

논문 22-12-17

저온 화학기상증착법 및 급속가열 공정을 이용한 그래핀의 합성

Graphene Synthesis by Low Temperature Chemical Vapor Deposition and Rapid Thermal Anneal

임성규^{1,3}, 문정훈², 이희덕³, 유정호¹, 양준모^{1,a}, 왕진석³

(Sung-Kyu Lim^{1,3}, Jeong-Hun Mun², Hi-Deok Lee³, Jung-Ho Yoo¹, Jun-Mo Yang^{1,a}, and Jin-Suk Wang³)

Abstract

As a substitute material for silicon, we synthesized few layer graphene (FLG) by CVD process with a 300-nm-thick nickel film deposited on the silicon substrate and found out the lowest temperature for graphene synthesis. Raman spectroscopy study showed that the D peak (wave length : ~1,350 cm⁻¹) of graphene was minimized and then the 2D one (wave length : ~2,700 cm⁻¹) appeared when rapid thermal anneal is carried out with the C₂H₂ treated nickel film. This study demonstrates that a high quality FLG formed at a low temperature of 400°C is applicable as CMOS devices and transparent electrode materials.

Key Words : Graphene, CVD, RTA, C₂H₂, Raman spectroscopy

1. 서론

최근 전기적, 물리적 특성이 뛰어난 차세대 실리콘반도체 대체물질로의 사용이 기대되는 그래핀(Graphene)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-10]. 특히 전계효과트랜지스터(FET, Field Effect Transistor) 제작에 있어서는 채널 물질로 사용하기 위하여 그래핀 나노리본에 대한 연구가 진행중이고[8-10], 플렉서블 디스플레이의 투명 전극용 그래핀 연구 또한 각광을 받는 분야중 하나이다 [2]. 그래서 그래핀 합성에 대한 연구는 여러 그룹에서 더욱 많은 관심을 가지고 연구중인 분야이다. 그래핀을 만드는 방법은 그라파이트(Graphite)나 HOPG(Highly Orientated Pyrolytic Graphite)를 스

카치테이프를 이용하여 연속적으로 뜯어내는 물리적 박편화(Mechanically Exfoliation)[1], SiC 기판을 가열하는 열박편화(Thermal Exfoliation)[11,12], 금속기판에 탄화수소계 가스를 처리하는 화학기상증착법(Cheical Vapor Deposition)[2,13] 등이 있다.

그 중 니켈이 증착된 실리콘기판을 이용하여 그래핀을 합성하는 화학기상증착법은 2009년 1월 성균관대학교와 삼성중합기술원 연구팀에 의하여 지름 10 cm 크기의 대면적 그래핀 합성기술과 이를 이용해 회로 등을 구성하는 패터닝 기술을 세계 최초로 개발하였다고 보고되었다[2]. 보고에 의하면 니켈박막을 약 1,000°C 고온의 CH₄ 가스 분위기에서 노출시킨 후 약 10 °C/sec 의 속도로 냉각시켜 니켈 표면에 그래핀을 형성시키고 있다. 이 방법은 고온에서 공정을 진행해야 하며 기판의 냉각 시간이 많이 소요되는 단점이 있다. 이런 단점을 극복하기 위하여 본 실험에서는 저온에서도 분해가 잘되는 C₂H₂ 가스를 이용하여 저온에서 그래핀을 합성하고 후속 급속열처리(RTA, Rapid Thermal Anneal) 공정을 통하여 양질의 그래핀을 합성하는 방법을 제시하고자한다.

1. 나노중합센터 나노공정기술부 (대전시 유성구 과학로 335)
2. 한국과학기술원 전자전산학부
3. 충남대학교 전자공학과
a. Corresponding Author : jmyang@nnfc.re.kr
접수일자 : 2009. 10. 20
1차 심사 : 2009. 11. 18
심사완료 : 2009. 11. 23

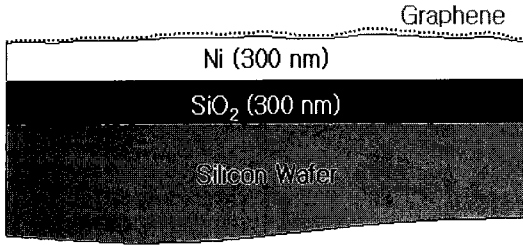


그림 1. 니켈박막 위에 형성된 그래핀 모식도.
 Fig. 1. Schematic illustration of synthesized graphene formed on the nickel film.

2. 실험

본 연구에서의 그래핀 합성 공정은 다음과 같다. 먼저 실리콘 웨이퍼에 회생층으로 300 nm의 열산화막 증착 후, 전자빔 증발기(E-beam Evaporator)를 이용하여 300 nm의 니켈을 증착하였다. 증착된 니켈박막의 결정화를 위하여 급속열처리 공정을 진행하였고, 열처리 조건은 50 °C/sec의 속도로 가열하여 1,000°C에서 30초간 유지한 후 냉각하였다.

이 시편을 CVD 챔버로 이동 후 시편의 온도를 공정온도로 안정되게 상승시키기 위하여 공정온도로 맞춰진 히터위에서 약 3분 정도 진공 상태로 유지하였다. 그런 다음 니켈 표면에 형성된 자연산화막을 제거하기 위하여 3 torr 압력에서 수소 45 sccm을 흘려주면서 RF 100 watt를 인가하여 수소 플라즈마를 1분 정도 처리하였다. 그리고 동일한 공정압력에서 아세틸렌(C_2H_2) 5 sccm 과 아르곤(Ar) 900 sccm을 2초 동안 흘려서 니켈 내부로 탄소를 주입하였다. 이때 니켈 내부에 탄소의 용해량을 조절하기 위해서, 챔버 히터의 온도를 300°C, 400°C, 500°C, 600°C로 진행하였다. 탄소주입 공정이 완료된 시편은 냉각용 챔버에서 ~10 °C/sec의 속도로 냉각하여 그래핀 합성 공정을 진행하였다. 그림 1은 니켈박막 위에 형성된 그래핀의 단면 모식도이다.

그림 1과 같은 구조에서 만들어진 그래핀은 결합이 최소화되는 sp^2 결합의 탄소 구조를 만들기 위하여 후속 열처리를 한 번 더 진행한 다음에 습식식각 기술을 이용해서 기판으로부터 그래핀만 별도로 분리하였다. 그리고 관찰 및 분석을 위해서 300 nm 두께의 산화막이 증착된 실리콘 기판으로 옮기는 Layer Transfer를 실시하였다.

본 실험에서 합성된 그래핀의 형상 및 구조는 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscope)을 사용하여 관찰하였고, Layer Transfer 후의 그래핀은 광학현미경으로 확인하였다. 그리고 그래핀의 화학결합 구조를 확인하기 위하여 라만 분광(Raman Spectroscopy) 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 결정화된 니켈박막에 C_2H_2 가스 분위기에서 CVD 방식으로 탄소를 주입하여 형성한 그래핀의 투과전자현미경 분석 결과이다. 그림 2의 (a)와 (b)의 투과전자현미경상에서 300°C 및 400°C의 공정온도에서는 얻어진 시편의 표면에 그래핀이 명확히 확인되지 않는다. 반면, 그림 2의 (c)와 (d)의 공정온도 500°C와 600°C에서는 실험에 사용된 장비에서 제어 가능한 최소량인 5 sccm의 C_2H_2 가스를 2초 동안 흘렸음에도 불구하고 니켈 박막 표면에 많은 층의(10층 이상) 그래핀이 형성된 것을 알 수 있었다. 이는 그래핀을 형성하기 위해서 흘려준 과량의 탄소에 의해 니켈에 침투되는 탄소의 양이 증가하고, 따라서 500°C와 600°C에서 많은 층의 그래핀이 형성된 것으로 판단된다. 즉 C_2H_2 가스 분위기에서 CVD방식을 이용하여 FLG를 형성하기 위해서는 500°C 이하로 공정온도를 제어해야 함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 500°C와 600°C 조건으로 진행된 시편을 제외하고 300°C와 400°C로 공정이 진행된 시편을 라만분광 분석을 통하여 그래핀의 생성여부를 확인하였다.

300°C 와 400°C에서 진행된 시편을 라만 분광기를 이용하여 분석한 결과 300°C에서 진행된 샘플은 탄소=탄소 결합의 stretching에 해당하는 진동 모드에 기인한 G 피크(파장: $\sim 1,580 \text{ cm}^{-1}$)가 관찰되지 않는다(그림 3). 즉 300°C에서 공정이 진행된 샘플에서는 니켈 내부로 침투된 탄소가 매우 적어 그래핀 형성에 기여하지 않았다는 것을 알 수 있다[13]. 한편 400°C에서 공정이 진행된 경우에는 라만분광 스펙트럼에서 G 피크, D 피크(파장: $\sim 1,350 \text{ cm}^{-1}$)가 동시에 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 그래파이트 층이 형성되었다는 것을 의미하지만 동시에 결정화가 잘되지 않은 결합이 많은 탄소 결합이란 것을 알 수 있다.

그림 3에서 400°C 공정 진행 후 FLG가 형성된 샘플에서는 탄소의 결정 구조가 2차원 벌집 형태로

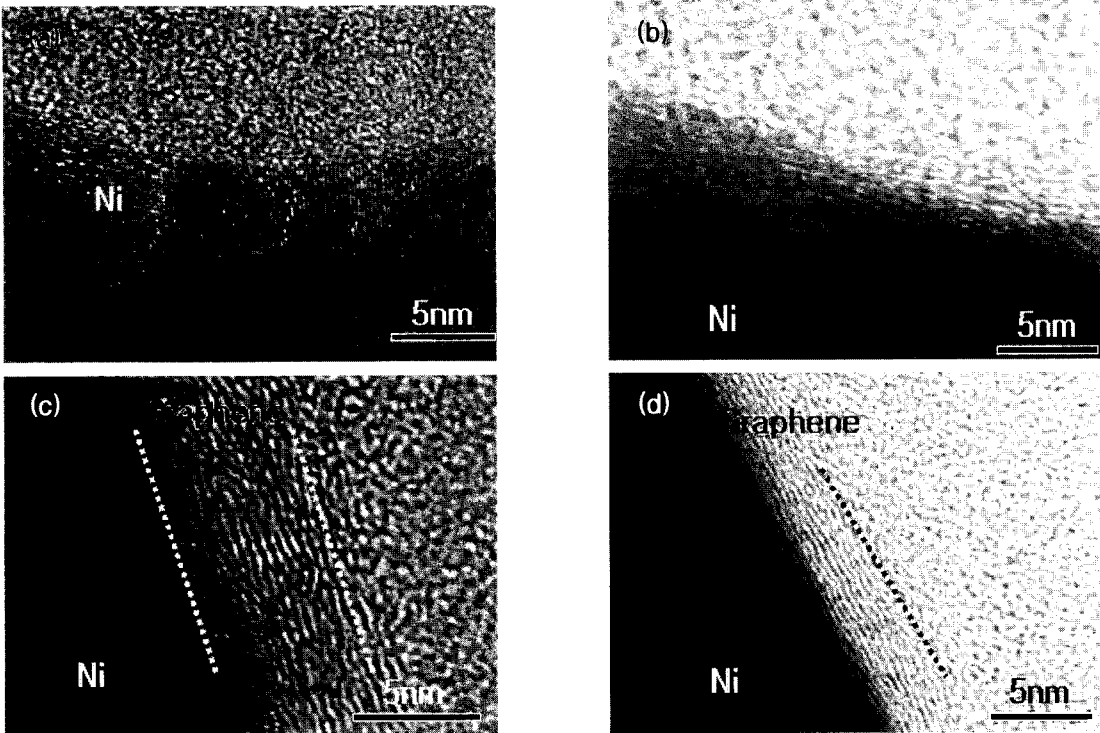


그림 2. 니켈박막에 C₂H₂ 처리 온도에 따른 그래핀의 HR-TEM 영상.

(a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C

Fig. 2. HR-TEM images of graphene by C₂H₂ treatment at (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, and (d) 600°C.

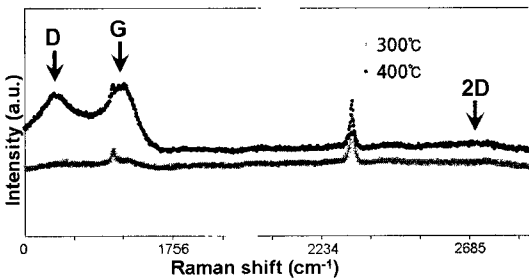


그림 3. 300°C와 400°C C₂H₂ 처리 후 라만분광.

Fig. 3. Raman spectra of 300°C and 400°C C₂H₂ treatment.

균일하게 정렬되어있는 구조의 정상적인 그래핀의 라만분광 분석[1] 시 보이는 2D 피크(파장: ~2700 cm⁻¹)가 보이지 않는다. 따라서 그림 3에서 얻은 결과를 토대로 300°C 이하의 저온에서는 니켈 내부로의 탄소의 용해도가 아주 낮아 그래핀 형성이 불가능하며, 400°C에서 공정이 진행된 시편에서는

그래핀은 형성이 되어 있으나 그 결정성이 높지 않아 그래핀의 결정성을 높이기 위한 후처리를 통하여 양질의 그래핀 합성이 가능할 것으로 판단되었다. 따라서 본 연구에서는 탄소의 결정성을 높이기 위하여 니켈 표면에 그래핀이 존재하는 상태에서 1,000°C, 30 sec.에서 급속열처리 공정을 수행하였다. 그 결과 그림 4의 투과전자현미경 영상에서 보는 것처럼 3~5 층을 이루는 결정성이 좋은 FLG를 관찰할 수 있었다. 또한 급속열처리 후에 얻어진 라만분광 분석결과에서 그래핀의 D 피크가 거의 소멸되고 2D 피크가 생성되어 열처리에 의하여 그래핀의 결정성이 매우 좋아짐을 알 수 있었다.

또한 이렇게 만들어진 그래핀을 300 nm 두께의 산화막으로 Layer Transfer 후 라만분광 분석을 하였다. Layer Transfer된 그래핀은 그림 5의 (a)와 같이 광학현미경으로 관찰이 가능하며 라만분광 분석 결과는 그림 5의 (b)와 같다. 그림 4(b)와 비교하면 G 피크를 기준으로 D 피크가 약 2배 정도 증가하였으며, 이는 Layer Transfer시 그래핀의 보호

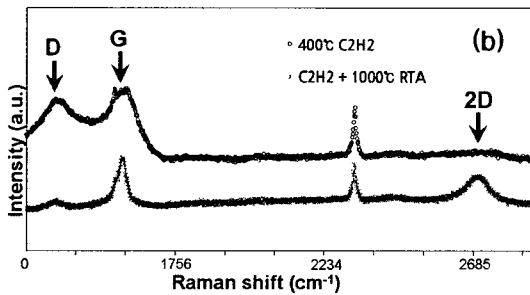
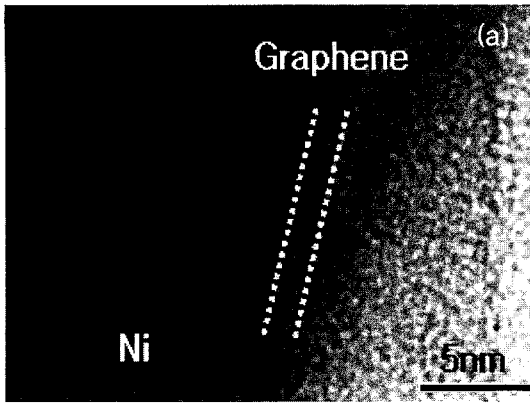


그림 4. RTA 처리(1,000°C, 30 sec) 후 얻어낸 그래핀의 (a) HR-TEM 영상 및 (b) 라만분광 스펙트럼.

Fig. 4. (a) HR-TEM image and (b) Raman spectra of graphene after post-RTA treatment at 1,000°C for 30 sec.

를 위하여 사용된 PMMA(Polymethyl Methacrylate) 필름의 불완전 제거와 Layer Transfer 과정에서 그래핀에 인가되는 스트레스가 원인으로 추정된다. G와 2D 피크는 니켈박막위에 존재하던 그래핀에서 분석되었던 것과 유사하게 확인 되었다. 이를 통하여 저온에서 합성된 결함이 많은 그래핀이 급속열처리를 통하여 결정성이 좋은 그래핀으로 변화하고 Layer Transfer를 하더라도 양질의 그래핀 상태가 유지된다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 전자빔 증발기로 증착된 300 nm 두께의 니켈에 5 sccm의 C₂H₂ 가스를 이용하여 300°C ~ 600°C 영역에서 CVD 방법으로 합성한 결

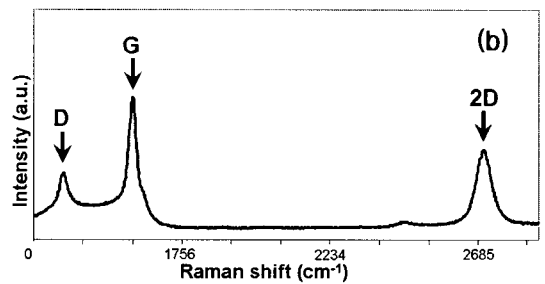
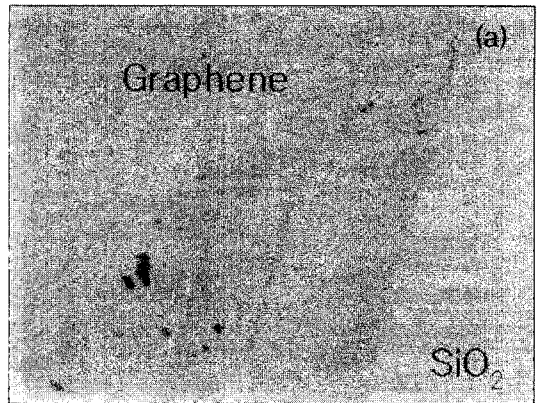


그림 5. Layer transfer 후 그래핀의 광학현미경 영상 및 라만분광 스펙트럼.

Fig. 5. (a) Optical microscope image and (b) Raman spectrum of layer transferred graphene.

과 FLG가 형성되는 가장 낮은 온도가 400°C 라는 것을 확인하였다. 그리고 형성된 그래핀의 라만분광 분석결과 D 피크와 G 피크만 나타나는 결함이 많은 결함 구조였으나 RTA를 적용하면 2D 피크가 형성되고 D 피크는 감소하여 결정성이 좋아지는 양질의 그래핀을 얻을 수 있었다. 또한 시편의 Layer Transfer 뒤에도 그래핀의 특성이 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통하여 저온에서 양질의 FLG를 형성 할 수 있어, 향후 그래핀의 합성 및 CMOS 소자, 투명 전극 소재로의 그래핀 응용에 관한 연구에 많은 활용이 기대된다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부 산업원천기술개발사업(과제번호: 10033209)으로 지원된 연구임.

참고 문헌

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, Vol. 306, No. 5696, p. 666, 2004.
- [2] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, and Hong B. H., "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature*, Vol. 457, No. 7230, p. 706, 2009.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene", *Nature*, Vol. 438, No. 7065, p. 197, 2005.
- [4] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, "Experimental observation of the Quantum Hall effect and Berry's phase in graphene", *Nature*, Vol. 438, No. 7065, p. 201, 2005.
- [5] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature Materials*, Vol. 6, No. 3, p. 183, 2007.
- [6] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Torner, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene", *Solid State Commun.*, Vol. 146, No. 9-10, p. 351, 2008.
- [7] A. K. Geim and P. Kim, "Carbon wonderland", *Scientific American*, Vol. 208, No. 4, p. 90, 2008.
- [8] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, "Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 98, No. 20, p. 206805, 2007.
- [9] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, "Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors", *Science*, Vol. 319, No. 5867, p. 1229, 2008.
- [10] X. Wang, X. Li, L. Zhang, L. Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo, and H. Dai, "N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia", *Science*, Vol. 324, No. 5928, p. 768, 2009.
- [11] C. Virojanadara, M. Syväjarvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov, and T. Balasubramanian, "Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC (0001)", *Phys. Rev. B*, Vol. 78, No. 24, p. 245403, 2008.
- [12] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller, "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide", *Nature Materials*, Vol. 8, No. 3, p. 203, 2009.
- [13] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, and S. S. Pei, "Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, No. 11, p. 113103, 2008.