

미세 구조 변화에 따른 ZnS 세라믹의 중적외선 투과 특성 연구

박창순¹, 여서영¹, 권태형^{1,2}, 박운익¹, 윤지선¹, 정영훈¹, 홍연우¹, 조정호¹, 백종후^{1,a}

¹ 한국세라믹기술원 전자소재부품센터

² 고려대학교 신소재공학과

A Study of Middle Infrared Transparent Properties of ZnS Ceramics by the Change of Micro Structure

Chang-Sun Park¹, Seo-Yeong Yeo¹, Tae-Hyeong Kwon^{1,2}, Woon-ik Park¹, Ji-Sun Yun¹, Young-Hun Jeong¹,
 Youn-Woo Hong¹, Jeong-Ho Cho¹, and Jong-Hoo Paik^{1,a}

¹ Electronic Materials & Component Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

² Department of Materials Science & Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received October 11, 2017; Revised October 16, 2017; Accepted October 17, 2017)

Abstract: Transparent ZnS ceramics were synthesized by hydrothermal synthesis (180°C for 70 h), and were sintered by a hot press process at 950°C. To confirm the optical properties of the ZnS ceramics after sintering for various sintering holding times, we performed X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, and Fourier-transform-infrared spectroscopy. The ZnS nanopowders was found to be single-phase (cubic) without any hexagonal phase. However, the hexagonal phase is formed and increases in content with increasing sintering holding time. The density of the ZnS ceramics was above 99.7%, except for the unsintered one. The ZnS ceramics showed high transmittance (~70%) when sintered for more than 2 h.

Keywords: Hydrothermal synthesis, ZnS nanopowders, Hot press, Sintering

1. 서 론

황화아연(zinc sulfide, ZnS)은 독특한 광학적 및 화학적 적응성을 바탕으로 발광다이오드(light emitting diodes), 전계발광(electro luminescence), 적외선 윈도우(infrared window), 디스플레이, 센서, 레이저 및 생체 소재 등에 활용되고 있는 물질이다 [1]. ZnS의 원자구조와 화학적 특성은 ZnO와 비슷한 것으로 알려져 있으나

ZnO에 비해 넓은 밴드갭(3.72~3.77)으로 광센서/광검출기와 같은 가시광/자외선 기반의 소자에 널리 응용되고 있다 [2-6]. 특히 광학용 소재로 널리 사용되고 있는 칼코겐계 유리와 비교하여 강도 및 투과도가 높아 군사 및 민수용 시장에서 적외선 응용 소재로 각광받고 있다 [7]. ZnS는 일반적으로 저온에서는 입방정 구조를 고온(1,020°C 이상)에서는 육방정 구조를 가지는 물질로 광학적 목적으로 응용될 때에는 광학적 이방성이 없는 입방정 구조의 ZnS를 합성하여야 할 필요성이 있다 [8]. 특히 광학적 용도의 ZnS는 다양한 결함에 의한 산란을 줄이기 위해 고밀도 형태로 성형이 필수적이라 알려져 있다 [9]. 산화를 방지하면서 고밀도의 ZnS 세라믹을 합성하기 위해서는 환원, 가압, 고온 분위기의 형성이 필수적이지만 1,200°C 이상의 온도에서 승화되는 ZnS의 특성으로 일반적인 방법으로 고밀도

a. Corresponding author; jhpaik@kicet.re.kr

Chang-Sun Park and Seo-Yeong Yeo equally contributed to this work.

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://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.

의 ZnS를 얻기 어렵다고 알려져 있다 [10]. 이러한 어려움을 극복하고자 CVD (chemical vapor deposition, 화학 기상 증착)법을 이용하여 ZnS 세라믹을 합성하고 이를 상용화하고 있다 [10]. 하지만 화학 기상 증착법을 이용한 ZnS 세라믹 합성 시 제조시간이 길며 합성 후 가공이 필요한 번거로움으로 인해 저가/보급형 ZnS 세라믹 생산에는 부적합한 방법으로 알려져 있다 [10,11]. 이를 극복하고자 SPS (spark plasma sintering, 스파크 플라즈마 소결), HIP (hot isostatic pressing, 고온 등압 소결), HP (hot press, 고온 가압소결) 등과 같은 방법들이 연구되고 있으나 성과는 미미한 상태이다 [8,10,12]. 다양한 ZnS 세라믹 합성 공정 중 고온 가압소결 공정을 이용한 ZnS 세라믹 소결 방법은 다른 공정방법에 비해 공정비용이 저렴하며 공정이 단순하여 대량 생산에 적합하다는 장점을 가지고 있다 [13]. 하지만 고온 가압 소결 시 원료의 영향으로 입자 크기가 작고 단일 상의 형성이 어려운 것으로 알려져 있어 이를 극복하고자 미세구조 조절 및 단일 상을 형성하고자 하는 연구가 진행되고 있다 [10]. 고온 가압소결에 사용되는 ZnS 나노 분말을 합성하는 방법은 침전법, 분무 열분해법, 수열합성법 등과 같이 다양하며 제조법에 따라 나노 분말의 형상 및 세라믹의 물성 또한 크게 바뀌는 것으로 알려져 있다. 다양한 나노 분말의 합성 방법 중 수열합성법은 빠른 반응속도와 분산성, 입자 크기 제어가 용이하여 널리 이용되는 방법이다 [14]. 따라서 본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 단일 상을 가지는 ZnS 나노 분말을 합성하고 이를 고온 가압소결법으로 소결하려 한다. 또한 ZnS 세라믹의 미세구조 변화에 따른 광학특성의 변화를 확인하기 위하여 소결시간을 달리하고 이에 따른 특성을 확인하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 분말 합성

수열합성법을 이용하여 ZnS 나노 분말을 합성하기 위해 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (고순도화학, 99.9%)와 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (sigma aldrich, 99.99%)를 사용하였다. ZnS의 단일 상을 형성하기 위하여 Zn과 S의 몰비는 1 : 1.2로 유지하였다. 수열합성전 원료의 용해를 위해 각각의 원료를 3차 증류수에 혼합하였으며 가열 자력교반기를 이용하여 85°C, 200 RPM에서 30분 동안 용해하였다. 용해가 완료된 각각의 원료는 혼합하여 85°C, 330 RPM에서 1 h 동안 추가 교반하였다. 혼합이 완료된 용액은 수열합

성기를 이용하여 180°C, 70 h 동안 합성을 진행시킨 후 수세하여 불순물을 제거하였다. 수세가 완료된 ZnS 나노 분말은 100°C에서 3 h 동안 건조를 진행하였다. 건조된 ZnS 나노 분말 내 잔존하는 황화물 및 불순물의 제거를 위해 550°C의 진공(10^{-2} torr) 분위기에서 2 시간 열처리하였다.

2.2 소결

ZnS 세라믹을 소결하기 위하여 고온 가압소결장비 (HP-10T, Hantech)를 이용하여 ZnS 나노 분말을 고온 가압소결하였다. 고온 가압소결 시 몰드는 $\Phi 12.5$ 크기의 SiC 몰드를 사용하였다. ZnS 세라믹의 산화를 방지하기 위하여 소결은 진공 분위기(10^{-2} torr) 및 950°C에서 진행되었으며 이때 인가압력은 30 MPa로 유지하였다. 이때 ZnS 세라믹의 미세구조 변화에 따른 특성변화를 확인하기 위하여 소결 유지시간은 0시간에서 20시간까지 증가하였다. 소결 시 ZnS 소결체의 파손을 방지하기 위해 유지시간이 지난 후 바로 압력을 제거하였으며 열충격을 최소화하기 위해 로냉을 실시하였다. 소결이 완료된 ZnS 세라믹은 구조 특성, 밀도 및 광학적 특성 변화를 분석하기 위해 XRD (DMAX 2500, Rigaku)와 주사전자현미경(JSM-7610F, Jeol), 적외선 분광 분석기(FT-IR 4100, Jasco)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnS 나노 분말 특성

ZnS 세라믹을 광학 소재로 활용하기 위해서는 입방정 형태의 단일 상을 확보할 필요가 있다 [8]. 수열합성 및 열처리 후 ZnS 나노 분말의 구조 특성을 확인하기 위하여 20~60° 사이의 영역에서 XRD 회절피크를 분석하였으며, 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서와 같이 ZnS 입방정상의 회절피크들을 관찰할 수 있었으며 ZnS 입방정 피크 이외에 다른 피크들이 나타나지 않는 것을 감안할 때 ZnS 입방정 단일 상이 형성된 것으로 판단할 수 있다.

이때 회절 피크의 반치폭(full width at half maximum)을 이용한 결정립 크기 계산을 통해 65 nm 크기의 결정립으로 합성됨을 확인할 수 있었다. ZnS 나노 분말의 구조의 명확하게 확인하기 위하여 수열합성법으로 합성한 ZnS 나노 분말의 미세구조를 주사전자

현미경을 이용하여 확인하였다. 그림 2는 ZnS 나노 분말의 미세구조분석 결과이다.

그림 2에서와 같이 수열 합성된 ZnS 나노 분말은 약 1 μm 이하의 입자 크기를 가지는 것으로 관찰되며 주로 판상 형태를 나타내고 있다. 판상 형태를 나타내는 것으로 보아 주로 입방정상으로 성장한 것을 확인할 수 있다 [15]. 수열 합성을 통해 합성된 입방정상의 ZnS 나노 분말을 이용하여 ZnS 세라믹의 특성변화를 확인하기 위하여 ZnS 나노 분말을 고온 가압소결하였다.

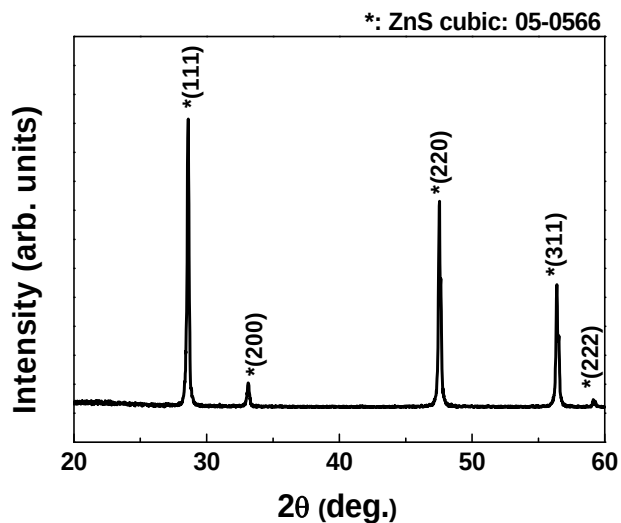


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of heat treated (550°C, 2 hours) ZnS nanopowders.

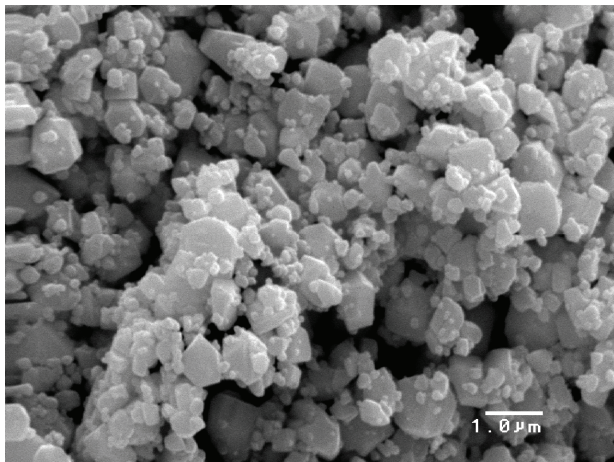


Fig. 2. SEM images of heat treated (550°C, 2 hours) ZnS nanopowders.

3.2 소결체의 특징

ZnS 세라믹의 미세구조 변화에 따른 광학 특성을 확인하기 위하여 수열합성법으로 합성된 ZnS 나노 분말을 고온 가압소결하여 ZnS 세라믹을 소결하였다. 이때 ZnS 세라믹의 미세구조 변화는 소결시간을 달리하여 유도하였으며 소결시간에 따른 세라믹의 변화 양상 및 밀도 변화를 그림 3에 나타내었다. 이때 소결시간에 따른 밀도 변화는 아르키메데스법을 이용하여 계산하였다.

그림 3에서와 같이 소결시간 0시간을 제외한 모든 ZnS 세라믹의 밀도는 99.7% 이상으로 고밀도 형태의 ZnS 세라믹을 확보하였음을 알 수 있다. 이때 소결시간 0시간 ZnS 세라믹의 경우 다른 ZnS 세라믹과는 다른 백색의 불투명한 형상을 보여주고 있다. 일반적으로 광학적 특성은 세라믹의 미세구조 및 기공과 같은 결함에 영향을 받는데 짧은 소결시간에 형성된 작은 결정립과 많은 결정립계 혹은 입자와 입자 사이의 기공에 의한 빛의 산란으로 불투명한 형상을 나타내는 것으로 판단된다. 소결시간 변화에 따른 ZnS 세라믹의

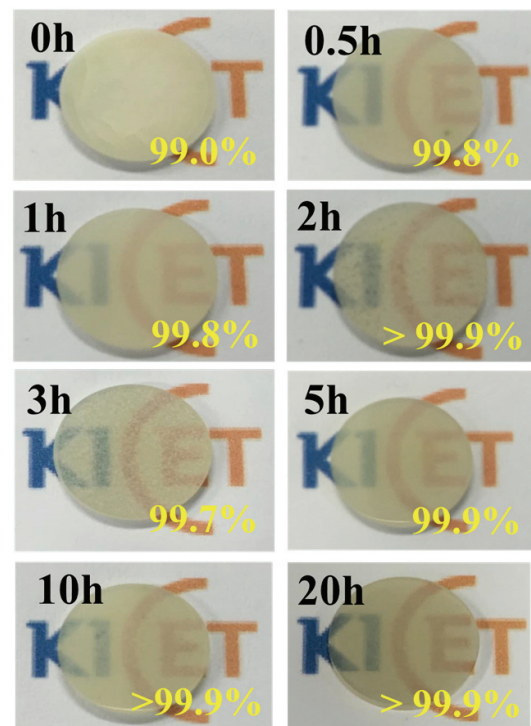


Fig. 3. Photographs and relative densities of ZnS ceramics processed by hot-pressing at 950°C for 0~20 hours under 30 MPa.

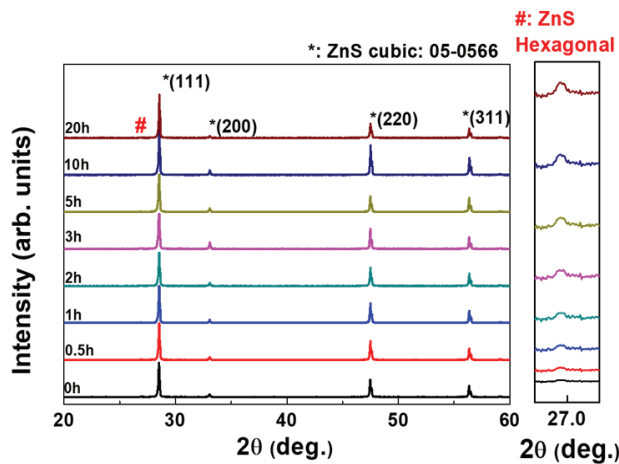


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the ZnS ceramics processed by hot-pressing at 950°C for 0~20 hours under 30 MPa.

구조변화를 확인하기 위하여 20~60° 사이의 영역에서 XRD 회절피크를 분석하였으며, 그 결과를 그림 4에 나타내었다.

그림 4에서와 같이 모든 ZnS 세라믹의 결정상은 주로 입방정상으로 관찰된다. 또한 소결시간에 따른 결정 피크 또는 반치폭의 변화는 관찰되지 않는다. 이는 모든 샘플에서 99% 이상의 밀도를 나타내기 때문이며 소결시간의 증가가 결정성에 미치는 영향 또한 적은 것으로 판단된다. 다만 그림 4의 오른쪽 그림과 같이 ZnS 세라믹의 소결시간이 증가할 경우 육방정상의 형성과 증가를 확인할 수 있다. 일반적으로 ZnS는 입방정상에서 육방정상으로 상전이가 고온에서 발생하는 것으로 알려져 있다 [8]. 육방정상의 형성으로 인한 광학적 특성 변화는 다시 설명하도록 하겠다. 소결시간 증가에 따른 ZnS 세라믹의 밀도 및 구조 변화를 명확하게 확인하기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 ZnS 세라믹의 단면을 분석하였다. 그림 5는 주사전자현미경을 이용한 ZnS 세라믹의 단면 분석 결과이다. 그림 5에서와 같이 소결시간 2시간 이상의 ZnS 세라믹의 경우 0시간, 30분, 1시간 ZnS 세라믹에서는 관찰되지 않는 매우 치밀한 구조가 형성되며 미세입자가 사라짐을 확인할 수 있다.

특히 삽입된 저배율의 단면 분석 결과에서와 같이 치밀화되면서 기공의 면적(빨간 원)이 급격하게 감소함을 확인할 수 있다. 이러한 기공의 감소, 치밀화 및 미세입자의 감소는 광의 산란 감소 효과를 극대화하고 이에 대한 결과로 그림 3에서와 같은 ZnS 세라믹의

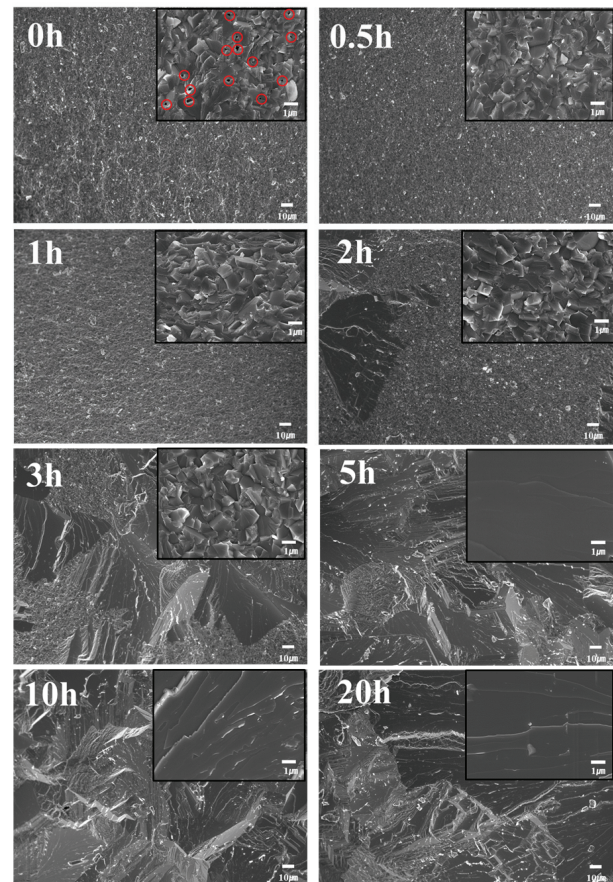


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the ZnS ceramics processed by hot-pressing at 950°C for 0~20 hours under 30 MPa.

투명성 증가효과를 이끌어 낸 것으로 판단한다. 이 미세구조 변화 및 그림 4에서 관찰된 육방정상의 형성과 증가가 중적외선 투과에 미치는 영향을 확인하기 위하여 중적외선 영역에서의 투과율을 분석하였다.

3.3 광학 특성

소결시간에 따른 ZnS 세라믹의 구조특성의 변화 및 육방정상의 형성이 중적외선 영역에서의 투과율에 미치는 영향을 분석하기 위하여 3~8 μm 영역의 적외선 분광분석을 진행하고 이를 그림 6에 나타내었다.

그림 6에서와 같이 소결시간 0시간에서 0.5시간으로 증가할 때 투과율이 급격하게 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 그림 5에서 관찰된 소결시간 증가에 따른 기공 감소에 의한 효과로 중적외선 영역에서의 투과율이 기공에 큰 영향을 받는다고 판단할 수 있다. 전체적인 투과율을 관찰해 보면 소결시간이 10시간으로 증

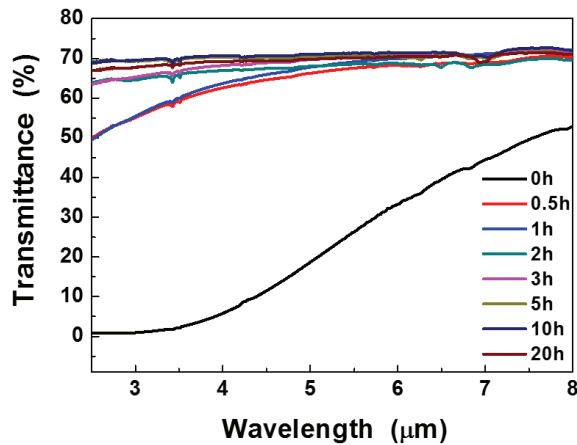


Fig. 6. Infrared transmission of the hotpressed ZnS ceramics (950°C, 0~20 h, 30 MPa, thickness: 1 mm).

Table 1. Transmittance of the hotpressed ZnS ceramics in the medium wave infrared.

Sintering times/ Wavelength	3 μm (%)	4 μm (%)	5 μm (%)	Average (%)
0 hours	0.9	5.8	18.7	8.5
0.5 hours	55.1	62.6	66.3	61.3
1 hours	55.4	63.7	67.8	62.3
2 hours	64.6	66.9	68.0	66.5
3 hours	65.3	68.2	69.7	67.7
5 hours	69.3	70.3	70.5	70.0
10 hours	69.6	70.6	71.1	70.4
20 hours	67.7	69.2	69.8	68.9

가할 때까지 증가하다 소결시간 20시간에서 소폭 감소하는 것을 확인할 수 있다.

소결시간 증가에 따른 투과율 증가는 기공의 감소 외에 미세입자의 감소 및 입자의 조대화에 의한 효과로 광의 산란원이 감소하여 투과율이 증가했을 것으로 판단된다 [14]. 소결시간 20시간에서의 투과율 감소는 소결시간 증가에 따른 육방정상의 형성 및 증가에 의한 효과로 입방정 상과 육방정상 사이에서 발생하는 산란 및 육방정상의 이방성에 의한 효과로 판단된다. 중적외선 영역에서의 투과율을 정확히 확인하기 위하여 중적외선 대역의 파장에서의 투과율을 정리하여 표 1에 나타내었다. ZnS 세라믹의 소결시간이 0.5시간으로 증가함에 따라 중적외선 영역에서의 투과율은 약 6 배 이상으로 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 이 같

은 결과로 광학용 ZnS 세라믹 제조 시 기공을 최소화 하여야 한다는 것을 확인할 수 있다. 또한 소결시간 증가에 따라 투과율이 증가하다 감소하는 경향을 나타내는데 이는 육방정상의 형성에 의한 영향으로 미세구조의 조대화와 동시에 적절한 소결시간의 선택으로 단일상을 확보하여야 한다는 것 또한 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZnS 세라믹의 광학적 소재 응용성을 확보하기 위하여 미세구조를 조절하고 이에 따른 광학 특성을 평가하였다. 우선적으로 ZnS 나노 분말을 일반적으로 널리 사용되는 수열합성법을 이용하여 균일한 단일 상으로 합성하였으며 이를 고온 가압소결법을 이용하여 세라믹 형태로 소결하였다. 소결된 ZnS 세라믹은 소결시간변화에 따라 기공의 감소와 동시에 미세구조가 치밀화 및 조대화 됨을 확인할 수 있었다. 이러한 미세구조의 변화로 가시광선 영역에서부터 중적외선 영역까지 비교적 투명한 ZnS 세라믹을 확보할 수 있었다. 다만 소결시간 증가 시 형성되는 육방정상으로 인하여 투과율이 소폭 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 소결시간 2시간 이상의 ZnS 세라믹에서 우수한 투과율을 확보하였으며 이때의 투과율은 약 70% 정도로 관찰되었다. 이 같은 결과로 수열합성 및 고온 가압소결법으로 광학 소재에 응용 가능성이 높은 ZnS 세라믹을 합성할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원의 소재부품기술개발사업(전략적핵심소재)의 일환으로 수행한 연구 과제입니다(10067243, 스마트기기용 중적외선 영역의 보급형 고분산성 TeO_2 계 광학 유리 및 저분산성 소결형 ZnS 광학 소재 개발).

REFERENCES

- [1] Y. Li and Y. Wu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 2972 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13781>]
- [2] W. L. Davidson, *Phys. Rev.*, **74**, 116 (1948).
- [3] J. Huang, Y. Yang, S. Xue, B. Yang, S. Liu, and J. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2335 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1063/>

- 1.118866]
- [4] S. Okur, N. Üzar, N. Tekgüzel, A. Erol, and M. Ç. Arikan, *Physica E*, **44**, 1103 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2010.08.015>]
- [5] M. Bredol and J. Merikhi, *J. Mater. Sci.*, **33**, 471 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1004396519134>]
- [6] P. Calandra, M. Goffredi, and V. T. Liveri, *Colloids Surf. A*, **160**, 9 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00256-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00256-3)]
- [7] P. Biswas, R. S. Kumar, P. Ramavath, V. Mahendar, G.V.N. Rao, U. S. Hareesh, and R. Johnson, *J. Alloys Compd.*, **496**, 273 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.120>]
- [8] C. Chlique, G. Delaizir, O. Merdrignac-Conance, C. Roucau, M. Dollé, P. Rozier, V. Bouquet, and X. H. Zhang, *Opt. Mater.*, **33**, 706 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.008>]
- [9] Y. D. Kim, K. Sonezaki, H. Maeda, and A. Kato, *J. Mater. Sci.*, **32**, 5101 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1018613316157>]
- [10] Z. Shizen, M. A. Hongli, R. Jean, M. C. Odile, A. Jean-Luc, L. Jacques, and Z. Xianghua, *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.*, **1**, 667 (2007). [DOI: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01465328>]
- [11] J. S. McCloy and B. G. Potter, *Opt. Mater. Express*, **3**, 1273 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.3.001273>]
- [12] 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, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **30**, 349 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2017.30.6.349>]
- [13] T. Ueno, M. Hasegawa, M. Yoshimura, H. Okada, T. Nishioka, K. Teraoka, A. Fujii, and S. Nakayama, *SEI Tech. Rev.*, **69**, 48 (2009).
- [14] X. Fang, T. Zhai, U. K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, and D. Golberg, *Prog. Mater. Sci.*, **56**, 175 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.10.001>]
- [15] B. H. Hwang, H. B. Xu, S. J. Park, S. E. Choi, S. Nahm, Y. W. Hong, J. H. Paik, T. H. Shin, and J. S. Kang, *Ceram. Int.*, **42**, 11700 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.088>]