

# 반도체 제조공정에서 발생하는 실리콘 슬러지의 이산화티타늄 코팅을 통한 안료 및 도료 소재로의 응용

추연룡<sup>a</sup>, 사민기<sup>b</sup>, 김지원<sup>a</sup>, 제갈석<sup>a</sup>, 김찬교<sup>a</sup>, 김하영<sup>a</sup>, 이송<sup>c</sup>, 심형섭<sup>d</sup>, 윤창민<sup>e†</sup>

## Application of Silicon Sludge from Semiconductor Manufacturing Process as Pigments and Paints through Titanium Dioxide Coating

Yeon-Ryong Chu<sup>a</sup>, Minki Sa<sup>b</sup>, Jiwon Kim<sup>a</sup>, Suk Jekal<sup>a</sup>, Chan-Gyo Kim<sup>a</sup>,  
Ha-Yeong Kim<sup>a</sup>, Song Lee<sup>c</sup>, Hyung Sub Sim<sup>d</sup>, Chang-Min Yoon<sup>e†</sup>

(Received: Aug. 7, 2023 / Revised: Aug. 11, 2023 / Accepted: Aug. 14, 2023)

**ABSTRACT:** In this study, silicon sludge generated in semiconductor manufacturing process is recycled and applied as materials for pigments and paints. In detail, metallic impurities are removed from silicon sludge to obtain plate-like silicon sludge powder (SW-sludge), which is then coated with titanium dioxide *via* sol-gel method (TCS-sludge). SW-sludge and TCS-sludge are dispersed in hydrophilic transparent varnish and sprayed onto glass substrates to observe the possibility for the application as materials for pigments and paints. Notably, the applicability of TCS-sludge-based paint is improved compared to SW-sludge-based paint after the titanium dioxide coating. Moreover, the color of TCS-sludge-based paint turns into white. Accordingly, it is confirmed that the applicability and hydrophilicity are improved by the presence of outer titanium dioxide layer. In this regard, it is expected that the recycled TCS-sludge may be a future material for the application as pigments and paints.

**Keywords:** Semiconductor, Silicon sludge, Plate-like structure, Titanium dioxide, Coating

**초록:** 본 연구에서는 반도체 제조공정에서 발생하는 실리콘 슬러지에 금속산화물인 이산화티타늄을 코팅하였으며, 이를 안료 및 도료의 소재로 응용하였다. 상세히는, 불순물이 제거된 판상형의 실리콘 슬러지 분말에 졸-겔법을 통해 이산화티타늄을 코팅하였다. 안료 및 도료의 소재로서 응용 가능성을 확인하기 위해서 친수성 투명 코팅제에 분산하여 페인트를 제조한 후 유리 기판에 분사하였다. 그 결과, 이산화티타늄의 도입으로 인한 발림성 향상과 하안색의 발현을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해서 실리콘 슬러지에 이산화티타늄을 코팅함으로써 발림성 및

<sup>a</sup> 한밭대학교 화학생명공학과 석사과정(Graduate course, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University)

<sup>b</sup> 한밭대학교 화학생명공학과 학사과정(Undergraduate course, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University)

<sup>c</sup> 한밭대학교 창의융합학과 학석사통합과정(Master-undergraduate integrated course, Department of Creative Convergence Engineering, Hanbat National University)

<sup>d</sup> 세종대학교 항공우주공학과 조교수(Assistant Professor, Department of Aerospace Engineering, Sejong University)

<sup>e</sup> 한밭대학교 화학생명공학과 조교수(Assistant Professor, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University)

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

친수성이 향상됨을 확인하였으며, 이를 통해서 반도체 공정에서 발생하는 실리콘 슬러지가 안료 및 도료의 소재로서 응용 가능성을 확인하였다.

**주제어:** 반도체, 실리콘 슬러지, 판상형 구조, 이산화티타늄, 코팅

## 1. 서론

반도체 공정에서는 필연적으로 실리콘을 함유하고 있는 슬러지가 발생한다. 이러한 반도체 공정에서 발생한 슬러지들은 성분에 따라 구분되어 시멘트의 부산물, 형석 대체재, 및 금속의 제조에 활용된다<sup>1,2,3</sup>. 반도체 관련 기업들은 이러한 슬러지의 부가가치를 높이기 위해 새로운 재활용법에 대한 연구를 지속하고 있다. 특히, 반도체 공정에서 발생한 슬러지 중에 실리콘이 가장 많이 함유되어 있어 실리콘 슬러지의 재활용에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다<sup>4,5,6</sup>.

실리콘 슬러지의 경우, 웨이퍼 표면에 회로를 제조하는 반도체 전공정이 아닌, 웨이퍼를 가공하여 칩 단위로 제조하는 후공정에서 주로 발생하고 있다. 상세히는, 실리콘 웨이퍼 후면을 연마하여 웨이퍼를 얇게 가공하는 백랩 공정과 웨이퍼를 칩 단위로 절단하는 다이싱 공정에서 실리콘이 함유된 슬러지가 발생한다<sup>7,8</sup>. 이러한 공정들에서 발생한 슬러지는 고순도의 실리콘을 함유하고 있으며, 재활용을 위해 탈수와 건조 과정을 거쳐 실리콘이 함유된 케이크(Cake) 형태로 제조된다<sup>9</sup>. 이러한 실리콘 케이크는 주로 각진 형상 혹은 판상형 입자로 이루어져 있다.

판상형 소재의 경우 안료 혹은 도료의 기판 물질로 주로 활용되고 있다<sup>10</sup>. 실리콘 성분을 함유한 유리나 운모석 등이 기판 물질로 활용되고 있으며, 색상 발현을 위해 판상형 물질 위에 다양한 금속산화물을 코팅한다<sup>11</sup>. 금속산화물이 코팅된 기판 물질의 경우 빛의 간섭 현상으로 인해 다양한 색상이 발현되며, 금속산화물의 두께 조절에 따라 색상을 조절할 수도 있다<sup>12</sup>. 판상형의 물질이 도료 및 안료의 주원료로 사용되는 또 다른 이유는 발림성에 있으며, 판상형에 금속산화물을 코팅할 경우 발림성이 더욱

증대되는 효과를 나타낸다<sup>13</sup>.

본 연구에서는 반도체 공정에서 발생하는 실리콘 슬러지에 이산화티타늄을 코팅하여 안료 및 도료 소재로 제조하고자 하였다. 상세히는, 실리콘 슬러지에 졸-겔법을 통해 이산화티타늄을 도입하였고, 그 결과 하얀색의 도료가 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다. 이렇게 제조된 폐실리콘 기반의 하얀색 도료는 이산화티타늄의 코팅으로 인해 친수성 투명 코팅제와 잘 혼합되어 스프레이건을 통해 기판에 도포할 경우 발림성이 실리콘 슬러지 물질 대비 현격히 증가한 것을 확인할 수 있었다. 해당 연구 결과를 통해 실리콘 슬러지의 새로운 재활용 방법에 대해 제안하였으며, 기존 방법 외에 새로운 부가가치를 창출할 수 있을 것으로 기대한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 사용 시약

사염화티타늄(40.0%,  $TiCl_4$ )은 이산화티타늄( $TiO_2$ )의 전구체로 사용되었으며, 염산(35.0% HCl)과 수산화나트륨(98.0%, NaOH)은 pH 조절제로 사용되었다. 또한, 염산은 실리콘 슬러지의 금속불순물 제거를 위한 산세처리 과정에서도 사용되었으며, 증류수(DI water)와 에탄올(99.0%, EtOH)은 세척을 위해 사용되었다. 사용된 시약들은 추가적인 전처리 또는 정제 과정없이 사용되었다.

### 2.2. 산세처리를 통한 실리콘 슬러지의 금속불순물 제거

금속불순물들을 제거하기 위해 산세처리 과정을 진행하였다. 상세히는, 실리콘 슬러지에 염산을 투입하여 pH 값을 4.0으로 유지한 후, 8시간 동안 교반하였다. 이후, 증류수와 에탄올을 사용하여 여러

번 세척을 진행한 후 오븐에서 건조(70°C, 12h)하여 실리콘 슬러지 분말(SW-sludge)을 회수하였다.

### 2.3. 졸-겔법을 통한 실리콘 슬러지의 이산화티타늄 도입

실리콘 슬러지 분말(3g)을 증류수(50mL)에 투입하였으며 교반(200rpm, 3h)하여 분산하였다. 분산된 용액을 80°C 하에서 염산을 투입하여 pH를 3.0으로 유지한 후 1시간 동안 안정화를 하였다. 이후 수산화나트륨 용액과 사염화티타늄 용액(120mL)을 주기적으로 투입하여 6시간 동안 pH 값을 3.5로 유지하며 이산화티타늄 코팅을 진행하였다. 코팅이 완료된 후, 용액은 증류수에 희석하여 진공 펌프를 사용하여 여과하였으며, 오븐 건조(70°C, 12h)를 통해 하얀색의 분말을 회수하였다. 분말은 튜브형 전기 소성로(LF-GT1060, LKLAB KOREA Inc)를 통하여 소성(850°C, 6h)을 진행하였으며 최종적으로 이산화티타늄이 코팅된 실리콘 슬러지 분말(TCS-sludge)을 수득하였다.

### 2.4. 이산화티타늄이 도입된 실리콘 슬러지 물질의 물리적 분석

SW-sludge와 TCS-sludge 입자의 크기와 형상을 비교하기 위해 FE-SEM(Field emission-scanning electron microscopy, S-4800, Hitachi)과 광학 현미경(Optical microscopy, BH2-UMA, OLYMPUS)을 사용하였다. 또한, 이산화티타늄 코팅에 따른 분산안정성을 확인하기 위해 입자(0.15g)를 증류수(15mL)에 분산하여 1.0wt%의 용액을 제조한 후 시간경과에 따른 침전 상태를 평가하였다.

### 2.5. 이산화티타늄이 도입된 도로 제조 및 성능 평가

SW-sludge와 TCS-sludge를 각각 친수성 투명 코팅제(W21602, Jevisco)에 8:1의 비율로 혼합하여 밤새 교반한 후 초음파 분산하였다. SW-sludge와 TCS-sludge 기반으로 제조된 페인트는 스프레이 건(DSP-090, Daiwa)을 사용하여 유리 기판(5cm × 5cm, 두께 0.3cm)에 분사하여 건조하였다. 발령성을 분석하기 위해 광학현미경을 통해 유리 기판의 표면 분석을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 이산화티타늄이 코팅된 실리콘 슬러지 물질의 제조 및 물리적 분석

Fig. 1은 졸-겔법을 통한 SW-sludge 입자 표면의 이산화티타늄 코팅에 대한 모식도이다. 이산화티타늄을 균일하게 코팅하기 위해서 SW-sludge 입자와 이산화티타늄 입자 간의 표면전하를 고려하였다<sup>14)</sup>. 상세히는, 두 입자의 전하가 같을 경우, 정전기적 반발력으로 인해서 코팅이 제대로 이뤄지지 못하게 되며, 원활한 코팅을 위해서는 두 입자의 전하가 상반되어 정전기적 인력이 발생해야 한다. 두 입자의 전하를 결정하기 위해서 등전점에 따른 전하의 변화를 확인하였다. 등전점은 입자가 전하를 가지지 않고 중성이 되는 pH를 의미한다. 실리콘의 등전점은 2.5이며, pH < 2.5일 경우 양전하를 띄고, pH > 2.5일 경우 음전하를 띤다<sup>15)</sup>. 또한, 이산화티타늄의 등전점은 6.0이며, 2.5 < pH < 6.0에서 양전하를 띄며,

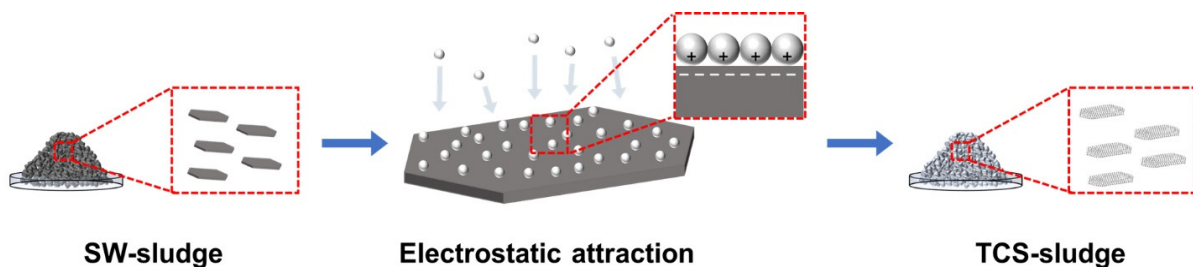
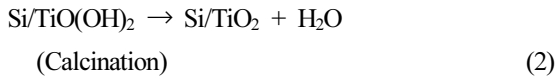
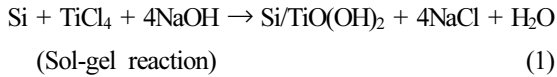


Fig. 1. Schematic illustration for the synthesis of TCS-sludge from SW-sludge through coating with titanium dioxide.

pH > 6.0일 때 음전하를 띤다<sup>14)</sup>. 따라서, SW-sludge 입자 표면에 이산화티타늄 입자가 원활히 도입되기 위해서는 용매의 pH 값을 2.5와 6.0 사이로 유지해야 한다. SW-sludge에 이산화티타늄을 균일하게 코팅하기 위한 반응식은 다음과 같다.



이산화티타늄의 전구체인  $\text{TiCl}_4$ 는  $\text{NaOH}$ 와 반응하여  $\text{TiO(OH)}_2$ 가 생성되며 SW-sludge 입자 표면에 코팅된다. 코팅이 완료된 SW-sludge는  $850^\circ\text{C}$ 로 소성하여 입자 표면의  $\text{TiO(OH)}_2$ 를  $\text{TiO}_2$ 로 변환하여 최종적으로 TCS-sludge를 제조하였다.

SW-sludge 입자에 이산화티타늄이 성공적으로 도입되었는지 확인하기 위해서 SW-sludge와 TCS-sludge를 광학현미경으로 관찰하였다(Fig. 2). SW-sludge의 경우, 흑색의 분말인 것과 웨이퍼의 파편으로 생각되는 입자들이 존재함을 확인하였다. TCS-sludge의 경우, SW-sludge에 이산화티타늄 코팅을 진행함으로써 분말의 색이 하얀색으로 변한 것을 관찰하였고, SW-sludge에 관찰되었던 파편 형태의 입자들이 관찰되지 않은 것을 확인하였다.

SW-sludge 및 TCS-sludge의 형상 및 크기를 상세히 확인하기 위해서 FE-SEM 분석을 진행하였다(Fig. 3). SW-sludge의 경우 마이크로 사이즈의 매끄러운 판상형 구조를 가지는 것을 확인하였으며, TCS-sludge의 경우 거친 입자가 관찰되는 것을 확인하였다. 이는 SW-sludge 표면에 이산화티타늄이 성공적으로 코팅되어 매끄럽지 않고 거친 표면을 갖는 것을 의미한다.

SW-sludge와 TCS-sludge의 이산화티타늄 코팅 유무에 따른 분산안정성을 평가하였다(Fig. 4). 제조한 TCS-sludge를 친수성 도료의 소재로 적용하기 위해서 TCS-sludge 입자에 친수성이 도입되어야 한다. 친수성이 도입될 경우, 친수성 도료에서의 분산 안정성이 향상되기에 도료의 저장안정성, 광택, 및 품질 향

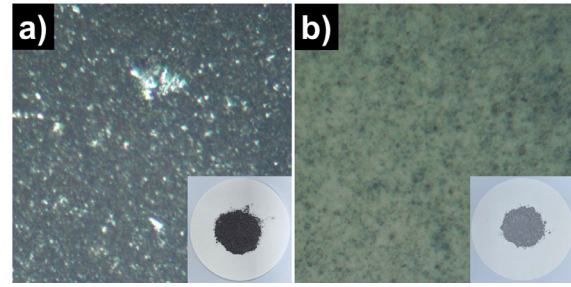


Fig. 2. Optical microscopy (OM) images of (a) SW-sludge and (b) TCS-sludge (inset: corresponding digital photographs).

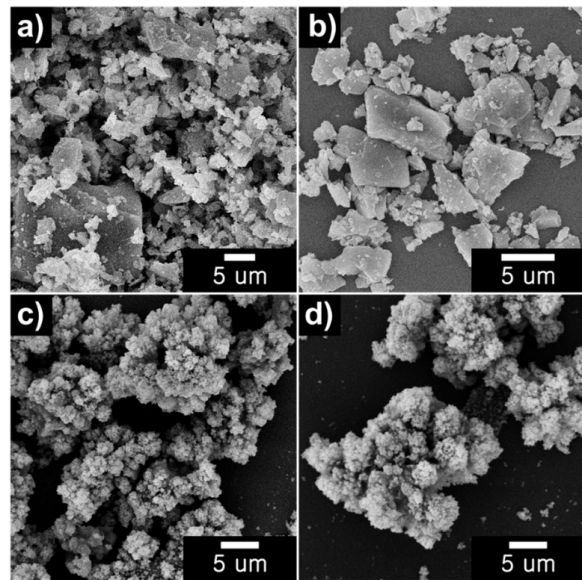


Fig. 3. FE-SEM images of SW-sludge at (a) low and (b) high magnification and TCS-sludge at (c) low and (d) high magnification.

상을 이끌어낼 수 있다<sup>16)</sup>. SW-sludge와 TCS-sludge를 증류수에 혼합한 후 시간 경과에 따른 분산안정성을 관찰하였다. 각 물질들은 증류수에 잘 분산되었으나, 시간이 경과함에 따라 점차 침전되어 6시간이 경과한 후 평형상태에 도달하였다. 6시간 후 TCS-sludge는 SW-sludge에 비해서 우수한 분산안정성을 나타냈다. 이는 소수성인 Si 입자 표면에 친수성을 가지는 금속산화물인 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ )이 코팅됨으로써 입자가 친수성을 가지게 되었음을 의미한다. 상세히는, TCS-sludge 입자 표면의 산소 작용기가 물분자와 결합하게 되어 분산안정성이 향상된다<sup>17)</sup>.



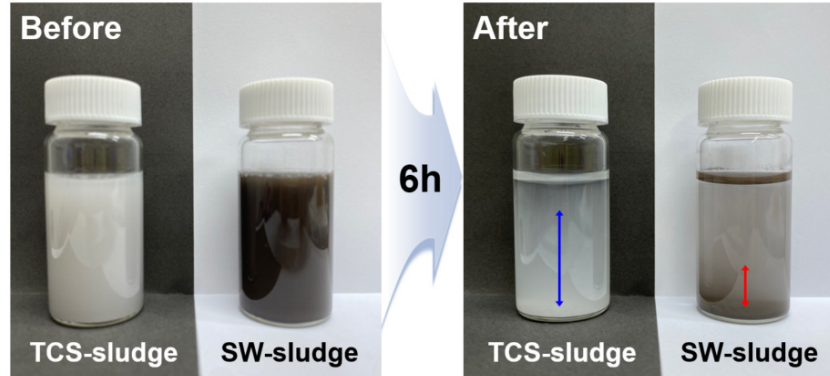


Fig. 4. Digital photographs of TCS-sludge and SW-sludge dispersed at a concentration of 1.0wt% in D.I water with different times of 0h (left) and 6h (right).

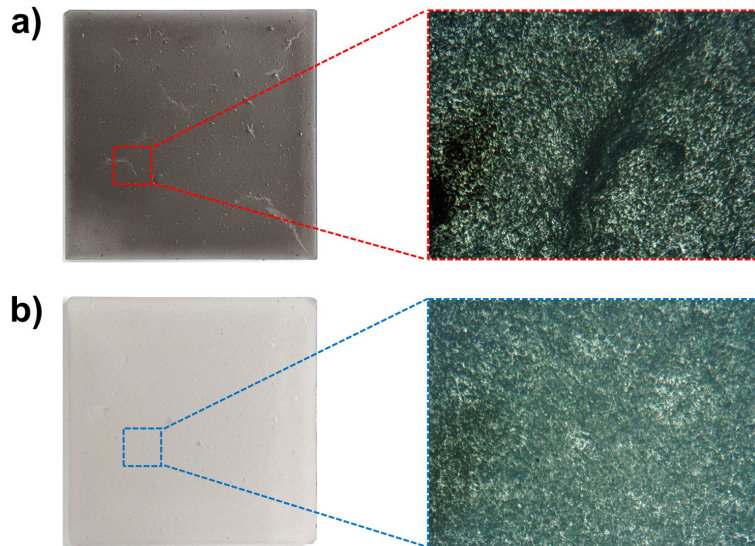


Fig. 5. Digital photographs and OM images of (a) SW-sludge- and (b) TCS-sludge-based paints applied on glass substrates.

### 3.2. 이산화티타늄이 도입된 도료 제조 및 성능 평가

SW-sludge와 TCS-sludge를 안료 및 도료 소재로 응용하기 위해서 친수성 투명 코팅제에 분산하여 페인트를 제조하였다. 제조된 페인트는 스프레이건을 통해 유리 기판에 균일하게 분사 및 건조되었다(Fig. 5). SW-sludge 기반의 페인트 경우 건조하면서 갈라짐이 발생하는 것을 육안 및 광학현미경을 통해 확인하였다. 반면, TCS-sludge 기반의 페인트 경우 건조 과정에서 갈라짐이 발생하지 않고 균일하게 분사되었음을 확인하였다. 이는 이산화티타늄 코팅으로 인한 발립성 증가로 인한 것이다<sup>13)</sup>. 추가적으로, 이산

하티타늄 코팅으로 인한 하얀색이 발현되면서 안료 및 도료의 소재로서 적용할 수 있음을 확인하였다.

## 4. 결론

본 연구에서는 반도체 제조공정에서 발생하는 실리콘 슬러지를 재활용할 수 있는 새로운 방안을 확인하였다. 실리콘이 함유된 슬러지에서 실리콘 입자를 분리한 후 졸-겔법을 통하여 금속산화물인 이산화티타늄을 도입하였으며 이를 FE-SEM 및 OM을 통해 검증하였다. 이후, 안료 및 도료의 소재로 적용하

여 친수성 페인트를 제조하였으며, 유리 기판에 분사 후 건조하여 발림성을 확인하였다. 그 결과, 이산화티타늄 도입으로 인해 하얀색으로의 색상변화, 친수성 발현 및 발림성 증가를 확인하였다. 본 연구를 통해서 금속산화물의 도입으로 인한 색상 발현, 안료 및 도료의 소재로서 적용 가능성을 확인하였다. 또한, 실리콘 슬러지를 가공없이 간단한 금속산화물의 코팅만으로도 안료 및 도료의 소재로서 재활용하여 부가가치를 창출할 수 있음을 확인하였다.

## 사 사

- 본 연구는 2023년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2022R1F1A1061032).
- This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korean government (MSIT) (No. 2022R1F1A1061032).

## References

1. 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).
2. Zhu, P., Li, Y., Xia, B., Bilal, Xu, Y., Zhang, Q. and Liu, Q., "Purification mechanism of fluoride-containing sludge from different sources by hydrometallurgy", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), p. 110304. (2023).
3. Fang, S., Tao, T., Cao, H., He, M., Zeng, X., Ning, P., Zhao, H., Wu, M., Zhang, Y. and Sun, Z., "Comprehensive characterization on Ga(In)-bearing dust generated from semiconductor industry for effective recovery of critical metals", *Waste Management*, 89, pp. 212~223. (2019).
4. 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, p. 9431. (2015).
5. Hossain, S. T., Johra, F. T. and Jung, W.-G., "Fabrication of silicon carbide from recycled silicon wafer cutting sludge and its purification", *Applied Sciences*, 8(10), p. 1841. (2018).
6. Li, X., Lv, G., Ma, W., Li, T., Zhang, R., Zhang, J., Li, S. and Lei, Y., "Review of resource and recycling of silicon powder from diamond-wire sawing silicon waste", *Journal of Hazardous Materials*, 424, p. 127389. (2022).
7. Kong, M.-S., Jung, H.-C., Hong, H.-S., Kim, G.-S. and Chunng, H.-S., "A study of hot consolidation properties for recycled silicon powder", *Current Applied Physics*, 11(1), pp. 54~58. (2011).
8. Gopala Krishna Murthy, H. S., "Evolution and present status of silicon carbide slurry recovery in silicon wire sawing", *Resources, Conversation and Recycling*, 104, pp. 194~205. (2015).
9. 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).
10. Ren, M., Yin, H., Ge, C., Huo, J., Li, X., Wang, A., Yu, L., Jiang, T. and Wu, Z., "Preparation and characterization of inorganic colored coating layers on lamellar mica-titanium dioxide substrate", *Applied Surface Science*, 258(7), pp. 2667~2673. (2012).
11. Masuda, T., Hirai, S., Inoue, M., Chantana, J., Kudo, Y. and Minemoto, T., "Colorful, Flexible, and Lightweight Cu(In, Ga) Se<sub>2</sub> Solar Cell by Lift-Off Process With Automotive Painting", *IEEE Journal of Photovoltaics*, 8(5), pp. 1326~1330. (2018).
12. Pashchanka, M., Yadav, S., Cottre, T. and Schneider, J. J., "Porous alumina-metallic Pt/Pd, Cr or Al layered nanocoatings with fully controlled variable interference colors", *Nanoscale*, 6(21), pp. 12877~12883. (2014).

13. Kurakevich, L. A. and Stefanyuk, I. V., "One-coat fluorine-free enamels with a decreased cobalt oxide content", *Glass and Ceramics*, 58(5-6), pp. 186~188. (2001).
14. Park, Y.-C., Kim, H.-J., Kwak, C.-H. and Suh, T.-S., "Preparation of the TiO<sub>2</sub> Coated Mica by Hydrolysis Method(I)", *Applied Chemistry for Engineering*, 8(5), pp. 709~714. (1997).
15. Tsai, T.-H., "Silicon sawing waste treatment by electrophoresis and gravitational settling", *Journal of Hazardous Materials*, 189(1-2), pp. 526~530. (2011).
16. Kobayashi, T., "Pigment dispersion in water-reducible paints", *Progress in Organic Coatings*, 28(2), pp. 79~87. (1996).
17. Ferrara, M. C., Pilloni, L., Mazzarelli, S. and Tapfer, L., "Hydrophilic and optical properties of nanostructured titanium dioxide prepared by sol-gel dip coating", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(9), p. 095301. (2010).