

고온 가압 적층 소결에 의한 황화아연 세라믹스의 광학적 특성

박범근¹ · 백종후^{1,+}

Optical properties of ZnS ceramics by hot press stack sintering process

Buem-Keun Park¹ and Jong-Hoo Paik^{1,+}

Abstract

During the manufacture of a ZnS lens with excellent transmittance in the mid-infrared region (3-5 μm) by the hot-press process, a single-layer sintering method is used in which one lens is manufactured in one process. Additional research is required to improve this single-layer sintering method because of its low manufacturing efficiency. To solve this problem, the variation in optical properties of ZnS lenses with change in sintering temperature was investigated by introducing a Stack sintering method that can sinter multiple lenses simultaneously. A carbon paper was placed between the molded lenses and sintered into five layers. The average permeability of 67% at medium infrared wavelengths of 3-5 μm was excellent under the following sintering conditions: pressure of 50 MPa and temperature of 850°C. This value is 1% less than the average permeability in the case of single-layer sintering of the ZnS lens. It was confirmed that the stack sintering method developed in this study can be used to manufacture a large number of lenses with excellent characteristics in a single process.

Keywords : Hot press, ZnS substrate, Optical properties, Stack sintering, Mid-infrared

1. 서 론

ZnS (Zinc sulfide, 황화아연)는 큰 밴드 갭($E_g=3.7\text{ eV}$)을 가지는 반도체 세라믹스이며, 투과범위가 0.4–15 μm 영역으로 비교적 넓다 [1,2]. 특히 중적외선 (Middle-Infrared, 3 μm –5 μm) 영역에서 산란 손실이 적고, 투과율이 우수하며 상대적으로 다른 재료들에 비해 경도와 파단 강도가 좋아서 적외선 렌즈(Lens), 센서(Sensor), 적외선 윈도우(Infrared windows), 광촉매(Photo catalysts), 자동차용 나이트 비전(Night vision) 등 다양한 분야에서 폭넓게 응용되고 있다 [2]. 이러한 특성으로 인해 최근 ZnS 세라믹스는 많은 연구가 진행되고 있으며, 최근 광학계 분야에서 단순 감지에서 식별 기능이 강화된 적외선 소재에 대한 개발 요구가 증대되고 있다.

ZnS의 결정구조는 α 상(Würtzite, hexagonal, 4.09 g/cm^3 , 고온

상)과 β 상(Sphalerite, cubic, 4.04 g/cm^3 , 저온상)으로 구성되어 있으며, 1024°C 이상이 되면 β 상에서 α 상으로 상전이가 일어나며, 광학적 분야에 활용하기 위해서는 광학적 이방성이 없는 cubic 구조로 존재할 필요성이 있다 [3]. 또한 다양한 결함에 의한 산란을 줄여야 하기에 고밀도 형태의 성형은 필수적이며, 일반적으로 공기 중 상압 소결 시 분해 및 산화가 되기 때문에 진공 중에서 가압 소결하여 제조한다. 우수한 광학적 특성을 얻기 위해서 화학 기상 증착법(CVD, chemical vapor deposition), 스파크 플라즈마 소결(SPS, spark plasma sintering), 고온 등압 소결(HIP, hot isostatic pressing), 고온 가압 소결(HP, hot press sintering) 등의 다양한 소결 방법이 연구되고 있다 [4,5]. 이러한 다양한 소결 방법 중 CVD 방법은 투과 특성이 우수한 렌즈를 얻을 수 있지만 복잡한 공정, 고가의 생산 단가, 유독성 가스의 사용으로 인한 환경오염의 단점이 있다 [3,6,7]. 그에 반해 HP 방법은 공정이 단순하여 비용이 저렴하고 공정 시간이 단축되는 장점을 가지고 있다. 이 같은 이유로 HP 방법으로 ZnS렌즈의 광학적 특성을 향상시키고자 하는 연구가 진행되고 있지만 [7-9] 현재 한 번의 소결 공정으로 하나의 렌즈를 만드는 단층 소결 공정을 이용하기 때문에 대량생산에 적합하지 않은 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 ZnS 렌즈의 효율적인 생산을 위해서 한 번의 공정으로 여러 개의 렌즈 소결이 가능한 HP 적층 소결 공정을 도입하여 렌즈를 제조하였다. 이와 같은 장점 때문에 제

¹ 한국세라믹기술원 전자융합본부 (Electronic Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology), Jinju 52851, Korea

⁺Corresponding author: jhpaik@kicet.re.kr

(Received: May. 11, 2021, Revised : May. 20, 2021, Accepted : May. 23, 2021)

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

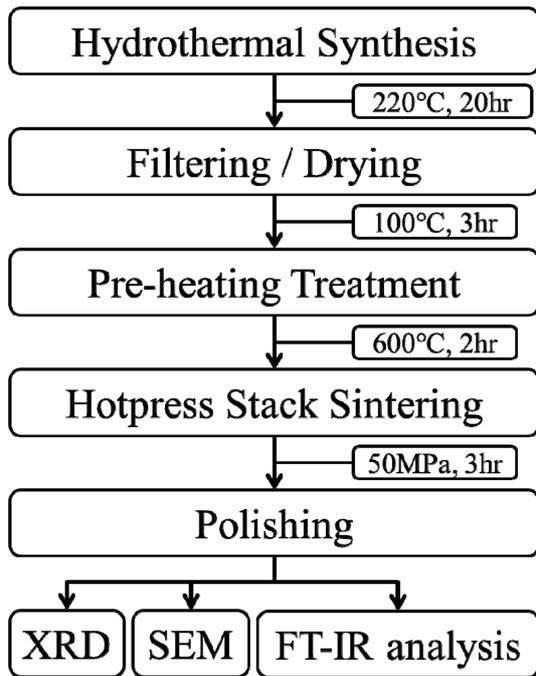


Fig. 1. Schematic diagram of experimental process.

조 시간과 제조 비용의 절감효과가 높을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 HP 적층 소결 공정으로 제작한 ZnS 렌즈의 결정구조, 미세구조 및 밀도를 분석하고 그에 따른 중적외선 영역에서의 광학적 특성을 비교 분석하였다. 또한 여러 소결 온도에서 렌즈의 소결 특성과 광학적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 중적외선 투과용 ZnS 렌즈를 제조하기 위한 나노 분말 합성 및 HP 적층 소결 공정에 대한 실험 공정도이다.

본 실험에서 수열합성법을 이용하여 고순도의 ZnS 나노 분말을 제조하였으며, 이때 선택한 반응 시료는 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (고순도화학, 99.99%)와 $Na_2S \cdot 9H_2O$ (Sigma Aldrich, 98%)를 사용하였다. 두 분말을 각각 증류수에 녹여 교반 하여 수용액을 만든 후, 두 수용액을 가열 자력 교반기에서 85°C에서 1hr 동안 혼합하였다. Zn와 S의 몰비가 1:1.2로 합성 시, 다른 몰비로 합성한 것보다 광학적 이방성이 없는 입방정 구조가 높게 생성된 것을 사전 실험을 통해 확인하였다 [10]. 따라서 본 실험에서 Zn와 S의 몰비가 1:1.2로 하여 수열합성을 진행하였다. 합성된 수용액을 500cc 수열 고압 반응기에 넣어 밀봉한 후 오븐에서 220°C, 20hr 동안 반응시켰다 [11]. 이 과정에서 침전물을 통해 ZnS를 얻을 수 있고, Na^+ 이온과 SO_4^{2-} 이온을 제거하기 위하여 증류수로 수세하여 세척하고 원심분리를 반복하였다. 수세가 완료된 ZnS 나노 분말을 오븐에서 100°C, 3hr 동안 건조하였으며, 건조

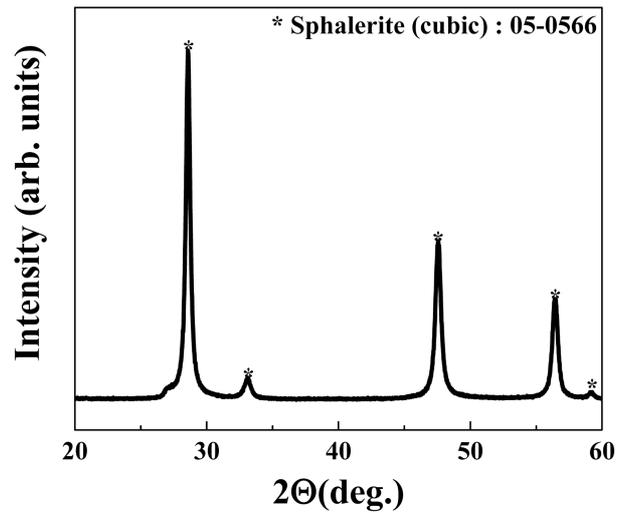


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of pre-heated (600°C, 2hr) ZnS nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis.

된 ZnS 나노 분말 내 잔존하는 불순물을 제거하기 위해 진공 (10^{-2} torr)분위기에서 600°C, 2hr 동안 사전 열처리하였다. 사전 열처리된 분말을 고온 가압 소결 장비(HP-10T, HANTECH)를 사용하여 $\Phi 15$ carbon mold에서 소결하였으며, 산화 방지를 위해 진공 분위기(10^{-3} torr)에서 진행하였다. 기존 단층 소결 공정은 다르게 ZnS 나노 분말 사이에 carbon paper($\Phi 15 \times 1.5$ mm)를 넣어 반응이 일어나지 않도록 하였으며, 총 5층(layer)으로 적층하여 소결하였다. 소결 온도는 hexagonal 구조의 생성 억제를 위해 850°C의 비교적 낮은 온도에서 50MPa로 가압하고 3hr 동안 소결하였다. 소결체 파손 방지를 위해 유지 시간이 끝난 후 바로 압력을 제거하였으며 열충격을 방지하기 위해 로냉을 실시하였다.

합성된 분말의 결정상의 변화는 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku, DMAX 2500, Japan)를 이용해 상 분석을 진행하였다.

Fig. 2는 본 실험에서 수열합성으로 제조하여 사전 열처리한 ZnS 나노 분말의 XRD 회절 패턴이다. 그 결과 ZnS 나노 분말은 거의 입방정(cubic) 구조의 ZnS (JCPDS#05-0566, sphalerite) 분말임을 보여주고 있으며, ZnS cubic 단일상이 형성된 것을 알 수 있다. 일반적으로 ZnS는 1,024°C 이상이 되면 입방정 구조에서 육방정(hexagonal) 구조로 상전이가 일어나며, 소결체의 경우 광학적 이방성이 없는 입방정 구조가 투과도가 높다고 보고되고 있다 [3].

소결이 완료된 ZnS 렌즈는 약 1.0 mm 두께로 경면연마 하였으며, 상대 밀도, 결정구조 및 광학 특성을 분석하기 위해 XRD(DMAX 2500, Rigaku), 주사전자현미경(JSM-7610F, Jeol), 적외선분광분석기(FT-IR/FIR Spectrometer Frontier, PerkinElmer)를 이용하여 분석하였다.

Fig. 3은 중적외선 투과용 ZnS 렌즈를 제조하기 위한 HP 적층 소결 공정의 개념도이다.

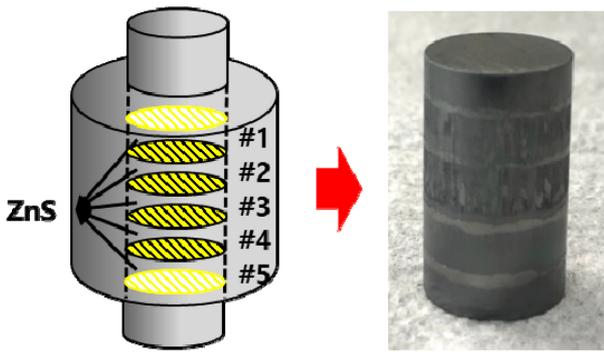


Fig. 3. Stack Sintering Concept Diagram.

3. 결과 및 고찰

3.1 적층 소결 특성

Fig. 4는 600°C에서 2hr 동안 사전 열처리를 하여 불순물을 제거한 나노 분말을 850°C에서 3hr 동안 적층 소결한 ZnS 파 단면 미세구조를 나타낸 것이다. 단층 소결 시 850°C에서 가장 우수한 투과 특성이 나타나는 것을 사전 실험을 통해 확인하였다. 그림에서 보는 바와 같이 ZnS 소결체는 약 1 μm 이하의 입자 크기를 가지며 치밀한 구조를 나타내고 있다.

Fig. 5는 850°C에서 3hr 동안 소결한 단층 소결체와 적층 소결체의 XRD 회절 패턴이다. 5층 적층 소결한 ZnS 소결체의 XRD 회절 패턴에서도 단층 소결체 (no paper)와 같이 cubic 구조를 형성하고 있는 것을 확인할 수 있다.

3.2 적층 소결의 광학적 특성

Fig. 6은 850°C에서 3hr 동안 소결한 적층 소결체의 상대 밀도를 나타낸 것이다. 상대 밀도는 아르키메데스 (Archimedes)법으로 측정하였고, ZnS 이론 밀도는 4.09 g/cm³로 상대 밀도를 계산하였다. 적층 소결체의 상대 밀도는 99.8%로 모든 소결체에서 균일한 밀도를 나타내었으며, 노란빛을 띄는 반투명의 고

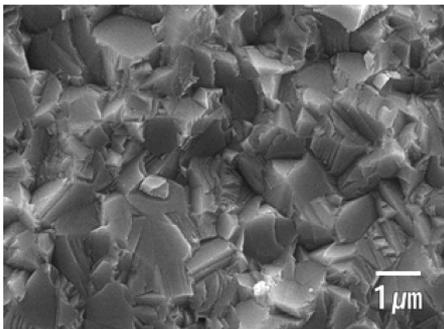


Fig. 4. SEM image of ZnS ceramics processed by hot-pressing at 850°C for 3hours under 50 Mpa.

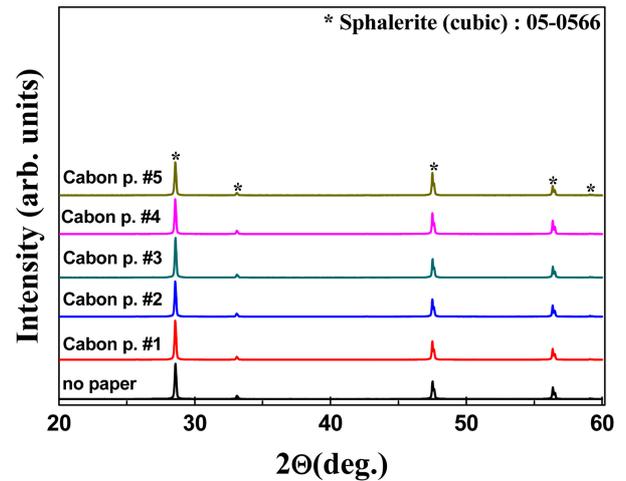


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of stack sintering ZnS ceramics and single-layer ZnS ceramics.

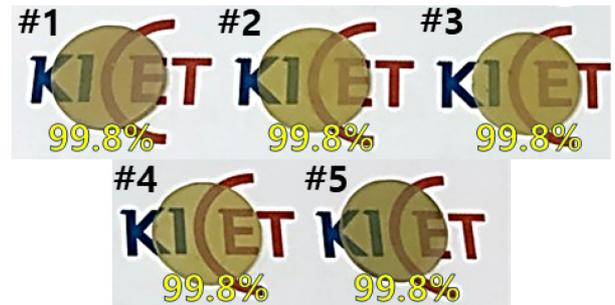


Fig. 6. Photographs and relative densities of ZnS ceramics processed by stack sintered at 850°C for 3 hours under 50 MPa.

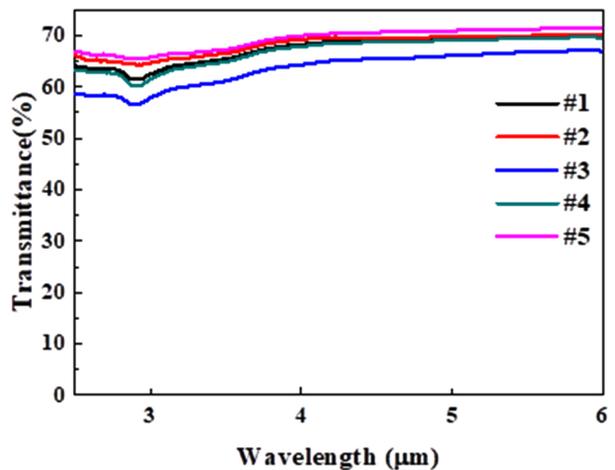


Fig. 7. Infrared transmittance of ZnS ceramics processed by stack sintered at 850°C for 3 hours under 50MPa. (thickness : 1 mm)

밀도 ZnS 소결체를 확인하였다.

Fig. 7은 적층 소결한 ZnS 소결체의 3-5 μm 중적외선 영역에서의 광 투과율을 측정된 결과이다. 광 투과율은 소결체의 두

Table 1. Infrared transmittance of ZnS ceramics processed by stack sintered at 850°C for 3 hours under 50MPa. (thickness : 1 mm)

ZnS ceramics	#1	#2	#3	#4	#5	average
3-5 μm average transmittance (%)	67.3	68.2	63.4	66.9	69.1	67.0

Table 2. Relative density by temperature of ZnS ceramic during multilayer sintering.

ZnS Ceramics	800°C	850°C	900°C	950°C
Relative density (%)	97.9	99.8	99.3	97.5

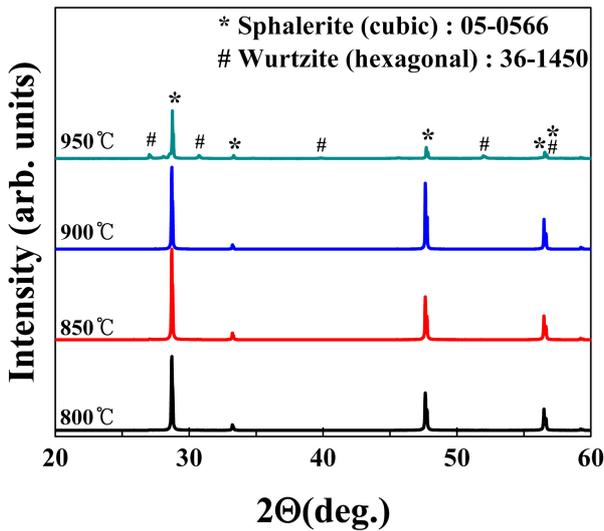


Fig. 8. X-ray diffraction pattern by temperature of stack sintered ZnS ceramic.

계와 표면 상태의 영향을 많이 받기 때문에 동일한 조건을 위해 소결체를 1 mm 두께로 연마하여 분석하였다. 분석 결과 3-5 μm 영역에서의 광 투과율이 급격히 떨어지는 흡수 peak은 나타나지 않았으나, 약 2.8 μm 부근에서 나타난 작은 흡수 peak은 S-H 결합에 의한 것으로 알려져 있다.

Table 1은 850°C에서 3hr 동안 소결한 적층 소결체의 위치에 따른 광 투과율 평균값을 나타낸 것으로 가장 하단에 위치한 #5 소결체에서 69.1%로 가장 우수한 특성을 보였다. 3-5 μm의 중 적외선 파장에서 67%의 평균투과율을 나타내었으며, 이 특성은 기존 단층 소결 렌즈의 평균 투과율 68% 대비 1% 감소한 우수한 특성이다 [10].

3.3 소결 온도에 따른 ZnS의 미세구조와 광학적 특성

Fig. 8은 HP 적층 소결법으로 다양한 소결 온도에서 소결한 ZnS 시편의 XRD 회절 패턴이다. 800°C, 850°C, 900°C에서 소결한 소결체는 원료 분말과 거의 동일한 cubic 구조를 가지지만, 950°C 이상으로 소결하게 되면 cubic 구조의 ZnS(JCPDS# 05-

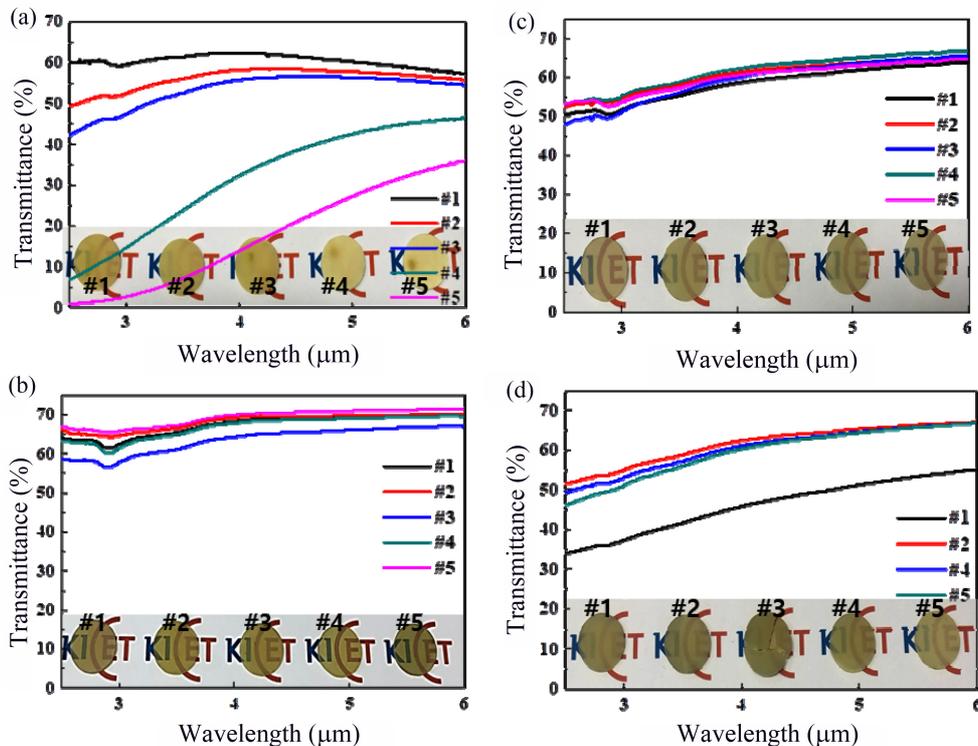


Fig. 9. Infrared transmittance of ZnS ceramics processed by stack sintered at 50MPa for 3hour under (a)800°C, (b)850°C, (c)900°C, (d)950°C (thickness: 1 mm).

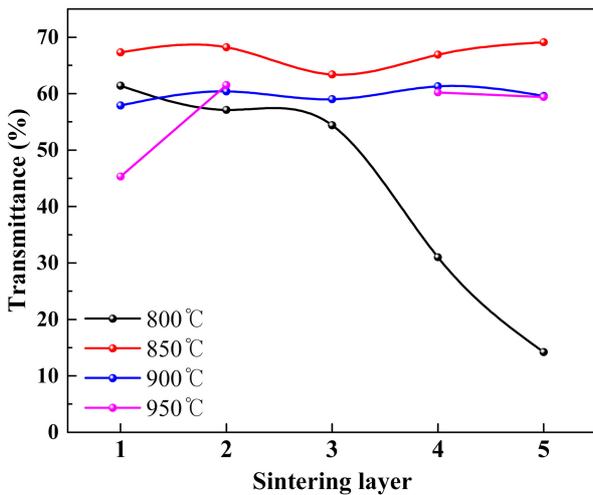


Fig. 10. Infrared transmittance of ZnS ceramics processed by stack sintered at 50MPa for 3hour under (a)800°C, (b)850°C, (c)900°C, (d)950°C (thickness: 1 mm).

0566, sphalerite)는 줄어들고, hexagonal 구조(JCPDS# 36-1450, wurtzite)가 증가하는 것을 알 수 있다. 문헌상으로 ZnS는 약 1,024°C에서 cubic 구조가 hexagonal 구조로 상전이를 하는 것으로 보고되고 있지만 본 연구에서는 ZnS HP 적층 소결법으로 소결 시 950°C 이상이 되면 부분적으로 상전이를 시작하는 것을 알 수 있다.

Table 2는 HP 적층 소결법으로 다양한 소결 온도에서 소결한 ZnS 시편의 상대 밀도를 나타내고 있다. ZnS 소결체는 800°C, 850°C, 900°C, 950°C에서 3hr 동안 소결한 시편의 상대 밀도는 각각 97.9%, 99.8%, 99.3%, 97.5%로 850°C에서 가장 높은 밀도 값을 나타내었다. 800°C 소결체의 경우 소결 온도가 낮아 소결이 완전히 진행되지 않은 것으로 보이며, 950°C에서는 구조의 상전이와 ZnS 휘발이 일어나 밀도가 낮아진 것으로 판단된다.

Fig. 9는 다양한 소결 온도에서 적층 소결한 ZnS 소결체의 3-5 μm 중적외선 영역에서의 광 투과율을 측정할 결과이다. Fig. 9(a)에서 나타난 800°C 소결체의 경우 소결 온도가 낮아 소결이 완전히 진행되지 않은 것으로 보이며, 특히 #4와 #5 소결체의 경우 불투명한 백색을 나타내며 저조한 투과율을 보이고 있다. Fig. 9(b)의 850°C의 경우, 모든 시편에서 투명한 소결체를 얻을 수 있었으며, 3-5 μm의 중적외선 투과율이 전체 위치에서 평균 67%의 우수한 투과율을 확인할 수 있었으며, 이는 높은 상대 밀도와 cubic 결정구조에 기인한 것으로 해석된다.

Fig. 9(d)의 950°C 소결체의 경우 XRD 분석 결과, Cubic 단일 구조에서 Hexagonal 구조로의 상전이가 일어나면서 광학적 이방성 증가에 따른 낮은 투과율을 나타낸 것으로 판단된다.

Fig. 10은 HP 적층 소결법으로 다양한 소결 온도에서 소결한 ZnS 시편의 적층 위치(layer)에 따른 광 투과율을 측정할 결과이다. 850°C에서 소결하였을 때 3-5 μm의 중적외선 투과율이

전체 위치에서 모두 가장 높게 나타났으며, 평균 67%의 우수한 투과율을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZnS 렌즈의 효율적인 생산을 위해서 한 번의 공정으로 여러 개의 렌즈 소결이 가능한 HP 적층 소결 공정을 적용하여 복수의 렌즈를 제작하였으며, ZnS 소결체의 결정구조, 미세구조 및 밀도를 분석하고 그에 따른 광학적 특성을 확인하였다. 또한 여러 소결 온도에서 렌즈의 소결 특성과 중적외선 영역에서의 광학적 특성을 분석하였다. HP 적층 소결 공정으로 950°C 이상 소결 시 cubic 구조에서 hexagonal 구조로 상전이가 일어났다.

HP 적층 소결법으로 850°C에서 3시간 소결하였을 때 상대 밀도 99.8%로 가장 높게 나타났으며, 69.1%의 최대 광 투과율을 보였다. 850°C에서 5층(layer)으로 적층하여 소결한 렌즈의 평균투과율이 3-5 μm의 중적외선 영역에서 67%로 가장 우수한 광학적 특성을 보였다.

이와 같은 결과로 수열합성으로 만든 ZnS 나노 분말을 사용한 HP 적층 소결법을 이용하여 여러 개의 ZnS 렌즈를 제조 할 수 있는 것을 확인하였다.

REFERENCES

- [1] Y. Li and Y. Wu, "Transparent and Luminescent ZnS Ceramic consolidated by Vacuum Hot Pressing Method", *JACS Au*, Vol. 98, No. 10, pp. 2872-2975, 2015.
- [2] A. Rogalski and K. Chrzanowski, "INFRARED DEVICES AND TECHNIQUES (REVISION)", *Metrology and Systems*, Vol. 21, No. 4, pp. 565-618, 2014.
- [3] C. Chlique, G. Delaizir, O. Merdrignac-Conance, C. Roucau, M. Dolle, P. Rozier, V. Bouquet, and X.H. Zhang, "A comparative study of ZnS powders Sintering by Hot Uniaxial Pressing(HUP) and Spark Plasma Sintering(SPS)", *Opt. Mater.*, Vol. 33, No. 5, pp. 706-712, 2011.
- [4] G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizarda, and M. Nygren, "Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent obtained by spark plasma sintering", *Scr. Mater.*, Vol. 60, No. 3, pp. 164-167, 2009.
- [5] A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, and D. T. Ellerby, "High-strength Zirconium Diboride-Based Ceramics", *JACS Au*, Vol. 87, No. 6, pp. 1170- 1172, 2004.
- [6] Z. Shizen, M.A. Hongli, R. Jean, M-C. Odile, A. JeanLuc, L. Jacques, and Z. Xianghua, "Preparation and hot pressing of ZnS nano-powders for Producing transparent ceramics", *Optoelectron. Adv. Mater.*, Vol. 1, No. 12, pp. 667-671, 2007.
- [7] C. I. Kim, Y. B. Kim, S. Y. Yeo, Y. W. Hong, J. S. Yun, W. I. Park, Y. H. Jeong, J. H. Cho, and J. H. Paik, "Sintering and Optical Properties of ZnS Nanoparticles Sintered by

- Spark Plasma Sintering”, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, Vol. 30, No. 6, pp. 349- 355, 2017.
- [8] T. Ueno, M. Hasegawa, M. Yoshimuri, H. Okada, T. Nishioka, K. Teraoka, A. Fujii, and S. Nakayama, “Development of ZnS Lenses for FIR Cameras”, *Electr. Wire Cable Energy*, No. 69, pp. 48-53, 2009.
- [9] B. H. Choi, D. S. Kim, K. T. Lee, B. J. Kim, J. S. Kang, and S. Nahmm, “Highly IR transparent ZnS ceramics sintered by vacuum hot press using hydrothermally produced ZnS nanopowders”, *JACS Au*, Vol. 103, No. 4, pp. 2663-2673, 2020.
- [10] S. Y. Yeo, B. K. Park, C. I. Kim, and J. H. Paik, “Optical Properties of Mid-infrared Transparent ZnS Ceramics with Different Molar Ratio of S/Zn”, *J. Sens. Sci. Technol*, Vol. 28, No. 4, pp. 256-261, 2019.
- [11] C. S. Park, S. Y. Yeo, T. H. Kwon, W.I. Park, J. S. Yun, Y. H. Jeong, Y. W. Hong, J. H. Cho, and J. H. Paik, “A Study of Middle Infrared Transparent Properties of ZnS Ceramics by the Change of Micro Structure”, *J. Korean Inst. Electr. Elec-tron. Mater. Eng.*, Vol. 30, No. 11, pp. 722-727, 2017.