

그래핀 결정입계의 이동 및 결함과의 상호작용

황석승* · 최병상**

Movement of graphene grain boundary and its interaction with defects during graphene growth

Suk-Seung Hwang* · Byung-Sang Choi**

요 약

다결정 및 단결정 Cu 시편에 CVD를 이용하여 그래핀을 합성 하였으며, 광학현미경 조직사진을 이미지 조절 및 분석 가능한 소프트웨어를 활용하여 광학현미경 조직사진 상에서는 구분이 어려운 그래핀 합성에 따른 미세한 특성들을 이미지 분석을 통하여 구현하였다. 그래핀이 Cu 시편의 결정입계에서 핵 생성하여 Cu 입내로 성장하는 거동을 보이고, 그래핀 성장 시 그래핀 입계의 이동이 Cu 입계 및 기공과 상호작용하는 현상들에 대하여 설명하고, 결과적으로 야기되는 문제들의 원인과 결과를 논하였다.

ABSTRACT

On poly and single crystalline Cu substrates, the graphene was synthesized by chemical vapor deposition(CVD). Optical microscopic images which were not possible to show the detailed characterization of graphene growth were adjusted and analyzed using image analyzing software. As a result it was possible to show the detailed growth mechanism of graphene by utilizing the image analysis. Nucleation of graphene on Cu grain boundary and its growth behavior into Cu grain are shown. In addition, the movement of graphene grain boundary interacting with Cu grain boundary and pinholes during growth was illustrated in detail, and the cause and result are discussed as a result of those interactions.

키워드

Graphene, Grain Boundary, Pinholes, Image Analysis
그래핀, 결정입계, 기공, 이미지 분석

1. 서 론

탄소 원자들의 육면체 배열을 갖는 단일층 원자 면(2D)으로 구성된 그래핀은 놀라운 전기적[1-3], 화학적[4], 기계적[5], 그리고 열적[6] 특성으로 인하여 최근 광범위하게 연구되어지고 있다. 그래핀 합성 방법들 중 탄화수소의 열분해를 이용한 금속 촉매 제어

CVD(Chemical Vapor Deposition)법이 대 면적 그래핀의 합성에 적합하고, 전통적인 산업 분야와의 많은 호환성을 갖는 특성 때문에 그래핀의 산업화를 위한 가장 실현성이 높은 합성 방법으로 여겨지고 있다. 특히, 완전한 단일층 그래핀의 합성을 위한 최적의 금속 촉매로써 동(Cu)의 발견은 많은 산업분야에서 실용적인 장치들에 적용할 수 있는 가능성을 보인 혁신적인

* 조선대학교 전자공학과(hwangss@chosun.ac.kr)

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

접수일자 : 2013. 12. 02

심사(수정)일자 : 2014. 02. 25

게재확정일자 : 2014. 03. 07

것이였다[7].

그래핀의 품질은 Cu 시편의 결정 크기와 방향에 밀접한 관련을 가지고 있으며, 결정면의 대 면적 성장 제어 기술이 중요하다고 알려져 있다[8]. 다결정 및 단결정 Cu 시편에 CVD를 이용한 그래핀의 합성 시 Cu 시편 결정의 크기와 방향, 그리고 성장의 조건 제어를 통하여 그래핀 핵 생성 및 성장 시 결함과의 상호작용을 이해함으로써 그래핀의 품질을 높이고자 한다.

II. 본 론

2.1. 실험방법

(1) 그래핀의 합성

그래핀 합성을 위한 CVD(Chemical Vapor Deposition)의 실험 조건 및 방법은 참고문헌[9-10]에 자세히 설명이 되어 있으며, 그 이외의 내용들은 본문에서 다시 언급이 되었다.

(2) 광학현미경을 이용한 그래핀의 관찰

CVD에서 Cu 시편을 이용한 그래핀의 합성 후 시편 상의 그래핀의 관찰은 Nikon model Epiphot 200 광학현미경을 이용하여 광학현미경 미세조직 사진을 디지털로 촬영하였다. 이 미세조직 사진은 다시 Adobe Photoshop CS4 extended version 11.0.2를 이용하여 이미지의 명암, 색상의 대비, 노출의 정도 등을 보정하여 단순 촬영된 광학현미경 미세조직 사진의 이미지로는 일반적으로 관찰이 어려운 미세한 이미지의 관찰이 가능하게 되었다. 이와 같은 이미지의 조절 및 분석에 따른 그래핀의 관찰이 가능한 이유는 첫째, dark field 광학현미경은 시편에서 반사되는 빛 이외에 통과 그래핀의 입계 등에서 산란되는 가시광선만을 포집하여 이러한 입계 등의 영역에 대한 관찰이 가능하게 한다는 것이다. 둘째, 빛에 대한 그래핀의 약 95% 투과도(transparency)와 셋째, 이러한 그래핀의 투과도 차이로 인한 미세한 이미지의 조절과 분석을 위한 소프트웨어의 발달로 광학현미경 사진에서 육안으로의 구분이 어려운 미세한 차이를 이미지 분석을 통하여 구현해 낼 수 있다는 것이다.

2.2. 실험결과 및 고찰

그림 1은 99.9%의 순도를 갖는 다결정 Cu 시편을 이용하여 분위기 가스의 조성이 H₂(10 sccm) + CH₄(5 sccm)과 분위기 압력(P₁ = 330 mTorr, P₂ = 450 mTorr) 및 1000°C의 성장온도에서 그래핀 합성 실험의 결과를 보여주는 광학현미경 조직사진으로 (a)

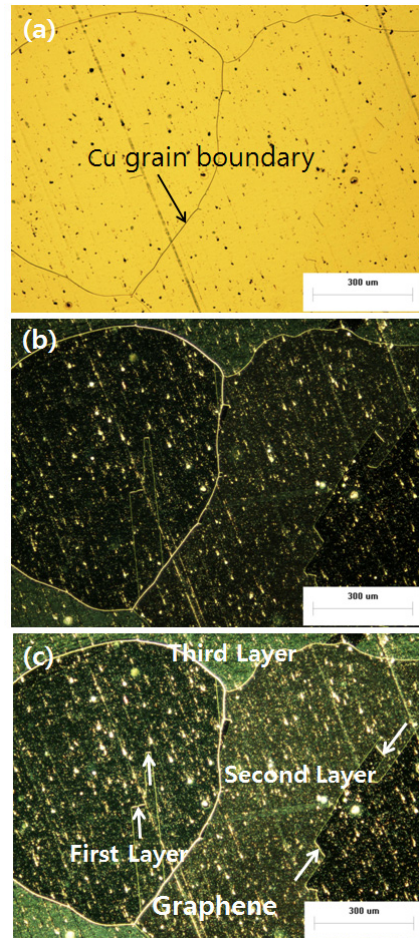


그림 1. 그래핀 성장한 다결정 구리 시편의 광학현미경 사진. 이미지 분석 전 (a) BF와 (b) DF, 그리고 이미지 분석 후 (c) DF, scale bar = 300μm[10]
 Fig. 1 OM images of (a) BF, (b) DF, and (c) after image analysis DF for the sample of graphene grown on poly crystalline Cu, scale bar = 300μm[10]

bright field(BF)와 (b) dark field(DF), 그리고 (c)는 (b)의 DF 이미지에 대한 이미지 조절 및 분석 결

과를 보여주고 있다. 그림 1의 광학현미경 조직사진과 동일한 영역에 대한 그래핀의 Raman spectrum 분석의 결과 평균 약 3층(layers)의 그래핀 형성이 관찰되는 것으로 확인이 되었다[10].

그림 1(a)와 (b)의 광학현미경 조직사진에 대한 이미지 분석의 결과 (a)의 BF 이미지는 시편의 표면에서 반사되는 빛을 이용하는 일반적인 광학현미경 BF 조직사진으로 이미지 분석 전·후의 조직사진에서 그래핀 형성 유무의 판단이 어려웠다. 이에 반하여 그림 1(b)와 (c)의 이미지 조절 및 분석 전과 후의 DF 미세조직사진에 대한 분석에서 확연한 이미지 색상과 밝기 등의 차이로 인한 그래핀의 형성 유무를 어렵지 않게 확인할 수 있었다.

그림 1(c)에 대한 자세한 이미지 분석의 결과 그래핀의 성장은 Cu의 결정입계에서 핵 생성하여 결정입내로 성장한다는 것을 쉽게 알 수 있다. 이러한 현상은 금속공학적인 관점에서 쉽게 이해할 수 있는 것으로 Cu의 결정입계는 열역학적으로 불안정한 영역으로 깎스자유에너지를 낮추기 위하여 핵생성을 위한 자리를 제공한다고 볼 수 있다. 즉, 결정의 입계는 입내보다 원자의 배열이 완벽하지 못하여 결정입계를 통한 탄소의 확산이 결정의 입내에서 보다 입계에서 빠르게 진행이 되어 대부분의 그래핀 핵 생성과 성장이 Cu의 결정입계에서부터 이루어진다는 것을 알 수 있다. 또한, 그래핀의 성장은 Cu의 입계를 지나 이웃하는 Cu의 결정으로도 성장할 수 있다는 보고가 있다 [8-9]. 이러한 결과는 그래핀이 Cu의 결정 보다 크게 성장할 수가 있다는 것을 의미한다. 하지만 Cu의 입계를 가로지르는 그래핀의 성장은 이웃하는 Cu 결정 사이의 결정방향 차에 기인하여 입내에서 성장하는 그래핀의 성장 속도 보다 늦어지게 된다. 따라서, 그래핀의 성장 속도는 Cu 입내에서 가장 빠르며 Cu 결정 간의 방향 차가 작은 소경각경계(Low angle boundary), 그리고 방향 차가 큰 고경각경계(High angle boundary)의 순서로 늦어질 것이다. Cu 결정(그림 1(c)에서 가운데 부분의 Cu 결정입계를 공유하는 좌·우의 Cu 결정)의 방향이 다른 개개의 Cu 결정 내에서 성장하는 방향이 다른 그래핀(그림 1(c)의 화살표)의 성장을 확인 할 수 있다. 이는 Cu 원자와 그래핀 원자의 크기 차에 따른 원자배열 상의 문제로 인하여 Cu 결정 방향에 대하여 일정한 방향성을 갖는

그래핀이 성장하는 것으로 이해 할 수 있다. 그림 1(c)를 보면 중앙의 Cu 결정입계를 기준으로 좌측의 Cu 결정 내에서 성장하는 그래핀(First Layer)은 Cu 결정의 하단부 결정립계에서 핵 생성하여 위쪽으로 성장하면서 핵 생성과 성장하는 속도와 각기 다른 성장 면적(화살표)을 갖는 그래핀의 성장거동을 관찰할 수 있는 반면, 우측의 Cu 결정 내에서 성장하는 그래핀(Second Layer)은 상·하 양방향(화살표)에서 핵 생성하여 성장하는 것이 관찰 되었다. Cu의 결정입계에서 핵 생성하여 입내로 성장하는 그래핀은 서로 다른 성장속도를 가지며, 성장하는 그래핀 성장 판의 넓이 또한 각각 다를 수 있다. 이와 같은 차이에도 불구하고 단일 Cu의 결정 내에서 성장하는 그래핀은 대부분 단결정으로 확인이 되었다. 이는 단일 Cu 결정 내에서 성장하는 그래핀 결정의 방향성이 동일하여 성장과 동시에 결정 내에서 서로 이웃하여 성장하는 그래핀과 원자 배열이 쉽게 정합에 이를 수 있음을 말한다. 단순한 광학현미경 조직사진을 이용한 미세한 이미지 조절과 분석의 결과로부터 얻어진 이러한 그래핀의 핵 생성과 성장 현상의 관찰에 대한 보고서는 현재까지 알려진 바가 없었음을 밝혀둔다.

그림 2는 그림 1과 동일한 조건에서 성장한 그래핀 시편으로 Cu 결정 내에서 그래핀의 성장 거동과 관련된 새로운 현상을 보이고자 삽입한 광학현미경 미세조직 사진으로 그림 (a)와 (b) 중앙의 화살표는 그래핀 입계(Grain boundary)가 아래에서 위쪽으로 이동하며 성장하는 것을 보여주고 있다. 그림 2(b) 오른쪽의 작은 화살표는 앞 절에서 설명한 그래핀 성장이 Cu의 입계를 넘어서도 성장할 수 있다는 것을 보여주고 있다. 또한, 그림 2 (a)와 (b) 각각의 점선상자 영역과 동일한 부분의 광학현미경 미세조직 사진을 재촬영하고 이를 이용하여 이미지 분석한 결과가 그림 3이다.

그림 3은 그래핀의 입계 이동과 기공(Pinhole 혹은 Blowhole)과의 상호작용을 보여주기 위한 그래핀의 합성 실험 결과를 보여주는 광학현미경 미세조직 사진으로 (a) BF와 (b) DF 이미지이다. 그림 3(a)에서 보이는 많은 검은 점들은 미세한 기공들로서 단결정 시편의 제작 과정에서 용해 시에 수소, 질소, 산화탄소 등의 가스가 혼입되거나 또는 이미 존재하는 상태에서 응고 시 가스로 방출되어 형성된 것들이라 할

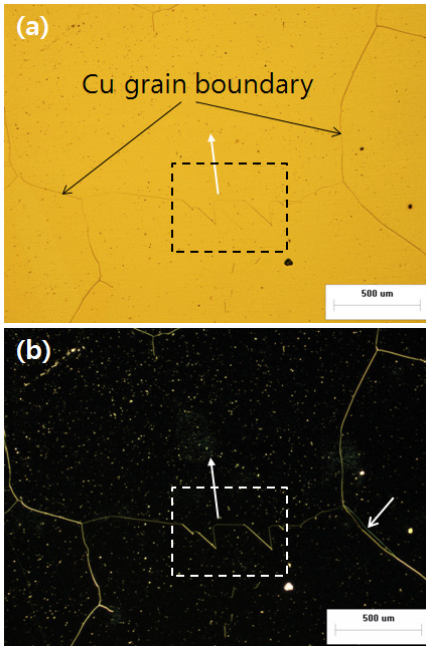


그림 2. 그래핀 입계의 이동 현상을 보여주는 다결정 구리시편의 광학현미경 사진 (a) BF와 (b) DF, scale bar = 500μm

Fig. 2 OM images of (a) BF and (b) DF for the sample showing the movement of graphene grain boundary on poly crystalline Cu, scale bar = 500μm

수 있다. 기공의 형상은 소재 내에서 보통 구형의 형상을 보이고, 그림 3(a)에서 보이는 기공의 지름은 대략 5μm 내외로 측정되었다. 그림 3은 그래핀 입계가 아래쪽에서 위로 이동하면서 이러한 기공들과 일어나는 상호작용을 보여주고 있다. 그림 3(a)에서 기공 1, 2, 3, 6은 첫째와 둘째 그래핀 층(Layer)의 입계가 공유하고 있으며, 5는 첫째 층(First layer), 그리고 4와 7은 둘째 층(Second layer)이 이들 기공과 상호작용하고 있는 것을 보여주고 있다. 첫째 층의 그래핀 성장 시 그래핀 입계 이동이 기공에서 고정(Pinning)되어 그래핀의 성장이 늦어지게 되고 뒤따라 성장하는 다음의 둘째 층에서도 이러한 pinning의 과정이 계속적으로 나타나는 것을 알 수 있다. 기공 4와 7을 지나 5에 도달한 첫째 층 그래핀 입계의 이동에 따른 성장 이후 둘째 층 그래핀 입계의 이동 시 기공 4와 7에서

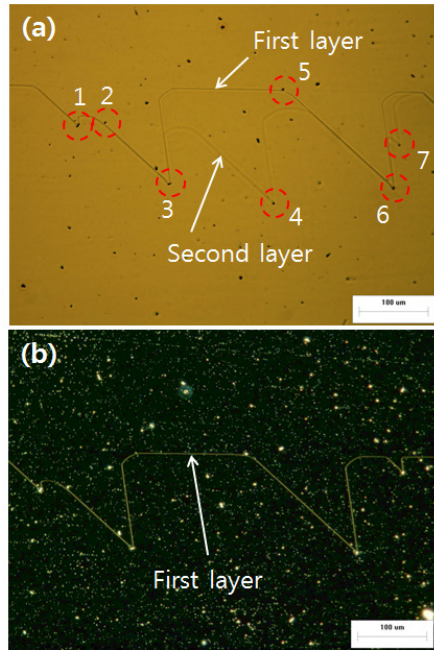


그림 3. 그래핀 입계와 기공과의 상호작용을 보여주는 다결정 구리시편의 광학현미경 사진 (a) BF와 (b) DF, scale bar = 100μm

Fig. 3 OM images showing the interaction between graphene grain boundary and pinholes, (a) BF and (b) DF for the sample of graphene grown on poly crystalline Cu, scale bar = 100μm

다시 보이는 pinning 현상의 관찰은 기공을 지나 성장한 첫째 층 그래핀이 완전하지 못하고 기공 위에서 결함을 갖고 있다는 것을 의미한다. 이는 기공 위를 지나는 그래핀 탄소원자의 배열이 결함이 없는 Cu 시편의 표면에서 성장한 그래핀과 동일하지 않기 때문인 것으로 판단이 된다.

앞 절에서 Cu 결정입계가 그래핀 핵 생성의 자리를 제공한다는 것을 언급하였다. 높은 표면적을 제공하는 Cu 결정입계 뿐만 아니라 오목한 기공 또한 열역학적으로 핵 생성이 일어날 수 있는 안정한 자리를 제공하여 핵 생성과 성장이 일어날 수 있다는 것을 Young-Laplace 식은 잘 설명하고 있다[11]. 하지만, 기공 내에서 성장하는 그래핀의 방향이 Cu 표면에서 성장하는 그래핀의 방향과 다를 수 있으며, 기공 내부로부터의 성장은 기공의 전체 면적을 채우는 graphite의 형태일 가능성이 많다. 따라서 그림 3에서 관찰할 수

있는 첫째 층 그래핀의 이동 중에 보이는 pinning 현상은 결합이 없는 Cu 시편의 표면에서 성장하는 그래핀과 기공 내에서 성장하는 graphite의 방향 또는 결정의 형태가 다를 수 있음을 의미한다. 또한, 둘째 층 그래핀의 이동 시에도 동일한 pinning 현상을 보이는 이유는 첫째 층 그래핀의 성장 이후에도 기공 위를 지나가는 첫째 층 그래핀에서 graphite의 결정 방향 혹은 결정의 형태가 다를 수 있음을 극복하지 못하였음을 의미하며, 기공 위에서 완전한 그래핀의 탄소원자 배열을 갖지 못하였기 때문인 것으로 보인다. 따라서, 결합이 없는 완전한 그래핀을 합성하기 위해서는 Cu 시편의 결합 제거가 반드시 선행되어야 할 것이며, 그래핀 합성 시 Cu 시편에 존재하는 기공으로 인하여 야기된 그래핀 내의 미세한 원자배열상의 문제는 지속적인 연구가 되어야 할 것이다.

본 실험의 목적인 대면적, 단결정, 단일층 그래핀의 합성을 위해서 입계(Grain boundary) 결합이 없는 (100)과 (111) 방향을 갖는 단결정 Cu 시편을 이용하여 다결정 Cu 시편을 이용한 실험과 동일한 조건에서 그래핀의 성장 실험을 수행하였다. 그림 4는 (111) 방향을 갖는 Cu 단결정 시편(5mm × 5mm × 1mm)을 이용한 그래핀의 합성 결과를 보여주는 광학현미경 미세조직 사진으로 이미지 조절 및 분석하였으며, 그림 4(b)는 그림 4(a)의 상자영역을 확대 촬영한 미세조직 사진이다. Cu(111) 시편을 이용한 그래핀의 합성 결과 약 3mm² 정도 크기의 비교적 넓은 면적을 갖는 단결정·단일층 그래핀의 형성이 확인 되었으며, 시편의 방향에 따른 그래핀의 성장 방향과의 연관성 또한 확인이 가능하였다. 그림 4의 단결정 시편에서도 기공의 존재가 확인이 되었으며, 다결정 시편에서와 같은 이유로 기공 위에서 그래핀의 원자 배열은 완벽하지 못할 것으로 여겨진다. 이에 대한 연구의 결과는 차후에 다른 지면을 활용하고자 한다.

V. 결론

그래핀 성장한 시편에 대한 광학현미경 조직사진을 이미지 조절 및 분석 가능한 소프트웨어를 활용하여 단순 광학현미경 조직사진 상에서는 구분이 어려운 그래핀의 합성에 따른 미세한 특성들을 이미지 분석

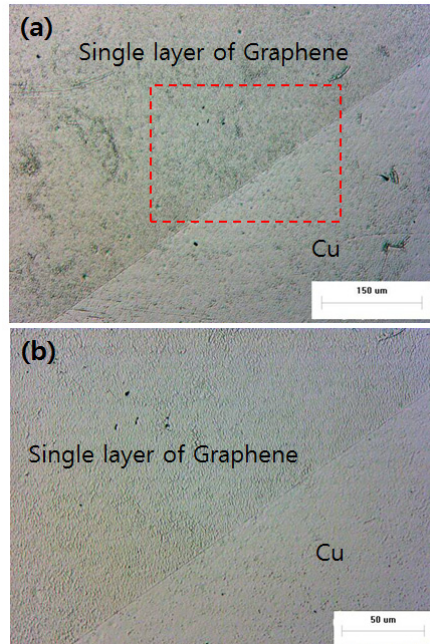


그림 4. 그래핀 성장한 (111) 방향 단결정 구리시편의 광학현미경 BF 사진 (a)와 (b), Scale bar = 150과 50μm
Fig. 4 OM images of BF (a) and (b) for the sample of graphene grown on single crystalline Cu (111), scale bar = 150 and 50μm

을 통하여 구현하였다. 다결정 Cu 시편의 결정입계에서 그래핀이 핵 생성하여 Cu의 결정 방향에 따라 Cu 결정 입내로 성장하는 거동을 보이고, 그래핀 성장 시 그래핀 입계가 Cu 입계와 기공과의 상호작용을 하고 이로 인하여 Cu 시편의 결합(입계, 기공 등)은 결합이 없는 그래핀 제작 시 문제들을 야기 할 수 있다는 것을 알았다. 그래핀 합성 시 Cu 시편에 존재하는 결합들로 인하여 야기된 그래핀 내의 미세한 원자배열상의 문제와 이와 관련한 전기·전자 및 물리적 현상들에 관해서는 지속적인 연구가 되어야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구 사업지원을 받아 수행된 것임(No. 2013-056169)

이 논문은 2013학년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

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, 2004, pp. 666-669.
- [2] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, and J. A. Jaszczak, "Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 1, 2008, pp. 016602.
- [3] 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.
- [4] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, and M. P. Halsall, "Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphene," *Science*, vol. 323, no. 5914, 2009, pp. 610-613.
- [5] C. Gomez-Navarro, M. Burghard, and K. Kern, "Elastic properties of chemically derived single graphene sheets," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 7, 2008, pp. 2045-2049.
- [6] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, and F. Miao, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, 2008, pp. 902-907.
- [7] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, and Y. Zheng, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 8, 2010, pp. 574-578.
- [8] H. Kim, J. Choi, B. Hong, and Y. Kim, "Study on the Large-scale Synthesis of Graphene films using Chemical Vapor Deposition," *Proc. KSME conf.*, 2010, pp. 43-44.
- [9] 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.
- [10] B.-S. Choi, "Synthesis of large area single layer/crystalline graphene," *J. of The Korea Institute of Electronic Communication Sciences*, vol. 9, no. 2, 2014, pp. 167-171.
- [11] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials -*

Synthesis, Properties and Applications. Imperial College Press, 2004.

저자 소개



황석승(Suk-Seung Hwang)

1997년 2월 광운대학교 제어계측 공학과 졸업(공학사)

2001년 6월 University of California, Santa Barbara, Electrical & Computer Engineering Department 대학원 졸업(공학석사)

2006년 University of California, Santa Barbara, Electrical & Computer Engineering Department 대학원 졸업(공학박사)

2006. 5~2008. 3 삼성전자 통신연구소 책임연구원
2008. 3~2014. 1 조선대학교 메카트로닉스공학과 교수

2014. 2~현재 조선대학교 전자공학과 교수

※ 관심분야 : 적은신호처리, 위치추정, 채널추정, 이동로봇용 위치추정, 간섭제거, RFID



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