

Silicon wafer 에칭공정시 發生되는 廢에칭액 으로부터 醋酸, 窒酸 및 弗酸의 分離 · 回收에 관한 研究[†]

金俊永 · 李香淑 · 慎昶焄 · 金柱燁 · 金賢相 · 安在禹*

大一開發株式會社 附設技術研究所, *大眞大學教 新素材工學科

A study on the Separation of Acetic Acid, Nitric Acid and Hydrofluoric Acid from Waste Etching Solution of Si Wafer Manufacturing Process[†]

Jun-Young Kim, Hyang-Sook Lee, Chang-Hoon Shin, Ju-Yup Kim,
Hyun-Sang kim and Jae-Woo Ahn*

Daeil Development R&D center

*Department of Advanced Materials Sci. & Eng. Daejin University

요 약

실리콘 웨이퍼 제조공정 중 발생하는 초산, 질산 및 불산을 함유한 3성분계 폐혼산으로부터 개별산으로 분리하여 재활용할 목적으로 용매추출법을 적용하였다. 각 산의 분리를 위해 사용한 추출제로는 초산의 경우는 EHA(2-Ethylhexlcohol)를 사용하였고, 질산과 불산의 경우에는 TBP(Tri-butlyphosphate)를 사용하여 각 산의 분리과정에 대한 공정설계를 위한 기초 data를 얻고자 하였다. 3성분계 폐혼산에서 초산을 추출·분리하고 이후 추출여액 중 질산 및 불산을 순차적으로 추출·분리 할 수 있는 연속공정개발을 위하여 기초 실험 자료와 McCabe-Thiele해석을 통해 최적 투입유량비(O/A), 소요단수(Stage) 등을 결정하였다. 분석 결과 혼산으로부터 초산의 회수율은 90%이상 이었으며 초산 추출여액에서 질산의 회수율은 90%, 최종 추출잔류액에서 불산의 회수율은 67%이상 이었다.

주제어 : 용매추출, 초산, 불산, 질산, 산 회수, EHA(2-Ethylhexlcohol), TBP(Tri-butly phosphate)

Abstract

Recovery of acids from the waste etching solution of containing acetic, nitric and hydrofluoric acid discharged from silicon wafer manufacturing process has been attempted by using solvent extraction method. EHA(2-Ethylhexlcohol) for acetic acid and TBP(Tri-butly Phosphate) for nitric and hydrofluoric acid as a extraction agent was used to the experiment to obtain the process design data in separation procedure. From the experimental data and McCabe-Thiele diagram analysis, we obtained the optimum conditions of phase ratio(O/A) and stages to separate each acid sequently from the mixed acids. The recovery yield was obtained above 90% for acetic acid from the acid mixtures, 90% for nitric acid from acetic acid extraction raffinate and then above 67% for hydrofluoric acid from final extraction raffinate.

Key words : solvent extraction, acetic acid, nitric acid, hdrofluoric acid, acid recovery, EHA, TBP

1. 서 론

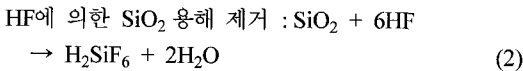
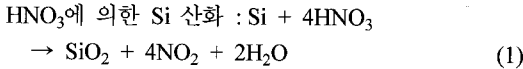
종래의 중화학공업 분야에서 공정 중 발생하는 폐기물의 경우 그 조성이 비교적 단순한 성분으로 구성되어

있으나 반도체 등 첨단산업의 제조 공정 중 발생하는 폐기물은 독성이 강하고 다량 배출되고 있다는 특징이 있다. 이러한 폐기물 중에서 폐산의 경우 기존에는 황산과 염산 등이 많았으나, 첨단산업에서 배출되는 폐산에는 불산과 같은 독성이 강한 산이나 질산, 인산 및 초산과 같은 산을 혼합하여 사용하는 경우가 많다. 이

[†] 2006년 10월 16일 접수, 2007년 1월 25일 수리

*E-mail: jwahn@daejin.ac.kr

러한 산은 대부분의 경우 소재 금속에 부착되어 있는 스케일이나 녹을 제거하는 산세(pickling)공정에서 사용된다. 반도체 제조공정에 있어서도 실리콘 웨이퍼 제조시 화학에칭이라고 불리는 산세 공정이 있다. 이러한 화학에칭액으로는 초산 및 질산 그리고 불산이 함유된 3 성분계 혼합산을 사용하고 있으며 화학에칭 과정은 식 (1) 및 (2)와 같다.



상기 반응에 의해 웨이퍼를 에칭액(산)으로 반복적으로 에칭할 경우, 에칭액중의 용해금속의 농도가 높게 되어 세정효과는 점차 감소하게 되면 더 이상 사용할 수 없게 되어 폐기해야 한다. 이러한 폐산용액에는 불산, 질산 등의 성분이 함유되어 있기 때문에 과거 중화처리법으로는 가용성 질산염 등에 의한 환경오염 문제를 해결할 수 없다. 따라서 환경오염 방지 및 자원재활용 측면에서 폐산에서 산을 회수하여 재이용하려는 여러 방법들이 고안되어 왔다. 이러한 방법 중에서 막분리법 및 용매추출법이 효과적인 방법으로 평가되면서 이온교환막 및 용매추출법에 의한 폐산 회수에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.¹⁻⁶⁾

이온교환막에 의한 산 회수 방법은 폐액이 전혀 발생되지 않는 완전 밀폐시스템이라는 특징과 산 회수율 및 회수 산의 순도가 높고, 재질상의 문제점이 적다고 하는 이점이 있다. 하지만 설비비가 고가이고 운전이 복잡하며 또한 처리효율이 나쁘다는 단점이 있다. 한편 용매추출법에 의한 산의 회수 기술은 설비비가 저렴하고 연속화가 용이하며 효율이 양호하다는 이점이 있다.^{7,8)} 용매추출법에 의한 폐산에서 산 회수 공정은 日新제강(주) 및 가와사키제철(주)에서 실용화하여 현재 각각 周南제철소 및 千葉제철소에서 조업을 행하고 있다.^{9,10)} 하지만 이러한 처리방법이 채택되고 있는 것은 극히 일부 공장에 그치고 있다는 것이 현실이다.

본 연구에서는 상기 실리콘 제조 공정의 화학에칭시 발생하는 다성분계 폐액에서 각각의 개별 산으로 분리하여 재활용하기 위한 기술 개발의 일환으로 용매추출법을 적용하고자 하였다. 다성분 혼합용액 중에서 목적성분을 선택적으로 추출하기 위해서는 먼저 목적성분을 추출할 수 있는 추출제를 선정이 필요하다. 일반적으로

무기산의 추출에는 유기염기의 성질을 가진 아민계 추출제나 중성인산에스테르계 추출제가 양호한 추출능력을 가지고 있다고 알려져 있다. Hesford³⁾ 등 및 Yu Zang⁴⁾ 등의 연구에서 무기산의 용매추출에 의한 회수시 TBP가 적당하다고 보고되고 있다. 또한 유기계, 특히 초산의 추출에 관해서는 King⁵⁾ 등의 연구결과에 의하면 추출제로 탄소수 4-8 정도의 알코올류, 케톤류, 아세톤류 및 에스테르류가 효과가 있고 이중에서 알코올류가 우수하다고 보고하고 있다.

이러한 내용을 기초로 본 연구에서는 유기산인 초산에 대해서는 추출제로 고급 알코올류인 2-ethylhexanol (EHA)을 사용하였고, 무기산인 질산 및 불산의 분리를 위해서 추출제로는 TBP를 적용하여 기초 실험을 실시하였다. 이러한 실험결과를 토대로 McCabe-Thiele diagram 해석으로 부터 연속공정 설계에 필요한 기초 데이터를 얻고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

수상으로 사용한 폐혼산은 실제 국내 L사의 실리콘 웨이퍼 제조공정 중 발생하는 에칭폐액을 입수하여 분석한 후 모의합성용액을 만들어 사용하였는데 이에 대한 조성은 Table 1과 같이 초산, 질산 및 불산 외에 Si가 약 19.6 g/l 정도 용해되어 존재하는 것을 확인하였다. 한편, 추출제로는 중성에스테르계의 TBP(Tri-Butyl

Table 1. Composition of waste etching solution (g/l)

Acids			Metal
HNO ₃	HF	CH ₃ COOH	Si
487	113	230	19.6

Table 2. Structure and properties of extractants

EXTRACTANT	TBP (Tributylphosphate)	EHA (2-ethylhexyl alcohol)
Structure	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 - \text{O} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 - \text{O} - \text{P} = \text{O} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 - \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{CHCH}_2 - \text{OH} \end{array}$
Molecular weight	266	130.2
Specific gravity	0.976	0.834
Flash point	146°C	85°C
Viscosity	4.0 cps	9.8 cps
Surface tension	27.8 dyn/cm (20°C)	30.0 dyn/cm (22°C)

Phosphate) 및 고급알코올류인 EHA(2-Ethylhexlalcohol) 를 사용하였는데 화학구조 및 특성은 Table 2와 같다.

2.2. 실험방법

추출방법으로는 서로 농도가 다른 수상과 유기상을 Teflon 재질의 비이커에 넣고 자력교반기를 이용하여 약 500 rpm으로 일정시간 교반하였다. 교반 후 혼합된 액을 Teflon제 분액깔때기에서 일정시간 정지 후 두상을 분리하였다. 분리된 두 상중 수상중에 잔류하고 있는 산 농도는 IC(Ion chromatography : Metrohm제품 Compact 761)를 이용하여 측정하여 유기상으로의 추출된 양을 구하였고 세정 및 탈거도 같은 방법으로 진행하였다.

한편, 산의 추출율 및 탈거율은 다음과 같은 방법으로 계산하였다.

$$\text{추출율}(\%) = \frac{(C_{A,i} \times V_{A,i} - C_{A,f} \times V_{A,f})}{(C_{A,i} \times V_{A,i})} \times 100$$

$$\text{탈거율}(\%) = \frac{(C_{O,i} \times V_{O,i} - C_{O,f} \times V_{O,f})}{(C_{O,i} \times V_{O,i})} \times 100$$

$C_{A,i}$: 초기 수상중의 산 농도

$C_{A,f}$: 평형 후 수상중의 산농도

$V_{A,i}$: 초기 수상 부피

$V_{A,f}$: 평형 후 수상의 부피

$C_{O,i}$: 초기 유기상중의 부피

$C_{O,f}$: 평형 후 유기상중의 산농도

$V_{O,i}$: 초기 유기상 부피

$V_{O,f}$: 평평 후 유기상 부피

또한 분배비 D 및 분리계수 β 는 다음과 같이 정의하여 구하였다.

$$\text{분배비(Distribution ratio : } D) = C_{O,f} / C_{A,f}$$

$$\text{분리계수 (Separation factor : } \beta_{x/y}) = D_x / D_y$$

$$D_x : X\text{성분의 분배비} \quad D_y : Y\text{성분의 분배비}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 초산, 질산 및 불산의 추출속도 조사

초산, 질산 및 불산이 혼합된 용액에서 각 산의 추출 속도를 조사하여 그 결과를 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타내었다. 그림으로부터 EHA를 추출제로 사용했을 경우 Fig. 1에서와 같이 초산, 질산, 불산의 순서로 TBP를 사용한 경우에는 Fig. 2에서와 같이 질산, 초산, 불산의 순서로 나타났다. 따라서 3성분 모두 추출속도가 빠르고 1분 이내로 추출평형에 도달하는 것을 알 수 있었다.

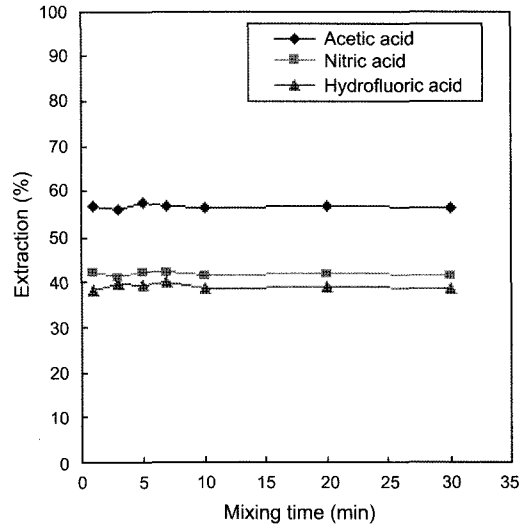


Fig. 1. Extraction rate of acids with EHA (O/A=1.0).

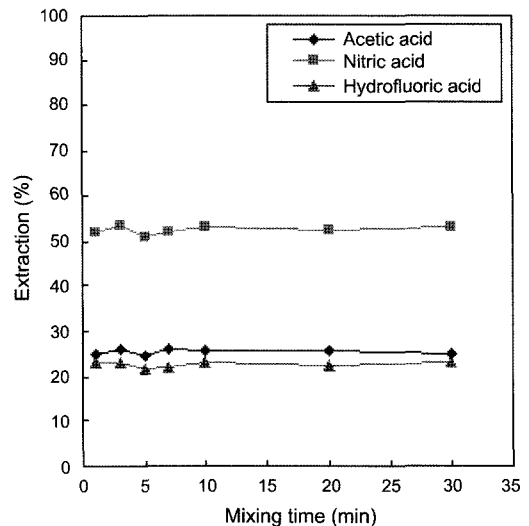


Fig. 2. Extraction rate of acids with TBP (O/A=1.0).

따라서 반응시간은 1분 정도면 충분히 평형상태에 도달한다는 것을 확인하였다.

3.2. 초산, 질산 및 불산의 추출률 및 분리계수 조사

추출제로 EHA 와 TBP를 사용하여 상비(O/A)변화에 따른 각 산의 추출률 및 분리계수(separation factor: β) 값의 변화를 조사하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 초산, 질산 및 불산 모두 상비를 증가시키면 추출율이 증가하는 현상을 보이고 있다. 추

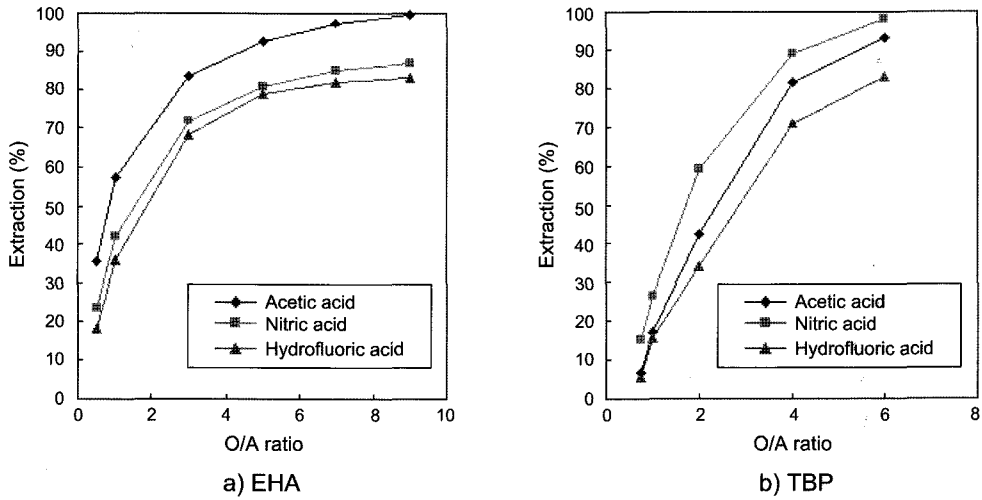


Fig. 3. The effect of phase ratio on the extraction of acids.

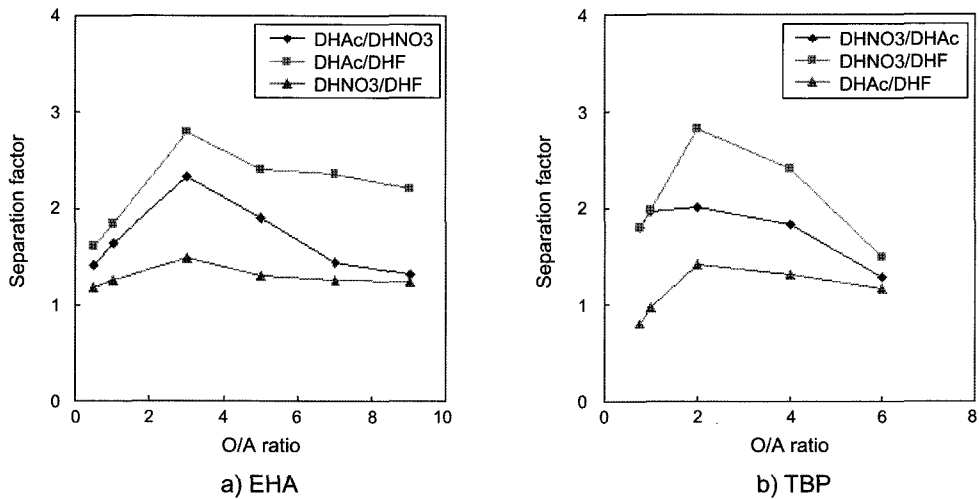


Fig. 4. The effect of phase ratio on the separation factor of acids.

출율은 EHA경우 초산이 가장 높았으며 다음으로는 질산, 불산의 순이었다. TBP를 사용한 경우에는 초산보다 질산의 추출율이 높게 나타나는 것으로 관찰되었다. Fig. 4는 각각 산의 분리성에 대해 조사하기 위해 분리계수로 계산하여 표시한 그림이다. EHA를 사용한 경우 질산 및 불산에 대한 초산의 분리계수값은 상비(O/A) 증가에 따라 증가하며 상비(O/A) 3.0에서 가장 높고 이후에는 다시 낮아지는 경향을 보이고 있다. 따라서 이러한 결과로부터 추출시 상비(O/A)는 3.0으로 유지하는 것이 적당하다고 사료된다. 한편, TBP를 사용한

경우에는, 그림에서와 같이 질산과 불산의 분리가 상대적으로 유리하며 대체적으로 상비(O/A)가 증가함에 따라 분리성이 증가하다가 상비 2.0을 기점으로 다시 약간 낮아지는 경향이 있어, TBP의 경우에는 추출시 상비(O/A)를 2.0으로 유지하는 것이 적당하다고 사료된다.

3.3. EHA에 의한 초산의 분리·회수

EHA를 이용하여 초산, 질산, 불산의 3성분에 대하여 추출거동을 조사한 후 추출등온선을 작성하고 공정선(operating line)과 조합하여 McCabe-Thiele diagram으

Table 3. Concentration result of McCabe-Thiele analysis (g/l)

	Initial conc.	Conc. of extraction (A/O=1/3, 6stage)	
		Aqueous	Organic
Acetic acid	230	0	66.2
Nitric acid	487	222	108
Hydrofluoric acid	113	51.5	25.2

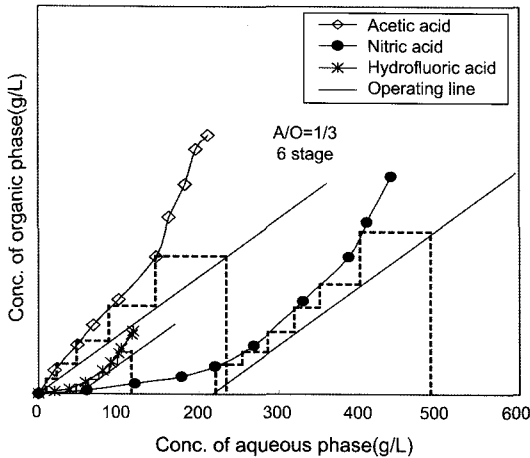


Fig. 5. Extraction isotherms in acid mixture with EHA.

로 표시하여 Fig. 5에 나타내었다. 그림으로부터 상비를 3으로 유지하여 추출할 경우 초산의 경우 6단으로 대부분 추출되는 것을 알 수 있다. 그러나 이 경우 Table 3에서와 같이 일부 질산 및 불산이 공추출되어 유기상에 존재하기 때문에 유기상중에 초산만을 남기고 질산과 불산을 제거하기 위하여 세정(Scrubbing)공정이 필요하다는 것을 알 수 있다.

이와 같이 공추출된 질산 및 불산을 제거하기 위해 초산용액을 이용하여 세정실험을 실시하였다. EHA로 추출한 유기상을 4 mol, 6 mol, 10 mol의 초산용액을 이용하여 세정 실험을 실시하였는데 그 결과를 Table

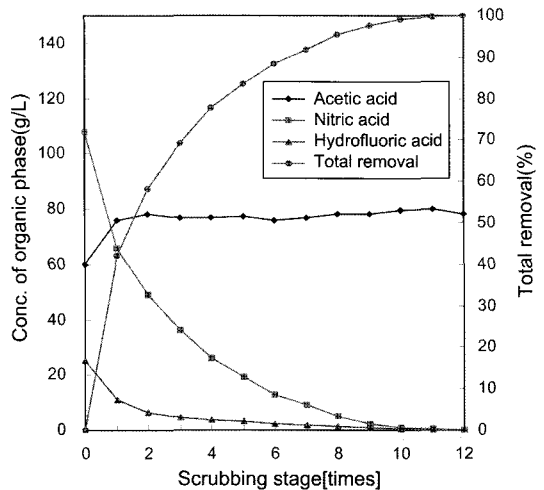


Fig. 6. Continuous scrubbing test for recovery of acetic acid with EHA. (O/A=7, 12 stages).

4에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 세정용액으로 초산의 농도가 6 mol의 경우에 질산 및 불산의 제거가 가장 효과적임을 확인하였다. 따라서 세정액으로 6 mol의 초산용액을 이용하여 연속 세정 조작시에 질산 및 불산의 제거 효과를 고찰하였는데 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림으로부터 질산 과 불산의 경우 12단 세정조작으로 유기상에서 대부분이 제거되는 것을 알 수 있고, 초산의 농도는 초기 60 g/l에서 약 73 g/l으로 증가되어 일정한 농도를 유지하는 것으로 나타났다.

세정과정을 거친 유기상으로부터 초산을 회수하기 위해서는 탈거공정이 필요하다. 본 연구에서는 탈거제로 물을 이용하여 초산의 탈거거동을 실험하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림으로부터 초기 유기상중의 초산의 농도가 73 g/l인 경우 McCabe-Thiele 도표를 분석한 결과 결과 상비(O/A) 1.0에서 7단의 향류조작으로 68 g/l정도의 초산을 회수할 수 있음을 확인할 수 있다.

Table 4. Scrubbing test of acids from loaded organic phase(EHA) by various acetic acid concentration

	Before (g/l)	After 4 stage (g/l) O/A=7		
		4 mol	6 mol	10 mol
HNO ₃	107.8	35	22.0	28.5
HF	25.0	7.0	3.7	5.4
impurity total	132.8	42	25.7	33.9
Removal of HNO ₃ , HF (%)		68.4	80.6	74.5

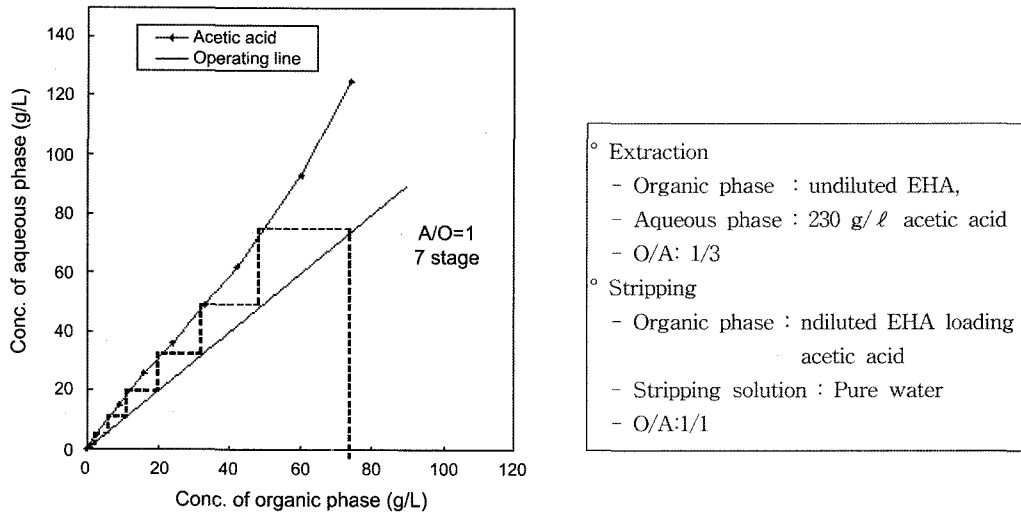


Fig. 7. Stripping isotherms of acetic acid from EHA with pure water.

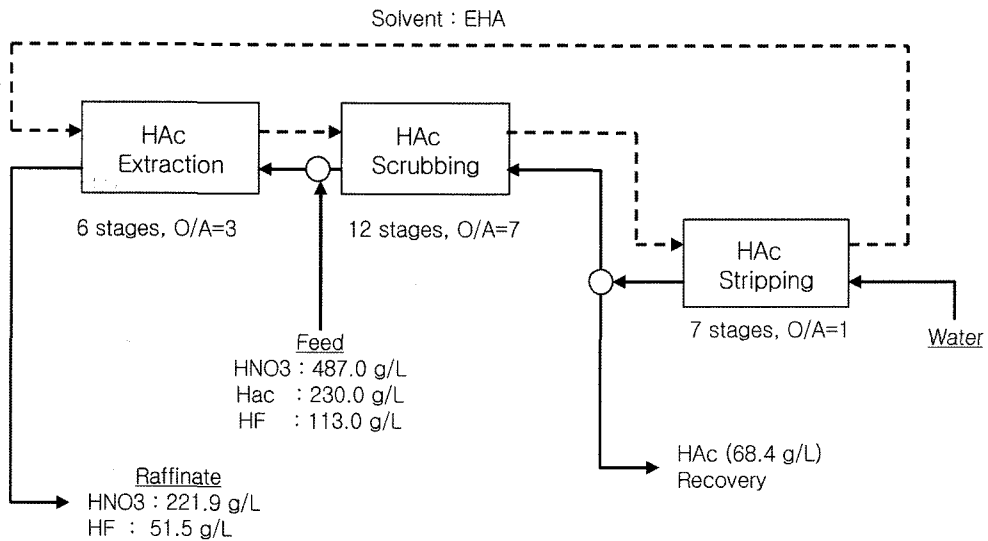


Fig. 8. Flowsheet for recovery of acetic acid from mixed acids.

이러한 실험 결과를 토대로 초산, 질산 및 불산이 혼합된 용액으로부터 초산의 선택적 분리 공정에 대한 공정 개략도를 Fig. 8에 나타내었다.

3.4. TBP에 의한 질산 및 불산의 분리·회수

초산, 질산 및 불산이 혼합된 용액에서 초산을 추출·분리하게 되면 추출여액 중에는 질산 및 불산의 혼합산이 남게 된다. 따라서 이러한 혼합산에서 질산을 추출·분리하기 위하여 TBP를 이용하여 추출실험

을 실시하여 추출등온선으로 나타내고 McCabe-Thiele diagram으로 작도하여 Fig. 9에 나타내었다. 그림으로부터 초기 질산의 농도가 221.9 g/l인 경우 상비(O/A) 0.5에서 4단 조작에 의해 대부분 추출되는 것으로 나타났다. 그러나 불산의 경우도 초기 농도가 51.5 g/l인 경우 유기상중으로 10 g/l정도가 공추출되는 경향을 보이고 있다.

한편, TBP에 의해 질산 추출시 일부 공추출된 불산을 유기상으로부터 제거하기 위해 질산용액에 의한

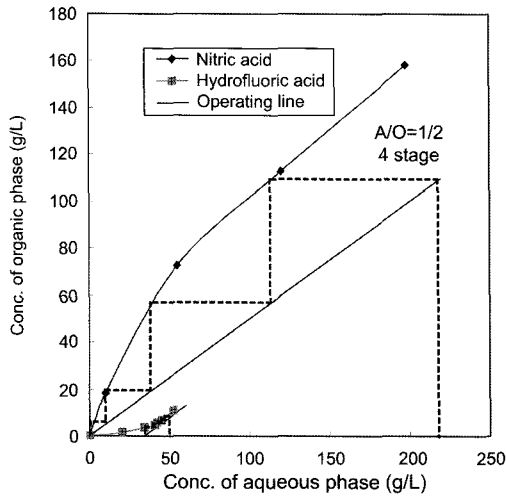


Fig. 9. Extraction isotherm of HNO_3 , HF from mixed acids with TBP.

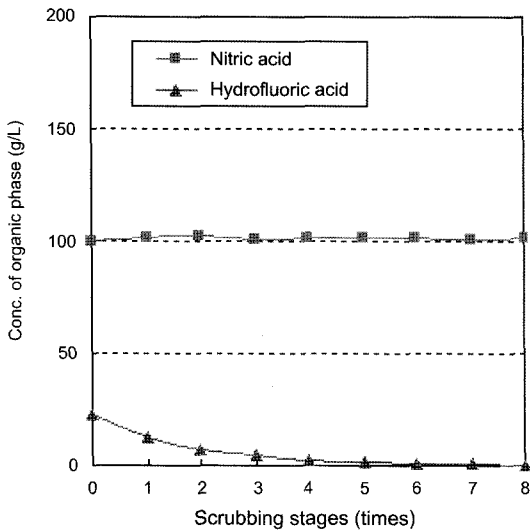
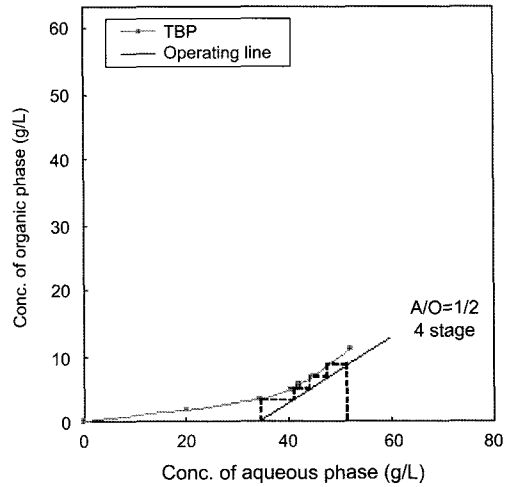


Fig. 10. Scrubbing test for recovery of HNO_3 with TBP.

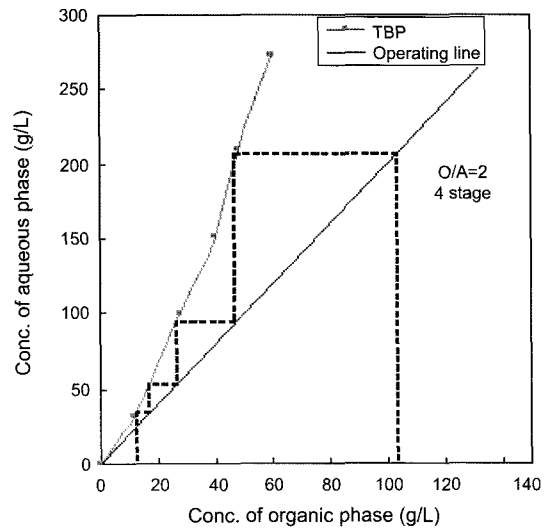


Fig. 11. Stripping isotherm of HNO_3 with water. (Scrubbing solution : 12.0 mol HNO_3 , $O/A=5.5$)

세정(Scrubbing) 실험을 실시하였다. Fig. 10은 질산 및 일부 불산이 공추출된 유기상에서 12.0 mol 질산 용액을 세정액으로 하여 세정실험을 실시한 결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 일부 공추출된 불산은 세정 단수의 증가와 함께 유기상에서 제거되는 현상을 볼 수 있었고, 8단의 세정조작으로 유기상의 불산을 대부분 제거할 수 있음을 알 수 있었다. 추출 및 세정 공정을 거친 유기상에서 질산을 회수하기 위해 탈거제로 순수한 물을 이용하여 상온에서 질산의 탈거실

험을 실시한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 그림으로부터 탈거등온선 및 공정선으로부터 초기 유기상중 질산농도 101.6 g/l인 경우 상비(O/A)를 2.0으로 유지할 경우 4단의 향류 다단 탈거조작에 의해 약 183.6 g/l 질산으로 회수가 가능하고 이때 질산의 회수율은 약 90%를 나타내었다. 질산 및 불산이 혼합된 용액으로부터 질산의 선택적 분리 공정에 대한 공정도를 Fig. 12에 나타내었다.

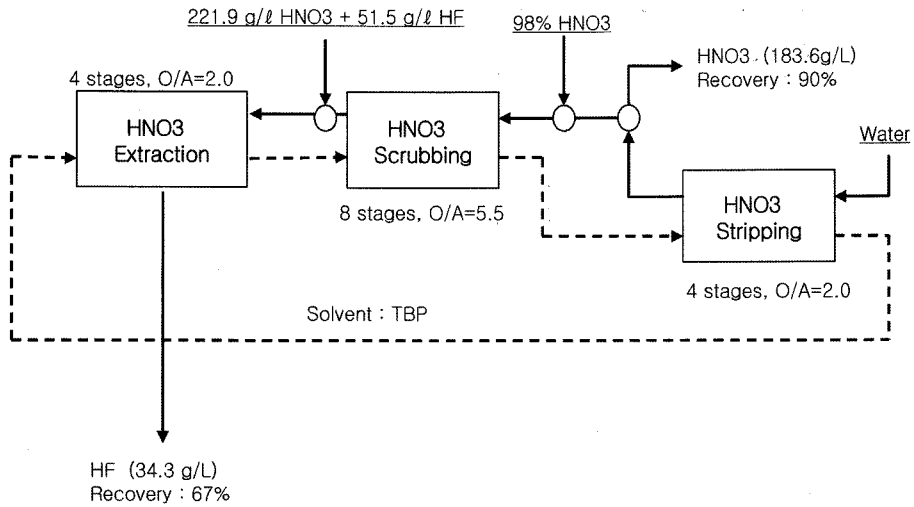


Fig. 12. Flowsheet of the acids recovery process from the mixed acids containing HNO₃ and HF.

4. 결 론

초산, 질산 및 불산이 혼합된 폐산용액 에서 초기 초산의 농도가 230 g/l인 경우 추출제로 EHA를 이용한 실험 결과와 McCabe-Thiele diagram 해석을 통해 상비(O/A) 1/3에서 6단 추출 조작과 상비(O/A)7에서 12단 세정 조작, 그리고 상비(O/A) 1.0에서 물을 이용하여 7단 탈거 조작을 통해 약 68 g/l의 초산으로 회수가 가능하다는 것을 확인하였다. 이 때 초산 회수율은 90% 이상을 나타내었다.

EHA에 의해 초산이 분리된 추출액 중에는 질산 221.9 g/l, 불산 51.5 g/l이 혼합된 상태로 존재하며, 이 용액을 TBP를 이용하여 상비(O/A) 2.0, 3단의 추출 조작과 6.0M 질산을 사용하여 상비(O/A) 5.5, 8단의 세정 조작, 그리고 물을 이용하여 상비(O/A) 2.0에서 4단의 탈거 조작으로 질산을 회수할 수 있었으며 이때 질산의 농도는 183.6 g/l이고, 회수율은 약 90% 정도이었다.

감사의 글

본 연구는 환경부 “차세대 핵심환경기술개발사업”의 일환으로 수행된 결과물입니다. 연구비를 지원해 주신 관계자 여러분들에게 깊이 감사드립니다.

참고문헌

- Nishimura, S. and Shibata, J., 1976: “Treatment of Waste Water Containing Heavy Metal Ions by Solvent Extraction” Flotation, 23, pp. 64-73.
- Eyal, A.M., 1989: “Hydrofluoric Acid Extraction by TBP and by Amines”, Solvent extraction and ion exchange, 7, pp. 951-986.
- Hesford, E. and McKay, H.A.C., 1960: “The Extraction of Mineral Acids by Tri-n-Butyl Phosphate (TBP)”, Journal of inorganic and nuclear chemistry, 13, pp. 156-164.
- Yu, Z., Valiente, M., and Muhammed, M., 1989: “Extraction of Nitric and Phosphoric Acids with Tributyl phosphate”, Solvent extraction and ion exchange, 7, pp. 173-200.
- King, C.J., 1983 : Handbook of solvent extraction, pp. 567. 573 A Wiley-Interscience Publication
- 오종기 외, 1993: “난분해성 특정산업 폐수처리 기술” 과학기술처 연구보고서
- Shibata, J., 2001: “Chemistry in Solvent Extraction” Short Course on Materials Processing, Sept. 2001, Shigen To Sozai, pp. 32-77.
- Tanaka, M. and Akaiwa, H. 2002: Solvent Extraction Chemistry, pp. 109-111. Shokabo Tokyo, Japan
- Jeaneth dos S. Benedetto, Carlos A. Morais and Percy A. Bocardo, 2005: “Recovery of Nitric and Hydrofluoric Acids from Industrial Waste”. Proceedings from the International Solvent Extraction Conference, pp. 485-489.
- Yamamoto, A., T. Fujita, E. Doi and Y. Fujiwaki, 1979: “Recovery Process of Nitric and Hydrofluoric Acids from Waste Pickling Solutions for Stainless Steel”. Nissan Steel Gihou, 40, pp. 49-54.



金 俊 永

- 1984년 전남대학교 화학공학과 석사
- 현재 대일개발(주) 부설기술연구소 소장



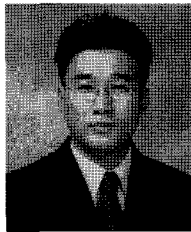
李 香 淑

- 2003년 군산대학교 화학과 석사
- 현재 대일개발(주) 부설기술연구소 연구원



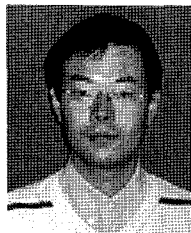
慎 昶 焄

- 1998년 고려대학교 금속공학과 석사
- 현재 대일개발(주) 부설기술연구소 과장



金 柱 煥

- 2000년 고려대학교 금속공학과 석사
- 현재 대일개발(주) 기획이사



金 賢 相

- 연세대학교 화학공학과 석사
- 현재 ㈜엔아이티 선임연구원

安 在 禹

- 현재 대진대학교 신소재공학과 교수
- 본 학회지 제11권 6호 참조