

〈研究論文(學術)〉

## 기능성 고분자막을 이용한 반도체 공정 세정액의 분리정제특성(Ⅱ)

이재달<sup>1</sup> · 홍영기<sup>\*</sup> · 노덕길<sup>\*\*</sup> · 배기서<sup>\*\*\*</sup>

혜전대학 패션섬유과, <sup>\*</sup>(주)선진인더스트리

<sup>\*\*</sup>청운대학교 패션디자인섬유공학과

<sup>\*\*\*</sup>충남대학교 섬유공학과

## Separation Purification Characteristics of Rinsing Solution in Semiconductor Process using High Performance Polymer Membranes(Ⅱ)

Jae-Dal Lee<sup>1</sup>, Young-Ki Hong<sup>\*</sup>, Duck-Kil Ro<sup>\*\*</sup>, and Kie-Seo Bae<sup>\*\*\*</sup>

*Dept. of Textile Hyejeon Junior College, Hongsung, 350-800, Korea*

*<sup>\*</sup>Sun Jin, Inc., 496 Sapo-ri, Yeunsan-myeon, Nonsan-si, Chungnam 320-874, Korea*

*<sup>\*\*</sup>Dept. of Fashion Design & Textile Eng., Chungwoon Univ., Hongsung, 350-800, Korea*

*<sup>\*\*\*</sup>Dept. of Textile Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea*

(Received February 24, 2005/Accepted March 28, 2005)

**Abstract**—A combination separation system is composed of three parts, simple microfiltration unit for the pretreatment of real waste IPA, pervaporation unit with plate and frame type module(the effective membrane area 9,040cm<sup>2</sup>), and simple ultrafiltration unit as a refiner. Ultrafiltration module with hollow fiber membrane(MWCO 10,000) used to purify waste aqueous IPA solution.

In addition, the flux of CMPA-K<sup>+</sup> composite membrane for waste aqueous IPA solution was very steady-state with long experiment time(30 days). And the standard deviation( $\sigma$ ) was 0.152 and then the coefficient of variation(CV%)was 10.82

The IPA concentration on the membrane performance using pervaporation module system could be increased from 89.85wt% to more than 99.90wt% in about 8hr at operation temperature of 70°C using the pervaporation module system.

Therefore, a combination separation process system of simple filtration and pervaporation was very effective for the purpose of the IPA purification and reuse from industrial electronic components cleaning process.

**Keywords** : Pervaporation module, Iso-propyl alcohol(IPA), Dehydration, Total flux

### 1. 서 론

반도체 세정공정에서 사용된 폐 IPA 용액에는 일반적으로 10~15%정도의 물이 함유되어 있을 뿐

만 아니라 여러 가지 불순물인 입자(particle)가 다량 함유되어 있어 정밀여과한 후 투과증발법으로 탈수농축하고 최종적으로 한외여과막을 통하여 정제하면 보다 효과적으로 고품질의 IPA를 얻을 수 있어 많은 연구가 진행중이다<sup>1,2)</sup>.

한편 정밀여과막은 거름중이의 일종으로서 정수

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-41-630-5218 ; Fax. : +82-41-631-4405 ; e-mail : jdlee@hyejeon.ac.kr

압을 구동에너지로 사용하며 분리막의 세공크기는  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  정도인 다공성 대칭막으로서 입자가 적은 물질로부터 수  $\mu\text{m}$  정도의 콜로이드까지 분리정제할 수 있는 막이다. 이러한 정밀여과막은 최근 제품의 고순도화 및 고기능화가 한층 요구되면서 식품공업을 비롯한 전자공업에 이르기까지 그 수요가 확대되고 있다<sup>3,5)</sup>.

또한 한외여과막은 분리가능 입자의 크기가 정밀여과막과 역삼투막 사이에 위치하는 것으로서 기공이  $0.001 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$  정도의 크기를 갖는 다공성막으로 분자량 300~300,000 범위의 중분자 및 고분자 용질을 분리하는데 이용되고 있다. 물질분리의 기본원리는 정밀여과막과 동일하게 압력차를 구동력으로 하는 막세공과 분리대상 물질간의 크기차에 의한 체(sieve)걸름 방식이고, 막의 구조에 있어서 정밀여과막은 대칭성 세공구조를 갖고 있으나 한외여과막의 경우는 비대칭형의 세공구조를 갖고 있는 것이 특징이다<sup>6)</sup>. 따라서 이러한 분리막의 응용은 주로  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  크기의 미립자의 분리뿐만 아니라 입경이  $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 의 분자수준 물질까지도 분리정제가 가능 하므로 식품공업에 있어 농축, 초순수의 제조 및 폐유기용제류의 정제 등에 이용이 가능하리라 생각된다.

투과증발법에 의한 연구는 주로 알코올류 중 메탄올, 에탄올 수용액의 탈수분리에 관한 연구가 대부분이고 노르말프로판올 및 IPA수용액의 분리에 관한 연구는 분리막 연구자들의 관심 분야로 되어 있으며 좋은 결과들이 많이 보고되고 있다<sup>9,14)</sup>.

그러나 천연섬유소 유도체를 바탕으로 고기능화한 막을 기초로 하여 투과증발법에 의한 IPA 수용액의 탈수분리 농축과 여기에 정밀여과 및 한외여과법을 결합한 조합형 분리시스템을 이용한 분리정제 특성평가는 거의 찾아보기 어렵다.

따라서 본 연구에서는 반도체 산업분야에서 부품세정제로 사용되고 폐기되는 IPA를 회수 정제하여 재사용 목적으로 정밀여과공정과 한외여과공정을 투과증발공정과 조합한 분리장치를 설계·제작하고, 여과막과 투과 증발막이 조합된 분리장치에서 전처리 여과막인 정밀 여과막의 최적성을 연구 검토하고 이어서 투과증발분리 공정에서 탈수분리에 의한 폐 IPA의 농축과 아울러 한외여과막을 통한 고순도의 IPA를 정제하여 목적하는 분리기능을 갖는 분리공정으로서 최적조건을 설정하고, 또한 분리특성 및 분리막의 내구성을 검토하여

조합형 분리장치를 파일럿 플랜트화함으로써 산업화의 가능성을 검토하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 분리용 폐 IPA

분리대상용액으로 사용된 이소프로판올(IPA)은 국내 반도체업체인 L사의 16M DRAM의 생산라인에서 사용된 약 90wt% 수용액상태의 폐액으로 배출된 IPA수용액을 회수하여 사용하였다.

### 2.2. 기능성 여과막 제조

#### 2.2.1 정밀여과막

정밀여과용 필터의 제조는 여재면적을 많이 취하게 하여 여과시 낮은 투과압력에서도 사용될 수 있도록 부직포 여재를 wind 타입으로하여 제작함으로써 전처리 공정에서 카트리지필터 및 정밀여과용으로 사용할 수 있도록 하였다.

카트리지 필터의 제조방법은 wind 타입의 필터를 각각 기공크기가 다른 부직포를 사용하여 제작하였다. 그리고 정밀여과막은 미리 기공크기와 그 분포를 측정하고 2차 정밀여과 시스템에서 처리할 필터와 보강재로 사용할 부직포와 함께 와인딩하여 폭 10인치로 절단하여 제작하고 스테인 레스 메쉬망에 삽입하였으며 최종처리장치는 모듈화하여 제작하였다.

#### 2.2.2 한외여과막

IPA의 탈수분리 후 최종분리정제를 목적으로 한외여과막의 여과특성을 갖기 위해 사용한 막의 종류는 polysulfone계 재질로 시스템에서의 분리효율을 향상시키기 위해 선행연구된 것과 같은 특성을 갖는 Glove사 제품의 중공사막을 모듈화 하여 제작하였다. Fig. 1은 최종적으로 IPA의 정제를 위해 여과에 사용된 중공사형 한외여과 모듈의 사진을 나타낸 것이다.

### 2.3. 탈수 분리용 투과 증발막 제조

전보<sup>15)</sup>와 같은 방법으로 제조하여 사용하였다.

### 2.4. 조합형 분리공정 시스템

본 실험에서 투과증발 농축시스템의 파일럿 테스트를 실시하기 위하여 Table 1과 같은 제원을 갖는 시스템을 구성하였으며 그 상세도를 Fig. 2에

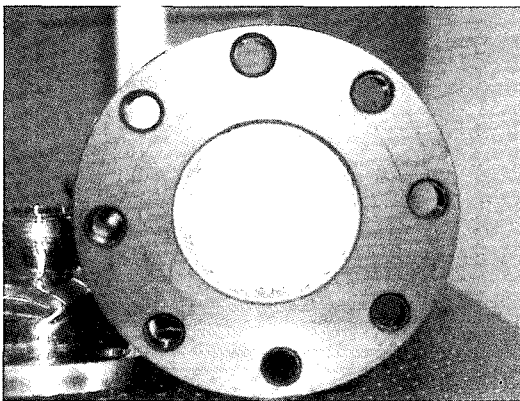
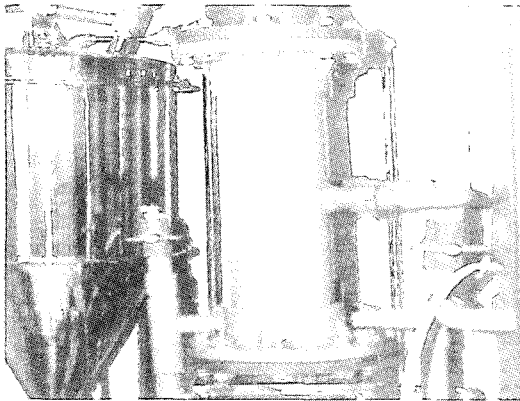


Fig. 1. Photographs of ultrafiltration module used as final-filter.

Table 1. Specification of the combination separation pilot system

<u>Pre-filter unit</u>	
Pre-filte	Cartridges & microfiltration membrane
Type	Wind type combination filter
Micron rating	Nominal 1 and 5
<u>Pervaporation unit</u>	
Membrane	CMC-PAA type composite membrane
Module	Plate & Frame type
Membrane area	9,040cm <sup>2</sup>
Feed pump	Centrifugal type
Vacuum pump	GCD-135XA type
Feed heate	3kw power
<u>Final-filter unit</u>	
Final-filter	Ultrafiltration membrane
Module	Hollow type
Membrane area	4.2m <sup>2</sup>
Flux	0.9m <sup>3</sup> /hr
MWCO	10,000

나타내었다. 그림의 상세도에서 알 수 있는 바와 같이 구성된 시스템은 크게 공급액의 전처리 필터 부분과 투과증발 농축부분 그리고 최종처리 부분인 한외여과 부분으로 나누어진다. 여기에서 전처리 필터로는 1~5 $\mu$ m 카트리지필터와 0.1~1 $\mu$ m 정밀여과막을 사용하여 먼저 공급탱크내로 유입되는 공급액을 1차, 2차 여과할 수 있도록 하였고 투과증발 농축부분은 기능성막이 장착된 판틀형 모듈을 사용하여 막의 상부측은 공급탱크와 연결하고 막의 하부측은 진공펌프와 연결하여 공급과 투과가 동시에 이루어질 수 있도록 구성하였다.

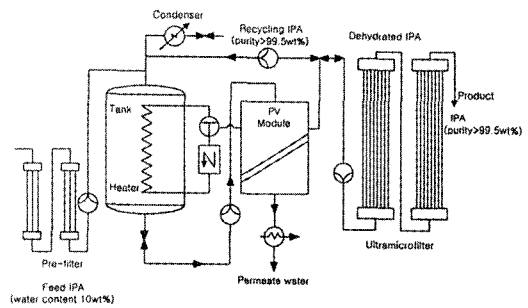


Fig. 2. Schematic diagram of a combination separation pilot system.

그리고 최종처리부분인 한외여과막에 의한 분리는 투과증발 농축시스템의 재순환방식으로 IPA가 농축됨에 따라 3방향 밸브의 작동에 의해 최종 한외여과를 함으로써 고순도의 IPA를 생산할 수 있도록 하였다. 이와 같이 설계 제작된 조합분리공정 파일럿 시스템의 사진을 Fig. 3에 보이고 있으며 이 시스템은 클래스 100이하의 청정도를 유지하는 청정실에 설치하여 실험하였다.

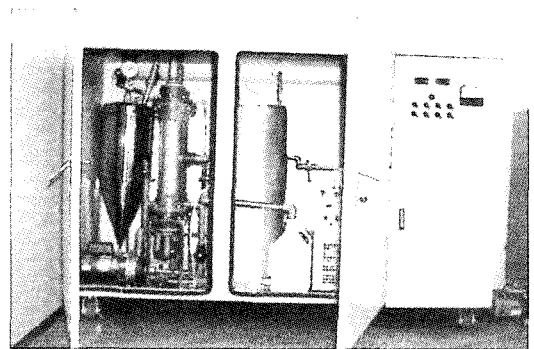


Fig. 3. Photographs of combination separation process system for dehydration purification of waste IPA solution.

한편 폐 IPA의 농축정제실험은 반도체 산업폐수로 배출된 약 90wt% IPA 수용액을 카트리리지 필터로 1차 여과하고 다시 2차 정밀여과한 후 30ℓ를 공급액의 총량으로 하여 탈수분리한 후 최종 한외여과막에 의해 농축정제하였다. 이때 탈수분리를 위한 공급액의 유속은 100ℓ/hr로 순환시켰고 실험의 조작온도는 자동온도 조절장치의 제어시스템에 의해 60~70℃로 일정하게 유지시켰다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 파일럿 플랜트의 폐 IPA 분리 특성

##### 3.1.1 분리막의 내구성 평가

막을 이용한 액체 혼합물 분리기술의 실용화는 1980년 중반이후 우수한 막재로 및 적합한 막모듈이 개발된 이후 그 응용분야가 급속히 확대되고 있다. 하지만 분리막을 실용화하는데는 무엇보다도 선택성과 투과성이 높고 안전성이 뛰어난 기능성 분리막 개발이 필요할 뿐만 아니라 선택성과 투과성을 높이기 위해서는 투과물질과 막과의 상호친화성을 높여주는 것이 요구된다.

그러나 친화성 증대로 인한 막구조의 변화에 의하여 분리특성이 저하될 수 있기 때문에 최적조건에서 안정성을 갖는 분리막개발이 필요하다.

따라서 실용화를 위한 투과증발막의 평가는 무엇보다도 장시간에 걸친 투과증발 실험에 따른 막의 안정성 및 분리효율이 하나의 중요 특성치로 고려되어진다. 이때 분리물질을 전제로 한 분리막의 투과증발 실험에서 막의 안정성 평가는 분리시간에 따른 분리특성의 변화를 측정평가함으로써 막의 실용화의 가능성에 접근할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 평가를 위하여 1일 7시간 실험한 데이터를 측정치로 하여 30일간 분리특성 변화를 관찰함으로써 막의 안정성에 따른 실용성을 평가하였다. Fig. 4는 IPA 수용액에 대한 분리특성이 가장 우수한 PAA-K<sup>+</sup>를 활성층으로 갖는 CMPA-K<sup>+</sup>형 복합막의 공급액중 IPA의 농도를 95wt%로 하고 조작온도를 70℃로 하여 분리시간에 따른 투과유량 변화를 나타낸 것으로, 평균투과량 1.40(kg/m<sup>2</sup>7hr), 표준편차 0.152와 변동계수(CV)는 10.82로 비교적 막의 투과에 대한 안정성을 확인할 수 있었다.

한편 Fig. 5는 분리막을 투과한 이성분혼합계에

서 물과 IPA 투과량에 대한 각각의 실험데이터로써 IPA의 투과유량 변화에 대한 표준편차는 0.021로 확인되었다. 그리고 분리막을 통한 투과성분의 조성변화에 대한 상세한 표준편차는 Fig. 6에 나타내었다.

이와 같이 장시간에 걸친 막의 투과증발 실험 데이터로부터 구해진 표준편차 및 변동계수는 막의 실용화에 대한 가능성을 예측할 수 있는 특성치로 막의 내구성 및 특성평가에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

##### 3.1.2 IPA 세정제의 정제 특성

IPA의 조합분리공정의 파일럿 실험은 반도체 제조공정에서 산업폐수로 배출된 약 90wt%의 IPA 수용액을 2차 정밀여과한 후 30ℓ를 공급액의 총량

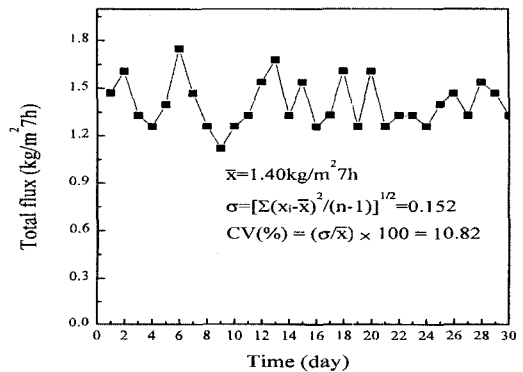


Fig. 4. Effect of operation time on the total flux of the CMPA-K<sup>+</sup> composite membrane in 95wt% aqueous IPA solution at 70℃.

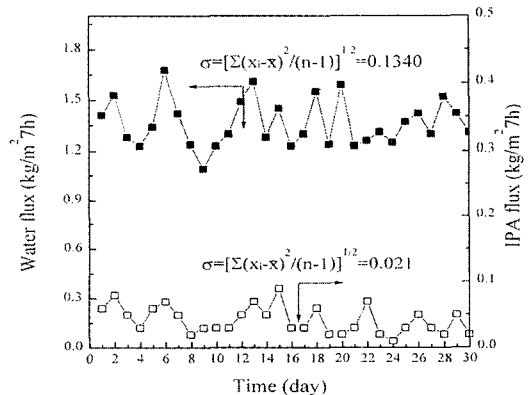


Fig. 5. Effect of operation time on the flux of binary components through the CMPA-K<sup>+</sup> composite membrane in 95wt% aqueous IPA solution at 70℃.

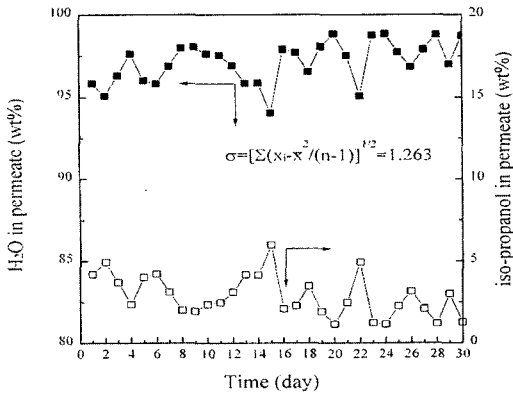


Fig. 6. Effect of operation time on the permeation ratio of binary components through the CMPA-K<sup>+</sup> composite membrane in 95wt% aqueous IPA solution at 70°C.

으로 하고 분리막과 구성된 모듈의 총유효막면적은 9,040cm<sup>2</sup>로 scale-up하여 공급액의 재순환 방식으로 탈수농축한 후 최종적으로 한외여과막에 의한 정제를 실시하였다.

투과증발 모듈내부에 장착된 분리막은 안정성이 평가된 PAA-K<sup>+</sup>형을 활성층으로 갖는 CMPA-K<sup>+</sup> 복합막으로 설치하여 운용하였으며 시스템의 전반적인 조업조건은 Table 2에 각각 나타내었다. 또한 Fig. 7은 조합형 분리공정 시스템의 pilot test를 실시하여 시스템의 안정성을 평가한 검증결과로 투과증발막에 의한 IPA 수용액의 탈수제거효과를 기대할 수 있었고 또한 최종 여과공정인 한외여과막을 이용하여 정제함으로써 Fig. 8과 같이 입자크기가 0.2μm 이내에 20개 정도로 낮게 나타나 목표로

Table 2. Operating condition and specification of pervaporation pilot unit for IPA concentration

Operating condition	
Feed circulation rate	: 100 l/hr
Feed temperature at module inlet	: 60°C
Permeate side pressure	: 0.7~1.0torr
Permeate side cooling temperature	: -20°C
Specification	
Membrane	: CMPA-K <sup>+</sup> type
Effective membrane area	: 9,040 cm <sup>2</sup> (in 2 stages)
Module type	: Plate & Frame type
Cooling system	: 2-step refrigerator
Feed solvent	: IPA (iso-propanol)
Feed concentration	: 89.85 wt%
Product concentration	: 99.90 wt%

하는 수치에 근접됨을 보여주고 있다. 이것은 전처리 과정에서 큰 입자가 제거되고 투과증발 후의 최종 한외여과과정에서 미립자의 제거성능이 우수함을 알 수 있었다.

따라서 폐 IPA의 효과적인 탈수와 입자제거를 위해 제조된 기능성막과 함께 투과증발부와 정밀여과 및 한외여과부로 설계·제작하여 구성한 조합형 분리 공정 시스템은 CMPA-K<sup>+</sup>형 투과증발막에 의한 IPA의 농도를 99.90wt%까지 탈수농축 가능케 함으로써 IPA 수용액의 공비점 이상에서 일반증류법에 의한 분리의 난점을 해결할 수 있었으며, 또한 정밀여과 및 한외여과막에 의한 폐 IPA 속에 들어있는 많은 입자들을 효율적으로 정제함으로써 IPA 재활용의 가능성을 실험을 통해 확인할 수 있었다.

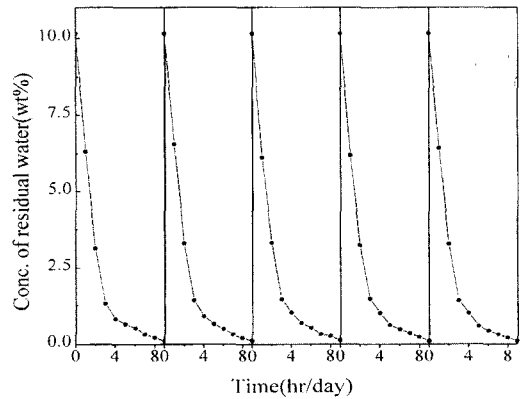


Fig. 7. Pilot test of combination separation process system with the CMPA-K<sup>+</sup> composite membrane.

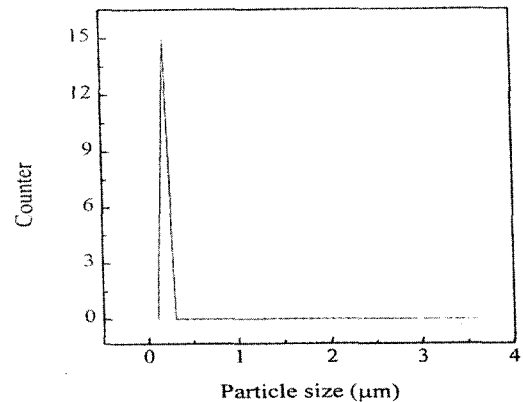


Fig. 8. Effect of particle size measurement after separation purification of waste IPA through combination process system.

#### 4. 결 론

반도체 생산라인에서 초순수와 함께 세정제로 사용 후 약 10wt% 물을 함유한 폐 IPA 수용액을 재활용하기 위해 본 연구에서 개발된 파일럿 규모의 조합형 분리공정 시스템으로 탈수분리 및 정제 특성에 관하여 연구검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CMPA-K<sup>+</sup>형 복합막의 공급액 중 IPA의 농도를 95wt%로 하고 조작온도를 70℃로 하여 1일 7시간 실험한 데이터를 측정치로하여 30일간 분리 시간에 따른 투과유량과 투과농도의 변화를 측정 한 결과, 평균 투과량 1.40(kg/m<sup>2</sup> · 7hr), 표준 편차 0.152와 변동계수 CV(%)가 10.82 값으로부터 실용화를 위한 막투과에 대한 안정성을 예측할 수 있었다.
2. 조합형 분리 공정시스템에서 폐 IPA 수용액의 탈수정제 결과 CMPA-K<sup>+</sup>형 투과증발막에 의해 99.90wt%의 고순도 IPA까지 농축가능케 함으로서 IPA 수용액의 공비조성비 이상에서 일반 증류법에 의한 분리의 난점을 해결할 수 있었으며, 또한 정밀여과 및 한외여과막에 의한 폐 IPA에 잔류해 있는 입자들을 입자크기 0.2 $\mu$ m 이내 20개 이하까지 효율적으로 정제함으로서 IPA의 재활용에 대한 가능성을 실험을 통해 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. B.Berger, "Control of organic substances in water and waste water", Noyes Data Corporation, New Jersey, 1987.
2. R.W.Baker, E.L.Cussler, W.Eykamp, W.J.Koroe, R.L.Riley, and H. Strathmann, "Membrane separation system", Noyes, Data Corporation, New Jersey, 1991.
3. M.C.Porter, "Handbook of Industrial membrane Technology", Noyes Pub. Co., New Jersey, 1990.
4. The Membrane Society of Korea, "Membrane separation", *自由 academy*, 99-101(1996).
5. 大失晴彦, "膜利用技術 핸드ブック 逆浸透法, 限外濾過法, II 應用", 辛書房, 東京(1978).
6. M. Cheryan, "Ultrafiltration and microfiltration handbook", *TECHNIMIC Publishing Co. Inc.*, 1-28, 146-147(1998).
7. L. Nelson and M.C. Porter, "Recent developments in separation science", Vol II Li. N. N. Ed., *CRC Press*, Boca Raton, Florida, 227(1972).
8. E. Flaschel, C. wandrey and M.R. Kula, "In advances in bio-chemical engineering and biotechnology", Fiechter, A., Ed., *Springerverlag*, Berlin, 73(1983).
9. M.Ghazali, M.Nawawi and R.Y.M.Huang, Pervaporation dehydration of isopropanol with chitosan membranes, *J. Memb., Sci.*, **124**, 53-62 (1997).
10. K.M.Song and W.H.Hong, Dehydration of ethanol and isopropanol using tubular type cellulose acetate membrane with ceramic support in pervaporation process, *J. Memb. Sci.*, **123**, 27-33(1997).
11. Y. M. Lee, S. Y. Nam, B. K. Oh, B. R. Lee, D. J. Woo, K. H. Lee, J. M. Won, and B. H. Ha, "Dehydration of alcohol solutions through crosslinked chitosan composite membranes - I. Preparation of chemically corsslinked chitosan composite membranes and ethanol dehydration", *The Membrane Journal, The Membrane Society of Korea*, **6**, pp 37-43(1996).
12. G.H.Koops, J.A.Nolten, M.H.V.Mulder, and C.A.Smolders, Poly(vinylchloride) polyacrylonitrile composite membranes for the dehydration of acetic acid, *J. Memb. Sci.*, **81**, 57-70(1993).
13. L.Liang and E.Ruckenstein, Polyvinyl alcohol -polyacrylamide interpenetrating polymer network membranes and their pervaporation characteristics for ethanol-water mixtures, *J. Memb. Sci.*, **106**, 167-182(1995).
14. 三菱化學, 三菱電機, 三菱化成 Engineering 第21回 優秀環境裝置 "IPA 回收精製 system", 日本産業機械工業會發行 産業機械, 9月(1996).
15. Jae-Dal Lee, Young-Ki Hong and Kie-Seo Bae, Separation Purification Characteristics of Rinsing Solution in Semiconductor Process using High Performance Polymer Membranes ( I ), *J. Korean soc. Dyers & Finishers*, in press, (2003).