

## PbO 함유 다성분계 Glass Fiber의 제조 및 특성평가

이희관\* · 오영석\* · 이웅수\* · 박만규\*\* · 강원호\*

### Fabrication and Properties of PbO Contained Multicomponent Glass Fiber

Hoi Kwan Lee\*, Young Suck Oh\*, Young Su Lee\*,  
Man Gyu Park\*\* and Won Ho Kang\*

**요약** PbO 함유 다성분계유리 및 파이버를 제조하였으며, PbO 함유 유리는 이중도가니법(double crucible method)에 의한 높은 개구수를 갖는(high-numerical aperture : N.A.) 광파이버(optical fiber) 제조에 적합하였다. 본 실험에 있어서는 SiO<sub>2</sub>, PbO를 주성분으로 하고 K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물을 적량 배합하였으며, 또한 double crucible method에 의해 제조된 파이버의 광학적, 기계적 및 구조적 특성을 관찰하였다.

**Abstract** PbO contained multicomponent glass and fibers have been obtained by melting process and double crucible method. PbO containing glass is most promising for fabrication of high-numerical aperture optical fiber. In this study, main composition is SiO<sub>2</sub>, PbO and glass composition mix component oxide such as K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Also, the optical, mechanical and structural properties of manufactured fibers by double crucible method are investigated.

**Key Words** : Optical fiber, Optical loss, Down drawing machine, Numerical Aperture (N.A.)

#### 1. 서 론

PbO 함유 다성분계 산화물 유리는 높은 개구수를 갖는 광파이버 제조를 가능케 함으로써, 광원과 도파로(waveguide) 사이에 coupling 효과를 유도하여 더욱 많은 빛을 전달함으로써 광 데이터처리, 단거리 광통신 등에 적합하다. 개구수는 코어와 클래드 유리의 굴절률로부터 계산이 가능하며, 개구수가 높은 파이버 제조를 위한 코어 유리는 클래드 유리와의 열팽창계수 불일치를 피하고, 보다 높은 굴절률을 가져야 한다. 또한, 도가니와 집축에 의한 오염을 줄이기 위해 낮은 온도에서 용융되고, 인발 되며, 인발 과정시 실패되지 않아야 하는 조건을 만족해야 한다[1, 2]. 현재까지 다성분계유리, 실리카유리, 중금속산화물(heavily metal oxide)계 유리, 칼코겐나이드(chalcogenide)계 유리 등을 이용한 광파이버 제조가 연구되어 왔으며, 그중 실리카유리, 중금속산화물계, 칼코겐나이드계 등은 용융 온도와 파이버 작업 온도가 높으며, 실패 현상을 나타내는 단점이 있다. 그러나, 다성분계 유리는 광학적·열적 특성의 변화가

크기 때문에 광파이버 제작에 적합한 장점이 있다[3, 4].

이에 본 연구에서는 이미지 전송 및 라이트 가이드용으로 사용 가능한 파이버제조를 목적으로 PbO 함유 다성분계 유리를 이용한 광파이버를 제조하였으며, 제조 조건에 따른 파이버의 특성평가를 실시하였다.

#### 2. 실험 방법

PbO 함유 유리는 Pb<sup>2+</sup> 이온의 큰 분극효과에 의해 높은 굴절률을 갖는 유리제조가 가능하며, 유리 제조를 위해 이 원소가 배치에 혼합될 경우 유리의 형성범위는 0~50 wt% PbO 이내로 제한된다[5]. 유리는 고온전기료를 사용하여 용융하였으며, 모유리의 균질화 처리는 유리를 분쇄하는 과정에서 교반하는 것 보다 더 큰 효율을 얻을 수 있는 재용융 방법을 사용하였다. 유리의 굴절률은 아베굴절기(Abbe's refractometer)로 측정하였으며, TMA(Rigaku社, TAS100)를 사용하여 열적 특성을 분석하였고, 이때 표준샘플은 silica tube를 사용하였다. 또한 제조된 유리를 일정크기(20×4×30 mm)로 절단 및 연마하여 0.3~1.8 μm에서 air를 reference로 하여 투과율을 측정하였다.

일정한 직경을 가지는 파이버 제조를 위하여 더블크

\*단국대학교 신소재공학과  
\*\*(주)비토넷  
Tel: 041-550-1816

루시블이 내장된 다운드라이잉 머신을 이용하였으며, 이때 로(main furnace, sub1, 2 furnace)의 온도와 인발속도(m/h) 변화에 따른 파이버 직경 변화를 관찰하였다. 제조된 파이버의 표면상태, 단면 및 균질도는 광학현미경(OLYMPUS社, BX50F-3) 및 주사전자 현미경(JEOL社, JSM-5200)을 사용하여 관찰하였으며, 구조적 특성으로 코어와 클래드의 편심율과 비원율을 측정하였다. 또한, 파이버의 광학특성은 Ando社 White Light Source(AQ-4303B)와 Anritsu社 Optical Spectrum Analyzer(MV02)를 사용하여 0.3~1.8  $\mu\text{m}$  파장영역에서 파이버의 광손실(optical loss)을 측정하였다

### 3. 결과 및 고찰

PbO 함유에 따른 모유리의 굴절율 변화는 Figure 1에 나타낸 것처럼 이온 분극율이 큰  $\text{Pb}^{2+}$ 가 증가함에 따라 굴절율이 증가함을 알 수 있으며, 또한 PbO가 중

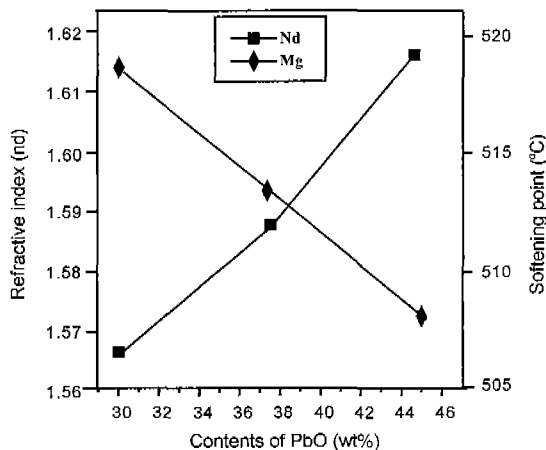


Figure 1. Refractive index and softening point change according to PbO contents

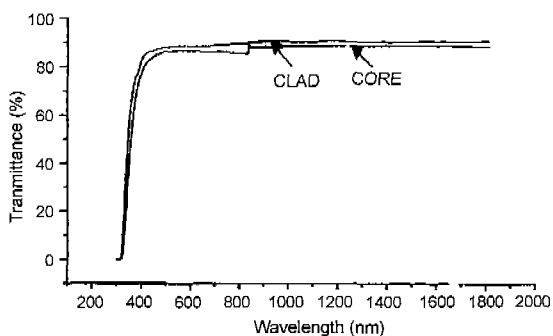


Figure 2. UV-VIS-NIR spectrum of the glasses

간 산화물 및 방목 수식산화물로서 작용함에 따른 해리 에너지 및 결합강도의 감소로 인하여 함유량 증가에 따라 연화점이 감소함을 알 수 있다[5]. 따라서, PbO의 함유량을 조절함으로써, 파이버 제조용 모유리의 굴절을 조절을 통하여 높은 개구수를 갖는 파이버 제조가 가능함과 동시에 연화온도를 낮추어 저온에서 파이버 제조가 가능하게 된다.

기초 실험을 통하여 선정된 코어조성은 각각 질량 퍼센트(wt%)로 45SiO<sub>2</sub>, 45PbO, 5K<sub>2</sub>O, 5Na<sub>2</sub>O이며, 유리의 전이점(transformation temp.), 연화점(softening temp.) 및 열팽창 계수(thermal expansion)는 448°C, 508°C, 8.82×10<sup>-6</sup>였다. 클래드 유리는 40SiO<sub>2</sub>, 20PbO, 10Na<sub>2</sub>O, 5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며, 열적 특성은 482°C, 540°C, 7.36×10<sup>-6</sup>으로, 클래드의 열팽창계수를 감소시킴으로써 파

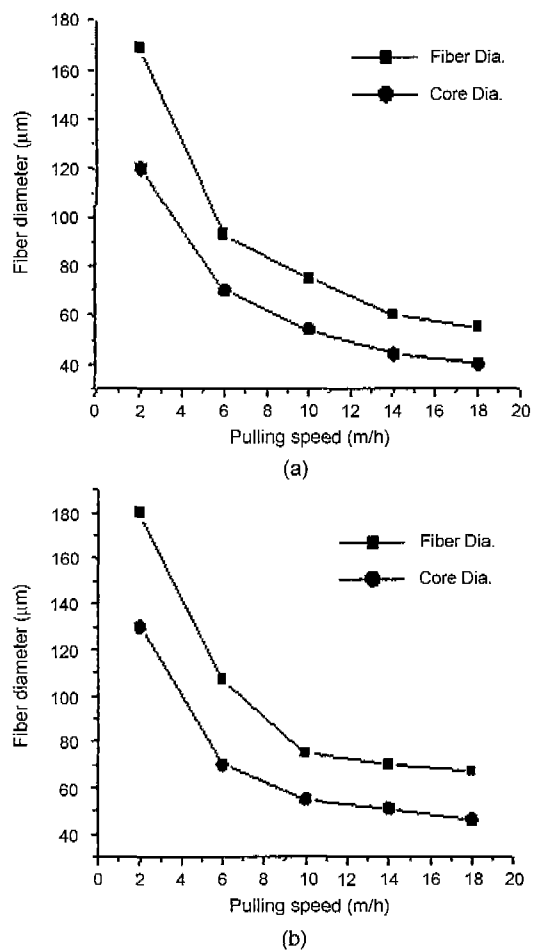


Figure 3. Fiber diameter according to temperature and pulling speed of drawing. (a) MF-1300°C/Sb1-755°C/Sb2-400°C, (b) MF-1300°C/Sb1-755°C/Sb2-440°C

이버의 강도 증가가 가능하며, Figure 2는 광투과율을 300~1800 nm 파장영역에서 측정된 데이터이다. 측정결과 투과율은 가시광선 및 근적외선 영역에서 약 90%를 나타냈으며, 근자외선 영역에 있어서는 상당히 큰 흡수 효과를 나타냈다. 이는 다성분계 산화물 유리 원소 중 질량이 작은 원소간의 진동(vibration)에 의한 빛의 공명(resonance) 현상과 원료에 함유되어 있는 불순물 원소 때문으로 사료된다[4].

Abbe refractometer(Sodium D-line, 589.3 nm)를 이용하여 측정된 코어/클래드 유리의 굴절율은 각각 1.6225/1.5354였으며, 굴절을 측정값과 파이버 코어로 유도되는 빛의 세기를 알아보기 위한 개구수(Numerical Aperture(N.A.)) =  $\sqrt{N_1^2 - N_2^2}$  및 광원으로부터 광섬유의 코어에 입사할 수 있는 입사각의 범위를 나타내는 광학파라미터인 수광각(Acceptance Angle( $\theta$ )) =  $\sin^{-1} \sqrt{N_1^2 - N_2^2}$  을 위의 식을 이용하여 계산한 결과 수광각은 31.6°, 개구수는 0.524로 나타났다[9]. 여기서,  $N_{co}$ 는 코어,  $N_{cl}$ 은 클래드의 굴절율을 나타내며, 높은 개구수와 수광각은 위 식으로부터 코어 유리의 굴절율이 클래드 보다 클 때 얻을 수 있음을 알 수 있으며, 굴절을 제어는 Figure 1에 나타낸 것처럼 화학 조성에서 PbO의 함유량을 변화시킴으로써 가능하게 된다.

Figure 3은 인발속도 및 온도의 변화에 따른 파이버

직경의 변화를 나타낸 것으로, 파이버제조 조건은 인발속도 2~18 m/h, 온도 M/F(main furnace) : 1300°C, Sub1(sub1 furnace) : 755°C, Sub2(sub2 furnace) : 400~460°C에서 가능하였으며, 또한, 그래프로부터 Core diameter 160~40  $\mu$ m, Clad diameter 210~55  $\mu$ m를 지닌 파이버제조가 가능함을 알 수 있다. 파이버의 직경은 인발속도를 제어함으로써 쉽게 제어 할 수 있었으나, 온도의 변화가 심할 경우에는 유리의 점도 변화로 인하여 노즐 부분에서 액상 유리가 굳어 버리는 현상을 나타냈다.

Figure 4는 SEM 및 광학현미경을 이용하여 제조된 파이버의 균질도, 표면상태 및 단면을 관찰한 사진이며, 산처리 후 SEM에 의한 단면 관찰을 통해서 제조된 파이버의 클래드 두께와 코어의 편심 여부를 알 수 있다. 또한 표면에는 미세한 크랙과 스크래치가 존재함을 알 수 있었으며, 이것은 파이버의 제조과정에서 이종 도가니의 노즐 부분과 급격한 냉각에 의한 것으로, 이러한 표면에 존재하는 크랙과 노치가 파이버의 기계적 특성인 인장강도에 해로운 영향을 주리라 사료된다.

Figure 5은 본 실험에서 제조된 광파이버의 구조적 특성으로 코어와 클래드의 편심율과 비원율을 측정된 결과이며, 이러한 특징은 파이버의 흡수손실에 영향을 미치게 된다[6]. 비원율(non-circularity)은  $NC = \{(a - b)/a\} \cdot 100\%$ 로 측정하였으며, a와 b는 각각 최대 내접

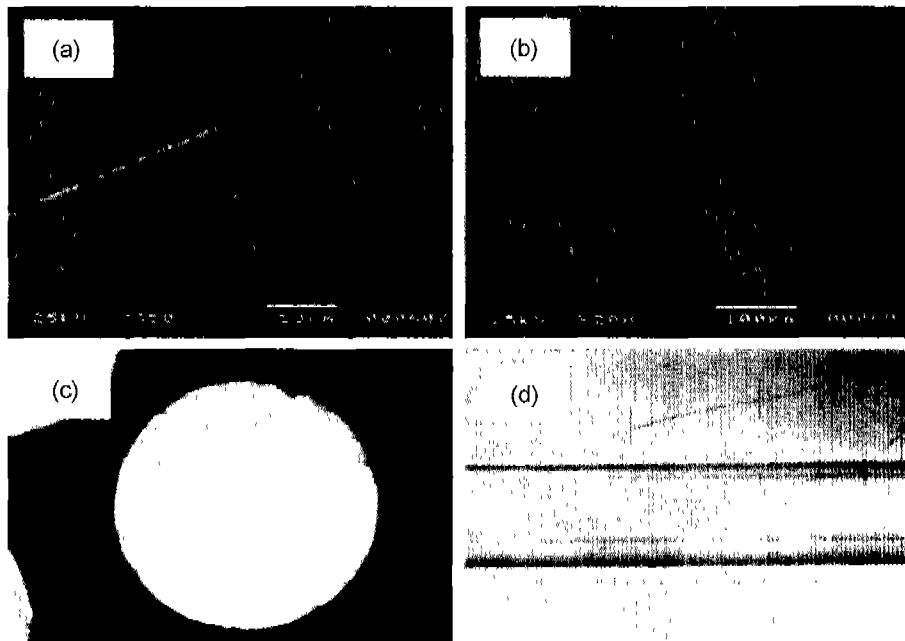


Figure 4. SEM and Polarizing microscope photographs of glass fiber. (a) before acid treatment, (b) after acid treatment, (c) cross-section of fiber, (d) side of fiber

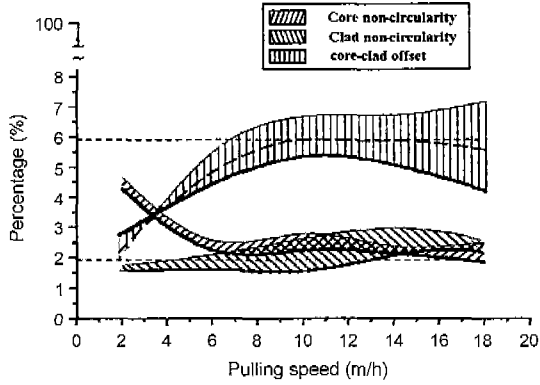


Figure 5. Non-circularity and core-clad offset according to pulling speed

원의 직경과 최소 외접원의 직경을 말한다[10]. 또한 편심율(core-clad offset)은  $\{a/\text{코어경}\} \cdot 100\%$ 로 측정하였다. 측정 결과 코어의 비원율은 전 범위에 있어 2.00~4.70%로 오차 허용범위인 6% 이하였으나, 클래드의 비원율은 1.5~2.85%로 평균값에 있어 오차허용 범위인 2% 이하를 인발속도가 10 m/h 이상이 되면서부터 만족하지 못함을 알 수 있다. 또한, 코어와 클래드의 편심율에 있어서는 2.00~6.5%로 평균값에 있어 오차허용범위인 6% 이내를 만족하였으나, 인발속도가 증가할수록 편차범위가 커짐을 알 수 있다. 인발속도 변화에 따른 파이버의 구조적 특성 변화는 크루시블 노즐 부분에서의 유리의 점도와 관련되며, 인발속도가 증가할 경우는 이부분에서 유리의 공급이 뒤따르지 못해 한쪽으로 편제되는 현상을 나타내는 것으로 여겨진다.

제조된 파이버의 기계적 특성을 알아보기 위한 인장

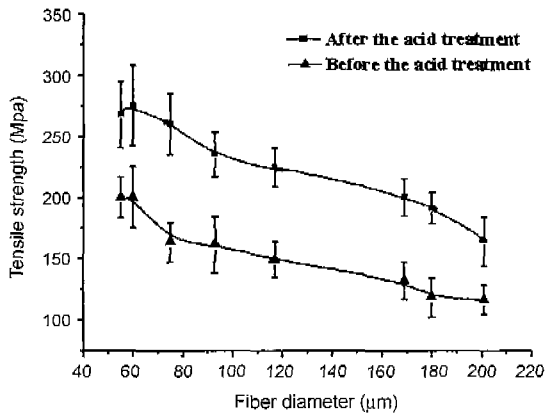


Figure 6. Variation of tensile strength before and after the acid treatment

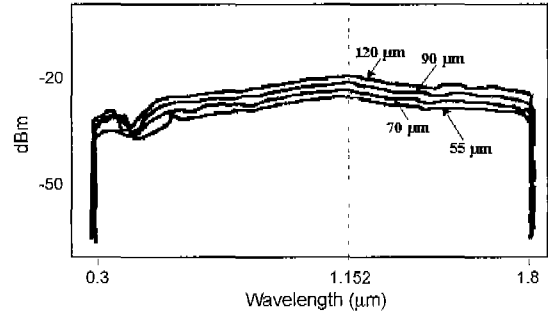


Figure 7. Optical loss according to fiber diameter

강도 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다[9]. 파이버의 인장강도 특성은 Instron(MECMESIN)을 사용하여 각각의 직경에서 15개 샘플(10 cm)로 측정하였으며, 측정 결과 제조된 파이버의 직경이 증가할수록 Griffith가 구한 강도 데이터와 비슷한 형태인 강도가 감소하는 경향을 나타냈다.

이것은 직경이 작은 섬유일수록 기존 균열의 존재 확률이 감소하기 때문이며, 만약 섬유의 직경이 더욱 감소할 경우 강도는 이론 벽개 응력에 접근하리라 사료된다. 제조된 파이버의 강도증진을 목적으로 8%HF에 산처리를 실시하였으며, 산처리 후에는 파이버 표면에 존재하는 크랙과 노치 부분의 곡률반경( $\rho$ )이 증가함에 따라 3축 응력 집중 완화로 인하여 강도가 더욱 증가함을 알 수 있다[8].

0.3~1.8  $\mu\text{m}$  영역에서 파이버 경의 변화에 따라 측정된 Optical loss spectrum은 Figure 7과 같다. N.A.가 0.524를 나타내는 파이버의 경우 파이버 직경이 55  $\mu\text{m}$ 에서 120  $\mu\text{m}$ 로 증가함에 따라 광손실이 -27.5 dBm에서 -20.1 dBm으로 변화하는 것을 알 수 있으며, 직경 55  $\mu\text{m}$ 의 파이버의 경우, 라이트 가이드 제작에 적용 가능하리라 사료된다.

#### 4. 결 론

PbO 함유 다성분계 유리 및 높은 개구수를 갖는 파이버를 다운드로잉 머신을 이용하여 제조하였으며, 제조된 파이버의 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. PbO 함유량이 증가함에 따라 bulk glass의 열적 특성인 연화온도 감소와 광학적 특성인 굴절율이 큰 기울기 변화를 타나냄을 알 수 있었으며, PbO 함유 다성분계 산화물 유리는 파이버 제조에 적합하였다. 파이버 제조는 성형 온도 및 인발속도를 조절하여 코어의 직경이 160~40  $\mu\text{m}$ , 파이버 직경이 210~55  $\mu\text{m}$  범위를 갖는 파이버 제조가 가능하였다. Fiber의 인장강도는 직경이

증가함에 따라 감소하였으며, 산처리 후에는 파이버 표면의 크랙이나 노치 부분의 응력 집중 완화로 인하여 강도가 증가함을 알 수 있었다. Fiber의 구조적 특성으로 비원율과 편심율을 측정한 결과, 코어의 비원율은 오차 허용범위인 6%를 만족하였으나, 클래드의 경우는 평균값에서 인발속도가 10 m/h 이상으로 증가할 경우 오차 허용 범위인 2% 이하를 만족하지 못했다. 또한 편심율은 평균값에서 오차허용범위인 6%를 만족하였다. 따라서, 기존의 라이트 가이드와 이미지 전송용 파이버를 대체하여 사용 가능하리라 사료된다.

### 감사의 글

이 논문은 2001년도 단국대학교 의학레이저 연구센터 지원(RRC)에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- [1] M. de Labacherie and N. Kaou, "A micromachied connector for the coupling of optical waveguides and ribbon optical fibers", *Sensors and Actuators, A* 89, pp. 36-42, 2001.
- [2] H. Ghafouri-Shiraz and T. Aruga, "Improvement of coupling efficiency between a 0.82  $\mu\text{m}$  wavelength laser diode and VAD single-mode fiber by conical microlenses", *Optics&Laser Technology*, Vol. 28, No. 5, pp. 367-371, 1996.
- [3] W. H. Dumbaugh and J. C. Lapp, "Heavy Metal Oxide Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(9), pp. 2315-2326, 1992.
- [4] 李明遠, 姜元浩, "The Study on thermal and optical properties of multicomponent oxide glass for glass fiber sensor", *檀國大學校 論文集 第29卷*, pp. 261-271, 1995.
- [5] S. Shibata, S. Mitachi and S. Takahashi, "High numerical aperture multicomponent glass fiber", *Applied Optics*, Vol. 19, No. 9, May, 1980.
- [6] A. Liu and K. Ueda, "The absorption characteristics of circular, offset, and rectangular double-clad fibers", *Optics Communications*, No. 132, pp. 511-518, 1996.
- [7] P. Becher and C. H. Hseuh, "Influence of reinforcement content and diameter on the R-curve response in SiC-whisker-reinforced alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 298-304, 1996.
- [8] P. Zinck and M. F. Pays, "Mechanical characterization of glass fibers as an indirect analysis of the effect of surface treatment", *J. Mate. Sci.*, 34, 2121-2133, 1999.
- [9] John S. Javorniczky and Peter J. Newman, "High numerical aperture heavy metal fluoride glass combinations for single-mode optical fibers", *J. Non-Cryst. Solids*, 184, pp. 336-340, 1995.
- [10] M. Bragilia and C. Brusci, "Fabrication of  $\text{Er}^{3+}$ -doped-fluoride fibers with single-mode geometry based on over-cladding drilling", *J. Non-Cryst. Solids*, No. 256-257, pp. 220-225, 1999.