

극초단파레이저를 활용한 결정화에 의한 유리의 강도 증진

문필용¹, 이강택, 윤덕기, 류봉기#(부산대학교)

Glass Strengthening by Crystallization with Femto Second Laser Pulse

P. Y. Moon, K. T. Lee, D. K. Yoon, B. K. Ryu (Pusan National University)

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 $45\text{SiO}_2\text{-}24\text{CaO-}24\text{Na}_2\text{O-}4\text{P}_2\text{O}_5$ glasses were irradiated to strengthen by crystallization using femto-second laser pulse. UV/VIS, Spectroscope, 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(평판 디스플레이), Femtosecond laser(펨토초 레이저), Glass(유리), Strength(강화)

1. 서 론

차세대 평판 디스플레이로서 각광을 받고 있는 PDP(Plasma Display Panel)는 넓은 시야각, 고선명, 기억기능, 장수명, 단순한 구조, 40 inch 이상의 대형화의 용이성 등 다른 평판표시소자에 비해 많은 장점을 가지고 있으며, 벽결이 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 열변형이 적다는 특징을 가지고 있다. 무게는 42인치 기준으로서 약 5kg 정도이며, 향후 PDP의 크기가 점점 커짐에 따라 중량의 증가는 커질 것으로 보인

다. 이러한 무게의 증가로 인해 향후 PDP가 벽에 걸 수 없는 벽결이 TV가 될 것으로 우려되고 있다. 따라서 현재 PDP 전면유리의 무게 경감을 위한 연구가 적극적으로 검토되어야 할 것이다[2].

유리의 강화를 위한 방법으로 크게 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 나눌 수 있으며 각각의 방법은 T_g 점 이상의 높은 온도와 이온교환반응을 위해 많은 시간이 필요하므로 실제 제조 공정상의 적용에 있어 많은 비용 및 시간을 필요로 하는 단점을 가지고 있다. 이런 종래의 방법과는 다르게 최근 Hirao[3]를 비롯한 몇몇의 연구자에 의해 레이저를 이용하여 유리를 강화하는 방법이 소개되었으며 이 방법은 유리의 강화가 가능함과 동시에 종래의 방법에 비해 상온에서 짧은 시간에 강화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

본 논문에서는 Femtosecond laser를 활용하여

1. 부산대학교 공과대학 재료공학부

교신저자: 부산대학교, E-mail: bkryu@pusan.ac.kr:

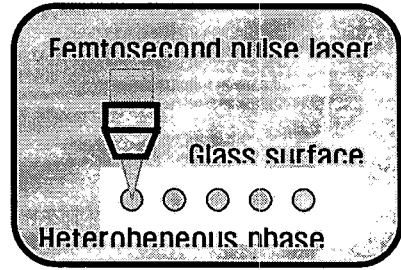
상온에서 유리를 강화하는 새로운 기법에 대한 기초적인 검토를 재료 개발 및 장치 적용의 관점에서 수행하고자 한다.

2. 실험 방법

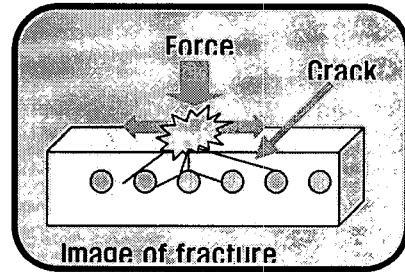
2.1 모유리의 제조

모유리의 조성으로 시약급의 SiO_2 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , P_2O_5 를 사용하여 Table 1 의 조성으로 출발물질을 혼합하여 배치를 제조하였다. 제조된 배치에 모유리 조성대비 0.05mol%의 AgNO_3 를 첨가하였다.

제조한 배치는 균질한 상태로 혼합한 후 백금도 가니에 담아 전기로에서 용융조건 800°C 1 시간동안 열처리를 하여 하소를 실시한 후 1450°C 에서 2 시간 동안 유지하여 용융물을 제조한 후 일정한 온도로 가열된 흑연몰드 위에 부어 급냉시켜 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 레이저 조사를 위해 각각 크기 $10 \times 10 \text{ mm}$, 두께 2 mm로 절단하여 #100~2000 sand paper 를 사용하여 연마하고 최종적으로 다이아몬드 페이스트를 이용하여 경면연마를 하였다.



(a)



(b)

Fig. 1. Schematic illustration of the crystallization induced by tightly focused femtosecond laser pulse. (a) irradiation condition (b) to improve the strength of glass mechanism

Table 1 Glass Composition

	SiO_2	Na_2O	CaO	P_2O_5
Sample 1	45	24	24	4

2.2 분석 및 물성측정

Femtosecond laser 를 사용하여 유리 내부의 균일한 입자를 형성하고자 하였으며, Femto second pulse 를 위한 펌프레이저인 Tsunami(Model 3960C)를 사용하고, amplifier 로서 Spitfire 의 short pulse assembly 를 사용하였다. 광학현미경으로 관찰가능한 XYZ stage 에 놓여진 유리시편에 레이저를 조사하였다. 레이저 빔은 바닥으로부터 $\sim 500 \mu\text{m}$ 윗면에 조사하였으며, 빔의 직경은 대략 $\sim 20 \mu\text{m}$ 이다.

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 1 에서 처럼 점으로 레이저가 조사된 유리는 조사된 영역이 매우 작아 XRD 패턴을 측정하기가 매우 어렵다. 따라서 XRD 측정을 위해 유리시편에 레이저를 선형으로 길이 2.5 mm로 하여 길게 조사하였으며, 조사된 영역이 나올 수 있도록 표면을 연마하면서 XRD 를 측정하였다[4].

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

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

용이하지 않기 때문이다.

3. 실험결과

3.1 제조된 유리의 특성치

본 논문에서는 단일 유리 조성에 서로 다른 크기의 Energy 를 인가하여 그 반응을 살펴보았다. 따라서 레이저 조사전에 제조된 유리의 특성점을 파악하는 것이 중요하다. TMA(Thermal Mechanical Analysis)를 통하여 556℃의 연화점(T_d)를 보였으며 DTA(Differential Thermal Analysis) 분석을 통해 결정상이 석출되는 것이 확인되었다.

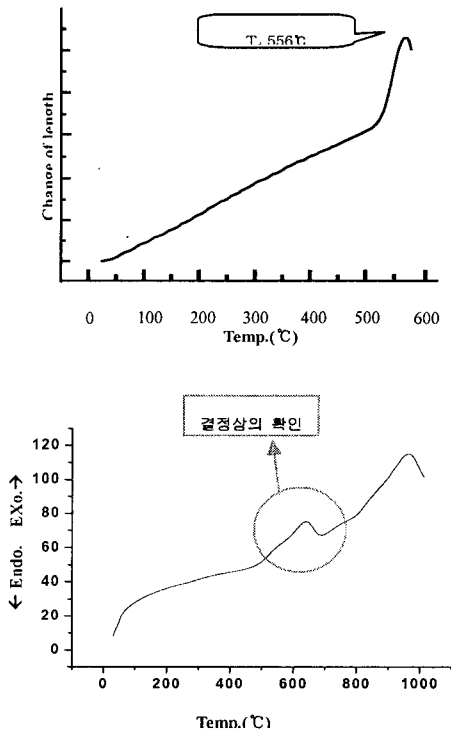


Fig. 2. TMA and DTA curves of mother glass.

3.2 Femtosecond laser 조사후

다음의 Fig. 3 에서 보는 것 XRD 의 결과에서 알 수 있듯이 같이 열처리에 의한 물리적인 강화 방법과 레이저의 조사에 의한 강화방법은 기본적으로 동일한 결정상을 석출하는 것을 알 수 있다.

따라서 레이저 조사에 의해 유리 내부에 이질 결정상이 석출되는 것이 확인되었으며 이러한 레

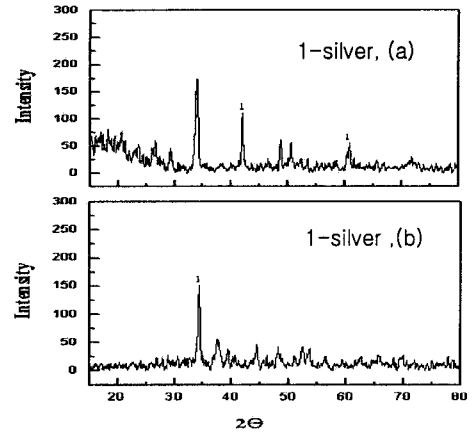


Fig. 3. XRD peaks of glass samples (a)heat-treated and (b)laser-induced glass

이저 조사에 의한 결정화 방법 중 레이저 출력을 달리하여 조사하였을 경우에도 동일한 결과를 얻는지 확인하였다. 레이저 출력 조건은 55mW 와 140mW 의 2 가지로 하였으며 XRD 을 측정하였으며 Fig. 4 의 결과에서 알 수 있듯이 55mW 와 140mW 출력의 레이저 조사 조건 모두 Ag peak 를 확인할 수 있었으며 Intensity 를 볼 때 고출력의 레이저 조사시 결정화가 원활하게 이루어지는 것을 알 수 있다.

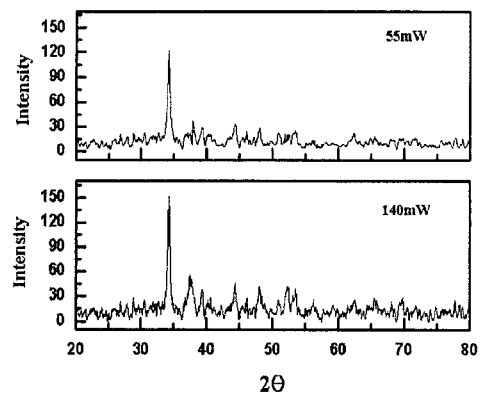
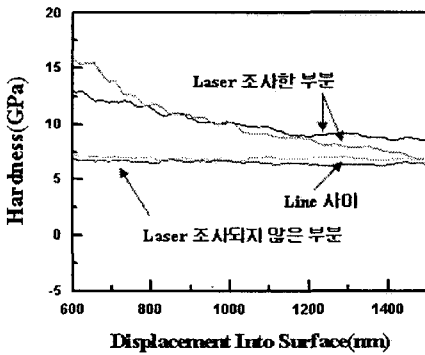


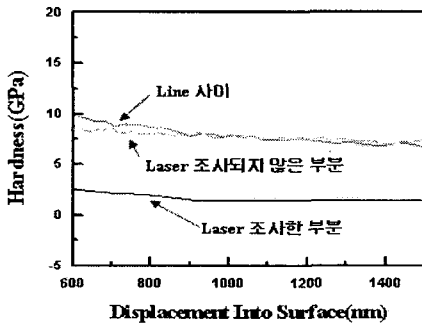
Fig. 4. XRD peaks of glass samples at etch laser power

다음의 Fig. 5 는 레이저를 조사한 시편을 나노 인텐터를 사용하여 분석한 결과이다. Fig. 4 에서 내부의 결정성장 · 생성이 많이 일어난 140mW 의 조건에서는 강도의 저하가 일어난 반면 상대적으로

로 작은 55mW 의 조사 조건의 강도가 더 높다는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 1 의 (a)처럼 레이저 조사에 의해 유리 내부에 생성된 결정의 크기는 (b)처럼 외부의 힘이 가해졌을 경우에는 유리 내부에 미세응력을 발생할 수 있는 큰 결정상 보다는 작고 균일한 크기의 결정상이 고르게 퍼져 있는 것이 crack 의 진행을 방해하는 역할을 하여 외부의 힘을 효과적으로 막는 분산하는 것으로 판단된다[5]. 따라서 레이저를 통한 유리의 강화가 가능하며 향후 PDP 에서 강화된 얇은 기판 유리의 사용을 통해 무게의 줄일 수 있는 가능성을 확인할 수 있다.



(a) 55mW



(c) 140mW

Fig. 5. Plots of hardness versus indentation depth for laser-induced glass samples

4. 결론

본 논문에서는 Ag-doped Soda-lime-Silicate 계 유리에 Energy 를 달리한 Femtosecond laser 를 조사하여 유리 내부에 균일 입자를 생성시켜 유리를 강화하는 방법에 대해 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Laser 를 이용하여 결정을 석출시키는 방법으로 상온에서 짧은 시간에 유리를 강화하는 방법이 가능하다는 것을 확인하였다.

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

(3) Laser 의 power 변화에 따라 결정상과 기계적 강도가 비례하는 것을 알 수 있었으며 이는 앞으로 레이저 출력변화를 통해 결정상의 크기와 방향을 조절하여 유리의 기계적 강도를 증진시킬 수 있음을 보여준다.

후기

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참고문헌

- [1] 전영욱, 차재민, 김대환, 이병철, 류봉기, 2002, 한국세라믹학회지, 제 39 권, 제 8 호, pp. 721~727
- [2] 진영훈, 전영욱, 이병철, 류봉기, 2002, 한국세라믹학회지, 제 39 권, 제 2 호, pp. 184~189.
- [3] X. Jiang, J. Qiu, H. Zeng, C. Zhu, Hirao, 2004, Chemical Physics Letters, Vol 391, pp. 91-94.
- [4] Y. Yonesaki, K. Miura, R. Araki, K. Fujita, K. Hirao 2005, Speace-selective precipitation of non-linear optical crystals inside silicate glasses using near-infrared femtosecond laser, J. of Non-Cry Solid., Vol. 351, pp. 885 ~ 892
- [5] K. Hirao, 2003, Development of nanoglass technology applied for photonic devives(in Jpn), Jpn. Cerimics, Vol 38, pp. 323-30.