



박수현  
ar200@hanmail.net

## 결정화 공정을 이용한 폐에칭액의 인산 재활용 기술

건국대학교 기계공학 학사  
한양대학교 플랜트엔지니어링 석사

### 1. 서 론

국내 반도체 재료산업 시장은 소자 산업 경기에 의존적이며, 성장률은 소자 산업에 비해 낮은 것이 일반적이다. 그러나 초고순도 및 첨단 기능의 요구라는 특징이 있어 대규모 시설투자가 소요되며, 대부분 반도체 재료 산업은 원재료를 수입하여 원하는 기능을 갖도록 처리하는 가공산업이다.

또한, 기술적 요구에 따른 신 재료의 도입이 신규 시장 형성의 주된 원인이기는 하지만, 점차 강화되는 각국의 환경규제 또한 중요한 반도체 재료시장 결정의 중요한 인자로 인식되기 시작하였다.

자원의 활용성, 비용 절감을 위한 자원의 재활용 및 폐기물 처리 문제 등으로 인해 화학 약품 및 재료 관리, 기후 변화 완화, 작업장 안정성 확보 등의 기술적 요구 조건이 발생 되었다. 특히 LCD 제조 공정 중 세정, 에칭 공정 등에 사용 되고 있는 화학 약품으로 인해 발생하는 혼산 폐액 발생량은 연간 60,000톤을 상회하고 있다. 따라서 혼산 폐액의 재활용 기술의 개발이 시급한 것으로 판단되고, 현재 이와 관련된 공정 및 장치들이 개발되고 있다.

반도체 제조 과정 중 발생하는 폐에칭액의 기존 처리 방법으로는 폐에칭액을 처리하는데 한계가 있으며, 저렴하고 환경 친화적인 재활용 방법이 요구된다. 따라서 본 고에서는 결정화 공정과 기존 폐에칭액 및 폐산의 국내 재활용 및 처리 기술을 비교하여 결정화 공정의 경제적인 장점을 파악하고자 하였다.

### 2. 반도체 재료산업

#### 2.1 반도체 재료산업의 정의

반도체 재료란 반도체 소자를 직접 구성하는 재료, 소자를 제조 하는데 사용되는 소재, 소자를 조립 하여 완성품을 만드는데 사용되는 재료를 모두 포함한다. 반도체 소자를 완성하기 위해서는 수십 단계의 물리적·화학적 처리가 필요하며, 이러한 공정진행을 위해서는 소자를 직접적으로 구성하는 소재뿐만 아니라 공정상의 화학적 처리만을 위해서 이용되는 재료도 필요하므로 매우 넓은 범위의 재료산업의 뒷받침이 필요하다.

반도체 재료를 기능상으로 분류하면 기능재료, 공정재료, 구조재료 등 크게 3가지로 구분할 수 있다. 기능재료로는 소자의 전기적인 동작을 직접적으로 결정짓는 웨이퍼를 들 수 있으며, 공정 재료는 웨이퍼를 가공하여 소자를 제조 하는 공정상 필요한 재료로 포토마스크, 포토레지스트, 프로세스 케미칼, 고순도가스 등이며, 구조재료는 소자를 보호하거나 다른 소자의 연결 하는데 사용되는 리드프레임 및 패키징 재료를 말한다. 반도체 소자의 전기적인 특성은 재료에 따라 민감하게 변화하므로 소자구조와 직접적으로 관련이 있을수록 기술적 요구조건이 까다롭다.

반도체 재료 사업은 반도체 소자의 고집적화에 따라 높은 정밀도의 재료가 요구됨으로 3~5년마다 새로운 재료의 개발을 위한 R&D 투자가 필수적이며, 정밀가공 및 분석을 위한 고급기술 인력



및 고가의 장비가 필요하고, 신소재 개발 및 물성 분석기술을 선도하기 때문에 기술적 파급효과가 큰 첨단산업이라 할 수 있다.

## 2.2 반도체 재료산업의 중요성

반도체 재료산업은 소자산업 경기에 의존적이며, 성장률은 소자산업에 비해 낮은 것이 일반적이다. 그러나 초고순도 및 첨단기능의 요구라는 특징이 있어 대규모 시설투자가 소요되며, 대부분 반도체 재료산업은 원재료를 수입하여 원하는 기능을 갖도록 처리하는 가공산업이다. 재료산업의 종류에 따라 대기업형 산업뿐만 아니라 중소기업형 재료산업도 폭넓게 분포하고 있어, 건전한 산업구조를 확보하기 위한 중소기업의 육성에도 큰 도움이 될 것이다.

반도체 재료산업은 대외 무역 역조가 매우 심각한 분야로서 국내 산업의 육성을 통한 경제 부양 효과가 클 것으로 기대된다. 반도체 소자업체는 시장 우위를 확보하기 위한 투자와 기술혁신 경쟁을 가속하고 있으며, 이에 따라서 생산성 향상 및 원가절감을 위해 신공정 기술 확보에 무게를 두고 있다. 이에 따라 새로운 재료개발의 요구가 지속되고 있으며, 반도체 소자 시장에 대한 재료 시장의 규모의 비중을 보면 2005년 기준으로 12.7% 정도에 해당되며 꾸준히 이 비율이 유지될 전망이다.

## 2.3 반도체 공정 화학재료인 인산 시장 현황

인산은 인산암모늄, 황인산암모늄, 과인산석회 등 인산질비료에 이용되며, 반도체 에칭용, 녹 제거를 비롯한 화학연마, 방식피막형성, 전기분해연

마 등을 위한 금속표면처리제, 염료공업과 인산염, 축합인산염의 제조원료, 식품가공이나 의약품 등에 널리 사용된다.

인산의 생산액은 2005년부터 2007년까지 연평균 7.28%의 성장률을 기록하였으며, 인산의 출액은 2005년부터 2007년까지 연평균 5.26%의 성장률을 기록하였으며 이를 표 1에 나타내었다.

## 2.4 폐에칭액이 생성 되는 반도체 에칭 공정

에칭공정에는 습식 에칭(Wet Etching)과 건식 에칭(Dry Etching)이 있다. 하나의 반도체는 손톱 크기만큼 작고 얇은 실리콘 칩에 불과하지만, 그 안에는 트랜지스터, 다이오드, 저항, 캐패시터 등 수만개의 미세한 부품들로 가득 차 있다. 하지만 머리카락 굵기의 8만분의 1크기의 '나노미터'급 부품들을 각각 따로 만들어 하나의 칩에 내장할 수 없다. 대신 각각의 부품과 이를 전기적으로 연결하는 회로를 하나의 패턴으로 만들어 반도체 내 여러 층에 화학약품이나 부식성 가스를 이용해 필요 없는 부분을 선택적으로 없애는 과정으로 현상액이 남아 있는 부분을 남겨둔 채 나머지 부분은 부식시키는 공정을 이용하며, 이를 에칭(식각) 공정이라 한다.

습식 에칭은 화학적인 용액을 이용하여 웨이퍼 표면의 물질을 녹여내는 공정이다. 습식 에칭의 반응 부산물은 기체, 액체이거나 용액에 녹는 고체이다. 습식에칭은 액상의 화학약품으로 기판 표면에 불필요한 부분을 깎아 내는 방식이다. 습식 식각 공정은 일반적으로 식각 용액에 웨이퍼를 넣어 액체-고체 화학반응에 의해 식각이 이루어지게 하는 것을 말하며, 반도체 공정에서 매우 광범위하게 사용되어 지고 있다.

반도체나 액정 등과 같은 전자부품의 제조공정에서는 산 혼합물을 이용하여 에칭처리를 하고 있으며, 다량의 에칭 폐액이 발생한다. 예를 들면, 실리콘 웨이퍼의 제조공정에서는 실리콘단결정에서 웨이퍼를 절단, 기계 연마하는 경우에 발생

<표 1> 국내 인산 시장 현황

구분	2005	2006	2007
사업체수(개소)	8	8	6
생산액(백만원)	53,918	75,024	62,051
출하액(백만원)	53,475	75,126	59,253



하는 가공 변질층을 제거하기 위해 주로 산 혼합 물을 사용한 화학적 에칭이 이루어지고 있으며, 이 과정에서 다량의 혼합산폐액이 발생한다. 현재 이러한 혼합산폐액을 처리하기 위해 알칼리로 중화하는 방법이 사용되고 있지만 생물학적 산소요구량(BOD), 화학적 산소요구량(COD) 성분이 높아 배수기준에 적합하지 않는 경우가 많고, 중화처리, 염폐기, 폐수처리 등 환경대책에 많은 비용이 들고 있다.

### 2.5 반도체 LCD 혼합산 발생량 및 처리 현황

반도체 LCD 혼합산 폐에칭액은 그동안 회수 기술이 없어서 전량 소각함에 따라 고비용 뿐만 아니라 환경대기오염의 원인이 되고 있다. 반도체 LCD 기관 제조과정 중 사용되는 알루미늄 합금과 금속류(Mo, Cr, W, Sn)의 습식에칭(Wet Etching)과정에서 배출되는 폐에칭액은 매우 유해한 물질이다. 이러한 유해성 폐산의 통상적 처리방법은 중화, 소각, 역삼투, 증발법 등이 알려져 있지만, 과도한 중화열 발생 및 대량의 염 생성, 고가의 여과시스템, 낮은 처리농도, 과도한 에너지소모, 황산화합물(SOX) 및 질산화합물(NOX) 발생 등 현재의 폐산 처리방법은 한계성을 가지고 있다.

국내 혼합산 폐에칭액은 약 8만톤 규모로 예상되며, 국내 관련업체에서 발생하는 다중층판(MLB : Multi-Layer Board)에칭폐액은 연간 약 3만 6천톤, 알루미늄 산세폐액은 연간 약 8만톤이 발생되는 것으로 예상된다. 국내 전체 폐산 발생량은 74만 2천톤/년 정도이며 위탁처리에 소요되는 비용을 표 2에 나타내었다.

<표 2> 폐에칭액 위탁처리 비용

폐 액	염화동 폐액	질산동 폐액	알루미늄 산세폐액	PCB 식각폐액	LCD 폐액	MLB 도금폐액	MLCC도금폐액
위탁처리비 (원/톤)	10,000	100,000	30,000	100,000	200,000	100,000	100,000

## 3. 폐에칭액 및 폐산의 국내 재활용 및 처리 기술

### 3.1 진공 증발법 공정을 이용한 재활용 공정기술

증발은 액체나 고체의 표면에서 물체가 기화하는 현상으로서 온도가 일정하면 포화증기압에 이를 때까지 계속 진행 된다. 증발열은 어떤 물질이 기화할 때 외부로부터 흡수하는 열량을 말하며 증발 잠열이라고도 한다. 증발열이 큰 물질일수록 주변의 열을 많이 흡수한다. 진공상태의 물질들은 가열하지 않아도 잘 기화하므로 진공을 유지한 상태에서 증발하면 에너지 효율 면에서 유리하다. 진공 증발법 공정은 질산, 초산 및 인산이 포함된 LCD 혼산 폐액의 진공도, 온도 및 비등점 차이를 이용하여 질산과 초산을 분리 및 제거하고 인산만을 회수하여 재활용하는 것이다.

### 3.2 황산 투석법을 이용한 재활용 기술

금속 표면 처리방법으로 산세(pickling)가 널리 이용되고 있다. 산세는 금속 표면에 잔류해 있는 스케일(scales)을 제거하는 공정으로 도금 전처리와 금속표면 마무리에 널리 사용 하고 있으며, 산세에 널리 사용되는 산은 질산, 불산, 염산, 황산 등이다. 여기에서 사용되는 산도 LCD 혼산 폐액과 같은 성분이며 산세공정에 이용된 산은 많은 양의 금속이온을 함유하게 되고 이러한 금속이온을 분리하는 다양한 방법 등이 연구 되고 있다. 산세에서 사용된 산을 회수 하는 것은 산의 소비를 줄이고 중화 및 응집침전에 의한 중화제와 슬러지량을 감소시키며, 폐수처리장의 부하감소 등 중요한 의미를 가지고 있다. 산을 회수하는 방



법에는 여러 가지 방법이 있으나 이온교환막을 이용하는 확산투석법은 단지 농도차를 구동력으로 이용하므로 타 공정에 비해 에너지 소모가 적고 단순한 설비로 인해 널리 사용되고 있다. 산을 회수하기 위한 확산투석 공정 기술은 다음과 같은 경제적 이점이 있다. 안정화를 통한 생산성과 질의 향상과 폐수에서 회수된 산의 효율적 활용, 폐수의 중성화에 이용되는 화학 물질 비용 절감, 폐산의 합리적인 재활용, 생성되는 슬러지 감소 등이 있다.

일반적으로 확산 투석법은 이온, 비이온, 콜로이드 물질 등을 분리하기 위하여 막을 통한 구배 구동력을 이용하는 물질 방법을 통틀어 의미하며, 특히 이온 교환막을 이용한 확산투석은 수용액으로부터 산이나 염기를 회수하는데 이용되는 물질 분리 방법이다. 이러한 확산투석에 사용되어지는 이온교환막은 음이온교환막으로써 산용액만 통과시키고 금속염은 통과시키지 않는 선택적 투과성을 이용하여 폐산에 있는 고농도의 산을 금속으로부터 분리시킬 수 있다.

### 3.3 전기 분해를 이용한 재활용 공정기술

전기 분해기술이란 전해질 수용액 또는 용융염 등의 이온 전도체에 전류를 통과시켜 전기적 화학반응을 일으키는 기술로서 용액 속에 있는 금속이온에 전기에너지를 인가하여 선택적으로 분리 회수하여 고순도의 금속을 제조하는 기술이다. 이러한 전기분해 공정은 약 180년 전에 성립되어 물의 전기분해에 의한 수소 가스 제조, 도금공업, 이온교환막을 이용한 수처리 등 일반 공업 분야에서 이용되고 있으나 폐수처리분야에의 적용은 시작 단계에 있다.

전기 분해 반응은 고속 산화와 환원이 연속적으로 이루어져 산화, 환원, 분해, 석출 등이 일어나며 전극과 폐수의 경계면에서 전극반응과 전극반응 생성물이 폐수 중의 성분과 작용하여 2차 반응이 일어난다. 동시에 전극 반응 생성물은 침전, 흡

착, 부상 등의 작용을 함으로서 폐수를 완벽하게 정화, 처리한다. 전기 분해기술은 화학약품의 소비가 화학적 침전법에 비하여 대단히 적다. 효과적인 폐수 처리를 위해 일반적으로 액온이 상온인 상태에서 행해지는 것이 좋으나 액온이 너무 낮거나 높으면 전해효과가 나빠진다. 또한 폐수 처리시의 조건과 반응 온도 등의 조절은 전압 전류에 따라 조정하기 쉽고 운전이 용이하다. 처리 시간은 폐수의 종류와 내용, 폐수량의 변화에 따라 다르지만 일반적으로 짧은 편이며 처리방식도 회분식, 연속식 어떤 것을 사용하여도 지속적인 작업이 가능하다.

### 3.4 이온 교환법을 이용한 재활용 공정기술

이온 교환법은 보일러용수의 경도제거, 공정용수의 탈염, 정제를 목적으로 개발되었지만 최근에는 정수처리나 폐수의 고도처리, 크롬 및 니켈 도금 용액의 정제, 금속표면처리 공정 등에서 배출되는 수세수중에 함유된 중금속을 흡착, 회수하여 처리수를 수세수로서 재사용하기 위한 폐수처리 시설로서도 이용된다.

## 4. 결정화 공정 기술

### 4.1 결정화 공정 이론

현재 결정화 기술은 화학 산업에서 제품 생산 공정의 마지막 취급단계에 주로 이용 되고 있는 분리 정제 공정이다. 결정화 방법은 수십 년 동안 실제 산업 분야에 이용되고 있지만 최초의 이론적인 연구는 19세기말에 이루어졌다. 결정화 공정은 무결정성 고체, 액체 또는 기체 상태에서부터 결정성 상태의 물질로 전환시키는 공정이다. 물질을 농축하기 위한 열적 분리 공정으로써 최근에 많은 연구가 이루어지고 있으며 결정화는 유기물 (유사비점 물질로 구성된 혼합물), 이성체, 열에 민감한 물질 등의 분리에 적용될 수 있는 분리기술이다. 결정화에 의한 용액결정화(Solution Crystallization)와



용융결정화(Melt Crystallization)로 크게 구분할 수 있다.

용융결정화는 용액 결정화에 비해 여러 가지 장점이 있다. 용융결정화에서 용매의 사용이 필요 없으며, 에너지 소요량이 기존 증류공정의 1/3 ~ 1/7 로 저에너지 소비형 기술이다. 분리 후 얻어진 잔여물은 용융된 상태로 회수되어 재사용되며, 중간 용매의 제거 단계가 없어 유기물의 분리에 매우 적합하다.

용매를 이용한 용액 결정화는 용융결정화 기술보다 낮은 온도에서 조업이 가능하고, 더 높은 순도의 물질을 얻을 수 있지만 용매를 비활성기체로 사용할 경우, 증발하는 경우도 있고 용매의 회수와 처리 면에서 많은 환경적인 단점을 가지고 있다.

용융결정화에 의한 정제 기술에서 불순물을 포함하고 있는 용융액은 냉각 또는 압력 조절을 통하여 부분적으로 고체화된다. 냉각에 의한 용융결정화에서 상업적인 규모로 사용되고 있는 용융결정화 공정은 2개의 범주로 구분되며 부유 결정화(Suspension Crystallization)와 경막 결정화(Layer Crystallization)가 있다. 용융 결정화의 원리는 기본적으로 매우 간단하다. 만일 불순물이 녹아있는 물질이 어느점에서 냉각되고, 열이 제거된다면 물질은 고체화된다. 결정화 공정에서 결정화된 대부분의 고체는 순도가 높다. 불순물은 용융액에 농축 되어 있으며 이를 잔여액(Residual)이라 한다. 정제된 생산물은 잔여액으로부터 간단한 공정을 통해 회수된다.

#### 4.1.1 결정화 공정기술의 이론적 해석

##### 1) 결정의 입도 및 입도분포 조절 기술

용액으로부터의 결정화가 화학 산업에서 보편화된 결정화 공정이지만 평균 결정 크기는 주로 핵 생성속도, 결정성장 속도, 결정화 방식, 유동화학적 특성에 의존하기 때문에 조절이 매우 어렵다. 따라서 결정화 메커니즘에 직접적인 영향을 미치

는 결정화기기내의 과포화 정도가 평균 결정 크기와 입도 분포 제어에 중요한 변수이다. 결정화기기내의 용액은 온도 프로그래밍, Seeding, 농도 조절 등에 의하여 과포화를 제어할 수 있지만 결정화기의 수력학적 동특성, 교반정도, 주입조성, 불순물, 방해판, 결정화 조작방식 등의 많은 조업 변수들의 영향으로 결정화기기내의 과포화를 제어하기는 쉽지 않다. 입도 분포는 결정화메커니즘과 동시에 결정화기 내의 입자유동역학(Suspension Fluid Mechanics)에 의해서 결정된다. 따라서 결정 크기 및 분포는 과포화에 의존하지만 과포화의 고려만으로 조절이 어려우며 과포화에 기인하는 결정형성 및 성장 메커니즘과 결정화기의 유동학적 특성을 복합적으로 고려해야 한다.

##### 2) 결정 형상 제어 기술

결정화 공정에서 형상제어는 매우 많은 공정만에 의해서 조작되는 것으로서 결정 형상의 예측이 거의 불가능하다. 하지만 최근 분자 모델링을 통한 Polymorphism에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있고, 순수한 물질에 대한 결정형상 예측은 어느 정도 가능해졌다. 그러나 산업에서 사용되는 공업 결정화기기에서 결정의 형상은 예측이 불가능하며 결정물질의 성질, 용매의 성질(압력, 온도, 밀도, 점도, 과포화도, 농도, 이온강도, PH), 조업조건(교반정도, Suspension Density, 체류시간, 주입속도, 주입비), 결정의 쪼개짐 등에 의해서 영향을 받는다. 따라서 성공적인 형상제어는 결정의 외부적인 성장 매체를 고려하지 않으면 불가능하다. 이 분야에서는 다음과 같은 연구들이 필요하다.

- ① 통계적인 개념의 도입
- ② 정확한 결정표면의 에너지 계산
- ③ 보다 유효한 형태로 이론의 개선
- ④ 결정형성 및 상호작용에 관한 연구를 위한 방법
- ⑤ 고액계면에 미치는 온도, 압력, 과포화의 영



향에 대한 시뮬레이션

결정크기제어, 형상제어 기술은 정밀화학산업의 핵심기술로서 관련산업에 고품질 원료 또는 중간체를 제공할 수 있으며 고도의 제품성능을 가진 최종제품을 생산할 수 있다. 결정화 분리 정제 기술은 고전적인 분리기술로, 분리정제가 어려운 유기혼합물들에 대한 적용이 폭발적으로 증가하고 있으며 이러한 기술 수요에 비추어 보면 독자적인 결정화 기술 확보와 정제 분야에 많은 공정구축이 예상 된다.

3) 온도 및 분리 효율

결정 속에 포함된 불순물은 열역학적인 영향에 의한 불순물, 동적인 영향에 의한 불순물 및 결정외벽에 부착된 불순물 등으로 구분 된다. 결정의 표면에 부착된 불순물은 세척을 이용하여 쉽게 제거할 수 있다. 그러나 동적인 영향에 의한 불순물은 결정화의 과정에서 조업 특성에 의해 결정속에 내포되는 불순물로서 세척에 의해서 제거가 어려우며 결정화 과정에서 동적인 영향의 변화에 의해 제거되거나 최소화 된다.

결정속의 불순물 척도는 냉각속도와 용매와의 질량 점도를 이용한 유효분배계수에 의해 나타난다. 유효분배계수는 과냉각속도가 증가할수록 증가한다. 유효분배계수 값은 높은 불순물을 가진 주입농도 및 높은 결정속도에서 현저하게 증가한다. 이러한 상관관계는 결정성장속도가 느릴 경우 결정층의 불순물의 내포가 작고 물질전달속도가 클수록 촘촘한 결정층이 형성되므로 결정의 순도가 높아질 것이다. 한편 결정의 성장 속도가 빠를 경우 결정 속에 포함되는 불순물의 양이 증가하고, 물질전달속도가 느릴 경우 결정 내부에 모액이 내포된 기공이 많은 결정층이 대량 형성될 수 있다. 낮은 불순물 농도, 그리고 높은 물질전달속도의 조건하에서는 완전히 순수한 층이 얻어진다. 반면에 높은 성장률, 높은 불순물 농도 그리고 낮은 물질전달속도에서는 더 많은 기공이

결정층에 얻어 진다.

현탁결정화에서 가장 큰 문제점은 필터나 원심분리기와 같은 기계적인 분리장치에 의해 결정과 모액의 완전분리가 이루어지지 않는 점이다. 따라서 결정표면에 부착된 모액은 결정의 순도를 저하시키는 중요한 요인이 된다. 이러한 문제점 때문에 세척이나 Sweating과 같은 부가적인 정제공정에 의해 제거될 수 있지만 이러한 방법들 또한 세척액이나 부분용융에 의해 정제를 하기 때문에 여과 후에도 여전히 모액들이 남아 있는 문제점이 있다.

4) 세척탑을 이용한 분리

세척탑은 증류탑과 유사한 형태로 관내에서 결정과 모액의 밀도차에 의해 분리가 이루어지기 때문에 세척액이 필요없고 잔여액을 다시 결정화시켜 정제를 할 수 있는 장점이 있다. 회분식 결정화기에서 생성된 결정 슬러지를 관내로 주입을 하면 정제부에서는 결정과 모액의 밀도 차에 의해 분리가 이루어지며 용융부에서 상승하는 고순도의 환류액과 향류 접촉하면서 물질전달에 의해 점차적으로 정제가 이루어진다. 물질전달은 환류액과 결정표면의 부착액의 조성차에 의해 일어나며 이러한 물질전달에 의해 축방향으로 농도 구배가 형성 된다. 정제부에서 정제된 결정들은 용융부로 침강하여 결정층을 형성하며 부분용융에 의해 일부는 생성물로 배출되며 나머지는 정제부로 상승하면서 침강하는 결정들과 향류 접촉하며 작은 결정들과 저순도의 잔여액은 배출된다. 배출된 잔여액은 다시 결정화기로 재순환되어 결정화가 이루어지며 생성된 슬러리를 세척탑을 이용하여 정제한다. 반도체급의 인산을 얻기 위해서 다시 결정화와 세척탑을 이용한 정제과정을 거쳐야 한다.

4.2 국내외 기술 개발 현황

결정화 기술은 정밀화학, 석탄화학, 석유화학,



고분자화학, 환경화학 산업 등에 공통적으로 활용되는 기술로서 염·안료, 화학 충전제, 제약, 정밀화학 중간체, 초미립 구상 고분자 제품, 납사잔류 용융성분 활용 제품, 고순도 정밀화학 제품의 생산, 청정생산공정 등에 응용된다. 이 기술은 결정화를 이용한 분리 공정 및 반응공정에도 활용되며 폐기물처리, 폐수처리, 중금속 및 용존 유기물 분리, 휘발성유기화합물(VOCs) 처리 등에 적용된다.

화학산업의 급속한 발전에 따라 고도의 다양한 사양의 제품이 기대되므로 향후 화학산업발전을 위하여 고순도 및 균일한 입도분포를 가진 결정성 제품(염·안료, 화학충진제, 나노입자형 고상 제품)개발 및 품질향상과 이와 관련된 결정화 기술이 필요하다.

저에너지 소모형 기술을 중요시하는 유럽에서는 용융 결정화 기술에 의한 유기물의 대규모 분리정제 공정에 주력하고 있다. 대체적으로 유기물은 비교적 낮은 용융점을 가지고 있기 때문에 용융 결정화 기술의 적용이 효과적이다.

선진외국(일본)의 화학산업의 35%가 결정화 기술을 핵심기술로 인식하고 있을 뿐만 아니라 조업중인 결정화 장치(23%), 조업방법(28%), 결정분석(20%), 결정의 질(29%)이었으며, 장치상의 문제점은 설계(25%), 결정화기기의 동역학(30%), 열전달(25%), 고체의 흐름성(17%) 등이 있다. 화학 및 석유화학 산업에서 소요되는 에너지는 전 산업의 27%를 차지하고 있으며 이중 분리공정에서 소요되는 에너지는 화학 및 석유화학 산업 소요에너지의 40% 이상이다. 분리공정에서 증류공정이 차지하는 비율이 90%이지만, 저에너지 소모형 분리공정인 결정화 공정이 최근 빠르게 대체되고 있다.

### 4.3 결정화 공정 주요 연구 결과

1) 결정화에 의한 반도체용 고순도 인산정제 기술  
용융 결정화 기술을 이용하여 불순물을 ppb수준

으로 정제하는 반도체용 초고순도 인산정제기술의 국산화에 성공하였다. 개발된 공정기술은 종래 기술의 문제점인 용매사용 및 회수문제, 폐수문제, 과도한 에너지 소모, 복잡한 공정조작을 획기적으로 개선한 기술로서 용융결정화 조작만으로 공업용 인산을 초고순도 정제할 수 있는 공정이다.

2) 반도체 TFT-LCD 혼합산 폐에칭액의 재사용 기술  
이 기술은 LCD 공정의 식각공정에서 발생하는 혼합산 폐에칭액을 결정화에 의하여 고순도 분리정제하여 에칭액으로 재사용할 수 있는 기술이다.

3) 반도체 폐에칭액으로부터 초고순도 인산회수기술  
이 기술은 폐인산에 포함된 중금속을 ppb수준으로 제거하여 재활용하는 기술로서 반도체 산업의 환경오염 배제와 원가절감에 기여하는 청정 화학 기술이다, 아울러 세척탑(Wash Column)과 용융 결정화 기술의 조합에 의한 연속식 정제 기술은 남해화학에서 생산중인 저급 Black Acid를 첨가제, 촉매, 추출제 등을 사용하지 않고 무폐수, 무오염 청정 분리정제 기술의 개발을 통하여 인산을 제조하는 기술이다.

#### 4) 핵산 정제 결정화 기술

핵산의 정밀 규격화를 위하여 핵산 결정의 순도와 크기분포를 조절할 수 있는 기술로 이 기술은 기존 공정의 에너지 소모를 20% 이상 줄이고 제품의 질을 향상시켜 50% 이상의 부가가치를 향상시키는 효과가 있다.

#### 5) 결정화공정의 기본설계 기술

결정화공정의 스케일업을 위하여 NTO 결정화의 100톤 규모 상업생산공장의 기본설계를 하였다. 본 스케일업 기술은 국내 화학산업 최초로 국내기술에 의한 결정화공장설계에 매우 큰 의미가 있다. 이 기본설계자료를 기반으로 국내화학산업의 결정화기술 보급이 매우 활발하게 진행될 예정이다.



#### 4.4 결정화 공정의 중요성

결정화 공정은 기술적인면에서 용액결정화 (Solution Crystallization), 용융결정화 (Melt Crystallization), 추출결정화 (Extractive Crystallization), 부가결정화 (Adductive Crystallization) 등으로 분류되며 이들 기술들은 과포화 형성 방법에 따라 냉각결정화 (Cooling Crystallization), 반응결정화 (Reaction Crystallization), 증발결정화 (Evaporative Crystallization), 압력결정화 (Pressure Crystallization), 진공 결정화 (Vaccum Crystallization)로 분류된다. 이러한 방법들은 정해진 시스템, 목적, 제품사양, 용도에 따라 설정된다.

화학산업의 급속한 발전에 따라 다양한 사양의 제품의 요구가 기대되므로 향후 화학산업발전을 위하여 고순도 및 균일한 입도분포를 가진 결정성 제품(화약충진제, 염·안료, 나노입자형 고상 제품) 개발 및 품질향상과 이와 관련된 고도의 결정화 기술이 필요하다. 결정물질의 주요 사양은 평균결정크기, 결정의 입도 분포, 결정의 형상, 결정표면의 상태, 결정의 완전성, 결정의 강도 등이다. 결정의 순도는 불순물의 형태, 불순물의 상거동, 결정화 메커니즘, 결정화 조업등의 복잡한 함수에 영향을 받는다. 결정에 작용하는 불순물은 열역학적 불순물, 동력학적 불순물, 결정표면에 부착된 불순물로 나누어지며, 불순물 내포현상의 규명을 통하여 조절될 수 있다. 결과적으로 물질의 특성, 즉 입도크기, 입도 분포, 결정 형상, 순도 등을 효과적으로 조절하기 위한 기술은 세계적으로도 아직 미완성의 기술 영역이며 Case 연구에 의존하고 있다.

화학 산업은 고부가가치 기술 집약적인 정밀 화학 산업을 중심으로 변하고 있다. 세계의 정밀 화학 산업은 화학 산업의 약 50%를 차지하고 있지만 국내 정밀 화학 산업은 여전히 30% 이하이다. 아직도 국내 화학 산업이 범용제품 생산의 대규모 장치산업에 의존한다는 의미 한다.

결정화 기술은 정밀화학 산업 중에서 인간과 관계가 깊은 제약, 화장품, 식품, 화약 등의 고순도 및 고품질화 하는 분야에 직접 응용되는 기술이다. 이러한 기술의 진보는 인간생활의 질적 향상에 직접적인 영향을 미치므로 향후 지속적인 성장과 함께 연구, 발전되어야 할 것이다.

#### 5. 결 언

반도체 제조공정 중 식각에 사용되고 있는 주요 반도체용 화학 재료인 인산, 질산, 초산 중 전체 원재료에서 60%를 차지하고 있는 인산 가격이 2007년 톤당 640 달러에서 2008년 톤당 1400 달러로 상승 하였고, 중국에서 수입하고 있는 인산의 수입 관세가 중국 정부에 의해 100~130 % 상승하였다. 따라서, 결정화 공정을 이용하여 폐 에칭액을 재활용한 인산을 생산하고, 기존 폐에칭액을 소각하는데 들었던 비용을 결정화 공정에 투자한다면 원가 절감될 것으로 예상된다. 또한 결정화 공정은 중화 염기·흡착제·첨가제·용매 사용이 전혀 없는 에너지 절감형 공정으로서 전자재료, 정밀 공업 기술, 제약 관련 분야, 염료, 음료 등의 분야에 핵심 기술로 정착되어 앞으로 지속적으로 개발 될 것으로 사료된다. (KIFEC)