碩士學位論文

## 표면처리를 위한 DBD(Dielectric Barrier Discharge) 상압 플라즈마 소스에 대한 연구



에너지 工學科

任贊株

2008年 2月

# 표면처리를 위한 DBD(Dielectric Barrier Discharge) 상압 플라즈마 소스에 대한 연구

指導教授 李 憲 周

### 任贊株

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2008年 2月

任贊株의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員	長	Ŧ	院	基	印
委	員_	李	憲	周	印
委	員 _	崔	致	圭	ĘŊ

濟州大學校 大學院

2008年 2月

## Study on Atmospheric Dielectric Barrier Discharge Plasma Source for Surface Processing.

Chan Joo Yim (Supervised by professor Heon-Ju Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Science

2008. 2.

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Heon-Ju Lee, Prof. of Nuclear and Energy Engineering

.....

Date

Department of Nuclear & Energy Engineering GRADUATE SCHOOL CHEJU NATIONAL UNIVERSITY 목 차

LIST OF FIGURES	iii
LIST OF TABLES	iv
SUMMARY ·····	v

I. 서 론	1
Ⅱ. 이론적 배경	4
1. 플라즈마	4
1) 플라즈마 종류	4
2) 플라즈마 변수	6
2.1) 플라즈마 밀도	6
2.2) 플라즈마 온도	7
2. DBD 및 플라즈마 방전이론	7
1) DBD	7
2) 플라즈마 방전이론	8
2.1) Townsent 방전이론	8
2.2) Meek의 스트리머 방전이론	9
2.3) 배리어 방전	11

IV.	•	실험결과	· 및	고찰	•••••			••••		•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	 ••••	15
	1.	플라즈미	우의	전기적	t 특성			••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	 	15
		1) Freq	uenc	y 변호	화에 띠	₽른 po	wer의	ļ	변화			•••••	•••••	•••••	 ••••	15

- 3. PR의 ashing rate와 접촉각 평가 ······ 26

#### ᠕제주대/

감사의 글

참 고 문 헌

## LIST OF FIGURES

그림 2-1. 여러 가지 플라즈마 상태의 밀도와 온도	5
그림 2-2 저압 DC 방전시 전류-정압 특성	8
그림 2-3 스트리머 방전이론	10
그림 2-4 배리어 방전 전극 구조	11
그림 2-5 벽전하의 영향	12
그림 3-1. 유전체와 전극 모양	13
그림 3-2. 대기압 플라즈마 발생장치 개략도	14
그림 4-1 시간에 따른 전압과 전류의 변화 곡선	15
그림 4-2. frequency에 따른 소모 에너지와 소모 전력	16
그림 4-3. Capacitance 변화에 따른 power의 변화	17
그림 4-4. Air flow rate에 따른 power의 변화	19
그림 4-5. Frequency에 따른 power의 변화 ·····	20
그림 4-6. Ar flow rate의 변화에 따른 power의 변화	20
그림 4-7. 파장에 따른 emission intensity의 변화 (300~400nm)	22
그림 4-8. 파장에 따른 emission intensity의 변화 (300~400nm)	22
그림 4-9. 632.8 nm HeNe laser를 통해 측정된 intensity 값과 Gaussian fitting	ng
의 비교 (Δ <sub>i</sub> = 0.2 nm) ······	25
그림 4-10. 이론적 intensity와 실험 intensity 비교	25
그림 4-11. $N_2^+$ 스팩트럼을 이용한 power따른 $T_{rot}$ 의 변화	26
그림 4-12. Glass와 si wafer 표면처리 후 water droplet의 접촉각 변화	27
그림 4-13. 처리 시간에 따른 Si wafer와 Glass의 접촉각	
(1 kHz, Air 40 lpm, Ar 2 lpm)	28
그림 4-14. Ar의 유량에 따른 PR 처리 후 ashing rate와 접촉각의 변화	
(1 <i>kHz</i> , Air 40 lpm, 5분 처리) ·····	28
그림 4-15. 산소의 유량에 따른 PR ashing rate의 변화	
(1 kHz, Air 40 lpm, Ar 7 lpm)	28

## LIST OF TABLES

<표 1>	› 플라즈마의 구분 ·····	5
<표 2>	› 플라즈마 종류에 따른 산소 래디칼의 밀도 ·····	8
<표 3>	› 전극 간 거리에 따른 capacitance의 변화	18



#### SUMMARY

A special kind of dielectric barrier discharge (DBD) at atmospheric pressure was investigated for the surface processing. Departure from the thermal equilibrium is one of the main parameters which is important for the effective surface treatment. The plasma density, stability and uniformity are the other important parameters. We achieved the high etch rate up to 60  $\mu$ m/min with a plasmatron source in the previous study but the affected area was relatively small. In this study, we adopted the plate-plate type dielectric barrier structure. The electrode was constisted of stripe shaped silver coated on the  $AI_2O_3$  dielectric barrier. The size of an electrode was 10 cm x 30 cm. For the large surface processing, our DBD plasma source can be operated as remote type.

The plasma characteristics, depending on various conditions such as the gas composition and frequency were checked by measuring the voltage and current through the oscilloscope. And optical characteristics were also checked for determining the rotational temperature and analysing the emission spectrum. The ashing rate by the DBD plasma source was checked with photoresist coated on the silicon wafer. The change of surface hydrophilic property was tested by measuring the contact angle of water droplet on the silicon and glass plate. The dependency on various conditions such as applied power, the gas composition (Air, Ar,  $O_2$ ) and flow rate, a distance between electrodes are investigated.

The DBD plasma source showed the ashing rate of 0.3  $\mu m/\min$  for photo resist coated on the silicon wafer and improved uniformity compared to the conventional source.

#### I.서 론

우리는 자연현상과 일상생활에서 플라즈마(plasma)와 그 응용제품을 접할 수 있다. 태양, 밤하늘의 별, 네온싸인 등 직접적으로 접하는 플라즈마가 있는가 하 면, 플라즈마 제조공정에 의해 만들어진 전자제품속의 반도체, PDP 등과 같은 많은 제품들을 간접적으로도 끊임없이 접하고 있다.

초소형 전자기술의 발전됨에 따라 반도체 및 display에 사용되는 제조공정 개 발에 대한 많은 연구가 있었다. 이 중에서 플라즈마를 이용하는 건식식각(dry etch) 및 박막 증착(deposition) 공정들이 실제 산업에 적용되면서 플라즈마는 산 업현장에서도 매우 중요한 몫을 차지하게 되었고 최근에는 반도체 공정뿐만 아 니라 환경, 에너지, 생명공학, 재료, 섬유, 의학 등 다양한 분야에서 플라즈마를 이용하고 있다.

실제 산업에서 적용되는 공정 기술을 살펴보면, 박막의 형성과 관련해서는 CVD(chemical vapor deposition), PVD(Physical vapor deposition)가 있고 막을 식각하여 pattern을 형성하는 건식식각 공정이 있다. 우선 PVD의 경우에는 DC-magnetron 또는 RF-magnetron sputtering이 주종을 이루고 있으며, CVD의 경우는 ICP(Inductively coupled plasma)와 CCP(Capacitively coupled plasma)가 대표적인 플라즈마 소스로 사용되어지고 있다. 그 외에 건식식각의 경우 ICP, CCP, ECR(Electron cyclotron resonance), ME-ICP(Magnetically enhanced inductively coupled plasma), ME-CCP(Magnetically enhanced capacitively coupled plasma)와 같은 다양한 플라즈마 소스가 사용되고 있다. 위의 플라즈마 소스는 수 Torr나 수 mTorr의 진공상태에서 만들어지므로 플라즈마 입자의 평 균자유행로(mean free path)가 비교적 길고 매우 안정되고 균일하게 플라즈마를 발생시킬 수 있다. 하지만 진공을 만들기 위한 장비, 유지 및 관리 비용 상의 문 제점과 진공장치의 크기 때문에 플라즈마의 크기가 한계를 가지게 된다. 특히 대 면적화를 향한 display 산업에서는 초대형 진공장비에 대한 제조와 유지에 대한 큰 문제점을 안고 있다. 이런 이유로 대기압에서 발생 가능한 상압플라즈마를 산 업적으로 응용하려는 연구가 많이 이루어지고 있다. 하지만 대기압 플라즈마 역

1

시 플라즈마의 균일성과 짧은 평균자유행로 등의 문제점을 가지고 있어 아직까 지는 산업계에서 적용에 많은 제약이 있다.

대기압 플라즈마를 발생시키는 방법으로는 Arc discharge, Corona discharge, Microwave discharge, Dielectric barrier discharge(DBD) 등의 다양한 방법이 있 다. 이중에서 특히 유전체 장벽 방전(DBD)은 arcing을 제어하기 쉽고 중성기체 또는 이온들의 온도, 즉 가스의 온도는 상온에 가깝게 유지하면서 전자온도는 매 우 높게 할 수 있어 피처리물을 열적인 damage 없이 처리 가능하고 대면적 플 라즈마 생성이 가능하여 Ashing, Cleaning, Etching 등 표면처리 공정에 적용이 가능하다. 하지만 일반적으로 DBD는 FD(filamentary Discharge)로 불리는 필라 멘트 형태의 방전 형태가 나타나며, 이는 산업적으로 대기압 플라즈마의 균일성 문제 등으로 인해 대기압 플라즈마 소스로 적용하기 더욱 까다롭다.

본 논문에서는 평판형 Dielectric Barrier위에 줄무늬 모양으로 코팅된 전극을 이용하여 플라즈마를 발생하였고 최적의 운전 효율을 갖는 플라즈마의 특성을 관찰하였으며 이를 remote type으로 Glass, Si wafer, Photoresist를 처리하여 최적의 운전 조건을 연구하였다.



#### Ⅱ. 이론적 배경

#### 1. 플라즈마

'플라즈마'라는 용어는 1928년 미국의 GE(General Electric)사의 물리학자였던 Irving Langmuir가 방전에 의해 만들어진 기체의 이온화 상태를 플라즈마라 명 명한 것으로부터 유래됐으며, 고체, 액체 그리고 기체 외의 '물질의 제4의 상태' 라고 불린다. 이런 플라즈마는 이온화된 기체로서 하전입자의 운동에너지가 그들 간의 위치에너지보다 훨씬 큰 상태이며, 전체적인 음과 양의 전하수가 비슷해서 전기적으로 준 중성(quasi-neutral)을 띄며, 집단적 운동(collective behavior)을 보인다.

1) 플라즈마의 종류

플라즈마를 구분하는 기준에는 플라즈마의 밀도, 전자온도, 열평형의 정도, 발 생 방식, 응용분야 등 아주 많은 기준이 있다. 이중에서 플라즈마 상태는 온도와 입자 밀도에 따라 그 성질이 크게 다른데, 현존하는 플라즈마를 온도와 밀도별로 정리하면 그림 2-1과 같다. 글로우, 저압아크 고압아크 등의 경우에 전장에 의한 전자의 가속과 이에 따른 이온화가 플라즈마 발생의 기구이다. 즉 방전에 의해 플라즈마가 발생한다. 그 외에도 플라즈마는 <표 1>과 같이 온도에 따라 high temerature plasma(HTP)와 low temperature plasma(LTP)로 대별할 수 있는데 low temperature plasma는 다시 열적 평형상태의 정도에 따라 thermal plasma 와 nonthermal plasma로 나눌 수 있다. 만약 플라즈마 내에서 전자, 이온 그리 고 중성입자 등이 모두 온도가 같다면 이런 플라즈마를 완전 열역학적 평형 플 라즈마 (Complete Thermodynamic Equilibrium plasma, CET plasma)라 말할 수 있다. 하지만 이런 플라즈마는 별 내부에서 강한 폭발과 같은 경우에 아주 짧은 시간 동안에만 존재한다. 이런 열역학적인 평형의 플라즈마는 실제적으로 이루어 지기는 쉽지 않지만 특정조건 하에서 국부적인 열역학적인 평형은 가능하다. 이 러한 플라즈마를 국부 열역학적 평형 플라즈마(Local Thermodynamic Equilibrium plasma, LET plasma)라고 한다. 제조 공정을 위한 플라즈마는 대개 LTE나 non-LTE 플라즈마이며 LTE에는 HTP와 Thermal LTP가 있고 non-LTE에는 nonthermal LTP가 있다. [2]



<표 1> 플라즈마의 구분

		High Temperature
Low Temperatur	Plasma	
	(HTP)	
non-LET plasma	LET I	plasma
Nonthermal LTP	Thermal LTP	
$T_i \cong T \cong 300 \text{ K}$	$T \sim T \sim T < 2 \times 10^4 \text{ K}$	
$T_i \ll Te \leq 10^5 K$	$I_e = I_i = I \le 2 \times 10^{-1} \text{ K}$	$T_i\!\cong\!T_e\!\!\geq\!\!10^7~K$
e.g.: low pressure glow discharge	e.g.: arc plasma at normal pressure	e.g.: fusion plasma

2) 플라즈마 변수

2.1) 플라즈마 밀도

어떤 상태의 물질의 특성에 대해서 고려할 때 가장 큰 특성은 단위 부피당 질 량인 밀도일 것이다. 플라즈마에서는 조금 다름 개념이지만 플라즈마에서 밀도의 개념 역시 가장 큰 특징 중 하나이다. 하전입자, 전자와 이온 이외에 다양한 중 성 입자들의 밀도는 플라즈마 특성에 많은 영향을 미친다. 열 플라즈마의 경우에 는 이온화된 원소의 양과 중성상태의 원소의 양의 비를 알려주는 Saha equation 에 의해 값을 구할 수 있다. 하지만 저온 플라즈마에서의 플라즈마의 밀도는 다 른 양상을 보인다. 준 중성 상태인 플라즈마에서 음전하의 밀도는 양전하의 밀도 와 같게 되며 특히 음전하가 모두 전자인 플라즈마에서 플라즈마의 밀도는 전자 의 밀도가 된다.

플라즈마의 밀도는 산업적인 응용 측면에서 가장 중요한 변수로써 일반적인 공정 과정의 효율은 하전입자의 밀도와 관계되기 때문이다. 플라즈마에서 전자는 외부에서 걸어준 에너지를 플라즈마로 전달하는 중요한 역할을 한다. 전하를 띠 고 있는 플라즈마의 전자나 이온은 외부의 전기장이나 자기장에 의해 가속하고 에너지를 얻게 된다. 이렇게 에너지를 얻은 전자는 다른 원자와 충돌하여 이온과 전자로 분리시키거나 분자와 충돌하여 원자 상태로 분해하기도 한다. 이러한 과 정에서 전자는 이전의 전자와 같이 다시 가속되어 계속적으로 플라즈마를 만드 는 과정이 지속되면서 중성입자로 뒤돌아가는 과정도 같이 일어나 일정양의 플 라즈마가 유지되게 된다.

플라즈마를 이용한 공정 과정에서 일어나는 화학반응에서 이온은 중요한 변수 로 작용하게 된다. 그러므로 이온에 의한 화학 반응의 속도를 증가시키기 위해서 는 이온의 밀도를 높게 할 수 있어야 한다. 이런 플라즈마의 밀도를 측정하는 방 법에는 플라즈마에서 외부로 방출되는 스팩트럼을 측정하는 OES (Optical emission spectroscopy) 방법이 일반적이며 이외에도 Langmuir Probe를 이용한

5

방법이 있다.

2.2) 플라즈마 온도

온도는 물리적으로 열평형 상태를 나타내주는 양으로 미세적으로 온도는 열에 의한 입자들의 내부운동의 정도를 나타내어 주고 통계학적인 입장에서의 온도는 물질 내에 있는 원자 또는 분자들의 평균운동에너지라고 정의 되어 진다. 플라즈 마의 온도는 전자, 이온, 분자 또는 원자와 같이 각각의 구성 입자들의 운동 에 너지를 기준으로 정의 된다. 이렇게 다른 종들로 이루어진 플라즈마는 각각의 종 들 간에 열적인 평형을 이룬 경우가 있는 반면 그렇지 않은 경우도 있다. 이는 플라즈마를 구분하는 중요한 척도가 되기도 한다. 산업용 플라즈마의 경우에서 전자의 온도는 수만 도(수 eV)이다. 이는 플라즈마의 전체적인 온도가 높다는 것 을 의미하지는 않는다. 전체 기체밀도에 비해 전자의 밀도는 매우 낮고 전자의 열용량의 작기 때문에 전자에 의한 에너지의 이동은 매우 작다. 이렇게 저온플라 즈마는 전자의 온도는 상대적으로 높지만 이온이나 기타 중성입자들의 온도가 낮아 실제적인 가스의 온도는 낮은 플라즈마를 뜻한다.

#### 2. DBD 및 플라즈마 방전이론

#### 1) DBD (Dielectric Barrier Discharge)

DBD는 두 개의 전극사이에 일정한 두께의 유전체를 삽입하여 방전이 일어나 는 공간에서의 전기장을 강화 시켜 줌으로써 상압과 같은 높은 압력에서도 플라 즈마를 쉽게 발생시킬 수 있다. 현재 DBD는 크게 2가지의 용도로 사용되어지고 있다. 우선은 친수성, 세정 및 산화막 증착 등의 표면처리에 응용되고 있고. 이외 에도 <표 2>에서 보는 것과 같이 DBD는 오존과 같이 화학적 반응력이 강한 활 성종을 다른 플라즈마 소스에 비해 많이 만들어 낼 수 있어 살균 등에 응용하거 나 직접 공해 물질등에 화학반응을 일으켜 산업적인 오염물 제거하는 환경 분야 에서 응용되어 지고 있다.

Courses	Density ( $_{CM}$ $^{-3}$ )						
Source	$O^+$ , $O^+_2$ , $O^-$	0	$O_3$				
Low-pressure discharge	10 <sup>10</sup>	10 <sup>14</sup>	<10 <sup>10</sup>				
Arc and plasma torch	10 <sup>15</sup>	10 <sup>18</sup>	<10 <sup>10</sup>				
Corona	10 <sup>10</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>18</sup>				
Dielectric barrier	10 <sup>10</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>18</sup>				
Plasma jet	10 <sup>12</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>				

<표 2> 플라즈마 종류에 따른 산소 래디칼의 밀도 [3]

- 2) 플라즈마 방전이론
  - 2.1) Townsend 방전이론



그림 2-2 저압 DC 방전시 전류-정압 특성 [4]

그림 2-2는 C점으로부터 전류가 급격히 증가하여 절연파괴점 E에 이르게 되는 것을 보여주는데, 이와 같은 급격한 전류의 증가는 전자사태(electron

avalanche)의 발생에 의한 것이다. 전자가 강한 전기장에 의하여 충분히 가속되 면 중성기체분자와 충돌하여 전리시키고 이때 발생한 전자가 다른 중성분자와 충돌하여 전리시키는 과정이 일련의 연속적인 Chain 반응에 의하여 일어나 전자 사태가 발생함으로써 전류는 그림 2-2의 구간 CE와 같이 지수함수적으로 급격 히 증가하며 이 구간을 Townsend 영역이라 한다.

Townsend의 방전이론은 전극간의 거리가 짧고 기압이 낮은 경우에는 실험결 과와 일치하나, 전극간 거리가 길고 압력이 높은 경우의 실험결과를 설명하기 어 렵다. 기체의 압력 *P*, 전극간의 거리가 *l*일 때, *Pl*값이 약 200mmHg·cm이상으로 크게 되면 1차 이온화 계수 a와 2차 이온화 계수 y를 이용한 단순한 눈사태 모 델로는 설명하기는 곤란하다.

2.2) Meek의 스트리머 방전이론 [5]

Townsend의 눈사태방전 이론으로 설명하기 곤란한 현상들을 L. B. Loeb와 J. M. Meek 등의 전극 사이의 공간전하효과를 고려한 스트리머 이론으로 만족할 만한 결과를 보여주었다. 그림 에서 평행한 전극 간격 *lcm인* P 기압의 기체 중 에 전기장 *E*[V/m]을 인가할 때 *E/P*가 충분히 크면 음극에서 나온 *n*<sub>0</sub>개의 전자 는 *xm*을 이동하였을 때 그 전자의 계수는 a작용에 의해서 *n*<sub>0</sub>*e* <sup>ax</sup>개가 된다. 양 이온의 이동속도는 전자에 비해 약 1000배정도가 느려 전극사이를 이동하는 전 자사태의 뒤쪽에는 양이온의 공간전하가 생기게 된다. 이러한 공간전하는 새로운 전기장 *E*,을 형성하게 되고 이 분포는 전자사태의 선단부분에서는 외부 전기장 *E*와 같은 방향을 향하게 되어 더해져서 전기장은 *E+E*,이 되고 후단부분에서 는 *E-E*,가 되어 그림과 같이 방사형의 전기장을 형성하게 된다. 이후 전자사태가 양극에 도달하면 전자는 흡수되고 방전 공간에는 양이온만이 원추모양으로 남게 된다. 양극부근의 양이온 밀도가 대단히 크므로 전기장의 세기가 매우 강해 져 전자사태의 선단으로부터 방사된 광자로 인한 광전리에 의해 발생된 광전자 가 흡수되며 여러 개의 추가 전자사태를 일으키게 된다. 추가 전자사태 배후에 남은 양이온은 주 전자사태에 의해 생긴 공간전하를 강화시켜 다시 추가의 전자

8

사태를 일으켜 점차 음극으로 접근한다. 흡인된 전자는 양이온 기둥 속에 유되고 도전율이 큰 플라즈마 방전로를 형성하는데 이것이 스트리머(streamer)이다. 스 트리머의 선단은 그림 2-3과 같이 연속해서 전자사태를 흡수하여 음극으로 향하 는데 결국에는 전극간이 스트리머로 연결되고 전 경로에 걸친 절연파괴가 일어 난다. Meek는 전자사태에서 스트리머로의 전환은 전자사태 내의 양이온 공간전 하에 의한 전기장이 외부에서 인가된 전기장과 같은 크기가 되었을 때 발생한다 는 경험에 바탕을 둔 가정 하에 양이온은 지름 2 r의 구 내부에 전하 Q로 일정 하게 분포한다고 보고 불꽃의 전압을 계산하려고 하였다. 양이온의 공간전하 Q 에 의한 구 표면에서의 전기장  $E_r$ 는

 $E_r = 5.27 \times 10^{-7} \frac{n_0 \alpha e^{\alpha_x}}{\sqrt{(x/P)}}$ 

를 얻을 수 있다. 여기서 P는 [Torr]이고, x는 [cm]가 된다.



그림 2-3. 스트리머 방전이론

2.3) 배리어 방전 [5]

그림 2-4와 같이 한쌍의 전극에서 한쪽 또는 양쪽을 절연체로 감싸서 전극 간 에 직접 방전이 일어나지 않도록 하고 교류전압을 인가하여 발생된 기체방전을 배리어(barrier discharge) 또는 무성방전(silent discharge)이라 한다. 기체와 고 체의 유전율을 각각  $\mathfrak{p}_1$ ,  $\mathfrak{p}_2$ 라고 하고 고체중의 전계를  $E_2$ 라 하면 기체중의 전 계  $E_1$ 은 평행 평판 전극인 경우  $E_1 = (\mathfrak{p}_2/\mathfrak{p}_1)E_2$ 로 주어진다. 일반적으로 기체 절연파괴 전압은 고체보다 낮고  $\mathfrak{p}_1(\mathfrak{p}_2)$ 미르로 절연내력이 약한 기체에 강한 전 계가 가해지는 것이 되어 기체 쪽이 먼저 절연파괴를 일으킨다. 전극사이에 1기 압 이상의 기체를 채워 교류 고전압을 인가하면 전계와 평행한 방향으로 무수히 많은 매우 가느다란 광줄기가 발생하는데 이 광줄기는 스트리머에 의한 것이다. 스트리머의 전하는 전극에 흘러들어가지 않으므로 그림 2-5와 같이 고체 표면에 축적되는데 이것을 벽전하(wall charge)라 한다. 벽전하가 증가해 기체속의 전계 가 감소하면 방전은 그치나 다음 반 싸이클에서는 그림 2-3과 같이 전극의 전계 와 벽전하의 전계방향이 일치하므로 전기장세기는 증가하여 전극간의 방전 전기 장의 크기가 충족되면 절연파괴가 일어나 micro-discharge streamer가 전극 판 사이에서 전면적에서 발생하게 된다. 즉, 한번 방전이 일어나면 그 후에는 낮은 전압에서도 방전을 유지할 수 있다.



그림 2-4 배리어 방전 전극 구조



그림 2-5 벽전하의 영향



#### 1. 실험 장치 및 방법



그림 3-1. 유전체와 전극 모양

본 연구에서 사용된 DBD실험에서 사용된 전국은 그림 3-1에서와 같은 모양으 로 두께 1 mm의 96% alumina 유전체위에 그림과 같은 모양으로 imaging된 pattern을 이용하여 Silver paste를 스크린 프린팅 방식으로 코팅하고 최종적으로 유리막 코팅을 한 CMTECH사의 제품을 사용하였다. 유전체의 규격은 300×100×1 mm 이며 0.2 μm의 Silver paste가 전국으로 그림3-1과 같이 줄무늬 형태로 코팅 되어있다.



그림 3-2. 대기압 플라즈마 발생장치 개략도

DBD에 대한 특성을 평가하기 위해서 그림 3-2와 같이 실험 장치를 구성 하였 다. 입력 전원은 UPS BANK KOREA사의 UBK-500KF을 이용하여 0~300V의 sine pulse 신호를 약 100배 증폭시켜서 사용하였다. 사용한 frequency는 400~ 999 *Hz*까지 가변이 가능하다. 실험에 사용한 반응 gas로는 Air, Ar, *O*<sub>2</sub>를 실린 더 형태의 샤워기를 통해서 분사해 주었고, 모든 실험은 대기압에서 수행되어졌 다.

DBD에 인가되는 frequency, 반응 가스 등의 변수에 따른 voltage와 current의 변화를 측정하기 위하여 고전압 프로브(High voltage probe)인 Tektronix P6015A, 출력 신호는 Agilent 54621A인 오실로스코프(oscilloscope)를 사용하여 전극에 인가되는 전압과 전류를 측정하고, power를 계산하였다. OES를 이용하여 DBD 플라즈마의 분광 특성을 측정에서는 PRINCETON INSTRUMENTS사의 7344-0001 CCD camera와 1200과 600 grooves/*mm*의 gratings의 monochromator를 이용하였다.

13

#### Ⅳ. 실험결과 및 고찰

#### 1. 플라즈마의 전기적 특성

1.1) Frequency 변화에 따른 power의 변화



그림 4-1 시간에 따른 전압과 전류의 변화 곡선

그림 4-1은 1 *KHz*, 전극간의 거리는 3 *mm*의 조건에서 아무런 gas flow없는 대기 중에서 방전 개시전압과 전류와의 관계를 보여주고 있는 그림이다. 전류의 한 주기를 살펴보면 우선 전압의 증가에 따른 전극사이에 형성되는 전기장에 의 해 절연체의 벽전하가 충전되고, 이후에 전극사이의 전기장의 위상이 일치하여 전극사이의 전기장 세기는 증가하여 전극간의 방전 전기장의 크기가 충족되면 절연파괴가 일어나 micro-discharge streamer가 전극판 사이이서 발생하게 된다. 플라즈마에 인가되는 energy와 power는 frequency를 400 Hz에서 100 Hz씩 증 가하면서 1000 Hz까지 변화하면서 얻어진 V, I 값을 이용하여 계산하였다. 〈p〉 =  $\frac{1}{T}\int VIdt$ 와 같이 평균power는 V, I를 시간에 대해 적분하여 얻은 펄 스당 energy에 주파수를 곱하여 얻을 수 있다.



그림 4-2. frequency에 따른 소모 에너지와 소모 전력

Frequency에 따른 소모 에너지와 소모 전력의 변화량을 보면 그림 3-2와 같 다. 주파수의 증가에 따라 평균 power는 선형적으로 증가하나 펄스당 energy는 미세하게 감소하는 양상을 보이고 있다. 본 실험에 사용된 power supply는 UPS BANK KOREA사의 UBK-500KF로써 frequency의 가변 영역은 400~999 Hz로 써 999 Hz이후의 power가 최대가 되는 optimum frequency를 찾을 수는 없었다. power와 frequency의 상관관계를 살펴보면, 전압과 전류는 각각  $V = V_0 \cos(\omega t), \quad I = I_0 \cos(\omega t + \Phi_\omega)$ 이고 이 전압과 전류를 이전의  $\langle p \rangle = \frac{1}{T} \int VIdt$ 에 대입하여 정리하면

$$P = I_0 V_0 \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \cos(\omega t) \cos(\omega t + \Phi_{\omega}) dt = \frac{\omega}{4\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} (\cos(\Phi_{\omega}) \cos(2\omega t + \Phi_{\omega})) dt$$
(1)

를 얻을 수 있다. 이 식은 최종적으로 다음의 식과 같이 위상차 φ<sub>∞</sub>의 함수로 표 현 될 수 있다.

$$P = \frac{1}{2} \cos(\Phi_{\omega})$$

(2)

다시 그림 4-2를 보면 평균 power는 frequency에 대한 증가함수이며, 위상차 \$\Phi\_{\overline{o}}\$는 frequency가 증가함에 따라서 전류와 전압의 phase의 차이가 감소하며 평 코 power는 증가한다는 결론을 내릴 수 있다.



그림 4-3. Capacitance 변화에 따른 power의 변화

1.2) Capacitance 변화에 따른 방전 특성의 변화

전극간의 거리의 변화나 방전의 일어나는 면적의 변화는 전국사이의 공기의 capacitance를 변화시키게 되고 면적을 변화 시킬 경우에는 유전체의 capacitance 의 값에도 영향을 미치게 되며 DBD의 운전 특성을 변화 시킨다. 우선 평판형 전극일 경우 유전 용량은 다음식과 같이 나타 낼 수 있다. [3]

C=э<sub>r</sub><u>A</u> [d : 전극간 거리(mm), A : 전극의 면적, э<sub>r</sub>=кэ<sub>0</sub> : 유전율] (3)

여기서 э<sub>0</sub> = 8.854×10<sup>-12</sup>C<sup>2</sup>/N<sup>2</sup>m<sup>2</sup>는 진공상태의 유전율이며, κ는 유전상수, A 는 방전이 이루어지는 전극의 면적이며 d는 두 유전체간의 거리이다. 유전체와 유전체 사이의 전극사이의 공기의 전체 capacitance는 같은 유전체를 양쪽으로 사용하는 경우에 다음 식으로 계산 할 수 있다.

$$\frac{1}{C_T} = \frac{2}{C_{die}} + \frac{1}{C_{air}}$$
(4)

계산된 capacitance의 변화와 frequency에 따른 power의 변화를 알아보았다.

<표 3> 전극 간 거리에 따른 capacitance의 변화

Gap	1mm	2mm	3mm
Capacitance	58.823 pF	19.4893 <i>pF</i>	8.9423 <i>pF</i>

전극간의 거리 *d*가 작아질수록 capacitance는 커지는 것을 계산을 통해 알 수 있었고, capacitance가 커질수록 대체적으로 낮은 frequency에서도 상대적으로 높은 power의 전달이 더 효율적임을 알 수 있다. 이러한 차이는 전극간의 거리 뿐만이 아니라 전극의 면적, 유전체의 재질에 따른 유전율 차이에 따라도 다르게 나타날 것이다.

1.4) Gas flow 변화에 따른 power의 변화

기체유량에 따른 DBD의 특성의 변화를 살펴보았다. 1 *kHz*, 전극간의 거리는 1mm에서 Air량을 10 lpm씩 증가 시켜 80 lpm까지 진행하였다. Air의 량을 변화 시키면서 oscilloscope 를 통하여 voltage와 current를 측정하여 평균 power의 변 화량을 보았다.

그림 4-4, 4-5, 4-6에서와 같이 평균 power는 air의 flow rate가 50 lpm 정도에 서 최고 값을 보였고 그 이상에서 power는 더 이상 증가하지 않았다. 추가적으 로 power가 최고가 되는 Air flow rate가 40 lpm인 조건에서 frequency를 변화 시키면서 이전의 Air를 흘리지 않은 상태와 비교해 보았고 40 lpm의 Air를 흘려 준 결과 약 50%의 power증가를 알 수 있었다. Ar 유량의 변화에 따른 평균 power의 변화는 큰 변화는 없었지만, 전체적으로 평균 power는 감소하는 경향을 보이고 있다.



그림 4-5. Frequency에 따른 average power의 변화





그림 4-6. Ar flow rate의 변화에 따른 average power의 변화

#### 2. 플라즈마의 광학적 특성

plasma로부터 발산되는 빛은 이온이나 래디칼들의 characteristic emission 때 문에 발생하며, 그 스펙트럼은 plasma의 특성을 알 수 있는 자료를 제공하게 된 다. 대기압 플라즈마는 저압 플라즈마에 비해 높은 압력에서 이루어지므로 상대 적으로 복잡한 물리적 특성을 가지고 있다. 이러한 parameter를 진단하기 위해서 저압 플라즈마의 경우에는 정전 탐침 방법이 많이 사용 된다. 하지만 대기압 플 라즈마의 경우에는 이런 정전 탐침 방법은 플라즈마의 perturbation을 일으켜 사 용이 용이하지 않다. 이런 이유로 대기압 플라즈마에서의 parameter의 측정은 광 학적 방법에 거의 의존하고 있다.

플라즈마의 광학적 특성을 조사하기 위해서 OES를 이용하여 우선 플라즈마의 다양한 gas 변화에 따른 분광 특성을 측정하여 플라즈마에서 래디칼 발생과의 관계를 조사하여 표면처리의 결과가 최대가 되는 조건이 어떤 조건인지를 평가 하였다. 추가적으로 질소의 monopositive ion  $N_2^+$  first negative system  $(B^2 \Sigma_g^+, v'=0, 758-772 nm)$ 의 스펙트럼을 측정하여 이론적 이원자분자 (diatomic molecular) 스펙트럼과 비교하여 플라즈마의 rotational temperature  $T_{rot}$ 를 측정하여 그 값을 적외선 카메라에 의해 측정된 온도와 비교해 보았다.

2.1) DBD에서 wavelength에 따른 Optical emission spectrum intensity의 변화

플라즈마에서 나오는 전체적인 스펙트럼은 그림 4-7, 4-8에서 보여주고 있다. 사용된 가스의 종류는 Air, Ar과  $O_2$  로써 우선 그림 4-7에서의 290 ~ 420 nm 은 중성 분자  $N_2$ 의 2nd positive group(C-B Transition)이다. 이중 295 ~ 500 nm는  $N_2(B-X)$  구간이다. 이 중 380 ~ 410 nm는  $N_2^+(B-X)$  구간이다. 또한 337.1 nm 라인은  $N_2$ (SPS : Second Positive System)이고, 391.4 nm 라인은  $N_2^+$ (FNS : First Negative System)이다. 이  $N_2^+$  FNS는 이후에 질소분자의 rotational temperature를 알아내는데 사용되어진다. 이는 공기 중의 질소에 의해 만들어진  $N_2$ ,  $N_2^+$ 의 많은 스트리머가 발생하고 있다는 것을 알 수 있었다. 이 외에도 그림 4-8에서는 Ar과 산소의 특성 스펙트럼라인을 보여 주고 있다.



그림 4-7. 파장에 따른 emission intensity의 변화 (300~400nm)



그림 4-8. 파장에 따른 emission intensity의 변화 (690 ~ 800nm)

2.2) OES를 이용한 플라즈마의 온도 측정

대기압 플라즈마에서 가스의 온도는 중요한 parameter중 하나로써 플라즈마 안 분자의 *T*<sub>rot</sub>는 가스의 온도와 높은 상관관계를 갖고 있다. 특히, *OH*, *N*<sup>+</sup><sub>2</sub>, *O*<sub>2</sub> 분자의 스펙트럼은 대기압 플라즈마의 경우에 쉽게 측정이 가능하여, 보통 이런 스펙트럼을 이용하여 *T*<sub>rot</sub>를 알아내고 이렇게 얻어진 온도는 가스의 온도 를 대표한다. [6][7] 본 실험에서는 질소의 monopositive ion *N*<sup>+</sup><sub>2</sub> first negative system ( $B^2\Sigma_g^+$ ,  $v=0 \rightarrow X^2 \sum_g^3$ , v'=0, 388-392 *nm*)을 측정하여, 이론적 이원자분자의 스펙트럼과 비교하여 온도를 결정하였다. 우선 이론적인 이원자분 자의 스팩트럼의 계산에 대해서 알아보겠다. 이론적 이원자분자의 스펙트럼의 intensity는 다음 식으로 주어진다. [8][9]

$$I = D_0 k^4 S \exp\left(-\frac{E_r}{k_B T_{rot}}\right)$$
(6)

여기서, k는 wavenumber, S는 oscillator strength,  $k_B$ 는 Boltzmann constant,  $E_r$ 은 rotational energy level이며  $D_0$ 는 회전분배함수(rotational partition function)로 나타낼 수 있는 coefficient를 나타내고  $E_r$ 과  $D_0$ 은 각각 다음 식으 로 표현될 수 있다.

$$D_{0} = \frac{C(J' + J'' + 1)}{Q_{r}}$$
(7)

 $E_r = B_v hc J'(J''+1)$ (8)

여기서, C는 쌍극자모멘트(dipole moment)와 초기진동상태 (initial vibrational state)의 분자들의 수에 의존하는 상수이며, Q,은 회전분배함수, I'과 I''는 각 각 upper state와 lower state의 회전 양자수이며,  $B_v$ 는 회전 양자수가 v인 state에서 회전상수를 나타낸다. 이런 모든 상수는 Herzberg에 의해 알려진 자료 를 이용한다. [10] 실험에 의해 얻어진 스펙트럼과 이론적으로 계산된 스펙트럼 을 비교하기 위해서는 스펙트럼 intensity profile의 line broadening을 고려하여야 한다. 일반적으로 측정된 intensity profile에는 측정기기 자체적 broadening이 중 합되어 있어 플라즈마 내에서 이루어지는 Doppler broadening이나 Stark broadening과 중합계산(convolution)되어야 한다. 여기서 Doppler broadening은 radiator들의 thermal motion에 의해 나타나고, Stark broadening은 radiator 주변 하전입자의 전하에 의해 만들어진 전기장에 의해 나타난다. 대부분의 non-thermal plasma에서 Doppler broadening은 주변의 온도와 비교해 큰 차이가 없기 때문에 일반적으로 무시된다. 기기 자체의 broadening은 Gaussian 형태라 고 가정하고 식 (6)과 중합계산을 하면 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$I = \frac{I_o}{\Delta_i \sqrt{\pi/2}} \exp\left(-\frac{2(\lambda - \lambda_0)^2}{\Delta_i^2}\right)$$
(9)

여기서  $I_0$ 는 λ<sub>0</sub>에서 식 (6)에 의해 얻어진 intensity이고, Δ<sub>i</sub>는 Gaussian 모양 instrumental broadening의 반치폭(full width at half maximum, FWHM) 이다. 실험에 의해 얻은 스펙트럼의 intensity를 위의 이론적 스펙트럼 intensity와 chi-square 검증을 통해서 최소의 chi-square값을 갖는 온도를 결정한다. [11] 이 론적 스펙트럼의 intensity와 chi-square 검증을 통해 확인 작업은 한국과학기술 원 기체방전물리연구실의 ROTEM 프로그램을 이용하였다. 얻은 온도 data를 적 외선 카메라에 의해 측정된 온도 값과 비교해 보았다.

스펙트럼 intensity는 PRINCETON INSTRUMENTS사의 7344-0001 CCD

camera와 1200과 600 grooves/ mm의 gratings의 monochromator를 이용하였다. 그리고 He-Ne laser를 이용하여 instrumental broadening된 intensity의 값을 Gaussian fitting과 비교하여 FWHM ( $\Delta_i$ )값을 얻어냈다. 그림 4-9는 He-Ne laser의 632.8 nm intensity를 측정한 값과 Gaussian fitting을 통해 비교한 결과 이며, instrumental broadening,  $\Delta_i$ 는 0.2 nm이였다. 그림 4-10에서는 이론적 intensity profile과 측정된 intensity를 보여주고 있고, 그림 4-11에서는 power에 따른 온도의 변화를 simulation과 IR camera를 이용하여 측정한 온도 값을 비교 하고 있다. 평균 power가 250 W 이하에서는 질소의 monopositive ion  $N_2^+$  first negative system의 스펙트럼이 약하여 상대적으로 noise의 intensity가 강하게 나 타났서 온도의 계산을 할 수 없었다. 평균 power가 450 W에서 320 K정도의 저 온 플라즈마를 얻을 수 있었다.



그림 4-9. 632.8 nm He-Ne laser를 통해 측정된 intensity 값과 Gaussian fitting의 비교 (Δ<sub>i</sub> = 0.2 nm)



그림 4-10. 이론적 intensity와 실험 intensity 비교



그림 4-11.  $N_2^+$  스팩트럼을 이용한 average power따른  $T_{rot}$ 의 변화

#### 3. PR의 ashing rate와 접촉각 평가

DBD에서 Air 40 lpm, Ar 2 lpm의 조건에서 Si wafer와 Glass의 표면을 처리 후 water droplet으로 접촉각을 평가 하였다. 접촉각 평가 결과 그림 4-12, 4-13 에서 보여주고 있다. 처리 시간에 따라서 접촉각은 선형적으로 감소함을 알 수 있었다. 그림 4-14에서는 PR의 ashing rate을 보여주고 있고, Ar의 flow rate에 따라 선형적으로 약간 증가하는 경향을 보였고, water droplet의 접촉각도 증가 하는 경향을 보였다. 이는 PR은 소수성으로써 물과 반응을 하지 않기 때문에 표 면 접촉각이 감소하지 않았으며 더욱이 ashing이 이루어질수록 PR의 표면은 거 칠어지면서 접촉각이 증가하는 것으로 사료된다. 그림 4-15에서는 산소의 유량에 따른 PR ashing rate의 변화를 보았다. Air 40 lpm의 유량에 산소의 농도를 조 절하기 위하여 산소의 유량을 0~14 lpm까지 변화시켰고, 대략 8 lpm의 산소 유 량에서 최대의 ashing rate를 보였다. 일반적으로 산소화학종의 증가는 에싱속도 를 증가 시키지만 산소농도가 증가하는 것과 산소화학종의 증가와는 선형적인 관계가 없다는 사실을 볼 수 있다. 이는 일반적으로 반응가스 중 산소 농도를 18 % 이상으로 증가시키면 Penning ionization의 퀜칭 효과를 증가시켜 플라즈마의 밀도를 감소시키기 때문이다. [12, 13] 그림 4-15에서도 이런 현상이 발견되어지 는데 산소의 농도가 15 % 이하에서는 산소의 농도가 증가함에 따라서 산소화학 종의 증가로 ashing rate가 증가하다가 이후에는 떨어지는 것을 발견할 수 있다. Penning ionization을 유발하는 Ar의 여기 에너지는 11.5 eV이며 산소분자의 이 온화 에너지는 12.14 eV이고, 여기 된 산소분자의 이온화 에너지는 11.16 eV 로 써 Ar 가스의 경우 여기상태의 에너지와 산소분자의 이온화 에너지가 유사하기 때문에 산소가스의 농도가 증가함에 따라 급격히 플라즈마의 밀도가 감소하게 된다. 이러한 이유로 산소가스의 농도가 대략 20%에서 30%로 증가함에 따라 플 라즈마 밀도저하에 따른 산소화학종의 감소로 PR의 ashing이 느려지게 된다고 사료된다.

27



그림 4-12. Glass와 si wafer 표면처리 후 water droplet의 접촉각 변화



그림 4-13. 처리 시간에 따른 Si wafer와 Glass의 접촉각 (1 *kHz*, Air 40 lpm, Ar 2 lpm)



그림 4-14. Ar의 유량에 따른 PR 처리 후 ashing rate와 접촉각의 변화 (1 *kHz*, Air 40 lpm, 5분 처리)



그림 4-15. 산소의 유량에 따른 PR ashing rate의 변화 (1 *kHz*, Air 40 lpm, Ar 7 lpm)



넓은 영역의 표면을 처리하기 위하여 평판형 DBD 장치를 remote type으로 제 작하여 대기압에서 방전을 형성하여 가스의 온도가 대략 320K 정도의 저온 플라 즈마를 발생시켰다. 기체의 흐름이 없는 air 상태에서 frequency 변화에 따른 전압 과 전류 값으로 power와 energy의 변화를 관찰하였으며, 이를 통해서 optimum frequency를 찾으려 하였지만 optimum frequency는 본 실험에서 사용된 frequency의 범위밖에 있다고 관측되었다. 적용가능 frequency에서는 frequency를 증가시킬수록 평균 power의 전달이 좋게 나타나는 것을 알 수 있었다. 전극간의 거리와방전이 일어나는 면적을 조절하여 capacitance를 변화 시켰다. capacitance의 변화에 따른 평균 power의 변화를 보았고, capacitance가 커질수록 플라즈마에 전 달되는 power가 좋게 나타나는 것을 알 수 있었다. gas flow rate의 변화에 따른 평균 power는 gas flow가 없는 상태에서 보다 크게 나타났고, 플라즈마의 emission spectrum intensity에 많은 영향을 보였다.

적용이 가능했던 frequency에서 최적의 frequency인 1 kHz와 다양한 gas flow 조건에서 유리, Si wafer, PR과 물과의 접촉각을 측정하여 보았다. 유리와 Si wafer는 처리 시간에 따라 선형적으로 접촉각이 감소하였다. 이는 플라즈마에 의 해 표면의 이물질이 산화되어 cleaning되는 것을 알 수 있었고, PR의 경우에는 ashing이 일어날수록 표면이 거칠어지는 것을 접촉각 측정을 통해 알 수 있었다. 산소의 농도에 따른 ashing rate 변화 실험에서는 산소의 유량이 8 *lpm*에서 가장 좋은 ahing rate를 보였다. 최대 ashing rate는 1 *kHz*, Air 40 *lpm*, Ar 7 *lpm*,  $O_2$  8 *lpm*에서 0.3 µm/min 정도로 측정되었다. 이 결과는 기존의 문헌의 데이터 와 비교해 봤을 때 3~4배 정도의 낮은 ashing rate를 보이고 있지만, 최적의 frequency를 찾지 못한 점과 remote type으로 표면처리를 했음에도 ashing이 일어 났고 이전의 plasmatron과 비교해 향상된 uniformity를 보이고 있다. 최적의 frequency를 찾는다면 더 낳은 ashing rate와 시료를 remote 방식으로 처리한다면 넓은 영역을 처리할 수 있는 대기압 공정을 기대할 수 있다고 생각된다.



#### 참 고 문 헌

[1] V. Yu. Plaksin, S. B. Joa and H. J. Lee, J. Korean Phys. Soc., 50, 723 (2007)

[2] 박덕규, 플라즈마 물리공학, 청문각, 서울, 2005. p. 7

[3] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, R. F. Hicks "The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources", IEEE Transactions on plasma science, Vol 26, No. 6

[4] J. R. Roth, Industrial Plasma Engineering, Vol. 1: Principles, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1995

[5] 林泉 저, 이덕출, 황명환 역, 고전압 플라즈마 공학, 동일출판사, 서울, 2003.

[6] P.P. Woskov, D. Y. Rhee, P. Thomas, D. R. Cohn, J. E. Surma, C. H. Titus, Microwave plasma continuous emission monitor for trace-metals in furnace exhaust, Rev. Sci. Instrum. 67 (1996) 3700–3707

[7] K. Pochner, W. Neff, R. Lebert, "Atmospheric Pressure Gas Discharges for Surface Treatment", Surf. Coat. Technol. 74 (1995) 394–398

[8] P. W. J. M. Boumans, Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy Part 2, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987, Chap. 10.

[9] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, The ultraviolet bands of OH, J. Quant, Spectrosc. Radiat. Transfer. 2 (1962) 97–199. [10] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure: 1. Spectra of Diatomic Molecules, 2nd edition, D. Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, Toronto, New York, London, (1964)

[11] S. Y. Moon, W. Choe, A comparative study of rotational temperature using diatomic *OH*,  $O_2$  and  $N_2^+$  molecular spectra emitted from atmospheric plasma, Spectrochim. Acta B 58, 249 (2003)

[12] M. A. Lieberman, "principles of plasma discharges and materials processing", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994, pp. 217–264
[13] A. Grill, "Cold plasma in materils Favrication", IEEE Press, 1994, pp. 46–61



#### 감사의 글

2년 전 대학원 생활을 선택하고 새로운 마음으로 책상을 정리한 때가 엊그제 같은데 벌써 졸업해야 할 시간이 되었습니다. 새로운 시작에 대한 설레임으로 가 득한 대학원 생활 이였고 하고 싶은 연구도 많았지만 모든 일이 마음대로 되지 는 않는 군요. 지금 와서 생각해보면 자신을 더 채찍질해서 많이 배우지 못한 것 이 아쉬움만 남습니다. 부족한 논문을 쓰는데 도움을 주신 분들께 감사의 마음을 전해드리고자 합니다. 먼저 부족한 저에게 많은 기회와 아낌없는 질책으로 많은 가르침을 주시며 여기까지 이끌어주신 이헌주 교수님께 진심으로 감사를 드립니 다. 그리고 졸업 논문이 완성되도록 심사해 주신 천원기 교수님과 물리학과 최치 규 교수님도 감사를 드립니다. 그리고 2년동안 많은 가르침을 주신 에너지공학과 교수님들께 감사드립니다.

처음 실험실에 들어와서 아는 것 하나도 없는 저를 많은 충고와 조언으로 이끌 어 주신 지훈이형, 은재 형에게도 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 실험실에서 많은 도움을 주었던 상범이형, 민국, 원종, 영민, 기철, 우용 그리고 바딤, 알렉시, 라킵에게 감사를 드립니다. 힘든 대학원 생활을 보내고 있는 99학번 동기들과 에 너지공학과 모든 선후배님들에게도 감사를 드립니다.

마지막으로 언제나 따뜻한 충고와 함께 저를 믿고 지켜봐 주신 아버지, 어머니 께 진심으로 감사드리고 건강하세요. 그리고 큰형과 형수님 사랑하는 민주, 민석 언제나 행복하세요. 서울에서 열심히 일하는 작은형 빨리 결혼하시고 하는 일 잘 되시길 바랍니다. 저를 아는 모든 분들께 감사의 마음을 드립니다.

34