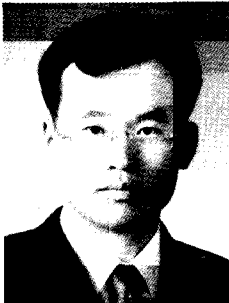


플라즈마를 이용한 건식 표면청정화 기술



채 병 규
(KIMM 표면기술연구부)

- '87 - '93 부산대학교 물리학과(학사)
- '93 - '95 부산대학교 물리학과(석사)
- '95 - '99 부산대학교 물리학과(박사)
- '99 - 현재 한국기계연구원 인턴연구원



권 식 철
(KIMM 표면기술연구부)

- '69 - '73 연세대학교 금속공학과(학사)
- '73 - '75 한국과학기술원 재료공학과(석사)
- '75 - '80 한국과학기술원 재료공학과(박사)
- '80 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

1. 서론

표면청정화 기술은 소재 표면처리 및 코팅 전에 있어서 품질의 고품화를 위해서 필수적인 예비공정으로써 크게 화학세정제를 이용한 습식방식(wet process)과 진공 중에서 이루어지는 건식방식(dry process)으로 나누어진다.^[1] 현재 대부분 습식방식으로 표면세정을 하는데, 이러한 방식을 대규모 세정과정에 적용할 때 화학세정제 사용에 따라 나타나는 환경오염 문제가 지적되고 있다.^[2] 환경오염을 방지하기 위한 공정으로서 세정과정에 발생하는 화학유기물의 처리와 작업장의 청정도 유지에 소요되는 경제적 비용이 큰 부담이 되고 있으며, 이에 대체방안으로 공해유발요소가 없는 건식방식을 이용한 표면청정화 기술의 개발은 앞으로 지구환경 오염차원에서 필연적인 추세이다.

건식방식을 이용한 청정기술은 진공 중에서 이루어지므로 코팅 등의 후속적인 진공 공정과의 연계성에 의한 효율성과 저비용 및 특히, 환경친화적 관점에서 많은 장점을 갖는다. 이러한 진공 청정기술은 baking, 레이저가열, 스퍼터링 및 플라즈마 화학에칭과 이와 같은 과정의 복합 공정으로 분류할 수 있다.^[1] 열처리의 전처리공정으로 일찍이 응용되었던 baking에 의한 방식은 작업 온도의 한계 때문에 사용이 제한되어 왔으며,^[3] 레이저가열 방식은 복사기의 가열 롤러에 적용되어 왔다. 코팅 등의 표면처리 과정에서 더욱더 정밀한 표면청정도가 요구됨에 따라 스퍼터링이나 플라즈마 화학에칭 및 이러한 과정의 복합공정이 시도되고 있다. 여기서 스퍼트

링 방식은 상대적으로 세정속도가 느리고 소재 표면의 변형 등의 문제점이 있는 반면 플라즈마 화학적 에칭방식은 잔류유기물과의 화학반응을 이용하여 이러한 결점을 보완할 수 있는 공정으로 주목을 받고 있다.^{[4]-[6]}

이러한 청정기술의 목적은 결국 소재표면에 잔류하는 유기물질이나 작업 중에 생긴 부착물, 또는 금속입자 등을 제거하여 코팅 등의 후속 공정에서 높은 특성을 가질 수 있게 하는데 있다. 특히 표면청정의 정도는 코팅층의 밀착력 향상과 금속표면의 내식성 향상 등에 큰 영향을 미치는 것으로 보고된다.^[1] 그러므로 표면청정기술의 발달은 소재의 표면처리에 매우 중요한 요소이며, 환경친화적이고 고효율 방식인 플라즈마를 응용한 청정기술의 개발이 요구된다.

본 고에서는 플라즈마 표면청정화 기술의 원리와 개요에 대해서 기술하고 현재 산업화에 응용되고 있는 현황에 대해서 살펴보고자 한다. 그리고 표면 청정도의 분석기술에 대해서도 논의할 것이다.

2. 플라즈마 표면청정의 개요

2.1 표면 청정도의 비교

플라즈마를 이용한 표면세정은 기존의 표면청정 방식에 비해서 무엇보다 공해유발이 없고

소재의 종류에 무관하게 적용할 수 있는 특징 등의 여러 가지 장점을 가진다. 현재 사용되고 있는 표면청정 방식들에 대한 특성을 표 1에서 비교하여 살펴볼 수 있다.^[7]

그림 1은 여러 가지 세정방식으로 표면처리를 할 경우의 표면 청정도로써 강 소재 표면의 청정도에 따른 코팅층의 밀착력과 관련된 전단응력의 변화를 나타낸 것이다.^[8] 청정 정도의 척도는 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 조사된 표면에 존재하는 유기물 양으로 표현되었으며, 기존의 습식 세정방식에 비해서 플라즈마를 사용할 경우 잔류유기물의 양이 대단히 줄어들음을 알 수 있다. 또한 코팅층의 전단응력이 플라즈마를 이용한 청정방식에서 크게 나타나 표면의 세정 정도가 코팅층의 특성에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다.

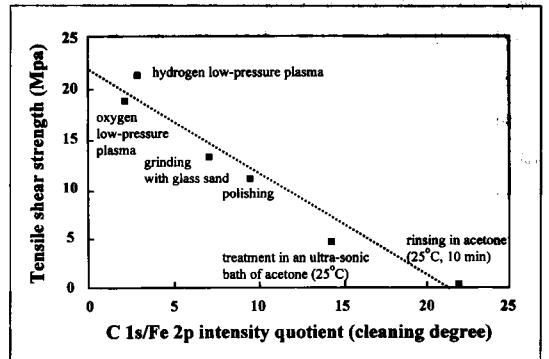


그림 1. 다양한 세정방법에 의한 강 소재표면의 청정도에 따른 코팅층의 전단응력의 변화

표 1. 표면 청정방식에 대한 특성 비교

	Plasma System	Flame System	Solvent System
원리	Plasma 청정에너지 이용	화염 이용	ICP, TCE등 이용
공해 특성	완전 무공해	무공해(안정성에 유의)	인체에 영향, 오존층파괴
Primer 사용	무	유	유
Stockable	약 21일~6개월	약 1일	약 4일
소재 사용	무제한	제한	제한
균일성	우수	나쁨	우수
처리시간	약 2min	약 1min	약 2min
경제성	우수	나쁨	보통

2.2 표면청정 원리

플라즈마는 전하를 띤 이온이나 전자들이 열적 비평형 상태로 존재하는 물질의 새로운 상태로써 수 십도의 온도를 갖는 저온 플라즈마에서 수 만도에 이르는 고온 플라즈마가 있다. 대개 산업적 응용 면에서 100-1000mTorr의 진공도에서 직류 전압이나 교류 전원을 인가하여 저온 플라즈마를 형성하여 이용한다. 이러한 플라즈마는 여기된 에너지 상태로 존재하며 Ar 가스와 같은 비활성과 O₂ 가스와 같은 활성화된 플라즈마로 구별된다. 그림 2는 플라즈마를 이용하여 소재를 세정하는 원리를 간단하게 도식으로 표현한 것이다.^[9] 그림에서 보듯이 진공 중에서 플라즈마가 소재표면에 부딪혀 표면에 잔류하는 불순물을 세정하게 된다. 비활성 플라즈마의 세정은 외부 전기장에 의해서 충분히 큰 에너지를 가진 플라즈마 입자의 충돌 때문에 소재표면에 부착된 입자들이 떨어져나가는 원리를 이용한다. 이에 비해 활성화 플라즈마의 세정은 소재표면에 잔류하는 유기물과의 화학적 반응에 의해서 오염 물질을 제거하므로 잔류물질의 종류에 따라 다양한 플라즈마를 이용할 수 있고 세정속도가 상대적으로 빠르다.

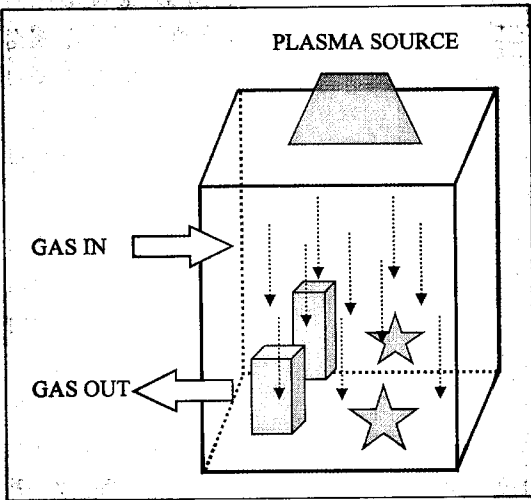


그림 2. 플라즈마 청정의 원리

3. 플라즈마 소스 기술

플라즈마를 이용한 표면세정은 기존의 습식방식에 비해서 소재표면 오염물질의 제거율이 상대적으로 낮기 때문에 습식방식으로 처리된 후 공정으로서 매우 얇은 막의 세정에 사용될 수밖에 없는 제한을 가진다. 그러므로, 무엇보다 경제적 효율 면에서 고밀도와 대면적의 소재표면을 처리할 수 있는 플라즈마 소스를 개발하여 하나의 공정으로 처리할 수 있는 기술개발이 중요하다.^[1] 현재 이러한 조건을 만족할만한 높은 강도와 대면적의 플라즈마를 발생시킬 수 있는 방식으로는 hollow cathode와 microwave 플라즈마 소스를 들 수 있다.^{[1],[6],[10]-[14]}

3.1 Hollow cathode 플라즈마 소스

Hollow cathode 플라즈마 소스에 대해 10¹⁰에서 10¹²cm⁻³ 정도의 밀도와 100cm에 이르는 플라즈마 폭을 형성할 수 있는 장비 개발이 보고되고 있으며, 무엇보다 제조가 간단하므로 그 응용성이 매우 넓다고 볼 수 있다. 그림 3은 다중 hole을 가진 선형 hollow cathode 플라즈마 소스를 보여주고 있

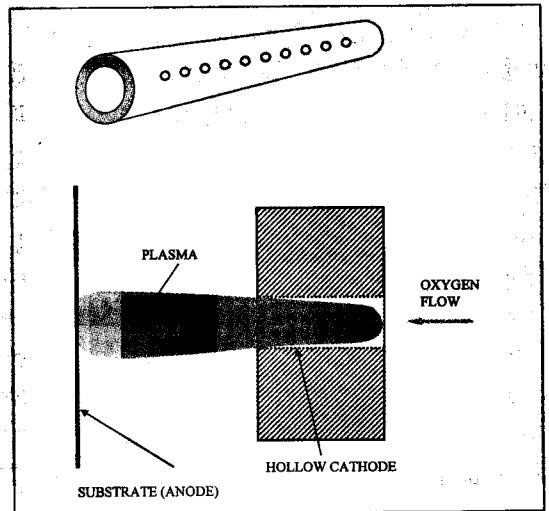


그림 3. 다중 hole을 가진 선형 hollow cathode 플라즈마 소스의 개략도

다.^[6] 그림에서 보듯이 스테인레스 관의 벽에 일렬의 hole을 만들어 hollow cathode의 선형 배열을 만든다. 플라즈마는 O₂ 등의 반응성 가스를 스테인레스 관 속으로 주입하면서 hollow cathode에 dc 전압이나 저주파의 전원을 인가하여 글로우 방전을 일으켜 형성한다. 이 때 관 속에 형성된 플라즈마는 내부압에 의해서 hole를 통해서 분사되게 된다. 플라즈마의 형성을 위해서 관의 지름은 글로우 방전의 암흑부보다 두 배 이상 클 필요가 있으며, hollow cathode의 지름과 크기는 작업 진공도와 가스 흐름의 세기 등을 결정하는 중요한 요소가 된다. 여기서 동축 자기장을 인가하여 기판으로의 플라즈마의 분사를 강하게 하도록 한다.

Clow 등은^[15] 1.5mm의 지름을 가진 100개의 hole 들로 이루어진 hollow cathode 플라즈마 소스를 개발하여 650mm의 기판을 처리할 수 있도록 하였다. 이 때 hollow cathode의 인가 전원은 400V였으며 0.75Torr 진공도에서의 가스 흐름을 조사하였다.

3.2 Microwave 플라즈마 소스

Microwave는 주어진 영역에 에너지를 집중시키기가 용이하여 고밀도의 플라즈마를 형성할 수 있게 한다. 현재 수 mTorr의 진공도에서 고밀도의 플라즈마를 만들기 위해 2.45GHz의 microwave를 사용하고 있으며, 10¹¹cm⁻³ 정도의 밀도를 얻고 있다. 한편 microwave는 파장이 짧고 플라즈마로의 침투깊이가 작기 때문에 상대적으로 한정된 방전 영역을 만든다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 플라즈마 방전영역을 확장시키는 방법이 연구되어 있다.

그림 4는 planar microwave 플라즈마 장치의 개략도를 나타낸 것이다.^[11] 진공조의 상단부에 긴 막대 모양의 microwave 발생장치가 설치되어 길이 방향으로 매우 긴 영역까지 플라즈마를 형성시킨다. 여기서 microwave의 특성상 폭이 대략 6cm로 제한되므로 이를 보완하기 위해서

microwave 발생장치를 균일한 간격으로 배열하여 진공조의 전체에 걸쳐 플라즈마가 형성되게 한다. 반응성 가스를 진공조의 상단부에서 주입하고 하단부에서 진공배기하여 플라즈마 가스 흐름이 기판으로 집중되도록 설계되어 있다.

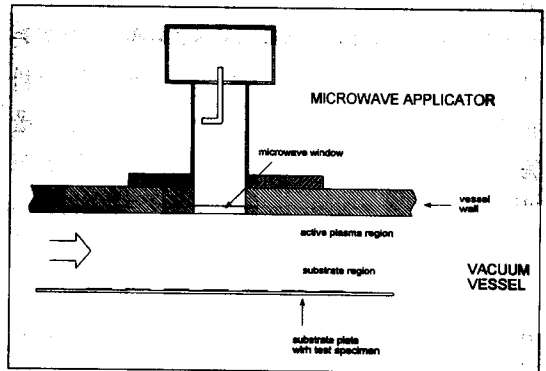


그림 4. Planar microwave 플라즈마 장치의 개략도

4. 플라즈마 표면청정 기술의 현황

플라즈마를 이용한 세정기술의 개발은 스퍼터링과 플라즈마 화학에칭 방식으로 진행되고 있다. 기존의 글로우 방전을 이용하는 스퍼터링 청정기술은 지금까지 많은 연구가 진행되어왔으나 상대적으로 표면청정 속도가 느려 효율이 낮고 소재 표면형상의 변화를 가져오는 문제가 나타난다. 이에 비해 플라즈마 화학에칭 방식은 활성화 기체를 표면 오염물질과 반응시켜 쉽게 휘발할 수 있게 하는 방법으로써 청정효율을 높일 수 있을 뿐만아니라 표면형상의 변화를 방지할 수 있는 잇점을 가진다. 특히 윤활물질과 같은 유기 오염물질의 청정에 매우 효율적인 청정기술로 주목을 받고 있으며, 플라즈마 종류 등의 인수 변화에 따라 응용할 수 있는 폭이 대단히 넓다. 처리 과정은 크게 일괄공정(batch process)과 연속적인 in-line이나 roll-to-roll 공정으로 이루어지는데,^[11] 현재 플라즈마 화학에칭 방식으로 응용되고 있는 항공부품 소재의 일괄공정과 연속공정인 알루미늄과 스테인레스 박판 표면의

윤활오일 세정방법에 대해 살펴보자. 그리고 스퍼터링 방식인 planar magnetron 방전을 이용하는 세정에 대해서도 살펴보려고 한다.^[16]

4.1 일괄공정(batch process)

그림 5는 항공부품의 세정에 사용되고 있는 원통형 진공조의 플라즈마 청정장비이다.^[2] 대략 5m³의 체적을 갖고 있으며 최대로 400kg의 양을 일괄처리할 수 있게 설계되었다. 2.45GHz의 microwave 발생장치로 플라즈마를 형성하였으며, 최대 18kW의 전력을 낼 수 있다. 재료표면의 온도가 플라즈마 처리 공정동안 증가하나 부품 소재표면 상태에는 영향을 미치지 못하도록 100℃이하로 충분히 낮았으며, 플라즈마 처리는 20~30min 정도 지속된다.

O₂ 가스를 이용하여 잔류 유기물이 쉽게 산화되어 휘발될 수 있게 하였으며, 여기에 CF₄를 약간 첨가한 경우 가장 좋은 세정 효과를 얻을 수 있었다. CF₄ 가스는 잔류 유기물의 산화를 촉진시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

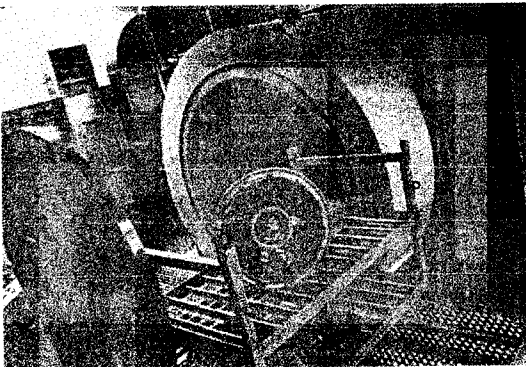


그림 5. 항공부품의 세정에 사용되고 있는 원통형 진공조의 플라즈마 청정장비

4.2 연속공정

선형 다중 hole hollow cathode 플라즈마 소스는 박판 형태의 알루미늄이나 스테인레스 강 표면에

남아있는 윤활오일 제거에 응용되고 있다. 그림 6은 Belkind 등에 의해서 제작된 hollow cathode 플라즈마 소스를 이용한 플라즈마 청정장비의 개략도로서 in-line과 roll-to-roll 장치를 보여주고 있다.^[1] 금속박판이 일정속도로 움직여 연속적으로 플라즈마 세정이 일어나며, 청정 속도는 금속박판의 두께, 잔류하는 오일의 양, 표면온도 및 O₂ 플라즈마의 농도 등에 의존한다. O₂와 CF₄ 가스가 약간 혼합된 플라즈마를 이용하여 박판의 표면세정을 진행하였다. 이 경우 박판을 100m/min로 움직여 세정함으로써 매우 높은 청정속도를 가짐을 알 수 있다. 그림 6(b)에서와 같이 소재의 양면을 청정할 시에는 roll-to-roll 방식으로 두 개의 플라즈마 소스를 이용한다.

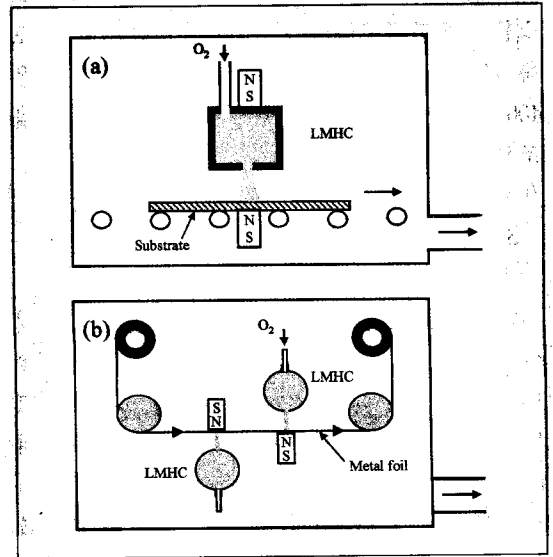


그림 6. Hollow cathode 플라즈마 소스를 이용한 플라즈마 청정장비의 개략도

(a) In-line 장비 (b) Roll-to-roll 장비

4.3 Planar magnetron 방전

Planar magnetron 방전 장치는 그림 7에서 보듯이 소재를 기관으로 사용하는 방식으로 표면세정을 하게 된다.^[16] 평판형의 긴 마그네트를 배치하여 방전영역을 형성하는데, 기관으로 사용

되는 소재에 음극을 인가하여 일어나는 이온들의 충격에 의해서 세정을 일으킨다. 이 때 기판이 일정한 속도로 움직여 세정을 연속적으로 하게 된다. 이 경우 기판을 음 전위로 유지하여야 하므로 기판의 종류에 따라 방전방식에 제한을 받을 수 있고 음극 주위의 플라즈마가 불균일하게 분포할 수 있는 문제점이 있다. 이 장비는 코팅을 하기 위한 전처리 과정으로 연속적으로 움직이는 금속 박판의 세정에 유리하다.

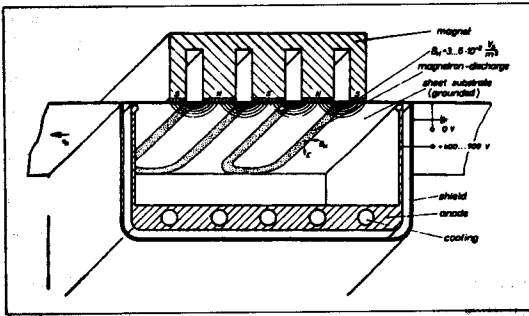


그림 7. Planar magnetron 방전장치

4.4 향후 기술의 전망

표면세정을 위한 플라즈마 처리공정은 높은 청정도를 얻을 수 있을 뿐만아니라 그림 8에서 보는 바와 같이 기존의 습식공정에 비해서 처리 과정이 매우 간단하다. 이러한 공정은 고 청정도

를 요구하는 마이크로전자 또는 의학장비 뿐만 아니라 자동차와 항공부품, 반도체장비, 그리고 광학소재와 플라스틱 제품 등의 세정에 광범위하게 응용될 수 있다. 이러한 플라즈마 세정기술은 러시아와 유럽 등에서 개발되고 있는 플라즈마 소스 기술에 힘입어 산업화로의 응용이 활발히 진행되고 있다. 향후 일괄공정에 의한 소재표면 처리에서 대량의 물품을 처리할 수 있는 in-line과 같은 연속적인 공정으로의 연구가 급속히 이루어질 전망이다.

5. 표면청정의 분석기술 현황

표면청정도의 분석은 광학 현미경이나 SEM (scanning electron microscopy) 등을 사용하여 직접 표면을 관찰하는 방법과 접촉각(contact angle), AES(Auger electron spectroscopy) 및 XPS 사용 등을 들 수 있다. 현미경을 사용하는 방법은 직접 눈으로 오염 정도를 관찰할 수 있다는 잇점이 있으나 청정도를 정량적으로 비교할 수 없다는 단점이 있다. 현재 청정 정도에 따라 접촉각의 변화와 XPS에 의한 표면조사 방법이 많이 이용되고 있는데, 이에 대하여 간단히 살펴보고자 한다.

접촉각에 의한 방법은 금속표면에 부착된 고

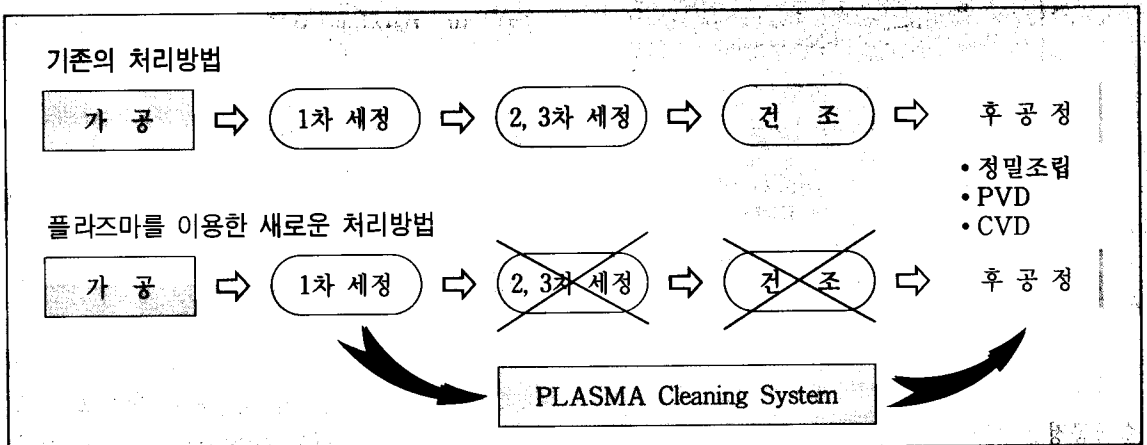


그림 8. 습식공정과 플라즈마공정의 처리과정

순도 증류수에 대한 접촉각의 변화 정도를 각도 계로 조사하는 것이다. 대부분 고순도 증류수 10 μ 정도를 이용한다. 그림 9는 알루미늄과 스테인레스 박편을 hollow cathode 플라즈마를 이용하여 in-line 법으로 세정할 경우 플라즈마 밀도에 따른 접촉각의 변화를 나타내고 있다.^[6] 초기에 박편에 잔류하는 오염물질 때문에 접촉각의 크기가 90° 이상으로 조사되나 플라즈마 세정처리 후 접촉각이 5° 이하로 줄어들었음을 알 수 있다. 그림 10은 플라즈마 세정된 알루미늄 표면을 XPS로 조사한 스펙트럼을 보여주고 있다.^[17] C 1s와 O 1s에 대한 주 피크가 나타나고 있으며, Al에 대한 두 개의 작은 피크도 함께 보인다. 플라즈마 세정을 한 후 유기물에 대한 C의 피크가 크게 감소하였음을 알 수 있다.

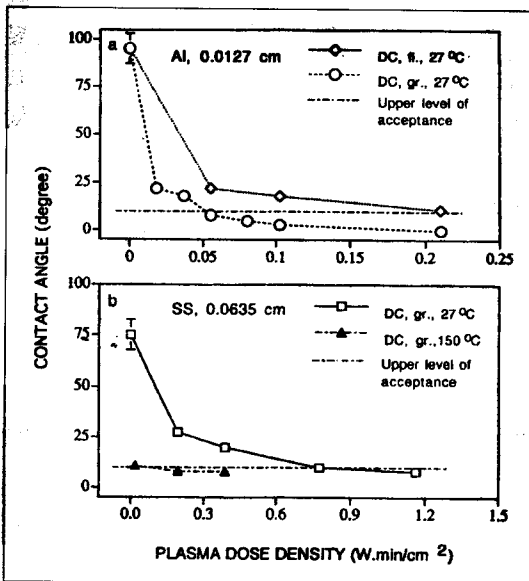


그림 9. Hollow cathode 플라즈마 세정을 한 경우 알루미늄과 스테인레스 박편의 플라즈마 밀도에 따른 접촉각의 변화

6. 결 론

환경친화 산업의 필연적 도래에 따라 기존의 습식공정을 이용한 세정방법에서 플라즈마를 이용한 세정기술로의 전환이 빠르게 진행되고 있

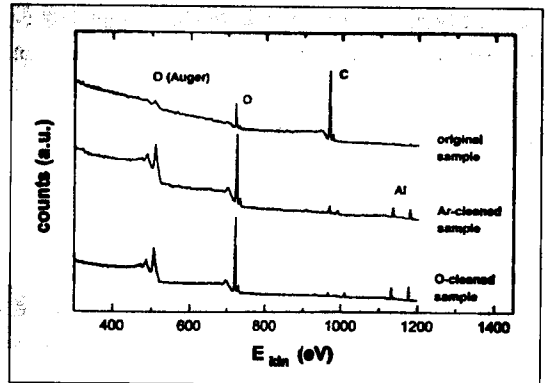


그림 10. 플라즈마 세정된 알루미늄 박편의 XPS 스펙트럼

다. 이러한 기술은 소재의 표면처리 전후의 기본 세정에서부터 반도체장비 등의 정밀부품처리에 이르기까지 광범위한 응용성을 가진다. 무엇보다 습식세정에서 이루어지던 청정 정도를 얻기 위하여 고밀도의 플라즈마 소스 기술 개발이 중요하므로 앞으로 이에 대한 연구개발 투자가 이루어져야 할 것이다. 현재 플라즈마 세정 기술의 산업화는 초기 단계로써 여러 가지 습식공정으로 이루어지던 세정과정을 대체해 나가기 위해서 연구가 진행중이다.

참 고 문 헌

- [1] A. Belkind, S. Zarrabian and F. Engle, Metal Finishing, pp.19-22, 1996.
- [2] W. Petasch, B. Kegel, H. Schmid, K. Lendenmann and H. U. Keller, Surface and Coatings Technology 97, pp.176-181, 1997.
- [3] M. A. Baker, Thin Solid Films 69, p.359, 1980.
- [4] E. Taglauer, Appl. Phys. A 51, pp.238-251, 1990.
- [5] G. J. Kominiak and D. M. Mattox, Thin Solid Films 40, pp.141-148, 1977.
- [6] A. Belkind, S. Krommenhoda, H. Li, Z. Orban and F. Jansen, Surface and

- Coatings Technology 68/69, pp.804-808, 1994.
- [7] "Plasma Finish Process", Korea Advanced Materials Incorporated.
- [8] J. Friedrich, E. Schulz, St. Weidner, and G. Kuhn, Proceedings of Techtexil Symposium '97, Frankfurt/Main (14 May 1997), Plasma Finishing 5.22.
- [9] L. Rigali, Plating and Surface Finishing, pp.10-13, 1997.
- [10] L. Bardos, H. Barankova and S. Berg, Surface and Coatings Technology 97, pp.723-728, 1997.
- [11] A. Ohl, H. Strobel, J. Ropcke, H. Kammerstetter, A. Pries and M. Schneider, Surface and Coatings Technology 74/75, pp.59-62, 1995.
- [12] A. Ohl, in C.M. Ferreira (ed.), Microwave Discharges : Fundamentals and Applications, NATO ASI Series, Vol. B302, Plenum, New York, p.205, 1993.
- [13] J. Fessmann and H. Grunwald, Surface and Coatings Technology 59, pp.290-296, 1993.
- [14] Z. Zakrzewski and M. Moisan, Plasma Sources Sci. Technol. 4, pp.379-397, 1995.
- [15] H. Clow and A. Belkind, in Proceedings of Eighth International Conference on Vacuum Web Coating, Bakish Material Corp., Englewood, N. J.; p.191, 1994.
- [16] S. Schiller, U. Heisig, and K. Steinfeld, Thin Solid Films 33, pp.331-339, 1976.
- [17] H. Steffen, J. Schwarz, H. Kersten, J. F. Behnke and C. Eggs, Thin Solid Films 283, pp.158-164, 1996.