

반도체 생산공정의 대기질 개선을 위한 복합 대기오염물의 습식화학 제거공정

전창성, 김학주, 박영무, 이대원[†], 함동석[‡], 전상문[‡], 이관영^{*}

고려대학교 화공생명공학과
136-701 서울시 성북구 안암동 5가 1번지

[†]고려대학교 청정화공연구소
136-701 서울시 성북구 안암동 5가 1번지

[‡]삼성전자주식회사
443-37 경기도 수원시 영통구 매탄동 416번지

(2007년 5월 20일 접수; 2007년 6월 18일 채택)

Wet Chemical Process for Improving Air Quality in Semiconductor Manufacturing Process

Chang Sung Jun, Hak-Ju Kim, Young-Moo Park, Dae-Won Lee[†]
Sang Moon Jeon[‡], Dong Suk Ham[‡], and Kwan-Young Lee^{*}

Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University
1 Anam-5-dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-701, South Korea

[†]Research Institute of Clean Chemical Engineering Systems, Korea University
1 Anam-5-dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-701, South Korea

[‡]Samsung Electronics Co., Ltd.
416 Maetan-dong, Youngtong-gu, Suwon 443-370, South Korea

(Received for review May 20, 2007; Revision accepted June 18, 2007)

요 약

본 연구에서는 반도체 제조공정 내의 습식 대기공조 정화설비에 사용될 화학수용액의 선정과 이를 이용한 대기오염물 정화 모사시험을 수행하였다. 50 ppm의 NH₃, SO_x, NO_x의 제거에 있어서 0.5 M의 이산화망간(KMnO₄) 수용액은 99% 이상의 제거율을 보였다. O₃의 제거율은 22~30% 수준에서 머물러, 별도의 건식 제거 장치가 필요한 것으로 판단된다. 또한 모든 화학수용액들에 있어 NO_x의 제거효율은 O₃가 공존할 경우, NO₂ 농도 증가로 인해 보다 증가될 수 있었다. 마지막으로 액상분사 시스템을 구성하여 화학수용액들이 공기압 분사식 노즐을 통해 60 μm 수준의 미세 액적 형태로 분사됨에 따라, 기-액상간의 반응면적이 증가되어 기상 오염물의 제거효율이 보다 향상될 수 있었다.

주제어 : 반도체 제조공정, 대기공조, 이산화망간, 액상분사 시스템, 공기압 분사식 노즐

Abstract – In this study, we performed basic researches to develop wet purification system for improving air qualities of ventilation in semiconductor manufacturing process. Using 0.5 M aqueous solution of KMnO₄, 50 ppm of NH₃, SO_x and NO_x were reduced to 99% successfully. However, the removal of O₃ was limited to 22~30% for all the tested chemical solutions including KMnO₄. Therefore, adoption of a dry ozone filter is necessary to reduce O₃ below a satisfactory level. For all the chemical solutions tested, NO_x removal efficiency increased as NO_x was mixed with O₃. As chemical solution was sprayed using water spraying system equipped with air atomizing type nozzle, the removal efficiencies of gaseous pollutants increased due to the increase of gas-liquid interfacial area.

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kylee@korea.ac.kr

Key words : Water spraying system, Semiconductor manufacturing process, Ventilation, Air atomizing type nozzle, $KMnO_4$

1. 서 론

최근 반도체소자의 고집적화에 비례하여, 생산성 및 품질향상을 위한 제조설비 내 대기오염 제거가 중요한 사안으로 부각되고 있다. 특히 갈수록 심각해지는 대기환경 오염으로 인해 외부로부터 유입되는 공기에 포함되어 있거나 반도체 제조공정에서 배출되는 복수의 기상오염원들을 제거하는 기술의 중요성이 더욱 높아지고 있다. 이러한 오염원 중에서 SO_x , NO_x , O_3 , NH_3 등이 반도체 제조환경에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 한편 대기 관련 후처리 기술 분야에서 SO_x 와 NO_x 에 대한 처리 기술과 관련하여 많은 선행 연구들이 있어 왔는데, 습식 배연 탈황 공정 기술[1~3]과 선택적 촉매 환원법 (Selective Catalytic Reduction)에 의한 탈질 반응 기술[4,5]을 예로 들 수 있다. 이러한 기술들은 해당 오염물의 제거효율이 높고 2차 오염물을 최소화할 수 있는 장점이 있으나, 적용 조건이 제한적이고 SO_x , NO_x , O_3 , NH_3 등을 동시에 제거하기 위한 각 기술들의 복합화가 기술적, 경제적인 측면에서 어렵다는 단점이 존재한다. 이러한 이유로 인해 반도체 제조 환경에서 대기오염 제거는 주로 건식 화학필터에 의한 흡착법에 주로 의존해왔으나, 이는 필터의 사용수명이 상대적으로 짧고 공정의 초기 투자비와 유지비용이 크게 소요된다는 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 기존 건식제거기술에 습식제거기술을 복합화시킴으로써, 대기오염물 제거효율을 높이는 동시에 공정의 경제성을 개선하고자 하는 시도들이 주목을 받고 있다.

습식오염 제거방법에 있어서 NH_3 와 SO_x 는 일반적인 수세공정(Water Scrubbing) 만으로도 70% 정도 제거할 수 있는 것으로 알려져 있다. 하지만 물에 대한 용해도가 낮은 NO_x , O_3 , VOC 등은 10% 이하의 제거율 밖에 보이지 않기 때문에 제거율을 상승시키기 위해서는 별도의 화학수용액들을 이용해야 한다.

본 연구에서는 50ppm 이하의 SO_x , NO_x , O_3 , NH_3 복합오염원들을 동시에 제거하기 위한 습식제거 시스템의 기초시험을 주요 내용으로 한다. 90% 이상 만족할 만한 수준의 복합 오염물 제거효율을 보이는 화학수용액을 선정하고, 해당 수용액을 이용해 효과적인 기-액 접촉 환경을 조성함으로써 제거효율을 개선하고자 하였다. 기초시험을 통해 선정된 화학수용액을 중심으로 실제 기-액 반응장치인 수용액 분사 시스템(Water Spraying System)을 구성하였고, 수용액의 오염물 제거 효율에 큰 영향을 미치는 수용액 분사 노즐의 선정을 주요 실험으로 수행하였다.

2. 실험

2.1. 화학수용액 성능평가 실험

수용액 분사시스템 모사장치를 이용한 연구에 앞서, 화학수용액들의 기상오염물 제거성능 평가시험을 수행하였다. $KMnO_4$ (Aldrich)와 Na_2CO_3 (Aldrich) 등에 의한 화학 수용액들을 준비

하고 Figure 1과 같은 장치를 이용하여 평가시험을 수행하였다. 0.5 M의 화학수용액 500 mL를 장치에 유입시킨 후, 오염원 가스인 50 ppm의 NO_x , SO_x , NH_3 (모두 N_2 balance) 각각을 Mass Flow Controller (Brooks5850E)를 이용하여 약 40 mL/min의 유량으로 장치에 흘려주었다. 한편 O_3 은 NO_x , SO_x , NH_3 등과 달리 저장 및 보관이 어려워 별도의 오존발생장치 (Ozonetech, 10 ~ 80 mg O_3 /hr)를 이용했으며, 다량의 공기로 오존을 희석하여 농도를 50 ppm 부근에 맞추었다. 장치 전단과 후단에서의 오염원 농도측정은 검지관식 기체측정기(GASTEC GV-100S)를 이용하였으며, 오염원 가스를 약 10분 정도 흘려 준 후 전단의 농도를 측정하였다. 이렇게 얻어진 전단과 후단의 농도차이로 화학수용액의 오염원 제거성능을 측정하였다.

2.2. 수용액 분사시스템 모사실험

수용액 분사시스템 모사실험에 앞서 사용할 노즐을 선정하기 위하여 노즐분사에 따른 물 입자의 크기를 알아보고자 하였다. 입자의 크기가 작고 고르며 넓은 분사각을 갖는 노즐을 선정하고자 풀콘방식(Full cone type, 1/4G-SS, Spraying System Co.)과 공기압방식(Air atomizing type, B1/4JN + SUE15B, Spraying System Co.)을 검토대상으로 하였다. 노즐로부터 분사되는 액적 크기분포는 Polydisperse, Mastersizer S long bed Ver. 2.19를 이용하여 측정하였다. 실험에 사용한 노즐 중 풀콘방식 노즐은 분사유체의 압력을 5~7 kg/cm²로 달리하였으며, 공기압방식 노즐은 공기와 분사유체의 압력을 각각 2 kg/cm²에 맞추었다. 분사되는 액적크기의 측정은 노즐로부터 약 50 cm 떨어진 지점에서 수행하였다.

제작된 수용액 분사시스템은 그림 2와 같이 설계, 제작되었다. 가스는 각각 Mass Flow Controller (Brooks 5850E)를 이용하

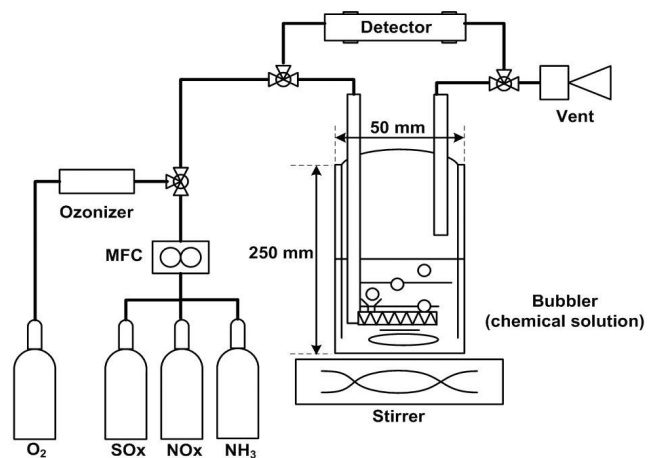


Figure 1. A schematic diagram of the test instrument for evaluating intrinsic capacity of a chemical solution to reduce NO_x , SO_x , NH_3 and O_3 .

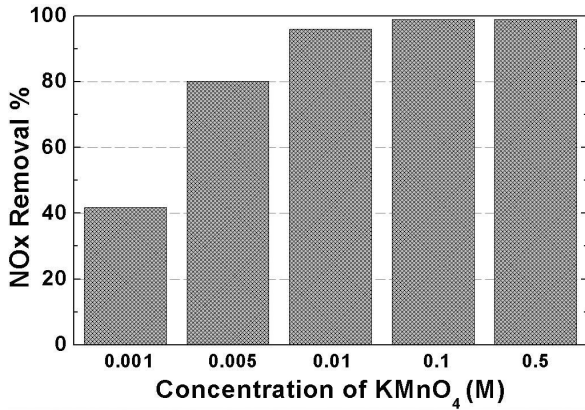


Figure 4. Effect of KMnO₄ concentration on NO_x removal efficiency. Reaction conditions: concentration of gas species = 50 ppm/N₂; gas flow rate = 40 mL/min; volume of solutions and DI-water = 300 mL; tested at room temperature.

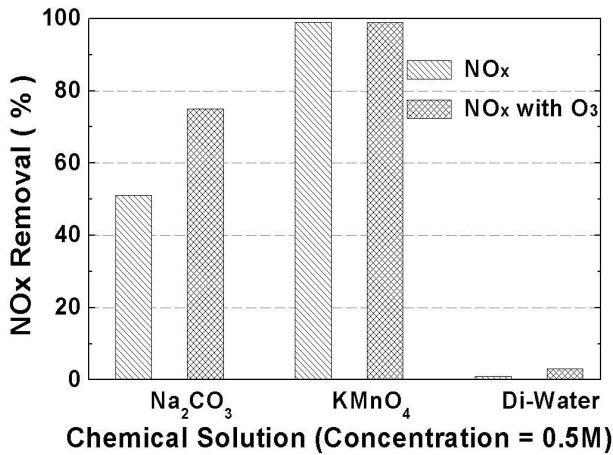


Figure 5. Comparison of NO_x removal efficiencies with and without O₃. Reaction conditions: concentration of gas species = 50 ppm/N₂; gas flow rate = 40 mL/min; volume of solutions and DI-water = 300 mL; tested at room temperature.

보여주었으며, 수용액의 농도가 0.005 M이었을 때 약 80%, 0.001 M 이었을 때 약 41%의 제거율을 나타냈다.

Figure 5는 NO_x와 O₃의 혼합오염원에 대한 NO_x 제거율 측정결과를 도시한 것이다. 탈이온수를 포함한 모든 화학수용액에 있어 O₃이 공존할 때 NO_x의 제거율이 향상되는 것을 볼 수 있다. 특히 Na₂CO₃의 NO_x 제거율은 NO_x 단독으로 존재할 경우 제거율인 50%보다 상승한 75%를 나타냈다. 이와 같은 상승효과는 일련의 플라즈마 탈질반응 연구들을 통해 알려진 바와 유사하게, O₃에 의한 NO 일부의 NO₂로의 전환에 기인하는 것으로 보인다 [6,7]. NO₂는 질산제조공정 등을 통해 널리 알려진 대로, 물에 대한 흡수성이 NO보다 높으며, Na⁺나 K⁺와 같은 알칼리금속 존재 시 질산염(nitrate) 형태로 쉽게 전환되는 것으로 알려져 있다

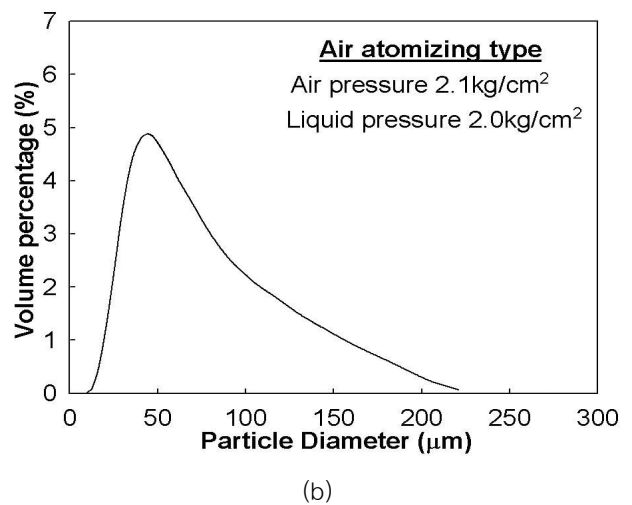
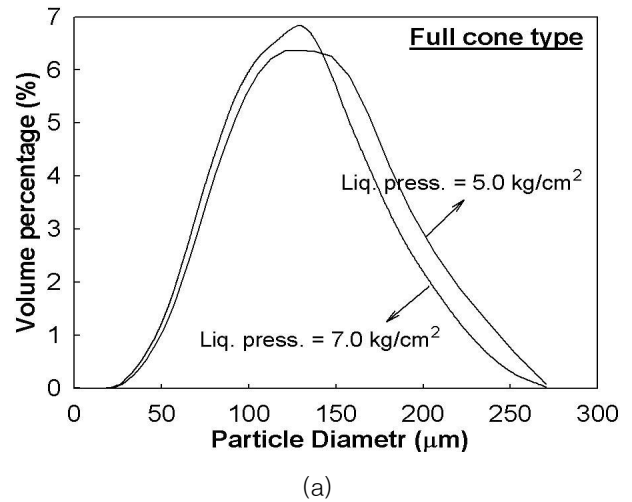


Figure 6. Performance tests of water spraying nozzles. (a) full cone type (b) air atomizing type

[8]. 따라서 NO_x와 O₃의 공존 시 O₃에 의한 NO → NO₂ 반응의 촉진에 의해 NO_x의 제거율은 보다 향상되는 것을 기대할 수 있다.

3.2. 수용액 분사 시스템에서의 NO_x, SO_x, NH₃, O₃ 제거효율

3.1 절에서 다룬 화학수용액들 중 KMnO₄는 O₃을 제외한, 50 ppm 수준의 기상오염원(NO_x, SO_x, NH₃) 제거에 매우 효과적임을 알 수 있었다. 본 절에서는 기상 오염물이 존재하는 기체 흐름에 선정된 화학수용액들을 분사하여 기-액 반응의 접촉면적을 극대화하는 "수용액 분사시스템"의 고안을 시도하였다.

Figure 6은 시스템에 적합한 분사노즐의 선정을 위한 액적 분사시험 결과를 나타낸 것이다. Figure 6(a)는 풀콘형식 노즐(Full cone type nozzle)에서 분사된 액적의 크기분포를 측정함으로써 각각 5.0, 7.0 kg/cm²의 액상 압력이 가해질 때의 결과를 나타낸 것이다. Figure 6(b)는 공기압 방식 노즐(Air Atomizing Type Nozzle)을 이용한 결과로 공기분사압 2.1 kg/cm², 분사유체 압력 2.0 kg/cm²일 때의 결과이다. 각각의 평균 액적크기를 순서대로 구해보면 114, 121, 60 μm으로 공기압 방식 노즐이 가장

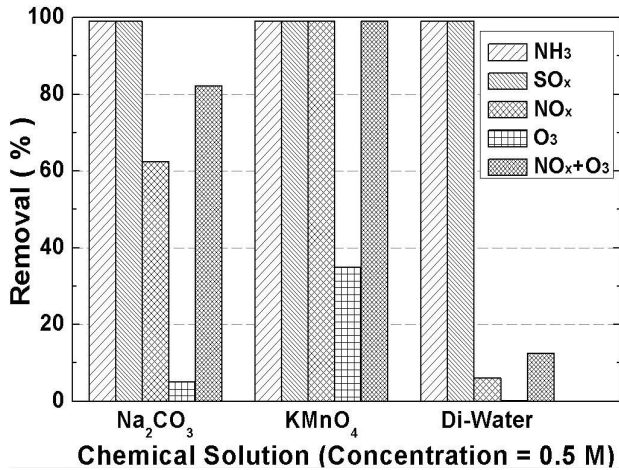


Figure 7. Removal efficiency of NO_x, SO_x, NH₃ and O₃ in water spraying system using DI water and aqueous solutions (0.5M) of KMnO₄ and Na₂CO₃. Reaction conditions: concentration of gas species = 50 ppm/N₂; air pressure at nozzle = 2 kgf/cm²; tested at room temperature.

작은 값을 나타내는 것을 알 수 있었다.

따라서 본 연구에서 사용될 수용액 분사시스템에 장착될 노즐은 분사되는 액적의 크기가 가장 작아 기상오염원과의 접촉면적이 가장 클 것으로 기대되는 공기압 방식 노즐을 분사노즐로 선정했다.

Figure 2와 같이 제작된 수용액 분사시스템을 이용한 각 오염원 제거실험 결과는 Figure 7과 같다. 결과에서 확인할 수 있듯이 NH₃, SO_x는 화학수용액과 탈이온수 모두 99%의 높은 제거효율을 나타냈다. 한편 NO_x의 경우 KMnO₄는 99%, Na₂CO₃는 62.5%의 제거효율을 나타내었다. Na₂CO₃의 경우 앞 절에서의 화학수용액 성능평가 실험에서 51%의 제거효율을 나타내었으나 본 수용액 분사시스템 실험에서는 62.5%로 다소 상승하였다. 이는 수용액이 노즐 분사됨에 따른 오염원과의 접촉면적 증가 및 넓은 체임버 공간을 활용한 오염원과 수용액의 접촉시간 증가에 기인하는 것으로 판단된다. O₃ 제거효율의 경우 Na₂CO₃는 약 5%로 화학수용액 성능평가 때보다 소폭 상승한 제거효율을 보였으며, KMnO₄는 약 35%로 상승된 제거효율을 보였다. 앞서 화학수용액 성능평가 실험과 마찬가지로, 수용액 분사시스템에서도 NO_x와 O₃이 공존시 NO_x 제거효율이 상승하는 결과를 확인할 수 있었는데, Na₂CO₃의 경우 62%에서 82%로 괄목할 만한 상승효과를 확인할 수 있었다.

전체적으로 보았을 때 수용액 분사시스템을 구축하고 KMnO₄ 수용액을 사용하면 50 ppm 레벨의 NH₃, SO_x, NO_x를 100%에 근접하게 제거할 수 있는 것을 확인할 수 있다. 문제는 O₃인데, 수용액(KMnO₄) 분사시스템을 도입함으로써 35%까지 제거효율을 상승시킬 수 있었으나 만족할 만한 수준의 제거효율을 확보하기 위해서는 별도의 제거장치가 필요하다고 판단된다. 이를 위해서는 MnO₂, 활성탄 등의 고체촉매를 이용한 건식 제거장치가 합당할 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 반도체생산공정으로 유입되어 여러 가지 문제를 야기하는 복합대기 오염원(NH₃, NO_x, SO_x, O₃)을 효율적으로 제거할 수 있는 수용액 분사시스템의 개발 시험을 수행하였다.

우선적으로 분사되는 화학수용액들의 오염원 제거성능 평가 실험을 수행하였으며, 실험결과 검토되었던 화학수용액들 중 KMnO₄가 0.01 M의 낮은 농도에서도 90% 이상의 NO_x 제거효율을 갖는 것으로 나타났다. 0.5 M의 KMnO₄를 사용할 경우에는 NH₃, NO_x, SO_x 등을 99% 이상 제거할 수 있었으며 상온에서 제거하기 어려운 O₃에 대해서도 약 22%의 제거효율을 보여 주었다. 또한 모든 화학수용액들에 있어 NO_x의 제거효율은 O₃이 공존할 경우, NO₂ 농도 증가로 인해 보다 증가될 수 있음을 확인할 수 있었다. 한편 화학수용액들은 미세 액적 형태로 분사됨으로써 기상오염물 제거효율이 향상될 수 있었는데, 실험결과 낮은 분사압력으로도 평균 60 μm의 고른 미세입자 분사가 가능한 공기압 방식 노즐이 기상오염물 제거효율 향상에 탁월한 효과가 있음을 알 수 있었다. 결과적으로 KMnO₄ 수용액을 화학수용액으로 사용한 수용액 분사시스템에서는 고동도의 미세제거 O₃을 제거할 수 있는 별도의 건식 화학필터가 필수적으로 필요할 것으로 보인다.

본 논문에서 연구된 습식제거공정은 궁극적으로 기존의 건식 제거장치들과 유기적으로 복합화하여 ppb 레벨 이하로의 기상오염물 제거가 가능하도록 최적화되어야 한다. 구체적으로는 본 연구를 통해 구상된 기-액 접촉 반응기에 역오염 방지기와 기-액상분리 장치, O₃ 제거 필터 등을 추가하고, 기존의 건식 제거장치들과 복합화하여 실제 반도체공정의 공조환경에서 만족할 만한 복합 대기오염물 제거효율을 보이는 정화 시스템으로 발전해 나가야 할 것으로 판단된다.

감 사

본 논문의 내용은 삼성전자주식회사와 고려대학교간의 산학협동연구과제 수행결과 중 일부이며, 연구비를 지원해주신 삼성전자 주식회사에 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

1. <http://www.cheric.org/resource/patent/newtech/2001/airpoll.html>.
2. Lee, Y. J., Park, N.-K., Han, G. B., Ryu S. O. and Lee, T. J., "The Study on the Ultra Cleanup of Sulfur Compounds in Hot Gas Desulfurization," *Appl. Chem.*, **10**(2), 617-620 (2006).
3. Cho, S. -W. and Oh, K. J., "A Study on Desulfurization by Anthracite-Bituminous Coal Blend Combustion in a Fluidized Bed Combustor," *Clean Tech.*, **3**(1), 96-105 (1997).
4. Kim, J. -I., Chang, I. -G., Seon, C. -Y. and Moon, K. -H., "Process Design And Performance Test of the SCR Pilot

- Plant," *Clean Tech.*, **9**(2), 71-79 (2003).
5. Choi, S. -H., Ku, G. -H., Jung, D. -Y. and Oh, K. -J., "A Study on Catalyst-Coated Ceramic Filter for Diesel Engine Exhaust-gas Treatment," *Clean Tech.*, **7**(1), 65-74 (2001).
6. Mok, Y. S., Lee, H. J., Dors, M. and Mizeraczyk, J., "Improvement in Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Using Dielectric Barrier Discharge," *Chem. Eng. J.*, **110**(1-3), 79-85 (2005).
7. Mok, Y. S., Shin, D. N., Koh, D. J. and Kim, K. T., "Effect of Ozone Injection on Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides," *Appl. Chem.*, **9**(1), 217-220, (2005).
8. Lee, C. -K., Sohn, J. R. and Park, S. E., "Removal of NOx by Manganese Binary Oxide," Proceedings of KICHe Meeting, Oct. 22, Masan, Korea, **5**(2), 2385-2386 (1999).