

RAMAN 분광기를 이용한 유리의 기포 분석

이상원
한국유리 기술연구소

GAS ANALYSIS IN BUBBLES IN GLASSES BY RAMAN SPECTROSCOPY

Sangwon Lee
Hankuk Glass Technical Research Institute

1. 개 요

Raman 분광기의 응용 분야는 매우 다양하다. 가장 많이 응용된 분야로서는 물질의 구조에 관한 연구이며 많은 종류의 물질에 적용되어 왔다. 재료과학 분야에서 Raman 분광기를 이용하여 ceramics, sol-gel 물질, 그리고 유리 등의 구조적인 연구 및 구조와 물성간의 관계를 규명하는 분야에서 그 이용이 점점 증가되고 있다. 특히 유리 분야에서는 이 기기를 이용한 연구가 매우 활발한 편이다. 최근에는 이러한 물질의 구조적인 변화에 관한 연구뿐만 아니라 유리 내에 존재하는 기포에 관한 연구에도 Raman 분광기의 응용이 시도되고 있다. 유리의 상업 생산시에 발생하는 기포나 이물 등은 유리 산업에 있어서 매우 중요한 문제점의 하나로 지적되어 왔었다. 이들 기포나 이물은 상품의 생산성에 직접적인 영향을 미치기 때문에 이러한 문제의 발생시 이들을 제거하기 위해 많은 노력이 기울여졌으며, 이들을 제거하기 위해서는 그것들의 생성 및 소멸과 관련된 과정을 체계적으로 이해하여야만 한다. 특히 유리 내의 기포에 관한 연구는 지난 50여년간 많은 사람들에 의해 연구되었다. 그들은 다양한 기포 분석 방법을 통해 기포 내의 gas를 분석하고 응용된 유리물에서 이들 기포의 gas의 변화를 살펴봄으로써 기포의 소멸에

관련된 기구를 밝히고자 하였다.

지난 50여년간 유리 내의 기포를 분석하기 위해 여러 가지 방법이 사용되었다. 그 중에서도 대표적인 것은 gas chromatography와 mass spectroscopy를 들 수 있다. Gas chromatography의 경우에는 Cable 등에 의해 사용되었으며 유리 내의 청정제의 종류 및 양에 따른 기포 내의 gas 조성 분석에 효과적으로 사용되었다.^{1,2} 그러나 최근에는 이 방법이 많이 사용되고 있지 않으며, mass spectroscopy가 많이 이용되고 있다.³ 이 기기는 미국 Corning Inc. 등에서 널리 사용되고 있는 방법으로서 아주 작은 크기의 기포 분석도 용이한 기기이다. 이렇게 두 방법 모두 기포 분석에 오랫동안 사용되어 왔으나 두 방법 모두 분석을 위해서는 분석하고자 하는 기포를 파괴하여야만 분석이 가능하다. 다시 말해서 이 두 방법을 이용하면 일단 분석된 기포는 다시 분석할 수 없으며 따라서 분석 오차의 발생시 확인이 불가능하며 온도나 시간에 따른 기포 내의 gas 조성의 변화도 분석할 수 없다.

이에 비해 최근에 개발되고 있는 Raman 분광기를 이용한 기포 분석의 경우에는 기포를 파괴하지 않고 기포를 분석할 수 있는 방법으로서 어느 한 기포의 재 분석은 물론, 온도나 시간에 따른 기포 내의 gas 조성의 변화도 측정할 수 있다는 점을 지니고 있다. 본 내용은 이러한 장점을 가지고 있는 Raman 분광기의 기포

분석에 있어서의 고려되어야 할 점과 응용 방법을 살펴보고자 한다.

2. Raman 분광기를 이용한 기포 분석

2. 1. Raman 분광기의 원리와 gas spectra

분자에서의 energy transition은 크게 세 가지로 구분될 수 있다. 그것은 rotational, vibrational, 그리고 electronic energy transition이며, 이 중에서 Raman 분광기를 이용하여 측정할 수 있는 것은 rotational과 vibrational energy transition이다. Raman 분광기는 이러한 energy transition을 Raman scattering에 의

해 측정한다. 즉, 단일 파장의 빛을 물질에 주사하면 Raman scattering이 발생하며 주사된 파장에서의 파장 shift, 다시 말해서 Raman shift를 측정할 수 있다. 이러한 Raman shift를 측정함으로써 위에 언급한 energy transition을 측정할 수 있다. Raman scattering에는 stokes line과 antistokes line이 있으며 모두 energy transition 측정에 사용될 수 있다(Fig. 1).

Rotational과 vibrational energy level은 물질마다 다르다. Gas도 그 종류에 따라 rotational 혹은 vibrational energy level이 다르며, 이들 level의 energy transition을 측정함으로써 gas의 종류를 알아낼 수 있다.

Gas의 rotational spectrum은 낮은 주파수 영역에서 측정되며, 반면에 vibrational spectrum은 대부분 1000cm⁻¹ 이상의 영역에서 측정된다. Gas의 rotational spectrum은 일반적으로 peak intensity가 높으며, 따라서 측정이 더 용이한 반면에 vibrational spectrum의 경우에는 peak intensity가 낮고 유리 내의 기포를 측정하는 경우, 유리에서 발생하는 vibrational spectrum의 주파수 영역과 겹쳐서 측정상 어려운 점이 있다.

Raman 분광기를 이용한 gas의 측정시 peak의 intensity는 우선적으로 gas의 cross section에 의해 영향을 받는다. Table 1은 여러 가지 gas들의 vibrational

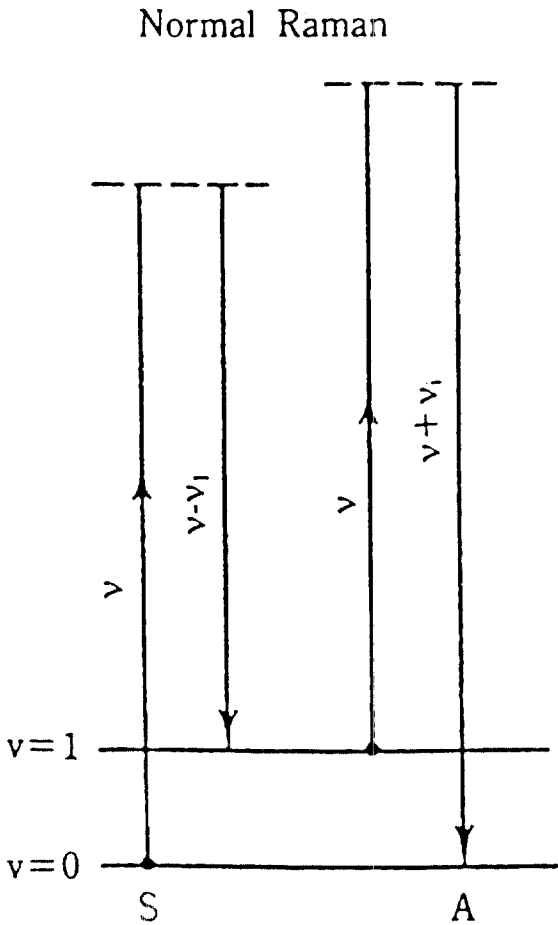


Fig. 1. Mechanism of normal Raman scattering. S, Stokes; A, Antistokes. The dotted lines represent the virtual states.

Table 1. Relative Cross Sections for Principal Lines of Important Gases

Molecule	Frequency (cm ⁻¹)	Relative cross section
NO	1877	0.3~0.5
N ₂	2331	1.0
CO	2145	1.0
O ₂	1556	1.2
CO ₂	1388	1.5
N ₂ O	1285	2.2
H ₂	4161	2.4
H ₂ O	3652	2.5
NH ₃	3334	5.0
SO ₂	1151	5.4
H ₂ S	2611	6.4
CH ₄	2914	6~8

frequency에 대한 cross section을 나타낸 것이다.⁴ Table에서 보듯이 SO₂나 CH₄의 경우 NO나 N₂에 비해 peak intensity가 높음을 나타내며 따라서 측정이 더 용이함을 예측할 수 있다. 또한 각 gas들의 vibrational frequency가 충분히 구별되기 때문에 mass spectroscopy의 사용시 발생될 수 있는 문제점, 예를 들어 CO와 N₂ 혹은 CO₂와 N₂O의 구별이 어려운 점과 같은 경우는 Raman 분광기를 사용할 경우 발생하지 않음을 알 수 있다.

여러 가지 gas의 rotational spectra의 경우에도 그 구별이 뚜렷하며 쉽게 gas의 종류를 알아낼 수 있다. Fig. 2~5는 대표적인 gas의 rotational spectra이다. Fig. 2는 산소의 rotational spectrum이며 Fig. 3은 이산화탄소, Fig. 4는 질소, 그리고 Fig. 5는 공기의 rotational spectrum을 나타낸 것이다.^{4,5} 그림에서 보듯이 각 gas들의 rotational spectrum은 peak의 위치를 비교해 볼 때 쉽게 구분되는 것을 알 수 있으며, 여

러 종류의 gas들이 혼합되어 있어도 그 구별이 용이하다. 예를 들어 Fig. 5에서 보인 공기의 spectrum은 산소와 질소 spectrum의 혼합으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이러한 Raman 분광기의 특징을 처음으로 유리 내의 기포 분석에 응용하고자 한 사람으로서는 Rosasco 등을 들 수 있다.⁴ 그들은 Raman 분광기를 이용하여 유리 내의 기포 분석을 시도하여 기포 내의 gas의 rotational spectrum은 물론 vibrational spectrum의 측정도 성공하였다. Fig. 6은 그들의 결과 중 일부이다. 그림에서 보듯이 이 기포는 산소와 질소, 그리고 이산화탄소를 포함하고 있음을 알 수 있다.

이와 같이 Raman 분광기는 유리 내의 기포 분석에 사용될 수 있으며, 사용시 고려되어야 할 점에 대해서 다음에 논하고자 한다.

2. 2. Macro-와 micro- Raman 분광기

Raman 분광기를 이용한 유리 내의 기포 분석은 크

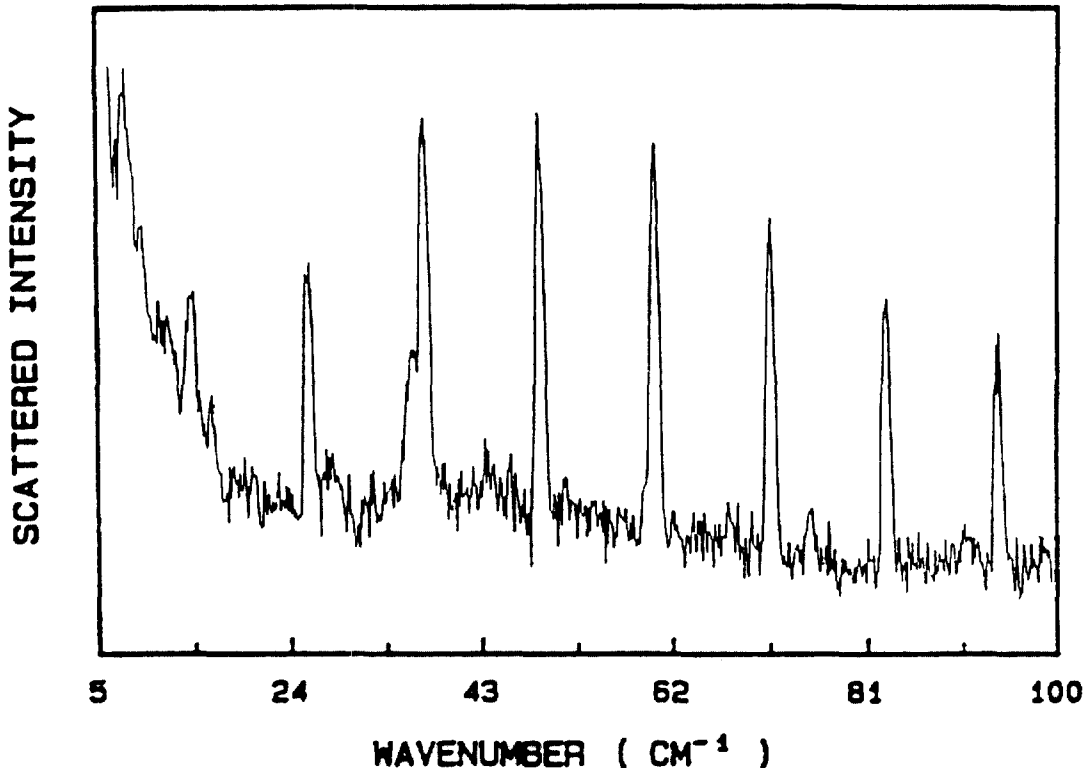


Fig. 2. Raman spectrum of oxygen gas

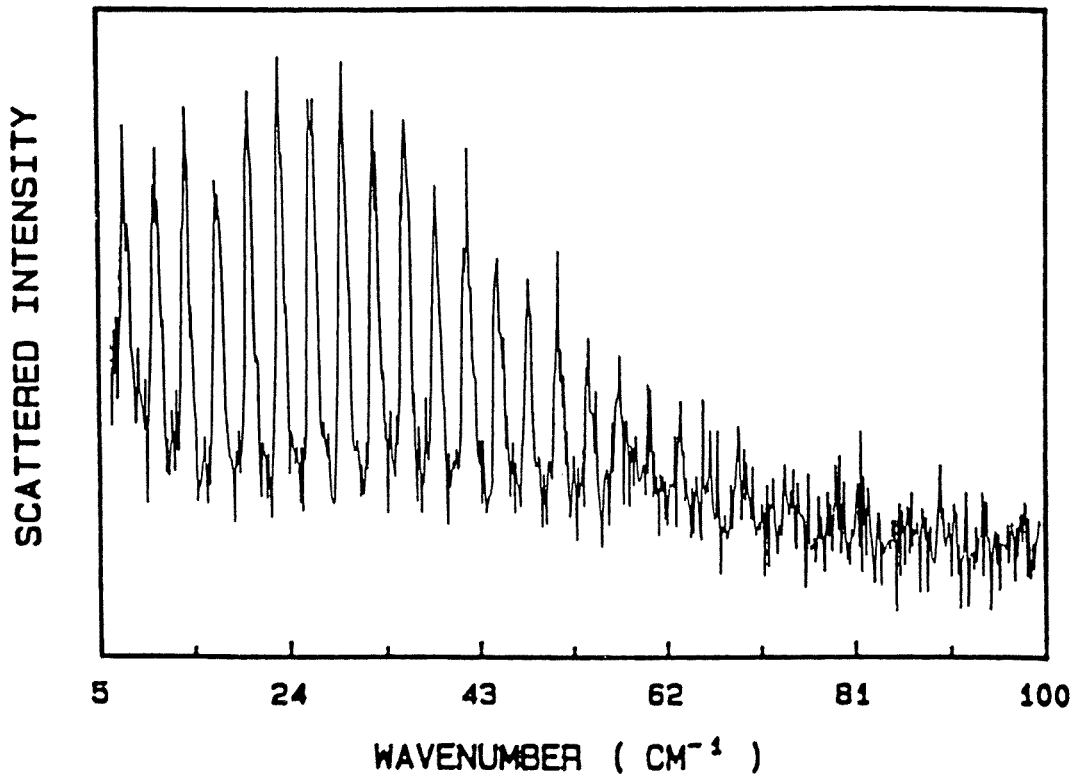


Fig. 3. Raman spectrum of carbon dioxide gas

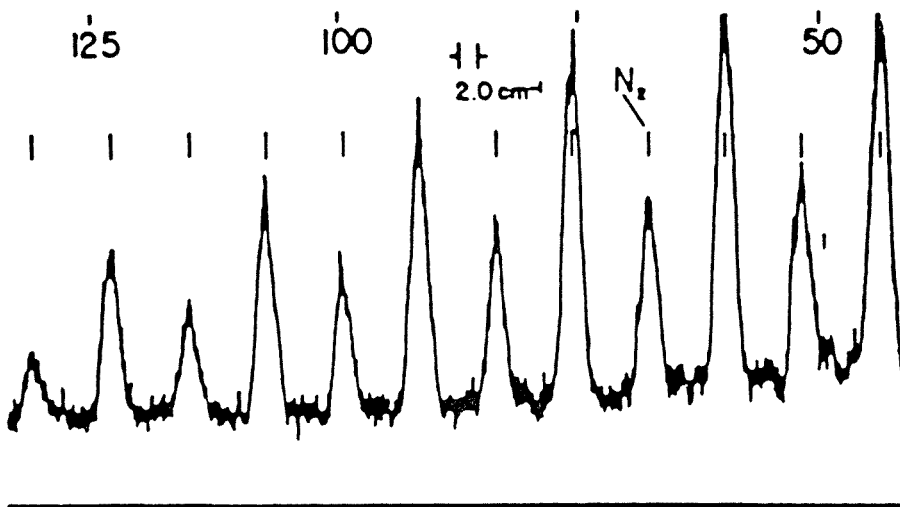


Fig. 4. Raman spectrum of nitrogen gas

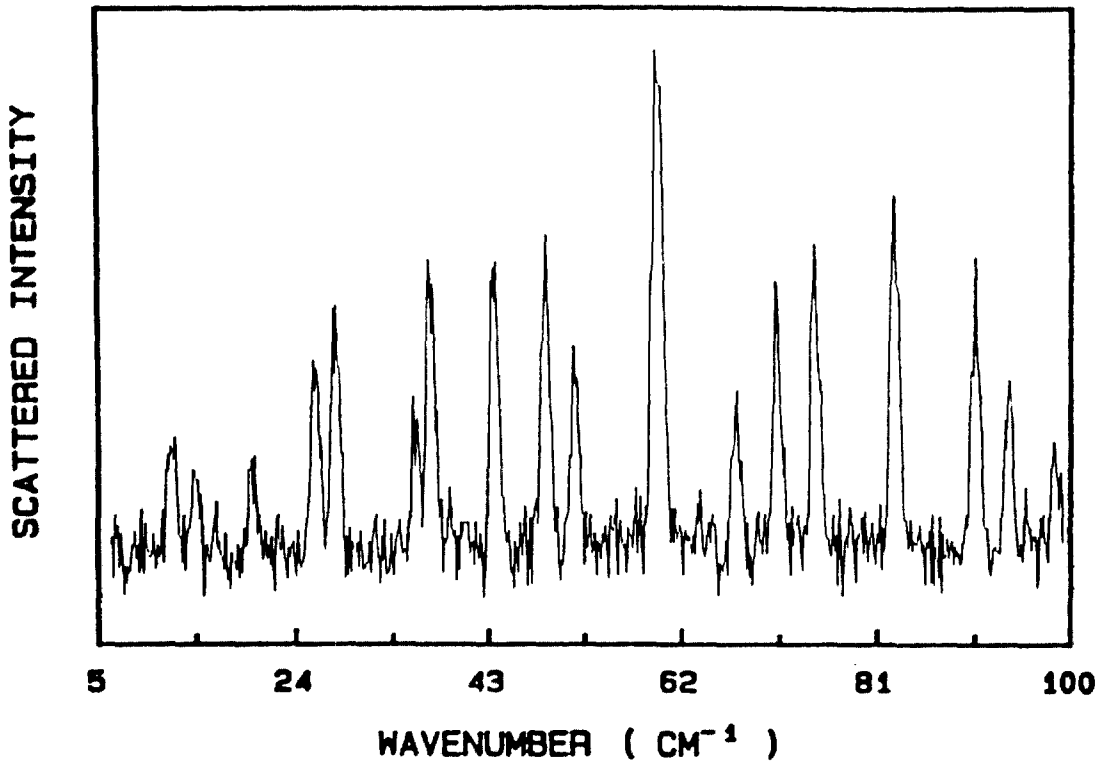


Fig. 5. Raman spectrum of air

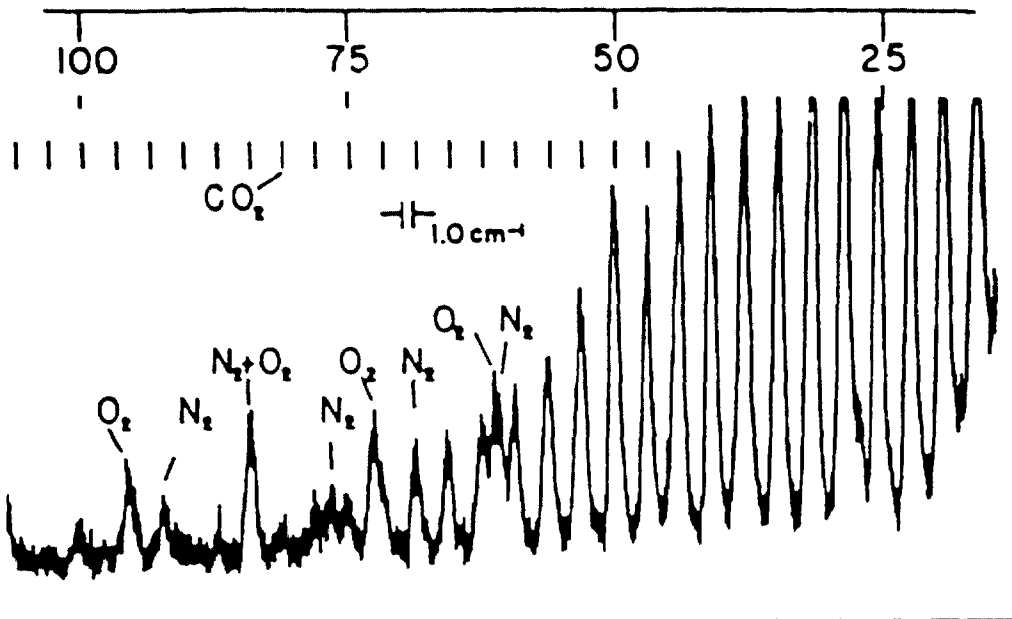


Fig. 6. Raman spectrum of gases in a bubble

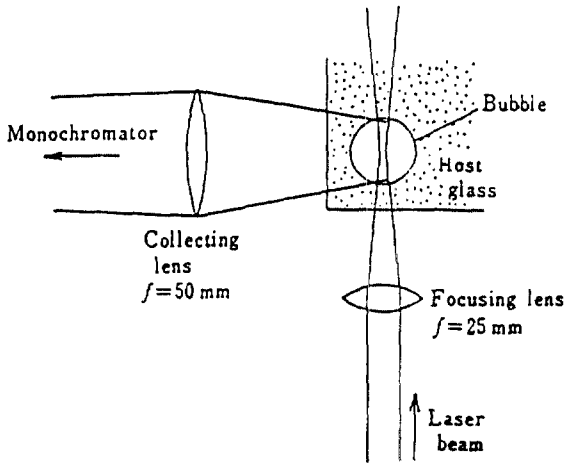


Fig. 7. Optical arrangement of macro-Raman spectroscopy

제 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 macro-Raman 분광기이며, 두번째는 micro-Raman 분광기이다. Macro-Raman 분광기는 유리 기포에 입사되는 레이저 빔과 Raman scattering의 측정 각도가 90°인 경우이다. 자세한 광학적 구성은 Fig. 7에 도시되어 있다.⁵ 이 방법을 이용할 경우 가장 큰 장점 중의 하나는 기포 주위의 유리로부터 발생하는 Raman scattering을 최소화할 수 있다는 점이다. 그러므로 peak intensity가 높은 gas의 rotational spectrum은 물론 vibrational spectrum의 측정도 가능하다. 이는 앞서 언급한 바와 마찬가지로 gas의 vibrational spectrum의 주파수 영역이 유리의 vibrational spectrum 주파수 영역과 겹쳐서 비교적 intensity가 높은 유리의 vibrational spectrum 때문에 intensity가 낮은 gas의 vibrational spectrum의 측정이 어려운 문제를 해결한다는 점에서 큰 장점이라 할 수 있다. 그러나 이 방법은 몇 가지 측정상 여러 가지 문제점을 가지고 있다. 첫째는 레이저 빔의 alignment 문제이다. Macro-Raman 분광기를 이용하여 유리 내의 기포를 분석할 때 기포의 크기가 큰 경우에는 레이저 빔의 alignment가 어렵지 않으나 기포의 크기가 적을 경우에는 정확한 alignment가 매우 어렵다. 또한 유리 내에 여러 개의 기포가 있을 경우에는 원하는 기포의 분석을 위해서 laser beam path에 다른 이물이나 다른 기포에 의한 레이저 빔의

scattering이 없어야만 한다. 그러므로 이를 위해서는 원하는 기포를 분리하여 시편 준비를 하여야 하는 불편이 뒤따른다. 그러나 원하는 기포 주위에 작은 기포들이 존재하는 경우에는 이러한 시편 준비가 어려우며 기포의 크기가 작을수록 더욱 어려워진다. 두번째로는 기포를 포함하는 유리 시편이 판이나 구형인 경우, 그리고 그 판이나 구형의 유리 표면에 기포가 존재하는 경우에는 레이저 빔의 scattering으로 인한 레이저 빔의 intensity 감소가 야기되고 따라서 측정이 어려워진다. 세번째로는 크기가 작은 기포의 측정의 경우 pin hole을 사용하여 측정을 하여야 하며, 이를 위한 광학적인 alignment는 매우 시간이 걸리는 작업이다. 이렇듯 macro-Raman 분광기는 여러 단점을 지니고 있는데, 이러한 단점의 많은 부분은 micro-Raman 분광기를 사용함으로써 해결될 수 있다. Micro-Raman 분광기는 Fig. 8과 같은 구조를 가지고 있다. 즉, 레이저 빔을 현미경을 통해 유리 내의 기포에 주사하고 Raman scattering을 back scattering 방법으로 측정하는 방법이다. 이와 같은 구조를 이용하기 때문에 레이저 빔을 기포에 align하는 작업이 매우 간단하며, 기포의 크기가 작은 경우라도 대물렌즈의 배율을 높임으로써 쉽게 측정할 수 있는 것이다. 또한 판이나 구형의 유리 표면에 존재하는 기포의 경우에도 측정에 아무런 문제가 없다. 그러나 이 방법은 back scattering 방법을 이용하기 때문에 gas spectrum의 intensity가 낮으며 기포 주위의 유리에 의한 Raman scattering을 제거할 수 없기 때문에 기포 내의 gas의 vibrational spectrum을 얻기가 매우 어렵다는 단점을 안고 있다. 그럼에도 불구하고 gas의 rotational spectrum의 intensity가 충분히 높기 때문에 rotational spectrum을 사용하면 기포 분석에는 큰 문제점이 없는 것으로 보인다. 그러므로 유리 내의 기포 분석에 있어서, 위에 언급한 두 방법을 고려할 때, micro-Raman 분광기가 macro-Raman 분광기에 비해 훨씬 유리함을 알 수 있는 것이다.

Raman 분광기를 이용한 기포 분석에 있어서 측정 가능 한계는 단순히 기포의 크기뿐만 결정되는 것은 아니다. 그것은 기기와 측정 방법, 그리고 gas의 종류에 따라 달라지게 된다. Gas의 rotational spectrum의 intensity는 gas의 양에 따라 좌우되기도 하지만 사용되는 레이저의 intensity와도 관련이 있다. 다시 말해서 적은 양의 gas를 포함하는 기포라고 해도 사용되는

레이저의 intensity를 높임으로써 측정이 가능하다는 것이다. 또한 측정 가능한 기포의 크기는 측정 방법에 따라 매우 작은 기포도 측정할 수 있다. 다시 말해서,

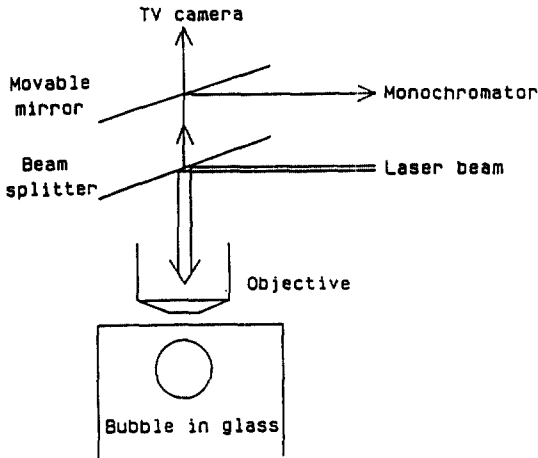


Fig. 8. Optical arrangement of micro-Raman spectroscopy

앞서 언급한 대로 micro-Raman 분광기를 사용할 경우, 매우 작은 크기의 기포 분석도 용이하다는 것이다. 지금까지 발표된 바에 의하면 macro-Raman 분광기의 경우 35 μm 크기의 산소를 포함하는 기포를 측정할 것이 가장 작은 크기의 기포에 대한 결과이다. 그러나 micro-Raman 분광기의 경우, 35 μm 보다 작은 크기의 기포 분석도 가능하다. Fig. 9~10은 micro-Raman 분광기를 이용하여 측정한 기포들의 rotational spectrum이다.⁵ Fig. 9는 산소를 포함하는 기포로서 24 μm 의 크기이다. 그림에서 보이듯이 gas의 rotational spectrum의 noise 정도가 그리 높지 않아 gas의 종류를 분명히 구별할 수 있음을 알 수 있다. Fig. 10은 이산화탄소를 포함하는 기포로서 약 15 μm 크기의 기포이다. 이 spectrum은 noise가 높고 background의 영향도 있으나 이산화탄소 기포로 규명하는 데 큰 어려움이 없는 것을 알 수 있다.

결론적으로 Raman 분광기는 유리 내의 기포 분석에 있어서 매우 유용하며, 특히 macro-Raman 분광기에 비해 micro-Raman 분광기의 경우 기포 분석에 더

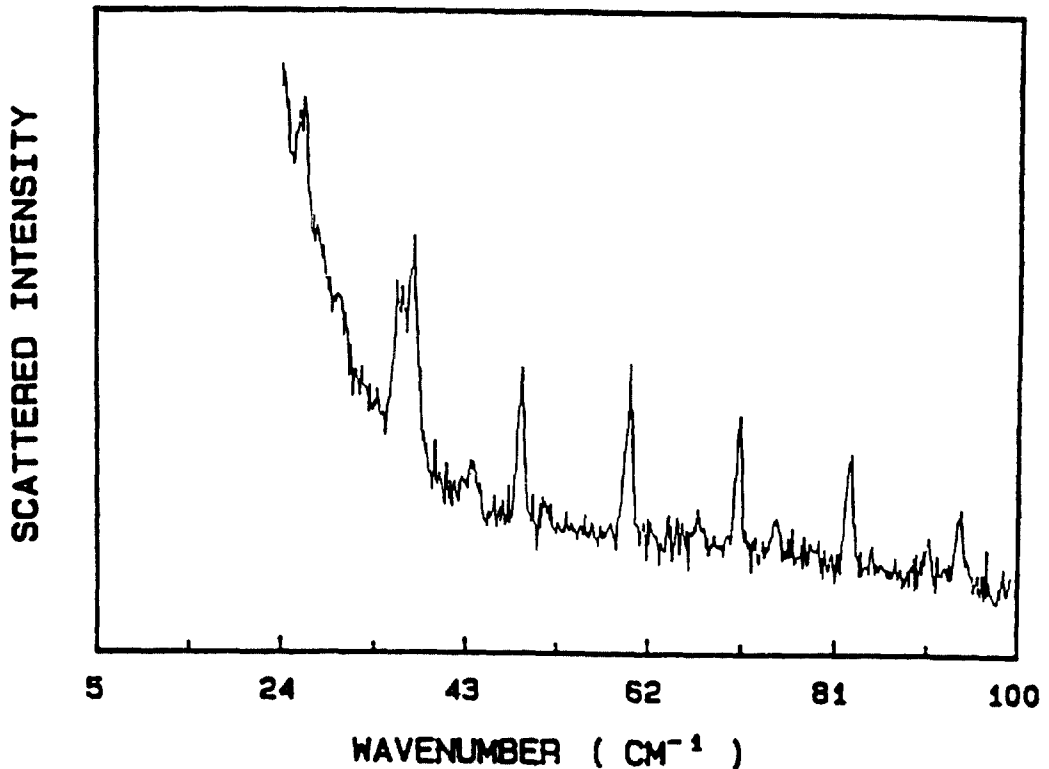


Fig. 9. Raman spectrum of a bubble in a glass containing oxygen (24 μm diameter)

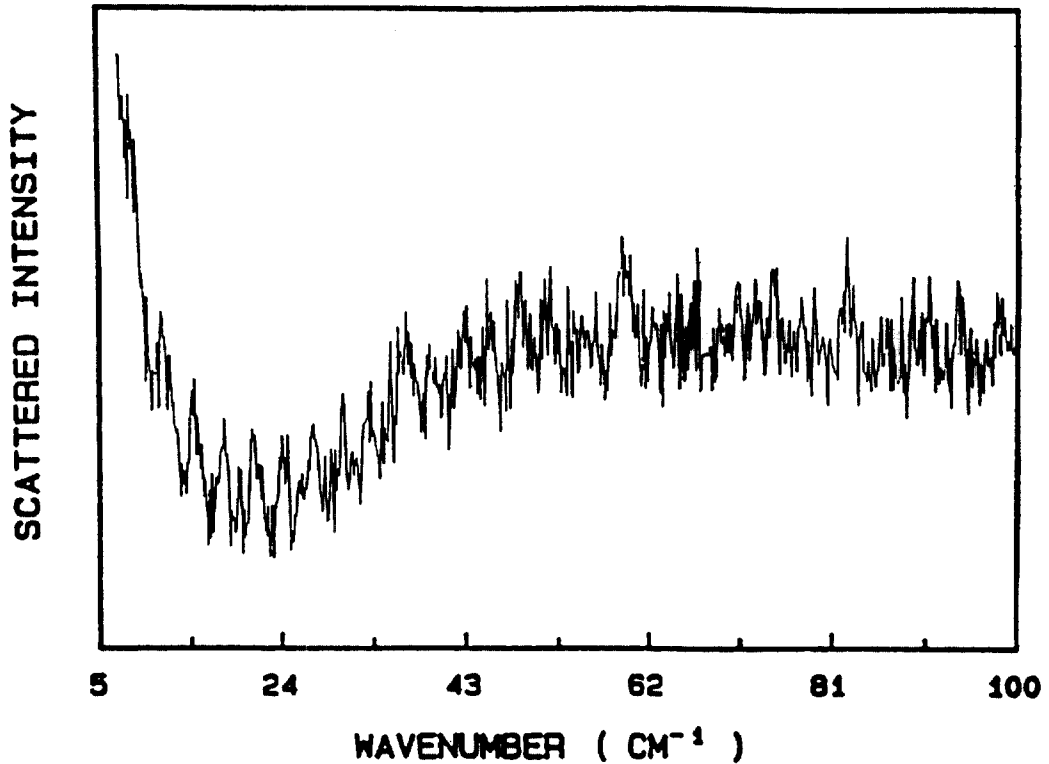


Fig. 10. Raman spectrum of a bubble in a glass containing carbon dioxide ($15\mu\text{m}$ diameter).

욱 효과적임을 알 수 있다.

3. Raman 분광기를 이용한 유리 내의 기포 연구

Raman 분광기를 이용하여 유리 내의 기포에 관한 체계적인 연구를 처음으로 시도한 것은 Lee 등이 처음이라 할 수 있다⁶⁻⁷. 물론 이전에도 Raman 분광기를 이용하여 유리 내의 기포 분석을 시도하기는 했으나 주로 측정 방법이나 문제점에 관한 고찰이 대부분이며, 본격적인 유리 내의 기포 분석 및 온도나 시간에 따른 영향은 연구되지 않았다.

Lee 등은 Raman 분광기, 특히 micro-Raman 분광기를 이용하여 유리 내의 기포에 관한 연구를 하였다. 이들은 유리 용융시 사용되는 청징제의 종류 및 양에 따라 기포 내의 gas의 조성 변화를 살펴보았으며, 이를 위하여 그들은 산소와 이산화탄소를 포함하는 기포를 제조하여 그 기포를 1000°C 에서 열처리하여 시간에 따른 변화를 측정하였다. Fig. 11은 유리 내에 청징제를 포함하지 않는 경우의 기포의 rotational spectra이다.

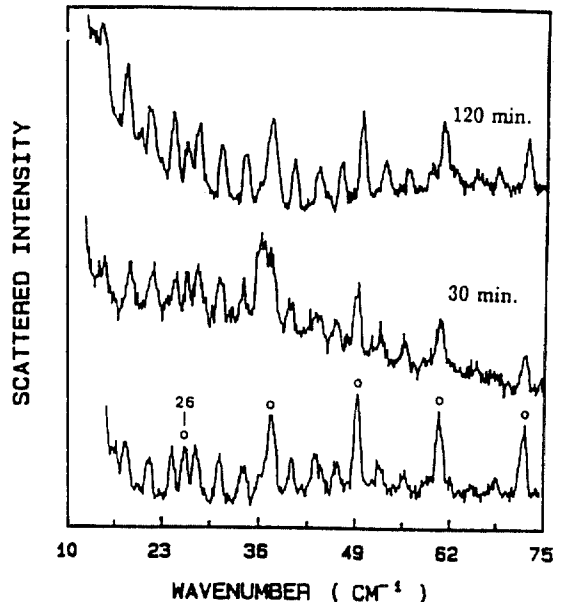


Fig. 11. Raman spectra for O_2/CO_2 bubbles in silicate glasses containing no refining agent that were heat treated at 1000°C for different periods.

그림에서 "o"로 표시된 peak들은 산소의 rotational spectrum이며, 다른 peak들은 이산화탄소의 peak들이다. 이 기포를 열처리함에 따라 rotational spectra의 변화를 관찰하면, 시간이 증가함에 따라 산소의 rotational spectrum의 peak intensity가 감소함을 알 수 있다. 이는 열처리 온도에서 기포 내의 산소가 유리 내에 확산하기 때문이다. 그림에서 나타나듯 열처리 시간이 120분인 경우 산소의 peak의 intensity가 감소하나 기포 내에 산소가 아직 존재하고 있음을 알 수 있다. Fig. 12는 유리 내에 청정제로서 As_2O_3 를 1wt% 함유하는 경우이다. 이 경우 그림에서 보듯이 산소의 rotational spectrum의 peak intensity의 열처리 시간

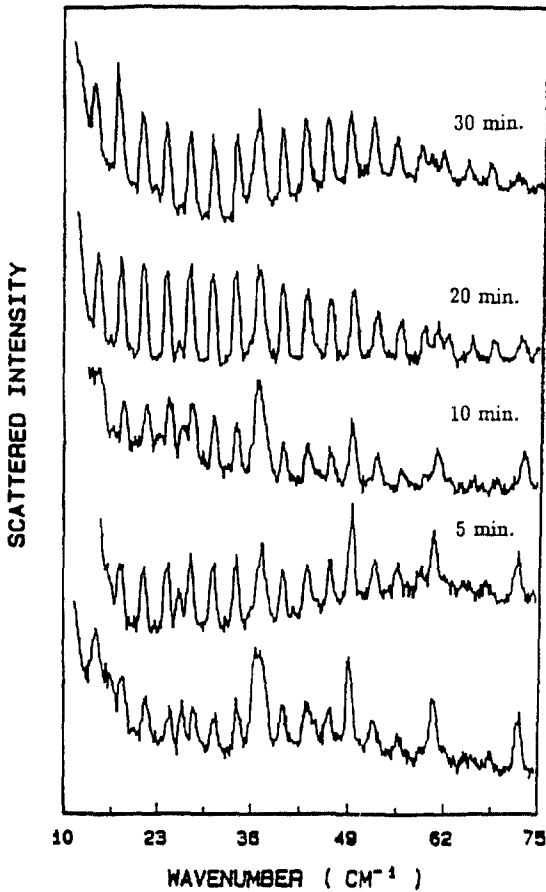


Fig. 12. Raman spectra for O_2/CO_2 bubbles in silicate glasses prepared with 1wt% As_2O_3 that were heat treated at $1000^\circ C$ for different periods.

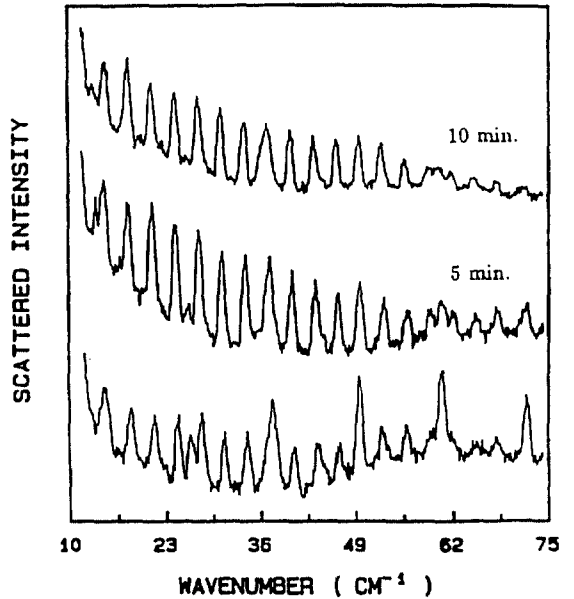


Fig. 13. Raman spectra for O_2/CO_2 bubbles in silicate glasses prepared with 2wt% As_2O_3 that were heat treated at $1000^\circ C$ for different periods.

에 따른 감소는 As_2O_3 를 포함하지 않는 경우보다 빠른 것을 알 수 있다. 즉, 산소의 rotational spectrum의 peak intensity가 30분의 열처리 후에는 거의 관찰될 수 없다. 이러한 현상은 As_2O_3 의 함량이 증가할수록 더욱 뚜렷하다. Fig. 13은 유리 내에 2.0wt%의 As_2O_3 를 포함하는 경우의 기포 내의 열처리 시간에 따른 gas 조성의 변화이다. 그림에서 보듯이 단지 10분간의 열처리 시간으로 산소의 rotational peak intensity가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 즉 유리 내에 As_2O_3 를 포함하는 경우에는 기포 내의 산소의 유리 내 확산이 증가된다는 것이다. 이는 기포 내의 산소가 유리 내의 As^{3+} 이온과 결합하여 As^{3+} 이온 상태로 변화하기 때문이며, 이와 같은 결과는 Green 등에 의해서도 관찰되었다.⁶

Lee 등은 As_2O_3 를 함유하는 유리 뿐만 아니라 Sb_2O_3 를 함유하는 유리에 대해서도 이와 같은 연구를 하였다.⁷ Fig. 14는 그 결과 중의 일부로서 Sb_2O_3 를 1wt% 함유하는 유리 내의 기포를 $1000^\circ C$ 에서 열처리한 경우이다. 그림에서 보듯이 Sb_2O_3 를 함유하는 유리의 경우에도 열처리 시간에 따라 기포 내의 산소의 rotational

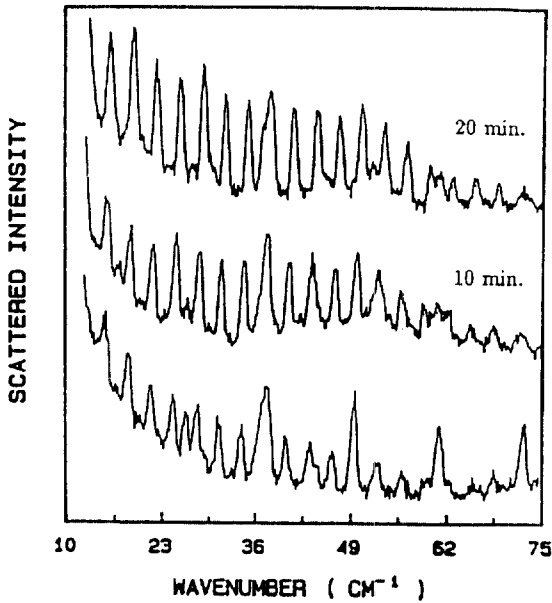


Fig. 14 Raman spectra for O_2/CO_2 bubbles in silicate glasses prepared with 1wt% Sb_2O_3 that were heat treated at $1000^\circ C$ for different periods.

spectra의 intensity가 감소함을 알 수 있다. 이는 앞서 논한 바와 마찬가지로 유리 내의 Sb^{3+} 이온들이 기포 내의 산소와 결합하여 Sb^{5+} 이온 상태로 변화하기 때문이다. 여기서 주목해야 할 것은 Sb_2O_3 를 함유하는 유리 내에서의 산소의 확산이 As_2O_3 를 함유하는 유리 내에 서보다 훨씬 빠르다는 것이다. 즉, As_2O_3 를 1wt% 함유하는 경우에는 산소의 peak intensity가 30분의 열처리 후에 거의 나타나지 않는 반면에 Sb_2O_3 를 1wt% 함유하는 유리의 경우에는 10분간의 열처리 후에 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 이는 유리 내의 3가 이온의 양과 밀접한 관계가 있다. 다시 말해서 유리 내에 As^{3+} 이온의 양보다는 Sb^{3+} 이온의 양이 높기 때문에 기포 내의 산소와 결합하는 양이 높으며, 따라서 기포 내의 산소의 유리 내 확산이 더 높은 것이다.

4. 결론

지금까지 살펴본 바와 같이 Raman 분광기는 유리 내의 기포 분석에 매우 유용하게 사용될 수 있다. 먼저 이 방법은 비파괴 측정 방법으로서 과거에 기포 분석에 사용되어 왔던 방법에 비해 많은 장점을 지니고 있다. Raman 분광기는 측정 방법과 조건에 따라 측정 가능한 기포의 크기가 다르고 기기의 한계를 기포의 크기만으로 정의할 수는 없으며 micro-Raman 분광기가 macro-Raman 분광기보다 작은 크기의 기포 분석에 유리하다. 지금까지의 발표된 자료를 근거로 할 때 앞서 논의한 대로 약 $15\mu m$ 크기의 기포 분석이 최소 기포 크기이다. Micro-Raman 분광기는 macro-Raman 분광기에 비해서 기포 분석에 여러 가지 장점을 지니고 있으며, 특히 생산 현장의 문제점 해결에 이 방법이 더욱 유리할 것으로 사료된다. 또한 micro-Raman 분광기는 열처리 조건에 따른 기포 내의 gas 조성 변화 연구에 성공적으로 사용되었다. 그러나 Raman 분광기를 이용한 기포 분석은 아직 연구 단계에 있으며 실제로 생산 현장의 문제점을 해결하는 데 사용되기 위해서는 많은 연구가 필요하다고 사료된다.

5. 참고문헌

1. M. Cable, A. R. Clark and M. A. Haroon, *Glass Technol.*, **10**, 15(1969).
2. M. Cable and M. A. Haroon, *Glass Technol.*, **11**, 48 (1970).
3. R. L. Shick and E. L. Swarts, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 594(1982).
4. G. J. Rosasco and J. H. Simmons, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 626(1974).
5. S. W. Lee, R. A. Condrate, Sr., D. Tamarrow, F. E. Woolley and N. Malani, *Spectrosc. Lett.*, **23**, 945(1990).
6. S. W. Lee and R. A. Condrate, Sr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2873(1990).
7. S. W. Lee, K. S. Hong and R. A. Condrate, Sr., *J. Mat. Sci.*, **26**, 4250(1991).
8. C. H. Green and H. A. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 528(1965).