

## 적외선 광학렌즈 제작을 위한 GeSe의 벌크 제작 및 특성 연구

배동식<sup>1</sup>, 여종빈<sup>2</sup>, 박정후<sup>3</sup>, 이현용<sup>3,a</sup>

<sup>1</sup> 전남대학교 신화학소재공학과

<sup>2</sup> 전남대학교 촉매연구소

<sup>3</sup> 전남대학교 응용화학공학과

### A Study on the Properties and Fabrication of Bulk Forming GeSe Based Chalcogenide Glass for Infrared Optical Lens

Dong-Sik Bae<sup>1</sup>, Jong-Bin Yeo<sup>2</sup>, Jung-Hoo Park<sup>3</sup>, and Hyun-Yong Lee<sup>3,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Advanced Chemical and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

<sup>2</sup> The Research Institute for Catalysis, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

<sup>3</sup> Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received August 12, 2013; Revised August 21, 2013; Accepted August 24, 2013)

**Abstract:** Chalcogenide glass has superior property of optical transmittance in the infrared region. Glass made using Ge-Se has many important optical applications. We have determined the composite formula of  $\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$  to be the GeSe chalcogenide glass composition appropriate for IR lenses. Also, the optical, thermal and physical characteristics of chalcogenide glass depended on the composition ratio. GeSe bulk sample is produced using the traditional melt-quenching method. The optical, structural, thermal and physical properties of the compound were measured by using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), Differential scanning calorimeter (DSC), and Scanning electron microscope (SEM) respectively.

**Keywords:** Chalcogenide glass, Ge-Se, IR lens

#### 1. 서론

최근 적외선 CCTV 카메라, 차량용 night vision, 체열진단기, 우주항공위성 등의 첨단 산업분야에서 적외선 광학계의 적용과 응용은 점차 확대되고 있으며, 이와 더불어 적외선 광학계에 대한 성능 및 생산

성 증대, 비용절감이 요구되고 있다. 이러한 적외선 광학계는 infrared optics, infrared detector, signal processing, display로 구성되며, infrared detector, signal processing 등의 연구는 응용성 및 실용성을 바탕으로 빠르게 발전하였지만, 적외선 광학계의 핵심부품인 적외선 광학렌즈의 원천이 되는 소재에 대한 고유특성을 이해하려는 체계적인 연구는 상대적으로 저조하다 [1-3].

따라서 본 연구에서는 용융냉각법을 통한 적외선 렌즈 개발을 위하여 Se를 기본으로 한 비정질 칼코게나이드 소재 중에서 광학적 특성이 안정되고 광소자로서

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

유용성이 있는 Ge-Sb-Se계와 Ge-Se계의 비정질 칼코게나이드를 제조하고 이것들의 광학적, 구조적, 열적, 물리적인 특성에 대한 조사를 통해 제조된 GeSe계 유리의 적외선 광학렌즈의 적용 가능성을 확인하였다 [4,5].

## 2. 실험 방법

### 2.1 GeSe 유리의 조성원소 및 조성비 선택

GeSe 2원계 alloy는 적외선 광학렌즈의 몰드성형소재이다. 사용된 시료로는 99.999% 이상의 Germanium (OERA), Antimony (SIGMA-ALDRICH), Selenium (Alfa Aesar)을 사용하였다. GeSe 벌크 시료를 원자량 조성에 맞추어 5N의 금속 파우더를 평량하여 석영관에 넣고 전통적인 melting-quenching 방법으로 제작하였으며, 또한, 몰드성형에 적합한 조성비를 결정하기 위해 ACN (average coordination number)를 이용하였고, 이는 조성비에 따라 칼코게나이드 유리의 광학적, 열적, 물리적 특성이 변화하는데 ACN에 따른 유리전이온도, Vickers hardness number, 열팽창계수를 고려하여  $Ge_{0.25}Se_{0.75}$ 의 조성비를 선택하였다.

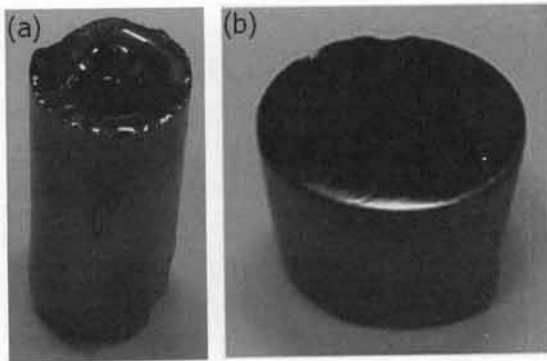


Fig. 1. Sample of (a) a chalcogenide glass bulk by using melting-quenching method and (b) the polished chalcogenide glass bulk by using sandpaper (#600 → #1000 → #2000) and diamond saw machine.

### 2.2 칼코게나이드 $Ge_{0.25}Se_{0.75}$ 벌크 제작

용융냉각법에 사용된 석영관은 직경  $\Phi = 10$  mm  $SiO_2$ 의 재질로 제작하였으며, 내벽에 의한 오염을 줄이기 위하여 nitric acid( $HNO_3$ ), sulfuric acid( $H_2SO_4$ ) +

potassium dichromate( $K_2Cr_2O_7$ ), isopropyl alcohol( $C_3H_8O$ ) 용액으로 석영관을 각각 24시간 동안 세척하였으며, 최종적으로 건조기 (chamber)에서 24시간 석영관을 건조하여 수분을 제거하였다. 세척된 석영관에 봉입 및 용융과정에서의 공기에 의한 산화를 막기 위해 약  $1 \times 10^{-5}$  Torr로 진공 봉입하였다. 용융 조건은 시료의 녹는점, 끓는점, 공용 온도를 고려하였으며, 이는 Se의 끓는점이 Ge의 녹는점보다 낮아 Ge과 Se이 섞이지 않고 기화가 되는 것을 막기 위해 수평 전기로에서 220°C, 590°C, 960°C에서 각각 2시간 용융 후 1,000°C에서 균질화를 위해 24시간 동안 유지하였고, 석영관은 조성간의 혼합이 잘 이루어지게 하기 위해 용융 과정 동안 계속 흔들어주었다. 이후 용융된 시료는 공기 중에서 약 5초 간 냉각 후 차가운 물속에서 급랭시켜 벌크를 제작하였다 [그림 1], 제작된 벌크는 내부의 잔류응력을 감소시키고 경도나 항장력을 확대시키기 위해 5시간 동안 200°C에서 열처리를 하였다.

### 2.3 칼코게나이드 $Ge_{0.25}Se_{0.75}$ 박막 제작

본 연구에서 제조된  $Ge_{0.25}Se_{0.75}$  벌크의 구조물성 변화를 확인하기 위하여 상기 제작된 벌크를 열 증착 방법으로 성막하고 열처리를 진행하였다. GeSe 박막 제작에 사용된 기판은 p-type (100) silicon 기판을 사용하였으며, 기판 표면의 오염을 줄이기 위하여 전처리를 실시하였다. 기판 세척은 아세톤 (acetone), 트리클로로에틸렌 (trichloroethylene), 이소프로필알콜 (iso-propyl alcohol), 탈이온화수 (DI water) 순서로 초음파세척기를 이용해 각각 10분 씩 진행하였다.

또한, 균일하게 형성된 박막을 얻기 위하여 약 3 Å/s의 증착 속도를 유지하였으며 두께에 의한 변수를 줄이기 위해서 모든 박막의 두께는 200 nm로 하였다. 증착된 박막은 300°C에서 540°C까지 30°C 간격으로 열처리를 실시하였으며, 열처리 과정은 수평 전기로에 5°C/min의 승온 속도로 각 온도에서 60분씩 등온 열처리를 진행한 후 로내에서 서냉하였다. 열처리 과정 중 박막의 산화로 인한 영향을 최소화하기 위하여 200 sccm의 유량으로  $N_2$  분위기에서 진행하였다.

### 2.4 칼코게나이드 $Ge_{0.25}Se_{0.75}$ 특성 분석

P-type silicon (100) 기판 위에 as-grown 박막은 열처리 온도에 따른 결정질, 비정질 상태를 확인하기 위하여 XRD (X-ray diffractometer, X'Pert PRO Multi

Purpose, 150PANalytical) 측정을 하였다. XRD 측정은  $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$  범위에서  $2\theta$  scan으로 측정하였다. 또한, SEM (scanning electron microscope, S-4700, Hitachi) 측정을 통하여  $Ge_{0.25}Se_{0.75}$ 계 유리의 정량 및 균질화 상태를 확인하기 위해 유리를 Pt coating 하여 EDX 분석을 실시하였다. 유리전이온도( $T_g$ ) 및 결정화온도( $T_c$ )를 확인하기 위해 DSC (differential scanning calorimeter, DSC-8000, Perkin Elmer)를 이용하여 질소분위기 하에서 승온 속도 분 당  $10^{\circ}C$ 로  $50^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ 의 범위에서 측정하였다. 광투과율을 측정하기 위한 시편을 제작된 그림 1처럼 직경 9 mm, 두께 4 mm로 표면을 1차 가공하여 FT-IR (fourier transform infrared spectrometer, spectrum GX, Perkin Elmer)를 이용하여  $2 \sim 20 \mu m$  범위에서 scan 횟수 4회,  $H_2O/CO_2$  보정하여 광투과율 피크를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

증착된 박막은  $300^{\circ}C$ 에서  $540^{\circ}C$ 까지  $30^{\circ}C$  간격으로 열처리한 박막이며, 제조된  $Ge_{0.25}Se_{0.75}$  유리의 결정질과 비정질 상태 및 유리형성을 XRD 분석으로 확인하였다.

그림 2는 GeSe계 박막의 샘플이 실온부터  $330^{\circ}C$ 까지는 비정질상 (amorphous phase)으로 존재하다가 그 이후 온도에서는 결정질상 (crystal phase)으로 변하는 것을 알 수 있다. 이는 렌즈를 제작하는데 있어서 적당한 압력과 열처리 온도가 필요한데 있어서 적당한 압력과 열처리 온도가 필요한데 XRD 분석 결과 또한  $330^{\circ}C$ 에서 아주 적절한 소결온도라 할 수 있다. 유리는 매우 점성이 큰 과냉각 액체가 고화한 것이며, 고체 상태라 하여도 그 내부의 원자배열로 본 구조는 액체에 가까운 것이라고 생각되며 XRD peak에서 볼 수 있듯이 결정피크가 나타나지 않은 것으로 보아 유리의 형성이 가능함을 알 수 있었다.

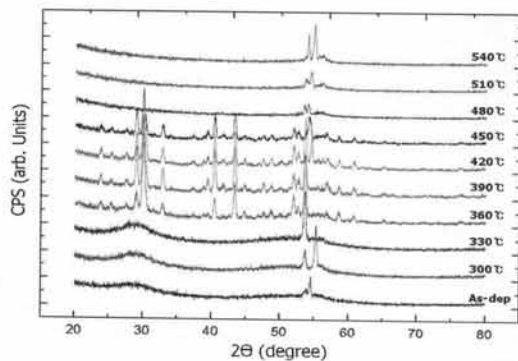


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for chalcogenide glass with annealed  $Ge_{0.25}Se_{0.75}$  thin films.

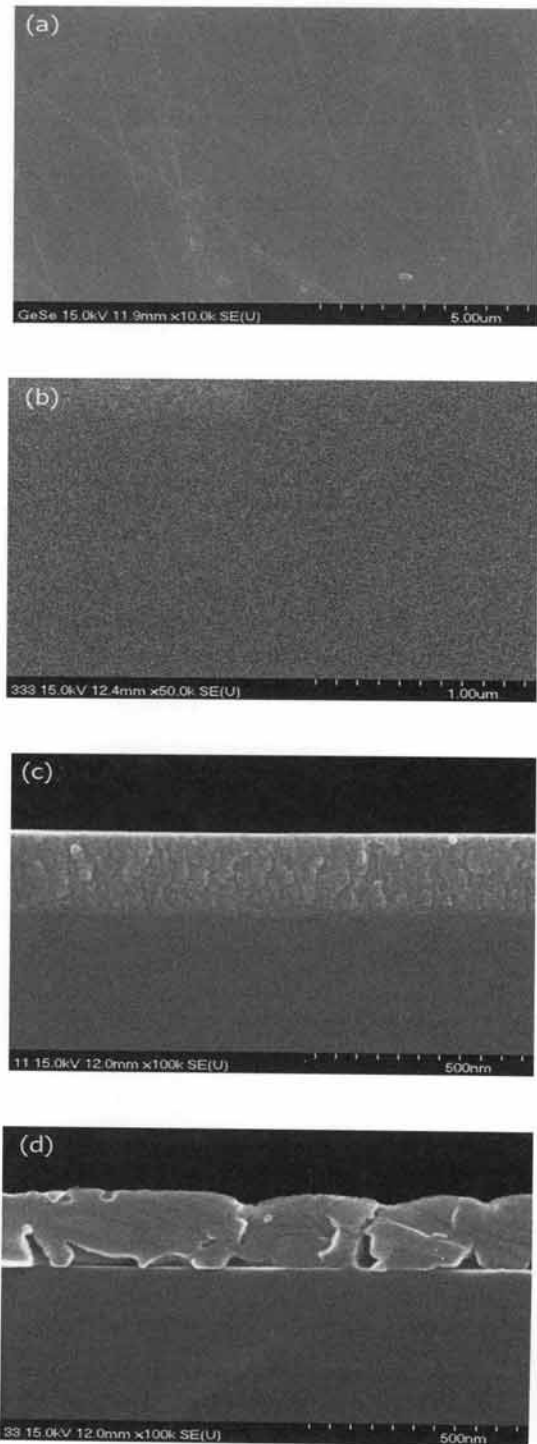


Fig. 3. SEM photograph of (a), (c) as-deposited and (b), (d)  $390^{\circ}C$ -annealed  $Ge_{0.25}Se_{0.75}$  films.

그림 3은 Pt 코팅한 박막을 SEM-EDX 분석을 통해 10,000, 20,000배율로 관찰 시 균질한 표면 상태를 관찰할 수 있었다. 하지만 열처리된 표면의  $390^{\circ}C$ 에

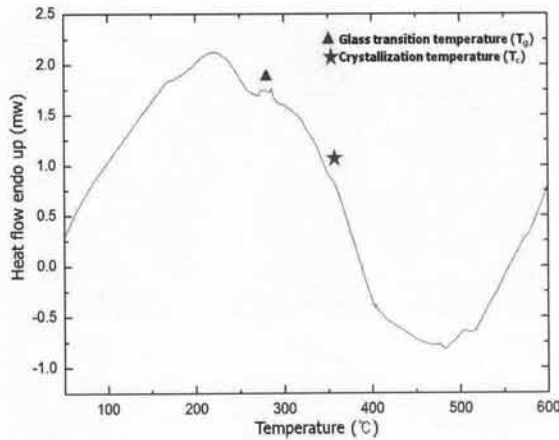


Fig. 4. DSC curve of chalcogenide glass at quenching condition.

Table 1. transition temperature of chalcogenide glass at quenching condition.

Sample	Ge <sub>0.25</sub> Se <sub>0.75</sub>
Heating temperature range	50 ~ 600°C
Heating range (°C/min)	10°C/min
T <sub>g</sub>	280°C
T <sub>c</sub>	357°C

서의 표면 상태에서는 불균질한 표면 상태를 보였고, 이는 불균질화가 부분 결정화에 따른 것으로 판단되어 XRD 분석으로 보았던 360°C 이후에서의 결정화 형성과 일치함을 보였다.

그림 4는 DSC 분석을 통하여 유리전이온도(T<sub>g</sub>)와 결정화온도(T<sub>c</sub>)를 확인한 결과이다. 칼코게나이드를 유리로 성형하기 위해서 정확한 유리전이온도의 측정 값이 필요하다. GeSe계 유리의 급냉에서의 유리전이온도는 280°C이며 결정화온도는 357°C로 나타났으며, DSC 측정 시 승온 속도를 10°C/min로 하였다.

제조된 칼코게나이드 유리의 적외선영역의 광투과율을 그림 5에 나타내었다. 용융냉각법으로 제조된 GeSe계 유리를 FT-IR 장비를 사용하여 2~20 μm 파장 범위의 광투과율을 측정하였다. 측정된 투과율은 59%로 나타났으며, 기존 상용화되고 있는 유리의 광투과율은 60~70%에 비하면 몰드성형법으로 제조된 칼코게나이드 유리의 투과율과 큰 차이를 보이지 않

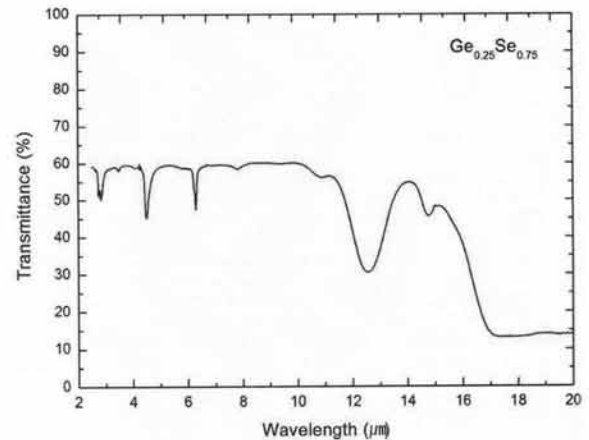


Fig. 5. Curve of a 2-mm-thick sample of chalcogenide glass at quenching.

는 것으로 보아 칼코게나이드계 비구면 성형렌즈의 설계와 생산에 있어서 GeSe계 유리의 급냉법으로 성형 제작에 가능성을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 Se를 기반으로 한 비정질 칼코게나이드 소재 중에서 광학적 특성이 안정되고, 광소자로서 유용성이 있는 Ge-Se계의 벌크소재를 제작하여 광학적, 열적, 구조적, 물리적인 특성 평가를 통한 양질의 비구면 렌즈의 설계 및 생산에 기초기반 기술을 확보할 수 있는 가능성을 제시하였다.

용융냉각법으로 제조된 Ge<sub>0.25</sub>Se<sub>0.75</sub>계 유리의 XRD 패턴분석을 통해 비정질상의 유리상을 관찰할 수 있었고 결정 피크가 존재하지 않는 것으로 보아 유리가 잘 형성되었음을 확인하였고, 열처리 된 XRD 분석은 칼코게나이드계 비구면 글라스 적외선 렌즈설계와 제작을 위해 필요한 열처리 온도의 조건을 알아보기 위해 실시하였는데 330°C까지는 비정질상으로 존재하다가 이 온도를 넘게 되면 결정질상으로 변하는 것을 알 수 있었고, SEM 분석에 의하면 360°C 이상에서 부분 결정화를 보이며 이는 XRD 패턴 분석결과와 일치함을 확인하였다.

또한, 칼코게나이드 유리 재료의 열적 특성을 평가하기 위해 DSC 분석을 하였고 승온 속도 10°C/min 측정 범위 50~600°C의 측정 결과에서는 유리전이온도(T<sub>g</sub>)와 결정화온도(T<sub>c</sub>)가 각각 280°C, 357°C로 나타

났다.

Ge<sub>0.25</sub>Se<sub>0.75</sub>계 유리를 FT-IR 장비로 2~20  $\mu\text{m}$  파장 범위의 광투과율을 측정된 결과 투과율은 약 59%를 보였고 사용화 유리에 광투과율이 약 60~70% 비해 크게 낮지 않았고, 유리 표면연마에 의해서 충분히 약소한 투과율이 변동이 생길 것으로 예상되며, 본 연구에서 제조된 Ge<sub>0.25</sub>Se<sub>0.75</sub>계 유리도 적외선 광학렌즈 소재로서 충분히 적용 가능할 것으로 생각된다.

### 감사의 글

본 연구는 2012년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원 (No.2012037897)과 2012년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소지원사업 (2009-0094055)으로 수행된 연구임.

### REFERENCES

- [1] D. S. Bae, J. B. Yeo, and H. Y. Lee, *J. Kor. Phys. Soc.*, **62**, 1610 (2013).
- [2] D. S. Bae, J. B. Yeo, S. H. Han, and H. Y. Lee, *J. KIEEME*, **26**, 183 (2013).
- [3] H. S. Park, D. H. Cha, H. J. Kim, J. H. Kim, J. H. Kim, and H. Y. Lee, *J. KIEEME*, **25**, 135 (2012).
- [4] G. Amy, A. L. Richard, and H. S. Ray, *Proc. of SPIE*, **5078**, 216 (2003).
- [5] A. Bourget, Y. Guimond, J. Franks, and M. Van Bergh, *Proc. of SPIE*, **5663**, 182 (2005).
- [6] 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).
- [7] D. R. Goyal and A. S. Maan, *J. Non-Crystalline Solids*, **183**, 182 (1995).
- [8] Y. W. Lee and J. Heo, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**, 239 (1995).
- [9] A. N. Sreeram, A. K. Varshneya, and D. R. Swiler, *J. Non-Crystalline Solids*, **130**, 225 (1991).