

플라즈마 세정기술 현황

남 기 석

한국기계연구원 표면연구부

Current Status of the Cleaning Technology Using Plasma

Kee-Seok Nam

Surface Engineering Dept. KIMM, Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

1. 머리말

공업적인 세정기술은 금속가공산업에서 매우 주요한 위치를 차지하여왔다. 20세기가 끝날 무렵 화학적 세정방법이 세계적으로 중대한 문제로 부각되었으며, 오존의 고갈, 지구온난화, 오염방지 등과 관련한 몬트리얼 협정을 계기로 세정산업이 중요한 전기를 맞이하게 되었다. 그동안 많은 화학 세정방법이 개발되어 사용되고 사라져 갔으며, 여전히 새로운 방법이 개발되고 있다. 그중 CFCs 및 일부 CCs가 수용성, 또는 반수용성 세정제인 HCFCs, PFCs, HFCs, HFEs, VMSs, 탄화수소 및 다른 세정제로 대체되고 있다.

그러나, 결국 화학적 세정방법은 물리적 세정방법으로 대체될 것이며, 세정시 발생한 오염물은 물, 이산화탄소, 또는 기본원소로 분해될 것이다. 미래의 세정공정은 우리가 오늘날 보고있는 과학적 공상영화와 같이 꿈처럼 보일 수도 있으며, 그 요구사항은 화학적 세정공정에서 제공할 있는 것보다 더욱더 해결하기 어려운 것이 될 수 있다.

오늘날의 세정기술 표준은 세정산업분야 및 장비 제조자들에 의해 정해졌으며, 그 제한사항은 경제성, 그리고 환경과 작업성이 주가 되었다. 그러나 세정공정이 개선되고 엔지니어링비용이 줄어들수록 물리적 세정방법의 도입 및 발전이 필수적이다.

앞으로, 적어도 10년 동안 화학세정기술이 중추적 역할을 할 것으로 보인다. 그러나, 오염이 허용되지 않고 처리비용이 크게 중요하지 않는 부분을 물리적 세정기술이 차지하게 될 것이다. 결국, 여러 화학적 세정공정으로 부터 발생하는 폐기물, 유출물, 호환성,

침투등의 문제가 해결되기 어려워지게 되고, 이에 대한 대책은 레이저, 플라즈마를 이용한 세정기술이 될 것이다.

플라즈마는 공해를 유발하지 않고 금속, 플라스틱, 유리 등의 탈지, 세정, 활성화에 활용할 수 있다. 그 기술을 [플라즈마 세정]이라 불리우며, 독일을 중심으로한 유럽에서 각광받고 있다. 또한 일본도 이들 기술을 도입하고 있는 상태이며, 최근에는 반도체를 비롯한 각종 산업의 세정기술에 활발히 활용되고 있다. 그 기술수요가 앞으로 더욱더 커질 것으로 예측된다.

2. 플라즈마의 발생 원리

플라즈마는 온도가 높은 평형 플라즈마와 낮은 온도의 비평형 플라즈마로 대별되며, 세정에 사용되는 플라즈마는 비평형의 저온플라즈마이며, 여기에서는 이에 대해 기술한다.

낮은 압력의 기체에 전장을 가하면 글로우방전이 일어나고 그 기체분자는 전리하여 최대 수 %까지 이온과 전자로 분리되어 플라즈마가 생성된다. 전자는 질량이 작기 때문에 전장에 따라 용이하게 가속되고, 평균 수 eV의 높은 에너지를 얻는다. 이것을 온도로 환산하면 수만도 K 이상에 상당한다. 그러나, 이온은 질량이 크기 때문에 가속되기 어렵고, 보통 기체분자와 같은 정도의 수백도 K이다. 이온화량이 적기 때문에 때 열적 평형상태에 도달하지 않고 가스의 온도는 대기 온도보다 약 30~50°C정도 높다. 따라서 이 글로우방전에서 얻어지는 것이 저온플라즈마이다.

그 플라즈마중에는 기체분자, 이온, 전자외에 준안정하여 에너지면에서 여기된 원자, 또는 여러 원자의 래디칼이라 부르는 전기적으로 중성인 입자와 플라즈마로부터 방사되는 광, 높은 에너지를 가진 자외선이 존재하며, 이것들은 플라즈마 처리에서 중요한 역할을 한다.

보통 100~1000 mtorr의 영역에 이르는 진공상태에서 형성되나 코로나, 또는 유전체방전을 이용한 대기압 플라즈마가 있다. 전원은 DC전원, 수 KHz에서 10 GHz에 이르는 마이크로파 주파수의 RF 전원이 사용되며, 논란의 여지가 있으나 플라즈마의 화학적 성질은 전원에 무관하게 동일하나 각 발생방법은 장단점을 가지고 있다.

3. 플라즈마의 종류 및 특성

저온의 비평형 플라즈마는 전극형상, 압력범위, 플라즈마를 발생시키기 위해 사용된 기구 등에 의존하여 다음의 5가지로 구분하는 것이 보통이다. 그림 1에 각 방전의 일시적 거동, 압력범위, 그리고 외형 등에 따라 그룹화하였으며, 그들의 주목할 만한 특성을 다음에 기술하였다.

- 1) 글로우방전
- 2) 코로나방전
- 3) 유전체장벽방전
- 4) 라디오파방전
- 5) 마이크로파방전

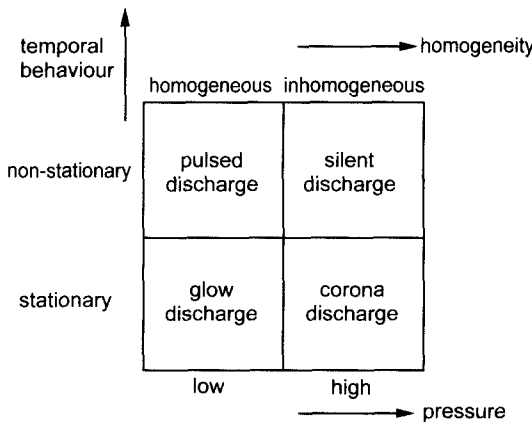


그림 1. 방전형태, 압력 및 거동에 따라 분류된 플라즈마의 종류.

3.1. 글로우방전(Glow Discharge)

그림 2와 같은 진공용기 내의 평판전극사이에서 일어나는 방전으로, 압력은 전형적으로 10 mbar보다 적다. 높은 에너지를 가진 전자들에 의해 중성원자 및 분자들이 여기된다. 그 글로우방전의 전형적인 변수를 표1에 정리하였다.

글로우방전이 특별한 이유중의 하나는 방전을 유지하기 위해 필요한 전압 및 전류가 비교적 낮다. 그것은 플라즈마 화학에 대한 조사 연구의 중요한 기구가 되었다. 낮은 압력 및 가스 흐름 때문에 글로우방전은 화학물질의 대량생산에 사용되지 못하였다. 정등산업에서 네온튜브가 옥외광고용으로 사용되었으며, 형광튜브가 글로우방전의 실제적인 사용 예이다.

3.2. 코로나방전(Corona Discharge)

그림 3과 같이 뾰족한 금속전극에 수 kV의 고전압을 인가할 때 뾰족한 끝부분 주위에 약간의 발광현상을 볼 수 있으며, 이것으로 방전이 일어나는 것을 알 수 있다. 즉 끝부분의 전계가 방전과피전계를 일으키는 것으로 방전이 시작된다.

코로나방전에서는 끝부분의 전극에서 어느 평판전극 방향으로 향하므로서 전계강도는 급격히 낮아지며, 뾰족한 전극부근에서 발생된 양이온은 평판에 대향한 전극의 부의 전극방향으로 향하며 낮은 속도로 이동한다. 그 이온이 이동하는 부분에서는 이온화나 분자의 여기반응이 일어나며 대부분 전극사이에서 발광하게 된다.

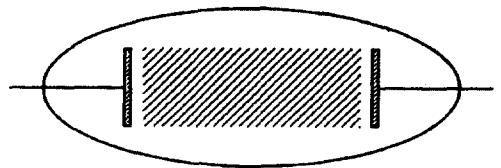


그림 2. 저압 글로우방전.

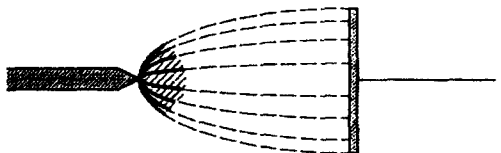


그림 3. 대기압에서의 코로나방전.

표 1. 방전특성변수

특성변수	글로우방전	코로나방전	유전체장벽방전
압력 (mbar)	<10	1013	1
전기장 (V/cm)	10	500-50,000 variable	100-100,000
저감장 Td) (reduced field)	50	2-200	1-500
전자에너지 (eV)	0.5-2 eV (5,000-20,000K)	5 eV, variable	1-10
전자밀도 (cm ⁻³)	10 ⁸ -10 ¹¹	10 ¹³ , variable	10 ¹⁴
이온화율	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	small, variable	10 ⁻⁴

포인트 주위의 작은 활성체적에 기인하여 코로나 방전은 많은 량의 화학종 산업생산에는 적합하지 않다. 그러나, 코로나를 이용하면 공기중에 이온바람을 만들 수 있고, 분자이온이 자유롭게 발생하게 된다. 이 성질을 이용하면 공기중에 떠도는 입자를 이온으로 대전시킬 수 있고, 고전압으로 입자를 전극에 집적시킬 수 있으며, 실제로 굴뚝의 집진기로 사용한다. 제록스복사기 등도 코로나 이온이 반도체 표면에 대전하는 성질을 이용한 것이다. 그외에 배출가스의 처리, 건식광석분리, 방사선감지 및 폴리머의 표면처리 등 대단히 많은 분야에서 실제로 사용된다. 코로나방전의 중요한 특성을 표 1에 나타내었다.

3.3. 유전체장벽방전(Dielectric Barrier Discharge)

무성방전이라고도 하며, 주요 구성요소를 그림4에 나타내었다. 이 방전의 특성은 유전체층을 두 전극 중의 하나, 또는 모두에 설치하는 것이다. 유전체는 방전의 적당한 기능을 부여하는데 중요하다. 방전전극간의 한 위치에서 이온화가 일어나면 운반된 전하들이 유전체에 축적된다. 이러한 전하에 기인한 전장들은 전극간의 전장을 감소시키고 수 나노초가 지난 다음 전류의 흐름이 차단된다. 전류의 펄스 지속시간은 압력, 가스의 이온화 특성 및 유전체의 특성에 의존한다. 유전체는 두가지 두 기능을 갖는다. 유전체는 한 마이크로방전에 의해 전해진 전하의 량을 제한하고 마이크로 방전이 전극 전체로 퍼지도록 하는 것이다. 표 1에 유전체장벽방전의 특성을 나타내었다.

3.4. RF(Radio Frequency) 방전

라디오파방전은 2-60 MHz 범위에서 이루어지며, 공업용은 보통 13.56 MHz가 쓰인다. RF 방전의 장점은 전극을 방전체적의 외부에 둘 수 있으며, 이것은 금속증기에 의한 플라즈마의 오염 및 전극침식을 피할 수 있다. 전장의 파장이 용기크기보다 훨씬 크기 때문에 균일한 플라즈마를 발생시킬 수 있다. RF 방전은 낮은 압력에서 잘 이루어지나 대기압에서도 가능하다. 낮은 압력의 에칭을 목적으로 한 RF방전은 반도체 제조분야에 널리 응용되고 있다. 그림5는 RF방전의 3형태전극 배열을 나타낸 것으로 그림 5(a) 및 (b)는 방전이 유도코일의 자장중에 놓이게

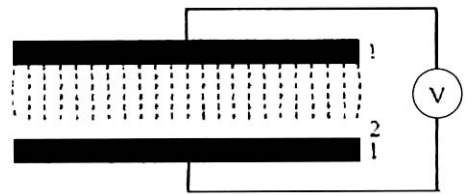


그림 4. 유전체장벽방전(1) 금속전극, (2)유전체.

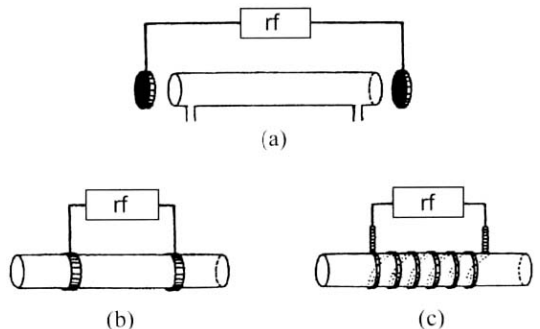


그림 5. RF방전의 전형적인 전극배열.

되는 용적결합을 사용한다. 이러한 배열은 RF토치에 전형적으로 사용되며, 1기압에 이르기까지 사용된다.

3.5. 마이크로파 방전(Microwave Discharge)

플라즈마의 생성 즉 방전개시에서는 기체중에 초기 전자가 존재할 필요가 있다. 이 초기전자는 필라멘트를 가열해서 전자를 얻는 열전자방출, 높은 전자기장을 거쳐 전자를 인출하는 전계방출, 또는 우주선이나 방사선 등에 의해 형성된다. 이 초기전자에 외부에서 마이크로파 전원에 의한 에너지를 가하면 가속된 높은 에너지를 가진 전자가 되고 그것이 분자나 전자와 충돌해서 에너지 이동이 일어난다. 그 에너지 교환에 의해 중성의 분자나 원자는 이온과 전자로 전리되거나, 분자나 원자를 여기시키기도 하며, 분자나 원자상의 래디칼을 형성하기도하여 여러 활성상태를 만든다.

이러한 방전을 통해 플라즈마를 생성하는 방법은 직류전계에 의한 방전과 고주파전계에 의한 방전이 있다. 고주파방전에서는 방전공간의 내부에 전극이 없어도 방전이 가능하고 양광주만이 존재하는 방전형식이 되며, 이것을 무전극방전이라 부른다. 주파수는 수~수백 MHz의 단파(HF), 혹은 초단파(VHF)영역, 수 GHz의 마이크로파(극초단파 SHF)을 이용하는 것이 일반적이다. 보통, HF에서는 13.56 MHz, 마이크로파에서는 2,450 MHz를 이용한다. 보통 플라즈마 발생부의 가스압력은 0.3~10 mtorr, 주파수 2.45 GHz, 마이크로파 전력 0.1~5 kW 정도로 안정하게 방전시키는 것이 가능하며, 그 주요 특징은 다음과 같다.

① 피처리물은 마이크로파 전자계의 영향을 받지 않는다.

② 저온처리가 가능하다.

③ 장치의 취급이 용이하다.

④ 처리실구조를 자유롭게 변화시킬 수 있다.

⑤ 처리공정을 단축, 단순화할 수 있다.

⑥ 고밀도의 플라즈마 생성이 가능하다.

4. 플라즈마와 물체표면과의 반응

4.1. 래디칼반응

래디칼은 전기적으로 중성이기 때문에 수명이 길고

플라즈마중에서 이온 이상으로 풍부하게 존재하는 것으로 알려져 있다. 래디칼은 표면에서 재결합하는 것이 있으며, 그 때 수 eV의 에너지가 발생되고 그것에 의해 물체표면과 화학적으로 반응한다. 그 형태 및 성질은 사용된 가스에 의존하며, 가장 중요한 활성체는 산소 플라즈마에서의 원자 상태 산소이다. 이것은 자유 래디칼 CO_2 및 H_2O 를 형성하기 위해 모든 유기물과 반응한다.

4.2. 전자와의 반응

물체표면에 충돌하는 전자는 표면에 흡착된 기체 분자를 탈착 및 해리시킨다. 또한 전자 충격에 의해 대부분의 화학반응이 이루어지는 것으로 추정된다.

전자는 질량이 작기 때문에 이온보다 훨씬 이동하기 쉬우므로 플라즈마 중에서 물체표면에 이온보다 빨리 도달하고 물체가 접지되지 않는 한 그 표면은 플라즈마에 대해 마이너스를 띠게 된다.

4.3. 이온과의 반응

유리에 대전된 이온은 마이너스로 대전된 물체를 향하여 가속된다. 그 때 이온은 충분한 에너지를 얻어 충돌한 표면에서 입자를 분리시킨다. 그 이온충격시 해방된 에너지가 물체표면에서의 화학반응을 매우 촉진시키는 것이 가능하다.

4.4. 자외선과의 반응

플라즈마에서 방사되는 자외선은, 예를 들면 플라스틱의 표면에 작용시키는 경우, 분자결합사슬에 래디칼 특정부위를 고농도로 만드는 것이 가능한 것으로 알려져 있다. 또한 침투깊이는 비교적 얇고 표층을 포함 수 μm 까지 작용한다.

5. 플라즈마 세정원리

그림 6은 알곤, 산소 및 수소 플라즈마를 사용한 세정원리를 나타낸 것으로 알곤 플라즈마의 경우 표면 오염물을 물리적으로 제거하는데 사용된다. 그리고 수소 플라즈마의 경우 표면의 산소와 반응하여 H_2O 를, 그리고 산소 플라즈마는 표면의 탄소와 반응하여 CO_2 를 형성하여 오염물을 제거하게 된다.

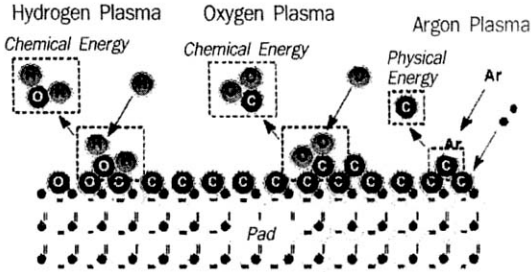


그림 6. 플라즈마를 이용한 세정기구.

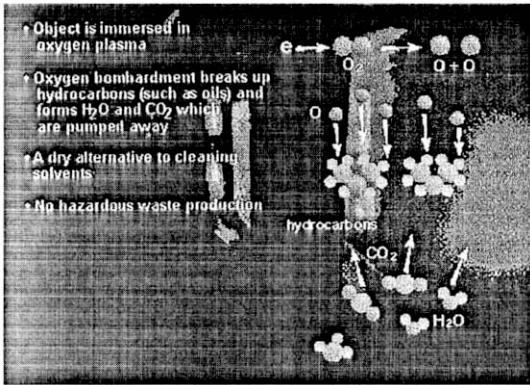
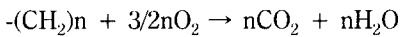


그림 7. 플라즈마를 이용한 탄화수소계 오염물 제거 기구.

탈지의 경우를 예를 들면 접착의 경우 표면을 세정하여 특히 밀착을 어렵게 하는 유지를 제거하지 않으면 안된다. 그림 7은 표면에 부착된 오일, 그리스, 왁스 등을 산소 플라즈마를 이용하여 제거하는 과정을 나타낸 것이다. 처리물이 산소 플라즈마와 접촉하게 되면 산소이온의 충격에 의해 탄화수소의 결합이 깨어져 CO₂ 및 H₂O를 형성하여 제거된다. 즉 개괄적으로 고찰하면 이 반응은 연소에 해당한다.



플라스틱의 활성화는 표면에서 플라즈마로 카보닐기, 카보실기, 수산기 등의 극성관능기가 형성되는 것이 확인된다. 표 2는 세정 및 표면개질에 사용되는 가스의 종류를 나타낸다.

6. 플라즈마의 적용예

6.1. 플라스틱제품

플라스틱은 접착성이 매우 나빠며, 이러한 플라스틱의 접착성을 개선하기 위해 산소가스, 혹은 산소와

표 2. 플라즈마 가스의 종류 및 적용분야

가스	혼합비	적용예
O ₂	100%	· 유기오염물 제거 · 포토레지스트 제거 · 폴리머 활성화 · 금속 및 폴리머의 탈지 · 친수화 · 산화
H ₂	캐리어가스로 사용되며 10%이하 첨가	· 산화없이 금속 세정 · 소수화 · 산화물제거
Ar	100%	· 금속 탈지 및 활성화 · 친수화 · 산화없이 하이브리드 씨킷의 에폭시 제거 · 산화물 제거
He	100%	· 금속 및 폴리머의 활성화 및 탈지 · 친수화 · 냉각제
N ₂	100%	· 폴리머 활성화 · 하이브리드 씨킷의 에폭시 제거 · 산화물 제거
C ₂ H ₄	100%	· 중합
CH ₄	100%	· 중합
C ₂ H ₂	100%	· 중합
CF ₄	100%	· 실리콘 에칭
SF ₄	100%	· 실리콘 에칭
FS-100	97%He+ 3%O ₂	· 유기오염박막 제거 · 저온에칭
FORM-ING GAS	90~95%N ₂ + 5~10%H ₂	· 산화 및 세정공정에서의 산화물 제거
DS28	N ₂ +2 ppmH ₂ O	· 산화없이 유기물 제거
DS180	92%O ₂ + 8%CF ₄	· 포토레지스트 후막 제거
DS100	99.78% +0.22%CF ₄	· 크롬마스크로부터 포토레지스트 제거 · 크롬으로부터 유기오염물 제거
DS300	97%O ₂ + 3%CF ₄	· 알루미늄 챔버에서의 포토레지스트 제거 · 유기오염물 제거
DS 1628I	99%N ₂ +1%O ₂	· 포토레지스트 필름 제거
FREON MIXES	4%O ₂ +96%CF ₄ 8.5%O ₂ + bal.CF ₄ 17.5%O ₂ + bal.CF ₄	· SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , Mo, Ta, TaN, W 에칭

질소가스를 혼합한 가스로 이루어진 플라즈마 사용되나 그중 산소 플라즈마가 가장 많이 사용된다. 또한, 산소에 약간의 질소를 혼합하면 산소의 활성화율이 대폭 상승하며, 그것을 통해 반응속도를 대폭 상승시키는 것이 가능함과 동시에 활성화중(래디칼)의 수명도 길어지게 된다.

플라즈마를 이용하는 경우 플라스틱 성형시 부착되는 이형제 등의 유지류의 제거와 표면활성화가 동시에 가능하며, 따라서 도장하기전의 프라이머 도장이 필요없다. 왁스, 비누, 실리콘계 등의 이형제 제거가 가능하다. 또한 활성화에 의해 플라스틱의 표면장력을 물이 젖는 72 mN/m까지 높일 수 있다. 따라서, 앞으로 예상되는 VOC(휘발성유기화합물)의 규제 관점에서 유성페인트에서 수성페인트에 이르기까지 대체가 가능한 수단으로 주목받고 있다. 가장 많은 응용분야를 가지고 있으며, 대표적인 예를 들면 다음과 같다.

- 폴리프로필렌제 카펫피
- 페놀수지제 자동차용 재털이의 도장전처리
- 폴리카보네이트제—헤드런 플리플렉터의 알루미늄 진공증착전 세정. 활성화
- 자동차용 점화코일의 에폭시수지 몰딩 전처리
- 폴리스틸렌 전기 릴레이 케이스 전처리(외면의 인쇄성과 내면의 에폭시수지와의 접착성향상)

6.2. 금속제품

플라즈마의 화학반응성을 이용하여 유지를 분해시켜 가스화하여 탈지하기 때문에 원리적으로는 정밀탈지가 가능하다. 또한 가스상에 따른 건식세정이기 때문에 습식세정의 초음파가 도달하기 어려운 좁은 간격이나 내부도 세정이 가능하다. 그것으로 인해 종래의 프론이나 에탄 등의 유기용제 이상의 탈지성이 얻어지고 고도의 탈지성이 요구되는 접점 등의 전기 부품 세정이나 메탈가스켓, 고무 등의 접착전 탈지에 실용화되고 있다.

6.3. 유리, 렌즈

유리표면에 흡착된 유기질 오염물과 잔류 알칼리 이온을 플라즈마에 의해 제거하는 것이 가능하며, 그것을 통해 유리의 내식성, 절연성, 표면강도, 접착성을 높임과 동시에 광투과성을 향상시키는 것이 가능

하다. 렌즈에서는 반사방지막이나 손상된 방지막의 밀착성을 높이기 위한 전처리에 알맞고 실용화에 대한 예도 다수가 있다.

6.4. 기타

진공상태에서 작동하는 매우 복잡한 의료진찰기구의 제조시 기계가공된 부품을 제품으로 조립하는 과정에서 절대적으로 탄소뿐만 아니라 모든 것에 오염되지 않고 깨끗하여야 한다. 이와 더불어 동일한 가공품을 주기적으로 교체하여야 하며, 이 때 사용된 습식 세척공정은 물과 아세톤이 사용된다. 이들 세정공정에 플라즈마가 사용되며, 그외 다음과 같이 많은 분야에 응용되고 있다.

- 의료 - 소독, 살균
- 환경 - 독성제의 저온연소
- 제조 - 부품의 가공유 제거
- 플라스틱 - 필름의 표면개질
- 증착 - 박막의 밀착력 개선

7. 맺음말

플라즈마를 세정기술이 반도체를 비롯하여 금속, 플라스틱, 유리 류의 탈지, 세정 및 활성화에 크게 활용되고 있다. 그 동안 주요 세정제로 사용되었던 프론이나 트리클로르에탄 등의 염소계용제가 지구오존층을 파괴시킴으로써 사용이 규제됨에 따라 그 이용도가 더욱더 커질 것으로 보인다. 현재, 독일을 중심으로 한 유럽과 일본 등에서 반도체외의 자동차, 기계산업분야에 크게 활용되고 있으나 국내에서는 대부분 반도체산업만 제한적으로 사용되고 있다. 그러나, 모든 산업분야에서 필수불가결한 세정기술은 환경보호를 우선시하는 21세기의 산업기술에서 중요한 위치를 차지할 것으로 예측되며, 이에 대비하기 위한 기술 기반구축 및 보급이 요구된다.

참고문헌

1. B. Eliasson, IEEE Trans. on the Plasma Science, 19(6) (1991) 1063.
2. A. Schute, IEEE Trans. on the Plasma Science, 26(6) (1998) 1685.

3. 岡崎幸子, 工業加熱, 27(1) (1995) 5.
4. L. Rigali, *Plating & Surface Finishing*, Nov. (1997) 10.
5. 入尺壽逸, 工業加熱, 26(2) (1996) 3.
6. S. Seelig, *Metal Finishing*, Mar. (1995) 20.
7. 大倉 未代史, 工業加熱, 30(6) (1998)49.
8. 村中恒男, 電熱, No.38 (1988) 22.
9. P.P. Ward, *SAMPE J.*, 32(1) (1996) 51.
10. B. Kegel, *Surface & Coating technology*, 112 (1999) 63.