



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2016년 8월
석사학위 논문

다양한 2차원 나노물질 합성 및 응용

조선대학교 대학원

탄소소재학과

이슬아

다양한 2차원 나노물질 합성 및 응용

Synthesis and Application of Various 2D Nanomaterials

2016년 8월 25일

조선대학교 대학원

탄소소재학과

이슬아

다양한 2차원 나노물질 합성 및 응용

지도교수 이 재 관

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.




2016년 4월

조선대학교 대학원

탄소소재학과

이 슬 아

이슬아의 석사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수	김 호 중	
위 원	조선대학교	교수	이 재 관	
위 원	KIST 선임연구원		김 명 종	

2016년 5월

조 선 대 학 교 대 학 원

목 차

List of Figures	III
Abstract	vi
제 1장 이론적 배경	1
1.1 그래핀 (Graphene)	2
1.2 화학 기상 증착법 (Chemical Vapor Deposition)	5
1.3 가스 배리어 (Gas Barrier)	7
1.4 h-BCN (hexagonal Boron Carbon Nitride)	9
1.5 유기 발광 다이오드 (Organic Light Emitting Diode)	11
1.6 참고문헌	12
제 2장 배리어 맞춤형 CVD 그래핀 합성	13
2.1 서론	14
2.2 실험	16
2.2.1 시료 및 전처리	16
2.2.2 배리어 맞춤형 CVD 그래핀 합성	16
2.2.3 배리어 맞춤형 CVD 그래핀 전사	17
2.2.4 그래핀 결정 분석 (FIFE)	17
2.2.5 가스 배리어 측정 (WVTR)	17
2.3 결과 및 고찰	23
2.3.1 그래핀 핵생성 밀도 및 도메인 크기 분석	23
2.3.2 그래핀 구조적 특성 분석	26
2.3.3 그래핀 광·전기적 특성 분석	29
2.3.4 그래핀 수분투과도 및 Permeability 분석	31
2.3.5 그래핀 결정 분석	34

2.3.6 새로운 모델링을 이용한 그래핀 배리어 특성 분석	37
2.4 결론	40
2.5 참고문헌	41
제 3장 액체 전구체를 이용한 h-BCN 합성 및 발광 특성 연구	44
3.1 서론	45
3.2 실험	46
3.2.1 시료 및 전처리	46
3.2.2 액체 전구체를 이용한 h-BCN 합성	46
3.2.3 액체 전구체를 이용하여 합성된 h-BCN 전사	46
3.2.4 유기 발광 다이오드 (OLED) 제작	47
3.3 결과 및 고찰	52
3.3.1 h-BCN 표면 및 성분 분석	52
3.3.2 h-BCN 구조적 특성 분석	54
3.3.3 h-BCN 광 특성 분석	56
3.3.4 h-BCN을 적용한 유기 발광 다이오드 (OLED)의 광학적/전기적 특성 분석	58
3.4 결론	60
3.5 참고문헌	61
제 4장 결론	63
4.1 결론	64
출판논문 및 학술발표	66

List of Figures

<i>Figure 1.1</i> Molecular structure of graphene.	4
<i>Figure 1.2</i> Schematic illustration of chemical vapor deposition (CVD) setup.	6
<i>Figure 1.3</i> Schematic illustration of graphene gas barrier.	8
<i>Figure 1.4</i> Schematic illustration of h-BCN (hexagonal Boron Carbon Nitride).	10
<i>Figure 2.1</i> Scheme of ECP (Electro-chemical polishing) pre-treatment on Cu foils.	18
<i>Figure 2.2</i> Schematic illustration of (a) one-step growth and (b) two-step growth processes.	19
<i>Figure 2.3</i> Graphene transfer process.	20
<i>Figure 2.4</i> Scheme of Film-induced frustrated etching (FIFE) test. ..	21
<i>Figure 2.5</i> Equipment of Water Vapor Transmission Rate (WVTR).	22
<i>Figure 2.6</i> SEM images showing the effect of growth time and hydrogen flow rate at first step. The optimum condition for large domain graphene was 1 min of growth with hydrogen flow rate of 100 sccm.	24
<i>Figure 2.7</i> SEM images of graphene on copper at the initial stage of growth after 1 min. (a) 1step-w/o ECP, (b) 1step-ECP and (c) 2step-ECP. (d) Variations in nucleation density and domain size for three differently grown graphene.	25
<i>Figure 2.8</i> (a)–(c) SEM images and (d) Raman spectra of fully covered 1step-w/o ECP, 1step-ECP, and 2step-ECP graphene films.	27

Figure 2.9 AFM images and root mean square (RMS) roughness values of Cu foils that went through various graphene growth processes. (a) 1step-w/o ECP (b) 1step-ECP and (c) 2step-ECP, respectively. The scan size is $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 28

Figure 2.10 (a) Optical transmittance characteristics and (b) sheet resistance of three differently grown graphene. 30

Figure 2.11 Photograph of graphene transferred on to PET film. The image showing excellent flexibility. 32

Figure 2.12 (a) WTR and (b) water vapor permeability (P) of various graphene samples studied in this work. 33

Figure 2.13 (a)–(c) AFM images of the surface of graphene films on native Cu substrate after dropping and washing copper etchant. (d–e) Correlation between the ratio of WTR of graphene to WTR of PET and the etching pit density or etched to the total area ratio (Δ). 35

Figure 2.14 (a)–(c) SEM images of graphene surface on Cu foils after the copper etchant dropping, and (d) their etching pit density. The defect density shows a linear decrease from 1step-w/o ECP to 2step-ECP. 36

Figure 2.15 The water vapor permeability of the three different graphene layer/PET film as a function of Δ given in Figure 2.13. The symbols are experimental data and the dotted line is a fit with by eq.(3). 39

Figure 3.1 Molecular structure of NTMB (N-tri-methyl borazine) precursor. (a) 1,3,5-Trimethylborazine, (b) 2,4,6-Trimethylborazine. 48

Figure 3.2 Schematic diagram of Chemical Vapor Deposition (CVD) system for h-BCN growth. 49

Figure 3.3 Key step processes for h-BCN growth. 50

Figure 3.4 (a) Schematic diagram of OLED with h-BCN as a light emitter, (b) their energy diagram. 51

Figure 3.5 (a) Optical microscope image, (b) FE-SEM image, and (c)-(d) Raman spectra of the transferred h-BCN layers onto a SiO₂/Si substrate. XPS (e) B1s, (f) C1s, (g) N1s spectra of h-BCN layers synthesized on Ni foils. 53

Figure 3.6 (a) High resolution TEM images, (b) EELS spectrum, and (c)-(f) EELS mapping images of h-BCN layers formed onto copper grids. 55

Figure 3.7 (a) PL spectrum of h-BCN layers onto a SiO₂/Si substrate and (b) UV-Vis spectrum of h-BCN layers onto a quartz substrate. 57

Figure 3.8 (a) Photography, (b) EL images, (c) I-V curve, (d) EL spectrum of fabricated OLED with h-BCN. 59

Abstract

Synthesis and Application of Various 2D Nanomaterials

Seula Lee

Department of Carbon materials

The Graduate School Chosun University

In this work, we studied the synthesis of two-dimensional (2D) nanomaterials using chemical vapor deposition (CVD). Firstly, Tailored CVD graphene as a transparent and flexible gas barrier was synthesized by controlling defect densities. Secondly, To resolve the bandgap problem of the graphene, we synthesized 2D hexagonal boron-carbon-nitride (h-BCN) materials and fabricated organic light emitting diodes (OLED) with h-BCN as a light emitter.

Graphene with chemical inertness and complete impermeability to any gases can be used as a gas barrier against water and oxygen diffusion and protective layer to prevent the metal electrodes from oxidation, corrosion, and degradation in electrochemical systems. We use a combined approach of electro-chemical polishing (ECP) and two-step growth methods to improve the gas barrier property of graphene without an increase in the layer numbers or additional fabrication process. 2step-ECP graphene on PET exhibits the lowest water vapor transmission rate (WVTR) value of 0.665 ± 0.046 g/m²-day, which is 60% less than bare PET due to large domains and improved graphene quality with minimized defects. The CVD graphene reported here could open up the possibility for exploring graphene-based gas barrier.

Ternary h-BCN emerge as a new active materials owing to its interesting and attractive semiconductor properties with tunable energy bandgap which can be controlled by their chemical stoichiometry, atomic arrangement and

geometry structure. We use a n-tri-methyl borazine ($C_3H_{12}B_3N_3$) as a precursor to grow high-quality h-BCN layers by CVD using Ni foils. Large area h-BCN layers were synthesized on Ni foils where the optical bandgap of h-BCN layers were found to be about 2 eV. Recently, the detailed opto-electrical studies of h-BCN synthesized by various approaches and the adoption of the field effect transistors (FET) using them have been introduced, but application of optical device has not yet reported until now. Therefore, we fabricate OLED using h-BCN as a light emitter for the first time. The current-voltage characteristics and electroluminescence (EL) performance exhibit that OLED fabricated by h-BCN layers well-operate and uniformly emit over the whole emission area.

제 1 장 서론

1.1. 그래핀 (Graphene)

그래핀은 탄소 동소체 중 하나로, 탄소 원자들이 육각형의 벌집모양으로 서로 연결되어 2차원 평면 구조를 이루고 있는 구조이다. 각 탄소 원자들은 육각형의 벌집구조 (honeycomb structure) 또는 벌집격자 (honeycomb lattice)를 이루며 육각형의 꼭짓점에 탄소 원자가 위치하고 있는 모양이다 [1-5]. 그래핀의 구조적으로 많은 관심을 가져온 탄소 나노 구조체로, 층층 쌓기를 하면 3차원 구조의 흑연이 되고, 원기둥 모양으로 말면 1차원의 탄소 나노튜브가 되며 축구공 모양으로 말면 풀러렌이 된다. 그래핀은 원자 1개의 두께로 이루어진 얇은 막으로, 0.2 nm의 두께로 엄청나게 얇고 물리적·화학적 안정성도 높다. 탄소 원자간 간격은 0.142 nm, 그래핀들이 쌓였을 때 그래핀간의 간격은 0.335 nm가 된다. 공유결합으로 이루어진 그래핀의 특성상 그래핀은 매우 강하고 200,000 cm²/V·s의 매우 높은 진성 전자이동도, ~5000 W/m·K의 높은 열전도도, 130 GPa의 인장강도 ~1 TPa의 탄성계수를 갖고 있으며 이론적 비표면적 또한 매우 크다. 또한 한 층으로 구성되어 있기 때문에 가시광선에 대한 흡수량이 매우 낮아 550 nm의 파장을 갖는 빛에 대한 투과율이 97.7 %로 확인되었다[1-8].

그래핀이 보여주는 높은 전자이동도, 강한 기계적 특성 등의 우수한 성질은 그래핀 내부에 존재하는 전자들의 특이한 성질로 설명할 수 있다.[1-8] 그래핀을 구성하고 있는 탄소의 최외각 전자 4개 중 3개는 sp² 혼성 오비탈을 형성하여 강한 공유결합인 σ 결합을 이루며 남은 1개의 전자는 주변의 다른 탄소와 π 결합을 형성하면서 육각형의 벌집 모양 2차원 구조체를 이룬다. 그래핀은 일반적인 물질과는 다른 밴드구조를 가지고 있으며, 밴드갭 (bandgap)이 없어 페르미 준위에서 전자의 상태 밀도가 “0”인 반금속 (semi-metal) 물질이다.

그래핀이 많은 연구자들에게 매력적으로 다가갈 수 있었던 이유는 그래핀의 이러한 우수한 물성뿐만 아니라 쉽고 간편하게 그래핀을 얻을 수 있다는 점이다. 2004년 처음 연구자들에게 기계적 박리법 (mechanical exfoliation, 일명 스키타치테입법)을 통해 선보였다[9]. 그래핀을 합성하는

방법에는 흑연결정으로부터 그래핀 한 층을 분리하는 방법과 흑연을 산화시켜 용액 상에서 분리한 후 환원시키는 화학적 박리법, 고온에서 탄소를 잘 흡착하는 전이금속을 촉매로 이용하여 그래핀을 합성하는 화학적 기상 증착법 및 고온에서 결정에 흡착되어 있거나 포함되어 있던 탄소가 표면의 결을 따라 성장하는 에피텍셜 성장법이 연구되고 있다.

그래핀 나노소재는 다양한 성능과 파급효과를 가지며 이를 이용한 산업으로서 응용분야는 무궁무진하다. 특히, 그래핀은 높은 전자 이동도, 기계적 강도, 투명성, 유연성 등 여러 가지 특성이 현존하는 물질 중 가장 뛰어난 물질로 디스플레이, 태양전지, 조명 등 다양한 산업에 응용되며 핵심 소재로서 각광받고 있다.

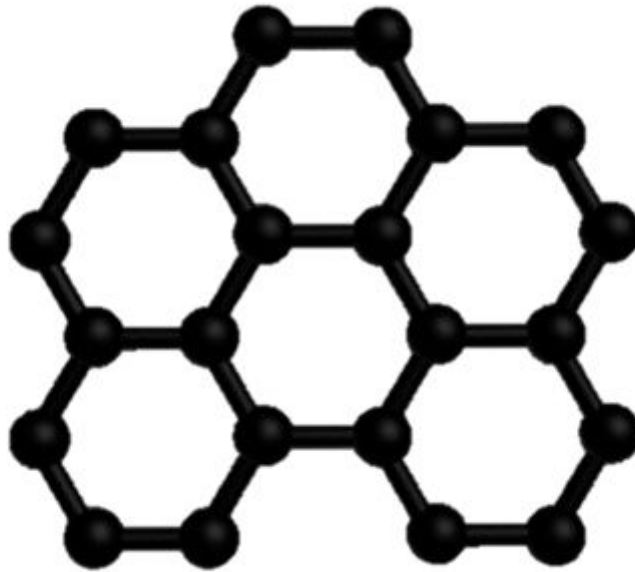


Figure 1.1 Molecular structure of graphene.

1.2 화학 기상 증착법 (Chemical Vapor Deposition)

화학 기상 증착법 (Chemical Vapor Deposition, CVD)이란 외부와 차단된 반응 챔버 안에 원하는 기판을 넣고 반응성 가스를 공급하여 열, 플라즈마, 빛 또는 임의의 에너지에 의하여 열분해를 일으켜 기판의 성질을 변화 시키지 않고 기판의 표면에 원하는 박막을 증착하는 기술이다. 반응 챔버 안에 주입된 가스들이 가열된 기판 위에서 화학반응을 통해 박막을 증착하는 공정으로 반도체 (Si, GaAs, SiC), 절연막 (SiO_2 , Si_3N_4), 금속 박막 (W,Al), 유기박막 등의 박막을 형성하는 대표적인 방법이다. 온도를 높여서 증착시키는 것을 ‘열 CVD’, 화학 반응이나 열분해를 촉진시키기 위해 빛을 조사하는 것을 ‘빛 CVD’, 가스를 플라즈마 상태로 여기 시키는 방법을 ‘플라즈마 CVD’ 라고 한다. 이 방법은 접착력이 우수하고 원하는 형태의 기판에 균일하게 증착시킬 수 있으며, 고 순도 물질의 증착이 용이하다. 그리고 특정한 형태의 기판에 원하는 부위를 선택하여 증착도 가능하다는 점 때문에 현재 반도체 제조법에 있어 가장 유용한 방법 중 하나로 이용되고 있다.

CVD는 크게 가스배분장치, 반응기, 펌프 장치로 구성된다. 화학 기상 증착법은 반응기의 압력, 화학반응의 에너지원, 반응 기체의 온도, 반응 온도, 반응기의 형상, 반응원료에 따라 다양하게 분류되어진다.

CVD의 장점으로서는 여러 가지 종류의 원소 및 화합물의 증착이 가능, 공정 조건 제어 범위가 넓음, 저온공정, 불순물의 분포와 농도 조절 가능, 증착되는 박막의 순도 높음, 두께 조절 가능, 열역학적 평형반응에 가까움, 반응가스 선택 가능, 절연체 위에서도 증착 가능, 대량 생산이 가능하다는 점이 있으며 단점으로는 반응 변수가 많음, step-coverage가 낮음, 위험한 가스의 사용, 장치가 복잡하다는 것이다.

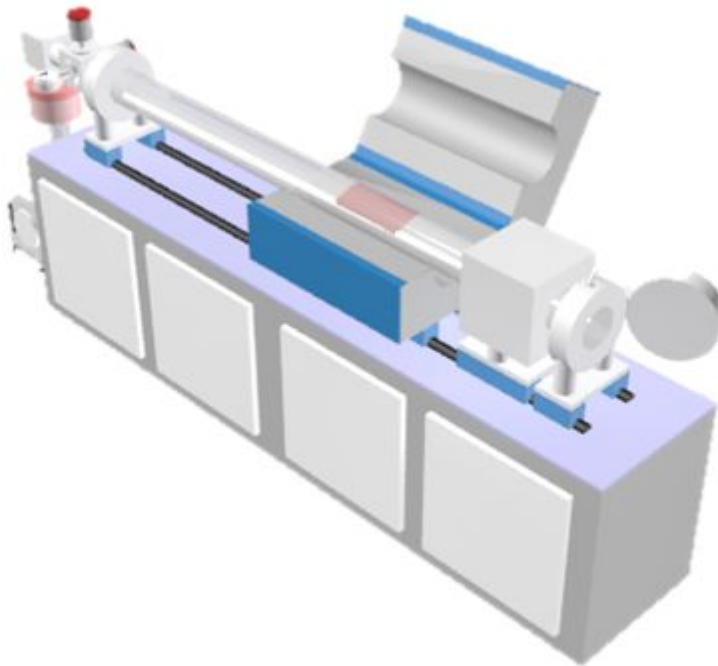


Figure 1.2 Schematic illustration of chemical vapor deposition (CVD) setup.

1.3 가스 배리어 (Gas Barrier)

필름의 배리어성이란 보통 산소, 질소등의 기체, 수증기등의 증기, 향료등의 휘발성 유기화합물의 투과성이 낮은 성질을 의미한다. 내용물을 보호하기 위해 물, 습도, 공기, 산소, 탄산가스, 질소, 자외선, 빛 미생물, 열 등의 품질 보전에 장애가 되는 요인을 차단하는 성능을 가진 포장 재료를 배리어 성 포장재료 라고 한다. 제품의 수명 및 성능을 보호하는 목적을 가진 만큼 그 활용영역 또한 식품포장을 비롯해 전자제품, 의약품, 디스플레이 제품 등과 같이 다양하며, 각 제품의 용도에 따라 다양한 범위의 기체 및 증기 차폐 특성을 요구한다. 대표적으로 식품 포장재에 사용되는 배리어 필름은 투습도 10^{-1} g/m²-day (ASTM F1307) 이하, 진공 단열재 외피는 10^{-2} g/m²-day, 태양 전지 백시트 및 DSSC (염료감응형 태양전지, Dye-sensitized solar cell)용은 $1 \sim 10^{-5}$ g/m²-day와 같이 사용 환경에 따라 넓은 범위의 요구 조건을 갖고 있다.[10] 차세대 디스플레이로 주목받고 있는 OLED (Organic light-emitting diode) 디스플레이의 경우 TFT (Thin film transistor) 뿐만 아니라 발광 형광체를 보호하기 위해 10^{-6} g/m²-day의 높은 투습도를 요구한다.

하이 배리어 필름은 산소, 탄산가스, 향기 등의 각종 기체 차단성 및 수분 차단성이 양호한 필름을 총칭하는데 PVA, EVOH, PVDC, PAN이 하이 배리어 재료로써 활용되며, PET나 나일론도 미들 배리어 재료로써 용도에 따라 널리 이용되고 있다.

앞서 상술했듯이 배리어 필름의 활용은 최근 식품 포장재 영역을 넘어 비식품, 특히 플렉시블 디바이스 재료로 그 영역을 넓히고 있다. 특히 최근 폭발적인 성장을 보이고 있는 플렉시블 디스플레이 분야에서 기관으로 가장 많은 기대를 받고 있는 고분자 기반의 소재의 경우, 기체 및 증기 차폐 특성이 부족하여 이에 대한 배리어 필름에 대한 수요가 절실히 요구되고 있다. 이를 해결하기 위해 다양한 금속 박막, 폴리머, 나노 입자를 복합화 하는 방법 등 다양하고 폭넓은 시도가 이루어지고 있다.

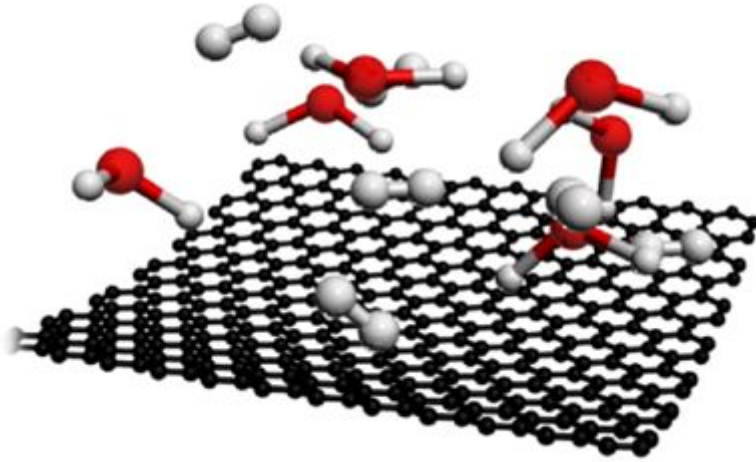


Figure 1.3 Schematic illustration of graphene gas barrier.

1.4. h-BCN (hexagonal Boron Carbon Nitride)

최근 꿈의 신소재로서 각광을 받고 있는 그래핀은 탄소원자의 공유결합으로 형성된 단 원자층으로 이루어진 2D 구조의 탄소소재로서 구조적, 화학적으로도 매우 안정할 뿐 아니라 뛰어난 전기전도성, 기계적, 열적 안정성, 높은 열전도율 등의 물리적 특성을 가지고 있어서 여러 분야에서 빠르게 연구 및 응용되고 있다. 하지만 밴드갭 (bandgap)이 0인 관계로 현재 투명전극 소재로서 응용으로 제한되며, 많은 연구자들이 보다 혁신적인 응용으로 높은 성능의 그래핀 기반한 반도체 소자를 제작하기 위하여 도체의 특성을 지니고 있는 그래핀을 반도체 특성으로 변화시키려고 많은 연구가 진행되고 있다.

h-BCN (hexagonal Boron Carbon Nitride) 슈퍼소재는 밴드갭이 0으로 제한되는 그래핀의 소재적 한계를 극복한 그래핀의 물성을 유지하면서도 밴드갭이 0 ~ 6 eV로 조절된 반도체 특성을 가지는 물질이다. 화학적 기상 증착법 (Chemical Vapor Deposition)을 이용하여 h-BCN의 삼성분계를 조절하여 조성비에 따른 원하는 밴드갭을 얻고, 이에 따라 변화되는 전자 구조 또는 물리적, 화학적 특성에 맞추어 반도체 광전자소자에 응용할 수 있다. 또한 h-BCN 소재 특성을 활용함으로써 현재의 실리콘 소자 성능향상을 위한 근본적인 한계인 단채널 효과 문제와 고주파수에서의 과다전력소모 문제를 극복할 방안을 제시할 수 있다.

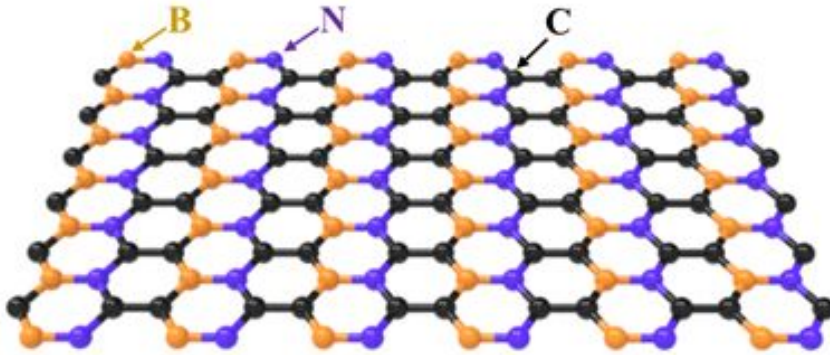


Figure 1.4 Schematic illustration of h-BCN (hexagonal Boron Carbon Nitride).

1.5. 유기 발광 다이오드 (Organic Light Emitting Diode)

유기 발광 다이오드 (Organic Light Emitting Diode, OLED)는 유기화합물을 사용해 자체 발광시키는 차세대 디스플레이로, 화질의 반응속도가 LCD에 비해 1000배 이상 빠르고 자체발광시스템이기 때문에 백라이트가 필요 없어 무게를 줄일 수 있을 뿐 만 아니라 유연성, 광시야각, 저소비전력, 간단한 제작 등 우수한 특성과 저렴한 생산 공정으로 LCD, PDP에 이어 떠오르는 차세대 디스플레이로 각광받고 있다.

OLED의 일반적인 구조는 유리와 같이 투명한 기판에 투명한 ITO(Indium Tin Oxide) 양극층을 형성하고 그 위에 수송 능력이 다른 여러 유기물의 다층 박막과 합금의 음극을 순차적으로 형성한 구조이다.

OLED를 기능적으로 층을 나뉘보면 4개 층으로 나눌 수 있는데 정공 (hole)이 들어오는 정공 주입층 (Hole Injection Layer, HIL), 정공이 발광층으로 이동하는 정공 수송층 (Hole Transfer Layer, HTL), 전자 (electron)가 발광층으로 이동하는 전자 수송층 (Electron Transfer Layer, ETL), 정공과 전자가 합쳐져 에너지를 빛으로 발산하는 발광층 (Emitting Layer, EML)으로 나눌 수 있다.

두 전극사이에 전압이 인가되면 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)에서 전자를 주게 되므로 양전하를 갖는 정공과 음극에서 전자를 받은 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)에서 음전하를 갖는 전자가 생성된다. 그 후 이들은 각각 정공 수송층, 전자 수송층을 따라 발광층에 도달하면 LUMO에 있던 전자가 HOMO로 떨어지면서 에너지를 방출 하게 되고 에너지 레벨이 내려간 만큼의 빛을 내게 된다. 이때, 재결합하는 과정에서 정공과 전자가 만나 여기상태의 엑시톤 (excitation)을 생성하고 이 엑시톤에 의해서 빛을 낸다. 이때, 발광파장은 엑시톤의 에너지 즉 HOMO와 LUMO 사이의 에너지 차이에 의해 결정된다. 에너지 차이가 크면 파장이 짧은 청색, 에너지 차이가 작으면 파장이 긴 적색 빛이 나오게 된다. 이러한 원리를 이용해서 빛을 내게 되고 색깔이 다른 빛을 발광하게 된다.

1.5. 참고문헌

1. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666-669 (2004).
2. Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L. & Kim, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* **438**, 201-204 (2005).
3. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **321**, 385-388 (2008).
4. Morozov, S. V. *et al.* Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016602 (2008).
5. Balandin, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature Mater.* **10**, 569-581 (2011).
6. Novoselov, K. S. *et al.* A roadmap for graphene. *Nature* **490**, 192-200 (2012).
7. Zhu, Y. *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906-3924 (2010).
8. Huang, X. *et al.* Graphene-Based Electrodes. *Adv. Mater.* **24**, 5979-6004 (2012).
9. Nair, R. R. *et al.* Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **320**, 1308 (2008).
10. K. Lee, H. M. Kim, and S. B. Kil, Prospect of Graphene Based Gas-barrier Materials.

제 2 장 . 배리어 맞춤형 CVD 그래핀 합성

2.1 서론

대부분의 식품의 경우 유기물로 구성되어 있어 수분 및 기타 가스 등에 취약하여, 수분, 산소, 탄산가스, 질소, 자외선 등을 차단할 수 있는 여러 가스 차단 재료를 식품 포장재로 응용하여 현재 널리 사용되고 있다. 나아가, 식품 뿐 만 아니라 디스플레이 장치 등에 사용되는 전자재료 등도 수분 및 가스 등에 민감하므로, 가스 차단 재료는 식품 분야 외에 전자나 화학 분야에서도 그 요구가 증대되고 있다. 관련하여, 그래핀은 탄소 원자들이 sp^2 혼성으로 이루어진 육각형 구조를 이루고 있는 2차원 단일시트 (two-dimensional single sheet)로 넓은 표면적을 가지며 기계적 강도, 열적 그리고 전기적 특성이 매우 우수하고, 유연성과 투명성을 가지는 물질로 이러한 특성으로 인해 그래핀은 차세대 신소재로 각광 받고 있다[1-2]. 따라서 그래핀을 기반으로 한 전자공학 (electronics), 에너지 생성 (energy generation), 저장장치 (storage), 생물학 (biology) 등의 연구가 진행되고 있다[1-5]. 특히, 그래핀은 물, 산소, 수소 분자 등과 같은 모든 가스에 화학적 안정성 (chemical inertness)과 완전한 불투과성 (complete impermeability)을 가지고 있으며 산화, 부식 방지에 우수한 효과가 있다 [6-14]. 현재 그래핀을 합성하기 위한 방법은 다양하게 알려져 있으며, 그 중 화학적 기상 증착법 (Chemical Vapor Deposition, CVD)를 이용하여 합성되는 그래핀이 특성적으로 가장 우수하고 대량 생산에도 제일 적합한 것으로 알려져 있다. 그럼에도 불구하고 CVD 그래핀은 금속 기판의 두께 (thickness), 표면 거칠기 (surface roughness), 그레인 크기 (grain size), 방향 (orientation), 표면 불순물 (surface impurity), 전사과정 (transfer process) 등의 요인에 의해 생성되는 주름 (wrinkle), 경사면 균열 (crack), 점결함 (point defect)과 같은 많은 결점 (defect)이 존재한다. 결과적으로, 가스 및 에어로졸 분자들은 이러한 결점을 통해 이동하게 된다[15,16]. 따라서 그래핀의 가스 배리어 특성을 응용하기 위해서는 도메인 경계선 (domain boundary) 또는 구조적 결점들을 최소화하는 것이 매우 중요하다. 이러한 그래핀의 결점들을 최소화하기 위해서 핵 생성 밀도 (nucleation density), 점결함 (point defect) 등을 감소시키고 그래핀의 도메인 크기 (domain size)를

증가시키기 위한 다양한 방법들이 연구되어지고 있다[17-25]. 또한, 원자층 증착 (Atomic Layer Deposition, ALD)을 이용하여 알루미늄 산화물로 그래핀의 결점을 패시베이션 (passivation)하는 방법도 연구되어지고 있다[12]. 그러나, ALD 방법은 그래핀층 수가 증가하여 투과율이 감소한다는 것과 전사 공정은 생산 수율을 감소시키고 매우 비싸다는 단점 있어 제한되고 있다. 여기서, 우리는 그래핀의 가스 배리어 특성을 향상시키기 위해 추가적인 공정 없이 전기화학 연마 (Electro-chemical polishing) 처리와 2단계 성장법 (2step growth)을 적용하고자 한다. 전기화학 연마 처리는 구리 기판의 표면 거칠기를 감소시키고 불순물을 제거하는데 매우 효율적인 공정으로 알려져 있다[26]. 이 것은 그래핀의 점결함 및 주름을 감소시키고 그래핀의 도메인 크기를 증가시키는 효과가 있다. 또한, 2단계 성장법은 단순하고 손쉬운 접근법으로 그래핀의 합성 단계를 2단계로 나눠 성장하는 방법으로 1단계에서 탄소 전구체의 양을 최소로 흘려주고 불활성기체 양을 최대로 흘려 핵 생성을 최소화하여 각각의 그래핀 도메인 밀도를 낮추고 이로 인해 도메인 크기를 증가시키는 단계이며, 2단계에서는 탄소 전구체 양을 늘려 줄어드는 성장 속도를 다시 빠르게 하고 각각의 그래핀 도메인 사이를 탄소 원자들로 완벽하게 연결시키는 단계로 말할 수 있다. 우리는 이러한 전기화학 연마 (Electro-chemical polishing) 처리와 2단계 성장법 (2step growth)을 통해 그래핀의 결점을 최소화하고 그래핀의 우수한 가스 배리어 특성을 보여주고자 한다.

2.2 실험

2.2.1 시료 및 전처리

그래핀을 합성하기 위해 구리 (Cu) 기판을 사용하였다. 구리 (Cu) 기판은 Nippon Mining에서 구입한 35um 두께의 구리 기판을 사용하였다. 구리 기판의 표면 거칠기 (Roughness)는 전기화학 연마 (Electro-chemical Polishing) 방법을 통해서 변화되었다. 전해질 용액으로는 $3H_3PO_4:H_2O$ 수용액을 사용하였으며 2V의 전압을 12분 동안 가해주며 수행하였다. (Figure 2.1) 전기화학 연마된 니켈 기판의 표면을 아세톤 (acetone), 이소프로판올 (isopropanol), 에탄올 (ethanol) 순으로 클리닝 (cleaning)하여 니켈 촉매 표면의 불순물을 제거하였다.

2.2.2 배리어 맞춤형 CVD 그래핀 합성

화학적 기상 증착법을 이용하여 구리 기판에 그래핀을 합성하였다. 전기화학 연마 처리된 구리 기판이 담겨있는 2인치 석영관을 CVD 챔버 내에 넣고 1단계 성장법 (1-step growth)과 2단계 성장법 (2-step growth)으로 나눠 2가지 조건으로 그래핀을 성장하였다. 먼저 1단계 성장법은 다음과 같다. 수소 15 sccm과 압력 72 mtorr 분위기에서 1030 °C 까지 가열한 후 이와 같은 분위기에서 50 분 동안 열처리 공정을 하였다. 그 후 메탄 13 sccm과 수소 15 sccm, 압력 160 mtorr 분위기에서 23 분 동안 혼합가스를 흘려주었다. 그리고 수소 15 sccm, 압력 72 mtorr 분위기에서 상온까지 급격하게 냉각시켜 그래핀을 합성하였다. 다음으로 2단계 성장법은 혼합가스 조건을 2단계로 나눠 수행하였다. 수소 100 sccm과 압력 340 mtorr 분위기에서 1030 °C 까지 가열한 후 이와 같은 분위기에서 50 분 동안 열처리 공정을 하였다. 그 후 메탄 5 sccm과 수소 100 sccm, 압력 365 mtorr 분위기에서 1 분 동안 혼합가스를 흘려준 후 메탄의 양을 늘려 메탄 13 sccm, 수소 100 sccm, 압력 405 mtorr 분위기에서 8 분 동안 혼합가스를 흘려주었다. 그리고 수소 15 sccm, 압력 72 mtorr 분위기에서 상온까지 급격하게 냉각시켜 그래핀을 합성하였다. (Figure 2.2)

2.2.3 배리어 맞춤형 CVD 그래핀 전사

다음으로 상기 합성된 그래핀을 PET (polyethylene terephthalate) 기판에 전사시키기 위하여, 구리 기판 위에 합성된 그래핀 위에 PMMA (polymethyl methacrylate)를 4000 rpm 로 50 초 동안 스펀코팅 하였다. PMMA가 코팅된 그래핀을 120 °C 에서 5 분 동안 열처리 하였다. 그 다음으로 구리 기판 뒷면의 그래핀을 제거하기 위해 반응성 이온 에칭 (Reactive-ion etching) 장비를 통해 O₂ 플라즈마를 이용해 구리 기판 뒷면의 그래핀을 제거하였다. 다음으로 구리 기판을 제거하기 위해 0.1 M 과황산암모늄 (Ammonium Persulfate) 용액에 4 시간 동안 띄어 놓고 구리 기판을 제거 하였다. 그래핀에 남아있는 과황산암모늄 용액을 3차 증류수를 통해 없애고 PET 기판에 전사하였다. 그래핀이 전사된 PET 기판을 상온에서 건조시킨 후 50 °C에서 30 분 동안 열처리 하였다. 다음으로 그래핀 위의 PMMA를 제거하기 위해 아세톤에 1 시간 동안 담궈 PMMA를 제거 한 후 3차 증류수로 기판에 남아있는 아세톤을 없앤 후 50 °C에서 30 분 동안 열처리 하였다. 마지막으로 남아있는 PMMA를 모두 제거하기 위해 아르곤, 수소 분위기에서 400 °C 로 3 시간 동안 열처리 공정을 수행하였다. (Figure 2.3)

2.2.4 그래핀의 결점 분석 (FIFE)

구리 기판 위에 합성된 그래핀에 구리 에칭용 시약을 한 방울 떨어뜨린 후 3차 증류수로 세척 후 AFM, SEM 측정을 통해 결점 밀도 (etching density) 및 결점 면적 (etching area)를 분석하였다[27]. (Figure 2.4)

2.2.5 가스 배리어 측정

WVTR (Water Vapor Transmission Rate) 측정은 MOCON 회사의 AQUATRAN model 2 장비를 사용하였다. 측정은 1기압 하 실온에서 100 % 상대습도에서 수행되었다. 샘플의 위쪽 표면은 수증기로 가득 채워져있고 샘플의 아래쪽 표면은 질소 가스로 채워져있다. 물 분자들은 샘플의 아래쪽 표면을 통해 확산되고 질소 가스로 인해 골드 센서에 검출된다. (Figure 2.5)

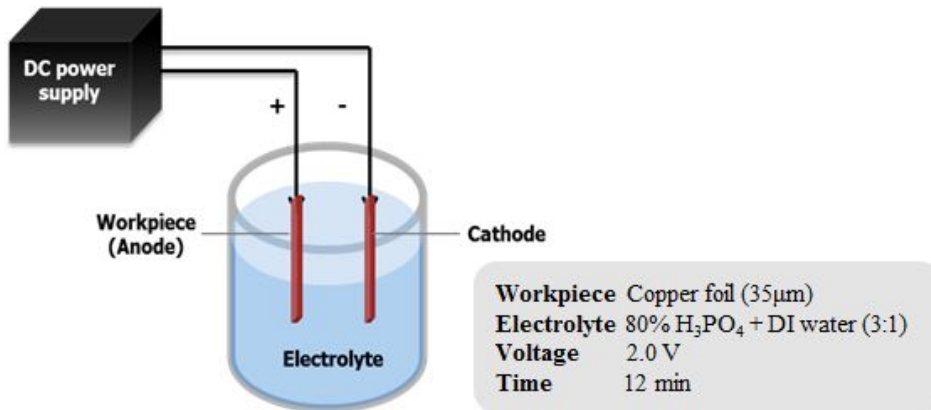


Figure 2.1 Scheme of ECP (Electro-chemical polishing) pre-treatment on Cu foils.

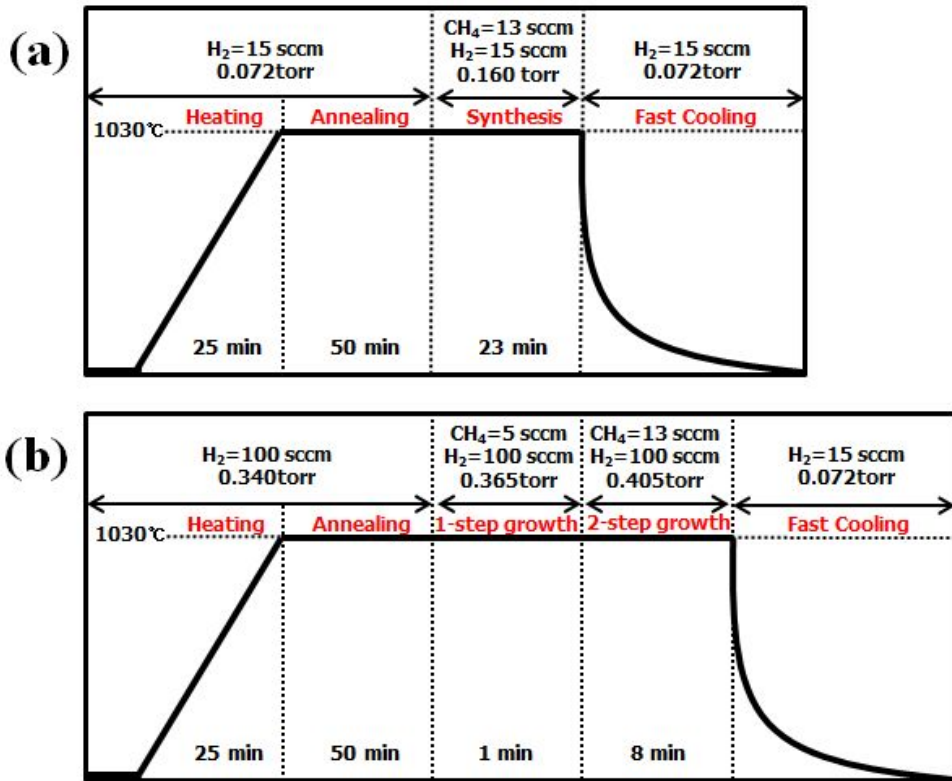


Figure 2.2 Schematic illustration of (a) one-step growth and (b) two-step growth processes.

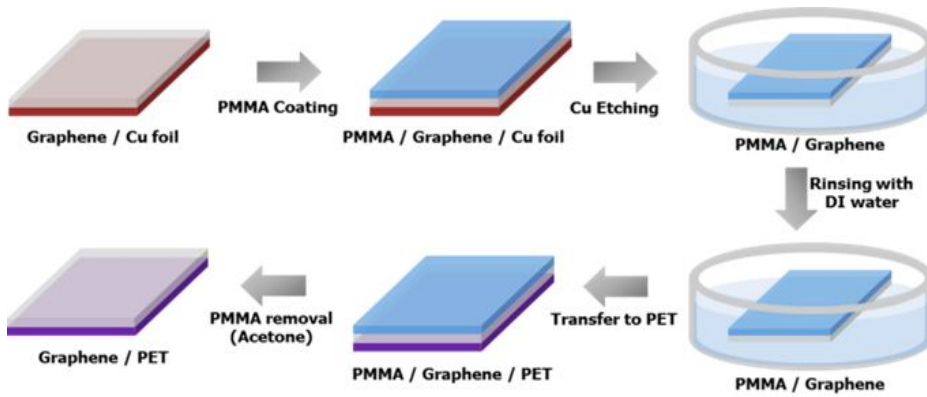


Figure 2.3 Graphene transfer process.

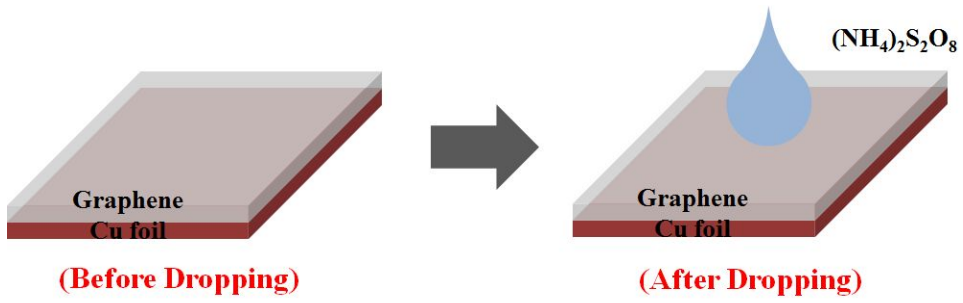


Figure 2.4 Scheme of Film-induced frustrated etching (FIFE) test.



Figure 2.5 Equipment of Water Vapor Transmission Rate (WVTR).

2.3 결과 및 고찰

2.3.1 그래핀 핵 생성 밀도 및 도메인 크기 분석

Figure 2.6에서는 성장 초기 단계에서 탄소 전구체인 메탄의 양을 일정하게 흘려줬을 때 성장시간과 수소 유입량에 따라 FE-SEM 분석을 통해 그래핀 도메인 크기를 비교하였다. 먼저 메탄의 양을 5 sccm, 수소의 양을 15 sccm으로 일정하게 흘려주고 성장시간을 1 분, 2 분, 5 분, 10 분 일 때를 비교한 결과 성장시간 1 분에서 핵 생성에 따른 그래핀 도메인을 가장 잘 분석할 수 있었다. 다음으로 메탄의 양을 5 sccm으로 성장시간을 1 분으로 고정하고 수소의 양에 따른 그래핀 도메인 사이즈를 비교하였다. 수소의 양에 따른 그래핀 도메인 사이즈 분석 결과, 수소 100 sccm 흘려주었을 때 그래핀의 도메인 사이즈가 가장 큰 것을 확인하였다.

Figure 2.7에서는 (a) 전기화학 연마 처리하지 않고 1단계 성장법으로 성장한 그래핀 (1step-w/o ECP), (b) 전기화학 연마 처리 후 1단계 성장법으로 성장한 그래핀 (1step- ECP), 전기화학 연마 처리 후 2단계 성장법으로 성장한 그래핀 (2step ECP)을 성장시간을 1분으로 하여 성장 초기 단계에서 그래핀의 도메인 사이즈와 핵 생성 밀도를 비교한 결과이다. 전기화학 연마 처리 후 2단계 성장법으로 성장한 Figure 2.7 (c) 그래핀의 경우 3가지 조건의 그래핀 중 도메인 사이즈가 가장 크고 핵 생성 밀도가 가장 낮음을 확인할 수 있었다. 전기화학 연마 처리와 2단계 성장법으로 성장한 그래핀의 경우 그래핀의 도메인 크기를 증가시키고 도메인 경계선을 감소시켜 핵 생성 밀도를 낮춤을 알 수 있었다.

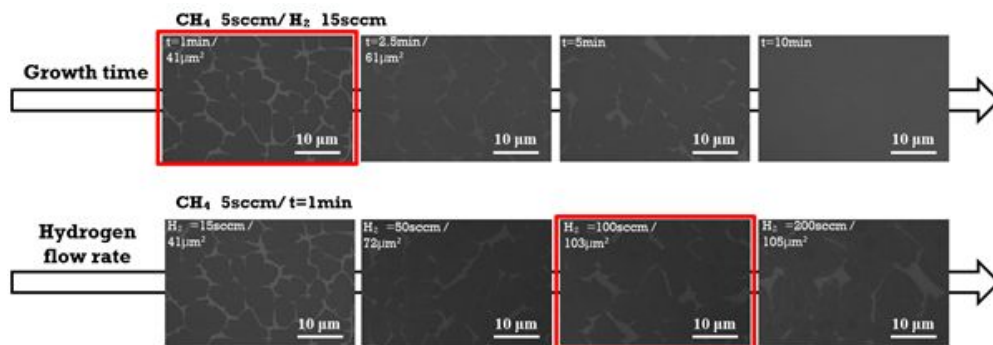


Figure 2.6 SEM images showing the effect of growth time and hydrogen flow rate at first step. The optimum condition for large domain graphene was 1 min of growth with hydrogen flow rate of 100 sccm.

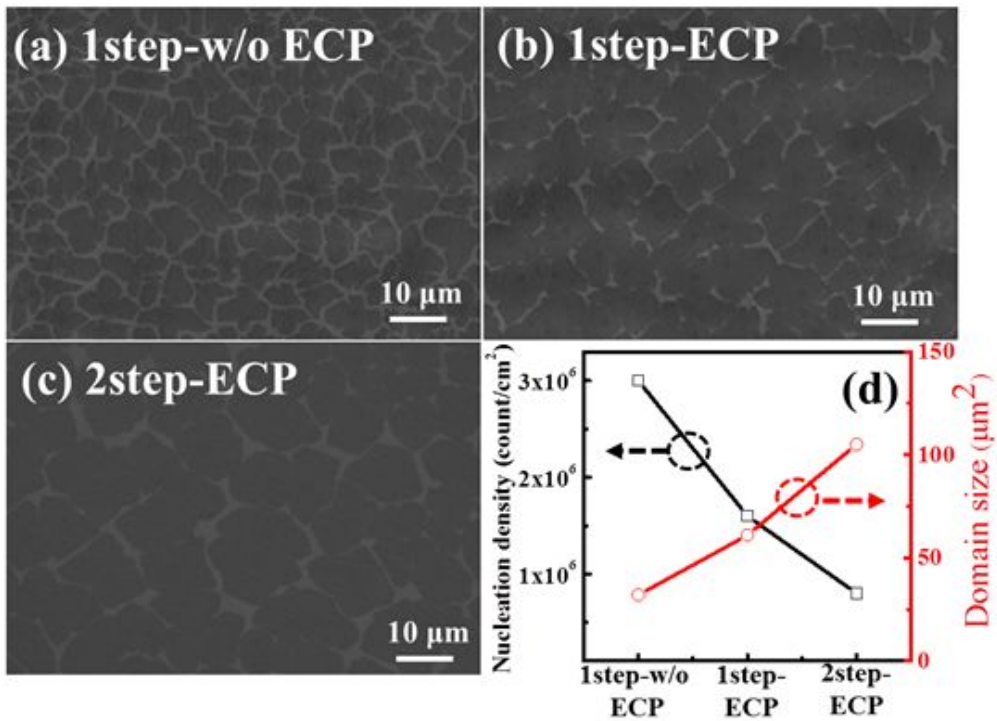


Figure 2.7 SEM images of graphene on copper at the initial stage of growth after 1 min. (a) 1step-w/o ECP, (b) 1step-ECP and (c) 2step-ECP. (d) Variations in nucleation density and domain size for three differently grown graphene.

2.3.2 그래핀 표면 및 구조적 특성 분석

Figure 2.8은 전기화학 연마 처리하지 않고 1단계 성장법으로 성장한 그래핀 (1step-w/o ECP), 전기화학 연마 처리 후 1단계 성장법으로 성장한 그래핀 (1step- ECP), 전기화학 연마 처리 후 2단계 성장법으로 성장한 그래핀 (2step ECP)을 FE-SEM 분석 결과, 3가지의 조건으로 성장된 그래핀 모두 대면적 영역에서 균일하게 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, Raman 분석 결과, D/G ratio 는 0.04, 2D/G ratio 는 2.68로 계산되며 일반적으로 2D/G ratio 가 2 이상일 경우 Monolayer 로 간주되기 때문에 본 그래핀은 Monolayer 임을 알 수 있었다. 또한, 낮은 D/G ratio 값으로 높은 품질의 그래핀이 합성되었음을 알 수 있었다[28].

Figure 2.9에서는 3가지 조건으로 성장된 그래핀을 아무 처리하지 않은 구리 기판, (1) 전기화학 처리한 구리 기판, (2) 1단계 성장법으로 그래핀 성장 후 구리 기판, (3) 2단계 성장법으로 그래핀 성장 후 구리 기판을 AFM을 측정하여 구리 기판의 표면을 분석하였다. 그 결과, 전기화학 연마 처리 후 2단계 성장법으로 성장한 그래핀에서 11 nm로 가장 낮은 RMS (Root Mean Square) 값을 나타내었다.

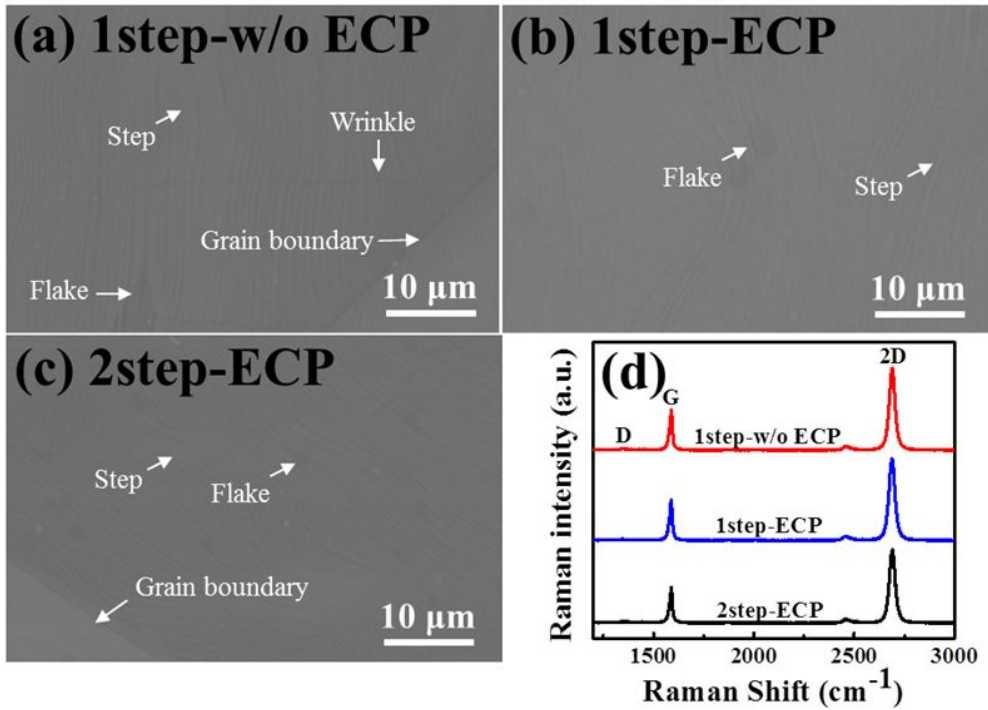


Figure 2.8 (a)–(c) SEM images and (d) Raman spectra of fully covered 1step-w/o ECP, 1step-ECP, and 2step-ECP graphene films.

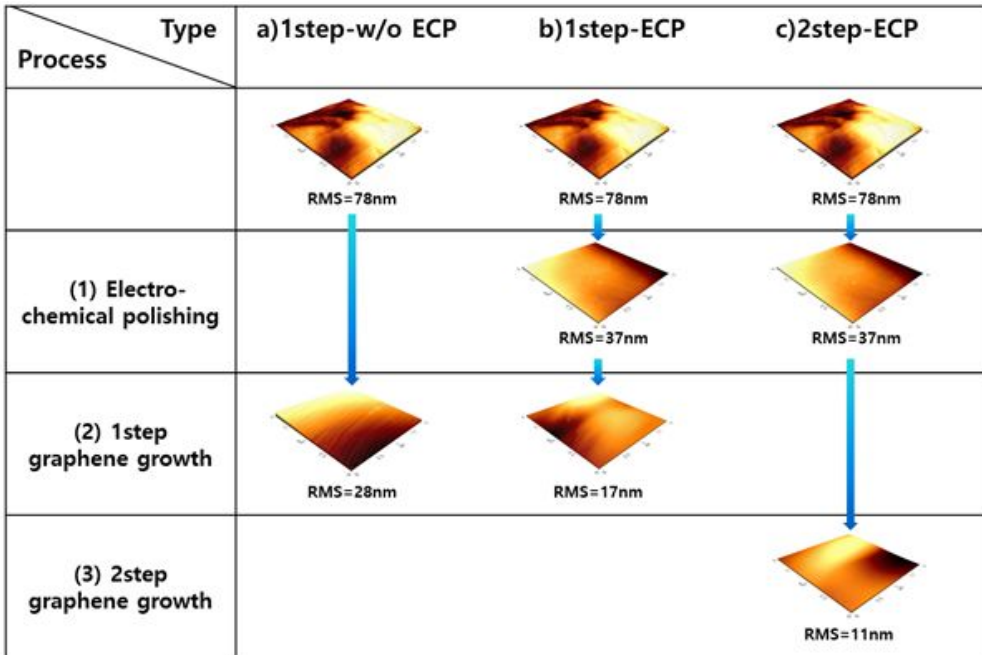


Figure 2.9 AFM images and root mean square (RMS) roughness values of Cu foils that went through various graphene growth processes. (a) 1step-w/o ECP (b) 1step-ECP and (c) 2step-ECP, respectively. The scan size is $10 \times 10 \mu\text{m}^2$

2.3.3 그래핀 광·전기적 특성 분석

Figure 2.10에서는 3가지 조건으로 성장된 그래핀의 광·전기적 특성을 분석하기 위하여 투과도 (Transmittance)와 면저항 (Sheet Resistance)를 측정하였다. 투과도 측정은 3가지 조건의 그래핀을 투명한 석영기판에 전사 한 후 측정하였다. 그 결과, 일반적으로 Monolayer 그래핀의 경우 500nm 이상의 파장에서 입사광의 약 2.3 %를 흡수하는데 Figure 2.10 (a)에서와 같이 모두 97.4 %로 Monolayer 그래핀임을 확인 할 수 있었다[29]. 다음으로 면저항 측정은 3가지 조건으로 성장된 그래핀을 SiO₂/Si 기판 위에 전사한 후에 홀 측정 (Hall effect measurement) 방법을 이용하여 측정하였다. 그 결과 전기화학 연마 처리하지 않고 1단계 성장법으로 성장한 그래핀 (1step-w/o ECP)의 경우 726±30 Ω/□, 전기화학 연마 처리 후 1단계 성장법으로 성장한 그래핀 (1step- ECP)의 경우 627±20 Ω/□, 전기화학 연마 처리 후 2단계 성장법으로 성장한 그래핀 (2step ECP)은 388±20 Ω/□의 결과를 보여주었다. (Figure 2.10 (b)) 전기화학 연마 처리 후 2단계 성장법으로 성장한 그래핀에서 가장 낮은 면저항 값을 보여주었고 이는 전기화학 연마 처리를 통해 표면의 불순물을 제거하고 구리 기판 표면의 조도 (Roughness)를 조절하여 면저항을 감소시켰고 또한, 2단계 성장법을 실시하여 그래핀의 도메인 크기를 증가시키고 도메인 경계선을 감소시켜 면저항이 감소되었음을 알 수 있었다 [26,30,31].

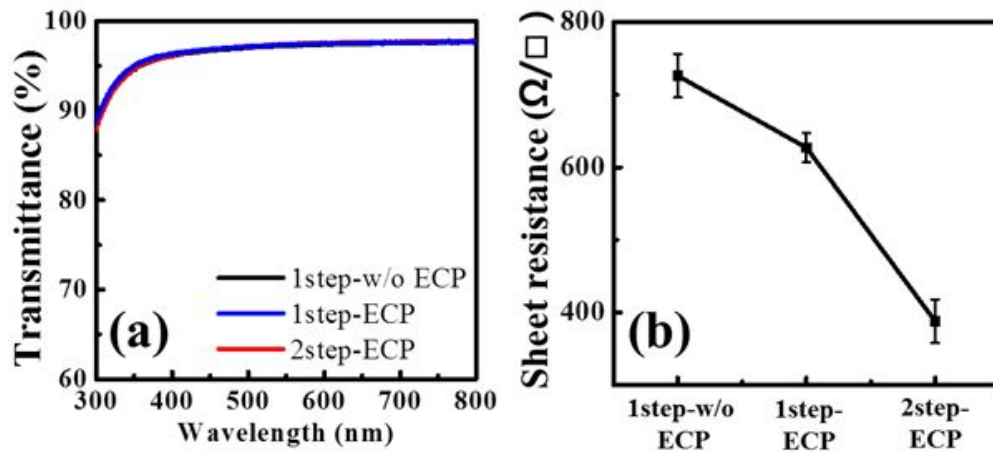


Figure 2.10 (a) Optical transmittance characteristics and (b) sheet resistance of three differently grown graphene.

2.3.4 그래핀 수분투과도 및 Permeability 분석

Figure 2.11은 전기화학 연마 처리 후 2단계 성장법으로 성장한 그래핀의 수분투과도 (Water Vapor Transmission Rate)를 측정하기 위해 PET 기판에 전사한 이미지이며, 이는 PET 기판에 전사한 그래핀의 훌륭한 유연성을 보여주고 있다.

Figure 2.12 (a)에서는 3가지 조건의 그래핀을 수분에 대한 배리어 특성을 측정한 결과이다. 수분에 대한 배리어성은 수분투과도 장비를 이용하여 측정하였으며, 측정은 24시간 동안 진행되어 정상 상태에 도달하였다. 수분투과도 측정 결과, PET 기판은 $1.58 \times 10^0 \text{ g/m}^2\text{-day}$, 전기화학 연마 처리하지 않고 1단계 성장법으로 성장한 그래핀 (1step-w/o ECP)의 경우 $1.05 \times 10^0 \text{ g/m}^2\text{-day}$, 전기화학 연마 처리 후 1단계 성장법으로 성장한 그래핀 (1step-ECP)의 경우 $0.89 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2\text{-day}$, 전기화학 연마 처리 후 2단계 성장법으로 성장한 그래핀 (2step ECP)은 $0.65 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2\text{-day}$ 의 결과를 보여주었다. PET 기판 대비 전기화학 연마 처리 후 2단계 성장법으로 성장한 그래핀의 수분 투과도가 60% 정도 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Figure 2.12 (b)는 Fick의 제2 법칙 (Fick's second law)에 따라 Figure 2.12 (a)의 결과를 피팅한 결과를 보여준다[32]. 수분 투과성 (water vapor permeability) 값은 전기화학 연마 처리하지 않고 1단계 성장법으로 성장한 그래핀의 경우 $6.608 \times 10^{-14} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, 전기화학 연마 처리 후 1단계 성장법으로 성장한 그래핀의 경우 $5.806 \times 10^{-14} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, 전기화학 연마 처리 후 2단계 성장법으로 성장한 그래핀은 $4.224 \times 10^{-14} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ 의 결과를 보여주었다. Permeability 값 또한 수분 투과도 값과 같이 전기화학 연마 처리 후 2단계 성장법으로 성장한 그래핀의 경우 PET 대비 가장 크게 감소하는 것을 알 수 있었다.

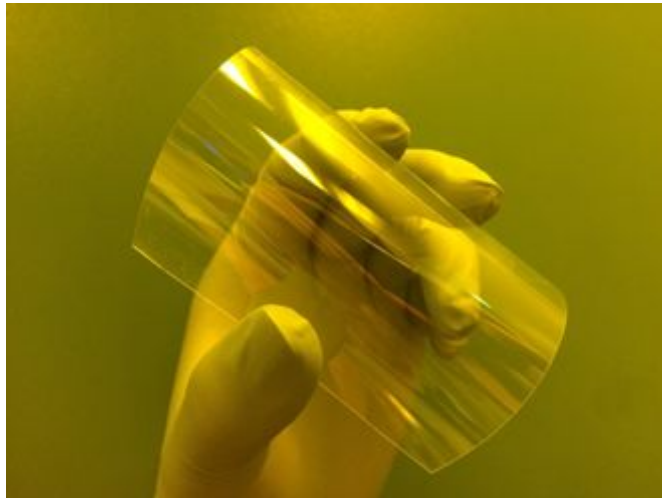


Figure 2.11 Photograph of graphene transferred on to PET film. The image showing excellent flexibility.

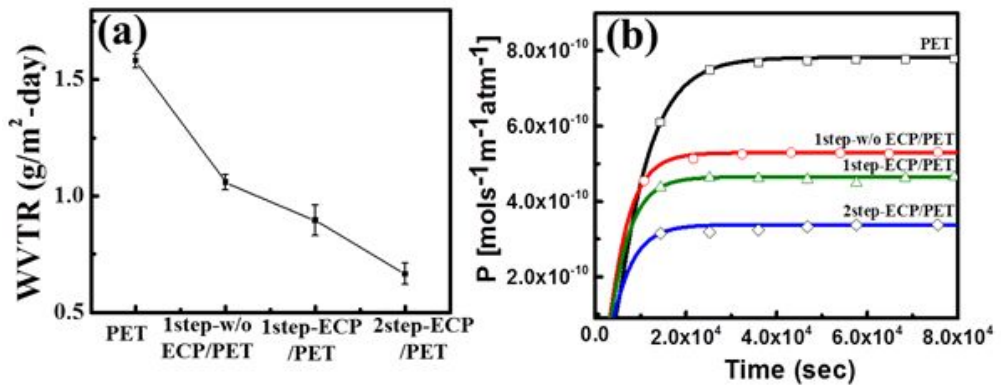


Figure 2.12 (a) WVTR and (b) water vapor permeability (P) of various graphene samples studied in this work.

2.3.5 그래핀 결정 분석

Figure 2.13과 Figure 2.14에서는 3가지 조건으로 성장된 그래핀의 에칭 밀도 (Etching density)와 에칭 면적 (Etching area)를 분석하기 위해 FIFE (film-induced frustrated etching) 실험을 진행 후 AFM과 FE-SEM을 측정하였다[27].

Figure 2.13 (a)와 Figure 2.13 (b)를 비교했을 때 전기화학 연마 처리 후 같은 면적 내의 에칭 밀도의 수가 감소한 것을 확인할 수 있었으며, 이는 구리 기판 표면 위에 존재하던 여러 가지 불순물 (Other metal, Particles)들이 제거되었음을 알 수 있었다. 일반적으로 여러 가지 불순물들은 성장점 (Nucleation site)의 역할을 하기 때문에 에칭 밀도의 감소는 성장점의 수를 조절 하는 것으로 판단할 수 있다. 또한, Figure 2.13 (b)와 Figure 2.13 (c)를 비교했을 때 1단계 성장법에 비해 2단계 성장법을 적용했을 경우 그래핀의 에칭 밀도의 수가 낮음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 2단계 성장법으로 성장된 그래핀의 경우 그래핀의 도메인 크기를 증가시키고 도메인 경계선을 감소시켜 그래핀의 결점을 최소화하여 에칭 밀도의 수를 감소시키는 효과가 있음을 알 수 있었다. Figure 2.13 (c)-(d)에서는 앞서 측정한 수분투과도와 AFM으로 측정한 그래핀의 에칭 밀도와 면적을 비교했을 때 Figure 2.12 (a)에서와 비슷한 경향의 그래프를 얻음을 확인하여 이들은 연관성을 알 수 있었다. 그래핀의 결점이 감소함에 따라 그래핀의 수분에 대한 배리어 특성 또한 감소함을 알 수 있었다.

Figure 2.14 또한 같은 방법으로 FE-SEM을 통해 그래핀의 에칭 밀도를 분석한 결과로, Figure 2.13과 동일한 분석 결과를 보여주었다.

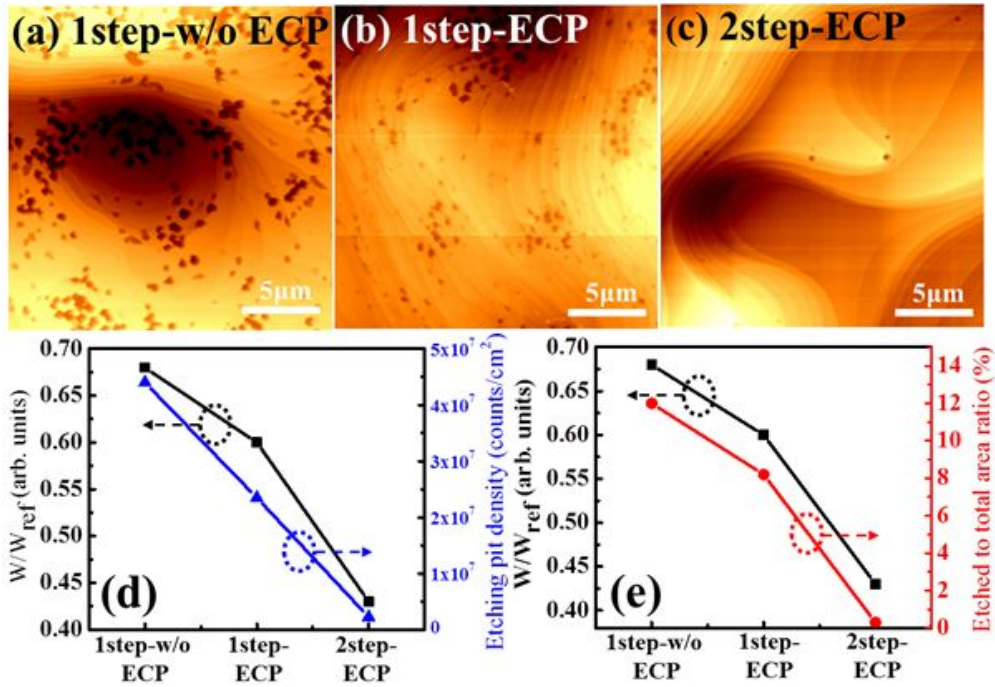


Figure 2.13 (a)–(c) AFM images of the surface of graphene films on native Cu substrate after dropping and washing copper etchant. (d–e) Correlation between the ratio of WTR of graphene to WTR of PET and the etching pit density or etched to the total area ratio (Δ).

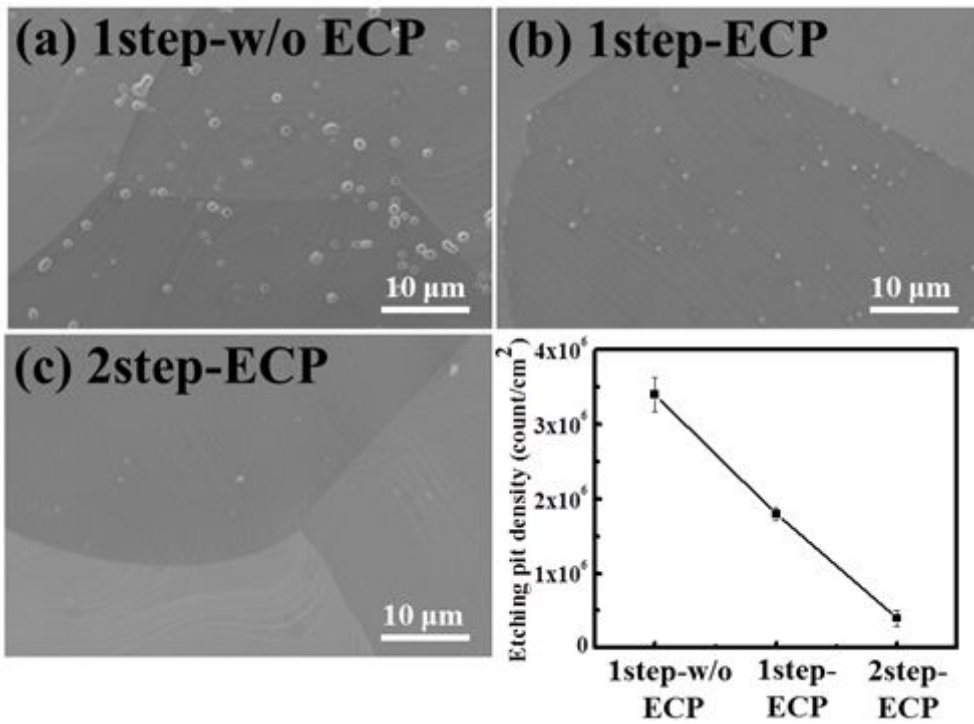


Figure 2.14 (a)–(c) SEM images of graphene surface on Cu foils after the copper etchant dropping, and (d) their etching pit density. The defect density shows a linear decrease from 1step-w/o ECP to 2step-ECP.

2.3.6 새로운 모델링을 이용한 그래핀 배리어 특성 분석

Figure 2.13의 AFM 분석 결과를 통하여, 수분투과도 (Water Vapor Transmission Rate) 값과 에칭 면적 비율 (Etched to total area ratio)의 연관성을 확인하였다. Figure 2.15에서는 이러한 결과를 토대로, 그래핀 배리어에 대한 새로운 모델링을 제안하였다. 일반적으로 어떠한 물질에 대한 배리어 특성은 Fick의 제2 법칙 (Fick's second law)이 성립되게 된다.

$$P^O = P \left(\frac{4d^2}{\pi Dt} \right)^{0.5} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[- \frac{d^2}{4Dt} (2n+1)^2 \right]$$

그러나, 실질적으로 그래핀의 경우 그래핀의 두께가 매우 얇기 때문에 Fick의 제2 법칙이 성립되지 않는다. PET의 경우 두께가 수 μm 이고 그래핀의 두께는 nm로 PET와 그래핀의 두께 차이가 크기 때문에 그래핀만의 permeability (P) 값을 갖기가 어렵다. 가정에 의하면, 그래핀은 완벽한 육각 구조의 형태를 형성한다면 그래핀의 고유한 특성으로 인해 가스 및 수분이 투과할 수 없으며, 그래핀이 형성되지 않은 부분에서만 가스 및 수분의 투과가 일어나게 된다. 그러나, 그래핀에는 여러 요인에 의해 생성되는 주름 (wrinkle), 경사면 균열 (crack), 점결함 (point defect)과 같은 많은 결점 (defect)이 존재한다. 그리하여, 우리는 아래와 같이 그래핀 배리어에 대한 새로운 모델링을 제안하였다.

$$P_{eff} = \Psi P^O + (1 - \Psi) P^G, P^G = 0$$

P_{eff} 는 그래핀 배리어에 대한 새로운 모델이며, Ψ 는 그래핀의 결점 비율 (surface defect ratio), P^G 는 완벽한 그래핀만의 permeability, P^O 는 순수한 PET에 대한 permeability이다. P_{eff} 는 그래핀의 결점 비율과 P^O 의 곱과 결점이 없는 그래핀 비율과 P^G 의 곱을 더한 것으로 나타낼 수 있다. 여기서 완벽

한 그래핀만의 permeability 값을 0이라고 가정하였다. 그러나, 실질적으로 그래핀은 AFM을 통해서도 관측 되지 않은 결정들이 있다. 그래서 이 식에서와 같이 P^g 값은 0에 가깝지만 완전히 0이 될 수 없다. 이러한 AFM을 통해서도 관측 되지 않은 결정들을 보정상수 B라고 가정하도록 한다. 그러면 다음과 같은 식이 성립된다.

$$P_{eff} = \Psi P^0 + B$$

또한, Figure 2.13 (e)의 결과를 토대로 Ψ 를 어떤 A라는 상수와 결정 면적 비율 (etched to the total area ratio (Δ))으로 나타내도록 한다. 그러면 아래와 같은 그래핀 배리어에 대한 새로운 모델링이 성립된다.

$$P_{eff} = A\Delta P^0 + B$$

이러한 그래핀 배리어에 대한 새로운 모델링에 실험 값을 대입하여 피팅하여 A는 2.080 ± 0.027 , B는 $4.157 \times 10^{-14} \pm 2.205 \times 10^{-16}$ 의 값을 얻었다. 따라서, 전기화학 연마 처리 후 2단계 성장법으로 성장한 그래핀 (2step ECP)의 경우 Ψ 값은 0.0624 ± 0.0081 라는 값을 얻게 된다. 이는, 그래핀을 100 %로 보았을 때 실제로 전기화학 연마 처리 후 2단계 성장법으로 성장한 그래핀 (2step ECP)의 경우 결점이 0.6 % 정도 된다는 것을 의미한다. 이와같이, Fick의 제2 법칙 (Fick's second law)이 아닌 새로운 모델링을 통해 그래핀의 배리어 특성을 분석하였으며, 이러한 새로운 모델링을 통해 대면적 영역에 있어서 CVD 그래핀의 결점을 정량화 하였다.

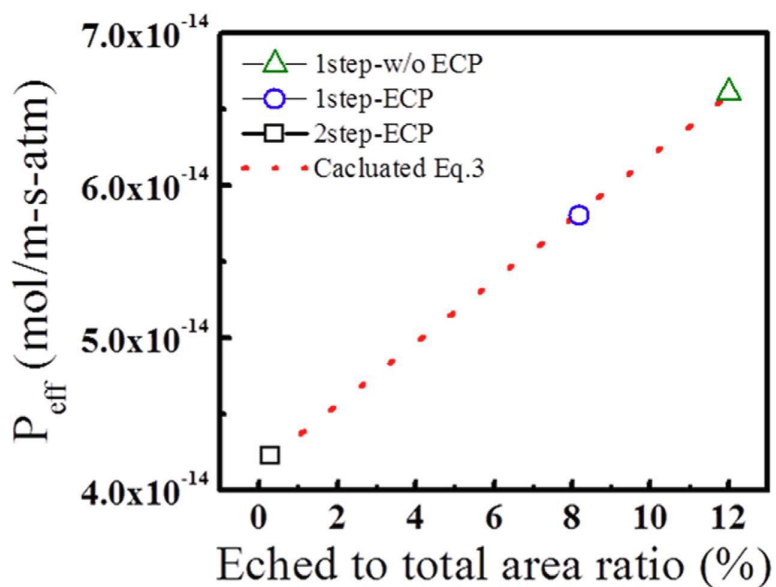


Figure 2.15 The water vapor permeability of the three different graphene layer/PET film as a function of Δ given in Figure 2.13. The symbols are experimental data and the dotted line is a fit with by eq.(3).

2.4 결론

본 연구에서는 화학적 기상 증착법 (Chemical Vapor Deposition)을 이용해 구리 기판에 탄소 전구체를 포함하는 반응 가스 및 열을 가하여 반응시킴으로써 구리 기판에 monolayer 그래핀을 합성하였다. 배리어 특성을 높이기 위해 구리 기판을 전기화학 연마 (Electro-chemical polishing) 처리 하였으며 1단계 성장법과 2단계 성장법을 비교하고 2단계 성장법을 적용하여 투명하고 플렉시블한 배리어 맞춤형 CVD 그래핀을 합성하였다. 전기화학 연마 처리하여 구리 기판 표면의 불순물을 제거하고 구리 기판 표면의 조도 (Roughness)를 조절하였으며, 2단계 성장법을 실시하여 그래핀의 도메인 크기를 증가시키고 도메인 경계선을 감소시켜 그래핀의 결점을 최소화 하였다. 그 결과, 전기화학 연마 처리 후 2단계 성장법으로 성장한 그래핀 (2step ECP)의 경우 1단계 성장법에 비해 그래핀의 결점이 확연하게 감소한 것을 확인하였다. 이렇게 합성한 배리어 맞춤형 CVD 그래핀을 이용하여 수분에 대해 배리어 특성 측정 결과, 그래핀 1장만으로 PET 대비 60 % 정도 감소하는 값을 얻어 CVD 그래핀의 우수한 배리어 특성을 확인하였다. 이러한 결과를 토대로 CVD 그래핀에 대한 단순하고 정확한 모델링을 제시하여 그래핀 배리어 특성을 분석하였으며, 새로운 모델링을 통해 CVD 그래핀에서의 결점 (defect)을 최초로 정량화하였다.

2.5 참고문헌

1. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666-669 (2004).
2. Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L. & Kim, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* **438**, 201-204 (2005).
3. Novoselov, K. S. *et al.* A roadmap for graphene. *Nature* **490**, 192-200 (2012).
4. Zhu, Y. *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906-3924 (2010).
5. Huang, X. *et al.* Graphene-Based Electrodes. *Adv. Mater.* **24**, 5979-6004 (2012).
6. Bunch, J. S. *et al.* Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Lett.* **8**, 2458-2462 (2008).
7. Chen, S. *et al.* Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu/Ni Alloy. *ACS Nano* **5**, 1321-1327 (2011).
8. Kirkland, N. T., Schiller, T., Medhekar, N., Birbilis, N. Exploring graphene as a corrosion protection barrier. *Corros. Sci.* **56**, 1-4 (2012).
9. Prasai, D. *et al.* Graphene: Corrosion-Inhibiting Coating. *ACS Nano* **6**, 1102-1108 (2012).
10. Raman, R. K. S. *et al.* Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating. *Carbon* **50**, 4040-4045 (2012).
11. Berry, V. Impermeability of graphene and its applications. *Carbon* **62**, 1-10 (2013).
12. Hsieh, Y.-P. *et al.* Complete Corrosion Inhibition through Graphene Defect Passivation. *ACS Nano* **8**, 443-448 (2014).
13. Su, Y. *et al.* Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide. *Nature Com.* **5**, 4843 (2014).

14. Choi, K. *et al.* Reduced Water Vapor Transmission Rate of Graphene Gas Barrier Films for Flexible Organic Field-Effect Transistors. *ACS Nano* **9**, 5818-5824 (2015).
15. Wlasny, I. *et al.* Role of graphene defects in corrosion of graphene-coated Cu(111) surface. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 111601 (2013).
16. Zhang, Y. H. *et al.* Role of wrinkles in the corrosion of graphene domain-coated Cu surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 143110 (2014).
17. Li, X. *et al.* Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process. *Nano Lett.* **10**, 4328-4334 (2010).
18. Vlasiouk, I. *et al.* Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene. *ACS Nano* **5**, 6069-6076 (2011).
19. Zhang, Y. *et al.* Vapor Trapping Growth of Single-Crystalline Graphene Flowers: Synthesis, Morphology, and Electronic Properties. *Nano Lett.* **12**, 2810-2816 (2012).
20. Wang, H. *et al.* Controllable Synthesis of Submillimeter Single-Crystal Monolayer Graphene Domains on Copper Foils by Suppressing Nucleation. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3627-3630 (2012).
21. Regmi, M., Chisholm, M. F., Eres, G. The effect of growth parameters on the intrinsic properties of large-area single layer graphene grown by chemical vapor deposition on Cu. *Carbon* **50**, 134-141 (2012).
22. Kraus, J. *et al.* Towards the perfect graphene membrane? - Improvement and limits during formation of high quality graphene grown on Cu-foils. *Carbon* **64**, 377-390 (2013).
23. Vlasiouk, I. *et al.* Large scale atmospheric pressure chemical

- vapor deposition of graphene. *Carbon* **54**, 58–67 (2013).
24. Vlasiouk, I. *et al.* Graphene Nucleation Density on Copper: Fundamental Role of Background Pressure. *J. Phys. Chem. C* **117**, 18919–18926 (2013).
 25. Kraus, J., Böbel, M., Günthe, S. Suppressing graphene nucleation during CVD on polycrystalline Cu by controlling the carbon content of the support foils. *Carbon* **96**, 153–165 (2016).
 26. Lee, D. *et al.* Significant enhancement of the electrical transport properties of graphene films by controlling the surface roughness of Cu foils before and during chemical vapor deposition. *Nanoscale* **6**, 12943–12951 (2014)
 27. Hofmann, M. *et al.* Facile Tool for the Characterization of Two-Dimensional Materials Grown by Chemical Vapor Deposition. *Nano Res.* **5**, 504–511 (2012).
 28. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
 29. Nair, R. R. *et al.* Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **320**, 1308 (2008).
 30. Hofmann, M. *et al.* A Bae, S. *et al.* Roll-to-roll Production of 30-inch Graphene Films for Transparent Electrodes. *Nature Nanotechnology* **5**, 574–578 (2010).
 31. Yan, J. *et al.* Toward the Synthesis of Wafer-Scale Single-Crystal Graphene on Copper Foils. *ACS Nano* **6**, 9110–9117 (2012).
 32. Kim, H. M., Lee, J. K., Lee, H. S. Transparent and high gas barrier films based on poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composites. *Thin Solid Films* **519**, 7766–7771 (2011).

제 3 장 . 액체 전구체를 이용한 h-BCN 합성 및 발광 특성 연구

3.1 서론

2004년에 처음 발견된 그래핀은 독특한 2차원 구조로 인해 많은 주목을 받아왔다[1]. 그래핀은 탄소원자의 공유결합으로 형성된 단 원자층으로 이루어진 2차원 구조의 탄소소재이다. 따라서, 그래핀은 높은 캐리어 이동도 (carrier mobility), 높은 열전도율 (thermal conductivity), 뛰어난 전기 전도성 (electrical conductivity) 등의 물리적 특성을 보유하고 있어 나노 전자공학 (nano-electronics)에서부터 생물학 (biology)에 이르기까지 다양한 분야에서 사용되어왔다[1-8]. 이러한 많은 장점에도 불구하고, 그래핀을 채널 (channel) 또는 활동층 (active layer)로 사용하는 광학 소자 제작 (optical devices fabrication)이나 전계 효과 트랜지스터 (Field Effect Transistors) 제작에 있어서 밴드갭 (bandgap)이 0인 이유로 쉽게 접근할 수 없었다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 밴드갭을 가지는 그래핀 기반의 1차원적 나노구조의 그래핀 나노리본 (Graphene Nanoribbons, GNRs)을 이용하였다[9-10]. 그러나, GNRs이 전계 효과 트랜지스터에 사용되었다 하더라도 비교적 작은 0.1-0.5 eV의 밴드갭으로 인해 광학 소자 제작에 있어 발광층 (light emitter)으로써 적합하지 않았다[9-10]. 이에, 새로운 슈퍼소재인 h-BCN (hexagonal Boron Carbon Nitride) 물질은 밴드갭이 0으로 제한되는 그래핀의 소재적 한계를 극복한 그래핀의 물성을 유지하면서도 밴드갭이 0-6 eV로 조절되는 반도체 특성을 갖는 물질로 등장했다[11-17]. 따라서, 현재 h-BCN 물질의 합성 및 응용에 대한 연구가 떠오르고 있다[12-17]. 우리는 화학적 기상 증착법 (Chemical Vapor Deposition)을 이용하여 기존에 보고되어진 방법들과 달리 붕소 (Boron), 탄소 (Carbon), 질소 (Nitride) 3가지 원소를 모두 포함하고 있는 액체 형태의 전구체를 기화시키는 방법을 활용하여 손쉽게 금속 기판 표면 위에 대면적의 고품질 h-BCN을 합성할 것이다. 또한, 최근 h-BCN 물질을 이용하여 전계 효과 트랜지스터, 광학 소자 제작 등 다양한 h-BCN 응용을 접근하고 있지만 h-BCN을 합성하여 현재까지 보고되지 않은 응용 방법으로 h-BCN을 발광층으로 이용하여 h-BCN 기반의 유기 발광 다이오드 (Organic Light Emitting Diode, OLED)를 제작할 것이다.

3.2 실험

3.2.1 시료 및 전처리

h-BCN을 합성하기 위해 니켈 (Ni) 기판을 사용하였다. 니켈 (Ni) 기판은 Nilaco에서 구입한 20um 두께의 니켈 기판을 사용하였다. 니켈 기판의 표면을 아세톤 (acetone), 이소프로판올 (isopropanol), 에탄올 (ethanol) 순으로 클리닝 (cleaning)하여 니켈 촉매 표면의 불순물을 제거하였다.

전구체로는 붕소, 탄소, 질소를 모두 포함하고 있는 액체상태인 NTMB (N-tri-methyl borazine)을 사용하였다. (Figure 3.1) NTMB을 Bubbler setup에 설치하여 운반 가스로 수소를 이용하여 기화된 NTMB을 챔버 내로 이동시키고, 수소는 다른 Mass Flow Controller (MFC)를 사용하여 two flow 방식으로 챔버 내로 적절 운송하여 사용하였다. (Figure 3.2)

3.2.2 액체 전구체를 이용한 h-BCN 합성

화학적 기상 증착법을 이용하여 니켈 기판에 h-BCN을 성장하였다. 전기화학 연마 처리된 니켈 기판이 담겨있는 석영보트를 CVD 챔버 내에 넣고 상압 (Atmospheric Pressure) 분위기에서 수소 300 sccm을 흘려주고 1000 °C까지 가열한 후 이와 같은 분위기에서 30 분 동안 열처리 공정을 하였다. 그 후 수소 500 sccm과 압력 4 torr 분위기에서 30 분 동안 붕소, 탄소, 질소를 모두 포함하고 있는 NTMB (N-tri-methyl borazine) 전구체 (Figure 3.1)를 10 sccm 흘려주었다. 그리고 수소 50 sccm, 압력 torr 분위기에서 상온까지 천천히 냉각시켜 h-BCN을 합성하였다. (Figure 3.2), (Figure 3.3)

3.2.3 액체 전구체를 이용하여 합성된 h-BCN 전사

다음으로 상기 합성된 h-BCN을 SiO₂(300 nm)/Si 기판에 전사시키기 위하여, 니켈 기판 위에 합성된 h-BCN 위에 PMMA (polymethyl methacrylate)를 4000 rpm 로 50 초 동안 스핀코팅 하였다. PMMA가 코팅된 h-BCN을 120 °C 에서 5 분 동안 열처리 하였다. 그 다음으로 니켈 기판을 제거하기 위해 니켈 에칭 용 시약 (Nickel Etchant) 용액에 3 시간 동안 띄어 놓고 니켈 기판을 제거

하였다. h-BCN에 남아있는 니켈 에칭용 시약을 3차 증류수를 통해 없애고 SiO₂(300 nm)/Si 기판에 전사하였다. h-BCN이 전사된 SiO₂(300 nm)/Si 기판을 상온에서 건조시킨 후 50 °C에서 30 분 동안 열처리 하였다. 다음으로 h-BCN 위의 PMMA를 제거하기 위해 아세톤에 1 시간 동안 담궈 PMMA를 제거 한 후 3차 증류수로 기판에 남아있는 아세톤을 없앤 후 50 °C에서 30 분 동안 열처리 하였다. 마지막으로 남아있는 PMMA를 모두 제거하기 위해 아르곤, 수소 분위기에서 400 °C 로 3 시간 동안 열처리 공정을 수행하였다. (Figure 3.4)

3.2.4 h-BCN 을 적용한 유기 발광 다이오드(OLED) 제작

반도체성 ~2 eV 밴드갭을 가지는 h-BCN 을 유기 발광 다이오드 (Organic Light Emitting Diode, OLED)에 발광층 (light emitter) 으로 적용하였다. ITO 패턴된 Glass 에 정공주입층 (Hole Injection layer) PEDOT:PSS, 정공수송층 (Hole Transport Layer) Poly-TPD을 적층하였다. 본 연구에서 합성된 h-BCN 을 Roll-to-roll 방법으로 전사하였으며 전자수송층 (Electron Transport Layer) TPBi 를 h-BCN 위에 형성한 후에 마지막으로 Thermal evaporation을 통해 LiF/Al 전극을 증착하여 h-BCN 기반의 유기 발광 다이오드 (OLED)를 제작하였다. (Figure 3.4)

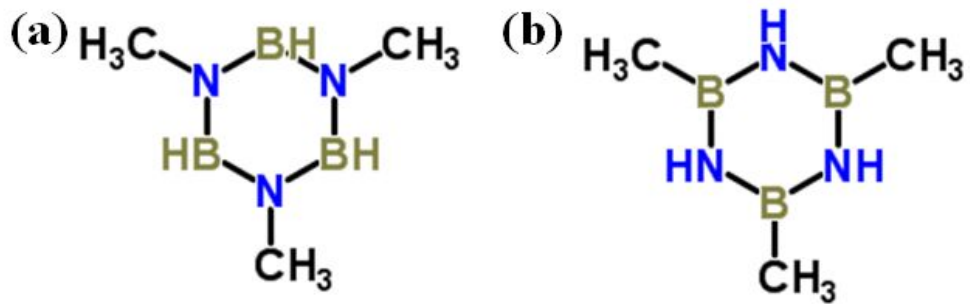


Figure 3.1 Molecular structure of NTMB (N-tri-methyl borazine) precursor. (a) 1,3,5-Trimethylborazine, (b) 2,4,6-Trimethylborazine.

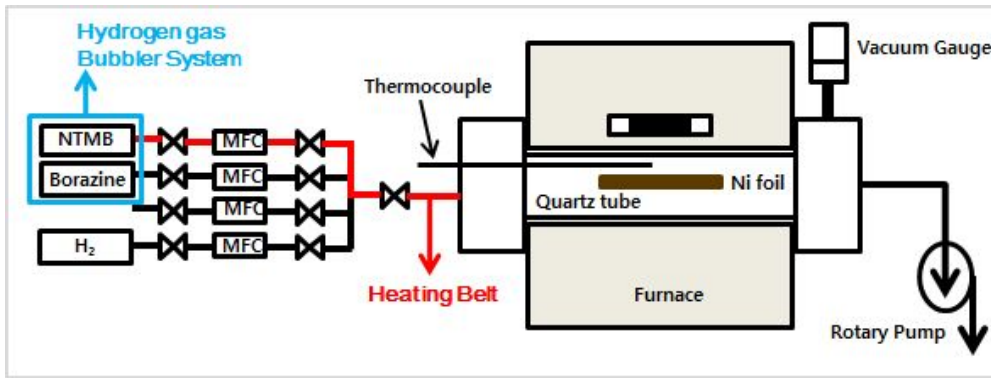


Figure 3.2 Schematic diagram of Chemical Vapor Deposition (CVD) system for h-BCN growth

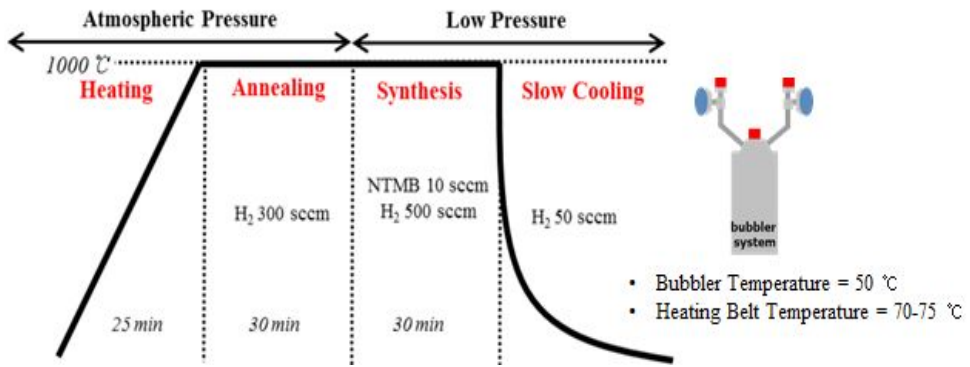


Figure 3.3 Key step processes for h-BCN growth.

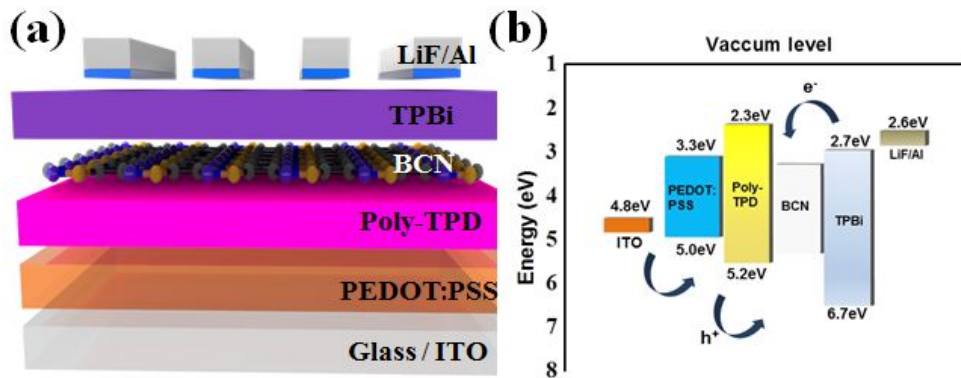


Figure 3.4 (a) Schematic diagram of OLED with h-BCN as a light emitter, (b) their energy diagram.

3.3 결과 및 고찰

3.3.1 h-BCN 표면 및 성분 분석

Figure 3.5에서는 Optical microscope와 FE-SEM으로 h-BCN의 표면을 분석하고 Raman spectroscopy 514 nm의 레이저를 통해 h-BCN의 라만 산란을 확인하였고, 마지막으로 XPS를 통해 h-BCN의 원소 성분을 분석하였다. 먼저 Figure 3.5 (a)에서는 대면적 영역에서 h-BCN이 균일하게 형성됨을 Optical microscope를 통해 관측하였다. FE-SEM 분석 결과, Figure 3.5 (b)에서 보이는 바와 같이 h-BCN이 모든 영역에서 균일하게 성장되었음을 알 수 있었다. 또한 Raman 분석 결과, Figure 3.5 (c)와 같은 스펙트럼을 얻었으며 그래핀의 G peak, 2D peak를 확인하였다. 그리고 그래핀의 D peak이라고 생각되는 peak를 Figure 3.5 (d)와 같이 피팅하였다. Figure 3.5 (d)에서는 그래핀의 D peak와 h-BN임을 알 수 있는 E_{2g} peak을 확인 할 수 있다. 다음으로 XPS 측정 결과, B,C,N 원소가 모두 포함됨을 알 수 있었고, 각각의 peak들을 피팅하여 각각의 결합들을 확인하였으며, Figure 3.5 (e)에서 Boron 32.76%, Figure 3.5 (f)에서 Carbon 40.77%, Figure 3.5 (g)에서 Nitride 26.47%의 비율로 함성됨을 확인할 수 있었다.

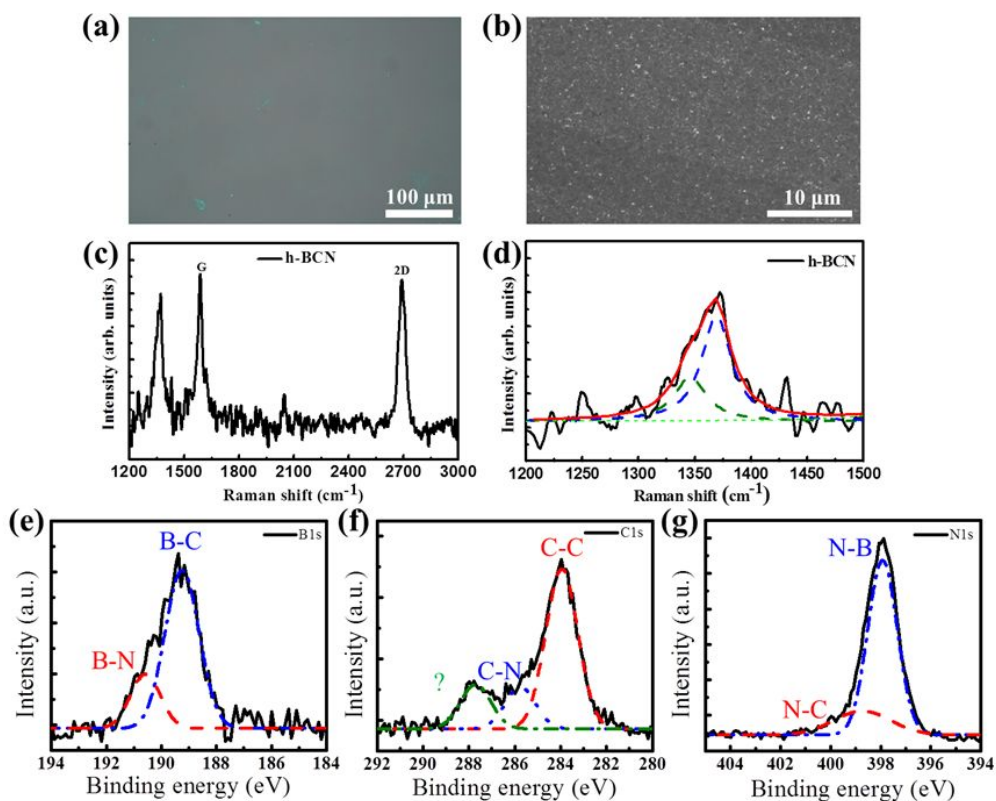


Figure 3.5 (a) Optical microscope image, (b) FE-SEM image, and (c)–(d) Raman spectra of the transferred h-BCN layers onto a SiO₂/Si substrate. XPS (e) B1s, (f) C1s, (g) N1s spectra of h-BCN layers synthesized on Ni foils.

3.3.2 h-BCN 구조적 특성 분석

Figure 3.6 에서는 h-BCN을 copper grid에 전사하여 h-BCN의 구조적 특성을 분석하기 위해 고 해상도 전자투과 현미경 (HR-TEM)을 측정하였다. Figure 3.6 (a)는 HR-TEM의 고배율 이미지로 h-BCN의 육각 형태의 격자를 이루는 것을 보여주었다. 또한 h-BCN의 원소 성분을 분석하기 위해 EELS Spectrum을 얻은 결과, 모든 영역에서 Figure 3.6 (b)에서와 같이 B, C, N이 모두 포함된 스펙트럼을 얻을 수 있었다. EELS Spectrum을 토대로 EELS Mapping을 측정한 결과, Figure 3.6 (f)와 같은 h-BCN의 EELS Mapping 이미지를 얻을 수 있었으며, 전체 측정 범위에서 B, C, N 모두 균일하게 성장 되었음을 확인할 수 있었다. (Figure 3.6 (c)-(e))

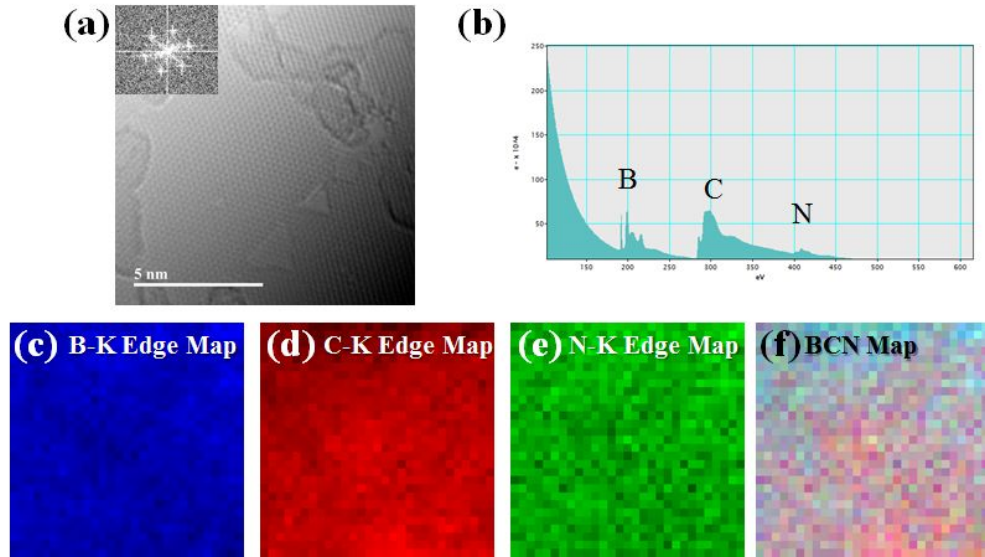


Figure 3.6 (a) High resolution TEM images, (b) EELS spectrum, and (c)–(f) EELS mapping images of h-BCN layers formed onto copper grids.

3.3.3 h-BCN 광 특성 분석

Figure 3.7 에서는 h-BCN을 광학적 밴드갭을 측정하기 위하여 SiO₂/Si 기판 위에 전사한 후에 325 nm laser를 이용하여 비파괴적인 방법인 PL 측정한 결과, Figure 3.7 (a)에서 보이는 바와 같이 576 nm 파장에서 발광함을 확인할 수 있었다. 이를 밴드갭으로 계산하였을 때 h-BCN이 약 2.15 eV의 밴드갭을 갖는 것을 알 수 있었다. 또한 h-BCN을 석영 기판 위에 전사한 후 UV-Vis을 통해 흡수 (Absorption) 스펙트럼을 측정한 결과, Figure 3.7 (b)와 같은 스펙트럼을 얻을 수 있었으며 이를 아래와 같은 식을 통해 밴드갭을 계산한 결과, 2 eV와 5.12 eV에서 흡수가 일어났음을 알 수 있었다.

$$\frac{\sqrt{\epsilon}}{\lambda} \propto \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right)$$

PL에서 얻은 밴드갭과 비교하였을 때 ~ 2 eV로 거의 일치하는 밴드갭을 확인할 수 있었다. 이를 토대로 h-BCN이 ~ 2 eV 정도의 밴드갭을 갖는 것을 알 수 있다.

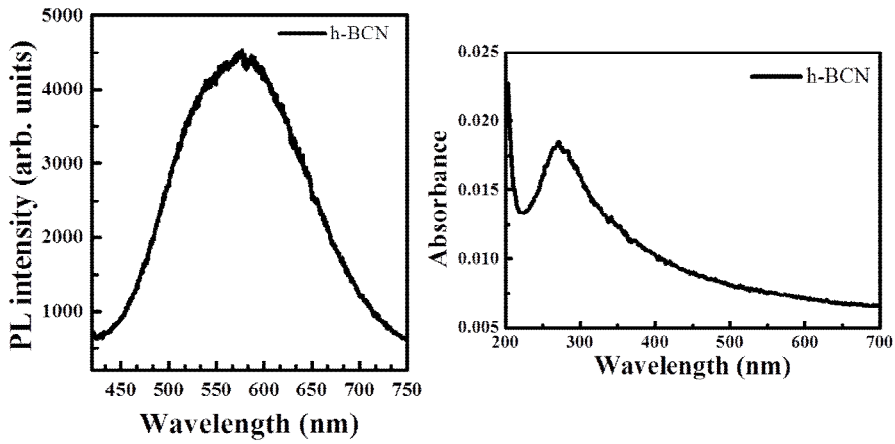


Figure 3.7 (a) PL spectrum of h-BCN layers onto a SiO₂/Si substrate and (b) UV-Vis spectrum of h-BCN layers onto a quartz substrate.

3.3.4 h-BCN을 적용한 유기 발광 다이오드 (OLED)의 광학적/전기적 특성 분석

반도체성 ~ 2 eV 밴드갭을 가지는 h-BCN 을 유기 발광 다이오드 (Organic Light Emitting Diode, OLED)에 발광층 (light emitter) 으로 적용하여 소자를 제작하였다. Figure 3.2 (a)은 h-BCN을 적용한 유기 발광 다이오드 소자의 광학 이미지를 나타낸다. Figure 3.2 (b) 에서는 h-BCN 기반의 유기 발광 다이오드 소자를 18 V로 주입할 경우 전체 발광 면적에서 균일하고 안정적으로 발광함을 확인하였다. Figure 3.2 (c)에서는 IV 커브 측정 결과 다이오드 곡선을 확인하였으며, Figure 3.2 (d)와 같이 Electroluminescence (EL)를 측정한 결과, 2.13 eV에서 스펙트럼을 얻어 앞서 관측된 PL 스펙트럼 (Figure 3.1)과 거의 일치함을 보여주었고, 이는 h-BCN이 발광층으로써 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

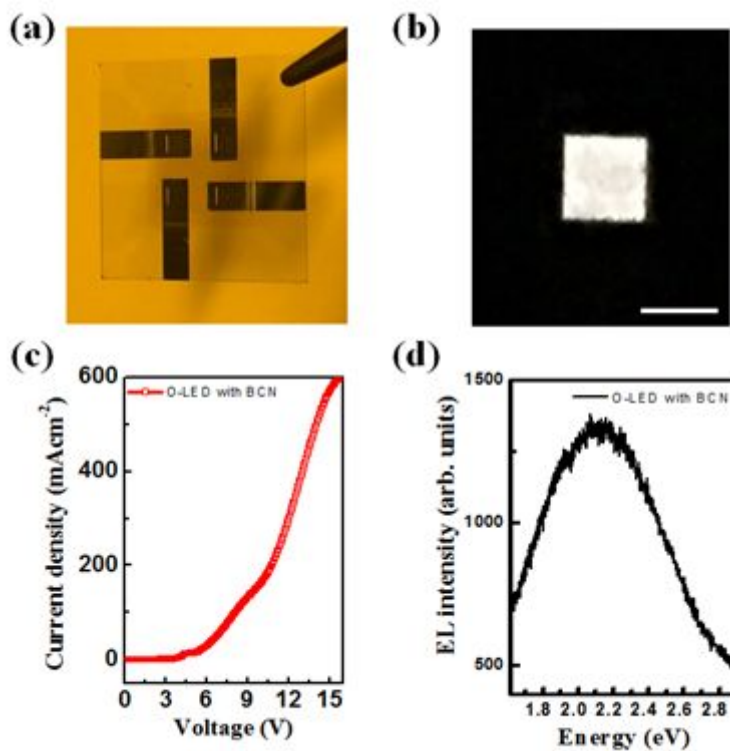


Figure 3.8 (a) Photography, (b) EL images, (c) I-V curve, (d) EL spectrum of fabricated OLED with h-BCN.

3.4 결론

본 연구에서는 붕소, 탄소, 질소를 모두 포함하고 있는 액체상태의 NTMB (N-tri-methyl borazine) 전구체를 이용하여 BCN의 삼성분계를 조절하여 그래핀의 물성을 유지하면서도 특정한 ~ 2 eV의 밴드갭을 가지는 반도체성 물질인 h-BCN을 합성하였다. 붕소, 탄소, 질소가 모두 포함된 액체 형태의 전구체를 버블러 장치 (Bubbler setup)에 설치하고 운반가스로 수소를 이용하여 기화시키고 CVD 챔버 내로 유도시키는 방법을 이용하여 고품질의 h-BCN을 합성하였다. 합성된 h-BCN을 Optical microscope, FE-SEM을 통해 h-BCN이 전체적으로 균일하게 성장되었음을 확인하였고, XPS와 TEM을 통해 h-BCN의 구조적 특성과 성분을 분석하여 B, C, N 원소를 확인하였다. 또한 PL과 UV-Vis을 통해 h-BCN의 ~ 2 eV의 밴드갭을 알 수 있었다. 또한 ~ 2 eV의 밴드갭을 가지는 반도체성 물질인 h-BCN을 광전자 소자인 유기 발광 다이오드 (OLED)에 발광층 (light emitter)으로 적용하였다. h-BCN 기반의 유기 발광 다이오드 소자에 전압을 인가하여 전체 발광 면적에서 균일하고 안정적으로 발광함을 확인하였으며, h-BCN이 발광층으로써 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

3.5 참고문헌

1. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666-669 (2004).
2. Avouris, P. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices. *Nano Lett.* **10**, 4285-4294 (2010).
3. Kim, K. S. *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **457**, 706-710 (2009).
4. Zhu, Y. *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906-3924 (2010).
5. Allen, M. J., Tung, V. C., Kaner, R. B. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chem. Rev.* **110**, 132-145 (2010).
6. Singh, V. *et al.* Graphene based materials: past, present and future. *Prog. Mater. Sci.* **56**, 1178-1271 (2011).
7. Novoselov, K. S. *et al.* A roadmap for graphene. *Nature* **490**, 192-200 (2012).
8. Bao, Q., Loh, K. P. Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices. *ACS nano* **6**, 3677-3694 (2012).
9. Han, M. Y., Özyilmaz, B., Zhang, Y., Kim, P. Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
10. Li, X. *et al.* Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science* **319**, 1229-1232 (2008).
11. Watanabe, M. O., Itoh, S., Sasaki, T., Mizushima, K. Visible-Light-Emitting Layered BC₂N Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 187-189 (1996).
12. Ci, L. *et al.* Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nature mater.* **9**, 430-435 (2010).
13. Levendorf, M. P. *et al.* Graphene and boron nitride lateral

- heterostructures for atomically thin circuitry. *Nature* **488**, 627–632 (2012).
14. Song, L. *et al.* Binary and Ternary Atomic Layers Built from Carbon, Boron, and Nitrogen. *Adv. Mater.* **24**, (36) 4878–4895 (2012).
 15. Liu, Z. *et al.* In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes. *Nature Nanotech.* **8**, 119–124 (2013).
 16. Lu, J. *et al.* Order-disorder transition in a two-dimensional boron-carbon-nitride alloy. *Nature Com.* **4**, 2681 (2013).
 17. Gong, Y. *et al.* Direct chemical conversion of graphene to boron- and nitrogen- and carbon-containing atomic layers. *Nature Com.* **5**, 3193 (2014).

제 4 장 . 결론

4.1 결론

본 연구에서는 화학적 기상 증착법 (Chemical Vapor Deposition)을 이용하여 다양한 2차원 나노물질을 합성하였다. 먼저 2장에서는 CVD 그래핀을 배리어 코팅 소재에 활용하기 위해 CVD 그래핀의 몇가지 문제점을 극복하고자 전기화학 연마 (Electro-chemical polishing) 처리와 2단계 성장법 (2step growth)을 적용하여 배리어 맞춤형 CVD 그래핀을 합성하였다. 3장에서는 그래핀의 많은 장점에도 불구하고 그래핀의 밴드갭이 0인 이유로 그래핀을 채널 (channel) 또는 활동층 (active layer)으로 사용하는 광학 소자(Optical device)나 전계 효과 트랜지스터 (Field Effect Transistors) 제작에 있어 한계를 극복하기 위해 그래핀의 물성을 유지하면서도 밴드갭을 가지는 반도체성 물질인 h-BCN을 합성하였다.

제 2장에서는 배리어 맞춤형 CVD 그래핀을 합성하기 위해 그래핀 합성시 전처리 공정과 그래핀 합성 단계에 대하여 연구하였다. 본 연구에서 기존에 널리 사용되고 있는 화학적 기상 증착법을 이용하여 전기화학 연마 등 전처리와 기존의 1단계 성장법과 차별화되는 새로운 2단계 성장법을 개발하여 기체 및 수분 차단성을 가지는 배리어 맞춤형 CVD 그래핀을 합성하였다. 기존의 1단계 성장법과 달리 새로운 2단계 성장법을 이용해 그래핀의 도메인 크기를 증가시키고 도메인 경계선을 감소시켜 그래핀의 결점을 최소화하였으며, 또한 구리 기판 표면을 전기화학 연마 처리를 통해 구리 표면의 불순물을 제거하고 구리 기판 표면의 조도 (Roughness)를 조절하여 배리어 맞춤형 CVD 그래핀을 합성하였다. 구리 기판 표면 위의 배리어 맞춤형 CVD 그래핀을 쉽게 PET 기판에 전사하여 수분투과도 (Water Vapor Transmission Rate)를 측정하여 우수한 배리어 특성을 확인하였다. 그리고 이러한 결과를 토대로 그래핀에 대한 배리어 특성을 Fick의 제2 법칙 (Fick's second law)이 아닌 새로운 모델링을 통해서 CVD 그래핀의 결점 (defect)를 최초로 정량화 하였다.

제 3장에서는 밴드갭이 0으로 제한되는 그래핀의 소재적 한계를 극복하기 위해서 밴드갭을 가지는 반도체성 물질인 h-BCN을 합성하였다. 본 연구에서

기존에 널리 사용되고 있는 화학적 기상 증착법을 이용하여 붕소, 탄소, 질소를 모두 포함하고 있는 액체상태의 NTMB (N-tri-methyl borazine) 전구체를 활용하여 BCN의 삼성분계를 조절해 특정한 ~ 2 eV의 밴드갭을 가지는 반도체성 물질인 h-BCN을 합성하였다. 합성된 h-BCN을 Optical microscope, SEM, TEM 통해 구조적 특성을 분석하고, Raman, XPS, UV-Vis, PL 등을 통하여 새로운 물리적 특성을 이해하고 분석하였다. 이러한 ~ 2 eV의 밴드갭을 가지는 반도체성 물질인 h-BCN을 광전자 소자인 유기 발광 다이오드 (OLED)에 발광층 (light emitter)으로 적용함으로써 발광 특성을 분석하고 h-BCN의 발광층으로써 역할을 확인하였다. 또한, 이외에도 BCN의 삼성분계를 조절하여 조성비에 따른 원하는 밴드갭을 얻을 수 있을 것으로 기대되어진다.

출판논문

1. Ah Hyun Park, Tae Hoon Seo, S. Chandramohan, Gun Hee Lee, Kyung Hyun Min, Seula Lee, Myung Jong Kim, Yong Gyoo Hwang and Eun-Kyung Suh “Efficient stress-relaxation in InGaN/GaN light-emitting diodes using carbon nanotubes” *Nanoscale*, 2015, 7, 15099–15105
2. Tae Hoon Seo*, Seula Lee*, Hyunjin Cho, S. Chandramohan, Eun-Kyung Suh, Heon Sang Lee, Su Kang Bae, Soo Min Kim, Min Park, Jae Kwan Lee, and Myung Jong Kim “Tailored CVD graphene coatings as a transparent and flexible gas barrier ” *Sci.Rep.*, 2016, 6, 24143
3. Tae Hoon Seo, Seula Lee, Kyung Hyun Min, S. Chandramohan, Ah Hyun Park, Gun Hee Lee, Min Park, Eun-Kyung Suh and Myung Jong Kim “The role of graphene formed on silver nanowire transparent conductive electrode in ultra-violet light emitting diodes” *submitting*
4. Yoo-Jung Lee, Tae-Hoon Seo, Seula Lee, Myung-Jong Kim, and Jung-Suk Sung "Neuronal differentiation of human mesenchymal stem cells in response to domain sizes of graphene substrate" *submitting*

학술발표

1. **Seul Lee**, Tae Hoon Seo, Hyunjin Cho, Jun Hee Kim, Kyung Hyun Min, Ah Hyun Park, Eunkyung Suh, Jae Kwan Lee, Myung Jong Kim
“Evaluation of gas barrier property of graphene formed by two-step growth process and electro-chemical polishing” 한국물리학회 추계 학술대회, 2015
2. **Seul Lee**, Tae Hoon Seo, Hyunjin Cho, Jun Hee Kim, Kyung Hyun Min, Ah Hyun Park, Eunkyung Suh, Jae Kwan Lee, Myung Jong Kim
“Evaluation of gas barrier property of graphene formed by two-step growth process and electro-chemical polishing” Winter School Series with 20th Nanotube Workshop, 2016
3. **Seul Lee**, Tae Hoon Seo, Kyung Hyun Min, Jae Kwan Lee, Myung Jong Kim
“Gas barrier characteristic of graphene formed by two-step growth process and electro-chemical polishing” 한국수소 및 신에너지학회 춘계 학술대회, 2016