



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월04일
(11) 등록번호 10-1325211
(24) 등록일자 2013년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/46 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)
B01J 27/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0116403
(22) 출원일자 2011년11월09일
심사청구일자 2011년11월09일
(65) 공개번호 10-2013-0051191
(43) 공개일자 2013년05월20일
(56) 선행기술조사문헌
JP2011110477 A
KR1020040024775 A
JP10286438 A

(73) 특허권자
주식회사 에코프로
충청북도 청원군 오창읍 양청송대길 116, 오창과
학단지내
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
최원춘
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 210동 1202호
(전민동, 엑스포아파트)
박용기
대전광역시 유성구 어은로 57, 119동 302호 (어은
동, 한빛아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 10 항

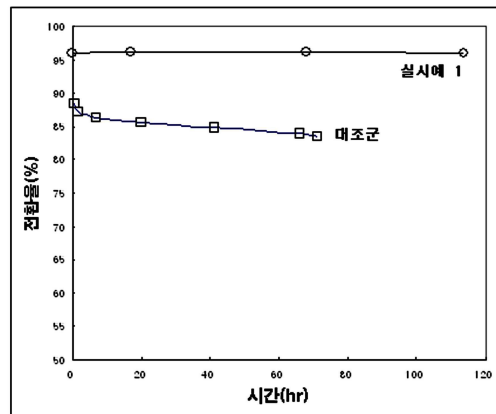
심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **할로젠족 산성가스가 함유된 과불화 화합물 분해용 촉매 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 할로젠족 산성가스가 함유된 과불화 화합물 분해용 촉매 및 이의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 의 한 과불화 화합물 분해용 Ru-P-Al 삼성분 촉매는 할로젠족 산성가스를 함유하는 과불화 화합물을 분해제거함에 있어 우수한 분해 효과 및 내구성을 나타내므로 반도체 제조 산업에서부터 LCD 공정 현장에 이르기까지 과불화 화합물의 세정제, 에칭제 및 용매 등을 분해하는 목적으로 사용될 수 있고, 또한, F₂, Cl₂, Br₂ 등과 같은 할로젠 족 산성 가스를 사용하는 공정에서 배출되는 과불화 화합물을 분해 제거하는데 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

강나영

충청남도 예산군 고덕면 대천리 3구 33-1

조민휘

충청북도 청주시 분평동 주공 4단지 1008호

조성중

서울특별시 중랑구 신내로 128, 9동 607호 (신내동, 동성아파트)

조성호

대전광역시 유성구 송강 그린 아파트 309-1304

윤성진

서울특별시 영등포구 신길 6동 4497번지 보라매 위브아파트 101-605

손용주

부산광역시 사하구 괴정 4동 1214-20

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2010201010109A-21-1-000
부처명	지식경제부
연구사업명	에너지자원기술개발사업
연구과제명	저농도 폐 PFCs 농축 및 대형 Scruber 개발(1)
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2010.10.01 ~ 2011.09.30

특허청구의 범위

청구항 1

알루미늄 산화물 주축매 및 상기 주축매 표면에 담지되는 조축매로서, 알루미늄 산화물 주축매 1 중량에 대해 0.05-0.3 중량부의 루테늄(Ru) 및 1.0-5.0 중량부의 인(P)을 포함하는 Ru-P-Al 삼성분계 과불화 화합물 분해용 축매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알루미늄 산화물은 감마-알루미나(γ -Al₂O₃), 감마-일수화보헤마이트(γ -AlO(OH)), 감마-삼수화알루미나(γ -Al(OH)₃), 델타-알루미나(δ -Al₂O₃), 델타-일수화 보헤마이트(δ -AlO(OH)), 델타-삼수화 알루미나(δ -Al(OH)₃), 에타-알루미나(η -Al₂O₃), 에타-일수화 보헤마이트(η -AlO(OH)) 및 에타-삼수화 알루미나(η -Al(OH)₃)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 과불화 화합물 분해용 축매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 과불화 화합물 분해용 축매는 할로겐족 산성가스가 함유된 공정에서의 과불화 화합물을 분해하는 것을 특징으로 하는 과불화 화합물 분해용 축매.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 공정은 반도체 제조공정 또는 LCD 제조공정인 것을 특징으로 하는 과불화 화합물 분해용 축매.

청구항 5

알루미늄 산화물 1 중량대비 0.05-0.3 중량부의 루테늄을 포함하는 화합물과; 알루미늄 산화물 1 중량대비 1.0-5.0 중량부의 인(P)을 포함하는 화합물을 증류수에 녹여, 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 제조된 전구체 용액을 이용하여 루테늄 및 인을 알루미늄 산화물에 담지시키는 단계(단계 2)를 포함하는 제1항의 과불화 화합물 분해용 축매의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 단계 2의 담지는 단계 1에서 제조된 전구체 용액을 알루미늄 산화물 위에 분무 건조시켜 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 단계 2의 담지는 단계 1에서 제조된 전구체 용액에 알루미늄 산화물을 첨가한 후, 상온에서 1차 건조, 100 °C 이상에서 2차 건조 및 400-600 °C 공기 분위기 하에서 소성하여 3차 건조시켜 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 루테튬을 포함하는 화합물은 루테튬 아세틸아세테이트($\text{Ru}(\text{acac})_3$), 루테튬클로라이드(RuCl_3), 루테튬아이오다이드(RuI_3), 루테튬나이트로실나이트레이트($\text{Ru}(\text{NO}_3)\text{NO}$) 및 루테튬옥사이드($\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 인을 포함하는 화합물은 디암모늄하이드로포스페이트($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), 암모늄디하이드로포스페이트($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 및 인산(H_3PO_4)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 알루미늄 산화물은 감마-알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 감마-일수화보헤마이트($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), 감마-삼수화알루미나($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), 델타-알루미나($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$), 델타-일수화 보헤마이트($\delta\text{-AlO}(\text{OH})$), 델타-삼수화 알루미나($\delta\text{-Al}(\text{OH})_3$), 에타-알루미나($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$), 에타-일수화 보헤마이트($\eta\text{-AlO}(\text{OH})$) 및 에타-삼수화 알루미나($\eta\text{-Al}(\text{OH})_3$)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 할로겐족 산성가스가 함유된 과불화 화합물 분해용 촉매 및 이의 제조방법을 제공한다.

배경기술

[0002] 지구 온난화에 대한 우려가 높아짐에 따라 지구 온난화 현상을 유발시키는 물질의 발생을 억제하는 기술 및 발생된 물질을 처리하는데 필요한 효율적인 기술의 필요성이 요구되고 있다. 특히, 반도체 산업에 국한되어 배출되는 과불화 화합물은 CVD 공정 및 에칭 공정에서 주로 사용되며 매우 안정한 화합물로서 인체에는 무해하나, 분해되는 시간이 1,000-10,000년 이상 걸리므로 지구상에 잔존하는 시간이 길기 때문에 처리 및 저감 기술의 개발이 꼭 필요한 실정이다.

[0003] 이에, 1999년 세계반도체회의(WFC)에서 세계 각국은 PFC의 배출량 감축을 위한 엄격한 기준을 설정하였고, 특히, 일본에서는 반도체 관련 업계가 참가하여 과불화 화합물의 대체가스 개발 및 회수와 처리에 관한 국가적 프로젝트를 진행해 왔다.

[0004] 과불화 화합물의 처리방법으로는 산화법, 플라즈마 분해법, 약제 처리법, 흡착 제거법, 저온 냉동법, 촉매 산화법 등이 있다.

[0005] 이 중, 산화법은 고온에서 전기에너지로 연소시켜 분해하는 방법으로 가장 손쉽게 사용할 수 있는 방법이나, 전기에너지 소모가 많고, 과불화 화합물의 분해 후, 부산물의 처리 장치가 별도로 필요하게 되어, 장치가 복잡하게 되는 문제점이 있다.

[0006] 또한, 플라즈마 분해법은 강력한 에너지인 플라즈마를 사용해서 분해하는 방법으로 거의 모든 난분해성 물질을 분해할 수 있는 장점이 있으나, 유입되는 기체의 양이 많을 경우 처리가 어렵다는 단점이 있고, 또한, 플라즈마 배기가스에 의한 파우더 생성 등으로 장치의 유지 보수가 어려운 단점이 있다.

[0007] 나아가, 약제처리법은 과불화 화합물을 화학약품과 반응시켜 반응생성물을 폐기물 처리하는 방법으로 과불화 화합물의 분해 후에 발생하는 부산물이 화학약품과 반응하여 배출가스가 전혀 없다는 장점이 있으나, 약제 소모가 많기 때문에 주기적으로 약제를 교체해야 하는 경제적인 문제점이 있다.

[0008] 또한, 촉매 산화법은 고온반응을 촉매를 사용하여 반응온도를 낮추고, 산화효율을 높혀 과불화 화합물을 분해시

키는 방법으로, 산화법과 원리는 유사하나, 산화온도를 낮추는 장점이 있고, 낮은 온도에서 산화반응이 일어남으로써 에너지 사용을 절감할 수 있는 장점이 있으나, 반응 후에 생성되는 HF, F₂ 등의 할로겐 화합물들이 촉매의 성능을 급격히 저하시키기 때문에 촉매를 주기적으로 교체해야 하는 문제점이 있어, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 할로겐 화합물에 의하여 비활성화된 촉매를 수증기와 접촉시켜 원래의 촉매상태로 되돌리는 것과 촉매 표면에 피막을 형성시키는 등 다양한 연구가 진행되었다.

[0009] 종래 일본특허공개 평11-70332 및 평10-46824에서는 알루미늄 산화물 내부에 Zn, Ni, Ti, Fe 등과 같은 여러가지 전이금속을 적어도 한 가지 이상을 포함하는 금속성분과 알루미늄의 복합 산화물 형태로 촉매를 제조하여 과불화 화합물을 분해할 수 있음을 개시하고 있고, 미국특허 제6,023,007호 및 제6,162,957호에서는 다양한 종류의 금속포스페이트 촉매가 과불화 화합물을 분해하는 촉매로 사용될 수 있음을 개시하고 있다. 그러나, 상기와 같이 금속 성분이 별도로 첨가된 다성분 복합산화물 형태의 알루미늄포스페이트는 제조 과정이 복잡할 뿐만 아니라 경제성 면에서도 불리하며 장기간의 사용 가능성도 불투명하여 오랜시간 촉매 활성이 유지될 수 있는 내구성을 지닌 촉매를 간단하고, 경제적으로 제조할 수 있는 방법의 개발이 여전히 요구되고 있는 상황이다.

[0010] 이에, 본 발명자들은 반도체 제조 또는 LCD 제조 공정에서 사용된 후, 부산물로 산성 기체인 할로겐 화합물이 포함된 과불화 화합물을 완전히 분해할 수 있는 효과가 있고, 내구성이 우수하여 오랜시간 촉매 활성이 유지될 수 있는 과불화 화합물 분해용 촉매를 제조함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 과불화 화합물 분해용 촉매를 제공하는 데 있다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 과불화 화합물 분해용 촉매의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은

[0014] 알루미늄 산화물 주촉매 및 상기 주촉매 표면에 담지되는 조촉매로서, 알루미늄 산화물 주촉매 1 중량에 대해 0.05-0.3 중량부의 루테튬(Ru) 및 1.0-5.0 중량부의 인(P)을 포함하는 Ru-P-Al 삼성분계 과불화 화합물 분해용 촉매를 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은

[0016] 알루미늄 산화물 중량대비 0.05-0.3 중량부의 루테튬을 포함하는 화합물과; 알루미늄 산화물 중량대비 1.0-5.0 중량부의 인(P)을 포함하는 화합물을 증류수에 녹여, 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0017] 상기 단계 1에서 제조된 전구체 용액을 이용하여 루테튬 및 인을 알루미늄 산화물에 담지시키는 단계(단계 2)를 포함하는 상기 과불화 화합물 분해용 촉매의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 의한 과불화 화합물 분해용 Ru-P-Al 삼성분 촉매는 할로겐족 산성가스를 함유하는 과불화 화합물을 분해제거함에 있어 우수한 분해 효과 및 내구성을 나타내므로 반도체 제조 산업에서부터 LCD 공정 현장에 이르기까지 과불화 화합물의 세정제, 에칭제 및 용매 등을 분해하는 목적으로 사용될 수 있고, 또한, F₂, Cl₂, Br₂ 등과 같은 할로겐족 산성 가스를 사용하는 공정에서 배출되는 과불화 화합물을 분해 제거하는데 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 촉매의 종류에 따른 과불화 화합물 제거율을 비교한 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예 3의 시간에 따른 과불화 화합물의 제거율을 비교한 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 반응기 내 염소 농도에 따른 과불화 화합물의 제거율을 비교한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0021] 본 발명은 알루미늄 산화물 주촉매 및 상기 주촉매 표면에 담지되는 조촉매로서, 알루미늄 산화물 주촉매 1 중량에 대해 0.05-0.3 중량부의 루테튬(Ru) 및 1.0-5.0 중량부의 인(P)을 포함하는 Ru-P-Al 삼성분계 과불화 화합물 분해용 촉매를 제공한다.
- [0022] 상기 알루미늄 산화물은 감마-알루미나(γ -Al₂O₃), 감마-보헤마이트(γ -AlO(OH)), 감마-삼수화알루미나(Al(OH)₃), 델타-알루미나(δ -Al₂O₃), 델타-보헤마이트(δ -AlO(OH)), 델타-삼수화 알루미나(δ -Al(OH)₃), 에타-알루미나(η -Al₂O₃), 에타-보헤마이트(η -AlO(OH)), 에타-삼수화 알루미나(η -Al(OH)₃) 등으로 이루어지는 군으로부터 선택하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 감마-알루미나, 삼수화 알루미늄 또는 에타-보헤마이트를 사용할 수 있다.
- [0023] 이때, 비표면적이 20 m²/g 이상인 것을 사용하는 것이 높은 분해활성을 유지하는데 바람직하다.
- [0024] 또한, 상기 과불화 화합물은 할로젠족 산성가스가 함유된 과불화 화합물로서, F₂, Cl₂, Br₂ 등과 같은 할로젠족 가스 및 HF, HCl, HBr 등과 같은 할로젠족 산성가스를 1종 이상 함유하고 있는 CF₄, CHF₃, CH₂F₂, C₂F₄, C₂F₆, C₃F₆, C₃F₈, C₄F₈, C₄F₁₀, NF₃, SF₆ 등과 같은 화합물이다.
- [0025] 나아가, 상기 과불화 화합물 분해용 촉매는 할로젠족 산성가스가 함유된 공정, 특히, 반도체 제조공정 또는 LCD 제조공정에서 과불화 화합물을 분해하는데 사용될 수 있다.
- [0026] 본 발명에 의한 과불화 화합물 분해용 Ru-P-Al 삼성분 촉매는 할로젠족 산성가스를 함유하는 과불화 화합물을 분해제거함에 있어 우수한 분해 효과 및 내구성을 나타내므로 반도체 제조 산업에서부터 LCD 공정 현장에 이르기까지 사용되는 과불화 화합물의 세정제, 에칭제 및 용매 등을 분해하는 목적으로 사용될 수 있고, 또한, F₂, Cl₂, Br₂ 등과 같은 할로젠족 산성 가스를 사용하는 공정에서 배출되는 과불화 화합물을 분해 제거하는데 유용하게 사용될 수 있다(실험예 1 내지 4 참조).
- [0027] 나아가, 본 발명은
- [0028] 알루미늄 산화물 중량대비 0.05-0.3 중량부의 루테튬을 포함하는 화합물과; 알루미늄 산화물 중량대비 1.0-5.0 중량부의 인(P)을 포함하는 화합물을 증류수에 녹여, 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0029] 상기 단계 1에서 제조된 전구체 용액을 이용하여 루테튬 및 인을 알루미늄 산화물에 담지시키는 단계(단계 2)를 포함하는 상기 과불화 화합물 분해용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0030] 상기 단계 1은 알루미늄 산화물 위에 도포를 위한 루테튬 및 인을 전구체 용액을 제조하는 단계로, 구체적으로, 상기 전구체 용액은 알루미늄 산화물 중량대비 0.05-0.3 중량부의 루테튬을 포함하는 화합물과 1.0-5.0 중량부의 인을 포함하는 화합물을 증류수에 녹여 제조할 수 있다.

- [0031] 이때, 사용가능한 상기 루테튬을 포함하는 화합물은 루테튬 아세틸아세테이트($\text{Ru}(\text{acac})_3$), 루테튬클로라이드(RuCl_3), 루테튬아이오다이드(RuI_3), 루테튬나이트로실나이트레이트($\text{Ru}(\text{NO}_3)\text{NO}$) 및 루테튬옥사이드($\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있고, 바람직하게는 루테튬클로라이드(RuCl_3)를 사용할 수 있다.
- [0032] 이때, 상기 루테튬을 포함하는 화합물은 0.05-0.3 중량%를 사용하는 것이 바람직하고, 상기 범위를 벗어나는 경우, 루테튬을 포함하는 화합물이 0.05 중량% 미만으로 사용될 경우, 할로젠족 산성가스에 대한 저항성이 낮아지게 되는 문제점이 있고, 루테튬을 포함하는 화합물이 0.3 중량% 초과로 사용될 경우, 활성 성분을 고분산시키는 기술이 용이하지 않아 결과적으로 분해 활성이 낮아지는 문제점이 있다.
- [0033] 또한, 상기 인을 포함하는 화합물은 금속성분을 포함하지 않는 인을 포함하는 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 디암모늄하이드로포스페이트($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), 암모늄디하이드로포스페이트($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), 인산(H_3PO_4) 등을 사용할 수 있다.
- [0034] 이때, 인을 포함하는 화합물 1.0-5.0 중량%로 사용되는 것이 바람직하고, 상기 범위를 벗어나는 경우, 인을 포함하는 화합물 1.0 중량% 미만으로 사용되는 경우, 활성은 좋으나 안정성이 떨어져 촉매가 서서히 비활성화되는 문제점이 있고, 인을 포함하는 화합물 5.0 중량% 초과인 경우, 촉매 활성이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0035] 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 전구체 용액을 이용하여 루테튬 및 인을 알루미늄 산화물에 담지시키는 단계이다.
- [0036] 이때, 단계 2의 담지는 단계 1에서 제조된 전구체 용액을 알루미늄 산화물 위에 분무 건조시켜 수행하거나, 또는 단계 1에서 제조된 전구체 용액에 알루미늄 산화물을 첨가한 후, 40℃의 항온 항습조에서 1차 건조, 100℃ 이상에서 2차 건조 및 400-600℃ 공기 분위기 하에서 소성하여 3차 건조시켜 수행할 수 있다.
- [0037] 상기 알루미늄 산화물은 감마-알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 감마-보헤마이트($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), 감마-삼수화알루미나($\text{Al}(\text{OH})_3$), 델타-알루미나($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$), 델타-보헤마이트($\delta\text{-AlO}(\text{OH})$), 델타-삼수화알루미나($\delta\text{-Al}(\text{OH})_3$), 에타-알루미나($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$), 에타-보헤마이트($\eta\text{-AlO}(\text{OH})$), 에타-삼수화알루미나($\eta\text{-Al}(\text{OH})_3$) 등으로 이루어지는 군으로부터 선택하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 감마-알루미나, 삼수화알루미늄 또는 에타-보헤마이트를 사용할 수 있다.
- [0038] 이때, 비표면적이 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것을 사용하는 것이 높은 분해활성을 유지하는데 바람직하다.
- [0039] 또한, 상기 과불화 화합물은 할로젠족 산성가스가 함유된 과불화 화합물로서, F_2 , Cl_2 , Br_2 등과 같은 할로젠족 가스 및 HF , HCl , HBr 등과 같은 할로젠족 산성가스를 1종 이상 함유하고 있는 CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , C_2F_4 , C_2F_6 , C_3F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 , C_4F_{10} , NF_3 , SF_6 등과 같은 화합물이다.
- [0040] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.
- [0041] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0042] <실시예 1> 0.3% Ru-P/알루미늄 산화물의 제조
- [0043] H_3PO_4 (106 g)과 RuCl_3 (1.0 g)을 증류수 1290 g에 녹인 후, 상기 용액을 알루미늄 산화물(Al_2O_3)(1670 g)과 함께 교반기에 넣고 혼합하여 담지하고, 40℃의 항온 항습조에서 3일 동안 1차 건조, 100℃ 이상에서 2차 건조한 후 머플 가열로(muffle furnace)를 사용하여 400-600℃ 공기 분위기하에서 6시간 소성하여 0.3% Ru-P/알루미늄 산

화물(이하, Ru-P-Al로 표기) 촉매를 제조하였다.

[0044] <실시예 2> 0.05% Ru-P/알루미늄 산화물의 제조

[0045] 상기 실시예 1에서 RuCl₃을 1.0 g을 사용하는 대신 0.125 g을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 수행하여 0.05% Ru-P-Al 촉매를 제조하였다.

[0046] <실시예 3> 0.03% Ru-P/알루미늄 산화물의 제조

[0047] 상기 실시예 1에서 RuCl₃을 1.0 g을 사용하는 대신 0.1 g을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 수행하여 0.03% Ru-P-Al 촉매를 제조하였다.

[0048] <실시예 4> 0.015% Ru-P/알루미늄 산화물의 제조

[0049] 상기 실시예 1에서 RuCl₃을 1.0 g을 사용하는 대신 0.05 g을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 수행하여 0.015% Ru-P-Al 촉매를 제조하였다.

[0050] <실험예 1> 촉매의 종류에 따른 과불화 화합물 제거율 측정 및 비교

[0051] 본 발명에 따른 실시예 1의 촉매와 대조군으로써, 종래기술 대한민국 공개특허 제2004-0024775호의 실시예 1의 방법으로 제조한 알루미늄포스페이트 촉매의 과불화 화합물(CF₄)의 제거율을 비교하기 위하여 하기 실험을 수행하였다.

[0052] 실시예 1 및 대한민국 공개특허 제2004-0024775호에서 제조된 촉매를 각각 3.3 g씩 취하여 7/8" 인코넬(Inconel) 반응관에 채우고, 외부히터를 사용하여 750 °C 반응온도, CHSV 2000 h⁻¹의 조건에서 테트라플루오로메탄(CF₄) 0.6 ml/min, 헬륨(He) 189.4 ml/min 및 증류수 0.04 ml/min을 공급하면서 5.0% Cl₂ 공존하에서 테트라플루오로메탄을 분해하였다. 테트라플루오로메탄 전환률은 하기 수학적 식 1로 계산하였고, 반응물은 FT-IR을 이용하여 분석하였다. 그 결과를 하기 표 1 및 도 1에 나타내었다.

수학적 식 1

$$CF_4 \text{ 전환률}(\%) = \left(1 - \frac{\text{반응기출구 } CF_4 \text{ 농도}}{\text{반응기입구 } CF_4 \text{ 농도}} \right) \times 100$$

[0053]

표 1

[0054]

	제거율(%)				
	1 (day)	3 (day)	7 (day)	10 (day)	11 (day)
실시예 1	98.0	96.0	96.0	96.0	-
대조군	97.8	97.0	89.0	87.0	85.0

[0055] 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1의 0.3% Ru-P-Al 촉매의 테트라플로오로메탄의 제거율은 98.0-96.0%로 유지되는 반면, 대조군의 알루미늄포스페이트 촉매의 테트라플로오로메탄의 제거율은 초기 97.8%에서 시간이 지날수록 85.5%로 제거율이 낮아지는 것으로 나타났다(도 1 참조).

[0056] 따라서, 본 발명에 의한 Ru-P-Al 삼성분 촉매는 할로겐족 산성가스를 함유하는 과불화 화합물을 분해제거함에

있어 우수한 분해 효과 및 내구성을 나타내므로 반도체 제조 산업에서부터 LCD 공정 현장에 이르기까지 과불화 화합물의 세정제, 에칭제 및 용매 등을 분해하는 목적으로 사용될 수 있고, 또한, F₂, Cl₂, Br₂ 등과 같은 할로젠족 산성 가스를 사용하는 공정에서 배출되는 과불화 화합물을 분해 제거하는데 유용하게 사용될 수 있다.

[0057] <실험예 2> Ru 농도에 따른 과불화 화합물의 제거율 측정 및 비교

[0058] 본 발명에 따른 실시예 2 내지 4에서 제조된 촉매의 농도에 따른 과불화 화합물(CF₄)의 제거율을 비교하기 위하여 하기 실험을 수행하였다.

[0059] 상기 실험예 1에서 He 가스 189.4 ml/min, 증류수 0.04 ml/min를 주입하는 대신 He 가스 194.4 ml/min, 증류수 2.5 ml/min를 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 수행하여 촉매의 농도에 따른 과불화 화합물의 제거율을 측정하였다. 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0060]

	제거율(%)				
	1 (day)	3 (day)	7 (day)	10 (day)	11 (day)
실시예 2 (Ru 0.05%)	98.0	95.0	94.0	94.0	94.0
실시예 3 (Ru 0.03%)	97.0	93.7	93.0	93.0	92.0
실시예 4 (Ru 0.015%)	98.0	96.7	93.0	92.0	88.4

[0061] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예 2 내지 4의 Ru-P-Al 촉매의 테트라플로오로메탄 초기 제거율은 98.0-97.0%으로 나타났고, 시간이 지남에 따라 94.0-88.4%로 점차 낮아지는 것으로 확인되었다. 이 중, 실시예 2의 0.05% Ru-P-Al 촉매의 경우, 7일째부터 94.0% 이상으로 테트라플로오로메탄 제거율이 유지되는 것으로 나타나는 것으로 확인되었고, 이는 Ru의 농도에 따라 제거율이 달라짐을 알 수 있으며, 특히, Ru의 농도가 최소 0.03%인 경우, 테트라플로오로메탄 제거율이 90% 이상 유지되는 것으로 나타났다.

[0062] 따라서, 본 발명에 의한 Ru-P-Al 삼성분 촉매는 Ru의 농도가 최소 0.03% 이상인 경우, 할로젠족 산성가스를 함유하는 과불화 화합물을 분해제거함에 있어 우수한 분해 효과 및 내구성을 나타내므로 반도체 제조 산업에서부터 LCD 공정 현장에 이르기까지 과불화 화합물의 세정제, 에칭제 및 용매 등을 분해하는 목적으로 사용될 수 있고, 또한, F₂, Cl₂, Br₂ 등과 같은 할로젠족 산성 가스를 사용하는 공정에서 배출되는 과불화 화합물을 분해 제거하는데 유용하게 사용될 수 있다.

[0063] <실험예 3> 시간에 따른 과불화 화합물의 제거율 측정

[0064] 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 촉매의 시간에 따른 과불화 화합물(CF₄)의 제거율을 비교하기 위하여 하기 실험을 수행하였다.

[0065] 상기 실험예 1에서 He 가스 189.4 ml/min를 주입하는 대신 He 가스 194.4 ml/min를 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 수행하여 촉매를 주입한 후, 시간이 지남에 따른 과불화 화합물의 제거율을 측정하였다. 그 결과는 하기 표 3 및 도 2에 나타내었다.

표 3

[0066]

	제거율(%)				
	1 (day)	3 (day)	7 (day)	10 (day)	11 (day)
실시예 3	97.0	93.7	93.0	93.0	92.0

[0067] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예 3의 Ru-P-Al 촉매의 테트라플로오로메탄 제거율은 97.0-92.0%로 나타났고, 테트라플로오로메탄의 제거 반응을 11일간 지속한 후에도 92%이상 전환율로 유지되는 것으로 확인되었다.

[0068] 따라서, 본 발명에 의한 Ru-P-Al 삼성분 촉매는 과불화 화합물의 제거반응을 오랜시간 지속하여도 할로겐족 산성가스를 함유하는 과불화 화합물을 분해제거함에 있어 우수한 분해 효과 및 내구성을 나타내므로 반도체 제조 산업에서부터 LCD 공정 현장에 이르기까지 과불화 화합물의 세정제, 에칭제 및 용매 등을 분해하는 목적으로 사용될 수 있고, 또한, F₂, Cl₂, Br₂ 등과 같은 할로겐족 산성 가스를 사용하는 공정에서 배출되는 과불화 화합물을 분해 제거하는데 유용하게 사용될 수 있다.

[0069] <실험예 4> 반응기 내 Cl₂ 농도에 따른 과불화 화합물의 제거율 측정

[0070] 본 발명에 따른 실시예 1 및 대조군의 알루미늄포스페이트 촉매의 반응기 내 염소기체(Cl₂)의 농도에 따른 과불화 화합물(CF₄)의 제거율을 비교하여 산에 대한 안정성을 측정하기 위하여 하기 실험을 수행하였다.

[0071] 상기 실험예 3에서 실시예 3의 촉매를 사용하는 대신 실시예 1 및 대조군 알루미늄포스페이트 촉매를 사용하고, Cl₂ 농도를 0%, 2.5% 및 5%로 주입하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 수행하여 반응기 내 Cl₂ 농도에 따른 과불화 화합물의 제거율을 측정하였다. 그 결과는 하기 표 4 및 도 3에 나타내었다.

표 4

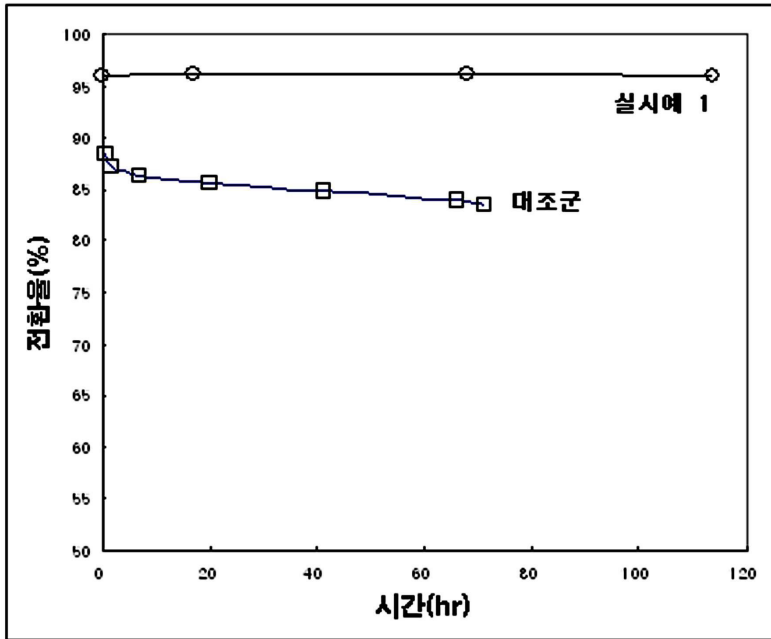
Cl ₂ 농도	CF ₄ 전환률(%)		
	0%	2.5%	5.0%
실시예 1	100	98	96
대조군	100	97	83

[0073] 표 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1의 0.3% Ru-P-Al 촉매의 Cl₂ 농도에 따른 테트라플로오로메탄의 제거율은 Cl₂ 농도가 증가함에도 100%에서 96%로 나타나는 반면, 대조군의 알루미늄포스페이트 촉매의 테트라플로오로메탄의 제거율은 Cl₂ 농도가 증가됨에 따라 100%에서 83%로 제거율이 현저하게 감소되는 것으로 나타났다. 특히, Cl₂ 농도가 5.0%인 경우, 본 발명에 따른 실시예 1의 촉매가 테트라플로오로메탄의 제거율이 약 13% 우수한 것으로 확인되었다(도 3 참조).

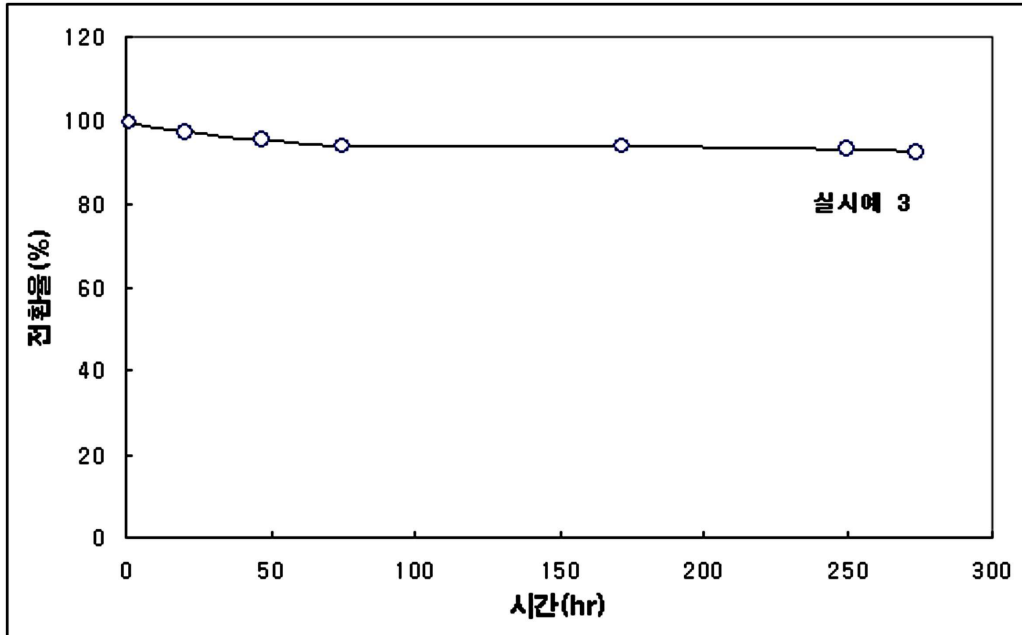
[0074] 따라서, 본 발명에 의한 Ru-P-Al 삼성분 촉매는 할로겐족 산성가스를 함유하는 과불화 화합물을 분해제거함에 있어 우수한 분해 효과우수한 분해 효과우수한 분해 효과한 우수한 내구성을 나타내므로 반도체 제조 산업에서부터 LCD 공정 현장에 이르기까지 과불화 화합물의 세정제, 에칭제 및 용매 등을 분해하는 목적으로 사용될 수 있고, 또한, F₂, Cl₂, Br₂ 등과 같은 할로겐족 산성 가스를 사용하는 공정에서 배출되는 과불화 화합물을 분해 제거하는데 유용하게 사용될 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

