

마이크로 채널 반응기 내 상압 글로우 플라즈마 생성 및 응용

이대훈[†] · 박현향* · 이재옥** · 이승섭* · 송영훈**

Generation and Application of Atmospheric Pressure Glow Plasma in Micro Channel Reactor

Dae Hoon Lee, Hyoun-Hyang Park, Jae-Ok Lee, Seung. S. Lee and Young-Hoon Song

Key Words : Glow plasma(글로우 플라즈마), Micro channel(마이크로 채널), Atmospheric pressure plasma(상압 플라즈마)

Abstract

In this work, to make it possible to generate glow discharge in atmospheric pressure condition with relatively high and wide electric field, micro channel reactor is proposed. Si DRIE and Cr deposition by E-beam evaporation is used to make channel and bottom electrode layer. Upper electrode is made from ITO glass to visualize discharge within micro channel. Fabricated reactor is verified by generating uniform glow plasma with N₂ / He gases each as working fluid. The range of gas electric field to generate glow plasma is from about 200 V/cm and upper limit is not observed in tested condition of up to 150 kV/cm. This data shows that micro channel plasma reactor is more versatile. Indirect estimation of electron temperature in this reactor can be inferred that the electron temperature within glow discharge in micro reactor lies 0~2eV. This research demonstrates that the reactor is appropriate in application that needs to maintain low temperature condition during chemical process.

기호설명

C: 전기용량(q/v)
d: 방전 공간 높이 (m)
I: 전류 (A)
V: 전압 (Volt)
Q: 전하량 (q)
t: 유전체 층 두께 (m)
 ϵ_r : 상대 유전율

하첨자

Cap: 축전기
r : 반응기

1. 서론

플라즈마란 통상 이온화된 기체 상태를 지칭하며 전자, 이온, 여기종 같이 반응성이 높은 화학종들이 풍부한 상태로 존재한다. 고체, 액체, 기체에 이은 제 4의 물질로도 불리우며 최근 다양한 분야에 걸쳐 그 응용이 시도되고 있다. 플라즈마는 크게 전자와 기체분자의 상대적인 온도를 기준으로 고온 플라즈마와 저온 플라즈마로 분류가 되지만 그 외에 전자의 온도, 기체 온도, 전자의 농도 등을 기준으로 Fig. 1 과 같이 다양한 형태의 플라즈마로 분류가 된다.(1) 이들 다양한 종류의 플라즈마들은 각각의 특성에 따라 그 응용의 형태가 달라지게 된다. 이들 중 글로우 방전의 경우 아크보다 상대적으로 낮은 전자 온도와 기체 온도를 가지지만 플라즈마의 공간적인 분포가 균일한 형태를 얻을 수 있어서

[†] 이대훈, 한국기계연구원
E-mail : dhlee@kimm.re.kr
TEL : (042)868-7406 FAX : (042)868-7284

* KAIST 기계공학과

** 한국기계연구원 환경기계연구본부

넓은 플라즈마 부피의 확보를 통해 균일하고 비교적 낮은 전자 온도 조건에서 야기 될 수 있는 선택도 높은 반응을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 이러한 글로우 방전을 안정되게 얻기 위해서는 낮은 압력 조건이 필요하다. 이는 압력이 높아질수록 글로우 방전에서 스트리머가 발생하기 쉬운 조건이 형성되기 때문이다. 스트리머가 발생하게 되면 유전체 표면의 방전이 스트리머로 집중 되어 플라즈마가 발생하는 체적 내에서의 분포가 불균일하게 된다. 이러한 이유로 실제 글로우 방전을 이용하는 CVD(Chemical Vapor Deposition), Etching 등의 반도체 공정은 진공 조건에서 이루어 지고 있다. 진공 조건을 조성할 필요 없이 대기압 조건에서 글로우 방전을 일으키기 위해서는 스트리머 형성이 억제되어야 한다. 대기압 조건에서 글로우 방전을 얻을 수 있는 대표적 방전 형태는 양 전극간, 혹은 각 전극면에 유전체가 위치되어 아크의 발생과 이로 인한 과도한 방전 전류를 방지할 수 있도록 한 DBD (Dielectric Barrier Discharge), 즉 유전체 장벽 방전 방식을 들 수 있다.(2) 하지만 통상적인 DBD (Dielectric Barrier Discharge) 방전 조건에서 글로우 방전 형태를 얻을 수 있는 조건은 매우 제약되어 있으며 글로우 방전은 쉽게 스티리머들이 술하게 존재하는 마이크로 방전들의 조합 형태로 천이가 된다. 플라즈마 반응기 내에서 스트리머 형성을 억제하기 위한 방법으로는 1) 전기 전도성이 높은 유전체를 사용하여 유전체 표면에서의 charge 분산으로 인해 스트리머가 형성되지 못하도록 하는 방법과 2) 전극간 거리를 짧게 하여 스트리머가 전파 될 수 있는 공간을 주지 않는 방법 3) 나노초 수준의 교류펄스를 사용하여 형성된 스트리머가 헤드가 상대편 전극에 도달하지 못하도록 하는 방법 등이 있다.

본 연구에서는 2)의 방법을 통해 안정적인 글로우 방전을 얻기 위해 플라즈마를 발생시키는 마이크로 채널 반응기를 제작하였다. 이를 통해 넓은 전기장 범위에서 안정적으로 글로우 플라즈마를 형성할 수 있는 반응기를 제작하였고 생성된 플라즈마의 특성을 평가하였다.

2. 플라즈마 반응기 실험

2.1 마이크로 플라즈마 반응기제작

글로우 플라즈마를 형성하기 위한 마이크로 채

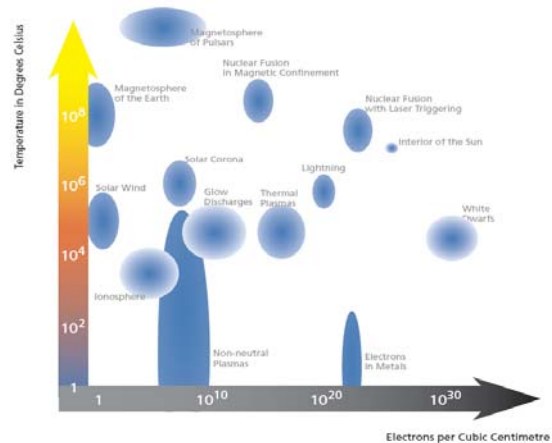


Figure 1. Classification of plasma according to the gas and electron temperature

널 반응기를 제작하였다. 마이크로 채널은 Si 웨이퍼 상에 DRIE (Deep Reactive Ion Etching)를 통해 형성이 되었다. 채널 깊이는 27~97 μm 로 제작되었고 채널의 폭은 50~1000 μm 조건으로 각각 제작되었다. 채널 위는 유전체 역할을 하는 pyrex 글래스를 fusion bonding 을 통해 접합하였다. 아래쪽 전극은 pyrex 글래스에 5000 Å 두께의 Cr 층으로 E-beam evaporator 를 이용 형성하였다. Si 채널을 형성하고 남은 아래쪽 바닥면은 바닥전극의 유전체 역할을 하게 된다. 채널 내 방전 양상을 가시화하기 위해 위쪽 전극은 투명한 ITO (Indium Tin Oxide) glass 를 사용하였다. 반응기 제작의 개략적인 과정은 Fig. 2.에 제시된 바와 같다.

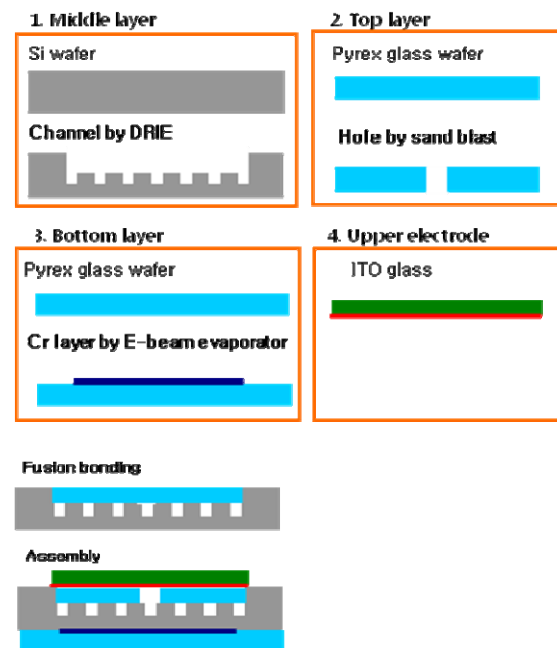


Figure 2 Schematic of fabrication process of the micro plasma reactor

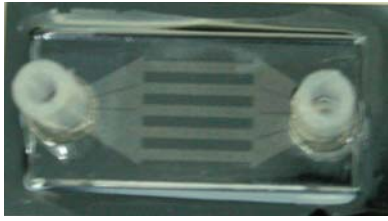


Figure 3. Photograph of fabricated reactor with scale bar

27, 57, 97 μm 3 종류의 채널 깊이와 50, 200, 500, 1000 μm 의 폭을 가지는 채널이 10mm \times 10mm 크기 면적 내에 배치되었다. 제작된 반응기의 형상은 Fig. 3 에 나와 있는 바와 같다.

2.2 플라즈마 발생 실험

제작된 반응기를 이용 플라즈마 발생 실험을 수행하였다. 반응기에 인가되는 전압 값을 변경시켜가면서 안정적으로 글로우 방전이 일어날 수 있는 조건을 확인하였다. 50~2kHz 로 주파수 변화가 가능한 교류 전원장치를 사용하여 전력을 공급하였고 고전압 프로브(1000:1), 10:1 프로브를 이용 공급된 전력 값을 측정하였다. 전력 값은 lissajou 방법을 이용 Eqn. (1) 과 같이 구하였다.

$$P = \int I_r \cdot V_r dt = \int V_r \cdot dQ_{cap} = \int V_r \cdot CdV_{cap} \quad (1)$$

플라즈마 반응 실험은 MFC 로 제어된 반응 기체를 반응기에 흘려주면서 수행하였고, 반응 생성물은 생성물 종류에 따라 FTIR 혹은 NOx analyzer 를 이용해 측정하였다. 전체적인 실험 장치의 구성은 Fig. 4 와 같다.

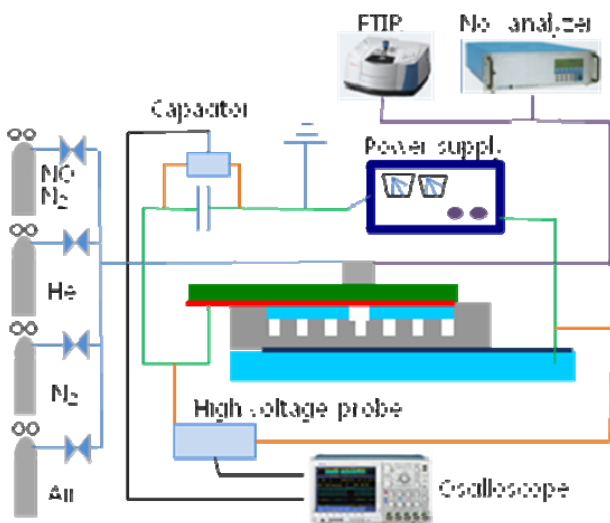
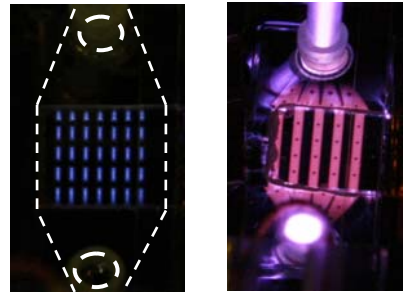


Figure 4. Experimental apparatus including gas measurement and analysis system



(a) N₂ (b) He

Figure 5. N₂/He glow plasma generated in the micro channel (a) N₂, (b) He

방전 기체로 N₂ 와 He 을 사용하여 글로우 플라즈마를 발생시켰다. Figure 5 에 반응기 내에 형성된 N₂, He 글로우 플라즈마의 형상이 제시되어 있다. He 의 경우 meta-stable 상태로 여기 되는 에너지가 낮고 이온의 체류 시간이 상대적으로 길기 때문에 밝은 형광을 발생시키는 특성이 있는 반면 N₂ 의 경우 매우 높은 해리 및 이온화 에너지, 짧은 이온의 체류 시간으로 인해 상대적으로 어두운 형광을 발생시킨다.

3. 플라즈마 특성 평가

3.1 글로우 플라즈마 생성 조건

마이크로 채널 반응기 내에 글로우 플라즈마가 형성되는 전기장의 범위를 확인하였다. Figure 6 은 제작된 마이크로 채널 반응기에서 글로우 플라즈마가 형성 되는 인가 전압 조건이다. 글로우 플라즈마가 시작 되는 영역을 인가된 교류 주파수별로 표시하였다. 그림에 제시된 8~9kV 범위의 상한 값은 실제 마이크로 채널 내에서 스트리머가 발생하는 조건의 인가 전압이 아니라, 채널 외부의 반응기 레이어 사이에서 높은 전기장 조건으로 인해 아크가 발생한 조건으로 반응기 구조를 변경시켜 제거 가능한 한계이다. 실제 실험에서 인가한 9kV 정도의 범위까지 스트리머는 발생하지 않았으며, 사실상 상한 조건은 없을 것으로 판단된다. 회색 빗금으로 표시된 영역은 2~4mm 의 전극 간격을 가지는 일반적인 DBD 에서의 글로 발생 영역에 해당하는 7~15kV 범위를 보여준다.

제작된 마이크로 채널 반응기의 경우 유전체층에 비해 플라즈마가 발생하는 기체 공간의 크기가 매우 작은 편이다. 따라서 유전체의 효과를 제외한 채널 공간 내에서의 플라즈마에 대한 현상을 이해하려면 플라즈마가 발생하는 방전 공간에서의 전기장 크기를 직접 비교하는 것이 단순히 반응기에 인가된 교류 전압을 비교하는 것보다 더 의미

가 있다. 기체 공간이 마이크로 채널 내의 전기장은 Eqn. (2) 와 같이 나타낼 수 있다.

$$E_{gas} = V / (d + t_p / \epsilon_p + t_{Si} / \epsilon_{Si}) \quad (2)$$

마이크로 채널 반응기의 경우 위쪽 유전체는 두께 1mm 의 pyrex, 아래쪽 유전체는 두께 0.93mm 의 Si 이다. Pyrex 의 상대 유전율 5.7, Si 의 상대 유전율 11.9, 채널 간격 97 μ m 를 이용하여 전기장을 구해서 Fig. 6 을 다시 구성하면 Fig. 7 과 같은 결과를 얻을 수 있다. 매크로 스케일의 반응기보다 매우 넓은 전기장 범위에서 스트리머 발생 없이 글로우 방전을 형성하고 있는 결과를 보여준다. 인가 전압 범위를 더 높이지는 못했지만 사실상 글로우 방전을 위한 전기장의 상한선이 없는 것으로 판단할 수 있다. (3)

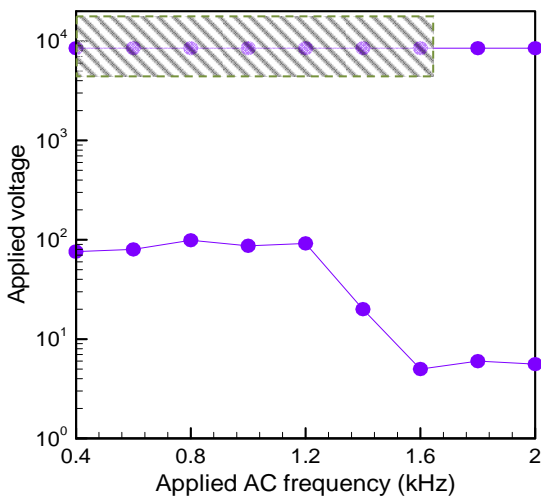


Figure 6. Range of applied voltage for glow plasma generation in N₂ plasma (dashed area is result from macro DBD for comparison)

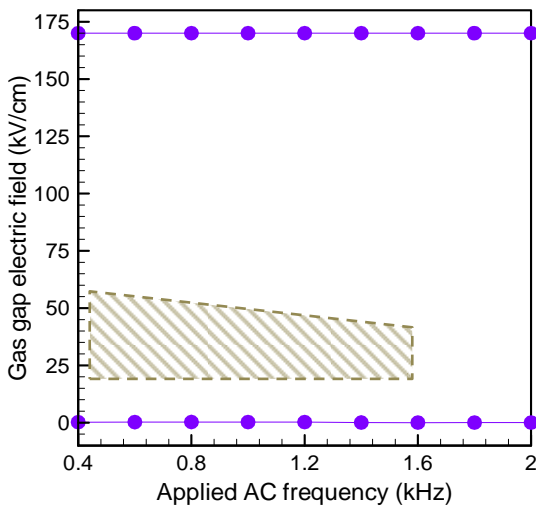
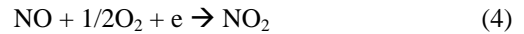


Figure 7. Electric field for glow plasma generation in N₂ plasma (dashed area is result from macro DBD)

3.2 글로우 플라즈마의 특성

발생된 글로우 플라즈마의 특성을 평가하는 방법은 생성된 플라즈마 내부에 존재하는 전자의 온도, 밀도, 기체 온도를 측정하는 방법 등이 있다. 제작된 마이크로 플라즈마 발생기의 경우 프로브를 통한 직접 측정은 어려움이 있다. 광학적 측정을 통해 온도를 측정하는 방법도 있지만 실험상의 어려움으로 인해 본 논문에서는 간접적인 방법을 통해 전자의 온도 분포를 가늠해 보았다.

NO 가 플라즈마 내에 존재할 경우 분위기 가스, 생성된 플라즈마의 전자온도 등의 조건에 의해 다음의 두 가지 경로를 통해 산화 혹은 환원 과정을 거치게 된다.



N₂ 분위기에서는 NO 의 산화를 일으키는 산화제가 없으므로 반응은 환원반응만 일어나게 된다. 이 때 환원 반응을 위해서는 NO 를 해리 시킬 수 있을 만한 정도의 에너지를 가진 전자가 필요하다. 반면 공기 분위기에서는 산화제 역할을 하는 O₂ 가 있으므로 상대적으로 용이한 산화 반응을 지향하게 된다. 산화 반응을 위한 O₂ 의 해리는 상대적으로 낮은 에너지를 가진 전자로도 가능하다. 따라서 생성된 플라즈마 내에서의 반응이 환원에 유리한지 산화에 유리한지를 통해 대략적인 전자 에너지의 크기를 가늠해 볼 수 있다. 이러한 방식으로 마이크로 채널 내 형성된 글로우 플라즈마의 반응 결과를 전자의 에너지 크기가 알려진 다른 플라즈마에서 NO 의 산화/환원 반응 특성과 비교하여 마이크로 글로우 플라즈마의 전자 에너지 크기를 평가해 보았다. 비교된 플라즈마 소스는 펄스 코로나(PCD)와 매크로 스케일의 DBD 이다. (4) 전극 간격을 0.5~4mm 범위에서 변화시켜 가면서 구한 결과이다. 펄스 코로나의 경우 9~10eV 정도의 강한 전자에너지를 가지는 것으로 알려져 있고 DBD 의 경우 1~2eV 정도의 전자 에너지를 가지는 것으로 알려져 있다. Figure 8 에 나온 바와 같이 실제 NO 의 전환 실험에서 마이크로 글로우 플라즈마는 환원 반응은 매우 미약하게 일어나는 반면 산화반응은 PCD 와 DBD 경계 수준의 결과를 보여 주었다. 즉 DBD 에서 생성되는 전자보다 강도가 약한 전자를 발생시키고 있음을 통해 마이크로 글로우 플라즈마 내의 전자 에너지는 0~1eV 범위에 있는 것을 확인할 수 있다. 이를 각 원소의 해리 및 이온화 에너지를 기준으로 표시하면 Fig. 9. 와 같이 표시할 수 있다.

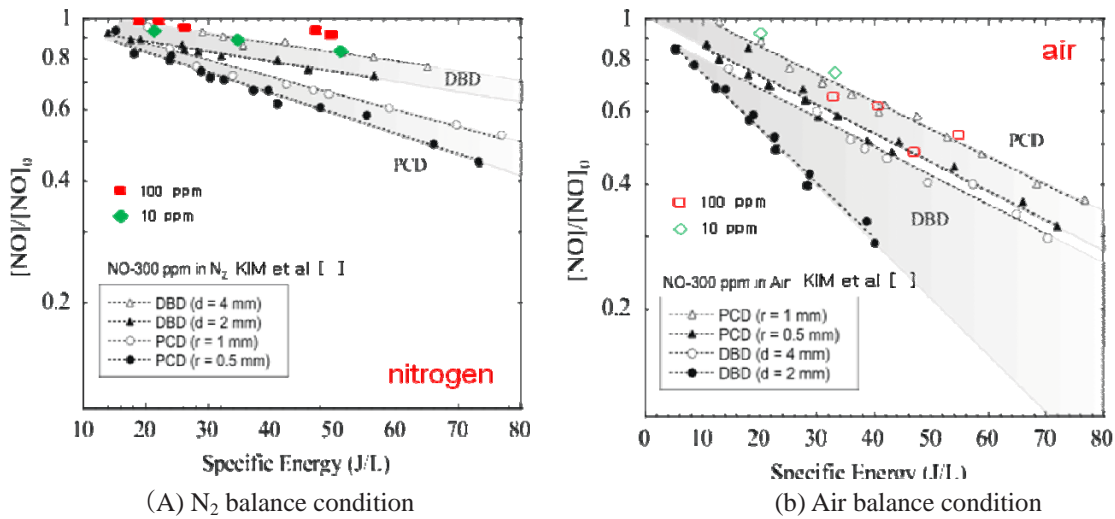


Figure 8. Comparison of NO conversion result with that of macro DBD, to characterize electron temperature of micro glow plasma with condition of (a) N₂ balance and (b) Air balance condition

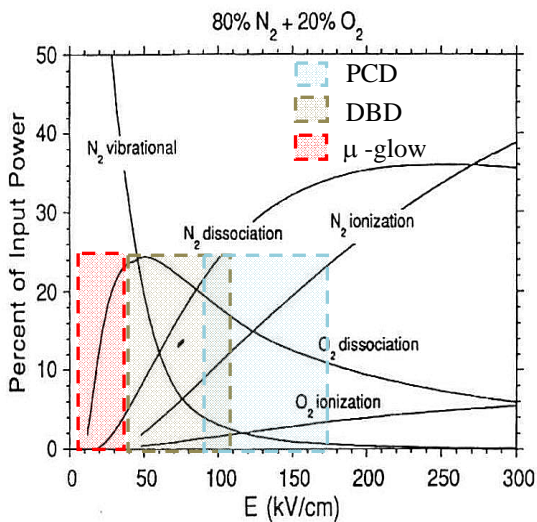


Figure 9. Comparison of electron energy generated in PCD, DBD and micro glow plasma

4. 결론

마이크로 가공된 플라즈마 반응기를 제작하였다. Si DRIE 를 통해 형성된 100 μ m 이하의 채널은 pyrex glass, Si 바닥면을 유전체로 유전체 장벽 방전을 일으키게 된다. N₂/He 을 이용한 방전 실험을 통해 제작된 플라즈마 반응기에서 매크로 스케일의 반응기보다 더 넓은 전기장 조건 범위에서 대기압 하에서도 스트리머의 생성 없이 안정적으로 글로우 방전을 형성하는 것을 확인하였다. 매우 낮은 인가 전압과 전기장 조건에서도 안정적인 방전이 형성되었으며 마이크로 채널 내에서는 사실상 거의 모든 조건에서 글로우 플라즈마 상태를 유지할 수 있음을 확인하였다. 형성된 글로우 플

라즈마의 특성을 확인하기 위해 NO 전환 특성을 PCD, DBD 와 비교하였다. PCD, DBD 와 같이 전자 에너지가 알려진 플라즈마 소스들과의 비교결과 마이크로 글로우 플라즈마 내의 전자 에너지 분포가 0~2eV 정도 범위에 있음을 확인할 수 있었다. 마이크로 글로우 플라즈마 발생기는 이러한 전자 특성을 활용하여 열발생에 민감한 표면, 상온 상압 조건을 유지해야 하는 재료 처리, 매우 낮은 활성 에너지만을 공급하며 반응을 유지해야 하는 반응의 활성화 및 선택성 높은 저온 반응 센서 등에 활용될 수 있다.

참고문헌

- (1) Rolf Kickuth, 2001, "Plasma Technology," German Federal Ministry of Education and Research Department report, 10
- (2) Alexander Fridman and Lawrence A. Kennedy, 2004, "Plasma Physics and Engineering," Taylor&Francis, New York
- (3) Kim Yongho, Cha Min Suk, Shin Wan-Ho and Song Young-Hoon, 2003. "Characteristics of Dielectric Barrier Glow Discharges with a Low-Frequency Generator in Nitrogen," *J. Kor. Phys. Soc.* 43, 5, 732-737
- (4) Song Young-Hoon, Kim Yongho, Kim Kwan-Tae, Lee Jae-Ok and Kim Seock Joon, 2002, "Industrial Application of DBD and Pulsed Corona for Air Pollution Control," *Proceed. 6th Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology.*