

## 열중량분석법에 의한 GaAs Scrap의 열분해거동

이영기 · 손용운 · 남철우 · 최영윤 · 홍성웅

대전직할시 유성구 가정동 30  
한국자원연구소 자원활용 소재연구부

### Thermo-decomposition behavior of GaAs scrap by thermogravimetry

Y.K. Lee, Y.U. Sohn, C.W. Nam, Y.Y. Choi and S.U. Hong

Korea Institute of Geology, Minerals Utilization & Materials Division,  
30, Gajungdong, Yuseong, Daejeon city, 305-350

#### 요 약

GaAs wafer의 Scrap은 고품위이고 반도체 제조공정중의 여러 단계에서 발생하는 지속적인 자원이므로, 이로부터 Ga, As의 분리 회수에 관한 기술개발은 자원의 Recycling 측면에서 대단히 중요한 의미를 지니고 있다. 특히 유독성 물질인 As에 의한 환경오염 방지의 측면에서도 GaAs Scrap으로부터 Ga, As의 분리 회수는 필연적이라 할 수 있다. 본 연구에서는 진공 분위기하( $2 \sim 2.5 \times 10^{-2}$  mmHg)에서 Ga과 As 상호간의 증기압 차를 이용한 전식법에 초점을 두어 주로 thermo-electrobalance를 이용, GaAs분말의 증발거동을 연구 검토하여 GaAs Scrap으로부터 Ga, As의 분리 회수를 위한 기초자료로서 활용하고자 하였다. GaAs Scrap분말은 약 795°C까지는 거의 중량변화가 없으나, 이 온도 이상에서는 증발에 따른 중량감소가 일어나 965°C 부근에서 급격한 중량감소를 보였다. 특히 1,000°C 이하의 저온일 경우에는 GaAs 화합물로부터 Ga과 As가 분해하지 못하고 단지 GaAs의 화합물형태로서 증발하나, 1,000°C 이상의 온도에서는 Ga, As간의 공유결합이 끊어져 각각 분해됨으로써 양자간의 증기압 차에 의하여 Ga을 분리 회수할 수 있다.

#### ABSTRACT

Recycling of GaAs scrap which occurs during the manufacture of GaAs wafers is, therefore, required to solve the environmental problems caused by arsenic metal and to reutilize gallium which is a expensive metal. A thermo-analytical study (thermogravimetry and derivative thermogravimetry) for the evaporation behavior of Ga, As from GaAs scrap powders at vacuum atmosphere( $2 \sim 2.5 \times 10^{-2}$  mmHg), was primarily performed to identify the possibility of Ga extraction. Until 795°C, the weight change of GaAs powder does not take place, at 800~970°C range GaAs vaporizes as the GaAs compound, and over 1000°C it decomposes into Ga and As and then As vaporizes rapidly as a result of the difference of vapor pressure for Ga and As, liquid Ga remains eventually.

#### 1. 서 론

III-V족 화합물 반도체의 대표적인 기관재료로서의 GaAs는 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 지금까지의 반도체 산업에 널리 사용되어지고 있는 Si과 비교하여 여러 가지 뛰어난 전기, 전자적인 특성들을 나타내므로 전자기기, Computer등의 고성능화 및 소형화 추세에 부응하여 그 수

요가 급증할 것으로 기대된다.

그러나, GaAs wafer제조에 있어서 출발원료인 Ga은 순수한 Ga이 다량 함유된 고품위의 광물이 발견되지 않고, 단지 Bauxite로부터 Aluminium 제련 및 Sphalerite (Zinc ore)에서 Zinc제련시 부산물로서 회수되고 있는 실정이다. 따라서 세계 각국에서는 고가인 Ga의 지속적인 확보를 위하여 GaAs wafer의 단결정 생산 및 가공 시에 발생하는 GaAs Scrap으

로부터 Ga, As의 분리 회수에 관한 연구를 활발히 진행하고 있다. 이러한 GaAs wafer의 Scrap은 고품위이고 반도체 제조공정중의 여러 단계에서 발생하는 지속적인 자원이므로, 이로부터 Ga, As의 분리 회수에 관한 기술개발은 자원의 Recycling 측면에서 대단히 중요한 의미를 지니고 있다. 특히 유독성 물질인 As에 의한 환경오염 방지의 측면에서도 GaAs Scrap으로부터 Ga, As의 분리 회수는 필연적이라 할 수 있다. GaAs Scrap으로부터 Ga의 회수방법에는 습식법, 염화법, 전석법(진공가열법)등의 여러 가지 방법이 시도되고 있다.<sup>1)</sup> 이 중에서 습식법과 염화법은 고순도의 Ga를 회수할 수가 있으나 그 처리 공정이 매우 복잡하다. 반면에 전석법은 미량의 As를 완전히 제거하기가 곤란하다는 단점이 있으나 처리 공정 자체가 매우 단순하다는 장점 때문에 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 진공 분위기 하에서 Ga과 As 상호간의 증기압 차를 이용한 전석법에 초점을 두어 주로 thermo-electrobalance를 이용, GaAs분말의 증발거동을 연구 검토하여 GaAs Scrap으로부터 Ga, As의 분리 회수를 위한 기초자료로서 활용하고자 하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

본 실험에 사용한 시료는 Czochralski Process로 생산한 단결정 GaAs Ingot, 단결정 제조시 잔류하게 되는 Ga rich metal, Wafer Slicing작업 및 기타 제품 제조시 발생하는 GaAs wafer scrap등을 상호 혼합하여 Jaw Crusher와 Roll Crusher로 파쇄한 후, Pulverizer로 분쇄하여 사용하였으며 그 화학조성은 Table 2와 같다. Table 2에서 알 수 있는 바

Table 1. Properties of Si and III-V compound semiconductors

	band gap (eV)	electron mobility (cm <sup>2</sup> /v.s)
Si	1.10	1,350
GaAs	1.43	8,500
Gap	2.24	300
GaSb	0.67	4,000

Table 2. Chemical analysis of GaAs scrap in this study

Elem.	Ga (%)	AS (%)	P (ppm)	In (ppm)	Sn (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	Pb (ppm)	Al (ppm)	Mn (ppm)
	50.05	49.80	24	17	6	2.9	2.7	1.6	1.3	0.9

와 같이 시료는 P, In, Sn등이 불순물로 소량 존재하고 있으나 Ga, As의 원자 조성비가 거의 1 : 1인 고품위의 GaAs 화합물이었다.

2.2. 실험장치 및 분석

본 연구는 진공 분위기 하에서 Ga, As의 증발에 따른 시료의 총 중량변화를 시간과 온도의 함수로서 연속적으로 측정하기 위하여 Electrobalance를 사용하였다. Fig 1은 본 실험에 사용한 Electrobalance (CAHN 1000, USA)의 개략적인 모식도이며 측정 가능한 정밀도는 0.5 μg 정도이고, 최대중량 100 g까지 측정할 수 있으며 Recorder와 Computer로 동시에 실험자료를 받아 Data처리를 할 수 있도록 구성되었다. 반응로는 Vertical type furnace로서 PID 온도 조절기(s-type 열전대)를 사용하여 실험온도를 ±3°C이내로 유지시켰으며 반응로의 반응관은 알루미늄관(φ=30 mm)을 사용하였다. 또한 반응관의 하단에 Rotary pump (Pumping speed : 600 l/min, Ultimate pressure : 5×10<sup>-3</sup> mmHg)를 장착하여 반응관내를 진공으로 유지시킬 수 있으며, 실험 중

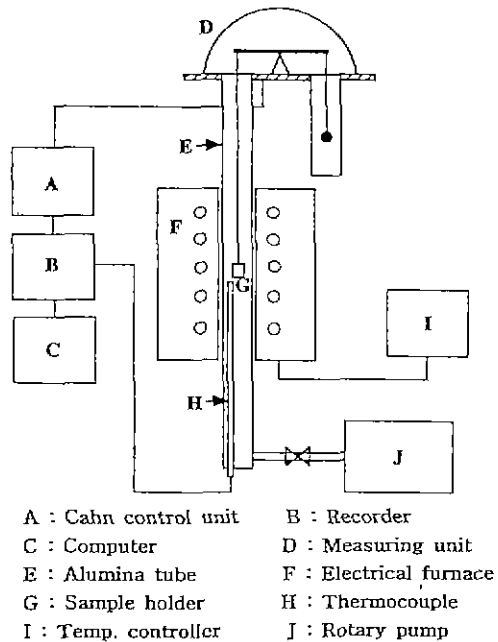


Fig. 1. Apparatus of CAHN balance used in this study.

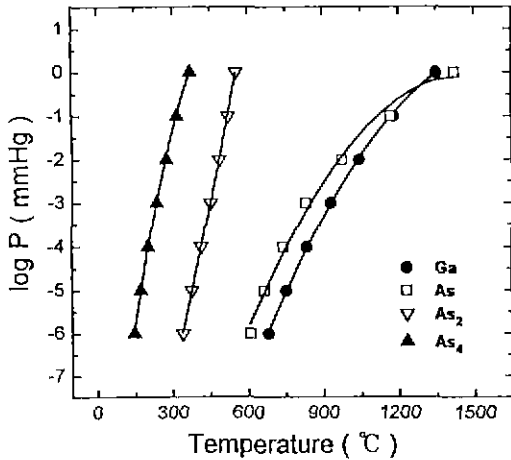


Fig. 2. Temperature vs. vapor pressure of As, As<sub>2</sub>, As<sub>3</sub>, and Ga.

에 Pressure gauge로부터 진공도를 Check할 수 있도록 구성 되어 있다. 열중량 분석을 위한 시료들은 입도차로 인한 실험적인 오차를 최소화하기 위하여 70~325 mesh의 체 (Sieve)를 이용하여 +70, -70/+200, -200/+325 및 -325 mesh의 입도들로 각각 분급한 후 사용하였다.

일반적으로 어떤 반응에 대한 속도론적 parameter를 구할 경우에는 등온(isothermal)과 비등온(non-isothermal)의 실험에 의하여 측정한다. 그러나 양자의 측정방법에는 각각의 이점과 난점이 있으므로 여기에서는 양자를 측정하여 상호 비교하였다. 등온실험은 20°/min의 일정한 승온속도로 가열한 후 일정한 온도에서 시간변화에 따른 중량변화율을 연속적으로 측정하였고, 비등온실험은 승온속도의 변화에 따른 중량변화율을 연속적으로 측정하였다. 실험 방법은 먼저 0.3 ml 용량의 알루미늄 도가니(φ=6 mm)에 소정량의 시료를 장입한 후, 텅스텐제의 basket에 넣어 2.25×10<sup>-2</sup> mmHg의 진공이 유지되었을때 등온 및 비등온실험을 병행하여 온도와 시간의 변화에 따른 중량변화율을 측정하였다. 또한 열중량분석 후 잔류된 시료에 대한 결정 구조등을 조사하기 위하여 X선 회절분석기(Rikaku 제)를 사용하였다. 이때 사용한 X선 회절기의 target는 CuKα이 있으며 30 kV, 20 mA의 동일조건하에서 X선 회절분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Ga은 주기율표의 3족원소로서 용융점(Melting point)이 29.78°C로 매우 낮아 약간의 가열로서 쉽게 용해하나, 비등점(Boiling point)이 2403°C로서 높다. 반면에 5족원소인

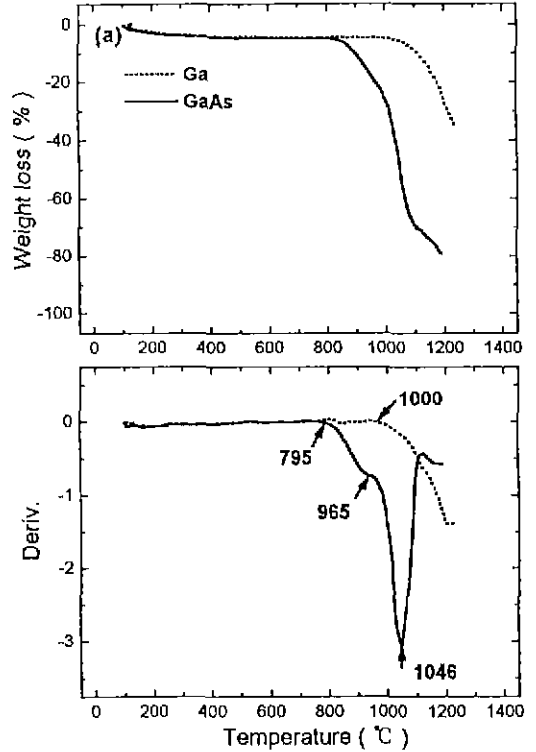


Fig. 3. TG (a) and DTG (b) curves as a function of temperature for Ga and GaAs by the thermo-decomposition under the pressure of 2~1.5×10<sup>-1</sup> mmHg.

As는 Ga에 비하여 높은 용융점(616°C)을 가지나 889°C의 낮은 비등점을 나타낸다<sup>2)</sup>. 그러므로 Ga과 As에 대한 비등점의 상이한 특성을 이용하여 GaAs wafer의 Scrap으로부터 Ga, As를 분리 회수하고자 하는 연구들이 활발히 진행되고 있다.

Fig 2는 여러 가지 증기압(Vapor pressure)하에서 Ga과 As의 증발온도를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Ga은 단원자의 형태로 증발하나, As의 경우는 다음의 3가지 형태, 즉 단원자(As), 2원자(As<sub>2</sub>), 4원자(As<sub>4</sub>)의 형태로 증발한다고 알려져 있다 이 중에서 As원자 4개가 결합한 형태인 As<sub>4</sub>의 경우가 어느 일정한 증기압하에서 가장 증발하기 쉬울 것으로 생각된다. 이러한 사실은 분자선 epitaxy (MBE)기술로 GaAs의 박막을 성장시킬때, 일부 As<sub>2</sub>의 형태로도 증발하나 As<sub>4</sub>가 주로 증발하여 GaAs박막을 형성시킨다는 연구결과로부터 확인되었다. 따라서 Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 Ga과 As의 증기압 차이를 이용한 건식법(Dry Process)으로부터 GaAs wafer의 Scrap으로부터 고품위의 Ga을 회수할 수 있을 것으로 생각된다.

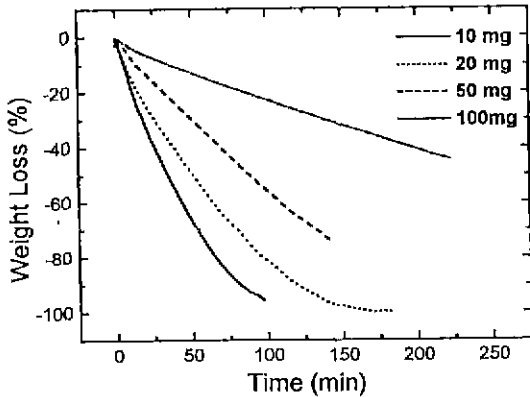


Fig. 4. TG curves for GaAs powder at various temperatures under the pressure of  $2\sim 2.5 \times 10^2$  mmHg.

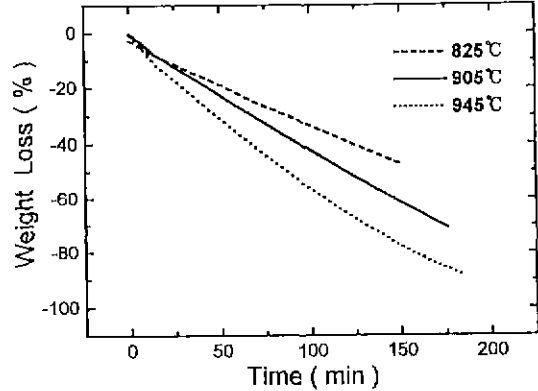


Fig. 5. TG curves for GaAs powder at various temperatures under the pressure of  $2\sim 2.5 \times 10^2$  mmHg.

Fig. 3(a)는 알루미늄 도가니에 -325 mesh의 GaAs 분말을 20 mg 장입한 후, 25~1300°C의 온도범위에서 10°C/min의 승온속도로 가열하였을 때 GaAs 분말의 중량변화율(TG)을 나타낸 것이다. 이때 반응조내의 진공도는  $2\sim 2.5 \times 10^2$  mmHg로 일정하게 유지하였다. 또한 비교를 위하여 99.9999%의 고순도 Ga에 대하여도 동일조건하에서 열중량분석을 실시하였다. Fig. 3(b)는 Fig. 3(a)의 중량변화를 곡선을 1차 미분한 DTG곡선으로 이는 TG곡선보다 중량변화에 따른 반응시작온도(Onset temp), 반응최대온도(Peak temp.) 및 종료온도(Final temp.)등을 보다 명확하게 구할 수 있으며, 매우 미소한 중량변화의 검출과 근접한 영역에서 다중 및 복합물질의 중량변화를 명확하게 구분할 수 있어 널리 이용된다. Fig. 3의 (a)과 (b)에서 실선으로 나타낸 GaAs의 TG, DTG 결과들로부터 알 수 있는 바와 같이 795°C까지는 거의 중량감소가 일어나지 않으나, 이 온도 이상에서 약 30%까지 거의 일정한 속도로 중량이 감소하기 시작하여 965°C 부근에서 급격한 중량감소를 보였으며 1046°C 이상에서도 완만한 속도의 중량감소를 나타내었다. 이러한 사실로부터 GaAs는 25°C~1300°C의 온도범위에서 온도에 대한 중량변화로서 3개의 변곡점을 갖는다는 것을 알 수 있다 또한 고순도 Ga의 경우에는 점선의 TG, DTG 결과들로부터 알 수 있는 바와 같이 약 1000°C 이상의 온도에서 Ga의 증발에 따른 중량감소를 보였는데, 이는 Fig. 2에서 본 실험의 반응조 압력( $2\sim 2.5 \times 10^2$  mmHg)을 외삽한 결과와 거의 일치하고 있다.

열중량분석 실험에 있어서 반응속도에 영향을 미치는 인자로서는 반응온도, 시료량, 시료분말의 입도 및 반응조내의 분위기 압력 등을 들 수 있다. 따라서 본 연구에서는 반응조의 압력을  $2\sim 2.5 \times 10^2$  mmHg로 일정하게 유지시켜

GaAs분말의 증발거동에 대한 시료분말의 입도 및 시료량의 영향을 조사하였으며, 또한 반응온도의 영향은 Fig. 3의 GaAs에 대한 TG, DTG 결과를 토대로 795~965°C의 온도 범위와 965°C 이상의 온도범위에서 각각 조사하였다.

### 3.1. 795°C~965°C의 온도영역

#### 3.1.1. 시료량의 영향

-325 mesh의 GaAs 분말을  $2\sim 2.5 \times 10^2$  mmHg, 780°C의 동일조건에서 시료량을 10, 20, 50, 100 mg으로 각기 변화시켜 GaAs 분말의 증발속도에 미치는 시료량의 영향을 조사하였으며, 이는 Fig. 4에 나타내었다. Fig에서 알 수 있는 바와 같이 각각의 시료량에 대하여 30%의 중량감소가 일어나는데 소요되는 시간은 10, 20, 50 및 100 mg의 경우 18, 27, 51 및 141분이었다. 이와 같이 시료의 양이 증가할수록 증발에 따른 중량감소가 크게 변화하므로 증발 속도에 영향을 미치지 않는 시료량을 결정하는 것은 곤란하다. 따라서 본 온도영역에서는 시료의 양을 50 mg으로 고정하여 실시하였다

#### 3.1.2. 온도의 영향

이 온도영역에서 GaAs 분말의 증발에 미치는 반응온도의 영향을 조사하기 위하여 -325 mesh의 GaAs의 분말을 50 mg, 진공도를  $2\sim 2.5 \times 10^2$  mmHg, 승온속도를 20°C/min으로 고정한 후, 825°C, 905°C, 및 945°C의 일정온도에서 시간의 경과에 따른 중량변화를 연속적으로 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig에서 알 수 있는 바와 같이 측정된 전 온도에서 시간의 증가에 따라 중량이 거의 직선적으로 감소하고 있다. 그런데 만약 GaAs가 분해한 다음, Ga과 As의 증기압 차에 의하여 As만이 증발한다고 가정하면 본 연구에서 사용한 GaAs Scrap의 원자조성비가 거의

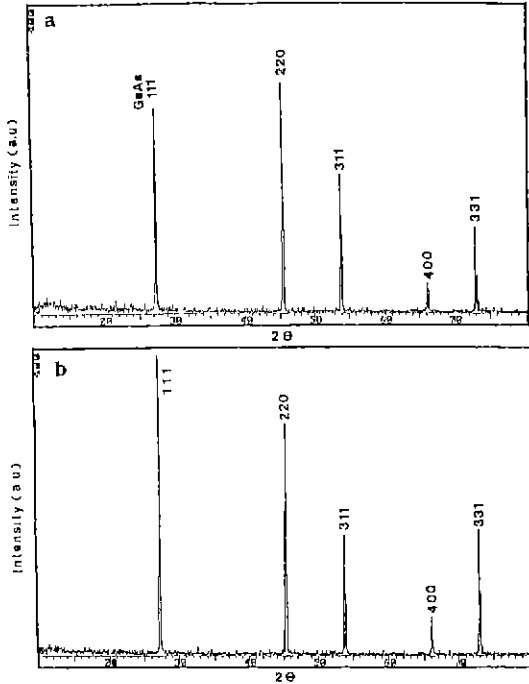


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of GaAs samples heated at various temperatures under the pressure of  $2\sim 2.5 \times 10^2$  mmHg.

1·1 (Table 2 참조)이므로 대략 52%의 중량감소가 생긴 후에 중량변화가 거의 일어나지 않을 것으로 생각된다. 그러나 이 온도범위(825~945°C)에서는 이러한 증발거동을 보이지 않았다 따라서 이 온도범위에서는 GaAs가 분해되지 못하고 단지 GaAs의 화합물형태로 증발하는 것으로 생각된다. 이러한 사실을 조사하기 위하여 이 온도영역에서 각각 열중량분석을 실시하여 중량감소율이 50% 이상된 시료들을 취하여 X선 회절분석을 하였다.

Fig. 6은 825°C와 905°C에서 열중량분석을 실시하여 50% 이상의 중량감소율을 갖는 시료들에 대한 X선 회절분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 단독의 Ga과 As에 대한 회절 peak들은 검출되지 않고 단지 열분석하기 전의 시료와 동일한 GaAs의 회절 peak들만이 검출되었다. 이러한 사실들로부터 대략 1,000°C 이하의 온도에서는 GaAs가 분해되지 못하고 GaAs의 화합물형태로서만 증발하는 것으로 생각된다.

이러한 온도범위에서의 GaAs화합물의 증발에 대한 활성화에너지를 구하기 위하여 Fig. 5의 TG 결과로부터 25분 이상의 데이터만을 취하였다. Fig. 5에서와 같이 GaAs의 증발거동은 반응시간에 따라 거의 직선적으로 중량이 감소하

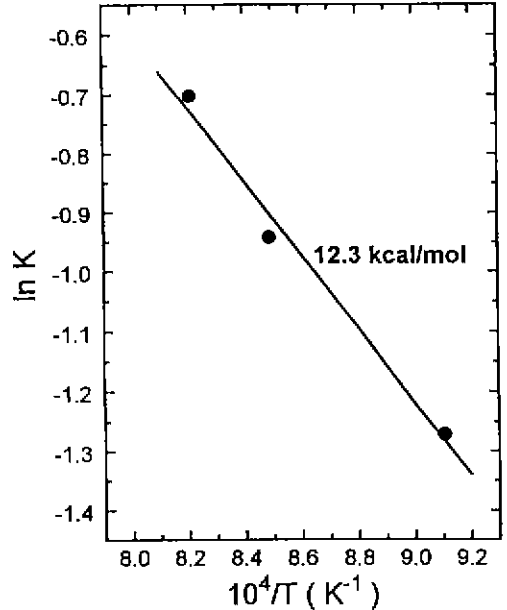


Fig. 7. Arrhenius plot for the evaporation of GaAs compound by the thermodecomposition under the pressure of  $2\sim 2.5 \times 10^2$  mmHg.

고 있음을 잘 보여주고 있다. 따라서 GaAs의 증발속도(K)는 다음 식과 같이 간단히 표시할 수 있으며,

$$-m=Kt \tag{1}$$

m : 중량변화율  
t : 반응시간

또한 GaAs의 증발에 대한 속도상수 K는 다음 식으로 표기할 수 있다.

$$K=K_0 \exp(-E_a/RT) \tag{2}$$

그러므로 GaAs화합물의 증발에 대한 활성화에너지  $E_a$ 는  $\ln K$ 와  $1/T(K)$ 의 Arrhenius plot로부터 구할 수 있다

Fig. 7은 Fig. 5로부터 최소 자승법을 사용하여 구한 반응속도상수 K값의  $\ln K$ 와  $1/T(K)$ 의 Arrhenius plot이며 직선의 기울기로부터 구한 결보기 활성화에너지는 825°C~905°C의 온도범위에서 12.3 kcal/mol 이었다.

### 3.2. 965°C 이상의 온도영역

#### 3.2.1 시료량의 영향

-325 mesh의 GaAs 분말을  $2\sim 2.5 \times 10^2$  mmHg, 1013°C의 동일조건에서 시료량을 10, 50, 100 mg으로 각기 변화시켜 GaAs 분말의 증발속도에 미치는 시료량의 영향을 조사하였

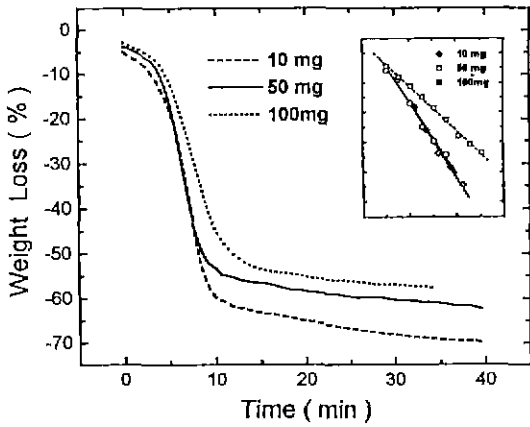
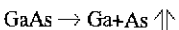


Fig. 8. TG curves for the various amount of GaAs powder as a function of time at 1013°C under the pressure of  $2\sim 2.5 \times 10^{-2}$  mmHg.

으며, 이는 Fig. 8에 나타내었다. 또한 내부의 Fig은 Fig. 8로부터 중량감소율이 급격한 부분만을 취하여 시료량의 변화에 따른 영향을 보다 정확하게 나타낸 것이다. Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 각각의 시료량에 대하여 30%의 중량감소가 일어나는데 소요되는 시간은 10, 50 mg의 경우 대략 6분으로 동일하였으나, 100 mg의 경우는 8분이었다. 이와 같이 사실은 시료량이 증가할수록 GaAs화합물상태에서 분해된 고상의 As (순수 As의 Melting point는 1090°C)가 액상의 Ga (순수 Ga의 Melting point는 29.78°C)를 통하여 확산하기 어렵게 되어 증발속도가 작아진 것으로 사료된다. 따라서 965°C이상의 온도영역에서는 시료량을 증발속도에 영향을 미치지 않는 50 mg으로 고정하여 실시하였다.

3.2.2 온도의 영향

Fig. 3의 TG곡선에서 증발속도가 대단히 빠른 965°C이상의 온도영역에서 반응 온도의 영향을 조사하기 위하여 -325 mesh의 GaAs의 분말을 시료량 50 mg, 진공도  $2\sim 2.5 \times 10^{-2}$  mmHg의 동일 조건으로 1013°C, 1035°C, 1060°C의 일정온도에서 시간의 함수로서 중량변화를 연속적으로 측정하였으며 그 결과는 Fig. 9에 나타내었다 Fig. 9에서와 같이 1013°C, 1035°C, 1060°C의 일정온도에서 시간이 경과함에 따라 대략 51.8%까지는 증발에 따른 중량감소가 급격하게 일어났으나 그 이상에서는 매우 완만한 속도로 증발이 일어나고 있음을 알 수 있다. 여기에서 51.8%가 의미하는 바는 다음의 화학식에서와 같이



GaAs가 Ga과 As로써 각기 분해하여 As가 완전히 증발

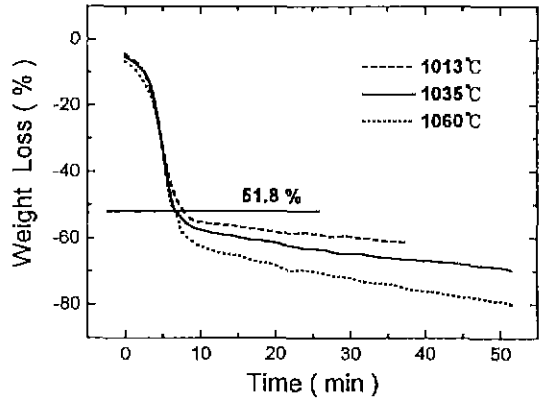


Fig. 9. TG curves for GaAs powder at various temperatures under the pressure of  $2\sim 2.5 \times 10^{-2}$  mmHg.

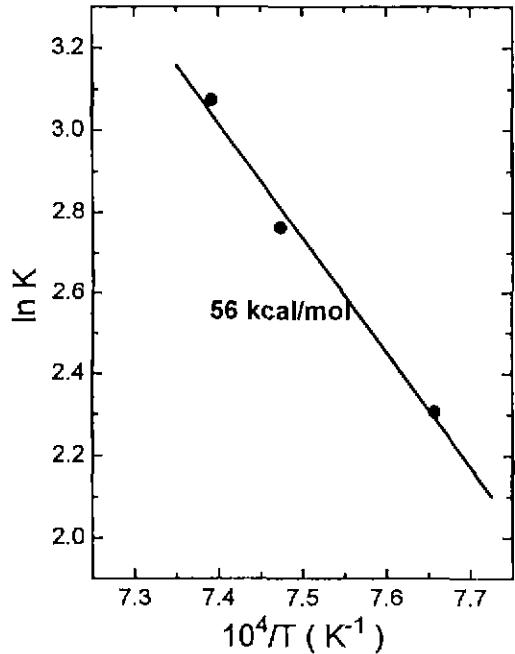


Fig. 10. Arrhenius plot for the evaporation of As by the thermo-decomposition under the pressure of  $2\sim 2.5 \times 10^{-2}$  mmHg

하였을 때의 중량감소율을 의미한다. 그러므로 Fig. 9의 결과로부터 알 수 있는 바는 1,000°C이상의 온도에서는 GaAs 화합물로부터 Ga과 As의 공유결합이 끊어져 Ga과 As로써 각기 분해하며, 이렇게 분해된 Ga과 As가 상호간의 증기압 차에 의하여 As만이 증발하는 것으로 사료된다.

이러한 사실을 조사하기 위하여 1013°C, 1035°C, 1060°C의 온도에서 각각 열중량분석한 시료들을 X선 회절분석의

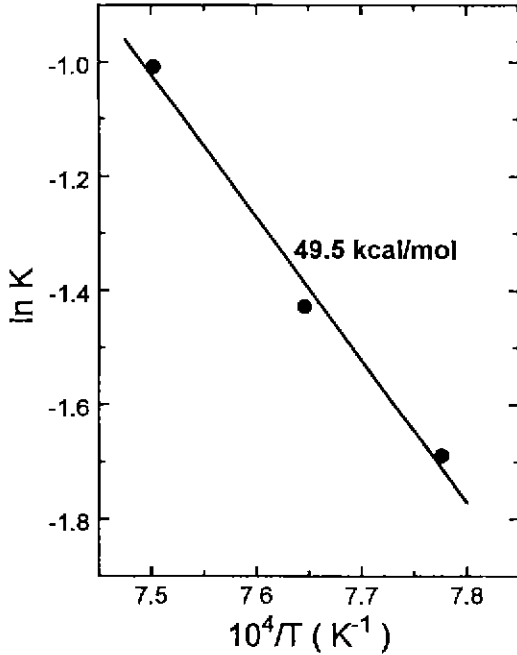


Fig. 11. Arrhenius plot for the evaporation of Ga by the thermo-decomposition under the pressure of  $2\sim 2.5 \times 10^2$  mmHg.

로 확인하고자 하였으나 시료들이 액체상태(순수 Ga의 Melting point는  $29.78^\circ\text{C}$ 이므로)이었기 때문에 확인할 수가 없었으나, 화학분석결과 99.9%의 고순도 Ga이었다. 또한 Fig. 9에서 As가 완전히 증발하고 난 후(약 10분이후)에도 매우 완만한 속도로 증발이 일어나고 있음을 알 수 있는데, 이는 Fig. 3의 순수 Ga에 대한 TG 및 DTG 결과에서 알 수 있었던 바와 같이 Ga의 증발에 의한 것으로 사료된다. 따라서 순수 Ga의 증발에 대한 활성화에너지를 구하기 위하여 Fig. 9의 TG결과로부터 10분 이상의 Data만을, 또한 GaAs로부터 As의 증발에 대한 활성화에너지를 구하기 위해서는 중량감소율이 급격한 부분의 Data만을 취하였다. Fig에서와 같이 Ga, As의 증발거동은 반응 시간에 따라 거의 직선적으로 중량이 감소하고 있음을 잘 보여주고 있다. 따라서 As의 증발 속도 및 속도상수 K는 식 (1)와 (2)으로 나타낼 수 있으므로 순수 As의 증발에 대한 활성화에너지를  $\ln K$ 와  $1/T(K)$ 의 Arrhenius plot로부터 구할 수 있다.

Fig. 10은 Fig. 9에서 최소 자승법을 사용하여 구한 반응속도상수 K값의  $\ln K$ 와  $1/T(K)$ 의 Arrhenius plot이며 직선의 기울기로부터 구한 순수 As의 증발에 대한 겉보기 활성화에너지는  $1,000^\circ\text{C}\sim 1,060^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서  $56 \text{ kcal/mol}$  이었다.

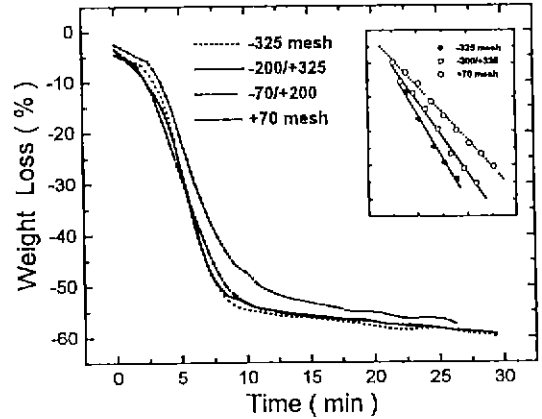


Fig. 12. TG curves for the various size of GaAs powder as a function of time at  $1013^\circ\text{C}$  under the pressure of  $2\sim 1.5 \times 10^2$  mmHg.

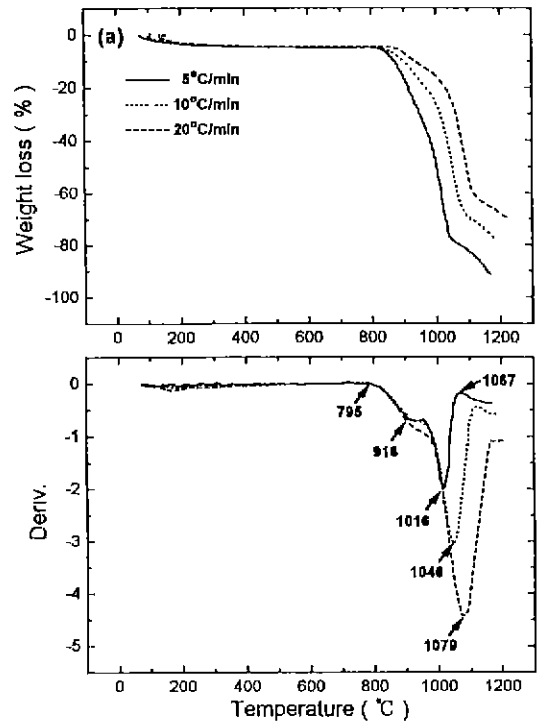


Fig. 13. TG (a) and DTG (b) curves as a function of heating rate for GaAs by the thermo-decomposition under the pressure of  $2\sim 2.5 \times 10^2$  mmHg.

Fig. 11은 Fig. 9의 TG결과로부터 10분 이상의 Data만을 취한 후, 직선의 기울기로부터 증발속도상수 K를 구하여 Arrhenius plot한 것이며, 직선의 기울기로부터 구한 순수 Ga의 증발에 대한 겉보기 활성화에너지는  $1,000^\circ\text{C}\sim 1,060^\circ\text{C}$

의 온도범위에서 49.5 kcal/mol 이었다.

이상과 같이 일정한 진공하에서의 열중량분석 결과를 비교 검토하여 보면 반응온도는 GaAs Scrap으로부터 Ga를 분리 회수하는데 있어서 가장 중요한 인자임을 알 수 있다. 특히 1,000°C이하의 저온일 경우에는 GaAs 화합물로부터 Ga과 As가 분해되지 못하고 단지 GaAs의 화합물형태로서 증발하나, 1,000°C 이상의 온도에서는 Ga, As간의 공유결합이 끊어져 각기 분해됨으로써 양자간의 증기압 차에 의하여 Ga만을 분리 회수할 수 있다.

### 3.2.3. 입도의 영향

Fig. 12는 Fig. 3의 열중량분석 곡선에서 증발속도가 대단히 빠른 965°C이상의 온도영역에서 GaAs분말의 증발속도에 미치는 입도의 영향을 조사하기 위하여 반응온도 1013°C, 시료중량 50 mg, 진공도  $2\sim 2.5 \times 10^{-2}$  mmHg, 승온속도 20°C/min의 동일 조건하에서 GaAs Scrap의 입도만을 +70, -70/+200, -200/+325 및 -325 mesh로 각각 변화시켜 반응시간에 따른 중량변화를 나타낸 것이다. Fig과 같이 입도에 무관하게 거의 동일한 시간에서 GaAs화합물로부터 As만의 증발에 기인하여 약 2분정도까지 중량감소가 서서히 일어나기 시작하여 약 8분이후에는 As가 거의 전부 증발하였음을 알 수 있다. 그러나 이 온도에서는 Fig. 3에서와 같이 중량감소가 매우 급속하게 일어나기 때문에 입도차에 의한 증발거동을 명확하게 구분할수 없다. 따라서 Fig 12의 내부 그림은 증발이 급격하게 일어난 부분(3~7분)만을 취하여 입도의 영향을 알기 쉽게 나타내었으며, 각 입도에 대한 TG결과의 기울기로부터 증발속도상수 K를 구하여 상호 비교하였다. 이때 -325 mesh의 GaAs분말에 대한 증발속도상수 K는 12.01이였으나, -200/+325 및 +70 mesh에 대한 K는 각각 10.4와 7.8이였다. 이러한 사실로부터 GaAs분말의 입도가 미세할수록 증발속도가 커지고 있음을 알 수 있는데 이는 입도가 미세할수록 반응표면적이 증가하기 때문으로 생각된다.

### 3.3. 가열속도의 영향

어떤반응에 대한 반응속도의 해석은 등온법이 일반적이거나 측정에 많은 시간이 소요되므로 등온법에 비하여 측정시간을 단축시킬수 있는 비등온법이 넓은 범위에 걸쳐 검토되어지고 있다. 비등온법은 승온속도를 3회 이상 변화시켜 측정한 후, 각각의 TG곡선의 데이터로부터 반응속도론적 parameter를 구하는 해석법이다.

Fig 13의 (a)와 (b)는 -325 mesh의 GaAs 분말을 20 mg 취한 후,  $2\sim 2.5 \times 10^{-2}$  mmHg의 진공 하에서 5, 10, 20°C/min의 승온속도변화에 따른 TG와 DTG곡선을 나타낸 것

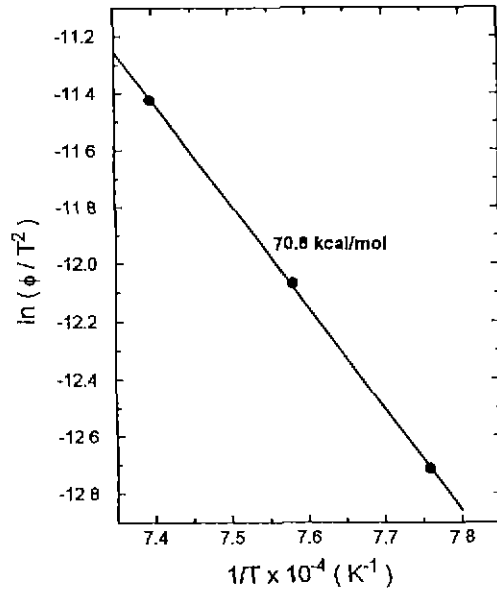


Fig. 14. Kissinger plot of  $\ln(\phi/T^2)$  against  $1/T$  for the curves in fig. 13.

으로 승온속도가 빨라짐에 따라 반응최대온도가 1016, 1046, 1079°C로서 점차 고온 쪽으로 shift하고 있음을 알 수 있다.

Kissinger<sup>3)</sup>는 여러 가지 승온속도에서 얻어진 DTA곡선의 peak온도는 가열속도에 의존하므로 (3)식에 의하여 활성화에너지를 구할 수 있으며, 이로부터 구해진 활성화에너지는 항온실험으로부터 구해진 값과 거의 동일한 결과를 얻을 수 있다고 보고하였다. 또한 Criado와 Ortega(4)는 DTG곡선의 peak온도로부터 Kissinger의 식에 적용하여 활성화에너지를 구할 수 있다고 보고하였다.

$$\ln(\phi/T^2) = -E_a/RT + \text{constant} \quad (3)$$

$\phi$  : 가열속도

T : peak온도

$E_a$  : 활성화에너지

R : 기체상수

따라서  $\ln(\phi/T^2)$ 과  $1/T$ 의 관계를 plot하면 그 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다. 이에 따라 Fig 13의 DTG 결과로부터 (3)식에 의해 plot한 것이 Fig. 14이며 이로부터 구해진 GaAs의 증발에 대한 절보기 활성화에너지는 70.8 kcal/mol이었다. 그러나 비등온실험에 의하여 구해진 활성화에너지는 등온실험에 의하여 구해진 활성화에너지(56 kcal/mol)에 비하여 커다란 차이를 보였는데 이는



GaAs가 분해하는 과정에서 열적변화(발열 혹은 흡열반응)에 따른 승온속도의 상이로부터 기인한 결과로서 생각되나, 이를 규명하기 위해서는 더욱 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

#### 4. 결 론

진공 분위기하에서 Ga과 As 상호간의 증기압 차를 이용한 건식법에 초점을 두어 주로 thermo-electrobalance를 이용, GaAs분말의 증발거동을 연구 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 순수한 Ga은  $2\sim 2.5 \times 10^{-2}$  mmHg의 진공중에서는 약 1,000°C부근에서 증발이 시작 되었다.
2. 25~1,300°C의 온도범위에서 GaAs분말은 약 795°C까지는 거의 증량변화가 없으나, 이 온도 이상에서는 증발에 따른 증량감소가 일어나 965°C 부근에서 급격한 증량감 소를 보였다
3. 일정한 진공 하에서 반응온도는 GaAs Scrap으로부터 Ga을 분리 회수하는데 가장 중요한 인자이다. 특히

1,000°C 이하의 저온일 경우에는 GaAs 화합물로부터 Ga과 As가 분해하지 못하고 단지 GaAs의 화합물형태로서 증발하나, 1,000°C 이상의 온도 에서는 Ga, As간의 공유결합이 끊어져 각각 분해됨으로써 양자간의 증기압 차에 의 하여 Ga을 분리 회수할 수 있다

4. GaAs 분말로로부터 GaAs화합물 형태로의 증발에 대한 결보기 활성화에너지는 825~905°C의 온도범위에서 12.3 kcal/mol이었다. 또한 1,000~1069°C의 온도범위에서 As 에 대한 결보기 활성화에너지는 56 kcal/mol 이었으며, Ga에 대한 결보기 활성화에너지는 49.5 kcal/mol 이었다.

#### 참고문헌

1. 日本資源·素材學會, 資源リサイクル“部門委員會編, “資源リサイクル”, 114 116 (1991).
2. Davied R. Lide, “CRS Handbook of Chemistry and Physics”, 72nd Edition (1991 1992)
3. H E Kissinger, *Analyt Chem.* 29, 1702 (1957).
4. J. M. Criado and A. Ortega, *Acta Metall.* 35, 1715 (1987).