

칼코게나이드계 비구면 성형렌즈의 기초설계 및 구조적, 광학적 글래스 특성 연구

Basic Design and Structural and Optical Glass Characteristic Study of Chalcogenide Aspheric Lens

고준빈^{1,✉}, 김정호², 변동해³

Jun Bin Ko^{1,✉}, Jeong Ho Kim² and Dong Hae Byun³

¹ 한밭대학교 기계설계공학과 (Department of Precision Engineering, Hankook Univ.)

² 한국광기술원 초정밀광학팀 (Ultra-Precision Optics Team, Korea Photonics Technology Institute)

³ 한국폴리텍V 대학 김제캠퍼스 (Department of Computer Aided Machine, College of Korea Polytechnic V)

✉ Corresponding author: kjb1002@hanbat.ac.kr, Tel: 042-821-1833

Manuscript received: 2009.12.28 / Revised: 2010.3.9 / Accepted: 2010.3.24

An increasing interest towards the investigations of chalcogenide glasses has been observed in the past years. This interest is due to their specific properties, as well as to the possibilities for their application in different fields of science. The optical devices, working on the basis of photoinduced phase transition between amorphous and crystalline state in the chalcogenide glasses, are a perspective for the micro- and nano-electronics. Here we were analysis basic physical properties for Ge-As-Se and As-Se chalcogenide glasses samples for characteristic for a planning of chalcogenide aspheric lens. From differential DTA/TG results, activation energies of the crystallizations of $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ and $As_{40}Se_{60}$ were approximately 3.6 eV and 3.3 eV, respectively.

Key Words: Chalcogenide Glasses (칼코게나이드계 글래스), DTA/TGA (열분석), Aspheric Lens (비구면렌즈), Optical Glass (광학렌즈), EPMA (전자프로브 미소분석), EDX (에너지 분산형 분광기)

1. 서론

비구면 성형렌즈의 국내 기초설계적인 관점에서 초기 소재인 칼코게나이드계 결정화 유리는 일반재료 유리의 제조 및 열가공중에 발생하는 실패와는 달리, 글래스의 조성 및 열처리를 제어하는 글래스를 결정화시킴으로써 우수한 성질을 가진 재료를 얻는 것이다. 성형이 용이하고 내약품성, 내열성이 좋은 글래스의 특성을 희생하지 않고 글래스의 결점을 보충하는 것으로 기대되는 것이 결정화유리나, 반드시 글래스의 성능을 높이는데 그치지 않고 종래의 글래스에선 보지 못했던 새로운

성질을 결정화유리 중에 구비시키는 방향의 기초 설계 연구도 각 방면에서 연구되고 있다.^{1,2}

적외선투과용 chalcogenide 글래스는 현재 가장 광범위하게 사용되는 광학재료 중의 하나로 특히 IR 투과용재료로 잘 알려져 있다. 최근에 chalcogenide 글래스는 temperature monitoring, thermal imaging 그리고 CO 및 CO₂ laser 의 power delivery 로 사용되어 큰 주목을 받고 있는데, 뛰어난 화학적 내구성을 가진 반면, 열적·기계적 성질은 상당히 약한 것으로 보고되고 있다. 그러나 chalcogenide 글래스가 제어된 결정화에 의한 열처리 공정을 거쳐 작은 크기를 가진 결정화유

리로 전환된다면 투과율에 최소한의 영향을 미치면서 열적·기계적 성질을 향상시킬 수 있을 것이다.^{3,5}

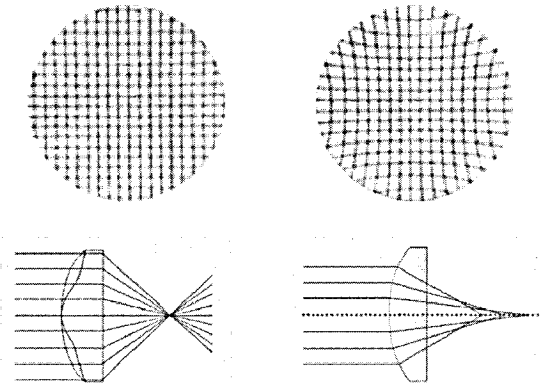
비구면 광학계는 1600 년대에 구면수차를 제정한 원추곡면, 1700 년대에 Carl Zeiss 를 주축으로 비구면 생산에 대한 연구가 본격적으로 시작되었다. 1960 년대에 들어서는 초정밀 설계 가공이 가능한 단계에 이르렀으며 1980 년대에 이르러 고정밀 비구면렌즈를 주로 사용하는 광학계가 가진 단점이 제거되고 있다. 비구면 렌즈를 사용하면 구면렌즈에 비하여 다음과 같은 장점을 가진다. 1)광학계의 성능 즉, 해상력을 증대시키며 왜곡수차를 최소화시켜서 보다 넓은 시야의 영상을 얻을 수 있다. 2) 광학계를 소형, 경량화 시킬 수 있다. 예를 들어 pick up 대물렌즈의 경우 구면면으로는 3 장으로 성능이 구현되나 비구면 1 장을 사용해서 무게를 대폭 축소하여 focusing, tracking 을 하기 위한 actuator 의 용량을 축소할 수 있게 되고, CD-ROM 등의 두께를 얇게 할 수 있다. 또한 카메라 교환렌즈(f 35-135 mm)에 비구면 1 장을 사용하여 렌즈매수를 14 매에서 12 매로, 무게를 495 g 에서 290 g 으로, 길이를 87 mm 에서 59.5 mm 로 축소할 수 있다. Fig. 1 은 일반렌즈와 비구면렌즈의 비교를 나타낸다.

따라서 본 연구에서는 성형하고자 하는 칼코게나이드계 소재의 성형 전 분말상태와 벌크상태에서의 재료구조 및 화학성분 검사를 수행하여 정량적인 조성비의 DB 화와 성형 후 벌크소재의 재료 특성평가를 통해 원 소재 구성비 및 정량화를 실현함으로써 안정적인 적외선 비구면 광학렌즈 생산시스템 개발을 위한 기초 설계 물성 자료로 활용하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 성형하고자 하는 적외선 비구면 글래스렌즈 소재인 칼코게나이드계 글래스소재의 정량적 화학분석 및 구조분석을 위하여 독일 비트론(썬)사의 칼코게나이드계 글래스 소재 IG4, IG6 2 가지 종류의 소재를 출발원료로 준비하였다.

위 소재는 직경이 각각 Φ 2.9, 10, 20 mm, 길이 15, 50 mm 의 봉 형태로 되어 있다. 이러한 샘플은 IG4 의 경우 Ge 함유량이 10 % 내외로 소량 함유되어 있으며, IG6 샘플의 경우에는 Ge 함유량이 IG4 샘플보다는 조금 덜 함유되어 있는 칼코게나



비구면렌즈

일반렌즈

Fig. 1 Compare aspheric lens with general lens

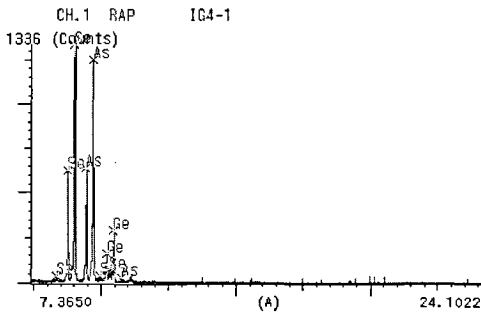
이드계 글래스 소재이다. 이러한 칼코게나이드계 글래스 소재를 이용하여 여러가지 구조적, 광학적 특성 분석 및 정량적 화학분석을 실시하였다. 우선 시편을 적당한 크기로 설계하고 만들기 위하여 pellet 형태의 소재를 막자사발에 넣어 가루형태로 만들어 XRD 및 SEM 분석을 하였다. 또한 정량적인 화학분석을 위하여 가속전압 15 kV, beam size 20 μ m 에서 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 분석을 하였는데, 이는 샘플에 들어있는 Ge 의 정확한 함유량을 알아보기 위해 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

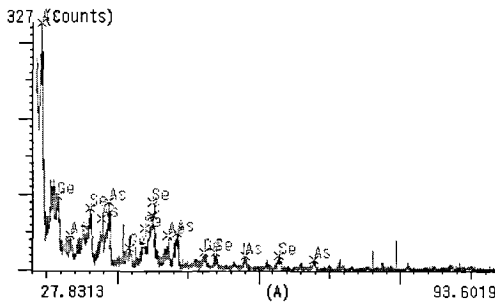
3.1 실험결과

Fig. 2 는 본 연구에서 EPMA 분석을 통하여 정성적인 원소의 비를 나타내 주고 있다. EPMA 분석장비는 주사전자현미경을 이용한 분석장비로써 본 연구에서는 이차전자를 이용한 상의 관찰 및 반사전자의 검출을 통한 조성, topography 에 대한 정보를 얻기 위해 사용하였다. 그림에서 보는 바와 같이 Fig. 2 (a)와(b)는 IG4 샘플에 대한 EPMA 의 채널 1 과 2 의 정성적인 분석을 나타낸 것이며 (c)와 (d)는 IG6 에 대한 EPMA 의 채널 1 과 2 의 정성적인 화학분석을 나타낸 그래프 이다. 여기서 채널 1 과 채널 2 는 LPE1H, LPENH(7.36~24.1 Å)와 LIF. PETJ(27.83~93.6 Å)를 각각 사용하였다.

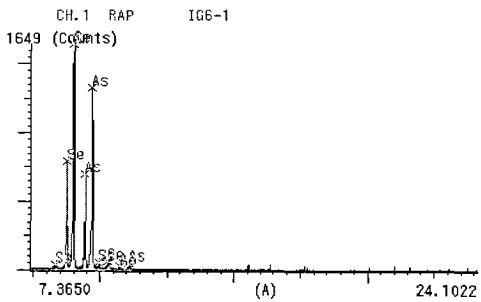
EPMA 정량 분석결과 IG4, IG6 두 샘플에서 As, IG4, IG6 두 샘플에서 As, Se 원소가 공통으로 함유되어 있음을 알 수 있다.



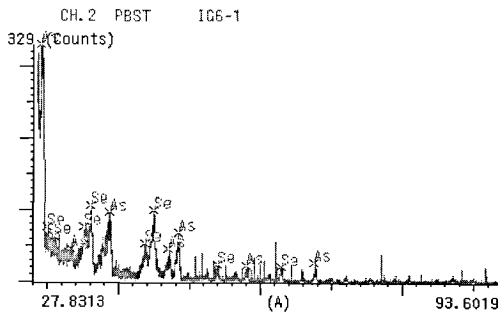
(a) channel 1 results of IG4 sample



(b) channel 2 results of IG4 sample



(c) channel 1 results of IG6 sample



(d) channel 2 results of IG6 sample

Fig. 2 EPMA analysis results of IG4 and IG6 samples

또한 두 샘플 모두에서 As, Se 이 주 peak 를 이루고 있으며 여기에 Ge 이 각각 소량으로 함유되

어 있는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 칼코게나이드계 글래스 소재를 이용하여 안정적인 야간 감시용 적외선 비구면 광학렌즈 생산시스템 기초 설계 개발이 주 목적으로써, Ge 함량이 아주 중요한 요소라 할 수 있다. 따라서, 본 EPMA 분석 결과를 토대로 정량적인 수치를 확인하기 위하여 SEM 장비에 장착되어 있는 EDX(Energy Dispersive X-ray Microanalysis) 분석을 실시 하였다. 표 1 에 IG4, IG6 2 가지 샘플의 EDX 분석 결과를 나타내었다.

Table 1 The results of EDX analysis with IG4 and IG6 samples

Elements	Sample	
	IG4 (wt.%)	IG6 (wt.%)
Ge	10.04	
As	37.35	36.48
Se	52.61	63.52
Totals	100	100

Table 1 에서 보는 바와 같이 IG4 샘플의 EDX 분석결과 $Ge_{10.04}As_{37.35}Se_{52.61}$ 의 조성비를 나타냈으며, IG6 샘플의 경우 $As_{36.48}Se_{63.52}$ 의 조성비를 나타냈다. 또한 Ge 원소는 IG6 샘플에서 검출되지 않았으며, IG4 샘플에서 약 10 wt.% 정도 함유 되어 있음을 알 수 있다. 이는 유리를 제작하기 위하여 실제 파우더의 원료 조성비와 만들어진 유리의 조성비가 약간 달라졌음을 알 수 있다. 원료의 조성비는 IG4 와 IG6 의 경우에 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 와 $As_{40}Se_{60}$ 이었다. 비구면 글래스 렌즈 설계시와 렌즈 제작시 필요한 여러가지 비정질 물질의 상변화 정도와 상변화 온도 조건 등의 정보를 알 수 있는 중요한 사항이라 할 수 있다.

Fig. 3 은 출발원료인 IG4 와 IG6 벌크 샘플을 pellet 형태로 절단하여 *in situ* 상태에서 고온 XRD 를 분석한 결과를 나타낸 것이다. 고온 XRD 는 Cu 타겟과 Ni 필터를 사용하여 단색 Cu K α 선 ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) 연속 주사 방법을 사용했다. 2θ 는 $10^{\circ}\sim 70^{\circ}$ 의 범위에서 $2^{\circ}C/min$ 의 주사속도로 주사했고 X-ray power 는 40 kV, 40 mA 로 사용하였다. 고온 열처리 는 실온에서 $500^{\circ}C$ 까지 $1^{\circ}C/sec$ 씩 승온하여 각각 $100^{\circ}C$ 간격으로 올린 다음 30 분 유지를 하고 XRD 분석을 하였다.

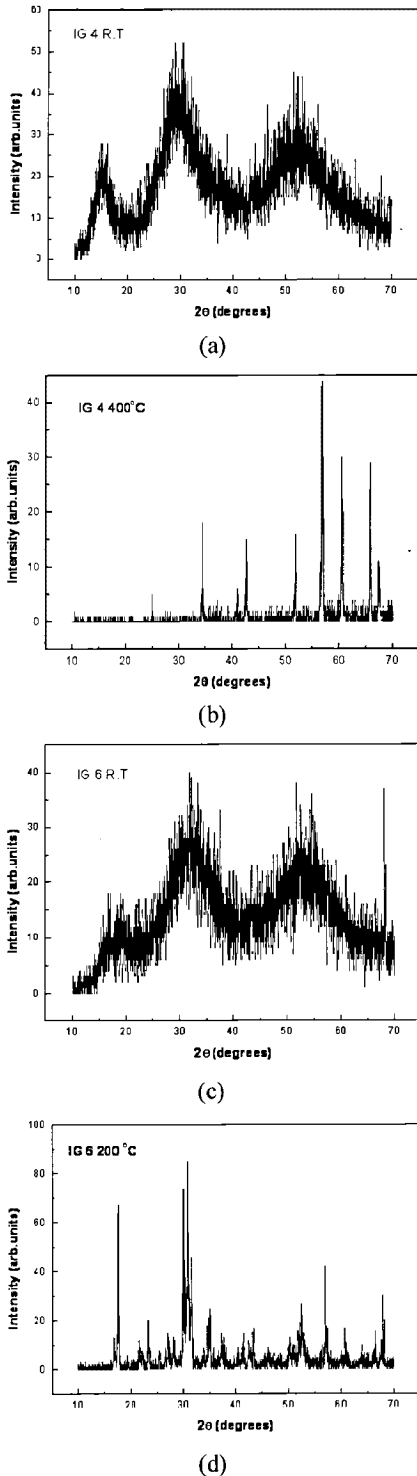


Fig. 3 XRD patterns of IG4 sample heat-treated at (a) RT and (b) 400 °C, and IG6 heat-treated at (c) RT and (d) 200 °C

따라서 본 고온 XRD 분석은 칼코게나이드계 비구면 글래스 렌즈 제작을 위해 필요한 열처리 온도의 조건을 알아보기 위해 실시하였다. Fig. 3(a)는 IG4 샘플을 열처리를 하지 않고 in situ 상태에서 XRD 분석을 한 그래프이다. 이 샘플을 100 °C ~ 500 °C 까지 온도를 올리면서 100 °C 간격으로 30 분 유지한 다음 XRD 를 온도별로 측정하였다. Fig. 3(b)는 IG4 샘플이 실온과 열처리 온도 400 °C 전까지는 비정질상(amorphous phase)으로 존재하다가 이 온도를 넘게되면 결정질상 (crystal phase)으로 변하는 것을 알 수 있다. 이는 금형 코어를 이용한 비구면렌즈를 제작하는데 있어서, 적당한 압력과 열처리 온도가 필요한데 이들 XRD 분석결과 IG4 샘플에서는 렌즈성형을 위한 금형코어의 성형시 금형온도인 코어 제작시 400 °C 가 아주 적절한 소결 온도라 할 수 있다. Fig. 3(c)는 IG6 샘플을 IG4 샘플과 동일한 방법으로 온도를 올리기 전 상태에서 XRD 를 측정한 결과이며, 온도를 올리면서 측정한 결과 200 °C 에서 비정질상에서 결정질 상으로 상변화가 일어나는 것을 알 수 있다. 이는 Table 1 에서 보는 바와 같이 IG4 샘플은 Ge 이 약 10 wt.% 함유되어 있으며, 상대적으로 IG6 샘플은 Ge 이 함유되어 있지 않다. 따라서 본 XRD 결과에서는 Ge 이 있는 샘플과 그렇지 않은 샘플에서 비정질 상에서 결정질 상으로 변화하는 상변화가 Ge 이 없는 샘플의 천이온도가 더 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이는 다음의 Fig. 4 결과에서 확실하게 알 수 있다.

Fig. 4 는 IG4, IG6 샘플을 TGA/DTA 분석을 한 결과를 나타낸다. Fig. 4(a)는 IG4 샘플을 TGA 분석을 한 다음, 이 결과를 1 차 미분을 하여 근사한 결과를 나타내 주고 있다. 이 결과에서 벌크 시료 내에 존재하는 활성화에너지(activation energy)를 계산하여 그에 따른 결과를 비구면 글래스 렌즈 제작에 응용하고자 하였다.

IG4 샘플에서 활성화에너지 3.63 eV 로 계산되었으며 이는 Fig. 4(c)의 결과 3.39 eV 와 비교해 보면 Fig. 3 의 XRD 결과를 증명해 주고 있다. 따라서 벌크소재 내부에 Ge 의 존재 유, 무에 따라 결정상으로 변화하는 천이 온도가 다르다는 것을 알 수 있는데, 이는 Fig. 4 결과에서처럼 각각의 샘플의 활성화 에너지 차이에 기인한 결과라 할 수 있다.

또한 Fig. 4(b), (d)의 DTA 분석도 (a), (c)와 같은 결과를 보여주고 있다.

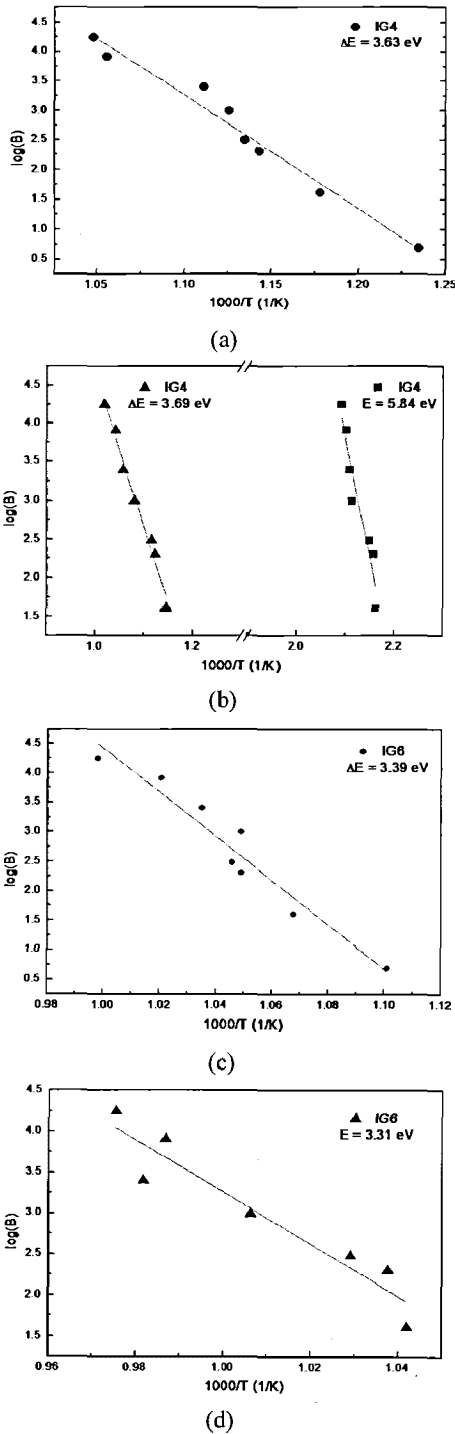


Fig. 4 Log(B) versus 1000/T plots obtained from TGA/DTA curves. (a) and (b) are results about IG4 sample, and (c) and (d) are results about IG6 sample

Fig. 4(b), (d)에서 보는 바와 같이 DTA 분석의 결과를 1 차 미분을 하여 활성화 에너지를 계산하여 본 결과 5.84 eV와 3.31 eV로 약 2.53 eV의 차이를 보이고 있다. 마찬가지로 이러한 결과도 벌크내 존재하는 Ge의 역할이 아주 중요하다는 것을 알 수 있다. 즉, 비구면 글래스 렌즈 성형시 성형온도인 소결온도가 다르다는 것을 말해 준다. 따라서 칼코게나이드계 렌즈 소재의 성형시 소결공정은 서냉단계와 압축단계, 예열단계를 거치는 저온 압축공정인데, 첫째, 서냉 단계는 약 200 °C 부근에서 300 N의 압력을 수 백초 동안 가하고, 둘째, 압축단계에서 온도와 압력을 각각, 약 300 °C, 350 N으로 올려서 본 성형이 이루어지고, 마지막으로 300 °C 부근의 온도에서 수 백초 동안 예열과 서냉, 급랭이 이루어지면서 소결이 완성된다.

3.2 고찰

본 연구에서는 성형하고자 하는 칼코게나이드계 소재의 성형전 분말상태와 벌크상태에서의 재료구조 및 화학적 정성분석을 통하여 정량적인 조성비 DB 화와 성형 후 벌크소재의 재료특성을 통해 원 소재 구성비 및 정량화를 실현함으로써 안정적인 적외선 비구면광학렌즈 설계 생산시스템 개발을 위한 기반 기술을 확립하고자 하였다.

4. 결론

이상의 결과를 토대로 칼코게나이드계 비구면 글래스렌즈 제작을 위한 기초설계 및 물성분석을 통한 결론은 다음과 같다. 칼코게나이드계 IG4, IG6의 조성분석결과 IG4 샘플의 조성비는 $\text{Ge}_{10.04}\text{As}_{37.35}\text{Se}_{52.61}$ 으로 나타났으며, IG6 샘플의 경우 $\text{As}_{36.48}\text{Se}_{63.52}$ 의 조성비를 가지는 것을 알 수 있었다. 또한, in situ 고온 XRD 분석 결과 IG4 샘플의 경우 400 °C에서 비정질상에서 결정질 상으로 상변화를 하였으며, IG6 샘플의 경우 IG4보다 낮은 200 °C에서 결정질 상으로 상변화는 온도를 알 수 있었다. 그리고 TGA/DTA 분석의 결과에서도 벌크소재 내부에 Ge의 존재 유, 무에 따라 활성화 에너지 차이가 있었으며, Ge이 없는 IG6 샘플에서 더 낮은 활성화에너지가 계산되었으며, 이는 고온 XRD에서 결정화 온도 차이를 보여준 데이터와 비슷한 결과를 나타내 준다. 향후 칼코게나이드계 비구면 성형렌즈의 설계와 생산에 있어 IG4, IG6 2

가지 샘플의 조성비가 비구면 성형렌즈의 성형 제작에 유효함을 확인하였다.

참고문헌

1. Zakery, A. and Elliott, S. R., "Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review," *J. Non-Cryst Solids*, Vol. 330, No. 1-3, pp. 1-12, 2003.
2. Islam, M. N., Soccolich, C. E., Slusher, R. E., Levi, A. F. J., Höbson, W. S. and Young, M. G., "Nonlinear Spectroscopy near Half-Gap in Bulk and Quantum-Well GaAs/AlGaAs Wave-Guides," *J. Appl. Phys.*, Vol. 71, No. 4, pp. 1927-1935, 1992.
3. Cheng, J., Tilloca, G. and Zarzycki, J., "Mechanism of controlled crystallization of As-Ge-Se Glasses nucleated by different nucleants," *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 52, No. 1-3, pp. 249-262, 1982.
4. Cheng, J., "Phase separation and crystallization of chalcogenide Glass-forming systems," *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 161, pp. 304-308, 1993.
5. Affify, N., Abdel-Rahim, M. A., Abd El-Halim, A. S. and Hafiz, M. M., "Kinetics study of non-isothermal crystallization in $\text{Se}_{0.7}\text{Ge}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}$ chalcogenide Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 128, No. 3, pp. 269-278, 1991.