Journal of Sensor Science and Technology
Vol. 28, No. 2 (2019) pp. 101-105
http://dx.doi.org/10.5369/JSST.2019.28.2.101
pISSN 1225-5475/eISSN 2093-7563

중적외선 영역의 DLC 코팅된 ZnS 기판의 광학 특성

권태형[1,2] · 여서영[1] · 김창일[1] · 남산[2] · 권민철[3] · 추병욱[4] · 백종후[1,+]

Optical Properties of DLC-coated ZnS Substrates in the Mid-infrared Region

Tae-Hyeong Kwon[1,2], Seo-Yeong Yeo[1], Chang-Il Kim[1], Sahn Nahm[2], Min-Chul Kwon[3], Byoung-Uck Chu[4], and Jong-Hoo Paik[1,+]

Abstract

ZnS substrates with excellent transmittance in the mid-infrared region (3-5 μm) were prepared using hot pressing instead of conventional chemical vapor deposition (CVD). Diamond-like carbon(DLC) was coated on either one or both sides of the ZnS substrates to improve their mechanical properties and transmittance. More specifically DLC was coated using CVD with an Ar and C_2H_2 mixed gas, and Ge was used as the bonding layer. During CVD, the bias voltage was fixed to 500 V and analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nanoindenter, scanning electron microscope and energy dispersive spectrometry. Results of hardness analysis using the nanoindenter, showed that DLC coating increased from 5.9 to 17.7 GPa after deposition. The FT-IR spectroscopy results showed that, in the mid-infrared region (3-5 μm), the average transmittance of the samples with DLC coating on one and both sides increased by approximately 6% and approximately 11.2% respectively. In conclusion, the DLC coating improved the durability and transmittance of the ZnS substrates.

Keywords: Hot press, ZnS substrate, Germanium, Diamond like carbon(DLC) coating, optical properties

1. 서 론

황화아연(Zinc Sulfide, ZnS)은 II-VI 반도체 화합물로 발광다이오드(light emitting diodes), 전기장 발광(electro luminescence), 적외선 윈도우(infrared window), 센서(sensor), 레이저(laser), 바이오 소재 및 바이오 장치 등에 활용되고 있는 물질이다[1-3]. 또한 3 μm - 5 μm의 중 적외선 영역에서 산란 손실이 적고, 높은 투과율을 가져 적외선 렌즈로 연구되고 있다[4]. 그러나 ZnS는 비교적 부드러우며, 충격 및 충돌 환경에 노출되었을 때 손상될 수 있어 이를 방지하기 위해 보호 코팅이 필요하고, 이때 보호 코팅재료로 Diamond-like carbon(DLC) 코팅이 보고되었다[5-7]. DLC 코팅은 IR 광학계의 반사 방지 및 스크래치 보호 코팅 및 도구 등의 내마모성 코팅에 적합하며, 우수한 IR 투명성, 높은 경도, 화학적 비활성 및 수분 불투과성 등의 여러 가지 특성을 가지고 있다[8]. 또한 DLC의 굴절률은 증착 조건에 따라 1.6 ~ 2.9까지 넓은 범위의 굴절률을 가진다[9]. 이러한 DLC를 코팅하는 방법으로는 크게 물리적 기상 증착법(PVD)와 화학적 기상 증착법(CVD)가 있으며, CVD의 종류인 고주파 화학 기상 증착법(RF-CVD)이 DLC 코팅을 할 때 비교적 간편하고, 에너지 소비를 크게 줄일 수 있으며, 아르곤 및 수소 혼합물을 사용하기 때문에 저렴하다[10]. 또한 대면적 및 증착 공정 동안의 균일성과 비교적 정확한 공정 제어의 장점을 가져 많이 사용된다[10, 11]. 따라서 본 연구에서는 Hot press 공정을 통해 제조한 ZnS 기판에 광학 렌즈의 보호 및 반사 방지 코팅으로 적합한 DLC를 RF-CVD공정을 사용하여 단면과 양면으로 코팅하였다. ZnS 기판의 DLC 코팅 두께 변화에 따라 중적외선 영역의 광학적 특성 및 강도, 미세구조 등을 분석하였다.

2. 실험 과정

DLC는 고주파 화학적 기상 증착법(RF-CVD / UNIVAC-CVD, UNIVAC)을 이용하여 코팅하였다. Fig. 1은 코팅에 대한 실험

[1]Electronic Material & Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju, 52851, Korea
[2]Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea
[3]UNIVAC LTD., Gimhae 13-23, Korea
[4]KAVAS Co., Gimhae 50871, Korea
[+]Corresponding author: jhpaik@kicet.re.kr
(Received : Feb. 8, 2019, Revised : Mar. 22, 2019, Accepted : Mar. 22, 2019)

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

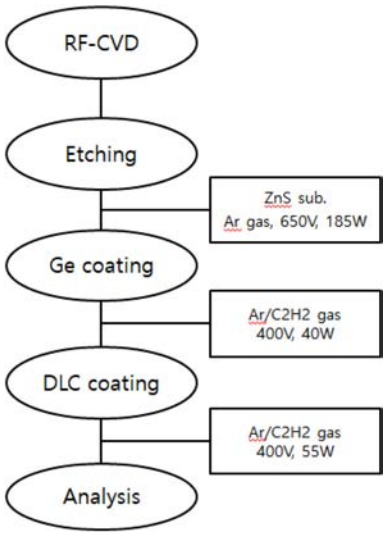

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental process.

공정도이다.

2.2의 굴절률을 가지는 ZnS기판을 5.0×10^{-5} torr의 진공 분위기에서 Argon(Ar) 가스를 흘려주며, 바이어스 전압(bias voltage) 650 V, 전력(power) 185 W의 공정 조건에서 5분 동안 에칭한 후, ZnS기판과 DLC 코팅의 부착성을 향상시켜 주기 위해 Germanium(Ge) 을 2분 동안 Argon(Ar)/Acetylene(C_2H_2) 혼합 가스 분위기에서 증착했다[12]. 이때 Ge 증착 공정조건은 진공도 5.0×10^{-5} torr, 바이어스 전압(bias voltage) 400 V, 전력(power) 40 W 이다. 그 후 진공도 5.0×10^{-5} torr, bias voltage 400 V, 전력(power) 55 W, Ar/C_2H_2혼합 가스 분위기의 공정 조건으로 DLC를 단면 코팅하였고, 모든 샘플이 동일한 공정 조건에 DLC 두께만 변화를 주어 코팅하였다. 이때 3 μm - 5 μm 영역에서 2.3의 굴절률을 가지는 DLC를 사용하였고, DLC 코팅 두께 변화는 알파스텝을 사용해 측정하면서 각각 420 nm, 540 nm, 650 nm, 720 nm, 850 nm의 두께를 설정하여 증착하였다. 단면 코팅이 완료된 샘플들의 경도 및 미세구조 특성, 광학적 특성 변화를 분석하기 위해 Nanoindenter(ti950 triboindenter, hysitron)와 주사전자현미경(JSM-7610F, Jeol), 푸리에 변환 적외선 분광 분석기(FT-IR/FIR Spectrometer Frontier, PerkinElmer)를 이용하여 분석하였고, 양면 코팅 역시 단면 코팅과 동일한 공정 조건과 분석방법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2은 DLC 코팅의 증착 상태를 확인하기 위해 ZnS 기판의 표면을 주사전자현미경으로 분석한 결과이다. Fig. 2 (a) ~ (e)에 나타나 있듯이 RF-CVD을 통해 경도 및 투과율 저하에 영향을 줄 수 있는 갈라짐 현상이 발견되지 않았으며, ZnS 기판 표면에 DLC 코팅이 균일하게 코팅되었음을 확인 할 수 있다.

Fig. 3는 DLC 코팅의 미세구조 및 ZnS기판과 접착상태, 알

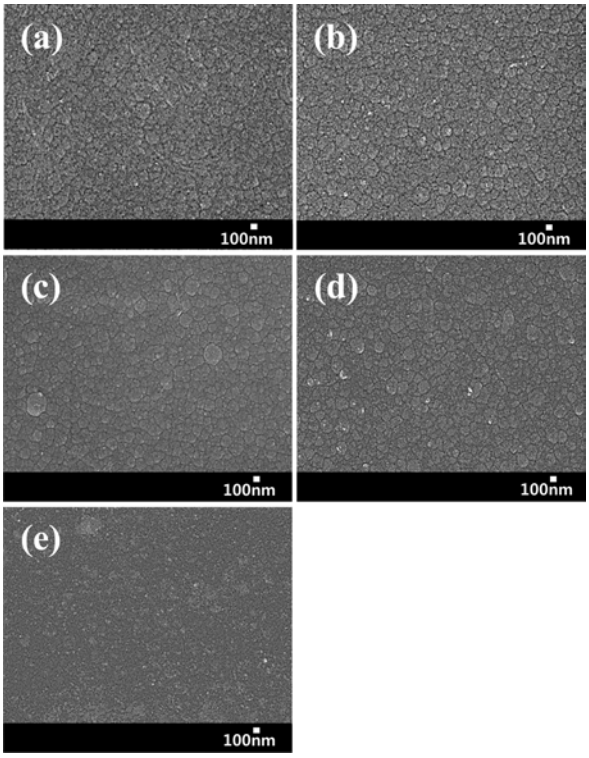

Fig. 2. SEM images of the DLC coated ZnS substrate suface; (a) 420 nm, (b) 540 nm, (c) 650 nm, (d) 720 nm, (e) 850 nm of thickness (× 30k).

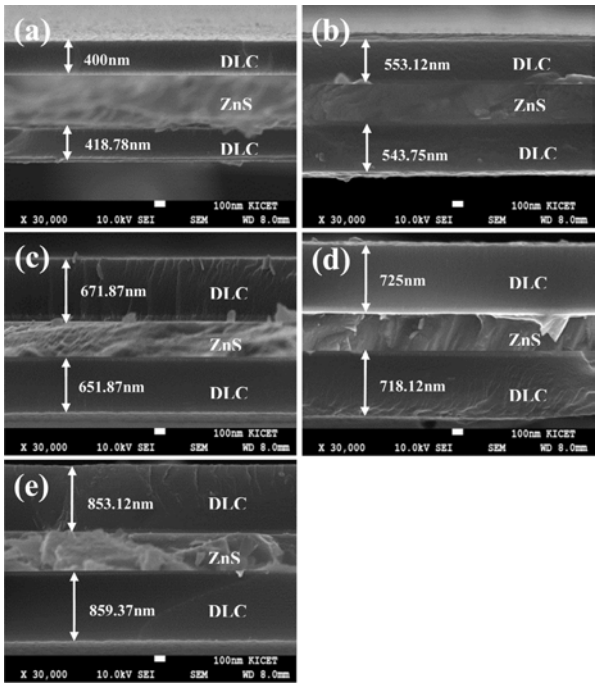

Fig. 3. SEM images of the DLC coated ZnS substrate fracture; (a) 420 nm, (b) 540 nm, (c) 650 nm, (d) 720 nm, (e) 850 nm of thickness (× 30k).

파스텝을 사용하여 측정한 DLC 코팅 두께와 실제 코팅된 DLC의 두께의 일치성을 확인하기 위해 주사전자현미경으로 분석한 결과이다. Fig. 3 (a) ~ (e)에서 볼 수 있듯이 내부 갈라짐 현상 및 박리 현상이 발생하지 않았으며, 주상구조 또한 발견되지 않았고, Ge버퍼층 도입으로 DLC가 ZnS에 안정적으로 증착되었음을 확인할 수 있었다. 알파스텝을 사용하여 측정된 DLC 코팅의 두께가 420 nm, 540 nm, 650 nm, 720 nm, 850 nm이었으며, Fig. 3 (a) ~ (e)와 같이 실제 코팅 두께는 각각 (a) 400 nm/418.78 nm, (b) 553.12 nm/543.75 nm, (c) 671.87 nm/651.87, (d) 725 nm/718.12 nm, (e) 853.12 nm/859.37 nm로 근사값을 가짐을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 ZnS기판과 DLC코팅 접착성 향상을 위해 얇게 증착한 Ge[10]의 분포를 확인하기 위해 EDS(energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석한 결과이다. ZnS기판 위에 DLC가 코팅되어 있고, ZnS기판과 DLC 코팅 사이에 Ge층이 얇고 고르게 분포되어 증착 되어 있음을 확인할 수 있다.

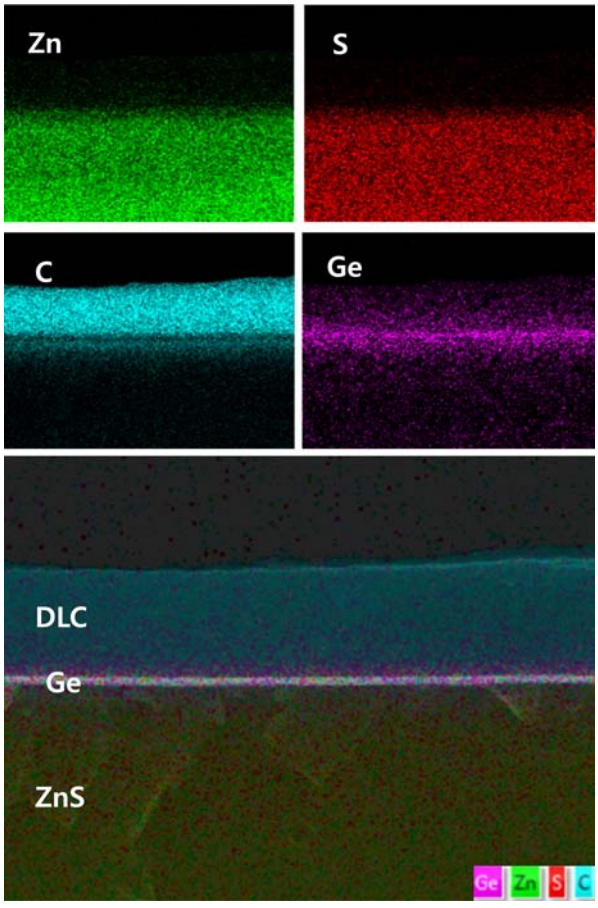

Fig. 4. EDS images of the DLC coated ZnS substrate fracture.

Fig. 5는 단면으로 DLC 코팅된 ZnS기판의 기계적 특성을 알아보기 위해 Nanoindenter를 사용하여 경도의 변화를 분석하였다. Load-displacement curves그래프에서 알 수 있듯이 코팅을 하지 않은 ZnS기판과 DLC코팅을 한 ZnS기판에 400 μN의 힘을 동일하게 가하여 측정하였다. 그 결과 Nanoindenter tip의 깊이는 코팅 전, 후에 각각 52 nm, 34 nm임을 확인 할 수 있다. 이를 Oliver and Pharr에 의해 제안 된 모델에 따라 압입 load-displacement 데이터로부터 경도를 계산 하였으며[13], ZnS기판 경도는 5.9 GPa이고 DLC코팅 한 ZnS기판은 17.7 GPa로 3배 증가하였다. 이러한 결과는 DLC코팅이 기계적 특성을 향상시켜 준다는 것을 명확하게 보여준다.

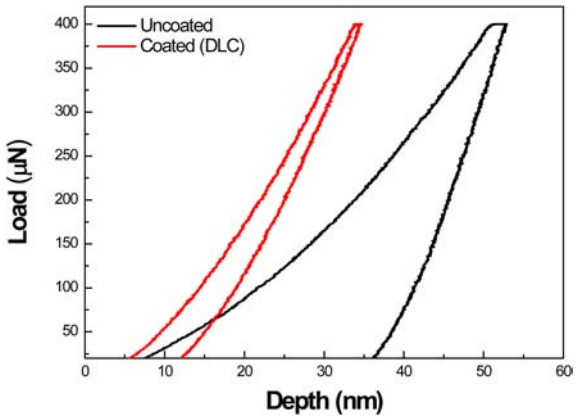

Fig. 5. Nanoindenter load-displacement curves for uncoated ZnS substrate, single side DLC coated.

DLC 코팅 두께의 변화가 중적외선 영역(3 μm - 5 μm)의 투과율에 미치는 영향과 단면 DLC 코팅과 양면 DLC 코팅의 투과율 차이점을 확인하였다. 또한 3 μm - 6.5 μm 영역에서 푸리에 변환 적외선 분광 분석기(FT/IR)를 사용해 분석을 진행하였고, 이를 각각 Fig. 6와 Fig. 7에 나타내었다. Table 1과 Table 2에 정량적 측정값을 나타내었으며, Fig. 6는 단면 DLC코팅한 ZnS기판의 투과율을 그래프로 나타내었다. 420 nm 두께의 DLC 코팅을 제외한 나머지는 코팅 두께에 따라 중적외선 영역(3 μm - 5 μm)에서 투과율이 상승하였다. Table 1은 Fig. 6의 정량적인

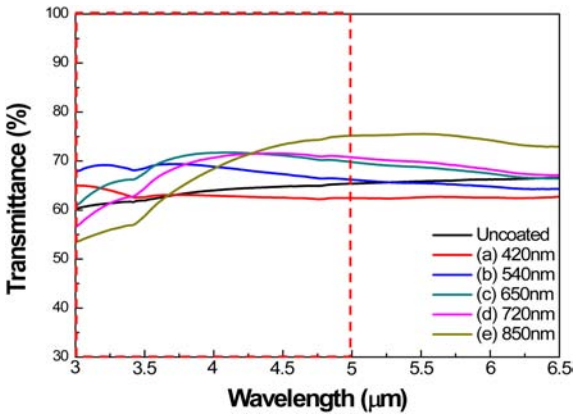

Fig. 6. Infrared transmittance of single side DLC coated ZnS substrate various thickness.

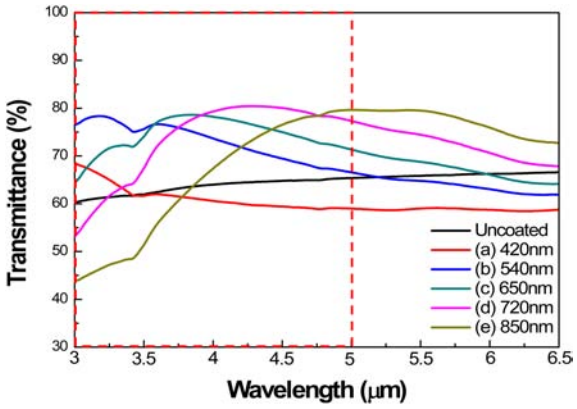

Fig. 7. Infrared transmittance of both sides DLC coated ZnS substrate various thickness.

Table 1. Transmittance of single side DLC coated ZnS substrate by thickness (단위 : %)

Division	Base	420 nm	540 nm	650 nm	720 nm	850 nm
3 μm	60.3	65.1	67.8	60.7	56.5	53.6
4 μm	64.0	62.9	68.8	71.7	70.7	68.5
5 μm	65.4	62.5	66.2	69.8	70.7	75.2
Average Trans.	63.2	62.9	68.1	69.3	67.9	64.4
Increased Trans.	-	-0.3	4.9	6.0	4.7	1.2

Table 2. Transmittance of both sides DLC coated ZnS substrate by thickness (단위 : %)

Division	Base	420 nm	540 nm	650 nm	720 nm	850 nm
3 μm	60.3	68.6	76.4	64.3	53.1	43.9
4 μm	64.0	60.6	73.7	78.2	79.3	67.4
5 μm	65.4	59.0	66.5	71.3	77.3	79.7
Average Trans.	63.2	61.3	72.9	74.4	73.6	64.6
Increased Trans.	-	-1.9	9.7	11.2	10.4	1.4

값을 나타내었으며, 표에서도 확인할 수 있듯이 중적외선 영역 평균 투과율이 DLC코팅두께 420 nm에서 -0.3% 감소를 제외하고 전부 증가하였고, 코팅 두께가 650 nm일 때 6.0%로 가장 높은 투과율 증가를 보였다. 이는 2.2의 굴절률을 가지는 ZnS 기판을 사용할 때, 2.3의 굴절률을 가지는 DLC를 650 nm두께로 코팅하면 표면에서의 반사손실이 최소화되어 650 nm 코팅 두께가 적합한 것으로 확인되었다. 또한 DLC 코팅의 경우 경도증가 이외에도 무반사 코팅의 효과를 얻을 수 있다고 판단 했고, 반사율은 코팅의 두께와 굴절률에 영향을 받으며[14], 420 nm의 코팅 두께로는 빛의 반사손실을 최소화시키지 못하여 코팅을 하지 않은 ZnS기판보다 투과율이 감소되는 현상이 나타나는 것으로 판단된다. Fig. 7은 두께에 변화를 주어 양면 DLC 코팅한 ZnS 기판의 투과율을 그래프로 나타내었으며, Table 2는 그에 따른 정량적인 값을 나타내었다. DLC 코팅을 단면으로 증착했을 때 보다 양면으로 증착했을 때 중적외선 영역에서의 투과율이 더 많이 증가함을 확인 할 수 있었으며, 단면 DLC 코팅일 때와 동일하게 420 nm에서 투과율이 감소하였다. 이는 단면 코팅의 이유와 동일하다고 판단된다. 650 nm의 양면 DLC 코팅된 ZnS 기판의 투과율은 중적외선 영역에서 11.2%가 증가하여, 이는 단면과 양면 코팅 모두 코팅 두께가 650 nm일 때 적정두께임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Hot Press공정으로 제작한 ZnS 기판에 RF-CVD를 사용하여DLC 코팅을 단면과 양면으로 진행하였고, 이에 따른 경도 및 광학특성, 미세구조를 분석하였다. DLC코팅 후 ZnS기판의 경도는 5.9 GPa에서 17.7 GPa로 증가하여 기계적 특성을 향상 시켜줌을 확인 할 수 있었으며, 표면에서 갈라짐 현상이 발견되지 않았고, 균일하게 코팅되었음을 관찰할 수 있었다. 또한 단파면에서는 박리현상 및 주상구조와 같은 투과율 감소에 영향을 주는 현상은 발견되지 않았으며, ZnS기판과 DLC코팅 사이의 접착성도 우수했다. 중적외선 영역(3 μm - 5 μm)에서 단면 코팅으로 6.0%, 양면 코팅으로 11.2%의 투과율 증가를 확보할 수 있었으며, 코팅 두께420 nm와 같이 DLC 코팅 두께가 적정 파장대가 아닐 경우 오히려 투과율을 감소시키는 것을 확인할 수 있었다. 또한 ZnS기판의 DLC 코팅 적정 두께는 단면과 양면 동일하게 650 nm일 때 최대 투과율을 얻을 수 있었다. 이와 같은 결과로 ZnS 기판에 다층 무반사 코팅 없이 투과율은 11.2% 향상되었고, 동시에 경도도 향상되었음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원의 소재부품기술개발사업(전략적핵심소재)의 일환으로 수행한 연구과제입니다. (10067243, 스마트기기용 중적외선영역의 보급형 고분산성 TeO_2계 광학 유리 및 저분산성 소결형 ZnS 광학 소재 개발)

REFERENCES

[1] Y. Li and Y. Wu, “Transparent and luminescent ZnS ceramic consolidated by vacuum hot pressing method”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 98, No. 10, pp. 2872-2975, 2015.
[2] S. Y. Yeo, T. H. Kwon, C. I. Kim, J. S. Yun, Y. H. Jeong,

Y. W. Hong, J. H. Cho, and J. H. Paik, "Structural properties of ZnS nanoparticles by hydrothermal synthesis process conditions and optical properties of ceramic", *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, Vol. 31, No. 5, pp. 392-397, 2018.

[3] S. Y. Yeo, T. H. Kwon, C. S. Park, C. I. Kim, J. S. Yun, Y. H. Jeong, Y. W. Hong, J. H. Cho, and J. H. Paik, "Sintering and optical properties of transparent ZnS ceramics by pre-heating treatment temperature", *J. Electroceram*. Vol. 41, No. 1-4, pp. 1-8, 2018.

[4] X. Fang, T. Zhai, U. K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, and D. Golberg, "ZnS nanostructures: From synthesis to applications", *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 56, No. 2, pp. 175-287, 2011.

[5] G. F. Zhang, and X. Zheng, "Optical transmittance of anti-reflective diamond-like coatings on ZnS substrates", *Sur. Coat. Technol.*, Vol. 82, No. 1-2, pp. 110-113, 1996.

[6] Q. He, H. B. Guo, J. J. Wei, S. J. Askari, H. B. Wang, S. Y. Zhang, H. Yang, X. P. Su, and F. X. Lu, "Deposition of HfO_2 thin films on ZnS substrates", *Thin Solid Films*, Vol. 516, No. 15, pp. 4695-4699, 2008.

[7] C. Hu, W. Zheng, H. tian, L. Xu, and Q. Jiang, "Effects of the chemical bonding on the optical and mechanical properties for germanium carbide films used as antireflection and protection coating of ZnS windows", *Condens. Matter.*, Vol. 8, No. 17, pp. 4231-4241, 2006.

[8] C. R. Lin, D. H. Wei, C. K. Chang, and W. H. Liao, "Optical propeties of diamond-like carbon films for antireflection coating by RF magnetron sputtering method", *Phys. Procedia*, Vol. 18, pp. 46-50, 2011.

[9] G. F. Zhang, L. J. Guo, Z. T. Liu, X. K. Xiu, and X. Zheng, "Studies on diamond like carbon films for antireflection coatings of infrared optical materials", *J. Appl. Phys.*, Vol. 76, No. 2, pp. 705-707, 1994.

[10] P. Manivel, S. Ramakrishnan, N. K. Kothurkar, N. Ponpandian, D. Mangalaraj, and C. Viswanathan, "Graphene nanosheets by low-temperature thermal reduction of graphene oxide using RF-CVD", *J. Exp. Nanosci.*, Vol. 8, No. 3, pp. 1-9, 2012.

[11] E. Dervishi, A. R. Biris, Joshua A. Driver, Fumiya Watanabe, Shawn Bourdo, and Alexandru S. Biris, "Low-temperature (150^{o}C) carbon nanotube growth on a catalytically active iron oxide-graphene nano-structural system", *J. Catal.*, Vol. 299, pp. 307-315, 2013.

[12] M. Gilo, and A. Azran, "Low reflectance DLC coatings on various IR substrates", *Proc. SPIE*, Vol. 8353, No. 835320, pp. 20-28, Baltimore, USA, 2012.

[13] R. Zarei Moghadam, H. Ahmadvand, and M. Jannesari, "Design and fabrication of multi-layers infrared antirlection coating coasisting of ZnS and Ge on ZnS substrate", *Infrared Phy. Technol.*, Vol. 75, pp. 18-21, 2016.

[14] Johannes J. Moes, Marco M. Ruijken, Erik Gout, Henderik W. Frijlink, and Michael I. Ugwoke, "Application of process analytical technology in tablet process development using NIR spectroscopy : Blend uniformity, cotent uniformity and coating thickness measurements", *Int. J. Pharm.*, Vol. 357, No. 1-2, pp. 108-118, 2008.