



나노기술에 활용되는 플라즈마 장치의 특성 및 응용



김교선

강원대학교 화학공학과 교수
(산업기술연구소 소장)
kkyoseon@kangwon.ac.kr

약력 : 서울대학교 화학공학 학사
KAIST 화학공학 석사
Univ. of Cincinnati 화학공학 박사
한국동력자원연구소 연구원
일본 히타찌 연구소 방문교수
미국 듀퐁중앙연구소 방문교수

한국 경제에서 큰 비중을 차지하고 있는 반도체 산업에서 향후 국제 경쟁력 강화를 위해서는 크기의 소형화 및 대량의 저가 반도체 제조가 필수적이다. 초고집적 회로를 만들기 위한 반도체 제조 공정 중에 증착, 식각, 애싱 등과 같은 플라즈마 공정이 차지하는 비중은 전체 반도체 제조 공정 중에 30% 정도이다. 따라서 높은 yield와 안정적으로 초고집적 반도체를 대량으로 제조하기 위해 반도체 제조 공정에서 플라즈마 공정의 의존도가 증가하는 추세이다. 또한 나노구조를 이용한 태양전지 및 미세 전자기계시스템 (MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)/NEMS (Nano Electro Mechanical Systems)) 제작을 위해서는 미세형상 가공 기술이 요구되므로 NT 분야에서 플라즈마 공정의 중요성은 매우 높다 할 수 있다. 나노 소재 제조에 필수인 나노 미립자 제조를 위해 플라즈마 장치를 사용하고 있으며 플라즈마 반응기에서는 박막 제조의 원료분말, 촉매, 자성 재료 등이 제조되고 있다. 본 보고서에서는 초고

집적 회로 제조 및 나노 미립자 제조 등과 같은 나노공정에 활용되고 있는 플라즈마 장치의 특성 및 응용에 대해 기술하도록 한다.

1. 플라즈마의 정의 및 특징

플라즈마는 고체, 액체, 기체와 함께 제4의 물질의 상태를 나타내며 고에너지를 갖는 전자와의 충돌에 의해 기체분자 혹은 원자에 에너지가 해지면 다수의 전자와 양이온 및 중성분자나 원자가 생성되고 전체적으로 음과 양의 전하수가 같아지게 되는 중성의 기체상태를 말한다.

플라즈마는 양이온과 전자들이 집단적으로 행동하는 것과 중성입자와 전하를 띤 입자들로 구성된 준중성 기체상태라는 특징을 가지고 있다. 플라즈마에서는 전하를 가지는 어떤 입자가 운동을 하게 되면 그 하전입자 주의로 양전하와 음전하의 국부적인 밀도 변화가 일어난다. 국부적인 전하 밀도 변화는 원거리 쿨롱 전기력을 유발하



여 먼 거리에 있는 입자 운동에 영향을 끼치게 되므로 플라즈마에서 입자들은 집단적인 행동을하게 된다. 플라즈마에서 하전된 입자들 주위로 λ_D (Debye length) 내에서 국부적인 전하밀도분포가 나타나며 λ_D 보다 큰 벌크 플라즈마 영역에서는 음전하와 양전하의 밀도가 동일하여 전기적으로 중성인 준중성 기체상태가 된다.

플라즈마는 준중성 기체상태이나 $10^9\text{--}10^{12}$ #/cm³의 이온과 자유전자가 존재하므로 외부 전계에 의해 전도성을 갖는 전기적 특성을 갖고 있다. 또한 플라즈마에는 많은 전자, 이온, 여기된 원자 혹은 기체분자, 라디칼 등과 같은 많은 반응활성종들이 존재하여 다른 물질과의 화학반응을 활발하게 하며 이와 같은 화학적 특징을 이용한 플라즈마 애싱, 플라즈마 화학 기상 증착, 플라즈마 식각 등이 반도체 제조공정에 널리 쓰이고 있다. 플라즈마에서 질량이 작은 전자들은 플라즈마 내부의 전계에 의해 빠르게 가속되나 상대적으로 질량이 큰 이온들은 느리게 가속되므로 전자와 이온들 간의 운동속도 차가 큰 물리적 특징에 의해 플라즈마 반응기에서 쉬스, Debye shielding과 같은 현상이 유발된다. 플라즈마에 자계를 걸어주면 플라즈마 내부에 있는 전자와 이온들은 자계방향과 직각으로 원운동하게 되며 이러한 현상을 이용하면 전압의 상승 없이도 고밀도 플라즈마를 생성시킬 수 있다. 플라즈마 내에 밀도가 높아짐에 따라 전기저항도 낮아지게 된다.

이와 같은 특징을 가지는 플라즈마 공정은 건식 공정이므로 반도체 기판을 식각하거나 감광제를 벗겨내기 위해 강산성의 용매를 필요로 하는 습식 공정에 비해 폐수 처리가 필요하지 않고 환경친화적이며 폐수처리에 따른 비용을 절감할 수 있다.

또한 고온에서 필요로 하는 화학적 반응을 저온에서 일으키므로 고온 열처리 공정에 비해 에너지를 절감할 수 있고 고온 공정에 따른 불순물확산, 열적가열, 전위 및 stacking fault와 같은 결점을 극복할 수 있다. 플라즈마를 이용한 식각 공정에서는 식각 반응을 일으키기 위한 이온들을 전기장으로 가속시켜 식각시키기 위한 부분을 제거하므로 식각이 쉽고 undercutting의 문제도 최소화 시킬 수 있어 반도체 제품들의 밀도와 집적도의 증가에 따른 초미세 형상 가공 공정에 플라즈마 공정이 필수적으로 이용될 수 있다.

2. 플라즈마 장치의 종류

플라즈마는 플라즈마 밀도, 전자온도, 발생 방식, 종들 간의 열평형 정도, 응용분야 등에 따라 구분될 수 있다. 플라즈마를 발생시키기 위해 플라즈마에 가하는 전자기장의 주파수에 따라 구분하면 DC plasmas, RF plasmas (Radio Frequency plasmas, 0.1~100 MHz), MW plasmas (Microwave plasmas, 2.45 GHz)로 나뉜다. 열평형 정도에 따라서도 플라즈마를 구분할 수 있는데 플라즈마 내에는 기체분자, 이온, 전자, 여기된 원자 혹은 기체분자, 라디칼 등이 존재하며 모든 화학종들의 온도가 서로 같다면 플라즈마는 완전 열역학적 평형을 이루게 되며 이러한 플라즈마를 완전 열평형 플라즈마 (Complete Thermodynamic Equilibrium plasmas, CTE plasmas)라고 한다. CTE 플라즈마는 별 내부나 강한 폭발로 아주 짧은 시간 동안 존재하여 실험실에서 만들어지기 힘든 환경이다. 완전 열역학적 평형은 플라즈마 전체에서 이루어지지 않고 평균 자유행로의 몇 배정도 거리

내에서 국부적으로 이루어지는데 이러한 플라즈마를 국부 열평형 플라즈마 (Local Thermodynamic Equilibrium plasmas, LTE plasmas)라고 한다. 일반적으로 LTE 플라즈마를 열플라즈마라고 하며 이 플라즈마에서는 모든 화학종들의 온도가 같다.

대부분의 저압 플라즈마에서 전자는 질량이 작기 때문에 전기장에 따라 쉽게 가속되어 1~10 eV의 높은 에너지를 갖는 반면 이온은 상대적으로 질량이 크기 때문에 가속되기 어려워 기체분자와 거의 같은 온도를 가지게 된다. 이와 같은 플라즈마는 LTE 플라즈마 조건을 만족하지 않으므로 비열플라즈마라고 한다. 비열플라즈마는 비교적 낮은 온도에서 화학적으로 활성화된 반응종들의 생성이 용이하므로 산업적으로 그 실용가능성이 매우 높다.

가. 비열플라즈마

(1) 코로나 방전 (Corona Discharge)

코로나 방전에서는 방전극 주위의 가스가 전기적으로 파괴되어 방전극 주위에 형광이 발생된다. 코로나 방전에서 코로나는 전기장의 극성에 따라 양성 코로나와 음성 코로나로 분류할 수 있으며 전기장의 세기에 따라 브러쉬 코로나, 스트리머 코로나, 스파크 코로나로도 분류된다. 현재 NO_x/SO_x와 같은 유해가스 처리 공정에 스트리머 형태의 코로나 방전이 사용되고 있다. 스트리머 코로나가 스파크로 천이하는 것을 방지하고 안정적으로 스트리머를 발생시키기 위한 방법에는 인가전압을 펄스형태로 공급하는 펄스 코로나 방전과 전극사이에 유전체를 설치하여 코로나를 발생시키는 교류 유전체 장벽 방전 등이 있다.

(2) 직류 글로우 방전 (DC Glow Discharge)

저압인 상태에서 전도성인 평판형 양전극에 직류전압을 인가하면, 전도성을 가지는 플라즈마가 발생된다. 플라즈마는 중성 기체분자의 전리에 의해서, 전기장에 의해 가속된 이온이 음극과 충돌해서, 음극가열에 의한 열전자 방출과 빛이 음극에 조사되었을 때의 광전자 방출에 의해서 각각 생성되는 전자에 의해 지속된다. 직류 방전이 유지되기 위해서는 금속과 같은 전도성 전극이 반응기 내에 위치하여 플라즈마 방전후 플라즈마와 직접 접촉해야만 한다. 따라서 유전체와 같은 부도체의 증착 공정에 직류 방전을 사용할 경우, 증착 공정이 진행됨에 따라 플라즈마에 노출된 전극에는 부도체가 점차 증착되고 이온의 전극과의 충돌에 의한 2차전자의 생성은 억제되므로 더 이상 플라즈마 방전은 유지되지 못한다.

(3) 교류 방전 플라즈마 (RF Discharge Plasmas)

플라즈마 발생을 위해 매우 높은 고주파수(일반적으로 13.56 MHz)의 교류 전원을 사용하면, 전기장의 방향이 바뀜에 따라 전자들이 전극사이를 이동하면서 기체분자와 충돌하여 기체분자를 전리 시켜 플라즈마 방전을 일으킨다. 이와 같은 방전을 고주파 방전 또는 RF (Radio Frequency) 방전이라 한다. 1 mTorr의 낮은 압력에서도 RF 전기장에 의해 전자가 기체분자를 이온화시킬 수 있는 정도의 충분한 에너지를 얻으므로 플라즈마를 발생 및 유지시키는데 직류 방전에 비해 효율적이며 높은 이온화율도 얻을 수 있다. 현재 반도체 제조를 위한 애싱, 증착, 식각 등과 같은 플라즈마 공정에 RF 플라즈마 방전이 많이 이용되고 있다. RF 플라즈마에는 축전결합 플라즈마 (Capacitively Coupled Plasmas)와 유도결합 플라즈마



(Inductively Coupled Plasmas) 방식 등이 있다.

(4) 마이크로파에 의한 플라즈마 발생원

마이크로파를 이용한 플라즈마 발생 장치에는 마이크로파 플라즈마(MW Plasmas)와 전자 맴돌이 공명 플라즈마(Electron Cyclotron Resonance Plasmas, ECR)로 나뉜다. 마이크로파 플라즈마에서는 플라즈마 발생을 위해 2.45 GHz의 마이크로파를 사용하고 플라즈마 발생 방법은 RF 플라즈마와 유사하다. 일반적으로 전자 온도가 5~15 eV 정도로 다른 플라즈마 발생 장치에 비해 높고 10^{-6} Torr~1 atm까지의 넓은 압력 범위에서 플라즈마를 발생시킬 수 있어 다른 플라즈마 발생 장치에 비해 이온화율과 해리율이 높다. 또한 쉬스 전압이 높지 않아 쉬스 영역에서의 이온 가속에 의한 스퍼터링(sputtering) 또는 bombardment도 낮다. 한편 ECR 플라즈마에서는 마이크로파가 플라즈마에 효율적으로 흡수될 수 있도록 자기장을 가하는 것으로써 전기장과 수직방향으로 자기장을 가하면 전자는 자력선의 주위를 회전하게 된다. 전자가 회전하는 주파수와 가해진 마이크로파의 주파수가 일치하여 전자가 공명하게 되면 플라즈마 내에서 전자가 가지게 되는 에너지는 최대가 되며 전자들의 회전반경은 증가하게 되고 전자들이 회전하면서 더 많은 기체분자들과 충돌하여 고밀도 플라즈마를 발생시킨다. ECR 플라즈마 방전에서는 보통 2.45 GHz의 마이크로파를 사용하며 전자 공명 현상을 일으키기 위해 875 G의 강한 직류 자기장을 필요로 한다. ECR 플라즈마 방전 장치는 10^{-5} Torr 이하의 매우 낮은 압력에서도 플라즈마를 발생시킬 수 있다.

(5) 헬리콘 플라즈마 (Helicon Plasmas)

RF 안테나와 자기장으로부터 발생한 전자기파가 whistler wave mode로 절연체 관을 진행하면서 헬리콘파가 만들어진다. 헬리콘파가 관축을 따라 진행하면서 플라즈마 내에 존재하는 전자들의 충돌 혹은 비충돌 형태로 흡수되며 다른 플라즈마에 비해 공급전력의 흡수가 1000배 이상 빨라 플라즈마 생성 효율이 다른 고밀도 플라즈마 발생 장치보다 높다. 구동 RF 주파수는 1~50 MHz 정도이며 실제 공정용으로 13.56 MHz를 사용하며 자기장은 ECR 플라즈마에서보다 작은 20~200 G 정도를 사용한다. 헬리콘 플라즈마의 전자밀도는 약 $10^{11} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 이고 공정 용에서는 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 정도이다. 헬리콘 플라즈마 장치에서는 자기장의 영향으로 공간적으로 균일한 플라즈마의 발생이 어려운 단점을 가지고 있어 실제 공정에서는 크게 이용되고 있지는 않으나 이온 선속도와 충돌 에너지가 큰 장점을 이용해 재료 표면 변형이나 레이저 발생 장치에 응용될 수 있다.

나. 열플라즈마

주로 대기압 상태에서 전기 아크 방전이나 플라즈마 제트에 의해 발생되는 열 플라즈마에서는 전자, 이온, 중성분자 혹은 원자들의 온도가 같은 국부적으로 열역학적 평형 상태를 유지하면서 고속의 불꽃 모양의 제트를 형성한다. <표 2-1>에 열플라즈마와 저온 플라즈마의 특성을 비교하여 나타냈는데 열플라즈마는 0.1 atm (10^4 Pa) 이상의 고압에서 10^{16} cm^{-3} 이상의 전자 밀도를 가지고 있어 저온 플라즈마에 비해 저전압, 고압에서 플라즈마를 발생시킬 수 있다. 또한 화학종들 간의

〈표 2-1〉 열플라즈마와 저온플라즈마의 특성 비교

플라즈마 조건	열플라즈마	저온플라즈마
플라즈마 발생원	아크 방전	글로우, 코로나 방전
발생 전력	DC, AC, RF	DC, AC, RF, MW
공급 전력	10~500 V, 1~10 ⁵ A	10~100 kV, 10 ⁻⁴ ~10 ⁻¹ A
열평형 상태	Te=Ti=Tg=수 10 ³ ~10 ⁵ K 국부 평형 플라즈마 열용량이 높음	Te=10 ⁴ ~10 ⁵ K Ti=Tg=수 10 ³ K 비평형 플라즈마 열용량이 낮음
플라즈마 밀도 (cm ⁻³)	10 ¹⁶ ~10 ¹⁹	10 ⁸ ~10 ¹³
공정 압력 (Pa)	10 ⁴ ~10 ⁶	글로우 방전, 10 ⁻² ~10 ² 코로나 방전, 10 ⁴ ~10 ⁶
플라즈마 균일도	중간	글로우 방전, 높음 코로나 방전, 낮음
응용분야	고온의 열원	물리화학적 반응기

충돌 때문에 나타나는 들뜬 문자나 원자, 재결합 현상, 제동복사 등으로 특성 분광선이나 연속 복사선을 방출하여 매우 밝은 빛과 자외선을 발산하고 있다.

열플라즈마에서는 플라즈마 중심에서의 기체 온도가 20,000~30,000°K 정도로서 고온, 고열 용량, 고속의 활성종들(전자, 이온, 중성분자, 원자)이 다양으로 만들어진다. 이와 같은 열플라즈마의 특성을 이용하여 열플라즈마를 재료를 용융 및 기화시켜 물리적인 상변화를 유발하기 위한 고온 열원으로서 사용하거나 플라즈마에서 생성된 이온이나 라디칼들에 의해 화학반응을 촉진하는 화학반응장치로서 사용하고 있다. 현재 열플라즈마를 이용하여 고기능성 표면처리, 나노 신소재 제조 등과 같은 나노공정에 활용하기 위한 기술 개발을 꾀하고 있다.

3. 플라즈마 장치의 응용

가. 비열플라즈마의 응용

(1) 반도체 제조 공정

CPU, RAM, MEMS/NEMS 등과 같은 초고 집적 소자를 제조하기 위한 미세형상 가공 공정 중에서 플라즈마 공정은 건식공정으로서 가장 큰 관심사가 되고 있는 응용분야에는 플라즈마 식각, 플라즈마 애싱, 플라즈마 증착 등이 있다.

플라즈마 식각 공정이란 부식성 가스를 사용하여 감광제 (Photoresist, PR)가 남아 있는 부분은 남겨두고 나머지 부분을 선택적으로 없애 기판에 반도체 회로 패턴을 만드는 공정을 말하며 현재 반도체공정에 가장 많이 사용되고 있다. 플라즈마 애싱 공정에서는 주로 O₂ 플라즈마를 사



용하여 C, H, O의 원자들로 구성되어 있는 감광제를 화학적 방법에 의해 CO, CO₂ 등으로 전환하여 제거한다.

반도체나 디스플레이 및 MEMS에서 디바이스의 금속배선을 보호하기 위해 절연체 막을 균일한 두께로 증착시켜야 하며 플라즈마 화학증착 (Plasmas Chemical Vapor Deposition, PCVD)은 저온 플라즈마를 이용하여 비결정질 실리콘 (a-Si:H), 질화 실리콘 (silicon nitride), 산화 실리콘 (silicon oxide)과 같은 박막을 증착시키는 공정이다. PCVD 공정은 100~350 °C의 저온에서 이루어지므로 열에 민감한 플라스틱, 유리 등과 같은 재료에 증착 공정이 필요한 경우 아주 중요하게 사용될 수 있으며 증착 속도는 열기상증착법에 비해 빠른 장점을 가지고 있다.

(2) 표면처리

플라즈마를 이용한 표면처리란 금속이나 고분자와 같은 고체 모재의 기계적 성질은 유지하고 플라즈마의 이온이나 전자들에 의해 모재의 표면의 성질을 물리적, 화학적으로 개질하는 것을 말한다. 플라즈마 표면처리 공정은 기존의 표면처리 기술에 비해 공정 시간이 짧고 균일성이 우수하여 복잡한 형상의 모재를 표면처리하는데 유리하다.

플라즈마 표면처리의 몇 가지 예를 들어보면 먼저 다이아몬드는 경도, 열전도도, 및 굴절률 등이 높고 밴드 갭사이의 에너지 차가 커 보석 뿐만 아니라 공업적으로 활용 가치가 높기 때문에 박막 형태로 반도체 소자, 공구코팅, 광학부품 코팅, Heat Sink 분야에 응용될 수 있으며 CH₄ 플라즈마 화학증착법으로 얻을 수 있

다. 금속의 표면처리에서는 반응성 이온 플레이팅이나 스퍼터링, PCVD 방법 등을 이용하여 금속 표면에 TiN, TiN/C, CrN/C, AlN 등과 같은 박막을 성장시켜 금속 모재의 경도, 내마모성 및 내부식성을 향상시킨다. 고분자 표면처리에서는 질소나 산소 플라즈마를 이용하여 고분자 표면의 친수성, 소수성, 염색성, 접착성, 제전성, 양색성, 심색성 등의 기능을 향상시킨다.

(3) 나노 미립자 제조

플라즈마 반응기에서는 단일 입도분포에 가까운 nanometer에서 micron까지의 입자들이 생성되는 것으로 알려져 있다. 최근에는 플라즈마 반응기를 이용하여 Si, SiO₂, Si₃N₄ 등과 같은 고기능성 초미세 입자를 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

(4) 정보 디스플레이 장치

플라즈마를 일으키는 가스 성분에 따라 방전의 색깔은 틀려지며 이러한 방전 현상을 이용하여 플라즈마를 화상이나 정보의 표시를 위한 광원으로 사용할 수 있다. 현재 널리 사용되고 있는 브라운관 디스플레이 장치보다 가볍고, 소형이며, 부피가 작은 플라즈마 디스플레이 장치는 액정 디스플레이 장치와 함께 정보 디스플레이 장치로 대치되고 있다.

플라즈마 디스플레이 장치는 시야각과 휘도가 높고 색의 계조 구현이 쉬우며 대화면으로의 제작이 용이한 장점을 가지고 있어 향후 30" 이상의 대형 평판 디스플레이 장치에서 절대 우위를 차지하리라 예상된다.

나. 열플라즈마의 응용

(1) 표면처리

플라즈마 용사는 고융점을 갖는 10~100 nm 크기의 세라믹이나 금속의 분말을 고온의 플라즈마로 녹여 초고속으로 모재위에 분사시켜 모재의 표면을 코팅시키는 기술이다. 플라즈마 용사를 사용하여 모재의 내마모, 내부식, 내열 및 열장벽, 초경, 내산화, 절연, 마찰특성, 방열, 생체기능, 내방사성 등을 향상시킨다. 플라즈마 용사법은 물리증착법이나 화학증착법에 비해 넓은 면적의 대상물을 빠른 시간 내에 쉽게 코팅할 수 있으며 부품의 결합, 파열, 마모, 훼손 부위의 재생과 수리 등에도 사용하여 경비절감 및 수명연장의 효과를 동시에 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다.

플라즈마 제트를 이용한 용사법은 플라즈마 용사법의 출력보다 3배 이상 높은 250 kW의 초고 출력과 3000 m/sec의 플라즈마 제트 속도에서 모재에 최고 경도의 피막을 입히는 코팅 방법이다. 다른 코팅 방법에 비해 경도, 밀도, 표면조도, 산화도, 변질도 등에서 우수한 품질의 코팅막을 얻을 수 있으며 난이한 형상의 모재 코팅에도 상당한 이점을 가지고 있다. 이 코팅법은 반도체 생산 설비 중 절연, 부식방지 제품, Tray, Pump Sleeve, Mechanical Seal, 적외선 Heater, Piston Plunger, Robot 등의 코팅에 사용되고 있다.

(2) 열플라즈마 화학 기상 증착 (Thermal PCVD)

열플라즈마 화학 기상 증착은 전구체와 반응기체를 플라즈마에 의해 활성화시켜 냉각된 모재 표면위로 확산시킨 후 화학반응을 일으켜 피막형성을 위한 핵생성과 성장에 의해 고밀도의 균질한

결정을 갖는 피막을 형성하는 방법이다. 대기압에 가까운 높은 압력에서도 공정이 가능하여 재래식 화학증착이나 저압 PCVD에 비해 증착율이 높고 공정 제어가 편리하다.

열플라즈마 화학증착을 이용하여 다이아몬드 피막을 코팅할 수 있으며 고주파 아크 토크를 이용하면 Y, Ba, Cu의 질화물을 전구체로 하는 초전도체 후막을 모재에 형성할 수 있다. 이 방법을 이용하면 선반, 절단기, 드릴 등의 공작기구의 수명을 반영구적으로 유지하기 위한 다이아몬드 막을 값싸게 형성할 수 있다.

특히 높은 열전도성 때문에 반도체 소재에서 실리콘 막을 대신할 수 있는 다이아몬드 막을 형성할 수 있어 최근에는 초전도체 피막 형성과 함께 반도체 소재 제조 분야로의 응용에 큰 관심을 끌고 있다.

(3) 초미립자 제조

고온, 고활성의 열플라즈마 내에 분말 및 액상의 전구체를 주입하여 기상에서 화학반응을 일으키고 입자 생성을 위한 핵생성과 입자성장을 위해 금냉시키면 TiO₂, Al, Si₃N₄, WC, MgO 등의 초미세 세라믹이나 금속입자를 합성할 수 있다.

기존의 초미세 입자 합성법에 비해 열플라즈마 합성법에서는 열전달 속도가 빨라 액체 전구체나 분말의 기상 변화가 빠르고 활성종들(전자, 이온, 라디칼 등)의 농도가 높아 화학반응속도가 빠르며 외부환경으로부터의 오염 방지도 용이하여 고순도의 초미세 입자를 대량으로 생산할 수 있다.