

레이저에 의한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리의 미세가공 및 광학적 특성

강원호

단국대학교 신소재공학과

Micromachining & Optical Properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass System by Laser Treatment

Won Ho Kang

Dept. of New Materials Science & Engineering, Dankook University

초 록: 본 연구는 레이저 처리기술에 의한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리의 미세가공과 레이저에 의한 유리의 광활성반응에 관한 것으로서, 1064 nm와 355 nm의 파장을 갖는 Nd:YAG laser를 유리에 조사하여 유리의 파괴특성 및 광학적변화를 관찰하였다. 1064 nm 레이저에 의한 유리의 파괴 부분은 광학현미경과 주사전자현미경(SEM)으로서 파괴특성을 평가하였으며, 355 nm 레이저에 의한 유리의 변화는 흡수대역을 측정함으로써 그 광학적 특성을 나타내었다. 이와 같은 레이저에 의한 가공은 유리내부의 3차원적인 미세구조물 형성이나, internal waveguide, 또는 광 흡수대역의 변화에 따른 광기록방법으로 응용될 것으로 예상된다.

Abstract: For photosensitive and micro-structuring in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses by laser treatment, Nd:YAG laser in 355 nm and 1064 nm wavelength was irradiated to the glass to investigate fracture characterization and optical changes. The fractured glass surfaces irradiated by 1064 nm laser was observed by Scanning Electron Microscope(SEM) and optical microscope, and optical changes caused by 355 nm laser was identified from absorption spectra. In this study, it could be expected that the laser treatment technology will be utilized for 3-dimensional micro-structure, internal waveguide, optical memory by optical absorption changes in glass matrix.

1. 서 론

레이저의 가공기술이 발달함과 더불어 미세가공 분야에 있어서 레이저를 응용하려는 움직임이 크게 나타나고 있다. 특히 금속과 같은 레이저의 흡수가 가능한 물질뿐만 아니라 유리와 같은 투명한 재료에 대해서도 미세가공에 있어 레이저가 사용되어지고 있는 추세이다. 일반적으로 유리는 그 고유한 특성상 충격으로 인한 파괴에 취약함을 가지고 있기 때문에 그 가공이 매우 어려운 재료이다. 그러나 최근에는 레이저 기술의 발달과 더불어 유리표면의 미세가공뿐만 아니라 내부에도 레이저에 의한 3차원적인 구조물의 생성이 가능하게 되었다. 이와 같은 유리내부의 미세구조물 형성은 레이저의 비선형 흡수현상에 기인한 것으로서 레이저 빔이 흡수된

부분에 대해서 유리의 굴절율의 변화를 일으키게 된다. 따라서 투명재료에 있어 표면의 파괴없이 3차원적인 internal waveguide의 제조가 가능해짐으로서 다양한 광학재료로서의 응용이 기대되고 있다. 또한 레이저가 조사된 부분에 대해서는 유리의 굴절율 뿐만 아니라, 유리내 불순물¹에 대해 레이저 빔의 흡수에 의한 color center가 생성됨으로서 부분적인 흡수/투과율의 변화가 발생한다. 이와 같은 광학적 특성은 광기록의 한 방법으로 응용되어질 수 있다. 이러한 유리와 같은 투명유전체에 대한 펄스 레이저의 흡수 메카니즘은 레이저의 펄스 지속 시간에 따라 크게 두가지의 형태를 나타내게 된다. 첫 번째 흡수과정은 레이저의 펄스가 약 수 ms이상일 경우 avalanche ionization에 의한 유리의 파괴 현상²이 발생하며, 두 번째는 펄스의 지속시간이 수십 펨토초(femto

second) 이하로 되었을 경우 발생하는 비선형 현상인 multi-photon ionization에 의해 재료의 파괴현상이 발생한다. 본 연구는 레이저에 의한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리의 가공과 Nd:YAG Laser를 조사한 후 조사된 부분과 조사되지 않은 부분에 있어서 광학적변화를 목적으로 하였으며, 열처리이후의 변화도 관찰하고자 한다. 레이저 에너지의 흡수를 일으킬 수 있는 유리내의 불순물로서 금속입자³⁾, 반도체, 희토류 이온⁴⁾등을 첨가함으로써 순수한 유리조성보다 손쉬운 레이저 에너지의 흡수로 인해 유리의 가공 및 광학적 특성변화가 가능하게 된다. 따라서 1064 nm와 355 nm 파장의 Pulsed Nd:YAG laser를 유리에 조사하였을 때 발생하는 변화로서 레이저의 파워 변화에 따른 유리의 파괴특성 및 광학적 투과율의 변화에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

모유리의 기본조성으로서는 $8.03\text{Li}_2\text{O}$, $27.39\text{Al}_2\text{O}_3$, 64.58SiO_2 (wt%)를 사용하였으며, 첨가물로서 $3\text{K}_2\text{O}$, $0.2\text{Sb}_2\text{O}_3$, $0.1\text{Ag}_2\text{O}$, 0.05CeO_2 (wt%)를 사용하였다. 제조된 배치는 습식혼합을 통하여 균질한 상태로 제조한 후, 전기로에서 백금도가니를 사용하여 유리를 용융법으로 제조하였다. 용융조건으로서는 800°C 1시간동안 열처리하여 calcination을 실시한 후 1550°C 에서 2시간동안 유지시켜 용융물을 제조하여 공기중의 흑연판위에 부어서 급냉시켜 유리를 제조하였다. 레이저조사를 위하여 유리를 두께 1 mm로 가공한 후에 5×10 mm의 크기로 절단하여 양면을 경면연마하여 시편을 준비하였다. 준비된 유리시편은 1064 nm와 355 nm 파장의 Nd:YAG 레이저로서 시간별로 조사를 실시하였다. 사용된 1064 nm 레이저의 조사조건으로서는 0.2-1.3 ms의 Pulse duration, 170-980 $\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ 의 에너지를 사용하였다. focusing을 통하여 유리의 파괴현상을 발생시켰다. 또한 355 nm 레이저의 조사조건으로서는 3차조화파인 355 nm의 빔을 사용하였으며, 8 ns의 펄스지속시간, 10 Hz, 그리고 90 $\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ 의 에너지를 사용하였다. 유리시편은 일방향 조사만을 실시하였으며, 집적된(focused) 광은 사용하지 않았다. 유리의 변화부분에 대해서는 UV-visible spectrophotometer로서 레이저 조사된 부분의 투과율을 측정하였으며, 전자현미경(SEM)과 광학투과 현미경(OTM)으로서 유리의 변화된 부분을 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 1에 보여지고 있는 것은 레이저 조사된 유리시편

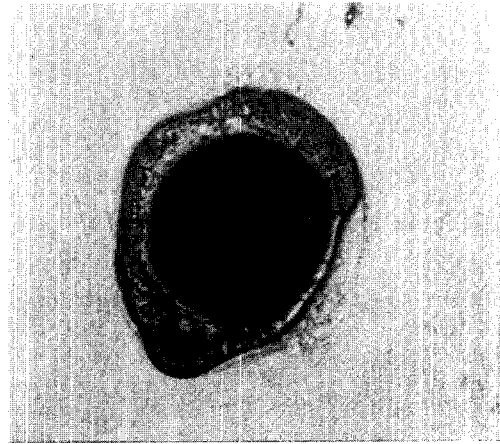


Fig. 1. A hole drilled by 1064 nm pulsed Nd:YAG laser.

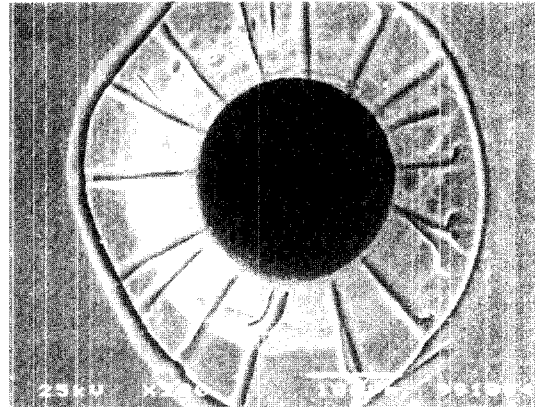


Fig. 2. SEM photograph of laser drilled hole after polishing of surface covered with slag.

에 생성된 hole의 형상을 광학투과현미경으로서 관찰한 것이다. 보여지는바와 같이 hole 주변에 유리의 용융된 부분이 형성이 되어있는 것을 관찰할 수가 있으며, 원형의 hole 생성된 것이 보여지고 있다. 오른쪽에 보여지는 Fig. 2에서는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)로 관찰한 사진으로서 레이저로 조사된 유리표면을 경면연마를 실시한후 diluted HF용액에 약 30초간 담지한 시편을 관찰한 사진이다. 사진에 나타내어지는 바와 같이 레이저가 직접 조사된 부분에는 hole이 생성된 것을 볼 수가 있다. 특히 주목할 사항은 hole 주변부위에 나타나고 있는 crack의 형상이다. 일반적으로 레이저의 집속으로 인한 주변부위의 용융과 응고의 과정으로 인한 특정성분의 휘발등을 예상할 수 있으며, 또한 응고시 조성의 변화등으로 인해 수축현상이 발생함으로써 crack이 생성되는 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 3에서는 355 nm laser를 조사하였을 때 유리의 광

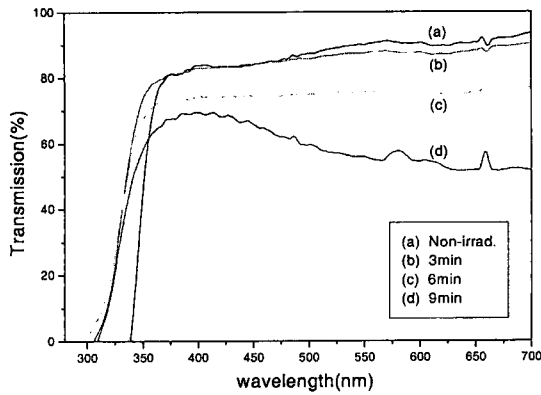
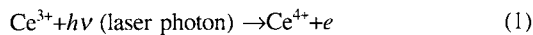


Fig. 3. Glass transmission spectra after laser irradiation with 355 nm wavelength for various time.

학적 특성인 투과율의 변화와 투과가 시작되는 파장범위의 변화를 보여주고 있다. 즉 레이저를 조사하지 않은 유리(a)의 경우 투과율이 시작되는 부분이 340 nm 영역인데 비하여 레이저가 조사된 시편(b), (c), (d)의 경우 280 nm영역부터 투과가 시작됨으로서 다음 식(1)과 같은 레이저에 의한 광 이온화반응을 따르는 것이다.



또한 레이저의 조사시간이 증가할수록 투과율의 감소가 나타나고 있는데, 이러한 현상은 레이저에 의해 생성된 전자와 Ag⁺이온과의 결합에 의해 Ag⁰ 입자^{5,6)}의 증가로 인한 투과율의 감소로 예상된다. 이와같이 레이저에 의한 유리특성의 변화는 유리조성의 변화 및 파장과 출력과 같은 레이저의 조사조건에 따라 변화가 가능하며, 이러한 요인들을 조절함으로써 광디바이스 분야에 요구되어지는 광특성을 가진 유리소재로 응용이 가능할 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 355 nm와 1064 nm의 파장을 지닌 Nd:YAG laser를 각각 LAS계 유리에 조사하였을 경우에 발생하는 광학적 현상 및 유리의 파괴특성을 다루었으며, 미세구조와 유리의 표면관찰 그리고 광흡수의 변화를 통하여 유리의 특성변화를 고찰하였다. 1064 nm로 조사된 유리의 표면은 구형의 홀이 형성됨과 더불어 그

주변에는 유리의 용융 슬래그가 생성되어 있는 것을 관찰하였다. 또한 슬래그를 제거한 후에 관찰된 크랙은 홀 주위에 방사형으로 놓여있음을 알 수 있었다. 이러한 크랙의 형성은 레이저의 조사시 발생하는 충격과 고온에 의해 용융되었던 유리가 조사후 응고, 수축함으로써 생성되는 것으로 고려되어진다. 특히 이러한 크랙의 존재는 유리의 기계적 강도를 저하시키며, 외부의 물리적 힘에 의한 파괴를 발생시키는 원인으로서 작용하게 된다. 광학적 변화를 위해 사용된 355 nm 레이저의 경우 조사되지 않은 유리보다 3, 6, 9 분동안 레이저가 조사된 유리에서 광투과율이 점점 감소함을 나타내었으며, 이러한 결과는 유리내부에 존재하는 Ag⁺이온이 광환원반응에 의해 금속의 형태로 존재함으로써 광흡수를 발생시키는 color center가 생성되었음을 나타내는 것이라 하겠다.

감사의 글

이 연구는 2000년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참고문헌

1. Y. S. Lee, W. H. Kang, S. D. Song and B. I. Kim, "Effect of Neodymium: Yttrium Aluminum Garnet Laser Irradiation on Crystallization in Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass," J. Amer. Ceram. Soc., 84(10), (2001).
2. T. Koyama and K. Tsunetomo, "Laser Micromachining of Silicate Glasses Containing Silver Ions Using a Pulsed Laser," Jpn. J. Appl. Phys., 36, 244-247 (1997).
3. R. Yokota, "Formation of Ag Centers and Mechanism of Ag Formation in Photosensitive Glasses," J. Ceram. Soc. Jpn., 78(8), 39-40, 1970.
4. J. S. Stroud, "Color Centers in a Ce-Containing Silicate Glasses," J. Chem. Phys., 37, 836-841 (1962).
5. A. M. Kalinina, V.N. Filipovich, and G.A. Sycheva, "Heterogeneous nucleation in photosensitive glasses," J. Non-Cryst. Solids., 219, 80-83 (1997).
6. Y. S. Lee, and W. H. Kang, "Crystallization in Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass induced by 355 nm Nd:YAG laser irradiation," J. Microelec. & Packaging Soc., 7(2), 43 (2000).