

극초단파 레이저 강화 유리 기판의 기계적 특성평가(1)

문필용 · 윤덕기 · 이강택 · 유병현* · 조성학* · 류봉기†

부산대학교 재료공학부

*한국기계연구원 나노공정장비연구센터

Evaluation of Mechanical Properties of Glass Substrate Strengthened by Ultrashort Laser Pulse(1)

Pil Yong Moon, Duk ki Yoon, Kang Taek Lee, Byung Heon Yoo*, Sung Hak Cho* and Bong Ki Ryu†

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan

*Nano-Mechanical Systems Research Center, Korea Institute of Machinery and Materials, Daejeon

(2005년 10월 12일 받음, 2005년 11월 11일 최종수정본 받음)

Abstract In order to reduce the weight of glass in architecture, automobile, bottles, displays, a new technique that can strengthen glass was developed using various method. Generally, the strength achieved of glass-ceramics is higher as is the fracture toughness by the formation of a crystalline phase inside glass. In this study, $70\text{SiO}_2\text{-}20\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{CaO}\text{-}10\text{TiO}_2$ glasses were irradiated to strengthen by heterogeneous phase using femto-second laser pulse. Laser pulse irradiation of samples was analyzed by DTA, TMA, XRD, nano-indenter and SEM. Samples irradiated by laser had lower value ($3\sim 4 \times 10^{-3}\text{Pa}$) of nano indentation which related with mother glass ($8 \times 10^{-3}\text{Pa}$) than values. Microcracks were occurred around laser irradiation area when femtosecond laser with the repetition rate of 1 kHz was used as the light source to induced heterogeneous phase.

Key words glass, microcrack, femtosecond laser pulse, strength.

1. 서 론

건축, 자동차, 디스플레이 등의 산업 부분에서 구조 및 기능성 소재로서 광범위하게 사용되고 있는 유리재료 중, 기존의 유리에 비해서 두께를 감소시키거나 발포성소재 등을 사용하여 무게를 감소시키고, 활용 및 기능 효율화를 위하여 시트상, 분말상을 비롯한 다양한 형상으로 제작된 경량화 유리가 있다.

이러한 경량화 유리는 실용화를 위해 유리의 쉽게 깨어지는 본래 특성을 극복하는 것은 물론 구조 및 기능상의 실용성을 구현하기 위한 목적으로 강화처리 되고 있다. 대표적인 강화방법으로는 용융 유리의 냉각시 유리 내외부의 선택적 온도구배의 형성제어에 의해, 또는 유리 표층에 특정 결정상을 형성하는 열처리 방법 등의 다양한 물리, 화학적 방법들이 알려져 있으며, 이러한 조작은 궁극적으로는 유리의 표면에 유리 본래의 강도이상의 소정의 압축응력을 추가로 인가하여 파괴 또는 이를 유발하는 응력의 진전을 억제하거나 응력완화에 따른 파괴 지연효과 등의 기본원리를 적용한 것인데, 이를 위해

서는 열처리시간, 장치 및 방법의 적용상에 있어서의 경제적, 기술적 문제점과 목적유리제품의 두께와 크기 등의 형상측면에서의 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 크랙의 진전 길이가 더욱 짧게 되어, 짧은 시간에 한층 더 쉽게 파괴에 도달하는 등 대화면 고정세의 디스플레이용 유리로서 실용화를 고려할 때 강도 측면에서의 심각한 문제점이 예측되고 있다.

이러한 유리 표면의 미세크랙을 제거하기 위한 fire polishing, leaching 등의 방법 외에 최근 들어 K. Hirao¹⁻³⁾ 등은 펄토초 레이저를 사용하여 글라스의 표층 하부에 주위의 유리와는 이질적인 상의 영역을 형성시키는 연구를 하였으며, 또한 그 이질상에 의해 마이크로 크랙의 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 유리 시편을 직접 제작한 후, 펄토초 레이저를 유리의 표면층

†E-Mail : bkryu@pusan.ac.kr

에서 면방향 또는 깊이 방향으로 다양한 출력 등의 조사조건을 변화하면서, 특정부위를 결정화등의 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. 실험 방법

2.1 모유리의 조성 선택 및 제조

조성설계는 강도에 영향을 미치는 가성성 인자를 이용하여 이론적인 계산으로 높은 강도를 얻을 수 있는 조성을 설계하였다. SiO₂-Na₂O-CaO계에서의 취성과 실험에 의해 제조된 유리의 밀도와 취성간의 상관관계 결과와 비교를 통해 낮은 강도를 가지는 조성을 설계하여 향후 레이저에 의한 강도 증진 효과를 관찰하고자 하였다. 모유리의 조성으로 시약급의 SiO₂, Na₂CO₃, CaCO₃, TiO₂를 사용하여 Table 1의 조성으로 출발물질을 혼합하여 배치를 제조하였다. 제조한 배치는 균질한 상태로 혼합한 후 백금도가니에 담아 전기로에서 용융조건 800°C, 1시간동안 열처리를 하여 하소를 실시한 후 1450°C에서 2시간동안 유지하여 용융물을 제조한 후 일정한 온도로 가열된 흑연몰드 위에 부어 급냉시켜 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 레이저 조사를 위해 각각 크기 10×10 mm, 두께 2 mm로 절단하여 #100~2000 sand paper를 사용하여 연마하고 최종적으로 다이아몬드 페이스트를 이용하여 연마를 하였다. 이후 CMP(Chemical Mechanical Polishing) 장비로 ILD 1300 슬러리를 이용하여 최종연마를 실시하였다. CMP 연마를 통해 유리 표면에 레이저 조사시 표면의 산란이나 반사의 영향을 최대한 줄일 수 있는 시편의 준비를 마쳤다.

2.2 분석 및 물성측정

먼저 제조된 모유리의 가열변화 및 결정화 거동을 조사하기 위하여 DTA-50(Shimadzu)를 사용하여 측정하였다. 제조된 모유리를 분쇄하여 325 mesh를 사용하여 분급한 뒤 유리분말 약 30 mg을 Pt cell에 담아 표준시료 α-Al₂O₃를 사용하여 10 K/min으로 가열하여 상온에서 1000°C까지 측정하였다. 이후 TMA-50(shimadzu)를 사용하여 제조된 유리의 열팽창계수를 측정하였다.

Table 2에 나타낸 사양의 펄초 레이저를 사용하여 유리 내부의 일정한 간격으로 이질상을 형성하고자 하였으

Table 2. Specification of femtosecond laser.

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

며, 펄초 펄스를 위한 펌프레이저인 Tsunami(Model 3960C)를 사용하고, amplifier로서 spitfire의 short pulse assembly를 사용하였다. 광학현미경으로 관찰 가능한 XYZ stage에 놓여진 유리시편에 레이저를 조사하였다. 레이저 빔은 유리 표면으로부터 ~100 μm 아래에 조사하였으며, 빔의 직경은 대략 ~20 μm이다. Fig. 1은 레이저 조사 방법에 대한 개략도이다.

레이저가 조사된 유리는 내부에 결정상이 형성되었는지를 알아보기 위하여 상온에서 CuKα 타겟을 이용하여 XRD 측정을 실시하였다. 점으로 레이저가 조사된 유리(a)는 조사된 영역이 매우 작아 XRD 패턴을 측정하기가 매우 어렵다. 따라서 XRD 측정을 위해 유리시편에 레이저를 선형으로 길이 2.5 mm로 하여 길게 조사⁶⁾하였으며, 조사된 영역이 나올 수 있도록 표면을 연마하면서 XRD를 측정하였다.

최종 경면 연마 후 일정한 출력의 레이저가 조사된 유

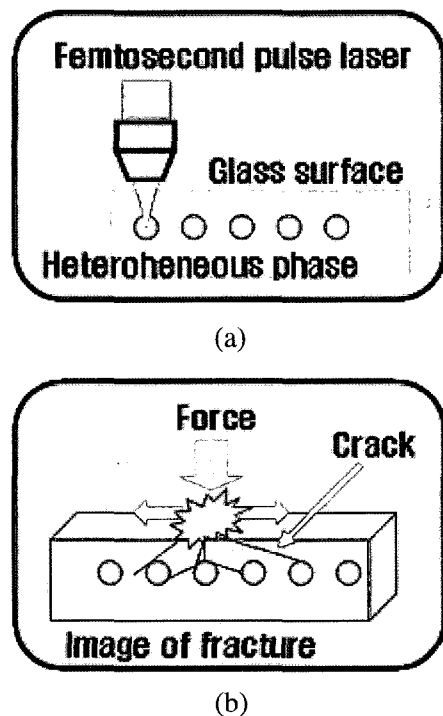


Fig. 1. Schematic illustration of the crystallization induced by tightly focused femtosecond laser pulse. (a) irradiation condition (b) to improve the strength of glass mechanism.

Table 1. Glass composition (wt%)

	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	TiO ₂
Soda-lime-silicate	70	20	10	10

리의 강도를 측정하기 위해 통상적으로 3-point bending Test를 실시하는 것과는 다르게 Nano-indenter (MTS: Nano Indenter XP)를 이용하여 강도변화를 측정하였다. 이는 제작된 모유리의 시편의 크기가 10×10 mm, 두께 2 mm로 기존의 강도 측정 방법으로는 측정이 용이하지 않기 때문이며 조사된 레이저 빔의 직경(20 μm) 범위에서 이질상이 형성된 영역의 강도를 직접 측정하기 위한 것이다. 마지막으로 레이저가 조사된 부분을 연마하고 에칭하여 SEM 측정하여 이질상의 생성에 의한 crack의 진전을 막아주는 역할을 하는지 여부를 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 가성성 인자를 활용한 모유리의 제조 및 평가

이러한 본 실험에서 사용할 모유리의 조성선정을 위해 유리의 물성-조성간의 상관특성의 하나인 가성성 원리를 활용하여 본 실험목적에 적합한 조성을 선정하였다. 먼저 Appen 등에 의해 제안된 가성성 이론⁷⁾에 근거한 식으로 부터 Table 1의 Soda-lime-silicate 계 유리의 몰용적, 밀도, 굴절률, 열팽창계수, Young률은 다음의 Table 3과 같다. 이러한 가성성에 의한 계산법으로 유리에 관련된 특성치의 값을 계산할 수 있으나 가성성 인자가 적용되는 범위는 몇몇의 특정한 원소로 제작된 유리에 한정된다는 한계가 있으며, 보다 정확한 특성을 알고자 한다면 실험값을 직접 얻거나 기존의 보고된 data base에 근거하여 가성성에 의해 설계된 조성을 수정할 필요가 있다.

Fig. 2(a)는 Soda-lime-silicate계 유리의 성분의 변화에 따른 취성의 변화를 보여주는 삼각조성표이다. Fig. 3(a)을 통하여 SiO₂ 성분이 감소하면 제조된 유리의 취성이 증가하고, SiO₂가 일정 성분으로 고정된 조성에서는 CaO와 Na₂O와의 비의 감소에 따라 취성이 증가한다는 것을 알 수 있으며, 본 연구에서는 출발조성인 70SiO₂-20Na₂O-10CaO(wt%)를 몰비로 환산하여 삼각조성표상에서 7.0 이하의 취성을 가지는 조성을 제작하였다. Fig. 2(b)는 Silicate계 유리의 취성과 밀도와의 관계를 표시한 것이다. 취성은 밀도값 2.35g/cm³에서 가장 낮은 값을 보였으며 이 값을 기준으로 하여 밀도값이 증가할수록 취성은 완만하게 증가하며, 반대로 밀도값이 감소하면 취성은 급격하게 증가하는 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. Soda-lime-silicate계 유리에 TiO₂를 첨가하여 제조된 유리의 실제 밀도 측정결과 2.7006 g/cm³로 가성성 인자로 계산한 결과와 0.1 g/cm³ 정도 차이를 보였으며,

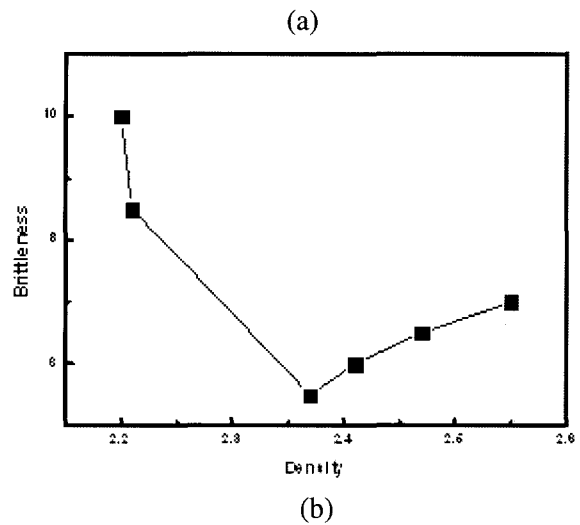
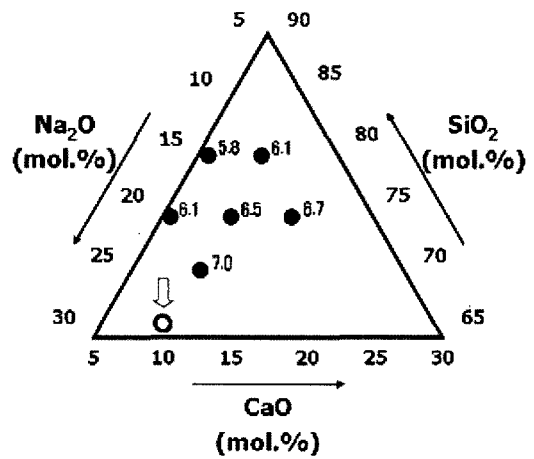


Fig. 2. (a) Brittleness of glasses in the Na₂O-CaO-SiO₂ system, (b) Brittleness as a function of density for SiO₂- base glasses.

모유리로 예상된 취성보다 높은 취성을 가지는 저 강도 유리가 제작되었음을 확인하였다.

Fig. 3(a)는 실제 제조과정을 거쳐 제조된 모유리의 열분석 특성으로 DTA 분석 결과 제조된 모유리는 특정한 결정상이 나타나지 않는 것을 확인하였으며, Fig. 3(b)에서 TMA 측정 결과 581°C에서 유리전이점(T_g)을 629°C의 연화점(T_a)을 보였다. 특히 상온에서부터 300°C까지의 열팽창계수(CTE)의 계산 결과는 101.63×10⁻⁷(°C⁻¹)로 이는 가성성 인자로 계산한 결과값(108×10⁻⁷(°C⁻¹)과 유사한 결과값을 나타내었다.

따라서 이러한 유리의 가성성 인자 조작을 통한 특정 물성치의 유리의 설계는 실제로 제작된 유리와의 차이는 존재하지만 본 실험에서 제작하고자 하는 저강도의 모유

Table 3. Glass Characteristic by Appen's Additive factor

	몰용적 (V)	밀도 (D)	굴절률 (n)	열팽창계수 (α)	Young률 (E)
Soda-lime-silicate	23.70(cm ³ /mol)	2.609(g/cm ³)	1.5886	108.63×10-7(°C ⁻¹)	7.82×10 ⁴ (kg/mm ²)

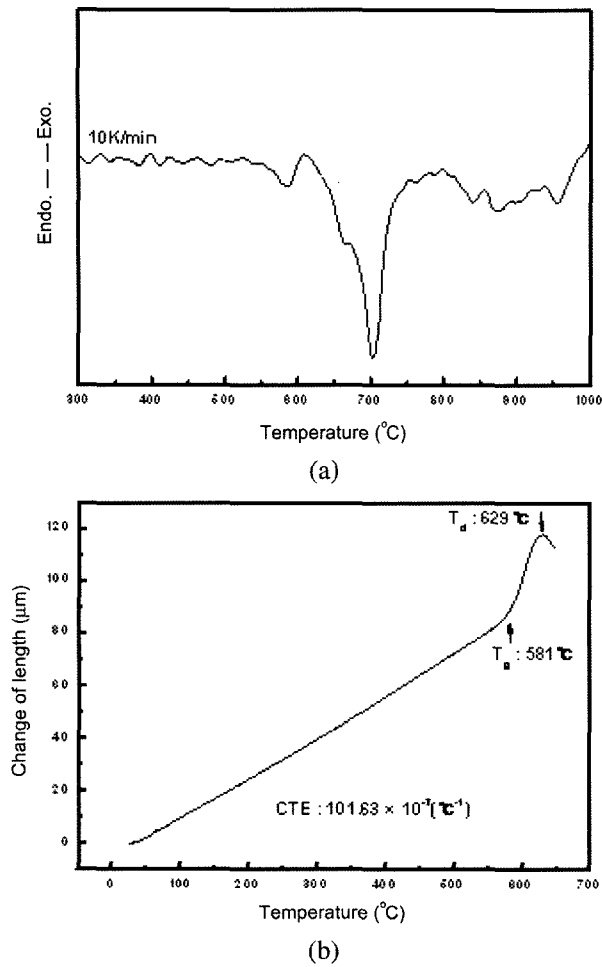


Fig. 3. (a) DTA curve of mother glass sample (heating rate: 10 K/min) and (b) TMA curve of mother glass sample (heating rate: 10 K/min).

리 시편의 준비하는데 실험상의 오류를 줄이는데 도움을 줄 수 있다고 판단된다.

3.2 레이저 조사에 의한 결정화 메커니즘

Fig. 4은 펨토초 레이저 펄스 조사에 의한 유리 내부 결정화 발생 메커니즘으로 Mazur^{9,10}등과 Sakakura와 Terazima¹²의 연구결과 유리 내부에 조사된 레이저 펄스에 의한 전자의 Multiphoton absorption 현상으로 인해 발생한 열 효과에 의한 초점 주위의 유리 매질의 급속한 확장에 의한 것이다. 위의 메커니즘은 레이저에 조사에 의해 특정 조성의 생성을 설명하는 것으로 Y. Yonesaki⁶ 등의 Li₂O-Nb₂O₅-SiO₂, Na₂O-BaO-TiO₂-SiO₂, BaO-TiO₂-SiO₂ 계 및 Cha⁸ 등의 Ag-doped 유리에 집광된 펨토초 레이저 펄스를 조사하여 유리 내부에 LiNbO₃와 BaTiO₃ 결정 및 Ag 결정을 석출시킨 바와 같이, 이러한 레이저 조사에 의한 결정 석출 방법은 기존의 열처리에 의한 결정화 유리의 제조와 동일한 방법임을 확인한 바 있다. 이러한 기법은 최근 K. Hirao¹²등의 연구자에 의해 상온에서 레이저의 제어된 출력에 의한 내부 이질상 생성에 의해 표면의 마이크로 크랙의 진전을 막아 상온에서 유리를 강화할 수 있는 새로운 방법으로 연구되고 있다.

다음의 Fig. 5에서 볼 수 있는 XRD의 결과에서 본 실험의 조성에서는 레이저 조사 전과 조사 후의 유리 내부에서 결정상의 생성을 관찰 할 수 없었으며, 이러한 결과는 레이저 출력을 달리하여 레이저를 조사 후 XRD를 측정하였을 경우에도 동일한 결과를 확인 할 수 있었다. 따라서 결정화 인자가 존재하지 않는 유리 조성에서 레이저 조사시 특정한 결정상이 생성되지 않으며, 다만 레이저 출력 차이에 의한 고유 성분의 확산 정도의

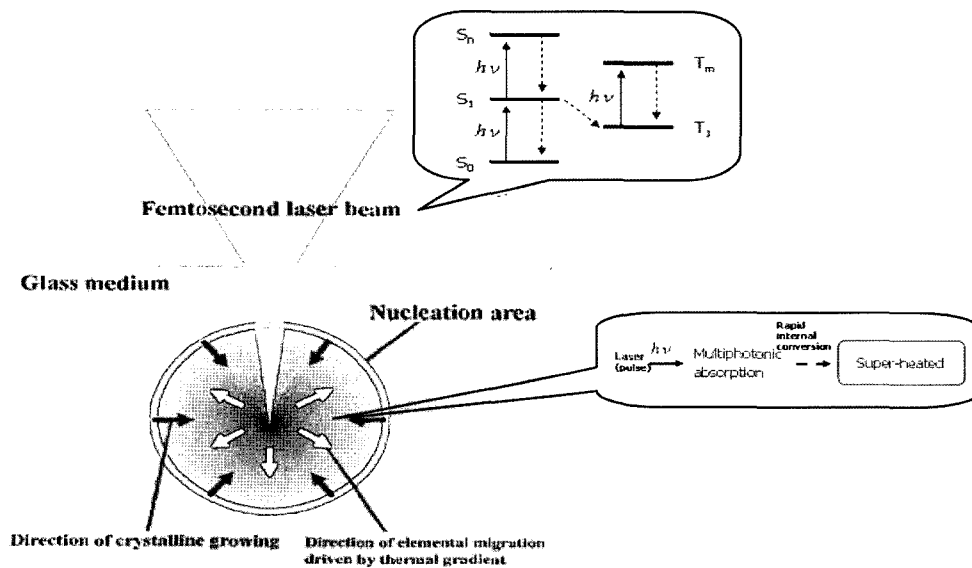


Fig. 4. Schematic illustration of the crystallization induced by tightly focused femtosecond laser pulses.

차이에 의한 내부 구조의 변화가 발생한 것으로 생각된다. 이러한 이질상은 유리 재료에 직경이 1~수십 nm 레벨로 분산되어 있으므로, 그 크기가 빛의 파장보다 충분히 작기 때문에 투과 특성이나 굴절을 등의 광학적 특성을 변화시키는 일 없이 강화효과와 같은 새로운 기능을 부여하는 것이 가능해진다. 나광자 흡수에 의한 유리 내부에 지속적인 열 축적효과 케커니즘⁶⁾을 고려할 때 펄스 레이저는 큰 repetition rate를 사용하는 것이 효과적이라고 할 수 있으며 열 축적 효과가 낮은 1 kHz repetition rate의 레이저는 결정상 및 이질상의 생성 및 성장이 원활하게 일어나지 않음을 예상할 수 있다.

Fig. 6은 레이저를 조사한 시편을 나노인덴터를 사용

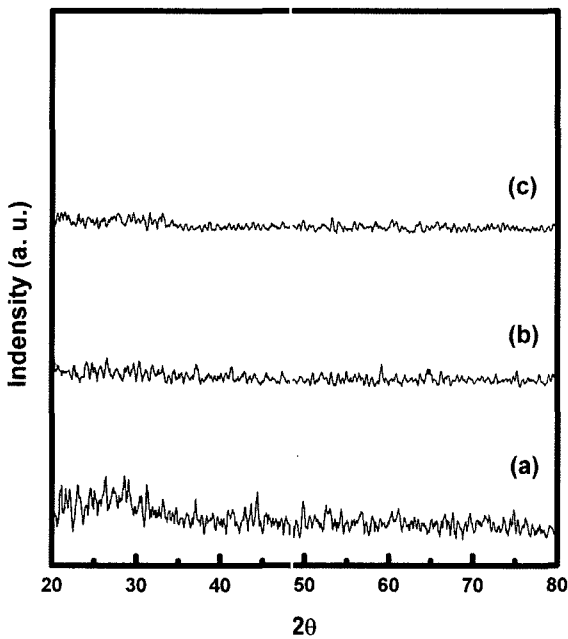


Fig. 5. XRD curves of glass samples; (a) mother glass and (b) laser irradiation glass at 50 mW and (c) at 150 mW.

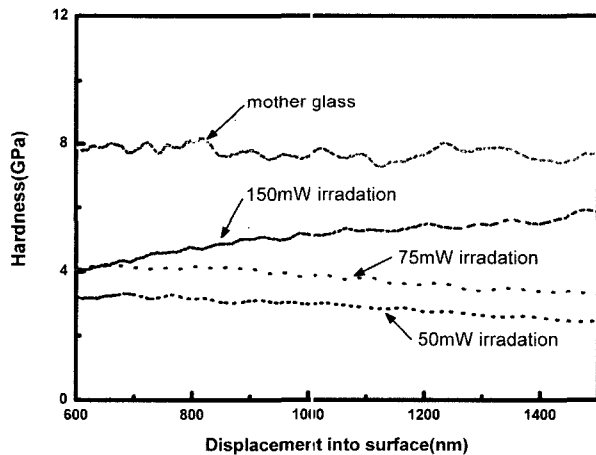


Fig. 6. Plots of hardness versus indentation depth for laser-induced glass sample.

하여 분석한 결과이다. 레이저가 조사되지 않은 모유리의 경우에는 일정한 강도를 나타내고 있는 반면 레이저 조사된 유리는 모유리에 비해 낮은 강도값을 보여주고 있다. 레이저 조사 유리에서 150 mW 조건의 경우는 압입 깊이가 깊어질수록 강도가 증가하고 있는 반면 상대적으로 작은 50 mW와 75 mW의 조사 조건의 강도는 감소하고 있는 경향을 나타내었다. 이는 레이저 조사에 의해 유리 내부에 생성된 이질상의 크기는 동일한 repetition rate의 조건 하에서는 출력의 세기에 따르는 것으로 생각할 수 있으며 통상 유리의 강도 향상은 결정화 인자가 포함된 유리에서 저출력의 레이저 조사에 의한 작고 균일한 결정을 생성시켜야 하나¹²⁾ 본 실험에서 사용된 레이저의 낮은 repetition rate로 인해 충분한 열 축적 효과가 나지 않고 단지 레이저의 출력에 따른 효과만이 나타난 것으로 보인다. 특히 150 mW의 경우 높은 출력에 의해 조사된 영역에서의 발생된 열 효과 및 축적 효과가 다른 출력보다는 높은 바 내부의 이질상의 생성 영역이 넓어져 오히려 강화의 효과가 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 7에서는 좁은 영역에 레이저를 일정한 간격으로 조사한 시편을 광학현미경으로 조사된 부분의 형상을 관찰하고 SEM을 이용하여 500배 확대하여 관찰하였다. 제어된 XYZ stage의 X축 이송에 의해 40 μm 등간격으로 일정한 레이저 빔이 조사되어 열 효과에 의한 Line이 형성되었음을 알 수 있었으며, 또한 Y축 이송에 따라 Line의 내부에는 1 kHz의 repetition rate 레이저 조사에 의해 등간격의 구형의 이질상이 형성되어 있는 것이 관찰되었다. 레이저 조사된 영역의 인접한 부분에서 마이크로 크랙이 관찰되었으며 이러한 마이크로크랙은 Y. Yonesaki의 연구 결과 1 kHz repetition rate의 조사는 높은 repetition rate 조사에 비해 높은 열축적 효과를 유리 내

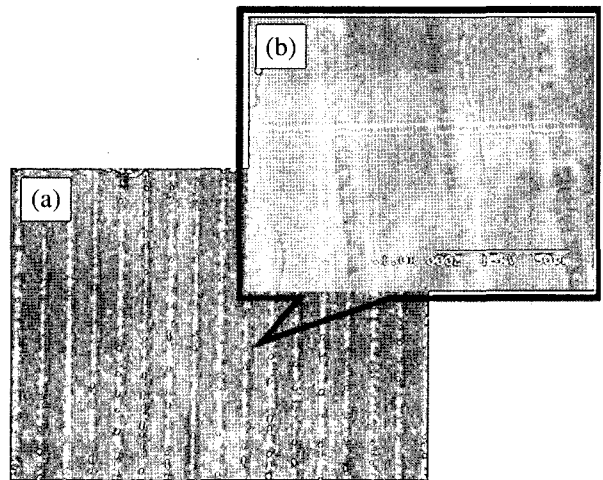


Fig. 7. 120 mW laser irradiation glass samples image; (a) Optical microscopy (b) SEM .

부에 지속시키지 못하고 마이크로크랙을 생성시킨다는 보고⁶⁾와 일치한다. 생성된 마이크로크랙에 의해 Soda-lime-silicate계 유리에서 Nano Indenter에 의한 강도 측정시 레이저 조사면이 조사하지 않은 면에 비해 낮은 강도값을 보이는 원인임을 확인할 수 있었으며 repetition rate에 따른 유리 내부의 열축척 효과가 유리의 강화시 중요한 인자로 작용한다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 조성-물성 D/B 및 실험적 기법을 사용하여 최적 설계된 Soda-lime-Silicate계 유리에 Energy를 달리한 펄스 레이저를 조사하여 유리 내부에 이질상을 생성시켜 유리를 강화하는 방법에 대해 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 가성성 인자를 적용한 유리의 설계를 통해 특정한 인자가 제어할 수 있는 유리 조성설계가 가능함을 알 수 있었으며, 실제 제작된 Soda-lime-silicate계 유리는 TiO₂의 첨가에 의해 낮은 취성 영역의 밀도값을 보였다.

(2) 펄스 레이저의 조사에 의한 유리 내부의 multi-photon absorption 현상에 의한 강화시 출력 변화 외에 repetition rate의 인자가 중요하게 작용하는 것을 확인하였다.

(3) 1 kHz repetition rate의 레이저 조사시 모유리 대비 50%의 강도 감소 현상이 나타났으며, 이는 레이저 조사 영역 주변에 생성된 마이크로 크랙에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

(4) 감소 원인을 확인한 본 실험의 결과를 참고하여 향후 유리 내부에 선택적인 이질상 형성을 통한 강도의 증진을 위해 최적 조사 조건(출력, 조사 간격, repetition

rate 등)을 확립하기 위한 깊이 있는 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. N. Takeshima, Y. Kuroiwa, Y. Narita, S. Tanaka and K. Hirao, *J. Non-Cryst. Solids.*, **336**(3), 234-236 (2004).
2. Y. Kondo, K. Miura, T. Suzuki, H. Inouye, T. Mitsuyu and K. Hirao, *J. Non-Cryst. Solids.*, **253**(1-3), 143-156 (1999).
3. J. Qiu, K. Miura, H. Inouye, J. Nishii, K. Hirao, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B.*, **141**, 699-703 (1998).
4. J. Qiu, M. Shirai, T. Nakaya, J. Si, X. Jiang, C. Zhu and K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.*, **81**(16), 3040-3042 (2002).
5. Y. Kondo, H. Inouye, S. Fujiwara, T. Suzuki, T. Mitsuyu, T. Yoko, K. Hirao, *J. Appl. Phys.*, **88**(3), 1244-1250 (2000).
6. Y. Yonesaki, K. Miura, R. Araki, K. Fujita and K. Hirao, *J. Non-Cry. Solids.*, **351**, 885-892 (2005).
7. Y. Masayuki, *Glass; Vol 1*, pp. 68-72, cheongmoonngak, Seoul, (2002).
8. J. M. Cha, P. Y. Moon, D. H. Kim, S. J. Park, S. H. Cho and B. K. Ryu, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42**(6), 377-383 (2005).
9. E. N. Glezer, E. Mazur, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(7), 882-884 (1997).
10. S. K. Sundaram, C. B. Schaffer and E. Mazur, *Appl. Phys.*, **A76**, 379-384 (2003).
11. M. Sakakura and M. Terazima, *Opt. Lett.* **29**, 1548- (2004).
12. K. Hirao, *Jan. Ceramics.*, **38**, 323-330 (2003).