

## 대기압 플라즈마의 최전선

플라즈마는 반도체, 우주 추진체, 수소 에너지, 디스플레이, 태양전지 등 다양한 산업 분야에서 활용되고 있다. 특히 대기압 플라즈마는 기압을 낮추기 위한 별도의 기압 조정 설비가 필요하지 않아 활용도가 매우 높다. 이번호에서는 최첨단의 대기압 플라즈마 장치인 '멀티가스 데미지프리 플라즈마 제트', '리니아형 데미지프리 플라즈마', '온도제어 플라즈마'를 소개한다. 이 원고는 도쿄공업대학 종합이공학연구과 창조에너지전공의 오키노 아키토시 교수가 월간 OPTRONICS 2012년 6월호에 기고한 내용으로 그린광학의 유정훈 팀장이 번역에 도움을 주었다.

〈편집자 주〉

### 1. 처음

휴대전화와 퍼스컴에 사용되고 있는 반도체 부품, 자동차의 크세논 라이트와 형광등이라고 하는 광원 등 플라즈마를 사용한 기술과 제품은 우리 주위에 많이 있다. 이는 플라즈마가 보통의 가스와 달리 반응성, 발광성 등의 특징을 지니고 있기 때문이다. 플라즈마를 사용해 물질을 분해하고 표면을 깎으며 코팅하는 등 광을 다양도로 이용하고 있다.

플라즈마는 결코 새로운 기술이 아니다. 이 분야의 연구는 100년 이상의 역사를 지니며 산업 응용은 50년 이상이 됐다. 종래 플라즈마는 저기압 하에서 생성돼 왔다. 예를 들어 형광등 안은 약 1/500 기압으로 되어 있다. 이는 저기압 하에서 플라즈마가 생성되기 쉽기 때문이다. 저비용으로 안정된 플라즈마를 생성할 수 있다. 이런 가운데 금세기에 들어 급격히 대기압 플라즈마가 주목을 받고 있다.

대기압보다 조금이라도 기압이 낮거나 높으면 용기와 기압조정 설비가 필요하다. 하지만 대기압은 이를 전혀 필요로 하지 않는다. (그림 1)에 종래의 저기압 플라즈마와 대기압 플라즈마를 사용한 처리 개략을 나타냈다.

물론 예외는 있다. 저기압 플라즈마는 전극 간에 방전을 만들어 플라즈마를 생성하고 대상을 배치해 처리를 한다. 이에 비해 대기압 플라즈마에서는 전극 간에 생성된 플라즈마를 가스류에서 분출해서 처리대상물에 조사한다. 물리적으로 큰 차이는 없지만 응용을 생각한 경우에는 다음과 같은 장점을 가진다.<sup>1)</sup>

- (1) 진공용기와 흡배기설비를 필요로 하지 않기 때문에 저비용
- (2) 플라즈마를 처리대상물에 직접 조사할 수 있기 때문에 연속처리가 가능

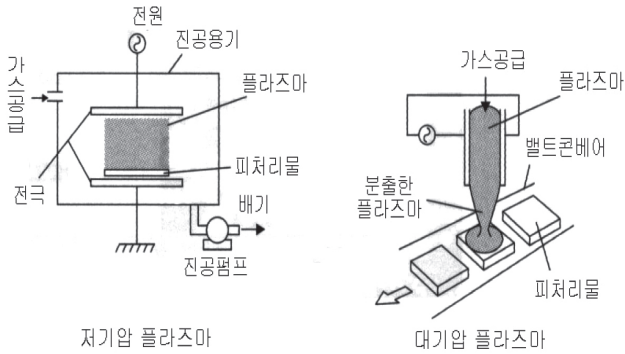


그림1 저기압 플라즈마와 대기압 플라즈마의 비교

- (3) 진공용기에 들어갈 수 없는 자동차와 비행기 등의 대형물체 처리가 가능
- (4) 진공용기에 들어갈 수 없는 생체로의 조사가 가능

(1)의 비용 문제도 물론 중요하지만, (2)~(4)와 같은 지금까지의 저기압 플라즈마에서는 불가능했던 처리를 실현할 수 있다는 것이 갖는 의미는 매우 크다.

대기압 플라즈마의 급격한 발전을 가져온 또 하나의 큰 이유는 실온에 가까운 플라즈마를 생성할 수 있는 장치가 개발된 것이다. 종래의 대기압 플라즈마는 열 플라즈마라고 해서 3000~20000℃의 고온이었다. 이 때문에 종래의 대기압 플라즈마 응용은 연소로는 실현할 수 없는 고온을 이용한 폐기물처리 등이 주였다. 하지만 방전 파형(放電波形) 등을 연구해 100℃ 이하의 저온 대기압 플라즈마를 생성할 수 있게 되었다.<sup>1)</sup> 따라서 플라즈마를 반도체와 금속 등 고융점의 물질 뿐만 아니라 플라스틱, 종이, 섬유, 생체 등에도 조사할 수 있게 되었다. 저온의 대기압 플라즈마는 직접 손으로 만질 수 있는 것에 처리 능력이 낮을 것이라고 여겨지지만 가스온도가 낮을 뿐이다. 플라즈마 중 이온과 라디칼 등 반응성이 높은 입자가 다수 존재하고 있어 높은 반응성, 처리능력, 살균능력을 지닌다. 예를 들면 산소를 포함한 플라즈마를 조사하면 물질표면에 부착한 유기물이 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> 등의 기체가 돼 제거된다.<sup>2)</sup>

한편 저온의 대기압 플라즈마 장치 개발은 여러 물질의 플라즈마 처리를 가능하게 한다. 따라서 현재까지의 플라즈마와는 전혀 관계없는 각종 프로세스와 표면처리 등

의 분야에서도 플라즈마의 응용이 가능하게 되었다. 또한 생체에 직접 조사하는 의료분야의 응용 연구도 시작되고 있다. 이번호에서는 최첨단의 대기압 플라즈마 장치 및 응용에 대해 소개한다. 본 장에서는 몇 가지 새로운 대기압 플라즈마 장치에 대해 설명하고 최신 응용 예의 하나로 금속산화막의 초고속 환원을 소개한다.

## 2. 새로운 대기압 플라즈마

다수의 장점에 의해 최근 10년 사이에 많은 대기압 플라즈마 장치가 연구됐으며 국내외 기업에서 시판됐다. 하지만 문제는 플라즈마가 저기압에서 생성되기 쉽다는 것이다. 때문에 대부분의 대기압 플라즈마 장치에서는 안정된 플라즈마를 생성하기 쉬우며 헬륨과 아르곤을 플라즈마 가스에 사용하거나 특정 가스를 이용한다. 플라즈마는 어느 정도의 전위를 지니고 있어 전기를 통하는 물질을 가깝게 하면 정전기나 스텐 건(Stun Gun)같은 방전이 생기는 경우가 있다. 또한 플라즈마 온도가 쉽게 제어되지 않아 방전 출력과 가스유량을 조정하는 등 간접적이고 대략적인 방법으로 제어해 왔다. 따라서 필자들은 특정 가스 뿐만 아니라 각종 가스와 여러 가지 혼합 가스를 자유롭게 대기압 플라즈마화 할 수 있는 ‘멀티가스 데미지프리 플라즈마 제트’, 처리대상에 방전손상을 주지 않고 전기를 통하는 물질과 생체에도 안전하게 플라즈마를 조사할 수 있는 ‘리니아형 데미지프리 플라즈마’, 온도를 자유롭게 컨트롤할 수 있는 ‘온도제어 플라즈마’를 개발했다.

### 2.1 멀티가스 데미지프리 플라즈마 제트<sup>3)</sup>

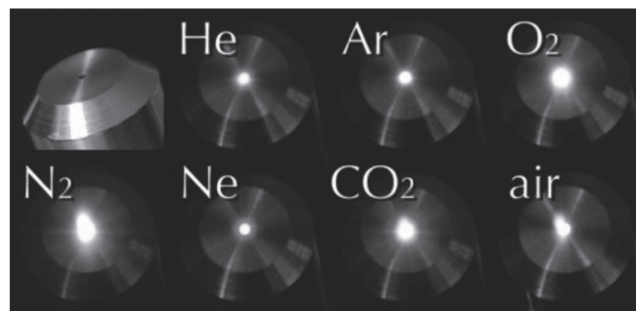


그림2 멀티가스 데미지 프리 플라즈마 제트<sup>4)</sup>



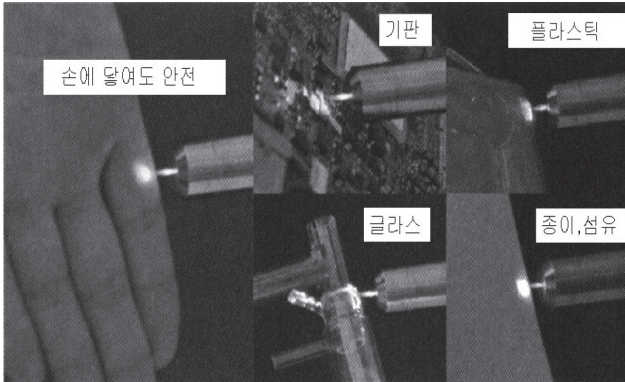


그림3 각종 물질에 플라즈마를 조사할 수 있다<sup>4)</sup>

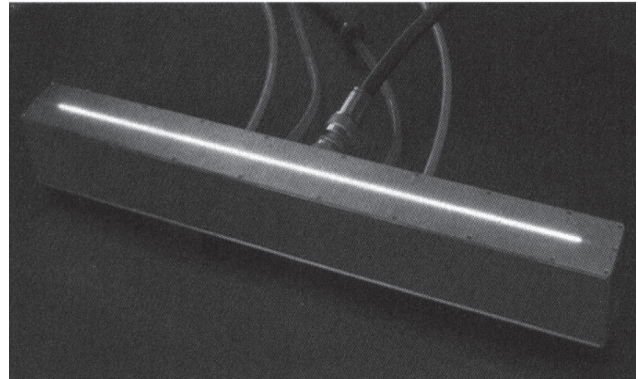


그림4 폭 335mm의 리니어형 데미지프리 플라즈마<sup>4)</sup>

원하는 가스로의 플라즈마 생성을 목적으로 하여 처리에 최적인 가스 조성 플라즈마의 생성이 가능하다. 따라서 표면 클리닝을 통한 접착성과 도장성을 향상시키는 단순한 처리 뿐만 아니라 새로운 재료의 개발과 코팅처리 등이 가능하게 된다. (그림 2)에 필자들이 개발한 멀티가스 플라즈마제트의 사진을 나타냈다.

방전부 내부의 전극에 10kHz~40MHz의 고주파나 펄스전압을 인가해 플라즈마를 생성한다. 접지된 박스의 직경 1mm 정도의 구멍에서 L/min의 가스로 플라즈마가 분출되기 때문에 금속과 생체를 가깝게 해도 2차 방전이 생기지 않으며 방전손상을 주는 것이 없다. 플라즈마의 가스온도는 출구에서 1mm 위치에서 30~60℃ 정도다. 따라서 (그림 3)의 사진과 같이 여러 가지 물질에 대기압 플라즈마를 안전하게 조사할 수 있다. 또한 인체에 직접 조사하는 것이 가능해 의료분야에서의 응용을 기대할 수 있다.

가스를 변경하면 생성되는 활성종이 바뀌어 플라즈마 성질이 환원성에서 산화성으로 완전히 변화된다. 또 물질표면에 부여되는 관능기(官能基)의 종류도 바뀌어 물질표면이 친수화(親水化)되거나 발수화(撥水化)된다. 이처럼 하나의 장치에서 여러 가지 종류의 가스를 이용할 수 있다.

## 2.2 평면처리 리니어형 데미지프리 플라즈마<sup>4)</sup>

최근 몇 해 동안 리니어형 대기압 플라즈마 장치가 개발 및 시판돼 플랫패널 세정에 이용되고 있다. 리니어형 장치에서는 가늘고 긴 플라즈마를 생성하고 이를 커

튼(Curtain)형상의 가스류로 분출해 폭넓은 플라즈마를 생성할 수 있다. 처리대상물이나 플라즈마 원(源)을 이동해 대면적 처리가 가능하게 됐다. 일반적으로 이들 장치는 이동시킬 수 없는 고정형 장치지만 필자들이 고주파 매칭(Matching) 회로를 연구해 동축케이블로 플라즈마 원에 고주파를 공급할 수 있는 Handy 리니어형 플라즈마 장치를 개발했다(그림 4). 사각상자 안에 플라즈마가 생성되며 길이 335mm, 폭 1mm의 슬릿에서 커튼형상으로 플라즈마가 분출돼 처리대상물을 이동시켜 평면 처리가 가능하다.

장치는 알루미늄제로 경량인 830g이며 손에 쥐고 플라즈마를 조사할 수 있다. 또 생성되는 플라즈마는 40~100℃ 정도의 저온으로 직접 접촉해도 방전손상이 생기지 않는다. 금속표면의 친수화인 경우 약 3.4km/h로 사람이 걷는 속도 정도의 고속처리를 실현한다.

## 2.3 온도제어 플라즈마<sup>6)</sup>

표면 처리, 반도체 제조 등의 분야에서 폭넓게 사용되고 있는 플라즈마는 (그림 5)와 같이 플라즈마화 하고자 하는 가스를 방전시켜 생성한다. 따라서 가스온도는 방전 전보다 높아진다. 종래의 플라즈마 장치에서는 온도제어가 전혀 이뤄지지 않아 고온화를 피하고 싶은 경우에는 방전전력을 억제하는 것으로 조정했다. 이에 비해 새롭게 개발된 온도제어 플라즈마는 플라즈마의 온도를 방전전력과 독립해 제어하는 것이 가능하다. 장치구성의 일례를 (그림 6)에 나타냈다.

생성된 플라즈마 온도를 모니터 해 플라즈마 생성 전

## 대기압 플라즈마의 최전선

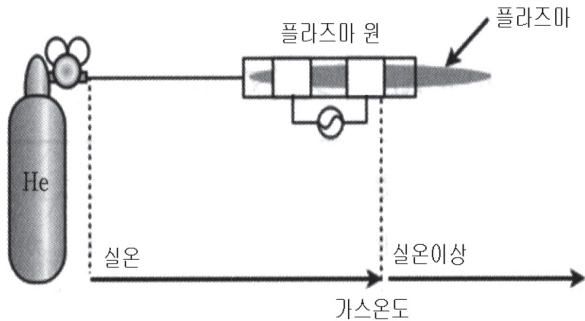


그림5 온도제어가 없는 플라즈마 장치

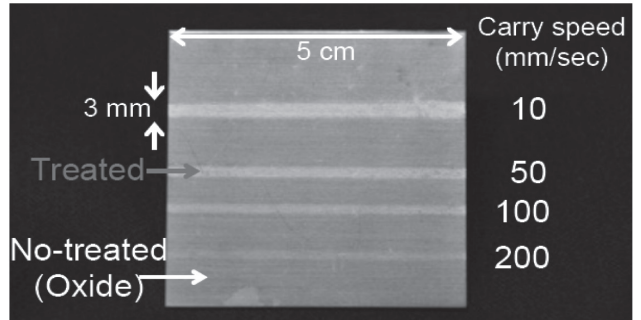


그림8 동산화막의 환원 처리

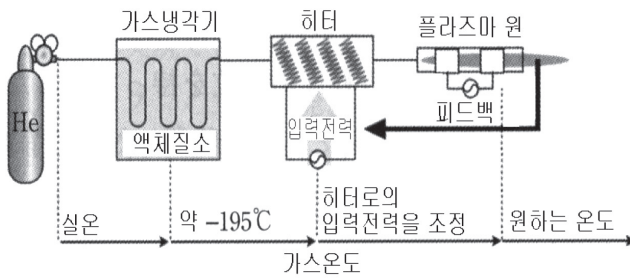
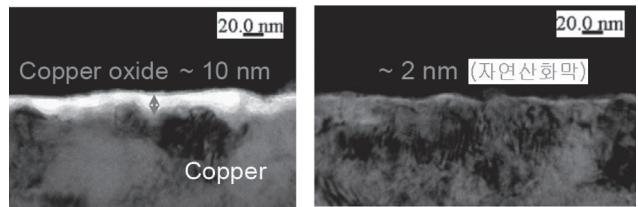


그림6 개발한 온도제어 플라즈마



처리 전                      처리 후

그림9 동판의 투과형 현미경 관찰

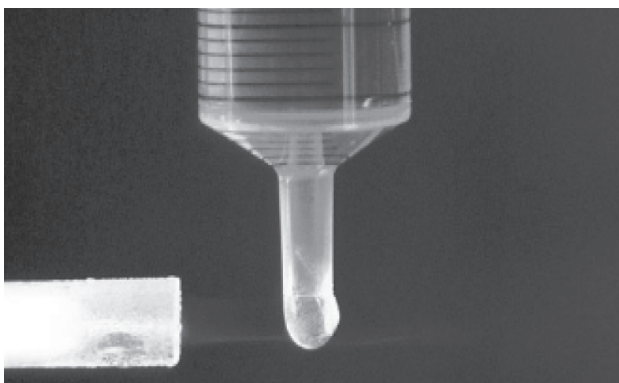


그림7 10초의 플라즈마 조사로 물이 언다.

의 가스온도를 제어하는 단순한 방법이다. 하지만  $-90\sim 150^{\circ}\text{C}$  범위에서  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 가 온도 제어된 대기압 플라즈마를 공급할 수 있다. 조사 대상물의 온도 제어를 목적으로 하는 화학반응에 최적인 온도 플라즈마를 생성해서 이용하는 것이 가능하다. 또한 (그림 7)과 같은 빙점(氷點)하를 포함하는 실온 이하의 대기압 플라즈마의 산업응용이 가능하게 되었다. 공업응용 뿐만 아니라 인체에 직접 조사하는 의료분야에서의 응용도 기대할 수 있다.

### 3. 금속산화막의 고속환원<sup>7)</sup>

현재 기관실장 분야에서는 제품의 소형화와 성능향상 등의 문제와 함께 산화막 제거가 과제다. 납프리 뿜의 도입에 동반해 동(銅)배선과의 접합강도와 전기전도도의 저하가 문제되고 있다. 종래는 용제를 사용한 습식 표면처리를 통해 이를 해결했다. 하지만 폐액처리와 부식 등이 문제다. 따라서 건식 프로세스에서의 처리가 가능한 대기압 플라즈마에 대한 기대가 높아지고 있다.

플라즈마에 수소를 혼합하면 수소라디칼이 발생해 환원 분위기가 만들어진다. 따라서 산화막을 환원할 수 있다. 하지만 지금까지의 보고에서는 처리에 수분(數分)을 요하는 등 실용적인 환원속도는 실현할 수 없었다.

보고돼 있는 실험에서는 플라즈마 발생 후에 수소가스를 혼합했다. 이는 수소를 혼합하면 안정된 플라즈마의 생성이 곤란하기 때문인 듯 하다. 하지만 필자들이 개발한 멀티가스 플라즈마 제트는 수소를 혼합해 아르곤을 안전하게 플라즈마화 할 수 있어 고밀도의 수소라디칼을 생성할 수 있다. 이 결과 (그림 8)에서와 같이 5% 수소를 혼합한 아르곤 플라즈마를 사용해 200mm/sec의 고속 환



원 처리가 가능했다. 10엔 동전 같은 차(茶)색의 동판이 플라즈마 처리에 의해 광택을 회복했다.

플라즈마 처리 전후의 동판 표면은 레이저 라만현미경 및 XPS로 분석 및 처리 후 CuO 피크강도가 대폭으로 저하된 것으로 확인됐다. 처리 전후의 동판단면을 투과형 전자현미경으로 관찰한 결과 (그림 9)와 같이 산화막 두께가 10nm에서 자연산화막 정도인 2nm 이하로 감소한 것을 확인했다.

환원 속도는 종래의 약 1000배 빠른 1600nm/sec를 달성했다.

#### 4. 결론

이번호에서는 매우 활발하게 연구와 개발이 진행되고 있는 대기압 플라즈마의 새로운 장치 및 금속산화막의 환원처리에 대해 소개했다. 물질에 플라즈마를 직접 조사할 수 있는 대기압 플라즈마 장치가 개발돼 플라즈마의 응용 범위가 넓어졌다. 또한 방전 손상이 없는 저온의 대기압 플라즈마 장치가 개발돼 이후 플라즈마의 의료분야

응용을 기대할 수 있게 됐다.

연구실 홈페이지([www.estitech.ac.jp/okino](http://www.estitech.ac.jp/okino))에서 표면친수화 및 산화막 환원처리 비디오를 볼 수 있다.

#### 참고문헌

- 1) 大気圧プラズマの技術とプロセス開発, 沖野晃俊監修, シーエムシー出版 (2011).
- 2) 福田和浩, 近藤慶和, 大石清, 戸田嘉朗, 大気圧プラズマ法による易接着処理技術の開発, Konica Minolta Technology Report, 1, 35-38 (2004).
- 3) 沖野晃俊, 佐々木良太, 永田洋一, 重田香織, 岩井貴弘, 宮原秀一, 大気圧マルチ가스プラズ마源の開発と産業応用, プラズマ・核融合学会誌, 86, 40-42 (2010).
- 4) 플라즈마팩토리株式会社ホームページ (<http://www.plasma-factory.co.jp/>)
- 5) 佐々木良太, 熊谷航, 宮原秀一, 嶋田隆一, 堀田栄喜, 沖野晃俊, 表面処理用大気圧大型リモートプラズマ源, 電気学会論文誌A, 129, 12, 903-908 (2009).
- 6) Takaya Oshita, Toshihiro Takamatsu, Ryota sasaki, Naoki Nakashima, Hidekazu Miyahara and Akitoshi Okino, Development of Temperature Controllable Plasma Jet Source, Plasma Conference 2011, 22P036-P (2011).
- 7) 柴田萌, 高松利寛, 佐々木良太, 宮原秀一, 沖野晃俊, グメージフリーマルチガスプラズマジェットを用いた銅酸化膜の高速還元処理, 応用物理学会ラズマエレクトロニクス分科会20周年記念特別シンポジウム, P-18, 41 (2011).

### 『광학세계』 원고 모집 안내

한국광학기기산업협회에서 발간하는 '광학세계'의 원고를 모집하고 있습니다.

관심 있는 업체, 학계, 연구계 및 개인 구독자 여러분들의 많은 참여를 부탁드립니다.

1. 원고 내용 : 연구논문, 회사소개, 제품소개, 국내·외 기술동향, 이달의 독자, 칼럼 등
2. 원고 분량 : 제한 없음
3. 원고 마감 : 수시 접수중

※ 기사로 활용할만한 좋은 소재를 알고계신 경우 연락주시면 직접 방문하여 취재하겠습니다.

- 연락처 : 한국광학기기산업협회 '광학세계' 편집부
- TEL : 02-3481-8931 •FAX : 02-3481-8669