

A study on the calcination process of synthetic silica powder for quartz glass crucibles

Jae-Kyo Yang[†] and Yun-Ho Jin

Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Korea

(Received August 1, 2022)

(Revised August 3, 2022)

(Accepted August 10, 2022)

Abstract The inside of a quartz glass crucible for semiconductor processing, called a transparent layer, is manufactured using synthetic silica powder. Bubbles existing in the transparent layer of the crucible cause a problem of reducing the quality of the crucible as well as the yield of the silicon ingot. Therefore, the main goal of the synthetic silica powder, which is the raw material of the transparent layer, is to minimize the bubble generation factor. For this purpose, in the case of synthetic silica powder, it is necessary to minimize silanol groups, carbon and pores. In this study, synthetic silica gel was prepared using the sol-gel method, and changes in carbon content and specific surface area were investigated according to calcination temperature and dwelled time in a two-stage calcination process. The first-stage calcination process was performed between 500°C and 600°C and the second-stage calcination process was performed between 1000°C and 1100°C. The dwelled time was carried out from 10 minutes to a maximum of 12 hours. The carbon content of the powder calcined at 1000°C for 1 hour was 0.0031 wt.%, and the specific surface area of the powder calcined at 1100°C for 12 hours was 16.6 m²/g.

Key words Quartz glass crucible, Synthetic silica, Calcination, Semiconductor, Specific surface area

석영유리 도가니용 합성 실리카 분말의 하소공정에 관한 연구

양재교[†], 진연호

고등기술연구원 신소재공정센터, 용인, 17180

(2022년 8월 1일 접수)

(2022년 8월 3일 심사완료)

(2022년 8월 10일 게재확정)

요약 반도체 공정용 석영유리 도가니의 내측에 위치하는 투명층은 합성 실리카 분말을 원료로 사용하여 제조한다. 도가니의 투명층에는 다양한 원인에 기인하여 버블이 발생하는데, 버블은 도가니의 품질뿐만 아니라 실리콘 잉곳의 수율을 저하시키는 악영향을 미친다. 따라서 투명층의 원료인 합성 실리카 분말 역시 버블 생성 인자를 최소화하는 것이 주요 목표이다. 이에 따라 합성 실리카 분말의 경우, 실라놀 그룹, 탄소계 불순물, 그리고 기공이 충분히 제거되어야만 한다. 본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 합성 실리카 겔을 제조하고, 2단 하소공정에서 하소온도와 유지시간에 따른 탄소 함량과 비표면적의 변화를 살펴보았다. 1단계 하소온도는 500°C~600°C, 2단계 하소온도는 1000°C~1100°C에서 수행하였으며, 유지시간은 10분에서 최대 12시간까지 실시하였다. 1000°C에서 1시간 동안 하소한 분말의 탄소함량은 0.0031 wt.%를 나타내었으며, 1100°C에서 12시간 동안 하소한 분말의 비표면적은 16.6 m²/g을 나타내었다.

1. 서론

석영유리 도가니는 반도체 제조의 핵심 소재인 단결정 실리콘 잉곳을 초크랄스키(Czochralski) 방법으로 제조할 때 사용하는 용기로, 안쪽은 고순도의 합성 실리카, 바깥

쪽은 천연 실리카로 구성된 2층(double layer) 구조를 갖는다[1,2]. 석영유리 도가니 안쪽은 고순도의 실리콘 잉곳 용탕에 직접 접촉하며 고온에서 장시간 노출되기 때문에 식각되거나 열화되는 문제가 있다[3-5]. 특히 도가니 안쪽인 투명층 안에서는 오스왈트 성장(Ostwald Growth)에 의해 마이크로 버블(Bubble)이 2~3배 이상 커지며, 투명층의 내부에서 표면 방향으로 이동하여 크리스토타라이트(Cristobalite) 조직의 박리를 초래한다[6,7]. 이로 인해

[†]Corresponding author
E-mail: jkyang@iae.re.kr

실리콘 용탕의 품질과 단결정 실리콘의 수율이 저하되므로 도가니의 투명층에서는 버블을 줄이는 것이 매우 중요하다. 석영 도가니의 안쪽인 투명층은 합성 실리카 분말을 성형-용융시켜 제조하기 때문에 도가니 제조과정뿐만 아니라 합성 실리카 분말의 제조과정에서부터 버블의 소스 혹은 기점이 될 수 있는 인자에 대한 제어가 요구된다.

합성 실리카 분말의 제조 방법에는 여러 방법이 있으나, 여기서는 졸-겔 법에 관해서만 다루고자 한다. 졸-겔 법에 의한 실리카 분말의 제조과정은 일반적으로 Fig. 1과 같다[8,9]. 합성한 실리카 겔은 제조과정에서 미반응된 알콕사이드(Alkoxide)와 알코올 일부가 남아 있을 수 있으며, 이러한 성분들은 고온의 하소 과정에서 대부분 제거되지만, 하소 조건에 따라 일부 미연소된 탄소가 합성 분말 내부에 잔류할 가능성이 있다. 합성 실리카 분말 내부에 갇힌 탄소 성분은 도가니 제조를 위해 고온에서 용융될 때 CO나 CO₂ 가스로 분해되어 버블을 생성할 수 있으므로 엄격한 관리가 필요하다.

본 연구에서는 TEOS를 원료로 졸-겔 법을 이용하여 실리카 겔을 합성하고, 하소 공정 조건에 따른 변화를 연구하였다. 실리카 겔의 합성과 하소 과정에서 탄소 성분의 변화를 추적하기 위해 실리카 겔의 하소는 500°C~600°C 구간의 1단계, 1단계 하소를 거친 분말을 1,000°C~1,100°C 구간에서 다시 하소하는 2단계로 구분 지어 진행하였다. 하소온도에 도달 후 유지 시간은 10분~12시간까지 변화를 주었으며, 잔류 탄소 함량과 비표면적을 분석하였다. 그리하여 석영유리 도가니의 제조 시 버블의 원인이 될 수 있는 인자에 대해 합성 실리카 분말의 제조관점에서 살펴보고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구는 합성 실리카 분말을 제조하는 데 있어 하소 공정의 영향을 관찰하는 것으로 졸-겔 법에 의해 제조된 실리카 겔 분말을 원료로 사용하였다. 실리카 겔 분말은 TEOS(Tetraethylorthosilicate, 99.999%), 물, 알코올을 출발물질로 사용하여 전통적인 졸-겔(sol-gel) 법을 사용하여 제조된 것을 사용하였다. 가수분해와 축합반응을 거쳐 제조된 실리카 겔은 하소 공정을 통해 합성 실리카 분말로 제조되었다. 전반적인 공정 흐름은 Fig. 1과 같다.

실리카 겔의 하소 공정은 열중량 분석(TGA)을 통해 열분해 거동을 관찰한 후 선정하였다. 하소 실험은 다양한 온도(500°C~1,100°C)와 유지 시간(10분~12시간)에 따라 대기 분위기의 전기로(Box-type electric furnace)에서 진행하였다. 전기로는 5°C/min의 속도로 가열되어 목표한 하소온도에서 유지되었다. 하소 공정의 원료 분말인 실

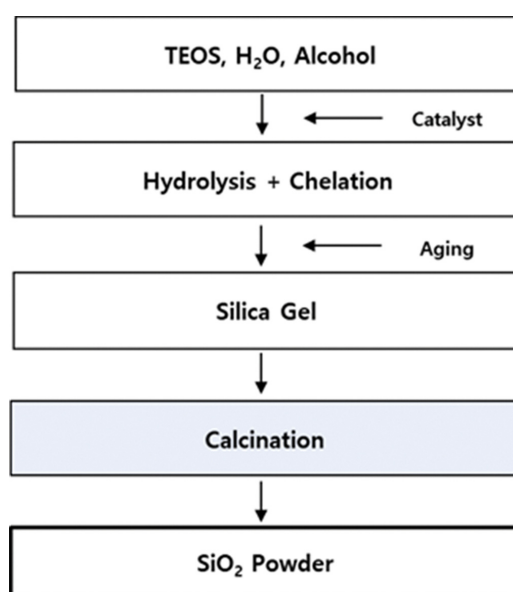


Fig. 1. Flow chart for preparation of the silica powder by Sol-gel process.

리카 겔 분말은 목표한 온도에 도달한 전기로 안으로 고온에서 장입한 뒤, 유지 시간 경과 후 고온에서 시료를 꺼내 데시케이터 안으로 이동하여 상온까지 냉각하였다. 따라서 본 연구에서 제시하는 유지 시간은 목표한 온도까지 상승하는 시간과 전기로 안에서 냉각되며 열에너지를 받는 시간을 제외한, 순수하게 시료가 하소온도에 노출된 시간을 의미한다. 이번 연구에서 합성된 실리카 겔의 하소 공정은 2단계의 열처리 과정으로 진행되었다. 1단계 하소는 각각 500°C, 550°C, 600°C에서 진행되었으며, 10분, 20분, 30분, 40분, 50분, 60분, 90분, 120분, 180분, 240분, 300분, 360분으로 유지시간을 다르게 진행하였다. 2단계는 1단계 하소를 500°C에서 180분(3시간) 동안 거친 시료를 이용하여 1,000°C~1,100°C에서 1시간, 2시간, 3시간, 12시간 동안 진행하였다.

하소 공정 전과 후의 변화를 입도분석(PSA), 탄소 분석기(CS analyzer), X-선 회절분석법(XRD), 주사전자현미경(SEM), 그리고 비표면적 분석기(BET)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 실리카 겔의 특징

SEM 분석 결과, 하소 전의 합성 실리카 겔은 Fig. 2에서 보이는 바와 같이 200 μm~300 μm 정도의 크기를 형성하고 있다. 개별 입자의 표면을 확대해 보면, 매끈한 표면으로 구성된 것처럼 보이나 20,000배 이상 확대하면

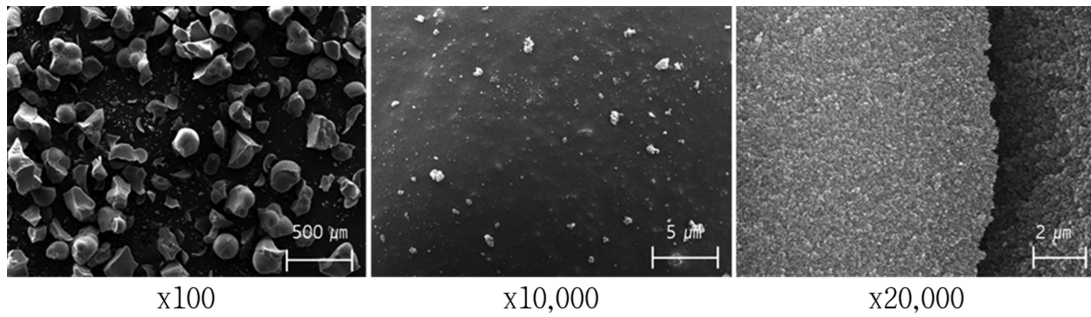


Fig. 2. SEM image of silica gel powder which prepared by sol-gel process.

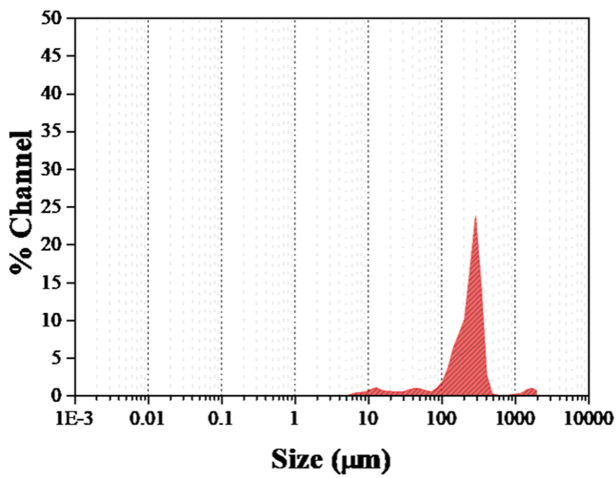
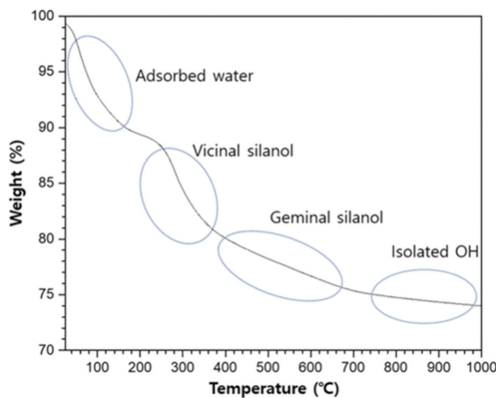


Fig. 3. Particle size distribution of silica gel powder which prepared by sol-gel process.

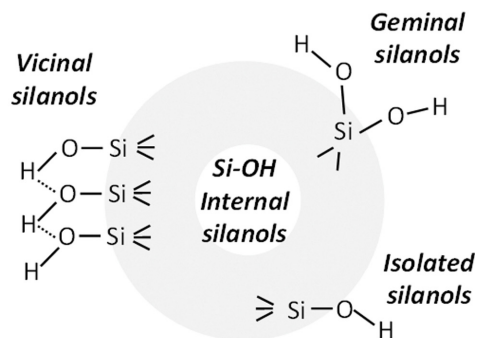
미세한 입자들이 응집하고 있는 것을 확인할 수 있었다. Figure 3의 PSA 결과를 보면, 실리카 겔의 평균 입자 크기는 247 μm이었으며, 100 μm~400 μm 사이의 입자들로 구성되어 있었다. 이는 SEM 분석에서 관찰된 것과 유사한 결과이다. 합성된 실리카 겔의 BET 분석 결과, 비표면적은 157.2 m²/g이었다. 따라서 합성된 실리카 겔은

수십~수백 nm 크기의 미세한 1차 입자들이 응집하여 수백 μm의 2차 입자를 형성하고 있다고 판단된다.

TGA를 이용하여 관찰한 실리카 겔의 열분해 거동은 Fig. 4(A)와 같다. 승온 속도는 20°C/min이었으며, 대기 분위기에서 상온부터 1,000°C까지 진행되었다. 하소 과정에서 실리카 겔의 중량 감소는 물리적으로 흡착된 물, 실리카에 결합하여 있는 다양한 실라놀 그룹(silanol group), 그리고 알콕사이드와 알코올을 원료로 사용했기에 잔존할 수 있는 탄소계 성분의 탈리 또는 분해 때문에 발생한다. 상온에서 200°C 사이의 중량 감소는 흡착된 물이 증발하며 발생하는 것으로 판단된다. 200°C에서 350°C 사이의 급격한 중량 감소는 vicinal 실라놀, 350°C에서 700°C 사이의 중량 감소는 geminal 실라놀, 700°C 이후의 완만한 중량 감소는 isolated 실라놀과 겔 내부 실라놀의 분해로 추정된다[10-14]. 그러나 여기서 주의할 점은 이 중량 감소가 모두 실라놀 그룹의 감소만으로 발생한 것이 아니라 잔류하는 탄소계 성분의 분해와 같이 발생한다는 점이다. 탄소 분석기를 이용하여 실리카 겔 내부의 잔류탄소량을 7회 분석한 결과, 평균 8.402 wt.% (표준편차 0.386)의 탄소가 존재하는 것으로 나타났다. 이 값은 분석기의 검출 한계치보다 큰 값으로 다소 정확성이 떨어질 수 있으나, 분명한 것은 미반응 알콕사이드



(A)



(B)

Fig. 4. Thermal decomposition behaviour of silica gel powder which made by sol-gel process (A) and types of silanol groups (B) [14].

나 알코올로 인한 많은 탄소 잔량이 실리카 겔에 존재한다는 점이다. A. Szczygiel에 따르면, 실리콘 알콕사이드는 250°C~500°C에서 분해되는 것으로 보인다[15]. 그러나 Fig. 4(A)에서는 이를 명확히 구분하기 어려워 500°C~600°C에서 유지시간에 따른 탄소 함량의 변화를 관찰하였다.

3.2. 실리카 겔의 하소 공정

3.2.1. 하소 온도와 시간에 따른 실리카 겔의 변화

앞서 서론에서 언급한 바와 같이 합성된 실리카 내에 잔존하는 탄소는 도가니 제조 시 버블의 원인이 될 수 있으므로 탄소 함량의 변화를 관찰할 필요가 있다. 합성된 실리카 겔의 하소 공정은 2단계의 열처리 과정으로 진행되었으며, 1단계인 500°C~600°C 사이에서 발생한 변화를 먼저 살펴보았다. 1단계 하소 온도인 500°C, 550°C, 600°C에서 10분에서 360분(6시간)까지 유지 시간을 달리하며 열처리한 분말은 Table 1과 같다. 합성된 실리카 겔은 백색의 분말이나, Table 1에서 보이는 바와 같이 10분의 짧은 유지 시간에도 망상구조가 깨지며 매우 짙은 밤(marron)색을 나타내고 있다. 하소된 분말의 색은 유지 시간이 증가할수록 점차 열어져 600°C에서는 3시간 이후, 550°C에서는 5시간 이후에 흰색으로 완전히 바뀌었다. 그러나 500°C에서는 6시간의 유지 시간에도 불구하고 여전히 열은 주황(Orange)색을 나타내었다. 이처럼 색의 차이가 발생하는 것은 수분이나 실라놀 그룹이 아닌 잔류 탄소 함량에 따른 영향으로 판단된다. 시

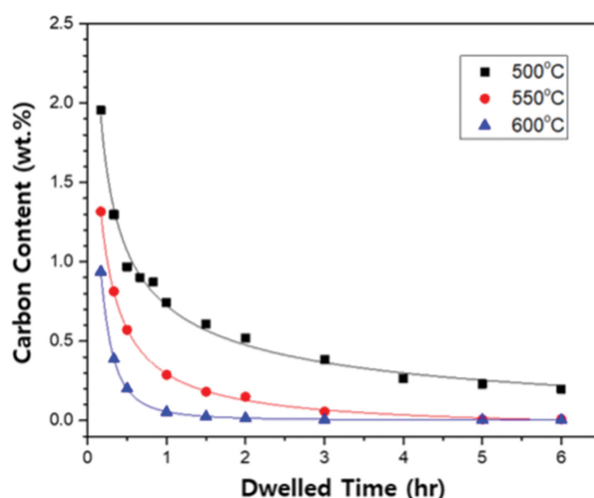


Fig. 5. Carbon contents of calcined silica powder according to calcination temperature and dwelled time.

료의 색 변화만으로도 탄소계 성분의 분해 정도를 정량적으로 확인할 수 있으나, 정량적 변화를 관찰하기 위해 탄소분석을 실시하였다.

3.2.2. 하소 실리카의 탄소 함량 변화

탄소분석을 위해 사용된 알루미늄 도가니는 수분과 탄소계 유기물을 제거하기 위해 1,100°C에서 2시간 이상 열처리한 후 200°C에서 꺼내어 데시케이터 안에서 상온까지 냉각한 후 분석에 사용하였다. Figure 5는 각각의 온도에서 유지 시간에 따라 하소된 실리카 분말을 4회 측정 후 그 평균값을 나타낸 탄소 함량 그래프이다. 하

Table 1
Color change of calcined silica powder according to calcination temperature and dwelled time

Calcination temperature (°C)	Dwelled time (min)											
	10	20	30	40	50	60	90	120	180	240	300	360
500												
550												
600												

소 온도 500°C에서 10분 동안 열처리한 시료의 탄소 함량은 1.9543 wt.%를 나타내었으며, 유지 시간에 따라 감소하여 1시간에는 0.7444 wt.%로 급격하게 감소하고 이후 3시간에는 0.3849 wt.%, 6시간에는 0.1989 wt.%로 다소 완만하게 감소하였다. 이러한 경향은 550°C와 600°C에서 하소한 분말에서도 유사하게 관찰되었다. 하소 온도 550°C의 경우 5시간 이후부터, 600°C의 경우 3시간 이후부터 탄소 함량의 변화는 미비했으며, 최종적으로 0.0087 wt.%(550°C/6시간)와 0.0043 wt.%(600°C/6시간)로 분석되었다.

실리카 겔에 존재하는 탄소는 앞서 언급한 바와 같이 주로 미반응 알콕사이드와 알코올에 기인한다. 하소 온도가 증가할수록, 유지 시간이 증가할수록 실리카 겔 내부의 잔류 탄소 함량은 감소하였으며, 이는 시료에 공급되는 열에너지에 비례한 것으로 판단된다. 하소가 시작된 후 1시간까지는 탄소 성분의 급격한 감소가 발생하고, 온도에 따라 다소 차이가 있으나 3시간 이후는 완만하게 감소하는 경향을 보였다.

3.2.3. 하소 실리카의 비표면적 변화

1단계 하소온도에 따른 비표면적을 Fig. 6에 나타내었다. BET 분석을 위한 전처리는 180°C에서 3시간 동안 진행하였다. 3.1에서 언급한 바처럼 하소 전 실리카 겔의 비표면적은 157.2 m²/g이었다. 하소 온도 500°C, 550°C, 600°C에서 30분 동안 열처리한 분말의 비표면적은 각각 530.7 m²/g, 537.8 m²/g, 535.6 m²/g으로 하소 전과 비교해 약 3.4배 증가하였다. 이처럼 비표면적이 크게 증가한 것은 실리카 겔 1차 입자 표면에 존재하는 수분, 실라놀 그룹, 그리고 탄소계 성분들이 분해되며 2차 입자에 빈 공간이 다량 생성된 것으로 판단된다. 하소 온도 500°C의 경우, 6시간 유지하였을 때 비표면적은 554.2 m²/g으로 30분 대비 4.4 % 증가하였다. 반면, 하소 온도

550°C의 경우, 6시간 유지하였을 때 비표면적은 497.8 m²/g으로 30분 대비 7.4 % 감소하였다. 하소 온도 600°C의 경우 6시간 유지하였을 때 비표면적은 449.2 m²/g으로 30분 대비 16.1 % 감소하였다. 하소 온도 500°C의 경우 유지 시간에 따라 비표면적이 증가하였으나, 550°C와 600°C의 경우 유지 시간이 증가하면서 점차 비표면적이 감소하는 경향을 보였다. 하소 온도가 높을수록 유지 시간의 증가에 따른 비표면적의 감소가 더 급격했다. 하소 온도 550°C 이상에서 유지 시간에 따라 비표면적이 감소하는 것은 앞서 언급한 수분, 실라놀 그룹, 탄소계 성분의 분해와 동시에 기공이 닫히고 있다고 사료된다. 반면 하소 온도 500°C에서는 기공이 닫히는 붕괴 현상이 발생하지 않은 것으로 사료된다.

3.2.4. 2단계 하소 조건에 따른 형상과 탄소 함량 변화

하소 온도 500°C에서 열처리된 실리카 분말이 잔류 탄소 함량과 비표면적이 상대적으로 높아, 2단계 하소를 진행하였을 때 변화의 관찰이 용이하다고 판단되어 2단계 하소에 사용하였다. 500°C에서 3시간 동안 1단계 하소된 시료를 각각 1,000°C와 1,100°C에서 2단계 하소를 실시하였다. Figure 7은 어떠한 하소도 진행하지 않은 실리카 겔(before calcination), 500°C에서 3시간 동안 1단계 하소를 진행한 분말, 1단계 하소 후 1,000°C에서 3시간 동안 2단계 하소를 진행한 분말, 1단계 하소 후 1,100°C에서 3시간 동안 2단계 하소를 진행한 분말의 XRD 분석 결과이다. 1,100°C까지 하소 온도를 올렸으나 크리스토팔라이트(Cristobalite)와 같은 결정상은 생성되지 않았으며, 21.5°~22.5° 근처에서 완만하고 전형적인 비정질 SiO₂ 피크만이 관찰되었다[16,17].

2단계 하소 온도와 유지 시간에 따른 SEM 이미지(x20,000)는 Fig. 8과 같다. Figure 2에 제시된 합성 실

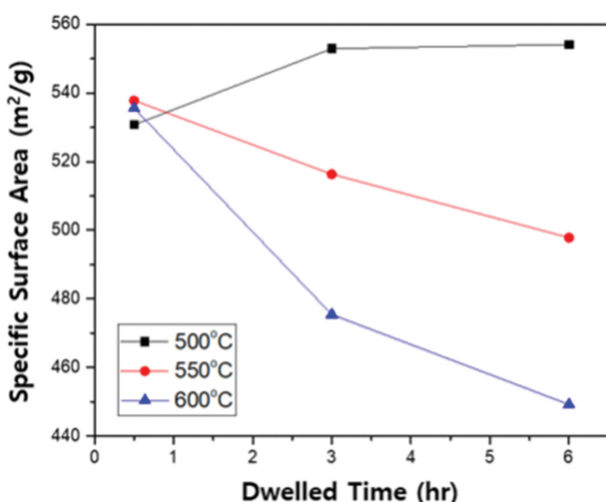


Fig. 6. Specific surface area of calcined silica powder according to calcination temperature and dwelled time.

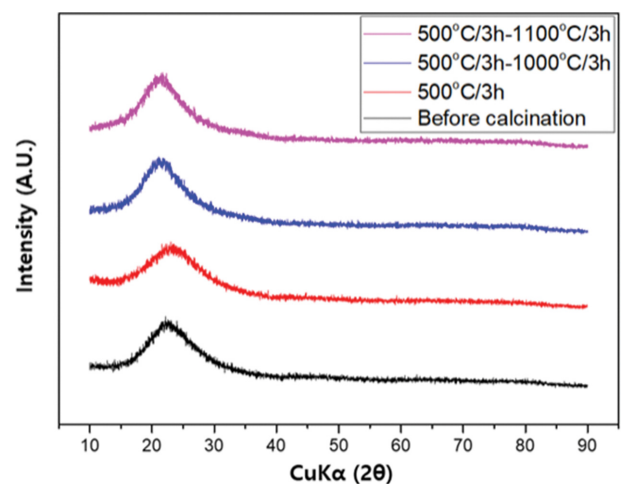


Fig. 7. XRD patterns of calcined silica powder according to calcination temperature and dwelled time.

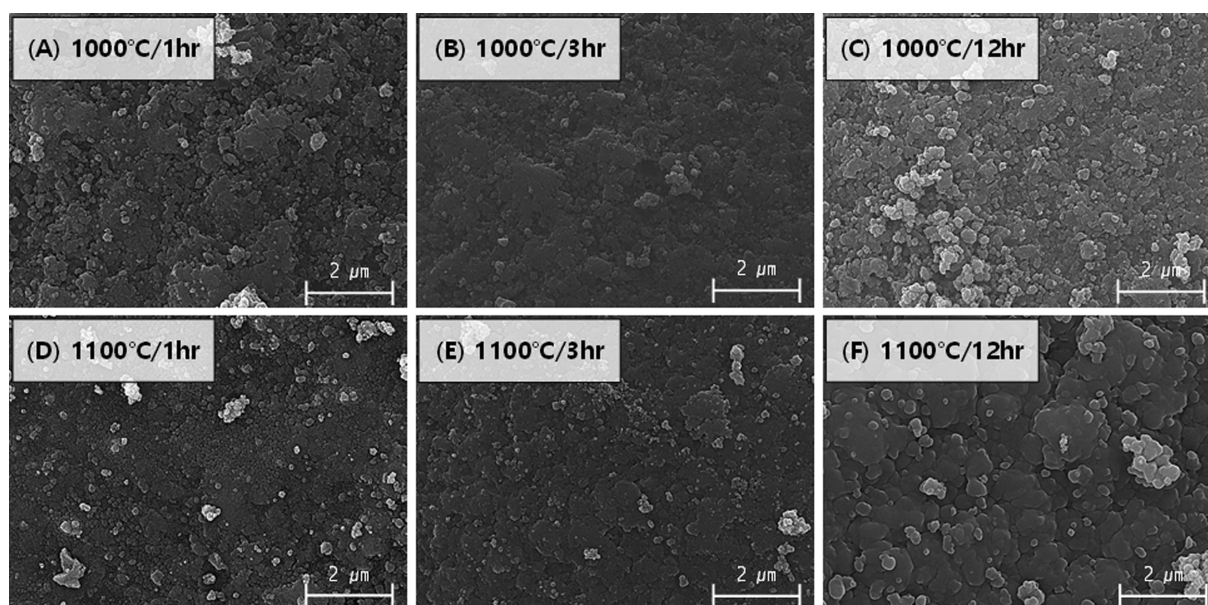


Fig. 8. FE-SEM image of calcined silica powder as calcination temperature and dwelled time of 2nd stage after 1st stage calcined at 500°C/3 hr.

리카 겔과 비교하여 유지 시간이 3시간 이내인 경우, 1차 입자의 크기는 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 12시간까지 유지 시간이 증가한 경우, 1차 입자의 성장은 1,000°C보다는 1,100°C에서 더 두드러지게 관찰되었다. 2단계 하소를 1,000°C에서 진행한 실리카 분말의 경우, 1시간은 0.0031 wt.%, 3시간은 0.0034 wt.%, 12시간은 0.0031 wt.%의 탄소 함량을 나타내었다. 500°C에서 3시간 동안 1단계 하소를 거친 분말의 탄소 함량(0.3849 wt.%) 대비 1,000°C에서 하소된 분말은 1/100 수준으로 감소하였다.

3.2.5. 2단계 하소 조건에 따른 비표면적 변화

2단계 하소 온도와 유지 시간에 따른 비표면적의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 2단계 하소에 사용된 1단계 하소 시료는 500°C에서 3시간 동안 열처리한 것으로 그 비표면적은 552.9 m²/g이었다. 1,000°C에서 1시간 동안 진행된 2단계 하소 후 비표면적은 141.5 m²/g으로 0.26배 감소하였다. 1,100°C에서 1시간 동안 진행된 2단계 하소 후 비표면적은 107.4 m²/g으로 0.19배 감소하였다. 1시간으로 짧은 유지 시간에도 불구하고 2단계 하소가 1,000°C 이상의 고온에서 진행되자 비표면적은 급격히 줄어들어 하소 전의 실리카 겔의 값인 157.2 m²/g보다 감소하였다.

1,000°C에서 진행된 2단계 하소에서 유지 시간에 따른 변화를 보면, 비표면적은 3시간에서는 112.7 m²/g, 12시간에서는 101.6 m²/g으로 감소하였다. 1시간 유지한 시료와 비교하여 3시간 유지 시 비표면적은 20.3% 감소하였으며, 12시간 유지 시 비표면적은 28.2% 감소하였

다. 이러한 경향은 2단계 온도가 1,100°C일 경우 더욱 분명하게 나타났다. 1,100°C에서 진행된 2단계 하소에서 유지 시간에 따른 변화를 보면, 비표면적은 3시간에서는 30.7 m²/g, 12시간에서는 16.6 m²/g으로 감소하였다. 1시간 유지한 시료와 비교하여, 3시간 유지 시 비표면적은 71.4% 감소하였으며, 12시간 유지 시 비표면적은 84.5% 감소하였다. 2단계 하소에서 유지 시간 3시간까지는 비표면적이 큰 폭으로 감소하였으나, 이후에는 상대적으로 감소폭이 크지 않았다.

2단계 하소 후 비표면적은 유지 시간보다 온도의 영향이 더 큰 것을 확인할 수 있었다. 하소 온도가 1,000°C

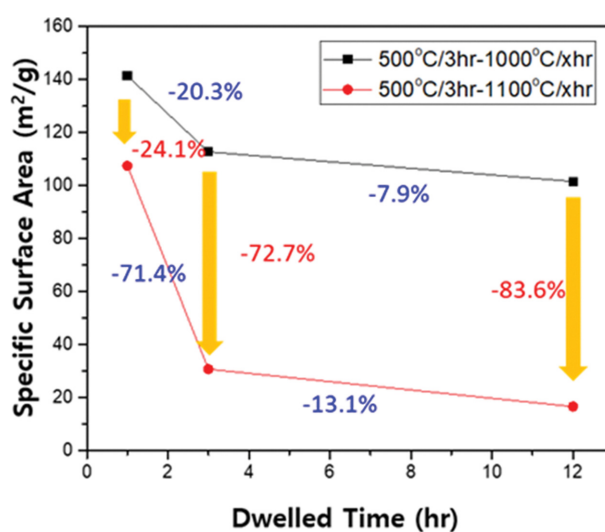


Fig. 9. Specific surface area of silica powder after 2nd stage calcined according to calcination temperature and dwelled time.

일 경우보다 1,100°C로 상승할수록 Fig. 9에서 보이는 바와 같이 비표면적은 큰 폭으로 감소하였다. 2단계 유지 시간이 3시간인 경우, 하소 온도가 100°C 상승하자 비표면적은 112.7 m²/g에서 30.7 m²/g로 72.7 % 감소하였다. 2단계 하소에서 유지 시간이 3시간 이상 증가할 경우, 하소온도에 의한 영향은 매우 크게 나타났다.

하자면, 실리카 겔을 하소하는 과정에서 잔류 탄소는 1,000°C에서 1시간 이상 열처리하면 0.0031 wt.%로 극미량만 존재하였다. 600°C에서 6시간 동안 하소하였을 경우도 이와 비슷한 0.0043 wt.%까지 감소하였다. 따라서 1단계 하소 과정에서도 탄소는 잘 제거되며, 일부 잔류한다고 하더라도(0.3849 wt.% @500°C/3 hr) 다공성 구조로 인해 2단계 하소 과정에서 쉽게 제거되는 것으로 판단된다.

합성 실리카 분말의 비표면적을 줄이고자 한다면, 2단계 하소와 같은 1,000°C 이상의 고온 열처리를 수행해야만 한다. 2단계 하소는 유지 시간을 길게 하는 것보다 온도를 상승시키는 것이 비표면적을 줄이는데 더 적합하다고 생각한다.

4. 결 론

졸-겔 법으로 제조된 실리카 겔을 2단계의 하소 공정을 수행하며, 잔류 탄소 함량과 비표면적의 변화를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

실리카 겔은 미반응 알콕사이드와 알코올로 인해 8.4 wt.%에 달하는 탄소를 보유하고 있으나 1단계 600°C에서 6시간 하소할 경우 0.0043 wt.%로 대부분 제거가 가능하였다. 1단계 500°C에서 3시간 동안 하소하여 탄소가 0.3849 wt.% 잔존한 경우에도, 2단계 1,000°C에서 1시간 하소한 것만으로 탄소 함량은 0.0031 wt.%를 나타내어 대부분 제거가 가능함을 알 수 있었다.

1단계 하소 과정에서 수분, 실라놀 그룹, 탄소 성분의 제거로 비표면적은 3배 이상 증가하였다. 1단계 500°C 하소에서는 유지 시간에 따라 비표면적이 상승하였으나, 550°C와 600°C 하소에서는 유지 시간에 따라 비표면적이 감소하였다. 이는 분해와 함께 실리카의 붕공이 발생하기 때문으로 추정된다.

합성된 실리카 겔, 1단계 하소, 2단계 하소에서 1,100°C에서 3시간을 유지하여도 전형적인 비정질의 SiO₂ 피크만이 관찰되었다.

2단계 하소에서 유지 시간을 12시간까지 길게 하는 것보다 하소 온도를 100°C 상승시키는 것이 비표면적을 감소시키는데 더 효과적이었다. 따라서 비표면적을 최소화하고자 한다면 같은 온도에서 유지 시간을 길게 유지하기보다는 하소 온도를 올리는 것이 더 적합하다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술평가관리원(KEIT) 소재부품 기술개발사업의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(세부과제번호 20012959).

References

- [1] Y. Jung, J.H. Choi, K.W. Min, Y.M. Byun, W.B. Im, S.-H. Noh, N.-H. Kang and H.-J. Kim, "A study on the brownish ring of quartz glass crucible for silicon single crystal ingot", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 32 (2022) 115.
- [2] S. Noh, N. Kang, H. Yun and H.-J. Kim, "Status of quartz glass crucible", *Ceramist* 22 (2019) 452.
- [3] R.L. Hansen, L.E. Drafall, R.M. McCutchan, J.D. Holder, L.A. Allen and R.D. Shelley, "Surface-treated crucibles for improved zero dislocation performance", *U.S. Patent No 5,976* (1999) 247.
- [4] H. Jebsen-Marwedel and R. Brückner, "Glastechnische Fabrikationsfehler. "Pathologische" Ausnahmezustände des Werkstoffes Glas und ihre Behebung; eine Brücke zwischen Wissenschaft, Technologie und Praxis", Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2011) 205.
- [5] J. Friedrich, W. von Ammon and G. Müller, "Czochralski growth of silicon crystals", *Handbook of Crystal Growth*. Elsevier (2015) 45.
- [6] B. Shim, Y. Jung and H. Lee, "Quartz crucible for single crystal growth apparatus and manufacturing method thereof", *Korea Patent No 10-2007-0089581* (2007).
- [7] Y. Choi and D. Song, "Quartz crucible for single crystal growth equipment", *Korea Patent No 10-1089909* (2011).
- [8] J.-S. Rho, H.-S. Yang, H.-Y. Cho and T.-W. Cho, "Preparation and application of silicon alkoxide", *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry* 4 (1993) 240.
- [9] I.A. Rahman and V. Padavettan, "Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—A review", *J. Nanomaterials* 2012 (2012) 15.
- [10] B.A. Morrow and A. J. McFarlan, "Surface vibrational modes of silanol groups on silica", *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 1395.
- [11] M.A.M. Khraisheh, M.A. Al-Ghouthi, S.J. Allen and M.N. Ahmad, "Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite", *Water Research* 39 (2005) 922.
- [12] L.T. Zhuravlev and V.V. Potapov, "Density of silanol groups on the surface of silica precipitated from a hydrothermal solution", *Russ. J. Phys. Ch.* 80 (2006) 1119.
- [13] B. Charmas, K. Kucio, V. Sydoruchuk, S. Khalameida, M. Ziezio and A. Nowicka, "Characterization of multimodal silicas using TG/DTG/DTA, Q-TG, and DSC methods", *Colloids Interfaces* 3 (2019) 6.
- [14] J.D. Sunseri, W.T. Cooper and J.G. Dorsey, "Reducing

residual silanol interactions in reversed-phase liquid chromatography thermal treatment of silica before derivatization”, *J. Chromatogr. A* 1011 (2003) 23.

- [15] I. Szczygieł, A. Matraszek, J. Chęćmanowski and B. Szczygieł, “Thermal behaviour of mixed alumina-silica gels obtained from alkoxides: Phase formation and morphology of powders”, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2824.
- [16] S.J. Choi, S.H. Park and H.C. Park, “Influence of calcination temperature on the structure of freeze-dried silica gel”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 13 (2003) 73.
- [17] S. Tie and S. Zhang, “Removal of free carbon and crystal structure change of amorphous silica fume by calcination”, *Int. J. Mod. Phys. B* 31 (2017) 6.