

# 광에너지를 활용한 선택적 산화그래핀의 환원

신재수\* · 최은미\*\*†

\*대전대학교 신소재공학과, \*\*†한국표준과학연구원 소재에너지융합측정센터

## Selective Graphene Oxide Reduction Utilizing Photon Energy

Jae-Soo Shin\* and Eunmi Choi\*\*†

\*Department of Advanced Materials Engineering, Daejeon University

\*\*† Center for Materials and Energy Measurement, Korea Research Institute of Standards and Science

### ABSTRACT

Graphene is attracting attention due to its outstanding properties as line material for next-generation semiconductor. Graphene pattern technology is essential to apply graphene line. Selective graphene oxide reduction as one of graphene pattern method does not require a substrate thereby a high flexibility device can be applied. Particularly, the method using photon energy has advantages of short process time and environment friendly. In this review, we introduce the photocatalytic method and the photo-thermal energy conversion method using photon energy in the selective reduction process of graphene oxides.

**Key Words** : Graphene Oxide, Graphene Patterning, Photon-reduction

### 1. 서 론

그래핀(graphene)은 뛰어난 물리적 화학적 특성으로 주목 받으며 차세대 반도체 디바이스를 포함한 다양한 분야에 적용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1,2].

특히, 반도체 디바이스의 배선라인으로 적용될 경우 그래핀의 높은 캐리어 이동도( $200,000 \text{ cm}^2/\text{vs}$ )로 인하여 RC 지연(RC delay) 저하를 기대 할 수 있으며,  $2 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$ 의 높은 허용 전류 밀도(high maximum current density)를 가져 향상된 전자이주현상(electro migration, EM)에 대한 저항 특성 또한 기대할 수 있다[3]. 더하여, 그래핀 트랜지스터가 427 GHz의 높은 차단 주파수(cut-off frequency,  $f_t$ )를 기록하며 excellent radio-frequency characteristics 보여주었다[4].

이는 실리콘(Si) 기반의 트랜지스터의 최고 차단 주파수와 견줄만한 특성을 보여주고 있다. 이러한 특성으로 인해 그래핀은 차세대 반도체 배선 물질로서의 잠재력이

무한하다고 할 수 있다[5].

그러나, 그래핀을 반도체의 배선 물질로 적용 하기 위해서는 그래핀의 전기적 특성을 제어하기 위한 패터닝(patterning) 기술이 요구된다. 그래핀을 패터닝 하기 위한 방법은 크게 그래핀을 성장 시킨 후 그래핀을 커팅하는 방법과 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)를 부분적으로 환원 시켜 원하는 배선을 형성하는 방법 두 가지로 나눌 수 있다[6,7].

그래핀을 성장시킨 후 직접적으로 그래핀을 커팅하여 패터닝하는 방법은 우수한 특성의 그래핀을 성장 시킬 수 있고 정밀 패터닝이 가능하다는 장점이 있다[8,9].

그러나, 별도의 기판과 초점 이온 빔(focus ion beam, FIB)와 같은 고가의 레이저 장비가 필요하고, 전자 과정에서 그래핀의 주름이 발생될 수 있다.

반면, 그래핀 옥사이드를 부분적으로 환원 시키는 방법은 저가의 대면적 생산이 가능하고 선택적으로 전기적 특성을 제어 할 수 있기 때문에 별도의 기판 없이 필요 없이 유연소자에 적용 가능성이 높다. 또한, 패터닝 방법에 따라 특성을 제어 할 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 그

†E-mail: emchoi@kriss.re.kr

래핀을 직접 성장시키는 방법과 비교하여 그래핀의 특성이 떨어진다는 단점이 존재한다[7].

이러한 단점을 극복하기 위해 다양한 패턴 방법이 연구되고 있다. 그 중 광촉매를 활용하는 광촉매 환원법과 광에너지를 활용해 부분적으로 열을 발생시켜 환원시키는 광-열 환원법이 주목 받고 있다.

본 논문에서는 그래핀기반의 반도체 디바이스 제작을 위한 그래핀 옥사이드 패턴 방법 중 광촉매를 활용하는 광촉매 환원법과 광에너지를 활용하는 광-열 환원법에 대해 논의하고자 한다.

## 2. 그래핀

### 2.1 그래핀의 성장

일반적으로 그래핀을 합성하는 방법은 크게 4가지가 있다.

먼저, 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD)방법이다. 화학기상증착 방법은 대면적 생산이 가능하고, 일분자층(monolayer) 혹은 몇 개의 층을 가지는 우수한 그래핀을 성장시킬 수 있다[10]. 그러나, 높은 결함 밀도를 가지며 대량 생산이 어렵다는 단점이 존재한다. 두 번째로 스퀴치 테이프를 이용해 흑연(graphite)를 기계적으로 박리하는 방법이다. 이 방법은 화학기상 증착 방법과 같이 우수한 그래핀을 얻을 수 있지만 대량 생산이 어렵고 제어가 어렵다는 단점이 있다[11]. 세 번째 방법은 SiC와 Ru, Ir과 같은 전이 금속에 에피택셜 성장(epitaxial growth)시키는 방법이다[12]. 이 방법은 결함 밀도가 낮은 우수하고 균일한 그래핀 이중층(bi-layer)을 얻을 수 있지만, 그래핀이 전기적으로 절연되어 있어 디바이스에 적용이 어렵다. 마지막으로, 흑연을 화학적으로 산화시켜 그래핀옥사이드를 만드는 방법이다. 이 방법은 우수한 특성을 가지는 그래핀 합성은 어렵지만 공정비용이 저렴하고 대량 생산이 가능하다는 장점이 있다. 또한, 화학적 환원 방법에 따라 그래핀의 특성을 제어할 수 있다는 장점이 있다.

### 2.2 그래핀옥사이드 (graphene oxide)

앞에서 언급한 것과 같이, 흑연의 강한 산화 반응에 의해 합성되기 때문에 산화 공정 중 하이드록실기(-OH), 에폭시그룹(>O), 가르보닐기(-COOH) 등과 같은 산소를 포함한 작용기가 그래핀옥사이드 표면 혹은 가장자리에 존재하게 되고 이러한 작용기들로 인해 전기적 특성이 떨어지게 된다.

그래핀옥사이드의 전기적 특성을 향상시키기 위해서는 별도의 환원 공정이 필요하며 환원 공정에 따라 다양한 표면 특성을 가지게 되어 최종적으로 다른 특성의 산

화 그래핀 옥사이드 (reduction graphene oxide, r-GO)가 된다[13, 14].

## 3. 그래핀옥사이드의 패턴

그래핀옥사이드는 표면의 산소를 포함하고 있는 작용기로 인하여 절연체의 특성을 갖지만 추가적 환원공정을 통해 전도체의 특성을 가질 수 있어 그래핀 패턴에 매우 유리하기 때문에 최근에는 그래핀옥사이드를 부분적으로 환원시켜 패턴링하는 기술이 주목 받고 있다[15].

그래핀옥사이드를 환원하는 방법으로는 가장 대표적으로 하이드라진(hydrazine)과 같은 환원제를 이용하는 방식이다. V. C. Tung et al.에 의해 소개된 하이드라진을 활용한 환원법은 전통적인 포토리소그래피 방법을 활용하여 그래핀 전기장효과트랜지스터(field effect transistor, FET)를 제작함으로써 환원제에 의한 패턴링의 가능성을 보여주었다[16].

다른 방법으로는 M. Zhou et al.에 의해 소개된 전기화학적 환원에 의한 방법이 있다[17]. 전기화학적 방법은 기판 위에 패턴된 텀플릿을 고정시켜 산화그래핀 용액을 스프레이 코팅한다. 다음으로 전기 환원법에 의해 환원시키는 방식으로 산화그래핀 용액의 농도에 의해 두께를 조절할 수 있다. 그러나, 앞에서 언급한 두 방법 모두 다량의 화학약품이 요구되어 환경 친화적이지 못하며 화학약품에 의한 결함이 발생할 수 있다는 점에서 한계를 가진다.

이러한 단점을 극복하기 위해 광 에너지를 활용한 환원법이 주목 받고 있다. 특히, 광 에너지를 활용한 환원법 중 광촉매 환원법과 광-열 환원법은 친환경적이며 환원 방법에 따라 기존 패턴 마스크를 그대로 사용 가능하고 공정 시간이 짧다는 장점을 가진다.

### 3.1 광촉매 환원법

광 촉매는 밴드 갭 이상의 광자 에너지(photon energy)를 흡수하여 전도대(valance band)에 홀(h<sup>+</sup>)을 가진자대(conduction band)에 전자(e<sup>-</sup>)를 생성하고 이로 인하여 강한 산화-환원 반응을 일으키는 물질로서 금속산화물(TiO<sub>2</sub>, ZnO), 금속황화물(CdS, ZnS), 금속칼코겐 등이 있다.

Fig 1은 다양한 광 촉매의 밴드 갭 에너지를 보여준다.

다양한 광 촉매 중 TiO<sub>2</sub>는 강력한 광 촉매 능력과 함께 무독성이고 쉽게 사용가능하며 장기간 안정적인 장점으로 인하여 일반적으로 사용되는 광 촉매 이다[18]. TiO<sub>2</sub>는 결정구조에 따라 아나타제(anatase), 루틸(rutile), 브루카이트(brookite) 세가지로 나누어진다. 이 중 아나타제와 루틸 구조는 광 촉매로 사용가능하며, 일반적으로 아나타제가 좀 더 나은 광 촉매 활성을 나타낸다[19]. 이는 아나타제 상

의 밴드 갭 에너지는 3.2 eV(ultra-violet light, <388 nm) 이고 루틸 상의 밴드 갭 에너지는 3.0 eV(violet light, <413 nm) 로 흡수되는 빛의 파장과 밴드 갭 차이로 인하여 비교적 높은 환원력을 가지기 때문이다.

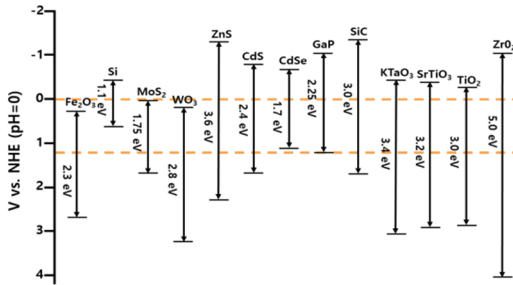


Fig. 1. Bandgap energy of various photocatalysts.

이러한 특성으로 인하여 최근 TiO<sub>2</sub>-GO 나노복합소재에 ultraviolet(UV)를 조사하여 산화그래핀을 환원하는 광 촉매 환원 방법이 주목 받고 있다[20, 21].

2008년 G. Williams et al.에 의해 소개된 광 촉매 환원은 ~10 mJ/pulse를 조사함으로써 그래핀-반도체 화합물이 됨을 증명 하였다[22]. 그러나, G. Williams et al.에 의한 연구는 용액 상태에서 진행되었기 때문에 그래핀 패터닝에는 한계를 가진다.

O. Akhavan et al.은 2012년 드랍-캐스팅(drop-casting)으로 산화그래핀 현탁액(suspension)을 Au 전극 위에 증착하여 TiO<sub>2</sub>-GO 나노시트를 준비 하였다. TiO<sub>2</sub>-GO 나노시트는 24 h 동안 UV를 조사하였을 때  $5.1 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ 의 면저항(Rs)을 가짐을 확인 하였다. 그러나, 공정 시간이 너무 길고 높은 면저항을 가지는 것이 한계로 지적된다.

### 3.2 광-열 환원법

광-열 환원법(Photo-thermal energy conversion)은 양물전달, 선택적 암세포 제거 등이 바이오분야에서부터 탐지와 촉매 까지 다양한 분야에 응용되고 있다[23, 24]. 최근 다양한 연구를 통해 UV를 포함한 모든 태양 광자 스펙트럼 파장에서 광-열 에너지 변환을 활용할 수 있게 되었다.

그 중, 산화그래핀을 환원하기 위한 광-열 환원은 화학 약품을 사용하지 않는 공정으로 환경 친화적이라는 장점이 있으며 공정 시간이 매우 짧고 기존의 마스크 공정을 그대로 이용할 수 있다는 점에서도 크게 장점을 가진다.

2009년 L. Cote et al.은 카메라 플래시를 이용하여 광-열 열기 환원 (photo-thermal heating reaction)에 의한 산화그래핀 환원 공정을 소개하였다. 그에 따르면 환원된 산화그래핀 필름은  $2 \times 10^8 \Omega$ 에서  $9.5 \times 10^6 \Omega$  을 가진다[25].

Y. Zhou et al. 에 의해 직접 레이저 쓰기(direct laser writing)을 통한 산화그래핀 환원공정이 소개 되었다[26]. 소개된 연구는 50 X 대물렌즈를 통해 663 nm 파장의 레이저 빔을 포커싱하여 직접적으로 산화그래핀을 환원하여 패턴 하였다. 이 방식은 별도의 추가 공정 없이 레이저를 조사함으로써 그래핀 패턴이 가능하기 때문에 공정 비용이 저렴하고 간단하다는 장점을 가진다. 그러나 XY 스테이지의 정밀한 제어가 요구된다.

이와 같은 광-열 환원 방법은 많은 장점으로 인하여, 새로운 그래핀 패턴 방법으로 주목 받으면서 카메라 제논 플래쉬, UV light, IR light, 레이저 빔 등 다양한 파장의 빛 소스에 대해 연구되고 있다[27, 28]. 그러나, 광-열 환원법은 순간적으로 조사되는 광 에너지가 열에너지로 전환 되면서 순간적으로 300 °C 이상의 높은 열에너지가 발생되면서, 이 열에너지에 의해 산화그래핀이 환원 되고 급격한 부피팽창이 일어나 필름 형태를 유지하는데 한계를 가진다. 따라서 광-열 환원에 대한 메커니즘의 이해를 통해 산화그래핀의 부피 팽창과 표면 데미지를 최소화 하기 위한 공정 최적화가 요구된다.

## 4. 결 론

그래핀을 반도체 배선 물질로 적용하기 위해서는 그래핀 패턴 기술이 필수적이다. 다양한 그래핀 패턴 방법 중 산화그래핀 환원 방법 중 광 촉매를 활용한 방법과 광-열 에너지 변환을 활용한 방법은 간편성과 높은 활용성을 가진다. 특히, 광-열 에너지 변환을 활용한 방법은 카메라 제논 플래쉬와 같은 펄스 시스템을 활용하여 순간적으로 강한 빛 에너지를 조사하는 방식이 가장 효율적으로 산화그래핀을 환원 시키는 것으로 알려져 있으나, 그래핀 필름의 급격한 부피 팽창으로 인한 데미지가 발생할 수 있어 이를 해결하기 위한 추가적인 연구가 요구된다.

## 감사의 글

본 논문은 국가과학기술연구원의 창의융합 연구과제 사업의 일환으로 수행하였음(국가과학기술연구원, No. CAP-16-04-한국표준과학연구원).

## 참고문헌

1. Lee, J. H., "A Study of Dynamic Properties of Graphene-Nanoribbon Memory," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 13, pp. 53-56, 2014.

2. Di, Bartolomeo, A., "Graphene Schottky diodes: An experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction," *Physics Reports*, Vol. 606, pp. 1-58, 2016.
3. Murali, R., Yang, Y., Brenner, K., Beck, T., and Meindl, J. D., "Breakdown current density of graphene nanoribbons," *Applied Physics Letters*, Vol. 94(24), pp. 243114, 2009.
4. Cheng, R., Bai, J., Liao, L., Zhou, H., Chen, Y., Liu, L., and et al., "High-frequency self-aligned graphene transistors with transferred gate stacks," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 109(29), pp. 11588-92, 2012.
5. Feng, Z., Yu, C., Li, J., Liu, Q., He, Z., Song, X., and et al., "An ultra clean self-aligned process for high maximum oscillation frequency graphene transistors," *Carbon*, Vol. 75, pp. 249-54, 2014.
6. Yoo, J. H., Park, J. B., Ahn, S., and Grigoropoulos, C. P., "Laser-Induced Direct Graphene Patterning and Simultaneous Transferring Method for Graphene Sensor Platform," *Small*, Vol. 9(24), pp. 4269-75, 2013.
7. Kumar, P., Subrahmanyam, K., and Rao, C., "Graphene patterning and lithography employing laser/electron-beam reduced graphene oxide and hydrogenated graphene," *Materials Express*, Vol. 1(3), pp. 252-6, 2011.
8. Yong, K., Ashraf, A., Kang, P., and Nam, S., "Rapid stencil mask fabrication enabled one-step polymer-free graphene patterning and direct transfer for flexible graphene devices," *Scientific reports*, Vol. 6, pp. 24890, 2016.
9. Bell, D. C., Lemme, M. C., Stern, L. A., Williams, J. R., and Marcus, C. M., "Precision cutting and patterning of graphene with helium ions," *Nanotechnology*, Vol. 20(45), pp. 455301, 2009.
10. Cabrero-Vilatela, A., Weatherup, R. S., Braeuninger-Weimer, P., Caneva, S., and Hofmann, S., "Towards a general growth model for graphene CVD on transition metal catalysts," *Nanoscale*, Vol. 8(4), pp. 2149-58, 2016.
11. Bower, W., Head, W., Droop, G., Zan, R., Patrick, R., Wincott, P., and et al., "High-resolution imaging of biotite using focal series exit wavefunction restoration and the graphene mechanical exfoliation method," *Mineralogical Magazine*, Vol. 79(2), pp. 337-44, 2015.
12. Novotny, Z., Netzer, F. P., and Dohnálek, Z., "Cerium Oxide Nanoclusters on Graphene/Ru (0001): Intercalation of Oxygen via Spillover," *ACS Nano*, Vol. 9(8), pp. 8617-26, 2015.
13. Choi, E., Chae, S. J., Kim, A., Kang, K. W., Oh, M. S., Kwon, S. H., and et al., "Hybrid Electrodes of Carbon Nanotube and Reduced Graphene Oxide for Energy Storage Applications," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, Vol. 15(11), pp. 9104-9, 2015.
14. Choi, E., Kim, J., Chae, S. J., Kim, A., Pyo, S. G., and Yoon, S., "Performance of Graphene-Based Anode Using Chemically Reduced Nanocomposite Formation," *Science of Advanced Materials*, Vol. 7(12), pp. 2755-9, 2015.
15. Qi, Z. J., Rodríguez-Manzo, J. A., Hong, S. J., Park, Y. W., Stach, E. A., Drndić, M., and et al. editors., "Direct electron beam patterning of sub-5nm monolayer graphene interconnects," *SPIE Advanced Lithography*, Vol. 8680, pp. 86802F 1-6, 2013.
16. Tung, V. C., Allen, M. J., Yang, Y., and Kaner, R. B., "High-throughput solution processing of large-scale graphene," *Nature Nanotechnology*, Vol. 4(1), pp. 25-9, 2009.
17. Zhou, M., Wang, Y., Zhai, Y., Zhai, J., Ren, W., Wang, F., and et al., "Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films," *Chemistry—A European Journal*, Vol. 15(25), pp. 6116-20, 2009.
18. Fan, W., Lai, Q., Zhang, Q., and Wang, Y., "Nanocomposites of TiO<sub>2</sub> and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115(21), pp. 10694-701, 2011.
19. Kawahara, T., Konishi, Y., Tada, H., Tohge, N., Nishii, J., and Ito, S., "A Patterned TiO<sub>2</sub> (Anatase)/TiO<sub>2</sub> (Rutile) Bilayer-Type Photocatalyst: Effect of the Anatase/Rutile Junction on the Photocatalytic Activity," *Angewandte Chemie*, Vol. 114(15), pp. 2935-7, 2002.
20. Wang, P., Wang, J., Ming, T., Wang, X., Yu, H., Yu, J., and et al., "Dye-sensitization-induced visible-light reduction of graphene oxide for the enhanced TiO<sub>2</sub> photocatalytic performance," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 5(8), pp. 2924-9, 2013.
21. Radich, J. G., Krenselewski, A. L., Zhu, J., and Kamat, P. V., "Is graphene a stable platform for photocatalysis? Mineralization of reduced graphene oxide with UV-irradiated TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Chemistry of Materials*, Vol. 26(15), pp. 4662-8, 2014.
22. Williams, G., Seger, B., and Kamat, P. V., "TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide," *ACS Nano*, Vol. 2(7), pp. 1487-91, 2008.
23. Karampelas, I. H., Furlani, E. P., and editors., "Analysis of Pulsed-laser Plasmon-enhanced Photothermal Energy Transfer with Applications," The 16th Annual Graduate Student Research Symposium, 2013.
24. Hosokawa, Y., Yashiro, M., Asahi, T., and Masuhara, H., "Photothermal conversion dynamics in femtosecond and picosecond discrete laser etching of Cu-phthalocyanine amorphous film analysed by ultrafast UV-VIS absorption spectroscopy," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol.

- 142(2), pp. 197-207, 2001.
25. Cote, L. J., Cruz-Silva, R., and Huang, J., "Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131(31), pp. 11027-32, 2009.
26. Zhou, Y., Bao, Q., Varghese, B., Tang, L. A. L., Tan, C. K., Sow, C. H., and et al., "Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser writing," *Advanced Materials*, Vol. 22(1), pp. 67-71, 2010.
27. Guo, H., Peng, M., Zhu, Z., and Sun, L., "Preparation of reduced graphene oxide by infrared irradiation induced photothermal reduction," *Nanoscale*, Vol. 5(19), pp. 9040-8, 2013.
28. Al-Hamry, A., Kang, H., Sowade, E., Dzhagan, V., Rodriguez, R., Müller, C., and et al., "Tuning the reduction and conductivity of solution-processed graphene oxide by intense pulsed light," *Carbon*, Vol. 102, pp. 236-44, 2016.
- 
- 접수일: 2018년 10월 31일, 심사일: 2018년 12월 17일,  
게재확정일: 2018년 12월 20일