한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집 1996.

Ga_2O_3 첨가에 따른 다성분계 Optical Glass Fiber의 특성에 관한 연구

The Study on Properties of Multicomponent Optical Glass Fiber by Adding Ga_2O

윤상하* 단국대학교 재료공학과
강원호 단국대학교 재료공학과

Sang-ha Yun Dept. of Mater. Sci & Eng., Dankook Univ.
Won-ho Kang Dept. of Mater. Sci & Eng., Dankook Univ.

Abstract

In this study, the thermal and optical properties of multicomponent glass optical fiber by adding heavy metal oxide Ga_2O_3 were investigated.

The fiber samples were made by rod in tube method. The optical loss of fiber was measured in 0.3~1.8㎛ wavelength region. As Ga_2O_3 increased up to 20wt%, the transition and softening temperature of bulk glass were increased from 495℃ to 579℃ and from 548℃ to 641℃ respectively. Whereas the thermal expansion coefficient was decreased from 102 to 79.1×10^{-7}/℃. The refractive index was increased from 1.621 to 1.665, and IR cut-off wavelength was enlarged from 4.64㎛ to 6.1㎛. The optical loss of fiber was decreased and more remarkably decreased in 1.146㎛~1.8㎛ wavelength region.

Ⅰ. 서 론

실리카계의 광학은 잘 발달된 기술로서 통신, 의학, 산업 전반에 주로 영향을 미치고 있고 장파장의 적외선을 이용한 sensing, imaging 및 laser 광산업 등에 대한 연구가 활발하게 이루어 지면서, 파장 3㎛ 이상의 적외선 파장영역에 대한 투과도가 높은 재료의 개발이 시급한 과제로 떠오르고 있다.[1]

전통적인 silica 유리는 질량이 작은 원소로 이루어져 있어 원소 간의 진동(vibration)에 의한 빛의 공명 현상(resonance) 때문에 3㎛ 이상의 적외선 영역의 빛은 강한 흡수 현상을 나타내게 된다. 따라서 이러한 silica 유리 재료가 갖는 광학적 한계를 극복할 수 있는 새로운 재료에 대한 연구가 80년대 후반부터 활발히 진행되기 시작하였다. 이 중 대표적인 재료로는 fluorozirconate계 유리[2], chalcogenide계 유리[3], 및 heavy metal oxide계 유리[4] 등을 들 수 있다. 그러나 이 유리들은 높은 용융온도와 유리 형성영역이 극히 제한 되어있어 fiber 제조시 실투가 일어나 대량 생산이 곤란하다는 단점이 있다. 따라서 SiO_2, BaO와 PbO를 주성분으로 하고 K_2O, Na_2O, B_2O_3, Al_2O_3 등의 산화물을 적량 배합한 유리 재료로 제작된 다성분계 광섬유는 fluorozirconate계 유리, chalcogenide계 유리, 및 heavy metal oxide계 유리보다는 적외선 영역의 투과도는 떨어지지만 silica로 제작된 광섬유 보다 훨씬 낮은 연화점을 가지고 fiber 제조가 용이한 이중 도가니법이나 rod in tube법으로 제작이 가능하다. 또한 core와 clad의 굴절율차를 크게 할 수 있으므로 silica로 제작된 광통신용 fiber의 응용분야를 대신하여 의료분야의 광섬유 스코프, 물체 감지를 위한 센서용 광섬유, light guide용 광섬유등의 광범위한 분야에 큰 역할을 해 오고 있다.

다성분계 glass fiber의 광 투과율은 fiber의 재료 및 길이 그리고 사용 광원에 의해 결정되는데, 재료면에서는 재래의 소재 범위를 벗어나지 못하고 있어, 투과 시킬 수 있는 파장 영역이 근적외선 파장 영역으로 제한되기 때문에 보다 넓은 파장 영역의 광을 투과시켜 근적외선 영역 파장을 확장하기 위해서는 중금속 이온을 치환함으로써 가능하다.[5] 이것은 비교적 가벼운 전통적 유리 형성 양이온들을 중금속 이온들로 대치 함으로써 고유 진동수를 감소시키고, 빛의 공명 현상을 장파장쪽으로 이동하게 된다. 결국 multiphonon absorption edge가 장파장 쪽으로 이동하게 된다.

따라서 Pb 함유 다성분계 유리는 고굴절율과 낮은 산란 손실을 갖으면서 4㎛라는 근적외선 파장영역을 투과시키는 유리로 상업적으로 광학재료에 널이 이용되고 있다. 이에 본 연구는 실리카 광섬유가 투과시킬수 있는 파장이

3㎛로 제한되기 때문에 보다 넓은 파장영역의 광을 투과시키기 위해 근적외선 파장영역용 파이버로서 사용할 수 있는 다성분계 산화물로 구성된 SiO_2-PbO-K_2O-Al_2O_3 계에 중금속산화물, Ga_2O_3를 첨가하여 첨가량에 따른 bulk 유리의 열적 성질, 밀도, 굴절율 및 IR 영역에서의 투과특성에 미치는 영향을 조사하고 광손실이 적은 optical fiber를 제조하는데 목적이 있다.

Ⅱ. 실 험

2. 1 유리의 제조

다성분계 glass optical fiber의 core 유리 조성으로는 SiO_2(45wt%), PbO(45wt%), K_2O(5wt%), Al_2O_3(5wt%)를 채택하였으며, 이 조성에 중금속 산화물 Ga_2O_3를 0, 4, 8, 12, 16, 20wt% 첨가하였다.

SiO_2 조성은 유리의 골격을 형성하는 역할을 하고, PbO는 굴절율을 증가시키고, 빛의 산란을 감소시키는 유리를 만드는데 꼭 필요한 조성이다. Al_2O_3는 실투방지와 내수성을 증가시키는 작용을 한다.

유리의 화학적 조성은 표 1에 나타내었고, 전반적인 실험과정은 그림1에 도식적으로 나타내었다. 표 1의 조성을 일본 고순도 화학 연구소(주)의 순도 extra pure 99.9% SiO_2, 99.9% PbO, 99.9% K_2CO_3, 99.9% $Al(OH)_3$와 미국 CERAC의 99.99% Ga_2O_3를 선정하여 각각의 시료를 조성에 따라 electro-valance (정밀감도 1×10^{-4}g)로 정확히 무게를 측정한 후 V-mixer로 30분간 혼합하였다. 그리고 melting schedule(그림 3)은 Ga_2O_3 4wt% batch의 DT-TG분석(그림 2)을 통하여 탄산염의 분해 반응이 일어나는 800℃에서 30분간 하소 시킨 후 10℃/min의 속도로 1500℃까지 승온 시켜 1시간 유지 시키고, 기포를 제거하기 위하여 1450℃에서 30분간 유지시킨 후 용융물을 가열된 흑연판 위에 부어 냉각시켜 bulk glass를 제조하였다. 본 실험의 경우 실리카나 알루미나 등의 산화물 도가니는 용융시 불순물이 혼입으로 적외선 투과도에 치명적인 악영향을 미치게 되므로 백금 도가니를 사용하여 이를 최소화 하였다.

2. 2 열적 특성

제조된 bulk glass를 지름 5Φ, 길이 20mm rod 형태의 시편을 가공하여 승온속도 10℃/min으로 Rigaku사의 TMA(TAS 100)를 사용하여 각 bulk glass의 전이온도, 연화온도와 열팽창계수를 측정하였으며, 표준시료는 Quartz를 사용하였다. 열팽창계수는 온도에 따라 값이 변화지 않는 30-300℃ 온도범위에서 측정하였으며, 계산식은 다음식을 이용하여 구하였다.

$$\alpha_{30\text{-}300} = \Delta L/L\Delta T + Q$$

여기서 L : 상온에서 유리시편의 길이 (cm)

ΔL: 가열에 의한 길이의 변화

ΔT: 시료이 길이변화를 촉진한 온도차

Q : 5.7×10^{-7}/℃

2. 3 굴절율 측정

굴절율은 Abbe refractometer를 이용하여 Sodium D-line 파장 589.3㎚에 대한 굴절율 n_D를 측정하였다.[6] 이때 시편은 12×10×10㎜정도의 크기로 절단하고 표면에서의 산란 및 반사에 의한 효과를 제거하기 위하여 최대한 시편의 면을 평활하게 하고 Aluminar powder(0.5㎛)로 최종 연마하여 측정하였다. 굴절율 측정 후 광 fiber core로 유도되는 빛의 세기를 알아보기 위한 척도인 이론적 N.A.(numerical aperture)를 다음의 식으로 산출하였다.

$$N.A. = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$$

여기서 n_1은 core의 굴절율 이고, n_2는 clad의 굴절율이다.

2. 4 적외선 투과도 측정

Ga_2O_3 첨가량에 따른 적외선의 변화를 조사하기 위하여 5×8×1㎜^{3}의 크기로 가공하여 반사에 의한 손실을 최대한 줄이기 위해[7] 경면 연마한 후 FT-IR (FT40, Digilab사)을 사용하여 400~4000㎝$^{-1}$의 파장 영역에서 투과도를 조사하였다. 흡수 계수는 특정 파장에서 Beer- Lambert법칙을 이용하여 계산하였다. 빛이 물질에 입사되었을 때 반사, 투과 및 흡수의 세가지 현상이 일어나는데 최대한 시편 표면의 평활도를 유지하고 표준물질을 사용하면 반사에 의한 손실을 최소로 줄이거나 상쇄시킬 수 있다. 따라서 측정 가능한 것은 투과 및 흡수에 의한 빛의 세기 변화이다.

투과도는 시료의 두께에 따라 지수적으로 변화하기 때문에 두께의 차이로 인한 효과를 배제하기 위하여 1㎜로 동일하게 가공하여 실험을 행하였다.

2. 5 Fiber의 제조

일정한 직경을 가지는 fiber를 제조하기 위하여 본 실험에서는 rod in tube법을 채택하였다.[8] Core rod는 용융유리를 예열된 metal mold에 부은 후 30초 정도 경과 후 탈형하여 제작하였고, clad는 표 2에 나타낸 화학적 조성과 특성을 갖는 tube glass로 제조된 core rod에 알맞은 크기의 tube를 사용하였다. 그림 4는 fiber를 제조하기 위한 rod in tube drawing 장치의 모식도를 나타낸 그림이다. Rod in tube preform glass를 전기로 내로 수직으로 하강시키면서 rubber roller로 drawing시켜 fiber를 제조하였다.

2. 6 광손실(Optical loss) 측정

제조된 fiber의 Ga_2O_3 첨가량에 따른 optical loss 변화를 살펴보고자 output level이 -45dBm의 광량을 갖는 Ando사 White Light Source(AQ-4303B)와 Anritsu사 Optical Spectrum Analyzer(MV02)를 사용하여 0.3~1.8㎛ 파장 영역에서 fiber의 optical loss를 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

3. 1 열적 특성

그림 5는 Ga_2O_3 첨가에 따른 TMA 곡선이다. 그림 6, 7에 나타난 바와 같이 Ga_2O_3를 첨가하지 않은 경우 전이온도(T_g)와 연화온도(M_g)는 495℃와 548℃에서 20wt% 첨가시 각각 579℃와 641℃로 증가하였다. 또한 열팽창계수는 Ga_2O_3 첨가량이 단계적으로 증가함에 따라 102×10^{-7}/℃에서 79.1×10^{-7}/℃로 감소함을 나타내고 있다(그림 8). 이러한 현상은 첫째, 기본 조성에서 PbO의 함량이 45wt%로 Pb^{2+}이온은 Si-O-Pb 결합을 형성하여 중간제로 작용한다. 그러나 Ga_2O_3 함량이 증가함에 따라 Ga^{3+} 이온은 GaO_4^- 사면체의 형태를 가지며 이로 인하여 Pb^{2+}이온의 일부는 2개의 GaO_4^- 사면체와 전기 중성도를 유지하기 위해 전하 보상제로 작용하여[9], Ga^{3+} 이온이 산소와의 tetrahedral 배위인 망목사면체와 Pb^{2+} 이온간의 결합력 강화에[10] 기인한 것으로 판단된다. 둘째, Glass의 열적 특성

인 전이온도, 연화온도와 열팽창계수는 Ga와 alkali 이온비에 의존한다는 Lapp와 Shelby 이론[11]으로 설명될 수 있다. Ga_2O_3의 초기 첨가량(Ga/K <0.5)에서는 Ga_2O_3가 망목수식제와 망목형성제 자리에 위치하지만 첨가량이 증가할수록 (0.5 <Ga/K <1.1~1.2)점차적으로 망목형성제로 작용하여 cross-linked한 구조를 가지게 됨으로서 상기의 열적 특성을 나타낸 것으로 생각된다. 본 조성에서는 PbO 함량이 다량인 것으로 보아 전자의 현상이 보다 더 우세한 것으로 사료된다.

3. 2 굴절율 조사

Abbe refractometer를 이용하여 Sodium D-line 파장인 589.3㎚에서의 굴절율(n_D)을 측정한 결과 그림 9에 보인 바와 같이 Ga_2O_3 첨가량이 0~20wt%로 단계적으로 증가함에 따라 1.621에서 1.671로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 일반적으로 산화물 유리에서는 양이온보다 음이온인 산소이온의 분극률이 매우 커 조성변화시 유리 1몰중의 산소수에서 굴절율은 분극률에 비례하고, 구조의 치밀 충진 정도를 나타내는 몰 체적이 감소하면 굴절률은 커지게 된다.[12),13)] 따라서 분극률이 큰 Ga^{3+}이온의 증가로 인해 굴절률이 증가하는 주된 요인으로 작용하는 것으로 판단된다. 또한 core glass의 굴절율 증가에 따른 N. A.값도 증가함을 볼 수 있다(그림 10). 이것은 Ga_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 광 fiber core로 유도되는 빛의 세기가 증가하여 광원으로 부터 출사되는 빛의 많은 부분을 광 fiber로 유도시킬 수 있다는 것을 이론적으로 알 수가 있다.

3. 3 적외선 투과도 조사

그림 11은 Ga_2O_3 첨가량 증가에 따른 적외선 스펙트럼으로 Ga_2O_3 첨가량 0~20wt%로 증가함에 따른 적외선 투과도를 나타낸 것이다. 일반적으로 multiphonon흡수 현상에 기인하는 적외선 흡수단은 본 실험에서는 2300~1800cm^{-1}의 영역에서 나타남을 확인 할 수 있었다. 그림 12은 그림 11의 적외선 스펙트럼을 통하여 최대 투과도의 50%에 해당하는 적외선 투과한계파장(Infrared transmission cut-off wavelength, $\lambda_{T=50}$)이 Ga_2O_3 첨가량이 증가함으로 인해 4.64~6.1㎛로 점차 장파장 영역으로 이동하는 것을 확인 할 수 있었다. 적외선 투과도는 시편의 두께와 표면 연마 상태에 따라 달라지므로 이를 배제하기 위해 아래식의 Beer Lambert법칙을 이용하여 특정 파장에서의 흡수계수를 산출하여 그림 13에 나타내었다[14),15)].

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha x)$$

이기서, T : 투과도 (Transmittance)
I : 입사광의 세기
I_0 : 투과광의 세기
α : 흡수계수 (Absorption coefficient)
x : 시료의 두께

그림 13에서 보는 바와 같이 4.7㎛이하에서는 비교적 낮은 흡수 계수를 보이나 그 이상의 파장 영역에서는 매우 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이것은 적외선 투과도가 multiphonon흡수 현상으로 감소함을 알 수 있다. 또한 특정 파장에서 흡수 계수가 Ga_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 것으로 보아 Ga_2O_3가 적외선 투과도를 증진시키는 것을 확인 할 수 있었다.

3. 4 Fiber의 제조

Clad로 이용된 Pb 함유 tube glass의 물성 측정 결과 연화온도는 615℃, 열팽창계수는 94×10^{-7}/℃로 표 2에 나타내었다. Rod in tube법으로 제조된 fiber의 직경은 drawing 속도와 로의 온도를 변화시켜 결정하였다(표 3). 가장 적절한 fiber 직경(125㎛)은 820℃에서 2.5m/min의 drawing 속도로 행해질 때 얻을 수 있었다. 제조된 fiber의 core와 clad를 확인하기 위하여 편광 현미경을 이용하여 관찰하였다. 사진 1, 2는 fiber의 측면과 단면을 관찰한 것이다. Core의 크기가 70㎛정도인 것을 확인 할 수 있었다.

3. 5 광손실(Optical loss) 조사

직경 125~150㎛, 길이 10m정도인 fiber의 Ga_2O_3 첨가량에 따른 optical loss의 변화를 그림 14에 나타내었다. 측정 파장은 0.3㎛에서 1.8㎛ 파장 영역으로 하였으며 측정값은 광량의 단위인 dBm으로 측정하였다. 광손실량이 가장 낮은 1.146㎛에서의 Ga_2O_3 첨가량에 따른 광량을 그림 15에 나타내었다. Ga_2O_3 첨가량이 0~20wt%까지 증가함에 따라 최대 peak를 나타내는 1.146㎛에서의 광량이 -59.2dBm에서 -50.9dBm으로 점차 증가하는 것으로 보아 optical loss가 감소됨을 알 수 있다. 또한 주목할 만한 것은 1.146㎛ 파장영역 이상에서 Ga_2O_3 첨가량에 따른 광량의 증가폭이 큰 것으로 보아 1.146㎛ 파장영역 이상에서 optical loss의 감소에 대한 Ga_2O_3의 효과가 더 큰 것을 확인 할 수 있었다(그림 16).

Ⅳ. 결 론

SiO_2-PbO-K_2O-Al_2O_3 다성분계 유리에 Ga_2O_3를 0, 4, 8, 12, 16, 20wt%로 단계적으로 첨가하여 제조된 core bulk glass의 특성과 rod in tube법으로 제조된 fiber의 광손실 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ga_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 core bulk glass의 열적 특성인 전이온도와 연화온도는 각각 495~579℃, 548~641℃로 증가하였고, 열팽창계수는 102~79.1×10^{-7}/℃로 감소하였다.

2) Fiber제조시 clad glass과 core glass의 matching은 연화온도와 열팽창계수를 고려해 볼 때 8, 12wt% Ga_2O_3가 첨가된 조성에서 최적이었다.

3) Ga_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 core bulk glass의 광학적 특성으로 굴절율은 1.621에서 1.671로 N.A.값은 0.436에서 0.578로 증가하였다.

4) 적외선 투과파장영역은 장파장쪽으로 이동하는 경향을 나타내었다. IR cut off 파장은 4.64㎛에서 6.1㎛로 IR 투과 영역이 확장되었고, IR 흡수상수는 감소함을 알 수 있었다.

5) 가장 적절한 fiber 직경(125㎛)은 820℃에서 2.5m/min의 drawing 속도로 행해질 때 얻을 수 있었다.

6) Fiber의 optical loss는 0.3~1.8㎛ 파장영역에서 Ga_2O_3 첨가량이 0~20wt%까지 증가함에 따라 감소하였고, 1.146㎛에서 가장 낮은 광손실을 나타내었다. 1.146㎛~1.8㎛ 파장 영역에서 광손실의 감소경향이 보다 현저히 나타남을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Laurel M. Sheppard., "Optical Fiber and Glass Technology", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 72, No. 8, Aug. (1993)
2. Matin G. Drexhage, Treatise on Material Science and Technology, Academics Press, Inc., Vol. 26, 151 (1985)
3. J. A. Savage, J. Non-Cryst, Solids, 47, 101 (1982)
4. W. H. Dumbaugh, Phys. and Chem. Glasses, 27, 119 (1986)
5. Tadashi Miyashita and Toyotaka Manabe, "Infrared Optical Fiber", Journal of Quantum Electronics, Vol. 18, No. 10, 1432-1450 (1982)
6. S. Shibata, S. Mitache and S. Takahashi, "High numerical apeture multicomponent glass fiber" Applied Optical, Vol. 19, No. 9, 1 May. (1980)
7. Nazanin Sahba, "Infrared Absorption Coefficients of Silicate Glasses", J. Am. Ceram. Soc., 75[1] 209-12 (1992)
8. J. B. MacChesney and D. J. Digiovanni, "Materials Development of optical fiber", J. Am. Ceram. Soc., 73[12] 3537-56 (1990)
9. 김춘곤, 허종, 김유성, "PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3계 적외선 투과유리의 제조 및 특성" J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 30, 709-716 (1993)
10. F. Miyaji and S. Sakka, "Structure of PbO -Bi_2O_3 - Ga_2O_3 glasses", J. Non-Cryst. Solids, 134, 77-85 (1991)
11. J. C. Lapp and J. E. Shelby, "Viscosity and Thermal Expansion of Sodium and Potassium Galliosilicate Glasses", J. Am. Ceram. Soc., 69[2] 126-131 (1986)
12. J. E. Shelby, "Formation and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses", J. Am. Ceram. Soc., 68[3], pp. 155-158, (1985)
13. 李明遠, 姜元浩, "The Study on thermal and optical properties of multicompont oxide glass for glass fiber sensor", 檀國大學校 論文集 第 29輯, pp.261 - 271(1995)
14. P. L. Higby, J. E. Shelby & R. A. Condrate, "Infrared spectra of alkali gallosilicate and alumino silicate glasses", Phys. Chem. Glasses, 28[3],115-120 (1987)
15. W. H. Dumbaugh and J. C. Lapp, "Heavy Metal Oxide Glasses", J. Am.Ceram. Soc., 75(9), 2315-2326 (1992)

Table 1. Chemical composition of core glasses.

(wt %)

	SiO_2	PbO	K_2O	Al_2O_3	Additives Ga_2O_3
G-1	45	45	5	5	-
G-2	45	45	5	5	4
G-3	45	45	5	5	8
G-4	45	45	5	5	12
G-5	45	45	5	5	16
G-6	45	45	5	5	20

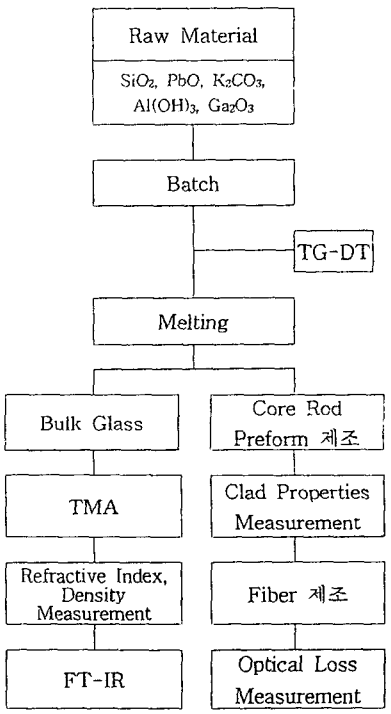

Fig. 1. Flow diagram of experimental procedure

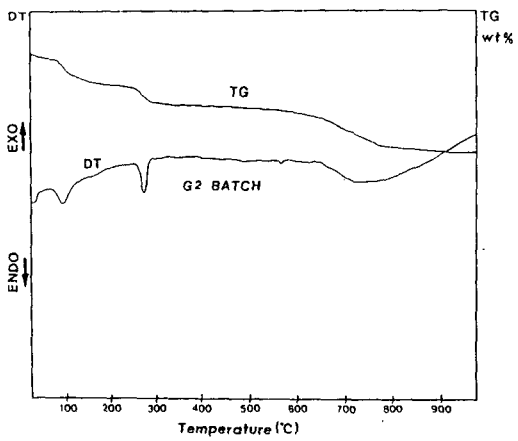

Fig. 2 TG-DT curve 4wt% Ga_2O_3 batch

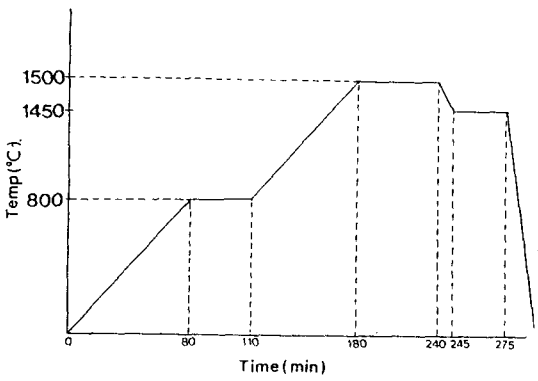

Fig. 3. Schedule of melting

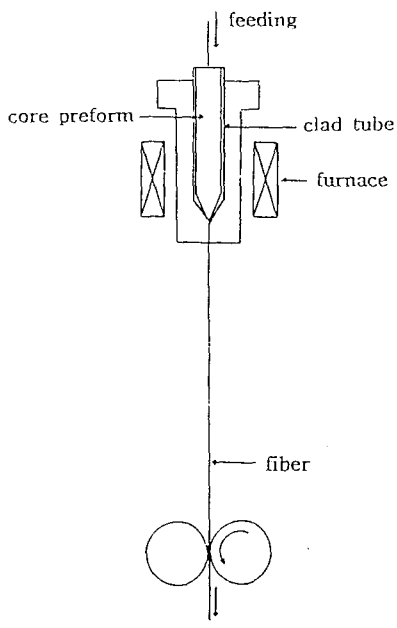

Fig. 4. Schemetric diagram of drawing machine

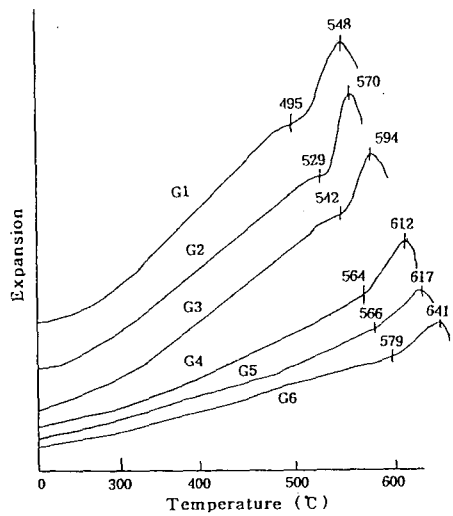

Fig. 5. TMA curve of glasses by adding Ga_2O_3

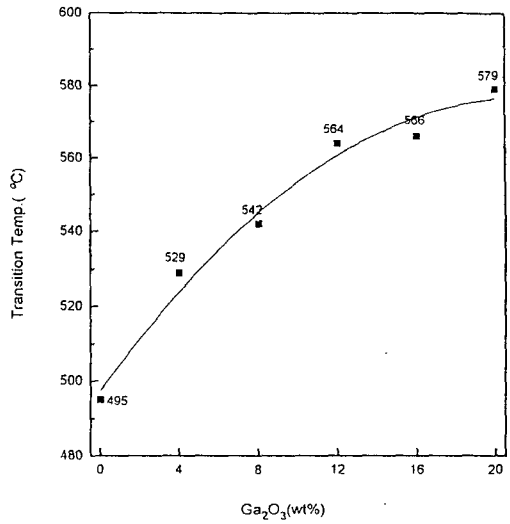

Fig. 6. Effect by adding Ga_2O_3 on transition temperature

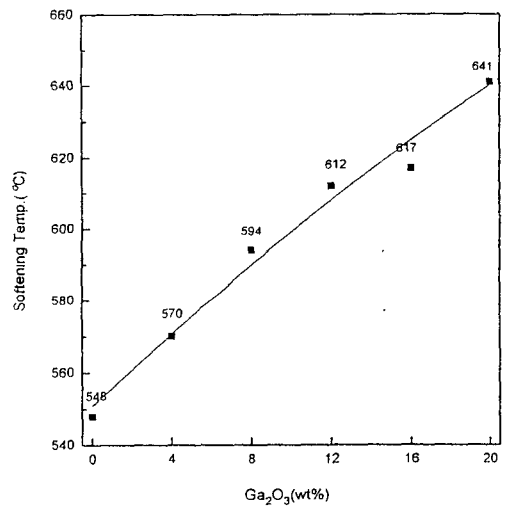

Fig. 7. Effect by adding Ga_2O_3 on softening temperature

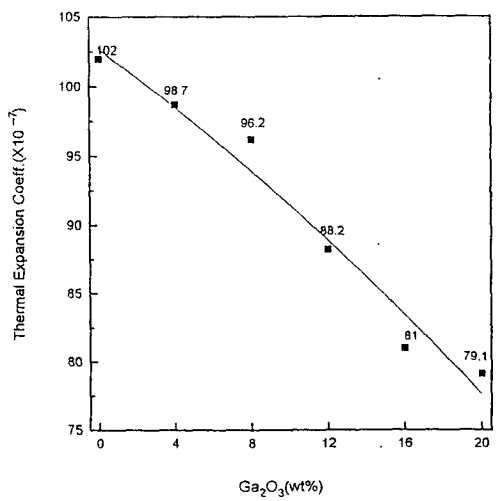

Fig. 8. Effect by adding Ga_2O_3 on thermal expansion coefficient

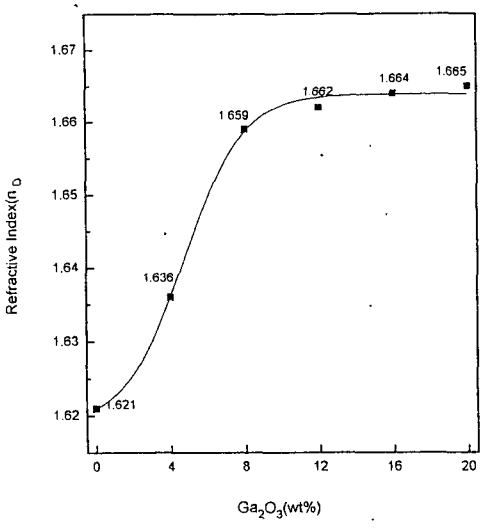

Fig. 9. Effect by adding Ga_2O_3 on refractive index

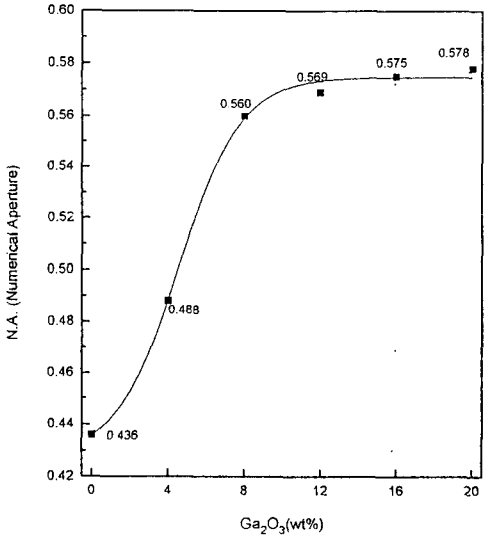

Fig. 10. Effect by adding Ga_2O_3 on numerical aperture

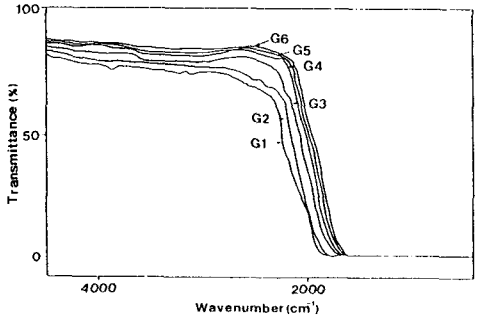

Fig. 11. Infrared spectrum of the glasses by adding Ga_2O_3

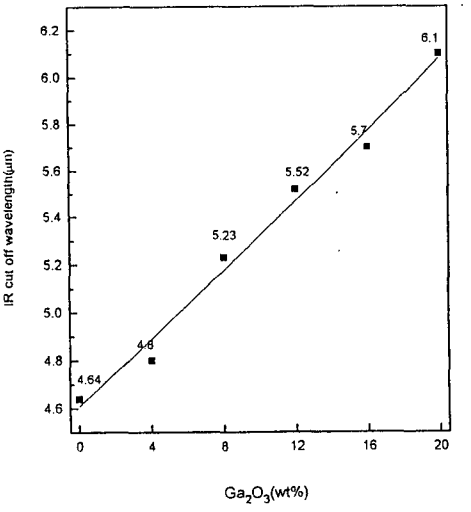

Fig. 12. Effect by adding Ga_2O_3 on IR cut off wavelength

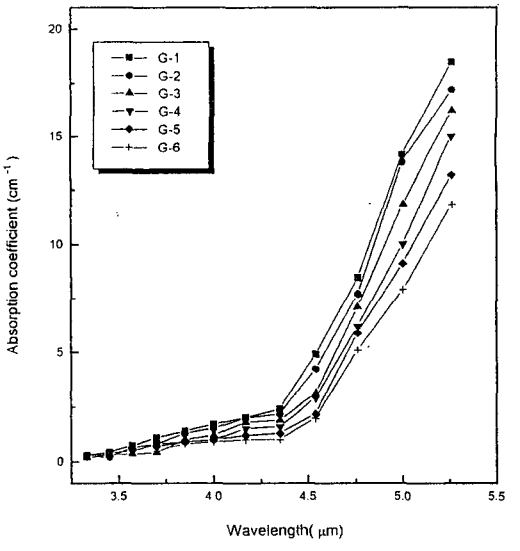

Fig. 13. Infraed absorption coefficient of Ga_2O_3 added glasses

Table 2. Composition & properties of Pb glass tube (Clad).

Composition (wt%)	SiO_2	50
	PbO	30
	Na_2O	10
	K_2O	5
	Al_2O_3	5
Properties	Softening temp.(℃)	615
	Thermal expansion coeff($\times 10^{-7}$)	94
	Refractive index	1.5614

Table 3. Fiber diameter according to temperature and speed of drawing.

Temperature(℃)	Speed(m/min.)	Diameter(㎛)
800	1.6	240-270
	2.5	220-210
	3.0	180-200
820	1.6	210-225
	2.5	125-135
	3.0	60-90

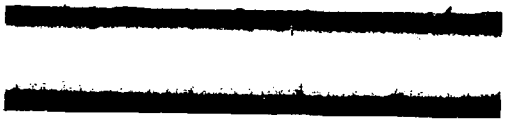

Photo. 1. Polarizing microscope photograph of glass fiber

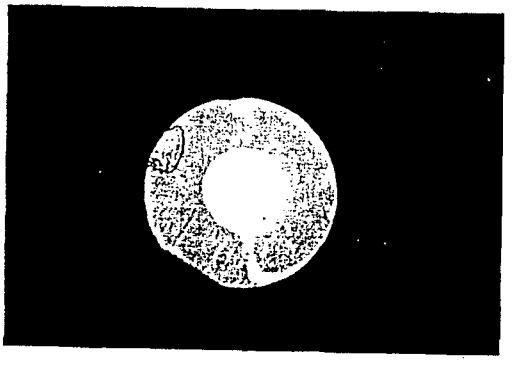

Photo. 2. Polarizing microscope photograph of cross-section of glass fiber

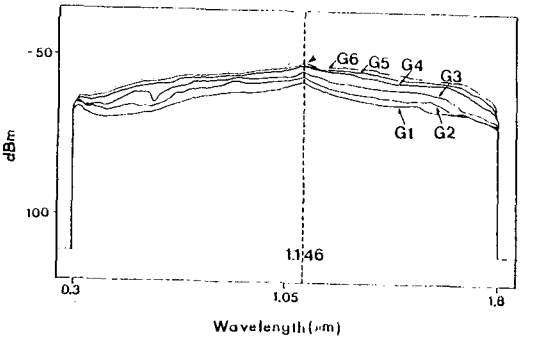

Fig. 14. Effect by adding Ga_2O_3 on optical loss

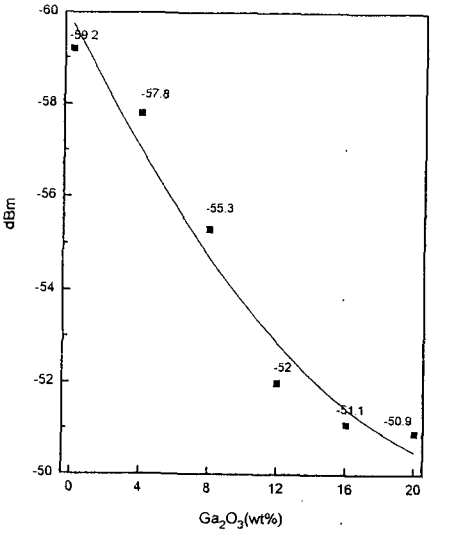

Fig. 15. Effect by adding Ga_2O_3 on dBm at 1.146㎛

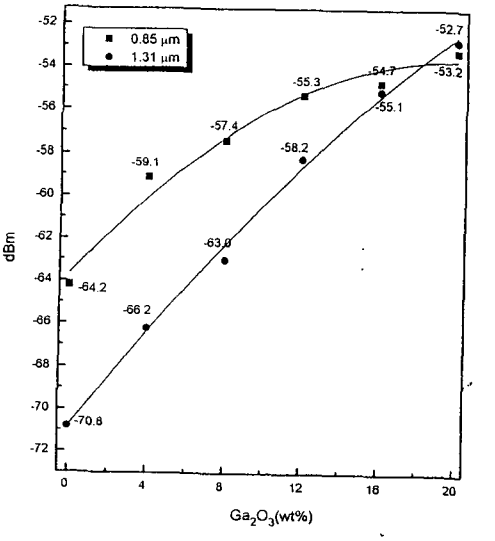

Fig. 16. dBm variation according to Ga_2O_3 additives at special wavelength