(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월27일
(11) 등록번호 10-2256840
(24) 등록일자 2021년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 7/19 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 7/195 (2013.01)
C01B 2210/0004 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0181967
(22) 출원일자 2020년12월23일
심사청구일자 2020년12월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR1019950007316 B1
JP2005281048 A
JP5595283 B2

(73) 특허권자
(주)후성
경기도 화성시 팔탄면 현대기아로 72-37
(72) 발명자
우병원
울산광역시 남구 문수로409번길 20 문수로아이파크1단지 108동 304호
정순길
울산광역시 남구 대공원입구로 14 동성파크 1202호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 해담

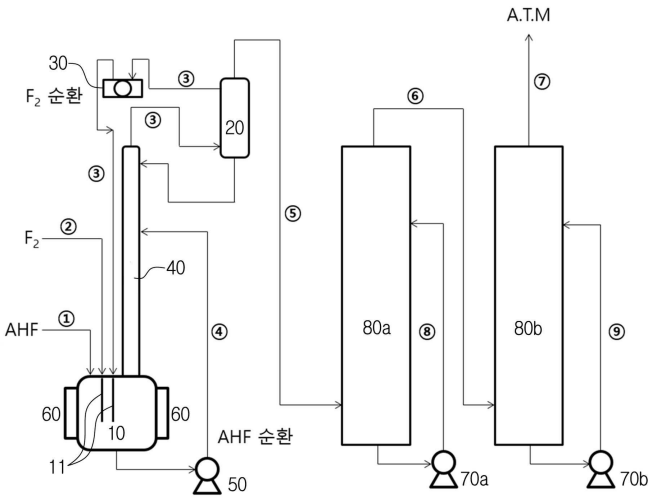
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 이수재

(54) 발명의 명칭 **초고순도 불화수소 제조 중 불화수소 내 비소화합물의 제거 및 처리방법**

(57) 요 약

본 발명은 AsF_3를 포함하는 천연-무수 불산(Crude-AHF)과 산화제인 F_2 가스를 반응기에 투입하는 제1단계, 상기 AsF_3 와 F_2 가스의 산화반응으로 AsF_5 가스를 제조하는 제2단계, 상기 제조된 AsF_5 가스와 흡수액을 반응시켜 $XAsF_x(OH)_y$(X = Na, K, Li, Ca, Ba 중에서 선택되며; x = 5 ~ 7; y = 0 또는 1임) 화합물을 형성시키는 제3단계, 및 상기 제3단계에서 흡수액과 반응하지 않은 AsF_5 가스를 대기로 배출시키는 제4단계를 포함하는 초고순도 불화수소가스 제조 시 불화수소 내 비소화합물의 제거 및 처리방법에 관한 것으로, 본 발명에 따르면, F_2 가스를 이용하여 AsF_3의 산화 시 전환율을 높이기 위하여 접촉시간을 극대화시키는 방법을 이용하여, 초고순도 불화수소 제조 시 높은 효율로 불화수소 내 비소화합물을 제거할 수 있고, 제조 공정 중 발생하는 기상의 비소화합물을 효과적으로 처리할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 2210/0025 (2013.01)
C01P 2006/80 (2013.01)
(72) 발명자
김동현
울산광역시 중구 종가로 668-10 우정혁신도시KCC스위첸 208동 802호
안현근
울산광역시 중구 반구로 55 e편한세상강변 107동 302호
문정헌
울산광역시 중구 평산로 50 약사I-PARK 112동 504호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711121631
과제번호	20007169
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품 기술개발-소재부품 패키지형
연구과제명	초고순도 불화수소 가스 제조 · 양산기술
기 여 율	1/1
과제수행기관명	㈜후성
연구기간	2019.09.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

AsF_3를 포함하는 천연-무수 불산(Crude-AHF)과 산화제인 F_2 가스를 반응기에 투입하는 제1단계,

ⅰ) 상기 F_2 가스와 AsF_3를 포함하는 천연-무수 불산(Crude-AHF)이 상기 반응기와 연결된 컬럼 내에서 향류 접촉되어 1차 이루어짐과 동시에,

ii)상기 반응기에 설치된 딥 노즐을 통하여 반응기 내부에서 2차로 이루어지는 것으로 구성된 상기 AsF_3 와 F_2 가스의 산화반응으로 AsF_5 가스를 제조하는 제2단계,

상기 제조된 AsF_5 가스와 흡수액을 반응시켜 $XAsF_x(OH)_y$(X = Na, K, Li, Ca, Ba 중에서 선택되며; x = 5 ~ 7; y = 0 또는 1임) 화합물을 형성시키는 제3단계, 및

상기 제3단계에서 흡수액과 반응하지 않은 AsF_5 가스를 대기로 배출시키는 제4단계를 포함하는 초고순도 불화수소가스 제조 시 불화수소 내 비소화합물의 제거 및 처리방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 천연-무수 불산(Crude-AHF) 내에 존재하는 비소화합물(AsF_3)의 농도는 0.5~1,000ppm인 것인 제거 및 처리방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 AsF_3과 F_2 가스는 1 : 5~100의 몰 비율로 투입되는 것인 제거 및 처리방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 산화 반응시간은 4~36시간인 것인 제거 및 처리방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 산화 반응에 참여하지 않은 미반응 F_2 가스는 반응기 외부로 배출시키지 않고 계속 순환시켜 재사용하는 것인 제거 및 처리방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제3단계의 AsF_5 가스와 흡수액의 반응은 흡수탑 내에서 이루어지는 것으로;

상기 AsF_5 가스는 흡수탑의 하부에서 상부로, 상기 흡수액은 흡수탑의 상부에서 하부로 이송되어 서로 향류 접촉시켜 이루어지는 것인 제거 및 처리방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 AsF_5 가스의 흡수탑으로의 투입 속도는 100~5,000ml/hr 인 것인 제거 및 처리방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 흡수액은 NaOH, NaF, LiF, KOH, KF, CaF_2, 및 BaF_2 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상으로, 그 농도는 0.1~5중량%인 것인 제거 및 처리방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 흡수탑은 복수개일 수 있으며, 이들은 직렬로 배열되는 것인 제거 및 처리방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제 3단계의 $XAsF_x(OH)_y$(X = Na, K, Li, Ca, Ba 중에서 선택되며; x = 5 ~ 7; y = 0 또는 1임) 화합물은 액체 상태이며, 이대로 배출 및 제거되는 것인 제거 및 처리방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제 4단계의 흡수액과 반응하지 않은 AsF_5 가스를 포함한 비소화합물은 배출허용농도인 0.5ppm 이하인 제거 및 처리방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 초고순도 불화수소 제조 중 불화수소 내 비소화합물의 제거 및 처리방법에 관한 것으로, 상세하게는 반도체 에칭용 초고순도 불화수소를 제조하는데 있어 불화수소 내 비소화합물을 제거 및 대기 중으로 방출되는 기상 비소화합물의 효과적인 처리 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유리 세정제나 석유화학용 촉매 등을 제조하는 공업용 규격의 불화수소(Hydrogen Fluoride, HF)의 경우 불순물의 농도에 크게 제약을 받지 않으나, 반도체 공정에 쓰이는 불화수소의 경우 용도에 따라서 금속 불순물(Metal impurities) 함량이 10ppb 이하의 초고순도급이 요구되고 있다.

[0003] 일반적으로 반도체 공정에 쓰이는 불화수소는 제조 시 공업용 규격의 불화수소를 정제하여 사용하고 있다. 공업용 규격의 불화수소는 불산 99.9%, SO_2 50ppm 이하, H_2SiF_6 10ppm 내외, H_2SO_4 20~30ppm, H_2O 5~10ppm 및 비소(As), 철(Fe) 등의 금속형태의 불순물이 미량 포함되어 있다. 이 중에서 SO_2, H_2SiF_6, H_2SO_4, H_2O 및 일부 금속의 경우 이미 알려진 증류방법으로 제거가 가능하다. 하지만 불화수소 중에 잔존하는 비소(As) 화합물의 경우 일반적인 증류공정으로 분리가 어렵다.

[0004] 이러한 불화수소 내 존재하는 비소화합물은 대부분 AsF_3(Arsenic Trifluoride; B.P = 63℃) 형태로 존재하는데, 불화수소(Hydrogen Fluoride; B.P = 19.5℃) 존재하에서 공비점 혼합물을 형성하기 때문에 증류공정으로 분리가 어렵다.

[0005] 이와 같은 이유로 초고순도급의 불화수소를 제조하기 위해서는 흡착, 반응 등의 공정을 거쳐 비소화합물을 제거하는 것이 통상적인 방법이다. 그러나, 이 방법의 경우, 다른 형태로 전환된 비소화합물이 대기로 노출될 경우 환경오염 문제가 심각히 발생될 수 있다는 것이다. 현재 국내의 경우, 대기 중 비소화합물의 허용 배출농도를 0.5ppm 으로 엄격히 관리하고 있기에 대기 중으로 배출되기 전에 비소화합물의 배출농도를 허용 배출농도 이하로 반드시 처리하여야 한다.

[0006] 이러한 비소화합물의 처리에 대한 종래 기술을 살피면, 일본등록특허 제2,821,947호에서는 AsF_3를 제거하기 위해 반응 촉진제로 $KMnO_4$를 사용하여 분리하기 쉬운 $AsOF_3$ 형태로 전환시켜 불화수소 중 비소화합물의 농도를 낮춘다고 보고되어 있을 뿐, 비소화합물의 처리에 관한 내용은 제시하지 못하였다.

[0007] 또한, 한국 등록특허 10-1308051의 예시를 보면 초고순도급 불산을 정제 제조시에 비소화합물과 반응하기 쉬운 F_2, $KMnO_4$, H_2O_2 등을 첨가하고 반응함에 있어, 반응을 충분히 촉진시키기 위해 초음파 진동을 가하면서 반응시키는 방법으로 불산 중 비소화합물의 농도를 낮춘다고 보고되어 있는데 이 또한 $AsOF_3$ 형태로 전환된 비소화합물의 처리에 관한 내용은 제시하지 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본등록특허 제2,821,947호

(특허문헌 0002) 한국 등록특허 10-1308051

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 이에 본 발명은 초고순도급 불화수소를 제조하는데 있어서 높은 효율로 불화수소 내 비소화합물을 제거하는 방법 및 제조 공정 중 발생하는 기상 비소화합물을 허용 배출농도(0.5ppm) 이하로 처리하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명에 따른 초고순도 불화수소가스 제조시 불화수소 내 비소화합물의 제거 및 처리방법은 AsF_3를 포함하는 천연-무수 불산(Crude-AHF)과 산화제인 F_2 가스를 반응기에 투입하는 제1단계, 상기 AsF_3 와 F_2 가스의 산화반응으로 AsF_5 가스를 제조하는 제2단계, 상기 제조된 AsF_5 가스와 흡수액을 반응시켜 $XAsF_x(OH)_y$(X = Na, K, Li, Ca, Ba 중에서 선택되며; x = 5 ~ 7; y = 0 또는 1임) 화합물을 형성시키는 제3단계, 및 상기 제3단계에서 흡수액과 반응하지 않은 AsF_5 가스를 대기로 배출시키는 제4단계를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1단계의 Crude-AHF 내에 존재하는 비소화합물(AsF_3)의 농도는 0.5~1,000ppm인 것이 바람직하다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1단계의 AsF_3과 F_2 가스는 1 : 5~100의 몰 비율로 투입되는 것이 바람직하다.

[0014] 상기 제2단계의 산화 반응시간은 4~36시간인 것이 바람직하다.

[0015] 상기 제2단계의 AsF_3 와 F_2 가스의 산화 반응은;

[0016] ⅰ) 상기 F_2 가스와 AsF_3를 포함하는 Crude-AHF이 상기 반응기와 연결된 컬럼 내에서 향류 접촉되어 1차 이루어짐과 동시에, ii)상기 반응기에 설치된 딥 노즐을 통하여 반응기 내부에서 2차로 이루어지는 것일 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 제2단계의 산화 반응에 참여하지 않은 미반응 F_2 가스는 반응기 외부로 배출시키지 않고 계속 순환시켜 재사용하는 데 특징을 가진다.

[0018] 상기 제3단계의 AsF_5 가스와 흡수액의 반응은 흡수탑 내에서 이루어지는 것으로; 상기 AsF_5 가스는 흡수탑의 하부에서 상부로, 상기 흡수액은 흡수탑의 상부에서 하부로 이송되어 서로 향류 접촉시켜 이루어지는 데 특징이 있다.

[0019] 상기 AsF_5 가스의 흡수탑으로의 투입 속도는 100~5,000ml/hr 인 것이 바람직하다.

[0020] 상기 흡수액은 NaOH, NaF, LiF, KOH, KF, CaF_2, 및 BaF_2 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상이며, 그 농도는 0.1~5중량%일 수 있다.

[0021] 상기 흡수탑은 복수 개일 수 있으며, 이들은 직렬로 배열시키는 것이 바람직하다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제 3단계의 $XAsF_x(OH)_y$(X = Na, K, Li, Ca, Ba 중에서 선택되며; x = 5 ~ 7; y = 0 또는 1임) 화합물은 액체 상태이며, 이대로 배출 및 제거되는 데 특징이 있다.

[0023] 상기 제 4단계의 흡수액과 반응하지 않은 AsF_5 가스를 포함한 비소화합물의 농도는 배출허용농도인 0.5ppm 이하인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면, F_2 가스를 이용하여 AsF_3의 산화 시 전환율을 높이기 위하여 접촉시간을 극대화시키는 방법을 이용하여, 초고순도 불화수소 제조 시 높은 효율로 불화수소 내 비소화합물을 제거할 수 있고, 제조 공정 중 발생하는 기상의 비소화합물을 효과적으로 처리할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.

[0026] 본 발명의 방법에 따르면 별도의 산화촉매제를 사용하지 않아 이를 재생하기 위한 공정이 필요치 않고, 비소화합물 제거 공정에서 액상으로 반응을 수행하여 연속적인 반응이 가능하여 기존 방법 대비 경제적인 공정을 운영할 수 있다. 또한, 이와 같은 방법을 통하여 기상으로 배출되는 비소화합물의 농도를 배출허용농도인 0.5ppm 이하로 제어할 수 있는 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명에 따른 처리 및 제거방법을 나타낸 모식도이고,

도 2는 본 발명에 따른 초고순도 불화수소가스 제조 중 불화수소 내 비소화합물 제거 및 처리하는 컨셉을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하에서 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0030] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다.

[0031] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는

(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.

[0033] 본 발명은 초고순도 불화수소 제조 시 높은 효율로 불화수소 내 비소화합물을 제거 및 제조 공정 중 발생하는 기상의 비소화합물을 배출 허용농도인 0.5ppm 이하로 처리하는 방법을 제공한다.

[0034] 본 발명에서 사용된 '초고순도 불화수소'는 순도 99.9999% 이상을 가지는 것을 의미한다.

[0035] 본 발명에 따른 방법은 AsF_3를 포함하는 천연-무수 불산(Crude-AHF, Crude-Anhydrous Hydrogen Fluoride)와 산화제인 F_2 가스를 반응기에 투입하는 제1단계, 상기 AsF_3 와 F_2 가스의 산화반응으로 AsF_5 가스를 제조하는 제2단계, 상기 제조된 AsF_5 가스와 흡수액을 반응시켜 $XAsF_x(OH)_y$(X = Na, K, Li, Ca, Ba 중에서 선택되며; x = 5 ~ 7; y = 0 또는 1임) 화합물을 형성시키는 제3단계, 및 상기 제3단계에서 흡수액과 반응하지 않은 AsF_5 가스를 대기로 배출시키는 제4단계를 포함하며, 다음 도 1과 2를 참조하여 이하에서 상세히 설명한다.

[0037] **1. Crude-AHF 및 F_2 가스 투입공정**

[0038] 본 공정은 불화수소와 공비점 물질인 AsF_3를 산화시켜 분리하기 쉬운 AsF_5 형태로 전환시키기 위해 원료와 반응물을 투입하는 공정이다.

[0039] 1)천연-무수 불산(Crude-AHF, Anhydrous Hydrogen Fluoride)와 산화제인 F_2 가스를 투입하기 전 반응기(10)의 열원을 제거하고 열교환기(20)의 냉각수를 미리 순환시킨다.

[0040] 2)Crude-AHF를 line ①을 통하여 반응기(10)에 공급한다. 공급되는 Crude-AHF 내 존재하는 비소화합물(AsF_3)의 농도는 보통 1,000ppm 이하, 바람직하게는 100ppm 이하, 아주 바람직하게는 10ppm 이하이다.

[0041] 3)반응기(10)에 Crude-AHF 공급이 끝나면 산화제인 F_2 가스를 line ②를 통하여 반응기(10)에 공급한다. 투입되는 비소화합물(AsF_3)과 F_2 가스의 비율은 몰 기준 1 : 5~100이 바람직하다. 상기 투입되는 비소화합물(AsF_3)과 F_2 가스의 몰 비율이 1:5 미만인 경우에는 AsF_5 형태로의 전환율이 떨어져 바람직하지 못하고, 또한 투입되는 비소화합물(AsF_3)과 F_2 가스의 몰 비율이 1:100을 초과하는 경우에는 전환율의 상승 효과가 미비하다.

[0043] **2. $AsF_3 + F_2 \rightarrow AsF_5$ 산화(Oxidation) 공정**

[0044] 본 공정은 불화수소와 공비점 물질인 AsF_3를 F_2 가스를 이용하여 산화시켜 분리하기 쉬운 AsF_5 형태로 전환하는 공정이다.

[0045] 1)상기와 같이 Crude-AHF 및 F_2 가스의 투입이 완료되면 F_2 컴프레셔(30)을 가동시켜 F_2 가스를 순환시킨다. 이때 F_2 가스는 반응기(10)에 설치되어있는 딥 노즐(dip Nozzle, 11)을 통하여 버블링(bubbling)되어 투입된다. 여기서 F_2 가스의 순환은 반응기(10) → 컬럼(40) → line ③ → 열교환기(20) → line ③ → 컴프레셔(30) → line ③ → 반응기(10) 순으로 하부에서 상부로 순환된다.

[0046] 2)F_2 컴프레셔(30)이 정상 가동되면 AHF 순환 펌프(50)을 가동시켜 AHF를 순환시킨다. 이때 AHF는 반응기(10) → AHF 순환 펌프(50) → line ④ → 컬럼(40)→ 반응기(10) 순으로 상부에서 하부로 순환된다.

[0047] 이때 상기 Crude-AHF 내 존재하는 비소화합물(AsF_3)과 F_2 가스를 반응시키게 되는데, 반응 시간은 36시간 이하, 바람직하게는 24시간 이하, 아주 바람직하기에는 4시간 ~ 24시간 이다. 상기 반응시간이 4시간 미만인 경우에는 전환율이 떨어져 바람직하지 못하고, 또한 36시간을 초과하는 경우에는 전환율 상승이 미비한 점이 있다.

[0048] 3) 또한, 본 공정의 핵심은 F_2 컴프레셔(30)와 AHF 순환 펌프(50)를 이용하여 F_2 가스와 AHF가 매우 빠른 속도로 컬럼(Column, 40) 내에서 향류 접촉되어 반응이 수행됨과 동시에 반응기(10)에 설치되어있는 딥 노즐(11)을 통하여 반응기 내부에서 또 한번 반응이 수행되어 $AsF_3 + F_2 \rightarrow AsF_5$ 로의 전환율을 극대화 시키는데 있다.

[0049] 또한 산화반응에 참여하지 않은 미반응 F_2 가스는 반응기 외부로 배출시키지 않고 계속 순환시킴으로써 F_2 가스 사용량을 줄여 경제적인 제품 생산이 가능하다는 것이다.

[0051] **3. AsF_5 흡수 공정**

[0052] 본 단계는 상기 산화시킨 AsF_5 가스를 흡수액과 반응시켜 액상의 $XAsF_x(OH)_y$(X = Na, K, Li, Ca, Ba 중에서 선택되며; x = 5 ~ 7; y = 0 또는 1임) 화합물을 형성하여 그대로 배출시키과 동시에, 상기 반응에 참여하지 않은 AsF_5 가스는 대기로 방출하는 공정이다.

[0053] 본 공정에서 AsF_5 가스를 흡수하기 위한 흡수액으로 NaOH, NaF, LiF, KOH, KF, CaF_2, 및 BaF_2 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 루이스 염기가 바람직하며, 이외에도 강한 루이스 염기력을 가지면서 가격이 비싸지 않은 물질은 어느 것이나 무방하다.

[0054] 본 발명에서 사용되는 상기 각 흡수액의 농도는 0.1~5중량%인 것이 흡수액과 AsF_5 가스의 반응율을 높이는 데 있어 바람직하나, 각 물질별 물에 대한 용해도가 다르므로 적절한 농도를 선정하여야 $XAsF_x(OH)_y$(X = Na, K, Li, Ca, Ba 중에서 선택되며; x = 5 ~ 7; y = 0 또는 1임) 화합물 형성에 있어 흡수율을 높일 수 있을 것이다.

[0055] 물론, 상기 대기로 방출되는 미반응 AsF_5 가스를 포함한 비소화합물은 허용 배출농도인 0.5ppm 이하이다. (도 2 참조)

[0056] 구체적인 공정을 설명하면 다음과 같다.

[0057] 1)반응기(10)에서 산화반응이 완료되면 우선 AHF 순환펌프(50)의 가동을 중지한 후, F_2 컴프레셔(30)의 가동을 중지한다.

[0058] 2)반응기(10) 외부에 장착되어 있는 재킷(Jacket, 60) 내부로 스팀을 투입하여 반응기 내부의 AHF를 Total Reflux 시킨다.

[0059] 3)흡수율을 높이기 위하여 액체 순환펌프(70a)을 가동시킨다.

[0060] 4)액체 순환펌프(70a)가 정상 순환되는 것을 확인 후 열교환기(20) 상부를 통하여 제 1 흡수탑(80a) 하단 부위로 AsF_5 가스를 천천히 흘려보낸다. 즉, 흡수율을 높이기 위하여 AsF_5 가스는 line ⑤를 통하여 흡수탑 하부로 투입되고, 흡수액은 액체 순환펌프(70a)을 통하여 상부 → 하부(line ⑧)로 제 1 흡수탑(80a)로 투입되어 서로 향류 접촉하게 한다.

[0061] 5)이렇게 제거된 가스는 ⑥번 이동경로를 통하여 제 2 흡수탑(80b) 하부로 유입되어지며, 상기 3), 4)와 같은 방법으로 미반응 AsF_5를 추가적으로 제거한다.

[0062] 본 단계에서 산화시킨 AsF_5 가스를 흡수액과 반응시켜 액상의 $XAsF_x(OH)_y$(X = Na, K, Li, Ca, Ba 중에서 선택되며; x = 5 ~ 7; y = 0 또는 1임) 화합물을 형성하는 데 있어, 흡수율(반응성)을 높일 수 있는 첫 번째 방법은 투입되는 AsF_5 가스의 속도 조절을 통해 이루어질 수 있다. 즉, AsF_5 가스의 투입 속도는 100~5,000ml/hr 인 것이 흡수율을 높일 수 있는 바람직한 속도라 할 수 있다.

[0063] 또한, 흡수율을 높이는 두 번째 방법으로는 AsF_5 가스는 하부에서 상부로; 흡수액은 액체 순환 펌프(70a)을 통하여 상부에서 하부로 이송시켜 흡수탑(80a, 80b)내에서 서로 향류 접촉시켜 반응하도록 하는 것이다.

[0064] 또한, 흡수율을 높이는 세 번째 방법으로는 흡수탑을 직렬로 배열하는 것이다. 상기 도식된 흡수탑(80a, 80b)는 2개이나, 이에 한정되지 않고 투입 속도나 처리량에 따라 흡수탑 개수를 증가하는 것은 무방하다.

[0065] 즉, 상기와 같은 과정을 거쳐 AsF_5 가스가 최대한 흡수액으로 흡수되도록 함으로써 차후 대기로 배출되는 미반응 AsF_5 가스 포함 비소화합물의 농도를 최소화시킬 수 있도록 한 것이다.

[0067] **4. 비소화합물 배출 공정**

[0068] 본 공정은 상기 제3단계에서 흡수액과 반응하지 않은 AsF_5 가스를 대기로 배출시키는 공정이다. 흡수탑(80a, 80b)를 통과한 가스는 ⑦번 흐름을 통하여 대기로 배출되어진다. 이때, 흡수액과 반응하지 않은 AsF_5 가스 포함 비소화합물의 농도는 배출허용농도인 0.5ppm 이하로 유지되는 것이기 때문에 대기로 배출시켜도 무방한 효과를 가진다.

[0069] 이러한 본 발명에 따른 F_2 가스를 이용하여 As를 제거하는 전체적인 컨셉은 다음 도 2에 모식한 바와 같다.

[0071] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이하의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 또한, 이하의 실시예에서는 특정 화합물을 이용하여 예시하였으나, 이들의 균등물을 사용한 경우에 있어서도 동등 유사한 정도의 효과를 발휘할 수 있음은 당 업자에게 자명하다.

[0073] **실시예 : 초고순도 불화수소 제조**

[0074] **1) Crude-AHF 및 F_2 가스 투입공정**

[0075] 다음 표 1과 같은 농도로 비소화합물(AsF_3)을 포함하는 Crude-AHF를 line ①을 통하여 반응기(10)에 공급시켰다. 반응기(10)에 Crude-AHF 공급이 끝나면, 산화제인 F_2 가스를 line ②를 통하여 반응기(10)에 공급시켰다. 이때, 투입되는 비소화합물 (AsF_3)과 F_2 가스의 몰 비는 다음 표 1에 나타내었다.

[0077] **2) $AsF_3 + F_2 \rightarrow AsF_5$ 로의 산화(oxidation) 공정**

[0078] 본 단계는 HF와 공비점 물질인 AsF_3를 F_2 가스를 이용하여 산화시켜 분리하기 쉬운 AsF_5 형태로 전환하는 공정이다.

[0079] 상기 Crude-AHF 및 F_2 가스의 투입이 완료되면 F_2 컴프레셔(30)을 가동시켜 F_2 가스를 순환시켰다. 이때 F_2 가스는 반응기(10)에 설치되어있는 딥 노즐(11)을 통하여 버블링(bubbling)시켜 투입시켰다. F_2 가스의 순환은 반응기(10) → 컬럼(40) → line ③→ 열교환기(20) → line ③ → F_2 컴프레셔(30) → line ③→ 반응기(10) 순으로 하부에서 상부로 순환시켰다.

[0080] F_2 컴프레셔(30)가 정상 가동되면, AHF 순환 펌프(50)을 가동시켜 AHF를 순환시켰다. 이때 AHF는 반응기 바닥에서 컬럼(40)으로 유입되어 반응기로 다시 순환되도록 하였다. 이때 반응시간은 1~36hr 이다.

[0082] 상기 산화 반응이 잘 진행되었는지 여부를 확인하기 위하여 반응 완료 후 기체 상태의 AsF_5를 반응기 내부에서 제거한 후, 반응기 내부의 AHF를 액체 상태로 채취하여 JIS K8819에 따라 ICP 분석을 실시하여 Arsenic(AsF_5) 농도를 측정하였다.

[0083] 하기 표 1에서는 $AsF_3 + F_2 \rightarrow AsF_5$ Oxidation로의 산화반응 시 Crude AHF : F_2 몰 비에 따른 $AsF_3 \rightarrow AsF_5$ 로의 전환율을 나타낸 것이고, 다음 표 2에서는 상기 실시예의 조건으로 Crude AHF : F_2 몰 비는 1:5로 고정하고, 반응시간을 다음 표 2와 같이 변화시키면서 반응시간에 따른 전화율을 측정하였다. 전환율은 다음과 같은 식으로 계산을 하였다.

[0084] $$\text{전환율}(\%) = \frac{(\textit{Crude AHF 내 Arsenic 농도}) - (\text{반응후 } \textit{AHF 내 Arsenic 농도})}{\textit{Crude AHF 내 Arsenic 농도}}$$

표 1

[0085]

Crude AHF : F_2 투입 몰비	반응 후 AHF 내 Arsenic(AsF_3) 농도 (ppm)	전환율 (%)
1 : 100	0.04	99.20
1 : 50	0.042	99.16
1 : 5	0.050	99.00
1 : 1	1.000	80.00
반응시간 : 36hr, Crude AHF 내 Arsenic 농도 : 5ppm		

[0086] 상기 표 1의 결과를 참조하면, F_2 가스 투입 몰비가 높을수록 전환율이 증가함을 확인하였다. Crude AHF : F_2 몰비는 1 : 5 이상에서, 1:5~100의 몰 비율 범위에서 99% 이상의 전환율을 보임을 확인하였다.

표 2

[0087]

반응시간 (hr)	반응 후 AHF 내 Arsenic 농도 (ppm)	전환율 (%)
36	0.050	99.00
24	0.052	98.96
4	0.490	90.2
1	3.800	24.00
Crude AHF : F_2 투입 몰비 = 1 : 5, Crude AHF 내 Arsenic 농도 : 5ppm		

[0088] 상기 표 2의 결과를 참조하면, 반응시간이 길수록 전환율이 증가하였고 반응시간 4시간 이상에서 90% 이상의 전환율을 나타냄을 확인하였다.

[0090] **3) AsF_5 흡수 공정**

[0091] 본 공정은 상기 산화시킨 AsF_5 가스를 흡수액과 반응시켜 액상의 $XAsF_x(OH)_y$(X = Na, K, Li, Ca, Ba 중에서 선택되며; x = 5 ~ 7; y = 0 또는 1임) 화합물을 형성하여 그대로 배출시키과 동시에, 상기 반응에 참여하지 않은 AsF_5 가스 포함 비소화합물은 허용 배출농도인 0.5ppm 이하의 농도로 대기로 방출하는 공정이다.

[0092] 상기 2)에서 산화반응이 완료되면 다음 도 1과 같이 AHF 순환펌프(50)의 가동을 중지한 후, F_2 컴프레셔(30)의 가동을 중지시켰다. 또한, 반응기(10) 외부에 장착되어 있는 재킷(60) 내부로 스팀을 투입하여 반응기 내부의 AHF를 Total Reflux 시켰다.

[0093] 반응율을 높이기 위하여 액체 순환 펌프(70a)을 가동시킨 후 열교환기(20) 상부를 통하여 제 1 흡수탑(80a) 하단 부위로 AsF_5 가스를 투입한다. 투입속도는 이하의 표에 기재된 바와 같이 각각 흘려보냈다. 제 1 흡수탑(80a)을 통과한 가스는 ⑥번 이동경로를 통하여 제 2 흡수탑 (80b) 하부로 유입되어지며 제 1 흡수탑 (80a)에서 제거하지 못한 미반응 AsF_5를 추가적으로 제거시켰다.

[0094] 또한, 상기 AsF_5 가스를 흡수하기 위한 흡수액은 다음 표 3과 같이 변화시키면서 제 1 흡수탑(80a)으로 주입시켰다.

[0096] **실험예 1 : AsF_5 흡수율 측정**

[0097] 상기 각 실시예에서 제 1 흡수탑(80a) 투입 전 AsF_5 농도 4.948ppm에 대하여 제 1 흡수탑(80a)과 제 2흡수탑(80b)을 각각 통과 후의 AsF_5 농도를 측정하였으며, 그 결과를 다음 표 3과 4에 나타내었다. 다음 표 3과 4는 대기로 방출되는 비소화합물의 농도를 낮추기 위하여 산화 공정에서 전환된 AsF_5 가스를 흡수탑에서 흡수시 흡수액 종류(표 3) 및 흡수액 투입속도(표 4)에 따른 비소화합물의 출구 농도를 나타낸 것이다.

표 3

[0098]

흡수액	제 1 흡수탑 통과 후 Arsenic(AsF_5) 농도 (ppm)	제 2 흡수탑 통과 후 Arsenic(AsF_5) 농도 (ppm)
4중량%-NaOH	0.989	0.197
4중량%-NaF	1.187	0.285
0.25중량%-LiF	1.568	0.497
제 1 흡수탑 투입 전 AsF_5 농도 : 4.948ppm, 투입 속도 : 1,000ml/hr		

[0099] 상기 표 3의 결과를 참조하면, 흡수탑 투입 전 AsF_5의 농도가 5ppm 이하에서 투입 속도를 1,000ml/hr 로 하였을 경우, 0.1~5중량%의 농도를 가지는 NaOH, NaF, LiF 모두 흡수탑 통과 후 비소화합물 허용배출 농도를 만족함을 확인하였다.

표 4

[0101]

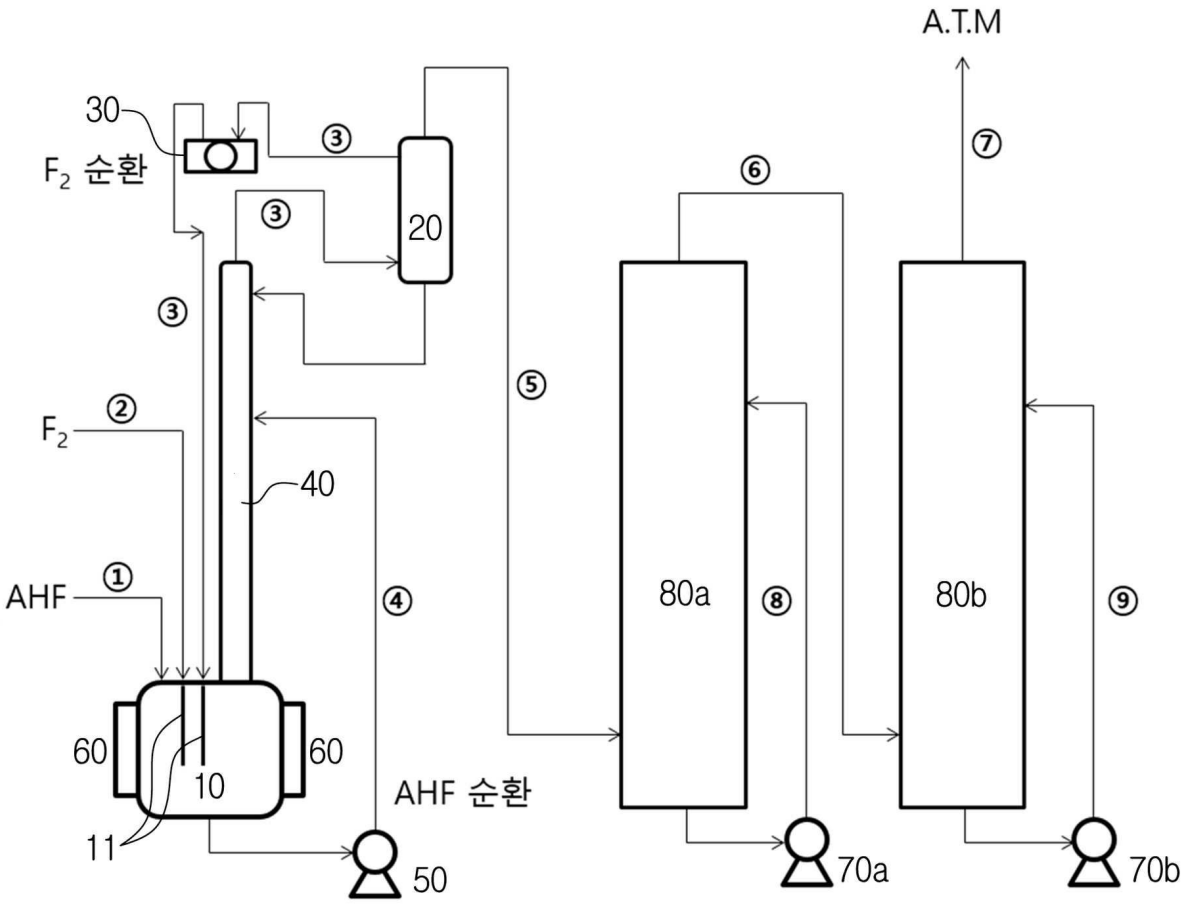
투입 속도 (ml/hr)	제 1 흡수탑 통과 후 Arsenic 농도 (ppm)	제 2 흡수탑 통과 후 Arsenic 농도 (ppm)
5,000	1.548	0.484
1,000	0.989	0.197
100	0.430	0.037
제 1 흡수탑 투입 전 AsF_5 농도 : 4.948ppm, 흡수액 : 4%-NaOH		

[0102] 또한, 상기 표 4의 결과를 참조하면, 흡수액으로 4% NaOH를 사용할 시, 투입 속도가 빠를수록 흡수율이 떨어졌으며, 1,000ml/hr 내외의 투입속도가 경제적으로 가장 적당함을 확인하였다. 하지만 투입속도는 본 발명에 있어서 예시일 뿐 흡수액 순환량 및 흡수탑 내부 설계에 따라서 달라질 수 있다.

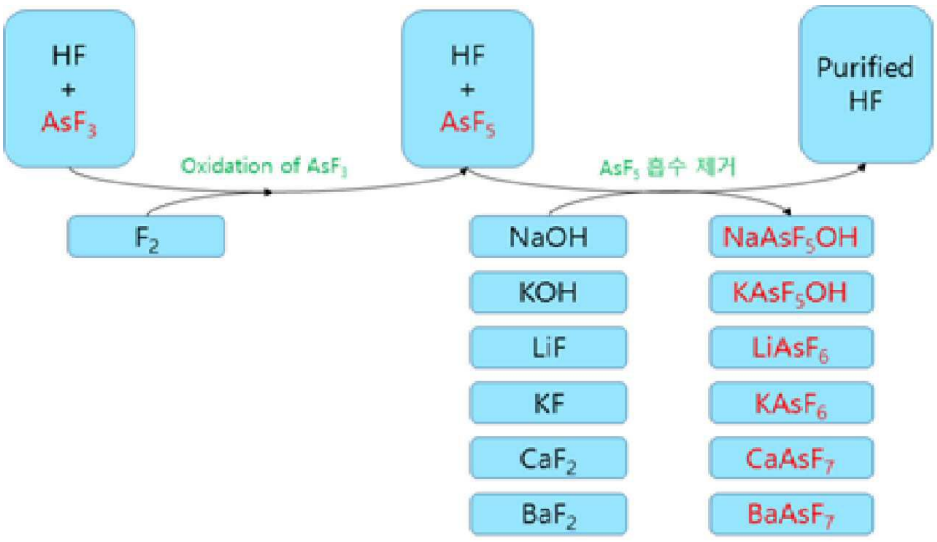
[0103] 이러한 결과로부터, 본 발명에서는 초고순도급 불화수소 제조 시, 100% F_2 가스 사용 및 접촉효율을 극대화하기 위하여 F_2 가스와 Crude AHF 액을 향류 접촉시켜 리사이클시키는 방법이 효과적임을 확인하였으며, 상기와 같은 방법으로 전환된 AsF_5 형태의 비소화합물의 제거를 NaOH, NaF, LiF 수용액 상에서 연속으로 제거가능함을 확인하였다. 특히 본 공정은 비소화합물 처리를 위한 산화촉매제를 사용하지 않아 재생공정이 없어 경제적인 방법으로 비소화합물을 제거할 수 있음을 확인하였다.

도면

도면1



도면2


HF + AsF3
Oxidation of AsF3
F2
HF + AsF5
AsF5 흡수 제거
NaOH
KOH
LiF
KF
CaF2
BaF2
Purified HF
NaAsF5OH
KAsF5OH
LiAsF6
KAsF6
CaAsF7
BaAsF7