

극초단파레이저를 활용한 유리의 결정화 메커니즘 고찰

문필용¹·윤덕기¹·이강택¹·신보성²·조성학³·류봉기[#]

The Study of Glass Crystallization Mechanism Using Femtosecond Laser Pulse

P. Y. Moon, D. K. Yoon, K. T. Lee, S. B. Shin, S. H. Cho, B. K. Ryu

(Received October 20, 2005)

Abstract

To improve the strength of glass is being studied in order to contribute to weight saving of flat panel displays. Generally, the strength achieved of glass-ceramics is higher as is the fracture toughness by the formation of a heterogeneous phase inside glass. In this study, Ag-doped $45\text{SiO}_2\text{-}24\text{CaO-}24\text{Na}_2\text{O-}4\text{P}_2\text{O}_5$ and $70\text{SiO}_2\text{-}10\text{CaO-}24\text{Na}_2\text{O-}10\text{TiO}_2$ glasses were irradiated to strengthen by crystallization using femto-second laser pulse. XRD, Nano-indenter and SEM etc., irradiation of laser pulse without heat-treated samples was analyzed. Samples irradiated by laser had higher value($4.4\sim 4.56 \times 10^3\text{Pa}$) of elastic modulus which related with strength of glass than values heat-treated samples and these are 1.2~1.5 times higher values than them of mother glass. This process can be applicable to the strengthening of thinner glass plate, and it has an advantage over traditional heat-treatment and ion-exchange method.

Key Words : Flat Panel Display, Femtosecond Laser, Glass, Strength, Multiphoton Absorbtion

1. 서 론

차세대 평판 디스플레이로서 각광을 받고 있는 PDP(Plasma Display Panel)는 넓은 시야각, 고선명, 기억기능, 장수명, 단순한 구조, 40inch 이상의 대형화의 용이성 등 다른 평판표시소자에 비해 많은 장점을 가지고 있으며, 벽질이 TV, 대형 TV, HDTV, 멀티미디어용 표시장치 등에 높은 잠재성을 가지고 있어 많은 연구가 국내외적으로 이루어지고 있다[1].

PDP에서 상·하 기관으로 상용되고 있는 아사히 글라스의 PD200 조성은 기존의 창유리와 유사한 조성으로서 고강도, 고열전도율이면서 열변형

이 적다는 특징을 가지고 있다. 무게는 42인치를 기준으로 약 5kg 정도이며, 향후 PDP의 크기가 점점 커짐에 따라 중량의 증가는 커질 것으로 보인다. 이러한 무게의 증가로 인해 향후 PDP가 벽에 걸 수 없는 벽질이 TV가 될 것으로 우려되고 있다. 따라서 현재 PDP 전면유리의 무게 경감을 위한 연구가 적극적으로 검토되어야 할 것이다[2]. 이러한 유리는 실용화를 위해 유리의 쉽게 깨어지는 본래의 특성을 극복하는 것은 물론 구조 및 기능상의 실용성을 구현하기 위한 목적으로 강화처리 되고 있다. 강화방법으로 다양한 물리, 화학적 방법들이 알려져 있으며, 이러한 조작용은 궁극적으로는 유리의 표면에 유리 본래의 강도이상의

1. 부산대학교 재료공학부
2. 부산대학교 ERC/NSDM
3. 한국기계연구원 나노공정장비연구센터
교신저자: 부산대학교 재료공학부
E-mail: bkryu@pusan.ac.kr

소정의 압축응력을 추가로 인가하여 파괴 또는 이를 유발하는 응력의 진전을 억제하거나 응력완화에 따른 파괴지연효과 등의 기본원리를 적용한 것인데, 이를 위해서는 열처리시간, 장치 및 방법의 적용상에 있어서의 경제적, 기술적 문제점과 목적유리제품의 두께와 크기 등의 측면에서의 새로운 기술적 요구에 대한 제약을 피할 수가 없다.

특히, 경량화 판상유리의 경우에는, 파괴에 있어서 이러한 형상측면의 제약을 크게 받아서 종래의 강화방법에 의해 강화처리 되더라도, 박판으로 제작되면 표층으로부터의 내부까지의 균열의 진전 길이가 더욱 짧게 되어, 짧은 시간에 한층 더 쉽게 파괴에 도달하는 등 대화면 고정세의 디스플레이용 유리로서 실용화를 고려할 때 강도측면에서의 심각한 문제점이 예측되고 있다.

이러한 유리 표면의 미세균열을 제거하기 위한 fire polishing, leaching 등의 방법 외에 최근 들어 K. Hirao[3~7] 등은 펄드초 초단파레이저를 사용하여 글라스의 표층 하부에 주위의 유리와는 이질적인 상의 영역을 형성시키는 연구를 하였으며, 또한 그 이질상에 의해 마이크로 균열의 진전을 막을 수 있으며, 이러한 성질을 응용하여 고강도화가 가능하다는 사실을 주장하고 있다.

본 연구에서는 기존의 조성-물성 D/B 및 실험적 기법의 적극적인 활용을 통해 적절한 출발조성의 판상 유리시편을 직접 제작한 후, 펄드초 레이저를 유리의 표면층에서 면방향 또는 깊이 방향으로 다양한 출력 등의 조사조건을 변화하면서, 특정부위를 결정화 등 이질상을 석출제어하는 실험적 과정의 검토를 수행하였다. 아울러, 기계적 강도의 증감 및 내부구조의 변화유무에 대한 원인을 관찰하고자 레이저 출력의 최적 범위 및 유리의 기계적 강도의 증감에 미치는 다양한 원인들에 대하여 고찰하였다.

2. 기초이론

2.1 Silicate 유리의 가성성

일반적으로 제조된 Silicate 계 유리는 각 성분의 기여가 평균적으로 나타나는 물용적, 굴절률, 열팽창계수, 비열, 탄성률 등의 성질에는 구성성분에 의한 가성성이 근사적으로 성립되므로 유리조성을 알면 미리 실험적으로 구해져 있는 가성성인자를 사용하여 식 (1)에 따라 여러 물성을 계산할 수 있다.

$$P = P_1f_1 + P_2f_2 + \dots + P_if_i \quad (1)$$

여기서 P 는 주목하는 성질, P_1, P_2, \dots, P_i 는 성분 $((M_xO_y)_1, (M_xO_y)_2, \dots, (M_xO_y)_i)$ 의 성질 P 에 대한 기여율로 가성성(加性成) 인자라 부른다.

가성성 인자는 유리조성을 산화물의 mol%로 표시하거나, 중량% 또는 양이온의 비율에 기초한 양이온%로 나타내는가에 따라 같은 산화물이라도 그 값이 달라진다. 그러므로 이를 가장 쉽게 처리하려면, 만들어진 유리의 제성질의 계산이나 한 성분을 다른 성분으로 치환했을 때, 물성치의 추정을 간단히 할 수 있는 Appen에 의한 가성성인자가 있다.

이러한 Appen에 의한 가성인자에 의해 직접 유리를 만들지 않고서도 특정한 조성의 유리의 특성을 간접적으로 파악[8]할 수 있다. 식 (1)에 따라 Table 2의 A, B 조성 유리의 물용적, 밀도, 굴절률, 열팽창계수, Young 률은 다음의 Table 3과 같다

Table 1 Glass characteristics by appen's additive factor

	A	B
Mole volume(cm ³ /mol)	20.31	23.70
Density(g/cm ³)	3.098	2.609
Refractive index	1.5648	1.5886
Coefficient of expansion($\times 10^{-7}(\text{C}^{-1})$)	163.50	108.63
Young index($\times 10^4(\text{kg/mm}^2)$)	7.04	7.82

2.2 레이저에 의한 이질상 생성 메커니즘

Femtosecond laser pulse 조사에 의한 유리 내부 결정화 발생 메커니즘은 Mazur[9~10]의 연구와 Sakakura와 Terazima[11]의 연구결과에서 유리 내부 충돌을 통해 가속된 전자와 이러한 전자들의 이 내부에 조사된 레이저 펄스에 의한 역 제동복사와 차 전자 발생으로 Fig. 1에서 나타난 바와 같이 Multiphoton absorption 현상이 일어나게 되어 고밀도 플라즈마가 생성되며 인가된 에너지는 유리 매질 주위에서 폭발하여 이완되게 한다. 부분적인 가열(열 효과)을 일으키는 동시에 초점 주위

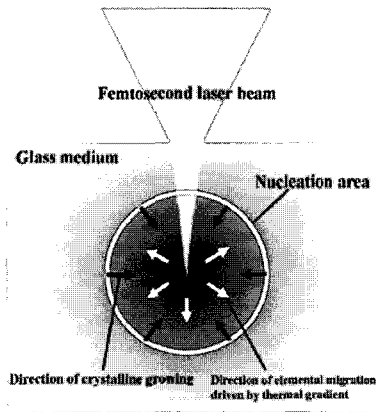


Fig. 1. Schematic illustration of the crystallization induced by tightly focused femtosecond laser pulse

의 유리 매질은 갑작스러운 가열에 의해 주위로 급속하게 확장된다. 그리고 바깥쪽으로 충격파 또는 압력파를 전파시킨다고 보고되고 있다.

3. 실험방법

3.1 모유리의 제조

모유리의 조성으로 시약급의 SiO_2 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , P_2O_5 를 사용하여 Table 2 의 조성으로 출발물질을 혼합하여 A, B 배치를 제조하였다. A 배치는 제조된 배치에 0.05mol%의 AgNO_3 를, B 배치는 TiO_2 를 6.99mol%를 첨가하였다.

Table 2 Glass composition(wt%)

	A	B
SiO_2	45.13	70
Na_2CO_3	43.25	34.18
CaCO_3	44.17	17.86
P_2O_5	4.64	-
Total	137.19	122.04

제조한 배치는 균질한 상태로 혼합한 후 백금 도가니에 담아 전기로에서 용융조건 800℃ 1시간 동안 열처리를 하여 하소를 실시한 후 1450℃에서 2시간 동안 유지하여 용융물을 제조한 후 일정한 온도로 가열된 흑연몰드 위에 부어 급냉시켜 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 레이저 조사를 위해 각각 크기 10×10mm, 두께 2mm로 절단

하여 #100~2000 sand paper를 사용하여 연마하고 최종적으로 다이아몬드 पे이스트를 이용하여 경면연마를 하였다.

3.2 분석 및 물성측정

Table 2에 나타난 Femtosecond laser를 사용하여 유리 내부의 균일한 입자를 형성하고자 하였으며, Femtosecond pulse를 위한 펌프레이저인 Tsunami (Model 3960C)를 사용하고, Amplifier로서 Spitfire의 Short pulse assembly를 사용하였다. 광학현미경으로 관찰가능한 XYZ stage에 놓여진 유리시편에 레이저를 조사하였다. 레이저 빔은 바닥으로부터 ~500 μm 윗면에 조사하였으며, 빔의 직경은 대략 ~20 μm이다.

Table 2 Specification femtosecond laser

Wavelength	780 nm
Repetition rate	1 kHz
Energy	55 mW~140 mW
Pulse widths	100 fs
Energy Stability	< 3%

레이저가 조사된 유리는 내부에 결정상이 형성되었는지를 알아보기 위하여 상온에서 CuK_α 타겟을 이용하여 XRD 측정을 실시하였다. Fig 1에서처럼 점으로 레이저가 조사된 유리는 조사된 영역이 매우 작아 XRD 패턴을 측정하기가 매우 어렵다. 따라서 XRD 측정을 위해 유리시편에 레이저를 선형으로 길이 2.5mm로 하여 길게 조사하였으며, 조사된 영역이 나올 수 있도록 표면을 연마하면서 XRD를 측정하였다.

제조된 모유리의 가열변화 및 결정화 거동을 조사하기 위하여 DTA-50(SHIMADZU)를 사용하여 측정하였다. 제조된 모유리를 분쇄하여 325mesh를 사용하여 분급한 뒤 유리분말 약 30mg을 Pt cell에 담아 표준시료 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하여 10K/min으로 가열하여 상온에서 1000℃까지 측정하였다.

최종 경면 연마 후 일정한 출력의 레이저가 조사된 유리의 강도를 측정하기 위해 통상적으로 3-point bending Test를 실시하는 것과는 다르게 Nano-indenter(MTS:Nano Indenter XP)를 이용하여 강도변화를 측정하였다. 이는 모유리의 시편의 크기가 10×10mm, 두께 2mm로 기존의 방법으로는 측정이

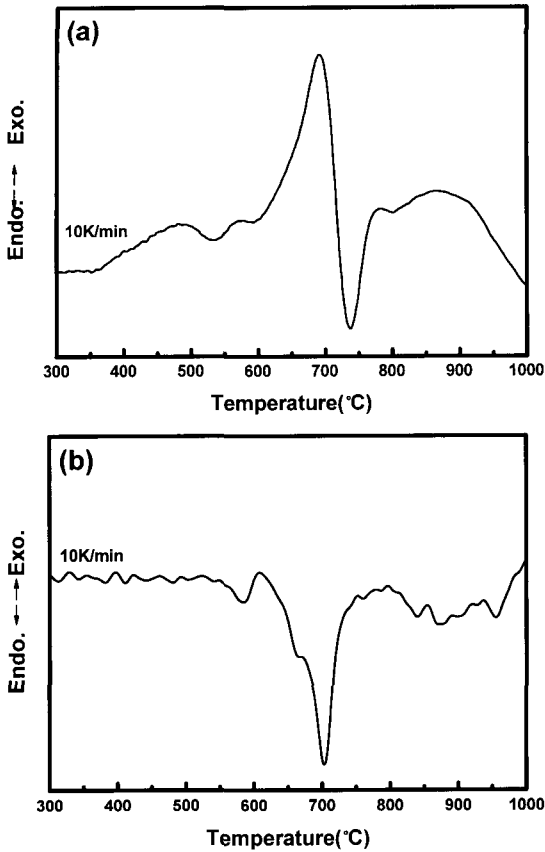


Fig. 2 DTA curve of mother glass sample; (a) A glass, and (b) B glass

용이하지 않기 때문이다.

마지막으로 레이저가 조사된 부분을 연마하고 에칭하여 SEM 측정하여 이질상의 생성에 의한 균열의 진전을 막아주는 역할을 하는지 여부를 알아보았다.

4. 결과 및 고찰

4.1 제조된 유리의 특성치

본 논문에서는 Soda-lime-silicate 계를 기본으로 서로 다른 성분이 첨가된 유리에 서로 다른 크기의 Energy 를 인가하여 그 반응을 살펴보았다. 따라서 레이저 조사전에 제조된 유리의 특성점을 파악하는 것이 중요하다.

Fig. 2 에서 DTA 분석을 통해 결정상이 생성되는지 알아보았으며 분석결과 A 조성에서는 결정

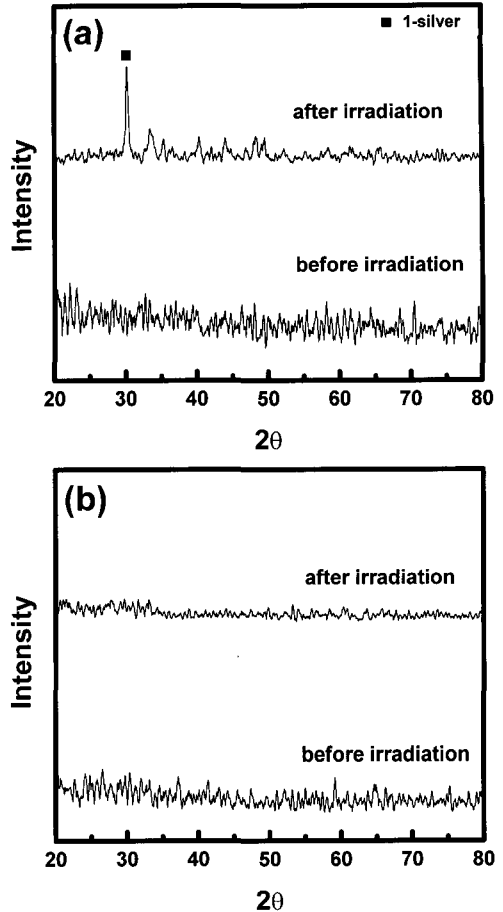


Fig. 3 XRD curves of glass samples; (a) A glass, and (b) B glass

화 피크가 생성되었으나 B 조성에서는 결정의 생성에 따른 피크가 관찰되지 않았다. A, B 조성 모두 Soda-lime-silicate 계 유리를 바탕으로 설계되었으나 첨가된 인자에 따라 결정상 생성의 유무의 차이가 있으므로 레이저 조사에 의해 레이저 조사시 두 유리의 차이를 관찰할 수 있을 것으로 생각된다.

4.2 Femtosecond laser 조사후

다음의 Fig. 3 에서 보는 것처럼 XRD 결과에서 A 조성은 레이저 인가에 의해 Ag 결정상을 석출하고 있으며 B 조성은 조성상으로 결정을 생성시킬 수 있는 인자가 없으므로 레이저 조사 후에도 결정상의 피크가 관찰되지 않음을 알 수 있으며 결정인자가 포함된 유리의 열처리에 의한 강화

방법과 레이저의 조사에 의한 강화방법은 기본적으로 동일한 결정상을 석출하는 것으로 보고되고 있다[12]. Fig. 3(a)에서의 레이저의 출력을 달리 하여 조사하였을 경우에도 동일한 결과를 얻을 수 있는지 확인하기 위하여 레이저 출력 조건은 55mW, 110mW, 140mW 의 3 가지로 하여 레이저를 조사한 시편의 XRD 를 측정 한 결과 출력변화의 레이저 조사 조건 모두 Ag peak 를 확인 할 수 있었으며 Intensity 를 볼 때 고출력의 레이저 조사시 결정화가 원활하게 이루어지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3(b)에서는 XRD 측정 결과 레이저 조사 전 후 특정한 결정상의 피크가 관찰되지 않았다. 이러한 경향은 레이저의 출력 조건을 50mW, 75mW, 150mW 의 3 가지로 하였을 경우에도 특정한 피크가 생성되지 않았으며, 이러한 결정 인자의 유무에 따라 Fig. 1 에서의 레이저 조사에 의해 유리 내부에서 발생하는 Multiphoton absorption 현상을 고려할 때 결정화 인자가 포함된 유리의 경우 레이저가 집속된 영역에서 지속적인 열원이 공급되어 쉽게 결정을 형성할 수 있는 것으로 판단되며, 결정화 인자가 없는 유리의 경우는 본래의 성분의 확산에 의한 변화 외에 결정상을 석출하지 않는 것으로 판단된다.

다음의 Fig. 4 는 레이저를 조사한 A, B 시편을 나노인텐터를 사용하여 분석한 결과이다. 레이저가 조사되지 않은 모유리의 경우 A, B 모두 일정한 강도를 나타내고 있는 반면 레이저 출력에 따라 조사된 영역에서는 강도의 변화가 나타나고 있다. 이는 Fig. 1 의 (a)처럼 레이저 조사에 의해 유리 내부에 생성된 결정의 크기는 외부의 힘이 가해졌을 경우에는 유리 내부에 미세응력을 발생시킬 수 있는 큰 결정상 보다는 작고 균일한 크기의 결정상이 고르게 퍼져 있는 것이 균열의 진행을 방해하는 역할을 하여 외부의 힘을 효과적으로 막는 분산하는 것으로 판단된다[13]. 이에 따라 Fig. 4(a)의 경우 상대적으로 저출력인 55mW 의 조사에 의해 A 조성 유리 내부에 작고 균일한 결정의 생성으로 모유리 대비 약 1.5 배의 강도 증진의 효과가 나타나며 반대로 140mW 의 고출력 조사에 의한 강도 감소효과는 레이저 조사부분 근처에 생긴 미세응력의 영향으로 판단된다.

Fig. 4(b)는 결정화 인자가 없는 유리에 레이저를 조사한 결과이다. 표면에서 600 nm에서는 모유리 대비 약 1 배 정도의 강도가 감소한 결과를 보

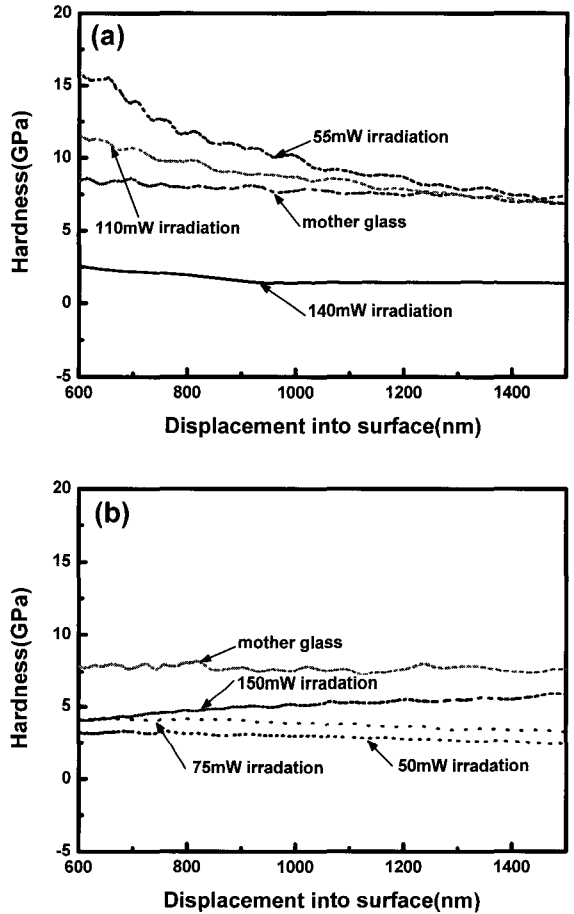


Fig. 4 Plots of hardness versus indentation depth for laser-induced glass samples; (a) A glass, and (b) B glass

여주고 있으며 이러한 경향은 레이저 출력 변화 시에도 모유리보다 낮은 강도를 보인다. 앞의 결정화 생성현상과는 다르게 레이저 출력이 증가할수록 강도가 오히려 더 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 강도의 감소효과는 결정화 인자가 없는 유리는 외부의 인가된 에너지에 의해 쉽게 결정화가 생성되는 영역이 존재하지 않으므로 결정화가 발생하지 않고 조사된 영역에서는 레이저의 출력에 따른 효과만이 나타난다고 생각할 수 있다. 이에 따라 내부성분의 확산정도가 크게 일어나는 고출력 조사의 경우가 오히려 저출력 조사보다 높은 강도값을 보이는 경향을 나타내는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 좁은 영역에 레이저를 일정한 간격으로

후 기

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참 고 문 헌

- [1] 전영욱, 차재민, 김대환, 이병철, 류봉기, 2002, 열분석에 의한 PDP 격벽용 출발유리조성의 결정화 특성 연구, 한국세라믹학회지, 제 39 권, 제 8 호, pp. 721~727
- [2] 진영훈, 전영욱, 이병철, 류봉기, 2002, PDP Rib 용 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 계 유리의 물성과 구조, 한국세라믹학회지, 제 39 권, 제 2 호, pp. 184~189.
- [3] Y. Kondo, H. Inouye, S. Fujiwara, T. Suzuki, T. Mitsuyu, T. Yoko, K. Hirao, 2000, wavelength dependence of photoreduction of Ag^+ ions in glasses through the multiphoton process, J. Appl. Phys. Vol. 88, pp. 1244~1250.
- [4] J. Qiu, K. Miura, H. Inouye, J. Nishii, K. Hirao, 1998, Three-dimensional optical storage inside a silica glass by using a focused femtosecond pulsed laser, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B Vol. 141, pp. 699~703.
- [5] Y. Yonesaki, K. Miura, R. Araki, K. Fujita, K. Hirao 2005, Speace-selective precipitation of non-liner optical crystals inside silicate glasses using near-infrared femtosecond laser, J. of Non-Cry Solid., Vol. 351, pp. 885~892.
- [6] K. Hirao, 2003, Development of nanoglass technology applied for photonic devives, Jpn. Cerimics, Vol. 38, pp. 323~30.
- [7] N. Takeshima, Y. Kuroiwa, Y. Narita, S. Tanaka, K. Hirao, 2004, Precipitation of silver particles by femtosecond laser pulses inside silver ion doped glass, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 336, pp. 234~236.
- [8] Y. Kondo, K. Miura, T. Suzuki, H. Inouye, T. Mitsuyu, K. Hirao, 1999, Three-dimensional arrays of crystallites within glass by using non-resonant femtosecond pulses, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 253, pp. 143~156.
- [9] 山根正之, Glass; Vol. 1, pp. 68~72, cheongmoonngak Seoul, 2002.
- [10] E. N. Glezer, E. Mazur, 1997, Ultrafast-laser driven

조사한 시편을 SEM을 이용하여 500배 확대하여 관찰하였다. 제어된 XYZ stage의 X축 이송에 의해 40 μm 등간격으로 일정한 레이저 빔이 조사되어 열 효과에 의한 선이 형성되었음을 알 수 있었으며, A 조성의 레이저 조사시 Ag 결정이 균일하게 생성된 것을 관찰할 수 있었으며, B 조성은 고출력 조사에 의해 조사된 면 주변으로 마이크로 균열이 관찰 되었으며 이러한 마이크로 균열이 강도의 저하의 원인[4]이 되었음을 알 수 있었다.

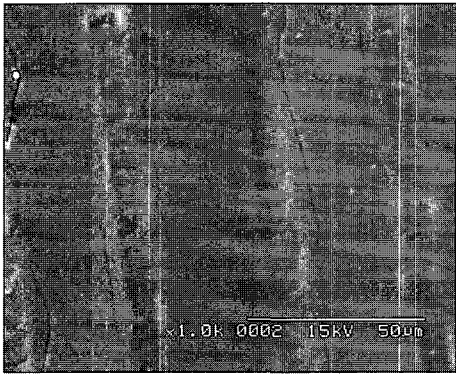


Fig. 5 SEM image of 120mW laser irradiation B glass samples

5. 결 론

본 논문에서는 Soda-lime-silicate 계 유리를 바탕으로 첨가된 성분에 의한 유리의 특성 변화를 가성성 인자를 이용하여 비교하고, 유리 표면 면으로부터 깊이 방향으로 Femtosecond laser 를 조사하여 유리 내부에 변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Laser 를 이용한 결정상의 석출은 XRD 측정결과 결정화 인자가 포함된 유리에서 나타났으며, 결정화 인자가 없는 경우에는 나타나지 않았다.

(2) 결정이 생성된 유리의 경우 Laser 출력변화를 통한 유리 강도의 증가를 확인하였으며 55mW 조사시 약 1.2~1.5 배 증가하였다.

(3) 결정이 생성되지 않은 유리의 경우 Laser 출력변화를 통한 강도는 모유리에 비해 감소하는 것을 확인하였으며 50mW 조사시 가장 낮은 강도 값을 보였다.

- micro-explosions in transparent materials, Appl. Phys. Lett, Vol. 71 pp. 882~884.
- [11] S. K. Sundaram, C. B. Schaffer, E. Mazur, 2003, Microexplosions in tellurite glasses, Appl. Phys. A Vol. 76, pp. 379~384.
- [12] M. Sakakura, M. Terazima, 2004, Opt. Lett, Vol. 29 pp. 1548~1552.
- [13] 차재민, 문필용, 김동현, 박성제, 조성학, 류봉기, 2005, Femto Second laser 에 의한 유리의 결정화 및 기계적 특성, 한국세라믹학회지, Vol. 42, pp. 377~383.
- [14] K. Hirao, 2003, Development of Nanoglass Technology Applied for Photonic Devices, Jan. Ceramics, Vol. 38, pp. 323~330.