

보석용 처리 사파이어의 FTIR 분석

송오성* · 이기영* · 이정임** · 김민규*** · 최은집***

FTIR Characterization on Treated Gem Stone Sapphires

Ohsung Song*, Kiyung Lee*, Jeonglim Lee**, Mingyu Kim*** and Eunjip Choi***

요약 산업용 뿐만 아니라 보석용으로 가치가 있는 합성 및 천연사파이어를 인위적으로 청색발색효과를 높이기 위해 확산 처리한 경우, 종래 육안감정에 의해서는 확산처리 유무 및 불순물 주입 정도에 따른 광학적 특성의 감정이 어려운 문제가 있었다. 비파괴적이고 빠른 시간안에 정량적인 분석을 위해 FTIR(Fourier transformation infra-red) 분석을 이용하여 해결할 수 있음을 확인하였다. 기존의 고가 SIMS(secondary ion mass spectrometry) 등 고가 진공분석장비에 비하여 획기적으로 3분 이내의 분석을 통하여 경제적, 비파괴적인 분석이 가능하여, 관련 업체에 도입되는 경우 제안된 전용 FTIR 설비를 이용하여 처리사파이어의 정밀감정이 가능하였다.

Abstract It has been difficult to characterize the value of treated sapphires for gem stones with bare eyes. Color enhancing treatments by diffusion and annealing became sophisticated and customers and gemologists had asked a non-destructive and fast characterization method. We suggest that Fourier transformation infra-red (FTIR) offers to characterize the cobalt-doped synthetic sapphires successfully in 3 minutes. Our results imply that FTIR may be employed in jewelry business to identify the treated sapphires in quantitative way.

Key Words : Sapphires, blue sapphires, FTIR, treated gemstones, grading, optical property

1. 서 론

인공적으로 합성된 사파이어는 이미 전자소자중 하나인 LED를 GaAs를 에피텍시로 성장시킬 수 있는 광부품 기판 소재로서, 또는 고강도를 요구하는 고급시계 등의 외장 케이스 등으로 전자소재로써 뿐 아니라 생활용품까지 다양하게 채용되고 있다.

합성 사파이어는 초크랄스키법[1], 수열법[2], 화염가수분해증착법(flame hydrolysis deposition method: FHD)[3]으로 제조되는데 최근에는 초크랄스키법에 의한 4인치급 대규격 사파이어가 제작되어 전자재료로서 각광을 받고 있다. 그러나 초크랄스키법으로 제조된 합성사파이어는 국부적으로 기포생성 및 성장시 엔드효과(end effect) 때문에 시드의 성장부와 마지막 부분에 보울의 직경이 작아지기 시작하는 문제가 있어 전량 채용해하든지, 구경이 다른 부분을 절단 후 채용해 가공하

여 수율이 저하되거나, 오염되지 않도록 재처리하는 공정에 비용이 발생하는 등 문제점이 있었다.

이러한 공정불량이나 쓸모가 없는 소구경부의 사파이어는 전기적인 특성이나 결정도 등의 공업적 목표를 만족시키지 못하여 채용해 또는 재처리하기보다는 부가가치가 높은 보석 제품으로서 가공하는 것이 가능하다. 송오성 등[4]에 의하면 코발트를 확산 주입시켜 투명한 합성 사파이어를 블루사파이어로 성공적으로 가공할 수 있음을 보고한 바 있고, 이러한 기술은 최근 천연사파이어에 적용시키면 블루색을 더욱 향상시킬 수 있다[5].

커런덤(corundum) 구조의 사파이어는 관습적으로 자연계에서 Cr 불순물이 도핑된 경우 루비(ruby)로서, 또는 Fe, Ti 불순물이 도핑된 경우 블루사파이어(blue sapphires)로서 다이아몬드와 함께 귀한 보석으로 대접받아 왔다.

이러한 보석용 블루사파이어는 인공적으로 제작하는 방법은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 첫째는 제조단계에서 적정량의 불순물을 투입하여 제조하는 방법이다. 대부분의 용점을 낮추기 위한 첨가제로 TiO₂ 등을 투입하지만, 블루사파이어를 위해서는 Fe, Ti 이온을 다량 투입해야 한다. 그러나 이러한 불순물의 투입은 용해장

*서울시립대학교 신소재공학과
Tel. 02-2210-2604, Fax. 02-2215-5863
e-mail: songos@uoscc.uos.ac.kr
**국민대학교 테크노디자인전문대학원 금속주얼리
***서울시립대학교 물리학과

치 및 결정성장장치 전체의 오염을 초래하므로 전용으로 루비나 블루사파이어만 제작해야 하는 단점이 있어 산업적으로 활성화되기 어려운 실정이다.

두 번째의 방안은 투명한 사파이어를 제조한 후, 또는 천연사파이어에 추후에 불순물을 투입하는 방안이다. 이를 구체화시킬 수 있는 방법은 여러 가지가 있는데, 금속 이온을 주입하거나 방사선을 주입하는 방안, 금속을 확산원으로 표면확산을 시키는 방안 등이 가능하다.

금속이온을 주입하는 방법은 반도체의 경우와 마찬가지로 단결정 표면에 임의의 금속 이온을 가속시켜 주입하는 것이나 주입두께가 약 $1\ \mu\text{m}$ 이내로 작고 주입 표면이 손상되어 이를 위한 후처리가 필요한 문제점이 있다. 또한 이온빔의 직경이 약 $0.1\ \text{mm}^2$ 로 작아서 전체 표면에 균일한 주입을 하는 것이 매우 어려워져 대형 사파이어에 이온주입을 할 때 특히 어려운 문제가 있다 [6].

방사선을 주입하여 보석의 색을 향상(enhancement)하거나 발색(coloring) 하는 방안은 상업적으로 사용되어 왔으나, 방사선 제조설비와 일단 주입된 방사선이 반감기를 거쳐 신체에 착용해도 될 정도로 방사능을 방출할 때까지 기다려야 하는 단점이 있다 [7].

상기 서술한 방법 이외에 금속 분말 또는 박막을 확산원으로 하여 표면으로부터 금속이온을 침투시킴으로써 발색을 시키는 방안은 상대적으로 경제적인 방안으로 확산을 유도할 수 있는 발열장치와 확산동안 금속 확산원의 산화를 방지할 수 있는 분위기유지가 가능한 설비만 있으면 가능한 것으로 알려졌다.

특히 여러 가지 발색원 중에서 코발트에 의한 블루사파이어 발색이 저온에서 가능한 것으로 알려져 있으나, 과도한 표면확산에 의한 물질이동에 따라서 표면손상이 발생하는 단점이 있다. 1100°C 이상에서 발생하는 이러한 표면손상은 일단 단시간 내에 확산원에 의한 확산 후 확산원 없이 아닐링을 통해 발색의 균일화와 표면손상을 치유하는 다른 확산 등을 이용하여 가능하다. 표면손상의 원인은 표면농도가 일정한 상태에서 많은 물질이동이 일어나서 생기는 필연적인 결과일 수도 있고, 코발트와 같은 경우 표면에 스피넬구조로 상변환이 일어나는 문제가 발생하기도 한다 [8].

상기 서술한 여러 방안의 기술적 발달로 인하여 현재 커런던구조의 보석용 블루사파이어는 천연석인 경우도 여러 공정을 복합하여 발색향상을 위한 처리를 거쳐 소비자에게 시판되고 있는 실정이다.

그러나 보석제품의 특성상, 소비자들은 인위적인 처리가 안된 제품에 좀더 가치를 부여하는 실정이고, 처리가 안된 천연석을 판별해 줄 기술적인 요구가 있으나,

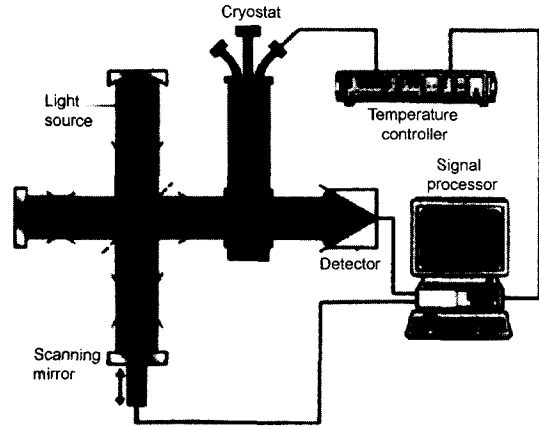


Figure 1. Schematic illustration of a FTIR.

현재의 육안분석에 의해서는 이러한 여러 가지 기술에 의한 처리 유무와 정량적인 품질 판단이 어려운 실정이다. 이러한 배경에서 정량적이면서도 경제적으로 비파괴적으로 단시간내에 많은 시편을 분석할 수 있는 기술의 개발이 필요하게 되어, 본 연구는 유석보석 수입업체인 (주)아나텍과의 산학협동을 통하여 FTIR분석을 이용하여 사파이어의 처리유무와 정량적인 색분석을 할 수 있는지 확인하여 보았다.

FTIR 분광분석기는 주로 이미 반도체 특성을 확인하고 기체상태의 분자구조 결정, 대기관련 연구 분야에 사용되는 기자재로서 비파괴적인 분석이 빠른 시간에 가능하다는 특징이 있다. 실험에 쓰인 FTIR분석기는 원적외선에서 자외선에 이르는 넓은 영역($4\ \text{to}\ 55,000\ \text{cm}^{-1}$)을 커버할 수 있는 광대역 분석기능을 가졌으며, $0.0026\ \text{cm}^{-1}$ 의 고분해능을 가진 특징이 있다. 또한 초고압, 극저온, 강자기장 등과 같은 극한 조건하에서 시료의 특성 변화를 용이하게 측정할 수 있는 능력이 있으나 본 연구에서는 실은 실업에서 정량화를 시도하여 보았다.

Figure 1에 보인 바와 같이 본 연구에 채용된 FTIR은 Michelson interferometer의 원리 [9]를 이용한 장비로써 광원에서 배출된 빛을 beam splitter로 두갈래로 나누고 각각 다른 광학적 거리(optical path)를 이동하게 한 후 다시 간섭시킨다. 이 빛을 시료에 입사시켜 투과, 흡수, 혹은 반사율을 측정하면서 광학적 거리의 변화에 따른 빛의 강도의 변화를 광검지기가 정확히 측정한다. 기기 오차를 줄이기 위하여 동일과정을 수십 혹은 수백번 반복한 평균값을 계산하여 출력한다. 이 분석방법으로 원적외선, 중적외선, 가시광선, 그리고 자외선에 이르는 광대역 스펙트럼을 짧은 시간에 비파괴적 방법으로 쉽게 얻을 수 있다 [10].

본 연구에서는 이러한 FTIR분석기를 이용하여 합성 사파이어를 코발트로 1050°C, 1250°C로 다른 확산 온도에서 청색발색 처리한 경우를 판별할 수 있는지를 확인하여 유색보석업계에 활용할 수 있는지를 알아보았다.

2. 실험 방법

직경 2인치의 길이 10 m의 초크랄스키법으로 제작된 투명한 사파이어 보울을 구매하여 이를 다이아몬드를 이용하여 작은 조각으로 재단한 후 각각의 조각을 재가 공하여 라운드브릴리언트 컷(직경 11 mm)을 가진 시편과 0.5×0.5×1 cm³의 장방형 시편을 다수 준비하였다.

라운드브릴리언트 컷은 커팅 보석으로 가장 수율이 좋은 가공이면서도 실제 주얼리에서의 적용가능성을 쉽게 확인할 수 있어서 채택하였다. 장방형 시편은 물성 분석을 위한 SPM, 전자현미경, 광학현미경, 경도기 등의 분석에 적합하므로 채택하였다.

최종 커팅은 분배기가 달린 3차원 연마기를 이용하여 한 면의 표면조도 rms가 20 Å 이하가 되도록 준비하였다. 완성된 시편은 초음파 세척기를 이용하여 아세톤 5분, 10% 질산수용액 5분씩 세척하고 마지막으로 순수로 세척하였다. 알루미나 보트를 이용하여 3 μm 직경의 분말을 먼저 바닥부분에 도포하고 시편의 테이블면을 위치시킨 후 나머지 부분이 코발트분말에 모두 잠기도록 도포하였다. 튜브 전기를 준비하여 3 sccm의 N₂ gas를 흘려주면서 1050°C와 1250°C의 범위에서 승온조건(ramp up) 3 hr, 유지시간 4 hr, 감온조건(ramp down) 4 hr 조건으로 열처리하였다. 3시간의 ramp down 시간 및 4시간의 감온시간 조건에서는 시편의 열충격에 의한 파괴 없이 처리가 가능하였다.

완성된 시편은 확산처리 동안 Co 분말이 소결되어 기계적으로 제거하기 힘들므로 50% 질산수용액(HNO₃)에 담가 잉여코발트를 제거하고 최종 시편을 순수에 세척하여 완성하였다. 따라서 처리하지 않은 표준사파이어와, 1050°C에서 발색처리한 사파이어, 1250°C에서 발색 처리한 사파이어 세 종류의 시료를 준비하였다.

완성된 세 가지 시료에 대해서 FTIR분석을 실시하였다. Globar(30 nm~1540 nm)와 Quartz halogen(300 nm~3800 nm)의 광원을 사용하였다. 광원을 안정시킨 후 시료를 샘플홀더에 장착한 후 빛이 detector까지 정확하게 도달하는지 검사한 후 파장을 200~2800 nm까지 변화시키면서 시료가 없을 때 스펙트럼과 시료를 통과한 후의 스펙트럼을 2~4분간 각각 128회 측정하여 비교 분석한다. 이렇게 분석된 스펙트럼으로부터 투과율을 측정하여 반응도를 확인하였다[11].

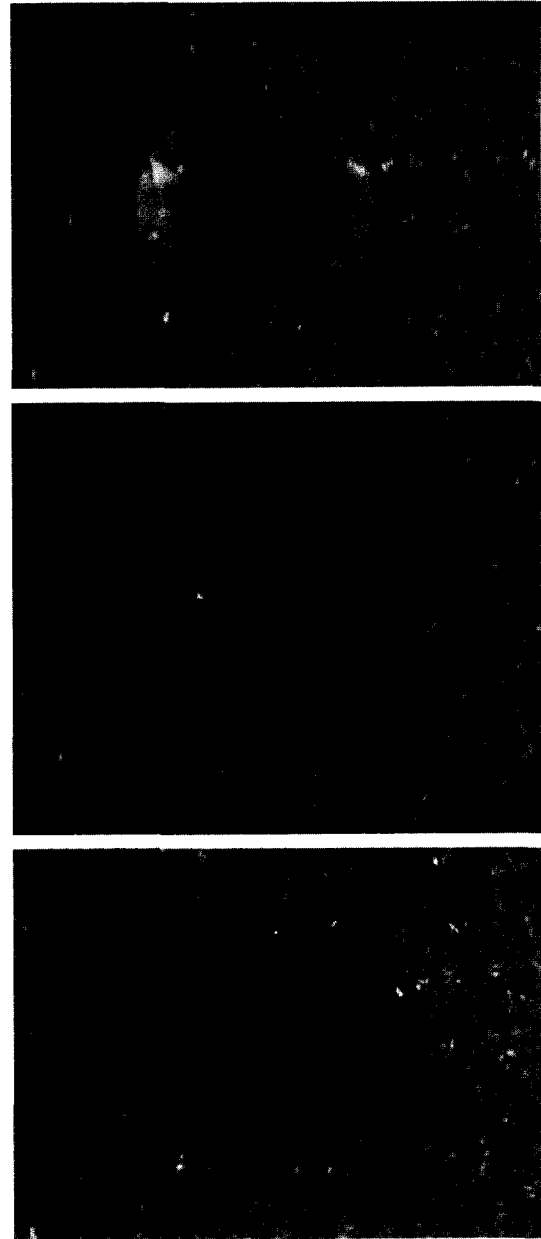


Figure 2. Optical micrographs of (a) transparent standard, (b) 1050°C~4 hr treated, and (c) 1250°C~4 hr treated sapphires.

3. 실험결과 및 토의

본 실험을 통하여 준비된 세가지 시료의 광학현미경 이미지를 Figure 2(a), (b), (c)에 나타내었다. (a)는 체 확산전의 무색투명한 사파이어이고 (b)는 1050°C에서 4시간 코발트를 확산한 시편, (c)는 1250°C에서 4시간

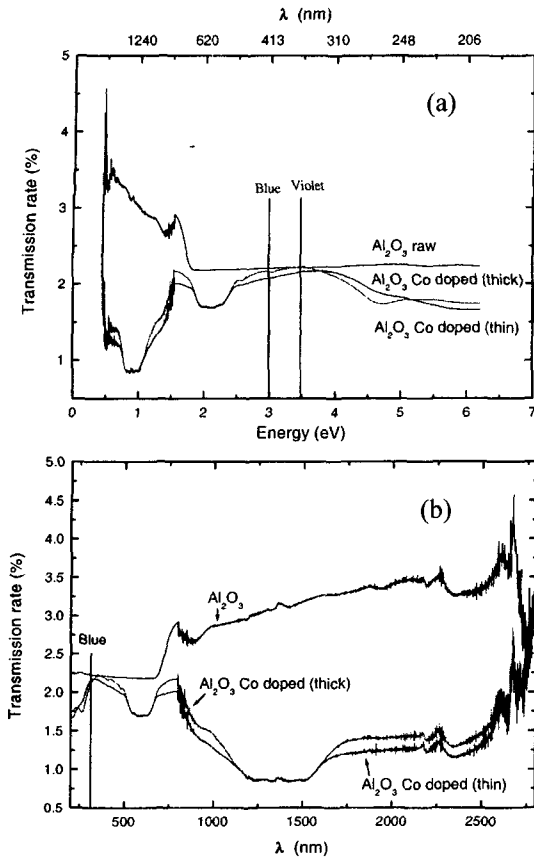


Figure 3. FTIR spectra of transmission rate versus (a) energy and (b) wave length.

코발트를 확산한 시편이다. (b)와 (c)는 육안분석은 가능하지만 정량적으로 얼마나 더 푸른색인지, 어떤 물질로 확산되었는지 확인이 불가능하다. 따라서 천연석에 처리한 경우는 육안 분석에 의해서는 처리유무와 처리 정도를 판단하는 것이 불가능하였다.

Figure 3에는 FTIR로 분석한 결과를 나타내었다. (a)에는 에너지에 따라 Fig. 2 사진 (a), (b), (c)의 경우를 나타내었고 (b)에는 파장에 따른 투과율을 나타내었다. (b)에서는 확연히 Co가 확산되면 1200~1600 nm 정도에서 흡수가 일어나는 특성이 있어 쉽게 Co로 처리되었음을 판별할 수 있었다.

또한 근적외선 영역인 550~650 nm에서 흡수가 일어나는 특징이 있었다. 이러한 적외선 영역의 흡수특징은 보석 이외에도 산업적인 응용으로 적외선 filter로 채용이 가능하다고 판단되었다. 물론 가시광선 영역에서는 413 nm의 blue 영역부터 350 nm의 보라색 영역에 걸쳐 투과율이 급증하여 처리온도가 높아서 Co 확산이 진행될수록 blue 투과율이 많아짐을 알 수 있었다. 이러한

결과의 의미는 표준시료가 공정별로 있는 경우 매우 정량적으로 투과율로 발색정도를 판별할 수 있음을 의미한다.

따라서 FTIR분석을 통하여 Co 불순물의 처리 유무는 근적외선 영역의 흡수특징에서 확인이 가능하고 확산 정도는 가시광선 대에서의 투과율 차이로 판단이 가능하였다. 특히 사파이어의 처리유무를 확인하기 위해서는 200~2000 nm의 파장변화가 가능한 비교적 보급형의 저가 FTIR을 채용하면 감정이 가능하며, 이러한 기자재가 관련업계에 도입되면 정량적인 분석효율이 높을 수 있었다.

4. 결 론

1. 단결정 사파이어에 Co는 저온에서 doping이 가능하고 이때 청색발색이 가능하였다.
2. 확산처리에 의한 코발트의 확산 발색은 육안판별로 정도와 종류를 감정하기 곤란하였다.
3. 재결정 영역의 생성은 1250°C 이상에서 급격히 발생하나 재연마에 의해 육안 구별이 불가능하다.
4. FTIR을 200~2000 nm 파장대에서 Co 확산처리 유무, 확산정도를 3분안에 비파괴적으로 효과적으로 판별이 가능하였다.
5. Co의 확산은 근적외선 영역의 흡수율을 조절함으로써 적외선 필터 등으로 응용이 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 산업기술평가원의 스펀오프 지원사업(과제번호-10005310)에 의해 지원되었습니다.

참고문헌

- [1] 윤종규, 김용규, 이중의, 정형태, "초크랄스키법에 의한 단결정성장에서 내부복사의 영향에 관한 연구", 대한금속재료학회지, Vol. 31, No. 5, p. 676, 1993.
- [2] 백영현, 원창환, "수열법에 의한 Hydronium Jarosite의 침전속도 해석", 대한금속재료학회지, Vol. 27, No. 9, p. 840, 1989.
- [3] L. Zhang, W. Xie, Y. Wu, H. Xing, A. Li, W. Zheng and Y. Zhang, "Optical and surface properties of SiO₂ by flame hydrolysis deposition for silica waveguide", Optical Materials, in press, 2003.
- [4] 송오성, 대한민국 특허 출원번호 10-2002-0045448, 2002.
- [5] R. Pollak, US patent number 5,888,918, 2002.
- [6] 김종택, 이덕출, "이온주입법에 의한폴리이미드 박막

- 의 표면 개질에 대한 연구”, 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, No. 4, p. 293, 1998.
- [7] 김병우, 서경석, 황원태, 김은한, 한문희, “핵시설사고 시 실시간 방사능 확산 및 피폭 전산해석 시스템 개발”, 대한환경공학회, p. 163, 1993.
- [8] E. G. Gontier, G. Erdelyi, F. Moya, and K. Freitag, “Solubility and diffusion of cobalt in alumina”, Philosophical Magazine A, Vol. 81, No. 11, p. 2665, 2001.
- [9] Chamberlain, “The Principles of Interferometric Spectroscopy”, John Willey & Sons, p. 157, 1979.
- [10] Grant R. Fowles, “Introduction to Modern Optics”, Dover, pp. 63-66, pp. 79-82, 1989.
- [11] Bomem Inc., Spectrometer System Manual, 1990.