

고품질 α -SiO₂ 분말 제조를 위한 수열합성 조건에 관한 연구

이기정, 서경원, 목영일, 유효신*

아주대학교 화학공학과

*한국자원연구소, 자원활용·소재연구부

Studies on Hydrothermal Synthetic Conditions for Preparation of High Quality Crystalline α -SiO₂ Powder

Kee Jeung Lee, Kyung Won Seo, Young Il Mok, Hyo Shin Yu*

Dept. of Chem. Eng., Ajou Univ.

*Resources Utilization & Materials Div., KIGAM

서론

산화물계 세라믹스 중에서도 α -SiO₂는 전기·전자·통신 및 반도체 산업 분야에 우수한 압전성, 복굴절성, 선광성, 균질성을 갖는 기능성 소자로서 널리 이용되고 있는 대표적인 단결정 압전재료이다[1-4]. α -SiO₂의 단결정인 수정은 잘 알려진 압전세라믹으로서 현재 전기·전자 부문에 사용되고 있는 수정은 천연의 수정이 아니고 고순도 인조수정이다. 고순도 α -SiO₂ 단결정 분말을 용해시켜 만든 석영 글라스(quartz glass)는 광파 혹은 근적외 영역에서 현재까지 가장 저 손실 파장 특성을 갖는 재료로 알려져 있으며, 광디스크와 광화이버와 같은 광통신의 주요 소자로 이용되고 있다[2-4]. 향후 실리콘 세라믹스가 갖고 있는 우수한 압전성과 광학적 기능을 고려해 볼 때, 전자 산업용 발진자 등에 사용되는 α -SiO₂ 단결정과 광학 및 반도체 산업에 쓰이는 석영 글라스의 수요가 날로 증가할 추세에 있음은 당연하다고 볼 수 있다. 한편 이같은 고품질의 α -SiO₂는 선진 세라믹스 제조국에서 수열합성법을 통해 상업적 규모의 생산이 많이 이루어지고 있다[5,6].

일반적으로 고온·고압의 수증기압 하에서 용해도가 낮은 물질을 수용액 내에서 성장시키는 일련의 제조 방법을 수열합성법이라고 말한다[7-10]. 수열합성법은 다른 결정성장법에 비해서 많은 잇점을 갖고 있다. 대개 산화된 상태로 성분들을 함유하고 있는 혼합물은 수열합성법을 이용해서 폐쇄계에서 얻을 수가 있으며, 생성물을 1단계 공정으로 생산할 수 있고, 비교적 순수하고 균일한 입도분포를 갖는 미세 분말을 얻을 수 있다[7,9].

대부분의 금속 산화물과 수화물 또는 금속염들은 실제로 그 물질의 끓는점 아래의 온도에서는 물에 잘 녹지 않는다. 이와 같은 물질들은 대략 온도와 압력이 100°C, 1기압 이상의 수용액 상태에서 용해도가 증가한다[9]. 그러나 순수한 물에서 수정의 용해도는 수열성장을 일으키기에는 너무나도 작은 값(0.1~0.3 wt%)을 갖는다는 사실이 밝혀졌으며[10], 수열합성되는 거의 모든 화합물의 물에 대한 용해도가 고온에서도 0.1~0.2 wt%를 넘지 못하기 때문에 순수한 물을 수열합성에 사용하지는 않는다. 따라서 혼합물이 고온의 용융점을 갖는 경우라면 부분적으로 용해가 일어날 때에 광화제(mineralizer)로서 OH⁻ 이온을 갖는 화합물을 첨가해주면 용해도가 현저히 증가된다는 사실

이 알려져 있다[10]. α -SiO₂ 단결정 분말을 수열합성법으로 제조하기 위해서는 무정형 실리카(amorphous silica)를 영양제(nutrients)로 사용하는데, 과인산 석회 비료공장에서 부산물(폐기물)로 나오는 SiF₄ 가스를 수증에서 수화시켜 H₂SiF₄를 얻은 후, NH₄OH 처리하여 무정형 실리카를 얻거나, 전자부품 공장에서 폐수로 나오는 TEOS(tetraethyl orthosilicate)를 수화시킨 다음 알코올을 분해 시켜서 무정형 실리카를 얻을 수도 있다[11-13]. 이와 같이 얻어진 무정형 실리카에 종자결정(seed crystal)과 광화제(mineralizer)를 첨가한 후 고압반응기를 사용해서 수열 반응시키면 고순도 α -SiO₂ 단결정 분말을 얻을 수 있다[5,6]. 따라서 본 연구에서는 고품질 석영 글라스 제조에 이용되는 양질의 α -SiO₂ 단결정 분말의 수열 합성조건을 조사하였다.

실 험

수열합성법에 의한 α -SiO₂ 단결정 분말의 제조조건을 조사하기 위해 특급 시약용 무정형 실리카(amorphous silica, Sigma社)와 폐처리된 TEOS로부터 얻은 무정형 실리카를 영양제(nutrient)로 사용했으며[5,6], 입도가 0.3~3 μ m인 고순도(99.9%)의 α -SiO₂ 단결정 분말을 종자결정(seed crystal)으로 사용했다. 수열용액의 용해도를 증가시키기 위한 최적 광화제(mineralizer) 선정과 광화제 효과를 알아보기 위해 특급 시약용 KF, KBr, KOH, KCl, NaF, NaOH, Na₂CO₃, LiF, LiOH 와 같은 알카리와 할로젠 화합물을 사용했다. 수열반응을 위해 사용한 반응기(autoclave)는 용적이 1000 ml이고, 부식에 잘 견딜 수 있는 Hastelloy 재질의 고압반응기를 이용했다.

α -SiO₂ 단결정 분말 제조시 요구되는 수열반응 온도와 압력을 알아내기 위해 각각 250~450°C와 100~300 atm 정도의 범위 내에서 온도와 압력 변화에 따른 영향을 조사하였고, 요구되는 수열반응 시간을 알아내기 위해서 1~10 시간 범위 내에서 각각의 시간 변화에 따른 영향을 비교하면서 수열합성 조건을 조사하였다. 수열합성을 위한 시약 조제는 먼저 10g의 무정형 실리카에 0.1~0.5 wt%의 종자결정을 첨가하고, 100~250 ml 정도의 증류수를 고압 반응기에 충전시킨 다음, 0.005~5 wt%의 광화제(mineralizer)를 첨가한 후 일정 시간 수열반응 시켰다. 고압반응기가 충분히 냉각됐을 때 반응기를 해체하고, 수열합성물을 초음파 세척했다. 중성 상태(pH=7)가 됐을 때까지 충분히 반복 세척해서 여과(filtration)시킨 후 완전히 건조시켰다. 건조된 분말을 XRD, SEM, PSA, FTIR, Raman Spectrometer 등의 분석을 통해 물성 특성을 비교·조사하였다.

결과 및 고찰

단결정 분말 제조에 요구되는 반응온도와 반응시간을 알아보기 위한 실험 결과로부터 사용한 광화제의 종류와 첨가량에 따라 300~450°C 범위에서 2시간 이상의 수열반응 시간이 요구됐다. 수열합성에 요구되는 효과적인 광화제를 조사하고 선정하기 위한 실험결과로부터 KOH, NaOH, Na₂CO₃, KF, NaF 와 같은 알카리와 할로젠 화합물을 광화제로 첨가했을 경우에 비교적 미량의 첨가에도 불구하고 우수한 효과를 나타냈다. Fig. 1로 부터 0.5 wt%의 종자결정을 첨가하고 3시간 동안 수열반응시킨 결과를 살펴보면 광화제를 첨가하지 않은 경우 전혀 결정성장이 일어나지 않았고, 0.05 wt%의 KOH를 사용한 경우 어느 정도의 결정성장이 유도됐으며, α -SiO₂ 단결정 분말을 합성하기 위해서는 0.1 wt% 이상의 KOH가 광화제로서 요구됨을 알 수 있었다. 결정성장을 유도하기 위한 이같은 첨가량의 차이는 광화제의 종류에 따른 특성으로서 KOH의 경우 상당히 미량의 첨가로 우수한 광화제 효과를 기대할

대할 수 있다. Fig. 2는 0.5 wt% KOH를 광화제로 사용한 경우 400°C의 온도에서 3시간 동안 수열 합성한 α -SiO₂ 단결정 분말의 SEM 사진으로서 입자의 크기가 0.5~2 μ m 정도의 입자 크기를 나타내고 있다. Fig. 3는 0.5wt% NaOH를 광화제로 사용한 경우 400°C의 온도에서 3시간 동안 수열 합성한 α -SiO₂ 단결정 분말의 SEM 사진으로서 입자의 크기가 2~3 μ m 정도의 입자 크기를 나타내고 있다. Fig. 4는 450°C의 수열 반응온도에서 1.5wt% NaF를 광화제로 첨가하고 6시간 동안 수열 합성한 α -SiO₂ 단결정 분말의 입도분포를 나타낸 적산곡선이다. 분석결과로부터 중량평균입경이 1.68 μ m를 중심으로 분포한 미립자와 중량평균입경이 10.45 μ m를 중심으로 분포한 이중형(bimodal)의 입도분포를 나타냈다.

결론

수열합성 공정을 통해 입도가 1~10 μ m 정도의 범위내에 존재하는 미세하고 균일한 입도분포를 갖는 고품질 α -SiO₂ 단결정 분말을 제조할 수 있었고, 제조조건은 수열 반응온도, 반응시간, 광화제의 종류와 농도, 종자결정의 첨가량에 크게 영향을 받았다. 입자의 크기가 균일하고 양질의 결정성을 갖는 고품질 α -SiO₂ 단결정 분말을 수열조건에서 제조하였다. α -SiO₂ 단결정 분말은 300~450°C의 온도범위와 100~300atm의 압력범위 내에서 3시간 동안의 수열 반응을 통해 제조할 수 있었다. 수열합성 반응은 무정형 실리카를 영양제로 사용한 성장용액의 용해도를 증가시키기 위해 광화제를 첨가해서 수행했다. 광화제로는 KOH, NaOH, Na₂CO₃, KF, NaF와 같은 알카리와 할로젠 화합물이 비교적 소량의 첨가에도 상기 온도와 압력범위 내에서 우수한 광화제로 효과를 나타냈다.

참고문헌

1. Noboru Ichinose : "Introduction to Fine Ceramics", Ohmsha, (1983).
2. 鹽寄忠 : "新·壓電材料の製造と應用", シーエムシー, 東京 (1987).
3. 堂山 昌男 編 : "單結晶 製造と展望", 内田老鶴園, 東京 (1990).
4. Takuro Ikeda : "Fundamentals of Piezoelectricity", Oxford Univ. Press, New York (1990).
5. K. J. Lee, K. W. Seo, Y. I. Mok, H. S. Yu : *Theories and Applications of Chem. Eng.*, 1(2), 1253 (1995).
6. 이기정, 서경원, 목영일 : 아주대학교 공학연구소 논문집, 제18집 (1995).
7. William J. Dawson : *Ceramic Bulletin*, 67(10), 1673-1678, (1988).
8. 大川章哉 : "應用物理學選書 2 - 結晶成長", 裝華房, 東京 (1977).
9. Aaron Wold and Kirby Dwight : "Solid State Chemistry", Chapman & Hall, New York (1993).
10. K. Byrappa : "Handbook of Crystal Growth Vol. 2 - Hydrothermal Growth of Crystals", North Holland, Amsterdam (1994).
11. Sakka, S. and Keefer, K. D. : "Better Ceramics through Chemistry", eds. Brinker, C. J. Clark, D. E. and Ulrich, D. R. : North-Holland, New York (1984).
12. Burtrand I. Lee and Edward J. A. Pope : "Chemical Processing Of Ceramics", Marcel Dekker, New York (1994).
13. Yoon H. S., Park H. S. and Kim S. H. : *HAWHAK KONGHAK*, 32(4), 557 (1994).

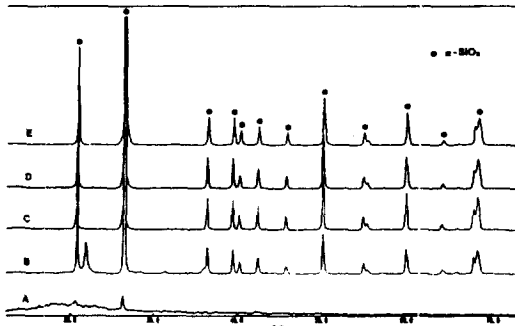


Fig. 1. XRD patterns of various products formed with concentration of mineralizer(A : No used B : 0.05wt% KOH C : 0.1wt% KOH D : 0.25wt% KOH E : 3.0wt% NaF F : α -SiO₂, reaction time : 3 hrs, seed = 0.5wt%, at 400°C).

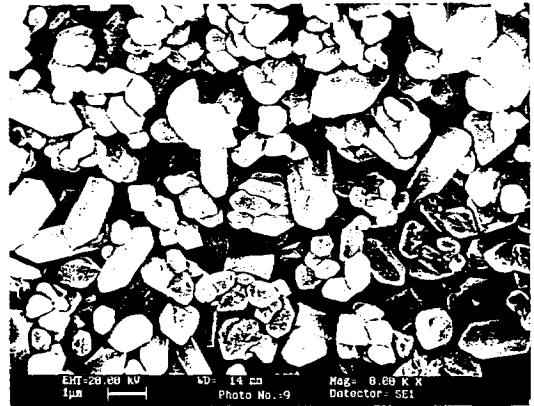


Fig. 2. SEM micrograph of α -SiO₂ powder formed with 0.5 wt% KOH (reaction time : 3 hrs, seed = 0.5wt%, at 400°C).



Fig. 3. SEM micrograph of α -SiO₂ powder formed with 0.5 wt% NaOH (reaction time : 3 hrs, seed = 0.5wt%, at 400°C).

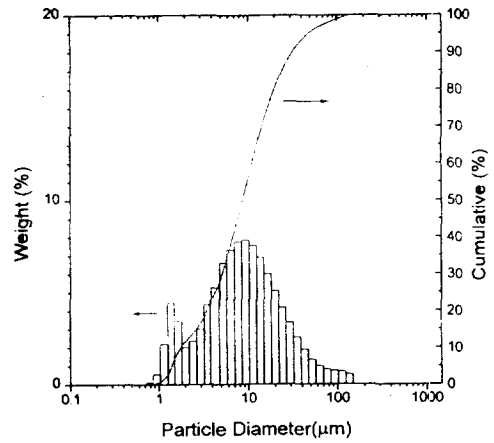


Fig. 4. Particle size distribution of α -SiO₂ powder formed with 0.5wt% KOH(reaction time : 3hrs, seed = 0.5wt%, at 400°C).