

태양전지 産業에서 排出되는 Si waste로부터 SiC 분말 제조에 관한 研究[†]

鄭恩眞 · [‡]金令姬 · 李玟周 · 金壽龍 · 權禹澤

세라믹技術院 에너지소재센터

A Study on the Preparation of SiC Nano powder from the Si Waste of Solar Cell Industry[†]

Eun Jin Jung, [‡]Younghee Kim, Yoon Joo Lee, Soo Ryong Kim and Woo Teck Kwon

Energy Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology

요 약

태양전지산업으로부터 배출되는 Si waste로부터 탄소환원법을 사용하여 SiC 분말을 제조하였다. 태양광 산업의 실리콘 웨이퍼 가공 공정에서 다량의 실리콘 및 오일 포함된 폐액이 발생한다. 환경과 경제적인 측면에서 폐액으로부터 실리콘 성분을 재회수하는 기술의 개발은 매우 중요하다. 본 연구에서는 폐 실리콘을 milling하여 나노화한 후 카본 블랙과 혼합하고 진공분위기에서 1,350°C로 열처리하여 100 nm크기의 균일한 입도를 갖는 SiC 분말을 제조하였다. 폐실리콘과 생성물의 물리적 특성을 SEM, XRD, 입도분석 그리고 원자 흡수 분광기를 사용하여 분석하였다.

주제어 : 폐실리콘, 태양전지 산업, SiC, 탄소환원법

Abstract

SiC powders have been recovered from silicon-containing waste slurry by carbothermal reduction method with carbon black. Large amount of silicon-containing waste slurry is generated from Solar Cell industry. In an environmental and economic point of view, retrieve of the valuable natural resource from the silicon waste is important. In this study, SiC powder recovered by the reaction ball-milled silicon powder from waste and carbon black at 1350°C for 3h under vacuum condition. Physical properties of samples have been characterized using SEM, XRD, Particle size analyzer and FT-IR spectroscopy.

Key words: Copper oxide, Copper-containing waste etchant, PCB industry, Neutralization, Sodium hydroxide

1. 서 론

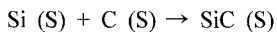
태양광 산업의 대부분을 실리콘 웨이퍼 태양전지가 차지하고 있으며 이 산업은 실리콘 잉곳으로부터 실리콘 웨이퍼를 가공하는 공정으로 부터 연간 10,000톤 이상의 실리콘이 함유된 폐슬러지가 발생한다.¹⁾ 실리콘 슬러지는 발생업체별로 다소 차이는 있지만 대부분 잉곳의 절단과정에서 발생하는 실리콘 분말과 연마제로 사용되는 SiC 분말 및 절삭유로 사용되는 폴리에틸렌 글리콜과

같은 유분이 혼합되어있다. 따라서 이들을 효율적으로 분리하고 제품화하기 위해서는 액상(유분)과 고상(SiC와 Si)을 효율적으로 분리하여야 한다. 실리콘 슬러지에는 절삭유와 연마제 이외에도 미량의 첨가제 및 절삭 wire에서 발생하는 Fe 금속성분이 포함되어 있다. 현재 태양전지 산업에서는 위슬러지 중에 함유되어 있는 평균입경 20 μm 정도의 SiC 분말과 절삭유는 분리 회수하여 재사용하고 있으나 남은 실리콘 슬러지는 폐기물 처리 업체에 의해 매립처리 되고 있다. 폐기되는 실리콘 슬러지의 양이 연간 2,000톤 이상으로 효과적으로 분리 회수하여 재자원화 하는 것은 환경 보존 차원에서 매우 중요하다. 폐실리콘의 경우 손쉽게 탄소환원법에 의하여 탄화규

[†] 2010년 8월 13일 접수, 2010년 9월 27일 1차수정
2010년 10월 7일 수리

[‡] E-mail: yhkocim@kicet.re.kr

소로 전환이 가능한데 탄화규소는 고온안정성 및 열충격 저항성이 높고, 내마모성, 자기윤활성이 좋을 뿐 아니라 내산화성, 내식성, 크립저항성 등의 특성이 우수하여 연마재, 베어링, 각종 노즐, 고온 구조재료로서 주목을 받는 재료이다. 가장 대표적인 탄화규소 제조 방법은 실리카를 고온에서 탄소환원 시키는 에치슨(Acheson)법을 사용하여 제조되는데, 이는 α 상의 탄화규소(α -SiC)를 제조하는데 적합한 대표적 산업적 양산 방법이다. 그 외에도 β 상의 탄화규소 제조방법에는 탄소환원법(carbothermal reduction method), 기상반응을 이용한 합성법, 액상고분자 반응법 등이 잘 알려져 있으며,²⁻⁵⁾ 폐실리콘의 경우 아래 반응식과 같이 metallic 실리콘과 탄소분말을 혼합하여 반응 시키는 탄소환원법이 가장 경제적이고 손쉽게 접근할 수 방법이다.



본 연구에서는 폐기물에서 나오는 폐실리콘 분말을 출발물질로 하고 카본 블랙과 혼합하여 탄화규소를 합성하는 연구를 실시하였다. A와 B 두개사에서 폐실리콘 분말을 수거 하였고, 이 두 가지 폐실리콘의 특성을 분석하기 위하여 XRD, FT-IR, 입도분석을 실시하였으며, 분말상태의 실리콘은 ball milling하여 입도를 조절하였다. 이렇게 준비된 실리콘 분말을 카본 블랙과 반응시켜 탄화규소를 합성하였으며, 이를 XRD분석 결과 SiC 생성여부를 확인하고 FE-SEM을 이용하여 입자의 형상을 관찰하였다.

2. 실험

태양전지 산업에서 다량 배출되는 폐실리콘 슬러지로

부터 부가가치가 높은 SiC 나노 분말은 Ball milling에 의하여 입도가 조절된 실리콘 분말과 카본 블랙을 혼합하여 1350°C, 1600°C 진공분위기하에서 반응하는 방법에 의하여 얻어졌다.

2.1. 폐실리콘 슬러지의 물리화학적 성질

실험에 사용한 A와 B 두개사에서 폐실리콘 슬러지 사진을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타낸바와 같이 폐실리콘 A는 건조한 분말 상태이고 폐실리콘 B는 oil과 섞여 있는 슬러리 상태였다. 분석을 위하여 폐실리콘 B의 경우는 원심분리 후 에탄올로 세척하고 건조하였다. 폐실리콘 A, B의 XRD, FT-IR, 입도 분석을 하여 Fig. 2, 3, 4에 나타내었다. Fig. 2에 나타낸바와 같이 폐실리콘 A의 경우는 XRD에서 순수한 Si 분말의 peak만 나타났으나 폐실리콘 B의 경우는 XRD에서 Si 분말 peak이외에 다량의 SiC 분말과 Fe peak가 함유된 것으로 나타나 폐실리콘 A의 경우가 좋은 실리콘 출발물질 공급원으로 사용이 가능하였다. 하지만 Fig. 3에서 FT-IR 보여지는바와 같이 폐실리콘 A의 경우 1,100 cm^{-1} 부근에서 강한 Si-O-Si peak가 나타나 Si 분말의 표면에 비정질의 실리카 막이 형성되었음을 알 수 있었다. 그렇더라도 폐실리콘 A의 경우는 SiC 분말과 Fe 불순물을 함유하고 있지 않기 때문에 본 실험에서는 폐실리콘 A를 원료로 하여 SiC 나노 분말로 재자원화하는 실험을 수행 하였다.

2.2. 실험 방법

입도변화

폐실리콘 A의 평균입도 분포는 Fig. 4에서 보여지는 바와 같이 5.83 μm 이었다. 입도를 조절하기 위하여

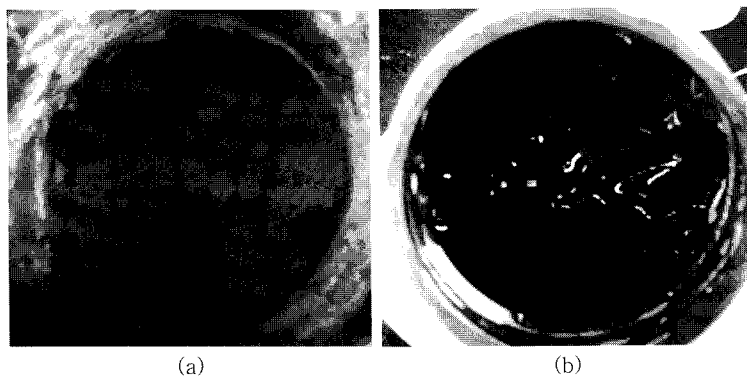


Fig. 1. Image of (a) silicon sludge A as powder and (b) silicon sludge B as slurry with oil.

ball mill을 3회에 걸쳐 144시간 동안하여 본 결과 Milling 시간에 따라 입자 크기가 작아지는 것이 관찰

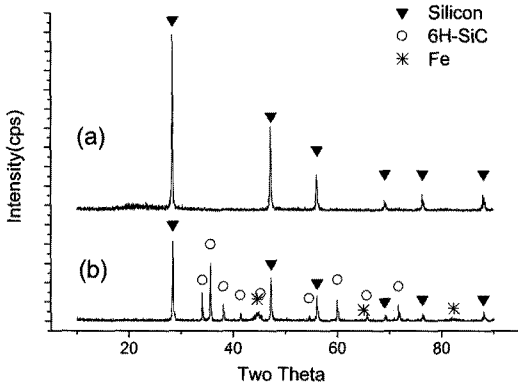


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) silicon sludge A and (b) silicon sludge B.

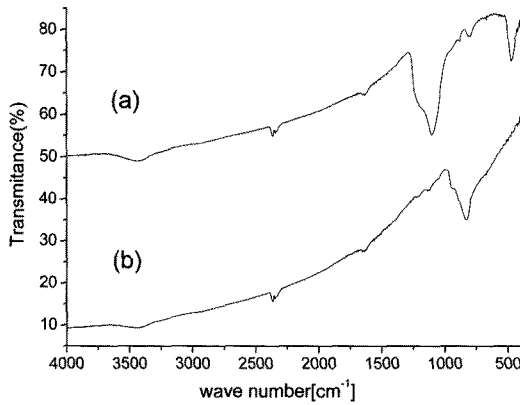


Fig. 3. FT-IR spectra of (a) silicon sludge A and (b) silicon sludge B.

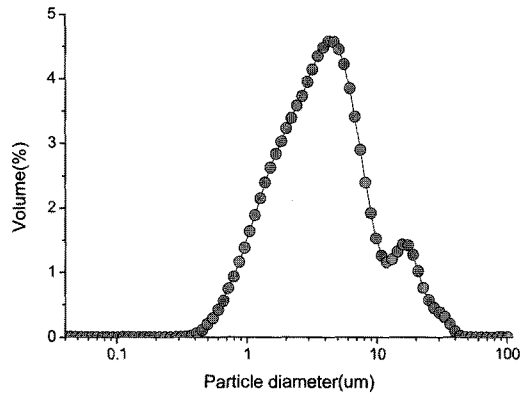


Fig. 4. Particle size distribution of silicon sludge A.

되었고 입도분포가 가장 고른 상태는 72h 동안 1회 분쇄 후 었다(Fig. 5). 하지만 본 연구에서는 반응에 참여하지 못하고 잔존할 수 있는 metallic silicon의 양을 최소화 하고 균일한 반응 할 수 있도록 하기 위하여, 평균입도가 가장 작은 상태인 0.35μm의 실리콘을 출발물질로 하였다.

온도 변화

평균입도가 0.35 μm인 상태로 미분한 폐 실리콘 A와 카본블랙을 1:3으로 Ball milling하여 잘 혼합 하여 Fig. 6과 같이 2.5 cm × 0.5 cm 규격의 disk로 성형한 후 그라파이트 용기에 담아 1350°C, 1600°C에서 진공 분위기로 열처리 하여 SiC 분말을 제조하고 품질을 분석하였다.

2.3. SiC 분말의 특성 규명방법

본 연구에서 사용한 시료의 X-선 회절은 Ni-filtered

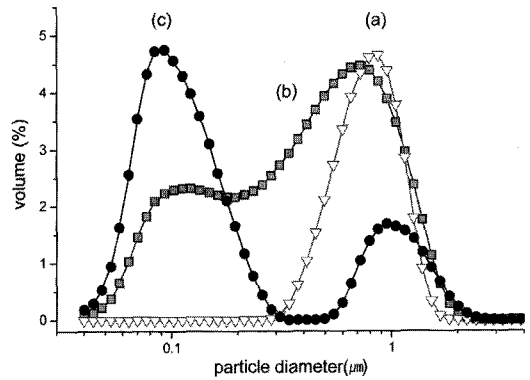


Fig. 5. Particle size distributions of silicon sludge A after ball milling (a) once for 72h, (b) twice for 96h and (c) three times for 144h totally.

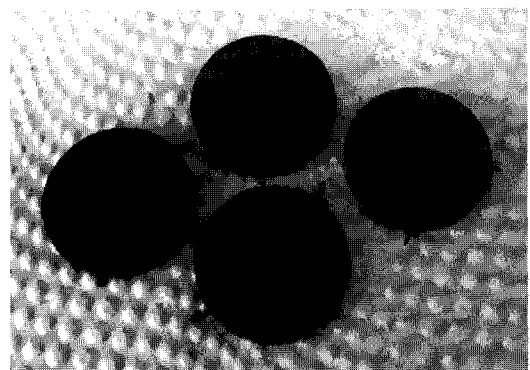


Fig. 6. Disks of silicon sludge mixture with carbon black.

CuK α radiation을 사용하여 Rigaku D/Max-A diffractometer를 가지고 측정하였고, 스캔 속도는 4 $^{\circ}$ /min 으로 하였다.

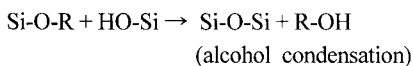
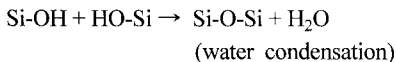
반응 조건에 따른 입자 형상과 크기를 알아보고자 HITACHI, S-4100인 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy)으로 시료를 관찰하였으며 FT-IR spectra(Bio-Rad FTS-175C, 미국)를 사용하여 Si의 표면 산화정도를 확인 하였고 전체적인 입자의 크기 분포를 Particle size analyzer(Beckman Coulter, Model LS 230)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 생성물의 XRD 분석

SiC 분말은 일반적으로 Acheson 공정을 이용하여 제조되는데 이러한 공정은 2200 $^{\circ}$ C-2400 $^{\circ}$ C 고온에서 SiO $_2$ 와 카본 분말을 반응시키기 때문에 micron 크기의 α -SiC 분말이 얻어진다. α -SiC 분말은 고경도 물질로 파쇄에 의해 나노 분말을 제조하는 것은 거의 불가능하다. SiC 나노 분말의 경우 표면적이 증가하고 분산성이 우수하여 고온에서 안정한 촉매지지체 또는 SiC micro heater 제조등으로 활용되고 있으며 또한 새로운 분야의 활용이 기대되는 물질이다.⁶⁻⁷⁾

SiC 나노 분말을 제조하기 위해서는 Si와 C 원료를 잘 분산시키는 것이 핵심으로 최근 일본의 Bridgestone 사에서는 규소원으로 고순도 알콕시드 화합물 용액을 탄소원으로서 Novlac, Resol등의 phenolic resin을 출발 물질로 이용하는 신규 precursor법에 의해 탄화규소를 합성하였다. 이 방법은 규소원 액체와 탄소원 액체를 칼 분산과 함께 혼합하면 각 원료는 가수분해와 중합을 일으켜 알코올과 물을 방출하는데 이것을 건조 및 탄화함으로써 고순도의 SiC 분말을 얻을 수 있다고 알려져 있다.⁸⁻⁹⁾



본 연구에서는 나노 크기를 갖는 실리콘과 카본블랙의 혼합물을 1350 $^{\circ}$ C, 1600 $^{\circ}$ C에서 4시간동안 열분해하여 SiC 분말을 제조 하였다. Fig. 7에서 보는바와 같이 1350 $^{\circ}$ C, 1600 $^{\circ}$ C에서 시료는 모두 XRD 분석결과 2

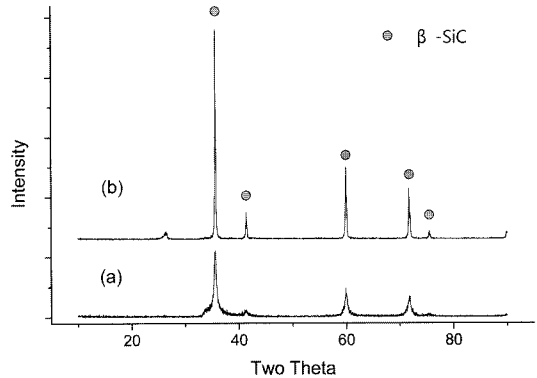


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of SiC powders produced (a) at 1350 $^{\circ}$ C and (b) at 1600 $^{\circ}$ C.

theta가 35 $^{\circ}$, 60 $^{\circ}$ 그리고 73 $^{\circ}$ 에서 β -SiC의 특성 피크가 sharp하게 나타났으며 1350 $^{\circ}$ C에서 보다 1600 $^{\circ}$ C에서 sharpness가 좋은 것으로 보아 결정성이 더 좋아진 것을 확인할 수 있었고, 이로부터 다른 결정성 불순물 없이 SiC입자만 제조되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 생성물의 SEM/EDS 분석

1350 $^{\circ}$ C, 1600 $^{\circ}$ C 각각의 온도에서 열처리 되어진 시료들을 주사 현미경으로 관찰한 결과 1차입자들의 크기가 각 온도에 따라 다름을 알 수 있었다(Fig. 8). Fig. 8 a의 시료는 반응온도 1350 $^{\circ}$ C를 유지하면서 3시간동안 진공분위기에서 열처리하여 얻은 시료로 1차입자의 크기는 약 100 nm 크기로, 시료는 구형에 가까운 입자 모양을 가지며 입자 크기 분포가 매우 균일 하게 됨을 알 수 있었으나 EDS 분석 결과 잔여 탄소 함량이 높아 평균 카본 함유량이 63.88 wt%, 실리콘 함유량이 36.12 wt%로 나타났다. 또한 Fig. 8 b의 시료는 반응온도 1600 $^{\circ}$ C를 유지하면서 3시간동안 진공분위기에서 열처리하여 얻은 시료로 1차입자의 크기는 약 1 μ m~5 μ m 크기로, 시료는 구형에 가까운 입자 모양을 가지나 입자 크기 분포가 매우 불균일하게 됨을 알 수 있었다. 이와 같은 이유는 고온에서 반응하는 도중 입자 표면에서 재결정화가 이루어져 입자 크기가 커지게 되기 때문이다. 또한 Fig. 9에 나타난 PSA 결과를 보면 1350 $^{\circ}$ C에서 합성된 시료의 경우 1차입자인 100 nm 부근의 피이크와 나노입자의 뭉침현상으로 인하여 1.5 μ m와 10 μ m 나타나는 반면 1600 $^{\circ}$ C에서 합성한 시료는 평균입도 5 μ m 정도의 단일 입도 분포를 나타내고 있다. 일반적으로 탄소환원법을 사용하여 SiC 분말 제조

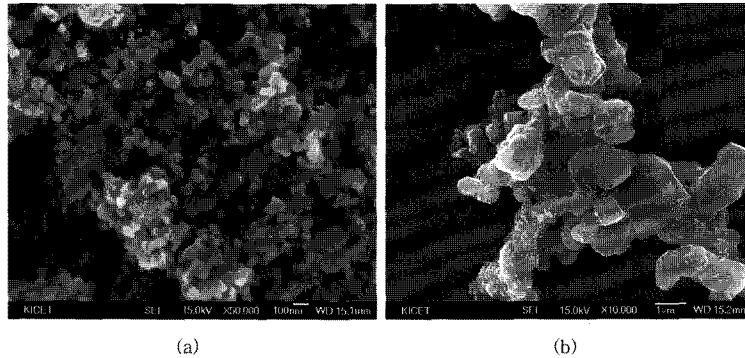


Fig. 8. SEM image of SiC powder produced (a) at 1350°C and (b) at 1600°C.

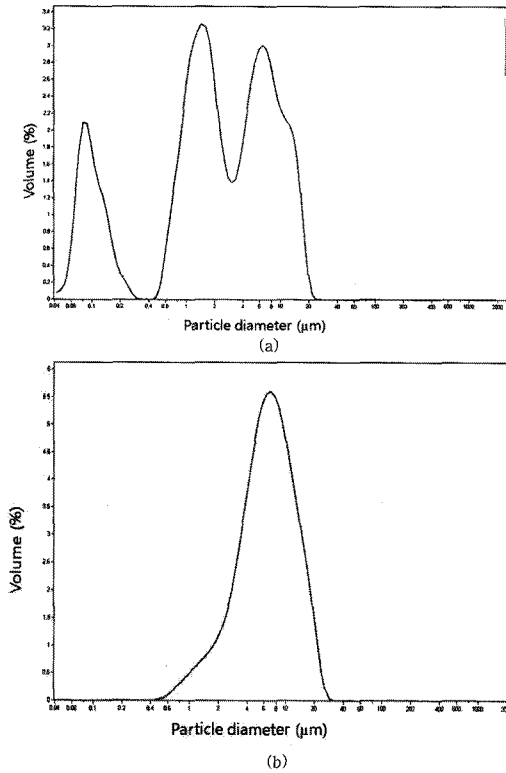


Fig. 9. Particle size distributions of of SiC powder produced (a) at 1350°C and (b) at 1600°C.

시 생성물의 morphology는 고온에서 상대적으로 안정한 카본입자의 영향받는데 이같은 이유는 탄소환원법으로 합성시 Si, SiO₂가 가스화되어 카본 표면으로 이동하면서 반응이 일어나기 때문이다.¹⁰⁾ 이 시료도 Fig. 8 a의 시료와 마찬가지로 EDS 분석 결과 잔여 탄소 함량이 높아 평균 카본 함유량이 61.94 wt%, 실리콘 함유

Table 1. Elementary analysis by EDS (wt%)

	1,350°C		1,600°C	
element	C	Si	C	Si
wt%	63.88	36.12	61.94	38.06

량이 38.06 wt%로 나타났다(Table 1).

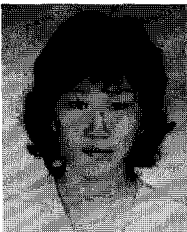
4. 결 론

태양전지산업으로부터 배출되는 Si waste로부터 탄소 환원법을 사용하여 SiC 분말을 제조하였다. 태양광 산업의 실리콘 웨이퍼 가공 공정에서 다량의 실리콘 및 오일 포함된 폐액이 발생한다. 환경과 경제적인 측면에서 폐액으로부터 실리콘 성분을 재회수하는 기술의 개발은 매우 중요하다. 본 연구에서는 폐 실리콘을 milling하여 나노화한 후 카본 블랙과 혼합하고 진공분위기에서 1,350°C로 열처리하여 100 nm크기의 균일한 입도를 갖는 SiC 분말을 제조하였다. 본 연구에서 제조한 SiC 분말의 경우 입자크기가 균일하고 분산성이 우수하여 고온에서 안정한 촉매지지체 또는 SiC micro heater 제조등으로 활용이 기대되는 물질이다. 본 연구에서 개발한 폐실리콘의 재자원화 공정은 폐실리콘에 정량의 카본블랙을 첨가하여 얻어지므로 이 공정은 다른 부산물이 생성되지 않는 환경 친화성 공정이다.

참고문헌

1. 한국지질자원연구원, 2006: 반도체용 절단 슬러지로부터 고순도 실리콘 화합물 및 실리카 나노분말 제조 기술개발(2C-B-1-1), 21C 프론티어연구개발사업 보고서.

2. Setiowati, U. and Kimura, S., 1997: *Silicon carbide powder synthesis from silicon monoxide and methane*, J. Am. Ceram. Soc., **80**(3), pp.757-60.
3. Kevorkijan, V. M., Komac, M. and Kolar, D., 1992: *Low-temperature synthesis of sinterable SiC powders by carbothermic reduction of colloidal SiO₂*, J. Mater. Sci., **27**(10), pp.2705-2712.
4. Krstic, V. D., 1992: *Production of fine, high-purity beta silicon carbide powders*, J. Am. Ceram. Soc., **75**(1), pp.170-174.
5. Just, W., Muhlhoff, L., Scholz, Christoph and Weber, T., 1992: *Epitaxially grown β -SiC on Si(100) and Si(111) substrates by low pressure chemical vapor deposition*, Mater. Sci. Eng. B, **11**(1-4), pp.317-319.
6. Padture, N. P. and Lawn, B. R., 1994: *Toughness properties of a silicon carbide with an in situ induced heterogeneous grain structure*, J. Am. Ceram. Soc., **77**, pp.2518-2522.
7. She, J. H. and Jiang, D. L., 1998: *Development and application of silicon carbide ceramics*, Ceram. Eng., **227**, pp3.
8. Tokyo, S. K., Chiba, K. M., Tokorozawa, T. S., Ta. K. Tokyo, and H. K. Kashima, 1994: *Process for preparing silicon carbide powder for use in semiconductor equipment*, US 5,318,761.
9. J. Li, J. Tian and L. Dong, J., 2000: *Synthesis of SiC precursors by a two-step sol-gel process and their conversion to SiC powders*, Eur. Ceram. Soc., **77**, pp.1853-1857.
10. Liu, Z., Shen W., Bu W., Chen H., Hua Z., Zhang L., Li L., Shi J., and Tan S., 2005: *Low temperature formation of nanocrystalline β -SiC with high surface and mesoporosity via reaction of mesoporous carbon and silicon powder*, Micro. and Meso. Mater., **82**, pp.137-145.



鄭 恩 眞

- 동덕여자대학교 응용화학과 학사
- 연세대학교 신소재공학과 석사
- 한국세라믹기술원 학생 연구원

金 令 姬

- 현재 세라믹기술원 에너지소재센터 책임연구원
- 당 학회지 12권 2호 참조

李 玟 周

- 현재 세라믹기술원 에너지소재센터 연구원
- 당 학회지 12권 2호 참조

金 壽 龍

- 현재 세라믹기술원 에너지소재센터 책임연구원
- 당 학회지 12권 2호 참조

權 禹 澤

- 한양대학교 화학공학과 (석사)
- 한양대학교 화학공학과 (박사)
- 한국세라믹기술원 책임연구원

