

# 폐실리콘 슬러지로부터 실리콘 분말의 분리 회수

장희동<sup>1</sup>, 장한권<sup>1</sup>, 서용재<sup>1</sup>, 김병규<sup>1</sup>, 홍승휘<sup>1</sup>, 장원철<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원 자원활용소재연구부, <sup>2</sup>(주)풍남반도체테크 부설연구소

## Separation and Recovery of Silicon Powder from Waste Silicon Sludge

Hee-Dong Jang<sup>1</sup>, Han Kwon Chang<sup>1</sup>, Yong Jae Suh<sup>1</sup>, Byoung-Gyu Kim<sup>1</sup>,  
Seung Hui Hong<sup>1</sup>, and Won-Chul Chang<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Institute for Research & Technology, Pungnam Semiconductor Technology Co.

### 요 약

실리콘 잉곳의 절단공정에서 발생하는 폐실리콘 슬러지는 실리콘과 실리콘카바이드 등의 유가자원이 함유되어 있는데, 본 연구에서는 폐실리콘 슬러지 중의 실리콘 분말을 효과적으로 분리, 회수하는 방법에 대해 검토하였다. 폐실리콘 슬러지는 상당량의 절삭유와 소량의 철분말이 포함되어 있는데 절삭유는 유기 용매에 용해시켜 효과적으로 분리하였고, 철분말은 자력선별에 의해 제거하였다. 절삭유와 철성분이 제거된 잔사인 실리콘과 실리콘 카바이드의 혼합 분말로부터 초음파 분산 선별법을 사용하여 실리콘 분말을 효율적으로 분리회수하였다.

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

최근 (주)풍남반도체테크에서는 이 슬러지 중에 함유되어 있는 평균 입경 20 $\mu$ m 정도의 실리콘카바이드와 절삭유는 분리, 회수하여 실리콘 웨이퍼의 절단공정에서 재이용할 수 있

는 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 $\mu$ m 이하인 실리콘카바이드와 저 입경의 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 연구에서는 국내 실리콘 잉고트 절단 슬러지로부터 실리콘 금속을 회수하는 공정을 확립하기 위하여 폐슬러지에 함유된 유용성 오일의 분리, 자력선별에 의한 철 성분의 분리, 그리고 초음파분산에 의한 실리콘의 분리회수에 대해 검토하였다.

## 2. 시료 및 실험 방법

### 가. 시료

실리콘 웨이퍼를 제조하는 공정은 단결정 잉고트를 와이어쇼로 절단하는 절단공정과 절단된 실리콘웨이퍼를 연마하는 연마공정으로 이루어진다.<sup>1)</sup> 본 연구에서는 실리콘의 절단공정에서 발생하는 슬러지를 대상으로 검토하였다. 일반적으로 실리콘 웨이퍼의 절단공정에서 발생하는 슬러지는 실리콘카바이드와 실리콘 등의 고체가 약 30% 정도의 상태로 배출된다.<sup>2)</sup> 이 슬러지는 실리콘과 실리콘카바이드 외에도 유용성 오일, 철분, 그리고 계면활성제 등의 첨가제가 혼합되어 있다. 이 슬러지 중에는 20 $\mu$ 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 $\mu$ m 크기의 실리콘카바이드와 유용성 오일을 분리, 회수한 후에 남는 폐슬러리를 실험 시료로 사용하였다. Table 1은 본 실험에서 사용한 폐슬러리를 연소처리하여 얻은 분말의 XRF 분석 결과를 나타내었다.

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

### 나. 실험방법

폐실리콘 슬러지로부터 실리콘 분말의 분리회수를 위해서는 절삭유 분리, 철분 제거, 및 실리콘의 분리회수 공정순으로 다음과 같이 실험이 진행되었다.

#### 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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)을 폐슬러리와 혼합하여 강력한 교반을 실시하여 폐슬러리로부터

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) 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.

## 3) 실리콘의 분리 회수

금속 실리콘의 비중은  $2.33 \text{ g/cm}^3$ 이고, 실리콘의 비중은  $3.23 \text{ g/cm}^3$ 으로 비중차를 이용한 중액선별법이 통상적으로 사용되나 중액으로 사용되는 브롬화합물은 주위 환경에 유출시 환경오염을 유발시키는 물질로서 상용화시 그 사용에 어려움이 따를 것으로 예상된다. 또한 두 가지 분말 모두 입자크기가 작아 중액선별시 상당한 분리시간이 요구되는 단점이 있다. 이에 본 연구에서는 환경 친화적인 공정인 초음파 분산선별법을 사용하여 실리콘 분말을 회수하였다. 분리실험은 소량의 표면처리제가 용해된 수용액에 실리콘과 실리콘 카바이드가 함유된 분말을 투입한 후 초음파를 가해 상층에 안정하게 분산된 졸상태의 용액을 회수하였다. 졸상태의 용액은 원심 분리에 의해 고액 분리 되었으며 분리된 분말은 건조후 XRD, SEM 분석을 통해 입자 물성을 고찰하였다.

## 3. 실험 결과

Fig. 1에는 폐실리콘 슬러지로부터 디클로로메탄을 사용하여 절삭유를 분리, 건조한 후의 잔사의 사진을 나타내었다. 슬러지로부터 고형 잔사의 분리효율은 99%으로 매우 효율적으로 분리되었으며 이때 회수된 잔사는 전체 슬러지 중의 75 wt% 이었다.

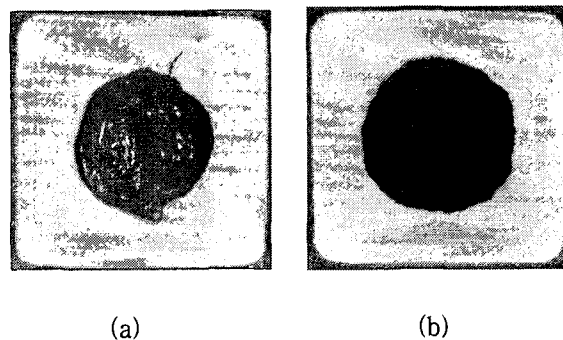


Fig. 1. Photographs of waste sludge (a) and residue powder (b)

Table 2에는 실리콘 잉고트 절단 폐슬러지로부터 분리된 절삭유, 철성분, 및 실리콘과 실리콘카바이드 함유 잔사에 대한 무게분율을 나타내었다.

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+SiC	66
Total	100

Table 2에서 오일과 첨가제는 무게가 24g으로 거의 전량이 회수되었으며, 실리콘과 실리콘 카바이드 혼합 잔사는 66g으로 Table 1의 성분분석에서 얻을 양보다 상대적으로 적은 값을 보였다. 실리콘 잉고트 절단공정에서 절삭용 슬러리에 함유된 실리콘카바이드와 절삭시 발생하는 실리콘 분말의 일부가 wire saw와의 마찰에 의해 그들 표면에 철분이 부착되며, 이 분말들은 철분의 영향으로 자력선별시 자성산물로 분류되기 때문에 상대적으로 철분 제거시 그 손실이 큰것으로 생각되었다.

Fig. 2에는 초음파 분산법에 의해 분리 회수된 분말의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 그림에서 (a)와 (b)는 투여된 표면처리제의 농도를 0.1에서 1.0 wt%로 변화시킨 조건에서 분리 회수된 분말의 결정형 분석을 나타내었으며 농도가 높은 경우 실리콘 분말의 분리 효율이 증가함이 관찰되었다. 그러나 표면처리제의 농도가 증가하여도 순수한 실리콘의 결정형을 갖는 분말이 회수되지 않았었다. 이는 실리콘 잉곳의 절단공정에서 실리콘분말과 실리콘 카바이드 분말이 물리적으로 강하게 결합된 혼합분말이 존재하는 것으로 판단되었다.

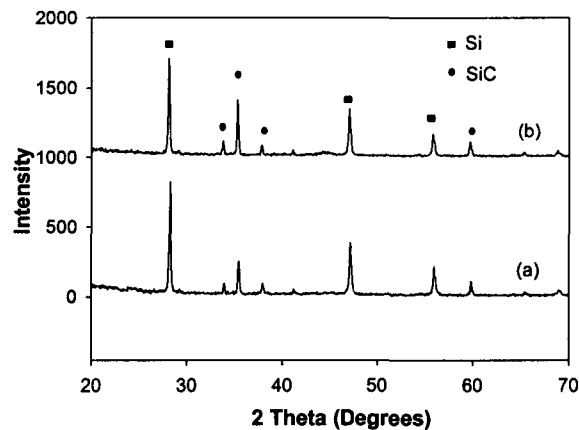


Fig. 2. XRD patterns of recovered powder by ultrasonic treatment of Si-SiC mixed powder in water.

Fig. 3에는 실리콘과 실리콘카바이드가 혼합된 분말(a)과 초음파분산 선별법을 통해 얻은 실리콘 분말(b)의 SEM 사진이다. (a)의 혼합분말은 2종류의 입자가 섞여 있는데, 큰 입자는 평균 입경 5 $\mu$ m 정도의 실리콘카바이드와 작은 입자는 평균 입경 2 $\mu$ m 정도의 실리콘 입자로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. (b)의 실리콘 분말은 Fig.2의 (a) 분말로서 대부분 평균 입경이 2 $\mu$ m 이하의 작은 입자로 구성되어 있으나 일부 큰 입자들이 존재하고 있었다.

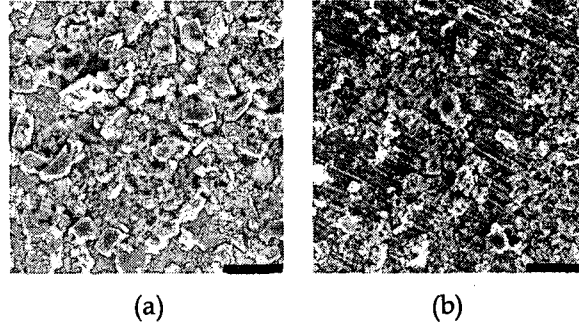


Fig. 5. SEM micrographs of (a) sludge powder (Si+SiC), (b) recovered Si powder.

#### 4. 결 론

폐실리콘 슬러지로부터 실리콘 분말의 분리, 회수에 대해 실험한 결과, 폐슬러지에 함유된 오일은 유기 용매에 의해 용해되어 효과적으로 분리되었고, 자력선별에 의해 철분의 제거도 가능하였다. 또한 실리콘과 실리콘카바이드의 혼합 분말은 초음파 분산 선별법을 통하여 비교적 순수한 실리콘분말을 분리 회수할 수가 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. 이병택, “반도체 산업 폐 Si 슬러지를 이용한  $Si_3N_4$ 계 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”, 한국자원리싸이클링학회지, 12(3), 25 (2003).
3. 서용재, 장희동, 장한권, 김병구, 이병택, 장원철, “폐실리콘 슬러지로부터 실리카 나노분말 제조”, 한국지구시스템공학회지, 41 (6), 458 (2004).