

## 고밀도스트리머를 이용한 CF<sub>4</sub> 분해 특성

### The characteristic of CF<sub>4</sub> decomposition for High density streamer

송원섭, 박재윤, 정장근, 김종석, 김태용  
w.S. Song, J.Y. Park, J.G. Jung, J.S. Kim, T.Y. Kim

#### Abstract

In this paper, the CF<sub>4</sub> decomposition rate are investigated for a simulated three plasma reactors which are metal particle reactor, spiral wire reactor and reactor with porous dielectric as applied voltage. The CF<sub>4</sub> decomposition rate by plasma reactor with porous dielectric had a gain of 20~25[%] over that by plasma reactor with spiral wire or metal particle electrode. The CF<sub>4</sub> decomposition efficiency increases with increasing applied voltage up to the critical voltage for spark formation. The CF<sub>4</sub> decomposition efficiency of metal particle reactor was about 80[%] at AC 24[kV]. However, decomposition efficiency is more than 90% in case of the reactor with porous dielectric. we think, the reactor with porous dielectric should be much better than other reactors for CF<sub>4</sub> decomposition.

#### 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 인식하여 이의 사용 감축에 많은 노력을 기울이고 있다. CFC의 대체품은 크게 PFC(Per-fluoro-carbons)와 HFC(Hydrofluoro carbon)로 분류할 수 있다. PFC는 C와 F만으로 분자를 구성한 매우 강력한 결합을 가진 화합물로 기존의 CFC의 분자결합보다 더욱 안정된 물질이다. 따라서 성층권에서는 분해되지 않고 더욱 고층에서 분해된다. 대기 중에 방출된 PFC는 잔류시간

(lifetime)이 다른 가스에 비해 길기 때문에 지표면의 온도를 상승시킨다. 국제적으로 2010년까지 PFC의 사용을 상당히 규제할 계획이 수립되었고 이에 따라 PFC의 효율적인 처리방법이나 대체 물질 개발에 많은 연구가 이루어져야 한다.

본 논문에서는 PFC 가스 중에 반도체 제조공정에 에칭이나 클리닝가스로 많이 사용되는 CF<sub>4</sub>를 비열플라즈마를 이용하여 분해하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 실험장치 및 방법

실험에 사용된 반응기는 총 세가지로 각각의 방전 메커니즘과 CF<sub>4</sub>가스 분해능을 비교하기 위해 베이스가스(N<sub>2</sub>)와 인가전압(AC)을 한 종류로 제한하여 실험하였다.

실험장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 실험장치는 직류와 교류 전압을 공급할 수 있는 일본 pulse사의 고전압 발

생 장치, 주입되는 CF<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>의 유량을 조절할 수 있는 MFC(mass flow controller), 주입되는 가스를 혼합하기 위한 가스혼합기(mixing chamber), CF<sub>4</sub>분해 시 소비되는 전력 측정을 위한 전력계, 비열플라즈마 반응기와 FTIR(fourier transform infrared spectroscopy)측정용 가스셀로 구성되어 있다. 전원 장치와 MFC를 제외한 가스혼합기, 비열플라즈마 반응기, FTIR 측정용 가스셀은 Fume Hood 안에 설치하였다.

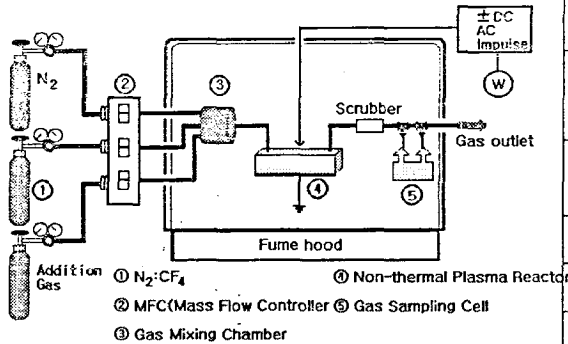


그림 1 실험장치 개략도

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

## 2.2. 반응기구조와 플라즈마 종류 및 구조

표 1에 CF<sub>4</sub>가스의 기본 특성을 나타내었다. CF<sub>4</sub>(tetrafluoromethane)가스는 비교적 매우 강한 결합력을 가지고 있는 가스종에 속한다. 그러므로, 글로우나 스트리머 형식으로는 분해시키기 매우 어렵다. 또한 CF<sub>4</sub>가스는 전자부착성을 가지고 있기 때문에 고체표면에 잘 흡착한다. 그러므로 이러한 가스를 분해하기 위해선 매우 강력한 플라즈마를 발생시킴과 동시에 표면에서의 플라즈마를 활성화 시켜야 한다. 이러한 두 가지 조건을 만족시키기 위해 본 논문에선 금속파티클형 반응기를 제작하였다. 그림 2에 금속파티클형 반응기를 나타내었다. 금속파티클형 반응기 기에 들어있는 금속파티클은 방전영역에서 불순물로 작용하여 스파크가 발생한다. 다시말해서 아크가 발생하게 된다. 금속파티클형 반응기는 이러한 원리를 이용하여 아크형식의 방전을 발생시킨다. 글로우나 스트리머 형식에 비해 비교가 되지 않을 만큼의 고밀도 에너지를 가지고 있다. 그렇기 때문에 CF<sub>4</sub>가스 처리에 있어 매우 좋은 효과를 내고 있다. 이를 비교설명하기 위해 나선전극형 반응기를 제작하였다. 그림 3에 나선전극형 반응기를 나타내었다. 나선전극형 반응기에서 발생하는 플라즈마는 주로 글로우와 스트리머상태의 플라즈마가 발생한다. 나선전극형 반응기는 플라즈마가 반응기 전체에

고루 발생한다는 특징이 있으며, 전극 중앙부로 주입된 가스는 전극 가장자리까지 이동하는 동안 반드시 플라즈마 영역을 통과해야만 되도록 설계 되어있다. 그러므로, 플라즈마에너지를 모든 가스에 고루 주입시킬 수 있다는 것이 나선전극형 반응기의 특징이다.

Toxicity	Simple asphyxiant.
Molecular Weight	: 88.01
Specific Volume of the Gas at 21.1 and 1 atm:	0.27 [m <sup>3</sup> /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]

표 1. CF<sub>4</sub>가스의 특성

Table 1. The Characteristic of CF<sub>4</sub> gas

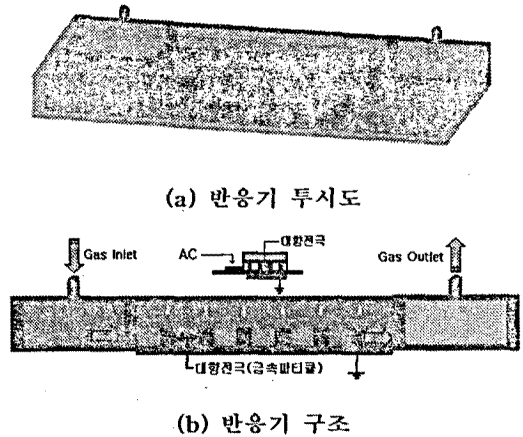
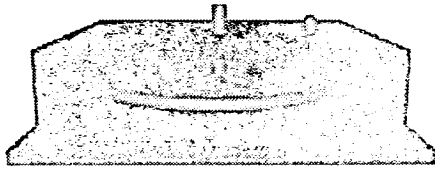
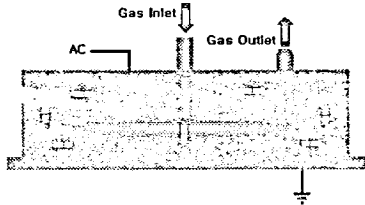


그림 2. 금속파티클 플라즈마반응기  
Fig. 2. Metal particle plasma reactor



(a) 반응기 투시도



(b) 반응기 구조

그림 3. 나선형 플라즈마반응기

Fig. 3. Spiral plasma reactor

### 2.3. 실험방법

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( $N_2$ - $CF_4$ ) 유량을 2 [l/min]로 일정하게 유지하고 인가전압별,  $CF_4$  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.

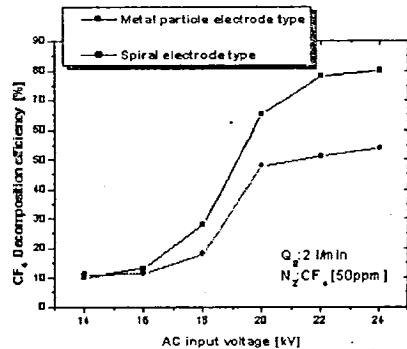
## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 반응기 형태에 따른 가스처리 영향

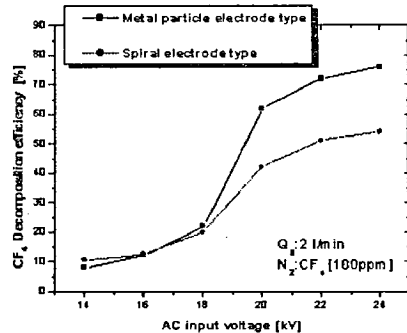
그림 4는  $CF_4$  제거에 미치는 반응기 형태 및  $CF_4$  농도의 영향을 조사하기 위하여 반응기 형태에 따라 혼합가스의 유량을 2 [l/min]로 일정하게 유지하고 AC 전압을 16[kV]~24[kV]까지 인가한 경우  $CF_4$  분해율을 나타낸 것이다. 그림에서  $CF_4$  농도를 50[ppm], 100[ppm], 300[ppm], 500[ppm]로 증가시켰을 때 전체적인  $CF_4$  분해율은 감소됨을 알 수 있다. 또한 금속파티클을 이용한 반응기가 나선형 전극 반응기 보다 전체적으로  $CF_4$  분해율이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

방전 영역에 존재하는 금속파티클은 일종의 불순물로서 초기코로나를 발생시키며 인가전압의 상승과 함께 금속파티클에서는 더욱 강한 코로나가 발생된다. 방전영역에 존재하는 방전에너지가 금속파티클이 집중시키는 역할을 하는 것이다. 더구나,  $CF_4$  가스는 흡착하는 성질을 가지고 있기 때문에 공간에서의 분해보다는 접촉부와 같은 고체표면에서 분해효

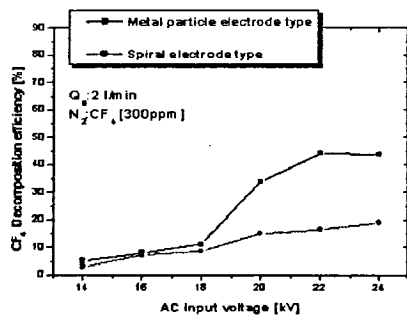
과가 높다. 따라서, 금속파티클의 이중접촉부나 고체절연물의 표면에서 강한 방전이 발생하는 반응기가  $CF_4$  가스 분해에 더욱 적합한 반응기임을 알 수 있다. 인가전압이 높을수록 금속파티클에서 발생하는 방전강도가 증가하기 때문에 20[kV] 이상에서는 그 효과가 더욱 크게 됨을 알 수 있다.  $N_2$ 에 대한  $CF_4$ 의 농도가 증가하여 300[ppm]부터는 분해율이 낮아져서 500[ppm]인 경우  $CF_4$  분해율은 22[%](금속파티클 전극형)와 11[%](나선형 전극형)로 급격히 낮아짐을 알 수 있다.  $CF_4$ 의 농도가 증가하게 되면 반응기 내로 주입된 가스는 플라즈마 방전영역의 영향을 전체적으로 받지 못하고 비 방전영역을 통하여 미 처리된  $CF_4$  가스가 by-pass 되기 때문인 것으로 사료된다.



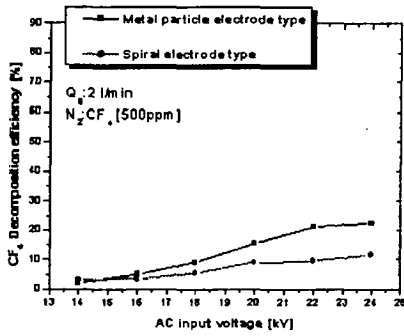
(a)  $N_2$ : $CF_4$  [50ppm]



(b)  $N_2$ : $CF_4$  [100ppm]



(c)  $N_2$ : $CF_4$  [300ppm]



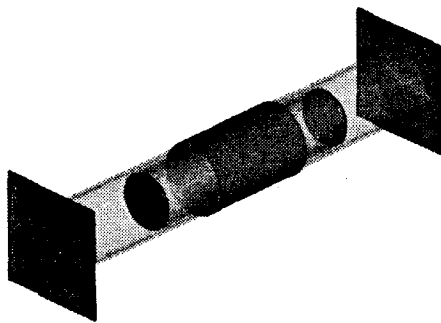
(d) N<sub>2</sub>:CF<sub>4</sub> [500ppm]

그림 4. 전압에 따른 CF<sub>4</sub> 제거율

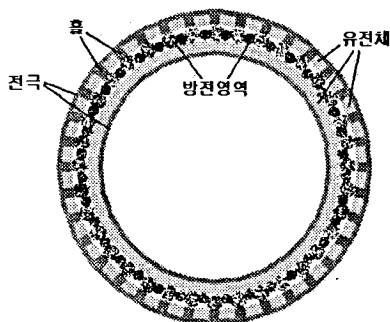
Fig. 4. CF<sub>4</sub> decomposition efficiency

### 3.2. 다공성 반응기의 CF<sub>4</sub> 제거특성

금속파티클형 반응기의 문제점을 보완하여 처리 효율과 용량을 높이기 위해 다공성반응기를 제작하였다.



(a) 반응기 모형



(b) 반응기 단면도

그림 5. 다공성 유전체 반응기

Fig. 5. The reactor with porous dielectric

다공성 반응기의 경우 발생하는 플라즈마는 아크방전보다는 약하고 글로우나 스트리머보다 강한 플라즈마가 발생한다. 다시 말해 고밀도 스트리머가 발생한다. 다공성 반응기에서 발생하는 방전은 아크방전보다 스트리머방전에 훨씬 가깝다. 그러므로 아크방전을 일으키는 금속파티클형 반응기의 문제점인 비방전영역을 줄일수 있다. 다공성 반응기는 전극사이에 장벽으로 놓여진 유전체에 미세한 홈을 뚫은 것으로, 이 미세홈 쪽으로 분출되어 나오는 방전을 이용한 것이다. 일반적인 스트리머에 비해 에너지 밀도가 매우 높기 때문에 CF<sub>4</sub>가스 분해에 필요한 충분한 에너지를 가진다.

다공성반응기의 실험조건은 금속파티클반응기의 최상 제거율을 나타내는 조건과 같다. 즉, 인가전압을 24[kV]로 일정하게 하고 유량을 2[l/min]으로 하였다. 금속파티클형 반응기의 경우 300[ppm]에서 제거율이 급격히 떨어졌다. 그러나 다공성반응기의 경우는 300[ppm]이하에서는 거의 90~95[%]정도의 제거율을 일정하게 유지했으며, 500[ppm]에선 85[%], 700[ppm]에선 약 80[%]정도의 매우 높은 제거율을 나타내었다. 표 2에 그 결과를 나타내었다.

표 2. 다공성반응기의 CF<sub>4</sub> 제거율

Table 2. CF<sub>4</sub> decomposition efficiency

[ppm]	제거율[%]
50[ppm]	90~95[%]
100[ppm]	
200[ppm]	
300[ppm]	
500[ppm]	80~85[%]
700[ppm]	약 80[%]

## 4. 결론

본 연구에서는 CF<sub>4</sub> 분해를 위해 3가지 형태(금속파티클 전극형, 나선전극형, 다공성반응기)의 비열플라즈마 반응기를 제작하여 반응기 형태, 전압크기, 가스 농도에 따른 CF<sub>4</sub> 분해 특성을 측정된 결과는 다음과 같음을 알 수 있었다.

- (1) CF<sub>4</sub> 분해율을 향상시키기 위해서는 균일한 방전보다 에너지집중에 의한 강한 방전이 필요하다.
- (2) 아크방전이 발생될 경우는 비방전영역이 생겨 플라즈마영역을 지나지 않고 통과하는 가스 때문에 대용량 처리에는 적합하지 않다.
- (3) 다공성반응기의 경우 고밀도스트리머를 발생시켜 비방전영역을 줄임과 동시에 처리용량도 증가시킬수 있었다

## 참 고 문 헌

- [1] Tetsuji Oda, Member, IEEE, Tadashi Takahashi, Hiroshi Nakano, "Decomposition of Fluorocarbon Gaseous Contaminants by Surface Discharge-Induced Plasma Chemical Processing" IEEE transactions on industry applications, Vol, 29, NO, 4, July/August 1993.
- [2] Seiki Tanada, Naohito Kawasaki, Takashi Ohue, "Ozone Degradation by Fluoride onto Plasma-Treated Activated Carbon in  $CF_4$ " Journal of Colloid and interface science, 485-487 (1997)
- [3] B. P. Richards, K. J. Lodge and D. C. Andrews "CFCs, ozone depletion, and their impact on the electronics industry Part 1: Background" Engineering science and Education journal, June, 1992.
- [4] Jen-Shih Chang, Senior Member, IEEE, Konstantin G. Kostov, Kuniko Urashima, Member, IEEE. "Removal of  $NF_3$  from Semiconductor-Process Flue Gases by Tandem Packed-Bed Plasma and Adsorbent Hybrid Systems" IEEE transactions on industry applications, Vol, 36, NO, 5, September/October, 2000.
- [5] Toshiaki Yamamoto and Ben W. L. Jang, "Aerosol generation and decomposition of CFC-113 by the Ferroelectric Packed-bed Plasma reactor" IEEE transactions on industry applications, Vol, 35, NO, 4, July/August, 1999.
- [6] 하성철, 임상원, "e<sup>-</sup>-CF<sub>4</sub>산란중에서 전자군의 확산계수 및 에너지분포함수 연구" The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol, 10, No, 4, pp, 342-348, 1997.
- [7] Shigeru Futamura, Hisahiro Einaga, and Aihua Zhang, " Comparison of Reactor Performance in the Nonthermal Plasma Chemical Processing of Hazardous Air Pollutants" IEEE transactions on industry applications, Vol, 37, NO, 4, July/August, 2001.