

# 카본 나노재료 합성을 위한 표면파 플라즈마 CVD 기술

<http://dx.doi.org/10.5757/vacmac.2.4.16>

김 재 호

## Surface wave excited plasma CVD technologies for the synthesis of carbon nanomaterials

Jaeho Kim

Carbon nanomaterials including nanocrystalline diamond and graphene films are expected to play a core role in 21<sup>st</sup> century industries due to their amazing physicochemical properties. To achieve their practical utilization and industrialization, the development of their mass production technologies is strongly required. Recently, a surface wave excited plasma (SWP) which is produced using microwaves has been attracting special attentions as a candidate for the mass production technology of carbon nanomaterials. SWP can allow a low-temperature large-area plasma chemical vapor deposition (CVD) system. Here, this article introduces the promising SWP-CVD technology. Plasma characteristics in a SWP will be introduced in detail to help understanding how to use and control a SWP as a plasma source for CVD applications.

### 1. 서론

카본 나노재료는 21세기 산업의 근간이 되는 재료로 실리콘 물성치 한계를 극복하기 위한 대체재료, 희소금속 대체재료, 차세대 전자·에너지·기계·광·바이오 재료로 주목을 받고 있다. 카본 원자는 화학결합시  $sp^2$  또는  $sp^3$  혼성결합을 함으로써 다양한 구조체를 형성한다. 즉

다양한 재료로 존재할 수 있게 된다. 대표적인 카본 나노재료로 카본 나노튜브(carbon nanotube: CNT), 풀러렌(fulleren), 카본 나노월(carbon nanowall: CNW), 카본 나노오니온(carbon nano-onion: CNO), 카본 나노리본(carbon nanoribbon: CNR), 나노크리스탈 다이아몬드(nanocrystalline diamond: NCD), 그래핀(graphene) 등이 있다.

카본 나노재료 산업을 실현하기 위해서는 산업용 대량 생산기술 개발이 필수 과제이다. 양질의 나노재료를 저온·대면적·고속 합성할 수 있는 기술 개발이 요구되고 있다. 현재 카본 나노재료의 합성기술 개발에 대해 세계적인 지적재산권 획득 경쟁이 치열하게 전개되고 있다. 그러나 개발된 주요 기술들은 1000도 이상의 고열을 이용하는 열프로세스(thermal process)와 화학약품을 이용하는 습식 프로세스(wet process)를 기반으로 하고 있어 고열, 복잡한 공정, 불순물, 긴 공정시간, 기존 생산 라인과의 호환성, 환경 등의 많은 문제들이 남아있다. 당분간은 이 분야에 있어서 치열한 기술 개척시대가 지속 될 것으로 전망된다.

이와 같은 배경에서 저온 건식 프로세스(dry process) 기술인 플라즈마 프로세스의 비약적인 활약이 기대되고 있다. 현재, 전 세계에서 다양한 플라즈마를 이용하여 카본 나노재료 합성용 화학기상증착(chemical vapor deposition: CVD) 기술의 연구개발이 활발히 이루어지고 있다.



#### 〈저자 약력〉

김재호 박사는 2004년 University of Tokyo에서 박사학위를 받았으며, 2004년부터 같은 대학교 Research Associate직을 거쳐, 2006년부터 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)로 옮겨, 현재 Senior Research Scientist로 재직 중이다. IEEE Nuclear and Plasma Science Society Japan Chapter의 Chair를 역임했으며, IEEE, IEEJ, JSAP, MRS-J 학회에서 committee member로 활동하고 있다. (jaeho.kim@aist.go.jp)

최근에는 마이크로파에 의해 생성되는 표면파 플라즈마(surface wave excited plasma: SWP)를 이용한 카본 나노재료 합성용 CVD연구가 주목을 받고 있다. SWP장비는 일반적으로 마이크로파 전원, 도파관, 임피던스 매칭용 튜너, 안테나, 유전체창, 반응챔버로 구성된다. SWP는 플라즈마와 유전체창의 경계면에서 형성되고 전파하는 표면파에 의해 발생·유지된다. 표면파는 플라즈마와 유전체창 경계면에 전자파 에너지를 집중시키고, 그 경계면을 따라 전파하는 특성을 가지고 있다. SWP는 외부자장 인가없이 cut-off 밀도 ( $2.45 \text{ GHz}$ 에 대해  $7.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ )를 넘는 과밀도(overdense) 플라즈마 생성이 가능하고 대면적화 가능한 구조를 지니고 있다. SWP의 방전 특성은 공간적으로 두 영역으로 나누어 설명할 수 있다. 즉, (1)유전체창 근방의 surface wave-excited plasma(이하 SW-excited plasma) 영역과 (2)프로세스를 실행하는 bulk plasma 영역이다. SW-excited plasma 영역에서는 표면파 전계에 의해 전자들이 강하게 가열되기 때문에 높은 전자온도( $10 \text{ eV}$ 이상)를 가진다. 한편, bulk plasma 영역에서는 확산현상이 지배적이며  $100 \text{ mTorr}$  이하의 저압력에서도 매우 낮은 전자온도( $1 \sim 3 \text{ eV}$ )를 가진다. 높은 전자온도는 고밀도 라디칼(radical) 생성을 가능하게 하고, 낮은 전자온도는 기관의 이온충격 에너지를 줄일 수 있게 해준다. 이와같이 한 챔버 내에서 높은 전자온도와 낮은 전자온도 영역을 동시에 가지는 SWP는 최적의 CVD특성을 제공할 수 있다.

필자는 15년 이상 오랜 기간 SWP 생성과 카본 나노재료 합성에 관한 연구를 해 오고 있다. 최근에는 대면적 SWP 생성기술과 NCD 및 그래핀 박막의 저온합성 CVD 기술 개발에 성공하였다 [1-5]. 이 글을 통해 마이크로파를 이용한 SWP생성과 CVD 응용 기술을 소개하고자 한다. 특히, SWP를 사용하고 있거나 앞으로 사용하고자 하는 독자들에게 도움이 되고자 플라즈마 방전 특성에 대해서 상세히 기술하였다.

## 2. 표면파 플라즈마의 등장

먼저 SWP 등장 배경에 대해 기술적인 측면과 역사적인 면에서 간단히 살펴보자. 실험실 내에서 플라즈마를 얻기 위해서는 반응챔버 내에 가스를 주입하고 전기 에너지를 인가하여 방전(가스 절연 파괴 현상)을 일으켜 플라

즈마 상태를 얻는다. 반응챔버 내에 플라즈마가 유지되기 위해서는 이온화가 지속적으로 이루어져 발생하는 전자수와 재결합으로 손실되는 전자수 사이에 균형이 이루어져야 한다. 즉, 플라즈마가 안정적으로 유지되기 위해서는 전기에너지가 플라즈마에 지속적으로 공급되어야 한다. 전기에너지는 전계에 의해 가속되는 전자의 운동에너지를 통해서 플라즈마에 공급되게 된다. 따라서 플라즈마의 방전특성과 플라즈마 장비의 구조적 특성은 사용하는 전원의 종류에 의해 크게 좌우된다. 이런 이유에서 일반적으로 플라즈마 종류를 사용전원에 따라 분류하고 있다.

플라즈마 발생용 전원으로는 주파수에 따라 직류(direct current: DC), 교류(alternating current: AC), 저주파(low frequency: LF), 고주파(radio frequency: RF), 마이크로파(microwave: MW), 또는 펄스 등이 사용되고 있다. 그 중에서 마이크로파 플라즈마는 높은 주파수(일반적으로  $2.45 \text{ GHz}$  사용)의 전자파 에너지(electromagnetic energy)에 의해 발생하게 된다. 마이크로파 플라즈마 내 전자는 인가된 전자파에 반응하여 공간적으로 진동하면서 가속되어 마이크로파로부터 높은 에너지를 얻게 된다. 반면 무거운 이온은 주파수에 쫓아가지 못하고 거의 정지상태에 있게 된다. 따라서 마이크로파 플라즈마는 다른 종류의 플라즈마보다 높은 전자온도를 가지며 반응챔버 내 가스를 고밀도로 이온화시킬 수 있다. 또한 이런 특성 덕분에 넓은 압력범위에서 비열평형 플라즈마(nonequilibrium plasma,  $T_{\text{electron}} \gg T_{\text{ion}}$ ) 상태인 저온 플라즈마를 생성할 수 있다. 마이크로파 플라즈마의 정점을 정리하면 다음과 같다.

- (1) 무전극 방전이 가능하다. 전극에 의한 불순물 발생 염려가 없고 수명이 길어진다.
- (2) 원하는 공간에 전력을 집중시킬 수 있으며, 불필요한 외부 방사 손실이 적어 높은 에너지 효율로 플라즈마를 발생시킬 수 있다.
- (3) 저압에서 고압까지 넓은 압력범위에서 저온 플라즈마를 안정하게 발생시킬 수 있다.
- (4) 높은 전자온도를 가지면 메탄( $\text{CH}_4$ ) 등의 반응가스도 높은 효율로 이온화시켜 고밀도 라디칼을 생성할 수 있다.
- (5) 도파관을 이용하여 회로를 구성하므로 RF플라즈마에 비해 간단한 소자로 임피던스 매칭(impedance

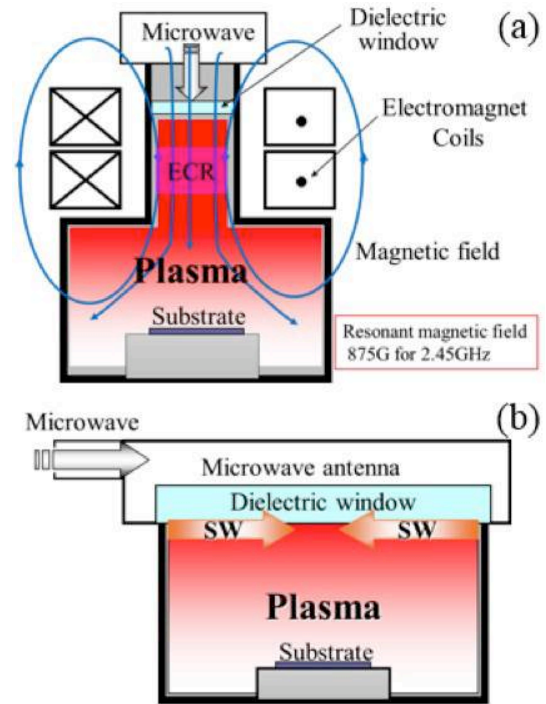
matching)이 가능하다.

그러나, 실제 산업분야에는 RF플라즈마가 널리 사용되고 있다. 이는 마이크로파 플라즈마의 다음과 같은 원리적인 문제점 때문이다.

- (1) 대면적 플라즈마 생성이 어렵다. RF플라즈마는 코일 또는 전극을 이용하여 간단히 대면적화를 할 수 있지만, 도파관으로 회로를 구성하는 마이크로파 플라즈마는 도파관 내에서 외부로 마이크로파를 방사(radiation)하는 주변에만 플라즈마가 발생하기 때문에 대면적화가 어렵다.
- (2) 전원 주파수에 의해 결정되는 cut-off밀도가 존재하게 된다. 플라즈마 밀도가 증가하면 플라즈마 유전율은 제로에 가까워지게 되는데, 플라즈마 유전율이 제로가 되는 순간 마이크로파는 플라즈마 표면에서 전반사를 하게 된다. 더 이상 전자파 에너지가 플라즈마에 들어갈 수 없게 된다. 이 순간의 플라즈마 밀도를 cut-off밀도라고 한다. 따라서 cut-off밀도이상의 고밀도 플라즈마를 생성할 수 없다. (여기서 마이크로파는 cut-off밀도 플라즈마 표면에서 전반사를 한다고 했으나, 실제로는 skin depth만큼 플라즈마 속으로 들어간다는 사실도 명심해두기 바란다.)

위 문제점들을 극복하기 위해 개발된 마이크로파 플라즈마가 ECR(electron cyclotron resonance) 플라즈마와 SWP이다. 그림 1에 두 플라즈마 장비의 모식도를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 ECR플라즈마는 외부자장 인가가 위한 전자석 코일이 필요하기 때문에 대면적화에 한계가 있다. 그에 비해 SWP는 단순한 구조로 구성되며 유전체창 면적을 넓히므로써 플라즈마를 대면적화 할 수 있어 차세대 프로세스 플라즈마로 잠재성이 주목받고 있다.

역사상 SWP 등장은 1960년대 이전으로 거슬러 올라간다. 그 시절에는 플라즈마와 유전체 경계면(plasma-dielectric interface)에 발생하는 전자파인 표면파의 전파에 관한 연구가 활발히 이루어졌다 [6]. 실용적인 SWP장비 개발은 1970년대에 들어와 M. Moisan을 중심으로 이루어졌다 [7]. 그때는 원주 모양의 플라즈마로 주로 광원에 응용되었다. 그림 1(b)와 같은 반도체 프로세스용 평판형 SWP는 1989년 Sumitomo Metal Industries, Ltd.의 K. Komachi에 의해 처음으로 개발되어 plasma etching



[Fig. 1] Schematic illustrations of (a) ECR plasma and (b) SWP apparatus for the generation of low-pressure overdense plasmas using microwaves.

및 ashing 장비로 시판되었다 [8]. 이후, 슬롯 안테나(slot antenna) 등 다양한 형태의 마이크로파 안테나를 이용한 SWP장비들이 개발되고 있다. K. Komachi는 SWP에 관한 연구 성과를 인정받아 1998년 동경대학에서 박사학위 받게 되었다. 필자와 SWP의 인연은 1999년에 그와 같은 연구실에 유학을 하면서 시작 되었다.

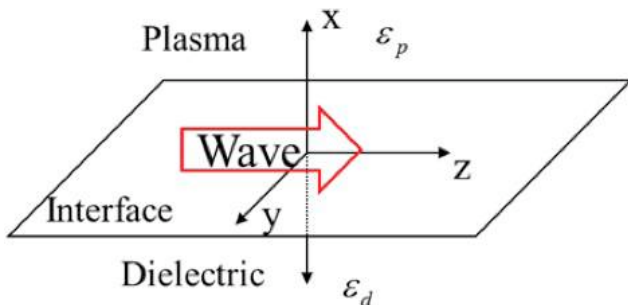
### 3. 플라즈마-유전체 경계면을 전파하는 전자파

마이크로파 전원을 이용하여 플라즈마를 생성하더라도, 전자파 에너지를 전자에 전달하는 원리에 따라 플라즈마 방전특성이 크게 달라지게 된다. SWP를 이해하고 원하는 응용 특성을 얻기 위해서는 먼저 플라즈마-유전체 경계면에 발생하는 표면파에 대해 이해해야 한다. 표면파의 물리적 정의는 유전율이 서로 다른 두 유전체의 경계면을 전파하는 모드의 전자파이다. 이제 한쪽 유전체가 플라즈마인 경우에 대해서 알아보자. 전원 주파수가 고정된 상태에서, 플라즈마 유전율은 전자밀도가 상승함에 따라

cut-off 밀도에서 제로가 되며 그 이상의 밀도에서는 마이너스 값을 가지게 된다. 마이크로파가 유전체창을 통해 플라즈마에 입사될 때, 전자밀도가 cut-off 밀도보다 낮으면 전자파는 volume wave로 플라즈마 깊숙이까지 침투한다. 반면 전자밀도가 cut-off 밀도보다 높으면 전자파는 단지 skin depth 정도만 플라즈마에 침투하며 플라즈마-유전체 경계면을 따라 전파하게 된다.

그림 2와 같이 플라즈마( $\epsilon_p$ )-유전체( $\epsilon_d$ ) 경계면을 전파하는 전자파는 이론상 전자밀도에 따라 세 가지 모드로 나누어진다. 상세한 수식 계산은 지면 관계상 생략한다(참고문헌9 참조).

경계면 방향(그림에서 z축)의 complex wave number는  $k = \beta + i\alpha$ 로 나타내며, 여기서  $\beta$ 는 전파상수(propagating constant),  $\alpha$ 는 공간 감쇠율(space damping rate)이다.  $\beta$ 와  $\alpha$ 는 플라즈마 유전율  $\epsilon_p$ 의 함수이며, 이는 전자밀도  $n_e$ 와 전자-중성입자 충돌주파수(electron-neutral collision frequency)  $\nu$ 의 함수로 나타내진다.  $\beta$ 와  $\alpha$ 를  $n_e$ 와  $\nu$ 에 대해 계산하면 그림 3과 같이 나타난다. 주파수는 2.45 GHz로, 유전체는 석영으로 가정하여 비유전율을 4로 두고 계산하였다. Cut-off 밀도( $n_c$ :  $7.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ) 이외에  $n_c(1+\epsilon_d)$ 에 또 하나의 모드 변경선이 있다는 걸 알 수 있다.  $n_c(1+\epsilon_d)$ 를 표면파 공진 밀도(surface wave resonance density)라고 하며, 유전체가 석영일 경우  $3.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 이다.  $n_c$ 보다 낮은 영역을 radiative mode,  $n_c$ 와  $n_c(1+\epsilon_d)$ 의 사이를 evanescent mode,  $n_c(1+\epsilon_d)$ 보다 높은 영역을 surface mode라고 한다. Radiative mode에서의 전자파는 플라즈마 깊숙이 침투한다. Evanescent mode에서는 skin depth 정도 침투하고 경계면에서 강하게 감쇠한다. Surface mode에서는

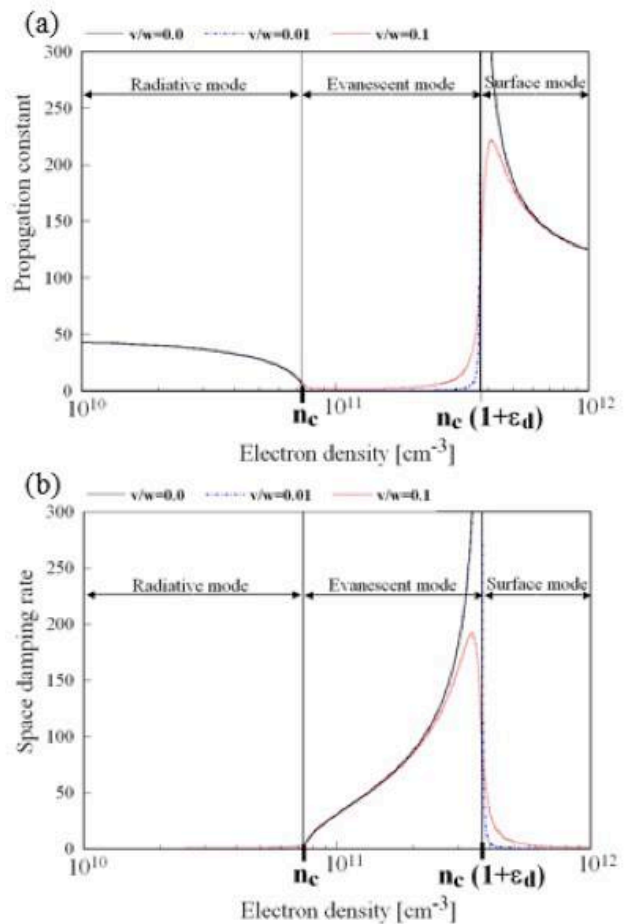


[Fig. 2] A single interface between a plasma and a dielectric.

빠른 위상속도로 경계면을 따라 전파한다.

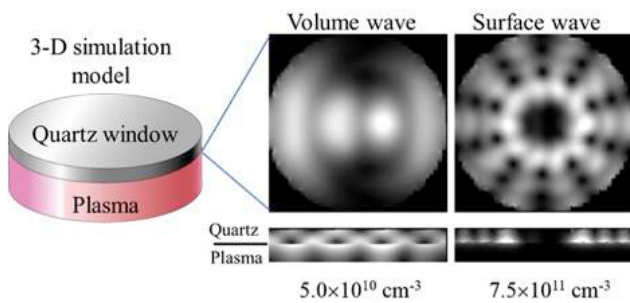
SWP 연구 분야에서는 통상적으로 플라즈마 밀도가  $n_c(1+\epsilon_d)$ 를 넘어서 전자파가 surface mode에 있을 때 SWP 발생조건을 만족했다고 한다. 그리고  $n_c(1+\epsilon_d)$ 를 표면파 cut-off 밀도라고도 한다. 플라즈마내 전자밀도가 표면파 cut-off 밀도 이상이 되어 surface mode에서 플라즈마가 유지 되었을 때 SWP 특유의 방전특성을 얻을 수 있다.

위에서 기술한 volume wave와 표면파에 대한 이해를 돕기 위해 그림 4에 석영창과 플라즈마 경계면에서 마이크로파 전계 분포를 나타낸다. 전계분포는 FDTD (finite-difference time-domain)법을 이용해서 개발한 3차원 시뮬레이션 코드로 계산하였다 [1]. Volume wave



[Fig. 3] (a) Propagation constant and (b) space damping rate of the waves propagating along the single dielectric-plasma interface with respect to electron densities and collision frequencies





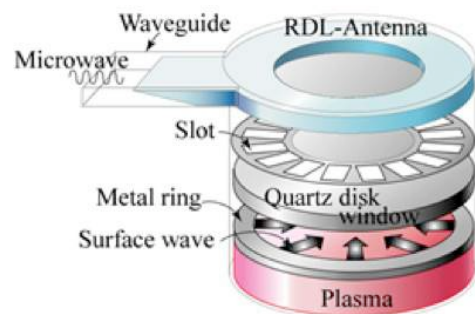
[Fig. 4] Electric field distributions in plasmas for a volume wave mode and a surface wave mode [1].

는 전계가 석영창 경계면에서 플라즈마 깊숙히 침투하는 것을 알 수 있다. 표면파는 전계가 석영창 경계면에서 강하게 집중되며 플라즈마 내부로는 들어가지 않는다.

#### 4. 표면파 플라즈마의 방전특성

현재 다양한 방식의 마이크로파 안테나를 이용하여 많은 SWP장비가 개발되어 있으나, 기본 방전특성은 크게 다르지 않는다. SWP 방전특성은 안테나 구조보다 유전체 창 경계면에 생성되는 SW-excited plasma 영역에 의해 크게 좌우된다.

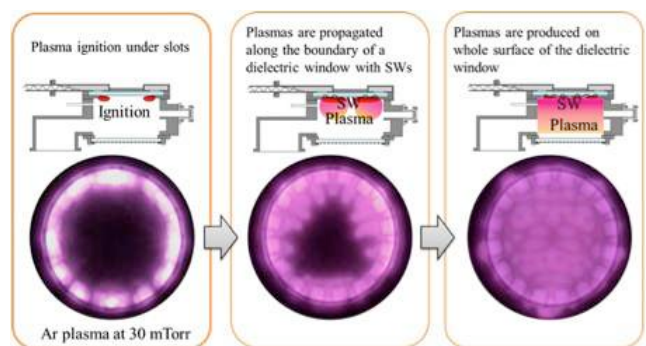
초기에 개발된 평판형 SWP장비[8]는 도파관 하부의 전면을 오픈하여 마이크로파를 방사하는 방식이었다. 그러나 도파관의 오픈 면이 넓으면 플라즈마와 마이크로파의 coupling에서 생기는 교란이 마이크로파 회로와 전원부에 크게 영향을 주게 된다. 이 영향이 다시 플라즈마와 마이크로파의 coupling에 악영향을 미치게 되고, 결국 교란 현상은 점점 커져 플라즈마가 불안해지는 문제점이 생기게 된다. 최근에는 도파관 하부면에 슬롯 안테나(slot antenna)를 설치하여 마이크로파를 방사하는 방법이 사용되고 있다. 또한 복수의 슬롯 안테나(multi-slot antenna)를 나열하여 대면적화를 실현하고 있다. 그림 5는 직사각형 모양의 슬롯 안테나 16개를 도파관 하면에 나열하여 직경 340 mm의 챔버에 균일한 플라즈마를 생성하는 SWP장비의 모식도를 나타낸다. 링 모양 도파관 내에 입사한 마이크로파는 정재파(standing wave)를 형성한다. 정재파의 위치에 맞추어서 슬롯 안테나를 반 파장 간격으로 나열하고 있다. 도파관 내부는 테프론으로



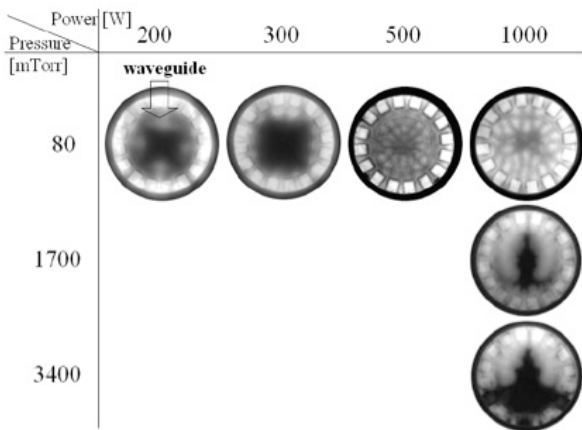
[Fig. 5] Schematic illustration of a SWP apparatus using a ring dielectric line and multi-slot antennas.

채워져 있다. 테프론은 waveguide 역할을 하여 마이크로파 방사분포를 균일하게 해 주는 역할을 한다. 플라즈마가 생성 되는 과정을 나타낸 모식도와 플라즈마 발광 사진을 그림 6에 나타내었다. 슬롯 안테나 아래 부분에서 초기방전이 일어나 플라즈마가 발생한다. 그리고 플라즈마와 석영창 경계면에 표면파가 생성된다. 발생한 플라즈마는 표면파와 함께 석영창 표면을 따라 전면으로 퍼져나간다. 석영창 표면을 따라 전파되는 표면파는 금속 챔버 벽을 경계조건(boundary condition)으로 고유 모드(proper mode)를 형성한다. 그림 6의 사진에서도 알 수 있듯이 표면파 모드는 플라즈마 발광 패턴으로도 관찰된다.

표면파의 고유 모드는 마이크로파 전력과 챔버 내 압력에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다. 또한 전자밀도와 충돌주파수(electron-neutral collision frequency)의 함수로 맥스웰 방정식과 플라즈마 관련 방정식을 이용한 이



[Fig. 6] Schematic illustrations of the plasma production progress and pictures of plasma optical patterns in the SWP apparatus shown in Fig.5.

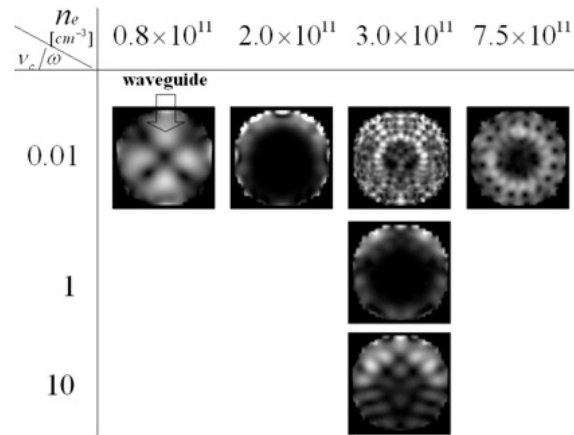


[Fig. 7] Pictures of plasma optical emission patterns which are produced near a quartz window in the SWP apparatus shown in Fig.5 [1].

론계산과 시뮬레이션에 의해 재현되어 있다 [1]. 그림 7과 그림 8에 마이크로파 전력과 압력 변화에 따른 플라즈마 발광 패턴 사진과 3차원 시뮬레이션에 의해 계산된 전자밀도와 충돌주파수 변화에 대한 전계분포를 각각 나타낸다. 이런 관계를 이해하게 되면 플라즈마 발광 패턴을 관찰하는 것만으로도 사용중인 SWP장비의 방전특성에 대한 많은 정보를 얻을 수 있다.

전자밀도에 대한 표면과 모드의 변화는 연속적이 아니라 갑작스럽게 변하는데 마치 계단과 같은 모양을 하게 된다. 이를 모드 점프라고 한다. 플라즈마를 생성한 후 마이크로파 전력을 서서히 상승시키면, 표면과 모드가 갑작스럽게 변하는 순간이 있다. 이때 플라즈마 내부에서는 전자밀도가 계단을 상승하듯이 점프를 하게 된다. 모드 점프가 일어나면 특성임피던스에도 영향을 주게 되어 매칭용 튜너를 다시 조정해 주어야 한다. 실험시 플라즈마 상태의 모드 점프가 일어나는 경계조건에 있게 되면 임피던스 매칭이 되지 않아, 플라즈마 발광이 형광등처럼 깜박이게 되고 불안한 상태가 된다. 그 결과 CVD응용시 박막 합성의 재현성도 나빠진다. SWP를 사용시에는 이 모드 점프를 피해서 운전하는 것이 중요하다.

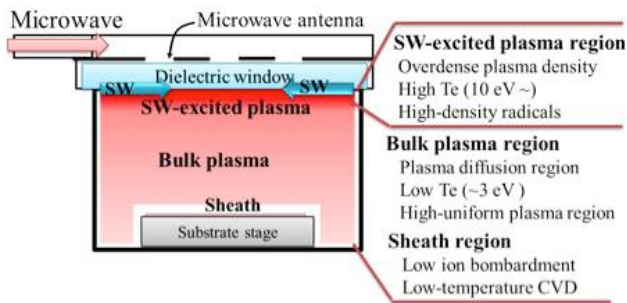
석영창 부근에서 발생한 SW-excited plasma는 bulk plasma영역으로 확산되어 반응챔버 전체에 플라즈마가 생성되게 된다. SW-excited plasma영역에서는 전자밀도 분포가 표면과 모드 패턴에 영향을 받지만, 석영창에서 멀어질 수록 확산현상에 의해 그 영향이 약해진다. 한



[Fig. 8] Electric field distributions in plasmas near a quartz window of the SWP apparatus shown in Fig.5. They are calculated using a three-dimensional simulation code [1].

편, 챔버 벽 근처에서는 재결합에 의해 전자밀도가 급격히 낮아지게 된다. 이들 현상이 균형을 이루어 챔버 내 플라즈마 공간분포가 결정되게 된다. 저압 SWP에서는 일반적으로 석영창에서 50 ~ 200 mm정도 떨어진 곳에서 균일한 분포가 얻어지고 있다.

SWP는 전자온도에 있어서 특이한 공간 분포를 가진다. SW-excited plasma영역에서는 표면파에 의해 강하게 가열 되기 때문에 10 eV 이상의 높은 전자온도를 가진다. 반면, bulk plasma영역에서는 DC플라즈마에 가까운 3 eV 이하의 낮은 전자온도를 가진다. 석영창에서 20 ~ 30 mm정도 떨어진 곳에서 급격히 전자온도가 낮아지는 분포를 가진다. 이와 같은 전자온도 분포가 형성되는 원리를 간단히 설명하면 다음과 같다. 플라즈마에서 유전체 창쪽으로 확산하는 전자들은 플라즈마-유전체 경계면에서 강한 표면과 전계에 의해 가속되어 높은 에너지를 얻는다. 이들 전자들은 플라즈마-유전체 경계면의 시스 전위(sheath potential)에 의해 플라즈마 쪽으로 반사되는데, 플라즈마 속으로 다시 들어온 높은 에너지 상태의 전자들은 이차 이온화(second ionization)를 일으킨다. 이에 의해 낮은 전자온도를 가진 플라즈마가 생성되어 확산하여 bulk plasma를 유지하게 된다. 그러나, 아직 불분명한 점이 많아 이에 대한 기초 연구가 더 필요한 상황이다. 실제 실험시 발생한 플라즈마가 Cut-off밀도보다 낮은 영역인 radiative mode에 있게 되면 마이크로파 전계가 volume wave로 플라즈마 깊숙이 기판까지 침투하게

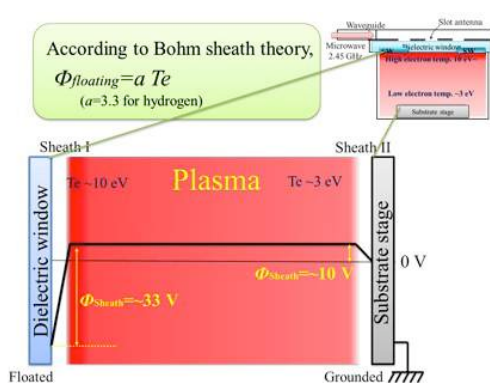


[Fig. 9] Spatial plasma characteristics of a SWP-CVD apparatus

되어 bulk 플라즈마 내의 전자온도도 높아진다. 외부 운전 조건은 같더라도 CVD 재현성이 나빠지므로 주의해야 한다.

상기 SWP 방전특성을 그림 9에 정리하여 나타내었다. 이런 방전특성은 탄소재료합성 CVD용 플라즈마로서 최적의 조건을 제공할 수 있게 된다.

다음은 전위 분포에 대해 살펴보자. SWP-CVD응용에 있어서 중요한 방전특성 중의 하나가 전위 분포이다. 전자온도가 공간적으로 불균일한 SWP는 그림 10에 나타내는 것과 같이 특이한 전위 분포를 가지고 있다. 전위 분포는 Bohm sheath criterion를 이용하여 이론적으로 계산할 수 있다. SW-excited plasma영역의 전자온도를 10 eV로, bulk plasma 영역의 전자온도를 2~3 eV로 하고, 가스는 수소를 사용했다고 가정해 보자. Floating potential은 전자온도에 의해 결정 되기 때문에, 유전체창 표면에서는 30 V를 넘는 높은 시스 전위가 형성된다. 한편 bulk plasma영역에서는 낮은 6~10 V 정도의 시스 전

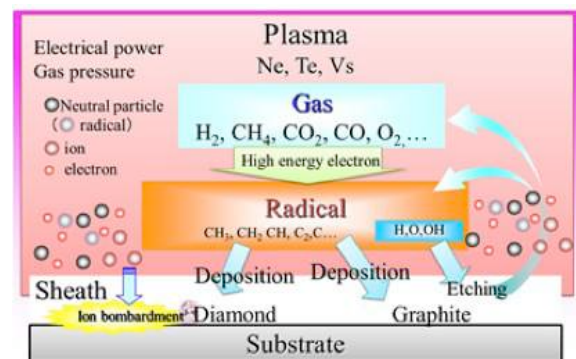


[Fig. 10] Spatial distributions of potentials in a SWP apparatus.

위가 형성된다. 두 영역의 시스 전위 차이 때문에 플라즈마와 접하고 있는 금속 챔버벽을 통해서 두 영역으로 흐르는 net current가 유도된다. Net current는 플라즈마와 접하고 있는 금속 면적에 비례한다. 실제 CVD 실험 중에는 탄소 부산물이 챔버벽에 증착을 하게 되는데, 이에 의해 net current가 변하게 된다. Net current가 변하면 플라즈마 공간 전위 (plasma space potential)가 변하게 된다. 조건에 따라서는 30 V이상으로 올라가는 경우도 있다. 이온은 높은 전위 때문에 시스 영역에서 더욱 강하게 가속되며 기판에 대한 이온충격 에너지가 높아지게 된다. 그 결과, 박막 형성에 악영향을 미치게 된다. NCD박막 합성시에는 시스 전위가 15 V 이상이면 성장이 어려운 것으로 알려져 있다. SWP 사용해 재현성 있게 박막을 안정적으로 생성하기 위해서는 전위 분포를 모니터링하고 일정하게 유지되도록 장비를 관리하는 것이 중요하다. 더 자세한 내용은 참고문헌[2]와 [5]를 참조하기 바란다.

## 5. 탄소 나노재료 합성을 위한 플라즈마의 최적 조건

탄소 나노재료 합성용 플라즈마로서 필요한 최적 조건에 대해 살펴보자. 그림 11에 플라즈마 CVD에 의한 다이아몬드 박막이 생성 과정을 도식화하였다. 플라즈마 내의 원료가스 ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$  등)는 높은 에너지 상태의 전자에 의해 라디칼로 분해 된다. 생성된 라디칼들은 확산에 의해 기판 표면에 도달하며, 기판 표면을 따라 이동하면서 화학적으로 재결합하여 탄소자료를 생성시킨다. 이때  $sp^3$ 결합 구조의 다이아몬드 성분과  $sp^2$ 결합 구조의 그래파이트 성분이 동시에 생성된다. 그래파이트 성분은



[Fig. 11] Schematic illustration of the growth process of diamond films in a plasma CVD.



수소와 산소계 라디칼에 의해 선택적으로 에칭되어 다시 가스 상태로 되돌아간다. 결과적으로 다이아몬드만 남아 박막이 생성되게 된다. 이때 플라즈마 내에서 생성된 이온은 시스 전위에 의해 가속되어 기판표면에 충돌하게 되는데, 성장중인 다이아몬드를 그래파이트 성분으로 바꾸는 등 박막의 질을 나쁘게 한다. 따라서 카본 나노재료 합성에 필요한 플라즈마의 최적 조건은 다음과 같이 정리된다.

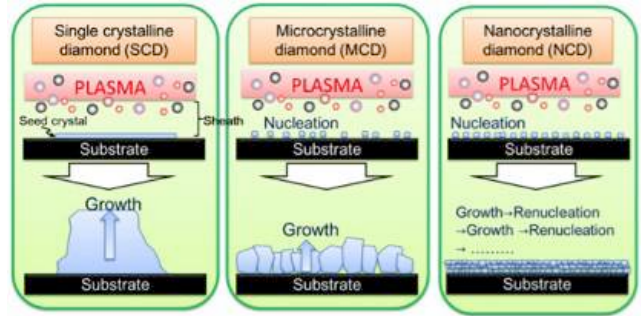
- (1) 원하는 재료 합성에 필요한 라디칼을 고밀도로 생성하기 위해 높은 전자온도를 가질 것.
- (2) 성장 중의 박막에 이온충격을 줄이기 위해 낮은 전자온도를 가질 것 (이온충격 에너지는 전자온도의 함수이다. Bohm presheath criterion를 참조하기 바람).
- (3) 공간적으로 균일한 전자밀도 분포를 가질 것.

따라서, 한 챔버 내에 낮은 전자온도영역과 높은 전자온도영역을 동시에 가지며 대면적에 균일한 플라즈마를 고밀도로 생성시킬 수 있어야 한다. 위에서 언급한 것과 같이 SWP는 카본 나노재료 합성에 필요한 최적의 특성을 가지고 있다.

## 6. 표면과 플라즈마를 이용한 나노크리스탈 다이아몬드 박막 합성

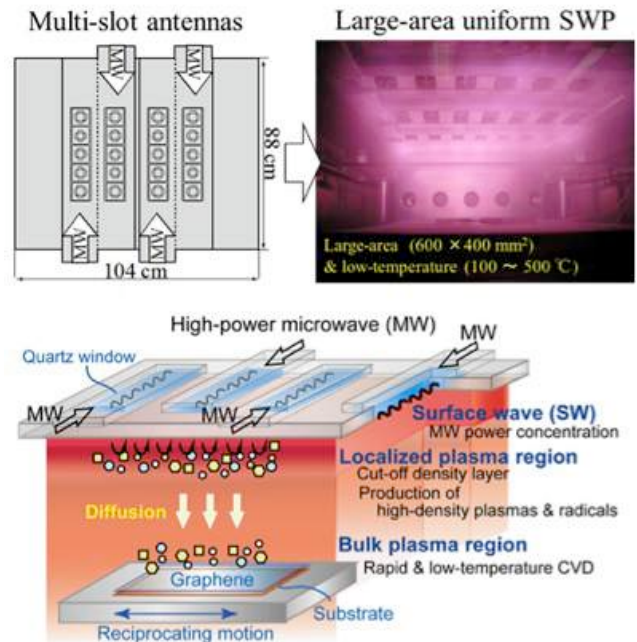
CVD합성 다이아몬드는 박막의 결정 구성에 따라 single crystalline diamond(SCD)와 poly crystalline diamond로 나뉘어진다. Poly crystalline diamond는 박막을 구성하는 결정 크기에 따라 microcrystalline diamond(MCD)와 nanocrystalline diamond(NCD)로 분류된다. 저압 플라즈마 CVD를 이용한 다이아몬드 박막 합성의 시작은 1980년대로 거슬러 올라간다. 그러나 NCD 박막이 주목을 받게 시작한 것은 근래에 들어서이다. NCD 박막은 10~100 nm 크기의 결정에 의해 구성되어 아주 평탄한 표면을 가지고 있어 박막 표면의 연마 과정없이 바로 응용할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다. 또한 기계적·광학적 특성이 뛰어나며, 반도체 특성이 우수하여 NCD를 기반으로한 신소재 개발 연구가 활발히 이루어지고 있다.

이들 다이아몬드 박막의 제작 과정은 그림 12에 나타난 것처럼 각각 다르다. SCD는 미리 준비한 단결정 다이아몬드를 플라즈마 CVD를 통해 크게 성장시킨 다음 슬라



[Fig. 12] Growth processes of diamond films in plasmas

이스하여 박막으로 제작한다. MCD는 초기에 생성된 핵(nucleation)이 수직으로 크게 성장하여 박막을 형성한다. NCD는 1차 생성된 핵이 성장하다가 어떤 요인(적당한 이온충격 등)에 의해 성장을 멈추고, 2차 핵 생성이 다시 이루어져 성장하고 멈추는 과정을 지속적으로 반복하여 촘촘하고 평탄한 박막을 형성한다. 양질의 원하는 다이아몬드 박막을 합성하기 위해서는 기판 표면의 핵생성 촉진 처리(nucleation enhancing pretreatment) 등, 플라즈마 이외의 중요한 기술들이 많이 필요하다. 여기서는

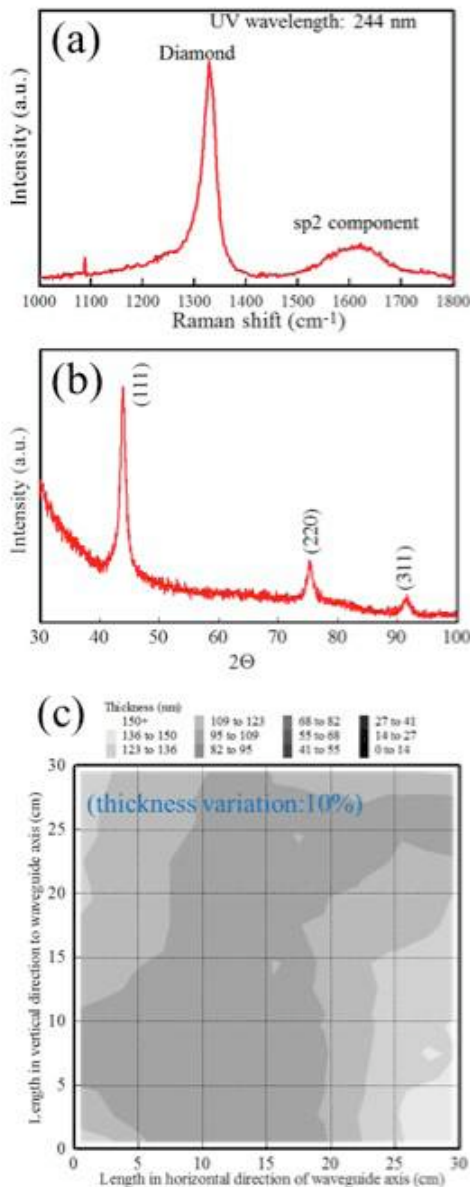


[Fig. 13] Large-area low-temperature SWP-CVD system for the synthesis of carbon nanomaterials.

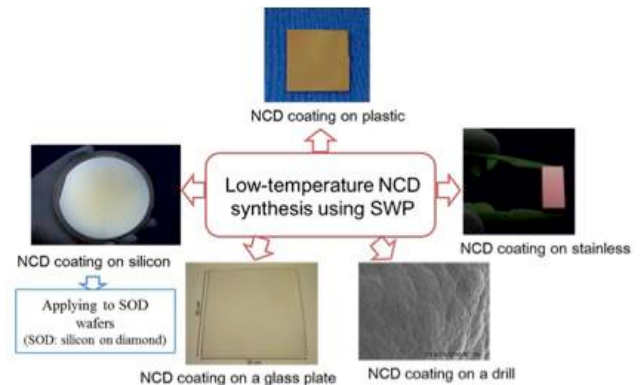


지면 관계상 상세한 설명은 생략한다.

본 연구에서는 독자 개발한 마이크로파 멀티 슬롯 안테나를 이용하여 대면적 저온 SWP-CVD 시스템을 구축하였다 [3]. 그림 13에 400 mm × 600 mm 사이즈의 대면적 SWP-CVD 시스템을 나타낸다. 이 시스템을 이용하여 300도 이하의 기판온도에서 300 mm × 300 mm의 유리판 표면에 균일한 NCD박막 코팅에 성공하였다. 원료가스로는  $H_2(90\%) / CH_4(5\%) / CO_2(5\%)$  의 혼합가스가 사용



[Fig. 14] (a) UV Raman spectrum, (b) XRD spectrum and (c) thickness distribution of a deposited NCD film on a borosilicate glass plate using a low temperature SWP-CVD system [3].



[Fig. 15] Nanocrystalline diamond films coated on various substrates using the low temperature SWP-CVD technology.

되었다.

그림 14에 (a) UV라만 스펙트럼, (b) XRD(X-ray diffraction) 스펙트럼, (c) 박막두께의 분포를 나타낸다. 유리기판 표면에 균일한 두께로 코팅이 되어 있는 것을 알 수 있다. UV 라만 (laser wavelength: 244 nm) 스펙트럼에서  $1332\text{ cm}^{-1}$ 의 강한 다이아몬드 피크가 관찰되어 양질의 다이아몬드 박막이 생성된 것을 알 수 있다. 또한  $1600\text{ cm}^{-1}$  주변에 약하게  $sp^2$ 결합의 그래파이트 피크가 보이는데, 이는 NCD박막을 구성하는 결정들 사이에 포함된 그래파이트 성분들에 의한 것으로 일반적으로 10%이하의 성분이 포함되어 있는 것으로 알려져있다. 이들 그래파이트 성분이 NCD박막의 전기적 특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. XRD 스펙트럼에서는 다이아몬드 결정 (111), (220) 그리고 (311)의 피크가 나타나고 있다. Scherrer's equation을 이용하여 (111) 피크의 FWHM (full width at half maximum)로 부터 계산된 결정사이즈는 7~15 nm이다. 박막 평단도(Ra)는 11 nm이다. 박막 두께 분포 변화율은 10%이내 이다.

또한 저온 SWP-CVD 기술을 이용하여 플라스틱 표면에 열적 손상없이 NCD코팅에 성공했다 [10]. 그 외 스텐레스 금속과 마이크로 가공용 드릴 등의 표면에도 NCD코팅을 성공했다. 그리고, 차세대 반도체 기판으로 주목 받고 있는 SOD(silicon on diamond)기판의 생성에도 성공했다. 그림 15에 저온 SWP-CVD를 이용한 NCD코팅 예를 나타낸다.

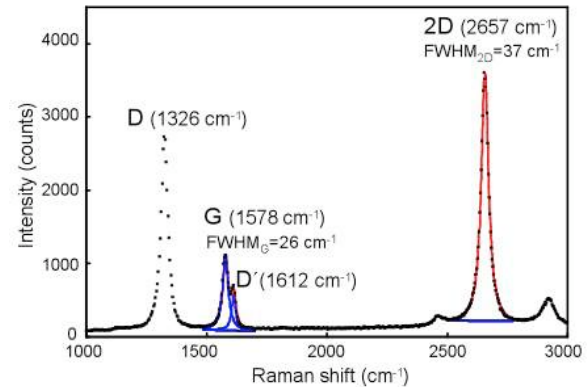
## 7. 표면과 플라즈마를 이용한 그래핀 박막 합성

그래핀은  $sp^2$  결합을 하고 있는 원자 한 개의 두께를 가진 카본 시트로 정의된다. 그러나 단결정 그래핀 박막을 1 mm 이상의 대면적으로 생성하기 어렵기 때문에 실제 응용에서는 수층으로 이루어진 다결정 그래핀 박막 (few layer graphene film)이 널리 사용되고 있다. 이하 그래핀 박막은 수층 다결정 그래핀 박막을 칭한다.

본 연구에서는 그림 13에 나타난 SWP-CVD 시스템을 이용하여 대면적 그래핀 박막을 400도 이하 저온합성에 성공하였다 [4]. 그래핀을 2차원 박막 형태로 합성하기 위해서는 금속 촉매 기판이 필요하며 copper (Cu), nickel (Ni), ruthenium (Ru), iridium (Ir) 등이 사용되고 있다. 여기서는 Cu 호일을 기판으로 사용하여 그래핀 박막을 합성하였다. 원료가스로는  $CH_4$  / Ar /  $H_2$  혼합가스를 사용했다. 합성시간은 30초에서 3분정도이다. 합성시간에 따라 그래핀 박막의 층수가 제어된다.

그래핀 박막의 평가에는 라만분광측정법이 널리 사용되고 있다. 그래핀의 라만 스펙트럼에 있어서 주요 피크는 D 밴드 ( $1350\text{ cm}^{-1}$ 부근), G 밴드 ( $1582\text{ cm}^{-1}$ 부근), 2D 밴드 ( $2680\text{ cm}^{-1}$ 부근), 그리고 D' 밴드 ( $1620\text{ cm}^{-1}$ 부근)이다. D 밴드는 카본 정육각형 구조의 결함에서 기인하는 것으로 그래핀 시트의 경계면에서 강하게 나타난다. G 밴드는 카본의 정상적인 정육각형 구조( $sp^2$ 결합)에서 기인한다. 2D 밴드는 D 밴드의 overtone에 의한 것이다. D' 밴드도 결함에서 기인한다. 이들 밴드들의 위치는 라만분광측정에 사용하는 레이저 파장에 따라서 바뀌기도 한다. 라만 스펙트럼에서 2D 밴드 위치의 스프트정도, FWHM 값, 2D 밴드와 G 밴드의 발광 세기비 등을 평가하여 합성된 그래핀 상태에 대한 정보를 얻을 수 있다. 그래핀의 라만분광측정에 관한 많은 논문들이 발표되어 있다. 상세한 내용은 문헌을 참고하기 바란다.

그림 16에 SWP-CVD에 의해 저온 합성된 그래핀의 전형적인 라만 ( $638\text{ nm}$  laser) 스펙트럼 예를 나타낸다. G 밴드와 2D 밴드가 명확하게 나타나 있으면 작은 FWHM 값을 보여주고 있어, 결정성이 좋은 그래핀이 성장해 있는 것을 알 수 있다. 그러나, 강한 D 밴드와 D' 밴드가 나타나고 있는 것을 보아 결함이 많은 상태라는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 TEM (transmission electron

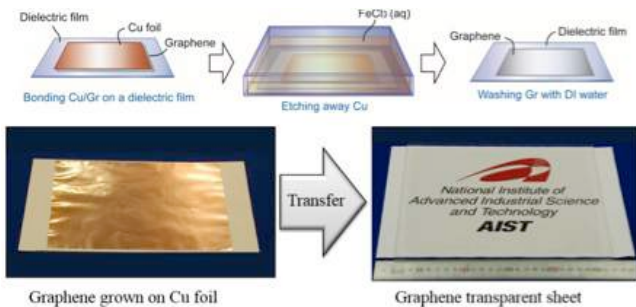


[Fig. 16] Typical Raman spectrum of a graphene-based film deposited on a Cu foil using a low temperature SWP-CVD system.

microscope)으로 그래핀 박막 단면을 관찰한 결과, 그래핀 박막을 구성하는 결정들이 크게 성장하지 못하고 수십 nm 사이즈의 카본나노시트로 구성되어 있는 것을 알 수 있었다.

현재 SWP-CVD에 의해 생성한 그래핀 박막을 이용하여 투명전극, 플렉시블 히터 등의 응용 기술을 개발하고 있다. Cu기판에 생성된 그래핀 박막은 그림 17에 나타난 것처럼 전사 프로세스를 통해 유전체 기판에 옮겨져 투명전극 등으로 응용된다. SWP에 의해 저온 합성된 그래핀 투명전극은 광투과율 80%에 면저항  $10^3 \sim 10^4\ \Omega/\text{sq}$ 의 특성을 나타내고 있다. 하지만, 열CVD에 의해 합성된 그래핀에 비해 특성이 많이 떨어지고 있는 현실이다. 저온 플라즈마 CVD가 그래핀 합성 방법으로 산업화되기 위해서는 결함이 적은 양질의 그래핀 생산이 가능한 핵기적인 플라즈마 기술 개발이 절실한 상황이다.

다음은 플라즈마 CVD에 의해 Cu기판 표면에 그래핀이 성장되는 과정을 살펴보자. 실제 플라즈마 CVD에서는 플라즈마 내의 방전특성, 시스 영역에서의 화학적·물리적 반응, 기판 계면 상태 및 반응 등에 따라 glassy carbon, carbon nanowall, carbon nanoflake 등이 생기기도 한다. 여러 문헌을 참고로 검토할 수 있는 박막 형성 루트를 그림 18에 도식화 하였다. 그림에서 오른쪽이 그래핀 박막 형성 루트이다. 먼저 기판 표면에 고밀도로 핵이 생성된다. 기판 계면을 따라서 확산하던 카본계 라디칼이 핵들에게 공급되어, 핵들이 기판 계면을 따라 카본 시트로 성장한다. 각각의 카본 시트들은 서로 부딪쳐 성장을 멈



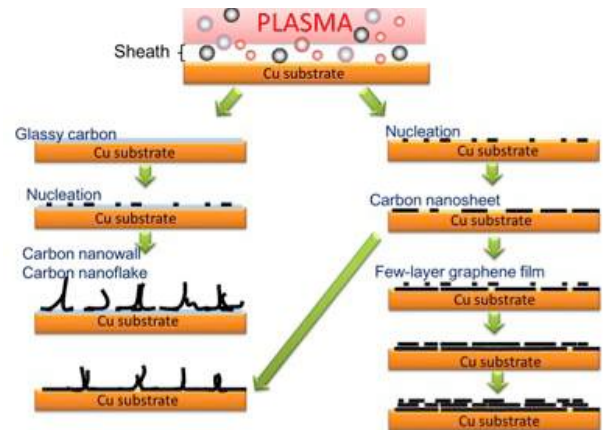
[Fig. 17] Transfer process of deposited graphene films on Cu substrates to dielectric substrates.

추고 제1층 그래핀 박막이 완성된다. 제1층 그래핀 위에 제2의 핵생성이 일어나고, 같은 성장과정을 거쳐 제2층 그래핀 박막이 형성된다. 이 과정이 반복적으로 일어나 복수층의 그래핀 박막이 생성되게 된다. 이때, 그래핀 층이 늘어날수록 CVD반응 공간이 Cu 계면에서 멀어져 금속 촉매 효과가 약해진다. 이 때문에 층이 늘어나면 그래핀 시트들의 사이즈가 작아지고 carbon flake로 성장될 가능성이 커진다.

양질의 그래핀을 안정적으로 생산하기 위해서는 그림 18에 나타난 반응 루트들을 이해하고 제어하는 기술이 필요하다. 이를 위해 플라즈마 방전특성, CVD특성, 시스템 내의 반응, 기판 계면에서의 반응, 합성된 재료특성에 대한 상호관계를 해명하는 연구들이 더욱 이루어져야 한다. 실험적 방법으로는 관찰하기 어려운 반응들에 대해서는 계산과학을 이용한 시뮬레이션 연구가 필요하다. 이 분야의 활발한 연구도 기대되고 있다.

## 8. 결론

이상에서, 21세기 카본 나노재료 산업을 실현시킬 저온·대면적·고속 합성 기술로 주목받고 있는 SWP-CVD기술 전반에 대해서 살펴보았다. SWP는 최적의 CVD 특성을 제공할 수 있으면, 간단한 구조로 고밀도·대면적화가 가능하기 때문에 양질의 카본 나노재료를 대량생산할 수 있는 기술로 향후 발전이 기대되어 진다. 그러나, 산업용 기술로서는 아직 연구 단계에 있으며, 실



[Fig. 18] Growth process of graphene films in plasmas

용화까지는 해결해야 할 연구 과제들이 많이 남아있다. SWP 특성은 여러 요소들이 연계적으로 작용하여 결정되며 그 특성이 유동적으로 변하기 때문에 양질의 박막을 안정적으로 생산하기 위해서는 방전특성 - CVD특성 - 박막특성의 상호관계에 대해 이해 한 후, 플라즈마 및 CVD반응을 모니터하고 제어하는 기술이 필요하다. 플라즈마를 이용한 카본 나노재료의 저온 건식합성 기술이 성공적으로 개발 된다면, 기존의 실리콘 기반 생산 라인에 바로 호환 할 수 있어, 카본 나노재료 산업 실현이 더욱 앞당겨질 것으로 기대된다. 또한 이 분야에서 세계적 경쟁우위에 설 수 있을 것이라 전망된다.

## References

- [1] J. Kim, T. Itagaki, M. Katsurai, Electrical Engineering in Japan, **145** (2), 10 (2003).
- [2] J. Kim and M. Katsurai, J. Appl. Phys., **101**, 023301 (2007).
- [3] J. Kim, K. Tsugawa, M. Ishihara, Y. Koga, M. Hasegawa, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 015003 (2010).
- [4] J. Kim, M. Ishihara, Y. Koga, K. Tsugawa, M. Hasegawa, S. Iijima, Appl. Phys. Lett. **98**, 091502 (2011).
- [5] J. Kim, H. Ohsaki, and M. Katsurai, IEEE Trans. Plasma Sci., **43**, 480 (2015).
- [6] W. P. Allis, S. J. Buchsbaum, and A. Bers, "Waves in anisotropic plasmas", MIT Press, Cambridge, Massachusetts (1963).
- [7] M. Moisan, C. Beaudry, and P. Leprince, Phys. Lett. **50A**, 125 (1974).
- [8] K. Komachi and S. Kobayashi, J. Microwave Power and Electromagnetic Energy, **24**, 140 (1989).
- [9] Y. M. Aliev, H. Schluter, and A. Shivarova, "Guided-wave-produced plasmas", Springer-Verlag (2000).
- [10] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga, M. Hasegawa, Physical Review B, **82**, 125460 (2010).