

몰드성형용 GeSbSe계 칼코게나이드 유리 제작 및 특성 분석

박흥수¹, 차두환², 김혜정², 김정호², 이현용^{3,a}

¹ 전남대학교대학원 광공학협동과정

² 한국광기술원 초정밀광학연구센터

³ 전남대학교 응용화학공학부

Fabrication and Evaluation of Chalcogenide Glass for Molding

Heung-Su Park¹, Du-Hwan Cha², Hye-Jeong Kim², Jeong-Ho Kim²,
and Hyun-Yong Lee^{3,a}

¹ Graduate of Chonnam National University, Interdisciplinary Programs for Photonic Engineering,
Gwangju 500-757, Korea

² Ultra-Precision Optics Research Center, Korea Photonics Technology Institute(KOPTI),
Gwangju 500-799, Korea

³ Chonnam National University, Faculty of Applied Chemical Engineering,
Gwangju 500-757, Korea

(Received September 7, 2011; Revised January 20, 2012; Accepted January 24, 2012)

Abstract: In this study, we synthesized the chalcogenide glass($\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$) for infrared optics by melt-quenching method and verified the effect of cooling condition on the glass properties. The structural and optical properties of the glass were analyzed by XRD, FT-IR and SEM image. The glass synthesized under the cooling temperature of 980°C shows transmittance of 58% at $8\sim 12\ \mu\text{m}$, which was decreased as the cooling temperature was decreased. In addition, thermal and hardness also were measured. From the analysis results, we ascertained the feasibility as a molding materials for infrared optics.

Keywords: Infrared optics, Chalcogenide glass, Glass molding

1. 서 론

열상광학장비에는 고가의 검출기 및 광학렌즈가 내장되어 주로 군수용으로 사용되어 왔으나, 근래 저가의 비냉각식 적외선 검출기가 개발되어 상용화됨에 따라 자동차, 선박, 주차장 등 보안감시의 민수분야에서도 그 수요가 급격히 증가하고 있는 추세이다 [1,2].

현재까지 적외선 광학렌즈 소재로는 Germanium (Ge), Silicon (Si), Zinc Selenide (ZnSe) 등의 결정소

재가 개발되어 사용되고 있지만 DTM (diamond turning machine)을 통해 제작되어 생산 효율이 낮다. 이러한 이유로 양산성이 우수한 방식인 GMP (glass molding press)을 통한 광학렌즈 제작이 대두되고 있으며, 이러한 몰드성형용 방식에 적합한 소재로써 칼코게나이드 유리가 주목받고 있다 [3].

몰드성형용 소재 칼코게나이드 유리는 일반 광학유리와는 기계적, 열적 특성에서 큰 차이점을 나타내므로 상용화를 위해서는 소재의 물성 관련 연구가 요구되고 있다.

본 연구에서는 GeSbSe계 유리를 용융냉각법

a. Corresponding author; hylee@chonnam.ac.kr

(melt-quenching)으로 제작하였고, 급냉조건의 변화에 따른 광학적, 열적, 물리적 특성을 분석하여 몰드 성형용 적외선 광학유리 소재로써 적용 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 칼코게나이드 유리의 제조

Ge₁₉Sb₂₃Se₅₈계 유리를 기존의 용융냉각법으로 제작하였고 연구에 사용된 시료는 99.999% 이상의 고순도의 Germanium (OERA.), Antimony (SIGMA-ALDRICH), Selenium (Alfa Aesar)을 사용하였다.

세척된 석영관에 칭량한 시료를 주입하였고, 봉입 및 용융과정에서의 공기에 의한 시료의 산화를 막기 위해 진공펌프를 이용하여 진공상태 (10⁻⁵Torr)를 유지하며 O₂-LPG torch를 이용하여 석영관을 봉입하였으며, 준비된 시료를 관상로 (tube furnace)에서 용융하였다.

용융조건은 시료의 녹는점과 끓는점을 고려하여 425°C, 690°C에서 각각 1시간 용융 후 980°C에서 균질화를 위해 12시간 동안 용융한 후 급냉하여 Ge₁₉Sb₂₃-Se₅₈계 유리를 제작하였다 [그림 1].

Table 1. Synthesis condition of Ge₁₉Sb₂₃Se₅₈ glass.

	Step 1		Step 2		Step 3		Step 4	
	Temp °C	Time hr	Temp °C	Time hr	Temp °C	Time hr	Temp °C	Time hr
Melting	425	1	690	1	980	12	880	3
							780	3
							680	3
							580	3
Quenching	Water quenching							

또한 표 1과 같이 급냉 온도 차에 따른 유리 깨짐 현상이나 광학적, 열적, 물리적 특성 변화를 확인하기 위해 동일하게 1단계에서 3단계까지 온도과정을 걸친 후 최종 급냉온도를 각각 880~580°C까지 변화하며 Ge₁₉Sb₂₃Se₅₈계 유리를 제작하였다.

급냉된 석영관을 다이아몬드 커터를 사용하여 절단하였으며, 제작된 Ge₁₉Sb₂₃Se₅₈계 유리의 광투과율, 흡



Fig. 1. Photograph of synthesized Ge₁₉Sb₂₃Se₅₈ glass.

수율 특성 분석과 경도 특성 분석을 위해 Ge₁₉Sb₂₃-Se₅₈계 유리를 표면 연마하여 시편을 준비하였다.

2.2 칼코게나이드 유리의 특성 분석

Ge₁₉Sb₂₃Se₅₈계 유리의 유리형성 및 유리상태를 확인하기 위해 PANalytical사의 X-선 회절계 (X'Pert PRO Multi Purpose X-Ray Diffractometer)을 이용하여 파우더 상태의 유리를 Cu target으로 scan range 20~90° 범위에서 측정하였다.

유리전이온도 (T_g) 및 결정화온도 (T_c)를 확인하기 위해 Perkin Elmer사 Differential Scanning Calorimeter (DSC-8000)을 이용하여 Al seal에 질소분위기 하에서 승온 속도 분 당 5°C로 50~500°C의 범위에서 측정하였다.

그리고 적외선 영역에서의 광투과율 및 흡수율을 측정하기 위해 Ge₁₉Sb₂₃Se₅₈계 유리를 직경 10 mm, 두께 5 mm로 cutting하여 표면 연마하였으며 Perkin Elmer사 Fourier Transform Infrared Spectrometer (Spectrum GX)을 이용하여 2~25 μm 범위에서 scan 횟수 4회, H₂O/CO₂ 보정하여 광투과율, 흡수율, 결합 피크를 측정하였다.

칼코게나이드 유리는 적외선 파장영역에서 광학적 특성 및 전기적 성질이 우수하지만 기계적 성질이 상당히 약한 것으로 보고되고 있다.

Ge₁₉Sb₂₃Se₅₈계 유리의 micro vickers hardness를 측정하기 위해 Shimadzu사의 Micro Vickers Hardness Tester (DUH-W201)을 이용하여 F 100.0 (gf), loading speed 1, hold time 5 (sec)로 측정하였고 마지막으로 유리의 균질화상태 및 내부 표면을 확인하기 위해 Hitachi사의 scanning electron microscope (S4700)을 이용하여 Pt coating 후 5,000~20,000 배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 X-ray 회절 분석

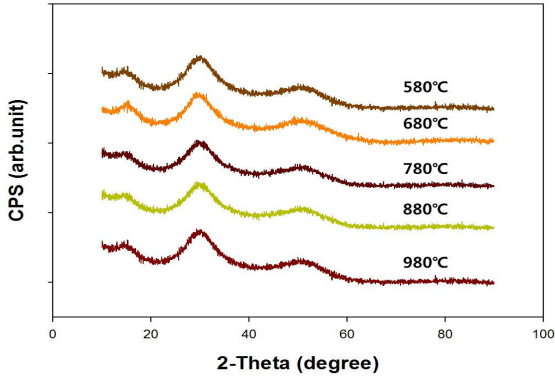


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Ge₁₉Sb₂₃Se₅₈ glass at different temperature.

980°C, 880°C, 780°C, 680°C, 580°C 각각의 급냉온도에서 제조된 Ge₁₉Sb₂₃Se₅₈계 유리의 결정, 비정질상태와 유리형성정도를 XRD분석으로 확인하였다.

XRD 패턴 분석 결과 그림 2처럼 각각의 샘플에서 피크가 보이나 매우 넓은 피크를 갖고 있어 급냉온도에 따른 Ge₁₉Sb₂₃Se₅₈계 유리의 상태는 급냉온도에 관계없이 모든 물질이 유리질상태이며 유리가 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 열 특성 분석

몰드성형에서 성형조건으로 유리전이온도 (T_g)와 결정화온도 (T_c)는 매우 중요한 인자이다. 하지만 열 분석 시 시료의 상태나 측정조건에 따라 유리전이온도나 결정화온도 등의 특성은 달라질 수 있으며 승온온도에 따라 특성점의 피크가 차이를 보이기도 한다.

열 분석 시 승온온도를 5°C/min로 하였고, 측정된 Ge₁₉Sb₂₃Se₅₈계 유리의 유리전이온도는 그림 3과 표 2처럼 255°C 이었고, 급냉온도 980~580°C 모든 유리에서도 조금의 차이는 있지만 250~270°C 이었고, 결정화온도 피크는 확인하기 어려웠다. 측정된 유리전이온도의 경우 동일조성을 갖는 GeSbSe계와 유사한 것을 확인할 수 있었고, 급냉온도 차이가 유리전이온도에는 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

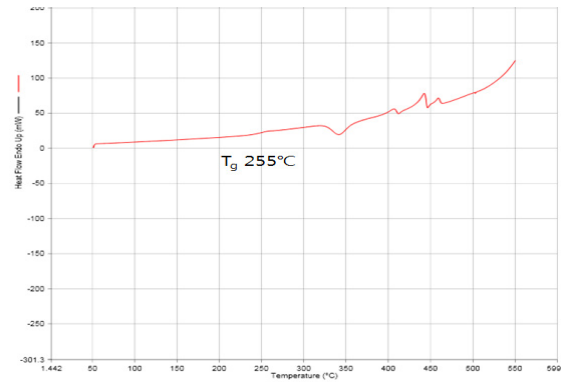


Fig. 3. DSC curve of Ge₁₉Sb₂₃Se₅₈ glass.

Table 2. Glass transition temperature(T_g) of Ge₁₉Sb₂₃Se₅₈ glass.

	980°C	880°C	780°C	680°C	580°C
T _g	255°C	265°C	270°C	265°C	270°C

3.3 적외선 투과율 및 흡수율 특성 분석

그림 4처럼 990~580°C 급냉온도가 감소에 따라 투과율 저하가 발생하였으며 980°C, 880°C 유리에서의 광투과율은 약 60%, 780°C, 680°C 유리에서의 광투과율은 약 40% 급냉온도가 가장 낮은 580°C 유리의 경우 광투과율이 약 10% 정도로 급격히 감소하였다.

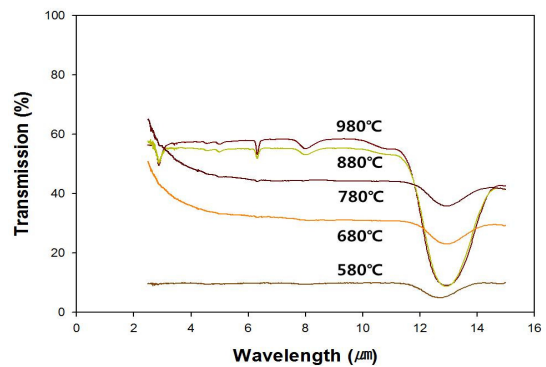


Fig. 4. Infrared transmission of Ge₁₉Sb₂₃Se₅₈ glass at different temperature.

이와 같은 광투과율 감소의 원인은 유리표면에서의 반사, 시료 내에서의 흡수와 산란으로 생각할 수 있

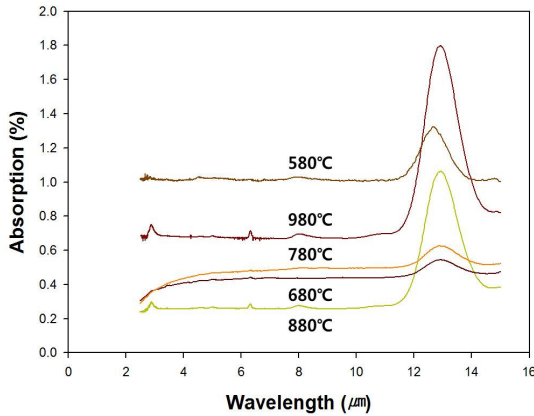


Fig. 5. Infrared absorption of $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ glass at different temperature.

지만, $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리에서의 흡수율에 변화는 1% 정도로 거의 없었으므로 흡수율 차이에 따른 문제이기 보다는 유리 내부의 산란 즉, 광학상수가 다른 미세한 영역이나 입자가 유리 내부에 존재하여 감소한 것으로 생각된다.

그리고 980~580°C 모든 샘플의 2.7~2.9 μm 과 6.3 μm 에서 약한 OH 피크와 7.9~8 μm 과 12.5~13 μm 사이의 강한 Ge-O 피크를 확인할 수 있었다. 이러한 흡수피크는 칼코게나이드 유리 시료와 석영관 내부에 잔류하는 수분 및 oxygen이 봉입 및 용융과정에서 Ge, Sb, Se 원소들과 결합하여 발생한 것으로 생각된다.

몰드성형 소재로써 제조된 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리의 광투과율은 58%로 상용화 유리에 투과율이 약 60~70% 비해 낮지만, 이는 유리의 표면연마에 따른 차이로 생각되며 표면연마 차이에 따라 5% 정도의 투과율 증가를 확인하였으며, 이를 감안하며 본 연구에서 제조된 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리도 적외선 광학렌즈 소재로서 충분히 적용 가능할 것으로 생각된다.

그림 5처럼 몰드성형 소재로써 제조된 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리의 흡수율은 0.7%로써 상용화 몰드성형소재 흡수율이 0.4~1.0% 감안하며, 충분히 적외선 광학렌즈 소재로 적용이 가능하며 급냉온도에 따른 흡수율 변화는 광투과율에 비해 상대적으로 적었고 이 결과 급냉온도가 흡수율에는 영향을 미치지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

3.4 경도 특성 분석

몰드성형, 적외선 광학렌즈 소재로써 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리의 VHN (vickers hardness number)은 그림 6처럼 176~178 나타내고 있다. 이는 유사한 average coordination number $\langle r \rangle$ 2.6을 갖는 GeSbSe계 유리의 VHN 160보다 좀 더 높은 VHN을 갖는 것을 확인할 수 있었고, 상용화 몰드성형 소재의 VHN이 130~180인 점을 감안하며, 본 연구에서는 제조된 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리의 몰드성형 소재로 적용 가능할 것으로 생각된다.

또한, 급냉온도에 따른 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리의 VHN 변화는 980~680°C까지 급냉온도가 감소함에 따라 VHN도 177~163까지 감소하였다. 급냉온도에 따른 VHN만 볼 때 980~680°C 유리 모두 몰드성형 소재로써 적용 가능할 것으로 생각된다.

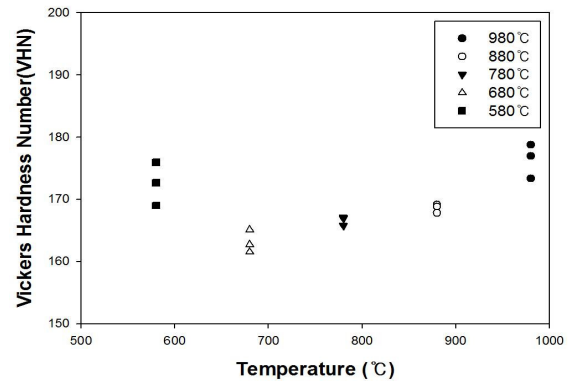


Fig. 6. Vickers hardness number of $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ glass at different temperature.

3.5 표면 분석 특성 분석

980°C에서 12시간 동안 균질화하여 급냉한 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리는 5,000~20,000 배율로 관찰 시 균질한 표면상태를 확인하였고 980°C에서 12시간 동안 균질화하여 각각 급냉온도 880~680°C까지 3시간동안 유지한 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리도 5,000~20,000 배율로 관찰 시 균질한 표면상태를 관찰할 수 있었다. 하지만 980°C에서 12시간 동안 동일한 조건에서 균질화하여 580°C에서 3시간 동안 유지한 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리의 경우 5,000~20,000 배율에서 980~680°C 유리 와 확연히 다른 불균질한 표면상태를 확인할 수 있었다.

그림 7은 980~580°C에서 제작된 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리의 20,000배율의 SEM 이미지이다.

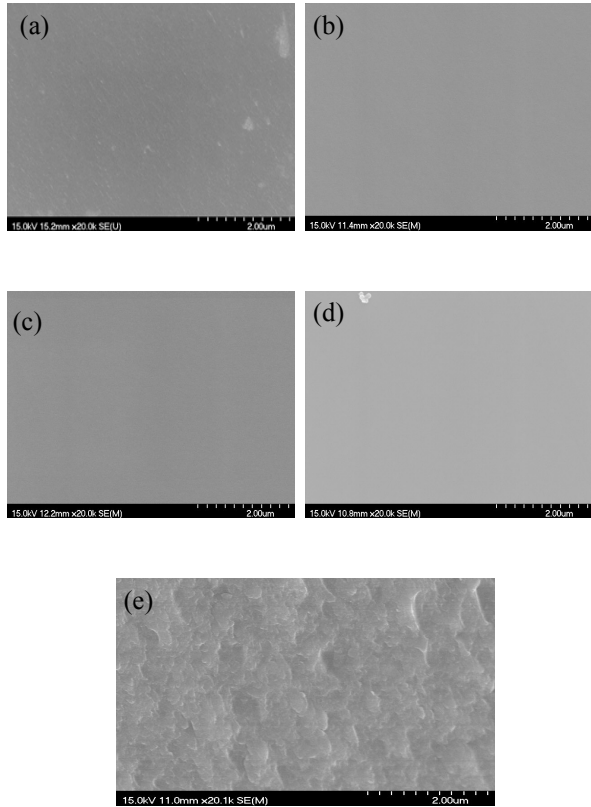


Fig. 7. Scanning electron micrographs of $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ glass at X20,000, (a) 980°C, (b) 880°C, (c) 780°C, (d) 680°C, (e) 580°C.

이러한 불균질화가 부분결정화에 따른 것으로 판단되어 580°C $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리를 파우더 형태로 XRD 분석한 결과 디스크형태의 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리의 XRD 분석한 결과 유사한 유리상태를 확인할 수 있어 이러한 불균질한 표면상태가 낮은 급냉온도로 인한 부분결정화 상태는 아닌 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 용융냉각에 의한 칼코게나이드 유리 제조과정과 몰드성형에서의 성형조건을 고려하여 적

외선 광학렌즈용 소재로써 삼원계 GeSbSe 계 유리를 조성원소로 결정하였고, 적외선 광학렌즈용 칼코게나이드 유리의 제조 및 특성 분석을 연구하였다.

1) XRD pattern 분석 결과 급냉온도와 관계없이 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리는 유리질 상태였다.

2) $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리를 기존방식인 용융냉각법으로 제작하였으며, 제작된 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리는 광투과율 58%, 흡수율 0.7%, 유리전이온도 260°C, 비커스 경도는 177 Hv를 나타냈고, 급냉온도가 감소함에 따라 광투과율이 58%에서 10%로 감소하였으며, 이는 온도에 따른 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리의 흡수율 차이보다는 유리 내부의 산란에 의한 것으로 생각된다.

3) DSC 분석 결과 급냉온도와 관계없이 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리의 유리전이온도(T_g)는 유사하였다.

본 연구를 통해 제작된 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{58}$ 계 유리는 몰드 성형용 적외선 광학소재로 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

- [1] G. Amy, A. L. Richard, and H. S. Ray, *Proc. of SPIE*, **5078**, 216 (2003).
- [2] A. Bourget, Y. Guimond, J. Franks, and M. Van Bergh, *Proc. of SPIE*, **5663**, 182 (2005).
- [3] D. H. Cha, H. J. Kim, H. S. Park, Y. Hwang, J. H. Kim, J. H. Hong, and K. S. Lee, *Appl. Optics*, **49**, 1607 (2010).
- [4] X. H. Zhang, Y. Guimond, and Y. Bellec, *J. Non-Crystalline Solids*, **326**, 519 (2003).
- [5] D. R. Swile, A. K. Varshneya, and R. M. Callahan, *J. Non-Crystalline Solids*, **125**, 250 (1990).
- [6] U. Senapati, K. Arun, Varshneya, *J. Non-Crystalline Solids*, **185**, 289 (1995).
- [7] J. A. Savage, P. J. Webber, and A. M. Pitt, *J. Mater. Sci.*, **E13**, 859 (1978).