

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C03C 3/04

(11) 공개번호 특2000-0060200

(43) 공개일자 2000년10월16일

(21) 출원번호	10-1999-0008331
(22) 출원일자	1999년03월12일
(71) 출원인	삼성전자 주식회사 윤종용
(72) 발명자	경기도 수원시 팔달구 매탄3동 416 윤영식 경상북도구미시공단동109-1삼성전자1아파트1동303호 백영민
(74) 대리인	경상북도구미시송정동한신아파트106동511호 이영필, 권석흠, 이상용

심사청구 : 있음

(54) 졸-겔 공정용 실리카 글래스의 제조방법

요약

본 발명은 졸-겔 공정용 실리카 글래스의 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법은 실리카, 분산제, 결합제, 겔화제 및 탈이온수를 혼합하여 졸을 형성하는 단계; 형성된 졸로부터 기포를 제거한 다음, 이를 몰딩하여 겔화시키는 단계; 얻어진 겔을 디몰딩하여 건조시키는 단계; 건조된 겔로부터 유기물을 제거한 다음, 수산기를 제거하는 단계; 진공조건하에서 잔류 가스를 제거하는 과정과 불활성 가스 투입 과정을 수차례 반복하는 단계; 및 상기 결과물을 소결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따르면, 수산기 제거 반응시 사용된 염소 가스의 잔존량을 최소화시킬 수 있다. 이와 같이 염소 가스 잔존량이 최소화되면 최종적으로 얻어진 실리카 글래스의 순도가 향상된다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 졸-겔 공정용 실리카 글래스의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 실리카 글래스내에 잔존하는 공기를 제거하여 밀도 및 투명도 특성을 개선시킨 졸-겔 공정용 실리카 글래스의 제조방법에 관한 것이다.

졸-겔 공정은 액상 공정으로서 생산성이 높고 제품의 조성을 자유롭게 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 공정이 전반적으로 저온에서 이루어지므로 경제성이 높아서 광섬유나 반도체용 고순도 실리카 글래스를 제조할 때 매우 유용한 방법이다.

이하, 졸-겔 공정을 이용하여 실리카 글래스된 오버클래딩 튜브를 제조하는 방법을 간략하게 살펴보면, 다음과 같다.

먼저, 실리카 입자를 물에 분산하여 졸을 형성한다. 형성된 졸을 소정시간동안 방치하여 숙성시킨다. 이어서, 숙성된 졸을 몰드에 부어 겔화시킨다. 겔화가 완결되면, 몰드로부터 겔을 분리해낸 다음, 건조시킨다.

그 후, 건조된 겔을 1차 열처리하여 겔내의 유기물을 제거한다. 이어서, 유기물이 제거된 겔을 공기 분위기, 상온에서 소정시간동안 방치시킨 다음, 수산기를 제거하여 유리화시킨다.

그 후, 얻어진 결과물을 소결 반응을 실시하여 실리카 글래스된 오버클래딩 튜브를 완성한다.

상술한 바와 같이 졸내의 유기물 제거후 유리화시키기 이전에 공기 분위기, 상온에서 방치하는 과정을 거치는 것이 통상적이다. 그런데, 이와 같은 과정으로 인하여 최종적으로 얻어진 실리카 글래스 튜브내에 미세 버블(bubble)이 일부 잔존하여 백탁 현상을 일으키고, 이로 인하여 실리카 글래스 튜브의 투명도 특성이 저하되면서 성형밀도 특성이 저하되는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 실리카 글래스의 투명도와 성형밀도 특성이 개선된 졸-겔 공정용 실리카 글래스의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, (a) 실리카, 분산제, 결합제, 겔화제 및 탈이온수를 혼합하여 졸을 형성하는 단계;

(b) 형성된 졸로부터 기포를 제거한 다음, 이를 몰딩하여 겔화시키는 단계;

(c) 얻어진 겔을 디몰딩하여 건조시키는 단계;

(d) 건조된 겔로부터 유기물을 제거한 다음, 수산기를 제거하는 단계;

(e) 진공조건하에서 잔류 가스를 제거하는 과정과 불활성 가스 투입 과정을 수차례 반복하는 단계; 및

(f) 상기 결과물을 소결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 졸-겔 공정용 실리카 글래스의 제조방법을 제공한다.

상기 (d) 단계에서 불활성 가스로는 아르곤, 질소 또는 헬륨 가스를 사용한다.

바람직하게는, 상기 (d) 단계의 유기물 제거 과정은 300 내지 600℃에서 열처리함으로써 이루어진다. 그리고 상기 (d) 단계의 수산기 제거 과정은 염소 가스 분위기하, 500 내지 1000℃에서 열처리함으로써 이루어지고, (f) 단계의 소결 과정은 헬륨 가스 분위기하, 1100 내지 1400℃에서 열처리함으로써 이루어지는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 제조방법은 겔내의 유기물과 수산기를 제거한 이후 그리고 겔의 유리화 단계 이전에 실시되는 겔의 유리화 전처리과정에서 사용된 공기가 유리화과정 및 그 후속공정에 잔존하여 악영향을 미치는 것을 억제하기 위하여 유리화 이전에 공기를 효율적으로 제거하는 방법을 제공하는 데 그 특징이 있다. 여기에서 본 발명에서는 공기를 효율적으로 제거하기 위한 방법으로서 진공펌프를 이용하여 잔류 가스를 제거하는 과정과 불활성 가스를 투입하는 과정을 수차례 반복하는 방법을 사용하며, 이로써 유리화 시키기 위한 프로세스 튜브안의 분위기를 불활성 분위기로 만들어주게 되어 치밀한 상태의 실리카 글래스 튜브를 얻을 수 있게 된다.

상술한 특징을 갖는 본 발명에 따른 실리카 글래스의 제조방법에 대하여 보다 자세히 설명하기로 한다.

먼저, 실리카, 첨가제 및 탈이온수를 혼합한 다음, 졸을 형성한다. 이어서, 진공펌프를 이용하여 졸로부터 기포를 제거한다.

상기 첨가제는 특별히 한정되지 않으나, 분산제, 결합제, 가소제, 겔화제 등을 사용한다. 여기에서 상기 분산제, 결합제, 가소제 및 겔화제로는 실리카 글래스 제조시 통상적으로 사용되는 물질이라면 특별히 제한되지는 않는다. 그리고 각 물질들의 함량도 통상적인 수준이다.

겔화제는 포름산(formic acid), 락트산(lactic acid) 및 글리콜산(glycolic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택된 산의 수용성 지방족 에스테르로서, 구체적인 예로서 포름산 메틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸 등이 있다. 그리고 분산제로는 4급 암모늄 하이드록사이드인 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드를 사용한다. 이러한 물질은 실리카가 조성물내에서 균일하게 분산되는 것을 도울 뿐만 아니라 실리카가 분산된 졸을 정전기적으로 안정화시키는 역할을 한다.

또한, 가소제로는 다가알콜(polyhydric alcohol)을 사용한다. 구체적인 예로는 글리세린(glycerin), 에틸렌글리콜, 2-메틸프로판-1,2,3-트리올 등이 있다. 그리고 결합제로는 폴리에틸옥사졸린, 폴리비닐아세테이트 등을 사용한다.

상기 과정에 따라 형성된 졸을 몰딩시킨 다음, 겔화시킨다. 이어서, 소정시간이 경과하여 겔화가 완결되면, 겔화된 결과물을 디몰딩한다.

그리고 나서, 디몰딩된 겔을 온도 30~80℃, 상대습도 65~80%에서 건조한다.

이어서, 건조된 겔을 300~600℃에서 열처리하여 겔내에 남아있는 유기물을 제거한다. 이어서, 겔을 유리화시키기 위하여 500 내지 1000℃ 승온하여 소정시간동안 열처리한다. 이러한 열처리 과정은 염소 가스 분위기하에서 실시하며 이 과정에서 잔류 수산화기가 제거된다.

그리고 나서, 상기 결과물을 상온, 공기중에서 소정시간동안 방치한다.

그 후, 진공펌프를 이용하여 프로세스 튜브안에 존재하는 가스를 제거하고 나서 불활성 가스를 투입한다. 이러한 가스 제거 과정과 불활성 가스 투입 과정을 수차례 바람직하게는 2 내지 3회 반복하여 프로세스 튜브안의 분위기를 불활성 가스 분위기로 조성한다.

그리고 나서, 상기 결과물을 헬륨 가스 분위기하에서 1100 내지 1400℃로 승온하고(승온속도: 100℃/hr) 약 5시간동안 열처리함으로써 실리카 글래스 튜브를 완성한다.

상술한 실리카 글래스 제조방법은 실리카 글래스 오버클래딩 튜브의 규격에 상관없이 모두 유용하게 적용할 수 있는 방법이다.

실시예 1

품 실리카(Aerosil 0X-50, Degussa사) 500g, 25중량%의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(tetraammonium hydroxide: TMAH) 수용액 52mℓ, 탈이온수 500g, 에틸 락테이트 60g 및 폴리에틸옥사졸린 2.1g를 혼합하여 졸을 형성하였다.

이어서, 상기 졸을 15시간동안 숙성하고 나서 진공펌프를 이용하여 상기 졸로부터 기포를 제거하였다. 이렇게 기포가 제거된 졸을 몰드에 부어 겔화시켰다.

겔화가 완결되면, 물로부터 습윤 겔을 꺼내어 항온습기에서 30℃, 80 RH%에서 4일동안 건조하였다.

이어서, 건조된 겔을 약 500℃까지 승온하여(승온속도:50℃/hr) 이 온도에서 5시간동안 열처리하여 겔내에 함유된 유기물을 제거한 다음, 염소(Cl₂) 가스 분위기하에서 약 1000℃(승온 속도: 100℃/hr)에서 5시간동안 열처리하여 겔내의 잔류 수산기를 제거하였다. 이어서 산소(O₂) 가스 및 헬륨 가스를 이용하여 약 500℃에서 잔존하는 염소 가스를 제거하였다. 그리고 나서, 공기중, 상온에서 24시간동안 방치하였다.

그 후, 진공펌프를 이용하여 잔류 가스를 제거한 다음, 헬륨 가스를 투입하였다. 이 과정을 2 내지 3회 반복하였다.

상기 결과물을 헬륨 분위기하, 약 1400℃(승온 속도: 100℃/hr)에서 4시간동안 소결함으로써 실리카 글래스 튜브를 완성하였다. 이 때 실리카 글래스 튜브의 내경은 22mm, 외경은 67mm, 길이 1000mm이었다.

실시에 2

헬륨 가스 대신 아르곤 가스를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 실리카 글래스 튜브를 제조하였다.

실시에 3

헬륨 가스 대신 질소 가스를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 실리카 글래스 튜브를 제조하였다.

비교예

진공펌프를 이용하여 잔류 가스를 제거한 다음, 헬륨 가스를 투입하는 과정을 생략하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 실리카 글래스 튜브를 제조하였다.

상기 실시예 1-3 및 비교예에 따라 제조된 실리카 글래스 튜브의 성형밀도 및 투명도를 측정하였다.

측정 결과, 상기 실시예 1-3에 따라 제조된 실리카 글래스 튜브는 비교예의 경우에 비하여 치밀화된 상태로 성형밀도가 높아졌다. 그리고 비교예에 따라 제조된 실리카 글래스 튜브는 미세 버블로 인하여 육안으로 관찰해 볼 때 전체적으로 뿌옇게 보이는데 반하여 실시예 1-3에 따라 제조된 실리카 글래스 튜브는 이러한 현상이 나타나지 않는 것으로 보아 투명도 특성이 개선된다는 것을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 겔내에 잔존하는 공기를 제거함으로써 보다 치밀화됨으로써 성형밀도 특성이 향상되면서 투명도 특성이 개선된 실리카 글래스를 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

- (a) 실리카, 분산제, 결합제, 겔화제 및 탈이온수를 혼합하여 졸을 형성하는 단계;
- (b) 형성된 졸로부터 기포를 제거한 다음, 이를 몰딩하여 겔화시키는 단계;
- (c) 얻어진 겔을 디몰딩하여 건조시키는 단계;
- (d) 건조된 겔로부터 유기물을 제거한 다음, 수산기를 제거하는 단계;
- (e) 진공조건하에서 잔류 가스를 제거하는 과정과 불활성 가스 투입 과정을 수차례 반복하는 단계; 및
- (f) 상기 결과물을 소결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 졸-겔 공정용 실리카 글래스의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 불활성 가스가 헬륨, 질소 또는 아르곤 가스인 것을 특징으로 하는 졸-겔 공정용 실리카 글래스의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (d) 단계의 유기물 제거 과정이 300 내지 600℃에서 열처리함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 졸-겔 공정용 실리카 글래스의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (d) 단계의 수산기 제거 과정이 염소 가스 분위기하, 500 내지 1000℃에서 열처리함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 졸-겔 공정용 실리카 글래스의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (f) 단계의 소결과정이 헬륨 가스 분위기하, 1100 내지 1400℃에서 열처리함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 졸-겔 공정용 실리카 글래스의 제조방법.