화학기상증착법을 이용한 순수 및 도핑된 그래핀의 합성 및 물성 연구

DOI: 10.3938/PhiT.28.021

김 근 수

Characteristics of Pristine and Doped Graphene Synthesized by Chemical Vapor Deposition

Keun Soo KIM

Chemical vapor deposition (CVD) is an extremely useful process for atomic layer deposition of extremely thin layers of material and for the synthesis of various kinds of nano-electronic materials. In this manuscript, among the various nano-materials, graphene will mainly be described as an example. Controlling the properties of graphene is a very important and attractive issue in graphene research. As we know, graphene is obtained from natural graphite or artificially synthesized; the latter case is easier than the former for manipulating the properties of graphene. Based on this motivation, we investigated the synthesis conditions of pristine and doped graphene when using CVD with various organic precursors, such as methane (CH_4), pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), liquid petroleum (LPG) and so on. For the synthesis of high-quality graphene, the growth condition was optimized by controlling the CVD parameters. As a result, we were able to grow successfully graphene and doped graphene in a very short time that was 10 times faster than the typical growth time when using CVD with methane (CH_4). In the Raman spectra, the 2D/G and the D/G ratios for the samples were significantly different, depending on the supply source. Especially, in the case of N-doped graphene grown using a pyridine source, the D-peak intensity was increased, the G-peak was blue shifted and the

2D-peak intensity was suppressed. In the X-ray photoelectron spectra, the pristine graphene exhibited clear C1s-peaks while the N-doped graphene exhibited an asymmetric broad C1s-peak due to the C-N bond and a N1s-peak due to the graphitic-N bond. In addition, based on these recipes, we developed a roll-to-roll CVD system for continuous growth. The system can produce a 10-m-long graphene film within 1 h by using this technique.

들어가는 말

반도체 및 디스플레이 등의 산업분야에서는 다양한 증착기술들이 활용되고 있다. 대표적인 증착기술들의 예로서, CVD (Chemical Vapor Deposition), PVD(Physical Vapor Deposition), ALD(Atomic Layer Deposition), PLD(Pulse Laser Deposition), MBE(Molecular Beam Epitaxy) 등이 있다. 증착하는 물질은 전기적 특성으로 보면 크게 3가지 물질인 도체(금속), 반도체, 절연체 등을, 광학적으로 보면 광투과도가 좋은 물질과 그렇지 않은 물질, 열적으로 보면 열전도가 좋은 물질과 그렇지 않은 물질 등으로 필요와 목적에 따라서 다양한 소재와 방법을 선택하여 증착할 수 있다. 최근에는 OLED 및 식품 유통분야에서 아주 중요한 배리어 특성을 개선시키기 위한 봉지막 기술이 적용된 증착기술과 미래전자소재에서 핵심적인 요소기술인 입거나 구부러도 특성이 유지되는 역학적으로 안정된 필름의 증착기술 등이 요구되고 있다.

본 글에서는 필자가 주로 집중해서 연구하고 있는 화학기상 증착(Chemical Vapor Deposition, 이하 CVD)법에 대해서 소개하고자 하며, 특히 이를 이용한 나노소재의 합성과 특성분석에 대해 기술하고, 특히 필자가 이 방법을 활용하여 그동안 연구해왔던 순수 및 도핑된 그래핀의 합성과 기초물성 평가에 대해 소개하고자 한다. CVD법은 말 그대로 기체상태의 화학적 원소들을 특정기판에 증착하여 필름을 형성시키는 방법이다. 필자가 본 세션에 기고를 결정하는데 있어서 가장 고민이 되었던 부분은 이 글이 “물리학과 첨단기술”이라는 범주에 과연 걸맞을까 하는 부분이었다. 사실, CVD 현상은 일상생활에서도 아주 쉽게 마주할 수 있는 현상이므로 첨단기술이라고 할 수

저자약력

김근수 교수는 2007년 성균관대학교 물리학과에서 고성능 일차원 나노선 기반소자 제작 및 이의 특성연구로 박사학위를 취득하였다. 2007년부터 2009년까지 성균관대학교 박사후연구원, 2009년부터 2011년까지 미국 컬럼비아대학교 박사후연구원을 거쳐, 2011년부터 현재까지 세종대학교 물리천문학과 및 그래핀연구소 교수로 재직하고 있다. 나노전자소재 합성, 소자제작 공정개발, 물성평가 및 응용에 관한 전반적인 연구를 수행하고 있다. (kskim2676@sejong.ac.kr)

Fig. 1. Comparison images of condensed water vapor on the surface of glass cup filled with (a) cold water and (b) warm water.

있을까 하는 의문이 스스로 들어서이다. 한편, 일반 독자들에게 있어서 반도체 리소그래피 공정기술을 첨단기술로 생각하겠지만, 사실 알고 보면 미술의 판화 기술을 기반으로 하여 좀 더 섬세하게 개발된 응용기술이니, CVD법 또한 같은 맥락으로 바라볼 수 있으며, 첨단기술의 판단 여부는 독자의 몫으로 남기고자 한다.

자연으로부터 화학기상증착법 이해하기

꽃피는 화사한 봄이 지나고, 어느덧 녹음이 짙은 여름이 왔다. 엇그제 벚꽃이 만발하게 피고, 선선한 바람에 꽃비가 가로 등불 아래로 눈처럼 흩날리더니, 오늘은 검은 버찌가 곳곳에 떨어져 길을 걸게 물들이고 있다. 이제 덥고 습한 무더운 여름이 시작된 것이다. 이러한 여름에 우리들의 일상을 상상해보자. 우리는 더위를 신속히 날려보고자 냉장고의 시원한 냉수를 꺼내어 투명한 유리컵에 적정량을 따라 마신다.

이러한 상황에서 우리는 그림 1(a)와 같이 온도가 낮은 물이 차 있는 컵의 표면 위에 주변의 습기가 응축되어 붙어 있는 것을 빛의 투과도가 약간 달라진 것을 인지함으로써 확인할 수 있다. 이러한 현상을 다시 표현해보자면, 주변(상온 상압; 약 25°C, 1 atm=760 Torr)에 퍼져있는 수증기(H_2O Vapor; Chemical Vapor)가 온도가 상대적으로 낮은 유리컵의 표면(약 5°C)에 붙어서 쌓이게(deposition) 되면서 일어나는 현상이다. 이것은 본 글에서 소개하고자 하는 화학기상증착법인 CVD 프로세스와 매우 유사한 현상으로써, 일상생활에서 쉽게 찾아 볼 수 있는 예이다. 한편 겨울에는 밖에서의 추위를 녹이고자 실내로 들어와 따뜻한 물이나 음료를 마시며 체온을 유지하고자 한다. 이러한 상황은 그림 1(b)와 같은 상황으로 생각해볼 수 있으며 겨울철에는 상대적으로 습도가 낮고 주변 온도가 낮아서 컵의 표면에 습기가 맺히지 않게 된다.

이러한 여름과 겨울의 상황을 실외의 자동차 안에서 자동차 창문의 표면을 바라봤을 때 상황을 떠올려 보자.

Fig. 2. Comparison images of (a) moisture and water droplets on car window during rainy season in summer and (b) white frost and ice crystals on car window in winter.

그림 2(a)는 여름 장마철 자동차 안에서 바라본 창문의 이미지이고, (b)는 겨울에 자동차 안에서 바라본 창문의 이미지이다. (a)의 상황을 보면 온도와 습도가 높아서 자동차 창문에 습기와 물방울이 액체 상태로 맺혀있는 상황이고, (b)는 창밖의 온도가 매우 낮아서 자동차 윈도우인 유리의 표면이 0°C보다 낮아서 맺힌 물 분자가 얼음 박막 또는 눈 결정이 고체 상태로 코팅되어 있는 것을 볼 수 있다.

상기와 같이 우리들이 일상에서 접하는 상황들을 좀 더 면밀히 들여다보면서 내용을 정리해보면 화학기상증착법의 기본 개념과 원리를 확실히 이해할 수 있고, 기타 소재의 합성에도 쉽게 적용하여 활용할 수 있다.

화학기상증착법을 이용한 나노소재 및 그래핀의 합성

자연에는 그림 3과 같이 다양한 종류의 눈 결정이 존재한다. 이것은 눈 결정이 습도, 온도, 기압, 바람 등의 영향에 따라 형성되는 양상이 달라지기 때문이다. 눈은 공중에 뜬 상태에서 파우더 형태로 형성되지만 상기에 들었던 예와 같이 특정 표면에 붙어서 다양한 형태의 얼음 박막이 형성될 수 있다.

이처럼 물질은 공간상에서 원자나 분자 등의 기체 상태로 있다가 액체, 고체로 상전이를 하며 특정결정 구조를 가질 수 있게 된다. 물질을 형성시킬 때 특정 변수들을 정확하게 조절함으로써 우리가 원하는 물질과 결정구조를 만들 수 있다. 눈 결정의 경우도, 변수들을 조절하여 특정 조건하에서 결정을 형성시키면 똑같은 형태의 눈 결정을 만들 수 있다.

이것이 바로 화학기상증착법에 의한 나노소재의 합성 방법의 기본 개념이자 원리이며, 해당 내용을 그림 4와 같이 일반 독자가 보더라도 한눈에 쉽게 이해할 수 있도록 정리하여 묘사하였다. 이러한 개념을 기반으로 CVD법으로 나노소재를 합성하기 위해서는 온도, 압력, 소스의 양 및 유량 그리고 기판 등의 변수들을 원하는 대로 조절하고 모니터링하여 피드백할 수 있는 장비가 필요하며, 이 장비를 CVD 장비라고 한다.

서두에서 이야기한 바와 같이, 본 글에서는 필자가 주로 집

Fig. 3. Various types of snow crystals. (Reference: WIKIPEDIA "Snowflakes" by Wilson Bentley, 1901) ^[1]

중해서 연구하고 있는 화학기상증착법에 대해서 소개하였고, 다음으로 이 방법을 활용하여 그동안 연구해왔던 순수 및 도핑된 그래핀의 합성과 기초물성 평가에 대해 소개하고자 한다.

그래핀은 벌집모양 판상구조의 육각형의 꼭짓점 부분에 탄소 원자가 배치되어 원자층 두께를 가진 2차원 소재이다. 소재를 구성하고 있는 원소가 탄소원자이고 구조가 면상 구조를 가지므로 기본적으로 탄소원이 필요하고, 2차원의 기판이 필요하다는 것을 생각할 수 있다. 아울러 기상상의 탄소원자를 얻으려면 높은 온도가 필요하고, 탄소가 아닌 다른 원소는 반응에서 배제된 환경을 만들어야 할 것이며, 원자층 정도의 두께를 형성시키고자 한다면 실제로 반응에는 미량의 탄소원소가 필요하다. 이러한 기본적인 개념과 실험적인 디자인을 통해 CVD 장비와 변수들을 구성할 수 있다.

그래핀을 화학기상증착법으로 합성을 할 때는 일반적으로 1000°C 정도의 온도가 필요하다. 이것은 탄화수소 가스를 탄소와 수소로 분해하여 촉매 기판에 그래핀의 구조로 재배치하기 위해 필요한 에너지이다. 이처럼 원하는 원소를 기상으로 만들기 위해 필요한 에너지를 보조해주는 옵션에 대한 내용은 뒤에서 간략히 소개하겠다.

필자가 그래핀의 합성을 위해 사용한 CVD 장비는 실험실에서 일반적으로 사용하는 열에너지를 활용한 Thermal CVD를 사용하여 연구를 수행하였다. Thermal CVD는 기본적으로 열에너지를 조절할 수 있는 퍼니스(Furnace)와 온도조절기 파트가 필요하고, 압력조절을 위해서 진공펌프와 게이지, 가스의 유량을 조절하기 위해서 가스유량조절기(Mass Flow Controller,

화학기상증착법(CVD)에 의한 나노소재의 합성 방법 이해

Fig. 4. Understanding on materials synthesis by chemical vapor deposition (CVD) and conceptual diagrams and various parameters for CVD.

MFC) 그리고 실제 반응이 일어나는 공간인 챔버(chamber) 등이 필요하다. 이처럼 각각의 파트들을 활용하여 변수들을 조절함으로써 원하는 소재를 합성하는 레시피를 최적화할 수 있다.

화학기상증착법에 의해 그래핀을 합성하는 경우 일반적으로 촉매금속을 기판으로 사용한다. 이때 촉매금속의 종류에 따라서 탄소의 용해도가 달라서 합성된 그래핀의 층수가 달라질 수 있다. 예를 들어 니켈의 경우는 탄소의 용해도가 높아서 여러 층(multi-layer)의 그래핀을 합성할 수 있고, ^[2] 구리의 경우는 탄소의 용해도가 낮아서 단층의 그래핀을 합성할 수 있다. ^[3,4] 경우에 따라서 탄소의 용해도가 높은 금속과 낮은 금속의 박막을 순차적으로 형성된 바이-메탈 필름을 활용하여 층수와 균일도를 조절할 수도 있다. ^[5,6]

REFERENCES

- [1] Wilson Bentley, "Snowflakes" Wikipedia Link <https://en.wikipedia.org/wiki/Ice> (1901).
- [2] 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).
- [3] 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).
- [4] D. S. Choi, K. S. Kim, T. Y. Kim, S. Rhy, C.-M. Yang, D. H. Yoon and W. S. Yang, ACS Appl. Mater. & Interf. 6, 19574 (2014).
- [5] B. Dai, L. Fu, Z. Zou, M. Wang, H. Xu, S. Wang and Z. Liu, Nat. Commun. 2, 522 (2011).
- [6] J. H. Yang, J. S. Hwang, H. W. Yang, A.-R. Jang, H. S. Shin, J.-E. Jang and D. J. Kang, Appl. Phys. Lett. 106, 043110-1 (2015).

Table 1. Synthesis conditions of pristine and nitrogen doped graphene depend on various parameters in chemical vapor deposition.

	Substrate	Precursor	Temp. [°C]	Time [min]	Pressure	ref. [#]
Pristine Gr.	Ni	CH ₄ +H ₂	1000	1~7	A.P.	[2]
Pristine Gr.	Cu	CH ₄ +H ₂	1000	10~30	L.P.	[3, 4]
Pristine Gr.	Cu	LPG	950	1	L.P.	[8]
Pristine Gr.	Ni/Mo	CH ₄ +H ₂	1000	5	A.P.	[5]
N-doped Gr.	Cu	CH ₄ +H ₂ +NH ₃	1000	18	L.P.	[9]
N-doped Gr.	Cu	Pyridine (C ₅ H ₅ N)	1000	1	L.P.	[7, 10]

본 글에서는 CVD법에 의해 구리 호일 위에 메탄가스^[7] 또는 LPG 가스^[8]를 활용하여 고품질의 순수 그래핀을 합성하는 것과 암모니아 가스^[9] 또는 피리딘 용매^[7,10]를 활용하여 질소가 치환 도핑된 그래핀을 합성하는 것 그리고 이러한 순수 및 질소 도핑된 그래핀에 대한 물성을 평가하고 비교분석한 내용들에 대해 주로 소개하겠다.

먼저, 순수 그래핀을 합성하기 위해서는 고순도의 탄소원이 필요한데, 보통은 탄화수소(Hydro-carbon, C_xH_y) 가스를 사용한다. 필자는 주로 메탄가스를 사용해왔으며, 최근에는 LPG를 사용하여 순수 그래핀 합성 연구를 하고 있다. 메탄가스를 사용하여 순수 그래핀을 합성할 경우에는 보통 1000°C의 고온에서 10~30분 정도 합성^[4,7]을 하는 반면에 최근에 LPG로 최근의 결과에 따르면 950°C의 온도에서 1분 이내에 합성이 가능하였다.^[8]

다음으로 도핑된 그래핀을 합성하기 위해서는 주기율표상에서 탄소원자의 주변에 있는 붕소나 질소 원자가 포함된 소스를 사용하여 해당 원자가 미량 포함된 그래핀을 합성함으로써 정공이나 전자가 도핑된 그래핀을 합성할 수 있다. 필자는 주로 질소가 도핑된 그래핀을 연구해왔으며, 초기에는 메탄과 암모니아 가스를 사용하였고,^[9] 최근에는 벤젠링 구조에 질소원자 하나가 대체되어 포함된 형태를 가진 유기용매인 피리딘을 사용하여 질소 도핑된 그래핀을 합성^[7]하고 물성을 평가하는 연구를 수행해왔다.

각각의 순수 또는 도핑된 그래핀들을 화학기상증착법으로 합성할 수 있는 조건을 표 1과 같이 정리하였으니 참고하기 바라며 더 상세한 내용은 해당 참조문헌을 참고하기 바란다.

한편, CVD 장비의 종류에 따라서 해당에너지를 보조해주는 다양한 옵션 사양들이 있으며, 그러한 예로써 열(thermal), 플라즈마(plasma), 마이크로웨이브(microwave), 인덕션(induction), 전자 사이클론 공명(electron cyclotron resonance), 레이저(LASER) 등의 보조 에너지가 사용 가능하다. 각각의 옵션들에 따라서 장단점이 있으며, 합성하고자 하는 소재의 품질과 레시

피가 달라질 수 있다.

예를 들어 플라즈마를 옵션으로 한 PE-CVD(Plasma Enhanced CVD)의 경우, 플라즈마 에너지를 활용해서 가스를 분해하여 그래핀의 합성온도를 상당히 낮출 수 있으며, 최근에는 플라즈마 영역과 합성영역을 나누어 합성하는 방법으로 합성온도를 150°C까지 낮추어서 TiO₂(두께 10 nm) 박막이 증착된 PET 필름에서 대면적으로 그래핀을 합성했다는 보고가 있다.^[11]

CVD법에 의한 순수 및 도핑된 그래핀의 합성 및 특성분석

앞서 언급한 바와 같이, 본 글에서는 CVD 방법을 활용하여 그동안 필자가 주로 집중해서 연구해왔던 순수 및 도핑된 그래핀의 합성과 기초물성 평가에 대해 소개하고자 한다.^[7]

그림 5는 화학기상증착법에 의해 그래핀을 합성하는 CVD 장비와 합성조건을 한눈에 알아볼 수 있도록 표현한 이미지이다. (a)는 메탄가스를 탄소원으로 구리호일에 순수 그래핀을 합성할 수 있는 장비와 합성조건을, (b)는 질소가 포함된 유기용매인 피리딘을 탄소원으로 질소도핑된 그래핀을 합성할 수 있는 장비와 합성조건을 각각 보여준다.

그림 5(a)와 같이, 구리호일(약 3 cm × 4 cm)을 CVD 챔버 안에 넣고 진공 펌프를 이용하여 진공(base pressure: ~10⁻⁴ Torr 영역)을 유지한다. 진공도가 안정되면 수소(H₂)가스 10 sccm과 아르곤(Ar)가스 100 sccm을 흘려주면서 약 40분 동안 퍼니스의 온도를 1000°C까지 올려 준다. 온도가 1000°C에 도달하면, 아르곤가스는 차단하고 수소가스 10 sccm 분위기에서 약 20분 동안 구리호일을 열처리한다. 이 과정을 통해서 구리호일의 표면에 있던 수분, 유기물 등을 포함한 이물질 그리고 표면 산화막들이 제거되고 아울러 촉매금속 결정의 크기가 조건에 따라서 더 커질 수 있다. 열처리 공정이 끝나면, 메

REFERENCES

- [7] S. J. Park, I. Lee, D. J. Bae, J. Nam, Y. H. Han, B. J. Park and K. S. Kim, KEPCO Journal on Electric Power and Energy 1(1), 169 (2015).
- [8] I. Lee, D. J. Bae, W. K. Lee, C.-M. Yang, S. W. Cho, J. Nam, D. Y. Lee, A.-R. Jang, H. S. Shin, J. Y. Hwang, S. Hong and K. S. Kim, Carbon 145, 462 (2019).
- [9] L. Zhao, R. He, K. T. Rim, T. Schiros, K. S. Kim, H. Zhou, C. Gutierrez, S. Chockalingam, C. Arguello, L. Palova, M.S. Hybertsen, D.R. Reichman, T. F. Heinz, P. Kim, A. Pinczuk, G. W. Flynn and A. N. Pasupathy, Science 333, 999 (2011).
- [10] Z. Jin, J. Yao, C. Kittrell and J. M. Tour, ACS Nano 5, 4112 (2011).
- [11] B.-J. Park, J.-S. Choi and S.-G. Yoon, ACS Nano 12, 2008 (2018).

Fig. 5. Real CVD setup and synthesis conditions to grow the graphene. (a) is for pristine graphene CVD setup and synthesis condition based on methane gas. (b) is for nitrogen doped graphene CVD setup and synthesis condition based on pyridine which is organic liquid.

탄(methane, CH_4) 15 sccm을 흘리며 18분간 그래핀 합성을 한다. 합성이 끝나면 아르곤가스를 100 sccm 흘려주면서 시료의 온도를 상온까지 냉각시킨다.

다음으로 질소가 도핑된 그래핀을 합성하기 위해, 그림 5(b)와 같이 탄소, 수소 그리고 질소로 구성된 유기용매인 피리딘($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)을 소스로 하여 화학기상증착법으로 그래핀을 합성하였다. 상온에서 액체 상태인 피리딘을 CVD 장비와 연결된 시험관에 넣고 CVD 메인 챔버의 압력을 진공상태로 낮춰주고, 소스와 챔버 사이의 게이지 밸브를 조절하여 열어줌으로써, 질소가 포함된 탄소 소스를 기상으로 CVD 반응 챔버에 공급해줄 수 있다.

질소가 도핑된 그래핀의 합성은 순수 그래핀의 합성방법과 전처리 조건은 같고, 그래핀의 성장 시 공급되는 소스와 성장시간이 다르다. 수소가스 10 sccm과 아르곤가스 100 sccm을 흘려주면서 약 35분 동안 퍼니스의 온도를 1000°C까지 올려준다. 온도가 1000°C에 도달하면, 아르곤가스는 차단하고 수소가스 10 sccm 분위기에서 약 20분 동안 구리호일을 열처리한다. 열처리가 끝나면 수소를 차단하고 피리딘 공급라인의 게이지 밸브를 조절하여 피리딘을 기상으로 공급한다. 이때 반응챔버의 내부 압력은 1.6×10^{-1} Torr가 되고 1분 동안 합성을 하였다. 합성이 끝나면 피리딘 소스 공급밸브를 닫아서 차단, 퍼니스를 끄고 아르곤가스 100 sccm을 흘려주며 상온까지 냉각시킨다.

위와 같은 조건하에서 합성된 각각의 그래핀 시료는 PMMA(polymethyl methacrylate)를 활용한 습식 전사 공정을 통해서 그래핀만을 $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$ 기판에 옮겼다.^[12] 그래핀이 합성된 구리호일 위에 고르게 PMMA(950k C4)를 코팅한 후, 구리만을 선택적으로 녹여낼 수 있는 APS(Ammonium persulfate; 0.15 M) 에칭 수용액 위에 띄워 둔다. 구리가 모두 식각이 되면 DI water로 옮겨 APS를 헹궈 주는 과정을 3~4번 정도

반복하여 잔류물을 충분히 씻어낸다.

PMMA가 코팅되어 DI Water 수면에 떠있는 그래핀을 $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$ 기판으로 떼서 전사를 한다. 그래핀이 기판 위에서 충분히 마르면 그래핀이 전사된 기판을 아세톤 속에 넣어 그래핀 위에 코팅되어있는 PMMA를 제거한 후 IPA(isopropyl alcohol)로 2~3번 정도 반복하여 잔여물을 최대한 제거하고 질소 건으로 조심스럽게 불어서 IPA를 건조시킨다.

이렇게 전사된 각각의 그래핀 시료들은 진공 챔버에 넣고 아르곤가스 100 sccm을 흘려주며 온도 250°C에서 100분 동안 열처리를 하여, 한 번 더 샘플 클리닝 과정을 수행한다. 준비된 그래핀 시료들에 대해 라만 분광스펙트럼, XPS 등의 광학적 물성과 그리고 게이트 전압에 따른 전류-전압 측정 등을 통해 기초적인 전기 물성을 평가하였다.

준비된 시료에 대해 라만 분광 스펙트럼은 Renishaw inVia Raman Microscope를 사용하여 레이저 파장은 514 nm 그리고 파워는 20 mW 조건에서 측정하였다.

메탄가스로 합성된 그래핀의 라만 분광 스펙트럼에서는 그림 6(a)의 검은 실선 그래프와 같이 D-peak(1350 cm^{-1} 부근)는 거의 없고 G-peak(1580 cm^{-1} 부근)과 2D-peak(2677 cm^{-1} 부근)가 선명히 보였으며, 2D/G-peak의 신호세기 비율이 약 3 정도로 품질이 아주 좋은 그래핀의 전형적인 라만 응답신호가 관측되었다. 또한, 피리딘을 원료로 합성된 질소-도핑된 그래핀의 라만 분광 스펙트럼에서는 강한 D-peak(1347 cm^{-1} 부근)과 약간 청색편이(blue-shift)된 G-peak(1586 cm^{-1} 부근), G-peak의 오른쪽 어깨 쪽에 G_sh-peak(1621 cm^{-1} 부근) 그리고 다소 약해진 2D-peak(2684 cm^{-1} 부근) 등이 보였다. 이는 그래핀의 격자 사이에 질소가 불순물로 첨가됨으로써 결합과 관련된 포논 진동모드가 발생하고, 뒤뜰린 격자간격, 달라진 원자 질량 그리고 불균일한 전하분포 등에 의하여 G-peak의 위치 이동과 2D-peak 세기가 약해지는 것으로 질소의 도핑 효과가 반영된 결과의 간접적 증거로 볼 수 있다.^[13-15] 그림 6(b)는 메탄가스로 합성된 순수 그래핀과 피리딘을 소스로

REFERENCES

- [12] A. Reina, H. Son, L. Jiao, B. Fan, M. S. Dresselhaus, Z. F. Liu and J. Kong, J. Phys. Chem. C **112**, 17741 (2008).
- [13] D. C. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, Nano Letters **9**, 1752 (2009).
- [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 and A. K. Sood, Nature Nanotechnology **3**, 210 (2008).
- [15] T. Schiros, D. Nordlund, L. Palova, D. Prezzi, L. Zhao, K. S. Kim, U. Wurstbauer, C. Gutierrez, D. Delongchamp, C. Jaye, D. Fischer, H. Ogasawara, L. G. M. Pettersson, D. R. Reichman, P. Kim, M. S. Hybertsen and A. N. Pasupathy, Nano Letters **12**, 4025 (2012).

Fig. 6. Raman spectra and XPS analysis of pristine and nitrogen-doped graphene. (a) Raman spectra of pristine (black solid line) and nitrogen doped (red solid line) graphene samples transferred on SiO₂/Si substrate. (b) Distribution of the G-peak position of the Raman response analyzed at various locations for each graphene sample [(pristine; black bars) and (nitrogen doped; red bars)] (It shows doping levels of samples, indirectly). (c) XPS analysis of the C1s-peak (carbon atom bonding)-related aspect of each sample in the 279 to 298 eV region. (d) N1s-peak (nitrogen atom binding) related XPS analysis for each sample in the range of 392–410 eV.

합성된 질소도핑된 그래핀의 라만신호들 중 G-peak의 분포양상을 평가해본 막대그래프로써 피리딘을 소스로 합성된 도핑된 그래핀의 경우가 메탄으로 합성된 그래핀의 경우보다 평균적으로 약 6 cm⁻¹ 정도 청색편이 되어, 안정적이고 고르게 도핑이 되었음을 알 수 있었다.

이에 이어서, 간접적인 라만 분광스펙트럼 분석 결과를 보다 정확하게 뒷받침하기 위해서, 순수 그래핀과 질소 도핑된 그래핀에 대해 직접적으로 성분을 분석하기 위해서 X선 광전자분광 스펙트럼(X-ray photoelectron Spectroscopy, XPS) 측정분석을 수행하였다. 그림 6(c), (d)와 같이 탄소원자의 결합 성분인 C1s-peak와 질소원자의 결합 성분인 N1s-peak에 대하여 상세히 측정 분석하였다. 그림 6(c)에서 보여지는 바와 같이 순수 그래핀(검은 실선)에서는 284.95 eV(C=C 결합) 근처의 C1s-peak가 주를 이루고, 289.42 eV 근처(O=C=OH 결합)에서 약한 신호가 보이는데, 이는 전사공정에서 사용된 미량의 PMMA 잔류물로 추정된다.

도핑된 그래핀(빨간 실선)의 경우도 역시 284.95 eV(C=C 결합) 근처의 C1s-peak가 주를 이루고, 아울러 285.5 eV(C-N 결합)와 287.17 eV(C-N 결합)에 해당하는 sub-peak들이 추가적으로 생기면서 상대적으로 C1s-peak이 비대칭적으로 폭이 넓어지는 양상을 보였다. 역시나 전사공정에서 사용된 PMMA 잔류물로 추정되는 289.42 eV 근처(O=C=OH 결합)에서 신호가 보였다.

한편, 질소원자 결합성분을 직접적으로 보여주는 그림 6(d)의 N1s-peak 관련 그래프에서 보여지는 바와 같이, 메탄가스로부터 합성된 순수 그래핀(검은 실선)에서는 질소원자 관련 신호가 나타나지 않았고, 피리딘을 소스로 합성된 질소 도핑된 그래핀(빨간 실선)의 경우에는 400.4 eV 근처의 Pyrrolic-N 신호와 402 eV 근처의 Graphitic-N 신호가 중첩된 N1s-peak이 보였다.

결과적으로, XPS 분석을 통해 피리딘을 소스로 합성된 그래핀의 경우 질소원자가 도핑된 양상을 직접적으로 확인하였다. 질소가 탄소와 치환되어 도핑이 된다고 하더라도 질소와 탄소와의 결합양상에 따라서 도핑된 그래핀의 물성이 판이하게 달라질 수 있다는 선행된 연구결과가 있다. 예컨대, Pyrrolic-N(5각형+vancancy 구조; 4C+1N+결합) 또는 Pyridinic-N(6각형+vacancy 구조; 5C+1N+결합) 형태로 치환 도핑된 그래핀은 p-type 물성으로 보일 수 있고, Graphitic-N(6각형 구조; 5C+1N) 형태로 치환도핑이 된 그래핀은 n-type 물성을 보이게 된다.^[15] 본 XPS 결과는 다음에서 계속된 전기적 물성 측정 결과와도 일맥상통한다.

앞에서 분석한 각각의 그래핀 시료에 대한 광학적 물성 평가에 뒤이어, 전기적인 물성 평가를 수행하였다. 그림 7(a)와 같이 합성된 순수 그래핀과 질소 도핑된 그래핀 각각의 시료를 채널로 하여, 전형적인 반도체 소자 제작 공정인 전자빔 리소그래피(e-beam lithography)와 선택적 플라즈마 식각 방법을 활용하여 기초적인 그래핀 전계효과 트랜지스터(Graphene Field Effect Transistor, G-FET)들을 제작하였다. 제작하고 측정된 소자의 그래핀(Single layer graphene, SLG) 채널의 폭은 80 μm, 길이는 20 μm였고, 금속전극은 열증착기(thermal evaporator)를 사용하여 Cr 0.5 nm, Au 50 nm를 증착하여 형성시켰다. 소자의 전기물성 평가는 약 5.0×10⁻⁶ Torr의 진공 중에서 수행되었다. Keithley 236 Source Measure Unit 측정장비를 활용하여 백게이트(back-gate) 전압(V_{GS})에 따른 소스-드레인 전류값(I_{DS})의 변화를 측정하였다. 측정된 결과는 그림 7(b)와 같이 나타났다. 그래프에서 보여지는 바와 같이 순수그래핀의 경우 전하중성점(Charge Neutral Point, CNP 또는 Dirac point)이 약 +4 V에서 나타났고, 질소 도핑된 그래핀의 경우 전하중성점이 약 -96 V 정도에서 나타났다. 즉, 메탄가스를 소스로 합성된 그래핀의 경우 약간의 p-type를 보이긴 하지만 거의 중성의 특성으로 보이고, 피리딘을 소스로 합성된 그래핀의 경우 확실한 n-type 특성을 보여주고 있다. 측정된 데이터 (b)로부터 각 시료에 대한 전하이동도(mobility)를 그림 7(c)와 같이 평가해보았다.

순수 그래핀의 경우 게이트 전압이 +20 V 인가되었을 때 전자의 이동도가 약 1050 cm²/V·s 정도로 평가되었고, 도핑된 그래핀의 경우 게이트 전압이 -55 V 인가되었을 때 전자의 이동도가 약 100 cm²/V·s 정도로 평가되었다. 특히, 피리

Fig. 7. Evaluation of electrical properties of pristine and nitrogen doped graphene. (a) Schematic of a G-FET fabricated with a channel of each graphene sample. (b) Curves of the measured current (I_D) as a function of voltage (V_G) from the fabricated devices using pristine (black line) and nitrogen doped (red line) graphene. (c) A graph of charge mobility of pristine and nitrogen-doped graphene evaluated from (b) I_D - V_G characteristics.

딘을 사용하여 질소-도핑된 그래핀의 물성평가 관련 2011년 선행된 연구결과^[10]와 비교했을 때, 선행된 연구에서는 합성시간 10분, 전하중성점 $V_{Dirac} = \sim -10$ V, 전하이동도 $\mu_e = \sim 5$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 정도로 필자의 연구실에서 얻은 결과(합성시간 1분, 전하중성점 $V_{Dirac} = \sim -96$ V, 전하이동도 $\mu_e = \sim 100$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)가 현저히 좋음을 알 수 있었다. 이는 선행된 연구결과에 비해 필자의 연구실에서 얻은 질소 도핑된 그래핀의 시료가 XPS의 N1s-peak 분석결과에서 402 eV 근처의 Graphitic-N 신호가 주가 되어 나타났기 때문이다.

한편, 그래핀의 우수한 장점들을 활용하여 다양한 산업분야에 응용을 위해서는 대량 생산이 필요할 것이다. 최근에는 흑연으로부터 산화법에 의해 그래핀 파우더 및 용액을 만들어서 다양한 분야에 적용하는 사례가 많이 보고되고 있다. 이러한 그래핀 소재는 에너지 전극이나 경량 복합소재분야에서는 활용이 될 수 있겠지만, 전자소자나 투명전극 그리고 배리어 소재와 같은 고품질이 요구되는 분야에서는 활용이 어렵다. 이러한 분야에 그래핀이 적용되려면 역시나 대면적 고품질의 CVD 그래핀이 필요하다. 그러나 화학기상증착 공정의 특성상 CVD 그래핀소재의 양산은 쉽지가 않다. 이에 필자는 화학기상증착법에 의한 그래핀의 고속합성 연구를 병행하고 있다. 다음에 관련 연구결과를 소개한다.

앞서 소개한 순수 그래핀과 도핑된 그래핀의 CVD 합성 조건을 살펴보면, 메탄가스를 사용한 순수 CVD 그래핀의 경우 합성 시간이 18분이 걸리고, 피리딘 유기용매(액상)를 사용한 질소 도핑된 그래핀의 경우 1분 이내의 합성시간이 걸린다. 필자는 그래핀의 고속합성을 위해서 기상 탄소원이 아닌 액상 탄소

Fig. 8. (a) Raman spectra for graphene on the $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$ substrate. (b) Intensity ratio of 2D/G and FWHM values of 2D peaks from Raman spectra of (a). (c) Electrical characterizations for graphene obtained from LPG alone with growth times of 1, 5, and 10 min. (d) Distribution of Dirac points (CNP) for graphene obtained from (c) LPG alone with growth times of 1, 5, and 10 min.

원을 압력차를 이용하여 기상으로 반응 챔버에 공급하는 방법으로 그래핀의 CVD 합성 속도를 빠르게 수행할 수 있을 것이라는 점을 기대하고 그러한 탄소원으로 그래핀의 고속 CVD 합성 연구를 수행하였다. 고속합성이 가능하다는 것은 CVD법에 의한 그래핀의 양산을 현실화할 수 있다는 것을 시사한다.

그래핀의 고속합성을 위한 탄소원으로 상온에서 액상인 Liquid Petroleum Gas(이하 LPG)를 사용하였다. 사실, LPG는 다양한 용기와 압력으로 그 사양이 여러 가지 형태로 공급이 되는데, 그 중의 하나가 동네 슈퍼에서도 쉽게 구할 수 있고, 캠핑 때 삼겹살을 구워먹거나 요리를 할 때 사용하는 부탄가스이다. 필자는 이러한 탄소원을 기반으로 상기에서 소개했던 유기용매인 피리딘을 사용해서 도핑된 그래핀을 화학기상증착했던 방법과 거의 유사한 레시피를 가지고, 탄소원만을 대체하는 형태로 연구를 수행하여 LPG를 활용한 그래핀의 고속 합성에 성공하였다.^[8]

그림 8은 그러한 연구내용의 결과물을 보여준다. 그림 8(a)는 다양한 합성조건하에서 합성된 그래핀의 라만 분광 스펙트럼으로, LPG만을 탄소원으로 하여 그래핀을 합성할 경우, 1분의 합성시간에서 가장 품질이 좋은 그래핀이 얻어진다는 것을 알 수 있다. LPG와 수소를 혼합할 경우에는 메탄가스를 사용할 때와 유사하게 합성 시간이 길어질수록 그래핀의 품질이 좋아지는 것을 알 수 있다. 그림 8(b)는 (a)로부터 얻은 2D-peak과 G-peak의 세기의 비율(왼쪽 Y축)과 2D-peak의 반치반폭(오른쪽 Y축)의 수치를 평가하여 그래프로 분석한 내용으로써, 역시나 LPG만을 소스로 1분 합성했을 때 그래핀의 품질이 좋은 것을 알 수 있다. 그림 8(c)는 합성시간에 따른 그래핀의 전기적 특성을 평가

Fig. 9. Transmission Electron Microscope images of rapid grown CVD graphene.

한 결과인데, 합성 시간에 따라 그래핀의 디락 포인트(전하중성점)가 변화하는 양상을 볼 수 있었다. (d)와 같이 합성시간이 짧을수록 n-type의 물성을 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 연구를 시작할 당시, 초기에는 예상하지 못했던 결과였으나, 분석을 하면서 그 원인을 파악할 수 있었다. LPG는 petroleum을 정제해서 얻는 프로판(propane)과 부탄(butane)의 혼합물로 무색, 무취이며, 이로 인해서 누출을 인지하기 어려움이 있어 냄새가 나는 첨가제를 인위적으로 첨가하게 되는데, 이 첨가제에 주로 사용되는 원소는 황(sulfur, S)이다. 황 특유의 냄새는 사람으로 하여금 쉽게 LPG의 누출을 인지하도록 해야 하기 때문에 국가별로 일정 비율의 황이 포함된 화합물 LPG를 사용하게 되어 있다. 이렇게 함유되어 있는 미량의 황이 그래핀 성장의 촉매로 사용되는 구리와 반응하여 그래핀 형성 시 일부의 황이 그래핀에 도펀트(dopants)로 작용하였다.

그림 9는 LPG로 1분만에 고속 합성된 그래핀의 투과전자현미경 이미지이다. 가운데 이미지가 상대적으로 저배율 이미지이고 왼쪽 이미지는 한 층의 그래핀이 깨끗하게 자란 부분을 고배율로 확대하여 본 이미지로 육각형 판상 구조를 확실하게 볼 수 있으며, 오른쪽 이미지는 그래핀에 황 나노입자가 있어서 그 주변에 탄소동소체가 공존하는 것을 확인할 수 있다.

필자의 연구실에서는 이와 같이 확보된 그래핀의 고속 화학기상증착 레시피를 바탕으로, 그림 10과 같은 개념으로 고안되어 실제로 그림 11과 같이 제작된 몰투몰 CVD 장비에서 연속적으로 그래핀을 합성하였다. LPG 기반의 고속 화학기상증착 레시피에 의한 그래핀의 생산속도는 구리호일 롤을 기판으로 하여, 1시간에 10미터(폭 5 cm) 정도 길이 합성이 가능하다. 퍼니스 영역과 챔버의 크기에 따라서 그 속도와 품질은 더욱 향상시킬 수 있을 것이나, 학교 연구실 수준에서는 괄목할 만한 결과이다. 현재는 상업적 LPG의 황 함유 불순물 문제를 해결하기 위해, 고순도의 LPG 가스를 사용하여 연구를 수행하여 도핑 문제 및 그래핀의 균일도와 품질을 개선하는 연구를 수행 중이다.

결론 및 토의

화학기상증착 공정은 박막소재의 합성에서 매우 많이 활용되

Fig. 10. Schematic diagram of roll-to-roll (R2R) CVD and LPG precursor.

Fig. 11. Real photograph of R2R CVD and continuous synthesis of graphene.

는 기술로써, 본 글에서는 자연현상에서의 이와 유사한 예를 들어서 그 개념을 이해하기 쉽도록 기술하고자 하였다. CVD 법을 이용해서 다양한 전자나노소재를 합성할 수 있으며, 최종 목표소재 합성을 위해서는 해당 소재의 원료, 가스분해 온도, 압력 및 유량 등의 중요한 변수들을 파악하여 섬세하게 조절하면 원하는 물성을 가진 소재를 합성 가능하다. 본 글에서는 주된 예로써 순수 및 도핑된 그래핀의 합성과 이로부터 평가된 기초물성들을 간략히 소개하였다. 이는 향후 그래핀 기반의 투명전극, 배리어 소재, 에너지 전극 등의 분야에서 그 활용성이 무궁무진할 것이다. 아울러, CVD법을 활용한 나노소재의 합성과 응용 관련 사례는 본 글에 소개된 내용에 국한되는 것이 아니며, 본 글이 밑거름이 되어 CVD 공정의 개념을 전체적으로 쉽게 이해하여, 새로운 물질 또는 기능을 가질 수 있는 첨단 소재들을 본인이 원하는 대로 디자인하여 창의적인 소재와 미래 소자에 적용 가능할 수 있길 기대해본다.