

Mechanical Property and Crystallization of Glass by Femtosecond Laser Pulses

Jae Min Cha, Pil Yong Moon, Dong Hyun Kim, Sung Je Park, Sung Hak Cho,* and Bong Ki Ryu[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

*Nano Machining Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Daejeon 305-343, Korea

(Received February 24, 2005; Accepted May 6, 2005)

Femto Second Laser Pulse에 의한 유리의 결정화 및 기계적 특성

차재민 · 문필용 · 김동현 · 박성제 · 조성학* · 류봉기[†]

부산대학교 무기재료공학과

*나노공정그룹 지능형정밀기계연구부 한국기계연구원

(2005년 2월 24일 접수; 2005년 5월 6일 승인)

ABSTRACT

Generally, the strength achieved of glass-ceramics is higher as is the fracture toughness, as compared with the original glass. This improvement is due to the microstructure consisting of very small crystals. In this study, Ag-doped 45SiO₂-24CaO-24Na₂O-4P₂O₅ glasses were irradiated to strengthen by the crystallization using Femto second laser pulses. Through the UV/VIS spectroscopy, XRD, Nano-indenter and SEM etc., heat-treated and irradiation of laser pulses without heat-treated samples were analyzed. Two kinds of samples, heat-treated and laser irradiated without heat-treated samples, showed the peaks in the same wavelength near 360 nm. Especially, samples irradiated by 140 mW laser with XYZ stage having at the rate of 100~1000 μm/s had the largest absorption peak among them, and heat-treated samples was shown lower absorption range than over 90 mW laser irradiated samples. Moreover, samples irradiated by laser had higher values ($4.4\sim 4.56 \times 10^{-3}$ (Pa)) of elastic modulus which related with strength of glass than values of heat-treated samples and these are 1.2~1.5 times higher values than them of mother glass.

Key words: Femto second laser pulse, Multi-photon

1. 서 론

PDP는 크게 AC형 및 DC형의 2가지 Type으로 분류되며, 모두 2장의 기관유리(전면의 Panel 및 배면의 Funnel) 사이에서 플라즈마 방전을 일으켜 화소공간을 형성하는 구조를 가진다. 이때, 전면의 Panel 및 배면의 Funnel용 기관 Glass상에 화소를 구성(즉, R, G, B의 형광체가 도포된 Rib 배열구조 등)하는 다양한 Frit Paste재료를 소성한 후, 마지막으로 양자를 기밀 봉착하는 것으로 모듈구조는 완성된다. 이러한 구성부품 및 재료들 중, 본 연구에서 고려대상으로 하고 있는 재료는 PDP용 기관 Glass이다.¹⁾

한편, PDP의 제조공정에 있어서 Frit 재료는 500~600°C에서 소성²⁾되기 때문에 기관 Glass는 이 온도범위 내에서 반복 열처리 공정을 거치게 되며, 이 과정에서 기관 Glass의 길이가 변화하여, 궁극적으로는 Pattern의 Miss-matching 등 제품의 성능과 기능에 치명적인 영향을 미치는 문제점이 발생한다. 이러한 문제점은 Panel의 대화면화, 고정

세화를 가로막는 중요한 인자이기도 하므로, 기관 Glass의 열적 길이변화특성은 대형 칼라 PDP 기관용 Glass에 요구되는 가장 중요한 특성 중 하나로 고려되고 있다.

한편, 기존의 아사히 글라스 등에서 제작하여 적용되고 있는 PD-200 등의 기관은 조성 및 제조방법 등에 있어서 Soda-lime과 크게 다르지 않으므로, 그 무게는 기존의 Soda-lime기관과 거의 동일하다. 현재, 42인치(950 × 1050 mm)를 기준으로 약 5 kg정도인데, 점점 크기가 커감에 따라 그 모듈의 무게는 대략 50 kg정도로 중량화가 불가피하여, 벽에 걸 수 없는 벽걸이 TV가 될 수도 있다고 우려하고 있다. 따라서 기존의 PD-200 등의 국산화 개발은 전술한 조성의 국산화 개발은 물론 이러한 무게의 경감을 위한 연구 또한 적극적으로 검토되지 않으면 안 된다.³⁾

이러한 고강도, 고왜점의 PDP용 기관 Glass를 대신할 수 있는 국산화 기관 Glass 제조에 있어서, 경량화와 고강도화 특성에는 무게와 강도간의 Trade-off가 존재하므로, 이러한 특성을 극복하기 위한 연구의 일환으로 본 실험에서는 45SiO₂-24CaO-24Na₂O-4P₂O₅(wt%)유리 조성계를 기준으로 결정핵을 생성시킬 Ag₂O를 첨가한 유리를 제조하여, 레이저 조사에 의해 결정화^{4,10)}시키거나 열처리에 의해 결정화시킨 기관 유리의 기계적 강도 및 광학적

[†]Corresponding author : Bong Ki Ryu

E-mail : bkryu@pusan.ac.kr

Tel : +82-51-510-2384 Fax : +82-51-510-0528

특성에 대한 실험을 행하였으며, 고강도, 고웨점 PDP용 P-, F- 유리 재료의 조성설계 기술 개발 및 그 응용화에 대한 메커니즘 연구의 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료 및 조성

모유리의 기본조성으로는 $45\text{SiO}_2\text{-}24\text{CaO-}24\text{Na}_2\text{O-}4\text{P}_2\text{O}_5$ (wt%)를 사용하였으며, 첨가물로서 사용한 AgNO_3 는 모 유리 조성대비 0.05 mol%를 첨가하였다.

제조된 배치는 균질한 상태로 혼합하여 전기로에서 백금도가니를 사용하여 용융법으로 유리를 제조하였다. 용융조건으로는 800°C 1시간동안 열처리하여 calcination을 실시한 후 1450°C 에서 2시간동안 유지시켜 용융물을 제조하여 공기중의 흑연판 위에서 급냉시켜 유리를 제조하였다. 레이저조사를 위하여 유리를 두께 2 mm로 가공한 후에 10×10 mm의 크기로 절단하여 #100~#2000의 sandpaper에서 연마한 후 다이아몬드 페이스트를 이용하여 경면연마를 하였다. 마지막으로 CMP(Chemical Mechanical Polishing)장비로 ILD 1300 슬러리를 이용하여 최종연마를 실시하였다. 이것은 레이저 빔에 의한 표면의 산란이나 반사의 영향을 최대한 줄이기 위한 것으로서 레이저 빔에 의한 유리내부에서의 반응만을 고려하기 위해 준비되었다.

2.2. 분석 및 물성 측정

Femto second laser를 사용하여 유리내부에 Ag입자를 형성시키고자 하였다. 사용된 레이저는 Femto second pulse를 위한 펄프레이저인 Tsunami (Model 3960C)를 사용하였으며, amplifier로서 Spitfire의 short pulse assembly를 사용하였다. 780 nm의 파장을 가지며, 펄스폭은 100fs, 그리고 1 KHz의 Repetition rate를 가진 레이저를 이용하여 유리내부에 미세구조물을 제조하기 위하여 XYZ-stage를 사용하였으며, 15 mm 길이로 $100 \mu\text{m}$ 간격으로 100회 형성하였다.

모 유리의 가열 변화 및 결정화 거동을 조사하기 위한 열분석으로써 DTA-50(SHIMADZU)를 이용하여 결정화 온도를 측정하였다. 표준 시료로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하였으며, 325 mesh를 통과시킨 글라스 분말 약 30 mg 정도를 Pt crucible에 담아 상온에서 1000°C 까지 측정하였다.

제조된 유리의 레이저 조사 및 열처리 이후 발생하는 결정화 과정을 관찰하기 위해 XRD 분석법을 실시하였으며, 유리내부에 형성된 결정상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 미세구조를 관찰하였다. 레이저 조사 시간과 열처리 시간에 따른 샘플을 제조하여 Ag 금속입자의 형상 및 크기의 변화를 관찰하고자 하였다.

또한, 모유리와 레이저 조사에 의해 결정상이 형성된

유리 그리고 열처리에 의해 결정상이 형성된 유리의 결정상에 따른 투과율과 흡수율을 측정하기 위하여 UV/VIS Spectrophotometer(Agilent 8453)을 이용하였으며, 강도를 측정하기 위하여 나노 인덴터(MTS:Nano Indenter II)를 사용하였다. 본 연구의 유리 샘플은 10×10 mm의 크기로 Vickers나 3-point 측정법에 의한 기존의 방법으로 측정하는 것은 용이하지 않기 때문에 나노 인덴테이션(nano-indentation) 방법¹¹⁾을 사용하였다.

일반적으로 나노 인덴테이션 법은 미소하중 압입 방법에 의한 압입 시험 중, 하중(P), 표면으로부터의 압입 깊이(h), 시간 등을 측정하여 이 결과로부터 탄성계수(E)와 경도(H)를 계산한다. 탄성계수는 식(1)에 표시한 Sneddon stiffness equation¹²⁾으로부터 계산하는데, 이 식은 압자의 모양이 원뿔형태일 때를 기준으로 한 것으로 다른 형태의 압자로 시험하는 경우 압자 형상 보정상수 β 를 곱한 식(2)를 사용하여 계산한다.

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi} \sqrt{AE_\gamma}} \quad (1)$$

$$E_\gamma = \frac{1\sqrt{\pi} S}{\beta 2 \sqrt{A}} \quad (2)$$

여기서 stiffness(S)는 하중제거 곡선(unloading curve) 선단의 기울기로부터 구하며, 참고로 압자 형상 보정상수(β)는 구형 혹은 원추형 압자의 경우 1, 사각뿔 형태의 Vickers tip의 경우 1.012, 삼각뿔형태의 Berkovich tip의 경우 1.034이다.

마지막으로, 모유리와 열처리된 시편 그리고 레이저를 조사하여 결정상을 석출시킨 시편의 탄성계수(E)는 초음파의 속도를 이용한 pulse/echo법을 이용하여 측정하였다.¹³⁾ 이러한 초음파를 이용한 측정은 시편을 비파괴적인 방법으로 측정할 수 있다는 장점이 있다. 초음파 신호의 송/수신은 5 MHz ultrasonic transducer를 이용하였고, 시편의 두께와 초음파의 속도를 측정하여 시편의 탄성계수를 측정하였다.

탄성계수의 계산에 사용된 수식은 아래의 식(3)과 같다.

$$E = \rho V_s^2 \frac{(4V_s^2 - 3V_L^2)}{(V_s^2 - V_L^2)} \quad (3)$$

여기서 ρ 는 시편의 밀도, V_s 는 shear sound velocity, V_L 은 longitudinal sound velocity를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

먼저 유리의 특성 온도를 알기 위하여 TMA를 측정된 결과 556의 연화점이 나타났으며, DTA의 측정 결과 결정상이 석출되는 것으로 알 수 있었다. 이에 400~800의 열

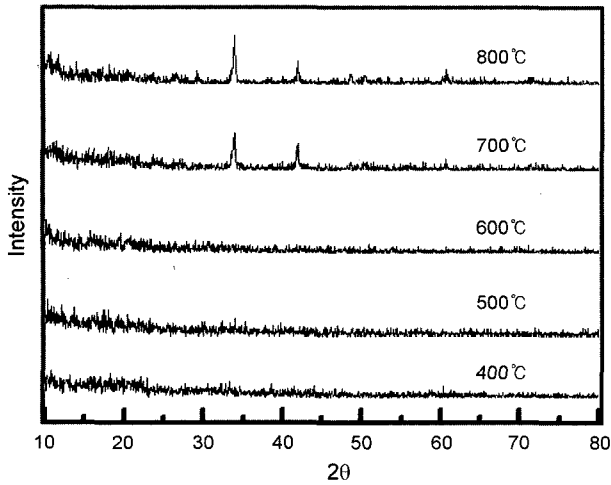


Fig. 1. XRD curves of glass samples at each temperature.

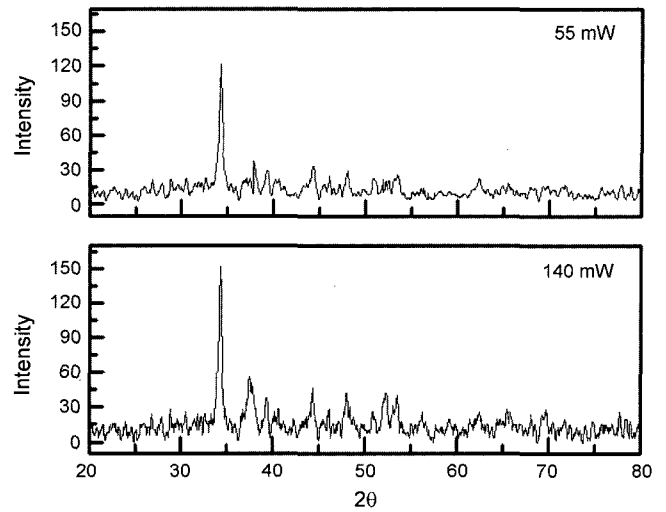


Fig. 3. XRD curves of glass samples at each laser powers.

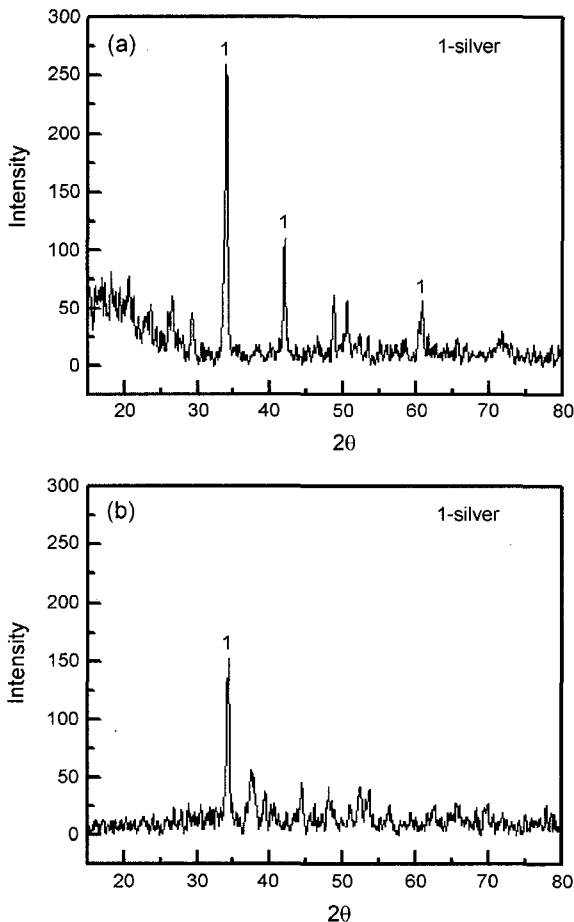


Fig. 2. XRD curves of glass samples; (a) heat-treated and (b) laser-induced glass.

처리한 시편의 XRD 측정 결과 Fig. 1과 같이 700 이상의 온도에서 결정상이 나타나는 것을 알 수 있었다.

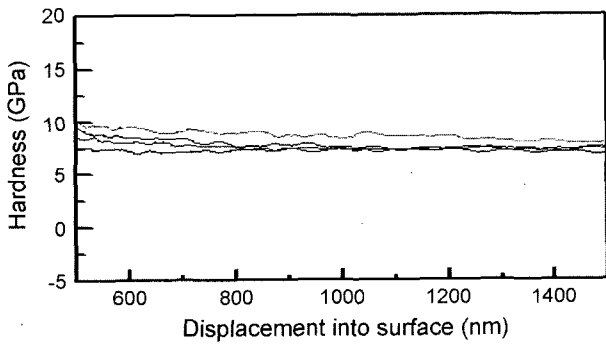
CPM 공정을 거친 시편의 표면에 관한 AFM의 측정 결

과 레이저를 조사할 경우 표면에서 난반사가 일어나지 않을 정도로 연마가 된 것을 알 수가 있었다.

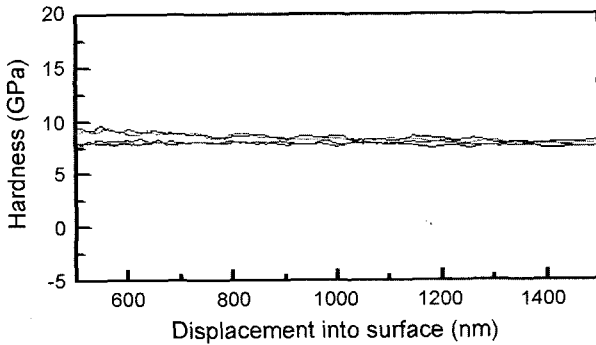
Figs. 2와 3은 각각 열처리한 샘플과 레이저를 조사한 샘플에 대한 XRD 분석과 레이저 출력의 차이에 따른 결정상의 크기와 분포에 따른 XRD를 나타낸다. Peak의 높이에 따른 결정상의 크기와 분포에 대한 차이는 있지만 두 종류의 샘플이 모두 Ag에 대한 peak 상을 나타내며, 이로써 laser 조사에 의한 결정상도 열처리에 의한 결정화와 같은 효과를 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한 Fig. 3에 미루어 볼 때, 고출력의 레이저로 조사한 경우 결정화가 더 잘되는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 열처리한 샘플에 대한 나노 인텐터 분석을 한 결과이다. 열처리 온도에 따른 기계적 강도의 차이를 볼 수 있으며, 강도 감소는 700°C 이후의 열처리 한 시편에서 결정상의 생성으로 결정화 유리 중에 바람직하지 못한 미세응력의 영향으로 여겨진다. 그러나, 만약 결정상의 크기가 수 μm ~ nm 일 경우, 미세응력의 영향보다는 크랙의 진행을 막아주는 작용으로 인하여 강화가 될 것으로 예측¹²⁾이 되며 따라서 Laser를 통한 결정상의 석출을 고려할 수 있다.

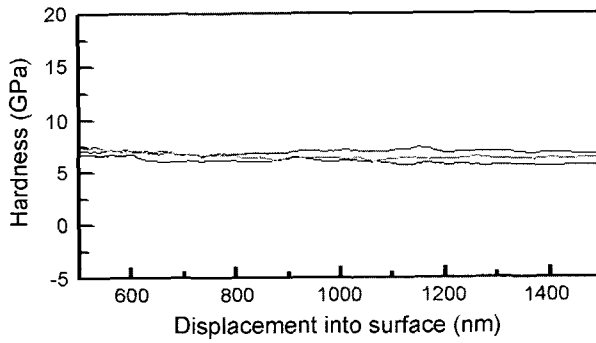
Fig. 5은 laser를 조사한 시편의 나노 인텐터 분석 결과를 보여준다. 140 mW, 110 mW 그리고 55 mW로 변화시킨 레이저 출력에 따른 결과이며, 시편에 석출된 결정상은 고출력의 레이저에 의한 조사의 경우 열처리한 시편의 결정상과 유사하게 오히려 시편의 강도를 저하시키는 결과를 보여준다. 그러나 저출력의 레이저에 의한 결정상의 성장은 시편의 강도를 강화시킨 것으로 나타났다. 이는 열처리한 시편과는 달리 작고 균일한 결정상의 성장으로 인하여 시편 내부에 미세응력의 발생보다는 오히려 결정상이 crack의 진행을 막아주는 역할을 하는 것으로



(a) 500 °C

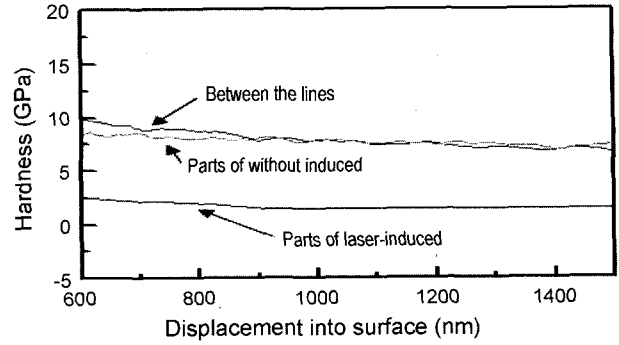


(b) 600 °C

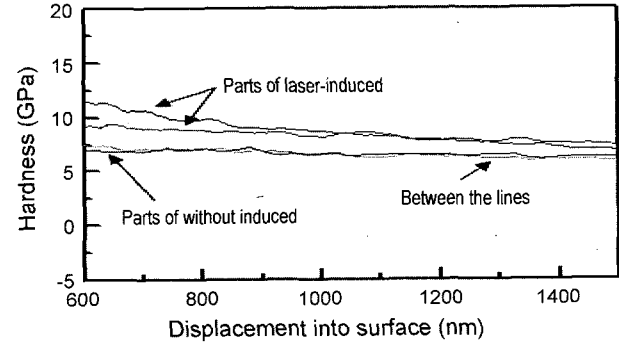


(c) 700 °C

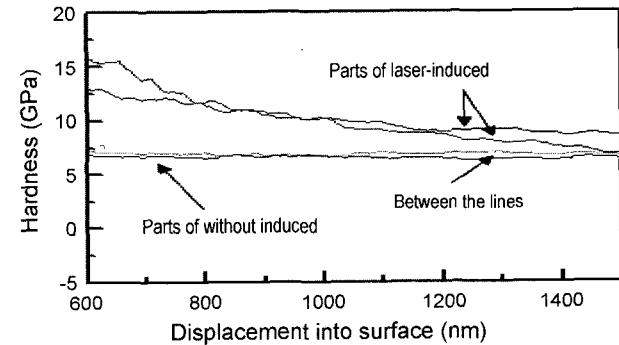
Fig. 4. Plots of hardness versus indentation depth for heat-treated glass samples.



(a) 140 mW



(b) 110 mW



(c) 55 mW

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

판단된다.¹⁴⁾

UV/VIS를 이용하여 열처리에 의한 결정화 유리의 열처리 조건에 따른 absorbance와 transmittance의 변화를 400~600°C 열처리한 유리를 통해 조사하였다. Fig. 6에서처럼 열처리 온도에 따른 결정상의 성장으로 인하여 투과율이 증가하고 감소함을 알 수 있다. 레이저 조사에 의한 결정화 유리의 경우도 마찬가지로 power의 변화에 따라 열처리한 시편의 경우처럼 일정한 경향성을 보였으며, 시편에 조사한 레이저의 파워의 증가에 따른 흡수율의 증가와 투과율의 감소는 결정상의 성장에 의한 것으로 판단된다.

UV/VIS 측정 결과 열처리한 시편과 레이저를 조사한

시편의 경우 모두 360 nm 부근에서 피크를 관찰할 수 있는데 열처리한 시편의 경우 열에너지에 의한 Ag⁺ 이온의 반응에 기인한 메커니즘임을 쉽게 알 수 있다, 그러나 레이저를 조사한 시편의 경우 Fig. 7의 Ag⁺+NBO→Ag⁰+NBO⁺의 반응과 같이 Ag⁺ 이온의 메커니즘은, 먼저 전자가 multi-photon absorption에 의해 가전자대에서 전도대로의 전이에 의해 여기 된다. 이 자유 전자가 광화학반응에서 초기자로 작용을 한다. 이 자유 전자가 Ag⁺ 이온 근처의 비가교 산소(NBO)에 high electric field interacts에 의해 가속된 후, 다른 자유 전자가 형성되고 hole이 NBO에 포획된다. 새 자유 전자 또한 다른 자유 전자를 형성하

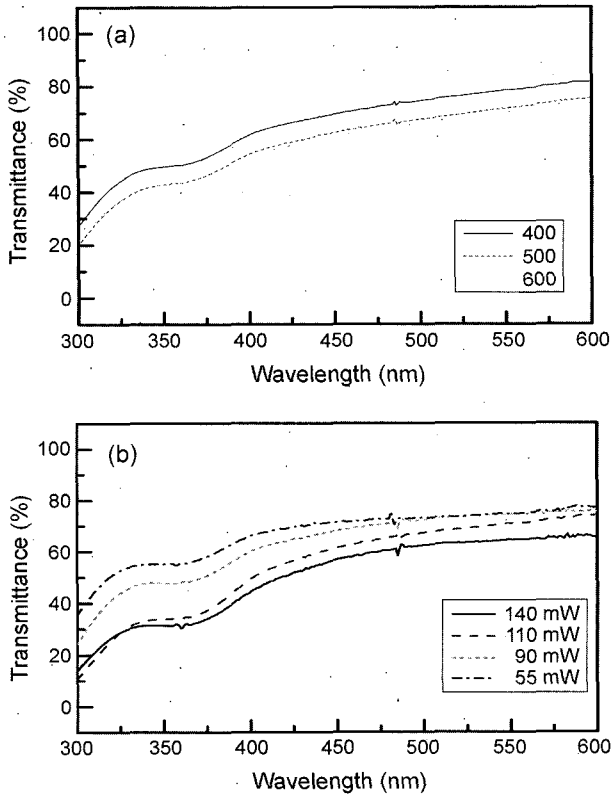


Fig. 6. UV/VIS spectrometer of samples; (a) heat-treated glass and (b) laser-induced glass.

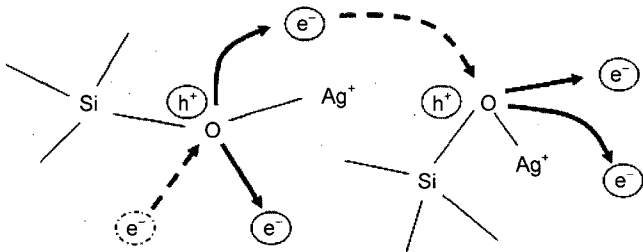
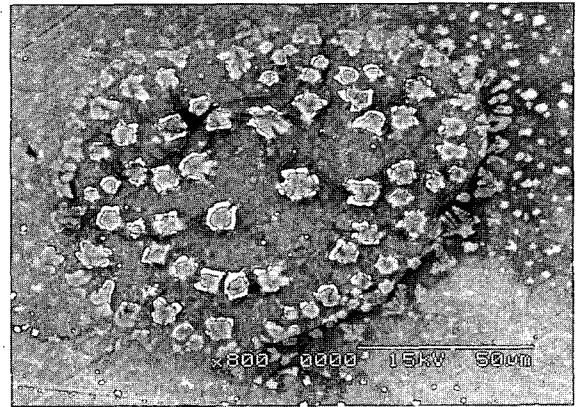


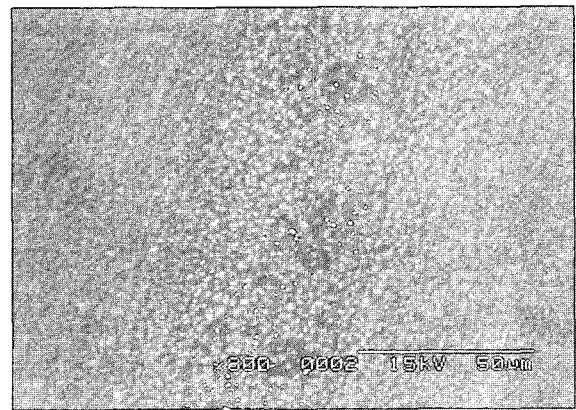
Fig. 7. Mechanism of the photochemical reaction of $Ag^+ + NBO \rightarrow Ag^0 + NBO^+$ in Ag^+ -doped glass after focused irradiation of femto second pulses.¹⁵⁾

는 high electric field에 의해 가속된다. 몇몇 자유 전자는 Ag^+ 이온과 Ag 원자와 결합을 형성한다. 이 이온화 과정은 femtosecond laser의 조사를 멈출 때까지 계속된다.¹⁵⁾

또한 SEM 사진으로 Fig. 8에서 열처리한 시편과 레이저를 조사한 시편의 미세구조를 알 수가 있었다. 열처리한 유리 내부의 Ag 입자의 모습을 나타내는 (a)의 경우 열처리에 의한 결정화는 결정상의 생성과 성장이 고르지 못해 입자의 크기가 불균일한 것을 알 수 있다. 그러나 (b)의 경우와 같이 레이저를 조사한 시편에서는 레이저가 조사된 방향에 따라 결정상이 성장해 있는 모습을 볼 수 있다. 또한 레이저 빔은 Gaussian 빔 모드이기 때문에 비



(a)



(b)

Fig. 8. SEM images of (a) heat-treated and (b) laser-induced glass samples.

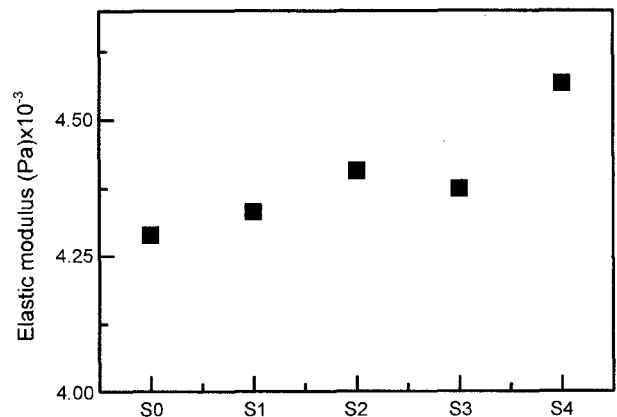
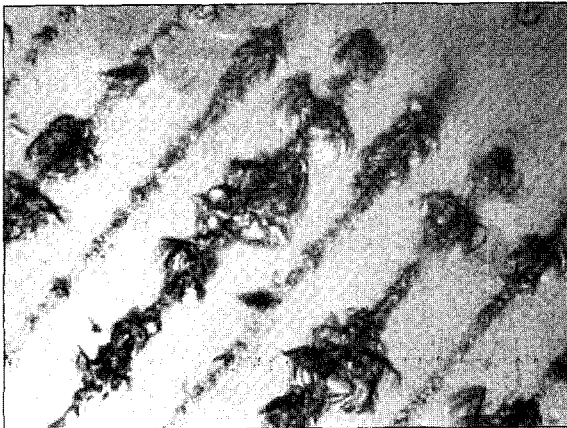


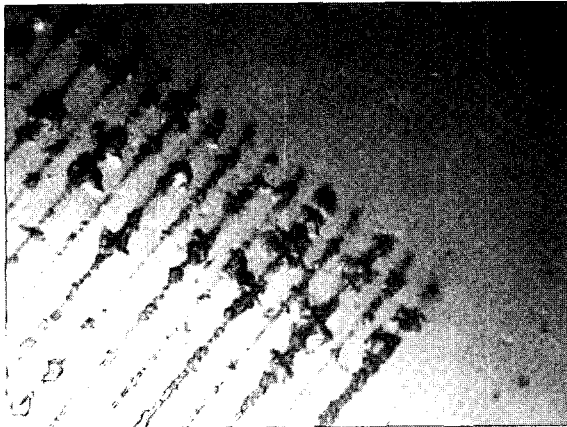
Fig. 9. Elastic modulus of mother(S0), heat-treated(S1) and laser-induced(S2-S4) glass samples.

록 20 μm의 초점으로 조사를 하였지만 주변부위도 빔에 의한 영향을 받기 때문에 약 50 μm 정도의 직경으로 결정상이 성장한 것을 볼 수 있다.

Fig. 9은 각각 모유리와 열처리한 시편, 그리고 레이저



(a)



(b)

Fig. 10. Image photographs of broken parts of sample inside by 140 mW power laser; (a) $\times 1,000$ and (b) $\times 400$.

를 조사한 시편의 탄성계수를 비교한 그래프이다. 내부 결정화가 일어나지 않은 600°C 의 온도에서 열처리를 한 시편의 경우에도 모유리에 비하여 강도가 높아졌지만 레이저를 조사한 시편의 경우 $4.4\sim 4.56 \times 10^{-3}(\text{Pa})$ 정도로 더 높은 강도 값을 나타내었다. 그러나 고출력의 레이저를 조사한 시편의 경우 400배, 1000배 확대해서 본 Fig. 10 과 같이 XYZ-stage의 이동에 따라 레이저가 응집되는 부분에 파괴 현상이 일어나기 때문에 저출력의 레이저를 조사한 시편에 비하여 낮은 강도 값을 나타내었다.

4. 결 론

본 실험에서는 $45\text{SiO}_2\text{-}24\text{CaO-}24\text{Na}_2\text{O-}4\text{P}_2\text{O}_5(\text{wt}\%)$ 의 유리를 CMP 장치를 이용하여 연마한 후 열처리와 레이저 조사에 의한 결정상을 석출시켜 열처리 온도와 레이저 출력의 변화에 따른 결정상의 석출 정도와 그에 따른 기계적 강도에 대한 연구를 하였다. 열처리한 시편의 경우 고온의 온도에서 결정상의 성장으로 인한 미세응력의 발생

으로 나노 인텐터의 측정 결과 강도 값의 저하를 나타내었다. 반면, laser를 조사한 시편의 경우 power 변화에 결정상과 기계적 강도는 비례적으로 $4.4\sim 4.56 \times 10^{-3}(\text{Pa})$ 정도의 값을 가졌으나, 140 mW의 고출력의 laser에 의하여 생성된 결정상은 레이저가 응집되는 부분에 파괴가 일어나 열처리에 의한 것과 유사하게 기계적 강도의 저하를 나타내었다. 또한 laser를 이용하여 결정상의 크기, 방향을 조절하는 것이 가능하였고, 이에 따라 soda-lime glass 등과 같은 일반 유리의 강화에도 적용 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Y. W. Jeon, J. M. Cha, D. W. Kim, B. C. Lee, and B. K. Ryu, "Crystallization Kinetics by Thermal Analysis(DTA) on Starting Glass Compositions for PDP(Plasma Display Panel) Rib(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [8] 721-27 (2002).
2. H. J. Kim, Y. S. Chung, K. Joo, and K. H. Auh, "Development of Transparent Dielectric Paste for PDP," *J. Kor. Ass. Crystal Growth*, **9** [1] 50-4 (1999).
3. Y. H. Jin, Y. W. Jeon, B. C. Lee, and B. K. Ryu, "Properties and Structures of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ Glasses for Application in Plasma Display Panels Rib(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [2] 184-89 (2002).
4. K. Hirao, *et al.*, "Precipitation of Silver Particles by Femtosecond Laser Pulses Inside Silver Ion Doped Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **336** 234-36 (2004).
5. K. Hirao, *et al.*, "Three-Dimensional Arrays of Crystallites Within Glass by Using Non-Resonant Femtosecond Pulses," *J. Non-Cryst. Solids*, **253** 143-56 (1999).
6. J. Qiu, K. Miura, H. Inouye, J. Nishii, and K. Hirao, "Three-Dimensional Optical Storage Inside a Silica Glass by Using a Focused Femtosecond Pulsed Laser," *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **141** 699-703 (1998).
7. J. Xiongwei, *et al.*, "Femtosecond Laser-Induced Darkening in Optical Glasses," *Optical Mater.*, **20** 183-87 (2000).
8. S. Qu, *et al.*, "Nonlinear Absorption and Optical Limiting in Gold-Precipitated Glasses Induced by a Femtosecond Laser," *Optics Communications*, **224** 321-27 (2003).
9. J. Qiu, *et al.*, "Space-Selective Precipitation of Metal Nanoparticles Inside Glasses," *Appl. Phys. Lett.*, **81** 3040-42 (2002).
10. Y. Watanabe, *et al.*, "Photosensitivity in Phosphate Glass Doped with Ag^+ Upon Exposure to Near-Ultraviolet Femtosecond Laser Pulses," *Appl. Phys. Lett.*, **78** 2125-27 (2001).
11. Bucaille-JL, Felder-E, and Hochstetter-G, "Identification of the Viscoplastic Behavior of a Polycarbonate Based on

- Experiments and Numerical Modeling of the Nano-Indentation Test," *J. Mater. Sci.*, **37** [18] 3999-4011 (2002).
12. I. N. Sneddon, "The Relation Between Load and Penetration in the Axisymmetric Boussinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile," *Int. J. Eng. Sci.*, **3** 47-57 (1965).
 13. S. Inaba, S. Fujino, and K. Morinaga, "Young's Modulus and Compositional Parameters of Oxide Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [12] 3501-07 (1999).
 14. K. Hirao, "Development of Nanoglass Technology Applied for Photonic Devices(in Jpn.)," *Jpn. Ceramics*, **38** 323-30 (2003).
 15. Y. Kondo, *et al.*, "Wavelength Dependence of Photoreduction of Ag^+ Ions in Glasses through the Multiphoton Process," *J. Appl. Phys.*, **88** 1244-50 (2000).