

그래핀의 합성과 열전도 및 표면 특성 개선 활용

김용유 · 장희진 · 최병상*

Synthesis of graphene and its application to thermal and surface modification

Yong-You Kim · Hee-Jin Jang · Byung-Sang Choi*

요약

CVD를 이용하여 Cu 시편에 그래핀의 합성을 보이고, Cu 시편의 grain 크기와 방향성에 따른 그래핀의 성장거동을 보이고자 한다. 동일한 온도 및 압력 하에서도 사용하는 분위기 가스의 종류에 따라서 Cu의 확산에 영향을 주게 되고, 그래핀 합성 시 사용되는 H₂와 CH₄ 가스 분위기 하에서 Cu grain의 성장에도 영향을 미치는 것을 알 수 있었으며, 결과적으로 Cu grain의 성장이 그래핀의 합성과 성장에 직접적인 관련이 있음을 보이고자 하였다. 부식 저항성은 상온에서 동전위 분극실험을 통하여 분석하였으며, 부식속도 비교에서 그래핀 코팅된 Cu 시편의 경우가 그래핀의 화학적 안정성에 기인하여 순수 Cu 시편의 경우보다 동일한 부식 환경에서 약 10배 정도 안정적인 것으로 관찰이 되었다. 또한, grain boundary를 포함, 결함이 없는 그래핀의 균일한 성장의 가능성을 보이고, 이의 합성을 통한 공학적인 활용이 그 최종적인 목적이 될 것이다.

ABSTRACT

With the synthesis of graphene on Cu using CVD, it was tried to show the behavior of graphene growth depending on the size and orientation of Cu grain. It was found out that even under the same temperature and pressure the use of different gases influences on the diffusion rate of Cu. As compared to Ar gas, Cu grain growing bigger under H₂ and CH₄ was resulted in bigger graphene grain. Corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic polarization test in room temperature and found out that the graphene on Cu was more stable in order of 10 than pure Cu due to the chemical stability of graphene. The future work of this research will focus on the synthesis of graphene having no defects including grain boundaries, and its engineering use.

키워드

Graphene, Thermal conductivity, Surface modification, Corrosion resistance

그래핀, 열전도율, 표면개선, 부식저항

1. 서론

그래핀은 훌륭한 전자 및 열 전도체로 널리 알려져 있으며, 그래핀 단일 층의 상온에서의 열전도도는 $(4.84 \pm 0.44) \times 10^3$ to $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 로 다이아몬드 보다 월등히 높은 것으로 보고되어 있다[1].

SiO₂ 기판 위의 그래핀 단일 층은 격자상수 차에 기인한 불균일 그래핀 층의 존재에 따른 강한 계면산란에 기인하여 열전도도가 약 $600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 이나 이는 대부분의 다른 금속과 비교 시 여전히 높은 열전도도를 보이고 있다[2].

그래핀은 많은 과학자들을 매료시키기에 충분한 전

* 교신저자 : 조선대학교 공과대학 금속재료공학과(bschoi@chosun.ac.kr)

접수일자 : 2013. 01. 21

심사(수정)일자 : 2013. 03. 25

게재확정일자 : 2013. 04. 22

기, 물리 혹은 화학적인 독특한 특성들은 가지고 있다. 동일 두께의 강과 비교 시 그래핀은 100배 이상의 우수한 강도(strength) 특성과 200배 이상의 인성(toughness)을 가지고 있으며, 파손이 없이 20% 정도의 신축성을 보일 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 투명한 그래핀은 탄소나노튜브와 함께 다양한 전자재료에 이상적인 소재로 각광을 받고 있다[3][4]. 또한, 고밀도, 고주파수의 실리콘기반 마이크로프로세서의 높은 열에너지 방출, 우주공간에서 중요 전자부품의 보호를 위한 열점으로부터 열 방출을 위한 열전달 매체의 필요성이 증대되고 있다[5]. 냉매를 이용한 시스템 혹은 움직이는 부품들을 이용한 열전달 매체들은 장기간의 안정성에 문제가 되고, 이러한 부품들로 인하여 기기의 사용주기가 단축되는 결과를 야기하게 된다. 이러한 관점에서 볼 때 그래핀을 이용한 열전달 매체는 훌륭한 대안이 될 수 있을 것이다.

이 실험의 근본적인 목적은 grain boundary를 포함, 결함이 없는 그래핀의 균일한 성장의 가능성을 보이고, 합성을 통한 공학적인 활용이 그 최종적인 목적이 될 것이다.

II. 본 론

1. 실험방법

다음은 그래핀 합성을 위한 실험의 조건과 방법, 그리고 특성평가 방법들을 보이고 있다.

(1) 그래핀 합성

CVD(Chemical Vapor Deposition)을 이용한 그래핀 합성 실험 조건 및 방법은 다음과 같다.

- ① 1 cm × 1 cm × 1.27 mm의 Cu(99.9%) 시편을 절단하여 한쪽 면을 polishing하고, 0.05 μm alumina를 사용 미세연마 한다.
- ② 위의 시편을 acetone에 담근 후 초음파 세척하여 시편의 연마 면을 청결히 한다.
- ③ 완전 건조한 시편을 CVD system(그림 1 참조)의 수평 전기로 중앙에 장입한다.
- ④ 그림 2의 시간, 온도, 압력, 가스 조성 및 유량에 따른 실험 조건으로 그래핀을 합성하고 약 200°C/min의 속도로 상온까지 냉각한 후 시편을 수평 전기로에서 제거한다.



그림 1. CVD 시스템
Fig. 1 CVD system

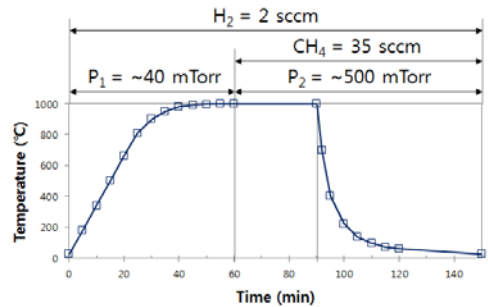


그림 2. 시간, 온도, 압력, 가스의 조성 및 유동율에 따른 실험조건

Fig. 2 Experimental conditions depending on time, temperature, pressure, gas composition and flow rate

위의 실험에서 사용되는 분위기 가스는 Ar(99.999%), H₂(99.999%), CH₄(99.995%)를 사용하였으며, 1.27mm 두께의 Cu(99.9%)는 Alfa Aesar에서 구매하여 사용하였다. 또한, 위에서 언급되지 않은 비교 시편 및 기타 시편 제작 방법은 본문에서 언급 하였다.

(2) 광학 및 전자현미경, XRD 관찰

실험 완료 후 모든 시편은 관찰면의 청결과 세밀한 관찰을 위하여 시편을 acetone에 담근 후 3분 이상 초음파 세척을 하였으며, 그 밖의 다른 조치 없이 건조 후 사용하였다.

(3) 부식저항 실험

상온에서 시편에 대한 부식 저항성은 실험 시작 전 1시간 동안 N₂ 가스를 사용하여 탈기한 3.5 wt% NaCl 용액을 사용하고 시편을 작업전극(working electrode),

포화칼로멜전극(saturated calomel electrode, SCE)을 기준전극(reference electrode), 그리고 백금상대전극(Pt-counter electrode)을 3-전극 전기화학 셀로 구성하는 동전위 분극실험(potentiodynamic polarization test)에 의하여 평가 하였다. 위의 분극실험은 1,800 초 동안 개방회로퍼텐셜(open circuit potential)를 관찰하였으며, 전류밀도(current density)는 퍼텐셜(potential)을 0.5 mV/s의 속도로 스캔하여 기록하였다.

2. 실험결과 및 고찰

그림 3은 99.9% Cu를 이용하여 H₂와 CH₄ 가스 대신 Ar(37 sccm) 가스만을 사용하여 앞의 실험방법에서 제시된 동일한 실험 조건과 방법으로 실험한 결과를 보여주고 있는 광학현미경 조직 사진으로 bright field(a)와 dark field(b)의 이미지를 보여주고 있다. 이 실험시편의 제작은 그래핀 합성 시편과의 비교를 위하여 그 목적이다.

실험의 결과, 그림 3의 광학현미경 이미지는 열처리 에 따른 전형적인 Cu의 재결정 및 성장으로 인한 선명한 grain boundaries와 많은 twin의 생성을 보여주고

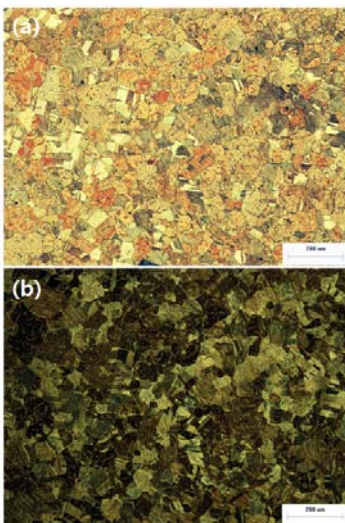


그림 3. Ar = 37 sccm, P₁ = 40 mtorr, P₂ = 500 mtorr, 1000°C의 조건에서 열처리한 순동시편의 광학현미경 사진 (a) BF 와 (b) DF (Scale bar = 200 μm)
Fig. 3 OM images of (a) BF and (b) DF for the sample of pure Cu with Ar = 37 sccm, P₁ = 40 mtorr and P₂ = 500 mtorr at 1000°C. Scale bar = 200μm.

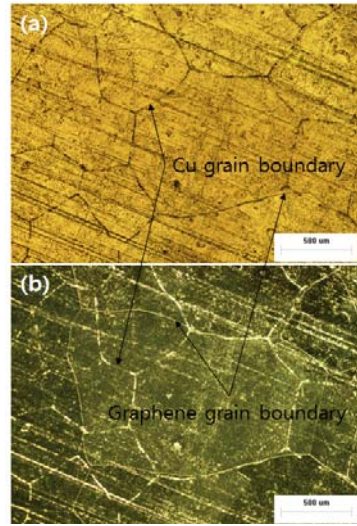


그림 4. H₂ (2 sccm) + CH₄ (35 sccm), P₁ = 40 mtorr, P₂ = 500 mtorr, 1000°C의 조건에서 그래핀 성장한 구리시편의 광학현미경 사진 (a) BF 와 (b) DF (Scale bar = 500μm)

Fig. 4 OM images of (a) BF and (b) DF for the sample of graphene grown on Cu with H₂ (2 sccm) + CH₄ (35 sccm), P₁ = 40 mtorr and P₂ = 500 mtorr at 1000°C. Scale bar = 500μm.

있다. 또한, 그래핀의 생성 및 성장이 없음을 확인 할 수 있으며, XRD(그림 6 참조)를 통하여 이를 증명할 수 있었다.

그래핀의 합성 실험 조건과 방법에 따른 실험의 결과, 그림 4에서 시편의 광학현미경 이미지는 그림 3의 열처리 시편과는 확연히 다른 Cu의 조직사진을 보여주고 있다.

그림 3(a)에서는 Cu의 grain size가 50~100μm의 범위에 있으나, 그림 4(a)에서는 grain size가 500~1000μm의 범위로 그래핀 성장 실험 시 H₂와 CH₄ 가스 분위기 하에서 Cu의 grain이 그림 3의 Ar 가스 분위기에서 열처리된 시편의 경우보다 훨씬 많은 성장을 하였음을 알 수 있다. 이는 동일한 온도 및 압력 하에서도 사용하는 분위기 가스의 종류에 따라서 Cu의 확산에 영향을 주게 되고, 결과적으로 그래핀 합성 시 사용되는 H₂와 CH₄ 가스 분위기 하에서 Cu grain의 성장에도 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 이와 같은 Cu grain의 성장이 그래핀의 합성과 성장에 직접적인 관련이 있는지는 현재까지 보고되어진 것이 없었으나, Cu grain의 방

향과 Cu의 순도 및 기계적인 가공 정도에 따라서는 그래핀의 합성과 성장에 직접적인 영향이 있는 것으로 알려져 있다[6].

그림 4의 시편에서 볼 수 있듯이 그래핀은 grain boundaries를 형성하며 Cu grain의 크기보다 항상 크고 Cu grain의 방향에 대하여 일정한 방향성을 갖고 있음을 알 수 있다[7]. 이러한 그래핀 grain boundaries의 존재로 인하여 그래핀의 기계적 강도는 저하되지만, 전기적인 특성에는 영향이 적은 것으로 보고되어 있다[8]. 위 연구의 결과를 토대로 하는 계속적인 연구의 방향으로는 Cu grain의 크기와 그래핀 grain 크기의 상관성에 대한 연구의 필요성이 있을 것으로 보이며, 이러한 연구의 결과로 Cu grain과 그래핀 grain 크기의 상관성 이해를 통하여 가까운 시일 내에 grain boundary를 갖지 않는 그래핀의 성장 연구결과를 보일 수 있을 것으로 보인다.

현재까지 그래핀의 grain boundary 유무에 따른 열전도도에 관한 학술자료는 보고되어 있지 않다. 그 첫 번째 중요한 이유가 grain boundary가 없는 그래핀의 제작이 현재까지 이루어지지 못하고 있다는 사실이다. 이러한 이유로 본 연구팀에서는 여러 가지 다양한 가능성을 가진 접근 방법으로 가까운 시일 내에 grain boundary와 같은 결함을 갖지 않는 그래핀 합성의 결과를 도출하고자 한다.

그림 5는 그래핀의 성장 유무에 따른 시편의 XRD 비교 분석 자료를 보여주고 있다. 이 실험의 결과 그래핀이 Cu 시편의 전반적인 면적을 차지하며 성장하였음을 확인 할 수 있으며, 단일 혹은 복층의 그래핀 성장만으로도 Cu 시편에 대한 XRD peak이 나타나지 않음을 확인 하였다.

Wiedemann-Franz law에 따르면 열전도는 양성자(proton)에 의해 좌우된다고 알려져 있다[9]. 하지만, graphene strip의 경우 gate bias를 인가해 Fermi 에너지를 $k_B T$ 보다 훨씬 크게 하고 전자의 기여를 증가시킬 수 있게 하여 낮은 온도에서 양성자의 기여를 앞서게 할 수도 있다는 보고도 있다. 또한, 그래핀의 엄청나게 빠른 열전도도는 등방성으로 알려져 있다[1][10].

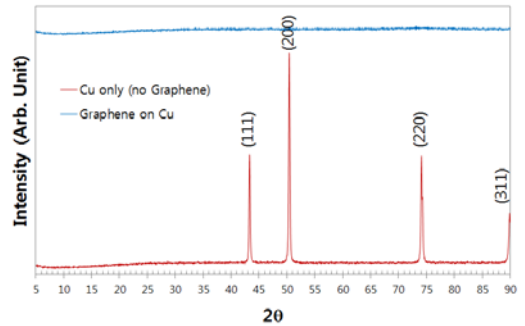


그림 5. 그래핀의 성장유무에 따른 동시편에 대한 X-ray 회절분석 비교
Fig. 5 XRD of graphene grown on Cu and pure Cu

기저면의 열전도도가 $1,000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 이상인 그래핀과 이의 3차원 형태인 graphite, 그리고 다이아몬드를 비교함으로써 그래핀의 높은 전도성에 대한 잠재적 가치를 알 수 있을 것이다(표 1 참조). 한편, graphite의 c-axis 열전도도는 기저면간의 약한 결합력과 큰 격자간 거리에 기인하여 그래핀과 비교 시 약 100배 정도 더 작은 것으로 알려져 있다[11].

표 1. 재료의 열전도도 비교
Table 1. Thermal conductivity of materials

Material	Thermal conductivity ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Notes
Cu	~401	Pure
Al	~200	pure
Diamond	~2000	natural
Carbon nanotube	~3500	SWNTs
	~3000	MWNTs
Graphene	$(4.84 \pm 0.44) \times 10^3$	free standing
	$\sim (5.30 \pm 0.48) \times 10^3$	on top of SiO_2

그림 6은 순동(pure Cu), 열처리 동(heat treated Cu), 그리고 그래핀 성장한 동시편(graphene on Cu)에 대한 동전위 분극실험(potentiodynamic polarization test) 결과를 보여주고 있다.

1000°C, Ar(37 sccm) 분위기에서 열처리된 Cu 시편의 경우 부식 퍼텐셜이 크게 낮은 이유는 그림 3에서 볼 수 있듯이 열처리 전 시편 혹은 그림 4와 비교 시 상대적으로 결정립이 미세하여 결정립계의 면적이 크고, 1000°C, 500 mTorr에서의 열처리 시 표면에서의 증

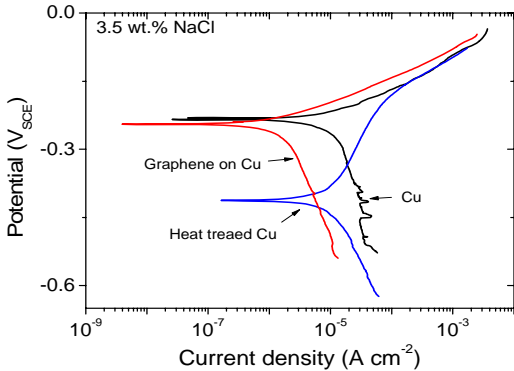


그림 6. 순동, 열처리 동, 그래핀 성장한 동 시편에 대한 동전위 분극실험 결과 비교
 Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves for Cu, heat treated Cu, and graphene on Cu

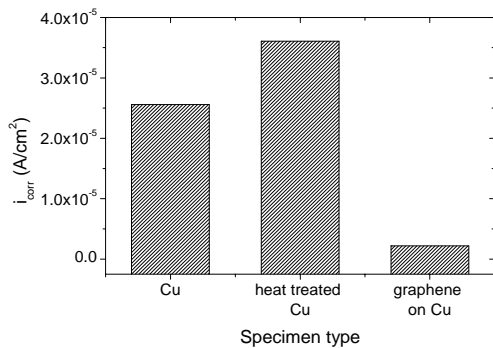


그림 7. 순동, 열처리 동, 그래핀 성장한 동 시편에 대한 부식속도 (i_{corr}) 비교
 Fig. 7 Corrosion rate (i_{corr}) of Cu, heat treated Cu, and graphene on Cu

발에 따른 여러 가지 결함이 시편의 표면에 노출됨으로써 부식 환경에서 화학적으로 안정적이지 못하여 쉽게 부식을 일으키는 것을 알 수 있다. 한편, 그림 7의 부식속도(corrosion rate, i_{corr}) 비교에서 그래핀 코팅된 Cu 시편(2.20×10^{-6} A/cm²)의 경우는 그래핀의 화학적 안정성에 기인하여 순수 Cu 시편(2.56×10^{-5} A/cm²)의 경우보다 동일한 부식 환경에서 약 10배 정도 안정적 인 것으로 관찰이 되었다. 물론, 이러한 화학적 안정성은 그래핀의 코팅 상태 및 grain boundary 유무에 따라 더 많은 개선의 여지가 있을 것으로 보인다. 부식속도는 분극실험결과(그림 6)을 바탕으로 Tafel 외삽법(Tafel extrapolation method)를 이용하여 측정하였다.

III. 결론

CVD를 이용하여 Cu 시편에 그래핀의 합성을 수행 하였으며, Cu 시편의 grain 크기와 방향성에 따른 그래핀의 성장거동을 보이고자 하였다. 동일한 온도 및 압력 하에서도 사용하는 가스의 종류에 따라서 Cu의 확산에 영향을 주게 되고, 그래핀 합성 시 사용되는 H₂와 CH₄ 가스 분위기 하에서 Cu grain의 성장에도 영향을 미치는 것을 알 수 있었으며, 결과적으로 Cu grain의 성장이 그래핀의 합성과 성장에 직접적인 관련이 있음을 알 수 있었다. 시편에 대한 부식특성은 상온에서 동전위 분극실험을 통하여 분석하였으며, 부식속도 비교에서 그래핀 코팅된 Cu 시편의 경우가 그래핀의 화학적 안정성에 기인하여 순수 Cu 시편의 경우보다 동일한 부식 환경에서 약 10배 정도 안정적 인 것으로 관찰이 되었다. 본 연구에서는 grain boundary를 포함, 결함이 없는 그래핀의 균일한 성장의 가능성을 보이고, 이의 합성을 통한 공학적인 활용이 그 최종적인 목적이 될 것 이다.

감사의 글

본 연구는 조선대학교 학술연구비(2009년)의 지원을 받아 수행된 연구결과임.

참고 문헌

- [1] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene", Nano. Lett., Vol. 8, No. 3, pp. 902-907, 2008.
- [2] J. H. Seol, I. Jo, A. L. Moore, L. Lindsay, Z. H. Aitken, M. T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R. S. Ruoff, and L. Shi, "Two-dimensional phonon transport in supported graphene", Science, Vol. 328, pp. 213-216, 2010.
- [3] 박용욱, 나상엽, "탄소나노튜브 트랜지스터 특성 연구", 한국전자통신학회논문지, 5권, 1호, pp. 88-92, 2010.
- [4] 안세정, 김도현, 권오진, 배영철, 이준영, "유망 영역 탐지를 위한 키워드 매핑의 동태적 분석 :

그래핀 사례연구”, 한국전자통신학회논문지, 7권, 6호, pp. 1393-1401, 2012.

- [5] Q. Ngo, B. A. Cruden, A. M. Cassel, G. Sims, M. Meyyappan, J. Li, and C. Y. Yang, “Thermal interface properties of Cu-filled vertically aligned carbon nanofiber arrays”, *Nano, Lett.*, Vol. 4, No. 12, pp. 2403-2407, 2004.
- [6] A. T. Murdock, A. Koos, T. B. Britton, L. Houben, T. Batten, T. Zhang, A. J. Wilkinson, R. E. Dunin-Borkowski, C. E. Lekka, and N. Grobert, “Controlling the orientation, edge geometry, and thickness of chemical vapor deposition graphene”, *ACS Nano*, Vol. 7, No. 2, pp. 1351-1359, 2013.
- [7] Z. Yan, J. Lin, Z. Peng, Z. Sun, Y. Zhu, L. Li, C. Xiang, E. L. Samuel, C. Kittrell, and J. M. Tour, “Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils”, *ACS Nano*, Vol. 6, No. 10, pp. 9110-9117, 2012.
- [8] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P. L. McEuen, D. A. Muller, “Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts”, *Nature*, Vol. 469, pp. 389-393, 2011.
- [9] S. Chen, Q. Wu, C. Mishra, J. Kang, H. Zhang, K. Cho, W. Cai, A. A. Balandin, R. S. Ruoff, “Thermal conductivity of isotopically modified graphene”, *Nature Materials*, Vol. 11, pp. 203-207, 2012.
- [10] K. Saito, J. Nakamura, and A. Natori, “Ballistic thermal conductance of a graphene sheet”, *Phys. Rev. B*, Vol. 76, No. 11, pp. 115409-115412, 2007.
- [11] Q. Liang, X. Yao, W. Wang, Y. Liu, C. P. Wong, “A three-dimensional vertically aligned functionalized multilayer graphene architecture: an approach for graphene-based thermal interfacial materials”, *ACS Nano*, Vol. 5, No. 3, pp. 2392-2401, 2011.

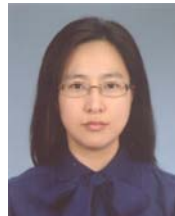
저자 소개



김용유(Yong-You Kim)

2013년 조선대학교 금속재료공학 2년 재학

※ 관심분야 : 나노소재합성



장희진(Hee-Jin Jang)

2001년 2월 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학사)

2003년 2월 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학석사)

2006년 8월 한국과학기술원 신소재공학과 졸업(공학박사)

2006년 9월~2007년 8월 한국과학기술원 응용과학연구소 연수연구원

2007년 9월~2008년 3월 한국과학기술원 신소재공학과 연구조교수

2008년 3월~현재 조선대학교 금속재료공학과 교수

※ 관심분야 : 부식, 부동태, 전기화학



최병상(Byung-Sang Choi)

1995년 2월 조선대학교 금속공학과 졸업

2001년 12월 금속공학, University of Utah(공학석사)

2005년 8월 금속공학, University of Utah(공학박사)

2005년 9월~2005년 11월 Post Doctoral Research Associate, Chemical Eng., University of Utah

2006년 1월~2006년 11월 Post Doctoral Research Associate, Chemistry, University of Nebraska-Lincoln

2006년 12월~2008년 2월 Post Doctoral Research Associate, 신소재공학과, 광주과학기술원

2008년 3월~현재 조선대학교 금속재료공학과 교수

※ 관심분야 : Crystallization phenomena (bulk, thin film, and particle), particle technology, nano-technology in organic/inorganic materials, Synthesis of nanoparticle/wire/wall, and their applications in sensor, device, solar cell, and etc.