

# 플라즈마의 응용

## 1. 서론

공업적으로 이용이 활발한 플라즈마는 저온 글로우 방전 플라즈마로서 반도체 공정에서 플라즈마 식각(Plasma Etch) 및 증착(PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), 금속이나 고분자의 표면처리, 신물질의 합성 등에서 이용되고 있으며, 공정의 미세화, 저온화의 필요성 때문에 플라즈마 공정이 종래의 공정을 대체하고 있으며, 경우에 따라서는 플라즈마만이 제공할 수 있는 물질이나 환경을 이용하기 위한 응용분야가 점점 더 확대되고 있다.

## 2. 플라즈마 응용분야

저온 플라즈마	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dry etching : 플라즈마에 의해 활성화된 라디칼, 전자 등을 이용하여 etching.</li> <li>• CVD : 플라즈마를 이용하여 기상합성으로 기능성 막을 생성시키는 방법(주로 반도체 분야의 thin film 형성에 적용함).</li> <li>• 플라즈마 중합 : 플라즈마에 모노머를 주입시켜 polymerization을 통하여 기판에 고분자막을 생성시킴.</li> <li>• 표면개질 : 플라즈마에 의해 활성화된 이온이나 전자들에 의해 고체 표면을 화학적으로 개질하는 것.</li> <li>• Sputtering : ion등을 전계로 가속시켜 대상물질에 입사시키면, 대상물에서 이온 등의 입자가 방출되고 이것들을 기판에 증착 또는 코팅시킴.</li> </ul>
열 플라즈마	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 플라즈마 용접, 절단 : 플라즈마의 고온을 이용한 재료의 가공.</li> <li>• 플라즈마 용사 : 고용점 분말을 플라즈마로 녹여 고체 표면위에 coating시켜 내열, 내식, 내마모성 등을 높임.</li> <li>• 초미립자 제조 : 열 플라즈마의 고온, 고효성을 이용하여 기상반응 등으로 합성된 입자를 급냉시켜 초미립자로 합성</li> <li>• 플라즈마 화학 또는 물리 증착 : 플라즈마를 이용한 기능성 막을 생성.</li> <li>• 열 플라즈마 환경기술 : 열 플라즈마의 고온, 고효성을 이용하여 폐기물을 분해 및 유리화시킴.</li> <li>• 플라즈마 소결 : 난소결성의 세라믹 등을 단시간에 치밀화 시킴.</li> <li>• 플라즈마 야금 : 플라즈마의 고온, 활성을 이용하여 금속을 정련, 제련</li> </ul>

전자빔이나 글로우 방전 플라즈마를 이용하여 공장의 배기가스 중 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>를 제거하는 건식 처리기술은 환경분야에서도 플라즈마가 중요하게 쓰여 짐을 보여준다. 이밖에 최근에는 차세대 고선명 텔레비전에서 요구되는 대화면(50인치)평판 표시장치의 하나인 플라즈마 표시장치(Plasma Display panel)에 대한 연구가 수행되고 있고, 장기적으로는 21세기에 들

어 요구되는 에너지, 신재료, 반도체 소자 제조, 환경 분야 등에서 플라즈마의 이용이 점점 더 늘어날 전망이다, 이에 따라 다양한 플라즈마의 생성 및 제어, 측정 기술, 플라즈마의 물성을 측정하는 플라즈마 진단법의 개발이 이루어질 것으로 전망된다.

### 3. 플라즈마의 종류

산업적으로 사용되는 플라즈마는 저온 플라즈마와 열 플라즈마로 나눌 수 있는데 저온 플라즈마의 경우 반도체 제조 공정에서 가장 널리 사용되고 있으며, 열 플라즈마는 금속의 절단 등에 응용하고 있다.

	저온 플라즈마(Cold Plasma)	열 플라즈마(Thermal Plasma)
주 발생원	RF, Microwave, Inductive coupled	DC
플라즈마 Bulk온도	수 십~수 백℃	~수 만℃
주 용도	반도체 제조, 형광등 제조 등	· 고온(소각, 금속 절단) · 고온+ 화학 반응(난 분해서 기체 처리, 세라믹 나노 입자 제조 등)
발생압력	~수 백 Torr	대기압
입자간 온도	중성입자<이온<<전자	중성입자≈이온≈전자

#### ① 열 플라즈마

열 플라즈마(Thermal plasma)는 주로 아크 방전에 의해 발생시킨 전자, 이온, 중성입자로 구성된 기체로 구성입자가 1,000~20,000℃와 100~2,000m/s를 갖는 고속의 제트 불꽃 형태를 이루고 있다. 이렇게 고온, 고열용량, 고속, 다량의 활성입자를 갖는 열 플라즈마의 특성을 이용하여, 제재식 기술에서는 만들 수 없는 다양하고 효율적인 고온 열원이나 물리 화학 reactor로 사용되어, 여러 산업분야에서 이용 되고 있다.

열 플라즈마의 대표적인 발생법 으로서는 직류 또는 교류 Arc 방전을 발생하는 플라즈마 장치와 고주파(Radio Frequency)자장에 의한 고주파 플라즈마가 주로 이용되고 있다.

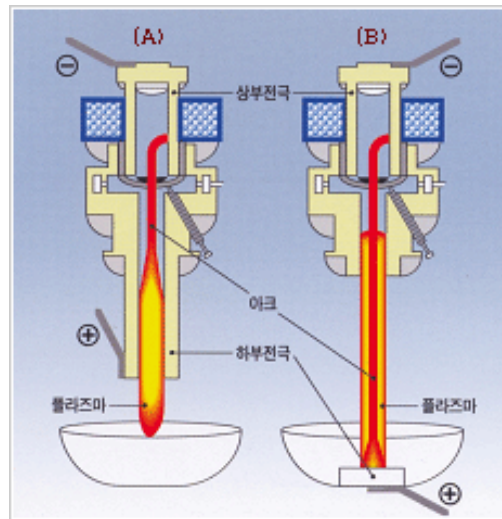


그림 1 (A) Non Transferred Arc Torch (B) Transferred Torch

- 아크방전을 이용한 극간의 직류 또는 교류 아크방전에 의해 기체를 플라즈마화 하는 방법은, 플라즈마를 노즐상의 전극으로부터 고속 고온의 제트로서 분사시키는 플라즈마 토치 형식이 다양하게 고안되어 실용화되어 있다. 1950년대 초기에 현재 사용되고 있는 torch의 기본적 구조가 거의 확립되었고, 이후 플라즈마 공정의 발전에 큰 공헌을 하고 있다.

가장 일반적인 형태는 제트 방식인 비이송(이행)식 (non-transferred type)으로 텅스텐 음극봉과 동 양극 노즐 간의 직류 아크 방전을 이용하는 것과 관 형태의 동 전극간의 직전 또는 교류 아크방전을 이용하는 것이 있다. 자계를 인가해서 전극상의 아크 점을 회전 이동 시켜서 전극의 손실을 방지하고 부수적으로 플라즈마를 회전시키는 것도 가능하며 메가와트 급의 출력의 토치가 개발되고 있다. 대상물을 양극으로 하며 토치의 음극에서 이것에 직접 아크를 집중하는 방식도 있으며, 이것을 이송(이행)식(transferred type)이라 불린다.

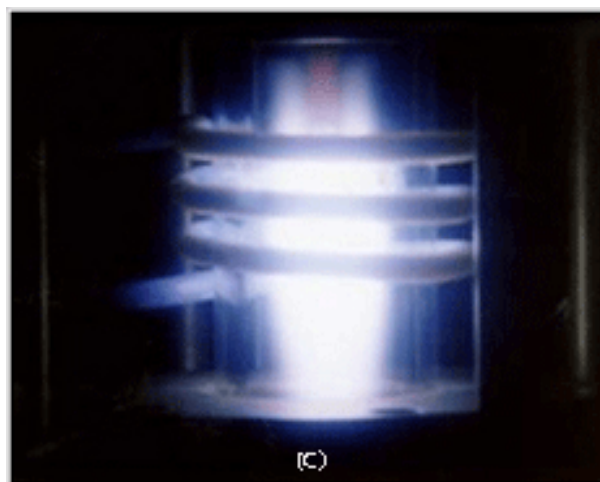


그림 2 (C)고주파 유도방전 플라즈마

- 고주파 유도방전은 무전극형이고, 통상 바깥쪽에 코일을 감은 석영관 내에 방전부가 존재

한다. 코일에 고주파전류를 흘리면, 같은 주기로 변화하는 유도자계와 함께 유도전류가 방전부에 흘러 저항열이 발생해서 열 플라즈마 상태가 정상적으로 유지된다. 이러한 고주파 열 플라즈마는 유도결합 플라즈마(inductively coupled plasma)라고 하며, 고주파 유도 플라즈마를 발생시키는 석영관 토치의 원형은 1960년대 초기에 발표된 이후로 그 구조에는 기본적인 변화가 없으나 다양하게 개발되어 현재 정평이 있는 토치가 개발, 시판되고 있다. 최근에 질화 붕소관을 이용한 토치도 개발되고 전원도 진공관방식에 더해, 효율 좋은 트랜지스터 방식이 개발되고 있다.

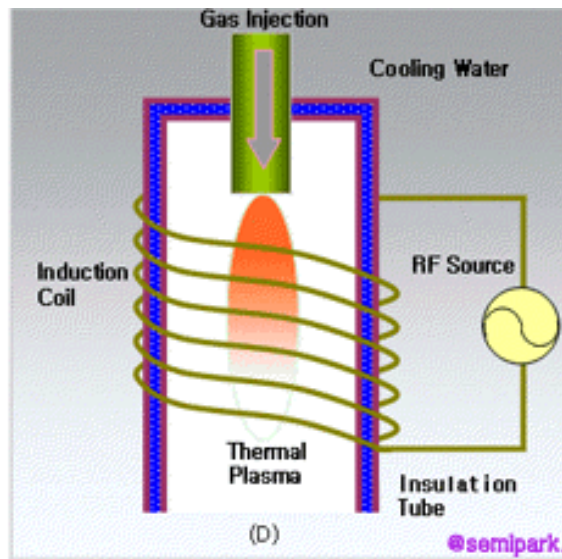


그림 3 (D) 고주파 토치로

- 고주파 토치로는 축전결합(capacitively coupled)형이 변위 전류에 의한 방전으로 열플라즈마 발생에는 매우 높은 주파수를 요구하기 때문에, 대부분 자기유도 결합형을 사용하고 있다. 유도결합 토치에서는 공기 또는 수냉각 수정관이나 세라믹관 원둘레에 3~7회 정도의 유도코일을 감아 임피던스 정합회로를 통해 100kHz~100MHz 범위의 고주파 전원에 연결하면, 이때 나타나는 시변 자기장에 의해 유기된 방위각방향 전장이 주입된 기체를 절연과 피 시킨 후 유도코일 전류와는 반대 방향의 원형 전류를 구동하여 방전을 유지시키면서 열 플라즈마를 생성한다.

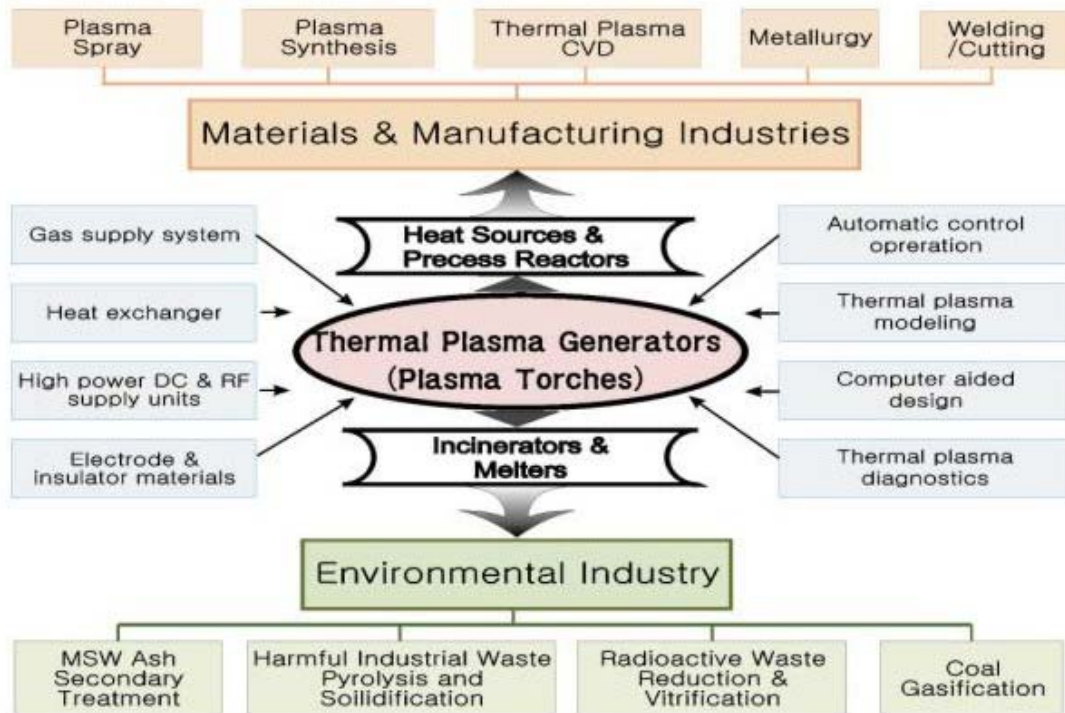


그림 4 열 플라즈마 응용

② 저온 플라즈마

일반적으로 저온 플라즈마는 반도체 제조, 금속 및 세라믹 박막제조, 물질합성 등 다양한 활용성을 가지고 있는데, 대부분 저압에서 생성된다. 상압 비평형 플라즈마는 대기압에서 저온의 플라즈마를 얻음으로써 진공유지, 처리물 장입과 관련된 장비 비용을 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 배연가스 처리 및 공기청정과 같이 분야도 더 넓다. 상압 비평형 플라즈마는 펄스 코로나방전과 유전체 장벽방전으로 주로 발생된다.

상압 플라즈마의 발생은 대기압 하에서 다양한 방법의 전기방전을 이용하되, 전자 에너지의 세기가 이온 및 중성입자 등의 에너지 보다 높게 유지되도록, 즉, 플라즈마가 비평형 상태를 이루도록 한다. 전체적인 플라즈마의 온도는 상온~1,000K인데 반해, 전자(electron)의 온도는 10,000K~100,000K가 유지됨으로써 다양한 플라즈마 화학반응 및 표면처리의 응용에 적합한 방전이 가능하다. 상압플라즈마를 구현하는 방법으로는 유전체 장벽 방전(Dielectric Barrier Discharge, DBD), 코로나 방전(corona discharge), 마이크로웨이브 방전(microwave discharge), 아크방전(arcdischarge)등의 기술이 있다. 이 중 유전체 장벽 방전은 기존의 진공플라즈마에 비해 100~1000배 이상 높은 반응 활성종(radical)의 농도를 구현할 수 있으면서도 온도가 상온~150℃로 낮아서 폴리머, glass 및 저융점 금속의 표면처리에 적합하다.

■ 응용분야별 저온 플라즈마 분류

▶ 대기압 플라즈마

정의	기체의 압력을 100Torr부터 대기압(760 Torr)이상 가지 유지하면서 저온 플라즈마를 발생하는 기술을 의미한다.
특징	대기압 플라즈마 시스템의 특징은 화학적 라디칼 생성에서 다른 종류의 발생방식보다 월등히 높은 효율을 나타낸다.
구분	대기압 플라즈마 시스템은 발생방식에 따라 DBD(Dielectric Barrier Discharge)방전 시스템, capillary 방전, Micro-discharge 시스템, RF&MF 대기압 방전 시스템, u-wave 방전 시스템, Induction & DC Torch 시스템
응용분야	대기압 플라즈마 시스템은 고가의 진공 장비를 필요로 하지 않기 때문에 경제적이며 펌핑(pumping)없고, 인라인 형태로 공정이 가능하므로 생산성을 극대화할 수 있는 플라즈마 시스템을 개발 할 수 있다. 대기압 플라즈마 시스템을 사용하는 응용분야로는 초고속 에칭&코팅기술, 반도체 패키징, 디스플레이, 물질의 표면 개질 및 코팅 그리고 나노분말 생성, 유해가스 제거 및 산화성 기체의 생성 등 여러 응용분야가 있다.

적용기술	적용분야
물질의 표면 개질(reforming) 및 코팅기술	-반도체 후공정을 위한 표면 개질 기술 -표면 친수성 개선 기술
환경기술	-환경오염 가스 제거 기술 -상·하수 처리 시 유해물질 제거 및 소독 -이산화탄소 저감 기술
디스플레이기술	-디스플레이 평판 세척공정 -디스플레이 평판 PR rework공정 -디스플레이 평판 PR 에칭(ashing) -LCD용 광원 기술 -플라즈마 관넬 디스플레이(PDP)
나노기술	-금속 나노 분말제조 공정 기술 -탄소 나노 튜브 제조공정

▶ 진공 플라즈마

정의	기체의 압력을 100Torr이하로 유지하여 저온 플라즈마를 발생시키는 시스템기술을 의미한다.
특징	정상 상태의 안정적인 Glow Discharge 상태를 유지하여 모재(Materials)에 하전입자의 손상을 최소화하여 공정을 수행한다.
구분	진공 플라즈마는 발생방식에 따라 CCP(Capacitively Coupled Plasma)시스템, ICP(Inductively Coupled Plasma)시스템, ECR(Electron Cyclotron Resonance)플라즈마 시스템, SWP(Surface Wave Plasma)시스템, Helicon Wave 플라즈마 시스템, e-beam 플라즈마 시스템, Pulsed DC 시스템, 이중 주파수(Dual Frequency)를 이용한 CCP 시스템 등으로 구분된다.
응용분야	100Torr 이하의 기체 압력에서 작동되는 플라즈마 시스템을 의미. 진공 플라즈마 시스템을 이용하는 응용분야로는 일반 반도체 공저에서 사용되는 건식 식각 공정, 증착 공정, 에싱(ashing)공정, ALD(Atomic Layer Deposition)등이며 display panel 제조공정, 탄소나노 튜브(CNT)의 성장 등의 공정에서 사용된다.

적용기술	적용 분야
반도체 기술	-건식 식각 장비기술 -박막 증착 장비기술 -반도체 PR 에싱(ahsing)장비 기술
디스플레이 기술	-디스플레이 평판 식각장비 기술 -디스플레이 평판 박막증착 장비 기술
Nano 및 Bio 기술	-ALD(Atomic Layer Deposition)성장 기술 -탄소나노튜브 성장 기술 -의료용 멸균 기술

▶ 차세대 플라즈마

정의	신개념 저온 플라즈마 발생 시스템 및 차세대 신기술에 사용될 수 있는 플라즈마를 이용한 시스템을 의미한다.
특징	산업체에서 요구되는 특성을 갖는 신개념 플라즈마 방식으로 기존의 저온 플라즈마 시스템의 문제점을 근본적으로 해결하는 기술. 그 밖에 기존의 저온 플라즈마보다 더 낮은 온도의 극저온 플라즈마 발생 시스템의 기술도 범주에 포함된다.
구분	중성입자 빔(Hyper-Thermal Neutral Beam)시스템, UV-Assisted 플라즈마 시스템, 100kHz MF(middle Frequency) ICP 시스템 등이 있다.
응용분야	중성입자 빔의 응용분야로는 차세대 반도체 공정에서 나노 스케일 반도체 식각 장비, 나노 스케일 증착 공정 및 나노 스케일 리소그래피(Lithography) 공정에서 사용되며 양질의 탄소 나노 튜브 성장 공정에서도 사용될 수 있다. 강력한 EUV를 내는 광소스는 리소그래피에 사용되며 전자빔, 이온빔과 같은 전하입자 빔은 핵융합, 환경산업 등에 사용되고 있으며, 또한 기존의 플라즈마 소스의 약점을 극복하여 새로운 개념의 플라즈마 소스로 대체하는 기술이다.

적용기술	적용 분야
반도체 및 Nano 기술	<ul style="list-style-type: none"> <li>-하전 손상(Charge Damage)이 없는 0.1마이크론 이하의 선폭 식각 기술</li> <li>-50nm 이하의 선폭 리소그래피 기술</li> <li>-나노 스케일 초미세 박막 증착 기술</li> <li>-저온 탄소 나노튜브성장 기술</li> <li>-Organic 기판에 상온 박막 증착 기술</li> </ul>
핵융합 및 환경기술	<ul style="list-style-type: none"> <li>-고온 플라즈마를 위한 중성입자 빔 heating 시스템 기술</li> <li>-전자빔에 의한 하폐수 처리 기술</li> </ul>
Bio 기술 분야	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Biological structure 규명</li> <li>-DNA합성</li> </ul>



## ■ 반도체 공정 플라즈마

### ▶ 플라즈마 에칭(ashing)

반도체 제조공정에서 화공약품( $H_2SO_4/H_2O_2$  또는 알칼리용액)을 사용하는 습식 제거 방법의 단점을 해결하기 위하여 제안되었으며, 화학적 에칭과 같은 원리를 이용한다.

PR은 C, H, O의 원자들로 구성되어있는 폴리머이므로 에칭 공정에서는 주로  $O_2$ 가스를 사용하여 CO,  $CO_2$  등의 휘발성 반응생성물 생성을 통해 제거된다. 이러한 에칭 공정은 여러 가지 단점이 있으면 이중 가장 커다란 문제는 전하축적 손상이다. 에칭 중 일부의 축적 전하 전류가 얇아진 PR을 뚫고, 하지 도체 막에 전달되어 쌓이면 그 밑에 있는 게이트 산화막을 파괴할 수 있다. 또한, PR없이 웨이퍼가 플라즈마에 노출되면 에칭으로부터 더 심각한 손상을 받을 수 있다.

또한 PR속에 미량으로 함유된 중금속 등이 플라즈마 에칭으로는 제거할 수 없어 에칭 후 남게 되므로 후속공정에서 하지막으로 확산되어 디바이스의 특성을 저하시키기도 한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 PR제거공정은 100%플라즈마 에칭 공정만으로 구성되지 않고, 플라즈마 에칭과 습식방법을 9:1 정도의 비율로 적용, 잔유물을 완전히 제거한다. 최근 들어 디바이스 고집적화(submicron device)로 게이트 산화막의 두께가 6nm 이하로 줄어들어, 플라즈마 손상은 디바이스의 신뢰성을 저하 시키는 중요문제로 다시 부각되고 있다.

### ▶ 플라즈마 CVD

얇은 박막들은 현 VLSI회로 제조 공정에서 디바이스 내에서 도체, 금속배선 사이의 전기적 절연체 또는 주변과의 고립을 위하여 널리 사용되고 있다. 막 두께는 디바이스 전체뿐만 아니라 웨이퍼간에도 균일해야 하며, 박막의 구조와 조성은 재현성이 있어야 한다. 끝으로 박막증착방법은 안정성, 재현성, 쉬운 자동화와 가격경쟁력이 있어야 한다. 가장 널리 사용되고 있는 물질은 폴리 실리콘, 산화막, 질화막 등이 있다. 이러한 박막을 생성하는 방법들 크게 APCVD(Atmospheric Pressure CVD), LPCVD(Low-Pressure CVD), 그리고 PECVD(Plasma-Enhanced CVD)등이 있다.

Deposition Properties	Methods		
	APCVD	LPCVD	PECVD
Temperature	300~500°C	500~900°C	100~350°C
Materials	SiO <sub>2</sub> , P-glass	Poly-si SiO <sub>2</sub> P-glass Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO, SiN
Uses	Passivation, Insulation	Passivation, Insulation, Gate metal	Passivation, Insulation,
Throughput	High	High	Low
Step coverage	Poor	Conformal	Poor
Particles	Many	Few	Many
Film Properties	Good	Excellent	Poor
Low temperature	Yes	No	Yes

PECVD 기술은 SiN과 SiO<sub>2</sub>박막형성뿐만 아니라 최근에는 천이금속이나 천이금속 실리사이드형성 에서도 널리 사용되고 있다.

PECVD에 의한 박막형성 메커니즘은

- 플라즈마에서 이온과 라디칼 형성
- 라디칼 흡착
- 표면에 붙은 원자의 재 분포의 화학적, 물리적 반응들로 이루어진다.

전형적인 PECVD 조건에서는 전자의 에너지가 충분히 작아 이온화 속도보다 라디칼의 형성속도가 빠르다. 또한 라디칼은 높은 흡착계수를 갖고 있어 쉽게 표면에 흡착한 후, 가장 안정된 site를 찾아 이동, 새로운 결합을 만들어 형성하게 된다. 때로는 외부 공정 변수에 따라 가스상태에서 핵 형성 반응이 일어나기도 하고, 플라즈마내의 불순물은 핵 site로 작용, 불필요한 먼지 입자를 생성시킬 수도 있다. 일반적으로 PECVD 공정변수들은 기판온도, 가스조성비, 가스유량, 압력, 입력 파워 및 고주파수와 전극간격 등이다.

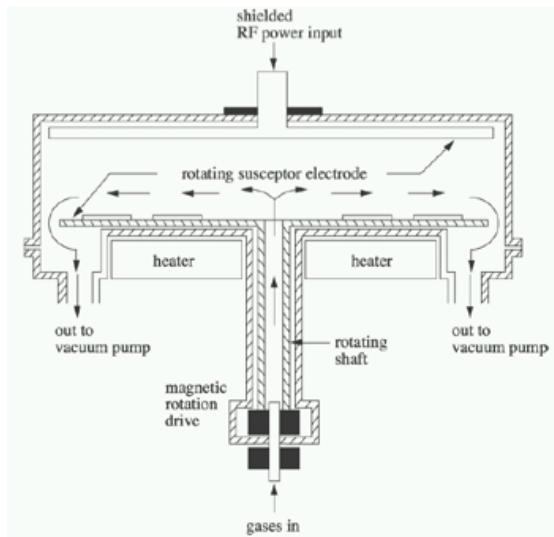


그림 5

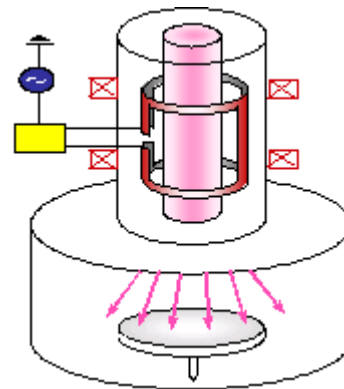


그림 6

전형적인 PECVD 장치는 그림 5와 같이 평형 평판형 구조를 갖고있으며, 웨이퍼는 접지 전극에 두어 이온 충돌에 의한 스퍼터링 효과를 최소화시키고 있다. PECVD에 의한 박막특성은 증착속도, 박막조성비, 밀도, 굴절률, 막 두께의 균일도, 응력, 표면 Stepcoverage과 에칭속도 등으로 평가한다.

▶ PECVD SiN, SiO<sub>2</sub> 박막

PECVD를 이용한 SiN, SiO<sub>2</sub> 박막 형성은 좋은 접합성, 적은 동공(pinhole)밀도, 좋은 표면 덮음을, 좋은 전기적 특성, 저온 증착 가능성과 높은 증착 속도를 갖고 있어 비교전 낮은 용융점을 갖고있는 금속의 보호막 및 다중금속배선간의 공간 절연막으로 사용된다.

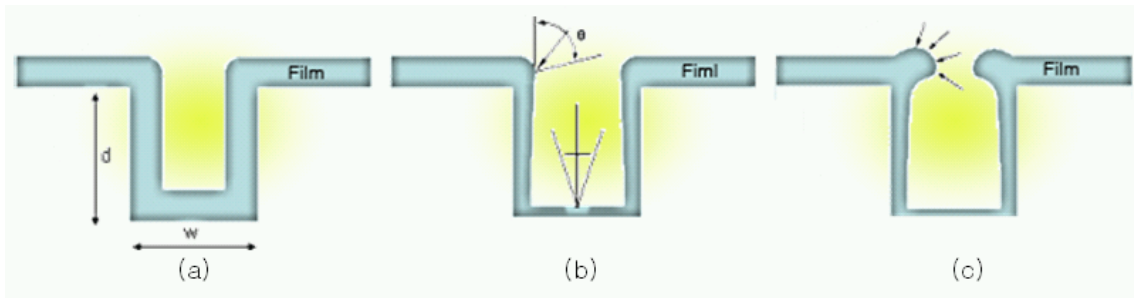


그림 7 증착된 박막의 Step coverage 특성 (a) 증착 입자의 빠른 표면 이동에 의한 Conformal coverage (b) 긴 평균 자유 행로와 표면 이동이 없을 때 non-conformal coverage (c) 짧은 평균 자유 행로와 표면이동이 없을 때 non-conformal step coverage.

균일한 표면 덮음율(Conformal coverage)은 그림 7에서 보듯이 측면이나 바닥의 박막두께가 일정한 것을 의미한다. 이것은 표면에 흡착된 라디칼이 반응하기 전 표면을 따라 빨리 이동하여 균일한 표면농도를 유지하기 때문이다.

#### 4. 맺음말

플라즈마의 가능한 응용을 크게 플라즈마의 특성 온도로 구분하고 있다. 최근에는 진공장치가 필요 없는 대기압 플라즈마에 대한 관심이 높아지고 있으며, 반도체공정에서 이용되는 에칭 및 박막에 대한 내용을 간략히 정리했다.