



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월18일

(11) 등록번호 10-2123925

(24) 등록일자 2020년06월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C03B 19/10** (2006.01) **C03B 19/06** (2006.01)  
**C03C 3/076** (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
**C03B 19/108** (2013.01)  
**C03B 19/066** (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0064377  
(22) 출원일자 2017년05월24일  
심사청구일자 2019년11월21일  
(65) 공개번호 10-2017-0132696  
(43) 공개일자 2017년12월04일  
(30) 우선권주장  
16 171 047.0 2016년05월24일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
KR1020160037771 A
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2004131378 A  
KR1020160037771 A
- (73) 특허권자  
**헤레우스 크바르츠글라스 게엠베하 & 컴파니 케이지**  
독일, 63450 하나우, 크바르츠슈트라세 8
- (72) 발명자  
**헝크 크리스티안**  
독일 55218 앵겔하임 바케른하이머 슈트라세 24  
**샤의 게릿**  
독일 63500 젤리겐슈타트 샤퍼슈트라세 10  
**출리초 나딘**  
독일 63457 하나우 스피첸베크 43
- (74) 대리인  
**김진희, 김태홍**

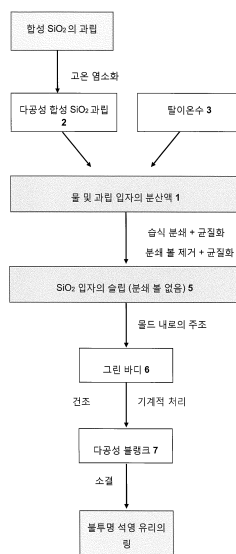
전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 **기공 함유 불투명 석영 유리의 제조 방법****(57) 요약**

기공 함유 불투명 석영 유리를 제조하기 위한 공지된 방법에서는, 다음의 방법 단계들: (a) 합성 생성된 SiO<sub>2</sub>로부터 다공성 SiO<sub>2</sub> 과립 입자를 생성하는 단계, (b) 상기 SiO<sub>2</sub> 과립 입자를 열적 치밀화하여 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자를 형성하는 단계, (c) 상기 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자로부터 분산액을 형성하는 단계, (d) 상기

(뒷면에 계속)

**대표도** - 도1

분산액 내의 부분 치밀화된  $\text{SiO}_2$  과립 입자를 분쇄하여 분쇄된  $\text{SiO}_2$  과립 입자를 함유하는 슬립을 형성하는 단계, (e) 상기 슬립을 성형체로 성형하고 그린 밀도  $\rho_G$ 를 갖는 다공성  $\text{SiO}_2$  그린 바디를 형성하는 단계, 및 (f) 상기  $\text{SiO}_2$  그린 바디를 불투명 석영 유리로 소결하는 단계가 구비되어 있다. 이로부터 출발하여, 분무 과립의 사용에도 적합한 슬립 주조에 의해 불투명 석영 유리를 제조하는 절차를 나타내기 위해서, 본 발명에 따르면, 방법 단계 (b)의 열적 치밀화 동안, 0.025 내지 2.5  $\text{m}^2/\text{g}$  범위의 비표면적 BET-(A)를 갖는 부분 치밀화된  $\text{SiO}_2$  과립 입자가 생성되는 것, 및 방법 단계 (d)의 분쇄 동안, 4 내지 10  $\text{m}^2/\text{g}$  범위의 비표면적 BET-(B)를 갖는 분쇄된  $\text{SiO}_2$  과립 입자가 생성되는 것이 제안된다.

(52) CPC특허분류

*C03B 20/00* (2013.01)

*C03C 3/076* (2013.01)

*Y02P 40/57* (2015.11)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기공 함유 불투명 석영 유리의 제조 방법으로서,

- (a) 비정질의 합성 생성된  $\text{SiO}_2$  입자 입자의 응집에 의해 다공성  $\text{SiO}_2$  과립 입자를 생성하는 단계,
- (b) 상기 다공성  $\text{SiO}_2$  과립 입자를 열적 치밀화하여 부분 치밀화된  $\text{SiO}_2$  과립 입자를 형성하는 단계,
- (c) 분산 액체 및 이 분산 액체에 분산되는 부분 치밀화된  $\text{SiO}_2$  과립 입자를 함유하는 분산액을 형성하는 단계,
- (d) 상기 분산액 내의 부분 치밀화된  $\text{SiO}_2$  과립 입자의 적어도 일부를 분쇄하여 분쇄된  $\text{SiO}_2$  과립 입자를 함유하는 슬립(slip)을 형성하는 단계,
- (e) 상기 슬립을 성형체로 성형하고 분산 액체를 제거하여 그린 밀도(green density)  $\rho_G$ 를 갖는 다공성  $\text{SiO}_2$  그린 바디(green body)를 형성하는 단계, 및
- (f) 상기 다공성  $\text{SiO}_2$  그린 바디를 기공 함유 불투명 석영 유리로 소결하는 단계

를 포함하고, 여기서

- (i) 단계 (b)의 열적 치밀화 동안에는, BET 수착 측정에 의해 측정된  $0.025$  내지  $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$  범위의 비표면적 BET-(A)를 갖는 부분 치밀화된  $\text{SiO}_2$  과립 입자가 생성되고,
- (ii) 단계 (d)의 분쇄 동안에는, BET 수착 측정에 의해 측정된  $4$  내지  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  범위의 비표면적 BET-(B)를 갖는 분쇄된  $\text{SiO}_2$  과립 입자가 생성되는 것인 기공 함유 불투명 석영 유리의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 열적 치밀화 동안에는, BET 수착 측정에 의해 측정된  $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$  미만의 비표면적 BET-(A)를 갖는 부분 치밀화된  $\text{SiO}_2$  과립 입자가 생성되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 단계 (d)에 따른 분쇄 전에 다공성  $\text{SiO}_2$  과립 입자는  $800^\circ\text{C}$  내지  $1300^\circ\text{C}$  범위의 온도에서 부분 치밀화되는데, 상기 부분 치밀화된  $\text{SiO}_2$  과립 입자가 BET 수착 측정에 의해 측정된  $\leq 0.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 미세기공 비표면적을 갖도록 부분 치밀화되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 단계 (d)에 따른 분쇄 전에 다공성  $\text{SiO}_2$  과립 입자는  $800^\circ\text{C}$  내지  $1300^\circ\text{C}$  범위의 온도에서 부분 치밀화되는데, 상기 부분 치밀화된  $\text{SiO}_2$  과립 입자가 BET 수착 측정에 의해 측정된  $\leq 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 미세기공 비표면적을 갖도록 부분 치밀화되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 분쇄된  $\text{SiO}_2$  과립 입자는  $D_{10}$  값  $D_{10}(B) < 5 \text{ }\mu\text{m}$  및  $D_{90}$  값  $D_{90}(B) < 50 \text{ }\mu\text{m}$ 에 의해 정의된 최종 입자 크기 분포를 갖는 것인 제조 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 분쇄된  $\text{SiO}_2$  과립 입자는  $D_{10}$  값  $D_{10}(A) > 15 \mu\text{m}$  및  $D_{90}$  값  $D_{90}(A) > 105 \mu\text{m}$ 에 의해 정의된 초기 입자 크기 분포로 분산액에 분산되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,  $5 \mu\text{m}$  초과와 입자 크기를 갖는 분쇄된  $\text{SiO}_2$  입자 중 80% 이상이 파편(splintery) 형태를 갖는 것인 제조 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,  $5 \mu\text{m}$  초과와 입자 크기를 갖는 분쇄된  $\text{SiO}_2$  입자 중 90% 이상이 파편 형태를 갖는 것인 제조 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 성형체로 성형되는 동안 슬립은 70% 이상의 중량 백분율로  $\text{SiO}_2$  입자를 함유하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 성형체로 성형되는 동안 슬립은 75% 이상의 중량 백분율로  $\text{SiO}_2$  입자를 함유하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 성형체로 성형되는 동안 슬립은  $5 \mu\text{m}$  미만의 입자 크기에서 제1 최대값 및  $20 \mu\text{m}$  초과와 입자 크기에서 제2 최대값을 갖는 다중모드(multimodal) 입자 크기 분포를 갖는 것인 제조 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,  $0.7$  내지  $1 \text{ g/cm}^3$  범위의 벌크 밀도를 갖는 다공성  $\text{SiO}_2$  과립 입자가 생성되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 부분 치밀화는 염소 함유 분위기에서 수행되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 단계 (e)에 따라 성형체로 성형되기 전에 슬립은 진공에 노출되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 다공성  $\text{SiO}_2$  그린 바디의 그린 밀도가  $1.6 \leq \rho_G \leq 1.9 \text{ g/cm}^3$  범위의 값  $\rho_G$ 로 설정되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 단계 (a)에 따른 다공성  $\text{SiO}_2$  과립 입자의 생성은 분무 과립화에 의해 수행되는 것인 제조 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 기공 함유 불투명 석영 유리의 제조 방법에 관한 것이며, 상기 제조 방법은 하기 단계들:

[0002] (a) 비정질의 합성 생성된  $\text{SiO}_2$  일차 입자의 응집에 의해 다공성  $\text{SiO}_2$  과립 입자를 생성하는 단계,

- [0003] (b) 상기 SiO<sub>2</sub> 과립 입자를 열적 치밀화하여 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자를 형성하는 단계,
- [0004] (c) 분산 액체 및 이 분산 액체에 분산되는 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자를 함유하는 분산액을 형성하는 단계,
- [0005] (d) 상기 분산액 내의 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자의 적어도 일부를 분쇄하여 분쇄된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자를 함유하는 슬립(slip)을 형성하는 단계,
- [0006] (e) 상기 슬립을 성형체로 성형하고 분산 액체를 제거하여 그린 밀도(green density) ρ<sub>G</sub>를 갖는 다공성 SiO<sub>2</sub> 그린 바디(green body)를 형성하는 단계, 및
- [0007] (f) 상기 SiO<sub>2</sub> 그린 바디를 불투명 석영 유리로 소결하는 단계
- [0008] 를 포함한다.

## 배경 기술

- [0009] 불투명 석영 유리는 광 산란을 생성하고 그 유리에 반투명 내지 약간 백색 외관을 부여하는 작은 기포를 함유한다. 불투명과 반투명 사이에는 유연한 전이가 존재한다. 반투명은 광 흡수에 기초하기보다는 광 산란에 기초하는 부분 광 투과를 나타낸다. 불투명은 반투명의 상호적 특성(reciprocal property)이다. 이 점에 있어서, 불투명은 석영 유리의 광 불투과성의 척도이다.
- [0010] 천연 또는 합성 기원의 실리카 원료가 불투명 석영 유리를 제조하는데 사용된다. 합성 기원의 실리카 원료는 중합, 중축합, 침전 또는 CVD 방법에 의해 SiO<sub>2</sub>로 전환되는 유기 실리콘 화합물로부터 전형적으로 제조된다. 여기서, 종종 "SiO<sub>2</sub> 일차 입자"라고 칭하는 합성 SiO<sub>2</sub>의 미세 분진 입자가 중간 생성물, 최종 생성물 또는 부산물로서 수득된다.
- [0011] 졸-겔(sol-gel) 방법에서는, 이러한 SiO<sub>2</sub> 일차 입자의 전형적인 평균 입자 크기가 0.5 μm 내지 5 μm의 범위이며, 화염 가수분해(flame hydrolysis)의 경우 0.2 μm 미만이고; 그것은 또한 기술 문헌에서 "SiO<sub>2</sub> 나노입자" 또는 "SiO<sub>2</sub> 수트(soot)"라고도 칭한다. 그의 작은 입자 크기, 그의 높은 비표면적(specific surface area) 및 그의 낮은 밀도 때문에, 이러한 일차 입자는 자유 유동하지 않으며, 석영 유리 제조에서 직접 사용되는 경우 강한 수축을 나타낸다. 그러므로, 일반적으로, 그것은 사전에 과립화되고 예비-치밀화된다.
- [0012] 적합한 빌드업 또는 프레스 과립화 방법의 예로는 팬 과립화기에서의 롤 과립화, 분무 과립화, 원심 분무화, 유동층 과립화, 동결 과립화, 과립화 밀(granulating mill)을 사용하는 과립화 방법, 압밀(compaction), 롤러 프레스, 단광(briquetting), 플레이크 제조 또는 압출이 있다.
- [0013] 과립화 동안에는, 본원에서 "SiO<sub>2</sub> 과립 입자" 또는 간단히 "과립 입자"로 불리는 불연속의 약간 큰 응집체가 SiO<sub>2</sub> 일차 입자의 응집에 의해 형성된다. 전체적으로, 상기 과립 입자는 다공성 "SiO<sub>2</sub> 과립"을 형성한다. 이 다공성 SiO<sub>2</sub> 과립은 자유 유동하고, 미분된 SiO<sub>2</sub> 분진과 비교하여 증가되고, 열적 또는 기계적 처리에 의해 더 증가될 수 있는 벌크 중량을 갖는다.

## 선행기술

- [0015] 불연속 기공(closed-pore) 불투명 석영 유리를 제조하는 방법이 US 4,042,361 A로부터 공지되어 있다. 이 문헌에는 합성 석영 유리 과립을 사용하는 슬립 주조 방법(slip casting method)에 의해 불투명 석영 유리의 석영 유리 도가니를 제작하는 것이 기술되어 있다. 그 석영 유리 과립은, 먼저 수중 혼합 및 교반에 의해 느슨한(loose) SiO<sub>2</sub> 수트로부터 겔을 제조함으로써, 실리콘 화합물의 화염 가수분해에서 필터 분진으로서 축적됨에 따라, 발열적으로(pyrogenically) 생성된 SiO<sub>2</sub> 수트로부터 제조되며, 여기서 상기 겔은 교반 과정의 유형 및 속도에 따라, 30 중량% 내지 45 중량%로 다양한 고형분 함량을 갖는다. 상기 겔의 건조 후 얻은 단편(fragment)은 1150℃ 내지 1500℃의 온도에서 치밀한 거친 석영 유리 과립으로 소결된다. 이어서, 그것은 분산 액체 중에서 1 μm 내지 10 μm의 입자 크기로 미분된다. 이로써 생성된 슬립이 도가니 몰드 내로 주조되고, 도가니의 가장자리에 부착된 층이 건조되어 다공성 그린 바디(green body)를 형성하게 된다. 이어서, 상기 그린 바디는 1800℃ 내지 1900℃의 온도에서 석영 유리 도가니로 유리화된다.

- [0016] 상기 공지된 방법은, 예를 들어 거친 입상의 겔 단편을 원하는 석영 유리 과립으로 유리화하는 것과 같이, 많은 에너지의 지출을 일부 수반하는 다수의 방법 단계를 필요로 한다. 분쇄(comminuting) 및 미분(milling) 공정에서는, 특히 미분된 물질이 높은 기계적 강도를 가질 때, 미분 도구로부터의 마모에 의해 야기되는 미분된 물질 및 분산액의 오염에 대한 근본적인 위험이 있다.
- [0017] DE 102 43 953 A1에는 상기 언급된 유형에 따른 불투명 석영 유리를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 출발 물질로서, 100 mm 미만의 평균 일차 입자 크기를 갖는 나노규모의 비정질의 합성 생성된 SiO<sub>2</sub> 일차 입자의 응집체로부터 형성되는 다공성 SiO<sub>2</sub> 과립 입자의 SiO<sub>2</sub> 과립이 이용된다.
- [0018] SiO<sub>2</sub> 과립을 제조하기 위해서, 물 과립화 방법이 이용되는데, 이는 100 μm 내지 500 μm 범위의 입자 및 약 45 m<sup>2</sup>/g의 BET 비표면적을 갖는 과립 입자를 결과로 생성하게 된다. 염소 함유 분위기 중에서 1200℃ 온도의 회전로에서 처리함으로써 그 원료 과립으로부터 약 30 m<sup>2</sup>/g의 BET 비표면적 및 약 1.3 g/cm<sup>3</sup>의 다짐(tamped) 밀도를 갖는 열적 고화된(thermally consolidated) 다공성 "미세 과립"이 생성된다. 1450℃의 고온으로 가열함으로써, 상기 원료 과립의 추가 부분이 약 1 m<sup>2</sup>/g의 BET 비표면적을 갖는 합성 석영 유리 과립으로 완전 유리화된다. 미세 과립 및 석영 유리 과립의 입자는 160 μm 미만의 평균 크기(중량 또는 D<sub>50</sub> 값)를 갖는다. D<sub>50</sub> 값은 누적 입자 부피의 50%에 도달하지 않은 입자 크기를 나타낸다.
- [0019] SiO<sub>2</sub> 미세 과립 및 석영 유리 과립의 50:50 혼합물의 조제물이 탈이온수 중에 혼합됨으로써, 1.6 kg/l의 분산액의 리터 중량이 설정된다. 폴리우레탄으로 라이닝된 볼 밀에서, 분산액이 약 1시간 동안 균질화되고, 이어서 다공성 플라스틱 몰드 내로 주조되며, 그 몰드 내에서는 탈수 및 바디 형성이 일어나 연속 기공(open-pore) 그린 바디를 형성하게 된다. 상기 건조 공정은 이미 개별 과립 입자 간의 견고한 결합을 생성하고 그린 바디의 치밀화 및 고화를 유도하며, 이는 후속 소결을 용이하게 하는 것으로 의도된다.
- [0020] DE 103 44 189 A1에는 슬립 주조 방법으로 불투명 석영 유리의 주조 부품을 제조하는 방법이 기술되어 있다. SiO<sub>2</sub> 슬립이 액체 불투과성 몰드 내로 주조되어 동결된 블루 바디(blue body)가 먼저 형성되고, 이어서 상기 블루 바디가 건조 및 소결된다. 상기 몰드는 진공 성형된 실리콘의 멤브레인 몰드일 수 있다.

### 발명의 내용

- [0021] SiO<sub>2</sub> 일차 입자의 과립화는 일반적으로 응집되지 않거나 불충분하게 응집되는 과립을 갖는 바람직하지 않은 미세 분획을 생성하며, 이 분획은 후속하는 과립의 가공에서 문제를 야기한다. 이러한 단점은, 예를 들어 EP 1 148 035 A2에 공지된 바와 같이, 분무 과립화에 의해 회피된다. 과립 입자의 선결정된 크기는 과립화 공정에서 사이클론에 의해 100 μm 미만의 직경을 갖는 미세 분획을 직접 분리함으로써 상대적으로 정밀하게 설정될 수 있다.
- [0022] 분무 과립 입자는 구형 형태를 가지며, 약간의 기계적 압력을 인가함으로써 파쇄 및 분쇄될 수 있는 개개의 구형 SiO<sub>2</sub> 일차 입자의 응집체(agglomerate)로서 존재한다. 이러한 입자는 전형적으로 중공 공간을 가지며, 100 μm 내지 300 μm 범위의 평균 입경을 갖는다. 분무 과립의 비표면적(BET에 따름)은 일반적으로 약 30 m<sup>2</sup>/g이다. 분무 과립에서 공정 특이적 중공 공간 형성 및 낮은 치밀화가 슬립 형성 동안 슬립의 점증화(thickening)를 야기하는데, 이는 과립의 중공 공간 내 및 다공 내의 결합된 수분이 보상되어야 하기 때문이다. 수반되는 덩어리 형성의 위험이 슬립의 낮은 고형분 함량에 의해 회피된다.
- [0023] 한편, 분무 과립화는 분무 과립의 특성, 특히 과립 입자의 직경의 높은 재현성과 함께 저렴한 제조를 가능하게 한다. 따라서, 이는 상기 단점을 피하는데 바람직할 것이다.
- [0024] 따라서, 본 발명의 목적은 분무 과립의 이용에도 적합한 슬립 주조로 불투명 석영 유리를 제조하는 과정을 나타내는 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0025] 도면을 간단히 설명하면 다음과 같다.

도 1은 불투명 석영 유리를 생산하기 위한 본 발명에 따른 절차를 설명하기 위해 사용된 흐름도이고,  
 도 2는 다양한 배치(batch)에 대한 과립의 비표면적의 곡선을 갖는 다이어그램이며,

도 3은 분쇄 전에 부분 치밀화된 분무 과립의 현미경 사진이고,

도 4는 분쇄 후에 부분 치밀화된 분무 과립의 SEM 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명의 일반적인 설명

[0027] 해당 물질을 제조하는 본 발명에 따른 방법에 대해서는, 상기 언급된 목적은, 상기 언급된 유형의 방법으로부터 출발하여,

[0028] (i) 방법 단계 (b)의 열적 치밀화 동안, BET 수착 측정에 의해 측정된 0.025 내지 2.5 m<sup>2</sup>/g 범위의 비표면적 BET-(A)를 갖는 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자가 생성된다는 점, 및

[0029] (ii) 방법 단계 (d)의 분쇄 동안, BET 수착 측정에 의해 측정된 4 내지 10 m<sup>2</sup>/g 범위의 비표면적 BET-(B)를 갖는 분쇄된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자가 생성된다는 점

[0030] 에서 본 발명에 따라 달성된다.

[0031] 본 발명에 따른 방법은 석영 유리 물질의 상류에 있는 중간 생성물이 그린 바디의 형태로 수득되는 슬립 방법을 포함한다. 일반적으로, 그린 바디는 제조하고자 하는 석영 유리 성형물의 최종 윤곽에 근접한 형상을 갖는다. 이것은, 예를 들어 거대한 고형체, 중공체 또는 기재 상의 층이다. 그린 바디는 분산액을 몰드 내로 주입함으로써 수득될 수 있다. 그러나, 몰드 내로의 흡인, 침지, 사출, 레잉온(페인팅), 트로웰링(troweling), 스트립핑(stripping), 풀링(pulling), 닥터링(doctoring) 등과 같은 다른 가공 방법이 또한 상기 분산액에 적합하다.

[0032] 그린 바디가 건조되고, 이로부터 실질적으로 수분이 없는 성형물이 수득된다. 그것은 불투명 석영 유리의 기밀한 기계적 안정성 성형물로 소결된다. 소결에 적합한 매개변수(소결 온도, 소결 지속시간, 분위기)는 간단 시험에서 결정되어야 한다. 소결 후 수득된 성형물은 기판 상에 층으로서, 중공체로서 또는 거대 성형물로서 존재한다. 그 내부에 함유된 기공은 석영 유리 매트릭스 내에서 광학 결함으로서 작용하고, 그 물질이 층 두께에 따라 불투명하게 그리고 흐릿하게 보이는 효과를 갖는다. 기공은 가능한 한 작으며, 석영 유리 물질 내에 균일하게 분포되어 있다.

[0033] 본 발명에 따른 방법은 사용된 출발 물질 및 이의 불투명 석영 유리로의 추가 가공이 둘 다 그린 바디의 높은 강도에 대해 최적화된다는 점에서 실질적으로 선행 기술로부터 공지된 절차와 상이하다. 보다 정확하게, 본 발명은 그린 바디의 이른바 그린 강도(green strength)를 최적화하는 것을 목표로 한다. 이러한 강도는 그린 바디가 취급되는 방식뿐만 아니라 건조 및 소결 후 최종 결과를 실질적으로 결정한다. 그 이유는, 건조 동안 응력 또는 균열 형성에 의해 약화된 그린 바디의 경우에서와 같이, 처음부터 기계적으로 약한 그린 바디가 또한 소결 동안 균열 및 파손의 위험을 나타내기 때문이다. 이는 큰 부피의 거대 바디 및 3 mm 초과 두께를 갖는 불투명 석영 유리 층에 특히 해당한다.

[0034] 그린 강도의 최적화는 전체 공정 사슬 중 몇 가지 매개변수 및 공정 단계를 기술적으로 요구하는데, 이러한 요구는 슬립으로부터 수득된 그린 바디가 육안 하에 그린 강도를 나타낸다는 점에서 결국 "가공가능한" 슬립을 생성한다. 이러한 매개변수 및 공정 단계 중 가장 중요한 것들이 하기에 보다 상세히 논의될 것이다:

#### [0035] 1. 순도

[0036] 소결 동안의 결정화는 소결체의 불량을 초래할 수 있다. 석영 유리가 결정화되는 경향은 불순물의 존재시에, 특히 알칼리 불순물의 존재시에 증가한다.

[0037] 본 발명에 따른 방법은 합성 생성된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자의 슬립으로부터 진행된다. 그 입자는 도핑되지 않거나 또는 도핑된 SiO<sub>2</sub>로 구성된다. 도핑된 SiO<sub>2</sub>는 다른 산화물, 질화물 또는 탄화물 성분을 3 중량% 이하의 양으로 함유할 수 있다.

[0038] 가능한 도펀트를 제외하고, 그 입자의 SiO<sub>2</sub> 함량은 바람직하게는 적어도 99.99 중량%이다. 원하지 않는 불순물은 최대 ppm 이하의 범위로 포함된다. 바람직하게는, Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu, Cr, Mn, Ti, Al, Zr, Ni, Mo 및 W의 총 불순물 함량은 0.5 중량 ppm 이하이다. 이러한 입자를 사용하여 생성된 현탁액의 고형분 함량은 적어도 99.99 중량%의 SiO<sub>2</sub>로 구성된다. 그 슬립에는 바인더 또는 유사 첨가제가 제공되지 않는다. 그 건조된 그린



바디에는 크리스토팔라이트(cristobalite) 양이 없다. 이것은 그린 바디 및 유리의 유리질 구조의 임의의 약화를 방지한다.

[0039] 2. 분산액 및 슬립에서 SiO<sub>2</sub> 입자의 특성

[0040] 합성 생성된 비정질 SiO<sub>2</sub> 과립 입자의 슬립을 사용하여 불투명 석영 유리를 제조하는 것은 원칙적으로 공지되어 있는데, 예를 들어 상기 언급된 선행 기술로부터 공지되어 있다. 본원에서 출발점은 완전 유리화되고 열적 고화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자를 함유하는 분산액이며, 목적은 분산액이 균질화될 때 분산 액체에 주어진 입자 크기 분포를 가능한 한 적게 변화시키는 것이다. 그러므로, 가능한 경우, 슬립 내의 과립 입자의 이후 분쇄가 생략되어야 하거나, 또는 습식 분쇄 공정이 이용될 때마다, 가능한 경우, 다공성 과립 입자가 SiO<sub>2</sub> 나노입자의 그의 응집체 성분으로 붕괴되는 것을 방지하기 위해서 가능한 한 부드러운 분쇄 공정이 이용되어야 하는 것으로 권장된다.

[0041] 그에 비해, 본 발명에 따른 방법에서, 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자의 분쇄는 기본적으로 분산액 내에서 의도되며, 분쇄 공정은 더 강력하므로 평균 입자 크기의 현저한 감소가 달성된다.

[0042] 바람직하게는, 방법 단계 (a)에 따른 과립 입자의 생성은 분무 과립화에 의해 수행된다.

[0043] 분무 과립화는 분무 과립의 특성, 특히 과립 입자의 직경의 높은 재현성과 함께 저렴한 생산을 가능하게 한다. 그러나, 분무 과립 입자는 일반적으로 구형 형태를 나타내며, 그 입자는 전형적으로 중공 공간을 갖는다. 분무 과립 내의 이러한 중공 공간 형성 및 낮은 치밀화는 슬립 주조 동안 슬립의 점증화를 야기하는데, 이는 과립의 중공 공간 및 다공 내에 결합된 수분이 보상되어야 하기 때문이다. 본 발명에 따른 방법에서, 이러한 단점은 열적 치밀화 후와 분쇄 후의 과립 입자의 BET 표면적의 구체적인 설정을 조합함으로써 회피된다.

[0044] 분산액 내의 초기 SiO<sub>2</sub> 과립 입자의 분쇄는, 예를 들어 초음파에 의해 수행될 수 있지만, 바람직하게는 습식 분쇄에 의해 수행될 수 있는데, 이는 몇 가지 효과를 갖는다.

[0045] (a) 한편으로는, 새로운 반응성 SiO<sub>2</sub> 표면이 분쇄 동안 지속적으로 생성되고, 이 표면이 분산 액체에 의해 변화될 수 있으며 다른 SiO<sub>2</sub> 입자와의 물리화학적 상호작용을 수행할 수 있다. 이러한 분자 결합은 슬립의 안정화 및 그린 바디의 증가된 그린 강도에 기여한다. 알코올 및 물을 기초로 한 분산액에서, 극성 특성은 서로간의 상기 상호작용을 더 촉진할 수 있다.

[0046] (b) 다른 한편으로는, 분쇄 동안 생성되는 균열된 표면 및 단편이, 예를 들어 분무 과립 입자가 갖는 것과 같이, 일반적으로 구형 형태를 갖지 않지만, 치밀한 평탄 응집을 유도하고 SiO<sub>2</sub> 입자의 상호 인터로킹(interlocking)을 유도하는, 비구형의 울퉁불퉁한(rugged), 바람직하게는 파편(splintery) 형태를 나타낸다. 새롭게 생성된 SiO<sub>2</sub> 입자의 균열된 표면 상에서의 이러한 평탄 인터로킹은 그린 바디 내에 일종의 "카드로 만든 집의 구조(house of cards structure)"를 형성하는데, 상기 구조는 그린 바디의 높은 밀도(그린 밀도)를 가능하게 하고 그린 강도에 긍정적인 영향을 미친다. 이는 SiO<sub>2</sub> 입자가 이전의 과립 입자의 단편 형태로 가공가능한 슬립 내에 존재하는 이유이다. 바람직하게는, 5 μm 초과 입자 크기를 갖는, SiO<sub>2</sub> 입자 중 적어도 80%, 특히 바람직하게는 SiO<sub>2</sub> 입자 중 적어도 90%가 파편 형태를 갖는다.

[0047] 3. 분쇄 전후의 SiO<sub>2</sub> 입자의 특성

[0048] 분산액 내의 SiO<sub>2</sub> 과립을 분쇄하여 가공가능한 슬립을 제조시, SiO<sub>2</sub> 과립의 "분쇄성(grindability)"은 문제를 노출할 수 있다.

[0049] (a) 기계적으로만 치밀화된 과립의 분쇄 동안, 과립화 공정에서 형성된 응집체는 다시 붕괴될 수 있다. 이 공정에서 방출된 SiO<sub>2</sub> 나노입자는 그린 바디의 생성 동안 낮은 그린 밀도를 유도하는데, 그 밀도는 건조 및 소결 동안 그린 바디의 수축 증가 및 균열 형성을 유도할 수 있다. 이것은 상기 언급된 선행 기술이 가능한 한 부드러운 분산 액체의 균질화를 권장하는 이유이다.

[0050] 이러한 낮은 치밀화된 과립 입자는 과립 입자 단편으로 충분한 정도로 분쇄될 수 없는 것으로 밝혀졌다. 분쇄 공정의 강도가 낮은 경우, 형성되는 균열된 표면의 수가 너무 적으며, 상기 언급되어 있는 원하지 않은 SiO<sub>2</sub> 나노입자의 높은 방출이 높은 강도에서 발생한다.



- [0051] (b) 그러므로, 본 발명에 따른 방법에서, SiO<sub>2</sub> 과립 입자는 분쇄 전에 열적 예비-치밀화된다. 그러나, 상기 열적 부분 치밀화(이하, "열적 예비 치밀화"으로도 칭함)도 원하는 결과를 쉽게 얻지 못한다. 지나치게 낮거나 지나치게 높은 열적 고화 둘 다는, 가공가능한 슬립을 특성화하는 바와 같이, 과립 입자의 단편의 불충분한 형성을 초래할 수 있고, 카드로 만든 집의 구조 형태의 높은 그린 강도를 갖는 그린 바디를 가능하게 한다.
- [0052] 불충분한 열적 고화(열적 치밀화 전에 BET 수착 측정에 의해 측정된 비표면적(본원에서는 BET-(A)이라고 칭함)이 2.5 m<sup>2</sup>/g 초과임)는 슬립에서 단지 응집된 SiO<sub>2</sub> 나노입자의 증가된 방출을 유도한다. 지나치게 높은 열적 고화(BET 수착 측정에 의해 측정된 비표면적 BET-(A)이 0.025 m<sup>2</sup>/g 미만임)는 분쇄를 악화시키고, 특히 치밀화된 과립 입자가 구형인 경우, 단편보다는 오히려 마모를 초래한다.
- [0053] 높은 비율의 파손된 과립 입자를 생성하기 위해서, BET 수착 측정에 의해 측정된 비표면적 BET-(A)가 0.025 내지 2.5 m<sup>2</sup>/g의 범위, 바람직하게는 0.8 m<sup>2</sup>/g 미만, 특히 바람직하게는 0.5 m<sup>2</sup>/g 미만인 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자로부터 출발된다. 이 작은 비 표면은 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자의 비교적 높은 밀도 및 열적 고화 정도의 척도이며, 이는 가공가능한 슬립을 위한 그의 분쇄성 및 자격에 대한 전제조건이다.
- [0054] 슬립에서의 입자 크기 분포 및 특히 단편의 형태로 존재하는 SiO<sub>2</sub> 입자의 비율은 분쇄 전의 원래 입자 크기 분포 및 매개 변수, 예컨대 분쇄 공정의 지속시간 및 강도에 좌우된다. 입자 크기 분포의 정의에 적합한 척도는 분쇄 공정 후에 존재하는 BET 표면적(본원에서는 BET-(B)라고 칭함)이다. 약간 예비 치밀화된 과립 입자는 응집체의 붕괴로 인해 큰 BET-(B) 표면적을 갖는 경향이 있고, 비표면적 BET-(A)와 BET-(B) 간의 차이가 또한 큰데, 예를 들어 7 m<sup>2</sup>/g 초과인 것으로 밝혀졌다. 반면, 분쇄 후, 매우 높게 치밀화된 과립 입자는 분쇄 공정 전후에 비교적 작은 BET 표면적을 갖는다. 특히, 이 경우 비표면적 BET-(A)와 BET-(B) 간의 차이는 비교적 작은데, 예를 들어 4 m<sup>2</sup>/g 미만이다.
- [0055] 이와 관련하여, 가공가능한 슬립을 생성하는 예비-치밀화된 과립 입자는 전형적으로 상이한 거동을 나타낸다. 분쇄 전에 그러한 과립 입자가 확실히 완전 유리화된 과립 입자의 크기로 존재할 수 있는 작은 BET-(A) 표면적을 가짐에도 불구하고(즉, 상기 논의된 바와 같이, 0.025 내지 2.5 m<sup>2</sup>/g), 분쇄 공정 후에 그 입자의 BET-(B) 표면적은 완전 유리화된 과립 입자의 경우보다 훨씬 더 증가하지만, 약간 예비-치밀화된 과립 입자보다는 낮은데, 결국 4 내지 10 m<sup>2</sup>/g의 범위에 있다. 비표면적 BET-(A)와 BET-(B) 간의 차이는 바람직하게는 4 내지 7.5 m<sup>2</sup>/g 범위이다. 이 효과는 분쇄로 인해 파손된 표면에 전달되고 상기 부위에서 추가적인 표면을 제공하는 과립 입자의 내부 잔류 다공성에 기인할 수 있다.
- [0056] 그러므로, "카드로 만든 집의 구조"를 갖는 그린 바디를 형성할 목적으로 비-구형의 울퉁불퉁한 과립 SiO<sub>2</sub> 입자를 형성하는 세분 또는 분쇄 공정은 열적 불량 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립의 사용시에 그리고 또한 매우 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립의 사용시에 악화된다.
- [0057] (c) 그의 분쇄성이 악화되고 분쇄 공정에서의 입자가 분쇄될 수 있기보다는 오히려 마모되기 때문에, 작은 중형비를 갖는 둥근 초기 모양의 SiO<sub>2</sub> 과립 입자가 증가된 중형비(>2)를 갖는 작은판 또는 플레이크 형태의 초기 모양의 과립 입자보다 기술적 공정에서 오히려 덜 유리하다. 이것은 분쇄 단계의 강도를 조정함으로써 고려될 수 있다.
- [0058] 더욱이, 둥근 SiO<sub>2</sub> 입자는 그린 바디의 미세구조에서도 그린 강도에 불리하다는 것이 밝혀졌는데, 이는 입자들이 몇 개의 접촉점에서 오직 응집적으로 그리고 선택적으로 상호연결된다는 사실에 기인할 수 있다.
- [0059] 4. 그린 밀도 및 그린 강도
- [0060] 그린 바디의 건조 후 그린 밀도는 성형 단계에서 슬립의 고형분 함량에 의해 그리고 부분 치밀화되고 분쇄된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자의 국소 분포, 비 표면적 및 형태에 의해 상당히 결정되며, 이는 결국 부분 치밀화된 과립 입자의 "분쇄성" 및 그의 BET-(B) 비표면적에 의해 결정된다. 특히, SiO<sub>2</sub> 과립 입자의 분쇄성과 분쇄 동안 실제로 생성된 단편의 분포 및 형태 간의 상호작용은, 충분히 높은 밀도(그린 밀도 ρ<sub>G</sub>) 및 그린 강도의 그린 바디로 가공될 수 있는 가공가능한 슬립을 유도한다.

- [0061] 슬립의 고형분 함량은 실질적으로 SiO<sub>2</sub> 입자의 중량 백분율을 따르는데, 이는 바람직하게는 적어도 70%, 특히 바람직하게는 적어도 75%이다.  $1.6 < \rho G < 1.9 \text{ g/cm}^3$  범위의 비교적 높고 따라서 바람직한 그린 밀도는, 상기 설명한 바와 같이, SiO<sub>2</sub> 입자의 적합한 분포 및 형태를 나타내는데, 이는 종종 "카드로 만든 집의 구조"라고 칭하는 그린 바디에서 입자의 웨징(wedging) 또는 인터로킹을 초래한다. 따라서, 상기 범위의 높은 그린 밀도와 함께 입자의 카드로 만든 집의 구조는 건조된 그린 바디의 그린 강도에 필요한 조건으로서 간주될 수 있는데, 이는 결국 뒤따르는 어떤 손상 없이 그린 바디의 추가 가공에 필요하다. 과량의 SiO<sub>2</sub> 나노입자는, 분쇄 단계에서 불충분한 예비 치밀화된 과립에서 발생하기 때문에, 감소된 그린 밀도를 초래하고, 그린 바디의 낮은 그린 강도를 야기할 수 있다.
- [0062] 이상적으로, 가공가능한 슬립은, 상기 정의된 바와 같이 100% 과립 입자를 함유한다. 최대 30 중량% 이하의 특정한 양의 완전 유리화된 과립 입자는 무해할 수 있다. 그러나, 불충분하게 치밀화된 과립은 (약 20 중량%부터 출발하는) 소량으로 이미 바람직하지 못하게 현저할 수 있다.
- [0063] 바람직한 방법 변형에서, 분쇄된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자는  $D_{10} \leq D_{10}(B) < 5 \text{ }\mu\text{m}$  및  $D_{90} \leq D_{90}(B) < 50 \text{ }\mu\text{m}$ 에 의해 한정된 최종 입자 크기 분포를 갖는다.
- [0064] 완성된 슬립 내의 SiO<sub>2</sub> 입자의 최종 입자 크기 분포는 원래의 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자(만약 존재하는 경우)의 양 및 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자의 마모 및 파손에서 비롯되는 입자의 양으로 구성된다.
- [0065] 슬립 내의 입자 크기 분포 및 특히 단편의 형태로 존재하는 SiO<sub>2</sub> 과립 입자의 양은 방법 단계 (d)에 따른 분쇄 공정의 강도에 의해 결정된다. 분쇄 공정의 강도의 척도는 결국 분쇄 전후의 입자 크기 분포 간의 차이이다. 높은 비율의 파쇄되는 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자를 제조하기 위해서, 이는  $D_{10}(A) > 15 \text{ }\mu\text{m}$  및  $D_{90}(B) > 105 \text{ }\mu\text{m}$ 인 과립 입자의 초기 입자 크기 분포로부터 유리하게 진행된다.
- [0066] 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자의 분쇄성은 미세기공 비표면적(specific micropore surface)에 좌우되는 것으로 밝혀졌다. 특히 바람직한 방법 변형에서, 방법 단계 (d)에 따른 분쇄 전에 SiO<sub>2</sub> 과립 입자는 800℃ 내지 1300℃ 범위의 온도에서 부분 치밀화되는데, 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자가 0.25 m<sup>2</sup>/g 미만의 BET 수착 측정에 의해 측정된 미세기공 비표면적, 바람직하게는 0.1 m<sup>2</sup>/g 미만의 미세기공 표면적을 갖도록 부분 치밀화되는 것으로 의도된다. 따라서, BET 수착 측정에 의해 측정된 BET 비표면적(총) 중, 0.25 m<sup>2</sup>/g 미만(바람직하게는 0.1 m<sup>2</sup>/g 미만)이 미세기공 표면에 축적된다
- [0067] BET 비표면적은 연속 미세기공의 면적 비율 및 과립 입자의 외부 표면의 면적 비율로 구성된다. 미세기공 표면적은 2 nm 미만의 기공 크기를 갖는 기공의 내부 표면적의 기여를 의미한다. 이러한 유형의 표면적은 개개의 SiO<sub>2</sub> 과립 입자의 유리화 정도의 척도이다. 유리화가 완전할수록 그리고 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립 입자가 투명할수록, 미세기공 표면적은 더 작다. 그러나, 느슨한 과립 벌크 내의 개개의 SiO<sub>2</sub> 과립 입자의 완전한 열적 치밀화는 그것이 SiO<sub>2</sub> 과립 입자의 발생 및 바람직하지 않는 결합과 경쟁하고, 그것이 과립 입자의 쉬운 분쇄성과 관련하여 바람직하지 않기 때문에 문제를 노출한다. 따라서, 치밀화 온도는 바람직하게는 1300℃ 미만이다. 이 공정에서 수득된 과립 입자는 완전 유리화되지는 않지만, 적어도 부분적인 미세기공으로 인해 확실한 불투명 또는 반투명을 나타낸다. 과립 입자의 표면이 유리화되고 미세기공이 폐쇄되면, 그것은 결국 불투명 또는 반투명으로 인해 시각적으로 볼 수 있지만, BET 수착 측정에 의해 검출되지 않는다. 그러나, 그것은 과립 입자의 분쇄 후에 상당히 증가된 BET-(B) 표면적을 나타낸다. 그 이유는 이후에 미세기공이 파쇄된 표면 상에서 명백하게 존재하기 때문이다.
- [0068] 성형체로 성형되는 동안, 슬립은 5 μm 미만의 입자 크기에서 제1 최대값 및 20 μm 초과 입자 크기에서 제2 최대값을 갖는 다중모드(multimodal) 입자 크기 분포를 갖는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다.
- [0069] 상기 방법의 이러한 변형에서, 1 μm 내지 60 μm 범위의 입자 크기를 갖는 SiO<sub>2</sub> 입자는 가공가능한 슬립 내의 모든 입자의 가장 큰 부피 분획을 차지한다. SiO<sub>2</sub> 입자는 적어도 2개, 바람직하게는 3개 이상의 분포 최대값을 갖는 다중모드 입자 크기 분포를 나타낸다. 상기 크기 분포의 제1 최대값은 약 0.5 내지 5 μm의 범위이고, 제2 최대값은 5 내지 50 μm의 범위이다. 이것은 슬립에서 높은 고체 밀도 및 높은 그린 밀도를 설정하는 것을 더

용이하게 하고, 이에 의해 건조 및 치밀화 동안 수축 및 그에 따른 균열의 형성 위험이 더 감소된다.

- [0070] 구형 과립 입자는 기본적으로 비교적 양호한 유동성을 나타낸다. 대조적으로, 파편 형태를 갖는 파쇄된  $\text{SiO}_2$  입자의 경우, 이는 느슨한 벌크 내에서 특정 인터로킹을 초래하는데, 이는 느슨한 벌크의 자유 유동성을 감소시키지만 선택 접촉이 아니라 평면 접촉으로 인해 소결 활성을 증가시킨다.
- [0071] 바람직한 절차에서,  $\text{SiO}_2$  과립 입자는 사용 전에  $800^\circ\text{C}$  내지  $1300^\circ\text{C}$  범위의 온도에서 부분 치밀화되는데, 상기 부분 치밀화된 과립이  $0.7$  내지  $1 \text{ g/cm}^3$  범위의 벌크 밀도를 갖도록 부분 치밀화된다.
- [0072] 부분 치밀화는 바람직하게는 염소 함유 분위기에서 수행된다. 염소 함유 분위기는 과립 입자의 정제에 기여한다. 합성  $\text{SiO}_2$ 의 부분 치밀화된 과립 입자는 높은 순도에 의해 구별된다.
- [0073] 만약 슬립이 몰드 주조 전에 또는 슬립 층의 적용 전에 진공에 노출되는 경우, 가능한 가스로 채워진 큰 기포가 제거될 수 있다. 큰 기포는 그런 바디에서 비교적 큰 기공을 초래할 수 있고, 이 기공은 그런 강도를 감소시킨다.
- [0074] 본 발명에 따라 제조된 불투명 석영 유리는 고온에서 단열에 특히 적합하다. 그것은 또한 석영 유리의 전형적이고 유리한 특성, 예를 들어 낮은 열 팽창 계수, 고온 안정성 및 많은 공정 매질에 대한 높은 화학적 내성을 나타낸다. 그것은 반도체 부품을 가공하기 위한 그리고 공정 챔버에서 열 관리를 최적화하기 위한 반도체 제조에서 사용하는데 이용된다. 불투명 석영 유리로 만든 부품은 전형적으로 반응기(reactor), 장치, 지그(jig), 벨자(bell jar), 도가니, 보호 실드 또는 간단한 석영 유리 부품, 예컨대 튜브, 막대, 플레이트, 플랜지, 링 또는 블록의 형태를 갖는다.
- [0075] 정의 및 측정 방법
- [0076] 상기 설명의 개별적인 방법 단계 및 용어뿐만 아니라 측정 방법은 이하에 보충 방식으로 정의될 것이다. 상기 정의는 본 발명의 설명의 일부이다. 하기 정의 중 하나와 나머지 설명 사이에 내용과 관련된 모순이 있는 경우, 설명에서의 진술이 적용된다.
- [0077] 석영 유리
- [0078] 석영 유리는 본원에서 높은 규산 함량 및 적어도 90 몰%의  $\text{SiO}_2$  비율을 갖는 유리를 의미한다.
- [0079] 과립
- [0080] 빌드업(build-up) 과립화 및 프레스 과립화가 구별될 수 있고, 기술적 공정 측면에서 습식, 건식 및 동결 과립화 방법이 구별될 수 있다. 공지된 방법으로는 팬 과립기에서의 롤 과립화, 분무 과립화, 원심 분무화, 유동층 과립화, 과립화 밀(granulating mill)을 사용하는 과립화 방법, 압밀, 롤러 프레스, 연단광, 플레이크 생성 또는 압출이 있다.
- [0081] 본원에서 " $\text{SiO}_2$  과립 입자" 또는 간단히 "과립 입자"로 불리는 불연속의 약간 큰 응집체는 과립화 동안  $\text{SiO}_2$  입자 입자의 응집에 의해 형성된다. 전체적으로,  $\text{SiO}_2$  과립 입자는 " $\text{SiO}_2$  과립"을 형성한다.
- [0082] 정제
- [0083] 과립 또는 상기 과립으로부터 제조된 프레스된 부분은 일반적으로 소결 전에 정제된다. 주요 불순물은 공급원료로부터 유래되거나 가공 작업에서 도입되는 잔류수(OH 기), 탄소질 화합물, 전이 금속, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속이다. 낮은 불순물 함량은 순수한 공급원료 물질 및 해당 장비를 사용하고 클린룸 조건 하에 처리함으로써 이미 달성될 수 있다. 순도에 대한 보다 높은 요구를 만족시키기 위해, 과립 또는 프레스된 부분은 염소-함유 및 산소-함유 분위기에서 고온(최대  $1200^\circ\text{C}$ )에서 처리될 수 있다. 잔류수는 이 공정에서 증발하고, 유기 물질은 반응하여 CO 및  $\text{CO}_2$ 를 형성하며, 많은 금속(예컨대 철 및 구리)은 휘발성의 염소-함유 화합물로 전환될 수 있다.
- [0084]  $\text{SiO}_2$  과립 입자의 부분 치밀화
- [0085] "부분 치밀화"는  $\text{SiO}_2$  과립이 동적로에서(예를 들어, 회전로에서) 또는 정적로에서(예를 들어, 챔버로에서)  $800^\circ\text{C}$ 를 초과하는 고온에서 처리되는 온도 처리를 지칭한다. 비표면적(BET)은 감소하는 반면, 벌크 밀도 및 평균

입자 크기는 과립 입자의 응집으로 인해 증가할 수 있다. 부분 치밀화의 정도는 열처리 온도 및 시간에 의해 결정된다.

[0086] 입자 크기 및 입자 크기 분포

[0087] 입자 크기 및 입자 크기 분포는  $D_{10}$  및  $D_{90}$  값을 특징으로 한다. 이러한 값은 입자 크기에 대한  $\text{SiO}_2$  입자의 누적 부피를 나타내는 입자-크기 분포 곡선으로부터 얻어진다.  $D_{10}$  값은  $\text{SiO}_2$  입자의 누적 부피의 10%에 도달하지 않은 입자 크기를 표시하며, 따라서  $D_{90}$  값은  $\text{SiO}_2$  입자의 누적 부피의 90%에 도달하지 않은 입자 크기이다. 입자 크기 분포는 ISO 13320에 따른 산란-광 및 레이저 회절 분광법에 의해 결정된다.

[0088] 과편  $\text{SiO}_2$  과립 입자

[0089] 원래의 과립 입자의 과편이 부분 치밀화된  $\text{SiO}_2$  과립의 분쇄 중에 생성된다. 이들은 파손된 표면 및 일반적으로 적어도 2의 종횡비("구조 비율"로도 불림)를 갖는 과편, 비구형 형태를 나타낸다. "종횡비"는 과립의 파손된 입자의 최대 구조 폭과 그의 두께의 비율을 의미한다. 따라서, 적어도 2의 종횡비는 최대 구조 폭이 그의 두께보다 적어도 2배 크다는 것을 의미한다.

[0090] 비표면적

[0091] 비표면적은 DIN 66132를 기초로 Brunauer, Emmet 및 Teller의 방법(BET 방법)에 따른 수작 측정에 의해 측정되며, 측정할 표면 상에서의 기체 흡수에 기초한다.

[0092] 기공 부피의 측정

[0093] 다공성 물질의 "기공 부피"는 상기 물질 내에 빈 공간(void)이 차지하는 자유 부피를 나타낸다. 기공 부피는, 예를 들어 반대로 작용하는 표면 장력에 대항하여 외부 압력의 작용하에 다공성 물질의 기공으로 가압되는 비-습윤성 액체(예를 들어, 수은)를 이용하여, 기공측정기(porosimeter)에 의해 측정된다. 이것에 요구되는 힘은 기공 크기에 반비례하며, 따라서 샘플의 기공 크기 분포는 기공의 총 부피에 더하여 계산될 수 있다. 수은 기공 측정기는 2 nm를 초과하는 기공 크기(중간기공 및 거대 기공) 크기만을 검출한다.

[0094] "미세기공"은 2 nm 미만의 기공 크기를 갖는 기공이다. 다공성 및 비표면적에 대한 미세기공의 기여는 질소 흡수에 의한 V-t 방법에 기초하여 결정되며, 여기서 샘플은 상이한 압력 및 77 K에서 유지된다. 상기 방법은 BET 방법과 유사하며, 여기서 압력 범위는 물질의 비-미세기공성 부분의 표면이 또한 검출되도록 더 높은 압력 쪽으로 팽창된다.

[0095] 그린 강도의 측정

[0096] 그린 강도는 소결되지 않은 그린 바디의 성분 안정성 및 가공성을 평가하기 위한 세라믹 공정의 중요한 값이다. 그것은 ISO 3995:1985에 따른 3점 굽힘 인장 시험(three-point bending tensile test)에서 표준화된 실험실 샘플에 의해 결정된다. 개개의 샘플 바디는 파단의 시작 때까지 일정한 전진 속도에서 시험 기계에서 변형되고, 여기서 셀 당 인가된 힘이 결정된다. 각각의 강도 값(단위:  $\text{MPa} = 10^6 \text{ N/mm}^2$ )은 직사각형 단면적으로부터 변환한 후 이 값으로부터 나온다.

[0097] 실시양태

[0098] 본 발명은 실시양태 및 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명될 것이다.

[0099] 본 발명에 따른 방법은 도 1 및 반도체 웨이퍼를 가공하기 위한 반응기를 위한 불투명 석영 유리의 플랜지의 제작을 참고하여 예로서 설명될 것이다.

[0100]  $\text{SiO}_2$  일차 입자의 합성

[0101] 합성 석영 유리의 생산은,  $\text{SiO}_2$ 의 합성을 위한 버너 가스로서 그리고 공급원료 물질로서, 각각 산소 및 수소가 공급되는 화염 가수분해 버너를 사용하여 수행된다.  $\text{SiO}_2$  수트 입자는 나노미터 범위의 입자 크기를 갖는  $\text{SiO}_2$  일차 입자의 응집체(agglomerate) 또는 집합체(aggregate)의 형태로 형성된다.  $\text{SiO}_2$  수트 입자는 예를 들어 그 세로축을 중심으로 회전하는 캐리어 튜브의 외부 실린더 표면 상에 증착되어, 수트 바디가 층층이 쌓인다.  $\text{SiO}_2$  수트 입자의 일부는 흡입에 의해 필터 시스템 내로 들어가 이른바 "수트 분진"으로서 얻어진다. 이 발열적으로

생성된 고순도의 SiO<sub>2</sub> 수트 물질은 100 nm 미만의 입자 크기로 존재하며, 전형적으로 100 m<sup>2</sup>/g 초과와 비표면적(BET에 따름) 및 약 0.1 kg/l의 벌크 밀도를 갖는다. 이것이 SiO<sub>2</sub> 과립의 제조를 위한 본 방법에 사용된다.

[0102] SiO<sub>2</sub> 과립의 제조

[0103] 발열적으로 생산된 고순도의 SiO<sub>2</sub> 수트 분진은 탈이온수에 분산되고, 상기 분산액로부터 표준 분무 과립화에 의해 합성 SiO<sub>2</sub> 과립이 생성된다. SiO<sub>2</sub> 과립 입자는 개개의 구형 SiO<sub>2</sub> 일차 입자의 응집체로서 존재한다. SiO<sub>2</sub> 일차 입자의 응집체는 느슨하여, 약간의 기계적 압력에 의해 파쇄 및 분쇄될 수 있다. 연속 기공 채널이 SiO<sub>2</sub> 일차 입자 사이에 형성된다.

[0104] 분무 과립화 동안, 상기 분무 분산액은 400℃의 높은 공기 온도 및 10.5 bar의 슬립 압력에서 상업적으로 이용 가능한 분무 건조기를 사용하여 분무된다. 214 μm의 평균 입경을 갖는 분무 과립이 여기에서 얻어진다. 100 μm 미만의 직경을 갖는 미세 분획은 사이클론에 의한 분무 과립화 동안 제조 공정으로 인해 이미 분리되어 있다. 분무 과립의 비표면적(BET에 따름)은 30 m<sup>2</sup>/g이고, 벌크 밀도는 0.8 kg/l이다. 초기 입자 크기 분포에 대한 특징 값은 하기와 같다:

[0105] D<sub>10</sub>(A) = 110 μm 및 D<sub>90</sub>(A) = 280 μm.

[0106] 과립의 정제 및 치밀화

[0107] 이후, SiO<sub>2</sub> 과립은 동적 또는 정적으로 열적 예비-치밀화된다.

[0108] 동적 예비-치밀화는 HCl/Cl<sub>2</sub> 가스 혼합물에서 회전로에서 수행된다. 시험 시리즈에서, 처리 사이클의 수는 표 1에 나타난 바와 같이, 1200℃의 동일한 최대 온도에서 변경되었다. 처리 사이클 당 평균 체류 시간은 4시간이다. 처리 시간이 증가함에 따라, 비표면적(BET)은 감소하고, 벌크 밀도는 약간 증가한다. 초기 입자 크기 분포에 대한 특징 값 D<sub>10</sub>(A) 및 D<sub>90</sub>(A) = 250 μm는 소결 수축 때문에 감소하는 경향이 있다.

[0109] 정적 예비-치밀화를 위해, SiO<sub>2</sub> 과립 입자를 흑연 도가니에 넣고 챔버로에서 1200℃의 온도로 가열한다. 체류 시간은 36시간이다. 비표면적(BET)은 감소하는 반면, 벌크 밀도는 동적으로 치밀화된 과립 입자와 비교하여 유의하게 증가한다.

[0110] 치밀한 투명 석영-유리 과립의 참조 샘플 R의 제조를 위해, SiO<sub>2</sub> 분무 과립의 뱃치를 배기가능한 도가니에 도입하고 진공(잔압 < 2 mbar)에서 4시간의 유지 시간 동안 1450℃의 온도로 가열한다. 완전 유리화된 SiO<sub>2</sub> 입자는 투명하며 기포가 없거나 작은 크기의 기포가 거의 없다. 따라서, 그들은 투명하게 보인다. 그들의 BET 표면적, 미세기공 비표면적(비 미세기공 표면) 및 외부 비표면적(비 외부 표면)은 정적 예비-치밀화 동안의 과립 입자와 동일하다. 이렇게 수득되는 완전 유리화된 과립의 입자 크기 수치는 하기와 같다: D<sub>50</sub>(A): 166 μm, D<sub>10</sub>(A): 120 μm 및 D<sub>90</sub>(A): 285 μm. 이들 석영 유리 과립은 그린 바디의 생산을 위한 "참조 샘플"로서 사용된다.

[0111] 이러한 세척 및 소결 처리 후, SiO<sub>2</sub> 과립 입자는 열적 치밀화된다. 개개의 SiO<sub>2</sub> 일차 입자는 이른바 "넥 형성(neck formation)"에 의해 함께 상대적으로 견고하게 성장한다. 소결 전에 존재하는 기공 채널은 좁아졌지만, 이들은 열 작용의 강도(소결 온도 및 소결 시간)에 따라 여전히 투과성일 수 있고 적어도 부분적으로 연속적일 수 있다.

[0112] 도 3의 사진으로부터, 흑연 도가니에서 정적 예비-치밀화 후 과립 입자(31)가 여전히 단리되어 있고, 즉, 이들은 함께 베이크(bake)되지 않거나 단지 약간 베이크된다는 것을 알 수 있다. 이들은 약 250 μm의 직경 최대에서 명백하게 단일모드(monomodal) 입자 크기 분포를 갖는 구형 모양을 갖는다. 분무 과립의 원래의 보이드(32)는 명확하게 보인다. 과립 입자의 대부분은 여전히 미세기공을 포함하므로, 광학적으로 반투명하거나 불투명하다.

[0113] 각각의 치밀화된 과립은 그의 입자 크기 분포를 특징으로 한다. 높은 그린 강도에 대한 최적화로 인해, 2-모드 입자 크기 분포가 바람직하다. 또한, 부분 치밀화된 SiO<sub>2</sub> 과립의 각 뱃치에 대해 BET 비표면적, 외부 비표면, 미세기공 비부피, 벌크 밀도 및 순도가 결정되었다. Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu, Cr, Mn, Ti, Al, Zr, Ni, Mo



및 W의 불순물의 총 함량은 200 중량 ppb 미만이다. 상기 불순물은 ICP-OES 또는 ICP-MS 방법에 의해 결정된다. 나머지 측정 결과가 또한 표 1에 나타나 있다.

[0114] SiO<sub>2</sub> 과립 입자로부터 분산액(슬립)의 제조

[0115] 10 kg 베이스 슬립 1(SiO<sub>2</sub>-물 슬립)의 배치의 경우, 8.2 kg의 비정질 합성 석영 유리 과립 2를 석영 유리를 안에 든 약 20 리터 부피를 갖는 드럼 밑에서 3 μS 미만의 전도도를 갖는 1.8 kg 탈이온수 3과 혼합한다.

[0116] 78%의 고형분 함량을 갖는 균질한 베이스 슬립 1이 형성될 정도까지 이 혼합물을 3일 동안 23 rpm에서 볼러 브라켓 상에서 석영 유리의 분쇄 볼에 의해 분쇄한다. 습식 분쇄 과정에서, 이전에 열적 치밀화된 과립 입자를 이들의 입자 모양 및 크기 및 이들의 치밀화 정도에 따라 추가로 분쇄한다.

[0117] 이어서, 이렇게 제조된 베이스 슬립 1로부터 분쇄 볼을 제거하고, 상기 슬립을 12시간 더 균질화한다. D<sub>10</sub> 값 D<sub>10</sub>(A) 및 D<sub>90</sub> 값 D<sub>90</sub>(A)로 표시된, 원래의 입자 크기 분포 D(A)를 갖는 상기 이용된 SiO<sub>2</sub> 과립을 파쇄하고 더 작은 SiO<sub>2</sub> 입자로 분쇄한다. 새로운 최종 입자 크기 분포 D(B)는 D<sub>10</sub> 값 D<sub>10</sub>(B) 및 D<sub>90</sub> 값 D<sub>90</sub>(B)을 특징으로 한다. 상기 과립 입자의 파편의 비율이 "파편 과립"으로서 표 1에 나타나 있다. 이 비율은 현미경 입자 분석의 도움으로 개략적으로 추정된다.

[0118] D<sub>90</sub>(A) 및 D<sub>90</sub>(B) 간의 차이는 분쇄 공정의 강도의 척도로서 간주될 수 있다. D<sub>10</sub>(A) 및 D<sub>10</sub>(B) 간의 차이는 분쇄 공정 전에 과립 입자의 강도에 관한 정보를 제공한다.

[0119] 도 4의 SEM 이미지는 부분 치밀화되고 이전에 구형이며 대부분 단일모드 과립 입자의 습식 분쇄의 결과를 나타낸다. 분쇄 작업 후, 거의 오직 파편, 즉 파편 입자(41), 및 미세 입자의 거의 균질한 덩어리(42)가 보인다.

[0120] 분석된 모든 과립에 대해 동일하게 수행된 분쇄 공정 후, 배치 번호 7의 정적으로 고도로 치밀화된 과립에 대해 5.3 m<sup>2</sup>/g의 유의하게 증가된 BET 값(BET-(B))이 얻어지는 반면(표 1), 진공-치밀화된 참조 과립 "R"이 습식 분쇄 전후에 거의 동일한 입자 크기 분포를 가짐에도 불구하고(표 1의 컬럼 4 내지 7 참고), 그것은 습식 분쇄 후 단지 3.8 m<sup>2</sup>/g의 BET 값(BET-(B))을 갖는다. 시각적으로 반투명-불투명한 외관을 제외하고, 이것은 정적 치밀화에서 과립이 완전 치밀화되지 않지만, 여전히 기공을 함유한다는 실험적 증거이다. 불연속 기공은 분쇄 공정에서 의해 다시 부분 노출되어, 증가된 BET 표면적과 같이 분쇄 공정 후 BET 측정에서 계측학적으로 검출될 수 있다.

[0121] 그린 바디 및 다공성 SiO<sub>2</sub> 블랭크(blank)의 제조

[0122] 슬립 5를 상업적인 다이 주조 기계의 다이 주조 몰드 내로 주조하고, 다공성 플라스틱 막을 통해 탈수시켜 다공성 그린 바디(6)를 형성한다. 그린 바디(6)는 웨이퍼 처리용 RTP 반응기를 위한 환형 플랜지(annular flange)의 모양을 갖는다.

[0123] 결합된 물을 제거하기 위해, 그린 바디(6)를 약 90℃의 통기로에서 5일 동안 건조하고, 냉각 후 수득된 다공성 블랭크 7을 생산될 석영 유리 플랜지의 거의 최종 치수로 기계적으로 처리한다. 치밀화되지 않은 분무 과립으로부터 수득된 그린 바디는 기계적 후처리 또는 그린 밀도 및 그린 강도의 측정이 불가능할 정도로 낮은 강도를 나타내었다.

[0124] 중간 생성물로서 수득되는 블랭크 7은 적어도 1.8 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 연속 기공 SiO<sub>2</sub> 그린 바디로서 존재한다. 표 1에 나타난 그린 밀도 값은 중량 및 기공측정기에 의한 기공 부피의 측정치에 기초하여 결정되었다(비교를 위해: 투명한 도핑되지 않은 석영 유리의 비 밀도(specific density)는 약 2.2 g/cm<sup>3</sup>임).

[0125] 표 1의 컬럼 "그린 밀도"로부터, 그린 바디의 유리한 최소 그린 밀도가 배치 1 내지 3의 과립에서 달성되지 않는다는 것을 알 수 있다.

[0126] 약 2 MPa(~ 2 MPa)는 실제 사용에 필요하며 추가 가공에 유용한 그린 바디의 최소 인장 강도로 간주된다. 이 강도가 각각의 배치에서 달성되었는지 여부는 컬럼 "그린 강도"에 나타나 있다. 배치 0 내지 4의 낮은 그린 강도는 부분 치밀화된 과립의 BET 표면적, 외부 비표면적 및 미세기공 비표면적에 대한 이들 샘플의 높은 값에 상응한다. 이와 관련하여, 배치 0 내지 4는 불충분한 부분 치밀화를 갖는 본 발명의 비교예이다.

[0127] 따라서, SiO<sub>2</sub> 과립의 적합한 부분 치밀화는 배치 번호 6 및 특히 장기간-치밀화된 배치 번호 7에서만 얻어진다.



열적 부분 치밀화 후, 이들 샘플은 각각  $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$  및  $0.07 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 매우 작은 BET 표면적, 및  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  이하의 미세 기공 비표면적을 나타낸다. 새로운 반응성 표면이 생성될 뿐만 아니라 치밀한 평면 응집에 도움이 되고 분쇄된  $\text{SiO}_2$  과립 입자의 상호 인터로킹에 도움이 되는 형태를 갖는 파편이 생성되는 강한 분쇄 공정을 허용하는 것은 오직 비교적 높은 치밀화이다.  $\text{SiO}_2$  과립 입자의 새롭게 생산된 파손된 표면의 이러한 평면 인터로킹은 그린 바디에서 일종의 "카드로 만든 집의 구조"를 형성하고, 이 구조는 그린 바디의 높은 밀도(그린 밀도)를 가능하게 하며 그린 강도에 긍정적인 영향을 미친다.

[0128] 그에 비해, 완전 치밀화된 과립으로부터의 참조 샘플은 입자가 치밀화 동안 함께 소결되고, 그 다음 특히 오염되기 쉬운 다소 복잡한 방식으로 서로 분리되어야 하는 결과를 낳는다.

[0129] 도 2의 다이어그램에서, BET 표면적 "BET"는 좌측 좌표 상에 플롯팅되어 있고( $\text{m}^2/\text{g}$ ), 외부 비표면적( $A_A$ ) 및 미세 기공 비표면적( $A_P$ )은 각각 우측 좌표 상에 개별 뱃치에 대해 플롯팅되어 있다( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

[0130] 불투명한 합성 석영 유리로부터 성형물의 제조

[0131] 블랭크 7을 소결하기 위해, 상기 블랭크를 공기 중에서 소결로에서 1시간 이내로  $1350^\circ\text{C}$ 의 가열 온도로 가열하고 이 온도에서 5시간 동안 유지시킨다.  $1000^\circ\text{C}$ 의 노 온도까지  $1^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 냉각 램프(ramp)로 냉각한 다음, 폐쇄된 노에서 제어하지 않는다.

[0132] 이렇게 수득된 불투명 석영 유리 링을 평판하게 분쇄하여, 약  $1 \text{ }\mu\text{m}$ 의 평균 표면 거칠기 Ra를 야기한다. 외경은 400 mm이고, 내경은 300 mm이며, 링 두께는 50 mm이다. 시각적으로, 표면은 회고 무광으로 보인다. 분쇄 표면을 현미경으로 볼 때, 다수의 미세하게 분포된 기공이 보인다. 기공은  $25 \text{ }\mu\text{m}$  미만의 최대 치수를 갖는다.

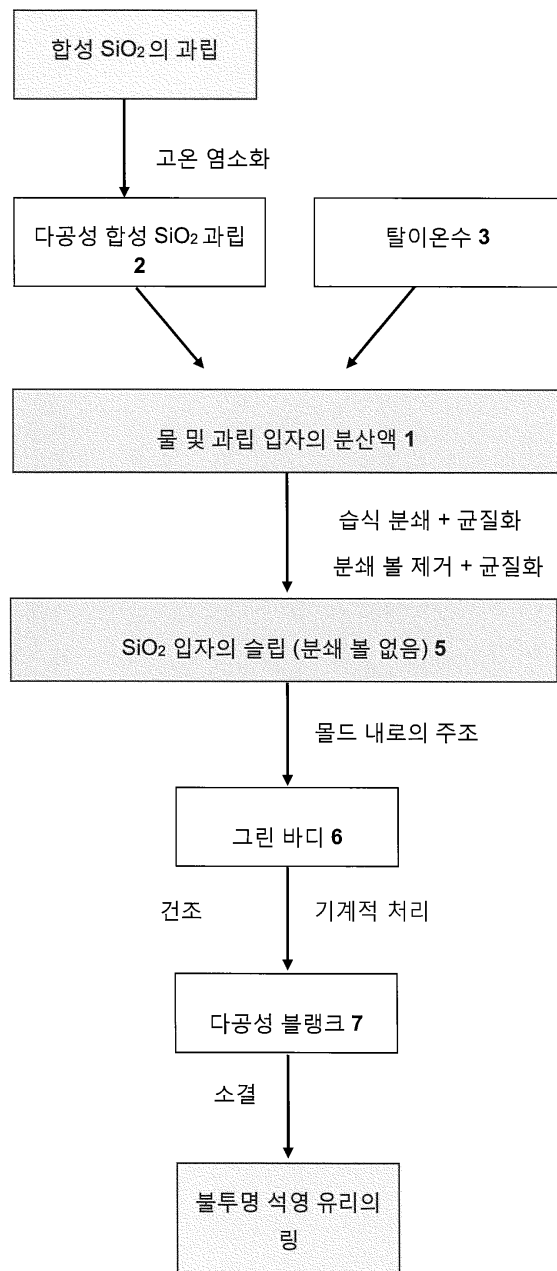
[0133] [표 1]

뱃치	(부분) 치밀화의 유형	D <sub>10</sub> (A)	D <sub>50</sub> (A)	D <sub>10</sub> (B)	D <sub>50</sub> (B)	파편 과립의 분율	벌크 밀도	BET (A)	BET (B)	비 미세기공 표면 (BET)	비 외부 표면 (BET)	그린 밀도 ρ <sub>G</sub>	그린 강도
		[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	%	kg/l	[m <sup>2</sup> /g]	[m <sup>2</sup> /g]	[m <sup>2</sup> /g]	[m <sup>2</sup> /g]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[MPa]
0	분무 타워 400°C	110	280			0	0.8	31.7	미검출	3.30	27.4	-	<1
1	1x 연속로 1200°C, 4시간	95	250	0.5	55	100	0.90	20.5	미검출	0.59	19.9	1.50	<1
2	2x 연속로 1200°C, 8시간	94	252	0.6	50	100	0.92	13.7	미검출	0.27	13.4	1.54	~1
3	3x 연속로 1200°C, 12시간	91	255	0.8	50	100	0.93	9.5	미검출	0.32	9.2	1.59	~1
4	4x 연속로 1200°C, 16시간	87	248	1.0	48	98	0.94	7.3	미검출	0.40	6.9	1.63	~1
5	5x 연속로 1200°C, 20시간	84	245	1.2	45	97	0.96	4.7	13.8	0.26	4.4	1.65	~2
6	6x 연속로 1200°C, 24시간	93	261	1.5	44	95	0.98	2.5	9.3	0.25	2.2	1.66	~2
7	챔버로 1200°C; 36시간	120	285	5	44	92	0.99	0.07	5.3	0.00	0.07	1.71	~3
R	챔버로, 1450°C, 4시간	120	285	5	45	89	1.20	0.06	3.8	0.00	0.06	1.83	~3

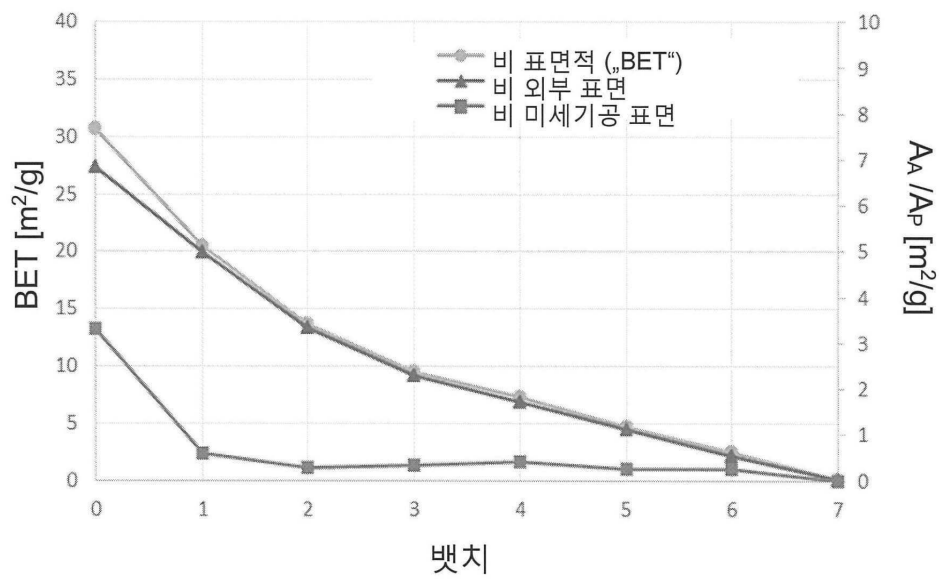
[0134]

도면

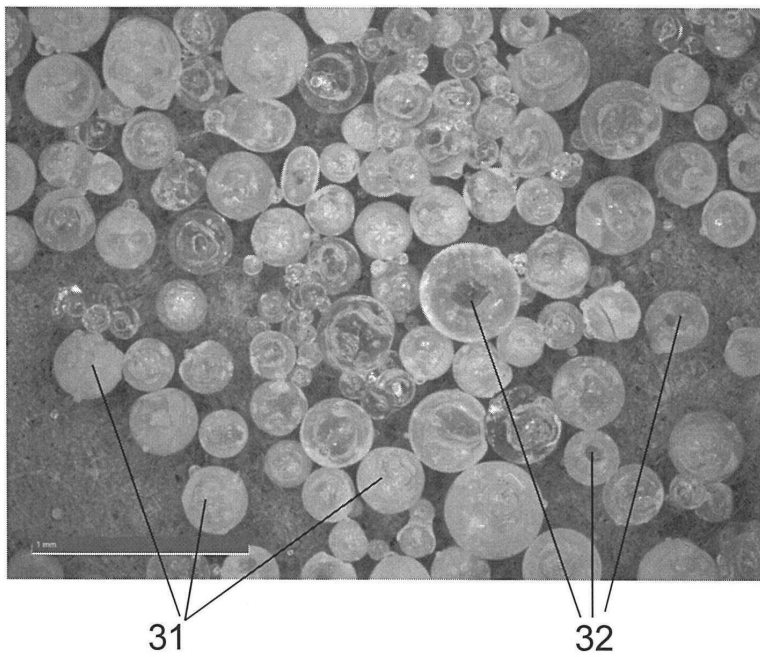
도면1



도면2



도면3



도면4

