

# 저온 플라즈마 발생과 응용

## Generation of Low Temperature Plasma and Its Application

李 奉 柱\*  
(Bong Ju lee)

**Abstract** - It was reported that low temperature plasma developed by our group was apparently homogeneous and stable at atmospheric pressure, and was generated if the alumina was used as a dielectric insulating material and Ar gas as a plasma gas. This is a structure in which the dielectric materials are covered and arranged in parallel in the one side of electrode. In this experiment, we discovered that dielectric material was important to generate normal electric discharge. To examine the effect of dielectric material on the electric discharge characteristic, the voltage and current of the plasma was measured and the electrical effect of dielectric material was examined. Also, it was applied to an etching of tin oxide films.

**Keywords** : Generation of low temperature plasma, SnO<sub>2</sub> etching. Atmospheric pressure, Plasma etching, Relative dielectric constant.

### 1. 서 론

저온(글로벌) 플라즈마는 기능성 박막의 합성이나 미세가공, 표면개질 등 여러 가지 재료공정에서 폭넓게 응용되고 있고, 이것들을 사용한 공정은 오늘날 빼놓을 수 없는 중요한 공정이다. 플라즈마 공정은 전자온도가 기체온도에 비하여 매우 높은 비평형 상태의 저온 플라즈마를 이용하고 있다. 그러나, 이러한 플라즈마는 수 Torr의 저압력 하에서만 발생 가능하다. 통상 저온 플라즈마는 방전시 압력상승에 따라 전자와 기체원자(분자)와의 충돌이 빈번하게 되어 전자온도와 기체온도가 일치하는 양상을 보여준다. 이러한 평형상태의 플라즈마는 수천도 이상의 고온상태에 있다. 이 때문에 목적으로 하는 피가공물에 영향을 주지 않고, 처리를 행하는 것은 곤란하다.

한편, 대기압 하에서 비평형 플라즈마 연구는 코로나방전이나 무성방전을 이용한 오존발생기[1], 광원[2], 레이저발생용의 예비전리원[3], 복사용의 정전기 발생 등에 대해서 오래전부터 사용되어 왔다. 저온 플라즈마를 생성하기 위해서는 코로나방전이나 무성방전은 대응하는 전극의 한쪽을 침상으로 하는 등, 비대칭 전극구조를 방전발생에 사용하고 있다. 이것들의 방전은 입력전압에 대해서 전류가 간헐적으로 흐르는 것과 같은 펄스상의 방전이고, 매우 불안정한 것이다. 이러한 방전상태 중에 성막이나 처리용의 원료를 도입하면, 방전의 불균일화, 불안정성이 증진되어 균일한 처리는 기대할 수 없다. 이 때문에 박막증착이나 가공에 이러한 방전을 응용하는 연구는 활발하게 행해지지 않고, 상기와 같은 한정된 공정에 사용되는 것이 작금의 상황이다.

위와 같은 방전상태의 불안정성을 해결한 대기압 하에서 비평형 저온 플라즈마의 발생은 금후, 플라즈마 공정의 응용영역 확대, 공정비용의 삭감 등 여러 가지 이점을 가지고 있다. 빔 타입의 장치는 플라즈마 가스에 헬륨을 사용한 것이 저온 플라즈마의 발생조건이었다. 그러나, 유전체를 임의로 선택하는 것에 의해 플라즈마 가스로서 값싼 아르곤 가스를 사용해도 헬륨과 똑같은 방전이 발생 가능하다는 것을 발견했다. 유전체 효과의 검토를 위하여, 또한 보다 광범위한 처리를 목적으로 한 씨트상의 비평형 저온 플라즈마도 개발했다. 이것들의 장치에 의해 발생한 플라즈마는 코로나 방전이나 무성방전과는 달리 연속할 뿐만 아니라 비평형 저온 플라즈마를 대기 중에 분출 가능하였다.

본 논문에서는 대기압 하에서 비평형 저온 플라즈마 발생과 개발한 장치를 사용하여 식각공정의 응용을 검토하였다.

### 2. 실험

본 실험에서 플라즈마 발생 및 특성해석은 그림 1에 나타난 장치를 사용하였다. 고주파(13.56MHz)를 인가하는 캐소드에 대해서 표면을 유전체로 피복한 애노드(접지)를 평행하게 배치한 구조로 되어 있다. 전극재료는 통상 스텐레스를 사용하였다. 방전공간인 전극과 유전체 표면의 사이의 간격은 1 mm이었다. 도입된 헬륨 또는 아르곤은 전극간에 인가된 고주파에 의해 플라즈마가 되어 대기 중에 분출한다. 씨트상의 플라즈마 폭은 갭의 길이로 규정되어 현재 70 mm까지 장치를 작성하였다. 폭 10 mm로 분출한 플라즈마의 가시발광은 헬륨 유량 300 sccm, 고주파출력 70 W에서, 대기 중에 길이가 2 mm가 되었다.

플라즈마 파라미터의 평가는 고주파 출력 30-120 W, 헬륨 총유량 200-2000 sccm의 조건에서 행해졌다. 유전체의 재료

\* 正 會 員 : 朝鮮大學敎 自然科學大學 物理化學部  
接受日字 : 2002年 5月 27日  
最終完了 : 2002年 6月 25日

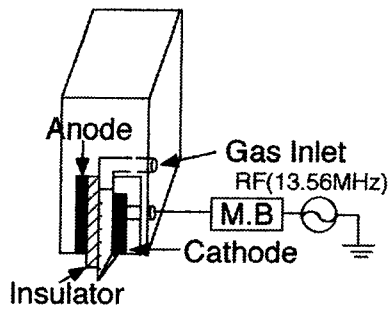


그림 1 시트형 저온 플라즈마의 장치  
Fig. 1 Schematic diagram of cold plasma sheet type system.

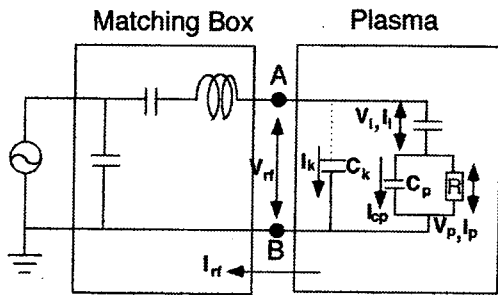


그림 2 플라즈마 등가회로  
Fig. 2 Schematic rf circuit.

는 직경 0.5 mm, 두께 10×10 mm의 석영, 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), YSZ, SrTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO를 사용하였고, 이들의 비유전율 ( $\epsilon_r$ )은 각각 4.3, 9.3, 12.5, 330, 3200이었다. 유전체가 플라즈마에 미치는 효과를 검토하기 위해서 전극간 전압( $V_{rf}$ )과 전류( $I_{rf}$ ), 양자간의 위상차( $\phi$ )를 갖는 고압플로브 및 전류플로브를 오실로스코프에 접속해서 계측하였다. 측정후 보다 상세한 유전체 효과를 검토하기 위해서 그림 2에 나타난 플라즈마의 전기회로적 등가회로를 가정하여 플라즈마 공간에서 환산전류 및 전류밀도를 계산하였다. 등가회로에 의한 방전의 해석은 지금까지 sputtering[4]이나 플라즈마 식각[5]의 해석에 이용되고 있다. 등가회로에는 장치자체가 갖는 부유용량 ( $C_k$ ), 유전체 및 기체에 기인하는 용량 ( $C_{ins}, C_p$ ), 그리고 충돌손실 등에 기인하는 저항 ( $R$ )을 포함하고 있다. 구축한 등가회로로부터 벡터 그림을 구축해서 아래의 식을 얻을 수 있다.

$$V_{rf}^2 = (Eh)^2 + [(J_b \cdot d) / (\omega \epsilon_0 \epsilon_r)] + 2V_p(d/\epsilon_r) \quad (1)$$

$$(j_b \cdot s)^2 = (V_{rf} \omega C_k)^2 + I_{rf}^2 - 2V_{rf} \omega I_{rf} \sin \phi \quad (2)$$

$$J_b^2 = (j^2 + \omega \epsilon_0 E)^2 \quad (3)$$

$$P_p = jESh \quad (4)$$

여기서, h, d, S,  $C_k$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\omega$ , 및 E는 각각 전극간 간격(m), 유전체의 두께(m), 방전면적(m<sup>2</sup>), 부유용량(F), 진공의 유전율(F/m), 각주파수(rad/sec)와 플라즈마 공간전계(V/m)를 나타낸다. 위의 식으로부터 환산전계 ( $\frac{V}{cm} \times torr$ ) 및 전류밀도(A/cm<sup>2</sup>)를 계산하였다.

식각의 응용에 사용된 대기압 저온 플라즈마 장치는 이전의 실험[6]에 나타내었다. 구조는 중심에 직경 1 mm의 침상의 금속 캐소드와 표면을 유전체로 피복한 동심원상의 직경 5 mm의 애노드를 가지고 있다. 캐소드 전극으로서 스텐레스(SUS)를 사용하였다.

실험조건은 플라즈마 발생원에 고주파 13.56 MHz와 출력 90 W을 사용하였다. 플라즈마는 아르곤 가스를 사용하고, 여기에 식각가스로서 메탄(0.1%)과 수소(0.7%)을 첨가한 후, 총 유량 300 sccm을 장치 내로 도입해서 플라즈마를 발생시킨 후, 시료에 조사하였다. 시료((주)Asahi Glass에서 마그네트론 스퍼터링으로 성막한 것)에는 막두께 3000 Å, 표면저항  $26 \Omega/\square$ 을 갖는 유리 위에 성막한 SnO<sub>2</sub> 박막을 사용하였다. 기판온도는 실온에서 150℃까지, 식각시간은 7분간 행하였다. 시료는 플라즈마 출구에서 4 mm 떨어진 곳에 설치하였다. 식각형상은 축침법을 응용한 표면형상측정기(일본진공기술, Dektak 3030)을 가지고 측정하였다. 플라즈마의 상태는 발광분광관찰을 위하여 석영관 노즐로부터 1cm의 위치에 광케이블을 설치하였다. 분광기는 일본분광사제(FT-25C)와 광전자배출관은 병송 포토닉스사제를 사용한 파장코프(휴가렛패커드사 : 54501)로 모니터를 하였다. 막의 표면은 주사형 전자현미경(일립 제작소 : FE-SEM S-4000)을 가지고 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

유전체에 석영, 플라즈마 가스에 헬륨을 사용했을 때는 대기압 하에도 연속적일 뿐만 아니라 안정한 저온 플라즈마를 발생시키는 것이 가능하였다. 그러나, 헬륨가스를 아르곤 가스로 변경하면 테스라 코일 없이는 방전을 발생시킬 수가 없었다. 또, 이렇게 발생한 플라즈마는 방전 중에 무수히 많은 미소방전을 포함하였다. 이 때, 유전체를 석영에서 알루미늄으로 변경하면, 플라즈마 공간에는 미소방전이 발생하지 않고, 방전이 발생하였다. 그림 3은 방전전압의 비유전율 의존성을 나타내었다. 비유전율의 증가는 방전유지전압을 감소시킨다. 또, 그림에서 접선은 고주파 불꽃이론[7]을 적용하여 계산한 방전전압을 나타내었다. 고주파 불꽃이론에 의해 계산한 전압은 방전개시전압으로 부여되기 때문에 측정치보다 높은 값을 취한다. 양자의 절대치는 다르지만, 변곡점 및 전압의 비유전율 의존성은 둘 다 일치하였다. 비유전율의 증가는 전극간의 임피던스를 감소시켜 플라즈마 공간의 전류를 증가시킨다. 따라서, 방전유지전압의 감소가 관측되었다고 생각된다.

보다 상세한 비유전율 효과를 검토하기 위해 플라즈마의 등가회로적 고찰을 하였다. 방전 공간에 미소방전이 관측되지 않은 상태에서 얻어진 전류 및 전압파형은 정현파로 클로 방전이었다. 또한, 이때의 전류파형은 약 89°의 위상차( $\phi$ )가 있었다.

입력전압을 증가시켜 방전공간에 미소방전이 관측되는 상태의 전류파형은 정현파의 전압파형에 대해서 일그러졌고 펄스상의 파형을 하였다. 이러한 파형은 코로나방전이나 무성방전에서 특징적으로 관찰되는 것과 유사하였다. 방전상태의 해석에는 이러한 펄스방전이 아니고 정상적인 방전이 관측되는 상태에서 행하였다. 그림 4는 유전체의 종류에 따라 해석하의 전류밀도-전계특성을 나타내었다. 전류밀도의 증가에 의해 전계가 증가한다. 이 특성으로부터 본 플라즈마는 이상

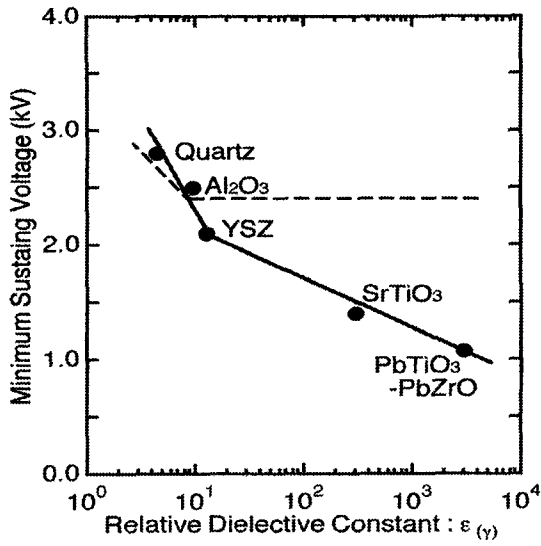


그림 3 비유전율에 대한 방전전압.(실선-측정치, 점선-계산치)  
 Fig. 3 The discharge voltage as a function of relative dielectric constant. (dash line-measurement, dot line-calculate.)

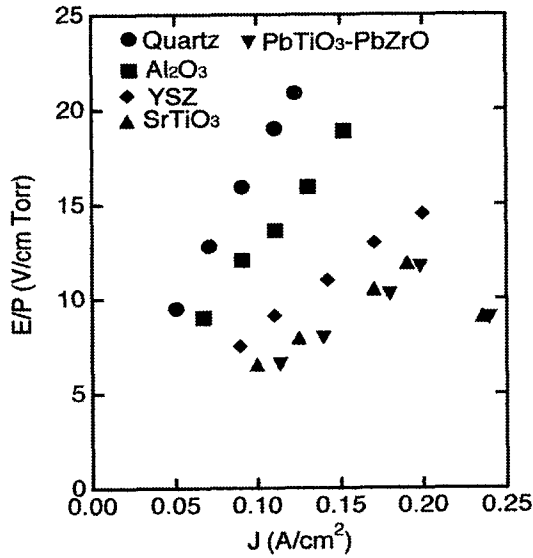


그림 4 전류밀도에 대한 환산 전계  
 Fig. 4 Reduced electric field as a function of current density

글로벌 방전 상태인 것을 확인할 수가 있었다. 유전체의 비유전율이 상승함에 따라 앞에서 언급한 것처럼 플라즈마 공간의 전류가 증가하였다. 이러한 효과는 아르곤 가스를 사용해도 간헐적인 방전이 억제되고, 연속적이고 일정한 방전을 발생시키는 데 유효하다고 여겨진다. 또한, 발광분광을 각 유전체에서 측정 한 결과, 비유전율이 상승함에 따라 발광강도가 증가하였다. 보다 효과적으로 투입전력이 플라즈마 공간에 소비되었다고 생각된다. 그러나, 보다 큰 비유전율을 갖는 유전체를 사용하면 전류밀도가 더욱 더 증가하여 방전은 이상 글로벌 영역에서 천이영역을 지나 아크방전으로 이행되었다. 그림 4의 YSZ,  $SrTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ - $PbZrO$ 에 대한 전류증가에 대해서

전계가 감소하는 영역이 이것을 나타내고 있다. 실용공정에 적용하기 위해서는 알루미나 정도의 비유전율을 갖는 재료를 사용하는 것이 적당하다고 생각된다. 또한, 대기압에서도 저온 플라즈마를 발생시키기 위해서는 전극의 온도상승을 절대적으로 억제할 필요가 있다. 전극온도의 상승은 전극에서의 열전자 방출을 촉진시켜 저온 플라즈마에서 열 플라즈마로 전위를 촉진시킨다. 때문에 플라즈마 유량을 증가시키는 것도 중요하다.

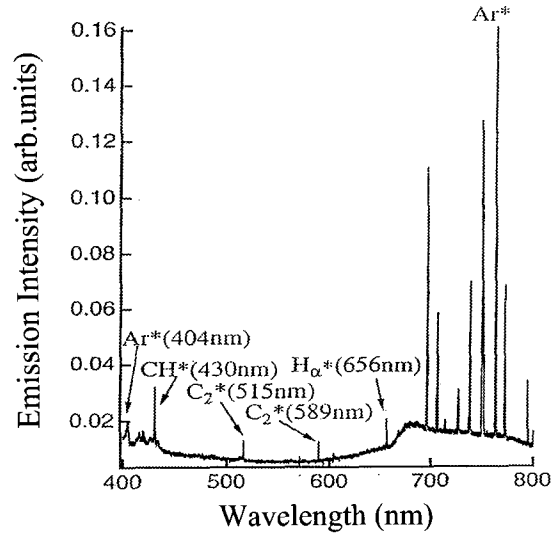


그림 5 수소와 메탄을 포함한 아르곤 플라즈마에서 발광분광  
 Fig. 5 The optical emission spectra at Ar plasma containing  $H_2$  and  $CH_4$  gas.

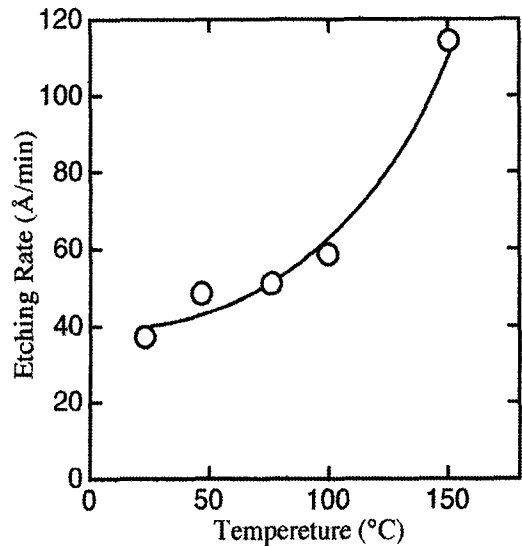


그림 6 기판온도에 대한 식각속도.  
 Fig. 6 The etching rates as a function of temperature.

식각의 응용을 위하여  $SnO_2$  박막의 기판온도에 대한 식각속도를 그림 6에 나타내었다. 기판온도는 실온에서 150 °C까지 증가시켜 식각을 행하였다. 기판온도가 상승함에 따라 식각의 속도는 2차 함수적으로 증가하여, 대기압 하에서도 식각

이 가능하다는 것을 확인하였다. 기판온도가 증가에 의해 플라즈마 중의 화학 활성종과의 반응이 더 쉽게 일어나기 때문에 식각속도가 증가했다고 생각된다. 대기압 저온 플라즈마는 유전체(알루미나 튜브)와 노즐 사이에서 발생하고, 외부로 분출하게 되었다. 플라즈마는 아르곤 가스를 사용하고, 여기에 식각가스로서 메탄(0.1%)과 수소(0.7%)을 첨가한 후, 총 유량 300 sccm을 장치 내로 도입해서 캐소드에는 rf파워 90 W을 공급해서 플라즈마를 발생시킨다. 발생한 빔상의 플라즈마는 직경 4 mm가 되었다. 발광은 400-700 nm의 범위에 걸쳐 Ar 및 N<sub>2</sub>에 기인하는 수소의 첨가에 관계없이 명료하게 검출되었다. 또, 다른 발광은 수소첨가에 의해 H<sub>α</sub>\* (656 nm, 3d<sup>2</sup>D→2p<sup>2</sup>p<sup>0</sup>), H<sub>β</sub>\* (486 nm, 4d<sup>2</sup>D→2p<sup>2</sup>p<sup>0</sup>), H<sub>γ</sub>\* (434 nm, 5d<sup>2</sup>D→2p<sup>2</sup>p<sup>0</sup>) 등이 관찰되었다[8]. 그림 5는 아르곤 플라즈마에 수소와 메탄 첨가에 의해 발광하는 각각의 스펙트럼을 나타내었다. 측정파장은 400-700 nm의 범위에 걸쳐 Ar\*의 스펙트럼선이 관측되었다. 그것에 의해, 아르곤은 플라즈마 중에 여기된다는 것을 확인하였고, 첨가가스로서 수소와 메탄을 도입했을 경우 스펙트럼 중에서 수소에 기인하는 H<sub>α</sub>\* (656 nm), H<sub>β</sub>\* (486 nm), H<sub>γ</sub>\* (434 nm), H<sub>2</sub>\* (570-630 nm)을 얻게 되었다. 또, 메탄에 기인하는 CH\* (430 nm, A<sup>2</sup>Δ→X<sup>2</sup>Π)[8]과 C<sub>2</sub>\* (515, 580 nm)의 스펙트럼도 얻게 되었다.

식각의 응용을 위하여 SnO<sub>2</sub> 박막의 기판온도에 대한 식각속도를 그림 6에 나타내었다. 기판온도는 실온에서 150 °C까지 증가시켜 식각을 행하였다. 기판온도가 상승함에 따라 식각의 속도는 2차 함수적으로 증가하는 것을 알았다. 이것은 기판온도가 증가하는 것에 의해 플라즈마 중의 화학 활성종과의 반응이 더 쉽게 일어나기 때문에 식각속도가 증가했다고 생각된다.

### 3. 결 론

우리는 방전체에 알루미나, 플라즈마 가스에 아르곤을 사용하여 대기압 하에서도 연속적일 뿐만 아니라 안정한 저온 플라즈마를 발생시키는 것이 가능하였다. 비유전율의 증가는 전극간의 임피던스를 감소시켜, 플라즈마 공간의 전류를 증가시킨 결과, 방전유지전압을 감소시켰다. 얻어진 전류 및 전압 파형은 전류파형이 약 89°의 위상차(φ)를 갖는 정현파 글로 방전이였다. 본 플라즈마는 아르곤에 수소, 메탄 등을 첨가했을 때 여기된다는 것을 확인하였다. 식각에의 응용을 위하여 SnO<sub>2</sub> 박막은 기판온도가 상승함에 따라 식각의 속도는 2차 함수적으로 증가하여, 대기압 하에서도 식각이 가능하다는 것을 확인하였다.

### 참 고 문 헌

[1] B. Elliason, M. Hirth, and U. Kogelschatz, "Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 20, pp. 1421-1437, 1987.  
 [2] B. Elliason and U. Kogelschatz, "UV excimer radiation from dielectric-barrier discharge", Appl. Phys., B. Vol. 46, pp. 299-303, 1988.  
 [3] A. K. Laflamme, "Double discharge excitation for atmospheric pressure CO<sub>2</sub> lasers" Rev. Sci. Inst., Vol.

41(11), pp. 1578-1580, 1970.

[4] J. S. Logan, J. H. Keller, and R. G. Simmons, "The rf glow discharge sputtering model", J. Vac. Sci. Technol., Vol. 14(1), pp. 92-97, 1977.  
 [5] D. B. Ilic, "Impedance measurement as a diagnostic for plasma reactors", Rev. Sci. Instrum., Vol. 52(10), pp. 1542-1545, 1981.  
 [6] 이봉주, 히데오미 코이누마, "산화물 산화주석(SnO<sub>2</sub>)박막의 식각 메커니즘", 새물리, 제43권, 제6호, pp. 330-334, 2001.  
 [7] A. D. MacDonald and S. C. Brown, "High frequency gas discharge breakdown in helium", Phys. Rev., Vol. 75(3), pp. 411-418, 1949.  
 [8] K. J. Clay, S. P. Speakman, G. A. J. Amaratunga, and S. R. P. Silva, "Characterization of a-C:H:N deposition from CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> rf plasma using optical emission spectroscopy", J. Appl. Phys., Vol. 79(9), pp. 7227-7233, 1996.

## 저 자 소 개



### 이 봉 주 (李 奉 柱)

1961년 1월 19일생. 1986년 조선대 물리학과 졸업. 1994년 일본 게이오대학 대학원 응용화학 졸업(석사). 1997년 동경공업대학 대학원 재료과학 졸업(이학박사). 1997년 9월~2000년 3월 일본 학술진흥회 특별연구원. 1999년 11월~2000년 3월 동경대학 대학원 외국인 객원연구원. 2000년 3월~2001년 2월 조선대 자연대 기초과학연구소 전임연구원. 2001년 2월~2002년 1월, 현재 조선대 자연대 물리화학부 겸임조교수  
 Tel : 062-230-7971, Fax : 062-234-4326  
 E-mail : bjlee@mail.chosun.ac.kr