

LED 공정스크랩으로부터 Ga 회수를 위한 침출 거동 연구

박경수[†] · Basudev Swain · 강이승 · 이찬기 · 엄성현 · 홍현선 · 심종길* · 박정진*

고등기술연구원 신소재공정센터, *(주)엔코
(2014년 6월 9일 접수, 2014년 6월 26일 심사, 2014년 6월 26일 채택)

Study on Leaching Behavior for Recovery of Ga Metal from LED Scraps

Kyung-Soo Park[†], Basudev Swain, Lee Seung Kang, Chan Gi Lee, Sunghyun Uhm,
Hyun Seon Hong, Jong-Gil Shim*, and Jeung-Jin Park*

Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 449-863, Korea
*Enco co. Ltd, Chilgok-gun 718-814, Korea

(Received June 9, 2014; Revised June 26, 2014; Accepted June 26, 2014)

초 록

습식제련 기술을 통한 Ga의 재활용을 위해 고결정성 GaN으로 구성되어 있는 LED 공정스크랩의 침출 거동을 연구하였다. 고결정성 GaN은 산성 및 염기성 조건에서 매우 안정하여 침출이 어려운 물질로 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서는 불밀링을 통해 원료와 Na₂CO₃를 1:1 비율로 섞은 후 관상로를 이용해 1000-1200 °C에서 열처리 하여 산화물로의 상변화를 유도하였다. 열처리 결과로써, 1100 °C에서 GaN은 약 73 wt%의 Ga를 포함하는 산화물로 상변화 되었다. 이러한 열처리 샘플은 100 °C 4 M HCl에서 96%의 높은 침출률을 나타냈다.

Abstract

LED scraps consisting of highly crystalline GaN and their leaching behavior are comprehensively investigated for hydro-metallurgical recovery of rare metals. Highly stable GaN renders the leaching of the LED scraps extremely difficult in ordinary acidic and basic media. More favorable state can be obtained by way of high temperature solid-gas reaction of GaN-Na₂CO₃ powder mixture, ball-milled thoroughly at room temperature and subsequently oxidized under ambient air environment at 1000-1200 °C in a horizontal tube furnace, where GaN was effectively oxidized into gallium oxides. Stoichiometry analysis reveals that GaN is completely transformed into gallium oxides with Ga contents of ~73 wt%. Accordingly, the oxidized powder can be suitably leached to ~96% efficiency in a boiling 4 M HCl solution, experimentally confirming the feasibility of Ga recycling system development.

Keywords: light emitting diode scraps, leaching, gallium nitride, heat treatment, recovery

1. 서 론

Ga은 GaN, GaAs, Indium-Gallium-Zinc-Oxide (IGZO), Copper-Indium-Gallium-Selenide (CIGS)와 같은 화합물 형태로 LED, 태양전지, 반도체, 디스플레이와 같은 국가 핵심 산업에 이용되는 필수 소재로 자리매김 하였다[1-4]. 그중에서도 GaN는 3.4 eV의 직접천이형 밴드갭을 가지고 있는 반도체 물질로써 LED 산업의 발광물질로 가장 많이 이용되고 있다[5-7]. GaN을 대체할 수 있는 물질이 개발되기 전까지는 LED 산업의 성장과 더불어 Ga의 사용량이 증가할 것임은 분명한 사실이지만, 현재 국내 Ga 생산은 거의 없는 실정이어서 대부분 수입에 의존을 하고 있다. 세계적으로도 Ga의 수요량을 맞추기 위해 폐자원의

로부터 재활용 Ga 회수에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[8,9]. 하지만, 국내의 경우 Ga 재활용 기술이 많이 미비한 실정이고 특히, GaN은 침출이 어려워 습식 재활용 공정을 적용하기가 쉽지 않다. 현재, LED 공정 중에서 고결정성 GaN 스크랩이 많이 발생하고 있으나 재활용 기술의 부재로 인해 폐기되고 있다. 따라서, 고결정성 GaN으로부터 Ga를 회수할 수 있는 재활용 기술개발이 시급히 필요하다.

GaN의 효율적인 침출을 위해서는 상변화를 유도하는 것이 바람직할 수 있다. 산화물로의 상변화를 통해 산침출을 유도하게 되면 침출률의 향상을 가져올 수 있을 것으로 예상된다. GaN의 상변화에 대한 기존 연구는 재활용을 목적으로 진행된 것이 아니라 Ga 산화물 나노물질의 합성에 초점이 맞춰져 있다[10,11]. 따라서, 본 연구에서는 GaN의 성공적인 산화물로의 유도뿐만 아니라 침출 거동 확인을 통해 습식 재활용 공정의 전처리 단계를 최적화하고자 하였다.

[†] Corresponding Author: Institute for Advanced Engineering (IAE)
Advanced Materials & Processing Center, Yongin 449-863, Korea
Tel: +82-31-330-7422 e-mail: kspark@iae.re.kr

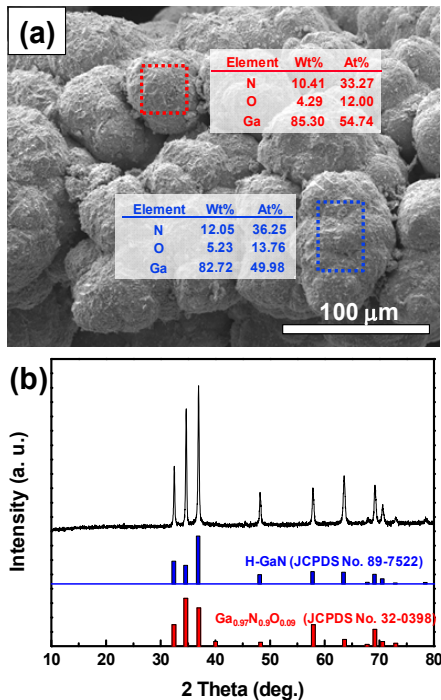


Figure 1. (a) FE-SEM image, (inset of a) EDX data, and (b) XRD pattern of raw LED scrap.

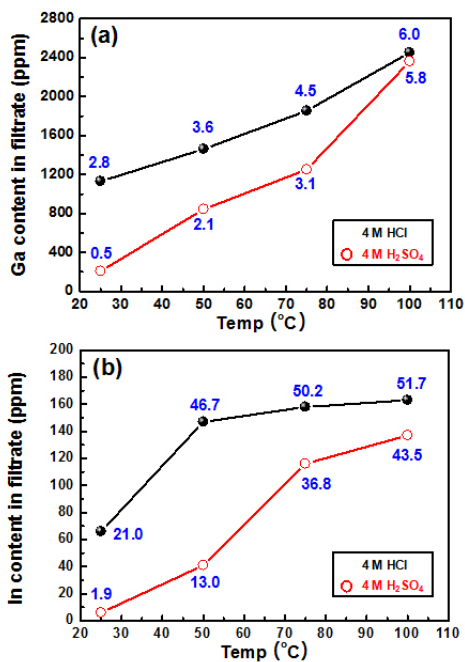


Figure 2. Leaching behavior of (a) Ga and (b) In from raw LED scrap with leaching temperature and reagent. The numbers are leaching efficiency of Ga and In.

2. 실험

2.1. 침출

LED 공정스크랩 원료 또는 열처리된 원료를 100 mL 침출 시약(4

Table 1. Metal Content in Raw LED Scrap

	Ga (%)	In (%)	Al (%)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)
Content	96.0	0.63	0.04	7.56	19.5	87.3	88.1

M HCl, 4 M H₂SO₄)에 넣고 일정 온도(25, 50, 75, 100 °C)에서 400 rpm으로 교반하면서 60 min 동안 유지한 후 상온으로 온도를 떨어뜨렸다. 준비된 용액은 필터링을 통해 침출 용액과 잔사로 분리하였다.

2.2. 열처리

원료의 상변화 유도를 위해 관상로를 이용하여 열처리를 수행하였다. 열처리 온도는 800-1200 °C까지 100 °C 간격으로 공기 중에서 4 h 동안 실시하였다. 또한, 원료의 상변화 효율 향상을 위해 Na₂CO₃를 50 wt% 섞고 48 h 동안 불밀링한 후 같은 조건에서 열처리를 수행하였다.

2.3. 특성 분석

LED 공정스크랩 원료의 결정상, 형상, 성분은 X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Inductively Coupled Plasma (ICP)를 이용해 분석되었다. 열처리 샘플의 상변화 거동은 XRD를 이용해 분석되었으며, 모든 침출 용액에 대한 금속 함유량 분석은 ICP를 통해 이뤄졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LED 공정스크랩 원료 분석

본 연구에서 적용한 LED 공정스크랩은 육안으로도 큰 입자크기를 갖고 있다는 것을 확인할 수 있을 정도였으며, 최대 수 mm 정도의 관상 스크랩이 섞여 있었다. 자세한 형상 분석을 위해 FE-SEM 분석을 수행하였다. Figure 1a의 FE-SEM 이미지에서 보듯이 약 100 μm 이상의 입자들이 뭉쳐서 훨씬 큰 입자를 형성하고 있다. 원료의 성분 및 조성을 파악하기 위해 EDX 분석을 실시하였으며 Figure 1(a)의 삽입 데이터로 제시하였다. 두 영역에서 측정된 데이터 값이 비슷하였고, 수치적으로 Ga이 약 85 wt% 정도의 양을 차지했으며 그 외에 N (약 11 wt%)과 O (약 5%)가 측정되었다.

원료의 결정성을 알아보기 위해 XRD 분석을 실시하였다. Figure 1(b)에서 보듯이 원료의 XRD 픽들은 wurtzite 구조의 hexagonal GaN (H-GaN, JCPDS No. 89-7522)과 일치한다. 이것은 원료들이 결정성이 높은 H-GaN으로 이뤄져 있다는 것을 의미한다. 하지만, 픽이 겹치는 것과 픽의 상대적인 세기를 감안하면 적은 양의 Ga_{0.97}N_{0.9}O_{0.09} (JCPDS No. 32-0398)가 공존할 수 있음을 배제할 수는 없다.

원료에 함유되어 있는 금속 성분 및 양은 ICP를 이용해 분석되었다. Table 1에 제시된 것과 같이 대부분의 금속을 Ga (96%)이 차지하고 있으며, In (0.63%) 및 기타금속(Al, Mn, Pb, Fe)들이 소량 함유되어 있다.

3.2. LED 공정스크랩 원료의 침출 거동

Ga는 산성 및 염기성 용액에 모두 침출될 수 있는 금속이지만, 다른 희소금속인 In도 고려하여 본 연구에서는 산성 침출 시약 (HCl, H₂SO₄)을 중심으로 실험하였다. Figure 2는 침출 온도와 시약에 따른 Ga와 In의 침출 거동을 나타낸 그래프이다. Figure 2(a)에서 보듯이 침

Table 2. Leaching Behavior of Ga with Leaching Temperature and Reagent of Samples Obtained after Heat Treatment of Raw LED Scrap Mixed with Na₂CO₃ at 1100 and 1200 °C for 4 h in Air

Heat treatment Temp. (°C)	Leaching Temp. (°C)	Leaching reagent		
		4 M HCl	4 M H ₂ SO ₄	4 M NaOH
		Ga content (ppm)		
1100	25	11,158.25	7,474.59	9,401.67
	100	14,736.19	10,403.91	11,257.50
1200	25	10,892.92	7,535.47	10,696.70
	100	11,425.34	10,026.86	10,800.30

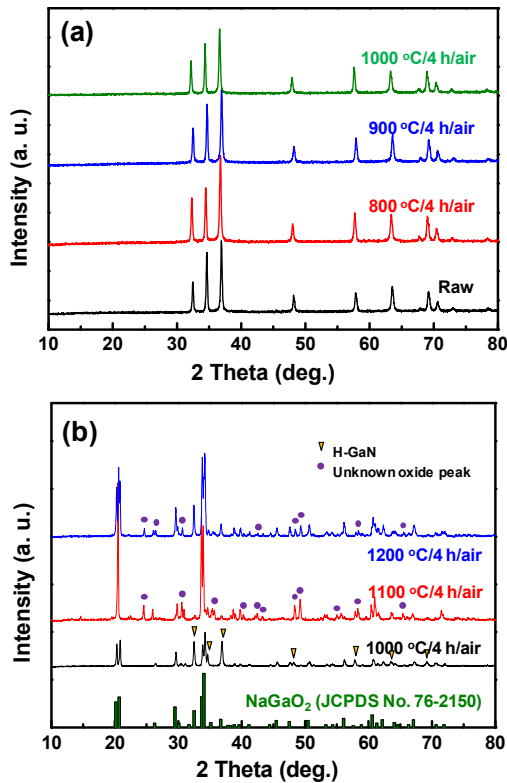


Figure 3. XRD patterns obtained after heat treatment of (a) raw LED scrap and (b) LED scrap mixed with Na₂CO₃ (1 : 1 wt%).

출 온도가 상승함에 따라 Ga의 침출량이 늘어나고 있으며, 4 M HCl이 4 M H₂SO₄에 비해 우수한 침출 특성을 보여주고 있다. 하지만, 두 시약 모두 100 °C에서도 약 6% 이하의 매우 저조한 Ga 침출률을 나타내고 있다. 이는 원료가 고결정성의 GaN으로 구성되어 있기 때문이며, 이러한 GaN은 침출이 상당히 어려운 것으로 알려져 있다. 그나마 원료 XRD 분석에서 언급했던 Ga_{0.97}N_{0.90}O_{0.09}가 산성 용액에 침출되는 현상에 의해 Figure 2(a)와 같은 소량의 Ga 침출 결과를 나타냈을지도 모른다. 어쨌든 Ga 침출률의 향상을 위해서는 새로운 접근법이 필요할 것이다. 한편, In의 경우는 Ga에 비해 침출 온도에 따른 침출률이 상당히 우수하다(Figure 2(b)). 침출 시약으로써 HCl이 H₂SO₄ 보다 우수한 In 침출 성능을 나타냈으며, 침출 온도 50 °C 이상에서는 침출률이 거의 포화되는 현상을 보여주고 있다. 이는 원료 안에 존재하는 In을 포함한 물질 중에 HCl에 침출 가능한 물질의 양이 일정하기 때문에 나타

는 현상으로 예상된다. In의 침출률은 100 °C에서 약 51.7%를 나타냄으로써 같은 조건에서 Ga에 비해 약 8배 이상 높은 수치를 보여주고 있다.

3.3. 열처리에 따른 원료의 상변화 거동

앞서 언급한 바와 같이 GaN 원료 자체를 침출하는 것은 매우 어려우므로, GaN을 산화물계로 상변화 시켜 Ga의 침출 효율을 높일 필요가 있다. 본 연구에서는 열처리를 통해 GaN의 상변화를 유도하였다. Figure 3(a)는 원료 자체를 열처리 후 분석된 XRD 그래프이다. 열처리 온도를 1000 °C까지 상승시켰음에도 불구하고 픽의 변화를 전혀 찾아볼 수 없었다. 원료가 고결정성의 안정한 GaN이며 입자도 매우 크기 때문에 상변화가 일어나지 않았다. 따라서, GaN의 상변화를 유도할 수 있는 Na₂CO₃를 원료와 함께 섞어서 열처리 효과를 살펴보았다. 일단, 원료와 Na₂CO₃를 1:1 wt%로 유발을 이용해서 섞은 후 열처리를 하게 되면, 900 °C 이상에서 Na₂CO₃가 원료와는 반응하지 않고 스스로 녹았다가 굳어지게 되어 샘플을 채취할 수 없는 상태가 된다. 따라서, 원료의 크기를 줄여서 반응할 수 있는 표면적을 증가시키고 Na₂CO₃와도 잘 섞일 수 있는 볼밀링 공정(원료 : Na₂CO₃ = 1 : 1 wt%)을 48 h 동안 수행한 후 열처리를 실시하였다. Figure 3(b)는 볼밀링된 원료-Na₂CO₃ 분말의 열처리에 따른 상변화 거동을 XRD 패턴을 통해 보여주고 있다. 열처리 온도 1000 °C의 경우 일부분이 NaGa₂O로 상변화 하였지만 GaN이 아직도 남아 있다는 것을 확인할 수 있다. 온도를 1100과 1200 °C로 상승시켜서 열처리를 수행한 결과, NaGaO₂에 해당하는 픽들 이외에 다른 형태의 산화물로 예상되는 2차상 픽들을 확인할 수 있다. 비록 XRD 픽 인덱싱을 통한 정확한 물질 파악은 어려우나 GaN을 다른 형태로 상변화에 성공하였다는 것은 Ga의 효율적인 침출을 위해서 상당히 고무적인 결과라고 할 수 있다.

3.4. 열처리 샘플의 침출 거동

본 연구에서는 열처리를 통한 GaN의 상변화 효과가 가장 우수하다고 판단되는 원료-Na₂CO₃ 분말의 1100 °C 및 1200 °C 샘플에 대한 침출 실험을 진행하였다. Table 2는 각 샘플 2 g에 대해 침출 시약과 온도에 따른 Ga의 침출률 결과이다. 침출 시약에 상관없이 침출 온도가 상온에서 100 °C로 증가함에 따라 Ga 침출률이 높아졌음을 확인할 수 있다. 침출 시약의 경우는 HCl이 H₂SO₄와 NaOH에 비해 약간 우수한 침출 효율을 보였으며, 샘플의 경우 1100 °C에서 열처리한 분말의 Ga 침출률이 1200 °C 샘플과 비교해 더 우수한 결과를 나타냈다. HCl의 경우 적용한 열처리 분말의 침출 효율이 96% 이상을 나타내면서 잔사가 거의 없이 침출이 가능하였다. Ga의 침출량이 가장 높은 14,736.19 ppm (4 M HCl, 침출 온도 100 °C)을 기반으로 1100 °C 열

처리를 통해 얻어진 분말에 함유된 Ga의 양이 73 wt% 이상 차지하고 있음을 알 수 있었다. 결과적으로, 열처리를 통한 GaN의 상변화 후 100 °C에서 4 M HCl을 이용한 침출이 Ga 회수 공정에 적용되기에 가장 적합하다고 할 수 있다. 한편, In의 경우는 열처리 샘플을 침출한 용액에서 검출이 되지 않았다. 이는 높은 열처리 온도에서 In을 포함하는 물질들이 기화되어 손실되었기 때문이다. 따라서, Ga 뿐만 아니라 In의 효율적인 회수를 위해서는 열처리 공정 중에 기화되는 In을 수집할 수 있는 후단 시스템을 적용하여 손실을 최소화해야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 고결정성 GaN로 구성된 LED 공정스크랩을 원료로 하여 희소금속인 Ga의 회수를 위한 침출 거동을 확인하였다. 원료 자체만으로는 GaN의 고결정성으로 인해 침출이 매우 어렵기 때문에 열처리를 통한 상변화를 유도하였다. 불밀링을 통해 Na₂CO₃ (50 wt%) 분말과 혼합한 후 열처리를 수행한 결과, 1100 °C 이상에서 GaN 없이 산화물 계열로 상변화가 일어남을 확인하였다. 열처리 샘플의 침출 거동 확인 결과 100 °C 4 M HCl에서 Ga 침출률이 가장 우수한 것으로 확인되었다. 본 연구결과는 LED 공정스크랩으로부터 희소금속인 Ga를 회수할 수 있는 전처리 과정으로써 산업적인 응용에 적용이 가능할 것으로 사료된다.

감 사

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

References

1. D. A. Kramer, Mineral Commodity Summary 2010: Gallium, *United States Geological Survey* (2012).

2. J. J. Coleman, C. Jagadish, and C. Bryce, *Advances in Semiconductor Lasers, Elsevier*, 150-151 (2012).

3. I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor, *Prog. Photovoltaics*, **16**, 235-239 (2008).

4. J. S. Lee, S. Chang, S. M. Koo, and S. Y. Lee, High-Performance a-IGZO TFT With Gate Dielectric Fabricated at Room Temperature, *IEEE Electron Device Lett.*, **31**, 225-227 (2010).

5. J. K. Sheu, S. J. Chang, C. H. Kuo, Y. K. Su, L. W. Wu, Y. C. Lin, W. C. Lai, J. M. Tsai, G. C. Chi, and R. K. Wu, White-light emission from near UV InGaN-GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **15**, 18-20 (2003).

6. D. H. Kim, C. O. Cho, Y. G. Roh, H. Jeon, Y. S. Park, J. Cho, J. S. Im, C. Sone, Y. Park, W. J. Choi, and Q. H. Park, Enhanced light extraction from GaN-based light-emitting diodes with holographically generated two-dimensional photonic crystal patterns, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203-508 (2005).

7. A. Dadgar, C. Hums, A. Diez, J. Blasing, and A. Krost, Growth of blue GaN LED structures on 150-mm Si(111), *J. Cryst. Growth*, **297**, 279-282 (2006).

8. Z. Fang and H. D. Gesser, Recovery of gallium from coal fly ash, *Hydrometallurgy*, **41**, 187-200 (1996).

9. K. Xu, T. Deng, J. Liu, and W. Peng, Study on the recovery of gallium from phosphorous flue dust by leaching with spent sulfuric acid solution and precipitation, *Hydrometallurgy*, **86**, 172-177 (2007).

10. J. S. Lee, K. Park, S. Nahm, S. W. Kim, and S. Kim, Ga₂O₃ nano-materials synthesized from ball-milled GaN powders, *J. Cryst. Growth*, **244**, 287-295 (2002).

11. A. K. N. Swamy, E. Shafirovich, and C. V. Ramana, Synthesis of one-dimensional Ga₂O₃ nanostructures via high-energy ball milling and annealing of GaN, *Ceram. Int.*, **39**, 7223-7227 (2013).