

## 실리콘 기판 슬러지로부터 고순도 탄화규소 분말 합성

§권한중 · 김민희 · 윤지환

전북대학교 신소재공학부

### Synthesis of High-purity Silicon Carbide Powder using the Silicon Wafer Sludge

§Hanjung Kwon, Minhee Kim and Jihwan Yoon

*Division of Advanced Materials Engineering, College of Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Republic of Korea*

#### 요 약

본 논문에서는 반도체용 실리콘 기판 가공 과정에서 발생한 슬러지 재활용을 위해 탄화 반응에 의한 탄화규소(SiC) 분말 합성 공정을 적용한 결과를 제시하고자 한다. 입수한 슬러지는 실리콘 기판을 탄화규소 연마재를 사용하여 가공하는 과정에서 발생하므로 실리콘과 탄화규소가 혼합된 형태였으며 가공 설비로부터 발생한 철 불순물이 포함되어 있었다. 슬러지는 질산유가 포함되어 있어 점성이 있는 유체 형태였으며 대기 건조를 통해 분말 형태로 변화된 후 산 세정을 통한 철 성분 제거 및 탄화에 의한 탄화규소 분말 합성 과정을 거치게 된다. 슬러지에 포함된 실리콘과 탄화규소의 비율에 따라 탄화 반응에 필요한 탄소량이 달랐으며 탄화규소의 함량이 커질수록 탄소 부족 현상으로 인해 비화학량론적 탄화물( $\text{SiC}_x$ ,  $x < 1$ ) 형성이 촉진되어 순수한 탄화규소 합성이 이루어지지 않는 것을 확인하였다. 이러한 비화학량론적 탄화물은 잉여 탄소 추가와 고에너지 밀링에 의한 탄화 반응성 증가를 통해 제거할 수 있었으며 결과적으로 산 세정과 밀링 과정에 의해 슬러지로부터 순수한 탄화규소 분말 합성이 가능함을 확인할 수 있었다.

**주제어 :** 실리콘, 슬러지, 탄화규소, 고에너지 밀링, 탄화 반응

#### Abstract

This study presents the carburization process for recycling sludge, which was formed during silicon wafer machining. The sludge used in the carburization process is a mixture of silicon and silicon carbide (SiC) with iron as an impurity, which originates from the machine. Additionally, the sludge contains cutting oil, a fluid with high viscosity. Therefore, the sludge was dried before carburization to remove organic matter. The dried sludge was washed by acid cleaning to remove the iron impurity and subsequently carburized by heat treatment under vacuum to form the SiC powder. The ratio of silicon to SiC in the sludge was varied depending on the sources and thus carbon content was adjusted by the ratio. With increasing SiC content, the carbon content required for SiC formation increased. It was demonstrated that substoichiometric  $\text{SiC}_x$  ( $x < 1$ ) was easily formed when the carbon content was insufficient. Therefore, excess carbon is required to obtain a pure SiC phase. Moreover, size reduction by high-energy milling had a beneficial effect on the suppression of  $\text{SiC}_x$ , forming the pure SiC phase.

**Key words :** Silicon, Sludge, Silicon carbide, High-energy milling, Carburization

· Received : November 25, 2022 · Revised : December 2, 2022 · Accepted : December 2, 2022

§ Corresponding Author : Hanjung Kwon (E-mail : hjkwon@jbnu.ac.kr)

Division of Advanced Materials Engineering, Jeonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do 54896, Republic of 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

실리콘은 제조 과정에 따라 유기 실리콘과 무기 실리콘으로 구분할 수 있으며 유기 실리콘은 실생활에서 자주 접하는 형태로 실리콘 원소를 중심으로 탄소 원자들이 결합하여 형성되는 반면 무기 실리콘은 반도체용 웨이퍼 및 태양전지용 실리콘과 같이 금속 기반 물질이라 할 수 있다<sup>1,2)</sup>. 유기 실리콘은 실리콘 금속과 염화메틸과의 반응에 의한 메틸클로로실란 합성, 가수 분해 중합에 따른 폴리머 합성, 배합 및 콤팩운딩에 의한 최종 제품 제조의 3단계 과정을 거쳐 생산된다. 즉, 실리콘 단원소로 제품이 제조되는 무기 실리콘뿐 아니라 유기 실리콘 역시 실리콘 금속 원료가 필요한 것을 알 수 있으며 원재료인 실리콘 금속에 대한 확보는 실리콘 산업의 안정적인 성장을 위해 반드시 필요하다고 할 수 있다. 하지만 세계 실리콘 시장은 완전한 일괄 생산체계를 구축한 주류 업체들에 의한 전형적인 과점 시장으로 유기 실리콘의 경우 미국 Dow coming과 일본 신에츠 등 4개 기업이 전체 생산능력의 90% 이상을 점유하고 있다. 최근 태양전지 및 실리콘 웨이퍼 산업의 급성장세에 따라 원료인 실리콘 금속의 절대적 공급 부족이 심화되고 있어 대부분 실리콘 원재료를 수입에 의존하고 있는 국내 실리콘 산업은 어려움에 직면할 가능성이 큰 것으로 판단된다. 이에 따라 실리콘 원재료의 국산화가 필요한 상황으로 국내 발생 폐실리콘의 재활용 기술 개발은 국내 실리콘 산업 성장에 있어 매우 유용한 수단일 것으로 사료된다. 현재 국내 실리콘 재자원화율은 8.7%(2017년 기준) 수준으로 연간 약 1만 톤 정도 실리콘 폐기물이 수집되고 있으나 대부분 폐기되고 있는 실정으로 폐실리콘 재활용 기술 개발을 통해 폐기되고 있는 폐실리콘의 재자원화 및 소재화가 반드시 필요한 상황이다<sup>2,3)</sup>.

실리콘 기반 가공 과정은 실리콘 잉곳 성장 단계, 실리콘 잉곳 절단 단계, 실리콘 잉곳 슬라이싱 단계, 실리콘 기판 표면 연마 단계로 나눌 수 있으며 슬라이싱 및 연마 단계에서는 연마재를 사용하게 된다. 따라서 실리콘 기반 가공 과정에서 발생하는 실리콘 슬러지는 실리콘과 연마재 성분이 혼합되어 있을 것으로 예상되며 가공 설비로부터 혼입된 철 성분이 포함되어 있을 것으로 추측할 수 있다. 연마재 성분은 내마모 특성이 우수한 세라믹 재질로 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 혹은 탄화규소( $\text{SiC}$ )가 사용되며 기존 실리콘 슬러지 재활용 공정에서는 슬러지에서 탄화규소에 대

한 분리 및 제거 후 실리콘을 회수, 정제하는 기술이 주를 이루고 있다<sup>3,4)</sup>. 기존 재활용 공정에서는 슬러지에 포함된 연마재 성분의 회수가 불가능하여 새로운 실리콘 슬러지 재활용 공정 개발이 필요할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 탄화규소가 연마재로 사용되는 실리콘 기반 가공 과정에서 발생한 실리콘 슬러지에 대한 재활용 공정으로 탄화규소 합성 방식을 제시하고자 한다. 탄화규소 합성을 위한 탄화 열처리 공정은 흑연이라는 저렴한 원료를 사용하고 슬러지 내 실리콘뿐 아니라 탄화규소 성분도 모두 소재화할 수 있다는 장점이 있다. 실리콘 슬러지 내 실리콘과 탄화규소 비율에 따른 탄화규소 형성 거동을 확인하고 원료인 실리콘 슬러지에 대한 고에너지 밀링을 통한 미세화 과정을 도입하여 고순도 탄화규소 합성 공정을 수립하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 수행한 실리콘 슬러지 내 철 성분 제거, 탄화 열처리 실험과정을 Fig. 1에 흐름도로 나타내었다. 실리콘 슬러지 내 포함된 철 성분 제거를 위해 산 세정 작업을 진행하고 산 세정을 통해 철 성분이 제거된 슬러지에 대해 탄화 열처리를 적용하여 고순도 탄화규소 분말을 합성한다. 철 성분 제거 과정 전 탄화를 진행할 수도 있는데 탄화 열처리를 통해 형성된 탄화규소는 높은 안정성으로 산 세정 중 용해되지 않아 철 성분만 제거될 수 있기 때문이다<sup>5)</sup>.

### 2.1. 슬러지 분석

실리콘 슬러지는 절삭유가 포함되어 있어 점성이 있는 유체 형태였으며 절삭유 제거를 위해 60°C의 온도에서 건조시켜 분말화하였다. 분말화된 실리콘 슬러지 내 금속 불순물 함량 분석을 위해 유도결합 플라즈마 분광 분석법(ICP, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)과 X선 형광 분석법(X-ray Fluorescence Spectroscopy)을 사용하였고 슬러지 내 상 분율 분석을 위해 X선 회절 분석법(X-ray Diffraction)을 사용하였다. X선 회절 분석 과정에서는 실리콘 표준 시료를 사용하여 보정 작업이 선행되었으며 Reference Intensity Ratio(RIR) 분석법을 사용하여 실리콘 슬러지 내 상 분율에 대한 정량 분석을 수행하였다<sup>6)</sup>.

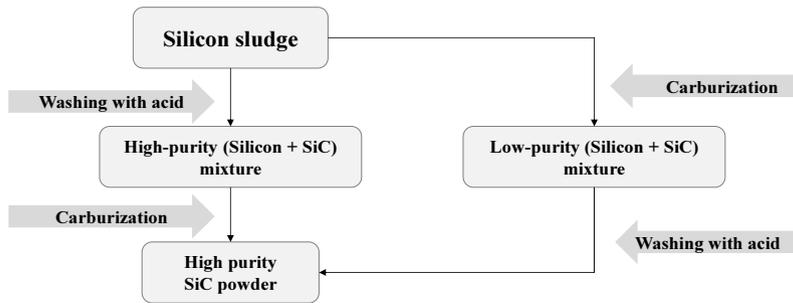


Fig. 1. Flow diagram of the experimental procedure for recycling of silicon sludge.

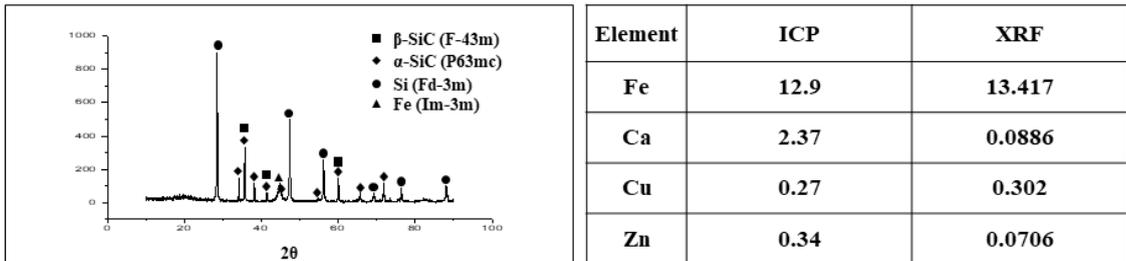


Fig. 2. XRD pattern and impurity concentration of silicon sludge (unit: wt.%).

## 2.2. 슬러지에 대한 산 세정 및 탄화 열처리를 통한 고순도 탄화규소 합성

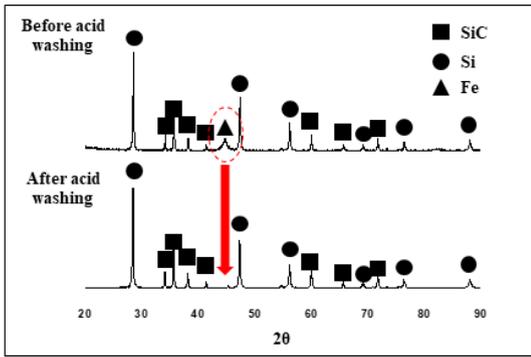
실리콘 슬러지 내 철 성분 제거를 위한 산 세정은 진한 염산과 진한 질산을 3:1로 혼합하여 제조된 왕수에서 150°C의 온도에서 가열하면서 24시간 동안 진행되었다. 왕수 처리가 완료된 후 용액은 원심분리를 통해 수세를 진행하였는데 pH가 6 이상이 될 때까지 증류수를 추가하면서 수세를 반복하였다. 수세가 완료된 후 슬러지는 60°C에서의 대기 건조 후 탄화규소를 합성하기 위한 원료로 사용하였다. 실리콘과 탄화규소 비율이 다양한 원료를 대상으로 흑연을 혼합한 후 진공 분위기( $10^{-3}$  Torr) 열처리를 통해 탄화규소를 합성하였는데 탄화규소 합성 전 원료에 대한 미세화를 위해 유성 볼 밀을 사용한 고에너지 밀링 공정을 선행하였다. 고에너지 밀링 공정은 스테인리스 스틸 재질(SK-11)의 용기에 초경 재질 볼(WC-Co)을 원료와 함께 장입하여 진행하였는데 250 RPM, 20:1의 Ball to Powder Ratio(BPR), 20시간의 조건이 적용되었고 대기 분위기에서 진행되었다. 고에너지 밀링을 통해 미세화된 원료는 흑연 도가니에 넣고 흑연 진공로에서 열처리하였는데 열처리 온도는 1400~1500°C로 조정하였다. 합성된 탄화규소 분말은 상 분석을 위해 X선 회절 분석법(X-ray

Diffraction)을 사용하였으며 형상 확인을 위해 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)을 사용하였다. 합성된 탄화규소 분말 내 비금속 원소 함량 확인은 C/N/O 분석기(C/N/O analyzer)를 이용하여 탄화 환원 반응 후 발생된 기체량을 분석하여 수행하였으며 분석된 결과를 토대로 탄화규소 합성 과정에서 필요한 탄소량을 결정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1. 슬러지 분석 및 금속 불순물 제어

실리콘 슬러지는 건조 후 분말화되었는데 슬러지 분말에 대한 XRD 분석 결과 Fig. 2와 같이 슬러지는 실리콘 기판으로부터 발생한 실리콘과 연마재 성분인 탄화규소가 혼합된 것으로 확인되었다. 탄화규소 상은 알파상과 베타상이 혼재되어 있어 연마재로 사용된 탄화규소는 알파상이 안정한 2000°C 이상의 온도에서 실리콘( $\text{SiO}_2$ )에 대한 탄화환원 과정을 통해 합성된 것으로 파악되며 RIR 분석법을 통해 계산된 실리콘과 탄화규소 상의 비율은 약 94:6의 질량비로 슬러지의 대부분은 실리콘으로 이루어



Element	Ca	Cu	Fe	Zn	W
Content	1.21	0.03	0.95	0.04	6.45

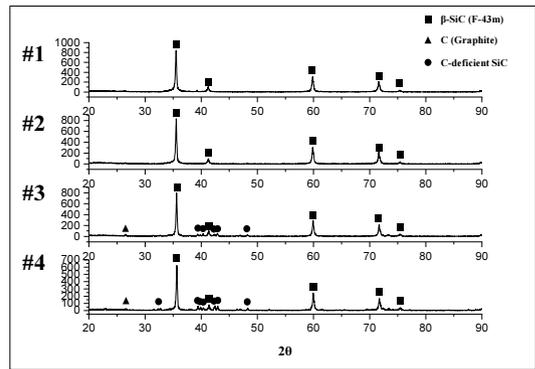
Fig. 3. XRD pattern and impurity concentration of silicon sludge after acid washing (unit: ppm).

진 것을 알 수 있었다<sup>7)</sup>. 다만, 슬러지는 수거되는 장소 및 시점에 따라서 상분율은 달라질 수 있어 슬러지 내 실리콘과 탄화규소의 비율은 고정되지 않는다는 점을 감안하여 재활용 공정 조건을 설정해야 할 것으로 판단된다. XRD 분석을 통해 확인된 슬러지 내 또 다른 상으로는 철이 있었는데 이는 실리콘 기반 가공을 위해 사용되는 가공 설비로부터 혼입된 철 성분이 존재함을 말해준다. ICP 및 XRF 분석을 통해 확인한 슬러지 내 불순물 성분 함량은 Fig. 2에 나타난 것과 같이 철 성분이 가장 큰 것을 확인할 수 있고 나머지 불순물로는 갈슘, 구리, 아연이 불순물로 슬러지에 포함된 것을 알 수 있다.

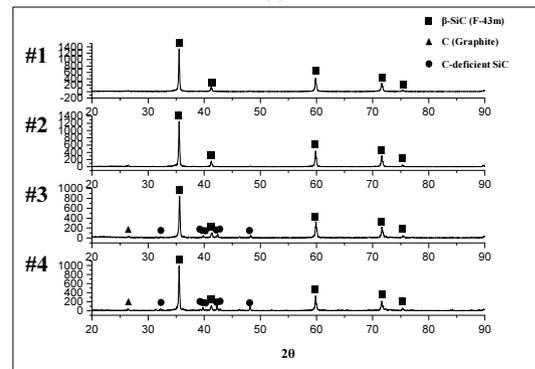
실리콘 슬러지에 대한 왕수를 사용한 세정 후 XRD 패턴과 성분 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 왕수를 사용한 산 세정 후 철 성분이 제거되었음을 XRD 패턴을 통해 확인할 수 있으며 성분 분석 결과를 통해 철을 비롯한 금속 불순물 함량이 감소하는 것을 알 수 있어 산 세정을 통해 슬러지 내 금속 불순물 함량 제어가 가능한 것으로 확인되었다.

### 3.2. 탄화 열처리에 의한 탄화규소 합성

실리콘과 탄화규소의 비율이 다른 여러 원료를 대상으로 탄화 열처리 실험을 진행하였으며 원료 내 탄화규소 함량이 증가하는 순서로 원료명을 #1~#4(#1: Si:SiC=8:2, #2: Si:SiC=6:4, #3: Si:SiC=4:6, #4: Si:SiC=2:8, 몰비율)로 정하였다. Fig. 4는 1400, 1500°C에서 합성된 탄화규소 분말에 대한 XRD 결과를 나타낸 것으로 원료에 대한



(a)



(b)

Fig. 4. XRD patterns of SiC powders prepared at (a) 1400°C, (b) 1500°C without high-energy milling.

고에너지 밀링 단계를 거치지 않고 원료와 흑연의 단순 혼합 및 진공 열처리를 통한 합성 시 단일 상의 탄화규소가 형성되지 못한 것을 알 수 있다. 즉, 원료 내 탄화규소 비율이 큰 #3, #4 원료를 사용하여 합성된 탄화규소 분말의 경우 실리콘과 탄소의 몰 비율이 1:1인 탄화규소 이외에 탄소가 부족한 탄화규소 상이 포함되어 있음을 확인할 수 있으며 잔류 탄소가 검출되었다.

단일 상의 탄화규소 합성이 이루어지지 않은 원인을 파악하기 위해 합성된 탄화규소 내 산소 및 탄소량을 분석하였으며 이를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 산소 및 탄소량 분석 결과를 통해 알 수 있는 사실은 원료 내 탄화규소 비율이 높은 #3, #4 시료의 경우 상대적으로 탄소량이 부족하고 많은 산소량이 포함되어 있다는 것이다. 즉, 탄화규소 형성 과정에서 탄소가 부족하여 탄소가 결핍된 탄화규소가 포함되고 환원제 역할을 하여 탄화규소 내 산소량을 낮추는 탄소가 부족하니 합성된 탄화규소 내 산소량이 커지게

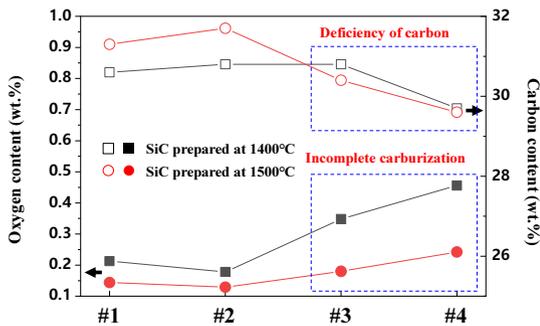


Fig. 5. Content of carbon and oxygen of SiC powders prepared at (a) 1400°C, (b) 1500°C without high-energy milling.

되는 것이다<sup>7)</sup>. 또한 Fig. 4의 XRD 결과에서 확인한 바와 같이 #3, #4 시료의 경우 잔류 탄소가 존재하는데 탄화 반응에 대한 구동력이 작아 탄화규소 합성 반응이 완료되지 않은 것으로 사료된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 원료에 잉여 탄소를 추가하고 고에너지 밀링을 통한 원료 미세화를 통한 반응 구동력을 높이는 실험을 진행하였다.

Fig. 6는 2%의 잉여 탄소(탄화규소 내 탄소의 화학당량 대비 추가되는 탄소질량비)를 추가하고 원료에 대한 고에너지 밀링을 진행한 후 원료 및 1400°C 탄화 열처리를 적용하여 합성된 탄화규소 분말에 대한 XRD 결과를 나타내고 있다. Fig. 3의 ICP 분석 결과와 더불어 XRD 결

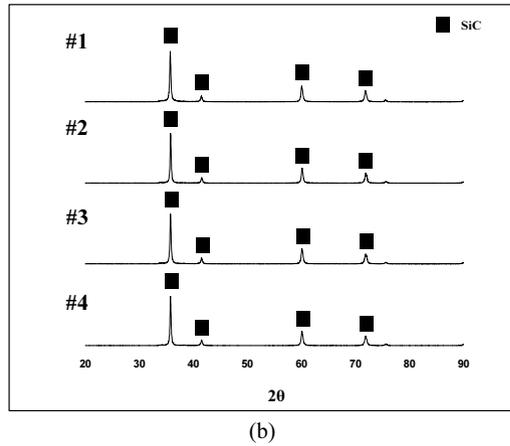
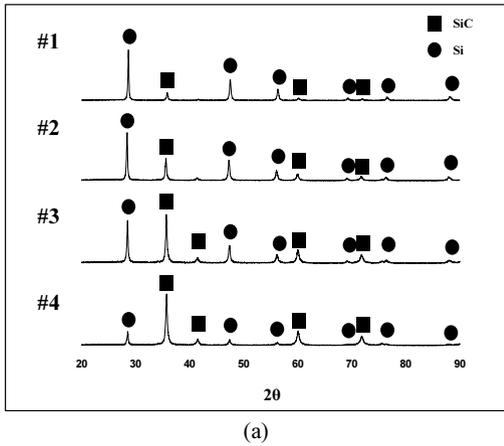


Fig. 6. XRD patterns of (a) high-energy milled Si-SiC mixtures and (b) synthesized SiC powders after heat-treatment at 1400°C.

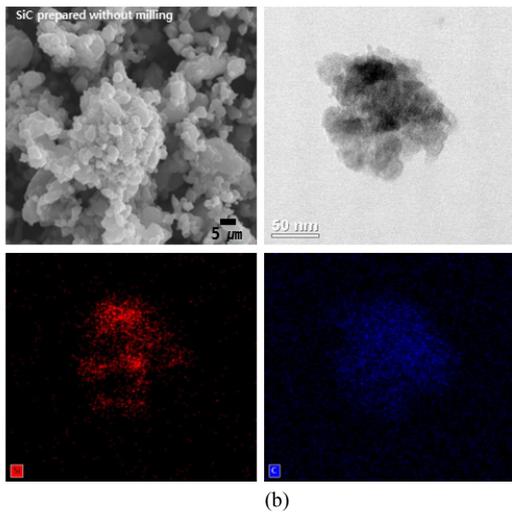
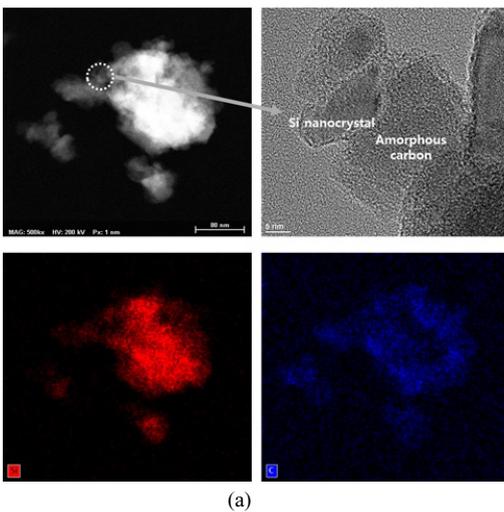


Fig. 7. TEM micrographs of (a) high-energy milled Si-SiC mixture and (b) synthesized SiC powder.

과를 통해 원료에 대한 고에너지 밀링 과정에서 발생한 오염은 없는 것을 확인하였으며 미세화된 원료에 대한 탄화 후 합성된 탄화규소 분말은 단일 상의 형태로 존재하는 것을 알 수 있었다. 고에너지 밀링 과정은 원료 미세화에 효과적인 것으로 파악되었으며 Fig. 6의 TEM 이미지에서 알 수 있듯이 원료 내 실리콘 및 탄화규소는 나노 결정립화되었고 흑연의 경우 비정질화되었다. 따라서 Fig. 6의 결과와 같이 고에너지 밀링을 통해 미세화된 원료 사용 시 단일 상의 탄화규소가 합성된 이유는 결정립 미세화에 의한 탄화 반응 구동력 향상에 있음을 알 수 있었다. 고에너지 밀링을 통해 미세화 과정을 거친 원료를 사용하여 합성된 탄화규소의 결정립 크기는 Fig. 7의 TEM 이미지에서 확인할 수 있듯이 고에너지 밀링 과정 없이 합성된 탄화규소와 비교하여 50nm 미만으로 매우 미세하였고 이러한 나노 결정립 탄화규소 분말은 이후 소결에 의한 벌크화 진행 시 소결 구동력이 커 고밀도 탄화규소 소결체 제조에 유리할 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통해 실리콘 기반 가공 과정 중 발생하는 슬러지에 대한 탄화규소 분말화 공정을 수립할 수 있었으며 수립된 공정을 통해 슬러지에 포함된 실리콘뿐 아니라 탄화규소 성분도 재활용이 가능한 것을 확인하였다. 실리콘 슬러지에 포함된 상들은 실리콘, 탄화규소, 철이었으며 철 성분의 경우 산 세정을 통해 제거할 수 있었고 산 세정 후 실리콘, 탄화규소 혼합체에 대한 탄화 반응을 통해 탄화규소를 합성할 수 있었다. 슬러지 내 실리콘 및 탄화규소 비율은 다양하였으며 탄화규소 비율이 높아질수록 탄화규소 합성 과정에서 탄소 부족으로 인한 탄소 결핍 상이 형성되는 것을 확인하였다. 탄소 부족 탄화규소 및 잔류 탄소 제거는 원료에 대한 잉여 탄소 추가 및 원료 미세화에 의한 반응 구동력 증대를 통해 가능하였고 결과적으로 단일 상의 탄화규소 분말을 합성할 수 있었다. 고에너지

밀링에 의한 미세화로 원료 내 실리콘, 탄화규소는 나노 결정립화되었고 흑연의 경우 비정질화되어 반응 구동력이 증대가 결정립 크기 감소 때문으로 사료되었고 합성된 탄화규소 분말 내 결정립 크기는 50nm 미만의 매우 미세한 것을 확인하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원(20217510100020)에 의하여 연구되었음

#### References

1. Mirae Asset, 2006 : Silicone Industry.
2. Marketsandmarkets, 2019 : Silicone Market.
3. Korea Institute of Geoscience & Mineral resources, 2016 : Development of advanced process for silicon recovery from silicon sludge and application to valuable materials.
4. Korea Technology Finance Corporation, 2008 : Recycling of slurry formed during production of semiconductor wafer.
5. Park H. K., Go B. H., Park K. Y., et al., 2013 : Removal of Fe, Si from Silicon Carbide Sludge Generated in the Silicon Wafer Cutting Process, Resources Recycling, 22, pp.22-28.
6. Camden R. H. and Robert L. S., 1988 : RIR - Measurement and Use in Quantitative XRD, Powder Diffraction, 3, pp.74-77.
7. Philip J. G., 1997 : Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, pp.115-129.

#### 권 한 중

- 서울대학교 재료공학부 박사
- 현재 전북대학교 신소재공학부 부교수
- 당 학회지 제30권 2호 참조

#### 김 민 희

- 현재 전북대학교 신소재공학부 학부연구원

#### 윤 지 환

- 현재 전북대학교 신소재공학부 학부연구원