

# 材料工業에서의 플라즈마 이용기술

黃 琪 雄  
(서울대 工大 教授)

■ 차 례 ■

- 1. 머릿 말
- 2. 利用分野
  - 2. 1 特殊合金 製造
  - 2. 2 Melting and Refining
  - 2. 3 Material Synthesis
  - 2. 4 表面處理
- 3. 맺는 말
- 參考文獻

## 1 머릿 말

工業에 이용되는 방전은 크게 glow방전과 arc 방전으로 나눌 수 있으며, glow방전시에는 일반적으로 低溫, 低密度的 非平衡상태의 플라즈마가 형성된다. 방전이 일어나는 분위기 기체의 종류에 따라 薄膜이 형성되거나, 기관의 蝕刻이 일어날 수 있으며, 또한 플라즈마가 접촉하는 고체 표면의 물리적, 화학적 성질을 변화시키는데 이용되기도 한다. 최근에 들어 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), PE(Plasma Etching), Sputtering 등은 半導體素子나 VLSI의 제조에 중요하게 이용되는 공정이고, 플라즈마에 의한 고분자 重合이나 表面성질의 변화, 혹은 金屬表面의 耐磨耗度를 높이기 위한 窒化등이 플라즈마에 의해 이루어진다.

Arc방전시에는 통상 高溫, 高密度的 熱플라즈마가 형성이 되며, 그것이 갖는 높은 열용량을 이용해서 금속의 용융, 밝은 빛을 이용하는 조명에 아크방전이 이용되어왔다. 이와는 반면에 차단기에서는 점점의 분리시 arc플라즈마가 형성이되며 이의 제거가 성공적인 차단기의 관건이 되고, arc 플라즈마의 電氣傳導度는 arc가 생기는 주위가스의 종류와 열전도도에 의해서 결정이 되는 것을 이용하여 플라즈마가 부도체로 바꿀 수 있도록 차단기를 설계한다.

本稿에서는 refractory metal과 같이 용점이 높고, 종래의 방법으로는 성형하기 어려운 특수금속의 용해, 제련에 이용되는 plasma furnace, 또한 chromium carbide와 nichrome의 합금과 같이 고속으로 회전하는 터빈의 耐磨耗性을 증가시키기 위한 코팅에 이용되는 plasma spray, superalloy의 deposition이나 분말을 얻는데 이용되는 RSPD(Rapid Solidification by Plasma Deposition), 플라즈마에 의한 Sic나 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와같은 fine ceramics의 raw material합성, 切削工具나 金型의 耐磨耗度를 증가시키기 위해 金屬의 表面에 窒化膜이나 TiC, TiN 을 입히는데 이용되는 플라즈마기술에 관한 소개를 하고자 한다.

## 2 利用 分野

### 2. 1 特殊合金 製造

合金의 제조시에 항상 문제가 되는 것은 casting이 이루어질 때 합금원소들이 서로 유리(segregation)되는 것이다. 합금의 균일도는 casting이 이루어질 때의 냉각속도가 클수록 좋아지며<sup>1)</sup> 이것은 그림 1에서 볼 수 있다. 이의 목적으로 이용되는 Rapid Solidification Process는 냉각속도가 최소 10<sup>4</sup>K/S 이상이어야 하며, 가스화 원심력을 이용한 powder atomization, melting spinning, laser나 electron beam을 이용한 self-quenching 등의 방법이 이용되어 왔

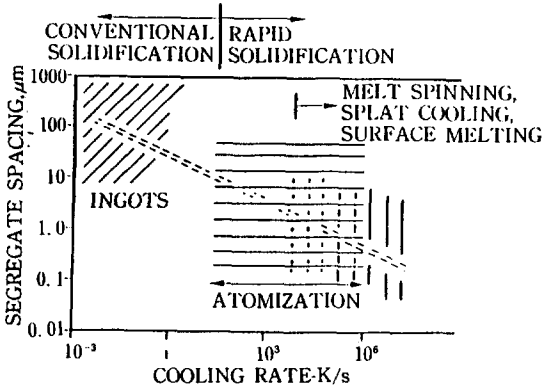


그림 1. Segregate spacing as a function of cooling rate. the data is for aluminum alloy; however a similar relationship exists for ferrous and non-ferrous alloys.

으나 최근에는 같은 급냉속도를 갖고 melting, quenching과 consolidation이 한꺼번에 가능한 RSPD (Rapid Solidification by Plasma Deposition) 방법이 개발되었다. 이것은 그림 2와 같이 수냉된 노즐을 통해 불활성 기체를 이용해서 만들어진 높은 온도의 아-크 플라즈마를 빠르게 내뿜으면서, superalloy 경우 합금원소의 혼합물을 플라즈마 내로 불어넣으면 아-크 플라즈마에 의해 녹으면서, 분사되는 플라즈마에 실려 날아가는 비행중에 급냉이 이루어지면 분말 형태로 얻어지고, 基板까지 날아가서 녹아 붙으면 피처리물 표면에서 급속응고가 일어난다. 냉각속도는 통상  $10^5 \sim 10^6$  K/S 정도이며, 분말의 크기는  $0.25 \sim 0.5 \mu\text{m}$  정도이다.

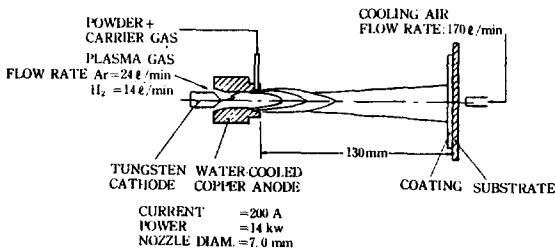
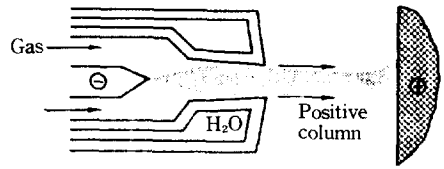


그림 2. Experimental set-up showing the torch and substrate arrangement.

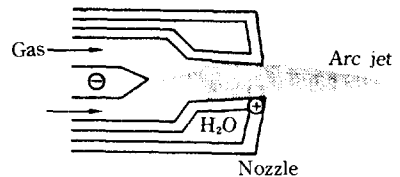
생성물의 질을 결정하는 중요 변수로는 ① plasma gun의 구조, power ② 아-크 가스의 종류에 의해 결정되는 plasma jet의 속도와 enthalpy ③ 주입시키는 합금원소 분말의 특성 ④기판까지의 거리, 기판의 온도, 열특성 및 형상들이 있으며, 이 방법이 갖는 장점은 ① 종래의 방법으로 얻기 어려운 조성이나 미세구조를 갖는 합금을 얻을 수 있고 ② 용

기를 필요로 하지않기 때문에 오염을 줄일 수 있고 ③ 생성물만 가열하기 때문에 에너지 소모가 적은 점 등이다.

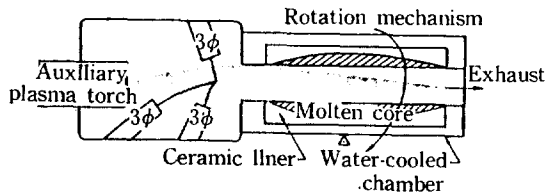
공기 중에서 플라즈마 분사가 일어나면 산화와 밀도저하 문제 때문에 불활성 기체 분위기나 저압 분위기를 이용한다. 특히 저압 분위기 속으로 플라즈마 분사가 일어나면 가스 속도가 음속의 2~3 배까지 크게할 수 있기 때문에 기판위에 퇴적되는 면적과 물질의 밀도를 높일 수 있고, 또한 아-크



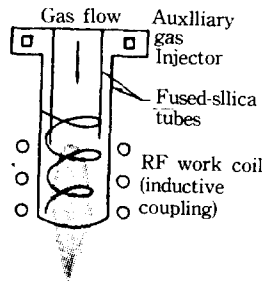
(a) DC thermal plasma arc, transferred mode



(b) DC thermal plasma arc, jet (torch), nontransferred mode



(c) A.C. thermal plasma reactor centrifugal furnace



(d) R.F. thermal plasma torch

그림 3. Various type of plasma source.

플라즈마의 예열 및 청소효과, 균일도 향상과 같은 장점이 있다.

### 2. 2 Melting and Refining Melting and Refining

아-크 플라즈마는 그것이 갖는 높은 열용량 때문에 오래 전부터 철의 溶融이나 精鍊에 이용되어 왔다. 종래의 電氣아-크爐는 消耗性 전극을 사용하여 전극과 피용융물질 사이에 아-크를 형성시키며 발생하는 열을 이용하여 왔으나, 최근에는 그림 3에서와 같이 非消耗性 전극 주위로 알곤과 같은 불활성 가스를 흘려주면서 아-크 플라즈마를 발생시키는 플라즈마爐가 이용되고 있다. 이들중 산업적 규모로 이용되는 플라즈마 발생장치는 DC transferred mode로써 운용되는 것이며 이것은 DC nontransferred mode로써 운용되는 plasma torch라고 불리우는 것보다 훨씬 높은 열을 대상으로 전달할 수 있다. 이들에서 생성되는 플라즈마는 8000~30000° K 정도의 높은 온도를 갖고, 20~75kW 정도의 파워 기준에서 55~85% 정도의 높은 열효율을 얻을 수 있기 때문에 에너지 밀도가 높고, 따라서 zirconium, titanium, niobium, tungsten 등의 refractory 금속과 같이 높은 용점을 갖는 금속의 溶融에 이용되고 있다. 종래의 電氣아-크爐에 비해 높은 압력의 불활성 기체 분위기 속에서 용융이 이루어지기 때문에 대기중의 산소에 의한 산화 오염이 줄어들고, 반응이 일어나는 분위기의 완전한 제어가 가능하며, 높은 증기압을 갖는 구성물질의 손실을 최소한으로 줄일 수 있고, 또한 Vacuum Arc Remelt 장치나 Electron Beam 용융장치에서와 같은 비싼 진공장치가 필요없으며, 消耗性 전극을 사용하지 않기 때문에 전극물질의 도입에 의한 오염을 없앨 수 있고, 또 종래의 아-크爐에 비해 flicker 나 surge가 없고, 소음이 적으며 비교적 간편한 장치로 구성할 수 있고, 전기적, 열적 효율이 높아서 석유파동 이후 에너지단가가 높아지면서 주목받기 시작해서 현재 소련, 동독, 일본 등에서 상업용 플라즈마爐가 운용되고 있다.

그림 4는 동독의 VEB Edlstahlwerks(Freital)에서 운용중인 30t 용해 능력을 갖는 20MW 플라즈마爐다. 이爐는 알곤가스 분위기에서 철, 니켈합금, 스테인레스 강, 특수합금강들을 녹이는데 사용되며 6개의 6000A, DC700V에서 작동되는 DC transferred 형의 플라즈마 발생장치가 부착되어 있고, 시간당 20t 정도의 용융속도를 갖는다.

소련에서도 이와 유사한 형태의 6개의 3.5MW

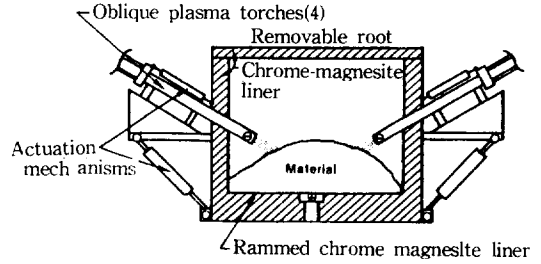


그림 4. GDR plasma furnace.

플라즈마 발생장치가 부착된 100t 용해능력을 갖는 플라즈마爐가 제작, 운용되고 있으며 주로 ferro-alloy를 녹이거나, 연속적으로 강철합금을 만드는데 이용되고 있다.

이미 플라즈마爐가 종래의 電氣아-크爐에 비해서 많은 장점을 갖고 있는 것으로 소개했지만, 특히 상기의 두개爐로부터 증명이 된 장점을 요약하면 아래와 같다.

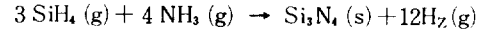
- ① 종래의 電氣아-크爐에 비해 높은 溶融 效率.
- ② 탄소 함유량이 적은 합금의 생산가능.
- ③ Scrap으로 부터의 금속의 높은 회수율.
- ④ 기체 질소를 직접 용해상태의 melt속으로 투입가능. — 질소를 포함하는 ferroalloy를 사용하는 것보다 훨씬 경제적이다.
- ⑤ Melt속의 낮은 산소 및 수소 잔류량.
- ⑥ 철의 손실률이 2%이하로 감소.
- ⑦ 60dB 이하의 소음.
- ⑧ 송전선로에서의 불연속적 shock loading의 제거.
- ⑨ 낮은 가격

### 2. 3 Material Synthesis

라디오파나 마이크로파를 이용한 glow 방전에서 생기는 플라즈마는 분말상태의 SiC나 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 같은 fine ceramics의 raw material의 합성이나, 薄膜 상태의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 같이 반도체 소자의 마지막 不動層의 형성, 태양전지나 광도전막으로 이용되는 비정질 실리콘의 제작이나, 고분자 중합을 일으키는데 이용될 수 있다. 플라즈마를 이용한 새로운 물질의 합성은 고분자 중합에서와 같이 종래의 방법으로 얻어지던 것에 비해 膜의 치밀성, 균일도, 친수성의 변화와 같이 새로운 성질이나 장점을 갖는 물질을 얻을 수 있으며, 비정질 실리콘 박막 같은 것은 플라즈마를 이용한 방법에 의해서 얻어진 것이 가장 良質의 결과를 보여주고 있다.

그림 5는 G. Vogt<sup>2)</sup> 등이 고순도의 SiC와 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의

미세 분말을 얻는데 이용되어진 플라즈마 反應爐의 모양이다. 분말상태의 SiC와 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 기체상태의 Silane과 methane 및 ammonia로부터 얻어지며 아래의 반응에 의한다.



반응을 일으키기 위해서는 200KHz에서 3MHz의 주파수를 갖는 최대출력 50KW정도의 rf를 induction coil에 가한 후 장치의 상부로 부터 알곤가스를 주입하면 플라즈마 내에서 반응이 일어나고 얻어진 분말은 장치의 하단부에서 회수가 되며, 반응이 일어나지않은 가스와 수소가스는 진공펌프를 통해서 배기된다. 고순도의 10~20nm정도 크기의 초미세 분말을 얻을 수 있으며, 반응이 진공장치내에서 일어나므로 산소오염을 줄일 수 있고, 수시간 동안 안정된 반응을 지속적으로 유지할 수 있는 장점 등을 갖고 있다.

그림 6은 R. Rosler<sup>3)</sup>등이 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜 제조에 사용한 장치이다. 알루미늄이나 스테인레스 강으로 제작된 장치내에 두개의 평행판 전극을 장치하고 전극 사이에 rf를 걸어주면서 반응가스의 혼합물(SiH<sub>4</sub> / NH<sub>3</sub>)를 주입하면 전극사이에 플라즈마가 형성되면서 기판상에 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막이 형성된다. 기판이 없혀진 전극은 300°C 정도로 가열이 되며, 500W정도의 rf를 가해 주면서 150SCCM의 Silane과 300SCCM의 암모니아 가스를 흘려줄 때 300A/m 정도의 성장속도가 얻어졌다. 표 1에서 이렇게 얻어진 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜의 물리적성질이 종래의 HT-CVD(High temperature - Chemical Vapor Deposition) 방법에 의해 얻어진 박막과 비교되어있다. 플라즈마 방법으로 얻어진 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막의 화학적 성질중 가장 두드러진

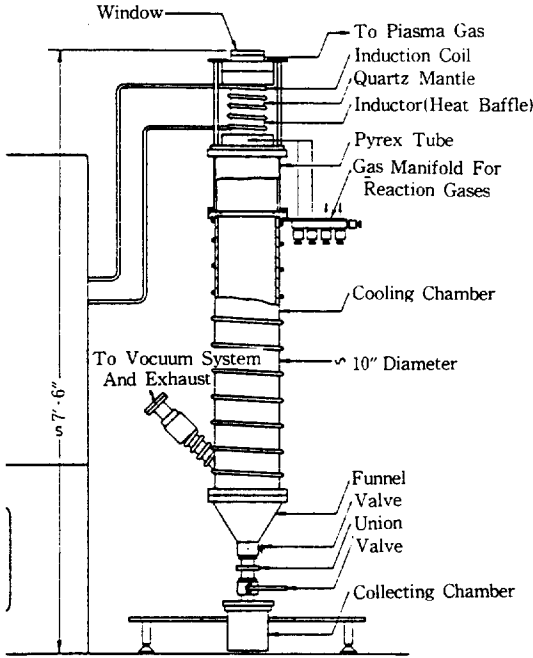


그림 5. RF plasma system for production of ultrafine powder.

표 1. Physical properties of silicon nitride films from SiH<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub> + N<sub>2</sub>.

Property	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> HT-CVD-NP 900°C	Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> H <sub>z</sub> PE-CVD-LP 300°C
Density	2.8-3.1g/cm <sup>3</sup>	2.5-2.8g/cm <sup>3</sup>
Refractive index	2.0-2.1	2.0-2.1
Dielectric constant	6-7	6-9
Dielectric strength	1×10 <sup>7</sup> V/cm	6×10 <sup>6</sup> V/cm
Bulk resistivity	10 <sup>15</sup> -10 <sup>17</sup> Ω·cm	10 <sup>15</sup> Ω·cm
Surface resistivity	>10 <sup>13</sup> Ω/sq	1×10 <sup>13</sup> Ω/sq
Stress at 23°C on Si	1.2-1.8×10 <sup>10</sup> dyn/cm <sup>2</sup> Tensile	1-8×10 <sup>9</sup> dyn/cm <sup>2</sup> Compressive
Thermal expansion	4×10 <sup>-6</sup> /°C	>4<7×10 <sup>-6</sup> /°C
Color transmitted	None	Yellow
Step coverage	Fair	Conformal
H <sub>2</sub> O permeability	Zero	Low-none
Thermal stability	Excellent	Variable>400°C

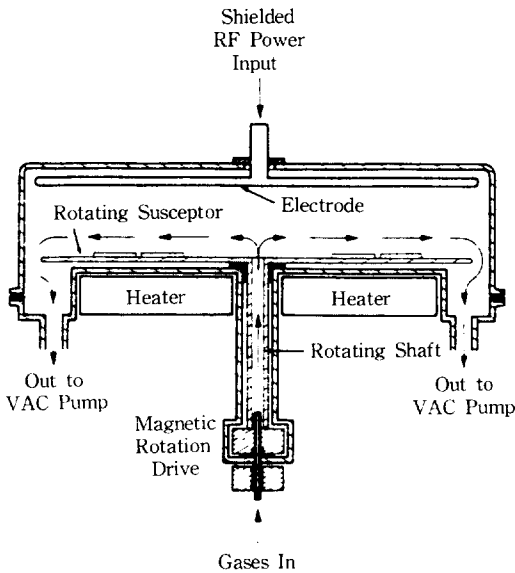


그림 6. Planar, radial flow reactor.

특징은 Stoichiometry (Si/N비)가 일정치 못하고 반응가스의 혼합비율, 주입량, rf의 출력, 기판온도, 반응로내의 압력등에 영향을 받는 점이다. 그러나 플라즈마 방법을 이용하면 300°C에서 박막의 형성이 일어날 수 있기 때문에 이방법으로 얻어진 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막을 반도체 소자의 마지막 不動層으로 이용하면 종래의 900°C의 고온에서 薄膜을 형성시키던 HT-CVD 방법에 비해서 저온에서 공정이 가능한 절대적인 장점이 있기 때문에 플라즈마 방법이 널리 이용되고있다.

이외에도 주입가스를 바꾸면 여러가지 다른 박막을 얻을 수 있으며 그중 몇개의 예를 들면 Silane과 N<sub>2</sub>O로부터 SiO<sub>2</sub> 박막을 얻을 수 있고, Silane과 CH<sub>4</sub>나 CF<sub>4</sub> 혼합물로부터 SiC 박막을 얻을 수 있다. 또한 AlCl<sub>3</sub>를 산소플라즈마 내로 증발시키면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 얻을 수 있다.

Glow방전의 또다른 응용으로는 organic monomer의 plasma polymerization을 들 수 있다. 그림 7과 같은 장치에 Benzene, Styrene, Triethylsilane 과 같은 monomer와 알곤과 같은 가스를 장치내로 주입하면서 코일에 100KHz~2450MHz의 라디오파나 마이크로파를 인가하면 플라즈마가 생기면서 重合이 일어난다. 이렇게 얻어진 고분자薄膜은 전자소자에서 유전체로써 이용되거나, 금속표면이나 기타 반응성표면의 보호막으로 이용되고 있으며, 최근에는 reverse osmosis membrane의 제조에 이용되고 있다.

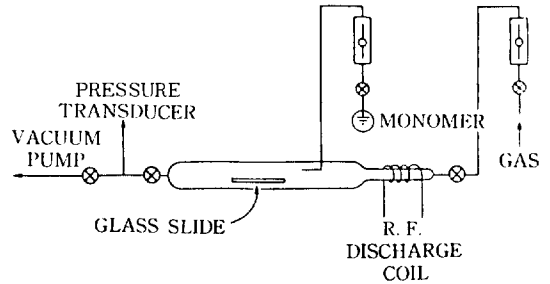


그림 7. Schematic representation of a flow system used with an electrodeless discharge.

### 2. 4 表面處理

강철의 표면에 窒素를 침투시키면 硬化層이 생기면서 기계적 성질중 耐疲勞性, 耐磨耗性이 증대되어서 금형이나 工具 및 機械의 수명을 크게 늘릴 수 있다. 이것은 진공장치내에 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>와 같은 가스를 채우고 피처리물을 음극으로 한 후 수백볼트의 직류를 인가하면 glow 방전이 일어나면서 플라즈마가 형성되고, 그중 질소이온이 被處理物 表面에 충격흡수되면서 표면의 窒化가 일어난다. 이 온窒化의 특징은 강철의 變態온도이하의 저온에서 표면처리가 가능해서 가열에 의한 被處理物의 特性의 변화를 줄일 수 있고, 일반 열처리와는 달리 피처리물 전체를 고온으로 가열할 필요가 없으므로 에너지의 소모도 적다. 필요에 따라서 방전방지 케이스를 씌움으로써 부분적인 表面의 窒化가 용이하고, 表面層의 두께와 窒素의 濃度등은 플라즈마중 질소의 分壓에 의해서 조절이 가능하고, 또한 非鐵金屬, 燒結金屬, 鑄鐵의 처리도 가능한 점이다.

이외에도 切削工具의 耐磨耗性을 증가시키기 위해서 TiC, TiN 이나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 같은 硬質세라믹스를 氣相反應을 이용하여 工具의 表面에 蒸着被覆을 입히는 PVD(Physical Vapor Deposition)을 이용할 수 있다. 이것은 진공장치내에 질소나 아세틸렌 가스를 채우고 전자빔에 의해 titanium을 증발, 플라즈마내로 통과시키면서 수백볼트의 바이어스 전압을 피처리물에 가하면 TiN이나 TiC의 膜을 입힐 수 있다. 수십 μm정도의 두께만이 요구되므로 工具의 변형이 없이 복잡한 형태에도 쉽게 증착이 가능하고, 또 500°C 이하에서 증착이 일어나므로 가열에 의한 工具의 軟化도 방지할 수 있다.

### ③ 맺는 말

이상과 같이 glow 나 arc방전에 의해서 생기는 플라즈마는 高融點을 갖는 refractory금속이나 superalloy의 용해, 제조에 이용되며, 플라즈마를 이용한 rapid solidification방법은 amorphous metal 이나 superalloy제조에 이용되는 최신의 방법이다. 또한 氣相反應을 이용해서 新素材로써 관심이 증대되고 있는 fine ceramics나 polymer를 만들 수 있고, 높은 강도와 耐磨耗性이 요구되는 金型, 切削工具, 베어링, 치차부품의 表面에 窒化膜이나 TiC, TiN의 박막을 입히는데 이용될 수 있다. 플라즈마를 이용한 방법의 피처리물이 저온으로 유지될 수 있고, 에너지소비가 적은 점등의 여러가지 장점이 있어서 앞으로 이용이 활발해지리라 생각되며 플라즈마의

기본성질의 이해가 성공적인 이용의 첫걸음을 附言하고싶다.

### 參考文獻

- 1) R. Mehrabian, B. H. Kear and M. Cohen(eds.), Rapid Solidification Processing-Principles and Technologies II:1980 Baton Rouge, LA, Claitois Publishing Div.
- 2) G. J. Vogt, C.M. Hollabaugh, D. E. Hull, L. R. Newkirk and J. J. Petrovik, Novel RF-Plasma system for the synthesis of ultrafine, ultra-pure SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Plasma processing and Synthesis of materials, p.283, North-Holland publishing, 1984
- 3) R. S. Rosler, W. C. Benzing and J. Baldo, Solid State Technology, 19(6), 45(1976)