

CVD법으로 합성된 그래핀의 Coverage에 따른 분극 영향도 연구

엄준선*, 이우진**

*한국폴리텍VI대학 대구캠퍼스 신소재응용과

e-mail: jseom@kopo.ac.kr

**한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학과 대학원

e-mail: saskwls@koreatech.ac.kr

A study on the effect of polarization according to the coverage of graphene synthesized by CVD method

Junsun Eom*

Dept. of Advanced Materials Application, Daegu-campus, Korea Polytechnics

Woojin Lee**

**Dept. of Materials & Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education

요 약

본 논문에서는 CVD법을 통한 동박 표면에 그래핀합성을 위해 동박의 어닐링 시간에 따른 표면의 조도변화와 동박 표면에 합성되는 그래핀의 coverage를 확인하였고, 동박 표면에 생성된 그래핀의 coverage에 따라 분극시험을 진행할 경우 부식인자인 전류밀도의 변화를 확인 하였다. 아울러 공정가스인 CH_4 의 주입시간의 영향에 따라 동박 표면에 형성되는 그래핀의 생성물의 차이가 나타났음을 확인 하였다.

동박을 1000°C 어닐링을 진행함에 따라 재결정으로 인한 표면 조도가 낮아지며 조대한 조직의 형성을 하여 CH_4 투입 시간이 동일한 10분을 유지 하더라도 동박 표면에 합성되는 그래핀의 coverage가 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 분극 시험에서도 전류밀도값이 일반 동박과 낮은 coverage를 가진 시편에 비하여 낮은 전류밀도값을 나타내어 표면에 합성된 그래핀이 동박의 부식속도를 낮추는 결과를 얻을 수 있었다.

1. 서론

2. 본론

그래핀은 일반적으로 6각형 또는 벌집 모양의 구조로 구성된 sp^2 혼성화된 탄소원자를 갖는 2차원(2D)형상의 Sheet 형태로 두께는 원자의 직경과 동일한 형태를 이루게 된다[1] 그래핀은 순수한 탄소원자로서 동일한 평면위에 함께 결합되고 결합된 단층과 단층 사이는 반데르 발스의 힘에의해 연결되는 특징이 있다. CVD법으로 그래핀을 합성할 경우 구리 동박을 사용하는데 이는 구리가 탄소 용해도가 낮아서 단층 그래핀을 합성할 수 있기 때문이다[2-3] 단층 및 다층으로 합성된 그래핀 자체의 내부식성에 대단히 강한 특징을 보인다는 연구 결과들이 발표 되어지고 있어,[4-13] 구리박의 어닐링 처리의 영향 및 CH_4 주입시간에 따라서 구리기판위에 합성되는 그래핀의 coverage 차이가 발생하게 되는데 구리박 위의 그래핀의 coverage에 따른 분극실험을 통하여 fresh한 동박과 표면에 그래핀이 합성된 정도에 따른 분극의 영향도 평가를 진행 하였다.

2.1 실험방법

실험에 사용된 CVD(chemical vapor deposition)장비는 Graphene square社의 진공 Tube type의 장비를 사용하였으며, 사용한 동박은 JX Nippon Mining社의 압연으로 제조된 $35\mu\text{m}$ 두께의 동박을 $2\times 2\text{cm}$ 크기로 잘라서 사용하였다.

동박의 전처리에는 아세트산에 50°C 에서 10분간 산세처리를 진행 후 아세톤과 에탄올에 각 3분간 초음파 세척을 통한 탈지를 진행 후 질소로 건조처리 하였다.

준비된 동박 시료를 CVD에 넣고 Ar분위기(30sccm)에서 1000°C 까지 40분에 걸쳐 승온 후 실험조건인 1000°C 를 유지한 상태에서 30분과 120분간 각각 어닐링을 진행 한 뒤 H_2 를 20sccm 와 CH_4 를 2sccm 투입하여 비율을 10:1로 유지하였다. 이 때 CH_4 주입시간을 실험 조건에 따라 10분과 20분에 나누어 각각 실험을 진행 하였다.

동박위에 생성된 그래핀의 형상 확인을 위해서 광학현미경

(OM, Optical Microscope)을 통해 생성된 그래핀의 형태 및 동박위의 coverage를 입도분석 프로그램을 통해 도출하였다.

열처리 후 동박의 표면 조도를 확인하기 위하여 공초점주사현미경을 사용하여 면적 $360\mu\text{m}^2$ 의 값을 측정하였다.

분극실험을 위해서 동박기판위에 합성된 그래핀을 동박과 함께 실험하였으며 NaCl 5.52wt% 용액을 15°C 조건에서 측정하였다 이때 reference 전극은 Ag/AgCl을 사용하고 counter 전극으로 Pt를, working 전극으로 Cu기판을 사용 하였다. 전압범위는 -1v에서 1v를 Cu의 밀도가 8.94를 적용, equivalent weight를 31.77로 적용하여 분극실험을 실시하였다.

2.2 실험결과

실험에 사용된 CVD(chemical vapor deposition)장비는 Graphene squer社의 진공 Tube type의 장비를 사용하였으며, 사용한 동박은 JX Nippon Mining社의 압연으로 제조된 $35\mu\text{m}$ 두께의 동박을 $2\times 2\text{cm}$ 크기로 잘라서 사용하였다.

아래 표1은 실험 조건표를 정리한 내용으로 Ref. 샘플은 기본 동박을 산세처리 및 탈지만 진행하여 전처리만 진행하였고 시편명 A는 동일한 전처리를 진행한 동박위에 Ar 분위기에서 1000°C 까지 40분에 걸쳐 승온 후 동일 온도에서 30분간 유지하여 동박의 어닐링을 진행한 시편으로 이때 그래핀의 합성을 위하여 H_2 20sccm과 CH_4 2sccm의 10:1의 비율로 10분간 주입하여 그래핀을 성장 후 로냉을 진행하였다.

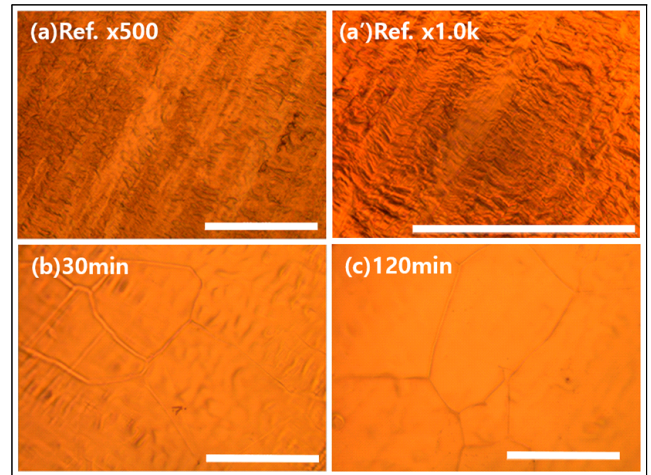
시편명 B의 경우 A시편의 처리와 동일하게 진행 후 CH_4 주입시간을 20분으로 투입하여 CH_4 투입량의 증가에 따른 구리 동박표면에 생성되는 그래핀의 coverage의 변화를 관찰하였다. 시편명 C의 경우는 CH_4 투입시간은 A시료와 동일하게 10분으로 같으나, 투입 전 동박의 충분한 어닐링을 위하여 1000°C 에서 120분간 유지 후 CH_4 를 10분간 투입한 시료로써 이는 A시료와 비교하여 동박의 어닐링 시간의 변화에 따른 표면의 그래핀 성장 coverage를 비교하고자 하였다.

[표 1] 분극실험을 위한 실험 조건표

처리내용 \ 시편명	Ref.(Cu)	A	B	C
전처리 (산세 및 탈지)	O	O	O	O
어닐링 시간 (min @ 1000°C)	X	30	30	120
CH_4 투입시간 (min, @ 1000°C)	X	10	20	10

그림1에서와 같이 산세 및 탈지처리 후 동박표면이 어닐링 30분과 120분을 각각 진행 시 표면의 조도의 차이가 광학현미경으로 확인되어, 공초점주사현미경을 통하여 표면조도를 측

정한결과 면적 $360\mu\text{m}^2$ 의 면에서 전처리만 한 동박은 $0.47\mu\text{m}$, 1000°C 에서 30분간 어닐링한 시편은 $0.38\mu\text{m}$ 로 낮아졌으며, 동일 조건에서 120분간 어닐링한 동박의 경우 $0.29\mu\text{m}$ 의 조도를 나타내어 어닐링 시간이 증가 되면서 동박의 조직이 조대해짐과 동시에 표면 거칠기가 감소 되는 것으로 확인 되었다.



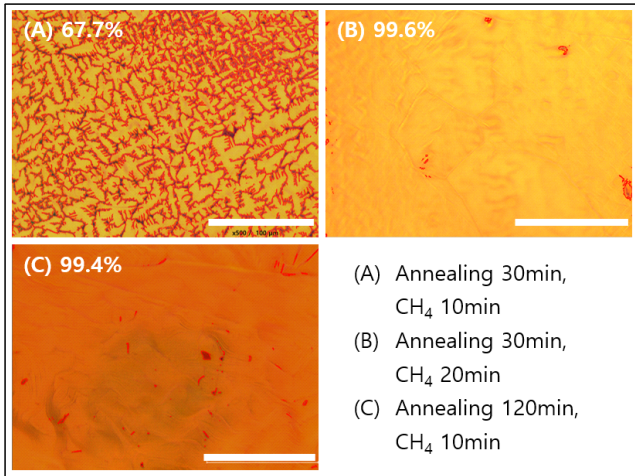
[그림 1] 실험에 사용된 동박의 광학 현미경 사진으로 (a), (a')는 전처리만 시행한 동박표면이며, (b)사진은 1000°C 에서 30분간 어닐링 후 사진, (c)사진은 1000°C 에서 120분간 어닐링을 진행한 조직사진(스케일바는 모두 $100\mu\text{m}$ 이며 나이탈9.5% 부식진행)

[표 2] 동박표면 조도값

항목 \ 어닐링시간	Ref.(Cu)	(b) 30min	(c)120min
조도(μm)	0.51	0.38	0.29

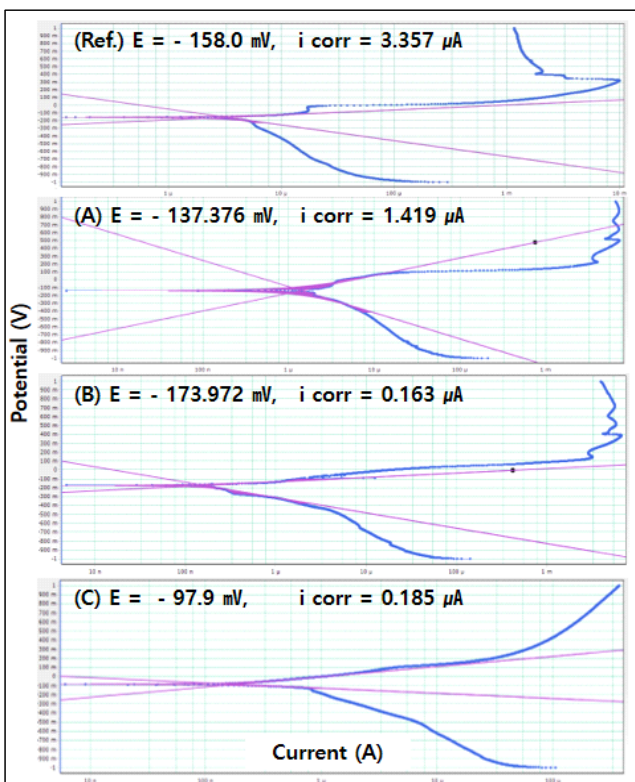
동박위에 생성된 그래핀이 부식에 어떠한 영향을 미치는지를 확인하기 위하여 분극 실험을 진행 하였다. 이 때 표1과 같이 표면처리만 한 Ref. 동박을 제외한 CVD그래핀 합성을 진행한 A, B, C 시편의 표면을 광학 현미경 및 입도 프로그램을 통하여 동박 표면 내 합성된 그래핀의 coverage를 확인 하였다.

광학현미경의 입도분석 프로그램을 활용하여 동박 표면에 생성된 그래핀의 coverage를 분석결과 A시편, 1000°C 에서 30분간 어닐링 후 10분간 CH_4 주입했을 경우 67.7%의 그래핀의 표면 생성률을 확인 하였고, B시편의 경우 A시편 대비 CH_4 의 주입 시간만 20분으로 증가 했을 경우 99.6%의 그래핀의 표면 생성률을 확인할 수 있었다.



[그림 2] 분극실험을 위한 A,B,C 시료의 그래핀 합성 후 광학현미경의 입도분석 Coverage 분석 (A) 67.7%, (B)는 99.6%, (C) 99.4%이며 우측 하단은 주요 변수량 내용임

C 시편의 어닐링을 120분 동안 충분히 진행한 시료로써 가장 높은 99.4%의 수치를 확인할 수 있었다. 그래핀의 표면 생성물은 CH_4 의 투입 시간이 증가함에 따라 높아지며, 아울러 어닐링 시간이 증가될 경우 동일한 시간에서의 CH_4 주입에도 불구하고 그래핀의 표면 합성률이 증가하였다. 이는 동박의 어닐링에 따른 조직이 조대해지면서 표면의 roughness가 감소하여 보다 넓은 입자와 평탄한 표면이 그래핀 성장을 촉진시키는 것으로 판단되어진다.



[그림 3] 분극실험을 진행한 결과 그래프 (A)는 Ref. 동박이며, 순수 전처리만 진행한 맨동박 이후 (A)~(C)는 표 1의 실험표 조건과

동일 (A)1000℃ 30분 어닐링 CH_4 10분 투입, (B)는 1000℃ 30분 어닐링 CH_4 20분 투입, (C) 1000℃ 120분 어닐링 CH_4 10분 투입

전처리만 진행한 시편과 전처리 후 어닐링의 조건을 30분과 120분 달리하고 표면에 그래핀을 합성한 시편 (A), (C) 시편과 어닐링 시간은 같으나 CH_4 투입시간을 달리한 (A), (B) 시편을 포함한 총 4가지 시료의 분극실험을 진행한 결과 전류밀도(i_{corr})값이 클수록 구리가 이온화 되면서 방출되는 전자가 많음으로 측정되는 전류밀도의 값이 높아진다. 즉, 재료의 부식이 많이 진행 되어지는데 Ref. 동박의 경우 표면에 그래핀이 없는 순수 동박의 형태로 전류밀도(i_{corr})값이 약 $3.36\mu\text{A}$ 정도로 나타 났으며, (A)시료의 경우 그래핀 합성 후 표면의 그래핀 Coverage가 약 68% 수준일 때 전류밀도 값은 약 $1.42\mu\text{A}$ 수준으로 낮아졌다.

하지만 동박 표면내 그래핀의 생성밀도가 약 99.6% 수준인 시편(B)의 경우 전류밀도 값은 약 $0.16\mu\text{A}$ 으로 나타나 Ref 시편은 맨동박보다는 약 20배 가량 낮은 값이며, (A) 시료 대비 8.7배 가량 낮은 결과가 나타나 구리의 부식성이 표면에 합성된 그래핀에 의하여 늦어짐을 알 수 있었다.

또한 어닐링의 시간을 30분에서 120분으로 충분히 진행하여 구리 표면의 조도를 낮게처리 하고 CH_4 를 10분간 주입한 시편인 (C)에서도 표면에 생성된 그래핀의 coverage는 약 99.4%로 CH_4 의 주입시간을 늘린 (B) 시료와 유사한 coverage를 나타냈으며, 표면에 합성된 그래핀의 영향으로 동박 자체의 전류밀도값은 (B) 시료와 유사한 $0.18\mu\text{A}$ 의 값이 측정 되었다.

3. 결론

동박의 전처리 후 CVD에서 그래핀을 성장시키기 전 약 1000℃에서 동박의 어닐링을 30분과 120분 각각 진행한 결과 재결정이 일어나면서 동박 원소재의 표면 조도가 낮아짐을 확인할 수 있었다.

CH_4 주입 시간을 각 10분, 20분 각각 주입한 결과 동일 조건에서는 동박 표면의 Coverage가 66% 와 99%로 합성된 그래핀의 차이를 확인할 수 있었으며, 그 결과는 분극실험에서도 동일하게 나타났음을 확인할 수 있었다. CH_4 주입 시간이 길어질수록 구리박의 표면을 차지하는 그래핀이 많아짐으로서 산화와 부식이 되는 구리의 양이 적어 더 낮은 전류밀도가 측정 되었다. 그래핀이 동박에 얼마나 합성되었느냐에 따라 분극시험결과도 동박표면에 그래핀의 합성량이 높을수록 전류밀도(i_{corr})값이 같이 낮아짐을 확인할 수 있었다.

동박의 어닐링 시간을 1000℃에서 120분간 진행한 시편(C)

의 경우 CH_4 투입시간을 시편(A)와 같은 10분만 투입하였는데 동박의 입도가 커지고 조도가 낮아짐에 따라 그래핀의 성장이 99%가량 늘어나는 결과를 확인할 수 있었으며 이는 전자의 실험과 동일한 결과를 가져왔으며, 마찬가지로 구리박의 표면을 차지하는 그래핀 표면적의 증가를 확인 할 수 있었다. 분극실험에서도 전류밀도값이 시편(B)와 같이 낮아졌음을 확인할 수 있었고 동박 표면의 상태에 따라서도 그래핀의 합성 효율이 차이날 수 있음을 확인 하였다.

참고문헌

- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials*, 6(3), 183-191, 2017
- [2] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Manerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Sience* 324, 1213, 2009
- [3] 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
- [4] F. Zhou, Z. Li, G. J. Shenoy, L. Li and H. Liu, *ACS Nano* Vol. 7, No. 8 6939-6947, 2013
- [5] Chen, S. S. Brown, L. Levendorf, M. Cai, W. W. Ju, S. Y. Edgeworth, J. Li, X. S. Magnuson, C. W. Velamakanni, A. Piner, R. D. et al. Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu/Ni Alloy. *ACS Nano* 5, 1321 - 1327. 2011
- [6] Jia, C. Jiang, J. Gan, L. Guo, X. Direct Optical Characterization of Graphene Growth and Domains on Growth Substrates. *Sci. Rep.* 2, 707. 2012
- [7] Qi, Y. Eskelsen, J. R. Mazur, U. Hipps, K. W. Fabrication of Graphene with CuO Islands by Chemical Vapor Deposition. *Langmuir* 28, 3489 - 3493. 2012
- [8] Nilsson, L. Andersen, M. Balog, R. Laegsgaard, E. Hofmann, P. Besenbacher, F. Hammer, B. Stensgaard, I. Hornekaer, L. Graphene Coatings: Probing the Limits of the One Atom Thick Protection Layer. *ACS Nano* 6, 10258 - 10266. 2012
- [9] Luechinger, N. A. Athanassiou, E. K. Stark, W. J. Graphene Stabilized Copper Nanoparticles as an Air-Stable Substitute for Silver and Gold in Low-Cost Ink-Jet Printable Electronics. *Nanotechnology* 19, 445201 2008.
- [10] Ahn, Y. Jeong, Y. Lee, Y. Improved Thermal Oxidation Stability of Solution-Processable Silver Nanowire Transparent Electrode by Reduced Graphene Oxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 6410 - 6414. 2012
- [11] Kang, D. Kwon, J. Y. Cho, H. Sim, J. H. Hwang, H. S. Kim, C. S. Kim, Y. J. Ruoff, R. S. Shin, H. S. Oxidation Resistance of Iron and Copper Foils Coated with Reduced Graphene Oxide Multilayers. *ACS Nano* 6, 7763 - 7769. 2012
- [12] Nayak, P. K. Hsu, C.-J. Wang, S.-C. Sung, J. C. Huang, J.-L. Graphene Coated Ni Films A Protective Coating. *Thin Solid Films* 529, 312 - 316. 2013
- [13] Kousalya, A. S. Kumar, A. Paul, R. Zemlyanov, D. Fisher, T. S. Graphene An Effective Oxidation Barrier Coating for Liquid and Two-Phase Cooling Systems. *Corros. Sci.* 69, 5 - 10. 2013