

대면적 · 단일층 · 단결정 그래핀의 합성

최병상*

Synthesis of large area · single layer/crystalline graphene

Byung-Sang Choi*

요 약

CVD를 이용하여 다결정 및 단결정 Cu 시편에 대한 그래핀의 합성 실험을 수행하였으며, 광학현미경 조직 사진과 이미지 분석을 통하여 그래핀의 성장거동과 합성에 대한 특성평가 결과를 제시 하였다. 다결정 Cu 시편의 결정성에 따른 그래핀의 성장에 대한 분석의 결과 그래핀의 성장이 다결정 Cu 시편의 결정에 따라 일정한 방향성을 갖고 성장한다는 것을 알 수 있었으며, 다결정 Cu 시편의 이웃하는 단일 결정 내에서 성장하는 그래핀 형성에 대한 이미지 분석의 결과 단층, 복층, 그리고 3층의 그래핀에 대한 특성 분석이 가능하였다. 또한, (111) 방향을 갖는 단결정 Cu 시편을 이용하여 약 3mm² 정도의 비교적 넓은 면적을 갖는 고품질의 단일층·단결정 그래핀 합성과 이에 대한 특성평가 결과를 나타내고 있다.

ABSTRACT

Using chemical vapor deposition(CVD), the synthesis of graphene was performed on poly and single crystalline Cu substrates. The growth behavior of graphene and its characterization were shown utilizing the optical microscopic image and its image analysis. As a result in the analysis of graphene growth, it was found out the graphene is growing always in particular direction in relation to the crystalline direction of a single grain in polycrystalline Cu substrate. With the image analysis it was possible to show the characterization of graphene, such as the growth direction and the number of layers showing single, double and triple layers, within the neighboring single grains in polycrystalline Cu. In addition, the relatively large area of graphene with about 3mm² on Cu(111) having high quality, single layer, and single crystalline was shown along with its characterization.

키워드

Graphene, Large Area, Single Layer, Single Crystal
그래핀, 대면적, 단일층, 단결정

1. 서 론

반도체 산업에서 실리콘을 이용한 현재의 기술 수준이 한계점에 다다르면서, 새로운 소재를 찾고자 하는 열망은 계속되어 왔다. 오래 전부터 전통적인 반도체를 대신할 보다 더 작은 크기, 그리고 낮은 에너지

소비와 높은 주파수에서 운용할 수 있는 금속 트랜지스터에 대한 연구는 계속되어 왔다. 이러한 요구조건을 충족하기 위해서는 원자 두께의 금속박막이 요구되어지나, 원자층 금속박막은 열역학적으로 불안정하여 수 나노미터 두께의 박막층은 연속성을 상실하게 된다. 이러한 문제들을 해결하고자 현재까지 많은 연

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

접수일자 : 2013. 11. 25

심사(수정)일자 : 2013. 12. 23

게재확정일자 : 2014. 02. 11

구들이 진행되어 왔지만, 아직까지 1% 이상의 현저한 전계효과를 보이는 어떠한 금속 혹은 반도체도 찾지 못하였다[1].

최근 세계적으로 그래핀을 활용한 많은 과학과 기술들이 그래핀의 높은 전자 이동도(High Carrier Mobility), 높은 기계적 강도, 그리고 투명도(Optical Transparency) 등과 같은 독특한 성질들 때문에 전기·전자, 광전자, 에너지 저장 등의 분야에서 광범위하게 연구되어지고 있다[1-5].

많은 다양한 산업분야에서 그래핀의 활용을 위해서는 목적에 부합하는 고품질·대면적 그래핀의 대량 생산이 가능하여야 하며, 그래핀 필름을 원하는 기판에 전사시키는 기술 등이 필요하다[6-11].

그래핀의 품질은 Cu 시편의 결정 크기와 방향성에 밀접한 관련이 있기 때문에 결정면의 대면적 성장 제어 기술이 중요하다고 알려져 있다[6]. 또한 최근에는 CVD를 이용 Cu foil에 대한 그래핀의 합성 시 성장의 조건들(압력, 전구체, 온도, 성장 시간 등)의 제어를 통하여 결정의 크기 증가, 그래핀 핵생성의 제어, 그리고 성장의 기구들을 이해함으로써 그래핀의 품질을 높이고자 하는 많은 연구들이 행하여지고 있다 [12-13].

따라서 본 연구에서는 다결정 및 단결정 Cu 시편을 이용하여 결정면의 크기와 방향에 따른 그래핀의 성장을 보이게 하려 하며, 또한 최종적으로 고품질의 대면적·단일층·단결정 그래핀의 합성 기술을 확보하는 것을 그 목적으로 한다.

II. 본 론

2.1. 실험방법

그래핀 합성을 위한 CVD(Chemical Vapor Deposition)의 실험 조건 및 방법은 참고문헌[14]에 자세히 설명이 되어 있으며, 그 이외의 내용들은 본문에 다시 언급이 되었다. 그림 1의 시간, 온도, 가스 조성 및 유량에 따른 실험 조건으로 그래핀을 합성하고 약 200°C/min의 속도로 상온까지 냉각 후 시편을 수평 전기로에서 제거한다. 여기서 이전 실험과의 차이는 많은 합성 실험의 결과 대면적·단일층·단결정 그래핀 합성을 위한 최상의 실험 조건으로 선정이 되었으며,

아래 그림 1과 같이 조성 가스의 유량과 압력이 변경되었으며, 또한 전기로의 온도가 1000°C에 도달 후 30분 동안 시편의 응력 제거를 위한 풀림 열처리 시간이 추가 되었다.

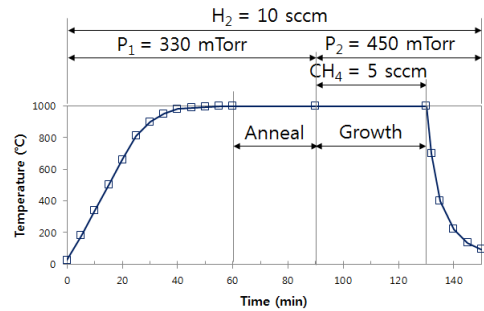


그림 1. 시간, 온도, 압력, 가스의 조성 및 유동율에 따른 실험조건

Fig. 1 Experimental conditions depending on time, temperature, pressure, gas composition and flow rate

추가적으로 Cu 시편의 준비 과정에서 시편에 잔존하는 여러 가지 불순물들을 제거하고 청결도를 높임으로써 그래핀 합성의 재연성을 확보하고자 다음과 같이 Cu 시편의 예비 세정처리 과정을 추가하였다 [15].

(1) Cu 시편의 예비 세정처리 공정

- ① 준비된 시편을 30초 동안 5.4% HNO₃ 용액에 담근다.
- ② 시편을 꺼내어 초순수물(DI Water)로 3회 이상 충분히 초음파(Sonication) 세척한다.
- ③ 초순수물(DI Water)로 세척 후 아세톤으로 세척하고, N₂ 가스를 이용하여 건조한다.

이러한 공정을 거친 시편을 이용하여 보관하는 공정이 거치지 않고, 즉시 그래핀의 합성 실험을 수행한다. 이는 시편의 산화 또는 기타 불순물에 의한 오염을 줄이기 위한 것이다.

2.2. 실험결과 및 고찰

그림 2는 그림 1에서 보여주는 실험조건에 따라 분위기 가스의 조성(H₂ (10 sccm) + CH₄ (5 sccm))과 분위기 압력(P₁ = 330 mTorr, P₂ = 450 mTorr), 그리고 그래핀 성장을 위한 1000°C의 온도 조건에서

99.9%의 순도를 갖는 다결정 Cu 시편을 이용한 그래핀 합성 실험의 결과를 보여주는 광학현미경 미세조직 사진으로 (a) Bright Field(BF)와 (b) Dark Field(DF)의 이미지를 보여주고 있다. 그림 2(a)는 광학현미경 결정조직과 동일 부위에서 측정된 그래핀의 Raman spectrum를 보여주고 있으며, 그래핀의 Raman spectrum 분석의 결과 평균 약 3층(Layers)의 그래핀 형성이 관찰되는 것으로 확인이 되었다. 또한, 그림 2(a)에서와 같이 BF 광학현미경 조직사진으로는 단순히 Cu 결정의 관찰은 가능하나, 그래핀 형성 유무의 판단은 어렵고, 그림 2(b)에서 보여주는 DF 이미지에서는 이미지 분석에 따른 이미지의 명암과 색상의 대비 조절에 따라 확연한 그래핀의 형성과 층수의 차이, 그리고 그래핀의 성장 방향의 관찰까지 가능함을 확인할 수 있다. 그림 2(b)에서는 색상의 차이에 따라 단일층, 복층, 다층 그래핀의 형성 위치를 보이고, 성장 방향을 화살표로 표시하였다. 물론, 이러한 분석은 차후에 AFM(Atomic Force Microscopy) 등과 같은 여러 장비를 이용한 분석으로 보다 더 신빙성이 있는 자료를 얻을 수 있을 것으로 여겨지나, 광학현미경을 이용한 이러한 이미지 분석은 수월성뿐만 아니라, 시편의 조작이나 손상이 없이 직접 육안으로의 관찰을 가능하게 한다는 것이다. 이러한 이미지 분석에 따른 그래핀의 관찰이 가능한 이유는 첫째로, 빛에 대한 그래핀의 약 95% 투과도(Transparency)와 둘째로, Dark Field 광학현미경은 시편(동과 그래핀의 입계 등)에서 산란되는 가시광선만을 포집하여 관찰이 가능하게 하기 때문인 것으로 판단이 된다.

그림 2(b)에서는 미세한 이미지 분석의 결과 층수에 따른 색상의 차이를 관찰할 수 있으며, 또한 각각의 Cu 결정(그림 2(b)에서 가운데 부분의 Cu 결정입계를 공유하는 좌우의 Cu 결정) 내에서 그래핀의 성장방향(화살표)이 다름을 확인이 가능하다. 이 그림 2(b)의 DF 광학현미경 조직사진 관찰의 결과 그래핀의 품질은 Cu 결정의 크기에 따라 영향을 받을 수 있다는 것을 확인이 가능하며, 그래핀 합성 시 열처리에 따른 Cu 결정의 성장이 그래핀의 합성과 성장에 직접적인 관련이 있음을 보이고 있다[6,14]. 또한, 그래핀의 성장방향이 Cu 결정의 방향성과 관련이 있을 것이라는 예측을 가능하게 하였다. 따라서 본 연구에서는 각기 다른 방향성을 갖는 단결정 Cu를 이용한

그래핀의 합성연구를 추가적으로 수행하였다.

본 실험에서 사용한 단결정 Cu 시편은 부산대학교 단결정은행에서 구매하였으며, (100)과 (111) 방향을 갖는 두 시편을 이용하여 그래핀의 성장 실험을 수행하였다. 그림 3은 (100)과 (111) 방향을 갖는 두 단결정 Cu 시편에 대한 XRD 분석 자료로 (100) 방향 시편에서 미세한 (111) 방향성의 관찰로 결정의 불균일성을 확인할 수 있었으며, 이는 단결정 Cu 시편 제작 과정에서의 문제로 확인이 되었다.

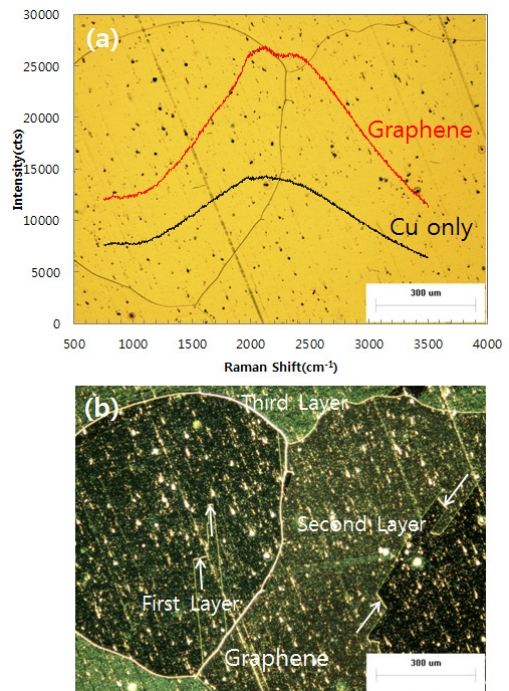


그림 2. 그래핀 성장한 다결정 구리시편의 광학현미경 미세조직 사진 (a) BF 및 그래핀과 순동의 Raman spectrum과 (b) DF, Scale bar = 300 μ m

Fig. 2 OM images of (a) BF (also shows Raman spectrum of graphene and Cu for comparison) and (b) DF for the sample of graphene grown on polycrystalline Cu, Scale bar = 300 μ m

단결정 Cu(100) 시편에서 작은 (111) 방향성을 보이는 불균일한 결정성 때문인지 정확한 원인의 확인은 불가능하나, 그래핀 성장 실험의 결과 (100) 시편에서 그래핀의 성장은 방향성이 없이 균일하지 못하여 이 논문에서는 Cu(100) 시편에 대한 자료를 다루

지 않았다.

그림 4는 그림 2의 다결정 Cu 시편을 이용한 그래핀의 성장과 동일한 조건에서 (111) 방향성을 갖는 Cu 단결정 시편(5mm × 5mm × 1mm)을 이용한 그래핀의 합성 결과를 보여주는 사진으로 이미지 분석을 통하여 이미지의 명암과 색상의 대비를 조절한 광학현미경 사진이다. 단결정 Cu(111) 시편을 이용한 그래핀의 합성 실험 결과 약 3mm² 정도 크기의 비교적 넓은 면적을 갖는 단결정·단일층 그래핀의 형성이 확인 되었으며, 시편의 방향성에 따른 그래핀의 성장 방향과의 연관성 또한 확인 하였다.

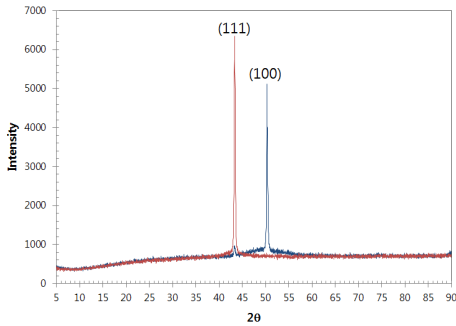


그림 3. Cu (100)과 (111) 방향 시편에 대한 XRD 분석
Fig. 3 XRD analysis of Cu (100) and (111) samples

그림 4의 광학현미경 이미지에서는 그림 2의 이미지와는 확연히 다른 그래핀의 균일한 성장거동과 방향을 보여주고, 이미지 분석을 통한 두 가지의 색상 즉, 단결정·단일층 그래핀과 Cu 시편만을 관찰할 수 있었다.

본 실험과 분석에 대한 결과는 추가적인 AFM 및 기타 장비를 이용한 분석으로 신뢰도를 높일 필요성이 있으며, 또한, 단결정 시편에서 그래핀의 성장 거동에 대한 보다 정확한 실험과 분석을 추가적으로 시행하고자 한다.

V. 결론

다결정 Cu 시편을 이용한 그래핀의 합성과 시편에 대한 광학현미경 조직사진의 이미지 분석을 통한 그래핀의 특성분석이 가능함을 보이고, 다결정 Cu 시편

결정의 방향에 따른 그래핀의 성장 연관성을 확인하였다. 결과적으로, 추가적인 단결정 Cu 시편을 이용한 그래핀의 합성 실험의 필요성을 확인하고, (111) 방향을 갖는 단결정 Cu 시편을 이용한 그래핀의 합성결과 약 3mm²의 비교적 넓은 면적을 갖는 단결정·단일층 그래핀의 합성이 가능함을 보여주고 있으며, 단결정 Cu 시편의 방향성에 따른 그래핀의 성장 방향과의 연관성 또한 확인 하였다.

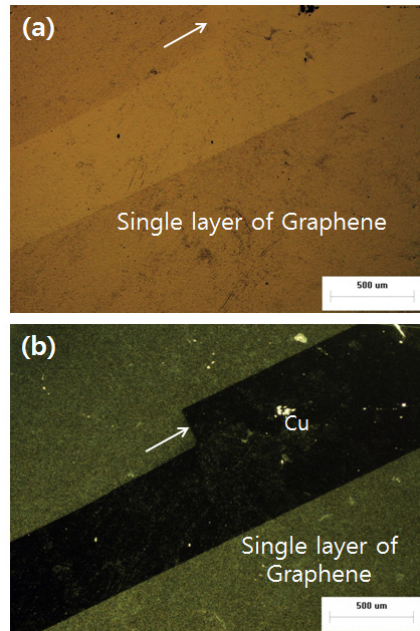


그림 4. 그래핀 성장한 (111) 방향 단결정 구리시편의 광학현미경 사진 (a) BF와 (b) DF, Scale bar = 500μm
Fig. 4 OM images of (a) BF and (b) DF for the sample of graphene grown on single crystalline Cu (111), Scale bar = 500μm

감사의 글

본 논문은 조선대학교 학술연구비(2013년)의 지원을 받아 수행된 연구결과임.

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," *Sci-*

- ence, vol. 306, no. 5696, 2004, pp. 666-669.
- [2] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science*, vol. 321, no. 5887, 2008, pp. 385-388.
- [3] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene," *Science*, vol. 320, no. 5881, 2008, pp. 1308.
- [4] S.-J. Ahn, D.-H. Kim, O.-J. Kwon, Y.-C. Bae, and J.-Y. Lee, "Analysis on the dynamics of keyword mapping for detecting emerging technologies : A case study on graphene," *J. of The Korea Institute of Electronic Communication Sciences*, vol. 7, no. 6, 2012, pp. 1393-1401.
- [5] Y.-W. Park and S.-Y. Na, "Characteristics of CNT field effect transistor," *J. of The Korea Institute of Electronic Communication Sciences*, vol. 5, no. 1, 2010, pp. 88-92.
- [6] H. K. Kim, J. B. Choi, B. H. Hong, and Y. J. Kim, "Study on the Large-scale Synthesis of Graphene films using Chemical Vapor Deposition," *Proc. KSME Conf.*, 2010, pp. 43-44.
- [7] S. K. Bae, H. K. Kim, Y. B. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y. J. Kim, K. S. Kim B. Ozyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nature Nanotechnol.*, vol. 5, no. 8, 2010, pp. 574-578.
- [8] 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*, vol. 457, no. 7230, 2009, pp. 706-710.
- [9] H. S. Park, J. A. Rowehl, K. K. Kim, V. Bulovic, and J. Kong, "Doped graphene electrodes for organic solar cells," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 50, 2010, pp. 505204.
- [10] K. K. Kim, A. Reina, Y. Shi, H. Park, L. J. Li, Y. H. Lee, and J. Kong, "Enhancing the conductivity of transparent graphene films via doping," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 28, 2010, pp. 285205.
- [11] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, "Impermeable atomic membranes from graphene sheets," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 8, 2008, pp. 2458-2462.
- [12] X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, R. M. Tromp, J. B. Hannon, E. M. Vogel, L. Colombo, and R. S. Ruoff, "Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 9, 2011, pp. 2816-2819.
- [13] Q. Yu, L. A. Jauregui, W. Wu, R. Colby, J. Tian, Z. Su, H. Cao, Z. Liu, D. Pandey, D. Wei, T. F. Chung, P. Peng, N. P. Guisinger, E. A. Stach, J. Bao, S. S. Pei, and Y. P. Chen, "Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition," *Nature Mater.*, vol. 10, no. 6, 2011, pp. 443-449.
- [14] Y.-Y. Kim, H.-J. Jang, and B.-S. Choi, "Synthesis of graphene and its application to thermal and surface modification," *J. of The Korea Institute of Electronic Communication Sciences*, vol. 8, no. 4, 2013, pp. 549-554.
- [15] S. M. Kim, A. Hsu, Y. H. Lee, M. Dresselhaus, T. Palacios, K. K. Kim, and J. Kong, "The effect of copper pre-cleaning on graphene synthesis," *Nanotechnology*, vol. 24, 2013, pp. 365602-365608.

저자 소개



최병상(Byung-Sang Choi)

1995년 조선대학교 금속공학과 졸업(공학사)

2001년 유타대학교 대학원 금속공학과 졸업(공학석사)

2005년 유타대학교 대학원 금속공학과 졸업(공학박사)

2008년 조선대학교 금속재료공학과 교수

※ 관심분야 : Crystallization phenomena, Nanotechnology in organic/inorganic materials, Synthesis of nanomaterials and their applications.