

과불화합물(PFCs) 가스 처리를 위한 고효율 열플라즈마 스크러버 기술 개발 동향

박현우 · 차우병* · 엄성현**,[†]

LG전자 소재/생산기술원, *(주)플라즈마텍, **고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
(2017년 12월 18일 접수, 2017년 12월 28일 심사, 2018년 1월 2일 채택)

Highly Efficient Thermal Plasma Scrubber Technology for the Treatment of Perfluorocompounds (PFCs)

Hyun-Woo Park, Woo Byoung Cha*, and Sunghyun Uhm**,[†]

Materials & Production engineering Research Institute, LG Electronics, Pyeongtek-si 17709, Korea

*Plasma Technology Co. Ltd., 175, Anseong-si 17557, Korea

**Plan Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin-si 17180, Korea

(Received December 18, 2017; Revised December 28, 2017; Accepted January 2, 2018)

초 록

반도체 및 디스플레이 제조공정 중에 화학기상증착(CVD), 식각(etching), 세정(cleaning) 공정에서 배출되는 과불화합물(PFCs)을 포함한 폐 가스 처리를 위해서 POU (point of use) 가스 스크러버 시스템을 도입하여 사용하고 있다. 과불화합물은 지구온난화 지수(GWP, global warming potential)와 대기 중 자연분해되는 기간(lifetime)이 CO₂에 비해 수천 배 높은 온실가스로 분류되어 있으며, 과불화합물의 열분해를 위해서는 3,000 K 이상의 고온이 요구되는 것이 일반적이다. 이러한 특징 때문에 과불화합물을 효과적으로 제어하기 위한 방법으로 열플라즈마 기술을 도입하고자 하는 노력들이 진행되어 왔으며, POU 가스 스크러버 기술을 개발하여 산업적으로 이용하고자 하였다. 열플라즈마 기술은 플라즈마 토치 기술, 전원공급장치 기술 및 플라즈마 토치-전원공급장치 매칭 기술 최적화를 통해 안정적으로 플라즈마 발생원을 유지시키는 것이 중요하다. 또한, 과불화합물 고효율 처리를 위한 고온의 플라즈마와 폐 가스의 효과적인 혼합이 주요 기술요인으로 확인되었다. 본 논문에서는 반도체 및 디스플레이 공정 폐 가스 처리를 위한 후처리 공정에 대한 기술적 정보를 제공함과 동시에 POU 플라즈마 가스 스크러버에 대한 기술개발 동향을 파악함으로써 향후 연구개발이 요구되는 핵심사항에 대해 논의하고자 한다.

Abstract

POU (point of use) scrubbers were applied for the treatment of waste gases including PFCs (perfluorocompounds) exhausted from the CVD (chemical vapor deposition), etching, and cleaning processes of semiconductor and display manufacturing plant. The GWP (global warming potential) and atmosphere lifetime of PFCs are known to be a few thousands higher than that of CO₂, and extremely high temperature more than 3,000 K is required to thermally decompose PFCs. Therefore, POU gas scrubbers based on the thermal plasma technology were developed for the effective control of PFCs and industrial application of the technology. The thermal plasma technology encompasses the generation of powerful plasma via the optimization of the plasma torch, a highly stable power supply, and the matching technique between two components. In addition, the effective mixture of the high temperature plasma and waste gases was also necessary for the highly efficient abatement of PFCs. The purpose of this paper was to provide not only a useful technical information of the post-treatment process for the waste gas scrubbing but also a short perspective on R&D of POU plasma gas scrubbers.

Keywords: PFCs, thermal plasma, POU gas scrubbers, HF, energy efficiency

1. 서 론

반도체 및 디스플레이 제조공정 중에 화학기상증착(CVD : chemical vapor deposition), 식각(etching), 세정공정(cleaning)에서 사용되는 과

불화합물(PFCs : perfluorocompounds)을 포함한 혼합 폐 가스는 다양한 온실가스 및 유해 대기오염물질로 구성되어있다. 주로 사용되는 반도체 및 디스플레이 공정가스 종류로는 CF₄, C₂F₆, C₃F₈, NF₃, SF₆, CHF₃, CH₃F 등과 같은 PFCs를 포함한 SiH₄, Si(OC₂H₅)₄ (TEOS : tetraethyl orthosilicate), SiF₄, NH₃, N₂O, BCl₃, PH₃, AsH₃, TiCl₄, ClF₃, H₂, F₂, HF, BF₃, HCl 등 다양한 조성의 가스들이 혼합되어 있다[1]. 특히, PFCs 가스는 지구온난화 지수(GWP : global warming potential) 및 대기 중에서 자연분해되는 기간(lifetime)이 CO₂에 비해 매우 높은

[†] Corresponding Author: Plan Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin-si 17180, Korea
Tel: +82-31-330-7494 e-mail: electrik@iae.re.kr

Table 1. Global Warming Potential (GWP) and Lifetime of Major Greenhouse Gases

Type of greenhouse gases	Lifetime (year)	Global warming potential (GWP)
CO ₂	50-200	1
CF ₄	50,000	6,500
CHF ₃	250-390	11,700
C ₂ F ₆	10,000	9,200
C ₃ F ₈	2,600-7,000	7,000
C ₄ F ₈	3,200	8,700
SF ₆	3,200	23,900
NF ₃	50-740	8,000
CH ₄	12	21
N ₂ O	120	310

것으로 알려져 있다. CO₂의 GWP는 1이며, lifetime은 약 50~200년인 반면 CF₄에 경우 lifetime은 50,000년, GWP는 6,500으로 CO₂에 비해 수천 배 높은 GWP와 lifetime을 나타낸다. Table 1은 각각의 온실가스에 대한 lifetime과 GWP를 정리하였다[2].

지구 온난화 효과를 최소화하기 위하여 선진 산업 국가들은 교토의 정서(Kyoto Protocol)를 통해 온실가스 배출량을 2008년에서 2012년까지 1990년 수준과 비교하여 5.2% 감축하기로 하였으며 이에 대한 적용 기간을 2020년까지 연장하기로 합의하였다. 2007년 인도네시아 발리에서 폐막된 제13차 유엔기후변화협약 당사국 총회에서 채택된 상제 협약 규칙인 발리로드맵(Bali Roadmap)을 통해 2013년부터 대부분의 산업 국가는 온실가스 감축의무를 가지고 현재 온실가스 감축 노력을 진행하고 있다. 또한 프랑스 파리에서 열린 2015년 제21차 유엔 기후변화협약 당사국총회에서는 파리협정(Paris Agreement)을 통해 2020년 만료 예정인 기존 교토의정서 체제를 대체하는 새로운 지구온난화 대응방침을 합의하였으며, 세계 온실가스 배출량의 90% 이상을 차지하는 195개국에 협정에 참여하였다. 파리협정에서는 장기적인 목표를 제안함으로써 산업화 이전 대비 지구 평균기온 상승을 2 °C 보다 낮은 수준으로 유지하기로 합의하였다[3]. 이로써 우리나라는 2030년 온실가스 배출 전망치 대비 37% 감축안을 발표하고 지속적인 온실가스 감축노력을 진행할 예정이다.

국내 온실가스 배출 현황은 1990년에서 2013년까지의 통계자료를 확인한 결과, 온실가스 배출량이 292.3 백만톤CO₂eq.에서 694.5 백만톤CO₂eq.까지 꾸준히 증가되는 추세를 나타내었다. 산업별로는 에너지 산업에 경우 2013년 606 백만톤CO₂eq.로 가장 많은 부분을 차지하였으며, 산업공정에서 52.6 백만톤CO₂eq.로 에너지 산업 다음으로 많은 온실가스를 배출하는 것으로 파악되었다. 온실가스 종류별로는 CO₂가 대부분을 차지하고 있으며, PFCs, HFCs, SF₆ 등과 같은 온실가스는 2012년 전체 온실가스 배출량에 2.7%를 차지하고 있으나, Table 1에서 언급한 것과 같이 지구온난화 기여도가 매우 큰 물질이기는 하나, CO₂에 비해 배출되는 현상이 한정되어 있어 이를 보다 효율적으로 제어할 수 있다는 특징이 있다.

이와 같이 국제적인 온실가스 배출 규제에 발맞추어 국내에서도 온실가스 저감 노력을 진행하고 있으며, 산업계에서도 자발적으로 현장에서 배출되는 대기오염물질을 제어함으로써 산업의 지속가능성 확보와 산업현장 주변 주거환경에 민원발생을 최소화하기 위해서 각 반도체 및 디스플레이 제조사업장에서는 가스 스크러버 기술을 도입하

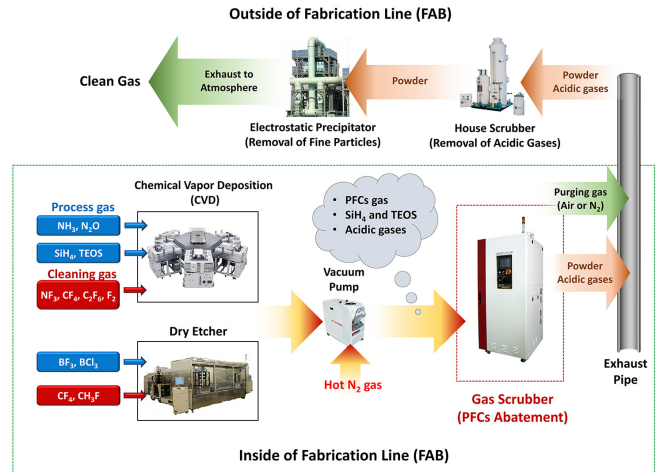


Figure 1. Schematic diagram of the post-treatment process for waste gas exhausted from the semiconductor and display manufacturing plant.

여 운전 중에 있으나, 지속적인 환경 설비에 대한 기술고도화와 기존에 사용된 방법의 한계점을 극복하기 위한 새로운 기술 도입을 요구하고 있는 실정이다. 따라서 본 논문에서는 반도체 및 디스플레이 공정에서 배출되는 온실가스를 포함한 공정 폐 가스 처리를 위한 후처리 공정 기술에 대한 정보를 제공하고자 하며, 후처리 공정 중에서도 PFCs 같은 온실가스 처리를 위한 플라즈마 가스 스크러버 기술에 대해 중점적으로 논의하고자 한다.

2. 반도체 및 디스플레이 공정 폐 가스 처리를 위한 후처리 공정

앞서 언급한 것과 같이 국제사회의 온실가스 배출규제에도 불구하고 PFCs는 비활성, 불연성, 무독성 등의 장점으로 인해 반도체 및 디스플레이 산업에서 반드시 필요한 물질로써 사용되고 있으며, 현재 이를 대체하기 위한 노력도 병행 중에 있다[4]. 이들 산업현장에서는 국제사회 온실가스 배출규제 대응 및 친환경 공정 실현을 위해서 자체 목표를 설정하여 공정 폐 가스 처리를 위한 후처리 시스템을 도입하여 가동 중에 있다.

Figure 1은 반도체 및 디스플레이 산업에서 배출되는 PFCs 가스를 포함한 공정 폐 가스 처리를 위한 일반적인 후처리 공정개념도를 나타내었다. CVD 및 etching 공정에서 사용된 후 배출되는 폐 가스는 진공 펌프를 통해 배출되는데, 이때 폐 가스는 고온에 질소 gas와 혼합하여 외부로 배출된다. 이는 공정 폐 가스에 포함된 SiH₄, TEOS 등과 같은 가스상 물질이 저온에서 미세입자(powder) 형태로 전환되는 것을 방지하고 진공펌프 내부에 powder 막힘 현상을 억제하기 위하여 고온에 질소 가스를 혼합하게 된다. 일반적으로 CVD 및 etching 공정에서 사용되는 가스 유량은 10 LPM 이하의 소량이지만, 진공 펌프에 투입되는 질소 gas와 혼합됨으로써 진공펌프 후단에 배출되는 공정 폐 가스 유량은 약 50~100 LPM까지 증가되는 경향성이 있다. 다양한 종류에 대기오염물질이 혼합된 폐 가스 처리를 위하여 진공펌프 후단 가스 스크러버 시스템을 적용하여 사용되고 있으며, 이러한 제조 라인(FAB) 내에 설치된 가스 스크러버를 통상적으로 POU (point of use) 가스 스크러버라 한다[5]. POU 가스 스크러버에 경우 일반적으로 열분해와 습식 처리를 통해 PFCs, 산·염기 및 powder를 제거하는

Table 2. Advantages and Weakness for Different Type of POU Gas Scrubber

Scrubber type	Advantages	Weakness
Thermal-wet type (Electric heater)	Low installation cost Low energy consumption Most developed Simple process Existing utility lines can be used	Limitation of electric heater lifetime Low treatment capacity Insufficient DRE of CF ₄ and SF ₆ Rapid erosion of electric heater at over 900 °C
Burn-wet type (LNG burner)	Most developed High DRE of PFCs High treatment capacity	High energy consumption Concern of NO _x emission Powder accumulation Concern of explosion and fire hazard Need extra fuel line High investment for utility lines Insufficient DRE of CF ₄
Plasma-wet type (Thermal plasma torch)	High DRE of PFCs High treatment capacity Existing utility lines can be used Easy to start up and shut down	Need development and optimization for plasma torch and power supply (new technology) High energy consumption Limitation of electrodes lifetime

목적을 가진다. POU 가스 스크러버 시스템에서 사용되는 열에너지 공급방식으로는 전기히터, 직/간접 가열 소각 및 열플라즈마 방식이 도입되어 사용되고 있다. 상업화된 PFCs 제거용 POU 가스 스크러버의 처리 용량은 약 150~600 LPM으로 열에너지 공급 방식 및 제조사별 제품에 따라 차이가 있으며, 제조설비에서 배출되는 PFCs 초기 농도는 수백에서 최대 10,000 ppm 이상으로 FAB조건에 따라 차이가 있다. POU 가스 스크러버 방식은 처리 대상인 PFCs 가스 조성에 따라 적용 방식에 차이가 있으며, CF₄에 경우 화학적으로 매우 안정한 물질로써 SF₆, NF₃와 비교하여 매우 높은 분해 온도를 요구하는 특징이 있다. 이전 논문에서는 CF₄ 분해를 위한 온도를 열역학 계산 프로그램(Factsage, CRCT and GTT-Technologies)을 이용하여 계산한 결과 약 3,500 K 이상의 온도가 필요한 것으로 확인되었으며, 이는 SF₆ (2,000 K), NF₃ (1,300 K)와 비교하였을 때 많은 양의 열에너지 공급이 필요함을 알 수 있다[6]. 따라서 POU 가스 스크러버에 공급되는 에너지 소비량을 고려하여 일부 공정에서는 CF₄ 처리효율을 90% 이하로 운전되는 실정이다. 가스 스크러버 시스템에서는 PFCs를 포함한 혼합 폐 가스를 열분해 처리하고 열분해 과정에서 발생하는 HF를 포함한 산성 가스의 중화 처리를 통해 이를 무해화하는 것을 기본으로 한다. 가스 스크러버에서 처리하지 못하는 일부 산성 가스 및 powder는 POU 가스 스크러버 이후 배기 라인을 통해 FAB 외부로 배출되는데, 이때 산성 가스에 의한 배기라인 내부 부식 및 powder에 의한 막힘 현상을 방지하기 위하여 다량의 공기 또는 질소 가스를 혼입하여 외부로 배출한다. 이러한 배기라인 내부 부식과 powder 막힘 현상은 빈번한 배기라인 교체주기를 유발하고 이로 인한 유지보수 비용이 증가되는 문제점을 가지고 있다. 따라서 POU 가스 스크러버의 최적화를 통해 산성 가스와 powder의 완전 처리가 또 하나의 중요한 기술적 과제로 부각되고 있다. 외부로 배출된 잔류 산성 가스는 FAB 외부에 설치된 산성 가스 제거용 스크러버에서 추가적으로 이를 처리하고 powder는 전기집진기를 이용하여 처리하고 있다. 이와 같은 후처리 공정 구성은 반도체 및 디스플레이 제조업체 또는 공정에 따라 차이가 있다.

최근 반도체 생산라인에서는 300 mm 웨이퍼를 기반으로 생산이 진행되고 있으나 향후 450 mm 이상의 웨이퍼 기반 반도체 생산을 목표로 개발이 진행되고 있어 추후 공정 폐 가스 배출량이 증가할 것으로 예측된다. 또한 반도체 산업 성장이 뚜렷함에 따라 국내외 반도체

업체 신규 라인 증설이 진행되고 있어 이에 따른 반도체 산업 관련 POU 가스 스크러버 시장이 확대될 것으로 전망되고 있다. 따라서 반도체 제조공정 폐 가스 처리를 위한 POU 가스 스크러버 및 후처리 공정은 반도체 산업 성장에 따라 점점 더 중요한 설비로써 부각되고 있다. 그뿐만 아니라 빠르게 성장하는 반도체 생산장비 기술수준과 발맞추어 POU 가스 스크러버를 포함한 후처리 공정에 성능개선 및 기술 고도화가 중요한 요인이 될 것으로 판단되며, 특히 폐 가스 처리 용량 증대, PFCs 처리 효율 향상, 에너지 소비량 절감 및 부가적으로 발생하는 2차 오염물질(HF 및 powder) 원천 제어기술이 중요한 요인으로 판단된다.

이러한 전체 후처리 공정에서도 반도체 및 디스플레이 생산장비에서 배출되는 혼합 폐 가스를 효과적으로 제어하기 위한 POU 가스 스크러버는 다른 후처리 공정에 비해 해결해야 하는 기술적 과제들이 많다. 특히 PFCs를 포함한 HF, powder의 복합 폐 가스 고효율 완전 처리 기술은 많은 기술적 과제를 가지고 있다. 이러한 기술적 한계점을 극복하기 위해서 플라즈마 가스 스크러버 방식이 도입되기 시작하였으며, POU 가스 스크러버에 대한 보다 구체적인 내용은 다음 장에서 논의하고자 한다.

3. POU 가스 스크러버 시스템

반도체 및 디스플레이 제조공정에서 사용되는 POU 가스 스크러버 종류는 화학적으로 안정한 PFCs 처리를 위한 열에너지 공급 방식에 따라 분류될 수 있다. 크게는 3가지 방식이 있으며, 전기 히터를 이용한 열분해 방식(thermal-wet type), 직/간접 가열 소각 방식(burn-wet type), 열플라즈마 방식(plasma-wet type)으로 분류된다. 각각의 가스 스크러버 방식에 따른 장·단점은 Table 2에 정리하였다.

Thermal-wet type에 경우 전기 히터의 높은 열 전달 효율을 이용하여 에너지 소모를 최소화할 수 있으며, 다른 방식과 비교하여 간단한 시스템 구조를 가지고 있어 장비 운용 및 설치 비용에 장점을 가지고 있다. 반면, 전기 히터를 이용한 열에너지 공급 방식에는 한계성이 있어 비교적 낮은 온도에서 분해되는 NF₃ 제거에는 효과적이지만, 고온에서 분해되는 CF₄와 SF₆ 제거에는 어려움이 있다. 이로 인해 폐 가스 처리량 및 PFCs 제거 효율 향상의 기술적 한계점으로 현장에서는 제한적으로 사용되고 있는 실정이다.

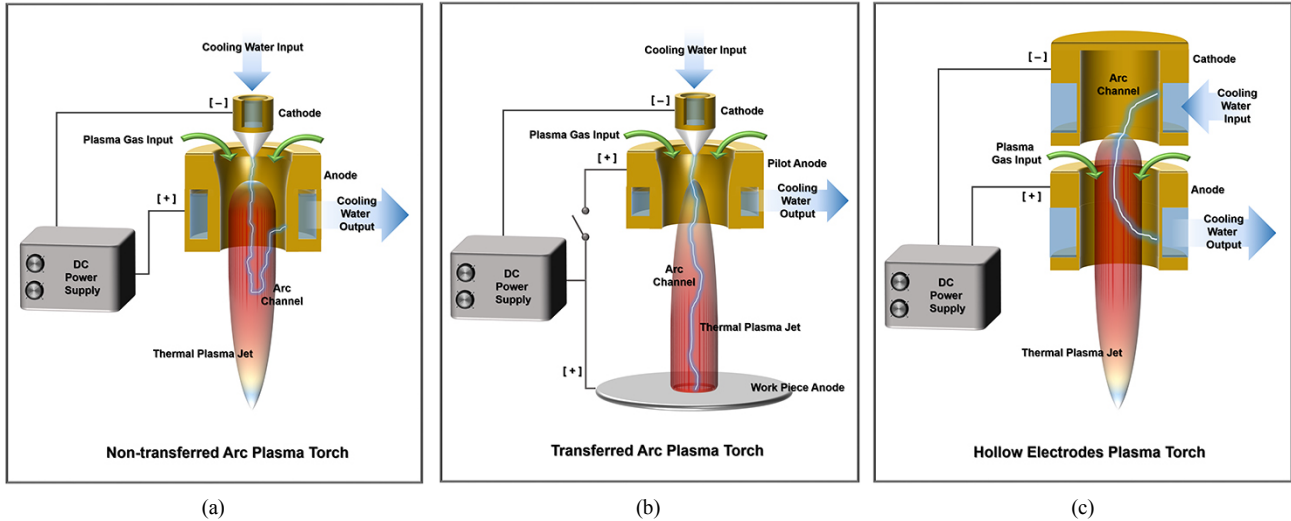


Figure 2. Schematic diagram of the plasma torch geometry: (a) non-transferred plasma torch, (b) transferred plasma torch, and (c) hollow electrodes plasma torch.

Thermal-wet type에 기술적 한계점을 극복하기 위해서 도입된 방식이 burn-wet type이다. Burn-wet type은 버너를 이용하여 연료를 연소 시킴으로써 발생하는 열에너지를 이용하여 PFCs를 열 분해하는 방식이며, 이에 따라 LNG 연료 공급 라인이 필수적으로 요구된다. Burn-wet type에 경우 thermal-wet type에서 가지는 한계점인 PFCs처리 효율과 처리량을 향상할 수 있으며, 90% 이상에 PFCs 제거 효율을 달성할 수 있다. 반면 많은 양에 연료를 사용하게 됨에 따라 에너지 소모량이 크고 연소에 의해 발생하는 질소산화물(NO_x)이 중요한 문제점으로 지적된다[1]. 또한 가스 연료의 폭발 위험성 및 연소 불안정에 의한 위해 요인이 상존함으로써 고가에 반도체 제조공정에 미치는 위험성이 가중되는 문제점도 존재한다. 특히 burn-wet type에서도 마찬가지로 CF_4 제거에는 한계점이 확인되었으며, 이러한 이유 중에 하나는 연소를 위해 사용되는 탄화수소계 연료에 탄소 성분이 열분해 과정에서 불소와 결합하여 CF_4 를 재생성함으로써 처리 효율 및 에너지 효율을 감소시키는 특성이 있다.

앞서 두 가지 방법에서 언급된 처리 효율, 처리량, 부산물 발생 문제, 그리고 CF_4 제거 효율 한계점을 극복하기 위해서 제안된 방법이 plasma-wet type이다. 열플라즈마는 음극과 양극으로 구성된 2개 이상의 전극에 개시 전압(ignition voltage)을 인가함으로써 아크를 발생시키고 이를 플라즈마 발생 가스를 이용하여 고온의 플라즈마 제트를 형성하는 방식으로써, 열플라즈마 제트 중심부 온도는 10,000 K 이상, 제트 외면 온도는 1,000~3,000 K 이상으로 고온의 열분해 영역을 효과적으로 형성할 수 있는 장점을 가지고 있다[7]. 일반적으로 많이 사용되는 열플라즈마 토치 종류로는 비이송식(non-transferred), 이송식(transferred), 공동형(hollow electrodes)이 있으며, 이에 대한 토치 형상을 Figure 2에 나타내었다. 이와 별도로 RF (radio frequency) 플라즈마 방식 역시 열플라즈마를 형성하는 방법 중에 하나이지만, 이는 대기압에서 열플라즈마 제트를 안정적으로 형성하기에는 어려움이 있으므로, POU 가스 스크러버에서는 사용되지 않는다. Figure 2에서 나타낸 3가지 플라즈마 토치 방식 중에 POU 가스 스크러버에서 가장 많이 사용되는 방식은 비이송식 방식이며, 이는 button type 음극과 양극 노즐로 구성되어 있다. 플라즈마 토치 외부로 형성되는 플라즈마 제트 영역에 폐 가스를 주입하여 고온에 플라즈마 영역과 혼합 시킴

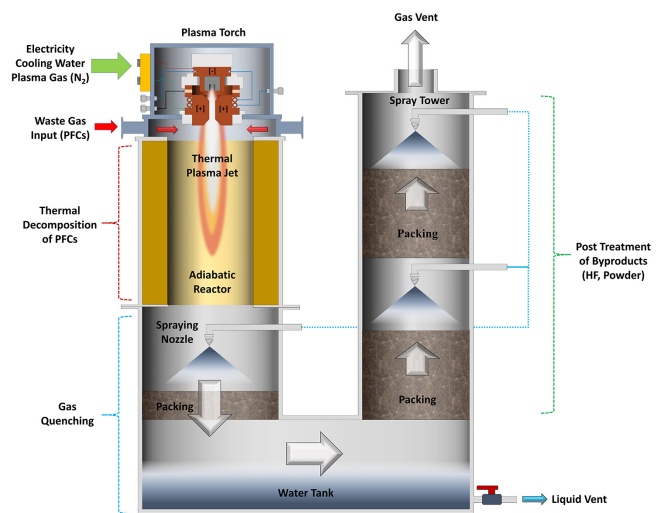


Figure 3. Schematic diagram of conventional plasma-wet type POU gas scrubber for PFCs abatement.

으로써 PFCs 가스를 열 분해하는 단계로 구성되어 있다. 반면, 이송식 플라즈마 토치에 경우는 플라즈마 토치 내부에서 형성된 아크를 토치 외부 전극까지 아크를 이송시키는 특징이 있으며, 이 방식에 경우 플라즈마 용접 및 절단기에 많이 사용되고 있으나 가스처리 용도로 사용하기에는 안정적인 아크 형성에 어려움이 있으므로 사용되지 않는다. 공동형 플라즈마 토치에 경우 두 개의 원통형 전극 사이로 플라즈마 가스를 투입하여 플라즈마 제트를 형성하며, 상대적으로 아크 채널을 길게 형성함으로써 넓은 플라즈마 제트를 형성할 수 있는 특징을 가지고 있다. 또한 비이송식과 이송식 플라즈마 토치와 비교하여 불활성 플라즈마 발생 가스 외에도 산소, 수소 및 공기 등의 다양한 가스를 플라즈마 발생 가스로 사용할 수 있는 장점이 있다.

Figure 3에서는 비이송식 열플라즈마를 이용한 POU 가스 스크러버 개념도를 나타내었다. POU 플라즈마 스크러버 구성은 플라즈마 시스템(플라즈마 토치 및 전원공급장치), 열분해 반응기, 가스 냉각부, 수조, 습식 스프레이 타워로 구성된다. 일반적으로 POU 가스 스크러버

Table 3. Experimental Results for Different Type of Plasma Scrubber Using Non-thermal Plasma

Ref.	Type of plasma	Electric input power	Total gas flow rate	Operating pressure	Inlet concentration of PFCs	DRE	Energy efficiency	Additives
[10]	Microwave discharge	1 kWh	0.375 L/min	0.324 Torr	CF ₄ (15%)	92.2%	139 mmol/kWh	O ₂ (29%) H ₂ (29%)
			0.275 L/min	0.286 Torr	CHF ₃ (18.2%)	99.9%	134 mmol/kWh	O ₂ (22%) H ₂ (22%)
[11]	Microwave discharge	1.95 kWh	10.6 L/min	43.6 Torr	C ₂ F ₆ (9.4%)	99.6%	1,363 mmol/kWh	O ₂ (56.3%) CH ₄ (34%)
[12]	Microwave discharge	0.5 kWh	0.4 L/min	6 Torr	C ₂ F ₆ (50%)	100%	1,071 mmol/kWh	O ₂ (50%)
[13]	Inductively coupled plasma (ICP)	1.2 kWh	0.373 L/min	0.3 Torr	CF ₄ (31%)	100%	258 mmol/kWh	O ₂ (49%)

에서는 플라즈마를 발생시키기 위한 가스로 질소를 이용하며, 질소 가스로 형성된 고온의 플라즈마 제트와 폐 가스를 열분해 반응기 내부에서 혼합하는 방식으로 운전된다. 고온의 열플라즈마 제트와 상대적으로 온도가 낮은 폐 가스는 열분해 반응기 내에서 상호 열 교환되어 PFCs 열분해를 유도한다. PFCs 가스는 열분해 과정에서 분해와 재결합이 동시에 진행되기 때문에 처리 효율 및 에너지 효율을 향상시키기 위하여 반응 물질을 열분해 반응기 내부로 주입한다. 가장 많이 사용되는 반응물로는 공기와 물을 주입하는데 다음과 같이 주입된 반응물에 의해 PFCs에 포함된 불소 성분은 HF로 전환되고, 이는 PFCs의 재결합을 방지하는 역할을 한다. 이렇게 형성된 HF는 스프레이 타워에서 주입되는 중화제(NaOH 또는 Ca(OH)₂)에 의해서 제거된다. POU 플라즈마 스크러버에서 중요한 기술적 요인은 안정적인 플라즈마 형성과 고온의 플라즈마 제트와 폐 가스의 효과적인 혼합 그리고 부가적인 오염물질 제어기술 등이 있다. 이와 같은 기술적 요인들을 해결하기 위해서 1990년대 초부터 저온플라즈마와 열플라즈마를 이용한 POU 가스 스크러버 개발 연구가 활발하게 진행되어져 왔으며, 다음 장을 통해 플라즈마 기술 기반 스크러버 연구개발 동향을 정리하고 이를 바탕으로 앞으로 중점적으로 진행되어야 하는 기술적 요인들을 논의하고자 한다.

4. POU 플라즈마 가스 스크러버 연구개발 동향

1990년대 초부터 개발이 시작된 플라즈마 기술기반 POU 가스 스크러버는 진공펌프 후단에 설치되는 상압용 플라즈마 스크러버와 진공펌프 전단에 설치되는 저압용 플라즈마 스크러버 방식의 두 가지 방법에 대한 연구개발이 진행되었다. 진공펌프 전단에서는 상대적으로 작은 폐 가스 처리를 위한 저온플라즈마 방식을 도입하여 낮은 에너지를 소모량으로 PFCs 분해를 목적으로 진행되었다. Table 3에서는 앞서 연구된 저압용 POU 플라즈마 스크러버 방식에 따른 PFCs 제거 효율 결과를 정리하였다. 진공펌프 전단에 사용되는 저온플라즈마 발생원으로는 주로 microwave와 ICP (inductively coupled plasma)를 이용하였으며, 이러한 플라즈마 발생원은 상압보다는 저압에서 효과적으로 플라즈마를 발생시킬 뿐 아니라 넓은 플라즈마 영역을 형성하여 효율적으로 PFCs를 분해할 수 있는 장점을 가지고 있다. 앞선 연구에서 진행된 저압용 POU 플라즈마 스크러버 처리 용량은 일반적으로 1 LPM 이하의 매우 작은 처리량과 고농도의 PFCs를 처리하는 것을 특징으로 한다. 또한 플라즈마 발생가스에는 다량의 반응물(O₂ 또는 H₂)이 포함되어 있으며, 이들 반응물과 PFCs는 저온플라즈마 영역에

서 다양한 부산물로 전환됨으로써 제거된다. 저압용 POU 플라즈마 스크러버의 운전 압력은 약 0.3~6 Torr이며, PFCs 처리 효율은 95% 이상의 매우 높은 제거 효율 특성을 확인할 수 있다[8-11]. POU 플라즈마 스크러버에 성능을 비교분석하기 위하여 에너지효율을 계산하였으며, 에너지 효율(EE) 계산 수식은 아래와 같다.

$$EE(\text{mmol/kWh}) = \frac{Q_{\text{gas}} \times C_{\text{in}} \times \eta}{V_m \times P_{\text{in}}} \quad (1)$$

Q_{gas} (L/h)는 폐 가스 유량이며, C_{in} 은 초기 PFCs 농도, η 는 PFCs 제거 효율, V_m (L/mmol) 물 부피, P_{in} (kW)는 투입되는 플라즈마의 전력량을 나타낸다.

에너지 효율 계산 결과 134~1,363 mmol/kWh로 처리대상 PFCs 물질별로 차이가 있다. 반면, 다음과 같은 저압용 POU 플라즈마 스크러버에 경우 현장적용성에서 몇 가지 중요한 문제점이 확인되었으며, 그중에서 가장 중요한 문제점은 이들 POU 플라즈마 스크러버의 유지 보수 및 운전 중에 발생하는 문제점이 메인 제조 장비에 직접적으로 영향을 미치면서, 고가의 제조 장비 안정성과 이로 인한 제품 생산성 및 품질에 악영향을 줄 수 있는 한계점이 있다. 또한 이들 POU 플라즈마 스크러버에서 발생하는 부산물인 HF와 powder들이 진공 펌프에 부식과 막힘 현상을 유발함으로써 반도체 제조공정 내부 압력 변화에 영향을 줄 수 있으며, 진공 펌프 내구성을 저하시키는 문제점이 지적되었다. 이러한 문제점으로 인해 실제 현장에 도입되기에는 기술적 한계점이 확인되었으며, 이들을 대체하기 위하여 진공펌프 후단에 설치되는 상압용 POU 플라즈마 스크러버 기술개발이 진행되었다.

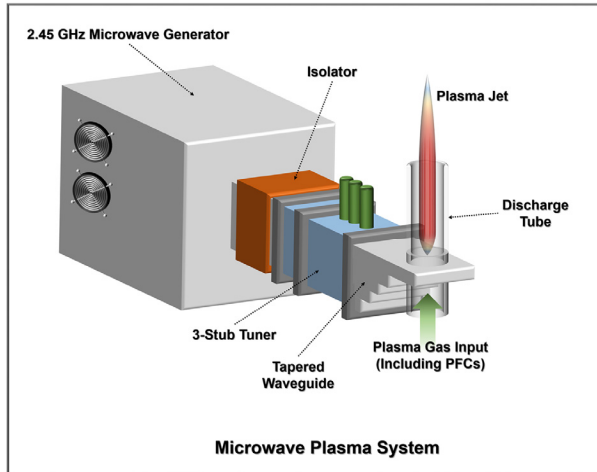
상압용 POU 플라즈마 스크러버에는 2000년대 초부터 본격적으로 기술개발이 진행되어 왔으며, 앞서 저압용 POU 플라즈마 스크러버와 달리 상압에서 안정적으로 플라즈마를 형성하고 효과적인 PFCs 제거를 위한 열플라즈마 방식이 도입되었다. Table 4에서처럼 초기 플라즈마 스크러버 개발에서는 비이송식 열플라즈마를 포함한 마이크로웨이브, 글라이딩 아크 플라즈마 방식이 제안되었다[12-14]. Microwave와 글라이딩 아크 플라즈마에 경우 PFCs가 포함된 폐 가스를 직접 플라즈마 발생 가스로 이용함으로써 열전달 효율을 극대화할 수 있으며, 이로 인해 상대적으로 높은 에너지 효율을 달성할 수 있다. 반면, 글라이딩 아크 플라즈마에 경우 PFCs를 직접 플라즈마 발생 가스로 이용하였을 경우 불소 성분에 의한 고온부식으로 전극 수명이 현저히 저하되는 문제점이 있었으며, 장치 내구성 확보에는 한계점이

Table 4. Experimental Results for Different Type of Plasma Scrubber Using Thermal Plasma

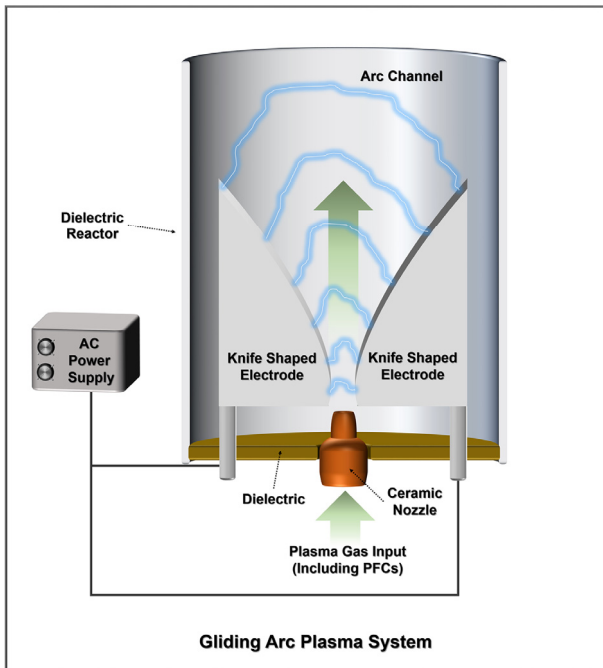
Ref.	Type of plasma torch	Electric input power	Total gas flow rate	Inlet concentration of PFCs	DRE	Energy efficiency	Additives	Note
[14]	Non-transferred plasma torch	6 kWh	15 L/min Ar balance	CF ₄ (66,000 ppm)	98%	433 mmol/kWh	H ₂ (4 L/min) O ₂ (2 L/min)	DC power supply (30 V, 200 A) Byproducts: unidentified
[15]	Gliding arc discharge	0.7 kWh	20 L/min Ar balance	CF ₄ (2,000 ppm)	95%	145 mmol/kWh	H ₂ O (18.5 mL/min)	Plasma generation with waste gas AC power supply (6 kV, 114 mA) Byproducts : CO ₂ , HF
[16]	Microwave plasma	1 kWh	35 L/min Air balance	CF ₄ (14,000 ppm)	96%	1,260 mmol/kWh	O ₂	Plasma generation with waste gas Microwave generator (f : 2.54 GHz) Byproducts : HF, CO, CO ₂ , NO _x
[7]	Non-transferred plasma torch	3 kWh	100 L/min N ₂ balance	CF ₄ (5,000 ppm)	2%	9 mmol/kWh	-	Plasma generation with waste gas DC power supply (200 V, 15 A) Byproducts : unidentified
					25%	112 mmol/kWh	H ₂ (4 L/min)	Byproducts : HF
					22%	98 mmol/kWh	O ₂ (5 L/min)	Byproducts : CO ₂ , NO ₂ , COF ₂
					5%	22 mmol/kWh	-	Byproducts: unidentified
					40%	179 mmol/kWh	H ₂ (5 L/min)	Byproducts: HF
					35%	156 mmol/kWh	O ₂ (5 L/min)	Byproducts: SO ₂ , SO ₂ F ₂ , NO ₂
					77%	344 mmol/kWh	-	Byproducts : unidentified
					96%	429 mmol/kWh	H ₂ (1 L/min)	Byproducts : HF
[17]	Non-transferred plasma torch	14.5 kWh	140 L/min N ₂ balance	CF ₄ (3,570 ppm)	93%	86 mmol/kWh	H ₂ O	DC power supply (112 V, 130 A) Byproducts : unidentified
		12.7 kWh		NF ₃ (3,570 ppm)	100%	105 mmol/kWh		Byproducts : unidentified
				SF ₆ (3,570 ppm)	98%	103 mmol/kWh		Byproducts : unidentified
				C ₂ F ₆ (3,570 ppm)	96%	101 mmol/kWh		Byproducts : CF ₄ , CO ₂
[9]	Hollow electrodes plasma torch	60 kWh	200 L/min N ₂ balance	CF ₄ (10,000 ppm)	99%	89 mmol/kWh	H ₂ (4 L/min)	DC power supply (400 V, 150 A) Byproducts : COF ₂ , F ₂ , HF, NO _x
[18]	Non-transferred plasma torch	15.5 kWh	300 L/min N ₂ balance	CF ₄ (1,000 ppm)	96%	50 mmol/kWh	H ₂ O	Plasma generation with waste gas AC power supply (f : 10 kHz) Byproducts : unidentified

확인되었다. 마이크로웨이브에 경우 별도로 전극이 없기 때문에 전극 수명에 따른 문제점은 해결할 수 있으나, 고주파의 마이크로웨이브를 발생시키는 전원공급장치를 포함한 시스템 대용량의 기술적 한계점이 확인되었다. 이러한 처리 용량 및 장치 내구성 향상에 대한 기술적 한계점을 고려하여 도입된 방식은 비이송식 열플라즈마 토치이며, 이를 활용한 대용량 POU 플라즈마 가스 스크러버 기술개발이 본격적으로 진행되었다. Table 4에서 확인할 수 있듯이 비이송식 열플라즈마 토치를 활용한 연구에서는 처리 용량 100~300 LPM까지 진행되었으며, 이는 실제 현장에서 적용 가능한 처리용량임을 확인할 수 있다 [6,7,15,16]. POU 플라즈마 스크러버 개발 연구에서는 상대적으로 분해가 어려운 CF₄를 중심으로 연구가 진행되었으며, 상대적으로 높은

처리량과 95% 이상의 PFCs 처리 효율 결과를 확인하였다. 앞서 저온 플라즈마를 이용한 연구결과와 비교하였을 때 처리 용량이 현저히 증가되는 것을 확인할 수 있으며, 이로 인한 과도한 열손실로 인해 에너지효율이 저하되는 결과를 확인할 수 있다. Table 3에서 확인된 저온 플라즈마를 활용한 CF₄ 분해에서는 에너지효율이 139~258 mmol/kWh [7,10]인 반면 Table 4에서 확인된 CF₄ 분해에서 계산된 에너지 효율은 50~86 mmol/kWh[7,14,15]로써 약 절반 이하의 에너지효율 특성을 나타낸다. 진공펌프 후단에 설치되는 POU 플라즈마 스크러버에 경우 낮은 에너지효율 특성이 확인되었지만, 메인 제조공정에 영향을 주는 문제점을 개선함으로써 현장에서는 이에 대한 요구가 지속적으로 진행되고 있다.



(a)



(b)

Figure 4. Schematic diagram of (a) microwave plasma system and (b) gliding arc plasma system.

POU 플라즈마 스크러버에서 폐 가스 처리량 증가, CF_4 처리 효율 90% 이상 달성, 부산물 생성 억제에 대해 연구개발이 집중적으로 진행되었다. 특히 이전 연구에서는 CF_4 , SF_6 , NF_3 에 대한 플라즈마 분해 과정에서 반응물 조성에 따른 부산물 발생 특성을 확인하였으며, 반응물을 투입하였을 때 PFCs 제거 효율은 그렇지 않을 때와 비교하여 약 20% 이상 향상되는 것을 확인할 수 있다. 또한 반응물로서 수소를 주입하였을 때 발생하는 부산물로는 HF만이 확인된 반면 산소를 주입하였을 때 NO_2 , N_2O , COF_2 , SO_2 , SO_2F_2 등의 다양한 부산물이 확인됨에 따라 산소 주입에 따른 부산물 발생 문제점을 확인하였다[5]. 이전 연구에서는 주로 직류 전원공급장치를 이용한 플라즈마 발생원을 주로 이용한 반면, 고전압 중주파 교류 전원공급장치(20 kV, 10 kHz)를 이용하여 PFCs 가스를 플라즈마 발생 가스로 활용한 새로운 유형

의 플라즈마 토치 개발 연구도 진행된 바 있다[16]. 이를 이용하여 CF_4 가 포함된 폐 가스를 플라즈마 토치 내부로 주입함으로써 열전달 효율을 향상시키고 이를 통해 상대적으로 저전력에서 높은 처리량을 달성할 수 있음이 확인되었다. 직류 전원공급장치를 활용한 연구에서는 14.5 kWh의 전력으로 140 LPM의 처리 용량을 달성한 반면, 교류 전원공급장치를 활용한 연구에서는 폐 가스를 토치 내부로 주입함으로써 15.5 kWh 전력 조건에서 300 LPM의 처리용량을 달성한 것을 확인할 수 있다[15,16]. 이처럼 고온의 플라즈마 제트와 상대적으로 온도가 낮은 폐 가스의 효율적인 혼합은 PFCs 제거 효율 및 에너지 효율 측면에서 중요한 요인임을 확인할 수 있다. 반면 열플라즈마를 활용한 PFCs 제거공정에서 확인된 중요한 문제점 중에 하나는 thermal NO_x 발생문제이다. 이전 연구에서는 고온의 열플라즈마 제트 외면으로 반응물인 H_2O 를 주입하였는데, 이때 플라즈마에 의해 형성된 고온의 질소가스 및 질소 활성종들은 주입되는 H_2O 와 고온에서 산화되어 thermal NO_x 를 형성하는 특성이 확인되었다.

이처럼 plasma-wet type에서는 thermal-wet type과 burn-wet type에 비해 높은 CF_4 제거효율을 달성할 수 있음이 확인된 반면, 여전히 2차 부산물 발생과 thermal NO_x 발생 문제점이 확인되었다. 따라서 이전 연구에서 논의되지 못한 주요 연구개발 요인에 대해 정리하고 이를 토대로 향후 개발 사항에 대해 논의하고자 한다.

5. 향후 POU 플라즈마 스크러버 주요 개발 요인

이전 연구들에서는 POU 플라즈마 스크러버에 대한 PFCs 제거 효율 및 처리 용량 향상에 대한 연구개발이 증점적으로 진행된 반면, PFCs와 함께 투입되는 SiH_4 , TEOS 등의 powder 유발 물질과 산성 물질에 대한 문제점 및 해결방안에 대해 자세하게 언급되지 않았다. 또한 플라즈마 토치 전극 수명 확보방안과 최적화된 플라즈마 토치 구조에 대한 연구개발은 아직 많은 기술적 과제들을 가지고 있다. 이전 연구에서 확인된 폐 가스 직접분사 방식에 플라즈마 토치는 높은 열전달 효율을 기반으로 높은 에너지효율을 달성한 반면, 폐 가스를 직접 플라즈마 토치 내부로 주입하였을 경우 부식에 대한 플라즈마 전극 수명과 높은 유량이 주입되었을 경우 안정적인 플라즈마 발생 방법에 대한 논의는 아직 부족한 상황이다. 따라서 향후 POU 플라즈마 스크러버용 열플라즈마 토치에 대한 최적 설계 변수와 전극 수명 연장을 위한 방안에 대해 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단되며, 열전달 효율을 극대화하여 에너지 효율 향상 방안을 마련하는 것도 중요한 개발 요인 중에 하나이다.

안정적인 열플라즈마 발생을 위해서는 플라즈마 토치 내부 설계를 포함하여 이와 안정적으로 매칭되는 전원공급장치에 대한 기술개발도 중요하다. 열플라즈마 제트 형성 및 이를 조절하기 위한 핵심 기술은 전원공급장치 설계 기술과 이와 안정적으로 매칭되는 플라즈마 토치 설계 기술에 기반한다. 이와 같은 매칭 기술이 최적화됨에 따라 폐 가스를 직접 플라즈마 토치 내부로 주입하여 안정적으로 열플라즈마 제트를 형성할 수 있는 기술이 확보될 수 있다고 판단된다. 또한 PFCs 열분해 과정에서 발생하는 2차 부산물 생성에 대한 원천적인 억제 방안 제시도 필요하다. 실제 대부분의 상용화된 POU 플라즈마 스크러버에서는 반응물로서 공기 또는 물을 이용하는데 이처럼 산소가 포함된 반응물을 사용할 경우 NO_x 발생 문제가 상존하므로 이들 반응물을 투입하는 방식과 반응물 조절에 따른 NO_x 제어 특성을 확인하여야만 한다. 이와 동시에 POU 가스 스크러버에서 문제가 되고 있는 HF에 의한 부식 문제, powder에 의한 막힘 현상을 해결하기 위한 반응기 구

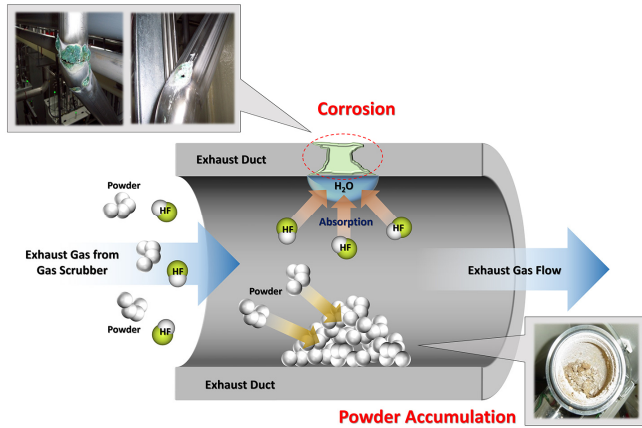


Figure 5. Schematic for corrosion and powder accumulation in the gas exhaust line by HF and powder emissions from POU gas scrubber.

조, 습식 스프레이 타워 개선 등의 해결방안을 모색하는 것도 중요한 개발 요인이라 할 수 있다. 특히 POU 가스 스크리버에서 완전처리되지 못한 HF와 powder에 의한 가스 배기라인 내부 부식 및 powder 막힘 현상은 빈번한 배기 라인의 교체 주기와 유지보수 비용을 증가시키는 주요 원인이 되고 있다. Figure 5에 HF에 의한 부식 및 powder 막힘 현상에 대한 과정을 나타내었다. POU 가스 스크리버에서 배출되는 가스는 미세 물 입자(mist), 저 농도의 HF 및 powder를 포함하고 있으며, 배기 라인을 통해 FAB외부로 배출되는데 이때 배출가스 온도변화에 따라 배기라인 내부 표면에 수분의 응축 및 결로현상으로 물 입자가 형성된다. 다음과 같이 형성된 물 입자 내부로 잔류 HF 가스들이 지속적으로 흡수되어 고농도 산성 용액이 형성된다. 이러한 강산성의 용액 입자는 Figure 5에 나타낸 사진과 같이 용접에 의한 재질 변경 부위 및 배기 라인 하부 등의 취약한 부분부터 증점적으로 부식을 발생시킨다. 또한 POU 가스 스크리버의 부산물 제어 기술에 따른 한계점으로 상당량의 powder들이 배출되는데 이들은 Figure 5 사진과 같이 배기 라인 내부에 지속적으로 축적되어 유지보수 비용을 증가시키는 원인이 되고 있다. 또한 배기 라인 내부에 축적되지 않은 powder들은 FAB외부로 배출되면서 백연(white plume) 발생의 원인이 되고 있다. 다음과 같은 배기 라인의 부식과 막힘 현상은 유지보수 비용의 상당부분을 차지하고 있으므로 POU 가스 스크리버에 부산물 제어 기술 최적화는 무엇보다도 중요한 기술개발요인으로 판단된다.

더 나아가서는 POU 가스 스크리버에서 배출되는 다량의 폐수 문제를 고려하여 폐수 발생을 저감할 수 있는 방안도 마련되어야만 한다. 일반적으로 POU 가스 스크리버에서 배출되는 대부분의 폐수는 가스 냉각과 HF 및 powder 제거를 위해 사용되는 다량의 물에서 발생된다. 이러한 기존 POU 가스 스크리버에서 사용되는 물 주입 방식의 개선과 powder를 효과적으로 제어하기 위한 전기집진기와의 결합 등의 개발 요인이 필요할 것으로 판단된다. 지금까지의 POU 플라즈마 스크리버 주요 개발 요인은 대용량 PFCs의 높은 제거 효율 달성 방안에 대한 연구개발이 증점적으로 진행되었다면, 향후에는 높은 에너지 효율을 달성하여 POU 플라즈마 스크리버에서 소비되는 에너지 소모를 저감함과 동시에 2차 부산물 생성 억제 및 이를 완전하게 제거하는 방법에 있어서 보다 효율적인 방안 마련이 중요한 요인으로 부각될 것이다. 위에서 열거한 기술 요소들에 대하여 지속적인 개발과 최적화를 진행함으로써 반도체 및 디스플레이 공정 폐 가스 처리 기술의 기술 고도화를 달성할 수 있으며, 더 나아가 전체 후처리 공정의 운전

및 유지보수 비용을 현재수준보다 현저히 절감할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 고도화된 폐 가스 후처리 공정은 빠르게 성장하는 반도체 산업의 지속가능성을 확보하고 앞으로 강화되는 국제사회의 온실가스 배출규제에도 적극적으로 대응할 수 있는 중요한 기술적 요인이라 판단된다.

References

1. M. B. Chang and J. S. Chang, Abatement of PFCs from semiconductor manufacturing processes by nonthermal plasma technologies: a critical review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 4101-4109 (2006).
2. H. J. Lee and J. H. Lee, Waste minimization technology trends in semiconductor industries, *Clean Technol.*, **4**, 6-23 (1998).
3. United Nation Framework Convention on Climate Change, <https://unfccc.int/2860.php>.
4. J. H. Ko, S. Choi, H. W. Park, and D. W. Park, Decomposition of nitrogen trifluoride using low power arc plasma, *Plasma Sci. Technol.*, **15**, 923-927 (2013).
5. S. Choi, D. W. Park, and T. Watanabe, Thermal plasma decomposition of fluorinated greenhouse gases, *Nucl. Eng. Technol.*, **44**, 21-32 (2012).
6. H. W. Park, S. Choi, and D. W. Park, Effect of reaction gases on PFCs treatment using arc plasma process, *Clean Technol.*, **19**, 113-120 (2013).
7. S. Choi, S. H. Hong, H. S. Lee, and T. Watanabe, A comparative study of air and nitrogen thermal plasmas for PFCs decomposition, *Chem. Eng. J.*, **185-186**, 193-200 (2012).
8. B. A. Wofford, M. W. Jackson, C. Hartz, and J. W. Bevan, Surface wave plasma abatement of CHF₃ and CF₄ containing semiconductor process emissions, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1892-1897 (1999).
9. C. L. Hartz, J. W. Ban, M. W. Jackson, and B. A. Wofford, Innovative surface wave plasma reactor technique for PFC abatement, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 682-687 (1998).
10. V. Mohindra, H. Chae, H. H. Sawin, and M. T. Mocella, Abatement of perfluorocompounds (PFCs) in a microwave tubular reactor using O₂ as an additive gas, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, **10**, 399-411 (1997).
11. T. Kuroki, J. Mine, S. Odahara, M. Okubo, T. Yamamoto, and N. Saeki, CF₄ decomposition of flue gas from semiconductor process using inductively coupled plasma, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **41**, 221-228 (2005).
12. J. W. Sun and D. W. Park, CF₄ decomposition by thermal plasma processing, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 476-781 (2003).
13. C. H. Lee and Y. N. Chun, Development of a plasma waterjet scrubber for the reduction of PFCs, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **26**, 624-632 (2010).
14. H. S. Uhm, Y. C. Hong, and D. H. Shin, A microwave plasma torch and its applications, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **15**, 26-34 (2006).
15. S. H. Han, H. W. Park, T. H. Kim, and D. W. Park, Large scale treatment of perfluorocompounds using a thermal plasma scrubber, *Clean Technol.*, **17**, 250-258 (2011).
16. K. T. Kim, D. H. Lee, J. O. Lee, M. S. Cha, and Y. H. Song, CF₄ treatment characteristics using an elongated arc reactor, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **26**, 85-93 (2010).