



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2016년 8월
석사학위 논문

이차원 결정화를 통한
그래핀 기능화에 관한 연구

조선대학교 대학원

탄소소재학과

김윤정

이차원 결정화를 통한 그래핀 기능화에 관한 연구

Study on Functionalization of Graphene
by Two-dimensional Crystallization

2016년 8월 25일

조선대학교 대학원

탄소소재학과

김윤정

이차원 결정화를 통한 그래핀 기능화에 관한 연구

지도교수 이 재 관

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2016년 4월

조선대학교 대학원

탄소소재학과

김 윤 정

김윤정의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 김 호 중 (인)

위 원 조선대학교 교수 이 재 관 (인)

위 원 KIST 선임연구원 안 석 훈 (인)

2016년 5월

조선대학교 대학원

목 차

그림 목차	III
표 목차	VI
Abstract	VII
요약(국문초록)	IX
제 1장 서론	1
1.1 그래핀 (Graphene)	2
1.2 Scanning Tunneling Microscopy (STM)	5
1.3 이차원 결정공학 (Two-dimensional Crystal Engineering)	7
제 2장 실험	13
2.1 시료 및 시약	14
2.2 실험 방법	14
2.2.1 그래핀 제조방법	14
1) 화학기상증착(Cheical vapor deposition)	14
2) 스카치테잎 방법을 통한 그래핀 얻기	16
2.2.2 그래핀 클리닝	18
2.2.3 그래핀 기능화 용 용액 제조	19
2.2.4 그래핀 기능화 용액 공정	20
2.2.5 stm 실험방법	22
2.2.6 그래핀 소자 제조	24

제 3장 결과 및 고찰	27
3.1 그래핀위의 다층구조 보호막의 효과	28
3.1.1 라만 분광법(Raman spectroscopy) 측정	28
3.1.2 투과도(Transmittance) 분석	33
3.2 그래핀위의 원자층 두께에 따른 보호막의 효과	35
3.2.1 주사터널링현미경(Scanning tunneling microscopy) 분석	35
3.2.2 원자간힘현미경(Atomic force microscopy) 분석	35
3.2.3 그래핀 트랜지스터에서의 효과	39
제 4장 결론	44
4.1 결론	45
참고문헌	46

그림 목차

Figure 1.1 a)그래핀의 구조와 b~f)응용분야. b)가스센서[6] c)혈당 확인 패치 [10] d)휘어지는 디바이스. e)Super capacitor f)항공기 구조체 4

Figure 1.2 샘플의 단차에 따라 tunneling current가 변하고 이것을 통해 표면을 이미지화하는 STM의 원리를 보여주는 모식도.[20] 6

Figure 1.3 본 연구에서 표면 분석을 위해 사용된 실제 Air-STM 장비 이미지. stage의 진동에 따른 영향을 받지 않기 위해 줄로 연결되어 있음. 6

Figure 1.4 그래핀과 STM 탐침 사이에 분자가 있을 경우 달라지는 tunneling current를 보여주는 모식도.[21] 6

Figure 1.5 연구에 사용된 alkyl chain 유기분자 Hexatriacontane(HTC, $C_{36}H_{74}$)의 입체 분자구조. 9

Figure 1.6 HTC의 그래핀 표면위에서의 자기조립 과정을 보여주는 모식도. 분자 하나가 그래핀의 symmetry에 맞게 달라붙으면 van der waals 인력으로 용액속의 다른 분자들도 따라서 정렬됨. 10

Figure 1.7 HOPG 기판위에 결정화된 alkyl chain(HTC) 분자를 보여주는 STM 이미지. 검은색 화살표는 이차원 결정 밑에 있는 그래핀의 symmetry를 보여주는 것으로 HTC의 배열방향과 일치하는 것을 알 수 있음.[21] 11

Figure 1.8 그래핀의 분자배열을 통한 그래핀 소자의 Passivation 모식도. passivation 전에는 공기 중의 수분과 산소가 그래핀에 달라붙어 있지만 passivation 후에는 HTC 분자들이 그래핀을 원자층 두께로 덮어서 수분과 산소 분자들의 접근을 차단함으로 공기중에서도 안정적으로 구동되는 그래핀 소

자를 구현할 수 있음. 12

Figure 2.1 그래핀 제조를 위한 화학기상증착법의 개요도. 15

Figure 2.2 그래핀 제조를 위한 화학기상증착의 원리 및 반응과정. 15

Figure 2.3 스카치테잎 방법을 통한 그래핀 박리법을 보여주는 모식도. [28] 17

Figure 2.4 Multi-layer 두께로 그래핀을 passivation하기 위해 사용된 용액 공정을 보여주는 모식도. 21

Figure 2.5 원자층 두께로 그래핀을 passivation하기 위해 사용된 dipping 방법을 이용한 용액공정을 보여주는 모식도. 21

Figure 2.6 용액/graphene계면에서 형성되는 2차원 결정을 STM을 이용해 imaging 하는 실험방법을 보여주는 모식도.[21] 23

Figure 2.7 그래핀을 이용한 소자 제조 방법을 보여주는 모식도. 26

Figure 3.1 Raman mapping 샘플의 a) HTC 코팅하기 전, b) HTC로 코팅 후의 광학현미경 이미지. 그래핀은 2.2.2 2)에서 설명한 스카치테잎 방법으로 얻었고, 두꺼운 HTC 필름은 Figure 2.4a에서 보여주듯이 용매를 증발시켜 얻음. 30

Figure 3.2 Figure 3.1의 a) HTC 코팅하기 전, b) HTC로 코팅후의 Raman mapping 이미지. G peak의 intensity를 normalize한 후 I_{2D}/I_G ratio로 나타냄. 30

Figure 3.3 Raman mapping의 대표적인 Peak 그래프. HTC passivation 후 G peak position이 red shift하였고, I_{2D}/I_G 의 비율이 큰 폭으로 증가하였음 32

Figure 3.4 그래핀 소자의 HTC용액 dipping 시간에 따른 투과도 그래프(좌)와 30분 dipping 후 실제 광학 이미지(우). 34

Figure 3.5 원자층 두께의 passivation 층의 형성을 보여주는 AFM 결과. a)passivation 전 (Graphene/SiO₂)의 AFM이미지, b) HTC용액에 그래핀을 30분 동안 dipping한 후 (HTC/Graphene/SiO₂)의 AFM 이미지, c)passivation 전/후의 SiO₂와 그래핀의 단차변화를 보여주는 그래프. 37

Figure 3.6 CVD-그래핀 위에서 HTC가 자기조립 된 STM 이미지(300pA, 800mV) 38

Figure 3.7 그래핀 소자를 HTC용액에 30분 동안 dipping 한 후의 Dirac voltage와 저항의 변화를 보여주는 그래핀 트랜지스터의 저항-전압 그래프. 41

Figure 3.8 그래핀 트랜지스터 소자를 HTC용액에 30분 동안 코팅하여 보호막을 만든 후 Dirac voltage를 시간의 경과에 따라 측정한 그래프. Pristine 그래핀 소자는 ▲모양 , HTC로 Passivation한 소자는 ■모양임. 42

Figure 3.9 그래핀 트랜지스터 소자를 HTC용액에 30분 동안 코팅하여 보호막을 만든 후 전하이동도를 시간의 경과에 따라 측정한 그래프. Pristine 그래핀 소자는 ▲모양 , HTC로 Passivation한 소자는 ■모양임. 43

표 목차

Table 3.1 Figure 3.1 의 각 위치에 해당하는 G, 2D peak shift와 2D/G intensity ratio를 나타내는 표. 31

Table 3.2 그래핀 소자의 HTC용액 dipping 시간에 따른 투과도 측정값과 투과도 감소 비율. 34

Abstract

Study on Functionalization of graphene by Two-dimensional crystallization

Yoon-jeong Kim

Advisor : Prof. Jae Kwan Lee

Co-Adviser : Ph.D. Seokhoon Ahn

Department of Carbon materials

Graduate School Chosun University

Graphene, two-dimensional material consisting of sp^2 carbon, has been attracted because of its great potential for many applications such as multi-functional composites, gas barriers, and flexible electronics. However, the application using graphene has been limited by absence of various functional groups in graphene. Therefore, the development of functionalization technology of graphene while keeping its intrinsic properties such as transparency and electron mobility has been needed. In order to solve this issue, two-dimensional crystallization, physisorbed molecular self-assemblies on graphene with monolayer thickness, was used to non-covalently functionalize graphene with hexatriacontane (HTC, $C_{36}H_{74}$). The formation of the physisorbed monolayer was confirmed by atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy at molecular level. The effect of these monolayers on graphene was examined by measuring transmittance, and electron mobility. After graphene surface was modified with these organic molecules, transmittance was only reduced by about 0.5%, while electron mobility and charge homogeneity were improved under ambient conditions. The plausible explanation of this is that the self-assembled monolayer, an atomically thin passivation layer,

blocks outside dopants such as water and oxygen. These results showed that graphene could be functionalized while keeping intrinsic properties of graphene by using two-dimensional crystal engineering.

요약 (국문초록)

이차원 결정화를 통한 그래핀 기능화에 관한 연구

Yoon-jeong Kim

Advisor : Prof. Jae Kwan Lee

Co-Adviser : Ph.D. Seokhoon Ahn

Department of Carbon materials

Graduate School Chosun University

그래핀은 sp^2 구조의 탄소로 이루어진 2차원 형태의 물질로써, 우수한 기계적, 물리적, 화학적 특성 때문에 많은 분야에 응용연구가 진행되고 있다. 하지만, 응용분야에 적용하기 위해서 그래핀의 특성을 유지하면서 동시에 다양한 기능을 도입하여야 한다. 이를 해결하기 위해, 본 연구에서는 다양한 기능을 가지는 유기물질이 그래핀에서 이차원형태로 자기조립하는 현상을 이용하였고, 비공유결합형 기능화를 통해 그래핀의 특성을 유지하면서 기능을 도입하는 것을 본 연구의 목적으로 하였다.

이 연구에서 자기조립 현상에 이용된 물질은 Hexatriacontane(HTC, $C_{36}H_{74}$), 이다. 이 물질을 녹인 용액을 제조한 후 그래핀을 일정 시간 담갔다 빼는 공정을 통해 HTC가 단분자층으로 그래핀위에 자기조립된 기능화된 그래핀을 얻을 수 있게 된다. 그래핀의 기능화를 확인하기 위하여 원자힘현미경(AFM)과 scanning tunneling microscopy (STM)을 이용하여 유기분자들의 그래핀 위에서의 배열을 분자수준에서 확인하였다. 또한, 기능화된 그래핀의 성능을 확인하기 위하여 투과도, 광학적 특성분석, 전하이동도를 기능화 전후로 비교하였다. 용액공정 후 투과율이 0.5%내외로 감소하여 유기물의 단분자층으로의 기능화가 그래핀의 투과도에 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다. 게다가, 그래핀 트랜지스터를 제작하여 기능화에 따른 전하이동도 변화를 연구하였는데, 기능화 되지 않은 그래핀의 4주 후 전하이동도는 ~ 300

cm^2/Vs 이었으나 기능화 된 그래핀의 4주후 전자이동도는 $\sim 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 나타났다. 이는 공기 중의 산소 및 물 분자들이 그래핀에 물리적으로 흡착되는 것을 기능화 된 분자들이 막아줌으로써 그래핀의 고유적인 특성을 유지시켜 준다는 것을 증명하여 준다. 이러한 결과들은 그래핀의 투명하면서도 전자이동도가 높은 특성을 유지시킬 필요가 있는 wearable 소자 또는 투명소자 개발에 쓰일 수 있을 것으로 기대된다.

제 1 장 서론

1.1. 그래핀(Graphene)

그래핀은 sp^2 혼성 탄소원자로만 구성되어 있으며 얇은 monolayer의 2차원 평면 구조를 가지고 있다. 탄소원자의 sp^2 혼성 궤도함수는 또 다른 sp^2 혼성 궤도함수와 시그마(σ) 결합을 하고 있으며 탄소의 남은 P 궤도함수인 P_z 궤도함수는 인접한 탄소의 P_z 궤도함수와 파이(π) 결합을 하고 있다. 따라서 그래핀의 원자수준에서의 구조는 탄소원자들이 육각형의 벌집모양을 이룬 것처럼 보여 진다 (Figure 1.1a). 인접한 탄소와의 파이 결합은 벤젠(benzene)에서처럼 파이-conjugation[1]으로 공명을 하기 때문에 그래핀을 기준으로 위와 아래쪽엔 파이 결합의 전자구름이 그래핀 전체에 광범위하게 퍼져있는 구조이다. 또한 금속과 같이 가전자대 (Valence band)와 전도대 (Conduction band)의 에너지 갭 (Energy gap)이 없는 제로 밴드갭 (Zero bandgap)을 가지기 때문에 [2] 전자 이동도가 높고 [3] 전기적으로 조절이 용이한 특성을 가지며 이러한 점을 이용한 그래핀 소자 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 특히, 그래핀은 monolayer이기 때문에 매우 유연하고 [4] 투명한 [5] 특성을 가지고 있다. 이러한 특성들 때문에 가장 매력적인 2차원 물질 중 하나로 각광받고 있다 [2].

그래핀을 응용분야는 매우 다양하며 그 일부 사진이 Figure 1.1의 b~f)에 나와 있다. 그래핀의 특성상 몇몇 분자들이 잘 달라붙는 구조를 가지고 있어 그래핀 소자를 Gas sensor로 응용이 가능하고 (Figure 1.1 b) [6] 유연성과 전기 전도성, 투명성이 좋아 유연전기소자 [7]와 광전자공학 [8] 분야에 적용되고 있다. Figure 1.1의 c는 피를 뽑지 않고 땀을 이용한 그래핀 혈당 측정 패치로 응용된 사진이며 d는 유연전기소자 분야에서 개발 중인 휴대폰이다. 또한 그래핀으로 많은 전기 용량을 저장하는 super capacitor가 활발히 개발되고 있으며 (Figure 1.1 e, 가볍고 고강도인 특성을 이용하여 항공기 구조체로도 개발되고 있다 (Figure 1.1 f).

이론적으로 그래핀은 Figure 1.1a의 이미지처럼 완벽한 육각형 모양이고 기관과의 상호작용이나 오염물질, 두 층으로 합성되지 않는다면 전자의 이동도는 $\sim 200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 까지 나올 수 있다. [3] 이런 전자 이동도는 기계적 박리 방법 (2.2.1 2))으로 박리된 그래프에서 얻어졌으나, 그래핀의 크기가 작기 때

문에 실제 응용에 적용하기에는 힘들었다. 대면적의 그래핀은 화학기상증착법(Chemical vapor deposition)으로 합성되어 질 수 있는데, 합성과정 중에 생기는 그래핀 내의 결함과 공기중에 있는 물 또는 산소 분자 등에 의해서 쉽게 doping이 일어나[9] 기계적 박리법으로 얻어진 그래핀과 비교하여 훨씬 낮은 전하이동도를 나타내게 된다. 따라서 그래핀이 고유의 성질을 유지하면서도 공기중에서 높은 전하이동도를 나타내게 하는 방법을 개발하는 것이 요구되어져 왔다. 그러므로 본 연구에서는 화학기상증착법으로 합성된 그래핀에 원자층 두께의 보호막을 도입하여 그래핀의 고유 성질을 유지하면서도 공기중의 수분이나 산소분자들이 그래핀에 흡착되는 것을 막아주는 방법을 보여주었다.

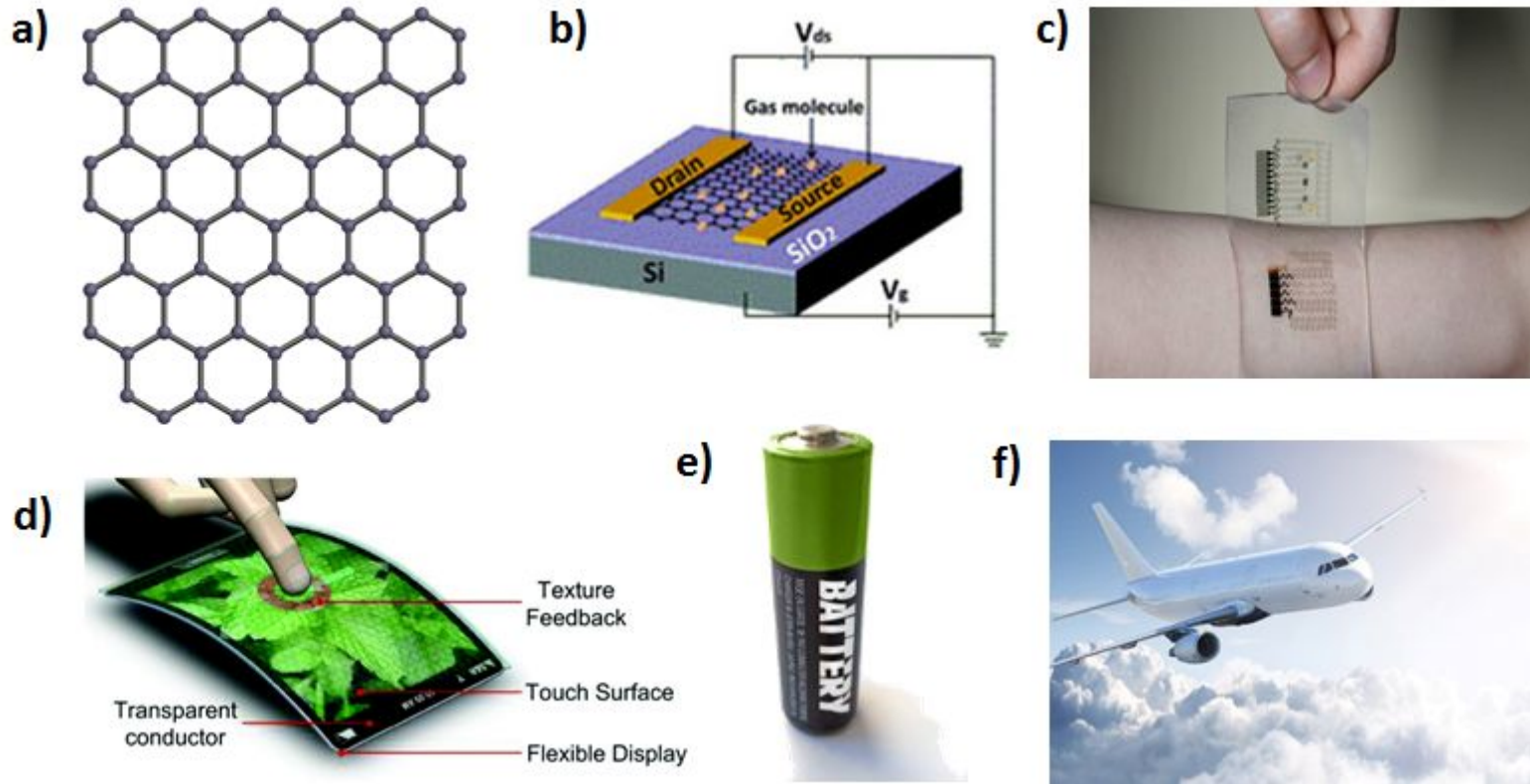


Figure 1.1 a) 그래핀의 구조와 b~f) 응용분야. b) 가스센서[6] c) 혈당 확인 패치[10] d) 휘어지는 디바이스. e) Super capacitor f) 항공기 구조체

1.2 Scanning Tunneling Microscopy (STM)

Scanning tunneling microscope(STM, 주사터널링현미경)은 Binnig과 Rohrer에 의해 1980년대 초기에 발명되어[11] 1986년 노벨 물리학상을 받았고,[12] 탐침 조사를 통해 순수하게 원자 수준의 표면 현상을 연구하는 것이 가능하게 되었다.[13] STM의 주요 원리는 전자의 Tunneling effect를 이용하여 샘플의 표면 이미지를 얻는 것이기 때문에 일반적으로 tip과 sample은 전류가 흐르는 물질이어야 하고[13], sample 표면의 높낮이에 따라 Tunneling current에 변화가 생기고 이것을 감지하여 이미지화 하는 장비이다(Figure 1.2). 얻어진 이미지에서 단차는 명암으로 구분할 수 있는데 sample과 tip의 거리가 가까운 부분에서는 밝게 이미지화 되고 거리가 먼 곳은 반대로 어둡게 표현된다. 보통, 좋은 STM 이미지를 얻기 위해서는 Figure 1.2에서처럼 팁의 끝에 원자 하나가 남을 정도로 날카롭게 제조되어야 하고, sample의 표면은 imaging에 영향을 주지 않도록 아주 깨끗해야 한다.

STM은 주로 높은 진공(Ultrahigh vacuum, UHV)상태에서 많이 연구되어 지나 공기중 또는 액체-고체 계면에서의 연구가 가능하며 이 Air-STM장비는 Figure 1.3에 나타나 있다. 예를 들면, HOPG기판 위에 유기물이 녹아있는 용액을 떨어뜨리면 유기물이 표면에 자기조립 되는데, Air-STM을 이용하여 자기조립된 분자들을 분자수준에서 이미지화 한 내용이 1991년도 Science에 보고되었다[14]. 그래핀과 탐침 사이에 분자가 존재하게 되면 분자에 있는 원자 또는 기능기의 종류에 따라 Tunneling 전류가 미세하게 달라지고 이를 이용하면 배열된 분자의 이미지를 얻을 수 있게 된다(Figure 1.4)[15]. 참고로 HOPG는 높은 전기전도도와 평평한 표면, 반응성이 없고 표면을 깨끗하게 만들기 쉬우므로 STM연구에 가장 많이 쓰이는 물질이다[13]. 이후, 수많은 유기분자들의 자기조립에 대한 연구가 진행되어져 왔고[16-18], 특히 그래핀의 발견이후 유기분자들의 자기조립현상을 그래핀 응용분야에 적용하는 연구가 활발히 진행되고 있다[19]. 본 연구에서도 유기분자에 의한 그래핀의 기능화를 STM을 이용하여 확인하였다.

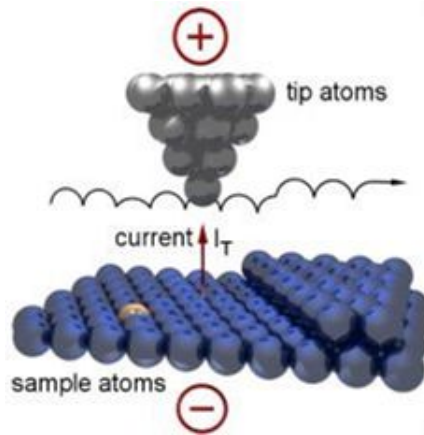


Figure 1.2 샘플의 단차에 따라 tunneling current가 변하고 이것을 통해 표면을 이미지화는 STM의 원리를 보여주는 모식도.[20]

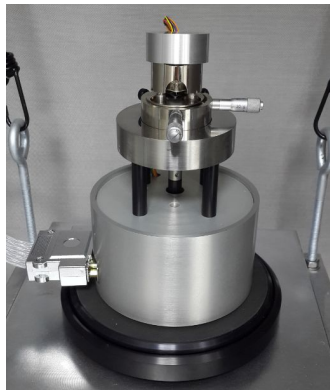


Figure 1.3 본 연구에서 표면 분석을 위해 사용된 실제 Air-STM 장비 이미지. stage의 진동에 따른 영향을 받지 않기 위해 줄로 연결되어 있음.

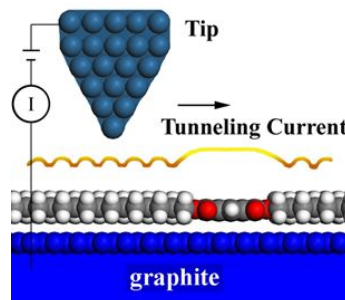


Figure 1.4 그래핀과 STM 탐침 사이에 분자가 있을 경우 달라지는 tunneling current를 보여주는 모식도.[21]

1.3 이차원 결정공학 (Two-dimensional Crystal Engineering)

1.2에서 설명된 바와 같이 유기분자들의 자기조립에 대한 연구가 20년 이상 진행되어져 왔는데, 이러한 연구 분야를 이차원 결정공학 (two-dimensional crystal engineering)이라고 한다. 한정된 표면에 2차원 분자를 응집시키는 이차원 결정공학이라는 용어는 최근 몇 년간 점점 더 많이 사용되고 있으며[22], 2차원 결정공학에서는 분자가 기판과의 van der waals 상호작용과 엔트로피의 안정성, 분자 간 인력, 수소결합, 금속-리간드 상호작용, 쌍극자모멘트 등에 기인하여 기판에 자기조립 하는 현상을 이용한다[12]. 화학에서 자기조립이란 어떤 외부 에너지의 관여 없이 순수하게 분자-분자, 분자-기판, 분자-용매의 수소결합이나 van der waals 같은 분자 간 상호작용에 의해 규칙적으로 정렬되는 현상을 말한다. 최근 이 자기조립 현상은 생체박막[23], 바이오센서[24] 등의 분야에도 응용되고 있다.

본 연구에서는 van der waals 상호작용을 이용하였는데 일반적으로 수소결합이나 금속-리간드 상호작용보다 더 약하더라도 표면에서 규칙적으로 자기조립이 가능하다[12]. 또한 이렇게 자기조립 된 표면은 분자-기판, 분자-분자 사이의 상호작용의 섬세한 균형으로 어떤 패턴과 같은 특별한 모양을 나타낸다. Alkyl chain 혼합 용액 또는 등방성의 유기 용액들은 STM으로 이미지화가 가능하며[14,25], 특히 alkyl chain의 맞물림은 용액-고체 표면에서 유기분자의 단일 층으로 자기조립 되는 안정성을 보인다. 이 안정성은 격자 내에서 alkyl chain 사이의 상호작용 뿐 만 아니라 분자와 그래핀 표면의 van der waals 상호작용에 의해서도 제공되어 진다(Figure 1.6). 또한 alkyl chain의 경우 그래핀의 표면의 배열 방향에 따라 배열하기 때문에[13] 결정축에 따라서 성장을 하게 된다.(Figure 1.7)

Alkyl chain은 탄소와 수소로 이루어진 분자 말하며 일반적으로 분자 내에 다른 기능기 없이 alkyl chain으로만 이루어져 있다면 반응성이 매우 낮다. 따라서 alkyl chain의 끝에 붙는 기능기에 따라 분자의 특성이 달라지기도 한

다. alkyl chain의 경우 탄소의 sp^3 혼성 궤도함수가 수소와 공유 결합한 형태이다. 이러한 분자들은 분자 간 인력과 분자-그래핀 간의 van der Waals 상호작용을 통해 2차원 단일 층을 그래핀 위에 잘 형성하게 된다.[12]

본 연구에서는 이러한 분자를 이용하여 그래핀을 기능화 하였다. 본 연구에서 사용된 alkyl chain 분자는 Figure 1.5와 같고, 탄소36개와 수소74로 순수 alkyl chain으로 이루어져있으며 1차원구조를 가지고 있다. 이 분자는 이미 HOPG위에서 자기조립되어 STM으로 확인된 선행연구가 있다.[26]

자기조립 되는 순서는 Figure 1.6과 같이 유추할 수 있다. 먼저, 분자들이 용액 속을 떠돌아다니다 우연히 어떤 한 분자가 HOPG 표면과 van der waals 상호작용으로 붙게 된다. 그것을 시작으로 주변에 있던 분자들도 처음에 붙은 분자 옆으로 차례대로 정렬되게 되고 이때 분자간 거리는 약 4.4 Å으로 van der waals 상호작용의 거리이다. 이렇게 HOPG위에 자기조립 된 분자는 STM으로 확인이 가능하며 (Figure 1.7) 대칭성을 가지고 잘 정렬된다. 따라서 본 연구에서는 HOPG와 유사한 구조를 가진 그래핀(1.1) 위에 이미 보고된 바 있는 HOPG 위에서 자기조립이 가능한 alkyl chain 물질(HTC)로[26] 그래핀을 기능화 한 후 그래핀의 특성변화를 연구해 보는 것을 목적으로 하였다. Figure 1.8에서 보여주듯이 HTC 분자들이 그래핀에 흡착되어져 있던 물 또는 산소 분자들을 유기 자기조립현상을 통해 그래핀 표면위에서 제거할 수 있게 된다. 또한, 자기조립에 이용된 alkyl chain은 분자내 dipole moment가 없기 때문에 그래핀에 doing을 할 수 없고, 그래핀의 고유성질을 유지하면서도 그래핀의 보호막 역할을 해줄 수 있을 것으로 기대되어졌다. 특히, 본 연구에서 사용되어진 보호막은 원자 층 두께로 그래핀의 투과성을 유지하면서도 보호막 역할을 잘 할 수 있다는 것을 증명할 수 있었다.

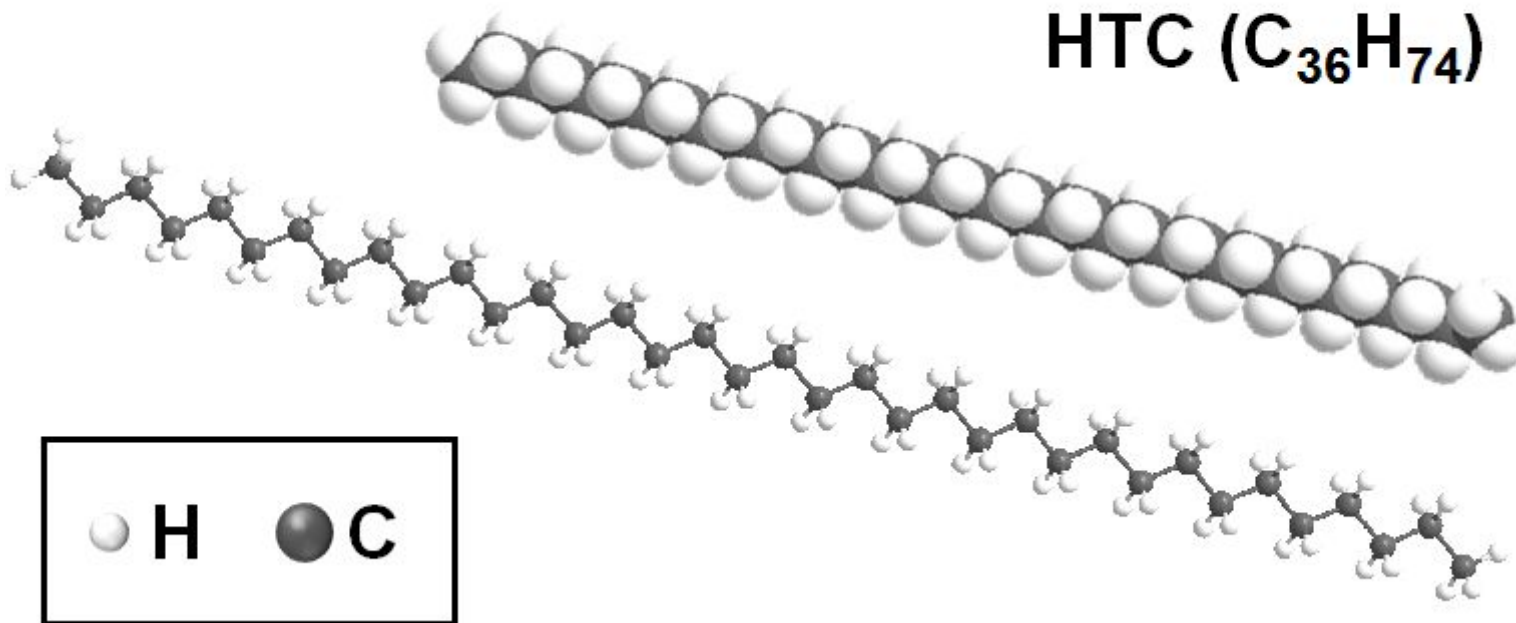


Figure 1.5 연구에 사용된 alkyl chain 유기분자 Hexatriacontane(HTC, $C_{36}H_{74}$)의 입체 분자구조.

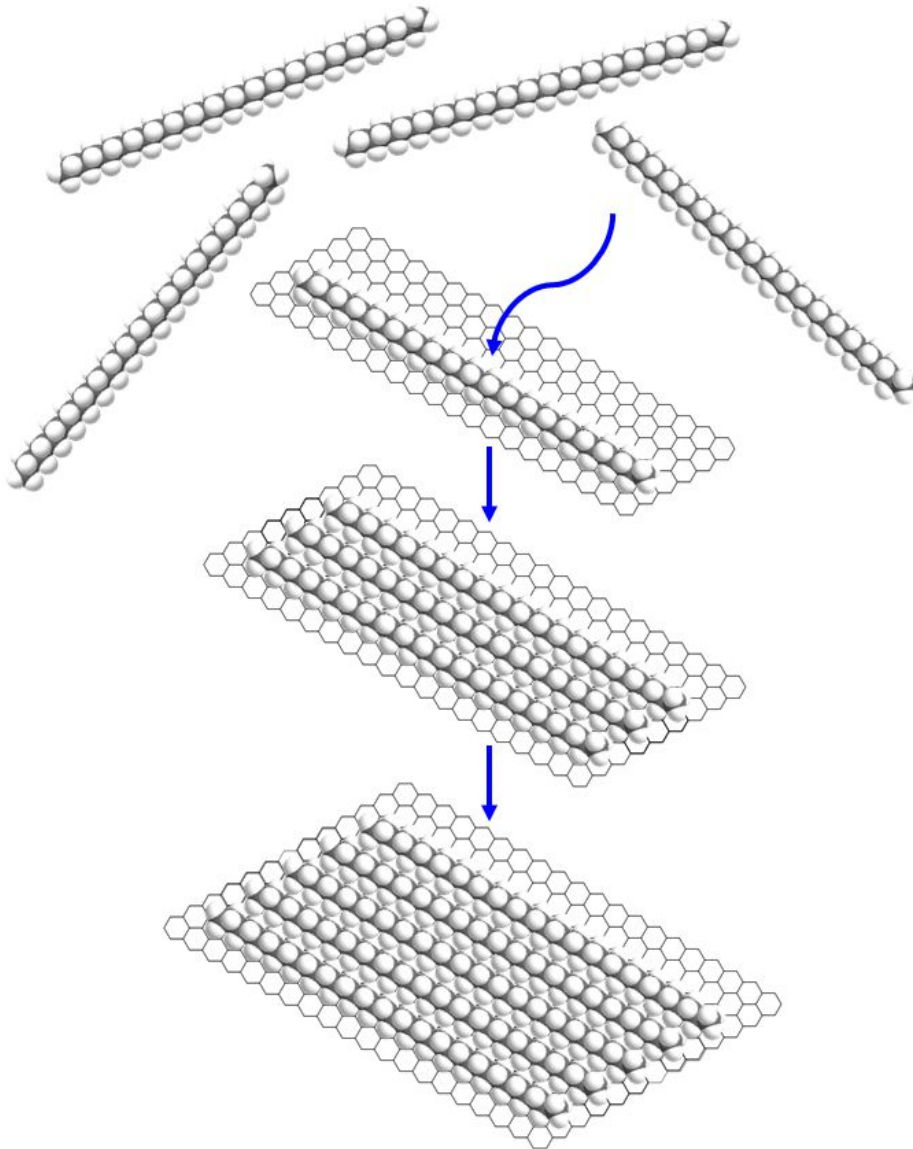


Figure 1.6 HTC의 그래핀 표면위에서의 자기조립 과정을 보여주는 모식도. 분자 하나가 그래핀의 symmetry에 맞게 달라붙으면 van der waals 인력으로 용액속의 다른 분자들도 따라서 정렬됨.

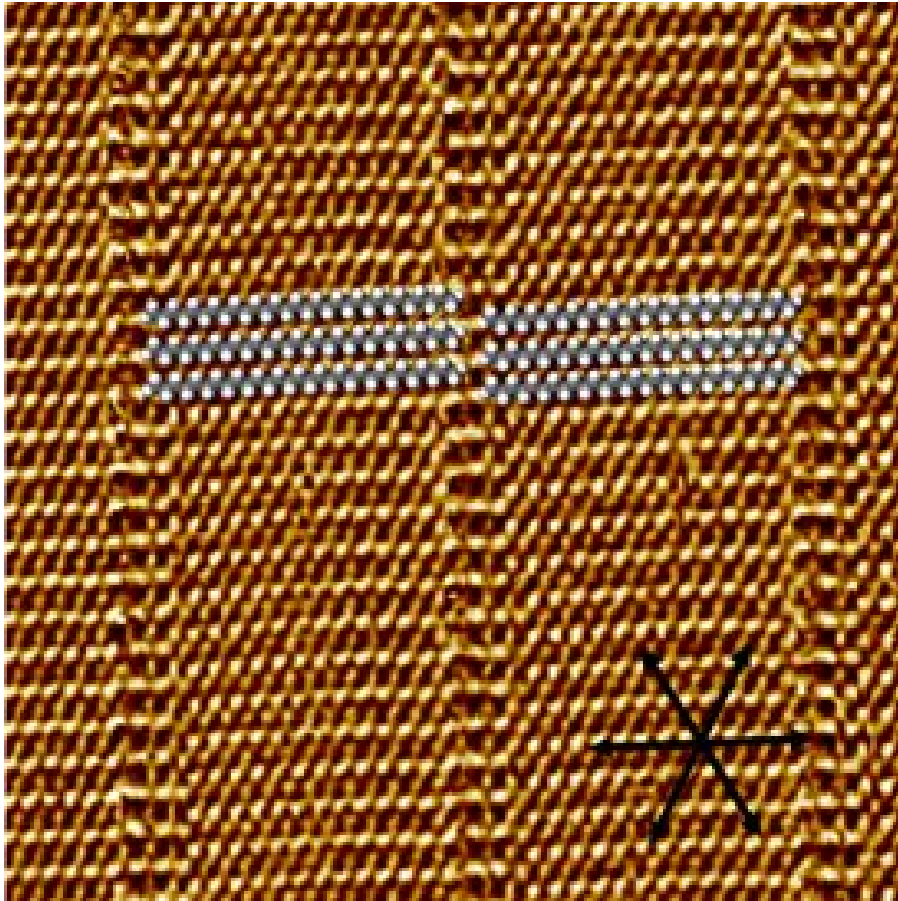


Figure 1.7 HOPG 기판위에 결정화된 alkyl chain(HTC) 분자를 보여주는 STM 이미지. 검은색 화살표는 이차원 결정 밑에 있는 그래핀의 symmetry를 보여주는 것으로 HTC의 배열방향과 일치하는 것을 알 수 있음.[21]

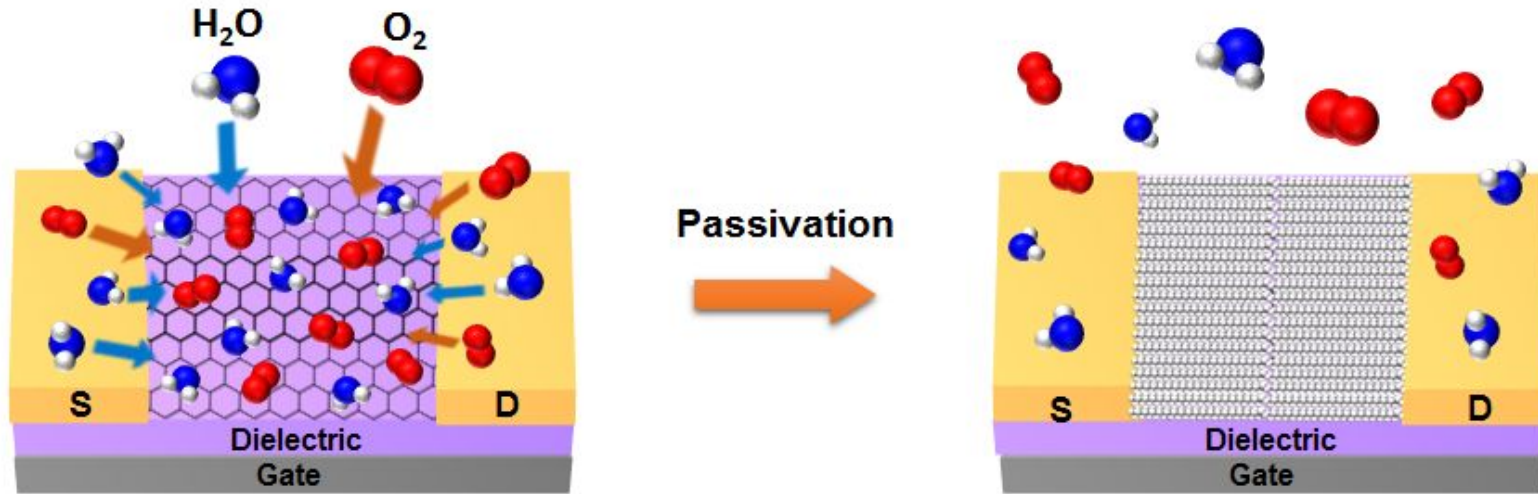


Figure 1.8 그래핀의 분자배열을 통한 그래핀 소자의 Passivation 모식도. passivation 전에는 공기 중의 수분과 산소가 그래핀에 달라붙어 있지만 passivation 후에는 HTC 분자들이 그래핀을 원자층 두께로 덮어서 수분과 산소 분자들의 접근을 차단함으로써 공기중에서도 안정적으로 구동되는 그래핀 소자를 구현할 수 있음.

제 2 장 실험

2.1 시료 및 시약

이 실험에 사용된 alkyl chain 시료 Hexatriacontane(HTC, $C_{36}H_{74}$, 506.97 Mw, 98%)과 Heptane(C_7H_{16} , 100.20 Mw, 99%)은 시그마알드리치에서 구입하였고, Tetradecane($C_{14}H_{30}$, 198.39 Mw, >99.0%)는 TCI에서 구입하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 그래핀 제조방법

1) 화학기상증착(Chemical vapor deposition)

화학기상증착(Chemical vapor deposition, CVD)이란 화학적으로 그래핀을 합성하는 방법 중 하나이며 가스 상태의 물질이 시료가 되어 기판위에 합성하는 방법이다. 화학기상증착 장비는 Figure 2.1에서처럼 유리관 한쪽 끝에서 반대쪽으로 가스가 주입, 방출될 수 있도록 되어있고, 관의 중간부분에는 열을 가할 수 있도록 만들어져 있다. 화학기상증착법으로 그래핀을 합성하는 원리는 관 안에 메탄가스와 수소가스를 흘려주면서 고온 환경으로 만들어주면 가스의 반응성이 높아지고, 메탄 분자 하나가 촉매 역할을 하는 기판 표면에 흡착되어 결정핵으로 작용하는 것을 시작으로 나머지 메탄 분자들과 화학적으로 반응하여 성장하게 된다. 이때 화학반응 후 남겨진 수소는 주입한 수소기체와 같이 흘러나간다. 이러한 과정은 Figure 2.2에 도식화 되어있다. 일반적으로 그래핀 합성에 많이 사용되는 기판은 구리이며 그래핀 전사과정에서 식각용액으로 쉽게 제거가 가능하다.

이렇게 성장한 그래핀은 2)에서 설명할 스킨 테일 방법으로 그래핀을 얻는 방법보다 보다 넓은 면적의 그래핀을 얻을 수 있으며 원하는 크기로 잘라서 사용이 가능하다. 따라서 CVD방법으로 얻은 그래핀은 그래핀-트랜지스터를 연구하는데 널리 사용되고 있다. 하자만 스킨 테일 방법으로 얻은 그래핀보다 결함이 많아 퀄리티가 떨어지고 기판의 위치에 따라 그래핀이 mono 또는 bilayer로 합성되기도 하며, 그래핀을 전사하기까지 긴 시간이 걸린다는 단점이 있다.

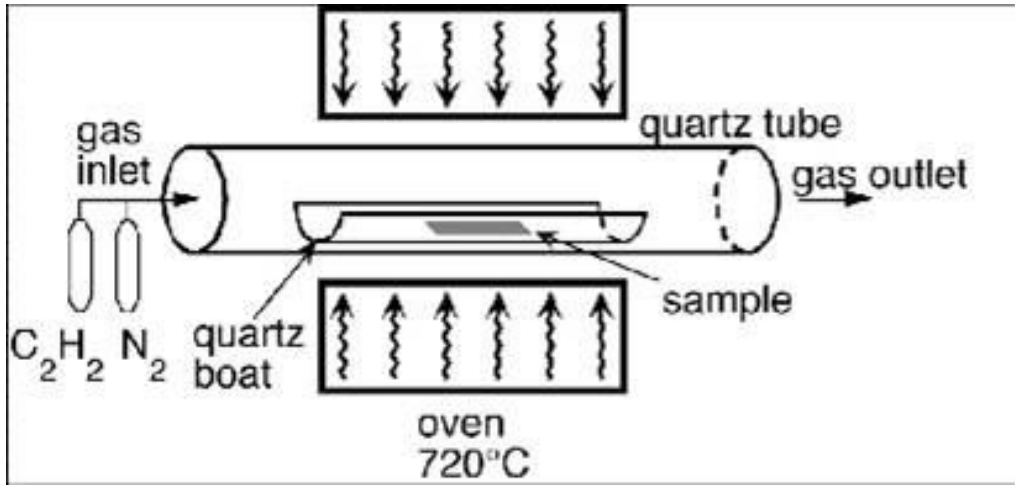


Figure 2.1 그래핀 제조를 위한 화학기상증착법의 개요도.

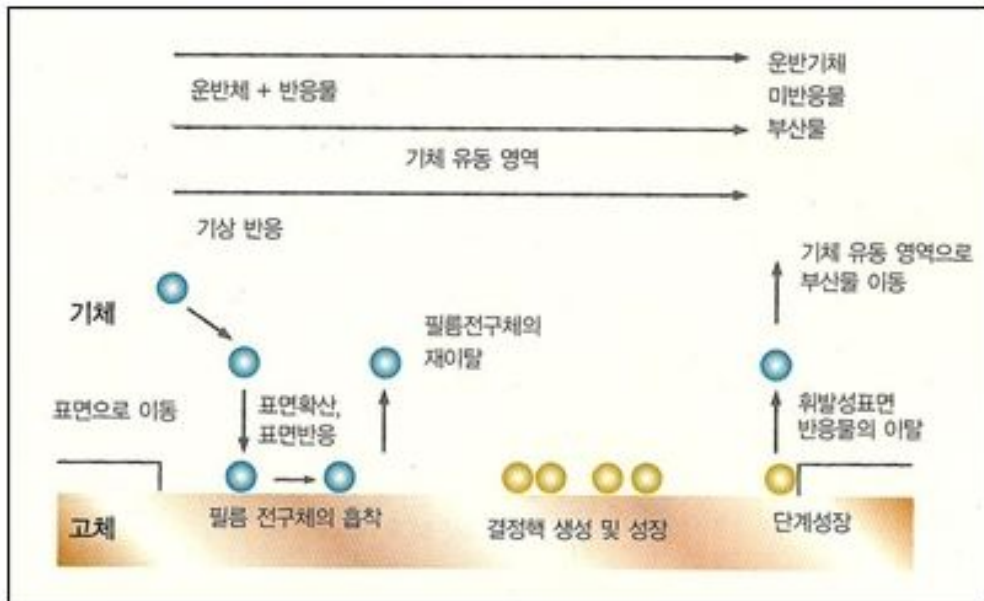


Figure 2.2 그래핀 제조를 위한 화학기상증착의 원리 및 반응과정.

2) 스카치테잎 방법을 통한 그래핀 얻기

스카치 테이프를 그래핀을 박리, 전사하는 것은 높은 퀄리티의 순수한 그래핀을 얻기에 좋은 방법이지만 원하는 모양과 크기를 얻을 수 없다는 단점이 있다. 하지만 이 방법을 통해 그래핀이 처음 발견되었으며 노벨상을 수상하였다.[2]

그래핀을 얻는 방법은 다음과 같다. 먼저 그래핀을 전사할 기판을 Acetone으로 20분, Iso-propanol 20분, D.I. water로 20분 동안 초음파 세척하여 질소로 남은 용액으로 날려 준비해둔다. 박리 방법은 3M 제조사의 불투명한 스카치테잎을 Highly Oriented Pyrolytic Graphite(HOPG) 윗면에 붙이고 접착면이 잘 붙도록 테잎 위를 적당한 힘으로 문질러준 후 떼어내어 테잎의 접착면끼리 붙였다 떼었다 하면서 HOPG가 골고루 퍼지도록 한다. 이 때 세척한 기판은 100℃로 5분정도 가열해 수분을 제거한 후 사용한다. 기판에 HOPG가 골고루 퍼진 테잎을 붙이고 tweezer로 살살 문질러 그래핀이 기판으로 잘 전사되도록 한 후 테잎을 떼어낸다.(Figure 2.3)

이 스카치테잎 박리법 중 큰 면적의 그래핀을 더 쉽게 얻기 위한 방법도 있다. 위의 과정에서 HOPG가 묻은 테잎을 실리콘 웨이퍼에 붙인 후 바로 테잎을 떼지 말고 100℃ 핫플레이트에 올려놓은 후 2~5분이 지나면 꺼내어 상온으로 식히고 테잎을 떼어내는 과정을 추가한다. 이렇게 되면 가열, 냉각 과정에서 그래핀이 수축, 이완하면서 테이프에서 떨어져 나오기 때문에 좀 더 면적이 큰 그래핀을 얻을 수 있다.[27]

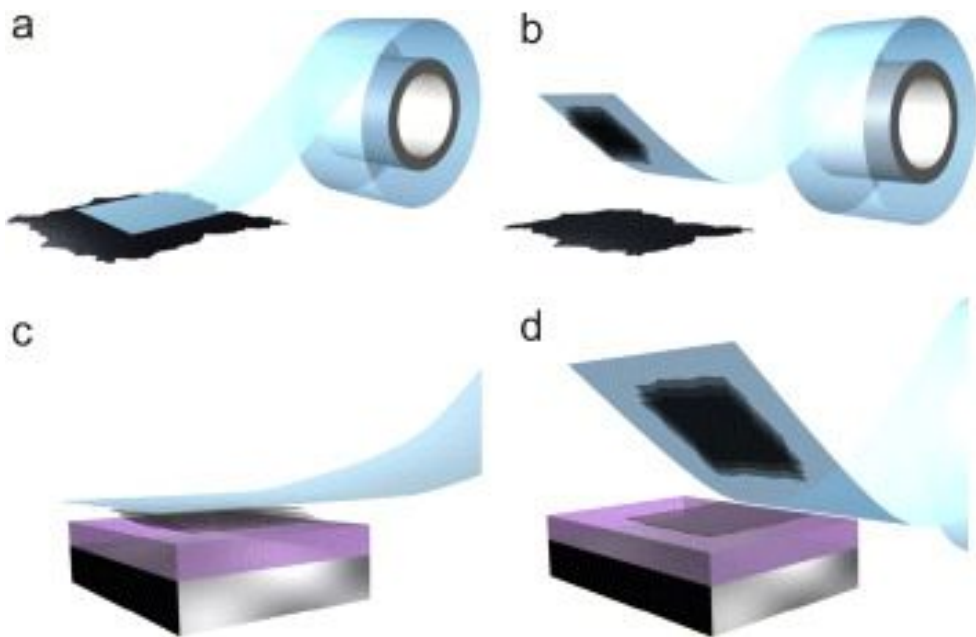


Figure 2.3 스킵치테이프 방법을 통한 그래핀 박리법을 보여주는 모식도. [28]

2.2.2 그래핀 클리닝

스카치테잎 방법으로 박리하고 전사한 그래핀의 경우 용액공정 후 원하는 결과를 얻지 못하면 클리닝하여 재사용이 가능하다. 그래핀 클리닝에 사용한 용매는 Hexane, Chloroform, Iso-propanol이며 클리닝 하려고 하는 그래핀이 있는 기판을 300ml Hexane에 20분 동안 담그고 새로운 Hexane용액 300ml에 옮겨 담근다. 또 20분이 지나면 Chloroform 300ml 20분, Iso-propanol 300ml 10분 순서대로 기판을 옮겨 넣으며 클리닝하였다. 기판을 다른 용액으로 옮길 때 기판위에 용액 없이 건조한 상태로 옮기게 되면 클리닝 과정동안 용액에 녹은 유기물들이 다시 기판으로 접착되므로 기판 위에 용액이 불록하게 쌓여있는 상태에서 옮겨야 하며 기판과 공기가 접촉하지 않도록 각별히 신경써야 한다. 또한 모든 클리닝이 끝날 경우 공기가 접촉하지 않도록 기판에 용액을 불록하게 올린 상태에서 질소 가스로 남은 용액을 날린다.

2.2.3 그래핀 기능화용 용액제조

실험에 사용한 용액은 두 가지 이며 시료는 둘 다 HTC를 사용하였고 용매를 달리하여 제조하였다. 소자를 만들거나 STM, AFM, 투과도, 전기측정을 할 때에는 Tetradecane을 용매로 사용하여 용액을 제조하였고, Raman을 측정하기 위한 샘플을 만들 때는 Heptane을 용매로 사용하여 용액을 제조하였다. 용액은 Tetradecane을 용매로 사용하였을 경우 1mM로 제조되었으며, Heptane을 용매로 제조한 경우도 1mM로 제조하였다. 제조 후 오랫동안 보관할 경우 변질될 수 있으므로 한 번에 40ml씩 만들어 사용하였다. 실험에 사용된 용액들은 제조된 후 최대 2주가 넘지 않도록 하였고 2주가 넘을 경우 다시 만들어 사용하였다.

2.2.4 그래핀 기능화 용액공정

용액 공정은 monolayer를 얻기 위한 dipping 방법과 multi-layer를 얻기 위한 dropping 방법 두 가지로 나눌 수 있는데 dipping 방법은 그래핀 소자 제조, 투과도측정, 전기측정, AFM측정을 위한 샘플에 사용하였고, dropping 방법은 Raman, STM측정을 위한 샘플을 만들 때 사용하였다.

첫 번째 방법은 2.2.3에서 만든 HTC 1mM (Heptane)을 한 방울만 채취하여 2.2.1 2)에서 얻은 그래핀이 있는 기판 위에 떨어뜨리는 방법이다. 용액을 몇 방울 떨어뜨린다. 이때 용액이 기판 바깥으로 넘치지 않도록 적당히 떨어뜨려야 한다. 그 후 기판보다 큰 사이즈의 Glass dish로 덮고 무거운 것을 올려놓아 용매가 천천히 날아가도록 한다(Figure 2.4). 이렇게 만들어진 sample은 100nm이상으로 HTC가 두껍게 올라가며 multi-layer에서의 passivation효과를 알아보기 위해 사용하였다.

두 번째 dipping 방법은 2.2.3에서 만든 Tetradecane 용매를 사용한 1mM의 HTC 용액을 적당한 양으로 덜어 그래핀이 있는 기판을 담그는 방법이다(Figure 2.5). 실험에서는 각 용액을 20ml씩 덜어 그래핀 소자를 담그고 일정 시간이 지난 후 꺼내어 남은 용액을 질소로 날려주었다. 이때 그래핀과 HTC의 강한 interaction 때문에 질소가스로 용액을 날리더라도 HTC가 monolayer로 그래핀 위에 coating된다.

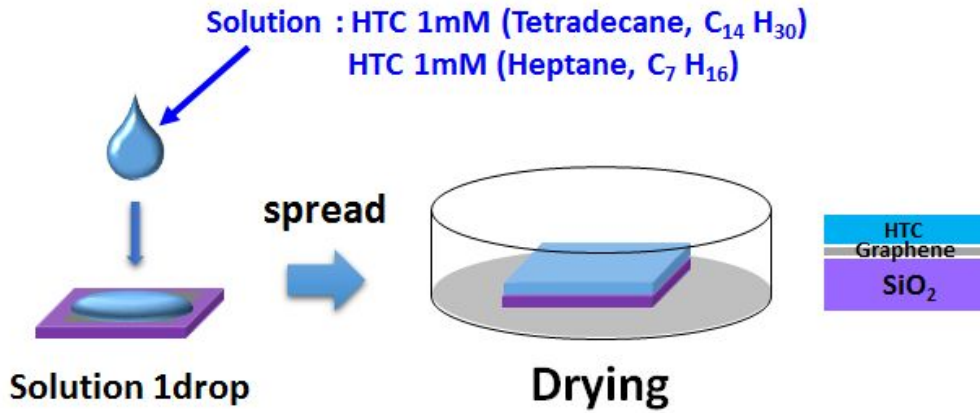


Figure 2.4 Multi-layer 두께로 그래핀을 passivation하기 위해 사용된 용액 공정을 보여주는 모식도.

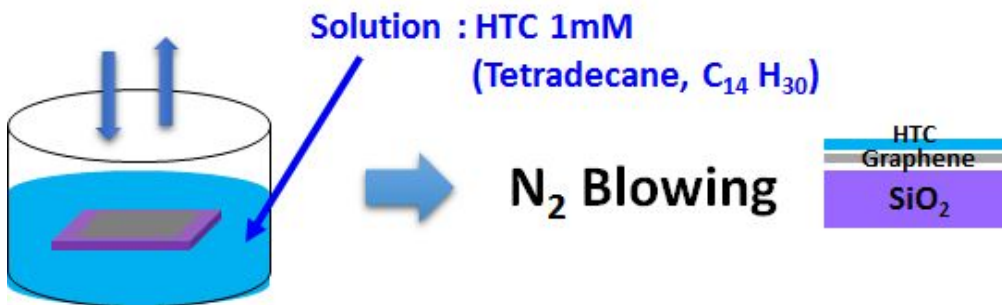


Figure 2.5 원자층 두께로 그래핀을 passivation하기 위해 사용된 dipping 방법을 이용한 용액공정을 보여주는 모식도.

2.2.5 STM 실험방법

1.2에서 설명한 것처럼 좋은 STM이미지를 얻으려면 깨끗한 샘플 표면과 팁의 끝이 원자 하나만 남도록 뾰족해야 한다. 따라서 먼저 팁을 가위로 뾰족하게 잘라 준비하고 샘플을 떨어뜨릴 기관표면을 깨끗하게 한다. 본 연구에서는 기관으로 CVD-G을 사용하였다. 일반적으로는 CVD-그래핀 대신 평평하고 표면이 매우 깨끗한 HOPG를 많이 이용하는데 HOPG는 2.2.1 2)의 스카치테잎 방법에서 나왔던 것처럼 테이프로 HOPG 맨 윗 층을 한 겹 떼어내어 깨끗한 면을 사용하도록 한다. 기관과 팁의 준비가 끝나면 2.2.3에서 만든 1mM농도의 용액을 micro pipet으로 빨아들여 기관위에 한 방울 떨어뜨린다. 그리고 Figure 2.6에서처럼 용액에 팁이 살짝 닿도록 팁을 조정하고 이후엔 컴퓨터로 팁이 어프로치 되도록 설정한다. 용액 속에서 Imaging 할 경우 1.3에서 설명한대로 물질이 자기조립하여 monolayer 표면 이미지를 얻을 수 있다.

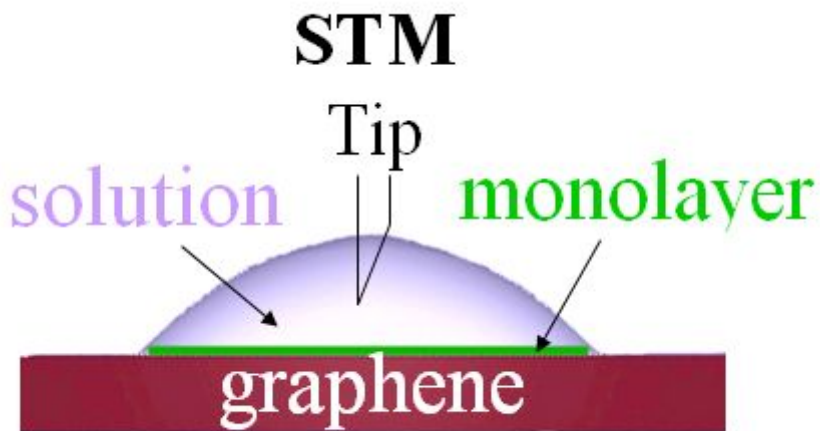


Figure 2.6 용액/graphene계면에서 형성되는 2차원 결정을 STM을 이용해 imaging 하는 실험방법을 보여주는 모식도.[21]

2.2.6 그래핀 소자제조

그래핀 소자는 여러 단계를 거쳐 제조되는데 앞서 서론에서 설명했던 화학 기상증착(Cheical vapor deposition, CVD)방법으로 구리 포일 위에 그래핀을 성장시킨다. 이렇게 만들어진 그래핀을 CVD-그래핀이라고 하며, 이 실험에 사용된 그래핀의 합성 조건은 CVD 관에 수소 5sccm, 메탄 30sccm의 가스를 흘려주고 4.6×10^{-2} 의 압력 하에서 합성한다. 합성된 CVD-그래핀에서 그래핀만 분리해야하기 때문에 구리 포일을 식각하는 과정을 거친다. CVD-그래핀이 합성될 때 구리 표면의 양쪽에 그래핀이 합성되기 때문에 한 쪽의 그래핀은 제거해주어야 한다. CVD-그래핀 합성시 관에 넣었던 구리 포일의 윗면이었던 부분이 우리가 사용할 부분이므로 아랫면 그래핀은 제거한다. 아랫면 그래핀 제거 전 사용할 그래핀 면에 폴리메틸메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate, PMMA)코팅을 하는데 PMMA 코팅은 사용할 그래핀 면이 식각되는 것을 방지하고 구리포일을 식각용액에 띄울 때 지지체 역할을 한다. PMMA코팅 용액은 PMMA 시료 4.2g과 클로로벤젠 100ml를 혼합해 4~5시간 동안 초음파 분산한 후 사용한다. 만들어진 PMMA를 4000rpm으로 60초 동안 코팅 후 180°C로 1분 동안 굽는다. 아랫면 그래핀을 제거하기 위해 건식 식각(Reactive Ion Etching, RIE)장비를 이용 한다. PMMA가 코팅된 반대쪽 면이 아랫면 그래핀이므로 제거할 그래핀 면이 위로 오도록 RIE장비에 loading하여 산소 20sccm을 흘려주어 160mTorr의 압력에서 bottom전극 100W로 15초 동안 식각한다. 식각된 면이 구리 식각 용액과 닿도록 구리식각 용액에 넣는데 이 용액은 증류수 500ml와 과황산암모늄(Ammonium Persulfate) 7g을 혼합해 시료가 다 녹을 때까지 초음파 분산하여 만들 수 있다. 구리식각 과정은 4~5시간정도 지속되며 식각이 끝나면 용액 위에 그래핀만 떠다니는 것을 볼 수 있다. 이 그래핀을 PET필름이나 슬라이드 글라스로 떠서 깨끗한 증류수에 넣고 30분에 한 번씩 증류수를 교체해 총 2번 씻어준다. 그래핀을 전사할 기판은 채널이 Cr 5nm/Au 45nm가 증착된 실리콘웨이퍼를 사용한다. 그래핀을 이 기판 위에 올리고 30분 동안 세워두어 물기를 뺀 후 70°C에서 2시간동안 굽는다. 이후 각 채널이 분리되도록 칼로 채널 사

이를 끓여 흠집을 내고 코팅했던 PMMA를 제거하기 위해 아세톤에 넣어 1 시간동안 세척한 후 새로운 아세톤으로 4번 헹구어 질소로 남은 용액을 날려 준다. 그래핀이 기판에 더 잘 붙게 하고 남아있는 PMMA를 제거하기 위해 CVD장비로 관에 아르곤 1sccm, 수소 0.2sccm을 흘려주어 320°C로 1시간동안 어닐링(Annealing)한다. 이 과정은 Figure 2.7에 그림으로 표현되어있다.

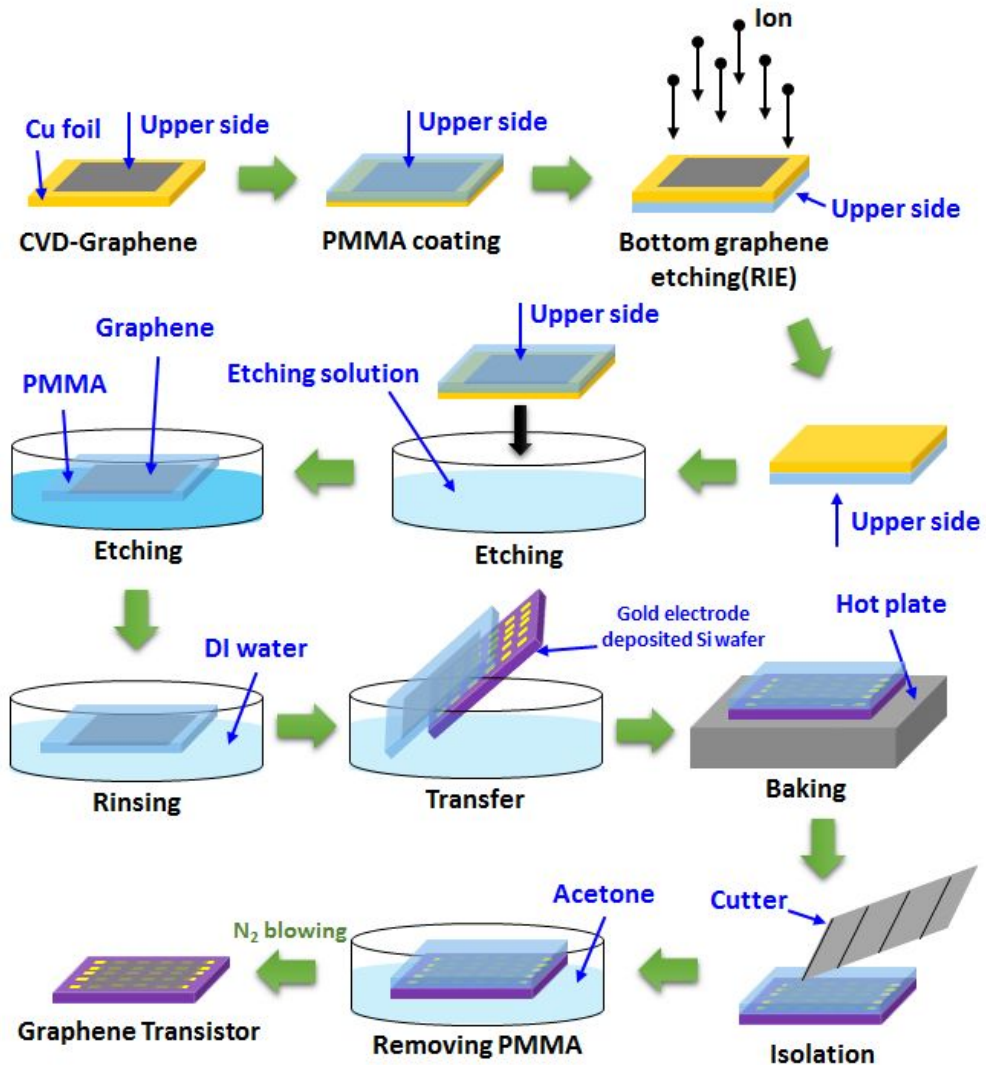


Figure 2.7 그래핀을 이용한 소자 제조 방법을 보여주는 모식도.

제 3 장 결과 및 고찰

3.1 그래핀위의 다층구조 보호막의 효과

3.1.1 라만 분광법(Raman spectroscopy) 측정

그래핀에 HTC 분자의 영향을 확인하기 위해 라만분광법을 측정해보았다. 실험방법은 2.2.4의 용액공정에서 dropping 방법을 사용하였으며 Figure 2.5와 같다. HTC로 코팅하기 전과 후의 이미지는 Figure 3.1과 같으며 HTC로 용액공정을 한 후 그래핀 위에만 유기물질이 올라간 것을 OM이미지로 확인할 수 있었다. 이렇게 올라간 분자들은 dropping 방법으로 코팅되어 모노레이어가 아닌 100nm 이상의 두꺼운 층으로 쌓이게 된다.

매핑에 사용된 레이저는 532nm의 파장을 갖는 것으로 사용하였으며, 매핑 결과는 Figure 3.2와 같다. 매핑 이미지는 G peak를 normalize하여 2D peak intensity와 G peak의 intensity의 비율을 이미지로 나타낸 것이다. 이 매핑 이미지를 보면 HTC로 코팅 전과 후의 차이를 확연하게 알 수 있는데, 코팅 후 2D peak의 intensity가 4배 이상 증가한 것을 알 수 있다. 2D peak가 크게 증가한 부분은 HTC의 코팅이 두껍게 된 부분으로 추측된다.

Figure 3.1의 이미지에 숫자를 넣은 것처럼 임의로 10곳의 같은 위치를 뽑아 G, 2D peak shift와 2D/G intensity를 비교해보았고 이것은 Table 3.1에 나타나있다. 2D peak shift는 대부분 같거나 레드시프트(red shift)되었다. 2D peak가 red shift되는 이유는 그래핀의 tensile strain이 증가하는 것으로 설명할 수 있다.[29] passivation을 함으로써 HTC분자들이 그래핀 표면에 달라붙으면서 그래핀의 표면이 퍼지기 때문이다. 또한 2D peak의 intensity가 크게 증가하였는데 이것은 실리콘 웨이퍼에 전사된 그래핀의 경우 charge impurity가 줄어들었을 때 나타나는 결과 중 하나이다. G peak는 평균적으로 레드시프트 하였다. 보통 그래핀이 doping될 경우 G peak가 블루시프트(blue shift)하는데, 레드시프트 된 것으로 보아 HTC 분자들이 자기조립 되면서 공기 중의 dopant로부터 doping을 막아준 것으로 해석할 수 있고 multi layer에서의 passivation 효과가 매우 좋다는 것을 알 수 있었다.

Figure 3.3은 mapping한 라만 이미지(Figure 3.2)의 대표적인 peak를 나타낸다. 이 그래프는 Table 3.1의 ④번 데이터에 해당한다. HTC passivation 후

G peak position은 1588.5 cm^{-1} 에서 1578.5 cm^{-1} 으로 red shift 되었으며 2D peak position은 2673 cm^{-1} 로 고정 되었다. G peak의 경우 앞서 설명한 것처럼 passivation effect가 ④번 지점의 doping을 막아준 것으로 해석할 수 있다. 2D peak의 경우는 pristine일 때부터 평평하게 퍼져있어 ④번 부분에서는 passivation으로 인한 strain이 크게 작용하지 않은 것을 알 수 있다.

일반적으로 그래핀 위에 유기물질이 기능화 되면 doping효과가 생길 수 있지만 본 연구의 결과로 HTC가 그래핀의 doping효과를 대부분 줄어들게 만드는 현상을 확인할 수 있었다. 이것은 HTC 분자 내에 쌍극자를 유발할 수 있는 원자가 없어 전자를 주거나 받을 수 없다는 것을 Raman 분광법을 통해 증명했다는 점에서 의의가 있다.

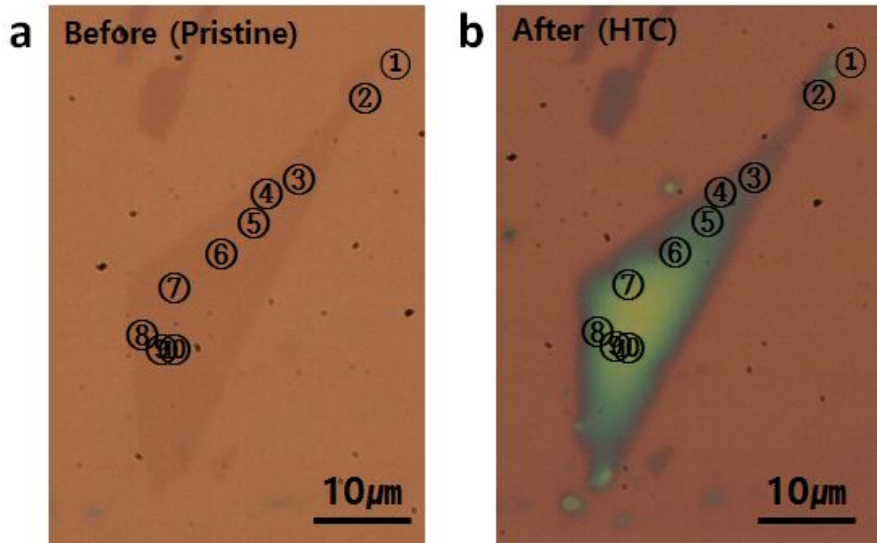


Figure 3.1 Raman mapping 샘플의 a) HTC 코팅하기 전, b) HTC로 코팅 후의 광학현미경 이미지. 그래핀은 2.2.2 2)에서 설명한 스카치테잎 방법으로 얻었고, 두꺼운 HTC 필름은 Figure 2.4a에서 보여주듯이 용매를 증발시켜 얻음.

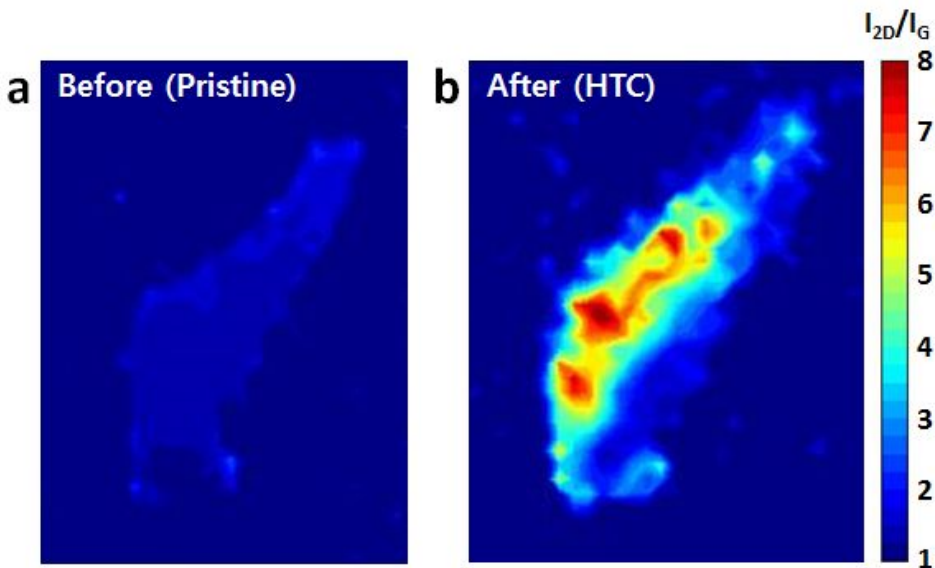


Figure 3.2 Figure 3.1의 a) HTC 코팅하기 전, b) HTC로 코팅후의 Raman mapping 이미지. G peak의 intensity를 normalize한 후 I_{2D}/I_G ratio로 나타냄.

Table 3.1 Figure 3.1 의 각 위치에 해당하는 G, 2D peak shift와 2D/G intensity ratio 를 나타내는 표.

No.	G peak shift (cm ⁻¹)		2D peak shift (cm ⁻¹)		I _{2D} /I _G ratio	
	Pristine	Passivation	Pristine	Passivation	Pristine	Passivation
①	1587.5	1591.5	2675	2671	1.67	4.81
②	1587.5	1589.5	2677.5	2676	1.68	5.52
③	1587.5	1580.5	2674	2673	1.50	7.05
④	1588.5	1578.5	2673	2673	1.64	8.08
⑤	1586.5	1587.5	2673	2671.5	1.49	7.39
⑥	1585	1581.5	2670	2672	1.49	7.43
⑦	1586	1585	2671.5	2673.5	1.48	7.06
⑧	1588	1575	2675.5	2676.5	1.45	6.36
⑨	1586.5	1586	2672	2673	1.46	7.73
⑩	1585.5	1584.5	2670.5	2673	1.48	7.05

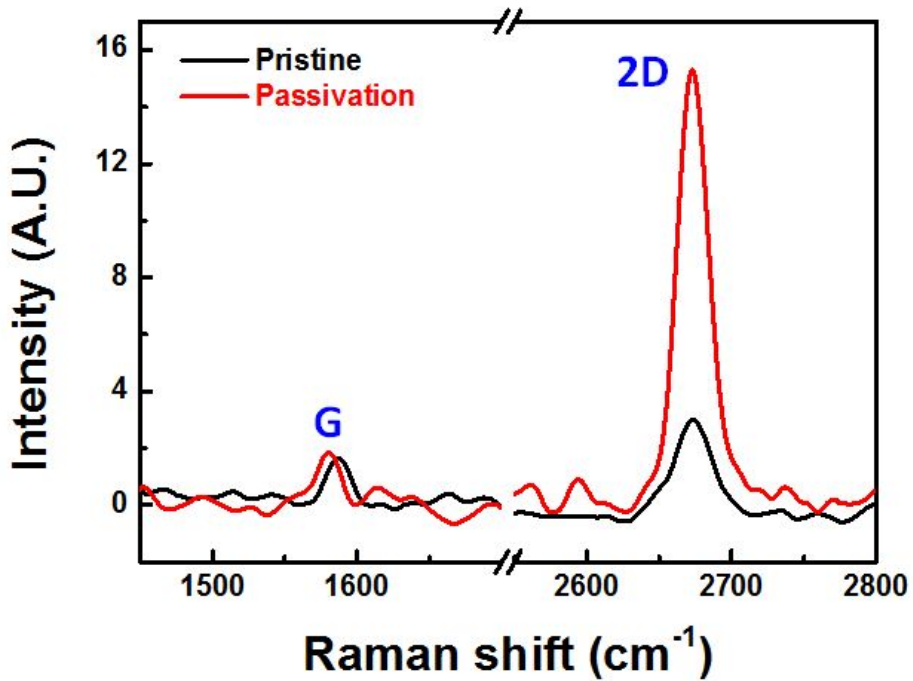


Figure 3.3 Raman mapping의 대표적인 Peak 그래프. HTC passivation 후 G peak position이 red shift하였고, I_{2D}/I_G 의 비율이 큰 폭으로 증가하였음.

3.1.2 투과도(Transmittance) 분석

그래핀은 여러 가지 특성 중 높은 투명성을 가지고 있어 투명 디스플레이에 응용되기도 한다. 하지만 본 연구의 목적인 passivation을 했을 때 그래핀의 보호막이 투명하지 않을 경우 투명전자소자에 사용될 수 없기 때문에 추가적으로 투과도를 분석해 보았다.

3.1.1에서는 multi-layer로 passivation하여 raman spectroscopy를 분석하였다. multi-layer HTC는 그래핀을 보호하고 doping을 감소시키지만 투과도가 낮고 층이 많아질수록 유연성이 떨어지므로 flexible electronics등의 분야에 적용하기가 어려운 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 원자층 두께의 passivation 효과를 연구하였고, 3.2.1의 AFM결과에서도 볼 수 있듯이 dipping방법으로 대략 mono에서 bilayer정도의 두께로 쌓이는 것을 알 수 있었다.

Figure 3.4의 그래프는 Pristine 그래핀과 HTC를 시간별로 코팅한 그래핀의 투과도를 나타내고 있다. Table 3.2는 이러한 투과도 값을 보여준다. 그래프와 표를 보면 dipping 시간이 길어질수록 투과도가 감소하는 것을 알 수 있다. dipping 시간이 길어지게 되면 자기조립 되는 층이 많아지기 때문에 투과도가 감소하는 것으로 해석할 수 있다. 하지만, 이 값들은 pristine 그래핀과 비교하여 크게 감소되지 않았기 때문에 본 연구에서 고려되어질 정도로 유의미한 값이 아니다. 따라서 투과도는 그래핀과 거의 흡사하다고 할 수 있으며, Figure 3.4의 오른쪽 사진처럼 육안으로 볼 때에도 passivation을 한 것과 안한 것이 쉽게 구별되지 않는다. 따라서 본 연구의 목적인 passivation은 그래핀의 투명성에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

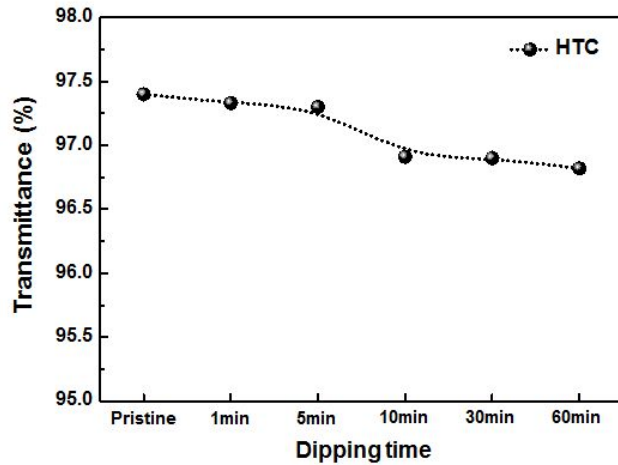


Figure 3.4 그래핀 소자의 HTC용액 dipping 시간에 따른 투과도 그래프(좌)와 30분 dipping 후 실제 광학 이미지(우).

Table 3.2 그래핀 소자의 HTC용액 dipping 시간에 따른 투과도 측정값과 투과도 감소 비율.

C_{36}	Pristine	1min	5min	10min	30min	60min
Transmittance(%)	97.40	97.33	97.30	96.91	96.90	96.82
Transmittance Reduction Rate(%)		-0.072	-0.103	-0.503	-0.513	-0.596

3.2 그래핀 위의 원자층 두께에 따른 보호막의 효과

3.2.1 원자간힘현미경(Atomic force microscopy) 분석

자기조립 된 분자들이 몇 층으로 쌓이는지 알아보기 위해 AFM으로 표면을 스캔해 단차를 확인해 보았다. Figure 3.5의 a와 b는 각각 Pristine 그래핀과 HTC로 코팅한 그래핀의 AFM이미지이다. Figure 3.5의 c그래프는 a와 b의 이미지에서 선 부분의 단차를 그래프로 나타낸 것이다. 그래프를 보면 단차가 약 0.6nm 정도인 것을 확인할 수 있고 이것은 HTC원자가 mono ~ bilayer로 자기조립 되었다는 것을 보여준다. 또한 표면의 이미지를 얻음으로써 RMS roughness를 구할 수 있었는데, 이 값은 대부분 0.5nm에서 0.7nm사이로 passivation 후 분자가 균일하게 코팅되었다는 것을 나타낸다.

3.2.2 주사터널링현미경(Scanning tunneling microscopy) 분석

물질들이 그래핀에 어떻게 올라가는지 확인하기 위해 주사터널링현미경 이미지를 확인했다. STM 시료는 2.2.3에서 만들어진 용액을 다른 기판으로 전사하지 않은 구리포일 자체에 합성된 CVD-그래핀 위에 한 방울 떨어뜨려 사용했다. 그 결과 300pA, 800mV에서 이미지를 얻을 수 있었는데, HTC의 경우 길이는 약 5nm로 그래핀위에 자기조립 되어 코팅된 것을 Figure 3.6 이미지에서 확인할 수 있다. Figure 3.6의 STM 이미지의 a, b, c는 각각 이미지 사이즈를 다르게 하여 찍은 것으로 모두 같은 샘플이다. HTC는 분자의 축과 자기조립 된 방향이 90도이며 unit cell에 따른 주기성이 일정하게 반복됨을 확인할 수 있었다. 또한 이 주기성은 HTC의 길이와 관련이 있으며 HTC의 길이와 같은 5nm 정도로 확인되었다. 이것은 다른 alkyl chain 물질들이 HOPG에 정렬되는 것과 같다.[30-32] 분자의 자기조립 현상을 STM으

로 이미지화 하는 것은 소자를 만들 때 dipping방법(2.2.4)(Figure 2.5)을 이용한 용액공정에서와 같이 실제로 분자들이 용액 안에서 Figure 1.8처럼 쌓이는지를 직접 확인할 수 있게 했다.

또한 STM 실험에 사용된 기판은 구리이며 Figure 3.6의 이미지에서와 같이 구리 표면의 roughness는 고르지 못한 것을 알 수 있다. 일반적으로 유연성을 갖고 있지 않는 물질의 경우 단차가 있는 부분을 덮지 못하고 갈라지는 현상을 보인다[33]. 그러나 HTC의 경우 분자 내에서 회전이 가능하기 때문에 매우 유연한 특징이 있다. 따라서 구리 표면의 단차가 있음에도 불구하고 HTC가 단차 위를 덮어 자기조립 하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 이런 결과로 유연소자에 적용이 가능할 것으로 기대되어진다.

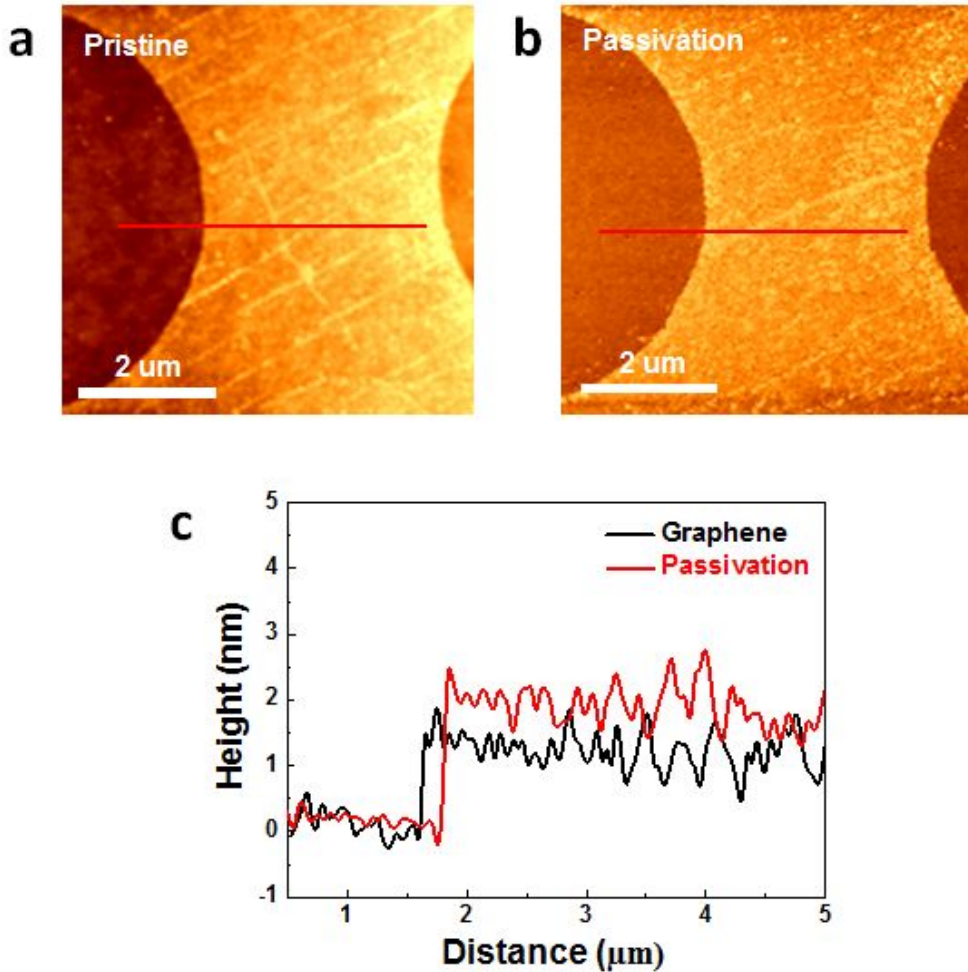


Figure 3.5 원자층 두께의 passivation 층의 형성을 보여주는 AFM 결과. a)passivation 전 (Graphene/SiO₂)의 AFM이미지, b) HTC용액에 그래핀을 30분 동안 dipping한 후 (HTC/Graphene/SiO₂)의 AFM 이미지, c)passivation 전/후의 SiO₂와 그래핀의 단차변화를 보여주는 그래프.

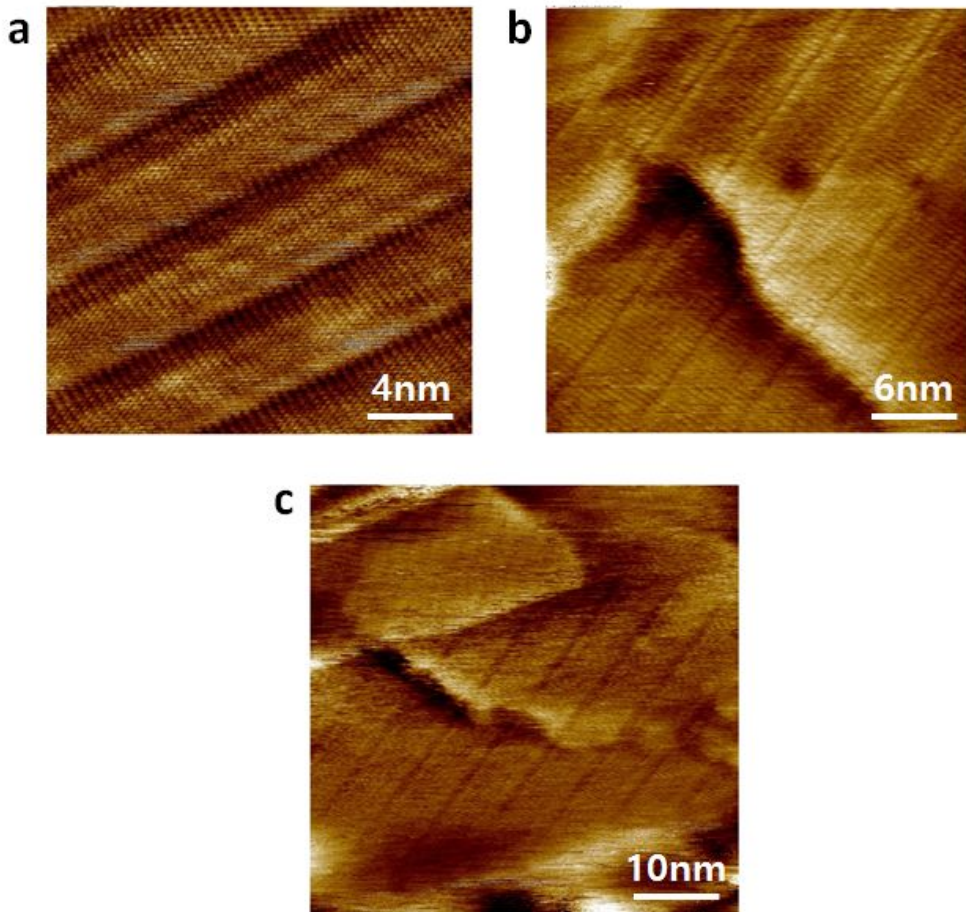


Figure 3.6 CVD-그래핀 위에서 HTC가 자기조립 된 STM 이미지(300pA, 800mV)

3.2.3 그래핀 트랜지스터에서의 효과

이론적으로 그래핀의 특성상 band gap이 없기 때문에 Dirac voltage는 Fermi-Dirac 방정식 $(i\gamma^{\mu}\partial_{\mu} - m)\psi = 0$ 에 의해 0V에서 나타난다. 하지만, 2.2.1 1)의 CVD방법으로 합성된 그래핀은 실리콘 웨이퍼에 전사된 후 Figure 1.8에서처럼 공기중의 물 분자 또는 산소분자와 직접적으로 접촉하게 된다. 이러한 효과 때문에 p-doping되어 Dirac voltage가 0이 아닌 up shift되는 현상이 일어난다.

Figure 3.7은 30분을 dipping한 샘플의 대표적인 저항-전압 그래프이고 초기 상태의 그래핀은 passivation 되었을 때 Dirac voltage가 33.93V에서 21.89V로 12.04V만큼 down shift 되었다. Figure 3.8에서는 Figure 3.7의 데이터를 포함하여 공기 중에서의 노출시간에 따른 Dirac voltage의 평균변화를 나타낸 그래프이다. 기준이 되는 그래핀 소자는 1주일만 지나더라도 p-doping되어 Dirac voltage가 43.66V에서 75.54V 까지 큰 폭으로 up shift되었다. 하지만 passivation을 한 그래핀 소자는 passivation 직후 37.93V에서 19.29V로 down shift 하였다. 또한 10주가 지나더라도 24.22V로 초기의 Dirac voltage보다 down shift된 수준을 유지하였다. 이것은 Figure 1.8에서처럼 passivation 후 HTC분자들이 공기 중의 산소나 물 분자 등 doping물질들을 그래핀 표면과 접촉하지 않도록 하여 doping을 막아주는 것으로 라만 결과와 같이 해석할 수 있다.

그래핀에 보호막을 형성한 후, 공기와 산소 차단에 의한 그래핀의 퀄리티 변화에 얼마나 영향을 주는지에 대해서 그래핀의 특성인 전자이동도(electron mobility)를 측정해 보았다. 전자이동도(Electron mobility, μ)란 소자내의 소스(source)에서 드레인(drain)으로 전자가 이동할 때의 빠르기를 나타낸 것으로 전자의 속도(v_d)를 외부에서 가해준 전기장(E)으로 나누어

$$\mu = \left| \frac{v_d}{E} \right|$$

로 표현한다. 속도의 SI단위는 m/s이고 전기장의 SI단위는 V/m이므로 전자

이동도의 단위는

$$(m/s) \div (V/m) = m^2 / (V \cdot s)$$

이다. 하지만 일반적으로는

$$cm^2 V^{-1} s^{-1} (=10^{-4} m^2 V^{-1} s^{-1})$$

으로 표현한다.

일반적으로 그래핀 트랜지스터에서는 전자가 Source에서 그래핀을 통해 Drain으로 지나가기 때문에 doping이 된 퀄리티가 낮은 그래핀일 경우에는 방해를 받아 전자이동도 값이 떨어진다. Figure 3.9는 그래핀과 그래핀의 보호막 역할이 되는 HTC의 물질을 올린 후 전자이동도를 측정한 결과이다. 아무런 처리를 하지 않은 Pristine 그래핀의 경우 처음 측정했을 때 보다 1주일 경과 후 전자이동도가 $1577 \text{ cm}^2 V^{-1} s^{-1}$ 에서 $232 \text{ cm}^2 V^{-1} s^{-1}$ 로 급격하게 낮아진 것을 확인할 수 있다. 이것은 그래핀이 공기 중의 수분이나 외부 환경의 doping물질로 인해 doping되어 퀄리티가 점점 떨어진다는 것을 보여준다. 반면 그래핀에 HTC를 코팅을 한 그래핀은 passivation 직후 전자이동도가 $1595 \text{ cm}^2 V^{-1} s^{-1}$ 에서 $2266 \text{ cm}^2 V^{-1} s^{-1}$ 로 증가하고 약 4주간 비슷하게 유지되다가 서서히 감소되었다. HTC로 보호막 처리를 하고나서 전자이동도가 증가한 것은 이 물질들이 그래핀 위를 덮으면서 공기 중의 산소, 물 등 doping물질들을 차단시켜주는 역할로 이해할 수 있다. 또한 이 보호막 효과는 약 4주간 지속되어 passivation효과가 일회성이 아니라는 것을 보여주었다.

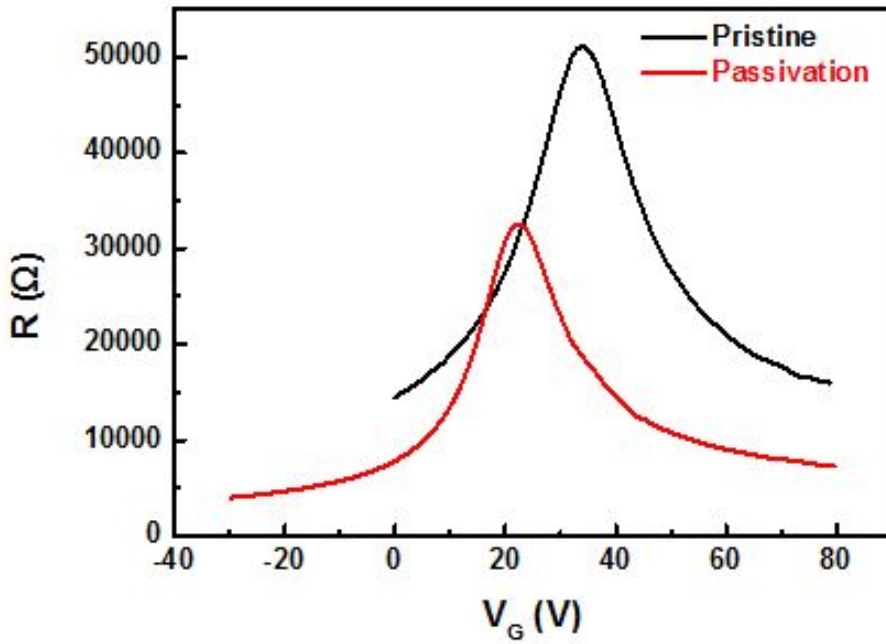


Figure 3.7 그래핀 소자를 HTC용액에 30분 동안 dipping 한 후의 Dirac voltage와 저항의 변화를 보여주는 그래핀 트랜지스터의 저항-전압 그래프.

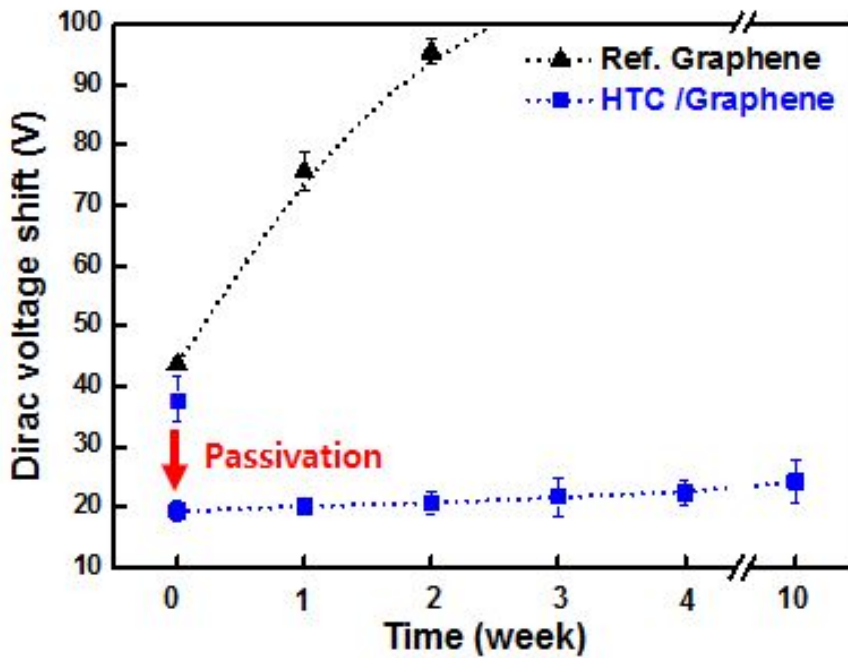


Figure 3.8 그래핀 트랜지스터 소자를 HTC용액에 30분 동안 코팅하여 보호막을 만든 후 Dirac voltage를 시간의 경과에 따라 측정한 그래프. Pristine 그래핀 소자는 ▲모양, HTC로 Passivation한 소자는 ■모양임.

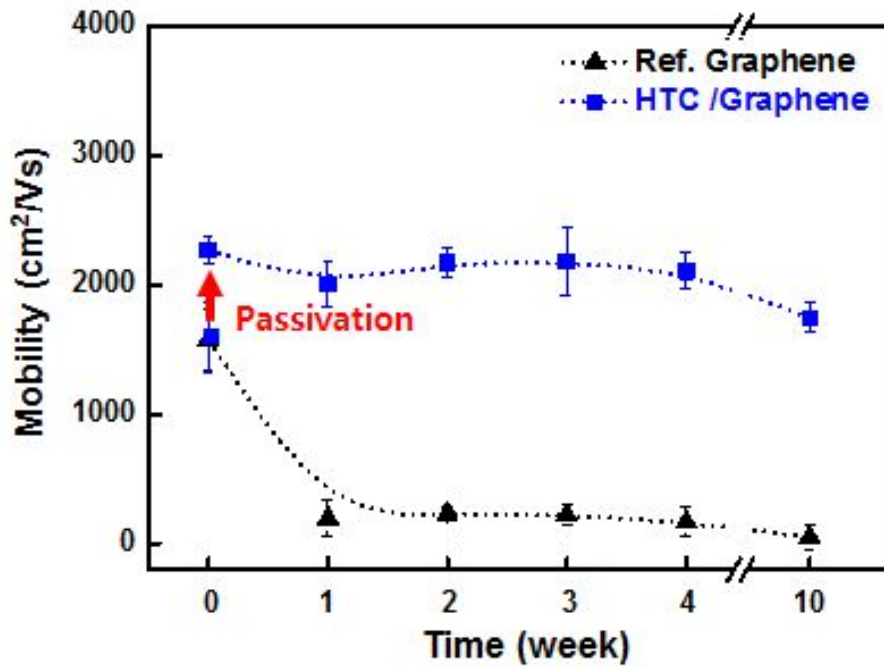


Figure 3.9 그래핀 트랜지스터 소자를 HTC용액에 30분 동안 코팅하여 보호막을 만든 후 전자이동도를 시간의 경과에 따라 측정한 그래프. Pristine 그래핀 소자는 ▲모양, HTC로 Passivation한 소자는 ■모양임.

제 4 장 결론

4.1 결론

본 연구에서는 그래핀의 본질적인 성질은 유지하면서 그래핀에 다양한 기능을 도입하는 연구를 진행하였다. 그래핀의 기능화에 사용된 물질은 alkyl chain으로 이루어진 HTC($C_{36}H_{74}$)이며 STM으로 물질이 그래핀 위에서 자기조립 되는 것과, AFM으로 물질이 1~2층 정도 쌓이는 것을 확인하였다. 기능화 전/후의 그래핀 고유의 성질이 어떻게 변하는지를 알아보기 위해 그래핀의 투과도와 전자이동도, Dirac voltage, Raman을 비교하였다. 전자이동도를 측정된 결과 그래핀에 물질을 올리기 전보다 후에 증가하였으며 이 효과는 약 4주간 지속되는 것을 확인하였다. Raman 분광법으로 G peak의 red shift와 2D/G intensity ratio의 증가를 확인하였다. 전자이동도의 증가와 G peak의 레드시프트는 그래핀 표면에 다른 불순물들이 흡착되는 것을 유기물들이 막아주기 때문이다. 또한 투과도를 측정해보므로써 그래핀의 특징인 투명성에 큰 영향을 주지 않는다는 사실을 알 수 있었다. 결론적으로 유기물의 자기조립을 이용하여 그래핀 표면위에 원자층의 두께로 기능기들을 도입할 수 있었으며, 이 기능화방법은 그래핀 고유의 투과도 및 전자이동도를 유지 또는 향상 시켜주었다. 이러한 결과들은 앞으로 기존의 그래핀의 응용분야에 적용될 수 있을 뿐만 아니라 유연성과 투명성을 필요로 하는 전자소재 등 다양한 새로운 응용분야를 창출할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] Allen, M. J. Tung, V. C. Kaner, R. B. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chem. Rev.* **110**, 132-145 (2010).
- [2] Novoselov, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666 - 669 (2004).
- [3] Bolotin, K. I. *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* **146**, 351 - 355 (2008).
- [4] Lee, Y. *et al.* Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films. *Nano Lett.* **10**, 490-493 (2010).
- [5] Nair, R. R. *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* **320**, 1308 (2008).
- [6] He, Q. Wu, S. Yin, Z. & Zhang, H. Graphene-based electronic sensors. *Chem. Sci.* **3**, 1764-1772 (2012).
- [7] Bae, S. *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat. Nanotech.* **5**, 574 - 578 (2010).
- [8] Bao, Q. & Loh, K. P. Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices. *ACS Nano*, **6**, 3677-3694 (2012).
- [9] Chen, B. *et al.* How good can CVD-grown monolayer graphene be? *Nanoscale*. **6**, 15255-15261 (2014).

- [10] Shalini S. This graphene patch can treat diabetics by reading sweat. *alphr Bioscience*, 29 Mar (2016).
- [11] Binning, G. Rohrer, H. Gerber, Ch. & Weibel, E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57-61 (1982).
- [12] Johannes, A. A. W. E. Shengbin, L. & Steven, D. F. Molecular and supramolecular networks on surfaces: from two-dimensional crystal engineering to reactivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7298-7332 (2009).
- [13] Steven, D. F. & Frans, C. D. S. Two-dimensional supramolecular self-assembly probed by scanning tunneling microscopy. *Chem. Soc. Rev.* **32**, 139-150 (2003).
- [14] Rabe, J. P. & Buchholz, S. Commensurability and mobility in two-dimensional molecular patterns on graphite. *Science* **253**, 424-427 (1991).
- [15] Foster, J. S. & Frommer, J. E. Imaging of liquid crystals using a tunnelling microscope. *Nature* **333**, 542-545 (1988).
- [16] Johannes, V. B. Giovanni, C. & Klaus, K. Engineering atomic and molecular nanostructures at surface. *Nature* **437**, 671-679 (2005).
- [17] Ruben, M. Die Quadratur der Grenzfläche: "Oberflächen-gestutzte" Koordinationschemie. *Angew. Chem.* **117**, 1620-1623 (2005).
- [18] Johannes A. A. W. E. & Steven D. F. Structure and function

- revealed with submolecular resolution at the liquid–solid interface. *Soft Matter* **5**, 721–735 (2009).
- [19] Tian, X. Q. & Wang, X. M. Self-assembly of PTCDA ultrathin films on graphene: Structural phase transition and charge transfer saturation. *J. Phys. Chem. C* **114**, 20917–20924 (2010).
- [20] Woedtke, S. Ph.D. thesis, Inst. f. Exp. u. Ang. Phys. der CAU Kiel, (2002).
- [21] Ahn, S. Ph.D. thesis, Department of Chemistry, University of Michigan, Ann Arbor (2011).
- [22] Shuhei, F. & Steven, D. F. Two-dimensional crystal engineering at the liquid - solid interface. *Top Curr Chem* **287**, 87–133 (2009).
- [23] Chen, S. C. Mrksich, M. Huang, S. Whitesides, G. M. & Ingber, D. E. Geometric control of cell life and death. *Science* **276**, 1425–1428 (1997).
- [24] Templin, M. F. *et al.* Protein Microarray Technology. *Drug Discovery Today* **20**, 160 - 167 (2002).
- [25] McGonigal, G. C. Bernhardt, R. H. & Thomson, D. J. Imaging alkane layers at the liquid/graphite interface with the scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 28–30 (1990).
- [26] Watel, G. Thibaudau, F. & Cousty, J. Direct observation of long chain alkane bilayer films on graphite by scanning tunneling microscopy.

Surface Science Letters **281**, L297-L302 (1993).

- [27] Huang, Y. *et al.* Reliable exfoliation of large-area high-quality flakes of graphene and other two-dimensional materials. *ACS Nano* **9**, 10612-10620 (2015).
- [28] Novoselov, K. S. Castro Neto, A. H. Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. *Phys. Scr.* **T146**, 014006 (2012).
- [29] Lee, J. E. Ahn, G. Shim, J. Lee, Y. S. & Ryu, S. Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene. *Nat. Communications* **3**, 1024 (2012).
- [30] Cry, D. M. Venkataraman, B. & Flynn, G. W. STM investigations of organic molecules physisorbed at the liquid-solid interface. *Chem. Mater.* **8**, 1600-1615 (1996).
- [31] Claypool, C. L. *et al.* Source of image contrast in STM images of functionalized alkanes on graphite: A systematic functional group approach. *J. Phys. Chem. B* **101**, 5978-5995 (1997).
- [32] Cyr, D. M. Benkataraman, B. Flynn, G. W. Black, A. & Whitesides, G. M. Functional group identification in scanning tunneling microscopy of molecular adsorbates. *J. Phys. Chem.* **100**, 13747-13759 (1996).
- [33] Jarvinen P. *et al.* Molecular self-assembly on graphene on SiO₂ and h-BN substrates. *Nano Lett.* **13**, 3199-3204 (2013).