

特許와 論文으로 본 廢PCB 有機界 殘留物 再活用 技術 動向

李大洙 · 辛세라 · 曹永柱 · 曹奉圭*

全北大學校 半導體 · 化學工學部
*韓國地質資源研究院

Technical Trends in the Patents and Papers for the Recycling of Organic Residues from Waste Printed Circuit Boards

Dai-Soo Lee, Sera Shin, Young-Ju Cho and Bong-Gyoo Cho*

*Division of Semiconductors and Chemical Engineering, Chonbuk National University
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

요 약

오늘날 반도체를 이용하는 가전제품, 컴퓨터, 휴대전화 등 전자 제품들은 모두 인쇄회로기판을 내장하고 있는 공통점을 가지며, 폐전자제품의 PCB는 유용한 금속 성분과 유기계 수지를 포함하고 있는 상태이다. 한국은 대부분의 자원을 외국에서 수입하므로 폐자원으로부터 유기금속은 물론 유기물을 회수하여 재자원화 할 필요가 있다. 본 연구에서는 폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술에 대한 특허와 논문을 분석하였다. 분석범위는 1979년~2012년까지의 미국, 유럽연합, 일본, 한국의 등록/공개된 특허와 SCI 논문으로 제한하였다. 특허와 논문은 키워드를 사용하여 수집하였으며, 기술의 정의에 의해 필터링 하였다. 특허와 논문의 동향은 연도, 국가, 기업, 기술 등에 따라 분석하여 고찰하였다. 이에 국내외에서 상대적으로 중합체 제조 기술의 특허출원 및 논문게재 활동이 부진한 것으로 나타났다.

주제어 : 폐PCB 유기계 잔류물, 재활용, 특허, 논문, 기술 동향

Abstract

Electronic products such as appliances, computers, and cellular phones have printed circuit boards (PCBs) in common and the PCBs in the waste electronic products contain valuable metals and organic resins. In Korea, recovery and recycling of the organic resins as well as the valuable metallics from the wastes are required indeed as the most of resources are being imported from abroad. In this article, the patents and papers for the recycling of organic residues from the waste PCBs were collected and analyzed. The open patents of USA (US), European Union (EP), Japan (JP), and Korea (KR) and SCI journals from 1979 to 2012 were investigated. The patents and journals were collected using key-words and filtered by the definition of the technology. The patents and journals were analyzed by the years, countries, companies, and technologies and the technical trends were discussed in this paper. It is showed sluggish relatively activity of published papers and patent applications for polymer manufacturing technology in local and abroad.

Key words : E-waste organic residue, recycling, patent, paper, technical trend

* Received : January 16, 2013 · Revised : February 14, 2013 · Accepted : February 28, 2013

*Corresponding Author : Dai-Soo Lee (E-mail : dslee@jbnu.ac.kr)

Division of Semiconductor and Chemical Engineering, Chonbuk National University, Deokjin-dong 664-14, Jeonju 561-756, Korea
Tel : +82-63-270-2310 / Fax : +82-63-270-2306

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

사용이 끝난 전자제품의 재활용 기술은 PCB에 반도체 칩을 조립하는 데 사용된 고가의 금속 성분을 추출하는 도시 광산의 개념으로 발전된 반면, 국내에서 유기 잔류물은 분말화한 상태에서 제한적으로 충전제로 사용하거나 소각 처리되고 있다. 우리나라는 세계적인 금속 및 유기자원 소비국이나 자원이 빈약하여(95% 이상 수입) 무역역조 심화 및 자원 중속화 요인이 상존한다. 특히 금속 및 유류 수요 증가로 인한 국제 금속가격 및 유가 급등으로 수급이 불안 하여 재활용을 통한 금속 및 유기계자원 확보가 요구된다.¹⁾

선진국들은 천연자원 대체를 위하여 폐금속 자원 및 유기자원 확보 노력을 활발히 전개하고 있다. 미국, 일본, 독일 등 선진국들은 산업원료로 활용되는 자원의 40%이상을 폐자원 순환을 통해 확보하고 있다.^{2,3)} 금속 및 유기계 자원을 포함한 폐 PCB의 재활용은 첨단산업을 선진국 수준으로 도약시키기 위한 필요한 노력 중의 하나이다.

특정 주제에 대한 연구에 앞서, 특허 및 논문 분석에 의한 기술동향 파악은 기존에 수행되었던 관련 기술들의 연구내용 뿐만 아니라, 향후 연구의 방향을 설정하기 위한 중요한 자료로 활용되고 있으며, 연구내용이 중복되는 것을 사전에 막아주는 역할을 한다. 이에 본 연구에서는 폐 PCB 중 유기계 잔류물의 재활용 기술에 대하여 일본, 미국, 유럽 그리고 한국의 특허정보와 논문정보를 분석함으로써 기술의 동향을 고찰하고자 하였다.

2. 기술 검색대상 및 분석기준

2.1. 특허 및 논문검색 대상

1979년부터 2012년까지 등록 또는 공개된 특허와, 1995년부터 2012년까지 게재된 논문이 검색되었으며, Table 1과 같은 검색 DB를 사용하여 진행하였다. 논문은 Scopus DB를 사용하였으며 특허는 WIPS DB를 사용하여 한국, 미국, 일본, 유럽연합, PCT 특허로 제한하였다. 본 연구에서는 검색된 특허와 논문의 요약문을 검토하여, 선정된 특허 156건과 논문 40건을 대상으로 분석하였다. 특허의 경우, 출원 후 1년 6개월 이후에 공개되는 특허제도의 특성상 2011년도부터 미공개 특허가 존재하므로 분석 결과의 유효기간은 2010년까지인 것으로 볼 수 있다.

2.2. 데이터 구축

DB구축은 폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술과 관련된 키워드의 조합으로 조사되었다. 폐전자제품 인쇄회로기판 수지 성분의 재활용으로 소각에 따른 환경 오염 문제를 해결하고, 경질 폴리우레탄 원료 제조 기술 개발에 따른 기대성과를 바탕으로, Table 2와 같이 수지회수, 폴리를 제조 기술에 관한 2개의 기술 분야로 나누어 분석하였다.

3. 폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술 관련 특허 동향 분석

3.1. 연도별 동향

폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술의 연도별 특허출원 건수를 Fig. 1에 나타내었다.

폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술 관련 특허는 1979년에 처음 출원되어, 1980년대까지 미미한 특허활동을 보이다가, 1990년대 중반부터 활발한 특허활동을

Table 1. Analyses of the patent and paper

	특허	논문
검색DB명	WIPS	Scopus
분석건수	156건	40건
분석기간	1979년~2012년	

Table 2. Technical classification of recycling for E-waste organic residue

해당기술	기술분류
폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술	수지 회수
	폴리를 제조

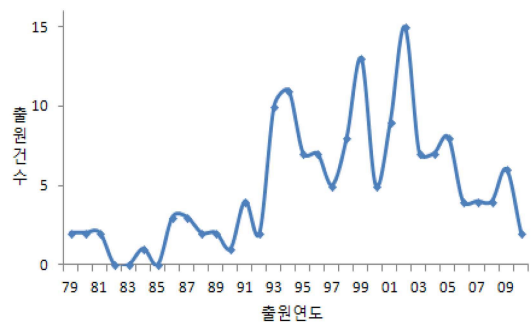


Fig. 1. Trend in the number of the patents from 1979 to 2011.

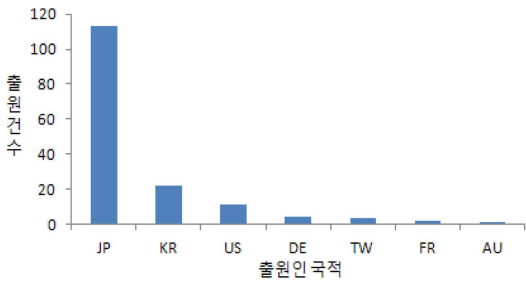


Fig. 2. Number of the patents from different countries.

보였다. 2002년에는 15건의 가장 많은 특허가 출원된 것으로 나타났다.

3.2. 국가별 동향

Fig. 2는 특허의 출원인 국적별 특허출원 건수를 나타낸 그래프이다.

폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술 관련 전체 특허 156건 중 일본국적 출원인이 113건으로 72.4%의 가장 큰 점유율을 차지하였으며, 한국국적 출원인은 22건(14.1%), 미국국적 출원인은 11건(7.1%) 등의 순으로 나타났다.

국가별 출원 동향을 살펴보면, 한국특허가 1979년에 가장 먼저 출원되었으며, 일본특허가 103건으로 66.0%의 가장 높은 점유율을 차지하였고, 한국특허는 32건(20.5%), 미국특허 16건(10.3%), 유럽특허 5건(3.2%)의 순으로 나타났다.

3.3. 주요 출원인

Table 3은 특허로부터 도출된 주요 출원인(Top 8) 현황을 나타낸 표이다.

일본의 DENSO와 NEC가 각각 9건으로 가장 많은 특허를 출원하였고, HITACHI와 MATSUSHITA ELECTRIC IND가 각각 5건, 한국의 고려화학, 김도균, 일본의 CANON, 미국의 UNION CARBIDE가 각각 4건의 순으로 나타났다. 폐 PCB 유기계 잔류물 재활용 기술 관련 특허는 상위 8위권 내의 출원인 중 일본 국적 소속이 5개 기관으로 가장 많은 것으로 나타났다.

3.4. 기술별 동향

Fig. 3은 폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술 분야 특허의 기술별 건수를 나타낸 그래프이다. 기술별 점유율을 살펴보면, 수지 회수 기술 관련 특허가 96건으로

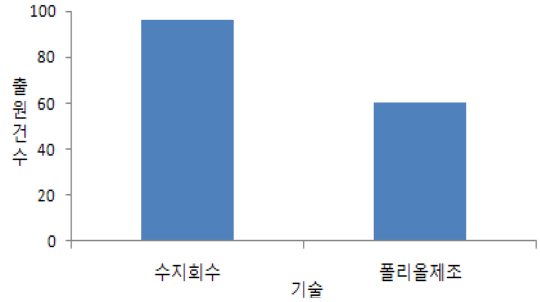


Fig. 3. Number of the patent for specific recycling technologies.

Table 3. Major applicants of the patent

주요 출원인	건수	기술
DENSO(일본)	9	수지회수
NEC(일본)	9	수지회수, 폴리올제조
HITACHI(일본)	5	수지회수
MATSUSHITA ELECTRIC IND(일본)	5	수지회수
고려화학(한국)	4	수지회수, 폴리올제조
김도균(한국)	4	폴리올제조
CANON(일본)	4	수지회수
UNION CARBIDE(미국)	4	폴리올제조

Table 4. Number of the patents applied from different countries for specific recycling technologies

국가	수지회수	폴리올제조
일본	77	36
한국	11	11
미국	2	9
독일	2	2
대만	3	-
프랑스	-	2
오스트레일리아	1	-

61.5%의 가장 높은 점유율을 보이며, 폴리올 제조 기술 관련 특허가 60건(38.5%)으로 나타났다.

출원인 국적별 특허건수를 비교해보면, 일본이 모든 기술에서 가장 큰 점유율을 차지한 것으로 보아 기술을 주도하는 것으로 보인다. 이를 Table 4에 정리하였다.

4. 폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술 관련 논문 동향 분석

4.1. 연도별 동향

폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술의 연도별 논문게재 건수를 Fig. 4에 나타냈다.

폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술 관련 논문은 1996년에 처음 게재되었으며, 총 건수 40건 중 2010년과 2012에 각각 가장 많은 8건의 논문이 게재된 것으로 나타났다.

4.2. 국가별 동향

Fig. 5는 논문의 게재 국가 별 논문 게재 건수를 나타낸 그래프이다.

폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술 관련 전체 논문 40건 중 중국이 22건으로 55.0%의 가장 큰 점유율을 차지했으며, 일본과 대만이 각각 3건(7.5%), 영국과 폴란드, 태국이 각각 2건(5.0%) 등의 순으로 나타났다.

Table 5는 저자 국적별 기술별 게재 논문 현황을 나타낸 표이다.

폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술 관련 저자 국적



Fig. 4. Trend of the published paper from 1996 to 2012.

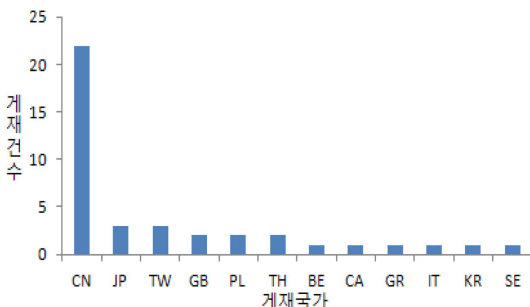


Fig. 5. Number of the papers from different countries.

Table 5. Number of the papers published from different countries for specific recycling technologies

국가	수지회수	폴리올제조
중국 (CN)	22	-
일본 (JP)	3	-
대만 (TW)	3	-
영국 (GB)	2	-
폴란드 (PL)	-	2
태국 (TH)	2	-
벨기에 (BE)	1	-
캐나다 (CA)	1	-
그리스 (GR)	1	-
이탈리아 (IT)	1	-
한국 (KR)	-	1
스웨덴 (SE)	1	-

별 기술별 게재 논문 현황을 살펴보면, 중국이 수지 회수 기술에서 가장 높은 점유율을 차지했으며, 폴란드가 폴리올 제조 기술 관련 논문을 가장 많이 게재한 것으로 나타났다.

4.3. 기술별 동향

Fig. 6는 폐PCB 유기계 잔류물 재활용 분야 논문의 기술별 건수를 나타낸 그래프이다.

논문의 기술 별 건수를 살펴보면, 수지 회수 기술 관련 논문이 37건으로 92.5%의 가장 높은 점유율을 차지하였으며, 폴리올 제조 기술 관련 논문은 3건으로 (7.5%) 나타났다.

4.4. 주요기관 동향

Table 6은 논문으로부터 도출된 논문 게재 주요 기관

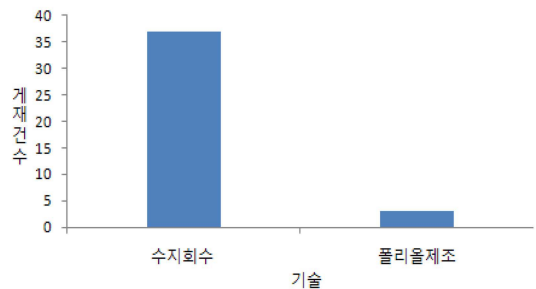


Fig. 6. Numbers of the papers for specific recycling technologies.

Table 6. Major organizations of the authors for the papers

게재기관	건수
Shanghai Jiao Tong University(중국)	5
Central South University(중국)	3
NEC(일본)	3
Instytut Polimerow(폴란드)	2
King Mongkut's University of Technology North Bangkok(태국)	2
Shanghai University(중국)	2
Tsinghua University(중국)	2

(Top 7) 현황을 나타낸 표이다.

중국의 Shanghai Jiao Tong University가 5건으로 가장 많은 논문을 게재하였고, Central South University와 일본의 NEC가 각각 3건, 폴란드의 Instytut Polimerow, 태국의 King Mongkut's University of Technology North Bangkok, 중국의 Shanghai University, Tsinghua Uni-

versity가 각각 2건의 논문을 게재한 것으로 나타났다.

폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술 관련 논문 게재 주요 기관을 살펴보면, 중국이 4개 기관으로 기술을 주도하고 있는 것으로 보인다.

5. 폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술 관련 특허 및 논문의 심층 분석

Table 7는 기술적 중요도를 기준으로 선별된 주요 특허와 주요 논문을 정리하여 나타내었다.

수지회수 기술 측면에 있어서, Hitachi Ltd는 폐 PCB를 고온으로 가열하여 고비점 열분해유를 얻는 방법을 일본 특허로 등록하여 열분해기술을 재활용 방안으로 제시하였다. NEC Corp는 폐 PCB 분쇄품 가운데 유가 금속을 회수한 다음 얻어지는 유기 수지 분말을 무기물 충전제를 부분적으로 대체하여 반도체 봉지재 (encapsulant)용의 epoxy molding compound (EMC) 등에 이용하는 기술을 제시하였다. 아울러 NEC Corp.

Table 7. List of the core patents & papers

기술분류	공개 (등록) 번호 / Vol, Page	공개 (등록) 일 / 게재연도	출원인 / 저자
수지 회수	[JP]2000-288509	2000	Matsushida Electric Ind.
	[JP]2000-273462	2000	Matsushida Electric Ind.
	[JP]2000-101161	2000	Matsushida Electric Ind.
	[JP]2000-301131	2000	Matsushida Electric Ind.
	[JP]2000-288509	2000	Matsushida Electric Ind.
	[JP]1997-262573	1997	Hitachi Corp.
	[JP]1997-225445	1997	Hitachi Corp.
	[JP]2001-079511	2001	NEC
	[EP]0801662	1997	Seijo-Bollin
	[JP]1999-036020	1999	JUSTY(JP)
	[JP]1992-239518	1992	NEC
	[US]5743936	1998	NEC
	[KR]2011-0113428	2011	KIGAM
	[US]2007-0169330	2007	Hsieh Sen Wu
[EP]1811821	2007	Hsieh Sen Wu	
수지 및 폴리올 제조	<i>Polymer</i> , 46, pp 1905	2005	Dang W. et al
	<i>J. Analytical and Applied Pyrolysis</i> , 89, pp 102	2010	Quan C. et al
	<i>Polymer</i> , 44, pp 3795	2003	Gersifi K.E. et al
	<i>Polymer Degradation and Stability</i> , 91, pp 690	2006	Gersifi K.E. et al

는 초임계 상태의 물을 이용하여 폐 PCB의 가교된 유기물 수지들을 분해하는 공정 기술을 특허로 등록하였다. 이어서 일본의 JUSTY 사는 질산, 염산, 황산 등의 강산을 이용하여 폐 PCB 중 금속을 용해시킨 후 용해되지 않은 가교상태 에폭시 수지를 회수하는 공정을 개발하였다. 일본의 대표적인 전자회사 중의 하나인 Matsushita Electric Ind는 폐 PCB들의 건식 증류(dry distillation)를 통한 가교 에폭시의 고비점 열분해회수 기술과 유기 용매를 이용한 가교 에폭시 수지의 용해기술을 개발하였다. 최근 Wu 등은 질산염을 이용하여 폐 PCB의 가교 에폭시 수지를 화학적으로 분해하는 방법을 특허로 등록하였다. 이상 특허에 나타난 폐 PCB 재활용 기술은 대부분 가교 유기 수지 성분을 분리하여 수지를 회수하는 것에 그치고 있으며, 회수된 유기 잔류물을 연료로 사용하거나 화학 원료로 사용이 가능한 것으로 언급하는 정도인 것으로 나타났다.

반면 논문으로 발표된 폐 PCB의 유기수지들의 재활용은 열분해 뿐만 아니라 화학적 해중합과 해중합물의 수지 합성에 활용하는 가능성을 다루고 있다. Dang 등은 가교 에폭시 수지를 질산으로 해중합하여 얻은 수지를 신재 에폭시 수지 사용시 30wt% 까지 첨가하는 경우 기계적인 물성의 저하가 거의 없음을 보고하였다.⁴⁾ Quan 등은 폐 PCB의 가교된 유기물인 에폭시 수지를 열분해하여 얻은 phenol 유도체를 이용하여 페놀 수지를 합성하는 방법을 제시하였다.⁵⁾ Chien 등은 고온에서 열분해를 진행하면 폐 PCB 중의 가교 에폭시 수지는 난연성을 위하여 사용된 브롬화 에폭시 수지의 브롬은 대부분 HBr기체로 전환되는 것을 확인하였다.⁶⁾

Yin 등은 초임계수를 이용하여 온도를 변화시키면서 폐 PCB의 브롬화 에폭시가 포함하는 브롬의 변화를 조사한 결과 300°C 이하에서는 브롬화 페놀 유도체로 얻어지는 데 반하여 그 이상의 온도에서는 HBr 기체로 전환되는 것을 밝혔다.⁷⁾ Grause 등은 폐 PCB의 열분해 연구에서 270°C 이하에서는 브롬화페놀 유도체로 존재함을 확인하였다. 이러한 연구 결과들을 종합하면 화학적 해중합 및 열분해 공정에서 온도를 270°C 이하로 유지하면 브롬화 페놀 유도체로 가교 에폭시 수지가 얻어짐을 알 수 있었다.

Gersifi 등은 에폭시 수지의 경화제가 산무수물인 경우는 물론 아민을 이용하여 제조된 망상 구조의 가교 수지도 글리콜을 이용하여 exchange reaction을 통한 해중합이 가능하며, 얻어진 해중합물은 폴리우레탄 제조용 폴리올로 이용이 가능함을 제시하였다.⁹⁾ Fig. 7에

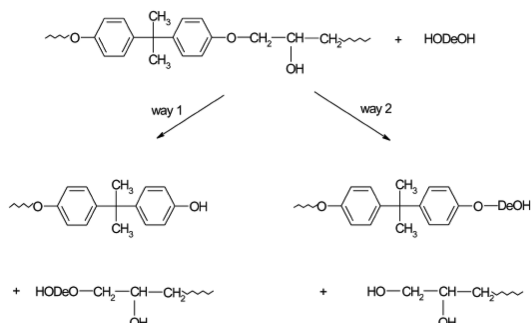


Fig. 7. Mechanisms for the glycolyses of crosslinked epoxy resin with diethylene glycol via exchange reactions.

는 제시된 해중합 반응 메카니즘을 나타내었다. 이들의 연구 결과는 폴리우레탄 제조용의 폴리올로의 이용 가능성을 보여주었다. 그러나 실제 응용 측면에서는 폴리우레탄의 물성이 매우 제한적인 한계를 보였다.

6. 결 론

폐PCB 유기계 잔류물 재활용 기술 관련 특허는 1979년에 처음 출원되어, 1980년대까지 미미한 특허활동만을 보이다가, 1990년대 중반부터 활발한 특허활동을 보였다. 2002년에는 15건의 가장 많은 특허가 출원된 것으로 나타났다. 국가별 출원 동향을 살펴보면, 한국특허가 1979년에 가장 먼저 출원되었으며, 일본특허가 66.0%의 가장 높은 점유율을 차지했다. 주요 출원인은 일본의 DENSO와 NEC 등으로 나타났다.

특허의 기술별 점유율을 살펴보면, 수지 회수 기술 관련 특허가 61.5%의 가장 큰 점유율을 차지했다. 폐 PCB 유기계 잔류물 재활용 기술 관련 논문은 1996년에 처음 게재되었으며, 총 건수 40건 중 2010년과 2012에 각각 가장 많은 8건의 논문이 게재된 것으로 나타났다. 게재 국가별 점유율을 살펴보면, 중국이 55.0%의 가장 큰 점유율을 나타냈다. 논문의 기술별 건수를 살펴보면, 수지 회수 기술 관련 논문이 92.5%의 가장 큰 점유율을 차지했다.

주요 특허와 주요 논문을 살펴보면, 수지회수 기술 관련 특허와 논문이 가장 많은 것으로 나타났다. 열경화성 고분자의 화학적 재활용 기술 개발의 접근 방법을 택하여 고성능화되고 있는 PCB 소재들을 화학적으로 재활용하여 이들을 다시 고가의 원료로 사용할 수 있도록 하는 기술의 개발이 요구되고 있다.

PCB 소재인 고성능 열경화성 고분자 소재는 고가여서 이들을 화학적으로 다시 사용할 수 있도록 원료화 기술은 향후 예상되는 고유가 시대의 높은 원자재 가격 시장 상황에서 관련 업계의 가격 경쟁력 제고에 기여할 것이다.

후 기

본 논문은 환경부 글로벌담 환경기술개발사업 중 폐 금속·유용자원 재활용 기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.(GT-11-C-01-040-0)

참고문헌

- Hall W.J., Williams P.T., 2007: *Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards*, Resources, Conservation and Recycling, 51, pp691-709.
- Iji M., 1998: *Recycling of epoxy resin compounds for moulding electronic components*, Journal of Materials Science, 33, pp45-53.
- Dang W., Kubouchi M., Sembokuya H., Tsuda K., 2005: *Chemical recycling of glassfiber reinforced epoxy resin cured with amine using nitric acid*, Polymer, 46, pp1905-1912.
- Quan C. et al., 2010: *Characterization of products recycling from PCB waste pyrolysis*, J. Analytical and Applied Pyrolysis, 89, pp102-106.
- Chien Y.C. et al., 2000: *Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes*, Chemosphere, 40, pp383-387.
- Yin J. et al., 2011: *Hydrothermal decomposition of brominated epoxy resin in waste printed circuit boards*, J. Analytical and Applied Pyrolysis, 92, pp131-136.
- Grause G, et al., 2008: *Pyrolysis of tetrabromobisphenol-A containing paper laminated printed circuit boards*, Chemosphere, 71, pp872-878.
- Gersifi K.E. et al., 2003: *Glycolysis of epoxide-amine hardened networks. I. Diglycidylether/aliphatic amines model networks* Polymer, 44, pp3795-3801.
- Gersifi K. E., Durand G, and Tersac G, 2006: *Solvolysis of bisphenol A diglycidyl ether/anhydride model networks*, Polymer Degradation and Stability, 91, pp690-702.



李大洙

• 현재 전북대학교 화학공학부 교수



辛世라

• 현재 전북대학교 대학원 반도체·화학공학부 석사과정 학생

曹永柱

- 현재 글로벌담환경기술개발사업 폐금속·유용자원재활용기술 개발사업단
- 당 학회지 제21권 3호 참조

曹奉圭

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 당 학회지 제15권 5호 참조