

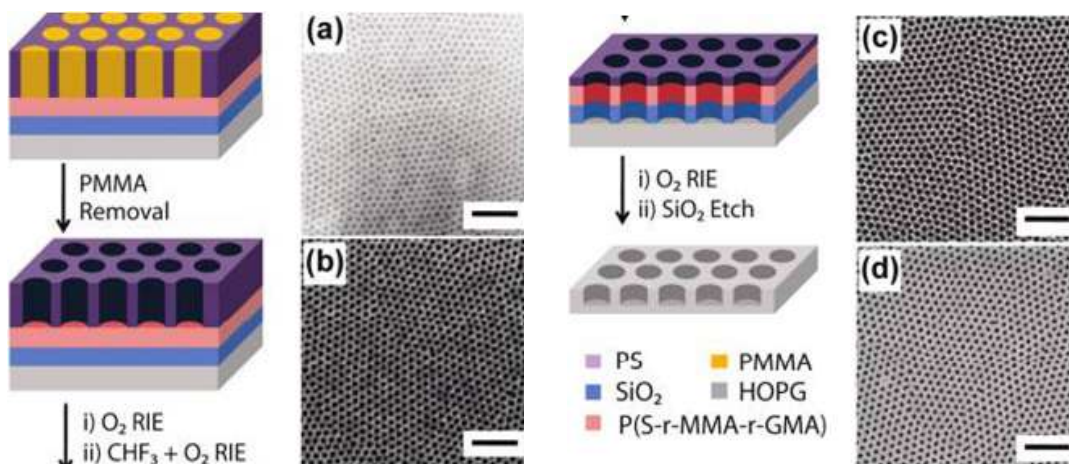
# 그래핀과 나노 패터닝

중앙대학교 화학신소재공학부  
김수영

그래핀의 우수한 전하 수송 특성에도 불구하고 그래핀의 밴드갭이  $kT$  이상이 되지 못하여 전기 소자로의 적용이 제한되고 있다.<sup>[1]</sup> 즉 그래핀이 도체의 성질을 띠기에 반도체로 사용하기에 제한이 따르는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하고자 quantum confinement 효과를 이용하여 그래핀의 밴드갭을 늘이고자 하는 노력이 많이 경주되고 있다. 전자선 리소그래피를 이용하여 형성된 그래핀 나노리본의 밴드갭은 대략 나노리본의 폭에 반비례한다고 알려지고 있다.<sup>[2]</sup> 또한 그래핀 양자점이나 반대 모양의 점격자 그래핀을 포함한 나노구조의 그래핀 역시 반도체 성질을 보인다고 보고되고 있다.<sup>[3]</sup> 이와 같이 그래핀의 밴드갭을 형성하기 위한 노력들은 어떠한 것이 있는지 살펴보도록 하자.

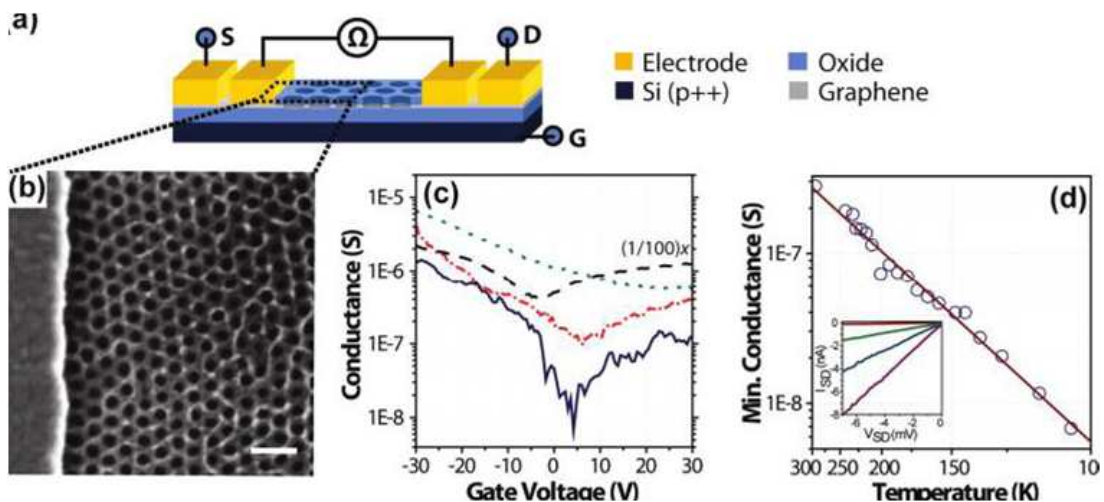
## (1) Block copolymer를 이용한 나노 패터닝 형성

나노 구조를 지닌 그래핀의 밴드갭이  $kT$  이상으로 커지기 위해서는 나노 패터닝의 크기가 20 nm 이하여야 한다. 전자선 리소그래피 방법으로 형성은 가능하지만 대량 생산에 문제점이 있다. 이러한 문제를 해결하고자 block copolymer를 이용하여 패터닝에 응용하고자 하는 노력들이 보고되고 있다. 이론적으로 나노 패터닝된 그래핀의 밴드갭은 형성된 홀 직경에 비례하고 격자 간격의 제곱근에 반비례한다고 알려지고 있다.<sup>[4]</sup> 이러한 사실을 이용하여 그래핀의 밴드갭을 형성시키고자 하였다.



[Block copolymer를 이용한 나노 패터닝 과정]<sup>[5]</sup>

그래핀 층 위에 10 nm 두께의 SiO<sub>2</sub> 를 형성하여 wetting 성질을 향상시킨다. Polystyrene(PS) 과 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)의 계면 에너지를 조절하고 cylindrical domain의 수직 배향성을 향상시키기 위해서 SiO<sub>2</sub> 층 위에 MMA, S, 그리고 glycidyl methacrylate (GMA)로 구성된 random copolymer 층 (P(S-r-MMA-r-GMA)) 을 형성한다. 그 위에 block copolymer인 P(S-b-MMA)층을 형성하고 (그림 a) PMMA층을 UV 조사를 통하여 제거시킨다 (그림 b). O<sub>2</sub> 플라즈마와 CHF<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> 혼합가스 플라즈마를 사용하여 P(S-r-MMA-r-GMA) 층과 SiO<sub>2</sub> 층을 식각해냄으로서 그래핀 층 위에 패턴을 형성하고 마지막으로 O<sub>2</sub> 플라즈마를 사용함으로써 그래핀에 나노 패턴 형성을 마무리한다 (그림 c). 패턴 형성 후 남아있는 패터닝 구조체는 HF 용액을 이용하여 SiO<sub>2</sub> 제거함으로써 없앨 수 있다 (그림 d).

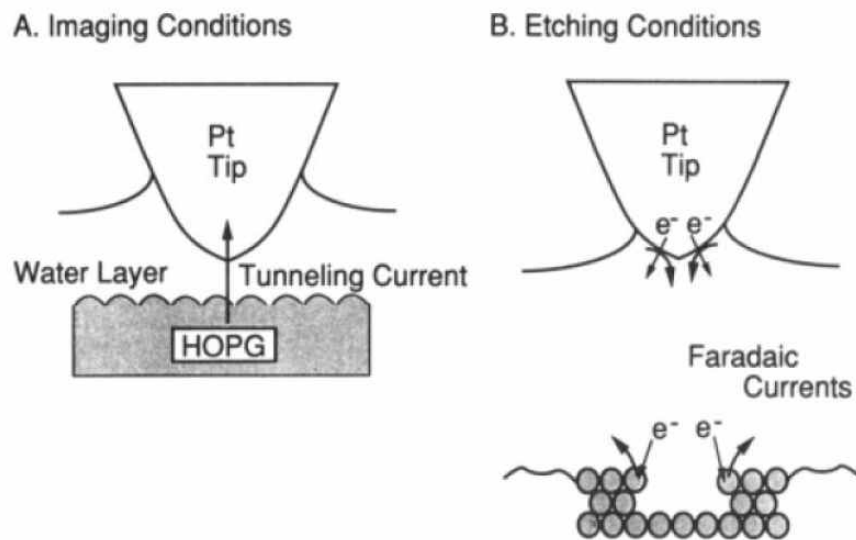


[밴드갭 형성을 확인하기 위한 소자 특성 평가]<sup>[5]</sup>

밴드갭의 형성을 확인하기 위해서 상기 그림 (a)의 형태로 thin film transistor 를 제작하여 특성을 평가하였다. Source/drain 전극과 나노 패턴된 그래핀의 SEM 사진은 그림 (b)에 나타나 있다. 그림 (c)의 dashed black curve는 나노 패터닝을 행하기 전 상온에서 측정한 게이트 전압에 따른 전도도를 보여주는데 이동도가  $1900 \pm 600 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  , on/off 비율이  $7.3 \pm 1.9$  로 측정되었다. Green dotted curve는 나노 패턴된 구조물을 형성한 후의 특성을 보여주는데 on/off 비율이 12 정도로 측정되었다. Red dash/dot curve는 그래핀에 나노 패터닝을 한 후의 특성을 나타내는데 on/off 비율이  $39 \pm 7$  로 증가된 것을 확인할 수 있다. Blue solid curve는 온도가 105 K 일 때 측정한 나노 패턴된 그래핀의 특성을 나타내는데

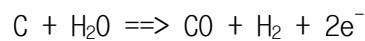
on/off 비율이 ~ 207로 증가한 것을 확인할 수 있다. 나노 패터닝 후 on/off 비율이 증가하는 것은 밴드갭이 증가한다는 것을 의미한다. 온도에 따른 off 전류를 측정하여  $\exp(-E_g/2k_B T)$ 의 식에 대입하면 밴드갭인  $E_g$ 가 102 meV로 계산된다 (그림 (d)). Block copolymer를 이용한 비슷한 결과가 nature nanotechnology에도 보고가 되었다.<sup>[6]</sup>

(2) Scanning tunneling lithography를 이용한 나노 패터닝 형성



[Scanning tunneling microscope를 이용한 패터닝 형성 법]<sup>[7]</sup>

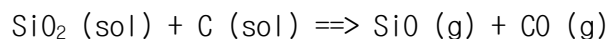
Scanning tunneling microscope (STM) 팁을 전도성 시편에 1 nm 거리 이내로 가까이 한 후 STM 팁에 전압이 인가되면 팁에서 시편으로 전자가 방출된다. 그래핀 시편, 즉 HOPG 시편 위에 물이 존재하는 경우 STM 팁으로부터 방출된 전자에 의해 HOPG 시편 표면에 다음과 같은 반응으로 식각이 일어나게 된다.



이러한 과정은 threshold 전압 이상에서만 발생하고 threshold 전압은 스캐닝 속도에 따라 다르며 가해진 전압에 따라 lithographic 폭과 깊이가 달라진다. 이처럼 scanning tunneling lithography 방법을 이용하여 그래핀에 나노 패턴을 형성함으로써 밴드갭을 조절하는 연구도 시도가 되고 있지만 소자 제작에 많은 시간이 걸린다는 단점이 있다.

### (3) Nanoparticle을 이용한 나노 패터닝 형성

Ni<sup>[8]</sup>, Fe<sup>[9]</sup>, 그리고 Co<sup>[10]</sup> 등의 nano particle이 수소가 함유된 분위기에서 graphite와 함께 열처리를 행하게 되면 선택된 결정 방향으로 trench를 형성한다고 보고가 되고 있다. 이 방법은 CVD를 이용한 그래핀 혹은 CNT 형성 과정과 반대방향으로 일어난다고 생각하면 된다. CNT를 성장시킬 때는 반응 평형이 탄화수소의 decomposition 후 촉매 nanoparticle의 표면으로의 탄소 침전 쪽으로 움직였다면 패터닝 과정에서는 촉매 nanoparticle과 탄소가 붙은 자리에서 hydrogenation이 발생했다고 생각하면 된다. 즉 Ni, Co, 그리고 Fe 촉매 하에서 그래핀과 수소의 반응이 잘 일어나기 때문에 이러한 과정이 가능하다. 하지만 패터닝을 조절하는데는 아직까지 어려움이 많고 패터닝의 정확한 mechanism도 밝혀지지 않고 있다. Ag nano particle 역시 그래핀의 산화를 조장하여 패터닝에 이용될 수 있다.<sup>[11]</sup> 산소가 Ag nanoparticle에 흡착된 후 Ag 표면으로 dissociation 되면서 그래핀 edge와 반응하여 CO 혹은 CO<sub>2</sub>를 형성하여 패터닝이 된다. 최근에는 SiO<sub>x</sub> nanoparticle 역시 전이 금속 nanoparticle과 마찬가지로 다음과 같은 반응으로 trench를 형성한다고 보고되었다.<sup>[12]</sup>



### (References)

- [1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselove, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene", *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [2] L. Yang, C.-H. Park, Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons", *Phy. Rev. Lett.* **99**, 186801 (2009).
- [3] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots", *Science* **320**, 356 (2008).
- [4] T. G. Pedersen, C. Flindt, J. Pedersen, N. A. Mortensen, A.-P. Jauho, and K. Pedersen, "Graphene antidot lattices : Designed defects and spin qubits", *Phy. Rev. Lett.* **100**, 136804 (2008).

- [5] M. Kim, N. S. Safron, E. Han, M. S. Arnold, and P. Gopalan, "Fabrication and characterization of large-area, semiconducting nanoporated graphene materials", *Nano Lett.* **10**, 1125 (2010).
- [6] J. Bai, X. Zhong, S. Jiang, Y. Huang, and X. Duan, "Graphene nanomesh", *Nature. Nanotech.* **5**, 190 (2010).
- [7] R. L. McCarley, S. A. Hendricks, and A. J. Bard, "Controlled nanofabrication of highly oriented pyrolytic with the scanning tunneling microscope", *J. Phys. Chem.* **98**, 10089 (1992).
- [8] L. Ci, Z. Xu, L. Wang, W. Gao, F. Ding, K. F. Kelly et al., "Controlled nanocutting of graphene", *Nano Res.* **1**, 116 (2008).
- [9] S. S. Datta, D. R. Strachan, S. M. Khamis, and A. T. C. Johnson, "Crystallographic etching of few layer graphene", *Nano Lett.* **8**, 1912 (2008).
- [10] S. Konishi, W. Sugimoto, Y. Murakami, and Y. Takasu, "Catalytic creation of channels in the surface layers of highly oriented pyrolytic graphite by cobalt nanoparticles", *Carbon* **44**, 2330 (2006).
- [11] N. Severin, S. Kirstein, I. M. Sokolov, and J. P. Rabe, "Rapid trench channeling of graphenes with catalytic silver nanoparticles", *Nano Lett.* **9**, 457 (2009).
- [12] L. Gao, W. Ren, B. Liu, Z.-S. Wu, C. Jiang, H.-M. Cheng, "Crystallographic tailoring of graphene by nonmetal SiO<sub>x</sub> nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 13934 (2009).