

N₂ Gas 유량에 따른 TiNO_x/Ti/Al 흡수율 변화

김진균¹, 장건익^{1,a}, 김현후²

¹ 충북대학교 재료공학과

² 두원공과대학교 디스플레이공학과

Absorption Rate Variation of TiNO_x/Ti/Al Films Depending on N₂ Gas Flow Rate

Jin-Gyun Kim¹, Gun-Eik Jang^{1,a}, and Hyun-Hoo Kim²

¹ Department of Material Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

² Department of Display Engineering, Doowon Technical University, Paju 413-861, Korea

(Received October 27, 2014; Revised December 22, 2014; Accepted December 29, 2014)

Abstract: Ti was deposited on the Al substrate using DC magnetron sputtering with changing the N₂ gas for the possible application of a solar absorbing layer. N₂ gas ranged from 50 to 75 sccm was systematically applied in the 5 sccm interval and the variation of the absorption rate was investigated. Microstructural examination and elemental analysis indicate that Ti was reacted with N₂ gas and formed TiNO_x compound. As compared with the film without any exposure of N₂ gas, absorption rate improved by more than 20%. Typically the average absorption of TiNO_x film with 65% of N₂ gas was about 99% in the visible range, and the average absorption was more than 90% in the infrared absorption region respectively.

Keywords: TiNO_x/Ti/Al film, N₂ gas, EPMA, XPS, Absorptance

1. 서론

21세기 현대 사회에서 인류에게 직면한 자원고갈과 환경문제를 해결하기 위해서 재생에너지 연구 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 태양열 발전은 재생에너지 분야에서 중요한 분야 중 하나이다. 태양열 발전의 중요한 요소 중 하나는 광흡수 코팅막을 사용하여 광-열 변환하는 태양열 흡수판이다. 흡수코팅은 가능한 입사하는 태양 복사를 흡수해야하며 가능한 낮은 적외선에

서 손실되는 에너지가 최소이어야 한다. 그러므로 이상적인 흡수코팅막은 태양 복사 스펙트럼 범위 (200 ~ 2,500 nm)에서 낮은 반사율과 IR 영역 (2,500 nm)에서 높은 반사율을 나타내야 한다 [1].

1978년에는 Cranqvist가 제안한 흡수코팅막의 서멧 물질인 Pt-Al₂O₃, Mo-Al₂O₃ 같은 많은 서멧 흡수 코팅막이 연구되었다 [2-6]. Zhang과 Mills 에 의해 제안된 이중흡수 서멧층 구조는 IR-reflective 금속층으로 구성되어 있다. 이중층 구조는 금속 충전율이 높은 HMVF (high metal volum fraction)층과 충전율이 낮은 LMVF (low metal volum fraction)층으로 되어 있다. 이후에, M-AlN [7], Mo-SiO₂ [8], W-Al₂O₃ [9], Zr-ZrO₃ [10], HfMoN/HfON/Al₂O₃ [11], AlNi-Al₂O₃ [12], Ag-Al₂O₃ [13], NbTiON/SiON [14], TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ [15,16]과 같

a. Corresponding author; gejang@chungbuk.ac.kr

은 다양한 종류의 코팅막이 보고되었다.

본 연구에서는 우수한 흡수코팅막을 얻고자 Ti 금속 타겟을 이용하여 N₂ gas의 유량에 따라 TiNO_x 다층막을 제조하였다. 이후, 제조된 TiNO_x막의 N₂ gas의 함량에 따른 상변화와 광흡수율을 체계적으로 조사, 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 DC magnetron sputtering로 TiNO_x 다층막을 제작하였다. 다층 박막을 증착하기에 앞서 층상구조, 두께, 물질 변화를 통해 투과율, 반사율 등을 포함한 광학 특성을 예측하기 위해 EMP (essential macleod program) 광학 설계 프로그램을 이용하여 설계하였다. 가시광 영역인 입사파장 700 nm를 기준으로 400 ~ 700 nm 파장대 범위 내에서 8° 수광 방식으로 반사율을 설계하였다. TiNO_x의 제조 시 Al 기판과의 부착력을 고려하여 Al 기판 위에 먼저 Ti층을 100 nm로 증착하고, TiNO_x 다층막의 두께는 800 nm로 고정하였다.

그림 1은 EMP를 이용한 설계 과정을 나타낸 그림이다. 박막의 기판 재료로 두께 0.05 mm의 Al을 30 mm × 30 mm 크기로 절단하여 사용하였다. Al 표면에 TiNO_x/Ti/Al을 각 800 nm, 100 nm로 고정하여 증착하였으며 N₂ gas의 유량을 40~70 sccm에서 5 sccm 간격 차이로 증착하였다. Al 기판은 chamber 장입 전 아세톤 (acetone)과 에탄올 (ethanol), 그리고 IPA (isopropyl alcohol)을 각각 30분 간 초음파 세척을 하여 시편 표면에 존재하는 잔류 유기물 및 미세먼지 등을 제거하였으며 압축공기로 불어 건조하였다. Sputtering target은 직경이 모두 2 inch, 3 mm 두께 Ti (99.9%)를 사용하였다. 타겟과 기판과의 거리는 55 mm로 고정하였으며, MFC를 사용하여 Ar gas 유입량을 40 sccm, O₂ gas 유입량을 20 sccm로 조절하였다. 자세한 증착 실험 조건은 표 1에 나타내었다.

실험 분석은 DC magnetron sputtering 방법을 이용하여 TiNO_x 다층막을 제조하여 상 및 결정성을 확인하기 위하여 XRD (X-ray diffraction)을 사용하였고, 흡수 코팅막의 두께는 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy)을 통해 확인하였다. TiNO_x 다층막의 원소 농도를 분석하고자 EPMA (electron probe micro analysis)를 사용하였으며, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 통해

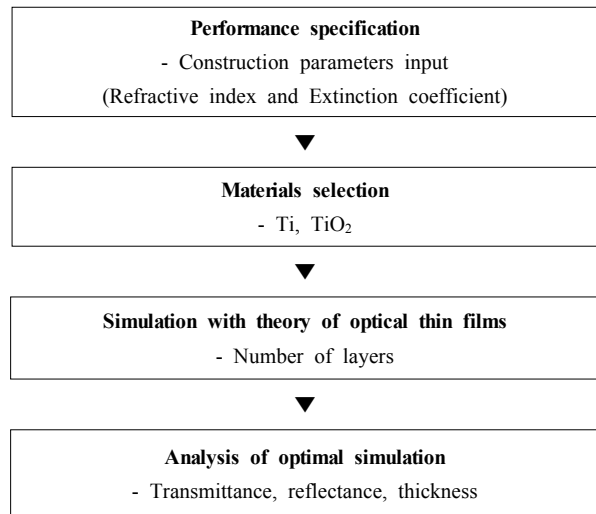


Fig. 1. A schematic diagram of EMP simulation.

Table 1. Sputtering condition of TiNO_x film by DC magnetron sputtering method.

Sputter parameters	Value	
Base pressure	1.4×10 ⁻⁵ Torr	
Working pressure	1.7×10 ⁻² Torr	
Atmosphere gas	Ar 40 sccm	N ₂
	O ₂ 20 sccm	50~75 sccm
DC power	100 W	
Subst. Temperature	200℃	
T-S distance	55 mm	
Deposition time	180 nm / hour	
Substrate	Al	

원자 간 결합 상태를 확인하고, UV-Vis-NIR 스펙트럼을 통해 광 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 TiNO_x 복합층 구조에서 N₂ 기체의 함유량에 대한 XRD 회절 분석 결과이다. N₂ 기체 함유량이 증가함에 따라 TiNO_x상이 검출되었으며, 증착된 박막의 결정은 TiNO_x (212) 면에서 2θ = 44.75°의 우선 방위가 나타났다. 또한 증착된 박막에서 N의 함유량에 증가할수록 TiNO_x의 피크 강도의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

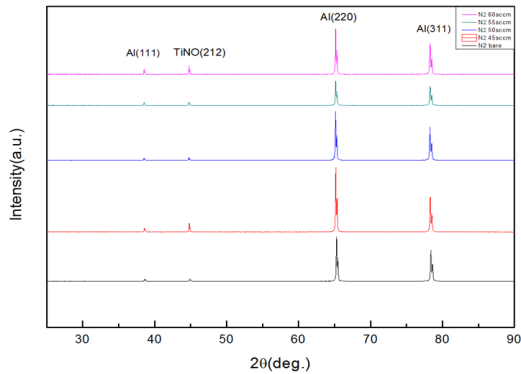


Fig. 2. XRD diffraction patterns of TiNO_x film depending on Ar: N₂ gas ratio.

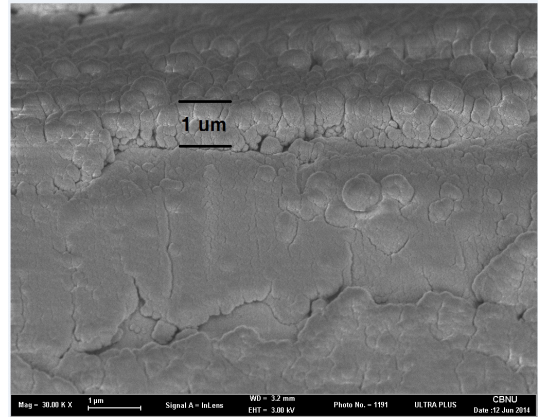


Fig. 4. Microstructural analysis of Ti/N/O film using FE-SEM.

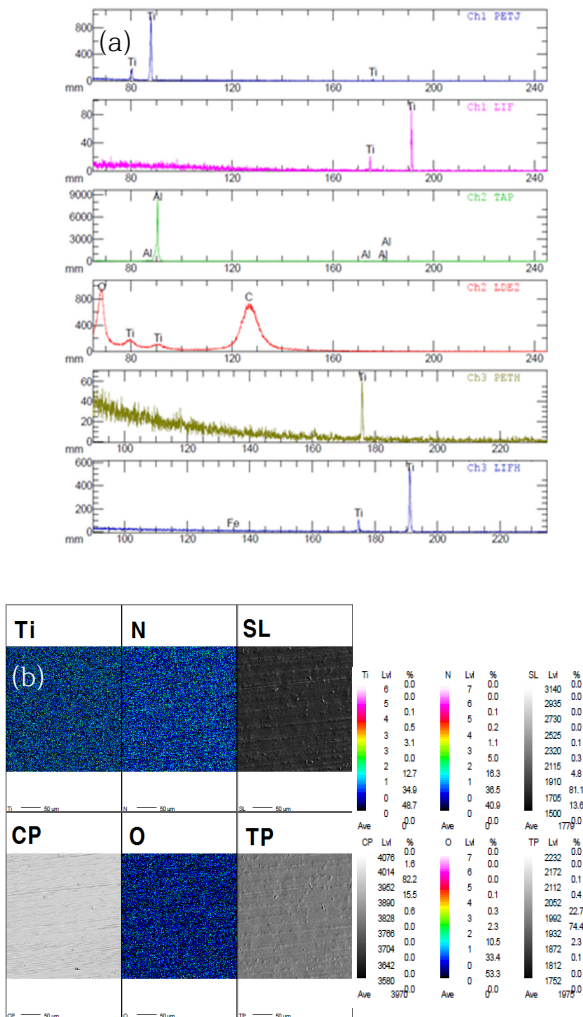


Fig. 3. EPMA analysis of Ti/N/O film. (a) elemental mapping and (b) compositional analysis.

그림 3은 EPMA 스펙트럼과 원소 mapping을 통한 TiNO_x 다층박막의 성분 분석 결과이다. Al 기판 위에 증착된 TiNO_x 박막에 대한 스펙트럼 분석을 통해 Ti 성분이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 그림 3(a)를 통하여 TiNO_x 박막층에서 800 nm에서 Ti가 고르게 관찰되었다. 그림 3(b)에서는 60 μm × 60 μm 크기 시편을 성분 mapping한 결과 L_{v1}의 파란색 부분이 mapping 부위로 박막 표면층에 N, O가 고르게 분포되어 있었으며 N과 O의 화학반응을 통해 TiNO_x층이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

그림 4는 TiNO_x/Ti/Al 박막층의 단면적 부위를 FE-SEM을 이용하여 관찰한 박막의 두께 사진이다. 분석결과 TiNO_x 박막의 두께는 1 μm 정도로 나타났다. N₂ gas 비율에 따라 Ti/N/O계 박막에 미치는 영향을 X-ray photoelectron spectroscopy 장비를 확인하여 분석하였다.

그림 5는 N₂ flow에 따른 XPS 분석 결과이다. N₂가 존재하지 않는 TiO₂/Ti/Al 박막층의 경우에는 396.5 eV, 400.3 eV에서 주요 peak가 나타났다. 400.3 eV 피크에서는 TiO₂에 N이 결합된 형태로 나타났으며, 396.5 eV에서는 TiN peak로 확인되었다. 하지만 N을 첨가하였을 때, 396.5 eV에서 peak가 사라진 것을 볼 수 있었는데, 이는 기판으로 사용된 Al 기판에 함유되어 있는 N과 Ti가 결합되어 TiN 피크로 존재하지만, N이 첨가량이 증가함에 따라 Ti와 O의 결합력이 상대적으로 커져 TiN 피크는 결국 사라지고 TiO₂-N 피크만이 존재하는 것으로 판단된다. N₂를 65 sccm 주입한 TiNO_x 박막층의 분석 결과 Ti, N, O 성분비는 70%, 29%, 1%의 원소 (%) 성분비를 나타내었다.

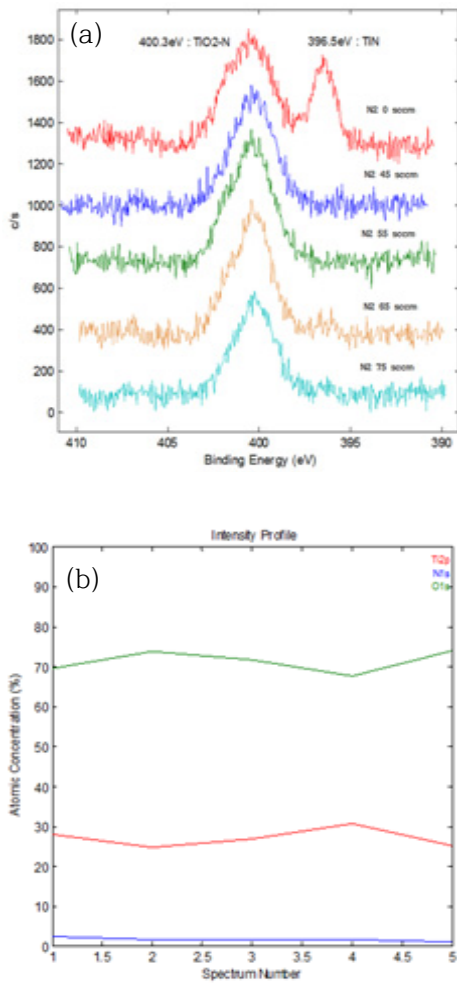


Fig. 5. XPS analysis taken on Ti/N/O film. (a) elemental mapping and (b) XPS spectrum.

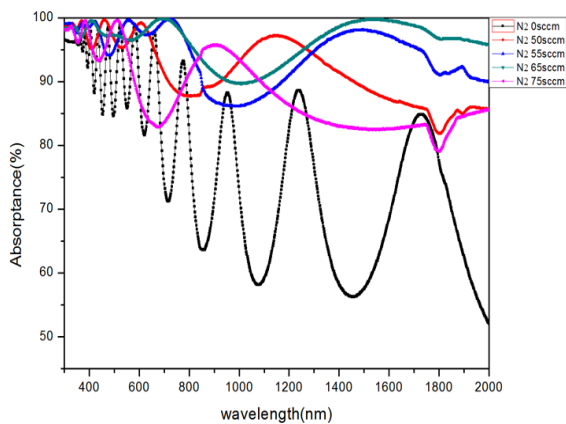


Fig. 6. Absorption and reflection rate of Ti/N/O film as a function of N₂ gas contents.

Table 2. Results of absorption and reflection rate of Ti/N/O film in terms of different wavelength.

Ar : N ₂	Absorption rate with different wavelength (%)					
	800	1,000	1,200	1,400	1,600	1,800
40 : 0	81.9	72.7	82.9	58.2	68.7	77.3
4 : 5	87.7	93.2	96.7	91.5	87.2	81.9
8 : 11	95.3	86.1	91.1	97.3	97.1	91.1
8 : 13	96	90.0	93.3	98.6	99.6	96.8
8 : 15	91.3	93.4	86.3	83	82.6	79.1

Ar : N ₂	reflection rate with different wavelength (%)					
	800	1,000	1,200	1,400	1,600	1,800
40 : 0	18.1	27.3	17.1	41.8	31.3	22.7
4 : 5	12.3	6.8	3.3	8.5	12.8	18.1
8 : 11	4.7	13.9	8.9	2.7	2.9	8.9
8 : 13	4	10.2	6.7	1.4	0.4	3.2
8 : 15	8.7	6.4	13.7	17	17.4	20.9

그림 6은 N₂ 유량을 각각 50, 55, 60, 65, 75 sccm 변화시켜 가며 Ti/N/O계 막의 흡수율을 측정된 결과이다. 측정 파장대는 800 nm ~ 1,800 nm에서 실시하였다. N을 첨가하지 않은 시편과 N을 첨가한 시편과 비교하면 N의 유량이 증가하면 흡수율은 단계적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. N₂의 유량이 50 sccm일 경우 적외선 파장영역에서는 약 85%의 흡수율을 나타내었지만, N₂를 첨가하게 되면 흡수율은 90% 대로 증가하였다. N₂ 65 sccm에서 가장 높은 흡수율을 나타내었으며, 전 파장영역에서 90% 이상의 흡수율을 나타내었다.

대체적으로 N₂의 유량이 증가할수록 흡수율은 증가하였지만, N₂ 75 sccm에서는 다소 감소하였다. 파장대별 흡수율과 반사율 측정 결과는 표 2에 명시하였다.

4. 결론

Al 기판 위에 Ti/N/O계 다층박막을 DC magnetron sputtering 법에 의해 증착하였다. 반사율과 흡수율의 광 특성이 우수한 성능을 가진 태양열 흡수막 제조를 위해서 N의 함량을 변화하여 다층막을 제조하였다. 기판의 온도를 200°C하여 열처리를 실시하여 실험하였

다. XRD 분석 결과 N₂ gas를 주입하지 않은 시편의 경우 2 θ = 44.75에서 (212) 면에 확인되었지만, N₂ gas가 없는 경우 피크의 강도는 낮게 나타났다. EPMA mapping 결과 작은 크기의 Ti, N, O가 박막층에 증착되었다. 박막층에 N, O 고르게 분포하는 것을 보아 N과 O의 화학반응을 통해 TiNO_x층을 형성하였다. XPS 결과 N₂가 존재하지 않는 TiO₂/Ti/Al 박막층의 경우에는 396.5 eV, 400.3 eV에서 피크가 나타났다. 400.3 eV peak에서 TiO₂에 N이 결합된 형태를 나타냈고, 396.5 eV는 TiN 피크를 확인하였다. N₂ 65 sccm에서 정량분석 결과 TiNO_x 박막층에서의 Ti, N, O이 각각 70%, 29%, 1%의 atomic concentration(%)을 나타내었다.

측정범위 파장 300~2,000 nm 범위에서 N을 주입하지 않았을 경우에는 매우 낮은 흡수율을 보이지만, N을 주입하였을 때 흡수율이 향상되었다. N₂ 65 sccm에서 전파장에서 90% 이상의 흡수율을 나타내었고, 1,400~2,000 nm 범위에서는 95% 이상의 흡수율을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20133030080790).

REFERENCES

- [1] Q. C. Zhang, Y. Yin, and D. R. Mills, *Sol. Energ. Matater. Sol. Cells*, **40**, 43 (1996).
- [2] C. G. Granqvist and G. A. Niklasson, *J. Appl. Phys.*, **49**, 3512 (1978).
- [3] Z. Y. Nuru, C. J. Arendse, R. Nematudi, O. Nemraoui, and M. Maaza, *Physica B: Condensed Matter*, **407**, 1634 (2012).
- [4] M. Lanxner and Z. Elgat, *Proc SPIE*, **1272**, 240 (1990).
- [5] X. Du and C. Wang, *Thin Solid Films*, **516**, 3971 (2008).
- [6] J. Cheng, C. Wang, and W. Wang, *Sol. Energ. Matater. Sol. Cells*, **109**, 204 (2013).
- [7] Q. C. Zhang, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **31**, 355 (1998).
- [8] J. Wang and B. Wei, *Phys. Status Solidi. A*, **208**, 664 (2011).
- [9] A. Antonaia and A. Castaldo, *Sol. Energ. Matater. Sol. Cells*, **94**, 1604 (2010).
- [10] Q. C. Zhang, M. S. Hadavi, K. D. Lee, and Y. G. Shen, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **36**, 723 (2003).
- [11] N. Selvakumar, N. T. Manikandanath, A. Biswas, and H. C. Barshilia, *Sol. Energ. Matater. Sol. Cells*, **102**, 86 (2012).
- [12] Y. Xue, C. Wang, and W. Wang, *Sol Energy*, **96**, 113 (2013).
- [13] H. C. Barshilia and P. Kumar, *Sol. Energ. Matater. Sol. Cells*, **95**, 1707 (2011).
- [14] Y. Liu, C. Wang, and Y. Xue, *Sol. Energ. Matater. Sol. Cells*, **96**, 131 (2012).
- [15] A. Biswas and D. Bhattacharyya, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 1694 (2008).
- [16] H. C. Barshilia and N. Selvakumar, *Sol. Energ. Matater. Sol. Cells*, **92**, 1425 (2008).