[논 문] 한국재료학회지
Korean J. Mater. Res.
Vol. 32, No. 12 (2022)

https://doi.org/10.3740/MRSK.2022.32.12.560

Li_2O가 포함된 B_2O_3–SiO_2–La_2O_3계 광학 유리 특성

이지선[1] · 김세훈[2] · 김진호[1†]

[1]한국세라믹기술원 소재융합고도화본부 디스플레이소재센터, [2]강릉원주대학교 세라믹신소재공학과

The Properties of Optical Glass of B_2O_3-SiO_2-La_2O_3 System with Li_2O

Ji-Sun Lee[1], Sae-Hoon Kim[2], and Jinho Kim[1†]

[1]Display Materials Center, Advanced Materials Convergence R&D Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Republic of Korea

[2]Department of Ceramic Engineering, Gangneung Wonju National University, Gangneung 25457, Republic of Korea

(Received October 20, 2022 : Revised December 21, 2022 : Accepted December 21, 2022)

Abstract In this study, lanthanum boron silicate glasses were prepared with a composition of x Li_2O-(60-x)B_2O_3-5CaO-5BaO-7ZnO-10SiO_2-10La_2O_3-3Y_2O_3 where x = 1,3,5,7, and 9 mol%. Each composition was melted in a platinum crucible under atmospheric conditions at 1,400 °C for 2 h. Clear glasses with a transmittance exceeding 85 % were fabricated. Their optical, thermal, and physical properties, such as refractive index, Abbe number, density, glass transition (T_g) and Knoop hardness were studied. The results demonstrated that refractive index was between 1.6859 and 1.6953 at 589.3 nm. The Abbe number was calculated using an equation for 589.3 nm (nd), 656.3 nm (nf) and 486.1 nm (nc) and was observed to be in the range from 57.5 to 62.6. As the Li_2O content increased, the glass transition temperature of the optical glass decreased from 608 °C to 564 °C. If glass mold pressing is performed using a material with a low transition temperature and high mechanical strength, then the optical glasses developed in this study can be completely commercialized.

Key words optical glass, glass transition temperature, glass reflective index, abbe number, Knoop hardness.

1. 서 론

최근 광학 소자의 고밀도화와 소형화를 위해 높은 내구성과 높은 투과율 특성을 요구하는 광학렌즈용 소재의 수요가 늘어가고 있다. 광학 유리 렌즈의 용도는 휴대전화 렌즈, 광학 소자 부품으로서 디스플레이용, 광통신용, 센서용, 레이저프린터용 렌즈 등이 있다.[1-3)]

최근 광학렌즈 성능 향상과 경량화 때문에 렌즈형상은 비구면화 되고 있으며, 아베수, 굴절률, 전이온도, 경도 투과율 등의 문제로 유리소재로 대체되고 있다.

유리광학 렌즈 생산에는 주로 연마법이 이용됐으나, 생산할 수 있는 렌즈의 형태, 크기 등이 제한되며 양산성이 저하되기 때문에 최근에 유리몰딩프레스(glass molding press, GMP) 방식의 직접 프레스 성형법을 사용하는 연구가 이루어지고 있다.[4)]

유리몰딩프레스 방식(GMP)은 금형에 유리소재를 유리전이온도(T_g) 이상으로 가열한 뒤, 유리렌즈 형상이 가공된 금형에 힘을 가해 유리렌즈를 생산하는 방식이다.

유리몰딩프레스 공정에서 유리렌즈 금형은 가열과 냉각에 따라 상온에서 약 577 °C 사이의 온도변화를 겪게 되는데 이런 온도변화 때문에 금형에 열응력과 열변형이 발생하며 열응력의 발생이 큰 경우 반복적인 성형에 의한 피로 현상으로 금형이 손상이 발생, 이는 유리렌즈의 품질에 영향을 미칠 수 있다.[5)]

기존의 전량 수입에 의존되고 있는 광학유리의 원소재인 1.60~1.71대역 굴절률을 가진 유리조성 개발 및 몰드성

†Corresponding author
E-Mail : jhkim@kicet.re.kr (J. Kim, KICET)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

형 공정에 적합한 광학유리 조성을 개발하기 위해 유리전이온도를 600 °C 이하로 낮추기 위한 광학유리 조성의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 대기중에 양호한 화학적 안정성과 낮은 용융온도를 갖는 B_2O_3-SiO_2-La_2O_3계를 기반으로 유리의 안정성을 향상하기 위해 알칼리 금속 산화물인 Li_2O를 선택하여 첨가하였다.[6,7] 유리 전이온도를 낮추기 위해 네트워크 구조 생성체 산화물로 용해성을 좋게 하며 열팽창계수를 작게 하고 실투성 향상 및 밀도를 낮추는 역할을 하는 B_2O_3와 Li_2O 함량을 변화시켜 광학 유리를 제조하였다. La_2O_3-B_2O_3-SiO_2계 유리의 광학적, 열적, 기계적 특성을 평가하였다.

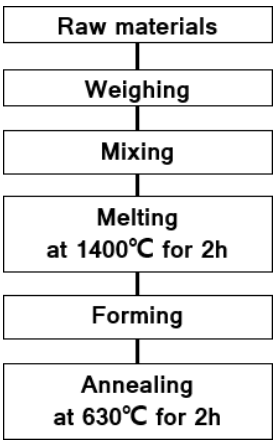

Fig. 1. Experimental procedure for preparing samples.

2. 실험 방법

La_2O_3-B_2O_3-SiO_2계 유리에 Li_2O 첨가가 광학유리의 특성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 Li_2O의 첨가량을 달리하여 광학유리를 제조하였다.

B_2SL-Li 시리즈의 유리에서 CaO, BaO, ZnO, La_2O_3, SiO_2, Y_2O_3는 고정하였고 B_2O_3와 Li_2O의 함량만을 조절하여 유리 조성을 설계하였다. 샘플 명은 "B_2SL_Li숫자" 호칭하였다. Table 1에는 실험에 사용된 유리의 성분비를 나타내었다.

각각의 조성 함량별로 볼밀에서 6시간 혼합 후 백금도가니에 원료를 넣고, 1,400 °C에서 2시간 용융하였다. 용융된 유리의 광학특성, 열적특성, 기계적 특성 측정 시편 제작을 위해 각각 630 °C에서 예열한 흑연 몰드에 부어 2시간 동안 서냉로에서 서냉시켰다. 실험공정에 대한 모식도는 Fig. 1에 나타내었다.

제조된 La_2O_3-B_2O_3-SiO_2계 유리의 이미지는 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 a~e 샘플은 투명한 유리를 얻을 수 있었고, 이를 통해 본 조성에서는 B_2O_3는 51 % 이상, Li_2O는 9 % 이하의 함량을 갖는 조성이 적합하다고 판단하였다.

유리의 물성평가로서 투과율 분석은 유리시편을 15 × 15 × 1 mm로 경면 연마한 후 UV-Vis-IR Spectrometer (V770, JASCO, Japan)을 사용해서 380~780 nm 영역에서의 광 투과율을 측정하였다.

굴절률은 Abbe refractometer (ATAGO-DR-M4, USA)를 사용해서 시편 크기 15 × 15 × 1 mm로 제작된 시험편으로 589.3 nm 파장에서 측정하였다. 아베수도 Abbe refracto-

Table 1. Batch composition of optical glass of B_2O_3-SiO_2-La_2O_3 system (mol%).

Sample name	CaO	BaO	ZnO	B_2O_3	La_2O_3	SiO_2	Y_2O_3	Li_2O
B_2SL-Li1	5	5	7	59	10	10	3	1
B_2SL-Li2	5	5	7	57	10	10	3	3
B_2SL-Li3	5	5	7	55	10	10	3	5
B_2SL-Li4	5	5	7	53	10	10	3	7
B_2SL-Li5	5	5	7	51	10	10	3	9

Fig. 2. Image of optical glasses of B_2O_3-SiO_2-La_2O_3 system: (a) B_2SL-Li1, (b) B_2SL-Li2, (c) B_2SL-Li3, (d) B_2SL-Li4 and (e) B_2SL-Li5.

meter (ATAGO-DR-M4, USA)를 사용해서 nd (589.3 nm), nf (656.3 nm) and nc (486.1 nm) 파장에서 나온 값을 계산하여 측정하였다.

유리샘플의 밀도는 아르키메데스 방법으로 측정하였다.

유리전이온도(T_g)는 TMA (TMA Q400, TA Instrument Korea) 장비를 이용하였다. 샘플 사이즈는 10 × 10 × 10 mm 제작하였고 승온 속도는 10 °C/min의 속도로 650 °C까지 측정하였다.

Knoop 경도는 Hardness Tester (HMV-G21ST, Shimadzu, Japan) 장비를 이용해서 측정하였다. 시편 크기는 20 × 20 × 2 mm 제작하였고 다이아몬드 압자를 사용하여 0.5 kgf의 하중을 가하여 10초 동안 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 모유리의 광학적 특성

가시광 영역에서의 광투과율을 측정하였고 그에 관한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

1 t 두께의 시편으로 측정된 광 투과율은 B_2SL-Li2의 85.6 %를 제외하고는 모두 86 % 이상의 투과율을 보여주었다.

B_2SL-Li2 조성은 가시광영역에서 OH 결합기와 CO_2 결합기의 흡수로 인해 상대적으로 낮은 상태를 보여준다. 여기서 OH 결합기는 대기중의 수분 외에 샘플의 수분 함량으로 나타낸 특성으로 수분함량을 줄여주는 것이 중요하다. 이를 통해 광학유리의 OH 결합기 제거를 위한 시도가 필요함을 확인하였다.

3.2. 광학유리의 굴절률 특성

굴절률(nd)의 증진 효과가 큰 것으로 알려진 La_2O_3를 주요 성분은 고정하였고, 유리의 용융성을 조절하기 위하여 Li_2O와 B_2O_3를 주요 성분으로 선택하였다.

굴절률은 아베굴절계를 사용해서 측정하였고 그에 관한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 아베굴절계는 굴절 지수 1.75까지 0.0002의 정확도로 측정된다. 소듐 램플(D line = 589.3 nm) 광원으로 사용된다. 유리 샘플의 굴절률은 1.6859~1.6953 사이이다. La_2O_3의 함량 고정이 굴절률의 차이에 미비하게 영향 줌을 확인하였다.

분산값은 B_2SL-Li1: 57.5, B_2SL-Li2: 58.1, B_2SL-Li3: 58.6, B_2SL-Li4: 62.1, B_2SL-Li5: 65.6으로 분산값이 증가하는 경향을 보여준다. 일반적으로 아베수가 높으면 분산이 적으므로 더 선명한 상을 얻을 수 있으므로 바람직한 결과라 판단되었다.

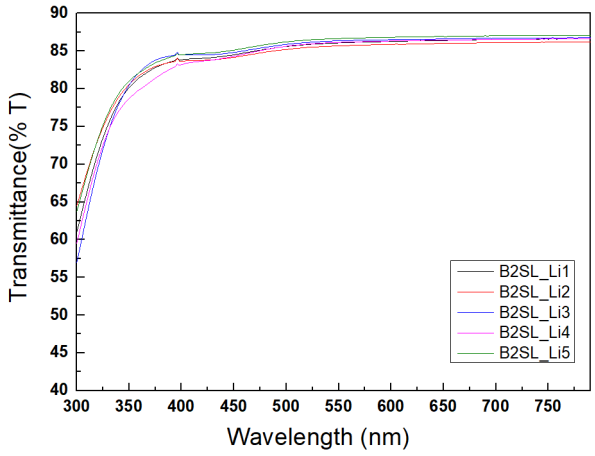

Fig. 3. Transmittance of optical glasses of B_2O_3-SiO_2-La_2O_3 system.

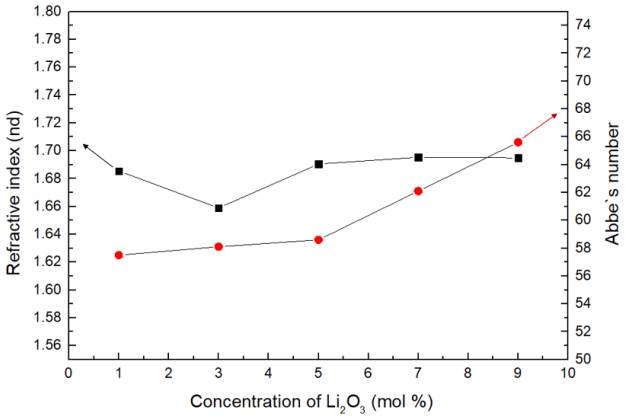

Fig. 4. Reflective index and abbe number of optical glasses of B_2O_3-SiO_2-La_2O_3 system.

3.3. 광학유리의 물리적 특성

측정된 밀도, 굴절률 그리고 B_2O_3-SiO_2-La_2O_3계 유리의 Li_2O의 분자량을 기반으로 유리의 물리적 특성을 Table 2와 Fig. 5에 나타내었다.

유리의 밀도는 3.67~3.72 g/cm^3 사이에 있다. 밀도 차이가 소수점 둘째 자리에서 변화되었지만, 결과적으로 밀도는 Li_2O의 농도에 의해 결정될 수 있음을 확인하였다.

몰부피는 밀도변화의 비율과 분자량에 좌우된다. 이러한 몰부피의 변화량은 29.36~29.73 cm^3/mol 사이며 2가지 영역으로 나누어질 수 있다.

첫 번째 영역으로, 최대 5 mol% 까지 Li_2O가 증가에 따라 몰부피가 증가한다. 이는 밀도가 3.67에서 3.63 g/cm^{3}으로 $\triangle\rho \leq 0.03$ 감소하면서 NBOs의 수가 증가했기 때문이다.

두 번째 영역으로, 최대 9 mol% 까지 Li_2O가 증가에 따라 몰부피가 감소한다. 이는 밀도가 3.63에서 3.70 g/cm^{3}으로 $\triangle\rho \geq 0.07$ 증가하면서 NBOs의 수가 감소했기 때문이다.

이를 통해 Li_2O 함량을 9 mol% 변화시킴으로써 밀도 및

Table 2. Physical properties of optical glasses of B_2O_3-SiO_2-La_2O_3 system.

Physical properties	Glass sample contain various amount of Li_2O				
	1.0	3.0	5.0	7.0	9.0
Density, ρ (g/cm^3)	3.67	3.64	3.63	3.72	3.70
Molar volume, V_M (cm^3/mol)	29.36	29.62	29.73	29.03	29.21
Refractive index, nd (589.3 nm)	1.6584	1.6859	1.6905	1.6953	1.6949
Abbe number	57.5	58.1	58.6	62.1	65.6

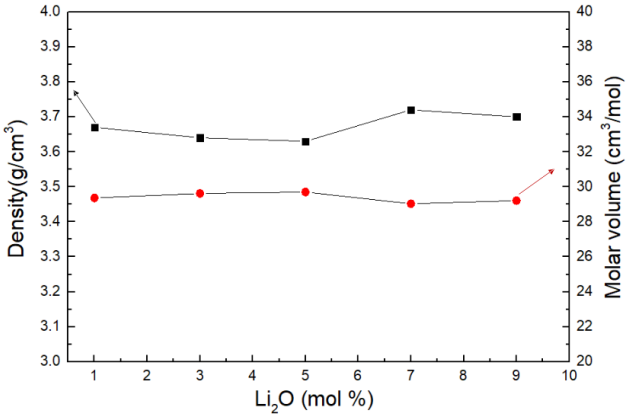

Fig. 5. Density and Molar volume of optical glasses of B_2O_3-SiO_2-La_2O_3 system.

몰부피의 변화가 비가교 산소의 수에 영향을 미침을 확인하였다.

3.4. 광학유리의 열적 특성

TMA 장비를 이용해서 측정된 유리전이온도는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 B_2O_3-Li1: 608 °C, B_2O_3-Li2: 586 °C, B_2O_3-Li3: 570 °C, B_2O_3-Li4: 552 °C, B_2O_3-Li5: 564 °C이다.

용융성을 향상하게 시키는 Li_2O 함량이 증가함에 따라 유리 전이온도가 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 Li_2O 증가에 따른 NBOs의 증가에 따름으로 생각된다. 유리전이온도는 유리 내부구조에서 이온간 결합력과 관계가 있다. Bridging oxygen이 많으면 조밀한 망목구조를 형성하여 결합력이 향상되지만 NBOs가 증가할 경우 망목구조는 끊어지고 이온간 느슨한 상태가 되기 때문이다. 또한, 알칼리이온은 낮은 이온장강도(ionic field strength)를 가지고 알칼리함유 유리 내부에서 이온전도 매체로서 거동한다. 따라서 Li_2O 증가함에 따라 유리전이온도의 감소는 NBOs의 증가 및 Li^+ 이온의 낮은 이온장강도 때문으로 생각된다.[8] 이는 광학유리의 물리적 측정 결과와 유사한 경향을 보여주었다. 다만, B_2O_3-Li5 조성에서 유리전이온도가 12 °C 증가하는데 이는 보론의 함량이 줄어든 영향으로 판단되었다.

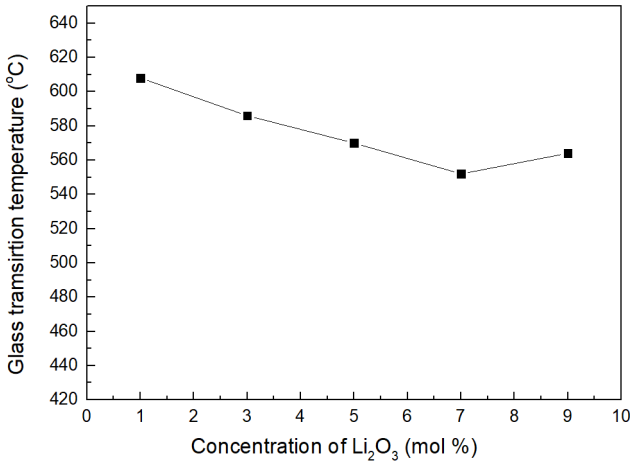

Fig. 6. Thermal properties of optical glasses of B_2O_3-SiO_2-La_2O_3 system.

Table 3. Knoop hardness of optical glasses of B_2O_3-SiO_2-La_2O_3 system.

Knoop hardness	Sample name				
	B_2O_3-Li1	B_2O_3-Li2	B_2O_3-Li3	B_2O_3-Li4	B_2O_3-Li5
Mean (kg/mm^2)	636	633	617	600	583

이를 통해 설계된 조성은 유리몰딩플레스 공정에 적용해서 유리렌즈를 제조하기에 문제가 없음을 확인하였다.

3.5. 광학유리의 기계적 특성 분석

Knoop 경도는 Hardness Tester (HM-200, Mitutoyo, Japan) 장비를 사용해서 측정하였고 시편 크기는 20 × 20 × 5 mm 제작하였고 다이아몬드 압자를 사용하여 0.5 kgf의 하중을 가하여 17초 동안 측정하였고, Table 3에 나타내었다.

유리전이온도와 유사하게 Li_2O 함량이 증가하면서 경도가 감소하는 경향을 확인하였지만. 본 연구에서 설계한 유리 조성의 경도값은 583~636 Hk이며, 선진사 OHARA 광학유리 경도값인 약 520 Hk와 비교했을 때 광학유리로 적용하기에 충분히 실용화가 가능할 것으로 판단되었다.

4. 결 론

Li_2O 함량 변화에 따른 B_2O_3-SiO_2-La_2O_3계 광학유리를 제조하였고 그에 따른 광학적, 열적, 물리적 특성을 평가하였다.

가시광선에서 85 % 이상의 투과율, 유리전이온도 564~608 ℃, 굴절률 1.68 이상, 누프경도 583~636 값을 가지는 것을 확인하였다.

다만, 유리제조시 발생하는 기포, 맥리와 같은 현상을 줄여 유리의 균질성을 확보하기 위한 용융조건에 관한 연구는 필요하며, 일정 파장에서 투과율이 감소하는 경향을 방지하기 위한 연구가 필요하다고 판단되었다.

본 실험에서 개발한 조성의 B_2O_3-SiO_2-La_2O_3계 광학유리는 양호한 용융상태, 우수한 광학적특성, 몰드프레싱 공정이 가능한 낮은 전이온도 및 우수한 기계적 강도 값을 보여준 것으로 확인되므로 충분히 실용화가 가능할 것으로 판단되었다.

Acknowledgement

This work was supported by the Technology Innovation Program (20011325, High refractive optical glass for GMP) funded By the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE, Korea).

References

1. W. H. Dumbaugh and J. Lapp, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 2315 (1992).
2. D. J. Nicholas and J. E. Boon, J. Phys. D, **14**, 593 (1981).
3. T. Zhou, J. Yan, N. Yoshihara and T. Kuriyagawa, J. Adv. Mech. Des. Syst. Manuf., **4**, 806 (2010).
4. D. H. Cha, H. J. Kim and H. S. Park, Appl. Opt., **49**, 1607 (2010).
5. S. H. Yoon, M. K. Kim and D. S. Kim, Korean J. Chem. Eng., **13**, 72 (1996).
6. M. T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia and M. Poulain, J. Optoelectron. Adv. Mater., **1**, 339 (2009).
7. M. T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi and M. Poulain, J. Phys. Chem. Solids, **64**, 2307 (2003).
8. E.-T. Kang, M.-J. Kim and J.-D. Kim, J. Korean Ceram. Soc., **44**, 219 (2007).

<저자소개>

이지선
한국세라믹기술원 소재융합고도화본부 디스플레이소재센터 선임기술원

김세훈
강릉원주대학교 세라믹신소재공학과 교수

김진호
한국세라믹기술원 소재융합고도화본부 디스플레이소재센터 책임연구원