

UV-VIS-IR 분광법에 의한 산화 인듐 주석 박막의 선택적 투과 흡수 특성 관찰

이전국¹ · 이동현 · 조남희
한국과학기술연구원 재료연구원
(1992. 3. 15 접수)

Characterizations of Selectively Absorbing Properties of Indium Tin Oxide Thin Films by UV-VIS-IR Spectroscopy

Jeon-Kook Lee¹, Dong-Heon Lee and Nam-Hee Cho

Division of Advanced Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

(Received Mar. 15, 1992)

요 약. 태양열은 투과되고 인체 및 내부 열원에서 발생하는 적외선은 내부로 반사시키는 산화 인듐 주석막은 수동 태양열 포집기로 사용되어 에너지 절약용 창유리로 활용된다. 졸겔 담금 코팅으로 제조된 산화 인듐 주석막의 선택 흡수 투과 특성의 막의 두께, 열처리 조건, 기판의 영향을 UV-VIS-IR spectroscopy 를 이용하여 관찰하였다. 졸겔 담금 코팅막은 500°C, 환원 분위기에서 열처리하면 고유의 산화 인듐 주석막이 형성된다. 알칼리 이온 확산 방지막인 SiO₂-ZrO₂막은 태양에너지 투과 효율을 증진시킨다. SiO₂-ZrO₂/ITO막은 태양 에너지의 투과를 유지시키고 파장 2700 nm 이상에서의 내부열 방출을 억제하여 에너지 절약 특성을 갖는다.

ABSTRACT. Indium tin oxide(ITO) films coated on the window glass selectively transmit the solar energy and infrared. We call this system passive solar collectors. Selectively absorbing properties of sol gel dip coated ITO films were characterized by UV-VIS-NIR spectroscopy. The effects of heat treating temperature, time, atmosphere, substrate and barrier layers are concerned. Indium tin oxide films heat-treated at 500°C in a reducing atmosphere show intrinsic properties. Efficiency of solar energy transmittance was enhanced by coating of SiO₂-ZrO₂ as an alkali ion barrier layer. Energy was saved by the double layers of SiO₂-ZrO₂ and ITO since solar energy is transmitted and heat generated inside($\lambda > 2700\text{nm}$) is reflected.

Key Words: Indium tin oxide films, UV-VIS-NIR spectroscopy, Solar energy transmittance

1. 서 론

건물 외측 창유리 양면에 코팅한 산화 인듐 주석(In₂SnO₅) 박막은 외부로부터 들어오는 태양 에너지를 투과시키고 내부에서 발생하는 적외선 영역의 열선을 차단시키는 선택적 흡수 투과 특성(selectively absorbing properties)을 가지므로 이를 이용하여 수동 태양

에너지 포집기(passive solar collector)로 활용이 되고 있다.

온도에 따른 물질의 라디에이션을 방출하는 능력은 이상 흑체(ideal black body)의 플랑크 스펙트럼(Planck spectrum)으로 알려진 라디에이션 스펙트럼으로 설명 되는데, 플랑크 법칙은 전자기 라디에이션의 결과이다.

실제 물질의 열적 라디에이션은 흑체 스펙트럼과 파장의존적인 방출률(emittance)의 곱으로 표현된다.¹ 예를 들어, 산화되지 않은 금속 표면은 2~3% 정도의 이미턴스를 나타내지만 검댕층(soot layer)은 99% 정도의 방출률을 나타낸다. Figure 1(a)에는 온도에 따른 흑체 라디에이션 스펙트럼의 변화를 나타내고 있다. 이 온도 범위에서 파장 $10\mu\text{m}$ 부근에 최대치를 나타내는 종모양의 스펙트럼은 온도가 올라갈수록 라디에이션 강도는 커지고, 동시에 피크 위치가 단파장쪽으로 이동한다. 여기에서 중요한 것은 플랑크 스펙트럼이 자연적인 가열 및 냉각과 관련되어 라디에이션의 파장 영역이 $3\sim 50\mu\text{m}$ 범위에 있다.

Figure 1(b)는 지구 대기권 밖에서의 태양 라디에이션 스펙트럼을 보여 주고 있는데, 이 스펙트럼은 태양 표면의 온도를 6000°C 라고 가정하고 그린 흑체 스펙트럼의 종모양과 잘 일치한다.² 태양 에너지를 나타내는 스펙트럼의 적분치는 태양 상수(solar constant)로서 $1351 \pm 21 \text{ W/m}^2$ 값을 나타내며, 여기에서 중요한 것은 태양 라디에이션의 파장 영역이 $0.25\sim 3\mu\text{m}$ 으로 Figure 1(a)에 표현된 흑체 스펙트럼과 다르다는 것이다. 따라서, 물질의 열적 라디에이션의 주된 파장 영역은 태양 스펙트럼의 장파장쪽 꼬리(tail) 부분에 위치하고 있어 창유리를 통해 들어오는 단파장 영역의 태양 스펙트럼을 투과시키고 내부에서 방출되는 장파장 영역의 물질의 열적 라디에이션을 반사시키는 박막을 창유리에 코팅하면 실내 난방의 에너지 효율을 높일 수 있다.

지구 대기권 내부의 태양 스펙트럼을 알기 위하여 지구 표면 주위에서의 전형적인 대기 흡수 스펙트럼을 Figure 1(c)에 보였다.³ 수증기, 이산화탄소, 오존 등에 의한 여러 개의 흡수 밴드가 있으나 주된 태양의 라디에이션은 대기를 통과하고, 자외선 꼬리(파장 $< 0.3\mu\text{m}$)와 근적외선 꼬리(파장 $> 0.7\mu\text{m}$)는 대기권에 의해서 흡수되어 차단된다. 따라서 선택 흡수 투과막의 관점에서 태양의 스펙트럼은 대기에 의한 흡수의 영향이 작다고 생각된다. 선택적 흡수 투과막 제조에는 위에 기술한 적외선 영역의 열적 에너지 절약 외에 실내에서 눈으로 보고 식물의 광합성에 필요한 가시광선 영역의 빛에 관한 고려도 있어야 한다. Figure 1(d)에서 점선은 파장 $0.4 < \lambda < 0.7\mu\text{m}$ 범위에서 인간의 눈이 빛을 받아들이는(photopic) 민감도를 나타내고, 실선은 녹색 식물의 광합성의 상대적인 광자 효율을 나타낸다. Figure 1

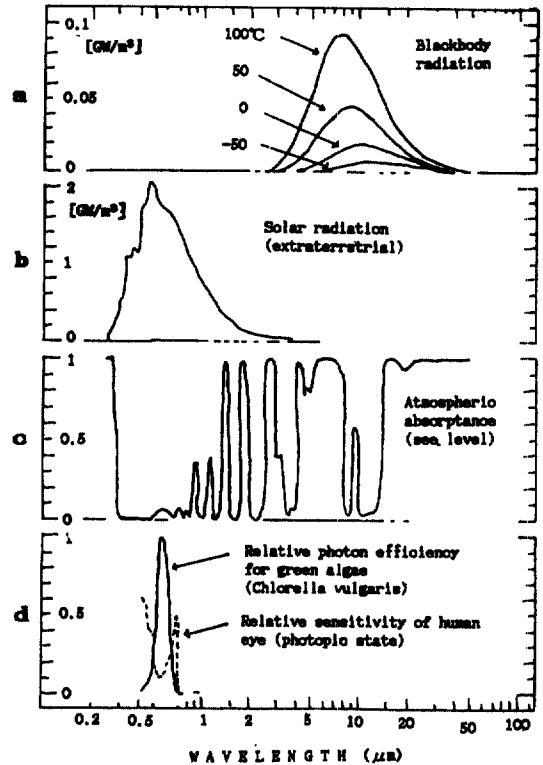


Figure 1. Spectra for (a) blackbody exitance at four temperatures, (b) extraterrestrial solar irradiance, (c) typical absorbance across the atmosphere envelope, (d) relative sensitivity of the human eye and relative photon efficiency of photosynthesis in green plants¹⁻³

(d)에서 보면 태양 스펙트럼의 강도가 최대가 되는 파장 $0.7\mu\text{m}$ 부근에서 광합성에 필요한 광자 효율은 최대로 되나 눈의 민감도는 최소가 된다. 광자 효율과 눈의 민감도를 함께 고려할 때 선택 흡수막의 특성에 이 부분의 태양 스펙트럼을 투과하는 성질이 요구된다.

결론적으로, 에너지 절약용 선택 흡수막의 조건으로, $0.3 < \lambda < 3\mu\text{m}$ 파장 영역의 태양 스펙트럼의 양호한 투과성과, $3 < \lambda < 50\mu\text{m}$ 파장 영역에서 열선의 반사성이 필요하다.^{4,5}

본 연구에서는 산화 인듐 주석막을 일반적 창유리(soda lime silicate glass)에 졸겔 담금법(sol gel dip coating)으로 코팅하여 막의 두께, 보호막의 역할, 열처리 조건에 따른 광학적 특성 변화를 UV-VIS-IR spectroscopy를 이용하여 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1 막의 제조

기판으로 사용하는 창유리를 원하는 크기로 절단한 후 흐르는 물로 충분히 세척한다. 에탄올 속에서 용으로 된 천을 사용하여 문지르면서 세척한다. 세제를 사용하여 세척 후 증류수로 기판에 wetting이 될 때까지 세척한다. 에탄올에 담가서 잉여 수분을 제거한다. 최종적으로 이소프로필 알코올 증기 세척을 수행한다. 기판에 이물질이 섞이는 것을 방지하기 위해서, 건조기 속에 보관한 후에 사용하였다.

창유리 기판에서의 알칼리 이온 용출 방지용 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 방지막을 형성시키는 코팅 용액은 tetra ethyl ortho silicate(Alfa, 99%)와 zirconyl chloride (High Purity Co., 99%)를 Table 1과 같이 조성비에 맞게 에탄올(Merk, 99%)에 섞어서 수화용 물과 촉매인 아세트산을 넣어 교반 가열하여 투명한 코팅 용액을 만든다. Figure 2와 같은 코팅 장치를 이용하여 코팅 용액에 유리 기판을 담근 뒤 들어 올려서 코팅을 수행한

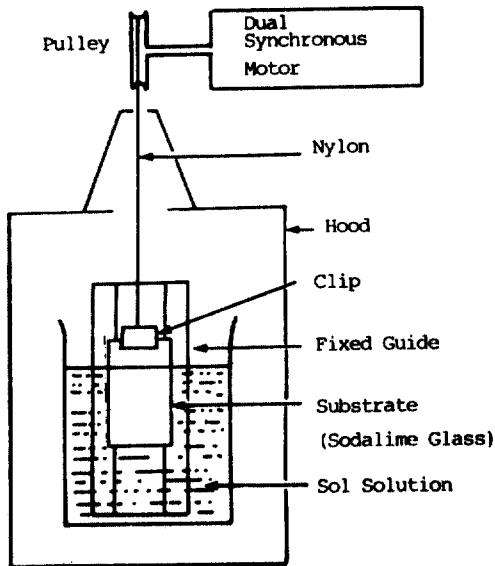


Figure 2. Schematic diagram of dip coating apparatus

다. 코팅 장치 주위의 수분에 의해서 코팅된 용액의 수화가 일어난다. 코팅된 막을 250°C 로 유지된 전기로에서 5분간 건조시킨다. 이와 같은 방법으로 여러 번 반복하여 코팅, 건조를 한 뒤에 원하는 두께의 막이 형성

되면 최종적으로 450°C 에서 15분간 열처리하여 보호막을 형성시킨다. 1회 코팅에 의해서 $30\sim 100\text{nm}$ 정도 두께의 막이 형성된다.

Table 1. Batch Compositions of $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ Barrier Layer and ITO Coating Solutions. (unit: moles)

	Barrier layer	ITO
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	1(0.34M)	-
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0.28	-
H_2O	8.21	-
CH_3COOH	0.25	-
$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	1(0.2M)
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	0.08
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	residue	residue

선택 흡수 투과 특성을 가진 산화 인듐 주석막의 제조는 Table 1과 같은 조성비로 질산인듐(Aldrich, 5N)을 에탄올에 녹이고, 염화주석(Aldrich, 98%)을 에탄올에 녹여서 두 용액을 섞어 0.1M 농도의 아세트산(J. T. Baker, Extra Pure)을 촉매로 가열 교반시킨다. 용액이 투명해지면 상온으로 냉각시켜서 코팅 용액을 만든다. 이 용액으로 알칼리 방지막이 입혀진 유리 기판 위에 여러 조건별로 ITO 선택 흡수막을 형성시킨다. 막의 건조는 250°C 에서 5분간 수행하고 여러 번 코팅 후에 최종적으로 질소/수소가 70%/30%인 혼합 기체에서 열처리를 수행한다.

다층막의 표현 방법으로, 방지막을 SZ(3)으로 표현하고 산화 인듐 주석막을 indium tin oxide의 약자인 ITO(6) 등으로 표현하고 () 속의 숫자는 줄걸 담금 코팅 횟수를 표시한다.

2.2 특성 평가

얻어진 선택 투과 흡수막은 1차적으로 거시적인 평활도를 관찰하고, 광학현미경 관찰 및 면저항 측정 등을 통해 전체적인 형상 및 특성의 평활도를 관찰한다. 건조 겔막의 열처리 특성, 막의 결정상 및 미세 조직은 열중량 분석기(듀폰사), X-선 회절분석기(Regaku사), 주사 전자현미경(JEOL사)을 사용하여 관찰하였다. 선택적 광투과 특성은 자외선-가시광-적외적(UV-VIS-NIR) 분광광도기(Shimadzu MPC-3100)와 IR 분광광도기(Mattson Polaris)를 사용하여 빛의 투과, 흡수 양상을 관찰하였다.

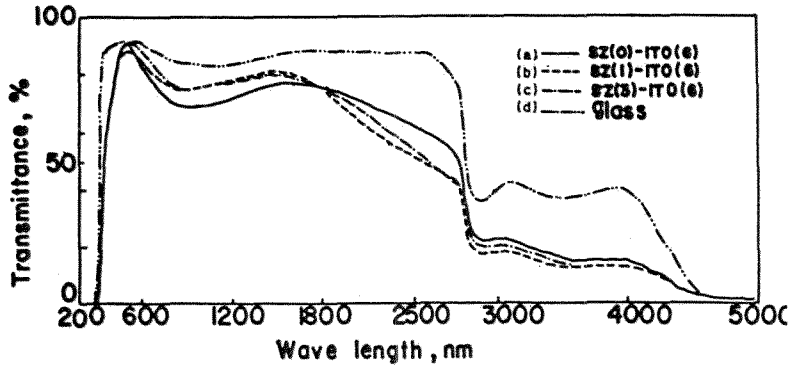


Figure 3. Spectral transmittances of window glass coated on both sides with SiO₂-ZrO₂/ITO for various multiplicity of coating. Heat treated at 500°C for 15 min.. Drawing rate 0.21 cm/sec.

3. 결과 및 고찰

졸겔 코팅 용액을 기판에 코팅하여 250°C에서 5분간 건조 열처리한 건조 겔막을 500°C까지 가열하면, 알칼리 이온 확산 방지막인 SiO₂-ZrO₂막과 선택 흡수막인 ITO막의 경우 각각 20%, 36%의 무게 감소를 보이며, 막 전체에 미세 균열과 두께의 불균일성이 관찰되지 않았다. SiO₂-ZrO₂막의 열처리에 따른 무게의 감소가 ITO막의 경우보다 적어서 동일 조건에서 열처리에 의한 두께의 감소가 적고 따라서 막 형성이 잘 된다. 졸겔 막의 열처리에 의해서 부착된 유기화합물과 잔류 용매가 분해 증발되어서 큰 무게의 감소와 막 두께의 수축이 수반되지만 Bordia, Garino의 연구^{6,7}를 참조하면 기판 위에서의 수축 소멸이므로 두께 방향의 수축이 지배적이므로 미세 균열이 발생하지 않은 것으로 사료된다.

SiO₂-ZrO₂막의 두께에 따른 선택 흡수막의 광투과 특성을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(d)는 본 연구에 사용된 창유리 기판의 광투과 특성을 나타내고 있다. 파장 300~2700 nm 영역에서의 광투과율은 85% 이상이지만 파장 2700 nm 이상에서는 투과율이 40% 정도를 나타내고 있다. Figure 3(a), (b), (c)처럼 ITO막을 코팅하면, 가시광선 영역(파장 400~750 nm)에서의 광투과율이 좁은 영역에서 창유리와 비슷한 값을 나타내고 측정된 전체 파장 영역에서 창유리 기판의 투과율보다 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 파장 2700 nm 이상에서는 선택 흡수막 코팅에 의해 광투과율이 20% 이하로 줄어들고 있다. 투과율의 감소는 반사(reflexion)와 흡수(absorption)에 의하지만, Arfsten의 연구 결과

를 참조하면⁸, ITO막의 경우 투과율의 감소가 대부분 반사에 의해 일어나고 있으므로, 본 연구 결과도 파장 2700 nm 이상에서의 반사율 증가는 내부열의 반사에 의한 선택 흡수 특성의 향상으로 해석할 수 있다.

창유리 기판 위에 SiO₂-ZrO₂막을 입힌 후에 ITO막을 형성한 경우(Figure 3(b)와 (c))는 창유리 기판 위에 그대로 ITO막을 입힌 경우에 비해 파장 2700 nm 이상에서의 투과율은 비슷하나, 파장 1800 nm 이하에서는 투과율이 증가하고 파장 1800 nm 이상에서는 투과율이 감소하였으나, SiO₂-ZrO₂ 막의 코팅 횟수를 1회에서 3회로 증가시켜도 파장 400~2700 nm에서의 스펙트럼

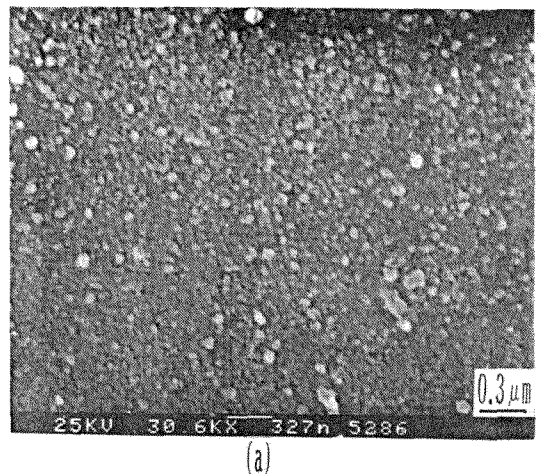


Figure 4. Surface morphologies of SZ/ITO films heat treated at 500°C for 15 min. Drawing rate 0.21 cm/sec.

양상이 크게 변하지 않으므로, 파장 1800nm 부근의 스펙트럼 양상의 변화는 SiO₂-ZrO₂막 형성에 의한 변화로 사료된다. 파장 2700nm 이상에서의 내부 열원 스펙트럼(Figure 1(a))의 반사율은 유지하고, 파장 1800nm 이하에서의 투과율 증진으로 Figure 1(b)의 태양에너지 스펙트럼의 최대 투과율이 나타나는 파장 700nm의 투과가 향상되어, 결국 창유리 위의 ITO막 형성으로 태양에너지 투과 효율이 향상되고 있다.

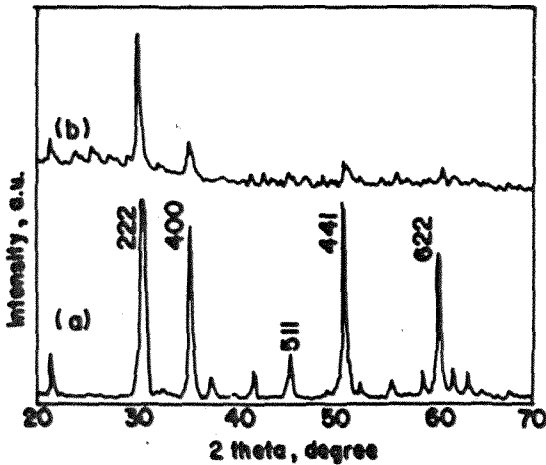


Figure 5. X-ray diffraction patterns of samples(7.2% Sn) heat treated at 500°C for 15 min. In reducing atmosphere. (a) ITO powder (b) SZ(0)-ITO(12) film

선택 투과 특성이 양호한 SZ(3)-ITO(6)막의 표면 미세 조직을 Figure 4에 나타내었는데, 그래인은 100nm 정도의 동일 크기를 가지며 균일하게 분포되어 있고, 미세 균열은 관찰되지 않고 있다. 미세 조직상에 관찰되는 석출물은 코팅 용액의 불균일성 및 출발 물질의 반응 부족에 의한 코팅 후 용매 증발에 따른 석출물에 의한 것으로 사료된다.

SZ(0)-ITO(12)막을 500°C에서 15분간 열처리한 후의 결정상은 Figure 5(b)처럼 산화 인듐주석 입방정이며, 동일 조건으로 열처리한 건조 겔 분말의 결정상인 Figure 5(a)와 비교해 보면, (222) 결정면으로 선택 방위 특성(preferred orientation)이 나타나며 막의 단위 격자 변화는 관찰할 수 없다. 기판이나 다른 막 위의 결정화는 불균일 핵생성(heterogeneous nucleation)으로부터 시작되고 결정 성장 때 기판의 구속에 의한 막 결정의 격자상수의 크기 변화를 관찰할 수 있지만 ITO막은 창유리 기판으로부터 결정화되어서 격자상수의 큰 변화는 관찰되지 않고 있다.

SiO₂-ZrO₂막, ITO막의 두께 변화, 열처리 온도 변화에 따른 광투과 특성을 Figure 6과 Figure 7에 나타내었다. 350°C에서 15분 동안 열처리한 경우(Figure 6), ITO막의 두께가 두꺼워지면, 측정된 전 파장에 걸쳐서 광투과율이 감소하며, SiO₂-ZrO₂막을 입혔을 때 감소율이 크게 나타나므로 창유리 위에 전체 막 두께 증진에 의한 전체적인 투과율의 감소로 사료된다. Figure 6(a)

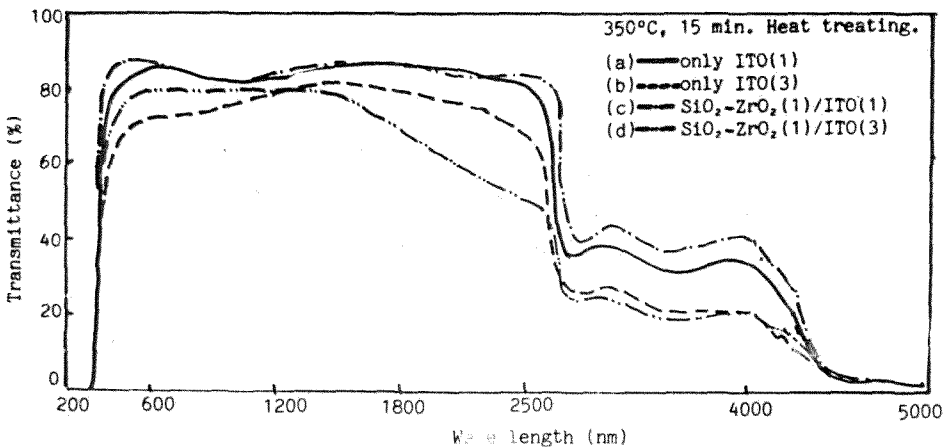


Figure 6. Spectral transmittances of window glass coated on both sides with various layers and heat treated at 350°C for 15 min.

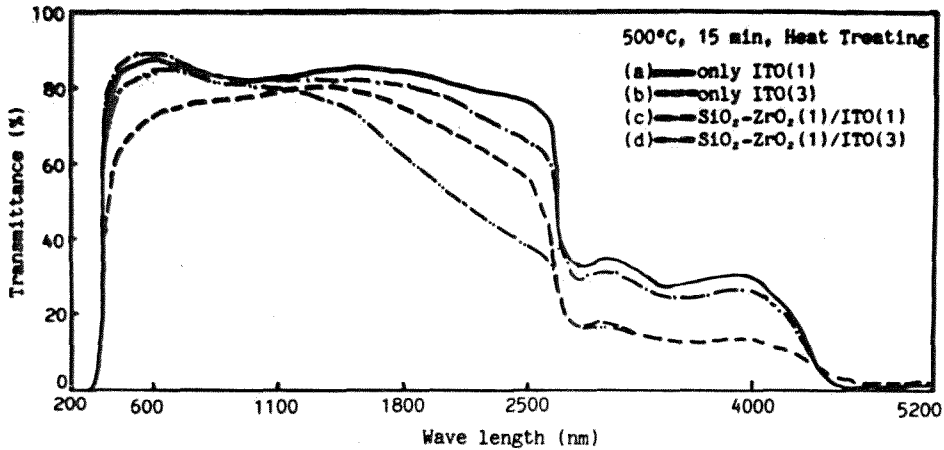


Figure 7. Spectral transmittances of window glass coated on both sides with various layers and heat treated at 500°C for 15 min.

와 (c), Figure 6(b)와 (c)는 SiO₂-ZrO₂막을 1회 입힐 때, ITO막 1회 코팅과 3회 코팅의 차이를 나타낸다. Figure 6(a)와 (c)에서 ITO를 1회 입힐 때 SiO₂-ZrO₂막 형성에 따라 스펙트럼의 큰 변화는 관찰할 수 없지만, Figure 6(b)와 (d)의 ITO막을 3회 코팅한 경우 파장 1200nm를 기준으로 단파장쪽과 장파장쪽에서 상반된 투과율의 차이를 보이고 있으며, Figure 3(a), (b), (c)의 ITO를 6회 코팅하였을 때와 열처리 온도를 500°C로 높일 때 (Figure 7)의 스펙트럼 양상과 유사하다. 결국 열처리 온도가 높을 때 추측되는 막의 결정화, 그레인 성장, 치밀화에 의한 스펙트럼의 차이를 관찰할 수 없다.

Figure 8과 Figure 9에서는 열처리 분위기 조건에 따른 스펙트럼의 변화를 관찰하였다. Figure 8(a)에는 붕

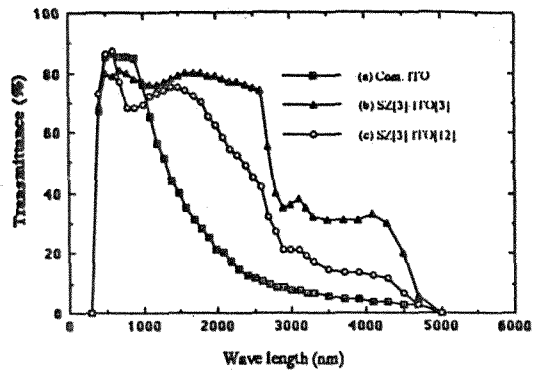


Figure 9. Spectral transmittances of window glass coated on both sides with various layers and heat treated at 500°C for 3hr. in reducing atmosphere.

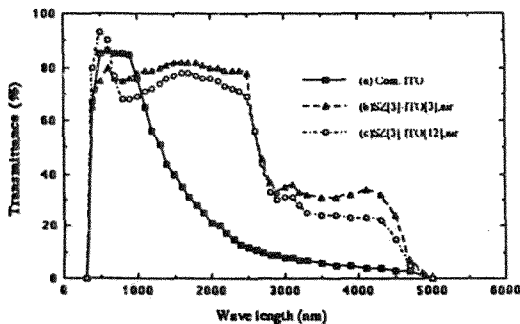


Figure 8. Spectral transmittances of window glass coated on both sides with various layers and heat treated at 500°C for 15 min. in air.

규산 유리(borosilicate glass) 위에 ITO막을 형성한 것의 스펙트럼이며, 파장 1000nm에서부터 광투과율이 급격히 떨어지고 있다. 본 연구는 일반 창유리 위에 SiO₂-ZrO₂막과 ITO막을 입히고 공기 중에서 열처리하였는데, 파장 400에서 2700nm까지의 투과율이 높고, 파장 2700nm 이상에서 투과율이 급격히 감소하지만, 상용 ITO 막보다는 높고, ITO 두께가 두꺼울수록 측정 파장 범위에서 투과율의 감소를 관찰하였다. 환원 분위기에서 열처리할 때(Figure 9), SZ(3)-ITO(3)의 경우, 공기 중에서 열처리할 때와 유사하지만, SZ(3)-ITO(12)의 경우 환원 열처리 분위기에 의해서 파장 1200~2700nm 범위에서 투과율이 급격히 줄어들고 있

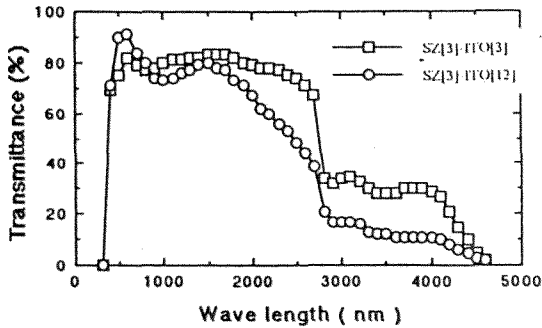


Figure 10. Spectral transmittances of window glass coated on both sides with various layers and heat treated at 500°C for 9hr. in reducing atmosphere.

으며, 사용 ITO막의 스펙트럼과 많이 유사해지고 있다. 환원 분위기에서 졸겔 박막을 열처리하면 잔류 유기물의 제거가 촉진되어서 잔류 탄소의 양도 줄고 막의 특성이 향상되는 것으로 사료된다.

500°C에서의 환원 열처리 시간을 9시간으로 늘려도 (Figure 10), 15분 열처리한 것과 유사한 스펙트럼을 가지므로, 열처리 시간이 길어지면 막의 미세 조직, 막과 기판 사이의 반응, 확산 등이 변하게 되지만, 막의 광스펙트럼에는 큰 변화를 보이지 않고 있다.

SiO₂-ZrO₂막을 5회 입힌 후 ITO를 코팅하면 (Figure 11), SiO₂-ZrO₂막을 3회 입힌 경우와 유사한 결과를 나타내고 있으므로, 알칼리 이온 확산 방지에 필요한 SiO₂-ZrO₂막의 두께의 한계가 있는 것으로 사료된다.

형성된 ITO막의 간접적 특성 평가 방법인 면저항값을 Table 2에 비교하였다. 상용 ITO막은 140Ω/□ 정

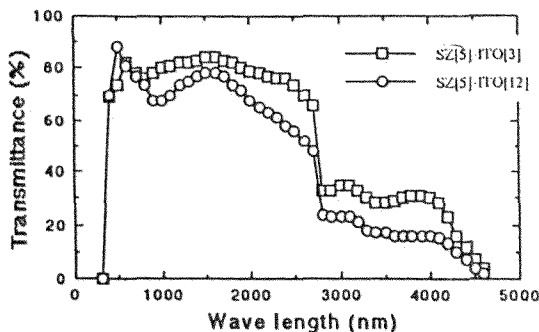


Figure 11. Spectral transmittances of window glass coated on both sides with various layers and heat treated at 500°C for 9hr. in reducing atmosphere.

도의 면저항값을 가지며, 본 연구에서 환원 분위기에 서 500°C, 3시간 열처리한 경우 SZ(3)-ITO(12) 막의 경우 129Ω/□ 정도로서, 양호한 막이 형성되었다. 종합 적으로 ITO막이 두꺼울수록, 환원 분위기 열처리를 할 때, 적절한 열처리 시간을 유지할 때에 양호한 ITO막 이 형성된다.

Table 2. Sheet Resistances of ITO Layers Heat Treated at Various Temperatures (unit: Ω/□)

Sample	H ₂ /N ₂ , 500°C	H ₂ /N ₂ , 500°C	Air, 500°C
	15 min.	180 min.	15 min.
SZ[3]-ITO[3]	1935	2361	3783
SZ[3]-ITO[6]	743	145	2071
SZ[3]-ITO[12]	349	129	1106
*Commercial ITO	140.6		

4. 결 론

졸겔 담금 코팅막은 500°C, 환원 분위기에서 열처리 할 때 고유의 산화 인듐주석막의 특성이 나타난다. 창 유리 기판으로부터의 알칼리 이온 확산 방지막인 SiO₂-ZrO₂막의 형성으로 파장 1800nm 이하에서의 광 투과율이 증진되어서 태양에너지 투과효율이 증진된 다. 창유리 기판 위에 형성된 SiO₂-ZrO₂/ITO막은 파 장 700nm에서의 투과율이 높아서 대부분의 태양에너 지를 투과시키고, 파장 2700nm 이상에서의 반사율 증 진으로 내부열이 밖으로 방출되는 것을 억제하게 되어 건물 외측 창유리 코팅막으로 활용하면 에너지 절약 특성을 갖는다.

감사의 글

본 연구는 동력자원부에서 시행한 대체 에너지 기술 개발 연구지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사합니 다.

참고문헌

1. C. G. Granqvist, *Appl. Opt.* **20**[15], 2606(1981).
2. M. P. Tekaekara, *ibid.* **15**, 915(1976).
3. K. Ya. Kondratyev, *Radiation in the Atmosphere*, (Academic, New York, 1969). 107.
4. E. W. Wartenburg and P. W. Ackerman, *Glasstech. Ber.* **42**, 55(1968).
5. R. D. Goodman and A. G. Menke, *Solar Energy* **17**, 207(1975).

6. R. K. Bordia and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, [6] 287(1985).
7. T. J. Garino and H. K. Bowen, *ibid.*, **73** [2] 251(1990).
8. N. J. Arfsten, R. Kaufmann and H. Dislich, in *Ultrastructural Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Ed. b L. L. Hench and D. R. Ulrich(John Wiley & Sons, 1984) 189.