Fumed Silica 분말 소결법을 이용한 석영유리 제조에 하소 온도가 미치는 영향

맹지현 · 윤경한 · 신동욱 · 최성철 · 임태영^a · 김형준^{a,*}

한양대학교, ^a한국세라믹기술원

The Effect of Calcination Temperature on the Synthesis of Quartz glass by Fumed Silica Sintering

J. H. Maeng, K. H. Yoon, D. W. Shin, S. C. Choi, T. Y. Lim^a and H. J. Kim^{a,*}

Division of Materials Science & Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^aKorea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 467-843, Korea

(Received October 4, 2012; Revised October 17, 2012; Accepted November 5, 2012)

Abstract The quartz glasses were prepared by sintering of fumed silica powders and the effect of OH concentration on their surface on sintering was studied. Through the firing process, the fumed silica was crystallized from 1180 to 1260°C region. The amount of hydroxyl group decreased with increase in calcination temperature and consequently the crystallization was prevented. A transparent quartz glass was obtained from fumed silica, previously calcined at 1000°C, by the sintering at 1250°C for 1 h.

Keywords: Quartz, Glass, Fumed Silica, SiO₂

1. 서 론

석영유리는 물리화학적 특성, 열충격 내구성, 광학 특성, 화학적 내구성 및 전기적 특성이 우수하여 다양한 산업분야에서 사용되고 있다. 특히 반도체 공정에서 노광 공정에 사용되는 포토마스크(Photomask)의 재료로 석영유리가 사용되므로 첨단 반도체 산업에 있어서 석영유리는 대단히 중요한 위치를 차지하고 있다.

석영유리의 제조는 크게 용융법과 합성법 두 가지로 구분되어 있다[1]. 용융법은 1800°C 이상에서 천연광물을 용융시켜 석영 유리를 제조하는 방법으로 천연광물에 함유된 다량의 불순물에 의해 순도가 저하된다는 단점이 있다. 합성법은 사염화규소(SiCl₄) 가스를 고온의 산수소 화염으로 가수분해하여 산소와 반응 시켜서 SiO₂를 제조하는 방법이다. 합성법은 공정이 까다롭지만 고순도의 석영유리를 얻을 수 있다. 하지만 이 두 가지 방법 모두 높은 제조 온도와 복잡한 공정조건 제어가 필요하다는 단점을 안고

있다.

본 연구에서는 이러한 단점들을 극복하기 위하여 fumed silica 분말을 소결함으로써 기존의 방법들보다 효율적으로 석영유리를 제조하는 방법을 연구하였고, 특히 하소 시간의 변화에 수산기량의 변화가 소결에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

원료로 사용된 fumed silica는 Degussa 제품으로 크기와 형상을 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, JEM-2000 EX, JEOL)을 이용하여 분석하였다. 전처리가 없는 fumed silica 분말의 결정화 거동을 확인하기 위해 고온 X-선 회절 분석(D/max-2500/PC, Rigaku, Japan)을 통해 온도별 X-선 회절 패턴의 변화를 관찰하였고, 이 때의 결정화도를 Ohlberg 식을 이용하여 계산하였다.

Fumed silica 분말의 TG-DTA(SDT Q600, TA Instrument)

*Corresponding Author : H. J. Kim, TEL: +82-31-645-1446, FAX: +82-31-645-1491, E-mail: goldbud@kicet.re.kr

측정을 통해 무게 변화를 관찰하고, 결정화 구간을 확인하였다. Fumed silica 분말의 표면에 결합된 수산기(OH)를 제거하기 위하여 300, 500, 1000°C에서 각각 하소하였고, 하소하지 않은 원료 분말과 함께 적외선 스펙트럼(FT-IR, NicoLet 6700, Thermo Scientific) 분석 후 Lambert-Beer 식을 이용하여 잔류 수산기의 양을 계산하였다. 원료 분말과 300, 500, 1000°C에서 각각 하소한 분말을 1250°C에서 1 시간 소결하여 fumed silica 결합된 수산기의 농도가 소결에 미치는 영향을 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

원료로 사용된 fumed silica는 육안으로 보면 솜털로 뒤덮인 것 같은 백색의 분말이다. 그림 1은 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰한 결과이다. 입자의 모양은 구형이고, 크기는 10~50 nm 이다.

SiO₂가 사슬 형태로 응집되어 있고, 제조 시 분말들이 산수소 화염을 벗어난 후 냉각되어 얻어지는 전형적인 형

Fig. 1. TEM micrograph of fumed silica.

상으로 판단 된다[2, 3].

Fumed silica 분말을 고온 X-선 회절 분석기를 이용하여 그림 2(a)와 같이 온도별 X-선 회절 패턴을 측정하였다. Fumed silica 는 상온에서 1000°C까지는 비정질 상태를 유지하다가 1000~1400°C 구간에서 결정화가 진행되는 것이 관찰되었다. 아래의 Ohlberg 식을 이용하여 결정화도를 계산한 결과[4], 그림 2(b)와 같이 1200°C에서 결정화도가 급격히 증가하였고, 1400°C에서 1 시간 열처리 시 결정화가 완전히 이루어졌다. 이 결과에 따라 열처리 온도 조건을 1250°C로 결정하였다.

Fig. 2. (a) The x-ray diffraction pattern of the fumed silica heating from 1000 to 1400°C and at 1400°C for 1 h (b) a degree of crystallization of fumed silica.

$$Cristallinity(\%) = 100(I_g - I_x)/(I_g - I_b) \quad (1)$$

여기서, I_g 는 모유리 산란강도($2\theta=21.6^\circ$), I_x 는 결정화된 유리의 산란강도, I_b 는 표준 물질(SiO_2)의 산란 강도이다.

Fumed silica 분말은 산수소 화염을 이용하여 제조되기 때문에 SiO_2 표면에는 다량의 수산기(OH)가 결합되어 있다. 수산기는 fumed silica 소결 과정에서 결정화의 원인이 되어 투명한 석영유리를 얻을 수 없다고 알려져 있다[5]. 따라서 소결 공정에 앞서 fumed silica 분말에 결합되어 있는 수산기를 제거하기 위하여 300°C , 500°C , 1000°C 에서 각각 하소(calcination)한 후 수산기 농도의 변화를 관찰하였다. 그림 3(a)의 적외선 스펙트럼 분석(FT-IR) 결과에 따르면 하소 온도가 증가할수록 3670 cm^{-1} 에 위치한 수산기의 강도(OH-stretching strength)가 감소하는 경향을 보였다. 아래의 Lambert-Beer 식을 이용하여 계산한 결과[6], 미하소 분말의 경우, 약 3000 ppm 정도의 수산기를 함유하였으나, 1000°C 에서 하소 시, 수산기의 양은 약 1700 ppm까지 감소하였다. 하소 온도에 따른 수산기 농도의 변화를 그림 3(b)에 나타내었다.

Fig. 3. (a) The FT-IR spectra of calcinated fumed silica at 300°C , 500°C and 1000°C , respectively. (b) The variation of OH concentration depending on calcination temperature.

$$C_l = A \frac{100}{l} (\text{ppm}) \quad (2)$$

여기서, C_l 은 OH group의 농도(ppm)이며, A 는 3673 cm^{-1} 의 흡수 band의 최고점의 높이 또는 면적이며, l 은 적외선 조사 거리이다.

그림 4에 fumed silica 분말의 TG-DTA 측정 결과를 나타내었다. $1180\sim 1260^\circ\text{C}$ 구간의 발열반응은 결정화가 진행되는 것을 의미하며, Bunker의 이론에 따라 이 구간에서

Fig. 4. The TG-DTA analysis of as-received fumed silica.

Fig. 5. (a) Optical images of the sintered fumed silica specimens from as-received powders, calcinated at 300°C , 500°C and 1000°C (b) X-ray diffraction pattern of fumed silica according to calcination temperature.

수축이 일어나면서 edge-shared tetrahedral unit 이 생성되고 치밀화가 진행될 것으로 예상하였다[7].

Fumed silica 표면에 결합된 수산기의 농도가 소결에 미치는 영향을 관찰하기 위해, 하소를 하지 않은 분말과 300, 500, 1000°C에서 각각 하소한 분말을 disk 형태로 일축가압 성형 후 CIP를 이용하여 200 MPa의 압력으로 성형하였다. 성형된 각각의 시편을 상온으로부터 분당 2°C의 속도로 승온하여 1250°C에서 1 시간 소결하여 비교하였다. 그림 5(a)와 같이 하소 온도가 증가할수록 소결체의 실투 현상이 점점 감소하는 경향을 보였고, 1000°C에서 하소한 분말로부터 투명한 석영유리를 제조할 수 있었다. 그림 5(b)에 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 하소하지 않은 분말과 300°C에서 하소한 분말의 소결체의 경우, $2\theta=26.6^\circ$ 에서 cristobalite 피크가 뚜렷하게 나타났고, 500°C에서 하소한 분말의 소결체에서는 cristobalite 피크가 뚜렷하게 나타나지는 않았지만, 그림 5(a)와 같이 1000°C에서 하소한 분말의 소결체에 비하여 불투명 하였다.

Fumed silica 분말의 소결체가 실투되는 현상은 다음의 두 가지로 설명할 수 있다. i) 분말 표면에 결합된 수산기가 Si-O 결합을 끊고 구조를 변화시켜 cristobalite 결정상을 생성시킨다[5]. ii) Uchino의 거시적 소결이론에 따르면 SiO₂ 분말 사이의 수산기가 제거 되면서 치밀화가 일어나야 하지만, 수산기의 양이 일정량 이상이 되면 소결시 형성되는 기공의 양이 증가하여 치밀화가 이루어지지 않고 실투 된다[8]. 따라서 앞의 적외선 스펙트럼 분석 결과와 XRD분석 결과와 종합하여 고찰한 결과, fumed silica의 수산기의 양을 1700 ppm이하로 조정하면, 투명한 소결체를 얻을 수 있다는 결론을 얻었다.

소결법에 의한 석영유리 제조에 있어서의 소결 조건 등의 영향에 대해서는 별도로 보고하고자 한다.

4. 결 론

Fumed silica 분말을 소결법에 의해 투명한 석영 유리를

제조하기 위하여 분말 표면에 결합된 수산기가 소결에 미치는 영향을 연구하였다. Fumed silica 분말을 300~1000°C에서 하소한 결과, 하소 온도가 증가할수록 수산기의 양은 감소하였다. 특히, 하소 이전에 3000 ppm 이었던 수산기의 양을 1000°C에서 하소하였을 때 1700 ppm 까지 감소시킬 수 있었다. 여러 온도에서 하소하여 수산기의 양을 달리 함유한 fumed silica 분말을 1250°C에서 1시간 열처리하여 얻은 소결체는 하소 온도가 증가할수록 실투 현상이 억제되고 투명해지는 경향성을 보였다. 1000°C에서 하소를 통하여 fumed silica 분말의 표면에 결합된 수산기의 양이 1700 ppm 이하일 경우 상압소결을 통해 투명한 석영유리를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 부품소재기술개발사업의 지원을 받았습니다.

참고문헌

- [1] I. Fanderlik: Silica Glass and its Application, Elsevier, Amsterdam (1991) 15.
- [2] H. Barthel, L. Rosch and J. Weis: Organosilicon Chemistry II. From Molecules to Materials, N. Auner and J. Weis(Eds), VCH: Weinheim (1996) 761.
- [3] R. Mueller, H. K. Kammler, S. E. Pratsinis, A. Vital, G. Beaucage and P. Burtcher: Powder Technol., **40** (2004) 140.
- [4] Y.-W. Park and B.-S. Hyun: J. Korean Assoc Cryst Growth., **2** (1992) 47 (*Korean*).
- [5] F. E. Wagstaff and K. J. Richards: J. Am. Ceram Soc., **49** (1966) 118.
- [6] K. M. Davis, A. Agarwal, M. Tomozawa and K. Hirao: J. Non Cryst Solids., **203** (1996) 27.
- [7] B. C. Bunker, D. M. Haaland, J. K. ward and T. A. Michalske: Surf. Sci., **210** (1989) 406.
- [8] T. Yamada, M. Nakajima and T. Uchino: J. Phys. Chem. C., **111** (2007) 12973.