유도결합 플라즈마 화학기상증착법에 의해 활성화된 탄소원자를 이용한 Ni/SiO₂/Si 기판에서 그래핀 성장

람반낭 · 김의태[†]

충남대학교 공과대학 재료공학과

Graphene Formation on Ni/SiO₂/Si Substrate Using Carbon Atoms Activated by Inductively-Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition

Lam Van Nang and Eui-Tae Kim[†]

Department of Materials Science & Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(2012년 11월 14일 접수 : 2012년 12월 3일 최종수정 : 2012년 12월 4일 채택)

Abstract Graphene has been synthesized on 100- and 300-nm-thick Ni/SiO₂/Si substrates with CH₄ gas (1 SCCM) diluted in mixed gases of 10 % H₂ and 90 % Ar (99 SCCM) at 900 °C by using inductively-coupled plasma chemical vapor deposition (ICP-CVD). The film morphology of 100-nm-thick Ni changed to islands on SiO₂/Si substrate after heat treatment at 900 °C for 2 min because of grain growth, whereas 300-nm-thick Ni still maintained a film morphology. Interestingly, suspended graphene was formed among Ni islands on 100-nm-thick Ni/SiO₂/Si substrate for the very short growth of 1 sec. In addition, the size of the graphene domains was much larger than that of Ni grains of 300-nm-thick Ni/SiO₂/Si substrate. These results suggest that graphene growth is strongly governed by the direct formation of graphene on the Ni surface due to reactive carbon radicals highly activated by ICP, rather than to well-known carbon precipitation from carbon-containing Ni. The D peak intensity of the Raman spectrum of graphene on 300-nm-thick Ni/SiO₂/Si was negligible, suggesting that high-quality graphene was formed. The 2D to G peak intensity ratio and the full-width at half maximum of the 2D peak were approximately 2.6 and 47 cm⁻¹, respectively. The several-layer graphene showed a low sheet resistance value of 718 Ω/sq and a high light transmittance of 87 % at 550 nm.

Key words graphene, inductively-coupled plasma, chemical vapor deposition.

1. 서 론

그래핀의 우수한 기계적 특성, 열전도성, 전기전도성, 광투과성 및 반도체특성이 보고되면서 고품질 그래핀 제조와 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁵⁾ 그래핀 제조를 위해서 그라파이트의 기계적^{1,2)} 또는 화학적 박리,^{6,7)} SiC(0001)의 진공 열처리,^{8,9)} 금속 기판 위에서 화학기상증착법에^{5,10-12)} 의한 그래핀 제조기술 등이 개발되어져 왔다. 이 중에서 투명전도막과 반도체소자 응용을 위해 대면적 기판 위에서 그래핀 제조가 가능한 화학기상증착법에 의한 그래핀 제조기술이 크게 주목받고

있다. 화학기상증착 성장된 그래핀의 막질 및 두께 제어는 사용되는 기판의 재료 및 상태, 그 성장 메커니즘에 큰 영향을 받게 된다.¹⁰⁻¹⁴⁾ 일반적으로 사용되는 기판 재료는 Ni과 Cu이며 이 두 기판에서의 그래핀 성장 메커니즘은 크게 상이한 것으로 알려지고 있다. Cu의 경우에는 탄소의 침탄 고용비율이 0.05 at.%로 매우 낮아 Cu 기판 위에서 기상증착반응에 의한 그래핀 도메인 형성에 이은 성장이 주요 메커니즘으로 알려지고 있다.^{11,12)} 이에 반해 Ni 기판에서는 탄소의 침탄 고용비율이 1 at.% 정도로 매우 높아 1000 °C 정도의 고온 성장온도에서 Ni 기판으로 침탄이 이루어지고 이어 온도를 내릴 때 탄소 석

[†]Corresponding author

E-Mail : etkim@cnu.ac.kr (E. -T. Kim, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

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.

출에 의한 그래핀이 형성되는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 이러한 성장 메커니즘 차이 때문에 Ni의 경우 Cu에 비해 1000 °C 이하의 비교적 저온에서도 고품질 그래핀 성장이 가능한 장점이 있는 반면, 탄소 침탄 및 석출 양을 정확히 제어하기 어려워 그래핀 막 두께의 조절이나 1-2 층 이하로 성장하는 것이 상대적인 난관으로 인식되고 있다. 따라서 Ni 기판을 사용할 때 그래핀 막 두께 제어를 위해서는 근본적으로 침탄 및 석출에 의한 성장 메커니즘에 변화를 줄 필요가 있다.

본 연구에서는 유도결합 플라즈마 화학기상증착법(inductively-coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition: ICPCVD)을 사용하여 Ni/SiO₂/Si 기판 위에서 그래핀 성장을 하였다. 유도결합 플라즈마는 비교적 장치가 간단하여 대면적 기판의 대량생산설비 구축에 유리하며, 무엇보다 전자 밀도가 매우 높은($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 플라즈마로서 탄소원자 및 반응기 활성화에 매우 효과적이다. 열에너지에 더해 고밀도 플라즈마에 의해 보다 활성화되고 고밀도로 생성된 탄소원자나 반응기는 수 초 내에 Cu 전체 기판 위에 그래핀 생성을 하는 것으로 알려져 있고 그 생성 메커니즘 또한 열적 화학기상증착과는 다른 것으로 보고되고 있다.¹⁴⁾ Ni을 기판재료로 사용한 본 연구에서도 그래핀 생성 메커니즘이 기존의 침탄과 석출에 의한 것 보다는 Ni 기판 위에서 기상증착 반응에 의한 직접적인 그래핀 형성이 우세한 결과를 보이고 있으며, 이를 다양한 형상을 하고 있는 Ni 기판을 사용하여 얻은 결과를 통해 논의하고자 한다. 또한 이러한 기상증착반응에 의한 직접적인 그래핀 성장이 Ni 기판에서 1-2 층의 고품질 그래핀 성장 제어가 가능함을 보인다.

2. 실험 방법

Ni 박막은 dc sputtering 방법으로 100 nm 및 200 nm, 300 nm 두께로 상온에서 SiO₂/Si 웨이퍼 위에 증착하였다. Ni은 845 °C에서 Si와 공정반응을 하기 때문에 이를 방지하기 위해서 SiO₂/Si 기판을 사용하는 것이 유리하다. 준비된 기판은 유도결합 플라즈마 화학기상증착 장치의 hot-wall chamber 내에 장입 후 로터리 진공펌프로 1×10^{-2} torr 정도까지 진공을 유지시켰다. 이 후 Ni 표면의 산화를 방지하기 위해 H₂가 10 % 혼합된 Ar 가스를 99 SCCM 흘려주면서 30분 동안 열처리 및 그래핀 성장 온도까지 상승시켰다. 열처리에 따른 Ni 박막의 형상변화를 조사를 위해서 Ni/SiO₂/Si 기판은 열처리 온도(700 °C, 900 °C 와 1000 °C)에서 2분 유지시킨 후 상온으로 자연냉각시켰다. 그래핀 성장은 Ni/SiO₂/Si 기판을 열처리 샘플과 동일하게 처리한 후 900 °C에서 이

루어졌으며, 먼저 900 °C에서 10분간 유지 후 1 torr에서 600 W의 플라즈마를 발생시켰다. 이후 Ar/H₂ 99 SCCM과 더불어 CH₄ 가스를 1 SCCM으로 1초만 공급하여 그래핀을 성장하였다. 열처리 및 그래핀 성장된 샘플의 표면형상은 장방출 주사전자현미경(Jeol사 JSM 7000F)과 광학현미경을 사용하여 관찰하였다. 그래핀의 성장 유무는 514.5 nm의 Ar⁺ 이온 레이저(0.5 mW)를 사용한 라만분광기로 분석하였다. 또한 그래핀의 가시광선 투과 특성 및 전기 전도 특성 조사를 위해서 Ni/SiO₂/Si 기판 위에 성장된 그래핀은 유리 기판 위로 전이시켰다. 먼저 그래핀 표면 위에 poly-methyl methacrylate(PMMA)를 스핀 코팅한 후 FeCl₃ 수용액을 사용하여 Ni 박막을 식각하였다. 이후 기판으로부터 박리된 PMMA/그래핀 막을 유리 기판 위에 전이시키고 아세톤을 사용하여 PMMA를 제거하였다. 가시광선 투과 특성 및 전기 전도 특성은 광학 투과 분광기(Scinco S-3100)와 four-point probe 법(CMT-SR 1000 electrometer)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 각기 다른 Ni 박막 두께에서 열처리에 따른 Ni 박막의 형상 변화를 조사하였다. 화학기상증착법에 의한 그래핀 성장을 위해 Ni 기판은 주로 본 연구에서와 같이 스퍼터링법을 이용하여 원하는 기판 위에 Ni 박막을 증착하여 준비되어진다. 이후 Ni 기판은 그래핀 성장온도나, 결정립을 키우기 위해 성장온도 이상의 고온에서 열처리 과정을 거치게 된다. 이러한 열처리에 따른 결정립 성장은 Ni 박막의 형상에 큰 영향을 미치게 되며 특히 박막 두께가 얇아질 때 더 큰 영향을 받을 수 있다. Fig. 1(a)는 100 nm 두께로 SiO₂/Si 웨이퍼 위에 증착된 Ni 박막의 주사전자현미경 사진이다. Ni 박막은 균일한 두께와 치밀한 형상을 보이며 비교적 매끄러운 표면형상을 가지고 있다. Fig. 1(b), (c), (d)는 각각 100 nm 두께의 Ni 박막을 700 °C, 900 °C, 1000 °C에서 열처리 한 후의 형상을 보인 주사전자현미경 사진들이다. 700 °C에서 열처리 한 경우 결정립 성장에 따라 표면이 매우 거칠어 졌으며 특히 수 백 nm 크기의 빈 공간들이 형성된 것을 관찰할 수 있다. 900 °C로 열처리된 경우 결정립 성장이 더욱 진행되어 Ni로 덮여지지 않은 SiO₂/Si 웨이퍼의 표면적이 30 % 이상으로 크게 증가되어 Ni은 더 이상 박막 형태를 보이지 않았다. 특히 일반적인 화학기상증착 그래핀 성장온도인 1000 °C의 경우 Ni은 기판 위에서 각각 분리된 수 μm 크기의 섬 형태로 존재할 뿐만 아니라 Ni 표면 또한 매우 거칠어 진 것을 볼 수 있다.

Fig. 2(a)와 (b)는 Ni 박막 두께 200 nm일 때 각각 700 °C와 900 °C에서 열처리 한 후의 주사전자현미경 사

Fig. 1. Scanning electron microscopy (SEM) images of 100-nm-thick Ni/SiO₂/Si substrates: (a) as-grown and (b) thermal-treated at 700 °C, (c) 900 °C and (d) 1000 °C for 2 min.

Fig. 2. SEM images of 200-nm-thick Ni/SiO₂/Si substrates: (a) thermal-treated at 700 °C and (b) 900 °C for 2 min, and 300-nm-thick Ni/SiO₂/Si substrates: (c) thermal-treated at 700 °C and (d) 900 °C for 2 min.

진이다. 700 °C 열처리 후의 표면형상은 100 nm 두께의 Ni 박막과 큰 차이를 보이지 않았으나 900 °C 열처리의 경우에는 SiO₂/Si 기판 표면이 드러난 빈 공간이 크게 줄어들어 대부분의 표면이 Ni 박막으로 덮여있는 것을 볼 수 있다. Ni 박막의 두께를 300 nm로 증가시키고 700 °C와 900 °C에서 열처리 한 경우 SiO₂/Si 기판 표면이 노출된 빈 공간이 약간 더 줄어든 것을 확인할 수 있다(Fig. 2(c), (d)).

각기 다른 기판 표면의 형상에서 유도결합 플라즈마 화학기상증착법에 의한 그래핀 성장 특성을 조사하기 위해 100 nm와 300 nm 두께의 Ni 박막 기판을 사용하였다. Fig. 3은 100 nm Ni 박막 기판에 900 °C에서 그래핀을 성장한 후 측정된 Raman 스펙트럼 결과이다. Fig. 3에 삽입된 사진은 그래핀 성장 후의 광학현미경의 표면

Fig. 3. Raman spectra of two different positions of the graphene film synthesized on 100-nm-thick Ni/SiO₂/Si substrate at 900 °C for 1 sec. The inset shows the corresponding optical microscopic image.

Fig. 4. SEM image of graphene-grown 100-nm-thick Ni/SiO₂/Si.

사진으로 전체적인 형상은 Fig. 1(c)에서 보인 Ni 형상을 반영하고 있다. 녹색으로 나타난 영역 1은 Ni 박막이 존재하고 있는 부분이고 보다 밝은 색으로 보이는 영역 2는 Ni이 존재하고 있지 않은 SiO₂/Si 기판이 드러난 부분이다. 먼저 영역 1에서 측정된 마이크로 라만 스펙트럼은 전형적인 고품질의 그래핀이 형성되었음을 보이고 있다. 그래핀의 결정결함과 관계있는 D band 피크의 강도는 거의 무시할 만큼 약한 것을 볼 수 있다. 반면 매우 강한 G 밴드와 2D 밴드 피크들을 볼 수 있는데 2D 밴드에 대한 G 밴드의 상대강도는 약 2이고 2D 밴드의 반가폭은 약 64 cm⁻¹로서 고품질의 2-3층 이하의 그래핀이 형성된 것으로 추정된다.^{10,14-16)} 가장 흥미로운 부분은 Ni이 없는 부분인 영역 2에서도 약하지만 전형적인 그래핀 라만 스펙트럼이 얻어진다는 것이다.

Ni이 없는 SiO₂/Si 기판에서의 그래핀 존재를 확인하기 위해 주사전자현미경을 사용하여 표면을 관찰하였다. Fig. 4에서 보인 것과 같이 Ni 표면뿐만 아니라 Ni이 없는 빈 공간에서도 공중 위에 띄어진 형태로 그래핀 막이 형성된 것을 볼 수 있다. 이는 기존 Ni 기판을 사용한 열적 화학기상증착법에서 침탄과 석출에 기반한 그래핀 성장 메커니즘으로는 설명할 수 없는 결과로서 Ni이 없는 부분에서의 그래핀 성장은 결국 1 초라는 매우 짧은 성장시간 동안 CH₄ 가스가 공급될 때 기상증착반응에 의해 직접 성장한 것으로 밖에 볼 수 없다.

Fig. 5는 그래핀 성장온도인 900 °C에서도 SiO₂/Si 기판 전체를 Ni 박막이 덮을 수 있는 300 nm 두께의 Ni/SiO₂/Si 기판에 그래핀을 성장한 후 측정된 Raman 스펙트럼 결과이다. Fig. 5에 삽입된 사진은 그래핀 성장 후의 광학현미경의 표면 사진으로 100 nm Ni 박막 기

Fig. 5. Raman spectra of two different positions of the graphene film synthesized on 300-nm-thick Ni/SiO₂/Si substrate at 900 °C for 1 sec. The inset shows the corresponding optical microscopic image.

판과는 달리 기판 전체가 Ni로 비교적 균일하게 코팅되어 있다는 것을 보이고 있으며 그 위에 형성된 그래핀의 두께에 따른 색대비가 나타나고 있다. 마이크로 라만 분광기를 사용하여 먼저 기판 대부분을 대표하는 영역 1 부분을 측정한 결과를 보면 역시 D 밴드 피크의 강도는 거의 무시할 만큼 작은 반면 매우 강한 G 밴드 및 2D 밴드 피크들을 관찰할 수 있는 것으로 미루어 매우 양질의 그래핀이 형성된 것을 알 수 있다. 또한 2D 밴드에 대한 G 밴드의 상대강도가 약 2.6이고 2D 밴드 피크의 반가폭이 47 cm^{-1} 로 2층 이하의 그래핀이 형성된 것으로 판단되어 진다.^{10,14-16)} 반면 영역 2 부분과 같이 보다 진한 색대비를 보인 곳의 라만 스펙트럼은 2D 밴드에 대한 G 밴드의 상대강도가 0.5 미만이고 2D 밴드 피크는 비대칭 모양을 보이고 있어 5층 이상의 두꺼운 그래핀이 형성되었다는 것을 나타내고 있다. 하지만 영역 2 부분에서도 D 밴드 피크는 거의 관찰할 수 없는 것으로 미루어 기판 전체적으로 매우 고품질의 그래핀이 형성된 것으로 판단되어 진다. Fig. 6은 Fig. 5에서 이용한 그래핀을 유리 기판 위로 전이시킨 후 측정한 가시광선 영역에서의 빛 투과 스펙트럼 특성 결과이다. 550 nm 파장에서 약 87 % 정도의 우수한 빛 투과 특성을 보이고 있다. 또한 four-point probe 법으로 측정된 그래핀 막의 면저항 특성은 $718\ \Omega/\text{sq}$ 로서 역시 비교적 낮은 전기저항특성을 보였다.

한 가지 더 주목할 점은 Fig. 5의 광학현미경 사진의 색대비 형상은 Ni 기판의 수 μm 크기의 결정립 형상과는 매우 상이하게 2층 이하의 그래핀이 수십 μm 이상의 매우 넓은 영역에서 균일하게 형성되었다는 것이다. 기존 열적 화학기상증착법으로 Ni 기판 위에서 침탄 및 석출에 의해 성장된 그래핀의 경우 그래핀의 결정립 형

Fig. 6. Light transmittance of graphene film grown on 300-nm-thick Ni/SiO₂/Si substrate. The inset shows a photograph of a transferred graphene film on a glass substrate.

상은 Ni 기판의 결정립 형상을 그대로 반영하는 것으로 알려지고 있다.^{10,12)} 이는 본 연구에서 사용된 고밀도 플라즈마인 유도결합 플라즈마가 반응 기체의 분해와 활성화에 매우 효과적으로 작용하여 Ni 표면에서 기상증착에 의한 그래핀의 직접 성장에 큰 영향을 미친 결과로 생각된다. 최근의 Cu 기판에서의 그래핀 성장 연구결과를 보면, 본 연구와 같은 매우 희석된 CH₄ 가스(CH₄ 가스 1 SCCM과 더불어 Ar/H₂ 99 SCCM 공급)를 사용하였음에도 불구하고 유도결합 플라즈마가 인가된 경우 Cu 기판에서 5 초의 매우 짧은 반응시간에 기판 전체 표면에서 그래핀이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.¹⁴⁾ 반면에 플라즈마가 인가되지 않은 경우 1 시간 이상의 반응 시간에도 불구하고 그래핀 성장이 이루어지지 않았다.¹⁴⁾ 이는 유도결합 플라즈마가 표면반응에 의한 그래핀 성장에 필요한 고밀도로 활성화된 탄소 원자나 반응기 생성에 절대적인 영향을 미친다는 것을 반증하는 결과이다. 본 연구에서 Ni 기판에서 침탄 및 석출에 의한 그래핀 성장 가능성을 완전히 배제할 수는 없지만 유도결합 플라즈마 하에서 기상증착반응에 의한 직접적인 그래핀 생성이 주요한 성장 메커니즘으로 작용하고 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 유도결합 플라즈마 화학기상증착법으로 각기 다른 형상의 Ni/SiO₂/Si 기판에서 그래핀을 성장하고 이를 통해 성장 메커니즘을 연구하였다. 100 nm 두께의 Ni 박막은 900 °C에서 결정립 성장에 의해 Ni에 의해 덮여지지 않은 기판의 빈 표면적이 30 % 이상이었다. 반면 Ni 박막 두께를 200 nm와 300 nm로 증가시킨 경우 SiO₂/Si 기판이 Ni 박막에 의해 비교적 균일하게 코팅되어진 형태로 존재하였다. 100 nm Ni의 경우 Ni이 없는 SiO₂/Si 기판에서도 공중 위에 띄어진 형태로 그래핀 막이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 300 nm Ni에서는 Ni 기판의 수 μm 크기의 결정립 형상과는 달리 수십 μm 이상의 매우 넓은 영역의 크기로 2층 이하의 그래핀이 균일하게 형성된 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 기존 Ni 기판에서의 침탄 및 탄소 석출에 의한 그래핀 성장결과와는 다른 것으로서 유도결합 플라즈마에 의해 생성된 고밀도의 활성화된 탄소원자나 반응기에 의한 기상증착반응에 의한 직접적인 그래핀 생성이 주요 성장 메커니즘으로 작용했기 때문인 것으로 판단된다. 이를 통해 Ni 기판 전체에서 보다 용이하게 2층 이하의 그래핀 성장 제어가 가능했으며 면저항 $718\ \Omega/\text{sq}$ 과 550 nm에서 약 87 % 정도의 우수한 빛 투과 특성을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0029412).

참 고 문 헌

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
2. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **102**, 10451 (2005).
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, *Nature*, **438**, 197 (2005).
4. Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer and P. Kim, *Nature*, **438**, 201 (2005).
5. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi and B. H. Hong, *Nature*, **457**, 706 (2009).
6. S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7720 (2006).
7. C. G. Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard and K. Kern, *Nano Lett.*, **7**, 3499 (2007).
8. G. M. Rutter, J. N. Crain, N. P. Guisinger, T. Li, P. N. First and J. A. Stroscio, *Science*, **317**, 219 (2007).
9. C. Faugeras, A. Nerriere, M. Potemski, A. Mahmood, E. Dujardin, C. Berger and W. A. D. Heer, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 011914 (2008).
10. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong, *Nano Lett.*, **9**, 30 (2009).
11. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Science*, **324**, 1312 (2009).
12. X. Li, W. Cai, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **9**, 4268 (2009).
13. Y. S. Park, H. H. Huh and E. T. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **19**, 522 (2009) (in Korean).
14. L. V. Nang and E. T. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, K93 (2012).
15. A. Dato, V. Radmilovic, Z. Lee, J. Phillips and M. Frenklach, *Nano Lett.*, **8**, 2012 (2008).
16. 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, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187401 (2006).