

비구면 렌즈의 설계 및 제조를 위한 칼코게나이드계 유리의 물리적 화학적 특성 연구

고준빈*, 김정호⁺

(논문접수일 2010. 01. 13, 심사완료일 2010. 04. 29)

A study on physical and chemical properties of chalcogenides for an aspheric lens

Jun-Bin Ko*, Jeong-Ho Kim⁺

Abstract

In recent years the research has been focused on the preparation of special glasses, i.e., chalcogenide and heavy metal oxide ones that can transmit optical radiation above 2 μm and also other optical parameters exceed those of silica based glasses. The attention in this paper is focused on chalcogenide glasses, on preparation of high quality base glass, for an application in infrared optical product design and manufacture. The amorphous materials of As-Se and Ge-As-Se chalcogenides were prepared by a standard melt-quenching technique. The compositions were measured by ICP-AES and EPMA, and structural and thermal properties were studied through various annealing processes. Several anomalies of glass transition and crystallization were observed in the DSC/DTA/TG results of the chalcogenide glass.

Key Words : Chalcogenide(칼코게나이드), Aspheric lens(비구면 렌즈), Crystallization(결정화), Glass transition(유리상전이)

1. 서론

최근에 들어 광학소자(optical device)의 제작방법과 응용 범위는 무한히 넓으며 현대의 첨단 기술로 부각되어 있다. 광학계의 넓은 시야와 고성능의 제품 설계를 얻기 위해 불소 화합물, 칼코게나이드 계열 그리고 산화중금속과 같이 2 μm

이상에서 광방사(optical radiation)를 할 수 있고 또한 실리카 베이스 유리보다 광학적 특성이 뛰어난 비구면 렌즈(aspheric lens)와 같은 특별한 유리 제작에 많은 연구가 진행되고 있다. 비구면 렌즈의 설계 및 제작과 관련된 현재 야간감시용 광학분야에서 광학용 렌즈는 대부분 가공성이 좋지 않은 취성 재료이므로 초정밀 가공분야에 서는 이들 재료

* 한밭대학교 기계설계공학과 (kjb1002@hanbat.ac.kr)
주소: 305-719 대전시 유성구 덕명동 산 16-1
⁺ 한국광기술원 초정밀광학팀

에서 좋은 광학표면을 획득하는 것이 중요한 문제이다. 그리고, 항공우주 분야에 사용되는 위성카메라는 생태계 변화나 환경오염 등의 일반적인 지구관측 뿐만 아니라 정밀한 지도 제작 등에도 사용될 수 있는 고해상도 광학계이므로 미국 등의 선진국에서도 기술이전을 기피하는 첨단 기술로 분류되고 있다.⁽¹⁻³⁾

Fig. 1은 보통의 렌즈와 비구면 렌즈의 특성을 비교하여 시뮬레이션한 결과인데, 화면의 가장자리 영역에서 적외선 카메라의 화질과 화소격자의 직선성이 비구면 렌즈를 사용하였을 때, 훨씬 개선되는 것을 알 수 있다.⁽⁴⁻⁶⁾

비구면 렌즈를 제작하는 소재 중에 칼코게나이드(chalcogenide) 유리가 가장 주목을 받고 있는데 칼코게나이드는 하나 또는 그 이상의 칼코젠 원자, 황, 셀레늄 또는 텔루륨이 주기율표상의 IV족, V족 또는 VI등과 화합물을 이루고 있는 형태이다. 칼코게나이드계 유리는 황화합물, 셀레늄화합물 그리고 텔루륨화합물의 합금 또는 다성분 시스템의 기본 구조를 갖고 있으며 0.6~15 μ m에서 뛰어난 광화학적 성질을 지니고 있다. 이러한 칼코게나이드계 유리를 만드는데 가장 중요한 부분 중에 하나는 칼코게나이드계 모유리를 이용하여 제조할 때 발생할 수 있는 수소화합물(OH, SH, SeH, H₂O, etc), 산소화합물(As₂O₃, GeO₂, etc) 그리고 다른 불필요한 물질에 대한 오염을 최소화 하여야 한다는 것이다.⁽⁷⁻¹¹⁾

지금까지 칼코게나이드계 유리의 성분분석은 WDX(wave dispersive x-ray) 검출기나 EPMA(electron probe micro analyzer) 검출기를 이용하여 분석을 하였는데 이 분석방법

의 문제점은 matrix matching reference material이 준비되지 않는 한 정확한 분석을 하기 힘들다는 단점이 있다. 또한 정량 한계도 0.1% 이상이기 때문에 미량 원소의 분석 또한 어렵다. 따라서 본 연구에서는 고온압축성형을 통한 비구면 렌즈 개발을 위하여 Se를 기본으로 한 비정질 칼코게나이드 소재 중에서 광학적 특성이 안정되고 광소자로서 유용성이 있는 As-Se-Ge계와 As-Se계의 비정질 칼코게나이드를 제조하고 이것들의 광학적, 구조적, 열적 특성에 대한 조사와 비정질 상전이 과정에 대한 열역학적 특성을 고찰하였다. 선구물질인 칼코게나이드계 모유리의 주성분과 미량원소의 무기물 분석을 지금까지 무기원소를 분석하는데 가장 강력한 방법인 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy)를 이용하여 분석을 하였고 광학적 특성에 방해를 주는 원소인 수소와 산소는 원소분석기(C, H, N, S analyzer)를 이용하여 분석을 하였고 성분차이에 의한 광화학적 투과성을 확인하기 위하여 UV/VIS를 이용하여 설계 실험을 하였다. 또한 칼코게나이드를 열처리하기 위해 필요한 유리전이온도를 측정하기 위하여 DTA(differential thermal analysis)와 DSC(differential scanning calorimeter)를 이용하여 분석을 하였고 열처리 과정을 통하여 결정화된 시편의 구조적 특성을 XRD(x-ray diffraction)를 이용하여 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료 및 시약

화학적 물리적 실험을 하기 위한 칼코게나이드계 모유리는 독일의 VITRON 사에서 구입된 As, Se, 및 Ge 원료(99.99%)의 시료를 사용하여 standard melt-quenching technique 방법으로 Ge-As-Se계와 As-Se계 유리로 제작되었고, 제작된 유리를 측정 장치에 적합한 크기와 상태로 가공하여 물리적, 화학적 특성 측정 실험을 하였다.^(12,13)

3차 증류수는 초순수 제조장치(Barnstead, Dubuque, IW, USA)에 의해 얻었다. 표준용액과 시료를 전처리하기 위해 HNO₃, HF (DongWoo Chemicals, Seoul, Korea)를 사용하였다. 검량선 작성을 위해 사용된 Ge, As 그리고 Se는 각각 단일 표준용액 10,000mg kg⁻¹(SRM 3120a, SRM 3139a, NIST, Gaithersburg, MD, USA)을 사용하여 조제 하였다.

2.2 전처리 방법

Ge-As-Se계와 As-Se계 칼코게나이드들의 ICP-AES를

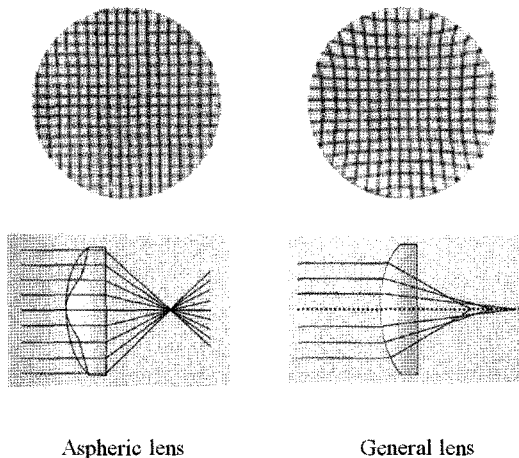


Fig. 1 Comparison between ordinary lenses and aspheric lenses.

이용한 무기함량 분석을 위한 전처리는 초단파 분해 장치인 마이크로파 분해 장치(Etos, Milestone, Italy)를 이용 하였다. 우선 마이크로파 테플론 용기에 칼코게나이드 시료 0.1g 을 넣고 이곳에 HNO₃ 3 mL, HF 3 mL를 넣어 10분간 180°C 로 승온 시킨 후 10 분간 180°C 로 유지시키도록 프로그램 하여 전처리를 하였다. 칼코게나이드의 주성분인 As, Se, 그리고 Ge의 경우 원소 자체 또는 다른 물질과 화학 반응으로 결합된 물질의 끓는점이 낮아 마이크로파 분해장치를 사용하지 않으면 회수율이 현저히 감소하는 경향이 있다. 특히 Ge이 경우 HCl을 넣어 전처리를 하게 되면 Ge이 Cl과 만나 게 되고 이로 인해 생성된 물질들은 끓는점이 낮아 (86.6°C GeCl₄, 28.0°C GeHCl₃, -20.6°C GeF₃Cl, -2.8°C GeF₂Cl₂) 쉽게 휘발되어 정확한 분석을 할 수 없다. 이와 같은 이유로 본 실험에서는 칼코게나이드를 HCl 대신 HF를 사용하여 전 처리를 하였다. 이와 같은 방법으로 칼코게나이드를 완벽히 녹인 후 100mL 부피플라스크를 이용하여 희석하였다.

2.3 기기

무기함량분석을 위해 유도결합플라즈마 방출분광기(iCAP 6500, Thermo, UK)를 사용하였고 이때의 기기최적조건은 표 1 과 같다. 그리고 조성비가 다른 두 칼코게나이드의 광 투과성을 조사하기 위하여 UV/VIS spectroscopy(HP 8453, Hewlett packrd, USA)를 이용하여 실험을 하였다. X-선 회절패턴은 Cu K α radiation과 curved graphite crystal mono chromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여 나노복합재료의 X-선 회절 패턴을 얻었다. 또한 물리적 특성은 TGA(TGA/SDTA 851e, Mettler Toledo, Swiss)와 DSC(DSC1, Mettler Toledo, Swiss) 실험을 하여 유리전이 온도(Tg)와 결정화 온도를 조사하였다. 마지막으로 광학적 특성에 방해를 주는 원소인 수소와 산소는 원소분석기(EA 1120, Thermo, Italy)를 이용하여 분석을 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 시료 및 시약

Fig. 2는 본 연구에서 ICP-AES를 이용하여 As-Se-Ge계와 As-Se계 유리 내에 있는 As, Se, Ge 성분들을 분석할 때 바탕효과를 가장 적게 받는 분석방법인 표준물 첨가법 검량선을 보여주고 있다. 직선성은 R2값이 모두 0.999이상으로 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

ICP-AES를 이용하여 분석한 결과값을 기존의 소재분석에 많이 이용되는 EPMA의 결과값과 비교하여 기준값과의

차이점을 확인한 결과 표 1과 같은 결과를 얻을 수 있었다. As₄₀Se₅₀Ge₁₀와 As₄₀Se₆₀ 유리 내의 As, Ge 그리고 Se의 분석결과 모두 ICP-AES의 결과값이 EPMA의 결과값 모두 기준값에 근접한 하여 좋은 결과값을 나타냈으며 결과 값을 100%로 보았을 때 ICP-AES는 97.0%~ 101.8% 이었고 EPMA의 94.0%~ 104.0%의 결과값을 나타내었다. 또한 ICP-AES를 이용하여 칼코게나이드 내의 Ti와 같은 불순물도 동시에 분석하였는데 EPMA는 0.1%이상의 농도에 감응을 하는 장비이기 때문에 이와 같은 불순물은 검출하지 못하였다. 특히, ICP-AES는 반도체에서 요구되는 고순도 미량 첨가물에 포함된 불순물의 정확한 농도측정에 적합한 장치이고 불순물의 농도를 측정하기 위해 10⁻⁴%까지 분해능을 놓일 수 있다. 전반적으로 두 장비 모두 유사한 결과를 나타냈으나 불순물의 검출 정도를 비교하면 ICP-AES의 결과가 정밀도와 신뢰도가 높았다.

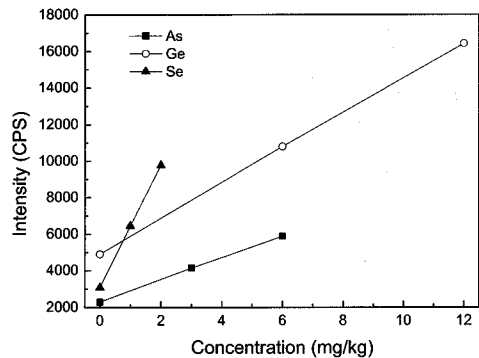


Fig. 2 Calibration curve using the standard addition method for As, Ge, and Se elements

Table 1 Chemical analyses of As-Se-Ge and As-Se samples

Sample names	Elements	Certification values (%)	ICP-AES results ^a (%)	EPMA results (%)
As-Se-Ge	As	40	38.92	37.35
	Se	50	50.78	52.21
	Ge	10	10.3	10.44
	Ti	-	0.0005	-
As-Se	As	40	38.79	36.48
	Se	60	61.07	63.52
	Ti	-	0.0074	-

^a Results are the average of three samples (replicate 3).

칼코게나이드를 비구면 렌즈 재료로 사용하기 위해서는 큰 굴절률을 가져야하는데, 굴절률이 클수록 같은 굴절능을 갖기 위한 렌즈면의 곡률 반경이 커도 되므로 수차가 상대적으로 작아지기 때문이다. 또한, 넓은 범위의 사용온도 조건에서 사용하려면 온도에 따른 굴절률의 변화 즉, 열변산이 작아야 온도에 따른 수차의 불균형과 초점거리 변화가 적어 광학계 성능에 영향을 미치지 않는다. 분산과 흡수 특성은 사용하는 파장 범위가 넓으므로 색수차 보정을 위해서는 분산이 적을수록 좋으며, 그 파장대역에서의 흡수 또한 적어야 한다. Fig. 3은 적외선 비구면 렌즈로 성형하기 위한 칼코게나이드 유리 소재의 FT-IR과 UV/VIS 스펙트럼을 나타낸 그림이다. As-Se 칼코게나이드 물질에서 Ge이 존재여부에 따른 광학적 흡광도를 확인하기 위하여 실험을 한 결과이고, 여기서 나타낸 데이터는 표면의 반사 손실 또한 포함하고 있다. Fig. 3(a)에서 나타난 것처럼 $As_{40}Se_{50}Ge_{10}$ 에서의 IR 투과율이 $As_{40}Se_{60}$ 유리보다 약 10~20% 증가하였다. Fig. 3(b)에서 보는 바와 같이 UV/VIS 스펙트럼에서 $As_{40}Se_{50}Ge_{10}$ 가 $As_{40}Se_{60}$ 유리보다 blue shift된 결과를 볼 수 있고, 이것은 Ge이 첨가되었을 때 흡광도 영역이 줄어드는 결과를 보여주고 있다. 이 결과는 $As_{40}Se_{60}$ 유리보다 $As_{40}Se_{50}Ge_{10}$ 의 bandgap 이 큰것을 나타낸다.

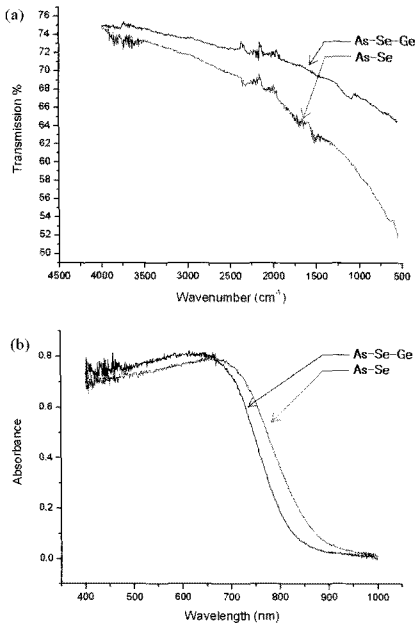


Fig. 3 (a) FT-IR transmission and (b) UV-VIS absorbance results of As-Se-Ge and As-Se samples.

Fig. 4(a)에서 4(d)까지는 $As_{40}Se_{50}Ge_{10}$ 와 $As_{40}Se_{60}$ 시료를 DTA 분석과 DSC 분석을 하여 유리전이 온도를 확인한 결과이다. 유리전이 온도는 칼코게나이드를 성형하기 위한 온도를 설정하는 척도가 되는 것으로 정확한 유리전이 온도의 측정은 중요하다고 할 수 있다. 측정 결과 DTA, DSC 모두 $As_{40}Se_{50}Ge_{10}$ 는 245°C, $As_{40}Se_{60}$ 는 185°C를 나타내어 두 열분석법 모두 유효성이 있음을 확인할 수 있었다. 다만 DSC에서 보다 뚜렷한 피크가 나타나기 때문에 DTA 분석법 보다는 보다 편리한 방법으로 판단된다.⁽¹⁴⁾

마지막으로 XRD를 사용하여 열처리 온도에 따른 $As_{40}Se_{50}Ge_{10}$ 와 $As_{40}Se_{60}$ 시료의 결정화 정도를 조사하였다. Fig. 5(a)와 5(b)는 열처리 전의 $As_{40}Se_{50}Ge_{10}$ 시료의 결정성 peak가 관찰되지 않은 비정질 구조와 400°C에서 열처리된 시료의 많은 결정성 peak들이 관찰된 것을 나타낸 것이다.

이와 유사하게, Fig. 5(c)와 5(d)는 열처리 전의 $As_{40}Se_{60}$ 시료와 200°C에서 열처리된 시료의 결과를 나타냈다. 결정화 온도에 관한 XRD 결과는 앞에서 분석한 열특성 결과와 잘 일치하였다. 그리고, 고온에서 열처리된 시료들의 표면관찰을 통해서도 시료의 표면 거칠기 역시 매끈하게 증가함을 알 수 있었다.

3.2 고찰

본 연구에서는 성형하고자 하는 칼코게나이드계 소재의 성형 전 분말상태와 벌크상태에서의 재료구조 및 화학적 정량분석을 통하여 조성비의 정량적인 분석과 성형 후 벌크소

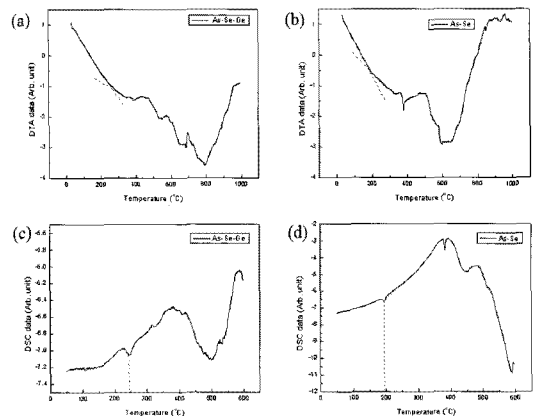


Fig. 4 DTA results of (a) As-Ge-Se and (b) As-Se samples. DSC results of (c) As-Ge-Se and (d) As-Se samples.

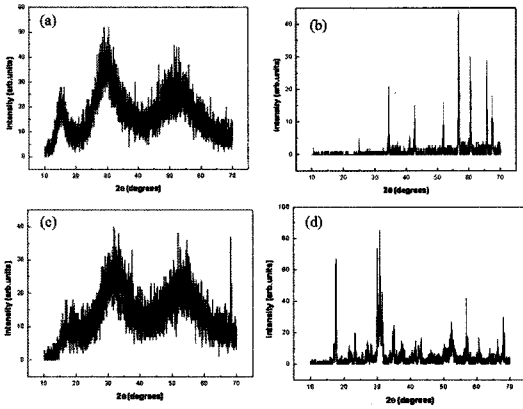


Fig. 5 High-temperature XRD analysis of As-Se-Ge and As-Se samples. (a) Raw and (b) post-annealed As-Se-Ge samples at 400°C. (c) Raw and (d) post-annealed As-Se samples at 200°C.

재의 재료특성을 통해 원소재의 구조적, 열적 특성 분석을 실현함으로써 안정적인 적외선 비구면 광학렌즈 설계 생산 시스템 개발을 위한 기반 기술을 확립 하고자 하였고, 본 소재의 기초물성에 대한 이해를 높임으로써 광학적 특성 개선과 같은 렌즈 개발에 중요한 역할을 수행할 수 있다.

4. 결론

이상의 결과를 토대로 칼코게나이드계 비구면 glass 렌즈 제작을 위한 기초설계 및 물성분석을 통한 결론은 다음과 같다.

- (1) $As_{40}Se_{50}Ge_{10}$ 와 $As_{40}Se_{60}$ 시료의 As, Ge 그리고 Se의 분석결과 모두 ICP-AES의 결과 값과 EPMA로 분석한 결과 값을 비교하였을 때 거의 모두 일치하는 좋은 결과 값을 타내었다.
- (2) ICP-AES를 이용하여 칼코게나이드내의 불순물도 동시에 분석하였는데 EPMA는 0.1%이상의 농도에 감응을 하는 장비이므로 이와 같은 불순물은 검출하지 못하였기 때문에 무기원소의 함량은 EPMA보다 ICP-AES를 이용하는 것이 타당하다고 판단되었다.
- (3) As-Se 칼코게나이드 물질에서 Ge이 존재여부에 따른 광학적 흡광도를 확인한 결과 $As_{40}Se_{50}Ge_{10}$ 가 $As_{40}Se_{60}$ 보다 blue shift된 결과를 볼 수 있었는데 이것은 Ge이 첨가되었을 때 흡광도 영역이 줄어드는 결과를 보여 주

었다. 유리전이 온도의 확인은 DTA, DSC 모두 적절한 분석방법으로 판단되나 DSC가 보다 확실한 유리전이 온도를 확인할 수 있었다.

- (4) XRD를 사용하여 열처리에 대한 결정화 결과가 앞에서 측정된 열특성과 일치함을 알 수 있었다.

참고 문헌

- (1) McMillan, W., 1979, *Glass-Ceramics*, Academic Press, London, pp. 245~266.
- (2) Strand, Z., 1986, *Glass-Ceramic Materials*, Elsevier, Amsterdam, pp. 185~252.
- (3) Lee, H. and Chang, H., 1998, "The Characteristics of an Amorphous $Se_{75}Ge_{25}$ Thin Film as a Positive-Type Resist in Focused-Ion-Beam Lithography," *J. Korean Phys. Soc.* Vol. 32, No. 2, pp. 171~175.
- (4) Kim, G. H., Yang, S. C., Kim, M. S., Kook, M. H., Shin, H. S., Lee, I. J., Yang, H. S., Lee, D. H., and Won, J. H., 2007, "Ultra Precision Machining Technology of Infrared Optical System for Aerospace," *J. of Korean Soc. Prec. Eng.*, Vol. 24, No. 2, pp. 19~24.
- (5) Cha, S. W., Kim, H. B., Lee, B. H., and Kang, Y. J., 2008, "A Study on Acoustical Characteristics in Microcellular Foaming Plastics," *J. of Korean Soc. Prec. Eng.*, Vol. 25, No. 9, pp. 71~77.
- (6) Kim, S. Y., Han, M. S., Kim, S. M., Kim, T. H., and Jeon, E. C., 2005, "The study on the manufacturing and inspection of aspheric lens using automatic design program," *J. of KSMET*, Vol. 5, pp. 197~202.
- (7) Cheng, J., Tilloca, G., and Zarzycki, J., 1982, "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.
- (8) Yuhuan, X., Cheng, C. H., and Mackenzie, J. D., 1994, "Electrical characterizations of polycrystalline and amorphous thin films of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ and $BaTiO_3$ prepared by sol-gel technique," *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 176, No. 1-2, pp. 1~17.
- (9) Seifert, G. and Frauenheim, T., 2000, "On the Stability of Non Carbon Nanotubes," *J. Korean Phys. Soc.* Vol. 37, pp. 89~92.

- (10) Yeo, J. B., Yun, S. D., and Lee, H. Y., 2008, "Influence of Substrate and Structure on Ag-Photodoping into Amorphous GeSe Films by Using a Holographic Method," *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 52, pp. 435-439.
- (11) Afify, N., Abdel-Rahim, M. A., Abd El-Halim, A. S., and Hafiz, M. M., 1991, "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. No. 3, pp. 269~278.
- (12) Michaud, L., Tchang, J. P., Baril, C., and Gresset, J., 1995, "New perspectives in monovision: A study comparing aspheric with disposable lenses" *International Contact Lens Clinic*, Vol. 22, pp. 203~208.
- (13) Kuriyagawa, T., Saeed, M., Zahmaty, S., and Syoji, K., 1996, "A new grinding method for aspheric ceramic mirrors," *J. Mat. Proc. Tech.*, Vol. 62, No. 4, pp. 387~392.
- (14) Ozawa, T. 1970, "Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis," *J. Thermal Anal.*, Vol. 2, No. 3, pp. 301~324.