

## 반도체 제조공정의 폐슬러지를 이용한 인의 흡착제거에 관한 연구

강 전 택<sup>1</sup>, 정 기 호<sup>1</sup>, 신 학 기<sup>2</sup>

한국신발피혁연구소, <sup>1</sup>부산대학교 화학과,

<sup>2</sup>경남정보대학 공업화학과

### 1. 서론

과학기술의 발달과 더불어 첨단산업의 꽃이라 불리고 있는 반도체 산업은 국가경쟁력면에서 중추적인 역할을 하고 있다. 오늘날 이 산업은 규모와 기술면에서 성장을 거듭하고 있으며 현재 국내 반도체 기술은 256M SD램을 생산할 수 있는 상당한 수준에까지 도달해 있다.

한편 반도체 재료로 사용되는 silicon wafer는 단결정 실리콘을 기재로 여러 가지 공정을 거쳐서 생산된다. wafer 위의 박막에 photo 공정에서 형성한 pattern대로 필요한 부분만 남기고 필요없는 부분의 박막을 화학적 또는 물리적 반응으로 제거하는 습식 etching 공정에서는 유기 및 무기산을 사용한다. 이러한 공정 중에서 특히 nitride 및 metal(Al) film 제거공정에 사용한 인산 및 질산 폐액은 수산화칼슘으로 중화하여 슬러지 상태로 처리한다.

본 연구에서는 자원절약, 폐기물의 감량화 및 재활용 등 환경보호 측면에서 반도체 제조공정에서 발생하는 폐슬러지를 최적 조건에서 기본 조성이  $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ 인 육방정계의 Hydroxyapatite(이하 HAp로 표기함)를 합성하고, 부영양화의 원인이 되는 인에 대한 HAp의 흡착제거 능력을 연구하여 도시 하·폐수 정화에 응용하고자 한다.

### 2. 재료 및 실험방법

본 연구에서는 반도체 제조시의 etching 공정에서 발생한 폐산을 수산화칼슘으로 중화(pH=7.2)시킨 합수율이 30%인 슬러지를 흡착제로 사용하였다. 이 슬러지를 120℃의 건조기에서 1차 건조한 후 900℃의 전기로에서 30분 동안 소결하여 습식 불밀로 평균 입도가 4  $\mu\text{m}$ 가 되도록 분쇄하여 사용하였다.

음이온 표준물질은 1000 ppm 저장용액(MERCK)을 10 ppm으로 희석하여 사용하였으며 pH 조절을 위하여 1N-NaOH, 0.5N-HCl 및 pH meter(ORION, 520A)를 사용하였다.

시료는 10 ppm의 음이온 표준물질 100 ml에 일정량의 HAp를 넣고 진탕기(200 회/min)에서 10분 간격으로 40분 동안 흡착시켰으며 일정 시간 간격으로 채취한 시료는 0.5  $\mu\text{m}$  여과지로 여과 후 ICP 및 Ion chromatograph(DIONEX.DX-100)로써 잔류 농도를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

폐슬러지를 이용한 HAp의 합성에서 결정화 최적 온도는 900℃ 이상으로 소결 후 4  $\mu\text{m}$ 로 분쇄한 HAp에 대하여 진탕시간, 시료량, pH 변화에 따라 흡착량을 비교 분석하였다.

첫째, 진탕 시간에 따른 음이온 흡착량 비교(Table 1 참조)에서 0.2 g의 HAp를 첨가한 경우 0.4~0.8 g의 HAp를 첨가한 시료보다 10~20분 사이에서 가장 흡착량의 폭이 크며 시료량이 증

가할수록 진탕 시간에 따른 흡착률의 폭이 감소되었다.

둘째, 시료량이 증가할수록 흡착률은 증가하며 0.8 g의 HAp를 첨가하여 10 분 진탕한 경우 96.5%의 흡착률을 나타내었으며 30분 경과 후에는 99.0%의 높은 흡착률을 나타내었다.

마지막으로, pH변화에 따른 흡착률 비교(Table 2 참조)에서 0.4 g의 HAp를 첨가하여 pH 7.3에서 10분 진탕한 경우 84.2%의 흡착률을 보였으나 pH 10.4에서는 흡착률이 59.3%로 감소되었으며 pH가 증가할수록 흡착률은 감소되었다.

Fig. 1, 2는 HAp에 흡착 전의 10 ppm 음이온 표준물질과 0.4 g의 HAp를 10 ppm의 음이온 표준물질 100 ml에 40분 동안 흡착시킨 후 잔류 음이온의 이온 chromatogram을 각각 나타낸 것이다.

Table 1. Residual concentrations of phosphate ion as a function of shaking times and the amount of HAp.

Initial amount of HAp(g)	Shaking time(min)	Residual concentrations of phosphate(ppm)*	Adsorbed ratio(%)
0.20	10	4.61	53.9
	20	3.49	65.1
	30	2.81	71.9
	40	2.26	77.4
0.40	10	1.58	84.2
	20	0.99	90.2
	30	0.75	92.5
	40	0.70	93.0
0.60	10	0.73	92.7
	20	0.43	95.8
	30	0.38	96.2
	40	0.24	97.6
0.80	10	0.35	96.5
	20	0.21	97.9
	30	0.10	99.0
	40	0.09	99.1

\* Initial concentration of phosphate was 10.0 ppm

Table 2. Residual concentrations of phosphate ion as a function of shaking times and pH changes for 0.4 g of HAp

pH of solution	Shaking time(min)	Residual concentrations of phosphate(ppm)	Adsorbed ratio(%)
7.3	10	1.58	84.2
	20	0.99	90.2
	30	0.75	92.5
	40	0.70	93.0
9.4	10	3.41	66.0
	20	2.47	75.3
	30	1.94	80.6
	40	1.49	85.1
10.4	10	4.07	59.3
	20	4.06	59.4
	30	3.61	64.0
	40	3.20	68.0

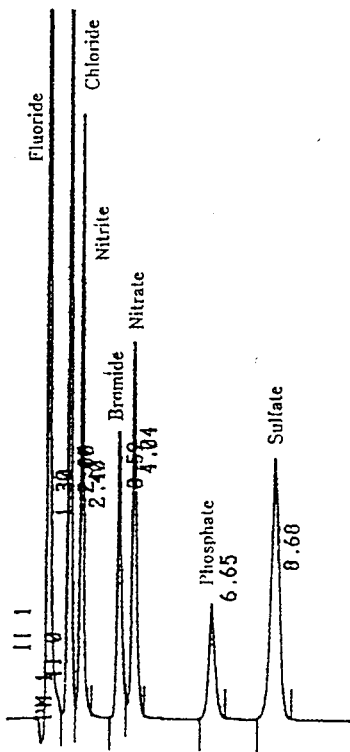


Fig 1 IC chromatogram of anion standards before adsorption on HAp

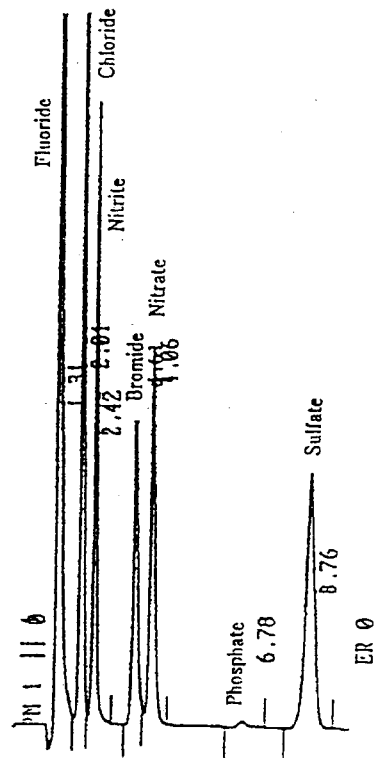


Fig 2 IC chromatogram of anion standards after adsorption for 40min on HAp

#### 4. 요약

HAp에 의한 음이온 흡착실험 결과 phosphate 이온만 선택적으로 제거되었다. 시료량 및 진탕 시간이 증가할수록 흡착률은 증가하였으며, pH가 증가할수록 흡착률은 감소하는 것으로 나타났다. 10 ppm의 음이온 표준물질 100 ml에 0.8 g의 HAp를 첨가하여 30분 진탕 후의 phosphate 이온은 99.0%의 높은 흡착률을 나타내었다.

#### 참고문헌

W John Williams, 1979, Handbook of Anion Determination.

오영제, 정형진, 장갑용, 1995, 수산화 아파타이트의 물성 및 제조, 요업기술, 10(5), 428-436.

金澤 孝文, 梅垣 高士, 山下 仁大, 1990, CERAMICS, 25(8), 724-725.

Willmann. G., 1993, 수산화 아파타이트 세라믹스의 재료 특성, INTERCERAM, 42(2), 206-208.

T. Suzuki and M. Miyake, 1992, CERAMICS, 27(5), 406-410.