

## CF<sub>4</sub> 분해에 미치는 비열플라즈마 반응기 구조의 영향

### Effect of Non-thermal plasma Reactor construction by CF<sub>4</sub> decomposition

김선호, 박재윤, 하현진, 황보국\*, 김광수\*, 임근희\*

(Sun-Ho Kim · Jae-Yun Park · Hyun-Jin Ha · Bo-Guk Hwang\* · Kwang-Soo Kim\* · Geun-Hie Rim\*)

#### Abstract

In this paper, the CF<sub>4</sub> decomposition rate and by-product were investigated for a simulated two plasma reactors which are metal particle reactor and spiral wire reactor as function of mixed gases. The CF<sub>4</sub> decomposition rate by plasma reactor with metal particle electrode had a gain of 20~25[%] over that by plasma reactor with spiral wire electrode. The CF<sub>4</sub> decomposition efficiency increases with increasing applied voltage up to the critical voltage for spark formation. The CF<sub>4</sub> decomposition efficiency of metal particle reactor was about 80[%] at AC 24[kV]. The CF<sub>4</sub> decomposition rate used Ar-N<sub>2</sub> as base gas was the highest among three base gases of N<sub>2</sub>, Ar-N<sub>2</sub>, air. The by-products of the N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-Ar base as were similar, but in case of air base they were different.

#### 1. 서론

현재 환경보전기술은 경제성장과 동시에 이루어져야 된다는 여론이 전 세계적으로 확산되고 있다. 반도체 산업은 최근 20년간 컴퓨터 칩의 대량 생산으로 거대화되었을 뿐 아니라 공업적으로도 중요한 위치를 점유하게 되었다. 그러나, 반도체 제조공정의 핵심인 에칭공정과 화학증착(CVD: chemical vapor deposition)의 dry cleaning 과정에서 사용되는 CFC(Chlorofluorocarbon)는 오존층을 파괴하는 주요 요인으로 인식되어 선진국에서는 1996년부터 생산이 금지된 상태에 있으며, 우리나라는 개도국으로 분류되어 단계적인 감축을 거쳐 2010년에 CFC의 사용이 전면 금지될 예정이다. CFC의 개발 대체품은 크게 PFC(Per-fluoro-carbons)와 HFC(Hydrofluoro carbon)로 분류할 수 있다. PFC는 C와 F만으로 분자를 구성한 매우 강력한 결합을 가진 화합물로 기존의 CFC의 분자결합보다 더욱 안정된 물질이다. 따라서 성층권에서는 분해되지 않고 더욱 고층에서 분해된다. 대기 중에 방출된 PFC는 잔류시간

(lifetime)이 다른 가스에 비해 길기 때문에 지표면의 온도를 상승시킨다. 미국, 유럽, 일본은 1995년 PFC 배출총량 기준 2010년까지 10[%] 감축 해야되고 한국은 1997년 PFC 배출총량 기준 2010년까지 10[%] 감축 해야된다. 이처럼 국제적으로 2010년까지 PFC의 사용을 상당히 규제할 계획이 수립되었고 이에 따라 PFC의 효율적인 처리방법이나 대체 물질 개발에 많은 연구가 이루어져야 한다.

본 연구에서는 PFC 가스 중에 반도체 제조공정에 에칭이나 클리닝가스로 많이 사용되는 CF<sub>4</sub>를 비열플라즈마를 이용하여 분해하였다. 또한 CF<sub>4</sub> 분해를 위해 2가지 형태(금속파티클 전극형, 나선형 전극형)의 비열플라즈마 반응기를 제작하여 반응기 형태, 전압크기, 고체유전체 재질에 따른 CF<sub>4</sub> 분해율을 연구하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 실험장치 및 방법

실험에 사용된 반응기는 두가지 형태를 사용하였고, 인가전압은 교류전압을 인가하여 플라즈마를 발생시켰다.

실험장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 실험장치는 직류와 교류

경남대학교

\* : 한국전기연구원

전압을 공급할 수 있는 일본 pulse사의 고전압 발생 장치, 주입되는  $CF_4$ ,  $N_2$ , Ar, 공기의 유량을 조절할 수 있는 MFC(mass flow controller), 주입되는 가스를 혼합하기 위한 가스혼합기(mixing chamber),  $CF_4$ 분해시 소비되는 전력 측정을 위한 전력계, 비열 플라즈마 반응기와 FTIR(fourier transform infrared spectroscopy)측정용 가스셀로 구성되어 있다. 전원 장치와 MFC를 제외한 가스혼합기, 비열플라즈마 반응기, FTIR 측정용 가스셀은 Fume Hood 안에 설치하였다. 실험에 사용된 가스조성은  $N_2$ - $CF_4$ ,  $N_2$ -Ar- $CF_4$ , 공기( $N_2$ [80%]- $O_2$ [20%])- $CF_4$ 로 하였고  $CF_4$ 의 농도는 50[ppm], 100[ppm], 300[ppm], 500[ppm]로 하여 실험하였다.

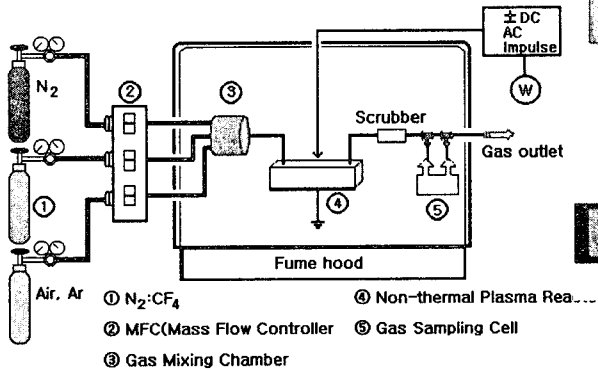


그림 1. 실험장치 개략도  
 Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup

## 2.2. 비열플라즈마 반응기 종류 및 구조

$CF_4$ (tetrafluoromethane)가스는 전극등의 고체표면에 흡착하기 쉬운 부착성을 가지고 있을 뿐 아니라 높은 절연내력을 가지고 있기 때문에 일반적인 플라즈마 형태로는 분해하기 매우 어렵다. 또한,  $CF_4$ 가스는 고체표면에 부착되는 부착성이 매우 높기 때문에 플라즈마를 이용한  $CF_4$ 가스 분해에 이러한 성질을 이용하면 좋은 결과를 나타낼 것으로 사료된다. 따라서, 이러한 부착성을 이용하고 유전체의 표면에 에너지를 집중시키기 위해 본 연구에서는 연면 방전(surface flashover)을 발생시키기 쉬운 그림 2와 그림 3과 같은 금속파티클형과 나선형 반응기를 제작하였다.

그림 2의 금속파티클형 반응기는 내부에 금속파티클이 부착되어있으며, 그림 3의 나선형 반응기는 나선형 전극을 이용하였다.  $CF_4$ 는 매우 안정된 가사이므로 방전시 발생하는 에너지를 집중시켜 높은 밀도의 에너지를 인가시키지 않으면 안 된다. 금속파

티클형 반응기는 방전에너지를 집중시키기 위해 금속파티클을 이용하였다. 금속파티클은 방전영역에서 불순물로 작용하여 전계를 집중시키기 때문에 이를 이용하면 방전전로를 제어할 수 있을 뿐 아니라 금속파티클로 집중되는 에너지를 이용하여  $CF_4$ 의 분해능을 향상시킬 수 있다. 전극재료는 구리를 사용하였고 금속파티클은 두께 3[mm], 직경 4[mm]인 원형 금속을 사용하였다. 그림 3은 나선형 전극을 사용한 경우로, 스트리머의 발생은 매우 균일하였으나 그림 2의 금속파티클에서 발생하는 방전에 비해 그 강도가 약하게 나타났다.

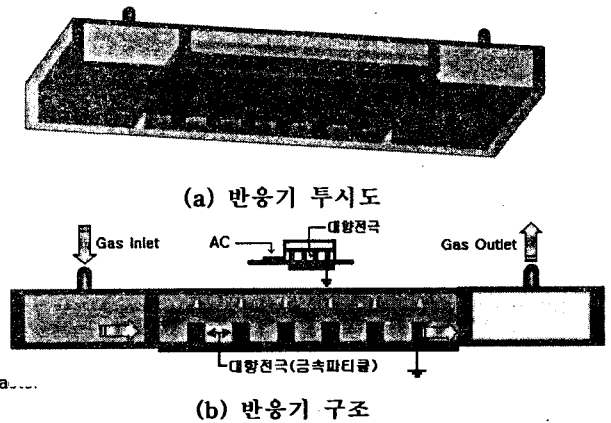


그림 2. 금속파티클 플라즈마반응기  
 Fig. 2. Metal particle plasma reactor

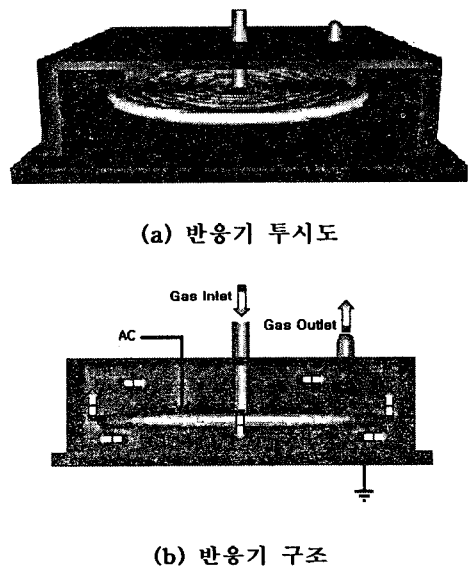


그림 3. 나선형 플라즈마반응기  
 Fig. 3. Spiral plasma reactor

### 2.3 실험방법

대기압 상태에서 MFC로 유량이 조절된 모델링 가스는 가스혼합기에서 균일하게 섞여 노즐을 통하여 교류 고전압이 인가된 비열플라즈마 반응기로 주입된다. 가스농도 및 부산물분석은 비열플라즈마 반응기에 의해 처리된 가스를 FTIR 측정용 가스셀로 포집하여 FTIR로 측정하였다. 실험에 사용된 혼합가스의 조성은  $N_2-CF_4$ ,  $Ar-N_2-CF_4$ ,  $Air(N_2-O_2)-CF_4$ 의 유량을 2 [l/min]로 일정하게 유지하고 인가전압별, 가스조성,  $CF_4$  농도에 따라  $CF_4$  제거율을 측정하였다. 매회 실험후 순수  $N_2$  가스를 충분히 흘려 노즐이나 FTIR 측정용 가스셀 내에 잔류하는 가스를 제거하여 재포집시 오차를 줄였다.

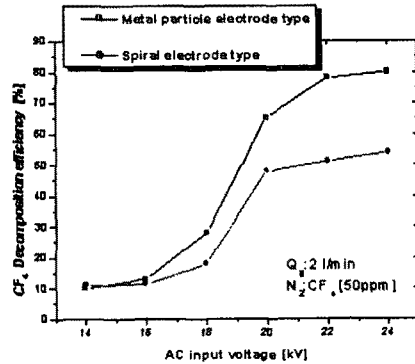
### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 반응기 형태 및 가스농도의 영향

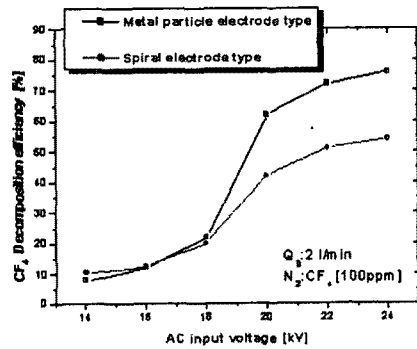
그림 4는  $CF_4$  제거에 미치는 반응기 형태 및  $CF_4$  농도의 영향을 조사하기 위하여 반응기 형태에 따라 혼합가스의 유량을 2 [l/min]로 일정하게 유지하고 AC 전압을 16[kV]~24[kV]까지 인가한 경우  $CF_4$  분해율을 나타낸 것이다. 그림에서  $CF_4$  농도를 50[ppm], 100[ppm], 300[ppm], 500[ppm]로 증가시켰을 때 전체적인  $CF_4$  분해율은 감소됨을 알 수 있다. 또한 금속파티클을 이용한 반응기가 나선형 전극 반응기 보다 전체적으로  $CF_4$  분해율이 더욱 높게 나타남을 알 수 있다.

방전 영역에 존재하는 금속파티클은 일종의 불순물로서 초기코로나를 발생시키며 인가전압의 상승과 함께 금속파티클에서는 더욱 강한 코로나가 발생된다. 방전영역에 존재하는 방전에너지를 금속파티클이 집중시키는 역할을 하는 것이다. 더구나,  $CF_4$  가스는 흡착하는 성질을 가지고 있기 때문에 공간에서의 분해보다는 접촉부와 같은 고체표면에서 분해효과가 높다. 따라서, 금속파티클의 이중접촉부나 고체절연물의 표면에서 강한 방전이 발생하는 반응기가  $CF_4$  가스 분해에 더욱 적합한 반응기임을 알 수 있다. 인가전압이 높을수록 금속파티클에서 발생하는 방전강도가 증가하기 때문에 20[kV] 이상에서는 그 효과가 더욱 크게 됨을 알 수 있다.  $N_2$ 에 대한  $CF_4$ 의 농도가 증가하여 300[ppm]부터는 분해율이 낮아져서 500[ppm]인 경우  $CF_4$  분해율은 22[%](금속파티클 전극형)와 11[%](나선형 전극형)로 급격히 낮아짐을 알 수 있다.  $CF_4$ 의 농도가 증가하게 되면 반응기 내로 주입된 가스는 플라즈마 방전영역의 영향을 전체적으로 받지 못하고 비 방전영역을 통하여 미 처리된  $CF_4$  가스가 by-pass 되기 때문인 것으로

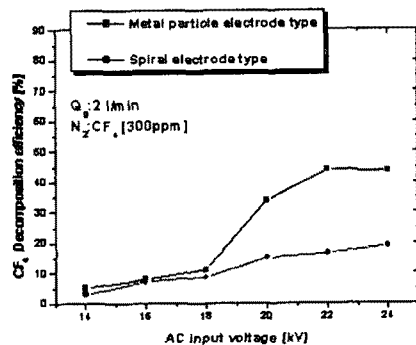
사료된다.



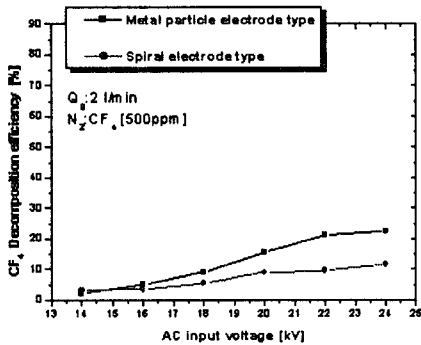
(a)  $N_2:CF_4$  [50ppm]



(b)  $N_2:CF_4$  [100ppm]



(c)  $N_2:CF_4$  [300ppm]



(d) N<sub>2</sub>:CF<sub>4</sub> [500ppm]

그림 4. 전압에 따른 CF<sub>4</sub> 제거율

Fig. 4. CF<sub>4</sub> decomposition efficiency as applied voltage

### 3.2 혼합가스의 영향

3.1절에서와 같이 반응기 형태에 따른 CF<sub>4</sub> 분해에서 금속파티클을 배치한 경우가 분해율이 높게 나타났으므로 본 절에서는 금속파티클형반응기에서 CF<sub>4</sub> 가스 분해에 미치는 혼합가스의 영향을 측정하였다.

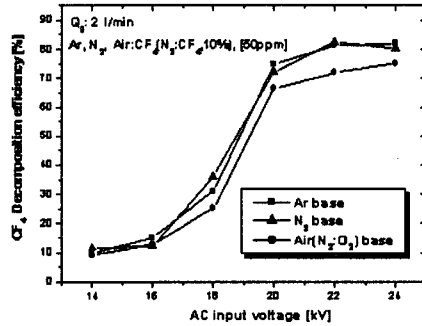
그림 5는 금속파티클형 반응기에서 혼합가스에 따른 CF<sub>4</sub> 분해율을 나타낸 것이다. 실험에 사용된 혼합가스는 N<sub>2</sub>, Ar, 공기이고 가스조성은 N<sub>2</sub>-CF<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>-Ar-CF<sub>4</sub>, 공기(N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>=80-20)-CF<sub>4</sub>로 하였다. 그림 4의 가스혼합 농도에 따른 분해를 변화에서 알 수 있듯이 CF<sub>4</sub>가스의 농도가 증가할수록 분해율은 감소하였다.

본 실험에 사용된 반응기의 크기와 주입되는 유량을 고려했을 때 100[ppm] 이상에서 분해율이 급격히 감소하였으므로 CF<sub>4</sub>의 초기 농도를 50[ppm], [100ppm]로 하였다.

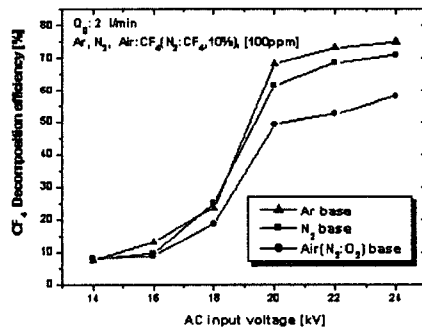
N<sub>2</sub>와 Ar를 베이스가스로 사용한 경우가 공기를 베이스가스로 사용한 경우의 분해율보다 다소 높게 나타났다. N<sub>2</sub>와 Ar의 이온화로 발생된 전자는 페닝 효과에 의해 CF<sub>4</sub>를 쉽게 이온화시켜 분해율을 높이는 반면, Air(N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=80:20)에 포함된 산소는 이온화를 통한 엑스트라(extra) 전자 에너지를 손실 때문에 CF<sub>4</sub> 분해율을 감소시키기 때문인 것으로 사료된다. N<sub>2</sub>와 Ar을 비교했을 경우는 Ar의 경우가 분해율이 더욱 높게 나타났다.

그림에서와 같이 14[kV]에서 16[kV]까지는 분해율 변화가 거의 없지만 18[kV]부터 상승하기 시작해서 20[kV]에서는 급격히 상승하고 높은 상승률은 다

시 22[kV] 이상에서는 거의 포화상태에 이르게 됨을 알 수 있다. 본 반응기에서 실용적인 인가전압은 18[kV]~22[kV]정도 임을 알 수 있다.



(a) Ar, N<sub>2</sub>, 공기 : CF<sub>4</sub> gas mixture [50ppm]



(b) Ar, N<sub>2</sub>, Air : CF<sub>4</sub> gas mixture [100ppm]

그림 5. 베이스 가스에 따른 CF<sub>4</sub> 분해율

Fig. 5. CF<sub>4</sub> decomposition efficiency as base gases

## 4. 결론

본 연구에서는 CF<sub>4</sub> 분해를 위해 2가지 형태(금속파티클 전극형, 나선형 전극형)의 비열플라즈마 반응기를 제작하여 반응기 형태, 전압크기, 혼합가스 농도, 혼합가스에 따른 CF<sub>4</sub> 분해 특성을 측정하여 결과는 다음과 같음을 알 수 있었다.

- (1) CF<sub>4</sub> 분해율을 향상시키기 위해서는 균일한 방전보다 에너지집중에 의한 강한 방전이 필요하다.
- (2) CF<sub>4</sub>가스는 높은 표면흡착성이 가지고 있기 때문에 연면방전과같은 표면방전의 경우 분해율이 높게 나타났다.

- (3) 금속파티클은 플라즈마 공간에서 전계를 집중시켜 강한 방전을 발생시키므로 나선형전극 반응기보다 더욱 높은 분해율을 나타내었다.
- (4) Ar 가스를 base 가스로 한 Ar:N<sub>2</sub>:CF<sub>4</sub> 조성에서 분해율이 가장 우수 하였으며 전압 증가에 따라서는 18[kV]~20[kV]에서 CF<sub>4</sub> 분해율이 급격한 상승을 하였고 24[kV]에서의 분해율이 80% 였다.
- (5) 혼합가스에 따른 부산물을 분석한 결과 N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-Ar 베이스가스일 경우 부산물은 비슷하였고 공기를 베이스가스로 사용한 경우의 부산물과는 많은 차이를 나타냈다. 공기를 베이스가스로 사용한 경우 C-N, C-F, C-H계열은 줄고 N-O, C-O 계열이 부산물로 나타났다.

#### 참고 문헌

- [1] Tetsuji Oda, Member, IEEE, Tadashi Takahashi, Hiroshi Nakano, "Decomposition of Fluorocarbon Gaseous Contaminants by Surface Discharge-Induced Plasma Chemical Processiong" IEEE transactions on industry applications, Vol, 29, NO, 4, July/August 1993.
- [2] Seiki Tanada, Naohito Kawasaki, Takashi Ohue, "Ozone Degradation by Fluoride onto Plasma-Treated Activated Carbon in CF<sub>4</sub>" Journal of Colloid and interface science, 485-487 (1997)
- [3] B. P. Richards, K. J. Lodge and D. C. Andrews "CFCs, ozone depletion, and their impact on the electronics industry Part 1: Background" Engineering science and Education journal, June, 1992.
- [4] Jen-Shih Chang, Senior Member, IEEE, Konstantin G, Kostov, Kuniko Urashima, Member, IEEE. "Removal of NF<sub>3</sub> from Semiconductor-Process Flue Gases by Tandem Packed-Bed Plasma and Adsorbent Hybrid Systems" IEEE transactions on industry applications, Vol, 36, NO, 5, September/October, 2000.
- [5] Toshiaki Yamamoto and Ben W. L. Jang, "Aerosol generation and decomposition of CFC-113 by the Ferroelectric Packed-bed Plasma reactor" IEEE transactions on industry applications, Vol, 35, NO, 4,

July/August, 1999.

- [6] 하성철, 임상원, "e<sup>-</sup>-CF<sub>4</sub>산란중에서 전자군의 확산계수 및 에너지분포함수 연구" The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol, 10, No, 4, pp, 342-348, 1997.
- [7] Shigeru Futamura, Hisahiro Einaga, and Aihua Zhang, " Comparison of Reactor Performance in the Nonthermal Plasma Chemical Processing of Hazardous Air Pollutants" IEEE transactions on industry applications, Vol, 37, NO, 4, July/August, 2001.