

半導體 製造工程에서 발생하는 混酸廢液으로부터 高純度 磷酸回收†

朴誠國 · 魯美美 · 李相吉 · 金柱燁 · 愼昶焄* · 金俊永* · 安在禹**

浦項産業科學研究院, 大一開發(株)*, 大眞大學校**

Recovery of high-purity phosphoric acid from the waste acids in semiconductor manufacturing process†

Sung-kook Park, Yu-mi Roh, Sang-gil Lee, Ju-yup Kim, Chang-hoon Shin*, Jun-young Kim* and Jae-woo Ahn**

Research Institute of Industrial Science & Technology

*Daeil Development R&D center

**Dept. of Advanced Materials Sci & Eng., Daejin University

요 약

LCD와 반도체 제조공정에서 발생하는 인산, 질산, 초산, Al, Mo 등이 혼재하고 있는 인산계 혼산폐액을 액정제조공정에서 사용할 수 있는 고순도 에칭액으로 재활용하기 위해서 용매추출법, 진공증발법, 확산투석법 및 이온교환법의 각각의 기술적 특성을 살린 혼합 처리공정을 이용하여 고순도 인산회수 기술을 확립하고 상용화 시스템을 개발하고자 하였다. 시험 결과 진공증발에 의해 질산과 초산을 100% 제거할 수 있었고, TOP를 이용한 용매추출에서도 추출 4단, 탈거 6단으로 완벽하게 제거할 수 있었다. 이온교환의 전단계로 적용한 확산투석에서 Al 97.5%, Mo 36.7% 제거할 수 있었고 이온교환공정에서 Al 및 Mo를 각각 1ppm 이하로 정제할 수 있었다.

주제어 : 고순도 인산, 진공증발, 용매추출, 확산투석, 이온교환

Abstract

The waste solution discharged from the LCD manufacturing process contains acids like nitric, acetic and phosphoric acid and metal ions such as Al, Mo and other impurities. It is important to remove impurities less than 1 ppm in phosphoric acid to reuse as an etchant because the residual impurities even in sub-ppm concentration in semiconductor materials play a major role on the electronic properties. In this study, a mixed system of solvent extraction, diffusion dialysis and ion-exchange was developed to commercialize in an efficient system for recovering the high-purity phosphoric acid. By vacuum evaporation, almost 99% of nitric and acetic acid was removed. And by solvent extraction method with tri-octyl phosphate (TOP) as an extractant, the removal of acetic and nitric acid from the acid mixture was achieved effectively at the ratio A/O=1/3 with 4th stage of extraction stage. About 97.5% of Al and 36.7% of Mo were removed by diffusion dialysis. Essentially almost complete removal of metal ions and purification of high-purity phosphoric acid could be obtained by using ion exchange.

Key words: high-purity phosphoric acid, vacuum evaporation, solvent extraction, diffusion dialysis, ion-exchange

1. 서 론

최근 환경오염에 대한 관심이 고조되고 있는 가운데

혼산폐액을 중화침전 후 매립이 아닌 재활용을 통하여 환경적 문제 및 자원소비 감축을 동시에 도모하는 경제적인 기술개발에 많은 관심이 쏟아지고 있다¹⁾. 이중 하나가 LCD(Liquid Crystal Display) 제조공정에서 발생하는 인산계 혼산폐액이다. LCD 제조공정에는 막 증착, Resist 도포, 노광, 에칭, 현상, Resist 제거, 세

† 2006년 6월 23일 접수, 2006년 9월 20일 수리

* E-mail: skpark@rist.re.kr

정과 같은 많은 공정을 거치게 되며 이러한 공정 중 Glass판에 증착시킨 Al-Mo 합금이나 Ag를 용해시키는 에칭액으로서 초산, 질산, 인산이 혼합된 산이 이용되고 있다. 초산과 인산, 질산 및 도전성 금속물질로 이루어진 폐에칭액의 발생량은 국내에서 현재 약 8만9천 톤/년에 이르고 관련 제품의 생산량 증가에 따라 매년 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 혼산폐액으로부터 인산을 회수하여 재활용하는 방법으로 여러 가지 기술들이 제안되고 있는데 대표적인 방법으로는 증발농축법, 막분리법, 이온교환수지법, 결정화법, 용매추출법 등이 있다²⁻⁵⁾. 이러한 기술들은 비료용 혹은 공업용 인산으로의 회수는 가능하지만 금속성분의 잔류로 인해서 반도체 제조공정에 사용할 수 있는 고순도 에칭액으로의 재활용이 어렵다. 또한 LCD 및 반도체 관련업체에서는 에칭액으로서 재이용되는 인산의 규격을 불순물 1 ppm 이하로 요구하고 있다. 현재까지 알려진 방법으로는 고순도 인산으로의 처리기술은 아직까지 실용화된 기술이 개발되어 있지 않아 기술개발이 시급하다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 용매추출법, 진공증발법, 확산투석법 및 이온교환법 각각의 기술적 특성을 이용한 혼합 처리공정으로 고순도 인산회수 기술을 확립하고 상용화 시스템을 개발하고자 하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 액정제조공정에서 발생하는 혼산폐액으로부터 질산, 초산, Al, Mo 등의 불순물을 제거하고 인산을 회수하는 처리공정을 나타낸 것이다. 연속공정 개발에 필요한 기초 자료를 확보하기 위하여 진공증발과 용매추출 공정으로 나누어 각각 혼산 폐액으로부터 질산과 초산을 분리하는 실험을 수행하였다. 진공증발은 반응기, 냉각관, 산회수조, Heating mantle로 구성된 진공증발장치를 이용하여 일정 온도까지 승온 유지하고, 진공 펌프를 이용하여 반응기 내부압력을 일정하게 유지하였다. 이 때 반응기 내부에서는 대기압보다 낮은 조건으로 감압하여 저비점의 질, 초산 혼합액들이 우선 증발되고 증발된 질, 초산 혼합액들은 냉각수가 순환되는 응축기를 통해 액화되어 분리되도록 하였다. 용매추출은 특정 유기상 및 추출제 농도, 상비, 교반시간 등의 변화에 따른 추출 거동을 조사하여 혼산폐액으로부터 질산과 초산을 분리하였다. 질산과 초산을 제거한 후 잔류하는 인산과 금속 혼합액으로부터 금속이온을 제거하기 위한 공정으로 ASAHI GLASS Co.의 DSV 이온교환막을 장착한 확산투석장치 (T-Ob Selemion dialyzer)를 사용하였다. 농도차에 의한 확산력을 이용한 확산투석을 적용하여 이온교환공정에서 처리효율을 증대시키는

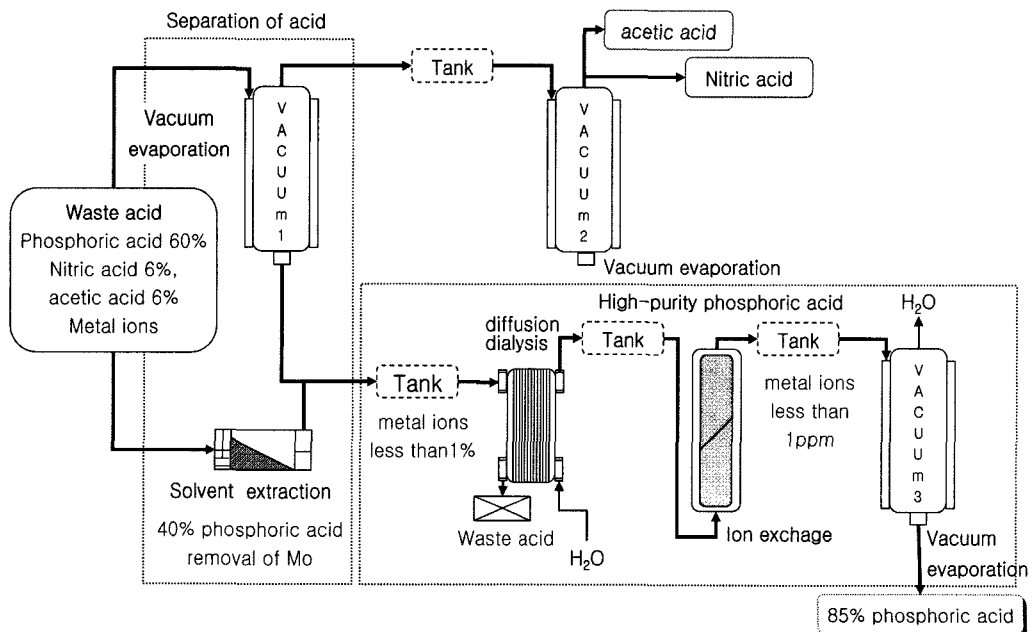


Fig. 1. The process for the recovery of the phosphoric acid.

적정한 인산농도로 조정하고 금속이온을 수백 ppm에서 수십 ppm으로 정제함으로써 이온교환 처리용량을 감소시키는 효과를 얻을 수 있다. 금속이온 성분을 1 ppm 이하로 정제하기 위한 마지막 공정으로 인산농도, S.V (Space Velocity) 및 처리시간에 대한 기초 시험 후 얻어진 최적의 조건 및 수지를 바탕으로 이온교환수지처리를 수행하였다. 최종적으로 인산을 상품 규격 농도인 85%까지 진공증발로 농축하였다. 회수되어진 산은 이온크로마토그래피 (ICS-2500, DIONEX)를 이용하여 산 농도를 측정하였고 산 용액 중 Al, Mo 등의 금속이온 성분은 플라즈마분광분석법 (ICP-AES)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용매추출에 의한 질산과 초산의 제거

Fig. 2는 혼산폐액으로부터 질산, 초산을 제거하기 위한 용매추출시험 공정도를 나타낸 것이다. 소형 시험장치에 의해 결정된 추출단수, 상비, 용매농도, 유량 및 용매특성 등에 대한 최적의 용매추출 조건을 기초로 하여 상기 공정도에 의거 추출 6단, 탈거 6단으로 구성된 50톤/월 규모의 Pilot를 제작하여 3성분계 폐혼산으로부터 인산 회수를 위한 연속공정 시험을 실시하였다. 공

정은 크게 인산회수(추출)공정과 용매재생(탈거)공정으로 나누어 수행하였고 각 단의 수상은 IC (ICS-2500, DIONEX) 분석하여 초산, 질산 및 인산의 추출 및 탈거 거동을 관찰하였다. Fig. 3은 Pilot 시험결과 중의 하나로서 추출제를 인산트리옥틸 (Tri-octyl phosphate: TOP)을 Kerosine과 50 %로 희석하여 사용하고 수상/유기상 (A/O)의 상비는 1/3으로 추출 시험한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 4는 인산회수(추출)공정에서 초산, 질산을 함유하고 있는 유기용매를 물로 탈거하여 유기

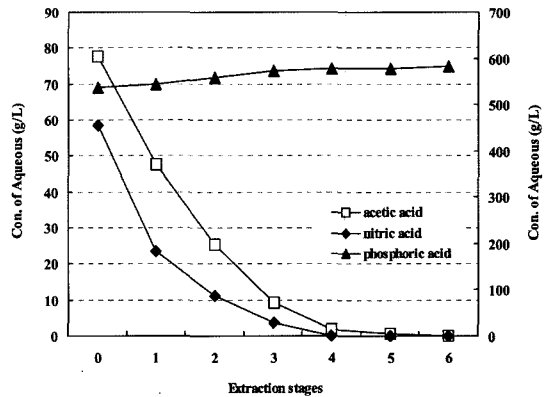


Fig. 3. The result of extraction by solvent extraction (A/O=1/3).

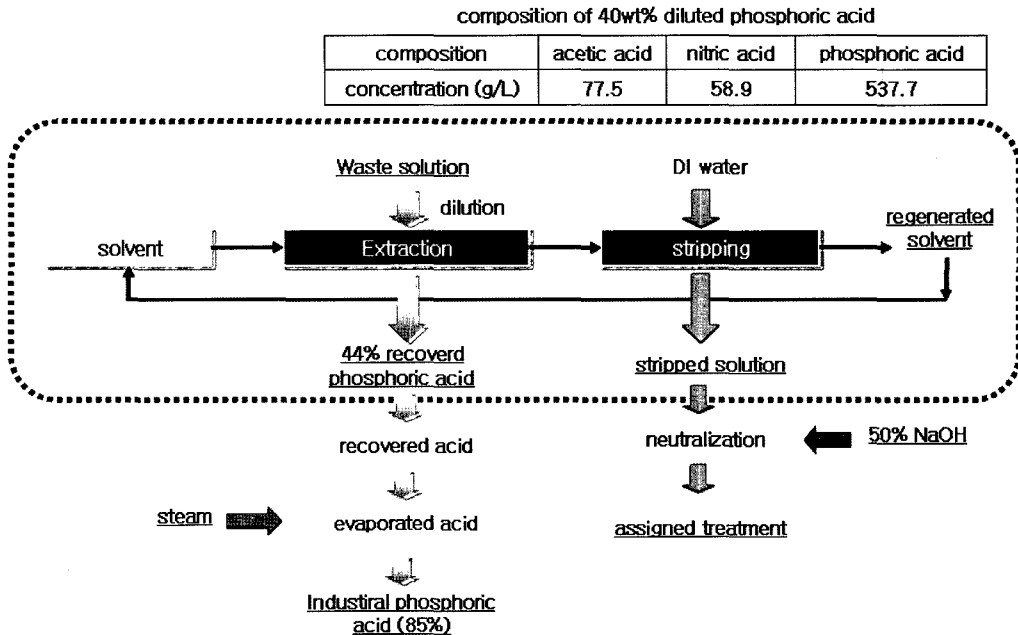


Fig. 2. The process of solvent extraction for the removal of nitric acid and acetic acid.

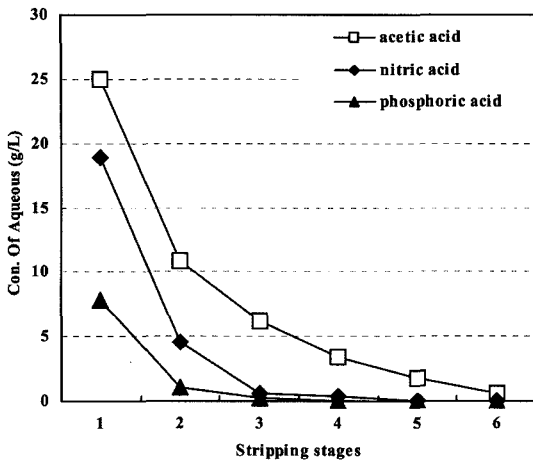


Fig. 4. The result of stripping by solvent extraction (O/A=1/1).

용매 중의 초산과 질산을 역추출해 냄으로써 용매를 재생하여 추출 공정에 순환 사용하도록 하는 공정인 탈거 시험 결과를 나타낸 것이다. 여기에서 질산 및 초산의 추출공정은 4단에서 완료되고 탈거공정의 경우는 질산은 3단, 초산은 6단에서 완료되는 것을 알 수 있다. 용매추출의 경우 대용량의 연속처리가 가능하고, 처리비용이 저렴하다는 등의 장점이 있지만 2차 폐수의 발생량이 증가하고 회수산 중 유기물 유입의 가능성이 있다는 문제가 있다.

3.2. 진공증발에 의한 질산 및 초산의 제거

질산, 초산 및 인산이 포함된 혼산폐액으로부터 진공도 및 온도변화에 따른 비등점 차이를 이용하여 질산과 초산을 분리, 제거하고 인산을 회수하는 최적의 조건을 확보하고자 하였다. Table 1은 인산, 질산, 초산 및 금속이온을 함유하는 폐액으로부터 진공증발에 의해 질

산, 초산을 제거하여 잔류액(조인산)과 증발액을 IC (ICS-2500, DIONEX)로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 실험 조건은 소각로 폐열의 이용을 고려하여 진공도는 -700 mmHg, -730 mmHg, 증발온도는 100°C, 110°C, 125°C로 설정하였다. 진공도를 -700 mmHg로 고정할 경우에 반응온도 100°C일 때 초산은 11.6 g/kg, 질산 11.8 g/kg 잔류하였으나 반응온도 110°C에서 초산만 6.9 g/kg 잔류하고 질산은 완전히 제거되었다. 초산의 경우는 125°C에서 완전히 제거되어 인산을 질산과 초산으로부터 완전히 분리시킬 수 있었다. 그리고 진공도를 -730 mmHg로 고정할 경우에 100°C 온도에서 초산만 8.6 g/kg 잔류하였고 질산은 모두 제거되었다. 초산의 경우는 110°C 이상의 반응 온도에서 완전히 제거되었다. 진공도 -700 mmHg에서는 120°C 이상, -730 mmHg에서는 110°C 이상 승온시켰을 때 저비점의 질, 초산 혼합액들이 우선 증발되는 것을 알 수 있었다. 이것은 진공도가 높을수록 초류점이 낮아져서 낮은 온도에서도 저비점의 질, 초산 혼합액들이 우선 증발되고 질산과 초산이 분리 제거된 증류액(인산)만 농축되는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 진공도 및 증발온도를 조절함으로써 질산과 초산을 혼산폐액으로부터 완전히 분리시켜 인산만을 회수하여 재이용할 수 있음을 보여주고 있다.

3.3. 확산투석에 의한 금속이온의 제거

진공증발 혹은 용매추출 공정에서 질산, 초산이 분리된 조인산으로부터 금속이온을 1 ppm 이하로 제거하기 위한 공정으로서 농도차에 의한 확산력을 이용한 확산투석을 적용하였다. 여기에서는 ASAHI GLASS Co.의 DSV 이온교환막을 장착한 확산투석장치(T-Ob Selemion dialyzer)를 사용하였고 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 인산농도 226.34 g/kg이고 Al 74.99 mg/kg, Mo 70.64 mg/kg인 폐액을 대상으로 확산투석을 수행한 결과 회

Table 1. The removal of the nitric acid and acetic acid by vacuum evaporation

Degree of vacuum	Temp. (°C)	Concentration (g/kg)			The removal of acid(%)	
		CH ₃ COOH	HNO ₃	H ₃ PO ₄	CH ₃ COOH	HNO ₃
-700 mmHg	100	11.6	11.8	796.6	86	86
	110	6.9	0	810.4	92	100
	125	0	0	807.4	100	100
-730 mmHg	100	8.6	0	790.1	89	100
	110	0	0	824.9	100	100
	125	0	0	841.8	100	100

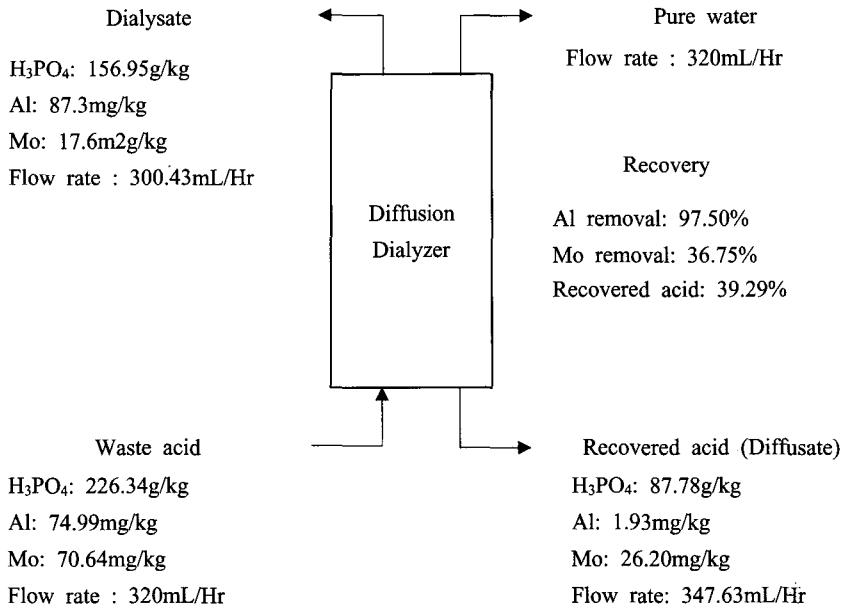


Fig. 5. Material balance for recovery of high-purity phosphoric acid by diffusion dialysis.

수산 중의 인산농도는 87.78 g/kg이고, Al 농도 1.93 mg/kg, Mo 26.20 mg/kg으로 Al 97.5%, Mo 36.7% 이상 제거되는 것을 알 수 있었다. 이것은 이온교환공정에서 인산농도가 낮을수록 금속이온 제거효율이 증가되는 이온교환의 처리 특성 상 확산투석에 의해 이온교환 공정에서 요구되는 적정 인산농도로의 조절이 가능하고 금속이온을 수백 ppm에서 수십 ppm으로 제거함으로써 이온교환 처리용량을 감소시키는 효과를 기대할 수 있다.

3.4. 이온교환에 의한 금속이온 제거

확산투석에 의해 정제된 조인산으로부터 금속이온을 1 ppm 이하로 제거하여 고순도 인산을 회수하기 위하여 이온교환수지를 이용하였다. Fig. 6은 조인산 중의 Al을 양이온이온교환수지를 이용하여 제거한 결과를 나타낸 것이다. 가교도가 높은 강산성 양이온이온교환수지를 사용하였는데, 인산농도는 낮을수록 Al 제거율이 높았으며 A, B, C, D사의 이온교환수지 중 C사의 이온교환수지가 가장 효과적으로 인산농도 21.04%에서 99.4%의 Al 제거율을 보여주었다. Fig. 5에 나타난 확산투석의 결과에서 알 수 있듯이 Al의 제거율은 97.5%인데 반해, Mo의 경우 36.7%로 제거율이 낮은 것은 6가의 Mo이 인산 중 음이온의 형태로 존재하기 때문으로 판단된다. 따라서 Mo의 경우는 약염

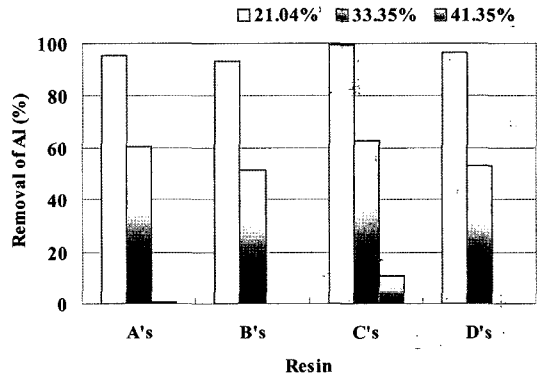


Fig. 6. The removal of aluminum by cation exchange resin.

기성 음이온교환수지를 적용하였으며 Al과 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 7은 최적의 수지선택 실험 중 가장 효과적이었던 C사의 강산성 양이온교환수지를 이용하여 Al 제거하기 위한 기초 시험으로 수지의 재생 및 교환용량을 확보하여 수지에 대한 재현성을 평가한 결과를 나타낸 것이다. 1차 운전 후 수지관은 세정하여 15% HCl 용액으로 S.V가 10이 되도록 유량을 조절하여 수지를 활성화시킨 뒤 S.V 2.5로 12시간 동안 용액을 통과시켰다. 수지 재생 후 운전 시에도 동일한 Al 제거 효과가 있으며 연속 운전이 가능할 것으로 생각된다.

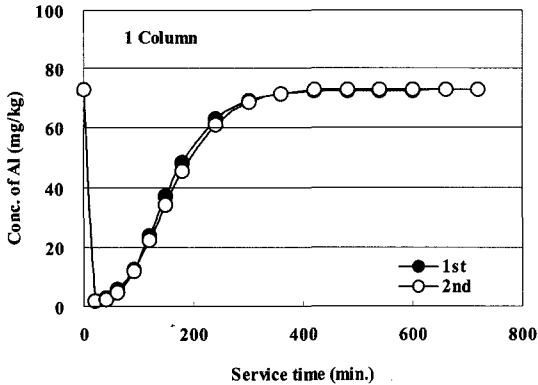


Fig. 7. Evaluation of regeneration efficiency with 15% HCl.

4. 결 론

액정(LCD)과 반도체 제조공정에서 발생하는 인산, 질산, 초산, Al, Mo 등이 혼재하고 있는 인산계 혼산폐액을 반도체 제조공정에서 사용할 수 있는 고순도 에칭액으로 재활용하기 위해서 용매추출법, 진공증발법, 확산투석법 및 이온교환법을 이용하여 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 인산염계 추출제인 인산트리옥틸(Tri-octyl phosphate: TOP)를 사용하여 수상/유기상(A/O)의 상비 1/3에서 질산과 초산이 추출 4단에서 선택적으로 추출되었고, 초산과 질산이 제거된 인산의 회수가 가능함을 확인하였다.

(2) 진공증발공정에서는 진공도 -730 mmHg, 온도 110°C 이상의 조건에서 질산과 초산이 제거된 고농도 인산을 회수할 수 있었다. 이것은 진공도가 높을수록 초류점이 낮아져서 저비점의 질, 초산 혼합액들이 우선 증발되고 질산과 초산이 분리 제거된 증류여액(인산)만 농축되는 것으로 사료된다. 따라서 진공도 및 증발온도를 조절함으로써 질산과 초산을 혼산폐액으로부터 완전히 분리시켜 인산만을 회수하여 재이용할 수 있음을 보여 주고 있다.

(3) 이온교환의 전단계로 적용한 확산투석 결과 회수산 중의 인산농도는 87.78 g/kg, Al 1.93 mg/kg, Mo 26.20 mg/kg이었고 인산의 회수율은 39.29%, Al 97.5%, Mo 36.7% 이상 제거할 수 있었다. 따라서 확산투석공정에 의해 이온교환의 처리효율을 증대시키는 인산농도로의 조절이 가능하고 금속이온을 수백 ppm에서 수십 ppm으로 제거함으로써 이온교환의 처리용량을 감소시키는 효과를 기대할 수 있다.

(4) 이온교환공정에서 Al은 강산성 양이온교환수지를, Mo은 약염기성 음이온교환수지를 사용함으로써 각각 1 ppm 이하로 정제할 수 있었다. 고순도 인산회수를 위해서 연속 자동화 처리에 의한 효율적인 전체 공정을 확립하였다.

사 사

본 논문은 21세기 프론티어연구개발사업 중 자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 안재우, 1998: 窒酸 Etching 廢液으로부터 溶媒抽出法에 의한 窒酸의 回收에 관한 研究, 한국자원리사이클링학회지, 7(5), pp.46-51.
2. 特開 2004-160292 : 酢酸-硝酸-リン酸系混酸廢液からのリン酸の分利回收方法.
3. Shibata, J and Yamamoto, H., 2001: Application of solvent extraction to the treatment of individual wastes, The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, Gyeongju, Korea, October 23-25, pp.259-263.
4. 이향숙 등, 2005: 醋酸, 窒酸, 磷酸을 함유한 三元系 廢混酸으로부터 磷酸 回收에 관한 기초 研究, 한국자원리사이클링학회지 14(5), pp.18-23.
5. 한국공개특허, 10-2004-0105553: 인산 함유 폐식각액의 재생 방법.

金 柱 燁

- 2000년 고려대학교 금속공학과 석사
- 현재 대일개발(주) 기획이사

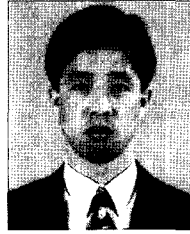
慎 飛 焄

- 1998년 고려대학교 금속공학과 석사
- 2006년 일본 간사이대학교 박사과정
- 현재 대일개발(주) 부설기술연구소 과장



朴 誠 國

- 1989년 교토대학교 금속공학과 박사
- 현재 포항산업과학연구원 환경연구실 책임연구원



李 相 吉

- 1995년 경일대학교 공업화학과 졸업
- 현재 포항산업과학연구원 환경연구실



魯 美 美

- 2003년 충남대학교 금속공학과 석사
- 현재 포항산업과학연구원 환경연구실

金 俊 永

- 1984년 전남대학교 화학공학과 석사
- 현재 대일개발(주) 부설기술연구소 소장

安 在 禹

- 1991년 고려대학교 금속공학과 박사
- 현재 대진대학교 신소재공학과 교수