

Fumed Silica 분말 소결법을 이용한 석영유리 제조에 소결 온도가 미치는 영향

맹지현 · 윤경한 · 최성철 · 김형준^{a,*}

한양대학교, ^a한국세라믹기술원

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

J. H. Maeng, K. H. Yoon, S. C. Choi, 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 March 18, 2013; Accepted April 15, 2013)

Abstract The quartz glasses were prepared by fumed silica powders sintering method at 1210°C, 1230°C, 1250°C in air and the effect of sintering temperature on their properties were investigated. The X-ray diffraction pattern, the OH concentration, the light transmittance, the apparent porosity and the density were analyzed. The transparent quartz glass were obtained above 1230°C. The OH-group and macroscopic pores were removed above 1230°C and highest density and light transmittance were obtained at 1250°C.

Keywords: Quartz glass, Fumed silica, Pressureless sintering

1. 서 론

석영유리는 우수한 광학적, 전기적, 열적 특성으로 인하여 자외선 광학, 광섬유, 반도체 공정의 포토마스크 (photomask) 등의 재료로 사용된다. 그러나 용융법에 의한 제조 시 1800°C 이상의 높은 온도와 진공 공정을 필요로 하며, 천연광물에 함유된 다량의 불순물에 의해 순도가 저하된다는 단점이 있다. 또한 졸겔법(sol-gel processing)을 이용하여 석영유리 제조가 가능하나 습식 공정이므로 내부에 수산기(OH group)가 다량 잔류하게 되고, 겔(gels)에 포함된 미세기공으로 인하여 열처리 과정에서 잔류 수산기가 제거되기 어렵다[1-4].

이러한 석영유리 제조 공정의 문제점들을 극복하고 잔류 수산기의 양을 감소시키기 위하여 실리카(SiO₂) 분말 소결법을 이용한 석영유리 제조 연구가 진행되었다. Uchino는 fumed silica 분말을 530 MPa의 등방압으로 성형한 후 상압에서 980°C에서 24~192 시간 열처리하여 소

결 시간의 증가에 따른 수산기 함량 및 기공율의 감소가 결과에 미치는 영향을 관찰하였고 거시적 관점의 소결 메커니즘을 제안하였다[1].

한편, Morinaga는 비정질 실리카 파우더를 1400°C에서 소결하였고, 소결 분위기를 상압, water vapor Ar, dried Ar, dried & deoxidized Ar, 저진공, 고진공 별로 조절하였다[5]. 그 결과로 상압에서는 결정화가 일어났고, 진공 분위기에서 비정질의 소결체를 제조할 수 있었다. 또한, 고진공(10⁻⁴ Pa) 및 저진공(10⁻² Pa) 분위기에서, 수산기 제거를 위하여 1250°C에서 열처리한 후 1400°C~1600°C에서 소결하여 기공이 모두 제거되었고, 수산기 함량 1 ppm 미만의 투명한 석영유리를 제조할 수 있다고 보고하였다.

본 연구진은 이전 연구에서 fumed silica를 소성하여 투명한 석영유리를 얻기 위해서는 1000°C에서의 하소가 반드시 요구됨을 보고한 바 있다[6]. 이번 연구에서는 이전 연구에 이어 fumed silica 분말 소결법에 의한 석영유리 제조에 있어서 소결 온도가 미치는 영향을 관찰하였으며, 특

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

히 에너지 및 공정상의 이점을 얻기 위하여 진공 공정이 아닌 상압 소결을 시도하였다. 또한, 이전 연구 결과에 근거하여 결정화가 급격하게 진행되는 1300°C 미만의 온도에서 소결 온도를 변화하여 그 영향을 관찰하였다.

2. 실험방법

원료로 사용된 fumed silica 분말은 Degussa 제품으로 입자의 모양은 구형이고, 크기는 10~50 nm 이다. 이전 연구에서 확립된 조건에 따라 1000°C에서 하소하여 1차적으로 수산기를 제거한 fumed silica 분말을 성형몰드를 이용하여 직경 13 mm × 두께 3 mm의 디스크 형태로 성형한 후, 200 MPa의 압력으로 CIP(cold isostatic press)하여 시료를 제작하였다. 이렇게 제작된 시료를 수직형 전기로에서 상압 소결하였고, 열처리의 모든 단계에서 2°C/min의 속도로 승온하였다. 전처리 과정에서 Fumed silica 분말에 재흡착되는 수분(H₂O)을 제거하기 위하여 300°C에서 2시간 유지하였고, 앞의 과정에서 제거되지 못한 잔여수산기를 제거하기 위하여 900°C에서 12시간 유지하였으며, 1210°C, 1230°C, 1250°C에서 각각 한 시간씩 유지하여 소결하였다.

소결 온도별로 제조된 각 소결체의 결정화 여부를 판단하기 위하여 X-선 회절 분석(D/max-2500, Rigaku, Japan)을 하였고, 적외선 스펙트럼(NicoLet 6700, Thermo Scientific, USA) 분석을 통해 수산기 함량을 조사하였으며, UV-Visible(V-570, JASCO, USA)을 이용하여 광투과율을 측정하였다. 그리고, 수은기공률측정기(Autopore IV 9500, micrometrics, USA)를 이용해 겉보기 밀도와 기공률을 측정하였다.

3. 실험결과

그림 1(a)는 1210°C, 1230°C, 1250°C에서 각각 상압 소결된 시편들의 모습이다. 1210°C에서 소결하여 백색의 불투명한 소결체를 얻었고, 1230°C와 1250°C에서는 투명한 소결체를 얻었다. 그림 1(b)에 각각의 소결체의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었고, 백색의 1210°C 소결체 포함하여 모두 비정질인 것으로 나타났다.

적외선 분광분석(FT-IR)을 통해 각 소결체의 잔류 수산기를 확인하였다. 그림 2(a)는 1210°C, 1230°C, 1250°C에서 각각 소결된 실리카를 4000~2100 cm⁻¹의 파장 영역에서 분석한 결과이다. 각 온도에서 소결된 소결체는 모두 3672 cm⁻¹에서 수산기 피크가 발견되었다. 또한 1210°C 소결체에서는 3741 cm⁻¹에서도 다른 종류의 수산기 피크가 발견되었고, 3425 cm⁻¹~3225 cm⁻¹의 구간에서 H₂O-

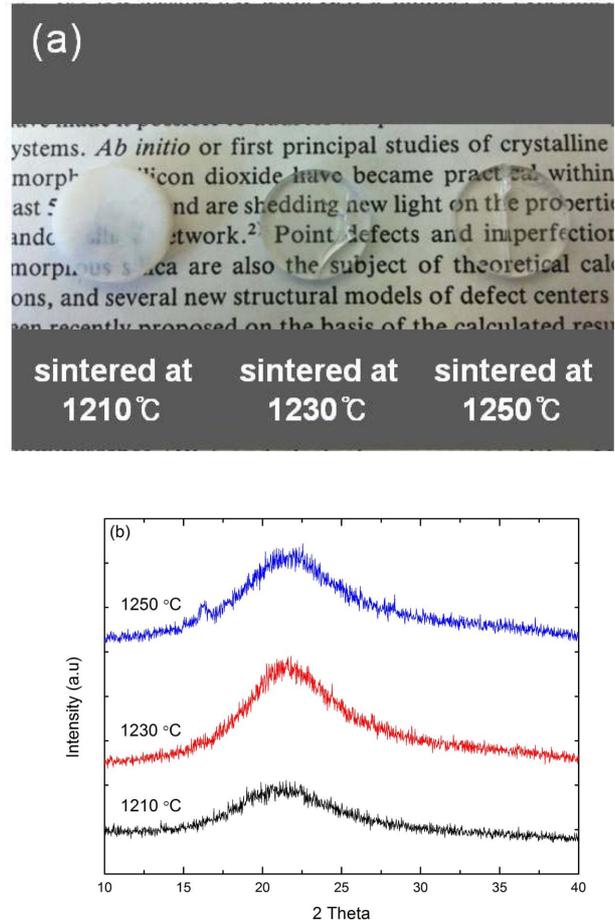


Fig. 1. (a) Optical images of the fumed silica specimens sintered at 1210°C, 1230°C and 1250°C and (b) X-ray diffraction pattern of fumed silica according to sintering temperature.

band가 형성되었으며, 2927 cm⁻¹에서 CH-band가 발견되었다. 아래의 Lambert-Beer식을 적용하여 각 시료의 수산기 함량을 계산하여 그림 2(b)에 나타내었다.

$$C = A \frac{100}{l} (\text{ppm}) \tag{1}$$

여기서, C는 OH group의 농도(ppm), A는 3672 cm⁻¹의 흡수 band의 최고점의 높이 또는 면적, l은 적외선 조사 거리이다.

계산 결과 3672 cm⁻¹의 파장에 대해서는 1210°C 소결체의 수산기 농도가 가장 낮은 값을 보였으나, 3741 cm⁻¹의 다른 종류의 수산기와 3425 cm⁻¹~3225 cm⁻¹의 H₂O 분자가 함유되어있기 때문에 전체 수산기 농도는 1230°C 및 1250°C 소결체들에 비해 높은 것으로 판단된다. 1230°C 소결체와 1250°C 소결체의 수산기 함량은 각각 1630 ppm, 1500 ppm 이었다. 이것은 수산기 함량이 1700 ppm 미만일 때 투명한 석영유리를 제조할 수 있다고 보고한 지난 연구 결과와 잘 일치하는 결과이다[6].

그림 3에 200~600 nm 파장 영역에서의 소결 온도에 따

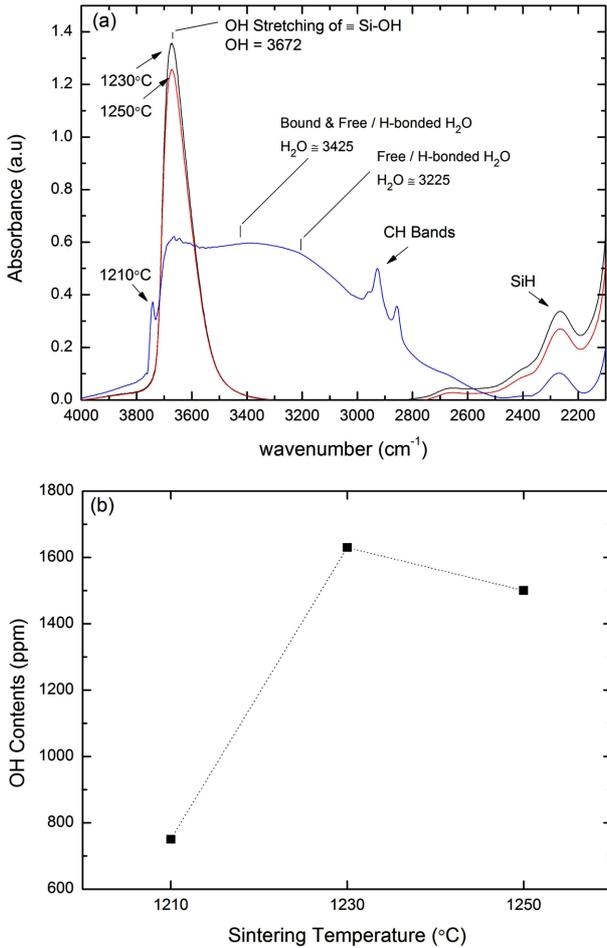


Fig. 2. (a) The FT-IR spectra of fumed silica specimens sintered at 1210°C, 1230°C and 1250°C and (b) The variation of OH concentration (3672 cm⁻¹) depending on sintering temperature.

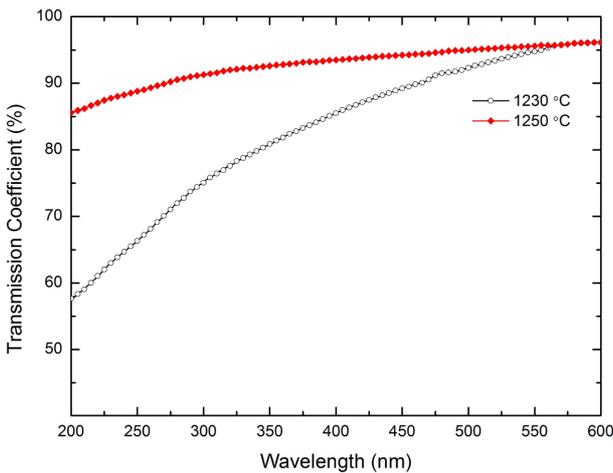


Fig. 3. Spectral transmittance of fumed silica specimens sintered at 1230°C and 1250°C.

른 광투과계수 변화를 나타내었다. 1230°C와 1250°C에서 소결한 소결체는 자외선 영역 및 가시광 영역의 조사광을

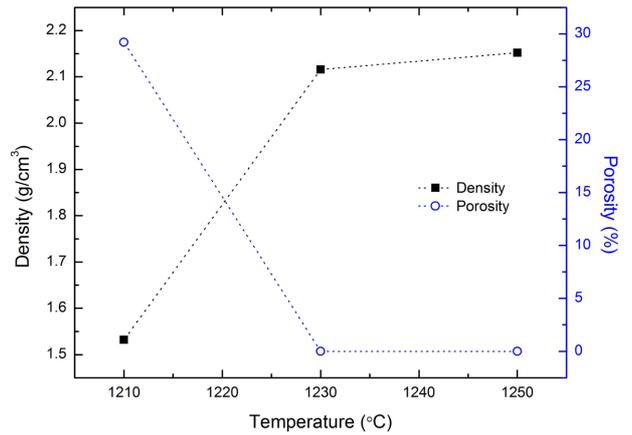


Fig. 4. The resultant of the mercury porosimetry of the fumed silica by sintering temperature, ■ Density, ○ porosity.

모두 투과 시키는 것으로 나타났다. 1230°C 소결체의 투과율은 200 nm 파장에 대해 57%였고, 장파장으로 갈수록 투과율이 계속 증가하여 380 nm 파장에 대해 83%, 600 nm 파장에 대해 96%의 투과율을 나타내었다. 반면, 1250°C 소결체의 투과율은 200 nm 파장에 대해 85%, 380 nm 파장에 대해 93%, 600 nm 파장에 대해 96%의 투과율을 나타내어 1230°C 소결체에 비해 전반적으로 균질하고 높은 광투과 특성을 보였다.

그림 4에 소결 온도에 따른 기공률 및 겉보기 밀도 변화를 나타내었다. 소결 온도가 증가함에 따라 밀도는 증가하고, 기공률은 감소하는 경향을 보였다. 특히 1250°C 소결체의 경우 측정 밀도가 2.152 g/m²로 용융실리카(fused silica)의 밀도인 2.206 g/m²에 가까운 밀도 값을 나타내었다.

4. 고 찰

그림 1(a), (b)와 같이 1210°C 소결체는 비정질이지만 불투명하다. 적외선 분광분석 및 수산기 함량 계산 결과 1210°C 소결체에서는 수산기 이외에도 H₂O 및 유기물이 검출되었고, 1230°C와 1250°C 소결체에서는 1700 ppm 미만의 수산기만 검출되었다. 광투과율 분석 결과 1250°C 소결체의 경우 자외선 및 가시광 영역 모두 균질하고 높은 투과율을 보였다. 또한, 소결 온도가 1210°C에서 1250°C로 증가할수록 밀도가 증가하고 기공률이 감소하는 경향성을 보였다. 이와 같은 결과들을 종합적으로 고찰하여 fumed Silica 분말 소결법을 이용한 석영유리 제조에 있어서 소결 온도가 미치는 영향에 대해 해석하였다.

소결 온도가 1210°C인 경우 소결체의 기공률이 높고, 적외선 분광분석 결과 H₂O 및 CH-band가 검출된 것으로 미루어 거시적 관점의 소결 이론에서 실리카 입자 사이의 수산기 제거 및 그에 따른 폐기공의 제거를 위한 열에너지

지가 부족하여 치밀화가 진행되지 않았고, 그 결과로 냉각되는 동안 물분자 및 유기물이 흡착된 것으로 해석할 수 있다[1, 7-8]. 또한 제거되지 못한 수산기와 폐기공, 흡착된 물분자, 유기물로 인하여 소결체가 불투명한 것으로 판단된다[1, 9-10].

한편, 1230°C 소결체와 1250°C 소결체의 겉보기 기공률이 모두 영이고, 이전 연구 결과[6]와 같이 수산기 농도가 1700 ppm 미만으로 나타난 것은 수산기 제거에 따른 폐기공 제거에 필요한 열에너지가 충분히 공급된 것이며, Uchino가 주장한 거시적 소결 거동에 따라 치밀화가 진행된 것으로 판단된다[1].

1230°C 소결체의 자외선 영역의 투과율이 1250°C 소결체의 투과율보다 낮게 나타난 것은 석영 유리의 자외선 투과율에 가장 큰 영향을 미치는 수산기 농도차 때문인 것으로 해석된다[9-10]. 수산기의 함량이 더 적은 1250°C 소결체가 1230°C 소결체에 비해 Si-O 결합의 파괴에 의한 구조적 결합이 적어 자외선 투과율이 더 높은 것으로 보여진다.

1230°C와 1250°C 소결체들의 기공률은 모두 영인 반면, 1230°C 소결체의 밀도가 1250°C 소결체보다 근소하게 낮고, 자외선 영역뿐만 아니라 가시광 영역의 투과율도 낮은 값을 보인 결과는 소결체 내부의 미세기공의 함량 차이 때문인 것으로 판단된다. 이번 연구에서 미세기공 함량의 변화에 대해 증명되지는 않았으나, 1250°C 소결체가 1230°C 소결체보다 미세기공이 더 많이 제거되어 밀도값이 더 높고, 가시광 영역의 산란이 감소하고 투과율이 증가한 것으로 해석할 수 있다.

Morinaga의 소결 조건은 1400°C~1600°C의 고온과 진공 공정을 필요로 하고, Uchino의 소결 조건은 저온 소결인 대신 160 시간 이상의 긴 시간을 필요로 한다[1, 5]. 본 연구에서는 이러한 연구 결과들과 비교하여 진공 공정 대신 상압 소결하였고, 적정 소결온도를 찾기 위하여 소결 온도에 따른 영향을 관찰하였다. 그 결과 1250°C에서 1시간 소결하여 수산기의 함량이 1500 ppm 이하이고 자외선 투과율이 85% 이상, 가시광선 투과율이 93% 이상이며 600 nm 파장에 대한 투과율이 96%인 우수한 특성을 갖는 석영유리를 제조할 수 있었다.

5. 결 론

Fumed silica 분말 소결법을 이용하여 상압에서 석영유

리를 제조하기 위하여 1210°C, 1230°C, 1250°C에서 상압 소결하였고, 온도 변화에 따른 영향을 관찰하였다. 특히 본 연구에서는 석영유리 소결 제조에 있어서 상업적인 측면을 고려하여 상압소결 시 최적의 소결온도 조건을 제안하고자 하였다. 그 결과 1210°C에서는 기공과 수산기의 제거가 어려웠고, 물분자 및 유기물이 흡착되어 소결체가 불투명하였다. 반면 1230°C와 1250°C에서는 거시적 관점의 소결 메커니즘에 따라 기공 및 수산기가 제거되면서 치밀화가 진행되었다. 특히 1250°C에서 소결 시 수산기 함량은 1500 ppm, 기공률은 0, 밀도가 2.152 g/m³였으며, 자외선 투과율이 85~93%, 가시광 투과율이 93~96%로 우수한 특성을 갖는 석영유리를 제조할 수 있었다.

Fumed silica 분말 소결 시 진공소결이 아닌 상압소결로도 석영유리의 제조가 가능하며, 적절한 온도의 열에너지 공급으로 결정화를 억제하고 소결 시간을 단축할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 산업통산자원부의 “전략적 핵심소재 기술개발사업(과제번호:10043783)”의 연구비 지원으로 수행된 결과이며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] T. Yamada, M. Nakajima and T. Uchino: J. Phys. Chem. C., **111** (2007) 12973.
- [2] C. J. Brinker and G. W. Scherer: Sol-Gel Science, Academic Press, San Diego (1990).
- [3] T. Woignier, J. Phaloppou and M. Prassas: J. Mater. Sci., **25** (1990) 3118.
- [4] M. Tock, T. Takeuchi, S. Miyashita and S. J. Kanbe: J. Mater. Sci., **27** (1992) 2857.
- [5] O. Yong-Taeg, Shigeru Fujino and Kenji Morinaga: Sci. Technol. Adv. Mat., **3** (2002) 297.
- [6] J. H. Maeng, K. H. Yoon, D. W. Shin, S. C. Choi, T. Y. Lim and H. J. Kim: J. Kor. Powd. Met. Inst., **19** (2012) 412.
- [7] B. A. Morrow and I. A. Cody: J. Phys. Chem., **79** (1975) 761.
- [8] B. A. Morrow and I. A. Cody: J. Phys. Chem., **80** (1976) 1995.
- [9] G. H. Sigel: J. Non-cryst. Solids, **13** (1974) 372.
- [10] M. Tomozawa and R. H. Doremus: Treatise on material science and technology. Optical absorption of glasses, Academic Press, New York 12 (1977).