

# PFC 가스 처리 기술

윤종필 | 플리즈마텍(주) 상무이사  
E-mail : jpyoon@plasmatech.co.kr

## 1. 서론

지구 온난화 물질의 증가로 지구 해수면의 상승, 이상기온, 태풍과 허리케인의 빈번한 발생 등과 같은 환경 문제가 증가하고 있다. 이로 인해 교토의 정서를 비롯한 여러 가지 형태의 범 지구적인 협약이 강화되고 있다. 유럽 등의 일부 국가에서는 지구 온난화 방지 대책을 강구하지 않은 국가나 회사의 제품을 구입할 경우 그에 따른 상관 관세를 부가하는 불이익을 공공연히 밝히고 있기도 하다.

따라서 이에 대한 대책은 국가적인 차원뿐만 아니라 각각의 단위 사업장에서도 준비 하여야 할 내용이라 하겠다. 심지어는 CDM(온난화 물질 배출권 사업)으로 불리는 온난화 물질 배출권 사업은 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있다. 이에 뒤처지지 않도록 지금부터 충분한 준비를 해야 할 시점이다.

특히, 반도체 및 디스플레이 산업에서 배출되는 PFC(Per-Fluoro-Compounds) 가스는 강력한 지구온난화 물질(CO<sub>2</sub>의 1만배이며 대기중의 수명도 1만년 이상)로 알려져 있으며, 이에대한 효과적인 처리 기술의 개발이 활발하다. 반도체 분야에서는 격심한 국제 경쟁에서도 PFC 가스 배출 억제에 대해서, 세계 반도체 회의에서 우리나라를 비롯하여 미국, 일본, 한국, 대만 등의 각 반도체 업계의 협력 아래, 삭감 목표로 정하여 지속적인 배출억제 성과를 올리고 있다.

지난 2006년에는 중국이 WSC(세계반도체협회)에 가입하여 온실효과 가스 삭감에 협력하고 있다. 디스플레이 산업에서도 WLICC(세계 액정 산업 협력 위원회)를 중심으로 PFC의 제거 목표를 수립하여 시행하고 있다.

여기서는, 반도체 공정 배출 PFC 가스 처리를 위하여 설치되는 각종 패키지(package)형의 처리기술에 대하여 소개한다.

## 2. PFC gas의 종류와 특징

PFC gas는 알려진 바와 같이 분해 하기가 상당히 어려운 gas이다. PFC는 그 결합 형태에 따라 여러 가지로 나뉘는데 세부적인 내용들은 아래와 같다.

표 1. 반도체 공정 배출 지구온난화 가스의 종류

Contents	Gas
PFC (PerFluoro-Compounds)	CF <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> , etc
FFC(Fully-Fluorinated Compounds)	SF <sub>6</sub> , NF <sub>3</sub> , etc
CFCs (Chloro-Fluoro Carbon)	CF <sub>3</sub> , CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CClF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> ClF <sub>5</sub> , etc
HFC (Hydro-FluoroCarbon)	CH <sub>3</sub> F, CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , CHF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F <sub>5</sub> , etc
HCFC(HydroChloro Fluoro-Carbon)	CHCl <sub>3</sub> F, CHClF <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> HCl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , etc
ETC.	N <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , etc

이들 중 반도체 제조용 공정에 많이 사용되는 gas들은  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$  등과  $NF_3$ ,  $SF_6$  등이다. 이들이 사용되어지는 목적은 공정에 따라 다르며 공정의 특성에 따라 사용하는 프레온 gas의 종류도 달라진다. 현재  $C_xF_y$  계열의 프레온 gas는 주로 식각(etching)공정에 많이 사용되고 있으며  $NF_3$ ,  $SF_6$  등의 gas는 증착(CVD)공정 후 chamber의 cleaning공정에 주로 사용되어지고 있다.

PFC gas들은 그 결합 형태가 아주 안정적으로 이루어져 있어서 처리하기가 상당히 힘든 gas이다. 현재 사용되어지고 있는 gas의 처리 방법은 1)산화식(burner를 이용한 직화식, heater를 이용한 강제 산화식) 2)흡착식(물리적 흡착식, 화학적 반응을 이용한 흡착식) 3)흡수식(단순 흡수식, 약품 첨가형 흡수식) 등으로 나눌 수 있으며 이에 더하여 일부 촉매 방식을 첨가하는 형태의 gas처리 장치도 있다. 그러나 기존의 gas처리 방식으로는 프레온 gas의 처리에 한계가 있으며 그로 인해 현재 프레온 gas의 처리가 향후 시장의 큰 이슈로 대두되고 있는 이유이다.

### 3. PFC gas 처리기술

#### 3.1 열분해법

아래의 표에서 보는 것과 같이 PFC gas중  $CF_4$ 는

그 분해 온도가 실로 높아 90%정도의 분해 효율을 보이기 위해서는 약 5000℃의 온도가 필요하다. 물론 함께 섞여있는 gas의 종류에 따라 그 온도가 달라지기는 하지만 그래도 충분한 효율을 얻기 위해서는 이 근처의 온도까지 도달해야 함을 볼 수 있다. 따라서 열을 이용하여 분해 후 처리하는 방식을 택할 경우는 반드시 충분한 온도를 높일 수 있는 구조 인지를 판단하여야 한다. 열분해법에서는 연소법과 히터(heater)법 및 열플라즈마법 등이 있다.

#### 가) 연소법(직화식)

LNG나 LPG등의 연료를 사용하는 경우 온도가 충분하지 않아서  $CF_4$  등의  $C_xF_y$  계열의 프레온을 분해하는 데는 적합하지 않은 것으로 판단된다. 왜냐하면 연소식의 경우 최대 온도가 1500℃를 넘길 수 없기 때문이다(이는 연소 공학에서 이미 이론적으로 입증된 내용 임).

그러나  $NF_3$ 의 처리에는 좋은 효율을 보일 수 있다(저 유량으로 Burner의 불꽃이 파괴되지 않을 정도의 유량 이내). 다만  $NF_3$ 의 분해시 발생하는 N이 온과 공급되는  $O_2$ (산소)가 반응하여 다량의  $NO_x$ 를 부산물로 발생 시킨다. 5,000PPM의  $NF_3$  분해시 약 30,000PPM의  $NO_x$ 를 발생 시킨다고 알려져 있다.

또한 수만 ppm의  $CO_2$ 를 발생시키기 때문에  $NF_3$  gas의 처리는 할 수 있지만 다른 형태의 오염 물질

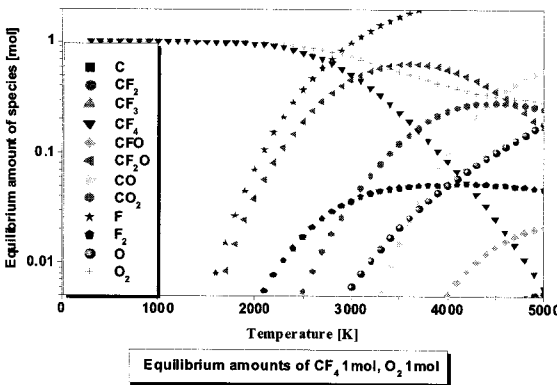


그림 1.  $CF_4$  가스의 산소 분위기에서의 온도별 반응 구조

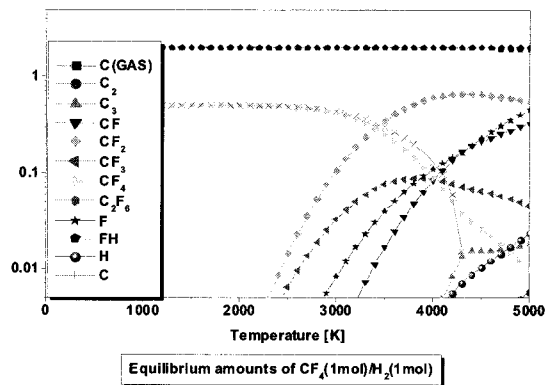


그림 2.  $CF_4$  가스의 수소 분위기에서의 온도별 반응 구조

을 부산물로 형성 시키는 단점이 있다.

#### 나) 히터(Heater)식 강제 분해 처리법

이 방식도 충분하지 못한 온도 상태에서 운전되기 때문에 Cx<sub>n</sub>F<sub>y</sub> 계열의 프레온을 처리하기는 효과적이지 못한 것으로 알려져 있다. 그러나, NF<sub>3</sub> gas의 처리는 heater 방식에서도 충분한 온도범위에 있다. 다만 짧은 정체 시간 내에 충분한 처리 효율을 얻기 위해서는 고 출력의 heater source를 사용하여 하는데 chamber의 재질 등에 문제가 발생하기 쉽다. 왜냐하면 NF<sub>3</sub> gas의 분해 시 발생하는 F<sub>2</sub> gas는 고온의 분위기에서 아주 격렬하게 금속과 반응하여 부식되기 때문이다. 즉, Heater가 고온으로 발열하는 부위가 NF<sub>3</sub> gas의 분해시 발생하는 F<sub>2</sub> gas와 반응하여 격렬하게 부식되어 비록 heater법으로 NF<sub>3</sub> gas의 분해가 가능하다 할지라도 운전상 많은 문제가 발생할 수 있다.

#### 다) 열플라즈마법

열플라즈마법의 경우 중심부에서의 온도(10,000℃)가 Cx<sub>n</sub>F<sub>y</sub> 계열의 프레온을 충분히 분해 할 수 있을 정도의 온도까지 도달하여 열분해법으로 처리 할 수 있는 유일한 방식으로 판단된다. 다만 전기적인 아크(arc)가 안정적으로 형성되는 부위를 통과하여 흐르는 것이 중요하다. 왜냐하면 plasma flame(열플라즈마에 의해 형성된 불꽃)은 충분한 효율을 얻기 힘든 정도의 온도 범위(약 1,500℃~2,000℃)를 나타내기 때문이다. 또한 이 plasma법에서는 Cx<sub>n</sub>F<sub>y</sub> 계열의 프레온 분해시 plasma를 번어나는 순간 강한 재결합이 발생하기 때문에 이를 방지하기 위한 기능이 반드시 고려되어야 한다.

### 3.2 촉매 법

촉매법은 Cx<sub>n</sub>F<sub>y</sub> 계열의 프레온을 열분해 법으로 처리하기 위해서는 수천도의 온도가 필요하기 때문에 촉매를 이용하여 상대적으로 낮은 온도에서도 처리가 가능하게 하는 방식이다. 현재 주 concept로 사용되는 방법은 Cx<sub>n</sub>F<sub>y</sub> 계열의 프레온과 H<sub>2</sub>O에

촉매 작용이 일어나도록 하는 방법이다. 그러나 상온에서는 촉매 작용이 일어나지 않고 촉매 작용을 기대하기 위해서는 적어도 500℃~700℃정도의 온도를 가하여 주어야 한다. 이 촉매법은 상당기간 전에 개발이 완료된 기술이었으나 결정적인 약점을 가지고 있었다. 첫번째로는 Cx<sub>n</sub>F<sub>y</sub> 계열의 gas와 H<sub>2</sub>O가 반응하여 생성되는 by-product인 HF가 촉매에 독으로 작용하여 촉매의 수명을 급격히 단축시키는 문제이다. 이 경우 촉매의 가격이 상당히 고가이기 때문에 비록 촉매법으로 gas의 처리는 가능하지만 운영적 인 면에서 현실성이 많이 결여되어 있다 하겠다. 두번째로는 공정 중에 발생하는 부산물인 powder도 촉매에는 독으로 작용 한다는 점이다. Powder들이 촉매의 표면을 막아서 효율이 급감하는 현상을 초래케 한다. 세번째로는 촉매법에서의 운전 온도가 500℃~700℃정도이기 때문에 장비의 준비 시간이 오래 걸려 애러 발생시 운영상 곤란한 상황이 자주 발생하는 문제점이 있다.

### 3.3 Plasma법

Plasma법에는 크게 두 가지로 구분할 수 있는데 그 첫번째는 열 plasma법이고 두번째가 저온 plasma법이다.

#### 가) 열 plasma법

이 방법은 위에서 언급한 바와 같이, 열분해법으로도 볼 수 있다. 왜냐하면 gas를 처리하는 주 미커니즘이 열 plasma를 이용하여 온도를 수천도 이상으로 올리고 그 열에 의해 프레온 gas들을 주로 처리하기 때문이다. 그러나 단순 열분해법과 확연히 구분할 수 있는 이유는 열 plasma법에서는 열 이외에도 자외선, 전자, photon 등의 여러 가지 복합적인 요소에 의해 분해 효율이 촉진되어지기 때문이다.

#### 나) 저온 plasma법

열이 많이 발생하지 않는 방식의 plasma법을 통칭적으로 표현하는 말이다. 이 방식에는 고주파 방전법(물론 이 방식에서도 소비 전력이 많이 인가된

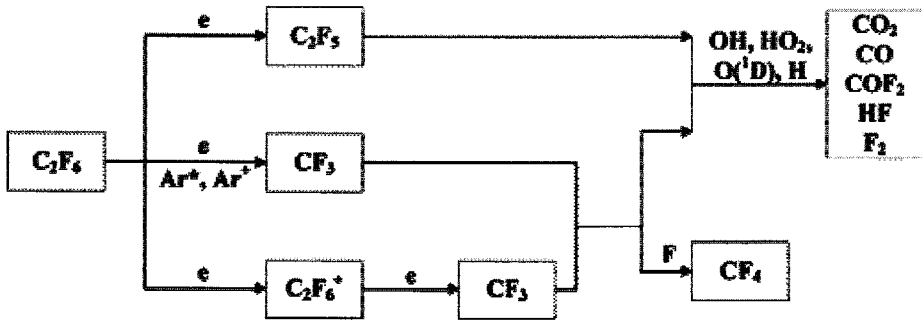


그림 3. 플라즈마 시스템에서의 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 분해 과정

다면 열 plasma법이 될 수도 있다)과 corona 방전법 등을 들 수가 있다. 그림 3은 저온 plasma법에 의하여 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 가스의 분해과정을 표현한 것으로, 특징을 간단히 표현하면 전자들이 가지는 에너지에 의해서 gas를 처리 한다는 것이다. 전자들의 전위차 즉 높은 전압이나 주파수를 가해서 전자들의 위치 에너지를 높여서 그 힘으로 프레온 gas들을 처리 하는 방식이다. 이때 전자들이 가지는 에너지가 프레온 gas를 충분히 처리 할 수 있는지에 따라 그 효율과 성능이 결정되어 진다. 특히, CF<sub>4</sub> gas의 경우 그 분해 과정에서 많은 량이 재결합 할 수 있기 때문에 재결합 방지를 위하여 방안이 모색되어야 한다. 실제로 CF<sub>4</sub> gas의 분해 과정에서 재결합 방지 방안을 고려하지 않았을 경우, 재결합율은 80%를 상회하여 발생하는 것으로 알려져 있다. C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>나 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> gas의 경우는 재결합시 CF<sub>4</sub> 형태로 재결합되며 그 재결합율도 70%이상으로 보고되고 있다.

#### 4. 결론

PFC 가스는 반도체 제조나 디스플레이 제조 공정의 에칭이나 세정에 사용하는 대체 프레온 가스의 일종으로 난분해성으로 침투성이 좋고, 안정되어 건강에도 영향이 적지만, 지구 온난화 효과가 매우 크기 때문에, 환경에의 악영향이 강하다. 국내 반도체 업계에서도 PFC의 회수, 재이용이나 처리 장치 등을 도입해 방출 삭감의 노력이 진행되고 있다.

PFC 처리 장치에는, 고온 연소나 촉매를 이용한

열화학 반응, 플라즈마 방전 등을 이용한 장치가 일반적이며, CVD 장치에서는 연소 산화 방식이 효율적이나 안전면 등에서 효과적이다. 배기가스가 소용량인 에칭장치에서는 화학반응 방식이나 플라즈마 방식이 효과적인 시스템으로 알려져 있다. 무엇보다도 공정별로 2차 부산물 등 적용에서 매우 어려운 문제가 발생되므로, 이에대한 실제 공정에서의 적용에 대한 연구개발이 매우 중요할 것이다.

#### 참고 문헌

1. Nobuyasu Tomita 등, "배가스 처리 장치의 최신 동향", Clean Technology, Vol.17, No.8, pp.1~4, 2007.
2. Koichi SUGIYAMA 등 "Environmental Technology of VLSI Fabrication", Ricoh Technical Report No.25, pp.110~115, 1999.
3. Moo Been Chang and Jen-Shih Chang, "Abatement of PFCs from Semiconductor Manufacturing Processes by Nonthermal Plasma Technologies: A Critical Review", Ind. Eng. Chem. Res., 45 (12), pp 4101~4109, 2006
4. Kuroki, T.; Mine, J.; Odahara, S.; Okubo, M.; Yamamoto, T.; Sacki, N. CF<sub>4</sub> decomposition of flue gas from semiconductor process using inductively coupled plasma. IEEE Trans. Ind. Appl., 41, 221, 2005