

유리의 미세구조를 이용한 장기보존형 기록재료에 관한 연구

이강택 · 윤덕기 · 진현주 · 최광훈 · 이규호 · 김현규* · 류봉기†

부산대학교 재료공학부

*한국 기초과학연구소

A Study of Long Term Recording Reserved Type Material by Using Glass Micro-structure

Kang-Taek Lee, Duk-Ki Yoon, Hyun-Ju Chin, Kwang-Hoon Choi, Kyu-Ho Lee,
Hyun-gyu Kim* and Bong-Ki Ryu†

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

*Busan Center, Korea Basic Science Institute, Busan 609-735, Korea

(2006년 11월 8일 받음, 2006년 12월 14일 최종수정본 받음)

Abstract Recently, there are a lot of study to alternate polycarbonate which is being used as storage material in CD, DVD. In this study, we alternated polycarbonate with glass. We observed the change of shape in a surface of the glass which was focused by Nd:YAG Laser. The change of shape and property was studied by thermal mechanical analysis (TMA), UV-Vis spectrometer, AFM and SEM. According to Laser power and quantity of additives, the Bump's size and shape are showed differently. In high energy, the Bump will be transformed into Pit. And also according to CTE, T_g and absorption ratio of glass, difference between Bump and Pit is confirmed. From these investigation, we could control that the minimum size of bump which is more useful shape than pit's is about 1.3 μ m, H 70 nm, and it is near same the spot size.

Key words Glass, YAG-Laser, Micro-structure, Recorder.

1. 서 론

일반적으로 금속, 고분자재료 등에 비하여 유리재료는 화학적으로도 물리적으로도 매우 안정한 특성을 가지고 있으므로 장기적으로 그 형상을 안정적으로 유지하는 것이 가능하다.¹⁾ 고밀도 대용량화물 주요 연구개발의 최대 중요 방향으로 그 간 눈부시게 발달되어 온 정보통신 저장 디바이스 및 관련 기술²⁾에 비하여 상대적으로 이러한 구성재료 및 디바이스에 기록된 귀중한 정보내용의 장기보존은, 보존시킬 수 있는 양의 많고 작음 이상으로 매우 중요하다. 그럼에도 불구하고 이러한 관점에서의 연구개발은 연구자들의 관심도 적었으며, 그 연구결과와 예 또한 많지 않았다고 할 수 있다. 이러한 장기보존의 관점에서 주목하면 재료로서 특히 유리는 다른 재료에 비교하여 활용가치가 높다고 할 수 있다.

한편, 고밀도의 다량의 정보를 남기 위한 기록재료로서 사용하기 때문에 비소영역에 디지털 신호를 기입하기 위한 방법,³⁾ 특히 광기술은 유용한 수단이 된다. 이러한 이상적 재료와 첨단 기록(또는 가공)기술의 원리와 기

술적 조합^{4,5)}에 의해 현재 실용화되어있는 대표적인 기록 매체로서 CD, DVD가 있다. 이 기록 매체들은 주지하고 있는 바와 같이 광기술을 이용하여 기록하고 재생^{6,7)}하고 있으며 적어도 100-200년 이상의 상시간을 안정적으로 보존 가능한 것으로 추정가능하다. 이에 반해, 고분자로 이루어진 지금의 저장매체는 기계적 특성과 화학적 특성이 좋지 못하여 20-30년 정도의 수명을 가지고 있다고 알려지고 있다.^{8,9)}

본 연구에서는 이러한 연구배경과 필요성에 따라, 실체된 유리에 레이저광의 조사로 통해 얻어진 유리의 미세구조에 있어서 주로 물리적, 형상적 변화와 함께 표면 및 표면적하부에서의 반응특성 및 현상을 검토하여, 유리의 기록재료로서의 가능성을 찾는 것을 목적으로 한다.

2. 실험 방법

유리는 Table 1에서 나타내고 있는 것과 같은 조성을 모유리로 하며, SiO_2 , B_2O_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 를 출발물질로 하였으며, 유리에 착색을 주는 첨가제로서 Co_3O_4 (Co 환산으로 0.10-1 mol%)를 사용했다. 원료배치는 평량, 균질 상태로의 혼합 후 백금도가니를 이용하여 800°C에서

†E-Mail : bkryu@pusan.ac.kr

Table 1. 본 실험에서 사용한 유리들의 조성과 열적특성

| Comp. No | 유리조성 (wt%) | 연화점[°C] | 열팽창계수[$\times 10^{-7}$]/[K] |
|----------|---|---------|-------------------------------|
| 1 | 20Na ₂ O-10CaO-70SiO ₂ | 597 | 107 |
| 2 | 10Na ₂ O-10CaO-10B ₂ O ₃ -70SiO ₂ | 661 | 63.5 |
| 3 | 10Na ₂ O-10CaO-15B ₂ O ₃ -65SiO ₂ | 639 | 59.8 |
| 4 | 10Na ₂ O-10CaO-20B ₂ O ₃ -60SiO ₂ | 633 | 56.7 |
| 5 | 10Na ₂ O-10CaO-25B ₂ O ₃ -55SiO ₂ | 622 | 54.5 |
| 6 | 10Na ₂ O-10CaO-30B ₂ O ₃ -50SiO ₂ | 504 | 55.7 |

1시간동안 유지하여 하소를 실시하고, 1,400°C에서 약 2시간동안 유지시켜 용융물을 제조한 후 일정한 온도로 가열된 흑연몰드 위에 붓고 가열로 내에서 5°C/min의 속도로 서냉 시키면서 판상의 유리를 제조하였다.

제조된 유리는 레이저 조사를 위해 각각 크기 15×15 mm, 두께 3 mm의 판상시편으로 절단하여 #100~2000 연마지를 이용하여 1차 연마처리한 후 다이아몬드 페이스트를 이용하여 경면연마를 한 후 마지막으로 CMP(Chemical Mechanical Polishing)장비로 ILD 1300 슬러리를 이용하여 최종연마를 실시하였다. 이것은 레이저 빔에 의한 표면의 산란이나 반사의 영향을 최대한 줄이기 위한 것으로서 레이저빔에 의한 유리내부에서의 반응만을 고려하기 위함이다.

모유리의 열특성변화를 조사하기 위하여 TMA-60 (SHIMADZU)를 이용하여 온도 변화에 따른 유리 연화점, 열팽창율을 측정하였으며, 제조된 유리의 광흡수능 등의 광학적 특성을 관찰하기 위하여 UV-vis Spectrophotometer(Agilent 8453)을 이용하여 400~800 nm 구간에서의 흡수스펙트럼을 측정하였다.

한편, 제조된 각 조성의 유리시편에 대한 레이저광 조사를 위하여, Nd:YAG Laser를 사용하여 유리표면부에 Co입자 기여에 의한 반응구조물을 형성시키고자 하였다. 이때 사용한 레이저는, 파장 $\lambda=532$ nm 펄스 폭 10 nsec, 그리고 1 KHz의 Repetition rate의 조건에서 작동시켰으며, 유리 표면의 소정의 위치에 제어된 목적 형상의 미세구조물을 얻기 위하여 XYZ-stage를 사용하였으며, 집광렌즈는 초점거리 120 mm의 렌즈 및 대물렌즈($\times 10$ 배)를 각각 사용하였다.

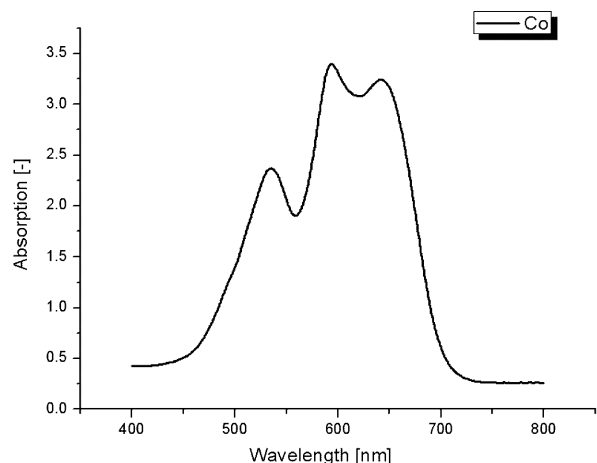
레이저 조사 후 표면거동 및 현상의 관찰하기 위하여 AFM, SEM 등을 활용 하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에 있어서 제작한 각각의 유리에 대한 열적특성(열팽창계수와 연화점을 Table 1에 나타내었다. 20Na₂O-10CaO-70SiO₂의 모유리 조성에 붕소(B₂O₃)가 도입됨에 따라, 열팽창계수는 붕소의 치환량의 증가에 따라 차례로 감소하였다. 이것은 붕소가 유리조성중에 첨가됨에 따

라 알칼리금속과 결합한 비가교산소와 결합하여 [BO₄]사면체 구조로 되며, 이러한 밀도 감소에 따른 구조변화가 열팽창계수의 감소에 기인하기 때문으로 판단된다. 한편 25%이상 첨가시에서는 열팽창계수가 다시 증가하는 경향을 보이는데 이는 일정량이상 공급된 붕소에 의해 유리내에서 비가교산소가 없어지면서 [BO₃]의 삼각형구조로 되기 때문으로 생각된다.¹⁴⁾ 본 실험에서 다양한 유리 조성을 선택한 이유는, 유리에 레이저를 조사시켜서 레이저의 광에너지를 열에너지로 변환시키는 과정에서 유리 자체가 레이저파장에 대한 흡수를 가지고, 궁극적으로 흡수한 열이 형상변화에 미치는 영향을 조사하기 위해서 다양한 열적 특성(예, 연화점과 같이 ‘열적 경도’의 기준이 될 수 있는 특성)치를 갖는 다양한 유리에 대한 레이저 조사시 조성-변형특성간의 계통적 검토를 위해서이다.

Fig. 1은 Co를 첨가한 유리의 광흡수 스펙트럼을 나타낸다. 전술한 것 같이 일반적으로 유리에 레이저를 조사할 때 레이저의 광에너지를 효율적으로 열에너지로 변환시키기 위해서는 유리 자체가 레이저파장에 대한 흡수를 가져야 하며, 본 연구에서는 YAG의 SHG파장인 532 nm에 대한 흡수가 있는 후보조성의 유리계를 선택하였다. 착색은 약 400~800 nm의 가시광영역의 일부 광의 흡수에 의해 발생하며, 본 실험에서는, 제 4주기의 천

**Fig. 1.** Co₃O₄를 첨가한 모유리의 흡수스펙트럼

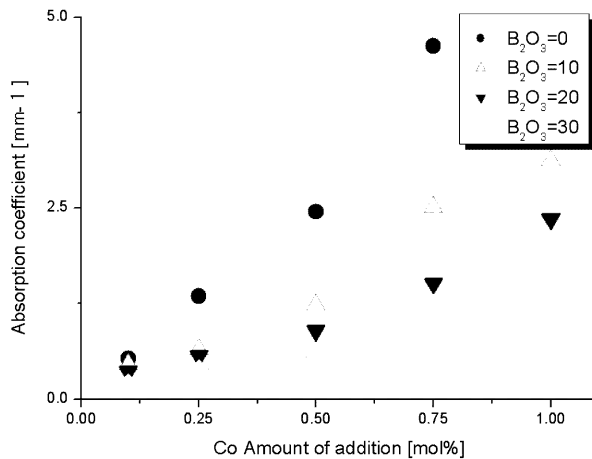


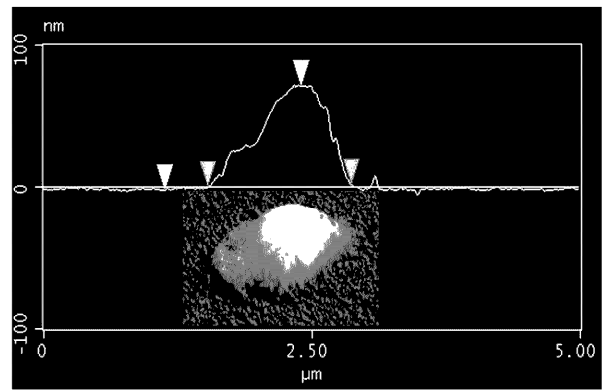
Fig. 2. Co₃O₄ 첨가량과 B₂O₃ 조성변화에 따른 흡수계수

이원소중 하나인 Co²⁺ 이온의 d전자구조에 있어서의 Eg 간의 전자전이(d-d전이)에 따른 흡수가 존재하여 가시광 영역 즉, 레이저 파장 520 nm 부근 및 600~700 nm 부근에서의 광흡수를 가진다. 각각의 흡수피크 위치는 산소의 배위수에 따라 달라지며, 각각 4배위 및 6배위의 Co²⁺이온에 의한 흡수 피크이다.

한편, 각 흡수피크에서의 흡수정도 즉, 흡수계수는 유리에 첨가된 천이금속이온의 양과 밀접한 관련성이 있다. Fig. 2는 주어진 조성에 대하여 Co를 첨가 하였을 때의 흡수계수의 변화를 나타내었다. Co의 첨가량에 따라 각 조성의 유리에 있어서 흡수계수변화는 정도의 차이는 있으나 증가하는 경향을 보여주고 있으며, 반면 조성중 봉산의 함유량이 증가하면 흡수는 저하한다. 특히 도입되는 봉산의 양이 10 wt%에서 30 wt%로 증가하였을 때, Co의 착색력은 2.24에서 1.13으로 약 1/2로 감소하는 것을 확인하였다. 이것은 주로 봉산의 구조변화에 의해서 일부 Co²⁺이온이 Co³⁺이온으로 변한다고 사료된다. 그리고 Co³⁺이온은 1064 nm 부근에서 강한 흡수피크를 나타낸다.¹⁵⁾

이후, 유리에 레이저광을 조사함에 따라 발현하는 표면형상의 변화를 관찰하여, 유리의 어떠한 성질이 형상의 변화에 영향을 미치는지를 실험적으로 검토하고 이를 통해 장기보존가능형 기록재료로서의 가능성을 확인하였다.

레이저광이 유리표면에 흡수될 때, 그 파장과 레이저광의 강도는 매우 중요하다. 본 실험에서는 Co 도핑유리에 레이저를 입사하면 레이저광에 대한 흡수계수가 2.5 mm⁻¹ 이상의 유리는 Cap과 같은 범프(Bump)상이 형성되었다. Fig. 3에서는 이러한 범프상의 AFM이미지와 함께 그 해석상을 나타내었다. 조사한 레이저의 에너지와 집광 렌즈를 절환해가면서 얻어진 범프의 크기는 대체로 직경이 약 1.3~3.0 μm이고 높이는 약 70~80 nm이었다. 이러한 형상변화는 Fig. 4에서처럼 다양하게 SEM



(10Na₂O-10CaO-25B₂O₃-55SiO₂ F=328 J/cm²)

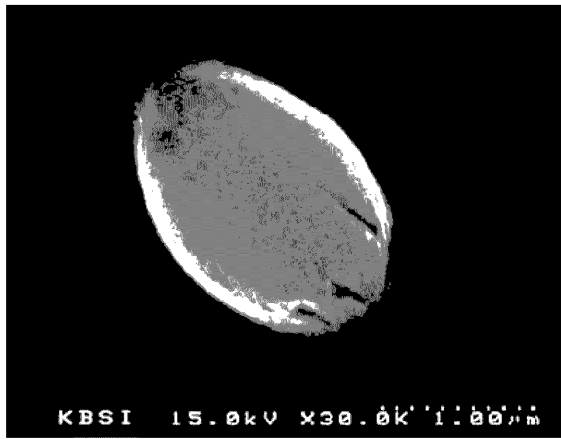
Fig. 3. Co 도핑에 의한 범프의 AFM 이미지해석상

상으로 관찰이 가능하였다.

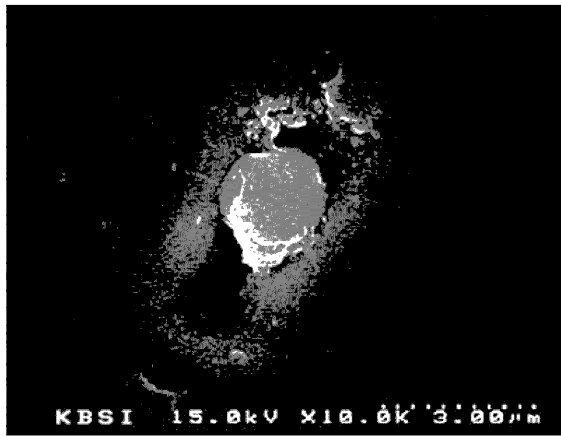
여기서, Fig. 4의 (a), (b) 및 (c)는 각각 10Na₂O-10CaO-25B₂O₃-55SiO₂, 10Na₂O-10CaO-20B₂O₃-60SiO₂ 및 20Na₂O-10CaO-70SiO₂ 조성 및 레이저 조사조건의 차이에 따라, 다양하고 전형적인 형태의 범프들에 대한 실물사진이다. 이후, 이러한 다양한 형태의 표면 범프구조의 형성결과 및 생성원인에 대하여 검토하였다.

먼저 범프가 형성되는 것은, 유리에 흡수되었던 레이저 에너지가 열에너지로 변화하는 과정에서 조사 부분이 고온이 되어 유리가 열팽창 이후 급냉되는 것에 따른 표면응력 또는 응고구조에 따른 결과물이다. 유리를 제작할 때에 발생하는 내부 응력을 제거하기 위해 서냉(약 500~550°C, 30분)조작을 범프 발생 후에 다시 행하였지만, 범프는 사라지지 않았으며, 이는 레이저광조사 및 냉각과정에서, 유리 내부구조 및 조성이 이미 비가역적으로 변화해버렸기 때문이라고 생각된다. 한편, Fig. 4의 (a)는 둥근 타원형 형상을 나타내고 있으며, 이러한 형상은 내부 응력에 의해 타원으로 팽창했기 때문으로 생각된다. 또한 (b)의 형상은 (a)형상과는 달리 둥근 형태로 나왔다. 이는 내부 응력이 없었기 때문으로 추정되며, 마지막으로, Fig. 4의 (c)와 같은 형상은, 레이저의 출력을 점차 높여가면, 레이저광의 조사범위 중앙부분에서 집중적으로 온도가 상승하고 증발하는 현상 때문에 중심에 움푹 패임이 있는 범프형상이 나타났다고 판단된다.

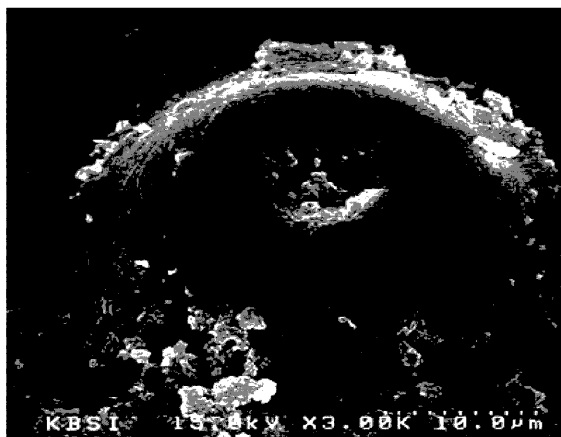
Fig. 5는 각 유리의 조성에 대하여, 조성변화에 따른 레이저 조사 시 형상변화의 차이를 나타내고 있는데, 특히, 유리의 각 조성별 연화점, 열팽창계수 등의 특성차이에 따른 레이저 조사 시 형상변화의 경향성과 상관성에 대해 구체적 검토하고자 하였다. 여기서는 특히, 조성변화는 주로 봉산 함유량의 변화이며, 이러한 각 조성에 대해 레이저를 조사시킨 후에 나타나는 형상변화영역에서의 범프와 핏트의 직경과 레이저 에너지를 상관관계를 통해, 연화점과 열팽창계수 등과 유의의의 관계를 나타내



(a) $10\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-25\text{B}_2\text{O}_3-55\text{SiO}_2$
 $F=328 \text{ J/cm}^2$ Objective lens ($\times 10$)



(b) $10\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-20\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$
 $F=328 \text{ J/cm}^2$ Objective lens ($\times 10$)



(c) $20\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-70\text{SiO}_2$
 $F=350 \text{ J/cm}^2$ Objective lens ($\times 10$)

Fig. 4. 유리조성 및 레이저 세기 변화에 따른 범프 형성변화

고 있었다. 즉, 연화점이 비슷한 경우는 열팽창 계수(α)가 높은 것이 보다 낮은 에너지로 형상 변화가 일어났

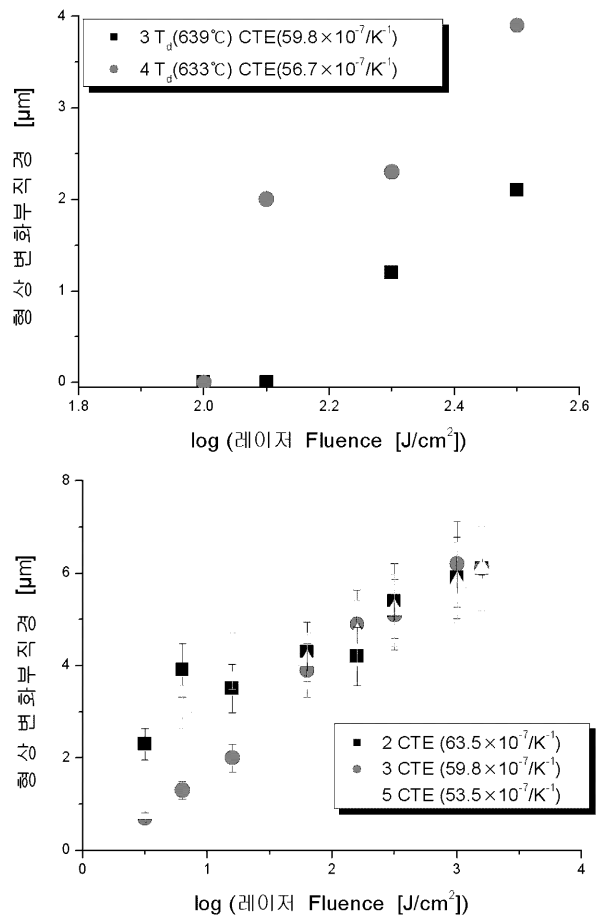


Fig. 5. 각 유리의 연화점, 열팽창계수차이에 따른 형상변화부 직경변화

으며, 고출력 레이저에 의해서 형성되어지는 범프와 핏트의 직경은 비슷하지만 저출력 레이저 조사에 의해 형성되는 범프와 핏트의 직경은 열팽창계수가 클수록 커지는 것을 알 수 있다. 그러므로 연화점이 비슷한 조성의 경우, 열팽창계수가 큰 유리가 저 에너지의 레이저 조사에도 형상변화가 일어나기 용이하며, 이에 따라 미세 직경의 범프의 형성이 가능하다고 생각되어진다.

4. 결 론

유리에 레이저를 조사하는 것에 의해 유리표면에는 범프형상과 핏트형상의 요철구조체를 생성시킬 수 있었으며, 이를 통해 CD, DVD 등의 광통신용 정보저장장치에의 응용방법과 기술적 가능성을 확인하였다.

특히, 레이저 조사시 범프가 형성되기 위해서는, 시료가 레이저 파장(532 nm)에 대해, 최소 2.5 mm^{-1} 이상의 흡수계수를 가지는 것이 필요하다. 또, 범프 형성을 가능하게 하는 에너지는 핏트가 형성될 수 있는 에너지보다 낮다. 유리를 기록 재료로서 사용시 범프와 핏트의 직

경이 작을수록 디지털 신호를 고밀도로 저장하기에 유리하므로 상대적으로 낮은 에너지의 레이저의 조사로서 형성되는 꺾프가 펄프보다 디지털신호를 표현하기에 적당하다고 판단된다. 그리고, 꺾프의 최소크기는 조사되어진 레이저의 Spot size와 유사한 직경이 약 1.3~30 μm 이고 높이는 약 70~80 nm 이었다.

본 연구의 검토결과로 부터 유리를 상기기록재료로서 활용하기 위해서는 광학계를 조절하여 레이저의 Spot size를 줄이고, 유리 조성 실계시 높은 열팽창계수, 높은 광흡수율, 낮은 인화점의 유리재료의 실계에 따라, 초미세 크기의 꺾프의 형성이 가능할 것이라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었으며, BK사업지원에 의해서 이루어 졌음. 이에 감사드립니다. (R15-2006-022-01002-0)

참 고 문 헌

1. Ren-Guan Duan, Kai-Ming Liang and Shou-Ren Gu, *Journal of the European Ceramic Society*, **18**, 1131-1137 (1998).
2. T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara and Takayuki Komatsu, *Solid State Communications*, **135**, 193-196 (2005).
3. Massimiliano Barletta, Annamaria Gisario and Vincenzo Tagliaferri, *Optics and Lasers in Engineering*, **45**, 208-221 (2006).
4. Xiumin Gao, Wendong Xu, Fuzi Gan, Feng Zhang and Fuzi Huang, *Optic*, **117**, 255-362 (2006).
5. A. S Dvornikov, C. M. Taylor, Y. C. Liang and P. M. Rentzepis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **112**, 39-46 (1998).
6. P. Y. Moon, D. K. Yoon, K. T. Lee, B. H. Ryu, S. H. Cho and B. K. Ryu, *Korean Journal of Materials Research*, **15**(12), 796-801 (2005).
7. J. M. Cha, P. Y. Moon, D. H. Kim, S. J. Park, S. H. Cho and B. K. Ryu, *Journal of Korean Ceramic Society*, **42**(6), 377-383 (2005).
8. Z. Wang, S. Wang, Y. Marois, R. Guidoin and Z. Zhang, *Biomaterials*, **26**, 7387 (2005).
9. K. T. Nguyen, N. Shaikh, K. P. Shukla, S. H. Su, R. C. Ederhart and L. Tang, *Biomaterials*, **25**, 5333 (2004).
10. A. A. Ignatius, P. Augat and L. E. Claes, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, **12**, 185 (2001).
11. K. Kesenci, L. Fambri, C. Migliaresi and E. Piskin, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, **11**, 617 (2000).
12. I. J. Chabinsky, *Application of Microwave energy past present and future*, Materials research Society, Bitisburgh (1998).
13. Z. Cheng, X. Zhu, N. Zhou, J. Zhu and Z. Zhang, *Rad. Phy. Chem.*, **72**, 695 (2005).
14. S. J. Park and B. K. Ryu, *Korean Journal of Materials Research*, **15**(12), 786-790 (2005).
15. H. Yagi, J. E. Bisson, K. Ueda and T. Yanagitani, *Journal of Luminescence*, **121**, 88-94 (2006).