



코발트와 니켈이 스퍼터링된 구리 포일에서 어닐링 시간에 따른 그래핀 성장

오예찬, 이우진, 김상호*

한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부

Graphene Growth on the Cobalt and Nickel Sputtered Cu foil Depending on the Annealing Time

Ye-Chan Oh, Woo-Jin Lee, Sang-Ho Kim*

School of Energy, Materials & Chemical Engineering
Korea University of Technology and Education, Cheonan City, Chungnam, Republic of Korea

(Received 26 May, 2021 ; revised 22 June, 2021 ; accepted 27 June, 2021)

Abstract

Graphene which grown on the cobalt or nickel sputtered copper foil depending on the annealing time was studied. Graphene on the copper foil grown by chemical vapor deposition was compared to those on cobalt or nickel sputtered copper foil by using a RF (Radio Frequency) magnetron sputtering at room temperature. FLG(few-layer graphene) was identified independent of substrates by Raman and X-Ray Photoelectron Spectroscopy analyses. On copper foil, size and area fraction of the graphene growth increased until 30 minutes annealing and then didn't changed. Comparing to that, graphene on the cobalt refined till 50 minutes annealing, after then the effect disappeared which means a similar shape to that on copper foil. On nickel the graphene refined irrespective of annealing time that is possibly because of the complete solid solution of nickel with copper.

Keywords : Graphene, Cobalt, Nickel, Microstructure, Raman spectroscopy, Annealing time

1. 서 론

그래핀은 2차원 단층의 탄소의 sp^2 결합으로 이루어진 육각형 모양의 물질이다. 그래핀은 차세대 물질로 주목받고 있는데 그 이유는 그래핀이 높은 전기전도성과 열적 안정성 및 뛰어난 기계적 강도 등과 같은 우수한 특성을 갖고 있기 때문이다[1].

그래핀을 생성하는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 top-down 방식과 bottom-up 방식이 있다. 그래핀 생성에서의 top-down 방식은 여러 층의 그래핀으로 이루어진 흑연에서 한 층의 그래핀을 떼어서 그래핀을 생성하는 방법이라 생각할 수 있는데 스카치테이프를 이용하여 흑연에서 그래핀을 분리하는 물리적 박리법이 그 대표적이 예이다. 반대로, 그래핀 생성에서의 bottom-up 방식은 그래핀의 구성물질인 탄소 원자를 쌓아 그래핀을 생성하는 방법이라 할 수 있는데 대표적인 예로 CVD(Chemical Vapor

*Corresponding Author: Sang-Ho Kim
Department of Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Republic of Korea
Tel: +82-41-560-1325; Fax: +82-41-560-1360
E-mail: shkim@koreatech.ac.kr

Deposition)를 이용한 그래핀 성장법이 있다[2].

top-down 방식은 그래핀 뿐만 아니라 BN나 MoS₂와 같은 2차원 형상의 물질을 생성할 때도 사용된다[3]. top-down 형식으로 만들어진 그래핀은 구조적 안정성이나 그래핀의 성능은 다른 방법에 비해 뛰어나다고 알려져 있으나, 평평한 형상에서만 그래핀을 생성할 수 있고, 10 μ m 이하의 매우 작은 면적에만 생성할 수 있으며, 그래핀의 층수를 조절하기에 어려움이 있었다. 이런 문제점으로 그래핀을 태양전지, 터치스크린, 슈퍼커패시터, 가스 센서, 투명전극 등과 같은 애플리케이션에 적용하는 데 한계가 있었고 높은 성능을 갖고 결함이 적은 구조적으로 안정된 그래핀을 생산하는 방법이 필요했다[4]. 그래서 그래핀을 생성하는 다른 여러 가지 연구들이 진행되었으며 CVD를 이용한 화학적으로 그래핀을 생성하는 방법이 이에 대한 해결책으로 주목받고 있다[5].

이러한 관심에 CVD를 이용하여 그래핀을 생성하는 방법에 관한 많은 연구가 이루어져 왔고, 그중 구리, 니켈, 코발트, 백금 등과 같은 탄소고용도가 있는 전이금속에 그래핀을 성장시켜 왔었다. 이때 금속마다 생성시킨 그래핀의 특징이 달랐는데, 그 이유는 전이금속마다 그래핀의 생성 매개체가 되는 탄화수소를 분해하는 촉매 영향의 크기가 다르고 각 금속이 갖는 탄소고용도가 다르기 때문이다. 그리고 금속마다 녹는점이 달라 공정 온도 및 시간을 변화시켜 다양한 특징의 그래핀을 성장시킬 수 있기 때문이다[6]. 이러한 흥미로운 이슈로 최근 구리 포일에 도금을 이용하여 니켈을 입힌 후 그래핀을 성장하거나, 스퍼터링으로 은과 구리를 합금형태로 만든 후 그래핀을 성장시키는 연구와 같이 전이금속들을 합금형태로 만들어 그래핀 성장을 위한 기판에 관한 다양한 연구가 진행되고 있다[7, 8].

본 연구는 구리 포일에 어닐링 시간 및 첨가원소를 달리하여 기판을 변화시켰고 이런 기판의 변화가 그래핀 성장에 미치는 영향을 연구하였다. 먼저 어닐링 시간에 따라 구리포일에 성장한 그래핀의 미세조직을 관찰하였다. 다음으로 라만분광법을 이용하여 구리 포일에 성장한 그래핀의 특징을 분석하였다. 그리고 XPS(X-Ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 그래핀의 특징을 추가로 확인하였다.

다음으로 구리 포일에 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 구리보다 높은 탄소고용도를 가진 코발트와 니켈을 증착하고, EDS를 이용하여 코발트와 니켈의 존재를 확인한 후 CVD를 이용하여 어닐링 시간을 달리하며 그래핀을 성장하였다. 그리고 코발트와 니켈이 각각 스퍼터링된 구리 포일에서 어닐링 시간에 따라 그래핀 성장의 변화를 확인하기 위하여 그래핀의 미세조직을 관찰하였고 라만분광법을 이용하여 그래핀의 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

먼저 스퍼터링 및 CVD 공정을 진행하기 전 전 처리로 구리 포일 위에 있는 산화물을 제거하기 위해 60 $^{\circ}$ C의 아세트산에서 10분 동안 산세 처리를 진행하였다. 다음으로 구리 포일에 묻어 있는 아세트산을 제거하기 위하여 증류수로 수세 처리 하였고, 구리 포일 위에 있는 유기물을 제거하기 위해 아세톤과 에탄올에 각각 3분씩 초음파세척기를 이용하여 세척을 진행하였다.

전처리가 끝난 구리 포일에 코발트와 니켈을 각각 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 증착하기 위해 코발트 99.95% 타겟과 니켈 99.99% 타겟을 준비하였다. 코발트와 니켈 모두 base pressure : 6.0x10⁻⁶Torr 에서 Ar 가스 60sccm을 흘려줘 working pressure : 2.7x10⁻²Torr 의 압력 조건을 만든 후 rpm : 20, RF power : 60W 의 조건에서 pre 스퍼터를 10분 진행한 후 10분동안 스퍼터링 하여 코발트와 니켈을 구리 포일에 각각 50~70nm 증착하였다. 코발트와 니켈을 증착한 구리 포일을 JEOL Ltd. 사의 FE-SEM을 Acceleration voltage : 10KV의 조건에서 16 x 20 μ m의 면적을 EDS mapping 이용하여 성분분석을 진행하여 구리 포일에 코발트와 니켈이 존재함을 확인하였다.

그래핀을 성장시키기 위하여 구리 포일과 코발트와 니켈이 각각 증착된 구리 포일을 CVD 퀴츠 튜브 안에 놓고 진공을 잡은 후 Ar 가스 30sccm과 H₂ 가스 20sccm을 흘려주며 40분동안 1030 $^{\circ}$ C까지 승온 하였다. 다음으로 1030 $^{\circ}$ C에서 Ar 가스 30sccm과 H₂ 가스 20 sccm의 가스 분위기를 유지하면서 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70분까지 10분 간격으로 시편 모두 어닐링을

진행하였다. 그 후 Ar 가스 30sccm과 H₂ 가스 20sccm 가스분위기에 CH₄ 가스 2sccm을 5분동안 주입하여 그래핀을 성장시켰고, 그래핀 증착이 완료된 후 Ar 가스 30sccm과 H₂ 가스 20sccm 분위기를 유지하면서 상온까지 공냉하였다. 전체 공정에 대한 모식도는 그림 1에 나타내었다.

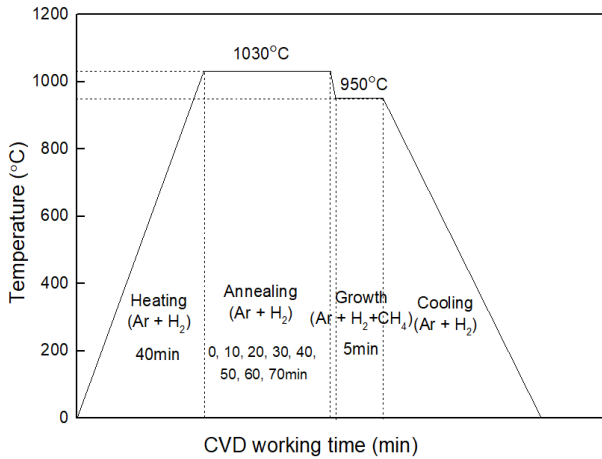


Fig. 1 Growth conditions of graphene on the foils depending on the annealing time.

그래핀을 성장시킨 구리 포일을 220°C에서 40초동안 산화를 진행한 후 Olympus 사의 GX51 광학현미경을 이용하여 50배에서 최대 1000배까지 배율을 변화시키면서 기판 위에 성장한 그래핀의 미세조직을 관찰하였다.

라만현미경을 이용하여 그래핀을 분석하기 위하여 구리 포일 및 코발트와 니켈이 스퍼터링된 구리 포일 위에 있는 그래핀을 다른 기판에 옮기는 전사 공정을 진행하였다. 전사 공정을 위해 PDMS(Polydimethylsiloxane)와 경화제를 10:1 비율로 섞은 후 그래핀이 있는 기판에 부었다. 다음으로 핫플레이트 온도 90°C에서 1시간 동안 PDMS를 경화하고 PDMS에 붙은 포일을 떼어내어 PDMS에 그래핀을 전사하였다[9].

그래핀이 전사된 PDMS는 NTEGRA Spectra 라만 현미경의 633nm 파장의 붉은빛 레이저를 이용하여 그래핀의 특징을 분석하였다.

라만 현미경을 이용하여 분석한 구리 포일에 성장한 그래핀의 특징을 확인하기 위하여 Thermo Fisher Scientific사. 의 K-Alpha+ XPS를 시편을 wide scan과 narrow scan을 이용하여 기판표면 10nm이내 원소들의 화학적 결합상태를

확인하였고 Ar⁺를 표면에 충돌시켜 표면으로부터 깊이에 따른 원소 또는 화학적 결합상태를 알 수 있는 depth profile을 진행하였다. Ta₂O₅를 에칭 깊이의 표준물질로 사용하여 깊이를 제어하면서 400 x 200 μ m 면적에서 분석을 진행하여 그래핀의 층수를 확인하였다. “XPS depth profile 분석은 Ta₂O₅기준 물질의 에칭속도 45.5 pm/s 조건에서 진행하였다.”

3. 결과 및 고찰

3.1 구리 포일에서 어닐링 시간에 따라 성장한 그래핀 분석

그림 2는 광학현미경을 이용하여 구리 포일에 성장한 그래핀의 미세조직을 어닐링 시간별로 관찰한 것을 정리한 것이다. 그림 2 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h)의 어닐링 시간은 차례대로 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70분이다. 그림 2에서 상대적으로 밝은 별모양으로 생긴 부분이 그래핀이다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 어닐링 시간 30분까지는 그래핀이 더 크고 넓은 면적으로 성장하는 어닐링 효과를 확인할 수 있었지만 30분 이상 어닐링을 진행하였을 때는 더 이상 어닐링 효과가 없는 것을 확인할 수 있다. 30분까지 어닐링 효과가 있는 이유는 환원성 가스인 H₂가 표면의 산화물을 제거하고 1030°C의 높은 온도에서 공정을 진행하기에 기판인 구리의 결정립이 성장하여 더 크고 넓은 면적으로의 그래핀 성장에 유리한 환경이 되었기 때문이다. 그러나, 1030°C에서 30분 이상 어닐링 시 1030°C에서 반응할 수 있는 산화물이 모두 제거되었고 결정립 역시 1030°C에서 자랄 수 있는 최대치로 성장했기 때문에 어닐링 시간 30분 이상부터 차이가 없는 것으로 판단된다[10,11].

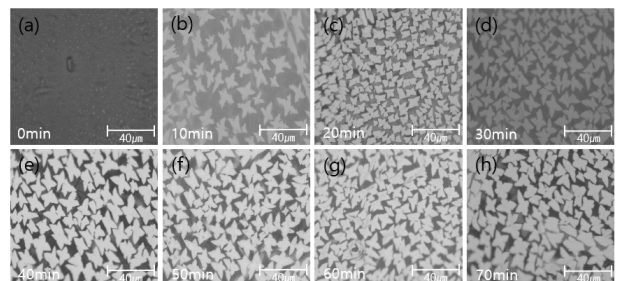


Fig. 2 Microstructure of graphene grown on Cu foil depending on the annealing time. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) are that of 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70min respectively.

그림 3과 표 1은 그림 2의 시편 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h)를 라만분광법으로 분석한 데이터다. 그림 3에서 $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ 에서 흑연에 의한 G 피크 및 $\sim 2680\text{ cm}^{-1}$ 에서 그래핀에 의한 2D 피크가 관찰된다[7]. 그림 3과 표 1의 라만 데이터를 분석한 결과 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) 모든 시편의 2D/G ratio가 1과 2 사이이고 2D 피크의 FWHM이 $30\sim 50\text{ cm}^{-1}$ 범위에 있어 그래핀의 layer가 2~10 layer 사이에 있는 FLG 그래핀이 성장했다고 판단된다[7,12].

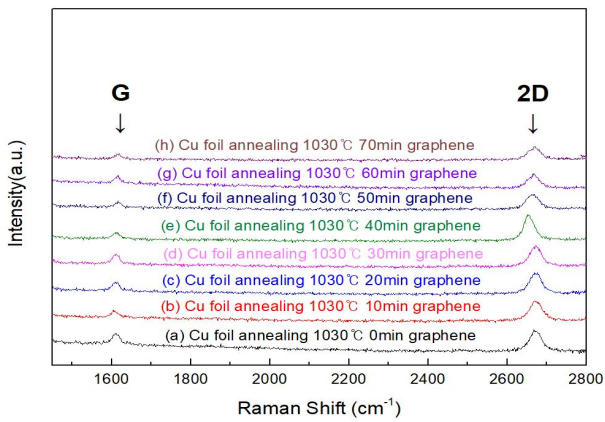


Fig. 3 Raman spectra of graphene grown on Cu foil depending on the annealing time. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) are that of 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70min respectively.

Table 1 2D/G ratio and 2D peak FWHM of Cu foil depending on annealing time

Sample	2D/G ratio	2D peak FWHM(cm^{-1})
(a) Cu foil annealing 0min	1.04	30.48
(b) Cu foil annealing 10min	1.12	33.22
(c) Cu foil annealing 20min	1.13	34.32
(d) Cu foil annealing 30min	1.11	35.98
(e) Cu foil annealing 40min	1.26	33.34
(f) Cu foil annealing 50min	1.1	33.28
(g) Cu foil annealing 60min	1.03	36.04
(h) Cu foil annealing 70min	1.12	41.56

그림 4는 라만분광법을 이용하여 분석한 그래핀의 특성을 추가로 확인하기 XPS를 이용하여 어닐링 시간이 30분일 때 그래핀을 성장한 그림 2의 (d) 시편을 분석한 것이다. 그림 4의 (a)는

XPS wide scan을 이용하여 시편 표면의 화학원소들을 분석한 것이며 시편 표면의 구리 산소 탄소에 의한 Cu2p, O1s, C1s 피크가 관찰된다. 그림 4의 (b)에서 XPS narrow scan을 이용하여 표면을 관찰한 결과 binding energy 284.8eV에서 C1s 피크가 관찰되었는데 Mahmoud, Waleed E.[13] 가 단층그래핀에서 관찰한 C1s 위치와 동일한 것으로 부터 단층 그래핀에 가까운 것으로 판단할 수 있다. 다음으로 그림 4의 (c)는 XPS depth profile을 이용하여 표면으로부터 깊이에 따른 화학적 결합상태를 분석한 것이다. 그림 4의 (c)에서 처음 표면에 에칭되지 않았을 때 C1s atomic weight percent가 22.9%인데 Ar^+ 로 에칭을 진행했을 때 C1s의 atomic weight percent가 0.91nm지점에서 3.89%로 급격하게 감소하는 거로 보아 해당 부분을 그래핀에 의한 C1s 영역이라 생각했다. XPS depth profile에서 C1s 피크가 급격하게 줄어드는 0.91nm를 그래핀의 두께로 생각하였을 때 monolayer, bilayers, triple layers, four layers 그래핀의 두께가 차례대로 0.335, 0.81, 1.285, 1.76nm 인 것을 참고하여[14] 그래핀 층수를 분석하면, 분석 면적에서 생성된 그래핀은 대부분 bilayer에서 triple layer의 그래핀이 생성된 것으로 판단할 수 있다. 이는 구리 포일에서 성장한 그래핀을 라만분광법을 이용한 분석결과로부터 전술한 그래핀의 FLG이 생성되었다고 판단한 것이 타당성 있음을 말해준다.

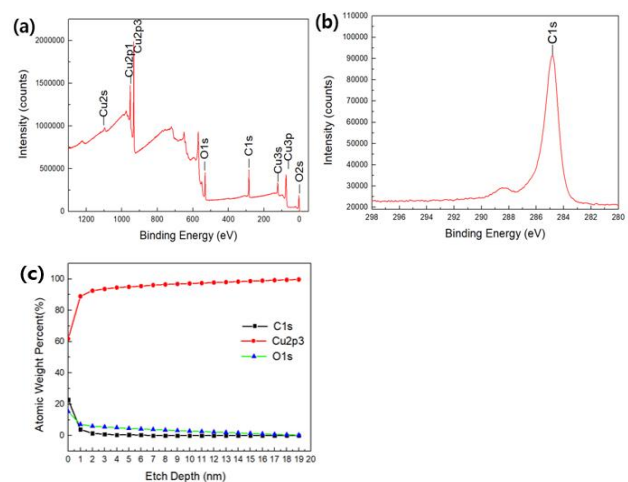


Fig. 4 XPS spectrum of graphene on Cu foil analyzed by XPS wide, narrow scan and depth profile. (a) XPS spectrum by wide scan, (b) XPS spectrum of C 1s by narrow scan, (c) Atomic weight percent profile by XPS depth profile.

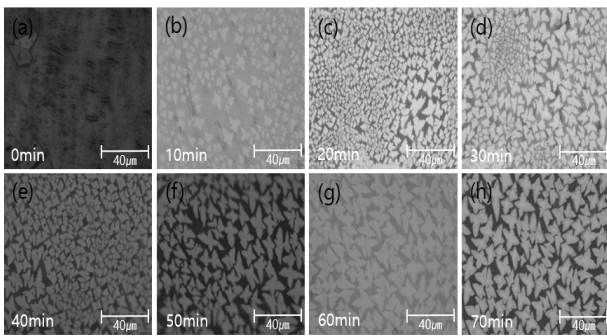


Fig. 5 Microstructure of graphene grown on Co sputtered Cu foil depending on the annealing time. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) are that of 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70min respectively.

3.2 코발트를 스퍼터링한 구리 포일에서 어닐링 시간에 따라 성장한 그래핀 분석

FE-SEM을 이용하여 16 x 20 μm의 면적을 EDS mapping 이용하여 분석한 코발트의 weight fraction은 1.07%으로 코발트가 존재함을 확인한 후 CVD로 그래핀을 증착하였다. 그림 5는 광학현미경을 이용하여 코발트가 증착된 구리 포일에 성장한 그래핀의 미세조직을 어닐링 시간별로 관찰한 것을 정리한 것이다. 그림 5의 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h)는 어닐링 시간이 각각 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 분이다. 그림 5에서 그래핀 미세조직을 관찰하면 그래핀을 관찰할 수 없는 시편 (a)를 제외하고 어닐링 시간이 증가할수록 그래핀 미세조직이 더 크고 넓은 면적에 성장하는 것을 확인할 수 있다. 또한 그림 5의 (b), (c), (d), (e) 시편을 구리 포일에 같은 조건으로 성장시킨 그림 2의 (b), (c), (d), (e)와 비교하면 상대적으로 결정립이 미세해진 것을 확인할 수 있는데 이는 코발트가 구리보다 높은 탄소고용도를 갖고 있어 핵 성장이 활발히 진행되어 그런 결과가 나온 것으로 판단된다[15]. 그러나 어닐링 시간이 50분 이상일 때에 해당하는 그림 5의 (f), (g), (h)에서는 더이상 그림 5의 (b), (c), (d), (e)처럼 미세화된 모습이 보이지 않고 오히려 구리 포일에 어닐링 시간에 따라 그래핀을 성장한 그림 2의 (f), (g), (h)와 비슷한 경향을 보인다. 이를 그림 6의 코발트와 구리의 상태도를 통해 생각해 보면 처음에 어닐링 시간이 적을 때 코발트의 γ 상과 구리의 β 상이 적절하게 섞여 있다 어닐링 시간이

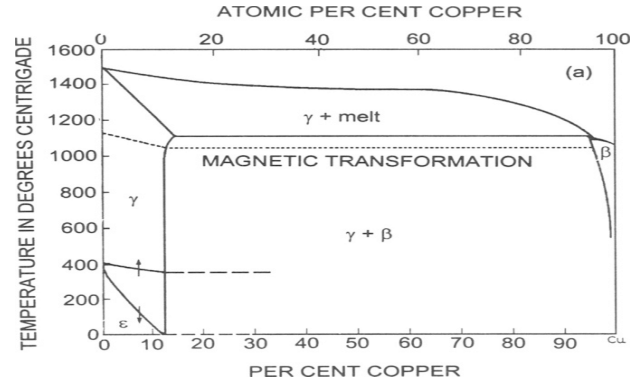


Fig. 6 Phase diagram of cobalt-copper alloys[16].

증가할수록 코발트의 γ 상과 구리의 β 상이 분리되어 코발트의 구리 기판에 대한 결합력이 이전보다 약해져 어닐링 시간이 증가할수록 진공속에서 코발트가 구리 기판 위에서 소실되었을 것으로 예상된다. 이와 같은 영향으로 코발트를 증착한 구리 포일에서 그래핀을 성장할 때 어닐링을 50분 이상 했을 때 코발트의 높은 탄소고용도로 인한 미세화 현상이 사라진 걸로 보인다.

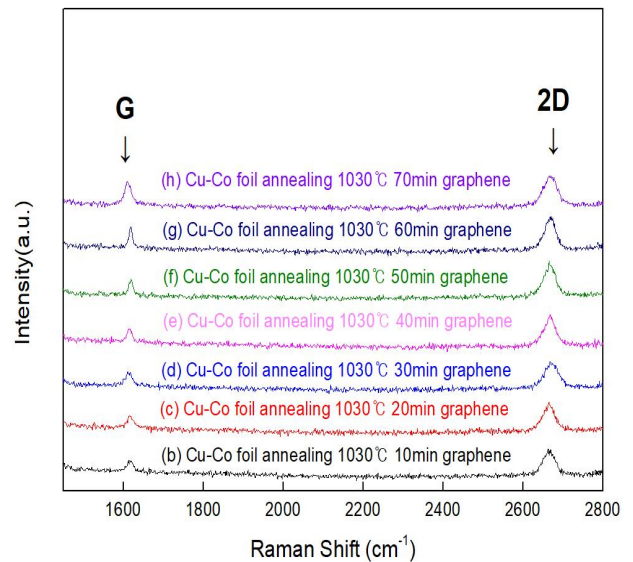


Fig. 7 Raman spectra of graphene grown on Co sputtered Cu foil depending on the annealing time. (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) are that of 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70min respectively.

Table 2 2D/G ratio and 2D peak FWHM of Cu-Co foil depending on annealing time

Sample	2D/G ratio	2D peak FWHM(cm^{-1})
(a) Cu foil annealing 0min	-	-
(b) Cu foil annealing 10min	1.08	38.82
(c) Cu foil annealing 20min	1.1	40.02
(d) Cu foil annealing 30min	1.08	33.26
(e) Cu foil annealing 40min	1.1	39.56
(f) Cu foil annealing 50min	1.13	33.26
(g) Cu foil annealing 60min	1.07	41.56
(h) Cu foil annealing 70min	1.04	46.4

그림 7과 표 2는 그림 5의 그래핀이 광학현미경이 관찰되지 않는 시편 (a)를 제외하고 (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h)를 라만분광법으로 분석한 데이터다. 그림 7과 표 2의 라만 데이터를 분석한 결과 모든 시편의 2D/G ratio가 1과 2 사이이고 2D 피크의 FWHM이 $30\sim 50\text{cm}^{-1}$ 범위에 있어 FLG이 성장했다고 판단된다. 또한 표 2의 모든 샘플의 2D/G ratio와 2D 피크의 FWHM이 XPS를 분석한 표 1의 (d) 샘플과 유사한 것으로 보아 라만 데이터를 통해 FLG이 성장했다고 판단한 것이 타당성을 가지는 것으로 확인된다.

3.3 니켈을 스퍼터링한 구리 포일에서 어닐링 시간에 따라 성장한 그래핀 분석

FE-SEM을 이용하여 $16 \times 20 \mu\text{m}$ 의 면적을 EDS mapping 이용하여 분석한 니켈 weight fraction은 0.83%로 니켈이 존재함을 확인한 후 CVD로 그래핀을 증착하였다. 그림 8은 광학현미경을 이용하여 니켈이 증착된 구리 포일에 성장한 그래핀의 미세조직을 어닐링 시간별로 관찰한 것을 정리한 것이다. 그림 8의 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h)는 어닐링 시간이 각각 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70분이다. 그림 8의 그래핀 미세조직에서 알 수 있듯이 성장한 그래핀이 보이지 않는 시편 (a)를 제외하고 어닐링

시간이 증가할수록 그래핀 미세조직이 더 크고 넓은 면적으로 성장하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 니켈을 증착한 구리 포일에서 성장한 그래핀은 어닐링 시간이 20분 이상 했을 때 큰 변화가 없는 것을 그림 8을 통해 확인할 수 있다. 그리고 그림 5의 코발트를 구리 포일에 증착하여 그래핀을 성장한 것과 다르게 어닐링 시간이 일정 시간 지나도 계속해서 그래핀 조직이 그림 2의 구리 포일에서 성장한 그래핀에 비해 상대적으로 미세한 상태로 남아 있는 것을 볼 수 있다. 이는 코발트와 마찬가지로 니켈이 구리보다 높은 탄소고용도를 갖고 있어 핵 성장이 활발히 진행되어 그런 결과가 나온 것으로 판단된다[15]. 니켈을 증착한 구리 포일에 성장한 그래핀이 코발트를 증착한 구리 포일에 성장한 그래핀과 다른 이유를 그림 9의 니켈과 구리의 상대도를 통해 생각해 보면 CVD 공정온도에서 코발트의 γ 상과 구리의 β 상이 전율고용체를 형성하지 못하는 것과 다르게 구리와 니켈의 2원계 상태도에서 확인할 수 있도록 공정온도의 모든 조성영역에서 니켈과 구리가 전율고용체체인 단일상 α 상이 유지된다. 즉 진공에서 어닐링 시간이 증가해도 코발트와 다르게 니켈이 구리와 함께 고용체를 잘 형성하여 소실되지 않고 니켈이 구리 포일 위에 잘 남아있어 니켈의 구리보다 높은 탄소고용도로 인한 미세화 현상이 유지되는 걸로 예상된다.

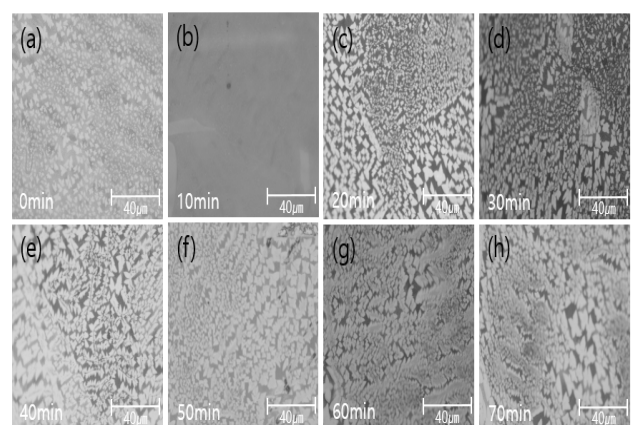


Fig. 8 Microstructure of graphene grown on Ni sputtered Cu foil depending on the annealing time. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) are that of 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70min respectively.

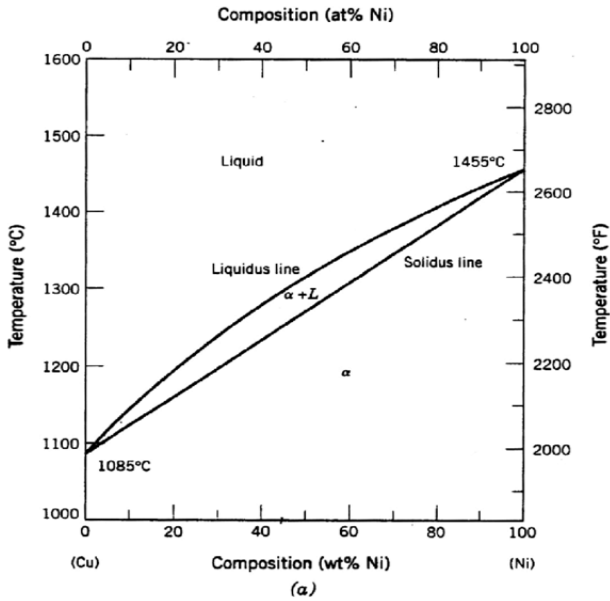


Fig. 9 Phase diagram of nickel-copper alloys[17].

그림 10 과 표 3 은 그림 8 에서 그래핀이 광학현미경으로 관찰되지 않는 시편 (a)를 제외하고 (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h)를 라만분광법으로 분석한 데이터다. 그림 10 과 표 3 의 라만 데이터를 분석한 결과 모든 시편의 2D/G ratio 가 1 과 2 사이이고 2D 피크의 FWHM 이 30~50cm⁻¹ 범위에 있어 구리 및 니켈/구리 시험편에 형성된 그래핀과 동일하게 FLG 이 성장했다고 판단된다. 또한 표 4 의 모든 샘플의 2D/G ratio 와 2D 피크의 FWHM 이 XPS 를 분석한 표 2 의 (d)의 샘플과 유사한 것으로 보아 라만 데이터로부터 코발트/구리 시편 위에 생성된 그래핀도 FLG 이 성장한 것을 확인할 수 있었다.

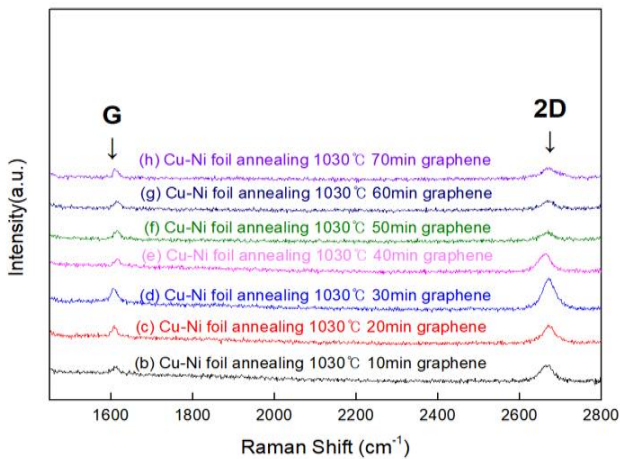


Fig. 10 Raman spectra of graphene grown on Ni sputtered Cu foil depending on the annealing time. (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) are that of 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70min respectively.

Table 3 2D/G ratio and 2D peak FWHM of Cu-Ni foil depending on annealing time

Sample	2D/G ratio	2D peak FWHM(cm ⁻¹)
(a) Cu foil annealing 0min	-	-
(b) Cu foil annealing 10min	1.01	48
(c) Cu foil annealing 20min	1.01	44.34
(d) Cu foil annealing 30min	1.1	33.84
(e) Cu foil annealing 40min	1.06	49.94
(f) Cu foil annealing 50min	1	44.32
(g) Cu foil annealing 60min	1.01	36.04
(h) Cu foil annealing 70min	1.02	44.32

4. 결 론

본 연구는 구리 포일 및 코발트와 니켈을 스퍼터링한 구리 포일에 어닐링 시간에 따라 성장하는 그래핀을 연구하였다. 먼저 구리 포일에 어닐링 온도 1030°C에서 어닐링 시간 달리하며 그래핀을 성장시켰다. 구리 포일에 그래핀을 성장할 때 1030°C의 어닐링 온도에서 어닐링 시간이 증가할수록 구리의 결정립이 성장하고 더 넓은 면적에서 관찰되었다. 그러나 어닐링 시간 30분 이상에서는 구리 포일 표면의 산화물이 충분히 제거되고 구리의 결정립이 최대치로 성장하여 더 이상 어닐링 시간이 증가하여도 그래핀 성장에 변화가 없었다.

구리 포일에 코발트와 니켈을 스퍼터링하여 어닐링 시간을 변화시키며 그래핀을 성장하였다. 코발트도 구리 포일에서 성장한 그래핀과 마찬가지로 1030°C의 온도에서 어닐링 시간이 증가함에 따라 그래핀이 더 크고 넓은 면적으로 그래핀이 성장하였다. 그러나 코발트의 경우 1030°C에서 어닐링 시간에 따라 그래핀을 성장할 때 구리에서 성장한 그래핀에 비해 상대적으로 어닐링 시간 50분까지는 코발트의 구리보다 높은 탄소고용도의 효과로 그래핀의 조직이 미세하게 성장하였다. 그러나 50분 이후는 구리 포일에 성장한 그래핀과 큰 차이가 없었는데 이는 어닐링 시간이 증가함에 따라 구리 포일에 스퍼터링 된

전율고용체를 형성하지 못한 코발트가 소실되었기 때문으로 생각되었다. 니켈 역시 어닐링 시간이 증가함에 따라 그래핀이 더 크고 넓은 면적으로 성장하였다. 그러나 니켈의 경우 1030°C의 온도에서 어닐링 시간에 따라 그래핀을 성장할 때 니켈의 구리보다 높은 탄소고용도로 인하여 구리에서 성장한 그래핀에 비해 상대적으로 모든 조건에서 그래핀의 조직이 미세화 되었다. 그리고 니켈을 증착하여 성장한 그래핀은 구리 포일에서는 코발트를 증착하여 성장한 그래핀과 다르게 어닐링 시간이 증가해도 계속해서 그래핀의 조직이 미세화되는 현상이 있었다. 이는 니켈과 구리가 해당 공정조건에서 구리와 니켈의 전율고용체인 α 상 상태로 존재하여 니켈이 소실되지 않고 구리 포일 위에 남아 있어 지속적인 그래핀 미세화 효과를 유지하는 것으로 판단되었다.

라만 분광법을 이용하여 분석한 결과 모든 시편의 2D/G ratio가 1과 2 사이이고 2D 피크의 FWHM이 30~50cm⁻¹ 범위에 있어 기판의 종류와 무관하게 FLG이 생성된 것을 확인하였다. 또한 XPS depth profile 분석을 이용하여 bilayers 혹은 triple layers 그래핀이 생성된 것으로 재차 확인하였다.

후 기

이 논문은 2021년 한국기술교육대학교 교육연구진흥과제 및 산학협력단 공용장비센터의 지원으로 연구되었음.

References

- [1] A. K. GEIM, K. S. NOVOSELOV, The rise of graphene, *Nature Materials*, Met 6(3) (2017) 183-191.
- [2] Phiri, J., Gane, P., & Maloney, T. C., General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites, *Materials Science and Engineering: B*, Met 215 (2017) 9-28.
- [3] Staley, N., Wang, H., Puls, C., Forster, J., Jackson, T. N., McCarthy, K., Liu, Y., , Lithography-free fabrication of graphene devices, *Applied Physics Letters*, Met 90(14) (2007) 143518.
- [4] Geim, A. K., Graphene: Status and Prospects, *Science*, Met 324(5934) (2009) 1530-1534.
- [5] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Ruoff, R. S., Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science*, Met 324(5932) (2009) 1312-1314.
- [6] Gao, L., Guest, J. R., & Guisinger, N. P., Epitaxial Graphene on Cu(111), *Nano Letters*, Met 10(9) (2010) 3512-3516.
- [7] Ming Huang, Pavel V. Bakharev, Zhu-Jun Wang, Mandakini Biswal, Zheng Yang, Sunghwan Jin, Bin Wang, Hyo Ju Park, Yunqing Li, Deshun Qu, Youngwoo Kwon, Xianjue Chen, Sun Hwa Lee, Marc-Georg Willinger, Won Jong Yoo, Zonghoon Lee & Rodney S. Ruoff, Large-area single-crystal AB-bilayer and ABA-trilayer graphene grown on a Cu/Ni(111) foil, *Nature Nanotechnology* volume Met 15 (2020) 289-295.
- [8] Hae-A-Seul Shin, †a, Jaechul Ryu, †bcd, Sung-Pyo Cho,b, Eun-Kyu Lee,c, Seungmin Cho,c, Changgu Lee,d, Young-Chang Joo*a and Byung Hee Hong*b, Highly uniform growth of monolayer graphene by chemical vapor deposition on Cu-Ag alloy catalysts † 4, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Met 16 (2014) 3087-3094.
- [9] Changyun Kim, Ju Yeon Woo, Jinwoong Choi, Junghee Park, Chang Soo Han, Direct transfer of graphene without the removal of a metal substrate using a liquid polymer, *Scripta Materialia* Volume 66, Issue Met 8 (2012) 535-537.
- [10] Y. L. Shen 1*, P. Zhou, L. H. Wang, Q. Q. Sun, Q. Q. Tao, P. F. Wang, S. J. Ding, D. W. Zhang, The Annealing Effect of Chemical

- Vapor Deposited Graphene, IEEE Xplore, 14284063, (2014) 28-31
- [11] Maria Losurdo,* Maria Michela Giangregorio, Pio Capezzuto and Giovanni Bruno, Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure, *Phys. Chem. Chem. Phys*, Met 13 (2011) 20836-20843.
- [12] Mohammad Ramezani* † Mona Alibolandi* Mojgan Nejabat § Fahimeh Charbgoos † Seyed Mohammad Taghdisi ‡ Khalil Abnous* §, Chapter 6 - Graphene-Based Hybrid Nanomaterials for Biomedical Applications, *Biomedical Applications of Graphene and 2D Nanomaterials, Micro and Nano Technologies* (2019) 119-141.
- [13] Mahmood, Waleed E.; Al-Hazmi, Farag S.; Al-Ghamdi, A. A.; Shokr, F. S.; Beall, Gary W.; Bronstein, Lyudmila M, Structure and spectroscopic analysis of the graphene monolayer film directly grown on the quartz substrate via the HF-CVD technique, *Superlattices and Microstructures* Met 96 (2016) 174-178.
- [14] Shuangli Ye,1 Honghua Huang,1,2 Cailei Yuan,2 Feng Liu,1 Min Zhai,1 Xinzhi Shi,1 Chang Qi,1 and Gaofeng Wang 1, Thickness-Dependent Strain Effect on the Deformation of the Graphene-Encapsulated Au Nanoparticles, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2014, Article ID 989672, (2014) 6
- [15] Yibo Dong,1 Sheng Guo,2 Huahai Mao,3,4 Chen Xu,1,* Yiyang Xie,1 Chuantong Cheng,5 Xurui Mao,5 Jun Deng,1 Guanzhong Pan,1 and Jie Sun1,6,* , The Growth of Graphene on Ni-Cu Alloy Thin Films at a Low Temperature and Its Carbon Diffusion Mechanism, *nanomaterials*, Met 9(11) (2019) 1633.
- [16] Nebojsa Mitrovic, Aleksandar Rankovic, Aleksandra Kalezic and Slobodan Dukic, THE EFFECT OF ANNEALING ON THE TRANSPORT PROPERTIES OF THE METASTABLE $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}\text{S}$ ALLOY, *Technical Faculty Cacak, Svetog Save 65, 32 000 Cacak, YUGOSLAVIA*, (1999).
- [17] Yong Zhang a, Ting Ting Zuo a, Zhi Tang b, Michael C. Gao c,d, Karin A. Dahmen e, Peter K. Liaw b, Zhao Ping Lu a, Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Progress in Materials Science*, Met 61 (2014) 1-93.