

RF 플라즈마 CVD 프로세스의 전기제어에 의한 그래핀 나노월 성장 연구

(Study on the Synthesis of Graphene Nanowall by Controlling Electric Field in a Radio Frequency Plasma CVD Process)

한상보*

(SangBo Han)

Abstract

This work carried out for the effective synthesis characteristics of graphene nanowall film by controlling the electric field in a RF plasma CVD process. For that, the bipolar bias voltage was applied to the substrate such as Si and glass materials for the best chemical reaction of positive and negative charges existing in the plasma. For supplying the seed formation sites on substrate and removing the oxidation layer on the substrate surface, the electron bombardment into substrates was performed by a positive few voltage in hydrogen plasma. After that, hydrocarbon film, which is not a graphene nanowall, was deposited on substrates under a negative bias voltage with hydrogen and methane gases. At this step, the film on substrates could not easily identify due to its transparent characteristics. However, the transparent film was easily changed into graphene nanowall by the final hydrogen plasma treatment process. The resultant raman spectra shows the existence of significant large 2D peaks corresponding to the graphene.

Key Words : Graphene Nanowall, Bias, Raman Spectra, RF, Hydrogen Plasma

1. 서 론

그래핀은 벌집모양의 6각형 격자점에 탄소원자가 위치한 2차원 구조로 되어 있으며, 카본나노튜브, 그

래파이트, 다이아몬드 등의 탄소원자로 구성된 3차원 물질들과는 매우 다른 전기전도, 열전도, 광전도 특성들을 가지고 있으며, 탄소원자가 sp² 혼성결합으로 이루어진 약 0.35nm 두께의 탄소 동소체이다. 이론적으로 인장강도는 강철보다 200배 이상 강하고, 전자의 이동도는 실리콘보다 1,000배 이상 빠르며 (~20,000cm²/Vs)), 열전도도는 구리보다 10배 이상 높은 특성이 있다고 알려져 있다[1-2].

1947년 Wallace는 그래핀의 존재를 제안하고 원자 구조 모델을 제시하였으며, 그 후 2004년 A. K. Geim

* 주저자 : 경남대학교 전기공학과 교수
* Main author : Professor, Department of Electrical Engineering, Kyungnam University
Tel : 055-249-2635, Fax : 0505-999-2161
E-mail : hansangbo@uok.ac.kr
접수일자 : 2014년 6월 12일
1차심사 : 2014년 6월 19일
심사완료 : 2014년 7월 15일

연구팀이 흑연으로부터 박리시켜 단원자 층의 2차원 물질인 그래핀을 생성시키는데 성공하였다.

최근 일본 산업종합기술연구소에서는 플라즈마 프로세스 기술을 이용하여 roll-to-roll 방식으로 그래핀을 대량 생산하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 플라즈마 공간상의 전자온도 및 라디칼 밀도 분포를 공간적으로 제어함에 의하여 400°C 저온에서 합성하는데 성공하였다[3-5]. 또한 화학적 수증기 건조에 칭법을 이용하여 단일층 그래핀의 탄소 격자 상부에 산소를 함유한 화학종들이 위치하도록 제어하여 그래핀의 산화정도에 따른 전기적 특성변화에 대하여 발표하였다[6].

특히 그래핀을 전자 소자 분야에 적용하기 위해서는 양질의 그래핀 필름을 효율적으로 양산시키는 것이 핵심기술이라고 볼 수 있으며, 열 화학기상증착법(Thermal CVD, Chemical Vapor Deposition) 프로세스에서와 같이 Cu 또는 Ni과 같은 금속 촉매 위에 그래핀을 성장시키고, 기판상에 성장된 그래핀을 다른 기판으로 전사시키기 위한 연구도 활발히 진행되고 있다. 주요한 그래핀 성장을 위한 촉매로서 Cu, Ni, Pt, Ir, Ru, Al 등이 보고되어 있으며, 일반적으로 양산단계에서는 Cu를 적용하고 있다[4-5].

본 논문에서는 RF 플라즈마 CVD 프로세스를 이용하여 꽃잎 모양의 다층 그래핀 작은 조각으로 이루어진 그래핀 나노월 성장에 대한 연구결과를 논하였다. RF 플라즈마 내부의 기판 상에 바이어스 인가전압을 가변시키는 전계제어법, 가스 조성, 3단계 프로세스에 따라서 성장특성이 매우 상이함을 알 수 있었다. 특히 2단계에서 성장된 투명한 막이 3단계의 수소 플라즈마 처리에 의하여 매우 짧은 시간에 그래핀 나노월로 변환됨을 확인하였다.

본 연구에서는 그래핀 나노월 성장을 위한 3단계 CVD 프로세스에 있어서 그래핀 나노월 성장에 가장 큰 영향이 있을 것으로 판단되는 2단계에서의 음의 바이어스 전압 크기의 영향을 집중적으로 조사하였다. 본 연구에서 제작된 그래핀 나노월은 표면 단면적이 매우 넓으므로 이차전지의 전극재료를 비롯한 전자방출소자, 방열재료 등 다양한 분야로의 적용 가능성이 높은 것으로 판단된다.

2. 실험방법

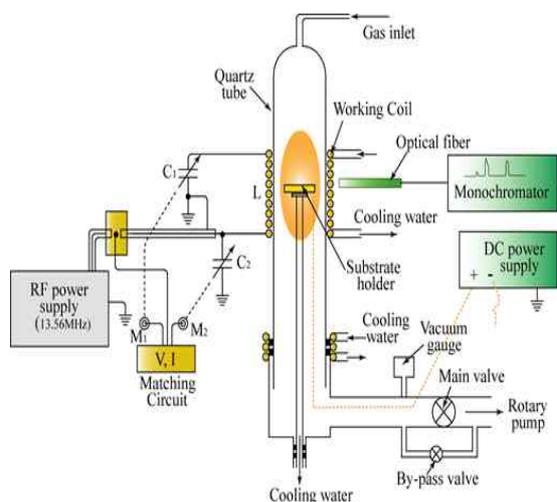
그림 1은 RF 플라즈마 CVD 프로세스의 장치도 및 플라즈마의 발광을 보인 것으로서, 내경 50mm의 석영관 중간부에 RF 유도코일을 두고, 석영관 외부와 코일 내부 사이의 간격은 2.5mm 일정하게 유지되도록 고정하였다. 석영관 내부는 로타리 펌프에 의하여 일정한 압력 $1 \times 10^{-2} \text{ torr}$ 까지 배기시킨 후, 수소 또는 메탄 가스를 주입시켜 석영관 내부가 $1 \sim 1 \times 10^{-1} \text{ torr}$ 압력에서 실험을 진행하였다.

실험에 사용된 수소가스의 유량은 10~20sccm, 메탄의 유량은 80~100sccm까지 변화시켰으며, 본 논문에서는 주요한 결과만을 논하였다.

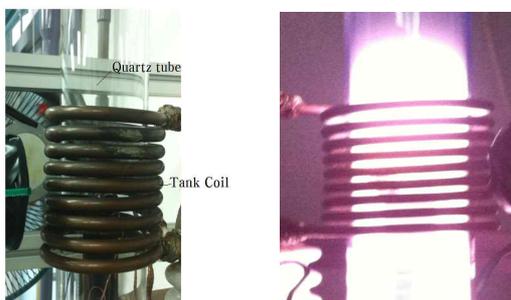
그래핀 나노월을 성장시키기 위한 기판으로 10×10mm² 크기의 실리콘(Si) 및 유리(Slide glass, Marienfeld) 기판을 에탄올 및 메탄올로 전처리하여 동시에 박막 성장용 기판으로 사용하였으며, 기판 하단부 금속 지지대(Cu plate)와 외부 직류전원을 도선으로 연결하여 기판 표면 부근의 전계를 제어하였다. 기판의 표면온도는 광온계를 이용하여 측정하였으며, 인가 전력 450W에서 약 500°C(±20°C)를 나타내었으며, 저온 유리 기판의 휨 또는 손상 등의 변형이 발생되지 않았다.

그리고 가스 조성에 따른 플라즈마 내부의 발광 화학종을 측정하기 위하여 분광기(Monochromater, Spectrapro 2300i)를 이용하여 분광 분석을 실시하였다. 이때 플라즈마의 발광이 너무 강하므로 RF 코일 측면에서 10mm 떨어진 지점에 직경 1mm의 핀 홀을 두어 이 핀 홀을 통과한 빛만이 콜리메이터를 통해 광파이버에 집속되어 분광기(슬릿 20 μm) 측면에 설치된 CCD 카메라(detector temp.: -40°C)에 의하여 측정되도록 구성하였다.

또한 성장된 박막의 표면형상 및 박막의 특성을 분석하기 위하여 주사전자현미경(FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy, CX-100SM) 및 라만 스펙트라(System 2000, Renishaw)를 이용하였다. 라만 측정 결과는 비교하기 위하여 샘플별 측정값을 정규화(normalization)시켜 비교하였다.



(a) RF 플라즈마 CVD 프로세스 장치도



(b) 석영관 및 코일의 외관 (c) 플라즈마 상태

그림 1. RF 플라즈마 프로세스 장치도 및 플라즈마 프로세스 상태

Fig. 1. Schematics of RF plasma CVD process and plasma processing conditions

그림 2는 그래핀 나노월을 성장시키기 위한 3단계 플라즈마 CVD 프로세스 순서를 보인 것으로서, 1단계는 수소 가스 20sccm을 공급하여 수소 플라즈마 발생시키고, 기판에 +10V 전압을 인가하여 전자를 가속시켜 기판에 충돌시킴으로서 기판 표면에 시드 성장을 위한 사이트 제공 및 표면 산화층을 제거하기 위하여 실시하였다. 이 단계에서는 탄소 성분이 공급되지 않아 박막 성장이 없으므로 외관상의 변화는 SEM 분석에서도 파악할 수 없었다.

2단계에서는 수소와 메탄을 일정비율로 조정하여 플라즈마 중의 탄화수소 양이온이 박막 성장에 기여할 수 있도록 바이어스 전압을 -5V에서 -20V까지 변화시키면서 기판 표면에 투명한 탄화수소 박막을

성장시켰다. 이때 박막 표면이 매우 투명하여 박막의 성장유무를 확인할 수 없으며, 스크래치 등을 통해 굽힘이 발생하는 것으로부터 박막 성장이 되었음을 확인하였다. 음의 바이어스 인가전압의 크기가 일정 값 이하에서는 박막 성장을 용이하게 할 수 있을 것으로 판단되며, 너무 높은 경우에는 이온이 가속되어 오히려 박막 성장을 억제시킬 수도 있다고 판단된다.

마지막 3단계에서는 2단계에서 성장된 투명한 탄화수소 박막을 수소 플라즈마 처리함으로써 그래핀 나노월로 변환시켰다.

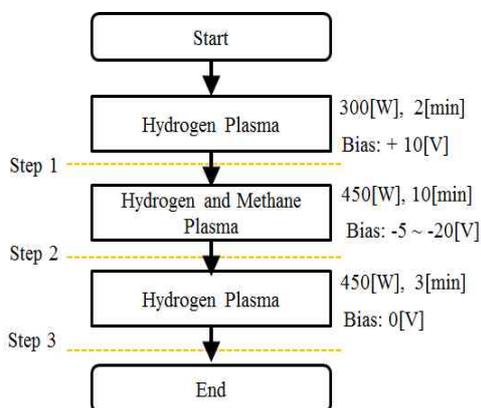


그림 2. 그래핀 나노월 성장을 위한 플라즈마 CVD 프로세스 순서도

Fig. 2. Plasma CVD process flowchart for the synthesis of graphene nanowall

3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 1단계 및 3단계 프로세스는 동일한 실험조건으로 진행하고, 2단계 프로세스에서 인가전압의 크기를 변화시켰을 때 Si 기판상에 성장된 박막에 대해 50,000배 확대한 표면 형상을 보인 것이다. 박막이 기판 표면의 수직방향으로 꽃잎 모양으로 성장되고, 라만 분석결과 그래핀임을 확인할 수 있는 2D 피크의 존재로부터 본 박막이 그래핀 나노월임을 알 수 있다 [8-9]. 그림 3 (a)의 -5V 바이어스 전압을 인가한 경우 보다는 그림 3 (b)에서와 같이 -10V를 인가한 경우가 그래핀 나노월의 밀도가 증가되었으며, 그림 3 (c), (d)에서와 같이 음의 바이어스 전압을 증가시키에 따라 밀도가 감소됨을 보였다. 특히 -20V를 인가한 경

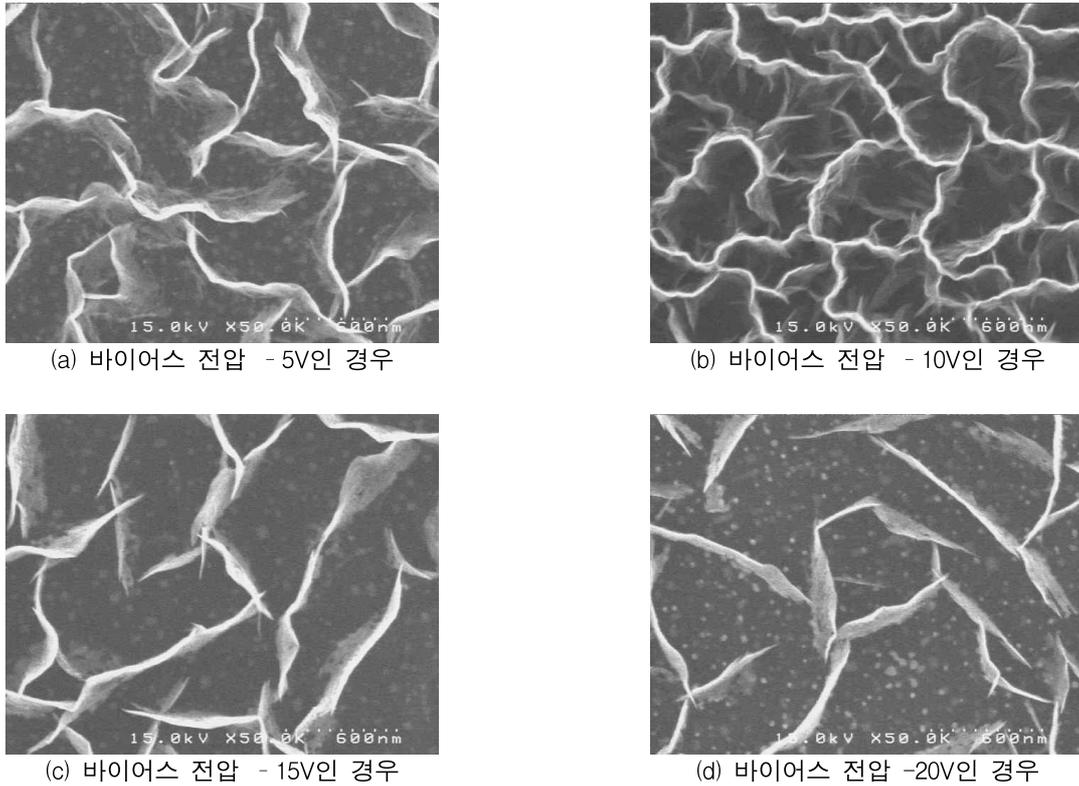


그림 3. 음의 바이어스 인가전압 크기에 따른 실리콘 기판에 성장된 박막의 표면형상
 Fig. 3. Surface morphology of film on Si substrate according to the amplitude of negative bias

우는 밀도가 매우 감소되었음을 알 수 있으며, 나노월의 두께 감소로부터 그래핀이 중첩되는 층의 개수가 감소되는 것으로 생각된다.

따라서 밀도가 높은 그래핀 나노월을 성장시키기 위해서는 2단계 프로세스에서 음의 바이어스 전압을 -10V 인가하는 것이 적절함을 알 수 있다.

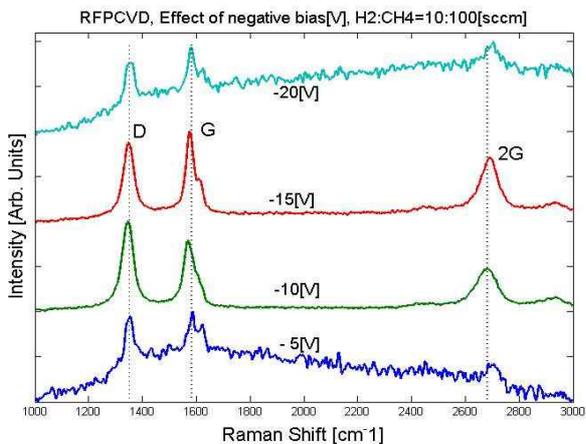
그림 4는 정규화된 라만분석 결과를 보인 것으로서 그래핀에 해당되는 2D 피크($2,682\text{cm}^{-1}$)의 존재로부터 그래핀임을 파악할 수 있으며, 2D/G 피크 비율이 낮고, 반치폭(FWHM)이 넓은 것으로부터 그래핀 여러 층이 중첩된 그래핀 나노월임을 알 수 있다. 그리고 본 실험결과에서와 같이 D 피크($1,350\text{cm}^{-1}$)는 가능한 작으면서 G 피크($1,575\text{cm}^{-1}$)와 명확히 분리되는 경우에는 그래핀 자체의 결정성이 높다고 볼 수 있다.

그림 5 (a)에서 실리콘 기판을 이용한 경우에는 D 피크와 G 피크의 비율에는 큰 차이가 없지만, G 피크

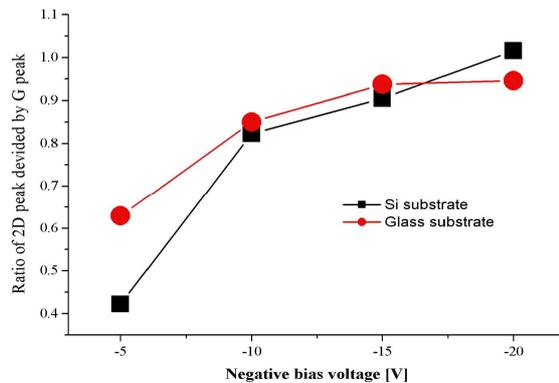
에 대한 2D 피크의 비율이 음의 바이어스 전압을 증가시킴에 따라 증가됨을 보였다. 이것은 그림 3과 비교하면 음의 바이어스 전압을 증가시킴에 따라 그래핀 나노월의 성장밀도는 감소하지만, 하나의 그래핀 나노월을 구성하는 그래핀 층이 감소되어 2D 피크가 증가된다고 볼 수 있다.

그림 5 (b) Glass 기판인 경우에도 실리콘 기판인 경우에서와 같이 G 피크에 대한 2D 피크의 비율이 음의 바이어스 전압을 증가시킴에 따라 증가됨을 보였다.

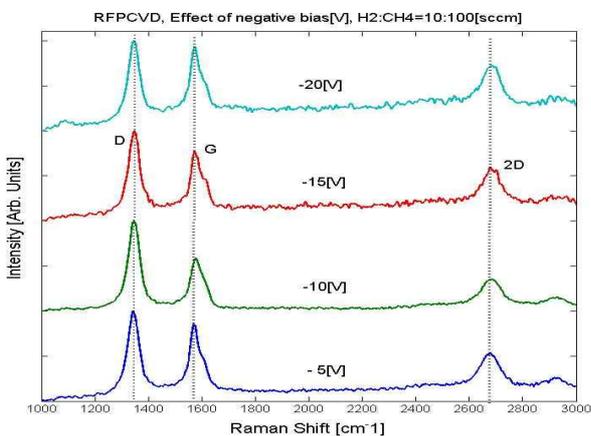
따라서 그래핀 성장 밀도와 그래핀 층과의 상관관계는 적절한 바이어스 전압을 인가하는 것이 중요함을 알 수 있다. 양호한 그래핀 특성을 갖는 그래핀 나노월을 적절한 밀도로 성장시키기 위해서는 2단계 음의 바이어스 전압이 -10V가 적절한 것으로 판단된다.



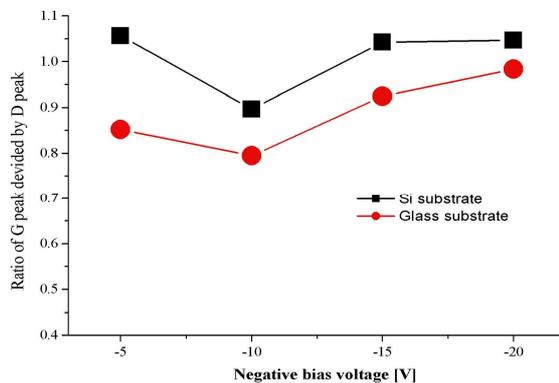
(a) Si 기판



(a) 2D/G 피크 비율 변화



(b) Glass 기판



(b) G/D 피크 비율 변화

그림 4. 그래핀 나노월의 라만 측정 결과
Fig. 4. Raman measurement result of graphene nanowall

그림 6은 가스 조성에 따른 플라즈마로부터 방출되는 광 측정결과를 보인 것으로서, 그림 6 (b)는 그림 6 (a)와 비교하여 발광 피크의 강도가 약 10배 정도 크게 감소됨을 알 수 있다.

그림 6 (a)는 수소 가스만을 공급할 때의 수소 플라즈마 발광으로서, H_{α} (656.4nm) 및 H_{β} (486.3nm) 피크가 명확히 존재하며 기판 지지대에 남아 있던 미량의 탄소 성분으로부터 CH(B-X, 388.9nm) 피크가 추가로 존재함을 알 수 있다.

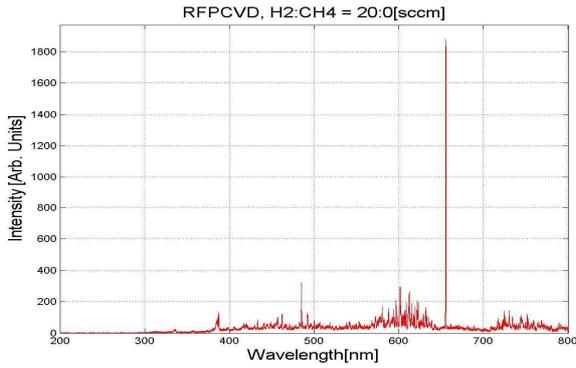
그림 6 (b)는 수소와 메탄으로 구성된 플라즈마로부

그림 5. 음의 바이어스 전압 변화에 따른 2D/G 및 G/D 피크 비율 변화

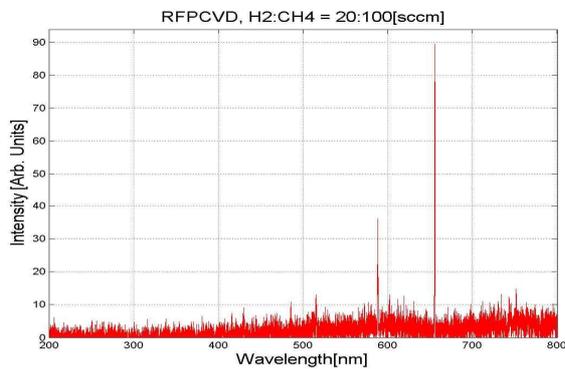
Fig. 5. The change of peak rate of 2D/G and G/D peak according to negative bias voltage

터의 발광으로서 강도가 약하지만 H_{α} 및 H_{β} 피크가 존재하며, 그 이외에도 탄화수소 화학종으로부터 588.2nm 및 515.4nm에서의 발광이 존재함을 알 수 있다. 이처럼 H_{α} 및 H_{β} 피크 강도가 매우 감소되는 것은 수소 유량의 5배에 해당되는 메탄을 공급함에 의하여 플라즈마 중에 가속된 전자가 메탄과의 충돌이 증가되고, 수소 원자와의 충돌 확률이 감소되기 때문으로 사료된다. 전자와 수소와의 충돌 확률이 감소되었음에도 불구하고, 메탄과의 충돌에 따른 CH 화학종의 발광은 거의 존재하지 않는 것으로부터 메탄으로부터 CH 라디칼로 분해되기 보다는 CH_3 , CH_2 , CH_2^- ($y=$

1~3) 등의 중간 생성물로 존재하기 때문으로 사료된다. 이러한 중간 생성물들이 기판 표면에서 투명 탄소 수소 박막을 성장시키는 주요한 화학종으로 판단된다.



(a) 수소 플라즈마



(b) 수소와 메탄 혼합된 경우의 플라즈마

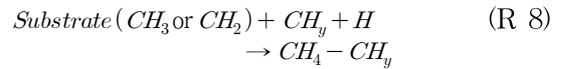
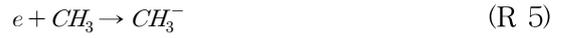
그림 6. 플라즈마 상태에 따른 분광 측정 결과
Fig. 6. Measurement results of optical emission spectroscopy on plasma conditions

플라즈마 CVD 프로세스 단계에 따른 주요한 화학 반응은 기체-기체상태 및 기체-고체상태간의 화학반응으로 아래와 같이 예측된다. R1~R4는 전자충돌에 의한 해리반응, R5~R7은 전자부착 반응, R8은 기판 표면에서의 이중상태(기체-고체) 사이의 화학반응을 의미한다.

(1) 1단계, 수소 플라즈마 상태



(2) 2단계, 수소 및 메탄 플라즈마 상태



(3) 3단계, 수소 플라즈마 상태

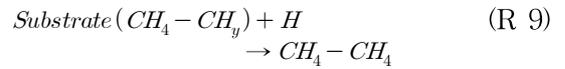


사진 1은 구리 기판(두께 : 0.25mm, 27×27mm²) 양면에 균일한 그래핀 나노월을 성장시키기 위하여 플라즈마 공간 내 기판 지지대 수직방향으로 기판을 고정시켜 그래핀 나노월을 성장시킨 결과를 보인 것이다. 이처럼 부하코일 수직방향 전체에 걸쳐서 균일한 플라즈마가 형성되어 기판 양측에 그래핀 나노월이 성장됨을 보였다. 본 결과는 전극재료를 비롯한 방열용 매개체 등으로 활용될 가능성이 매우 높다.

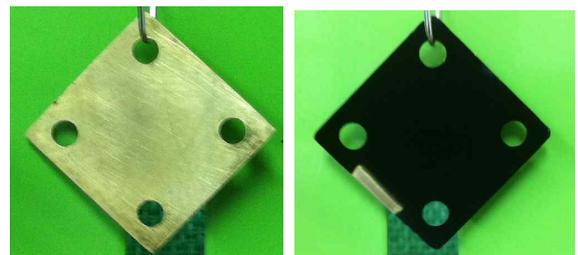


사진 1. 구리 기판에 성장된 그래핀 나노월
Pic. 1. Graphene nanowall synthesized on Cu plate(left : prior to process, right : latter to process)

4. 결 론

본 연구에서는 RF 플라즈마 CVD 프로세스의 전계 제어법에 의한 그래핀 나노월 성장특성에 대하여 논하였다. 특히 3단계 플라즈마 CVD 프로세스에 있어

서 박막 성장에 가장 영향이 많을 것으로 판단되는 2단계 프로세스에서의 음의 바이어스 전압 크기의 영향에 대해 중점적으로 분석하였다.

1) 그래핀이 기판 표면의 수직방향으로 꽃잎 모양으로 성장되며, 높은 2D 피크의 존재로부터 그래핀에 해당됨을 확인하였다.

2) 라만 분석결과 D 피크와 G 피크의 비율에는 큰 차이가 없지만, G 피크에 대한 2D 피크의 비율이 음의 바이어스 전압을 증가시킴에 따라 증가됨을 보였다.

따라서 양호한 그래핀 특성을 갖는 그래핀 나노월을 적절한 밀도로 성장시키기 위해서는 2단계 음의 바이어스 전압이 -10V가 적절한 것으로 도출되었다.

3) 2단계 프로세스에서 전자와 수소와의 충돌 확률이 감소되고, 전자와 메탄과의 충돌에 따른 CH 발광은 거의 존재하지 않는 것으로부터 메탄으로부터 CH 라디칼로 분해되기 보다는 CH₃, CH₂, CH₃⁻ 등의 중간 생성물로 존재하여 기판 표면에서 그래핀 나노월 전구체인 투명 탄화수소 박막을 성장시키는 주요한 화학종으로 판단된다.

4) 본 연구에서 제작된 그래핀 나노월은 표면 단면적이 매우 넓으므로 이차전지의 전극재료를 비롯한 전자방출소자, 방열재료 등 다양한 분야로의 적용 가능성이 높은 것으로 판단되며, 향후에는 응용관련 연구를 중점적으로 진행할 계획이다.

[3] Tomo-o Terasawa, Koichiro Saiki, "Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition", Carbon, Vol. 50 (2012) 869-874.

[4] Takatoshi Yamada, Masatou Ishihara, Jaeho Kim, Masataka Hasegawa, Sumio Iijima, "A roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition process for the production of 294mm width graphene films at low temperature", Carbon, 50(2012) 2615-2619.

[5] J Kim, K Tsugawa, M Ishihara, Y Koga and M Hasegawa, "Large-area surface wave plasmas using microwave multi-slot antennas for nanocrystalline diamond film deposition", Plasma Sources Sci. Technol. 19 (2010) 015003.

[6] Lei Liu, Donglin Xie, Muhong Wu, Xiaoxia Yang, Zhi Xu, Wenlong Wang, Xuedong Bai, Enge Wang, "Controlled oxidative functionalization of monolayer graphene by water-vapor plasma etching", Carbon, Vol. 50 (2012) 3039-3044.

[7] Lei Liao, Xiangfeng Duan, "Graphene-dielectric integration for graphene transistors", Materials Science and Engineering, Vol. 70, No. 3-6 (2010) 354-370.

[8] Mayra S. Artiles, Chandra Sekhar Rout, Timothy S. Fisher, "Graphene-based hybrid materials and devices for biosensing", Advanced Drug Delivery Reviews, Vol. 63, No. 14-15 (2011) 1352-1360.

[8] J.L. Qib, W.T. Zhengb, X.H. Zhenga, X. Wangb, H.W. Tian, "Relatively low temperature synthesis of graphene by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition", Applied Surface Science 257 (2011) 6531-6534.

[9] Yijun Xu, Xuemei Wu, Chao Ye, "Growth of graphene-like thin films at low temperature by dual-frequency capacitively coupled plasma", Applied Surface Science 258 (2012) 7751. 7754.

감사의 글

본 논문은 2013학년도 경남대학교 학술진흥연구비 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 20130047).

References

[1] N. M. R. Peres, "Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction", Reviews of Modern Physics, Vol. 82, No. 3 (2010) 2673-2700.

[2] Tingting Feng, Dan Xie, He Tian, Pinggang Peng, Di Zhang, Di Fu, Tianling Ren, Xinming Li, Hongwei Zhu, Yupeng Jing, "Multi-layer graphene treated by O2 plasma for transparent conductive electrode applications", Materials letter, Vol. 73 (2012) 187-189.

◆ 저자소개 ◆



한상보 (韓尙甫)

1972년 9월 22일생. 1998년 경남대학교 전기공학과 졸업. 2000년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2004년 동경대학교 전자공학과 졸업(박사). 2005~2008년 한국전기연구원 선임연구원. 현재 경남대학교 전기공학과 교수.