

비구면렌즈 설계를 위한 칼코게나이드 Ge-Sb-Se계 구조적, 광학적 특성 연구

고준빈^{a*}, 명태식^b

Structural and Optical Characteristics of Chalcogenide Ge_Sb_Se for Basic Aspheric Lens Design

Jun Bin Ko^{a*}, Tae Sik Myung^b^a Graduate School of Entrepreneurial Management, Hanbat National University, Yuseong-gu, Daejeon, 305-509, Republic of Korea^b Division of Mechanical Engineering, Hanbat National University, Yuseong-gu, Daejeon, 305-719, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received	4	December	2012
Revised	3	February	2014
Accepted	6	March	2014

Keywords:

Chalcogenide glass
aspheric lens
Ge-Sb-Se
Optical characteristics
IR lens

ABSTRACT

The recent development of electro-optic devices and anticorrosion media has made it necessary investigate infrared optical systems with solid-solid interfaces of materials with amorphous characteristics. One of the most promising classes of materials for these purposes seems to be chalcogenide glasses, which are based on the Ge_Sb_Se system, have drawn much attention because of their use in preparing optical lenses and fibers that are transparent in the range of 3-12 μm . In this study, a standard melt-quenching technique was used to prepare amorphous Ge_Sb_Se chalcogenide to be used in the design and manufacture of infrared optical products. The results of structural, optical, and surface roughness analyses of high purity Ge_Sb_Se chalcogenide glasses after various annealing processes reported.

1. 서론

최근 고화질 카메라폰의 수요가 증가하면서 플라스틱 렌즈 또는 구면 글래스 렌즈만으로는 요구되는 광학적 성능 구현이 힘들기 때문에 비구면 글래스 렌즈에 대한 요구가 증가하고 있다^[1]. 이러한 비구면 글래스 렌즈는 일반적으로 초경합금의 금형 코어를 이용한 고온 압축 성형방식으로 제작되는 바, 초정밀 연삭가공 및 최적 성형기술 개발이 시급한 상황이다. 칼코게나이드계 결정화 유리는 일반유리의 제조 및 열가공중에 발생하는 실투와는 달리, 유리의 조성 및 열처리를 제어하여 유리를 결정화시킴으로서 우수한 성질을 갖는 재료를 얻는 것이다. 성형이 용이하고 내약품성, 내열성이 좋은 유리의 특징을 희생하지 않고 유리의 단점을 보충하는 것으로

고 유리의 단점을 보충하는 것으로 기대되는 것이 결정화유리이나 반드시 유리의 성능을 높이는데 그치지 않고 종래의 유리에선 보지 못했던 새로운 성질을 결정화유리 중에 구미시키는 방향의 연구도 각 방면에서 연구되고 있다^[2-3]. 적외투과용 칼코게나이드 유리는 현재 가장 광범위하게 사용되는 광학재료중의 하나로 특히 IR 투과용 재료로 잘 알려져 있다. 최근에 칼코게나이드 유리는 temperature monitoring, thermal imaging 그리고 CO 및 CO₂ laser의 power delivery로 사용되어 큰 주목을 받고 있는데, 뛰어난 화학적 내구성을 가진 반면, 열적·기계적 성질은 상당히 약한 것으로 보고되고 있다. 그러나 칼코게나이드 유리가 제어된 결정화에 의한 열처리 공정을 거쳐 작은 크기를 가진 결정화유리로 전환된다면 적은 광투과율에 최소한의 영향을 미치면서 열적·기계적 성질을 향상시킬

* Corresponding author. Tel.: +82-2-939-4713

Fax: +82-2-939-4716

E-mail address: kjb1002@hanbat.ac.kr (Jun Bin Ko).

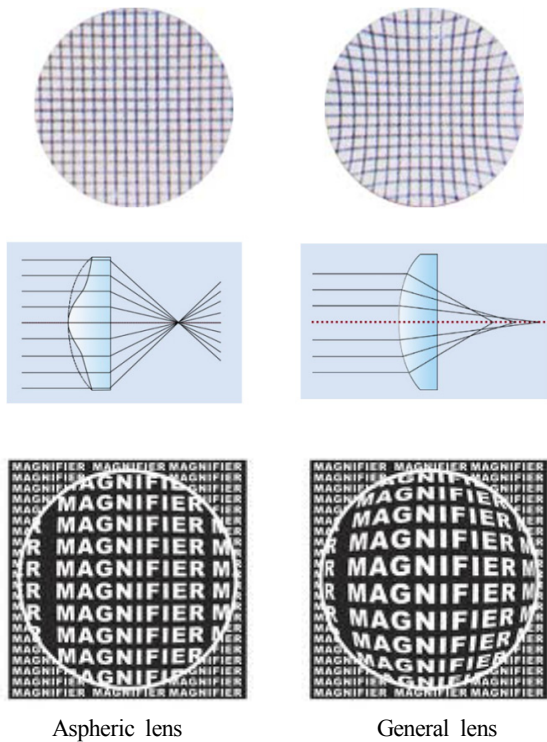


Fig. 1 Compare aspheric lens with general lens

수 있게 될 것이다^[4-8]. 본 연구에서는 고온압축성형을 통한 적외선 렌즈 개발을 위하여 Se를 기본으로 한 비정질 칼코게나이드 소재 중에서 광학적 특성이 안정되고 광소자로서 유용성이 있는 As-Se-Ge계와 As-Se계의 비정질 칼코게나이드를 제조설계하고 이것들의 광학적, 구조적, 열적 특성에 대한 조사와 비정질 상전이 과정에 대한 열역학적 특성을 평가하였다. Fig. 1에 비구면렌즈와 일반렌즈를 비교하여 나타내었다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 칼코게나이드 유리 소재는 Optocrystal Co.사의 KG-1 소재를 ingot 형태로 구입을 하였다. 이 소재를 다양한 형태로 자른 다음 여러 가지 분석장치를 이용하여 화학적 결합상태, 물리적 특성 소재의 조성 및 정량비 분석을 통한 성형용 비구면 광학계를 설계제작하기 위해 분석 실험을 하였다. 따라서, 본 연구에서는 칼코게나이드 유리 소재를 이용하여 기초물성을 분석한 다음 이를 DB화 하여 적외선 광학렌즈를 설계하고자 하였다. 따라서 그 기초 물성분석과 시료의 미세영역 및 결정구조, 화학적 결합상태, 조성 및 정량비를 분석하고, 광학적 특성분석, 성형용 코어소재 특성분석을 하였다.

출발원료인 칼코게나이드계 모유리의 주성분과 미량원소의 무기물 분석을 지금까지 무기원소를 분석하는 가장 강력한 방법인

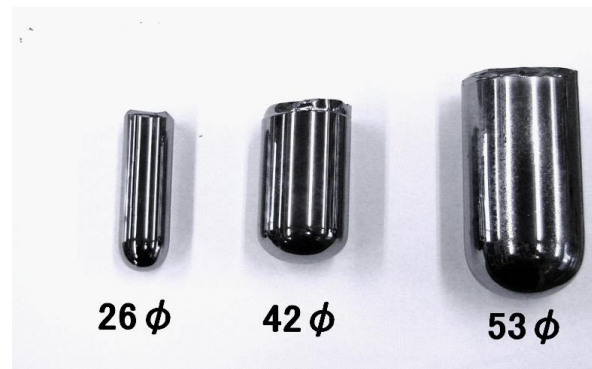


Fig. 2 Ge-Sb-Se chalcogenide glass materials

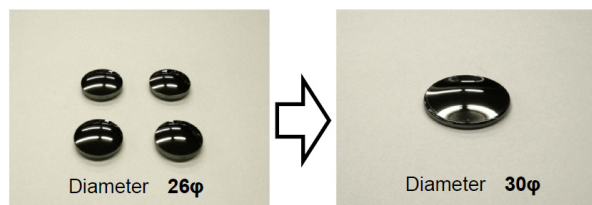


Fig. 3 Ge-Sb-Se chalcogenide aspheric lens, 26φ, 30φ



Fig. 4 FTIR analysis equipment for transmittance and refractive measurements

ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)를 이용하여 분석을 하였고, 성분분석 장치인 EPMA 분석(Electron Probe X-ray MicroAnalysis), SEM (Scanning electron microscope) 분석을 통하여 소재의 기초물성을 분석하였다. 또한, 열처리 과정을 통하여 결정화된 시편의 구조적 특성을 XRD (X-ray Diffraction)를 이용하여 분석하였다. 이러한 결과를 토대로 하여 안정적인 적외선 비구면 광학렌즈 설계를 하여 안정적인 생산시스템 개발을 위한 기반기술을 확립하고자 하였다. Fig. 2에는 inogot 형태로 구입한 칼코게나이드 글래스 소재를 나타내고 있다. Fig. 3에서는 여러 가지 다양한 크기를 가진 렌즈 형태의 칼코게나이드 유리를 나타내고 있다.

Fig. 4에 본 연구에서 투과율과 굴절률 측정을 위한 실험장치의 개략도를 나타내었다. Fig. 5와 Fig. 6에는 KG-1 칼코게나이드 유리 소재인 Ge-Sb-Se계 소재의 기본적인 투과율과 반사율을 측정

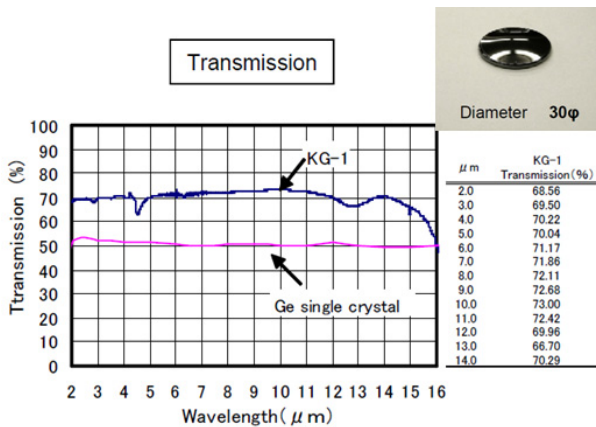


Fig. 5 Transmittance of KG-1 Ge-Sb-Se chalcogenide glass materials

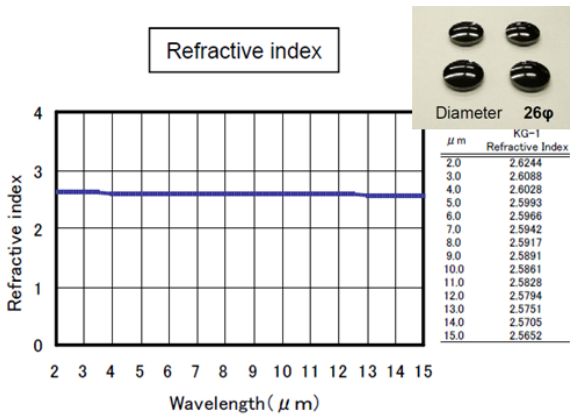


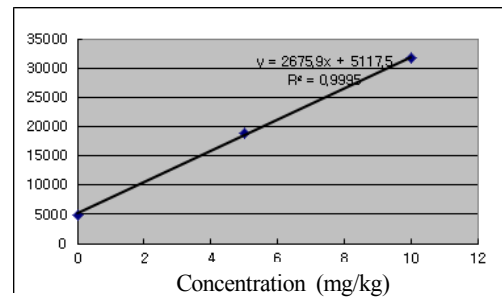
Fig. 6 Reflectance of KG-1 Ge-Sb-Se chalcogenide glass materials

한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보는바와 같이 Ge 단결정 소재보다 본 연구에서 사용한 KG-1 소재의 투과율이 적외선 영역인 8~12 μm에서 약 70% 정도로 더 우수한 투과율을 나타내고 있다. KG-1 Ge-Sb-SeP 칼코게나이드 유리 소재의 반사도 또한 적외선 영역의 2~15.1 μm 전 파장의 영역에서 거의 비슷한 반사율을 보였다. 이때 유리 소재의 반사율은 파장 2.0 μm에서 2.6244, 15.0 μm 파장에서는 2.5652의 반사율을 나타내었다. 수 μm~수십 μm 파장영역에 걸쳐 반사율은 크게 차이가 없었으며, 소수점 자리에서 아주 작은 차이를 보여 우수한 특징을 타나내는 것으로 보인다.

Fig. 7에는 본 연구에서 KG-1 칼코게나이드 유리 소재를 이용하여 ICP-AES 분석을 하였는데, 이는 각각의 원소의 함량을 분석하기 위하여 실시하였다.

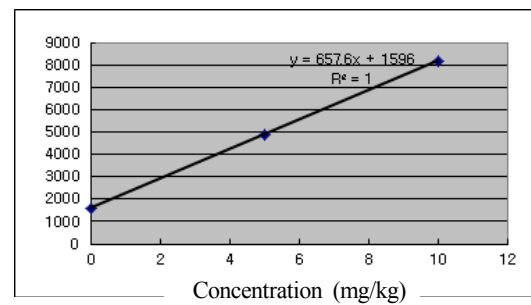
3. 결과 및 고찰

분석 순서로는 우선 시료를 막자사발에 넣어 적당량으로 분쇄하



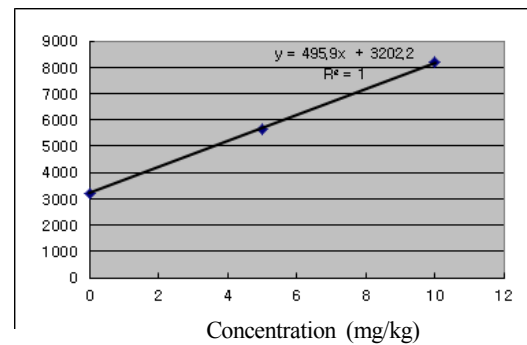
Elemental	Content (mg/kg)	Content (%)
Ge	177171.80	17.72

(a) Ge elemental of KG-1 chalcogenide glass



Elemental	Content (mg/kg)	Content (%)
Sb	224788.40	22.48

(b) Sb elemental of KG-1 chalcogenide glass



Elemental	Content (mg/kg)	Content (%)
Se	598039.80	59.80

(c) Se elemental of KG-1 chalcogenide glass

Fig. 7 Ge, Sb, Se elemental ICP-AES analysis results of KG-1 chalcogenide glass, (a) Ge, (b) Sb, (c) Se elemental of KG-1 chalcogenide glass

여 ICP-AES 분석을 통하여 데이터를 확보하고 이를 100% 보정하여 정리한 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 7에서 처럼 KG-1 칼코게나이드 유리 소재에는 전체의 함량을 100%로 하였을 때 각각 소재의 함량은 Ge 17.72%로 나타났고, Sb 22.48%, Se 59.80%로 함유되어 있는 결과를 보였다.

그러므로 이들의 함량을 이용한 칼코게나이드 유리 소재를 이용하여 광학계의 특성을 연구, 설계하는데 있어서 아주 중요한 결과라 할 수 있다. 이러한 결과는 향후 적외선 광학계, 항공우주산업용 광학계 등의 사용 용도에 따라 적절하게 설계하여 이용하는 중요한 수단이 되며 우리나라 전반에 걸친 광학계에 많은 발전을 가져올 것이라고 사료된다.

Fig. 8은 출발원료인 KG-1 Ge-Sb-Se 칼코게나이드 유리 소재를 이용하여 벌크 샘플을 펠렛(pellet) 형태로 sawing 하여 insitu 상태에서 고온 XRD를 분석한 결과를 나타낸 것이다. 고온 XRD는 Cu target과 Ni 필터를 사용하여 단색 Cu K α 선($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) 연속 주사 방법을 사용했다. 2 θ 는 10 $^{\circ}$ ~70 $^{\circ}$ 의 범위에서 2 $^{\circ}$ /min의 주사속도로 주사했고, X-ray power는 40 KV, 40 mA로 사용하였다. 고온 열처리기는 280, 300, 320, 340, 360 $^{\circ}$ C 까지 5단계에 걸쳐 1 $^{\circ}$ /sec 씩 승온하여 각각 20 $^{\circ}$ C 간격으로 올린 다음 30분 유

지를 하고 XRD 분석을 하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 초기 280 $^{\circ}$ C, 300 $^{\circ}$ C 열처리 한 후 XRD 분석을 타나낸 그래프이다. 그림에서처럼 아직까지는 결정화가 되지 않고 비정질 상태를 나타내고 있음을 알 수 있다. 하지만, Fig. 7 320 $^{\circ}$ C, 340 $^{\circ}$ C, 360 $^{\circ}$ C에서 고온으로 승온하면서 측정된 XRD 결과에서는 넓은 피크(peak)가 점점 없어지면서 비정질 상에서 결정질 상으로 바뀌는 경향을 나타내었다. 따라서 본 고온 XRD 분석은 칼코게나이드계 비구면 유리 적외선 렌즈설계와 제작을 위해 필요한 열처리 온도의 조건을 알아보기 위해 실시하였는데, Fig. 7에서 보는 것처럼 KG-1 시료가 실온과 열처리온도 300 $^{\circ}$ C 전까지는 비정질상(amorphous phase)으로 존재하다가 이 온도를 넘게 되면 결정질상(crystal phase)으로 변하는 것을 알 수 있다. 이는 금형코어를 이용한 비구면 적외선 렌즈를 제작하는데 있어서 적당한 압력과 열처리 온도가 필요한데 이들 XRD 분석결과 KG-1 시료에서는 금형코어 제작시 300 $^{\circ}$ C가 아주 적절한 열처리 온도라 할 수 있다. 위 결과를 토대로 가장 최적의 칼코게나이드 광학계 렌즈 제작시 열처리 온도는 360 $^{\circ}$ C가 최적의 온도 조건이라는 것을 알 수 있었다.

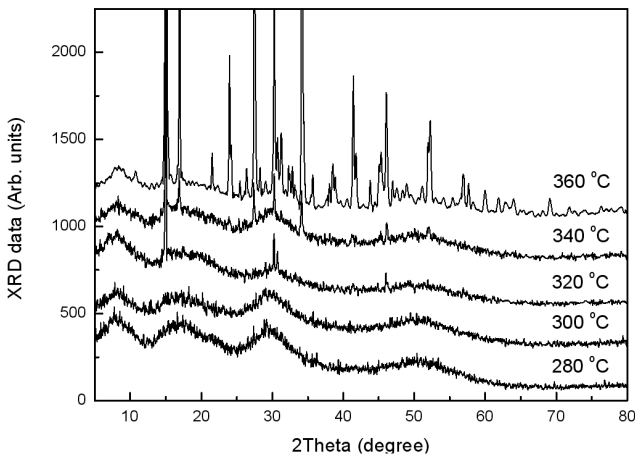


Fig. 8 High-temperature XRD analysis of KG-1 chalcogenide materials

Fig. 9에는 KG-1 시료를 상온에서부터 온도를 올리면서 XRD 측정결과 비정질상에서 결정질 상으로 상변화가 일어나는 온도에서 각각의 샘플을 채취하여 SEM 관찰을 한 사진을 나타낸 것이다. Fig. 8에서 보는바와 같이 낮은 열처리에서 비정질 상을 가지는 시료(a)와 320 $^{\circ}$ C에서 열처리한 시료(b)의 분석사진을 비교하였을 때 특별하게 조직변화가 변하지 않는 것을 확인할 수 있다. 단지 저온에서 보다는 상변화가 일어나는 320 $^{\circ}$ C에서 조금 더 치밀하게 조직이 약간 변화가 일어나는 현상을 볼 수 있을 뿐이다.

따라서 칼코게나이드 유리 시료의 경우 As, Se, Ge의 함유량에 따라 조직상태가 거의 변하지 않는 것을 알 수 있으며, 단지 금형코어에서 성형시 온도가 중요한 메커니즘으로 작용할 것으로 보이며, 칼코게나이드 유리 설계 및 제작시 중요한 인자중의 하나라고 사료된다. 또한 Fig. 9(c), (d)는 고온으로 온도를 올리면서 상변화가 일어나는 340 $^{\circ}$ C, 360 $^{\circ}$ C에서의 조직사진을 비교한 것이다.

그림에서 보는 것처럼 340 $^{\circ}$ C, 360 $^{\circ}$ C 결정이 일어나는 분석사진은 마찬가지로 약간의 조직변화가 있음을 알 수 있다. 결과적으로 칼코게나이드계 글래스 시료는 모두 비정질상에서 결정질 상으로 상변화가 일어나도 조직의 변화는 거의 없음을 알 수 있었으며, 단지 XRD 패턴상으로만 비정질상에서 결정질 상으로 상전이가 일어나는 상변화를 관찰할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 칼코게나이드계 비구면 글래스 렌즈 제작을 위해 기초설계과정 및 Ge₁₈Se₂₂Se₆₀ 시료의 광학적, 구조적, 성분분석,

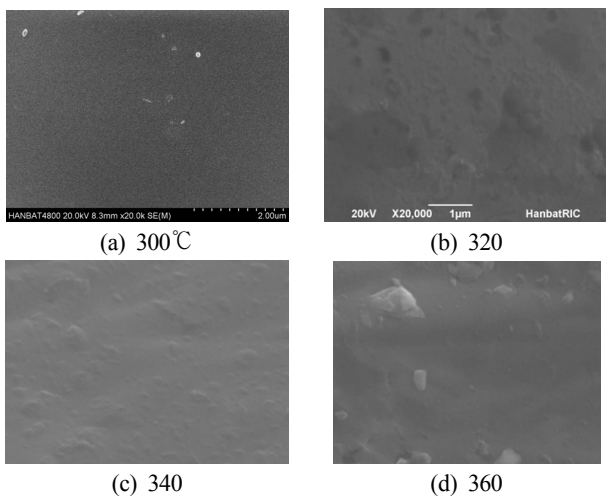


Fig. 9 SEM images of KG-1 sample (a) 300 $^{\circ}$ C and (b) 320 $^{\circ}$ C (c) 340 $^{\circ}$ C, (d) 360 $^{\circ}$ C

미세 표면분석 특성을 논의하였고 분석결과는 다음과 같다. EDS의 성분분석 결과에서는 $\text{Ge}_{18}\text{Se}_{22}\text{Se}_{60}$ 시료의 조성비의 값이 기준 값에 근접한 결과를 나타내었다. 또한 고온 XRD 실험에서 알 수 있듯이 비정질상에서 결정질 상으로 변하는 열처리 온도인 360°C 가 최적의 온도조건이라는 것을 알 수 있었으며, 이 결과를 SEM 관찰을 통해 확인하려고 하였으나 조직의 미세한 차이만을 뿐 뚜렷한 변화는 없는 것으로 나타나 났으며 단지 XRD 패턴 변화로만 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 성형하고자 하는 적외선렌즈 소재인 $\text{Ge}_{18}\text{Se}_{22}\text{Se}_{60}$ 칼코게나이드 유리 소재의 정량적 화학분석, 구조적 분석, 광학적 특성 분석을 통한 양질의 비구면 렌즈 설계, 생산에 대한 기초기반 기술을 확보할 수 있었고, 이를 바탕으로 Se를 기본으로 한 비정질 칼코게나이드 소재 중에서 광학적 특성이 안정되고 광소자로서 유용성이 있는 Ge-Sb-Se계의 벌크소재를 이용한 렌즈제작을 수행하였다.

References

- [1] Kim, S. S., Kim, H. U., Jeong S. H., Kim, H. J., Kim, J. H., 2006, Development of F-theta Lens for Laser Beam Printer, Journal of the Korean Institute of Electronic Material Engineers 19:4 386-390.
- [2] Strand, Z., 1986, Glass-Ceramic Materials, Elsevier, Amsterdam, 185-252.
- [3] McMillan, P. W., 1979, Glass-Ceramics, Academic Press, London, 245-66.
- [4] Cheng, J., Tilloca, G., Zarzycki, J., 1982, Mechanism of controlled crystallization of As-Ge-Se glasses nucleated by different nucleants, J. Non-Cryst. Solids 52 249-262.
- [5] Cheng, J., 1993, Phase separation and crystallization of chalcogenide glass-forming systems, J. Non-Cryst. Solids, 161, 304-308.
- [6] Afify, N., Abdel-Rahim, M. A., Abd El-Halim, A. S., 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 128 269-278.
- [7] Ko, J. B., Kim, J. H., 2010, A study on physical and chemical properties of chalcogenides for an aspheric lens, J. Korean Society of Machine Tool Eng., 19:3 388-393.
- [8] Kim, H. S., Park, K. Y., 2007, Measurement of Spherical Aberration and Light Concentrating Efficiency of Lens by Using Thermocouple Transactions, Korean Society of Machine Tool Eng. 16:5 172-177.