

알루미나 담지촉매를 이용한 CF<sub>4</sub> 분해 연구

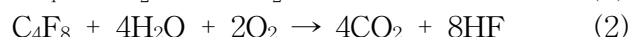
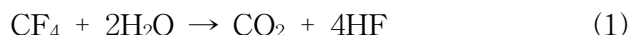
박용기, 김희영, 전종열, 徐秀峰, 최미화  
한국화학연구원 화학기술연구팀

CF<sub>4</sub> decomposition over supported alumina catalyst

Yong Ki Park, Hee Young Kim, Jong Yeol Jeon, Xieufeng Xu, Mi Hwa Choi  
Division of Advanced Chemical Technology, KRICT

## 서론

반도체 제조공정에서 에칭제 (etchant) 및 세정제로 사용되는 CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, NF<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub> 등과 같은 과불화물은 이산화탄소 대비 지구온난화 지수(global warming potential)가 매우 높기 때문에 앞으로 규제법규가 더 한층 강화될 규제 대상의 물질이다. 이러한 과불화물들은 아래 반응식 (1) 및 (2)에서와 같이 촉매 존재 하에서 가수분해(분해온도 400-800°C)에 의한 제거가 가능하다. 과불화물의 산소에 의한 산화분해는 ΔG가



매우 큰 양의 값이기 때문에 800°C 이하의 저온에서는 잘 일어나지 않는다;  $\text{CF}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{F}_2$ ,  $\Delta G^\circ = +494.1 \text{ KJ/mol}$ . 위의 반응식 (2)에서의 산소는 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>의 분해보다는 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>에 함유된 탄소를 유해한 CO보다 CO<sub>2</sub>로 전환시키는 역할이 더 크다.

촉매를 이용한 과불화물의 분해는 장치부식 문제를 피할 수 있는 400-800°C의 저온에서 과불화물을 처리할 수 있어 가장 유망한 방법으로 인식되어 왔다. 그러나 과불화물의 분해 부산물인 HF와 반응물인 수증기 및 산소 분위기 하에서 지속적으로 활성을 갖는 촉매 개발의 미비로 과불화물의 촉매분해법은 그동안 일반화되지 못했다. 얼마 전 Hitachi Semiconductor 社가 유일하게 촉매가 내장된 분해 장치를 개발했을 뿐이다.

본 연구에서는 알루미나 담지촉매의 상업용 과불화물 분해 촉매로서의 가능성을 조사하였다. CF<sub>4</sub> 분해반응을 대상으로 알루미나 담지촉매의 활성점의 위치, 열안정성, 최적 P 함량, P의 역할, 기타 실험변수(O<sub>2</sub> 농도, 수증기/CF<sub>4</sub> mole 비)의 영향을 살폈고, 몇몇 과불화물(CF<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, NF<sub>3</sub>)의 분해반응에 대하여 반응온도에 따른 활성을 조사하였다.

## 실험 및 장치

알루미나 담지 촉매는, 알루미나(Condea Vista)에 원하는 농도의 (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 수용액을 함침, 100°C에서 건조, 550-900°C 사이의 온도에서 소성하여 얻었다.

과불화물의 분해반응은 특별히 언급하지 않는 한 촉매 5g을 3/4 inch Inconel 반응관에 채우고 과불화물 1.01 ml/min, O<sub>2</sub> 2.87 ml/min, He 89.4 ml/min, 증류수 0.04 ml/min를 (Syringe 펌프 이용) 공급하며 (물을 제외한 가스의 상온에서의 공간속도는 약 1,500 h<sup>-1</sup>) 실시하였다.

## 본론

## 실험결과 및 토의

그림 1은 Boehmite와 제조된 몇몇 P-Boehmite 촉매의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. P-Boehmite 촉매의 X-선 회절 패턴을 보면 모두 γ-alumina가 나타내는 peak pattern을 나타냄을 알 수 있으나, P의 담지량이 증가할수록 intensity가 감소함을 알 수

있다. 이는 촉매의 소성 단계에서  $\gamma$ -alumina의 결정구조로 변했음을 의미한다. 담지된 P 성분은 전환된  $\gamma$ -alumina 표면에서 Al과 금속 phosphate를 형성할 것으로 예상되는데, 그러한 P 성분의 특성 X-선 회절 피크는 나타나지 않았다.

그림 2는 각각 700°C에서 소성된 Boehmite, Strem Chemicals 社 제품의  $\gamma$ -alumina (SC-alumina), 2.5% P-Boehmite(mole % 기준) 위에서의  $\text{CF}_4$  분해전환율(반응온도 750°C)을 도시한 것이다. 2.5% P-Boehmite는 100%에 이르는 전환율을 24시간 동안 계속 유지하였고, Boehmite는 반응 초기 높은 활성을 보이다가 급격히 하강하는 경향을, SC-alumina는 반응 초기부터 낮은 활성을 각각 나타냈다. 2.5% P-Boehmite 촉매는 그 후 15일 동안 이어진 반응에서 100%의 전환율을 계속 유지함으로써 (자료제시 생략) 상업용 촉매로의 가능성을 보여 주었다. 소성된 Boehmite와 SC-alumina는 같은  $\gamma$ -alumina phase인데  $\text{CF}_4$  분해활성에 있어서 큰 차이를 보이고 있다. 이러한 활성 차이는 두  $\gamma$ -alumina phase의 산도(acidity)의 차이에서 비롯되었을 가능성이 가장 높다. 과불화물의 분해와 유사한 CFC의 가수분해반응에 관한 여러 문헌들을 [1-4] 보면, CFC의 분해 전환율은 촉매의 산도가 높을수록 증가함을 보고하고 있기 때문이다.

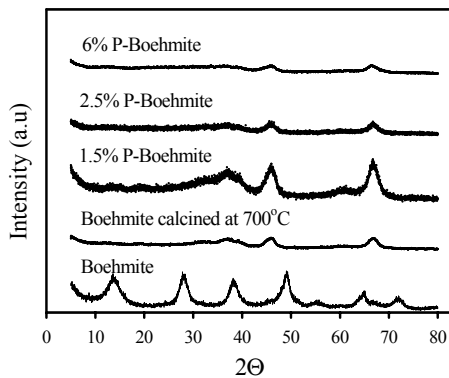


그림 1. Boehmite 및 P-Boehmite 촉매의 X-선 회절 패턴.

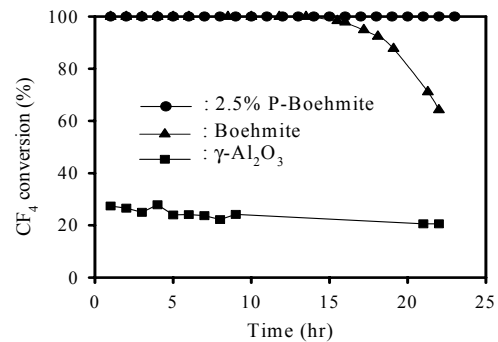


그림 2. Boehmite, SC-alumina 및 2.5% P-Boehmite의  $\text{CF}_4$  분해 활성 (반응온도 750°C).

그림 3은 P-Boehmite 촉매의 (2g 사용) 반응시작 1시간 후의  $\text{CF}_4$  분해 전환율을 P의 함량에 따라 도시한 것이다. 반응 초기의 활성은 Boehmite가 가장 크고, P의 함량이 증가하면 점차 P-Boehmite의 활성이 떨어지는 경향을 볼 수 있다. P-Boehmite 촉매의 활성점이  $\gamma$ -alumina phase에 있다는 증거이다. 사용전 및 사용후 Boehmite에 대해 X-선 회절 (자료제시 생략) 및 BET 비표면적 분석을 실시한 결과, 반응에 사용된 Boehmite는 사용후  $\alpha$ -alumina phase로 변해 있었으며 비표면적도 198에서  $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 감소되었다. 반면, 사용후 P-Boehmite 촉매의 경우 P 함량 2.5 mole% 이하에서는 약간의  $\alpha$ -alumina phase가 존재하였지만 2.5 mole% 이상에서는  $\alpha$ -alumina phase가 확인되지 않았고, 비표면적에 있어서도 사용전과 비교하여 사용후 평균적으로 약 40% 감소하는데 그쳤다. 이러한 결과로부터, P-Boehmite 촉매의 활성점은  $\gamma$ -alumina phase에 존재하며, P 성분은

활성점을 갖는  $\gamma$ -alumina phase를 안정화시키는 역할, 즉 alumina의  $\gamma$  phase가 활성점을 적게 보유하는  $\alpha$  phase로 전환되는 것을 방지하는 열안정제의 역할을 함을 알 수 있었다.

그림 4에 나타나있듯이, P-Boehmite 촉매가 가장 높은 분해활성(촉매의 활성이 정상 상태에 이르렀을 때의 기준으로)을 갖게되는 P의 함량은 1.5 mole%이다. P 함량 1.5 mole% 이하에서는 담지량이 적어 alumina 촉매의 상전환을 막기 위한 충분한 양이 되지 못하여 촉매의 열안정성 확보가 어려워 활성이 낮아지게 되며, 반면에 1.5 mole% 이상에서는 P가  $\gamma$ -alumina 표면에 담지됨으로 인하여 반응을 할 수 있는 알루미늄의 활성점의 수를 감소시켜 점차 활성이 떨어지는 것으로 해석된다.

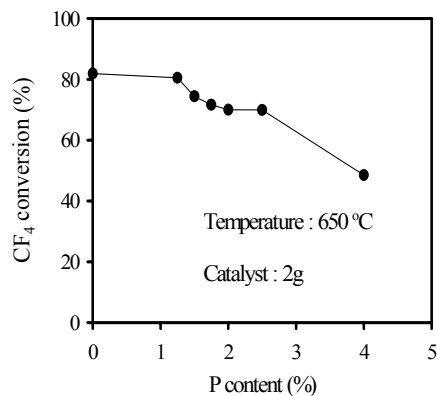


그림 3. P 함량에 따른 P-Boehmite 촉매의 초기 CF<sub>4</sub> 분해 활성.

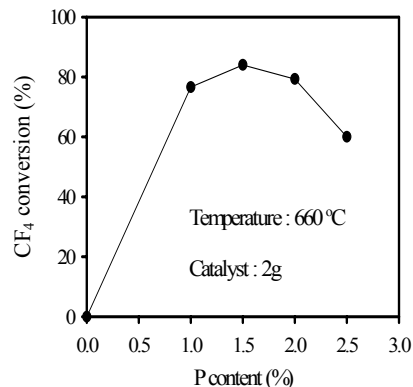


그림 4. P 함량에 따른 P-Boehmite 촉매의 CF<sub>4</sub> 분해 전환율.

그림 5는 2.5% CF<sub>4</sub>의 촉매 위에서 농도 1.08%의 CF<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 및 NF<sub>3</sub> 가스의 분해 전환율을 반응온도에 따라 도시한 것이다. CF<sub>4</sub>와 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>는 670°C의 light off 온도를 나타내었으며, NF<sub>3</sub> 가스는 그보다 낮은 약 450°C에서 light off 온도를 나타내었다. 이들 light off 온도 이상에서는 과불화물이 100% 분해됨을 알 수 있다. 이상에서 알 수 있는 바와 같이, C함유 과불화물의 경우 N함유 과불화물에 비하여 안정하여 분해가 어려움을 알 수 있으며, 200°C 이상의 분해온도 차이를 나타냄을 알 수 있다.

폐 과불화물 처리를 위한 실제공정에 있어 산소의 영향은 매우 중요한 의미를 갖는다. 산소존재하에서 과불화물의 분해활성이 저하되게 되면 적용이 어렵게 되기 때문이다. 그림 6은 O<sub>2</sub>의 영향을 조사한 결과를 나타낸다. P로 수식된 알루미늄 촉매는 CF<sub>4</sub> 전환율이 0-6%의 O<sub>2</sub> 농도 변화에 전혀 영향을 받지 않음을 알 수 있는데, 이는 CF<sub>4</sub>의 분해가 O<sub>2</sub>에 의해서 일어나는 것이 아니라 수증기에 의해서 일어남을 알 수 있으며, 산소가 반응에 개입하지 않음을 알 수 있다. 본 초록에는 결과를 나타내지 않았지만, CF<sub>4</sub>의 가수분해는 수증기/CF<sub>4</sub> mole 비에 의해서도 영향을 받는데, 수증기/CF<sub>4</sub> mole 비가 증가할수록 분해능은 좋아지게 되어, 수증기/CF<sub>4</sub> mole 비 약 30 이상에서 최대값을 나타내며 그 이상의 값에서는 일정한 활성을 유지하게 된다.

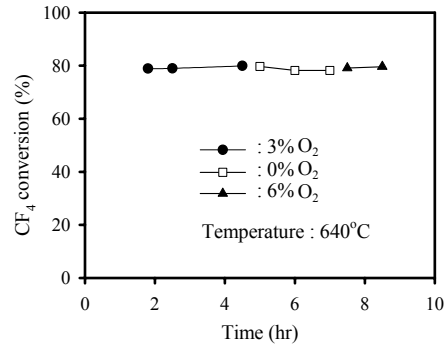
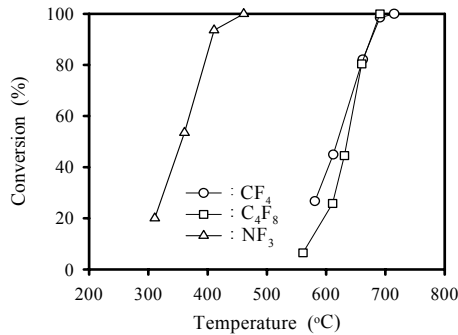


그림 5. 2.5% P-Boehmite 촉매 위에서 CF<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 및 NF<sub>3</sub>의 분해 전환율.      그림 6. O<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 CF<sub>4</sub> 전환율.

## 결론

Boehmite에 P 성분을 담지해 제조한 촉매가 과불화물의 가수분해 반응에 매우 높은 활성을 나타내었다. P-Boehmite 위에서 농도 1.08%인 CF<sub>4</sub>와 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>는 670°C, NF<sub>3</sub>는 450°C 이상의 온도에서 각각 100% 분해되었다. P-Boehmite 촉매에서 과불화물이 분해되는 활성점은  $\gamma$ -alumina phase에 존재하며, P 성분은  $\gamma$ -alumina phase를 안정화시키는 열안정제의 역할을 하는 것으로 해석된다. 활성점 보유  $\gamma$ -alumina phase가 2.5 mole%의 P 성분으로 안정화되었을 때 P-Boehmite는 반응 부산물인 HF 및 반응물인 수증기와 O<sub>2</sub> 분위기에서 활성이 저하됨이 없이 15일 동안 일관된 활성을 보여 주었다.

## 참고문헌

1. W.B. Feaver and J.A. Rossin, Catal. Today, 54 (1999) 13.
2. A. Hess and E. Kemnitz, Catal. Lett., 49 (1997) 199.
3. C.F. Ng, S. Shan and S.Y. Lai, Appl. Catal. B, 16 (1998) 209.
4. W. Hua, F. Zhang, Z. Ma, Y. Tang and Z. Gao, Catal. Lett. 65(2000), 85.