(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C02F 1/62
C08F 26/00
C07D 207/00

(11) 공개번호 특2001-0101520
(43) 공개일자 2001년11월14일

(21) 출원번호 10-2001-7008884
(22) 출원일자 2001년07월13일
번역문 제출일자 2001년07월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US1999/28477
(86) 국제출원출원일자 1999년12월02일
(87) 국제공개번호 WO 2000/41974
(87) 국제공개일자 2000년07월20일

(81) 지정국 국내특허 : 그레나다, 감비아, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 모로코, 남아프리카, 이스라엘, 시에라리온, 짐바브웨, 유고슬라비아, 가나, 인도네시아, 인도, 크로아티아,
AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장 09/232,485 1999년01월15일 미국(US)

(71) 출원인 날코케미칼컴파니
로날드 제이. 알레인, 지이 엠 브랜논, 더블유 이 패리
미합중국, 일리노이 60563-1198, 네이퍼빌, 완 날코 센터

(72) 발명자 샐먼,크리스틴,에스.
미합중국,일리노이60563,네이퍼빌,브라이튼로드1105
코왈스키,안젤라,에스.
미합중국,일리노이60614,시카고,노쓰쉐필드#22435
제이헐,이.,에이치.,켈레
미합중국,일리노이60540,네이퍼빌,더블유.벤톤애비뉴213
워드,윌리암,제이.
미합중국,일리노이60137,글렌엘린,에지우드코트23더블유305

(74) 대리인 강성배

심사청구 : 없음

(54) 반도체 폐수로부터 금속이온들을 침전시킴과 동시에미소여과기 조작을 강화시키기 위한 조성물 및 방법

요약

연마고체들을 포함하는 반도체 폐수로부터 가용성 중금속 이온들을 침전시킴과 동시에 미소여과기 조작을 강화시키는 것은 디티오카바메이트 작용기를 포함하는 물-가용성 중합체의 효과적인 양을 폐수에 첨가함으로써 달성된다.

명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 폐수처리와 관련되고, 보다 구체적으로는 반도체 폐수로부터 금속이온들을 침전시킴과 동시에 미소여과기 조작을 강화시키기 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다.

배경기술

구리 상호연결 기술이 개발될 때까지, 구리는 반도체 산업에 의한 다층 마이크로칩의 생산으로 인한 폐수에서 발견되지 않았다. 구리는 낮은 전기 저항성 때문에 이제 알루미늄 및 텅스텐의 대체물로서 사용되고 있다. 다층 칩의 제조공정에는, 절연층을 증착(실리콘 디옥사이드 또는 저-k 폴리머릭)하고, 상호연결 패턴(트렌치 및 바이어스)을 절연층에 식각하고, 구리 금속을 트렌치 및 바이어스에 증착하고, 화학 기계적 연마(CMP)로 초과 구리를 제거하고 칩의 다음 층이 형성되기 전에 평평한 표면을 만들어내는 단계를 포함한 많은 단계들이 있다. CMP 단계는 알루미나와 같은 연마 고체들, 과산화물과 같은 산화제들, 시트르산염과 같은 킬레이트제들, 및 부식 억제제와 같은 다른 첨가제들을 포함하는 특허 연마 슬러리 및 연마 패드를 이용해서 수행된다. 따라서, 생성되는 폐수는 킬레이트된 구리, 산화제들, 첨가제들 및 연마 고체들을 포함한다. 200-5000mg/L 농도의 연마 고체들이 존재하면 이러한 폐수는 전기 도금 조작에서 전형적인 금속-함유 폐수와 다르게 된다.

마이크로칩 제조의 금속-CMP 단계에서 생기는 폐수는 원래의 슬러리 조성물 및 CMP 공구 설계와 조작 파라미터에 따라서 매우 다양할 수 있다. 슬러리는 연마과정동안 헹굼물로 희석된다. 사용된 헹굼물의 양은 폐수내 금속 및 연마 고체 수준을 결정한다.

몇몇 중합체 화학은 구리-에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)과 같은 전이 금속 화합물을 포함하는 폐수를 처리하여, 금속-중합체 고체의 침전을 생성하는데 이용되어 왔다. 이러한 중합체 화학은 중합체 백본(backbone)에 디티오카바메이트(DTC) 작용기들을 형성하기 위해서 카본 디설파이드와 작용할 수 있는 아민 작용기를 포함한다. 그러한 중합체 중 하나는 미국 특허 제5,164,095호에 개시된 바와 같은, 카본 디설파이드 변형된 에틸렌디클로라이드-암모니아 응축 중합체이다. 상기 '095특허에 개시된 중합체는 저분자량의, 매우 가지화된 물질이다. 카본 디설파이드와의 변형에 적합한 다른 중합체 백본은 미국 특허 제5,387,365호에 개시된 폴리에틸렌이민(PEI) 중합체, 및 미국 특허 제4,670,160호 및 제5,500,133호에 개시된 다기능적 아민 응축 중합체 및 EP 0 581 164 A1의 폴리아릴아민 중합체를 포함한다. 그러나, 이러한 공지의 중합체 화학에도 불구하고, 폐수를 효과적으로 처리하고, 낮은 수준의 생성 불순물(예를 들어, 독성이고 불쾌한 냄새를 내는 나트륨 설파이드)과 같은 다른 바람직한 특성, 비교적 쉬운 제조(예를 들어, 에틸렌디클로라이드내 가스상의 암모니아를 막는 것) 및 향상된 고체/액체 분리 특성을 포함하는 새로운 중합체에 대한 요구가 여

전히 존재한다.

미국 특허 제5,346,627호는 가용성 금속의 처리를 위해 DTC 작용기를 포함하는 중합체 및 미소여과기를 포함한 여과 장치내 침전된 고체의 일련적 제거를 이용하는 것에 대해서 개시하고 있다. 그러나, 상기 '627 특허는 반도체 폐수로부터 금속이온들을 침전시키고 동시에 미소여과기 조작을 강화시키는 중합체의 이용에 대해서는 개시하고 있지 않다.

미소여과기 조작과정에 관여하는 두 개의 파라미터가 있다. 하나는 막 영역에 의해서 분할되는 정화된 물의 흐름으로 규정되는 플럭스이다. 미소여과동안, 이것을 표현하는 한 방법은 하루에 막 영역의 평방피트당 순수 물의 갤런 또는 GFD이다. 이것을 표시하는 다른 방법은 투과성으로, 이는 전이 막 압력(TMP)에 의해서 분할된 플럭스이다. 투과성은 시스템 압력내의 변화를 고려한 본질적으로 " 정상화된" 플럭스이다. 플럭스 및 투과성은 모두 막으로 물이 통과하는 것을 설명하는데 사용되나, 그들은 서로 교체될 수 없다. 관계하는 다른 파라미터는 고체 통과이다. 일반적으로 말해서, 미소여과기의 목적은 부피가 큰 용액내 고체와 액체를 분리하는 것이다. 미소여과기는 독특한 절단 크기(제조방법에 따라서 대략 0.1 내지 5.0미크론의 범위)를 갖기 때문에, 이론상 그 절단보다 큰 입자들만 남아있는다. 그러나, 모든 막 과정의 경우에서와 같이, 총 고체중 약간의 비율이 막을 통과할 것이다. 따라서, 공급 물의 초기 농도가 증가할수록, 투과된 물 중 고체함량의 절대치가 증가할 것이다. 그러나, 여과기를 통과한 물질들의 비율은 막 손상이 발생되지 않는다면 매우 동일하게 유지된다.

많은 조작에서, 미소여과는 정화제 및 매개 여과기의 기능을 수행하는데 사용된다. 이는 그것이 작은 발자국을 갖고 통상적인 기술보다 더 빠른 이러한 조작을 수행하기 때문이다. 따라서, 좋은 조작 상태로 미소여과기를 유지하는 것이 중요하다. 미소여과의 주요 문제점은 여과기가 미세한 고체들로 더럽혀지거나 막힐 수 있다는 것이다. 이는 플럭스의 단위내 감소를 일으키고, 세척될 것은 라인에서 빠져야 한다. 미소여과기 조작은 막힘이 발생되는 사이에 더 높은 플럭스 값 및 더 긴 시간을 가져오는 첨가제를 이용함으로써 강화될 수 있다. 플럭스 강화는 장치가 가동되지 않는 동안 시간 양을 줄이고, 그에 따라 전반적인 효능을 증가시키기 때문에 바람직하다.

따라서, 금속으로 오염된 폐수를 효율적으로 처리하고 다른 바람직한 성질, 예를 들어, 낮은 수준의 생산물 불순물, 비교적 용이한 제조 및 향상된 고체/액체 분리 특성을 갖는 DTC 작용기를 포함하는 신규한 물-가용성 중합체를 제공하는 것이 바람직하다. 또한, 연마 고체를 포함하는 반도체 폐수로부터 가용성 중금속 이온들을 동시에 침전시키고 미소여과기 조작을 향상시키는데 그러한 중합체를 이용하는 방법을 제공하는 것이 바람직하다.

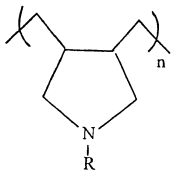
발명의 상세한 설명

본 발명은 DTC 작용기를 포함하는 신규한 물-가용성 중합체 및 그러한 중합체를 연마 고체를 포함하는 반도체 폐수로부터 가용성의 중금속 이온들을 침전시킴과 동시에 미소여과기의 조작을 향상시키기 위한 방법에 이용하는 것에 관한 것이다.

DTC 작용기를 포함하는 새로운 물-가용성 중합체는 반도체 폐수를 효과적으로 처리하고, 낮은 수준의 생성 불순물을 포함하고, 비교적 쉽게 제조될 수 있으며 향상된 고체/액체 분리 특성을 타나낸다. DTC 작용기를 포함하는 이러한 또는 유사한 중합체의 효과적인 양을 반도체 폐수에 첨가할 때, 폐수로부터 가용성 중금속 이온들이 침전됨과 동시에 미소여과기 조작이 강화된다.

본 발명은 연마 고체를 포함하는 반도체 폐수로부터 가용성의 중금속 이온들을 침전시킴과 동시에 미소여과기의 조작을 향상시키기 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다.

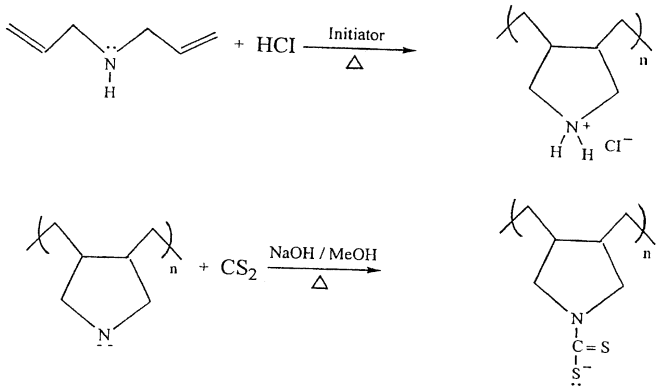
본 발명의 조성물은 DTC 작용기들을 포함하고, 하기 식:



을 갖는 물-가용성 중합체이다.

상기 식에서, R은 H 또는 $CS^{-}{}_{2}X^{+}$ 이고, X^{+} 는 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨 또는 칼륨), 알칼리 토금속 또는 암모늄이고, n은 반복되는 단위의 수로 중합체는 약 3000 내지 약 100,000 범위의 총 분자량을 갖는다.

신규 조성물은 디아릴아민을 중합시킨 다음 이어서 CS_2와 반응시켜 중합체 백본에 DTC 작용기를 형성시킴으로써 제조된다. 디아릴아민은 또한 적합한 단량체와 공중합될 수 있다. 예를 들어, 적합한 단량체는 음이온성, 양이온성 또는 중성 전하를 가질 수 있으며, 단량체를 함유하는 아크릴레이트, 아크릴아미드 또는 비닐을 포함할 수 있다. 합성을 하기에 나타내었다.



중합체상에 DTC 작용기화의 양(즉, $CS^{-}{}_{2}X^{+}$ 와 같은 R의 비율)은 조정될 수 있으며, 적어도 약 5%, 바람직하게는 약 20 내지 약 70%이어야 한다. DTC 작용기를 포함하는 생성되는 물-가용성 중합체는 폴리에틸렌이민 타입 백본을 이용한 다른 공지의 DTC-중합체들보다 더 선상, 즉 덜 가지화되며, 고리형 아민을 포함한다. 또한, 본 발명의 중합체는 중합체 백본에 단지 2차 아민 그룹들만을 포함하여, 불안정한 나트륨 디티오카바메이트의 형성 및 나트륨 설파이드로의 뒤이은 분해를 막는다.

본 발명의 방법에 따라서, DTC 작용기를 포함하는 신규한 또는 공지의 물-가용성 중합체 중 하나가 연마 고체를 포함하는 반도체 폐수로부터 가용성 중금속 이온들을 침전시킴과 동시에 미소여과기의 조작을 강화시키는데 사용된다.

물-가용성 중합체는 DTC 작용기를 포함하고, 식: $R'_{2}N-R$을 갖는다. 상기 식에서, R'는 알킬기, 아릴기 또는 그것의 치환된 유도체이고, R은 H 또는 $CS^{-}{}_{2}X^{+}$ 이고, X^{+} 는 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨 또는 칼륨), 알칼리 토금속 또는 암모늄이다. 당업계의 기술자는 $R'_{2}N-R$이 중합체내에서 반복하는 단위임을 인식한다. 본 발명의 실시에 사용될 수 있는 물-가용성 중합체는 미국 특허 제5,387,365호(본원에서 참고문헌으로 인용되어 있음)의 폴리디아릴아민, 폴리에틸렌이민의 디티오카바메이트 유도체, 및 에피클로로하이드린 및 다기능성 아민 응축 중합체를 바람직하게 포함한다. 본 발명에서 사용된, " 폴리에틸렌이민" 은 에틸렌디클로라이드 및 암모니아에서 제조된 응축 중합체를 포함하려고 의도된 것이다. 디티오카바메이트 작용기를 형성하기 위해서 변형될 수 있는 1차 또는 2차 아민기를 포함하는 모든 적합한 중합체가 본 발명의 실시에 또한 사용될 수 있다.

반도체 폐수에서 침전될 수 있는 가용성 중금속 이온들은 구리, 니켈, 아연, 납, 수은, 카드뮴, 은, 철, 망간 및 그들의 혼합물을 포함한다.

반도체 폐수에 존재할 수 있는 연마 고체는 알루미나, 실리카, 세리아, 게르마니아, 티타니아, 지르코니아 및 그들의 혼합물을 포함한다.

산화제 또한 반도체 폐수내에 존재할 수 있다. 이러한 산화제는 요오드산 칼륨, 칼륨 페리시아나이드, 과산화수소, 질산철, 질산은, 질산, 황산, 하이포아염소산 칼륨, 과망간산 칼륨, 과황산 암모늄, 과산화이황화암모늄, 과아세트산, 과요오드산, 과산화모노황산, 칼륨 퍼옥소모노설페이트, 과산화모노황산염, 말론아미드, 요소-수소 과산화물, 중크롬산칼륨, 브롬산칼륨, 바나디움 삼산화물, 산소첨가된 물, 오존화된 물 및 그들의 혼합물을 포함한다.

본 발명의 필수요건이 아닐지라도, 산화제는 폐수로부터 임의로 제거될 수 있다. 이러한 산화제들을 제거하는 방법들은 당업계의 기술자들에게 일반적으로 공지되어 있다(예를 들어, 미국 특허 제5,464,605호 참고). 그러나, 산화제가 폐수로부터 제거되지 않았다면 또는 모든 산화제가 남아있다면, 그들은 본 발명의 방법에 의해서 줄어들 수 있다.

DTC 작용기를 포함하는 물-가용성 중합체들은 연마 고체를 포함하는 반도체 폐수로부터 가용성 중금속 이온들을 효과적으로 침전시키고 동시에 미소여과기 조작을 강화시키는 양으로 첨가된다. DTC-중합체는 폐수로부터 중금속 이온들을 침전시키는데 효과적인 최소한의 양으로 폐수에 첨가되는 것이 바람직하다. 그러한 효과적인 양의 첨가는 동시에 미소여과기 조작을 강화시킬 것이다. 미소여과기를 통해서 투과하는 플럭스를 더욱 증가시키는 것이 바람직하다면 금속을 침전시키는 양보다 더 많은 양이 첨가될 수 있다. 용량의 조정은 미소여과기 조작의 당업계 기술자들에 의해서 수동식으로 또는 중합체-특정 센서의 이용에 의해 자동으로 이루어질 수 있다.

DTC-중합체는 모든 통상적인 방법, 바람직하게는 상기 미소여과기에 의해서 반도체 폐수에 첨가될 수 있다. 또한, DTC-중합체를 반도체 폐수에 첨가하기 전에, 폐수의 pH는 4 내지 12사이로 바람직하게 조정될 수 있다. 보다 바람직하게, pH는 6 내지 10으로 조정될 수 있으며, 7 내지 9로 조정되는 것이 가장 바람직하다.

본 발명의 실시에 사용되기 위한 적합한 미소여과기 타입은 당업계의 기술자들에게 일반적으로 공지되어 있다. 그러한 미소여과기는 예를 들어, 각각 미국 필터 멤브라록스[?] 및 미국 필터 멤테크 단위와 같은 세라믹 막 및 합성막 단위를 포함한다. 미소여과기는 약 0.1 내지 약 5 미크론의 범위 및, 보다 바람직하게는, 약 0.1 내지 약 1 미크론의 범위내의 분자 절단 크기를 갖는 것이 바람직하다.

본 발명자들은 반도체 폐수를 효과적으로 처리하는 DTC 작용기를 포함하는 신규한 물-가용성 중합체가 낮은 수준의 생성 불순물을 함유하고, 비교적 쉽게 제조될 수 있고, 향상된 고체/액체 분리 특성들을 나타낸다는 것을 알아냈다. 또한, DTC 작용기를 포함하는 본 발명의 또는 유사한 중합체의 효과적인 양이 반도체 폐수에 첨가될 때, 폐수로부터 가용성 중금속 이온들이 침전됨과 동시에 미소여과기 조작의 강화가 달성됨을 알아냈다. 이는 DTC 작용기를 포함하는 중합체들이 처리 pH에서 음으로 하전되고 양이온성 중합체들이 플럭스 강화를 위해서 그러한 적용에 전형적으로 사용되기 때문에 놀라운 것이다.(수처리 막 프로세스, 미국 물 연구 연합조사 설립, 리오네이즈 데스 이아욱스, 남아프리카의 물 조사 위원회, 맥그로우-힐, 1996, 16장, 응결 및 막 분리 참고)

저분자 침전제 나트륨 디메틸디티오카바메이트(DMCTC)와 양이온성 응결제를 사용하는 것은 미소여과기 장치를 이용해서 폐수로부터 금속 이온 침전 및 제거에 대한 당업계의 기술자들에게 공지되어 있다. 그러나, 그러한 경우, 분산 및 금속 하중의 변화 수준 때문에 적합한 용량에 대한 개별적인 결정이 응결제 및 짐전제에 대해서 이루어져야 한다. 응결제 생성물은 플럭스를 향상시킬 수 있는 반면에, 그러한 성능의 일관성은 저조할 것이다. 즉, 감소된 투과성 플럭스 및 질의 에피소드가 있을 것이다. DTC 작용기를 포함하는 중합체를 이용하는 잇점은 투과성 플럭스 및 투과성 질에 대한 막 단위의 향상된 성능 뿐만 아니라, 변화하는 폐수 조성물에 대한 그러한 성능의 일관성이다. 또한, 사용된 화학제품, 최종적으로 생산된 화학적 슬러지의 양은 DMTDC 및 응결제에 비해서 DTC-중합체로 현저하게 감소하게 될 것이다.

실시예

하기의 실시예는 본 발명의 예시적인 것이며 본 발명을 만들고 이용하는 방법을 당업계의 기술자들에게 가르쳐 주기 위한 것이다. 이러한 실시예들은 어떠한 식으로든 본 발명 또는 그것의 보호범위를 제한하지 않는다.

실시예 1

폴리디아릴아민디티오카바메이트의 제조(폴리(DAADTC))

24,25g의 농축된 수용성 HCl을 24.25g의 차가운 디아릴아민에 첨가하였다. 혼합물의 pH를 0.6으로 조정하고, 11.62g의 물 및 0.25mL의 포름산을 첨가하였다. 용액을 휘젓고 질소로 정화한 다음, 80℃로 따뜻하게 하였다. 3.71g의 나트륨 퍼설페이트 및 5.7g의 탈이온화된 물로 구성된 개시제 용액을 준비하고 주입기 펌프를 이용해서 1시간 이상 계속해서 첨가하였다. 반응이 시작된 후 대략 5분 후에, 용액은 발열하기 시작해서 환류(106℃)하도록 되었다. 발열은 1/2시간 후에 줄어들기 시작하였다. 개시제 첨가가 완성된 후에, 반응은 또 한시간 동안 80℃로 가열된 다음 냉각되었다. pH를 7.5로 조정하기 위해서 0.3g의 물과 몇 방울의 NaOH가 냉각된혼합물에 첨가되었다. 최종적인 폴리디아릴아민 생성물은 황금색이었으며 80cps의 점도를 가졌다. 이론상의 중합체 고체(자유 아민과 같은)는 30%였다.

하기 방법은 폴리(DAADTC) 화합물을 제조하는데 이용되었으며, 그 결과 50%의 아민기가 CS_2로 작용기화되었다: 상기 제조된 폴리디아릴아민 생성물 25.0g을 25% NaOH 용액 9.0g과 혼합하였다. 모든 불용성 중합체를 용해시키기 위해서 12.0mL의 메탄올을 첨가하였다. 부가적인 6.2g의 25% NaOH 용액을 도우팩스▨2A1 계면활성제 1방울과 함께 연이어서 혼합물에 첨가하였다. 그 다음 혼합물을 반응 플라스크에 넣고 35℃로 따뜻하게 하였다. 다음, 2.94g의 CS_2를 주입기를 통해서 적은 증가량으로, 1시간 이상 반응에 첨가하였다. CS_2첨가 경로 동안, 용액 균일성을 유지하기 위해서 소량(총 5.7g)의 25.% NaOH를 첨가하였다. CS_2첨가가 완성된 후에, 용액 온도를 45℃로 올리고 2시간 동안 휘저으면서 유지하였다. 생성되는 맑은, 황금색 갈색 용액은 12.2의 pH와, 19%의 이론상 중합체 고체값(나트륨염과 같은)을 가졌다.

실시예 2

하기 중합체 생산물(8702-1)은 날코®603, 고분자량 에틸렌디클로라이드-암모니아 농축 중합체(날코®603은 날코 화학회사로부터 상업적으로-입수가능)를 이용하고 그것을 변형하여 대략 35%의 DTC 작용기들의 혼입을 포함하도록 제조하였다. 결과 생산물은 본질적으로 날메트®8702판의 고분자량이었다(날메트®8702는 날코 화학회사로부터 상업적으로-입수가능). 날코®603 중합체 150mL의 시료를 50%의 NaOH를 이용해서 pH를 9.1로 조정하여다. pH-조정된 중합체 123.54g을 환류 응축기 및 자기 교반바가 장착된 플라스크에 첨가하였다. 35mL의 탈이온화된(D.I.) 물, 36.5g의 50% NaOH 및 0.24g의 다우팩스▨2A1 계면활성제를 다음에 첨가하였다. 용액을 34℃로 따뜻하게 하고 20.72g의 카본 디설파이드를 주입기를 통해서 적은 증가량으로 1시간 이상 첨가하였다. 이러한 첨가가 완성된 후에, 반응 온도를 45℃로 올리고 혼합물을 교반한 다음 추가적인 3시간동안 가열하였다. 생성되는 맑은, 황금색 용액은 pH가 12.3이고, 28%의 이론상 중합체 고체값(나트륨염과 같은)을 가졌다.

실시예 3

다음의 중합체 생산물(8702-2)은 날코®634(날코®603의 약간 고분자량 판)(날코®634는 날코 화학회사로부터 상업적으로-입수가능함)를 이용하고 그것을 변형시켜서 대략 35% 혼입된 DTC 작용기를 포함하도록 하여 제조되었다. 결과 생산물은 본질적으로 날메트®8702 고분자량판이었다. 8702-2의 분자량은 8702-1의 분자량보다 더 컸다. 날코®634 중합체 150mL 시료는 50% NaOH를 이용해서 pH가 9.0으로 조정되었다. pH가 조정된 중합체 100.0g을 환류 응축기 및 자기 교반바가 장착된 플라스크에 첨가하였다. D.I. 물 23.9mL, 50% NaOH 27.35g 및 0.18g의 다우팩스▨2A1 계면활성제를 다음에 첨가하였다. 용액을 34℃로 따뜻하게 하고 15.54g의 카본 디설파이드를 주입기를 통해서 적은 증가량으로 1시간 이상 첨가하였다. 이러한 첨가가 완성된 후에, 반응 온도를 45℃로 올리고 혼합물을 교반한 다음 추가적인 3시간동안 가열하였다. 생성되는 맑은, 황금색 용액은 pH가 12.3이고, 27%의 이론상 중합체 고체값(나트륨염과 같은)을 가졌다.

일반적인 실험조건

하기(실시예 4-9)의 모든 미소여과기 실험에서, gal/ft ^{2}/일(GFD)의 막 플럭스 또는 GFDB의 투과성을 성능 데이타를 비교하는데 사용하였다. 막 투과성은 플럭스(GFD)를 바(B)로 표현된 투과막 압력(TMP)에 의해서 나눈 것으로 정의된다.

$$TMP = (Pinlet_{inlet} - Poutlet_{outlet})/2 - Ppermeate_{permeate}$$

표준온도에서, 투과성(P_0)은 하기:

$$P0_0 = GFD/TMPbar_{bar}$$

와 같이 표현된다.

다양한 온도하에서의 조작을 위해서 적합한 수정이 이루어져야 한다. 어디서든 실험이 가능하나, 온도로 인한 플럭스내 변화를 최소화하기 위해서 온도는 일정하게 또는 거의 일정하게 유지되었다. 엄격한 조정이 가능하지 않은 곳에서는, 플럭스 변화를 유도하는 온도를 참작해서 수정이 이루어졌다.

세라믹 미소여과기 절차

지정된 간격으로 짧은 백펄스(backpulse)가 적용된 계속적인 백펄스 장치가 장착된 T1-70 벤치 탑 세라믹 막 미소여과 파일롯 유니트(미국, 필터, 와렌데일, PA)를 하기 실험들 모두에 사용하였다. 백펄스는 대략 매 2분마다 작동하도록 설정되었고 2-3초의 지속시간을 가졌다. 별도로 서술하지 않은 한, 미소여과기는 " 계속적인 재순환" 양식으로 작동되었다. 별도로 특정되지 않는 한, 공급 용액의 4리터를 매일 신선하게 준비하고 부가 처리 전에 pH를 7.0 내지 7.5로 조정하였다. 그런 다음 처리와 결합하고, 약주걱으로 서서히 휘저어 혼합하고(약 30초간), 필요하다면 pH를 조정하고 미소여과기 탱크내에 놓았다. 테스트는 일반적으로 4-8시간동안 지속되었다. 계속적인 재순환 양식에서, 농축 및 투과성 흐름은 미소여과기 탱크내에 결합되고, 일정한 조성물의 공급 저장을 제공한다.

물 가공처리에서 사용되는 전형적인 슬러리 조성물은 50nm 내지 300nm 크기 범위의 연마 입자들을 포함할 수 있다. 이러한 연구 그룹에서 나타나는 다양한 샘플들에 기초할 때, 날코 표준 시험 용액은 75nm(0.075μ) 콜로이드성 SiO_2 입자들(날코?2329, 40% 실리카 혼합물)로 구성된 것으로 결정되었다. 용액은 구리 암모늄 시트레이트로 도핑되고 0 내지 10ppm의 최종 Cu 농도를 산출하였다.

하기 예에서 볼 수 있는 바와 같이, 특정한 경우에 슬러리 고체의 농도, 슬러리 고체의 정체(identity), Cu의 농도 및 표준 혼합물의 pH는 변화되었다. 미소여과기의 조작 조건들은 하기 파라미터내로 유지되었다:

온도: 24℃ 내지 30℃

P_{inlet} : 10-25psig

P_{outlet} : 10-25psig(TMP=0.6 내지 1.7바)

유량: 2.5gpm

일부 실험동안 매우 다양한 실험 압력 및 TMP 때문에, 모든 세라믹 미소여과기 실험 결과(플럭스)는 온도에 관해서 수정된 투과성을 기록하였다.

세라믹 막 세척 절차

막은 순수한 물 투과성이 450-500 GFDB 범위이하로 떨어질 때 세척하였다. 탈이온화된 물은 세라믹 막 세공을 더럽히게 할 충분한 물질을 포함하고 있기 때문에, 모든 순수 물 플럭스는 밀리-Q▨정화된 물을 이용해서 얻었다. 밀리-Q▨물은 탈이온화된 수도물에서 생산된 후, 활성화된 탄소, UV 광 및 입자 여과로 처리된 18메가옴의 고순도 물이다.

세척 용액은 2% NaOH 및 1000ppm 표백제로 구성되었다. 용액을 대략 70℃로 가열하고 대략 1시간동안 막을 통해서 재순환시켰다. 식힌 후, 단위는 배출되고 밀리-Q▨물로 헹구어졌다.

하기 표 1에 나타낸 중합체가 하기 실시예에 사용되었다.

[표 1]

중합체 생산물	CS_2 혼입(%)	고체(%)	백본 Mol.Wt(DA)	IV
날메트® 8702	35	30	500 내지 10,000	0.06
날메트® 1689	50	30	500 내지 10,000	0.06
8702-1	35	27	100 내지 20,000	0.16
8702-2	35	27	100 내지 30,000	0.26
베츠 1722-150	50-75	20-25	30,000	(25cps)
폴리(DAADTC)	50	15-20		

날메트® 8702 및 날메트® 1689(일리노이주, 네이퍼빌의 날코 화학회사에서 입수가능) 및 중합체 8702-1 및 8702-2(상기 실시예 2 및 3에서 각각 제조됨)는 에틸렌디클로라이드 및 암모니아에서 제조된 응축 중합체로부터 폴리에틸렌이민의 모든 DTC-유도체이다. 베츠 1722-150(PA, 트레보스의 베츠디어본에서 입수가능)은 폴리에틸렌이민(PEI)의 DTC-유도체이다. 폴리디아릴아민(폴리(DADTC)의 DTC-유도체는 상기 실시예 1에서 제조되었다.

실시예 4

일련의 실험에서, 막을 통과하는 플럭스는 표준 시험 용액을 이용해서 모니터되었다. 용액은 디메틸디티오카바메이트(DMDTC) 또는 디티오카바메이트 작용기를 포함하도록 유도된 중합체 중 어느 하나로 처리되었다. DMDTC는 벤치마크로서 실험에 포함되었다. 모든 중합성 생산물은 200ppm 용량으로 공급되었다. 하기 표 2는 다양한 화학적 성질들에 대한 결과를 요약하였다.

모든 중합성 생산물(베츠 1722-150 제외)은 DMDTC로 처리된 용액에 비해서 및 처리되지 않은 용액에 비해서 증가된 플럭스(강화)를 나타내었다. 베츠 1722-150 및 날메트® 1689와 같은 보다 높은 비율의 CS_2 혼입된 생산물은 다른 것들보다 이러한 매트릭스내에서 잘 실행되지 못했다. 그럼에도 불구하고, 이러한 생산물들은 금속 농도, 고체 농도, pH, 용량 등의 최적의 조건하에서 미소여과기를 통해서 플럭스를 향상시킬 것으로 기대된다. 최종적인 구리 농도는 모든 경우에 1ppm이하였다.

[표 2]

	처리되지 않은 용액(블랭크)	나트륨 DMDTC	날메트® 8702	8702-1	8702-2	베츠 1722-150	날메트® 1689
평균 플럭스	144.0	153.2	466.8	217.8	500.0	156.1	192.1
최대 Cu 투과	2.4	0.1	0.3	0.1	0.8	0.2	0.0

실시예 5

날메트® 8702는 표준 슬러리 용액(1000ppm SiO_2, 10ppm Cu)를 이용해서 연구되었다. 생산물은 200ppm의 용량으로 공급되었다. 성능은 7 내지 11의 pH값에서 시험하였다. 하기 표 3은 시험의 결과를 요약한 것이다. 플럭스 강화는 pH 7 및 9에서 좋고, pH 11에서 좋지 않았다(처리되지 않은 용액의 값에 접근함). Cu는 모든 샘플의 투과에서 < 0.5 ppm이었다.

[표 3]

	처리되지 않은 용액(블랭크)	날매트?8702				
		pH=7	pH=7	pH=9	pH=9	pH=11
평균플럭스	144.0	466.8	430.1	400.0	576.8	468.1
최대 Cu 투과	2.4	0.06		0.33		0.1

실시예 6

SiO_2 2000ppm 및 Cu 10ppm을 포함하는 실험 용액을 다양한 용량의 날메트?8702로 처리하였다. 이러한 조건하에서 Cu 제거를 위해서 요구되는 날메트?8702의 이론적인 양은 200ppm이다(20:1 생산물/Cu 비). 표 4에 나타낸 바와 같이, 플럭스 강화는 1ppm이하로 Cu를 제거하는데 요구되는 것보다 적은 용량으로 나타났다. 용량을 증가시키면 약 500ppm 생산물까지 증가된 플럭스 강화를 가져온다. 이러한 농도 이상에서, 더이상의 성능 강화는 나타나지 않았다. 이론적인 최소 또는 그 이상의 용량에서, Cu는 1ppm이하로 제거되었다.

[표 4]

	처리되지 않은 용액(블랭크)	날메트?8702			
		100ppm	300ppm	500ppm	700ppm
평균 플럭스	117.1	207.5	380.6	471.1	432.0
최대 Cu 투과	1.92	2.56	0.02	0.00	0.06

실시예 7

실시예 1에서 상기 제조된 폴리(DAADTC) 생산물을 표준 조건(1000ppm SiO_2; 10ppm Cu; pH=7)하에서 다양한 용량으로 시험하였다. 하기 표 5에 나타낸 바와 같이, 300 내지 600ppm 범위의 용량에서, 처리되지 않은 용액에 비해서 플럭스 강화가 나타났다. 최종적인 구리 농도는 모든 경우에 0.1ppm이하였다.

[표 5]

	처리되지 않은	600ppm	400ppm	300ppm
평균 플럭스	144	521.5	505.9	422.3
최대 Cu 투과	2.4	0.01	0.04	na*

*입수가능하지 않은

실시예 8

대체 연마 고체를 포함하는 용액내의 플럭스 강화 및 Cu 제거에 대해서 날메?8702를 시험하였다. 시험한 고체들은 알루미나 슬러리(MSW 1500-DE, 네워크의 로델회사에서 입수가능) 및 연기처리된(fumed) 실리카 슬러리(세미-스피어스 12-MA, 보스톤의 카봇 법인에서 입수가능)였다. 시험은 1000ppm 고체 및 10ppm Cu에서 실시되었다. 게다가, 알루미나 슬러리는 슬러리내 존재하는 과도한 산화제를 제거하기 위해서 600-800ppm의 바이설파이트로 선처리되었다. 중합체는 모든 경우에 200ppm으로 첨가되었다. 하기 표 6 및 7에 나타낸 바와 같이, 비처리된(블랭크) 용액에 비해서 뛰어난 플럭스 강화가 나타났다. 실험동안, Cu 투과농도는 1ppm이하(알루미나 슬러리) 및 0.1ppm이하(연기처리된(fummed) 실리카 슬러리)였다.

[표 6]

	알루미나(비처리된)	200ppm 날메트®8702 더하기 600 ppm 바이설파이트	200ppm 날메트®8702 더하기 800ppm 바이설파이트
평균 플럭스	134	497.4	498.2
최대 Cu 투과	3.77 - 6.04	0.89 - 1.41*	na

*1.41ppm Cu는 처음 샘플에서 나타났다. 모든 샘플은 그 후 < 1ppm Cu를 포함하였다.

[표 7]

	1000ppm 연기처리된 실리카	
	비처리된	200ppm 날메트®8702
평균 플럭스	181.4	483.2
최대 Cu 투과	3.12	0.1

실시예 9

2000ppm 연기처리된(fumed) 실리카 고체 및 10ppm Cu를 포함하는 시험 용액을 200 및 400ppm의 용량에서 날메트®8702로 처리하였다. 표 8에 나타낸 바와 같이, 비처리된 연기처리된 실리키 슬러리에 비해서, 200ppm의 처리 첨가가 플럭스 강화를 생성하였다. 더 높은 용량의 날메트®8702는 플럭스를 더이상 강화하지 않았다. 투과 샘플내의 Cu 농도는 검출한계 이하였다.

[표 8]

	2000ppm 연기처리된 실리카		
	비처리된*	2000ppm 날메트®8702	400ppm 날메트®8702
평균 플럭스	181.4	347.3	338.6
최대 Cu 투과	3.12	0.06	비-검출가능한

*비처리된 데이타는 연기처리된 실리카 고체 1000ppm을 포함하는 용액에 대한 것이다. 연기처리된 실리카 고체 2000ppm은 1000ppm과 같거나 보다 나쁜 성능을 나타내는 것으로 기대된다.

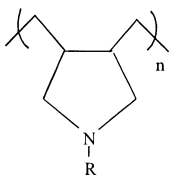
산업상 이용 가능성

본 발명은 상기에서 바람직한 또는 예시적인 실시예와 연관지어 설명되었지만, 이러한 실시예들은 본 발명의 완전한 또는 제한적인 것이 아니다. 게다가, 본 발명은 청구범위에 규정되어 있는 바에 따라, 그것의 정신 및 범위내에 포함되는 모든 대안, 변형 및 등량을 포함한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 식:



을 갖는 화합물로서, 상기 식에서,

R은 H 또는 $CS^{-}_{2}X^{+}$ 이고, X^{+} 는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄이고, n은 반복되는 단위의 수로 화합물은 약 3000 내지 약 100,000 범위의 총 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 R은 5% 내지 70% 범위의 $CS^{-}_{2}X^{+}$ 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3.

디티오카바메이트 작용기를 포함하는 물-가용성 중합체의 효과적인 양을 폐수에 첨가하는 단계를 포함하는 연마 고체들을 함유하는 반도체 폐수로부터 가용성 중금속 이온들을 침전시킴과 동시에 미소여과기의 조작을 향상시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 상기 중금속 이온들은 구리, 니켈, 아연, 납, 수은, 카드뮴, 은, 철, 망간 및 그들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 연마 고체들은 알루미나, 실리카, 세리아, 게르마니아, 티타니아, 지르코니아 및 그들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 3 항에 있어서, 상기 물-가용성 중합체는 디티오카바메이트 작용기를 포함하고, 식: $R'_{2}N-R$을 갖고, 상기 식에서, R'는 알킬기, 아릴기 또는 그것의 치환된 유도체이고, R은 H 또는 $CS^{-}_{2}X^{+}$ 이고, X^{+} 는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 물-가용성 중합체는 폴리디아릴아민, 폴리에틸렌이민의 디티오카바메이트 유도체 및 에피클로로하이드린 및 다기능성 아민 응축 중합체로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 3 항에 있어서, 상기 디티오카바메이트 작용기를 포함하는 물-가용성 중합체는 폐수로부터 중금속 이온들을 침전시키는데 효과적인 최소한의 양으로 폐수에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 3 항에 있어서, 상기 미소여과기는 0.1 내지 5미크론 범위의 분자 절단 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 3 항에 있어서, 상기 디티오카바메이트 작용기를 포함하는 물-가용성 중합체를 폐수에 첨가하기 이전에 4 내지 12로 반도체 폐수의 pH를 조정하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 3 항에 있어서, 상기 디티오카바메이트 작용기를 포함하는 물-가용성 중합체는 미소여과기전에 폐수에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 3 항에 있어서, 상기 반도체 폐수는 산화제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 상기 산화제는 요오드산칼륨, 칼륨 페리시아나이드, 과산화수소, 질산철, 질산은, 질산, 황산, 하이포아염소산칼륨, 과망간산칼륨, 과황산암모늄, 과산화이황화암모늄, 과아세트산, 과요오드산, 과산화모노황산, 칼륨 퍼옥소모노설페이트, 과산화모노황산염, 말론아미드, 요소-수소 과산화물, 중크롬산칼륨, 브롬산칼륨, 바나디움 삼산화물, 산소첨가된 물, 오존화된 물 및 그들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

연마 고체를 포함하는 반도체 폐수로부터 가용성 중금속 이온들을 침전시킴과 동시에 0.1 내지 5미크론 범위의 분자량 절단 크기를 갖는 미소여과기의 조작을 강화시키며, 디티오카바메이트 작용기를 포함하는 물-가용성 중합체를 중금속 이온들을 폐수로부터 침전시키는데 효과적인 최소량으로 폐수에 첨가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.