

二氧化矽坩堝回收再生製程之研究

周嵩皓、廖芳俊

E-mail: 321438@mail.dyu.edu.tw

摘要

本實驗主要針對拉製單晶或提純冶金級矽使用後之廢石英坩堝碎片進行回收再生製程的研究，而非一般研究者常選用之矽膠或方石英等材料進行 石英結晶的生產研究。且由於高純度微米級石英粉是大規模集成電路基板和電子封裝材料的主要原料，並且近年來電子產品的體積持續縮小，因此相信奈米級與次微米級石英結晶具有相當高的潛在應用價值。由於這些廢坩堝碎片的純度非常高，惟經高溫使用後已成為非晶質結構，若能藉由簡易之再生純化使其回復 石英之晶體結構，相信將能有相當多的用途。實驗首先將坩堝碎片予以粉碎、磁選、酸洗中和後陰乾、再施以溫度200 與220 的水熱製程，即發現可將之轉換成晶質之 石英晶體。由於晶質粉末的純度為產品應用之重要條件，而相關文獻皆於相對較高溫(300)下進行水熱處理且未對處理所得之粉末進行成份的分析與探討。因而在本研究中對水熱處理後之粉末除了進行成份的分析外，亦進行粒徑的分佈與量測及結晶性強度的觀察，因而發現此晶質粉末中夾雜著大量鈉元素殘留的情形，故需施以第二階段之純化處理以除去鈉元素，其間對各製程產物進行晶體形貌、結晶型態與成份含量的觀察與檢測。由實驗結果得知，於不同水熱溫度與礦化劑濃度條件下，將使水熱製程的結果有所差異。假如礦化劑濃度太低時，將無結晶粉末析出；而隨濃度或水熱溫度的增高，晶質粉末之平均粒徑與分佈範圍也將隨之變大。水熱溫度的升高，會使製程中粉末損失的情形加劇，故在考量製造成本、晶體粒徑與相對結晶強度，建議選擇200 -1.7M、220 -0.5M & 1.0M等三組水熱參數，應可達到最好製程的效果。由於存在鈉元素汙染的問題，相關純化製程包括高溫升降氣氛爐、石英管狀爐與真空熔煉爐，所得之結果也大不相同。經由高溫升降氣氛爐，則水熱製程所得之 石英粉末將轉變為方石英，並且對鈉元素的去除效果並不明顯。於真空熔煉爐亦會將石英結構轉變為方石英，且由於溫度過高，將使結晶強度明顯下降，但對去除鈉元素則有相當顯著的效果。至於石英管狀爐則可同時維持 石英的晶體結構及強度，亦可達到鈉含量下降的成效。依據實驗結果，建議使用220 -0.5M之NaOH水溶液進行水熱處理，應可得到最佳之再結晶成果。而於去除鈉元素的製程中，則可選擇使用石英管狀爐、施以1010 溫度之熱酸處理，不致使原始之 石英晶體產生轉變，又可有效去除粉末中之鈉元素；或是選用真空熔煉爐，降低處理溫度及縮短處理時間，應皆可得到所需之實驗結果。

關鍵詞：水熱法、再結晶、 石英、純化製程

目錄

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書.....	iii
中文摘要.....	iv
英文摘要.....	vi
誌謝.....	viii
目錄.....	ix
圖目錄.....	xiii
表目錄.....	xvi
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 二氧化矽簡介.....	3
2.1.1 二氧化矽的晶體與轉變.....	3
2.2 玻璃簡介.....	5
2.3 石英簡介.....	6
2.3.1 石英的用途.....	7
2.4 石英中包裹體的形成機理及分類.....	9
2.4.1 石英包裹體的形成機理.....	9
2.5 水熱法.....	11
2.5.1 水熱備製技術的原由.....	11
2.5.2 水熱備製技術的特點.....	12
2.5.3 水熱備製技術簡介.....	13
2.6 水熱合成法製造石英粉末.....	16
2.6.1 水熱合成製造石英奈米粉末.....	16
2.6.2 水熱合成石英結晶.....	17
2.6.3 水熱合成石英.....	22
2.7 水熱長晶爐.....	24
2.7.1 水熱合成法之單晶石英成長研究與數值分析.....	24
2.7.2 利用水熱法長晶爐之單晶石英生長及其數值分析.....	26
2.7.3 利用 一方石英來備製 石英.....	27
2.8 石英中雜質的移除.....	29
第三章 實驗方法.....	30
3.1 實驗材料.....	30
3.2 實驗規劃.....	31
3.3 實驗步驟.....	31
3.4 水熱結晶實驗.....	32
3.5 高溫?燒處理.....	34
3.6 高溫熱酸處理.....	35
3.7 高溫高真空處理.....	37
3.8 掃描式電子顯微鏡(SEM).....	38
3.9 X光繞射儀(XRD).....	39
3.10 感應耦合電漿放射光譜儀(ICP-OES).....	39
3.11 實驗製程代號.....	41
第四章 實驗結果分析與討論.....	42
4.1 水熱結晶製程之成果分析.....	42
4.1.1 水熱反應前後質量與pH值量測.....	42
4.1.2 水熱反應結晶粉末之SEM結晶形貌觀察.....	44
4.1.3 水熱反應後結晶粉末之XRD結晶型態觀察.....	48
4.1.4 水熱反應後晶質粉末之ICP成份分析.....	51
4.2 大反應釜(大量)與小反應釜(小量)備製晶質粉末品質的差異.....	53
4.2.1 超純水水洗對晶質粉末鈉含量的影響.....	53
4.2.2 大、小反應釜備製晶質粉末之SEM結晶形貌觀察.....	54
4.2.3 大、小反應釜備製晶質粉末之XRD結晶型態觀察.....	56
4.2.4 大、小反應釜備製得之晶質粉末之ICP成份分析.....	58
4.3 高溫?燒純化處理.....	59
4.3.1 經高溫?燒處理(升降氣氛爐)粉末之SEM結晶形貌觀察.....	59
4.3.2 經高溫?燒處理粉末之XRD結晶型態觀察.....	62
4.3.3 經高溫?燒處理粉末之ICP成份分析.....	66
4.4 高溫高真空純化處理.....	67
4.4.1 經高溫高真空處理粉末之SEM結晶形貌觀察.....	68
4.4.2 經高溫高真空處理粉末之XRD結晶型態觀察.....	68
4.4.3 經高溫高真空處理粉末之ICP成份分析.....	71
4.5 高溫熱酸處理.....	72
4.5.1 高溫熱酸處理粉末之SEM結晶形貌觀察.....	72
4.5.2 高溫熱酸處理粉末之XRD結晶型態觀察.....	72
4.5.3 高溫熱酸處理粉末之ICP成份分析.....	75
4.6 混合製程處理-高溫熱酸處理後進行高溫高真空處理.....	76
4.6.1 混	

合製程粉末之SEM結晶形貌觀察.....	76	4.6.2 混合製程粉末之XRD結晶型態觀察.....	78	4.6.3 混合製程粉末之ICP成份分析.....	80
第五章 結論.....	81	參考文獻.....	83	圖目錄	
圖2.1 分隔式高壓釜結構示意圖.....	15	圖2.2 使用3.5 g的二氧化矽粉放入0.1 M的氫氧化鈉溶液中，經300 °C，2 hr水熱合成處理TEM圖.....	17	圖2.3 水熱石英XRD繞射圖.....	17
圖2.4 SiO ₂ 以不同溫度進行水熱處理處理XRD圖.....	19	圖2.5 SiO ₂ 以不同溫度進行水熱處理處理SEM圖.....	20	圖2.6 SiO ₂ 以不同的反應時間進行水熱處理XRD圖.....	20
圖2.7 SiO ₂ 用不同NaOH濃度進行水熱處理XRD圖.....	20	圖2.8 SiO ₂ 用不同NaOH濃度進行水熱處理SEM圖.....	21	圖2.9 以不同的SiO ₂ (g)/NaOH比例進行水熱處理SEM圖.....	21
圖2.10 實驗反應釜設計示意圖.....	22	圖2.11 石英結晶在1N NaOH，300 °C水熱反應後的SEM圖.....	23	圖2.12 石英結晶在甲酸鈉鹼液，300 °C水熱反應後的SEM圖.....	24
圖2.13 量產型長晶爐爐體組合圖及其原料配置.....	26	圖2.14 1-方石英原料.....	27	圖2.15 實驗後-方石英再結晶成為-石英的SEM圖.....	28
圖3.1 合晶科技坩堝廢料粉末XRD圖.....	30	圖3.2 粉碎機.....	32	圖3.3 大、小反應釜及內襯鐵氟龍罐.....	33
圖3.4 高溫烘箱.....	33	圖3.5 直立式高溫氣氛爐.....	34	圖3.6 石英管狀爐.....	35
圖3.7 雜質含量與熱酸反應溫度關係圖.....	36	圖3.8 石英管狀爐實驗流程圖.....	37	圖3.9 真空熔煉爐構造示意圖.....	38
圖3.10 1HITACHI S-3000N掃描式電子顯微鏡(SEM).....	38	圖3.11 1X光繞射儀(XRD).....	39	圖3.12 感應耦合電漿原子放射光譜儀(ICP).....	40
圖4.1 回收率與礦化劑濃度關係圖.....	44	圖4.2 粉末經水熱反應200 °C，不同濃度礦化劑SEM圖.....	45	圖4.3 粉末經水熱反應220 °C，不同濃度礦化劑SEM圖.....	45
圖4.4 經200 °C水熱反應之晶質粉末粒徑與礦化劑濃度關係圖.....	47	圖4.5 經220 °C水熱反應之晶質粉末粒徑與礦化劑濃度關係圖.....	47	圖4.6 經200 °C水熱反應粉末XRD圖.....	49
圖4.7 經220 °C水熱反應粉末XRD圖.....	50	圖4.8 礦化劑濃度和晶質粉末鈉含量關係圖.....	52	圖4.9 水洗次數與粉末鈉含量的關係圖.....	54
圖4.10 大、小反應釜(大、小量)備製晶質粉末SEM圖.....	55	圖4.11 大量與小量備製晶質粉末XRD圖.....	57	圖4.12 水熱(220 °C-1.0M)晶質粉末經不同?燒溫度SEM圖.....	60
圖4.13 水熱(200 °C-1.7M)晶質粉末經不同?燒溫度SEM圖.....	61	圖4.14 水熱(220 °C-0.5M)晶質粉末經不同?燒溫度SEM圖.....	61	圖4.15 水熱(220 °C-1.0M)晶質粉末經不同?燒溫度XRD圖.....	63
圖4.16 水熱(220 °C-1.0M)粉末經不同?燒溫度之結晶型態轉變圖.....	64	圖4.17 水熱(200 °C-1.7M)晶質粉末經不同?燒溫度XRD圖.....	65	圖4.18 水熱(220 °C-0.5M)晶質粉末經不同?燒溫度XRD圖.....	65
圖4.19 水熱晶質粉末經1500 °C高溫高真空處理之SEM圖.....	69	圖4.20 水熱晶質粉末經1500 °C高溫高真空處理之XRD圖.....	70	圖4.21 水熱晶質粉末經高溫熱酸處理之SEM圖.....	73
圖4.22 水熱晶質粉末經高溫熱酸處理之XRD圖.....	74	圖4.23 水熱晶質粉末經混合製程處理之SEM圖.....	77	圖4.24 水熱晶質粉末經混合製程處理之XRD圖.....	79
表目錄		表2.1 氣-液包裹體可能存在的雜質成份.....	11	表2.2 實驗參數與結果.....	23
表2.3 石英原礦化學成份分析檢驗報告.....	25	表2.4 實驗製程之參數條件.....	27	表2.5 以高低不同填充率的生長結果.....	28
表2.6 實驗後產物的X-ray衍射分析.....	28	表3.1 合晶科技坩堝廢料粉末ICP成份分析.....	30	表3.2 礦化劑濃度的配製.....	33
表3.3 高溫氣氛爐?燒實驗參數.....	34	表3.4 石英管狀爐實驗參數.....	36	表3.5 熱酸反應溫度與殘留雜質含量(ppm.)對應表.....	36
表3.6 二氧化矽之消化液配方.....	40	表4.1 200 °C水熱反應前後，礦化劑濃度與質量和pH值關係表.....	43	表4.2 220 °C水熱反應前後，礦化劑濃度與質量和pH值關係表.....	43
表4.3 水熱反應後晶質粉末之平均粒徑及其分佈範圍.....	46	表4.4 水熱反應後晶質粉末之ICP成份分析表.....	52	表4.5 晶質粉末經不同次數超純水清洗之ICP成份檢驗.....	53
表4.6 大、小反應釜生產晶質粉末平均粒徑與其分佈範圍.....	56	表4.7 大量與小量備製晶質粉末之ICP成份檢測.....	58	表4.8 高溫?燒處理粉末之ICP成份分析表.....	67
表4.9 經1500 °C高溫高真空處理後晶質粉末成份分析.....	71	表4.10 高溫熱酸處理粉末之ICP成份檢測數據.....	75	表4.11 經混合製程處理後之晶質粉末的成份分析數據.....	80

參考文獻

- [1] 二氧化矽，維基百科(2010)，<http://zh.wikipedia.org/zh-tw/>。
- [2] SiO₂的晶體及轉化，生意社資訊(2009)。
- [3] 洪璐，石英原料中雜質的高溫去除方法研究，蘇州大學材料與化學化學部碩士論文(2006)。
- [4] 玻璃，維基百科(2010)，<http://zh.wikipedia.org/zh-tw/>。
- [5] 石英，維基百科(2010)，<http://zh.wikipedia.org/zh-tw/>。
- [6] 矽產業原料-矽石簡介，山東辛化硅膠有限公司。
- [7] 施畏爾等人，水熱結晶學，pp.44-46 & pp.54-56，2004。
- [8] G.W. Morey and P. Niggli, "The Hydrothermal Formation of Silicon", A Review, J. Am. Chem. Soc., Vol.35, pp.1086-1130, 1913.
- [9] R.A. Laudise, "The Growth of Single Crystals", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp.278-281, 1970.
- [10] A. Rabenau, "The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry", Angew. Chem., Vol.24, pp.1026-1040, 1985.
- [11] R. Roy, "Accelerating the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses", J. of solid State Chem., Vol.111, pp.11-17, 1994.
- [12] 施爾畏，夏長泰，王步國，仲維卓，"水熱法的應用與發展"，無機材料學報，Vol.11(2)，pp.193-206，1996。
- [13] A.A. Shternberg and V.A. Kuznetsov, Sov. Phys. Cryst., Vol.13, p.647, 1969.
- [14] V.I. Popolitov, A.V. Lobachev, M.N. Tseitlin, "Crystal Growth from High-Temperature", Aqueous Solutions. A.N. Lohachev, Nauka Press, Moscow, p.190, 1977.

- [15] Carr R.M. and Fyfe W.S., Am. Mineral vol.43, p.909, 1958.
- [16] Davis M.E., " Strategies for Zeolite Synthesis by Design " , Elsevier Science B.V., 1995.
- [17] Laudise R.A., J. Am. Chem. Soc., Vol.81, p.562, 1958.
- [18] Jane F. Bertone, Joel Cizeron, Rajeev K. Wahi, Joan K. Bosworth and Vicki L. Colvin, " Hydrothermal Synthesis of Quartz Nanocrystals " , Nano Letters Vol.3(5), pp.655-659, 2003.
- [19] Balitsky V.S., Bublikova T.M., Marina E.A., Balitskaya L.V., Chichagova Z.S., Iwasaki H., Iwasaki F., High Press Vol.20, p.273, 2001 .
- [20] Korytkova E.N., Chepik L.F., Mashchenko T.S., Drozdova I.A., Gusarov V.V., Inorg. Mater., Vol.38, p.227, 2002.
- [21] Lee K.J., Seo K.W., Y H.S., Mok Y.I., Korean J. of Chem. Eng., Vol.13, p.489, 1996.
- [22] K. Yanagisawa, Y. Zhu, A. Onda, K. Kajiyoshi, " Hydrothermal synthesis of mono-dispersed quartz powders " , Journal of Materials Science, Vol.39, pp.2931-2934, 2004.
- [23] Masahiro Hosaka, " Synthesis of Micro -quartz Crystals by Hydrothermal Hot-Press Method " , Journal of Crystal Growth, Vol.112, pp.291-293, 1991.
- [24] 王昭富, " 水熱合成法之單晶石英成長研究與數值分析 " , 國立成功大學工程科學研究所碩士論文, 2005。
- [25] 吳玉祥, 蔡鐸, 王旭昇, " 利用水熱法長晶爐之單晶石英生長及其數值分析 " , 2007年中華民國陶業研究學會學術論文研討會, 新竹, 台灣, pp.36, 2007。
- [26] Masahiro Hosaka, Sadao Taki, " Hydrothermal Growth of Quartz Crystals in NaCl Solution " , Journal of Crystal Growth, Vol.52, pp.837-842, 1981.
- [27] 簡奕丞, 陳彥傑, " 以水熱方式成長石英晶粒 " , 大葉大學材料科學與工程學系專題報告, 2009。