

비열플라즈마를 이용한 CF₄ 분해에 미치는 혼합가스의 영향

Effect of Mixed Gases on Decomposition Characteristic of CF₄ by Non-Thermal Plasma

박재윤*, 정장근*, 김종석*, 김광수**, 임근희**
(Jae-Yoon Park*, Jang-Gun Jung*, Jong-Seck Kim*, Kwang-Soo Kim**, and Keun-Hee Lim**)

Abstract

In this paper, the CF₄ decomposition rate and by-product were investigated for two simulated plasma reactors which are metal particle reactor and spiral wire reactors as a function of mixed gases. The CF₄ decomposition rate by plasma reactor with metal particle electrode had a gain of 20~25% over that by plasma reactor with spiral wire electrode. The CF₄ decomposition efficiency increases with increasing applied voltage up to the critical voltage for spark formation. The CF₄ decomposition efficiency of metal particle reactor was about 80% at AC 24kV. The CF₄ decomposition rate used Ar-N₂ as base gas was the highest among three base gases of N₂, Ar-N₂, air. The by-products of the N₂, N₂-Ar base as were similar, but in case of air base they were different.

Key Words : CF₄, By-product, Plasma, Semiconductor, HFC

1. 서론

현재 환경보전기술은 경제성장과 동시에 이루어져야 된다는 여론이 전 세계적으로 확산되고 있다. 반도체 산업은 최근 20년간 컴퓨터 칩의 대량 생산으로 거대화되었을 뿐 아니라 공업적으로도 중요한 위치를 점유하게 되었다. 그러나, 반도체 제조공정의 핵심인 에칭공정과 화학증착(CVD: chemical vapor deposition)의 dry cleaning 과정에서 사용되는 CFC (Chlorofluorocarbon)는 오존층을 파괴하는 주요 요인으로 인식되어 선진국에서는 1996년부터 생산이 금지된 상태에 있으며, 우리나라

라는 개도국으로 분류되어 단계적인 감축을 거쳐 2010년에 CFC의 사용이 전면 금지될 예정이다. CFC의 개발 대체품은 크게 PFC와 HFC로 분류할 수 있다. PFC(Per-fluro-carbons)는 C와 F만으로 분자를 구성한 매우 강력한 결합을 가진 화합물로 기존의 CFC의 분자결합보다 더욱 안정된 물질이다. 따라서 성층권에서는 분해되지 않고 더욱 고층에서 분해된다[1,2,10]. 대기 중에 방출된 PFC는 잔류시간(lifetime)이 다른 가스에 비해 길기 때문에 지표면의 온도를 상승시킨다. 미국, 유럽, 일본은 1995년 PFC 배출총량 기준 2010년까지 10% 감축 해야되고 한국은 1997년 PFC 배출총량 기준 2010년까지 10% 감축 해야된다. 이처럼 국제적으로 2010년까지 PFC의 사용을 상당히 규제할 계획이 수립되었고 이에 따라 PFC의 효율적인 처리방법이나 대체 물질 개발에 많은 연구가 이루어져야 한다[3,4,9].

본 논문에서는 PFC 가스 중에 반도체 제조공

* : 경남대학교 전기·전자공학부
(경남 마산시 월영동 449번지,
Fax : 055-249-2839
E-mail : jypark@kyungnam.ac.kr)

** : 한국전기연구원
2002년 2월 4일 접수, 2002년 3월 8일 1차 심사 완료
2002년 4월 1일 최종 심사 완료

정에 에칭이나 클리닝가스로 많이 사용되는 CF₄를 비열플라즈마를 이용하여 분해하였다. 또한 혼합가스의 구성에 따른 CF₄의 분해특성과 이때 발생되는 부산물을 측정·분석하였다.

2. 실험

2.1 실험장치 및 방법

실험에 사용된 반응기는 두가지 형태를 사용하였고, 인가전압은 교류전압을 인가하여 플라즈마를 발생시켰다. 실험장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 실험장치는 직류와 교류 전압을 공급할 수 있는 일본 pulse사의 고전압 발생 장치, 주입되는 CF₄, N₂, Ar, 공기의 유량을 조절할 수 있는 MFC(mass flow controller), 주입되는 가스를 혼합하기 위한 가스혼합기(mixing chamber), CF₄분해시 소비되는 전력 측정을 위한 전력계, 비열플라즈마 반응기와 FTIR(fourier transform infrared spectroscopy)측정용 가스셀로 구성되어 있다. 전원장치와 MFC를 제외한 가스혼합기, 비열플라즈마 반응기, FTIR 측정용 가스셀은 Fume Hood 안에 설치하였다. 실험에 사용된 가스조성은 N₂-CF₄, N₂-Ar-CF₄, 공기(N₂[80%]-O₂[20%])-CF₄로 하였고 CF₄의 농도는 50[ppm], 100[ppm], 300[ppm], 500[ppm]로 하여 실험하였다.

그림 1. 실험장치 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup.

2.2 비열플라즈마 반응기 종류 및 구조

표 1에 CF₄가스의 기본 특성을 나타내었다. CF₄(tetrafluoromethane)가스는 전극등의 고체표면에 흡착하기 쉬운 부착성을 가지고 있을 뿐 아니라 높은 절연내력을 가지고 있기 때문에 일반적인 플라즈마 형태로는 분해하기 매우 어렵다[5,11]. 또한, CF₄가스는 고체표면에 부착되는 부착성이 매우 높기 때문에 플라즈마를 이용한 CF₄가스 분해 이러한 성질을 이용하면 좋은 결과를 나타낼 것으로 사료된다. 따라서, 이러한 부착성을 이용하고 유전체의 표면에 에너지를 집중시키기 위해 본 논문에서는 연면방전(surface flashover)을 발생시키기 쉬운 그림 2와 그림 3과 같은 금속파티클형과 나선형 반응기를 제작하였다.

그림 2의 금속파티클형 반응기는 내부에 금속파티클이 부착되어있으며, 그림 3의 나선형 반응기는 나선형 전극을 이용하였다. CF₄는 매우 안정된 가스이므로 방전시 발생하는 에너지를 집중시켜 높은 밀도의 에너지를 인가시키지 않으면 안 된다. 금속파티클형 반응기는 방전에너지를 집중시키기 위해 금속파티클을 이용하였다. 금속파티클은 방전영역에서 불순물로 작용하여 전계를 집중시키기 때문에 이를 이용하면 방전전로를 제어할 수 있을 뿐 아니라 금속파티클로 집중되는 에너지를 이용하여 CF₄의 분해능을 향상시킬 수 있다. 전극재료

표 1. CF₄가스의 특성.

Table 1. The Characteristic of CF₄ gas.

Toxicity	Simple asphyxiant.
Molecular Weight	: 88.01
Specific Volume of the Gas at 21.1 and 1 atm:	0.27 [m ³ /kg]
Specific Gravity of the Gas at 21.1 and 1 atm(Air=1)	: 3.038
Critical Pressure	37.41[bar]
Critical Temperature	-46[°C]
Boiling Point	-127.9[°C]
Melting Point	-186.6[°C]

는 구리를 사용하였고 금속파티클은 길이 3 mm, 직경 4 mm인 원형 금속을 사용하였다. 인가전극과 금속파티클 간격은 5 mm로 하였으며, 두께 3 mm인 고체유전체를 금속파티클과 접지전극 사이에 두었다. 그림 3은 나선형 전극을 사용한 경우로,

스트리머의 발생은 매우 균일하였으나 그림 2의 금속파티클에서 발생하는 방전에 비해 그 강도가 약하게 나타났다.

2.3 실험 방법

대기압 상태에서 MFC로 유량이 조절된 모델링 가스는 가스혼합기에서 균일하게 섞여 노즐을 통하여 교류 고전압이 인가된 비열플라즈마 반응기로 주입된다. 가스농도 및 부산물분석은 비열플라즈마 반응기에 의해 처리된 가스를 FTIR 측정용 가스셀로 포집하여 FTIR로 측정하였다. 실험에 사용된 혼합가스의 조성은 $[N_2-CF_4, Ar-N_2-CF_4, Air(N_2-O_2)-CF_4]$ 의 유량을 2 l/min로 일정하게 유지하고 인가전압별, 가스조성, CF_4 농도에 따라 CF_4 제거율을 측정하였다. 매회 실험후 순수 N_2 가스를 충분히 흘려 노즐이나 FTIR 측정용 가스셀 내에 잔류하는 가스를 제거하여 재포집시 오차를 줄였다.

(b) 반응기 구조

그림 2. 금속파티클 플라즈마반응기.
Fig. 2. Metal particle plasma reactor.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응기 형태 및 가스 농도의 영향

그림 4는 CF_4 제거에 미치는 반응기 형태 및 CF_4 농도의 영향을 조사하기 위하여 반응기 형태에 따라 혼합가스의 유량을 2 l/min로 일정하게 유지하고 AC 전압을 16 kV~24 kV까지 인가한 경우 CF_4 분해율을 나타낸 것이다. 그림에서 CF_4 농도를 50 ppm, 100 ppm, 300 ppm, 500 ppm로 증가시켰을 때 전체적인 CF_4 분해율은 감소됨을 알 수 있다. 또한 금속파티클을 이용한 반응기가 나선형 전극 반응기 보다 전체적으로 CF_4 분해율이 더욱 높게 나타남을 알 수 있다.

방전 영역에 존재하는 금속파티클은 일종의 불순물로서 초기코로나를 발생시키며 인가전압의 상승과 함께 금속파티클에서는 더욱 강한 코로나가 발생 된다. 방전영역에 존재하는 방전에너지가 금속파티클이 집중시키는 역할을 하는 것이다. 더구나, CF_4 가스는 흡착하는 성질을 가지고 있기 때문에 공간에서의 분해보다는 접촉부와 같은 고체표면에서 분해효과가 높다. 따라서, 금속파티클의 이종접촉부나 고체절연물의 표면에서 강한 방전이 발생하는 반응기가 CF_4 가스 분해에 더욱 적합한 반응기임을 알 수 있다. 인가전압이 높을수록 금속파티클에서 발생하는 방전강도가 증가하기 때문에 20 kV 이상에서는 그 효과가 더욱 크게 됨을 알

그림 3. 나선형 플라즈마반응기.
Fig. 3. Spiral plasma reactor.

그림 4. 전압에 따른 CF₄ 제거율.

Fig. 4. CF₄ decomposition efficiency with applied voltage.

수 있다.

N₂에 대한 CF₄의 농도가 증가하여 300 ppm부터는 분해율이 낮아져서 500 ppm인 경우 CF₄ 분해율은 22 %(금속파티클 전극형)와 11 %(나선형 전극형)로 급격히 낮아짐을 알 수 있다. CF₄의 농도가 증가하게 되면 반응기 내로 주입된 가스는 플라즈마 방전영역의 영향을 전체적으로 받지 못하고 비 방전영역을 통하여 미 처리된 CF₄ 가스가 by-pass 되기 때문인 것으로 사료된다.

3.2 혼합가스의 영향

3.1절에서와 같이 반응기 형태에 따른 CF₄ 분해에서 금속파티클을 배치한 경우가 분해율이 높게 나타났으므로 본 절에서는 금속파티클형반응기에서 CF₄ 가스 분해에 미치는 혼합가스의 영향을 측정하였다.

그림 5는 금속파티클형 반응기에서 혼합가스에 따른 CF₄ 분해율을 나타낸 것이다. 실험에 사용된 혼합가스는 N₂, Ar, 공기이고 가스조성은 N₂-CF₄, N₂-Ar-CF₄, 공기(N₂-O₂=80-20)-CF₄로 하였다. 그림 4의 가스혼합 농도에 따른 분해율 변화에서 알 수 있듯이 CF₄가스의 농도가 증가할수록 분해율은 감소하였다.

본 실험에 사용된 반응기의 크기와 주입되는 유량을 고려했을 때 100 ppm 이상에서 분해율이 급격히 감소하였으므로 CF₄의 초기 농도를 50 ppm,

100 ppm로 하였다.

N_2 와 Ar를 베이스가스로 사용한 경우가 공기를 베이스가스로 사용한 경우의 분해율보다 다소 높게 나타났다. N_2 와 Ar의 이온화로 발생된 전자는 페닝효과에 의해 CF_4 를 쉽게 이온화시켜 분해율을 높이는 반면, Air($N_2:O_2=80:20$)에 포함된 산소는 이온화를 통한 엑스트라(extra) 전자 에너지 손실 때

문에 CF_4 분해율을 감소시키기 때문인 것으로 보고되고 있다.[6] N_2 와 Ar를 비교했을 경우는 Ar의 경우가 분해율이 더욱 높게 나타났다.그림에서와 같이 14 kV에서 16 kV까지는 분해율 변화가 거의 없지만 18 kV부터 상승하기 시작해서 20 kV에서는 급격히 상승하고 높은 상승률은 다시 22 kV 이상에서는 거의 포화상태에 이르게 됨을 알 수 있다. 본 반응기에서 실용적인 인가전압은 18 kV~22 kV정도 임을 알 수 있다.

3.3 부산물(by-product) 분석

그림 6은 CF_4 분해 과정에서 방출되는 부산물 분석을 위해 측정된 FTIR을 나타낸 것이다. 그림 6의 (b), (c)에서 알 수 있는 바와 같이 N_2-CF_4 와 Ar- N_2-CF_4 의 조성에서는 거의 같은 파장에 똑같은 부산물이 나오는 것을 알 수 있다. 그리고 첨가된 Ar은 반응성이 없으므로 단지 CF_4 가 이온화되기 쉽도록 도와주는 역할을 하고 부산물에는 별다른 영향을 주지 못함을 알 수 있다. 그러나 그림 (d)에서와 같이 공기- CF_4 조성에서는 N_2-CF_4 , Ar- N_2-CF_4 와 다른 복잡한 부산물이 발생됨을 알 수 있다. 이는 첨가된 공기($N_2:O_2=80:20$)중의 산소로 인해 N_2-CF_4 , Ar- N_2-CF_4 의 조성에서는 볼 수 없는 N_xO_y , C-O 스트래치 와 같은 부산물이 생성된 것으로 사료된다.

각각의 베이스 가스 조성에 따른 실험에 사용된 반응기 벽에는 CF_4 가스가 CF_3 , CF_2 , CF 로 분해될 때 발생된 F 원자들이 반응기 벽에 침투하게 되고, 반응기 벽에 침투된 F 원자들의 재결합으로 F_2 분자가 생긴 것으로 사료된다. 이러한 F원자들과 첨가된 베이스가스와의 재결합 과정에서 FO_xN_y , FO_x 와 같은 분자결합 구조가 나타날 수 있다. 그렇지만 부산물로 예상되는 FO_xN_y , FO_x 는 FTIR상에 나타나지 않았다.

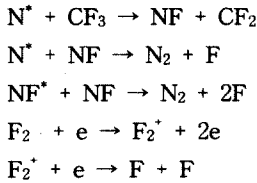
3.3.1 N_2-CF_4 조성에서의 화학반응

N_2 , O_2 , CF_4 와 같은 기체가 플라즈마화 되면 고분자와 직접 반응할 수 있는 화학종이 형성되기 때문에 이러한 기체의 플라즈마를 반응성 플라즈마라 한다. 복잡한 분자구조로된 화합물이 플라즈마 반응기 내에서 에너지를 받으면 전자, 이온, 라디칼 등의 활성종이 발생되고 이들 사이에 여러 가지 화학반응이 일어나며, 본 실험에 사용된 반응기 내에 주입되어 플라즈마 영역에 놓이게 되는 CF_4 와 N_2 는 이온화되기 쉽다.

그림 5. 베이스 가스에 따른 CF_4 분해율.

Fig. 5. CF_4 decomposition efficiency with AC input voltage.

CF₄ 와 N₂가 플라즈마에 의해 분해되면 활성종이 생기고 이들 활성 라디칼과 이온 사이에 다음과 같은 화학반응이 일어나게 되고 부산물이 생성된다.

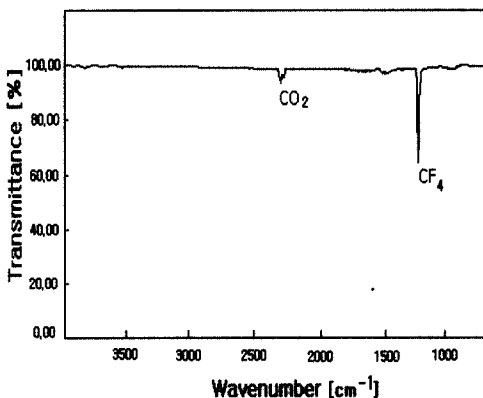


또한 위와 같은 부산물 외에 C-N, C-H 결합이 나타날 수 있고 이는 C-F결합이 플라즈마 영역에서 C-F 결합이 깨져 C-N과 C-H 결합으로 이루어진 복잡한 화합물이 생성될 수도 있다. 그림 6의 (b)에서 FTIR상의 1650~160 cm⁻¹과 3430~3200 cm⁻¹ 영역에서 C-N, C-H의 화합결합이 나타남을 알 수 있다.

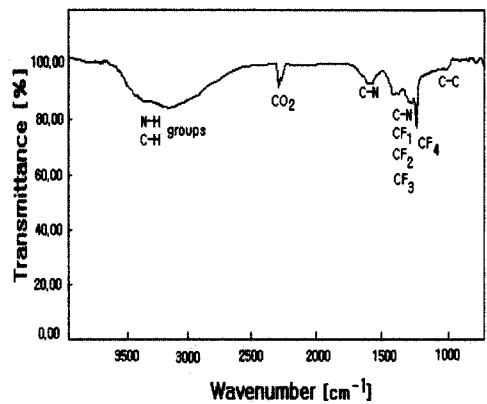
3.3.2 N₂-Ar-CF₄ 조성에서의 화학반응

그림 6의 (c)는 베이스 가스로 Ar-N₂를 사용한 경우 플라즈마 처리된 후의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

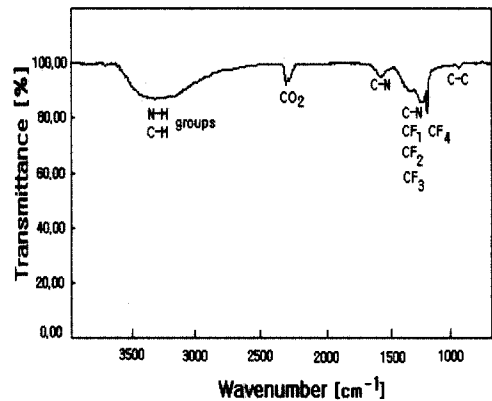
N₂-CF₄ 조성에 Ar을 첨가시킨 N₂-Ar-CF₄ 조성은 N₂-CF₄와 비슷한 화학반응과 부산물이 나타나지만 CF₄ 분해율은 N₂-Ar-CF₄ 조성이 N₂-CF₄ 조성에서 보다 다소 높게 나타났다. 안정한 상태의 CF₄를 분해하기 위해서는 플라즈마 반응기 내를 통과하는 동안 가스가 플라즈마로부터 강한 에너지를 균일하게 받아야 된다. 따라서 플라즈마내에



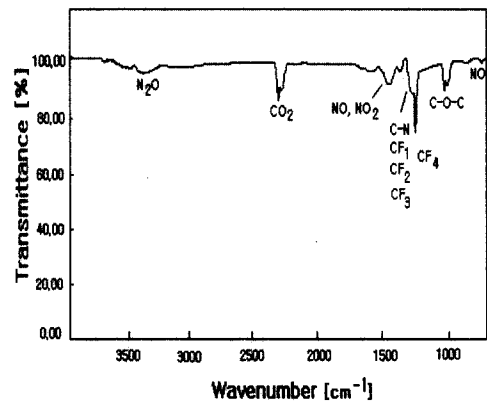
(a) Before plasma treatment



(b) N₂ base (After plasma treatment)



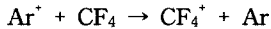
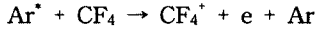
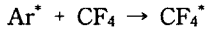
(c) Ar-N₂ base (After plasma treatment)



(d) Air(N₂:O₂=80:20) base (After plasma treatment)

그림 6. 베이스 가스에 따른 FTIR spectra.
Fig. 6. FTIR spectra of CF₄ mixed with base gases.

서 이온화하기 쉬운 Ar을 첨가하면 플라즈마내에 전자의 밀도가 증가하여 CF₄의 분해가 촉진되므로 CF₄ 분해율이 높게 되는 것으로 사료된다. 이때 Ar 가스와 CF₄와의 화학반응은 다음과 같다.

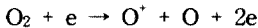
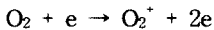


이와 같이 Ar 가스는 CF₄의 분해를 도와 주는 역할을 함으로써 N₂-CF₄ 조성에서 Ar을 첨가시킨 N₂-Ar-CF₄ 조성에서 CF₄ 분해율이 높게 나타나는 것으로 사료된다.

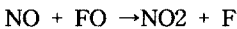
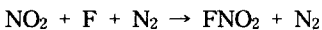
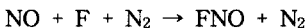
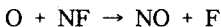
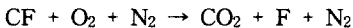
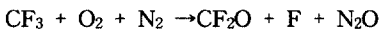
3.3.3 공기(N₂:O₂=80:20)-CF₄ 조성에서의 화학반응

그림 6의 (d)는 베이스 가스로 공기를 사용한 경우 플라즈마 처리된 후의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. FTIR 스펙트럼 상에 나타난 부산물을 통하여 다음과 같은 화학반응이 일어날 것으로 추론된다.

공기-CF₄ 조성에서는 산소분자의 이온화로 인해 다음과 같은 반응이 발생된다[7,8].



따라서 N₂-CF₄조성보다 복잡한 화학반응이 일어날 것으로 사료된다. 예상되는 화학반응과 부산물은 다음과 같다.



또한 NO, NO₂, N₂O, FO, FO₂, FNO₂, CO₂ 등과 같은 부산물도 산소 첨가로 인하여 발생 될 것으로 사료된다. 그렇지만 FTIR 스펙트럼 상에는

FO_xN_y, FO_x와 같은 부산물은 나타나지 않았다. 주목할 만한 것은 산소의 첨가로 N₂-CF₄조성에서 나타나지 않았던 NO, NO₂가 나타남을 알 수 있다. 또한 N₂-CF₄조성에서는 넓은 영역의 C-N계열(1250~1400 cm⁻¹)의 부산물이 나타났지만 산소가 첨가된 공기 (N₂ : O₂=80 : 20)-CF₄ 조성에서는 1250~1400 cm⁻¹ 영역이 매우 작음을 알 수 있다. 산소첨가로 인해 C-N계열이 줄어들고 C-O-C 계열이 발생되는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 CF₄ 분해를 위해 2가지 형태(금속파티클 전극형, 나선형 전극형)의 비열플라즈마 반응기를 제작하여 반응기 형태, 전압크기, 혼합가스 농도, 혼합가스에 따른 CF₄ 분해 특성을 측정 한 결과는 다음과 같음을 알 수 있었다.

1. CF₄ 분해율을 향상시키기 위해서는 균일한 방전보다 에너지집중에 의한 강한 방전이 필요하다.
2. CF₄가스는 높은 표면흡착성을 가지고 있기 때문에 연면방전과같은 표면방전의 경우 분해율이 높게 나타났다.
3. 금속파티클은 플라즈마 공간에서 전계를 집중시켜 강한 방전을 발생시키므로 나선형전극 반응기보다 더욱 높은 분해율을 나타내었다.
4. Ar 가스를 base 가스로 한 Ar:N₂:CF₄ 조성에서 분해율이 가장 우수 하였으며 전압 증가에 따라서는 18 kV~20 kV에서 CF₄ 분해율이 급격한 상승을 하였고 24 kV에서의 분해율이 80 % 였다.
5. 혼합가스에 따른 부산물을 분석한 결과 N₂, N₂-Ar 베이스가스일 경우 부산물은 비슷하였고 공기를 베이스가스로 사용한 경우의 부산물과는 많은 차이를 나타냈다. 공기를 베이스가스로 사용한 경우 C-N, C-F, C-H계열은 줄고 N_xO_y, C-O 계열이 부산물로 나타났다.

참고 문헌

- [1] T. Yamamoto, "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, p. 528, 1992.

- [2] T. Oda, "Decomposition of gaseous organic contaminants by surface discharge induced plasma chemical processing", IEEE trans. on industry applications, Vol. 32, No. 1, p. 118, 1996.
- [3] T. Oda, "Decomposition of fluorocarbon gaseous contaminants by surface discharge-induced plasma chemical processing", IEEE transactions on industry applications, Vol. 29, No. 4, p. 787, 1993.
- [4] 차우병, 최경수, "열플라즈마에 의한 CFC의 분해공정", J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol, 9, No, 6, p. 892, 1998,
- [5] 하성철, 임상원, " e^- -CF₄산란중에서 전자군의 확산계수 및 에너지분포함수 연구", 전기전자재료학회논문지, 10권, 4호, p. 342, 1997.
- [6] J. S Chang, "Removal of NF₃ from semiconductor-process flue gases by tandem packed-bed plasma and adsorbent hybrid systems", IEEE transactions on industry applications, Vol. 36, No. 5, p. 1251, 2000.
- [7] S. Tanada, N. Kawasaki, and T. Ohue, "Ozone degradation by fluoride onto plasma-treated activated carbon in CF₄", J. of Colloid and interface science, p. 485, 1997.
- [8] T. Yamamoto, "Plasma-assisted chemical process for NO_x control", IEEE transactions on industry applications, Vol. 36, No. 3, p. 923, 2000.
- [9] 박재윤, 김건호, 고희석, "펄스 스트리머 방전을 이용한 NO_x 제거", 전기전자재료학회논문지, Vol. 10, No. 8, p. 807, 1997
- [10] 김동표, 김창일, 이원재, "CF₄ /Ar 플라즈마 내 Cl₂ 첨가에 의한 SrBi₂ Ta₂ O/sub 9/ 박막의 식각 특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 14, No. 9, p. 714.
- [11] 전병훈, 박재준, 하성철, "다항근사 볼츠만 방정식에 의한 CF₄ 분자가스의 전자수송계수 해석", 한국전기전자재료학회 2001년추계학술대회논문집, p. 141, 2001.