Composites Research

Vol. 29, No. 4, 151-155 (2016)
DOI: http://dx.doi.org/10.7234/composres.2016.29.4.151
ISSN 2288-2103(Print), ISSN 2288-2111(Online)

Special Issue Paper

다공성 니켈 나노 구조체를 이용한 3차원 그래핀의 합성

송우석* · 명성* · 이선숙* · 임종선* · 안기석*†

Synthesis of Three-Dimensional Graphene Using Porous Nickel Nanostructure

Wooseok Song*, Sung Myung*, Sun Sook Lee*, Jongsun Lim*, Ki-Seok An*†

ABSTRACT: Graphene has been a valuable candidate for use as electrodes for supercapacitors. In order to improve the surface area of graphene, three-dimensional graphene was synthesized on porous Ni nanostructure using thermal chemical vapor deposition and microwave plasma chemical vapor deposition. The structural and chemical characterization of synthesized graphene was performed by scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. It was confirmed that three-dimensional and high-crystalline multilayer graphene onto various substrates was synthesized successfully.

초 록: 그래핀은 저차원 구조에서 기인하는 우수한 특성으로 인해 슈퍼커패시터의 전극소재로 응용이 가능한 소재이다. 본 연구에서는 2차원 구조인 그래핀의 비 표면적 향상을 위해 다공성 니켈 나노구조체 표면에 열 화학기상증착법과 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 3차원의 그래핀을 합성하였다. 주사전자현미경, 라만 분광법, X-선 광전자 분광법을 통해 합성된 그래핀의 구조적, 화학적 특성을 분석한 결과, 3차원 구조의 우수한 결정성을 지니는 다중층 그래핀이 다양한 기판 위에 합성된 것을 확인할 수 있었다.

Key Words: 그래핀(Graphene), 3차원 구조(Three-dimensional structure), 열 화학기상증착법(Thermal chemical vapor deposition), 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법(Microwave plasma chemical vapor deposition)

1. 서 론

그래핀(graphene)은 탄소원자가 육각형의 2차원 형태로 결합된 구조로써 저 차원 구조에서 기인하는 우수한 물리적, 화학적, 전기적, 광학적 특성으로 인해 차세대 전자소자 분야로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있는 소재이다[1-3]. 저 차원 나노구조체의 경우 기하학적 구조가 전기적 특성을 결정하기 때문에, 대면적 합성과 구조 제어는 차세대 소자 응용에 선결되어야 할 과제라 할 수 있다. 예를 들어 그래핀의 선형 분산관계에서 야기되는 높은 전하 이동도(carrier mobility)를 이용한 전계효과 트랜지스터(field effect transistors) 응용의 경우, 그래핀이 반금속(semimetal)의 전기적 특성을 지니기 때문에 그래핀의 폭을 제어하여 밴드갭이 형성된 그래핀 나노리본(graphene nanoribbon)을 합성하는 연구가 활발히 진행되고 있다[4-6]. 또한 그래핀의 우수한 전기전도도, 광학투과도, 페르미 준위(Fermi level) 근처에 낮은 상태밀도(density of state)에 의한 효과적인 일함수(work function) 제어를 이용한 투명 유연 전극소재 응용의 경우, 기존에 사용중인 인듐-주석 산화물(Indium tin oxide)의 면저항을 구현하기 위해서는 층

Received 16 August 2016, received in revised form 30 August 2016, accepted 30 August 2016

*Thin Film Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34186, Korea
*†Thin Film Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34186, Korea, Corresponding author (E-mail: ksan@krict.re.kr)

수의 제어가 필수적이다[7-9]. 뿐만 아니라 최근 그래핀 기반의 슈퍼커패시터(supercapacitor) 전극소재로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 응용을 위한 두 가지 필수 조건은 높은 전기전도도와 비표면적이다. 그래핀의 경우 우수한 전기전도도를 지니지만 2차원 구조이기 때문에 높은 비표면적을 기대하기 어렵다는 단점이 있다.

본 연구에서는 비표면적의 향상을 위해 나노미터 크기의 다공성 구조의 니켈 나노구조체를 제작하고, 두 가지 종류의 화학기상증착법(chemical vapor deposition)을 이용하여 그래핀을 합성함으로써 3차원 구조의 그래핀을 합성하였다. 낮은 공정온도 및 기판의 선택성이 다양한 종류의 소자 응용 측면에서 매우 중요하다고 판단하여 두 가지 온도 조건의 화학기상증착기를 이용하여 그래핀을 합성하였다. 합성된 3차원 그래핀의 구조적, 화학적 특성을 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM), 라만 분광법(Raman spectroscopy), X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 통해 분석하였다.

2. 실험방법

3차원 그래핀의 합성을 위한 다공성 니켈 나노구조체의 경우 다음과 같은 방법을 통해 제작되었다. 상용화된 폴리스티렌(polystyrene) 나노입자(직경: 500 nm) 현탁액을 열 증발법(thermal evaporation)을 통해 금이 증착된 실리콘 또는 유리 기판 위에 마이크로 피펫을 이용하여 코팅한 후 건조시켰다. 그 위에 Nickel sulfamate 전해질을 이용하여 50도의 온도에서 니켈을 도금한 후, tetrahydrofuran(THF)에 10분간 딥핑(dipping)하여 폴리스티렌 나노입자를 제거 함으로써 다공성 니켈 구조체를 제작하였다.

3차원 그래핀의 합성은 두 가지 종류의 화학기상증착법을 통해 수행되었다. 열 화학기상증착법을 이용한 그래핀의 합성과정은 제작된 다공성 니켈 구조체를 반응기 내부에 위치시키고, 900도의 온도로 반응기를 가열하여 온도가 안정화되면, H_2와 CH_4를 각각 100 sccm, 25 sccm 주입하여 30분간 1 Torr의 압력에서 그래핀을 합성하였다. 마이크로

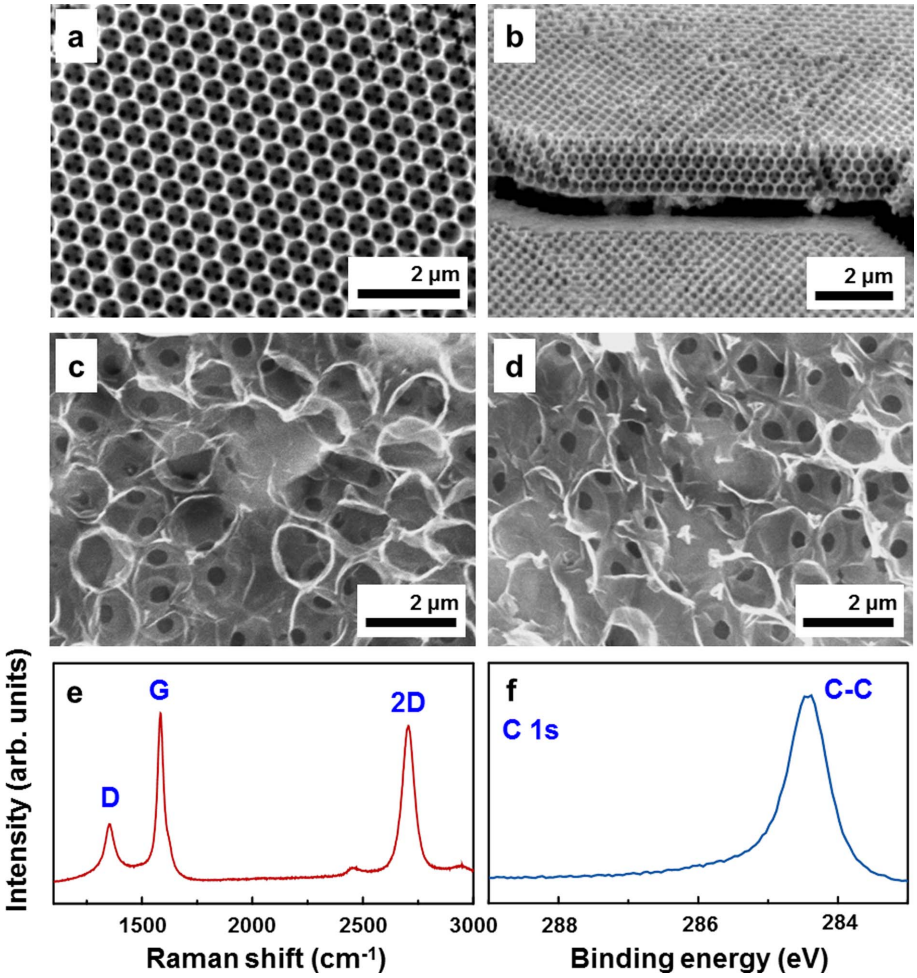

Fig. 1. (a), (b) Representative top and cross-sectional SEM images of porous Ni nanostructures, (c), (d) SEM images of 3-dimensional graphene synthesized on Ni nanostructures by thermal chemical vapor deposition, (e) Raman spectrum and (f) XPS C 1s core level spectrum of synthesized graphene

웨이브 플라즈마 화학기상증착법을 이용한 그래핀 합성의 경우 샘플을 반응기 내부에 위치시킨 후, 300도의 온도에서 마이크로웨이브 출력을 800 W로 하여 H_2와 CH_4을 각각 100 sccm, 10 sccm 주입하면서 1분간 10 Torr의 압력에서 합성하였다.

3. 실험결과 및 토의

Fig. 1(a),(b)는 제작된 다공성 니켈 구조체의 주사전자현미경 관측 사진을 보여준다. 500 nm의 균일한 크기를 지니는 기공이 형성된 다공성의 니켈 나노구조체가 제작된 것을 확인할 수 있다. 기공의 크기는 합성된 그래핀의 비표면적을 결정하는 중요한 요소라 판단되며, 폴리스티렌 나노입자의 크기 변화를 통해 비표면적의 제어가 가능할 것이라 예상된다. 또한, 기존에 보고된 다공성 니켈 구조체 표면에 그래핀을 합성하는 연구와 비교하였을 때, 기공의 크기가 현저하게 작기 때문에 높은 비표면적에 의한 우수한 커패시터 전극 특성이 기대된다[10,11].

열 화학기상증착법을 통해 다공성 니켈 표면에 그래핀을 합성한 후, 주사전자현미경을 관측한 결과 표면에 그래핀의 주름(wrinkle)이 관측된 것을 통해 그래핀이 성공적으로 합성되었음을 확인하였다(Fig. 1(c),(d)). 이러한 주름은 그래핀과 니켈의 합성온도에서의 열팽창계수(thermal expansion coefficient)의 차이에 의한 것으로 설명 가능하다[12]. 열 화학기상증착법은 여러가지 화학기상증착법 중 고품질의 그래핀을 합성하기 위해 유용한 방법으로 알려져 있다. 합성된 그래핀의 결정성, 층수를 라만 분광법을 통해 확인하였다(excitation wavelength: 514 nm). 그 결과, 그래핀 고유의 포논 진동모드인 D-band, G-band, 2D-band가 관측되는 것을 확인할 수 있다(Fig. 1(e)). G-band의 경우 전자와 이중 축퇴된(doubly degenerated) 브릴루앙(Brillouin) 영역의 중심에서의 포논(iTO와 iLO)의 상호작용에 의한 라만 산란에 기인하는 피크로써 결정화된 정도를 의미한다. 2D-band의 경우 K point에서의 두 개의 iTO 포논과 전자의 상호작용에 의한 이중 공명 라만 산란 현상에 의해 기안하는 피크이다. D-band의 경우 그래핀의 결함 정도를 의미하는데, D-band와 G-band의 세기 비율을 통해 비교적 우수한 결정성의 그래핀이 합성된 것을 확인할 수 있다. 2D-band와 G-band의 세기 비율을 통해 다중층(multilayer)의 그래핀이 합성되었음을 확인할 수 있다. 일반적으로 니켈의 경우 높은 탄소 용해도(carbon solubility)를 지니고 있기 때문에, 열/플라즈마에 의해 분해된 탄소원자들이 니켈 내부로 확산(diffusion)되었다가 침출(precipitation)되는 과정에 의해 그래핀이 합성되기 때문에 다중층 그래핀의 합성에 적합한 방법이라 보고되었다[13,14]. XPS C 1s core level 스펙트럼을 통해 합성된 그래핀의 화학 조성을 확인하였다(Fig. 1(f)). XPS 분석은 normal emission에서 단색광 Al Kα를 이용하여 수행하였다(hυ = 1486.6 eV). 분석 결과, 표면에 C-O, C=O와 같은 불순물의 흡착이 비교적 적고, C-C 관련 피크가 지배적으로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 표면 불순물의 존재는 그래핀 전기전도도의 감소에 영향을 주기 때문에 우수한 전기전도도를 가질 것이라 예상한다.

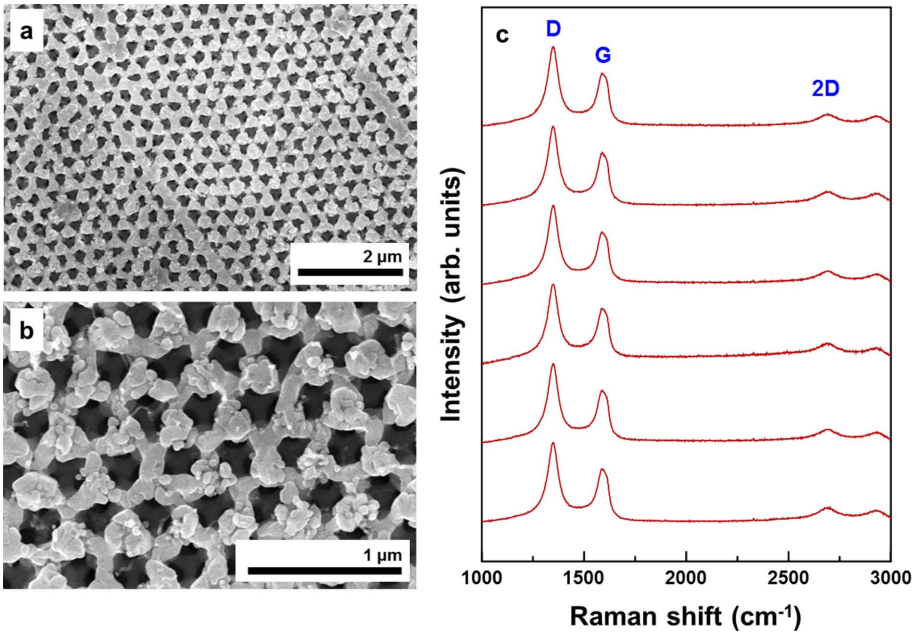

Fig. 2. (a), (b) Representative SEM images of 3-dimensional graphene synthesized on porous Ni nanostructures by microwave plasma chemical vapor deposition, (c) Raman spectra recorded at 514 nm excitation wavelength of synthesized graphene. Each spectrum was taken from different area

Fig. 2(a),(b)의 SEM 사진은 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법을 통해 저온 합성된 3차원 그래핀을 보여준다. 다양한 응용 측면에서 여러 종류의 기판에 그래핀을 형성시키는 기술을 매우 중요한데, 본 연구에서는 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법을 통해 300도의 낮은 온도에서 유리 기판 위에 그래핀을 합성하였다. 합성과정에서 그래핀의 구조적 특징에 영향을 주는 공정조건인 온도, 압력, 반응시간, 플라즈마 세기를 제어함으로써 그래핀 합성 조건을 최적화하였다. SEM 관측을 통해 플라즈마에 의해 니켈 표면의 구조 변형이 일어난 것을 확인할 수 있다. 라만 스펙트럼 분석을 통해 앞서 언급한 그래핀에서 특징적으로 관측되는 그래핀 fingerprints인 D-band, G-band, 2D-band가 관측되는 것을 확인할 수 있다. 열 화학기상증착법을 이용하여 합성된 다공성 그래핀과 비교했을 때, D-band의 세기가 상대적으로 큰 것을 확인할 수 있는데, 이는 합성온도가 다르기 때문에 합성된 그래핀 결정성, 결정크기의 차이에 의한 것으로 판단된다. 또한 샘플의 여러 영역에서 라만 분석을 수행한 결과 균일한 두께의 다중층 그래핀이 합성된 것을 확인할 수 있다.

다공성 니켈 구조체 표면에 합성된 그래핀의 커패시터 전극 응용을 위해서는 니켈을 선택적으로 제거하고 원하는 기판에 형성할 수 있는 기술이 요구된다. Fig. 3(a)는 합성된 3차원 그래핀을 실리콘 기판 위에 전사(transfer)하는 과정에 대한 모식도를 보여준다. 그래핀 위에 지지층의 역할을 하는 폴리 메틸메타크릴레이트(poly methylmetacrylate)를 3000 rpm의 속도로 30초간 스핀코팅 한 후, Au/Ni 에칭 용액에 10 분간 처리하여 실리콘 기판 위에 전사하였다. 이러한 방법은 화학기상증착법을 통해 Ni/Cu 촉매 기판 위에 합성된 그래핀의 일반적인 전사방법으로 보고되었다[15]. 실리콘 기판 위에 전사된 그래핀의 구조적 특징을 주사전자현미경을 통해 분석한 결과, 그래핀이 약 500 nm 크기의 구형태로 존재하고 있는 것을 확인할 수 있다(Fig. 3(b,c)). 이러한 다공성의 그래핀 나노볼(nanoball)은 슈퍼커패시터 전극뿐만 아니라 높은 비표면적을 요하는 가스센서 등에 적용이 가능하리라 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 높은 전기전도도를 지니는 그래핀을 슈퍼커패시터 전극과 같은 고비표면적 전극 소재에 응용하고자 다공성 구조의 니켈 촉매 구조를 제작하여 3차원 다공성 그래핀을 합성하였다. 낮은 공정온도 및 기판의 선택성이 소자 응용 측면에서 매우 중요하기 때문에 두 가지 온도 조건의 화학기상증착법(열 화학기상증착법, 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법)을 통해 다양한 종류의 기판에 그래핀을 성공적으로 합성하였다. 합성된 다공성 그래핀의 구조적 특징, 결정성, 화학적 조성을 분석한 결과 다중층의 우수한 결정성을 지니는 그래핀이 합성된 것을 확인할 수 있었다. 이 연구는 대면적, 고비표면적의 3차원 그래핀을 합성하는 효과적인 방법을 제안하며, 이는 높은 비

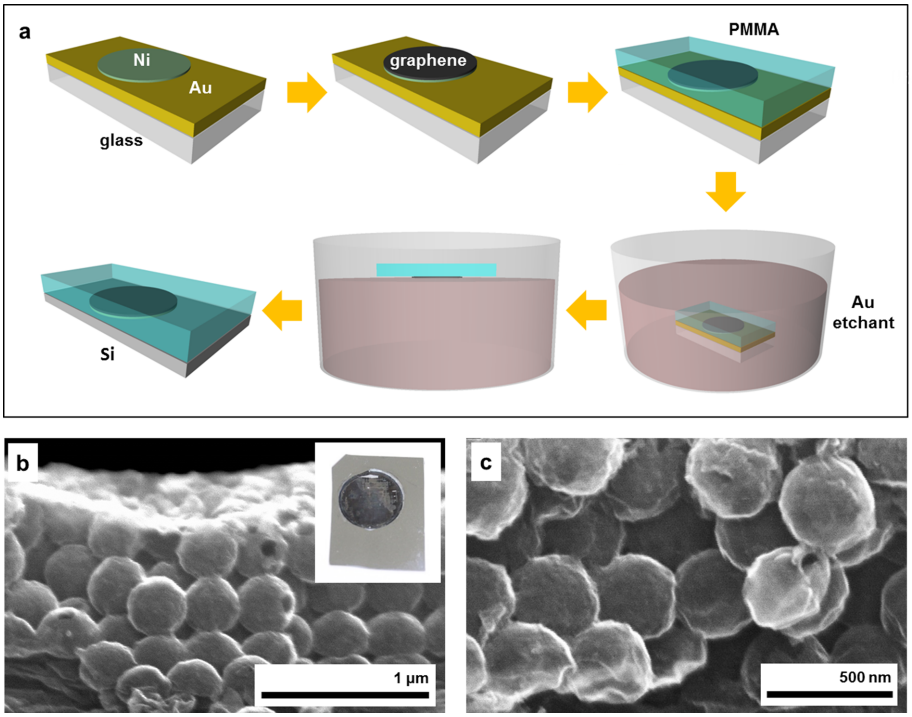

Fig. 3. (a) Transfer process of 3-dimensional graphene synthesized on porous Ni nanostructures. (b), (c) Representative SEM images of graphene transferred onto Si substrates

표면적과 전기전도도가 요구되는 슈퍼커패시터 전극에 응용 가능하리라 기대해본다.

후 기

본 연구는 한국연구재단을 통해 미래창조과학부(NRF-2016M3A7B4900119)가 지원하는 연구과제로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사 드립니다.

REFERENCES

1. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., and Firsov, A.A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, Vol. 306, 2004, pp. 666-669.
2. Novoselov, K.S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S.V., Stormer, H.L., Zeitler, U., Maan, J.C., Boebinger, G.S., Kim, P., and Geim, A.K., "Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene," *Science*, Vol. 315, 2007, pp. 1379.
3. Nair, R.R., Blake, P., Grigorenko, A.N., Novoselov, K.S., Booth, T.J., Stauber, T., Peres, N.M.R., and Geim, A.K., "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene," *Science*, Vol. 320, 2008, pp. 1308.
4. Li, X., Wang, X., Zhang, L., Lee, S., and Dai, H., "Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors," *Science*, Vol. 319, 2008, pp. 1229-1232.
5. Jiao, L., Wang, X., Diankov, G., Wang, H., and Dai, H., "Facile Synthesis of High-quality Graphene Nanoribbons," *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 5, 2010, pp. 321-325.
6. Song, W., Kim, S.Y., Kim, Y., Kim, S.H., Lee, S.I., Song, I., Jeon, C., and Park, C.-Y., "Site-Specific Growth of Width-Tailored Graphene Nanoribbons on Insulating Substrates," *J. Phys. Chem. C*, Vol. 116, 2012, pp. 20023-20029.
7. Kim, K.W., Song, W., Jung, M.W., Kang, M.-A., Kwon, S.Y., Myung, S., Lim, J., Lee, S.S., and An, K.-S., "Au Doping Effect on Chemically-Exfoliated Graphene and Graphene Grown via Chemical Vapor Deposition," *Carbon*, Vol. 82, 2015, pp. 96-102.
8. Kim, S.H., Song, W., Jung, M.W., Kang, M.-A., Kim, K., Chang, S.-J., Lee, S.S., Lim, J., Hwang, J., Myung, S., and An, K.-S., "Carbon Nanotube and Graphene Hybrid Thin Film for Transparent Electrodes and Field Effect Transistors," *Adv. Mater.*, Vol. 26, 2014, pp. 4247-4252.
9. Song, W., Kim, Y., Kim, S.H., Kim, S.Y., Cha, M.-J., Song, I., Jung, D.S., Jeon, C., Lim, T., Lee, S., Ju, S., Choi, W.C., Jung, M.W., An, K.-S., and Park, C.-Y., "Homogeneous and Stable p-type Doping of Graphene by MeV Electron Beam-Stimulated Hybridization with ZnO Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 102, 2013, pp. 053103.
10. Yan, Z., Ma, L., Zhu, Y., Lahiri, I., Hahm, M.G., Liu, Z., Yang, S., Xiang, C., Lu, W., Peng, Z., Sun, Z., Kittrell, C., Lou, J., Choi, W., Ajayan, P.M., and Tour, J.M., "Three-Dimensional Metal-Graphene-Nanotube Multifunctional Hybrid Materials", *ACS Nano*, Vol. 7, 2013, pp. 58-64.
11. Chen, J., Sheng, K., Luo, P., Li, C., and Shi, G., "Graphene Hydrogels Deposited in Nickel Foams for High-Rate Electrochemical Capacitors", *Adv. Mater.*, Vol. 24, 2012, pp. 4569-4573.
12. Chae, S.J., Gunes, F., Kim, K.K., Kim, E.S., Han, G.H., Kim, S.M., Shin, H.-J., Yoon, S.-M., Choi, J.-Y., Park, M.H., Yang, C.W., Pribat, D., and Lee, Y.E., "Synthesis of Large-Area Graphene Layers on Poly-Nickel Substrate by Chemical Vapor Deposition: Wrinkle Formation," *Adv. Mater.*, Vol. 21, 2009, pp. 2328-2333.
13. Yu, Q., Lian, J., Siriponglert, S., Li, H., Chen, Y.P., and Pei, S.-S., "Graphene Segregated on Ni Surfaces and Transferred to Insulators", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, 2008, pp. 113103.
14. Song, W., Jeon, C., Kim, S.Y., Kim, Y., Kim, S.H., Lee, S.-I, Jung, D.S., Jung, M.W., An, K.-S., and Park, C.-Y., "Two Selective Growth Modes for Graphene on a Cu Substrate Using Thermal Chemical Vapor Deposition", *Carbon*, Vol. 68, 2014, pp. 87-94.
15. Li, X., Zhu, Y., Cai, W., Borysiak, M., Han, B., Chen, D., Piner, R.D., Colombo, L., and Ruoff, R.S., "Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes," *Nano Lett.*, Vol. 9, 2009, pp. 4359-4363.