

# Nd:YAG laser의 조사에 의한 유리내의 핵형성 및 열처리에 의한 미세결정상의 성장

## Fabrication of Micro-Crytallites by Heat Treatment and Nucleation by Laser Irradiation in Glass

이용수, 강원호

단국대학교 재료공학과

Yong Su Lee, Won Ho Kang

Dept. of Materials Science & Engineering

Dankook University

### 1. 서론

일반적으로 알려진 감광성 유리는 자외선의 조사에 의해 유리내부에 존재하는  $Ce^{3+}$  이온과 Au, Ag 와 같은 금속이온간의 redox작용에 의해 금속상태의 불순물이 존재함으로서 유리내부에서 결정성장의 핵으로 작용하게 된다. 최초의 결정화과정은 Stookey<sup>1,3)</sup>등에 의해 알려지게 되었으며, 그들의 이론에 따르면 감광성유리가 생성되기 위한 조건으로서는 310nm부근의 전자기파 영역에서 10-100mJ/cm<sup>2</sup>의 에너지를 조사하였을 때 감광성 반응<sup>4)</sup>이 발생한다고 보고하였다. 이러한 파장영역의 자외선은  $Ce^{3+}$  이온<sup>5)</sup>을 이온화시켜 전자를 생성하게 되고 생성된 전자와  $Ag^+$  이온이 결합함으로써 금속상태의  $Ag^0$ 가 유리내부에 존재하게 된다. 이와같은 금속상태의 불순물은 유리를 적절한 온도로 가열함에 따라 입성장이 일어나게 되어 결정성장을 유발하는 핵으로서 작용하게 된다. 따라서 본 연구에서는 자외선보다 더 높은 에너지밀도를 가지는 레이저<sup>6)</sup>를 사용함으로써 감광성 유리의 핵형성<sup>7)</sup>과 미세결정성장과정에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

### 2. 실험과정

모유리의 기본조성으로서는 8.03Li<sub>2</sub>O, 27.39Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 64.58SiO<sub>2</sub>(wt%)를 사용하였으며, 첨가물로서 3 K<sub>2</sub>O, 0.2Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1Ag<sub>2</sub>O, 0.05CeO<sub>2</sub>(wt%)를 사용하였다. 제조된 배치는 습식혼합을 통하여 균질한 상태로 제조한 후, 전기로에서 백금도가니를 사용하여 유리를 용융법으로 제조하였다. 용융조건으로서는 800℃ 1시간동안 열처리하여 calcination을 실시한 후 1550℃에서 2시간동안 유지시켜 용융물을 제조하여 공기중의 흑연판위에 부어서 급냉시켜 유리를 제조하였다. 레이저조사를 위하여 유리를 두께 1mm로 가공한 후에 5×10mm의 크기로 절단하여 양면을 경면연마하여 시편을 준비하였다. 준비된 유리시편은 355nm 파장의 Nd:YAG 레이저로서 시간별로 조사를 실시하였다. 사용된 레이저의 조사조건으로서는 3차조화파인 355nm의 빔을 사용하였으며, 8ns의 펄스지속시간, 10Hz, 그리고 70mJ/cm<sup>2</sup>/pulse의 에너지를 사용하였다. 유리시편은 일방향 조사만을 실시하였으며, 집적된(focused) 광은 사용하지 않았다. 시간별로 레이저 조사된 유리시편들은 570℃에서 1시간동안 모유리와 동일한 조건하에서 열처리를 실시하였으며, DSC(Differential, Scanning Calormeter)분석법을 사용하여 열추적곡선을 통해 핵형성과정을 차이를 관찰하고자 하였다. 또한 XRD(X-ray Diffraction)방법으로서 성장된 결정상을 분석하였으며, 전자현미경(SEM)과 광학투과 현미경(OTM)으로서 그 결정상의 미세구조를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1에 보여지고 있는 것은 레이저 조사된 유리시편을 열처리 이전에 분말화하여 DSC분석을 실시한 것으로서 모유리와 10분간격으로 40분까지 준비된 시편에 대한 결과를 도시하였다. 열추적 곡선을 도시하였을 때 유리전이온도( $T_g$ )는 520°C부근에서 발생하였으며, 최대결정화온도는 레이저조사시간별로 약 600°C와 630°C부근사이에서 형성됨을 알 수 있었다.

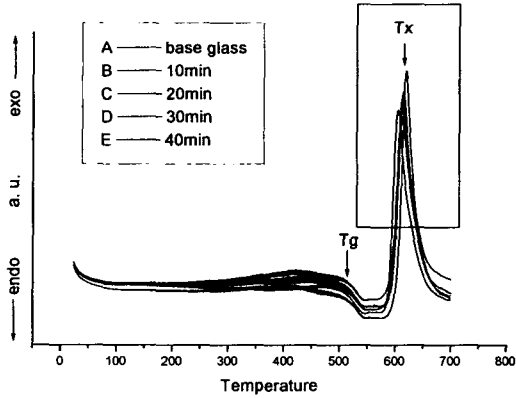


Fig. 1. Differential Scanning Calorimetry Analysis of the glasses by laser irradiation

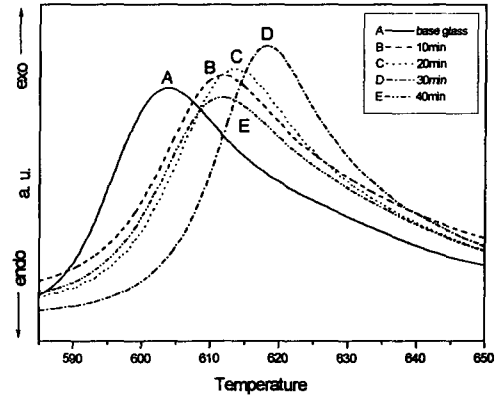


Fig. 2. DSC traces showing exothermic peaks of laser irradiated glasses

또한 그림 2에서는 그림 1의 결정화 피크부분을 확대한 것으로서 시간에 따른 온도별 결정화 피크의 변화를 자세하게 나타내었다. 그림 2에서는 모유리에서 30분 레이저 조사된 시편까지는 결정화 피크의 온도가 고온영역으로 이동하고 있음을 보여주고 있다. 이것은 결정화 과정에서 필요한 핵생성단계가 모유리보다 레이저조사량에 따라 더 많이 일어났음을 보여주고 있는 것으로 고려된다. 즉 핵생성단계에서 필요한 에너지가 레이저에 의해 주어짐으로서 결정성장단계에서만 발열피크가 발생하는 것으로 생각되어진다.

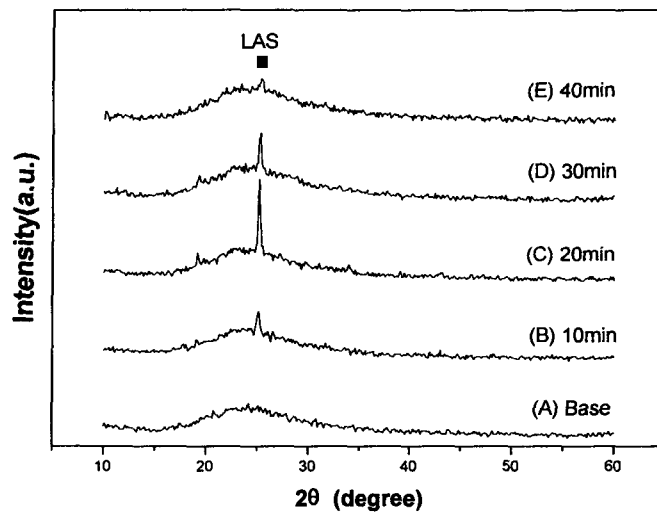


Fig. 3. XRD patterns of laser irradiated glass after heat treatment at 570°C for 1hr.

또한 40분조사된 유리시편에 대해서는 다시 발열피크의 온도가 저온영역으로 이동하였음을 보여 주고 있는데, 이것은 유리내부에 존재하는 Ag입자들이 레이저 과도한 에너지를 흡수함으로써 핵생성에 필요한 임계점을 지나 다시 분해되고 있는 과정으로 고려된다. 즉 최대 결정성장을 위한 핵생성단계에서 최적레이저 조사량이 존재한다는 것을 알 수 있었다.

그림 3에 보여지고 있는 것은 시간별로 레이저 조사된 유리시편을 열처리하였을 때 발생하는 결정상들을 X선 회절 분석법을 통하여 결정상을 분석한 것이다. 그림 3에서 나타낸 바와 같이 모유리에서는 열처리후에도 결정상이 발생하지 않았다. 즉 570℃의 온도에서 1시간동안의 열처리는 핵형성 및 결정성장하기에는 부족함을 나타내고 있는 것이다. 반면에 레이저가 조사된 시편들에 대해서는 Lithium Aluminum Silicate 결정상이 발생하고 있는 것을 볼 수가 있다. 즉 레이저조사된 유리시편에 대해서는 결정화가 발생가능함을 나타내고 있는 것이다. 또한 시간별 결정상 피크의 강도를 비교하였을 때 20분에서 가장 높은 강도를 나타냄을 알 수 있었다. 역시 30분과 40분에서는 결정화피크의 강도가 감소함을 보이고 있는데, 이것은 또한 앞서 열분석과정에서 설명되어진 것과 마찬가지로 과량의 레이저에너지가 주입됨으로 인하여 핵으로 작용하는 금속입자들이 분해되어 그 수의 감소 혹은 결정성장에 필요한 임계크기이하로 존재하기 때문으로 고려된다. 그리고 이러한 결과는 역시 결정화과정에 있어서 최적의 레이저 조사량이 존재함을 나타내는 것으로서 열분석 결과와도 일치하는 것이다. 그림 4에 보여지고 있는 것은 레이저 조사된 시편을 열처리하였을 때 발생하는 결정상의 형태를 나타낸 것이다. 유리시편에 석출된 결정상의 관찰은 광학투과 현미경(OTM)으로 실시하였으며, 희석된 불산으로 표면을 에칭함으로써 석출된 결정상의 형태를 관찰할 수 있었다.

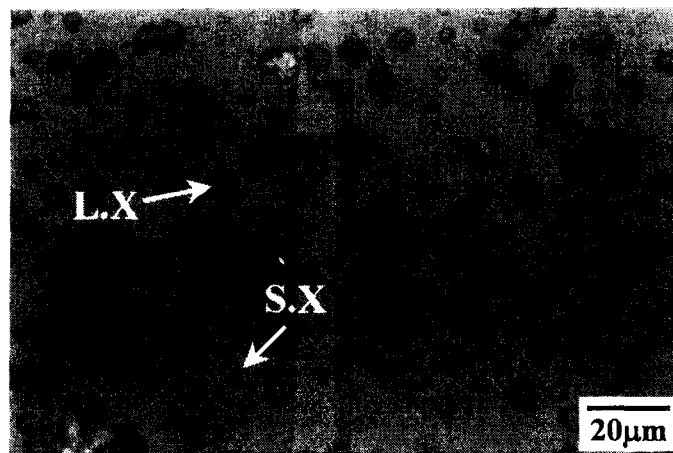


Fig. 4 Crystal phases of Lithium Aluminum Silicate precipitated in the laser irradiated glass

그림. 4에서는 결정상의 크기로서 두가지의 결정상으로 나눌수 있는데 보다 큰 부류인 L.X(Laser-induced Crystals)와 작은 부류인 S.X. (Spontaneous Crystals)로 나눌수 있다. L.X로 표시된 부분은 레이저에 의한 핵생성과 열처리에 의해 생성된 결정상으로서 생각되어지며, S.X로 표시된 부분은 자연발생적인 결정상으로 고려된다.

이와 같이 본 연구에서는 레이저에 의한 감광성 결정화 유리를 제조하였다. 레이저조사시간에 따른 열분석과 결정화과정을 고찰하였으며, 결정화도를 조절할 수 있는 최적의 레이저조사조건이 존재함을 확인하였다. 또한 생성된 결정상은 Lithium Aluminum Silicate(LiAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)임을 관찰하였으며, 자연발생적인 결정상과 레이저효과에 의해 생성된 결정상을 비교평가함으로써 그 크기의 차이를 나타내었다.

## 참고문헌

- [1] S. D. Stookey, Recent developments in radiation sensitive glasses , *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 174-176, (1954)
- [2] S. D. Stookey, "Photosensitive Gold Glass and Method of Making It," U.S. patent 2,515,937, July 1950
- [3] S. D. Stookey, "Colorization of Glass by Gold, Silver, and Copper" , *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**, 246 (1949)
- [4] R. Yokota, "Formation of Ag Centers and Mechanism of Ag Formation in Photosensitive Glasses," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **78**(8), 39-40, 1970
- [5] J.S. Stroud, "Color Centers in a Ce-Containing Silicate Glasses," *J. Chem. Phys.*, **37**, 836-841 (1962)
- [6] Tadashi Koyama and Keiji Tsunetomo, "Laser Micromachining of Silicate Glasses Containing Silver Ions Using a Pulsed Laser," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 244-247 (1997)
- [7] A. M. Kalinina, V.N. Filipovich, G.A. Sycheva, "Heterogeneous nucleation in photosensitive glasses," *J. Non-Cryst. Solids.*, **219**, 80-83, (1997)