

The properties of optical glass of BaO-GeO₂-La₂O₃ system with ZnO

Ji-Sun Lee, Tae-Young Lim, Jonghee Hwang, Youngjin Lee, Dae-Woo Jeon, Sun-Woog Kim, Yong-Ho Ra and Jin-Ho Kim[†]

Optic & Electric Components Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received August 26, 2019)

(Revised September 24, 2019)

(Accepted October 1, 2019)

Abstract The glass of BaO-GeO₂-La₂O₃-ZnO system with a transmittance of more than 75 % at mid-wave infrared (MWIR) region in the range of 3 μm to 5 μm is manufactured and its property is evaluated. After selecting construction that can melt glass through flow button test, BaO-GeO₂-La₂O₃ system where 10 mol%, 20 mol% of ZnO were added respectively were melted at 1350°C for 1 hour and BaO-GeO₂-La₂O₃ system of glass was manufactured. Among them, with 20 mol% of ZnO, 16 mol% BaO-56 mol% GeO₂-8 mol% La₂O₃-16 mol% ZnO system of glass was found to has less than 660°C of glass transition temperature, more than 1.70 of refractive index, and more than 530 of Knoop hardness. Therefore, it is concluded that glass of BaO-GeO₂-La₂O₃-ZnO system of glass with 20 mol% ZnO has good melting conditions at low temperatures and excellent optical properties, thus, can be utilized for special optical materials field.

Key words Flow button test, Optical glass, Zinc oxide, TMA

ZnO가 포함된 BaO-GeO₂-La₂O₃ 계 광학 유리 특성

이지선, 임태영, 황종희, 이영진, 전대우, 김선욱, 라용호, 김진호[†]

한국세라믹기술원 광전자부품소재센터, 진주, 52951

(2019년 8월 26일 접수)

(2019년 9월 24일 심사완료)

(2019년 10월 1일 게재확정)

요약 3~5 μm 범위의 중적외선에서 75 % 이상의 투과율을 갖는 BaO-GeO₂-La₂O₃-ZnO 계 유리를 제조 및 특성을 평가하였다. Flow button test를 통해 유리 용융이 가능한 조성을 선택 후, ZnO를 10 mol%, 20 mol% 각각 첨가하여 1350°C에서 1시간 동안 용융하여 BaO-GeO₂-La₂O₃-ZnO 계 유리를 제조하였다. 이 중에서 ZnO를 20 mol% 포함하는 16 mol% BaO-56 mol% GeO₂-8 mol% La₂O₃-20 mol% ZnO 계 유리 전이 온도 660°C 이하, 굴절률 1.70 이상, Knoop 경도 530 이상 값을 갖는 것을 확인하였다. 따라서, ZnO를 20 mol% 포함하는 BaO-GeO₂-La₂O₃-ZnO 계 유리는 저온에서 양호한 용융 상태와 우수한 광학적 특성을 확인하였고 특수 광학용 재료 분야에 충분히 활용이 가능하리라 판단되었다.

1. 서론

중적외선 광학유리용 산화물계는 Calcium aluminate 계, Tellurite 계, Heavy metal oxide 계, Fused Silica, Germanate 계 등으로 구분된다[1].

이 중 Calcium aluminate 계와 Fused Silica는 wavelength cut-off가 4~5 μm 부근이며 굴절률은 약 1.4~1.6으로써 Germanate 계 등의 타 중적외선 산화물 광학유리에 비교해서 상대적으로 낮은 수준이다. 용융 온도는

1550°C 이상으로 높아 Germanate 계 등 다른 중적외선 산화물 유리와 비교해서 유리 전이 온도가 높은 단점을 갖고 있다.

Calcium aluminate 계 조성 중 BaO를 일부 치환한 유리의 경우, 3~5 μm인 중적외선 영역에서 투과 성능을 우수하다. 반면 유리 전이 온도가 720°C를 초과, 쉽게 결정화 되기 때문에 급속한 냉각이 필요해 유리 제조에 어려움을 지닌다[2].

Tellurite 계 wavelength cut-off는 6 μm 부근으로 2~5 μm 영역에서의 중적외선 광학 유리로는 적합하지만 3 GPa 수준의 강도이며 가시광 영역에서는 불투명한 특성을 가진다[3].

[†]Corresponding author
E-mail: jhkim@kicet.re.kr

Heavy metal oxide 계는 PbO-Ga₂O₃-Bi₂O₃ 계와 Ga₂O₃ 일부를 GeO₂로 치환한 PbO-Ga_{2-x}O₃-Ge_xO₂-Bi₂O₃ 계 등이 연구된다[4]. 이들의 굴절률은 2 이상으로 높고, 유리 전이 온도는 400°C 이하로 낮으며, wavelength cut-off는 7 μm 부근으로 중적외선용 광학 유리로 적합한 부분도 있다. 하지만 경도가 낮으며, 유리 전이 온도와 결정화 온도의 차이가 좁아 쉽게 결정화되는 단점이 있다 [5,6].

Germanate 계 역시도 다양한 조성이 연구되고 있다[7]. 그중 대표적으로 BaO-GeO₂-Ga₂O₃ 계를 주성분으로, CaO, BaO, SrO를 일부 치환한 유리 조성 계이다. 이는 BGG Glass로 알려진 BaO-Ga₂O₃-GeO 계, 최근 Sumita glass에서 특허 낸 GeO₂-MO-MF(M=K, Na, Mg, Li, Sr, Ba, Ca, Al, Y, Zn, Gd, La 중 하나 이상) 계 등이 있다[8].

이들은 가시광 영역에서 중적외선 영역까지 투과 성능이 우수하며, 강도와 내후성 또한 양호한 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 가시광선부터 중적외선까지 투과율이 우수하며 내후성과 가공성이 BaO-GeO₂-La₂O₃ 계를 기본 조성으로 하는 3성 분계와 여기에 전이 온도를 낮출 목적으로 ZnO를 10 mol%, 20 mol% 각각 첨가하여 유리 전이 온도 660°C 이하, 용융 온도를 1350°C 이상 넘지 않는 4성 분계 유리 조성을 선정하여 유리 제조 및 광학적, 열적, 기계적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. Flow button test를 통한 유리 조성 선정 및 유리 제조

유리의 기본 조성은 BaO, GeO₂, La₂O₃를 기본으로 하였고, ZnO를 10 mol%, 20 mol% 첨가하였다.

Table 1은 3성 분계인 BaO-GeO₂-La₂O₃ 계의 조성 표

Table 1
Batch composition of BaO-GeO₂-La₂O₃ (mole%)

BGL	GeO ₂	BaO	La ₂ O ₃
1	70	20	10
2	60	30	10
3	60	20	20
4	50	40	10
5	50	30	20
6	50	20	30
7	40	50	10
8	40	40	20
9	40	30	30
10	40	20	40

Table 2
Batch composition of BaO-GeO₂-La₂O₃-10mol%ZnO (mole%)

BGLZ	GeO ₂	BaO	ZnO	La ₂ O ₃
10-1	63	18	10	9
10-2	54	27	10	9
10-3	54	18	10	18
10-4	45	36	10	9
10-5	45	27	10	18
10-6	45	18	10	27
10-7	36	45	10	9
10-8	36	36	10	18
10-9	36	27	10	27
10-10	36	18	10	36

Table 3
Batch composition of BaO-GeO₂-La₂O₃-20mol%ZnO (mole%)

BGLZ	GeO ₂	BaO	ZnO	La ₂ O ₃
20-1	56	16	20	8
20-2	48	24	20	8
20-3	48	16	20	16
20-4	40	32	20	8
20-5	40	24	20	16
20-6	40	16	20	24
20-7	32	40	20	8
20-8	32	32	20	16
20-9	32	24	20	24
20-10	32	16	20	32

이다. 샘플 명은 “BGL-숫자” 호칭하였다. Table 2는 BaO-GeO₂-La₂O₃-10mol%ZnO 계의 조성표, Table 3은 BaO-GeO₂-La₂O₃-20mol%ZnO 계의 조성 표이다. ZnO가 10 mol% 포함된 조성의 샘플 명은 “BGLZ10-숫자”, ZnO가 20 mol% 포함된 조성의 샘플 명은 “BGLZ20-숫자”라 호칭하였다. Fig. 1은 3성 분계와 4성 분계에 공통으로 사용한 삼각 좌표이다.

위 조성에 대해 Flow button test를 진행하였다. 각각 1g씩 조합하여 알루미나 유발과 유봉을 사용하여 10분간

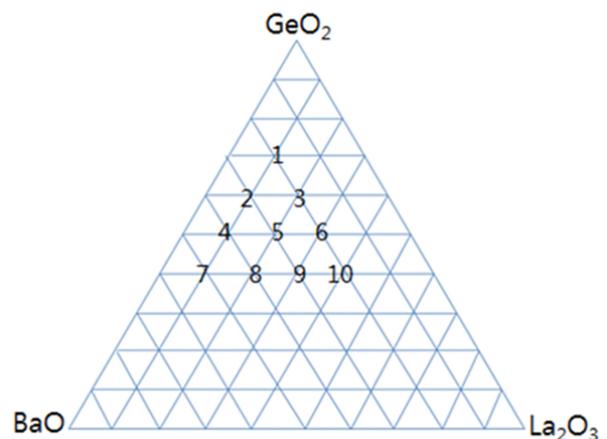


Fig. 1. Composition triangle graph of BaO-GeO₂-La₂O₃.

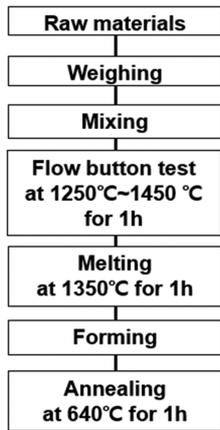


Fig. 2. Experimental procedure for preparing glass samples.

혼합한 후 직경 10 mm 원통형 SUS 몰드에 넣고 1 ton 성형압으로 성형하였다. 성형체를 알루미나 기판에 올려 놓고 1250°C 에서 1시간 유지하였다. 용융된 조성은 제

외하고 1350°C에서 1시간 유지, 또 여기서 용융된 조성을 제외한 다음 1450°C에서 1시간 유지한다. Flow button test에 관한 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

Flow button test를 통해 용융된 조성을 선택, 원료를 혼합 후에 알루미나 도가니 넣고 1350°C, 1시간 용융 후 400°C 예열 된 흑연 몰드에 부어 모유리를 성형하였다. 만들어진 유리는 640°C에서 1시간 유지 후 분당 1°C 서냉하였다. 실험 공정에 대한 모식도를 Fig. 3에 나타내었다.

2.2. 특성평가

유리 전이 온도는 TMA(TMA Q400, TA Instrument Korea) 장비를 사용하였다. 시편 크기는 5 × 5 × 10 mm 제작하였고 승온 속도는 10°C/min의 속도로 750°C까지 측정하였다.

투과도 분석은 유리 시편을 6 × 12 × 1 mm로 경면 연마

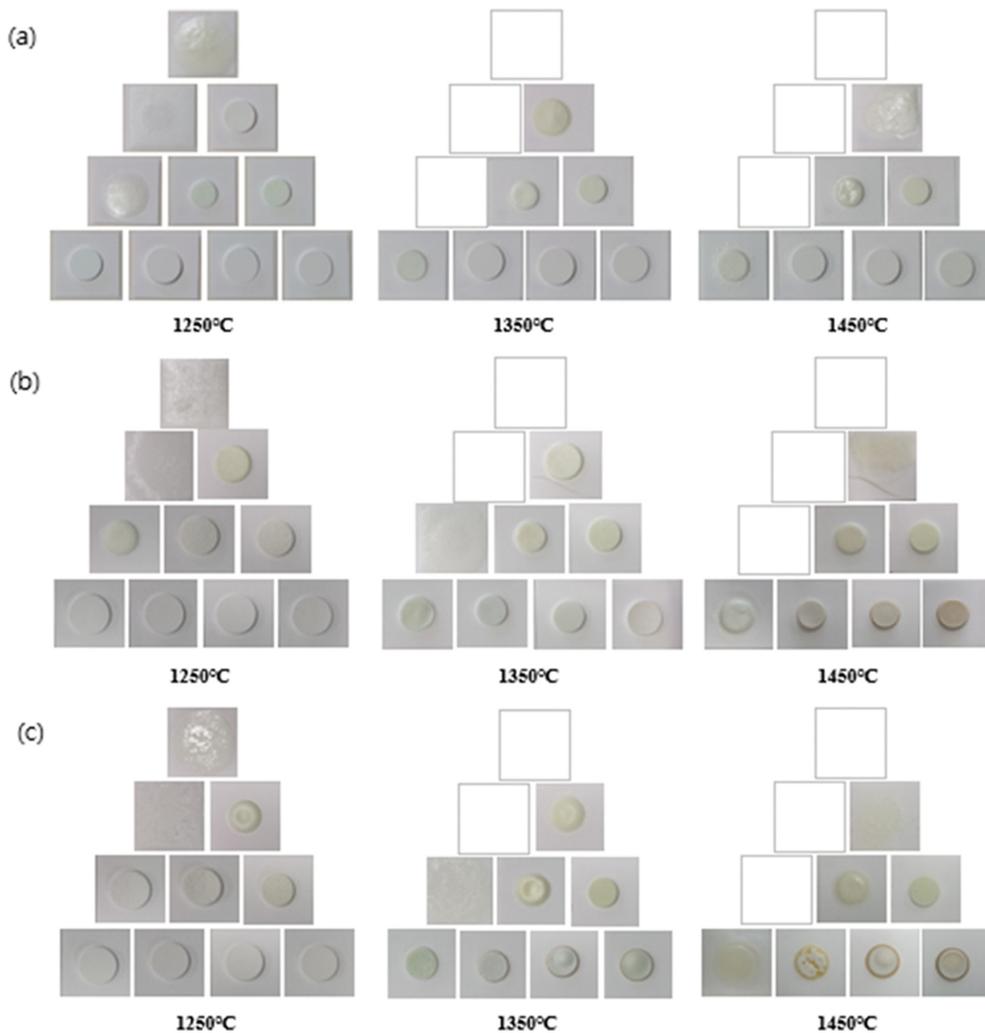


Fig. 3. Flow button test results by batch and temperature: (a) BaO-GeO₂-La₂O₃ system, (b) BaO-GeO₂-La₂O₃-10mol%ZnO system, (c) BaO-GeO₂-La₂O₃-20mol%ZnO system.

한 후 UV/VIS/IR Spectrometer(V570, JASCO, JAPAN)을 사용해서 0.2~2.5 μm 영역에서의 광 투과율을 측정하였다. 2.5~8 μm 영역에서의 투과율은 IR Spectrometer(Frontier, PerkinElmer, United Kingdom)를 이용해서 측정하였다.

Knoop 경도는 Hardness Tester(HMV-G21ST, SHIMADZU, JAPAN) 장비를 사용해서 측정하였다. 시편 크기는 $6 \times 12 \times 1 \text{ mm}$ 제작하였고 다이아몬드 압자를 사용하여 1 kgf의 하중을 가하여 10초 동안 측정하였다.

굴절률은 Ellipsometer(KPR-200, JAPAN)를 이용하여 시편 크기 $6 \times 12 \times 1 \text{ mm}$ 로 제작된 시험 편으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Flow button test 통해 선정된 유리 조성의 용융 특성 관찰

각 조성 별로 용융 가능 여부를 확인하기 위해서 flow button test 진행했고, 그에 관한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 1250°C에서 용융된 조성은 1350°C에 빈 박스로 표기하는 공통된 방법으로 1450°C까지 용융된 샘플을 보기 쉽게 표기했다.

Fig. 3에서 보듯이 BaO-GeO₂-La₂O₃ 계 (a)에서는 BGL-1, BGL-2, BGL-4 용융되었다. BaO-GeO₂-La₂O₃-10mol%ZnO 계 (b)에서는 BGLZ10-1, BGLZ10-2, BGLZ10-4 용융되었고, (c)에서는 BGLZ20-1, BGLZ20-2, BGLZ20-4

조성에서 용융되는 것을 확인하였다.

위 9개 조성을 알루미나 도가니에서 1350°C에서 1시간 용융한 유리 형상은 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이 BaO-GeO₂-La₂O₃ 계에서는 BGL-1, BGL-2 조성, BaO-GeO₂-La₂O₃-ZnO 계에서는 BGLZ10-1, BGLZ10-2와 BGLZ20-1, BGLZ20-2 조성이 용융이 가능해 모유리를 제조할 수 있었다. 반면 (b)에서 보듯이 BGL-4, BGLZ10-4 그리고 BGLZ20-4 조성은 용융물의 점도가 높아 유리 샘플을 만들 수 없었다. BGLZ20-4 조성의 경우는 용융 물을 카본 몰드에 부어 샘플을 만들어졌지만 바로 결정화되었다.

얻어진 유리 샘플은 광학적 특성과 열적 특성을 측정하기 위해 시험편을 제조하여 특성을 측정하였다.

3.2. 광학 유리의 열팽창계수 분석

일반적으로 열충격 저항을 높이려면 재료 내의 온도 구배로부터 발생하는 스트레인을 최소화하도록 열팽창계수가 가능한 한 작아야 한다. 본 연구에서는 TMA 장비를 이용해서 열팽창계수(25~500°C), 전이 온도(T_g) 그리고 연화 온도(T_s)를 측정하였고 이를 Fig. 5에 나타내었다. BGL-1, BGLZ10-1, BGLZ20-1은 BGL-1 series로 Fig. 5(a)에 표기했고 BGL-2, BGLZ10-2, BGLZ20-2은 BGL-2 series로 Fig. 5(b)에 표기하였다.

25~500°C의 열팽창계수 측정 결과 BGL-1은 $8.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, BGLZ10-1은 $8.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, BGLZ20-1은 $8.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, BGL-2는 $9.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, BGLZ10-2는 $9.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, BGLZ20-1은 $8.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 이다. BGL-1 series가

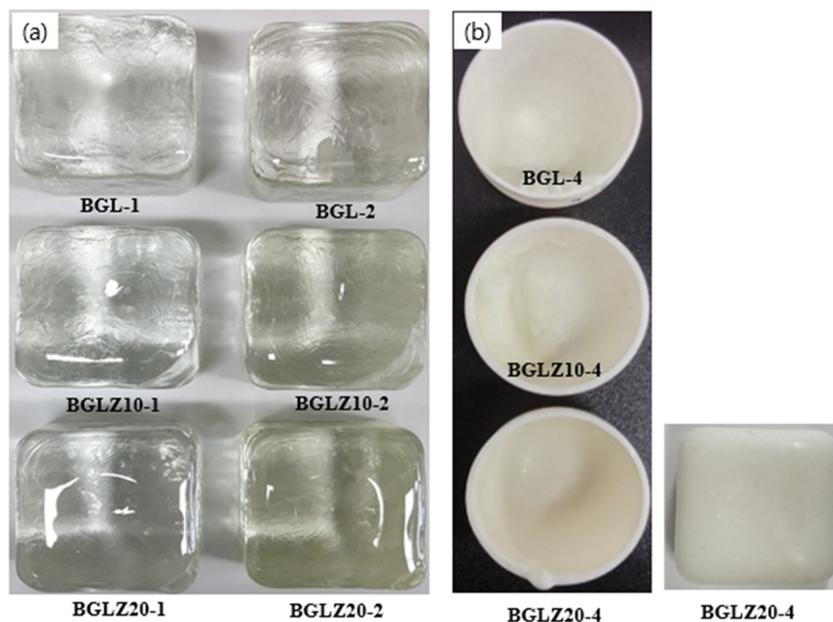


Fig. 4. Glass melting test results by batch and temperature.

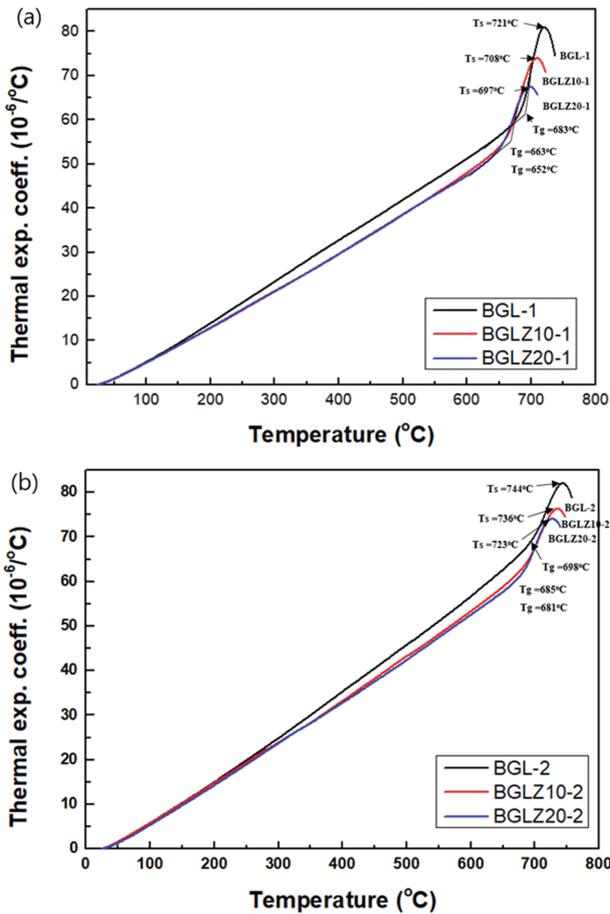


Fig. 5. Thermal expansion coefficient of glass samples: (a) BGL-1 series, (b) BGL-2 series.

BGL-2 series 모두 ZnO 함량 증가에 따라 열팽창계수가 낮아지며, BGL-1 series가 BGL-2 series보다 열팽창계수가 작아지는 걸 확인하였다.

전이 온도(T_g) 측정 결과 BGL-1는 683°C, BGLZ10-1는 663°C, BGLZ20-1는 651°C, BGL-2는 698°C, BGLZ10-2는 685°C, BGLZ20-2는 681°C이다.

연화 온도(T_s) 측정 결과 BGL-1는 721°C, BGLZ10-1는 708°C, BGLZ20-1는 697°C, BGL-2는 744°C, BGLZ10-2는 736°C, BGLZ20-1는 727°C이다.

ZnO 함량 증가에 따라 전이 온도와 연화 온도가 낮아졌으며 특히 BGL-1 series 조성이 ZnO 함량 증가에 따라 열팽창계수, 전이 온도 및 연화 온도가 감소하는 경향이 BGL-2 series 조성보다 큰 경향을 확인하였다. 이는 GeO_2 량이 BaO 량으로 치환될수록 유리 전이 온도가 높아지며, ZnO가 첨가될수록 유리 전이 온도가 낮아지는 것으로 해석되었다.

3.3. 광학 유리의 투과율 분석

0.2~2.5 μm 영역에서의 광 투과율을 측정하였고 그에

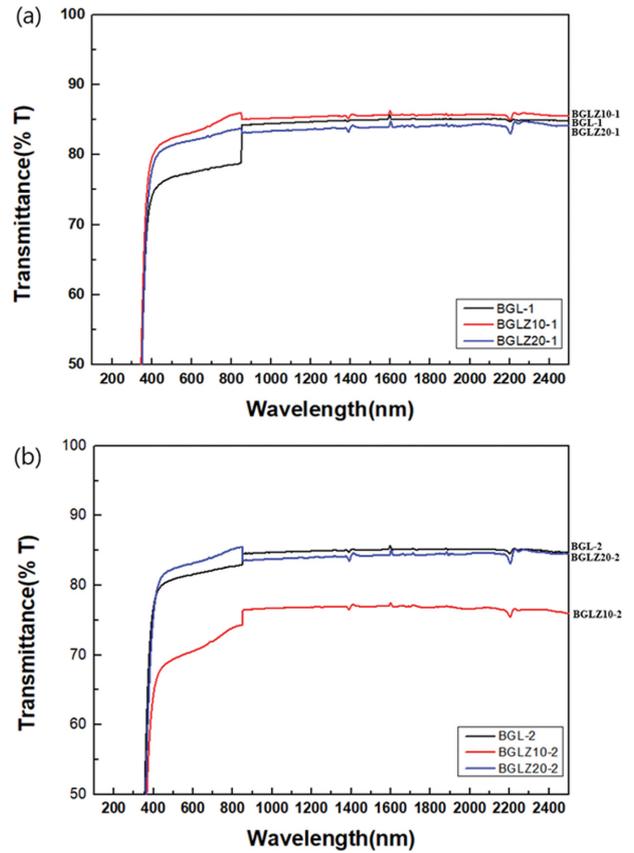


Fig. 6. Light transmittance of glass samples: (a) BGL-1 series, (b) BGL-2 series.

관한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 1t 두께의 시편으로 측정된 광 투과율은 BGL-1의 77%와 BGLZ10-2의 70.1%를 제외하고는 가시광 영역에서는 80% 이상의 투과율을 보여주었다.

Fig. 7은 2.5~8 μm 영역에서의 투과율 그래프이다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 BGLZ10-2 조성만 2.5~5 μm 영역에서의 투과율이 80% 이상이다. 그 외 조성은 3~5 μm 영역에서 OH 결합기와 CO_2 결합기의 흡수영역에서 흡수로 인해 70%로 낮은 상태를 보여준다. 여기서 4.4 μm 파장에서의 흡수 피크는 앞서 언급한 것처럼 대기 중 측정 CO_2 에 의한 영향으로 이를 보정해 소거되었지만 OH 결합기는 대기중의 수분 이외에 측정 시험편의 수분 함량으로 나타난 특성으로 이 수분 함량을 줄여주는 것이 중요하다. 이를 통해 증적외선용 광학 유리는 3~5 μm 영역에서 OH 결합기 제거를 위한 다양한 시도가 필요함을 재차 확인하였다.

3.4. 광학 유리의 Knoop 경도 테스트

경도 tester를 사용해서 측정된 경도 값은 Fig. 8과 Table 4에 나타내었다. BGL-1과 BGL-2가 458과 481로

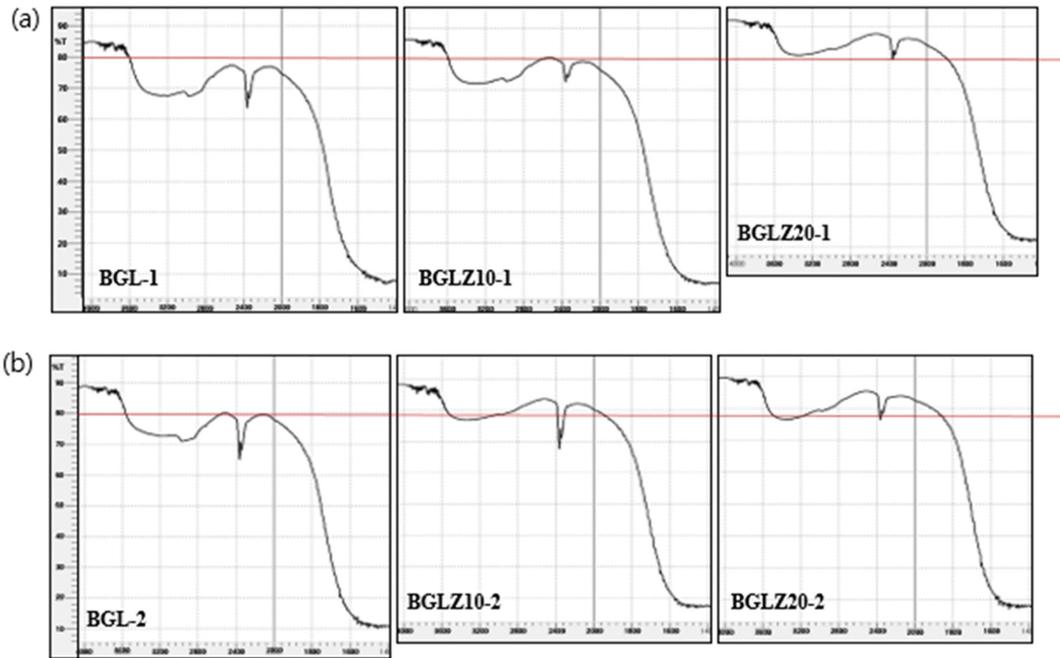


Fig. 7. Light transmittance of bulk glass samples by using IR meter: (a) BGL-1 series, (b) BGL-2 series.

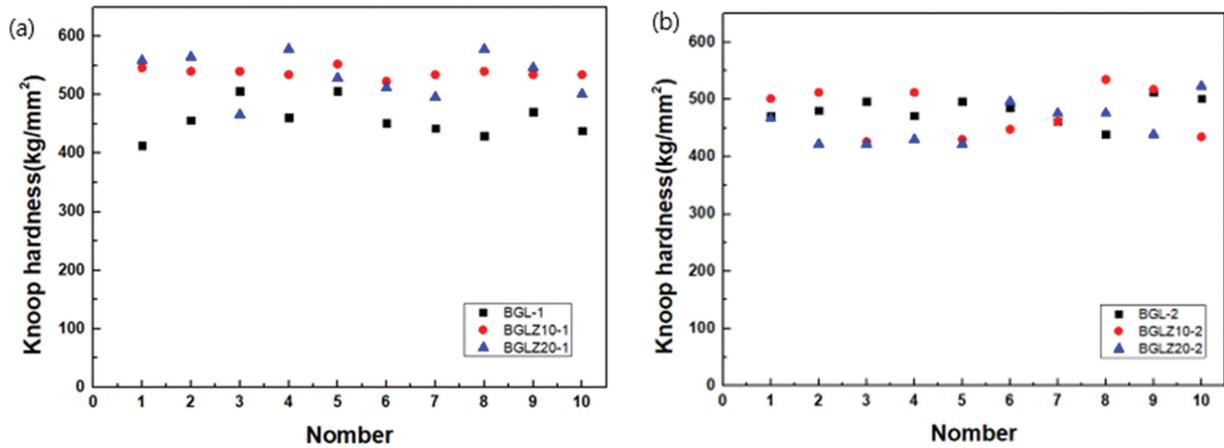


Fig. 8. Knoop hardness test results of bulk glass samples: (a) BGL-1 series, (b) BGL-2 series.

Table 4
Knoop hardness test results of glass samples

Knoop hardness	Sample name					
	BGL-1	BGLZ10-1	BGLZ10-2	BGL-2	BGLZ20-1	BGLZ20-2
Mean (kg/mm ²)	458	538	478	481	533	457
Standard deviation	27.4	7.2	37.8	19.6	34.7	32.2

비슷하였고, BGLZ10-1과 BGLZ20-1은 538과 533로 상대적으로 큰 값을 보여주었다.

BGL-1 series는 BGLZ10-1 > BGLZ20-1 > BGL-1 순으로 높은 값을 나타내었고, BGL-2 series는 BGL-2 > BGLZ10-2 > BGLZ20-2 순으로 나타내었다. 이는 BGL-1에서는 ZnO 량이 증가할수록 경도가 증가하지만, BGL-

2에서는 ZnO 량이 증가할수록 경도 값이 소폭 감소하는 경향을 나타내는 것으로 상반된 결과를 나타내었다.

또한, 표준편차가 BGLZ10-1에서는 7.2로 유리의 균질성을 보여주었지만 다른 샘플은 20을 초과하는 값을 보여주었다. 이는 유리의 균질성과 함께 유리 내의 기포와 맥리에 의한 것으로 판단되어, 이런 기포와 맥리 현

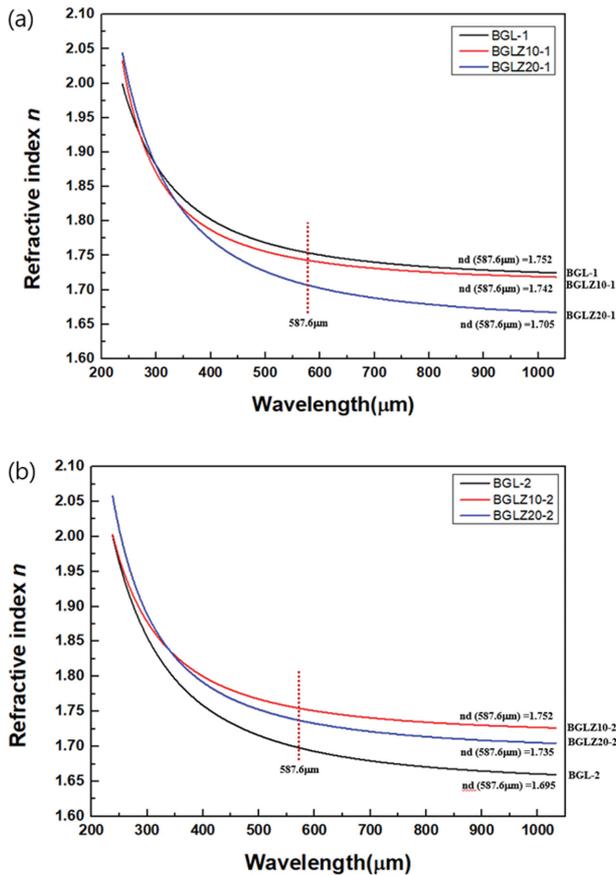


Fig. 9. Refractive index (n) test results of bulk glass samples: (a) BGL-1 series, (b) BGL-2 series.

상을 줄이기 위한 용융 조건에 관한 연구가 필요하다고 판단되었다.

3.5. 광학 유리의 굴절률 측정

Eliosometer를 사용해서 측정한 굴절률 측정 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 굴절률이 BGL-1은 1.752에서 BGL-2는 1.695로 낮아졌다. BGL-1에서 BGLZ10-1, BGLZ20-1로 갈수록 1.752에서 1.705로 낮아졌으나, BGL-2 series에서 BGLZ10-1, BGLZ20-1의 상관관계가 거의 없음을 확인하였다. 이를 통해 GeO_2 함량이 줄어들어 따라 굴절률이 낮아지는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

ZnO 원료를 사용해서 BaO- GeO_2 - La_2O_3 -ZnO 계 광학 유리를 제조하였다. 30개의 조성을 선정 한 후, flow

button test를 통해 용융이 가능한 9개 조성을 선택하여 1350°C에서 모유리 제조가 가능한 6개 조성을 선택하여 유리 샘플을 제조하였고 그에 따른 광학적, 열적, 기계적 특성을 평가하였다. 6개 조성 중 BGLZ20-1 조성은 3~5 μm 범위의 중적외선에서 75% 이상, 유리 전이 온도 660°C 이하, 굴절률 1.70 이상, Knoop 경도 530 이상 값을 가지는 것을 확인하였다.

다만, 유리 균질성과 함께 발생하는 기포, 맥리와 같은 현상을 줄이기 위한 용융 조건에 관한 지속적인 연구는 필요하며, 적외선 영역에서 투과율이 감소하는 경향을 방지하기 위한 연구는 추후 필요하다 판단되었다.

본 실험에서 채택한 조성의 BaO- GeO_2 - La_2O_3 -ZnO 계 유리 BGLZ20-1는 양호한 용융 상태, 우수한 광학적 특성, 낮은 전이 온도를 요구하는 열적 특성을 보여준 것으로 판단되어 충분히 실용화가 가능할 수 있을 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 지원하는 경석자원을 활용한 세라믹 원료산업 기반조성사업(R000614)으로 수행되었습니다.

References

- [1] K. Keiji, "Development of infrared transmitting glasses", J. Non-cryst. Solids. 316 (2003) 403.
- [2] J.M. Florence, F.W. Glaze and M.H. Black, "Infrared transmittance of some calcium aluminate and germanate glasses", J. Res. Natl. Bur. Stand. 55 (1955) 2625.
- [3] Y. Satoshi, A. Sohei, M. Jun and S. Naohiro, "Indentation behavior of zinc tellurite glasses by using a knoop indenter", J. Ceram. Soc. Jpn. 109 (2001) 753.
- [4] W.H Dumbaugh, "Heavy metal oxide glasses containing Bi_2O_3 ", Phys. Chem. Glasses. 27 (1986) 119.
- [5] W.H Dumbaugh, "Lead bismuthate glasses", Phys. Chem. Glasses. 19 (1978) 111.
- [6] W.H Dumbaugh, "Infrared transmitting oxide glasses", SPIE Proc. 618 (1987) 11.
- [7] P.L. Higby and I.D. Aggarwl, "Properties of barium gallium germanate glasses", J. Non-cryst. Solids. 163 (1993) 303.
- [8] A.F. Fray and S. Nielsen, "Germanate glasses: Removal of OH absorption bands", Infrared Physics 1 (1961) 175.