

환상형상 전극구조를 갖는 저압 RF plasma를 이용한 CF₄ 제거

Abatement of CF₄ Using RF Plasma with Annular Shape Electrodes Operating at Low Pressure

이재옥 · 허 민* · 김관태 · 이대훈 · 송영훈 · 이상윤¹⁾ · 노명근¹⁾

한국기계연구원 그린환경에너지기계연구본부,

¹⁾(주)엘오티베컴 기술연구소

(2010년 9월 28일 접수, 2010년 10월 11일 수정, 2010년 11월 4일 채택)

Jae Ok Lee, Min Hur*, Kwan-Tae Kim, Dae Hoon Lee, Young-Hoon Song,
Sang-Yun Lee¹⁾ and Myungkeun Noh¹⁾

Eco-machinery Research Division, Korea Institute of Machinery & Materials,

¹⁾*LOTVACUUM Co., Ltd., R & D*

(Received 28 September 2010, revised 11 October 2010, accepted 4 November 2010)

Abstract

Abatement of perfluorocompounds (PFCs) used in semiconductor and display industries has received an attention due to the increasingly stricter regulation on their emission. In order to meet this circumstance, we have developed a radio frequency (RF) driven plasma reactor with multiple annular shaped electrodes, characterized by an easy installment between a processing chamber and a vacuum pump. Abatement experiment has been performed with respect to CF₄, a representative PFCs widely used in the plasma etching process, by varying the power, CF₄ and O₂ flow rates, CF₄ concentration, and pressure. The influence of these variables on the CF₄ abatement was analyzed and discussed in terms of the destruction & removal efficiency (DRE), measured with a Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer. The results revealed that DRE was enhanced with the increase in the discharge power and pressure, but dropped with the CH₄ flow rate and concentration. The addition of small quantity of O₂ lead to the improvement of DRE, which, however, leveled off and then decreased with O₂ flow rate.

Key words : PFCs abatement, Low pressure plasma, Destruction & removal efficiency (DRE)

1. 서 론

PFCs (perfluorocompounds)는 반도체/디스플레이

공정중 플라즈마를 이용한 식각 (etching), 세정 (cleaning) 과정에 사용되는데 반도체/디스플레이 시장의 확장과 함께 사용량도 꾸준히 증가되어 왔다. 반도체/디스플레이 공정에 사용되는 PFCs는 CF₄, CHF₃, C₂F₆, C₃F₈, C₄F₈, NF₃, SF₆ 등을 들 수 있는데 이들은 지구온난화가스의 대표적인 물질로 분

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)42-868-7634, E-mail : minhur@kimm.re.kr

류되어 있다. 지구 온난화 기여도를 나타내는 지수인 GWP₁₀₀ (Global Warming Potential, GWP)을 살펴보면 CO₂는 1인 반면 CF₄는 6,500, SF₃는 23,900, CHF₃는 11,700 등으로 매우 높은 값을 가지고 있어서, 이들 PFCs의 배출규제는 미국, 유럽, 일본 등의 선진국을 중심으로 활발하게 논의되어 왔다(Chang and Chang, 2006; Kuroki *et al.*, 2005; Nagai *et al.*, 2005; Tonnis *et al.*, 1998; Vartanian *et al.*, 1998).

현재 반도체/디스플레이 공정에서 배출되는 PFCs를 처리하는 방법으로는 플라즈마, 화학 필터링, 촉매 반응, 열분해, 소각 등을 들 수 있다. 이 중 플라즈마에 의한 PFCs 처리 방법은 장비 크기가 작고, 설치가 간단하며, 운전변수 조절이 간편해서 지난 10여 년간 많은 연구자들의 주목을 받아 왔다(Kim *et al.*, 2010; Nagai *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2004; Kiehlbauch and Graves, 2001; Tonnis *et al.*, 1998; Vartanian *et al.*, 1998). PFCs 처리에 플라즈마를 이용하는 방식은 플라즈마 반응기의 설치 위치에 따라 진공펌프 후단에 설치하는 상압 열플라즈마와 진공펌프 전단에 설치하는 저압 글로우 플라즈마로 나눌 수 있다. 상압 열플라즈마 방법은 온도가 수천도 K 이상인 아크 방전을 이용하여 PFCs를 열분해 처리하는 방식으로, 국내 반도체 공정에 일부 채택되어 사용되고 있다. 그러나, 상압 처리방식은 열플라즈마의 높은 온도에 의해 분해율(Destruction & Removal Efficiency, DRE) 면에서는 탁월한 장점을 갖지만, 단위 g당 소모되는 전력에 해당하는 에너지 효율(g/kWh) 면에서는 다른 처리방식에 비해 큰 약점을 가지고 있다. 이는 상압에서는 부피가 큰 플라즈마를 얻기가 어려워 처리가 스로의 효율적인 열전달이 어려울 뿐 아니라 진공펌프에 사용되는 정화 가스인 질소를 처리가스와 함께 분해함으로써 전력이 낭비되는 데서 그 원인을 찾을 수 있다. 반면, 저압 플라즈마 방식은 진공펌프 전단에서 PFCs를 분해/처리함으로써 정화 가스인 질소가 열에 소모되는 에너지 낭비를 피할 수 있을 뿐 아니라, 부피가 큰 플라즈마를 손쉽게 얻을 수 있어서 처리가스의 효율적인 열전달이 가능한 장점을 갖는다. 또한, 저압 플라즈마 방식은 식각 공정에서 발생하는 입자들 크기와 부산물의 화학종을 제어할 수 있어서 진공펌프 수명을 획기적으로 늘릴 수 있는 가능성도 가지고 있다.

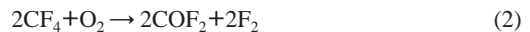
본 연구실은 반도체/디스플레이 공정에서 배출되

는 PFCs를 보다 효율적으로 처리할 수 있다고 알려진 저압 플라즈마를 이용한 PFCs 처리기술을 개발해 왔다. 본 연구실이 개발한 PFCs 처리용 저압 플라즈마 방식의 특징은 1) RF 구동에 의해 생성된 저압 글로우 방전 이용, 2) 공정 챔버와 진공 펌프 사이의 진공배기 라인에 설치가 용이한 환상(annular) 형상을 갖는 전극구조, 3) 공정 오염물질과 전극 간의 직접적인 접촉을 피함으로써 장시간 운전이 가능한 유전체장벽 방전(Dielectric Barrier Discharge, DBD) 방식 채택 등을 들 수 있다. 동일전력에서 PFCs의 분해율은 C₂F₆~CHF₃>NF₃>>SF₆>CF₄ 순서로 낮으며 CF₄의 분해가 쉽지 않다는 것으로 알려져 있다(Chang and Chang, 2006). 본 논문에서는 분해를 위해 가장 많은 에너지가 필요한 CF₄를 대상으로 하여 투입전력, 산소 첨가비율, 압력, CF₄ 농도 및 유량 변화가 분해율에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

플라즈마에 의한 PFCs 처리 방식은 전자 혹은 열에 의한 PFCs 분해 과정과 분해된 원소들 간의 화학 반응에 의한 새로운 화합물 생성 등의 두 단계로 이루어진다. 이 때, 단순한 PFCs 열분해는 고체상 carbon과 같은 새로운 이차 오염물질을 배출할 수 있기 때문에 적절한 반응가스 첨가에 의한 화학반응 조절이 필요하다. 예를 들어 CF₄를 저압 플라즈마에 의해 처리하는 경우 O₂ 혹은 H₂O 첨가에 의해 다음과 같이 생성물의 조절이 가능하다고 알려져 있다(Kiehlbauch and Graves, 2001; Vartanian *et al.*, 1998).



본 연구에서는 생성화합물 제어를 위한 반응가스로 산소를 선정하였는데, 이는 H₂O의 경우 공급이 까다로울 뿐 아니라 생성물인 HF가 펌프 수명을 단축할 가능성이 있기 때문이다. CF₄ 처리를 위해 구축한 실험 시스템은 그림 1에 나타난 바와 같이 기체 유량 조절기, 플라즈마 반응기, RF 전원 및 전력계측

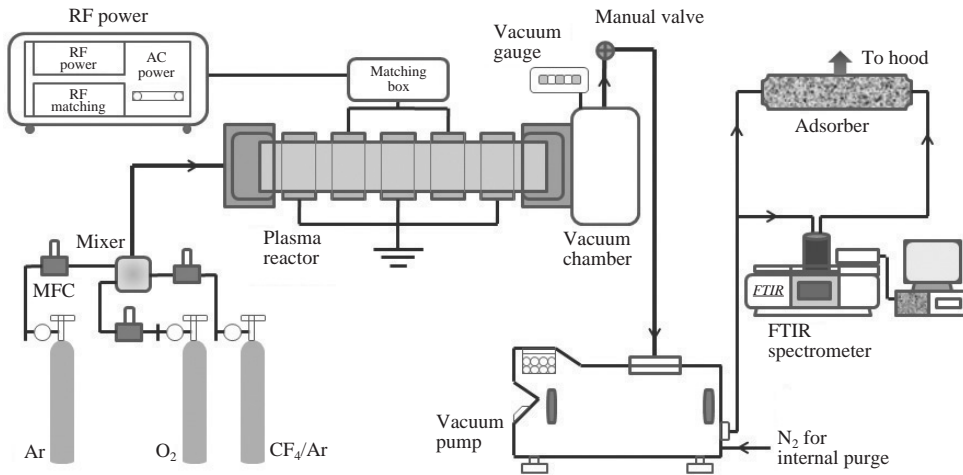


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set-up.

장치, 진공펌프, 가스분석장치로 구성되어 있다. 플라즈마 반응기는 내경 160 mm, 길이 600 mm를 갖는 석영관과 석영관 주위를 감싸는 환상 형상의 전극으로 이루어져 있어서 실제의 반도체 라인에 설치가 용이한 구조를 갖고 있다. 또한, 처리가스가 플라즈마 내에 머물 수 있는 시간을 충분히 확보하고, 부피가 큰 플라즈마를 얻기 위하여 2개의 power 전극과 3개의 ground 전극을 번갈아 설치하였다. 플라즈마 유지를 위한 RF 전원 ((주)영신알에프)은 RF generator와 matching box로 구성되어 있으며, 각각의 주요 사양은 구동주파수 13.56 MHz, RF 출력 임피던스 50 Ω, 1.0 kW의 RF 전력범위를 들 수 있다. 플라즈마 반응기를 저압으로 유지하기 위한 진공 펌프는 배기유량 1,000 m³/h을 갖는 HD-1200 펌프((주)엘오티베큘)를 사용하였으며, CF₄ 분해율과 부산물 등의 가스성분 분석을 위해 퓨리에 변환 적외선 (Fourier transform infrared, FTIR; Bruker VECTOR 33) 분광계를 이용하였다.

2. 2 실험방법

본 연구에서는 반도체 식각공정이 이루어지는 0.1 Torr 근방의 압력조건에서 다양한 공정 조건하에서 분해율 실험을 진행하였다. 실험에 적용한 대상가스는 아르곤 바탕가스에 CF₄가 10%, 20%, 30%, 40%가 섞여있는 기체를 사용하였으며, 125~2,000 sccm 범위로 유량을 조절하였다. 공급유량에 따라 변화하

는 플라즈마 반응기의 진공도를 제어하기 위해 반응기와 진공펌프 사이에 ISO 100 수동조절밸브를 설치하였다.

실험조건에 따른 분해율 산출을 위해 플라즈마 발생 전과 후의 가스를 진공펌프 후단에 설치된 소형 건식 진공펌프를 이용하여 포집용 비닐 백에 포집하였다. 포집된 시료는 FTIR을 이용하여 분석하는데, 수분 응축을 방지하기 위해 샘플가스 유입라인 및 FTIR의 gas cell 온도를 120°C로 유지하였다. CF₄가 갖는 고유의 파장수(wavenumber)인 1,283 cm⁻¹에서 플라즈마 발생 전과 후의 스펙트럼 크기를 비교하여 분해율을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 방전전력 효과

RF 전원은 최대전력 1 kW를 공급할 수 있는 사양이나, 900 W 이상에서는 impedance matching이 어려워 방전전력의 가변범위는 800 W로 한정하였다. CF₄ 10% (Ar balance) 500 sccm의 유량과 진공압력 0.1 Torr 조건에서 방전전력을 가변하여 얻은 CF₄ 분해율 결과를 그림 2에 나타내었다. 분해율은 투입전력에 비례해서 선형적으로 증가함을 알 수 있는데, 이는 Kuroki *et al.* (2005)의 연구결과와 일치하는 경향이다. 진공 플라즈마에 의한 PFCs 분해의 경우, 분해

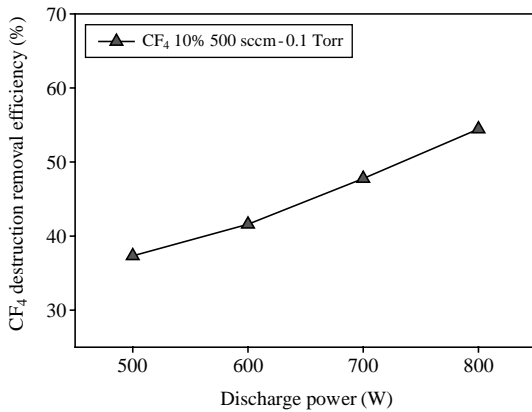


Fig. 2. CF₄ DRE as a function of the discharge power at 0.1 Torr.

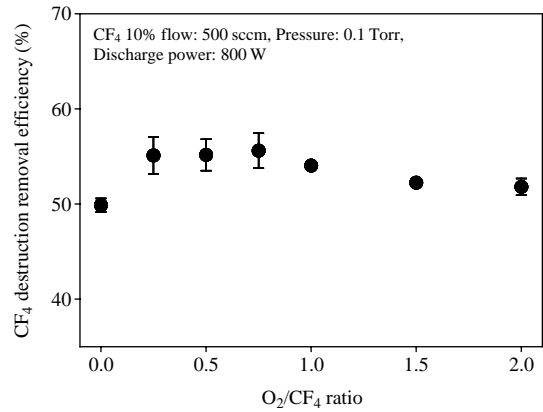


Fig. 3. CF₄ DRE as a function of the O₂/CF₄ ratio at 0.1 Torr.

율은 PFCs의 종류, 유량, 압력과 O₂의 첨가 유무에 따라 민감하게 변화하는 것으로 알려져 있으나, 그 결과는 유도결합 플라즈마(Inductive Coupled Plasma, ICP) 구조에 한정되어 발표되어 왔다(Kuroki *et al.*, 2005). 본 연구실에서 제시한 환형구조와 외국에서 개발되어 온 유도결합 플라즈마 구조 사이의 차이점을 알아보기 위해 다양한 공정조건의 변화에 따른 (분해율) 측정을 진행하였으며, 이 때 방전전력은 분해율이 가장 높은 800 W로 고정하였다.

3.2 산소첨가 효과

CF₄ 10% (Ar balance) 500 sccm 유량, 진공압력 0.1 Torr, 방전전력 800 W 조건에서 O₂/CF₄ 비율변화에 따라 얻은 분해율 결과를 그림 3에 나타내었다. 적은 양의 O₂ 첨가에 의해서도 분해율은 급격히 증가하나, 많은 양의 O₂가 첨가될 경우 오히려 분해율은 감소됨을 알 수 있다. O₂/CF₄ 비율이 0.25~0.75 사이에 존재할 때 분해율은 5% 이상 증가되었는데, 이를 방전전력으로 환산할 경우 100 W 정도를 저감할 수 있는 양으로 판단된다. 본 실험과 다른 연구자들이 사용한 플라즈마 방전형태를 비교해 보면, O₂/CF₄ 비율이 1.5까지는 분해율이 계속 증가하다가 O₂/CF₄ 비율이 1.5 이상에서야 포화되는 기존의 유도결합 플라즈마 구조와 대비되는 결과이다(Kuroki *et al.*, 2005). 이러한 결과는 산소가 electronegative한 성질의 기체이므로 산소의 이온화는 플라즈마 내 전자의 loss channel로 작용하기 때문에 과잉 산소에 의한 전자

농도의 감소와 같은 현상으로 분해율이 감소한 것으로 해석되었다(Kim *et al.*, 2004). 유도결합 플라즈마에서는 코일에 흐르는 전류로부터 자기장을 유도하고, 시간에 따라 변화하는 자기장은 다시 방전공간에 전기장을 형성하여 플라즈마를 발생시키는 방식인 반면, 본 연구실에서 채택한 전극구조는 coplanar 형식의 축전결합 플라즈마(Capacitive Coupled Plasma, CCP) 형태로서 전극 간극(gap) 근처에서 전기장이 가장 세고 전극 간극이 멀어짐에 따라 전기장이 약해지는 차이점을 갖는다. 또한, 기존 유도결합 플라즈마 실험결과는 주로 반응기 직경이 30 mm 이하인 실험실 규모에서 얻은 결과인 반면(Kuroki *et al.*, 2005), 본 실험에서는 반도체 양산라인과 동일한 직경 160 mm의 반응기를 사용하고 있으며, 이와 같은 반응기 크기 차이는 플라즈마에 존재하는 라디칼(radical)과 전자밀도의 공간분포에 다른 영향을 줄 수 있다. 이와 같은 전기장 분포와 플라즈마 직경 차이는 플라즈마의 온도분포 및 반응가스/전자 밀도 및 공간분포에 차이를 유발할 수 있으며, 이에 따라 O₂/CF₄ 비율이 분해율에 주는 영향이 두 반응기에서 다르게 나타난 것으로 추정하고 있다. 향후 O₂/CF₄ 비율이 분해율에 미치는 영향을 정확히 파악하기 위해 보다 다양한 전극구조에서 실험을 진행할 예정이며, 광방출 분석법(Optical Emission Spectroscopy, OES)에 의한 플라즈마의 온도 및 라디칼 분포 측정도 계획하고 있다.

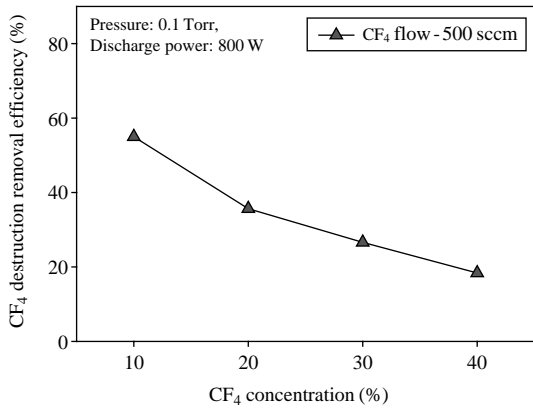


Fig. 4. CF₄ DRE as a function of the CF₄ concentration at 0.1 Torr.

3. 3 CF₄ 농도 및 유량 효과

압력 0.1 Torr, 방전전력 800 W, Ar+CF₄ 유량 500 sccm, O₂/CF₄=1.0인 조건에서 CF₄ 농도를 10~40% 범위에서 가변하면서 얻은 분해율 결과를 그림 4에 나타내었다. 분해율은 CF₄ 농도에 비례하여 낮아짐을 알 수 있다. 또한, 그림 4와 동일한 압력과 방전전력 조건에서 CF₄ 10% (Ar balance)의 유량을 가변하면서 얻은 분해율 결과를 그림 5에 나타내었다. 유량 감소에 따라 분해율이 높아지며, CF₄ 10%, 125 sccm 조건에서 최대 분해율 92%를 얻을 수 있었다. 그림 4와 5는 CF₄ 유량이 50~200 sccm으로 동일한 반면, Ar과 CF₄의 총 유량이 틀리기 때문에 반응가스가 플라즈마에 머무르는 체류시간이 분해율에 주는 영향을 파악하게 해준다(동일한 압력에서 체류시간은 총 유량에 반비례한다). 그림 4와 5의 분해율 비교로부터 분해율이 CF₄ 양에 비례해서 감소되는 원인은 체류시간이 짧아지기 때문이 아님을 유추할 수 있다. 또한, 그림 5로부터 산소 첨가는 분해율 향상을 위한 유효한 수단이 될 수 있으나, 그 효과는 유량이 큰 조건에서 더욱 뚜렷이 나타남을 알 수 있었다.

3. 4 압력 효과

방전전력 800 W, CF₄ 10% (Ar balance) 유량 500 sccm, O₂/CF₄=1.0인 조건에서 압력변화에 따른 분해율 결과를 그림 6에 나타내었다. 압력이 높아지면 전자와 라디칼의 밀도는 증가하는 반면, 전자의 평균자

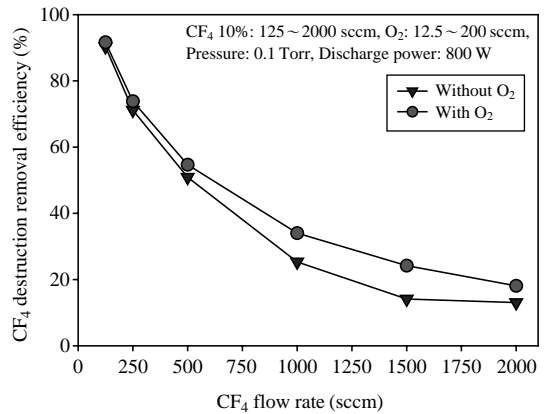


Fig. 5. CF₄ DRE as a function of the CF₄ flow rate with/without O₂.

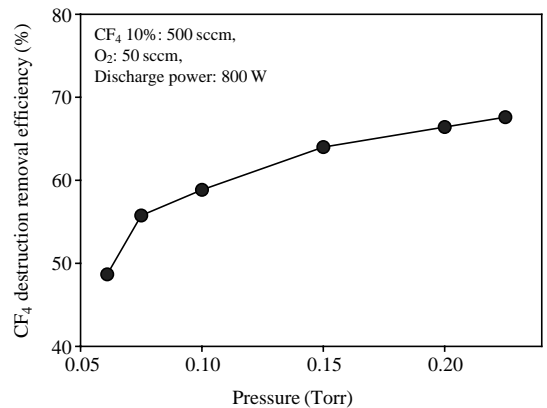


Fig. 6. CF₄ DRE as a function of the pressure with the range of 0.061~0.225 Torr.

유행로(mean free path)가 짧아져서 전자의 에너지는 감소한다. 또한, 전자와 중성기체 간의 충돌이 활발해지기 때문에 기체 온도는 증가한다(Huang and Tang, 2009). 그림 6은 압력이 증가함에 따라 분해율이 향상됨을 보여주며, 이로부터 전자 에너지가 높은 플라즈마 조건보다 전자 밀도와 기체 온도가 높은 플라즈마 조건이 CF₄ 분해에 보다 유리함을 유추할 수 있다.

3. 5 CF₄ 분해에 따른 부산물의 생성

CF₄ 분해에 따라 생성되는 물질은 플라즈마 방전

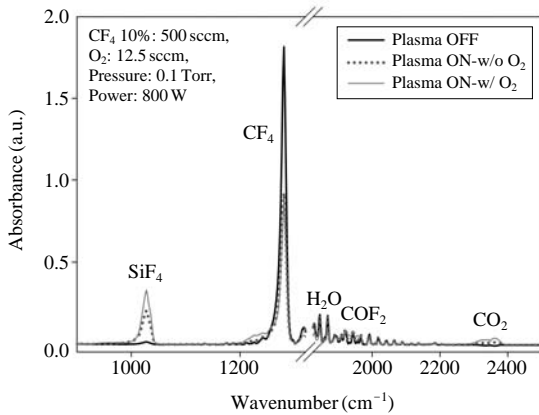


Fig. 7. FTIR spectrum for CF₄ decomposition in the case of plasma off, plasma on with/without O₂.

전과 후의 FTIR 스펙트럼을 비교함으로써 알아낼 수 있다. 플라즈마 off 상태, O₂가 첨가되지 않은 plasma on 상태, O₂가 첨가된 plasma on 상태에서 파상수 950~2,500 cm⁻¹ 범위의 스펙트럼 비교를 그림 7에 나타내었다. O₂가 첨가되지 않은 경우, CF₄ 이외의 새로운 물질 생성은 관찰되지 않으며, 이는 분해된 CF₄가 FTIR로 관측할 수 없는 carbon과 F₂로 분해 되었음을 의미한다. 이 때, 파상수 1,028 cm⁻¹ 근방에서 관측되는 스펙트럼은 SiF₄로 (Lang *et al.*, 2009; Kuroki *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2004) 석영관에서 분해된 F₂에 의해 생성된 것으로 추정되며, 수분(H₂O) 스펙트럼은 샘플링과정에서 포집용 비닐 백에 들어 있는 수분 또는 회석과정에서 실린더 N₂ 가스에 포함된 수분으로 판단된다. 반면, O₂가 첨가된 경우에는 반응식 (1)~(3)에 의해 분해된 CF₄로부터 CO₂와 COF₂가 생성됨을 확인할 수 있다. 이와 같은 분석결과로부터 O₂ 등의 반응가스 첨가는 CF₄ 분해율 향상 뿐 아니라 생성물 제어를 가능하게 함을 알 수 있다.

4. 결 론

PFCs를 진공펌프 전단에서 처리하기 위한 환상(annular) 전극을 갖는 유전체장벽 방전(DBD) 방식의 플라즈마 반응기를 개발하였고, CF₄를 대상으로 다양한 공정조건 변화에 따른 분해율 실험을 수행하였으며, 주요 결과는 다음과 같다.

1) 분해율은 방전전력에 비례해서 직선적으로 증가하는 반면, CF₄ 유량과는 반비례하는 특성을 갖고 있었다.

2) 산소 첨가는 CF₄ 분해율 증가뿐 아니라 생성물의 화학종을 제어할 수 있는 유력한 수단이었다. 산소첨가에 의해 분해된 CF₄로부터 생성된 화합물은 CO₂와 COF₂이었고, 산소첨가 효과는 CF₄ 유량에 비례하여 컸으며, O₂/CF₄ 비율이 0.25~0.75에서 가장 큰 효과가 있었다.

3) 압력이 증가함에 따라 분해율이 증가하였으며, 이 결과로부터 전자 에너지가 큰 플라즈마보다는 전자밀도와 기체온도가 높은 플라즈마가 CF₄ 분해에 유리함을 유추할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 중소기업청 지원과제로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Chang, M.B. and J.S. Chang (2006) Abatement of PFCs from semiconductor manufacturing processes by non-thermal plasma technologies; a critical review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 4101-4109.

Huang, H. and L. Tang (2009) Pyrolysis treatment of waste tire powder in a capacitive coupled RF plasma reactor, *Energy Conversion and Management*, 50, 611-617.

Kiehlbauch, M.W. and D.B. Graves (2001) Temperature resolved modeling of plasma abatement of perfluorinated compounds, *J. of Applied Physics*, 89(4), 2047-2057.

Kim, K.-T., D.H. Lee, J.O. Lee, M.S. Cha, and Y.-H. Song (2010) CF₄ treatment characteristics using an elongated arc reactor, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 26(1), 85-93. (in Korean with English abstract)

Kim, K.-T., Y.-H. Kim, M.S. Cha, Y.-H. Song, S.-J. Kim, and J.-I. Ryu (2004) Decomposition characteristics of PFCs for various plasma discharge methods in dielectric barrier plasma discharge, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 20(5), 625-632. (in Korean with English abstract)

- Kuroki, T., J. Mine, M. Okubo, T. Yamamoto, and N. Saeki (2005) CF_4 decomposition using inductively coupled plasma: effect of power frequency, *IEEE Transaction on Industry Applications*, 41(1), 215-220.
- Kuroki, T., J. Mine, S. Odahara, M. Okubo, T. Yamamoto, and N. Saeki (2005) CF_4 decomposition of flue gas from semiconductor process using inductively coupled plasma, *IEEE Transaction on Industry Applications*, 41(1), 221-228.
- Lang, N., J. Roepcke, H. Zimmermann, A. Steinbach, and S. Wege (2009) In situ monitoring of plasma etch processes with a quantum cascade laser arrangement in semiconductor industrial environment, *J. of Physics: Conference Series*, 157, 012007.
- Nagai, M., M. Hori, and T. Goto (2005) Decomposition and polymerization of perfluorinated compounds in microwave-excited atmospheric pressure plasma, *J. of Applied Physics*, 97, 123304.
- Tonnis, E.J., V. Vartanian, L. Beu, T. Lii, R. Jewett, and D. Graves (1998) Evaluation of a Litmas "Blue" point-of use (POU) plasma abatement device for perfluorocompounds (PFC) destruction, *International SEMATECH Technol. Transfer* 98123605A-ENG.
- Vartanian, V., L. Beu, T. Lii, B. Wofford, C. Hartz, and J. Bevan (1998) Evaluation of Rf environmental systems/Texas A & M university surface wave plasma device for abatement of perfluorocompounds (PFC) emissions, *International SEMATECH, Technol. Transfer* 98093561A-ENG.