

폐실리콘 슬러지의 再活用 技術에 관한 特許動向 分析[†]

†吉大燮* · 張喜棟* · 姜炅碩** · 韓惠貞**

*韓國地質資源研究院, **시온텍 技術研究所

Analysis of Patents on the Recycling Technologies for the Waste Silicon Sludge[†]

†Dae-Sup Kil*, Hee-Dong Jang*, Kyung-Seok Kang** and Hye-Jung Han**

*Korea Institute of Geoscience & Mineral Resource(KIGAM), 92 Gwahang-no, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350, Korea

**Siontech Co., Ltd. 530 Yongsan-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-500, Korea

요 약

반도체 산업에서는 다양한 형태의 반도체 소자를 제조하기 위하여 실리콘 웨이퍼가 사용되고 있다. 실리콘 웨이퍼는 실리콘 잉곳의 절단으로부터 만들어지며 이 공정에서 실리콘 슬러지가 발생한다. 반도체 소자의 사용처가 점점 증가함에 따라 실리콘 슬러지의 발생량 또한 증가하고 있는 실정이다. 최근 경제적 측면과 효율성 측면에서 폐실리콘 슬러지의 재활용 기술이 폭넓게 연구되고 있다. 본 연구에서는 폐실리콘 슬러지의 재활용에 관한 특허 기술을 분석하였다. 분석범위는 2007년 9월까지 미국, 유럽연합, 일본과 한국에서 출원 및 공개된 특허로 제한하였다. 특허들은 전체적으로 검색어를 사용하여 수집되었고, 기존 기술 이외의 것을 여과하였다. 특허기술의 경향은 년도와 국가별, 기업 및 관련기술 분야별로 분석되었다.

주제어 : 실리콘슬러지, 재활용, 특허분석, 기술동향

Abstract

Silicon wafer is used in making semiconductor device of various forms in the semiconductor industry. Silicon wafer is produced by cutting silicon ingot and sludge containing silicon results from cutting process. The amount of silicon sludge is increasing owing to the usage of semiconductor device in many industry sectors. These days the recycling technologies of the waste silicon sludge has been widely studied from view point of economy and efficiency. In this study, patents on the recycling technologies of the waste silicon sludge were analyzed. The range of search was limited in the open patents of USA, European Union, Japan, and Korea up to september, 2007. Patents were collected using key-words and filtered by filtering criteria. The trend of the patents was analyzed by the years, countries, companies, and technologies.

key words : silicon sludge, recycling, patent analysis, technical trend

1. 서 론

실리콘 웨이퍼는 반도체 산업에서 DRAM 등의 다양한 형태의 반도체 소자를 만드는데 이용되며, 이들 소자들은 컴퓨터, 전자제품, 산업용기계, 인공위성 등 모든 산업분야에 없어서는 안 될 중요한 부품들이다. 따라서 산업이 발전됨에 따라 실리콘 웨이퍼의 수요는 앞

으로 더욱 증가될 전망이다. 현재 국내의 반도체용 실리콘 웨이퍼는 LG 실트론과 MEMC 등과 같은 업체에서 생산하고 있다. 이들 업체는 전량 수입한 고순도의 피상 실리콘 다결정으로부터 단결정의 실리콘 잉곳을 만들고, 이를 절단하여 실리콘 웨이퍼를 만들고 있다. 실리콘 잉곳으로부터 실리콘 웨이퍼를 만드는 절단공정에서는 와이어소(wire saw)를 일반적으로 사용하고 있으며, 평균 입경 20 μm 의 실리콘카바이드 등을 함유한 절단용 슬러지를 사용하고 있다. 이러한 절단 공정에서 많은 양의 슬러지가 발생되고 있으며, 이 슬러지는 몇

[†] 2008년 6월 17일 접수, 2008년 7월 31일 수리

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

년 전까지만 해도 매립처리 되어 왔다. 상기 슬러지 중 에 함유되어 있는 평균 입경 20 μm의 실리콘카바이드와 질석유는 분리, 회수하여 실리콘 웨이퍼의 절단공정에서 재이용할 수 있어서 유용한 자원으로 재이용 또는 재활용하여 환경적으로도 의미가 있다.

국내 실리콘 슬러지 재활용에 대한 기술 연구의 중요함을 인식하여 본 연구에서는 실리콘 웨이퍼 생산 공정에서 발생하는 실리콘 슬러지의 재활용 기술과 관련하여 일본, 미국, 유럽, 그리고 한국의 특허와 논문 정보를 분석함으로써 기술 동향을 파악하고자 하였다. 특허와 논문 분석에 의한 기술 동향 파악은 기존에 수행되었던 관련기술의 연구내용뿐만 아니라, 향후 연구의 방향을 설정하는데 중요한 자료로 활용되고 있으며, 연구내용이 중복되는 것을 사전에 막아주는 역할을 한다.

2. 기술의 분류 및 정의

2.1. 기술의 분류

실리콘 슬러지를 재활용하는 방법은 Table 1과 같이 크게 분리회수 기술, 제조 기술로 나눌 수 있고, 분리회수 기술은 다시 실리콘 성분 분리회수, 연마 슬러리 재생으로, 제조 기술은 실리콘 화합물, 실리콘 복합체 제조 및 기타로 분류하였다.

2.2. 기술의 정의

실리콘 웨이퍼 제조 과정에서 발생하는 폐슬러지 내에는 질석제와 Si 성분인 질석분이 질석유에 분산된 형태로 존재한다. 반도체 웨이퍼 제조 시 발생하는 폐슬러지는 산업폐기물로 분류된다. 발생한 폐슬러지는 질석분과 질석유를 함유하므로 단순히 소각 처리할 수 없으며 또한 단순 매립의 경우 질석유에 의한 심각한 토양오염이 우려된다. 따라서 발생한 폐슬러지는 시멘트로 고형화하여 매립 처리하는 특수한 처리 방법이 적용

되고 있는 실정이다. 그러나 위의 처리방법은 환경적, 경제적, 시간적인 측면에서 매우 부적절한 것이므로 근래에, 폐슬러지를 고형화하여 매립 처리하는 대신, 폐슬러지 내에 포함되어 있는 질석제, 질석분 및 질석유를 회수하여 재사용 하는 방안이 제시되고 있다. 회수방법으로는 솔벤트 추출에 의해 재생하는 방법과 원심 분리가 많이 적용되고 있으며 회수된 질석제와 질석유, 질석분은 연마슬러리를 제조하는데 사용되거나 SiC, SiO₂, 실리콘 복합체 등과 같은 실리콘 화합물을 제조하는 원료로 사용되고 있다^{2,4,6}.

3. 특허 DB 검색대상 및 분석 기준

3.1. 특허 DB 검색 대상

기술 동향을 분석하기 위해서는 관련된 모든 문헌을 검색하여 분석해야지만 모든 것을 수집하는 데는 한계가 있으므로 자료 조사에 있어서 자료의 검색 범위를 설정할 필요가 있다. 본 연구에서는 Table 2와 같이 2007년 9월까지 등록/공개된 특허와 논문을 수집하여 사전작업을 걸쳐 최종 분석 데이터를 구축하였다.

한국 및 일본, 유럽은 특허 출원 후 1년 6개월 이후에 공개되는 특허제도의 특성상, 2006년 이후에는 미공개 특허가 존재하므로 데이터 신뢰기간은 2005년까지 가능한 것을 밝힌다.

3.2. 데이터 구축

DB 구축은 Fig. 1과 같이 4단계로 나누어 볼 수 있다. 실리콘 슬러지 재활용 기술 관련 키워드의 조합식을 사용하여 수집된 기초데이터(raw data)는 IPC, 각 기술의 정의 등의 기준에 의해 특허는 총 59건, 논문은 총 13건의 분석 대상 DB를 추출하였다. 분석 대상 DB는 기술분류, 동일 출원인/저자 명칭통일, 출원인/저자 국적, 핵심특허분류 등의 사전작업을 통하여 DB구

Table 1. Technical classification of recycling for the waste silicon sludge

기술	대분류	중분류
실리콘 슬러지 재활용 기술	분리회수 기술	실리콘성분 분리회수
		연마슬러리 재생
	제조 기술 기타	실리콘 화합물 제조
		실리콘 복합체 제조
		기타

Table 2. The scope of patent analysis adopted in this study

검색대상	국가	분석기간	정보원	대상건수
특허	한국	~2007년 9월	Wips DB	17 건
	일본			29 건
	미국			7 건
	유럽			2 건
	PCT			4 건
논문			Scopus	13 건

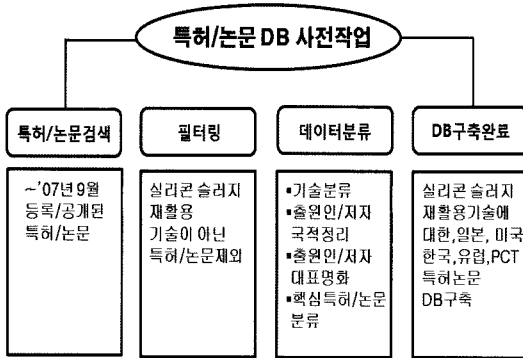


Fig. 1. Schematic flow-sheet of data analysis.

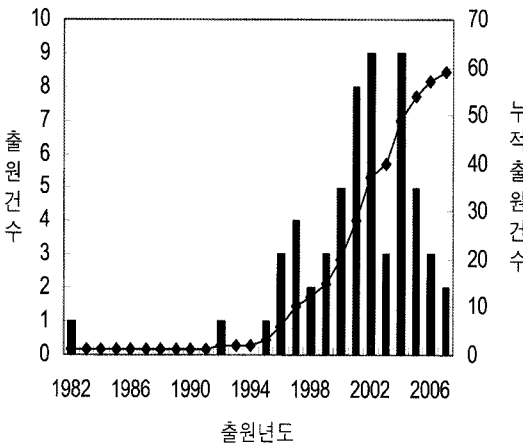


Fig. 2. A trend of the applied patents with the year.

축을 완료하였다.

4. 특허 동향

4.1. 전체 특허 동향

전체 특허 동향을 알아보기 위해서 Fig. 2와 같이 전체 연도별 특허출원 건수 및 누적 건수를 그래프로 나타내었다. 1982년 1건의 특허가 출원되었으나 이후 특허출원은 보이지 않았다. 1990년대 중반 다시 특허가 출원되기 시작하였으며 1990년대 후반 들어서면서 출원이 급격히 증가하고 있는 추세임을 알 수 있다. 2002년과 2004년 가장 많은 특허가 출원되었으며 이후 꾸준히 출원되고 있는 것으로 보인다. 최근 특허의 급격한 감소 경향은 공개되지 않은 특허로 인한 것이다. 최근 들어 관심이 집중되고 있는 기술로 보이며 전체적인 특허출원은 미진한 상태로 보인다.

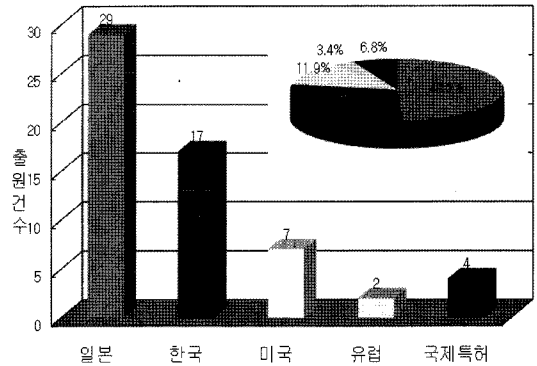


Fig. 3. The number of the applied patents in each country.

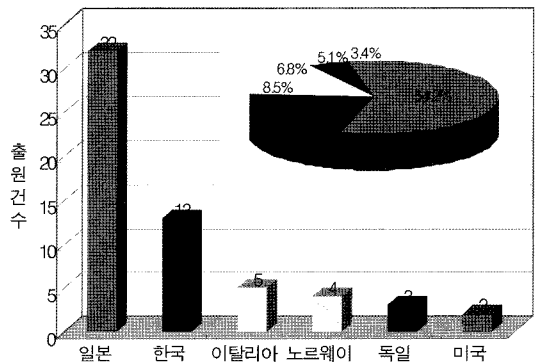


Fig. 4. The number of the applied patents by the nationality of the applicants.

4.2. 국가별 특허동향

Fig. 3은 국가별 특허출원 현황을 나타내고 있다. 전체 59건의 특허 중 일본 특허가 29건으로 49.2%의 점유율을 보이며 한국 특허가 17건(28.8%), 미국 특허가 7건(11.9%), 유럽 특허가 2건(3.4%), 국제 특허 4건(6.8%)이 출원되었다. 각 국가의 기술력을 보다 정확하게 알고자 출원인 국적에 따른 특허 출원건수를 분석해보았다. 출원인 국적별로 특허출원 현황을 살펴 본 Fig. 4를 보면, 일본의 특허출원은 32건으로 54.2%의 점유율을 보이며 한국 13건(23.6%), 이탈리아 5건(8.5%), 노르웨이 4건(6.8%), 독일이 3건(5.1%), 미국이 2건(3.4%)의 특허를 출원하였다. Fig. 5의 출원인 국적별 특허출원 동향을 나타낸 그래프를 보면, 미국이 1982년에 "Process for recovery of high purity silicon"란 제목으로 가장 먼저 특허를 출원하였으나 이후 특허출원이 이루어지지 않다가 2002년에 1건의 특허가 출원된 것이 전부이다. 일본은 1992년 "실리콘 슬러지를 이용한 도자기의 제조 방법"에 대한 특허를 출원한 이후 1990년대 중반

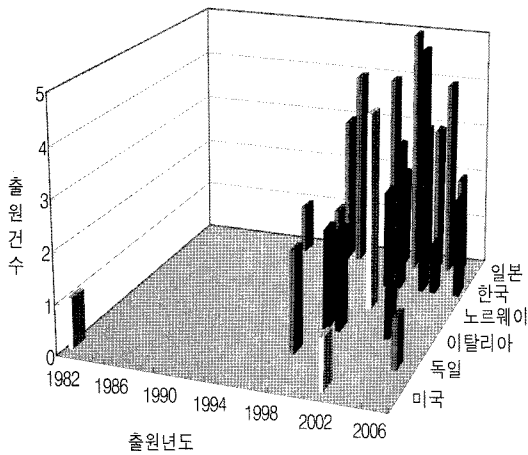


Fig. 5. A trend of the applied patents with the year in each nationality of the applicants.

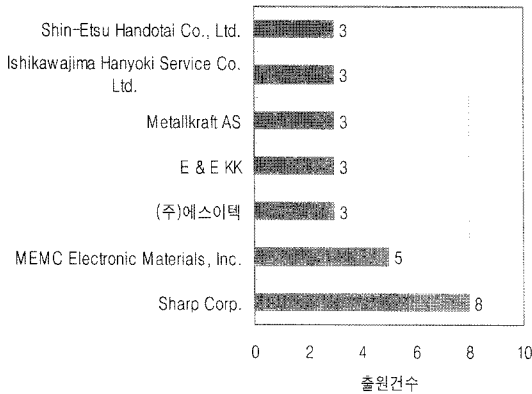


Fig. 6. The number of the applied patents by major applicants.

부터 본격적으로 특허가 출원되기 시작하였으며 2000년 이후에는 매년 3~5건의 특허가 출원되고 있다. 한국은 2001년부터 특허가 출원되어 증가추세를 보이며 현재까지 꾸준히 특허출원이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 노르웨이는 2001년 4건의 특허를 출원하였으며 이탈리아는 1999~2000년 사이에 4건의 특허를, 2004년에는 1건의 특허를 출원하였으며 독일은 1998년 2건, 2006년 1건의 특허를 출원하였다.

4.3. 출원인별 특허동향

Fig. 6은 출원인별 특허출원 현황을 나타낸 것이다. 일본의 Sharp Corp. 이 8건으로 가장 많은 특허를 출원하였으며 이탈리아의 MEMC Electronic Materials, Inc.이 5건의 특허를 한국의 (주)에스이텍과 일본의

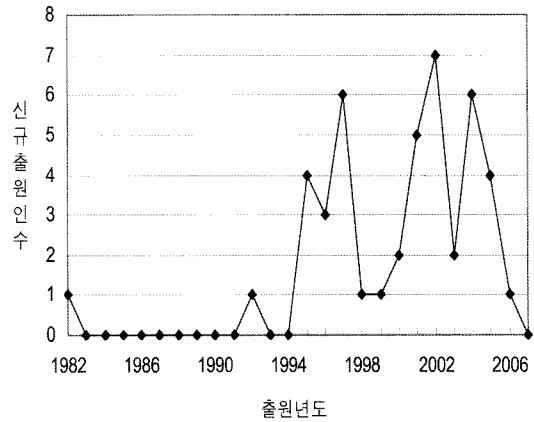


Fig. 7. The number of new applicants with the year.

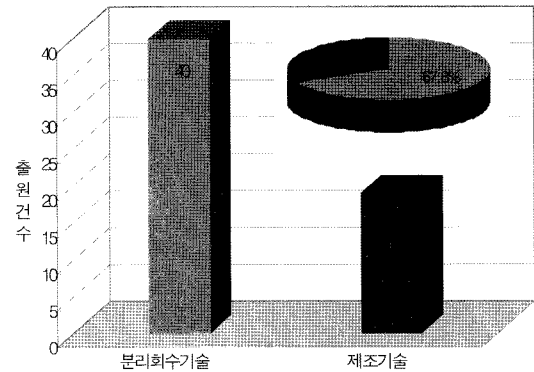


Fig. 8. The number of the applied patents in each technology.

E&E KK, Ishikawajima Hanyoki Service Co. Ltd., Shin-Etsu Handotai Co. Ltd.가 각각 3건, 노르웨이의 Metallkraft AS가 3건의 특허를 출원하였다. 자세한 출원인 분석은 심층 분석에서 다루도록 하겠다. Fig. 7은 신규출원인 진입동향을 나타낸 그래프이다. 1990년대 중반에 들어서면서 신규 출원인 진입이 본격적으로 이루어졌으며 1990년대 후반 잠시 주춤하다가 2000년대 들어서면서부터 다시 증가하는 경향을 보이고 있다.

4.4. 기술별 특허동향

Fig. 8의 기술별 특허출원 현황을 보면, 실리콘 슬러지 재활용 기술은 크게 분리회수기술과 제조기술로 나눌 수 있다. 분리회수기술이 전체 59건 중 40건으로 67.8%의 점유율을 보이고, 제조기술이 19건으로 32.2%의 점유율을 보이며, 과반수의 특허가 분리회수 기술에 대한 것임을 알 수 있다.

4.4.1 분리회수 기술

Fig. 9는 분리회수 기술의 특허출원 동향을 나타낸 그래프이다. 1982년 미국의 Atlantic Richfield Company에서 고순도의 실리콘을 회수하는 기술에 대한 특허가 처음 출원되었으나 이후 관심 받지 못하다가 1990년대 중반에 이르러서야 본격적인 특허가 출원되기 시작하였으며 이후 꾸준히 성장하고 있는 추세이다. Fig. 10의 세부 기술별 출원인 국적별 특허 출원 현황을 보면, 분리회수 기술은 다시 실리콘성분 분리회수 기술과 연마슬러리 재생기술로 나눌 수 있다. 모든 국가에서 실리콘성분 분리회수 기술에 대한 특허출원이 많으며 일본과 한국은 연마슬러리를 재생하는 특허가 각각 8건, 2건 출원되었다. Fig. 11의 분리회수 기술에 대한 출원인 국적별 특허출원 동향을 보면, 미국이 가장 빠른 1982년에 특허가 1건 출원되었으나 이후 특허출원은 보이지

않았고, 일본은 1996년부터 특허가 출원되기 시작하여 이후 매년 특허를 출원하고 있으며 한국은 다소 늦은 2001년에 들어서서야 특허가 출원되기 시작하였다. 이탈리아는 1998~2000년 사이에 4건의 특허를 출원하였으며 2004년 1건의 특허를 출원하였고, 독일은 1998년 2건의 특허를 출원한 이후 2006년 1건의 특허를 출원하였다. Table 3은 분리회수기술에서 출원인 국적별 주요 출원인 특허출원 동향을 나타낸 것이다.

4.4.2 제조 기술

Fig. 12는 제조기술에 대한 특허출원 동향을 나타낸 그래프이다. 1992년부터 특허가 출원되기 시작하였으며 본격적으로 특허출원이 이루어진 것은 2000년 이후부터임을 알 수 있다. 2001~2002년 사이에 가장 많은 특허가 출원되었으며 이후로는 매년 1~2건의 특허가 출원되고 있다. Fig. 13을 보면, 제조 기술은 다시 실리콘 화합물 제조, 실리콘 복합체 제조, 기타로 나눌 수 있다. 일본은 실리콘 화합물 제조 기술에 대한 특허를 6건, 실리콘 복합체 제조 기술에 대한 특허를 1건, 기타로 SiC 원료물질, 태양전지용 다결정 실리콘 제조 기술 등으로 5건의 특허를 출원하였다. 노르웨이와 한국은 실리콘 화합물 제조 기술에 대한 특허를 각각 4건과 2건 출원하였으며 미국은 실리콘 복합체 제조 기술에 대한 특허를 1건 출원하였다. 출원인 국적별 특허출원 동향을 나타낸 Fig. 14를 보면, 일본에서 1992년부터 특허출원이 이루어지고 있으며 노르웨이와 미국은 2000년대 초반 집중적으로 특허가 출원된 다음 이후에는 특허출원이 보이지 않고 있다. 한국은 2002년과 2007년에

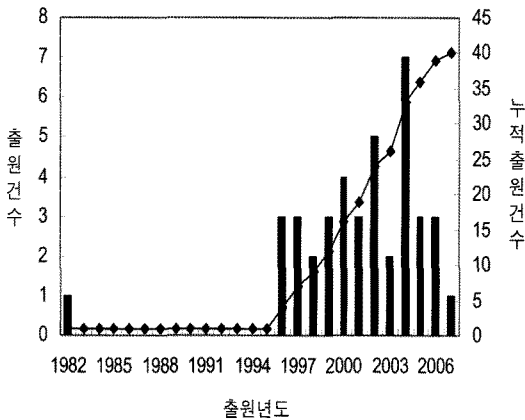


Fig. 9. A trend of the applied patents with the year.

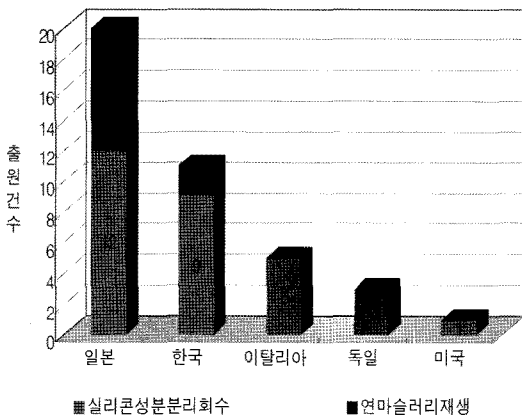


Fig. 10. The number of the applied patents by the nationality of applicants.

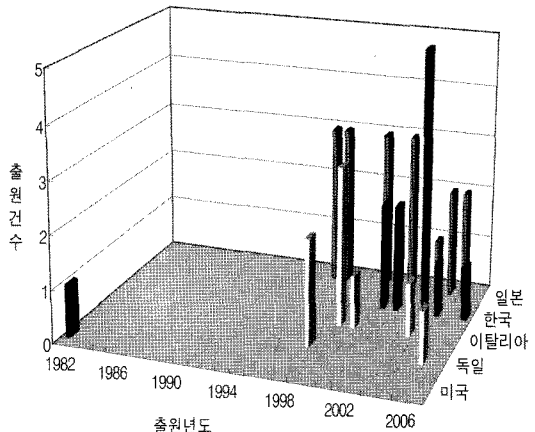


Fig. 11. A trend of the applied patents with the year in each nationality of the applicants.

Table 3. A trend of the applied patents in separation technology of application country of the major applicants

국적	출원인	기술	출원년도
한국	(주)에스이텍	실리콘 성분 분리회수	2004~2007
	(주)풍남반도체 테크	연마 슬러리 재생	2001~2004
	(주)테크월드	실리콘 성분 분리회수	2002 2002
일본	Sharp Corp.	연마 슬러리 재생	2002~2004
	Sharp Corp. Ishikawajima Hanyoki Service Co.	실리콘 성분 분리회수	2005~2006
	E & E KK	연마 슬러리 재생	2000~2001
	Shin-Etsu Handotai Co. Hitachi Zosen Metal Works Co..	실리콘 성분 분리회수	1996~1997
미국	Atlantic Richfield Company	실리콘 성분 분리회수	1982
이탈리아	MEMC Electronic Materials, Inc.	실리콘 성분 분리회수	1999~2000, 2004
독일	Elektroschmelzwerk Kempten GmbH	실리콘 성분 분리회수	1998
	SIC Holding Geschäftsführungs GMBH	실리콘 성분 분리회수	2006

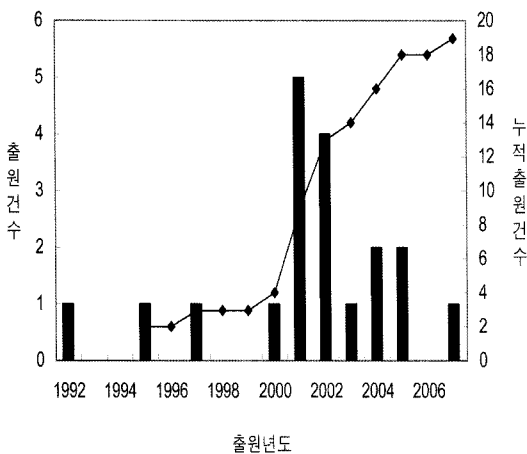


Fig. 12. A trend of the applied patents with the year.

각각 1건의 특허를 출원하였다. Table 4는 제조기술에서 출원인 국적별 주요 출원인 특허출원 동향을 나타낸 것이다.

4.5. 기술의 발전도

Fig. 15의 특허로 본 분리회수 기술에 대한 기술의

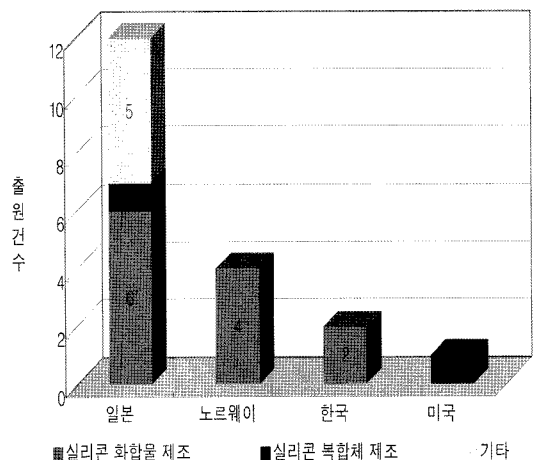


Fig. 13. The number of the applied patents by the nationality of applicants.

발전도를 보면, Shin Etsu Handotai Co. Ltd.가 1996년 오일 또는 수용성 슬러리를 hydrocyclone을 이용하여 연마재와 냉각제를 회수하는 특허를 출원하였으며 Elektroschmelzwerk Kempten GmbH은 1998년 슬러리를 감압증류 또는 스프레이 건조한 후 상용 dry size-

sorting방법으로 절삭재를 회수하는 특허를 출원하였다. 그러나 슬러지 전체를 건조하는 공정이므로 에너지 소비가 많으며 회수되는 절삭재의 순도가 높지 않다. MEMC Electronic Materials SPA는 1999년 가열하여 점도를 낮추고 필터링한 후 wet powder를 물로 점도를 낮춘 후 hydrocyclone을 이용하여 윤활유 및 연마재를 회수하는 특허를 출원하였으며, 2004년 회수되는 연마재의 순도를 높이기 위해서 alkaline leaching agent (sodium hydroxide solution)와 acid leaching agent(황산) 처리 단계를 거쳐 hydrocyclone을 이용하여 회수하는 특허를 출원하였다. (주)에스이텍은 65~90°C의 온도로 가열하여 점도를 낮춘 후 2단계의 원심분리를 통하여 단순한 방법으로 절삭재와 절삭유를 회수하는 특허

를 출원하였다.

Ishikawajima Hanyoki Service Co. Ltd.은 1997년 원심분리를 이용하여 회수한 연마입자(1차 원심분리)와 분산매(2차 원심분리)를 사용하여 연마슬러리를 재생하는 특허를 출원하였다. 그러나 실리콘 성분이 다량 함유되어 있는 슬러지의 경우 2차 원심분리로 회수되는 분산매를 사용하여 슬러리를 재생하였을 때 절삭 능력의 저하를 가져오므로 Sharp는 이를 개선하기 위해 1차 원심분리 후 (1)5,000~20,000G의 범위에서 원심분리, (2)2,000~4,000G와 5,000~20,000G에서 2단계 원심분리, (3) 5,000~20,000G의 범위에서 원심분리와 증류법을 조합, (4) 증류법, 중 1개의 방법으로 분산매를 회수하는 기술에 대한 특허를 출원하였다. 2007년에는 Sharp와 Ishikawajima Hanyoki Service Co. Ltd.은 공동으로 실리콘 화합물의 원재료로 사용하기 위해 실리콘 슬러지로부터 콜란트를 원심분리와 용매추출을 이용하여 분리하는 특허를 출원하였다.

실리콘 슬러지를 이용하여 제조하는 기술에 대한 특허가 출원되기 시작한 것은 Fig. 16을 보면, 1992년으로 일본의 Iwao Jiki Kogyo KK와 NEC Kyushu Ltd.가 공동으로 슬러지와 도자기 원료를 혼합하여 도자기를 만드는 특허를 출원하였다. 1995년에는 Takamatsu Kunkaki 등이 슬러지를 700~1300°C로 열처리하여 Al, Na, Ca 등을 제거하고 Si/SiO₂ 혼합상을 제조하여 점토와 혼합하여 재활용품을 만드는 특허를 출원하였다. 본격적으로 부가가치가 높은 물질을 만들기 위한 특허는 1997년부터 출원되기 시작하였는데

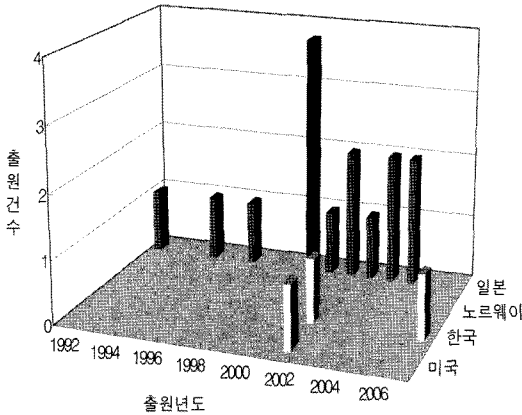


Fig. 14. A trend of the applied patent with the year in each nationality of the applicants.

Table 4. A trend of the applied patents in application country of the applicants

국적	출원인	기술	세부기술	출원년도
한국	지질자원연구원	실리콘화합물 제조기술	SiC 제조	2002
			테트라알콕시실란 제조	2007
일본	Kin Kishun	실리콘화합물 제조기술	SiC 제조	2001
			Fe containing SiC 제조	2004
	AIST	실리콘 복합체 제조	silicon carbide based porous framework	2002
노르웨이	Sharp Corp. Chisso Corp.	실리콘 화합물 제조기술	할로 실란 제조	2004
	Metalkraft AS	실리콘 화합물 제조기술	SiC 제조	2001
Elkem ASA	실리카제조		2001	
미국	Selec Corp.	실리콘 복합체 제조	SiC 를 포함하는 ceramic foam filter	2002

1982	---	1996	1997	1998	1999		
<p>JP3199159 Shin Etsu Handotai Co. Ltd.</p> <p>oil based slurry로부터 연마제, 냉각제 회수 물 첨가(점도 낮춤)→분리(hydrocyclone)</p>	<p>JP3249373 Shin Etsu Handotai Co. Ltd./Hitachi Zosen Metal Works KK</p> <p>water soluble based slurry로부터 연마제, 냉각제 회수 물 첨가(점도 낮춤)→분리(hydrocyclone)</p>	<p>JP1999-156719 Ishikawajima Hanyoki Service Co. Ltd.</p> <p>연마슬러지 제생 1차 원심분리(200~1200G)로 연마입자 분리→2차 원심분리(2000~3500G)로 분산매 분리→분리된 연마입자와 분산매를 이용하여 연마슬러리 제생</p>	<p>US6010010 Elektroschmelzwerk Kempten GmbH</p> <p>절삭제 회수 건조(감압증류 또는 스프레이 건조) →dry size-sorting method</p>	<p>EP0968801 MEMC Electronic Materials SPA</p> <p>glycol based slurry로부터 윤활유, 연마제 회수 heating(점도 낮춤)→필터링→wet powder 물로 점도 낮춤→hydrocyclone</p>			
2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	
<p>JP2003-340719 Sharp Corp.</p> <p>연마슬러리 제생 (1)원심분리(5,000~20,000G), (2)2단계 원심분리(2,000~4,000G, 5,000~20,000G) (3)원심분리(5,000~20,000G)와 증류법 조합, (4)증류법, 중 1개의 방법으로 분산매를 회수</p>				<p>US7223344 MEMC Electronic Materials SPA</p> <p>glycol based slurry로부터 연마제 회수 필터링→물 세척→alkaline leaching agent(NaOH)로 실리콘 제거→acid leaching agent(황산)로 금속 제거→hydrocyclone</p>	<p>KR0703963 (주)에스이텍</p> <p>절삭제, 절삭유 회수 65~90℃로 가열하여 점도저하→1차 원심분리→2차 원심분리</p>	<p>WO06/137098 SIC Holding Geschäftsführungs GMBH</p> <p>연마제 회수 hydrocyclones or centrifuges 분리</p>	<p>JP2007-246366 Sharp Corp. Ishikawajima Hanyoki Service Co. Ltd.</p> <p>플란트를 제거한 실리콘 함유 재료의 회수방법→실리콘 화합물의 원재료로 사용</p>

Fig. 15. Technical flow-sheet of the core patent with the key technology (Separate and Recover).

Yakushima Denko KK에서 실리콘 슬러지에 탄소를 혼합하여 실리콘카바이드(SiC)을 제조하는 특허를 출원하였으며 Nippi Toyama Corp.에서는 2000년 태양전지를 제조하는 특허를 출원하였다. 2001년 이후 SiC, SiO₂, SiC 복합체 등을 다양한 방법으로 제조하는 특허가 다량으로 출원되기 시작하였으며 현재까지 여러 형태의 화합물을 제조하는 특허가 꾸준히 출원되고 있다.

5. 논문 동향

5.1. 통계분석

다음에서는 국내저널과 국제저널을 합한 24건의 논문 중 객관성을 높이기 위해 국제저널만을 사용하여 논문게재 동향을 알아보려 한다. Fig. 17을 보면, 1985년 프랑스에서 실리콘 슬러지 및 제조 시 발생하는 결합있는 실리콘을 이용하여 태양전지 원료물질로 사용하기 위한 연구에 대한 논문을 게재하였으나 1990년대 후반에 이르러서 본격적으로 논문게재가 이루어지고 있

다. 1998년 한국의 “이수영, 이병택”이 실리콘나이트라이드(SiN)을 제조하는 논문을 게재하였으며 미국의 “Sinha Drew”는 결정성장 단계에서부터 연마단계까지에서 생성되는 페실리콘을 재활용 하는 방법에 대한 연구를 진행하였으며 절삭, 연마 공정에서 발생하는 실리콘 슬러지의 재활용 계획에 대한 것을 TMS Annual Meeting에서 발표하였다^{1,8)}. 2000년 이후 분리회수 기술과 SiC, SiC 복합체를 제조하는 기술에 대한 논문이 꾸준히 증가하고 있다. 논문게재 동향을 국적별로 알아보면 한국이 8건으로 가장 많으며 1998년부터 논문게재를 시작하여 2000년대 들어서면서부터 게재 건수는 증가하는 경향을 보인다. 일본이 2건의 논문을 2003년과 2006년에 게재하였고, 독일은 2006년 1건의 논문을 게재하였으며 프랑스는 1985년 미국은 1998년 각각 1건의 논문을 게재하였다.

Table 5의 저자 국적별 기술별 게재 논문 현황을 보면, 한국은 타 국가에 비해 제조기술에 대한 논문이 7건으로 분리회수기술에 비해 많으며 일본과 독일은 각

1982	1992	1995	1996	1997	1998	1999	2000
	JP1994-060048 Iwao Jiki Kogyo KK, NEC Kyushu Ltd. (기타>도자기) silicon sludge+도자기원료	JP1997-175851 Takamatsu Kunkaki/Ohara Toyoko/Kikuchi Hideaki/Ito Yoshiaki (실리콘 화합물제조 > Si/SiO ₂ 혼합상) heating		JP1999-116227 Yakushima Denko KK/Fujimi Inc. (실리콘 화합물제조 >SiC) silicon sludge+carbon			JP2002-009320 Nippei Toyama Corp. (기타>태양전지)
2001	2002	2003	2004	2005	2007		
JP2002-255532 Kin Kishun (실리콘 화합물제조 >SiC) silicon sludge+carbon black	WO02/040407 Metallkraft AS (실리콘 화합물제조 >SiC)	JP2003-238137 Kawatetsu Techno Res. Corp. (기타>태양전지용 다결정 실리콘)	WO03/035577 AIST (SiC 복합체 제조 > SiC based porous framework)	JP2005-163130 Nippon Magnetic Dressing Co. Ltd./ Sarwa Yuka Kogyo KK (기타>펠렛 형태의 제강원료) SiC 슬러지에 결합제를 혼합 → 가열 → 고화 → 펠렛화	JP2005-289732 Kin Kishun (실리콘 화합물제조 >SiC) silicon sludge containing Fe element+carbon black	JP2006-231245 Uchida Kogyo KK (실리콘 화합물제조 >실리콘 수화물) hydration reaction	KR0716064 한국지질자원연구원 (실리콘 화합물제조>테트라알콕시실란)
KR0479564 엘렘 에이에스에이 (실리콘 화합물제조 >비결정질 SiO ₂) 오일버너 또는 가스버너에 의한 연소 반응기	WO03/028850 Selee Corp. (SiC 복합체 제조 > ceramic foam filter) silicon slurry containing SiC + colloidal silica binder + fumed silica	KR2004-0055218 한국지질자원연구원 (실리콘 화합물제조 >SiC) silicon sludge +전극봉 흑연 분말		JP2005-330149 Sharp Corp./ Chisso Corp. (실리콘 화합물제조 >알로 실란)	JP2006-256894 Oputo KK Shinetsu Film KK (기타>SiC 원료물질)		

Fig. 16. Technical flow-sheet of the core patent with the key technology (Production).

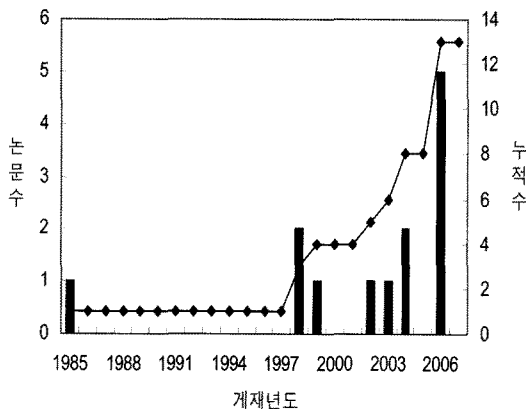


Fig. 17. A trend of the published papers with the year.

Table 5. The number of the published paper by the nationality of authors in each technology

	분리회수기술	제조기술	기타
한국	1	7	
일본	2		
독일	1		
프랑스		1	
미국			1

각 분리회수 기술에 대한 논문을 2건과 1건 게재하였다. 프랑스는 제조기술에 대한 논문을 미국은 기타 1건을 게재하였다.

1985	1998	2002	2003	2004	2005	2006
Lauvray H., Saussey H., Herault J.L. (프랑스) Commission of the European Communities, (Report) 태양전지 원료물질	이수영, 이병택 (한국) Ceram. Trans. silicon nitride 제조	Lee B.-T., Jeong H.-G., Hiraga K. (한국) Materials Transactions Si ₃ N ₄ -O' ₂ SiAlON 복합체	Nishijima S., Izumi Y., Takeda S.-I., Suemoto H., Nakahira A., Horie S.-I. (일본) IEEE Transactions on Applied Superconductivity 연마재 분리회수기술	김병규, 장희동, 장원철 (한국) 한국자원리사이클링학회 학술발표회 분리회수 기술 오일(유기용매 용해) 침분(자력선별) Si + SiC(중액선별)	장희동, 장한권, 서용재 (한국) 한국자원리사이클링학회 학술발표회 분리회수 기술 오일(유기용매 용해) 침분(자력선별) Si + SiC(초음파 분산 선별법)	Neesse T.(독일) InterCeram: International Ceramic Review 분리회수기술 연마슬러리 재생
			손용운, 정인화, 손정수 (한국) 한국자원리사이클링학회지 SiC 제조 페슬러리 + 폐망간전지 흑연봉	김병규, 장희동, 장원철 (한국) 한국자원리사이클링학회 학술발표회 알콕시 실란 제조 potassium alkoxide 속매 존재하에서 급속 실리온과 알코올(에탄올 또는 메탄올)과의 고액반응	이희정, 장희동, 이병택 (한국) 한국재료학회지 SiC-Si ₃ N ₄ 복합체 제조 실리온슬러지중의 실리온과 실리온카바이드물질은 소결법을 사용하여 복합세라믹 합성	Shibata J., Murayama N., Nagae K. (일본) Kagaku Kogaku Ronbunshu 분리회수기술 SiC/Si 혼합물 burning → SiC/SiO ₂ 제조 → 부유선광(trimethylammonium chloride 존재하)으로 SiC와 SiO ₂ 로 분리 회수
			최미령, 김영철, 장영철 (한국) 한국마이크로전자및패키징학회지 SiC 제조 Si 슬러지 + C 분말	서용재, 장희동, 장한권, 김병규, 이병택, 장원철 (한국) 한국지구시스템공학회지 나노 실리카 제조 TEOS를 화염속으로 분무하여 열분해		
				이병택, 장희동, Kim T.-S. (한국) Journal of the European Ceramic Society Si ₃ N ₄ -C fiber 복합체 제조 실리온슬러지를 원료로 사용하여 fiber형 복합세라믹 합성		

Fig. 18. Technical flow-sheet of the core papers with the key technology.

5.2. 기술의 발전도

Fig. 18의 논문으로 본 기술의 발전도를 보면, 본격적인 논문 게재는 1990년대 후반에 이르러서이며 1998년 한국의 이수영, 이병택은 Silicon nitride 세라믹을 제조하는 연구를 수행하였으며 이후 2002년에는 Si₃N₄-O'₂SiAlON 복합체를 제조하는 연구를 수행하였다¹⁾. 2004년 이후부터는 지질자원연구원의 장희동 등과 함께 나노실리카, Si₃N₄-C fiber 복합체, SiC-Si₃N₄ 복합체 등을 제조하는 연구를 진행하였다³⁻⁷⁾. 한편 2004년과 2005년에는 중액선별, 초음파 분산 선별법을 이용한 Si와 SiC를 분리회수하는 연구를 진행하였다^{3,9)}. 일본의 Shibata J. 등은 부유선광법을 이용하여 SiC와 SiO₂를 분리회수 하는 연구를 수행하였다⁸⁾. 전체적으로 한국의

연구가 두드러졌으며 특히 제조기술에 대한 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다.

6. 결론 및 향후 전망

실리콘 슬러지를 재활용 하는 기술은 1990년대 중반에 이르러서야 본격적으로 특허출원이 이루어 졌으며 1990년대 후반 이후 급격한 성장을 보이고 있으며 전체 특허 중 75% 이상의 특허가 2000년 이후 출원된 특허로 최신기술로 반도체 산업이 발달됨에 따라 생산공장에서 나오는 폐기물을 재활용 하는 기술은 앞으로도 많이 연구될 것으로 판단된다.

실리콘, 연마재, 절삭제 등을 높은 수율로 회수하는

기술을 바탕으로 하여 회수된 화합물을 재활용 하는 기술이 최근 들어 다수의 논문과 특허에서 다뤄지고 있는데 현재까지는 SiC를 포함하는 복합체 및 SiO₂, TEOS 등 다양한 실리콘 화합물을 제조하는 방법에 대한 연구가 이루어지고 있다. 이로부터 실리콘 슬러지로부터 고부가가치 소재의 개발이 크게 기대되며, 향후 상용화 기술 개발이 완료되면 자원재활용산업 분야의 활성화가 기대된다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부와 환경부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(자원재활용기술개발사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 이수영, 이병택, 1998: “반도체 산업 폐Si슬러지의 재활용 기술 현황”, 한국기계연구원 기계와 재료, 제36호, pp. 6-15.
2. 손용운, 정인화, 손정수, 김병규, 2203: “폐 반도체 슬러지 및 폐 망간전지 흑연봉으로부터 탄화규소 합성”, 한국자
원리사이클링학회지, 제12권3호, pp. 25-31.
3. 서용재, 장희동, 장한권, 김병규, 이병택, 장원철, 2004: “폐 실리콘 슬러지로부터 실리카 나노분말 제조”, 한국지구시스템공학회지, 제41권6호, pp. 1-8.
4. R. K. Paul, A. K. Gain, 이희정, 장희동, 이병택, 2006: “연속다공질 SiC-Si₃N₄ 복합체의 미세구조 및 기계적 특성”, 한국재료학회지, 제16권3호, pp. 188-192.
5. R. K. Paul, A. K. Gain, B.T. Lee, H.D. Jang, 2006: “Effect of addition of silicon on the microstructures and bending strength of continuous porous SiC-Si₃N₄ composites, J. Am. Ceram. Soc. 89(6), pp. 2057-2062.
6. H. D. Jang, H. Chang, Y. Suh, K. Okuyama, 2006: “Synthesis of SiO₂ nanoparticles from sprayed droplets of TEOS by the flame spray pyrolysis”, Current Applied Physics, 6S1, pp. 110-113.
7. 장희동, 장한권, 조국, 길대섭, 2007: “폐실리콘슬러지로부터 TMOS 및 실리카 나노분말 제조”, 한국자원리사이클링학회지, 제 16권5호, pp. 41-45.
8. J. Shibata, N. Murayama, 2007: “Treatment of silicon wafer slicing wastes”, The 4th Korea-Japan International Symposium on Material Sciences and Resources Recycling, Jeju, March 8-10, pp. 21-30.
9. 길대섭, 장희동, 김병규, 장한권, 2008: “폐실리콘 슬러지로부터 실리콘 분말의 분리 회수”, KIGAM Bulletin, 제 12권1호, pp. 57-62.

吉 大 燮

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임기술원
- 당 학회지 제16권 5호 참조

張 喜 棟

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 당 학회지 제16권 5호 참조

姜 炅 碩

- 현재 주식회사 시온텍 대표이사
- 당 학회지 제16권 3호 참조

韓 惠 貞

- 현재 주식회사 시온텍 정보사업부 팀장
- 당 학회지 제16권 3호 참조