

## 포토레지스트 스트리퍼 폐액으로부터 고순도 유기용제 회수

김대진, 오한상, 김재경, 박명준<sup>†</sup>, 이문용<sup>‡</sup>, 구기갑<sup>\*</sup>

서강대학교 화공생명공학과 및 바이오융합기술과정  
121-742 서울시 마포구 신수동 1번지

<sup>†</sup>(주)코렉스

431-804 경기도 안양시 동안구 관양동 799번지

<sup>‡</sup>영남대학교 디스플레이화학공학부  
712-749 경북 경산시 대동 214번지

(2007년 8월 22일 접수; 2007년 11월 24일 채택)

### Reclamation of High Purity Organic Solvents from Waste Photoresist Stripper

Dae-Jin Kim, Han-Sang Oh, Jae-Kyeong Kim, Myeong-Jun Park<sup>†</sup>, Moonyong Lee<sup>‡</sup>,  
and Kee-Kahb Koo<sup>\*</sup>

Department of Chemical and Biomolecular Engineering and Interdisciplinary  
Program of Integrated Biotechnology, Sogang University  
1 Sinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-724, Korea

<sup>†</sup>Korex Co.

799 Kwanyang-dong, Dongan-gu, Anyang City, Gyeonggi-do 431-804, Korea

<sup>‡</sup>School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University  
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received for review August 22, 2007; Revision accepted November 24, 2007)

### 요 약

반도체 공정에서 배출되는 폐 포토레지스트 스트리퍼(photoresist stripper)의 주성분인 NMP (N-methyl-pyrrolidone)와 BDG (Butyldiglycol)를 회수하여 재활용할 목적으로 나선형 스피닝밴드시스템(spinning band system)이 장착되어 있는 진공증류장치를 이용하여 실험실적 규모의 증류실험을 수행하였다. 정제된 NMP와 BDG의 순도는 포토레지스트 스트리퍼용 용제 기준 물성치인 순도 99.5% 이상이었으며, 수분 1000 ppm 이하, 색도(APHA) 50 이하, 나트륨 성분을 제외한 대부분의 금속성분은 1 ppb 이하로 반도체용 스트리퍼 용액 제조에 재활용할 수 있는 수준임을 확인하였다. NMP와 BDG의 회수율은 PR 스트리퍼 폐액 A 타입의 경우 NMP 96%, BDG 53%, B 타입의 경우 NMP 93%, BDG 57%이었다.

주제어 : 포토레지스트 스트리퍼, 감압증류, NMP, BDG

**Abstract** – As a basic study for the development of pilot-scale distillation process of waste photoresist strippers from semiconductor industry, lab-scale experiments for the recovery of NMP (N-methyl-pyrrolidone) and BDG (Butyldiglycol) from waste photoresist strippers have been made using a spinning band vacuum distillation column. Purities of NMP and BDG obtained from the present experiments were higher than 99.5%. Furthermore, water content was less than 1000 ppm, color grade(APHA) less than 50, most metal contents except sodium less than 1 ppb. Those results indicate that NMP and BDG reclaimed by distillation satisfy the their specifications required for the formulation of new photoresist strippers. Recovery rate of NMP and BDG was 96 and 53%, respectively, for type A, and 93 and 57%, respectively, for type B waste PR stripper solution..

**Key words** : Photoresist stripper, Vacuum distillation, NMP, BDG

\* To whom correspondence should be addressed  
E-mail : koo@sogang.ac.kr

### 1. 서 론

최근 IT산업 및 반도체 산업이 비약적으로 발전함에 따라 TFT-LCD 등 관련 제품의 제조물량이 증가하고, 따라서, 제조공정에서 배출되는 폐기물의 양도 급속히 증가되고 있다. 특히 TFT-LCD 어레이 기판 제조공정 중 PR 박리공정에서 게이트 패턴 형성과 금속막 식각 후 잔존된 PR, 미립 잔류물, 이물질, 변성 물질을 제거하기 위한 PR 스트리퍼(photoresist stripper) 용액으로 사용되는 유기용매는 연간 약 30,000톤에 이르며 원자재 구매비용 중 높은 비율을 차지하고 있다. 대부분 TFT-LCD 제조공정에서 이용되는 PR은 Novolac/DNQ (1-diazonaphthoquinone), 광활성화합물(photo-active compound), 첨가제로 구성되어 있다. 공정상의 요구에 의해 식각공정과 PR 박리공정 이후 회화(ashing)처리가 실시된다. 식각공정과 회화처리 잔류물은 PR 스트리퍼로서 제거된다[1-4].

PR 박리공정을 거친 폐 PR 스트리퍼 용액에 포함되어 있는 물질은 크게 저비점 성분(수분, 이소프로필 알코올(이하 IPA)), 유기용제와 PR의 가열과 분해에 의한 불휘발성 물질(변성 고분자 물질, 금속 성분)로 크게 구별된다. Table 1은 일반적인 TFT-LCD PR 스트리퍼를 구성하는 저비점, 고비점 유기용제, 첨가제 성분을 나타낸 것이다. 알킬아민과 알칸올아민으로 대표되는 아민 화합물은 식각, 회화, 이온 주입 등 여러 공정에서 변질되거나 가교화된 PR의 고분자 구조에 침투하여 분자 내 또는 분자 간 인력을 파괴함으로써 PR을 용해하여 PR가 쉽게 제거될 수 있도록 한다. NMP (N-methyl-pyrrolidone), DMF (dimethyl formamide), DMAc (dimethylacetamide)로서 대표되는 비양성자성 용매(aprotic solvent)는 PR에 대한 용해성이 높으므로 아민 화합물에 의해서 박리된 PR을 용해시켜 세정 과정에서 주로 발생하는 PR 재부착 현상 방지와 세정효과를 극대화한다. DGME (diethylene glycol monoether), PGME (propylene glycol monoether), PGMEA(propylene glycol monoether acetate), IPA (isopropyl alcohol)로서 대표되는 양성자성 용제(protic solvent)는 증기압이 낮은 화합물로서 가열 또는 증발에 의한 손실이 적으며 알칼리 화합물에서 발생된 수산화이온이 PR과 유리 기체 사이의 공간에 효과적으로 침투, 용해, 박리 작용을 하도록 PR에 대한 용해성을 높이고 알칼리 화합물에 의해서 박리된 PR을 용해시킨다. 또한 낮은 계면장력으로 인해서 젖음성이 극대화되어 세정 과정에서 주로 발생되

는 PR 재부착 현상 방지와 박리효율이 극대화된다. Phenol, triazole, 아민계 고분자로서 대표되는 방식제는 실리콘, 배선재료로 이용되는 도전성 금속막(Al, Al-Nd, Ag) 부식 방지, 유리 기체에 분포된 PR잔류물과 불순물 미립자 제거, PR 용해력 향상을 목적으로 이용된다. 폐 PR 스트리퍼에는 유기용제를 제외하고 가교화된 PR, 노광되지 않은 PR, 광활성 물질 중합체(dimeric photo-active compound) 등도 포함되어 있다.

TFT-LCD 제조 공정에서 배출된 PR 스트리퍼 폐액은 대부분 위탁 폐기물 처리 업체에 의해서 소각 처분되고 있지만 소각 과정에서 대량의 CO<sub>2</sub> 발생과 과도한 소각 에너지 소모로 인한 지구온난화 문제, 액정표시장치의 대용량화로 인한 대량의 폐액 발생, 높은 처리 비용, 고가의 유기용제 가격 때문에 PR 스트리퍼의 재생 이용이 바람직한 방법으로서 대두되고 있으며, 분리막 여과, 증류 등의 방법이 보고되고 있다. 증류는 PR 변성 화합물, 저비점 유기용제, 고비점 유기용제로 구성되어 있는 PR 스트리퍼 폐액으로부터 침전에 의해 1차적으로 침적된 PR 성분을 제거한 후, 저비점 유기용제, 고비점 유기용제 순서로 분리하고 최종적으로 원래 PR 스트리퍼 조성으로 용제 보충을 거쳐 재생된 PR 스트리퍼를 PR 스트리퍼 공정으로 재순환시키는 방법이다. 분리막에 의한 PR 스트리퍼 폐액의 재활용 공정은 분리막에 의한 투과를 제외하고 용제 보충, 재순환시스템은 동일하다. 분리막에 의한 PR 잔류물과 금속이온의 분리 정도는 재생연구에 이용되는 분리막의 분자량에 의해서 결정된다. 분리막공정에서 일반적인 투과압력은 약 10 atm, 회수율은 30% 정도로 보고되고 있다. 분리막공정은 투과압력에 충분히 견딜 수 있는 분리막과 매우 낮은 PR 잔류물 농도 (<500 ppm)가 요구되므로 고농도 PR 잔류물을 포함한 PR 스트리퍼 처리기술로는 한계를 지니고 있다. 따라서 현재 대부분 PR 스트리퍼의 재생 연구는 증류를 중심으로 이루어지고 있다[5-10]. 이상과 같이 경제적으로 또한 환경보호 차원에서 폐 PR 스트리퍼의 재생에 의한 활용은 대단히 중요하나 현재까지 PR 스트리퍼 재생에 관한 증류 조작변수 영향, 재생된 유기용제에 대한 분석 등에 대한 정량적인 연구 보고는 전무한 실정이다. 본 논문은 TFT-LCD 어레이 기판 제조공정에서 배출되는 PR 스트리퍼 폐액으로부터 고순도 NMP와 BDG (butyldiglycol) 회수를 위한 파일럿 규모의 증류공정 개발을 목표로 설계자료 확보를 위해 실험실적 규모의 증류장치를 이용한 PR 스트리퍼 폐액 증류실험 결과이다.

**Table 1. Classification of organic solvents used in photoresist strippers**

Ingredients	Compounds
Amine	Alkylamine, Alkanolamine, Tertiary ammonium, Tertiary cyclic amine, Alkoxyamine, Oxymethylamine
Aprotic solvents	NMP, DMF, DMAc, DMSO, $\gamma$ -Butyrolactone
Glycol ethers (Protic solvents)	DGME, MDG, BDG, EDG, PGMEA, DPGME, DEGBE DEGEE, DEGME, IPA
Anti-corrosion agents	Phenol, Cresol, Xylenol, Sorbitol, Triazole, Amine polymer (Polyvinylamine, Polyarylamine, Polyethylene imine)

## 2. 이론적 배경

### 2.1. PR 분해 생성물과 유기용제의 반응

PR 스트리퍼를 구성하는 유기용제의 역할, 용제 성분과 잔류되는 PR 성분의 상호작용을 살펴보기 위해서 용해도 매개변수 추산법을 이용하였다. Table 2는 PR 스트리퍼를 구성하는 유기용제, DNQ dimer (diazo-naphthoquinone, 이하 DNQ), 가교결합된 PR, 노광되지 않은 PR에 대한 용해도 매개변수(solubility parameter)를 나타낸 것이다. Hildebrand에 의해서 정의된 용해도 매개변수는 액체상에서 분자간의 상호작용을 묘사하는 응집 매개변수를 의미한다. 용해도 매개변수는 동일한 온도와 동일한 물질이 이상기체와 액체상의 내부에너지차로서 식(1)과 같이 표현된다[11,12].

$$\delta = \sqrt{c} = \sqrt{-\frac{U}{V}} \approx \sqrt{\frac{\Delta U_{L-G}}{V}} \quad (1)$$

식(1)에서  $\delta$ 은 용해도 매개변수,  $C$ 는 응집에너지 밀도(cohesive energy density,  $J \cdot cm^3/mol^2$ ),  $U$ 는 단위 몰당 내부에너지,  $V$ 는 몰부피,  $\Delta U_{L-G}$ 는 기화열이다. Hildebrand parameter는 수소결합, 극성 상호작용 등 여러 가지 상호작용이 더 고려된 후, 비극성, 비회합성 화합물까지 확장되었다. Hansen은 식(2)와 같은 극성, 비극성, 수소결합에 의한 상호작용이 모두 포함된 용해도 매개변수를 도입하였다[13].

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (2)$$

식(2)에서  $\delta_d$ 는 비극성 용해도 매개변수,  $\delta_p$ 는 극성 용해도 매개변수,  $\delta_h$ 는 수소결합 용해도 매개변수이다. 식(2)을 구성하는 각각의 용해도 매개변수는 화합물을 구성하는 화학 구조로부터 그룹 기여법(group contribution method)에 의해 계산된다. 본 연구에서는 식(3)의 Hoftzyer-Van Krevelen 방법을 이용하여 계산하였다.

$$\delta_d = \frac{\sum F_d}{V}, \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_p^2}}{V}, \delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_h}}{V} \quad (3)$$

식(3)에서  $F_d$ ,  $F_p$ ,  $E_h$ 는 각각 분산인력 기여(dispersion attraction contribution), 극성 인력 기여(polar attraction contribution), 수소결합 기여(hydrogen bonding contribution)로서 단위는  $J^{1/2} cm^3/mol$ 이다. 식(3)으로부터 용해도 매개변수를 추정하기 위해서 반드시 필요한 물성인 몰부피( $cm^3/mol$ )는 Schroeder method로 계산하였다[14-16]. Schroeder method는 끓는점에서 몰부피를 예측하기 위해서 이용되는 식으로 본 연구에서 노광되지 않은 Novolac/DNQ, 가교결합된 Novolac, DNQ dimer의 몰부피는 순수한 물질치가 알려져 있지 않으므로 화학구조로부터 물성치를 예측할 수 있는 Schroeder method와 같은 방법이 필요하다.

Van Krevelen 등은 두 물질간의 상호 혼합 가능성을 예측하기 위해서 식(4)로 표현되는 용해도 매개변수 차를 정의하였다. 두 성분  $i$ 와  $j$ 의 용해도 매개변수 차이가 5이하일 때 두 물질은 서로 혼합될 가능성이 높다.

$$\Delta\delta = \sqrt{(\delta_{v,i} - \delta_{v,j})^2 + (\delta_{h,i} - \delta_{h,j})^2} \quad (4)$$

식(4)에서  $\delta_v$ 는 부피 의존 매개변수이며 식(5)로 계산된다.

$$\Delta\delta_v = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2} \quad (5)$$

Table 2에 나타내었듯이 물을 제외하고 PR 스트리퍼 페액을 구성하는 유기용제와 DNQ, 가교결합된 PR, 노광되지 않은 PR의 용해도 매개변수 차이는 5 이내로 혼합될 수 있다. Table 3은 식(5)에 의해 계산된 PR 스트리퍼를 구성하는 유기용제와 DNQ, 가교결합된 PR, 노광되지 않은 PR의 각각에 대한 용해도 매개변수 차이를 나타낸 것이다. 용해도 매개변수 차이로부터 노광되지 않은 PR과 용해 가능성이 높은 유기용제는 BDG와 NMP이다. 가교결합된 Novolac과 용해 가능성이 높은 유기용제는 BDG이다. DNQ와 용해 가능성이 높은 유기용제는 BDG와 MEA(Monoethanol amine)이다. 글리콜 에테르화합물(glycol ethers)인 BDG는 식각과 노광 후 생성되는 여러 성분들에 대해서 높은 용해 가능성을 나타내고 있다. NMP는 노광되지 않은 PR, MEA는 노광 후 발생하는 광분해

Table 2. Solubility parameters of chemical compounds

Compound	V <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> /mol)	Solubility parameters <sup>b</sup> (MPa <sup>1/2</sup> )				
		$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_v$	$\delta$
Unexposed Photoresist	931	15.6	2.4	11.2	15.8	19.4
DNQ dimer	924	14.0	3.4	9.7	14.4	17.3
Cross-linked Novolac	742	10.9	1.7	9.0	11.0	14.2
MEA	77	11.8	7.0	17.3	13.8	22.1
BDG	196	13.9	3.9	11.5	14.0	18.4
NMP	112	13.8	9.9	7.9	16.9	18.7
Water	-	12.2	22.8	40.4	25.9	47.9

a: Schroeder's method

b: Hoftzyer-Van Krevelen method

**Table 3. Estimated values of solubility parameter difference ( $\Delta\delta$ ) between photoresist stripper, unexposed photoresist, DNQ dimer, cross-linked photoresist and organic solvents**

	MEA	BDG	NMP	Water
Unexposed Photoresist	6.44	1.82	3.51	30.87
DNQ dimer	0.64	5.83	9.77	25.76
Cross-linked Novolak	8.76	3.90	6.00	34.74

잔류물(indene-1-carboxylic acid)에 높은 용해 가능성을 나타내고 있다. 글리콜에테르와 알칸올아민 혼합물이 PR 스트리퍼를 구성하는 유기용제로 개발된 것은 1980년대 초이다. 글리콜에테르 화합물과 NMP는 용해도 매개변수에 의해서 예측된 용해능력과 유사하게 광분해 잔류물, PR 고분자 성분을 제거하기 위한 PR 스트리퍼 성분으로 이용되고 있다.

2.2. PR 스트리퍼 폐액의 증류를 위한 증기압 및 온도 예측

Figure 1은 본 연구에서 PR 스트리퍼를 구성하는 MEA, IPA, BDG, NMP, H<sub>2</sub>O에 대한 증기압을 Antoine 식으로 계산한 결과를 나타낸 것이다[17-22]. 80℃에서 MEA의 증기압인 0.53 atm을 기준으로 80℃에서 IPA, H<sub>2</sub>O, MEA, 160℃에서 NMP와 MEA, 200℃에서 NMP와 BDG간의 증기압 차이가 큰 것을 알 수 있다. 혼합물 간의 공비 형성 가능성과 비이상성으로 인해서 정확한 분리 온도의 산출은 어렵지만, 증기압 차이로부터 증류 온도가 대략적으로 80℃와 200℃, 증류 압력이 1 atm(또는 감압)으로 설정될 경우 혼합물간의 분리가 예상된다. Antoine 식에 의한 증기압 수치는 앞으로 진행될

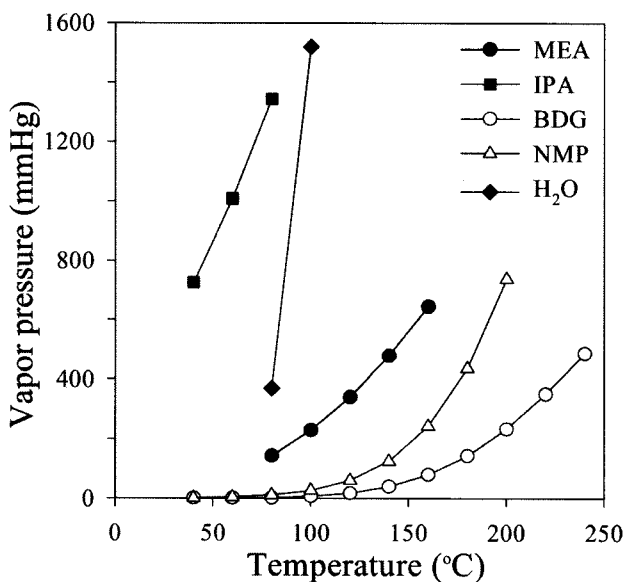


Figure 1. Vapor pressure of organic solvents as a function of temperature [17-22].

연구에서 증류 온도와 증류 압력 추정을 위한 기본 데이터로 이용될 것이다.

Figure 2는 온도 범위 80 ~ 200℃, BDG와 각각의 유기용제 혼합물을 이상 용액으로서 가정하였을 때 MEA, IPA, NMP, 물에 대한 상대 휘발도(relative volatility)를 온도의 함수로 나타낸 것이다. 온도 범위 80 ~ 200℃에서 물은 상대 휘발도가 70 ~ 200, IPA는 상대휘발도가 20 ~ 710이다. MEA는 80℃에서 71, 160℃에서 8이며 NMP는 80℃에서 6, 140℃이상에서 3으로 거의 일정한 값을 갖는다. 따라서 성분 간의 공비점 형성 및 비이상성을 무시하고 상대휘발도 변화로 예측해 볼 때, IPA, 물, MEA, NMP는 160℃ 이하에서 분리가 쉽게 일어날 수 있을 것이다.

3. 실험

3.1. 실험 재료

반도체 웨이퍼 또는 TFT-LCD 어레이 기판 제조공정에서 배출되는 PR 스트리퍼 폐액은 공정 조건에 따라 지방족 유기아민, 비양성자성 극성용매(NMP, DMAc, DMF), 양성자성 극성용매(BDG, PGMEA, PGME), 방식제로 구성되어 있는 매우 복잡한 다성분계 혼합물이다. 본 연구에서는 폐액 발생업체로부터 PR 스트리퍼 폐액을 3차례 입수하여 평균 조성을 분석하였다. Table 4는 A사와 B사에서 입수된 PR 스트리퍼 폐액의 조성을 나타낸 것이다. Type A PR 스트리퍼 폐액의 유기용매는 NMP, BDG, IPA, PR로 구성되어 있었고, Type B PR 스트리퍼 폐액의 유기용매는 NMP, BDG, MEA, PR로 구성되어 있음을 확인하였다.

PR 스트리퍼 폐액에 포함되어 있는 산성 성분, 불용성 성분, 유기 성분을 제거하기 위하여 침전 및 중화 조작에 의한 전처리 실험을 수행하였다. 침전 시간은 1, 2, 12, 24시간으로

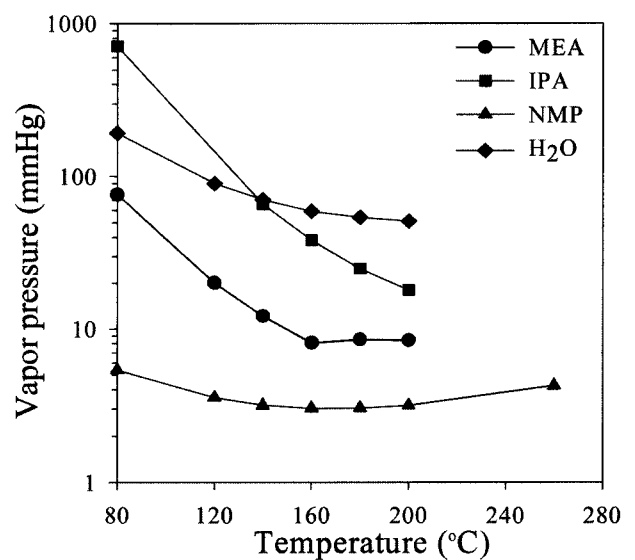


Figure 2. Variation of relative volatility as a function of temperature based on BDG (butyldiglycol) vapor pressure [17-22].

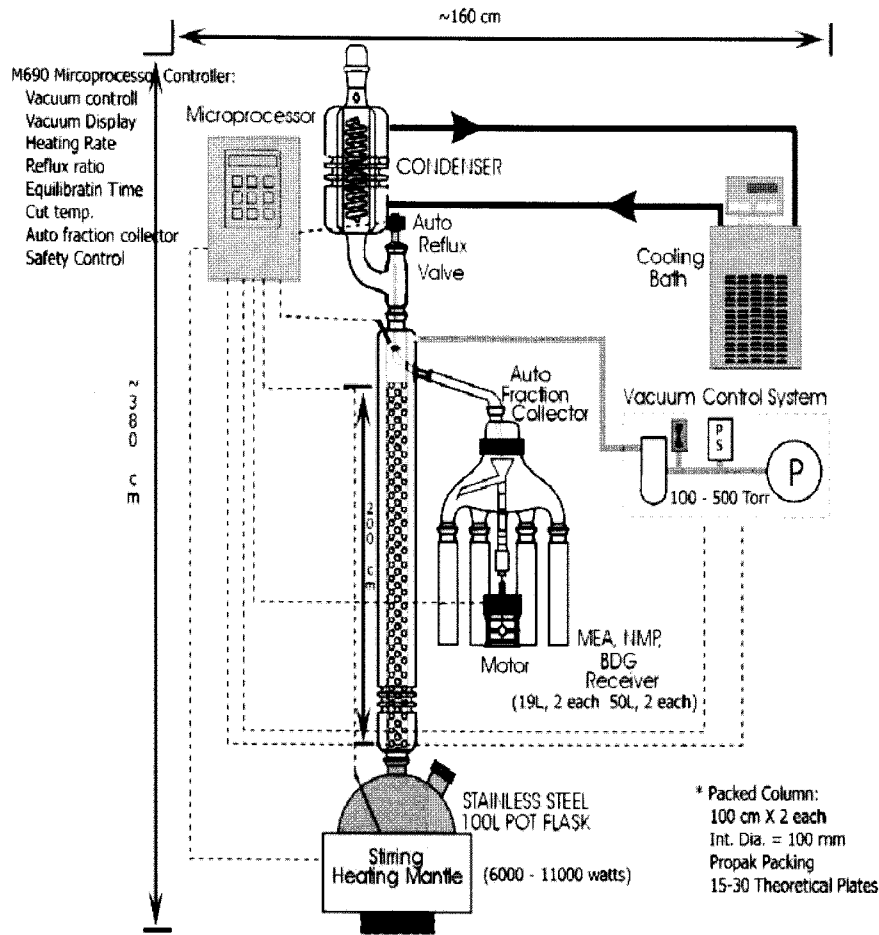


Figure 3. The distillation apparatus used in this work.

설정하여 침전물을 stainless steel 재질의 325 mesh ( $40 \mu\text{m}$ ) 체로서 제거하였다. Type A의 침전물의 양은 1시간 방치 후 0.2 wt%, 2시간 방치 후 0.5 wt%이었다. 12시간 경과 후의 침전물 양은 전체 PR 스트리퍼 폐액의 약 0.7 wt%이었다. Type B의 침전물의 양은 1시간 방치 후 전체 PR 스트리퍼 폐액의 0.3 wt%, 2시간 방치 후 0.8 wt%, 12시간 경과 후 약 0.9 wt%이었다. 실험결과로부터 침전시간이 2시간 이내일 때 전체 침전물의 80% 정도 제거된다. 그러므로 본 실험에서는 PR 스트리퍼 침전물 제거 시간을 2시간으로 고정하였다. 산 성분을 제거하기 위해 Type A의 PR 스트리퍼 폐액을 20% NaOH 수용액으로 처리하였다. 생성되는 침전물 양은 0.08-0.1 wt% 정도이다. 중화 처리에서 생성되는 침전물 양은 현탁되어 있는 불용성분에 비해서 상대적으로 적은 양이며 본 연구에서는 중화 처리는 의미가 없는 것으로 판단된다.

### 3.2. 실험장치 및 방법

Figure 3은 본 연구에서 PR 스트리퍼 폐액의 재생을 위해 사용된 증류장치(B/R Instrument Co., Model B/R 9600 spinning band distillation system)이다. 증류 칼럼의 지름과 높이는 각각 0.21 m, 0.9 m이고, 온도급 진공 자켓 처리되어

있어 외부와의 열교환이 차단된 상태로 운전되며, 이론단의 높이는 0.0012 m (제조사 기술규격서)이다. 증류칼럼은 9600 spinning 밴드이며 증류칼럼 내부의 나선형 스피닝밴드는 한 쌍의 Teflon 리본이 helix 형태로 부착되어 있는 Teflon 봉이 장착되어 있는 형태로서 진공 감압을 위한 압력조절시스템, 기상으로 응축된 유기물질을 응축시켜 액상으로 회수하기 위한 응축기와 향온시스템, 충전탑으로 구성하였다.

PR 스트리퍼 폐액 및 재처리공정에 의해 회수된 용제에 대한 주요 물성 분석은 다음과 같다: 폐액 및 회수된 유기용제의 순도는 GC(gas chromatograph, Model Acme 600, 영린과학; HP-5 capillary column)로 분석하였으며, 분석을 위한 온도 프로그램은 초기온도  $80^\circ\text{C}$ (체류시간 : 0min), 승온속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 최종 온도  $200^\circ\text{C}$ (체류 시간 : 10min)로 설정하였다. 수분 함량은 ASTM D 1364-64 방법을 사용하여 Coulometric Karl Fisher Titrator (GRS2000, G.R. Scientific)로 분석하였다. PR 함유량 분석은 UV/Vis Absorption Spectrometer (S-3100, SCINCO)를 사용하여 분석하였다. 금속성분 분석은 ppb 단위로서 정확한 분석을 위해서 동일한 시료에 대하여 국내와 일본의 전문분석업체에 의뢰하였다. 분석기기는 ICP-Mass Spectrometer (ELAN6100, PERKIN-ELMER SCIEX)였다.

Color grade 시험은 ASTM D 1209-69 시험법에 의하여 Colorimeter (OME-2000, NIPPON DENSHOKU)로 측정하였다.

4. 결과 및 토론

4.1. 모델용액을 이용한 고순도 유기용제 분리능 검토

Table 4에서 나타난 실제 PR 스트리퍼 폐액의 평균 조성에 대응되는 모사 용액(Table 5)을 제조하여 본 연구에서 이용된 스피낸드 증류장치로서 유기용매의 회수 가능성을 검토하였다. 상압 증류(증류 압력 1 atm)에서 수행된 예비 실험결과로부터 증류 온도 170 ~ 200℃에서 증류탑 탑정에서 회수된 NMP에서 수분 함량은 type A 모사용액의 경우 3.3 wt%, type B 모사용액의 경우 1.6 wt%이었다. TFT-LCD 어레이 기판 및 반도체 웨이퍼의 PR 박리공정에 이용되는 유기용매의 수분 함량이 0.1 wt%인 것을 감안하면 상압증류 (증류 압력 : 1 atm)에 의해서 수분을 완전한 제거는 불가능한 것으로 판단된다. PR 스트리퍼 폐액은 식각과 노광공정에서 발생하는 금속성분(Cr, Ta, Mo 등), 고분자 중합물, 유기용제가 혼합된 형태이며 유기용제 중에서 NMP는 260℃ 이상에서 급격한 분해를 일으키는 것으로 알려져 있다. 또한 MEA는 OH<sup>-</sup>이온으로 인해서 Hoffmann 반응, Zaitsev 반응, 분자 간 제거 반응으로

인해서 포름알데히드, 메틸아민으로 분해된다[23-24]. 금속 이온과 OH<sup>-</sup>에 의해 분해반응을 일으킬 가능성이 높은 MEA 또는 NMP 성분으로 인해서 PR 스트리퍼 폐액의 고온 상압증류는 부적합하므로 감압증류로 본 실험을 수행하였다.

Table 6은 PR 스트리퍼 모사 용액의 감압증류 조작 조건을 나타낸 것이다. 증류 압력이 0.11 atm 이하이면 범람(flooding) 현상에 의해 금속 성분이 탑정제품에 유입되는 문제가 발생되었으므로, 본 연구에서는 증류 압력을 0.13 atm으로 조정하였다. 환류비(Reflux Ratio: Reflux Rate/Draw Rate) 10, pot flask 온도 25 ~ 45℃에서 저비점 물질(H<sub>2</sub>O, IPA)이 유출되었고, pot flask 온도 100 ~ 160℃에서 NMP, BDG, MEA가 혼합된 유출물이 탑정제품으로서 회수되었다. Type A에서 회수된 유기용매 순도는 NMP+BDG 99.65%, 수분 0.08%, IPA 0.03%, type B에서 회수된 유기용매 순도는 NMP+BDG+MEA 99.56%, 수분 0.06%, IPA 0.05%이었다. 낮은 pot flask 온도와 진공 감압 초기에서 비점이 낮은 IPA와 H<sub>2</sub>O가 동시에 다른 구성 유기용제로부터 쉽게 제거된 것은 MEA, NMP, BDG와 IPA, H<sub>2</sub>O 혼합물간의 공비 형성이 없다는 것을 의미하며, IPA와 물의 제거로 인해서 PR 스트리퍼로부터 고순도 유기용매를 개별적으로 회수할 수 있는 가능성이 높음을 의미한다. 모사 용액에 대한 감압증류 실험결과를 바탕으로 실제 PR 스트리퍼 폐액으로부터 고순도 유기용매를 회수하기 위한 증류실험을 수행하였다.

Table 4. Composition of typical waste PR stripper solutions

PR stripper	Composition (wt%)						
	NMP	BDG	MEA	IPA	H <sub>2</sub> O	PR	Unknowns
Type A	29.8	54.9	-	2.1	10.9	2.3	0.3
Type B	20.1	59.6	7.9	-	10.5	1.9	0.2

Table 5. Formulation of model strippers

Model solutions	Composition (wt%)				
	NMP	BDG	MEA	IPA	H <sub>2</sub> O
Type A	30	55	-	2	13
Type B	20	8	60	2	10

4.2. 폐액으로부터 고순도 유기용제 회수

침전 조작 및 중화 처리에 의해서 산성분과 불용성 성분이 제거된 실제 PR 스트리퍼 폐액으로부터 물, IPA, MEA 등 저비점 물질을 최적 조건에 분리하고자 증류 압력을 0.13 atm로 설정하였고, 환류비(reflux ratio)를 운전 변수로 선정하였다. 또한 목표 순도로 BDG와 NMP를 회수할 있는 정상상태에 도달하는 시간 정보를 얻고자 평형시간(equilibration time)을 보조변수로 하여 환류비에 따른 증류 실험을 수행하였다. Figure 4는 type A와 type B에 대한 탑정 생성물에서 수분과 IPA 함량 변화를 환류비로서 나타난 그림으로 환류비가 10일 때 IPA와 물의 함량은 0.1 wt% 이하까지 감소함을 보여주고 있다. Figure 5는 실제 PR 스트리퍼 type A와 type B 폐액에 대해서 환류비 변화에 따른 재생 BDG와 NMP 순도를 나타낸 것이다. 재생된 NMP는 평형시간이 30분을 경과했을 때 환류

Table 6. Distillation condition for the model strippers

Conditions	Atmospheric distillation		Vacuum distillation
	Type A	Type B	Type A & Type B
Pressure (atm)	1	1	0.13
Cooling water temp. (°C)	3.1 - 4.6	3.1 - 4.6	-
Reflux ratio	10	10	10
Pot flask temp. (°C)	114 - 171	117 - 201	20 - 45 (IPA, H <sub>2</sub> O) 100 - 160(MEA,NMP,BDG)
Column head temp. (°C)	95 - 98.3	94 - 97.7	-

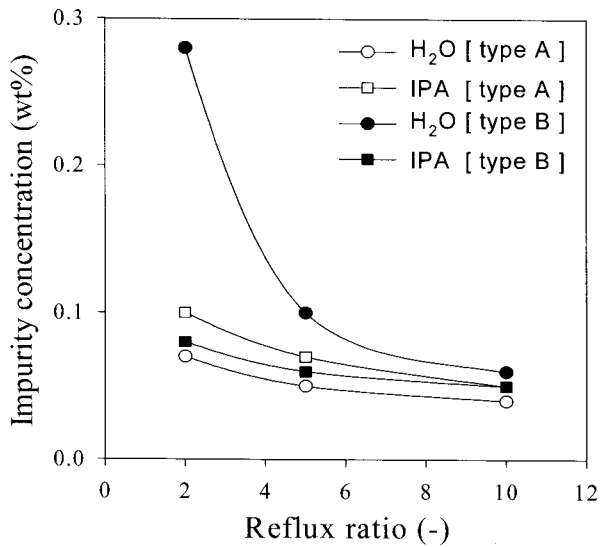


Figure 4. Variation of IPA and water concentration in distillate as a function of reflux ratio at constant pressure of 0.13 MPa (open circle : type A, solid circle : type B).

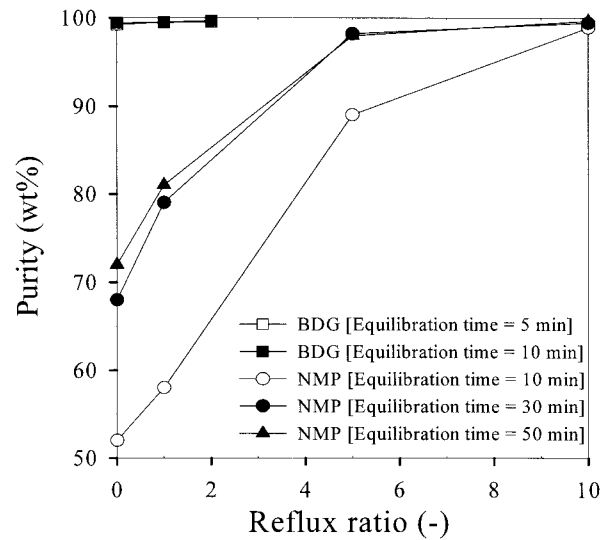


Figure 5. Purity of regenerated BMG and NMP as a function of reflux ratio at constant pressure of 0.13 MPa (open circle : type A, solid circle : type B).

비가 PR 스트리퍼 폐액 type A와 폐액 type B 모두 NMP 순도는 99% 이상이었다. NMP가 제거된 PR 스트리퍼 폐액으로부터 회수된 BDG는 평형시간과 환류비에 관계없이 순도는 99% 이상이었다. PR 스트리퍼 type A 및 type B 타입 폐액으로부터 고순도 NMP와 BDG를 각각 정제 재생 시 주요 증류공정 변수인 평형시간과 환류비의 조건 설정에 따른 회수된 NMP 및 BDG의 순도 변화 추이를 Table 7 과 8에 정리하였다. 본 증류공정에 의해 회수되는 재생 NMP, BDG의 순도는 환류비에 의해 크게 좌우되며, 동일 환류비 조건일 때는 증류탑의 분리효율을 증가시켜 주는 평형시간을 보다 길게 유지한 조건에서 순도가 향상됨을 확인할 수 있었다. Type A 폐액의 증류 조건은, NMP의 경우 환류비가 10, 평형시간 50분으로

설정된 조건에서 (Figure 5), BDG의 경우는 환류비가 2, 평형시간 10분으로 설정된 조건에서 본 연구의 목표 순도인 99.5% 수준에 도달함을 알 수 있었다. 반면에 type B 폐액의 증류공정 조건은 NMP의 경우는 환류비가 10, 평형시간 60분에서, BDG의 경우는 환류비가 2, 평형시간 10분 조건에서 각각의 순도가 99.5%에 도달하는 것으로 확인되었다. 두 시료 모두 수분 함량은 0.1 wt% 이하, 색도(APHA)는 각각 15, 20(BDG 경우 17, 31), Na를 제외한 대부분의 금속 성분은 1 ppb 이하로 반도체 웨이퍼용 스트리퍼 제조에 재활용할 수 있는 수준임을 확인하였다. Na의 경우 A타입은 200 ppb, B 타입의 경우 268 ppb로 실험자(증류 후 시료용기에 주입 시 또는 분석 시)의 관리 부주의로 인한 손 등 피부로부터 쉽게 오

Table 7. Distillation conditions for the PR stripper type A

Fraction #	Conditions		Results			
	Equilibration time (min)	Reflux ratio	Purity of distillate (% GC)		Water content (%)	
			NMP	BDG		
Cut-I (H <sub>2</sub> O, IPA)	5	2	-	-	Residue : 0.08	
Cut-II (NMP)	①	20	5	97.80	2.1	0.05
	②	20	10	99.39	0.5	-
	③	30	10	99.43	0.5	-
	④	40	10	99.54	0.4	-
	⑤	50	10	99.68	0.2	0.04
Cut-III	①	10	1	0.4	99.52	-
	②	10	2	0.2	99.71	-
Cut-IV (residue)	Heavy components (photoresists, metal, etc.)					

**Table 8. Distillation condition for the PR stripper type B**

Fraction #		Conditions		Results		
		Equilibration time [min]	Reflux ratio	Purity of distillate (% GC)		Water content (%)
				NMP	BDG	
Cut-I (H <sub>2</sub> O, IPA, MEA)		40	10	-	-	Residue : 0.06
Cut-II (NMP)	①	20	5	97.87	1.9	0.06
	②	20	10	99.28	0.5	
	③	40	5	98.75	1.1	
	④	40	10	99.51	0.3	
	⑤	60	5	99.12	0.7	
	⑥	60	10	99.59	0.2	
Cut-III	①	10	1	0.3	99.53	0.05
	②	10	2	0.2	99.67	
Cut-IV (residue)		Heavy components (photoresists, metal, etc.)				

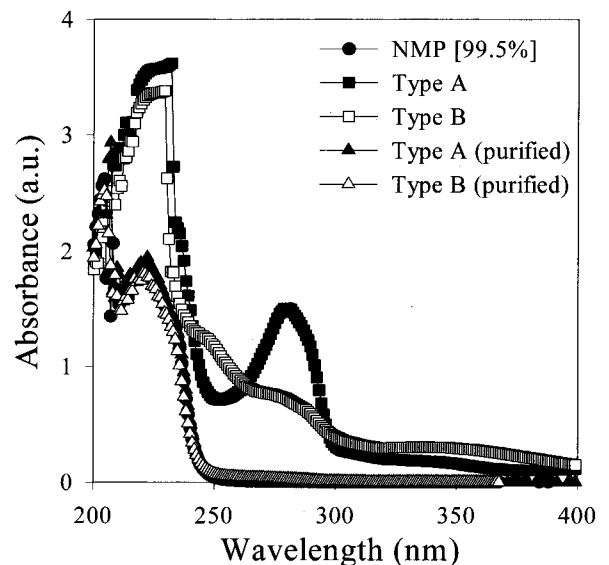
**Table 9. Operating conditions for recovery of high-purity NMP and BDG from waste photoresist strippers**

Distillation condition	Type A			Type B		
	Fore cut	NMP	BDG	Fore cut	NMP	BDG
Equilibration time (min)	5	50	10	40	60	10
Reflux ratio	2	10	2	10	10	2
Pressure (atm)	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
Column head temp. (°C)	43-49	125-142	149-158	43-111	120-139	148-160

염, 혼입되는 취약성이 있기 때문에 해석되며 특별한 관리가 요구된다. PR 스트리퍼 폐액(A 및 B 타입)으로부터 본 연구에서 사용한 증류장치 이용하여 PR 스트리퍼 제조용으로 재사용이 가능한 고순도 NMP와 BDG를 회수할 수 있는 증류공정의 최적 재생조건을 Table 9에 정리하였다. NMP와 BDG의 회수율은 A 타입의 경우 NMP 96%, BDG 53%, B 타입의 경우 NMP 93%, BDG 57%이었으며 잔류된 폐액 양은 25.7, 25.8%이었다. 잔류된 폐액에서의 NMP 함량은 모두 0.1%이었다. Figure 6은 PR 스트리퍼 type A와 type B에서 재생된 NMP의 UV-VIS 스펙트럼을 나타낸 것이다. UV-VIS 스펙트럼으로부터 300 에서 400 nm 사이의 흡수 파장대가 전혀 검출되지 않는 사실로부터 재생된 NMP에서 잔류되어 있는 PR 변성물은 전혀 없는 것으로 해석된다[25].

**4. 결 론**

반도체 웨이퍼 및 TFT-LCD 제조 공정에서 발생하는 PR 스트리퍼 폐액으로부터 유기용제인 NMP와 BDG를 나선형 스피너가 장착된 실험실 규모의 진공증류장치를 이용하여 공정재순환용 PR 스트리퍼 신폴액 제조규격 수준으로 재생하였다. 본 증류공정은 0.13기압, 탑저 온도(Pot flask temperature)는 증



**Figure 6. UV-spectra of regenerated NMP and waste PR strippers.**

류 성분에 따라 100-160°C 구간에서 운전한 결과, 탑저 온도 (column head temperature)는 NMP의 경우 120-140°C, BDG



의 경우 150-160°C 가 최적조건으로 확인되었다. 정제된 용제의 순도는 반도체 스트리퍼용 용제 기준물성치인 99.5% 이상이었고, 수분 함량은 0.1 wt% 이하, 색도(APHA)는 50 이하였다. 또한 Na를 제외한 대부분의 금속성분은 1 ppb 이하로 반도체용 스트리퍼 제조에 재활용할 수 있는 수준임을 확인하였다. NMP와 BDG의 회수율은 A 타입의 경우 NMP 96%, BDG 53%, B 타입의 경우 NMP 93%, BDG 57%이었다. 현재 본 연구팀은 본 실험결과를 바탕으로 스케일업 공정인 시간당 10리터를 처리할 수 있는 증류장치를 이용한 실험과 연속 증류공정에 대한 컴퓨터 모사 연구를 수행 중이며, 이 결과들은 파일럿 규모의 연속식 증류공정 설계에 이용될 것이다. 따라서, 현재 수행 중인 연구가 완료되면, IT산업 및 반도체 산업이 비약적인 발전함에 따라 TFT-LCD 등 관련 제품의 제조 물량 증대에 따라 증가하는 PR 폐액을 경제적이고 친환경적으로 재활용할 수 있는 증류공정 기술이 개발될 것으로 기대된다.

## 감 사

본 연구는 2007년 자원재활용기술개발사업(21C 프론티어 연구개발사업) 및 에너지자원기술개발사업의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Shim, J. C., "Synthesis and Characterization of New Colorless Photosensitive Dielectric Material for TFT-LCD," M.S. Thesis, Chungnam National University, Daejeon, 2003.
- Kim, M. R., "TFT-LCD Processing and Technology," Kyunghee University, Presented at RIC, 2005.
- Park, J. G., Jeong, H. D., Noh, C., Jung, M., "Functional Polymers as Thin Film Electronic Materials," *Polym. Sci. Technol.*, **12**(5), 642-659 (2005).
- <http://blog.dt.co.kr/nikah/1429138>.
- Osamu, O., Yasuyuki, K., Yoshiya, K., Makoto, K., Takayuki, K., "Equipment for Regenerating Used Resist Peeling Solution and Method Therefore," Japan Patent Publication Number 2003-167358 (2003).
- Yoshikazu, I., Hiroyuki, I., Madoka, T., "Method and Apparatus for Regenerating Resist-peeling Waste Liquid," Japan Patent Publication Number 2005-215627 (2005).
- Kang, S. H., Cho, H. J., Park, H. S., "Regeneration of PR Stripper," Korean Patent Publication Number 10-2004-9100 (2004).
- Yasuhito, K., Yoshiyuki, A., Yoichi, Y., Naohiro, M., Akimasa, O., Norio, I., Yoshitaka, M., "Solvent Recovery Apparatus and Solvent Recovery Method," Japan Patent Publication Number 2005-288329 (2005).
- Yasuhito, K., Yoshiyuki, A., Yoichi, Y., Naohiro, M., Akimasa, O., Norio, I., Yoshitaka, M., "Resist Peeling Waste Solution Treatment Apparatus and Resist Peeling Waste Solution Treatment Equipment Equipped Therewith," Japan Patent Publication Number 08-318263 (1996).
- Norio, I., Yasushi, I., Norio, Y., Yoshitaka, M., Yasuhito, K., Houshiba, A., Akimasa, O., "Method for Regenerating Solvent and Apparatus Therefor," Japan Patent Publication Number 2002-014475 (2002).
- Barton, A.F.M., *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC press, Boca Raton, FL, 1991.
- Redelius, P., "Bitumen Solubility Model Using Hansen Solubility Parameter," *Energy & Fuels*, **18**, 1087-1092 (2004).
- Hansen, C.M., *Hansen Solubility Parameters : a user's handbook*, CRC press, Boca Raton, FL, 2000.
- Kang, J.H., Chung, S.T., Row, K.H., "Estimation of Solubility of the Useful Components in Some Natural Products," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(4), 390-396 (2001).
- Van Krevelen, D.W., *Properties of Polymers : Their estimation and Correlation with Chemical Structure*, 3rd Ed., Elsevier, New York, 1990.
- Reid, R.C., Praunsnitz, J.M., and Pauling, B.E., *The Properties of Gases & Liquids*, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1987.
- Matthews, J.B., Sumner, J.F., and Molewyn-Hughes, E.A., "The Vapor Pressure of Certain Liquids," *Trans.Faraday Soc.*, **46**, 797-803 (1950).
- Garnder, G. S., and Brewer, J. E. "Vapor pressure of commercial high-boiling Organic Solvents," *Ind. Eng. Chem.*, **29**(2), 179-181 (1937).
- Ambrose, D., and Townsend, R. "Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds IX. The critical properties and vapor pressures above five atmospheres of six aliphatic alcohols," *J. Chem. Soc.*, **54**, 3614-3625 (1963).
- Hsieh, C. T., Lee, M. J., and Lin, H. M., Multiphase Equilibria for Mixtures Containing Acetic Acid, Water, "Propylene Glycol Monomethyl Ether, and Propylene Glycol Methyl Ether Acetate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 2123-2130 (2006).
- Weng, W. L. Chen, J. T., and Yang, J. W., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of Nitrogen with Dimethyl Sulfoxide, N-Methyl-2- pyrrolidone, and Diethylene Glycol Monobutyl Ether at Elevated Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, **52**(2), 511-516 (2007).
- Kapteina, S., Slowik, K., Verevkin, S. P., and Heintz, A., "Vapor pressures and Vaporization Enthalpies of a Series of Ethanolamine," *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 398-402 (2005).
- White, A. M., and Sankey, B. M., "Thermal stabilization of N-methyl-2-pyrrolidone," United States No. 4,168,226 (1979).
- Andres, J., Armesto, X. L., Canle, M., Garcia, L. M. V., and Ramos, D. R., "Understanding the Mechanism of Base-assisted Decomposition of (N-halo), N-alkylalcoholamines," *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 4323-4328 (2003).
- [http://www.apialliance.com/pdf/Archive\\_05/AZ\\_China\\_05.pdf](http://www.apialliance.com/pdf/Archive_05/AZ_China_05.pdf).