

유기금속화학증착 분진(MOCVD dust)을 이용한 갈륨 함유 고순도 수용액 제조 연구

이덕희 · 윤진호 · 박경수 · 홍명환 · *이찬기 · 박정진*

고등기술연구원 신소재공정센터, *(주)엔코

Fabrication of High Purity Ga-containing Solution using MOCVD dust

Duk-Hee Lee, Jin-Ho Yoon, Kyung-Soo Park, Myung-Hwan Hong,
Chan-Gi Lee and Jeung-Jin Park

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

*Enco co. Ltd, Chilhok-gun 718-814, Korea

요 약

본 연구에서는 LED 칩 제조를 위해 이용되는 유기금속화학증착(MOCVD) 장비에서 발생하는 분진(dust)으로부터 용매추출을 통해 고순도 갈륨(Ga) 함유 수용액을 회수하는 연구를 수행하였다. 추출제 종류, 추출제의 농도 변화에 대한 연구를 통해 Ga 추출에 효과적인 추출제를 선정하고자 하였으며 다단계 추출/역추출 공정을 통해 추출 효율을 향상시켜 고순도 Ga 수용액을 제조하였다. 선행연구에서 원료에 대한 분석을 바탕으로 Ga의 추출 및 분리를 위해 PC88A, DP-8R, Cyanex 272 추출제 중 Cyanex 272를 선택하였으며 1.5 M일 때 43.8%의 효율이 나타났다. 다단계 추출을 통해 Ga의 추출 효율은 83%까지 상승하였으며 0.1 M HCl을 이용한 역추출 공정으로 불순물이 없는 5N급 고순도 Ga 수용액을 제조할 수 있었다.

주제어 : MOCVD dust, Ga 정제, 용매추출, Cyanex 272

Abstract

In this study, we have investigated solvent extraction of Ga and recovery of high pure Ga solution from MOCVD dust for manufacturing of LED chip. Effect of extractant, concentration of extractant were examined for choosing the more effective extractant and high pure Ga solution was fabricated by multi-stage extraction/stripping process. For extraction/separation of Ga based on the analysis of raw-material in previous study, 3 different extractants PC 99A, DP-8R, Cyanex 272 has been investigated and the extraction efficiency of 1.5 M Cyanex 272 was 43.8%. It was conformed that extraction efficiency of Ga was 83% in multi-stage extraction and 5N high purity Ga stripping solution without impurities also obtained.

Key words : MOCVD dust, Ga purification, solvent extraction, Cyanex 272

· Received : June 25, 2015 · Revised : July 15, 2015 · Accepted : July 24, 2015

*Corresponding Author : Chan Gi Lee (E-mail : cglee@iae.re.kr)

Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering, 175-28, 51 Goan-ro, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Youngin-si, Gyeonggi-do, 449-863, Korea

©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.

1. 서 론

Ga은 금속원소이지만 금속자체로서의 용도보다 대부분 GaN, GaAs, GaP, GaInP 등 다양한 형태의 화합물로 주로 사용되며 발광다이오드(LED)를 포함한 반도체 재료 및 첨단 전자 산업의 핵심소재로 이용되고 있다. 이러한 Ga 화합물 반도체는 실리콘 반도체에 비해 고가임에도 불구하고 전자 이동성(Saturated drift velocity), 내광성 및 에너지 변환 효율이 높아 실리콘 반도체를 사용할 수 없는 환경 및 조건에서 사용되고 있다.¹⁻³⁾ 하지만, Ga은 자연상태로 존재하지 않고 Al의 원료인 보크사이트(Bauxite)와 철아연광(Sphalerite) 등에 수십 ppm 정도로 함유되어 원료로부터 직접 회수가 불가능하기 때문에 발생하는 부산물로부터 회수하는 것이 일반적이다.⁴⁾ 또한, 원료는 특정국가에 집중되어 있고 보고에 따르면 LED MOCVD용 precursor 수요는 2012년도에 32톤에서 두 배 이상 늘어나 2016년에는 약 114% 증가한 70톤에 육박할 것으로 보이지만 산업현장에서 요구되는 수요량을 충족시키기에는 부족한 실정이다.^{2,5)} 그래서 전세계적으로 활용범위가 넓어지고 있는 Ga의 수입의존도를 줄이고 안정적인 공급을 위해 재활용에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있지만 국내의 재활용 기술은 미비한 수준이다.

지금까지 제안된 Ga의 재활용방법은 건식 및 습식 공정으로 나누어지며 회수 방법에 따라 경제성 및 처리 방식에서 차이가 있다. 비점이 낮은 금속을 기화하여 제거하는 건식 공정은 대량 및 동시 추출, 모든 형태의 스크랩 처리 등의 장점이 있지만 낮은 회수율 및 순도, 낮은 경제성 등의 단점 때문에 다양한 습식 (용매추출, 이온교환, 침전법 등) 및 하이브리드 공정을 이용하여 Ga을 회수하는 연구가 보고되고 있다.⁶⁻⁸⁾ 특히, 용매추출은 추출된 금속의 분석이 용이하고 추출액 및 농축액 모두에서 금속을 분리할 수 있어 생산성 및 조업의 응용성이 우수한 장점으로 인해 금속 추출공정에서 널리 적용되고 있다.

현재 LED 칩에서 발광층으로 이용되는 GaN/InGaN 에피층을 성장시키기 위해 MOCVD 공정이 이용되고 있으며 고결정성인 GaN/InGaN의 성장을 위해 트리메틸갈륨 ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, TMGa)을 전구체로 사용하고 있다. 그러나 MOCVD 챔버 내부로 투입되는 양의 5~10%만이 직접적인 에피층 성장에 기여하고 나머지는 배출되어 후단 필터를 통해 수집되지만 재활용 기술의 부재로 많은 양이 폐기되고 있다.⁹⁾ 또한, GaN는 다량의

Ga을 함유하고 있지만 침출이 쉽지 않은 물질로 알려져 있어 어려움을 겪고 있으며 고가의 유기금속 재활용을 위한 기술 개발이 시급하다.

본 연구에서는 다량으로 배출되고 폐기되는 MOCVD dust를 원료로 사용하여 HCl로 침출한 후 용매 추출을 통해 Ga 회수를 위한 효과적인 추출제를 선정하고, 역추출 공정을 통해 고순도 Ga 수용액을 얻는 연구를 수행하였다. PC88A, DP8R, Cyanex 272를 추출제로 사용하여 Ga과 기타금속의 분리에 적합한 추출제의 선정 및 단계별 추출을 통해 추출 효율을 향상시키는 연구를 수행하였다. 또한, HCl을 이용한 역추출 공정으로 Ga 함유 고순도 수용액을 제조하여 최적의 습식 재활용 전처리 조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험 방법

원료인 MOCVD dust 일정량을 4 M HCl (35~37%, Daejung) 침출 용액에 넣고 온도가 100°C인 반응용기 내에서 400 rpm으로 교반하면서 1 시간 동안 유지한 후, 상온에서 필터를 이용해 잔사와 침출 용액을 분리하였다. 이후, 잔사는 상변화 효율을 향상시키기 위해 탄산나트륨(anhydrous 99% Sigma-Aldrich)과 1:1 wt% 비율로 혼합하고 24시간 동안 불밀링 하였다. 건조 후, 얻어진 분말은 상변화를 유도하기 위해 공기중에서 1200°C의 온도로 4시간 동안 열처리하였다. 추출제로는 1 M의 PC88A, DP-8R, Cyanex 272를 사용하고 추출제의 점도의 및 농도 조절을 위해 희석제로는 등유(Kerosene, Daejung)를 사용하였다. organic liquid/aqueous liquid (O/A)비율은 1이며 300 rpm의 속도로 30분 동안 shaking한 후 Ga의 추출 효율을 비교하였다. 그에 따라, Ga 추출을 위한 효과적인 추출제 선정 및 농도에 따른 추출 효율을 평가하고 다단계 추출을 수행하였다. 총 3단계의 추출을 수행하였으며 1차 추출 후 남은 침출액을 재이용 하여 2차, 3차 추출을 진행하였다. 또한, 유기상에 녹아있는 Ga 이온을 수용액 상으로 제조하기 위해 HCl 농도에 따른 역추출 공정을 수행하여 최종적으로 고순도 Ga 수용액을 얻었다. 전체 실험 공정 및 각각의 공정별 조건은 Fig. 1에 도식도로 나타내었다.

각각의 추출 공정에서 얻어진 금속 이온 용액의 정량 분석은 ICP-AES(Perkin Elmer Optima-4300 DV)를 사용하여 확인하였다. 분석된 결과를 바탕으로 추출된 Ga의 추출 효율을 계산하였다.

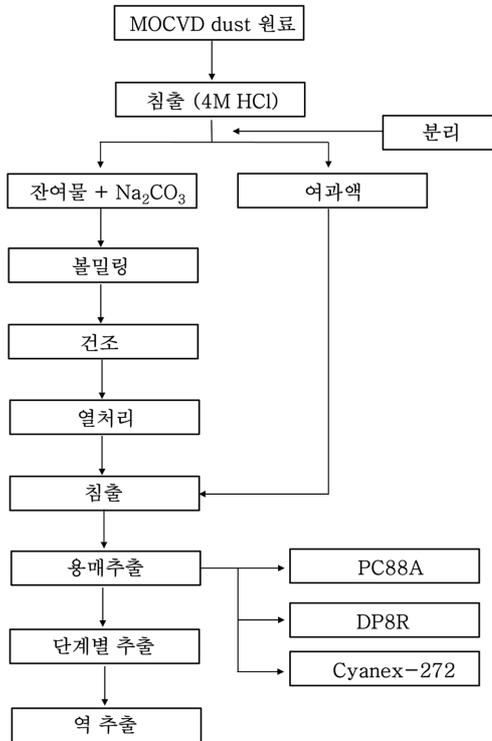


Fig. 1. Total process flow for high-purity Ga extraction from MOCVD dust.

3. 결과 및 고찰

3.1. MOCVD dust 원료의 물성 분석

선행 연구에서 수행한 MOCVD dust의 XRD 및 ICP 분석을 바탕으로 연구를 진행하였다.¹⁰⁾ 선행연구의 XRD 분석 결과, MOCVD dust 원료는 hexagonal의

GaN와 Ga_{0.97}N_{0.9}O_{0.09}가 혼합되어 있는 것으로 확인되었다. 원료로 사용한 MOCVD dust는 GaN/InGaN 에 피층 성장에 기여하지 않고 밖으로 배출되는 입자로서 온도 등의 영향을 받지 않아 결정성이 좋지 못하며, 이는 XRD 데이터를 통해 확인할 수 있다. 한편, 원료 내에 존재하는 금속성분의 함유량을 살펴보면 Ga이 89.8%로 대부분을 이루고 있었으며 In 2.9%, Al 0.6%, Fe는 386.4 ppm 단위로 존재하였다. 선행연구를 통해 얻은 결과를 바탕으로 다음 실험을 진행하였다.

3.2. 추출제 종류에 따른 추출 효율

용매추출법을 통한 원소별 분리를 위해서는 pH, 희석제, 반응온도, 시간, 첨가제, 추출제 등 다양한 실험적 변수들이 영향을 미치며, 특히 미량의 원소들을 분리하기 위해서는 추출제의 선택이 가장 중요한 요인 중 하나이다. 추출제는 금속이온 또는 무기산 등과 안정적인 화합물을 형성하기 위한 유기물질로서 수상에 존재하는 목적 성분과 선택적으로 반응하여 유기상으로 추출하는 핵심적인 요소이다. 따라서, 본 연구에서는 MOCVD dust로부터 Ga의 선택적 분리를 위한 효과적인 추출제를 선정하기 위해 1 M의 PC88A, DP-8R, Cyanex 272를 이용하였다. Table 1은 구체적인 실험 조건 및 ICP 분석 결과를 바탕으로 추출제에 따른 MOCVD dust 원료에 대한 추출 효율을 나타낸 결과이다. Cyanex 272를 이용하였을 때 Ga의 추출 효율이 32%로 가장 높은 것을 알 수 있다. 서론에서 언급하였듯이, Ga는 침출이 어려운 물질이기 때문에 낮은 추출 효율을 나타내었고 추가적인 공정을 통해 효율을 향상시킬 필요가 있다. 더불어, PC88A와 DP-8R는 Ga의 추출 효율이 비슷한 결과를 나타내었고 Fe는 다수 추출이 되

Table 1. Specific experimental conditions of extractant scanning for MOCVD dust leach liquor and effect of various extractants on extraction efficiency

| | Initial pH of leach Liquor | Equilibrium pH of leach Liquor | O/A | Equilibrium time | Phase separation Time | Any Third phase formation |
|--------------|----------------------------|--------------------------------|-----|------------------|-----------------------|---------------------------|
| 1M PC88A | -0.5 | Below zero | 1 | 30 min | 30 sec | No |
| 1M DP-8R | -0.5 | Below zero | 1 | 30 min | 30 sec | No |
| 1M Cyanex272 | -0.5 | 0.23 | 1 | 30 min | 30 sec | No |

| Extractant | Ga (%) | In (%) | Al (%) | Fe (%) |
|------------|--------|--------|--------|--------|
| PC88A | 21.67 | 8.83 | 0.23 | 95.97 |
| DP-8R | 21.02 | 0.11 | 0.33 | 82.78 |
| Cyanex 272 | 32.40 | 0.06 | 0.23 | 96.30 |

는 것을 확인할 수 있었으며 In, Al은 소량 혹은 거의 추출되지 않았다. 따라서, Ga의 추출 효율이 높은 Cyanex 272가 적합한 용매로 선정하였고 앞으로의 실험도 Cyanex 272 추출제로 고정하였으며 고순도 Ga 함유 수용액을 제조하기 위해 다량 추출된 Fe는 추가적인 공정을 통해 제거해야 될 필요가 있다.

3.3. Cyanex 272의 농도 변화에 따른 영향

Cyanex 272의 농도에 대한 MOCVD dust로부터 Ga의 분리효율을 알아보기 위해 농도를 0.25 M에서 2 M까지 0.25 M 간격으로 조절하여 용매추출 실험을 진행하였으며 Cyanex 272의 농도에 따른 Ga, In, Al, Fe 금속의 추출 효율을 Fig. 2에 나타내었다. 조건은 초기 pH는 -0.5, O/A비율은 1, equilibrium time은 30분, phase separation time은 30초로 고정하고 실험을 진행하였다. Cyanex 272의 농도가 0.25 M 일 때 Ga의 추출 효율은 18.6%로 매우 낮았지만 추출제의 농도가 증가함에 따라 Ga의 추출 효율이 높아졌으며, 1.5 M일 때 43.8%, 2 M의 경우 48.2 %의 추출 효율을 나타내었다. Fe 역시 농도가 증가하면서 추출 효율이 상승하는 것으로 나타났으나 원료 자체에 함유되어 있는 Fe의 농도 자체가 매우 낮아 Ga 결과 대비 무시할 수 있는 수준이지만, 고순도 Ga 함유 수용액을 제조하기 위해서는 제거할 필요가 있다. 한편, In과 Al은 추출제의 농도에 상관없이 추출이 되지 않는 것으로 나타났다.

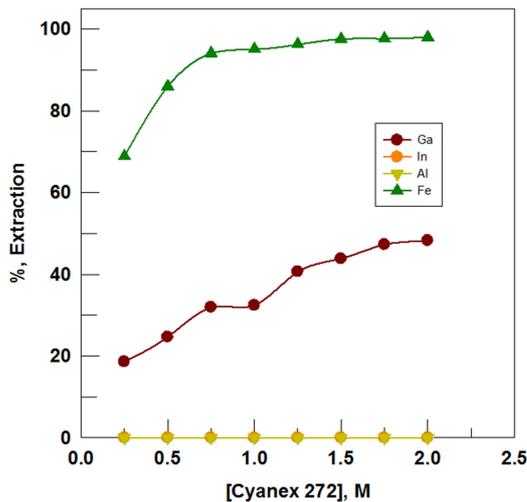


Fig. 2. Effect of Cyanex 272 concentration on extraction efficiency of metals.

Ga의 추출 효율만 본다면, 2 M일 때 가장 높지만 1.75 및 2 M의 농도에서는 유기상의 점도가 높아지고 3상이 형성되어 상 분리에 많은 시간이 소요되는 것을 확인하였다. 이와 같은 경우, 용매추출 공정 자체가 어려워지기 때문에 적절한 추출제의 농도를 선택하는 것이 필요하며 Ga의 선택적 분리를 위해 3상이 형성되지 않고 점도가 낮아 상 분리가 용이한 1.5 M Cyanex 272로 고정하고 다음 실험을 진행하였다.

3.4. 다단계 추출에 따른 추출 효율 변화

Fig. 2의 결과에서 보는 것과 같이 한차례 용매추출 실험으로는 원료 침출액으로부터 Ga의 추출효율이 50%에도 미치지 못한다. 따라서, 다단계 용매추출 실험 설계를 통해 Ga의 추출 효율을 높여야 할 필요성이 있으며, 본 연구에서는 3단계의 용매추출을 통해 Ga의 추출 효율을 높이고자 하였다. 추출 조건으로써 O/A 비율은 3, pH는 -0.5, 교반속도는 300 rpm, equilibrium time은 30분, phase separation time은 30초로 고정하였다. 일반적으로 추출 단수를 결정하기 위해 McCabe-Thiele diagram을 이용하지만 본 연구에서는 지금까지의 실험결과를 바탕으로 O/A 비율의 변화를 통해 예상되는 추출 단수를 설정하고 진행하였다. 초기 O/A가 1일 때 Ga의 추출 효율은 32.4%이기 때문에 O/A를 3으로 설정한다면 99% 이상의 추출 효율이 가능할 것으로 사료되었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 다단계 용

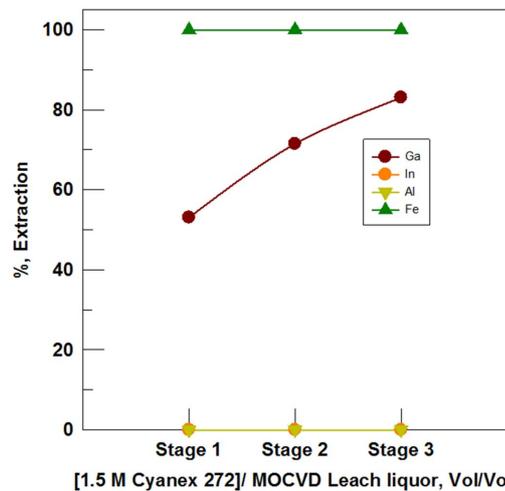


Fig. 3. Extraction efficiency of metals during multi-stage extraction using 1.5 M Cyanex 272.

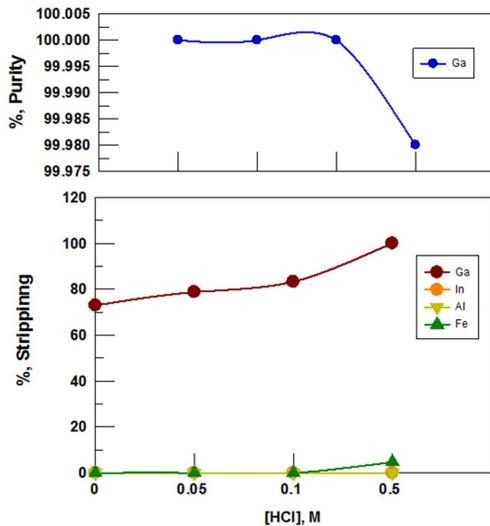


Fig. 4. Stripping behavior of Ga and purity stripped Ga using HCl.

매추출을 통해 Ga의 추출 효율이 상승하는 경향성을 보이며, 3차 추출 공정에서 약 83%까지 향상되는 결과를 얻었지만 목표치인 99% 이상과는 차이가 있었다. 이러한 결과는 실험 수행과정에서 시스템적인 부분의 최적화가 이루어지지 못한 결과이며 향후 수정 및 개선이 필요할 것으로 사료된다. 한편, Fe의 경우는 초기 단계부터 약 100%의 높은 추출 효율을 나타내지만, Fe는 원료에 미량으로 함유되어 있는 불순물 금속이므로 Ga의 고순도화를 위해 제거되어야 하며 다른 불순물 금속인 In과 Al은 다단계 추출을 수행하여도 전혀 추출이 되지 않는 것을 확인하였다.

3.5. 역추출을 이용한 고순도 Ga 수용액 제조

일반적으로 용매추출을 통해 수상에서 유기상으로 Ga를 선택적으로 추출시키고 세멘테이션이나 전해채취를 이용한 Ga 금속의 회수를 위해 추출된 Ga를 다시 수상으로 역추출 하는 과정이 필요하다. 따라서, 역추출 공정을 위해 HCl을 Ga 함유 유기상과 반응시켜 실험을 수행하였으며 추출 조건은 O/A 비율은 1, equilibrium time은 30분, phase separation time은 30초로 고정하였다. Fig. 4는 HCl의 농도에 따른 금속의 역추출 효율 및 Ga 수용액의 순도를 나타낸 그래프이며 Ga의 HCl의 농도가 증가함에 따라 역추출 효율이 향상되는 경향성을 보인다. Table 2에 나타난 것처럼, HCl의 농도가 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M로 증가할수록 각각 79%,

Table 2. Effect of HCl concentration for stripping efficiency

| | Ga (%) | In (%) | Al (%) | Fe (%) |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 0.05M HCl | 78.76 | 0 | 0 | 0 |
| 0.1M HCl | 83.25 | 0 | 0 | 0 |
| 0.5M HCl | 100 | 0 | 0 | 4.72 |

83% 및 약 100%까지 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 0.1 M HCl일 때, Ga 수용액의 순도는 99.999%를 유지하였으나, 농도를 0.5 M로 높이면 99.98%로 감소하였다. 이는 일부분의 Fe가 Ga와 함께 역추출되면서 순도를 떨어뜨리는 결과이므로 0.1 M이 적합한 농도라고 할 수 있다. 한편, 모든 농도의 HCl에서 In과 Al은 추출이 되지 않았으며 이는 원료 침출액의 용매추출 공정에서 추출제 내부에 In과 Al이 거의 존재하지 않기 때문에 역추출 과정에서도 두 가지 불순물이 검출되지 않은 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 MOCVD 공정 중 발생하는 dust를 원료로 사용해 Ga이 함유된 고순도 수용액을 제조하기 위한 최적 추출제 선정 및 용매추출을 수행하였다. 특히, 추출제 중 Cyanex 272가 Ga의 추출 효율이 가장 높아 적합한 용매로 확인되었으며 농도 변화에 따른 추출 효율에서는 1.5 M에서 43.8%로 나타났다. 추출 효율을 상승시키기 위해 3단의 용매추출을 추가적으로 수행하였으며 83%까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 고순도 Ga 함유 수용액을 얻기 위해 HCl의 농도 변화에 따른 역추출을 수행한 결과, HCl의 농도가 증가할수록 Ga의 역추출 효율은 상승하는 경향성을 나타내었지만 0.5 M일 경우 Ga 이외에 Fe도 역추출되어 순도가 떨어졌으며 0.1 M HCl을 사용하였을 때 99.999%의 Ga 함유 수용액 제조가 가능하였다. 향후, 전해채취 및 세멘테이션 등의 방법을 통해 고순도 Ga의 회수가 가능할 것으로 생각되며 LED 및 반도체 분야 등에 원료 소재로써 응용이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지기술평가원의 에너지기술개발사업(과제번호:20135020100930)으로 연구가 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

References

1. Moskalyk, R. R., 2003 : "Gallium: the backbone of the electronics industry", *Miner. eng.* Vol. 16, pp. 921-929.
2. Kim, D. and Son, R., 2013 : "LED MOCVD-용 Precursor 시장 및 산업 분석", *IHS Electronics & Media*.
3. Kinoshita, T., Ishigaki, Y., Shibata, N., Yamaguchi, K., Akita, S., Kitagawa, S., Kondou, H., Nii, S., 2011 : "Selective recovery of gallium with continuous counter-current foam separation and its application to leaching solution of zinc refinery residues", *Sep. Purif. Technol.* Vol. 78, pp. 181-188.
4. Choi, Y. Y., Nam, C. W., Yu, Y. T., Kim, W. Y., 2005 : "Recovery of Gallium from GaAs Scraps by Thermal Decomposition", *J. of Korean Inst. of Resources recycling*, Vol. 14, pp. 28-32.
5. Salazar, K., McNutt, M. K., 2013 : "Mineral Commodity Summaries 2013", *U.S. Geological survey*, pp. 58.
6. Xu, K., Deng, T., Liu, J., Peng, W., 2007 : "Study on the recovery of gallium from phosphorus flue dust by leaching with spent sulfuric acid solution and precipitation", *Hydrometallurgy*, Vol. 86, pp. 172-177.
7. Ahmed, I. M., El-Nadi, Y. A., El-Hefny, N. E., 2013 : "Extraction of gallium(III) from hydrochloric acid by cyanex 923 and cyanex 925", *Hydrometallurgy*, Vol. 131-132, pp. 24-28.
8. Herdzik, I., Dembinski, W., Narbutt, J., Siekierski, S., 2012 : "Separation of Gallium and Indium Isotopes by Cation and Anion Exchange Chromatography", *Solv. Extr. ion exch.* Vol. 30, pp. 593-603.
9. Yang, J. Y., O, B. S., Yoon, J. S., 2014 : "Development of Reuse Process Through Recovery and Refinement of Precursor for LED", *J. of Korean Inst. of Resources recycling*, Vol. 23, pp. 25-32.
10. Park, K. S., Swain, B., Kang, L. S., Lee, C. G., Hong, H. S., Shim, J. G., Park, J. J., 2014 : "Leaching behavior of Ga and In from MOCVD dust", *J. Kor. Powd. Met. Inst.*, Vol. 21, pp. 202-206.



이 덕 희

- 아주대학교 에너지시스템학과 석사
- 현재 고등기술연구원 신소재공정센터 선임연구원



윤 진 호

- 서울시립대학교 신소재공학과 공학박사
- 현재 고등기술연구원 신소재공정센터 선임연구원



박 경 수

- 고려대학교 신소재공학과 공학박사
- 현재 고등기술연구원 신소재공정센터 선임연구원



홍 명 환

- 한양대학교 신소재공학과 공학박사
- 현재 고등기술연구원 신소재공정센터 선임연구원



이 찬 기

- 일본 큐슈대 물질이공학과 공학박사
- 현재 고등기술연구원 신소재공정센터 수석연구원



박 정 진

- 부산대학교 환경공학과 공학박사
- 현재 (주)엔코 기업부설연구소 연구소장(이사)