

슬러지 폐기물을 활용한 반도체급 균일한 콜로이달 실리카 나노입자의 제조 및 CMP 응용

김동현^a, 김지원^a, 제갈석^b, 김민정^a, 김하영^a, 김민상^a, 김상춘^c, 박선영^c, 윤창민[†]

Synthesis of Sludge Waste-derived Semiconductor Grade Uniform Colloidal Silica Nanoparticles and Their CMP Application

Dong Hyun Kim^a, Jiwon Kim^a, Suk Jekal^b, Min Jeong Kim^a, Ha-Yeong Kim^a,
Min Sang Kim^a, Sang-Chun Kim^c, Seon-Young Park^c, Chang-Min Yoon[†]

(Received: Aug. 1, 2022 / Revised: Aug. 17, 2022 / Accepted: Aug. 18, 2022)

ABSTRACT: This study suggests the effective recycling method of sludge waste from various industrial fields to synthesize uniform colloidal silica nanoparticles. In detail, polymers are removed from the sludge waste to attain sludge-extracted silica (s-SiO₂) micron-sized particles, and ammonia assisted sonication is applied to s-SiO₂, which has effectively extracted the silanol precursor. The nano-sized silica (n-SiO₂) particles are successfully synthesized by a typical sol-gel method using silanol precursor. Also, the yield amounts of n-SiO₂ are determined by the function of s-SiO₂ etching time. Finally, n-SiO₂-based slurry is synthesized for the practical CMP application. As a result, rough-surfaced semiconductor chip is successfully polished by the n-SiO₂-based slurry to exhibit the mirror-like clean surface. In this regard, sludge wastes are successfully prepared as valuable semiconductor grade materials.

Keywords: Sludge, Silica, CMP slurry, Semiconductor, Colloid

초 록: 본 연구에서는 반도체를 포함한 다양한 산업 분야에서 발생하는 슬러지 폐기물을 활용하여 고부가 가치의 균일한 콜로이달 실리카 나노입자를 제조하고자 하였다. 상세히는 슬러지 폐기물에서 고분자를 용해하여 추출한 실리카(s-SiO₂)를 분리하였고, 암모니아와 소니케이터를 활용한 에칭을 통해 실라놀 전구체를 추출하였다. 실라놀 전구체를 활용하여 졸-겔법으로 균일한 약 50nm 크기의 실리카 나노입자(n-SiO₂)를 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, s-SiO₂의 에칭 시간에 따른 n-SiO₂의 수득량을 확인하였으며, 8시간의 에칭 시간에서 가장 많은 n-SiO₂가 제조되는 것을 확인할 수 있었다. 최종적으로 n-SiO₂를 기반으로 한 CMP용 슬러리를 제조하여, 반도체 칩의 연마에 활용하였다. 그 결과, 반도체 칩의 표면에 존재하던 빗살 무늬의 데미지들이 성공적으로 제거되었으며, 이를 통해 슬러지 폐기물에서 고부가 가치의 반도체 급 n-SiO₂ 소재가 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

주제어: 슬러지, 실리카, CMP 슬러리, 반도체, 콜로이드

^a 한밭대학교 화학생명공학과 학사과정(Undergraduate Course, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University)

^b 한밭대학교 화학생명공학과 석사과정(Graduate Course, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University)

^c (주)젠텍 연구원(Researcher, Xentech Company)

^d 한밭대학교 화학생명공학과 조교수(Assistant Professor, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University)

† Corresponding author(e-mail: cmyoon4321@hanbat.ac.kr)

1. 서론

산업이 고도화되며 인간의 생활에서는 다양한 폐기물이 발생한다¹⁾. 특히, 공업 지역에서는 다양한 유기물, 무기물, 폐산, 폐알칼리 및 화학적 혼합 폐기물이 발생하며, 소각 및 매립에 따른 환경오염과 처리 비용이 발생한다²⁾. 따라서, 다양한 유·무기 폐기물을 수거하여 재사용하는 다양한 연구가 진행되고 있다^{3,4)}. 하지만, 기술 고도화에 따른 화학적 폐기물의 양은 더욱 증대되고 있다⁵⁾.

특히, 국가 핵심 기술인 반도체 제조 산업에서는 많은 양의 폐기물이 발생하고 있으며⁶⁾, 이는 반도체 전공정(Fab) 및 후공정(Packaging)에서 규소를 포함한 웨이퍼, 다양한 화학물질, 그리고 실리카(SiO_2)와 같은 충전제를 사용하기 때문이다^{7,8)}. 반도체 제조 공정에서 발생한 폐기물들은 폐수 라인을 따라, 드레인(drain)에 모이게 되며, 규소 성분의 의한 실리카 입자의 형성과 다양한 고분자가 결합하여 슬러지(Sludge)를 형성한다. 이러한, 슬러지는 드레인의 막힘 현상을 야기하며, 폐기물의 처리를 위한 비용이 상승하게 된다^{9,10)}. 슬러지의 형성 원리는 규소를 포함한 성분이 물과 만나면 연속적인 가수화/탈수 반응을 통해 실리카 성분이 되며¹¹⁾, 여기에 다양한 고분자들인 이미드(Polyimide), 에폭시(Epoxy) 및 아크릴(Acrylic)이 결합된 것이다¹²⁾. 폐수 라인과 드레인에서 형성된 실리카의 크기는 100nm 수준에서 50 μm 로 다양하며¹³⁾, CMP(Chemical mechanical polishing) 공정과 같이 직접 활용되는 실리카와 웨이퍼 및 절연막 형성 과정에서 발생한 규소 성분에 의해 형성된다¹⁴⁾.

일반적으로 실리카는 우수한 기계적 물성, 제조의 용이성 및 낮은 인체 유해성과 같은 특성으로 인해 다양한 산업에서 활용된다^{15,16)}. 실리카는 제조법과 사용 전구체의 종류에 따라 건식, 용융 및 습식으로 구분된다¹⁷⁾. 건식 및 용융 실리카는 사염화실리콘(SiCl_4)을 전구체로 하여 화염 혹은 높은 온도에서 용융하는 방식으로 입자들을 제조한다¹⁸⁾. 습식 실리카의 제조는 물유리(Na_2SiO_3) 혹은 규소를 포함한 금속 알콕사이드를 전구체로 하고 이온교환 및 졸-겔 공정을 통해 진행된다¹⁹⁾. 습식 실리카는 용매 내에 형성이 되며, 특히 졸-겔법을 통해 제조된 실리카는 매우 균일

하고도 높은 분산안정성을 가지고 있는 콜로이드알(Colloidal) 상태를 띄게 된다^{20,21)}.

콜로이드알 실리카의 크기는 약 50-700nm로 제조가 가능하며, 가장 널리 활용되는 콜로이드알 실리카의 제조법은 스토버법(Stöber method)이다^{22,23)}. 스토버법은 규소를 함유한 에틸 실리케이트(TEOS)와 같은 금속 알콕사이드의 연속적인 가수화 및 축합 반응을 통해 졸(Sol)에서 겔(Gel)로 상이 변화하며 균일한 크기의 실리카가 용매 속에 제조된다²⁴⁾. 상세히는, 에틸 실리케이트가 가수화되면 실라놀(Si-OH)의 형태를 띄게 되고, 실라놀 간의 축합 반응을 통해 물 성분이 빠져 나가며 구형의 실리카로 성장하게 된다²⁵⁾. 또한, 최종 실리카 입자의 크기는 전구체, 용매 및 pH 변화를 통해 조절할 수 있다²⁶⁾. 균일성, 입자 사이즈의 조절 용이성 및 용매에 대한 높은 분산성으로 인해 실리카 중에서 콜로이드알 상태의 실리카는 가장 고품질의 제품이며, 특히 고신뢰성이 요구되는 반도체 산업에서의 활용 가치가 높다²⁷⁾.

본 연구에서는 산업 현장에서 발생하는 실리카를 포함한 슬러지 폐기물을 수거하여 균일한 콜로이드알 실리카 나노입자를 합성할 수 있는 실라놀 전구체의 형태로 만든 후, 스토버법을 통해 균일한 구형 실리카 나노입자로 합성하는 방법에 대해 제시하였다. 상세히는, 슬러지 속에 포함된 다양한 크기의 실리카 입자를 용매 세척과 원심분리를 통해 추출하였고, 초음파 파쇄와 염기 성분을 더해 추출한 실리카를 실라놀 전구체로 변환하였다. 추출한 실라놀 전구체를 활용하여 스토버법으로 약 50nm 크기의 균일한 콜로이드알 실리카 나노입자를 성공적으로 제조하였다. 이렇게 슬러지 폐기물에서 합성한 콜로이드알 실리카 나노입자의 실제 산업 응용 가능성에 대해 확인하기 위해 계면활성제의 혼합을 통해 반도체 CMP 공정용 슬러리로 제조하였다. 제조한 CMP 슬러리를 통해 반도체 칩의 실제 연마를 수행하였으며, 칩의 표면에 존재하는 거친 면들이 사라지며 성공적으로 연마 효과가 발생하는 것을 확인하였다. 이를 통해, 슬러지에 함유된 낮은 품질의 실리카를 활용하여 반도체급 고품질의 균일한 콜로이드알 실리카 나노입자의 합성이 성공적으로 진행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 사용 시약

슬러지 폐기물의 고분자를 세척하기 위해 아세톤(99%, Acetone)을 사용하였다. 균일한 콜로이달 실리카 나노입자를 합성하기 위해 에탄올(98.0%, EtOH)과 암모니아(28.0%, NH_4OH)를 용매 및 pH조절제로 사용하였다. 암모니아의 경우, 슬러지 폐기물에서 회수한 실리카 성분의 용해를 통한 실라놀 전구체의 확보용 에칭액으로도 활용되었다. CMP용 슬러리를 제조하기 위해 브롬화세틸트리메틸암모늄(98.0%, CTAB)을 계면활성제로 사용하였다. 사용 시약들은 전처리 혹은 추가적인 정제 없이 실험에 사용되었다.

2.2. 슬러지 폐기물에서 고분자의 용해 및 다양한 크기의 실리카 회수

이러한 산업 현장에서 발생한 실리카 및 고분자가 혼합된 슬러지 폐기물을 수거하였다. 수집한 슬러지 폐기물(10.0g)을 비커에 위치한 후, 아세톤(30mL)을 투입하고 소니케이터에서 3회 \times 20분간 반복적으로 세척하였다. 아세톤과 초음파의 에너지를 통해 슬러지에 포함된 고분자를 용매에 녹여내었고, 원심분리(8,500rpm, 15분)를 통해 슬러지에서 다양한 크기의 실리카($s\text{-SiO}_2$, sludge-extracted silica micron-sized particle)를 분리하여 오븐(80°C, 12시간)에서 건조하였다.

2.3. 졸-겔법을 통한 균일한 콜로이달 실리카 나노입자의 합성

슬러지에서 회수한 $s\text{-SiO}_2$ (0.6g)를 암모니아(5mL)와 증류수(10mL) 혼합용액에 투입한 후, 소니케이터를 활용하여 $s\text{-SiO}_2$ 의 에칭을 진행하였고, 콜로이달 실리카 나노입자의 전구체 물질인 실라놀 추출을 진행하였다. 실라놀 추출량의 최적화를 위해 에칭 시간을 2, 4, 6, 8, 12 및 24시간으로 진행하였으며, 각각의 에칭은 멈춤 없이 연속적으로 진행하였다. 에칭이 끝난 $s\text{-SiO}_2$ 혼합용액을 원심분리(8,500rpm, 15분)하여, 실라놀이 용해된 용매를 회수하였다. 실라놀이 함유된 용매(8mL)를 에탄올(20mL)에 투입한 후, 상온에서 교반을 통해 12시간의 반응을 진행하였다. 반

응이 끝난 후, 원심분리(8,500rpm, 15분)를 통해 새로 합성된 균일한 콜로이달 실리카 나노입자($n\text{-SiO}_2$, nano-sized silica particle)를 얻을 수 있었다. $n\text{-SiO}_2$ 를 활용한 CMP 슬러리의 제조를 위해 오븐(80°C, 12시간)에서 건조하였다.

2.4. 폐기물과 실리카 물질의 형상 및 화학적 특성 분석

슬러지 폐기물, $s\text{-SiO}_2$ 및 $n\text{-SiO}_2$ 물질의 형상과 크기를 확인하기 위해 FE-SEM(Field emission-scanning electron microscopy, Hitachi S-4800) 분석을 진행하였다. 또한, 각 물질들의 화학적 특성과 분자 구조 확인을 위해 FT-IR(Fourier transform infrared, ThermoFisher Nicolet iS10) 분석을 진행하였다.

2.5. 실리카 나노입자를 활용한 반도체 CMP 공정 응용

슬러지 폐기물을 재활용하여 합성한 $n\text{-SiO}_2$ 물질을 활용하여 반도체 CMP용 슬러리를 제조하였다. 먼저, $n\text{-SiO}_2$ (20.0wt%, 4.0g)를 증류수(75.0wt%, 25.0mL)에 투입한 후, 소니케이터를 사용해 30분간 분산시켜 실리카 콜로이달 용액을 제조하였다. 이후, 계면활성제(CTAB, 5.0wt%, 1.0g)를 실리카 콜로이달 용액에 첨가하여 400rpm의 속도로 교반하여 CMP 공정용 슬러리를 제조하였다. 실제적인 반도체 칩의 연마 성능을 확인하기 위해, 칩의 표면을 #600 Mesh 사포를 활용하여 거칠게 만든 후, 제조한 슬러리를 투입하여 연마(400rpm, 30분)를 진행하였다. 칩의 표면 거칠기를 확인하기 위해 Optical microscope(광학현미경, MU-73) 분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리카 나노입자의 제조 및 물리화학적 특성 분석과 CMP 슬러리로의 응용

Fig. 1은 반도체 산업과 같이 실리카 입자와 고분자를 사용하는 산업에서의 슬러지 형성 모식도이다. 이러한 산업 현장에서 발생한 슬러지 폐기물에 아

세톤 세척을 진행하여, 고분자가 제거된 s-SiO₂ 물질을 회수하였다(Fig. 2). 또한, s-SiO₂ 물질에서 암모니아와 소니케이터를 활용하여 실라놀 전구체를 추출하였다(Fig. 3). 추출한 실라놀의 양과 n-SiO₂ 물질의 함성량의 상관관계를 확인하기 위해 s-SiO₂ 물질의 에칭 시간을 2, 4, 6, 8, 12 및 24시간으로 진행하였다. 에칭 시간에 따른 n-SiO₂ 물질의 수득량을 확인하였으며, 8시간을 에칭한 샘플의 수득량이 가장 높게 나오는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4). 수득량이 높다는 것은 가장 많은 실라놀이 추출되었기 때문이며, 8시간 이후의 수득량 감소는 실라놀이 축합 반응을 일으키며 유실되었기 때문이다.

FE-SEM 분석을 통해 슬러지 폐기물, 슬러지에서 추출한 s-SiO₂ 및 신규 합성한 n-SiO₂ 물질의 형상을

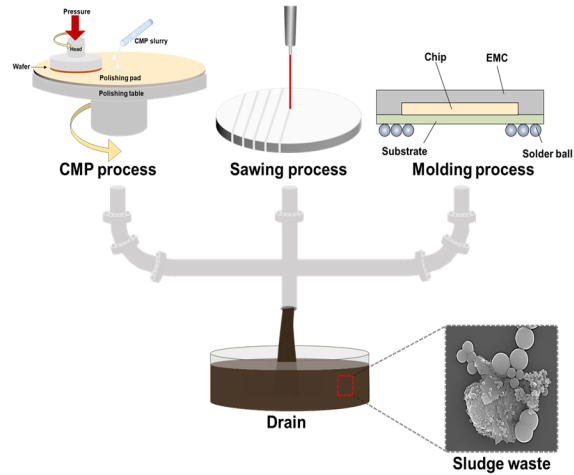


Fig. 1. Schematic illustration for evolutionary mechanism of silica/polymer mixed sludges in semiconductor-related industry and their drain accumulation.

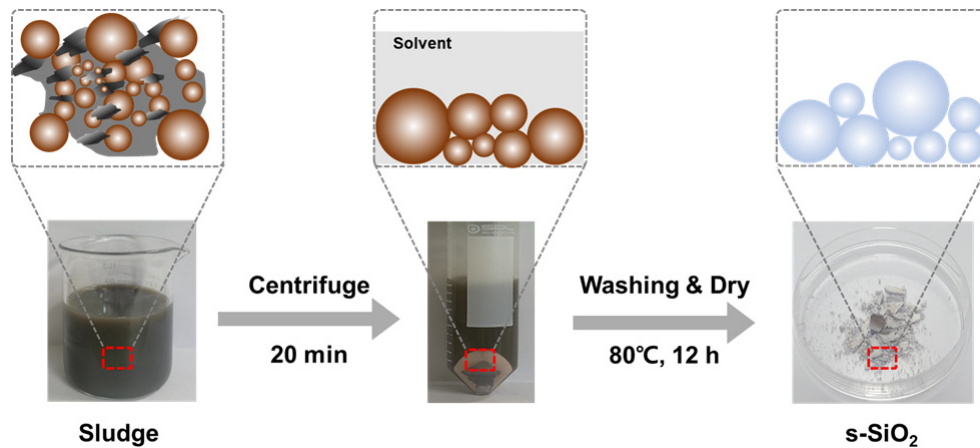


Fig. 2. Schematic illustration for polymer dissolution of silica/polymer mixed sludges by acetone solvent and separation of various sized silica particles via centrifugation.

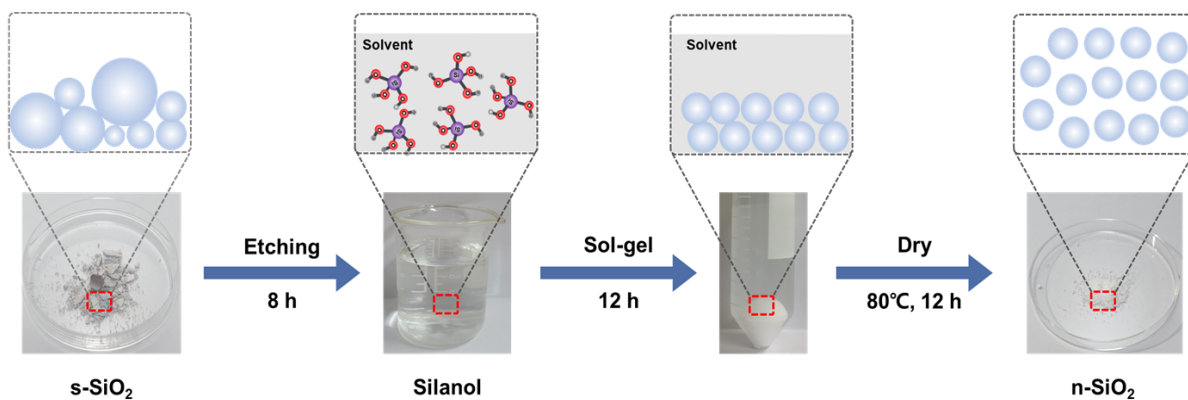


Fig. 3. Schematic illustration for extraction of silanol precursor from s-SiO₂ and synthesis of n-SiO₂.

확인하였다(Fig. 5). 슬러지 폐기물의 경우, 원형의 실리카 입자와 함께 다양한 형태의 고분자들이 묻쳐 있는 것을 확인할 수 있으며, s-SiO₂의 경우 아세톤에 의해 고분자들이 성공적으로 용해되어 약 0.5-5 μm 크기의 구형 입자들만 존재하는 것을 확인할 수 있었다. s-SiO₂에서 추출한 실라놀을 전구체를 활용하여 졸-겔법을 통해 제조한 n-SiO₂의 경우, 균일한 약 50 nm 크기의 콜로이드 실리카가 성공적으로 제조된 것을 확인할 수 있었다(Fig. 5c).

각 물질의 화학적 특성을 확인하기 위해 FT-IR 분석을 진행하였다(Fig. 6). 그 결과, 슬러지 폐기물에서는 유기물의 C-O 대칭 신축, C-C 대칭 신축 및 C=C 이중결합 스펙트럼이 각각 약 1200, 1510 및 1600 cm⁻¹에서 확인되었다. 또한, 모든 샘플에서 실리카 관련 스펙트럼들이 검출되었으며, 상세히는 Si-O-Si 대칭 신축, Si-OH 굽힘 진동, Si-O-Si 비대칭 신축 및 O-H 신축 진동이 각각 약 796, 969, 1059 및 3300 cm⁻¹에서 확인되었다. 이를 통해, 슬러지 폐기물에 실리카가

존재하는 것을 확인할 수 있었다. s-SiO₂ 물질에서는 유기물 스펙트럼이 검출되지 않은 것을 통해 고분자 용해가 성공적으로 이루어져 실리카 성분만이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, s-SiO₂와 n-SiO₂의 스펙트럼이 완전히 일치하는 것을 통해, n-SiO₂는 50nm의 나노입자이지만 실리카 성분만으로 구성되었음을 확인할 수 있었다.

제조한 n-SiO₂의 산업 응용 가능성을 확인하기 위해, n-SiO₂와 계면활성제를 사용하여 CMP용 슬러리를 제조하였다. 일반적으로 CMP용 슬러리는 실리카 혹은 세리아를 기반으로 하며, 반도체 칩 혹은 웨이퍼의 연삭을 위한 목적으로 사용된다(Fig. 7a). 제조한 n-SiO₂ 기반의 CMP 슬러리의 성능을 확인하기 위해, 반도체 칩의 표면에 600방 연마지(#600 mesh)를 활용하여 500rpm의 속도로 20분간 거칠게 연삭하여 빗살 무늬가 확인될 수 있을 만큼의 데미지를

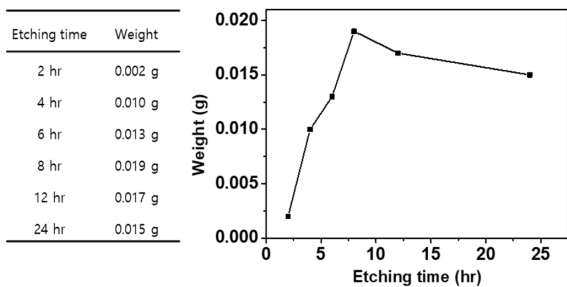


Fig. 4. Amount of n-SiO₂ as a function of s-SiO₂ etching time via ammonia assisted sonication method.

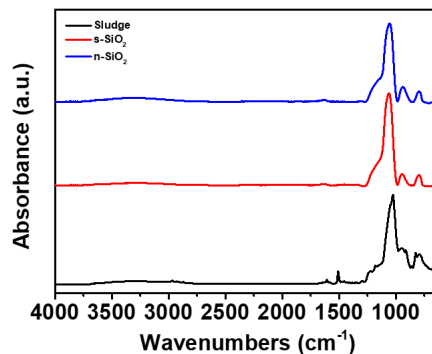


Fig. 6. FT-IR spectra of Sludge, s-SiO₂, and n-SiO₂.

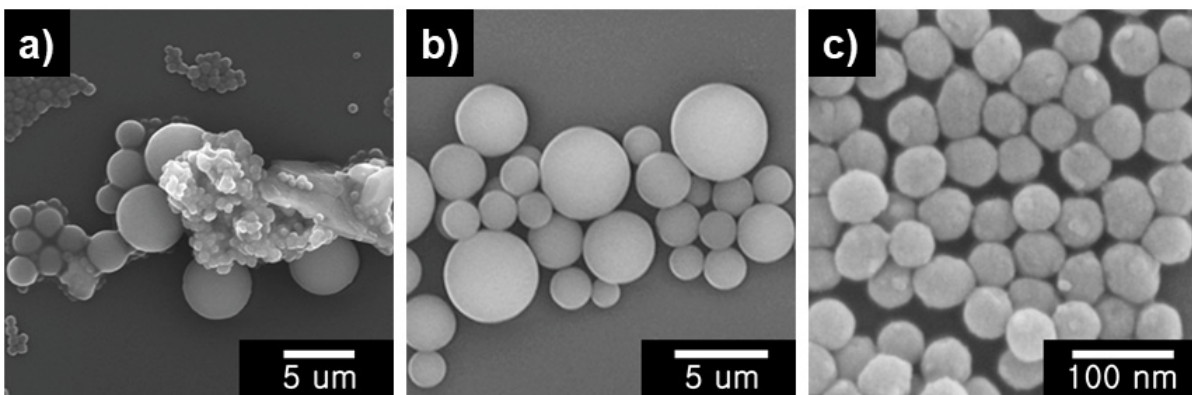


Fig. 5. SEM images of (a) Sludge, (b) s-SiO₂, and (c) n-SiO₂ materials.

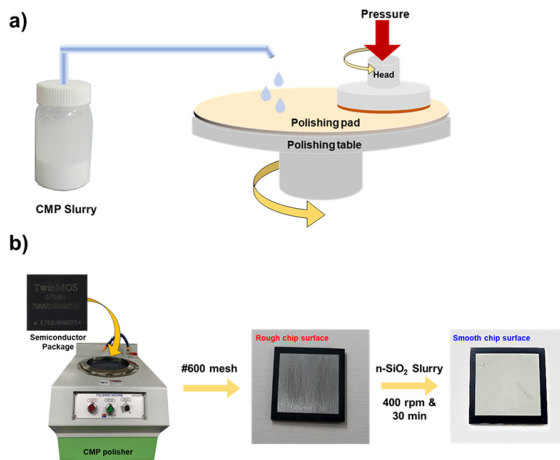


Fig. 7. a) Schematic diagram for CMP process in semiconductor industry and b) schematic illustration for rough chip surface transforming to smooth chip surface via polishing with $n\text{-SiO}_2$ -based CMP slurry.

주었다. 거칠게 연삭된 반도체 칩의 표면을 제조한 $n\text{-SiO}_2$ 기반의 CMP 슬러리를 통해 400rpm의 속도로 30분간 연마하였고, 그 결과 칩의 표면에 존재하던 빛살 무늬 데미지가 성공적으로 제거되었으며 거울면과 같이 빛남을 광학현미경을 통해 확인할 수 있었다(Fig. 7b). 이를 통해, 슬러지 폐기물을 활용하여 합성한 $n\text{-SiO}_2$ 가 반도체 급의 고부가 가치 소재로 성공적으로 탈바꿈되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 산업에서 발생하는 슬러지 폐기물을 재활용하여 반도체 급의 고부가 가치 소재로 합성하는 방법에 대해 제시하였다. 상세히는, 실리카와 고분자 성분이 혼합된 슬러지에서 아세톤을 활용하여 고분자를 용해하여 추출한 실리카($s\text{-SiO}_2$) 물질을 회수하였다. 회수한 마이크로 크기의 $s\text{-SiO}_2$ 에서 나노입자 실리카를 합성하기 위한 전구체 물질인 실라놀을 암모니아를 에칭액으로 활용하여 성공적으로 추출하였다. 추출한 실라놀을 전구체로 졸-겔법을 통해 약 50 nm 크기의 균일한 콜로이드 실리카 나노입자($n\text{-SiO}_2$)를 제조하였다. $n\text{-SiO}_2$ 물질의 성능을 확인하기 위해, $n\text{-SiO}_2$ 를 계면활성제와 혼합하

여 CMP용 슬러리를 제조하였다. 실제 반도체 CMP 공정으로의 응용 가능성을 확인하기 위해, 빛살 무늬의 데미지가 존재하는 반도체 칩의 표면을 $n\text{-SiO}_2$ 기반의 CMP용 슬러리를 통해 연마하였고, 칩의 표면 데미지가 제거되며 거울과 같이 깨끗한 표면으로 연마된 것을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통하여, 슬러지 폐기물이 성공적으로 반도체 급의 고부가 가치 소재로 제조될 수 있으며 실제 반도체 공정에 활용될 수 있는 가능성을 제시하였다.

사 사

본 연구는 2022년도 중소벤처기업부의 기술개발 사업 지원에 의한 연구임 (S3247610)

This work was supported by the Technology development Program(S3247610) funded by the Ministry of SMEs and Startups(MSS, Korea)

References

1. Jadhav, U. U. and Hocheng, H., "A review of recovery of metals from industrial waste", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 54(2), pp. 159~167. (2012).
2. Lee, T.-C., "Recycling of municipal incinerator fly-ash slag and semiconductor waste sludge as admixtures in cement mortar", *Construction and Building Materials*, 23(11), pp. 3305~3311. (2009).
3. Schulz, R. and Römheld, V., "Recycling of municipal and industrial organic wastes in agriculture: Benefits, limitations, and means of improvement", *Soil Science and Plant Nutrition*, 43, pp. 1051~1056. (1997).
4. Kim, J., Jekal, S., Kim, D. H. and Yoon, C.-M., "Synthesis of energy storage material derived from heated tobacco biomass and its electrochemical application", *Journal of Korea Organic Resource Recycling Association*, 30(2), pp. 5~15. (2022).
5. Awaleh, M. O. and Soubaneh, Y. D., "Waste Water

- Treatment in Chemical Industries: The Concept and Current Technologies”, *Hydrology Current Research*, 5(1), p. 1000164. (2014).
6. Lee, T.-C. and Liu, F.-J., “Recovery of hazardous semiconductor-industry sludge as a useful resource”, *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), pp. 359~365. (2009).
 7. Park, S.-H., Shin, J.-A. and Park, H.-D., “Exposure Possibility to By-products during the Processes of Semiconductor Manufacture”, *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, 22(1), pp. 52~59. (2012).
 8. Kim, O. Y. and Choe, H., “Polymerization Behavior of Polymeric Dental Restorative Composite Through the Surface Treatment of Silica Nanofiller”, *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 14(3), pp. 313~319. (2003).
 9. Sobotka, A. and Sagan, J., “Cost-Saving Environmental Activities On Construction Site - Cost Efficiency of Waste Management: Case Study”, *Procedia Engineering*, 161(2016), pp. 388~393. (2016).
 10. Piao, C., Kim, S. H., Lee, J. K., Choi, W. G. and Kim, Y. Y., “Non-invasive ultrasonic inspection of sludge accumulation in a pipe”, *Ultrasonics*, 119, p. 106602. (2022).
 11. Rahman, I. A. and Padavettan, V., “Synthesis of Silica Nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in Silica-Polymer nanocomposites—a review”, *Journal of Nanomaterials*, 2012(8), p. 132424. (2012).
 12. De Luna, M. D., Warmadewanthi and Liu, J. C., “Combined treatment of polishing wastewater and fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 347(1-3), pp. 64~68. (2009).
 13. Choi, K.-M., Yeo, J.-H., Jung, M.-K., Kim, K.-S. and Cho, S.-H., “Size, Shape, and Crystal Structure of Silica Particles Generated as By-products in the Semiconductor Workplace”, *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, 25(1), pp. 36~44. (2015).
 14. Lei, H. and Zhang, P., “Preparation of alumina/silica core-shell abrasives and their CMP behavior”, *Applied Surface Science*, 253(21), pp. 8754~8761. (2007).
 15. Huang, Y., Li, P., Zhao, R., Zhao, L., Liu, J., Peng, S., Fu, X., Wang, X., Luo, R., Wang, R. and Zhang, Z., “Silica nanoparticles: Biomedical applications and toxicity”, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 151, p. 113053. (2022).
 16. Lee, H. C., Kim, J. H. and Chang, Y. H., “Preparation and Interface Properties of Colloidal Silica”, *Applied Chemistry for Engineering*, 17(4), pp. 386~390. (2006).
 17. Rabinovich, E. M., Johnson JR, D. W., MacChesney, J. B. and Vogel, E. M., “Preparation of High-Silica Glasses from Colloidal Gels: I, Preparation for Sintering and Properties of Sintered Glasses”, *Journal of the American Ceramic Society*, 66(10), pp. 683~688. (1983).
 18. Huang, Y., “Modeling and analysis of SiO₂ deposition during high-purity fused silica glass synthesis by SiCl₄ chemical vapor deposition”, *Ceramics International*, 45(8), pp. 10740~10745. (2019).
 19. Joni, I. M., Nulhakim, L., Vanitha, M. and Panatarani, C., “Characteristics of crystalline silica (SiO₂) particles prepared by simple solution method using sodium silicate (Na₂SiO₃) precursor”, *Journal of Physics: Conference Series*, 1080(1), p. 012006. (2018).
 20. Kim, M. and Jeong, H., “A Study on CMP characteristics According to Shape of Colloidal Silica Particles”, *Transactions of the Korean Society of Mechanical EngineersA*, 38(9), pp. 1037~1041. (2014).
 21. Badley, R. D., Ford, W. T., McEnroe, F. J. and Assink, R. A., “Surface Modification of Colloidal Silica”, *Langmuir*, 6(4), pp. 792~801. (1990).
 22. Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E., “Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1), pp. 62~69. (1968).
 23. Yoon, C.-M., Jang, Y., Noh, J., Kim, J. and Jang,

- J., "Smart Fluid System Dually Responsive to Light and Electric Fields: An Electrophotorheological Fluid", *ACS Nano*, 11(10), pp. 9789~9801. (2017).
24. Lee, S., Yoon, C.-M., Hong, J.-Y. and Jang, J., "Enhanced electrotheological performance of a graphene oxide- wrapped silica rod with a high aspect ratio", *Journal of Materials Chemistry C*, 2(30), pp. 6010~6016. (2014).
25. Vrancken, K. C., Coster, L. D., Voort, P. V. D., Grobet, P. J. and Vansant, E. F., "The Role of Silanols in the Modification of Silica Gel with Aminosilanes", *Journal of Colloid and Interface Science*, 170(1), pp. 71~77. (1995).
26. Yoon, C.-M., Jang, Y., Noh, H., Kim, J., Lee, K. and Jang, J., "Enhanced Electroheological Performance of Mixed Silica Nanomaterial Geometry", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(41), pp. 36358~36367. (2017).
27. Hyde, E. D. E. R., Seyfaee, A., Neville, F. and Moreno-Atanasio, R., "Colloidal Silica Particle Synthesis and Future Industrial Manufacturing Pathway: A Review", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(33), pp. 8891~8913. (2016).