(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0097749
(43) 공개일자 2009년09월16일

(51) Int. Cl.
B01D 47/00 (2006.01) *B01D 53/34* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0026783
(22) 출원일자 2008년03월24일
심사청구일자 2008년03월24일
(30) 우선권주장
1020080022789 2008년03월12일 대한민국(KR)

(71) 출원인
엔텍이앤씨 주식회사
서울시 강남구 수서동 713번지 수서현대벤처빌 313호
(72) 발명자
정대일
경기 용인시 기흥구 보정동 삼성명가타운 103동 1303호
최근호
서울 강남구 압구정2동 한양아파트 53동 501호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
주종호

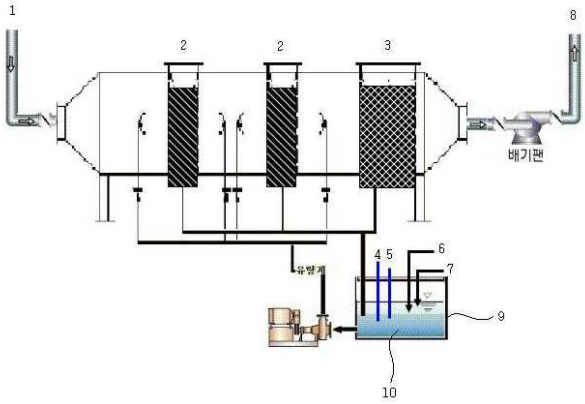
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 악취 가스 제거 방법

(57) 요 약

반도체 처리 공정에서 발생하는 PFC 배기에서 나타나는 악취를 제거하기 위해 고안된 환원제 공정으로서 불소와 산소, 수소 및 실리카가 결합된 여러 종류의 악취 유발 오염 물질을 습식 전처리 및 환원제 사용 공정을 통해 제거하는 방법이 제공된다. 상기 방법에서 반도체 처리 공정 중 발생하는 배기 가스 중에 포함된 산화성 악취 유발 가스를 세정수 및 환원제와 반응시킨다. 상기 산화성 악취 유발 가스, 세정수, 및 환원제 간의 반응으로 부산물로 생성되는 산성 가스를 알카리성 물질과 반응시켜 상기 산성 가스를 제거시킨다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

최태열

경기 안양시 동안구 비산3동 245번지 뉴타운4차 10동 1006호

백남준

경기 용인시 기흥구 마북동 우림아파트 104동 403호

황경호

서울 노원구 월계3동 18번지 그랑빌아파트 114동 1604호

특허청구의 범위

청구항 1

반도체 처리 공정 중 발생하는 배기 가스 중에 포함된 산화성 악취 유발 가스를 세정수 및 환원제와 반응시키는 단계; 및

상기 산화성 악취 유발 가스, 세정수, 및 환원제 간의 반응으로 부산물로 생성되는 산성 가스를 알카리성 물질과 반응시켜 상기 산성 가스를 제거시키는 단계를 포함하는 악취 가스 제거 방법.

청구항 2

제1 항에 있어서, 상기 산화성 악취 유발 가스는 COF_2, NOx, HF, F_2, Cl_2, OF_2, OCl_2, O_3, 또는 SiF_4 중의 적어도 하나이고, 여기서 x는 양의 정수인 악취 가스 제거 방법.

청구항 3

제1 항에 있어서, 상기 환원제는 Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, $K_2S_2O_3$, KI, 또는 HI 중의 하나인 악취 가스 제거 방법.

청구항 4

제1 항에 있어서, 상기 산성 가스는 HF 또는 HCl이고, 상기 알카리성 물질은 NaOH 또는 KOH인 악취 가스 제거 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 악취 가스 제거 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 반도체 산업에서 발생하는 PFC(Perfluoro Carbon) 배기에서 나타나는 악취를 제거하기 위해 고안된 환원제 공정으로서 보다 상세하게는 불소와 산소, 수소 및 실리카가 결합된 여러 종류의 악취유발 오염물질을 습식 전처리 및 환원제 사용 공정을 통해 제거하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 반도체 공정, 특히 에칭 공정 및 CVD 혹은 PVD 공정에서 발생하는 배출가스 중에는 PFC 외에 C_3H_8, CO, CO_2, COF_2, NOx, HF, F_2, OF_2, Cl_2, OCl_2, O_3, SiF_4, SiH_4, NF_3 등이 함유되어 있으며, 이중 COF_2, NOx, HF, F_2, OF_2, Cl_2, OCl_2, O_3, SiF_4, SiH_4, NF_3 등이 악취를 야기하는 주요 물질로 추정되고 있다. 이러한 악취 유발 가스들을 처리하기 위해 습식 세정, 열 분해 및 화학 분해 방식 등이 제안되어 있지만 효과적으로 처리할 수 있는 방법이 아직까지 확립되어 있지 않다.

<3> 환원제를 사용한 습식 세정 방식의 예로는 공개특허 특2002-0050991 "배기가스에 함유된 질소 산화물의 습식 제거방법" 및 공개특허 특2003-0053331 "배가스에 함유된 먼지, 황산화물 및 질소 산화물의 습식제거방법"이 있다. 여기서는 $NaClO_2$, Na_2SO_3 및 NaOH를 혼합하여 흡수제를 제공하는 단계와 상기 흡수제에 질소 산화물이 함유된 배기 가스를 접촉시키는 단계를 포함하여 배기 가스 중의 질소 산화물을 다음 반응식 1과 같이 제거한다.

반응식 1

<4> $2NO+Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4+N_2+3/2O_2$

<5> 여기서, Na_2SO_3의 역할은 오염물질의 환원을 통한 분리제거로 본 발명과 유사하나 비교적 분리가 쉬운 질소산화물에 그친다.

<6> 반도체 공정에서 배출되는 PFC 화합물의 처리에 적용된 기술로 열분해 방식과 화학분해 방식이 있다. 대표적인 열 분해 방식으로는 공개특허 특2001 -0060338 "플루오르-함유 화합물을 함유하는 배출 가스의 처리방법 및 처리장치"와 공개특허 특2003-0001414 "불소 함유 화합물을 포함하는 배기가스의 처리방법"가 있다. 배출 가스로부터 고형 물질을 분리하는 단계, 분해 보조 가스로서 H_2 및/또는 H_2O 또는 H_2 및/또는 H_2O 및 O_2를 첨가하는 단계, 일반적으로 500~1000℃, 바람직하게는 600~900℃, 더욱 바람직하게는 700~900℃에서 Y-알루미나와 접촉시켜 배출가스를 열분해하는 단계 및 상기 분해된 배출가스로부터 산성가스를 제거하는 단계로 이루어져 배출가스를 다음 화학 반응식 2와 같이 제거한다.

반응식 2

<7> $CF_4+2H_2+O_2 \rightarrow CO_2+4HF$

<8> $CF_4+2H_2O \rightarrow CO_2+4HF$

<9> $F_2+H_2 \rightarrow 2HF$

<10> $2F_2+2H_2O \rightarrow 4HF+O_2$

<11> $2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2$

<12> 따라서, PFC는 H_2와 O_2 또는 H_2O와 반응하여 CO_2와 HF로 분해되고 F_2 등의 산성가스는 H_2 또는 H_2O와 반응하여 다른 산성 가스 HF로 분해되며 일산화탄소는 CO_2로 산화된다. 하지만, 온도가 떨어지면서 산소와 재결합하여 대표적인 악취물질인 OF_2를 생성함으로써 악취제거효과가 크지 않으며 고온을 유지하기 위한 에너지소모량이 많다는 단점이 있다.

<13> 화학 분해 방식으로는 공개특허 10-2004-0103406 "3불화염소를 함유하는 무기 할로겐화 가스 함유 배기가스의 처리방법, 처리제 및 처리장치"가 대표적이다. 3불화염소를 분해하는 분해부와 분해된 염소를 제거하는 처리부로 이루어지며 분해제로는 합성 제올라이트나 Fe_2O_3를 주성분으로 하는 3가의 철 산화물을, 염소제거제로는 음이온교환수지나 유황계 환원제인 아황산염, 아니티온산염, 4티온산염, 티오황산염 등을 사용하며 그 제거 메카니즘은 다음 화학 반응식 3과 같다.

반응식 3

<14> $4ClF_3+2Al_2O_3 \rightarrow 4AlF_3+2Cl_2 + 3O_2$

<15> $2Na_2S_2O_3+Cl_2 \rightarrow 2NaCl + Na_2S_4O_6$

<16> 이 방식은 앞서 열분해 방식에 비해서는 에너지 비용이 적으나 가스온도에 민감하여 열 교환시 에너지가 소모되고 고가의 화학약품이 많이 사용되며 건식이기 때문에 염석출에 의한 후단 충진물이나 필터의 막힘 현상을 초래하므로 잦은 유지보수가 필요하다.

<17> NF_3를 제조하는 공정에서 불순물로 발생한 OF_2를 처리하는데 환원제를 사용하는 방법이 문헌(Deutsche Luft and Raumfahrt, Forchungshericht, Oktober 1966, Herstellung von Stickstoffofluoriden durth Electrolyze, 21면)에 나와 있는데 환원제로서 아황산칼륨 수용액과 $Na_2S_2O_3$ 수용액을 사용하였다. 이러한 방법은 공개특허 10-2004-0011884 “고순도의 삼불화질소 가스 제조 방법”, 공개특허 10-2005-0023949 “삼불화질소 가스의 정제방법” 등에도 적용되어 NF_3 합성가스 중의 OF_2 및 F_2를 환원, 제거하기 위해 $K_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3, HI, K_2SO_3등이 사용되었다. 그러나 이들은 본 발명의 처리 대상인 PFC 배기와는 구성 성분과 농도가 다르며 특히 실리카와 같은 입자 생성 물질이 없는 단순한 경우에 해당한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<18> 본 발명은 상기한 바와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 반도체 처리 공정에서 발생하는 PFC 배기

에서 나타나는 악취를 제거하기 위해 고안된 환원제 공정으로서 불소와 산소, 수소 및 실리카가 결합된 여러 종류의 악취 유발 오염 물질을 습식 전처리 및 환원제 사용 공정을 통해 제거하는 방법을 제공함에 그 목적이 있다.

과제 해결수단

<19> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 악취가스 제거 방법은 반도체 처리 공정 중 발생하는 배기 가스 중에 포함된 산화성 악취 유발 가스를 세정수 및 환원제와 반응시키는 단계; 및 상기 산화성 악취 유발 가스, 세정수, 및 환원제 간의 반응으로 부산물로 생성되는 산성 가스를 알카리성 물질과 반응시켜 상기 산성 가스를 제거시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<20> 바람직하게는, 상기 산화성 악취 유발 가스는 COF_2, NOx, HF, F_2, Cl_2, OF_2, OCl_2, O_3, 또는 SiF_4 중의 적어도 하나이고, 여기서 x는 양의 정수이다. 더욱 바람직하게는, 상기 환원제는 Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, $K_2S_2O_3$, KI, 또는 HI 중의 하나이다. 가장 바람직하게는, 상기 산성 가스는 HF 또는 HCl이고, 상기 알카리성 물질은 NaOH 또는 KOH이다.

효 과

<21> 본 발명에 따르면, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, $K_2S_2O_3$, KI, 또는 HI 등의 환원제를 사용하여 PFC 배기중의 COF_2, NOx, HF, F_2, OF_2, Cl_2, OCl_2, O_3, 또는 SiF_4 과 같은 산화성 악취 유발 가스를 제거함에 있어 가장 어려운 OF_2 또는 OCl_2를 분리가 용이한 Na_2SO_4의 형태로 전환함으로써 재 생성 또는 후단의 막힘 현상 없이 효과적으로 제거할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<22> 이하, 첨부된 예시 도면에 의거하여 본 발명의 실시예에 따른 악취 가스 제거 방법을 상세히 설명한다.

<23> 본 발명의 방법은 습식 전처리 후단에 Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, $K_2S_2O_3$ 등의 환원제를 사용하여 PFC 배기중의 F_2 및 Cl_2를 제거함에 있어 가장 어려운 OF_2 및 OCl_2를 분리가 용이한 Na_2F 또는 NaCl 형태로 전환함으로써 재생성이나 후단의 막힘 현상 없이 효과적으로 제거할 수 있는 공정에 관한 것이다.

<24> 본 발명에 따른 악취 가스 제거 방법은 반도체 처리 공정 중 발생하는 배기 가스 중에 포함된 산화성 악취 유발 가스를 세정수 및 환원제와 반응시키는 단계; 및 상기 산화성 악취 유발 가스, 세정수, 및 환원제 간의 반응으로 부산물로 생성되는 산성 가스를 알카리성 물질과 반응시켜 상기 산성 가스를 제거시키는 단계를 포함한다.

<25> 상기 산화성 악취 유발 가스는 COF_2, NOx, HF, F_2, OF_2, Cl_2, OCl_2, O_3, 또는 SiF_4 중의 적어도 하나이고, 여기서 x는 양의 정수인 것이 바람직하다. 상기 환원제는 Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, $K_2S_2O_3$, KI, 또는 HI 중의 하나인 것이 바람직하다. 상기 산성 가스는 HF 또는 HCl이고, 상기 알카리성 물질은 NaOH 또는 KOH인 것이 바람직하다.

<26> 이불화산소는 MSDS 에 표기되어 있는 바와 같이 물에 대한 용해도가 0.02%로 습식 스크러버에서 제거하기가 쉽지 않으며 온도를 200℃ 이상 상승시켜 다시 O_2와 F_2로 분리한다고 해도 다시 수분을 만나면 OF_2로 변하는 성질이 있다. 물론 물을 사용하지 않고 제거하는 방법은 강력한 산화제이므로 제거하기가 쉬운 편이다. 일반적으로 산업용에서는 OF_2가 발생하지 않고 또한 발생하더라도 그것이 F_2인지 HF인지 OF_2인지 분별하기가 쉽지 않다.

<27> A) 물에 대한 용해도가 아주 낮으므로 흡수병이나 수처리 포기조 같이 많은 압력을 유지하면서 물 속에 가두어 놓는 방법이 있으나 경제적인 측면에서 바람직한 방법은 아니다.

반응식 4

<28> * $6F_2(g) + 3H_2O \rightarrow 3OF_2(g) + 6HF(g)$ {빠른 반응}

<29> * $3OF_2(g) + H_2O \rightarrow 2F_2(g) + 2HF(g) + 2O_2$ {느린 반응}

<30> * $2F_2(g) + H_2O \rightarrow OF_2(g) + 2HF(g)$ {빠른 반응}

<31> * $OF_2(g) + H_2O \rightarrow 2HF(g) + O_2$ {느린 반응}

<32> B) 환원제를 사용하여 악취 유발 가스를 제거하는 방법

반응식 5

<33> * $6Cl_2(g) + 3H_2O \rightarrow 3OCl_2(g) + 6HCl(g)$ {빠른 반응}

<34> * $3OCl_2(g) + H_2O \rightarrow 2Cl_2(g) + 2HCl(g) + 2O_2$ {느린 반응}

<35> * $2Cl_2(g) + H_2O \rightarrow OCl_2(g) + 2HCl(g)$ {빠른 반응}

<36> * $OCl_2(g) + H_2O \rightarrow 2HCl(g) + O_2$ {느린 반응}

<37> B) 환원제를 사용하여 악취 유발 가스를 제거하는 방법

반응식 6

<38> $OF_2(g) + 2Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2Na_2SO_4 + 2HF(\ell)$

<39> $\rightarrow + \{ 2NaOH \} \rightarrow \underline{2Na_2SO_4 + 2NaF + 2H_2O}$

<40> $6Na^+(w) + 2SO_4^{2-}(w) + 2F^-(w) + 2H_2O$

<41> $OCl_2(g) + 2Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2Na_2SO_4 + 2HCl(\ell)$

<42> $\rightarrow + \{ 2NaOH \} \rightarrow \underline{2Na_2SO_4 + 2NaCl + 2H_2O}$

<43> $6Na^+(w) + 2SO_4^{2-}(w) + 2Cl^-(w) + 2H_2O$

반응식 7

<44> $2OF_2(g) + Na_2S_2O_3 + 2H_2O \rightarrow Na_2S_2O_7 + 4HF(\ell)$

<45> $\rightarrow + \{ 6NaOH \} \rightarrow \underline{2Na_2SO_4 + 4NaF + 5H_2O}$

<46> $8Na^+(w) + 2SO_4^{2-}(w) + 4F^-(w) + 5H_2O$

<47> $2OCl_2(g) + Na_2S_2O_3 + 2H_2O \rightarrow Na_2S_2O_7 + 4HCl(\ell)$

<48> $\rightarrow + \{ 6NaOH \} \rightarrow \underline{2Na_2SO_4 + 4NaCl + 5H_2O}$

<49> $8Na^+(w) + 2SO_4^{2-}(w) + 4Cl^-(w) + 5H_2O$

반응식 8

<50> $2OF_2(g) + K_2S_2O_3 + 2H_2O \rightarrow K_2S_2O_7 + 4HF(\ell)$

<51> $\rightarrow + \{ 6NaOH \} \rightarrow \underline{2Na_2SO_4 + 2NaF + 2KF + 5H_2O}$

<52> $6Na^+(w) + 2SO_4^{2-}(w) + 4F^-(w) + 2K^+(w) + 5H_2O$

<53> $2OCl_2(g) + K_2S_2O_3 + 2H_2O \rightarrow K_2S_2O_7 + 4HCl(\ell)$

<54> $\rightarrow + \{ 6NaOH \} \rightarrow \underline{2Na_2SO_4 + 2NaCl + 2KCl + 5H_2O}$

$6Na^{+}(w) + 2SO_4^{2-}(w) + 4Cl^{-}(w) + 2K^{+}(w) + 5H_2O$

<55> * 반응식 6, 반응식 7, 반응식 8 모두 사용 가능하나 반응식으로 볼 때 Na_2SO_3을 사용하는 것은 $Na_2S_2O_3$, $K_2S_2O_3$을 사용할 때 보다 같은 용량의 OF_2 및 OCl_2를 처리하는데 약 4배 약품이 더 많이 소모된다.

<56> * 반응식 7 및 8은 같은 소모량이 필요하며 반응의 부산물도 거의 같으나 반응속도 면에서 $K_2S_2O_3$ 가 $Na_2S_2O_3$ 보다 우수하다.

<57> * 문헌에 의하면 OF_2을 처리하는데 $K_2S_2O_3$ 0.1 ~ 8%(w/v)을 사용하는 것으로 되어 있는데 이는 실험을 통해 반도체 가스에 적합한 농도 구간을 산출하여야 한다.

<58> * 논문에 의하면 6~8 M NaOH를 사용하여 OF_2을 생성하지 않고 F_2을 제거한다고 되어 있으나 이는 실험을 통해 검증하여야 한다.

반응식 9

<59> $2F_2 + 4NaOH \rightarrow 4NaF + 2H_2O + O_2$

<60> 실험예 1 : 세정수의 환원제 투입에 따른 저농도 F_2 제거 효율 비교 실험

<61> 도 1을 참조하면, 표 1과 같은 조건에서 반응조(9)에 수용된 세정수(H_2O)(10)에 환원제(Na_2SO_3)(6)를 투입하기 전, 후의 실험 결과는 도 2와 같다. 인입 F_2 농도가 약 4.3 ppm일 경우 환원제(6)를 투입하기 전 배출 농도는 약 2.4ppm 정도로 제거 효율은 약 45% 정도이나, 환원제(6)를 투입하여 ORP를 약 -110 정도를 유지하였을 때 배출 가스의 농도는 0.2ppm 정도로 제거 효율은 약 90%로 증가하였다. 표 1에는 저농도 F_2 처리 파일롯 실험 조건이 설명되어 있다.

표 1

<62>

구분	실험 조건				
충전층	- 크기 : 300mm× 300mm× 400mm(W× L× H) - 종류 : RANDOM PACKING				
운전조건	풍량	pH	단유속	액기비	분사량
	CMM		m/초	ℓ/㎥	ℓ/분
	12.50	10.6	2.31	2.0	20.0

<63> 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 저농도 F_2 처리 파일롯 실험결과를 나타낸 그래프이다.

<64> 실시예 1 : 세정수의 환원제 투입에 따른 고농도 F_2 제거 효율 비교 실험

<65> 표 2과 같은 조건에서 반응조(9)의 세정수(10)에 환원제(Na_2SO_3)를 투입하기 전, 후의 실험 결과는 도 2와 같다. 인입 F_2 농도가 약 450ppm일 경우 환원제를 투입하기 전 배출 농도는 약 100ppm 정도로 제거 효율은 약 75% 정도이나, 환원제를 투입하여 ORP를 약 -100 정도를 유지하였을 때 배출 가스의 농도는 20ppm 정도로 제거효율은 약 95%로 증가하였다. 표 2는 고농도 F_2 처리 실시 조건을 나타낸다.

표 2

<66>

구분	실험 조건				
충전층	- 크기 : 300mm× 300mm× 400mm(W× L× H) - 종류 : K사 예비 필터 3매, 2단				
운전조건	풍량	pH	단유속	액기비	분사량
	CMM		m/sec	ℓ/㎥	ℓ/분
	135	10.5	1.00	5.93	200

<67> 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 고농도 F_2 처리 파일롯 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

<68> 이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예로서 설명하였으나, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 아니하며, 특허 청구의 범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형이 가능할 것이다.

산업이용 가능성

<69> 본 발명에 따른 악취 가스 제거 방법은 반도체 처리 공정에 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

<70> 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 환원제 사용 악취 가스 제거 공정의 개략도이다.

<71> 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 저농도 F_2 처리 파일롯 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

<72> 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 고농도 F_2 처리 파일롯 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

<73> < 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 >

<74> 1: 가스 유입구

<75> 2: 전처리 필터

<76> 3: 미스트 제거장치

<77> 4: ORP 계량기

<78> 5. pH 계량기

<79> 6. 환원제

<80> 7: 알카리성 물질

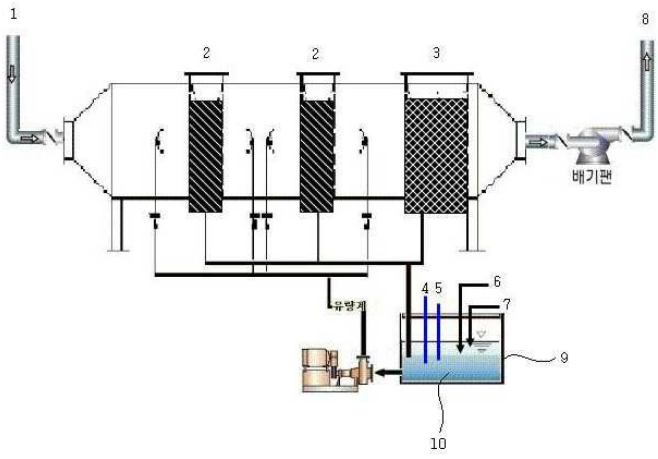
<81> 8. 가스 배출구

<82> 9: 반응조

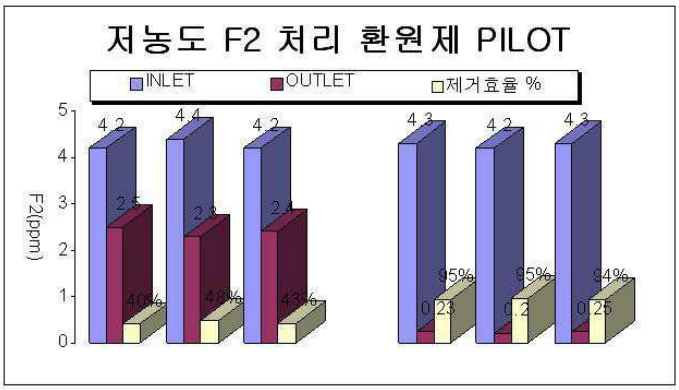
<83> 10: 세정수

도면

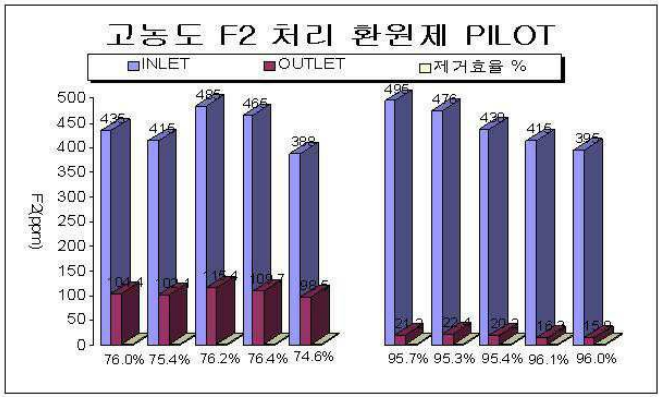
도면1



도면2


저농도 F2 처리 환원제 PILOT
INLET
OUTLET
제거효율 %
F2(ppm)
0
1
2
3
4
5
4.2
4.4
4.2
4.3
4.2
4.3
2.5
2.3
2.4
0.23
0.2
0.25
40%
43%
43%
95%
95%
94%

도면3


고농도 F2 처리 환원제 PILOT
INLET
OUTLET
제거효율 %
F2(ppm)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
435
415
485
465
388
496
476
439
416
395
101.4
103.1
115.4
109.7
96.6
21.9
22.4
20.2
16.2
15.9
76.0%
75.4%
76.2%
76.4%
74.6%
95.7%
95.3%
95.4%
96.1%
96.0%