

반도체 산업폐수의 재이용 기술에 관한 연구

지은상 · 김재우* · 신대윤**
주식회사 아주환경 · 경원전문대학 환경공학과*
조선대학교 환경공학과**

A Study on the Waste Water Recycling Technology for Semiconductor Industry

Eun-Sang Chi · Jae-Woo Kim* · Dae-Yewn Shin**
*AJU Environmental Systems Inc.,
Department of Environmental Engineering, Kyungwon Junior College*,
Department of Environmental Engineering, Chosun University**.*

Abstract

Current semiconductor industry factories are relying on the end-of-pipe treatment technology for waste water treatment and thus they mostly suffer from severe industrial water shortage. As a result in order to solve those waste and industrial water problems, there requires to be changed to the Clean Technology, that is Pollution Prevention Technology. Through above strategic actions with the Clean Technology, we shall strength more powerful and logical environmental pollution prevention system than those in the past. By changing the end of pipe treatment technology with physical, chemical and biological treatment methods as a mixed stream basis for treating of semiconductor waste stream into clean technology with pollution prevention technology as a waste segregation basis, we can get 20 to 30% investment redution as compared with end of-pipe treatment technology.

The results for water quality analysis were as follows :

1. Water quality analysis of the before treatment :

pH : 9~10.5, Conductivity : 300~7,000 μ s/cm, TDS : more then 3,000mg/ℓ,
COD : 200~250mg/ℓ, SS : 500~600mg/ℓ, n-H : 8.3mg/ℓ

2. Water quality analysis of the after treatment :

pH : 6.5~7.5, Conductivity : 0.059 μ s/cm, TDS : 40mg/ℓ, COD : 20mg/ℓ, SS : 5mg/ℓ,
n-H : 0.6mg/ℓ

I. 서론

다가오는 21세기 정보화사회의 핵심산업분야로 각광을 받고 있는 반도체 산업이 1990년도 국내진

자산업 총생산액에서 차지한 비율은 19.3%이었고, 이 분야의 1990년~1995년의 시장수요는 연평균 신장율이 9%정도 이었으며, 2000까지는 연평균 신장율이 12%정도에 달할 것으로 전망되고 있다. 반

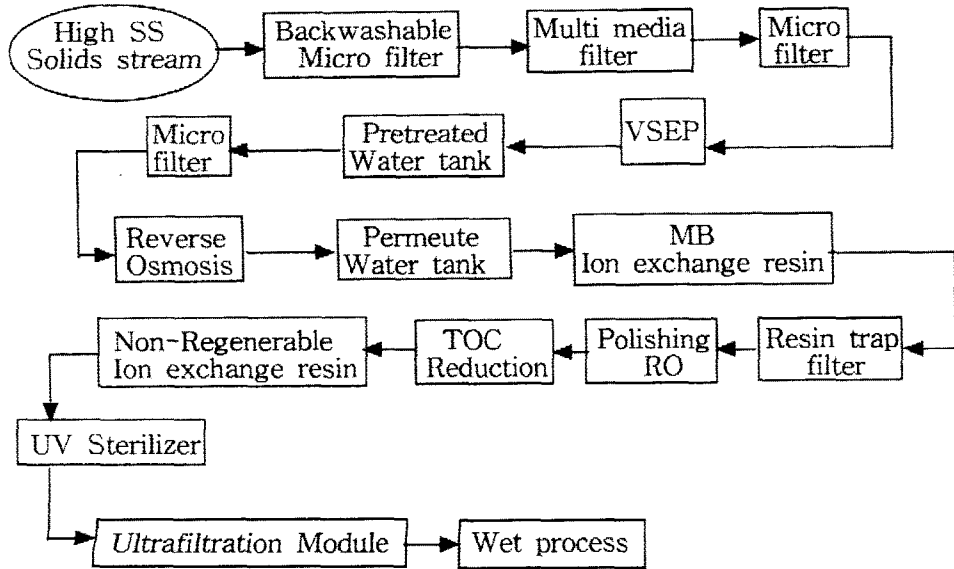


Fig. 1. The waste water recycling for semiconductor wafer manufacturing process

도체 산업의 시장확대는 추세와 타이밍이라는 특수성을 통해서 각 경쟁사들은 신규수요창출과 관련기술개발에 급속도로 변신한다^{1, 2, 3)}.

반도체 산업의 발달은 인류에게 신속, 편리 그리고 풍요함을 주는 반면에 환경적측면에서 볼 때 적지 않는 환경오염물질을 배출하고 있다. 즉 다양한 유해가스(Hazardous fume & gas), 폐기물(Waste) 그리고 여러종류의 폐수(Waste water)등을 발생시키고 있다. 반도체 산업의 제조 공정은 크게 3가지로 나눌 수 있는데 웨이퍼 제조(Wafer MFG), 웨이퍼 회로 설계(Fabrication) 그리고 조립 및 시험(Assembly & test) 공정이다^{4,5,6,7)}.

이러한 반도체 제조 공정에서 발생하는 폐수는 고농도 실리콘 함유폐수, 불소화합물 폐수, 중금속 함유 폐수 그리고 유기성 폐수로 나눌수 있으며, 환경오염물질을 처리함에 있어 대부분의 업체들이 사후처리기술(End-of-pipe treatment technology)에 의존하다 보니, 국내 대부분 반도체 업체들이 막대한 공업용수를 필요로 하고 지역적인 특수성 등으로 용수난에 직면해 있는 실정이다.

따라서 국내 반도체 산업체들의 안정적 용수 확보와 경제적인 폐수처리 문제를 해결하기 위해서

는 사전예방기술(Pollution prevention technology) 즉, 청정기술(Clean technology)로서 전환이 되지 않으면 안된다^{8,9,10,11,12,13)}.

본 연구는 웨이퍼 제조 및 조립 공정에서 발생되는 폐수에 대하여 기존과 같은 화학적 처리가 아닌 막분리 기술과 전기 분해를 이용하여 고농도 실리콘 폐수, 웨이퍼 세척 폐수, 그리고 표면처리(Metal finish) 공정의 예칭 폐수에 대하여 재이용 기술을 개발하여 반도체 산업폐수처리에 청정 기술을 도입시키므로 원가 절감 및 경쟁력 강화를 수행하였다.

II. 실험

1. 실험장치 및 조건

웨이퍼 제조 공정의 고농도 실리콘 폐수 및 세척 폐수 처리는 Fig. 1과 같이 그리고 반도체 조립 공정의 표면처리에서 리드프레임(Lead frame)에 칭시에 발생되는 중금속(Cu 등) 폐수는 사전 분리(Segregation)하여 Fig. 2와 같은 처리공정을 생산 현장에 직접 설치하여 실험을 하였다. 이곳에 설치된 중요 장비는 다음과 같다.

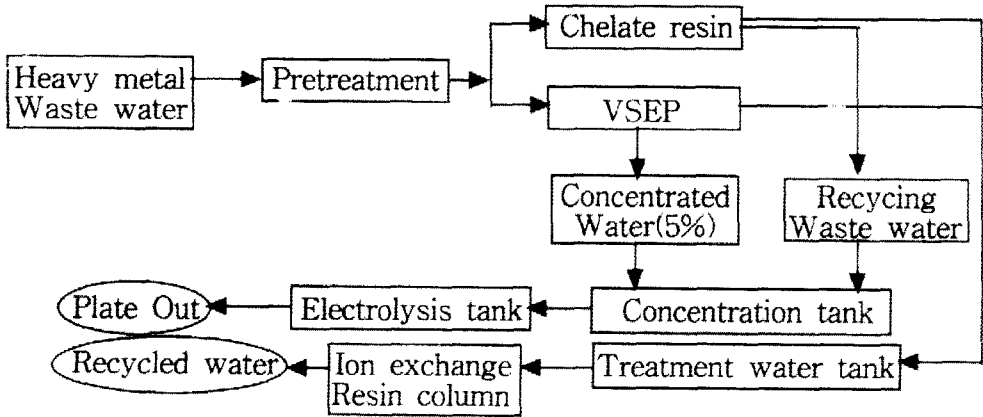


Fig. 2. The waste water recycling for semiconductor assembly manufacturing process

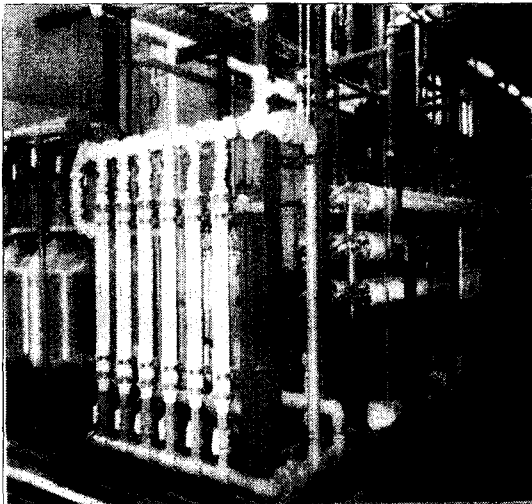


Fig. 3. Polishing RO applied recycling System from process.

Fig. 3은 폴리싱 역삼투막(Polishing RO)분리 장치로써 일반적인 BW용 RO(Reverse osmosis)와는 달리 TOC(Total oxygen carbon)를 10ppb 이내 관리와 비저항값(Resistivity)을 18MΩ 이상 관리를 위하여 특수 설계하여 설치하였다.

Fig. 4는 한외 여과막(Ultrafiltration module) 장치로써 물속의 입자(Particle) 및 박테리아(Bacteria) 등을 분리 제거하기 위하여 설치하였다.

Fig. 5은 고도산화처리(Rayox)장치로써 물속에 COD(chemical oxygen demand) 오염물질을 개선

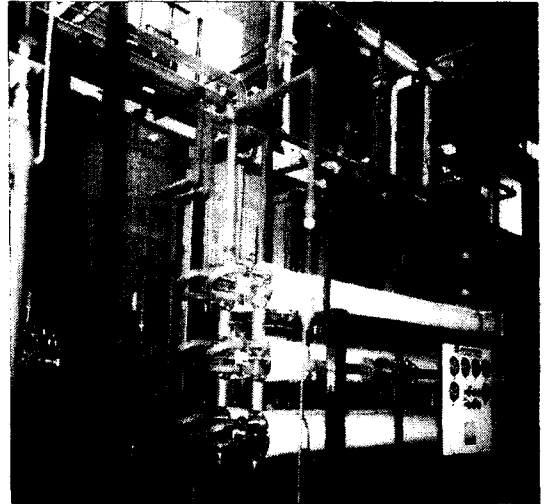


Fig. 4. Ultrafiltration applied recycling system from process solids waste water.

된 산화공정(Advanced oxidation process:UV/H₂O₂)을 이용하여 처리할 수 있게 설치하였다.

Fig. 6은 회전진동막분리(VSEP) 장치로써 폐수 내에 함유된 오염물질을 막의 오염이 없이 처리하는 기술로서 제거범위는 상황에 따라 MF(Micro-filter), UF(Ultrafilter) 및 RO(Reverse osmosis)범위까지 제거 가능할 수 있게 설치하였다.

Fig. 7은 역삼투막 분리(Reverse osmosis) 장치로써 물속에 이온성물질과 유기성물질등을 제거하기 위하여 설치하였다.

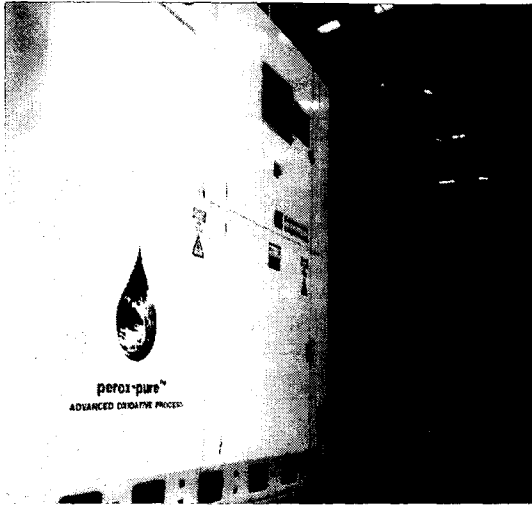


Fig. 5. Advanced oxidation process applied COD removal RO concentrate water.



Fig. 7. RO for reducing inorganic/organic matters after VSEP system.



Fig. 6. VSEP system applied in high suspended solids stream.

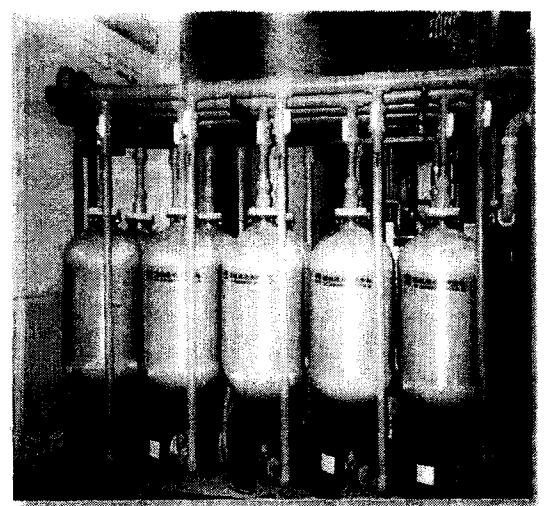


Fig. 8. Non regenerable IX resin removing TOC & dissolved silica after polishing RO.

Fig. 8는 비 재생용 이온교환수지(Non-regenerable ion exchange resin) 장치로써 수중에 함유된 무기성물질을 제거하며 사용형태는 혼합형으로 양·음이온교환수지를 각각 충전하여 사용할 수 있게 설치하였다.

웨이퍼 제조 공정의 폐수에 대하여 각각 개별 처리 후 용도에 따른 처리 수질을 얻었고, 반도체 조립 공정의 중금속 폐수는 착이온 교환 수지 또

는 회전진동막 분리 기술로 처리 한 후 농축수 또는 재생수를 전기분해를 통하여 중금속을 석출시키고 처리수는 재이용이 가능토록 운전하였다.

III. 결과 및 고찰

Table. 1은 반도체 산업에서 발생하는 폐수를 기존과 같은 사후처리기술(End-of-pipe treatment

Table 1. Water quality analysis for the before and after clean technology.

	Befor treatment	After treatment
pH	9~10.5	6.5~7.5
Conductivity ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	300~7,000	0.059
TDS(mg/ℓ)	3000이상	40
COD(mg/ℓ)	200~250	20
SS(mg/ℓ)	500~600	5
n-H(mg/ℓ)	8.3	0.6

technology)이 아닌 사전예방기술(Pollution prevention technology)인 청정기술(Clean technology)로 처리한 결과를 여러 가지 분석기기를 통하여 얻어진 것을 나타낸 것이다. Table. 1에서 나타낸 것과 같이 처리전 폐수의 pH는 9~10.5이었으며, 이를 청정기술에 의하여 처리한 후 처리수의 pH는 6.5~7.5가 되며, 처리전 폐수의 전도도는 300~7,000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 으로 변동 폭이 심하지만 처리수의 전도도는 0.059 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 이하의 값을 얻었으며, 이는 초순수(기준치: 0.059 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 이하)로서 충분한 가치가 있었다. 그리고 처리전 폐수의 TDS의 값이 3,000 mg/ℓ 이상 이었던 것이 본 청정기술에 의하여 처리한 후 측정해 본 결과 40 mg/ℓ 이하로 떨어졌으며, COD 역시 처리전 폐수가 200~250 mg/ℓ 이었으나, 본 청정기술에 의하여 처리한 후 측정해 본 결과 20 mg/ℓ 로서 이 지역 배출허용 기준치값(50 mg/ℓ)보다 훨씬 낮은 값을 얻었다. 또한 처리 전 SS농도가 500~600 mg/ℓ 이었으나, 본 청정기술에 의하여 처리 후 측정해 본 결과 5 mg/ℓ 로, 이는 이 지역 배출허용 기준치 40 mg/ℓ 에 비하여 상당히 낮은 값을 나타내었다. 특히 n-Hexane의 값은 처리전 폐수가 8.3 mg/ℓ 이상인 것이 본 청정기술에 의하여 처리한 후 측정해 본 결과 0.6 mg/ℓ 로, 이 지역 기준치값(1 mg/ℓ)보다 작은 값을 나타내었다.

Table. 2는 반도체 산업에서 발생하는 폐수를 처리함에 있어서 기존 방법인 사후처리기술(End-of-pipe treatment technology)과 본 연구에서 새롭게 시행한 청정기술(Clean technology)로 1년간

Table 2. Operation cost comparison end-of-pipe treatment technology and clean technology.

Costitem	Conventional WWTS (End-of-pipe treatment)	Waste water recycling (Clean technology)
Electricity	2,125,000	6,480,000
Replacement	7,500,000	1,787,700
Labor and Overhead	6,000,000	4,500,000
Chemicals	6,666,675	2,112,500
Filters	N/A	3,714,250
Waste	3,750,000	125,000
Total operating costs	26,041,675	18,719,450
W/m	2,604.1	1,247.9

처리하는 동안 소요된 유지비를 각 항목별로 비교한 것이다. Table. 2에서 나타낸 바와 같이 기존의 방법인 사후처리기술은 주된 운전비용이 화공약품 비용과 처리과정에서 발생하는 폐기물을 재처리하는데 소요되는 비용이 대부분인 반면 청정기술로 처리할 경우는 주된 비용이 Membrane과 Rayoxd의 전력 비용이었다. 또한 교환(Replacement)비용 면에서도 기존의 방법인 사후처리기술인 경우 대부분 여재교체에 소모된 비용이었으며, 청정기술인 경우 Membrane 교체가 대부분이었다. 특히 처리용량을 기준으로 본다면 사후처리기술인 경우 처리용량은 400 m^3/day 기준으로 하였고, 청정기술인 경우 처리용량을 600 m^3/day 로 기준하였으며, 가동 일수는 공히 25일/월로 하였다.

Fig. 9는 반도체 산업에서 발생하는 폐수를 처리함에 있어서 본 연구에서 새롭게 시행된 청정기술(Clean technology)로 처리한 후 폐수 발생량과 재이용수에 관한 용량을 비교하여 나타낸 것으로 Fig. 9에서 나타낸 바와 같이 폐수발생량이 1,000 m^3/day 이었던 것을 본 연구에서 새롭게 시행된 청정기술로 처리함에 따라 재이용수 이용량을 900 m^3/day 으로 하여, 처리수 최종 방류량을 100 m^3/day 으로 하므로써 되었으며, 이는 이 지역 배출허

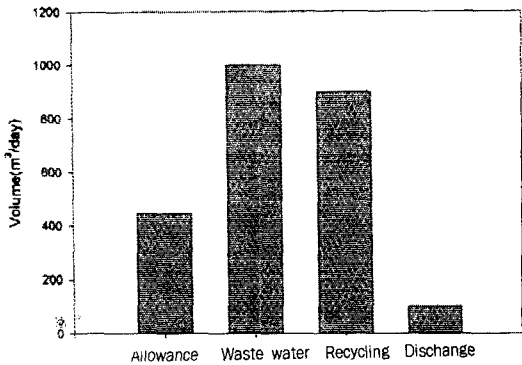


Fig. 9. Volume vs. allowance, waste water, recycling and discharge after clean technology.

가용량인 447m³/day 보다 훨씬 적은량을 방류할 수 있게 하였다.

IV. 결 론

반도체 산업에서 발생하는 폐수를 기존의 방법인 사후처리기술(End-of-pipe treatment technology) 과 본 연구에서 새롭게 시행한 청정기술(Clean technology)로 처리한 결과를 각각의 수질분석 및 소요경비에 대한 비교 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 반도체 산업에서 발생하는 폐수를 본 연구에서 새롭게 시행된 청정기술(Clean technology)로 처리한 수질분석결과는 다음과 같다.
 - 1) 처리전 수질분석:
 - pH: 9~10.5, Conductivity: 300~7,000 μ s/cm,
 - TDS: 3,000mg/ℓ 이상, COD: 200~250mg/ℓ,
 - SS: 500~600mg/ℓ, n-H: 8.3mg/ℓ
 - 2) 처리후 수질분석:
 - pH: 6.5~7.5, Conductivity: 0.059 μ s/cm,
 - TDS: 40mg/ℓ, COD: 20mg/ℓ,
 - SS: 5mg/ℓ, n-H: 0.6mg/ℓ
2. 반도체 산업에서 발생하는 폐수를 기존 방법인 사후처리기술로 처리할 경우 다량의 화학약품과 처리 후 발생하는 다량의 폐기물(슬러지) 발생은 물론 많은 부지가 필요하나, 청정기술로 처리할 경우 처리수의 재이용과 폐기물이 거의 발생되지 않았으며, 석출된 중금속판은 재사용이

가능하였다.

3. 반도체 산업의 폐수도 이제는 사후처리 기술(End-of-pipe treatment technology) 보다는 사전예방(Pollution prevention) 처리기술인 청정기술(Clean technology)로 전환할 경우 초기 투자비 회수는 물론 쾌적한 작업환경, 안정된 수자원 확보 및 기업의 이미지 재고를 기대할 수 있을 뿐만 아니라 경쟁력을 강화할 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. Metcalf & Eddy, "Waste water engineering", McGRAW Hill international editions, 1991.
2. AWWA Research Foundtion Theme, "Water reuse in the future", 1981.
3. 和田洋六著, "水のリサイクル", 地人書館, 1992.
4. Osmonics, Inc., "Rock island arsenal's zero discharge", 1973.
5. UOP INC, "Zero discharge industrial waste water treatment at R.D. Nixon power plant", 1983.
6. 半導體基盤技術研究會編, "超純水・高純度藥品供給 システム", 1990.
7. Dean L. Owens, "Practical principles & ion exchange water treatment", Tall oaks publishing, 1985.
8. J. Murkes/ C. G. Carlsson, "Crossflow filtration", John Wilet & Sons, 1988.
9. R. G. Gutman, "Membrane filtration", IOP publishing Ltd, 1987.
10. R. D. Noble/ S. A. Stern, "Membrane separations technology principles and applications", Elsevier science B. V., 1995.
11. S. Sourirajan, "Reverse osmosis", Academic press INC. 1970.
12. Blpin S. Parekh, "Reverse osmosis technology", Marcel Dekker, Inc., 1988.
13. Reynolds, Richards, "Unit operation and processes in environmental engineering", McGRAW-HILL book Company, 1979.