

실리콘 웨이퍼 切斷工程에서 發生하는 실리콘 카바이드 슬러지로부터 鐵, 실리콘 除去

朴會景 · 高鳳煥 · *朴均榮 · 姜泰遠 · 張喜棟*

公州大學校 化學工學部,
*韓國地質資源研究院 稀有資源研究센터

Removal of Fe, Si from Silicon Carbide Sludge Generated in the Silicon Wafer Cutting Process

Hoey Kyung Park, Bong Hwan Go, *Kyun Young Park, Tae Won Kang and Hee Dong Jang*

¹Department Chemical Engineering, Kongju National University, 275 Budae-Dong, Cheonan, Chungnam 330-717, Korea
²Rare Metals Research Center, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM), 92 Gwahang-no, Yuseong-gu 305-350, Korea

요 약

실리콘 슬러지로부터 원심분리에 의해 1 단계로 실리콘(Si)을 분리 한 후 남게 되는 실리콘 카바이드(SiC) 농축물 내에 포함되어 있는 철과 잔존하는 실리콘을 추가적으로 제거함으로써 실리콘 카바이드의 순도를 향상시킬 수 있는 가능성을 탐색해 보았다. 실리콘 카바이드 농축물을 대상으로 하여 염산(HCl)/수산화나트륨(NaOH)에 의한 액상 침출법과 염소 가스에 의한 기상 염소화법을 비교해 보았다. 실리콘 카바이드 농축물을 1 M 염산 수용액에서 80°C에서 1 시간 동안 침출시킴으로써 회수된 실리콘 카바이드에 잔류하는 철의 농도를 49 ppm 까지 제거하였으며, 1 M 수산화나트륨 수용액에서 50°C에서 1 시간 동안 침출시킴으로써 실리콘 카바이드 내 잔류하는 실리콘의 농도를 860 ppm 까지 제거하였다. 기상 염소화 반응은 직경 2.4 cm, 길이 32 cm의 전기로에 의해 가열되는 알루미늄 튜브의 중심에 실리콘 카바이드 농축물을 위치시키고, 질소와 염소의 혼합가스를 흘려보내는 방식에 의해 이루어졌는데, 반응온도 500°C, 반응시간 4 시간, 가스유량 300 cc/min, 염소 물분율 10%의 조건 하에서 실리콘 카바이드 내 철과 실리콘의 잔류 농도를 48 ppm과 405 ppm 까지 낮출 수 있었다.

주제어 : 실리콘 슬러지, 실리콘 카바이드, 실리콘, 관형반응기, 기상 염소화법

Abstract

In the present study, the possibility of recovering and recycling the silicon carbide(SiC) from a silicon sludge by removing Fe and Si impurities was investigated. Si and SiC were separated from the silicon sludge using centrifugation. The separated SiC concentrate consisted of Fe, Si and SiC, in which Fe and Si were removed to recover the pure SiC. Leaching with acid/alkali solution was compared with the vapor-phase chlorination. The Fe concentration removed in the SiC was 49 ppm, and it was separated by leaching with 1 M HCl solution at 80°C for 1 h. The Si concentration removed in the SiC was 860 ppm, and it was separated by

* Received : October 2, 2012 · 1st Revised : November 14, 2012 · 2nd Revised : December 28, 2012 · Accepted : January 11, 2013

*Corresponding Author : Kyun Young Park (E-mail : kypark@kongju.ac.kr)

Department Chemical Engineering, Kongju National University, 275 Budae-Dong, Cheonan, Chungnam 330-717, Korea

Tel : +82-41-521-9354 / Fax : +82-41-554-2640

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

leaching with 1 M NaOH solution at 50°C for 1 h. The SiC concentrate was chlorinated in a tubular reactor, 2.4 cm in diameter and 32 cm in length. The boat filled with SiC concentrate was located at the midpoint of the alumina tube, then, the chlorine and nitrogen gas mixture was introduced. The Fe and Si concentration removed in the SiC were 48 ppm and 405 ppm, respectively, at 500°C reactor temperature, 4 h reaction time, 300 cc/min gas flow rate, and 10% Cl₂ gas mole fraction.

Key words : Silicon sludge, Silicon, Silicon carbide, Tubular reactor, Chlorination

1. 서 론

반도체 및 태양광 산업에서 모듈용 실리콘 웨이퍼 제조를 위해 실리콘 잉곳(ingot)으로부터 절삭와이어(wire saw)에 의해 실리콘 기판을 절단하는 과정에서 절삭유(cutting fluid), 실리콘 카바이드가 투입된다. 절단 후 실리콘 잉곳으로부터 떨어져 나온 실리콘 분말, 절삭 와이어 부스러기 등이 절삭유와 실리콘 카바이드에 혼입되어 있는 상태의 실리콘 슬러지가 연 10,000 톤 정도 부산물로 발생되고 있다.¹⁾ 실리콘 슬러지 중 절삭유와 평균입경 20 μm 이상의 실리콘 카바이드는 일부 분리·회수되어 실리콘 웨이퍼의 절단공정에 재사용하고 있으나, 나머지 실리콘과 절삭과정에서 실리콘 카바이드가 부스러져 발생된 미세한 실리콘 카바이드는 폐기물로 매립되어왔다. 이 폐기물은 대략적으로 실리콘 카바이드 83 wt.%, 실리콘 15 wt.%, 철 2 wt.%가 포함되어 있으며, 이것으로부터 원심분리²⁻³⁾ 및 비중선별⁴⁾을 통해 실리콘을 분리·회수하는 연구가 수행되었으나, 실리콘 분리 이후에도 분리 전 무게의 약 75%에 달하는 실리콘 카바이드 농축물이 발생하며 현재 매립 이외의 재활용 방안이 마련되어 있지 않다.

본 연구에서는 이와 같이 실리콘 슬러지 처리의 최종 단계에서 남게 되는 실리콘 카바이드 농축물로부터 철, 실리콘 등을 제거함으로써 실리콘 카바이드의 순도를 향상시킬 수 있는 가능성을 탐색해 보았다. 실리콘 분리 후 남게 된 실리콘 카바이드 농축물에는 실리콘 카바이드 뿐만 아니라 원심분리로 완전히 분리되지 못한 소량의 실리콘, 실리콘 잉곳을 절단할 때 wire saw의 마모에 의해 발생하는 철이 포함되어 있다. 비중선별 및 원심분리를 통해 분리된 실리콘에 함유된 철 및 금속불순물들을 제거하기 위해 여러 종류의 산과 반응시킨 결과가 보고된 바 있다.⁵⁻⁶⁾ 2.5% 불산(HF)과 2.5% 염산

(HCl) 용액을 혼합하여 60 - 80°C 온도에서 반응시켜 99.7%의 실리콘을 얻은 사례가 보고되었으며,⁴⁾ 염산/질산/불산(HCl/HNO₃/HF) 혼합수용액을 사용하여 60°C에서 12 시간 반응을 통해 99.995%의 실리콘을 얻은 사례가 보고되기도 하였다.⁷⁾ Glycol based slurry로부터 연마제를 회수하는 과정에서 실리콘을 제거하기 위해 수산화나트륨(NaOH) 수용액 등 알칼리법(alkali leaching)으로 침출시킨 특허가 보고된바 있으며,⁸⁾ 실리콘 슬러지로부터 사염화규소(SiCl₄) 제조 연구에 염소 가스를 이용한 기상 염소화 반응이 수행된바 있다.⁹⁾

본 연구에서는 실리콘 카바이드 농축물 내 철, 실리콘 제거를 위해 염산과 수산화나트륨 수용액을 사용하는 산/알칼리 액상 침출법과 염소 가스에 의한 기상 염소화 반응을 통하여 실리콘 카바이드 농축물로부터 철, 실리콘 제거를 통해 실리콘 카바이드의 순도를 향상시킬 수 있는 최적의 공정조건을 탐색해 보고자 한다.

2. 실 험

2.1. 시료

본 연구에 시료로 사용된 실리콘 카바이드 농축물은 Fig. 1의 공정을 거쳐 실리콘 슬러지로부터 원심분리를 통해 실리콘 분말을 분리한 후 잔존하는 실리콘 카바이드 농축물로 한국지질자원연구원으로부터 제공받아 사용하였다. 실리콘 카바이드 농축물은 실리콘 카바이드 분말 뿐 아니라 원심분리를 통해 미 분리된 미세 실리콘 입자와 철을 비롯한 금속 불순물 등이 포함되어 있으며 농축물 내 조성은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 산/알칼리 액상 침출법

300 ml의 테프론 비이커에 실리콘 카바이드 농축물 1g,

Table 1. Chemical analysis of SiC concentrate

Component	SiC	Si	Fe	Al	Cr	Cu	others
wt. %	79.4	14.2	5.06	0.11	0.07	0.07	0.99

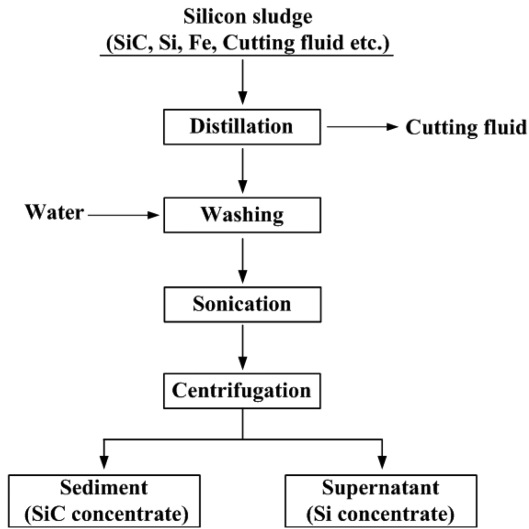


Fig. 1. Si recovery process from silicon sludge.

1 M의 염산 또는 1 M의 수산화나트륨 수용액 100 ml를 넣은 후 교반한다. 반응 후 원심분리를 통해 염산 또는 수산화나트륨 용액으로부터 실리콘 카바이드 분말을 분리한 후 70°C 오븐에서 건조하였다.

2.2.2. 기상 염소화법

전체적인 반응계는 질량 유량계, 제습기, 전기로에 의해 가열되는 알루미늄 관형반응기, 포집장치, 미 반응으로 존재하는 염소가스를 흡수제거하기 위한 수산화나트륨 흡수병 등으로 구성되어 있다. 전체적인 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 관형반응기는 내경 2.4 cm, 길이 32 cm의 알루미늄 반응관과 반응관을 가열하기 위해 관을 에워싸고 있는 형태의 전기로로 구성되어 있다. 반응관은 전기로에 의해 가열되며 등온구간은 반응기 입구에서 축방향으로 7-25 cm 사이로 반응 시 알루미늄 보트(길이

70 mm, 폭 13 mm, 높이 10 mm)에 1 g의 실리콘 카바이드 농축물을 담아 반응관의 중심에 위치시킨다. 반응관 내 포함되어 있는 공기는 질소 가스를 흘려주면서 제거한 후 전기로가 설정온도에 도달하면 염소 가스를 투입한다. 반응관을 빠져나온 가스 내 포함된 입자들은 필터에서 수집되며, 필터를 통과한 가스 중에 포함되어 있는 미 반응 염소 가스는 대기 중으로 방출되기 전 수산화나트륨 흡수병에서 흡수하였다.

고주파 유도결합 플라즈마(ICP-OES, PerkinElmer, 5300DV) 분석을 통해 침출된 용액 내 용존 성분에 대한 정량분석을 수행하였으며, XRD(X-ray diffraction, SMD 3000)분석을 통해 입자 내 결정구조를 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 산 / 알칼리 액상 침출법

3.1.1. 산 침출법

300 ml의 테프론 비이커에 실리콘 카바이드 농축물 1 g, 1 M의 염산 수용액 100 ml에 넣은 후 반응시간과 반응온도를 변화시켜 보았다. 철의 제거율은 침출 용액 내 정량분석을 통해 얻은 값으로부터 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$\text{철 제거율 (\%)} = \frac{1 \text{ M 염산 침출용액 내 철 함유량}}{\text{실리콘카바이드 농축물 내 철 함유량}} \times 100 \tag{1}$$

식 (1) 분자의 철 함유량은 반응 후 염산용액에 존재하는 철의 농도를 ICP 분석을 통하여 측정하고, 침출 용액의 부피를 곱하여 결정하였고, 분모의 철 함유량은 Table 1의 시료 내 철의 중량분율에 염산 침출에 사용된 시료의 중량을 곱하여 계산하였다.

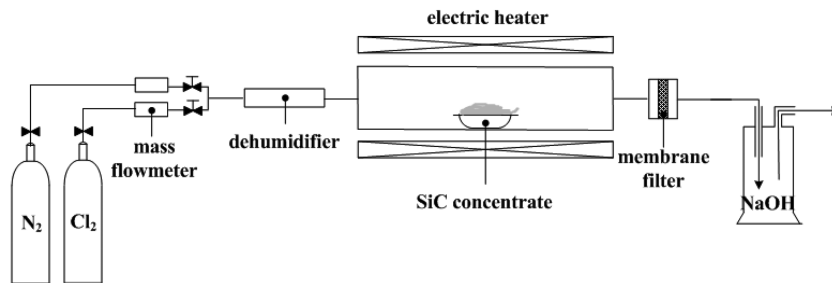


Fig. 2. Schematic drawing of experimental apparatus.

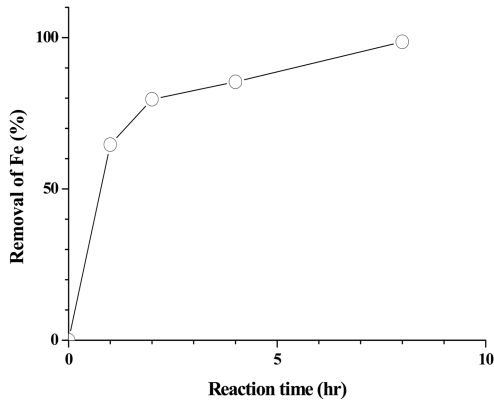


Fig. 3. Effect of reaction time on removal of Fe in silicon carbide sludge at room temperature.

상온(반응온도 23°C)에서 반응시간을 1, 2, 4, 8 시간으로 변화시켜 반응시간에 따른 철 제거율을 알아보았다. Fig. 3은 반응시간에 따른 실리콘 카바이드 농축물 내 철의 제거율로 반응시간이 1, 2, 4, 8 시간으로 증가됨에 따라 64.6, 79.6, 85.4, 98.6%로 철 제거율이 증가되었다. 반응온도에 따른 철 제거율을 알아보기 위해 반응시간을 1 시간으로 고정 한 채 반응온도를 상온(반응온도 23°C)에서 80°C까지 변화시켜 보았다. Fig. 4에서 보여지는 것과 같이 반응온도가 증가 될수록 철의 제거율이 증가되어 80°C에서는 100%에 근접하였으며, 회수된 실리콘 카바이드 내 잔류하는 철의 농도는 49 ppm으로 나타났다.

3.1.2. 알칼리 침출법

300 ml의 테프론 비이커에 실리콘 카바이드 농축물 1 g, 1 M의 수산화나트륨 수용액 100 ml를 넣은 후 반응시간과 반응온도를 변화시켜 보았다. 실리콘의 제거율은 침출 용액 내 정량분석을 통해 얻은 값으로부터 식 (2)에 의해 계산하였다.

$$\text{실리콘 제거율 (\%)} = \frac{1 \text{ M 수산화나트륨 침출용액 내 실리콘 함유량}}{\text{실리콘카바이드 농축물 내 실리콘 함유량}} \times 100 \quad (2)$$

식 (2) 분자의 실리콘 함유량은 반응 후 수산화나트륨 용액에 존재하는 실리콘의 농도를 ICP 분석을 통하

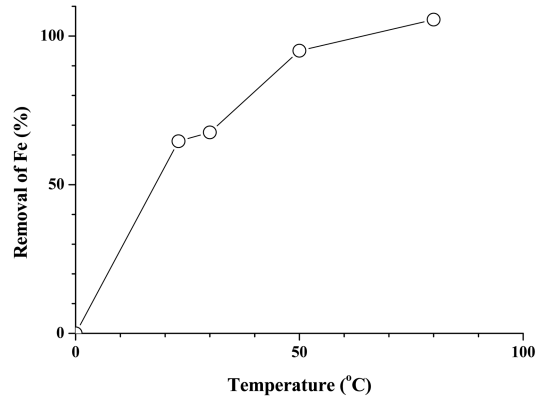


Fig. 4. Effect of reactor temperature on removal of Fe at reaction time of 1 h.

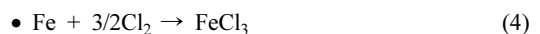
여 측정된 후 침출 용액의 부피를 곱하여 결정하였고, 분모의 실리콘 함유량은 Table 1의 시료 내 실리콘의 중량분율에 수산화나트륨 침출에 사용된 시료의 중량을 곱하여 계산하였다.

상온(반응온도 23°C)에서 반응시간에 따른 실리콘 카바이드 분말 내 실리콘 제거율을 알아본 결과 Fig. 5와 같이 반응시간이 1, 2, 4, 8 시간으로 증가될수록 입자 내 실리콘의 제거율이 73.8, 83.5, 90.0, 100.0% 까지 증가되었다. 반응시간을 1 시간으로 고정 한 채 반응온도를 상온(반응온도 23°C), 30, 50°C로 변화시킨 결과 Fig. 6과 같이 73.8, 78.1, 100.0%까지 반응온도가 증가될수록 실리콘의 제거율이 증가되었으며, 50°C에서 회수된 실리콘 카바이드 내 잔류하는 실리콘의 농도는 860 ppm으로 확인되었다.

3.2. 기상 염소화법

염소 가스에 의한 기상 염소화법에 따른 실리콘 카바이드 농축물 내 철과 실리콘의 제거율을 알아보기 위해 실리콘 카바이드 농축물 1 g, 염소 가스 mol% 10, 반응시간 4 시간의 조건에서 염소화 반응온도를 100, 200, 300, 400, 500°C로 변화시켜보았다. 염소화 반응온도에 따른 철과 실리콘의 제거율은 산/알칼리 액상 침출법과 동일한 방법으로 확인하였다.

염소화 반응식은 다음과 같다.



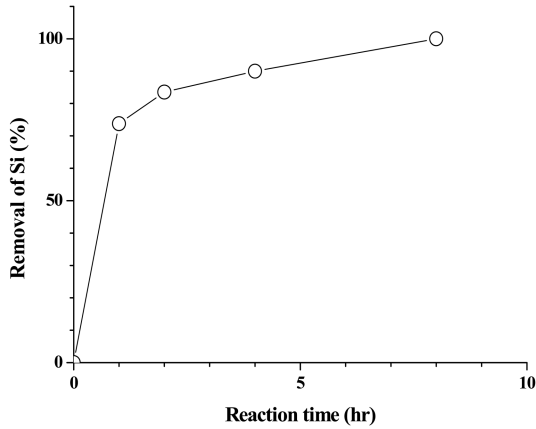


Fig. 5. Effect of reaction time on removal of Si at room temperature.

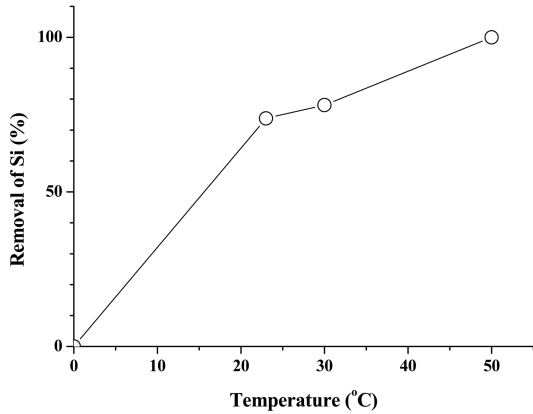


Fig. 6. Effect of reactor temperature on removal of Si at reaction time of 1 h.

실리콘 카바이드 염소화 반응식은 식 (3)과 같으며 실리콘 카바이드의 염소화 반응온도는 600°C 이상으로,¹⁰⁾ 본 연구에서는 실리콘 카바이드 염소화 반응은 일어나지 않을 것으로 사료된다. 염소화 반응에 의한 실리콘 카바이드 농축물 내 철, 실리콘의 제거반응식은 각각 식 (4), 식 (5)와 같다. Fig. 7은 염소화 반응온도에 따른 XRD 분석결과로 철 피크는 반응온도 200°C에서 모두 제거되었으며, 실리콘 피크의 경우 반응온도 500°C에서 모두 감소되어 반응 후 잔류물질에서는 실리콘 카바이드 피크만 관찰되는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 8은 염소화 반응온도 500°C에서 반응시간에 따른 실리콘의 제거율로 반응시간이 1, 2, 4 시간으로 증가될 수록 실리콘의 제거율이 74.7,

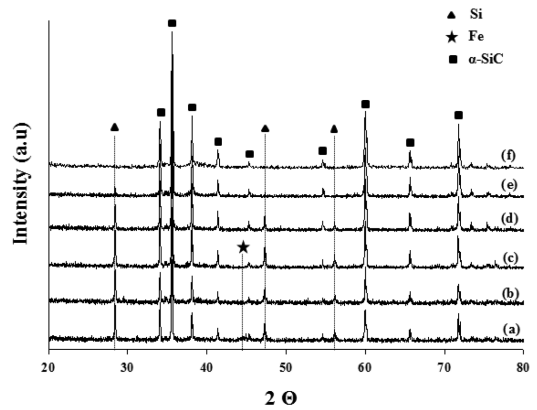


Fig. 7. XRD patterns of SiC treated with Cl₂ gas at various temperature. (a) Before chlorination (b) 100°C (c) 200°C (d) 300°C (e) 400°C (f) 500°C

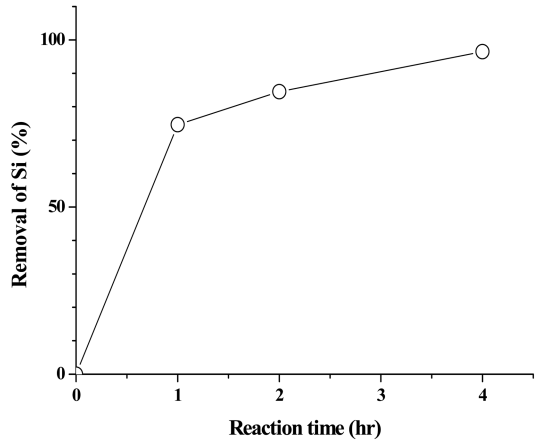


Fig. 8. Effect of chlorination reaction time on removal of Si at reactor temperature 500°C.

84.5, 97.5%로 증가 되었다. Fig. 9는 염소화 반응 후 실리콘 카바이드 농축물의 잔류질량으로 반응온도 500°C에서 반응시간이 증가됨에 따라 잔류질량이 감소됨을 보이다가 염소화반응 4 시간 후 실리콘 카바이드 농축물의 잔류질량은 78.0%로 나타났다. 이 값은 Table 1의 시료 내 실리콘 카바이드 함량 79.4% 보다 약간 낮은데, 그 이유는 반응 후 잔류물질의 수거 과정에서 발생된 손실에 기인하는 것으로 판단된다. 반응온도 500°C, 반응시간 4 시간에서 염소화 반응 후 잔류하는 철과 실리콘의 농도 분석결과 각각 48 ppm, 405 ppm으로 나타남으로써 실리콘 카바이드 시료 내 철과 실리콘이 대부분 제거되었음을 보여주는 XRD 결과와 일치하였다.

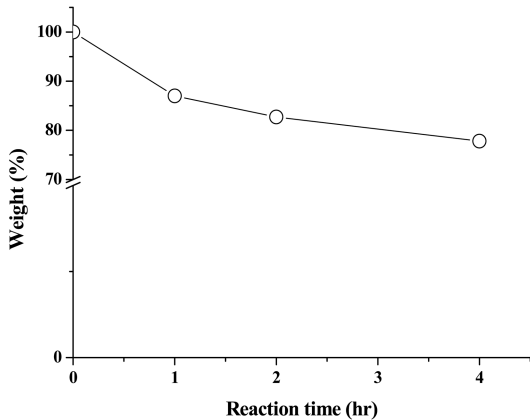


Fig. 9. Residual mass of SiC concentrate after chlorination with varying reaction time.

4. 결 론

실리콘 슬러지의 재활용을 위한 처리과정에서 발생하는 실리콘 카바이드 농축물로 부터 철, 실리콘의 제거에 염산과 수산화나트륨 수용액을 이용한 액상 침출법과 염소 가스에 의한 기상 반응법을 적용해본 결과, 2 가지 방법 모두 효과가 있음을 확인하였다. 액상 침출법의 경우 1 M 염산 수용액을 사용하여 80°C에서 1 시간 반응 시킴으로써 철의 함유량을 5.06 wt.%에서 49 ppm 까지 감소시켰으며, 1 M 수산화나트륨 수용액에 의해 50°C, 1 시간 반응시켜 실리콘의 함유량을 14.2 wt.%에서 860 ppm 까지 낮출 수 있었다. 염소 가스에 의한 기상 반응법의 경우 500°C, 4시간 반응에 의해 철과 실리콘의 함유량을 각각 48 ppm과 405 ppm으로 낮출 수 있었다. 염산/수산화나트륨 침출법이 상대적으로 낮은 온도에서 수행될 수 있는 장점이 있으나 철과 실리콘의 제거를 위해서 별도의 반응이 필요하고, 반응 후 분리, 세척, 건조의 과정을 거쳐야 하는 등 공정이 상대적으로 복잡하다. 한편, 기상 염소화법의 경우 500°C 정도의 고온을 필요로 하나, 철과 실리콘을 동시에 제거할 수 있으며, 반응 후 건조상태의 실리콘 카바이드 분말을 직접 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다. 앞으로 경제성 검토를 거쳐 염산/수산화나트륨 침출법과 기상

염소화법 중에서 1 가지 방법을 선택하여 실용화 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

사 사

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐 금속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.(과제번호:11-A08-IR)

참고문헌

1. Kil, D. S., Jang, H. D. Kang, K. S. and Han, H. J., 2008: Analysis of Patents on the Recycling Technologies for Waste Silicon Sludge, *J. Korea Inst. of Resources Recycling* **17**(4), pp. 66-76.
2. Wang, T. Y., Lin, Y. C., Tai, C. Y., Fei, C. C., Tseng, M. Y. and Lan, C. W., 2009: Recovery of Silicon from Kerf Loss Slurry Waste for Photovoltaic Applications, *Prog. Photovol: Res. Appl.* **17**, pp. 155-163.
3. Lin, Y. C., Wang, T. Y., Lan, C. W. and Tai, C. Y., 2010: Recovery of Silicon Powder from Kerf Loss Slurry by Centrifugation, *Powder Technology* **200**, pp. 216-223.
4. Kim, J. Y., Kim, U. S., Hwang, K. T., Cho, W. S. and Kim, K. J., 2011: Recovery of Metallurgical Silicon from Slurry Waste, *J. Korea Ceram. Soc.* **48**, pp. 189-194.
5. Morita, K., Miki, T., 2003: Thermodynamics of Solar-Grade-Silicon Refining, *Intermetallics*, **11**, pp. 1111-1117.
6. Wang, T. Y., Lin, Y. C., Tai, C. Y., Sivakumar, R., Rai, D. K., Lan, C. W., 2008: A Novel Approach for Recycling of Kerf Loss from Cutting Slurry Waste for Solar Cell Applications, *J. Cryst. Growth*, **310**, pp. 3403-3406.
7. Eum, J. H., Chang, H. S., Kim, H. T. and Choi, K., 2008: Silicon Purification through Acid Leaching and Unidirectional Solidification, *J. Korea Cryst. Tech.* **18**(6), pp. 232-236.
8. Carlo, Z., Guide, F. and Elio, P., 2004: Method for Treating an Exhausted Glycol-Based Slurry, US7223344.
9. Kajimoto, K., Oba, T. and Hirakawa, H., 2007: Method for Producing Halosilane and Method for Purifying Solid Fraction, US0231236.
10. Min, H. and Yury, G., 2011: Carbide-Derived Carbons-From Porous Networks to Nanotubes and Graphene", *Adv. Funct. Mater.* **21**, pp. 810-833.



朴 會 景

- 국립 공주대학교 화학공학부 공학학사
- 국립 공주대학교 대학원 화학공학과 공학석사
- 현재 국립 공주대학교 대학원 화학공학과 박사과정



高 鳳 煥

- 국립 공주대학교 화학공학부 공학학사 졸업예정



朴 均 榮

- 서울대학교 화학공학과 공학학사
- 미국 텍사스대학교(오스틴) 대학원 화학공학과 공학석사
- 미국 텍사스대학교(오스틴) 대학원 화학공학과 공학박사
- 한국지질자원 연구원 책임연구원
- 현재 국립 공주대학교 화학공학부 교수



姜 泰 遠

- 한양대학교 섬유공학과 공학학사
- 콜로라도 주립대학교 대학원 화학공학과 공학석사
- 오크라호마 주립대학교 대학원 화학공학과 공학박사
- 한국지질자원 연구원 선임연구원
- 현재 국립 공주대학교 화학공학부 교수



張 喜 棟

- 서강대학교 화학공학과 공학학사
- 서강대학교 대학원 화학공학과 공학석사
- 서강대학교 대학원 화학공학과 공학박사
- 일본 Hiroshima University 대학원 화학공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 회유자원연구센터 센터장/영년직 연구원