

화학적 처리를 적용한 Slurry 분리 및 비교분석 검증 연구

나원식*

요약

연마재와 Coolant를 이용한 슬러리는 그동안 반도체 웨이퍼를 시작으로 태양광 산업의 Wire Saw에서 사용량이 급격히 증가하였다. 이에 본 논문에서는 슬러리를 분리 정제하여, 수세뿐만 아니라 화학적 처리를 통하여 보다 고순도의 실리콘카바이드 분말을 얻어, 마이크로웨이브 건조방식으로 건조하였다. 건조한 슬러리 벌크를 분쇄하고 화학적 처리까지 수행하여 제작한 Powder를 각각 열분석, 입도분석, SEM 촬영, 성분분석, XRF, XRD을 통하여 분석하였다. 본 연구 결과 화학적 처리를 통하여 얻은 Powder의 회수율이 수세 처리를 통하여 얻은 Powder 보다 더 높아지는 것을 알 수 있었다. 태양광 소재 산업에서 발생하는 다량의 슬러리를 통합, 재활용함으로써 점차 강화되고 있는 국내외 환경 규제에 적극 대응하고, 관련 소재 산업의 인프라 구축 효과를 기대할 수 있다.

키워드 : 슬러리, 태양전지, 화학적 처리, 분말, 세라믹스

A Study on Slurry Isolation Through Chemical Processing, with Comparative Analysis and Validation

Wonshik Na*

Abstract

The use of slurry with a mix of abrasives and coolant for making Wire Saw in the photovoltaic industry has sharply increased with the semiconductor wafer. In this paper, the slurry was isolated, purified and dried by microwave drying method with high-purity silicon carbide powder obtained through chemical processing. Dried slurry bulk was first pulverized and chemical treatment was applied to produce powder. The produced slurry powder was then analyzed by going through the following analysis; thermal analysis, particle size analyses: SEM shots, elemental analysis, XRF and XRD. The results of this study found the recovery rate of the power obtained though the chemical processing to be higher than the one obtained from mineral processing. The results anticipate infrastructure building and active responses to increasingly stronger domestic and international environmental regulations through the integration and recycling of large amounts of slurry in the photovoltaic industry.

Keywords : Slurry, Solar cell, Chemical Processing, Powder, Ceramics

1. 서론

태양광 및 반도체 웨이퍼링 공정에서 발생하는 슬러리의 재활용 기술은 잉곳의 소재가 되는 실리콘이나 연마재로 사용되는 실리콘 카바이드의 재활용을 통하여 원가를 절감할 뿐 아니라, 환경에 유해한 폐기물을 소재로 재사용하여 그에 따른 배출량 감소로 이어져 웨이퍼 제품 생산 과정에 선순환의 기능을 부여하는 기반기술이다.

오늘날 태양광 산업은 전 세계에서 가장 주목하는 산업으로 부상하고 있다. 그동안 유럽과 일본의 몇몇 업체가 태양전지 산업에서 기술적 우

※ 교신저자(Corresponding Author): Wonshik Na
접수일:2013년 02월 23일, 수정일:2013년 03월 11일
완료일:2013년 03월 22일

* 남서울대학교 교양과정부

Tel: +82-41-580-2551, Fax: +82-41-581-2321

email: winner@nsu.ac.kr

■ 이 논문은 2012년도 남서울대학교 학술연구비 지원에 의해 연구되었음

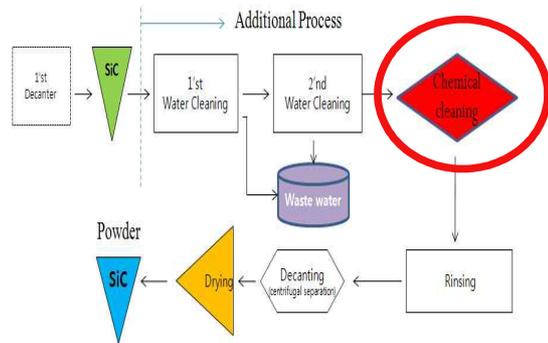
위로 세계 시장을 점유하였으나, 그 기술의 격차가 점점 줄어들어 이제는 태양광 시장도 Customer Oriented의 시장으로 변화하며, Wafering의 Cost는 태양광 산업에서 반드시 해결해야 할 과제가 되었다. Wafering 산업에서 가장 큰 비중의 Cost를 형성하고 있는 것이 SiC이다. 사용하고 남은 폐 슬러리 속 Si입자 주변에 붙어있는 오일성분을 제거하여 Si를 재생하면, 다양한 분야에 활용이 가능하기 때문에 Wafer의 Cost Reduction에 크게 기여할 수 있다. 결국 Slurry Recycling은 Wafering 산업에서 선택이 아닌 필수 요소가 된 것이다[1].

2. SiC 분리를 위한 All Processing

연마재와 Coolant를 이용한 Slurry는 그동안 반도체 웨이퍼 업체를 시작으로 태양광 산업의 Wire Saw에서 사용량이 급격히 증가하였다. Slurry Recycling을 하지 않았을 경우, 전량 폐기물로 분류되어 폐기 비용의 금전적 부담뿐만 아니라, 환경오염 등 심각한 문제가 발생되었다. 그러나 이제는 Slurry를 Recycling 함으로써 환경적인 문제를 해결할 수 있게 되었다. 특히, 태양광 소재 산업에서 발생하는 다량의 슬러지를 통합 재활용함으로써 점차 강화되고 있는 국내의 환경규제에 적극 대응하고, 관련 산업의 경쟁력 강화와 소재산업의 인프라 구축 효과를 기대할 수 있다.

Wire Saw에서 Wafer를 만들기 위해 Ingot을 자를 때, Ingot에서 잘려져 나가는 Si가 Slurry에 혼합된다. 실제로 Used Slurry의 성분을 살펴보면 SiC(43%), Coolant(42%), Si(12%), Others(3%)로 이루어져 있으며, 순수 SiC를 분리하기 위한 과정은 (그림 1)과 같다[2].

(그림 1) Slurry(SiC+Coolant) 분리 공정



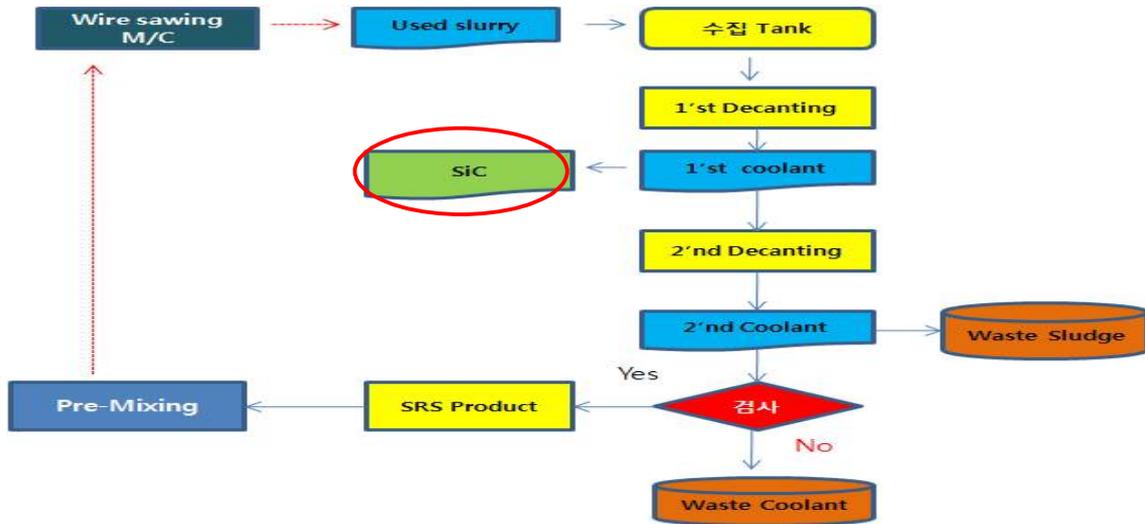
(Figure 1) Slurry(SiC+Coolant) Separation Process

(그림 1)에서 보는 바와 같이 SiC Water Treating 만으로는 완벽한 SiC Powder를 만들 수 없었기 때문에, 본 논문에서는 수세에 의해 제거되지 않는 미분을 Slurry의 화학적 처리로 적용시켜 보았다. 또한 SiC Powder 뿐만 아니라 Si Powder 까지 폭넓게 적용하였다[3].

3. SiC의 화학적 처리

기존 연구에서는 SiC와 Si의 비중 차이를 이용하여 SiC의 분말을 만들었다. 일반적으로 SiC의 Density는 3.21 그리고 Si는 2.3정도이다. 물로 교반하면 Density의 차이로 인해 침전되는 층이 발생하게 된다. 그러나 대부분의 Coolant는 점성을 가지고 있기 때문에 Si와 미분이 SiC를 감싸고 있는 경우 순수 침전 효과와 수세에 의해서는 완전한 분리가 어렵다. 이를 기반으로 본 연구에서 적용한 방법은 다음 (그림 2)와 같다.

(그림 2) Slurry Recycle System (SiC 부분)

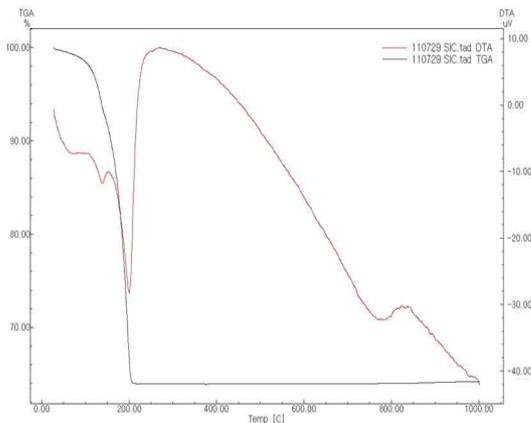


(Figure 2) Slurry Recycle System (SiC part)

(그림 2)는 Used Slurry를 원심 분리한 후 나온 SiC를 보여주는 Chart이다. 이를 통해 나온 SiC를 열분석과 SEM촬영, 성분분석까지 실시하였다.

(그림 3)에 나와 있는 열분석 그래프를 보면 상온에서 200도로 증가함에 따라 TGA에서 무게가 100% → 64%로 감소했다는 것을 알 수 있다. 즉, 용매나 유기물 성분의 분해로 인해 200도 까지 온도를 올렸을 때, 36% 무게 감소가 발생한 것이다[4].

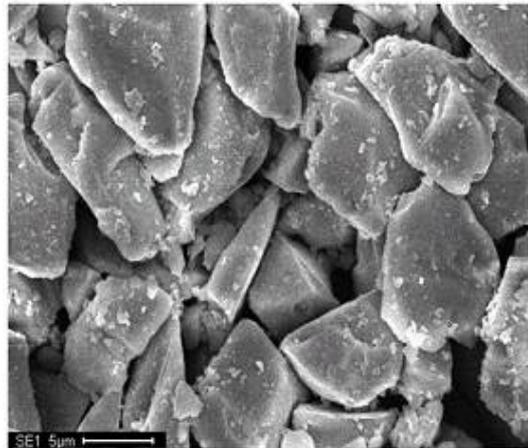
(그림 3) SiC 열분석 그래프



(Figure 3) Graph of SiC Thermal Analysis

(그림 4)와 <표 1>의 성분분석 결과 Si 71.44%, C 27.11% 비율로 대부분이 SiC로 구성되어 있고, Fe도 소량 관찰된 것을 알 수 있다.

(그림 4) SiC SEM촬영



(Figure 4) SiC SEM Shot

<표 1> SiC 성분분석

Element	Wt%	At%
CK	27.11	46.67
AlK	00.50	00.38
SiK	71.44	52.59
FeK	00.95	00.35
Matrix	Correction	ZAF

<Table 1> SiC Component Analysis

4. 수세와 화학적 처리의 비교 결과

여러 분석을 통하여 1차 Decanting Slurry의 경우 대부분 SiC로 구성되어 있다는 것을 알 수 있다. 이를 통해서 N사의 Used Slurry를 1차 Decanting 하여 재생된 Recycled Slurry를 화학적 처리 한 결과 SiC Powder가 만들어졌다. 화

학적 처리에 사용된 화학 약품은 NaOH를 사용하고, Si는 불산과 질산의 혼합물 또는 수산화알칼리용액에 반응하는데, 불산과 질산의 혼합물을 사용하는 경우에는 Si 뿐만 아니라 SiC도 같이 반응하여 수산화알칼리용액인 NaOH를 사용하여 실험하였다. NaOH를 사용했을 때, Si의 반응은 $NaOH + Si + 2H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2 \uparrow$ 와 같다[5].

본 실험에서는 1차 원심 분리 후 발생하는 Slurry를 비이커에 넣고 NaOH를 첨가하여 SiC Powder를 제조하였다. NaOH를 첨가했을 때의 반응은 발열 반응이 일어나면서 비이커가 따뜻해졌으며, 시간이 갈수록 거품이 올라왔다. 거품이 나는 이유는 생성물에서의 H_2 때문이며 슬러리 속에 포함되어 있는 Si의 미분 가루가 이 거품에 포함되어 있는 것을 관찰 할 수 있다. 하루 정도 방치해 두면 거품 주변에 붙어있던 입자들이 완전히 건조 되어 떨어져서 부스르기처럼 가루 상태가 되어 있다. 이를 통해서 만들어진 SiC Powder를 입도 분석기를 이용하여 입도 분석을 해보니 Slurry의 Oil 속에 포함된 상당량의 미분이 제거되었음을 알 수 있다[6].

<표2> 수세와 화학적 처리의 비교 Data

단계	수세 + E(x)	수세	Etchant
color	dark brown	bright brown	green
SiC(wt%)	75%	97%	99%
metal	자성반응	거의 반응 없음	무반응
remarks	2nd decanting	1st decanting	1st decanting
photo			

<Table 2> Comparative Data of the Mineral and Chemical Processing

<표 2>에서 보는 바와 같이 1차 원심분리 한 Slurry를 수세와 화학적 처리를 같이 적용 시켰을 경우 99% 정도의 Green SiC Powder를 얻을 수 있었지만, 2차 원심분리 한 Slurry의 경우 Etchant 반응이 잘 이루어지지 않다는 것을 확인할 수 있다[7].

5. 결론

본 연구에서는 수세뿐만 아니라 화학적 처리를 통하여 보다 고순도의 SiC powder를 만들고자 하였다. 또한 열분석, 입도분석, SEM 촬영, 성분분석, XRF, XRD를 통하여 제작된 Powder를 분석할 수 있었다.

1차 decanting 한 슬러리와 2차 decanting 한 슬러리를 각각 열분석을 했을 때, 두 개의 슬러리 모두 200℃의 온도에서 무게 감소를 보였다. 이를 통하여 슬러리에 함유된 유기용매가 200℃ 부근에서 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 두 개의 슬러리를 각각 SEM 촬영과 성분분석을 한 결과 소량의 불순물이 섞여 있는 것을 관찰할 수 있었으며, 소량의 불순물에는 Fe 금속 성분도 함유되어 있었다. 이는 Recycling을 통하여 Si와 SiC가 완벽하게 분리되지 않으며, 불순물 또한 완벽히 제거되지 않음을 알 수 있다. 또한 슬러리를 건조기에서 일정시간 건조 후 분쇄하여 제작된 Si Powder와 SiC Powder를 각각 분석하였다.

SEM 촬영과 입도 분포를 통하여 Si 입자의 경우 1~3 μ m에서 분포하며 SiC 입자는 5~10 μ m에서 분포함을 알 수 있었다. 그리고 성분분석과 XRF, XRD로 분석한 결과 Si Powder와 SiC Powder 모두 완벽한 분리가 이루어지지 않았음을 확인할 수 있었으며, 미량의 금속 성분도 확인할 수 있었다. Si의 경우 산화성이 크기 때문에 산소와 반응하여 산화물 형태로 코팅 층을 형성함을 알 수 있었고, 1차 Decanting 한 슬러리를 수세 작업만 수행하여 제작한 Powder와 화학적 처리까지 수행하여 제작한 Powder를 각각 입도 분석 해 보았다. 결과는 수세 작업만 한 Powder에서는 SiC가 97.16%가 함유되어 있었고, 화학적 처리까지 한 Powder에서는 SiC가 98.69% 함유되어 있었다. 이 결과를 통하여 화

학적 처리를 통해 얻은 Powder의 회수율이 수세 처리를 통하여 얻은 Powder 보다 더 높아지는 것을 알 수 있다.

보다 고순도의 Powder를 만들기 위해 앞으로 System 개발과 다른 조성의 Etchant 개발도 필요하며, 앞으로의 연구에서는 수용성 오일 성분의 태양전지 웨이퍼 슬러리뿐만 아니라 지용성 오일이 포함되어 있어, 현재까지의 연구 내용으로는 한계가 있는 반도체 웨이퍼 슬러리를 활용한 연구의 확장도 필요하다.

References

- [1] Wonshik Na and Jae-ha Lee, "A Development of Recycling Technology of Solar Cell Wafering Slurry", Journal of the Korea Navigation Institute, Vol. 14, No. 3, June, 2010.
- [2] Tzu-Hsuan Tsai, "Pretreatment of recycling wire saw slurries-Iron removal using acid treatment and electrokinetic separation", Separation and Purification Technology, 24-29, 2009.
- [3] Lifeng Zhang, Arjan Ciftja, "Recycling of solar cell silicon scraps through filtration, Part 1: Experimental investigation" Solar Energy Materials & Solar Cells, 1450-1461, 2008.
- [4] A.A. Ilatratov and T. Buonassisi, "Metal content of multicrystalline silicon for solar cells and its impact on minority carrier diffusion length", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 94, NUMBER 10, 2005.
- [5] T.F. Ciszek, T.H. Wang, M.R. Page, R.E. Bauer and M.D. Landry, "Solar-Grade Silicon from Metallurgical-Grade Silicon Via Iodine Chemical Vapor Transport Purification", To be presented at the 29th IEEE PV Specialists Conference New Orleans, Louisiana May 20-24, 2002.
- [6] T.Y. Wang, Y.C. Lin, C.Y. Tai, R. Sivakumar, D.K. Rai, C.W. Lan, "A novel approach for recycling of kerf loss silicon from cutting slurry waste for solar cell applications", Journal of Crystal Growth 310(200

8) 3403-3406, 2002.

[7] The 4th workshop on the future direction of photovoltaics, ZSW, 2008.

[8] Myoun-Jae Lee, "Performance Evaluation focused on Burst of Smoothing Algorithms", Journal of Digital Contents Society, Vol.13, No.1, 2012.

[9] Future State of PV Industry - Trends and Technologies, 2007.

[10] The 22nd EU PV Solar Conference, Indium Corporation, 2007.

[11] Jeong-Hee Hwang, "A Method of Frequent Structure Detection Based on Active Sliding Window", Journal of Digital Contents Society, Vol.13, No.1, 2012.



나 원 식

2005년 : 경희대학교 컴퓨터공학과
(공학박사)

2001년~2003년 : (주)성신섬유
전산실장

2006년~현재 : 남서울대학교 교양과정부 교수
(컴퓨터)

관심분야 : 네트워크 보안, 무선 LAN, 모바일 컴퓨팅, 의료정보, 전자제어 등