Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 29, No. 1, PP. 48~52, 1992.

창유리 위에 졸겔 담금 방법으로 코팅된 인듐 주석 산화막의 에너지 절약 특성

정형진 · 이희형 · 이동헌 · 이전국
한국과학기술연구원 세라믹스재료연구단
(1991년 6월 5일 접수)

Energy Saving Properties of Sol Gel Dip Coated Indium Tin Oxide Films on a Glass Pane

Hyung-Jin Jung, Hee-Hyung Lee, Dong-Heun Lee and Jeon-Kook Lee
Div. Ceramics, Korea Institute of Science and Technology
(Received June 5, 1991)

요 약

인듐 주석 산화막(Indium Tin Oxide, ITO)은 높은 전기전도도, 높은 태양에너지, 가시광선 투과와 적외선 반사 기능을 서로 조합하여 응용하려는 관심이 높아지고 있다. 본 연구에서는 창유리 기판으로부터의 알칼리 이온 용출 방지막인 SiO_2-ZrO_2 막과 선택 흡수 특성이 있는 ITO 막의 두께 변화와 열처리 조건을 변화시킬 때, 파장에 따른 광투과 특성과 면저항 특성의 변화에 관해 고찰하였다. 광투과 특성은 UV-VIS-NIR, FT-IR 스펙트로스코프를 사용하였다. ITO 막은 500℃에서 15분 열처리에 의해서 미세 균열이 없고 평활한 막을 형성하며, 다결정 입방정 구조를 가진다. 선택 흡수 특성이 양호한 ITO 막은 입자크기가 100 nm 정도로 동일크기를 이루고 있으며 균일하게 분포되어 있다. 일정 두께 이상의 ITO 막이 형성될 때에 방지막에 의해 선택 흡수 특성이 향상된다. 열처리 온도 증가에 따른 면저항 값의 증가는 기판과의 반응성 증가에 의한 것이다.

ABSTRACT

Indium tin oxide (ITO) layers are of considerable interest on account of the combination of properties they provide high electrical conductivity, high infrared reflection with high solar energy transmission, high transmission in the visible range. We are concerned about the variation of the spectral transmittances and sheet resistances as the thickness of SiO_2-ZrO_2 barrier layer and ITO layers and heat treating conditions are changed. Transmittances and reflectivities were studied by measuring UV-VIS-NIR, FT-IR spectroscopy. ITO films are crack free, homogeneous and of polycrystalline cubic structure. The microstructure of good ITO films shows a narrow grain size distribution and mean value of 100 nm. The selectivity of absorbing properties is improved by increasing the thickness of ITO films. The increase of sheet resistance of ITO films are due to the increase in the reaction between films and glass substrate.

1. 서 론

에너지 값이 오르고 자원이 고갈되자, 창유리 위에 특수한 코팅을 하여 에너지 절약형 창유리 제조에 대한 연구 개발이 새로이 대두되고 있다 산화 인듐 주석(Indium Tin Oxide, ITO) 코팅은 태양에너지의 투과율이 높고, 원적외선 영역의 반사율이 높은 것이 특징이다. 이러한 코팅은 수동 태양열 포집기(passive solar collector)라고 하며, 높은 태양에너지 투과와 내부열의 좋은 차단효과를 나타낸다[1].

ITO 막 형성은 주로 r.f. sputtering, MOCVD 방법을 이용하지만 장비가 고가이고 넓은 면적의 기판을 평활하게 코팅하기 어려운 점이 있다[2]. 졸겔 담금 코팅방법은 제조 단가가 낮고, 넓은 면적을 평활하게 코팅할 수 있어서 본 연구에 사용하였다[3-7]. ITO 박막은 기본원료인 질화 인듐, 염화 주석 등이 고가이지만, 박막으로 형성

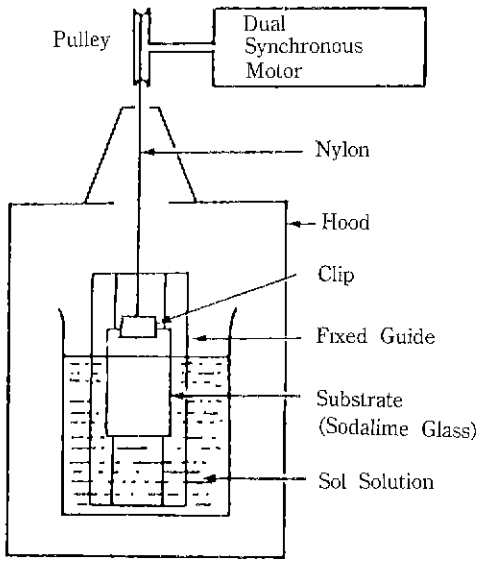

Fig. 1. Schematic diagram of dip-coating apparatus.

시키므로 단가가 적게 들며, 진공증착의 시설 투자 규모에 비하면 저렴한 가격으로 사료된다.

창유리 기판 조성 중 알칼리 이온은 열처리 때 박막으로 확산되기 쉽기 때문에 방지막을 형성시켜야 한다[8]. SiO_2 막이 알칼리 확산을 가장 잘 막지만 기판과 ITO 막과의 적합성 때문에 SiO_2-ZrO_2를 사용하였다[9].

본 연구에서는 알칼리 방지막과 ITO 막의 선택 흡수 투과 특성 및 고유의 ITO 특성을 관찰한다. 이 결과를 활용하여 창유리 기판에서의 알칼리 확산 영향 및 ITO 막의 두께에 따른 막의 평활도에 미치는 영향을 관찰하여 큰 면적 기판의 코팅 및 평활도 증진을 목표로 한다.

2. 실험방법

2.1. 유리 기판 세척

기판은 한국유리(주)의 A등급, 2 mm 두께의 창유리를 2×4 cm^2 크기로 절단한 후 흐르는 물로 충분히 세척한다. 에탄올 속에서 융으로 된 천을 사용하여 문지르면서 세척한다. 세제를 사용하여 세척 후 증류수로 기판에 wetting이 될 때까지 세척한다. 메탄올에 담궈서 잉여 수분을 제거한다. 최종적으로 이소프로필 알콜 증기 세척을 수행한다.

2.2. 알칼리 확산 방지막 형성

방지막을 형성시키는 코팅 용액은 다음과 같이 제조한다. 온도 25℃, 습도 50% 이하로 조절된 glove box에서

Table 1. Batch Compositions of SiO_3-ZrO_2 Barrier Layer and ITO Coating Solutions. Unit: moles

	Barrier layer	ITO
$Si(OC_2H_5)_4$	1 (0.34 M)	–
$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	0.28	–
H_2O	8.21	–
CH_3COOH	0.25	–
$In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	–	1 (0.2 M)
$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	–	0.08
C_2H_5OH	residue	residue

tetra ethyl ortho silicate(Alfa, 99%)와zyrconyl chloride (High Purity Co., 99%)를 Table 1과 같이 조성비에 맞게 에탄올(Merk, 99%)에 섞어서 수화용 물과 촉매인 아세트산(J.T. Baker)을 넣어 교반 가열하여 투명한 코팅 용액을 만든다. Fig. 1과 같은 담금 코팅 장치를 이용하여 상대습도 55% 이하, 온도 25℃에서 코팅을 한다. 코팅 용액에 유리 기판을 담근 뒤 들어 올려서 코팅을 수행한다. 코팅된 막을 250℃로 유지된 전기로에서 5분간 건조시킨다. 이와같은 방법으로 여러 번 반복하여 코팅, 건조를 한 뒤에 원하는 두께의 방지막이 형성되면 최종적으로 500℃에서 15분간 열처리한다.

2.3. 산화 인듐 주석 막 형성

질산 인듐(Aldrich, 5 N)을 에탄올에 녹이고, 염화 주석(Aldrich, 98%)을 에탄올에 녹여서 두 용액을 섞어 가열교반시킨다. 용액이 투명해 지면 상온으로 냉각시켜서 코팅 용액을 만든다. 이 용액으로 알칼리 방지막이 입혀진 유리 기판 위에 선택 흡수막을 형성시킨다. 막은 250℃에서 5분간 건조시키고, 여러 번 코팅 후에 최종적으로 질소/수소가 70/30인 혼합 기체 분위기에서 500℃에서 15분간 열처리를 수행한다.

2.4. 특성평가

얻어진 선택 투과 흡수막은 1차적으로 거시적인 평활도를 관찰한다. 선택적 광투과 특성은 Shimadzu MPC-3100, UV-VIS-NIR 스펙트로스코프와 Mattson FT-IR 스펙트로스코프를 사용하였고, 표면 및 단면 미세조직은 표면 주사현미경으로, 산화막의 결정상은 X-선 회절 분석기를 사용하였다. 건조겔의 열분석은 Stanton Redcrott DSC 1200과 DuPont 열중량 분석기를 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

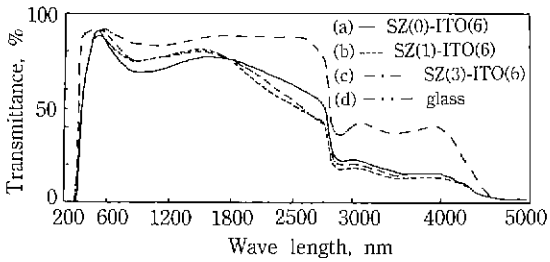

Fig. 2. Spectral transmittance of glass pane coated on both sides with SiO_2-ZrO_2/ITO for various multiplicity of coating. Heat treated at 500℃ for 15 min. Drawing rate 0.21 cm/sec (R5).

졸겔 담금 코팅할 때의 열처리 과정과 동일하게 열처리 과정을 거친 졸겔 분말의 열분석 결과는 다음과 같다. 알칼리 확산 방지막인 SiO_2-ZrO_2 형성용 코팅 용액을 250℃에서 5분간 건조시킨 건조겔을 500℃까지 가열시키면 20%의 무게감소를 나타내고, 비정질로 나타난다. ITO 막 형성용 코팅 용액을 250℃에서 5분간 건조시킨 후 500℃까지 열처리하면 36%의 무게감소를 나타내고, In_2O_3 다결정 입방정 구조를 나타낸다.

방지막 두께에 따른 선택 흡수막의 광투과 특성을 Fig. 2에 나타내었다. 그림 2(d)는 본 연구에 사용된 창유리 기판의 광투과 특성을 나타내고 있다. 파장 300~2700 nm 영역의 광투과율은 85% 이상이지만 파장 2700 nm 이상에서는 투과율이 40% 정도를 나타내고 있다. Fig. 2 (b, c, d)처럼 선택 흡수막 코팅을 하면, 가시광선 영역(파장 400~750 nm)에서의 광투과율이 좁은 영역에서 창유리와 비슷한 값을 나타내고 있고 측정된 전체 파장 영역에서 창유리 기판보다 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나, 파장 2700 nm 이상에서는 방지막의 유무에 관계없이 광투과율의 큰 차이를 보이지 않고 있으나, 광투과율의 감소로 선택 투과 흡수 역할이 나타나고 있다. 알칼리 확산 방지막을 입히지 않은 경우(Fig. 2(a)), 방지막을 입힌 것과 비교하여서 파장 600 nm에서 1800 nm까지 영역에서 광투과율의 감소와 파장 1800 nm 이상에서의 광투과율의 증진을 관찰할 수 있다. 이러한 차이는 유리 기판으로부터의 알칼리 이온의 확산에 의한 차이로 볼 수 있다. 작은 파장쪽의 적외선 영역이 더욱 많은 태양에너지를 가지고 있으며 알칼리 이온 확산 방지막의 형성으로 작은 파장쪽의 광투과율 증진을 나타내어서 바람직한 에너지 절약 특성을 나타내고 있다.

선택 흡수 특성이 양호한 SZ(3)-ITO(6) 막의 표면 미세조직을 Fig. 3에 나타내었다. 입자크기가 100 nm 정도의 동일크기를 이루고 균일하게 분포되어 있고 미세

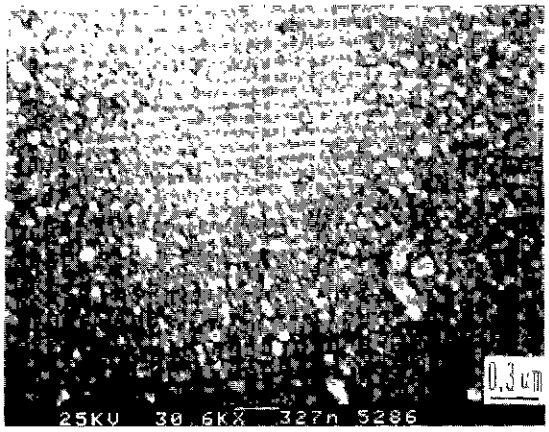

Fig. 3. Surface morphologies of SZ(3)-ITO(6) films heat treated at 500℃ for 15 min., Drawing rate 0.21 cm/sec (R5).

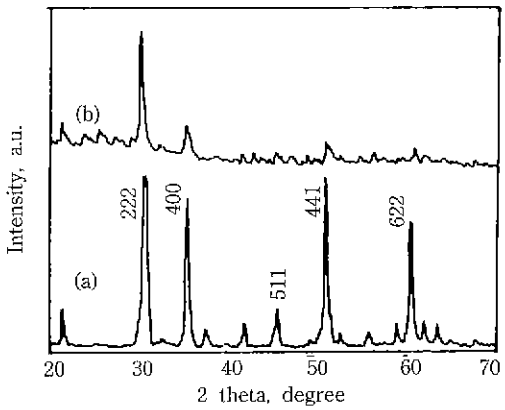

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of samples (7.2% Sn) heat treated at 500℃ for 15 min. with H_2:N_2 atmospherc.
(a) ITO powder, (b) Only ITO(12)

균열을 관찰되지 않고 있으나, 졸겔 담금 코팅의 주요 문제점인 표면 석출물이 약간 보인다.

ITO 막의 결정상은 Fig. 4와 같다. 코팅 용액을 건조 후 막형성과 동일한 온도인 500℃에서 15분 열처리를 수행한 분말은 indium tin oxide 입방정 구조를 가진다 (Fig. 4(a)). 창유리 기판 위에 형성된 ITO 막도 분말과 동일한 결정구조를 가지고 있다.

동일한 두께의 알칼리 확산 방지막을 입힌 후 ITO 막의 두께를 변화시킬 때 광투과 특성을 Fig. 5에 나타내었다. 파장 550 nm에서의 광투과율은 90% 정도로 양호한 값을 나타내고 있다. 파장 550~2700 nm 영역에서는 ITO 막의 두께가 두꺼워질수록 전반적인 광투과

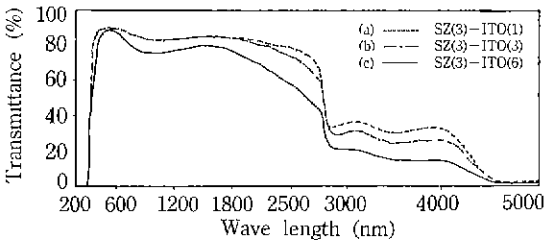

Fig. 5. Transmittance of ITO/SiO_2-ZrO_2 multilayer film.
(a) a four-layer film composed three SiO_2-ZrO_2 layers and one ITO layer
(b) a six-layers film composed three SiO_2-ZrO_2 layers and three ITO layers
(c) a nine-layer film composed three SiO_2-ZrO_2 layers and six ITO layer heat treatment: 500℃, 15 min. (H_2:N_2)

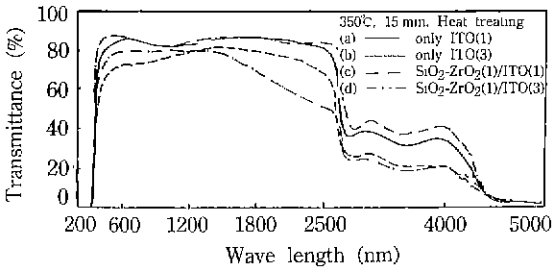

Fig. 6. Spectral transmittances of glass pane coated on both sides with various layers and heat treated at 350℃ for 15 min.
(a) only ITO, single coating
(b) only ITO, triple coating
(c) ITO single coating on SiO_2-ZrO_2 single barrier coating
(d) ITO triple coating on SiO_2-ZrO_2 single barrier coating

율의 감소를 나타내고 있어서 태양에너지 투과율이 약간 떨어지지만, 파장 2700 nm 이상에서의 투과율 감소로 내부열의 방출을 막는 선택 흡수 역할이 증진된 것으로 사료된다.

열처리 온도의 변화에 따른 광투과 및 면저항 특성을 Fig. 6, 7, Table 2에 나타내었다. 350℃에서 15분간 열처리한 경우(Fig. 6), 측정된 전 파장에 걸쳐서 방지막 유무에 관계없이 ITO 막의 두께가 두꺼워지면 광투과율이 감소한다. 이는 창유리 자체의 광투과 특성보다 선택 투과 특성은 향상되고 있지만 ITO 막을 3회 코팅한 경우는 파장 550 nm에서의 투과율이 70~80% 정도로 낮다. 졸겔 담금 코팅은 다층 코팅에 의해서 막의 두께를 제어할 수 있지만 막의 평활도 유지와 습도 및 온도의

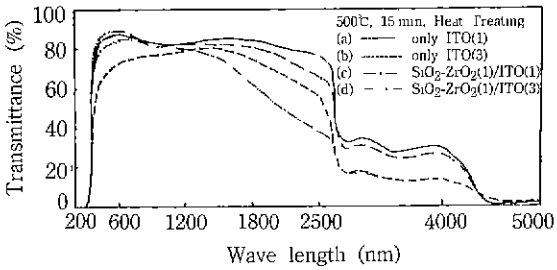

Fig. 7. Spectral transmittances of glass pane coated on both sides with various layers and heat treated at 500℃ for 15 min.
(a) only ITO, single coating
(b) only ITO, treple coating
(c) ITO single coating in single barrier coating
(d) ITO triple coating on triple barrier coating

Table 2. Sheet Resistances [Ω/□] of SZ-ITO Coated Glass Heat Treated at Various Temperatures

Sample code	Multiplicity of coating		Heat treatment for 15 min.	
	SiO_2-ZrO_2	ITO	350℃	500℃
SZ(0)-ITO(1)	0	1	–	9509
SZ(0)-ITO(3)	0	3	3294	6712
SZ(1)-ITO(1)	1	1	–	5987
SZ(1)-ITO(3)	1	3	4551	997

영향을 많이 받아서 결과의 오차 범위가 크다. ITO를 1회 코팅한 경우는 방지막 형성에 따라 전 파장에 걸쳐 광투과율의 큰 차이는 보이지 않고 있다. 그러나, ITO를 3회 코팅한 경우는 방지막 형성에 따라 파장 550~1200 nm에서 광투과율의 증가와 파장 1200~2700 nm에서의 광투과율의 급격한 감소를 관찰할 수 있다. 이러한 경향은 ITO 막을 6회 입힌 경우(Fig. 2)와 유사하다. 이러한 유사성은 열처리 온도를 500℃로 올렸을 때에도 유사한 경향을 보이며, 결국 일정 두께 이상의 ITO 막이 형성될 때에 방지막에 의해 선택 투과 흡수성이 향상된 것으로 사료된다.

500℃에서 15분간 열처리한 경우(Fig. 7), 방지막 형성에 의한 광투과 특성의 변화 양상은 350℃ 열처리의 경우와 유사하다. 그러나 파장 2700 nm 이상에서의 광투과율은 열처리 온도가 증가하면 약간 줄어들고 있음을 볼 때에, 열처리 온도 증가에 의한 ITO 막의 결정화 및 이로 인한 고유의 물성 발현으로 사료된다.

열처리 온도 변화에 의한 선택 흡수막의 면저항의 변화를 Table 2에 나타내었다. 500℃ 열처리의 경우 방지막 형성에 의해 면저항의 감소를 나타내어 고유의 ITO 특성에 가까와지고 있지만 350℃ 열처리의 경우는 면저항이 증가하여 일반적인 경향을 나타내고 있지 않고 있는데, 이는 알칼리 방지막의 역할과 관계없는 다른 영향으로 사료되며 보다 많은 연구가 필요하다고 사료된다. ITO 막을 3회 코팅한 막의 경우 방지막을 입히지 않은 것은 열처리 온도가 높아지면 면저항이 늘어나고, 방지막을 입히면 면저항이 줄어드는 것을 알 수 있다. 이로부터 온도에 의한 면저항 값의 증가를 알칼리 확산에 의한 것으로 사료된다.

4. 결 론

선택 흡수막 처리에 의한 태양에너지 절약 특성의 관찰로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) ITO 막은 500℃에서 15분 열처리에 의해서 미세 균열없고, 평활한 막을 형성하며, 다결정 입방정 구조를 가진다.

2) 선택 흡수 특성이 양호한 ITO 막은 입자크기가 100 nm 정도로 동일크기를 이루고 있으며 균일하게 분포되어 있다.

3) 일정 두께 이상의 ITO 막이 형성될 때에 방지막에 의해 선택 흡수 특성이 향상된다.

4) 열처리 온도 증가에 따른 면저항 값의 증가는 기판과의 반응성 증가에 의한 것이다.

감사의 글

본 연구는 동력 자원부에서 시행한 대체에너지 기술개발연구지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Y. Sawada, Y. Taga, "Application of Indium Tin Oxide Films to Improved Transparent IR shielding," *Thin Solid Films*, **126**, 69-72 (1985).
2. T. Furusaki, K. Kodaira, M. Yamamoto, S. Shimada and T. Matsushite, "Preparation and Properties of Tin Doped Indium Oxide Thin Films by Thermal Decomposition of Organometallic Compound," *Mater Res Bull*, **2**, 995-998 (1986)
3. N.J. Arfsten, "Sol Gel Derived Transparent IR Reflecting ITO Semiconductor Coating and Future Applications," *J. Non-Cryst. Sol.*, **63**, 243-249 (1984).
4. C.J Brinker and M.S. Harrington, "Sol Gel Derived Antireflective Coating for Silicon," *Solar Energy Materials*, **5**, 159-172 (1981)
5. J C. Debskdar, "Deposition of Gradient Index Antireflective Coating," *J Non-Cryst. Sol.*, **91**, 262-270 (1987).
6. B.E. Yoldas, D P Partlow, "Formation of Broad Band Antireflective Coatings on Fused Silica for High Power Laser Applications," *Thin Solid Films*, **129**, 1-14 (1985).
7. S.P. Mukherjee and W.H. Lowdermilk, "Gel Derived Single Layer Antireflective Films," *J. Non-Cryst. Sol*, **48**, 177-184 (1982).
8. F. Guanghui, D. Jiafeng, P. Dongghui and H. Ouli, "The Migration of Alkali Ions from Glass Substrates Coated with Sol Gel Barrier Films," *J Non-Cryst. Sol.*, **112**, 454-457 (1989).
9. D. Ganguli and D. Kundu, "Preparation of Amorphous ZrO_2 Coatings from Metal Organic Solutions," *J. Mater Sci. Lett.*, **3**, 503-504 (1984).
10. K.L. Chopra, S. Major and D K. Pandya, "Transparent Conductors," *Thin Solid Films*, **102**, 1-40 (1983).