

PSA조업을 위한 입상활성탄/ 침착활성탄에서 CF₄의 흡착 동특성 연구

최재호, 최재욱, 이화웅, 나병기, 송형근

한국과학기술연구원

Adsorption Column Dynamics of CF₄ on Granular Activated Carbon / Impregnated Activated Carbon for PSA OperatingJae-Ho Choi, Jae-Wook Choi, Hwaung Lee, Byung-Ki Na, Hyung Keun Song
Korea Institute of Science and Technology서론

PFC는 반도체 제조공정의 CVD(Chemical Vapor Deposit), 에칭, 세정단계에 사용되는 주요 물질로서 그 배출량은 많지 않으나 GWP(Global Warming Potential) 6,500 이상으로 CO₂(GWP 1)보다 온실효과가 더욱 크며, 화학적으로 안정된 물질로서 대기 중에 26,000년 이상 잔류하여 계속 농축되어진다. 따라서 지구온난화 방지 차원에서 PFC의 제거가 이루어져야 한다.[1]

현재 알려진 PFC 제거 기술로는 소각 열분해법과 저압 플라즈마를 이용한 분해법이 있으나, 저농도의 PFC에 대하여 적용하기 어려움으로 PFC를 효과적으로 회수하는 공정이 선행되어야 한다. 본 연구는 0.5%의 저농도 CF₄를 농축, 회수함으로써 플라즈마를 이용한 분해법의 전환율을 증가시킬 목적으로 수행되었다.

저농도의 기체를 농축, 회수하는 방법에는 흡착과 막분리법이 대표적이다. 막분리법은 1999년 Foder에 의해 90%이상의 순도를 얻은 바 있으나 흡착공정은 그 연구가 미흡한 편이다.[2] 본 연구에서는 흡착공정 중 PSA (Pressure Swing Adsorption)를 이용하여 CF₄를 농축하였으며, 흡착제의 선정 및 흡착의 기초 자료를 얻기 위한 고정탑에서의 과과 실험을 병행하였다. 실험을 통해 입상활성탄 및 여러 침착활성탄에서의 CF₄의 흡착 동특성을 집중적으로 연구하였으며, 이와 같은 자료를 근거로 하여 PSA 공정을 동작시킴으로써 성능의 향상을 꾀하였다.

실험장치

그림 1은 PSA공정 장치를 나타낸 것이다. 공급기체의 혼합비와 공급유량은 MFC (Brooks Co., 5850i)를 통하여 조절하였다. 흡착탑은 탑의 높이 90cm, 내경 4.12cm이며, 흡착제로 입상활성탄 600g이 충전되었다. 본 실험 장치는 PLC(Siemens Co.)에 의해서 온도 및 압력에 관한 자료들을 관리하며 동시에 세부 공정단계를 결정짓는 pneumatic valve(Kizs Co.)들의 개폐를 제어하도록 되어 있다. 또한 product line부분에 metering valve를 연결하여 세정환류비를 조절하였고, back pressure regulator (Tescom Co.)를 통하여 흡착압력을 조절하였으며, 진공펌프(ULVAC Co., DA-60D)를 이용하여 흡착되어 있는 CF₄를 탈착시키도록 하였다. 배출되는 조성과 유량은 각각 G.C. (영린기기, TCD)와 wet test meter(Ritter Co.)를 통해 분석하였다.

CF₄의 흡착 동특성을 확인하여 보다 좋은 흡착제를 찾기 위한 기초실험장치는 그림 2에서 보여 주고 있다. 그림에서 보여준 흡착탑은 탑의 길이 50cm, 내경 2cm, 부피 157cm³ 정도이며, 흡착탑에 충전되는 흡착제는 각 흡착제에 따라 조금씩 차이는 있으나 보통 69~73g 정도였다. 가열을 통한 탈착을 위해 heating band를 흡착탑 외부를 감았으며 온도조절기로 탈착온도를 조정하였다. 기체 유입부는 gas cylinder에서 CF₄, N₂, He 등이 MFC를 통하여 탑으로 유입되게 되어 있으며, bypass라인을 연결하여 탑을 통과하지 않고 분석부로 기체가 흐를 수 있도록 하였다. 분석은 G.C.를 사용하였으며, 흡착압력을 조절하기 위하여 back pressure regulator를 설치하였고 G.C.에 압력이 걸리지

않도록 벤트라인을 연결하여 G.C.로 흐르는 유량이 일정하게끔 맞추었다.

실험과정

그림 3과 같이 3탑 7단계 PSA공정을 수행하였다. 유량을 각각 5, 7.5, 10SLPM으로, CF₄의 조성비는 0.5vol%로 하였다. 각 유량에 따른 가압시간은 33초, 30초, 27초, 흡착시간은 367초, 370초, 373초, 균압시간과 진공시간은 10초와 410초로 고정하여 실험하였다. 또한 유량을 10SLPM으로 고정하고, 흡착시간과 세정환류비를 변화시키면서 성능의 변화를 비교하였다.

기초흡착실험은 유량을 1SLPM으로 조성을 5vol%로 고정시킨 후, 다양한 흡착제에 대한 파과 및 탈착 실험을 수행하였다. 탈착 실험의 경우, 진공, 퍼지, 가열을 이용하여 탑을 재생시키고 다시 파과 실험을 수행하여 탈착 정도를 비교하였으며, back pressure regulator를 이용하여 압력에 따른 파과 실험을 수행한 뒤, 그 결과를 이용하여 흡착량을 계산할 수 있었다. 실험에 사용한 흡착제는 입상활성탄(Granular-AC)과 KOH, K₂CO₃, NaCl, Ca(OH)₂, Cu(NO₃)₂, Al₂O₃ 등으로 침착된 침착활성탄이다. KOH-AC, K₂CO₃-AC 등은 기존에 CO₂나 NO_x의 제거에 사용된 바 있어 침착에 따른 흡착 성질의 변화가 CF₄의 흡착에 영향을 미치리라 생각되어진다.^[3]

결과 및 토론

그림 4는 유량에 따른 성능의 변화를 나타낸 것이다. 유량이 증가할수록 회수율은 감소하고, 순도는 조금 증가함을 볼 수 있었다. 회수율의 감소는 그림 5를 통해서 그 원인을 분석할 수 있었다. 그림 5는 흡착단계에서의 방출되는 CF₄의 농도변화를 나타낸 것이다. 그림을 통하여 탈착이 제대로 이루어지지 않아 CF₄의 농도가 0.3%이하로 떨어지지 않음을 확인하였으며, 이로 인하여 흡착단계에서 회수되지 않고 방출되는 CF₄가 60% 이상이 됨을 알 수 있었다. 이에 대한 해결책으로 탑을 추가하여 흡착시간을 줄이고 탈착시간을 늘려주거나 빠른 시간에 탈착이 되어지는 흡착제를 찾아내는 것이 효과적이라고 생각되어진다. 그림 6은 세정환류비에 따른 성능변화를 보여준다. 흡착시간과 세정환류비를 조절하여 최고의 성능을 갖는 공정을 수행한 결과, 그림과 같이 순도 13%, 회수율 11%의 생산물을 얻었다. 결국 흡착시간을 줄여서 순도를 증가시키는 방안을 연구하는 것이 중요하다고 여겨진다. 탑을 증가시키며 공정을 추가하여 탈착시간과 흡착시간을 조절할 수 있으나 이는 경제성이 문제가 됨으로 본 연구는 흡착제의 개발로 초점을 맞추기로 했다. 침착활성탄을 제조하여 기초실험을 수행하고, 그 결과를 입상활성탄의 파과 및 탈착특성을 비교하여 보다 적합한 흡착제를 선정하려고 했다.

그림 7은 진공, 퍼지, 가열을 통해 탑을 재생을 시킨 후, 입상활성탄에서의 파과실험을 한 결과를 나타낸 것이다. 그림을 통하여 진공을 이용한 재생방법이 다른 재생방법보다 효율적이며, PSA공정에도 적합함을 확인하였다. 그림 8은 진공을 통해 재생한 한 후 각 흡착제에서 CF₄의 파과 곡선을 비교하였다. 그 결과 CF₄의 흡착동특성이 입상활성탄에서 가장 우수하게 나타났다. 흡착동특성에 따른 흡착량의 차이를 알아보기 위하여 입상활성탄, KOH-AC, K₂CO₃-AC에서 압력에 따른 CF₄의 파과실험을 하였으며, 실험을 근거로 압력에 따른 흡착량을 비교하여 그림 9에 정리하였다. 그림에서 보듯이 입상활성탄의 흡착량이 다른 침착활성탄보다 많음을 알 수 있다. 하지만 흡착량의 차이는 그리 크지 않음을 보여준다. 따라서 흡착량보다는 탈착이 우수한 흡착제를 선정하는 것이 보다 유리하다는 것을 알았다. 그림 10은 진공을 이용하여 재생시킬 때, 각 흡착제에서 CF₄의 조성변화를 비교한 것이다. 입상활성탄이 다른 흡착제에 비해 탈착시간이 적게 소요됨을 확인할 수 있었다. 또한 Cu(NO₃)₂-AC가 흡착량은 적은 편이나 탈착이 비교적 잘 되어짐을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 하여, 그림 11에서 clean 탑과 진공으로 20분동안 재생한 탑에서 Cu(NO₃)₂-AC과 입상활성탄의 파과곡선을 비교하였다. 그

립을 통해 흡착량은 적지만 탈착효과가 가장 크게 나타나는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-AC}$ 가 PSA 공정에 가장 적합하다고 여겨졌다. 앞으로 몇 가지 첨착활성탄을 더 제조하여 보다 나은 흡착제가 있는지 확인하는 작업을 수행할 것이다.

참고문헌

1. W. T. Tsai, et al., *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **15**, pp.65 ~ 75 (2002).
2. M. Foder, et al., *Electrochemical Society Proceedings*, **8**, pp60 ~ 69 (1999).
3. Y. W. Lee, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, pp3337 ~ 3345 (2001).



그림 1. CF_4 를 회수하기 위한 PSA 공정장치. 그림 2. 과과실험을 위한 기초실험장치.

가압	흡착	균압	세정1	세정2	진공			균압
세정1	세정2	진공			균압	가압	흡착	균압
진공		균압	가압	흡착	균압	세정1	세정2	진공

그림 3. 3탑 7단계 PSA 순환 공정도.

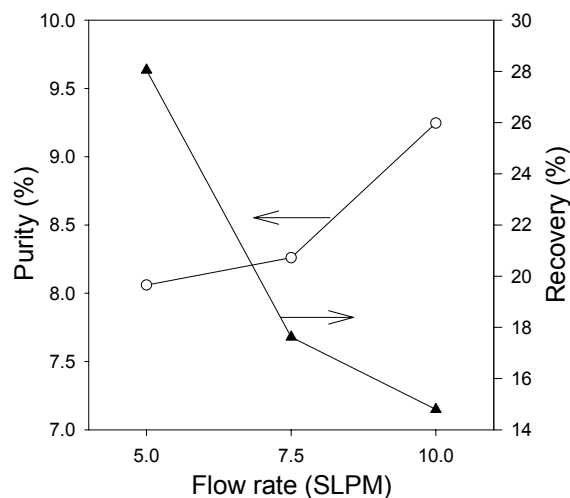


그림 4. 유량에 따른 PSA 성능 변화 (세정환류비:0.84%, 진공시간:410초).

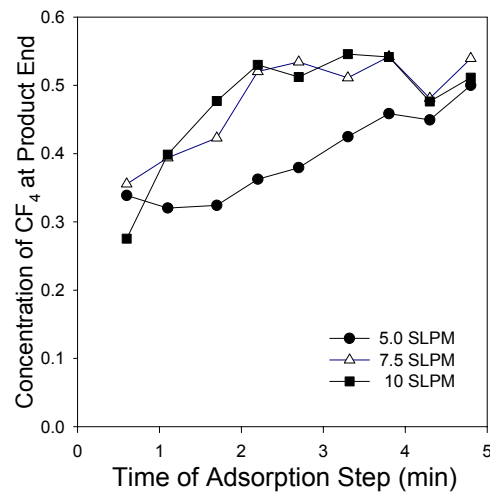


그림 5. 흡착단계에서 방출되는 CF_4 의 농도변화 (세정환류비:0.84%, 진공시간:410초).

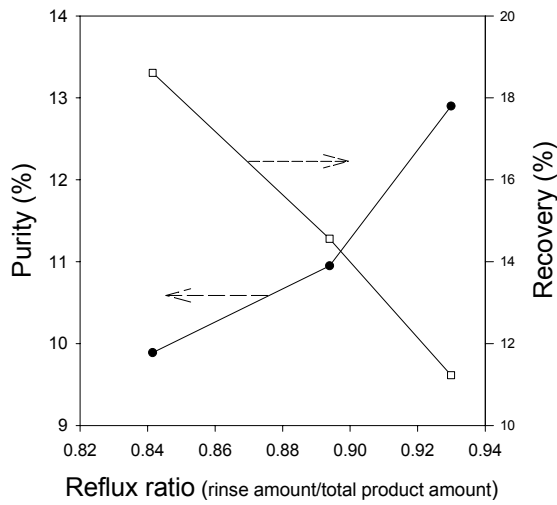


그림 6. 세정환류비에 따른 PSA 성능변화 (유량:10SLPM, 흡착시간:320초).

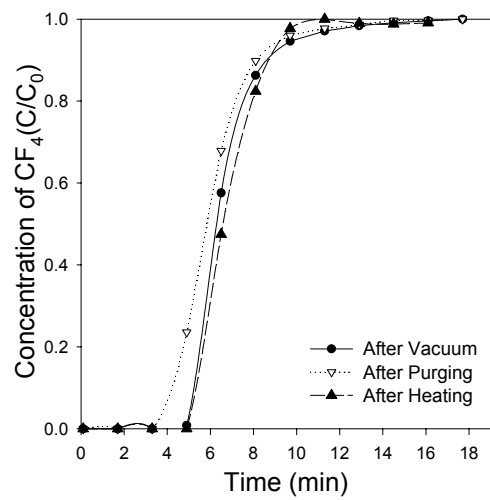


그림 7. 재생방법에 따른 CF4의 과과곡선 비교 (입상활성탄, 유량:1SLPM, 재생시간:1시간).

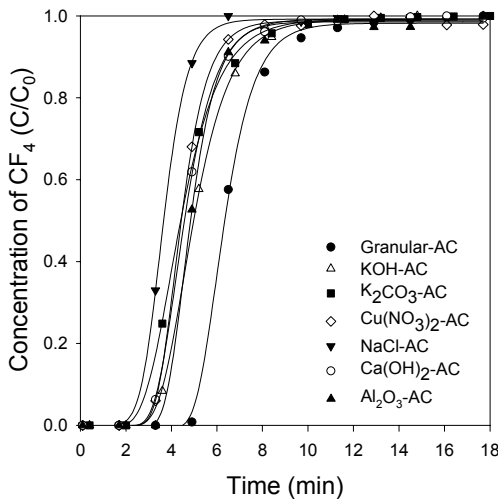


그림 8. 각 흡착제에서의 CF4의 흡착 동특성 비교. 그림 9. 탑 내부 압력에 따른 흡착량 비교.

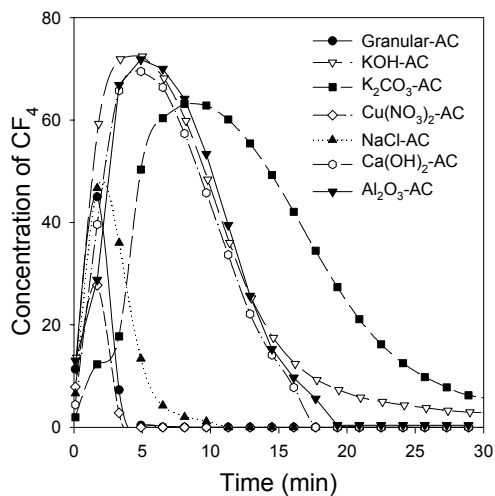
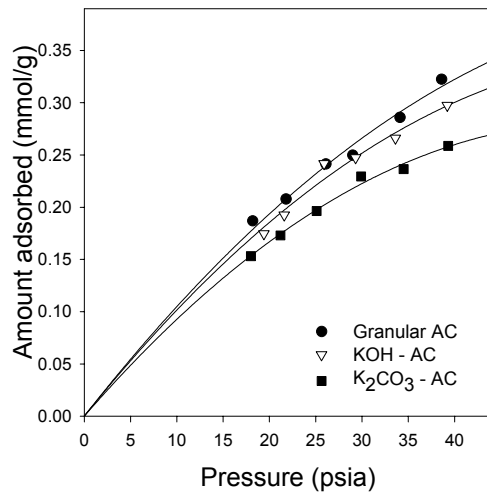


그림 10. 각 흡착제에서 진공 탈착에 따른 CF4의 조성 변화 비교.

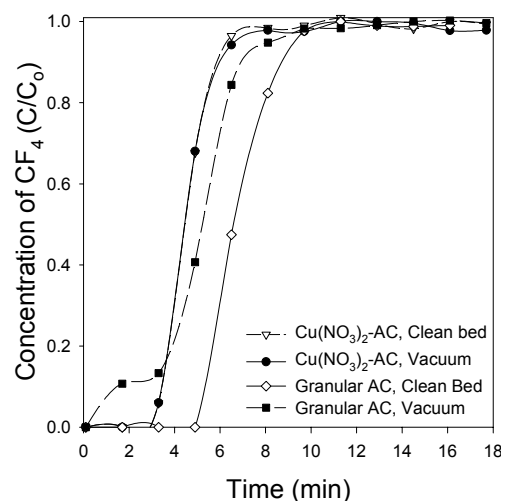


그림 11. Cu(NO3)2-AC과 입상활성탄에서 탑 상태에 따른 CF4의 과과 경향 비교.