



장파장 적외선 투과용 ZnS 소재 개발동향

글 _ 홍연우, 백중후
한국세라믹기술원

1. 서론

절대온도 0도 이상의 모든 물체는 흑체 복사라는 복사열을 방출하며, 이러한 복사열은 상온에서 원적외선(LWIR, long-wavelength infrared)부터 중적외선(MWIR, mid- or medium-wavelength infrared)에 걸쳐 강한 방출 스펙트럼 대역을 갖고 있다. 따라서 주로 태양광에 의존하는 가시광 영역의 빛이 존재하지 않더라도 적외선 영역의 센서를 사용하여 흑체복사에 의한 열원을 감지하여 물체의 영상을 얻을 수 있으며, 이를 열상(thermal imaging)이라고 부르며, 이러한 영상을 관측 가능하게 하는 장비를 열상시스템(thermal imaging system)이라 한다. 적외선 열상시스템은 미약한 열 신호를 감지하여 전기적 신호를 발생시키는 적외선 검출기, 검출기에서 발생된 적외선 신호를 처리하는 readout 회로, 영상 구현을 위한 신호처리 시스템 등으로 구성된다.^{1,2)}

Fig. 1은 전자기 스펙트럼의 적외선(infrared) 파장 영역을 특별히 보여주는 것으로 적외선 흡수영역을 제외한 세 영역으로 분류할 수 있다. 즉 근적외선(SWIR, short-wavelength infrared, 1-3 μm), 중적외선(MWIR, mid- or medium-wavelength infrared, 3-5 μm), 원적외선(LWIR, long-wavelength infrared, 8-14 μm)이다. 적외선 파장 영역 가운데 대기 중에서 흡수가 적은 대기의 창이라 불리는 1-3 μm, 3-5 μm, 8-14 μm이 존재하며, 이 중 8-14 μm 영역의 장파장 영역은 상온의 물체가 방출하는 복사 스펙트럼과 동일한 파장 영역으로서 사람이나 동물의 체

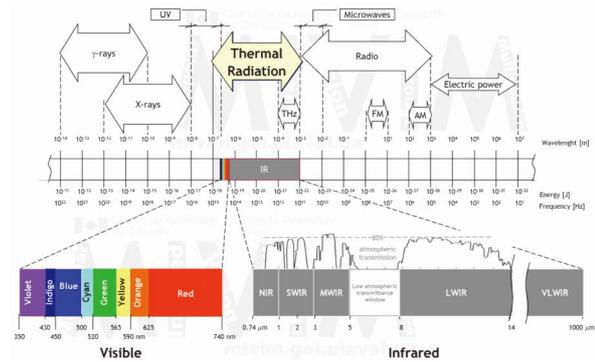


Fig. 1. 전자기 스펙트럼의 적외선 파장 영역 (wikipedia.org).³⁾

온과 비슷하여 특별한 관심을 받는 영역이다.¹⁻³⁾ 야간 주행 시 사람이나 동물을 쉽게 식별하여 사고를 방지할 수 있게 된다.

적외선 광학용 소재는 크게 열상 부품 분야(물체에서 발산하는 적외선을 감지하여 전기적 신호로 변환시켜 물체의 열영상과 온도를 측정하는 분야. 적외선 검출기 소재로 HgCdTe, InSb 등이 있음)와 광학 부품 분야(물체에서 발산되는 적외선을 기기 내부로 손실 없이 투과시키면서 내부 기기를 보호하는 창 및 렌즈 소재로 ZnS, ZnSe, Ge, sapphire 등이 있음)로 나누어 볼 수 있다. Fig. 2는 적외선 파장 대역별 적외선 광학용 윈도우용 소재를 나타낸 것으로 원적외선 영역은 ZnS, ZnSe, Ge 등이 적용 가능성을 보여준다.

미국, 독일, 일본 등 선진국에서는 국가적 지원으로 고순도의 ZnS를 개발하여 비냉각식 적외선 영상 탐색기 창(window)과 돔(dome) 소재로 이미 무기체계에 적용

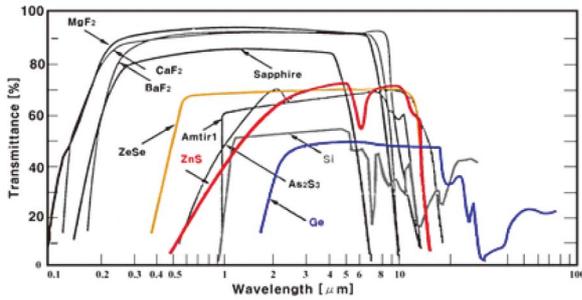


Fig. 2. 적외선 광학용 윈도우 소재의 사용 가능한 파장대역.

하여 운용하고 있으며, 최근 민수용으로 광파거리 측정기, 보안 관측 장비, 렌즈 및 창 소재 등으로 활용을 확대하고 있다. 최근 독일의 Umicore사나 일본의 Sumitomo 전공 등은 다결정 분말의 열간 가압성형 (Hot Press) 등으로 저가 양산화를 실현하고 있다.^{4,5)}

일본 혼다사가 개발한 자동차용 지능형 나이트 비전 시스템 (Fig. 3)은 인간의 눈으로 사람이나 동물의 식별이 어려운 야간에 자동차로 주행 시 이들을 분명하게 식별할 수 있도록 함으로써 인명 사고 등을 미연에 방지할 수 있는 기술로서 점차 모든 스마트 자동차에 적용될 것으로 판단된다.⁶⁾

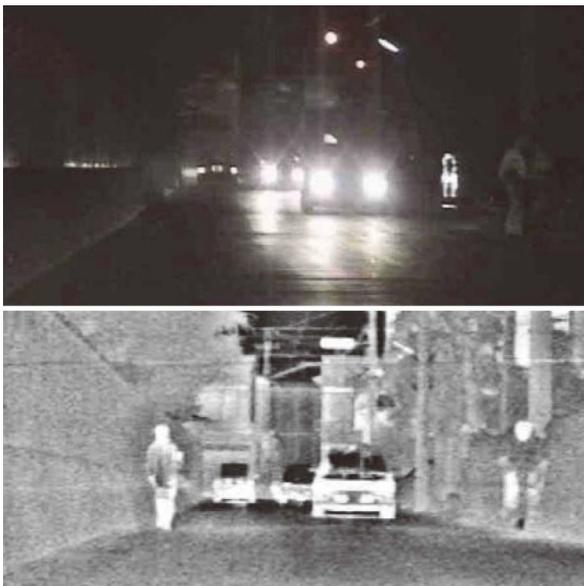


Fig. 3. 자동차용 지능형 나이트 비전 (Intelligent Night Vision) 시스템으로 촬영 (위: 일반 카메라) - 혼다 (일본).⁹⁾

2. 본론

앞서 살펴보았듯이 중적외선과 원적외선을 투과하는 소재들의 특성을 간단히 살펴보면, Ge는 100°C까지 원적외선 영역으로 적용 가능하며, Si는 250°C까지 중적외선까지만 투과하고, GaP와 GaAs는 400°C까지 적용 가능하지만 렌즈용으로는 잘 사용하지 않으며, ZnSe는 원적외선까지 사용 가능하지만 침식 저항력이 약하며, ZnS는 600°C까지 사용 가능하면서 침식 저항력은 코팅으로 개선이 가능하다. 따라서 ZnS의 소재를 이용한 다중대역 응용이 가장 훌륭한 선택이 될 것이다.

ZnS 분말은 일반적으로 α 상 (Wurtzite, hexagonal, 고온상)과 β 상 (Zinc-blende, cubic, 저온상)이 각각 8.7:91.3 비율로 구성되어 있으며, 밀도는 4.09 g/cm^3 정도이다. ZnS는 가열 시 1025°C에서 β 상에서 α 상으로 상전이가 일어나며 산화 방지와 치밀화를 촉진하기 위하여 진공 중에서 가압 소결한다. Fig. 4는 ZnS의 α 상 (hexagonal)과 β 상 (cubic)의 결정구조이다. ZnS 나노 분말을 합성하는 기술로는 아래와 같이 다양하며 각 제조법에 따라

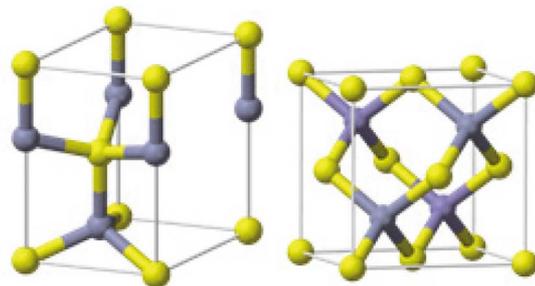


Fig. 4. ZnS 결정구조 (좌: α 상 (hexagonal), 우: β 상 (cubic)).



그 최종 광학적 물성이 크게 바뀌는 것을 확인할 수 있을 것이다.^{7,8)}

- ① LSS(liquid-solid-solution) method : $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O, CH_3CSNH_2$
- ② R.F.Sputter : $ZnS:Mn$ target, H_2S gas
- ③ MOCVD : $Zn(S_2CNEt_2)_2$
- ④ 화학 기상 증착법 (CVD) : $Zn + H_2S + Ar \rightarrow ZnS + H_2 + Ar$
- ⑤ 수열합성법 (Hydrothermal) : $ZnCl_2$ or $ZnSO_4 + Na_2S$
- ⑥ 분무 열분해법 (Spray Pyrolysis)

Fig. 5는 ZnS 나노 분말과 그 XRD 패턴을 보여주며, 소량의 wurtzite 상이 존재하는 것으로 확인된다. 일반적인 CVD법으로 제작한 ZnS 윈도우의 굴절률 (refractive index)은 8~12 μm 파장에서 2.2 정도이며, 파장대가 높아질수록 낮아지는 경향을 갖는다 (0.42 μm 2.516, 12.2 μm 2.167, 18.2 μm 1.998).⁹⁾

Fig. 6은 일반적으로 광학용 투명 세라믹스 소재에서 광산란을 유발하는 인자들을 나타낸 것이다.⁴⁾ 여기서 S_{de} 는 표면, 기공, 불순물, 2차상 등에 의한 산란과 흡수를, S_{OP} 는 결정 입계에서 광학적 이방성 (optical anisotropy)에 의한 산란을 나타낸다. 따라서 ZnS 소결체의 경우, 가능하면 광학적 이방성이 없는 cubic 구조 (β 상)를 형성하는 것이 투과도 측면에서 보다 유리할 것이다.

Fig. 7은 대표적으로 ZnS 나노 분말을 소결할 때 사용하는 HP (Hot press, 가압소결)와 SPS (spark plasma sintering)법을 개략적으로 나타낸 것이다.⁵⁾ 물론 모두 진공챔버 내에서 수행되며, SPS의 경우 짧은 시간 가열하여 높은 밀도를 얻는 방법으로 각광받고 있다.

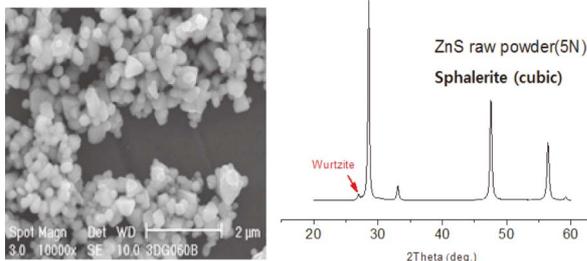


Fig. 5. ZnS 나노 분말 및 XRD 패턴.

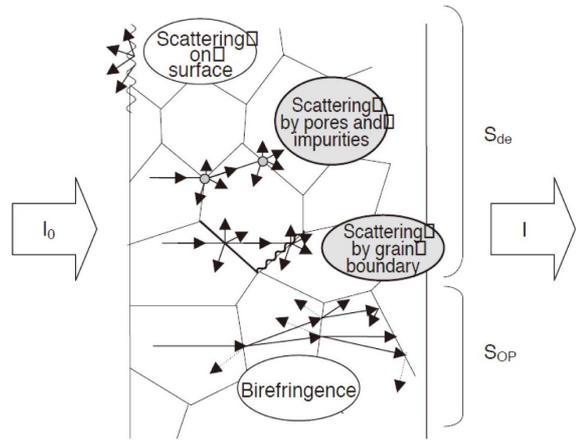


Fig. 6. 투명 세라믹스의 광산란 인자들.⁴⁾

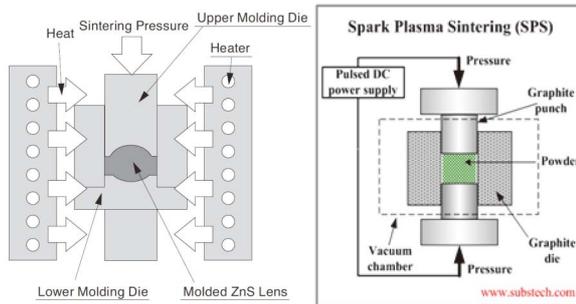


Fig. 7. ZnS 소결체 제작용 HP 및 SPS.

Fig. 8과 같이 ZnS 소결체 (소결 밀도 99.9%) 내 기공의 크기에 따라 투과율은 보다 낮은 파장 대역에서 크게 영향을 미치는 것으로 확인된다.⁴⁾ 특별히 기공 크기가 0.2 μm 이하에서는 거의 CVD-ZnS와 같은 동일한 높은

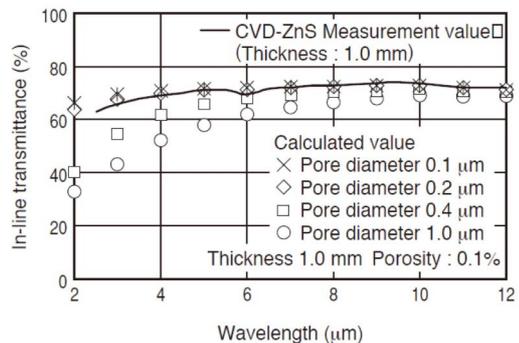


Fig. 8. 투과율에 미치는 기공크기 효과 (ZnS 소결체(계산) vs. CVD-ZnS(실측)).

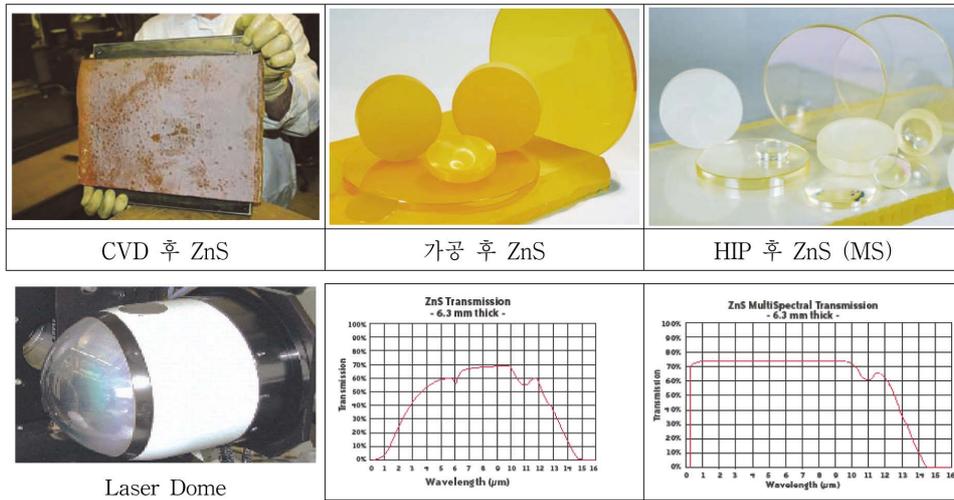


Fig. 9. CVD regular ZnS and MS (Multi-Spectral) ZnS (II-VI INFRARED).¹⁰⁾

투과율을 보이고 있다. 따라서 ZnS 소결체 내의 기공 크기는 0.2 μm 이하로 제어하는 것이 중요하다 하겠다.

일부 군수용 미사일 돔, 조준경 등 일부 열화상 장치는 가시광과 적외선을 모두 투과하는 성능이 요구되며, 이를 위해서는 가시광 대역에서 장적외선 대역까지 모두 투과가 가능한 ZnS 또한 생산 중에 있으며, II-VI INFRARED는 CVD 공정과 이후 HIP (hot isostatic press) 처리한 Multi-Spectral (MS) 상표로 0.4~12 μm 파장에서 투과도 70% 이상을 구현하였다 (Fig. 9).¹⁰⁾

최근 독일의 Umicore사나 일본의 Sumitomo 전공 등은 다결정 분말의 열간 가압성형 (Hot Press) 등으로 저가

양산화를 실현하였으며, 이 때 다결정체로 인한 기공 크기의 제어가 중요하다. Fig. 10과 같이 Sumitomo 전공은 1.5 μm 이하의 ZnS 원료분말을 사용하여 분말 성형체의 Hot press에 분위기, 온도, 압력, 시간 등의 조건 최적화를 통해 소결 밀도 99.9%, 평균입경 3.3 μm의 치밀한 저가형 적외선 투과성 원도우 개발에 성공하였으며 10 μm 파장 대역에서 원적외선 투과율을 약 71% 달성하였다.¹¹⁾

또한 8~12 μm 원적외선 대역의 선별도를 향상 (노이즈 및 오동작 최소화)시키기 위해서 가시광은 물론 근/중적외선의 대역차단이 중요하며, 이를 위해 단순 ZnS 소재에서 벗어나 첨가물 제어 (도핑)와 공정제어를 통하여 투과

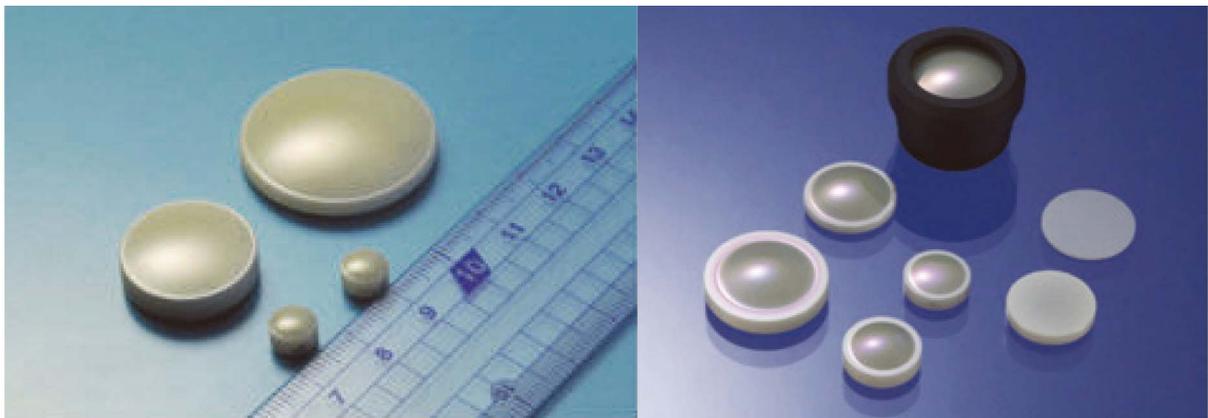


Fig. 10. 다결정 ZnS 소결체 적외선 렌즈 (일본 Sumitomo 전공).¹¹⁾

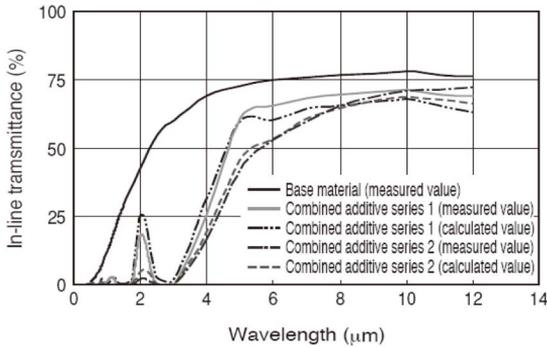


Fig. 11. 첨가물 제어 (도핑)를 통한 ZnS 투과대역 조절 (M. Hasegawa, et al.).³⁾

대역을 제어하는 연구가 일본을 위주로 시도되고 있다 (Fig. 11).⁴⁾

Fig. 12는 상용 ZnS 나노 분말과 이를 이용하여 HP로 소결 온도별로 소결한 ZnS 소결체의 광 투과율을 측정 한 것이다. 진공 가압소결 조건이며 흑연몰드를 사용하였기 때문에 8~9 μm 파장대역에서 C의 오염을 확인할 수 있으며 950°C 소결이 가장 우수한 투과특성을 보인다. 여기에는 소결 시 압력과 진공도, 승온 및 냉각속도, 소결유지 시간 등의 각 변수들을 최적화할 필요가 있다.

Fig. 13은 수열합성법으로 제작한 ZnS 나노 분말을 이용하여 SPS로 950°C에서 소결한 소결체의 미세구조와 겉보기 형상을 나타낸 것이다. 8~12 μm 파장대역에서 65% 이상의 투과도를 나타내었다. 수열합성법으로 ZnS를 합성 시 Zn/S 비와 합성 온도, 시간 등이 아주 중요한

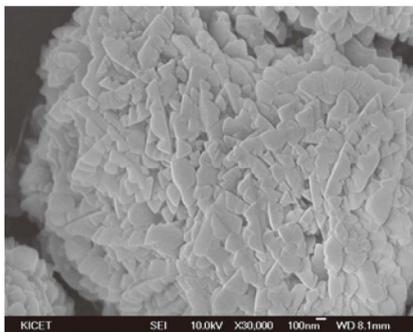
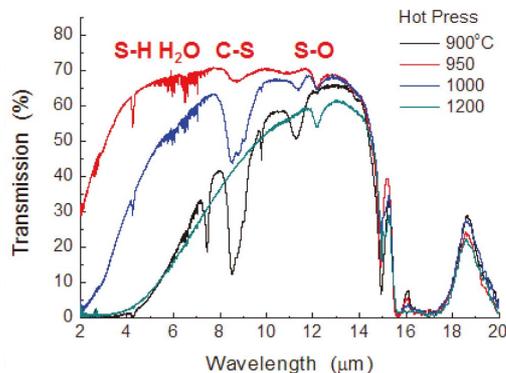


Fig. 12. 상용 ZnS 분말 및 HP 소결체 광투과도 (소결온도별).

공정 인자로서 다양한 형상의 나노 분말을 제조할 수 있는 큰 장점을 갖고 있다. 물론 이러한 다양하게 합성된 나노 분말은 소결 공정에 의해 반드시 최적화 되어야 그에 맞는 최적의 광 특성을 얻을 수 있을 것이다.

다양한 나노 분말로 제조된 ZnS 소결체는 적외선 투과도를 높이기 위하여 경면 연마를 반드시 수행해야 한다. 소결된 ZnS는 우선적으로 초정밀 가공을 통하여 평면과 곡면의 경면 연마를 수행하여 투과도를 높인다. 일반적으로 투과도 확보를 위하여 10×10^{-5} 미만의 굴절률 편차(@0.6328 μm)가 요구된다. 평면 연마는 유리 평면 연마, 래핑, 버핑, CMP (chemical mechanical polishing) 등을 사용하며, 경면 연마는 1-point 다이아몬드 터닝 (turning) 장비 또는 5축 초정밀 절삭 (5-axis ultra precision machining) 장비를 사용한다. 경면 연마를 마친 ZnS 렌즈 또는 창은 저반사 AR (anti-reflection) 코팅과 내열·내마모 DLC (diamond like carbon) 코팅기술을 적용하여 반사율을 크게 낮추고 투과성을 높이며 기계적 강도와 내마모성을 확보하게 된다.

저반사 AR (anti-reflection) 코팅은 TiO₂나 SiO₂ 등 다양한 소재를 적용하고 각 소재에 따른 제조공정기술을 확보하고 있으며, 굴절률이 다른 즉, ZnS보다 굴절률이 낮은 막을 다중 코팅하되 막두께의 최적화를 통하여 반사율을 최소화하고 고 투과율을 얻는 방법을 사용하고 있다. Fig. 14는 ZnS에 한 면만 AR 코팅한 경우와 양면에 AR 코팅할 경우 투과율의 증가를 극명하게 보여주고 있다.



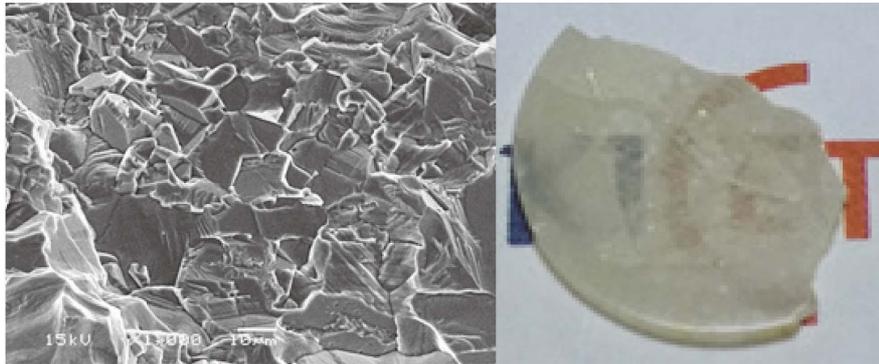


Fig. 13. 수열합성법으로 제조한 ZnS 소결체 (SPS).

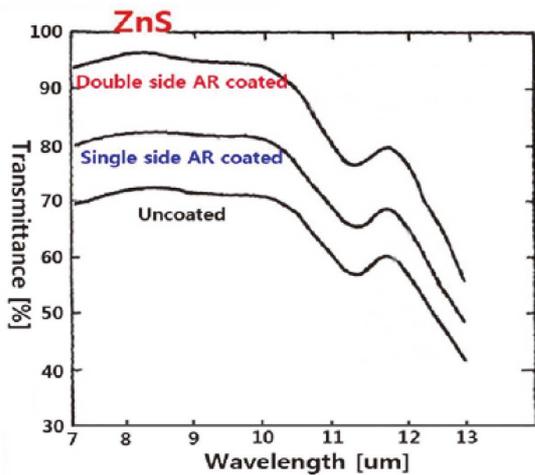


Fig. 14. 경면 연마된 ZnS 표면에 단면 또는 양면 AR코팅 시 투과율 변화.

내열·내마모 DLC (diamond like carbon) 코팅은 경면 연마한 ZnS에 내열 및 내마모 특성을 구현하기 위하여 카본 및 Si와 같은 비카본계 복합조성의 전구체를 이용하여 PE-CVD 공정을 개발하는 중에 있으며, 현재 DLC 코팅기술로 얻을 수 있는 내열 온도는 약 350°C 이하이지만 국방용 소재로의 적용을 위해서는 400°C 이상이 필요한 상황이다. 여기서 이온빔 도금법 (ion beam plating) 과 magnetron sputter in-situ 코팅법을 병행할 경우 조성 과 공정제어가 용이한 이점이 있다. Fig. 15는 렌즈에 AR 코팅한 것과 DLC 코팅한 것을 보여주고 있다.¹¹⁾

군사용 탐색기는 다중센서를 탑재하는 방향으로 발전 함으로 기존의 단일대역의 적외선 신호만을 투과시킬 수 있는 돔 기술이 아닌 이중대역 또는 다중대역의 적외선

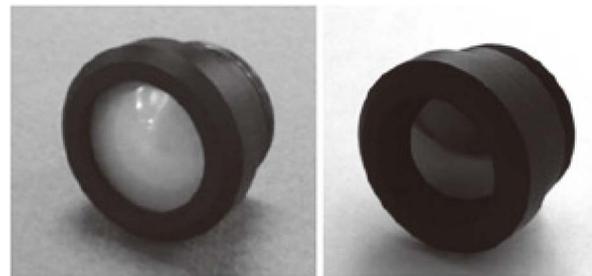


Fig. 15. AR코팅 렌즈와 DLC코팅 렌즈¹¹⁾

신호를 최소의 굴절률 및 손실로 투과할 수 있는 다중대역 적외선 돔 기술이 요구되고 있다.

또한 군용 고속 비행체의 돔으로 사용할 때 ZnS 표면은 공기 저항에 의해 가열되어 투과율과 반사율이 저하되고 방사율이 증가됨에 따라 탐색기 (검출기)면에 열잡음을 증가시켜 탐지거리를 단축시키는 특성이 있다. 이와 같이 고품질의 탐색성능을 얻기 위해서는 소재의 가공 및 코팅 기술을 개발하고 고속 비행환경과 유사한 조건에서 온도, 강도, 광학적 특성시험 등을 통한 환경시험 평가 기술을 개발해야 한다.

나이트 비전 시스템은 야간 주행 시 보행자, 장애물, 동물 등을 식별하게 하는 기술로 일반적으로 야간 주행에서 300 m 전방의 물체까지 식별이 가능한 것으로 파악된다.

한편 야간 투시용 적외선용 렌즈 및 윈도우 시장 동향에 대해 살펴보면 다음과 같다. 현재 Night vision과 열화상 카메라로 사용되는 적외선 윈도우는 칼코겐계 글라



Table 1. 적외선용 렌즈 시장 동향 (Yole 2012)

시장규모 (MUSD)	2011	2012	2013	2014	2015	2016
군사용	1068	1109	1138	1170	1204	1231
상용 영상보완	485	545	636	768	938	1049
열화상	706	779	859	947	1020	1120

스 내지 ZnS/ZnSe 소재를 대부분 사용하며, 칼코겐계 글라스는 세계 5대 업체가 시장과 기술을 과점하고 있는 분야로, 2011년 벨기에 (30%), 일본 (30%), 미국 (20%), 독일 (20%)이 세계시장 100%를 점유하고 있다.

특수 분야 (군수)에 국한되어 사용되던 적외선 열화상 카메라는 첨단 용·복합 산업 발전 및 산업업으로 인해 다양한 응용 산업 적용에 그 수요가 급속하게 성장하고 있는 추세이다 (적외선 광학계 세계시장 : 2012년 4.3조 → 2017년 8.7조 예상). 열화상을 이용한 적외선 카메라 세계시장은 비냉각형과 냉각형으로 구분되며, 정찰, 원격 탐지, 원격거리측정, 미사일 경보, 야간투시, 야간항법, 표적탐지, 식별, 추적 등의 군사 기술이 보안, 범죄 감시 및 추적, 산업공정, 환경, 의료 등의 민간분야로 그 범위가 빠르게 확산되고 있다.

2009년까지 냉각 적외선 카메라 시장은 연간 10%, 비냉각 적외선 카메라 시장은 연간 20%에 가까운 성장을 보이고 있으며, 2010년 이후 비냉각 적외선 시장의 비율이 해마다 증가 추세를 나타내고 있다 (Fig. 16).

국내 광학 소재 시장규모는 약 1조원이며, 이 가운데 열상 부품 (HgCdTe, InSb 등) 분야는 10%를, 광학 부품 (ZnS, ZnSe, Ge, sapphire 등) 분야는 90% 정도의 점유율

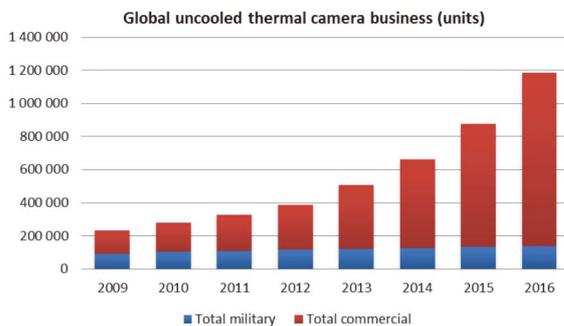


Fig. 16. 비냉각식 적외선 카메라 시장규모

을 보인다. 그러나 이러한 소재의 국내 생산 기반은 사파이어 (sapphire)와 같은 일부 소재를 제외하면 거의 대부분 수입에 의존하고 있으며, 국내 ZnS 생산 업체가 없기 때문에 수입·가공을 통하여 국내 수요를 충당하고 있는 실정이다. 국내 ZnS 수요의 약 80%는 군수용이며, 현재 민수용은 20% 수준이지만 향후 안전과 보안 및 의료 분야에서 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.

적외선용 렌즈 및 윈도우 소재인 ZnS/ZnSe는 칼코겐계 유리 소재에 비해 제조단가, 우수한 강도 및 투광도가 우수하기 때문에 기공제어 기술이 핵심이다. 소결밀도 99.9%를 확보하기 위하여 HP, HIP, SPS 등의 소결기술을 적용한 분위기, 온도, 압력, 시간 등의 조건 최적화 기술개발이 중요하다. 군사용 IR 탐색기의 보호용 창 및 열악한 환경에서 사용하는 비행체의 윈도우 대체용으로 절대 필요한 결정립 크기 제어를 통한 고강도 소재 기술 또한 절대적으로 필요하다. 독일, 일본 등 실용기술이 발전한 국가를 위주로 ZnS/ZnSe 등 장파장 적외선 윈도우 소재의 핵심 조성 및 저가 공정기술이 크게 발전하고 있음에 반해, 국내에서는 아직까지 개발 시도조차 이루어지지 않고 있는 실정이며, 향후 발전하는 민간 시장의 수요를 고려하면 개발이 시급한 상황이다.

3. 맺음말

장파장 적외선 투과용 ZnS 소재와 이를 적용한 제품을 출시하고 있는 국내 업체는 없는 것으로 파악되며, 다만 선진사인 Umicore사 (독일)와 Sumitomo 전공 (일본) 등이 다결정 분말을 이용한 열간 가압성형 (Hot Press)법 등으로 저가 양산화를 실현하고 있는 상황이다. 또한 II-VI INFRARED는 CVD 공정을 통해 MS (Multi-Spectral) 상표로 0.4~12 μm 파장에서 투과도를 70% 이상 구현한 제품을 소개하고 있다.

따라서 ZnS 소재와 이를 적용한 적외선 카메라 및 센서 등 제품의 개발은 선진사의 기술 수입이 거의 불가능하기 때문에 특성이 우수한 소재의 개발, 가공기술, 소재 표면강도를 높이는 코팅기술과 저반사 코팅기술 및 환경 시험 등 자체적으로 해결해야 할 숙제가 산적한 연구개



발 분야로서 국방 및 민간수요로 그 응용이 계속 확대되고 있기 때문에 반드시 기초기술과 응용기술력을 확보함으로써 국가 경쟁력을 확보해야 할 분야임에는 분명하다.

참고문헌

1. 한명수, 고향주, 장원근, “반도성 세라믹 기반 고해상도 열영상 소자 기술,” *Ceramist*, **17** [1] 85-93 (2014).
2. 김진상, “적외선 센서 기술,” *Ceramist*, **8** [4] 28-33 (2005).
3. <http://en.wikipedia.org/>
4. M. Hasegawa, O. Komura, A. Yamakawa, K. Shibata, H. Naito, S. Nakayama, and A. Fujii, “Optical Characteristics of an Infrared Translucent Close-Packed ZnS Sintered Body,” *SEI Tech. Rev.*, **54** 71-79 (2002).
5. T. Ueno, M. Hasegawa, M. Yoshimura, H. Okada, T. Nishioka, K. Teraoka, A. Fujii, and S. Nakayama, “Development of ZnS Lenses for FIR Cameras,” *SEI Tech. Rev.*, **69** 48-53 (2009).
6. http://world.honda.com/news/2004/4040824_01.html
7. X. Zhai, X. Zhang., S. Chen, W. Yang, and Z. Gong, “Oleylamine as Solvent and Stabilizer to Synthesize Shape-controlled ZnS Nanocrystals with Good Optical properties,” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **409** 126-29 (2012).
8. X. Fang, T. Zhai, U. K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, and D. Golberg, “ZnS Nanostructures: From Synthesis to Applications,” *Prog. Mater. Sci.*, **56** 175-287 (2011).
9. <http://www.iiviiinfrared.com/Optical-Materials/zns.html>
10. <http://www.iiviiinfrared.com/Optical-Materials/optical-materials.html>
11. http://global-sei.com/products/energy/zns_lens.html

●● 홍연우



- 2004년 경북대학교 무기재료공학과 박사
- 2005년-2007년 (주)아모텍 책임연구원
- 2007년-현재 한국세라믹기술원 선임연구원

●● 백종후



- 1987년 고려대학교 재료공학과 공학사
- 1999년 고려대학교 대학원 재료공학과 공학박사
- 2003-2009년 요업(세라믹)기술원 전자부품센터 책임연구원
- 2012년-현재 한국세라믹학회 전자부회 회장, 사업이사
- 2013년-현재 한국센서학회 기획이사
- 2010년-현재 한국세라믹기술원 전자소재융합본부 본부장