

금속/그래핀 이중 구조 와이어의 합성 및 전기적 특성 연구

정민희¹ · 김동영¹ · 노호균¹ · 신한균² · 이효종² · 이상현^{1,†}

¹전남대학교 화학공학부

²동아대학교 신소재공학과

A Study on Growth of Graphene/metal Microwires and Their Electrical Properties

Minhee Jeong¹, Dongyeong Kim¹, Hokyun Rho¹, Han-Kyun Shin², Hyo-Jong Lee², and Sang Hyun Lee^{1,†}

¹Department of Advanced Chemicals & Engineering, Chonnam National University, 77 Yong-bong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

²Department of Metallurgical Engineering, Dong-A University, Busan 49315, Republic of Korea

(Received March 16, 2021; Corrected March 27, 2021; Accepted March 30, 2021)

초 록: 본 연구에서는 금속 와이어를 촉매로 화학기상증착법을 이용하여 그래핀을 합성하고 구조 및 전기적 특성 변화를 분석하였다. 구리와 니켈의 탄소에 대한 용해도 차이로 인해 구리와이어에서는 단층 그래핀이 성장하였고, 니켈와이어의 표면에는 다층 그래핀이 성장되었다. 또한, 고온의 그래핀 성장 조건에서 구리와 니켈의 재결정화를 통해 결정립의 크기가 증가한 것을 확인하였다. 표면에 그래핀이 합성된 구리와이어의 경우, 최대전류허용치는 $1.91 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 으로 합성 전 구리와이어에 비해 약 27% 향상되었다. 이와 유사하게, 다층 그래핀이 합성된 니켈와이어의 경우에도 최대전류허용치는 순수한 니켈와이어 대비 약 36% 향상된 $4.41 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 으로 측정되었다. 이러한 그래핀/금속 복합소재의 우수한 전기적 특성은 고전류를 요구하는 소자 및 부품에서 안정적인 전기적 흐름을 공급하는데 기여할 수 있을 것이다.

Abstract: In this study, graphene layer was grown on metal microwire using chemical vapor deposition. The difference of carbon solubility between copper and nickel resulted in the formation of mono-layer and multi-layer graphene were formed on the surfaces of copper and nickel microwires, respectively. During the growth of graphene at high temperature, copper and nickel were recrystallized and the grain size increased. The ampacity of graphene/copper microwire was improved by approximately 27%, $1.91 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$, compared to pristine copper microwire. Similar to this behavior, the ampacity of multilayer graphene/nickel microwire was $4.41 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ which is about about 36% improved compared to the pure nickel microwire. The excellent electrical properties of graphene/metal composites are beneficial for supplying the electrical energy to the high-power electronic devices and equipment.

Keywords: Graphene, Metal, Chemical vapor deposition, Electrical properties, Ampacity

1. 서 론

신재생 에너지를 통해 생성된 전력 장거리 수송부터 마이크로 전자소자의 인터커넥터의 미세 영역에까지 다양한 분야에서 현재 사용되고 있는 금속 소재 보다 우수한 전기 전도성 물질에 대한 필요성이 대두되고 있다. 이러한 전도성 소재는 다양한 응용 분야 및 환경에서 사용되기 위해, 전기적 특성 이외의 경량, 외부 환경에 대한 안정성, 기계적 강도 및 유연성 등 다양한 특성이 요구된다. 구리와 알루미늄은 가장 대표적인 전기 전도체로서 높은 전기전도성을 가지고 있기 때문에 폭넓게 사용되고 있다. 하지만, 구리와 알루미늄과 같은 금속 물질은 고

전류하에서 금속 이온이 이동하는 electromigration 현상에 의해 집적화된 전자소자 및 고전력 수송을 위한 소재로서 한계가 있다.¹⁾ 또한, 마이크로 이하의 금속 전도체의 경우 넓은 비표면에서의 전자의 비탄성 산란(inelastic scattering)은 전기 및 열 전도도를 급격히 낮아지게 하는 요인이 된다.²⁾ 이러한 전기 및 열적 특성의 저하는 전기적 신호의 지연 및 소자의 불안정성을 유발하게 된다.

최근 금속보다 100배 이상의 최대전류허용치 (Ampacity, 약 10^9 A/cm^2)을 갖는 그래핀, 탄소나노튜브와 같은 탄소 소재가 금속을 대체할 수 있는 물질로 각광받고 있다.³⁻⁵⁾ 탄소 소재 중 하나인 그래핀은 탄소 원자 간의 공유 결합으로 이루어진 단층 2차원 물질로서 낮은 저항, 우수한

[†]Corresponding author

E-mail: leeshyun@jnu.ac.kr

© 2021, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기계적 특성과 높은 열전도율을 가지고 있다. 하지만 그래핀의 경우 금속에 비해 전도도가 낮아 단일 소재로 사용하기에 한계가 있다. 이러한 두 물질의 장점을 극대화하고 단점을 보완하기 위하여 탄소와 금속의 복합 구조에 대한 연구가 수행되고 있다.⁶⁻¹⁰⁾ 최근 연구에 따르면 그래핀은 금속 표면에서 구리의 산화 및 내부로의 확산을 방지하여 비탄성 산란을 감소할 수 있으며, 그래핀과 구리의 상호작용에 의해 electromigration을 억제할 수 있다는 것이 보고되었다.¹¹⁾

본 연구에서는 금속 와이어를 이용하여 화학기상증착법(Cheical vapor deposition, CVD) 공정을 통해 그래핀을 합성하고, 구조적 및 전기적 특성 변화를 관측하였다. 구리와 니켈의 탄소 용해도 차이로 금속 표면에 단층 그래핀과 다층 그래핀이 각각 합성되었다. 그래핀 합성 전 금속와이어에 비해 그래핀이 성장한 금속 와이어의 최대 전류허용치를 측정된 결과, 모두 단일 금속 대비 20~30% 가량 한계 전류 밀도가 향상됨을 확인하였다. 이러한 특성의 향상은 금속 와이어 표면의 그래핀 형성에 의한 고전류하에서의 안정성 증가 및 고온 합성에 의한 결정 구조의 변화에 기인한 것으로 추정된다.

2. 실험 방법

2.1. 그래핀 합성

그래핀/금속 와이어는 지름 0.025 mm의 구리 및 니켈 와이어를 촉매로 화학기상증착법을 이용하여 제작되었다. 단층 그래핀을 형성하기 위해서 구리 와이어를 세라믹 보트 위에 올려 고정시킨 후, 챔버에 넣고 30분동안 1×10^{-3} torr 이하의 진공 상태로 만들어주었다. 적정 진공 상태에 도달하면 수소 가스를 3 sccm 투입하며 1시간동안 1000 °C까지 가열하였다. 니켈 와이어의 경우에는 대기압 상태에서 수소가스 80 sccm과 아르곤가스 300 sccm을 투입하며 1시간동안 1000 °C까지 가열하였다. 공정 온도에 도달하면 표면의 산화막을 제거하고 깨끗한 표면을 얻기 위해 수소분위기에서 30분 동안 열처리를 진행하였다. 그 후, 메탄 가스를 70 sccm 주입하여 그래핀 성장을 시작하였다. 메탄가스가 주입되는 동안 탄소 원자가 구리 내부로 확산되며, 30분이 지나면 전원을 차단하여 천천히 상온으로 냉각을 진행하였다. 니켈의 경우, 구리보다 용해도가 높기 때문에 층의 두께 제어를 위해 구리보다 짧은 5분 동안 성장 후에 냉각을 진행하였다.

2.2. 그래핀의 특성 분석

금속 표면에 그래핀의 성장 여부를 확인하기 위해 그래핀을 SiO₂ (300nm)/Si기판위에 전사한 뒤 라만분광법을 이용하여 확인하였다. 그래핀/구리 와이어를 약 1cm 크기로 잘라 SiO₂/Si 기판 위에 올린 후 silver paste로 한쪽 끝을 고정시켰다. 이를 1.4 wt%로 희석한 과황산암모늄 (또는 질산) 용액에 담가 구리(또는 니켈)를(을) 완벽

하게 제거하여 그래핀만 남게 하였다. 전사된 그래핀의 구조적 특성은 Peltier 냉각 CCD (charge-coupled device) 검출기와 다중 채널 벤치 Renishaw InVia Reflex 분광기 (Renishaw plc, 영국 Wootton-under-Edge)를 결합한 마이크로 라만 분광 장치로 분석하였다. 그래핀 합성 전·후의 형성 및 결정성의 변화를 확인하기 위해 주사전자현미경 (Scanning electron microscope, SEM)과 후방산란전자회절 (Electron back scattering diffraction, EBSD) 분석장치를 이용하였다.

2.3. 그래핀/금속 와이어의 전기적 특성 측정

그래핀/금속 와이어의 최대 전류 허용량 및 한계 전류 밀도는 고전류용 계측기(Keithley 2461)를 이용하여 측정하였다. 진공챔버 내에서 와이어의 양쪽을 측정 팁에 고정시키고, 5초 간격으로 10 mV씩 증가하면서 전류를 측정하였다. 고전류 하에서 와이어가 단락되기 전 최대 전류를 측정하고, 다음 계산식과 같이 와이어의 단면적으로 나누어 최대전류허용치를 계산하였다.

$$Ampacity = \frac{\text{Maximum current}}{\text{Cross-sectional area of wire}} \left(\frac{A}{cm^2} \right)$$

3. 결과 및 토의

Fig. 1은 구리와 니켈 와이어 표면에 그래핀을 합성 전과 후에 전자주사현미경을 이용하여 관찰한 형상을 보여준다. 촉매의 종류에 따라 와이어의 표면 형상이 달라진 것을 확인할 수 있다. 구리 와이어는 그래핀이 합성 후 직경이 21.38 μm로 합성 전 와이어의 직경에 비해 약 3.42 μm 감소했으며, 표면이 매우 거칠어진 것을 확인할 수 있다. 반면, 니켈의 경우에는 그래핀 합성 후 지름이 24.90 μm인 균일하고 매끄러운 표면을 갖고 있으며, 형상 변화가 크지 않음을 확인할 수 있다. 이러한 형상의 변화 차이는 촉매로 사용된 구리와 니켈의 녹는점과 합성 조건의 차이를 고려할 수 있다. 순수한 구리의 녹는점 (1,080 °C)은 니켈의 녹는점 (1,455 °C)에 비해 낮으며, 진공 상태에서 고온의 그래핀 합성 공정에 의해 표면에서 구리 원자의 승화가 쉽게 일어난다. 또한, 1000 °C에서 금속에 대한 탄소 용해도 (atom%)를 비교하였을 때 Ni(2.03)에 비해 Cu(0.04)가 현저히 낮은 탄소 용해도를 지닌다.

Fig. 2는 금속 와이어 표면의 그래핀의 특성을 알아보기 위해 라만분광법을 이용하여 서로 다른 위치에서 측정된 결과이다. 구리 표면에 합성된 그래핀으로부터 측정된 라만 스펙트럼의 경우 (Fig. 2(a)), 탄소 결정구조의 G 영역과 2D 영역대에 상응하는 피크가 약 1585 cm⁻¹과 2688 cm⁻¹에서 각각 나타났다. Fig. 2(b)는 니켈와이어의 표면에 형성된 그래핀에 대한 라만 데이터이다. 약 1580 cm⁻¹와 2725 cm⁻¹ 부근에서 2D 영역의 피크가 검출되었다. 두 종류의 샘플에서 얻은 모든 라만 스펙트럼에서 그

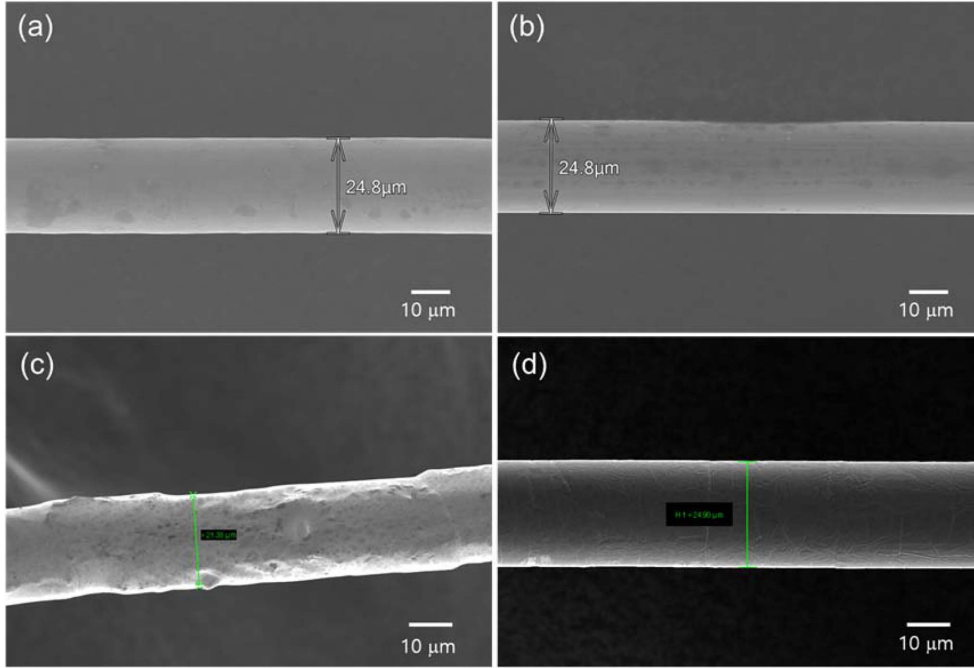


Fig. 1. SEM images of (a,b)before and (c,d) after growth of graphene on Cu and Ni microwires, respectively.

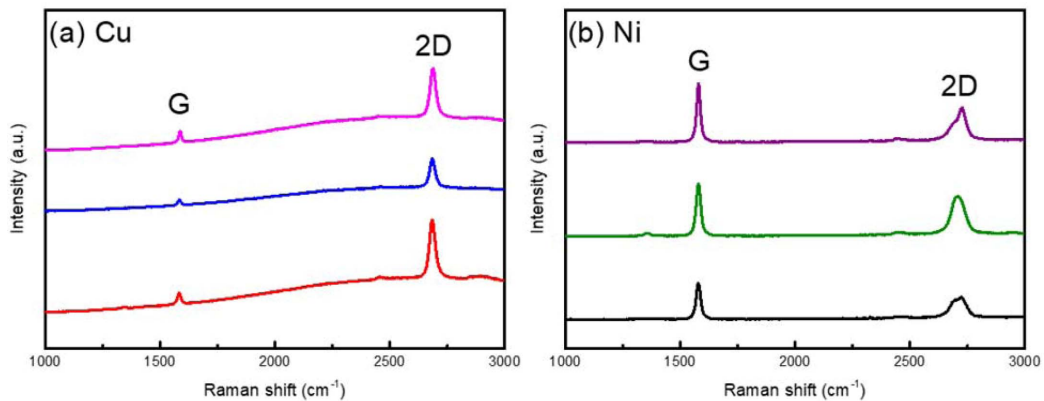


Fig. 2. Raman spectra measured from graphene on (a) Cu microwires and (b) Ni microwires.

래핀의 결합에 해당하는 D 대역 대한 피크는 거의 나타나지 않았으며, 이 결과로부터 고품질의 그래핀이 구리와 니켈 표면에 형성되었음을 확인할 수 있다. 구리와 니켈에 합성된 그래핀에 대한 라만 스펙트럼으로부터, G와 2D 피크 세기의 평균 비 (I_{2D}/I_G)가 4.96과 0.58임을 알 수 있었다. 이러한 G와 2D 피크 세기의 비율의 차이로부터 탄소의 용해도가 낮은 구리 (0.04 atom%)의 표면에는 주로 단층의 그래핀이 형성되었고, 탄소의 용해도가 높은 니켈 (2.03 atom%) 표면에는 다층 그래핀이 형성된 것을 확인할 수 있었다.¹²⁾

그래핀을 합성하기 위한 고온 공정은 금속의 결정성에 변화를 가져오며, 결정성의 변화는 전기적 및 기계적 특성에 영향을 미친다. Fig. 3은 고온 공정 의한 금속 촉매의 결정성 크기 변화를 확인하기 위해 와이어의 단면을 절단한 후 EBSD를 이용하여 측정 결과이다. Fig. 3(a)과 (c)는 그래핀 합성 전의 구리와 니켈와이어의 결정립의

평균 크기는 3.29 μm 와 0.47 μm 로 매우 조밀하며, (111)면과 (100)면이 발달되어 있는 것을 알 수 있다. 그래핀 합성을 위한 고온 공정을 거치면서 구리와 니켈의 결정립의 크기는 각각 평균 17.66 μm 과 13.66 μm 로 증가하였다. 고온에서 합성이 진행되며 새로운 결정핵의 형성과 재결정을 통한 성장이 이루어진 것을 알 수 있다. 니켈은 고온 공정 후에 완벽한 재결정화에 의해 크기가 큰 결정립이 형성된 반면, 구리의 경우에는 표면 부분에 작은 결정립이 남아있는 것을 확인할 수 있었다. 고온 공정 후에 구리와이어의 결정면은 (111), (100), (101)이 혼합된 다양한 면방향으로 재결정화가 되었으며, 니켈와이어는 초기 결정면과 유사하게 (111)면과 (100)면으로 이루어진 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 그래핀 합성 전후의 구리와이어와 니켈와이어의 전압 증가에 따른 전류 밀도의 변화를 진공 상태에서 비교한 그래프이다. 구리와 달리 니켈의 경우 가해지

는 전압의 크기가 증가하면서 저항이 변하는 현상이 관찰되었다. 이러한 현상은 전류량이 증가에 따른 Joule heating에 의한 온도 증가로 니켈의 큐리온도인 630 K에 근접함에 따라 자기적 특성의 변화로 인해 저항이 증가한 것으로 추측된다.¹³⁾ 구리와 와이어의 경우, Fig. 1에서와 같이 그래핀 합성 공정 후 직경의 감소가 일어나서 평균 단면적을 이용하여 계산하였다. 구리, 니켈, 그래핀/구리, 그래핀/니켈와이어의 최대전류허용치를 계산한 결과, 각각 $1.5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$, $3.23 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, $1.9 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$, $4.41 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 의 값을 얻었다. 전기전도도가 더 높은 구리나 니켈에 비해 더 높은 최대전류허용치를 갖는다. 위

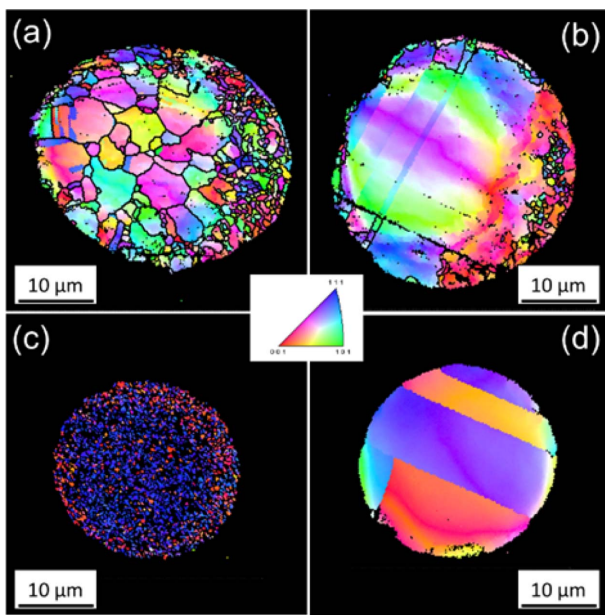


Fig. 3. EBSD grain maps for cross-section of (a, b) Cu and (c, d) Ni microwires before and after growth of graphene, respectively.

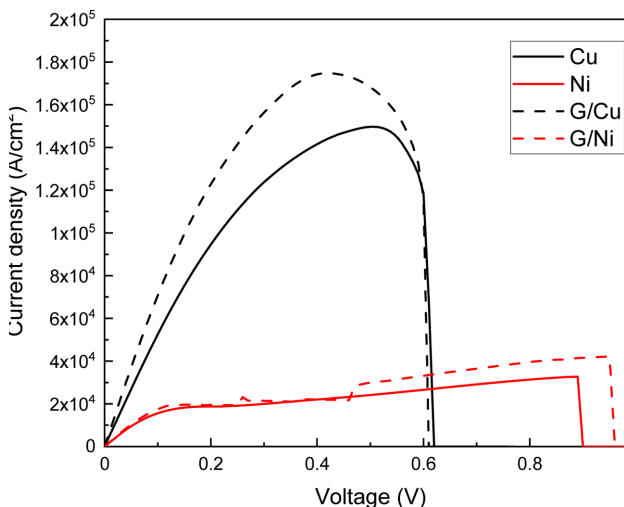


Fig. 4. Comparison of current density of copper and nickel microwires before and after the growth of graphene on the surface.

의 결과로부터 구리와 와이어의 경우 그래핀 합성 후 최대 허용전류치가 약 27%가 향상되었으며, 니켈와이어의 경우 한계 전류 밀도가 약 36% 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 전기적 특성의 향상은 그래핀 형성에 의한 표면에서의 비탄성 산란의 감소와 결정립 크기의 증가로 인한 electromigration이 일어나기 쉬운 경계면 점점(triple points)의 밀도의 감소에 기인한 것으로 추측된다.¹⁴⁾

4. 결 론

본 연구에서는 구리와 와이어와 니켈와이어의 표면에 화학 기상 증착법을 이용하여 고품질 그래핀을 성장하였다. 라만 분광법을 이용한 분석을 통해 구리와 니켈의 탄소에 대한 용해도 차이에 의해 구리의 표면에는 단층 그래핀이 주로 성장되었으며, 니켈 표면에는 다층 그래핀이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 고온 성장 조건에서 구리와 니켈의 재결정화 및 결정립 크기가 증가하는 것을 확인하였다. 또한 구리의 경우, 고온에서 표면 원자의 증발에 의해 와이어의 직경이 감소하고 표면 거칠기가 증가하는 현상을 관찰하였다. 구리 표면에 형성된 그래핀에 의해 최대전류허용치는 순수한 구리와 와이어에 비해 약 27% 향상되었으며, 다층 그래핀이 형성된 니켈와이어의 경우에는 합성 전 니켈와이어에 비해 약 36% 향상되었다. 그래핀/금속의 최대전류허용량의 증가는 고전력을 요구하는 집적화된 반도체 소자 및 고전력 케이블 등 다양한 분야에 응용할 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. P. S. Ho and T. Kwok, "Electromigration in metals", Rep. Prog. Phys., 52, 301 (1989).
2. W. Steinhögl, G. Schindler, G. Steinlesberger and M. Engelhardt, "Size-dependent resistivity of metallic wires in the mesoscopic range", Phys. Rev. B 66, 075414 (2002).
3. Z. Yao, C. L. Kane and C. Dekker, "High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes", Phys. Rev. Lett. 84, 2941 (2000).
4. R. Murali, Y. Yang, K. Brenner, T. Beck and J. D. Meindl, "Breakdown current density of graphene nanoribbons", Appl. Phys. Lett. 94, 2431143 (2009).
5. Z. Yao, C. L. Kane and C. Dekker, "High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes", Phys. Rev. Lett. 84, 2941 (2000).
6. C. Subramaniam, T. Yamada, K. Kobashi, A. Sekiguchi, D. N. Futaba, M. Yumura and K. Hata, "One hundred folds increase in current carrying capacity in a carbon nanotube-copper composite", Nat. Comm. 4, 2022 (2013).

7. H. Rho, M. Park, M. Park, J. Park, J. Han, A. Lee, S. Bae, T.-W. Kim, J.-S. Ha, S. M. Kim, D. S. Lee, and S. H. Lee, "Metal nanofibrils embedded in long free-standing carbon nanotube fibers with a high critical current density", *NPG Asia Mater.* 10, 146 (2018).
8. S. J. Kim, D. H. Shin, Y. S. Choi, H. Rho, M. Park, B. J. Moon, Y. Kim, S.-K. Lee, D. S. Lee, T.-W. Kim, S. H. Lee, K. S. Kim, B. H. Hong and S. Bae "Ultrastrong Graphene-Copper Core-Shell Wires for High-Performance Electrical Cables", *ACS Nano* 12, 2803 (2018).
9. T. W. Lee and H.-H. Park "The Effect of Graphene on the Electrical Properties of a Stretchable Carbon Electrode", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 21, 77 (2014).
10. S. W. Bang, H. Rho, H. Bae, S.-J. Kang and J.-S. Ha, "Improvement of Electrochemical Reduction Characteristics of Carbon Dioxide at Porous Copper Electrode using Graphene", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 25, 105 (2018)
11. R. Mehta, S. Chugh, and Z. Chen, "Enhanced Electrical and Thermal Conduction in Graphene-Encapsulated Copper Nanowires", *Nano Lett.* 15, 2024 (2015).
12. I. Calizo, I. Bejenari, M. Rahman, G. Liu and A. A. Balandin, "Ultraviolet Raman microscopy of single and multilayer graphene", *J. Appl. Phys.* 106, 043509 (2009).
13. S. Kasap and P. Capper, "Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials", Springer International Publishing (2017).
14. J. Cho and C. V. Thompson, "Grain size dependence of electromigration-induced failures in narrow interconnects", *Appl. Phys. Lett.* 54, 2577 (1989).