

# 실리콘 잉고트 절단 슬러지로부터 실리콘 알콕사이드 합성에 관한 연구

김병규<sup>1</sup>, 장희동<sup>1</sup>, 장원철<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원 자원활용소재연구부, <sup>2</sup>(주)풍남반도체테크 부설연구소

## Study on Synthesis of Silicon alkoxides from Slicing Sludge of Silicon Ingot

Byoung-Gyu Kim<sup>1</sup>, Hee-Dong Jang<sup>1</sup>, Won-Chul Chang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM)*

<sup>2</sup>*Institute for Research & Technology, Pungnam Semiconductor Technology Co.*

### 요 약

반도체 산업용 실리콘 잉곳의 절단공정에서 발생하는 폐슬러지 중에는 고순도의 실리콘이 함유되어 있으며, 이 슬러지로부터 분리, 회수한 Si로부터 실리콘화합물 합성하였다. 고비점의 potassium alkoxide 촉매 존재하에서 금속 실리콘과 에탄올 혹은 메탄올과 같은 알코올과의 고액반응에 의해 알콕시 실란을 합성할 수가 있었다. 알콕시 실란을 합성반응속도는 반응온도에 크게 의존하였고 최적반응 온도는 180℃~195℃ 정도이었다. 촉매 첨가량에 따라 알콕시 실란의 반응율이 달라졌으며, 알콕시 실란의 반응율은 최고 90%로 높은 값을 나타내었다.

### 1. 서 론

금속 알콕사이드는 1970년대 이전까지는 합성용 시약 혹은 촉매 등으로 사용되었으며, 공업적으로는 그다지 주목받지 못했다. 그러나 1970년대부터는 세라믹, 요업 분야에서 금속 알콕사이드를 사용하게 되었고, 최근 전자재료는 물론 정밀요업 분야에 필수적인 원료로 사용되게 되었다. 특히 사에톡시실란 (tetraethyl orthosilicate ; TEOS)와 사메톡시실란 (tetramethyl orthosilicate ; TEOS)와 같은 알콕시 실란은 졸겔법에 의한 광섬유, 세라믹의 합성을 위한 출발물질, 그리고 반도체 절연막 형성재료 등으로 많이 사용되고 있다. 현재 알콕시 실란은 국내에서 생산되지 않고 있으며 국내 수요량 년 300억 정도를 전량을 수입에 의존하고 있다.

1846년 Ebelmen은 사염화실리콘과 에탄올으로부터 TEOS를 합성하여 최초의 알콕시 실란 합성반응에 대해 보고하였고, 1920년 이후 알콕시 실란을 비롯한 각종 금속 알콕사이드의 합성반응 메커니즘과 물성에 관한 많은 연구가 추진되어 왔다.

알콕시 실란의 합성방법은 1) 금속 실리콘과 알코올의 반응<sup>1)</sup>, 2) 실리콘 수산화물 혹은 산화물과 알코올의 반응<sup>1,2)</sup>, 3) 실리콘 염화물과 알코올의 반응<sup>3,4)</sup>, 4) 알코올의 교환반응<sup>5,6)</sup> 등의 여러 가지 방법이 알려져 있다.

이중 실리콘 금속 혹은 산화물과 알코올의 반응은 고온, 고압, 금속의 넓은 표면적, 그리고 실질적인 빠른 반응속도를 얻기 위한 이들 인자를 최적화할 필요가 있다. 또한 염화실리콘은 알코올과 반응에 의한 알콕시 실란을 합성 반응에서는 생성되는 다량의 발생되는 염화수소는 부식성이 상업적인 운전애 문제점으로 대두되어 있다. 알콕시 실란의 다른 합성 방법으로는 에스테르 교환반응이 있다. 고비점의 알콜과 실리콘이 반응하여 실리콘 중간체인 실리케이트를 형성한다. 그리고 이 중간체가 저비점의 알콜과 반응하여 얻고자하는 저비점 실리콘 알콕사이드를 얻는 방법이다. 그리고, 전해 방법으로 실리콘 알콕사이드를 제조할 수 있으나, 이 방법은 많은 투자비와 운전 경비가 필요하고, 생성물의 분리도 어렵다는 문제가 있다.

현재 국내 반도체용 실리콘 웨이퍼 제조를 위한 실리콘 잉고트의 절단공정에서는 폐슬러지가 연간 2500톤 정도 발생되고 있으며, 이 폐슬러지는 실리콘카바이드, 질석유와 실리콘 분말들로 구성되어 있다. 이 중에는 함유된 실리콘 입자들은 고순도 분체로 그 규모는 연간 500톤 이상이지만, 매립처분되어 고부가가치용 원료소재로서 재활용되지 않고 있다. 실리콘 화합물인 알콕시 실란은 실리콘 절단공정에서 발생하는 미세 Si 입자로부터 화학반응을 이용하여 제조가 가능하며 정제공정에 의해 고순도 화합물의 제조가 가능하다.

본 발표에서는 국내 실리콘 잉고트 절단 슬러지로부터 분리 회수된 실리콘 분말로부터 알콕시 실란을 합성하였으며, 이 합성반응에서 반응온도, 촉매의 종류와 양, 알콜의 종류와 투입속도 등의 변화에 따른 실리콘 알콕사이드의 최적 합성조건을 검토하였다.

## 2. 시료 및 실험 방법

### 2.1. 시료

실리콘 웨이퍼를 제조하는 공정은 단결정 잉고트를 와이어쇼(wire saw)로 절단하는 절단공정과 절단된 실리콘웨이퍼를 연마하는 연마공정으로 이루어진다.<sup>7)</sup> 본 연구에서는 실리콘의 절단공정에서 발생하는 슬러지만을 분리하여 시료로 사용하였다. 실리콘 웨이퍼의 절단공정에서 발생하는 슬러지는 SiC와 Si 등의 고체가 약 30% 정도의 상태로 배출된다.<sup>8)</sup> 이 슬러지는 Si와 SiC 외에도 유용성 오일, 철분, 그리고 계면활성제 등이 혼합되어 있다.

실험 원료인 Si는 슬러리로부터 유용성 오일을 유기 용매로 분리한 다음, 철분을 자력 선별로 제거하여 얻은 Si와 SiC 혼합물을 중액선별하여 Si만을 분리하여 사용하였다. Si의 순도는 약 97%이었고, 평균입경은 2 $\mu$ m이었다. 3 Fig. 1은 본 실험에서 사용한 Si의 SEM 사진을 나타내었다.

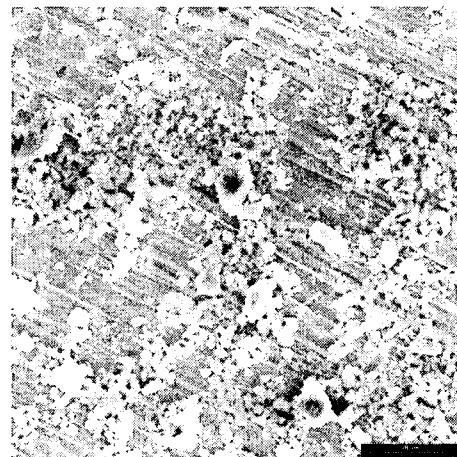


Fig. 1. SEM of Si powder separated from slicing sludge of silicon Ingot.

## 2.2. 실험방법

알콕시 실란의 합성은 먼저 슬러리로부터 분리, 회수한 금속 실리콘과 촉매인 potassium alkoxide의 반응에 의한 고비점의 알콕시 실란 합성, 그리고 이 고비점 알콕시 실란과 에탄올 혹은 메탄올과의 반응에 의한 TEOS 와 TMOS의 합성의 2단계 반응으로 진행하였다.

### 2.2.1. 촉매 합성

고비점의 알코올인 2-(2-butoxyethoxy) ethanol 2.0몰(324.4 g), 50 ml의 톨루엔과 입상의 KOH 1.0몰(65.4g)을 500 ml 3구플라스크 반응기에 넣고, 질소 분위기하의 180℃에서 약 2.5시간의 강한 교반시키면서 환류반응에 의해 potassium alkoxide 촉매를 합성하였다. 이때 생성된 촉매에 함유된 물은 톨루엔을 사용한 공비증류에 의해 24 ml의 물을 제거하였다. 그리고 잔여 톨루엔도 증류하여 제거하였다.

### 2.2.2. 알콕시 실란 합성

Fig. 2에는 알콕시 실란의 합성공정을 나타내었다. 알콕시 실란의 합성을 위한 반응장치는 250 ml 둥근바닥 3구 플라스크에 고무마개, 테플론 날개 장착 교반기, 증류 세트, 50 ml 용기 3세트, 온도계를 부착하였고, 그리고 Wet Test Meter를 설치하여 발생하는 수소의 부피를 측정하였다.

합성 반응은 질소분위기에서 96%의 실리콘 분말 0.2 mol(5.6g)에 앞에서 합성한 촉매 10g을 넣고, 180℃에서 수소 발생이 멈출 때까지 반응시켰다. 수소발생이 멈추면, 정량펌프를 사용하여 알콜(에탄올/메탄올)을 0.33 ml/min 속도로 반응액체의 표면 아래에 주입하여 반응시켰으며, 이때 반응온도는 175 - 210℃ 범위에서 반응시켰다. 반응과 동시에 반응 생성물 TEOS, TMOS는 각각 에탄올 혹은 메탄올과 연속적으로 증류되며, 응축기에서 냉각하여 30분 단위로 모아서 회수하여 가스크로마토그래피로 정성, 정량 분석을 실시하였다.

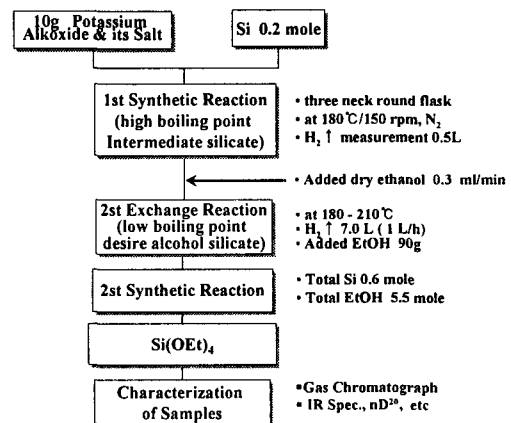


Fig 2. The process flow sheet for synthesis of tetraethyl orthosilicate.

### 2.2.3. 물성평가

합성 및 정제한 고순도 TEOS와 TMOS의 특성평가는 가스크로마토그래피(DS6200, Donam Inst.)를 사용하였으며, OV-1계열의 칼럼과 열전도검출기(TCD)를 사용하였다. 이때 시판품인 5N 고순도의 TEOS, TMOS를 표준물질로 사용하였고, 측정된 체류시간은 TEOS 3.52min, TMOS 1.39min, 에탄올 0.51min 이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 촉매

Fig. 3에는 180℃에서 촉매인 potassium alkoxide 첨가량에 따른 TEOS의 수율을 나타내었다. Si 0.2mol 당 촉매의 양은 5, 10, 20, 30g을 첨가하였으며, 촉매 첨가량에 따라 TEOS

의 수율이 달라졌다. 촉매량을 10 g으로 하였을 때, TEOS의 생성을 60%로 가장 높은 값을 나타내었다.

### 3.2. 반응온도

Fig. 4에는 반응온도가 TEOS 수율에 미치는 영향을 나타내었다. 반응온도가 높아짐에 따라 수율이 높아지며 195°C 에서 가장 높은 값을 나타내고 있다. 그러나 그 이상으로 온도가 높아지면 수율이 낮아지고 있다. 따라서 최적반응온도는 195°C 로 판단된다.

Fig. 5에는 TEOS 합성반응의 최적 반응온도인 195°C 에서 반응시간별로 분취한 생성물의 가스 크로마토그래피 분석 결과를 나타내었다. 반응 시작 30분까지는 TEOS는 소량 형성되고, 반응 부생성물의 피크가 관찰되지만, 그 반응시간이 경과함에 따라 불순물의 피크는 사라지고 TEOS 만이 생성되는 것을 알 수가 있다. 즉, 30분까지 TEOS는 소량 생성되지만, 30분부터 TEOS 생성량이 증가되어 150분에 최고 값을 보이며 이후 점차 감소되는 것을 알 수 있다.

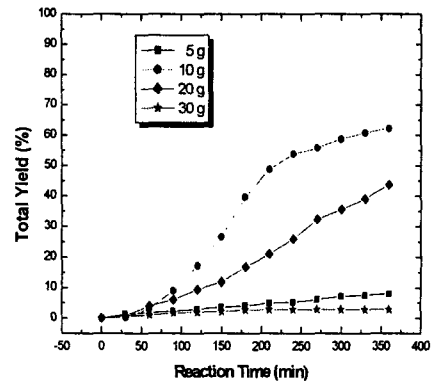


Fig. 3. Effect of catalyst amount on the TEOS formation.

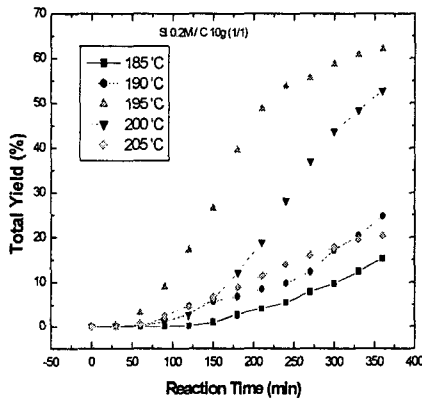


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the TEOS formation.

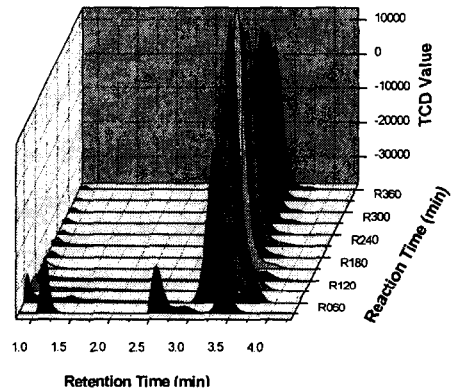


Fig. 5. Profiles of GC analysis of the synthesized TOES.

### 3.3. 알코올의 종류

Fig. 6에는 반응온도가 TMOS 수율에 미치는 영향을 나타내었다. TMOS 합성반응에서는 반응온도가 높아질수록 수율이 높아져 180°C에서 가장 높은 수율을 보이며, 그 이상으로 온도가 상승해도 수율은 높아지지 않음을 알 수가 있어 최적반응온도는 180°C로 판단된다. Fig. 7에는 180°C에서 TEOS와 TMOS의 수율을 나타내었다. 6시간 반응시킨 후, TEOS와 TMOS의 수율은 각각 60%와 88%를 보여 TMOS의 생성속도가 빠름을 알 수가 있다.

### 3.4. 실리콘 화합물의 정제

Fig. 8.에는 본 실험에서 합성한 TEOS와 증류하여 정제한 TEOS의 가스 크로마토그래피 분석 결과를 나타내었다. 그림에서 Reactor, Condenser는 반응기와 응축기의 반응생성물이며, Evaporator는 증류한 고순도 TEOS를 나타낸다. 반응기와 응축기의 반응 생성물은 TEOS 함량이 50% 정도이다. 그러나 15 cm의 Vigreux 칼럼과 distilling head를 사용하여 증류한 결과, 96% 이상의 TEOS 얻을 수 있었다.

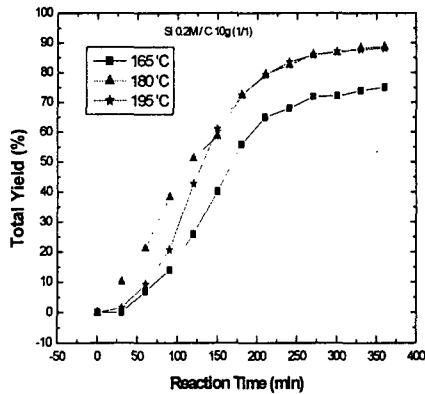


Fig. 6. Effect of reaction temperature on the TMOS formation.

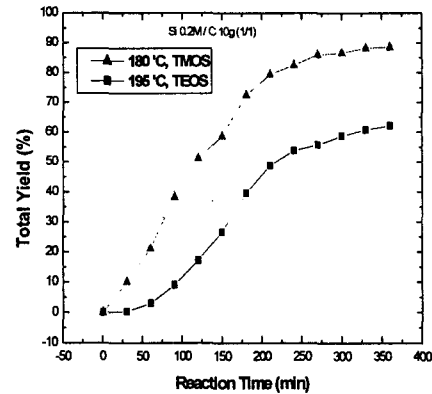


Fig. 7. Effect of reaction time on the TEOS and TMOS formation.

#### 4. 결론

이상과 같이 실리콘 절단 슬러지로부터 분리, 회수한 Si로부터 실리콘화합물 합성 및 합성물의 특성을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 고비점의 potassium alkoxide 촉매의 존재 하에서 금속 실리콘과 에탄올, 메탄올과 같은 알코올과의 고액반응에 의해 알콕시 실란을 합성할 수가 있었다.
- 2) 촉매 첨가량에 따라 TEOS의 반응속도가 달라졌으며, 촉매량을 10 g으로 하였을 때 TEOS의 생성을 60%로 가장 높은 값을 나타내었다.
- 3) 알콕시 실란 합성에서 반응속도는 반응온도에 크게 의존하였고 TEOS보다 TMOS의 최적반응 온도는 각각 180°C와 195°C이었으며, TMOS가 TEOS보다 생성율이 높았다.
- 4) 합성한 알콕시 실란은 종류에 의해 고순도로 정제할 수 있으며, 부가가치 향상이 가능하며 국내 산업 활성화에 기여할 수 있을 것이다.

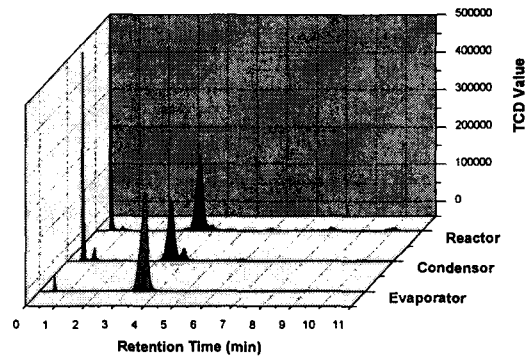


Fig. 8. Profiles of GC analysis of the synthesized and purified TOES.

#### 참고 문헌

- 1) R. C. Mehrotra, J. Non. Cryst. Solids, 100, 1 (1988).
- 2) T. Okubo, M. Watanabe, K. Kusakabe and S. Morooka, Chem. Eng(Japan), 53, 755 (1989).
- 3) H. Okamura and H. Kent Bowen, Ceramics International, 12, 161 (1986).
- 4) J. R. Wright, R. O. Bolt, A. Goldschmidt and A. D. Abbott, J. Am. Chem. Soc., 40, 1733 (1958).
- 5) R. C. Mehrotra, Inorganic Chemca. Acta Reviews, 99(1967).
- 6) M. Guglielmi, G. Scarinci and N. Malivsky, Ceramics International, 14, 153(1988).
- 7) 이병택, “반도체 산업 폐 Si 슬러지를 이용한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>계 세라믹 소재개발 현황” 제7회 폐기물 처리 및 재활용 워크샵(한국지질자원연구원), 7, 219 (2003).
- 8) 손용운, 정인화, 손정수, 김병규, “폐 반도체 슬러지 및 폐 망간전지 흑연봉으로부터 탄화규소 합성”, 한국자원리사이클링학회지, 12(3), 25 (2003).