



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월12일
 (11) 등록번호 10-1308051
 (24) 등록일자 2013년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01B 7/19 (2006.01) B01J 19/10 (2006.01)
 B01D 3/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0070116
 (22) 출원일자 2011년07월14일
 심사청구일자 2011년07월14일
 (65) 공개번호 10-2013-0009201
 (43) 공개일자 2013년01월23일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1019980010639 A*
 KR1019990022280 A*
 JP2821947 B2
 US20110097253 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 씨엔비산업주식회사
 충청남도 금산군 추부면 동당말길 26
 (72) 발명자
 김종구
 대전광역시 유성구 배울2로 114, 대덕테크노밸리
 아파트 1102동 703호 (용산동)
 윤현기
 대전광역시 유성구 엑스포로123번길 46-15, 503동
 2904호 (도룡동, 스마트시티)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이하연, 최규팔

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **초고순도 불산(HF)의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 반도체용 에칭 등에 사용되는 초고순도 불산(HF)에 관한 것으로서, 일반순도 또는 고순도급 불산을 사용하여 초고순도급 불산을 정제 제조시에 불순물과 반응하기 쉬운 F₂, KMnO₄, H₂O₂ 등을 첨가하고 반응함에 있어, 반응을 충분히 촉진시키기 위해 초음파 진동을 가하면서 반응시키는 방법으로 불산 중에 적어도 수분을 제외한 불순물 성분이 각각 1ppb 이하로 포함되도록 하는 초고순도 불산의 제조방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

정소재

충청남도 금산군 금산읍 약초로 20, 101동 309호
(낙원아파트)

이창우

대전광역시 대덕구 중리남로 9 (중리동)

김수영

대전광역시 유성구 배울2로 114, 대덕테크노밸리아
파트 1102동 703호 (용산동)

특허청구의 범위

청구항 1

일반순도 또는 고순도급 불산에 불순물과 반응하는 F_2 , $KMnO_4$, H_2O_2 또는 이들의 혼합물을 첨가하여 초고순도 불산을 제조함에 있어서,

- i) 일반순도 또는 고순도급 불산에 H_2O_2 를 첨가하고,
- ii) 이들 첨가물에 반응온도 $-30\sim 10^\circ C$ 의 범위에서 초음파 진동을 통하여 불산 중의 불순물과의 접촉을 증대시키는 공정과,
- iii) 이들의 혼합물을 응축기의 냉각기 온도 $-30^\circ C$ 내지 $20^\circ C$ 에서 증류 정제하는 것을 특징으로 하는 일반 순도 또는 고순도급 불산으로부터 불순물을 제거하는 초고순도 불산의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

증류정제는 1단 내지 3단으로 진행하는 것을 특징으로 하는 일반 순도 또는 고순도급 불산으로부터 불순물을 제거하는 초고순도 불산의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

불순물과 반응하는 물질로서 과불화된 화합물이나 과산화된 산화물 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 일반 순도 또는 고순도급 불산으로부터 불순물을 제거하는 초고순도 불산의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 반도체용 에칭 등에 사용되는 초고순도 불산(HF)의 제조방법에 관한 것으로서, 일반순도 또는 고순도급 불산을 사용하여 초고순도급 불산을 정제 제조시, 반응을 충분히 촉진시키기 위해 초음파 진동을 가하면서 반응시키는 방법으로 초고순도 불산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 불산은 불소 화합물 중에서 가장 보편적으로 생산되고 있으며 무수(anhydrous)불산 및 수용액(hydrous) 불산 상태로 공급된다.

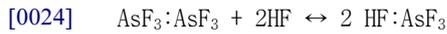
[0003] 무수 불산은 끓는점이 $bp = 19.54^\circ C$ 로써 분자 크기(분자량 20.006)에 비해 상대적으로 매우 높고, 비이상적 거동을 보이는데, 이는 수소 결합이 매우 강하기 때문이다.

[0004] 불산은 1670년대에 발견된 이래 부분적으로 유리의 에칭제로 사용되다가 1930 - 1940년대에 알루미늄 산업의 발달로 동반 성장을 하게 되었으며, 무수 불산은 1856년에 제조되었으나, 1931년에 냉매(chloro-fluoro-hydrocarbon)제조에 사용된 후, 석유화학용 촉매, 우라늄 정제(UF₆), 불소고무 등의 생산과 함께 본격적으로 생산되었다.

[0005] 최근 불산은 액정표시장치(LCD)나 광학용 렌즈의 에칭, 반도체 미세회로 형성 등 고정밀 제품생산에 사용되고 있으며, 용도에 따라서 고순도급이 사용되나 최근에는 10 ppb 이하의 초고순도급도 사용되고 있다.

- [0006] 제품 상태는 20%, 50% 또는 75% 불산 수용액이나, NH₃ 가스와 반응된 NH₄F 등으로도 사용된다.
- [0007] 반도체 공정 등에서 불산은 일반적인 산화물 제거에 극히 중요하며, 실리콘의 등방성(isotropic) 에칭용 에칭 혼합물로 유효하다.
- [0008] 여기에는 고순도화된 불산이 사용되기는 하지만 극미량의 AsF₃, BF₃, PF₅, SiF₄, FeF₃, SF₆ 등이 잔류하며, 특히 As(비소) 등이 더 문제가 되는 것으로 알려져 있는데, 이들은 무수(anhydrous) 불산으로부터 정제분리가 잘 안 되는 것으로 알려져 있다.
- [0009] 이러한 불순물들은 반도체에서 초미세 패턴을 형성하는데 문제를 야기할 수 있으며, 이를 최소화하여 사용하는 것이 추천되고 있는데, 이러한 성분은 대개 불산 제조 시에 포함된 불순물이 계속 잔류하는 것으로 이해되고 있다.
- [0010] 일반적으로 산업용 불산 제조 기술은 많이 알려진 편이며, 보통 산업용 무수 불산에는 불산 99.99%에 H₂SiF₆ 0.001%내외, SO₂ 0.003%내외, H₂SO₄ 0.005% 내외, H₂O 0.0005%, 및 미량의 As, Fe 등의 불순물이 있는 것으로 알려져 있으며, 고순도화된 불산에서는 이러한 불순물이 대부분 제거된다.
- [0011] 고순도화된 무수 불산에는 AsF₃, BF₃, PF₅, SiF₄, FeF₃, SF₆ 등이 극미량 잔류하며, 무수 불산 조건에서는 불산과 혼화되어 분리가 잘 안되므로 초고순도로 제조하기 위해서는 반응 등을 통해 제거하는 것이 알려져 있다.
- [0012] 예를 들면 일본공개특허공보 제2005-281,048호에서는 AsF₃, BF₃, FeF₃ 등을 F₂와 반응시켜 AsF₅, BF₅, FeF₅ 등의 화합물로 반응시킨 후 분리 정제하는 방법을 제시하였으나 그 효과는 분명하지 않다.
- [0013] 이 방법에서는 극미량의 불순물을 제거하기 위해 상대적으로 많은 양의 F₂를 사용해야 하며, 이는 불산에 포함된 불순물이 극미량이기 때문에 첨가된 F₂가 충분하지 않으면 불순물과의 반응속도가 극히 낮기 때문인 것으로 판단된다.
- [0014] 일본등록특허 제2,821,947호에서는 KMnO₄를 반응 촉진제로 사용하여 불산내의 불순물을 정제하는 방법을 제시하고 있으나, 마찬가지로 결과는 분명하지 않다.
- [0015] 미국특허 제6,063,356호에 따르면 원료무수 불산으로부터 정제컬럼, 정화장치(purifier) 등을 거쳐 정제하는 방법이 소개되어 있으며, 정제(purification)와 이온 분리(ionic separation)를 사용한 공정도(flow sheet)가 제시되어 있기도 하다.
- [0016] 한국특허공고공보 제1995-0014201호에서는 H₂O₂ 수용액을 불산 용액에 첨가하여 정제하는 방법을 제시하였으나, H₂O₂ 사용량에 따른 불순물 제거 효과가 작고 10ppb 이하의 초고순도는 얻어지지 못했다.
- [0017] 그러나 이 방법은 상온 이상에서 사용하고, 불산과의 교반 반응도 일반적인 방법을 사용하였으며, 불순물의 농도가 극히 낮아서 H₂O₂와 접촉하는 속도가 극히 낮기 때문인 것으로 추정된다.
- [0018] 무수 불산은 불소화합물에 대해 용해도가 크며, 이는 불화된 극미량의 불순물이 불산과 동반 존재하는 성질을 증가시킨다.
- [0019]
$$KF + HF \leftrightarrow K^+ + HF_2^-$$
- [0020]
$$2FeF_3 + 4HF \leftrightarrow H^+FeF_4^+ + H_3^+FeF_6^-$$
- [0021] 이와 같은 성질은 무수 불산 중의 LiF, KF, CaF₂, BaF₂, SrF₂, FeF₂, FeF₃ 등의 불순물은 무거운 분자로 되어 증기압이 크게 낮아져 증류 시 고비점으로 잔류할 가능성이 높아짐을 의미한다.
- [0022] 또한 산업용 불산 중에 미량 포함되어 있는 전이금속불화물(transition metal fluoride) 등은 수분(H₂O)이 있을 때 FeF₂·H₂O, FeF₃·H₂O 등과 같은 착화물이나 수산화물로 전이되어 분리가 용이해진다.
- [0023] 반면에 고순도 불산 중에 극미량 포함된 AsF₃(bp=57.13℃) 등은 그 자체의 끓는점이 높으나, 불산 중에서는 불산과 착화물이 되어 오히려 비점이 낮아져 불산과 유사하거나 공비점(azeotropic)을 형성하여, 오히려 분리가

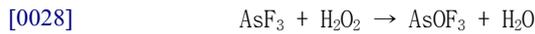
더 어려워지는 것으로 추정된다.



[0025] 문헌(일본공개특허공보 제2005-281,048호)에서 언급한 바와 같이 무수 불산이나 또는 고농도 불산 중에서는 AsF_3 가 안정적으로 존재하고, 불산과 저비점 착물(complex)를 형성하기 때문에 불산과 분리되기도 힘든 조건이며, 이를 피하기 위해 AsF_3 와 F_2 를 반응시켜 AsF_5 (bp =52.8℃)를 만들고 이를 증류로 분리하고자 하는 시도가 있다.

[0026] 하지만 반응조건에서는 F_2 사용량이 많은 경우가 발생되며 이때 F_2 (bp= -188℃) 가스를 회수 처리하는 별도의 장비들이 보강되어야 하는 문제점이 내포된다.

[0027] 한편 AsF_3 및 AsF_5 를 활성 산소[O], 예를 들면 H_2O_2 등으로 산화시키면 안정되고 AsF_5 보다 고비점의 산화물로 전환되어 불산과 분리가 쉬워지는 장점이 있으나, H_2O_2 등이 높은 온도에서 산성(acidic) 불산과 만나면 먼저 분해되는 가능성이 높으므로, 이를 보충하기 위해서는 H_2O_2 가 다량 사용되는 단점도 있다.



[0030] 따라서 불순물이 극미량인 상태에서 극미량의 불순물과 반응하기 위한 F_2 나 H_2O_2 등을 최소한으로 사용하면서도 반응을 충분히 진행시키는 방법이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0031] 본 발명에서는 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 불산과 F_2 , $KMnO_4$ 또는 H_2O_2 를 접촉시키고, 불산 내에 있는 미량의 불순물을 제거하기 위하여, 불산과 F_2 , $KMnO_4$ 또는 H_2O_2 를 혼합한 후에 초음파 진동기(sonication)를 사용해 반응시키는 방법을 제공하고, 이를 정제함으로써 초고순도 불산을 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있는 것이다.

과제의 해결 수단

[0032] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 일반순도 또는 고순도급 불산에 F_2 , $KMnO_4$, H_2O_2 또는 이들의 혼합물을 첨가하고, 이들 첨가물에 초음파 진동을 통하여 불산 중의 불순물과의 접촉을 증대시키고, 이들의 혼합물을 증류 정제하는 것을 구성의 특징으로 한다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에서는 일반순도 또는 고순도급 불산을 사용하여 초고순도급 불산을 정제 제조시에 불순물과 반응하기 쉬운 F_2 , $KMnO_4$, H_2O_2 등을 첨가하고 반응함에 있어, 반응을 충분히 촉진시키기 위해 초음파 진동을 가하면서 반응시키는 방법을 제공함으로써 불순물의 농도가 1ppb 이하로 제거하는 우수한 효과가 있는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하 본 발명에 의한 초고순도급의 불산을 제조하는 방법을 실시예에 의거하여 상세하게 설명한다.

[0035] 일반적으로 정제될 원료 불산에는 As 등이 수 ppb 내지 수 ppm 함유되어 있으며, 이를 1ppb 이하로 반응 정제시키기 위해, 불산에 미량의 H_2O_2 수용액을 첨가하고, 반응 혼합물을 초음파 진동기 내에서 반응을 진행시켜 H_2O_2 와 미량의 불순물의 접촉효과를 높이는 방법을 제공하고 있으며, H_2O_2 는 고온의 산성 조건에서 그 자체가 불안정하므로, 반응온도는 10℃ 이하의 저온에서 바람직하게는 -30℃ 내지 10℃ 이하에서 진행하는 것이 보다 좋은 결과를 보이고 있다.

[0036] 불순물 중에서 AsF_3 , AsF_5 를 제외한 다른 불순물들은 As 경우보다 산화물 형성이 더 쉬워 제거가 쉬우므로, 정제

공정에서 실질적인 불순물은 As로 간주될 수 있다.

- [0037] 불산 중의 불순물과 반응되는 성분으로는 F_2 , H_2O_2 , $KMnO_4$ 또는 이들의 혼합물이 모두 적용될 수 있으며, 과불화 설포닐 불화물(perfluoro sulfonyl fluoride) 등과 같은 과불소화된 화합물이나 $HC10$ 나 $NaClO$ 등과 같은 과산화된 화합물 또는 이들의 혼합물이 사용될 수도 있다.
- [0038] 불산 정제는 무수 불산을 사용하여 진행할 수도 있으나, 수용액상의 불산을 사용하여 사용될 수도 있으며, 이 경우 불산은 H_2O 수용액 상에서 강한 비 이상적 거동(non-ideal solution)을 보이며, 이에 따라 혼합물의 끓는 점, 증기압 등이 비 이상적 선도(diagram) 상태와 함께 공비점(azeotropic point)을 나타낸다.
- [0039] 공비 온도는 1기압(상압)에서 약 $112^{\circ}C$ 정도이며, 기화되어 응축되는 조성물(vapor condensate)의 조성은 불산이 주성분이 된다.
- [0040] 따라서 응축점의 온도는 거의 $20^{\circ}C$ 에 가까워지므로, 응축기의 냉각기 온도는 보통 $20^{\circ}C$ 이하로 유지하는 것이 좋으며, $-30^{\circ}C$ 이하에서는 동결될 우려가 있으므로 $-30^{\circ}C$ 이상 $20^{\circ}C$ 이하의 범위로 유지하는 것이 바람직하다.
- [0041] 또한 실험실적으로는 증류를 1회 정도 실시하여 초고순도로 정제된 불산 응축물을 얻을 수 있으나, 용량이 커지는 경우에는 1회 이상 실시할 수 있으며, 경제적인 측면에서 3회 이하로 실시하는 것이 보다 효과적이다.
- [0042] 응축기에서는 공기를 빼내고 증류를 효과적으로 진행시키기 위해 진공을 유지하는데, 진공펌프의 경우 너무 강한 진공이 걸리면 불산이 응축되지 않고 배출될 우려가 있으므로, 전체적으로 냉각기 온도 및 진공펌프의 진공 압력을 잘 조절해야 한다.
- [0043] 증류 장치에서 끓는점은 불산 내의 수분량에 따라 다르나, 불산이 90%이상인 경우에는 20 내지 $50^{\circ}C$ 정도로 유지해도 되며 증기 압력이 거의 상압에서 운전이 가능하다.
- [0044] 불산이 약 50%인 수용액 상태에서는 온도를 100 내지 $150^{\circ}C$ 를 유지해야 상압 근처에서 증류 운전이 가능하며, 증류기 온도를 상온 내지 $50^{\circ}C$ 정도의 중저온에서 유지하는 경우에는 증류기가 진공상태에서 운전되며, 더욱이 응축기 온도는 $30^{\circ}C$ 이하로 되게 된다.
- [0045] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 단 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 본 발명의 실시예와 비교예
- [0047] 비교 예 1
- [0048] 고순도급 불산(As 100ppb, Fe 150ppb) 50cc에 H_2O_2 50% 수용액을 0.1cc 첨가하고 상온에서 교반하면서 10분간 유지하고, 이를 증류하여 불산 농축물을 회수한 후 As 및 Fe를 분석하였다. 이때 As 및 Fe의 불순물 함량은 30ppb, 40ppb 였다.
- [0049] 비교 예 2
- [0050] 고순도급 불산(As 100ppb, Fe 150ppb) 50cc에 F_2 를 0.1g을 첨가하고 상온에서 교반하면서 10분간 유지하고, 이를 증류하여 불산 농축물을 회수한 후 As 및 Fe를 분석하였다. 이때 As 및 Fe의 불순물 함량은 15ppb, 17ppb 였다.
- [0051] 비교 예 3
- [0052] 고순도급 불산(As 100ppb, Fe 150ppb) 50cc에 $KMnO_4$ 10%수용액을 1cc를 첨가하고 상온에서 교반하면서 10분간 유지하고, 이를 증류하여 불산 농축물을 회수한 후 As 및 Fe를 분석하였다. 이때 As 및 Fe의 불순물 함량은 40ppb, 50ppb 였다.
- [0053] 실시 예 1
- [0054] 고순도급 불산(As 100ppb, Fe 150ppb) 50cc에 H_2O_2 50% 수용액을 0.1cc를 첨가하고 $0^{\circ}C$ 에서 초음파(주파수 40 kHz)를 작동하면서 10분간 유지하고, 이를 증류하여 불산 농축물을 회수한 후 As 및 Fe를 분석하였다. 이때 As 및 Fe의 불순물 함량은 0.7ppb, 0.6ppb 였다.
- [0055] 실시 예 2

- [0056] 고순도급 불산(As 70ppb, Fe 100ppb) 50cc에 H₂O₂ 50% 수용액을 0.3cc를 첨가하고 -10℃에서 초음파(주파수 40 kHz)를 작동하면서 20분간 유지하고, 이를 증류하여 불산 농축물을 회수한 후 As 및 Fe를 분석하였다. 이때 As 및 Fe의 불순물 함량은 0.3ppb, 0.2ppb였다.
- [0057] 실시 예 3
- [0058] 고순도급 불산(As 30ppb, Fe 45ppb) 50cc에 H₂O₂ 50% 수용액을 0.3cc를 첨가하고 -10℃에서 초음파(주파수 40 kHz)를 작동하면서 20분간 유지하고, 이를 증류하여 불산 농축물을 회수한 후 As 및 Fe를 분석하였다. 이때 As 및 Fe의 불순물 함량은 0.1ppb 이하, 0.1ppb 이하였다.
- [0059] 실시 예 4
- [0060] 고순도급 불산(As 100ppb, Fe 150ppb) 50cc에 F₂를 0.1g을 첨가하고 10℃에서 초음파(주파수 40 kHz)를 작동하면서 20분간 유지하고, 이를 증류하여 불산 농축물을 회수한 후 As 및 Fe를 분석하였다. 이때 As 및 Fe의 불순물 함량은 0.3ppb, 0.4ppb였다.
- [0061] 실시 예 5
- [0062] 고순도급 불산(As 100ppb, Fe 150ppb) 50cc에 H₂O₂ 수용액(50%) 0.1cc 및 F₂를 0.1g을 첨가하고 10℃에서 초음파(주파수 40 kHz)를 작동하면서 20분간 유지하고, 이를 증류하여 불산 농축물을 회수한 후 As 및 Fe를 분석하였다. 이때 As 및 Fe의 불순물 함량은 0.1ppb 이하, 0.1ppb 이하였다.
- [0063] 실시 예 6
- [0064] 고순도급 불산(As 100ppb, Fe 150ppb) 50cc에 KMnO₄ 10% 수용액을 1cc를 첨가하고 상온에서 초음파(주파수 40 kHz)를 작동하면서 20분간 유지하고, 이를 증류하여 불산 농축물을 회수한 후 As 및 Fe를 분석하였다. 이때 As 및 Fe의 불순물 함량은 0.9ppb, 0.7ppb였다.
- [0065] 상기 실시예와 비교예의 불산 농축물의 불순물의 농도를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	초음파처리 여부	사용물질	불순물 함량
[0066] 실시예 1	초음파처리(40 kHz)	H ₂ O ₂ 50% 수용액 0.1cc	As 및 Fe 함량은 0.7ppb, 0.6ppb
실시예 2	초음파처리(40 kHz)	H ₂ O ₂ 50% 수용액 0.3cc	As 및 Fe의 함량 0.3ppb, 0.2ppb
실시예 3	초음파처리(40 kHz)	H ₂ O ₂ 50% 수용액 0.3cc	As 및 Fe의 함량 각 0.1ppb 이하
실시예 4	초음파처리(40 kHz)	F ₂ 0.1g	As 및 Fe의 함량 0.3ppb, 0.4ppb
실시예 5	초음파처리(40 kHz)	H ₂ O ₂ 수용액(50%) 0.1cc 및 F ₂ 0.1g	As 및 Fe의 함량 각 0.1ppb 이하
실시예 6	초음파처리(40 kHz)	KMnO ₄ 10%수용액 1cc	As 및 Fe의 함량 0.9ppb, 0.7ppb
비교예 1	초음파처리 없음	H ₂ O ₂ 50% 수용액 0.1cc	As 및 Fe의 함량 30ppb, 40ppb
비교예 2	초음파처리 없음	F ₂ 0.1g	As 및 Fe의 함량 15ppb, 17ppb
비교예 3	초음파처리 없음	KMnO ₄ 10%수용액 1cc	As 및 Fe의 함량 40ppb, 50ppb

- [0067] 위의 표 1에 나타난 바와 같이 초음파 처리한 실시예 1과 초음파 처리를 하지 아니한 비교예 1은 동일한 물질을 사용함에도 비소의 함량이 약 43배나 높고, 철의 함량은 약 67배나 높았으며, 다른 실시예에서도 비교예에 비하여 비소 및 철의 제거율이 월등하게 향상되었다.
- [0068] 이상의 비교예와 실시예에 의한 바와 같이 본 발명의 초음파 진동기를 사용하여 불순물을 제거한 결과 불순물의 농도가 1ppb 이하로 제거할 수 있었다.
- [0069] 상기 발명의 상세한 설명은 단지 본 발명의 예시적인 것으로서, 이는 단지 본 발명을 설명하기 위한 목적에서 사용된 것이지 의미 한정이나 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하기 위하여 사용된 것은 아니다.
- [0070] 그러므로 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는

점을 이해할 것이다.

[0071] 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.