



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

저온플라즈마를 이용한 비CO₂계
지구 온난화가스 분해 연구



濟州大學校 大學院

에너지化學工學專攻

金 東 弘

2011年 2月

저온플라즈마를 이용한 비CO₂계 지구 온난화가스 분해 연구

指導教授 睦 英 善

金 東 弘

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2010年 12月

金東弘의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ ①

委 員 _____ ①

委 員 _____ ①

濟州大學校 大學院

2010年 12月

Destruction of Non-CO₂ Greenhouse Gases by Using Nonthermal Plasma Process

Dong-Hong Kim

(Supervised by Professor Young Sun Mok)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of
Master of Engineering

2011. 2. .

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Young Sun Mok, Prof. of Chemical & Biological Engineering

(Name and signature)

Date

Major of Energy & Chemical Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

ABSTRACT

Destruction of Non-CO₂ Greenhouse Gases by Using Nonthermal Plasma Process

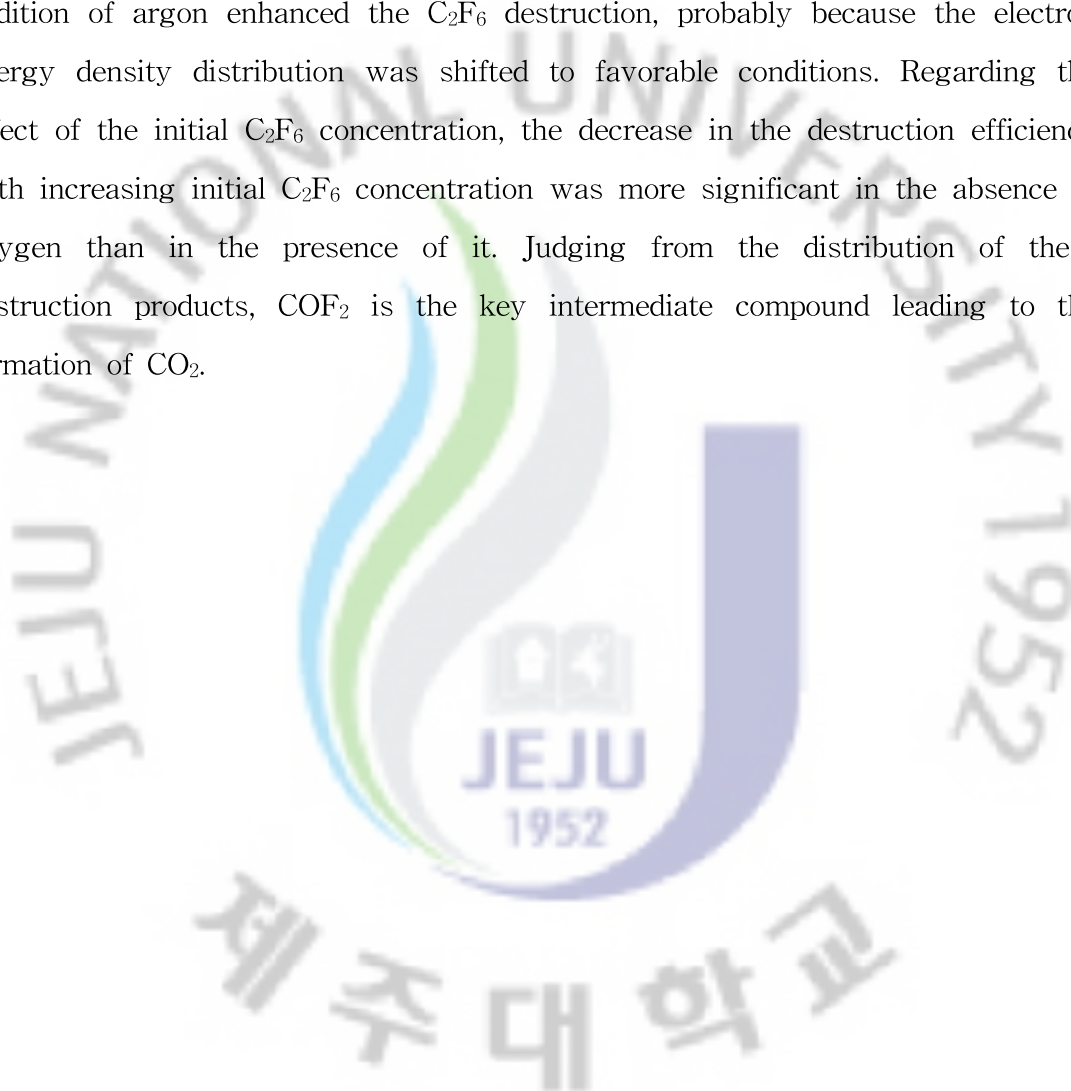
Dong-Hong Kim

Major of Energy & Chemical Engineering
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

Nonthermal plasma created in a dielectric-packed bed reactor was applied to the destruction of CHF₃ and C₂F₆. The effects of feed gas composition, flow rate and input power were examined and the destruction mechanisms were discussed. In the presence of argon, the CHF₃ destruction was largely enhanced, because the reaction of argon ion with CHF₃ was very fast. The CHF₃ destruction efficiency was highest for a small addition of oxygen (about 0.5%) and then decreased as the oxygen content increased. The increase in the CHF₃ destruction efficiency with its initial concentration suggested that secondary destruction by the radicals formed from CHF₃ played an important role. The increase in the feed gas flow rate lowered the CHF₃ destruction efficiency, because both the residence time in the plasma reactor and relative amount of reactive species available for the destruction decreased. The analyses of the destruction products indicated that CHF₃ was converted mainly into low molecular weight

The electron impact dissociation is the key process for initiating the C₂F₆

destruction, which depends on the electron energy and concentration. Thus, as the input power was increased by increasing the applied voltage, the destruction efficiency was greatly enhanced. The increase in the oxygen content decreased the C_2F_6 destruction because a portion of the electrical energy delivered to the plasma reactor was consumed to form oxygen-containing byproducts. The addition of argon enhanced the C_2F_6 destruction, probably because the electron energy density distribution was shifted to favorable conditions. Regarding the effect of the initial C_2F_6 concentration, the decrease in the destruction efficiency with increasing initial C_2F_6 concentration was more significant in the absence of oxygen than in the presence of it. Judging from the distribution of these destruction products, COF_2 is the key intermediate compound leading to the formation of CO_2 .



목 차

ABSTRACT	iv
목 차	vi
LIST OF FIGURES	vii
I. 서 론	1
II. 문헌조사	3
III. 실험 장치 및 방법	5
1. 실험 장치	5
2. FTIR을 이용한 기체 분석	8
IV. 실험 결과 및 고찰	13
1. 삼불화메테인 (CHF_3 ; HFC-23)	13
1) CHF_3 의 분해	13
2) 기체조성에 따른 CHF_3 분해 성능 평가	14
3) 초기 CHF_3 농도에 따른 영향 평가	15
4) 유량 및 전력의 영향	17
5) 부산물 발생과 반응기구	17
2. 육불화에테인 (C_2F_6)	24
1) 아르곤 함량에 따른 영향	24
2) 기체조성에 따른 C_2F_6 분해 성능 평가	27
3) 부산물 발생과 반응기구	29
4) 초기 C_2F_6 농도에 따른 영향 평가	31
결 론	36
참고문헌	37

LIST OF FIGURES

Fig. 1.	Schematic diagram of the experimental apparatus for trifluoromethane destruction.	6
Fig. 2.	Schematic diagram of the nonthermal plasma reactor. ...	7
Fig. 3.	(a) FTIR spectra. Carbon dioxide (CO ₂), (b) Carbon monoxide (CO).	9
Fig. 4.	(a) FTIR spectra. Nitrous oxide (N ₂ O), (b) Nitrogen dioxide (NO ₂).	10
Fig. 5.	(a) FTIR spectra. Carbonyl fluoride (COF ₂), (b) Carbon tetrafluoride (CF ₄).	11
Fig. 6.	(a) FTIR spectra. Nitrogen trifluoride (NF ₃), (b) Silicon tetrafluoride (SiF ₄).	12
Fig. 7.	Effect of the initial CHF ₃ concentration on the destruction (oxygen content: 0.5%, argon content: 16%, feed gas flow rate: 1L min ⁻¹ , input power: 140 W).	16
Fig. 8.	(a) Effect of the feed gas flow rate on the CHF ₃ destruction at different input powers, and (b) energy required to destroy 1g of CHF ₃ (oxygen content: 0.5%, argon content: 16%, initial CHF ₃ : 1,500 ppm).	18
Fig. 9.	Effect of the initial CHF ₃ concentration on the destruction (oxygen content: 0.5%, argon content: 16%, feed gas flow rate: 1 L min ⁻¹ , input power: 140 W).	20
Fig. 10.	(a) Concentrations of carbon-containing destruction products obtained in the absence of argon, (b) the presence of 16% argon (feed gas flow rate: 1 L min ⁻¹ , initial CHF ₃ : 1,500 ppm, input power: 140 W).	22
Fig. 11.	FTIR spectra taken before and after plasma processing (oxygen content: 0.5%, argon content: 16%, feed gas flow rate: 0.5 L min ⁻¹ , input power: 120 W).	23
Fig. 12.	Dependence of the input power on the applied voltage at different argon contents.	25
Fig. 13.	Effect of the input power (C ₂ F ₆ : 500 ppm, Argon: 20%(v/v), oxygen: 0.5%(v/v)).	26
Fig. 14.	Effect of the gas composition on the C ₂ F ₆ destruction (C ₂ F ₆ : 500 ppm, input power: 250 W).	28
Fig. 15.	FTIR spectra of the gas treated in the plasma reactor for different oxygen contents (initial C ₂ F ₆ : 500 ppm, argon: 5%(v/v), input power: 250 W).	30
Fig. 16.	Plausible reaction pathways responsible for the C ₂ F ₆ destruction.	32

Fig. 17. Effect of the initial C_2F_6 concentration on the destruction efficiency and the amount destroyed (argon: 20%(v/v), input power: 250 W). 33

Fig. 18. Concentrations of the destruction products obtained by changing the initial C_2F_6 concentration (O_2 : 0.5%(v/v), argon: 20%(v/v), input power: 250 W). 35



I. 서 론

환경 분야의 최근 관심사는 다양한 기술의 융합을 통해 문제를 해결하는 방향으로 이루어지고 있다. 환경 분야 기술 중 하나인 플라즈마 기술은 염화불화탄소(Chlorofluorocarbons, CFCs), 수소불화탄소(Hydrofluorocarbons, HFCs), 과불화탄소화합물(Perfluorinated Compounds, PFCs), 질소산화물(Nitrogen Oxide, NO_x), 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs), 냄새(odors), 폐수 처리 뿐만 아니라 탄화수소 개질, 메탄올 합성, 암모니아 합성 등 산업전반에 걸쳐 광범위하게 응용될 수 있다.

CFCs는 주로 냉매로 많이 사용되는 안정한 화합물이지만 성층권의 오존을 파괴시키기 때문에 세계적으로 사용이 금지되었고, HFCs와 PFCs가 대체물질로 개발되었다. 삼불화메테인(HFC-23)은 가장 많이 사용되고 있는 수소불화탄소가스(HFC gas) 중 하나이다. HFC-23은 반도체산업에서 산화실리콘이나 nitride 층의 플라즈마 에칭에 이용되며, 또한 삼염화불소메테인(trichlorofluoromethane, CCl₃F)을 대체하는 저온냉매로 사용되고 있다. HFC-23은 지구온난화지수(Global Warming Potential, GWP)가 11,700으로써 모든 HFC 가스 중에서 가장 높은 값이며, 교토의정서에서 다루는 6가지 지구 온난화 가스 중에서 SF₆ 다음으로 높은 지구온난화 물질이다. PFC는 반도체 공정 중 메탈패턴에칭(Metal Pattern Etching, M/E), 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition, CVD) 공정에서 일반적으로 사용되어지고 있다. PFC는 매우 안정한 화합물로서 CF₄, C₂F₆, C₃F₈, C₄F₁₀, SF₆, NF₃의 6종을 지칭한다. CF₄, C₂F₆, C₃F₈은 반도체산업에서 건식각 기체로 사용되며, 육불화에테인(C₂F₆)은 반도체 제조에 많이 쓰이는 부식제이며 CO₂의 11,900배의 높은 온난화지수를 지닌다. 원칙적으로는 인체에 무해하나, 지구상에서 분해되는 시간이 1,000~10,000년 이상 걸리기 때문에 지구에 잔존하는 시간이 상당히 길어 온난화 현상을 야기한다. 그러나 PFC의 경우 발생하는 장소가 대부분 반도체 사업에 국한되어 있기 때문에 처리가 용이하다.

PFCs와 HFCs는 오존층파괴에는 관련이 없으나 GWP가 높기 때문에 배출을 저감시킬 필요가 있다. 이러한 이유로 세계반도체협회(WSC)는 PFC 사용에 따른

책임과 국가별 PFC 감축 방안을 제시하고 자발적 규제를 진행 중에 있으며, 국내외에서 불소함유물질의 회수, 재활용, 정제기술 및 고효율 PFC 사용 장비 등에 대한 기술이 개발되고 있다. 그러나 후처리에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이고 아직까지 신뢰할 만한 후처리 기술이 개발되어 있지 못하다.

본 연구에서는 선행연구([1])에서 확인한 바와 같이 유전체 충전형 플라즈마 반응기가 할로젠화탄소의 분해에 가장 좋은 성능을 보였기 때문에, 이를 플라즈마반응기로 사용하였다. 반응기의 충전체로서 알루미나비드(Alumina beads, Al_2O_3) 또는 글라스비드(Glass beads)를 충전하여 CHF_3 와 C_2F_6 의 분해를 연구하였다. 실험변수는 산소 함량, 입력 전력, 초기 CHF_3 농도, 아르곤 함량, 충전제, 공급가스의 유량이었다. 전원 장치로는 방식은 직류에 비해 상대적으로 에너지효율이 높으며, 펄스에 비해 단순하고 장치비가 적게 소비되는 교류 고전압을 사용하였고, 이를 이용하여 유전체 배리어 방전(Dielectric Barrier Discharge, DBD) 방식으로 플라즈마를 발생시켰다. 본 연구에서는 삼불화메테인과 육불화에테인의 분해, 반응 메커니즘 해석, 기체조성의 영향, 전압의 영향에 대해 살펴 보았다.

II. 문헌 조사

저온 플라즈마 기술은 다양한 온실 가스인 CF_4 , C_2F_6 , $C_2H_2F_2$, CHF_3 을 분해하는 데 효과적이라는 것이 입증되어왔다. Yu 등[2]은 유전체장벽방전(DBD)을 이용한 CF_4 분해 연구를 수행하였는데, 전압, 주파수, 가스체류시간, 산소함량, 공급 전력에 따른 영향을 살펴보았다. Chang 등[3]은 CF_4 와 SF_6 의 분해에서 DBD반응기와 PBR(Packed Bed Reactor)을 비교하였으며, PBR반응기가 CF_4 의 분해에 효과적인 반면 DBD반응기는 SF_6 의 분해에 유리하다고 보고하였다. Ogata 등[4]은 표면방전반응기를 이용한 불화탄소 분해에 있어서 촉매와 가스 첨가의 영향에 대해 연구하였다. 그들은 산소, 수소, 수증기와 같은 첨가제 분해 중간생성물의 재결합을 방지하며, 이에 따라 분해 성능이 향상된다고 보고하였다. Yu 등[2]과 Chang 등[3]은 주요 CF_4 분해 부산물로 COF_2 , CO , CO_2 를 검출하였다. 불화탄소의 분해 메커니즘에 관하여 Ricketts 등[5], Wallis 등[6]. Mok 등[7]은 COF_2 , CO , CO_2 와 같은 탄소함유(carbon-containing) 부산물의 발생을 조사하여, COF_2 가 CO 와 CO_2 의 생성에 있어서 중요한 중간생성물로 작용한다고 제안했다. 충전형 저온 플라즈마 반응기에 의한 C_2F_6 의 분해는 Urashima 등[8]과 Takaki 등[9]에 의해 연구되었다. 그들의 결과에 따르면 충전물의 형태가 분해 효율에 영향을 주며, 할로우 실린더형 펠렛이 구형 실린더형 펠렛보다 C_2F_6 분해에 유리하다. Urashima 등[8]은 바륨산화티타늄 충전 플라즈마 반응기와 활성탄소 또는 지올라이트 흡착제를 결합한 플라즈마 반응기를 사용하였다. C_2F_6 은 C-F 결합력과 불소 원자의 차폐효과로 인해 화학적으로 비활성이고 열적으로 안정되어있다. 따라서 열적으로 분해하기 위해서는 1,300K 이상의 매우 높은 온도를 필요로 하지만 촉매를 사용하여 반응온도를 감소시킬 수 있다. 그러나 분해 생성물에 의한 촉매 피독이 심각한 문제가 될 수 있다. C_2F_6 의 분해 방법 중 하나인 고온 플라즈마 공정은 특히 고농도의 흐름을 위해 유용한 기술일 수 있으나([10], [11]), 고온 플라즈마는 전극부식과 높은 에너지 사용량 등의 불리한 점을 가지고 있다. 저온 플라즈마의 주요 문제는 낮은 PFC 분해 효율에 있으나 다른 기술과의 결합을 통해 분해 효율을 현저하게 개선할 수 있다. Chang 등[3]은 플라즈마와 촉

매를 그리고 Urashima 등[8]은 플라즈마와 흡착으로 이루어진 이단 프로세스를 제안하였다. 저온 플라즈마 공정 이외에도 불소 화합물의 저감과 관련하여 열 분해, 촉매 분해, 흡착, 열 플라즈마 등 여러 가지 기술들이 개발 되어왔다([12], [13], [14], [9], [15]).



Ⅲ. 실험 장치 및 방법

1. 실험 장치

Fig. 1은 CHF₃의 분해를 위한 실험장치를 도식화한 그림으로써 유전체 충전 플라즈마 반응기, 파워소스(AC 400 Hz), 변압기, 질량유량조절장치(MKS Instrument, Inc), 푸리에 변환 적외선분광기(FTIR, Model 1600 Series, Perkin-Elmer)로 구성되어 있다. 플라즈마 반응기에 유입되는 공급가스(Feed gas)는 질량유량조절장치에 의해 유량이 조절된 CHF₃, 산소, 아르곤, 질소 혼합 가스이다. CHF₃의 농도는 500~10,000 ppm(part per million, volumetric), 산소는 0~5.0%(v/v), 공급가스의 유량은 0.5~1.5 L min⁻¹ 범위로 변화시켰다. C₂F₆의 농도는 500~2,000 ppm, 산소는 0~5.0%(v/v), 아르곤은 0~20%(v/v) 범위로 변화 시켰고 공급가스의 유량은 500 cm³ min⁻¹로 고정하였다. CHF₃와 C₂F₆의 농도와 분해 생성물의 분석을 위해 FTIR분광기를 이용하였다.

Fig. 2의 유전체충진 플라즈마 반응기는 21 mm의 석영관과 8 mm 나선형 스테인레스강(stainless steel screw)전극, 충전물질로써 직경 3 mm의 알루미나비드로 이루어져 있다. 석영관의 안 표면부터 스테인레스강 전극 사이의 거리는 6.5 mm이다. 충전물질로써 3 mm 글라스비드가 사용되기도 하였으며, 주로 알루미나비드를 사용하였다.

플라즈마 반응기에 공급된 전압은 12~20 kV(Peak Value) 범위였다. 방전전극의 전압은 고전압프로브(P6015, Tektronix)와 디지털 오실로스코프(TDS 3032, Tektronix)로 측정하였고, 전력은 디지털 파워미터(WT-200, Yokogawa)로 측정하였다. 플라즈마 반응기가 운전되는 동안 물재킷(Water jacket)으로 열을 제거했다.

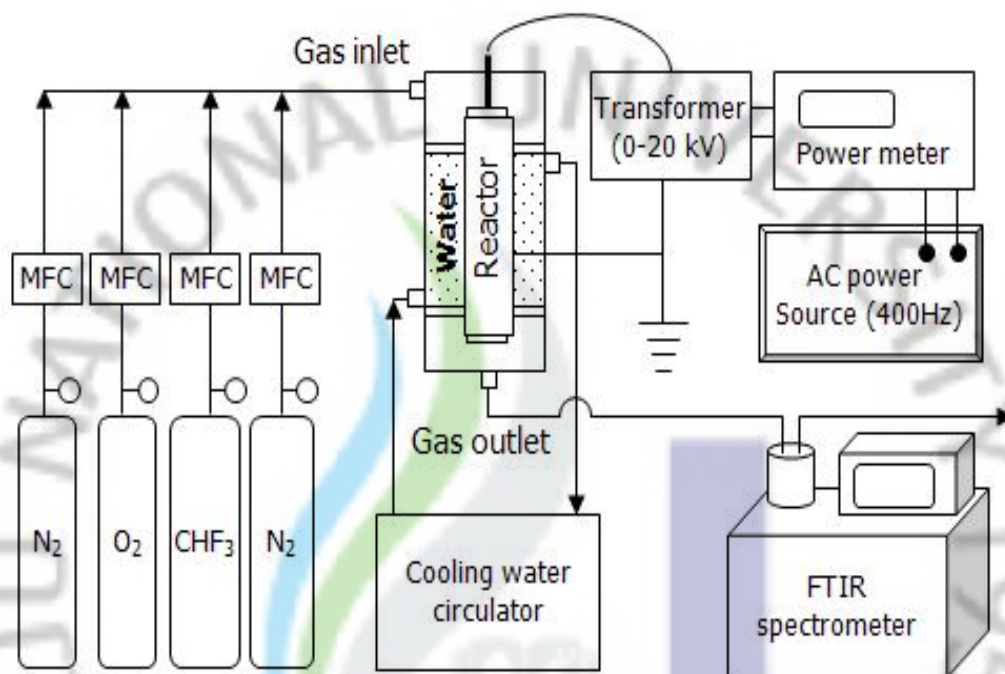


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus for trifluoromethane destruction.

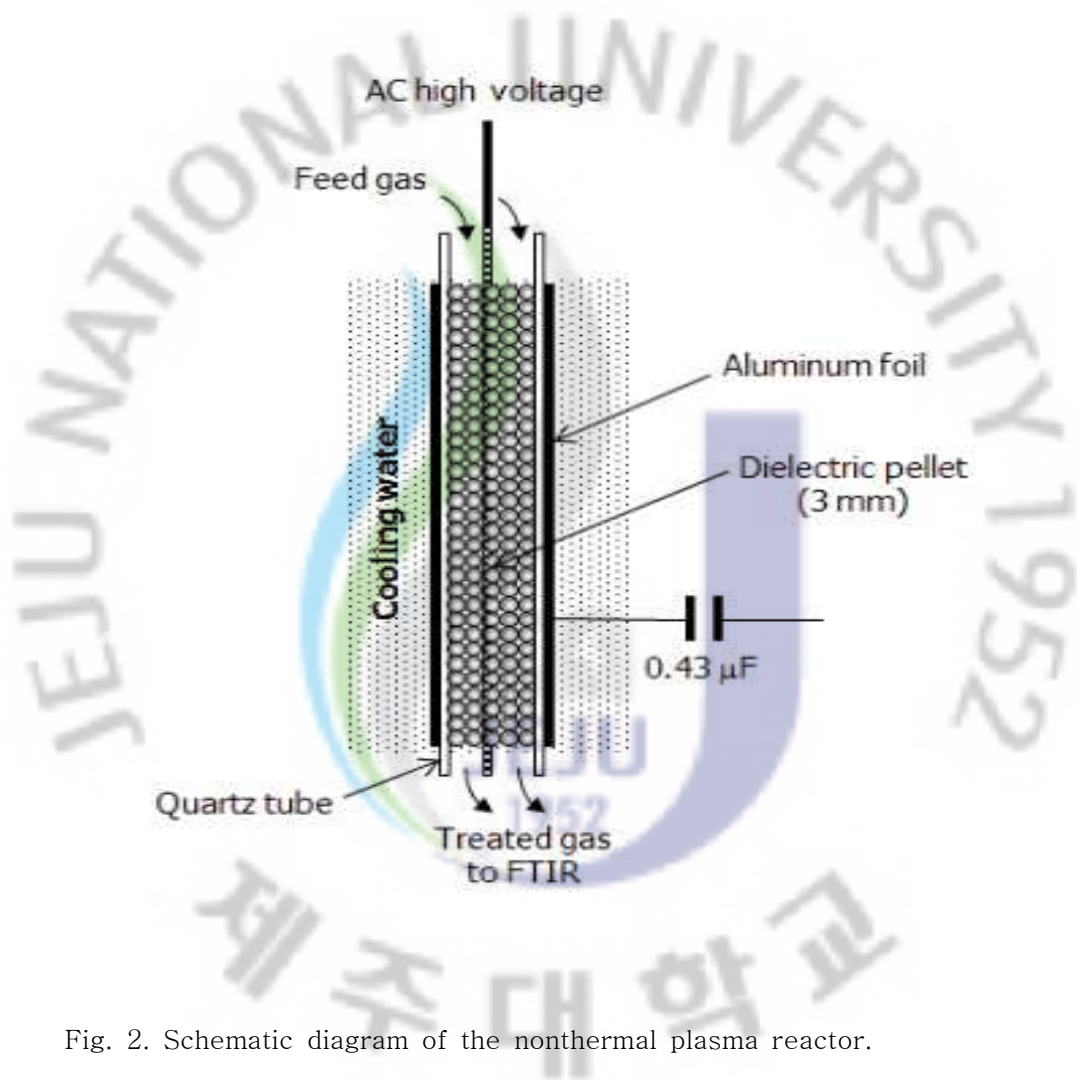


Fig. 2. Schematic diagram of the nonthermal plasma reactor.

2. FTIR을 이용한 기체 분석

본 연구에서 CHF_3 , C_2F_6 및 플라즈마 분해 생성물의 농도는 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared, FTIR)를 이용하여 분석하였다. 가스 분석을 위해 Beer's law를 이용하여 측정된 흡광도로 농도를 환산하였다.

$$\text{Beer's law} \quad A = \epsilon bc \quad (1)$$

위 식 (1)에서 A 는 흡광도(absorbance), ϵ 는 몰흡광계수(molar absorptivity), b 는 gas cell의 길이(path length), c 는 농도(concentration)이다. 각 물질마다 농도가 다르기 때문에 gas cell의 path length는 2.4 m와 0.2 m 두 가지로 하였으며, 저농도의 경우는 2.4 m path length를 사용하였고 고농도의 경우에는 0.2 m path length를 사용하였다. Gas cell의 윈도우(window)는 두께 3 mm 브롬화칼륨(KBr) 또는 두께 5 mm 형석(CaF_2)이었다. 본 연구 관련 성분들의 FTIR 표준 스펙트럼들을 다음과 같이 정리하였다.

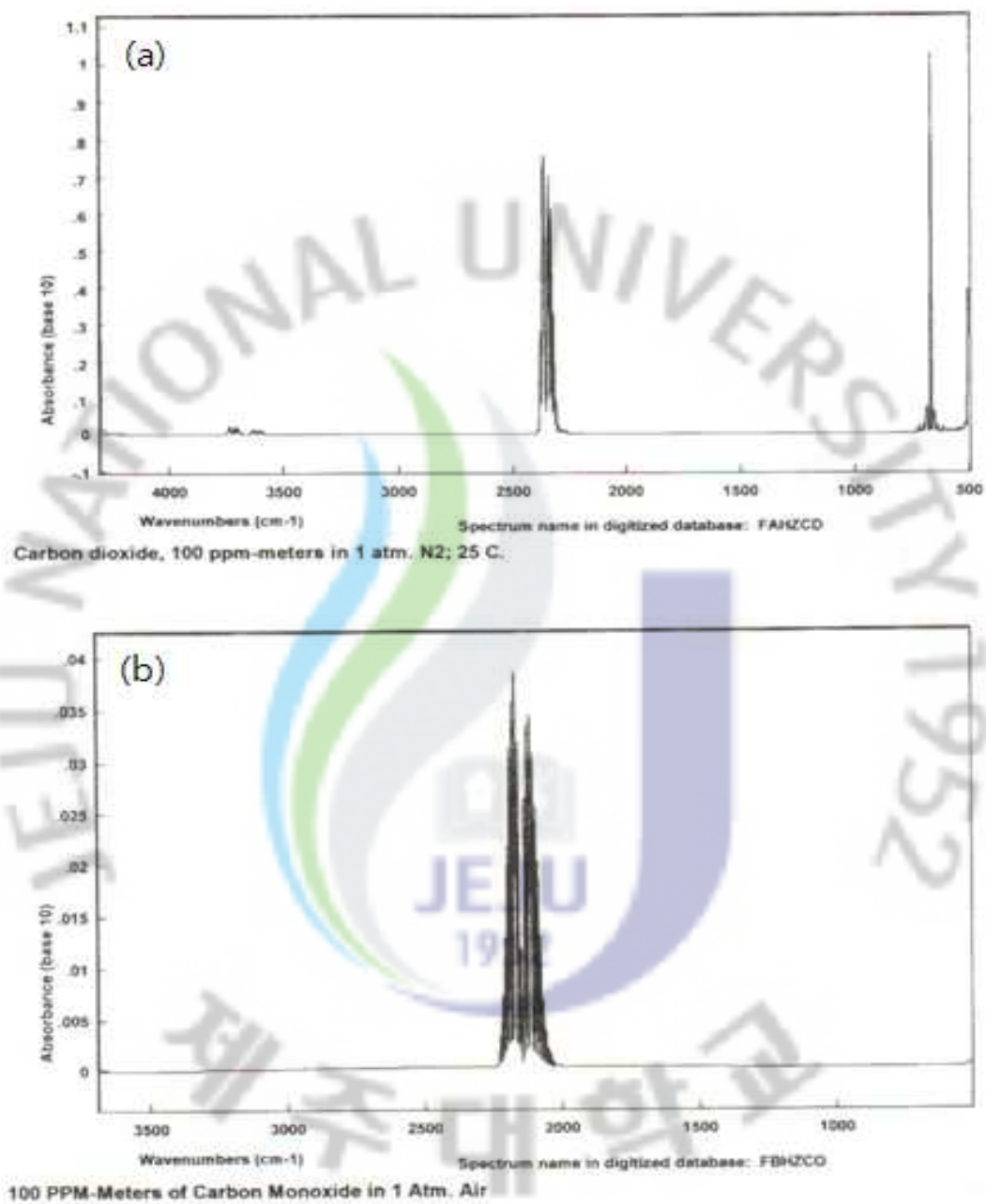


Fig. 3. FTIR spectra. (a) Carbon dioxide (CO₂), (b) Carbon monoxide (CO).

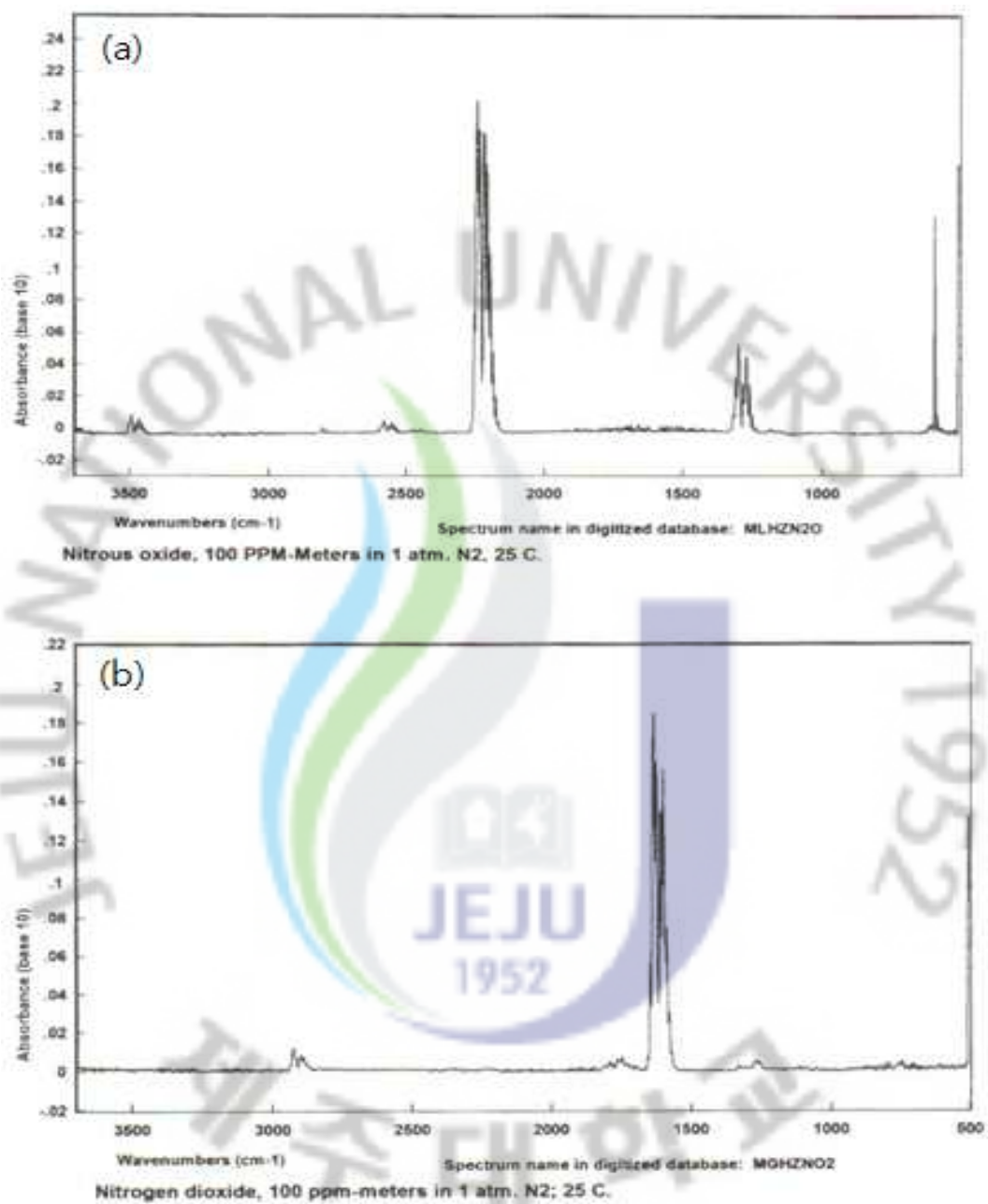
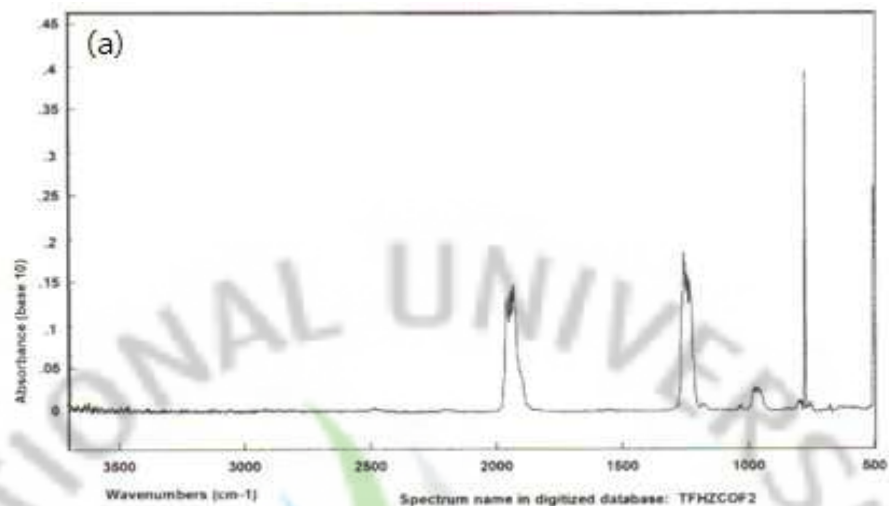
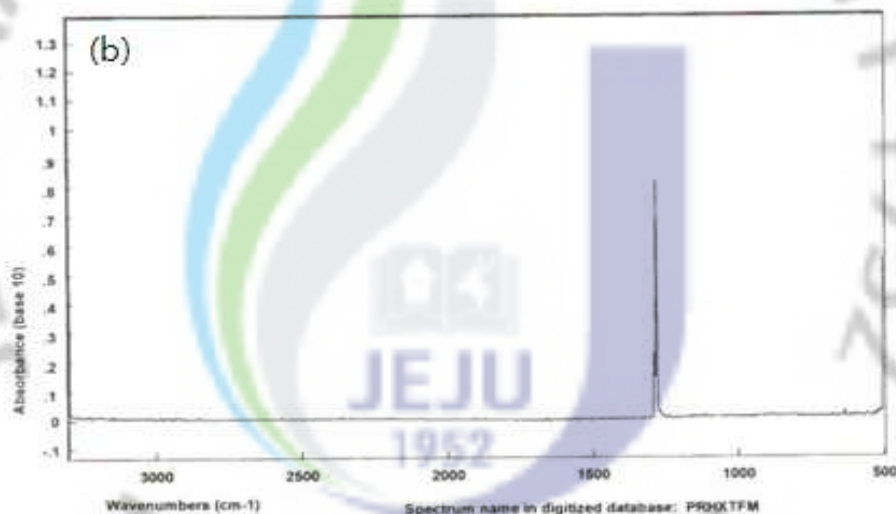


Fig. 4. FTIR spectra. (a) Nitrous oxide (N_2O), (b) Nitrogen dioxide (NO_2).



Carbonyl fluoride, 100 ppm-meters in 1 atm. N2; 25 C.



Tetrafluoromethane, 10 ppm-meters in 1 atm. N2; 25 C.

Fig. 5. FTIR spectra. (a) Carbonyl fluoride (COF_2), (b) Carbon tetrafluoride (CF_4).

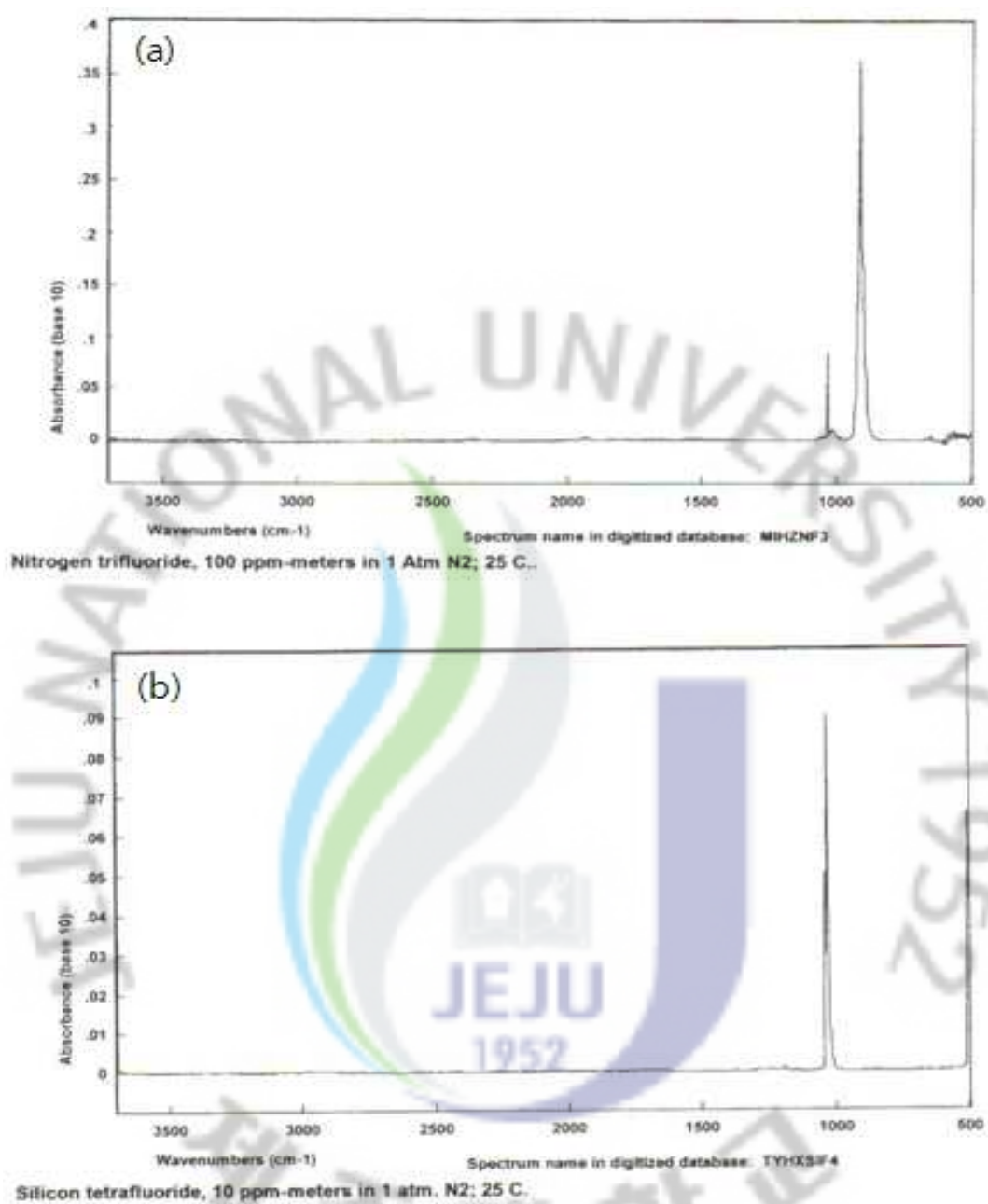


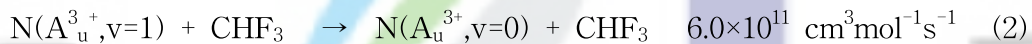
Fig. 6. FTIR spectra. (a) Nitrogen trifluoride (NF_3), (b) Silicon tetrafluoride (SiF_4).

IV. 실험 결과 및 고찰

1. 삼불화메테인 (CHF_3 ; HFC-23)

1) CHF_3 의 분해

앞서 언급한 바와 같이 플라즈마 방전은 여기분자, 라디칼, 이온 등 다양한 반응성 물질을 생성하며, 이 반응성 물질들은 모두 CHF_3 의 분해에 기여한다. 본 연구에서 기체의 주요 구성성분은 질소이다. 여기상태의 질소분자와 CHF_3 의 반응은 다음과 같이 표현될 수 있다([16]);



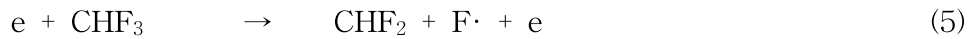
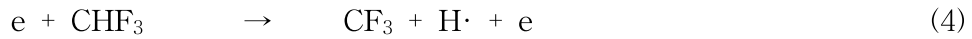
이와 같은 여기상태(excited state)의 질소 $\text{N}_2(\text{A}_u^{3+})$ 에 의한 CHF_3 의 분해는 무시할만하다고 할 수 있다([9]).

반면 여기상태의 질소원자 $\text{N}(^2\text{D})$ 은 CHF_3 를 분해하는데 있어서 중요한 역할을 할 수 있다. 질소 원자에 의한 수소제거 반응은 다음과 같다([22]);



반응식 (2)와 (3)의 속도상수는 298K에서의 값이며, 아래에 주어진 다른 반응들의 속도상수도 마찬가지로 298K에서의 값이다.

고에너지전자(energetic electrons)도 CHF_3 의 분해를 개시할 수 있다. 고에너지 전자에 의해 생성되는 중간 분해 생성물은 CF_3 와 CHF_2 일 것으로 추정된다. 전자 충돌 반응에 의한 CHF_3 의 분해 반응은 다음과 같다;



CHF₃에서 C-H와 C-F결합의 해리에너지는 각각 4.3 eV와 5.1 eV이다. C-F결합이 C-H 결합보다 강할지라도, 불소원자의 강한 전기음성도에 의해 (5)반응도 일어날 수 있다. (4)와 (5)는 H와 F의 라디칼을 생성하며, 이들은 다시 아래와 같이 반응한다([18]);



반응 (6)의 낮은 속도상수([19])는 CHF₃ 분해에 있어서 H 원자의 기여도가 중요하지 않음을 의미한다.

산소가 존재할 때 다음 반응이 일어날 수 있다([18]);



그러나 과잉산소는 CHF₃의 분해 효율을 떨어뜨린다.

2) 기체조성에 따른 CHF₃ 분해 성능 평가

CHF₃의 분해에 미치는 기체조성의 영향이 산소 0~5%(v/v), 아르곤 0~16%(v/v) 범위에서 조사되었다. CHF₃의 농도는 1,500 ppm이었고 유량은 1 L min⁻¹ 이었다. 미량의 산소(약 0.5%)를 공급했을 때, CHF₃ 분해 효율이 가장 높았으며 산소 농도를 더욱 증가시키면 오히려 분해 효율이 낮아졌다. 위의 결과는 다른 불화탄소인 CF₄([20]), CF₂Cl₂([16]), C₂H₂F₄([30])에도 적용이 된다. 산소가 과잉일 때는 CHF₃의 분해에 있어서 중요한 역할을 하는 N(²D)가 산소에 의해

사라진다([30], [12], [22]);



반응식 (10)은 산소함량의 증가에 따라 왜 분해 효율이 낮아지는지를 설명한다. 아르곤의 존재 시에는 분해 효율이 상당히 증가했다. 이 결과는 다음과 같은 아르곤 이온과 CHF₃의 반응에 의한 것으로 판단된다(21):



반응 (11)은 매우 큰 속도상수를 가지고 있으며, 이에 따라 CHF₃ 분해 속도를 빠르게 한다.

한편, 동일한 기체 조성에서는 글라스비드(glass bead)를 충전물로 사용한 경우보다 산화알루미나(alumina bead)를 충전물로 사용한 경우가 더 높은 CHF₃의 분해 효율을 나타냈다. 게다가 글라스비드가 충전물로 사용되었을 때는 산소 농도에 대한 분해 효율의 의존성이 산화알루미나만큼 크지 않았다. 대부분의 촉매와 마찬가지로 상온에서 CHF₃의 분해에 영향을 미치는 촉매의 효과는 무시할 만하다. 그러나 산화알루미나 존재 하에서 이러한 높은 분해 효율은 알루미나 표면에 산소나 분해 생성물의 흡착에 기인할 수 있다. 반응기구가 밝혀지지 않았으나, 알루미나 표면에 흡착한 성분들이 기체상의 CHF₃ 분자와 어떠한 상호 작용을 하는 것으로 생각된다.

3) 초기 CHF₃ 농도에 따른 영향 평가

Fig. 7은 분해 효율에 미치는 초기 농도의 영향을 보여준다. 유량은 1.0 L min⁻¹, 산소 함량은 0.5%(v/v), 초기 CHF₃ 농도는 500~10,000 ppm이었다. 동일한 전력(140 W)에도 불구하고, 500~2,000 ppm 범위의 초기 농도에서는 제거된 양 뿐 만 아니라 분해 효율도 초기 농도에 따라 증가되었다. 이러한 현상은 트라이클로로에틸렌의 분해에서도 관찰된다([22]).

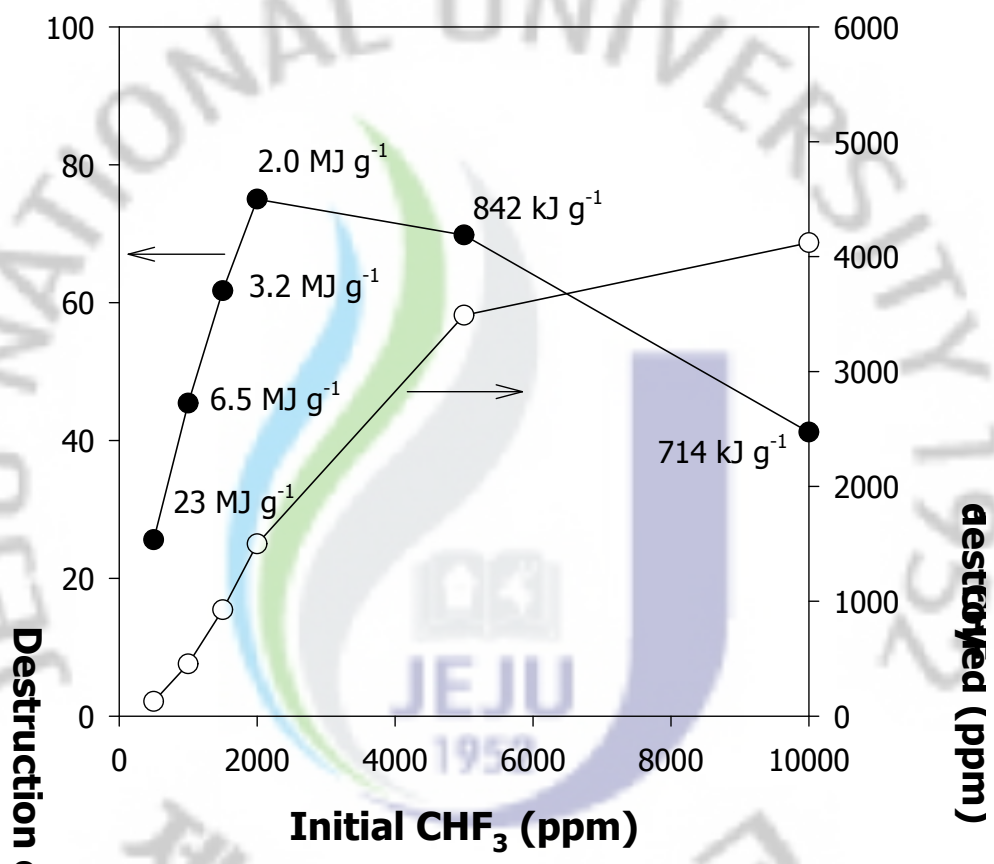


Fig. 7. Effect of the initial CHF₃ concentration on the destruction (oxygen content: 0.5%, argon content: 16%, feed gas flow rate: 1 L min⁻¹, input power: 140 W).

대부분의 오염물질의 경우에는 동일 전력에서 초기 농도가 증가되면 분해 효율이 감소되나, CHF₃의 경우에는 반대의 결과가 나왔다. 이런 현상을 설명할 수 있는 것은 CHF₃의 분해에서 일어나는 연쇄 라디칼 화학반응이다. 즉, 일종의 불소원자가 2차적으로 또다른 CHF₃을 분해하는 연쇄적인 반응으로 Fig. 7의 결과를 설명할 수 있다. 가장 높은 제거효율은 초기 농도가 2,000 ppm일 때였으나, 초기 농도를 10,000 ppm 까지 증가시키면 오히려 분해 효율이 낮아졌다. 분해량은 초기 농도의 증가에 따라 지속적으로 증가하였다.

4) 유량 및 전력의 영향

Fig. 8은 다른 공급전력에서 유량에 따른 영향을 나타낸다. 초기 CHF₃의 농도는 1,500 ppm이었고, 산소함량은 0.5%였다. 특정 전력에서 기체의 유량이 증가함에 따라 CHF₃ 분해에 이용될 수 있는 활성성분들의 상대적인 양은 감소한다. 따라서 유량의 증가는 분해 효율의 감소로 나타난다. 예를 들면, 140 W의 입력 전력에서 CHF₃ 분해 효율이 유량 0.5, 1.0, 1.5 L min⁻¹에서 각각 82, 62, 51%였다. 그밖에 유량의 증가는 플라즈마 반응기에서의 체류시간을 감소시킨다. 즉, 유량의 증가는 반응 시간을 감소시키므로 분해 효율을 떨어뜨린다. 입력 전력의 영향은 플라즈마 반응기에서 생성된 반응성 활성성분의 양 관점에서 가장 잘 해석될 수 있을 것이다. 즉, 입력전력이 높을수록 반응성 성분들의 양이 더 많아진다. 따라서 Fig. 8과 같이 입력전력이 증가할수록 분해 효율이 증가한다. Fig. 8(b)에서 공급가스 유량이 높을수록 에너지소모량이 감소함을 알 수 있다.

5) 부산물 발생과 반응기구

Fig. 9는 플라즈마 처리 전후의 FTIR 스펙트럼을 나타낸다. 플라즈마 반응기에서 발생된 부산물은 CO₂, COF₂, CO, CF₄, SiF₄이다. 이밖에도 플라즈마 반응기에서는 NO₂와 N₂O의 발생이 일어났다.

이러한 부산물의 발생에 이르는 화학 반응경로가 아래 설명되었다. (14)~(22)로 표현된 CHF₃의 개시반응들은 CF₃와 CHF₂를 생성하는데, 이들 중간 생성물은

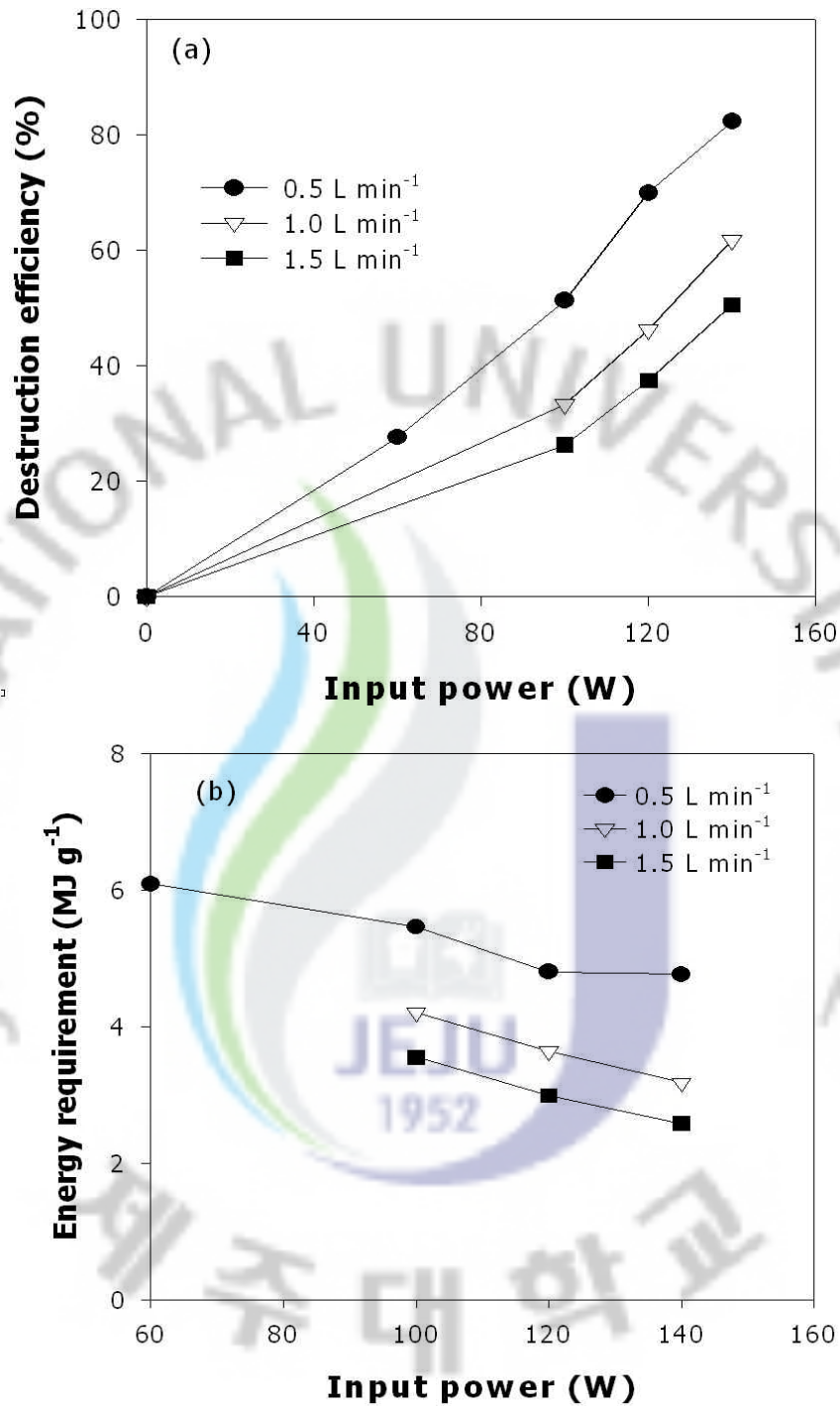
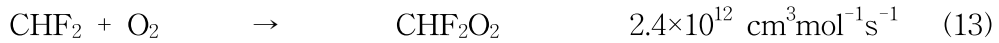
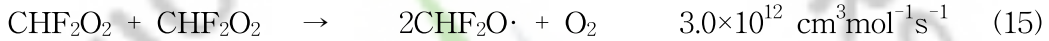
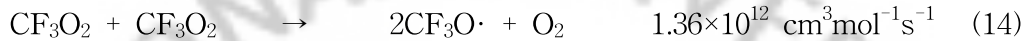


Fig. 8. (a) Effect of the feed gas flow rate on the CHF_3 destruction at different input powers, and (b) energy required to destroy 1g of CHF_3 (oxygen content: 0.5%, argon content: 16%, initial CHF_3 : 1,500 ppm).

산소와 반응하여 다음과 같은 과산화 라디칼을 발생시킨다;



여기서 반응 (13)의 속도상수는 (12)와 같다고 가정하였다. 과산화 라디칼은 더 반응하여 다음과 같이 알콕시 라디칼을 생성한다([18], [23]);



반응 (16)과 (17)에 참여하는 NO는 반응 (10)에 의해 생성된 것이다. 알콕시 라디칼 $\text{CF}_3\text{O}\cdot$ 와 $\text{CHF}_2\text{O}\cdot$ 는 COF_2 로 분해된다([18], [23]);



반응 (18)은 속도상수가 작아도 산소농도가 높을 때는 빠르게 진행된다. 또 다른 COF_2 생성반응은 다음과 같다([18]);



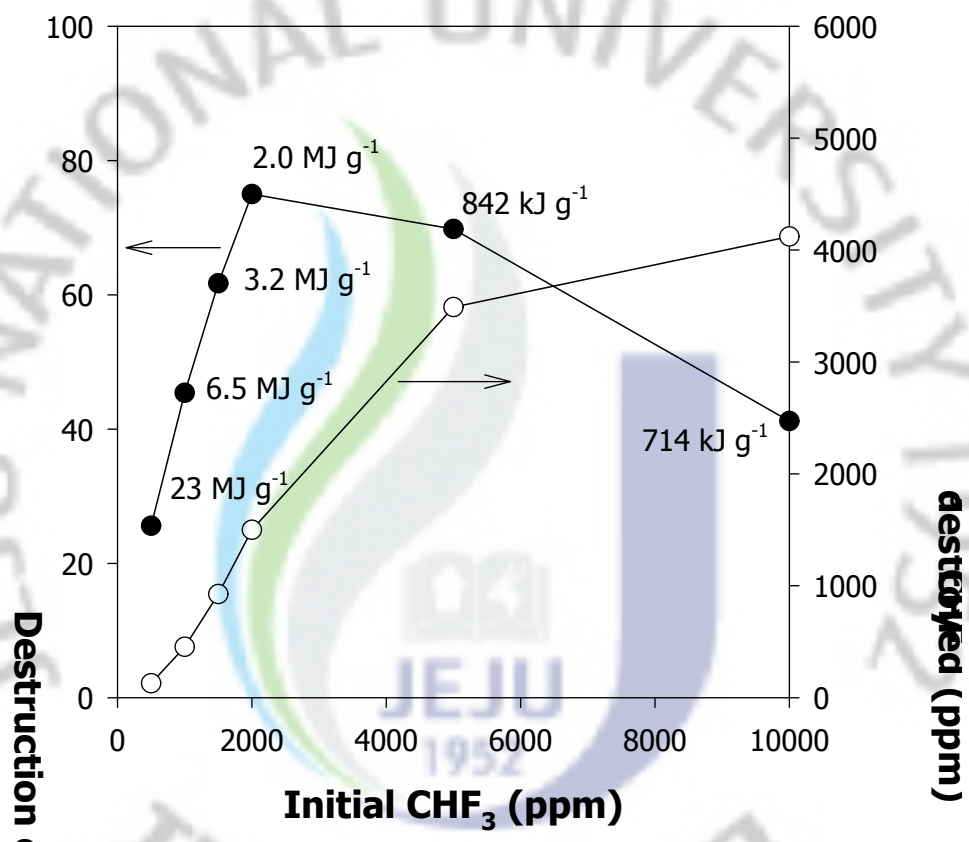
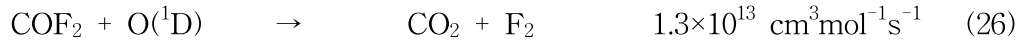


Fig. 9. Effect of the initial CHF₃ concentration on the destruction (oxygen content: 0.5%, argon content: 16%, feed gas flow rate: 1 L min⁻¹, input power: 140 W).



플라즈마 방전 하에서는 일부의 COF_2 가 CO_2 및 CO 로 전환된다([1], [18]);



고에너지 전자도 결합 파괴를 통해 CO_2 를 CO 로 분해시킬 수 있다.

CF_4 가 생성되는 주요 반응은([18])



SiF_4 의 생성은 Takaki 등([24])에 따르면 석영관 내벽과 불소의 반응에 의한 것이다;



NO_2 와 N_2O 생성 반응은 다음과 같다([1], [18]);



반응 (31)의 속도상수는 $\text{N}_2\text{O} + \text{O}$ 와 $\text{N}_2 + 2\text{O}$ 모두 포함하는 값이다([1]).

Fig. 10 (a)는 아르곤이 없을 때 탄소함유 부산물의 농도를 나타내며, Fig. 10 (b)는 16%(v/v) 아르곤의 존재 하에서 얻어진 부산물 농도이다. 기체 유량은 1 L min^{-1} 초기 CHF_3 농도는 1,500 ppm, 입력 전력은 140 W였다.

아르곤이 있을 때 더 많은 CHF_3 가 분해되므로, 그림과 같이 더 많은 분해 생성물이 발생된다. 가장 풍부한 부산물은 CO_2 와 COF_2 였으며, CO 와 CF_4 의 양은 상대적으로 적었다. CO_2 와 COF_2 의 농도는 산소함량을 0~0.5%(v/v)로 증가시켰

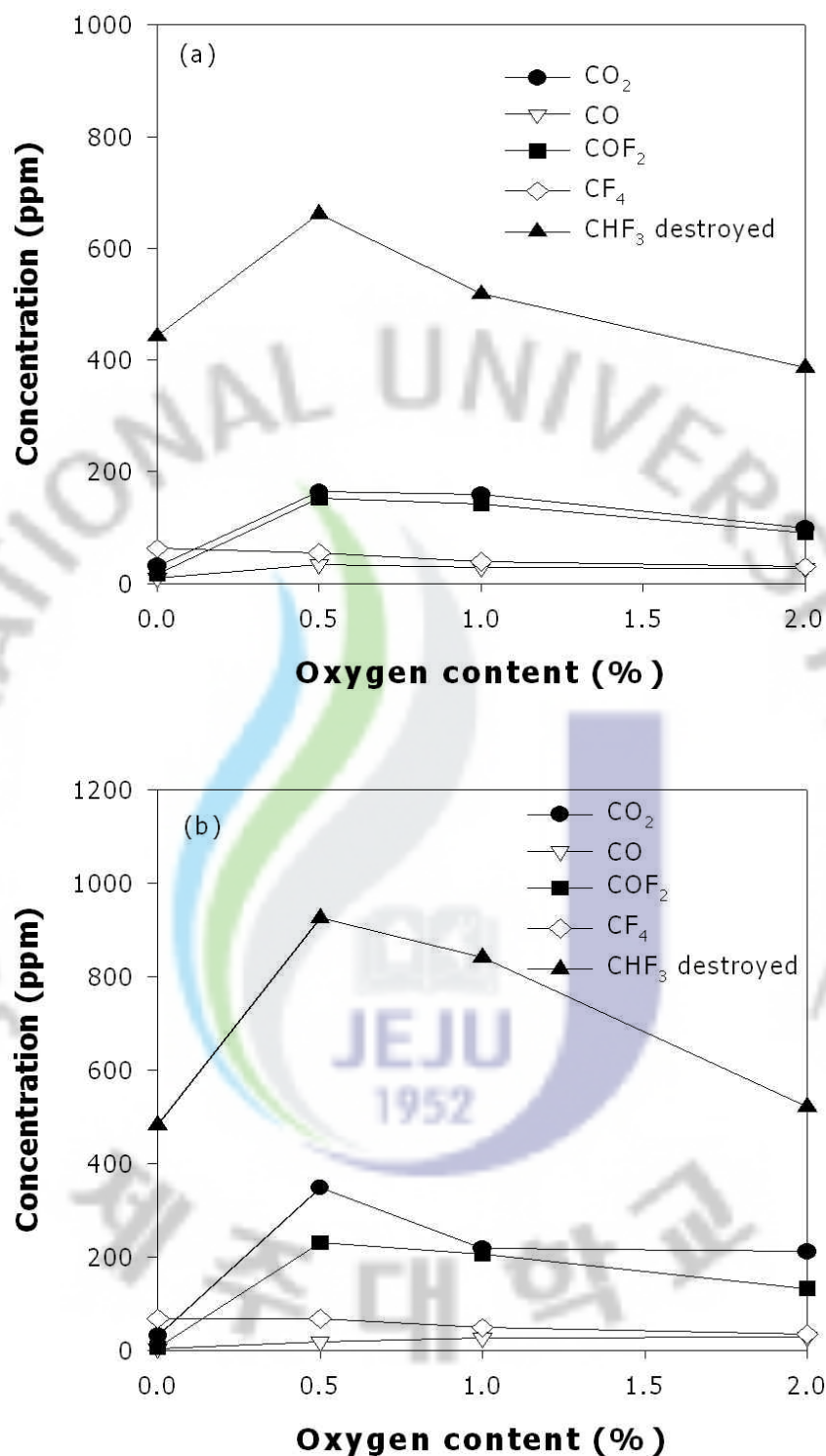


Fig. 10. (a) Concentrations of carbon-containing destruction products obtained in the absence of argon, (b) the presence of 16% argon (feed gas flow rate: 1 L min^{-1} , initial CHF_3 : $1,500 \text{ ppm}$, input power: 140 W).

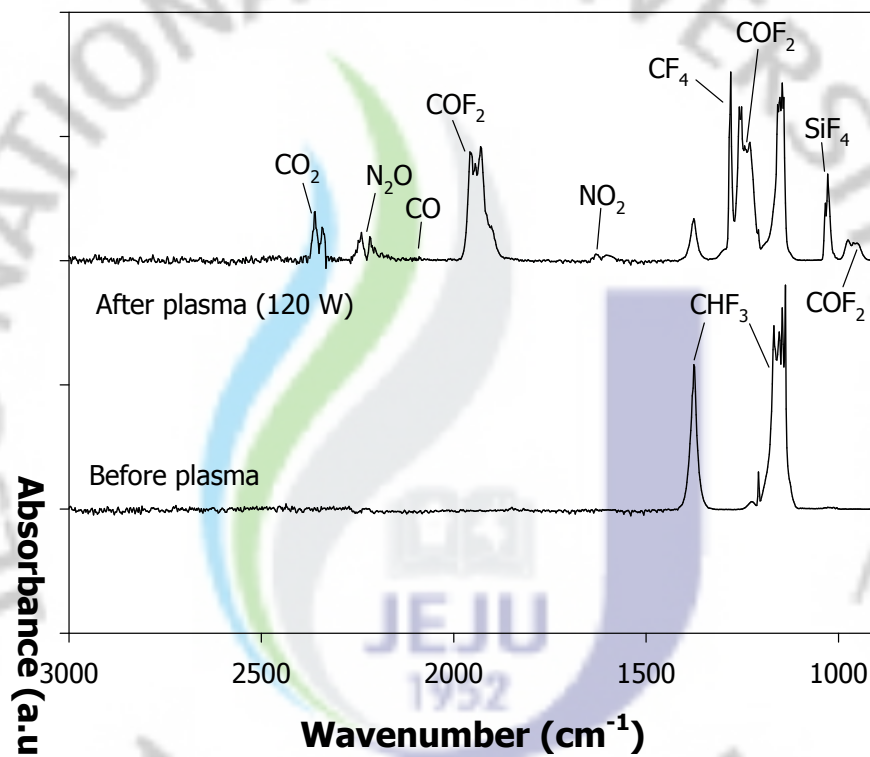


Figure. 11. FTIR spectra taken before and after plasma processing (oxygen content: 0.5%, argon content: 16%, feed gas flow rate: 0.5 L min^{-1} , input power: 120 W).

을 때 같이 증가되었으나, 산소 농도를 더욱 높였을 때는 오히려 감소되는 경향을 보였다.

부산물인 CF_4 농도는 산소 농도에 크게 의존하였다. CF_4 는 지구온난화지수(GWP)가 6,500이며 화학적으로 매우 안정하여 분해하기 어려운 물질이다. CF_4 생성의 주반응은 (28)이다. 산소가 존재하면 (12)와 같은 반응이 (28)과 경쟁하게 되므로 CF_4 농도가 낮아지게 된다.

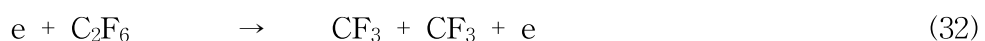
2 육불화에테인 (C_2F_6)

1) 아르곤 함량에 따른 영향

Fig. 12는 여러 아르곤 함량에서 인가 전압과 전력의 관계를 나타낸다. 전압과 전력 특성은 아르곤 함량에 크게 의존하지 않은 것으로 나타났다. 그러나 200 W 이상에서 아르곤 함량의 효과는 뒤바뀌었다. 즉, 같은 입력 힘을 얻기 위해 아르곤 함량에 필요한 전압을 낮춰야 한다. 예를 들면, 0, 5, 10, 20%(v/v)의 아르곤 함량에, 250 W를 얻는 데 필요한 전압은 각각 14.6, 14.8, 15.1과 15.2 kV였다.

분해된 C_2F_6 의 양은 분해 효율에 초기 C_2F_6 농도를 곱하여 계산하였으며, Fig. 13은 100~250 W의 범위에서 공급된 전력의 함수에 따라 C_2F_6 의 분해 효율과 분해량을 보여주고 있다. 분해 효율과 분해된 양이 입력 전력의 증가에 비례하여 증가하였다.

저온 플라즈마는 여러 가지 라디칼, 이온, 들뜬 분자를 생성하지만 C_2F_6 의 분해를 개시할 수 있는 유일한 과정은 플라즈마에 의해 생성된 고에너지 전자와의 충돌일 것으로 판단된다([25]).



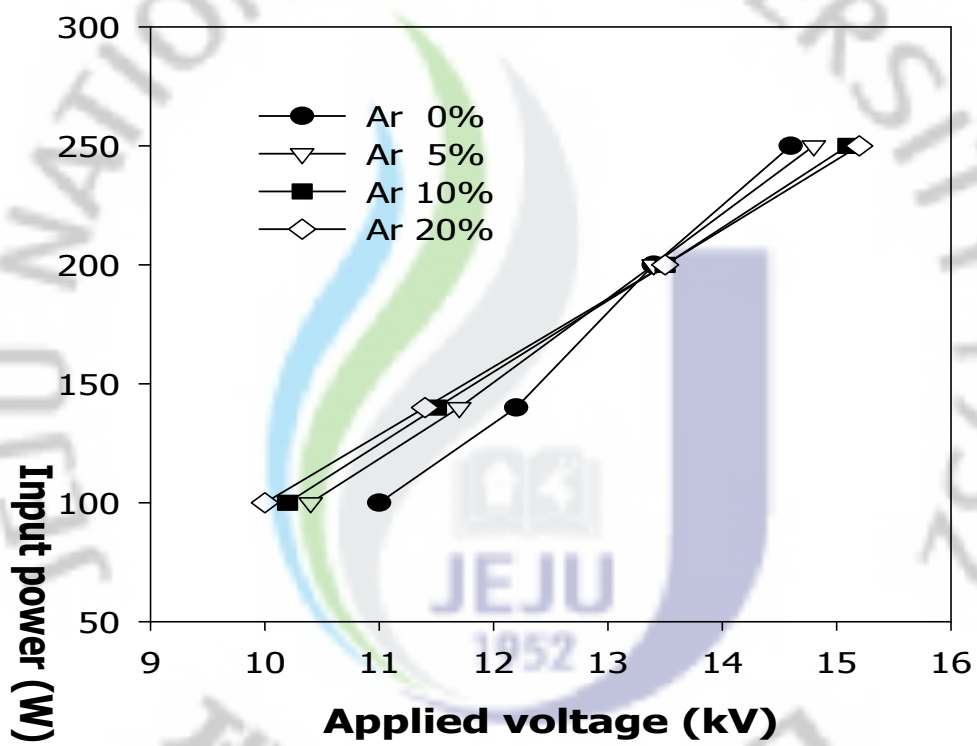


Figure. 12. Dependence of the input power on the applied voltage at different argon contents

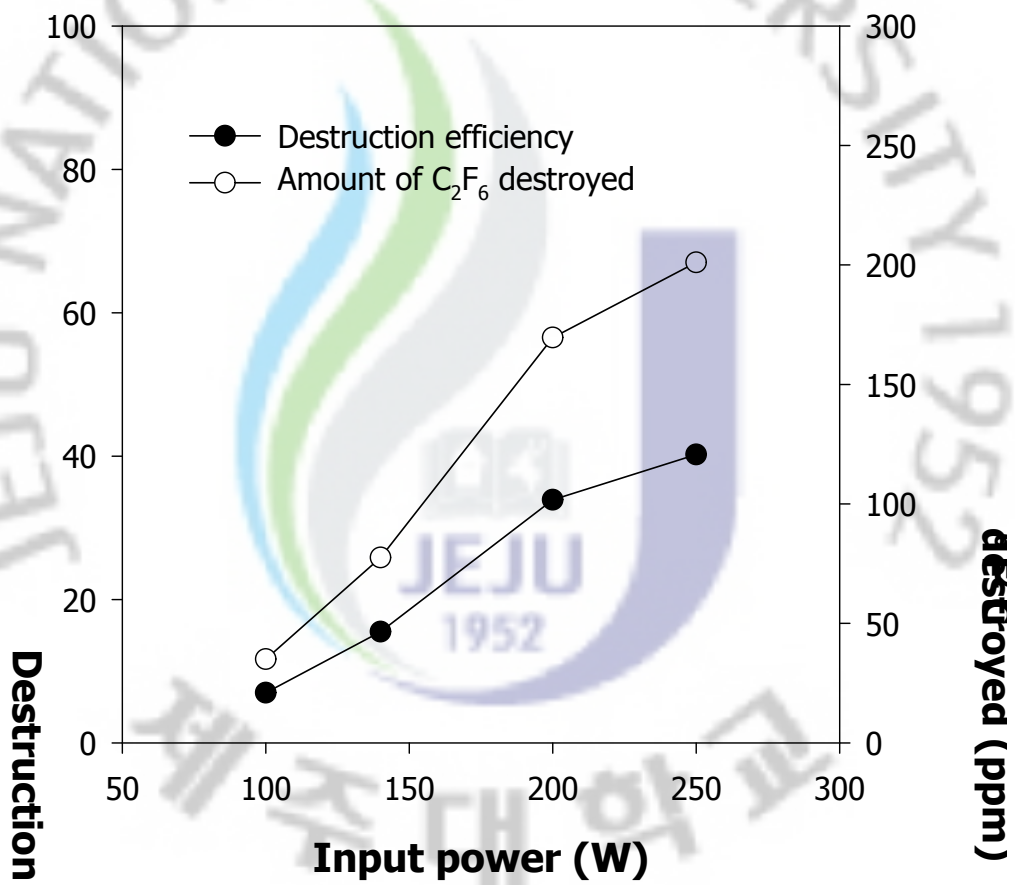
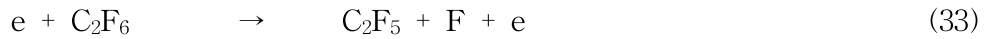


Fig. 13. Effect of the input power (C₂F₆: 500 ppm, Argon: 20%(v/v), oxygen: 0.5%(v/v)).



C-C 및 C-F의 결합 에너지는 각각 3.6 eV 그리고 5.1 eV 이다 (1 eV = 1.6×10^{-19} J). 이는 반응 (32)이 반응 (33)보다 우세함을 나타낸다.

C_2F_6 의 질량 스펙트럼[9]에서 가장 농도가 높은 성분은 질량과 하전량과의 비 (mass/charge: m/z)값이 69로써, 이는 CF_3 라디칼을 나타내며, 반응식 (32)이 (33)보다 우세함을 뒷받침하는 결과이다. 전자 충돌 해리 반응의 속도는 전자에너지와 전자 농도의 함수로 표현될 수 있다. 따라서 Fig. 13과 같이 분해 효율 및 분해량이 투입된 전력에 따라 증가하는 것은 매우 타당한 결과이다.

2) 기체조성에 따른 C_2F_6 분해 성능 평가

C_2F_6 분해 효율에 있어서 기체 조성에 따른 영향은 Fig. 14와 같다. 불화탄소의 초기 농도는 500 ppm으로 고정하였고, 산소함량은 0~5%(v/v), 아르곤의 함량은 20%(v/v)로 변화시켰다.

그림과 같이 분해 효율은 산소농도의 증가에 따라 점차 감소한다. 산소의 존재 하에서 C_2F_6 분해 효율의 감소는 부분적으로 산소분자에 대한 전자부착(electron attachment)으로 설명될 수 있다. 또한 NO_2 나 N_2O 같은 산소함유 부산물의 발생도 플라즈마 반응기에 공급된 전력을 소비하여 C_2F_6 분해 효율을 떨어뜨리는 원인이 될 것으로 판단된다. 산소농도가 일정한 경우에는 아르곤 함량의 증가에 따라 분해 효율이 증가되었다. 이 결과는 전자에너지 분포에 의해 설명될 수 있다. 아르곤 함량이 낮을 때는 전자에너지의 많은 부분이 질소분자의 진동 여기(vibrational excitation) 및 해리(dissociation)에 의해 소모되므로 제거효율이 낮아진다([28]).

이와 반대로 아르곤 함량이 높아짐에 따라 그러한 전자에너지의 손실이 감소되므로 더 많은 전자가 C_2F_6 의 분해에 참여할 수 있고, 결국 분해 효율이 증가된다.

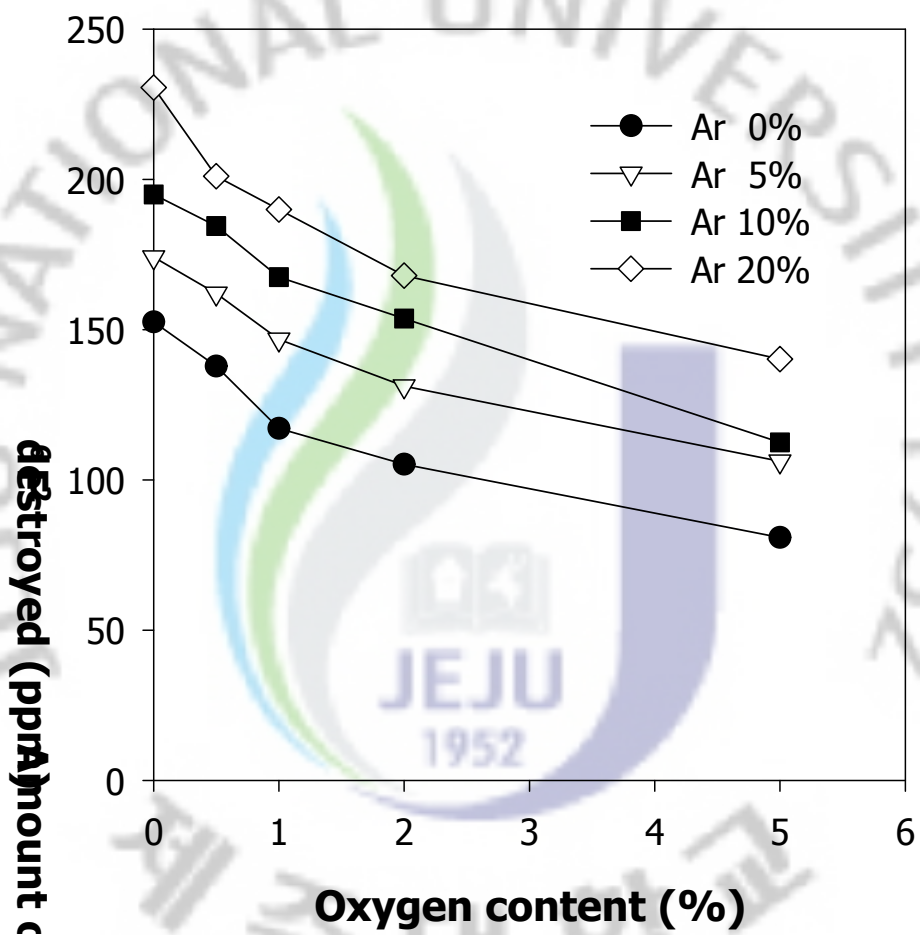
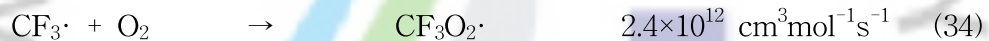


Fig. 14. Effect of the gas composition on the C_2F_6 destruction (C_2F_6 : 500 ppm, input power: 250 W)

3) 부산물 발생과 반응기구

Fig. 15는 다른 산소함량에서 측정한 반응 전후 기체의 FTIR 스펙트럼이다. 위에 제시된 스펙트럼을 참조하면 C₂F₆ 분해 생성물로 검출된 것은 CO₂, CO, COF₂, CF₄, SiF₄였다. SiF₄의 방출은 부산물인 불소에 의한 석영관 내벽(SiO₂)의 에칭과 관련되어 있다. 이밖에도 스펙트럼으로부터 N₂O 및 NO₂와 같은 질소산화물이 검출되었는데, 이들 부산물은 산소함량의 증가에 따라 증가되었다.

위에 언급한 CO₂, CO, COF₂, CF₄의 생성에 이르는 반응경로는 다음과 같이 해석될 수 있으며, 관련 반응들의 속도상수는 문헌에 보고되어 있다([27], [15]). 전자 충돌 해리 반응 (32)에 의해 생성된 CF₃ 라디칼은 산소와 반응하여 삼불화메틸과산화기(trifluoromethyl peroxy radical, CF₃O₂)을 생성한다;



삼불화메틸과산화기(trifluoromethyl peroxy radical)는 더 반응하여 다음과 같이 삼불화메톡시기(trifluoromethoxy radical)를 발생시킨다;



반응 (36)에 참여하는 NO는 플라즈마에 의해 질소와 산소로부터 발생된 것이다. 플라즈마 존재 하에서 NO의 생성은 문헌에 많이 보고되어 있다([30], [5]). 반응 (35)와 (36)에 의한 삼불화메톡시기(trifluoromethoxy radical)는 다음과 같이 카르보닐 플루라이드(Carbonyl fluoride, COF₂)로 분해된다;



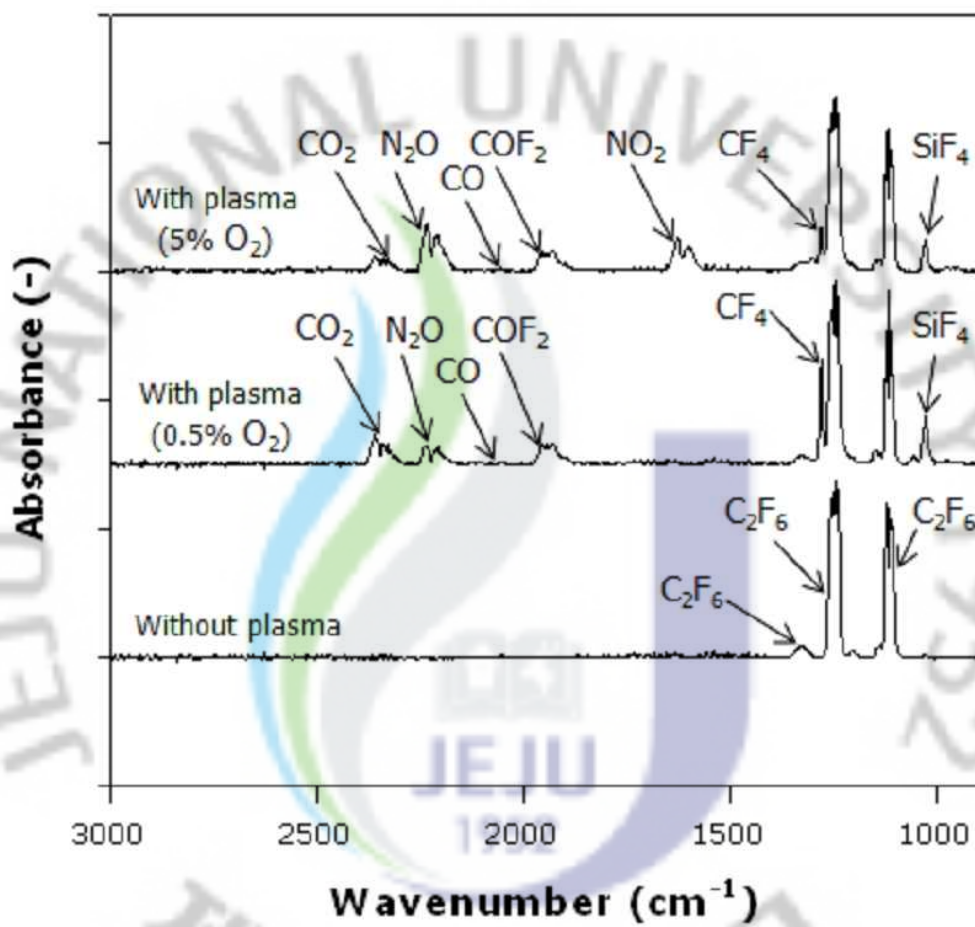


Fig. 15. FTIR spectra of the gas treated in the plasma reactor for different oxygen contents (initial C_2F_6 : 500 ppm, argon: 5%(v/v), input power: 250 W).

반응 (37)은 속도상수가 작을지라도 산소농도가 높을 때 속도가 매우 빠를 수 있다. 카르보닐 플루라이드(Carbonyl fluoride, COF₂) 생성에 대한 다른 경로는 다음과 같다;



COF₂와 산소원자와의 반응은 이산화탄소를 생성하며, 일부의 이산화탄소는 일산화탄소로 전환된다;



Fig. 16에 위에 설명한 C₂F₆ 분해 메커니즘을 정리하였다. 일산화탄소의 양은 다른 분해 생성물보다 작은 것으로 나타났다. 한편 CF₄ 생성에 대한 반응기구는 다음과 같을 것으로 추정된다:



C₂F₆ 분해 과정에서 속도결정단계는 반응 (32)이다. 따라서 반응 (34)~(44)가 상대적으로 빠를지라도 느린 반응 (32)로 인해 전체 분해 속도가 매우 느려진다.

4) 초기 C₂F₆ 농도에 따른 영향 평가

Fig. 17은 초기 C₂F₆ 농도에 따른 분해 효율과 분해량을 나타내며, 이 그림에는 산소의 존재 유무에 따른 영향이 비교되어 있다. 초기 C₂F₆ 농도는 300~2,000 ppm으로 변화되었으며, 산소가 없을 때는 산소가 존재할 때보다 초기농도의 증가에 따라 분해 효율이 더욱 가파르게 감소하였다. 산소가 없을 때의 C₂F₆ 분해량

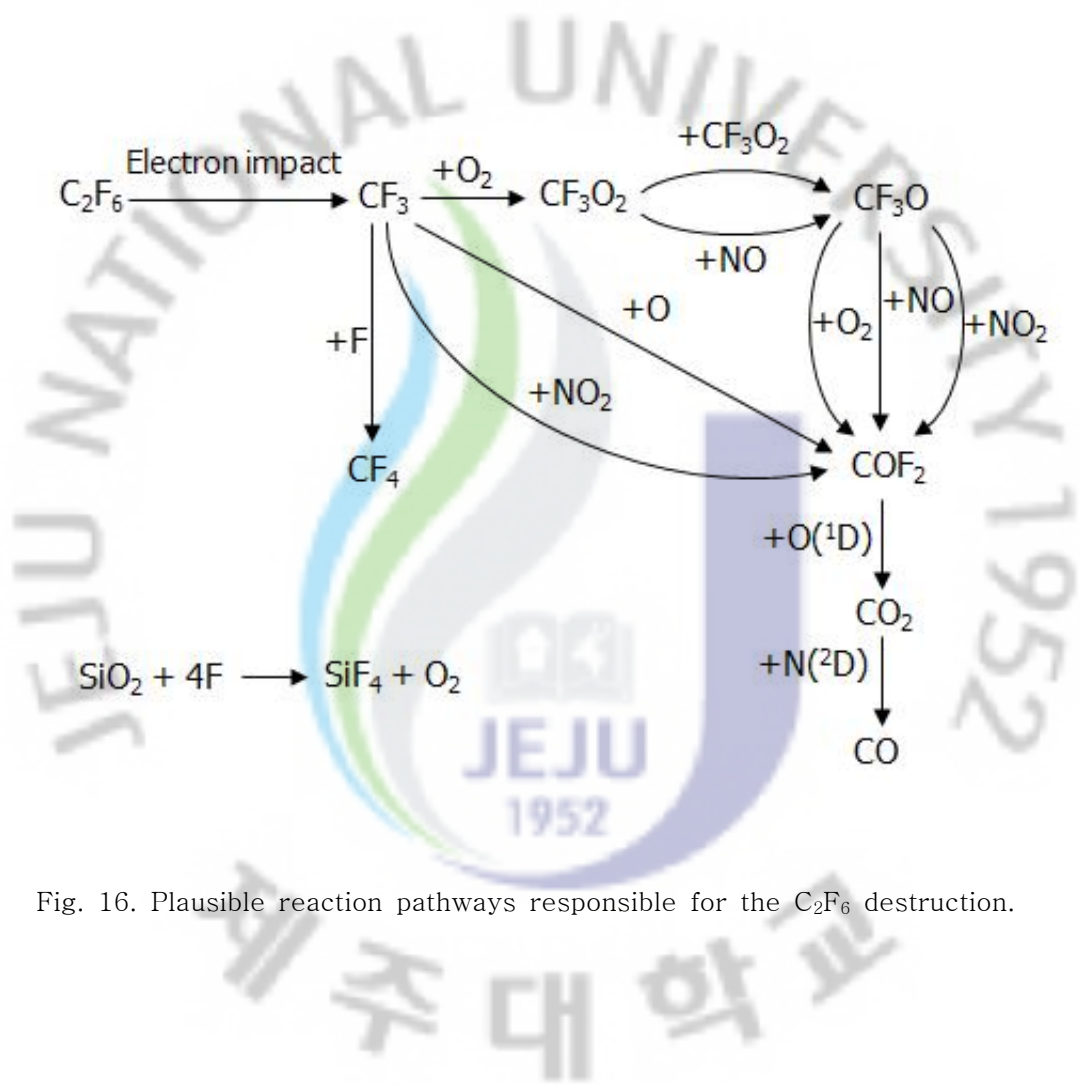


Fig. 16. Plausible reaction pathways responsible for the C_2F_6 destruction.

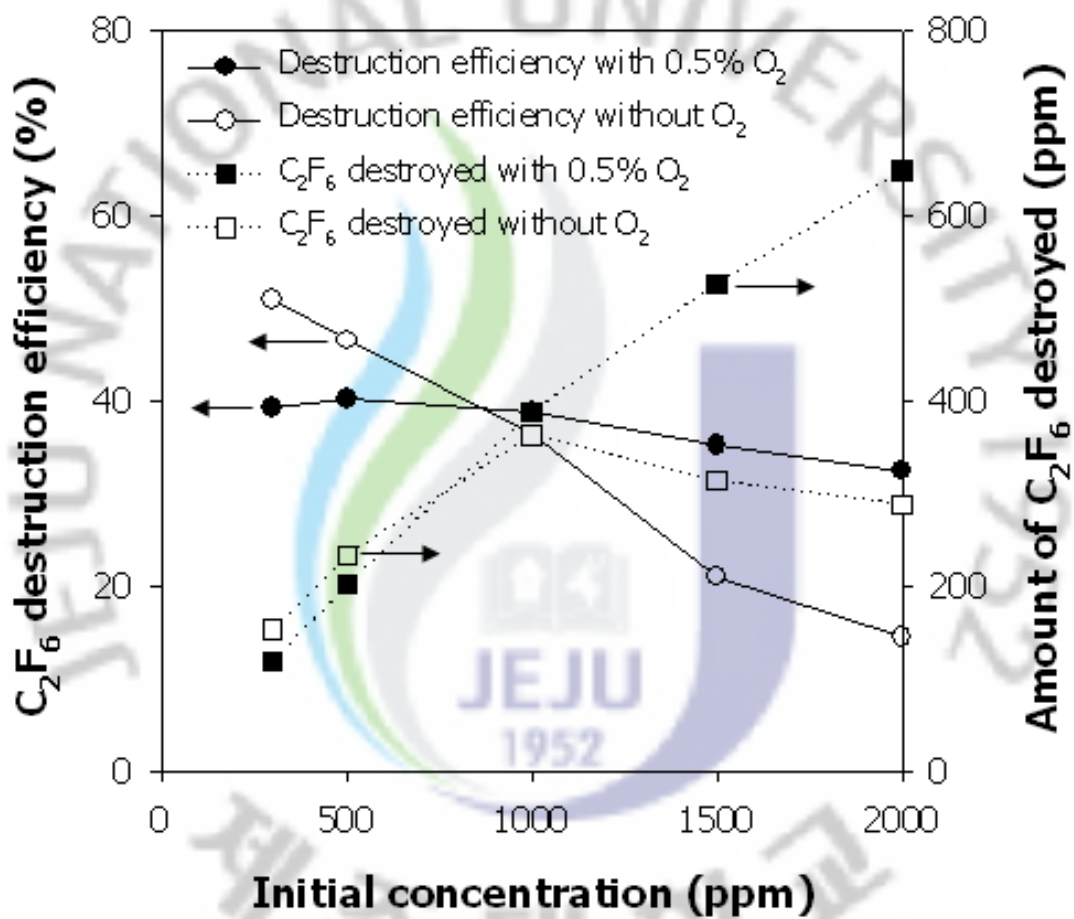


Fig. 17. Effect of the initial C_2F_6 concentration on the destruction efficiency and the amount destroyed (argon: 20%(v/v), input power: 250 W).

은 초기 C_2F_6 농도가 1,000 ppm일 때 최대를 보였으며, 그 이후로는 분해 효율의 빠른 감소로 인해 떨어졌다. 초기 농도가 높을 때는 분해에 이용될 수 있는 고에너지 전자의 상대적인 양이 적으므로, 초기 C_2F_6 농도의 증가에 따라 분해 효율이 감소되는 것은 당연하다.

Fig. 17에서 주목할 만한 것은 초기 C_2F_6 농도에 따른 분해 효율의 감소정도이다. 산소가 없을 때는 분해 효율이 초기 농도 변화에 대해 매우 민감하였다. 초기

농도가 300 ppm에서 2,000 ppm으로 변화되었을 때, 산소 존재 하에서는 분해 효율이 40%에서 32.5%로 낮아진 반면, 산소가 없을 때는 51%에서 21%로 분해 효율이 크게 낮아졌다. 이 결과는 반응 (34)와 후속 반응들에 의해 이해될 수 있다.

반응 (32)에 의해 생성된 CF_3 라디칼은 서로 재결합할 수 있다. 재결합 반응은 초기 농도가 높을수록 두드러질 것으로 판단되므로 초기 C_2F_6 농도 증가에 따라 분해 효율이 감소된다. 그러나 산소의 존재 하에서는 산소가 반응 (34)에 의해 중간생성물인 CF_3 라디칼을 제거시키는 역할을 하므로 CF_3 라디칼이 재결합할 가능성이 낮아진다. 따라서 산소가 없을 때 얻어진 C_2F_6 분해 효율이 초기 C_2F_6 농도의 변화에 더욱 민감하다.

Fig. 18은 초기 C_2F_6 농도를 변화시켰을 때 얻어진 분해 생성물의 농도를 나타낸다. 모든 분해 생성물은 높은 초기 농도에서 많이 발생되었다. 그림과 같이 COF_2 는 주요 분해 생성물이며, 이 물질은 반응 (37)~(41)에 의해 생성된다. COF_2 는 반응 (42)에 의해 이산화탄소로 분해될 수 있다. 이 실험조건에서는 약 10%의 C_2F_6 가 CF_4 로 전환되었다. 분해된 C_2F_6 가 모두 CO_2 , COF_2 및 CF_4 로 전환되었다면 이들 물질의 합은 탄소 밸런스에 의해 분해된 C_2F_6 의 두 배가 되어야 하나, Fig. 18에서 얻어진 부산물의 합은 이보다 낮은 약 70%였다. 이 결과는 여기서 설명한 반응경로 이외에도 다른 경로가 있음을 나타내며, FTIR에서 검출되지 않는 입자상 물질(particulate matters, PM) 등으로 전환되는 것도 있음을 나타낸다.

끝으로, SiF_4 는 구조적으로 반응기의 가스통로의 표면을 에칭하고 반응기의 수명([24])을 짧게 한다. 따라서 반응기 구성물질의 신중한 선택이 필요하다.

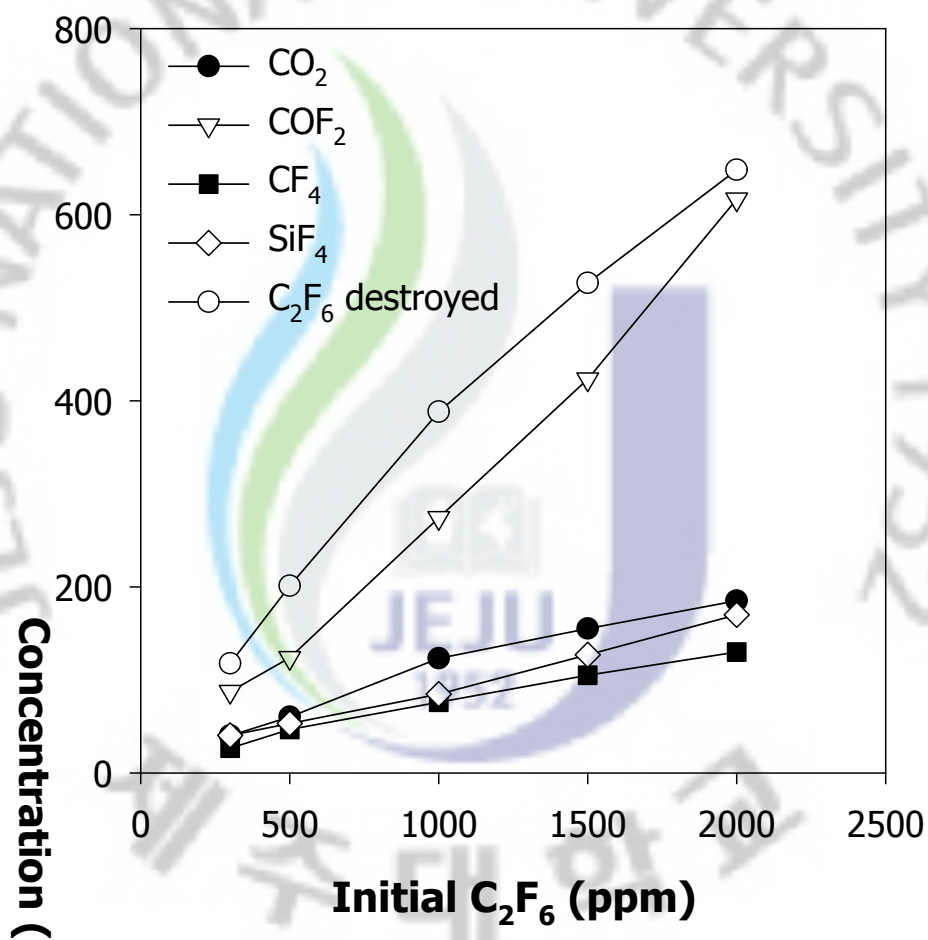


Fig. 18. Concentrations of the destruction products obtained by changing the initial C_2F_6 concentration (O_2 : 0.5%(v/v), argon: 20%(v/v), input power: 250 W).

V. 결론

유전체충진 플라즈마 반응기를 사용하여 삼불화메테인(CHF_3)과 육불화에테인(C_2F_6)의 분해 연구를 수행하였다. 기체 조성, 입력 전력, 공급가스 유량 등 다양한 변수를 변화시키며 분해 성능 및 분해 메커니즘에 살펴보았다. 주요연구 결과는 다음과 같이 요약될 수 있다. CHF_3 는 500 ~ 10,000ppm의 넓은 농도범위에서 효과적으로 분해될 수 있었다. CHF_3 분해 효율은 산소의 함량이 0.5%(v/v)였을 때 가장 높았고, 산소함량이 0.5% 이상으로 증가될 경우 CHF_3 의 분해 효율은 감소하였다. 아르곤이 첨가되었을 때 CHF_3 분해 속도가 증가 하였는데, 이는 아르곤 이온과 CHF_3 의 반응이 매우 빠르기 때문이다. 공급기체 유량의 증가는 체류 시간을 감소시키고 분해에 이용가능한 활성성분의 상대적인 양을 감소시키므로 CHF_3 분해 효율을 떨어뜨렸다. CHF_3 는 주로 CO_2 와 COF_2 와 같은 저분자 기체로 전환 되었으며, CO 와 CF_4 의 생성량은 상대적으로 적은 것으로 나타났다. 분해 메커니즘에 대해 살펴보면, CHF_3 는 여러 경로를 통해 CF_3 와 CHF_2 로 해리되어 분해가 개시되며, 산소 존재 하에서 궁극적으로 CO_2 , CO , COF_2 의 형태로 전환된다. C_2F_6 의 경우는 전자와의 충돌에 의해 CF_3 로 해리되는 반응이 주요 분해 개시반응이므로 전자의 에너지와 농도에 크게 의존한다. 따라서 전압을 증가시켜 입력전력을 증가시키면 따라 분해 효율도 크게 증가되었다. 초기 C_2F_6 를 증가시키면, 분해 효율이 감소되는데 분해 효율 감소정도가 산소가 존재할 때 보다 산소가 없을 때 더 큰 것으로 나타났다. 검출된 C_2F_6 분해 생성물은 CO_2 , CO , COF_2 , CF_4 , SiF_4 였으며, 초기농도가 높을수록 부산물 농도가 증가하였다. 분해 생성물의 분포로 보면, COF_2 는 C_2F_6 가 CO_2 로 산화되는데 있어서 핵심적인 역할을 하는 중간 생성물인 것으로 판단된다. CHF_3 의 경우와 마찬가지로 아르곤에 따라 C_2F_6 의 분해 효율이 증가되었는데, 이는 아르곤에 의해 전자에너지 밀도 분포가 유리한 조건으로 변화되었기 때문이다. C_2F_6 분해에 소모되는 에너지 소요량은 초기농도에 따라 다르며, 8.2~45.3 MJ/g 범위였다.

참고문헌

1. Herron, J. T., "Evaluated chemical kinetics data for reactions of $N(^2D)$, $N(^2P)$, and $N_2(A^3Eu^+)$ the gas phase", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 28, 1453-1483(1999).
2. Yu, S. J., Chang, M. B., "Oxidative conversion of PFC via plasma processing with dielectric barrier discharges", *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 21, 311-327(2001).
3. Chang, M. B., Yu, S. J., "An atmospheric-pressure plasma process for C_2F_6 removal", *Environmental Science and Technology*, 35(8), 1587-1592(2001).
4. Ogata, A., Kim, H. H., Futamura, S., Kushiyama, S., Mizuno, K., "Effects of catalysts and additives on fluorocarbon removal with surface discharge plasma", *Appl. Catal. B: Environmental*, 53, 175-180(2004).
5. Ricketts, C. L., Wallis, A. E., Whitehead, J. C., Zhang, K., "A mechanism for the destruction of CFC-12 in a nonthermal, atmospheric pressure plasma", *Journal of Physical Chemistry A*, 108(40), 8341-8345(2004).
6. Wallis, A. E., Whitehead, J. C., Zhang, K., "Plasma-assisted catalysis for the destruction of CFC-12 in atmospheric pressure gas streams using TiO_2 ", *Catal Letters*, 113, 29-33(2007).
7. Mok, Y. S., Demidyuk, V., Whitehead, J. C., "Decomposition of hydrofluorocarbons in a dielectric-packed plasma reactor", *Journal of Physical Chemistry A*, 112(29), 6586-6591(2008).
8. Urashima, K., Kostov, K. G., Chang, J. S., Okayasu, Y., Iwaizumi, T., Yoshimura, K., Kato, T., "Removal of C_2F_6 from a semiconductor process flue gas by a ferroelectric packed-bed barrier discharge reactor with

- an adsorber”, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 37(5), 1456-1463(2001).
9. Takaki, K., Urashima, K., Chang, J. S., “Scale-up of ferro-electric packed bed reactor for C₂F₆ decomposition”, *Thin Solid Films*, 506-507, 414-417(2006).
 10. Mizeraezyk, J., Jasinski, M., Zakrzewski, Z., "Hazardous gas treatment using atmospheric pressure microwave discharges", *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 47(12B), 589-602(2005).
 11. Sun, J. W., Park, D. W., "CF₄ decomposition by thermal plasma processing", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20(3), 476-481(2003).
 12. Delattre, J. L., Friedman, T. L., Stacy, A. M., "Destructive abatement of CF₄ and C₂F₆ via a plasma induced reaction with CaO", *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 17(6), 2664-2666(1999).
 13. Hartz, C. L., Bevan, J. W., Jackson, M. W., Wofford, B.A., "Innovative surface wave plasma reactor technique for PFC abatement", *Environmental Science and Technology*, 32(5), 682-687(1998).
 14. Lee, M. C., Choi, W., "Development of thermochemical destruction method of perfluorocarbons(PFCs)", *Journal of Industrial&Engineering Chemistry*, 10(1), 107-114(2004).
 15. Tsai, W. T., Chen, H. P., Hsien, W. Y., “A review of uses, environmental hazards and recovery/recycle technologies of perfluorocarbons(PFCs) emissions from the semiconductor manufacturing processes”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 15(2), 65-75(2002).
 16. Piper, L. G., Marinelli, W. J., Rawling, W. T., Green, B. D., "The excitation of IF(B³Pi₀⁺) by N₂(A³Σ_u⁺)", *J. Chem. Phys.*, 83, 5602-5609(1985).
 17. Tao, W., Golde, M. F., Ho, G. H., "Experimental study of the reactions of N₂(A³Σ_u⁺) with CH₃CN and HCN: The effect of vibrational energy in N₂(A)", *J. Chem. Phys.*, 96, 356-366(1992).

18. National Institute of Standards and Technology(NIST), Chemical Kinetics Database(Version 2Q98)(1998).
19. Mok, Y. S., Lee, S. B., Oh, J. H., Ra, K. S., Sung, B. H., "Abatement of trichloromethane by using nonthermal plasma reactors", *Plasma Chem. Plasma Proc*, 28, 663-676(2008).
20. Kim, Y., Kim, K. T., Choi, M. S., Song, J. H., Kim, S. J., "CF₄ decomposition using streamer and glow-mode in dielectric barrier discharges", *IEEE Trans. Plasma Sci*, 33, 1041-1046(2005).
21. Jiao, C. Q., Nagpal, K., Haaland, P. D., "Ion chemistry in trifluoromethane, CHF₃", *Chem. Phys. let*, 269, 117-121(1997).
22. Futamura, S., Yamamoto, T., "Byproduct Identification and Mechanism Determination in Plasma Chemical Decomposition of Trichloroethylene", *IEEE Trans. Ind. Appl*, 33(2), 447-453(1997).
23. Barker, J. R.(Eds), *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, World Scientific: London, UK(1995).
24. Takaki, K., Urashima, K., Chang, J. S., "Ferro-electric pellet shape effect of C₂F₆ removal by a packed-bed-type nonthermal plasma reactor", *IEEE Transactions on Plasma Science*, 32(6), 2175-2183(2004).
25. Motlagh, S., Moore, J. H., "Cross sections for radicals from electron impact on methane and fluoroalkanes", *Journal of Chemical Physics*, 109(2), 432-438(1998).
26. NIST(National Institute of Standards and Technology), Chemistry Web Book. Available from <http://webbook.nist.gov/chemistry> [Accessed on Oct.15.2009](2009).
27. Barker, J. R., *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, World Scientific, London, UK(1995).
28. Kucukarpaci, H. N., Lucas, J., "Simulation of electron swarm parameters in carbon dioxide and nitrogen for high E/N", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 12(12), 2123-2138(1979).

29. Mallard, W. G., Westley, F., Herron, J. T., Hampson, R. F., Frizzell, D. H., Chemical Kinetics Database(version 2008), National Institute of Standards and Technology(NIST), USA(1998).
30. Mok, Y. S., Kim J. H., Nam, I. S., Ham, S. W., "Removal of NO and formation of byproducts in a positive-pulsed corona discharge reactor", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(10), 3938-3944(2000).

