

CVD법을 이용한 그래핀합성에 미치는 온도와 압력의 영향

이은영* · 김성진* · 전흥우†

*금오공과대학교 신소재공학부, 금오공과대학교 전자공학부

Influence of Temperature and Pressure on Graphene Synthesis by Chemical Vapor Deposition

Eun Young Lee*, Sungjin Kim*, Heung-Woo Jun†

*Department of Advanced Materials and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 61, Daehak-Ro, Gumi 730-701, Korea

Department of Electronics, Kumoh National Institute of Technology, 61, Daehak-Ro, Gumi 730-701, Korea

Abstract The fabrication of high quality graphene using chemical vapor deposition (CVD) method for application in semiconductor, display and transparent electrodes is investigated. Temperature and pressure have major impact on the growth of graphene. Graphene doping was obtained by deposition of MoO_3 thin films using thermal evaporator. Bilayer graphene and the metal layer graphene were obtained. According to the behavior of graphene growth P-type doping was confirmed. Graphene obtained through experiments was analyzed using optical microscopy, Raman spectroscopy, UV-visible light spectrophotometer, 4-point probe sheet resistance meter and atomic force microscopy.

(Received December 12, 2014; Revised December 24, 2014; Accepted December 30, 2014)

Key words : Chemical vapor deposition, Graphene, Evaporating, MoO_3 thin films

1. 서 론

세계적인 전자소재의 동향은 기존의 성능 중심의 대용량 소재를 뛰어 넘어 초경량의 휴대가 용이하고 외형적으로도 아름다운 가시적인 효과가 뛰어난 투명한 플렉시블 구현이 가능한 소재가 주요 핵심이 되는 추세이며 현재 전계효과트랜지스터, LED, 평판 디스플레이, 터치패널, 태양전지 등에서 투명전극이 사용되고 있으며 갈수록 그 활용이 넓어질 전망이다. 이러한 국제적인 수요에 맞게 많은 방면으로 투명전극 박막 소재를 연구 중에 있다.

투명 전극은 380~780 nm의 가시광선 영역에서 투과도 80% 이상과 비저항 $1 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ 이하, 면 저항 $100 \Omega/\text{sq}$ 이하를 충족하는 투명한 박막형 전극이다. 투명 전극의 대표적인 물질로는 전도율이 $10^{-7} \text{S}/\text{cm}^{-1}$ 로 반도체 이상의 값을 폴리에틸렌, 폴리피롤, 폴리티오펜 등의 전도성 고분자(conducting

polymer)와 흑연 한 층을 1차원의 튜브형태로 만든 CNT(carbon nanotube), 그리고 산화 세라믹 계열의 원료로 하는 투명 전도 산화물, 흑연 원자 한 층으로 이루어진 2차원의 평면의 그래핀(graphene)이 있다. 전도성 고분자는 낮은 투과도와 수분 취약성의 고분자 물질의 제약성이 있고 CNT는 높은 면 저항을 가지는 단점이 있으며 기존의 대표적인 투명전극으로 사용되는 ITO(indium tin oxide)은 산화 인듐 주석에서 대부분을 차지하는 인듐은 이미 많은 수요량으로 인한 자원고갈 및 가격상승에 따른 원료고과와 또 전량 몇몇 국가로부터 해외 수입하는 의존적인 구조의 문제점이 있으므로, 최근에는 AZO(aluminum doped ZnO), ATO(antimony doped tin oxide) 등 인듐 성분을 사용하지 않는 투명 전도 산화물을 연구 중이지만 전기적 특성이 산화 인듐 주석에 비해 많이 떨어지며, 세라믹 재료의 특성상 1% 정도의 작은 변형률에도 쉽게 전

†Corresponding author. E-mail : hwjeon@kumoh.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

기적 특성을 잃어 플렉시블 전자소자를 제작하는 것은 어려움이 있다. 이러한 기타 재료들의 문제점을 해결하기 위해 활발히 연구가 이루어지고 있는 가운데 초기 단계이긴하나 뛰어난 물리적 특성과 전기적 특성으로 최근 차세대 전자 재료로 실리콘 대체 소재 및 투명전극 재료로 그래핀이 빠른 속도로 발전 중에 있다[1].

따라서 본 연구에서는 차세대 신소재로서 반도체, 디스플레이, 투명전극 등 핵심 전자재료 소재로 각광 받는 그래핀의 투명전극을 개발하여 Si 태양전지에 적용하고자 하며, 주목적은 투과율의 감소를 최소한으로 하며, 태양전지의 전자포집 및 전자 이동속도를 증대를 위하여 화학기상증착법(chemical vapor deposition; CVD)을 이용해 촉매금속인 copper foil에 그래핀을 합성하고[2], CVD 그래핀 성장에 중요한 영향을 미치는 공정 조건으로 공정 온도, 공정 압력에 조건 변수를 두어 그래핀을 합성하여 조건에 따른 성장된 그래핀의 거동을 확인하였으며, MoO_3 를 thermal evaporator를 이용해 금속 박막을 증착하여 그래핀 필름과 박막 층의 bilayer를 형성해 그래핀을 P-type으로 하기 위한 도핑도 수행하였다[3-5].

실험을 통해 얻은 그래핀은 라만 분광기, 광학 현미경, 자외선-가시광선 분광광도계, 4-point probe 면 저항 측정기, 원자 힘 현미경을 통해 측정하고 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 화학 기상 증착법을 이용한 그래핀 합성

본 연구에서는 [Fig. 1]의 4inch quartz tube의 thermal CVD 장비를 이용하여 화학 기상 증착법으로 그래핀을 합성하였다. 촉매금속으로 copper foil (Sigma Aldrich - 99.98%, 25 μm)을 사용하여 4 inch quartz tube 내 홀더를 이용해 heating zone에 고정시킨 뒤 [Fig. 2]의 공정 계략도와 같은 다음 4단계로 실험을 진행하였다.

1단계는 반응온도까지 가열시켜주는 단계로서 0.5 Torr에서 H_2 gas(20 sccm)를 유입시키면서 2시간 동안 CH_4 gas에서 탄소가 결합을 끊고 촉매금속과의 화학반응이 일어나는 1000°C까지 천천히 가열하였다. 2단계는 annealing 단계로 copper foil



Fig. 1. Equipment thermal CVD used for graphene synthesis.

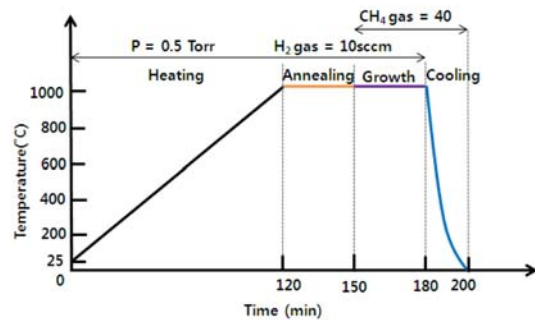


Fig. 2. Graphene synthesis process schematic.

표면의 산화층과 잔존 이물질들을 제거하고 copper foil의 grain boundary를 크게 해주어 그래핀 형성을 용이하게 해주는 단계로 30분의 열처리를 진행하였다[6]. 3단계는 열처리를 마친 후 본격적인 main growth 단계로서 CH_4 gas(40 sccm)를 주입하여 30분 동안 합성을 하였다. 이 단계에서 CH_4 gas에서 결합을 끊어 탄소가 분리되어 구리표면에 확산이 일어나게 된다. 4단계는 그래핀 합성의 마지막 단계인 cooling 단계로서 main growth가 끝나면 furnace를 heating zone으로부터 멀리 이동시키고 외부 냉각 장치를 이용해 20분 동안 상온까지 빠르게 냉각시킨다.

투명전극 적용을 위해 높은 투과도와 낮은 면 저항을 갖는 양질 그래핀 필름의 공정조건을 찾기 위해 일정 공정조건을 기준으로 정한 뒤 그래핀 합성



Fig. 3. Thermal evaporator for Metal thin film evaporation.

의 팩터중 공정 온도, 공정 압력을 변수로 하고, 기타 그래핀 성장 시간(main growth), 열처리 시간 (annealing), $H_2:CH_4$ gas 비율 등은 일정하게 고정한 후 실험을 진행하였으며 공정 조건에 따른 그래핀 성장 거동을 확인하였다. 또 먼 저항을 감소시키는 방법으로 용액 도핑 방법이 아닌 [Fig. 3]의 thermal evaporator를 이용하여 MoO_3 (Sigma Aldrich - 99.99%)로 박막을 형성 그래핀 표면을 보호해주는 bilayer를 형성시켜 도핑을 실험하였다[4, 5].

2.2 그래핀의 전사

촉매금속 표면에 합성된 그래핀의 특성을 분석하고 그래핀 필름으로서 활용하기 위해서는 원하는 기판으로 옮기는 과정이 필요하다. 촉매금속을 에칭액으로 에칭하여 그래핀 필름자체만 D.I water에 세척한 후 기판으로 전사하는 방법도 있지만 이 과정에서 액체 표면의 표면장력에 의해 기판으로 옮겨지는 과정에서 그래핀은 분해되거나 찢어져 많은 결함을 발생시킨다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 그래핀을 잡아주는 역할을 하는 고분자 물질을 사용하는데 가장 대표적인 메타크릴수지인 PMMA(polymethyl methacrylate; MICRO CHEM - 950 PMMA C4)는 플라스틱 재료 중 투명성과 내광성이 뛰어나며 기계적 강도가 우수하고 아세톤 용액에 쉽게 제거가 되기 때문에 그래핀 표면 코팅액으로 적합하다[7].

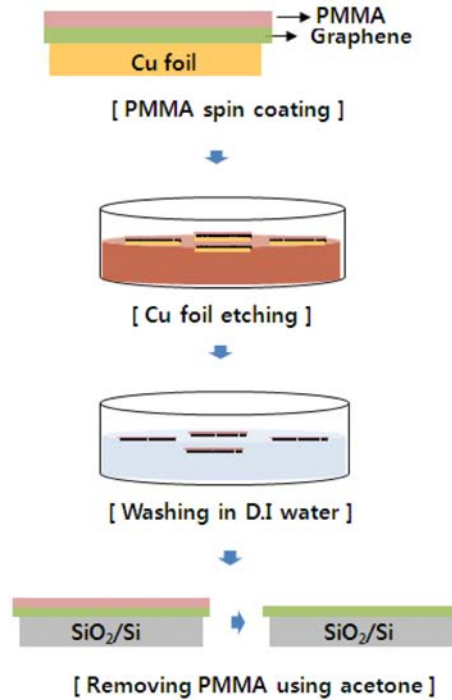


Fig. 4. Graphene transcription process.

본 실험에서는 spin coater를 이용해 800 rpm으로 30초간 PMMA를 코팅한 후 hot plate 80°C에서 5분간 건조하고 구리 전용 에칭액(TRANSENE COMPANY, INC - $FeCl_3$ 35 Wt%)으로 copper foil을 에칭 한다. copper foil이 모두 에칭 되어 육안으로 투명한 필름층만 남아있는 것을 확인하고 D.I water로 3번 세척하여 묻어 있는 에칭용액을 제거해 준다. 마지막 세척단계에서 원하는 기판에 올린 후 80°C의 오븐에서 20분간 건조시켜 준다. 건조되면서 기판과 접착된 PMMA/그래핀층을 아세톤에 넣어 PMMA를 제거해 주고 D.I water로 세척한 후 N_2 gas로 아주 약하게 blowing한 후 hot plate에서 120°C로 10분간 건조하여 기판과 그래핀 필름의 접착성을 높여주며, 이와 같은 전사 공정을 [Fig. 4]에 나타내었다.

2.3 그래핀의 분석

2.3.1 라만 분광 분석(Raman spectroscopy)

라만 분광기는 나노단위의 물질 구조 분석에 용이한 장비로 비파괴·비접촉·고감도 미세분석이 가능

하다. 라만 분광기는 레이저를 시료에 조사해 물질이 가지는 고유한 산란 신호를 통해 성분 및 분자구조, 표면 구조 등을 분석할 수 있다.

화학 기상 증착법으로 합성된 그래핀을 SiO₂ (300 nm)/Si 기판에 전사한 후 광학 현미경으로 그래핀 표면을 관찰하고 Raman spectroscopy(Ar laser, $\lambda = 514 \text{ nm}$)을 이용해 그래핀의 성장 두께 및 특성을 분석하였다[8]. 그래핀은 라만 스펙트럼에서 $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 G peak을 보여주는데 이것은 흑연계 물질이 가지는 고유의 peak이며, 또 $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 보여지는 2D peak로 그래핀의 전자구조에 의해 결정되는 peak이다. 1300~1400 cm^{-1} 사이에 존재하는 peak는 SP² 결정구조에 결합이 있을 때 나타나는 D peak로서 이 D peak 보이지 않는 것이 결정성이 높지만 기계적 박리법을 제외한 합성법은 보통 화학적 반응이나 공정 처리로 인해 결합이 발생한다[9].

2.3.2 원자 힘 현미경(Atomic Force Microscope, AFM)

미세한 탐침을 캔틸레버의 끝에 달아 시료 표면에 접근시켜 탐침 끝의 원자와 시료 표면의 원자 사이에 서로의 간격에 따라 인력 또는 척력을 작용이 작용하게 되고 이런 원자 간의 힘에 의해서 캔틸레버와 탐침의 휘어짐의 정도에 따라 3차원 표면 정보를 얻는다. 이러한 원리로 원자단위의 표면의 형상이나 표면의 거칠기 등을 측정한다. 원자 단위로 측정이 가능해 1 nm 미만의 그래핀도 확인이 가능한 AFM을 이용하여 그래핀의 형상을 확인하였다.

2.3.2 자외선-가시광선 분광광도계(UV-visible spectrophotometer)

자외선-가시광선 영역의 파장으로 시료를 조사하여 물질의 고유한 특정 파장의 빛 흡수와 산란하는 특성을 이용하여 시료가 투과해내는 빛의 세기를 측정하여 물체의 투과율을 확인한다. 그래핀의 투명전극의 적용성을 확인하기 위해 투과도는 현재 플렉시블 플라스틱 필름으로 많이 사용되고 있는 PET와 비슷한 특성을 가지고 있고 투과율은 PET에 비해 다소 떨어지나 자외선 차단(UV-cut)의 특성을 가지고 있

어 유기태양전지의 기판으로 사용하면 자외선으로 인한 유기물의 변질을 막아주고 필요한 가시광 영역 흡수를 도와줄 수 있으므로 PEN 필름을 기판으로 하여 투과율을 측정하였다. 그래핀 필름을 전사한 PEN 필름에 전사하여 그래핀 공정변수에 따른 투과율을 측정하고 적층에 따라 달라지는 투과율을 측정하였다.

2.3.3 면 저항 측정기(4-point probe)

4-point probe(CMT-SR100N)는 1 mm 간격으로 일렬 구성된 탐침으로 전류와 전압을 측정하여, 면 저항 단위로 변환해 주기 위해 보정계수를 적용한다. 아래의 식에서 보정계수는 측정된 샘플 크기, 박막의 두께, 측정 시 온도 이 3가지 계수를 이용하여 산출된다. 면 저항값은 보통 wafer, LCD, 태양전지, 연료전지, OLED 등의 벌크 및 박막에 전도성을 검사하기 위해 쓰이기 때문에 그래핀 필름을 투명전극으로 사용하기 위해서 면 저항은 아주 중요한 요소이다. 그래핀 필름을 PEN 필름에 전사하여 면 저항을 측정하였고, 1~3층으로 적층하여 적층됨에 따른 면 저항을 측정해 최적의 구조를 알아보았으며, 상기 모든 분석기는 [Fig. 5]에 나타났다.

$$R_s[\Omega/\text{sq}] = \frac{V}{I} \times C.F.$$

R_s : 면 저항, V : 전압, I : 전류, $C.F.$: 보정계수

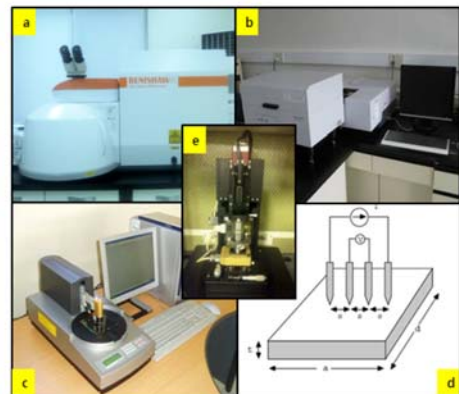


Fig. 5. Analysis equipment a) Raman spectrometer, (b) Ultraviolet-Visible rays spectrophotometer (c), (d) 4-point probe face-resistance meter (e) Atomic force microscope.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 공정 조건에 따른 Raman peak 결과

3.1.1 공정 온도에 따른 측정 결과

화학 기상 증착법으로 그래핀을 합성하기 위해서는 CH_4 gas에서 탄소가 결합을 끊고 촉매금속과 반응을 위해 900°C 이상의 고온 공정이 필요하다. 900°C 이상에서 공정 온도에 따른 합성된 그래핀의 거동을 확인하기 위해서 950°C , 1000°C , 1050°C 에서 그래핀을 합성하였다. 합성된 그래핀은 [Fig. 6]을 통해 광학 현미경 사진과 Raman peak를 통해서 특성을 분석하였다. 950°C , 1000°C , 1050°C 세 가지 온도 모두 [Fig. 6]의 광학 현미경에서 합성된 그래핀의 표면을 확인할 수 있고 $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 G peak과 $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 보여지는 2D peak가 모두 확인 되어 그래핀이 합성되었음을 알 수 있었다. Raman peak는 I_{2D}/I_G 의 비율이 2

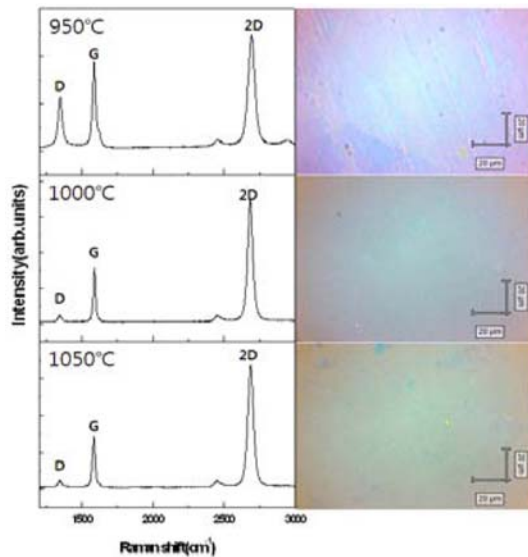


Fig. 6. Raman peak following process temperature (L) & Optical microscope photo copied to SiO_2/Si board (R).

이상일 때 단층 그래핀으로 볼 수 있는데 [Table 1]의 공정 온도에 따른 I_{2D}/I_G 비율을 보면 공정 온도 950°C 에서 합성한 그래핀은 I_{2D}/I_G 의 비율이 1.4로 단층 그래핀으로 보기 어려우며 $1300\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 에서 보이는 결함을 나타내는 D peak의 비율도 가장 크게 나온 것을 확인할 수 있다. 1000°C , 1050°C 에서는 I_{2D}/I_G 의 비율이 모두 2이상으로 단층 그래핀이 형성된 것을 알 수 있으며 또 D peak도 매우 작은 비율인 것을 확인할 수 있다. 1000°C 이상에서는 온도에 따른 차이는 없는 것을 볼 수 있다. 측정된 Raman peak를 비교해 보면 T-CVD를 이용한 그래핀 합성에서 950°C 이상 온도에서는 그래핀이 모두 합성되기는 하나 탄소와 금속촉매의 반응과 분산 시 더 많은 결함이 생기는 것을 알 수 있으며 광학 현미경을 이용해 확인한 표면에서는 표면이 부드럽지 않게 결이 있는 부분이 많이 보였다. 이것은 그래핀이 mono layer로 형성되지 않음을 알 수 있고 1000°C 이상에서는 비슷한 거동을 보이는 것을 확인할 수 있다.

3.1.2 공정 압력에 따른 측정 결과

화학 기상 증착법은 진공 챔버 내에서 gas와 기판 사이의 화학 반응을 일으키는 원리이기 때문에 그래핀 성장 공정 조건 중 공정 압력은 중요한 요소[10]이며 공정압력에 따른 그래핀 성장의 영향을 알아보고 양질의 그래핀을 얻기 위해 공정 압력을 0.25 Torr씩 차이를 주어 실험을 해 적합한 공정 압력을 알아보았다. [Fig. 7]을 보면 측정된 Raman peak에서는 0.5 Torr와 0.75 Torr는 그래핀 형성 거동 및 광학 현미경 사진에서도 확인할 수 있듯이 많은 차이는 없었다. 0.5 Torr, 0.75 Torr 모두 표면에 작은 크랙이 보이고 0.5 Torr의 표면이 좀 더 부드럽고 균일하다. 그에 반해 D peak가 다른 공정압력 조건에 비해 3배 이상 높은 1.0 Torr 조건의 그래핀은

Table 1. I_{2D}/I_G Ratio following process temperature

Sample No.	Growth temperature ($^\circ\text{C}$)	Growth pressure (Torr)	Growth time (minute)	Annealing time (minute)	$\text{H}_2 : \text{CH}_4$ flow rate (sccm)	I_{2D}/I_G
T1.	950	0.5	30	30	20 : 40	1.4
T2.	1000					2.3
T3.	1050					2.4

Table 2. I_{2D}/I_G Ratio following process pressure

Sample No.	Growth temperature (°C)	Growth pressure (Torr)	Growth time (minute)	Annealing time (minute)	H ₂ : CH ₄ flow rate (sccm)	I_{2D}/I_G
P1.	1000	0.5	30	30	20 : 40	2.2
P2.		0.75				2.3
P3.		1.0				2

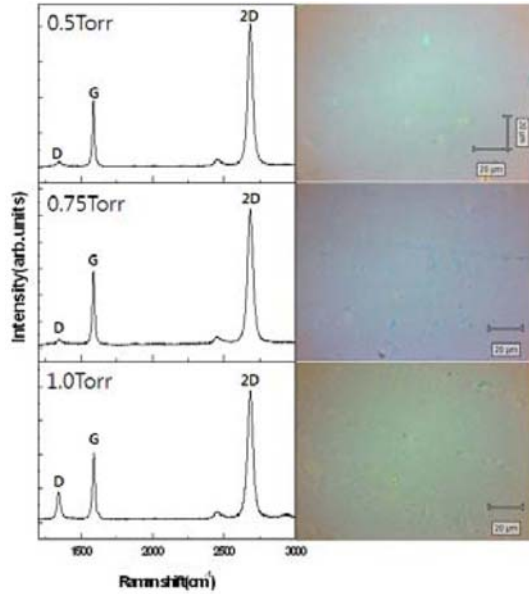


Fig. 7. Raman peak following process pressure (L) & Optical microscope photo copied to SiO₂/Si board (R).

광학 현미경 사진에서도 표면이 균일하지 못한 것이 확인 가능하다. [Table 2]에서 확인할 수 있듯이 압력 조건에 차이가 있더라도 모두 단층의 그래핀이 형성되기는 하나 공정압력이 높을수록 합성 시 그래핀의 결함이 발생하는 비율이 높은 것을 알 수 있다.

3.2 공정 조건에 따른 투과율과 면 저항 측정 결과

3.2.1 공정 온도에 따른 측정 결과

공정 온도를 달리하여 합성시킨 그래핀의 투과율을 측정된 결과 1000°C와 1050°C의 투과율이 더 높을 것이라는 예상대로 [Fig. 8]의 투과도를 보면 합성 온도 1000°C에서 가장 높은 투과율을 보였지만, I_{2D}/I_G 의 비율상 단층 그래핀으로 확인되었던 1050°C 그래핀은 전사 시 발생한 접힘 및 주름짐 문제로 인해 투과율이 떨어진 것으로 예상된다. G peak가

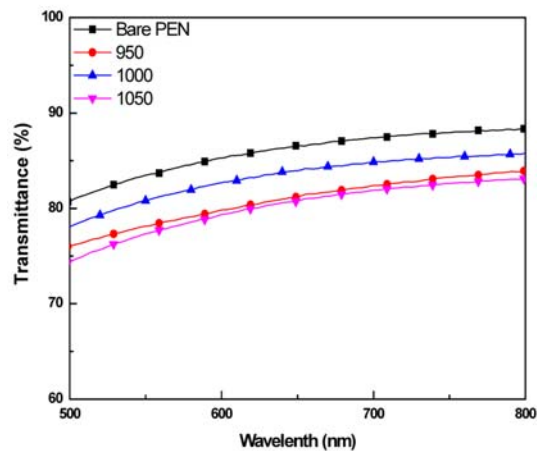
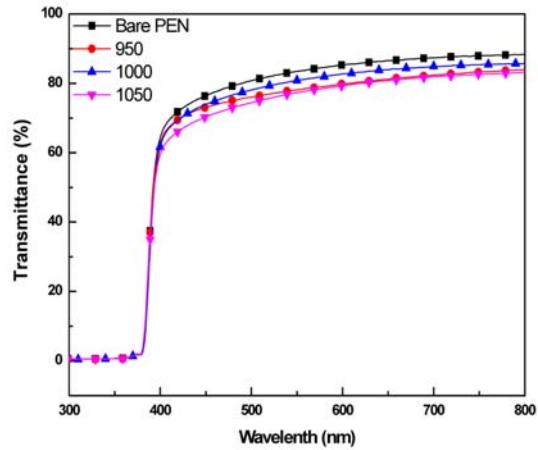


Fig. 8. Graphene film transmissivtance following process temperature & board resistance.

높았던 950°C 공정으로 만들어진 그래핀 필름이 1050°C와 비슷한 투과율 거동을 보였다. 이것은 광학 현미경의 사진에서도 확인이 가능하듯 그래핀 성장 시 그래핀이 얇고 고르게 분포되지 못하여 흑연의 특성이 강하게 나타난 것으로 보인다. Bare PEN의 500~800 nm 파장에서의 평균 투과율은 약 86%이며, 가장 투과율이 좋은 1000°C 공정에서 얻

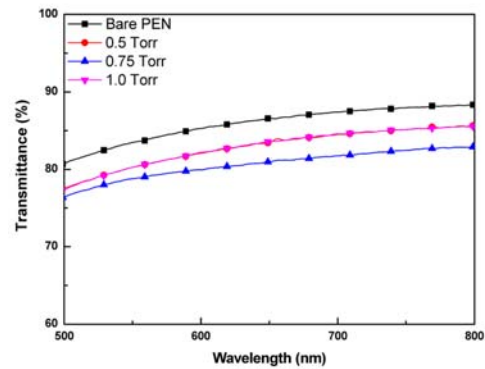
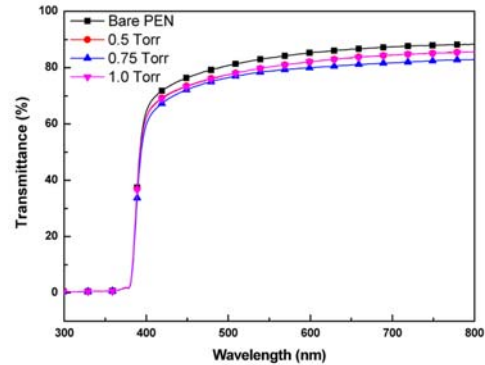
Table 3. Synthesis graphene's average transmissivtance following process temperature & board resistance

	Bare PEN	950°C	1000°C	1050°C
AT (500~800 nm)	85.9	80.9	83.5	80.2
BR(Ω /sq)	-	1,500	860.8	1,120

어진 그래핀을 PEN상에 올려놓고 측정한 투과율은 83.5%(86%-83.5%로 2.5% 감소)로서 이론상 그래핀 한 층의 투과율인 97.4%(2.6% 감소)에 거의 일치하므로 단층 그래핀임을 확인할 수 있다[8]. 보통 박막의 두께에 면 저항은 비례를 하지만 4-point probe를 이용해 측정한 면 저항의 값은 [Table 3]을 보면 가장 높은 투과율을 가지는 1000°C에서 합성된 그래핀의 면 저항이 다른 두 조건의 그래핀에 비해 월등히 낮은 것으로 보아 가장 양질의 그래핀임을 알 수 있다.

3.2.2 공정 압력에 따른 측정 결과

공정 압력에 변수를 두고 합성한 그래핀의 투과율은 0.5 Torr 그래핀과 0.75 Torr 그래핀이 Raman peak에서 확인할 수 있듯 단층 그래핀의 투과도를 가지고 있었고 공정 압력이 낮을수록 높은 투과도와 결함이 적은 단층 그래핀을 얻을 수 있었는데 [그림 4.7 = 9]의 투과율 그래프를 보면 0.5~0.75 Torr 공정압력에서는 큰 차이 없이 비슷한 결과 값을 보인다. 결함을 나타내는 D peak의 비율이 높던 1.0 Torr 그래핀은 다른 공정 압력의 그래핀에 비해 투과율이 낮는데, 이것은 합성된 그래핀 자체에 결함을 가지고 있어 가시광 영역파장을 투과하는 것에 방해요소가 된다. 이러한 결함은 투과율을 저하시킬 뿐만 아니라 필름에 높은 면 저항을 가지게 하는 요소가 되며 이것은 1.0 Torr 조건에서 다른 두 공정 압력에 비해 면 저항이 500 Ω /sq 이상 더 크게 나온 것을 [표 4.7 = 4]을 통해 확인할 수 있다.

**Fig. 9.** Graphene film transmissivtance following process pressure.

3.2.3 그래핀 적층에 따른 투과율과 면 저항 측정 결과

그래핀의 면 저항을 줄여주는 방법으로 단층 그래핀을 적층해주는 방법이 있다. 이것은 두께의 증가에 따른 면 저항의 감소의 효과와 한 층의 그래핀에서 발생하는 구조적 결함이나 틈을 그래핀을 적층해줌으로써 메워주는 역할을 한다. 투명전극에 적용하기 위해

Table 4. Synthesis graphene's average transmissivtance following process pressure & board resistance.

	Bare PEN	0.5 Torr	0.75 Torr	1.0 Torr
평균 투과율 (500~800 nm)	85.9	82.9	83	80.7
면 저항 (Ω /sq)	-	832	810.7	1,445

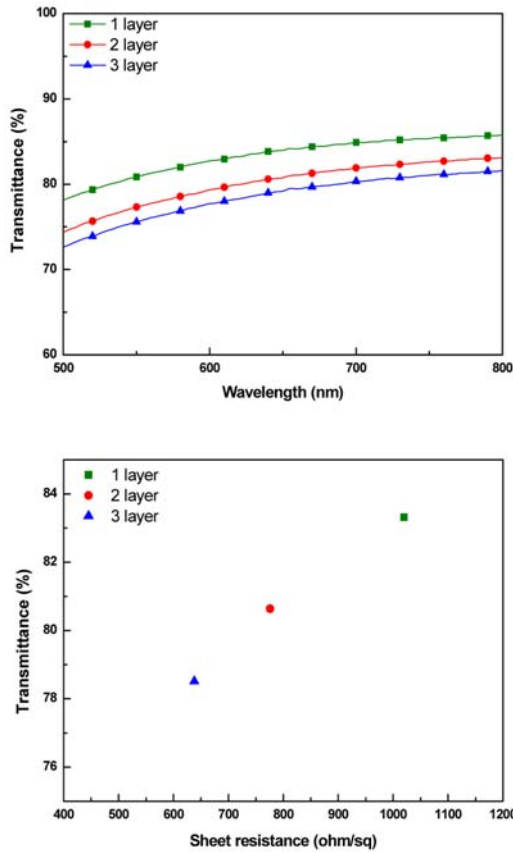


Fig. 10. Graphene film following lay transmissivittance & board resistance.

서는 그래핀의 두께에 따른 투과도와 면 저항의 알맞은 균형을 찾아야 한다. 1000°C, 0.5 Torr, annealing 30분, main growth 30분, H₂(20 sccm) : CH₄(40 sccm)의 조건으로 합성된 그래핀으로 적층에 따른 투과도와 면 저항의 확인해 보았다.

[Fig. 10]을 보면 그래핀 필름의 500~800 nm 내의 평균 투과율은 1 layer가 83.3%, 2 layer가 80.2%이며 3 layer가 78.5%이다. 이는 한 층씩 더 적층할 때 마다 그래핀 필름 한 장이 가지는 투과율 감소량보다 다소 높았다. 이것은 적층하고 다시 PMMA가 코팅되어 있는 상태의 그래핀 필름을 그래핀 위에 얹어 PMMA를 제거하는 적층단계에서 아세톤으로 제거를 해도 그래핀 표면에 남아있는 잔류 PMMA와 불순물들의 양이 많아지고 주름이나 크랙 등이 발생하면서 투과도가 더욱 큰 폭으로 감소하는 것을 알 수 있다.

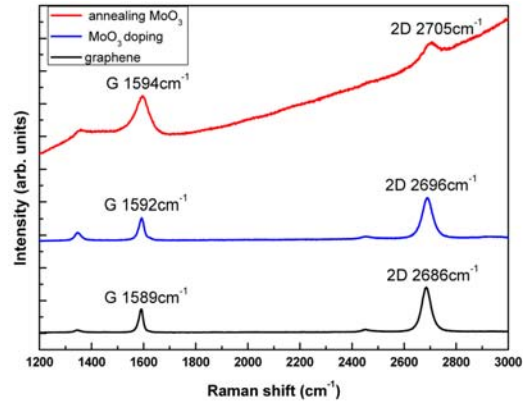


Fig. 11. Raman shift effect following MoO₃ deposition and heat treatment.

면 저항 또한 적층을 하여 그래핀 필름의 두께가 두꺼워짐에 따른 감소율이 있으나 일정하게 감소하지 않고 또 예상했던 수치와 다르게 감소의 폭이 크지 않았다. 이것은 적층 전사과정 중에 생기는 그래핀 필름 사이의 이물질 등에 의해 저항 감소율이 떨어지는 것으로 생각된다.

3.2.4 박막 증착 도핑에 따른 측정 결과

그래핀은 도핑 탄소원자의 육각구조에 원소의 위치와 농도를 조절하여 전기적·물리화학적 특성을 개선시킬 수 있다. 다른 원소로 도핑을 해주는 것은 면 저항을 줄여주고 밴드 갭이 0인 상태의 그래핀의 밴드 갭을 열어주고 조절이 가능하게 해준다. 이러한 전기적인 특성을 변화시켜주는 것은 그래핀의 투명전극으로의 적용 또 전자 소자로서의 활용에서 중요한 역할을 한다. 촉매금속을 이용한 그래핀의 성장법은 그래핀이 합성된 후 촉매금속을 에칭하고 세척하고 건조하는 전사 과정에서 주름, 크랙, 찢어짐 등 그래핀이 손상되는데 기존의 용액에 딥핑하는 도핑 공정은 간편하지만 액체에 딥핑하여 도핑시키기 때문에 그래핀에 손상을 더하게 하는 단점이 있다. 기존의 HNO₃, AuCl₃의 용액 도핑을 대신하여 유기 태양 전지에서 정공 수송층으로 활용되는 MoO₃ 박막을 형성 하여 도핑효과를 확인하였다.

그래핀을 SiO₂/Si 기판에 전사한 뒤 MoO₃ thermal evaporator로 5 nm를 증착한 후 CVD를 이용해 열처리를 500°C 4시간 진행하였다. [Fig. 11]의 MoO₃의 열처리 전과 후의 Raman peak를 비교해보면

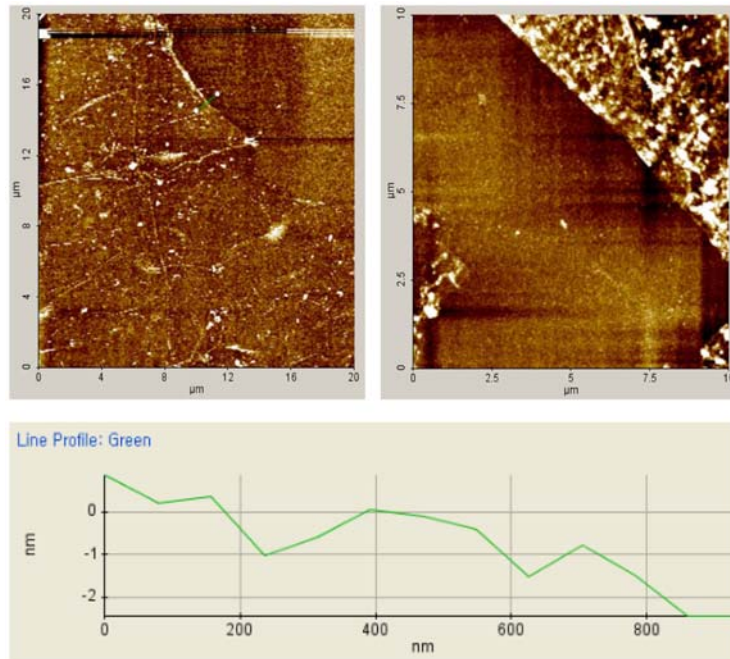


Fig. 12. AFM으로 측정된 Graphene surface-photo by AFM scan size 20 μm (L) scan size 10 μm (R) and cutting line profile.

열처리 전 MoO_3 도핑한 그래핀은 도핑 없는 순수 그래핀에 비해 G peak이 3 cm^{-1} 만이 오른쪽으로 이동하였으나 열처리 후에는 14 cm^{-1} 가 이동하였고 2D peak의 경우 도핑 없는 그래핀과 열처리 전 후 각각 약 10 cm^{-1} 정도가 Raman shift가 이동하였다. 이것은 박막 증착만으로도 약간의 홀 농도 증가의 효과가 있으나 열처리 후 더욱 뚜렷한 홀 농도 증가의 도핑 효과를 얻을 수 있음을 보여준다.

3.2.5 원자 힘 현미경(AFM)을 이용한 표면 분석
합성한 그래핀의 표면 확인을 위해 캔틸레버와 탐침을 이용해 non-contact로 원자단위까지 표면 측정 및 분석이 가능한 원자 힘 현미경을 이용하여 표면을 측정하였다. [Fig. 12]에 보여 지는 그래핀 필름은 1000°C , 0.5 Torr, annealing 30분, main growth 30분, $\text{H}_2(20 \text{ sccm}) : \text{CH}_4(40 \text{ sccm})$ 의 조건으로 합성된 그래핀 필름이며 SiO_2/Si 기판에 전사한 뒤 frequency는 $292.49\text{E}3(\text{Hz})$ 로 표면을 측정하였다. 그래핀 표면은 막으로 형성되어 있으므로 경계부분의 표면 높낮이를 통해 그래핀을 확인할 수 있었다. AFM 사진에서 보이는 하얀 점들은 이물질이며 낮

이의 경계부분을 기준으로 두께를 측정했을 때 평균 1 nm 이내임을 확인할 수 있었다. scan size 20 μm 로 넓은 표면의 그래핀 막의 경계를 확인한 후 scan size 10 μm 로 더욱 밀접하여 그래핀 표면을 확인하였다.

4. 결 론

공정온도, 공정압력을 변수로 하고, 열처리 시간, 그래핀 성장 시간, 반응 가스의 비율을 일정하게 하여 진행한 실험을 통해 합성된 그래핀은 SiO_2/Si 기판과 UV-Cut 기능이 첨가된 PEN 필름에 전사하여 라만 분광기, 광학 현미경, 자외선-가시광선 분광광도계, 면 저항 측정기를 통해서 특성을 측정하여 분석한 결과 공정 조건에 따라 많은 차이가 있는 그래핀을 확인할 수 있었다.

1. 공정 온도는 그래핀의 uniformity를 형성하는데 영향을 주었으며, 950°C 에도 메탄이 결합을 끊고 구리와 반응하여 그래핀을 생성하지만 광학 현미경으로 확인한 그래핀의 표면은 매끄럽지 못했고, 균일하게 생성되지 못한 그래핀은 구리의 낮은 용해도에도 불구하고

하고 I_{2D}/I_G 가 1.4정도의 두꺼운 그래핀이 생성되었다.

2. 공정 압력 또한 1.0 Torr에서 결정 내 결함을 나타내는 D peak의 비율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

3. 투과율은 그래핀의 두께에 따라 감소되기 때문에 투명전극 적용을 위해 그래핀 결정 구조 내 결함 없고 투과도와 면 저항의 균형을 잡아 투명전극으로서 최대 효율을 가질 수 있는 그래핀의 합성이 필요하다. 본 연구에서 실시한 2가지 공정 변수에 따른 그래핀의 거동을 통해 균일하고 결함이 적은 양질의 그래핀 합성이 가능할 것으로 예상된다.

4. CVD로 합성된 그래핀의 면 저항을 줄여주기 위해 용액도핑이 아닌 MoO_3 박막을 증착하여 bilayer를 형성한 후 투과율을 측정하고 열처리를 하고 면 저항을 측정하였다. Raman peak를 확인해 보면 열처리 전은 그래핀의 특성이 강하지만 열처리 후 증착한 물질과 불균일과 손상을 감소시켰고 그래핀과 같이 Raman peak에서 확인되었다.

Acknowledgement

이 연구는 금오공과대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Sukanta De1, Paul J. King1, Mustafa Lotya1, Arlene O'Neill1, Evelyn M. Doherty1, Yenny Hernandez, Georg S. Duesberg and Jonathan N. Coleman, "Flexible, transparent, conducting films of randomly stacked graphene from surfactant-stabilized, oxide-free graphene dispersions" *Small* Vol.6, 3, (2010) 458.
2. Xuesong Li, Carl W. Magnuson, Archana Venugopal, Jinho An, Ji Won Suk, Boyang Han, Mark Borysiak, Weiwei Cai, Aruna Velamakanni, Yanwu Zhu, Lianfeng Fu, Eric M. Vogel, Edgar Voelkl, Luigi Colom and Rodney S. Ruoff, "Graphene films with large domain size by a two step chemical vapor deposition process", *Nano lett.*, **10**(11) (2010) 4328.
3. G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink and P. J. Kelly, "Doping graphene with metal contacts", *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 26803.
4. Sondra L. Hellstrom, Michael Vosgueritchian, Randall M. Stoltenberg, Irfan Irfan, Mallory Hammock, Yinchao Bril Wang, Chuancheng Jia, Xuefeng Guo, Yongli Gao and Zhenan Bao, "Strong and stable doping of carbon nanotubes and graphene by MoOx for transparent electrodes", *Nano lett.* **12** (2012) 3574.
5. Yiye Li, Zhenzhen Lu, Zhongjun Li, Guangjun Nie and Ying Fang, "Cellular uptake and distribution of graphene oxide coated with layer by layer assembled polyelectrolytes", *J.Nanopart Res.*, **16** (2014) 2384.
6. Qingkai Yu, Luis A. Jauregui, Wei Wu, Robert Colby, Jifa Tian, Zhihua Su, Helin Cao, Zhihong Liu, Deepak Pandey, Dongguang Wei, Ting Fung Chung, Peng Peng, Nathan P. Guisinger, Eric A. Stach, Jiming Bao, Shin-Shem Pei & Yong P. Chen, "Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition", *Nature Materials*, **10** (2011) 443.
7. Xuesong Li, Yanwu Zhu, Weiwei Cai, Mark Borysiak, Boyang Han, David Chen, Richard D. Piner, Luigi Colombo and Rodney S. Ruoff, "Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes", *Nano lett.*, **9** (12) (2009) 4359.
8. P. Blake1, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim, "Making graphene visible", *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007) 063124.
9. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim, "Raman spectrum of graphene and graphene layers", *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 187401.
10. Xuesong Li, Carl W. Magnuson, Archana Venugopal, Rudolf M. Tromp, James B. Hannon, Eric M. Vogel, Luigi Colombo and Rodney S. Ruoff, "Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper", *J. Am. Chem. Soc.*, **133**(9) (2011) 2816.