

INVAR 강 식각용액의 중금속 분리/회수 공정에 관한 연구

박무룡, 송민철, 박진호, 박재호*, 김충호*, 김구학*
 영남대학교 응용화학공학부, (주)LG마이크론*

A Study on the Separation and Recycling of the heavy metals from the etchant of INVAR alloy

Mooryong Park, Minchul Song and Chinho Park
 Jaeho Park, Choongho Kim and Goohak Kim*
 School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University
 LG Micron Co. Ltd.*

서 론

염화제2철용액은 강한 산화력을 가지고 있으며 유독 가스 및 냄새의 발생이 적어 PCB(printed circuit board), 브라운관용 shadow mask, lead frame 등 정밀 전자 부품들의 제조공정에서 식각용액(etchant)으로 널리 사용되고 있다¹. 상업적으로 주로 사용되고 있는 shadow mask의 식각(etching)공정은 감광성수지(PR: photoresist)가 도포된 철판 위로 염화제2철용액을 균일하게 분사시키는 spray etching 공정으로서 균일한 공경형성(etch profile)을 추구하고 있다^{2~4}. 식각공정시 배출되는 염화철 구액은 경제적으로 분리할 뿐만 아니라 환경적인 문제도 야기시켜 구액의 지속적 재사용이 요구되고 있는 실정이다.

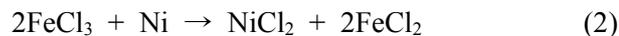
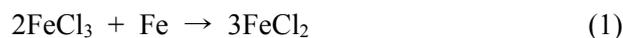
Spray etching 공정은 shadow mask의 품질과 원가에 직접적인 영향을 미치는 중요한 제조공정이고 공정조건(etching 온도, etchant의 농도, 비중 및 유리산도, spray 압력, 식각용액중의 Ni 농도 등)의 미세한 변화에 의해 제품의 품질이 현격히 변화될 수 있는데 특히, 염화제2철용액에 의해 식각되는 Invar(철과 니켈의 합금) 강은 Ni를 함유하고 있어 식각 과정동안 식각액에 농축되며 이 또한 shadow mask 품질에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다^{5~8}. 따라서 식각용액중에 증가하는 Ni이온의 농도를 제어할 수 있다면 Invar 강 식각용액의 재생공정이 가능하리라 본다.

본 연구에서는 브라운관용 shadow mask 공정에 쓰이는 Invar 강의 식각에 사용되는 염화제2철용액의 재활용을 위한 공정에 관한 연구, 즉 철과 니켈과 같은 중금속의 분리 및 회수를 위한 일련의 연구를 수행하였다.

우선 추출실험을 통해 철이온과 니켈이온을 분리하였고, 식각액중의 Fe³⁺이온의 몰농도에 따른 철이온의 추출효율 및 분배계수를 구하였다. 또한 철이온과 니켈이온의 분리 효율을 높이기 위해 추출용매의 특성을 조사하였고 혼합용매의 구성 성분에 따라 변하는 추출과 역추출 효율 등을 실험으로부터 평가함으로써 염화철 구액의 재사용에 적용할 수 있는 최적의 혼합용매를 제조할 수 있었다.

이 론

염화제2철용액에 의한 Invar 강의 반응 메카니즘은 다음과 같이 정리할 수 있다.



반응(1)에서 염화제2철이 염화제1철로 환원되면 다시 산화시켜서 염화제2철로 제조하여 염화철을 재사용할 수 있다. 여기서 반응하기 전의 염화제2철을 염화철 신액, 반응하고 나온 염화제1철을 염화철 구액이라고 각각 정의한다. 이때 반응(2)를 통해서 배출되는 NiCl₂가 염화제2철용액 속에 누적되면 shadow mask 품질에 좋지 않은 영향을 미치게

된다. 따라서 염화철 구액을 산화시켜 재사용 하기 위해서는 Ni^{2+} 이온의 제거가 필수적이라 할 수 있다.

일반적으로 염화제2철용액 내에 함유되어 있는 철이온과 니켈이온을 분리 및 회수하는 방법으로는 pH 조정에 의한 방법, 용매 추출에 의한 방법 등이 알려져 있다[9].

pH 조정에 의한 방법은 염화제2철용액 내에 알칼리 용액을 첨가하여 용액의 pH를 4~5로 조정하여 용액 내의 Fe^{3+} 이온을 수산화철로 침전, 분리하는 방법이다. 이 방법은 수산화철이 침전하는 동안 염화니켈도 일부 수산화철에 응집되어 침전함으로써 고순도의 수산화철을 제조하기 어렵다는 단점이 있다.

한편, 용매 추출법은 서로 혼합되지 않는 2종의 용매가 접촉할 때 특정 용질이 양쪽의 상에 녹아 평형 상태가 되는 현상을 이용한 것으로, 특정 용질을 분리할 수 있으며 또한 회수율이 우수한 방법이다. 이 방법은 추출 용매가 고가이고, 용매의 일부가 수용액 속에 일부 용해됨으로써 폐수 처리시 비용이 많이 드는 단점을 가지고 있다. 그러나 본 연구는 염화철을 재사용하는 동시에 근본적으로 폐수가 없는 고순도의 염화니켈을 제조함으로써 환경친화적인 청정기술이라 할 수 있다.

추출단 설계에 있어서 분배계수는 필수적으로 구해야 하는 인자인 동시에 추출효율을 예상할 수 있는 데이터가 된다. 이 때 분배계수 K_x 는 다음과 같이 정의한다.

$$K_x = \frac{x_{\text{I}}}{x_{\text{II}}} \quad (3)$$

여기서 I상내의 용질의 몰농도, II상 내의 용질의 몰농도이다.

실 험

본 연구에서의 추출 실험에서는 염화철 구액과 용매간의 추출을 통해 염화철 구액에서 용매로 철이온이 이동하고, 역추출 실험에서는 용매층에서 수용액층으로 철이온이 이동하게 되어 염화철 신액으로 재사용할 수 있다. 이 때 니켈이온은 추출시 용매층으로 이동하지 못하게 되어 다단 추출을 하게 되면 니켈이 수용액층에 축적되어서 니켈이온과 철이온의 분리가 가능한 동시에 고순도의 염화니켈을 얻을 수 있다.

실험조건은 상온에서 shaker를 사용하여 300rpm 으로 교반하여 주었고, 염화철 구액 : 용매 : 물 = 1 : 1~3 : 1 부피 비율로 다양화하여 실험하였다. 이 때 용매는 단일용매와 혼합용매를 다양하게 사용하여 그 추출효율을 비교하였다. 실험 결과는 ICP(Inductively Coupled Plasma) Spectrometer를 이용하여 실험 전후의 철이온과 니켈이온의 농도를 측정하였다.

우선, 철이온의 추출에 잘 알려진 용매 A와 B를 이용하여 추출과 역추출을 하였고, 여기에 다른 용매를 첨가하여 추출과 역추출을 하였다. 또한 용매 간의 부피비율도 다양화시키면서, 최소 추출단수와 최소 역추출단수를 구할 수 있었다.

역추출 후 염화제2철용액을 다시 재사용할 수 있는 조건(유리산도, 비중, 피로도)을 맞춰 시각실험을 하였다. 이러한 실험을 통하여 용매가 수용액층에 용해되어 생성된 시각용액의 품질을 검증할 수 있었다.

Fig. 1은 etchant(염화철 구액)의 추출실험 과정을 나타내었다.

결과 및 토론

Fig. 2는 단일 용매의 추출과 역추출효율을 비교하였다. 이 결과, 용매 A의 역추출은 4단에서 99.5%의 효율을 보였지만 추출에서는 1단에서 20%의 효율을 보였다. 단수가 증가할수록 효율적인 측면에서 효과가 없음을 확인할 수 있었다. 용매 A의 추출은 4단에서 30%의 추출효율을 보여 용매 A는 역추출효율은 우수하나 추출효율이 매우 낮아 본 연구의 목적에 활용할 수 없음을 확인하였다. 용매 B를 추출제로 사용할 경우 추출효율은 2,3

단에서 96%이상의 효율을 보였으나 역추출에서는 4단에서 효율이 30%로 용매 A와는 상반된 현상이 일어났다. 즉 단일 용매만으로는 추출과 역추출효율이 높은 추출제를 얻을 수 없음을 확인할 수 있었다.

따라서 추출이 잘 되지 않는 용매 A에 촉매 작용을 할 수 있는 A'를 일정량을 혼합하여 실험하였다. Binary 혼합용매(A+A')의 추출효율은 4단에서 99.5%이상이었고, 역추출은 3단에서 99.5%이상이었다. 이때 용매의 혼합 비율(부피비)은 A:A'=8~10:1이었고 5~7:1인 경우 오히려 효율이 낮았다. 촉매 A'의 역할은 추출시 용매층의 결합에너지를 활성화시켜 Fe^{3+} 이온을 용매층으로 끌어당긴 것으로 해석할 수 있다. 그러나 남아있는 A'가 역추출시 용매층에서 다시 물층으로 이동하면서 재생 식각용액의 식각공정시 품질에 악영향을 주게 되는 것을 확인함으로써 부적절한 추출제임을 확인하였다.

두 번째 혼합용매로 Ternary 혼합용매(B+ α + β)를 사용하여 추출 및 역추출 실험을 하였다. 이 때 용매의 혼합비율(부피비)은 B: α : β =60~80:10~30:5~15의 범위에서 실험하였다. 추출은 2단만에 99.5%이상의 효율을 보였고, 역추출은 6단에서 99.5%이상의 효율을 보였다. 단일 용매 B가 역추출이 잘 되지 않은 반면, Ternary 혼합용매가 높은 추출/역추출효율을 보이는 원인은 용매 α + β 가 역추출시 용매 B의 결합력을 약하게 하여 용매층에서 식각용액층으로 이동을 쉽게할 수 있도록 도와주는 것으로 해석할 수 있다. 이 때 생성된 재생 식각용액을 식각공정에 사용한 결과 식각능력에 이상이 없음을 알 수 있었다. 또한 추출실험 후 추출층에 남는 염화니켈의 순도가 99.5% 이상으로 농축시 고순도 시약으로써 재사용 가능할 것으로 기대된다. 이러한 연구결과는 Invar 강의 식각용액을 재생함으로써 원천적으로 염화철 폐액을 제거하는 동시에 물층에 거의 용해되지 않는 용매를 사용하여 용매를 재사용할 수 있어 환경과 원가절감에 큰 효과를 볼 수 있을 것으로 기대된다. 또한 부산물로 고순도의 염화니켈을 얻을 수 있는 장점도 가지고 있다.

Fig. 5는 Ternary 혼합용매(B+ α + β)의 추출 분배계수를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 (주)LG마이크론의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R.J. Lewis, Sir., "Sax's dangerous properties of industrial materials", 8th ed., Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
2. Maynard, R.B., Moscony, J. J. and Saunders, M. H.:RCA Review, **45**, 73 (1984).
3. Ueda, R. B., Asakura, S., Tanozaki, Y. and Sugiura, T.: Hyomen Gijutsu, **43**, 48(1992).
4. Allen, D. M. and Li, M.-L.: PCMI J., **33**, 4(1984).
5. A. Visser, D. Weibinger and E. Ullmann, Galvanotechnik, **75**, 14 (1984).
6. A. Visser, D. Weibinger and E. Ullmann, Galvanotechnik, **76**, 442 (1985).
7. Allen, D. M., A.J. Hegarty and D.F. Horne, Trans. Inst. Met. Finish., **59**, 25 (1981).
8. Allen, D. M. and Mu-Lin Li, PCMI J., **33**, 4 (1984).
9. 민병훈, 김규진, 이호상, Korean patent, 1999-058662 (1999).
10. Stanley I. Sandler, "Chemical and Engineering Thermodynamics", 3th ed., John Wiley & Sons, New York (1999).
11. Perry, R. H. and Green, D. Eds.:"Perry's Chemical Engineers' Handbook," 6th ed., 1 (1984).
12. Deoksun Yoon., Gunwoo Lee. and Chinho Park. HWAHAK KONGAHK, **38**, 3 (2000).

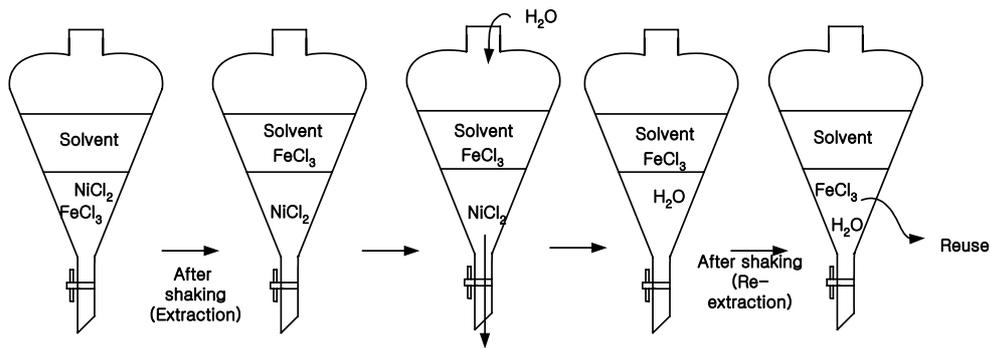


Fig. 1. Process of extraction and re-extraction of etchant

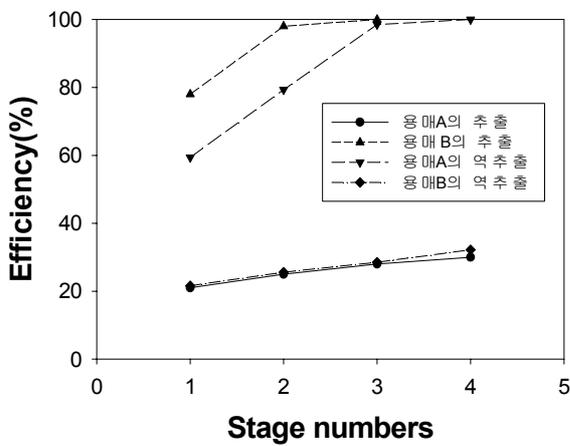


Fig. 2. Efficiency of extraction and re-extraction on the stage numbers with single solvent

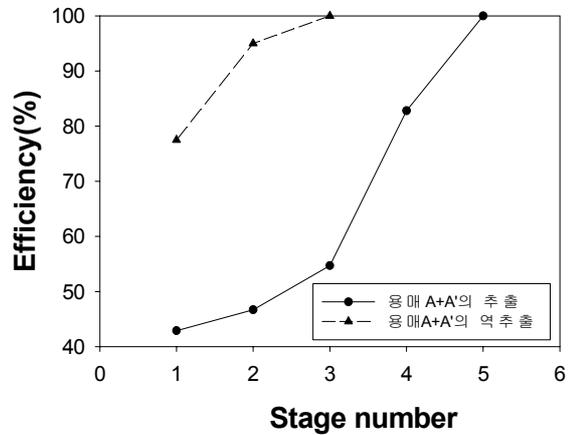


Fig. 3. Efficiency of extraction and re-extraction on the stage numbers with binary solvent

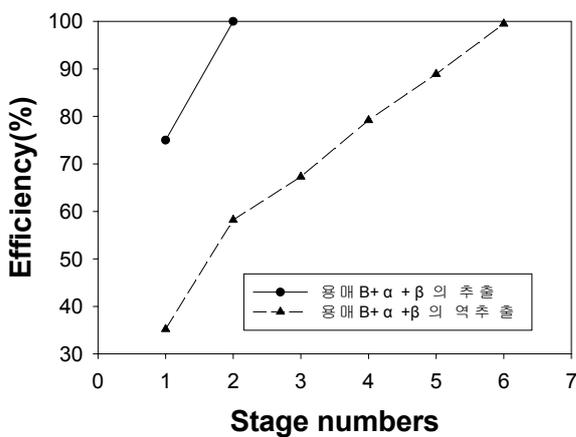


Fig. 4. Efficiency of extraction and re-extraction on the stage numbers with ternary solvent

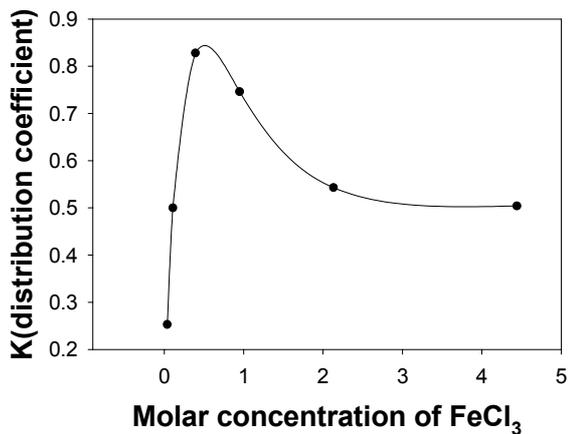


Fig. 5. Variation of the distribution coefficient with the various molar concentration of FeCl₃