

열처리 온도에 따른 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 박막의 근적외선 반사 특성 변화

김소영 · 문현주 · 김대일[†]
울산대학교 첨단소재공학부

Effect of Annealing Temperature on the Low Emissivity of $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ Films

So-young Kim, Hyun-joo Moon, Daeil Kim[†]

School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

Abstract Ag intermediated TiO_2 films were deposited by RF and DC magnetron sputtering and then vacuum annealed at 100, 200 and 300°C for 30 minutes to investigate the effect of annealing temperature on the structural and optical properties of the films. For all depositions, the thickness of the TiO_2 and Ag films were kept constant at 24 and 15 nm by controlling the deposition time. As-deposited $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ trilayer films have a weak crystalline and an optical reflectance in a near infrared wavelength region of 77.8%, while the films annealed at 300°C show the polycrystalline structure and an increased mean optical reflectance of 80.4%. From the experimental results, it can be concluded that increasing the annealing temperature enhanced the structural and optical properties of the $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ films.

(Received April 21, 2015; Revised May 6, 2015; Accepted May 14, 2015)

Key words : TiO_2 , Ag, XRD, AFM, Low-emissivity film

1. 서 론

차량 및 건축물에 사용되는 상용유리는 광학적으로 투명하지만 열에너지의 손실이 크기 때문에, 가시광선은 투과시키고 열적외선(Thermal Infrared)은 차단시키는 저방사(Low Emissivity; Low-E) 유리에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 일반적으로 적외선 방사율은 흡수율과 관계되고, 특정파장에서 흡수율, 반사율, 투과율의 합이 1이 된다는 점을 활용하면 방사율을 낮추려는 것은 흡수율, 반사율, 투과율의 최적화가 요구된다. 이러한 저방사 유리의 적외선 차단에는 흡수법과 반사법이 보고되었으며[1], 적외선 흡수법의 경우에는 열과 자외선에 의하여 차단 특성이 쉽게 저하되기 때문에 ZnO, TiO_2 등의 유전체 박막 또는 Au, Ag 등의 귀금속 박막으로 반사율(Reflectance)을 높임으로써 적외선 투과율이 저감되는 Low-E 유리가 효과적인 것으로 보고되었다[2].

그러나, 유전체 단일박막은 가시광영역에서 빛 간섭현상이 발생하며, 귀금속 박막은 습기와 표면산화로 인한 전기적, 광학적 특성저하가 단점이기 때문에 유전체와 귀금속 박막이 적층형태로 제작된 저방사 박막에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다[3, 4]. 따라서 본 연구에서는 선행 연구된 15 nm 두께의 층간 Ag박막을 갖는 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 박막[5]의 근적외선 반사특성을 최적화하기 위하여, 유리기판에 RF와 DC Magnetron Sputter를 이용하여 적층박막을 증착하고 진공열처리를 실시하였다. 특정온도에서 일정시간 동안 열처리를 실시한 이후에는 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 저방사(low-E) 박막의 구조적, 광학적 특성변화를 X선회절분석기(X-ray diffractometer, XRD), 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope, AFM), UV-VIS-NIR Spectrophotometer(자외선-가시광-근적외선 분광광도계) 등을 이용하여 분석하였다.

[†]Corresponding author. E-mail : dkim84@ulsan.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

Table 1. Deposition conditions of TiO₂/Ag/TiO₂ trilayer films.

Parameters	Conditions	
	TiO ₂	Ag
Target	TiO ₂	Ag
Base Pressure [Torr]	7.0 × 10 ⁻⁷	
Deposition Pressure [Torr]	1.0 × 10 ⁻³	
Ar Gas Flow Rate [SCCM]	10	
Sputter Power [W/cm ²]	RF, 5	DC, 3
Vacuum Annealing Temperature(°C)	100, 200, 300 at 1 × 10 ⁻³ Torr	

**Fig. 1.** Schematic diagram of the TiO₂/Ag/TiO₂ trilayer films.

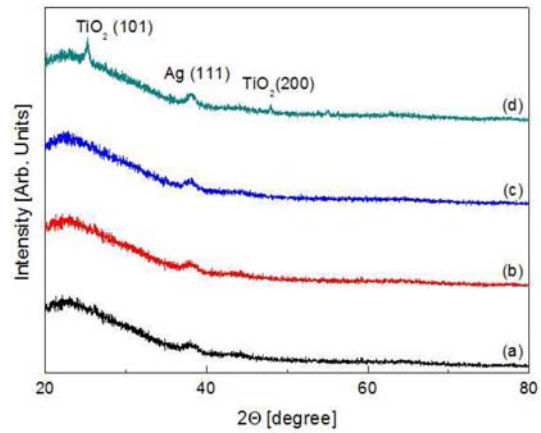
2. 실험방법

본 연구에서는 TiO₂(순도 99.95%, 3 Inch) 타겟과 층간박막 증착용 Ag(순도 99.99%, 3 Inch) 타겟이 장착된 RF 및 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판(Corning 1747)에 TiO₂/Ag/TiO₂ 적층박막을 연속공정으로 증착하였다.

증착 이전에 유리기판은 아세톤, 이소프로필 알코올(Isopropyl Alcohol), 증류수의 순서로 10분간 초음파 세척을 실시한 후 질소가스로 건조하였으며, TiO₂와 Ag 박막의 두께는 가시광영역에서 우수한 투과율을 갖는 것으로 보고된 24 nm와 15 nm로 고정하였으며[5] Fig. 1에 박막의 단면구조를 나타내었다.

증착 후 박막의 근적외선 반사율 증가를 위하여 유리기판의 변형이 발생하지 않는 100, 200, 300°C에서 30분간 진공열처리를 실시하였으며, 증착 및 진공열처리 조건을 Table 1에 나타내었다.

증착 후 열처리 온도에 따른 박막의 결정성 변화는 X선 회절분석기(X'pert PRO MRD, Philips)로 측정하였으며, 박막의 표면형상 및 평균거칠기는 원자간력현미경(XE-100, Park System)으로 분석하였다. 가시광영역(380~780 nm) 평균투과율과 근적외선 영역(780~2500 nm)에서 평균반사율은 UV-VIS-

**Fig. 2.** X-ray diffraction spectra of TiO₂/Ag/TiO₂ trilayer films annealed at different temperatures. (a) As deposited film, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C.

NIR 분광광도계(CARY 5G, VARIAN, 한국기초과학지원연구원, KBSI 대구센터)를 이용하였으며, Plasma Wavelength 측정을 위한 전하농도 변화는 Van der Pauw 방법을 이용한 Hall효과 측정기(HMS-3000, Ecopia)로 분석하였다.

3. 실험결과

Fig. 2는 열처리 온도에 따른 TiO₂/Ag/TiO₂ 박막의 XRD 회절패턴 분석결과이다. 열처리 이전의 박막에서는 H. Tang[6]의 선행연구와 같이, 상온증착된 TiO₂ 박막의 비정질화로 인하여 TiO₂ 박막의 회절피크는 검출되지 않고 Ag 중간층의 미약한 (111) 회절피크만 확인되었으며, 증착 후 300°C 열처리를 통하여 TiO₂ 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있었다.

일반적으로 TiO₂ 박막의 결정화 온도는 약 400°C로 알려져 있으나, 본 연구에서는 300°C 열처리 조건에서 (101) 방향을 갖는 Anatase상 TiO₂ 박막의

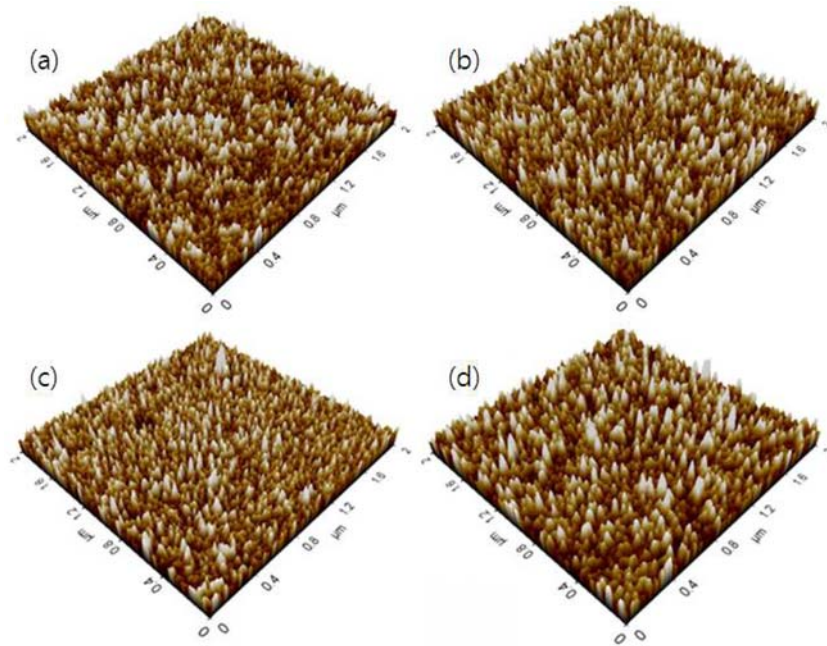


Fig. 3. Surface morphology and RMS roughness of $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ trilayer films annealed at different temperatures. (a) As deposited film, RMS: 1.08 nm, (b) 100°C, RMS: 0.94 nm, (c) 200°C, RMS: 0.77 nm, (d) 300°C, RMS: 1.02 nm.

X선 회절피크가 검출되었다. 이는 앞서 H. Hong이 대기압 400°C 조건에서 열처리한 TiO_2 박막의 X선 회절피크와 유사한 결과임을 확인하였으며[7], 진공 열처리 조건에서 열에너지가 효과적으로 제공되어 박막의 결정화가 향상된 것으로 사료된다.

Fig. 3는 진공열처리 온도에 따른 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 박막의 표면형상과 RMS 거칠기 측정결과이다. 상온에서 증착된 박막의 RMS 거칠기는 1.08 nm로 측정되었고, 100°C와 200°C에서 열처리된 박막의 RMS 거칠기는 각각 0.94 nm, 0.77 nm로 감소하였다. 이는 H. Lee[8]의 선행연구와 같이 박막내부에 존재하는 공공과 같은 결함이 감소하여 구조적 완화가 일어난 것으로 사료된다.

반면에 300°C에서 열처리된 박막의 표면거칠기는 1.02 nm로 증가하였는데, 이는 Fig. 2의 XRD 회절 패턴 결과와 같이 비정질 형태의 TiO_2 가 300°C 열처리 조건에서 Anatase상의 결정립으로 성장한 결과로서 S. Kim의 선행 연구결과에서도 본 연구와 유사한 결정화에 의한 표면거칠기 증가 경향이 보고되었다[9].

Fig. 4에 열처리온도에 따른 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 박막의

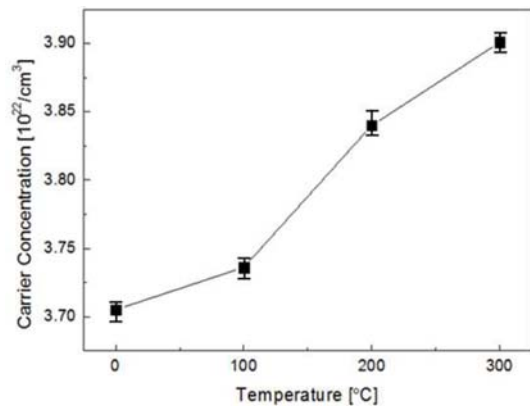


Fig. 4. Carrier concentration of $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ trilayer films as a function of annealing temperatures.

전하밀도 변화를 나타내었다. 열처리 온도와 비례하며 박막의 전하밀도가 증가하였으며, 300°C 열처리 조건에서 가장 높은 전하밀도($3.9 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)가 측정되었다. 이는 Fig. 2의 XRD 분석결과와 같이 TiO_2 박막의 결정립이 성장하면서 박막의 결정립 계에 포획되었던 전자가 방출되면서 전하농도가 증가한 것으로 사료된다.

본 연구에서는 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 박막의 근적외선 투과

Table 2. Plasma wavelength of TiO₂/Ag/TiO₂ films as a function of annealing temperature.

Annealing temperature (°C)	Plasma wavelength (nm)
As deposition	962
100	954
200	948
300	941

에 따른 열에너지 손실을 줄이기 위하여 진공열처리에 의한 전하밀도를 증가시킴으로써 박막의 방사율 (Emissivity)을 최소화하였다. 다음은 적외선 반사특성과 전하밀도의 관계를 나타낸 Drude 관계식이다[10].

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_0 e^2}{m^* \epsilon_0}} \quad (1)$$

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \quad (2)$$

관계식 1, 2에서 ω_p 는 플라즈마 진동수(Plasma frequency), N_0 은 전하밀도, m^* 은 전자의 유효질량, ϵ_0 은 유전율을 의미하며, λ_p 는 플라즈마 파장, C 는 빛의 속도를 나타낸다. Drude모델에 의하면 플라즈마 파장보다 작은 파장의 전자파는 투과되고 큰 파장의 전자파는 지수적으로 흡수된다. 따라서 플라즈마 파장이 감소되는 것은 흡수되는 파장영역이 감소되는 것을 의미한다. 또한 박막의 전하밀도(N_0)가 증가할수록 플라즈마 파장이 감소되며, 박막의 적외선 반사율은 증가하여 궁극적으로 방사율이 저감됨(Low emissivity)을 알 수 있다[5].

Table 2에 열처리온도에 따른 플라즈마 파장의 변화를 나타내었다. 열처리 온도에 따라 전하농도가 증가하였고 플라즈마 파장이 감소함을 알 수 있었다. 열처리 이전의 박막에서 검출된 플라즈마 파장은

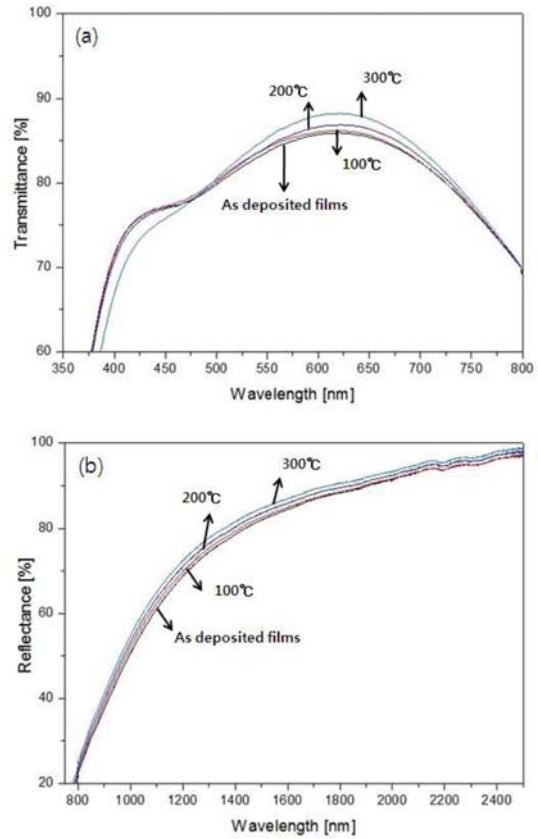


Fig. 5. The optical transmittance (a) and reflectance (b) of TiO₂/Ag/TiO₂ films post-deposition annealed at 100, 200 and 300°C, respectively.

962 nm이었으나, 300°C 열처리 후에는 941 nm로 감소하여 근적외선 영역에서 반사율이 향상됨을 알 수 있었다.

Fig. 5는 증착 후 열처리된 박막의 가시광 투과율 (a)과 근적외선 반사율(b)을 UV-VIS-NIR Spectrometer를 이용하여 측정된 결과이며, Table 3에 열처리 온도에 따른 가시광 (파장영역 380~780 nm) 평

Table 3. Optical transmittance (380-780 nm) and reflectance (780-2500 nm) of TiO₂/Ag/TiO₂ films as a function of annealing temperature.

Annealing temperature (°C)	Optical transmittance in visible wavelength region (%)	Reflectance in a near infra red wavelength region (%)
As deposition	80.2	77.8
100	80.4	78.3
200	80.6	79.3
300	80.7	80.4

균투과율과 근적외선(파장영역 780~2500 nm) 평균 반사율을 나타내었다. 상온증착된 박막의 평균 가시광 투과율은 80.2%, 근적외선 영역에서의 평균 반사율은 77.8%임을 확인하였으며, 300°C 열처리 후 박막의 가시광 투과율은 80.7%, 근적외선 반사율은 80.4%로 향상됨을 알 수 있었다. 이는 J. R. Devore의 선행연구와 같이 열처리온도가 증가함에 따라 비정질상의 TiO₂ 박막이 Anatase상의 TiO₂ 박막으로 성장함에 따라 근적외선의 반사율이 향상된 것으로 사료된다[11].

4. 결 론

본 연구에서는 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 TiO₂/Ag/TiO₂ 박막을 증착한 후, 근적외선 영역에서의 반사율 증가를 위해 진공분위기에서 열처리를 실시하였다. 열처리 온도는 100, 200, 300°C 이었으며, 열처리 후 박막의 구조적, 광학적 특성 변화를 고찰하였다.

300°C에서 열처리된 박막에서 TiO₂ (101)방향으로 배향된 Anatase상을 확인할 수 있었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 근적외선 평균반사율이 80.4%까지 증가하였으며, 가시광 평균투과율 또한 80.7%로 증가하여 TiO₂/Ag/TiO₂ 박막의 진공열처리가 Low-E 박막의 근적외선 반사율 제고에 효과적임을 알 수 있었다.

Acknowledgement

본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력 양성사업으로 수행된 연구결과 임. (No. NRF-2013H1B8A2032122).

References

1. C. Schaefer and J. Szczyrbowski : Surf. Coat. Technol., **93** (1997) 37.
2. S. Park, K. S. Lee and A. S. Reddy : Solid State Sci., **13** (2011) 1984.
3. 유호탁 : 열적안정성이 우수한 저방사 TiO₂/Si/Ag(Cr)/TiN/Glass 다층박막의 전기광학적 특성연구, 공주대학교 석사학위논문 (2014).
4. R. C. Ross : Solar Energy Mater., **21** (1990) 25.
5. S. Kim, J. Jeon and D. Kim : J. Kor. Soc. Heat Treat., **28** (2015) 63.
6. H. Tang, K. Prasad and F. Levy : J. Appl. Phys., **75** (1994) 2042.
7. 홍현주 : RF 마그네트론 스퍼터에 의한 TiO₂ 박막의 특성연구, 울산대학교 석사학위논문 (2007).
8. 이학민 : Co-sputter로 제작된 IGZO 박막특성과 진공열처리에 따른 특성변화, 울산대학교 석사학위논문 (2013).
9. S. Kim, S. Kim, S. Kim, J. Jeon and D. Kim : J. Kor. Inst. Surf. Eng., **47** (2014) 81.
10. G. B. Smith, G. A. Niklasson and C. G. Granqvist : J. Appl. Phys., **59** (1986) 581.
11. J. R. DeVore : J. Opt. Soc. Am., **41** (1951) 419.