

GaAs Scrap으로부터 熱分解法에 의한 갈륨 回收

崔榮允 · 南哲祐 · 柳然太 · 金完永*

韓國地質資源研究院, 全北大學校*

Recovery of Gallium from GaAs Scraps by Thermal Decomposition

Young-yoon Choi, Chul-woo Nam, Yeon-tae Yu and Wan-Young Kim*

Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

**Chonbuk National University*

요 약

화합물반도체 제조 공정에서 발생하는 GaAs scrap으로부터 열분해법을 이용하여 갈륨을 회수하기 위한 기초 실험으로 200 g/batch 규모의 진공 열분해 실험을 수행하였고, 이 결과를 이용하여 30 kg/batch 용량의 Packed Tower가 부착된 열분해 장치를 제작하였다. 기초실험 결과 GaAs의 열분해속도는 온도가 높아짐에 따라 커지지만, 특히 1000°C 이상에서는 갈륨의 증기압 또한 증가하므로 갈륨의 회수율이 낮아지는 것을 알 수 있었다. 노 내 압력이 $2\sim 2.5\times 10^{-2}$ mmHg일 때 1000~1050°C에서 가장 좋은 결과를 보였고, 이때 89% 정도의 갈륨 회수율을 나타내었다. GaAs의 열분해 시 비소의 분압은 온도가 높아짐에 따라 증가하고 융점인 1237°C를 전환점으로 온도는 낮아져도 증기압은 높은 이력현상(Hysteresis)을 보이는데, 이와 같은 특성을 이용하여 산업 생산에 적용한 열분해장치 제작에서는 반응기 위에 충전탑을 설치하였다. 그 결과, 열분해 반응기 내의 온도가 융점 이상의 고온에서도 99% 정도의 높은 회수율을 얻을 수 있었다.

주제어 : 열분해, GaAs scrap, 갈륨 회수, 충전탑형 열분해 반응기,

Abstract

By using thermal decomposition method, the preliminary experiments for recovery of metallic Ga from GaAs scraps produced in the manufacturing of compound semiconductors were carried out in laboratory(200 g/batch) scales. From these results, decomposition apparatus with packed tower was constructed in commercial scale(30 kg/batch). The decomposition rate of GaAs increased with raising decomposition temperature, but the yield of Ga decreased over 1000°C. As a result, the optimum decomposition temperature was 1000~1050°C when the pressure of decomposition reactor was $2\sim 2.5\times 10^{-2}$ mmHg, and the yield of Ga was about 89 wt.%. The commercial decomposition apparatus was designed with packed tower because the partial pressure of As in vapor state was not reduced even if the temperature of As vapor was decreased. The recovery yield of Ga from GaAs scraps in large scale experiment showed 99%.

Key words : Gallium recycling, thermal decomposition, packed tower, GaAs scrap

1. 서 론

GaAs 반도체는 실리콘에 비하여 전자 이동 속도가 빨라 고속 소자 및 이동 기기에 사용되며 그 사용량이 날로 증가하는 추세이다. 갈륨은 지각 중에 15 ppm 정

도 존재하는 원소로서 납(13 ppm)보다 다량 존재하나 함량이 높은 광석이 거의 존재하지 않아 대부분 알루미늄이나 아연 제련공정의 부산물로부터 얻어지므로 매우 고가이다. 따라서 갈륨은 반도체 제조 공정이나 폐 전자 기기로부터 발생하는 scrap으로부터 회수하는 재활용이 매우 중요하며 일본의 경우 30% 정도가 재활용 갈륨이다.^{1,2)}

* 2004년 12월 28일 접수, 2005년 2월 16일 수리

* E-mail: yychoi@kigam.re.kr

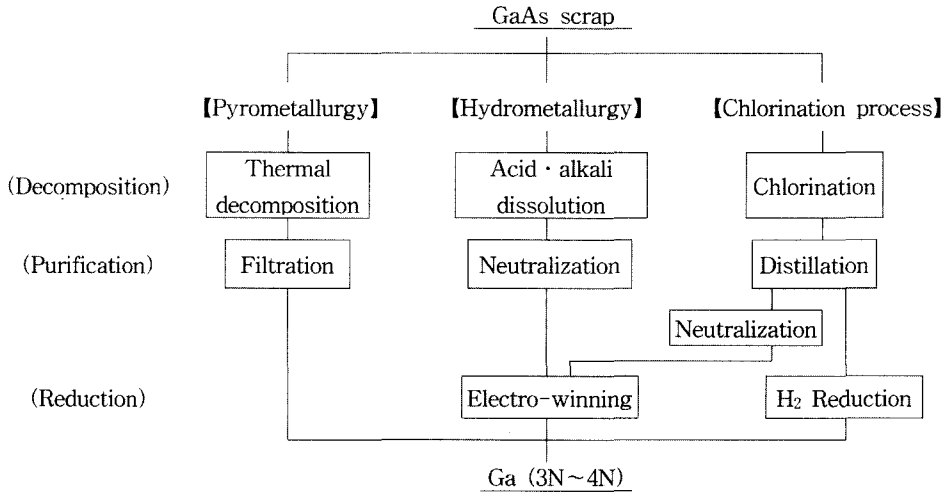


Fig. 1. Flow Sheet of Ga Recovery from GaAs scrap.

GaAs scrap으로부터 갈륨을 회수하는 방법은 Fig. 1.에서 보는 바와 같이 건식법, 습식법, 염화법으로 대별할 수 있다.²⁾ 건식법은 공정이 간단하고 폐수나 폐기물 발생이 적은 장점이 있는 반면 LPE scrap, 파손 웨이퍼와 같은 비교적 순도가 높은 스크랩 처리에 적합하고, 습식법은 Ga 함량이 비교적 낮은 연마 슬러리 혹은 산화물 형태의 원료도 처리할 수 있는 반면 폐수 발생량이 많고 공정이 다소 복잡한 일면이 있다. 그리고 염화법은 고순도 혹은 저순도 원료 모두에 사용 가능한 방법이나 염소 가스 사용, 염화비소의 발생 등 공정에 어려움이 있다.^{3,4)}

국내에서 발생하는 GaAs scrap은 주로 LPE(Liquid Phase Epitaxy)공정에서 발생하는 scrap이고 나머지는 파손 웨이퍼로 순도가 매우 높다. 따라서 국내 발생 scrap 처리에는 건식법인 진공 열분해법이 적합할 것으로 사료된다.

2. 실험 방법

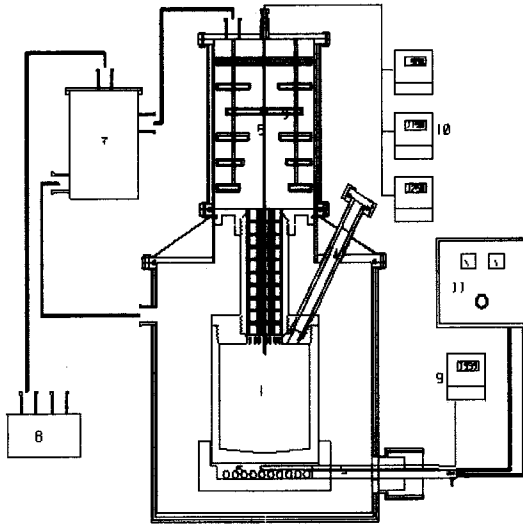
본 실험에 시료로 사용한 GaAs scrap은 LPE(Liquid Phase Epitaxy)공정에서 발생한 다결정 scrap으로 화학 조성은 Table 1과 같다.

2.1. 기초 실험

기초 실험에서 사용한 실험장치는 직경 30cm 길이 90cm인 용기에 압력 조절계 및 Rotary형 진공 펌프를 부착하여 진공을 조절할 수 있는 용기에 SiC 발열체가 부착된 노를 설치하였고, 시료를 담는 용기로는 폭이 8cm, 길이 12cm인 흑연 보트를 사용하였다. 진공 용기 외벽은 냉각 코일을 설치하여 증발한 비소가 용기 내벽에 응축할 때 생기는 열로 인한 용기의 과열을 방지하였고, 온도 측정을 위하여 알루미늄 보호관이 부착된 R type 열전대를 시료 보트 위 1cm 위치에 설치하였다. 실험 방법은 GaAs scrap 200g을 시료 보트에 담아 진공로에 장입하고 진공 용기를 밀폐한 후 로타리 진공펌프를 이용하여 원하는 압력까지 감압한다. 용기 내 압력을 유지하면서 온도를 950~1150°C 까지 올려 열분해하였다. 일정시간 동안 열분해시킨 후 자연 냉각시켰다. 반응이 끝난 후 시료 보트를 꺼내 내용물을 가압 여과하여 갈륨을 회수하고, 잔사 및 회수된 갈륨의 무게를 측정하여 회수율을 구하였다. 휘발분은 진공 용기 내벽에 응축되는데, 휘발 응축된 부분으로 손실되는 갈륨을 구하기 위하여 진공용기의 벽에 응축물을 떼어내 화학분석을 통하여 갈륨의 농도를 구하였다.

Table 1. Chemical analysis of LPE Scrap.

Element Sample	Ga(%)	As(%)	Al(%)	P(%)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Mn (ppm)	In (ppm)
GaAs scrap	63.25	36.53	0.079	0.019	5.4	1.9	<1	0.9	<10



1. Carbon crucible 2. Packing column 3. Condenser
4. Sample inlet 5. Thermocouple 6. Graphite heating element
7. Dust trap 8. Vacuum pump 9. Temp. controller 10. Temp. indicator 11. Transformer

Fig. 2. Thermal decomposition apparatus with Packed tower.

2.2. Scale-up 실험

기초 실험 결과를 토대로 상업적인 갈륨 회수를 목적으로 30 kg/batch 규모의 열분해 장치를 제작하였으며 개략적인 구조를 Fig. 2에 나타내었다. 이 장치의 특징은 높이 30cm인 Packed Tower를 열분해 반응기 위에 설치하여 휘발되어 나가는 증기를 응축·증발시킴으로써 갈 회수율을 높일 수 있도록 고안하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 반응시간 30분, 용기 내의 압력이 0.01 mmHg에서 반응 온도에 따른 회수율을 나타낸 것이다. 900 이하에서는 회수율이 10% 정도로 낮았고, 1000~1050°C에서 최대값을 보이고 온도가 증가함에 따라 회수율은 서서히 감소함을 나타내었다. 이는 열중량 실험을 통하여 보고⁵⁾한 바와 같이 반응 온도가 900°C 이하이고, 고진공하에서는 GaAs가 분해하지 않고 GaAs 형태로 휘발하기 때문으로 사료된다. 반응 온도가 높아짐에 따라 회수율이 감소하는 것은 온도가 올라감에 따라 갈륨의 증기압이 증가하여 비소와 함께 휘발하기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 4는 반응 시간 30분, 반응온도 1150 에서 반응

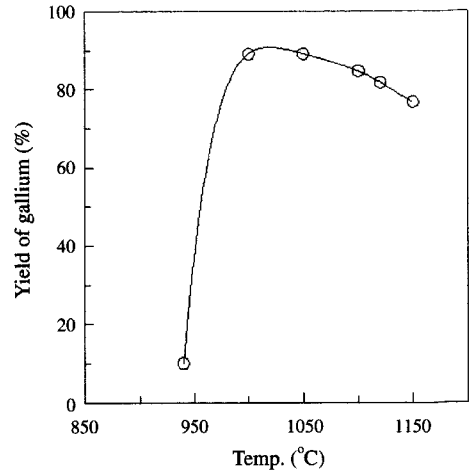


Fig. 3. Ga recovery vs. reaction temp. (at 2x10⁻¹ mmHg).

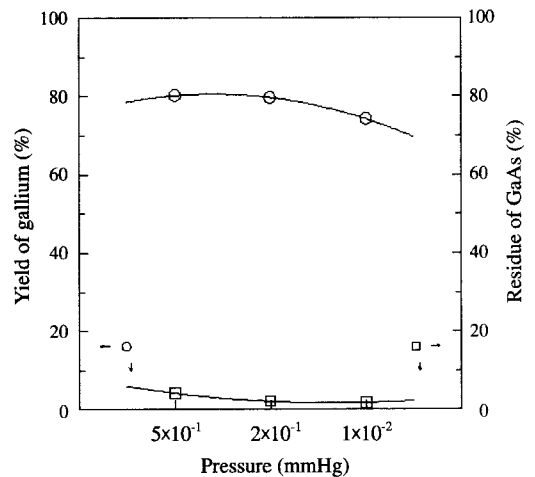


Fig. 4. The effect of pressure on Ga recovery & residues (at 1050°C).

압력이 0.01~0.05 mmHg 일 때 갈륨의 회수율 및 반응 후 남은 잔사의 무게를 나타낸 것이다. 압력에 따라 큰 차이는 없으나 0.02 mmHg에서 최적치를 나타내고 압력이 낮을수록 회수율이 감소하는 이유는 갈륨의 증발이 활발해지는 결과로 생각되며 압력이 높아지면 잔사의 양이 증가하였다.

Fig. 5는 반응온도 1050°C, 압력 0.01 mmHg에서 휘발된 잔사 중의 갈륨 함량을 반응시간에 따라 나타낸 것으로 시간이 지남에 따라 거의 직선적으로 갈륨이 증발하여 진공로 벽에 응축되었다.

Fig. 6은 Packed Tower형 열분해 장치의 Packed

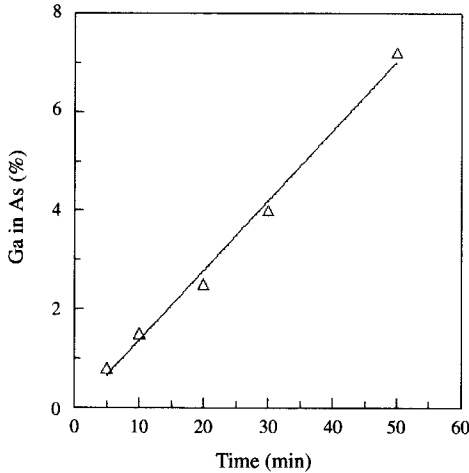


Fig. 5. The effect of reaction time on Ga composition in evaporated substance. (at 1050°C, 2×10^{-1} mmHg).

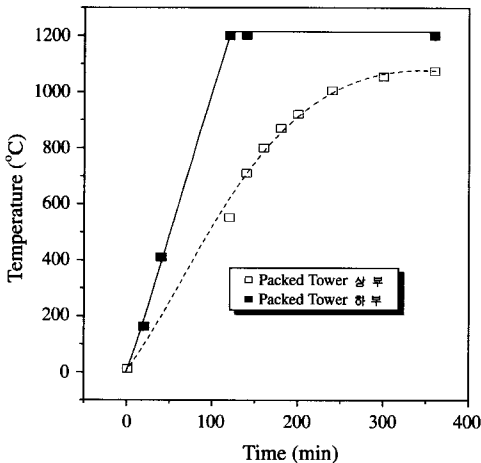


Fig. 6. Temperature distribution in the decomposition unit with packed tower.

Tower 상부와 하부의 온도분포를 나타낸 것으로 하부의 온도는 1200°C 정도를 유지하여 분해조와 50°C 정도의 차이를 나타냈으며 상부는 1000°C 보다 낮게 유지하여 갈륨이 응축될 수 있음을 보여준다. 위와 같은 조건에서 Packed Tower 장치의 응축기에 응축된 비소 중에는 갈륨이 100 ppm 이하로 이론적인 갈륨의 회수율은 99.99% 이상으로 Packing 층이 30cm인 점을 감안하면 대단히 놀라운 효과였다. 이는 Itaki등의 연구⁶⁾에 의하면 GaAs의 열분해 특성은 융점인 1237°C를 기점으로 이력현상을 보인다. 즉 GaAs의 분해 시 온도가

올라감에 따라 융점까지 증기압은 증가하고 온도를 낮추어도 비소의 증기압은 높게 유지되는 특성이 있다. 즉 분해되어 갈륨과 비소의 공유결합이 파괴되면 다시 결합하기는 어렵기 때문이다.

4. 결 론

국내 반도체 제조 공정 중 LPE(Liquid Phase Epitaxy) 공정에서 발생하는 GaAs scrap으로부터 금속 갈륨을 회수하기 위하여 기초 실험을 수행하였고 이 결과를 토대로 제작한 상업용 Packed Tower형 열분해 장치 조업을 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 진공로의 압력 10^2 mmHg에서 반응온도가 900°C 이하일 경우에는 GaAs 화합물로부터 Ga과 As가 분해하지 못하고 GaAs의 화합물 형태로 증발하였으며, 1050°C에서는 반응시간 30분일 경우 최고 회수율을 나타내었다. 1100°C 이상에서는 GaAs 및 갈륨의 증발로 갈륨의 회수율이 감소하였다

2. 압력이 낮아질수록 GaAs 분해 온도는 낮아지나 압력이 낮아짐에 따라 갈륨의 휘발도 용이해져 회수율이 낮아짐을 알 수 있었으며 압력 2×10^{-1} mmHg에서 최고 회수율을 나타내었다

3. GaAs scrap을 Packed Tower형 진공로를 사용하여 진공 열분해 할 경우 압력 2×10^{-2} mmHg하에서 분해조의 온도를 1250°C 정도로 올려 GaAs 결정용 용융시키고 위의 Packing tower 상단부를 980°C로 유지하였을 때 갈륨 회수율은 99% 이상이었다.

참고문헌

1. 資源 素材學會, 1991: “資源リサイクル”, 日刊工業新聞社, 東京.
2. 浜田 善久, 1989: “ガリウムの再資源化について”, 資源 1 卷 8號 pp. 10-17.
3. 木村 悦治, 西山 豊, 일본특허 JP 63-223193.
4. 西山 豊, 木村 悦治, 일본특허 JP 64-4434.
5. 이영기, 손용운, 남철우, 최영운, 홍성용, 1995: “열중량분석법에 의한 GaAs Scrap의 열분해 거동”, J of Korean Inst. Resources Recycling, 4(3), pp. 10-18.
6. Yamaguchi Katsunori, Itagaki Kimo, 1993: “Vapor Pressure of III-V Alloys and Gas Phase Processing for Crystal Growth of III-V Compound Semiconductor.” Tohoku Daigaku Sozai Kogaku Kenkyujo Iho, 49(1/2), pp. 27-31.

崔 榮 允

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 본 학회지 제13권 2호 참조

南 哲 祐

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 본 학회지 제13권 2호 참조

柳 然 太

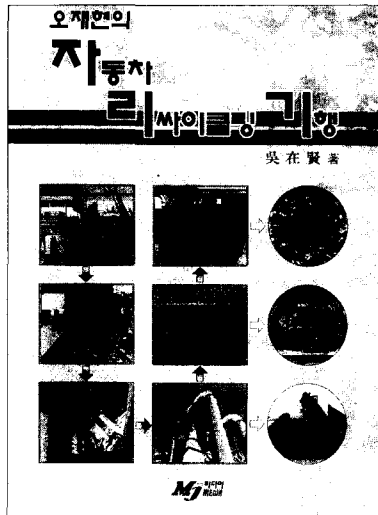
- 현재 전북대학교 신소재공학부 조교수
- 본 학회지 제13권 2호 참조

金 完 永

- 현재 전북대학교 화학공학과 교수

시간 안내

- 제 목 : 오재현의 자동차리사이클링기행
- 저 자 : 吳 在 賢
- 발행처 : MJ 미디어
- 4*6 배판, 312P
- 정 가 : 20,000원



경제학에 있어서는 생산을 대금의 회수로서 one cycle 완료했다고 한다. 그러나 사회적으로는 생산은 리사이클을 실행함으로써 one cycle 완료했다고 해야 할 것이다. 이러한 관점에서 이 책에서는 사용이 다 끝난 자동차(ELV, End of Life Vehicle)가 어떻게 처리되는가를 그 기본적인 방법과 과정을 쉽게 기술하였다. 그리고 처리현장을 탐방하여 많은 것을 기록하였다. 이것은 흥미와 이해를 돕기도 하지만 생생한 우리의 폐차처리 역사를 후세에 남기고 싶고 한편 어떻게 처리하는 것이 가장 바람직한 것인가를 다 같이 생각하게 함이다.

- 제1장 「자연과 환경과 리사이클링」,
- 제2장 「자동차의 수명과 리사이클링」,
- 제3장 「자동차의 리사이클링 시스템」,
- 제4장 「자동차 해체의 실제」,
- 제5장 「자동차 슈레딩 처리기술」,
- 제6장 「자동차 리사이클링의 국제동향」,
- 제7장 「自動車 리사이클링의 꿈」