



〈연구논문〉

수평형 유도결합 플라즈마를 이용한 그래핀의 질소 도핑에 대한 연구

조성일, 정구환*

강원대학교 대학원 신소재공학과

A Study on Nitrogen Doping of Graphene Based on Optical Diagnosis of Horizontal Inductively Coupled Plasma

Sung-Il Jo and Goo-Hwan Jeong*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Graduate School of Kangwon National University, Chuncheon 24341, Republic of Korea

(Received 15 December, 2021 ; revised 27 December, 2021 ; accepted 28 December, 2021)

Abstract

In this study, optical diagnosis of plasma was performed for nitrogen doping in graphene using a horizontal inductively coupled plasma (ICP) system. Graphene was prepared by mechanical exfoliation and the ICP system using nitrogen gas was ignited for plasma-induced and defect-suppressed nitrogen doping. In order to derive the optimum condition for the doping, plasma power, working pressure, and treatment time were changed. Optical emission spectroscopy (OES) was used as plasma diagnosis method. The Boltzmann plot method was adopted to estimate the electron excitation temperature using obtained OES spectra. Ar ion peaks were interpreted as a reference peak. As a result, the change in the concentration of nitrogen active species and electron excitation temperature depending on process parameters were confirmed. Doping characteristics of graphene were quantitatively evaluated by comparison of intensity ratio of graphite (G)-band to 2-D band, peak position, and shape of G-band in Raman profiles. X-ray photoelectron spectroscopy also revealed the nitrogen doping in graphene.

Keywords : Graphene, Defect-suppressed doping, Inductively coupled plasma, Optical emission spectroscopy, Electron excitation temperature

1. 서 론

그래핀(Graphene)은 한 점의 탄소층으로 구성된 2차원 탄소나노소재로, 고유의 물리적 특성과 우수한 물성으로 인해 지속적인 관심을 받아왔다[1]. 특히, 넓은 표면적과 높은 전하 이동성 및 영률과 같은 특성으로 인해 센서, 에너지 저장소재, 전자 소자, 기능성 복

합체 등 다양한 분야로의 응용 연구들이 현재까지도 활발하게 진행되고 있다[2-5]. 하지만 그래핀은 밴드 갭(Band gap)이 존재하지 않아 반도체 특성을 띄지 않으므로, 전자 산업으로의 실제 적용을 위해서는 도핑 등을 통한 전하 이동도 향상과 에너지밴드 제어와 같은 그래핀의 전자구조 제어가 필수적이다. 도핑은 재료의 전기적 특성 변화를 위해 전자를 주거나 받을 수 있는 도펀트(Dopant)를 첨가하는 방법으로 치환 도핑, 화학적 도핑 등이 보고되었다. 치환 도핑은 그래핀의 탄소 원자를 질소 혹은 붕소와 같은 헤테로원자(Heteroatom)로 치환하는 방법이며, 화학적 도핑은

*Corresponding Author: : Goo-Hwan Jeong
Department of Advanced Materials Science and Engineering, Kangwon National University
Tel: +82-33-250-6268 ; Fax: +82-33-259-5548
E-mail: ghjeong@kangwon.ac.kr

도펀트를 포함한 화학 물질을 그래핀 표면과 접촉시킴으로써 도핑하는 방법이다. Zhen-Huan Sheng *et al.*은 붕소 산화물이 있는 반응기에서 열처리를 통해 그래핀의 붕소 치환 도핑을 보고하였으며[6], Yumeng Shi *et al.*은 CVD 그래핀을 Au 혼합액에 침지함으로써 그래핀 표면에 Au 화학적 도핑을 보고하였다[7]. 이러한 열처리 및 침지 공정은 그 과정과 제어가 간단하나, 고온에서 장시간의 처리와 액상에서의 그래핀 특성 변화 등의 문제가 발생하여 산업 분야로 실제 적용하기에는 아직 무리가 있는 실정이다. 한편, 치환 도핑의 또 하나의 방법으로 도펀트를 포함한 가스의 플라즈마를 이용한 방법이다. 플라즈마를 이용한 치환 도핑은 단시간에 효율적인 도핑이 가능하고 공정변수를 통해 도핑 정도의 제어가 가능하다는 이점이 있어, 이를 이용한 도핑 연구도 활발히 진행되고 있다[8,9].

하지만 플라즈마 처리 중에 그래핀의 구조적인 결함을 야기하여 물성 저하가 발생할 수 있으므로, 플라즈마의 진단을 통해 주요매개변수와 공정변수의 영향을 확인함으로써 도핑에 적합한 플라즈마를 발현하는 것이 우선으로 요구된다. 플라즈마 진단 방법으로는 크게 전기적 진단법과 광학적 진단법으로 구분되며, 정전기적 탐침(Langmuir probe)법과 발광분광법(Optical emission spectroscopy, OES)법이 가장 보편적으로 사용되고 있다. 하지만 정전기적 탐침법은 탐침이 플라즈마에 직접 노출되어 탐침의 손상 및 오염의 가능성을 갖고 있다. 반면 OES법은 플라즈마에서 발생하는 빛의 스펙트럼을 이용하는 비접촉 진단 방법이라는 장점이 있어, 연구뿐만 아니라 산업 분야에서도 넓게 사용되고 있다. 본 연구에서는 수평형 반응기로 구성된 유도 결합 플라즈마(Inductively coupled plasma, ICP) 장치를 이용한 그래핀의 도핑 공정에서 플라즈마의 광학적 진단법인 OES를 통해 공정 변수에 따른 활성종의 농도와 전자여기온도를 확보하고 그래핀의 도

핑과 구조적 결함에 미치는 영향을 고찰하였다.

도펀트 및 플라즈마의 가스로는 화학적으로 안정할 뿐만 아니라 그래핀의 전자구조 제어에 이용이 되어 온 질소를 선정하였다. 공정 변수로는 플라즈마의 인가전력과 공정압력, 처리시간으로 설정하였으며, 각 조건에 따른 OES(AvaSpec-UL2048L) 진단 결과를 기반으로 Boltzmann plot법을 이용하여 전자여기온도(Electron excitation temperature, T_{exc})를 확보하였다. T_{exc} 는 플라즈마 내 분자종을 여기(Excitation)시키는 전자의 온도를 의미하며, 플라즈마의 주요변수인 전자온도와 그 변화 양상이 유사한 것으로 알려졌다[10]. OES 분석 시 Ar 이온 피크를 기준(Reference) 피크로 사용하기 위해 진단 시 Ar을 5 % 첨가하였다. 그래핀의 도핑 및 구조적 평가는 Raman 분광법(Horiba Aramis)과 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ThermoVG, Sigma Probe)을 이용하였다.

2. 실험방법

그래핀은 기계적 박리법(Exfoliation)과 열화학기상증착법(Thermal chemical vapor deposition, TCVD)의 두 종류의 방법을 이용하여 준비되었다. 기계적 박리법을 통한 그래핀은 결함이 거의 없는 우수한 결정성을 가지므로 플라즈마 공정 변수의 영향을 정밀하게 확인하기 위해 사용되었으며, 300 nm 두께의 SiO_2 가 증착된 실리콘 기판에 Kish 흑연으로부터 물리적으로 분리하여 준비하였다. 하지만 박리그래핀은 박리된 플레이크의 수가 제한되어 있고, 100 mm² 이하의 작은 크기로 인해 물성 평가가 제한된다. XPS와 같이 비교적 큰 크기의 시편이 요구되는 분석을 위해 TCVD법을 통해 대면적으로 합성된 그래핀을 이용하였다. 합성 기판과 촉매로는 200 μm 두께의 Mo sheet와 전자빔증착법으로 증착한 200 nm 두께의

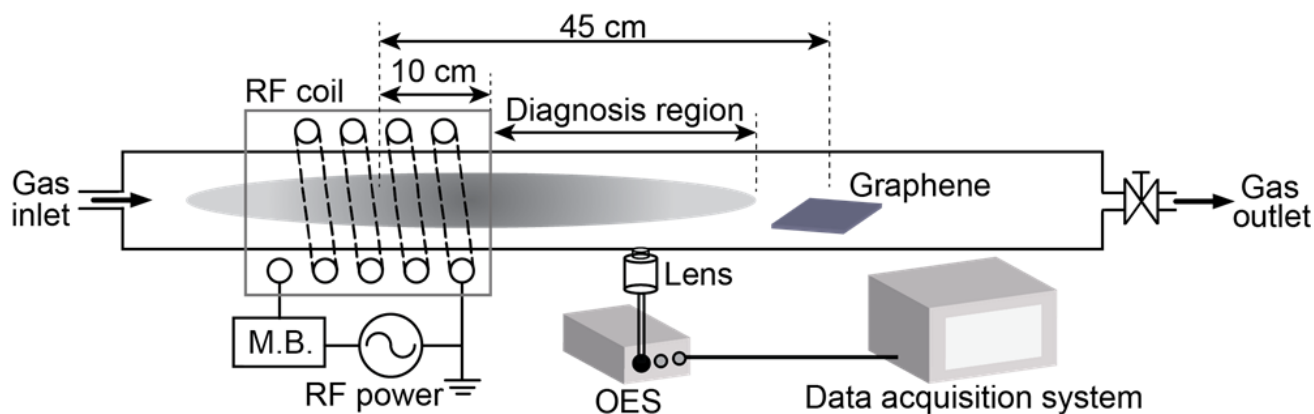


Fig. 1. Schematic illustration of inductively coupled plasma system.

Ni을 각각 사용하였다. 합성된 그래핀은 메탄(CH_4)을 원료가스로 사용하여 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 합성되었다. 합성된 그래핀의 광학적 분석을 수행하기 위해 습식 전사 공정을 이용하여 SiO_2 가 증착된 실리콘 기판으로 전사하였으며, 그 층수 및 크기를 광학현미경(Olympus, BX41M-LED)과 라만분광기를 이용하여 확인한 결과, 평균 지름이 약 $20\text{ }\mu\text{m}^2$ 인 단층 그래핀으로 측정되었다. 그래핀의 질소 도핑은 수평형 반응기로 구성된 ICP 장치를 이용하여 수행되었으며, 장치의 모식도를 그림 1에 나타내었다. 그래핀은 가스 유동 방향과 초기 수행된 실험 결과를 바탕으로 RF-coil로부터 가스 배기구 방향으로 45 cm 이격된 지점에 위치하였다. 플라즈마 가스로는 질소가스를 사용하였으며, OES 진단 시에는 Ar 이온의 피크를 기준으로 사용하기 위해 Ar 가스를 5 % 혼합하였다. 플라즈마 진단은 RF-coil로부터 10 cm 이격된 지점부터 플라즈마 확산 영역까지 1 cm 간격으로 수행되었다. 먼저 로터리펌프를 이용하여 0.04 Torr 이하의 진공 상태를 형성한 뒤, 질소가스를 유입시킴과 함께 로터리 밸브를 조절하여 설정된 공정압력인 $0.5, 1.5, 2.5, 3.5\text{ Torr}$ 를 형성하였다. 이후 $75, 100, 150, 200\text{ W}$ 의 인가전력으로 플라즈마를 방전시킨 뒤, $10, 30, 60, 90, 120$ 초 동안 그래핀을

노출시킴으로써 질소 도핑을 수행하였다.

공정조건에 따른 플라즈마 진단은 공정변수에 따른 대표적인 질소 라디칼인 $\text{N}_2, \text{N}_2^+, \text{N}$ 피크의 강도와 Boltzmann plot법을 이용하여 확보한 T_{exc} 의 변화를 확인함으로써 수행되었다. 처리된 그래핀의 특성평가를 위한 라만분광법 분석의 경우, 파장이 532 nm 인 레이저를 이용하였으며, 입사 반경을 $1\text{ }\mu\text{m}$ 로 조절하였다. 또한, 측정 시 레이저에 의한 그래핀의 손상을 배제하기 위해 레이저의 파워를 3 mW 이하로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 본 연구에서 사용된 박리 그래핀과 공정조건에 따라 처리된 그래핀의 라만 스펙트럼 결과를 보여준다. 일반적으로 그래핀의 구조적인 결함이나 층수와 같은 구조적인 특성뿐만 아니라 도핑의 저동도 라만 스펙트럼을 통해 확인이 가능한 것으로 알려져 있다. 그래핀의 라만 스펙트럼에는 $1350, 1580, 2700\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 나타나는 D-, G-, 2D-band 피크가 대표적으로 존재한다. 이 중 결함의 정도는 D-와 G-band 피크의 강도비(Intensity ratio)인 I_D/I_G 를 이용하여 정량적으로

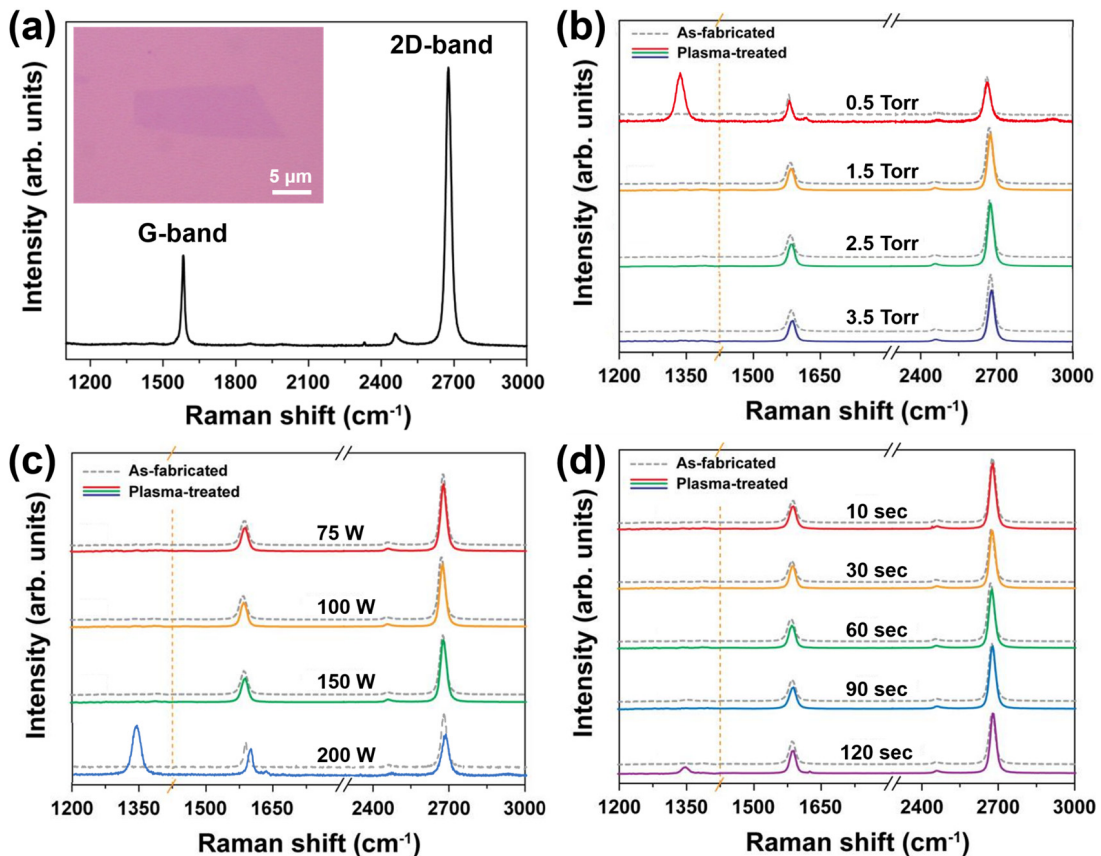


Fig. 2. (a) Raman spectra of exfoliated graphene. Inset is an optical microscope image. Raman spectra from plasma-treated graphene with (b) working pressure, (c) plasma power, and (d) treatment time.

평가가 가능하며, 층수는 G-와 2D-band 피크의 강도 비(I_G/I_{2D})뿐만 아니라 2D-band 피크의 형태와 위치를 통해 확인이 가능하다고 알려져 있다[11,12]. 또한, 도핑 된 그래핀에서는 도핑에 의한 캐리어와 격자 진동의 상호작용으로 인해 G-band 피크 위치(ω_G)가 업쉬프트(up-shift)되고 반치폭(FWHM_G)이 감소한다는 연구가 보고되었다[13,14]. 본 연구에서도 플라즈마 처리된 그래핀의 라만 스펙트럼에서 ω_G 와 FWHM_G의 변화를 통해 도핑 정도를 확인하였다.

처리되지 않은 박리 그래핀은 D-band 피크가 존재하지 않고, I_G/I_{2D} 와 2D-band의 위치가 각각 약 0.18, 2680 cm^{-1} 인 것을 통해 매우 우수한 결정성의 단층 그래핀임을 확인할 수 있다[그림 2(a)]. 그림 2(b)-(d)는 플라즈마 처리 전과 후의 그래핀의 라만 스펙트럼으로 그림 2(b)는 인가전력과 처리시간이 각각 100 W, 60초일 때 공정압력에 따른 결과이다. 공정압력이 0.5 Torr에서 3.5 Torr로 증가한 경우, ω_G 와 FWHM_G의 변화량이 각각 2.32 cm^{-1} 에서 1.86 cm^{-1} 로, 4.90 cm^{-1} 에서 -1.32 cm^{-1} 로 감소하였으며, 0.5 Torr의 압력조건에서는 D-band 피크가 발생하면서 I_D/I_G 및 I_G/I_{2D} 값이 각각 2.30과 0.65로 증가한 것을 통해 구조적 손상이 발생함을 확인하였다. 공정압력이 1.5 Torr이고 처리시간이 60초일 때 인가전력을 75 W에서 200 W로 증가한 경우에는 ω_G 와

FWHM_G의 변화량이 각각 1.20 cm^{-1} 에서 10.38 cm^{-1} 로, 1.76 cm^{-1} 에서 2.77 cm^{-1} 로 증가하였으며, 200 W일 때 I_D/I_G 및 I_G/I_{2D} 값이 각각 1.80, 0.68로 증가하였다[그림 2(c)]. 그리고 100 W, 1.5 Torr 조건에서 처리시간에 따른 ω_G 와 FWHM_G의 변화량을 확인한 결과, 처리시간이 10초에서 60초로 증가하였을 때는 각각 0.29 cm^{-1} 에서 1.96 cm^{-1} 로 증가, -2 cm^{-1} 에서 -2.84 cm^{-1} 로 감소하고, 60초에서 120초로 증가한 경우는 각각 1.44 cm^{-1} 로 감소, 0.20 cm^{-1} 로 증가하였다[그림 2(d)]. 얻은 결과를 기반으로, D-band 피크가 발생하지 않고 $7.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 의 가장 우수한 레벨로 도핑된 1.5 Torr, 100 W에서 처리시간 60초의 조건이 최적의 도핑조건으로 확인되었다. 이후 공정조건에 따른 플라즈마의 변화와 그 영향을 고찰하기 위해 OES 진단을 수행하였다.

그림 3(a)-(d)는 인가전력이 100 W이고 공정압력이 각각 0.5, 1.5, 2.5, 3.5일 때 진단 위치에 따른 질소 플라즈마의 OES 스펙트럼이며, 그림 4(a)-(d)는 공정압력이 1.5 Torr이고 인가전력이 각각 75, 100, 150, 200 W일 때 진단 위치에 따른 OES 스펙트럼이다. 모든 조건에서 플라즈마 발생부인 RF-coil로부터 거리가 멀어짐에 따라 발광 강도가 감소하였으며, 공정압력이 증가함에 따라 플라즈마의 확산거리와 발광 강도가 감소하고 인가전력이 증가 시 플라즈마의 확산

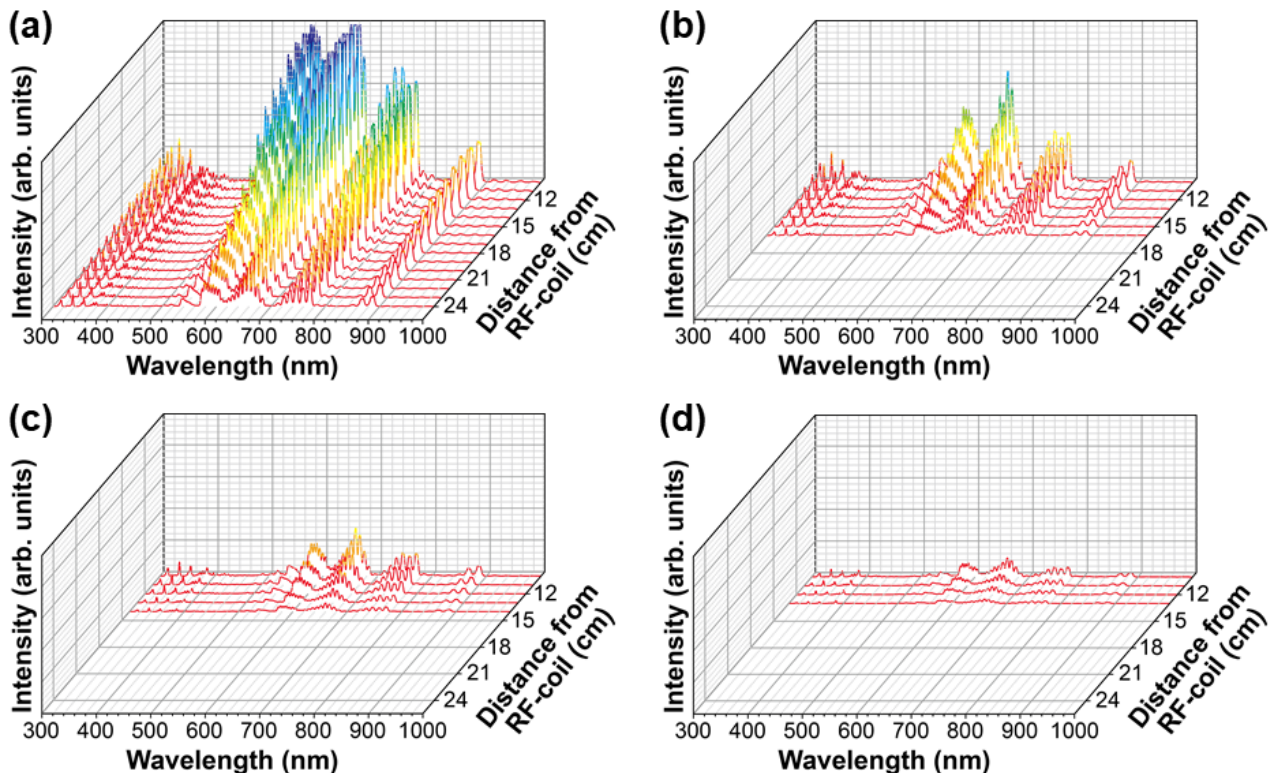


Fig. 3. OES spectra of diffused plasma depending on diagnosis position. The plasma power is 100 W and working pressure is (a) 0.5, (b) 1.5, (c) 2.5, and (d) 3.5 Torr.

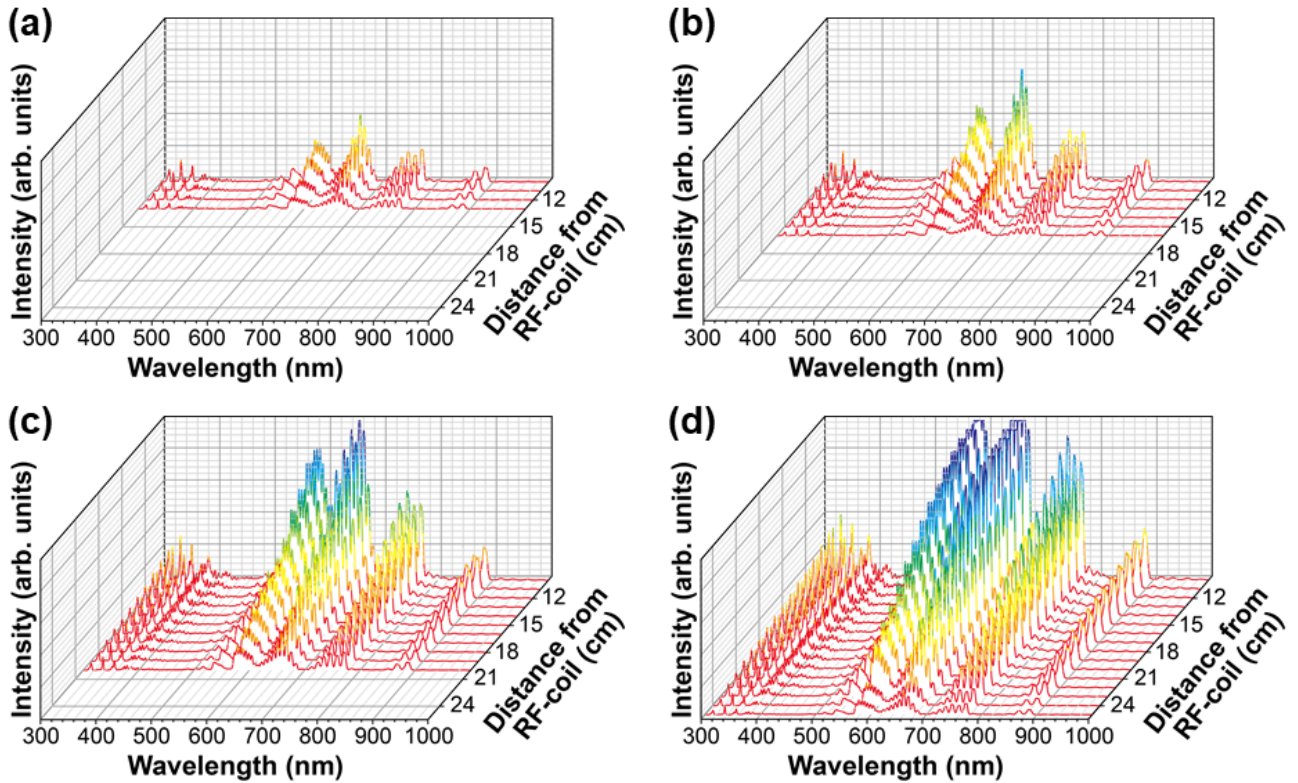


Fig. 4. OES spectra of diffused plasma depending on diagnosis position when working pressure is 1.5 Torr and plasma power is (a) 75, (b) 100, (c) 150, and (d) 200 W.

거리와 발광 강도가 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 평균자유행정(mean free path, λ_{mfp})을 통해 고찰할 수 있다. λ_{mfp} 은 하나의 입자가 다른 입자와 충돌하기까지 이동하는 평균거리를 의미하며 다음의 식(1)으로 표현된다[15].

$$\lambda_{mfp} = \frac{1}{n\sigma} \tag{1}$$

여기서 n 은 기체의 밀도, σ 는 원자의 충돌단면적(collisional cross-section)이다. 일반적으로 충돌단면적은 πr^2 으로 표현되며 본 연구에서는 질소 분자만 해당되므로 일정하다. 공정압력이 증가하게 되면 반응기 내 기체의 밀도가 증가하므로 λ_{mfp} 가 감소하여 입자와 입자뿐만 아니라, 입자와 반응기 내벽 간 충돌 빈도도 증가한다. 따라서 충돌로 인해 입자 및 전자의 운동에너지의 손실이 발생하여 플라즈마의 확산거리와 발광 강도는 거리에 따라 감소하는 것으로 사료된다. 플라즈마의 인가전력이 증가하는 경우 기체의 밀도와 충돌단면적의 변화가 없으므로 λ_{mfp} 가 일정하나, RF-coil에 의한 전기장의 세기 및 범위가 증가하게 된다. 이로 인해 반응기 내 전자의 운동에너지가 증가하고 기체 분자를 여기시키는 빈도와 범위가 증가하여 플라즈마의 확산거리 및 발광 강도가 증가하는 것으로

사료된다. 모든 공정 조건에서 공통적으로 RF-coil로부터 거리가 멀어질수록 플라즈마의 발광 강도가 감소하였는데, 이는 전력의 공급부인 RF-coil 영역에서 발생한 높은 에너지의 전자가, 전자와 입자 혹은 입자와 입자 등의 연쇄적인 충돌과정에 의해 에너지가 소모되기 때문에 나타난 결과로 사료된다.

공정변수에 따른 플라즈마의 변화와 그래핀 도핑에 미치는 주요 질소 종의 영향을 명확하게 확인하기 위해 대표적인 질소 라디칼(radical)인 N_2 , N_2^+ , 그리고 N의 광 방출 강도의 변화를 확인하였다. 그림 5의 (a)-(c)는 플라즈마의 인가전력이 100 W일 때, 337.1, 391.4, 746.8 nm에서 나타나는 N_2 , N_2^+ , N 피크의 강도를 각각 공정압력과 진단 위치에 따라 나타낸 그래프이다. 3종 모두 공정압력이 증가함에 따라 발광 강도와 범위가 감소하였으며, RF-coil로부터 거리가 멀어질수록 발광 강도가 감소하였다. 그리고 공정압력이 1.5 Torr일 때 인가전력과 진단 위치에 따른 각 피크의 강도는 인가전력이 증가함에 따라 증가하고, RF-coil로부터 멀어질수록 감소하였다[그림 5(d)-(f)].

라디칼의 광 방출 광도의 변화를 설명하기 위해 Boltzmann plot법을 이용하여 공정변수에 따른 플라즈마의 T_{exc} 의 변화를 확인하였다. T_{exc} 는 에너지 준위 j 에서 준위 k 로의 전이에 해당되는 방출 강도인 I_{jk} 를

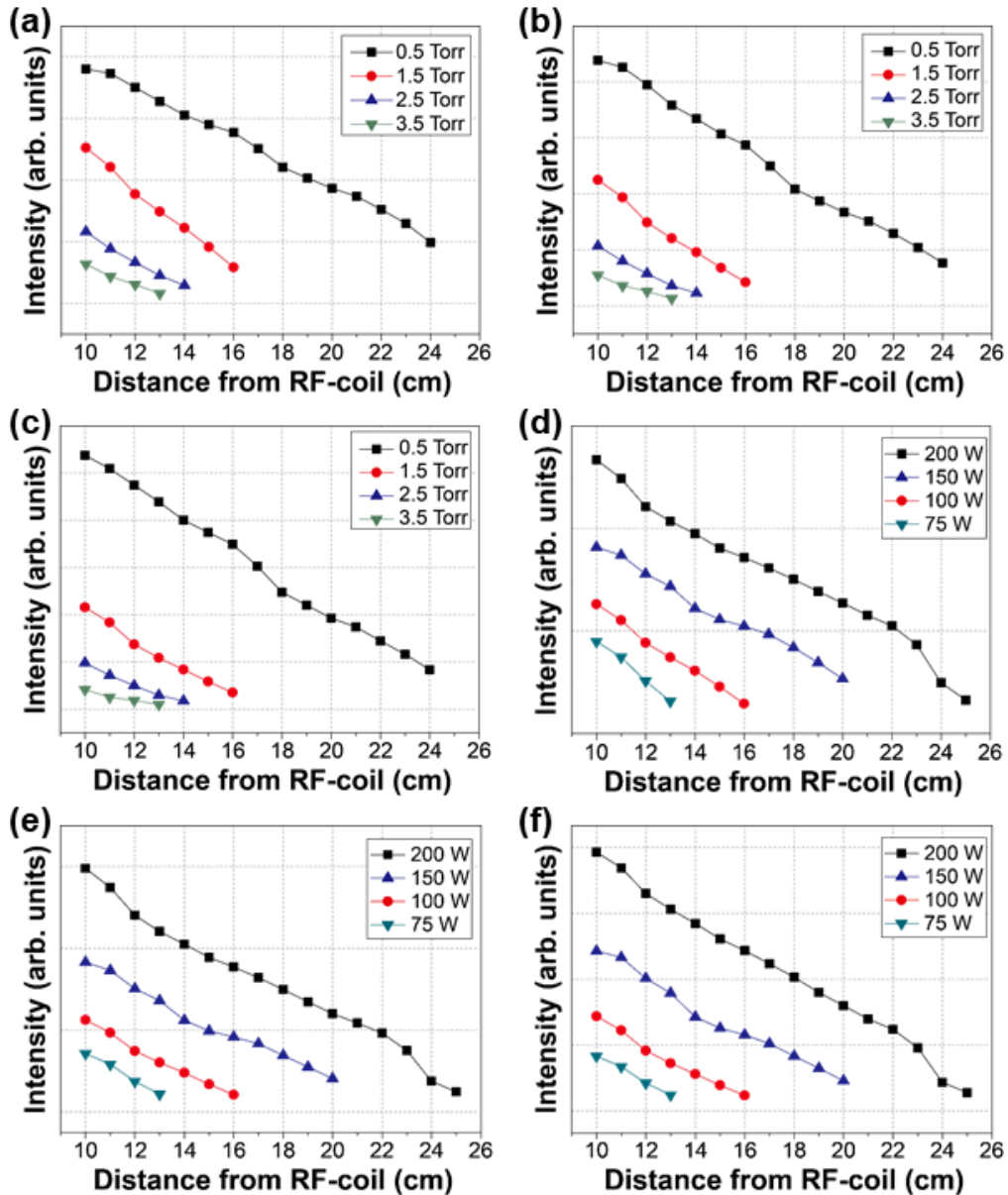


Fig. 5. Peak intensities of (a) N₂, (b) N₂⁺, and (c) N radicals depending on diagnosis position with various working pressures at 100 W. Peak intensities of (d) N₂, (e) N₂⁺, and (f) N radicals depending on diagnosis position with various plasma powers at 1.5 Torr.

통해 확보할 수 있으며, 방출 준위의 모집단에서 볼츠만 분포를 가정했을 때 I_{jk} 와 T_{exc} 의 관계는 다음과 같은 식(2)으로 표현된다[16-18].

$$\ln\left(\frac{I_{jk}\lambda_{jk}}{A_{jk}g_j}\right) = -\frac{E_j}{kT_{exc}} + Const. \quad (2)$$

여기서 λ_{jk} 는 해당 전이의 파장이며, A_{jk} 와 g_j 는 각각 아인슈타인 전이확률(Einstein probability)과 통계적 무게(statistical weight)이다. 그리고 E_j 와 k 는 각각 전이가 발생하는 에너지레벨의 차이와 볼츠만 상수를 의미한다. 본 연구에서는 화학적으로 안정하고 전이 단계가 간단한 Ar 피크를 Boltzmann plot법에 적

용하였으며, 각 피크의 매개변수는 미국 표준기술협회(National institute of standards and technology, NIST)의 atomic spectra database를 통해 확보하였다[19]. 사용된 피크의 정보는 표1에 나타내었다. 이후 T_{exc} 는 Boltzmann plot의 기울기로부터 얻어지며, 공정변수에 따른 OES 스펙트럼을 이용하여 그 변화를 확인하였다(그림 6). 먼저 그림 6(a)에 공정변수에 따른 T_{exc} 의 변화를 확인해본 결과, RF-coil로부터 10 cm 이격된 거리를 기준으로 하였을 때 공정압력이 0.5 Torr에서 3.5 Torr로 증가함에 따라 약 4750 K에서 4150 K으로 감소하였으며, 인가전력이 75 W에서 200 W로 증가하면서 약 4230 K에서 4420 K으로 증가하였다.

Table. 1. OES spectral line parameters of Ar used to obtain T_{exc} using the Boltzmann plot method.

λ_{jk} (nm)	E_j (eV)	g_j	A_{jk} (s^{-1})
355.53	15.04	5	2.7E+05
377.14	15.01	3	7.0E+04
419.95	14.69	3	2.57E+06
470.36	14.46	3	1.09E+05
706.92	13.3	5	3.8E+06
852.38	13.28	3	1.39E+07
912.55	12.91	3	1.89E+07

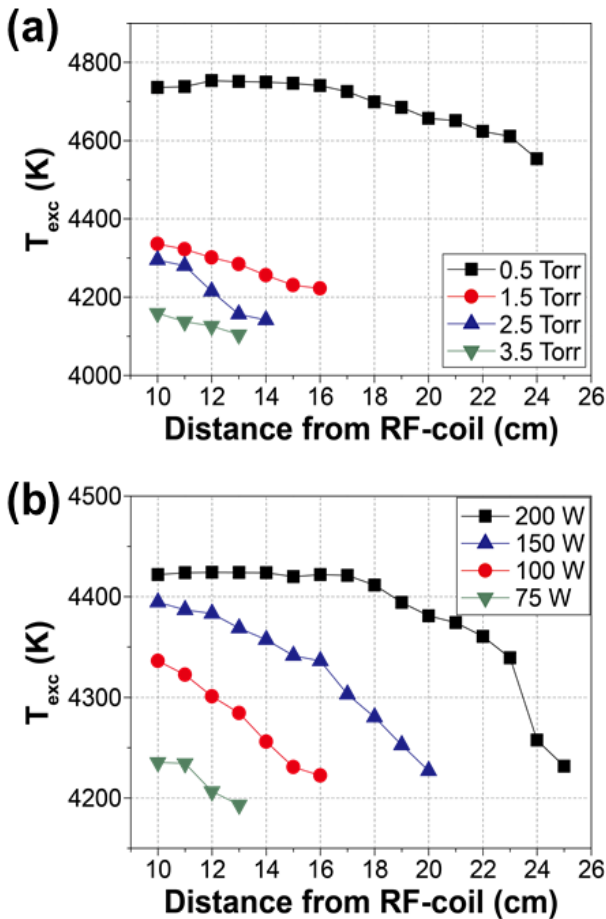


Fig. 6. Variation of T_{exc} with distance from RF-coil at various (a) working pressures at 100 W and (b) plasma powers at 1.5 Torr.

공정압력이 낮으면 반응기 내 기체의 밀도가 감소하여 입자 간 충돌로 인한 운동에너지의 손실이 감소한다. 반면 압력이 증가하는 경우는 λ_{mfp} 의 감소로 인해 충돌 빈도가 증가하여 T_{exc} 가 감소하는 것으로 볼 수 있다. 인가전력의 경우, RF-coil의 전기장의 세기 및

범위가 증가하여 전자의 운동에너지가 증가하므로 인가전력이 증가함에 따라 T_{exc} 가 증가하는 것으로 사료된다. 결과적으로 T_{exc} 는 라디칼 종의 광 방출 강도와 그 변화 양상이 유사한 것을 확인하였는데, 이는 T_{exc} 가 입자를 여기 시키는 전자의 에너지를 의미하므로, 활성종의 농도와 직접적인 연관성을 가져 나타난 결과로 보인다. OES 진단 결과를 그래핀의 도핑 결과와 결부시키면, 낮은 공정압력 조건인 0.5 Torr인 경우와 높은 인가전력인 150, 200 W의 경우, 다른 조건에 비해 높은 질소 라디칼의 농도와 T_{exc} 가 발생되나, 과도한 이온 충돌로 인해 그래핀의 구조적 손상이 야기된 것으로 사료된다.

앞에서 도출한 최적조건인 100 W, 1.5 Torr에서 60초 동안 플라즈마 처리된 그래핀의 도핑 효과를 확인하기 위해 TCVD법으로 합성된 그래핀을 이용하여 플라즈마 처리 전과 후에 Raman 분광법 및 XPS 분석을 수행하였다(그림 7). 그림 7(a)는 플라즈마 처리 전과 후의 CVD 그래핀의 라만 스펙트럼이다. 처리 전과 후의 I_D/I_G 값이 각각 0.27과 0.277이며, I_G/I_{2D} 값이 각각 0.6과 0.66인 것을 통해 플라즈마 처리 후에도 구조적 결함의 발생은 거의 없는 것을 확인하였다. 또한, ω_G 와 $FWHM_G$ 의 변화량을 확인한 결과, 각각 1.98 cm^{-1} , -3.67 cm^{-1} 로 박리그래핀을 사용한 경우의 결과와 유사한 것을 확인하였다. 그림 7(b)의 플라즈마

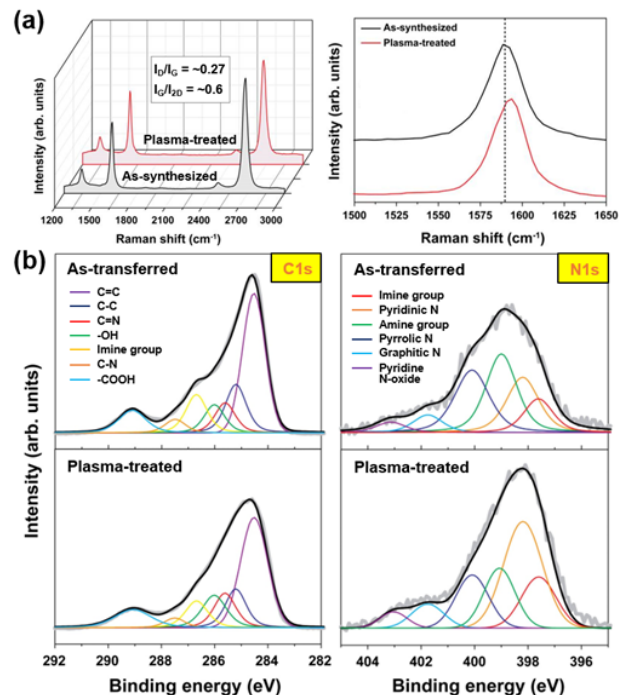


Fig. 7. (a) Raman and (b) XPS spectra before and after plasma treatment on graphene synthesized using TCVD method.

처리 전과 후 XPS 스펙트럼의 C 1s와 N 1s 피크를 살펴보면, 처리 후 285.6 eV에 존재하는 C=N 결합에 의한 피크와 N 1s 피크의 강도가 증가한 것을 통해 그래핀의 질소 도핑을 확인하였다. 이 때, 플라즈마 처리되지 않은 그래핀의 N 1s 피크의 존재는 전사과정에서 영향을 받아 발생한 것으로 사료된다. C-N 결합의 종류로는 Imine group (397.6 eV), Pyridinic N (398.2 eV), Amine group (399.1 eV), Pyrrolic N (400.2 eV), Graphitic N (401.7 eV) 등이 알려져 있는데[20], 특히 Pyridinic N 결합에 의한 도핑이 우세한 것을 확인하였다. 도핑의 정도는 N 1s 피크와 C 1s 피크의 강도비를 통해 플라즈마 처리 전 6.2 %에서 처리 후 8.0 %로 질소가 도핑된 것을 확인하였다. 본 연구에서 도핑 처리된 그래핀을 전계효과소자(Field effect transistor)로 제작하여 전자수송 특성을 측정하고, 도핑효과를 정량적으로 비교하는 일은 현재 진행 중에 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 수평형 반응기로 구성된 유도 결합 플라즈마(ICP) 시스템을 이용하여 그래핀의 질소 도핑을 수행하고, 공정조건에 따른 플라즈마의 광학적 진단 결과를 기반으로 플라즈마의 영향을 고찰하였다. 그래핀은 기계적 박리법과 TCVD로 제작한 것을 이용하였으며, 공정압력, 인가전력, 처리시간을 다양하게 설정하여 그래핀의 도핑과 플라즈마의 광학적 진단을 수행하였다. 실험 결과, 0.5 Torr의 낮은 압력 조건과 150, 200 W의 높은 인가전력에서 높은 전자여기온도(Electron excitation temperature, T_{exc})와 라디칼 농도를 확인하였으며, 이로 인해 그래핀의 구조적 손상이 발생하는 것을 확인하였다. 결과적으로, 손상이 발생하지 않는 최적의 도핑 조건으로 1.5 Torr, 100 W에서 처리시간 60초의 조건을 도출하였으며, 라만분광법과 XPS 분석을 통해 각각 $7.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 의 도핑 레벨과 8 at.%의 도핑 정도를 확인하였다.

후 기

이 논문은 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2018R1D1A1B07048870). 본 연구에서 분석의 일부는 강원대학교 공동실험실습관에서 진행되었음.

References

- [1] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, Graphene-based ultracapacitors, *Nano Lett.*, 8 (2008) 3498.
- [2] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nat. Mater.*, 6 (2007) 652.
- [3] S. Wang, P. K. Ang, Z. Q. Wang, A. L. L. Tang, J. T. L. Thong, K. P. Loh, High mobility, printable, and solution-processed graphene electronics, *Nano Lett.*, 10 (2010) 92.
- [4] S. P. Pang, H. N. Tsao, X. L. Feng, K. Müllen, Patterned graphene electrodes from solution-processed graphite oxide films for organic field-effect transistors, *Adv. Mater.*, 21 (2009) 3488-3491.
- [5] X. Wang, L. J. Zhi, K. Müllen, Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells, *Nano Lett.*, 8 (2008) 323.
- [6] Z. H. Sheng, H. L. Gao, W. J. Bao, F. B. Wang, X. H. Xia, Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 390.
- [7] Y. Shi, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, L. J. Li, J. Kong, Work function engineering of graphene electrode via chemical doping, *ACS Nano*, 4 (2010) 2689-2694.
- [8] Y. C. Lin, C. Y. Lin, P. W. Chiu, Controllable graphene N-doping with ammonia plasma, *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010) 133110.
- [9] Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson, J. Li, Y. Lin, Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing, *ACS Nano*, 4 (2010) 1790-1798.
- [10] H. Park, S. J. You, W. Choe, Correlation between excitation temperature and electron temperature with two groups of electron energy distributions, *Phys. Plasmas*, 17 (2010) 103501.
- [11] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec,

- D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.*, 97 (2006) 187401.
- [12] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.*, 473 (2009) 51.
- [13] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, A. Pinczuk, Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene, *Phys. Rev. Lett.*, 98 (2007) 166802.
- [14] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood, Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nat. Nanotechnol.*, 3 (2008) 210.
- [15] M. Brünglinghaus, Mean free path, European Nuclear Society (2011).
- [16] P. W. J. M. Boumans, Inductively coupled plasma emission spectroscopy part 2, Wiley, New York (1987) Chap. 10.
- [17] W. Lochte-Holtgreven, Plasma Diagnostics, AIP, New York (1995).
- [18] S. Y. Moon, W. Choe, H. S. Uhm, Y. S. Hwang, and J. J. Choi, Characteristics of an atmospheric microwave-induced plasma generated in ambient air by an argon discharge excited in an open-ended dielectric discharge tube, *Phys. Plasmas*, 9 (2002) 4045.
- [19] NIST, Atomic spectra database, <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- [20] Y. Nakayama, F. Soeda, A. Ishitani, XPS study of the carbon fiber matrix interface *Carbon*, 28 (1990) 21.