

廢 半 導 體 슬러리 및 廢 망간전지 흑연봉으로부터 炭化硅素 合成

*孫龍雲 · 鄭仁和 · 孫廷秀 · 金炳圭

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

Synthesis of SiC from the Wire Cutting Slurry of Silicon Wafer and Graphite Rod of Spent Zinc-Carbon Battery

*Yong-Un Sohn, In-Wha Chung, Jeong-Soo Sohn and Byoung-Gyu Kim

Minerals utilization & materials division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, 30, Gajeong-dong, Yuseong-Gu Daejeon, Korea, 305-350

요 약

본 연구의 목적은 실리콘웨이퍼의 절단공정에서 발생한 폐슬러리와 폐망간전지에서 발생하는 흑연봉을 각각 규소 및 탄소의 출발물질로 사용하여 가스터빈 부품, 열교환기 등에 사용되는 탄화규소(SiC)를 합성하는 연구를 수행하였다.

실리콘웨이퍼의 절단공정에서 발생하는 폐슬러리로부터 비중차이에 의한 선별과 자력선별 등에 의해 정제된 규소와 탄화규소를 얻을 수 있었으며, 폐망간전지를 해체하여 얻은 탄소봉으로부터 수세와 분쇄를 통하여 탄소분말을 얻을 수 있었다. 탄화규소의 합성은 규소와 당량비의 탄소분말을 혼합하여 1600°C 이상의 온도에서 아르곤 분위기와 진공분위기 하에서 2시간 유지시켰을 때 이루어졌으며, 이때 합성된 탄화규소의 순도는 99% 이상이었다.

주제어 : 탄화규소, 고온합성, 폐 망간전지 흑연봉, 물리적인 선별

Abstract

The synthesis of SiC used for the parts of the gas turbine and the heat exchanger, was carried out. In this study, wire cutting slurry of silicon wafer and the graphite rod of spent zinc-carbon battery were applied to the starting materials for the synthesis. The powders of Si or Si+SiC were obtained from the waste material by filtration, gravity separation and magnetic separation. Graphite powder was produced by dismantling, grinding and gravity separation from spent zinc-carbon battery. The synthesis of SiC could be completed from the mixture powders of Si and C or Si+SiC and C at the condition of equivalent ratio of Si and C, atmosphere of Ar or vacuum, temperature of above 1600°C and 2 hours reactions. The purity of synthesized Si-C was above 99%.

Key words : silicon carbide, high temperature synthesis, graphite rod, physical separation

1. 서 론

탄화규소는 열적 및 화학적으로 매우 안정하며, 공유 결합성이 강한 물질로 알려져 있다. 미국의 Acheson에 의해 규사로부터 탄소환원에 의하여 탄화규소가 합성된 이래 규소탄화법, 실란의 열분해법, SHS법 등을 사용하여 합성시키며, 고온, 고강도, 고경도, 높은 열 전도도,

전기적 반도체성, 산화 저항성, 내마멸성, Creep저항 등의 우수한 특성이 있어서 산업분야에 널리 이용되고 있다. 탄화규소의 용도를 살펴보면 가스터빈 부품, 기계적인 실링(sealing)류, 노즐(nozzle)류, 열교환기, 고열전도성 기판, 열전대 튜브 등에 사용되고 있다. 또한 SiC는 산이나 알칼리 수용액에 거의 침식이 없고, 대기 중에서 가열하면 산화층이 형성되나, 표면에 형성된 산화층은 산소확산이 억제되어서 산화속도는 매우 느리다¹⁻⁴⁾. 또한 SiC의 미립자 합성은 문헌조사에 의하면 기상반응법

* 2003년 1월 3일 접수, 2003년 4월 10일 수리

* E-mail: syu@kigam.re.kr

과 실란의 열분해법 등이 알려져 있다⁵⁻¹⁰⁾.

한편 Si와 C의 직접반응에 의하여 탄화규소를 합성하는 방법은 이들의 두 성분이 불순물이 적은 출발물질들로부터 합성하는 경우에는 많은 이점이 있으나, 출발원료가 고가인 점이 단점으로 지적되고 있다. 그럼에도 불구하고 고순도의 탄화규소를 얻기 위하여 H.C. Starck Berlin 및 CERAC 등에서는 고온합성법을 사용하여 탄화규소를 합성하고 있다¹¹⁻¹²⁾. 이러한 고온합성법에서는 출발원료인 Si 및 C를 저가의 원료로부터 얻을 수 있으면 SiC의 합성에 경제적인 이점이 있다. 규소의 저가원료로는 실리콘웨이퍼 절단공정에서 발생하는 슬러리를 들 수 있는데 유용성 오일, 동, 철 등의 불순물을 일부 포함하고 있는 Si와 SiC로 이루어져 있으며, 현재는 폐기물처리업자에게 위탁하여 처리하고 있는 실정이다. 또한 탄소의 원료로는 폐망간전지에서 발생하는 흑연봉을 들 수 있는데 망간전지는 연간 약 9000톤이 사용되고 있으며, 망간전지 내에는 약 7.7 wt%의 흑연봉이 포함되어 있어 이를 회수하여 흑연봉 만을 회수할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 실리콘웨이퍼의 절단공정에서 발생하는 폐슬러리로 부터 정제한 시료인 Si 또는 Si+SiC 혼합원료와 폐망간전지 전극봉으로부터 회수되는 탄소분말 등 저가의 재활용 산물을 출발물질로 사용하여 고온합성법에 의한 탄화규소 합성 연구를 수행하였으며 이때 생성된 탄화규소의 물성을 조사하였으며 또한 생성된 탄화규소의 순도를 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

실리콘웨이퍼(Silicon wafer)를 제조하는 공정은 봉상의 단결정 실리콘을 동선으로 절단하는 절단공정과 절단된 실리콘웨이퍼를 연마하는 연마공정으로 이루어져 있다. 연마공정에서는 연마제로 사용하는 알루미나 등이 포함된 슬러리가 발생되기도 하지만 본 연구에서는 실리콘의 절단공정에서 배출되는 슬러리 만을 따로 구분하여 시료로 사용하였다. 실리콘웨이퍼(Silicon wafer)의 절단공정에서 발생하는 Si와 SiC는 고체농도가 약 30%인 슬러리 상태로 배출된다. 이와 같이 실리콘웨이퍼 제조공정에서 배출되는 슬러리는 Si, SiC 외에 유용성 오일, 동(비중: 8.96 g/cm³), 철(비중: 7.9 g/cm³) 분말 등이 0~12 μm 입자크기로 혼합되어 있다. 실험원료인 Si 및 SiC는 슬러리로 부터 유용성의 오일을 여과하

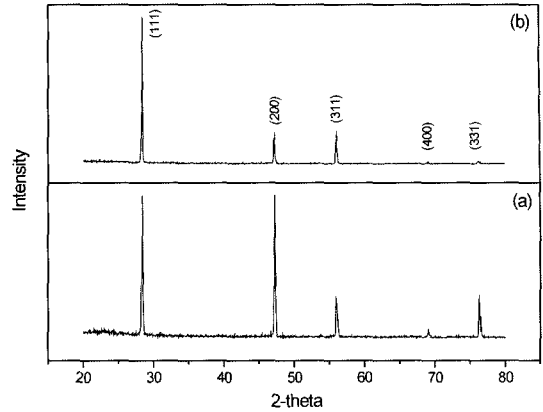


Fig. 1. Comparison of X-ray diffraction patterns between purified Si powder(a) and standard Si powder produced by CERAC(b).

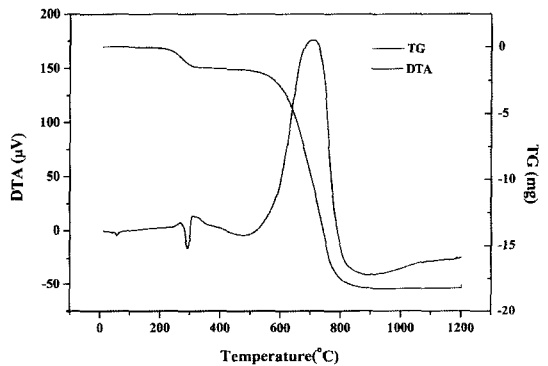


Fig. 2. TG & DTA curves for the graphite powder.

여 분리한 다음, 동 및 철분을 비중선별과 자력선별(500 gauss)을 사용하여 제거시켰다. 이와같은 공정을 거쳐 얻어진 Si와 SiC를 염산(0.1 N)으로 산세하면 정제된 Si와 Si, SiC 혼합산물을 얻을 수 있다.

Fig. 1은 Si+SiC의 혼합분말로부터 중액선별법으로 Si 분말만을 분리한 산물의 X-선 회절분석 결과이다. Si의 비중은 2.33 g/cm³이고 SiC의 비중은 3.23 g/cm³이므로 비중이 2.8 g/cm³인 Bromoform을 사용하여 중액선별하면 Si 분말만을 분리할 수 있었다. Fig. 1(a)는 물리적 선별을 통하여 얻은 Si분말 시료의 X-선 회절분석 결과이며, Fig. 1(b)는 CERAC(USA)사의 Si분말 제품에 대한 X-선 회절분석을 대비한 결과이다. 그림에서 살펴보면 규소분말은 모두 입방정계의 결정구조이나, 결정면인 (111), (200), (311), (331), (400)의 X-선 회절강도에서 서로 차이가 있음을 알 수 있다. 이러한 이유는 실리콘웨이퍼의 절단공정에서 실리콘 단결정이 다양한 결정면

들로 절단되어 Si분말이 생성되기 때문으로 생각되며, 이 시료에 대한 격자상수를 측정하여보면 $a=5.43\text{\AA}$ 이었고, JCPDS card No. 27-1402(입방정계)와 잘 일치됨을 알 수 있다.

흑연봉은 폐망간전지로부터 회수할 수 있는데 본 실험에 사용한 전극봉은 크기가 $8\text{ mm}\phi\times 85\text{ mmL}$ 이고, 무게는 7.3 g 정도이며, 분쇄 후에 수세하면 C의 함유량은 92.8% 정도가 함유된 비교적 순수한 탄소분말이 되며, 대기 중에서 $550\sim 800^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 연소됨을 알 수 있다.(Fig. 2 및 Fig. 3 참조). Fig. 2의 DTA

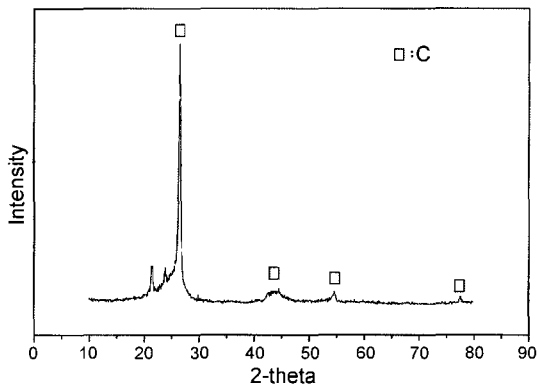


Fig. 3. X-ray diffraction pattern for the graphite powder.

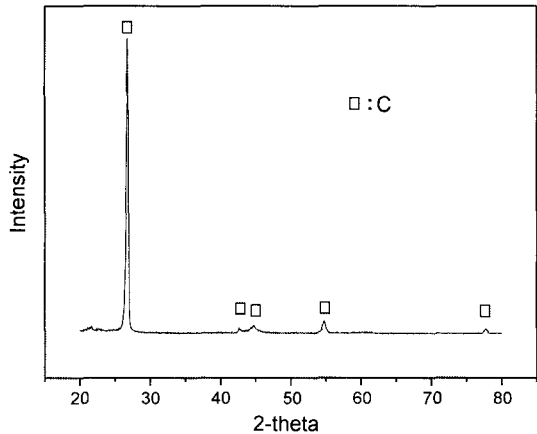


Fig. 4. X-ray diffraction pattern for the graphite powder purified by gravity separation process.

및 TG의 분석결과($200\sim 400^\circ\text{C}$)와 Fig. 3의 XRD분석결과($2\theta=20\sim 60^\circ$)에서 보는 바와 같이 흑연봉의 성형에 사용된 알루미늄 실리케이트와 같은 불순물은 분쇄 후 비중선별법으로 제거가 가능하였으며 정제된 탄소분말의 품위는 약 99% 정도로 나타났다. Fig. 4는 비중선별로 성형제를 제거시킨 탄소분말의 X-선 회절분석 결과로서 정제한 탄소분말은 결정질의 흑연과 동일한 X-선 회절양상을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Table 1은 실리콘웨이퍼 슬러리와 폐전지 흑연봉으로부터 정제과정을 거쳐 회수된 규소분말과 탄소 분말의 화학조성을 나타낸 것이다. 표에서 보는 바와 같이 99% 이상의 순도를 갖는 규소분말과 탄소분말을 얻을 수 있었다.

2.2. 실험방법

실리콘웨이퍼 슬러리와 폐전지 흑연봉을 원료로 하여 탄화규소를 합성하는 과정을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 정제한 Si분말에 당량비 만큼의 탄소분말을 혼합한 후, 금형에서 성형($\approx 1\text{ tcm}^{-2}$) 하였다. 성형한 시료를 $1550\sim 1650^\circ\text{C}$ 에서 고온합성법으로 반응시켰으며, 이때의 분위기는 아르곤, 진공 및 질소 등으로 변화시키면서 실험을 행하였다. SiC 합성 시 승온속도를

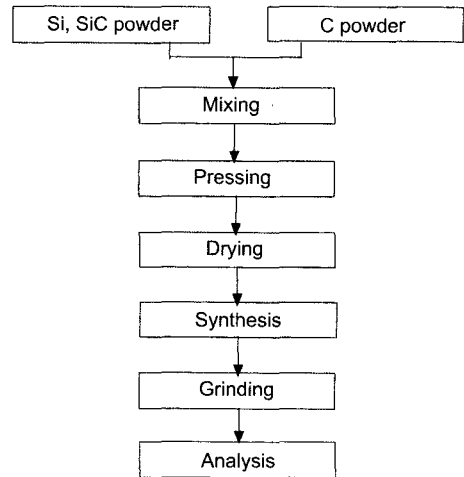


Fig. 5. Schematic diagram for the experimental procedure.

Table 1. Chemical composition of samples.

Composition(%)	C	Si	Al	Ca	Fe	Mn(g/t)	Mg(g/t).
slurry	-	99.5	0.18	0.024	0.28	86	13
graphite	99.7	-	0.1	0.01	0.1	-	-

10°Cmin⁻¹ 로 하고, 합성온도에서 2시간 동안 반응시킨 후 생성된 탄화규소를 파, 분쇄하여 X-선 회절 및 SEM 분석 등으로 물성을 조사하였다. 이때 X-선 회절분석의 조건은 CuKα를 타겟으로 사용하여 30 kV, 40 mA의 동일 조건하에서 측정하였다. 한편 시편의 열분석은 승온 속도 10°Cmin⁻¹의 조건에서 대기압 하에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 6은 Si분말 및 당량비의 탄소분말을 혼합시켜 성형한 후에 흑연 도가니에 장입하고 10°Cmin⁻¹으로 1550~1650°C까지 승온시키고 각각의 온도에서 아르곤분위기로 2시간 유지한 다음 냉각시켜 얻어진 탄화규소의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에 의하면 1550°C이하에서는 Si와 SiC가 모두 관찰되므로 반응이 완전히 진행되지 않았음을 알 수 있으며, 1600~1650°C의 온도범위에서 합성된 SiC의 X-선 회절분석에서는 Si의 피크(peak)가 관찰되지 않아 SiC로 모두 반응하였음을 알 수 있었다. 또한 이렇게 합성된 SiC는 1600~1650°C 온도범위에서 입방정계의 결정구조를 갖는 β-SiC 상으로 생성됨을 알 수 있었다. 이 β-SiC상은 1400~1800°C의 온도범위에서 안정하다고 하며, α-SiC상(육방정계)은 2000°C 이상에서 합성된다고 알려져 있다. 이상의 X-선 회절분석 결과로부터 1600~1650°C에서 생성된 탄화규소는 JCPDS card No. 1-1119(입방정계, a=4.359Å)의 탄화규소와 같은 물성을 갖는 것임을 알 수 있다. 한편 1500~1550°C 온도범위에서는 반응시간을 장시간(2~6시간)동안 가열하여도 반응산물의 X-선 회절분석에서 Si 피크가 잔류된 점으로 보아 반응온도가 충분

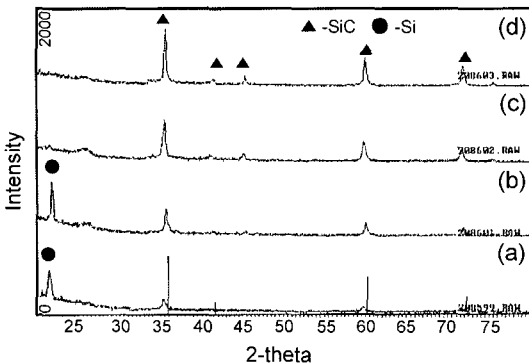


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for the SiC powder synthesized at various temperatures for 120 minutes from the mixture powder of Si and C ; (a) 1500°C, (b) 1550°C, (c) 1600°C, and (d) 1650°C.

하지 못함을 알 수 있었다.

Fig. 7은 Si분말과 탄소분말을 1600°C에서 2시간 반응시킬 때 합성 분위기를 진공(10⁻⁶mbar), 아르곤 및 질소 등으로 변화시켰을 때 생성된 탄화규소의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 진공 및 아르곤 분위기에서는 SiC가 합성되나, 질소의 분위기 하에서 SiC 외에 불순물로 Si₃N₄가 합성됨을 알 수 있었다. 질소분위기 하에서 SiC 외에 Si₃N₄가 함유된 이유는 Si가 질소와의 상호반응에 의하여 질화물로 형성되기 때문으로 추정된다.

Fig. 8(a)는 반응온도가 1600°C에서 2시간동안 진공분위기하에서 Si분말에 대한 C분말의 당량비를 0.8, 1.0 및 1.2 변화시켜 X-선 회절분석을 한 결과이다. 그림에

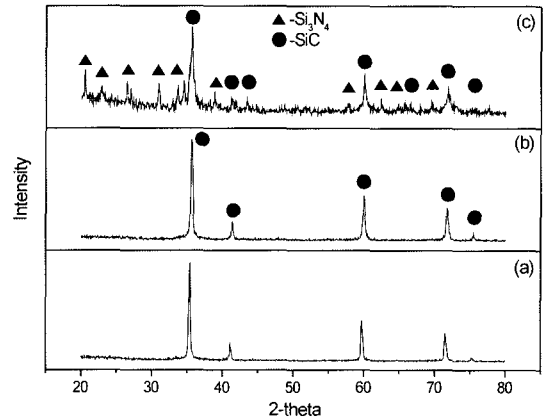


Fig. 7. X-ray diffraction patterns for the SiC powder at 1600°C (120 min) under the various atmospheres ; (a) Ar, (b) Vacuum(10⁻⁶mbar), and (c) N₂.

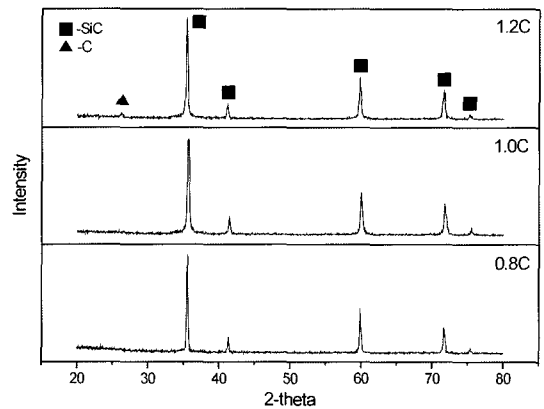


Fig. 8(a). X-ray diffraction patterns for various stoichiometric ratio of SiC powder at 1600°C for 120 minutes under vacuum ; (a) 0.8(Si : C), (b) 1.0, and (c) 1.2.

의하면 당량비 보다 적을 경우에는 미 반응물로서 미량의 Si가 남아 있으며, 당량비 보다 많을 경우에는 미 반응물로서 C가 존재함을 알 수 있다. 이런 경향은 아르곤분위기 하에서 실험한 결과에서도 관찰 할 수 있었다(Fig. 8(b)). C의 분말이 SiC 형성에 충분하지 못할 경우에는 Si(1410°C; 융점)는 용융된 금속이 미 반응물로서 재 응고되는 현상이 나타나며, 당량보다 과량의 탄소분이 함유 될 때에는 진공 또는 아르곤 분위기 하에

서는 탄소분의 휘발이 완전하게 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 상기한 규소탄화법의 실험결과로부터 Si 분말에 대한 당량 만큼의 탄소분말이 요구됨을 알 수 있다.

Fig. 9 및 10은 증액선편을 하지 않은 상태의 Si 및 SiC의 혼합분말로부터 당량의 탄소분말을 가하여 반응 온도가 1600°C에서 2시간동안 아르곤분위기 하에서 실험한 후 얻어진 탄화규소의 X-선 회절 및 SEM 결과를 나타낸 것이다. X-선 회절분석 결과를 살펴보면 α-SiC 및 β-SiC가 혼합된 결정형태가 형성된 것을 볼 수 있는데, 이는 실리콘웨이퍼의 절단공정에서 주로 α-SiC가 혼입되었기 때문으로 추정된다. 또한 JCPDS card No. 22-1319(a=3.073Å, c=52.78Å, c/a=17.18, 육방정계) 및 No. 22-1316(a=3.073Å, c=82.74Å, c/a=26.99, 육방정계)등과 잘 일치된다. 그리고 SEM사진을 보면 α-SiC 및 β-SiC는 모두 비교적 결정형태가 잘 발달되어 있음을 알 수 있다.

Table 2는 Si+C 또는 Si+SiC로 출발물질을 달리하여 얻은 탄화규소의 화학조성을 나타낸 것이다. 표에서와 같이 두 시료 모두 SiC의 순도가 99% 이상의 SiC를 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 그러므로 고가의 Si 및 C를 출발물질로 사용하는 대신 폐슬러지 및 폐망간

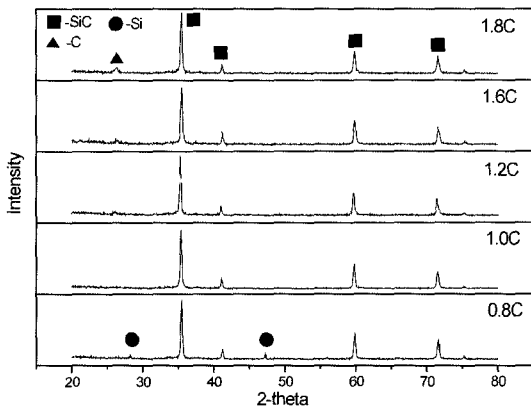


Fig. 8(b). X-ray diffraction patterns for various stoichiometric ratio of SiC powder at 1600°C for 120 minutes under Ar ; (a) 0.8(Si : C), (b) 1.0, (c) 1.2, (d) 1.6, and (e) 1.8.

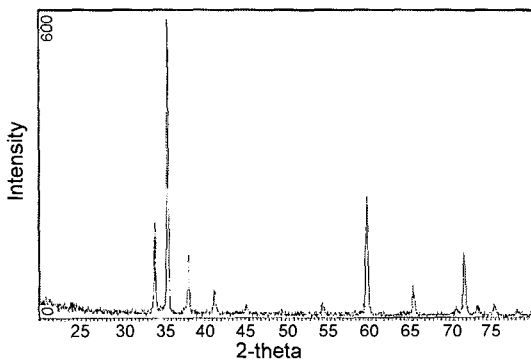


Fig. 9. X-ray diffraction pattern for the SiC powder synthesized at 1600°C for 120 minutes from the mixture material of SiC+Si and C.



Fig. 10. SEM photograph for the SiC powder synthesized at 1600°C for 120 minutes material of SiC+Si and C.

Table 2. Chemical composition of the SiC powder.

Raw materials	Al(%)	Ca(%)	Fe(%)	K	Mg	Mn	Na	Ti	SiC
Si	0.041	0.031	0.11	49	14	<1	<1	195	99.7
Si+SiC	0.045	0.015	0.11	76	17	<1	<1	169	99.7

전지 흑연봉 등 폐기물을 출발물질로 탄화규소를 합성한 결과 순도 99% 이상의 SiC를 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 실리콘웨이퍼의 절단공정에서 발생하는 폐슬러리 및 폐망간전지 흑연봉으로부터 고온합성법으로 탄화규소의 합성 실험을 한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 실리콘웨이퍼의 절단공정에서 배출되는 폐슬러리는 Si, SiC, 유용성 오일, 동, 철 분말들이 0~12 μm 입자 형태로 광택농도가 약 30%의 슬러리 상태로 배출되며, 먼저 여과에 의하여 유용성 오일을 분리 후에 비중선별, 자력선별 및 중액선별 등으로 불순물을 제거하여 순수한 규소 또는 규소와 탄화규소의 혼합물을 용이하게 얻을 수 있었다. 그리고 폐 흑연분말은 폐망간전지 전극봉을 파쇄하고 수세와 비중선별을 거쳐 순수한 결정질의 탄소분말을 얻을 수 있었다. 이렇게 정제된 Si, SiC 및 탄소분말의 순도는 99%이상이었다.

2. 고온합성법에 의한 탄화규소는 규소와 당량비의 탄소분말을 혼합하여 1600°C 이상의 온도범위에서 2시간 동안 아르곤 또는 진공분위기로 유지시켰을 때 얻을 수 있었다.

3. 정제된 규소분말과 탄소분말을 출발원료로 한 경우에는 탄화규소의 결정구조가 입방정계인 β-SiC가 형성되며, 규소 및 탄화규소로 출발원료로 할 때에는 생성된 탄화규소 내에 α-SiC와 β-SiC가 혼합되어 있음을 알 수 있었다.

4. 고가의 Si 및 C를 출발물질로 사용하는 대신 폐슬러리 및 폐망간전지 흑연봉 등 폐기물을 출발물질로 탄화규소를 합성한 결과 순도 99% 이상의 탄화규소 제조가 가능함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 산자부 에너지 관리공단의 연구비 지원 및 2001년도 21세기프론티어사업인 산업폐기물재활용기술개발 사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Setiowati, U., and Kimura, S., Am, J., 1997: Ceram. Soc., **80**(3), 757.
2. Nayak, B. B., *et al.*, 1996: J. Am. Ceram. Soc., **79**(5), 1197.
3. Jeong, J. C., and Shin, B. M., 2001: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **31**(6), 684.
4. Kim, D. K., *et al.*, 1994: J. Kor. Ceram. Soc., **31**(11), 1283.
5. US Patent, No. USP198704676966 (1987).
6. US Patent, No. USP199905968653 (1999).
7. US Patent, No. USP2002086436186 (2002).
8. US Patent, No. USP2002066403155 (2002).
9. US Patent, No. USP199905863325 (1999).
10. US Patent, No. USP199705656563 (1997).
11. 宗宮重行 외, 1987: 탄화규소세라믹, Uchida Rokakuho刊, 237-250.
12. 河部 修實 외, (平成4년): 炭化硅素와窒化硅素 및 세라믹스纖維強化, TiC刊, 35-47.

孫 龍 雲



- 전남대학교 공학사
- 연세대학교 공학석사
- 프랑스 INSA 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원

鄭 仁 和



- 서울대학교 공학사
- 충남대학교 공학석사
- 프랑스 USTL 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원

孫 廷 秀

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 본학회지 제12권1호 참조

金 炳 圭

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 본학회지 제8권5호 참조