

MOCVD 더스트로부터 Ga과 In의 침출 거동

박경수* · Basudev Swain · 강이승 · 이찬기 · 홍현선 · 심종길^a · 박정진^a

고등기술연구원 신소재공정센터, ^a(주)엔코

Leaching behavior of Ga and In from MOCVD dust

Kyung-Soo Park*, Basudev Swain, Lee Seung Kang, Chan Gi Lee,
Hyun Seon Hong, Jong-Gil Shim^a, and Jeung-Jin Park^a

Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 449-863, Korea

^aEnco co. Ltd, Chilgok-gun 718-814, Korea

(Received June 5, 2014; Revised June 12, 2014; Accepted June 17, 2014)

Abstract Leaching of MOCVD dust in the LED industry is an essential stage for hydro-metallurgical recovery of pure Ga and In. To recover Ga and In, the leaching behavior of MOCVD scrap of an LED, which contains significant amounts of Ga, In, Al and Fe in various phases, has been investigated. The leaching process must be performed effectively to maximize recovery of Ga and In metals using the most efficient lixiviant. Crystalline structure and metallic composition of the raw MOCVD dust were analyzed prior to digestion. Subsequently, various mineral acids were tested to comprehensively study and optimize the leaching parameters such as acidity, pulp density, temperature and time. The most effective leaching of Ga and In was observed for a boiling 4 M HCl solution vigorously stirred at 400 rpm. Phase transformation of GaN into gallium oxide by heat treatment also improved the leaching efficiency of Ga. Subsequently high purity Ga and In can be recovered by series of hydro processes.

Keywords: MOCVD dust, Leaching, Heat treatment, Recovery, Ga

1. 서 론

Ga와 In은 고유의 전기적 · 광학적 특성으로 인해 반도체, 디스플레이, 태양전지 등 다양한 전자산업의 핵심소재로 이용되고 있다. 특히, 산업이 급성장하고 있는 LED (light emitting diode)에 GaN/InGaN 구조가 이용됨으로써 Ga과 In의 사용량이 늘어나고 있다[1]. 하지만, 아연광 및 보크 사이트의 부산물로 존재하는 Ga와 In의 생산량은 연간 수백 톤으로 매우 적다[2]. Ga의 2012년 세계 생산량은 273 톤으로 전년도에 비해 7%가 줄어들었으며, In의 경우 2012년 670톤이 생산되어 전년도 비슷한 수치를 나타내었지만, 산업시장에서 요구되는 수요량에는 많이 부족한 실정이다[3-5]. 따라서, Ga와 In의 수요량을 충족시키기 위해 재활용을 통한 두 금속의 공급량을 맞추는데 세계적인 관심이 쏠리고 있다. 국내의 경우 폐기물로부터 In의 재활

용에 대한 연구 및 상업화는 상당히 진전된 상태이지만 [6, 7], Ga의 재활용 기술은 매우 미흡하여 상용화 플랜트가 전무한 실정이다. LED에 이용되는 Ga의 경우 GaN의 형태로 존재하는데, GaN은 산과 염기에서 침출이 되지 않는 물질로 알려져 있으며 LED 업계에서도 습식 에칭공정에 어려움을 겪고 있다. 하지만, LED 산업에서 발생하는 폐기물에는 Ga이 다량 포함되어 있어서 그것에 대한 재활용 기술 개발이 시급히 이뤄져야 한다. 특히, MOCVD를 통해 GaN/InGaN 성장 시 이용되는 원료인 trimethylgallium 과 trimethylindium은 10% 정도만이 층 형성에 참여하고 90% 이상은 밖으로 배출되어 폐기되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 반응에 참여하지 않고 배출되는 MOCVD 더스트를 원료로 하여 Ga과 In을 습식공정을 통해 재활용하기 위한 전처리 단계로서 침출 거동을 분석하고 최적 침출 조건을 도출하고자 하였다.

*Corresponding Author : Kyung-Soo Park, TEL: +82-31-330-7422, FAX: +82-31-330-7116, E-mail: kspark@iae.re.kr

2. 실험 방법

2.1. 침출

MOCVD 더스트 및 열처리된 샘플의 침출 거동 연구를 위해 일반적인 침출 공정을 수행하였으며, 변수로는 침출 용액의 종류, 침출 용액의 농도, 침출 시간, solid/liquid 비율(펄프농도), 침출 온도 등을 적용하였다. 일정량의 샘플을 100 ml의 침출 용액(HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH)에 넣고 400 rpm으로 교반하면서 임의의 온도(25, 50, 75, 100 °C) 및 시간(30, 60, 90, 120, 150 min) 동안 유지한 후 상온에서 필터를 이용해 잔사를 분리하였다.

2.2. 열처리

MOCVD 더스트의 열처리는 GaN의 상변화를 위해 관상로를 이용해 800, 900, 1000°C의 온도에서 가스 주입 없이 4시간 동안 수행되었다. 또한, 상변화 효율을 높이기 위해 Na₂CO₃를 원료와 1:1 wt% 비율로 섞은 후 동일한 열처리 실험을 실시하였고, 그 후에 800°C 열처리 샘플에 대한 침출 거동을 확인하였다.

2.3. 특성 분석

MOCVD 더스트는 XRD(X-ray diffraction, Shimadzu XRD-6100) 분석을 통해 결정상을 확인하였으며, ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, Perkin Elmer Optima-4300 DV)를 통해 더스트가 함유하고 있는 금속 성분 및 양을 분석하였다. 열처리 샘플의 경우도 원료와 동일하게 XRD 분석을 통해 상변화 거동을 분석하였으며, ICP를 이용해 침출 효율을 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. MOCVD 더스트 분석

MOCVD 더스트는 그림 1의 삽입 이미지에서 보듯이 상당히 고운 검은색 분말의 형태이며, 공기 중에서 잘 비산되는 특성을 가지고 있다. XRD 분석을 통해 MOCVD 더스트는 hexagonal 형태의 Ga_{0.97}N_{0.9}O_{0.09}(JCPDS No. 32-0398)인 것으로 파악되었으나, 픽이 겹치는 것을 감안했을 때 hexagonal GaN(H-GAN, JCPDS No. 89-7522) 및 cubic GaN(C-GaN, JCPDS No. 52-0791)이 소량 함유되어 있을 가능성을 배제 할 수는 없다(그림 1). MOCVD 더스트는 GaN 박막 성장에 참여하지 않고 배출되는 것으로써 고결정성을 갖기 힘들며, 입자 사이즈 또한 매우 작아서 그림 1에서 보는 바와 같이 결정성이 낮은 형상의 패턴을 나타내고 있다.

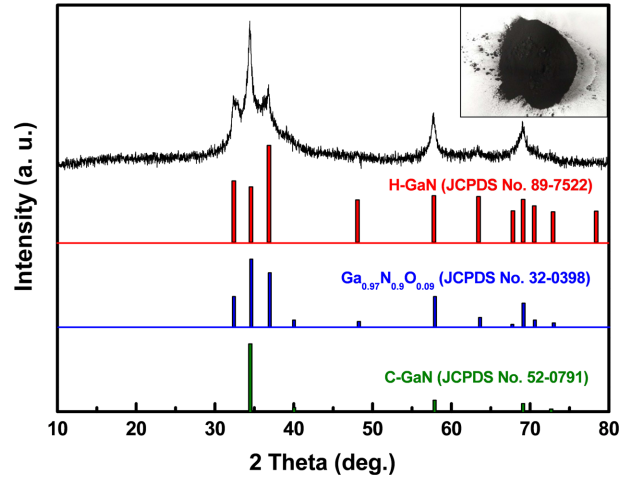


Fig. 1. XRD pattern and real image (inset) of MOCVD dust.

Table 1. Metal content in MOCVD dust

	Ga (%)	In (%)	Al (%)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)
Content	89.8	2.89	0.61	386.4	6.83	51.3	11.3

서론에서도 언급했듯이 GaN는 침출이 상당히 어려운 물질로 알려져 있다. 따라서, MOCVD 더스트의 성분 및 함유량을 알기 위해서 일반적인 전처리로는 정확한 분석이 쉽지 않다. 본 연구에서는 정확한 금속 함유량 분석을 위해 원료를 용제와 함께 고온에서 용융한 후 침출하여 ICP 측정을 하였다. 표 1에서 보는 바와 같이 Ga이 금속들 중에 89.8%로 대부분을 차지하고 있으며 In이 2.89% 존재하고 나머지는 기타금속(Al, Fe, Mn, Ni, Pb 등)들로 이루어져 있다.

3.2. 침출 용액의 종류에 따른 침출 효율

본 연구에서는 침출 용액으로써 HCl, H₂SO₄, HNO₃와 같은 다양한 산성 용액을 이용하였으며, 기타 침출 조건은 침출 용액 몰수 4 M, 원료 2.5 g, 온도 25°C, 교반속도 400 rpm이다. 표 2는 각 침출 용액에 대한 금속원소 함유량 결과이다. Ga, In, Al, Fe에 있어서 4 M HCl을 침출 용액으로 이용했을 때 가장 높은 침출 효율을 보이는 것을 알 수 있다. 따라서, 향후 실험은 HCl을 침출 용액으로 고정하고 진행되었다.

Table 2. Leaching behavior of MOCVD dust with acidic reagent

	Ga (ppm)	In (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)
4 M HCl	6,228.26	434.468	113.569	5.86875
4 M H ₂ SO ₄	4,211.95	288.521	66.018	1.106
4 M HNO ₃	5,201.32	413.565	86.391	2.08778

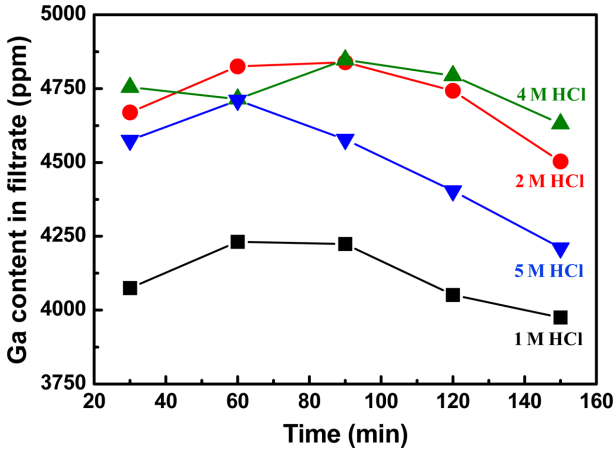


Fig. 2. Leaching behavior of Ga from MOCVD dust with mole fraction of HCl.

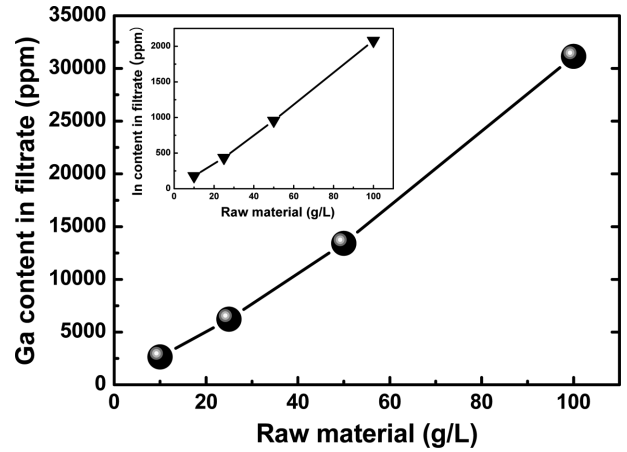


Fig. 3. Leaching behavior of Ga and In (inset) from MOCVD dust with pulp density.

3.3. HCl 몰수 및 침출 시간에 대한 영향

HCl의 몰수에 대한 MOCVD 더스트의 침출 거동을 알아보기 위해 몰수는 1, 2, 4, 5 M로 조절하였으며 침출 시간은 30, 60, 90, 120, 150 min으로 제어하였다(원료 2 g, 온도 25°C, 교반속도 400 rpm). 그림 2는 HCl 몰수 및 침출 시간에 따른 Ga의 침출량에 대한 그래프이다. 1 M HCl의 경우 가장 안좋은 침출 효율을 보였으며, 2 M과 4 M은 비슷한 경향을 나타내었다. 그리고 HCl의 농도를 5 M로 높이면 다시 Ga의 침출량이 줄어드는 결과를 얻었다. 사실, 더스트 원료의 침출은 30분 이내에 거의 마무리가 된다. 이것은 원료 안에 침출이 가능한 물질의 양이 정해져 있기 때문이다. 이에 대한 내용은 차후에 설명하기로 하겠다. 본 실험 결과를 통해 향후 연구는 HCl의 농도를 4 M로, 그리고 충분한 침출 시간 부여를 위해 60 min으로 고정하였다.

3.4. 펄프농도에 대한 영향

펄프농도에 대한 침출 거동을 분석하는 것은 침출 시스

템을 스케일 업 하기 위해서 매우 중요하다. 그림 3은 펄프농도에 대한 Ga의 침출량을 나타낸 그래프이다. 그래프를 통해 펄프농도에 대해 일정한 비율로 Ga이 침출되는 것을 확인할 수 있다. 이것은 앞서서도 언급했듯이 원료 안에 침출 가능한 물질이 일정한 양으로 존재한다는 것을 의미한다. 원료는 $Ga_{0.97}N_{0.9}O_{0.09}$, H-GaN, C-GaN이 섞여있으며, 그 중에서도 고결정성과 저결정성을 갖는 부분들이 존재할 것이다. 따라서, HCl에 침출되는 물질은 산소를 소량 포함하여 산에 녹을 수 있는 $Ga_{0.97}N_{0.9}O_{0.09}$ 와 저결정성의 GaN로 예상된다. 원료에는 이러한 침출 용이한 물질이 일정량 존재하는 것이다. 침출 후에 얻어지는 잔사의 XRD 결과를 보면 원료 보다 상당히 고결정성의 GaN 그래프가 얻어지는 것을 확인하였다. 이것은 고결정성의 GaN이 HCl에 침출되지 않고 남아있기 때문이다. In(삽입 그림)의 경우도 Ga과 같은 경향성을 나타낸다. 사실 In은 원료 안에 어떠한 형태로 존재하는지 파악하는 것이 어렵지만, Ga과 같이 침출 용이한 상과 침출되지 않은 상이 일정한 비율로 존재하고 있을 것으로 판단된다.

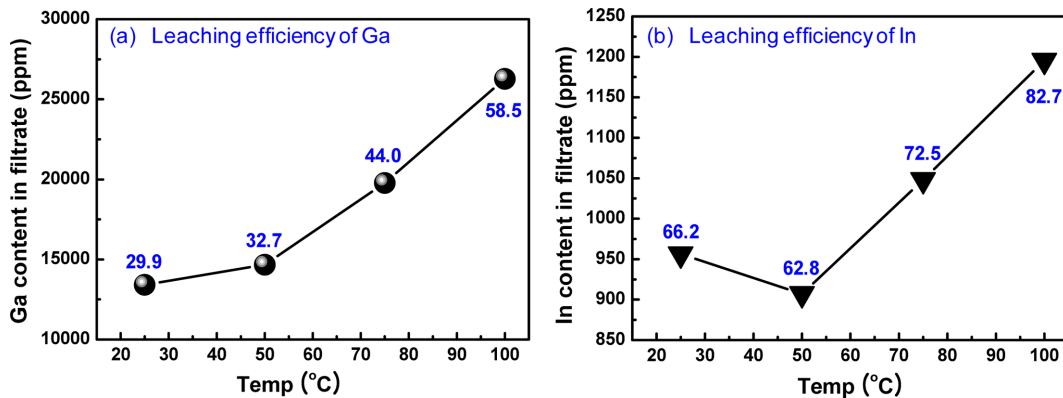


Fig. 4. Leaching behavior of (a) Ga and (b) In from MOCVD dust with leaching temperature.

3.5. 침출 온도에 대한 영향

그림 4는 침출 온도에 대한 MOCVD 더스트로부터 Ga과 In의 침출량을 나타낸 그래프이다. Ga의 경우 침출 온도가 증가할수록 침출량이 지속적으로 늘어나고 있다(그림 4a). 100°C의 침출 온도에서 Ga의 침출 효율은 전체 Ga의 양에 대해 58.5%를 나타내어 상온에서의 침출 효율(29.9%) 보다 거의 30% 상승하였다. 이는 상온에서는 침출되지 않는 GaN 물질의 일부분이 높은 온도로 인해 추가적으로 침출될 수 있음을 나타낸다. 더스트 원료에 소량 존재하는 In의 경우, 50°C에서 가장 낮은 침출 효율을 나타내기는 했지만 Ga과 마찬가지로 100°C에서 가장 높은 침출량을 보였다. 특히 주목할 것은 100°C에서의 In 침출 효율이 전체량에 대해 82.7%나 된다는 것이다. 이는 원료에 존재하는 In의 대부분이 100°C에서 침출 된다는 것을 의미한다. 이러한 In의 침출 거동은 열처리를 통한 침출 최적조건을 찾는 데 중요한 결과로 작용할 수 있다.

3.6. MOCVD 더스트의 열처리에 따른 상변화 거동

HCl을 이용한 MOCVD 더스트 침출에 있어서 Ga의 침출 효율은 공정 온도를 100°C로 올렸음에도 불구하고 60%에 미치지 못하는 결과를 나타냈다. 따라서, 본 연구에서는 Ga의 침출 효율을 높이기 위해 공기 중에서 열처리를 통해 GaN을 산화물로 상변화시켜 다양한 용액에 침출하는 실험을 실시하였다. 기존에 밀링 후 질소 분위기에서 열처리를 하면 GaN을 Ga₂O₃로 상변화시킬 수 있다는 보고가 있었으나 밀링 시간이 매우 길다는 단점이 있었다 [8, 9]. 본 연구에서 이용된 MOCVD 더스트는 자체적으로 작은 분말 사이즈를 가지고 있으므로 밀링 없이 유발을 이용해 섞은 후 실험을 진행하였다. 그림 5(a)는 더스트 원료를 800, 900, 1000°C에서 열처리 후 얻은 XRD 결과이다. 그래프에서 보듯이 800°C부터 원료의 일부가 Ga₂O₃ (JCPDS No. 76-0573)로 상변화하는 현상이 나타났지만,

열처리 온도가 1000°C로 높아졌음에도 GaN에 해당하는 피크 없어지지 않았다. 이것은 침출이 쉽지 않은 고결정성의 GaN 물질이 높은 온도에서도 산화물로 상변화하지 않기 때문이다. 이러한 이유로, 효율적인 상변화를 유도하기 위해 Na₂CO₃를 원료와 1:1 wt% 비율로 섞은 후 열처리를 진행하였고, 그 결과를 그림 5(b)에 나타내었다. 결과에서 보듯이 800°C의 열처리 온도에서 거의 단일상의 NaGaO₂로 상변화가 일어났다. 900°C에서는 결정성이 조금 더 높은 NaGaO₂ 상을 유지하였으며, 1000°C로 열처리 온도를 올리면 2차상들이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해 800°C의 열처리 만으로도 Ga의 침출 효율을 높일 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

원료의 산화를 위해 첨가된 Na₂CO₃의 녹는점은 851°C로써 900°C와 1000°C에서 녹았다가 다시 온도 하강 시 굳는 것이 정상이지만, 열처리 후 샘플은 잘 부서질 수 있는 펠렛 형태를 유지했다. 이것은 원료 자체가 상당히 작은 분말들로 이루어져 있어서 넓은 표면적으로 인한 높은 에너지 및 Na₂CO₃와 반응할 수 있는 넓은 사이트 때문에 Na₂CO₃가 녹기 전에 서로 반응을 하여 펠렛 형태를 유지하게 되는 것이다. 따라서, 800°C에서도 완전한 반응이 일어날 수 있는 것이다. 반면에, 크기가 큰 GaN 샘플과 Na₂CO₃를 섞고 열처리를 하게 되면 GaN과 거의 반응을 하지 않고 Na₂CO₃가 녹았다가 굳은 상태를 유지하여 열처리에 이용한 도가니 안에서 샘플을 채취할 수 없는 경우가 발생하게 된다.

3.7. 열처리 후 침출 거동

본 연구에서는 원료에 Na₂CO₃를 첨가하여 800°C에서 얻어진 NaGaO₂ 분말 샘플을 이용해서 여러 침출 조건에 따른 침출 거동을 분석하였다(분말 2 g 사용). 표 3은 그에 대한 결과를 보여준다. 침출 용액의 경우 Ga이 산성 및 염기성 용액에 모두 녹을 수 있는 금속이므로 HCl,

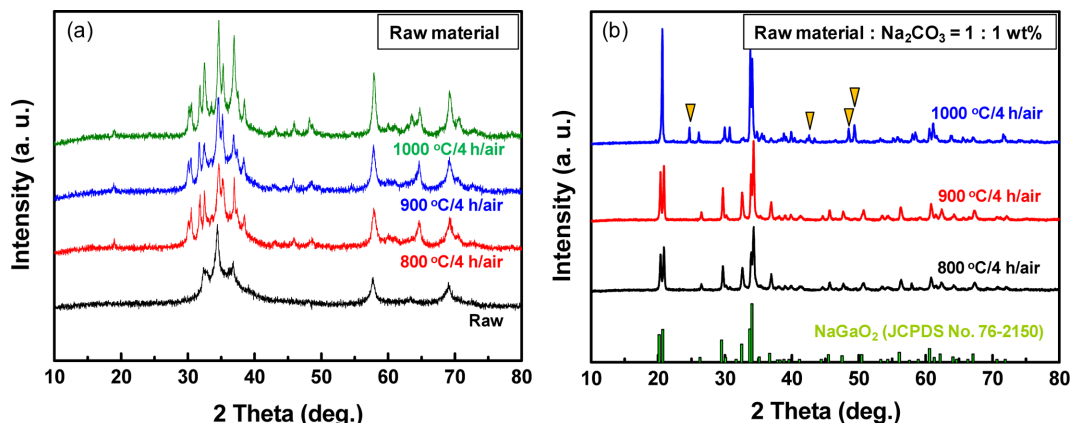


Fig. 5. XRD patterns analyzed after heat treatment of (a) raw material and (b) raw material mixed with Na₂CO₃ (1 : 1 wt%).

Table 3. Leaching behavior with leaching temperature and reagent of sample obtained by pre-heat treatment of raw material mixed with Na₂CO₃ at 800°C for 4 h in air

	Temp. (°C)	Ga (ppm)	In (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)
4 M HCl	25	7,668.68	107.571	91.7620	7.61379
	100	8,955.42	180.211	73.3837	27.3078
4 M H ₂ SO ₄	25	7,432.14	93.5636	64.1706	2.06137
	100	9,093.34	162.906	67.9887	2.33279
4 M NaOH	25	7,908.86	9.13282	81.1905	0.57951
	100	9,079.30	35.7568	85.0741	0.84890

H₂SO₄, NaOH를 이용하였다. Ga은 침출 온도에 상관없이 세가지 침출 용액에서 비슷한 침출량을 보였다. 만약 Na₂GaO₂가 완벽한 화학당량적 조성을 갖는다고 가정하면, 결과를 통해 얻어진 Ga의 침출 효율은 80% 이상으로써 열처리 없이 침출한 결과에 비해 20% 이상 높은 효율을 나타내었다고 볼 수 있다. 한편, In의 경우는 원료 자체를 침출한 결과 보다 낮은 침출 효율을 보이고 있다. 이러한 결과는 열처리 조건 때문이다. 열처리 시 이용되었던 석영관에 묻어있는 물질을 회수하여 성분을 분석한 결과 Ga은 검출되지 않았으나, In은 열처리 시 손실되는 것으로 분석되었다. 따라서, In의 침출 효율을 높이기 위해서는 열처리 시 기화되는 물질을 수집할 수 있어야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 MOCVD 더스트를 원료로 하여 습식 재 활용 기술 개발을 위한 전처리 공정으로써 Ga 및 In의 침출 거동을 확인하였다. 특히, 침출 용액의 종류 및 농도, 침출 시간, 펄프농도, 침출 온도 등에 따른 침출 거동 분석을 통해 원료 자체의 최적 침출 조건을 도출하였다. 한편 침출 효율 개선을 위해 Na₂CO₃와의 열처리를 통한 원료의 상변화 유도과 그에 따른 Ga 침출 효율 향상 결과를 얻었으나, In의 경우는 열처리 시 손실로 인해 침출 효율이 저하되었다. 결론적으로, MOCVD 더스트의 최적 침출 효율 구현을 위해서는 원료 자체를 100°C 4 M HCl에서 침출한 후 남은 잔사를 열처리하여 추가적인 침출 효과를 얻을 수 있는 방향으로 진행해야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지기술평가원의 “에너지기술개발사업(과제번호: 20135020100930)”의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] D. Kim and R. Son: LED Material Report - LED MOCVD용 Precursor 시장 및 산업 분석, IHS Electronics & Media (2013).
- [2] C. Gibson and T. Hayes: Sector research – Indium and gallium overview, Edison investment research (2011).
- [3] T. E. Graedel, J. Allwood, J. P. Birat, M. Buchert, C. Hagelüken, B. K. Reck, S. F. Sibley and G. Sonnemann: What do we know about metal recycling rates, *J. Ind. Ecol.*, **15** (2011) 355.
- [4] T. E. Graedel, B. Reck, M. Buchert and C. Hagelüken: Recycling rates of metals, A Status Report of UNEP (2011).
- [5] K. Salazar and M. K. McNutt: Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological survey (2013) 58.
- [6] H. S. Hong, H. Jung and S. J. Hong: *Res. Chem. Intermed.*, **36** (2010) 761.
- [7] R. K. I. Kim, N. R. Lee, S. S. Lee, Y. S. Lee, S. J. Hong, Y. K. Son and T. W. Hong: *Clean Technology*, **19** (2013) 388.
- [8] H. D. Xiao, H. L. Ma, W. Liang, C. S. Xue, H. Z. Zhuang, J. H. Ma and W. R. Hu: *Mater. Chem. Phys.*, **94** (2005) 261.
- [9] J. S. Lee, K. Park, S. Nahm, S. W. Kim and S. Kim: *J. Cryst. Growth*, **244** (2002) 287.