

열화학기상증착법에 의한 백금 기판 위의 그래핀 합성

Graphene Synthesis on Pt Substrate using a Chemical Vapor Deposition Method

이 병 주* 정 구 환**
Lee, Byeong-Joo Jeong, Goo-Hwan

Abstract

Graphene is a carbon-based two dimensional honeycomb lattice with monoatomic thickness and has attracted much attention due to its superior mechanical, electronic, and physical properties. Here, we present a synthesis of high quality graphene on Pt substrate using a chemical vapor deposition (CVD). We optimized synthesis condition with various parameters such as synthesis temperature, time, and cooling rate. Based on the results, we concluded that graphene synthesis is driven by mainly carbon adsorption on surface rather than precipitation of carbon which is dominant in other metal substrate. In addition, Pt substrate can be repeatedly used several times with high quality graphene.

키워드 : 그래핀, 열화학기상증착법, 백금기판
Keywords : *graphene, chemical vapor deposition, Pt substrate*

1. 서론

탄소가 sp² 혼성으로 육각형 결합을 하면서 단원자층으로 이루어진 이차원 물질인 그래핀은 2004년 A. Geim 그룹의 보고 이후, 차세대 나노소자를 비롯한 다양한 분야로의 응용을 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1]. 그래핀을 얻기 위한 방법으로는 크게 박리법과 합성법으로 나눌 수 있으며, 박리법은 기계적 박리법과 화학적 박리법으로, 합성법은 열화학기상증착법(Chemical vapor deposition, CVD)과 고온열분해법등으로 나뉜다[1]~[3]. 기계적 박리법은 높은 결정성의

인공흑연을 스킨치테이프 등으로 박리하여 얻는 방법으로 구조적 결함이 없는 고품질의 단층 그래핀을 손쉽게 얻을 수 있는 방법이지만, 그래핀의 크기가 수백 μm^2 로 작고 다층 그래핀과 함께 기판에 무작위로 배열되어 실제 산업적인 응용에는 적합하지 않다. 또 하나의 박리법중 화학적 박리법은 액상에서 산화흑연의 층간결합을 분리하고 이를 다시 환원하여 그래핀을 얻는 방법으로 대량생산의 장점이 있지만 산화 및 환원공정에 사용되는 화학 첨가제 및 수반되는 잔류물등의 영향으로 그래핀에 많은 결함이 형성되게 된다. 이는 전자소자 등 고품질의 그래핀을 요구하는 응용에 사용이 어려운 단점이 있다. 이러한 이유로 고품질의 그래핀을 대면적으로 합성할 목적으로 고온열분해법 및 CVD법등이 제안되었고, 특히 CVD법은 촉매금속 기판 및 원료가스 유량, 합성온도 등 다양한 공정변수를 최적화하여 구조제어 합성된 그래핀을

* 강원대학교 대학원 신소재공학과 박사과정
** 강원대학교 나노응용공학과 교수, 공학박사
*** 강원대학교 대학원 신소재공학과 교수, 교신
저자

제작할 수 있다는 장점이 있어 다른 방법들에 비하여 상대적으로 많은 주목을 받아 왔다.

현재까지 Ni[4], Cu[5], Pt[6], Pd[7], Ir[8] 등의 촉매금속을 이용하여 단층 그래핀을 대면적으로 합성한 결과들이 보고되었다. 하지만 그래핀의 입도크기, 층(layer) 수나 형태(morphology) 등 실제 산업적인 응용을 위한 고품질 그래핀 합성을 위해서는 각 촉매금속기판에서의 합성 메커니즘을 명확하게 이해하는 것이 필요하다. 현재까지는 촉매금속의 탄소용해도에 따라 탄소가 석출 또는 흡착하는 것이 합성 메커니즘으로 이해되고 있다. 예를 들면, Cu와 같이 탄소용해도가 작은 촉매의 경우 탄소가 흡착되어 그래핀이 합성 된다고 보고 되고 있으며[9], Ni과 Pt와 같은 촉매금속의 경우 탄소용해도가 크기 때문에 합성 도중 기판에 용해되었던 탄소가 그래핀 형태로 석출하면서 합성된다고 설명하고 있다[6][9]. 하지만, 이에 대한 보다 정확한 메커니즘의 연구가 여전히 필요하며, 이에 본 연구에서는 Pt 촉매금속 기판을 사용하여 CVD법을 통해 결정성이 우수한 단층 그래핀의 합성을 도모하고 이를 바탕으로 Pt기판 위 그래핀의 합성 메커니즘을 고찰하였다.

2. 실험방법

그래핀 합성을 위한 기판으로는 200 μ m 두께의 Pt시트를 이용하였다. 합성을 위한 CVD장치는 2인치 직경의 쉘즈 튜브와 전기로로 구성되었으며, 원료가스로는 메탄(CH₄)을 사용하였다. 우수한 결정성을 갖는 단층 그래핀의 합성과 메커니즘을 고찰하기 위한 합성 변수로는 메탄의 유량, 합성시간, 냉각속도, 합성온도로 설정하였으며, 메탄의 유량은 0~4sccm, 합성시간은 10~120분으로 변경하였다. 냉각속도의 경우 샘플을 전기로의 가열영역에 위치시킨 상태로 노냉시키는 경우 500°C까지 4°C/min의 냉각속도로 냉각하였으며, 급냉의 경우 합성 직후 샘플을 가열영역에서 이동시켜 전기로 외부에서 냉각하는 방법으로 수행하였다. 합성온도는 950~1050°C로 설정하였다. 합성은 Pt기판을 1cm × 3cm의 크기로 절단하여 CVD장치의 가열영역에 위치시키고 수소가스를 700과 1500sccm, 또는 아르곤과 수소 혼합가스를 각각 700sccm의 유량으로 흘려주며 20°C/min의 속도로 합성온도까지 승온하였다. 이후 합성온도에 도달하면 합성단계에서는 탄소의 공급량을 제어하기 위하여 아르곤과 수소의 유량을 유지하며 메탄의 유량을 0, 2, 4sccm으로 변경하여 흘려주며 10초에서 120분간 그래핀을 합성하였다. 냉각단계에서는 유량을 유지한 상태로 노냉 또는 급냉하였다.

합성된 그래핀은 분석의 용이함을 위하여

300nm두께의 열산화막이 존재하는 실리콘 기판 위로 전사하였다. Pt기판 위에 합성된 그래핀의 전사공정 모식도를 그림 1에 나타내었다. Pt기판에 합성된 그래핀위에 스핀코터(Midas)를 이용하여 polymethylmethacrylate(PMMA)를 4000rpm에서 2분간 스핀코팅한 후 3 M의 KOH용액에서 기판에 직류전류를 인가하여 기판표면에 기포를 발생시켜 PMMA/graphene을 Pt기판으로부터 분리하였다 [그림 1(a)]. 이때 상대전극으로는 Pt기판을 사용하였다. 이러한 전사방법은 기존의 금속기판을 식각하는 공정과 달리 합성 시 사용된 Pt시트를 전사 후 재사용이 가능하다. 분리된 PMMA/graphene은 타겟 기판인 실리콘 산화막 기판으로 전사한 후 아세톤으로 PMMA를 제거하였다[그림 1(b)].

전사후의 그래핀은 광학현미경(EPIPHOT20, Nikon), 라만분광기(HORIBA, Aramis)를 이용하여 분석하였다. 라만분광측정은 여기과장 532nm, 직경 1 μ m의 레이저를 이용하여 동일위치에서 3회 측정된 평균값을 데이터로 이용하였다. 일반적으로 그래핀의 층수는 과학현미경의 명암차이 및 라만 스펙트럼의 G-와 2D-band의 피크강도비 등을 통해서 구분할 수 있는 것으로 알려져 있다[10][11]. 본 연구에서도 이와 같은 방법을 통하여 합성된 그래핀의 층수를 평가하였으며, 이미지분석 소프트웨어(IMT, I-solution) 이용하여 단층 및 다층 그래핀의 표면 커버리지를 측정하였다.

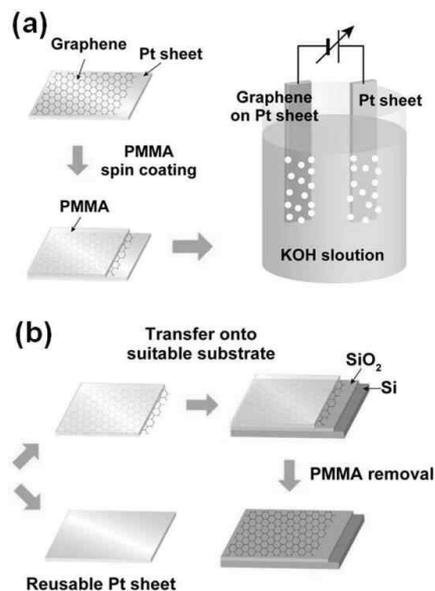


그림 1. 합성된 그래핀의 전사공정 모식도.

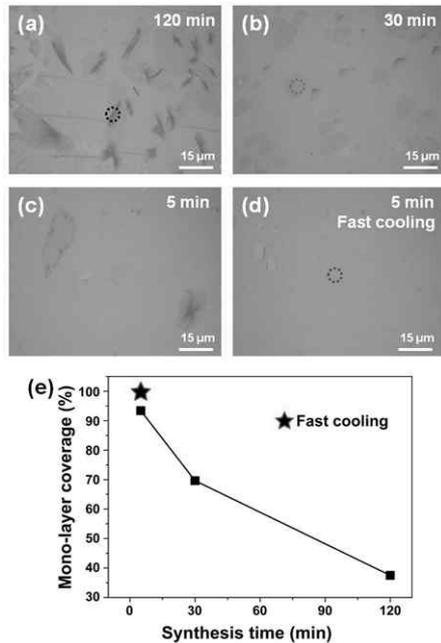


그림 2. 합성시간 (a) 120분, (b) 30분 (c) 5분간 합성 후 노냉한 그래핀과 (d) 5분간 합성 후 급냉한 그래핀의 광학현미경 사진 (e) 합성된 단층 그래핀의 표면 커버리지.

3. 결과 및 고찰

CVD 그래핀의 합성 메커니즘 이해를 위해서 극단적인 조건에서의 합성 거동을 살펴보고자 하였다. 이를 위해서 상대적으로 많은 원료가스의 유량을 사용하여 장시간의 합성결과를 우선적으로 확인하였다. 그림 2(a-c)는 수소유량 700sccm과 함께 메탄을 4sccm 유량으로 흘려주며 각각 120, 30, 5분간 합성 후 노냉시켜 합성된 그래핀의 광학현미경 이미지이며, (d)는 동일한 조건에서 5분간 합성 후 급냉시켜 합성한 그래핀의 광학현미경 이미지이다. 앞서 언급하였듯이 일반적으로 그래핀의 층수는 광학현미경의 명암차이에 의해서 확인가능한데 그래핀의 층수가 증가할수록 짙은 보라색을 띄게 된다[10]. 이러한 사실을 기반으로 각각의 합성조건에서 합성된 그래핀의 단층 그래핀 면적을 확인한 결과, 합성 시간이 120분에서 30, 및 5분으로 감소할수록 단층 그래핀의 면적이 37.5%에서 69.6 및 93.4%로 증가하는 것을 확인하였다[그림 2(e)]. 이러한 결과의 원인은 합성 시간이 감소함에 따라 공급되는 탄소의 양이 감소하기 때문에 나타난 결과이다. 한편 동일한 조건에서 5분간 합성 후 급냉한 샘플의 경우 전면에 단층 그래핀이 합성된

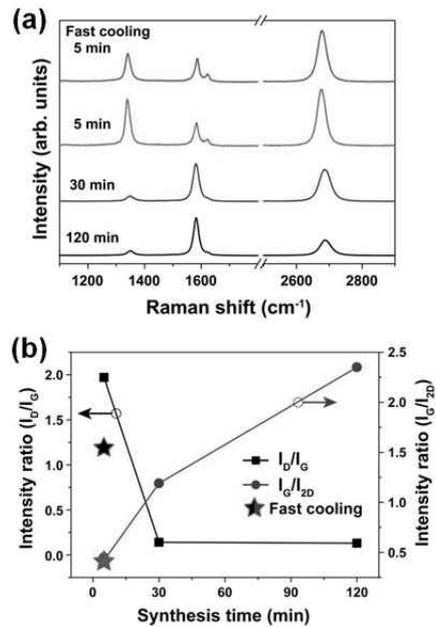


그림 3. (a) 120분, 30분 5분간 합성 후 노냉한 그래핀과 5분간 합성 후 급냉한 그래핀의 라만 스펙트럼과 (b) 피크의 강도비 (I_D/I_G , I_G/I_{2D}).

것을 확인하였다[그림 2(e)]. 이는 그래핀의 합성 메커니즘이 흡착이나 석출이나를 떠나, 합성에 필요한 절대적인 탄소의 공급량이 제한되어 나타난 결과로 사료된다.

그림 3(a)는 그림 2(a-d)에 표시한 영역을 라만 분석한 결과이다. 일반적으로 그래핀의 라만 스펙트럼에는 1350, 1600 및 2700 cm^{-1} 근처에서 각각 D-, G-, 2D-밴드라고 불리는 3개의 주요 피크가 존재한다. 이러한 주요 피크들의 강도비를 통하여 그래핀의 결함 존재 정도와 층수를 확인할 수 있다[11]. 그래핀의 결함의 정도는 D밴드와 G밴드의 강도비(I_D/I_G)를 통하여 추정할 수 있다. I_D/I_G 의 값이 작을수록 그래핀의 결정성이 우수한 것을 의미한다. 또한 1620 cm^{-1} 의 D'-밴드는 그래핀에 결함이 존재할 때 나타나는 피크로 마찬가지로 D'밴드의 유·무 및 강도를 통해 그래핀의 결정성을 추정할 수 있다. 한편 그래핀의 층수는 G-밴드와 2D-밴드의 강도비(I_G/I_{2D})를 통하여 확인할 수 있다. I_G/I_{2D} 의 값이 0.5이하인 경우 단층 그래핀, 약 1인 경우 두 세층의 그래핀, 1보다 큰 경우 다층 그래핀으로 구분된다. 본 연구에서도 이와 같은 라만 스펙트럼의 분석을 통해 그래핀의 결함의 정도와 층수를 확인하였다 [그림 3(b)]. 우선 합성 시간이 120분과 30분으로 장시간의 경우 I_G/I_{2D} 가 각각 2.35와 1.19인 점으로부터 다층 및 두 층의 그래핀이 합성된

것을 예상할 수 있으며, 합성 시간이 5분인 경우 I_G/I_{2D} 가 0.4로 단층 그래핀이 합성되었음을 확인하였다. 이는 앞서 광학현미경 이미지의 분석을 통해 확인한 결과와 같이 합성 시간이 짧아짐에 따라 공급되는 탄소의 양이 감소하여 보다 층수가 적은 그래핀이 합성되었음을 보여주는 결과이다. 그러나 I_D/I_G 의 값은 합성 시간이 120, 30, 5분으로 감소되어 단층 그래핀이 합성되었을 때 0.13, 0.14, 1.97로 크게 증가한 것을 확인할 수 있다[그림 3(b)]. 또한 냉각속도가 빠른 경우 I_D/I_G 의 값이 1.2로 여전히 결정성은 낮지만, 노냉한 경우보다 결정성이 양호한 그래핀이 합성되었음을 알 수 있다. 일반적으로 합성시간이 길어짐에 따라 탄소의 석출로 다층 그래핀이 합성될 경우, 석출현상은 원자의 결합이 느슨한 입계(grain boundary)등을 통하여 우선적으로 일어나게 되고, 이러한 결과들은 광학적 관찰로도 충분히 관찰된다. 하지만, 그림 2, 그림 3의 결과는 석출에 의해 그래핀이 합성되는 Ni의 결과와는 차이를 보이고 있으며, 오히려 흡착에 의한 그래핀 합성이 알려진 Cu 또는 Ni-Mo 기판에서의 그것과 유사한 결과를 보이고 있다. 일단, 보다 우수한 결정성을 갖는 그래핀을 합성하기 위해서 공급되거나 석출되는 탄소량을 감소시킬 필요가 있으며 이를 위하여 $CH_4:H_2 = 4:700$ sccm에서 $2:1500$ sccm으로 줄이고, 합성시간을 1분으로 설정하여 합성 온도의 영향을 고찰하였다.

그림 4(a-c)는 각각 1050°C, 1000°C, 950°C에서 합성된 그래핀의 광학현미경 사진이며, (d)는 각 사진에서 점선 표시한 부분을 분석한 라만 분석

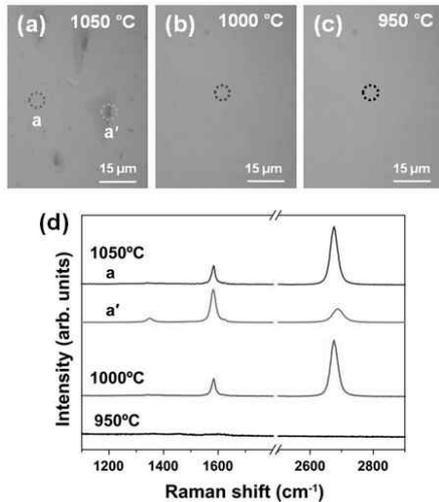


그림 4. (a) 1050°C, (b) 1000°C, (c) 950°C에서 합성된 그래핀의 광학현미경 사진과 (d) 라만 스펙트럼.

결과이다. 1000°C에서 합성된 샘플의 경우 전면에 단층 그래핀이 합성된 반면, 합성온도가 1050°C로 높은 경우 메탄의 유량과 합성 시간이 감소하였음에도 불구하고 단층 그래핀의 표면 커버리지가 88.8% 정도이고(a영역) 부분적으로 다층 그래핀이 (a'영역) 합성된 것을 확인하였다. 반면 950°C의 경우 메탄의 분해 효율 감소로 인하여 그래핀이 합성되지 않음을 확인하였다. 한편 라만 스펙트럼의 I_D/I_G 가 약 0.06로 매우 낮고 D'-밴드가 나타나지 않는 것을 통해 합성된 그래핀의 결정성은 매우 우수한 것을 확인하였다. 이러한 점들은 열적활성화 과정인 석출에 의한 그래핀의 합성보다 분해된 탄소의 표면흡착에 의해 그래핀이 합성되었다는 것을 시사해 주는 결과일 수 있다.

다음은 합성 시간의 영향을 고찰하기 위하여 메탄의 유량과 합성온도를 각각 $CH_4:H_2 = 2:1500$ sccm과 1000°C로 고정하고 합성시간을 1분, 30초, 10초로 변경하며 그래핀을 합성하였다. 그림 5(a-c)는 각각 1분, 30초 10초간 합성된 그래핀의 광학현미경 사진이며, (d)는 각 사진에 점선으로 표시한 부분을 분석한 라만 스펙트럼이다. 합성 결과를 살펴보면 합성시간이 1분에서 30초로 감소함에 따라 공급되는 탄소의 양이 감소하여 샘플의 전면에 합성되던 단층 그래핀이 조각(flake) 형태로 합성되며 46.8%의 단층 그래핀 커버리지를 보여주고 있다. 또한 합성시간이 10초로 매우 짧은 경우에는 동일한 이유로 인하여 그래핀이 합성 되지 않음을 확인하였다. 한편 1분과 30초간 합성된 그래핀의 라만 결과에서는 I_D/I_G 값이 0.05로 매우 낮고 D'-밴드가 나타나지

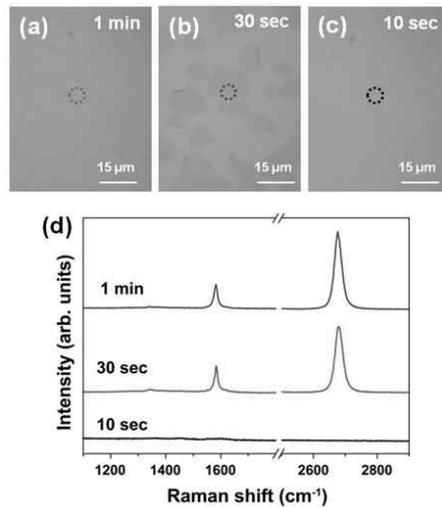


그림 5. (a) 1분, (b) 30초, (c) 10초간 합성된 그래핀의 광학현미경 사진과 (d) 라만 스펙트럼.

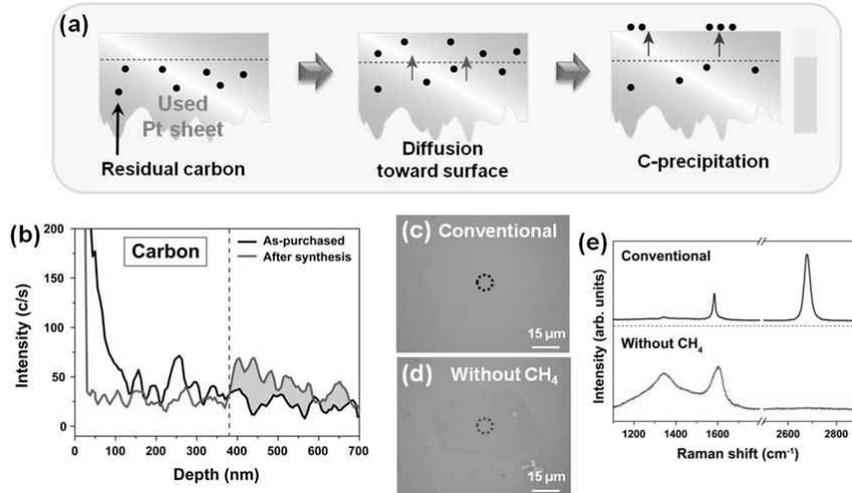


그림 6. (a) 재사용된 Pt기판의 잔류 탄소에 의한 그래핀 합성 모식도 (b) Pt기판의 SIMS 스펙트럼 (c) 메탄을 사용한 일반적인 합성법과 (d) 메탄을 사용하지 않고 열처리만으로 합성된 그래핀의 광학 사진과 (e) 라만 스펙트럼.

않는 점으로 보아 그래핀의 결정성이 매우 높은 것으로 사료된다.

위의 결과들을 살펴보면 Pt 위 그래핀의 합성은 분해된 탄소원료가스의 표면흡착에 의해 진행됨을 유추할 수 있다. 하지만 Pt의 탄소용해도가 Ni보다는 적지만 Cu보다는 많은 점을 고려하여, 석출의 가능성을 확인해 보기로 하였다. 방법으로는 반복적으로 합성에 재사용된 Pt기판을 고온 열처리만을 실시한 후 탄소의 석출여부를 조사하였다[그림 6(a)]. 이에 더하여 구매한 상태의 Pt기판과 재사용된 Pt기판의 이차이온 질량분석기(SIMS)의 분석결과, 사용 되지 않은 Pt기판에 비하여 재사용된 기판의 경우 표면근처에서 탄소의 양이 적은 반면, 약 380nm 이하에서 탄소의 양이 높은 것을 확인하였다[그림 6(b)]. 이는 합성 후 표면근처의 탄소들이 표면으로 석출되고 380 nm보다 깊이 용해되었던 탄소들은 잔류하여 나타난 결과로 사료된다. Pt기판 내부에 잔류하는 탄소를 Ar:H₂ = 700:700 sccm의 분위기, 1000°C에서 10분간 열처리를 통해 표면으로 확산시키고 이를 냉각한 결과 일반적인 CVD법에서 합성된 그래핀과는 다르게 조각(flake)의 형태로 탄소가 석출됨을 확인하였다[그림 6(c), (d)]. 또한 라만 분석결과 D-와 G-밴드의 반치폭이(Full width at half maximum)크며 I_D/I_G가 0.55로 낮고 2D-밴드가 나타나지 않음을 확인하였다. 이러한 결과들은 재사용된 Pt기판 내부에 잔류하는 탄소의 양이 작아 결정성이 매우 낮은 탄소가 조각의 형태로 석출되어 나타난 결과로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 CVD법을 이용하여 Pt 촉매금속 위 고품질 단층 그래핀의 합성을 도모하고 합성 결과를 기반으로 합성 메커니즘을 고찰하였다. 최적화 된 조건으로, 메탄과 수소의 유량비를 2:1500 sccm으로 메탄의 유량을 최소화하고 1000°C에서 1분 합성을 통해 결정성이 매우 우수한 단층 그래핀 필름을 합성하였다. 다양한 합성 변수의 제어를 통하여 Pt 촉매금속 위에서 그래핀의 합성은 주로 탄소의 흡착에 의해 진행되는 것으로 예상되었다. 하지만 재사용한 Pt기판의 열처리 실험으로부터 Pt에 용해되었던 탄소의 석출도 그래핀 합성에 부분적으로 기여하는 것을 새롭게 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, Vol.306, pp.666-669, 2004.
- [2] D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Preparation and characterization of graphene oxide paper", *Nature*, Vol.448,

- pp.457-460, 2007.
- [3] 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, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature*, Vol.457, pp.706-710, 2009.
 - [4] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition", *Nano Lett.*, Vol.9, No.1, pp.30-35, 2009.
 - [5] S. Bae, H. K. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, D. Im, T. Lei, Y. I. Song, Y. J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nat. Nanotechnol.*, Vol.5, pp.574-578, 2010.
 - [6] L. Gao, W. Ren, H. Xu, L. Jin, Z. Wang, T. Ma, L. P. Ma, Z. Zhang, Q. Fu, L. M. Peng, X. Bao, and H. M. Cheng, "Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum", *Nat. Commun.*, Vol.3, pp.699, 2012.
 - [7] J. H. Gao, N. Ishida, I. Scott, and D. Fujita, "Controllable growth of single-layer graphene on a Pd(111) substrate", *Carbon*, Vol.50, pp.1674-1680, 2012.
 - [8] I. Šrut, V. M. Trontl, P. Pervan, and M. Kralj, "Temperature dependence of graphene growth on a stepped iridium surface", *Carbon*, Vol.56, pp.193-200, 2013.
 - [9] X. Li, W. Cai, L. Colombo, and R. S. Ruoff "Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling", *Nano Lett.*, Vol.9, No.12, pp.4268-4272, 2009.
 - [10] P. Blake, 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.*, Vol.91, pp.063124, 2007.
 - [11] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, and P. C. Eklund, "Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films", *Nano Lett.*, Vol.6, No.12, pp.2667-2673, 2006.