

반도체 공정에서 발생하는 폐실리콘 슬러지의 재활용을 통한 실리카 나노입자의 제조 및 합성법에 따른 형상 및 특성 비교 연구

김지원^a, 사민기^b, 추연룡^a, 제갈석^a, 김하영^a, 김찬교^a, 심형섭^c, 윤창민^{d†}

A Comparative Study on Morphologies and Characteristics of Silica Nanoparticles Recycled from Silicon Sludge Waste of Semiconductor Process Based on Synthesis Methods

Jiwon Kim^a, Minki Sa^b, Yeon-Ryong Chu^a, Suk Jekal^a, Ha-Yeong Kim^a,
Chan-Gyo Kim^a, Hyung Sub Sim^c, Chang-Min Yoon^{d†}

(Received: Jul. 27, 2023 / Revised: Aug. 10, 2023 / Accepted: Aug. 11, 2023)

ABSTRACT: In this study, a comparative study is conducted on the synthesis methods for silica nanoparticle employing the silicon sludge waste generated from the semiconductor manufacturing processes. Specifically, acid-washed silicon sludge wastes with no impurities are employed as the precursors of sol-gel and hydrothermal methods for silica nanoparticles preparation. The morphologies and properties of silica nanoparticles synthesized *via* two synthetic methods are examined by various analysis methods. As a result, silica nanoparticles from the sol-gel method are fabricated with high purity and uniform shape, while the hydrothermal method exhibits advantages in yield and ease of synthetic process. This comparative study offers detailed experimental results on the two synthetic methods for silica nanoparticle synthesis, which may contribute to the establishment of manufacturing high-value materials using the by-products generated in the semiconductor process.

Keywords: Semiconductor, Silicon sludge waste, Sol-gel, Hydrothermal, Silica nanoparticle

초 록: 본 연구에서는 반도체 공정에서 발생하는 폐실리콘 슬러지를 활용하여 고부가가치의 실리카 나노입자로 합성하는 방법들에 대한 비교 연구를 수행하였다. 상세히는, 폐실리콘 슬러지 내에 존재하는 금속과 유기 불순물을 산세 처리를 통해 제거한 뒤 졸-겔법과 수열합성법을 통해 실리카 나노입자로 제조하였다. 두 가지 합성법을 통해 제조된 실리카 나노입자에 대한 다양한 형상 및 특성 분석을 진행하였다. 그 결과, 졸-겔법으로 제조된 실리카 나노입자는 순도가 높고 균일한 형상으로 합성되었으며, 수열합성법은 수율과 단순한 제조법의 이점을 확인할 수 있었다. 본 비교 연구는 폐실리콘 슬러지에서 실리카 나노입자를 제조하는 두 가지 합성법에 대한 상세한 실험 결과를 제시하여, 반도체 공정에서 발생하는 부산물을 활용한 고부가가치 소재 제조법 정립에 기여할 것으로 기대된다.

주제어: 반도체, 폐실리콘 슬러지, 졸-겔법, 수열합성법, 실리카 나노입자

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

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

^c 세종대학교 항공우주공학과 조교수(Assistant Professor, Department of Aerospace Engineering, Sejong University)

^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

최근 반도체 산업에서는 반도체의 성능 향상과 다양화에 대한 요구가 증가함에 따라 실리콘 웨이퍼의 수요 또한 지속적으로 증가하고 있다^{1,2,3}. 반도체 산업의 주원료인 실리콘 웨이퍼는 Fabrication과 Packaging의 다양한 공정들을 거치면서 다량의 폐실리콘 슬러지가 발생한다⁴. 이러한 폐실리콘 슬러지는 폐수 라인을 따라 드레인에 모여서 드레인의 막힘 현상을 유발한다⁵. 주로 규소(Si)와 규소를 포함한 SiC, SiO₂ 등이 주성분이며 금속 및 유기물과 같은 각종 화학물질을 포함하고 있다^{6,7}. 폐실리콘 슬러지는 일반적으로 고형화하여 매립되지만 처리하는데 많은 비용과 시간이 소요되며, 환경오염을 야기할 수 있어 현재까지도 폐기물 처리에 어려움이 존재한다^{8,9}. 또한, 폐실리콘 슬러지가 함유하고 있는 많은 양의 실리콘을 단순 매립 폐기하는 것은 자원순환의 측면에서도 부정적이기에 폐실리콘 슬러지의 재활용 방안에 대한 다양한 시도가 진행되고 있다^{10,11}.

폐실리콘 슬러지를 재활용하는 방법들은 실리콘 성분의 회수 및 정제를 통해 시멘트의 보강재, 리튬이온 이차전지 음극 소재 및 실리카(SiO₂) 입자의 제조가 있다^{12,13}. 특히, 실리카 입자로의 재활용은 반도체 산업에서 활용되는 CMP, EMC, 및 Underfill 등의 소재로 응용할 수 있기에 부가 가치를 높일 수 있다^{14,15,16}. 폐실리콘 슬러지에서 졸-겔법과 수열합성법의 두 가지 방법으로 실리카 입자를 제조할 수 있다^{17,18}. 졸-겔법은 슬러지에서 추출한 실라놀(Silanol) 전구체가 연속적인 축합 반응을 통해 졸(sol)에서 겔(gel) 상태로 변화하며 콜로이드 상태의 실리카 입자를 합성하는 방법이다^{19,20}. 수열합성법의 경우, 고온 및 고압의 환경에서 폐실리콘 슬러지 표면을 직접 실라놀로 변화시키며, 실라놀 간의 축합 반응을 통해 실리카가 제조되는 방법이다¹⁸. 두 가지 제조법을 통해 합성된 실리카 입자는 대체적으로 구형의 형상을 띠며, 반응 시간 및 물의 순도와 pH를 조절을 통해 나노에서부터 마이크로 크기까지의 입자로 제조할 수 있다^{21,22}.

나노입자는 100nm 수준의 크기를 갖는 물질로 마

이크로 혹은 벌크 물질과는 다른 독특한 물리화학적 특성을 띠며 비표면적이 비약적으로 증가한다^{23,24,25}. 이러한 나노물질의 특성으로 인해 반도체, 에너지, 태양전지, 촉매 등 다양한 분야로 나노소재와 기술의 응용이 진행되고 있다²⁶⁻²⁹. 한 예로 나노입자를 적용한 반도체 소자는 벌크 소재가 적용된 경우와 유사한 전기적 특성을 유지하면서도 증가한 비표면적에 기인한 소재 경량화가 가능하며 형상과 크기 조절을 통해 추가적인 성능 향상이 가능하다³⁰. 이러한 나노기술의 핵심은 나노입자를 균일하면서도 대량으로 생산하는 다양한 제조법의 정립과 확보에 있다^{31,32,33}. 앞서 언급하였듯이, 졸-겔법과 수열합성법의 두 가지 방법으로 폐실리콘 슬러지로부터 실리카 나노입자를 제조할 수 있지만, 두 사례에서 제조된 나노입자들의 상세한 구조적, 화학적 특성을 비롯하여 순도에 대한 비교 연구는 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 폐실리콘 슬러지를 활용하여 실라놀 추출을 통한 졸-겔법 및 폐실리콘 슬러지 자체를 활용한 수열합성법을 통해 실리카 나노입자를 제조하고, 두 가지 합성법에 따른 구조적, 화학적 특성 및 순도에 대한 비교를 진행하였다. 구조적 비교를 위해, FE-SEM 분석으로 각각의 제조법으로 합성된 실리카 나노입자의 형상 및 크기를 확인한 결과 졸-겔법은 약 100nm 크기의 균일한 구형 입자가 합성되었으며, 수열합성법의 경우 약 100-200nm 크기의 구형 입자가 합성되었다. 또한, FT-IR 분석을 통해 졸-겔법 및 수열합성법으로 합성한 실리카 나노입자가 순수한 실리카와 유사한 화학적 구조를 지니고 있음을 확인하였다. 추가적으로 실리카 나노입자들의 순도 비교를 EDS 분석을 통해 진행한 결과, 졸-겔법으로 제조한 실리카의 순도가 더욱 높은 것을 확인하였다. 또한, 각 제조법을 통해 동일한 양의 폐실리콘 슬러지를 활용하여 제조한 실리카 나노입자의 수율은 수열합성법이 높음을 확인할 수 있었다. 결과적으로, 졸-겔법으로 제조한 실리카는 높은 순도와 균일함을 갖는 실리카가 합성되며, 수열합성을 통해 제조한 실리카는 실라놀의 추출없이 간단한 공정으로 실리카 나노입자를 높은 수율로 합성할 수 있음을 확인하였다. 이렇게 폐실리콘 슬러지에서 제조한 실리카 나노입자들을 반도체용 CMP 슬러리,

EMC의 필러 소재와 같은 다양한 분야에 응용하여 자원순환을 통한 경제적 및 환경적 가치를 얻을 것으로 기대된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 사용 시약

폐실리콘 슬러지 내에 포함되어 있는 금속 불순물을 제거하기 위해 염산(35.0%, HCl)을 사용하였다. 졸-겔법 및 수열합성법으로 실리카 나노입자를 합성하기 위해 에탄올(98.0%, EtOH), 증류수(Distilled water) 및 암모니아수(28.0%, NH_4OH)를 용매 및 pH 조절제로 사용하였다. 암모니아수의 경우, 졸-겔법에서 폐실리콘 슬러지로부터 실라놀을 추출하기 위한 에칭액으로도 사용되었다. 상용화된 순수한 실리카(99.9%, 100nm) 나노입자는 수열합성법과 졸-겔법을 통해 합성된 실리카 나노입자와의 화학적 구조 및 순도를 비교하기 위해 사용되었다. 사용 시약들은 전처리 혹은 추가적인 정제 없이 실험에 사용되었다.

2.2. 반도체 공정에서 발생한 폐실리콘 슬러지의 회수 및 전처리 과정

반도체 공정에서 발생하는 폐실리콘 슬러지를 수거하여 감압여과장치를 통해 고형화된 폐실리콘 슬러지를 회수하였다. 먼저, 폐실리콘 슬러지에 있는 금속 불순물을 제거하기 위해 산처리 과정을 진행하였다. 폐실리콘 슬러지(3.0g)에 염산(20mL)을 투입하여 상온(25°C)에서 pH를 5.0으로 유지한 채 초음파분산기로 30분간 세척을 진행하고 6시간동안 교반(300rpm, 20분)을 진행하였다. 이후, 증류수 투입하여 원심분리(9500rpm, 20분)를 3번 반복하여 진행하였다. 산세를 통해 불순물이 제거된 폐실리콘 슬러지를 오븐(70°C, 12시간)에 건조하여 정제된 폐실리콘 분말을 수득하였다.

2.3. 졸-겔법을 활용한 실리카 나노입자의 합성

정제된 폐실리콘 분말(1.0g)을 증류수(15mL)와 암

모니아수(10mL)의 혼합용액에 투입한 후, 실라놀 추출을 위해 초음파분산기에 위치하고 24시간 동안 에칭을 진행하였다. 에칭이 끝난 후, 실리온 에칭 용액을 원심분리(9500rpm, 30분)하여 실라놀에 포함된 투명한 상층액을 추출하였다. 추출한 실라놀(12mL)에 에탄올(20mL)을 혼합 및 교반(450rpm, 6시간)하여 졸-겔 반응을 상온(25°C)에서 진행하였다. 반응이 완료된 후, 잔여물을 제거하기 위해 물과 에탄올을 이용하여 여러 번 원심분리(9500rpm, 20분)를 하고 오븐(70°C, 12시간)에서 건조하여 졸-겔법을 활용한 실리카 나노입자(SG-SiO₂) 0.02g을 수득하였다.

2.4. 수열합성법을 통한 실리카 나노입자의 제조

정제된 폐실리콘 분말(1.0g)을 증류수(15mL)와 암모니아수(10mL)를 혼합한 뒤 테프론 처리가 된 오토클레이브 용기(Furnace, SH-FU-3MG, SAMHEUNG ENERGY)에 혼합용액을 투입하고 전기로에서 180°C로 24시간 동안 가열하였다. 반응이 끝난 후, 오토클레이브를 상온(25°C)에서 2시간 동안 냉각시키고 해체하여 제조된 반응물과 용매를 원심분리(9500rpm, 20분)를 통해 분리하였다. 잔여물의 제거를 위해 추가적인 물과 에탄올 세척 및 원심분리(9500rpm, 20분)를 하고 오븐(70°C, 12시간)에서 건조하여 수열합성법을 통해 제조된 실리카 나노입자(HT-SiO₂) 0.95g을 수득하였다.

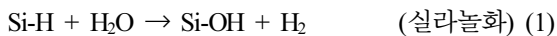
2.5. 제조된 실리카 나노입자의 구조적 화학적 특성 및 순도 분석

졸-겔법 및 수열합성법을 통해 합성한 실리카 나노입자의 형상을 비교하기 위해 FE-SEM(Field emission-scanning electron microscopy, Hitachi S-4800)과 TEM (Transmission electron microscopy, Hitachi HF5000) 분석을 진행하였다. 각각의 방법으로 제조한 실리카 나노입자의 화학적 특성과 분자 구조를 비교하기 위해 FT-IR(Fourier transform infrared, ThermoFisher Nicolet iS10) 분석을 진행하였다. 또한, 합성법에 따른 실리카 나노입자의 순도를 확인하기 위해 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy HORIBA EX-250) 분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 졸-겔법 및 수열합성법을 통한 실리카 나노입자의 제조 및 물리화학적 특성 비교

Fig. 1은 반도체 공정에서 발생한 폐실리콘 슬러지를 재활용하여 졸-겔법과 수열합성법을 통해 실리카 나노입자로 제조하는 방법론에 대한 비교 모식도이다. 상세히는, 반도체 공정에서 발생하는 고순도의 실리콘 성분을 포함한 폐실리콘 슬러지를 회수하고 세척과 건조를 통해 정제된 폐실리콘 분말을 얻었다. 첫 번째 합성법인 졸-겔법의 경우, 암모니아수를 에칭액으로 활용하여 폐실리콘 슬러지에서 추출한 실라놀(Si-OH) 전구체를 용매와 혼합하고 축합 반응을 통해 콜로이드 상태의 실리카 나노입자를 합성하였다. 두 번째로, 수열합성법은 오토클레이브에 실라놀 추출 과정 없이 폐실리콘 슬러지 자체의 가열과 가압을 통한 실라놀화 및 축합 반응으로 실리카 나노입자를 합성하였다. 폐실리콘 슬러지로부터 실리카를 합성하는 방법에 대한 반응식은 다음과 같다^{18,34}.



두 가지 방법은 제조 단계 수에서 차이가 있으며,

졸-겔법은 에칭을 통해 전구체인 실라놀을 추출하여 졸-겔 반응을 진행하는 두 번의 공정으로 진행되지만, 수열합성법은 폐실리콘 분말을 가열 및 가압하여 실라놀화 및 축합 반응이 단일 공정에서 발생한다^{16,17}.

FE-SEM 및 TEM 분석을 통해 졸-겔법과 수열합성법을 통해 제조된 실리카 나노입자의 형상과 크기를 확인하였다(Fig. 2). 졸-겔법을 통해 합성된 SG-SiO₂는 약 100nm 크기의 균일한 구형 입자로 제조된 것을 확인하였다(Fig. 2a,c). 이는 폐실리콘 슬러지가 에칭액으로 활용한 암모니아수에 의해 실라놀 전구체로 생성되고, 축합 반응으로 균일한 크기의 실리카 나노입자가 성장하게 된다^{35,36}. 수열합성법을 통해 제조된 HT-SiO₂는 SG-SiO₂ 대비 불균일한 약 100-200nm의 구형 입자로 형성되었음을 확인하였다(Fig. 2b,d). 이는, 수열합성법은 폐실리콘 슬러지를 직접 활용하여 고온 및 고압 조건에서 반응하기에 응집 현상에 의해 졸-겔 대비 불균일한 입자 성장이 발생하기 때문이다³⁷.

폐실리콘 슬러지를 재활용하여 졸-겔법과 수열합성법을 통해 합성한 실리카 나노입자의 화학적 특성을 비교하기 위해 상용화된 순수한 실리카 나노입자(CM-SiO₂)와 함께 FT-IR 분석을 진행하였다(Fig. 3). 졸-겔법과 수열합성법으로 합성된 실리카 나노입자가 CM-SiO₂와 유사한 특성 피크를 나타냄을 확인할 수 있었다. 상세히는, CM-SiO₂, SG-SiO₂, 및 HT-SiO₂



Fig. 1. Schematic illustration for synthesis of silica nanoparticles using sol-gel and hydrothermal method employing silicon sludge waste.

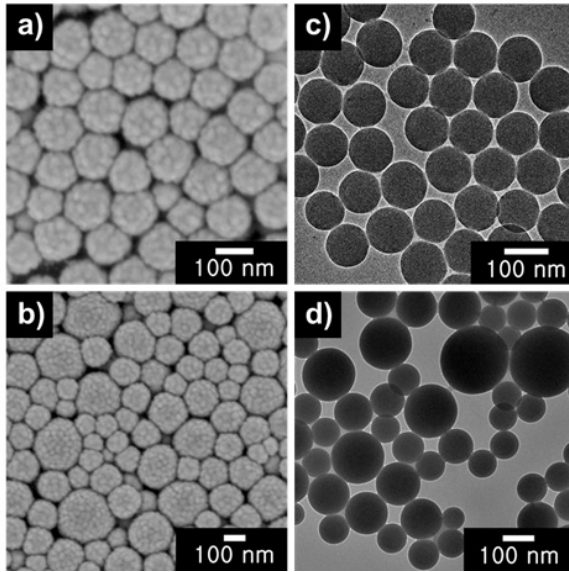


Fig. 2. FE-SEM images of (a) SG-SiO₂, (b) HT-SiO₂ materials and TEM images of (c) SG-SiO₂, (d) HT-SiO₂ materials.

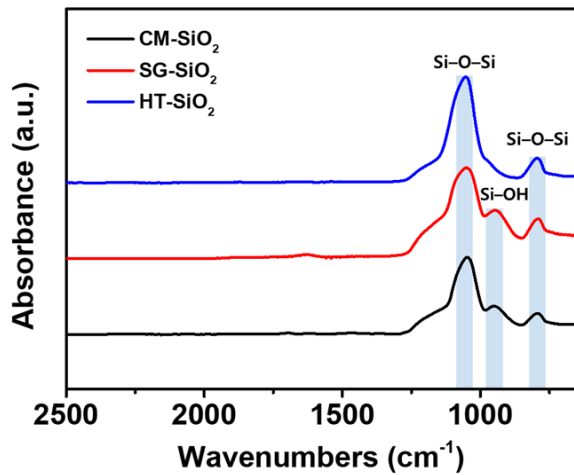


Fig. 3. FT-IR spectra of CM-SiO₂, SG-SiO₂, and HT-SiO₂ materials.

모두 Si-O-Si 대칭 신축 및 Si-O-Si 비대칭 신축에 해당하는 피크가 약 1,050cm⁻¹, 790cm⁻¹에서 동일하게 확인되었다^{38,39}). 이를 통해, 폐실리콘 슬러지를 재활용하여 제조한 두 종류의 실리카 나노입자가 상용화된 순수한 실리카 나노입자와 유사하게 제조되었음을 확인할 수 있었다. 흥미롭게도, SG-SiO₂에서는 Si-OH 굽힘 진동 관련 피크가 940cm⁻¹에서 추가적으로 검출되었다⁴⁰). 이는 제조 방식의 차이에 기인한 것이며 CM-SiO₂와 SG-SiO₂는 졸-겔법을 통해 제조되기에 최외곽에 가수화 이후 축합 반응으로 소진되지 못한 -OH 작용기가 남아 실라놀(Si-OH) 피크로 검출되기 때문이다⁴¹). 한편, 수열합성법을 통해 제조한 HT-SiO₂는 가열 및 가압을 통해 실라놀 간의 축합 반응이 졸-겔 대비 촉진되어 실리카의 표면에 존재하는 실라놀의 양이 적기 때문에 사료된다⁴²).

추가적으로, EDS 성분 분석을 통해 CM-SiO₂, SG-SiO₂, 및 HT-SiO₂의 순도를 확인하였다(Table 1). 실리카의 순도를 확인하기 위해 규소/탄소비(Si/C ratio)를 측정된 결과, CM-SiO₂, SG-SiO₂, HT-SiO₂는 3.2, 3.1 및 2.8의 비율로 확인되었다. 규소/탄소비 측정을 통해 폐실리콘 슬러지에 포함된 실리콘 카바이드(SiC) 혹은 유기성 불순물에서 기인한 탄소 성분 대비 실리카의 함량을 확인하여 실리카 나노입자의 순수성을 확인할 수 있다. 상용화된 CM-SiO₂의 경우 가장 높은 약 3.2의 비율을 확인할 수 있었으며, 폐실리콘 슬러지에서 실라놀을 추출하고 졸-겔법을 진행한 SG-SiO₂의 경우 약 3.1의 비율로 수열합성법으로 제조한 HT-SiO₂ 대비 고순도의 실리카가 제조된 것을 확인할 수 있었다. 이는 폐실리콘 슬러지에서 SiC와 불순물을 여과하며 실라놀을 추출하는 졸-겔법과는 달리, 불순물이 포함된 폐실리콘 슬러지

Table 1. Elemental Compositions of CM-SiO₂, SG-SiO₂, and HT-SiO₂ Materials^a

Material	Element (atomic%)			Si/C ratio
	Si	C	O	
CM-SiO ₂	31.0	9.7	59.3	3.2
SG-SiO ₂	34.0	11.0	55.0	3.1
HT-SiO ₂	34.4	12.3	53.3	2.8

^a Elemental composition of materials was obtained using the EDS mode equipped in the FE-SEM system, excluding all other elements except Si, C, and O (beam current: 10.0 μA, accelerating voltage: 10.0 kV).

Table 2. Comparison of SG-SiO₂ and HT-SiO₂ Fabricated by Sol-gel and Hydrothermal Method

Sample	Methods	Process	Precursor	Uniformity	Purity	Yield
SG-SiO ₂	Sol-gel	Two-steps	Silanol	High	High	Low (0.02g)
HT-SiO ₂	Hydrothermal	One-step	Silicon waste	Low	Low	High (0.95g)

전체를 반응물로 활용하기 때문이다. 해당 분석을 통해 졸-겔법으로 합성한 실리카 나노입자의 순도가 수열합성법보다 높은 것을 확인할 수 있었다.

최종적으로 폐실리콘 슬러지를 재활용하여 실리카 나노입자로 제조할 수 있는 두 가지 방법인 졸-겔법과 수열합성법에 대한 비교 정리를 하였다(Table 2). 우선, 졸-겔법의 경우 실라놀 전구체 추출과 실리카 나노입자 합성의 두 단계의 과정을 거쳐 균일하고 고순도의 실리카 나노입자를 합성할 수 있었다. 한편, 수열합성법의 경우 폐실리콘 슬러지 자체를 전구체로 활용하여 한 단계의 간단한 제조를 통해 상대적으로 불균일하고 저순도의 실리카 나노입자를 합성할 수 있었다. 상업화에 중요한 수득률의 경우, 동일한 양의 폐실리콘 슬러지(1.0g)을 사용하여 졸-겔법과 수열합성법을 거쳐 제조된 SG-SiO₂와 HT-SiO₂ 물질은 각각 0.02g과 0.95g으로 수열합성법이 약 48배가량 높은 수득률을 나타내었다. 각각의 제조법 모두 실리카 나노입자를 성공적으로 제조할 수 있으며, 실리카 나노입자의 응용 목적에 따라 적합한 제조법을 선택할 수 있으나 수득률 측면에서 수열합성법이 상업화에 적합한 것으로 판단되었다.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 반도체 공정에서 발생한 폐실리콘 슬러지를 재활용하여 실리카 나노입자를 합성하는 졸-겔법과 수열합성법에 대한 비교 연구를 수행하였다. 졸-겔법의 경우, 폐실리콘 슬러지에서 암모니아수를 에칭액으로 활용하여 실라놀을 추출한 후, 축합 반응을 통해 콜로이드 상태의 SG-SiO₂를 합성하였으며, 수열합성법에서는 폐실리콘 슬러지 자체에 가열과 가압을 통해 HT-SiO₂를 합성하였다. 이렇게 제조된 실리카 나노입자들의 형상과 특성을 비교한 결과, 입자의 균일성과 순도에서는 졸-

겔법이 유리하였으며, 제조의 용이성과 수득률에서는 수열합성법이 유리한 것으로 판단되었다. 본 연구 결과를 통해 폐실리콘 슬러지를 고부가가치의 실리카로 제조하는 방법론에 대한 비교 분석을 제시하였으며, 재활용을 통해 제조된 실리카 나노입자가 반도체 산업 등에 적용되어 자원순환율을 향상시킬 것으로 기대된다.

사 사

- 본 연구는 2023년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 지원에 의한 연구임(RS-2023-00224896)
- This work was supported by the Technology Development Program(RS-2023-00224896) funded by the Ministry of SMEs and Startups(MSS, Korea)

References

1. Zhang, L., Liu, Y., Liang, D., Kou, P., Wang, Y., Gao, Y., Li, D. and Liu, H., "Local and Remote Cooperative Control of Hybrid Distribution Transformers Integrating Photovoltaics in Active Distribution Networks", *IEEE Transactions on Sustainable Energy*, 13(4), pp. 2012~2026. (2022).
2. Liu, K.-T. and Chen, C.-H., "Formulation of research and development strategy by analysing patent portfolios of key players the semiconductor industry according to patent strength and technical function", *World Patent Information*, 70, p. 102125. (2022).
3. Green, M. A., "Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18(1), pp. 15~19. (2007).

4. Lee, B.-T., Jang, D.-H. and Kim, T.-S., "Effect of carbon addition on the microstructure of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}_{\text{fiber}}$ composites using semiconductor-waste Si sludge", *Journal of the European Ceramic Society*, 24(8), pp. 2313~2318. (2004).
5. K, J., Jekal, S., Kim, H.-Y., Kim, M. S., Kim, D. H., Kim, C.-G., Chu, Y.-R., Lee, N. and Yoon, C.-M., "Study of the Sludge Formation Mechanism in Advanced Packaging Process and Prevention Method for the Sludge", *Journal of Korea Organic Resource Recycling Association*, 31(1), pp. 35~45. (2023).
6. Jung, W.-G., Back, G.-S., Kim, J.-H., Chang, Y.-C. and Yoo, S.-J., "Preliminary reduction of chromium ore using Si sludge generated in silicon wafer manufacturing process", *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 54(1), pp. 29~37. (2018).
7. Lin, S. H. and Yang, C. R., "Chemical and physical treatments of chemical mechanical polishing wastewater from semiconductor fabrication", *Journal of Hazardous Materials*, 108(1-2), pp. 103~109. (2004).
8. Wang, W., Luo, Y. and Qiao, W., "Possible solutions for sludge dewatering in China", *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 4(1), pp. 102~107. (2010).
9. Liang, Y., Xu, D., Feng, P., Hao, B., Guo, Y. and Wang, S., "Municipal sewage sludge incineration and its air pollution control", *Journal of Cleaner Production*, 295, p. 126456. (2021).
10. Bye, G. and Ceccaroli, B., "Solar grade silicon: Technology status and industrial trends", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130, pp. 634~646. (2014).
11. Liu, W.-T. and Li, K.-C., "Application of Reutilization Technology to Calcium Fluoride Sludge from Semiconductor Manufacturers", *Journal of the Air & Waste Management Association*, 61(1), pp. 85~91. (2011).
12. Lee, T.-C., Lin, K.-L., Su, X.-W. and Lin, K.-K., "Recycling CMP sludge as a resource in concrete", *Construction and Building Materials*, 30, pp. 243~251. (2012).
13. Jang, H. D., Kim, H., Chang, H., Kim, J., Roh, K. M., Choi, J.-H., Cho, B.-G., Park, E., Kim, H., Luo, J. and Huang, J., "Aerosol-Assisted Extraction of Silicon Nanoparticles from Wafer Slicing Waste for Lithium Ion Batteries", *Scientific Reports*, 5(1), p. 9431. (2015).
14. Ryu, J., Kim, W., Yun, J., Lee, K., Lee, J., Yu, H., Kim, J. H., Kim, J. J. and Jang, J., "Fabrication of Uniform Wrinkled Silica Nanoparticles and Their Application to Abrasives in Chemical Mechanical Planarization", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(14), pp. 11843~11851. (2018).
15. Linec, M. and Mušič, B., "The Effects of Silica-Based Fillers on the Properties of Epoxy Molding Compounds", *Materials*, 12(11), p. 1811. (2019).
16. Heo, G.-Y. and Park, S.-J., "Effect of coupling agents on thermal, flow, and adhesion properties of epoxy/silica compounds for capillary underfill applications", *Powder Technology*, 12(11), p. 1811. (2019).
17. Kim, D. H., Kim, J., Jekal, S., Kim, M. J., Kim, H.-Y., Kim, M., Kim, S.-C., Park, S.-Y. and Yoon, C.-M., "Synthesis of Sludge Waste-derived Semiconductor Grade Uniform Colloidal Silica Nanoparticles and Their CMP Application", *Journal of Korea Organic Resource Recycling Association*, 30(3), pp. 5~12. (2022).
18. Bondareva, J. V., Aslyamov, T. F., Kvashnin, A. G., Dyakonov, P. V., Kuzminova, Y. O., Mankelevich, Y. A., Voronina, E. N., Dagesyan, S. A., Egorov, A. V., Khmel'nitsky, R. A., Tarkhov, M. A., Suetin, N. V., Akhatov, I. S. and Evlashin, S. A., "Environmentally Friendly Method of Silicon Recycling: Synthesis of Silica Nanoparticles in an Aqueous Solution", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(37), pp. 14006~14012. (2020).
19. Yoon, C.-M., Ryu, J., Yun, J., Kim, Y. K. and Jang,

- J., "Synthesis of Hierarchical Silica/Titania Hollow Nanoparticles and Their Enhanced Electroresponsive Activity", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(7), pp. 6570~6579. (2018).
20. Yoon, C.-M., Jang, Y., Lee, S. and Jang, J., "Dual electric and magnetic responsivity of smart fluids containing multilayered magnetite-embedded core/shell silica/titania nanoparticles having an outermost silica shell", *Journal of Materials Chemistry C*, 6(38), pp. 10241~10249. (2018).
21. Yoon, C.-M., Jang, Y., Noh, J., Kim, J., Lee, K. and Jang, J., "Enhanced Electrorheological Performance of Mixed Silica Nanomaterial Geometry", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(41), pp. 36358~36367. (2017).
22. Kim, H.-Y., Jekal, S., Lee, N., Sa, M., Kim, D. H., Kim, M. S., Kim, J. and Yoon, C.-M., "Synthesis of Uniform Silica Nanoparticles using Tap, Industrial, and Stream water and Their Application to Electro-responsive Smart Fluid System", *Journal of Korea Organic Resource Recycling Association*, 31(1), pp. 47~56. (2023).
23. Kreyling, W. G., Semmler-Behnke, M. and Chaudhry, Q., "A complementary definition of nanomaterial", *Nano Today*, 5(3), pp. 165~168. (2010).
24. Mazzola, L., "Commercializing nanotechnology", *Nature Biotechnology*, 21, pp. 1137~1143. (2003).
25. Khan, I., Saeed, K. and Khan, I., "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities", *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), pp. 908~931. (2019).
26. Baig, N., Kammakakam, I. and Falath, W., "Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges", *Materials Advances*, 2(6), pp. 1821~1871. (2021).
27. Mazari, S. A., Ali, E., Abro, R., Khan, F. S. A., Ahmed, I., Ahmed, M., Nizamuddin, S., Siddiqui, T. H., Hossain, N., Mubarak, N. M. and Shah, A., "Nanomaterials: Applications, waste-handling, environmental toxicities, and future challenges - A review", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), p. 105028. (2021).
28. Han, X. X., Ji, W., Zhao, B. and Ozaki, Y., "Semiconductor-enhanced Raman scattering: active nanomaterials and applications", *Nanoscale*, 9(15), pp. 4847~4861. (2017).
29. Pomerantseva, E., Bonaccorso, F., Cui, Y. and Gogotsi, Y., "Energy storage: The future enabled by nanomaterials", *Science*, 366(6468), pp. 969. (2019).
30. Kumar, N. and Ray, S. S., "Synthesis and Functionalization of Nanomaterials", *Processing of Polymer-based Nanocomposites*, 277, pp. 15~55. (2018).
31. Fang, J., Zhou, Z., Xiao, M., Lou, Z., Wei, Z. and Shen, G., "Recent advances in low-dimensional semiconductor nanomaterials and their applications in high-performance photodetectors", *InfoMat*, 2(2), pp. 235~433. (2020).
32. Zhang, L., Wang, J. and Tian, Y., "Electrochemical in-vivo sensors using nanomaterials made from carbon species, noble metals, or semiconductors", *Microchimica Acta*, 181, pp. 1471~1484. (2014).
33. Chen, J.-F., Wang, Y.-H., Guo, F., Wang, X.-M. and Zheng, C., "Synthesis of Nanoparticles with Novel Technology: High-Gravity Reactive Precipitation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(4), pp. 948~954. (2000).
34. Chen, S.-L., Dong, P., Yang, G.-H. and Yang, J.-J., "Kinetics of Formation of Monodisperse Colloidal Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Tetraethylorthosilicate", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(12), pp. 4487~4493. (1996).
35. Lee, S., Yoon, C.-M., Hong, J.-Y. and Jang, J., "Enhanced electrorheological performance of a graphene oxide-wrapped silica rod with a high aspect ratio", *Journal of Materials Chemistry C*, 2(30), pp. 6010~6016. (2014).
36. 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).
37. Ahmadian-Fard-Fini, S., Salavati-Niasari, M. and Safardoust-Hojaghan, H., "Hydrothermal green synthesis and photocatalytic activity of magnetic CoFe_2O_4 -carbon quantum dots nanocomposite by turmeric precursor", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(21), pp. 16502~16214. (2017).
38. Kaya, H., Ngo, D., Gin, S. and Kim, S. H., "Spectral changes in Si-O-Si stretching band of porous glass network upon ingress of water", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 527, p. 119722. (2020).
39. Tyagi, P. K., Sharma, S., Tyagi, S., Mishra, A. and Gola, D., "Toxicity assessment of silica nanoparticles, and their conjugates with curcumin on *Drosophila melanogaster*", *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, p. 100616. (2022).
40. Jacobs, J. H., Deering, C. E., Sui, R., Cann, A. P., Lesage, K. L. and Marriott, R. A., "The role of carbon dioxide and water in the degradation of zeolite 4A, zeolite 13X and silica gels", *New Journal of Chemistry*, 47, pp. 5249~5261. (2023).
41. Ndayishimiye, A., Largeteau, A., Mornet, S., Duttine, M., Dourges, M.-A., Denux, D., Verdier, M., Gouné, M., Beauvoir, T. H. D., Elissalde, C. and Goglio, G., "Hydrothermal Sintering for Densification of Silica. Evidence for the Role of Water", *Journal of the European Ceramic Society*, 38(4), pp. 1860~1870. (2018).
42. Blin, J. L. and Carteret, C., "Investigation of the Silanols Groups of Mesostructured Silica Prepared Using a Fluorinated Surfactant: Influence of the Hydrothermal Temperature", *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(39), pp. 14380~14388. (2007).