

CF₄ 분해용 플라즈마 반응기의 방전 특성

박재윤, 정장근, 김종석, 이용길*, 김광태**

The discharge characteristic of plasma reactor for CF₄ decomposition

Park. J.P, Jung.J.G, Kim.J.S, Lee.Y.G*, Kim.K.T**

Kyungnam University, Donggeu Institute of Technology*, Busan Collage of Information Technology**

Abstract - we studied the effect of the type of non-thermal plasma on the decomposition of CF₄. 3 types of reactors were manufactured to generate different types of plasma respectively, and went into the experiments. As the results, we found that high density of the energy of non-thermal plasma and the minimization of non-discharged area should be met in order to elevate decomposition rate of CF₄. Among the reactors used in the study, the hole-type reactor was such one that satisfying that requirement. Using the hole-type reactor, treatment efficiency for high concentration of CF₄ was excellent.

We got decomposition rate of more than 95[%] between 500[ppm] around and less than 400[ppm], and up to 85[%] at 900[ppm].

1. 서 론

현재 플라즈마를 이용한 PFC 처리기술은 크게 열플라즈마와 비열플라즈마처리기술로 나눌 수 있다. 열플라즈마를 이용한 PFC 처리기술들은 높은 전력을 요하기 때문에 경제성, 실용성 면에 대한 구체적인 대안이 필요한 실정이다. 이에 반해 비열플라즈마를 이용한 PFC 처리기술은 저전력 고효율로 경제성, 실용성 면에서 우수하므로 이의 연구가 활발히 이행되고 있다.[1]~[3]

비열플라즈마 기술로는 SPCP(Surface discharge induced Plasma Chemical Processing), PPCP(Pulsed Plasma Chemical Processing), Ferro Electric Packed Bed Corona 그리고, RF(Radio Frequency) Plasma 방식 등이 있다. 그밖에 AC 방전이 있지만 현재까지는 PFC를 처리하는 데는 부적합하여 기술의 개선이 요구되고 있다.[4]~[7]

PFC가스중에서 CF₄는 반도체 식각(etch) 및 화학기상성장공정에서만 사용되는 것이 아니라 알루미늄 생산시에도 발생되기 때문에 CF₄의 정화는 타 가스정화에 비해 그 의미가 특별한

다. 더구나, 플라즈마 에너지에 의해 최상상태의 PFC가스들이 거의 분해되었다 하더라도 분해된 가스분자들이 CF₄가스로 재결합되어 버리는 경우가 있으며 CF₄, CHF₃, C₂F₆, C₃F₈중에서 CF₄가스가 가장 안정하고 제거하기도 어렵기 때문에 CF₄가스를 대상가스로 정하여 실험하였다.[8]~[10]

플라즈마는 반응기의 형태에 따라 그 성상이 많이 달라진다. CF₄가스의 경우 그 결합력이 매우 강하기 때문에 강력한 에너지를 발생시키는 플라즈마가 필요할 뿐 아니라, 높은 전자부착성 때문에 이중 결합 부분에서의 플라즈마발생이 분해에 더욱 효과적이다. 이러한 요구를 충족시키기 위해선 일반적인 비열플라즈마 형태로는 CF₄가스 분해가 매우 어렵다.

본 논문에서는 CF₄가스 정화능력을 향상시키기 위한 비열플라즈마 발생 반응기를 설계 제작하고 여기서 생성된 비열플라즈마의 CF₄가스 분해특성을 규명하는데 목적을 둔다. 이를 위해 각각 구분이 뚜렷한 비열플라즈마를 발생시키는 반응기를 제작하여 CF₄가스의 분해율을 비교 분석하고, 각 반응기에서 발생된 비열플라즈마와 CF₄가스 분해의 연관성과 방전특성에 관한 플라즈마매커니즘을 도출하고자 한다.

2. 본 론

2.1 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치의 개략도는 그림 1과 같다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 실험장치는 직류와 교류 전압을 공급할 수 있는 일본 pulse사의 ±DC, AC 100[kV] 고전압 발생장치, 주입되는 CF₄, N₂ 가스의 유량을 조절하는 MFC(Mass Flow Controller, 미국 M.J.T사의 MR 300, 10[sccm], 5[slm]), 주입되는 가스를 혼합하기 위한 가스혼합기(mixing chamber), 비열플라즈마 반응기와 FTIR(fourier transform infrared spectroscopy)측정용 가스셀로 구성되어 있다. 플라즈마반응기에서 방전이 발생될 때 전류를 측정하기 위해 사용된 오실로스코프는 LeCroy社의 LC334A로 입력임피던스 1[MΩ] ± 1[%], 최대 샘플비 1[G

sample/sec)의 사양을 가지고 있으며, 스펙트라 분석 기능 및 120[MB]의 하드디스크가 내장되어 있고 데이터를 저장하거나 프린터로 출력이 가능하다. 전원장치, MFC, 오실로스코프를 제외한 가스혼합기, 비열플라즈마 반응기, FTIR 측정용 가스셀(ZnSe window - 32mm×2mm) 등은 Fume Hood안에 설치하였다. 플라즈마 반응기는 방전의 상태를 관찰하기 쉽도록 주로 아크릴과 파이렉스를 사용하여 제작하였다. 또한 FTIR측정을 위한 가스셀은 IR투과성이 우수한 ZnSe Window를 사용하여 제작하였다.

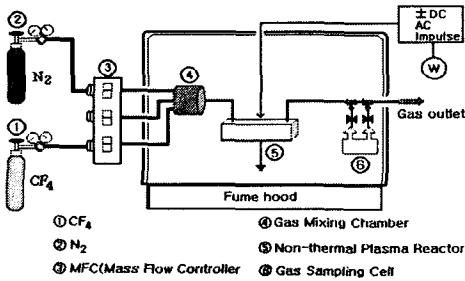


그림 1 실험장치 개략도
Fig. 1 The experimental schematic diagram

2.2 실험방법

반응기 구조의 변화는 플라즈마의 특성에 많은 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서는 구조가 서로 다른 침대평판형, 금속파티클형, 홀형 반응기를 제작하였다. 그리고, 각 반응기에 따라 플라즈마의 특성변화와 CF₄가스 분해율을 측정하고 반응기들의 장단점을 분석하여 최적 반응기를 제작하였다.

반응기에 주입되는 CF₄가스를 실험목적에 따라 MFC로 원하는 가스의 유량으로 조절하여 CF₄가스의 초기 농도를 맞춘 후 가스혼합기에서 균일하게 혼합된 노즐을 통해 플라즈마 반응기로 주입된다. 이때 사용된 CF₄가스는 질소가스로 희석된 50[%] CF₄가스이며 실험목적에 따라 이의 양을 조절하여 농도별로 희석시켜 사용하였다. 비열플라즈마 반응기에 의해 처리된 가스는 FTIR spectrometer(분해능 : 128, 64, 32, 16, 8, 4, 2, 1, 0.75, 0.5[cm⁻¹], 파장범위 : 700~350[cm⁻¹], 정확도 : 0.1[%T], 정밀도 : 0.01[cm⁻¹] -He-Ne Laser Quadrature™, 간섭계 : 60°, 간섭계보정 : 영구적 방식, 간섭계투명 : 자동투명, 수분보호장치 : Sealed and desiccant color indicator, purge vents 내장) 측정용 가스셀로 포집하여 FTIR로 측정하였다. 측정된 FTIR의 intensity를 이용하여 CF₄ 분해율을 산출하였다. 실험은 전체유량을 2 [l/min]로 일정하게 유지하고 전압세기, 가스 농도, 반응기 종류에 따라 CF₄분해특성을 측정

하였다. 매회 실험 후 순수 N₂ 가스를 충분히 흘려 노즐이나 FTIR 측정용 가스셀 내에 잔류하는 가스를 제거하여 재 포집시 오차를 줄였다.

2.2 실험결과 및 고찰

2.2.1 반응기구조에 따른 방전특성

지구온난화 가스중 가장 안정적인 결합구조를 가진 CF₄를 효과적으로 분해하기 위해서는 강한 플라즈마를 발생시켜야 하는데, 이를 위하여 전계를 더욱 집중시킬 수 있도록 그림 2와 같이 침대평판형 반응기를 제작하였다.

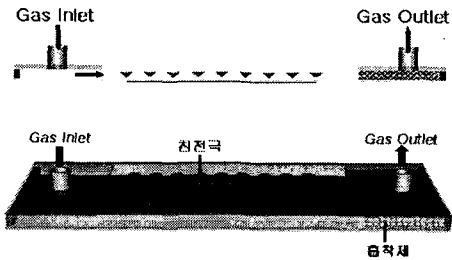


그림 2 침대평판형 반응기
Fig. 2 Needle-plate type reactor

침전극과 유전체와의 간격은 2~3[mm]이다. 침전극의 선단에 전계의 집중이 강하게 일어나기 때문에 매우 강한 플라즈마가 발생되었다. 따라서, 가스 유량이 많은 경우에도 플라즈마가 소멸되지 않고 지속적으로 유지되는 반면 방전이 침 끝쪽에 발생되기 때문에 가스의 제거율이 30 %로 매우 낮게 나타났다.

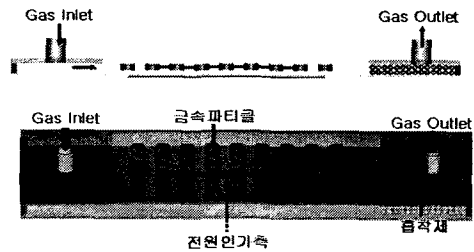


그림 3 금속파티클형 반응기
Fig. 3 Metal-particle type reactor

금속파티클형 반응기의 특징은 비열플라즈마에서 발생하는 스트리머를 금속파티클을 이용하여 집중시킨다는 것이다. 일반적인 글로우방전과는 달리 높은 방전에너지를 가지는 스트리머를 금속파티클로 집중시켜 가스의 분해효율을 높일 수 있는 것으로 사료된다.

CF₄가스는 전극 및 유전체와 같은 고체표면에 흡착하기 쉬운 부착성을 가지고 있기 때문

에 공간에서의 방전보다 연면방전이 분해에 더욱 효과적이다. 금속파티클형 반응기는 대부분의 스트리머가 연면방전형식으로 진행되기 때문에 CF₄ 가스의 분해에 매우 적당한 구조를 가진 플라즈마반응기라 사료된다.

그림 3에서 나타난 바와 같이 본 반응기의 구조적 특징은 전원의 인가가 국부적이고 판과 전극 주위에 금속파티클이 균일하게 배치되어 있다는 것이다. 그리고, 접지 위에 놓여있는 장벽(barrier)인 유전체판과 금속파티클간의 간격이 수[mm]정도 이다. 인가전극 주위에 적당한 간격으로 금속파티클을 배열할 경우 이 금속파티클은 불순물 역할을 하여 전계집중계수를 상승시킨다. 따라서 글로우나 일반적인 스트리머보다 높은 에너지를 갖는 스트리머를 발생시킬 수 있다는 것이 이 반응기에서 가장 큰 특징이다. 이때 발생하는 방전은 최초에는 글로우상태이지만 인가전압이 상승하면 스트리머 형태로 전향하게 되고 금속파티클이 발생된 스트리머를 집중시켜 가스 분해율을 높이는 것이다. 또한, 금속파티클의 배치가 연면방전이 일어나도록 배치되어 있으므로 CF₄가스의 흡착특성을 CF₄가스 처리에 이용할 수 있게 설계되어 있으므로 분해율을 높일 수 있다.

최초 전압을 인가하면 전극 주위에 글로우가 발생한다. 인가 전압이 상승되면 전극에 바로 인접한 부분에 위치한 금속파티클 쪽으로 스트리머가 전이하게 된다. 이 전이된 스트리머는 다시 주위 금속파티클로 스트리머를 전달시킨다. 금속파티클이 스트리머를 전달하는 매개 역할을 하는 것으로 사료된다.

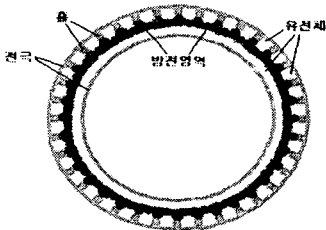


그림 4 홀형반응기 투시도와 플라즈마 영역
Fig. 4 The perspective drawing and plasma area of hole type reactor

침대평판형 반응기와 금속파티클 반응기의 실험에서 CF₄가스 분해를 위해서는 균일한 강한방전이 더욱 효과적인 것으로 사료된다. 그러나 침대평판형 반응기와 금속파티클반응기 경

우 CF₄ 500[ppm]이상에선 인가전압을 증가시켜도 제거율이 포화되었다. 이는 금속파티클 주위에 발생하는 아크형 연면방전이 일정부위에서만 일어나기 때문에 가스가 방전영역을 통과하는 량만큼만 분해되기 때문으로 여겨진다. 결국, 강한방전은 CF₄가스의 분해에는 효과적이지만 이로인해 방전영역이 줄어들면 결국 방전영역을 통과하는 가스만이 분해된다는 문제를 안고 있다. 따라서 CF₄가스의 분해율을 상승시키기 위해 강한방전의 발생과 더불어 비방전영역이 최소화 되어야 한다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 그림 4와 같이 홀형반응기를 제작하여 실험하였다.

홀형반응기의 경우는 홀내에서 성장한 넓고 균일한 스트리머가 반응기내의 비방전영역을 줄여 더욱 많은 CF₄가스가 반응기의 방전영역을 통과할 수 있다. 또한 홀형반응기에서 발생하는 강한 스트리머는 침대평판형 반응기나 금속파티클반응기와는 달리 홀부분에서 분출되어 비방전영역을 줄일 수 있기 때문에 홀형반응기의 경우가 다른 반응기의 경우 보다 분해율을 상승시킬수 있는 중요 요인으로 볼 수 있다. 홀형반응기는 비방전영역을 줄여 주고, 균일하고 강한 방전을 넓게 발생시킬 수 있기 때문에 같은 소비전력하에서도 다른 반응기 보다 분해율을 높일수 있는 것으로 사료된다.

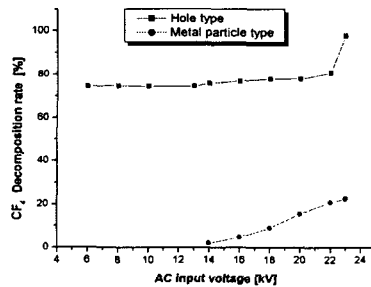


그림 5 홀형반응기와 금속파티클 반응기의 CF₄가스 분해율 비교

Fig. 5 The comparison of CF₄ gas decomposition rate between hole type reactor and metal-particle reactor

그림 5에 500[ppm]에서 금속파티클반응기와 홀형반응기의 전압별 CF₄ 가스분해율을 비교해서 나타내었다. 금속파티클반응기의 경우 분해율이 최고 20[%]를 넘지 못하는 반면 홀형반응기의 경우 6[kV]에서 75[%]정도의 분해율을 가진다. 23[kV]가 되면 95[%]이상의 분해율을 가진다. 가스처리 능력이 금속파티클에 비해 상당히 높게 나타난다. 그 이유는 스트리머의 에너지밀도가 높을 뿐 아니라 비방전영역이 적기 때문인 것으로 사료된다.

2.2.1 반응기구조에 따른 방전메커니즘

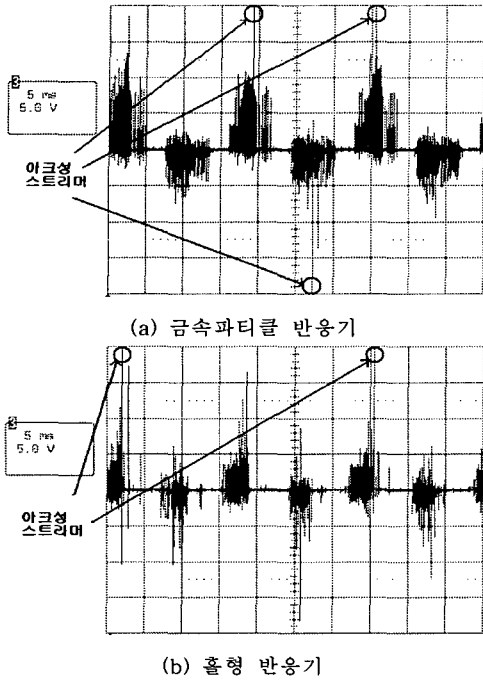


그림 6 아크성스트리머의 파형
Fig. 6 The waveform of arc type streamer

그림 6에 아크성스트리머의 파형을 나타내었다. 아크성스트리머는 오실로스코프의 출력범위를 넘어선다. 아크성스트리머는 금속파티클 반응기의 경우 약 15[kV]부터 홀형반응기의 경우는 약 14[kV]부터 발생되는데 인가전압의 상승과 더불어 아크성스트리머의 펄스 수는 증가한다. 900[ppm]이 되면 고밀도스트리머만으론 CF₄가스 분해가 어려워진다. 6[kV]에서 약 50[%]정도의 분해율을 가지다가 20[kV]이상부터 분해율이 70[%]로 육박하게 되는데 이는 일부 발생된 아크성스트리머가 처리능력을 향상시켜주기 때문이다.

pre-breakdown 영역에 접근할수록 아크성스트리머는 그 수가 증가하는데 pre-breakdown 직전에선 85[%]까지 분해율을 가질 수 있었다. 결국 가스의 농도가 높으면 고밀도스트리머만으론 가스 처리하기가 곤란함을 알 수가 있다. CF₄가스를 분해하기 위해선 고밀도스트리머와 아크성스트리머의 적절한 배합이 매우 중요함을 알 수 있다. 이를 위해선 견고한 반응기의 제작이 필수적임을 알 수 있다.

3. 결 론

본 논문에서는 플라즈마의 형태가 CF₄ 분해에 어떠한 영향을 미치는가를 연구하였다. 이를

위해 각기 다른 플라즈마를 발생시키는 3종류의 플라즈마 반응기를 제작하여 CF₄가스 분해 특성을 실험한 결과 글로우나 스트리머형식보다는 아크성스트리머와 같은 고밀도 에너지를 가지는 플라즈마가 CF₄분해에 좋은 효과를 줄 수 있음을 알 수 있었고, 홀형반응기에서 발생된 플라즈마는 고밀도스트리머를 발생시키면서 적은 비방전영역을 가지기 때문에 CF₄분해에 좋은 효과를 얻을 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] L. Mendicino, S. Filipiak, B. Boeck, J. Chan, and M. Tiemessen, A Partnership for Pfc Emissions Reductions, Texas, 1998.
- [2] C. L. Hartz, J. W. Ban, M. W. Jackson, and B. A. Wofford, Environ. Sci. Technol. 32, pp. 682-687, 1998.
- [3] B. A. Wofford, M. W. Jackson, C. Hartz, and J. W. Bevan, Environ. Sci. Technol. 33, pp. 1892-1897, 1999.
- [4] Tetsuji Oda, Member, IEEE, Tadashi Takahashi, Hiroshi Nakano, "Decomposition of Fluorocarbon Gaseous Contaminants by Surface Discharge-Induced Plasma Chemical Processing" IEEE transactions on industry applications, Vol. 29, NO. 4, pp. 787-792, 1993.
- [5] W. B. Cha, K. S. Choi, D. W. Park, "Decomposition Process of CFC by Thermal Plasma" J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol. 9, No. 6, pp. 829-834, 1998.
- [6] Tetsuji Oda, Member, IEEE, Ryuichi Yamashita, Ichiro Haga, "Decomposition of Gaseous Organic Contaminants by Surface Discharge Induced Plasma Chemical Processing" IEEE transactions on industry applications, Vol. 32, NO. 1, pp. 118-129, 1996.
- [7] Toshiaki Yamamoto, Kumar Ramanathan, Phil A. Lawless, David S. Ensor, J. Randall Newsome, Norman Plaks, and Geddes H. Ramsey, "Control of Volatile Organic Compounds by an ac Energized Ferroelectric Pellet Reactor and a Pulsed Corona Reactor" IEEE transactions on industry applications, Vol. 28, NO. 3, pp. 528-534, 1992.
- [8] X. Chen, W. Holber, R. Basnett, D. Smith, "Abatement of Perfluorocompounds using ASTRON - a Compact, Low-Field Toroidal Plasma Source" in Environmental Issues with Materials and Processes for the Electronics and Semiconductors Industries (Third International Symposium), Ed, L. Mendicino and L. Simpson, 1999.
- [9] Xing Chen, William Holber, Max Peter, "An efficient, Highly-Reliable Plasma tool for PFC abatement", pp. 1-8, Electrochemical Society Proceedings Vol. 7, 2000.
- [10] T. Oda, R. Yamashita, T. Takahashi and S. Masuda, "Atmospheric Pressure Discharge Plasma Processing for Gaseous Air Contaminants", IEEE Trans. Ind. Appl., 29, pp. 1983-1988, 1993.