

## Ion-stuffing 방법에 의한 GRIN glass의 제조와 특성

진영훈 · 한덕희 · 이병철 · 류봉기

부산대학교 무기재료공학과

## Characteristics and Fabrication of GRIN glass by Ion-stuffing method

Y. H. Jin, D. H. Han, B. C. Lee, B. K. Ryu

Dept. of Inorganic Materials Pusan National University, Korea

### Abstract

The possibility of using a glass block with the composition of sodium borosilicate as starting materials for GRIN glass was examined from the view points of the phase separation of the matrix glass, the effects of leaching and the heating conditions for a porous structure, and the change in the refractive index.

Glass specimens with similar compositions were prepared in the form of porous glass using a phase-separation technique. An examination of the heating and leaching conditions and the microstructure dependence of these conditions was made. Specimens with porous structure were obtained when the heat treatment and leaching conditions were fixed at 540°C for 30hrs and in a 0.3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 100°C, respectively.

The resultant specimens had some important features on the GRIN glass; the depth of the gradient and the change in refractive index ( $\Delta n$ ) were 4mm and 0.015~0.02, respectively.

### 1. 서 론

경사기능화 유리 (Gradient index-glass)는 현재 각종 일반렌즈, 광소자, 광섬유 등에 사용되어지고 있는 고기능성, 광학 유리 중 하나이다. 이 경사기능화 유리 (Gradient index-glass)의 특징은 아래 (1)식에서처럼 굴절률의 분포가 규칙적으로 균일하지 않고 중심에서 가장자리로 갈수록 굴절률 구배가 변하는 특성을 이용하여 여러 다양한 방면에서 사용되어지고 있다.

$$N(r)^2 = n_0^2 \{1 - (gr)^2\} + h_4 (gr)^4 + h_6 (gr)^6 \\ \approx n_0^2 (1 - g^2 r^2) \quad (1)$$

여기에서  $n_0$ 은 중심에서의 굴절률,  $g$ 는 집광 계수,  $r$ 은 중심에서의 거리,  $h_4$   $h_6$ 는 4번째 6번째 상수이다. 이 식에서 중심에서 가장자리로 멀어질수록 굴절률이 감소하며, 중심에서 최대굴절률을 보인다.

GRIN glass를 만드는 방법 중에는 Ion-stuffing process<sup>1, 2)</sup>, Ion-exchange process<sup>3, 4)</sup> CVD process<sup>5, 6)</sup>, Sol-Gel process<sup>7)</sup> 등이 있는데, Sol-Gel process는 Bulk glass를 만들기 힘든 단점이 있고, Ion-ex-

change process는 장비와 control이 쉬워 가장 널리 쓰이고 있으나 Gradient depth가 깊지 않다는 단점이 있다. Ion-stuffing process는 Gradient depth와  $\Delta n$ 의 효율이 뛰어나기 때문에 이 장점을 이용하여 본 실험에서는 Ion-stuffing process로 실험을 행하였다.

실험 목적은 Ion-stuffing process방법에 의한 GRIN glass를 제조함에 있어서 신뢰성 있는 시편 제작과 Gradient depth와  $\Delta n$ 의 효율을 향상시키기 위해 상분리법에 의한 붕규산 소다 유리로부터 다공질 유리<sup>8)</sup>를 제조하고, 제조 조건 중 분상 열처리 온도 와 시간에 따른 변화와 용출 조건에 따른 변화를 관찰하고 용출시 원형의 붕괴, 수축 등의 문제가 발생하므로 이것을 방지하기 위한 최적 열처리 조건과 용출 조건을 검토하고 이를 이용해 GRIN glass를 만들기 위한 최상의 조건을 확립하여 다른 응용에도 가능성을 규명하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 실험에서의 유리 조성은  $55\text{SiO}_2\text{-}36\text{B}_2\text{O}_3\text{-}9\text{Na}_2\text{O}$ 이다. 이 조성은  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  3성분계 조성역에서 분상 영역이 일어나는 한 가운데 영역으로 분상이 최대로 많이 발생할 수 있게 조성계를 선택하였다. 위 조성을 균일한 조성의 유리를 만들기 위해 ball mill로 24시간 건식 혼합을 한 후, 백금도가나에 넣어 전기로에서  $1500^\circ\text{C}$ 로 2시간 동안 용융시킨 다음 stainless강판에 부어 유리화 하였다. 그리고 이러한 시편을  $4 \times 10 \times 15\text{mm}$ 의 크기로 시편을 가공하여 일정한 slab형태로 성형하였고, 열처리 온도를 알기 위하여 동조성의 유리를 powder를 이용하여 DTA(Differential Thermal Analysis)를 측정 한 결과 Fig. 1과 같이  $670^\circ\text{C}$ 에서  $T_g$ (유리전이온도)가 나타나므로 이 온도 아래에서 열처리를 행하였다.

균일하고 뚜렷한 상분리 온도와 시간을 측정하기 위해  $520 \sim 620^\circ\text{C}$ 와  $4 \sim 100\text{hr}$ 의 조건을 변수로 실험하였으며 분상된 유리를 용출시키기 위해 산처리

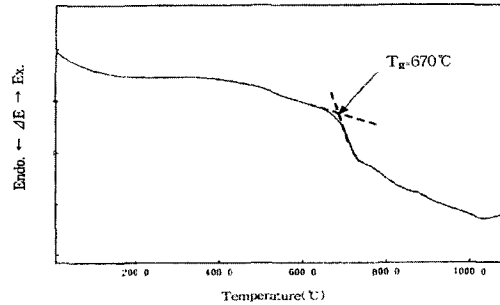


Fig. 1. DTA curve for sample containing composition

를 실시하였다. 산처리는 teflon용기에 분상된 유리 시편을 항온조에 넣고, 산농도와 산의 종류를 바꾸어 가면서 실험하였다. 그리고 수용액 상태인  $\text{CsNO}_3$ (특급시약)에 시편을 넣어  $\text{Cs}^+$ 이온과  $\text{NO}_3^-$ 이온으로 해리되고 이 이온들이 다공질 유리의 내부까지 함침됨으로써 굴절률 profile을 만든다. Unstuffing 할 때의 용액은 물보다 확산 속도가 느린 ethanol을 혼합하여 사용한다. Fig. 2는 stuffing과 unstuffing이 일어나는 내부에서의 반응을 계략적으로 모식한 그림이다. 그 다음 공정은 precipitation과정으로 stuffing과 unstuffing process가 끝난 다공질 유리를  $\text{Cs}$ 이온을 석출 시키기 위해서  $0^\circ\text{C}$ 에서 dopant에 대해 용해도가 낮은 ethanol에 담근다. 모든 공정이 끝난 시편은 각종 solvent를 날리기 위해 상온에서 10시간 건조하고 기공을 없애고 투명한 유리를 만

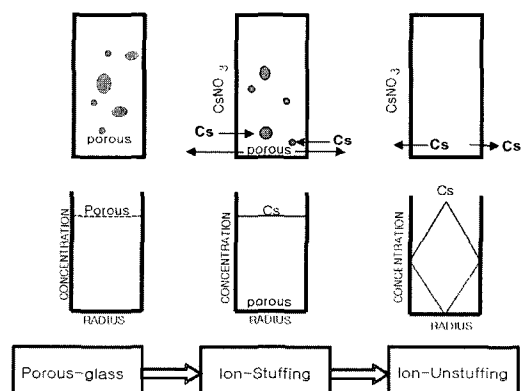


Fig. 2. Ion stuffing technique for fabricating rod lenses

들 목적으로 소결하게 되는데, 통상 다공질 유리는 900°C 이상에서 수축이 일어나고, 1000°C 이상에서 cristobalite 결정상이 생성되므로 950°C를 소결 온도로 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3. 1. 열처리조건에서의 실험

Hellor<sup>9)</sup>의 보고에 따르면 다공질 유리의 비표면적  $A$  ( $m^2/g$ ) 과 분상 열처리 시간 (hr), 분상열처리 온도  $T$  (K)의 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{A^2 t} = K \times \exp \frac{-E}{RT} \quad (2)$$

즉 상분리에 의해 두개로 분리된 각각의 유리상의 성장은 온도 ( $T$ )와 시간 ( $t$ )의 함수로 표시 될 수 있으며, 상분리를 위한 구동력은 유리상 사이의 계면 에너지로서, 상분리 속도를 결정하는 인자는 확산 활성화에너지 ( $E$ )이다. 따라서 식 (2)에 의해 열처리 온도가 높고 시간이 길수록 제 2상의 성장이 많이 진행되어 기공 크기가 증가하고, 비표면적이 감소하는 결과를 보이게 된다.

열처리의 효과를 알아보기 위하여 열처리 행한 시편과 행하지 않은 시편을 용출시켜서 ICP (Inductively-Coupled Plasma)를 측정된 결과는 Fig. 3이다. 열처리를 하지 않은 시편은 가용출상 (Na, B) 과

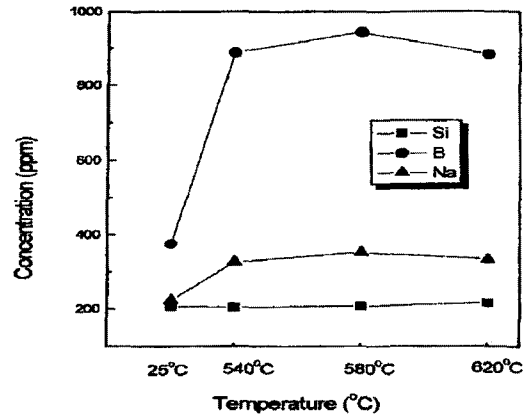


Fig. 3 Si, B, Na concentration profile of non-heat treated and heat treated samples

Si의 양이 비슷하게 측정되었지만 각 온도별 열처리 후, 측정된 시료들에서는 가용출상의 양이 현저히 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이 현상은 열처리 온도가 증가할수록 큰 기공들이 형성되어 비표면적이 감소하는데, 더 이상의 높은 온도에서는 골격구조의 파괴에 의한 비표면적의 증가와 또한 큰 기공 내에 용출 과정에서 생성된 콜로이드 실리카 입자의 침적에 의한 비표면적의 증가에 기인된다고 볼 수 있다. 이러한 콜로이드 실리카의 침적현상은 Tanake et.al<sup>10, 11)</sup> 등에 지적된 바 있다.

Fig. 4는 조성을 540°C에서 열처리 시간을 달리하면서 구조 변화를 관찰한 그림이다. 열처리 시간이 4

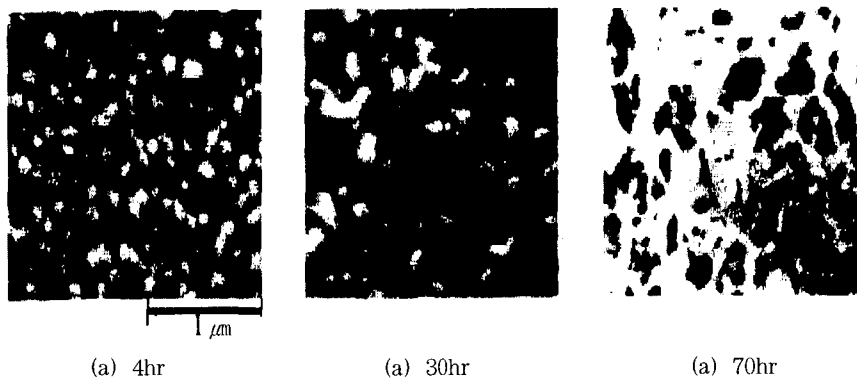


Fig. 4. SEM pictures of the samples containing composition heat-treated at 540°C for (a) 4h, (b) 30h and (c) 70h

시간인 시편은 분상이 충분히 발달하지 않은 것을 볼 수 있으며 이에 반해 30시간 열처리한 시편은 분상이 잘 발달하여 상호연결(interconnected structure)된 구조를 보여주고 있다. Fig. 4에서 어두운 부분은 에칭 용액에 의하여 선택적으로 에칭된 Born-rich 상의 영역이고, 밝은 부분은 Silica-rich 상의 영역인데, 열처리 시간이 더 길어짐에 따라 Si골격구조에서 Si용출도 현저히 일어나 골격구조가 약화되어 파괴하는 것을 알 수 있다.

이상의 실험 결과와 같이 온도가 너무 높게 되면 분상의 정도가 불균일하게 발생하고, 열처리 시간이 길게 되면 실리카의 골격구조가 파괴되는 현상이 발생하게 되어 적당한 열처리 시간과 온도가 필요하다. 열처리 온도는 열처리 동안에 유리의 변형이 일어나지 않는 온도로 540°C, 열처리 시간은 30시간이 최적 상태로 확인하고 실험하였다.

3. 2. 용출조건에서의 실험

유리에 대한 산의 작용은 알카리 이온 이외에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO등도 용출 시키는데 이들 성분을 다량 함유한 유리는 진한 산의 작용을 받으면 표면층이 용해하여 제거된다. 이러한 이유로 산의 종류를 결정하기 위하여 540°C에서 30시간 열처리한 시료를 농

도가 각각 1, 2, 3N의 염산, 황산, 염산과 에틸렌 글리콜의 혼합 용액으로 100°C에서 20시간 가열하여 용출한 후, 균열의 정도를 검토한 결과를 Table 1과 Fig. 5에 나타내었다. Table 1을 보면 미세한 차이지만 황산이 좀더 균열에 대해 더 안정하다는 것을 알 수 있었다. 이 결과로부터 모든 실험은 황산을 사용하였다. 가장 균열에 대해 안정한 황산용액으로 산 농도에의 영향을 알아보았다. 유리 조성의 시편을 540°C, 30시간 열처리한 후 황산용액으로 100°C에서 3, 2, 1, 0.5, 0.3N로 변화시키면서 20시간 용출시켰다. Fig. 6는 황산의 각 농도에 대한 용출 속도를 나타낸 것이다. 용출용액의 농도가 진하면 반응이 급격히 일어나 균열이 많이 발생하는 것을 알 수 있었으며 0.3N이하와 같이 비교적 농도가 묽은 것이 균열이 덜 발생하는 것을 알 수 있었다.

용출시의 결과에서는 산의 종류는 황산용액으로

Table. 1 Effect of acid for crack formation in the sample containing composition acid-treated at 100°C for 20h by various acid

Conc. (N)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCL	HCL + E.G
3	F	F	F
1	D	D	D
0.3	B	C	C

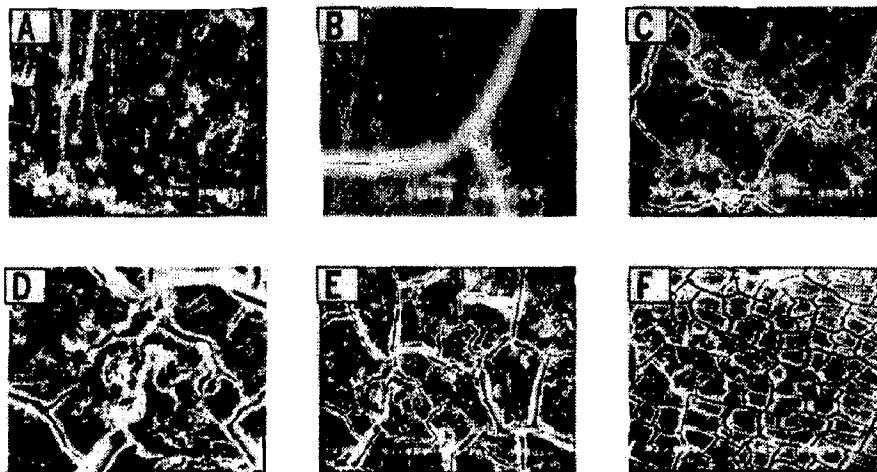


Fig. 5 Schematic representations of cracking level in the acid treated samples.

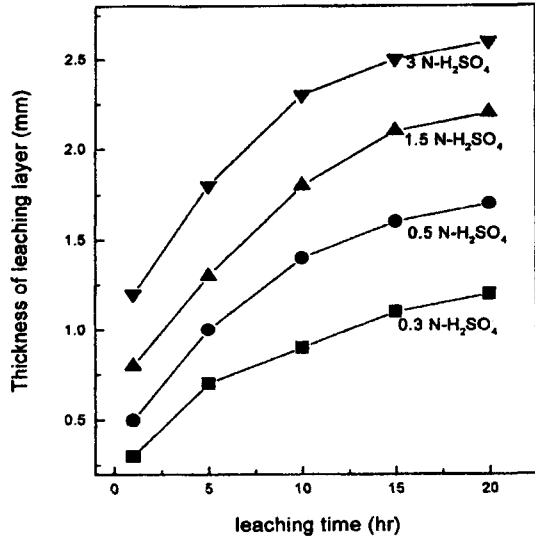


Fig. 6 Trend of leaching rate in the sample containing composition as a function of leaching time and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration

결정했고, 0.3N에서 100°C에서 용출실험을 행하는 것이 균열이 덜 발생하는 것을 알 수 있었다.

### 3. 3. GRIN-glass실험

Fig. 7은 Cs수용액의 농도에 따른 굴절률 변화를

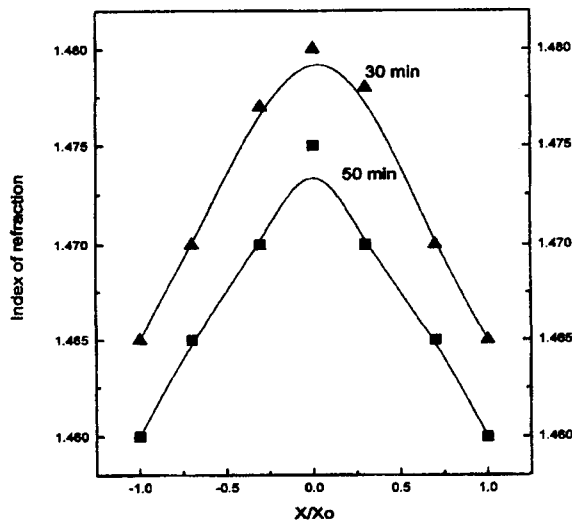


Fig. 7. Refractive-index for concentration in solution of composition at 540°C for 20h heat treatment glass

실험하였다. 여기서 수용액으로 CsNO<sub>3</sub>수용액을 사용한 이유는 다른 이온들 보다 분극율이 높고 수용액으로 만들기 쉬운 이점이 있기 때문이다. Fig. 7에서처럼 CsNO<sub>3</sub>의 농도가 많을수록 굴절률은 더 크게 변하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 Cs이온이 다공질 유리의 porous부분에 함침되는 양이 증가하게 되어 굴절률의 구배가 증가하기 때문이다.

Fig. 8은 unstuffing시의 시간에 따른 굴절률 profile로서 30min과 50min에서의 비교 실험이었다. 이 실험에서 unstuffing 시간이 길어질수록 굴절률은 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 unstuffing 시간이 길어질수록 확산되어져 나오는 Cs이온의 양도 증가하게 되어 굴절률이 유리 깊이에 상관없이 저하되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 9는 Cs이온이 doping된 유리의 중앙부분과 가장자리 부분에 EDX측정한 data이다. 두부분 모두에서 Cs이온의 검출을 확인하였으며 중앙 부분에서 더 강한 강도의 peak를 확인할 수 있었다. 이 결과에서 농도가 진하면서 unstuffing시간을 조절하면 더 큰 gradient를 줄 수 있을 것이라고 본다.

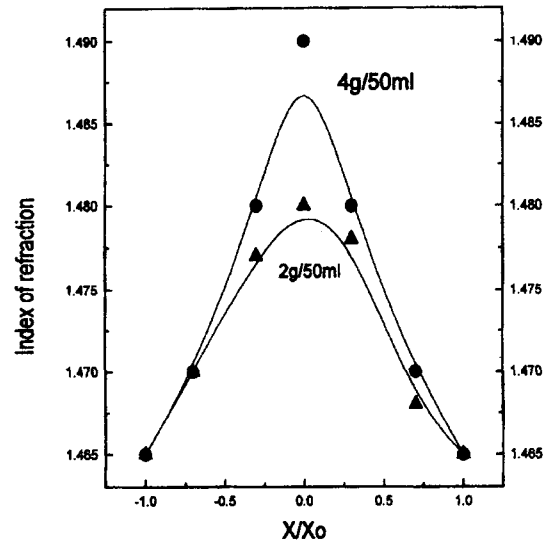


Fig. 8 Refractive-index for unstuffing time of composition at 540°C for 20h heat treatment glass

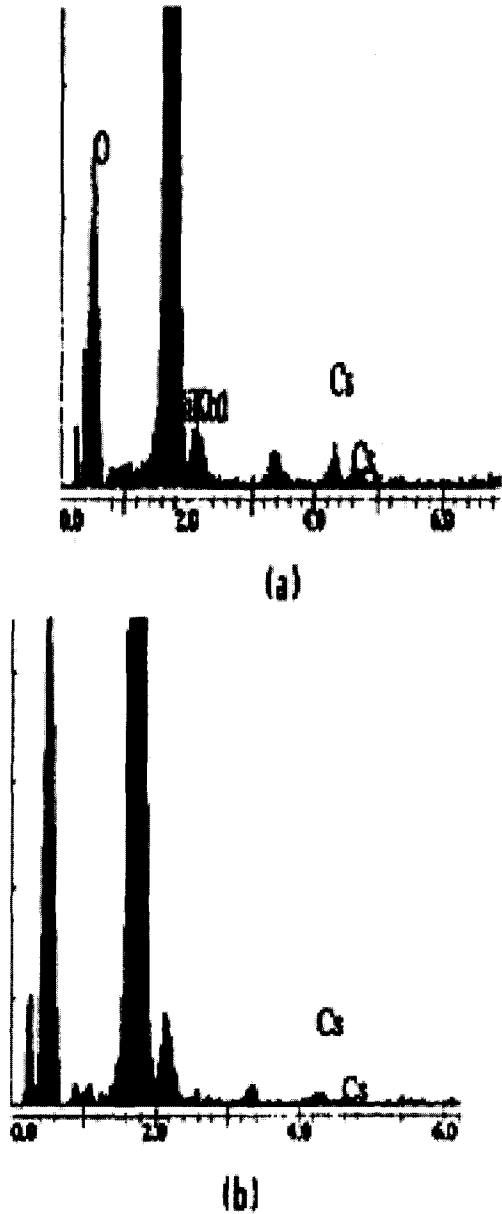


Fig. 9 EDX analysis for (a) center, (b) edge part of a specimen

4. 결 론

균열이 억제된 다공질 유리를 만들기 위해서는 먼저 열처리 온도는 적정온도(540℃)에서 30시간 열처리 하였다. 열처리 온도가 높게 되면 Si골격 구조

의 파괴가 발생하고, 열처리 온도가 낮게 되면 분상이 충분히 발달하지 않아서 용출상이 용출되지 않으므로 적정온도 540℃로 정하였다. 그리고 용출시 저농도의 황산(0.3N)으로 균열이 발생하지 않게 100℃에서 용출하였다.

다공질 유리의 경사기능화가 가능하였다. 최대 굴절률 편차는 0.02이고 gradient depth는 4mm였다. 굴절률 profile은 stuffing할때의 이온 농도와 unstuffing시간에서의 변화로 제어 가능하다는 것을 알 수 있었다.

4. References

1. J. M. Stagaman and D. T. Moore, "Laser Diode to Fiber Coupling Using Anamorphic gradient-index lens" *Appl. Opt.* 23, 1730 (1984)
2. Y. Asahara, H. Sakai, "One-directional Gradient-index slab lens" *Appl. Opt.* 23, 4312-4315
3. Kao, c.k. "Optical Fiber Systems-Technology, Design, and Application." McGraw-Hill Book Company, NY, USA, pp.21-73 (1982)
4. Mill, S. E. AND Kaminow, I. P. (Eds) "Optical Fiber Telecommunications (2)" Academic Press, Boston, MA, USA (1979)
5. Miller, S. E. and Kaminow, I. P. (Eds.) "Optical fiber telecommunications (2)", Academic press, boston. MA, USA (1979)
6. Caldwell, J. B. and Moore, D. T. "Design of gradient-index lens systems for disc format cameras." *Appl. Optics*, 25, 3351-3355 (1986)
7. Mino, M. "In digest of topical meeting on gradient-index optical imaging systems." Washington, DC, USA, Paper WC3 (1979)
8. K. Iga, *Appl.opt.* 21, 988 (1982)
9. W. haller, "Rearangment Kinetcs of the liquid-liquid immiscibe microphases in alkali borosilicate melts" *J. Chem. Phys*, 42(2) 686-693 (1965)

10. H. Tanake, T. Yazawa, K. Eguchi, H. Nagasawa, N. Matsuda, and T. Einishi. "Precipitation of colloidal silica and porous glass" *J. Noncrystalline solids*, 65, 301 (1984)
11. H. Tanake, T. Yazawa, K. Eguchi "Effect of molybdenum oxide on pore characteristics of porous glass" *Yogyo-Kyoka-Shi*, 93(3), 137 (1985)