

방전 플라즈마 소결법에 의한 ZnS 나노입자의 소결과 광학적 특성

김창일, 김유비, 여서영, 홍연우, 윤지선, 박운익, 정영훈, 조정호, 백종후^a

한국세라믹기술원 전자융합소재본부

Sintering and Optical Properties of ZnS Nanoparticles Sintered by Spark Plasma Sintering

Chang-Il Kim, You-Bi Kim, Seo-Yeong Yeo, Youn-Woo Hong, Ji-Sun Yun, Woon-Ik Park,
 Young-Hun Jeong, Jeong-Ho Cho, and Jong-Hoo Paik^a

Electronic Convergence Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

(Received January 18, 2017; Revised March 24, 2017; Accepted March 27, 2017)

Abstract: Zinc sulphide (ZnS) nanoparticles were fabricated by hydrothermal synthesis at 180°C for 12 h. Two kinds of ZnS powder (hydrothermal synthesized ZnS and commercial ZnS) were investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) for phase and microstructure, respectively. The XRD patterns showed that all ZnS nanoparticles have a sphalerite (cubic) structure. The nanoparticles of two different ZnS powders were sintered by spark plasma sintering. The sintered ZnS were analyzed by XRD, SEM, and FT-IR. We found that the transmittance of the infrared region is highly dependent on the density and crystal structure of sintered ZnS and the purity of the starting ZnS powder.

Keywords: ZnS nanoparticles, Hydrothermal synthesis, Spark plasma sintering, Optical properties, Solution process

1. 서론

ZnS는 상온에서 큰 밴드갭($E_g=3.7$ eV)을 가지는 반도체 세라믹스이며, 투과범위가 0.4~15 μm 영역으로 비교적 넓다 [1-4]. 특히 장적외선 영역(8~12 μm)에서 투과성이 우수하여 적외선 렌즈(lens), 센서(sensor), 창(window), 자동차용 나이트 비전(night vision) 등 다방면으로 폭 넓게 사용되고 있다 [3-5]. 이러한 특성으로 인해 최근 ZnS는 많은 연구가 진행되고 있다. ZnS의 결정구조는 α 상(Würtzite, hexagonal, 4.09 g/cm^3 , 고

온상)과 β 상(Sphalerite, cubic, 4.04 g/cm^3 , 저온상)으로 구성되어 있으며, 1024°C 이상이 되면 β 상에서 α 상으로 상전이가 일어난다 [1,3,4,6]. 또한 공기 중 상압 소결 시 분해 및 산화가 되기 때문에 일반적으로 진공 중에서 가압 소결하여 제조한다. ZnS 나노분말을 제조하는 방법은 용매열합성(solvothermal synthesis), 수열합성(hydrothermal synthesis), 초음파화학합성(sonochemical synthesis), 분무 열분해법(spray pyrolysis) 등 다양하며, 제조방법에 따라 입자크기, 결정구조, 형상 등이 크게 달라지는 것으로 알려져 있다 [1,3,4]. 일반적으로 광학용 투명 세라믹스 소재의 결정 입계에서 광학적 이방성에 의한 산란이 일어난다. 따라서 ZnS 소결체의 경우, 광학적 이방성이 없는 cubic 구조(β)가 hexagonal 구조(α) 보다 투과도가 좋다고 알려져 있다. 또한 광투과도를 높이기 위해서 소결밀도,

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

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.

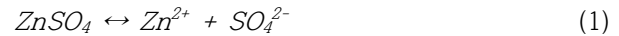
불순물, 기공의 크기를 제어하는 것이 매우 중요하다 [3].

다결정 ZnS 세라믹스의 제조는 화학 기상 증착 (chemical vapor deposition, CVD), 열간 가압(hot press, HP), 방전 플라즈마 소결(spark plasma sintering, SPS) 등의 소결법을 사용하고 있다 [1,5,7,8]. 특히 방전 플라즈마 소결법은 금속 소결법의 일종으로 조작성이 쉽고 소결 에너지의 제어가 용이할 뿐만 아니라 빠른 소결, 높은 재현성, 안정성 및 신뢰성 등을 갖춘 것으로 평가되고 있다 [8-11]. 방전 플라즈마 소결법은 흑연(graphite) 몰드를 사용하며, 진공 상태에서 직류 전류를 통전함으로써 순간적으로 발생하는 고온의 방전 플라즈마를 에너지원으로 하는 일축 가압 소결법이다 [9,10]. 따라서 상압 소결 등과 같은 전통적인 세라믹 소결법으로는 소결이 어려운 붕화물, 질화물, 황화물, 탄화물 등의 난소결성 재료의 소결로 사용되고 있다 [12]. 방전 플라즈마 소결법은 상압 소결보다 더 낮은 온도에서 고밀도의 소결체를 얻을 수 있으며, 빠른 승온 및 냉각속도와 짧은 소결 유지시간으로 소결이 가능하다는 장점이 있다 [4,5]. 이와 같은 장점 때문에 제조시간과 제조비용의 절감효과가 높을 것으로 기대된다. 따라서 본 연구에서는 상용 ZnS 나노분말과 수열합성으로 제조한 ZnS 나노분말을 방전 플라즈마 소결법을 사용하여 소결하였다. 또한 여러 소결온도를 적용하여 소결체의 소결특성과 광학적 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 분말 합성

본 실험에서 수열반응을 위해 내부에 부식 방지용 Teflon 병이 들어 있는 500 ml 용량의 고압반응기를 사용하였으며, 반응시료는 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$)와 $Na_2S \cdot 9H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99.99%)를 사용하였다. 두 분말을 각각 증류수에 녹여 교반하여 수용액을 만든 후, 두 수용액을 80°C에서 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. 따라서 본 실험에서 Zn와 S의 몰비가 1:1.2로 진행하였으며, 화학 반응은 다음과 같다.



수열합성 조건으로는, 합성된 수용액을 고압반응기에 넣어 밀봉한 후 180°C에서 12시간 동안 유지하였다. 이 과정에서 침전물을 통해 ZnS를 얻을 수 있고, 남아있는 Na^+ 이온과 SO_4^{2-} 이온을 제거하기 위하여 증류수로 세척하고 원심분리를 반복하였다. 이온들이 제거된 ZnS 침전분말은 100°C에서 건조하였다. 합성된 입자크기와 미세구조를 확인하기 위하여 전자현미경(FE-SEM, JSM-6700F, JEOL, Japan)으로 관찰하였고, 분말의 결정상의 변화는 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku, DMAX 2500, Japan)를 이용해 상 분석을 진행하였다.

2.2 소결

소결에 사용한 원료분말은 ZnS 상용 나노분말(high purity materials, Japan, 99.999%)과 수열합성을 통해 얻은 ZnS 나노분말(순도 : 99.7%) 두 가지를 사용하였으며, 소결방식은 방전플라즈마 소결(spark plasma sintering, SPS)법을 사용하였다. 가압소결 몰드는 흑연 몰드를 사용하였고, 소결조건으로는 인가압력을 50 MPa, 챔버 진공도를 $\sim 10^{-3}$ torr로 모두 동일하게 진행하였다. 소결온도는 850~950°C로 달리 적용하였고, 10분의 유지시간을 주었다. 본 연구에서 사용한 방전플라즈마 소결 장비는 통전활성소결장치(WT4000A, 웰텍, Korea)이다. 소결 후 적외선 광투과율을 측정하기 위하여 시편은 약 0.7 mm 두께로 경면 연마하였으며, 소결체의 결정상 변화는 X-선 회절분석기를 이용해 상 분석을 진행하였다. 또한 소결 특성으로는 소결체의 상대밀도와 미세구조를 관측하였고, 광학적 특성으로는 푸리에 변환 적외선 분광 광도계(FT-IR, Jasco, FTIR-4100, Japan)로 2~20 μm 파장 대역에서 관측하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분말 특성

수열합성으로 제조한 ZnS 나노분말은 ICP(Perkin elmer ICP-OES 8300) 분석으로 ZnS의 순도가

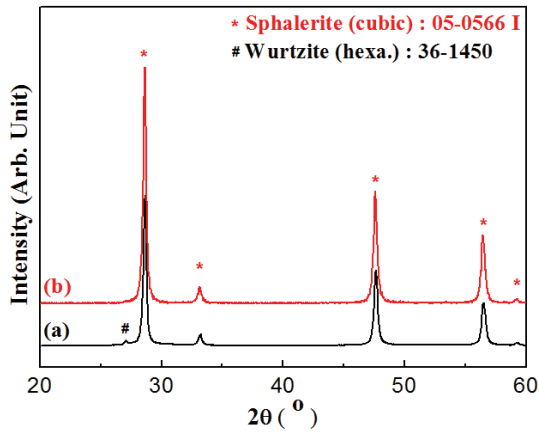


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) commercial ZnS nano-powder and (b) hydrothermal synthesized ZnS nano-powder.

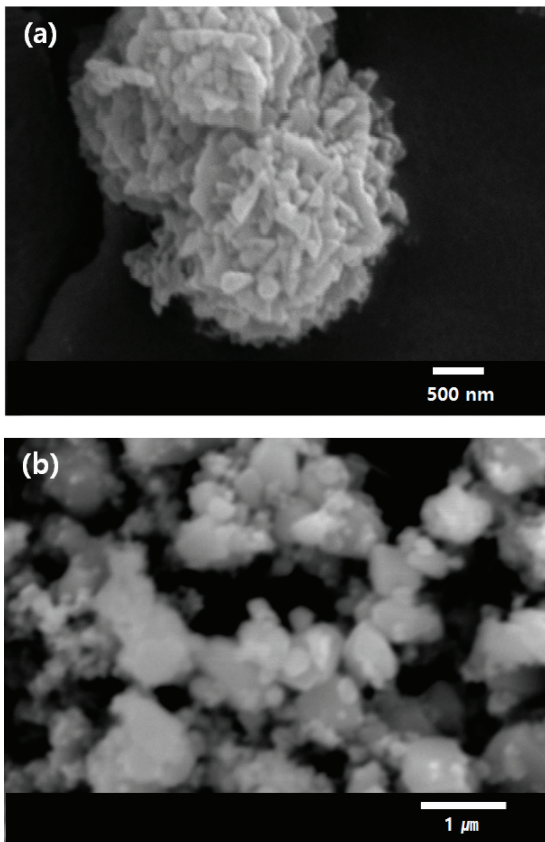


Fig. 2. SEM images of (a) commercial ZnS nano-powder and (b) hydrothermal synthesized ZnS nano-powder.

99.7%임을 확인하였다. 그림 1은 본 실험에서 사용한 상용 ZnS 나노분말과 수열합성으로 제조한 ZnS 나노

분말의 X-ray 회절 패턴이다. 상용 ZnS 나노분말은 hexagonal 구조와 입방정 구조가 나타나며, 수열합성으로 제조한 ZnS 나노 분말은 거의 입방정(cubic) 구조의 ZnS (JCPDS#05-0566, sphalerite) 분말임을 보여준다. 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 [1,3,4,6]. 따라서 본 실험에 사용한 ZnS 나노 분말은 투과도 측면에서 유리한 출발원료임을 알 수 있다.

그림 2는 상용 ZnS 나노분말과 수열합성으로 제조한 ZnS 나노분말의 SEM 이미지이다. 그림 2(a)는 화학 기상 증착법으로 제조한 ZnS 상용 분말이다. 대략 100 nm급의 판상형태의 1차 입자들이 뭉쳐서 약 3 μm 정도의 2차 입자로 형성되어 있음을 보여준다. 그림 2(b)는 수열합성으로 제조한 ZnS 분말이다. 약 500 nm 이하의 구형 입자임을 알 수 있다. 이와 같이 ZnS 나노분말은 제조방법에 따라 입자크기와 형상이 달라지며, 소결과 광학적 특성도 크게 달라지는 것으로 알려져 있다 [1,3,4].

3.2 소결 특성

Table 1. Relative density of sintered ZnS samples.

		SPS Temperature (°C)			
		850	900	920	950
Commercial ZnS powder	Relative density (%)	98.1	98.6	98.8	99.2
	Hydrothermal Synthesis ZnS powder	Relative density (%)	98.4	98.9	99.1

표 1은 상용 분말과 수열합성 분말을 방전 플라즈마 소결법을 적용한 소결체의 온도에 따른 상대밀도를 나타낸 것이다. 상대밀도는 아르키메데스(Archimedes) 법으로 측정하였고, ZnS 이론밀도는 4.09 g/cm³ 로 상대밀도를 계산하였다. ZnS 상용분말은 850°C, 900°C, 920°C, 950°C에서 10분간 소결하였고, 상용분말 소결체의 상대밀도는 각각 98.1%, 98.6%, 98.8%, 99.2%로 소결온도가 증가함에 따라 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 수열합성으로 제조한 분말도 850°C, 900°C, 920°C, 950°C로 동일한 온도로 소결하였고, 수열합성 분말 소결체의 상대밀도는 각각 98.4%, 98.9%,

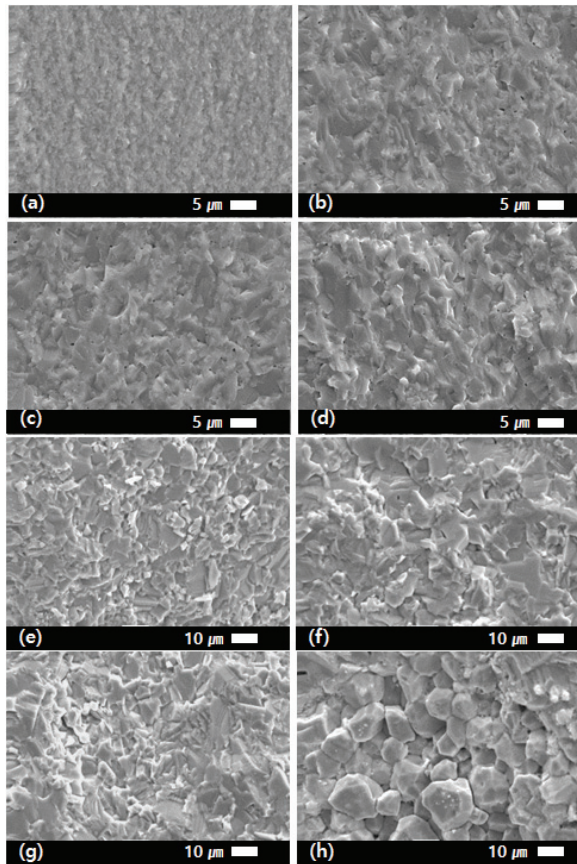


Fig. 3. SEM images of ZnS ceramics processed by SPS at (a) 850°C (commercial powder), (b) 900°C (commercial powder), (c) 920°C (commercial powder), (d) 950°C (commercial powder), (e) 850°C (synthesized powder), (f) 900°C (synthesized powder), (g) 920°C (synthesized powder), and (h) 950°C (synthesized powder).

99.1%, 99.5%로 점차 증가하였으며, 소결온도가 높아질수록 상대밀도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 방전 플라즈마 소결법으로 소결 시 10분의 빠른 시간 내에 소결이 치밀하게 이루어지는 것을 확인하였다.

그림 3은 소결온도를 달리하여 제조한 ZnS 소결체의 파단면 미세구조를 나타낸 것이다. 그림 3(a)~(d)는 상용 ZnS 나노분말을, 그림 3(e)~(h)는 수열합성으로 제조한 ZnS 나노분말을 소결하여 제조한 ZnS 소결체의 미세구조 이미지이다. 그림 3(a)는 850°C에서 소결한 상용분말 ZnS 소결체의 파단면으로 입자크기가 1 μm 이하이다. 기공들이 불균일하게 분포되어 있어 상대밀도가 98.1%로 다소 낮다. 소결온도가 900°C, 92

0°C, 950°C로 높아질수록 입자는 커지며 상대밀도도 높아지는 것을 알 수 있다(표 1 참고). 소결온도가 높아짐에 따라 입계 기공의 분포는 줄어들지만 여전히 입계 기공이 존재하는 것을 알 수 있다. 그림 3(d)는 950°C로 소결한 상용분말 ZnS의 소결체이다. 입자크기는 약 3 μm 크기를 형성하고 있다. 850°C로 소결한 시편보다 약 3배 이상 입자크기가 크고, 상대밀도는 99.2%로 상용분말 ZnS의 소결체는 우수한 광투과도를 얻기에 유리한 미세구조를 가진다.

그림 3(e)~(h)는 수열합성으로 제조한 ZnS 나노분말을 소결하여 제조한 ZnS 소결체의 미세구조 이미지이다. 그림 3(e)는 수열합성으로 제조한 ZnS를 850°C에서 소결한 시편의 파단면으로 입자크기가 약 5 μm 이다. 소결온도가 950°C까지 올라가면 입자크기가 10 μm 정도로 커지는 것을 알 수 있다. 상대밀도 또한 소결온도가 올라감에 따라 증가하는 것을 알 수 있다(표 1 참고). 이와 같이 같은 소결온도지만 상용분말을 소결한 ZnS 소결체 보다 수열합성으로 제조한 ZnS의 소결체가 입자크기는 약 5배정도 크며 기공율이 작고 상대밀도도 높은 것을 알 수 있었다. 따라서 상용분말보다 수열합성으로 제조한 ZnS 나노분말이 상대밀도를 얻기 쉬우며, 빠른 승온 속도와 짧은 유지시간을 갖는 방전 플라즈마 소결법에서 더 적합할 것으로 판단된다.

3.3 XRD 특성

그림 4는 방전 플라즈마 소결법으로 다양한 소결온도에서 소결한 ZnS 시편의 X-ray 회절 패턴이다. 그림 4(a)는 상용 ZnS 나노분말을 소결한 시편의 X-ray 회절 패턴이다. 850°C 소결체는 원료 분말과 거의 동일한 cubic 구조를 가지지만, 950°C 이상으로 소결하게 되면 cubic 구조의 ZnS(JCPDS# 05-0566, 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 있다 [1,3,4,6]. 하지만 본 연구에서는 ZnS 상용나노분말을 SPS법으로 소결 시 920°C 이상이 되면 부분적으로 상전이를 시작하는 것을 알 수 있다.

그림 4(b)는 수열합성으로 제조한 ZnS 나노분말의 소결체로서 850°C 소결체의 경우 수열합성 분말과 거의 동일한 cubic 구조의 X-ray 회절 패턴을 보이며, 소결온도가 920°C로 올라가면 부분적으로 cubic 구조

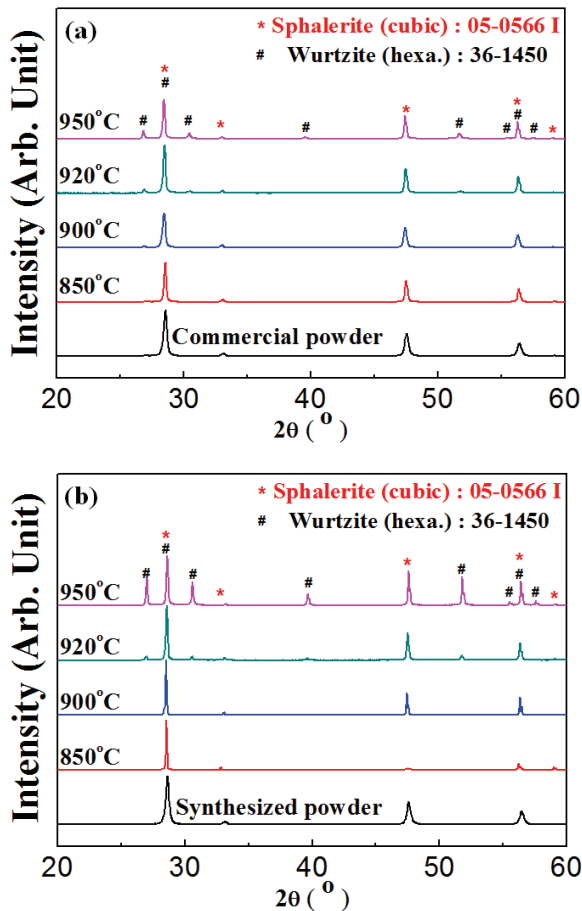


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ZnS ceramics processed by SPS at various temperature from (a) commercial powder and (b) synthesized powder.

에서 hexagonal 구조로 상전이가 일어난 것을 볼 수 있다. 이러한 상전이가 일어난 온도는 ZnS 상용 나노분말의 소결체와 수열합성분말의 소결체 모두 920°C로 동일하다. 하지만 소결온도가 950°C 인 경우 ZnS 상용 나노분말의 소결체보다 수열합성분말의 소결체의 hexagonal peak가 높게 나타난 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 수열합성의 분말을 소결 시 소결온도에 많이 의존하는 것으로 판단된다.

3.4 광학적 특성

그림 5는 방전 플라즈마 소결법으로 다양한 소결온도에서 소결한 ZnS 시편의 적외선 광투과율을 측정할 결과이다. 측정 범위는 2~20 μm 로 적외선 파장대역을

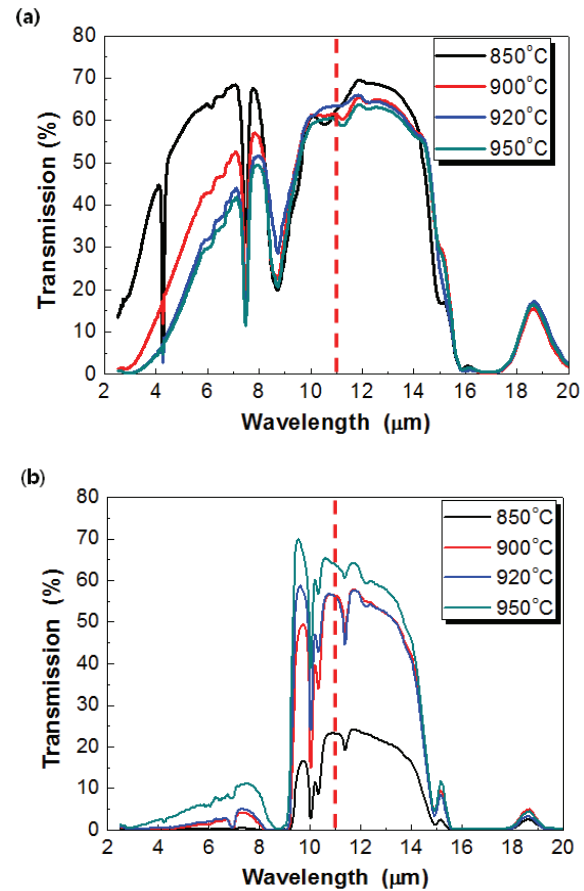


Fig. 5. Infrared transmission of ZnS ceramics processed by SPS at various temperature from (a) commercial powder and (b) synthesized powder.

측정하였다. 그림 5(a)는 소결온도에 따른 상용 ZnS 나노분말 소결체의 적외선 파장대역 광투과율 변화를 나타낸 것이다. 흡수 peak가 크게 세 부분에서 나타난 것을 볼 수 있다. 먼저 약 4 μm 부근에서 나타난 흡수 peak는 S-H 결합에 의한 것으로 알려져 있다 [5,7,13]. 그리고 약 7.4 μm 와 8.6 μm 부근에 나타난 흡수 peak는 각각 C-S 결합과 C-H 결합에 의한 것으로 알려져 있으며, 이 부분에서 광투과율이 급격히 떨어지는 이유는 흑연몰드에서 유입된 탄소(C) 불순물에 의한 오염 때문이다 [13].

장적외선 영역인 약 11 μm 파장대에서 광투과율이 850°C에서 약 62.5%, 900°C에서 61.5%, 920°C에서 63.5%, 950°C에서 60.1%로 소결체의 투과율은 큰 차이가 없으며, 소결온도에 큰 영향을 받지 않는다. 그리고 중적외선 영역인 약 5 μm 파장대역을 보면 850°C

로 소결한 시편이 약 60%의 광투과율을 가지며, 소결 온도가 900°C, 920°C, 950°C로 높아짐에 따라 35%, 18%, 15%로 점차 낮아지는 것을 알 수 있다. 이처럼 장적외선 영역(8~12 μm)의 광투과율은 큰 변화가 없지만, 중적외선 영역(3~5 μm)에서의 광투과율이 급격하게 감소하였다. 한편 그림 5(b)는 소결온도에 따른 수열합성분말 소결체의 적외선 파장대역 광투과율 변화를 나타낸 것이다. 장적외선 영역인 약 11 μm 파장대에서의 광투과율은 850°C에서 약 23.2%로 낮은 투과율을 보이지만, 소결온도가 900°C, 920°C, 950°C로 높아짐에 따라 광투과율은 55.9%, 56.5%, 63.8%로 점차 높아지는 것을 알 수 있으며, 소결밀도가 광투과율 증가에 영향을 준 것으로 보인다. 이는 소결밀도가 높아짐에 따라 공극이 줄어들어 투과율 측정시 빛의 산란이 줄어들어 투과율이 증가한 것으로 판단된다. 또한 중적외선 영역인 약 5 μm 파장대역을 보면 모두 10% 미만으로 나온 것을 알 수 있다. 이러한 결과로 인해 광투과율은 출발원료의 순도, 결정구조, 입자크기, 소결온도, 상대밀도 등 여러 변수에 의해 결정된다고 볼 수 있다.

본 실험에서 수열합성으로 제조한 500 nm급의 입자 크기를 가지고 있는 ZnS 나노분말을 방전 플라즈마 소결법으로 950°C에서 소결한 시편에서 상대 소결밀도 99.5%, 광투과율 63.8%의 특성 값을 얻을 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 고순도(99.999%)의 상용 ZnS 나노분말과 수열합성으로 제조한 ZnS 나노분말을 방전 플라즈마 소결법으로 소결하여 소결특성과 광학특성을 비교 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 방전 플라즈마 소결법으로 920°C 이상 소결 시 cubic 구조에서 hexagonal 구조로 상전이가 시작되었다.
2. 방전 플라즈마 소결법으로 소결 시 소결온도가 증가함에 따라 상대밀도는 증가하는 경향을 보였고, 수열합성으로 제조한 ZnS 나노분말을 950°C에서 소결하였을 때 상대밀도가 99.5%로 가장 높게 나왔다.
3. 수열합성으로 제조한 순도 99.7%의 ZnS 나노분

말을 방전 플라즈마 소결법으로 950°C에서 소결한 시편의 투과율이 11 μm 파장대역에서 63.8%로 가장 높은 광학적 특성을 보였다.

이러한 결과를 통해 소결밀도가 높고 기공을 제거하는 최적의 소결 공정을 개발하는 것이 중요하며, 흑연 몰드에서 유입되는 불순물(탄소) 오염을 최소화하고 광학적 이방성이 없는 cubic 구조를 갖는 ZnS의 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] D. C. Harris, *Materials for Infrared Windows and Domes: Properties and Performance* (SPIE press, Bellingham, Washington, 1999). p. 12.
- [2] 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: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.120>]
- [3] Y. W. Hong and J. H. Paik, *Ceramist*, **17**, 72 (2014).
- [4] Y. W. Hong, Y. B. Kim, Y. J. Lee, S. K. Kim, J. H. Paik, and J. H. Kim, *Korean J. Met. Mater.*, **53**, 883 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2015.53.12.883>]
- [5] C. Chlique, G. Delaizir, O. M. Conanec, C. Roucau, M. Dolle, P. Rozier, V. Bouquet, and X. H. Zhang, *Opt. Mater.*, **33**, 706 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.008>]
- [6] P. Ramavath, P. Biswas, R. S. Kumar, V. Mahendar, G.V.N. Rao, U. S. Hareesh, R. Johnson, and N. E. Prasad, *Ceram. Int.*, **37**, 1039 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.032>]
- [7] C. Chlique, O. Merdrignac-Conance, N. Hakmeh, X. H. Zhang, and J. L. Adam, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 3070 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12570>]
- [8] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.*, **41**, 763 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>]
- [9] T. Nishimura and M. Mitomo, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 1046 (1995). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00258160>]

- [10] C. M. Wang, M. Mitomo, T. Nishimura, and Y. Bando, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1213 (1997). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02967.x>]
- [11] C. E. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, H. Hosokawa, and T. Asahina, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 1407 (2003). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1025751128104>]
- [12] C. C. Sorrell, V. S. Stubican, and R. C. Bardt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 317 (1986). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04739.x>]
- [13] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. R. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy* (Cengage Learning, Belmont, 1979) p. 15.