

# 반도체 제조공정에서 발생하는 혼산폐액으로부터 고순도 인산 회수

박성국, 노유미, 이상길, 김주엽\*, 신창훈\*, 안재우\*\*  
포항산업과학연구원, 대일개발(주)\*, 대진대학교\*\*

## Recovery of phosphoric acid from the waste acids in semiconductor manufacturing process

Sung-kook Park<sup>1</sup>, Yu-mi Roh<sup>1</sup>, Sang-gil Lee<sup>1</sup>  
Ju-yup Kim\*, Chang-hoon Shin\*, Jae-woo Ahn\*\*  
Research Institute of Industrial Science & Technology<sup>1</sup>,  
Daeil Development Co., Ltd<sup>2\*</sup>, Daejin University<sup>3\*\*</sup>

### 요 약

액정(LCD)과 반도체 제조공정에서 발생하는 인산, 질산, 초산, Al, Mo 등이 혼재하고 있는 인산계 혼산폐액을 액정제조공정에서 사용할 수 있는 고순도 에칭액으로 재활용하기 위해서 용매추출법, 진공 증발법, 확산투석법 및 이온교환법의 각각의 기술적 특성을 살린 혼합 처리공정을 이용하여 고순도 인산 회수 기술을 확립하고 상용화 시스템을 개발하고자 하였다. 시험 결과 진공증발에 의해 질산과 초산을 100% 제거할 수 있었고, TOP를 사용한 용매추출에서도 추출 4단, 탈거 6단, 상비 1/3으로 완벽하게 제거할 수 있었다. 이온교환의 전단계로 적용한 확산투석에서 Al 97%, Mo 75% 제거할 수 있었고 이온교환공정에서 Al 및 Mo를 각각 1ppm 이하로 정제할 수 있었다.

### Abstract

The waste solution discharged from the LCD manufacturing process contains acids like nitric, acetic and phosphoric acid and metal ions such as Al, Mo and other impurities. It is important to removal of impurities to less than 1ppm in phosphoric acid to reuse as an etchant because the residual impurities even in sub-ppm concentration in semiconductor materials play a major role on the electronic properties. In this study, we have been clearly established that a mixed system of solvent extraction, diffusion dialysis and ion-exchange technique, which made individually the most of characteristics is developed to commercialize in an efficient system for recovering the high-purity phosphoric acid. By applying vacuum evaporation, the yield of the process are almost 99% removal of nitric acid and acetic acid was achieved. And by applying the solvent extraction method with tri-octyl phosphate(TOP) as an extractant, the removal of acetic and nitric acid from the acid mixture was achieved effectively at the ratio O/A=1/3 with four stages and the stripping of nitric acid from organic phase is attained at a ration of O/A=1 with six stages by distilled water. About 97% and 76% removal of Al and Mo were achieved by diffusion dialysis. Essentially complete less than 1ppm removal of Al, Mo by using ion exchange ion resin and purification of the phosphoric acid was obtain.

**key words:** aluminium, molybdenum, vacuum evaporation, solvent extraction, diffusion dialysis, ion-exchange

## 1. 서론

최근 환경오염에 대한 관심이 고조되고 있는 가운데 혼산폐액을 단순히 중화침전 후 매립이 아닌 재활용을 통하여 환경적 문제 및 자원소비의 감축을 동시에 도모하는 경제적 기술개발에 많은 관심이 쏟아지고 있다. 이중 하나가 액정(LCD)와 반도체 공정에서 발생하는 인산계 혼산폐액이다. 이 폐액의 발생량은 국내에서 현재 약 9만톤/년에 이르고 관련 제품의 생산량의 증가에 따라 매년 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 혼산폐액으로부터 인산을 회수하여 재활용하는 방법으로 여러 가지 기술들이 제안되고 있는데 대표적인 방법으로는 증발농축법, 막분리법, 이온교환수지법, 결정화법, 용매추출법 등이 있다. 이러한 기술들은 비료용 혹은 공업용 인산까지는 회수가 가능하지만 고순도 인산으로는 회수할 수가 없다. 액정제조공정에서 발생하는 폐산중에는 인산, 질산, 초산, Al, Mo 등이 혼재하고 있고, 이 폐액을 액정제조공정에 사용할 수 있는 고순도 에칭액으로 재활용하기 위하여는 인산을 제외한 모든 불순물이 각각 1ppm 이하로 정제되어야 한다. 이러한 고순도 인산의 회수 기술의 실용화는 현재까지 국내외적으로 실현되지 못하고 있다. 따라서 본 연구에서는 용매추출법, 진공증발법, 확산투석법 및 이온교환법의 각각의 기술적 특성을 살린 혼합 처리공정으로 고순도 인산 회수 기술을 확립하고 상용화 시스템을 개발하였다.

## 2. 실험방법

Fig. 1은 액정제조공정에서 발생하는 혼산폐액으로부터 질산, 초산, Al, Mo 등의 불순물을 제거하고 인산을 회수하는 처리공정을 나타낸 것이다. 먼저 폐액중의 질산과 초산을 제거하기 위하여 진공증발 혹은 용매추출을 이용하였는데, 진공증발은 각각의 산이 가지는 증류온도 및 진공도의 차이를, 용매추출은 특정 유기상 및 추출조건에 반응하는 확산력을 이용하여 분리하였다. 질산과 초산을 제거한 후 잔류하는 인산과 금속 혼합액으로부터 금속이온을 제거하기 위한 전단계 공정으로 농도차에 의한 확산력을 이용한 확산투석을 적용하였는데, 여기에서 금속이온을 수백 ppm에서 수십 ppm으로 정제하였다. 마무리 공정으로 이온교환수지를 이용하여 1ppm 이하로 정제하였는데, Al의 경우는 양이온교환수지를 적용하고 Mo의 경우는 음이온교환수지를 적용하였다. 최종적으로 인산을 상품 규격 농도인 85%까지 진공증발로 농축하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 진공증발에 의한 질산 및 초산의 제거

Table 1은 인산, 질산, 초산 및 금속이온을 함유하는 폐액으로부터 진공증발로 질산과 초산을 제거하는 시험결과를 나타낸 것이다. 시험조건은 소각로 폐열의 이용을 고려하여 진공도는 -700, -730mmHg, 증발온도는 100, 110, 125°C로 설정하였다. 진공도를 -700mmHg로 고정한 경우에 질산은 증발온도 110°C에서 완전히 제거되었으나 초산의 경우는 125°C에서 완전히 제거되었다. 그리고 진공도를 -730mmHg로 고정한 경우에 질산은 100°C 온도에서 완전히 제거되었으나 초산의 경우는 110°C에서 완전히 제거되었다. 이러한 결과는 진공도와 증발온도를 조절함으로써 질산과 초산을 인산으로부터 완벽하게 분리할 수 있음을 보여주고 있다.

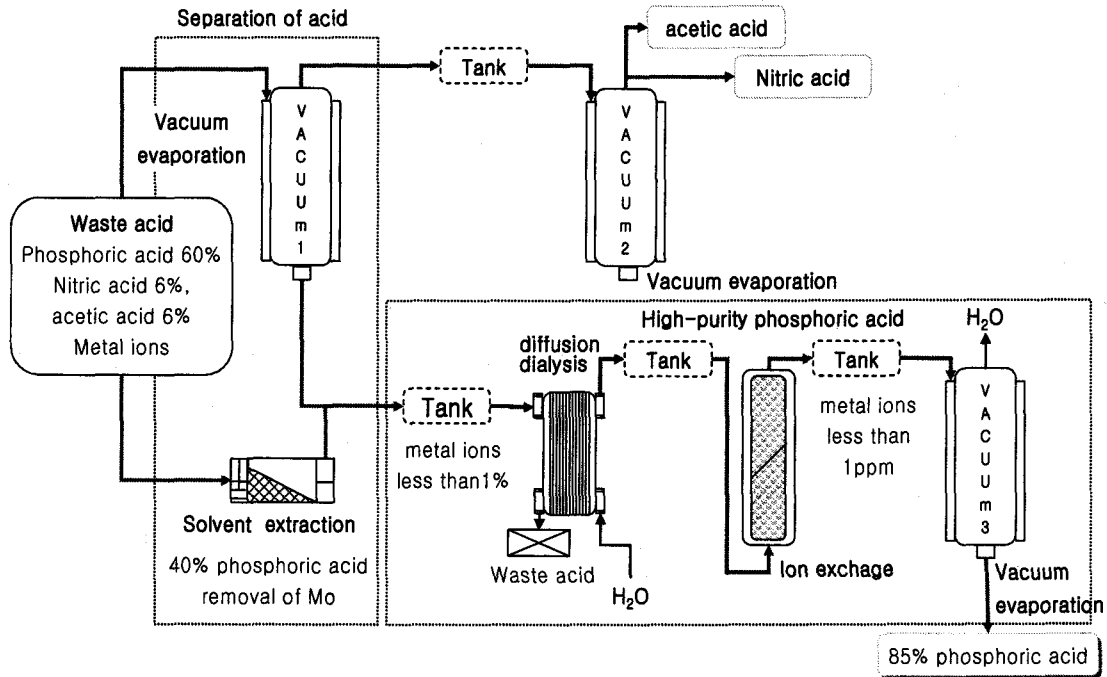


Fig. 1 The process for the recovery of the phosphoric acid

Table 1. The removal of the nitric acid and acetic acid by vacuum evaporation

Degree of vacuum	Temp. (°C)	Concentration (g/kg)			The removal of acid(%)	
		CH <sub>3</sub> COOH	HNO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	HNO <sub>3</sub>
-700 mmHg	100	11.6	11.8	796.6	86	86
	110	6.9	0	810.4	92	100
	125	0	0	807.4	100	100
-730 mmHg	100	8.6	0	790.1	89	100
	110	0	0	824.9	100	100
	125	0	0	841.8	100	100

### 3.2. 용매추출에 의한 질산과 초산의 제거

Fig. 2는 LCD 혼산폐액으로부터 질산, 초산을 제거하기 위한 용매추출시험 공정도를 나타낸 것이다. 여기에서 회수된 공업용 인산은 다시 고순도 인산의 원료로 사용된다. 상기 공정도 의거 추출 6단, 탈거 6단으로 구성된 50톤/월 규모의 Pilot를 제작하여 용매추출시험을 실시하고, 추출단수, 추출상비, 용매농도, 유량, 용매특성 등에 대한 최적조건을 확립하였다. Fig. 3은 Pilot 시험결과 중의 하나로써 추출제를 인산트리옥틸(Tri-octyl phosphate: TOP)을 Kerosine과 50%로 희석하여 사용하고 수상/유기상의 상비는 1/3으로 한 것이다. 여기에서 질산 및 초산의 추출공정은 4단에서 완료되고 탈거공정의 경우는 질산은 3단, 초산은 6단에서 완료되는 것을 알 수 있다.

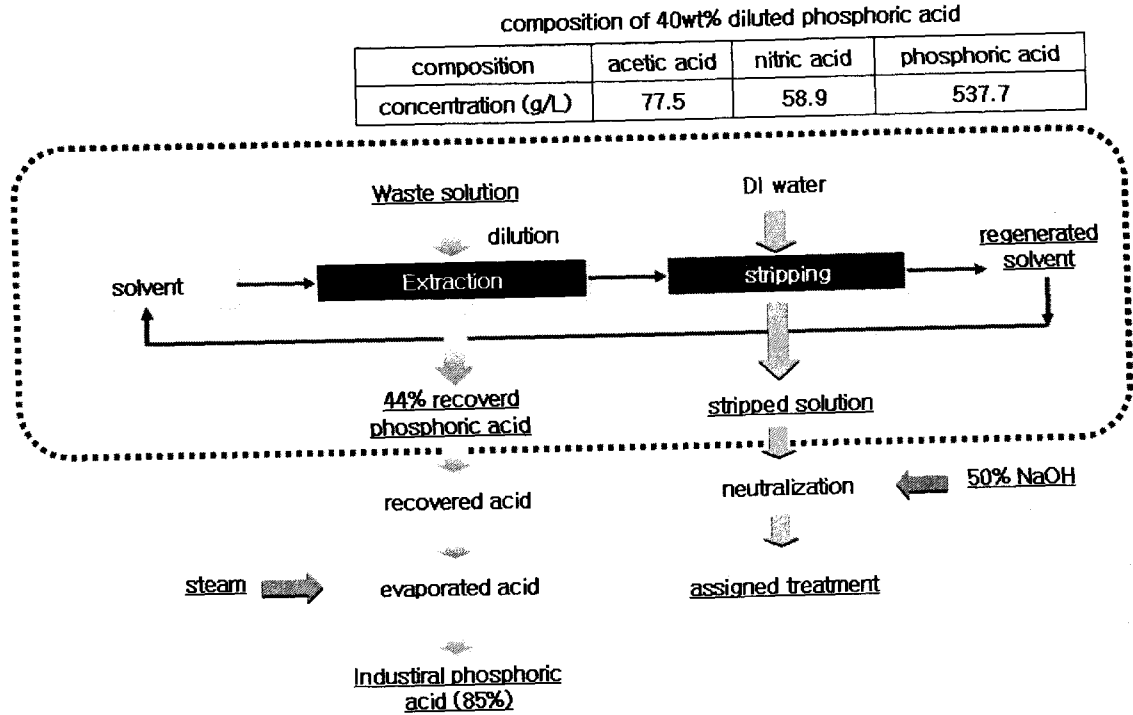


Fig. 2. The process of solvent extraction for the removal of nitric acid and acetic acid

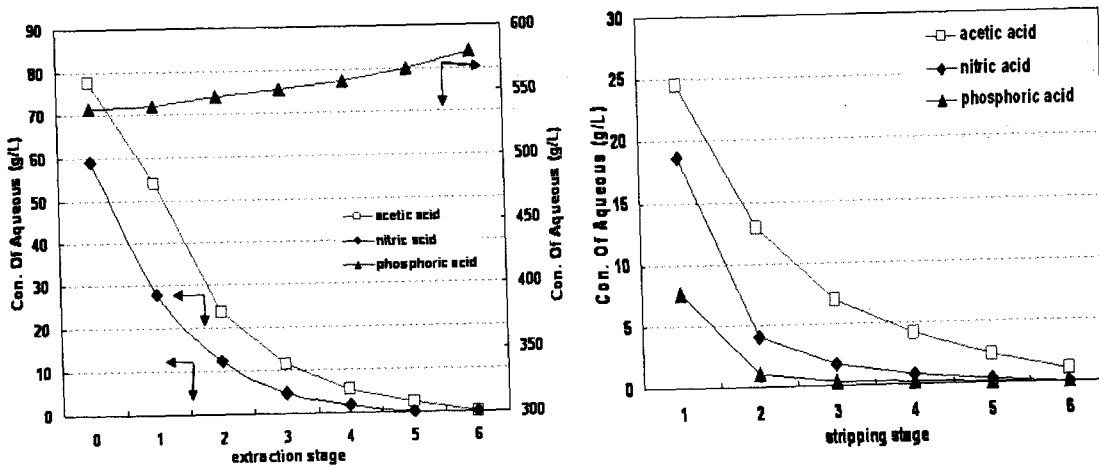


Fig. 3. The result of extraction and stripping by solvent extraction

### 3.3. 확산투석에 의한 금속이온의 제거

진공증발 혹은 용매추출 공정에서 질산, 초산이 분리된 조인산으로부터 금속이온을 1ppm 이하로 제거하기 위한 전단계 공정으로서 확산투석을 적용하였다. 확산투석공정에서 후공정인 이온교환공정에서의 인산농도를 적정하게 조정하고 금속이온 80% 이상 제거함으로써 이온교환 처리용량을 감소시키고 처리효율 증대하는 효과를 얻을 수 있다. 여기에서는 ASAHI GLASS Co.의 DSV 이온교환막을 장착한 확산투석장치(T-Ob Selemion dialyzer)를 사용하였고 Table 2에 나타낸 바와 같이 Al 97%, Mo 75% 이상 제거할 수 있음을 알 수 있다.

Table 2. The result of the removal of metal ions by diffusion dialysis.

Component	Waste acid	Recoverd acid (Diffusate)	Dialysate	removal of metal ions(%)	Remarks
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g/kg)	226.34	87.78	156.95	-	recovery of H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 38.78%
Al (mg/kg)	74.99	1.93	87.3	97.35	
Mo (mg/kg)	70.64	26.20	17.62	75.06	

### 3.4. 이온교환에 의한 금속이온 제거

확산투석공정에서 정제된 조인산으로부터 금속이온을 1ppm 이하로 제거하여 고순도 인산을 회수하기 위하여 이온교환수지를 이용하였다. Fig. 4는 조인산 중의 Al을 이온교환수지로 제거한 결과를 나타낸 것이다. 가교도가 높은 강산성 양이온이온교환수지를 사용하였는데, 인산농도는 낮을수록 제거율이 높았으며 여러 수지 중 112가 가장 효과적이었고 21% 인산농도에서 99.4%의 제거율을 보여주었다. 그리고 수지탑 단수를 높임에 따라 더욱 효율적임을 알 수 있었다. Mo의 경우는 약알카리성 음이온교환수지로 사용하여 Al과 비슷한 결과를 얻을 수 있었다.

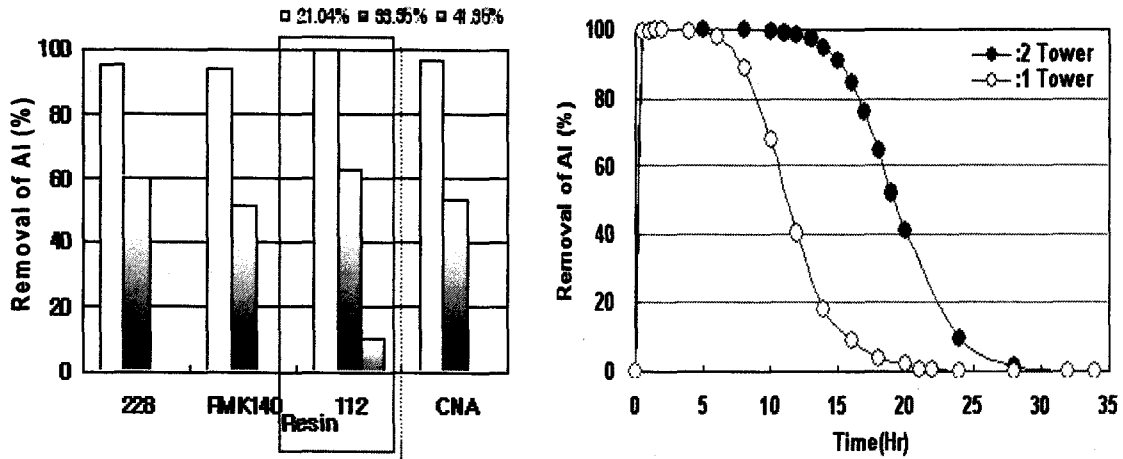


Fig. 4. The the removal of aluminum by cation exchange resin

## 4. 결론

진공증발공정에서 진공도와 증발온도를 조절함으로써 질산과 초산을 100% 제거할 수 있었고, TOP를 사용한 용매추출에서도 추출 4단, 탈거 6단, 상비 1/3으로 완벽하게 제거할 수 있었다. 이온교환의 전단계로 적용한 확산투석에서 Al 97%, Mo 75% 제거할 수 있었고 이온교환공정에서 Al은 강산성 양이온교환수지를, Mo은 약알카리성 음이온교환수지를 사용함으로써 각각 1ppm 이하로 정제할 수 있었다.

### 참고문헌

1. 일본특허 2002-326581, 2002 : 초산-질산-인산계 혼산폐액으로부터 인산 분리회수방법
2. 안재우, 1998 : 질산 Etching 폐액으로부터 용매추출법에 의한 질산의 회수에 관한 연구, 한국자원리사이클링학회지, 7(5), pp.46-51.
3. 이향숙, 신창훈, 김준영, 김주엽, 안재우, 2005 : 초산, 질산, 인산을 함유한 삼원계 폐혼산으로부터 인산 회수에 관한 기초 연구, 한국자원리사이클링학회지 14(5), pp
4. 한국공개특허, 10-2004-0105553 : 인산 함유 폐식각액의 재생 방법