

ORIGINAL ARTICLE

SiC-Al₂O₃ 촉매를 이용한 CF₄의 마이크로파 열분해

최 성 우*

계명대학교 환경과학과

Microwave Thermal Decomposition of CF₄ using SiC-Al₂O₃

Sung-Woo Choi*

Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

Abstract

Tetrafluoromethane(CF₄) have been widely used as etching and chemical vapor deposition gases for semiconductor manufacturing processes. CF₄ decomposition efficiency using microwave system was carried out as a function of the microwave power, the reaction temperature, and the quantity of Al₂O₃ addition. High reaction temperature and addition of Al₂O₃ increased the CF₄ removal efficiencies and the CO₂/CF₄ ratio. When the SA30 (SiC+30wt%Al₂O₃) and SA50 (SiC+50wt%Al₂O₃) were used, complete CF₄ removal was achieved at 1000°C. The CF₄ was reacted with Al₂O₃ and by-products such as CO₂ and AlF₃ were produced. Significant amount of by-product such as AlF₃ was identified by X-ray powder diffraction analysis. It also showed that the γ -Al₂O₃ was transformed to α -Al₂O₃ after microwave thermal reaction.

Key words : CF₄, Microwave, γ -Al₂O₃, Catalyst oxidation

1. 서 론

CF₄는 지구온난화 지수가 CO₂에 비하여 5,700배나 높으며 대기 중 체류시간이 50,000년 정도이다. CF₄는 비활성기체로 PFCs(perfluorocompounds) 중의 하나이며 탄소원자 1개를 중심으로 불소원자 4개로 구성된 물질이다. 주로 반도체 식각 및 화학 기상 증착의 세정공정에서 광범위하게 사용된다. CF₄를 제어하는 방법에는 non-PFCs로 대체, 사용억제, 감소 및 파괴 그리고 회수와 재생으로 나눌 수 있는데 현재 PFCs를 완전히 대체할 수 있는 화학물질이 없는 실정에 있다(Xie 등, 2009). PFCs의 감축은 대체물질사용, 공정개선, 배출가스처리 등 다양한 저감기술이 적용

되고 있다. CF₄가스에 대한 분해 연구로는 산소와 헬륨가스를 첨가한 플라즈마를 이용하여 CF₄가스를 처리하였으며(Kim 등, 2004), 수소를 이용한 소각이나 아크 또는 RF와 같은 고온 플라즈마를 이용한 PFC 가스 분해 연구가 진행되었다(Song 등, 2011). 플라즈마 기술은 화학적 활성도가 큰 N, O, OH 및 오존 등의 화학 활성을 다량으로 발생시켜 휘발성 유기화합물과 같은 유해가스 처리 공정에 널리 이용있다. 그러나 PFCs 가스 중 CF₄는 이들 화학 활성종과의 반응성이 매우 낮으며, CF_x와 같은 형태로 분해되어야 비로소 화학 활성종과의 반응성의 높은 것으로 연구되었다(Kogoma 등, 2002; Yu와 Chang, 2001). 또한 촉매 산화 방식은 촉매를 사용하여 CF₄의 반응온도를 낮추고,

Received 10 December, 2012; Revised 8 April, 2013;

Accepted 8 May, 2013

*Corresponding author : Sung-woo Choi, Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

Phone: +82-53-580-5245

E-mail: swchoi@kmu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

산화효율을 높이는 방식으로 일반적인 산화법과 원리는 유사하지만 상대적으로 반응 온도를 낮출 수 있는 장점이 있다. PFC의 경우 산화온도가 800-1400°C 정도이지만, 촉매 산화방식을 사용할 경우 이보다 반응 온도를 약 300-400°C 정도 낮추어 운전이 가능하며, 에너지 사용량을 절감할 수 있는 장점이 있다. CF₄를 분해하기 위한 대표적인 촉매는 산화알루미나가 있으며 Xua 등(2007)은 산화알루미나 촉매로 이용하여 CF₄를 분해하는 연구가 진행하였으며, 칼륨과 구리 등과 같은 금속산화물을 담지 하여 Al₂O₃ 촉매 상에서 CF₄를 가수분해 하였다(El-Bahy 등, 2003).

본 연구에서는 반도체 공정이나 세공과정에서 배출될 수 있는 PFCs 중 CF₄를 마이크로파 시스템을 이용하여 SiC와 Al₂O₃의 촉매제에 마이크로파 조사에 의한 분해실험을 실시하였다. SiC와 Al₂O₃의 함량비를 10 wt%, 30 wt%, 50 wt%로 제조하였으며 CF₄의 분해효율을 분석하였다. Al₂O₃ 함량 차이에 따라 CF₄ 분해에 미치는 영향을 평가하기 위해 마이크로파 조사 전과 후의 XRD(X-ray powder diffraction) 분석을 실시하였다.

2. 재료 및 방법

CF₄의 농도를 분석하기 위해 GC-TCD(HP 6890A GC, Agilent)를 이용하였다. 칼럼(GS-Carbonplot.

Agilent)은 길이 30 m, 직경이 0.32 mm, 필름의 두께 3 μm를 사용하였으며, 분석조건으로 injector 온도를 185°C, detector 온도를 150°C, 오븐 온도를 35°C를 유지하여 분석하였다. Fig. 1은 마이크로파를 이용한 CF₄의 열분해 실험 장치를 나타내었다. CF₄의 가스 유량을 조절하기 위하여 질량유량제어기를 사용하였으며 반응기 안은 석영으로 구성된 등근 관의 길이가 150 mm, 직경이 40 mm를 사용하였다. 석영관에 촉매제를 등근 관의 중심부에 고정시켜 넣고 약 3000 ppm CF₄를 6000 ml/hr으로 일정하게 흐르게 하여 분해실험을 하였다. 마이크로파 가열장치는 2.45 GHz, 최대출력 1,200 W의 마그네트론이 장착된 마이크로 발전관을 사용하였다. 마이크로파는 도파관을 통하여 반응기에 주입되도록 하였으며 반응기의 내·외부 벽에는 알루미늄을 사용하였다. CF₄의 분해에 이용되는 발열체로 SiC(Silicon Carbide: 이하 SiC)를 사용하였다. SiC는 공유결합성이 높고 매우 견고하며 또한 분해 온도도 극히 높은 화합물과 분해 촉매제인 Al₂O₃(Acros Organics, Belgium: 이하 Al₂O₃)를 사용하여 CF₄의 분해실험을 실시하였다. SiC와 Al₂O₃의 물리적 혼합을 위해 $SA(x) = A/(A+B) \times 100$ 식의 혼합 비율을 이용하여 계산하였다. SA(x)는 SiC와 Al₂O₃의 혼합비에 따른 물질명으로 x는 혼합비로 10 wt%, 30 wt%, 50 wt%였다. A는 Al₂O₃이고, B는 SiC이었다.

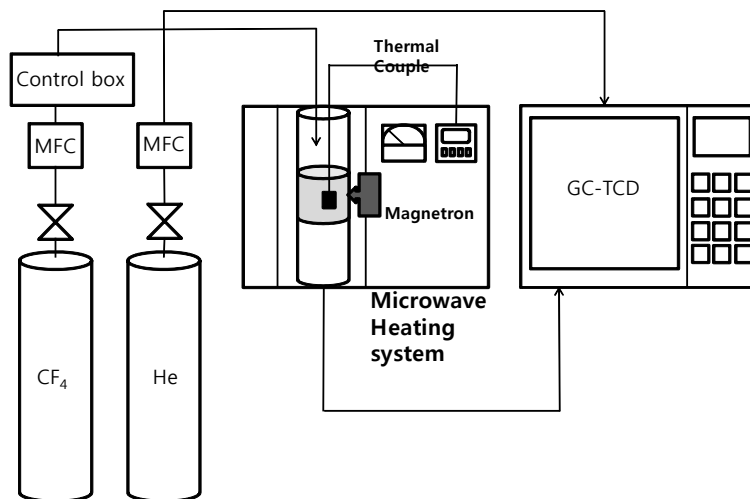


Fig. 1. Diagram of the experimental setup for CF₄ decomposition.

재료는 오븐에서 24시간 100℃로 완전 건조하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로파 조사에 따른 분해온도 및 CF₄ 분해효율 평가

본 연구에서 CF₄의 분해온도는 700, 800, 900, 1000℃로 설정하였으며 설정된 온도를 상승시키기 위해 마이크로파를 사용하였다. 마이크로파의 조사량은 초기 900 W를 조사하였으며 설정온도에 도달하게 되면 마이크로파 조사량이 자동적으로 조절되게 설계하였다. 마이크로파 조사에 의한 SA별 온도증가변화를 Fig. 2에 나타내었다. 마이크로파 조사하기 전의 온도는 상온을 유지하였으며 마이크로파 3분부터 조사

하여 SA의 가열을 시작하였다. 설정온도별 소요시간은 700℃에 도달하는데 3분이 소요되었으며 800℃, 900℃, 1000℃는 각각 4분, 5분, 6분의 시간이 소요되었다. SA 함량별 온도증가율을 비교 시 Al₂O₃의 함량이 높을수록 온도 증가율은 완만하였다. 700℃에서의 SA10은 온도증가의 기울기가 일정한데 비해 SA30은 5분을 기점으로 SA50은 4분부터 기울기가 완만해지는 것을 볼 수 있었다. 따라서 Al₂O₃의 함량이 증가함에 따라 온도증가율이 감소되어 설정온도에 근접했을 때의 온도기울기가 완만해지는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 분해온도에 따른 SA별 CF₄와 CO₂의 농도 변화를 나타내었다. SA의 함량에 상관없이 CF₄가 분해를 시작함에 따라 CO₂가 발생함을 알 수 있었다. 즉 CF₄가 분해반응을 거쳐 CO₂로 전환되어 CF₄의 농도

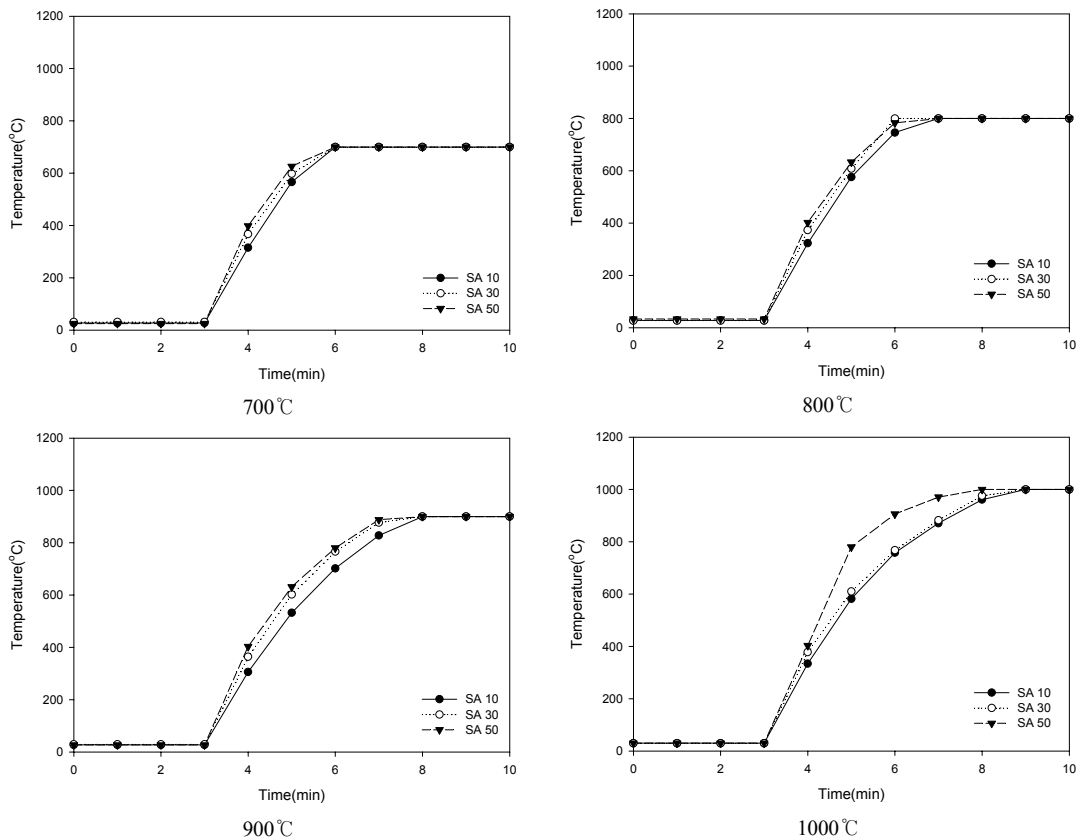


Fig. 2. Temperature variation of SA by microwave irradiation.

가 감소되었다. Fig. 3(a)는 SA10의 분해온도에 따른 CF₄의 농도변화를 보여주는데 분해온도가 증가함에 따라 CF₄의 농도는 감소하였으며 동시에 CO₂의 발생량이 증가함을 보여주었다. 이와 같은 현상은 Fig. 3(b)와 (c)에서도 동일하게 나타났다. 따라서 분해온도의 증가는 CF₄의 분해에 직접적인 영향을 미치며 CF₄가 CO₂ 전환되는율이 증가함을 알 수 있었다. SA함량에 따른 CF₄의 분해율은 DRE_s (Destruction and Removal Efficiencies)를 통해 평가하였다.

DRE_s는 (1)의 식으로 계산하였으며 700°C에서 DREs 비교 시 SA10, SA30, SA50의 DRE가 45.8%, 48.6%, 44.1%로 큰 차이를 보이지 않았다. 800°C에서는 SA30의 DREs가 82.9%로 가장 높았고, SA50, SA30순으로 나타났다.

$$DREs(\%) = \frac{(Inlet_{CF_4} - Outlet_{CF_4})}{Inlet_{CF_4}} \times 100 \quad (1)$$

*Inlet*_{CF₄}: 반응 전 CF₄의 농도

*Outlet*_{CF₄}: 반응 후 CF₄의 농도

또한 900°C에서는 SA30이 99.9%이상의 DREs를 보여주었으며 1000°C에서는 SA30, SA50이 99.9%의 DREs를 나타내었다. 본 연구에서는 분해온도와 함량 비교 시 SA30이 CF₄ 제거에 가장 적합하였다. CF₄의 분해반응 시 CO₂의 농도가 증가되는 현상이 모든 반응에서 나타났으며 이는 타 연구에도 동일하게 나타났다. Sun과 Park(2003)의 Gibbs free energy minimization-Chemsage [Version 3.2 GTT-Technologies, Germany]를 이용한 열역학적 평형 연구에 따르면 CF₄를 직접 분해 시 3000 K에서 분해하기 시작하여 4000 K에서 급격한 분해를 보여 CF₄는 CF₃, CF₂, CF, F 그리고 F₂로 해리된다고 보고하였으며 이론적으로 3000 K이 되어야 분해 될 수 있다고 하였다. 또한 CF₄ 1몰과 O₂ 1몰의 혼합물에 대한 열역학적 평형연구에서는 CF₄가 2000 K에서 분해가 시작되면 3000 K에서 분해가 급격히 일어난다고 하였다. 특히 O₂가 존재할 때 CF₄는 산소와 반응하여 CO, CO₂, COF, COF₂의 물질을 발생시키며 CF₄분해 시 발생하는 카본은 CO와 CO₂로 완전히 전환되며 CO와 CO₂의 일부는 F와 반응하

여 COF와 COF₂을 생성한다고 보고하였다. 또한 Han 등(2010)은 CF₄를 완벽하게 분해할 수 있는 온도는 3300 K이상의 온도가 필요하다고 하였고, 수소와 산소를 첨가했을 때 약 1500 K에서 분해가 일어났으며

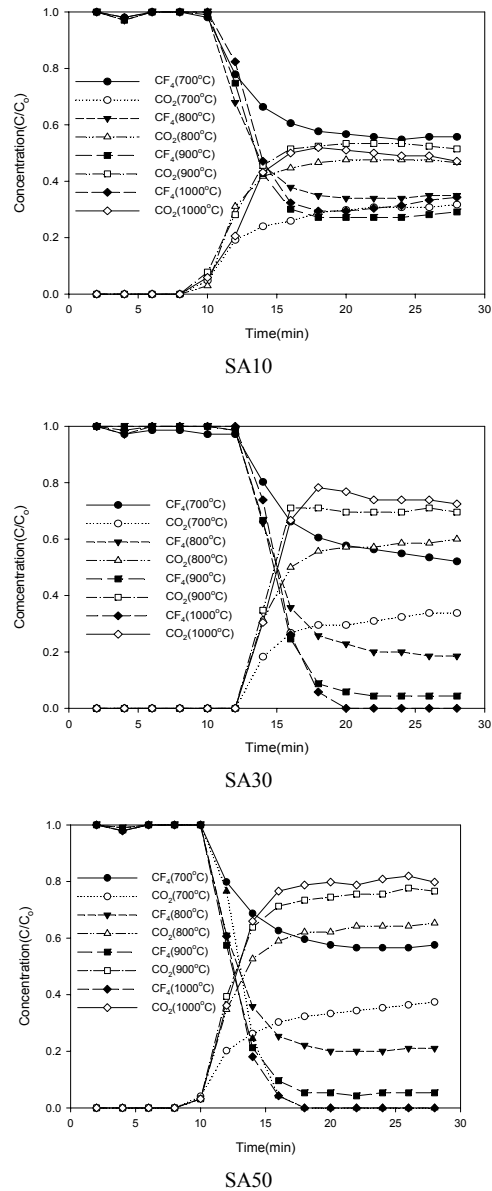


Fig. 3. Concentration Variation of CF₄ and CO₂ by SA loading at different reaction temperatures.

분해 부산물로 CO₂, CO 및 HF등이 발생한다고 보고 하였다. 본 연구의 결과에서도 CF₄가 분해 시 부산물로 CO₂가 발생하였으며 CF₄가 미분해 시는 CO₂가 발생하지 않았다.

3.2. SA함량 및 분해온도에 따른 CO₂ 전환율

Fig. 4는 SA함량에 따른 분해온도별 CO₂ 전환율을 나타내었다. CO₂ 전환율은 CO₂/CF₄에 100을 곱하여 나타내었다. Xua 등(2007)은 CF₄는 분해하여 CO₂와 F₂로 분해되며 이때 깃슨 자유에너지는 494 kJ/mol로 본 연구에서도 CF₄의 분해시 CO₂가 증가하는 경향을 보여주었다. SA10의 분해온도에 따른 CO₂ 전환율을 살펴보면 분해온도의 증가에 따라 CO₂ 전환율이 증가하였으며 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C에서 각각 35.5%, 57.8%, 60.78%, 65.5%를 보여주었다. SA30은 700-1000°C로 증가 시 36.9%, 74.5%, 93.8%, 100%의 전환율을 보여주었으며, SA50은 38.3%, 75.8%, 93.7%, 100%로 SA30과 유사한 결과를 보여 주었다. SA10은 분해온도별 CO₂ 전환율은 낮았으며 SA30과 SA50에서는 700°C에서는 전환율이 낮으나 900°C에서는 약 94%, 1000°C에서는 완전 분해됨을 보여주었다. 따라서 분해온도가 1000°C에서 Al₂O₃의 함량은 30-50 wt%가 CF₄분해에 적절한 것으로 평가되었다. Fan 등(2008)에 따르면 CF₄는 C-F의 결합에너지가 543 kJ/mol로 매우 안정적이어서 분해를 위해서는 아주 높은 반응온도가 필요하다고 하였다. 또한 CF₄를 Al₂O₃로 분해 반응한 결과 CO₂와 AlF₃가 발생되며 반응온도가 높아짐에 따라 금속산화물의 활성이 나타나면 특히 Al₂O₃의 경우 900°C에서 초기 활성이 높다고 하였으며 반응온도가 증가됨에 따라 활성이 낮아진다고 보고하였다. 본 연구에서도 SA30과 SA50은 900°C에서 초기 활성에 매우 높았으며 1000°C에서 완전 분해되어 Fan 등(2008)의 연구 결과와 일치함을 보여주었다. 본 연구와는 달리 Song 등(2011)은 전력을 변화하여 교류 전원을 인가하여 발생된 아크 플라즈마를 이용하여 PFCs의 분해 연구를 수행하였는데, 수소를 첨가한 것과 첨가 하지 않은 것에 대한 CF₄의 분해효율은 전력 0.4 Kw와 50 ml/min에서 약 20%와 약 10% 미만으로 나타나 본 연구에서의 CF₄ 분해 효율이 매우 우수한 것으로 나타났다.

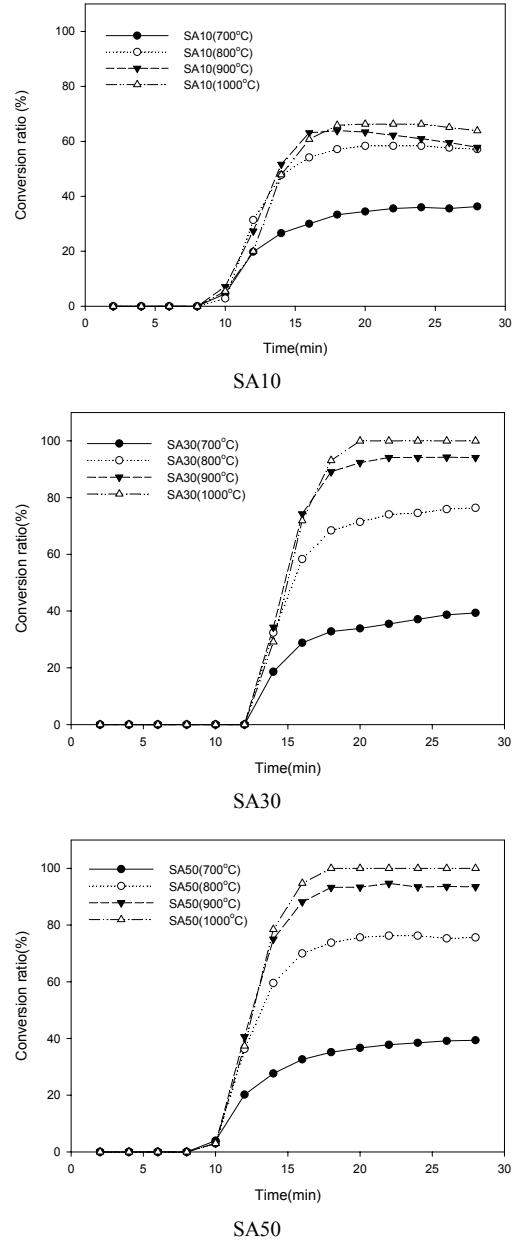


Fig. 4. Conversion ratio by SA loading at different reaction temperatures.

3.3. 표면분석

마이크로파 조사로부터 SA가 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위하여 SA의 표면구조변화를 XRD로 분석하였으며 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 본 연

구에서 사용한 Al_2O_3 의 XRD 패턴으로 $\gamma-Al_2O_3$ 의 결정체를 가지고 있다. Fig. 5(b)와 (c)는 $1000^\circ C$ 에서 반응 후 SA30과 SA50의 XRD 패턴이다. SA30과 SA50은 $1000^\circ C$ 에서 CF_4 의 분해효율이 100%로서 Fig. 5(b)와 Fig. (c)는 동일한 XRD 패턴을 가지나 반응 전의 Al_2O_3 와는 다른 패턴을 가짐을 알 수 있었다. 특히 Fig. 5(b)와 (c)에서는 $\gamma-Al_2O_3$ 가 $\alpha-Al_2O_3$ 를 전환되었음을 알 수 있었으며 반응 후 2θ 값이 25° 와 53° 에서 AlF_3 의 XRD 피크가 확인되어 CF_4 가 CO_2 와 AlF_3 로 분해되었음을 알 수 있었다. Fan 등(2008)은 3몰의 CF_4 가 2몰의 Al_2O_3 와 반응하여 3몰의 CO_2 와 4몰의 AlF_3 를 생성한다고 하여 본 연구의 결과와 일치함을 보여 주었으며 CF_4 의 분해 과정에서 반응온도가 고온일 경우 $\gamma-Al_2O_3$ 의 α 상 변화가 점차 빠르게 진행되어 쉽게 활성을 잃게 된다고 보고 하였다. 또한 Xua 등(2007)은 CF_4 가 산소와 반응하여 CO_2 와 2몰의 F_2 를 생성하며 이 때 깎는 자유 에너지는 494 kJ/mol 이며 CF_4 의 가수분해 시 $\gamma-Al_2O_3$ 촉매로는 반응온도에 따라 AlF_3 또는 $\alpha-Al_2O_3$ 로 변화한다고 보고 하였다.

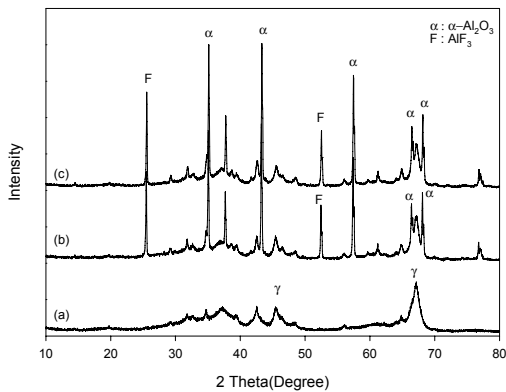


Fig. 5. XRD patterns of (a) Al_2O_3 and (b) SA30, (c) SA50 after CF_4 decomposition at $1000^\circ C$.

4. 결론

본 연구는 CF_4 를 분해하기 위해 SA를 Al_2O_3 의 함량별로 10 wt%, 30 wt%, 50 wt%로 제조 후 마이크로파를 열원으로 하여 분해온도 $700-1000^\circ C$ 의 구간에서 분해실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

CF_4 는 매우 안전한 화합물로 분해 시 고온이 필요하여 본 연구에서 사용한 마이크로파는 조사 후 6분 내에 $1000^\circ C$ 의 분해온도를 얻을 수 있어 매우 효과적인 열원이었다. CF_4 의 DREs 비교 시 분해온도 $700^\circ C$ 에서는 SA간에 제거효율이 차이가 없었으며 $900^\circ C$ 에서는 SA30, $1000^\circ C$ 에서는 SA30, SA50이 99.9% 이상의 DREs를 나타내었다. 또한 CF_4 가 CO_2 로 전환되는 비율을 평가한 결과 SA10은 분해온도별 CO_2 전환율이 낮았으며 SA30과 SA50에서는 $900^\circ C$ 에서는 약 94% $1000^\circ C$ 에서는 완전 분해됨을 보여 주었다. 따라서 분해온도가 $1000^\circ C$ 에서 Al_2O_3 의 함량은 30 wt%, 50 wt%인 SA30과 SA50이 CF_4 분해에 적절한 것으로 평가되었다. CF_4 의 분해기전은 $3CF_4 + 2Al_2O_3 = 3CO_2 + 4AlF_3$ 로 CO_2 의 발생량은 CO_2 전환율로 확인하였으며 AlF_3 는 XRD 분석을 통해 2θ 값이 25° 와 53° 에서 XRD 피크를 가짐을 확인하여 CF_4 가 CO_2 와 AlF_3 로 전환되어 분해됨을 알 수 있었다.

본 연구는 발열체인 SiC에 순수 Al_2O_3 를 혼합하여 혼합 촉매를 사용하여 CF_4 를 마이크로파를 이용하여 열분해하였다. 그러나 Al_2O_3 의 초기 활성 및 열적 안정성을 높이기 위해 Mg, P, Ba 등의 금속 보조제를 합침하고 Al_2O_3 를 개질화하여 보다 낮은 온도에서 CF_4 를 열분해할 수 있는 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

참고 문헌

- El-Bahy, Z. M., Ohnishi, R., Ichikawa, M., 2003, Hydrolysis of CF_4 over alumina-based binary metal oxide catalysts, *Appl. Catal. B-Environ.*, 40(2), 81-91.
- Fan, J., Xu, X. F., Niu, X.-J., 2008, Decomposition of CF_4 over Al_2O_3 -based metal oxides, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 24(7), 1271-1276.
- Han S, H., 2010, Large scale treatment of PFCs gases using a thermal plasma scrubber, Master Dissertation, Inha University, Seoul, Korea.
- Kim, K. T., Kim, Y. H., Cha, M. S., Song, Y. H., Kim, S. J., Ryu, J. I., 2004, Decomposition characteristics of PFCs for various plasma discharge methods in dielectric barrier discharge, *J.KOSAE*, 20(5), 625-632.
- Kogoma, M., T. Tanka, K., 2002, PFCs abatement system by the atmospheric pressure glow plasma, *Proc. 8th*,

- Int. Sym. High pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Puhajarve, Estonia, 303-307.
- Song, C. H., Park, D. W., Shin, P. K., 2011, Decomposition characteristics of perfluorocompounds(PFCs) gas through gliding arc plasma with hydrogen gas, J of KIIEE, 25(4), 65-70.
- Sun, J. W., Park, D. W., 2002, CF₄ Decomposition by thermal plasma processing, Korean J, Chem, Eng., 20(3), 476-481.
- Xie, H. D., Sun, B. and Zhu, X., 2009, Abatement of perfluorocompounds with microwave plasma in atmospheric pressure environment, J. Hazard, Mater., 168, 765-769.
- Xua, X. F., Jeon, J. Y., Choi, M. H., Kim, H. Y., Choi, W. C., Park, Y. K., 2007, The modification and stability of γ -Al₂O₃ based catalysts for hydrolytic decomposition of CF₄, J. Mol. Catal A-Chem., 266(1-2), 131-138.
- Yu, S. J., Chang, M. B., 2001, Oxidative conversion of PFC via plasma processing with dielectric barrier discharges, Plas. Chem. Plas. Proc., 21(3), 311-327.