

# FT-IR 과 FT-Raman 분광계를 이용한 광민감유리의 결정화 과정에 관한 연구



## A study on the crystallization processing of photosensitive glass by FT-IR and FT-Raman spectroscopy

이명원\*, 강원호\*

(Myung-Won Lee, Won-Ho Kang)

### Abstract

FT-IR and FT-Raman spectra were measured for  $15\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 78\text{SiO}_2 \cdot 4\text{K}_2\text{O}$  glass system after UV irradiations. Optimum UV irradiation time of  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  crystalline phase was 60 seconds and crystalline phase of  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  was leached out on 5% HF.  $977\text{ cm}^{-1}$  band of FT-Raman spectra can be attributed to two-non bridging oxygen in unit cell for 1 hour and optimum crystallization was confirmed for 3 hrs,  $630^\circ\text{C}$ .

**Key Words(중요용어)** : Photosensitive glass(광민감 유리), UV irradiation(자외선조사), Lithium silicate phase(리튬실리케이트결정상), FT-IR(적외선 분광계), FT-Raman(라만분광계)

### 1. 서 론

microelectronics는 소형화와 초정밀화를 가능케 함으로서 시작된 새로운 분야로서 반도체의 발달과 더불어 발전되어 왔다. 특히 요즘들어 micro-mechanics와 micro-optics 및 microelectronics들 사이에는 각각의 다른 분야가 아닌 단일화 개념이 도입되고 있는 실정이며 이를 microsystem engineering이라 부르기도 한다.<sup>1)</sup> 현재 이 분야의 발전에 초석이라 할 수 있는 것은 소형화 및 초정밀화가 가능하면서 요구 물성을 갖을 수 있는 재료의 뒷바침이라 할 수 있다.

이와 같은 재료의 개발분야 중 60년대 개발이 된 이후 새로운 응용분야에 적용이 가능해 짐으로서 다시 관심을 끌고 있다.

이들의 새로운 응용분야로서는 초미소 세라믹 스프링, 밸브, 펌프의 일부분, 압력/속도 센서, 플러그 및 최근에는 잉크젯 프린터 시장의 급성장으로 인해 내산성/내 마모성등의 내구성이 요구되는 프린터 헤드의 노즐 등에 그 관심이 집중되고 있는 실정이다.

이에 본 연구는  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}$  계에서의 UV조사 시간에 따른 결정상 생성에 관한 연구<sup>2)</sup>의 후속으로서 당 분야의 개발 초기에 미흡하였던 열처리에 따른 결정상의 생성기구를 분광학적인 측면에서 접근하고자 하였다. 이는 고체내 원자간 진동의 기저상태와 여기상태의 에너지 차이가 적외선 영역의 에너지에 해당하므로 적외선 흡수 spectrum의 측정을 통하여 결정화에 따른 진동의 원인이 되는 원자간 결합의 정보와 불산(HF)에 에칭될때의 결정상의 변화를 규명코자 하였다.

### 2. 실험방법

본 연구는  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 결정의 생성이 가장 우수하다고 확인된  $15\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 78\text{SiO}_2 \cdot 4\text{K}_2\text{O}$ 계<sup>2)</sup>를 기본조성으로 선정하였으며 금속 촉매제로 사용되는 Ag와 Censitizer로 사용된  $\text{CeO}_2$ 는 각각 0.05와 0.09wt% 첨가를 하였다. 시편은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 도가니에서  $1450^\circ\text{C}/3$ 시간 동안 용융 후 유리화 시켜 제작하였으며  $5 \times 10 \times 2\text{mm}$  크기로 시편을 제작한 후 표면을 연마지(#;연마지 번호)#600, #800, #1200, #2000의 순으로 경면 연마 하였다. UV조사를 위하여 준비된 광원은 362nm 파장을 갖는 1kw의 HgXe UV lamp를 사용하였다. 얻어진 유리시편에 UV를 0-5분 동안 조사시켰으며 UV조사에 따른 영향을 FT-IR의 분석을 통하여 유리내 구조의 변화를 비

\* : 단국대학교 재료공학과

\*\* : 대우전자 중앙연구소 AMA 전력 기술팀

접수일자 : 1996년 12월 26일

심사완료 : 1997년 2월 10일

교하였다. 이때 사용된 FT-IR은 Nicolet Magna 760을 사용하였으며 UV조사에 따른 유리내 구조의 변화는 bulk 시편을 사용하여 측정하였다. 결정화 과정에 따른 결정구조의 변화를 연구하기 위하여서는 UV를 조사시킨 bulk시편을 열분석(TG-DTA/TMA)<sup>2)</sup>을 통해 선정된 결정화 열처리 (그림 1) 과정<sup>3)</sup>을 거쳐 결정화에 수반되는 유리의 구조 변화를 연구하고자 하였다.

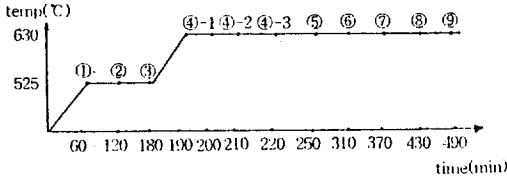


그림 1. 시편의 열처리 과정  
Fig. 1. Schedule of heat-treatment.

결정상의 에칭 후 표면의 결정상 분석을 위해서 IR-Microscope (SPECTRA TECK Inspect IR)을 이용하였으며 결정상이 불산 (HF, 5%)에 에칭되어 지는 현상을 확인하기 위해 Germanium ATR objective를 사용하였다. 이때 5,10,30,60초의 에칭 시간에 변화를 주어가며 식각시킨 후 증류수와 초음파 세척기에서 세척후 건조시켜 spectrum을 측정하였다.

또한 FT-IR의 상호보완적인 분석을 위하여 FT-Raman(Nicolet-950,250mw,InGaAs detector)을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. UV조사시간에 따른 spectrum의 변화

그림2는 362nm, 1kw의 UV광원으로부터 0-5분 동안 자외선을 조사시킨 후 측정된 적외선 spectrum을 보여주고 있다.

UV를 조사시키지 않은 모유리와 30초 동안 조사시킨 시편에서의 spectrum은 그림1에서 볼 수 있듯이 1043cm<sup>-1</sup> 부근 즉, Si-O결합의 신축진동에 의한 silicate유리의 전형적인 spectrum을 볼 수가 있다.<sup>3)4)5)</sup>

그러나 60초 이상의 UV조사를 시킨 시편에서는 Si-O결합의 신축진동에 의한 spectrum이 줄어들며 1019cm<sup>-1</sup>의 저파수(low wavenumber)쪽으로 이동이 됨을 볼 수가 있다. Rinoud Hanna<sup>6)</sup>는 SiO<sub>2</sub>계 유리의 알카리 조성에 따른 적외선 흡수단 연구를 통하여 가교산소와 비가교산소에 기인되는

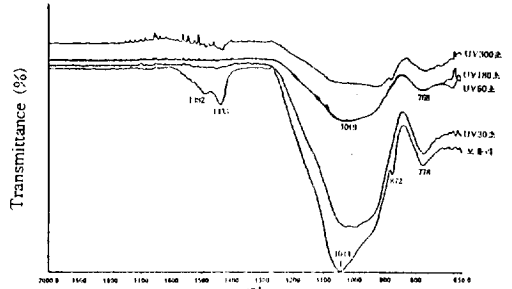


그림 2. 시편의 UV 조사 시간에 따른 spectrum의 변화  
Fig. 2. IR Spectrums of samples with various UV irradiation time.

stretching 진동은 그 강도와 위치(cm<sup>-1</sup>)가 알카리 원소에 의해 영향을 받아 변할 수 있음을 제시하고 있다.

따라서 이것은 UV조사에 의해 생성되는 전자의 변화에 의한 주변이온들의 영향으로 Si-O결합에서 원자의 결합축을 따라 늘어나는 신축진동이 변화하는 것으로 생각되어진다. 위의 결과를 바탕으로 FT-IR을 이용한 spectrum의 고찰을 통하여 핵형성을 위한 최적 UV조사 시간을 60초로 선정하였다.

#### 3-2. 결정화 과정에 따른 spectrum의 변화

유리의 결정화 과정은 모유리내의 일정한 중심으로부터 진행되며 결정성장은 처음에 생긴 작은 결정들이나 핵 위에 재료들이 석출함으로써 일어난다. 따라서 결정화 과정은 핵 생성과 결정성장으로 구분된다. 선정된 핵생성 온도와 결정성장의 열처리를 통하여 결정화된 시편을 통하여 다음과같은 spectrum을 얻을 수 있었다.

그림 3은 UV가 60초 조사된 시편의 결정화에 따라서 변화되는 spectrum을 나타내고 있다. 그림에서 볼수 있듯이 모유리로부터 결정화(그림1참조)되어가는 과정에서도 동일한 주 피크는 1283과 804 cm<sup>-1</sup>의 Si-O stretching 진동과 Si stretching 진동을 나타내는 band였다.<sup>6)7)</sup> 이것은 Rinoud Hanna<sup>8)</sup>가 'Silicon dioxide의 연구에서 발표한 결과와 일치하는데 결정화가 진행되어도 Si-O stretching 진동과 Si stretching 진동은 영향을 받지 않는 것으로 생각되어진다.

그러나 ④-2 즉, 결정성장 온도에서 20분이 지나면서 1142, 944 및 875 cm<sup>-1</sup>의 흡수 피크들이 생성되기 시작함을 볼수가 있다. 이것은 전례된 연구가

없었기에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  및  $\text{SiO}_2$ 의 시편을 직접 분석하여 얻은 정보와 비교한 결과  $875 \text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 Li-O와 관련되어 결정화에 따라 결합이 진행되는 흡수 피크로 생각되어진다.

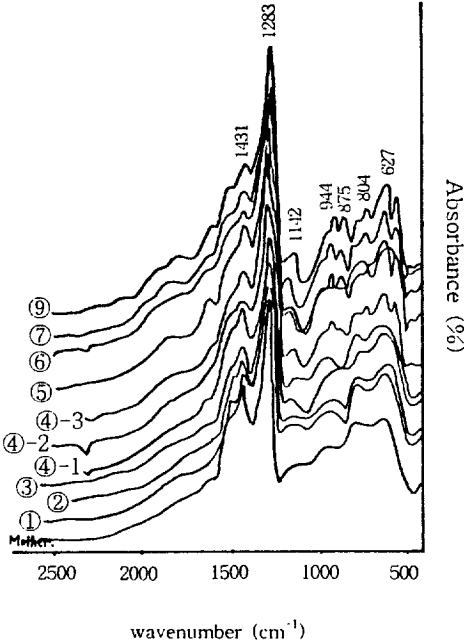


그림 3. 결정화에 따른 spectrum의 변화  
Fig. 3. IR spectra of samples with various heat-treatment.

3-3. Etching시간에 따른 spectrum의 변화

그림 4, 5는 결정화된 시편은 5%의 불산(HF)에 에칭시키는 과정에서 얻어진 spectrum을 나타내고 있다. 위의 실험은 불산에 에칭되는 과정에서 수반되는 결정상의 용융기구를 연구하기 위한 방법으로 선정되었으며 이 실험을 위하여 적외선 분광현미경(FT-IR-Microscope)용 ATR object의 새로운 적외선 측정 방법을 이용하였다. 이것은 일반적인 적외선 분광 현미경의 집광용 렌즈가 공기중에 노출된 상태에서 IR을 집광하여 시료에 조사하는 것과는 달리 외부와 차단된 상태에서 ATR Objective의 집광 point인 결정(crystal)에 집광함으로써 Internal Reflection spectroscopy(IRS)의 측정을 가능케 한다.

따라서 Micro/Macro 표면 분석에 효과적으로 이용할 수가 있는 기구로 생각되며 그림 6에 개략적인 구조를 나타내었다.

위의 실험을 위해 IR흡수성이 강한 재질에 사용하는 Ge crystal을 사용하였다.

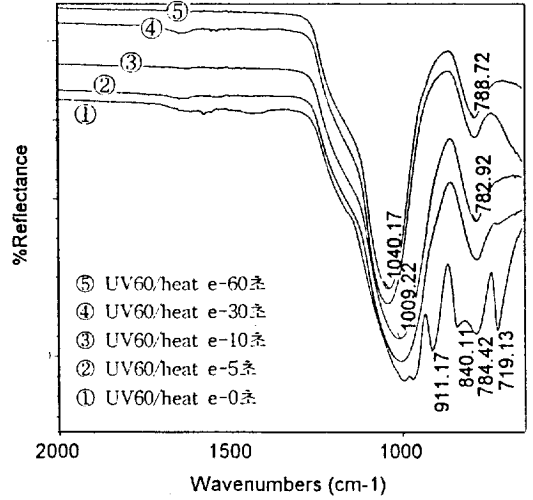


그림 4. 불산 에칭에 의한 결정상 spectrum의 변화  
Fig. 4. IR Spectrums of crystallines after various etching time.

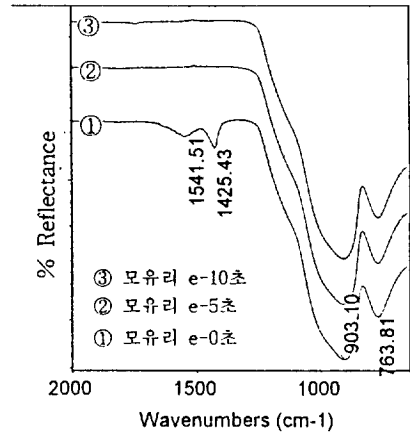


그림 5. 불산 에칭에 의한 모유리 spectrum의 변화  
Fig. 5. IR Spectrum of mother glass after various etching time.

그림에서는 결정상의 에칭에 따라  $1009 \text{ cm}^{-1}$ 의 주 peak가  $1040 \text{ cm}^{-1}$ 까지 이동되는 현상을 확인할 수 있는데 이것은 모유리에서 볼 수 있었던 spectrum과 일치되는 것을 알 수 있으며 30초 이상의 불산 etching에 의해 생성된  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  결정상이 용융되고 있음을 알 수가 있었다.

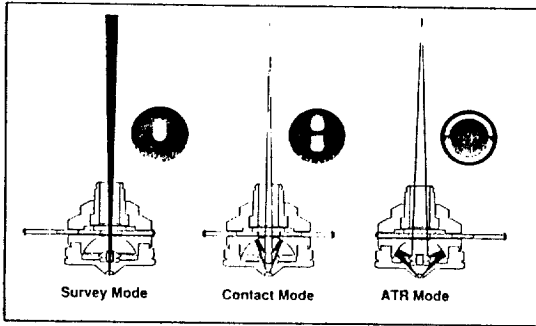


그림. 6. ATR object의 측정 model.  
 Fig. 6. Schematic diagram of ATR object.

3-4. Raman spectrum과의 비교

Raman분광기는 분자의 Vibrational energy transition을 측정할 수 있는 기기로서 Far-IR와 Mid-IR 영역에서의 data를 얻을 수 있어 최근들어 사용이 증가하는 추세에 있다.<sup>9)10)11)</sup> 본 실험에서는 결정화 과정에 수반되는 시편의 구조를 FT-IR과의 상호보완적인 연구를 위하여 Raman을 이용하였다. 이때 사용된 기기는 Nicolet FT-Raman을 사용하였는데 sample전처리의 불필요와 외부 환경에 대한 영향이 적은 이유등으로 일반 Raman이 아닌 FT-Raman을 사용하였다.

그림 7은 FT-Raman을 이용하여 시편이 결정화되는 과정을 알아보기 위해 측정된 그림이다. F.L.Galeener와 Lucovsky<sup>12)</sup>는 GeO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>유리의 광학진동 연구를 통하여 Silica의 Raman band는 430, 795, 1059와 1188cm<sup>-1</sup>에서 나타나며 이들은 각각 Si-O-Si 굽힘진동(bending vibration), 대칭적 신축진동(symmetric stretching vibration) 그리고 1059와 1188cm<sup>-1</sup> band는 비대칭 신축진동(asymmetric stretching vibration)을 나타낸다고 발표하였다.

또한 P.McMillan<sup>10)</sup>은 Raman을 이용한 silicate 유리구조의 연구에서 1100 ~ 1050 cm<sup>-1</sup>에 나타나는 band는 유리구조의 기본단위에 하나의 비가교 산소(nonbridging oxygen)가 있는 구조와 연관을 지었고, 1000 ~ 950 cm<sup>-1</sup> band는 두개의 비가교 산소, 900cm<sup>-1</sup> band는 3개, 그리고 850cm<sup>-1</sup>에 나타나는 band는 4개의 비가교산소를 갖는 유리구조의 진동에 의한 것이라 발표한 바 있다.

따라서 그림에서도 볼 수 있듯이 비가교산소가 두 개인 기본 구조가 유리내에 가장 많은 것으로 보이며 결정성장 온도에서 1시간이 유지되었을 때 가장 많은 비가교산소가 존재하였으며 계속되는 결정화에 그 양이 감소되며 비가교산소에 대한 피

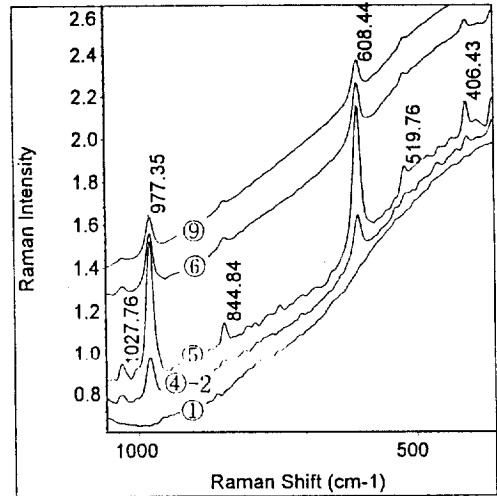


그림 7. 결정화에 따른 시편의 Raman spectrum  
 Fig. 7. Raman spectrum of samples with heat-treatment.

크는 3시간을 지나면서 일정해 지는 것으로 보아 3시간의 결정성장이 최적의 결정화 시간으로 생각되어진다. 608cm<sup>-1</sup>의 peak는 상변태시 Si-O-Si결합을 뒷받침해주는 Si-O결합의 변각 진동(bending/deformation vibration)<sup>13)14)</sup>을 나타내는데 1시간의 결정성장시 최대의 강도를 나타내고 있다. 이때 977cm<sup>-1</sup>보다 더 높은 Raman강도를 갖는 608cm<sup>-1</sup>는 비가교에 의한 진동보다 Si-O변각진동이 편극률(polarizability)의 변화가 크기 때문이다.

결 론

1. UV 조사 시간에 따른 lithium silicate 결정상의 성장을 FT-IR을 통하여 확인한 결과 362nm, 1KW의 UV를 조사시켰을 때 핵형성을 위한 최적 조사 시간은 60초 였다.
2. 모유리로부터 결정화되어가는 과정에서도 1283 cm<sup>-1</sup> 과 804 cm<sup>-1</sup>의 Si-O stretching 진동과 Si stretching 진동은 결정화가 진행되어도 영향을 받지 않는 것으로 생각되어진다.
3. 결정화된 lithium silicate 결정상은 5% 불산에서 급격한 결정상의 초기 에칭 후 완만한 에칭을 보이는 것으로 적외선 내부 반사 분광법(IR-IRS)을 이용하여 확인 하였다.
4. FT-Raman을 통하여 결정화 과정을 분석한 결과 결정성장 온도 1시간 후 나타나는 주요 피크는 단위격자중 2개의 비가교 산소가 가장 많이 존재함을 의미한다.

Reference

1. D.Hulsenberg and R.Bruntsch, "Glasses and glass-ceramics for application in micromechanics.", *J. of Non.Cryst. Solids*, 129,199-205, (1991)
2. 이명원 외1인, " Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O 계에서의 UV 조사시간에 따른 결정상 생성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회지, Vol.10, No.2, (1997)
3. P. L Higby, J. E. Sheby & R.A. Condrate, "Infrared spectra of alkali gallosilicate and aluminosilicate glasses", *Physics and chemistry of glasses vol. 28*, No. 3. 115-120, (1987)
4. E.R. Lippinocott, Alvin van valkenburg, C.E. weir and E.N. Bunting "Infrared studies on polymorphs of silicon Dioxide and Germanium dioxide.) *J.Res. Matl. Bur.std.*, 61[1]61-70 (1958)
5. A. L. Shablov and M.S. Feldman, "Thin solid films" 143. 83. (1986)
6. M.A. Villegas, a de pablos & M.Fernandez Navarro,"Properties of CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses" *Glass Technology*, vol.35, no.6, 279, (1994)
7. M.A. Villegas, a de pablos & M.Fernandez Navarro,"Structural and microstructural study of glasses on the Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system." *J. mat. sci.*, 30, 995-999, (1995)
8. Rinoud Hanna, "Infrared absorption spectrum of silicon dioxide" *J.Ame. Cera. Society*, vol 48, no11, 595 (1965)
9. Kohei Fukumi, Junji hayakawa, Toru Komi-yama, "Intensity of Raman band in silicate glasses", *J. of Non.Cryst. Solids*, 119, 297-302 (1990)
10. P.Mcmillan, "Structural studies of silicate glasses and melto-applications and Limitations of Raman spectroscopy" *Am. Mineral*, 69, 662 (1984).
11. J.T. Kohli & R.A. Condrate, "Raman and infrared spectra of rare earth aluminosilicate glasses", *Physics and chemistry of glass vol.34*, no.3, 81,(1993)
12. F.L. Galeener and G. Lucovsky, "Longitudinal optical Vibrations in glasses : GeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>" *Phys. Rev. B*. 37, 1474 (1980)
13. A.A.Salem, "Study of corrosion process in glass by a multitechnique approach, Part 2. Infrared spectroscopy.", *Glass Technology*, vol.35, no.3, 135-140, (1994)
14. Frank Matossi, "Vibration frequencies and binding forces in some silicate groups." *J. Chem. physics*, 17[8], 679-685. (1949)

저자소개



이명원

1967년 7월 14일생. 1993년 단국대학교 대학원 재료공학과 졸업(석사). 동 대학원 재료공학과 박사과정. 현재 대우전자 중앙연구소 AMA 전략기술팀 주임연구원.



강원호

1945년 3월 18일생. 1971년 한양대학교 공대 요업공학과 졸업. 1973년 동 대학원 무기재료공학과 석사. 1985년 동 대학원 무기재료공학과 박사. 1987년 9월 -89년 8월 삼성코닝(주) 중앙연구소 소장. 현재 단국대학교 공대 재료공학과 교수.