

◆특집◆ 초정밀 생산공정에서의 청정환경제어기술

상압 플라즈마를 이용한 반도체 공정에서의 배출가스 처리기술

송영훈*, 김용진**

Atmospheric Pressure Plasma Applications to Treat Off-Gases from Semiconductor Manufacturing

Young Hoon Song*, Yong Jin Kim**

Key Words : Off-Gas Treatment (배가스 처리), PFCs (과불화합물), VOCs (휘발성 유기화합물), atmospheric pressure plasma (상압 플라즈마)

1. 서론

최근 몇 년간 국내외 연구기관에서 반도체 및 LCD 공정의 환경 및 안전문제와 관련되어 활발한 기술개발이 수행되고 있는 분야로 지구온난화에 영향을 크게 미치는 것으로 알려진 PFCs(Perfluoro Compounds) 가스의 배출억제기술과 지역민원의 발생원인이 되고 있는 VOCs (Volatile Organic Compounds, 휘발성 유기화합물) 처리기술을 들 수 있다^[1, 2]. 반도체 공정에서 배출되는 PFCs 가스의 종류로는 NF_3 , CF_4 , SF_6 , C_2F_6 , CHF_3 등을 들 수 있고, 이들 물질은 자연상태에서 분해되는 기간이 수 천에서 수 만년에 이를 만큼 매우 안정된 화합물이다. 반도체 공정에서 배출되는 PFCs 가스 배출량은 화석연료의 연소과정에서 배출되는 이산화탄소량에 비해서는 극히 미량이지만, PFCs 가스의 지구온난화지수가 이산화탄소에 비해 수천에서 수

만 배에 이르기 때문에 각 중 국제협약에서 이미 합의한 바대로 향후 배출이 엄격히 제한될 예정이다^[1]. 한편, 반도체 공정에서는 아세톤, 메탄올, 트리클로로에틸렌 등과 같은 다양한 종류의 유해가스가 배출되나, 이들 물질들도 대기환경 규제법규에 의해 향후에는 지금보다 엄격히 배출이 규제될 수 있어 관련 기술개발이 활발히 진행되고 있다.

PFCs 가스배출을 억제하는 기술로는 1) 공정을 최적화하여 PFCs 가스배출을 억제하는 기술, 2) 배출된 PFCs 가스를 처리하는 후처리 기술, 3) PFCs 를 회수하여 재활용하는 기술, 4) PFCs 대체물질개발 및 새로운 대체물질을 이용하는 에칭 및 CVD 기술 등이 있다^[1]. 현재 이들 각 분야의 기술은 1990 년도 후반부터 2010 년도까지의 기술개발 로드맵(technical road map)을 갖고 기술개발이 되고 있으며, 현재까지 공정의 최적화 및 후처리 기술 분야 가운데 일부 기술은 상용화 수준까지 개발되었다^[3]. 그러나 이들 상용화로 개발된 일부 기술도 향후 반도체 제조공정에서의 에너지 절감, 설비의 효율 및 안전성 향상의 필요성에 의해 지속적인 기술개발이 필요하며, 특히 PFCs 가스를 대체하는 기술은 궁극적으로 공정에 소요되는 디바이스의 개발과 병행되는 기술이기 때문에 단순히 유해가

*한국기계연구원 환경기계기술연구부

Tel. 042-868-7302, Fax. 042-868-7284

Email yhsong@kimm.re.kr

**한국기계연구원 환경기계기술연구부

Tel. 042-868-7475, Fax. 042-868-7284

Email yjkim@kimm.re.kr

스배출을 줄이는 기술이 아니라 청정한 생산공정을 달성하는 차원에서고 중요성이 매우 크다.

반도체 및 LCD 공정에서 배출되는 PFCs 가스를 처리하는 PFCs 후처리 기술로는 1) 고온소각, 2) 화학적인 변환, 3) 플라즈마를 이용하는 기술 등을 들 수 있다. 이들 기술 가운데 현재 다양한 기술개발이 시도되고 있는 기술로는 플라즈마를 이용하는 기술을 들 수 있으며, 지금까지 PFCs 가스를 처리할 수 있는 것으로 알려진 플라즈마 종류만해도 마이크로웨이브 플라즈마, RF 플라즈마, 펄스 코로나, 유전체 방전 플라즈마 등 매우 다양하다. 본 특집에서는 PFCs 가스 및 VOCs 를 처리할 수 있는 것으로 알려진 플라즈마 기술을 소개하고, 아울러 향후 이와 같은 플라즈마 기술이 반도체 공정과 같은 첨단산업공정에 어떻게 응용될 수 있는지를 살펴보았다.

2. 상압 플라즈마의 발생기술

반도체 제조공정과 관련된 분야의 기술자들은 플라즈마를 이용하여 PFCs 가스를 비롯한 유해가스처리기술에 이미 상당히 익숙하다고 할 수 있다. 예를 들어 반도체 공정에서의 에칭공정은 1) PFCs 가스가 미량으로 존재하는 진공챔버 속에 플라즈마를 발생시켜 PFCs 가스분자를 분해시키고, 2) PFCs 의 분해과정에서 발생된 F 를 식각 물질로 사용하는 공정이기 때문에 플라즈마를 통해 PFCs 가스가 쉽게 분해될 수 있다는 사실은 매우 잘 알려져 있다. 따라서 에칭공정에서 사용하다가 남아 배출시키는 PFCs 가스를 처리하기 위해 에칭공정 후단에 또 하나의 다른 진공챔버를 만들고 플라즈마 공정을 통해 PFCs 가스를 분해/처리하는 공정 개념은 가장 앞서 시도될 수 있는 기술이 될 수 있다. 실제로 미국의 Litmas 사는 '90 년대 중반부터 진공분위기에서 RF 플라즈마를 발생시켜 PFCs 를 분해하는 기술을 개발하였다^[4]. 그러나 이와 같이 진공조건 속에서 가스처리를 하는 기술은 실제로 반도체 제조사에서 크게 환영 받지 못한 것으로 알려져 있는데, 주된 원인은 그림 1 과 같이 처리설비가 반도체 공정의 진공라인에 설치되어 있어 제조사에서는 본 후처리 장치가 제조공정에 어떠한 형태로든 영향을 미칠 것으로 우려하기 때문이다. 따라서 반도체 공정에서 PFCs 를 처리하는 기술은 압력조건이 대기압인 건식펌프(dry pump)

이후에 설치할 필요가 있으나, 불행히도 압력이 대기압 조건인 공간에서 화학적으로 안정된 PFCs 를 분해하는 상압 플라즈마 기술은 기술적인 난이도가 높아 현재까지도 PFCs 분해를 위한 상압 플라즈마 가스처리기술은 상용화되고 있지 못한 단계에 있다.

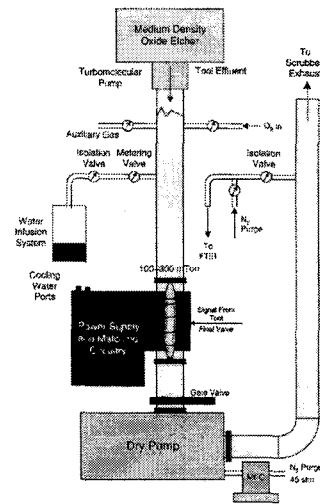


Fig. 1 Schematics of PFCs abatement system with RF plasma (Ref. SEMATECH Technical Report)

대기압 조건에서 플라즈마를 발생하는 기술을 본격적으로 살펴보기에 앞서 우선 플라즈마의 일반적인 분류를 살펴보면, 플라즈마는 평형 플라즈마(equilibrium plasma)와 비평형 플라즈마(non-equilibrium plasma)로 구분될 수 있다. 평형 플라즈마는 대기압처럼 높은 가스밀도를 갖는 조건에서 상대적으로 전기장(electrical field intensity)이 크지 않은 경우 발생되며, 전기장을 통해 에너지를 얻은 전자나 이온이 전기적 극성이 중성이고 전자나 이온에 비해 밀도가 높은 중성가스(neutral gas)와 잦은 충돌을 통해 자신들의 에너지를 중성가스에게 전달하게 된다. 이 결과로 평형 플라즈마에서는 1) 플라즈마를 구성하는 입자들인 전자, 이온 및 중성가스(neutral gas)의 에너지가 비교적 고르게 분포되며, 2) 우리가 체감할 수 있는 중성가스의 온도가 수 천 K 에 이를 만큼 높다. 평형 플라즈마는 온도가 높아 열 플라즈마(thermal plasma)로도 불리고 있으며, 산업에서의 응용 예로는 용접이나 용융에 사용되는 아크 토치를 들 수 있다. 한편,

평형 플라즈마와는 반대로 가스밀도에 비해 상대적으로 전기장의 세기가 큰 경우 비평형 플라즈마가 발생하며, 비평형 플라즈마에서는 전자 및 이온이 중성가스와 충돌을 일으켜 에너지를 잃는 가능성보다는 전기장에 의해 가속되어 에너지가 커질 가능성이 크다. 이 결과로 비평형 플라즈마에서는 1) 전자 및 이온이 갖는 에너지는 중성가스에 비해 10-100 배 크게되고, 2) 중성가스의 온도는 1,000 K 이하로 낮다. 비평형 플라즈마는 중성가스의 온도가 낮아 통상 저온 플라즈마(non-thermal plasma)라고도 부르고 있다. 일반 산업공정에서 유해가스를 처리하는데 대기압 조건의 비평형 플라즈마를 선호하는 이유는 1) 대기압 조건이므로 동일한 반응기 체적에서 처리용량이 커질 수 있고 (high throughput), 2) 통상 배출가스 내에 1% 미만으로 존재하는 유해가스를 처리하기 위해 모든 배가스의 엔탈피(온도)를 올려야 하는 평형 플라즈마보다 비평형 플라즈마의 에너지소비가 적기 때문이다.

대기압에서 비평형 플라즈마를 안정적으로 발생시킬 수 있는 기술은 지난 수 십여 년간 다양하게 개발되어 왔다. 이들 기술들은 1) 전극의 형상, 2) 전원장치에서 반응기로 투입되는 전력의 형태(주파수, 전압, 전류 등), 3) 반응기내 유속 또는 반응기내 가스의 조성 등을 변화시켜 가스밀도가 높은 조건임에도 불구하고 화학반응에 효과적으로 이용될 수 있는 전자와 이온에만 집중적으로 에너지를 공급하는 비평형 플라즈마를 발생시키고 있다. 대기압에서 발생될 수 있는 비평형 플라즈마의 종류 및 특성은 다음과 같다.

a) 펄스 코로나(corona) 방전

코로나 방전을 위한 전극은 일반적으로 한쪽 전극은 매우 뾰족하고 다른 한편의 전극은 상대적으로 평평한 형상을 하고 있다. 이와 같은 전극구조에 펄스 폭이 1,000 nsec 이하로 짧은 펄스전압을 걸어 줄 경우 전자들에게만 에너지가 선택적으로 공급되는 펄스코로나를 발생시킬 수 있다. 그림 2는 ICCD (Intensified CCD) 카메라로 펄스코로나의 형상을 잡은 사진인데, 길이가 수 cm 에 이르는 스트리머 코로나를 보여주고 있다. 본 스트리머 코로나의 끝에서 전자가 갖는 평균적인 에너지는 10 eV 이상으로 대부분의 가스분자를 분해할 수 있는 높은 에너지이다^[4].

b) 유전체장벽(dielectric barrier) 방전

유전체 장벽 방전기술은 절연체이자 유전체인 유리나 세라믹으로 한쪽 또는 양쪽의 금속전극을 막아 아크를 방지하고, 유전체에 충전된 전력을 미세방전(micro-discharge)시키는 원리를 갖고 있다. 그림 3은 간격이 수 mm 에 이르는 전극간에 발생된 유전체방전 사진이며, 본 방전을 발생시키기 위해 전원장치로는 수 Hz 부터 수 십 KHz 의 교류전원을 사용하고 있다. 일반적으로 유전체 장벽 플라즈마를 통해 발생된 전자의 평균 에너지는 펄스코로나보다 수 eV 정도 낮은 것으로 보고 있다^[4].

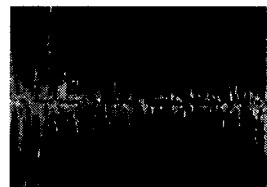


Fig. 2 pulsed corona



Fig. 3 micro-discharge

c) 마이크로웨이브(microwave) 방전

마이크로웨이브방전은 주파수가 GHz 대인 전원장치를 사용하며, 운전이 가능한 압력범위도 1 mbar 이하부터 대기압까지로 매우 넓다. 대기압조건에서 좁은 반응기내에 많은 전력을 투입하면 결국에는 고온 플라즈마로 이행되지만 그 이전까지는 전자의 밀도가 코로나 방전보다는 높고, 전자들의 평균에너지가 수 eV 정도인 비평형 플라즈마를 만들 수 있다. 그림 4는 기계연구원에서 제작된 마이크로웨이브 방전을 제시한 것으로 절연체인 유리관 내에서 안정적인 방전이 일어나고 있음을 보여주고 있다.

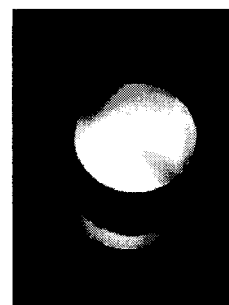


Fig. 4 microwave plasma

이상에서 살펴본 기술 이외에도 상압에서 비평형 플라즈마를 발생시킬 수 있는 방법은 몇 종류가 더 있을 만큼 상압 플라즈마 기술은 최근 많은 발전이 있어왔다.

3. PFCs 및 VOCs 가스 처리사례

표 1 은 지금까지 기계연구원에서 촉매 또는 코로나방전을 통해 처리해온 몇 종류의 유해가스 와 OH radical 과의 반응속도상수 그리고 처리하는 데 소요된 에너지를 기준으로 처리의 난이도를 제시한 자료이다. 표에서 볼 수 있듯이 유해가스처리 의 난이도는 OH radical 과의 반응속도와 상관관계가 있으며, 대표적인 PFCs 가스 가운데 하나인 CF₄ 는 촉매나 코로나 방전으로 분해가 매우 어려운 것으로 알려진 CH₄ 와 같이 OH 와의 반응속도 상수가 매우 작다. 따라서 CF₄ 는 지금까지 유해가스처리에 자주 이용되어왔던 촉매 또는 코로나 방전기술로는 처리가 어렵다는 것을 예측할 수 있다.

Table 1 Characteristics of Gas Treatment

Gas	k _{OH}	가스처리 난이도
Toluene	6.11	용이
C ₂ H ₄	8.5	매우 용이
NO	6.6	용이
TCE	2.0	용이
CH ₄	0.01	어려움
CF ₄	> 0.04	어려움

k_{OH}: 10¹² cm³/molecule·sec

난분해성 가스인 PFCs 가스를 대기압 조건에서 비교적 적은 전력으로 처리한 사례는 1) 마이크로웨이브 플라즈마를 사용한 경우와^[5] 2) 유전체장벽 방전 반응기내에 강유전체인 BaTiO₃ 또는 촉매 비드(bead)를 충전한 경우를 볼 수 있다^[6]. 그러나 이들 사례는 대부분 반도체 제조사에서 실험이 수행된 것은 아니기 때문에 향후 반도체 제조사에서의 실증실험이 수행되는 단계가 필요할 것으로 보여진다.

표 1 에서 볼 수 있는 것처럼 PFCs 가 아닌 VOCs(휘발성 유기화합물)는 비교적 적은 전력으로도 높은 제거율로 처리가 가능하다. 현재 VOCs 를 플라즈마로 처리하는 기술은 외국의 경우 처리

유량이 10,000 m³/hr 인 중형설비까지 상용화되어 있으며, 우리나라의 경우도 환경부 차세대기술개발사업을 통해 상용화가 추진되고 있다. 한편, 반도체 공정과 같은 정밀한 공정에서 상압 플라즈마 기술의 활용은 본 특집에서 다룬 배출가스의 처리만이 아니라, 클린룸에서의 오염가스 제어, 공정에서의 극미량 오염가스 및 입자제어, 표면처리 등 향후 다양한 분야에의 응용도 가능할 것으로 예상되고 있다.

참고문헌

1. SEMATECH Technology Transfer 95062847A-ENG
2. SEMATECH Technology Transfer 97023244A-ENG
3. S. Raoux et al., "Remote Microwave Plasma Source for Cleaning Chemical Vapor Deposition Chambers: Technology for Reducing Global Warming Gas Emissions," J. Vac. Sci. Technol. B 17 (2), pp. 477-485.
4. Yong-Ho Kim, Sang Hee Hong, Min Suk Cha, Young-Hoon Song, Seock-Joon Kim, "Measurements of Electron Energy by Emission Spectroscopy in Pulsed Corona and Dielectric Barrier Discharge, Proceedings of The 3rd Int'l Symposium on Non-thermal Plasma Technology for Pollution control," Cheju, Korea, April, 23-27, 2001.
5. Yong C. Hong, Jeong H. Kim, Han S. Uhm, "Reduction of Perfluorocompound Emissions by Microwave Plasma Torch", Proceedings of the 6th Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology, Jeju, July 1-4, 2002.
6. T. Yamamoto, et al, "NF₃ Treatment by Ferroelectric Packed-Bed Plasma Reactor, Proceedings of The 2nd Int'l Symposium on Non-thermal Plasma Technology for Pollution control," Salvador, Brazil, August, 11-15, 1997.