

## 근적외선 필터용 인산계 유리의 광학적 특성 및 구조적 특성에 미치는 CuO 의 영향

김성일\*\*\*\* · 황종희\*† · 임태영\* · 김진호\* · 김영호\*\* · 이종화\*\* · 최덕균\*\*\*\*

\*한국세라믹기술원, \*\*나노스 (주), \*\*\*한양대학교

## Effect of CuO on the Optical and Structural Properties of Phosphate Glass for Near-Infrared Filter

Seong-Il Kim\*\*\*\*, Jonghee Hwang\*†, Tae-Young Lim\*, Jin-Ho Kim\*, Young Ho Kim\*\*,  
Jong Hwa Lee\*\* and Deuk-Kyun Choi\*\*\*\*

\*Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, 233-5, Gasandong, Geumchungu, Seoul, Korea

\*\*NANOS Co. LTD, 445-861, Ssangsongri, Madomyeon, Hwaseongsi, Gyeonggido, Korea

\*\*\*Hanyang University, 133-791, Haengdang 1 dong, Seongdonggu, Seoul, Korea

(2009년 11월 6일 접수 : 2009년 11월 19일 최종수정 : 2009년 11월 20일 채택)

**Abstract** Optical characteristics and structural changes depending on CuO content in phosphate glasses that are used in near-infrared (near-IR) filters were investigated. With phosphate glasses that contain 1~9 mol% CuO, changes in optical transmittance, optical absorption, and color coordinate were measured with a UV-VIS spectrophotometer. An XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) analysis was performed to determine valence of copper ion that influences optical characteristics in near-IR filter glasses. Structural changes in glasses depending on CuO content were also analyzed by FT-IR (Fourier transform infrared) and Raman spectrophotometers. From the UV-VIS spectrophotometer results, strong absorption peaks at 220 & 900 nm were found and transmittance was decreased. The color coordinates of the glasses were shifted to the green color direction with CuO addition for increasing absorption of long wavelength range spectra, in spite of the amount of Cu<sup>2+</sup>, which gives a blue color to glasses, and which was increased in XPS results. Also, structural de-polymerization of glasses with CuO addition were found by FT-IR and Raman results.

**Key words** near-IR, filter, phosphate glass, copper.

### 1. 서 론

디지털카메라, 카메라폰의 영상처리는 CCD 또는 CMOS 센서를 통해 빛 신호를 전기신호로 바꾸어서 화상신호로 처리한다. 이와 같은 처리과정은 사람들이 눈으로 볼 수 있는 가시광선 영역 (400~700 nm) 뿐 아니라 근적외선 영역 (~1150 nm) 까지도 빛 신호를 감지하게 되어서 실제 색이나 화상하고는 관계없는 신호가 감지하여 버리게 되므로 선명한 화질을 얻기 위해서는 센서가 감지하는 근적외선 영역의 파장들을 제거해 주는 것이 필요하다. 이를 위해 기존에는 소다라임 기관유리에 굴절률이 서로 다른 2가지 물질인 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 혹은 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 등의 물질을 반복적으로 30~40층의 다층막 코팅 층을 만들어 IR/AR 코팅을 형성함으로써 가시광선 영역은 투과하고 근적외선

영역은 반사시키는 광학 필터를 만들어 CCD나 CMOS 앞에 장착하여 왔다. 그러나 최근 카메라 폰의 화소수가 800만 이상으로 높아짐에 따라 적외선 차단에 대한 요구가 더 높아지고 있다. 이에 대한 대안으로 다층막 코팅용 기관유리 자체가 적외선 흡수기능을 가지는 제품에 대한 요구가 증대되고 있다. 인산계 유리는 저융점 및 낮은 열화점의 결과로 높은 열팽창계수, UV 투과율, 다른 광학적 특성 및 전기전도성 같은 고유한 특성 때문에 기술적인 중요성이 부각되어왔다.<sup>1)</sup> CuO를 함유하는 인산계 유리는 super-ionic conductors, solid state lasers, color filter, 그리고 비선형 광학용으로 사용하기 적합한 매우 흥미로운 전기적, 광학적 특성을 가지고 있다.<sup>2)</sup> CuO 함유 인산계 유리를 적외선 차단 필터용 기관유리로 사용 시 기존의 소다라임 유리에 다층막 코팅을 한 필터제품에 비해 적외선 차단기능이 뛰어나 800만 화소 이상의 디지털 카메라, 휴대폰용 내장 카메라, CCD 카메라 등의 제품에 적용이 적합하다. 이러한 인산계 유리의 고유한 특성을

†Corresponding author

E-Mail : jhhwang@kicet.re.kr (J. Hwang)

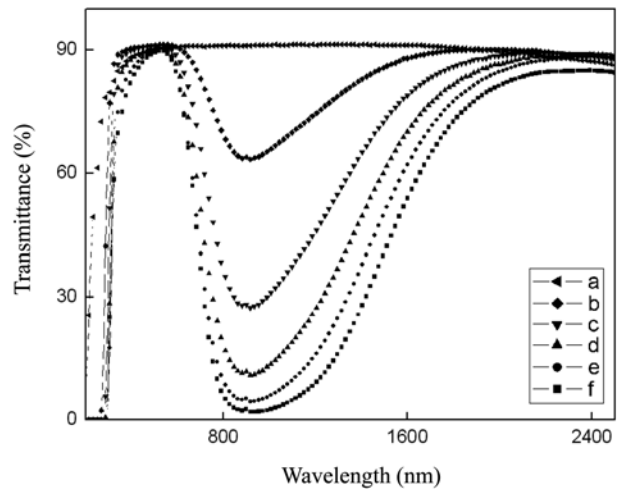
이용하여 특정 제품에 적용하기 위해서는 유리의 분자구조 및 화학적 성질을 자세히 이해하는 것이 요구된다. 본 연구의 목적은 CuO 첨가량을 변화시킨 인산계 유리조성을 UV-VIS spectrophotometer, FT-IR, Raman 분광법 및 XPS 분석을 통하여 광학적 특성 및 조성상의 변화에 따른 구조적 변화를 조사하는데 있다.

## 2. 실험 방법

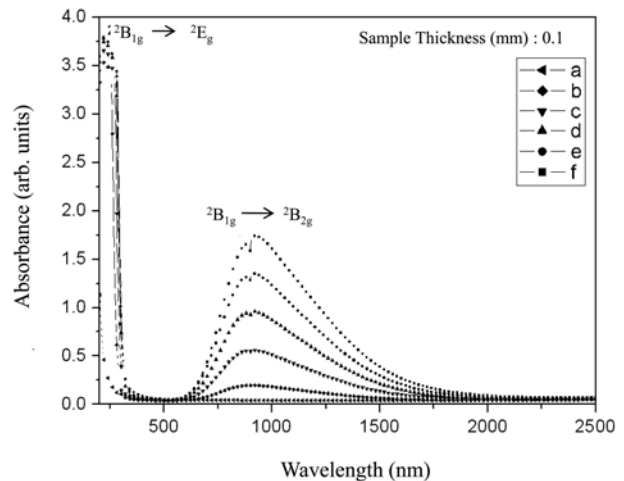
Table 1에 근적외선 흡수 기능을 가지는 CuO 함유 인산계 유리의 조성을 나타내었다. 실험조성은 유리에 함유된 성분 중 BaO 대신 CuO 1, 3, 5, 7, 9 mol% 첨가한 6종의 유리를 대상으로 하였다. 원료는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (98%, SN Chemical, Korea), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99%, Daejung chemical & metals, Korea), KNO<sub>3</sub> (99%, Daejung chemical & metals, Korea), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99%, Junsei chemical, Japan), MgO (98%, Daejung chemical & metals, Korea), SiO<sub>2</sub> (99%, Daejung chemical & metals, Korea), BaCO<sub>3</sub> (99%, Crown, Japan), CuO (98%, Junsei chemical, Japan)를 사용하였다. 원하는 유리조성을 갖도록 원료를 조합해 배치를 만든 후 균일한 혼합을 위해 배치 50 g을 두 시간 동안 건식혼합 과정을 거친 후에 배치를 알루미늄 도가니에 넣고 상온부터 10°C/min의 속도로 승온하여 1200°C에서 2시간 동안 용융과정을 거쳐 균질한 유리를 얻었다. 용융된 유리는 흑연 사각 도가니에 붓고 400°C에서 2시간 동안 서냉하였다. 서냉이 완료된 유리는 투과율 측정 및 XPS 표면 분석을 위해 경면연마 가공을 하였다. 시편의 투과율, 흡수 스펙트럼, 색좌표 비교를 위해서 UV-VIS spectrophotometer (V-570, Jasco, Japan)를 이용하여 200~2500 nm의 범위에서 분해능 2 nm로 측정을 진행하였다. 투과율은 투과모드와 흡수모드로 경면 가공된 시편을 측정하였다. CuO 함량에 따른 Cu 원소의 화학적 결합상태 분석을 위해 XPS 분석(K-Alpha, Thermo Electron, U.K.)을 Al K $\alpha$  X-ray를 이용하여 측정하였고 band pass 에너지는 0.1eV 단위로 분석결과를 수집하였다. 또한 유리의 구조 변화분석을 위해 표준 FT-IR spectrometer (FT-IR-4100, Jasco, Japan)장비를 이용하여 KBr 법으로 400~

**Table 1.** Glass compositions used in this work.

Glass ID	Glass composition (mole %)				
	BaO	CuO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Others
a	10	0	10	62	18
b	9	1	10	62	18
c	7	3	10	62	18
d	5	5	10	62	18
e	3	7	10	62	18
f	1	9	10	62	18



**Fig. 1.** Optical transmission spectra of phosphate glasses with various CuO concentration: (a) none, (b) 1 mol%, (c) 3 mol%, (d) 5 mol%, (e) 7 mol% and (f) 9 mol%.



**Fig. 2.** Absorption spectra of phosphate glasses with various CuO concentration: (a) none, (b) 1 mol%, (c) 3 mol%, (d) 5 mol%, (e) 7 mol% and (f) 9 mol%.

1400 cm<sup>-1</sup> 범위와 상온에서 측정하였다. 유리 시편은 유발과정을 통해 미세한 유리 분말을 만든 후 KBr과 섞어서 만들었다. 분해능은 2 cm<sup>-1</sup>의 범위로 분석하였다. Raman분석은 Raman spectrometer (LabRam HR, Jobin-Yvon, France)를 가지고 514.5 nm의 레이저 파장으로 200~1800 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 CuO 첨가에 따른 투과율 결과를 나타내었다. (a)에서 (f)까지 CuO 함량의 증가에 따라 600~1800 nm 구간의 근적외선 영역에서 투과율이 크게 감소하였으며 400~600 nm 가시광선 구간에서도 투과율이 일부 감소

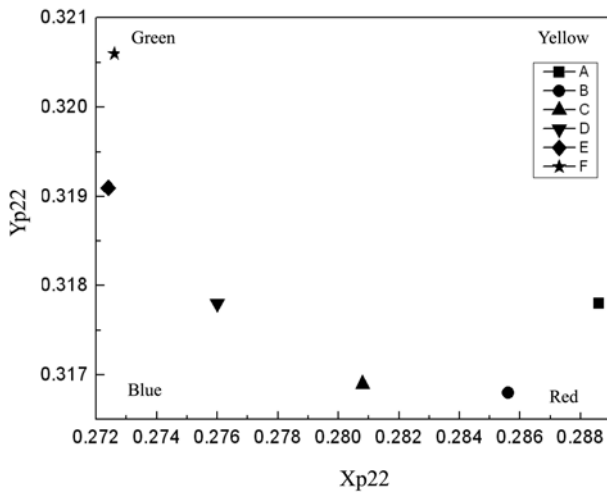


Fig. 3. Color coordinates of phosphate glasses with various CuO concentration: (a) none, (b) 1 mol%, (c) 3 mol%, (d) 5 mol%, (e) 7 mol% and (f) 9 mol%.

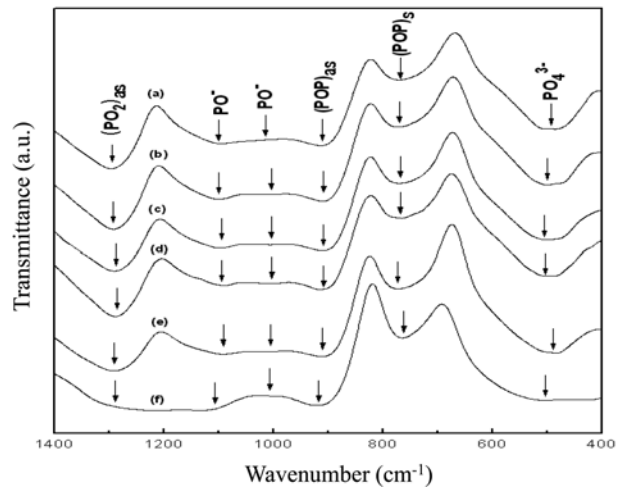


Fig. 5. FT-IR spectra of phosphate glasses with various CuO concentration: (a) none, (b) 1 mol%, (c) 3 mol%, (d) 5 mol%, (e) 7 mol% and (f) 9 mol%.

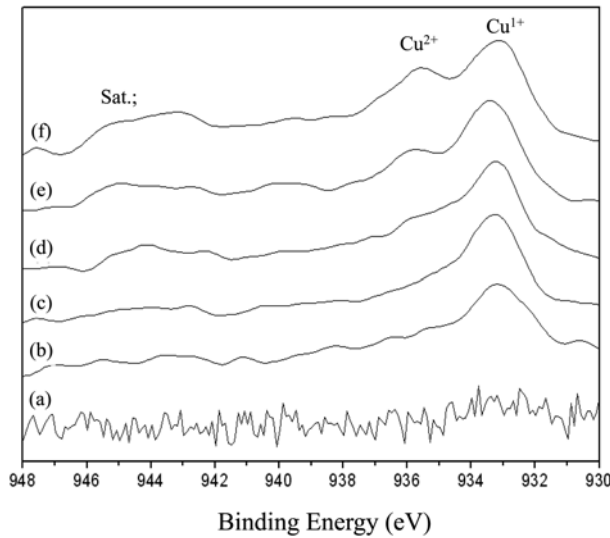


Fig. 4. XPS spectra of Cu ion of phosphate glasses with various CuO concentration: (a) none, (b) 1 mol%, (c) 3 mol%, (d) 5 mol%, (e) 7 mol% and (f) 9 mol%.

하는 것을 볼 수 있다.<sup>3)</sup> Fig. 2에는 인산계 유리의 광학적 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 두 개의 흡수밴드가 220와 900 nm의 파장 영역에서 보이는데 900 nm 근방의 흡수밴드는 강한 정방정계의 변형을 가지는 8면체 배위를 하고 있는 Cu 이온의 존재로 인한 것이며, 또한 200 nm 근방의 흡수밴드는 유리 모상 내 Cu 이온의 d-d 전이로 인한 것으로 볼 수 있다.<sup>4)</sup> 이들 흡수 스펙트라의 세기는 CuO 농도가 1에서 9 mol%로 증가할수록 두드러지게 증가하였으며 밴드위치도 장파장 쪽으로 다소 이동하였다. Fig. 3 에는 CuO 함량변화에 따른 유리의 색좌표 변화를 나타내었다. CuO 첨가에 따라 푸른색 계열로 이동하다가 CuO 함량이 3% 이상 첨가됨에 따라 다시 녹색 계열로 이동하는 것을 볼 수 있다. Fig. 4에는 인산계 유리의 CuO 함량 변화에 따른 XPS 분석결과를 나타내었다. 결합 에너지 933.5 eV 와 935.5 eV에서의 피크는 Cu 2p 코어 레벨전이의 스핀 쌍에 의해 나타난다.<sup>5)</sup> CuO 가 함유된 lead borate glasses에서의 Cu 2P 스펙트라는 Cu<sup>2+</sup>와 Cu<sup>1+</sup>(935.8 과 933.5 eV)의 이중 피크 구조와 함께 위성 피크 (944.5 eV)가 함량 변화에 따라 나타난다고 보고되었다.<sup>6)</sup> 따라서 XPS 분석을 통해 나타난 결합 에너지가 높은 피크는 Cu<sup>2+</sup>에 의한 것이고 낮은 에너지 값은 Cu<sup>1+</sup>에 의한 것으로 볼 수 있다.<sup>7)</sup> CuO 함량 증가에 따른 영향을 보면 Cu<sup>2+</sup> 피크가 점차 증가하는 경향을 보이며 상대적으로 Cu<sup>1+</sup>는 감소한 것으로 보인다. 한편 CuO 5% 이상 함유된 시료 (d) 로부터 945 eV에서의 위성 피크가 발견되는데 이 또한 높은 결합에너지를 갖는 Cu<sup>2+</sup> 존재의 증거로 볼 수 있다.<sup>8)</sup> Cu<sup>2+</sup>의 존재가 유리 색상에 푸른색을 띠게 하는 것으로 알려져 있어<sup>9)</sup> CuO 함량 증가에 따라 유리색상이 푸른색 계열로 이동할 것으로 예상되었으나 Fig. 3에서 보인 바와 같이 CuO 함량이 3% 이상이 될 경우 색좌표는 점차 푸른색 계열에서 녹색계열로 이동되는 것을 볼 수 있었다. 이는 Cu 이온의 산화상태 변화에 의한 색상변화보다는 CuO 함량이 많아질수록 붉은 색상을 나타내는 가시광선 중 장파장의 흡수가 크게 증가함에 따라 상대적으로 색좌표 반대방향의 녹색계열로 이동하였기 때문으로 판단된다.

Fig. 5에는 400~1400 cm<sup>-1</sup> 범위의 CuO 첨가량에 따른 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 분석결과 보여지는 1270 cm<sup>-1</sup> 부근의 강한 밴드는 인산계 정사면체 구조에 P원자와 2개의 비가교 산소원자가 결합한 O-P-O 또는 (PO<sub>2</sub>)<sub>as</sub>의 비대칭 신축모드에 해당하고 1100~1110 cm<sup>-1</sup>과 1000 cm<sup>-1</sup>

의 존재가 유리 색상에 푸른색을 띠게 하는 것으로 알려져 있어<sup>9)</sup> CuO 함량 증가에 따라 유리색상이 푸른색 계열로 이동할 것으로 예상되었으나 Fig. 3에서 보인 바와 같이 CuO 함량이 3% 이상이 될 경우 색좌표는 점차 푸른색 계열에서 녹색계열로 이동되는 것을 볼 수 있었다. 이는 Cu 이온의 산화상태 변화에 의한 색상변화보다는 CuO 함량이 많아질수록 붉은 색상을 나타내는 가시광선 중 장파장의 흡수가 크게 증가함에 따라 상대적으로 색좌표 반대방향의 녹색계열로 이동하였기 때문으로 판단된다.

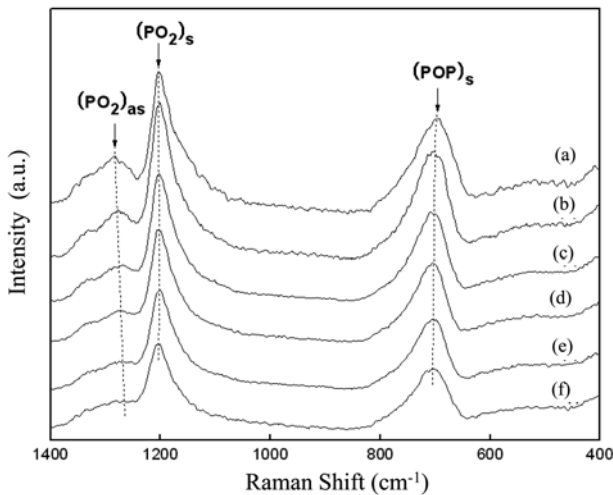


Fig. 6. Raman spectra of phosphate glasses with various CuO concentration: (a) none, (b) 1 mol%, (c) 3 mol%, (d) 5 mol%, (e) 7 mol% and (f) 9 mol%.

부근의 흡수 밴드에서는 체인구조 내의  $\text{PO}_4$  정사면체의 P원자와 비가교 산소원자의 일부로 된 P-O 그룹을, 880-900  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 밴드는 P-O-P 결합의 비대칭 신축모드를, 775  $\text{cm}^{-1}$  부근의 과장에서는 대칭 신축성의 P-O-P 그룹을 나타낸다. 1050  $\text{cm}^{-1}$ 과 480~530  $\text{cm}^{-1}$  영역 주변의 밴드에서는  $\text{PO}_4^{3-}$  그룹의 신축과 변형 모드가 보인다.<sup>10</sup> 또한 CuO 함량이 증가함에 따라  $\text{PO}_2$  비대칭 신축성 진동에 해당하는 1270  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크와  $\text{PO}_4^{3-}$  그룹의 신축과 변형 모드와 관련된 490  $\text{cm}^{-1}$  부근 피크가 감소되는 것을 볼 수 있으며 CuO 함량이 9 mol%인 (f)의 경우 두 피크가 모두 사라지는 것을 볼 수 있다. 이는 CuO 함량 증가에 따라 인산계 유리 구조 내 두 개의 P-O-P chain만을 가지는 metaphosphate 그룹인  $(\text{P}_2\text{O}_6)^{2-}$ 가 점점 줄어들고 한 개의 P-O-P chain만을 가지는 pyrophosphate 그룹인  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 가 증가하는 것으로 볼 수 있다.<sup>11</sup> Fig. 6에는 CuO 첨가량에 따른 Raman 스펙트라 변화를 보였다. 주 피크인 1170  $\text{cm}^{-1}$ 와 1270  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 피크는 각각 비가교 산소의 대칭과 비대칭 신축 모드와 연관되며 700  $\text{cm}^{-1}$  근방에서 나타나는 제 2 피크는  $\text{Q}^2$  인산염계 체인의 가교 산소의 대칭 신축 모드에 기인한다. 이들 세 개의 피크들은 Nelson과 Exarhos의 연구에 보고된 1267, 1165와 698  $\text{cm}^{-1}$ 의 값과 잘 일치하며 유리 구조가  $\text{PO}_3^-$  단위를 기본으로 하는 긴 인산염계 체인에 의해 주로 구성되어 있다는 것을 의미한다.<sup>11</sup> CuO 함량 증가에 따라 비가교 산소의 대칭 모드와 연관된 1170  $\text{cm}^{-1}$ 에서의와 700  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 밴드는 큰 변화를 보이지 않으나 1270  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 비가교 산소의 비대칭

신축 모드와 연관된 피크는 사라지는 것을 볼 수 있다. 이는 FT-IR 분석을 통한 구조변화 결과와 잘 일치한다. 즉, CuO 함량 증가에 따라  $\text{PO}_2$  비대칭 신축성 진동에 해당하는 피크가 감소되어 인산계 유리 구조 자체의 de-polymerization 됨을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

근적외선 필터용 CuO 함유 인산계 유리에 대한 광특성 및 구조분석 결과 CuO 함량 증가에 따라 220과 900 nm 파장대역에서 강한 흡수 스펙트라가 증가하였으며 이에 따라 광투과율은 감소하고 유리색상은 푸른색 계열로 이동하다가 녹색계열로 이동되었다. XPS 분석결과 CuO 함량증가에 따라 푸른색을 나타내는  $\text{Cu}^{2+}$ 이온의 양은 증가하였으나

붉은색을 띄게 하는 장파장 영역의 흡수가 커짐에 따라 상대적으로 유리색상은 녹색계열로 이동되는 것으로 보인다. 한편 FT-IR, Raman 분석 결과 CuO 함량 증가에 따른 인산계 유리 구조의 점진적인 de-polymerization 현상을 확인함으로써 구조적인 변화를 이해할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부의 부품소재전문 기술지원사업을 수행하는 연구 지원으로 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. Koo, B. -S. Bae, H. -K. Na, J. Non-Cryst. Solids, **212**, 173 (1997).
2. E. Metwalli, M. Karabulut, D. L. Sidebottom, M. M. Morsi, R. K. Brow, J. Non-Cryst. Solids, **344**, 128 (2004).
3. B. H. Seo, H. Kim and D. H. Suh, Kor. J. Mater. Res., **19**(10), 533 (2009).
4. G. Lakshminarayana, S. Buddhudu, Spectrochim. Acta Part A, **62**, 364 (2005).
5. A. Mekki, D. Holland, C. F. McConville, J. Non-Cryst. Solids, **215**, 271 (1997).
6. P. Y. Shih, T. S. Chin, Mater. Chem. Phys., **60**, 50 (1999).
7. E. Metwalli, J. Non-Cryst. Solids, **317**, 221 (2003).
8. M. A. Salim, G. D. Khattak, M. Sakhawat Hussain, J. Non-Cryst. Solids, **185**, 101 (1997).
9. C. R. Bamford, Colour Generation and Control in Glass, p.48, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1977).
10. P. Y. Shih, T. S. Chin, Mater. Chem. Phys., **60**, 50 (1999).
11. A. Chahine, M. Et-tabirou, M. Elbenssi, M. Haddad, J. L. Pascal, Materials Chemistry and Physics, **84**, 341 (2004).