

## 태양열 흡수판용 복층 TiNO<sub>x</sub> 박막의 제조와 특성 분석

오동현<sup>1</sup>, 한상욱<sup>1</sup>, 김현후<sup>1,a</sup>, 장건익<sup>2</sup>, 이용준<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 두원공과대학교 디스플레이공학과

<sup>2</sup> 충북대학교 재료공학과

<sup>3</sup> 선다코리아 연구개발팀

### Characteristic Analysis and Preparation of Multi-layer TiNO<sub>x</sub> Thin Films for Solar-thermal Absorber

Dong-Hyun Oh<sup>1</sup>, Sang-Uk Han<sup>1</sup>, Hyun-Hoo Kim<sup>1,a</sup>, Gun-Eik Jang<sup>2</sup>, and Yong-Jun Lee<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Display Engineering, Doowon Technical University, Paju 413-861, Korea

<sup>2</sup> Department of Material Engineering, Chungbuk National University, Chungju 361-763, Korea

<sup>3</sup> Research Development Team, Sunda Korea, Suwon 443-766, Korea

(Received October 30, 2014; Accepted November 5, 2014)

**Abstract:** TiNO<sub>x</sub> multi-layer thin films on aluminum substrates were prepared by DC reactive magnetron sputtering method. 4 multi-layers of TiO<sub>2</sub>/TiNO<sub>x</sub>(LMVF)/TiNO<sub>x</sub>(HMVF)/Ti/substrate have been prepared with ratio of Ar and (N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>) gas mixture. TiO<sub>2</sub> of top layer is anti-reflection layer on double TiNO<sub>x</sub>(LMVF)/TiNO<sub>x</sub>(HMVF) layers and Ti metal of infrared reflection layer. In this study, the crystallinity and surface properties of TiNO<sub>x</sub> thin films were estimated by X-ray diffraction(XRD) and field emission scanning electron microscopy(FE-SEM), respectively. The grain size of TiNO<sub>x</sub> thin films shows to increase with increasing sputtering power. The composition of thin films has been investigated using electron probe microanalysis(EPMA). The optical properties with wavelength spectrum were recorded by UV-Vis-NIR spectrophotometry at a range of 200~1,500 nm. The TiNO<sub>x</sub> multi-layer films show the excellent optical performance beyond 9% of reflectance in those ranges wavelength.

**Keywords:** TiNO<sub>x</sub>, Solar absorber, DC Magnetron sputter, Multi-layer, Gas mixture, Reflectance

#### 1. 서론

21세기에 들어서서 급격하게 증가하는 에너지 사용으로 인하여 자원고갈과 환경오염 등의 관심도 크게

증가하였다. 이에 에너지 절약과 환경 문제를 해결할 수 있는 천연 대체에너지인 태양열, 수력, 풍력, 화력 및 지열 등에 많은 관심을 집중해 왔다. 이러한 대체 에너지 중에서 태양에너지 이용기술은 급속도로 발전해왔으며, 친환경적인 대체 에너지에 대한 연구개발이 집중적으로 진행되고 있다. 태양에너지 이용 기술에는 태양전지 (solar battery)와 태양열 선택 흡수막 (solar energy selective absorber)이 있으며, 이 중에 태양열 선택흡수막은 태양에너지를 열에너지로 변환

a. Corresponding author: [hhkim@doowon.ac.kr](mailto:hhkim@doowon.ac.kr)

시키는 것으로 우수한 흡수막을 제조하는 것이 핵심이다 [1]. 효과적인 태양열 선택흡수막은 태양 복사스펙트럼의 0.3  $\mu\text{m}$ ~2.5  $\mu\text{m}$ 의 파장에서 높은 흡수율을 보이며, 2.5  $\mu\text{m}$ ~50  $\mu\text{m}$ 의 적외선 영역에서 낮은 열복사율로서, 높은 반사율을 보인다. 그러므로 태양열 선택흡수막은 높은 흡수율과 낮은 열방사율을 갖게 되면 성능이 좋아진다. 이를 위해 가시광선 영역에서 제조 및 표면 처리하는 것이 핵심이다 [2]. 반응성 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 제작한 복층 구조의 태양 선택 흡수막은 광열변환효율이 우수하며, 열적 안정성이 개선되는 장점이 있다 [3,4]. 태양열 선택흡수막은 300°C 이상의 고온에서 우수한 광학적 특성과 열적 안정성을 요구한다. 박막의 광학적 특성을 분석한 결과, 증착된 입자 표면과 기판의 사이에 계면에서 금속입자의 충전율 (metal volume fraction)을 증가시키면, 복합층의 선택흡수막은 높은 광열변환효율과 태양복사선의 흡수가 증가되고, 태양복사 스펙트럼의 반사율은 감소시키는 것으로 확인되었다 [3].

태양열 흡수막의 제조 방법으로는 sol-gel법, 화학 기상증착법 (CVD), 반응성 스퍼터법, 이온빔 증착법 등이 있으며 [5-9], 광학적 특성을 개선하기 위해 다양한 복합물질 Ni, Mo, Cr, Co 및 W 등을 첨가하여 박막을 제작할 수 있다 [10-15]. 이러한 방법들 중에서 DC 마그네트론 스퍼터링 방법은 금속타겟을 사용하며, 가스주입 성분과 함량에 따라 박막의 조성을 제어할 수 있고, 높은 증착률 등의 장점들을 가지며, 박막의 두께를 용이하게 조절할 수 있다.

본 연구는 반응성 DC 마그네트론 스퍼터법을 이용하여 우수한 성능의 복층 구조를 가진 TiNOx 박막을 제조하여 XRD (X-ray diffraction), FE-SEM (field emission scanning electron microscopy), EPMA (electron probe micro analysis) 및 분광계 UV-Vis-NIR 스펙트럼 등의 특성을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 DC 마그네트론 스퍼터로 제작된 태양열 선택적 흡수막 TiNOx는 Sputter-down 방식으로 제작하였으며, 지름 2인치의 Ti (순도 99.995%) 금속을 타겟으로 사용하였다. 가스 주입구를 챔버 상단에 타겟 부근에 주입되도록 설치하였고, Ar 가스와 반응성 ( $\text{N}_2+\text{O}_2$ ) 가스의 비율에 따라 조정하여 Al 기판 위

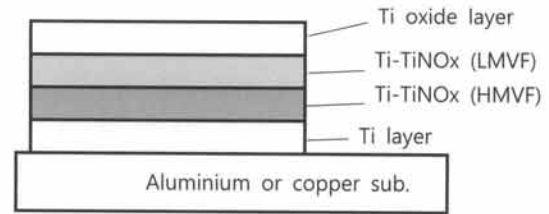


Fig. 1. Cross-sectional structure of a deposited TiNOx multi-layer.

Table 1. Sputtering parameters of multi-layer TiNOx thin films.

Sputter parameters	Value
Base pressure	$3 \times 10^{-6}$ Torr
Working pressure	20~90 mTorr
Sputter power	100~200 W
Ar:( $\text{N}_2+\text{O}_2$ )	1:2.5~1:3.5
Subst. Temperature	RT
T-S distance	6~8 cm
Deposition time	8~14 min.
Al Substrate	30×10×1.0 mm

에 박막이 증착되었다. Ar 가스와 반응성 가스의 혼합비는  $\text{Ar}:(\text{N}_2 + \text{O}_2) = 1:2.5 \sim 1:3.5$  이며, 최저압력과 동작압력은 각각  $3 \times 10^{-6}$ Torr와 20~90 mtorr였다.

그림 1은 DC 마그네트론 스퍼터에 의해 증착된 TiNOx 태양열 선택흡수막의 복층 구조이며, Al 기판 (30×10×1.0 mm) 상에 4층으로 증착된 시편을 보여주고 있다. 열복사율을 줄이기 위하여 Al 기판 바로 위에 원적외선 반사율이 높은 금속 Ti를 증착하였다.

태양열 흡수층은 이중층으로 구성하였으며, 금속 충전율이 높은 HMVF (high metal volume fraction) 층과 충전율이 낮은 LMVF (low metal volume fraction) 층을 연속적으로 증착하여, 높은 광열변환효과와 태양열 에너지의 흡수율을 높이기 위한 구조이다 [15]. 그리고 박막의 가장 위층에는 태양열 흡수를 증가시키기 위해 투명한 반사방지막인  $\text{TiO}_2$ 를 증착하였다 [16].

표 1은 태양열 선택흡수막 TiNOx를 제작하기 위한 스퍼터의 조건을 나타내고 있다. 금속 충전율이 낮은 LMVF층은  $\text{Ar}:(\text{N}_2 + \text{O}_2) = 1:3.25 \sim 1:3.5$ 의 비율

로 조정하였고, HMVF층은  $Ar:(N_2 + O_2) = 1:2.5$ 의 비율이다.

이와 같은 가스 혼합비로 흡수층을 이중층으로 제작하였으며, 방사방지막 층은  $Ar:O_2 = 1:2 \sim 1:2.5$ 의 가스혼합비로 증착하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 스퍼터 power의 변화에 따라 Al 기판 위에 증착된  $TiNO_x$  박막의 복층 구조에 대한 XRD 패턴 분석을 나타낸다.  $TiNO_x$ 의 스퍼터 power가 증가함에 따라  $TiNO_x$ 상,  $TiN$ 상  $Ti$ 상이 검출되었으며,  $TiNO_x$ 는 (302)에서 우선방위,  $Ti$ 는 (400)에서 우선방위,  $TiN$  (111), (220), (104)의 우선 방위가 나타났다. 증착된  $TiNO_x$  박막의 결정은  $34.3^\circ$ 에서  $TiNO_x$  peak,  $50.4^\circ$ 와  $89.9^\circ$ 에서  $TiN$  peak,  $74.1^\circ$ 에서  $Ti$  peak를 나타냈다. 그리고 스퍼터의 power가 50~200 W로 증가함에 따라  $TiNO_x$  (302) peak 크기도 증가하는 경향을 보여주고 있다. 그림에서 XRD 패턴의 평탄한 직선을 보이고 있어 결정화를 확인할 수 있었다.

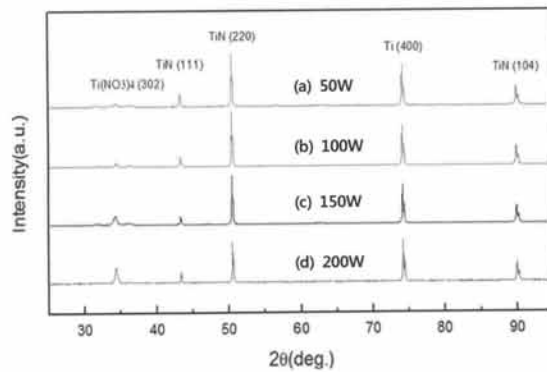


Fig. 2. XRD result of  $TiNO_x$  thin films deposited on Al substrate with increasing sputter power.

그림 3은  $TiNO_x$  박막의 표면 형상을 스퍼터 power의 변화에 따라 전자주사현미경 (SEM)으로 분석한 결과를 나타내고 있다.  $TiNO_x$  박막의 표면은 다공성을 보여주고 있으며, 표면의 입자 크기 (grain size)는 스퍼터의 power가 증가하면, 커지는 경향을 보여주고 있다.  $TiNO_x$  박막의 입자 크기는 100 W에서 280 nm이고, 200 W에서는 560 nm으로 확인되었다. 이러한 결과는 스퍼터의 power가 증가하면, Thornton 모델에

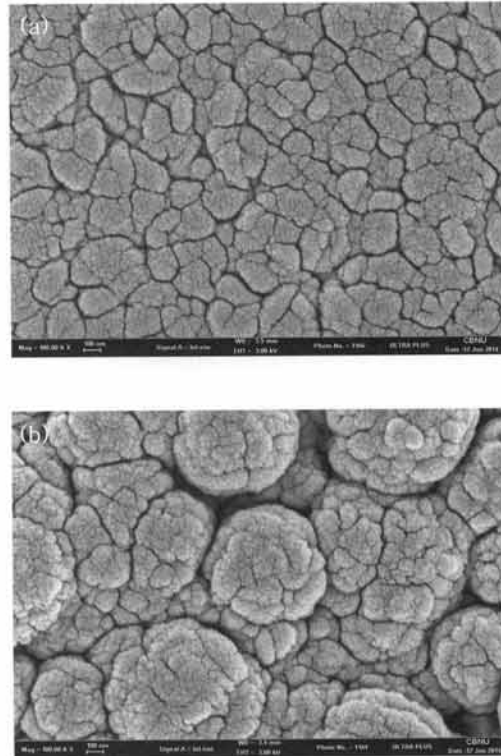


Fig. 3. FE-SEM micrographs of  $TiNO_x$  thin films prepared on Al substrate with sputter power. (a)  $TiNO_x$  thin film at power 100 W and (b)  $TiNO_x$  thin film at power 200 W.

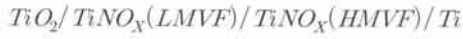
Table 2. Gas mixture ratio of multi-layer  $TiNO_x$  thin films.

Type	Gas mixture rate			Thick. [nm]
	LMVF Ar:(N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> )	HMVF Ar:(N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> )	AR Ar:O <sub>2</sub>	
A-type	1 : 3.5	1 : 2.5	1 : 2.5	730
B-type	1 : 3.25	1 : 2.5	1 : 2	1,300

의해 기판 표면에서 온도가 상승하여 증착되는 입자의 크기가 커지는 것으로 고려된다 [17].

표 2는  $TiNO_x$  복층 박막을 제조하기 위해 주입된 두 가지 형태의 가스 혼합비를 나타내고 있다.

그림 4는 기판에 증착된  $TiNO_x$  박막의 두께를 분석하기 위해 SEM으로 측면 구조를 확인하였으며, 분석 결과에 의해  $TiNO_x$  박막의 두께는 각각 730 nm와 1,300 nm를 얻었다. 스퍼터 증착 속도는 평균 81 nm/min이며, 복층구조의 두께는 다음과 같다.



(a)  $\approx 160\text{nm}/160\text{nm}/160\text{nm}/250\text{nm}$

(b)  $\approx 250\text{nm}/320\text{nm}/320\text{nm}/410\text{nm}$

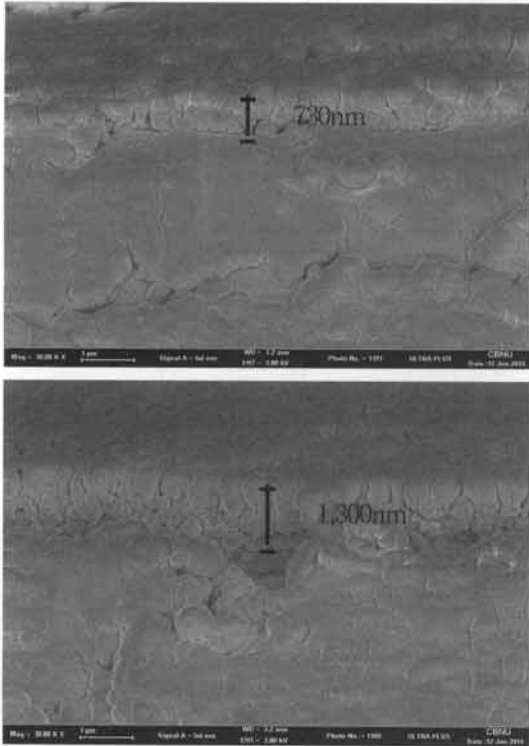


Fig. 4. Cross-sectional FE-SEM micrograph of TiNOx thin films deposited on Al substrate.

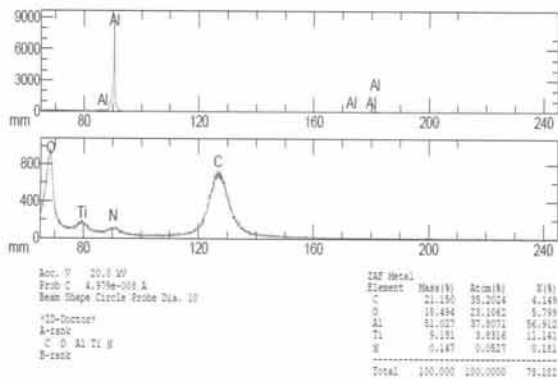


Fig. 5. EPMA spectra of TiNOx thin films deposited on Al substrates.

그림 5는 EPMA 스펙트럼으로 Al 기판 위에 증착된 TiNOx 박막 복층 구조의 성분을 EPMA로 분석

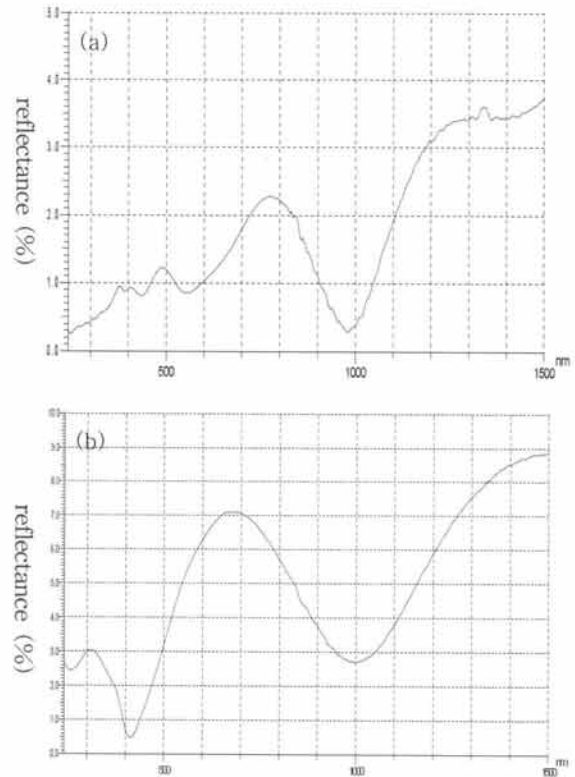


Fig. 6. Reflectance of multi-layer TiNOx thin film on Al substrate. (a) A-type reflectance of TiNOx thin film and (b) B-type reflectance of TiNOx thin film.

하였다. Al 기판에 증착된 TiNOx 박막에 대한 EPMA 패턴을 통해 Ti, N, O에 대한 피크 (peak)를 확인할 수 있었다. 다만, 성분 분석에서 불순물로서 탄소(C)에 대한 피크가 나타났다.

그림 6은 복합층 구조의 TiNOx 박막 반사율을 UV-Vis-NIR 분광광도계에 의해 분석한 결과이다. 표 2에서 나타낸 바와 같이 가스 혼합비에 따라 A타입과 B타입의 두 가지 증착조건이며, HMVF층은 1:2.5의 가스 혼합비로 고정하였다.

LMVF층은 1:3.25~1:3.5의 비율로 가스혼합비를 변화하여 측정하였다. 일반적으로 LMVF층의 가스 혼합비가 증가함에 따라 반사율은 감소하는 경향을 보였지만, HMVF층의 가스 혼합비에 변화를 주었을 때에는 이러한 반사율의 변화하는 추이를 확인할 수 없었다. 즉, 4층의 복층 구조를 가진 TiNOx 박막에 대한 반사율은 스퍼터를 이용한 제조 과정에서 주입가스 조성에 따라 영향을 받는 것으로 판단된다. 근적외선 영역에서 A타입은 4% 이하의 매우 우수한 반

사율을 보여주고 있으며, B타입에서는 9% 이하의 우수한 반사율을 보여주고 있다.

#### 4. 결론

Al 기판 위에 4층 복층 구조의  $TiNO_x$  박막을 반응성 DC 마그네트론 스퍼터법에 의해 증착하였다. 반사율과 흡수율 등의 광특성이 우수한 성능을 가진 태양열 흡수막을 제조하기 위해 증착조건의 여러 변수를 조정하여 최적의 조건을 결정하고자 실험하였다. 후열처리 없이 XRD 패턴 분석을 통해 박막의 결정성을 확인할 수 있었고, FE-SEM으로 기판에 증착된 박막의 표면을 분석함으로써 스퍼터 power가 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하는 경향을 확인하였다. UV-Vis-NIR 분광광도계를 통해 근적외선 영역의 반사율이 가스 혼합비의 변화에 따라 증감하는 경향을 보이고 있으며, 박막의 두께에 따라 반사율도 변화하는 양상을 보였다. 근적외선 영역에서는 9% 이하의 우수한 반사율을 보여주고 있다.

이상의 실험 결과를 토대로 최적의 스퍼터 조건을 정리하면, 스퍼터 power는 100~200 W, HMVF층의 가스 혼합비  $Ar:(N_2+O_2)=1:2.5$ , LMVF층의 가스 혼합비  $Ar:(N_2+O_2)=1:3.25 \sim 1:3.5$ , 반사 방지막의 가스 혼합비  $Ar:O_2=1:2 \sim 1:2.5$ , 타깃-기판의 거리는 8 cm, 증착시간은 8 min이다.

#### 감사의 글

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

#### REFERENCES

- [1] K. Lee, *J. Kor. Sol. Ener. Soc.*, 31, 48 (2011).
- [2] K. Lee, *J. Kor. Sol. Ener. Soc.*, 33, 31 (2013).
- [3] Q. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 62, 63 (2000).
- [4] Q. Zhang, M. Hadavi, K. Lee, and T. Shen, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 36, 723 (2003).
- [5] E. Barrera-Calva, J. Mendez-Vivar, M. Ortega-Lopez, L. Huerta-Arcos, J. Morales-Corona, and R. Olayo-Gonzalez, *Res. Lett. Mater. Sci.*, 2008, 1 (2008).
- [6] T. Ohm, W. Yeo, and D. Kim, *J. Kor. Sol. Ener. Soc.*, 33, 27 (2013).
- [7] H. Lee, J. Kim, S. Lee, Y. Kang, S. Lee, and M. Moon, *J. Kor. Sol. Ener. Soc.*, 30, 107 (2010).
- [8] K. Lee, *J. Kor. Sol. Ener. Soc.*, 30, 90 (2010).
- [9] M. Julkarnain, J. Hossain, K. Sharif, and K. Khan, *J. Optoelect. Adv. Mater.*, 13, 485 (2011).
- [10] J. Fan and P. Zavracky, *Appl. Phys. Lett.*, 29, 478 (1977).
- [11] H. Graighead and R. Bugmann, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15, 269 (1978).
- [12] W. Pekruhn, L. Thomas, I. Eroser, A. Schroder, and U. Wenning, *Sol. Energy Mater.*, 13, 199 (1986).
- [13] L. Thomas and C. Tang, *Sol. Energy Mater.*, 19, 11 (1989).
- [14] T. Sathiaraj, R. Thangaraj, and O. Agnihotri, *Sol. Energy Mater.*, 19, 343 (1989).
- [15] K. Lee, *J. Kor. Sol. Ener. Soc.*, 28, 33 (2008).
- [16] K. Lee, *J. Kor. Sol. Ener. Soc.*, 26, 57 (2006).
- [17] J. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 830 (1975).