

습식화학법을 이용한 고순도 석영유리 기판 제조 및 특성평가

박성은* · 남병욱[†] · 안정숙 · 신지식* · 오한석*

[†]한국기술교육대학교, *주식회사 새빛

Preparation and Characterization of High-purity Quartz Panel Using Wet-chemical Method

Sung Eun Park*, Byeong Uk Nam[†], Jung Sook An, Ji Shik Shin* and Han Seog Oh*

[†]Korea university of technology and education, *SEBIT

ABSTRACT

Quartz glass panel was prepared by a colloidal silica through the heat-treatment only without any additives in wet-chemical method. This colloidal silica used in slurry process has the uniform distribution of particle size and lower cost. The results show that 6N as a degree of purity and the 86 percentage of violet transmittance in 1mm thickness. AFM(Atomic Force Microscopy) pattern shows that the surface roughness are less than 1nm. Also, we investigated the characteristic of quartz panel according to the concentration and distribution of hydroxyl group, viscosity and thermal expansion coefficient.

Key Words : quartz panel, colloidal

1. 서 론

석영유리는 불순물 함량이 매우 낮은 실리카 유리, 즉 거의 100%의 SiO₂로 구성된 유리를 뜻하며, 유리 중에서 가장 우수한 광학적, 화학적, 열적 특성을 갖는 것으로 알려져 있다[1]. 석영유리는 자외선 영역에서 적외선 영역에 이르는 파장의 빛을 투과하는 광학적 특성을 가진다. 특히, 자외선 영역에서 보이는 높은 투과율은 투사형 디스플레이 등 광학용 재료로 사용되기에 적합하다. 또한, 석영유리는 순도가 높고 화학적 내구성이 우수하므로 반도체용 재료로 사용되고 있을 뿐만 아니라, 열 팽창률이 매우 낮고, 열 충격에 매우 강하여 내열성이 우수하므로 1100°C 이상의 고온에서도 사용이 가능한 특성을 가지고 있다.

석영유리는 제조방법에 따라 용융석영유리(fused quartz glass)와 합성석영유리(synthetic quartz glass)로 분류할 수 있다[2]. 두 석영유리의 가장 큰 차이점은

원료로서 용융석영유리는 순도가 낮은 천연석영 분말을 고온에서 용융하여 제조하는 반면, 합성석영유리는 고순도인 SiCl₄(사염화규소)를 이용하여 화학기상증착법, 알콕사이드 법으로 제조한다.

용융석영유리는 천연 석영을 분쇄하여 분말로 만들고, 진공 전기용융로에서 2000°C 이상의 고온에서 분말을 용융하여 제조하는데 1ppm 이하의 수산기(-OH)를 함유하므로 고온점도가 높은 특징을 보인다. 또한 용융석영유리는 천연석영을 원료로 사용하므로 알칼리 금속 5ppm, 알루미늄 10-50ppm 및 기타 금속 10ppm 정도가 함유되어 있다. 그러나 용융석영유리는 2000°C 이상의 고온에서 제조되기 때문에 대규모의 장치가 필요하고 고온을 유지하기 위한 비용이 많이 소요되어 제조비용이 상승하는 단점이 있다[3, 4].

합성석영유리는 주로 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)법의 하나인 VAD(vapor-phase axial deposition)법으로 제조되는데, Fig. 1에 일본 NTT 개발 기술의 개략 공정을 나타내었다.

VAD법은 SiCl₄(사염화규소)를 열가수분해하여 실리카 다공질체를 형성시킨 후 열처리하여 석영유리를 제

[†]E-mail : bunam@kut.ac.kr

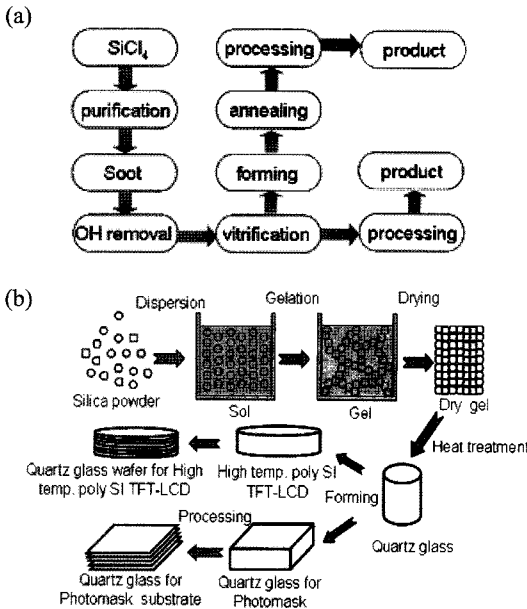


Fig. 1. Methods of manufacturing quartz glass (a) NTT method (Japan), (b) Wet-chemical method (SEBIT).

조하는 방법이다. 원료 및 제조공정 중에서 생성되는 가스등의 부식성, 휘발성에 의하여 장비를 내식성, 방폭 구조로 해야 하고 SiCl₄의 독성 때문에 안전을 고려한 대규모 투자가 발생된다.

본 연구에서는 합석석영유리의 제조방법으로 알콕사이드법을 사용하였다(Fig. 1, b). 이 방법은 실리카 졸 및 실리콘 알콕사이드 혼합용액을 산성 촉매하에서 겔화시켜서 습윤젤을 제조하고, 이를 건조하여 건조젤을 만든 후 소성하여서 투명석영유리를 제조하는 방법[5, 6]과 콜로이달 실리카, 알콕사이드 실리콘 및 물을 혼합하여 습윤젤을 제조하고, 이를 건조하여 건조젤을 만든 후 소성하여서 실리카 함량이 34~40%인 합성석영유리를 제조하는 방법[7, 8]이 있는 것으로 보고되고 있다. 그러나 일반적으로 습윤젤의 건조 공정에서 겔에 균열이 발생하기 쉽기 때문에 대형 겔을 제조하기가 매우 어렵다. 건조공정 중에 습윤젤에 균열이 발생하기 쉬운 이유로는, 다공질체인 겔의 기공에 있는 용액이 모세관력에 의해 응력이 발생하기 때문인 것으로 알려져 있다. 겔의 파손을 막기 위한 방법으로 용액에 표면장력이 낮은 에틸렌글리콜이나 글리세린을 첨가하여 겔을 제조하여, 용액의 모세관력에 의한 응력을 저하시키는 방법이 보고되어 왔다[9, 10].

이와 같이 화학기상증착법과는 전혀 다른 개념인 알콕사이드법은 졸-겔(sol-gel)법으로 제조되는 것으로

[11, 12] 제조 시 발생하는 수축이 매우 커서 문제점으로 대두되었다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 본 연구에서는 고순도 석영유리를 간단한 공정과 저비용으로 제조하기 위하여 금속성분이 1000ppm 이상 함유된 콜로이달 실리카를 산으로 전처리함으로써 기존에 함유되어 있는 금속성분을 제거하여 고순도의 석영유리를 제조하였다.

한편, 디스플레이에 사용되는 석영유리는 1000°C 이상의 고온공정을 거치므로 내열성이 특히 중요한데, 이를 결정하는 변수가 석영유리 내에 존재하는 -OH의 농도이다. 이는 석영유리의 기본 구조인 SiO₄사면체로 이루어진 3차원 망목 구조가 OH기에 의하여 끊어져 내열성이 저하되기 때문이다. 이를 극복하기 위하여 석영유리 내에 잔존하는 -OH농도를 최소화하는 것이 요구되며, 이를 위한 연구가 시도되고 있다[13]. 본 논문에서는 석영유리 내의 -OH농도를 조절하기 위해 건조가스를 이용하는 방법을 시도하였다[14].

2. 실험 및 방법

2.1. 시약 및 재료

콜로이달 실리카는 평균입도가 15-20 nm이고 실리카 함량이 40-60 중량%, 그리고 건조겔에 균열이 발생하지 않기 위해서는 균일한 입도분포를 가져야 한다. 여러 가지 상용화된 콜로이달 실리카 중에서 균열이 발생하지 않고 직경 78 nm 크기의 건조겔을 얻을 수 있었던 제품인 듀퐁(Dupont)사의 HT-50을 사용하였다. 콜로이달 실리카는 산 처리시 염산을 사용하였고, 겔화 공정에서 pH 조절을 위해 덕산화학의 암모니아수를 사용하였다.

2.2. 석영유리 기판 제조

콜로이달 실리카와 염산 첨가물을 2,000시간 미만으로 방치할 경우, 유리화 열처리 후 매우 미세한 실투가

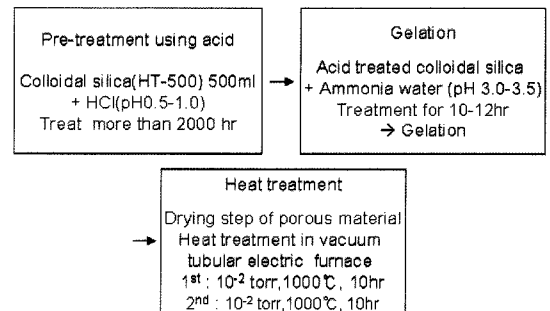


Fig. 2. Manufacturing process of quartz glass substrate.

발생하며, 불투명한 유리가 제조되었고, 황산 사용 시에는 2,000시간 이상을 방치하여도 미세한 실투가 발생하는 것이 관찰되었다. 한편, 겔화 공정에서 pH가 3.5 초과인 경우와, pH가 3.0 미만인 경우에는 겔화에 이르는 시간이 지수함수적으로 증가하기 때문에 공업적으로 바람직하지 않으며, 특히 pH가 1.0 이하로 유지된 콜로이드 실리카의 경우에는 상온에서 6개월 이상 방치하여도 겔화가 일어나지 않았다. 겔화 공정을 거친 얻은 다공질체는 2단계의 열처리 공정을 거쳐 실투가 발생하지 않은 투명한 석영유리로 얻을 수 있었다.

2.3. 특성 분석

2.3.1. 순도 측정

시료를 diluted HF(물은 불소산)와 산화제로 전처리 후 ICP-MS(Perkin Elmer 6100 DRC)로 주요원소에 대하여 농도를 측정하였다. Recovery(%)는 spike방식으로 전처리 후 회수하여 측정하였고, 최소 98.15%, 최대 105.8% 이었다.

2.3.2. 자외선 투과율 측정

자외선 파장 변화에 따른 투과율은 1.0 mm 두께의 시편을 이용하여 190-300 nm의 파장영역에서 UV-Visible Spectrophotometer(Varian, Cary400)을 사용하여 투과율을 측정하였다.

2.3.3. 표면 거칠기

표면 거칠기는 실제 웨이퍼 제품의 형태로 가공한 후 시료를 채취하여 측정하였다. 웨이퍼 제조를 위한 형상 가공 공정은 조연마와 경면 연마 가공 후 고순도 유기 용제와 DI water에 의한 세정 공정을 거친 후 간섭계 현미경과 AFM(NT-M DT.SOLVER P47)을 이용하여 측정하였다. 간섭계 현미경(Zygo Michaelson interferometric microscope)으로 1차원 선형 profile을 측정하였고, AFM은 5 um x 5 um를 스캔하여 flattening 후 면적에 대한 거칠기를 계산하였다.

2.3.4. 석영유리 내 OH의 특성 분석

석영유리의 내열성에 영향을 미치는 OH 함량과 열팽창계수, 점도와의 관계를 규명하기 위해 실험을 진행하였다. 석영유리 내의 OH 농도를 측정하기 위해서는 FT-IR을 이용하여 2600 nm와 2730 nm 파장에서의 투과율을 측정하여 아래와 같은 식으로 구한다[15].

$$OH\text{농도 [ppm]} = 910 \times (1/t) \log_{10}(T_a/T_b)$$

여기서, t는 샘플의 두께(mm), T_a는 2600 nm 파장

에서의 투과율(%), T_b는 2730 nm 파장에서의 투과율(%)이다. 또한 상수 910은 아래와 같은 식으로 계산된 것이다. MW는 (OH)⁻의 molecular weight로 17g이고, E는 (OH)의 extinction coefficient로 85 liters/mol·cm이고, ρ는 SiO₂의 밀도로 2.21 g/cm³이다.

$$910 = (MW \times 10^4)/(E \times \rho)$$

균질한 석영유리 특성 제어를 위한 OH 및 hal -ogen 농도분포는 중심을 기준으로 상하좌우 9 point를 하였다.

석영유리는 일반유리와 달리 용점이 높고 고온점도가 높기 때문에 고온에서의 점도 측정이 쉽지 않다. 고온에서 사용되는 석영유리의 내열성 확인을 위한 점도 측정에는 Beam bending method와 Cantilever beam bending method 만이 가능하다.

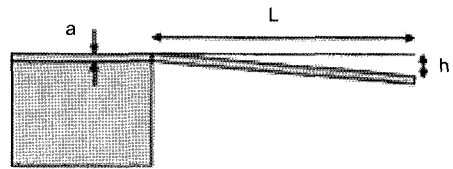


Fig. 3. Viscosity measurement equipment

이 중에서 간단히 측정할 수 있는 Cantilever beam bending method를 이용하여 Fig. 3과 같은 점도측정용 치구를 제작하였다. 석영유리의 점도(η)는 측정을 원하는 온도에서 일정시간 유지하며 변형된 길이를 측정하여 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$\eta = (\rho g L^4 \Delta t) / (2a^2 h)$$

여기서 ρ는 유리의 밀도, g는 중력가속도, L은 시편의 길이, Δt는 측정온도에서의 유지시간, a는 시편의 두께, h는 시편의 변형량이다. 석영유리의 열팽창계수는 TDA (Thermal Dilatometric Analyzer)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 순도

순도에 대한 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 제품이 사업화의 가치가 있기 위해서는 주요 원소 6개의 이상의 총 불순물의 함이 1ppm이하여야 한다. 전체 불순물 함량이 0.341ppm으로 낮게 분석된 것은 염산을 이용한 전처리와 이의 2000시간 이상의 충분한 시간 방치를 통해 금속성분이 산과 반응을 통해 염의 형태로 제거된 것에 기인하는 것으로 보인다. 이러한 고순

Table 1. The contents of impurities in transparent quartz glass.

Impurity element	Content (ppm)
Na	0.001
Mg	0.001
Al	0.021
K	0.006
Ca	0.006
Cr	0.002
Fe	0.001
Cu	0.004
Ti	0.232
Total contents	0.341

도의 전구체 확보는 투명 석영유리 제조에 있어서 가장 핵심이 되는 요소로 평가된다.

3.2. 자외선 투과율

자외선 파장 변화에 따른 투과율 측정결과, Fig. 4에서 알 수 있듯이 190-220 nm 영역에서 차츰 투과율이 증가하다가 220 nm 이상에서는 90%이상 일정한 투과율을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 산처리 공정에서 급속계 불순물의 함량이 1ppm 미만으로 관리된 순도에 기인하여 높은 투과율을 보이고 있음을 나타내어, 투사형 디스플레이용으로 적합함을 보여주고 있다.

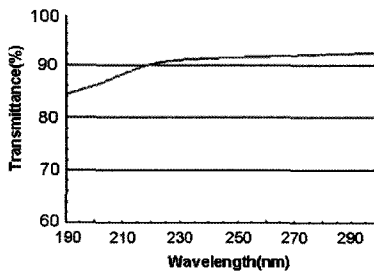


Fig. 4. Transmittance of quartz glass (thickness, 1 mm) within ultra-violet region.

3.3. 표면 거칠기

Fig. 5는 간접계 현미경을 사용하여 1차원 측정길이 0.030 mm(30um)에서 거칠기 rms(root-mean-square) 값이 0.771 nm가 측정되었음을 보여주는 것이고, Fig. 6은 AFM을 이용한 면적 거칠기 값으로 rms 0.3 nm의 값을 얻었다. 이는 현재 주요 생산국인 일본의 TFT-

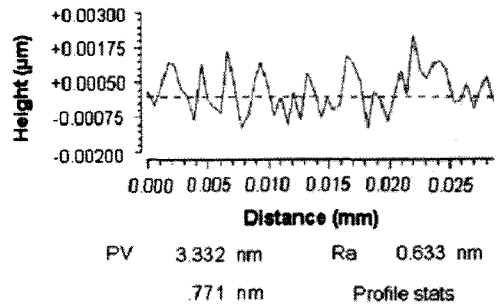


Fig. 5. Linear roughness through the interferometric microscope.

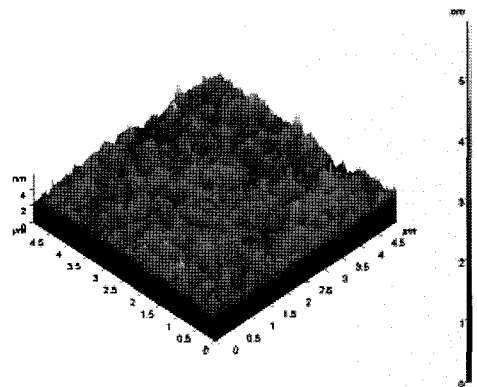


Fig. 6. Analysis of surface roughness of quartz glass substrate using AFM.

LCD wafer의 제품 사양인 AFM 5 um×5 um 영역에서 1 nm 이하를 만족하는 값이다.

3.4. 석영유리 내 OH 특성 평가

OH 제거를 위한 건조가스열처리는 건조가스 trap을 설치하여 샘플 내의 높은 OH 농도와 건조가스 분위기의 낮은 OH 농도와의 차이에 의한 확산 거동을 이용하였다. 이슬점온도, 사용가스, 열처리온도, 열처리시간 등을 변화시켜 가면서 농도의 변화를 관찰하였다.

이슬점온도를 변화시켰을 때 OH 농도를 Fig. 7에 나타내었다. 액체질소 trap을 사용하여 이슬점온도를 -196°C로 유지하였고, 드라이아이스/에탄올을 사용하여 이슬점온도를 -78.5°C로 만들었다. 이슬점온도와 수분함량과의 관계는 이슬점온도가 낮아질수록 수분함량이 지수적으로 감소하게 된다. 이슬점온도가 낮으면 수분함량이 적게 되고, 석영유리 내의 OH를 제거하는데 더 효과적인 것으로 생각된다.

건조분위기 열처리시의 사용가스를 변화시켰을 때

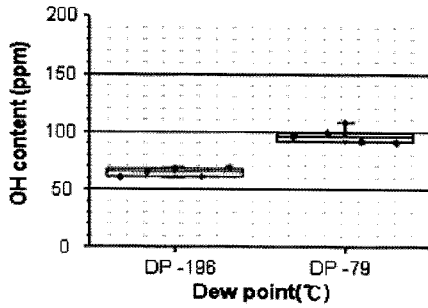


Fig. 7. OH content with the dew points (Gas: He, Heat treatment temp.: 1200°C, Heat treatment time: 20hr).

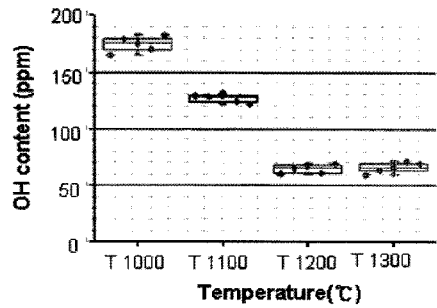


Fig. 9. OH content with the heat treatment temperatures (Gas: He, Dew point: -196°C, Heat treatment time: 20hr).

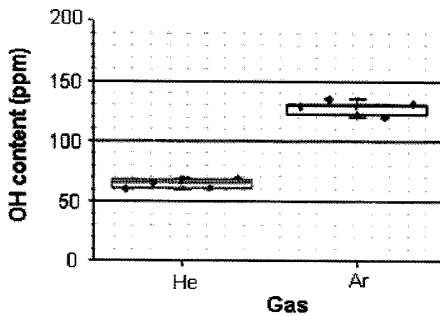


Fig. 8. OH content with different gases (Dew point: -196°C, Heat treatment temp.: 1200°C, Heat treatment time: 20hr).

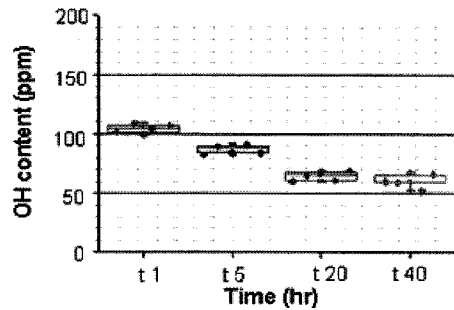


Fig. 10. OH content with the heat treatment time (Gas: He, Dew point: -196°C, heat treatment temp.: 1200°C).

OH 농도를 Fig. 8에 나타내었다. 사용가스로는 불활성 가스 중 He gas와 Ar gas를 사용하였다. He gas가 Ar gas보다 OH를 제거하는데 더 효과적인 것으로 나타났다. He의 molar mass는 4.003 g/mol인 반면, Ar의 molar mass는 39.948 g/mol이므로 He이 샘플 내부 깊숙이 침투를 잘 하여 OH 제거 반응이 활발히 일어나는 것으로 판단된다.

건조가스 열처리온도를 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 열처리온도를 각각, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C로 하였다. 열처리온도가 높아질수록 OH 함량이 줄어들다가 1200°C 이상에서는 거의 변화가 없는 것을 알 수 있었다. 열처리온도가 높아질수록 에너지가 더 많이 필요하고 생산비용이 상승하게 되므로, 최적 열처리온도는 1200°C라고 할 수 있다.

건조가스 열처리시간을 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 열처리시간을 각각 1hr, 5hr, 20hr, 40hr으로 하였다. 열처리시간이 길어질수록 OH 함량이 줄어들다가 20hr이상에서는 거의 변화가 없는 것으로 알 수 있다. 그러므로 최적 열처리시간은 20hr

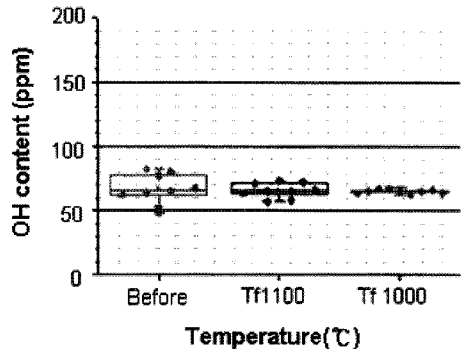


Fig. 11. A distribution of OH concentration before and after annealing.

이라고 할 수 있다.

건조가스분위기 열처리에 의한 OH 제거 후 발생한 OH 농도분포의 편차를 줄여주기 위해서는 annealing (서냉) 열처리가 필요하다. 서냉 열처리에 의해 가상온도(fictive temperature)[17]의 제어가 가능하고, 이에 따라 OH 농도분포를 제어할 수 있다. 석영유리의 가상온도의 측정방법은 IR spectroscopic method를 이용하였

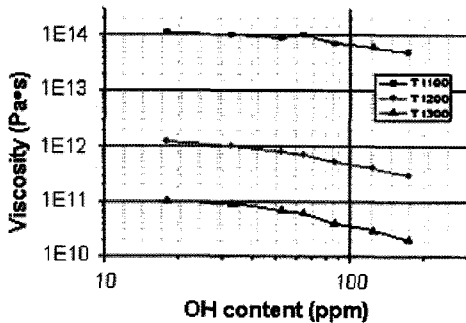


Fig. 12. Viscosity variation with the various OH contents.

다[16].

건조가스분위기 열처리 테스트를 수행한 샘플, 즉 서냉 열처리 전의 샘플의 가상온도는 1230°C였다. 이 샘플을 가상온도가 각각 1100°C, 1000°C가 되도록 서냉 열처리한 후의 OH 농도 분포를 Fig. 11에 나타내었다. 이슬점온도 -196°C, 사용가스 He, 열처리온도 1200°C, 열처리 시간 20hr의 조건으로 건조가스분위기 열처리하여 OH를 제거한 후, 가상온도가 1000°C가 되도록 서냉 열처리한 경우, 석영유리 wafer의 OH농도 분포는 65±3ppm으로 매우 균일한 값을 나타내었다.

점도 측정온도가 각각 1100, 1200, 1300°C인 경우에 대하여 OH 함량에 따른 점도 변화를 Fig. 12에 나타내었다. 석영유리의 점도는 OH 함량이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. OH 농도가 높을 때 점도가 낮은 것은, 유리의 망목구조가 OH기에 의해 여러 곳에서 절단되어 있기 때문이라고 생각된다. OH함량이 각각 18, 87, 174ppm인 샘플의 열팽창계수 측정 결과, OH 함량이 증가할수록 열팽창계수가 증가하는 경향을 보였다.

4. 결 론

상용 콜로이드 실리카의 안정성을 유지하기 위해 첨가되는 알칼리금속을 염산과의 충분한 반응시간을 거쳐 이의 함량을 1 ppm 이하로 낮출 수 있었고 이로 인해 자외선 투과도 85% 이상, 일차원 표면 거칠기 0.77 nm, 2차원 평면 거칠기 0.3 nm의 결과를 얻었다. 또한

제조된 고순도 석영유리기판의 OH 특성 평가를 실시하였는데, 건조가스 분위기 열처리에 의한 OH 제거 최적 조건은 이슬점온도는 -196°C, 사용가스는 He, 열처리온도는 1200°C, 열처리시간은 20hr, 서냉 열처리시의 가상온도는 1000°C이었고, 이 때 OH 함량은 65±3ppm이었다. UV 투과율은 사용 파장대 영역에서 90% 이상의 결과를 나타내었고, 석영유리 내의 OH 함량이 증가함에 따라 점도는 감소하고, 열팽창계수는 증가하는 경향을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지역혁신인력양성사업의 2007년도 연구비 지원으로 수행되었음을 알립니다

참고문헌

1. 加賀見敏郎, 林 瑛, “高純度シリカの製造と應用”, シーエムシー, 1999.
2. 김병호, “유리공학”, 청문각, 1991.
3. 葛生 伸, “石英ガラスの世界”, 工業調査會, 1996.
4. Shoup, K. D., *Ceram. Bull.*, 70(9), 1015, 1991.
5. 일본특허 特開昭60-215532, 1985.
6. C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer, “SOL-GEL SCIENCE”, *Academic Press*, 99, 1990.
7. 미국특허 제2002-0157419, 2002.
8. Larry L. Hench, “SOL-GEL SILICA”, *Noye publications*, 1998.
9. 일본특허 特開平2-141432, 1998.
10. 일본특허 特開平2-141433, 1998.
11. M. A. Fanovich, S. A. Pellice, P. C. Galliano, and R. J. Williams, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 23, 45, 2002.
12. D. Vangeneugden, S. Paulussen, O. Goossens, R. Rege, and K. Rose, *Chem Vap. Deposition*, 11, 491, 2005.
13. 박원규, “졸겔법의 응용과 제품”, 다성출판사, 2, 1999.
14. 한국출원특허 2007-0013002, 2007.
15. Beta Factor, GE Quartz, Feb. 2007, <http://gequartz.com/en/chemical.htm>
16. A. Q. Tool, *J. Am. Ceram. Soc.*, 29, 240, 1946.
17. Anand Agrwal, Kenneth M. Davis and Minoru Tomzawa, *J. Non-Crystalline Solids*, 185, 191, 1995.