

Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-K₂O 계에서의 UV조사 시간에 따른 결정상 생성에 관한 연구

10-2-10

Effects of UV Irradiation on the Crystalline Phase with Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-K₂O System

이명원*, 강원호*

(Myung-Won Lee, Won-Ho Kang)

Abstract

The photomachinable glass-ceramics of Ag and CeO₂ added to Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-K₂O glass system was investigated as a function of UV irradiation time. The temperature of optimum nucleation and crystal growth temperature were confirmed at 525°C, 630°C respectively using DTA and TMA. The phases of Li₂O · SiO₂ habit were lath-like and/or dendrite type and [002] direction of Li₂O · SiO₂ / Li₂O · 2SiO₂ phases were changed according to the UV irradiation time by 400 W, 362 nm UV light source. Under that condition, the optimum UV irradiation time was 5 min .

Key words(중요용어) : UV irradiation(자외선 조사), Photosensitive glass (감광성유리), Lithium silicate phase(리튬실리케이트상)

1. 서 론

Ceramics는 타 재료에 비해 독특한 성질, 즉 우수한 열적 안정성, 내화학적, 내마모성 및 전기적 성질등으로 인해 여러 분야를 넓혀가고 있으나 기계 가공성이 나쁘다는 단점으로 인해 응용에 일부 제약을 받고 있다. 구리 입자의 환원에 의한 열처리 후 석출로 루비색을 띄게되는 현상을 발견한 Dalton으로부터 그 기원을 찾을 수 있는 유리의 감광성 (photosensitivity)은 과열처리 후의 금속 입자에 의한 선택적인 결정 성장이 일어나는 것을 발견하면서부터 과학자들의 이목을 집중시키게 되었다.¹⁾ Ag가 포함된 lithium aluminosilicate (LAS)계 유리에 감광성을 향상 시키기 위해 cerium을 첨가하고 이 유리에 자외선을 조사한 후 열처리를 행하면 빛을 받은 부분에 선택적으로 lithium silicate 결정을 형성 시킬 수 있다. 형성된 lithium silicate crystal을 불산으로 용해(leaching)하여 미세 가공을 한 후 2차 열처리를 통해 나머지 부분을 결정화시킴으로써 내마모성 및 내알칼리성 등의 특성이 우수한 재료를 얻을 수 있게 된다.

다.^{2,3)}

이렇게 60년대 초반부터 활발하였던 감광성 유리(photosensitive glass)는 UV 조사에 의한 촉매 원소의 전자가(valance state) 변화에 의해 생성된 결정상의 물성 변화 및 현상론적인 분야만을 연구하여 왔다. 그러나 다양화 되어진 산업분야의 발달로 초정밀 가공이 가능한 세라믹스를 그 재료로서 요구하는 즉, 위의 방법에 의하여 복잡한 형상이나 미세한 구멍을 가진 ceramics를 제조할 수 있으며 내열 및 내마모성 등을 필요로 하는 초정밀 ceramics부품이 적용되는 분야에 응용이 가능하여 산업발전 분야의 파급 효과가 상당할 것으로 생각된다. 최근들어 잉크젯 프린터 노즐, 회로기판 및 초미세 세라믹 스크린등의 많은 분야에서 관심이 높아지고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 UV 조사에 의한 생성 결정상 연구의 일부분으로 생성 결정상에 대한 규명을 위하여 결정핵 형성 촉진제로 작용하는 Ag의 양을 변화시킨 광 반응성 유리를 만든 후 DTA / TMA를 이용한 최적의 핵형성 온도를 선정하고 이어서 UV 조사 시간 변화에 의한 결정상의 변화를 XRD를 통하여 단순 결정상의 확인 만이 아닌 UV에 의해 영향을 받는 격자상수(lattice parameter) 관점에서 연구하였다.

* : 단국대학교 재료공학과
접수일자 : 1996년 12월 26일
심사완료 : 1997년 1월 27일

2. 실험 방법

본 연구에서는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계를 기본 성분으로 소량의 K_2O 를 첨가한다. 이때 K_2O 는 lithia가 포함된 유리에서 lithium silicate crystal 형성을 도와주는 역할을 한다.¹⁾ 표 1에서 알 수 있듯이 유리에서 결정 형성을 쉽게 하기 위해 촉진제를 첨가하였는데 이때 Ag의 양은 0 - 0.05 wt%을 첨가하였다.²⁾ 혼합된 조성의 유리를 Al_2O_3 도가니를 이용하여 1450°C에서 3hr 동안 용융하여 유리를 제조하였다.

표 1. 실험 유리의 조성 (wt%)

Table 1. Composition of glasses (wt%)

시편 조성	A-3-0	A-3-1	A-3-2
SiO_2	78	78	78
Li_2O	15	15	15
Al_2O_3	3	3	3
K_2O	4	4	4
Ag	-	0.03	0.05
CeO_2	-	0.09	0.09

얻어진 유리 시편에 0 ~ 13분 동안 UV를 조사시켰으며 이때 UV 광원은 400W, 362nm의 HgXe arc lamp를 사용하였다. 용융후 얻은 시편은 DTA (10°C/분, 100 μ v) 와 TMA (10°C/분, 100 μ v)의 조건으로 유리의 전이점과 결정 생성에 기인되는 발열 peak를 관찰하였다. 이때 사용된 기기는 Rigaku-TAS 100의 TG/DTA/TMA를 사용하였다. 최적의 핵생성 온도를 위하여 475°C부터 25°C 간격으로 600°C까지 2시간의 열처리를 행한 후 DTA 분석으로 결정 peak 온도, T_p 를 측정하였다.

UV 조사와 열처리를 위한 시편은 10×4×1.5 mm³의 크기로 가공 되어졌으며 열처리 시에는 여러 조건의 시편을 동시에 열처리 하였다. 결정상의 관찰은 cutting 되어 열처리 된 시편을 연마 한 후 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 미세 구조를 관찰하였으며 X선 회절 분석기(XRD, Shimadzu XD-D1)를 통하여 4° / 분으로 15 ~ 60° (2 θ) 의 조건으로 측정하였다.

UV 조사와 열처리를 통하여 얻어진 시편의 결정상에 따른 불산 (HF; hydrofluoric acid, 5%)에서의 용해도 차이를 평가하기 위하여 불산 용해 실험을 행하였다. 시편을 5%로 희석된 불산에 1분 동안 에칭 시킨 후 초음파 세척기를 이용하여 증류수로 세척하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리를 위한 최적 핵 형성 온도

UV조사후 열처리를 위한 열처리 조건의 선정을 위하여 TMA 및 DTA를 사용하여 열분석을 행하였다. 모유리의 TMA분석결과 T_g 는 457°C였으며 M_g 는 514°C였다. (그림 1) Marotta method를 이용한 plotting에서 그림 2,3과 같은 곡선을 얻을 수 있었으며 이때 최대 핵생성 온도는 525°C임을 확인 할 수 있었다.^{5,6)} 따라서 결정성장을 위한 열처리는 핵생성온도를 525°C로 설정하였으며 DTA를 이용한 525°C의 1차 열처리 후 나타나는 발열 peak는 그림 2에서와 같이 630°C임을 확인할 수 있었으며 이 온도에서 3시간 동안 열처리를 행하였다. 이때 각 그래프 옆에 나타낸 온도 즉, 475, 500, 525, 550, 575, 600은 Marotta법에 의한 초기 열처리 온도(°C)를 나타낸다.

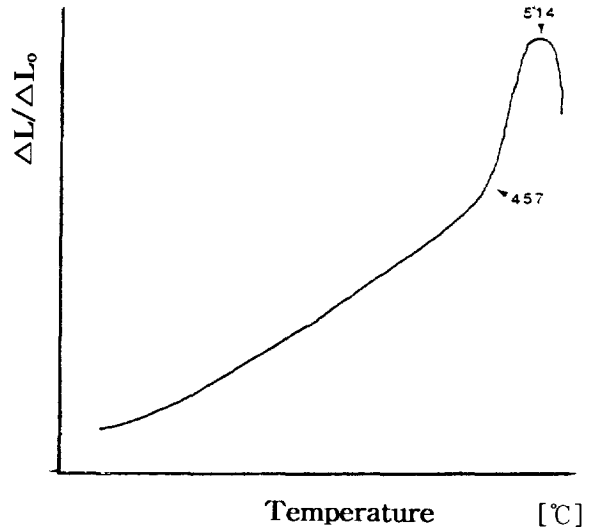


그림 1. A-3-0 유리의 TMA 곡선

Fig. 1. TMA graph of A-3-0 glass.

3.2. UV 조사 시간에 따른 결정상 생성

400W, 362 nm 파장의 HgXe UV lamp를 통하여 0 ~ 13분 동안 시편에 조사를 시킨후 앞에서 결정된 조건을 통하여 열처리 하였다. 본 연구에서는 UV 조사에 의하여 촉진제로 첨가되어진 Ag가 이온상태에서 원자상태로 환원되는데, 즉 유리내에서는 -1가의 상태에 있는 Ag 이온들이 UV 조사에 의해 Ce의 전자가(valance state)가 +3가에서 +4로 변하면서 광전자(photoelectron)를 제공하여 준다. 위와같은 상태에 있는 Ag 이온들의 영향으

로 이와 유사한 격자상수를 갖는 Lithium silicate의 형성이 야기 된다.

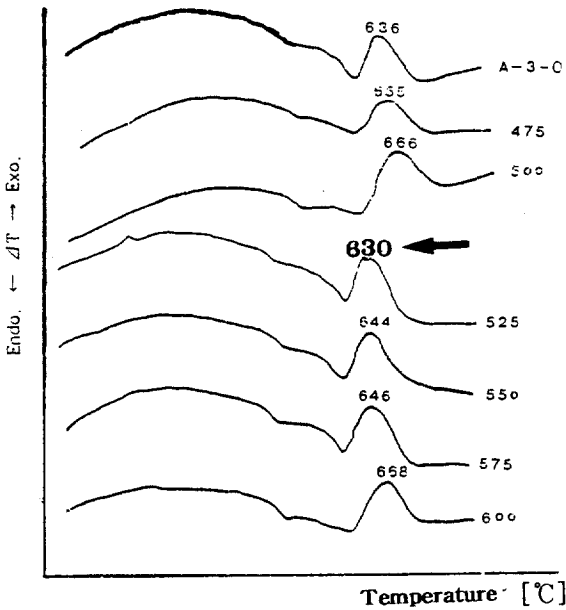


그림 2. 핵생성 온도를 위한 A-3-0 유리의 DTA 곡선

Fig. 2. DTA graphs of A-3-0 glass for nucleation temperature.

UV조사에 의한 촉진 원소의 환원은 소량의 CeO_2 첨가를 통해 크게 향상시킬 수 있다.³⁾ UV 조사를 통하여 생성되는 결정핵의 갯수는 열처리 등 다른 조건과는 무관하고 오직 조사조건 ($\text{intensity} \times \text{time}$)에 비례한다.⁷⁾

이때 불산 용해등에 의한 가공도를 향상시키기 위해서는 최대한 많은 결정 핵이 형성되어야 하며 또한 과 조사(over exposure)는 가공 정밀도를 감소시키는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 따라서 최적의 조사 조건을 위하여 UV조사 시간을 0 ~ 13 분으로 변화시켰으며 균일한 조사 조건을 위하여 UV조사 장치에는 냉각장치와 차단판을 장치하여 사용하였다.

그림4는 결정핵 형성 촉진제로 작용하는 Ag가 첨가되지 않은 조성의 525°C/ 2시간의 핵형성과 630°C에서 열처리 시간에 따른 결정상의 생성에 관한 그림이다. 이것으로 UV를 조사하지 않고 열처리를 행하였을 때 lithium disilicate의 성장이 우선 배향됨을 알 수 있다. 그러나 본 연구에서는 UV 조사에 따른 lithium silicate의 결정 생성에 관한 거동에 주 안점을 두고 있으므로 UV 조사 시

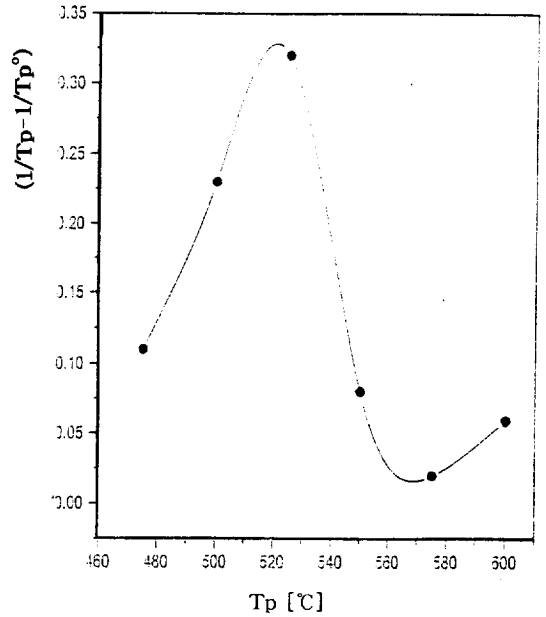


그림 3. 핵형성온도 측정을 위한 $(1/T_p - 1/T_p^0)$ 곡선

(T_p ; 열처리 후 발생된 발열 피크 온도, T_p^0 ; 모유리의 발열 피크 온도)

Fig. 3. Plot of $(1/T_p - 1/T_p^0)$ for nucleation temperature. (T_p : exo. peak temp., T_p^0 : exo. peak temp. of mother glass)

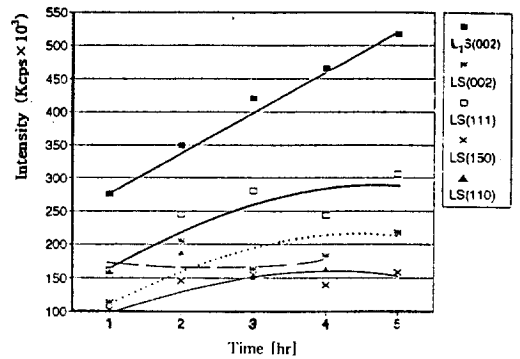


그림 4. 열처리 온도(630°C)와 열처리 시간에 따른 A-3-0의 XRD 강도의 변화

Fig. 4. XRD intensities of A-3-0 with various heat treating temp. (630°C) and time.

간과 열처리에 대한 실험을 위하여 XRD의 Kcps 값 비교를 통하여 3 hr을 결정 성장 시간으로 설정하였다.

사진. 1은 UV 조사 후 열처리를 통하여 얻은

lithium silicate 결정의 주사전자 현미경 사진과 투과전자 현미경 사진이다. SEM 과 TEM의 사진에서 볼 수 있듯이 lithium silicate 결정상은 수지상(dendritic shape)들이 균을 이루어 lath like의 미세 구조를 형성하는 결정상임을 확인할 수 있었다.

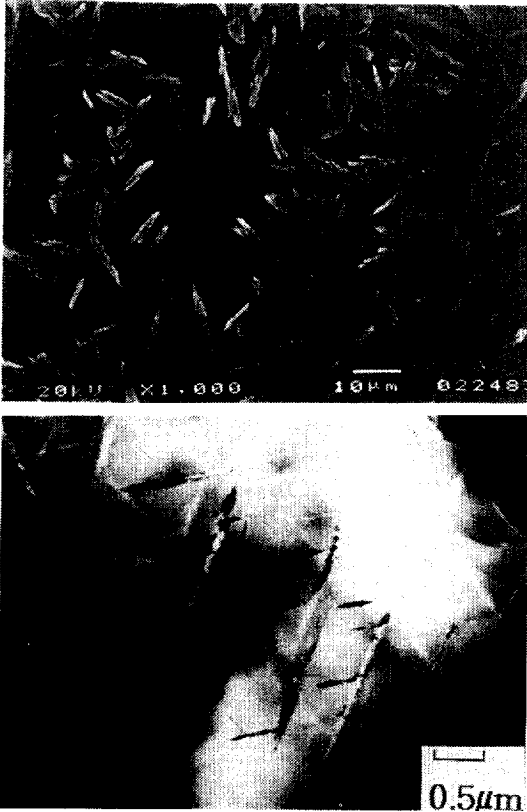


사진 1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 결정의 SEM/TEM 사진
Photo 1. SEM/TEM photographs of lithium silicate crystal phase.

금속 촉진제인 Ag의 양과 UV조사 기간에 따른 결정상의 변화는 그림 5 와 그림 6에서 각각 나타내고 있다. 상태도(Phase diagram)를 통한 예상대로 lithium silicate(LS) 와 lithium disilicate(L_2S)의 혼정이 생성되었으며 Ag가 0.03wt% 첨가된 그림 5에서는 [002]방향의 lithium silicate 와 lithium disilicate 결정만이 UV에 의해 영향을 받았음을 알 수가 있다. UV 조사시간이 5분을 경과하면서부터 [002] 방향의 두 결정 즉 lithium silicate와 lithium disilicate의 결정상 증가를 가져왔으나 다른 방향의 결정들은 큰 영향을 받지 않았다. UV 조사시간이 5분 이상에서는 ≈ 50 ($\text{Kcps} \times 10^3$) / 분의 비

약한 증가로 최적의 조사 시간은 5분으로 선정 하였다.

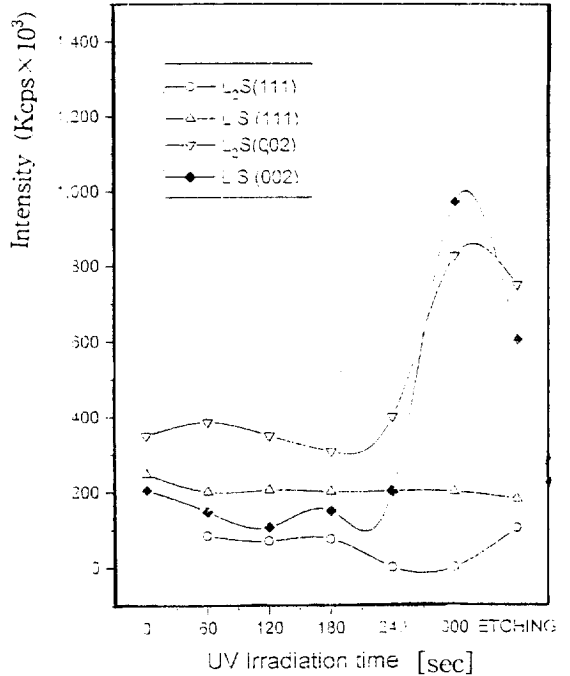


그림 5. UV 조사시간에 따른 A 3-1유리의 XRD 강도 변화

Fig. 5. XRD intensities of A 3-1 glass with various UV irradiation time.

그림 6에서는 Ag를 0.05wt% 첨가시켰을 때의 UV 조사 시간에 따른 결정상을 나타내고 있다. 그림 5와 비교해 보면 Ag의 양이 0.02, 0.05 wt% 증가된 시편 모두 최적의 UV조사 시간은 유사하였으나 lithium disilicate 결정상보다 lithium silicate 결정의 생성에 큰 영향을 보이고 있음을 알 수 있다. 특히 UV 조사시간이 5분을 경과하면서 lithium silicate 결정의 생성이 lithium disilicate 결정에 비해 급격한 증가를 보이고 있다. 이것은 그림 5와 비교함으로써 촉진제로 작용하는 Ag가 유사한 격자상수를 갖는 lithium silicate의 결정으로 성장하는데 필요한 최적의 양이 존재함을 추론할 수가 있다. 이렇듯 UV 조사가 특정한 결정의 방향에 영향을 주는 것은 생성 결정의 격자상수에 기인되는 것으로 다른 축(axis) 보다 긴 C 축(C axis)은 상대적으로 결합 에너지가 작아 지게 되고 따라서 조사되는 UV의 영향으로 결정상의 C 축은 우선 배향이 되는 것으로 생각된다.

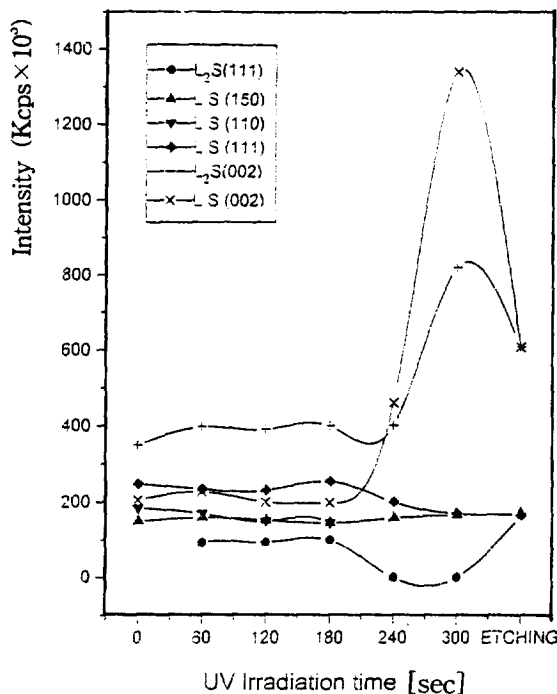


그림 6. UV 조사시간에 따른 A-3-2 유리의 XRD 강도 변화

Fig. 6. XRD intensities of A-3-2 glass with various UV irradiation time.

3.3. 결정상의 용해

형성된 주 결정상 중 lithium silicate는 준안정상(metastable phase)이며 lithium disilicate가 안정상(stable crystalline phase)이다.⁹⁾ 이들 결정은 모유리에 비해 밀도(density), 열팽창 계수(thermal expansion coefficient), 굴절률(refractive index) 등의 성질들이 매우 다르며, 특히 희석된 불산(dilute aqueous hydrofluoric acid, 2-10%)에서의 용해도가 모유리에 비해 수십배 이상 빠르다.⁸⁾ Stookey는 20°C, 5%의 희석된 불산 내에서 교반할 때, 최대의 용해도를 나타내는 것을 발견하였다. 이에, 앞서 언급한 불산 용해(HF leaching) 실험을 통하여 준안정(metastable) 상태의 lithium silicate와 안정(stable) 결정상인 lithium disilicate의 용해도(dissolution rate)를 그림 5, 6에서와 같이 XRD 회절 강도의 비교를 통하여 평가하였다. 이때 XRD로 분석된 시편은 5%의 불산에 120초 동안 용해(leaching out) 및 초음파 세척기로 세척한 후 다시 XRD 분석을 행하였다.

그림 5, 6에서는 결정상에 관계없이 [002] 방향의 결정은 용해도가 매우 큼을 보였으며, 특히 준

안정 상태의 결정상인 lithium silicate(LS)가 안정상인 lithium disilicate(L₂S)보다 용해도가 큼을 나타내었다. 그리고 결정핵 형성 촉진제로 사용된 Ag가 0.05wt% 첨가된 L₂S[002]의 경우 Ag가 0.03wt% 첨가된 LS[002]보다 불산에 대한 용해도가 증가함을 보였다.

4. 결 론

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}$ 계에서의 UV 조사에 따른 결정상 생성에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. $15\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 78\text{SiO}_2 \cdot 4\text{K}_2\text{O}$ 계 유리의 열분석을 통하여 최적 핵 형성온도가 525°C임을 알 수 있었다.

2. 525°C에서 2시간 핵형성 시킨 후 630°C에서 3시간 결정성장을 시킨결과 lithium silicate와 lithium disilicate의 혼정을 얻을 수 있었으며 생성된 lithium silicate 결정상은 수지상(dendritic shape)들이 모여 lath like의 미세 구조를 형성하는 결정상을 확인하였다.

3. 362 nm, 400 W의 광원을 통한 UV 조사 시간이 5분을 경과하면서 열처리 후 생성되는 lithium silicate 및 lithium disilicate 결정의 [002] 방향이 급격히 성장하였다.

4. UV조사 후 열처리를 행한 결정의 성장은 [002] 방향의 결정이 우선 성장됨을 확인 할 수 있었으며 핵형성 촉진제 Ag의 양에 따라 lithium silicate 결정상의 성장에 크게 영향을 받음을 알 수가 있었다.

본 연구는 1994년도 한국 과학재단 핵심 연구과제 지원(KOSEF 941-0800-012-2)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

Reference

1. P.W.Mcmillan, "Glass-Ceramics," 2nd Ed, Academic Press, Ny. 1979.
2. N.F. Borrelli et al., "Photolytic Technique for Producing Microlesnes in Potosensitive Glass", *Appl. optics*, **24**, pp. 2520, 1985.
3. M.F.Barker & P.F. James, "Photomachinable Glass Ceramics of Controlled Thermal Expantion", *J.Non-cryst.* **104**, pp. 16, 1988.

4. A.J. Bereznoi, V.A.Blinov, "Izvestiya Akademi Nauk SSSR", *Neorganicheskie Materialy*, **20**(10), pp. 1737~1740, 1984.
5. A.Marotta, A.Buri & etal, "Nucleation and Crystallization of Lithium Disilicate glass - A DTA Study", *J. Am.Ceramic society*, **146**, pp. 52, 1982.
6. 山根正之, 日本セラミックス協會學術論文誌, **96**, 152, 1988.
7. S.D.Stoogy, "Nucleation and Growth in Photosensitive Glass", *J.Appl. Phys*, **29**, pp. 1, 1958.
8. S.D.Stoogy, "Chemical Maching of Photosensitive Glass", *Ind Engr. Chem*, **45**, pp. 115, 1953.
9. R.H. Doremus, "Glass-Science", Wiley Interscience Publication, NY, 1973.

시시소개



이명원

1967년 7월 14일생. 1993년 단국대학교 대학원 재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 재료공학과 박사과정.



강원호

1945년 3월 18일생. 1971년 한양대학교 공대 요업공학과 졸업. 1973년 동 대학교 무기재료공학과 석사. 1985년 동 대학교 무기재료공학과 박사. 1987.9.-89.8. 삼성코닝(주) 중앙연구소 소장. 현재 단국대학교 공대 재료공학과 교수.