

폐슬러지 Si 분말을 이용한 SiC 제조

최미령 · 김영철 · 장영철*

한국기술교육대학교 신소재공학과, *메카트로닉스 공학부

SiC Synthesis by Using Sludged Si Power

Mi-Ryoung Choi, Yeong-Cheol Kim, and Young-Chul Chang*

Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education

*School of Mechatronics

초 록: 실리콘 주괴(ingot)에서 실리콘 웨이퍼를 제조할 때 사용되는 슬러리는 SiC 연마재와 절삭유를 포함한다. 실리콘 웨이퍼 제조 시 생긴 폐슬러지에서 SiC 연마재와 절삭유는 분리되어 재활용된다. 본 연구는 폐슬러지 Si 분말에 C 분말을 혼합하여 SiC를 합성하는 것에 관한 것이다. 다양한 크기의 SiC 분말과 휘스커가 제조되었으며 기존의 휘스커의 크기보다 작은 나노미터 크기의 휘스커도 발생하였다. 일반적으로 휘스커는 금속 불순물을 첨가하여 제조되는데, 본 연구에서 나노미터 크기의 휘스커 발생은 폐슬러지에 첨가되어있는 미세한 크기의 금속 불순물의 영향으로 판단된다.

Abstract: Sawing silicon ingot with abrasive slurry generates sludge that includes abrasive powders, cutting oil, and silicon powders. The abrasive powders and cutting oil are being separated and reused. Mixing the remained sludged silicon powders with carbon powders and subsequent heat-treatment are conducted to produce silicon carbide. The size of SiC whiskers and powders was smaller than the conventionally grown silicon carbide whiskers that were synthesized by adding micron-size metal impurities. Impurity related mechanism is attributed to the formation of the silicon carbide whiskers, as metal impurities are contained in the sludged silicon powders.

Key words: Abrasive powder, Silicon carbide, SiC whisker, Recycling

1. 서 론

SiC는 내열성, 내식성, 내산화성, 내마모성 등 우수한 특성으로 고온 구조용 재료와 연마용 재료에 광범위하게 사용되고 있는 소재이다¹⁻⁶. 또한 최근 wide bandgap (WBG)⁷의 특성이 알려진 이후 반도체용 재료로 더욱 활발하게 연구되고 있다.

대부분의 SiC는 에치슨 (Acheson) 법^{8,9}으로 가장 많이 제조되는데, $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ 의 반응이 에치슨 로 내에서 이루어진다. 에치슨 로 내에서는 흑연입자로 채워진 core의 양단 전극사이에 전기를 통하여 고온을 발생시키면 주위에 충전된 SiO_2 와 코크스 배합원료가 반응을 일으키면

서 core 외벽에 SiC가 생성된다.

본 실험은 Si 웨이퍼 생산업체에서 생성되는 폐슬러지 Si에 C¹⁰을 혼합하여 SiC를 제조하는 방법으로 기존의 SiC 제조방법과 차이가 있다. 특히 폐슬러지 Si 분말을 토양에 매립하지 않고 재활용함으로써 환경적, 경제적 이득을 얻을 수 있어 본 SiC 제조법은 연구가치가 있다.

SiC 연마재와 절삭유 혼합액을 이용하여 Si 주괴(ingot)를 웨이퍼로 가공할 때, 웨이퍼를 제조하고 남은 폐슬러지에는 SiC 연마재, 절삭유, Si 주괴에서 나온 Si 분말이 섞여있다. 이 폐슬러지에서 SiC와 절삭유를 분리하고 남은 폐슬러지 Si에 C 분말을 섞어서 SiC를 제조한다. 열역학적인 계산

11-14,18)을 바탕으로 제작된 상안정도를 이용하여 SiC의 제조 조건을 파악하였다. 실험 절차에 따라 제조된 SiC에는 SiC 분말 뿐만 아니라 휘스커¹⁵⁻¹⁷⁾도 많이 발생하였다. SiC 휘스커는 이론강도에 가까운 높은 강도를 가지며, 고분자나 세라믹, 금속 기지의 강화재로 사용되어 강도나 인성, 내마모성, 열전도도 같은 여러 가지 특성을 향상시킬 수 있다. 발생한 SiC 휘스커와 분말은 XRD, SEM, TEM, EDS를 이용하여 분석하였다.

2. 실험

본 실험의 개략적인 공정과정을 Fig. 1의 flow chart에 나타내었다. 출발물질로는 Si 웨이퍼 제조 시 생기는 폐슬러지에서 SiC 연마재와 절삭유를 분리하고 남은 폐슬러지 Si 분말과 C 분말을 사용한다. 우선 혼합하기 전에 입자가 고르지 않은 C 분말은 마노유발에서 분쇄하였다. C 분말은 Si 분말기준 볼비로 10% 과량 칭량하여 Si 분말과 혼합하였으며, 용매로 아세톤을 사용하였다. 지르코니아 불을 사용하여 폴리프로필렌 용기에서 4시간 동안 습식 혼합하고, 건조·분쇄과정을 거쳐 혼합 분말을 제조하였다.

SiC를 제조하기 위해 Fig. 2의 진공 수직로에 혼합한 Si와 C의 분말을 넣고 온도 1300~1500°C에서 1시간 동안 열처리를 하였다. 분위기는 진공이었으며 혼합분말의 도가니는 흑연으로 제작되었

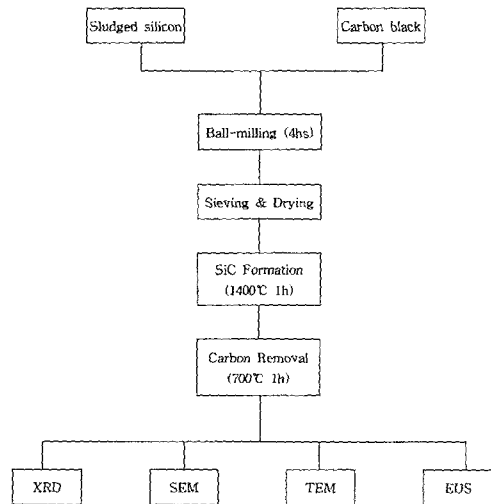


Fig. 1. Flow chart for the experimental procedure.

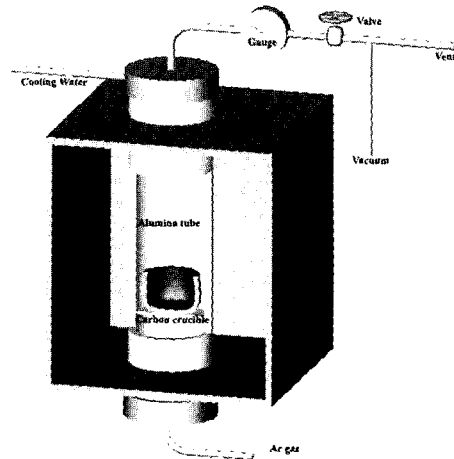


Fig. 2. SiC formation equipment.

다. 온도를 내린 후에는 SiC 합성 중에 발생된 CO, CO₂ 기체를 제거하기 위해 Ar 기체를 수직로 내에 1시간 정도 흘려준 후 흑연 도가니를 꺼냈다. 과량 첨가된 C을 제거하기 위해 공기 중 700°C에서 1시간동안 전기로에서 열처리하였다. 제조된 SiC 분말의 특성을 분석하기 위해 XRD, SEM, TEM, EDS를 사용하였다.

3. 열역학적 고찰

Si-C-O 3성분계에서는 Si, SiO₂, SiC, C 4개의 응축상과 CO, SiO, CO₂, O₂ 4개의 기체상이 가능하고, 생성물들 간의 평형관계는 깁스 자유에너지에 의해 평형 반응식으로 계산되어질 수 있다. 계산된 평형 반응식은 2개의 SiO, CO 분압이 각각 X, Y 좌표평면에 나타나는 상안정도로 만들어질 수 있다. 깁스의 상률, $F=C-P+2$ 에서 자유도 F는 독립변수를 의미하고, C는 원소의 수, P는 상의 수를 나타낸다. 본 실험에서의 독립변수 F는 온도와 X축의 CO 분압, Y축의 SiO 분압 3가지로 지정되었다. 자유도가 1인 경우는, 3개의 응축상과 1개의 기체상이 공존하는 영역으로 독립변수를 온도로 선택하면 공존하는 영역은 점으로 고정된다. 자유도가 2인 경우는, 우선 독립변수로 온도를 지정하고 나머지 하나는 SiO 분압이나 CO 분압을 고정하게 되면 자연스럽게 공존영역은 직선이 된다. 직선을 경계로 평형 반응식에서 보여주는 응축상

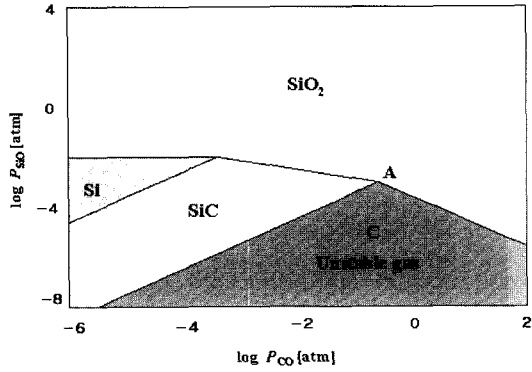


Fig. 3. The phase stability diagram for the system Si-C-O at 1673K.

의 안정영역을 표시하여 좌표평면에 함께 나타내면 각 응축상이 안정한 영역을 알 수 있다.

상안정도는 Si-C-O 3성분계에서 가능한 평형 반응식 6개를 앞에서 언급한 깁스의 상률에 의해 SiO와 CO 분압이 좌표축을 이루는 좌표평면에 나타낸 것이다. 좌표평면에 표현하기 위해 독립변수를 온도와 기체 분압으로 고정시켜서 하나의 직선으로 나타낸다. 직선을 경계로 어느 응축상이 안정한지를 나누어서 하나의 좌표평면에 나타내면 Fig. 3에서처럼 각 응축상의 안정영역을 알 수 있다. 더 자세한 내용은 문헌 18을 참조하기 바란다.

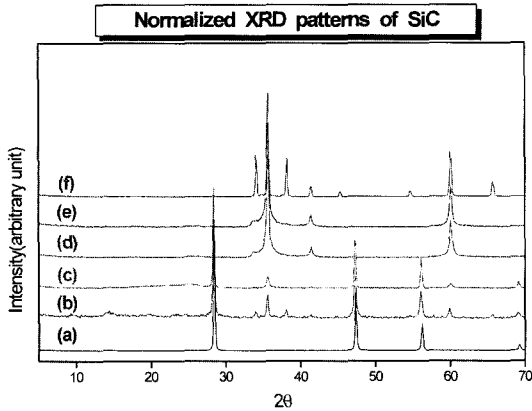
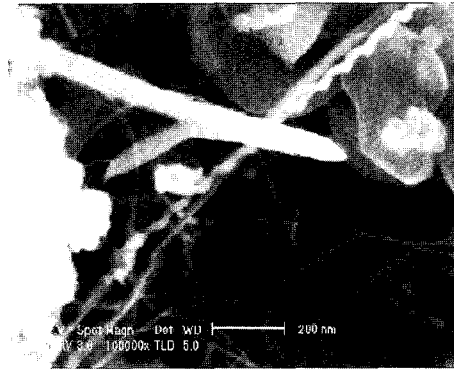


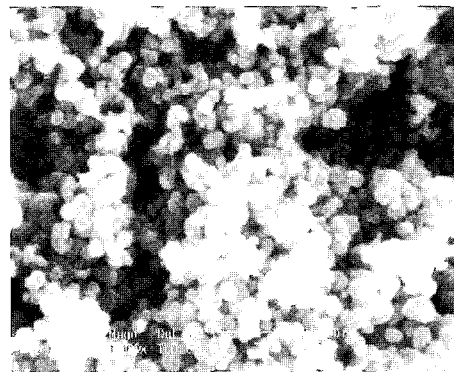
Fig. 4. XRD data for (a) reference silicon, (b) sludged silicon, (c) synthesized silicon carbide at 1300°C, (d) 1400°C, (e) 1500°C for 1h, and (f) alpha phase silicon carbide.

4. 결과 및 토의

본 실험에서는 폐슬러지 Si 분말과 C 분말을 혼합하고 온도 1300~1500°C에서 1시간 동안 열처리를 진행하여 SiC 분말과 휘스커를 제조하였다. Fig. 4는 표준 Si, 폐슬러지 Si, 1300, 1400, 1500°C에서 각각 폐슬러지 Si와 C을 혼합하여 제조한 SiC 분말과 표준 alpha-SiC (α -SiC) 분말의 XRD (X-ray Diffraction) 분석결과이다. Fig. 4(b)는 폐슬러지 Si이 α -SiC를 함유하고 있음을 보여주며, 따라서 Si와 SiC의 완벽한 분리는 이루어지지 않은 것을 알 수 있다. 그 결과 폐슬러지 Si으로 제조한 SiC에는 미량의 α -SiC가 포함될 것이다. Fig. 4(c), (d), (e)는 1300, 1400, 1500°C에서 1시간 열처리 한 분말의 XRD 자료로서 1400°C 이상에서는 Si이 완전히 제거되고 SiC만 존재하는 것을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 5. SEM images of SiC (a) whiskers and (b) powders formed at 1400°C for 1h.

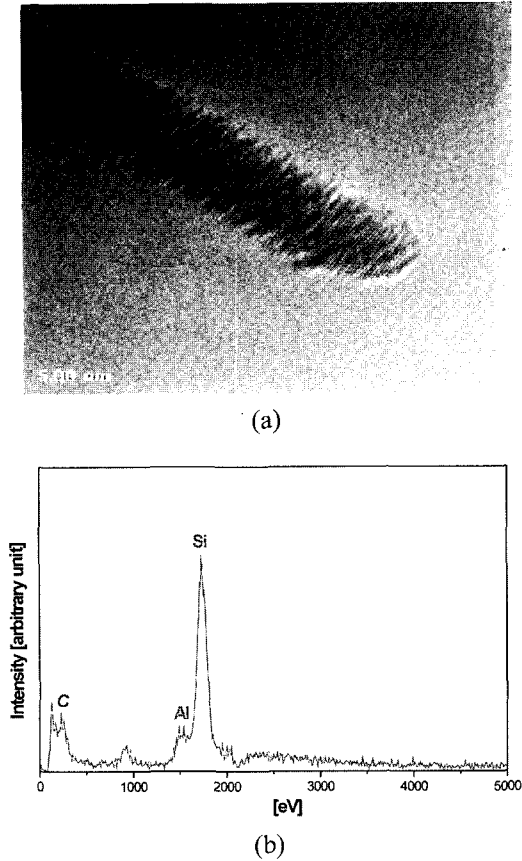


Fig. 6. (a) TEM image and (b) EDS of SiC formed at 1400°C for 1h.

생성된 SiC는 저온에서 합성되는 β -SiC이며, 2000°C 이상에서 합성되는 α -SiC (Fig. 4 (f))와는 peak에서 차이가 있어 쉽게 구별이 가능하다.

Fig. 5(a)는 제조된 SiC에 분말과 휘스커가 공존하는 모습을 보여준다. 분포한 SiC 휘스커의 크기는 다양하지만 기존의 SiC 휘스커보다는 크기가 훨씬 작은 수 나노미터 크기의 휘스커가 많이 발생하였다. 분말과 휘스커가 고르게 분포한 영역도 있지만 Fig. 5(b)의 영역에서는 약 100 nm 크기의 미세한 분말이 주로 관찰되고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 6(a)는 SiC 휘스커를 TEM으로 관찰한 것으로 SEM을 통해 관찰되어진 것처럼 수 나노미터 크기이다. 고배율 이미지로부터 내부까지 원자배열이 형성된 것을 알 수 있으며, 따라서 튜브가 아니라 휘스커이다. 휘스커가 VLS(Vapor-Liquid-

Table 1. Chemical analysis of a sludged silicon [unit : wt.%]

Element	Dose	Element	Dose
Fe	0.34	Cu	0.028
Al	0.64	Ti	0.013
Ba	0.07	Ca	0.15
Mg	0.085	Ni	0.0036
Mn	0.002	Cr	0.0023

Solid) 메카니즘을 통하여 생성되는지 확인하기 위해 액적(liquid droplet)을 조사하였으나 발견되지 않았다. Fig. 6(b)에서와 같이 TEM으로 관찰한 부분을 EDS를 이용하여 원소 분석을 한 결과 C, Al, Si이 검출되었다. SiC를 제조 시 첨가한 금속 불순물이 없기 때문에 출발물질인 폐슬러지 Si 분말을 화학분석을 해 본 결과 Table 1에서와 같이 미세한 금속 불순물이 포함되어 있음을 알 수 있었다. 따라서 다양한 크기의 SiC 휘스커 생성은 폐슬러지 Si에 함유된 미세한 금속불순물의 영향이라고 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 Si 웨이퍼 제조시 발생하는 폐슬러지에서 SiC 연마재와 절삭유를 분리해 낸 후, 남은 폐슬러지 Si 분말에 C 분말을 첨가하여 SiC를 제조하였다. 제조된 SiC에는 다양한 크기의 분말과 휘스커가 관찰되었고, 미세한 크기의 SiC 휘스커의 발생원인은 폐슬러지 Si 분말에 함유되어 있는 미세한 크기의 금속 불순물의 영향이라고 판단되어진다.

감사의 글

TEM 분석에 도움을 주신 하이닉스 반도체 박주철 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

1. V. D. Krstic, "Production of Fine, High-Purity Beta Silicon Carbide Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1) 170-74 (1992).

2. K. H. Er, S. H. Lee, Y. H. Yoo, and M. G. So, "Synthesis and Characterization of Ultrafine β -SiC Powder by Vapor Phase Reaction," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** (11) 1190-96 (1999).
3. G. Petzow and S. Prochazka, *SiC Ceramics*, pp. 9-29, Uchida Rokakuho Pub., Tokyo, (1988).
4. I. S. Han and J. H. Yang, "Preparation and Properties of Reaction Bonded Silicon Carbide by Slip Casting Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(8) 577-84 (1991).
5. 김찬중, 홍계원, 원동연 "탄화규소체의 성질과 제조 기술 : II. 탄화규소체의 치밀화 기술," *요업재료의 과학과 기술*, 7(1) (1992).
6. H. I. Shin, J. S. Kim, J. H. Lee, G. H. Kim, H. S. Song, and H. W. Lee, "Silicon Melt Infiltration of Reaction-Bonded Silicon Carbide," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** (7) 693-98 (2002).
7. M. A. Prelas and P. Gielisse, Galina Popovici, Boris V. Spitsyn and Tina Stacy, *Wide Band Gap Electronic Materials*, pp. 427, 453, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, The Netherlands, (1995).
8. Y. D. Shin and I. C. Cho, *Encyclopedia of Ceramics Micro-structure by SEM*, pp. 181-85, Chung-Media, Seoul, 2001.
9. H. Y. Joo and H. J. Kim, "Formation and Characterization of Silicon Carbide Whiskers by Acheson Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(1) 136-46 (1990).
10. K. Kinoshita, *Carbon : Electrochemical and Physico-chemical Properties*, pp. 3-9, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1988).
11. D. R. Gaskell, *Introduction to the Thermodynamics of Materials*, 3rd Ed. pp. 369-80, pp. 479-83, Taylor&Francis, (1995).
12. O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd Ed., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1991.
13. K. L. Luthra, "Thermochemical Analysis of the Stability of Continuous SiC fibers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(10) c231-33 (1986).
14. M. W. Chase Jr., *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4th Ed., NIST Gaithersburg, Maryland, (1998).
15. <http://diamond.kist.re.kr/cerapedia/>
16. H. J. Choi and J. G. Lee, "Synthesis of Silicon Carbide Whiskers (I) : Reaction Mechanism and Rate-Controlling Reaction," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(12) 1329-36 (1998).
17. H. J. Choi and J. G. Lee, "Synthesis of Silicon Carbide Whiskers (II) : Stacking Faults," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** (1) 36-42 (1999).
18. M. -R. Choi and Y. -C. Kim, "Thermodynamic Consideration for SiC synthesis by Using Sludged Silicon Powder," *J. Kor. Semicon. Equip. Tech.*, **2**(1) 21-24 (2003).