

## Wide Field Imaging Analysis of Graphene

Kanghyuk Kwon<sup>1†</sup>, Nayoung Kim<sup>2</sup>, Robin W. Havener<sup>3</sup>, Donggwan Won<sup>2</sup>, Seungmin Cho<sup>2</sup>, and Jiwoong Park<sup>4</sup>

<sup>1</sup>MMS New Equipment Development Team, SAMSUNG TECHWIN, Seongnam 463-400, Korea

<sup>2</sup>MMS New Business Team, SAMSUNG TECHWIN, Seongnam 463-400, Korea

<sup>3</sup>Department of Applied and Engineering Physics, Cornell University, Ithaca, New York, 14853, USA

<sup>4</sup>Department of Chemistry and Chemical Biology, Cornell University, Ithaca, New York 14853, USA

(Received February 14, 2013; Revised manuscript April 11, 2013; Accepted May 8 2013)

A Raman spectrometer is essential for analyzing the characteristics of graphene. The commercial micro-Raman spectrometer is useful for measuring small areas, but due to the small measuring area, it has limited use in industry, as a sampling measure. This paper suggests a Raman spectrometer able to get a large area image of graphene. By using this image, we can get information on defects and on the presence of graphene. Therefore, this equipment can be used for quality assessment for production of graphene.

Keywords: Wide-field imaging of graphene, Raman spectrometry, Graphene imaging

OCIS codes: (300.0300) Spectroscopy; (300.6450) Spectroscopy, Raman

## 그래핀의 대면적 이미지 특성 분석

권강혁<sup>1†</sup> · 김나영<sup>2</sup> · Robin W. Havener<sup>3</sup> · 원동관<sup>2</sup> · 조승민<sup>2</sup> · 박지웅<sup>4</sup>

<sup>1</sup>삼성테크윈 MMS사업부 IMS 신장비개발팀

☎ 463-400 경기도 성남시 분당구 삼평동 701번지

<sup>2</sup>삼성테크윈 MMS사업부 MMS 신규사업팀

☎ 463-400 경기도 성남시 분당구 삼평동 701번지

<sup>3</sup>Department of Applied and Engineering Physics, Cornell University, Ithaca, New York, 14853, USA

<sup>4</sup>Department of Chemistry and Chemical Biology, Cornell University, Ithaca, New York, 14853, USA

(2013년 2월 14일 받음, 2013년 4월 11일 수정본 받음, 2013년 5월 8일 게재 확정)

라만 분광기는 그래핀의 특성을 분석하기 위한 필수적인 방법이다. 상용 마이크로 라만 분광기는 작은 면적에 대해 유용하게 사용되고 있으나 작은 면적 측정으로 인하여 산업적으로는 시료 측정 등에 제한적으로 사용되고 있다. 본 논문에서는 그래핀의 대면적 이미지 얻을 수 있는 라만 분광기에 대해 제안하였다. 이 이미지를 이용하여 그래핀의 유무 및 결함에 대한 정보를 빠르게 얻었다. 이를 이용하여, 실시간으로 그래핀에 대한 결함 유무, 층 수에 대한 균일도를 확인할 수 있으며, 양산 그래핀에 대한 품질 평가에 활용할 수 있을 것이다.

Keywords: 대면적 그래핀 이미지, 라만 분광기, 그래핀 이미지

OCIS codes: (300.0300) Spectroscopy; (300.6450) Spectroscopy, Raman

### I. 서 론

그래핀은 우수한 기계적 강도 및 고유한 전기적 특성을 갖는 2차원 구조의 탄소 나노 물질로서 구조적, 화학적으로 매

우 안정한 물질이다. 뛰어난 전기적 특성뿐만 아니라 유연성, 투과성 면에서도 기존 소재보다 우수한 성능을 지니기 때문에 그래핀은 기존 기술의 한계를 극복할 수 있는 신소재로서 각광받고 있으며 반도체용 전극 소재에서부터 플렉서블 디

<sup>†</sup>E-mail: [kanghyuk78.kwon@samsung.com](mailto:kanghyuk78.kwon@samsung.com)

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online.

스플레이, 터치패널 등 다양한 분야로 활용할 수 있어 매력적인 소재이다.<sup>[1]</sup>

그래핀을 제조하는 방법으로는 흑연 결정으로부터 그래핀 한 층을 박리(Exfoliation)하는 물리적 박리 방법과 박리된 그래핀 조각을 용액상에서 계면활성제 등을 이용하여 분산시키는 화학적 박리 방법이 있다. 그래핀 박리법은 손쉽게 단층(single layer) 그래핀을 얻을 수 있지만, 그래핀 조각들의 층 간 저항으로 인한 면저항 특성 저하와 마이크로 단위 수준의 시료 크기로 인해 응용성 면에서는 한계가 크다는 것이 단점이다.

대면적 그래핀을 얻을 수 있는 방법으로는 용액상에서 산화과정을 거쳐 수용액 상에서 Graphene Oxide(GO) 상태로 분산시킨 후에 다시 그래핀으로 환원시키는 방법,<sup>[2]</sup> SiC를 열처리하여 그래핀 결정을 얻는 Epitaxy 합성법,<sup>[3]</sup> 고온에서 탄소가스를 촉매금속에 증착시키는 화학적 기상 증착법(CVD, Chemical Vapor Deposition)<sup>[4]</sup> 등으로 나눌 수 있다. 대면적 그래핀 합성법은 박리 방법에 비해 균일한 품질의 그래핀을 대량 생산하는 것이 가능하므로 상용화에 보다 적합한 제조 방법이다.

그래핀을 산업적으로 활용하기 위해서는 고품질 그래핀을 경제적으로 대량생산할 수 있는 공정기술 개발도 중요하지만 그에 못지 않게 그래핀의 특성을 쉽고 빠르게 얻을 수 있는 품질 검사방법 또한 요구된다. 그러나 원자 한 층 수준의 그래핀 두께 때문에 광학 현미경이나 주사전자 현미경(SEM)과 같은 일반적인 표면 관찰 장비로는 그래핀의 품질 검사가 쉽지 않다. 시료의 고유한 진동에너지를 검출하여 그래핀의 층 수, 결합, electron-phonon 상호 작용 등에 대한 정보를 얻을 수 있는 Raman spectroscopy를 이용하여 그래핀의 정보를 얻는 것이 일반적이나, 국소면적에 대한 정보만을 얻을 수 있기 때문에 대량 생산되는 그래핀을 검사하기에는 한계가 있다. 따라서 넓은 영역에 대해 특정 Raman 신호의 이미지를 얻을 수 있는 Raman Spectroscopy(Wide Field Imaging Raman Spectroscopy: WIRS)가 Robin W. Havener, et. al.에 의해 제안되었다.<sup>[5]</sup> 하지만 이 System은 자유 공간을 통해 빛살을 전송하기 때문에 광학계 정렬이 용이하지 않고 광원을 추가 또는 교체하기 어렵다는 단점을 갖는다. 따라서 본 논문에서는 광섬유를 이용하여 System을 구성하였으며, 이는 광원과 측정부를 독립된 공간으로 구성할 수 있다는 장점이 있다. 이 점은 고속 이송 시 발생할 수 있는 진동을 차단할 수 있으며, 따라서 측정 정도를 향상시킬 수 있다. 또한 광원의 교체 또는 추가 시 추가적인 광학계 정렬 없이 동일한 크기 및 품질의 빛살을 만들 수 있다. 이는 유지 보수, 장비 이전 또는 기능 추가가 많은 산업용 장비에서 중요한 이점 중 하나이다. 제안된 WIRS를 이용하여 그래핀의 유무, 층수, 그리고 특정 Raman 신호에 대한 이미지에 대해 논의하고자 한다.

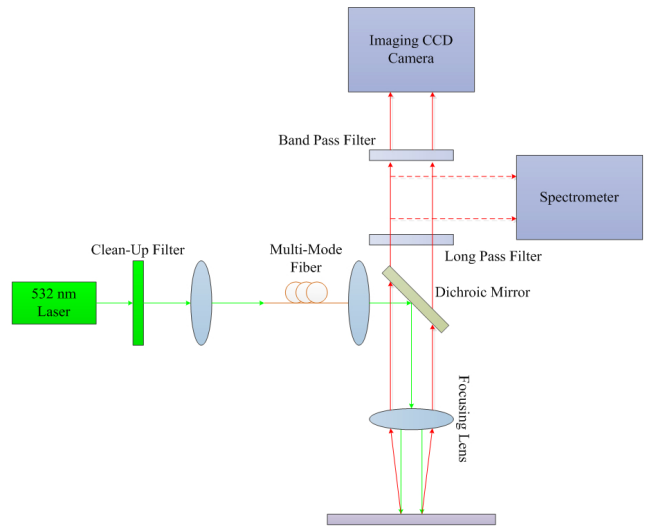


FIG. 1. Set-up diagram of wide-field imaging Raman spectroscopy.

## II. 라만 분광법을 이용한 대면적 이미지 장치

그림 1은 라만 분광법을 이용한 대면적 이미지 장치에 대한 개략도이다. 본 장치의 광원부는 3W 출력의 532 nm로 구성되어있다. 532 nm 레이저는 보다 좁은 선폭을 갖기 위해 clean-up filter를 통과한다.

장비의 유연한 광경로와 동일한 빛살 퍼짐각 및 형상을 갖게 하기 위해서 core  $\phi$  200  $\mu$ m, NA 0.22의 다중 모드 광섬유를 사용하였다. 광섬유에서 나온 빛살은 대물렌즈(10X, 0.25 NA)를 이용하여 평행광으로 만들어준다. 레이저 빛살을 시료까지 전송하기 위해 상용 조명계(Olympus, BX-URA2)를 사용하였다. 이 조명계는 입사하는 빛살의 직경에 따라 시료에 조사되는 빛살의 직경이 결정된다. 50X 대물렌즈(Olympus, MPlanApoN)을 사용하여 0.5 mm 조사 직경을 갖기 위해서는 약 25 mm 직경의 빛살이 입사되어야 한다. 이를 위해 10X 대물렌즈를 이후에 1~8X 빛살 확대기(Edmund Optics, NT68-479)를 설치하여 빛살의 직경을 조절할 수 있도록 하였다.

특정 라만 신호를 투과시키고 여기 파장을 막기 위해서 여러 종류의 광학 필터를 현미경 내부에 설치하였다. 현미경에 설치된 이색성 거울은 시료에서 반사되는 여기 파장을 반사시키고 라만 신호만 통과하는 역할을 한다. 하지만 이색성 거울이 완벽하게 여기 파장을 모두 반사시키지 못하므로 이색성 거울 뒤에 높은 optical density를 갖는 long pass filter를 설치하여 추가적으로 여기 파장을 차단하였다. 마지막으로 그래핀에 대한 특정 Raman 신호(G 또는 2D)를 선택적으로 통과시키기 위해 band pass filter를 사용하였다.

마지막으로 본 장치는 spectrometer와 CCD camera의 두 가지 형태의 검출기를 사용한다. 첫 번째로, 앞서 서술한 세 개의 필터를 모두 통과한 빛살은 CCD에서 특정 라만 신호에 대한 대면적 이미지로 검출된다. 즉, 특정 라만 신호의 세기에 대한 이미지를 의미한다. 두 번째로 band pass filter를

통과하지 못하고 spectrometer로 향하는 빛살을 통해 시료에 대한 전체 Raman 신호를 검출하게 된다.

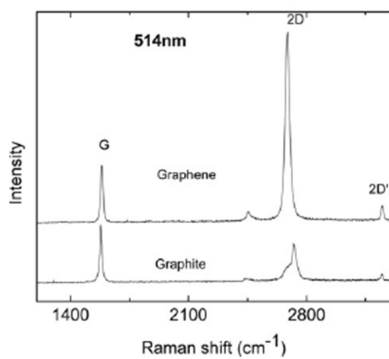
### III. 그래핀의 라만 스펙트럼

Raman spectroscopy는 시료에 일정 에너지를 가지는 단색 광을 주사할 때, 시료 표면의 진동자들이 방출하는 고유 산란광을 검출하는 분광법이다. 일반적으로 검출된 라만 신호를 통해 phonon의 에너지와 대칭성 등을 알 수 있고, 이를 통해 시료의 결정구조에 대한 정보를 얻게 된다.

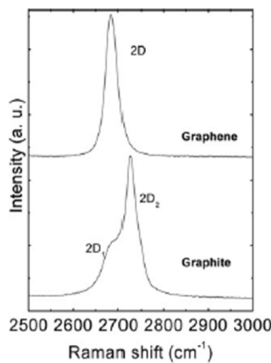
그래핀은 특정 영역대에서 세 개의 고유 라만 신호가 검출된다. 그림 2에서와 같이  $1340\text{ cm}^{-1}$  영역대에서 검출되는 D-peak,  $1580\sim 1650\text{ cm}^{-1}$  영역대에서 검출되는 G-peak, 그리고  $2600\sim 2700\text{ cm}^{-1}$  영역대에서 검출되는 2D-peak이다.<sup>[6]</sup>

D-peak는 6각형 구조의 탄소원자들이 서로 마주보는 원자와 반대 방향으로 진동하는  $A_{1g}$  진동모드에 의한 라만 신호이다. 대칭성 때문에 완벽한 격자구조에서는 라만 산란이 관찰되지 않으므로 그래핀의 결함 유무를 확인할 수 있다. 테이프 박리법으로 얻어진 그래핀의 경우에는 D-peak가 거의 관찰되지 않지만, 화학기상증착법(CVD) 등으로 만들어진 대면적 그래핀의 경우에는 결함이 많이 발생하여 상대적으로 큰 신호를 관찰할 수 있다.

G-peak는 격자 내 인접한 탄소 원자들이 서로 반대방향으



(a)



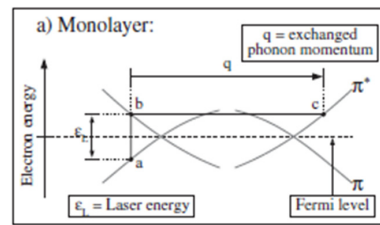
(b)

FIG. 2. Comparison of Raman spectra at 514 nm for bulk graphite and graphene.<sup>[6]</sup>

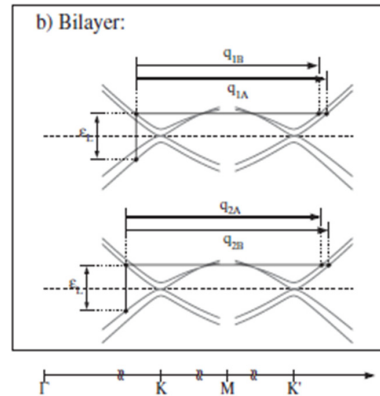
로 진동하는  $E_{2g}$  모드에 해당하며, 흑연계 물질에서 공통으로 나타나는 라만 신호이다.  $sp^2$  결합을 이루는 탄소 원자들로부터 산란하는 신호를 검출하며, 2D-peak와의 intensity 및 FWHM 비교를 통해 그래핀의 층 수(두께)를 알 수 있다.

2D-peak는 D-peak 모드에 해당하는 phonon 두 개가 방출하면서 발생하는 이중공명 라만 산란에 의해 검출되는 신호이다. 때문에 D-peak와는 다르게 그래핀의 결함 없이도 라만 산란에서 관찰되며, 그림 3에서 보는 것과 같이 이중공명 라만 산란 과정을 통해 그래핀의 층 수에 따라 변화하는 전자 밴드 구조가 드러나기 때문에 앞서 말한 것과 같이 그래핀의 층 수를 판단하는 중요한 지표가 된다.

그림 4에서 보는 바와 같이 G-peak의 라만 스펙트럼은 그래핀의 층 수가 변화하여도 모양이나 위치가 크게 변화 없는

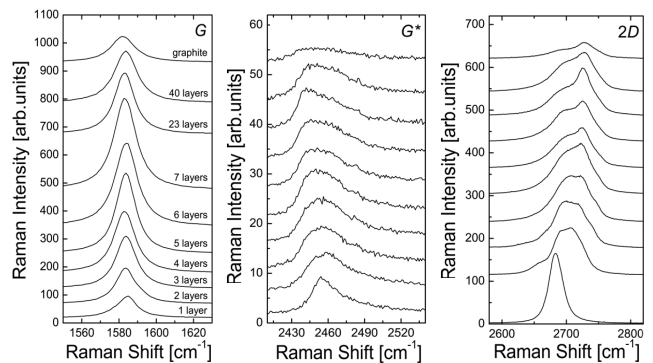


(a) Monolayer



(b) Bilayer

FIG. 3. DR for the 2D peak in (a) single layer and (b) bilayer.<sup>[7]</sup>



(a)

(b)

(c)

FIG. 4. Evolution of the (a) G band, (b)  $G^*$  band, and (c) 2D band in the Raman spectrum as functions of the number of graphene layers.<sup>[8]</sup>

반면, 2D-peak의 경우에는 그래핀의 층 수가 변화하면서 모양과 위치가 변할 뿐만 아니라 G-peak에 대한 상대적인 peak intensity 또한 줄어드는 것을 알 수 있다. 그래핀의 층 수가 변하면 층 간 상호작용 때문에 그래핀의 밴드 구조 또한 변하게 되므로 이로 인해 한 층 그래핀에서 관찰되었던 이중공명 라만 산란과는 다른 형태의 신호가 검출되는 것이다.

G/2D peak의 크기 비교를 통해 그래핀의 두께를 판단하는 방법이 일반적이나, 다 층 그래핀과 Graphite 라만 스펙트럼 구별이 쉽지 않고 층 간 stacking에 의한 영향도 무시할 수 없기 때문에 peak 크기 비교를 통한 그래핀 두께 판단은 한 층 및 두 층 그래핀에만 유효하다. 따라서 본 논문에서는 이와 같은 방법을 이용하여 그래핀에 대한 대면적의 품질에 대해 확인하였다.

#### IV. 그래핀에 대한 대면적 라만 이미지

그림 5는 0.3 초 동안 0.423 mm 영역에 532 nm 레이저를 SiO<sub>2</sub> 기판 위에 전사된 그래핀 시료에 조사하여 얻은 전체 Raman 신호이다. 이 그림에서 G와 2D 신호의 비율을 통해 단일층으로 이루어진 그래핀임을 확인 할 수 있다. 그러나 D 신호가 존재하기 때문에 본 시료의 그래핀에 결함이 존재함을 알 수 있다. 그러나 D 신호의 세기는 낮은 편이다. 일반적으로 낮은 D 신호(또는 낮은 D/G 세기 비율)은 양질의 시료임을 나타낸다. Micro-Raman의 경우 상대적으로 작은 영역(수 μm 영역)에 대해 전체 Raman 신호를 얻기 때문에 약 0.4 mm 영역의 신호를 얻기 위해 수십 초 이상의 시간이 소요된다. 하지만 본 장비는 0.5 초 안에 0.4 mm 영역에 대한 신호를 얻었다. 그러나 micro-Raman System에 비해 배경 잡음 신호가 많은 이유는 본 System의 시야(FOV, Field Of View)가 0.423 mm로 측정 영역이 넓기 때문이다.

그림 6은 그림 5와 동일한 영역에 대한 각각 2D 신호, G 신호, 그리고 G/2D 세기 비율에 대한 영상 이미지이다. 또한

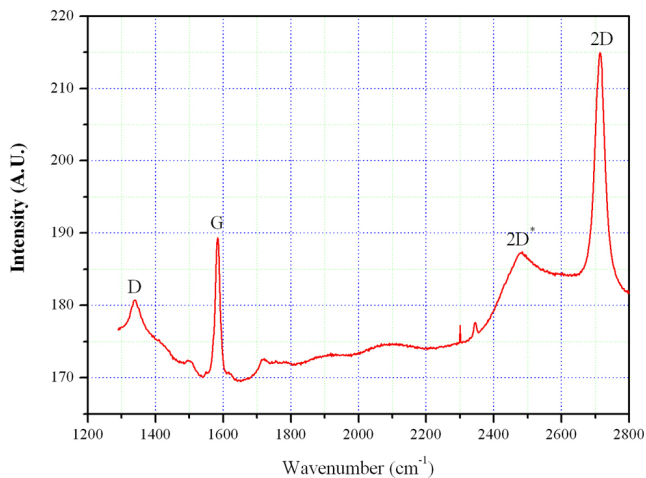
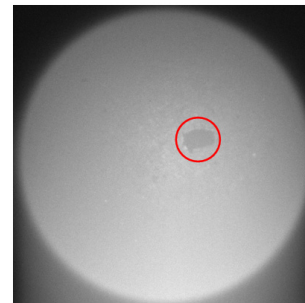


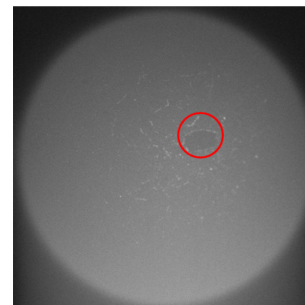
FIG. 5. Raman spectrum of graphene on SiO<sub>2</sub> substrate. (Exposure Time: 30 sec)

그림 6의 시야는 0.423 mm이며 1 Mega CCD Camera를 이용하여 얻은 것이다. 따라서 pixel 당 분해능은 413 nm/pix.이다. 그림 6에서 적색 원은 그림 5에서 나타난 D 신호의 원인이 되는 결함의 존재를 확인한다. 또한 영역 내 세기의 비율이 1에 가깝기 때문에 그래핀이 손실된 영역으로 판단되며, 나머지 시야영역에서 0.85~0.90 사이에 값을 갖기 때문에 단일층으로 이루어져 있다고 판단된다. 그리고 Micro-Raman System을 이용하여 본 이미지를 얻기 위해서는 매우 긴 시간(하루 이상)이 필요하지만 본 System은 단 0.3 초만에 각 신호에 대한 이미지를 얻었다. 따라서 본 장비를 이용할 경우 실시간으로 그래핀에 대한 품질 정보를 얻을 수 있다.

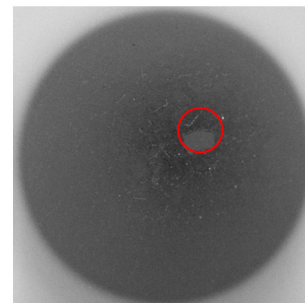
그림 7은 Metal Pattern 위에 전사된 그래핀 시료에 대해 0.432 mm 영역에 532 nm 빛살을 1 초 동안 조사하여 얻은 2D, G, 그리고 G/2D 비율에 대한 이미지이다. 여기서 Metal Pattern은 SiO<sub>2</sub> 기판 위에 형성되어 있다. Metal Pattern의 강한 배경 잡음으로 인하여 전체 Raman 신호에서 그래핀에 해



(a)



(b)



(c)

FIG. 6. Wide-field image of Graphene on SiO<sub>2</sub> Substrate. (Exposure Time: 0.3 sec)

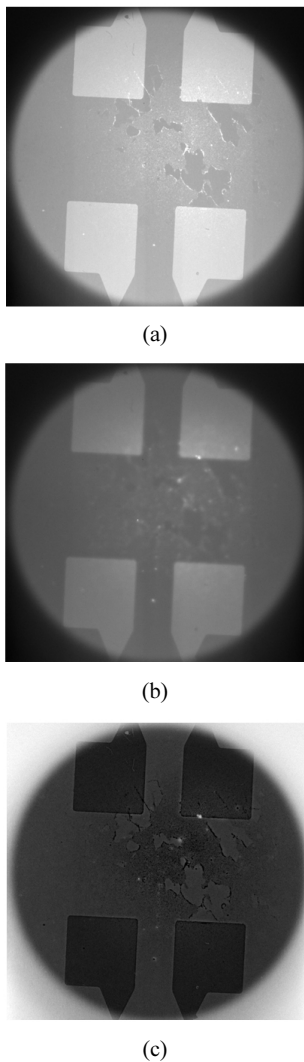


FIG. 7. Wide field image of graphene on metal pattern. (Exposure Time: 1 sec)

당하는 신호들을 확인할 수 없었다. 그러나 높은 Optical Density를 갖는 Band Pass Filter의 사용으로 인하여 그림 7의 (a)와 (b)와 같이 2D와 G 신호에 대한 이미지를 얻었다. 또한 그림 7의 (a)와 (b)에서 높은 배경 빛살로 인하여 확인이 어려운 Metal Pattern의 위의 그래핀 손상을 그림 7의 (c)에서 보는 바와 같이 Metal Pattern 위의 그래핀 손상에 대해 명확한 이미지를 확인할 수 있다. 따라서 본 장비는 높은 배경 잡음으로 인하여 전체 Raman 신호에서 그래핀을 확인할 수 없는 상황에 대해서도 G와 2D에 대한 명확한 영상을 얻을 수 있으며 이를 통해 그래핀의 손실 유무를 확인할 수 있다.

## V. 결 론

본 논문에서는 그래핀 소재에 대한 특정 Raman 신호를 대면적 이미지로 얻을 수 있는 장치를 구성하였다. 일반적으로 상용 Raman Microscope를 이용할 경우 ~수백  $\mu\text{m}^2$  영역에 대해 특정 Raman 신호에 대한 이미지를 얻기 위해서는 ~수백 시간 이상이 소요된다. 하지만 본 장비를 이용할 경우 약 400  $\mu\text{m}$  직경의 영역에 대한 이미지를 얻는 데에는 최대 0.1~1초 정도의 시간만 소요되었다. 또한 높은 배경 잡음으로 인하여 그래핀을 특정지을 수 없는 상황에서도 G와 2D에 대해 명확한 이미지를 얻을 수 있었으며 여기서 얻은 G/2D 비율 이미지를 통해 배경 잡음이 높은 지역에서 그래핀 손실 유무를 판단할 수 있었다. 이상과 같은 결과를 통해 산업적으로 SiO<sub>2</sub> 기판 위에 전사된 그래핀 소재의 결합 유무를 검사할 수 있는 장치로서 활용 가능할 것으로 기대된다.

## References

1. A. K. Geim, "Graphene: status and prospects," *Science* **324**, 1530-1534 (2009).
2. Y. Zhu and R. S. Ruoff, "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications," *Advanced Materials* **22**, 3906-3924 (2010).
3. C. Berger, Z. Song, T. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, "Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics," *J. Phys. Chem. B* **108**, 19912-19916 (2004).
4. 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 B. H. Hong, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature* **457**, 760-710 (2009).
5. R. W. Havener, S.-Y. Ju, L. Brown, Z. Wang, M. Wojcik, C. S. Ruiz-Vargas, and J. Park, "High-throughput graphene imaging on arbitrary substrates with widefield Raman spectroscopy," *ACS Nano* **6**, 373-380 (2012).
6. A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid State Communications* **143**, 47-57 (2007).
7. A. C. Ferrari and A. K. Geim, "Raman spectrum of graphene and graphene layers," *PRL* **97**, 187401-187404 (2006).
8. D. Yoon, H. Moon, H. Cheong, J. S. Choi, J. A. Choi, and B. H. Park, "Variations in the Raman spectrum as a function of the number of graphene layers," *J. Korean Phys. Soc.* **55**, 1299 (2009).