

# 1 2차원 소재 위 고품위 원자층 박막 증착을 위한 상압 플라즈마 기반 표면 활성화 기술

글\_강명훈 석사과정 · 이태훈 교수 | 광운대학교 전기공학과

## 1. 서론

사물 인터넷(IoT) 기술이 보편화되는 4차 산업혁명 시대가 도래하면서 임의의 모양을 갖는 물체, 건물, 인간 등에 부착되어 다양한 신호를 감지할 수 있는 유연 전자소자 및 웨어러블 센서 기술의 중요성이 크게 증가하고 있다. 우수한 유연성을 갖는 유기물질, 나노선이나 나노튜브 형태의 1차원 물질, 그래핀 및 전이 금속 칼코겐화합물을 포함하는 2차원 물질 등이 유연 전자소자 및 센서용 신소재로서 활발히 연구되고 있다. 특히 2차원 소재를 대면적으로 합성할 수 있는 화학기상증착법이 개발됨에 따라 2차원 소재를 활용한 다양한 소자의 상업화 가능성은 크게 향상되었으며 관련 시장은 지속적으로 증가하고 있는 추세이다.

대표적인 2차원 소재인 그래핀은 우수한 기

계적 유연성 [1], 전하 이동도 [2], 비표면적 [3] 및 생체 적합성 [4]으로 인해 차세대 유연 전자소자 [5,6] 및 웨어러블 바이오센서 [7] 개발에 응용되고 있다. 그래핀을 이용하여 전계효과 트랜지스터, 전계효과 기반 센서, 커패시터 등을 개발하기 위해서는 그래핀 위 유전 박막의 증착 기술이 필요하다.

하지만 그래핀 표면의 화학적 비활성으로 인해 화학적 결합을 통해 유전 박막을 증착하는 공정의 적용이 제한된다. 특히, 매우 얇고 균일한 고품질 박막을 증착할 수 있는 화학적 증착 기법인 원자층증착(atomic layer deposition; ALD) 공정을 이용할 경우에도 그래핀 위에 균일한 박막을 증착하는 데에 어려움이 발생한다 [8].

이를 해결하기 위해 그래핀의 표면을 화학적으로 활성화하는 기술이 필요하며 관련 연

구들이 지속적으로 진행되고 있다. 기존 연구들은 습식 화학처리, 열 산화 처리, 진공 플라즈마 등의 공정을 이용하여 2차원 소재인 그래핀의 표면을 활성화할 수 있음을 보였다 [9,10]. 하지만 이러한 표면 활성화 공정이 그래핀 표면 활성화에 그치지 않고 그래핀을 식각하여 소자 제작을 불가능하게 하거나 그래핀의 전기적 성능을 크게 감소시키는 문제점들이 남아있다. 따라서 그래핀의 식각을 야기하지 않고 그래핀 표면을 화학적으로 활성화하는 기술 개발이 매우 중요함을 알 수 있다 [11].

본고에서는 그래핀의 전기적 특성 저하를 최소화함과 동시에 표면을 활성화 할 수 있는 기술로서 상압 플라즈마 기술을 소개하고자 한다. 또한 표면 활성화 공정과 박막 증착 공정이 그래핀의 전기적 특성에 미치는 영향을 자세히 살펴보고 표면 활성화와 박막 증착 과정에서 발생하는 현상에 대한 이해를 높이고자 한다. 표면 활성화 공정과 박막 증착 공정은 그래핀의 전기적 성능을 크게 변화시키는 공정이다 [11,12]. 표면 활성화 공정에 의해 형성된 작용기에 의하여 그래핀의 페르미 준위가 이동하는 도핑효과가 발생한다. 또한 그래핀 표면 위에 박막을 증착하는 공정은 작용기를 제거하고, 그래핀을 대기의 노출로부터 차단하는 부동화 효과(passivation effect)를 발생시켜 전체적으로 그래핀의 도핑효과를 감소시키는 역할을 한다. 따라서 표면 활성화 공정과 박막 증착 공정에 따른 그래핀의 전기적 특성 변화에 대한 정확한 분석이 필수적이며 본문에서 보다 자세히 다룰 것이다.

## 2. 본론

### 2.1 그래핀 표면 활성화

그래핀의 기저면(basal plane)의 강력한  $sp^2$  탄소 결합은 화학적 비활성을 띤다. 반면 그래핀의 결정립계 및 원자 공극과 같은 결합들은 기저면에 비해 높은 화학적 반응성을 가져 ALD 박막 증착 시 결정립계와 원자 공극에서 주로 박막의 핵생성(nucleation)이 발생한다(그림 1). 이렇게 증착된 박막 유전층은 균일도가 매우 떨어지게 되어 누설 전류가 증가하고 유전율이 감소하는 문제가 있다. 따라서 균일한 박막 증착을 위해서는 ALD 공정 전에 그래핀의 표면을 화학적으로 활성화하는 공정이 매우 필수적이다.

표면 활성화 공정 전후의 그래핀 표면 특성 변화는 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 통해 분석할 수 있다. XPS 분석은 시료에 엑스선을 주사한 후 시료에서 방출된 광전자의 에너지를 측정하여, 물질을 이루는 특정 원소들

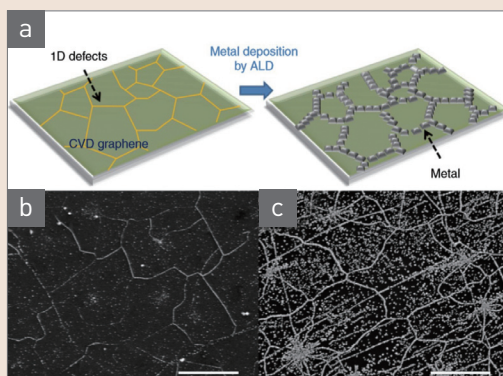


그림 1 ▶ [a] Schematic of ALD Pt growth on grain boundaries in graphene [13]. SEM images of ALD Pt films on graphene after (a) 500 ALD cycles and (c) 1,000 ALD cycles [13].

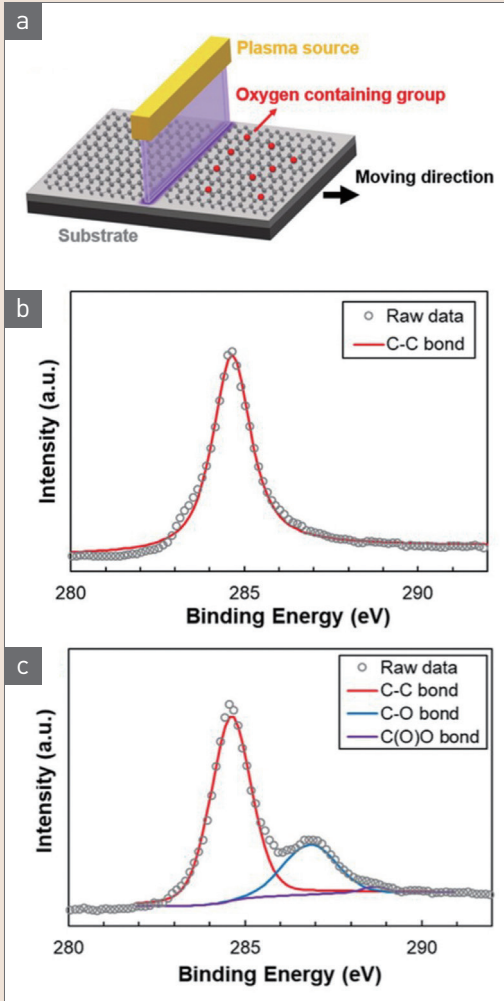


그림 2 ▶ (a) Schematic of atmospheric oxygen plasma treatment [11]. XPS spectra of (b) graphene and (c) atmospheric oxygen plasma treated graphene [11].

의 핵심부 전자의 결합 에너지를 측정하는 분석 기법이다. 또한 주변 원자와의 화학결합 종류에 따라 전자의 결합 에너지가 변하기 때문에 시료를 구성하는 원자들의 화학결합 종류까지 분석할 수 있다. XPS 분석 결과 표면 활성화 전 그래핀 표면은 단일 C-C 결합만을 가지고 있는 비활성 표면임을 확인할 수 있다(그림 2(b)).

그래핀 표면을 활성화하기 위한 표면 활성화 공정 중 습식 화학처리 공정은 그래핀을 크게 손상시켜 전기적 성능을 크게 감소시키고, 활성화 정도를 제어하기 힘든 문제점이 존재한다. 진공 플라즈마 기반 건식 표면 활성화 공정은 에너지가 강한 이온의 밀도가 높기 때문에 이온 충돌에 의한 그래핀 손상 및 식각 문제가 발생한다 [10]. 이를 해결하기 위해 높은 에너지의 이온 밀도가 적고 낮은 에너지의 라디칼 밀도가 높은 상압 플라즈마를 이용한 표면 활성화 기술이 연구되었다(그림 2(a)). 광학현미경 및 atomic force microscopy(AFM) 분석을 통해 상압 플라즈마 처리 후 그래핀이 식각되지 않았음을 보였다 [11]. 또한 XPS 분석을 통해 그래핀 기저면에 alkoxy group (C-O), carbonyl group (C=O), carboxyl group (O-C=O) 등의 화학적 작용기가 형성되는 것을 확인하였다(그림 2(c)).

이외에도 표면 활성화 공정에 의한 그래핀 식각 및 성능 저하 문제를 방지하기 위해 다양한 연구들이 진행되었다. 진공 플라즈마 처리를 이용하여 seed 그래핀 층을 활성화하고, 새로운 그래핀 위에 활성화된 seed 그래핀 층을 전사함으로써 그래핀 표면의 직접적인 활성화를 피하는 방법이 연구되었다 [10]. 그리고 그래핀 표면을 활성화하는 플라즈마 이온의 에너지를 낮추기 위해 그래핀을 플라즈마 소스로부터 일정 거리를 두고 위치시키는 방법이 보고되었다 [14].

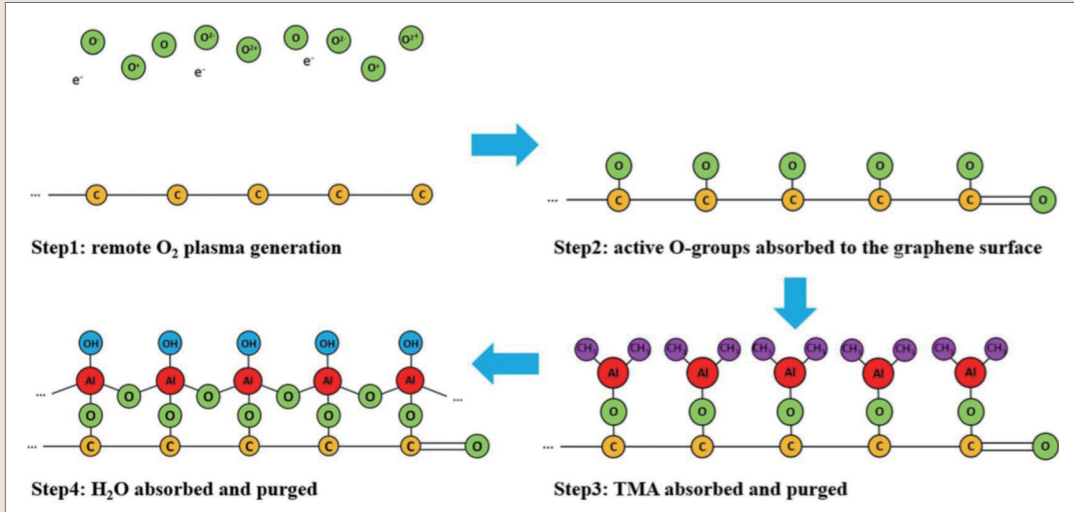


그림 3 ▶ The dynamic mechanism of ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film forming on graphene after oxygen plasma treatment [15].

## 2.2 활성화된 그래핀 표면 위에 증착된 ALD 박막의 구조적 특성

활성화 공정에 의해 생성된 산소 함유 작용기는 물 분자와 쉽게 반응하여 hydroxyl group (C-O-H)을 형성하고 전구체를 화학 흡착하게 만들어 그래핀의 기저면에 균일한 ALD 유전 박막 형성을 가능하게 한다(그림 3). 형성된 ALD 유전 박막의 구조적 특성은 scanning electron microscopy (SEM) 측정을 통해 분석할 수 있다. 비활성 그래핀 표면 위 증착된 ALD  $\text{ZrO}_2$  박막에 비해 상압 플라즈마를 이용하여 활성화된 그래핀 표면 위에 ALD 유전 박막을 증착한 결과 매우 균일하고 높은 도포율의 박막이 형성됨을 볼 수 있다(그림 4(a), (b)). 낮은 온도( $180^\circ\text{C}$  이하)에서 실리콘 기판 위 증착된 ALD  $\text{ZrO}_2$  박막은 비정질로 성장하고 결정질로 성장하기 위해선  $300^\circ\text{C}$  이상의 높은 온도가 필요한 것으로 보고되었다 [16]. 하

지만 그래핀 위 증착된 ALD  $\text{ZrO}_2$  박막은  $150^\circ\text{C}$ 의 낮은 온도에서 성장되었음에도 불구하고 나노결정질을 가진다 [11]. 이는 그래핀과 물질 간의 약한 non-covalent interaction이 원인인 것으로 추론된다. 실제로 2차원 소재 표면 위에 성장된 다양한 물질이 2차원 소재와의 non-covalent interaction으로 인하여 에피택셜 성장되어 높은 결정성을 갖는 연구 결과가 발표되었다 [17,18]. 나노결정질의 유전 박막은 비정질의 박막에 비해 높은 유전 상수를 가지므로 2차원 소재 기반 고성능 반도체 소자 개발에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

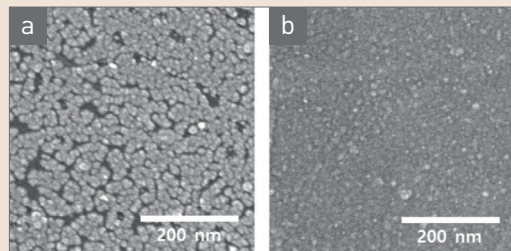


그림 4 ▶ SEM images of ALD  $\text{ZrO}_2$  films on (a) graphene and (b) plasma treated graphene [11].

### 2.3 표면 활성화 후 그래핀의 전기적 특성 변화

그래핀은 반금속이라 불리며 valence 밴드와 conduction 밴드가 한 꼭지점(Dirac point)에서 맞닿는 Dirac cone 모양의 에너지 밴드 구조를 갖는다. 이상적인 그래핀 트랜지스터의 전달곡선은 게이트 전압 0 V 근처에서 가장 낮은 전류 지점인 Dirac 전압을 가지며, Dirac 전압을 기준으로 V-모양의 곡선을 나타낸다 [2].

표면 활성화 공정은 그래핀의 페르미 준위를 이동시켜 그래핀의 전기적 특성을 변화시킨다. 산소 플라즈마 처리에 의해 그래핀 표면

위에 형성된 epoxide group과 hydroxyl group 같은 산소 함유 작용기들은 전기적 음성 특성을 갖고 있어 그래핀을 p-doping 시킨다 [12]. 따라서 플라즈마 처리된 그래핀의 페르미 에너지 준위는 낮아지고 그래핀 트랜지스터의 Dirac 전압은 양의 전압 방향으로 이동한다(그림 5). 또한 다량의 hydroxyl group은 전자의 전달을 방해하는 산란 효과를 발생시켜 전자의 전하 이동도를 감소시키고 그래핀 트랜지스터의 히스테리시스 특성을 악화시킨다.

플라즈마 기반 표면 활성화 공정은 화학적 작용기를 형성할 뿐만 아니라 그래핀 표면 위 고분자 잔여물을 제거하는 역할을 한다. 일반적으로 Poly (methyl methacrylate) (PMMA)를 그래핀 위에 스핀-코팅하여 그래핀을 구리에서 타겟 기판으로 전사한다. 전사 후 PMMA를 제거하는 여러 가지 클리닝 공정이 연구되었지만 완전한 제거에는 어려움이 많아 PMMA 잔여물이 남게 된다. PMMA 잔여물은 그래핀의 전하 수송 특성을 저하시키고 p-doping시키는 요소가 된다. 낮은 에너지의 상압 플라즈마 공정은 그래핀 표면에 손상을 가하지 않고 고분자 잔여물만을 제거하는 클리닝 공정으로도 활용될 수 있다. 짧은 시간의 상압 플라즈마 공정은 그래핀 위 고분자 잔여물을 제거하고 그래핀의 전하 수송 특성을 향상시킨다 [11]. 이는 상압 플라즈마 공정이 ALD 박막 증착 전에 활성화된 고품질의 2차원 소재 표면 형성에 매우 적합함을 알 수 있다.

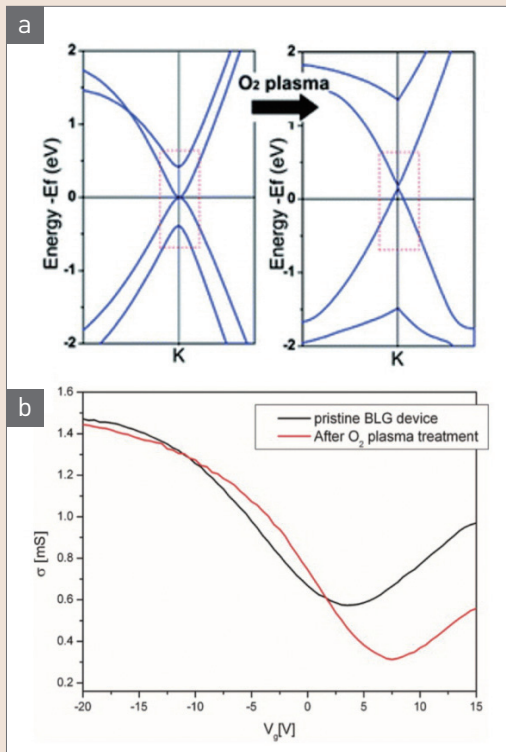


그림 5 ▶ (a) Electronic band structure change of graphene after oxygen plasma treatment [12]. (b) transfer characteristics of graphene field-effect transistor before and after oxygen plasma treatment [12].

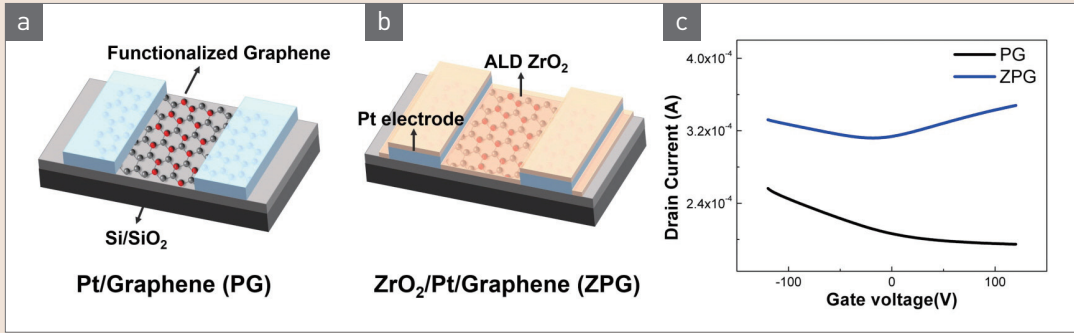


그림 6 ▶ Device schematics for (a) Pt/graphene (PG)- and (b) ALD  $ZrO_2$ /Pt/graphene (ZPG)-structured graphene transistors [11]. (c) Transfer characteristics of PG and ZPG structured devices with atmospheric oxygen plasma treatment [11].

## 2.4 ALD 박막 증착 후 그래핀의 전기적 특성 변화


대기 중의  $H_2O/O_2$ 는 그래핀을 p-doping시켜 Dirac 전압을 높은 양의 전압으로 이동시킨다 [19]. 하지만 균일하게 증착된 ALD 유전 박막은 그래핀을 대기 중의 노출로부터 차단하는 부동화 층 역할을 하기 때문에  $H_2O/O_2$ 에 의한 p-doping 효과를 제거한다. 그림 6(c)에서 플라즈마 처리된 그래핀 트랜지스터의 경우 게이트 전압 120 V 이상의 높은 Dirac 전압을 갖는다. 이는 플라즈마 처리에 의해 생성된 화학적 작용기와  $H_2O/O_2$  산화 환원 쌍에 의한 p-doping 효과가 복합된 결과이다. 반면 ALD 유전 박막 증착 후 그래핀 트랜지스터의 Dirac 전압이 게이트 전압 0 V 근처로 이동되었으며, 이는 ALD 유전 박막이 그래핀 표면의 화학적 작용기를 제거하고 대기 중의  $H_2O/O_2$ 를 차단한 결과이다(그림 6(c)). 그래핀 위에 증착된 ALD 유전 박막은 p-doping 효과를 제거할 뿐만 아니라 공기안정성을 크게 향상시켜 장시간의 대기 노출에도 그래핀의 전기적 성능을

유지시키는 역할을 한다. 추가적으로 ALD 유전 박막은 그래핀의 전하 이동을 방해하는 트랩을 제거하는 역할을 한다. 그래핀 표면 위에 ALD 유전 박막이 증착된 후 그래핀 트랜지스터의 드레인 전류가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다(그림 6(c)). 따라서 표면 활성화 공정과 ALD 유전 박막 증착 기술의 결합을 통해 고안정성, 고성능 그래핀 전자소자 개발이 가능함을 알 수 있다 [11].

## 3. 맺음말

본고에서는 상압 플라즈마 기반 표면 활성화 공정을 통해 그래핀 위 균일한 ALD 박막을 증착하는 연구에 대해 리뷰하였다. 표면 활성화 공정과 ALD 박막 증착 공정이 그래핀의 전기적 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 다양한 표면 활성화 공정 중 특히 상압 플라즈마 공정은 낮은 에너지의 라디칼을 이용하여 그래핀

식각을 최소화하고 화학적 작용기를 형성할 수 있는 공정임을 보였다. 표면 활성화 후 증착된 ALD 유전 박막은 높은 도포율과 결정성을 가진다. 또한 그래핀 위에 균일하게 증착된 유전 박막은 화학적 작용기 및 대기의  $H_2O/O_2$ 에 의한 p-doping 효과를 제거하고 부동화 층 역할을 하여 그래핀 소자의 공기안정성을 크게 향상시킨다. 그래핀 외에도 h-BN 및 전이금

속 칼코겐화합물과 같은 2차원 소재들의 표면은 화학적으로 비활성이다. 따라서 본고에서 리뷰한 상압 플라즈마 표면 활성화 기술은 다양한 2차원 소재 위 유전 박막을 증착하기 위한 기술로서 활용되어 2차원 소재 기반 차세대 유연 전자소자 및 웨어러블 센서 개발에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 

## 참 / 고 / 문 / 헌

- [1] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science*, 312, 385 (2008).
- [2] F. Schwierz, *Nat. Nanotechnol.*, 5, 487 (2010).
- [3] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, L. Jun, I. A. Aksay, and Y. Lin, *Electroanalysis*, 22, 1027 (2010).
- [4] N. Li, X. Zhang, Q. Song, R. Su, Q. Zhang, T. Kong, L. Liu, G. Jin, M. Tang, and G. Cheng, *Biomaterials*, 32, 9374 (2011).
- [5] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, and B. H. Hong, *Nature*, 457, 706 (2009).
- [6] S. K. Lee, B. J. Kim, H. Jang, S. C. Yoon, C. Lee, B. H. Hong, J. A. Rogers, J. H. Cho, and J. H. Ahn, *Nano Lett.*, 11, 4642 (2011).
- [7] H. Lee, T. K. Choi, Y. B. Lee, H. R. Cho, R. Ghafari, L. Wang, H. J. Choi, T. D. Chung, N. Lu, T. Hyeon, S. H. Choi, and D. H. Kim, *Nat. Nanotechnol.*, 11, 566 (2016).
- [8] X. Wang, S. M. Tabakman, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 8152 (2008).
- [9] R. J. Zaldivar, J. P. Nokes, P. M. Adams, K. Hammoud, and H. I. Kim, *Carbon*, 50, 2966 (2012).
- [10] W. C. Shin, J. H. Bong, S. Y. Choi, and B. J. Cho, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 11515 (2013).
- [11] J. W. Shin, M. H. Kang, S. Oh, B. C. Yang, K. Seong, H. S. Ahn, T. H. Lee, and J. An, *Nanotechnology*, 29, 195602 (2018).

- [12] A. Nourbakhsh, M. Cantoro, A. V. Klekachev, G. Pourtois, T. Vosch, J. Hofkens, M. H. Van Der Veen, M. M. Heyns, S. De Gendt, and B. F. Sels, *J. Phys. Chem. C*, 115, 16619 (2011).
- [13] K. Kim, H. B. R. Lee, R. W. Johnson, J. T. Tanskanen, N. Liu, M. G. Kim, C. Pang, C. Ahn, S. F. Bent, and Z. Bao, *Nat. commun.*, 5, 4781 (2014).
- [14] N. Peltekis, S. Kumar, N. McEvoy, K. Lee, A. Weidlich, and G. S. Duesberg, *Carbon*, 50, 395 (2012).
- [15] P. Zhou, S. Yang, Q. Sun, L. Chen, P. Wang, S. Ding, and D. W. Zhang, *Sci. rep.*, 4, 6441 (2014).
- [16] K. Kukli, M. Ritala, J. Aarik, T. Uustare, and M. Leskelä, *J. Appl. Phys.*, 92, 1833 (2005).
- [17] K. Kim, T. H. Lee, E. J. G. Santos, P. S. Jo, A. Salleo, Y. Nishi, and Z. Bao, *ACS nano*, 9, 5922 (2015).
- [18] T. H. Lee, K. Kim, G. Kim, H. J. Park, D. Scullion, L. Shaw, M. G. Kim, X. Gu, W. G. Bae, E. J. G. Santos, Z. Lee, H. S. Shin, Y. Nishi, and Z. Bao, *Chem. Mater.*, 29, 2341 (2017).
- [19] P. L. Levesque, S. S. Sabri, C. M. Aguirre, J. Guillemette, M. Siaj, P. Desjardins, T. Szkopek, and R. Martel, *Nano Lett.*, 11, 132 (2011).

## 저/자/약/력



성명	강명훈	
학력	2018년	광운대학교 전기공학과 공학사
경력	2018년 ~ 현재	광운대학교 대학원 전기공학과 석사과정



성명	이태훈	
학력	2003년	KAIST 전기 및 전자공학과 공학사
	2010년	Stanford University 전자공학과 공학석사
	2015년	Stanford University 전자공학과 공학박사
경력	2016년 ~ 현재	광운대학교 전기공학과 조교수