

실리콘 잉고트 절단 슬러지로부터 실리콘 및 실리콘카바이드 분리 회수

김병규¹, 장희동¹, 장원철²

¹한국지질자원연구원 자원활용소재연구부, ²(주)풍남반도체테크 부설연구소

Separation and Recovery of Silicon and Silicon Carbide from Slicing Sludge of Silicon Ingot

Byoung-Gyu Kim¹, Hee-Dong Jang¹, Won-Chul Chang²

¹Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM)

²Institute for Research & Technology, Pungnam Semiconductor Technology Co.

요 약

실리콘 잉곳의 절단공정에서 발생하는 폐슬러지는 실리콘과 실리콘카바이드 등의 유가자원이 함유되어 있으며, 이를 효과적으로 분리, 회수하는 방법에 대해 검토하였다. 폐슬러지에 함유된 오일은 유기 용매에 의해 용해되어 효과적으로 분리되었고, 불순물인 철분은 자력선별에 의해 제거할 수가 있었다. 또한 실리콘과 실리콘카바이드의 혼합 분말은 중액선별을 통하여 고순도의 실리콘과 실리콘카바이드로 분리할 수가 있었다.

1. 서 론

실리콘 웨이퍼는 반도체 산업에서 DRAM 등의 다양한 형태의 반도체 소자를 만드는데 이용되며, 이들 소자들은 컴퓨터, 전자제품, 산업용기계, 인공위성 등 모든 산업분야에 없어서는 안 될 중요한 부품들이다. 따라서 산업이 발전됨에 따라 실리콘 웨이퍼의 수요는 앞으로 더욱 증가될 전망이다. 현재 국내의 반도체용 Si 웨이퍼는 LG 실트론과 MEMC 등과 같은 업체에서 생산하고 있다. 이들 업체는 전량 수입한 고순도의 피상 Si 다결정으로부터 단결정의 실리콘 잉고트를 만들고, 이를 절단하여 실리콘 웨이퍼를 만들고 있다.

실리콘 잉고트로부터 실리콘 웨이퍼를 만드는 절단공정에서는 와이어쇼(wire saw)를 일반적으로 사용하고 있으며, 이때 와이어는 직경 약 0.14 μ m 정도, 그리고 평균 입경 20 μ m의 실리콘카바이드 등을 함유한 절단용 슬러리를 사용하고 있다. 이러한 절단공정에서 많은 양의 실리콘카바이드와 실리콘 입자, 그리고 절삭유 등이 함유되어 있는 폐슬러리가 발생되고 있으며, 이 폐슬러리는 몇 년 전까지만 해도 폐기물 처리업체에 의해 매립처리되어 왔다.

현재 (주)풍남반도체테크에서는 이 폐슬러리 중에 함유되어 있는 평균 입경 20 μ m 정도의

실리콘카바이드와 절삭유는 분리, 회수하여 실리콘 웨이퍼의 절단공정에서 재이용할 수 있는 설비를 가동하고 있으며, 회수한 실리콘카바이드와 절삭유는 실리콘 웨이퍼 제조업체에 제공하고 있다. 그러나, 이와 같이 재이용할 경우에도 잔류물로 남는 폐슬러지가 연간 약 2500톤 정도로 알려져 있다. 이 폐슬러지에는 평균 입경이 5 μ m 이하인 실리콘카바이드와 저입경의 실리콘 금속, 그리고 유용성 오일이 함유되어 있으므로, 이를 효과적으로 분리, 회수하여 유용한 자원으로 재이용 또는 재활용하는 자원의 효율적인 이용은 물론 환경적으로도 의미가 있는 것이다. 여기에서 유용한 자원을 효과적으로 분리, 회수할 경우, 실리콘카바이드는 고온 내화물 또는 실리카 복합체 등과 같은 세라믹의 원료로 사용할 수가 있고, 실리콘 분말은 고순도 실리콘 화합물의 합성 원료로 사용이 가능하다.

본 발표에서는 국내 실리콘 잉고트 절단 슬러지로부터 실리콘 금속과 실리콘카바이드를 분리, 회수하는 공정을 확립하기 위하여 폐슬러지에 함유된 유용성 오일의 분리, 자력선별에 의한 철 성분의 분리, 그리고 중액선별법에 의한 실리콘과 실리콘카바이드의 분리 등에 대해 검토하였다.

2. 시료 및 실험 방법

2.1. 시료

실리콘 웨이퍼를 제조하는 공정은 단결정 잉고트를 와이어쇼로 절단하는 절단공정과 절단된 실리콘웨이퍼를 연마하는 연마공정으로 이루어진다.¹⁾ 본 연구에서는 실리콘의 절단공정에서 발생하는 슬러지를 대상으로 검토하였다. 일반적으로 실리콘 웨이퍼의 절단공정에서 발생하는 슬러지는 실리콘카바이드와 실리콘 등의 고체가 약 30% 정도의 상태로 배출된다.²⁾ 이 슬러지는 실리콘과 실리콘카바이드 외에도 유용성 오일, 철분, 그리고 계면활성제 등의 첨가제가 혼합되어 있다. 이 슬러지 중에는 20 μ m 정도의 실리콘카바이드가 다량 함유되어 있으며, 이 실리콘카바이드는 현재 분리 회수하여 절단공정에서 재이용하고 있다. 그리고, 이때 회수한 유용성 오일도 회수하여 재이용하고 있다.

본 실험에서 실리콘 잉고트 절단공정에서 발생하는 슬러지로부터 20 μ m 크기의 실리콘카바이드와 유용성 오일을 분리, 회수한 후에 남는 폐슬러리를 실험 시료로 사용하였다. Fig. 1과 Table 1은 본 실험에서 사용한 폐슬러리를 연소처리하여 얻은 분말의 EDS profile과 XRF 분석 결과를 나타내었다.



Fig.1. EDS profile for slicing sludge of silicon ingot

Table 1. Elemental component of slicing sludge of silicon ingot

Component	Si	Fe	P	Zn	Al	S	Ca	Cr
wt%	92.6	5.61	0.42	0.33	0.27	0.26	0.16	0.11

2.2. 실험방법

Fig. 2에는 폐슬러지로부터 유용성 오일 분리, 철분 제거, 그리고 실리콘과 실리콘카바이드의 분리, 회수에 대한 공정을 나타내었다. 이하에 각 공정에 대해 간단히 설명한다.

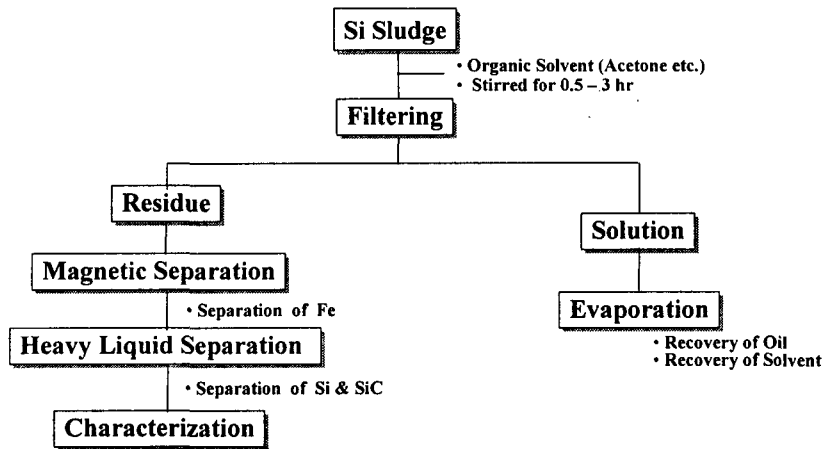


Fig. 2. The process flow sheet of separation from waste sludge.

2.2.1. 유용성 오일의 분리

유용성 오일은 고비점으로 증류에 의한 방법으로 분리 회수하기 위해서는 많은 에너지 비용이 들고, 또한 높은 처리온도로 인해 열화가 발생할 우려가 있다. 따라서 유용성 오일과 잘 혼합될 수 있는 유기 용매를 사용하여 분리하는 방법을 사용하였다. 즉, 다량의 아세톤 혹은 디클로로메탄(CH_2Cl_2)을 폐슬러지와 혼합하여 강력한 교반을 실시하여 폐슬러지로부터 유용성 오일을 선택적으로 용해하였다. 그리고, 고상과 액상은 여과와 원심분리에 의해 고상인 실리콘, 실리콘카바이드와 액상인 유용성 오일을 분리하였다.

실리콘 절단 폐슬러지 100g에 아세톤, 디클로로메탄 260ml을 첨가하여 3시간 강력한 교반을 한 후에 여과하여 여액과 잔사를 분리하였다. 여액은 증류하여 디클로로메탄을 제거하여 유용성 오일을 분리, 회수하였다.

2.2.2. 철분 제거

유용성 오일을 제거한 폐슬러지에는 실리콘과 실리콘카바이드 이외에도 다량의 철분이 함유되어 있다. 이 철분은 wire saw와 실리콘의 마찰에 의해 생성되는데, 그 양은 시료의 발생상태나 후처리 상태에 따라 함유량이 다양하다. 따라서 유용성 오일이 분리, 제거된 고상의 혼합물 중의 철분은 자속밀도 500 gauss의 자력선별기를 사용하여 분리하였다.

2.2.3. 실리콘과 실리콘카바이드의 분리

금속 실리콘의 비중은 2.33 g/cm^3 이고, 실리콘의 비중은 3.23 g/cm^3 이다. 따라서 중액선별은 테트라브로모에탄(tetra bromoethane)과 아세톤 혼합물의 비중을 2.8로 하여 사용하였다. 중액선별하여 얻은 실리콘과 실리콘카바이드는 다량의 아세톤으로 세척하여 분석으로 시료로 사용하였다. 그리고 세척한 용매는 분별 증류하여 재사용하였다.

3. 실험 결과

Fig. 3에는 폐슬러지, 그리고 폐슬러지에서 분리한 유용성 오일과 오일 분리, 건조한 후의 잔사의 사진을 나타내었다. 이 사진에서 아세톤으로 유용성 오일을 추출한 경우는 오일

의 색이 투명하였으나, 계면활성제 등으로 첨가된 고분자 성분이 용해되지 않는 문제가 발생하였다. 그러나 디클로로메탄으로 추출한 경우는 계면활성제 등의 첨가제가 효과적으로 분리되었다. 따라서 디클로로메탄은 폐슬러지로부터 유용성 오일을 효과적으로 분리하기 위한 용매이며, 이소프로필알코올의 경우도 매우 효과적인 용매로 판명되었다.

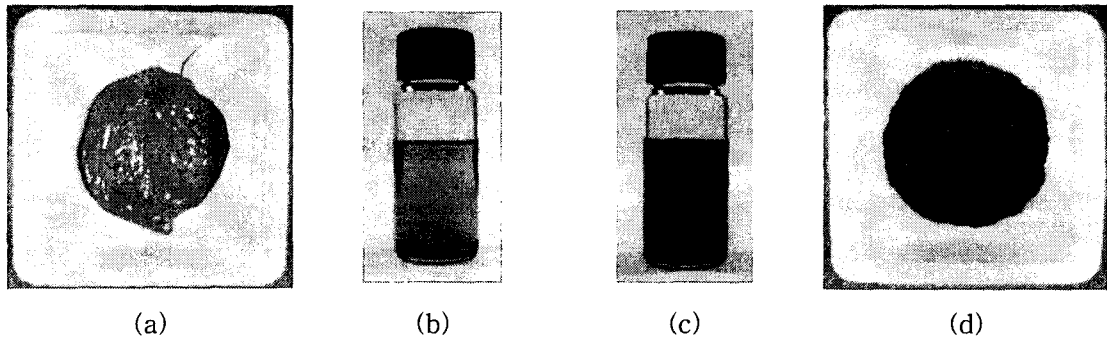


Fig. 3. Photographs of (a) waste sludge, (b) oil separated by acetone, (c) oil separated by dichloromethane, and (d) residue powder obtained from slicing sludge of silicon Ingot.

폐슬러지는 항상 일정한 성분으로 배출되는 것은 아니며, 또한 시료의 채취 조건에 따라 오일, 실리콘과 실리콘카바이드의 양이 현저하게 달라질 수가 있다. Table 2에는 실리콘 잉고트 절단 폐슬러지로부터 유용성 오일 분리, 철분 제거, 그리고 실리콘과 실리콘카바이드의 분리, 회수한 후의 생성물에 대한 정리한 결과이다.

Table 2에서 오일과 첨가제는 무게가 24g으로 거의 전량이 회수되었으며, 실리콘은 18g, 실리콘카바이드는 48g으로 Table 1의 성분분석에서 얻을 양보다 상대적으로 적은 값을 보인다. 실리콘 잉고트 절단공정에서 절삭용 슬러지에 함유된 실리콘카바이드와 절삭시 발생하는 실리콘 분말의 일부가 wire saw와의 마찰에 의해 그들 표면에 철분이 부착되며, 이 분말들은 철분의 영향으로 자력선별시 자성산물로 분류되기 때문에 상대적으로 철분의 함량이 많은 것으로 생각된다. XRD 분석 결과, 자성산물로 분류된 철에 다량의 실리콘카바이드와 실리콘이 함유되어 있다는 것이 밝혀졌다.

Table. 2. Result of separation and recovery of silicon and silicon carbide from slicing sludge of silicon ingot.

Product	Weight (g)
Oil and Additives	24
Fe	10
Si	18
SiC	48
Total	100

Fig. 4에는 유용성 오일을 분리한 다음, 자력선별, 그리고 중액선별을 통해 얻은 분말에 대한 XRD 분석 결과를 나타내었다. 그림에서 (a)와 (b)는 각각 자력선별 전과 후의 분말이며, 자력선별에 의해 철분이 제거되는 것을 알 수 있다. 그리고 (c)와 (d)는 중액선별하여 얻은 실리콘과 실리콘카바이드 분말로 다른 불순물의 피크는 거의 관찰되지 않았다.

Fig. 5에는 실리콘과 실리콘카바이드가 혼합된 분말(a)과 중액선별을 통해 얻은 실리콘 분말(b)의 SEM 사진이다. (a)의 혼합분말은 2종류의 입자가 섞여 있는데, 큰 입자는 평균 입경 5 μ m 정도의 실리콘카바이드와 작은 입자는 평균 입경 2 μ m 정도의 실리콘 입자로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. (b)의 실리콘 분말은 평균 입경이 2 μ m 이하의 작은 입자로 구성

되어 있음을 알 수가 있다. 따라서, 자력선별에 의해 철분이 효과적으로 제거되며, 중액선별에 의해 실리콘과 실리콘카바이드를 분리할 수가 있었다.

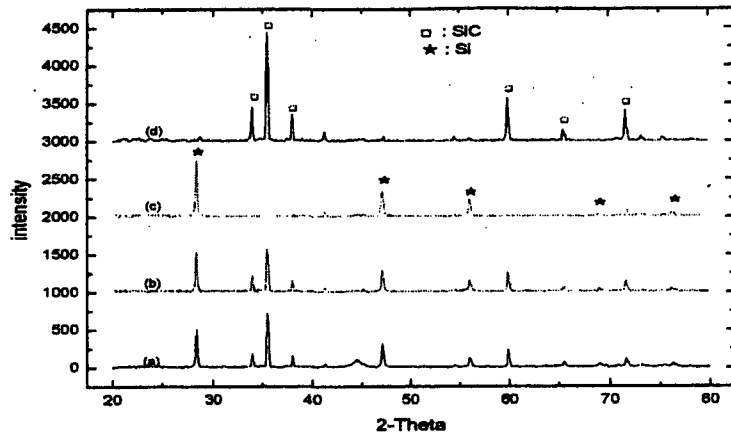


Fig. 4. XRD patterns of (a) Si+SiC+Fe, (b) Si + SiC, (c) Si, (d) SiC

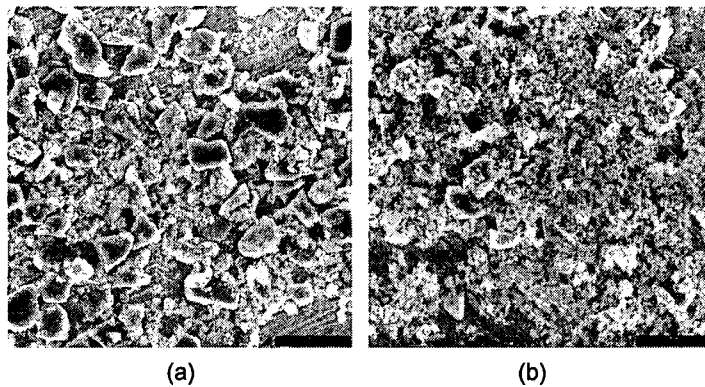


Fig. 5. SEM micrographs of (a) sludge separated oil (Si+SiC), (b) product Si powder.

4. 결론

이상과 같이 실리콘 절단 슬러지로부터 실리콘과 실리콘카바이드의 분리, 회수에 대해 검토한 결과, 폐슬러지에 함유된 오일은 유기 용매에 의해 용해되어 효과적으로 분리되었고, 자력선별에 의해 철분의 제거도 가능하였다. 또한 실리콘과 실리콘카바이드의 혼합 분말은 중액선별을 통하여 실리콘과 실리콘카바이드로 분리할 수가 있었다.

본 연구에서 분리, 회수한 실리콘과 실리콘카바이드는 고순도의 물질이며, 이를 원료로 사용하여 고부가가치의 실리콘화합물이나 실리콘 복합재료 제조용 원료로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. 이병택, “반도체 산업 폐 Si 슬러지를 이용한 Si₃N₄계 세라믹 소재개발 현황” 제7회 폐기물 처리 및 재활용 워크샵(한국지질자원연구원), 7, 219 (2003).
2. 손용운, 정인화, 손정수, 김병규, “폐 반도체 슬러지 및 폐 망간전지 흑연봉으로부터 탄화규소 합성”, 한국자원리사이클링학회지, 12(3), 25 (2003).