

Plasma식 배가스 처리기술

윤종필 | (주)아토 제1연구소
과장

E-Mail : jpyoon2002@hanmail.net

1. 머리말

지구 온난화, 성층권의 오존층 파괴, 등을 비롯한 여러 환경문제들은 날로 심각해지는 양상을 보이며 가뭄, 집중호우, 폭설, 등의 여러 현상을 일으키며 우리 앞에 직접적인 영향으로 다가오고 있다. 전 세계적으로 이러한 문제점을 해결하기 위한 노력의 일환으로 여러 협약들이 만들어지고 있으나 각 국가의 이익과 관련된 문제점들 때문에 지속적인 발전을 이루지 못하고 있는 실정이다.

현재 gas를 이용하는 산업 분야는 반도체를 비롯해 여러 분야가 있다. 그리고 각 산업에서는 현장에 맞는 gas 처리 장치를 사용하고 있다. 그러나 일부의 gas들은 현재 사용중인 gas 처리장치로는 처리가 불가능하여 그 효율성이 의심된다. 특히 표 1에

서의 PFC gas류(지구 온난화에 영향을 미치는 gas)의 처리에 있어서는 무방비 상태로 보아도 좋을 듯 싶다. 여기에서는 반도체 분야에서 사용중인 PFC gas류의 처리를 위해 근래 새로운 gas의 처리 방식으로 대두되고 있는 plasma방법에 대해 알아보고 이의 적용분야 및 발생원리 등을 알아보기로 한다.

2. Plasma 처리기술

2.1 Plasma란?

기체에 에너지를 지속적으로 가하면 중성입자에서 전자가 방출되어 이온으로 되고 이온과 전자가 혼재된 상태로 된다. 이 상태를 플라즈마라 부른다. 이 상태는 전기적으로는 중성이면 전리된 상태이다.

같은 plasma에도 많은 종류가 있고 분류의 방법

표 1. 지구 온난화에 영향을 미치는 gas들의 종류와 대기 중에서의 수명

Species	Lifetime(years)	GWP(Global Warming Potential)
CF ₄	50,000	6,500
C ₂ F ₆	10,000	9,200
C ₃ F ₈	2,600	7,000
c-C ₄ F ₈	3,200	8,700
CHF ₃	264	11,700
NF ₃	760	8,000
SF ₆	3,200	23,900

에도 여러 가지가 있다 그 중 한가지는 전리도에 의한 분류이다. 전리도(이온화도)라는 것은 이온의 수를 중성 입자와 이온의 수의 합으로 나눈 것이므로 전리도가 1인 것은 plasma중의 입자가 전부 전리되어 있는 것이고 전리도 0 인 것은 전혀 전리되지 않은 것이다.

전리도 90% 이상으로서 중성 입자가 존재하더라도 그 영향이 plasma의 양상에 전혀 미치지 않는 plasma를 완전 전리 plasma, 전리도가 1% 이하로서 중성 입자가 대부분이지만 전하 입자가 큰 역할을 갖는 것을 약전리 plasma로 구분할 수 있다.

다음으로 생성 방법에 의한 분류이다. 생성 방법으로는 전기방전에 의한 것을 방전 plasma, 연소에 의한 것을 연소 plasma, 충격파에 의한 것을 충격파 plasma, 레이저에 의한 것을 레이저 plasma, 등으로 부르고 있다.

다시 말하면 우리가 흔히 말하는 plasma 상태란 고체, 액체, 기체가 아닌 새로운 하나의 상태를 지칭하는 말이며 위에서 언급한 여러 plasma 방법들은 plasma를 발생시키는 방식들인 것이다. 그림 1은 고체, 액체, 기체와의 특징을 상징적으로 나타내주는 그림이다.

Plasma의 특징은 전리하고 있지 않은 보통의 기체와 달리 여러 가지 특징을 가지고 있는데 그 첫 번째가 하전입자의 존재이다.

이온이나 전자 등의 하전입자는 전하를 갖고있기 때문에 전장이나 자장의 영향을 받으며 전기적 전도성을 가지고 있어서 전류를 흐르게 하는 것도 가능하다.

Plasma 사용측면에서 말하면 이 특징을 이용해서 plasma의 장을 제어 하기도하고 plasma를 더욱더 고온으로 가열하는 것도 가능하다. Plasma 전열도 전자기장에 의해 크게 좌우 될 수 있다.

둘째로, 높은 에너지 고온을 가지고 있는 것이다. 1-10억 도의 plasma는 핵융합 반응을 일으키는 것이 가능하고 1만 도의 plasma에 의하여 물질을 급속히 고온가열 하는 것이 가능하며, plasma 용접, 절단, 용사 등에 사용이 가능하다.

셋째로, 화학적으로 고 활성인 것이다. 반응물질을 plasma중에 넣으면 용이하게 라디칼화하며, plasma의 고 에너지와 더불어 매우 반응성이 풍부한 상태를 얻을 수 있다. Plasma 화학이나 plasma processing 분야(반도체의 CVD, Etching, 등이 포함)는 이 특징을 활용한 것으로 실용면에서 가장 많

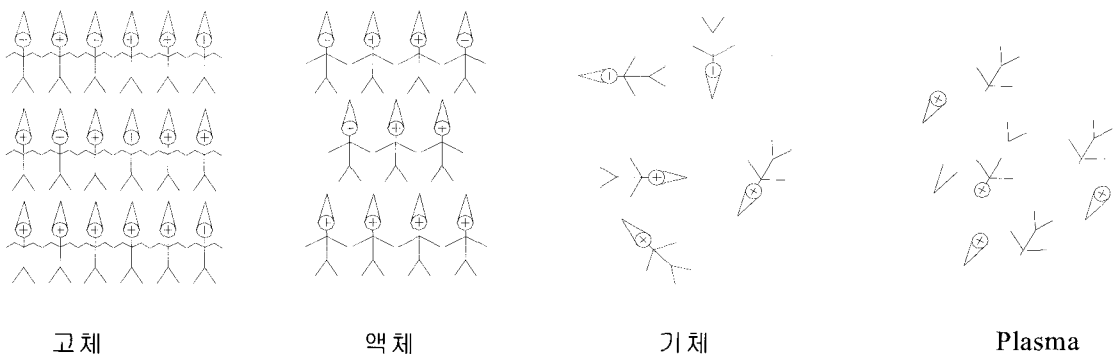


그림 1. 플라즈마 상태

이 사용되고 있다.

2.2 Plasma의 발생 원리 및 종류

Plasma의 발생 원리에는 앞에서 언급한 전기방전에 의한 방전 plasma, 연소에 의한 연소 plasma, 충격파에 의한 충격파 plasma, 레이저에 의한 레이저 plasma, 등이 있으나 여기서는 전기 방전에 의한 plasma에 관하여 알아보기로 한다.

1) 직류방전

양극간에 직류 전압을 인가하여 gas를 전기파괴시켜 전리시키는 것으로 gas는 plasma로 되어 도전성 기체가 된다. 직류 방전에는 가해주는 전류의 세기에 따라 전류가 작은 쪽으로부터 탄젠트 방전, 글로우 방전, 코로나 방전, 아크방전이 있다.

(1) 코로나 방전

그림 2와 같이 한쪽의 전극을 침상으로 하고 다른 쪽의 전극을 판상으로 하여(불평등 전계를 인가함) 그 사이에 고전압을 인가하면 침상전극 근방의 강전계에 의하여 전기 파괴가 일어난다.

이것을 코로나 방전이라 부르며 전류 밀도는 $1-100 \mu A/cm^2$ 이다. 코로나 방전을 시키면 침상 전극으로부터 판상 전극을 향하여 gas가 흐르게 되고 이것을 이용하여 판상 전극으로의 대류 전열량이 사용되고 있다.

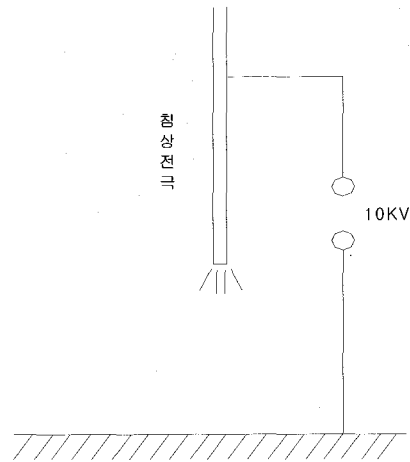


그림 2. 코로나 방전

(2) 직류 글로우 방전

압력이 10-100Pa의 저압 용기 내에 두 장의 금속판을 설치하고 그 사이에 100-1000V의 직류 전압을 가하면 용기 내에 방전이 일어난다.

이것이 직류 글로우 방전이며 이때의 전류밀도는 $수mA/cm^2$ 정도이다. 글로우 방전은 이온이 음극에 충돌하여 방출되는 2차 전자가 gas를 전리시키는 것에 의하여 지속된다.

전류를 높이고 전압을 낮추기 위하여 원통의 내면을 음극으로 사용한 것이 있으며 할로우 캐소드(hollow cathode)라 한다. 그림 3은 직류 글로우 방전의 일례를 나타내었다. 장치가 간단하여 용이하

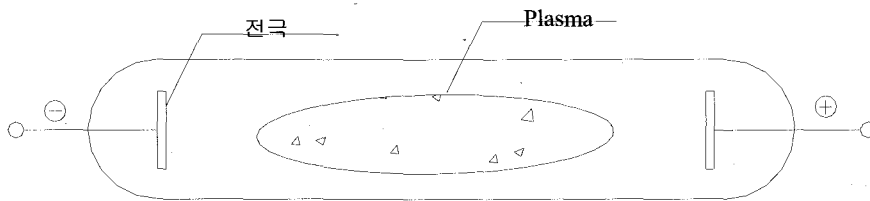


그림 3. 직류 글로우 방전

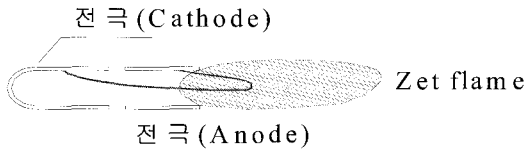


그림 4. Arc plasma

계 plasma를 만들 수 있다. 이 경우의 plasma는 전자의 온도는 높고 이온이나 중성입자의 온도가 낮은 비평형 저온 plasma이다.

(3) 아크 방전

대기압 정도의 압력에서 2개의 봉상 전극에 10-수십V의 전압을 가하여 접촉 시킨 후 떨어뜨리면 전극 사이에 방전이 일어난다. 이것이 아크 방전이며 전류 밀도는 10-1000A/cm²로 적은 전압과 큰 전류가 아크 방전의 특징이다. 아크 방전은 음극으로부터 열전자(냉 음극의 경우는 전계 방출전자)빔들이 gas를 전리하는 것에 의하여 방전을 시킨다. 대용량 전원이 요구되지만 장치는 간단하고 주로 열평형 상태에 있는 열 plasma를 만드는데 사용한다.

아크 방전의 양극을 노즐 형태로 하여 열 plasma를 발생시킬 수도 있으며 이것을 plasma zet라고 부른다. 그림 4는 아크 방전 plasma의 발생 원리를 나타내는 그림이다.

아크 방전 plasma에서는 열 plasma의 온도를 더욱 고온으로 하기 위하여 아크 방전의 양광주를 조여 plasma의 밀도를 높이기도 한다. 양광주를 조이는데는 자장을 이용하는 것, 선회수 흐름을 이용하는 것, 선회 gas 흐름을 이용하는 것등이 있다.

2) 고주파방전

방전 전압의 주파수가 매우 크게되면, 이온 또는 전자는 전극에 도달하기 전에 전장으로부터 전장으로부터 받은 힘의 방향이 변하기 때문에 그들은 전극간에 구속된다. 이 구속된 전자가 gas를 전리시켜 방전을 지속시킨다. 이것을 고주파 방전 또는 RF방전이라고 한다. 이는 전극으로부터의 오염이 없기 때문에 깨끗한 plasma를 얻을 수 있으며 가스를 자유롭게 선택 할 수 있는 장점도 있다. 그림 5는 고주파 방전의 대표적인 방법이다.

이와 유사한 방법으로 마그네트론으로 마이크로파를 만들고 용기 내에서 마이크로파를 방사하여 plasma를 얻는 마이크로파 방전도 있다.

2.3 Plasma를 이용한 gas의 처리방법 및 적용분야

플라즈마를 이용하는 분야는 위에서 언급 한바와 같이 여러 분야가 있다. 그러나 여기서는 대기분야에 국한시키기로 한다.

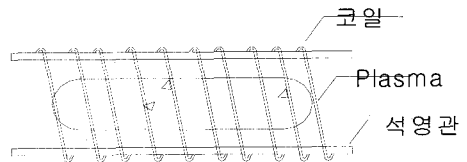
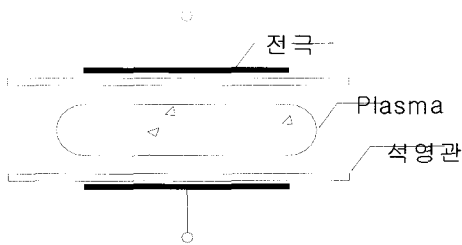


그림 5. 고주파 방전관

1) PFC gas의 처리

반도체 제조용 공정 중 CVD chamber cleaning 용과 식각(etching)공정에는 여러 종류의 PFC gas(CF₄, C₂F₆, NF₃, SF₆, etc)들을 사용하는데 이들 대부분은 난 분해성으로 현재 사용중인 일반적인 방법으로는 처리가 불가능하다. 일반적으로 알려진 PFC gas들의 분해 온도는 수천도 이상을 요구한다(열적 분해 처리 시).

아직 반도체 제조용 공장 내에서의 PFC gas처리용 scrubber의 적용은 데모정도의 미미한 형태이고 아직 검증 절차도 끝나지 않은 상황이지만 향후 처리해야만 하는 gas라는 공감대는 형성이 되고 있다.

(1) 저온 plasma를 이용한 PFC gas의 처리

제2항에서 언급한 고주파 방전을 이용하여 PFC gas들을 분해 처리하는 기술로 gas처리 계통도는 그림 6과 같다.

그림 6에서 보듯이 저온 고주파 방전 plasma를 이용하는 방식의 scrubber는 주 공정과 진공 펌프 사이에 설치하여 주 공정에서 사용 후 배기 되는 PFC gas들을 분해하여 처리한다.

단, 이 경우 염두 해 둘 것은 plasma의 경우는 분해 장치로서 역할을 하고 2차 부산물에 대한 처리가 필수적이다. PFC gas들을 처리하는 방법도 몇 가지로 나눌 수 있는데 아래의 표는 이들에 대한 비교표이다.

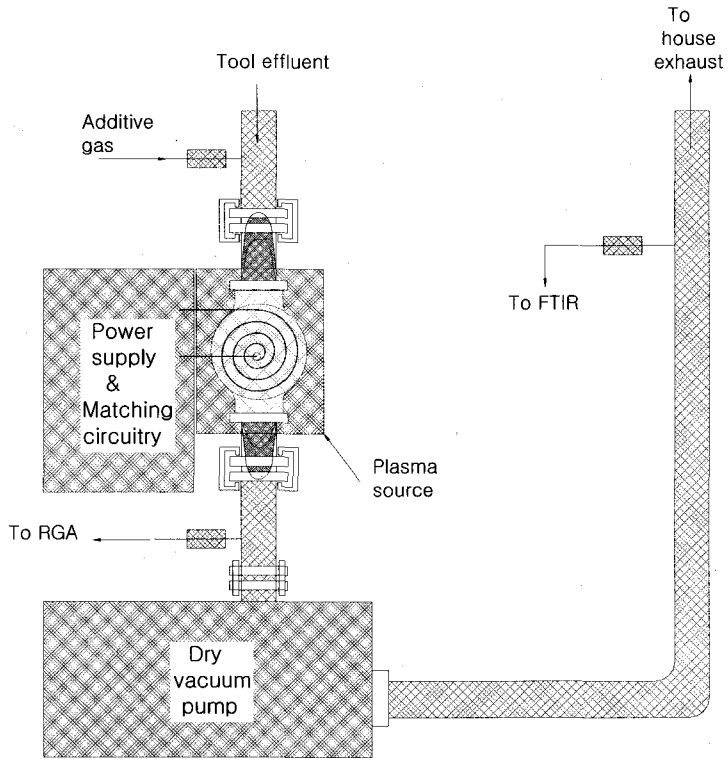


그림 6. gas 처리 계통도

표 2. PFC gas 처리 방법 분류

Type	DRE	Frequency	Safety	설치장소	결합 Gas	단가	크기
Burn Type	96% ↑	수소	폭발성 내포	Dry Pump	·	고가	대형
Microwave Type	96% ↑	2.54GHz	차폐 필요	Dry Pump 전단	Ar or O ₂	중가	중형
ICP	96% ↑	2MHz or 13.56MHz	원통 Quartz 두께 4mm 정도 파손 우려	Dry Pump 전단	Ar or O ₂	저가	소형
RTT	96% ↑	13.56MHz	평판 Quartz 두께 20mm 정도	Dry Pump 전단	Ar or O ₂	저가	소형

표 2에서 나타나는 부분들중 ICP 와 RTT는 고주파 방전 plasma들 중 plasma를 만드는 방식에 따른 분류로 이들의 구분은 chamber의 형태에 따른다.

(2) 고온 plasma를 이용한 PFC gas의 처리
 고온의 plasma를 이용하여 gas를 처리하는 경우

저온 고주파 방전 plasma에 비하여 대형 용량의 처리가 가능하다. 처리효율도 여러 방식의 처리 기술에 비해 월등히 뛰어나다. 단, plasma torch 부분의 음극 마모에 의한 수명이 가장 큰 걸림돌로 작용한다. 그림 7은 이의 처리 계통도를 나타낸다.

그림 7 중 A부분은 gas를 분해하는 part로 즉,

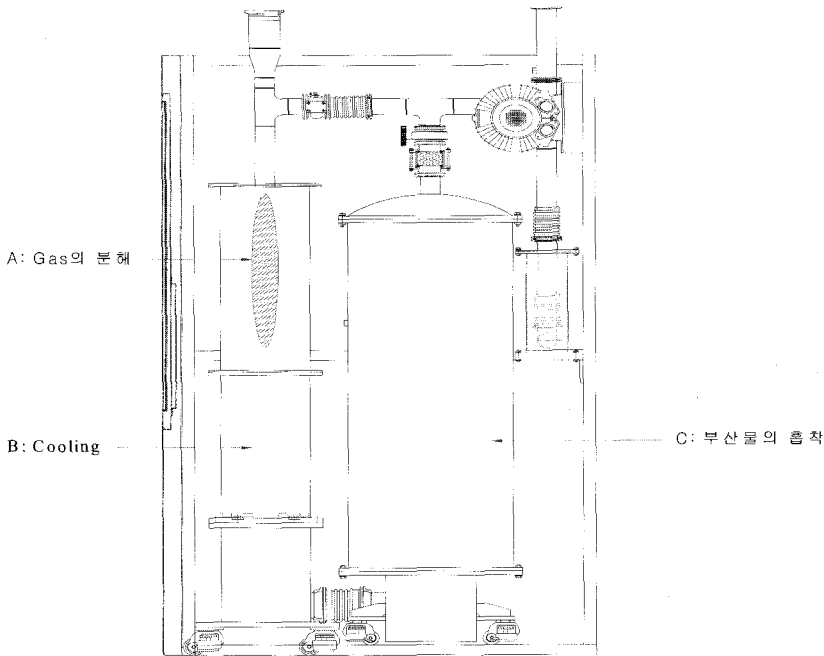


그림 7. 이의 처리 계통도

내부에 plasma torch로 구성된 구조물이 있다. 이 부분을 통과하는 gas들은 대부분 이온, 여기분자, 라디칼 등의 형태로 분해 작용이 일어나고 B부분을 통과하면서 일정한 온도로 냉각이 되면 이후 C의 부분에서 부산물들에 대한 흡착 작용을 일으켜 최종적으로는 무해한 gas들만 배출하게 된다.

2) VOC gas의 처리

휘발성 유기 화합물의 경우의 처리에도 plasma법의 적용이 가능한데 VOC gas를 사용하는 산업은 우리 주위에서도 흔히 볼 수 있다. 대형 플랜트 산업으로서는 정유공장과 제약회사 등이 대표적이고 일반 생활에서는 인쇄소, 주유소, 페인트 공장 등을 들 수가 있다.

PFC와 VOC등의 gas들은 자체적으로는 그리고 단 기간 내에는 유독성을 띄지 않지만 오존층의 파괴, 지구의 온난화 등에 영향을 미쳐 결국에는 크나큰 재앙을 유발시킬 수 있다는 점에서는 유사성이 있다.

VOC gas의 처리는 PFC gas에 비해 여러 가지 방식의 적용이 가능하고 입증된 바 있다. 현재 사용되고 있는 방식들도 있으며 그 효율성 또한 입증되기도 하였다.

그 방식들로는 연소법과 촉매법 등이 그들이다. 연소법의 경우 LPG, LNG fuel 등의 연료를 이용하여 화염을 만들고 그 화염 사이로 처리대상 gas를 통과 사키며 산화 처리하는 방식이다.

촉매법의 경우는 촉매를 이용하여 처리 온도를 대폭으로 낮출 수 있어 에너지를 절약할 수 있다는 장점이 있다. 반면 촉매독 등에 피독될 경우 급격한 효율 저하가 발생하기도 한다.

Plasma법의 경우 대형 용량으로 설계가 가능한 코로나 방전 plasma법을 이용하는데 이 방식은 현재 산업체에서 널리 사용되고 있는 전기 집진기와

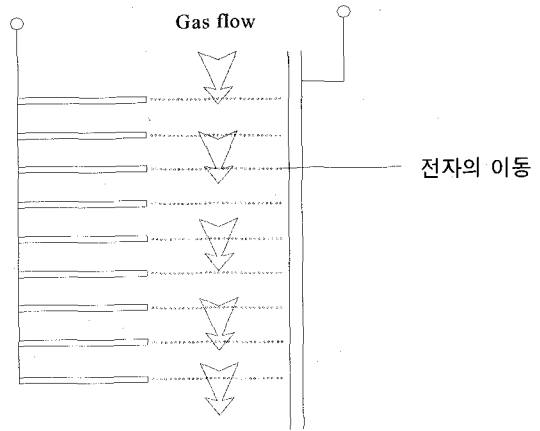


그림 8. 코로나 방전을 이용한 gas 처리 시스템

같은 원리다.

불평등 전계가 걸린 양단 간 사이로 gas를 흘려 보내면서 분해 처리하는 방식으로 후단부에 촉매제를 병행하여 처리하는 방법으로도 많은 연구가 되고 있는 방식이다.

3. Plasma법의 장점

Plasma법은 앞에서 살펴보았듯이 여러 종류로 나뉘고 그 형태도 다양하다. 이들 중에는 처리 효율을 극대화 할 수 있는 고온 plasma와 대형 용량으로 설계가 가능한 코로나 방전식 plasma scrubber 까지 그 종류가 다양함을 보았다.

상황과 공정에 알맞은 방식의 plasma법을 적용한다면 고효율 저 비용을 동시에 적용 가능하리라 생각된다. 표 3은 타 방식들과의 비교표로 일반적인 사항을 고려하여 비교하였다.

- 먼저 현재 사용중인 gas처리 장치들을 살펴보면
1. Wet scrubber : 수용성 gas들을 물로 세척하여 처리하는 기계장치.
 2. 연소식 scrubber : 화염 사이로 gas를 흘려 보내

표 3. 처리방식별 비교표

항 목	고온 plasma	저온 plasma	촉 매 법	연 소 식
에너지 소비	大	小	大	大
처리 용량	大	小	中	大
처리 효율	높 음	높 음	일부 gas 높음	中
Utility 소요	전기, 질소, cooling water	전기, Ar, cooling water	전기, 질소	연료, air
수 명	중 간	중 간	짧 다	길 다
부 산 물	없 음	없음(일부 불화 수소 가능)	없 음	질소 산화물
특 징	초고온(1만도)	저 온	고온 + 촉매가 일반적임.	위험성 내포

며 처리하는 기계장치.

3. 전기 heating 방식 scrubber : 전기 heater를 이용하여 발화점을 확보하고 그 사이로 gas를 흘러 보내며 산화 처리하는 기계장치.
4. 촉매 산화식 scrubber : 활성화 된 촉매 사이로 gas를 흘러 보내며 처리하는 기계장치.
5. 흡착식 scrubber : 흡착제 사이로 gas를 흘러 보내며 처리하는 기계장치.
6. 기타로 시약 분해 법, 초 임계수 분해 법, 회수 법, 등이 있다.

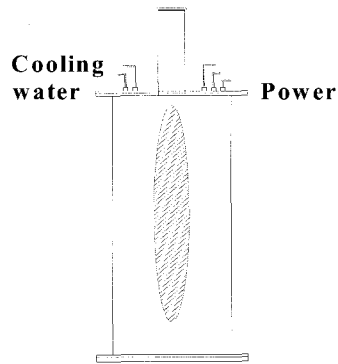


그림 9. Plasma torch

이상 위에서 언급한 내용들은 반도체 제조용 공장에서의 일반적인 특성을 토대로 작성한 내용임.

4. APS150-A의 세부 구조 및 Test결과

4.1 APS150-A의 구조

(1) Plasma torch부분

Plasma torch는 그림 9와 같이 음극과 양극 그리고 pilot 전극으로 이루어져 있고 전극의 보호를 위하여 cooling water를 사용하고 있다. 주 전극은 음극과 양극으로 이루어지며 pilot 전극은 초기에 절

연을 파괴하기 위하여 사용되어진다.

Plasma gas로는 여러 가지의 gas를 사용할 수 있으나 일반적으로 불활성족 gas들이 안정적이다. Air의 사용도 가능하나 thermal NOx의 문제를 야기 시키기 때문에 APS150-A의 system에서는 N₂를 사용한다. 전극은 일반적으로 Cu(구리)를 사용하고 있으나 수명의 연장과 arc의 안정을 위하여 특수 금속을 사용하기도 한다.

(2) Power supply부분

그림 10의 회로는 APS150-A의 전기 회로도를

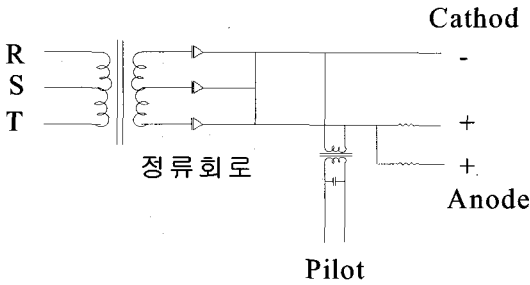


그림 10. APS150-A의 전기 회로도

나타낸 것으로 cathod, anode, pilot의 3부분으로 나누어져 있다. 3상의 교류를 정류회로에서 직류로 정류한 후 전극의 양단으로 공급된다.

이때 이 회로에는 220V를 직류 배전압하여 얻은 최고 560VDC가 걸리게 되는데 이 전압도 수mm의 질소 분위기의 절연을 깨기는 힘들다.

이 문제를 해결하기 위하여 저 전류 고전압의 pilot전압을 가하여 절연을 파괴하여 원활한 plasma를 얻을 수 있도록 하였다. 질소 및 air의 일반적인 절연저항은 수MΩ 이상이지만 무부하 상태에서의 전압은 120-150VDC정도이다.

(3) Cooling Part부분

Plasma torch 부분으로부터 내려온 기류는 cooling 부분을 지나면서 일부 온도를 낮가시킨다. 일부 gas들의 재결합이 의심이 되기는 하지만 여러 결과들을 살펴보면 심각할 정도로 의심되지는 않는다.

저온 plasma의 경우는 gas flow의 절대량이 적은데 반해 고온 plasma의 경우는 APS150-A의 경우는 Max 150LPM까지 흘릴 수 있기 때문에 재결합이 이루어지기 힘든 상태로 판단된다.

이 cooling water는 plasma torch 부분을 거쳐서 연결되므로 과도한 사용을 의심할 필요는 없다.

내부의 구조는 그림 11과 같이 cooling의 효과를

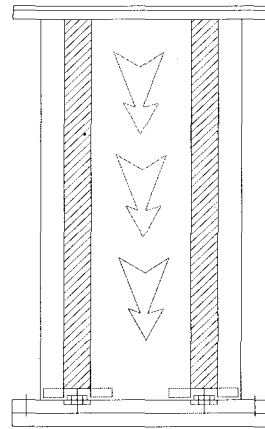


그림 11. Cooling part 부분

최대함으로 하기 위하여 여러 개 pipe 형상의 line 들이 설치되어 있다.

(4) 흡착부분

APS150-A의 주 concept은 PFC gas들의 처리에 있어서 plasma의 torch를 이용하여 gas를 분해한 후 흡착제를 이용하여 2차 생성물을 처리하는

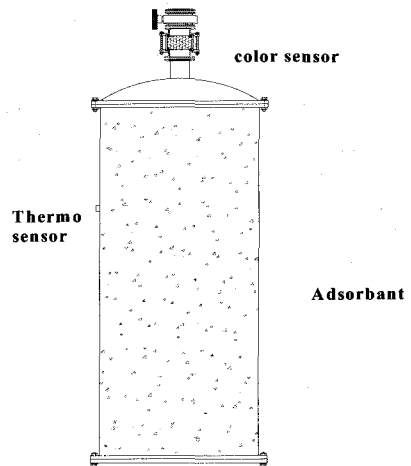


그림 12. 흡착부분

것이다.

흡착제의 주성분은 MO계통으로 다음과 같은 재해식에 의해 gas를 처리한다.



물론 상기의 재해식은 가장 일반적인 산화식에 속한다. 현재 또 다른 방식으로 추진중인 고온 촉매의 방식에서도 MO계통의 산화 촉매에 전기 heater를 이용하여 온도를 가열한 후 상기의 식과 같은 재해식으로 gas를 처리한다.

그런 의미에서 불 때 plasma의 분해 효율에 의한 효과와 촉매 반응에 의한 처리효과를 동시에 기대할 수 있다.

또한 그림 12에서와 같이 후단부에는 color sensor를 설치하여 흡착제의 수명관리가 원활하도록 하였고 by-pass line에는 2차의 소형 흡착제를 준비하여 비상시나 교체 시 원활한 작업을 할 수 있도록 하였다.

그림 13은 배기 line의 계통도이다.

Inlet으로부터 들어온 gas는 정상적으로는 흡착제의 아랫부분으로부터 들어오면서 gas를 처리하게 된다.

그러나 비상 사태의 발생 시에는 auto by-pass line을 통해서 2차 흡착제를 거치며 배기 된다.

또한 최종단에 설치된 Blower는 system전체의 압력을 control하여준다.

2) Test 결과

PFC gas에는 여러 종류의 gas들이 있다. 처음에 살펴본 것과 같이 NF_3 , SF_6 , CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , 등의 여러 종류가 있다.

이들 중 가장 난 분해성은 C_xF_y 계열의 gas로 알려져 있다. C_xF_y 계열의 gas는 결합 에너지가 너무 큰 관계로 일반적인 방법으로는 분해가 어려

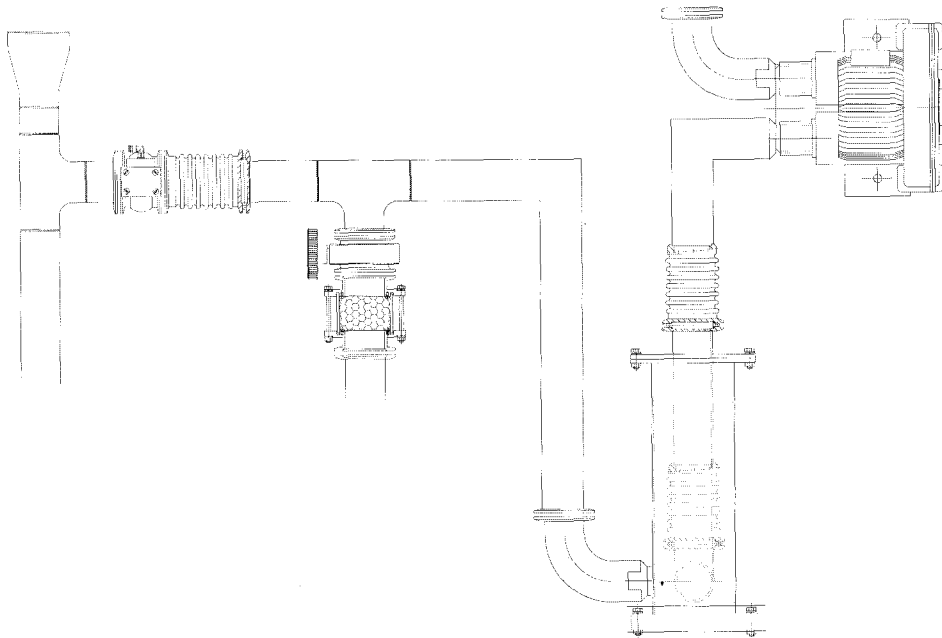
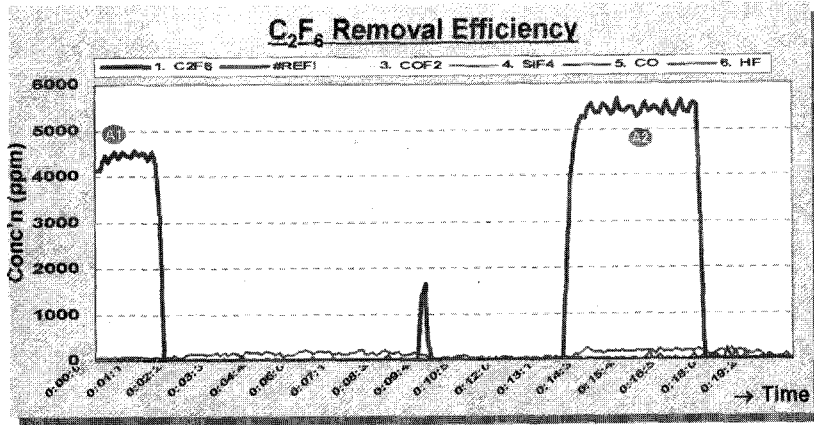


그림 13. 배기 line의 계통도



Comment

Step	Gas Flow	TPE601 RF Power	Scrubber	C2F6 Ave. Conc'n (ppm)	C2F6 Removal Efficiency, E (%)	Feed Time
A1	C2F6 2,500 sccm	High	OFF	4451	100	180 sec
	O2 2,000 sccm		ON	0		420 sec
A2	C2F6 2,500 sccm	Low	OFF	5423	100	180 sec
	O2 2,000 sccm		ON	0		420 sec

$$C_2F_6 \text{ Removal Efficiency, } E = \frac{(\text{Scrubber OFF/A1 Average Conc'n [ppm]} - \text{Scrubber ON/A1 Average Conc'n [ppm]}) \times 100}{\text{Scrubber OFF/A1 Average Conc'n [ppm]}}$$

그림 14. C₂F₆의 gas 분해에 대한 결과치

위 main process의 경우에도 plasma법을 이용하고 있다.

그림 14의 data는 여러 PFC gas들 중 C_xF_y중 하나인 C₂F₆의 gas 분해에 대한 결과치 이다.

5. 맺음말

현재 우리는 초고속으로 성장 발전해 가는 사회에서 살아가고 있다. 산업발전의 뒷안길에서 언제나 뒷전으로 밀려버렸던 환경, 더 이상 방치할 경우 더 큰 재앙으로서 우리에게 다가올지도 모를 일이다. 아니 이미 우리 곁으로 다가와 버린 느낌을 지울 수 없는 여러 정후들이 감지된다.

그 정후들로는 열대화가 되 버린 듯한 한반도, 유난히 많이 내리는 눈 그리고 폭설, 홍수, 집중 호우, 등 일견하기에도 여러 가지 정후들을 나열할 수 있을 정도다.

현재 여러 산업 분야에서 gas를 사용하고 있으며 지속적으로 늘어나고 있는 추세다.

앞으로, 현재 개발되어 상용화가 진행된 방식들의 합리적인 적용과 새로운 처리 방식의 개발에 관심을 가지고 노력을 기울여야 할 것으로 생각된다.

- 참고문헌 -

1. KANAJAWA, "플라즈마 전열", 옮긴이 박동화.