

반도체 다이싱 공정에서 발생하는 실리콘 슬러지를 재활용한 실리카 나노입자의 제조 및 전기감응형 유체로의 응용

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

Preparation of Silica Nanoparticles via Recycling of Silicon Sludge from Semiconductor Dicing Process and Electro-responsive Smart Fluid Application

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

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

ABSTRACT: In this study, silicon sludge from semiconductor dicing process is recycled to fabricate silica nanoparticles, which are applied as dispersing materials for electro-responsive (ER) smart fluid. In specific, metal impurities are removed from silicon sludge by acid washing to obtain the high-purity silicon powder. And then, silica nanoparticles are synthesized by facile hydrothermal method employing the silicon powder as reactant material. To control the size of silica nanoparticles, the reaction time of hydrothermal method is varied as 8, 15, 20, and 30 hours are applied to control the size of silica nanoparticles. Sizes of silica nanoparticles are increased proportionally to the reaction time owing to the increased numbers of hydrolysis and condensation reactions. As-synthesized silica nanoparticles are prepared as electro-responsive smart fluids by dispersing into silicon oil. Silica nanoparticles synthesized by 30 hours of hydrothermal reaction (SiO₂-H30) exhibit the highest shear stress of 21.4 Pa under an applied electric field strength of 3.0kV mm⁻¹. Such enhancement in ER performance of SiO₂-H30 among various silica nanoparticles are attribute to the reinforcing effect originated from the mixed particle size, which allowing the formation of rigid chain-like structures. Accordingly, this study successfully propose a recycling method of silicon sludge to synthesize silica nanoparticles and their derived ER fluids, which may suggest new possibility to ESG management emphasizing the eco-friendliness.

Keywords: Semiconductor package, Dicing process, Silicon sludge, Silica, Hydrothermal method, Electro-responsive smart fluid

초 록: 본 연구에서는 반도체 패키지 다이싱 공정에서 발생하는 실리콘 슬러지를 재활용하여 실리카 나노입자를 제조하였으며 이를 전기감응형 스마트유체의 분산 물질로 적용하였다. 상세히는, 실리콘 슬러지에 산처리를 통해 금속불순물을 제거한 고순도의 실리콘 분말을 얻고, 수열합성법을 통해 실리카 나노입자를 합성하였다. 실리카 나노입자의 크기를 조절하기 위해 수열합성법의 반응시간을 8, 15, 20, 30시간으로 진행하였으며, 반응시간이 증가할

^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)

수록 실리카 나노입자의 크기가 증가하였다. 수열합성의 반응시간이 길어질수록 실리콘의 가수화 및 탈수 반응이 증가하며 입자의 크기를 증가시킨다. 실리콘 슬러지에서 제조한 실리카 나노입자를 실리콘 오일에 분산하여 전기감응형 스마트유체로 응용하였다. 그 결과, 30시간의 수열합성으로 제조된 실리카 나노입자가 동일한 전기장 하에서 21.4Pa의 가장 높은 전단응력을 나타내었다. 이는 큰 실리카 나노입자의 사이에 작은 입자들이 배치되는 보강 효과 효과를 통해 단단한 사슬구조의 형성 때문이다. 본 연구를 통해 반도체 다이싱 공정에서 발생하는 실리콘 슬러지를 성공적으로 재활용하여 실리카 나노입자를 제조하였고, 이를 전기감응형 스마트유체에 적용함으로써 산업현장에서 친환경성을 강조하는 ESG 경영의 일환으로 적용될 수 있음을 확인하였다.

주제어: 반도체 패키지, 다이싱 공정, 실리콘 슬러지, 실리카, 수열합성법, 전기감응형 스마트유체

1. 서론

반도체는 AI와 사물인터넷을 포함하는 4차 산업 혁명의 핵심부품으로서 전공정(Fabrication)과 후공정(Packaging)으로 구분되어 제조된다¹⁾. 후공정의 경우, 전공정에서 제조된 칩을 다이싱, 본딩, 몰딩 등을 통해 전기적으로 연결하고 칩의 보호를 목적으로 한다²⁾. 그 중, 다이싱(Dicing) 공정은 웨이퍼를 절단하기에 고순도의 실리콘이 함유된 다량의 슬러지 폐기물이 발생하고 있다³⁾. 상세히는, 다이아몬드가 박힌 블레이드나 레이저로 웨이퍼를 절단하면서 발생하는 웨이퍼 파편들이 수용액과 혼합되어 실리콘 슬러지를 형성한다⁴⁾.

반도체 공정에서 발생하는 실리콘 슬러지는 실리콘 파편들이 수용액에 함침된 폐수로 발생되며, 그 중 실리콘 파편 폐기물의 양은 약 30,000톤에 육박하며 매년 증가하는 추세이다⁵⁾. 이러한 실리콘 폐기물을 활용하여 환경오염을 방지하고 고부가가치 소재로 적용하기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다. 대표적으로 실리콘 슬러지에서 규소 성분을 추출하여 스토버법을 통해서 실리카 나노입자를 제조하고 CMP slurry로 적용한 연구와 폐 실리콘 웨이퍼를 수열합성법을 통해 실리카 나노입자로 제조한 연구가 존재한다^{6,7)}. 스토버법은 연속적인 가수화 및 축합 반응으로 졸(sol)에서 겔(gel)로 상이 변하며 순도가 높은 균일한 크기의 구형 실리카를 제조할 수 있는 제조법이며, 전구체와 용매의 투입량 및 pH를 조절하여 입자의 균일성과 크기를 조절할 수 있다는 장점이 있다⁸⁾.

수열합성법은 고온과 고압의 환경에서 물질의 합

성과 결정 성장을 촉진하는 합성법이다⁹⁾. 이러한 수열합성법은 소재를 단일 단계로 합성할 수 있는 장점을 지니고 있다¹⁰⁾. 특히, 수열합성법을 통해 다양한 금속산화물을 쉽게 제조할 수 있어 슈퍼커패시터와 같은 에너지 저장매체용 소재 연구에 활발히 적용되고 있다^{11,12,13)}. 수열합성에서 투입되는 물은 압력의 매개이자 용매와 반응물로 사용되며, 반응을 가속시키는 역할을 한다¹⁴⁾. 또한, 수열반응 시간은 결정의 성장도에 영향을 주는 요인 중 하나이며, 일반적으로 반응시간이 증가할수록 결정의 크기 역시 증가한다¹⁵⁾. 수열반응을 위해 투입하는 전구체에 포함된 금속 이온의 종류에 따라 최종 금속산화물이 제조되며, 고온 및 고압 환경을 거쳐 나노 크기의 입자로 성장하게 된다. 규소(Si)의 경우, 수열반응에서 규소 이온이 물 분자와 반응하여 실라놀을 형성하며 최종적으로 실리카(SiO₂) 나노입자가 제조된다¹⁶⁾. 실리카 나노입자는 높은 비표면적과 낮은 인체 유해성 등의 특성으로 인해 약물전달, 흡착제, 촉매 및 전기감응형 스마트유체 등 다양한 분야에 응용되고 있다¹⁷⁻²¹⁾.

전기감응형 스마트유체(ER 유체)는 실리카를 응용할 수 있는 대표적인 분야 중 하나이며, 분극성이 있는 물질을 실리콘 및 미네랄 오일 같은 절연성 유체에 분산하여 제조된다^{22,23)}. ER 유체는 전기장이 가해질 경우, 분산되어 있는 분극성을 가진 입자들이 전기장의 방향에 따라 사슬 구조를 형성하여 유체의 점도가 상승하고 고체의 물성을 띄게 된다^{24,25)}. ER 유체는 전력 소비가 낮고, 수초 안에 빠르게 반응이 일어나며, 전기장의 유무에 따라 고체 및 액체의 거동을 보이는 가역성을 지니고 있기에, 클러치

시스템, 댄퍼, 및 햅틱 기술에 적용되고 있다^{26,27,28}). 전기감응형 스마트유체의 성능에 영향을 주는 유전율과 분극성은 분산된 물질의 종류, 특성, 및 크기에 따라 변화한다²⁹). 특히, 나노입자는 전기장 하에서 벌크 혹은 마이크로 입자 대비 더 견고하고 많은 사슬 구조를 형성할 수 있어 ER 유체의 성능을 향상시킬 수 있다³⁰). 또한, 크기나 형태가 다른 나노입자의 혼합을 통해 보강 효과에 따른 추가적인 ER 유체의 성능 향상이 일어날 수 있다³¹).

본 연구에서는, 반도체 다이싱 공정에서 발생하는 실리콘 슬러지를 회수하여 실리카 나노입자를 제조한 후, 전기감응형 스마트유체로 응용하였다. 상세히는, 실리콘 슬러지를 수열합성법을 통해 반응시간(8, 15, 20, 30시간)을 달리하여 다양한 크기의 실리카 나노입자를 제조하였다. 제조된 실리카 나노입자의 크기와 형태를 FE-SEM 분석을 통해 확인하고, FT-IR을 통해 화학적 분석을 진행하여 순수한 실리카 성분을 띠고 있음을 확인하였다. 또한, 전기감응형 스마트유체로 응용하기 위해 실리콘 오일에 제조한 실리카 나노입자를 고르게 분산한 뒤 전기장 하에서 성능을 측정된 결과, 3.0kV mm^{-1} 에서 각각 17.7, 14.5, 12.2, 21.4Pa의 ER 성능을 확인할 수 있었다. 수열합성을 30시간 진행하여 제조한 실리카 나노입자의 ER 성능이 가장 높게 나옴을 확인할 수 있었고, 이는 크기가 큰 실리카 나노입자 사이에 작은 실리카 나노입자가 위치하여 사슬 구조의 보강 효과를 발생시켰기 때문이다. 본 연구를 통해 반도체 다이싱 공정에서 발생하는 실리콘 슬러지를 수열합성법을 통하여 실리카 나노입자로 성공적으로 제조하고 ER 유체로 응용하여, 폐기물의 재활용을 통한 경제적 효과 창출 및 환경 보호에 기여할 수 있는 방안을 동시에 제시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 사용 시약

실리콘 슬러지의 금속불순물을 제거하기 위해서 염산(35.0%, HCl)을 사용하였으며, 수열합성법을 활용하여 실리카 나노입자를 합성하기 위해 증류수(D.I

water)와 암모니아수(28.0%, NH_4OH)를 각각 용매와 반응 촉진제로 사용하였다. 또한, 수열합성법을 이용해 제조한 실리카 나노입자의 화학적 특성을 확인하기 위하여 스토버법을 기반으로 한 실리카 나노입자를 제조하였다. 상세히는, 테트라에틸오르토실리케이트(98.0%, TEOS)를 실리카 전구체로, 에탄올(98.0% EtOH)을 용매로, 암모니아수를 pH 조절제로서 사용하였다. 전기감응형 스마트 유체로 활용하기 위하여 실리콘 오일(viscosity = 100cSt)을 분산 용매로 사용하였다. 사용된 모든 시약들은 전처리 과정 및 추가적인 정제 없이 사용하였다.

2.2. 실리콘 슬러지의 금속불순물 제거

실리콘 슬러지를 전처리하는 과정을 거쳐 금속불순물을 제거하였다. 상세히는, 실리콘 슬러지에 염산을 사용하여 pH 값을 5.0으로 유지한 후, 상온에서 교반(300rpm, 6h)하였다. 이후, 증류수와 에탄올을 사용하여 여러 번의 원심분리 세척(8500rpm, 15min)을 진행하고 오븐에서 건조(70°C , 8h)하여 실리콘 슬러지에서 고순도의 실리콘 분말을 회수하였다.

2.3. 수열합성법을 이용한 실리카 나노입자의 제조

실리카 나노입자를 제조하기 위하여 Teflon 재질의 용기에 암모니아 수용액(6M, 30mL)을 넣고, 전처리한 실리콘 분말(0.3g)을 투입하였다. 혼합물이 담긴 Teflon 용기를 스테인리스 재질의 오토클레이브에 장착 후 밀봉하였다. 이후, 오토클레이브를 전기로(Furnace, SH-FU-3MG, SAMHEUNG ENERGY)에 넣고 수열합성(180°C , 1000psi, 8h)을 진행하였다. 반응이 종료된 후 오토클레이브를 충분히 식힌 뒤 증류수와 에탄올을 이용하여 원심분리(9500rpm, 15min)를 여러 번 실시하여 유기 잔여물을 제거하였으며, 최종적으로 오븐에서 건조(70°C , 8h)하여 실리카 나노입자($\text{SiO}_2\text{-H8}$)를 제조하였다. 제조한 실리카의 크기와 형태를 비교하기 위하여 동일한 실험 방법이지만 시간을 조절하여 15, 20, 30시간으로 수열합성을 진행하여 실리카 나노입자($\text{SiO}_2\text{-H15}$, $\text{SiO}_2\text{-H20}$, $\text{SiO}_2\text{-H30}$)를 추가 제조하였다.

2.4. 스토버법을 통한 실리카 나노입자의 제조

수열합성법을 통해 제조한 실리카 나노입자의 화학적 특성을 비교하기 위하여 스토버법을 통해 약 100nm 크기의 균일한 크기를 가지는 실리카 나노입자(SiO₂-SG)를 제조하였다. 먼저, 에탄올(85mL)에 증류수(2mL)와 암모니아수(4mL)를 혼합한 후 20분간 반응을 진행하였다. 반응이 종료된 용액에 실리카의 전구체로 사용되는 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS, 4mL)를 투입한 후 반응(400rpm, 8h)을 진행하였다. 반응이 종료된 용액으로부터 유기 불순물을 제거하기 위해 에탄올 및 증류수를 사용한 원심분리 세척(8500rpm, 15min)을 진행하였다. 이후, 밤새 오븐에서 건조(70°C, 8h)하여 SiO₂-SG를 회수하였다.

2.5. 수열합성법을 통해 제조한 실리카 나노입자의 형상 및 화학적 특성 분석

제조한 실리카 나노입자의 형상과 크기를 비교하기 위해 FE-SEM(Field emission scanning electron microscopy, SU-8230, Hitachi) 분석을 진행하였다. 또한, 수열합성법으로 제조한 실리카 나노입자와 스토버법으로 제조한 실리카 나노입자의 화학적 특성을 비교하기 위해 FT-IR(Fourier transform infrared, Nicolet iS10, ThermoFisher) 분석을 진행하였다.

2.6. 전기감응형 스마트유체(ER)로의 응용

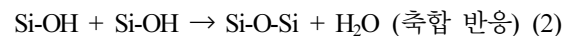
제조한 실리카 나노입자를 전기감응형 스마트유체로 응용하기 위하여 실리카 나노입자(0.3g)를 실리콘 오일(10mL)에 고루 분산하여 3.0wt%의 유체로 제조하여 밤새 교반하고 5분간의 추가적인 초음파 분산을 진행하였다. 이후, 지름 18mm의 컵과 지름 17mm, 높이 25mm의 규격을 지닌 코니칼 실린더로 구성된 레오미터 장비(Rheometer, MCR 102, Anton Parr)를 이용하여 전기감응형 스마트유체의 성능을 측정하였다. 코니칼 실린더와 컵 사이의 간격은 1mm가 되도록 설정하였고, 제조한 유체를 컵에 투입하였다. 또한, ER 성능을 측정하기 위하여 고전압발생기(High-Voltage Generator, HCP 14-12500, FuG Elektronik GimBH)를 연결하였다. 먼저, 유체의 안정화를 위해 1.0s⁻¹의 전단 속도로 5분간 코니칼 실린더를 회전시

켜 유체가 고르게 분산되도록 하였으며, 안정화 후 1.0, 2.0, 3.0kV mm⁻¹의 전기장 하에서 ER 성능을 측정하였다. 추가적으로, 광학현미경(Optical microscopy, BH2-UMA, OLYMPUS)을 이용하여 전기장 하에서 실제 입자의 사슬 구조 형성과정을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수열합성법을 통해 제조한 실리카 나노입자의 물리적, 화학적 분석

본 연구에서는 반도체 후공정 중 하나인 다이싱 공정에서 발생하는 실리콘 슬러지에서 실리콘 분말을 회수하여 실리카 나노입자로 제조하였다(Fig. 1). 상세히는, 웨이퍼를 절단하는 과정에서 발생하는 실리콘 슬러지는 톱날에서 발생하는 금속불순물과 웨이퍼 표면에 증착된 구리, 알루미늄, 철 등의 금속불순물이 다량 함유되어 있다³²⁾. 이를 제거하기 위해 실리콘 슬러지에 염산을 투입하고 교반을 진행하였으며, 원심분리를 통해 금속불순물이 제거된 실리콘 슬러지를 회수하였다. 추가적으로, 물과 에탄올을 사용하여 여러 번 세척을 진행하고 건조를 통해 실리카 나노입자의 전구체로 활용될 실리콘 분말을 회수하였다. 실리카 나노입자의 제조는 실리콘 분말을 물과 함께 오토클레이브에 투입하고 수열 반응을 진행할 경우 형성된다. 고온과 고압 환경에서 실리콘 분말은 물과 반응하여 실라놀 전구체를 형성하며, 실라놀 간의 축합 반응을 통해 실리카 나노입자가 제조된다. 실리콘 분말이 수열반응을 통해 실리카 나노입자로 제조되는 반응식은 다음과 같다.



수열합성법의 반응시간에 따른 실리카 나노입자의 크기 변화를 확인하기 위해 8, 15, 20, 30시간 동안 반응을 진행하여 크기가 다른 네 종류의 실리카 나노입자를 제조하였다.

수열합성법에서 반응시간을 달리한 실리카 나노

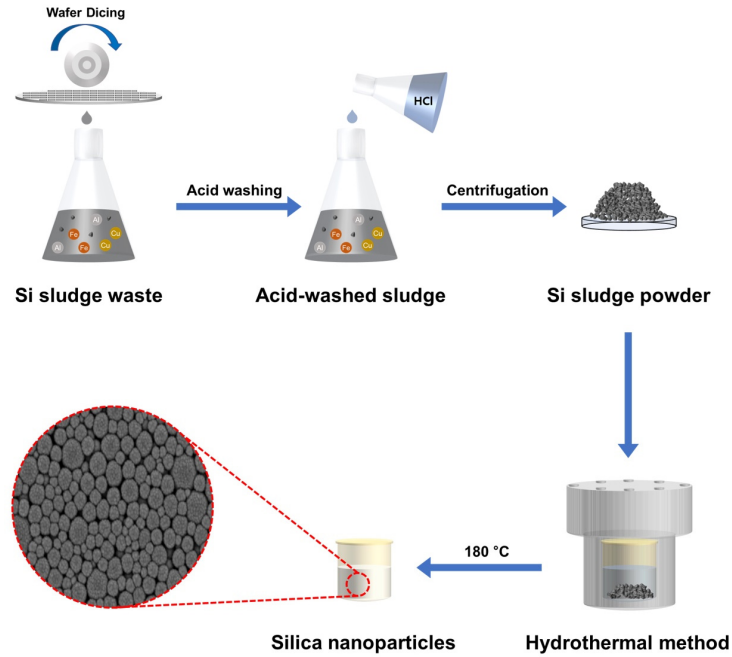


Fig. 1. Schematic illustration for the procedure of recycling silica sludge wastes from wafer dicing process to fabricate silica nanoparticles according to the hydrothermal method.

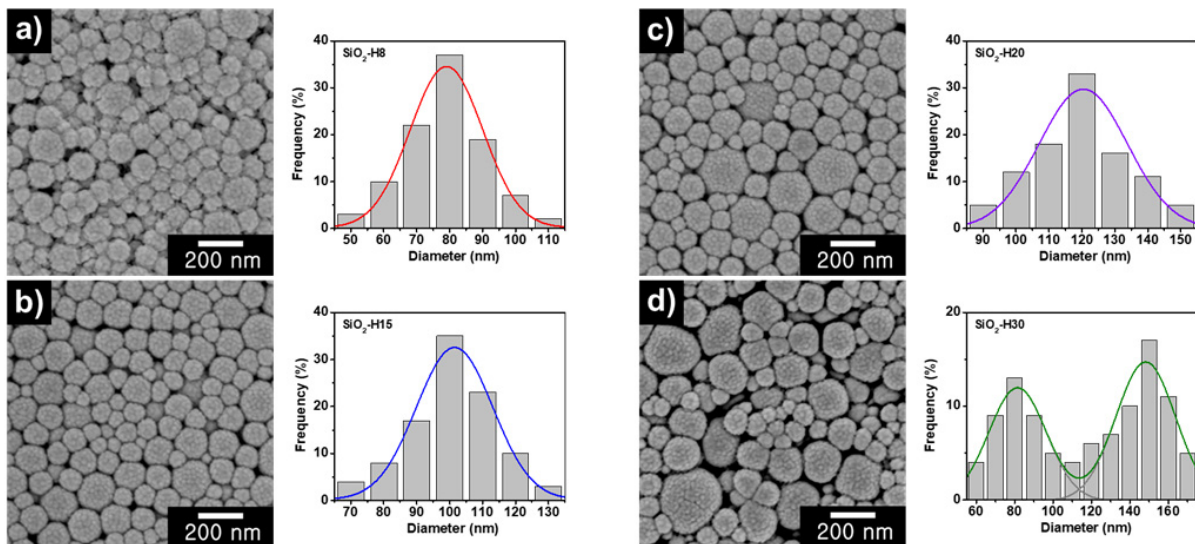


Fig. 2. FE-SEM images and particle size distribution histograms of silica nanoparticles fabricated by hydrothermal method with different reaction times of (a) 8h, (b) 15h, (c) 20h, and (d) 30h.

입자의 형상과 크기를 FE-SEM 분석을 통해 확인하였다(Fig. 2). 수열합성법을 이용해 제조한 네 종류의 실리카 나노입자 모두 구형 형상임을 확인하였다. 실리카 나노입자들의 정확한 크기를 확인하기 위해 입자 크기를 직경 분포도로 표기하였다. 그 결

과, SiO₂-H8, SiO₂-H15, SiO₂-H20, 및 SiO₂-H30의 입자 평균 크기는 약 80nm, 100nm, 120nm, 및 150nm로 확인되었다. 수열합성법의 시간이 짧을 경우, SiO₂-H8과 같이 실리카 나노입자가 충분히 성장하지 못해 입자의 크기가 작은 것을 확인할 수 있었다.³³⁾ 합성

시간이 길어지면 전체적인 입자의 크기가 증가하지만 $\text{SiO}_2\text{-H30}$ 의 경우에서 확인할 수 있듯이 큰 입자(150nm)와 작은 입자(80nm)가 함께 혼재된 상태를 확인할 수 있다.³⁴⁾ 이는 수열합성 시간이 길어질수록 기존의 짧은 반응시간 동안 실리카 나노입자로 변환되지 못한 실리콘 슬러지들도 실라놀화 및 축합 반응을 일으켜 큰 입자와 더불어 작은 크기의 실리카 나노입자들을 새롭게 형성하기 때문이다⁷⁾. FE-SEM 분석을 통해 폐실리콘 슬러지가 실리카 나노입자로 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었고, 반응시간의 변수에 따라 입자의 크기가 달라짐을 확인하였다.

또한, 수열합성법으로 제조한 실리카 나노입자들의 화학적 특성을 확인하기 위해 FT-IR 분석을 진행하였다(Fig. 3). 폐실리콘 슬러지에서 제조된 실리카 나노입자의 순도를 확인하기 위해 순수한 실리카 나노입자를 스토버법을 통해 제조하고 비교 분석을 진행하였다. 그 결과, 수열합성법과 스토버법에서 제조한 실리카 나노입자에서 공통적으로 Si-O-Si 비대칭 진동과 Si-O-Si 대칭 신축 진동 피크들이 약 $1,050\text{cm}^{-1}$, 790cm^{-1} 에서 검출되었다^{35,36)}. 스토버법으로 제조된 $\text{SiO}_2\text{-SG}$ 에서는 Si-OH 굽힘 진동이 950cm^{-1} 에서 추가적으로 검출되었다³⁷⁾. 이를 통해, 스토버법으로 제조된 실리카 나노입자는 용액 상태에서 연속적인 가수화와 축합 반응을 통해 입자가 성장하

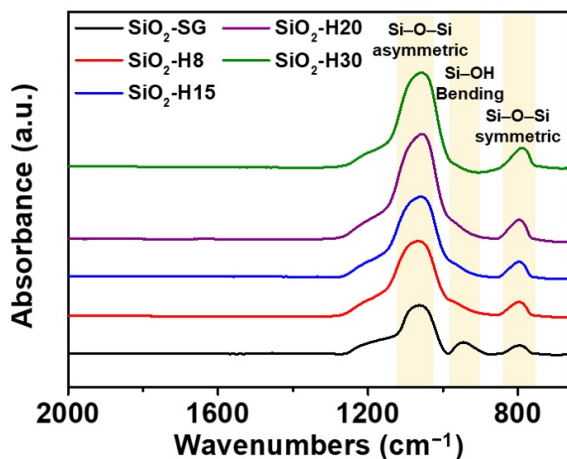


Fig. 3. FT-IR spectra of silica nanoparticles synthesized by hydrothermal method with various reaction times of 8, 15, 20, and 30h and Stöber method.

기에 최종 입자의 표면에 -OH(알콜) 작용기를 가지고 있음을 확인할 수 있었다³⁸⁾. 하지만, 수열합성법을 통해 실리카 나노입자가 제조되는 경우에도 Si-OH가 형성되지만, 고온과 고압에 의한 에너지가 가수화 및 탈수 반응을 촉진시켜 최종 실리카 나노입자의 표면에 Si-OH가 존재하지 않음을 확인할 수 있었고, 이는 증가된 Si-O-Si 비대칭 피크들의 강도를 통해서도 확인할 수 있다¹⁶⁾. FT-IR 분석을 통해 실리콘 슬러지를 재활용하여 제조한 실리카 나노입자가 고순도의 전구체인 TEOS를 이용해 제조한 순수한 실리카 나노입자와 화학적으로 유사한 특성을 가졌음을 확인하였다.

3.2. 전기감응형 스마트유체로의 성능 분석

Fig. 4a는 레오미터를 이용하여 전기장 하에서 ER 유체에 혼합된 입자들의 배열이 어떻게 변하는지를 나타낸 모식도이다. 실리카 나노입자는 낮은 전기전도성과 안정적인 내화학성의 장점 등으로 인해 ER 유체의 분산물질로 활용된다³⁹⁾. ER 유체의 구동 원리는 분산 물질이 전기장이 인가될 경우 전기장의 방향에 따라 사슬 구조를 형성하며 유체에서 고체의 성질로 바뀌게 되며, 전기장이 제거될 경우 다시 분산 물질의 사슬 구조가 풀리며 유체의 거동을 나타낸다⁴⁰⁾. 수열합성법을 통해 제조한 $\text{SiO}_2\text{-H8}$, $\text{SiO}_2\text{-H15}$, $\text{SiO}_2\text{-H20}$, $\text{SiO}_2\text{-H30}$ 실리카 나노입자를 ER 유체에 활용하기 위해 실리콘 오일에 3.0wt%의 농도로 분산하여 ER 유체를 제조하고 1.0, 2.0, 3.0kV mm^{-1} 의 전기장을 인가하여 ER 유체들의 성능 변화를 측정하였다(Fig. 4b). 그 결과, $\text{SiO}_2\text{-H8}$, $\text{SiO}_2\text{-H15}$, $\text{SiO}_2\text{-H20}$, $\text{SiO}_2\text{-H30}$ 기반의 유체는 각각 약 17.7, 14.5, 12.2, 21.4Pa의 성능을 나타내었다.

실리카 나노입자가 분산된 모든 ER 유체들은 전기장의 인가와 동시에 전단응력이 발생하였고, 전기장의 제거에 따라 전단응력이 감소하는 것을 통해 성공적으로 ER 반응을 나타냄을 확인할 수 있었다. 일반적으로 ER 유체에서 분산 물질의 크기가 작으면 작을수록 더욱 견고한 사슬구조를 형성할 수 있는 것으로 알려져있다⁴¹⁾. 이러한 입자 크기와 ER 성능과의 상관관계는 $\text{SiO}_2\text{-H8}$, $\text{SiO}_2\text{-H15}$ 및 $\text{SiO}_2\text{-H20}$ 이 분산된 ER 유체들의 전단응력을 통해 확인할 수

있으며, 입자 크기가 가장 작은 SiO₂-H8 기반의 ER 유체가 가장 높은 ER 성능을 나타내었다. 흥미롭게도, 입자 크기가 가장 작은 SiO₂-H8 대비 SiO₂-H30의 ER 성능이 더욱 증가한 것을 확인할 수 있었으며 이는 실리카 나노입자의 크기가 80과 150nm로 혼재되어 사슬 구조 형성 시 보강효과가 발생하기 때문이다(Fig. 4c)^{31,42}. 또한, ER 유체의 가역성과 실제 사슬구조 형성을 살펴보기 위해 광학현미경 분석을 진행하였고, 제조된 실리카 나노입자들이 전기장이

인가될 경우 사슬구조 형태로 잘 배열됨을 확인할 수 있었다(Fig. 4d). 폐실리콘 슬러지를 재활용하여 제조한 실리카 나노입자들을 기반으로 제조한 ER 유체의 전체적인 성능은 Table 1에 정리하였다.

4. 결론

본 연구에서는 반도체 다이싱 공정에서 발생하는

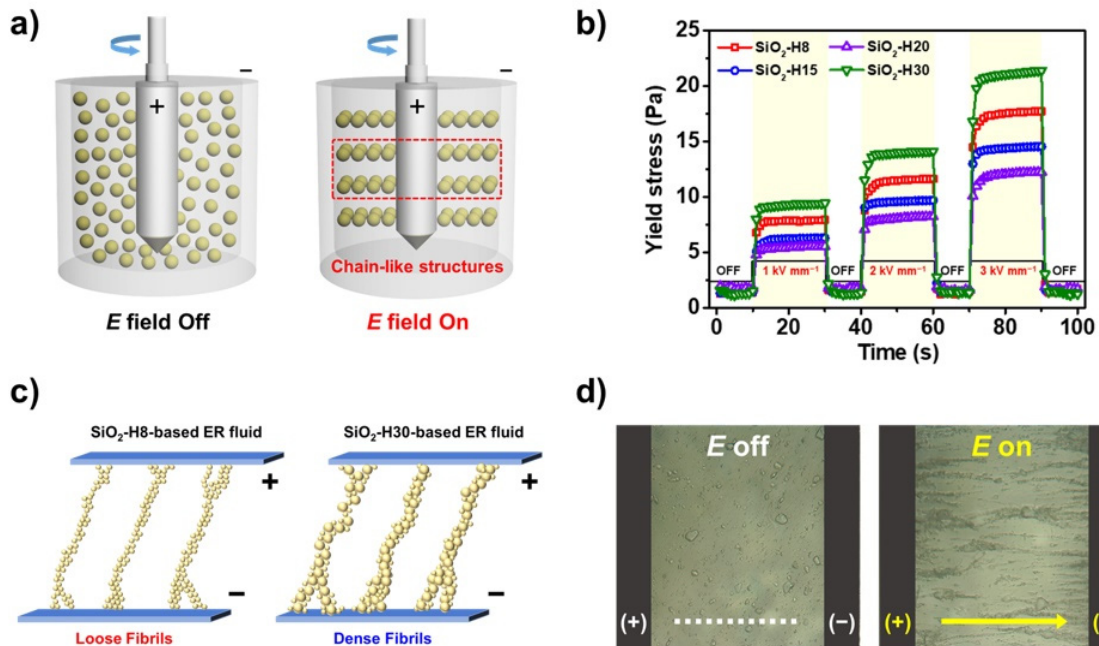


Fig. 4. (a) Schematic illustration for the formation of chain-like structures for electro-responsive ER fluids under the applied E field. (b) E field on-off tests of SiO₂-H8-, SiO₂-H15-, SiO₂-H20-, and SiO₂-H30-based ER fluids as a function of applied E field strengths of 1.0, 2.0, and 3.0kV mm⁻¹ with fixed shear rate of 0.1s⁻¹. (c) The chain-like structure formation mechanisms of SiO₂-H8- and SiO₂-H30-based ER fluids and tentative constructive reinforcing effect of SiO₂-H30 materials owing to the mixed size of particles. (d) Optical microscope images of the chain-like structure formation of SiO₂-H30-based ER fluid under applied E field.

Table 1. ER Performances of SiO₂-H8-, SiO₂-H15-, SiO₂-H20-, and SiO₂-H30-based ER Fluids Under Various Applied E Field Strengths

Sample	ER performance (Pa)		
	1.0kV mm ⁻¹	2.0kV mm ⁻¹	3.0kV mm ⁻¹
SiO ₂ -H8-based ER fluid	7.8	11.6	17.7
SiO ₂ -H15-based ER fluid	6.3	9.6	14.5
SiO ₂ -H20-based ER fluid	5.5	8.2	12.2
SiO ₂ -H30-based ER fluid	9.4	14.1	21.4

실리콘 슬러지를 재활용하여 수열합성법을 통해 실리카 나노입자로 제조하고 ER 유체로의 응용이 가능함을 확인하였다. 금속불순물을 제거한 실리콘 분말을 오토클레이브에 위치하고 8, 15, 20, 30시간으로 수열합성을 진행하여 다양한 크기의 실리카 나노입자를 제조하였다. 그 결과, 수열합성의 시간이 길어질수록 실리카 나노입자의 크기가 증가하였으며, 30시간의 반응이 가해진 SiO₂-H30 실리카 나노입자의 경우 두 가지 크기인 80nm와 150nm의 입자들이 형성되었다. 이는 수열합성의 반응시간이 길어짐에 따라 수열반응에 참여하지 못한 실리콘 슬러지들도 모두 실리카 나노입자로 변환되었기 때문이다. 또한, 수열합성법을 통해 제조된 실리카 나노입자는 순수한 시약을 전구체로 사용해 스토버법을 통해 제조한 실리카 나노입자와 화학적으로 유사함을 확인하였다. ER 응용을 위해 수열합성법을 통해 제조한 네 종류의 실리카 나노입자들을 실리콘 오일에 분산하고 전기장을 인가하여 ER 성능을 측정하였다. 그 결과, SiO₂-H30 기반의 ER 유체가 3.0kV mm⁻¹의 전기장 하에서 21.4Pa의 가장 높은 전단응력을 나타내었다. 이는, 크기가 큰 실리카 나노입자와 작은 나노입자가 혼재된 상태로 존재하여 보강 효과에 의해 더 견고한 사슬 구조를 형성하였기 때문이다. 본 연구를 통해서 순수한 실리카 전구체가 아닌, 반도체 다이싱 공정에서 발생하는 실리콘 슬러지 폐기물을 전구체로 활용하여 실리카 나노입자를 성공적으로 제조하고 전기감응형 ER 유체의 분산물질로 적용할 수 있음을 확인하였다. 이를 통해, 반도체 공정에서 발생하는 폐기물의 고부가가치화와 새로운 응용처의 제시를 통해 반도체 관련 기업들의 ESG 경영에 도움이 될 것으로 기대한다.

사 사

- 이 연구는 2022년 정부(방위사업청)의 재원으로 국방과학연구소의 지원을 받아 수행된 미래도전국방기술 연구개발사업(No. 915066201)
- This research was supported by the Challengeable Future Defense Technology Research and Develop-

ment Program through the Agency For Defense Development (ADD) funded by the Defense Acquisition Program Administration (DAPA) in 2022 (No. 915066201)

References

1. Kim, 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 the Korea Organic Resources Recycling Association, 31(1), pp. 35~45. (2023).
2. Zhang, S., Xu, X., Lin, T. and He, P., "Recent advances in nano-materials for packaging of electronic devices", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30(15), pp. 13855~13868. (2019).
3. Yang, S., Wan, X., Wei, K., Ma, W. and Wang, Z., "Silicon recycling and iron, nickel removal from diamond wire saw silicon powder waste: Synergistic chlorination with CaO smelting treatment", Minerals Engineering, 169, p. 1016966. (2021).
4. Gogotsi, Y., Baek, C. and Kirscht, F., "Raman microspectroscopy study of processing-induced phase transformation and residual stress in silicon", Semiconductor Science and Technology, 14(10), pp. 936~944. (1999).
5. Liu, W., Liu, J., Zhu, M., Wang, W., Wang, L., Xie, S., Wang, L., Wang, X., He, X. and Sun, Y., "Recycling of Lignin and Si Waste for Advanced Si/C Battery Anodes", ACS Applied Materials and Interfaces, 12(51), pp. 57055~57063. (2020).
6. Kim, D. H., Kim, J., Jekal, S., Kim, M. J., Kim, H.-Y., Kim, M. S., 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 the Korea Organic Resources Recycling Association,

- 30(3), pp. 5~12. (2022).
- Bondareva, J. V., Aslyamov, T. F., Kвашnin, A. G., Dyakonov, P. V., Kuzminova, Y. O., Mankelevich, Y. A., Voronina, E. N., Dagesyan, S. A., Egorov, A. V., Khmelnskiy, 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 and Engineering*, 8(37), pp. 14006~14012. (2020).
 - 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).
 - Hayashi, H. and Hakuta, Y., "Hydrothermal Synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water", *Journal of Supercritical Fluids*, 54(1), pp. 96~102. (2010).
 - Kumar, M., Olajire Oyedun, A. and Kumar, A., "A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, pp. 1742~1770. (2018).
 - Yoon, C.-M., Jekal, S., Kim, D.-H., Noh, J., Kim, J., Kim, H.-Y., Kim, C.-G., Chu, Y.-R. and Oh, W.-C., "3D Hierarchically Structured Tin Oxide and Iron Oxide-Embedded Carbon Nanofiber with Outermost Polypyrrole Layer for High-Performance Asymmetric Supercapacitor", *Nanomaterials*, 13(10), p. 1614. (2023).
 - Siva, V., Murugan, A., Shameem, A. and Bahadur, S. A., "One-step hydrothermal synthesis of transition metal oxide electrode material for energy storage applications", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(22), pp. 20472~20484. (2020).
 - Xiao, A., Zhou, S., Zuo, C., Zhuan, Y. and Ding, X., "Hydrothermal synthesis of mesoporous metal oxide arrays with enhanced properties for electrochemical energy storage", *Materials Research Bulletin*, 61, p. 5457. (2015).
 - Yang, G. and Park, S.-J., "Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review", *Materials*, 12(7), p. 1177. (2019).
 - Wang, Y., Zhang, S., Wei, K., Zhao, N., Chen, J. and Wang, X., "Hydrothermal synthesis of hydroxypapatite nanopowders using cationic surfactant as a template", *Materials Letters*, 60(12), pp. 1484~1487. (2006).
 - 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).
 - Prabha, S., Durgalakshmi, D., Rajendran, S. and Lichtfouse, E., "Plant-derived silica nanoparticles and composites for biosensors, bioimaging, drug delivery and supercapacitors: a review", *Environmental Chemistry Letters*, 19(2), pp. 1667~1691. (2021).
 - Lu, J., Liong, M., Zink, J. I. and Tamanoi, F., "Mesoporous silica nanoparticles as a delivery system for hydrophobic anticancer drugs", *Small*, 3(8), pp. 1341~1346. (2007).
 - Yokoi, T., Kubota, Y. and Tatsumi, T., "Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent", *Applied Catalysis A: General*, 421-422, pp. 14~37. (2012).
 - Pal, N., Lee, J.-H. and Cho, E.-B., "Recent trends in morphology-controlled synthesis and application of mesoporous silica nanoparticles", *Nanomaterials*, 10(11), pp. 1~38. (2020).
 - Yoon, C.-M., Lee, K., Noh, J., Lee, S. and Jang, J., "Electrorheological performance of multigram-scale mesoporous silica particles with different aspect ratios", *Journal of Materials Chemistry C*, 4(8), pp. 1713~1719. (2016).
 - Noh, J., Yoon, C.-M. and Jang, J., "Enhanced electrorheological activity of polyaniline coated mesoporous silica with high aspect ratio", *Journal of Colloid and Interface Science*, 470, pp. 237~244. (2016).

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. Yoon, C.-M., Lee, S., Hong, S. H. and Jang, J., "Fabrication of density-controlled graphene oxide-coated mesoporous silica spheres and their electrorheological activity", *Journal of Colloid and Interface Science*, 438, pp. 14~21. (2015).
25. Park, S., Gwon, H. and Lee, S., "Electroresponsive Performances of Ecoresorbable Smart Fluids Consisting of Various Plant-Derived Carrier Liquids", *Chemistry - A European Journal*, 27(55), pp. 13739~13747. (2021).
26. Yoon, C.-M., Cho, K. H., Jang, Y., Kim, J., Lee, K., Yu, H., Lee, S. and Jang, J., "Synthesis and Electroresponse Activity of Porous Polypyrrole/Silica-Titania Core/Shell Nanoparticles", *Langmuir*, 34(51), pp. 15773~15782. (2018).
27. Yoon, C.-M., Lee, S., Cheong, O. J. and Jang, J., "Enhanced Electroresponse of Alkaline Earth Metal-Doped Silica/Titania Spheres by Synergetic Effect of Dispersion Stability and Dielectric Property", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(34), pp. 18977~18984. (2015).
28. Lee, S., Noh, J., Jekal, S., Kim, J., Oh, W.-C., Sim, H.-S., Choi, H.-J., Yi, H. and Yoon, C.-M., "Hollow TiO₂ Nanoparticles Capped with Polarizability-Tunable Conducting Polymers for Improved electrorheological Activity", *Nanomaterials*, 12(19), p. 3521. (2022).
29. 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).
30. Yoon, C.-M., Lee, G., Noh, J., Lee, C., Cheong, O. J. and Jang, J., "A comparative study of the electrorheological properties of various N-doped nanomaterials using ammonia plasma treatment", *Chemical Communications*, 52(26), pp. 4808~4811. (2016).
31. 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 and Interfaces*, 9(41), pp. 36358~36367. (2017).
32. Su, T.-J., Chen, Y.-F., Cheng, J.-C. and Chiu, C.-L., "An artificial neural network approach for wafer dicing saw quality prediction", *Microelectronics Reliability*, 91, pp. 257~261. (2018).
33. Han, J. K., Hannah, M. E., Piquette, A., Talbot, J. B., Mishra, K. C. and McKittrick, J., "Particle morphology and luminescence properties of green emitting Ba₂SiO₄: Eu²⁺ through a hydrothermal reaction route", *Journal of Luminescence*, 161, pp. 20~24. (2015).
34. Ozel, F., Kockar, H. and Karaagac, O., "Growth of Iron Oxide Nanoparticles by Hydrothermal Process: Effect of Reaction Parameters on the Nanoparticle Size", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28(3), pp. 823~829. (2015).
35. Lee, S., "Highly uniform silica nanoparticles with finely controlled sizes for enhancement of electroresponsive smart fluids", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 77, pp. 426~431. (2019).
36. Owwoeye, S. S., Jegede, F. I. and Borisade, S. G., "Preparation and characterization of nano-sized silica xerogel particles using sodium silicate solution extracted from waste container glasses", *Materials Chemistry and Physics*, 248, p. 122915. (2020).
37. Rahman, I. A., Jafarzadeh, M. and Sipaut, C. S., "Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)", *Ceramics International*, 35(5), pp. 1883~1888. (2009).
38. Kim, J. M., Chang, S. M., Kong, S. M., Kim, K.-S., Kim, J. and Kim, W.-S., "Control of hydroxyl group content in silica particle synthesized by the sol-precipitation process", *Ceramics International*, 35(3),

- pp. 1015~1019. (2009).
39. Hao, B., N., Guo, Y., X., Liu, Y., D., Wang, L.-M. and Choi, H., J., “Highly transparent electrorheological fluids of silica nanoparticles: the effect of urea modification”, *Journal of Materials Chemistry C*, 4, pp. 7875~7882. (2016).
40. Kim, H.-Y., Jekal, S., Lee, N., Sa, M., Kim, D. H., Kim, M. S., Ki, 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 the Korea Organic Resources Recycling Association*, 31(1), pp. 47~56. (2023).
41. Lee, S., Lee, J., Hwang, S. H., Yun, J. and Jang, J., “Enhanced electroresponsive performance of double-shell SiO₂/TiO₂ hollow nanoparticles”, *ACS Nano*, 9(5), pp. 4939~4949. (2015).
42. See, H., Kawai, A. and Ikazaki, F., “The effect of mixing particles of different size on the electrorheological response under steady shear flow”, *Rheologica Acta*, 41(1), pp. 55~60. (2002).