

ORIGINAL ARTICLE

촉매를 이용한 반도체 공정 SF₆ 처리에 관한 연구

황철원 · 최금찬^{1)*}

(주)코아에프엔티, ¹⁾동아대학교 환경공학과

Catalytic Decomposition of SF₆ from Semiconductor Manufacturing Process

Cheol-Won Hwang*, Kum-Chan Choi^{1)*}

COA F&T Corporation, Busan 619-961, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

Abstract

Sulfur hexa-fluoride has been used as an etching gas in semiconductor industry. From the globally environmental issues, it is urgent to control the emissions of this significant greenhouse gas. The main objective of this experimental investigation was to find the effective catalyst for SF₆ decomposition. The precursor catalyst of hexa-aluminate was prepared to investigate the catalytic activity and stability. The precursor catalyst of hexa-aluminate was modified with Ni to enhance the catalytic activities and stability. The catalytic activity for SF₆ decomposition increased by the addition of Ni and maximized at 6wt% addition of Ni. The addition of 6wt% Ni in precursor catalyst of hexa-aluminate improved the resistant to the HF and reduced the crystallization and phase transition of catalyst.

Key words : Sulfur hexa-fluoride, Semiconductor, Catalyst, Hexa-aluminate

1. 서론

SF₆는 증전기분야 및 반도체와 LCD 제조 공정에 주로 사용되며, 이산화탄소의 23,900배에 달하는 지구온난화 영향력으로 인하여 교토의정서에 의해 국제적인 규제대상 물질로 규정되었다. SF₆ 가스 사용에 따른 온실가스 배출량은 반도체 경기와 증전기기 소요량 증가에 힘입어 지속적인 증가세를 나타내고 있다(Yoo 등, 2004).

반도체 공정에서 배출되는 SF₆ 가스는 지구온난화라는 심각한 문제를 야기하기 때문에 사용 규제가 점

점 심각해 질 것이 예상되므로 이에 대한 제어기술 개발의 중요성은 더욱더 증가되고 있다. SF₆ 가스의 저감 및 제거를 위해 회수 재이용 기술, 처리 기술, 공정의 최적화, 대체가스 개발 등 다양한 접근방법을 시도하고 있으며, SF₆ 처리 기술은 PSA와 분리막을 이용한 분리회수 분야와 플라즈마, 연소 및 촉매를 이용한 분해제거 분야로 분류할 수 있다(Tsai 등, 2002). 촉매 분해법은 난분해성인 SF₆를 촉매를 사용하여 800℃ 이하의 낮은 온도에서 분해하는 기술로 운전비 감소 및 시스템의 내구성 확보가 용이해진다는 장점과 배가스 중에 존재하는 N₂로부터 기인되는 thermal NOx

Received 14 February, 2013; Revised 27 March, 2013;

Accepted 19 April, 2013

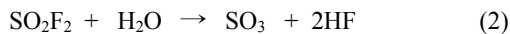
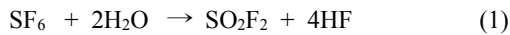
*Corresponding author : Kum-Chan Choi, Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea
Phone: +82-51-200-7680
E-mail: kcchoi@dau.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

의 발생을 억제할 수 있다는 장점을 갖고 있다(Park 등, 2004).

CFCs, HFC, PFC와 같은 할로젠 화합물의 분해를 위해 많은 연구자들이 γ - Al_2O_3 , zeolite 등을 포함하는 금속 산화물 촉매, Pt 등의 귀금속 담지 촉매, 황산, 인산, 염산 등의 산담지 촉매를 적용하였다. Kashiwagi 등(2009b)은 AlPO_4 , CePO_4 , $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ 등의 metal phosphate 촉매에 의한 SF_6 촉매분해 활성과 촉매 비 표면적의 관계, 촉매 활성과 촉매 산성도의 관계, SF_6 분해 메커니즘에 관한 연구를 수행하였으며, SF_6 의 촉매분해는 아래의 두 반응으로 구성된다고 보고하였다.



Lee 등(2009)은 SF_6 촉매분해 반응에서 산소 및 물에 의한 영향을 조사하기 위해 γ - Al_2O_3 촉매를 이용한 가수분해와 산화반응에 관한 연구를 수행하였으며, SF_6 를 위한 촉매반응은 산화반응보다 가수분해가 유리함을 나타내었다.

특허분석을 통한 SF_6 를 포함한 할로젠 화합물의 촉매분해에 관한 기술 동향 분석 결과 주된 촉매의 성분은 Al_2O_3 였다. Kanno 등은 촉매의 활성과 내구성증진을 위해 Al_2O_3 에 Ni, Zn, Ti, Fe 등의 다양한 조촉매 성분을 첨가하였으며, 촉매의 내구 성능의 증진을 위해서는 촉매 중 Al_2O_3 의 결정화를 억제하는 것이 효과적이며, Al_2O_3 에 Ni, Zn 등을 첨가한 복합 산화물의 형태가 바람직한 것으로 보고하였다. 또한 Al_2O_3 의 황산, 질산 등의 산처리를 통한 촉매 성능을 평가하였다(KR Patent 10-2006-0086896). Kanno 등은 또한 가수분해를 이용한 SF_6 의 촉매 분해 시 발생하는 가스상의 SO_2F_2 의 처리를 위해 Pd와 La 등을 담지한 알루미늄을 적용하였으며, Pd, La 담지 알루미늄 촉매는 불화수소의 존재 하에서 SO_2F_2 를 분해하는데 유효하다는 것을 확인하였다(KR Patent 10-0450853). Park 등은 반도체 제조 산업에서 발생한 폐가스 중에 포함된 SF_6 를 포함하는 PFCs의 처리를 위해 Al_2O_3 의 표면엔(P) 성분을 함유한 촉매를 제조하였으며, 공간속도 1500 h^{-1} , 700°C 조건에서 1% SF_6 의 전환율은 약 80%

를 나타내었으며 750°C 조건에서 100%의 전환율을 나타내었다(KR Patent 10-0461758).

알루미늄의 경우 여러 탈취 촉매, 자동차 배기가스 정화 등의 중·저온용 촉매연소의 담체로써 널리 사용되고 있으며, 담체로서 알루미늄은 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 사이에 γ (감마)상에서 α (알파) 상으로 상전이 되어 비표면적이 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하로 감소하여 활성점 수를 현저히 감소시킨다(Baek과 Kim, 1995). 특히 알루미늄 촉매를 이용한 SF_6 촉매 분해에서는 SF_6 의 촉매 분해에 따른 강산성의 HF와 F_2 에 의해 보다 낮은 온도인 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 에서 알파상으로 변형되어 비표면적이 감소된다.

반도체 분야 배출 SF_6 가스의 촉매분해 기술은 국내를 포함하여 전 세계적으로 소규모 장치에 일부 상용화되어 있는 상태이나, 최근 신규 반도체 생산라인에서는 여러 곳에서 배출되는 SF_6 가스를 한 곳으로 포집하여 대단위로 처리할 수 있도록 공정을 설계하고 있는 상황에 있기 때문에 향후에는 SF_6 의 대용량 처리 기술의 개발이 필요하며, 이에 본 연구에서는 반도체 공정에서 배출되는 온실가스인 SF_6 의 고효율 및 대용량 처리를 위한 친환경 통합 하이브리드 시스템(전처리+전자빔+촉매분해+후처리)의 개발을 위한 기초단계 연구로써 촉매 활성과 내구성이 뛰어난 촉매를 개발하기 위한 연구를 수행하였다. 촉매를 이용한 SF_6 의 처리에서도 가장 문제가 되는 것이 촉매의 내구성이므로 본 연구에서는 열적 내구성이 우수한 헥사알루미늄에이트(hexa-aluminate) 전구체를 제조하여 SF_6 처리 촉매로서의 적용 가능성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 촉매 제조

헥사알루미늄에이트는 분말 혼합법과 알콕사이드법으로 제조가 가능하나 본 연구에서는 양산을 고려하여 보다 경제적으로 제조하기 위해 침전법을 이용하여 제조하였다. 촉매의 제조는 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 용해시키고, pH 조절제를 첨가하여 85°C 에서 12시간 교반하고 세척 및 필터링 후 95°C 에서 건조하고, 650°C 에서 6시간 소성하여 $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 헥사알루미늄에이트 전구체 촉매를 제

조하였다. 헥사알루미늄에이트 전구체 촉매에 일부 Ni가 치환된 촉매의 제조는 Al(NO₃)₃ · 9H₂O와 Ba(NO₃)₂를 증류수에 녹이고, Mn(NO₃)₂ · 6H₂O와 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O를 Ni의 첨가량이 질량비로 0 ~ 10wt%가 되도록 용해시키고 pH 조정제를 첨가하여 85℃에서 12시간 교반하고 세척 및 필터링 후 95℃에서 건조하고, 650℃에 6시간 소성하여 촉매를 제조하였다.

2.2. 촉매 성능평가

SF₆ 분해 활성평가를 위한 촉매 성능평가 장치는 시료가스 제조부, 촉매 반응부, 분석부로 나누어져 있다. 시료가스 제조부는 시험 조건에 따라 적정 농도, 유량, 수분량의 시료가스를 제조하기 위한 부분으로 1% SF₆(N₂ base), N₂(99.999%) bombe 가스를 이용하여 시험 조건에 따라 적정 농도와 유량의 SF₆ 시료가스를 제조하기 위한 가스 유량 조절계(MFC, mass flow controller)와 H₂O를 공급하기 위한 마이크로 실린지 펌프(micro syringe pump)로 구성되어 있다. 마이크로 실린지 펌프를 통해 공급된 수분은 기화기를 통해 증발되며, 가스믹서(gas mixer)에서 SF₆ 시료가스와 혼합되어 촉매 반응부로 유입된다. 가스 유량 조절계로부터 촉매 반응부로 유입되는 관에는 히팅 밴드(heating band)를 장착하여 기화기에서 수분의 기화를 용이하게 하였으며 기화기에서 기화된 수분의 응축을 방지하였다.

촉매 반응부는 HF 등의 산성가스에 내부식성이 우

수한 Inconel-600 재질의 1/2"구경의 관을 사용하였으며, 상온에서 900℃까지 실험이 가능한 수직형 전기로(furnace)내에 장착하였다.

분석부에는 부식성이 높은 SF₆ 분해 생성물에 의한 분석 장치의 손상과 배관 막힘을 방지하기 위해 NaOH trap과 water trap를 설치하였으며, heated long path gas cell 또는 10 cm gas cell을 장착한 FT-IR (Agilent 640-IR)을 이용하여 반응 전과 반응 후에 얻어지는 반응물과 생성물을 분석하였다. Water trap과 FT-IR의 사이에는 -20℃까지 냉각이 가능한 cold trap을 설치하여, FT-IR로 유입되는 산성가스와 수분의 양을 최소화하였다.

촉매 성능평가를 위한 고정층 반응기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 촉매의 기본 성능평가 시 시험가스는 희석가스로 N₂를 이용하여 SF₆ 0.1%, H₂O 5%로 하였으며, 공간속도 6,000 ml/g_{cat} · hr에서 수행하였다.

2.3. 촉매 특성 분석

제조된 시험 촉매에 대하여 반응 전 · 후 촉매의 조성분석을 위해 X-Ray Fluorescence Spectro-meter (SHIMADZU, XRF-1700) 분석을 수행하였으며, 반응 전 · 후 촉매의 결정성 변화를 확인하기 위해 X-Ray Diffractometer(PHILIPS, X'Pert-MPD System) 분석을 수행하였다. 촉매의 비표면적을 측정하기 위해 질소 흡착 실험을 수행하였으며, 측정 전 시료를 고순도 He

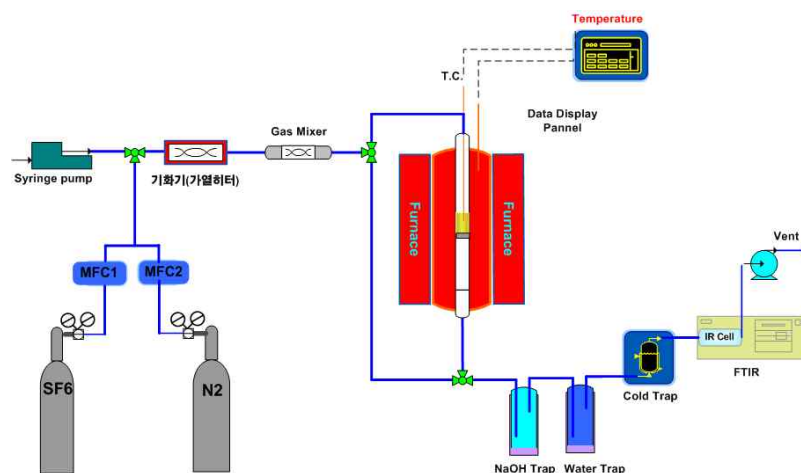


Fig. 1. Schematic diagram of reaction apparatus.

의 흐름 하에서 200℃에서 2시간 이상 전처리 후 질소 흡착으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SF₆ 전환율 평가 결과

SF₆의 촉매분해 반응에서 가수분해 반응이 깁스의 자유에너지 차이가 높은 음의 값을 가지므로 자발적인 반응이 일어난다. 제조 촉매 중 Ni 10 wt% 첨가 촉매를 이용하여 수분량 변화에 따른 SF₆ 전환율을 평가하였다. 실험은 SF₆ 0.1%, H₂O 5%, 공간속도 6,000 ml/g_{cat} · hr, 촉매 반응부 온도 700℃에서 수분량 0%, 1%, 5%, 10% 조건에서 수행하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. SF₆의 가수분해 반응은 화학양론적인 water vapor/SF₆의 몰비가 3인 반응이나 수분 공급량이 증가함에 따라 SF₆의 전환율이 높게 나타났으며, 5%이상의 수분 공급에서 SF₆ 전환율이 일정하게 유지되었다.

Ni의 첨가량이 질량비로 0 ~ 10 wt%가 첨가된 촉매의 SF₆ 전환율을 Fig. 3에 나타내었다. SF₆ 0.1%, H₂O 5%, 공간속도 6,000 ml/g_{cat} · hr, 촉매 반응부 온도 700℃에서 수행한 실험 결과 Ni의 첨가량이 증가함에 따라 SF₆의 전환율이 증가함을 알 수 있으며, Ni의 첨가량이 6 wt%와 10 wt%일 때 97%이상의 전환율을 나타내었다. Ni를 첨가하지 않은 BaMnAl₁₁O₁₉ 헥사알루미늄네이트 전구체 촉매의 경우 상대적으로 촉

매의 활성이 낮음을 알 수 있었다.

Ni의 첨가량이 0 wt%, 6 wt%, 10 wt% 촉매를 이용하여 반응 온도에 따른 SF₆의 전환율을 평가하였다. SF₆ 0.1%, H₂O 5%, 공간속도 6,000 ml/g_{cat} · hr 조건에서 촉매층의 온도 변화에 따른 전환율을 평가하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Ni의 첨가량에 관계없이 600℃이하의 온도에서는 낮은 SF₆ 전환율을 나타내었으며, 촉매 간 전환율의 편차도 크지 않았다. Ni 첨가 촉매의 경우 650℃이상의 온도에서 SF₆의 전환율의 증가가 뚜렷하게 나타났으며, 상대적으로 Ni 첨가량 6 wt% 촉매의 활성이 10 wt% 촉매보다 우수하였다.

SF₆를 포함하는 PFCs 처리에 촉매 분해의 적용 시 가장 중요한 인자 중의 하나는 촉매의 내구성능이다. 상업공정에 사용할 촉매는 촉매의 활성과 선택성이 우수하면서도, 활성저하가 느려 촉매 수명이 충분히 길어야 하므로 제조한 촉매의 활성과 선택도가 목표치를 충족하여도 충분한 시간 동안 촉매로서 성능이 유지되는지 여부를 확인해야 한다(Jeon과 Seo, 2002). 촉매의 내구성능 증진을 위해 많은 연구자들은 다양한 조촉매 성분을 첨가하거나 산처리 방법을 적용하였으며, 내구성능 평가 전·후의 촉매의 활성 평가와 분석을 통해 촉매 활성 변화 및 물리·화학적 특성 변화를 관찰하였다(Brown 등, 2001; El-Bahy 등, 2003, 2004).

Fig. 5는 Ni를 첨가하지 않은 BaMnAl₁₁O₁₉ 헥사알

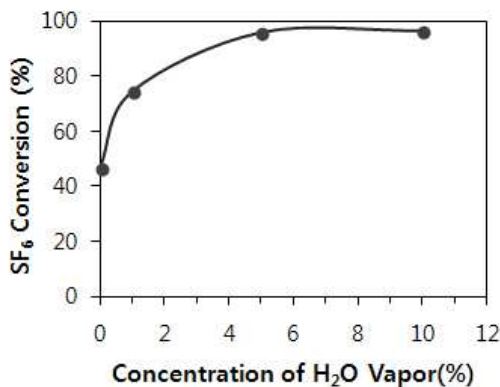


Fig. 2. Effect of H₂O vapor on SF₆ conversion (SF₆ 0.1%, SV 6,000 ml/g_{cat} · hr, 700℃).

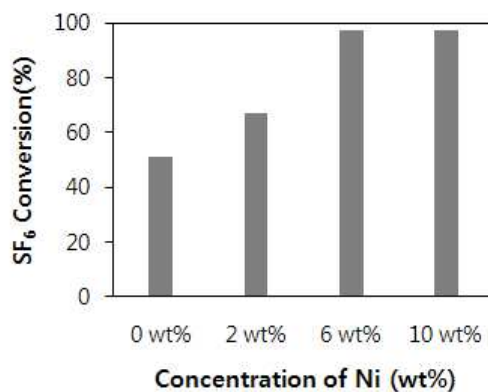


Fig. 3. Effect of Ni loading on SF₆ conversion (SF₆ 0.1%, SV 6,000 ml/g_{cat} · hr, 700℃).

루미네이트 전구체 촉매(0 wt% 촉매)와 Ni를 6 wt% 첨가한 촉매(6 wt% 촉매)의 내구성능 평가 결과를 나타낸다. 내구성능 평가는 SF₆ 0.5%, H₂O 7.5%, 공간속도 6,000 ml/g_{cat} · hr, 촉매 반응부 온도 700°C에서 48시간 동안 연속적으로 수행하였다. 공정에 따라 차이는 있으나 반도체 공정에서 배출되는 SF₆의 농도는 0.1% 수준이며, 전처리와 전자빔 처리 후 촉매 공정으로 유입되는 SF₆ 가스의 농도는 0.02 ~ 0.03%로 예상되나, 단 기간의 내구성능 평가를 위해 높은 농도의 SF₆를 주입하였으며, 공간속도도 일반적인 반도체 공정에서 SF₆ 촉매 처리 시보다 높은 조건에서 수행하였다. 두 촉매 모두 48시간 동안 수행한 내구성능 평가에서 급격한 성능저하는 관찰할 수 없었으며, 보다 정

확한 내구성능 전·후의 촉매 활성 변화를 비교하기 위해 내구성능 평가 후 촉매를 SF₆ 0.1%, H₂O 5%, 공간속도 6,000 ml/g_{cat} · hr 조건에서 온도변화에 따른 촉매 활성 평가를 수행하였으며, 동일 사양의 fresh 촉매를 이용하여 동일 조건에서 활성 평가를 수행하고 그 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다.

0 wt% 촉매의 경우 모든 온도 조건에서 fresh 촉매에 비해 48시간 내구성능 평가를 거친 촉매의 촉매 활성이 감소하였음을 알 수 있으나, 6 wt% 촉매의 경우 모든 온도 조건에서 48시간 내구성능 평가 후 촉매의 활성이 증가하였다. Aging 후 촉매의 활성 증가는 자동차용 촉매에서는 일반적으로 관찰되는 현상이나 SF₆ 처리용 촉매에서는 그 예가 드물다. Kashiwagi 등

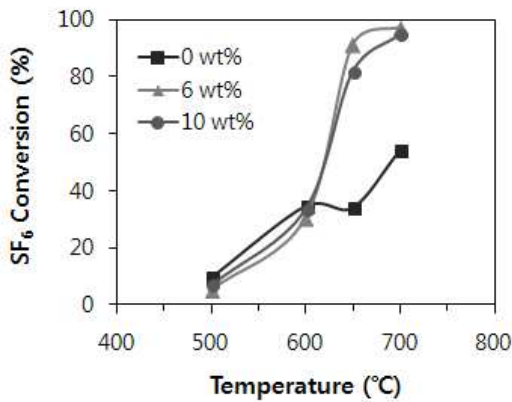


Fig. 4. Effect of reaction temperature on SF₆ conversion (SF₆ 0.1%, SV 6,000 ml/g_{cat} · hr).

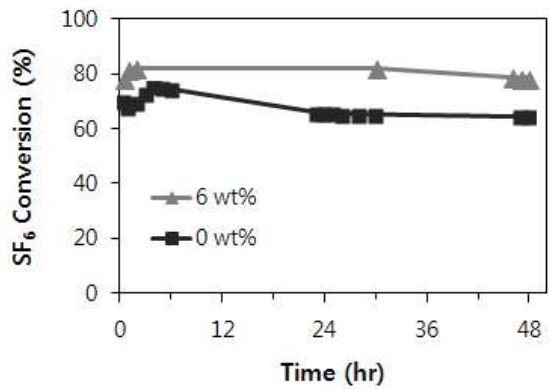


Fig. 5. SF₆ conversion as a function of time (SF₆ 0.5%, H₂O 7.5%, SV 6,000 ml/g_{cat} · hr, 700°C).

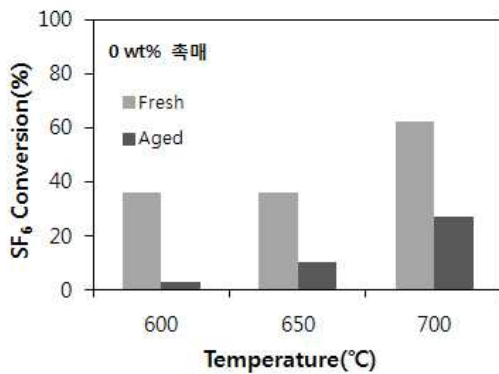


Fig. 6. SF₆ conversion of fresh and aged 0 wt% catalyst (SF₆ 0.1%, SV 6,000 ml/g_{cat} · hr).

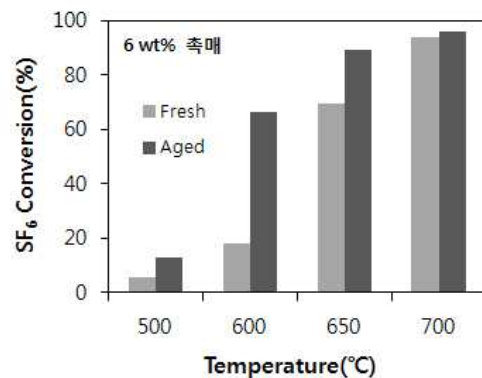


Fig. 7. SF₆ conversion of fresh and aged 6 wt% catalyst (SF₆ 0.1%, SV 6,000 ml/g_{cat} · hr).

(2009b)은 $Zr_3(PO_4)_4$ 촉매와 $AlPO_4$ 촉매를 이용한 SF_6 처리 연구에서 $Zr_3(PO_4)_4$ 촉매의 경우 성능평가 횟수의 증가에 따라 촉매의 활성이 감소함을 나타내나, $AlPO_4$ 촉매의 경우 1회 실험 시보다 2회 실험 시 촉매 활성이 증가함을 나타내었다. 그러나 이 경우는 실험 오차범위 내의 매우 낮은 증가를 나타내었다. 본 연구에서는 $600^\circ C$ 조건에서 내구성능 후 촉매 활성이 3배 이상 증가하였으며, 이는 실험 오차범위를 넘어서는 수치이며, 반복실험을 통해 확인을 하였으나 동일한 경향을 나타내었다. 향후 더욱 장기간 동안의 내구성능 평가와 활성 실험을 통해 aging 후 촉매 활성 변화의 관찰이 필요할 것으로 예상되나, Ni의 첨가에 따른 내구성능 개선 가능성을 평가하기 위해 동일조건에서 수행한 내구성능 평가에선 Ni를 첨가하지 않은 $BaMnAl_{11}O_{19}$ 핵사알루미늄네이트 전구체 촉매(0 wt% 촉매)보다 Ni를 6 wt% 첨가한 촉매(6 wt% 촉매)가 내구성능이 우수함을 나타내었다.

3.2. 촉매 특성 분석 결과

Table 1은 Ni의 첨가량이 0 wt%, 6 wt% 촉매를 이용하여 48시간 내구성능 평가 전·후의 촉매 비표면적(BET surface area)을 나타낸다. 0 wt% 촉매의 경우 내구성능 평가 전인 fresh 상태에서 $138.0\text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 나타내며, 48시간 내구성능 평가 후 비표면적이 $11.5\text{ m}^2/\text{g}$ 로 감소하였으며, 6 wt% 촉매는 내구성능 평가 전·후 각각 $160.3\text{ m}^2/\text{g}$, $51.6\text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을

Table 1. BET surface area of fresh and aged catalyst

Catalyst	BET Surface area(m^2/g)		Ratio of reduction(%)
	Fresh	Aged	
0wt% Catalyst	138.0	11.5	91.7
6wt% Catalyst	160.3	51.6	67.8

나타내었다. 알루미늄 촉매에 Ni 등의 금속을 함침 시 함침하는 금속의 양이 증가할수록 비표면적이 감소하는 것이 일반적이나 본 연구에서는 fresh 상태에서 0 wt% 촉매보다 6 wt% 촉매의 비표면적이 높게 나타났다. 본 연구에서 제조한 6 wt% 촉매는 0 wt% 촉매를 제조 후 Ni를 함침시킨 촉매가 아니라 촉매의 합성 단계에서부터 Ni를 첨가하여 제조하였다. 즉, 6 wt% 촉매는 0 wt% 촉매와 다른 종류의 알루미늄이므로 비표면적에서 기존 금속담지 촉매의 경향을 따르지 않는다. 6 wt% 촉매의 비표면적이 0 wt% 촉매보다 높은 이유는 Fig. 8와 Fig. 9의 XRD 분석결과에서 나타난 촉매의 주성분 차에 의한 것으로 여겨진다. 48시간 내구성능 평가 후 촉매의 비표면적 감소율은 6 wt% 촉매가 67.8%의 감소율을 나타내었으나, 0 wt% 촉매는 91.7%의 감소율을 나타내었다. 이는 Zn과 Ni를 담지한 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 의한 CF_4 처리 실험에서 Zn과 Ni의 담지에 의해 반응 후 촉매의 비표면적 감소율이 저하된 Xu 등(2007)의 결과와 동일하다. Kashiwagi 등(2009a)은 $AlPO_4$ 촉매에 희토류 금속을 첨가한 촉매를 이용한 SF_6 처리 실험에서 반응 전·후의 촉매 비

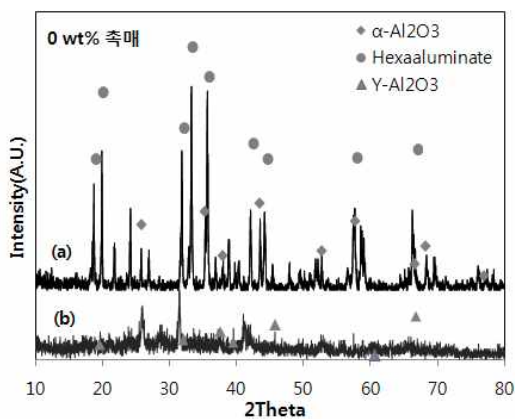


Fig. 8. XRD patterns of 0 wt% catalyst calcined at $650^\circ C$ and $1200^\circ C$ (a: $1200^\circ C$, b: $650^\circ C$).

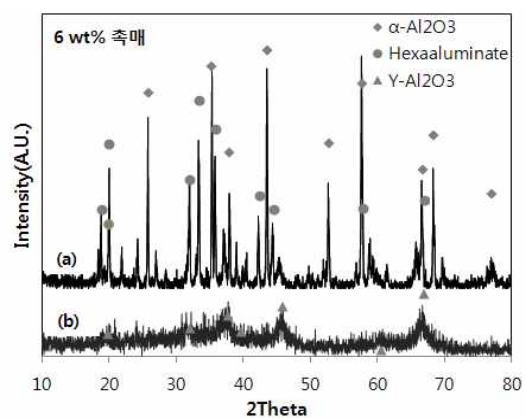


Fig. 9. XRD patterns of 6 wt% catalyst calcined at $650^\circ C$ and $1200^\circ C$ (a: $1200^\circ C$, b: $650^\circ C$).

표면적과 비표면적 감소율은 SF₆ 처리효율과 상관관계가 없음을 나타내었다. 그러나 본 연구에서 Fig. 6와 Fig. 7에 나타난 내구성능 평가 후 촉매의 활성화에서 비표면적 감소율이 큰 0 wt% 촉매는 내구성능 평가 후 급격한 활성저하가 발생하나 상대적으로 내구성능 평가 후의 비표면적이 높은 6 wt% 촉매의 경우 활성이 증가한 결과를 나타내었다.

헥사알루미늄네이트 결정은 1000°C 이상의 고온에서 결정이 생성되기 시작한다고 알려져 있다 (Sohn과 Woo, 2007). 제조한 촉매의 헥사알루미늄네이트 결정의 생성을 확인하기 위해 Ni의 첨가량이 0 wt%, 6 wt% 촉매를 각각 650°C, 1200°C 온도에서 6시간 소성 후 XRD 패턴을 분석하였다. Fig. 8은 Ni를 첨가하지 않은 BaMnAl₁₁O₁₉ 헥사알루미늄네이트 전구체 촉매의 XRD 패턴을 나타낸다. 650°C로 소성한 시료에선 헥사알루미늄네이트 결정은 아직 생성되지 않았으며, 1200°C로 소성한 촉매에서 헥사알루미늄네이트의 전형적인 회절선 피크를 나타내었으며, 일부 α(알파) 상으로 상전이된 알루미늄을 관찰할 수 있었다. Fig. 9는 Ni를 6 wt% 첨가한 촉매의 XRD 패턴으로 650°C로 소성한 시료에선 γ(감마)상의 알루미늄이 관찰되며, 1200°C로 소성한 촉매에선 α-Al₂O₃와 헥사알루미늄네이트의 피크가 관찰된다. XRD 분석결과 0 wt% 첨가 촉매의 경우 헥사알루미늄네이트 전구체 촉매를 주성분으로 하고 일부 비결정성의 알루미늄이 포함된 것으로 확인되었으며, 6 wt% 첨가 촉매의 경우 헥사알루미늄네이트 전구체 촉매와 γ-Al₂O₃가 공존하는 것으로 확인되었다.

촉매 내구성능 평가 전·후 촉매의 구조적 변화를 조사하기 위하여 48시간 내구성능 평가를 거친 촉매의 XRD 분석 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 0 wt% 첨가 촉매와 6 wt% 첨가 촉매의 내구성능 평가 후 XRD 패턴에서 두 촉매 모두 α-Al₂O₃의 생성이 확인되었으며, BaSO₄로 예상되는 피크가 관찰되었다. 6 wt% 첨가 촉매에 비해 0 wt% 첨가 촉매가 내구성능 평가 후 결정성이 증가하였으며, 내구성능 평가 후 6 wt% 첨가 촉매에서도 α-Al₂O₃의 peak가 관찰되나 γ-Al₂O₃의 피크를 유지하고 있음을 확인하였다.

Table 2는 1200°C 소성 촉매와 48시간 내구성능 평가 후 촉매의 α-Al₂O₃의 최대 피크(2θ=43) 강도(intensity)

를 나타내었다. 1200°C 소성 후 α-Al₂O₃의 최대 피크 강도는 6 wt% 촉매가 높게 나타나는 반면, SF₆ 처리를 통한 내구성능 평가 후 촉매의 α-Al₂O₃ 최대 피크 강도는 6 wt% 촉매가 낮게 나타났다. 이는 6 wt% 촉매가 0 wt% 촉매에 비해 SF₆ 처리 시 촉매의 안정성이 높은 것을 나타내며 이를 통해 SF₆ 가스 처리 시 6 wt% 촉매의 내구성이 0 wt% 촉매보다 우수할 것으로 여겨진다.

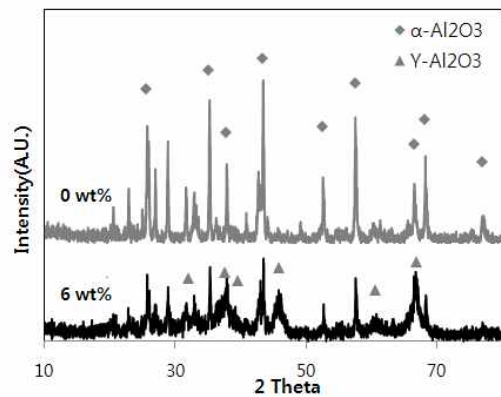


Fig. 10. XRD patterns of aged catalyst (Aged condition : SF₆ 0.5%, H₂O 7.5%, SV 6,000m³/g_{cat} · hr, 700°C).

Table 2. XRD results for 0 wt% and 6 wt% catalyst

Catalyst	Peak height of Maximum intense peak(2θ=43)	
	1200°C Calcined	48hr Aged
0 wt% Catalyst	41	132
6 wt% Catalyst	128	67

4. 결론

본 연구에서는 반도체 공정에서 배출되는 온실가스인 SF₆의 고효율 및 대용량 처리를 위한 친환경 통합 하이브리드 시스템의 개발을 위한 기초단계 연구로서, 촉매 활성화와 내구성이 뛰어난 촉매를 개발하기 위한 연구를 수행하였다. 침전법을 이용하여 헥사알루미늄네이트 전구체와 헥사알루미늄네이트 전구체 촉매에 Ni가 치환된 촉매를 제조하였으며, 모의가스를 이용한 SF₆ 처리 실험과 촉매의 특성 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ni의 첨가량이 질량비로 0, 2, 6, 10 wt%가 첨가된 촉매의 SF₆ 전환율 실험에서 Ni의 첨가량이 증가함에 따라 SF₆의 전환율이 증가함을 알 수 있으며, Ni를 첨가하지 않은 BaMnAl₁₁O₁₉ 헥사알루미늄네이트 전구체 촉매의 경우 상대적으로 촉매의 활성이 낮음을 알 수 있었다.

2) 반응 온도에 따른 SF₆의 전환율 평가에서 Ni의 첨가량에 관계없이 600 °C이하의 온도에서는 낮은 SF₆ 전환율을 나타내었으며, Ni 첨가 촉매의 경우 650 °C 이상의 온도에서 높은 SF₆ 전환율을 나타내었다. 상대적으로 Ni 첨가량 6 wt% 촉매의 활성이 10 wt% 촉매보다 우수하였으며, 이는 최적의 Ni 첨가량이 존재함을 의미한다.

3) Ni의 첨가에 따른 내구성능 개선 가능성을 평가하기 위해 동일조건에서 수행한 내구성능 평가에서 Ni를 첨가하지 않은 BaMnAl₁₁O₁₉ 헥사알루미늄네이트 전구체 촉매(0 wt% 촉매)보다 Ni를 6 wt% 첨가한 촉매(6 wt% 촉매)가 내구성능이 우수함을 나타내었다.

4) Ni 0 wt%, 6 wt% 첨가 촉매의 650 °C, 1200 °C 소성 후 XRD 분석 결과, 0 wt% 첨가 촉매의 경우 헥사알루미늄네이트 전구체 촉매를 주성분으로 하고 일부 비결정성의 알루미늄이 포함된 것으로 확인되었으며, 6 wt% 첨가 촉매의 경우 헥사알루미늄네이트 전구체 촉매와 γ-Al₂O₃가 공존하는 것으로 확인되었다.

5) 내구성능 평가 전·후 촉매의 비표면적 분석에서 Ni 6 wt% 촉매가 0 wt% 촉매보다 비표면적 감소율이 낮게 나타났으며, 0 wt% 첨가 촉매와 6 wt% 첨가 촉매의 내구성능 평가 후 XRD 패턴에서 두 촉매 모두 α-Al₂O₃의 생성이 확인되었으나 α-Al₂O₃의 최대 피크 강도는 6 wt% 촉매가 낮게 나타났으며 6 wt% 첨가 촉매의 경우 내구성능 평가 후에도 γ-Al₂O₃의 피크를 유지하였다.

6) 헥사알루미늄네이트 전구체 촉매와 Ni 첨가 촉매의 활성 및 특성 분석 결과 헥사알루미늄네이트 전구체에 Ni를 첨가한 촉매가 촉매 활성과 내구성능이 우수하였으며, 촉매의 개선 및 최적화를 통해 SF₆ 처리 촉매로 적용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부에서 시행하는 차세대 에코이노베이션 기술개발사업의 일환으로 한국환경산업기술원의 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- Baek, Y. S., Kim, H. J., 1995, Synthesis of barium hexaaluminate by sol-gel method, *Journal of Korean Association of Crystal Growth*, 5(2), 142-151.
- Brown, R. S., Rossin, J. A., Aitchison, K., 2001, Catalytic technology for PFC emissions control, *Solid State Technology*, 44(7), 189-200.
- El-Bahy, Z. M., Ohnishi, R., Ichikawa, M., 2003, Hydrolysis of CF₄ over alumina-based binary metal oxide catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, 81-91.
- El-Bahy, Z. M., Ohnishi, R., Ichikawa, M., 2004, Hydrolytic decomposition of CF₄ over alumina-based binary metal oxide catalysts: high catalytic activity of gallia-alumina catalyst, *Catalysis Today*, 90, 283-290.
- Jeon, H. J., Seo, G., 2002, *The catalyst outline*, 4th ed., Hanrimwom Inc., 471-475.
- Kanno, S., Ikeda, S., Yasuta, G., Method for the decomposition treatment of fluorine containing compounds, catalysts and apparatus for the decomposition treatment, *KR Patent 10-2006-0086896*.
- Kanno, S., Honji, A., Yamashita, H., Method and apparatus for disposing of fluorine containing compound by decomposition, *KR Patent 10-0450853*.
- Kashiwagi, D., Takai, A., Takubo, T., Yamada, H., Inoue, T., Nagaoka, K., Takita, Y., 2009a, Catalytic activity of rare earth phosphates for SF₆ decomposition and promotion effects of rare earths added into AlPO₄, *Journal of Colloid and Interface Science*, 332, 136-144.
- Kashiwagi, D., Takai, A., Takubo, T., Nagaoka, K., Inoue, T., Takita, Y., 2009b, Metal phosphate catalysts effective for degradation of sulfur hexafluoride, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48(2), 632-640.
- Lee, S. H., Park, N. K., Yoon, S. H., Chang, W. C., Lee, T. J., 2009, Catalytic decomposition of SF₆ by hydrolysis and oxidation over γ-Al₂O₃, *Clean technology*,

- 15(4), 273-279.
- Park, Y. K., Jeon, J. Y., Kim, H. Y., Catalyst for decomposition of perfluoro compound in waste gas and method of decomposition with thereof, KR Patent 10-0461758.
- Park, Y. K., Jeon, J. Y., Kim, H. Y., 2004, Waste gas treatment system for semiconductor process, Korea research institute of chemical technology, 13-19.
- Sohn, J. M., Woo, S. I., 2007, A study on physical properties and catalytic combustion of methane of Sr hexaaluminate prepared using 1-butanol and ethylene glycol, Korean Chem. Eng. Res., 45(3), 209-214.
- Tsai, W. T., Chen, H. P., Hsien, W. Y., 2002, A review of uses, environmental hazards and recovery/recycle technologies of perfluorocarbons (PFCs) emissions from the semiconductor manufacturing processes, Journal of Loss Prevention in the Process Industries 15, 65-75.
- Xu, X. F., Jeon, J. Y., Choi, M. H., Kim, H. Y., Choi, W. C., Park, Y. K., 2007, The modification and stability of γ -Al₂O₃ based catalysts for hydrolytic decomposition of CF₄, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 266, 131-138.
- Yoo, D. H., Park, G. S., Park, C. S., 2004, Forecasting future greenhouse gas emissions in the industrial process sectors, Korea energy economics institute, 12.