

펨토초 레이저 기반 투명유리(BK7) 내부의 컬러 미세형상 가공

김훈영^{1,2}, 윤지욱^{1,2}, 최원석¹, 박정규¹, 최지연^{1,2}, 김재구¹, 황경현¹, 조성학^{1,2,✉}

¹한국기계연구원 나노공정연구실, ²과학기술연합대학원

Color modification inside a transparent glass(BK7) using a femtosecond laser

Hoon-Young Kim^{1,2}, Ji-Wook Yoon^{1,2}, Won-Seok Choi¹, Jung-Kyu Park¹, Jiyeon Choi¹,
Jae-Goo Kim¹, Kyoung Hyun Whang¹, Sung-Hak Cho^{1,2}

¹Nano Machining Laboratory, KIMM(Korea Institute of Machinery and Materials)

²Department of Nano-Mechatronics, UST(University of Science and Technology)

Abstract

We have successfully formed brown colored patterns inside of a transparent borosilicate glass generally known as BK7, laying the focus of near infrared Ti: sapphire femtosecond laser beam in the bulk BK7 glass. It is important to keep the laser power well below the damage threshold of BK7 in forming the color center. According to the low laser power, there was no laser induced mechanical damage such as cracks or threads in the color formed area. From the absorbance spectrum and its gaussian fitting, we found the band gap of BK7, 4.21eV, and three absorption edges.

Keywords: Color formation(색 형성), Femtosecond laser(펨토초 레이저), Absorption spectrum(흡수스펙트럼), Transparent glass(투명 유리), BK7 glass(BK7 유리), Color center(컬러 센터)

1. 서론

BK7 유리는 상품명 Pyrex로 잘 알려진 붕규산 유리로 화학적으로는 $B_2O_3-SiO_2$ 로 표시되며, 구조적으로는 삼각형 모양의 BO_3 와 사면체 모양의 SiO_4 가 비정질의 네트워크를 이루고 있다. BK7 유리는 가시광선 영역에서 투명하고 열팽창이 적으며 화학적으로 안정하고 기포가 적은 특성으로 인해 렌즈, 프리즘 등과 같은 광학부품으로 널리 사용되고 있으며, 다른 유리보다 비교적 낮은 굴절률을 가지므로 광섬유의 클래딩으로도 사용되고 있다.¹

유리 내부에 색상을 유기할 수 있다면 새로운 형태의 공예품, 다양성 갖는 암호코드 등 응용분야에서 활용이 기대된다. 현재의 유리내부의 마킹기술은 나노초 레이저를 이용하여 유리내부에 크랙을 발생하여 이의 난반사를 이용하는 것이다. 만일 유리내부에 다양한 형태의 색상을 구현

할수 있다면 기존에 구현 불가능했던 다양한 공예품에 적용이 예상된다.

BK7 유리는 가시광선 영역 혹은 이보다 낮은 에너지의 빛이 낮은 강도로 입사될 경우 대부분이 투과되며, 감마선, 엑스선, UV 레이저 등과 같은 높은 에너지의 전자기파가 수 GW/cm^2 정도의 강도로 BK7 유리에 조사되는 경우 컬러 센터를 형성하거나, 이렇게 형성된 컬러 센터가 높은 에너지의 빔을 조사함으로 인해 사라지는 현상은 지난세기부터 연구되어 왔으며, 1990년대에 이르러서는 펨토초 레이저가 개발되어 훨씬 더 손쉽게 투명한 유리에 색을 주입할 수 있게 되었다.² 현재까지 세계적으로 극초단 레이저를 이용한 컬러 개질의 보고사례는 거의 없는 것으로 판단된다.³ 펨토초 광자와 투명재료와의 상호작용에 의해 결과적으로 색상개질이 발생하는 메카니즘에 대한 연구는 거의 전무하다.

본 실험에서는 상온에서 근적외선 파장을 가지는 Ti:Sapphire 펨토초 레이저를 이용하여 불순물이 도입되지 않은 고순도의 투명한 BK7 유리 내부에 갈색을 띄는 패턴을 구현하였으며, 제조된

투고일 : 2012년 9월 23일 심사완료일 : 2012년 9월 25일
계재승인일 : 2012년 9월 26일
교신저자 : 조성학 ✉ shcho@kimm.re.kr

패턴의 선형흡수스펙트럼을 관찰하고 그 데이터를 Gaussian fitting 하여, 제작된 패턴에서 상온에서 장시간 안정하며 불순물에 관계없는 컬러센터가 형성되었음을 보였다.

2. 실험

물리적 화학적으로 안정하고 가공이 용이하며 광학특성이 좋은 것으로 알려진 BK7 유리 내부에 펄초 레이저의 초점이 오게 하여 투명한 유리 내부에 갈색 면을 가공하였다.

색 형성을 위해 조사한 레이저는 다이오드로 펌핑된 Nd:YVO₄ 레이저를(Coherent, Vitesse) seed 로 발진하며, mode lock 되어 있는 Ti: Sapphire laser를 사용하였다. 레이저 펄스는 stretch 된 후 Ti:Sapphire regenerative multipass amplifier(Quantronix, Titan amplifier)를 이용하여 증폭되고, Q-switch 장착 Nd:LiYF₄ 다이오드 레이저(Quantronix, 527DQ)로 펌핑된 800nm 파장의 펄초 레이저(Quantronix, Integra system)를 사용하였다. 레이저 펄스폭은 130fs이며 1kHz 반복율, 펄스당 에너지는 3.5mJ 이다. 레이저 빔은 최종적으로 광학적 대물렌즈를 통과하여 투명한 BK7유리 내부에 집광이 되도록 셋팅이 되었다. 사용된 대물렌즈의 NA는 0.15이다.

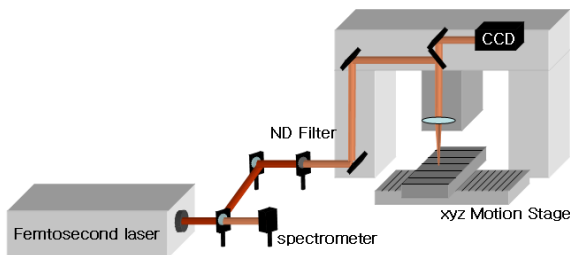


Fig. 1 Diagram of machining system using femtosecond laser.

가공의 정확성을 기하기 위해서 x, y, z축 방향으로 각각 오차범위 50nm 이내에서 작동되는 스테이지를 제작하여 사용하였다.

가공된 시편은 광학현미경을 이용하여 100배까지 확대하여 가공 상태를 확인하였으며, UV-VIS 스펙트로미터(Shimadzu, UV-2450)를 사용하여 상온에서 흡수스펙트럼을 측정하였다. 제작된 시료의 색은 널리 사용되는 백색광원인 형광등과 할로겐램프 아래에서 확인하였다.

3. 결과

Fig. 1의 장치에 레이저 빔 출력이 17mW가 된 상태에서 5x 대물렌즈를 이용하여 레이저 빔을 BK7유리의 표면으로부터 200 μm 깊이에 집속시킨 후 0.5mm/s 의 속도로 선 스캔 하여 갈색에 가까운 색을 비교적 넓은 면적으로 구현하였다(Fig. 2). 이 때 면을 채운 선들 간의 간격은 15 μm가 되도록 하였다.

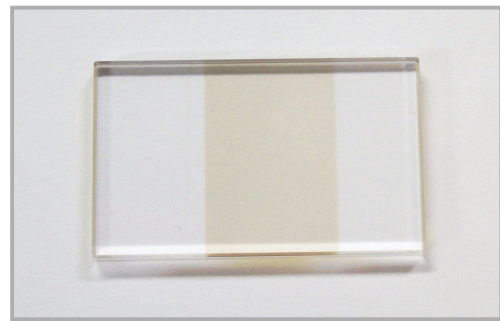


Fig. 2 The image shows the color shaded area in a bulk BK7 glass by the femtosecond laser machining.

Fig. 2의 갈색으로 가공된 부분을 광학현미경을 이용하여 100배까지 확대하여 본 결과 레이저 빔이 집속된 영역에서 가공에 의한 crack, thread 등은 발생하지 않은 것으로 확인되었다.

O.M. Efimov 등은 붕규산 유리에 펄초 레이저를 damage threshold 이하가 되도록 조사하여 컬러센터가 형성하였음을 보고하였는데, O.M. Efimov 등은 낮은 펄초 레이저 파워를 구현하기 위하여 레이저의 초점을 가공하는 유리 재질 외부에 두어 자유로운 패턴 형성이 어려웠으나, 본 실험에서는 필터를 사용해 주어 레이저 빔의 강도를 줄여줌으로서 레이저 빔의 초점이 붕규산 유리 내부로 오더라도 색채 형성이 가능하도록 하여 가공의 용이성을 더하였다.

실험적으로 BK7유리의 내부 Damage Threshold는 10¹² W/cm²으로 확인이 되었다.

별도로 불순물 처리를 하지 않은 BK7 유리와 갈색으로 컬러센터가 형성된 BK7 유리의 선형흡수 특성을 스펙트로미터를 이용하여 B₂O₃ - SiO₂ 유리의 밴드 갭 에너지인 4eV 영역을 피하여 1.5eV~4eV에서 측정하여 비교하였다(Fig. 3(a)).

실험에는 펄스당 에너지의 미세 조정을 위해 ND필터를 사용했으며 빔의 프로파일에 영향을 주지 않은 범위내에서 사용하였다.

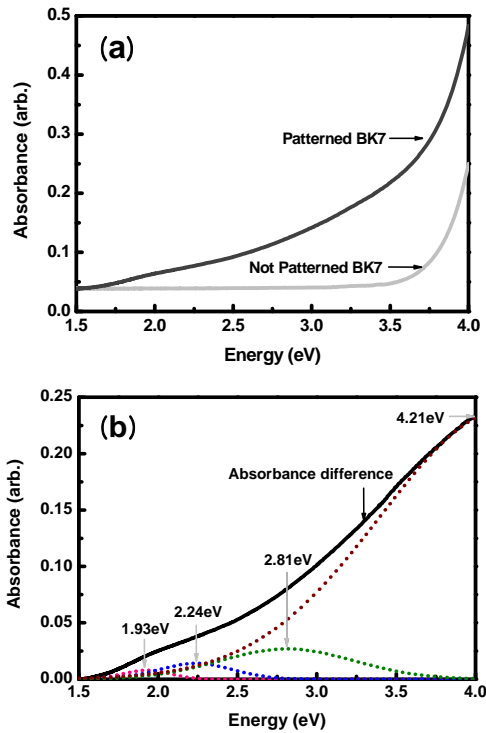


Fig. 3 The absorbance spectra of patterned and not patterned BK7(a), (b) shows absorbance difference between the two spectra and its decomposed curves by the Gaussian components.

컬러센터가 형성된 부분만이 주는 광흡수 특성을 보기 위해 갈색으로 패턴이 입혀진 부분에서 측정된 흡수스펙트럼과 패턴을 입혀지 않은 BK7 유리의 흡수스펙트럼의 차이를 보았다(Fig. 3 (b)). 이 스펙트럼을 세 개의 Gaussian 곡선과 밴드 갭에 해당하는 흡수단을 fitting할 수 있었다. Gaussian fitting을 통해 본 실험에 사용된 BK7 유리의 밴드 에너지는 4.21eV이며, 펄스 레이저의 조사에 의해 밴드 내에 형성된 컬러 센터는 각각 1.93eV, 2.24eV, 2.81eV 근처가 됨을 짐작할 수 있었다.

제작된 패턴은 형광등과 할로젠램프에서 보았을 때에 갈색을 띠었다.

색상 변화의 메카니즘은 현재로서는 명확히 밝혀지지는 않았지만 펄스 레이저 광자의 투명재료 내부 조사시 플라즈마화 된 다양한 입자의 급속한 냉각으로 컬러센터가 발생하는 것으로 추정된다. 향후 메카니즘 규명을 위해서 보다 많은 연구가 필요해 보인다.

투명 재료의 극초단 광자에 의해 개질 또는 미세 가공 연구는 많이 보고 사례^{4,9}는 있다. 그러나 기존의 연구는 모두 색상의 개질의 관점이 아니

형상학적 관점에서 접근을 하였다. 극초단 광자와 투명재료와의 상호작용에 의해 색상이 변화와 흡수 스펙트럼 변화 비교 연구 결과는 보고된 사례는 없다. 통상의 나노초 펄스 레이저를 이용할 경우 색상 변경 없이 레이저 집광부위에 크랙(Crack)이 발생되므로 색상변화에 기반을 둔 응용 연구는 불가능하다. 이런 점에서 본 연구는 투명유리(BK7)의 damage threshold 이하에서 선택적으로 색상 개질을 가능성을 보여준 상당히 의미가 있는 연구 결과라고 생각된다.

4. 결론

800nm 영역의 파장을 가지는 Ti:Sapphire Femtosecond laser를 투명한 재료의 BK7 유리에 조사하여 갈색 빛을 타나내는 영역을 벌크 유리의 내부에 가공하였다. 광학현미경으로 확인한 결과 레이저 가공에 의한 유리의 기계적 손상은 전혀 없었으며, 선형흡수스펙트럼을 측정하여 Gaussian에 fitting한 결과 밴드 갭 에너지는 4.21eV, 펄스 레이저의 조사에 의해 밴드 내에 조성된 컬러센터의 에너지는 각각 1.93eV, 2.24eV, 2.81eV 근처임을 알 수 있었다.

본 실험으로부터 BK7 유리에 컬러 형성을 위해 펄스 레이저 조사 시 빔 프로파일의 유지되는 ND 필터를 사용하여 펄스당 에너지를 미세 조정했으며 크랙없이 색상 개질을 하기 위해서는 damage threshold보다 낮은 파워를 가해야 함을 알았으며, 이러한 초미세 레이저 에너지 조정기법으로 추후 유리 내에 선 및 점의 색상 가공을 할 수 있는 기술을 마련하였다.

References

- 1) D.L. Griscom, G.H. Sigel Jr., R.J. Ginther, "Defect centers in a pure-silica-core borosilicate-clad optical fiber: ESR studies," J. Appl. Phys., Vol. 47, pp. 960-967, 1976.
- 2) W.T. White III, M.A. Hennesian, M.J. Weber, "Photothermal-lensing measurements of two-photon-induced color centers in borosilicate glasses at 532nm," J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 2, pp. 1402-1408, 1985.

- 3) O.M. Efimov, K. Gabel, S.V. Gamov, L.B. Glebov, S. Grantham, M. Richardson, and M.J. Soileau, "Color center generation in silicate glasses exposed to infrared femtosecond pulses," *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 15, pp. 193-199, 1998.
- 4) S. Beke, L. Körösi, K. Sugioka, K. Midorikawa, "Fabrication of Transparent and conductive microdevices," *J. Laser Micro/Nanoengin*, Vol. 7, pp. 28-32, 2012.
- 5) Y. Liao, J. Song, E. Li, Y. Luo, Y. Cheng, Z. Xu, K. Sugioka, K. Midorikawa, "Rapid prototyping of three-dimensional microfluidic mixers in glass by femtosecond laser direct writing," *Lab. Chip*, Vol. 12, pp. 746-749, 2012.
- 6) K. Sugioka, M. Iida, H. Takai, and K. Midorikawa, "Efficient microwelding of glass substrates by ultrafast laser irradiation using a double-pulse train," *Opt. Lett.*, Vol. 36, No. 14, pp. 2734-2736, 2011.
- 7) Y. Ju, Y. Liao, L. Zhang, Y. Sheng, Q. Zhang, D. Chen, Y. Cheng, Z. Xu, K. Sugioka, K. Midorikawa, "Fabrication of large-volume microfluidic chamber embedded in glass using three-dimensional femtosecond laser micromachining," *Microfluidics and Nanofluidics*, Vol. 11, pp. 111-117, 2011.
- 8) Y. Hanada, K. Sugioka, I. Shihira-Ishikawa, H. Kawano, A. Miyawaki and K. Midorikawa, "3D Microfluidic Chips with Integrated Functional Microelements Fabricated by Femtosecond Laser for Studying the Gliding Mechanism of Cyanobacteria," *Lab. Chip*, Vol. 11, pp. 2109-2115, 2011
- 9) L.L. Qiao, F. He, C. Wang, Y. Liao, Y. Cheng, K. Sugioka, K. Midorikawa, C. Pan, and X. Wei, "Fabrication of a micro-optical lens using femtosecond laser 3D micromachining for two-photon imaging of bio-tissues," *Opt. Comm.*, Vol. 284, pp. 2988-2991, 2011