Journal of the Korean Vacuum Society
Vol. 5, No. 2, June 1996, pp. 147~155

확산방지막에 따른 TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 투명 열절연 박막의 광학적 성질

이경준 · 이진구 · 박주동 · 김진현 · 김영환 · 오태성

홍익대학교 공과대학 금속.재료공학과
(1996년 2월 5일 접수)

Optical Properties of TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 Films with Different Diffusion Barrier Layers

Kyung Joon Lee, Jin Goo Lee, Joo Dong Park, Jin Hyun Kim, Young Hwan Kim, and Tae Sung Oh

Department of Metallurgy and Materials Science, Hong Ik University, Seoul 121-791
(Received February 5, 1996)

요 약 – 확산방지막 M으로 Ti, Cu, Zr, Al을 사용한 TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 박막의 광학적 성질은 확산방지막 금속에 따라 변하였으며, Ti을 확산방지막으로 사용한 다층 박막에서 투명 열절연 박막으로서 최적의 광학적 성질을 얻을 수 있었다. 각기 18 nm 두께의 TiO_2와 Ag 박막 및 4 nm 두께의 Ti을 스퍼터 증착하여 제조한 TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 박막은 가시광선 영역에서 최대투과도 89%, 3000 nm 파장 영역에서 97% 정도의 적외선 차단 특성을 나타내었으며, 240 시간의 내광성 시험후에도 광학적 성질이 열화되지 않았다. Cu, Zr 및 Al을 확산방지막으로 사용한 다층 박막에서 내광성 시험에 의한 광학적 성질의 열화 정도는 확산방지막으로 Cu, Zr, Al을 사용한 시편의 순서로 증가하였다.

Abstract – Optical properties of TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 films have been changed with the diffusion barrier metal M. Optimum optical properties of TiO_2/M/Ag/M/TiO_2, as the transparent heat mirror film, could be obtained with Ti among diffusion barrier metals of Ti, Cu, Zr, and Al. TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 film, which was fabricated by sputtering of 18 nm-thick TiO_2 and Ag, and 4 nm-thick Ti, showed maximum transmittance of 89% at visible wavelength and infrared reflectance of 97% at wavelength of 3000 nm. Optical properties of this film was not degraded by Xenon-sunshine weather test for 240 hours. For specimens with barrier layers of Cu, Zr and Al, degradation of optical properties by weather test was increased in a sequence of films with Cu, Zr, and Al barrier layers.

1. 서 론

가시광선은 투과시키며 적외선의 차단이 가능한 투명 열절연 박막은 자연 채광을 유지하면서 외부 열이 창문을 통하여 실내로 유입 또는 외부로 방출되는 것을 방지할 수 있어 냉난방 부하를 크게 경감시킬 수 있다[1-4]. 따라서 최근 에너지 절약의 관점에서 건물이나 자동차에 적용하기 위해 투명 열절연 박막의 광학적 성질에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

가시광선 영역에서의 높은 투광도 및 적외선 영역의 높은 반사도가 요구되는 투명 열절연 박막은 그 형태에 따라 유전체/금속/유전체 적층구조의 귀금속계 샌드위치형, 유전체/금속/유전체 적층구조에서 귀금속을 TiN 등으로 대치한 천이금속 질화물계 샌드위치형 및 ITO 등의 bandgap이 큰 재료를 이용한 반도체 단일박막형으로 대별할 수 있다[1-3]. 이중 천이금속 질화물계 샌드위치형은 질화물의 전자 농도가 귀금속보다 떨어져 적외선 영역에서의 반사도가 떨어지며, 반도체 단일박막형은 전자 농도를 높이기 위해 두께를 증가시켜야 하므로 가시광선 영역에서의 간섭이 문제가 되고 있다. 이에

비해 귀금속 샌드위치형은 귀금속의 높은 전자 농도로 인해 가시광선 영역의 간섭이 일어나지 않는 100 nm 미만의 두께로 우수한 적외선 차단 효과를 나타낼 수 있다[5-7].

유전체/금속/유전체 적층구조의 투명 열절연 박막의 금속층으로는 적외선 영역의 파장에 대한 높은 반사도, 화학적 내식성, 균일한 박막 구조 및 무색을 띠어야 하는 미관상의 조건 등을 고려하여 Ag가 선택되고 있으며, 유전체 박막으로는 굴절률이 높고 가시광의 흡수가 적은 TiO_2, SnO_2, Bi_2O_3, ZnO 등이 주로 사용되고 있다[1-3]. 그러나 유전체/금속/유전체 구조의 TiO_2/Ag/TiO_2 다층박막에서는 적외선 반사의 용도로 유전체 박막 사이에 증착한 Ag의 응집 및 TiO_2 층으로의 확산에 의해 적외선 반사 특성이 크게 저하된다고 보고되고 있다[3, 6, 8-12]. 이에 따라 투명 열절연 박막에서는 TiO_2 유전체 층 형성시 Ag의 응집 및 확산을 방지하므로써 Ag 박막의 적외선 반사특성을 유지하기 위해 TiO_2와 Ag 박막 사이에 금속박막 M을 확산방지층으로 삽입한 TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 형태의 5층 박막구조를 사용하고 있다[12, 13].

투명 열절연 박막은 실제 응용시 태양광 및 대기중에 노출되며 이에 의해 적외선 반사 특성의 열화가 발생할 수 있기 때문에, 광학적 성질의 신뢰도가 필수적으로 요구된다. 본 연구에서는 TiO_2 유전체 박막과 Ag 금속박막 사이에 Ti, Cu, Zr 및 Al을 각기 확산방지막으로 삽입한 TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 구조의 투명 열절연 박막을 형성하여 확산방지막의 종류에 따른 광학적 성질 및 이의 열화 거동을 연구하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1과 같은 구조를 갖는 TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 다층박막의 증착용 기판으로는 soda lime glass인 Corning glass와 Si (100) 웨이퍼를 사용하였다. 기판을 알칼리 용액, 아세톤, isopropyl 알콜의 순서로 초음파 세척하여 완전히 건조시킨 후 스퍼터 챔버 내에 장입하였다. 챔버의 진공도가 8×10^{-7} torr에 도달후 5분간 Ar^+ 이온으로 플라스마 처리를 하므로써 기판 표면에 잔류하는 불순물과 수분을 제거하였다. TiO_2 유전체 박막은 Ti 금속 타겟을 사용하여 Ar:O_2의 비를 5:1로 고정하고 작업 압력 3×10^{-3} Torr에서 반응성 D.C. 스퍼터링으로 각기 18 nm의 두께로 증착하였다. 적외선 반사용 Ag 박막은 박막의 안정성을 고려하여 증착속도가 낮은 R.F. 스퍼터링으로 Ar 분위기에서 18 nm의 두께로 성막하였다. TiO_2 박막과 Ag 박막 사이에 확산방지막으로 4 nm~8 nm 두께의 Ti, Cu, Zr 및 Al을 R.F. 스퍼터링으로 증착하였다. TiO_2 유전체 박막, Ag 박막 및 확산방지막 M은 모두 상온에서 증착하였다.

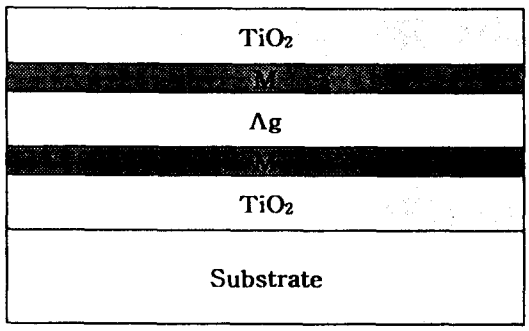

Fig. 1. Schematic illustration of TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 transparent heat mirror film.

스퍼터 증착한 각 박막의 두께는 TENCOR α-Step을 사용하여 측정하였으며, X-선 회절분석으로 TiO_2 박막과 Ag 박막의 결정성을 분석하였다. 투명 열절연 박막의 투과도는 UV/Visible Spectrophotomer를 사용하여 분석하였으며, 박막의 깊이에 따른 성분 분포는 Auger Electron Spectrometer로 분석하였다. Low Temperature Cycle Xenon-Sunshine Weathermeter를 사용하여 JIS Z 2381의 조건 (상대습도 40%, 온도 63°C, 390 W/m^2)으로 240시간 범위에서 내광성 시험을 하므로써, 확산방지막의 종류에 따른 투명 열절연 박막의 광학적 성질의 열화거동을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 기판으로 사용한 Corning glass와 각기 18 nm 두께의 TiO_2 및 Ag를 스퍼터 증착하여 제조한 TiO_2 단일박막, Ag/TiO_2 2층 박막과 TiO_2/Ag/TiO_2 3층 박막의 투과도 곡선을 나타내었다. 기판인 Corning glass는 250 nm 이상의 전체 파장영역에서 97% 정도의 고른 투과도를 나타내었다. 18 nm 두께의 TiO_2 유전체 박막은 가시광선 영역에서 80~95%의 투과도와 근적외선 영역에서 약 97%의 투과도를 나타내었다. 상온에서 증착하여 제조한 TiO_2 박막에서 보고된 바와 같이[14, 15], 본 연구에서 반응성 스퍼터링으로 증착한 TiO_2 박막은 X-선 회

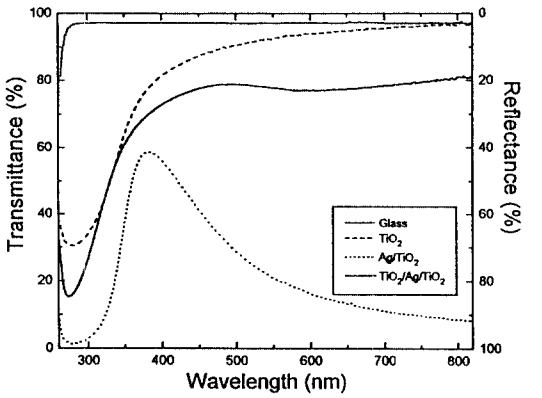

Fig. 2. Transmittance curves measured on glass substrate, and TiO_2, Ag/TiO_2, TiO_2/Ag/TiO_2 films.

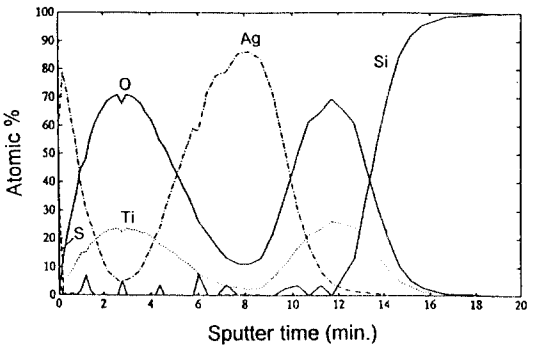

Fig. 3. Auger depth profile of TiO_2/Ag/TiO_2 three-layer film.

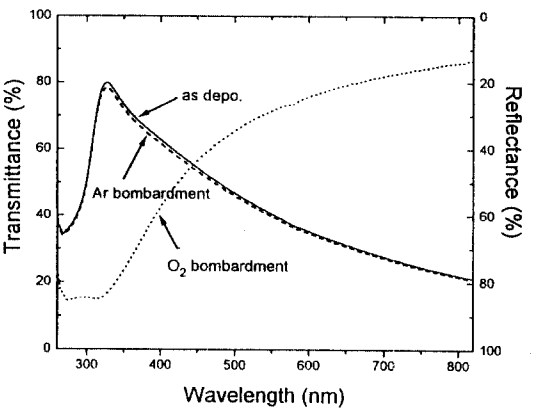

Fig. 4. Transmittance curves of the 18 nm-thick Ag films before and after ion bombardment.

절분석 결과 비정질로 확인되었다. TiO_2 층에 Ag 박막을 형성한 Ag/TiO_2 2층 박막에서는 가시광선 영역에서의 투과도가 약 57%로 투명 열절연 박막으로서의 요구 특성에는 미치지 못하였으나, 근적외선 영역에서 투과도가 급격히 감소하여 Ag 박막에 의한 적외선 차단 효과를 확인할 수 있었다. Ag/TiO_2 2층 박막에서 가시광선 영역에서의 투과도가 이처럼 낮은 이유는 입사광이 공기/Ag 계면에서 심하게 반사되기 때문으로 판단된다. 그러나 유전체/금속/유전체 구조의 TiO_2/Ag/TiO_2 3층 박막에서는 적외선 영역에서 70% 이상의 투과도를 나타내어 열절연 박막으로서의 특성을 전혀 관찰할 수 없었다.

TiO_2/Ag/TiO_2 3층 박막에서 적외선 반사특성의 저하는 제조공정상 Ag/TiO_2 박막위에 TiO_2 박막을 산소 분위기에서 반응성 스퍼터링으로 성막시 Ag 박막의 응집, 산화 및 TiO_2 표면층으로의 확산에 기인한다[3, 6, 8-12]. TiO_2와 Ag 박막을 각기 18 nm 두께로 증착한 TiO_2/Ag/TiO_2 3층 박막의 Auger depth profile 결과인 Fig. 3에서, 적외선 차단막으로 증착한 Ag가 표면 TiO_2 층으로 심하게 확산되었으며 또한 Ag 층내에서도 산소가 검출되어 Ag가 산화된 것을 확인할 수 있었다.

유전체/금속/유전체 구조의 투명 열절연 박막 제조시 산소 플라즈마가 적외선 차단 기능을 갖는 Ag 박막의 광학적 성질에 미치는 영향을 확인하기 위하여 18 nm의 Ag 단일박막을 스퍼터 증착 후, 각기 Ar 이온과 산소 이온으로 3분간 bombard 하였다. Fig. 4에 Ar 이온과 산소 이온으로 bombard 한 Ag 박막의 투과도 곡선을 나타내었다. Ar 이온으로 bombard 한 Ag 박막의 가시광선 투과도와 적외선 반사도는 스퍼터 증착한 박막과 거의 같은 특성을 나타내어 Ag 박막이 플라즈마내 가스 이온의 운동에너지에 의한 물리적 충격에 의해서는 손상받지 않는다는 것을 알 수 있었다. 그러나, 산소 이온으로 bombard 한 Ag 박막에서는 근적외선 영역에서의 반사도가 ~80%에서 20% 이하로 크게 저하되었다. 산소 분위기에서 Ag의 확산계수는 Ar 분위기와 비교하여 약 100배 정도 증가하는 것으로 보고되었다[3, 10, 16]. 따라서 Ag 박막이 산소 플라즈마에 노출시 표면에너지를 최소화하기 위해 응집되어 박막에 기공이 형성되며 또한 Ag_2O 산화물이 형성되어[3, 10, 16], Fig. 3와 같이 적외선 반사 특성이 완전히 상실되었음을 알 수 있었다.

산소 플라즈마에 의한 Ag의 응집, 산화 및 표면 TiO_2 층으로의 확산을 방지하므로써 유전체/금속/유전체 박막의 적외선 반사특성을 유지하기 위해 TiO_2와 Ag 층

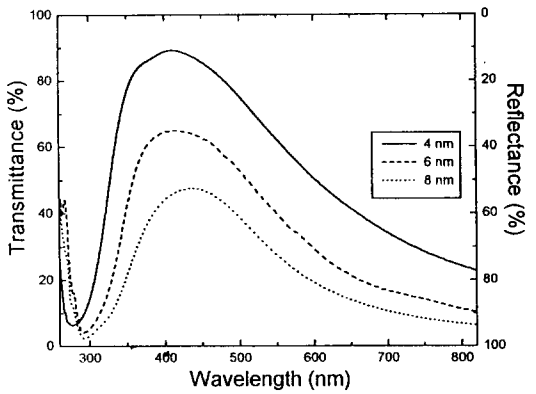

Fig. 5. Transmittance curves of TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 films with Ti layer thickness.

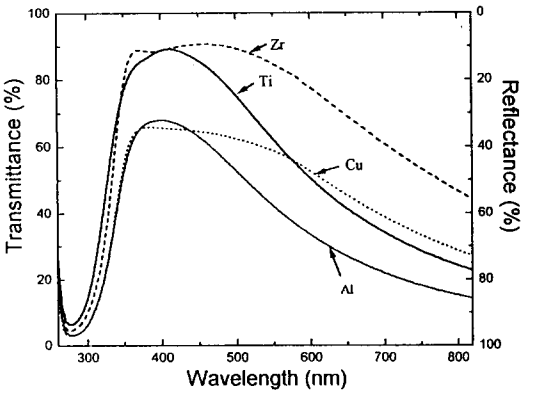

Fig. 6. Transmittance curves of TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 films with different barrier metals.

사이에 Ti, Cu, Zr 및 Al 박막을 각기 확산방지층으로 삽입한 TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 5층 박막을 스퍼터 증착하여 투과도를 측정하였다. 이때 TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 5층 박막에서 TiO_2 및 Ag 박막의 두께는 각기 18 nm로 고정하였다. 확산방지막의 두께가 증가시 Ag 박막의 산소 플라즈마에 대한 노출을 효과적으로 차단할 수 있으나, 투명 열절연 박막의 가시광선 영역에서의 투과도가 감소한다. 따라서 확산방지막의 두께는 산소 플라즈마 노출에 의한 Ag 박막의 열화를 방지하며, 또한 가시광선 투과도의 감소를 최소화할 수 있는 두께로 결정되어야 한다. Fig. 5에 Ti을 확산방지막으로 사용한 TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 투명 열절연 박막에서 Ti의 두께에 따른 투과도의 변화를 나타내었다. 확산방지막 Ti의 두께가 4 nm에서 8 nm로 증가함에 따라 적외선 차단 특성은 향상되었으나 가시광선 영역에서의 투과도가 감소하였으며, 확산방지막 Ti의 두께가 4 nm일 때 투명 열절연 박막에서 요구되는 최적의 광학적 성질을 얻을 수 있었다.

확산방지막으로 각기 4 nm 두께의 Ti, Cu, Zr 및 Al을 증착한 TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 5층 박막에서 확산방지막의 종류에 따른 가시광선 및 근적외선 영역에서의 투과도를 Fig. 6에 나타내었다. Ag, Au 및 Cu 단일박막의 투과도 분석 결과 금속 박막의 종류에 따라 최대 투과도를 나타내는 가시광선의 파장 및 투과도 곡선의 형상이 변화된다고 보고된 것과 같이[8], TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 5층 박막의 광학적 성질은 TiO_2와 Ag 박막의 두께 및 제조공정이 동일한 경우에도 확산방지막으로 삽입한 금속 박막 M의 광학적 성질에 따라 변화할 것이다. Fig. 6에서 확산방지막이 Ti인 5층 박막에서는 최대 투과도가 380 nm 파장 영역에서 90% 정도로 높은 가시광선의 투과도를 보이고 있으며, 720 nm 부근의 근적외선 영역에서 70% 정도의 적외선 차단 특성을 나타내었다. Zr을 확산방지막으로 사용한 5층 박막에서는 380 nm~500 nm의 가시광선 파장 범위에서 90% 정도의 높은 투과도를 나타내었으나, 다른 확산방지막에 비해 적외선 차단 특성이 떨어지는 것으로 판명되었다. Cu 확산방지막의 경우 Zr과 유사한 투과도 곡선을 나타내었으나 전 파장 영역에서 Zr 보다 낮은 투과도를 나타내었다. Al을 삽입한 5층 박막에서는 400 nm의 파장영역 부근에서 투과도가 급격히 저하하였으나, 가장 열등한 가시광선 영역에서의 투과도를 나타내었다. 이와 같은 결과에서 TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 투명 열절연 박막의 광학적 성질이 4 nm 두께의 얇은 확산방지막의 광학적 성질에 의해 크게 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. Ti을 확산방지막으로 사용한 TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 다층박막은 Fig. 8과 같이 가시광선 영역에서 최대투과도 89%, 3000 nm 파장의 적외선 영역에서 97% 정도의 적외선 차단 특성을 나타내어 투명 열절연 박막으로서 최적의 광학적 성질을 얻을 수 있었다. Fig. 7에 유리 기판에 증착한 4 nm 두께의 Ti, Zr, Cu, Al 박막의 투과도 곡선을 나타내었다. 금속 박막의 광학적 성질은 결정 결함, 성막시 발생하는 응력 및 자유전자 밀도 등에 주로 의존하나[17], 본 연구에서 확산방지막으로 성막한 4 nm의 박막은 성막 초기단계로서 증착되는 금속의 종류에 의존하는 박막 형상에 의해서도 광학적 성질이 크게 영향을 받을 것으로 사려된

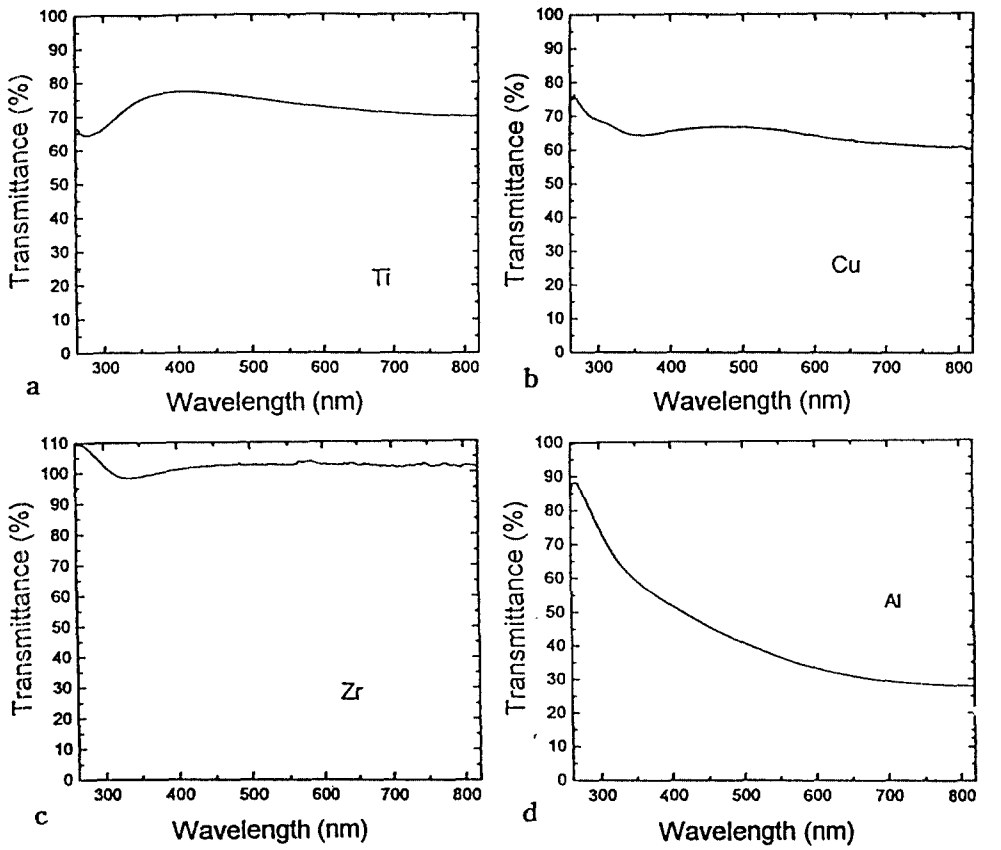

Fig. 7. Transmittance curves of 4 nm-thick (a) Ti, (b) Cu, (c) Zr, and (d) Al films.

다[18, 19].

TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 박막들을 상자에 넣어 태양광으로부터 차단후 대기중에서 유지시에는 30일이 경과하여도 확산방지막의 종류에 무관하게 광학적 성질의 열화를 거의 관찰할 수 없었다. K. Chiba 등은 TiO_2/Ag/TiO_2 박막에 조사하는 광자의 밀도를 변화시키면서 투명 열절연 박막의 적외선 반사도를 측정한 결과, 광자의 밀도가 증가할수록 적외선 차단 특성이 저하한다고 보고하였다[20]. 본 연구에서는 태양광 노출에 의한 TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 박막의 광학적 성질의 열화를 가속화 시키기 위해 5층 박막을 JIS Z 2381의 조건(상대습도 40%, 온도 63°C, 390 W/m^2) 으로 내광성 시험하였으며, 확산방지막의 종류에 따른 투과도의 변화 거동을 Fig. 9에 나타내었다. Ti을 확산방지막으로 사용한 경우에는 가시광선과 근적외선 파장 영역에서 투과도의 변화가 미약하여 240시간의 내광성 시험후에도 투명 열절연 박막으로서의 광학적 성질이 열화되지 않았음을 관찰할 수 있

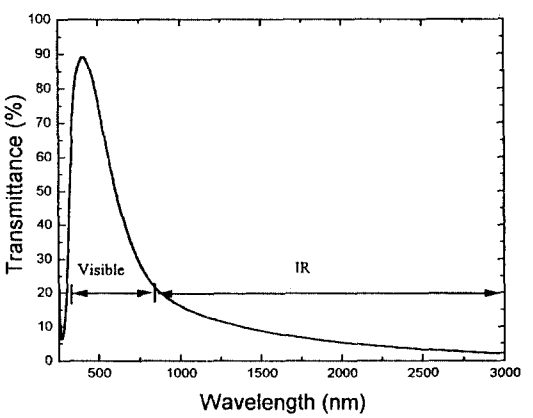

Fig. 8. Transmittance curves of TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 films on the full wavelength.

었다. 이에 비해 Cu, Zr 및 Al을 확산방지막으로 사용한 다층 박막에서는 내광성 시험중 적외선 차단의 용도로

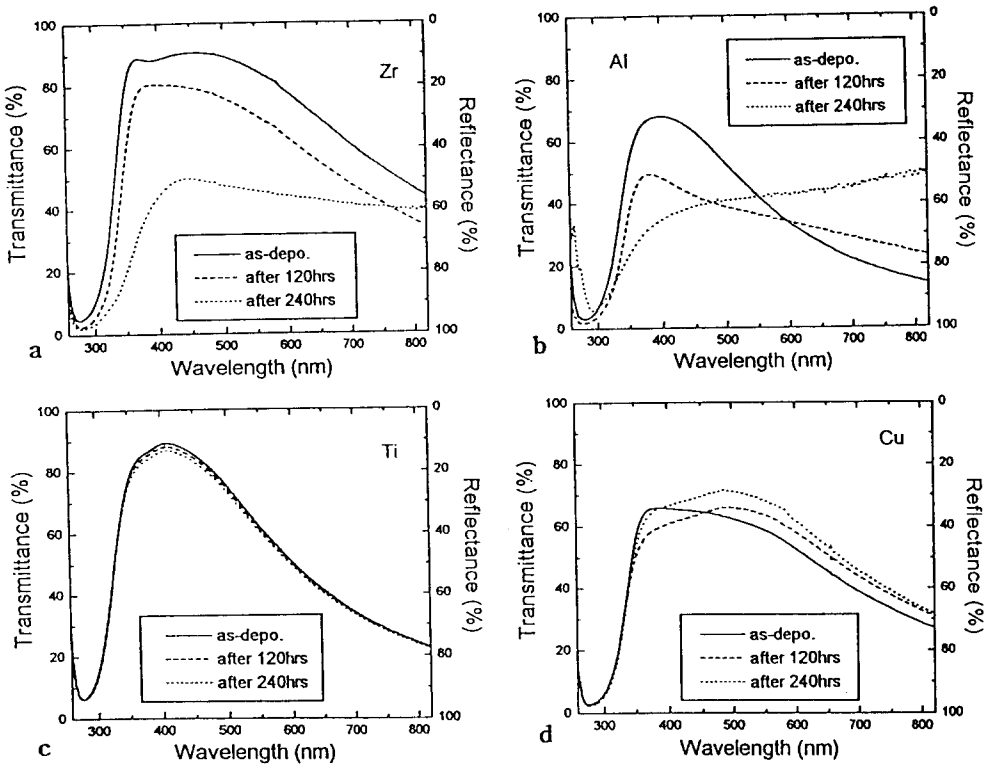

Fig. 9. Transmittance curves of (a) TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2, (b) TiO_2/Cu/Ag/Cu/TiO_2, (c) TiO_2/Zr/Ag/Zr/TiO_2, and (d) TiO_2/Al/Ag/Al/TiO_2 films after Xenon-sunshine weather test.

성막한 Ag 박막의 열화가 발생하여, 가시광선 영역에서 투과도의 감소와 적외선 반사 특성의 저하가 관찰되었다. Fig. 9에서 TiO_2/Zr/Ag/Zr/TiO_2 박막의 근적외선 영역에서 반사도의 저하 정도, 즉 투과도의 증가 정도가 TiO_2/Cu/Ag/Cu/TiO_2 박막에 비해 크지 않다고 판단할 수 있으나, 태양광에서 방사되는 적외선의 파장 영역인 1.5~2.5 m 범위에서는 TiO_2/Zr/Ag/Zr/TiO_2 시편에서 반사도가 훨씬 더 크게 저하할 것으로 판단된다. Fig. 9과 같이 확산방지막의 종류에 따른 투명 열절연 박막의 내광성 시험후 광학적 성질의 변화 정도는 확산방지막을 Ti, Cu, Zr, Al을 사용한 시편의 순서로 증가하였다.

TiO_2 박막과 Ag 박막을 각기 sol-gel 공정과 진공증착법을 사용하여 순차적으로 성막한 TiO_2/Ag/TiO_2 3층 박막에서는 Ag 박막의 적외선 차단 특성이 유지 가능하며, 공기중 또는 수분함유 분위기에서 내광성 시험시 적외선 차단 특성, 즉 적외선 영역에서의 반사도가 크게 저하된다고 보고되었다[11, 20]. 그 이유로는 비표면적이 넓어 열역학적으로 불안정한 Ag 박막이 광에너지에 의해 응집되며, 또한 Ag halides의 광화학적 반응에서와 같이 $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$로 여기되어 형성된 Ag^+ 이온이 TiO_2 표면층에 흡착되어 음으로 하전된 O^{-2} 또는 OH^{-1} 이온을 향해 확산하기 때문으로 설명하였다[11, 20]. 따라서 Fig. 9에 나타낸 확산방지막의 종류에 따른 투명 열절연 박막의 광학적 성질의 열화 거동은 확산방지막이 유사 태양광원인 Xenon 램프에서 방사되는 빛으로 부터 Ag 박막을 보호할 수 있는 능력에 의해 결정되며, 이는 확산방지막 금속과 Ag와의 전기화학적 반응에 기인한다고 판단할 수 있다. Table 1에 적외선 차단 용도로 성막한 Ag와 확산방지막으로 사용한 각 금속의 표준전극 전위를 비교하였다[21]. Table 1에서 ΔE_o는 Ag와 확산방지막 금속의 전기화학적 반응시 표준전극 전위의 차이 즉, $E_o^M - E_o^{Ag}$ 이다. Table 1과 Fig. 9의 비교에서와 같이, 확산방지막으로 Cu, Zr 및 Al을 사용한 시편에서는 ΔE_o가 음의 값으로 커짐에 따라 내광성 시험시 적외선 차단 특성의 열화가 심화되었다.

두 이종금속이 접촉시 수분과 같은 전해질이 있으면

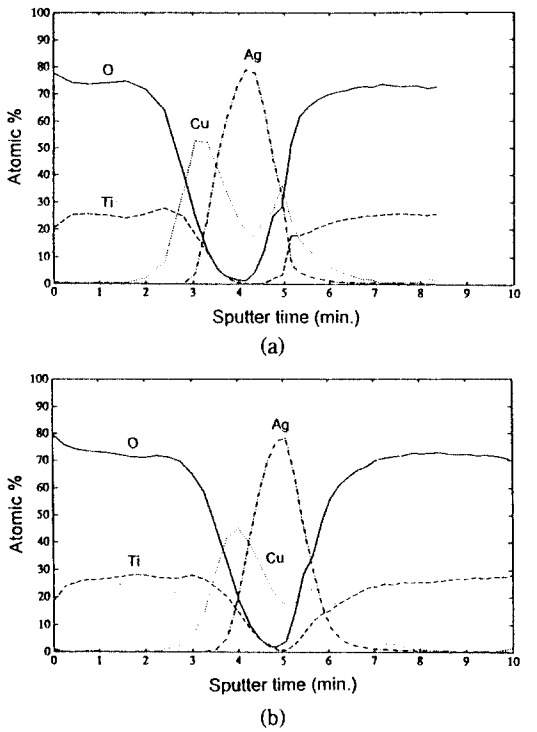

Fig. 10. Auger depth profiles of TiO_2/Cu/Ag/Cu/TiO_2 films (a) before and (b) after Xenon-sunshine weather test for 240 hours.

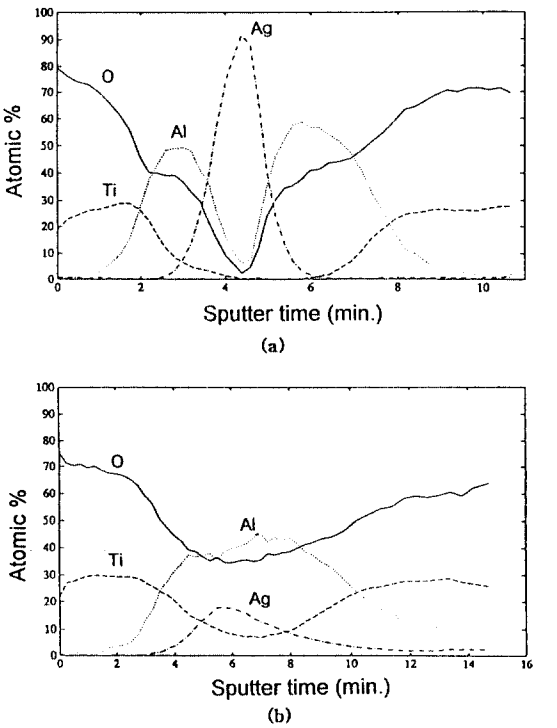

Fig. 11. Auger depth profiles of TiO_2/Al/Ag/Al/TiO_2 films (a) before and (b) after Xenon-sunshine weather test for 240 hours.

galvanic cell이 형성되어 보다 천한 금속의 전기화학적 부식이 발생한다[21]. 본 연구에서는 TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 다층박막의 내광성 시험을 상대습도 40%의 분위기에서 행하였다. 따라서 시험 분위기내에 존재하는 수분이 두께 18 nm의 표면 TiO_2 박막층에 형성된 결함을 통해 두 이종금속으로 이루어진 M/Ag 계면으로 침투하여 galvanic cell이 형성될 수 있다. 이 경우, Ag와 확산방지막 금속 M의 표준전극전위 차이 ΔE_o가 음의 값으로 커질수록 Ag 보다 천한 금속인 확산방지막 M의 전기화학적 부식이 촉진된다. 전기화학적 부식에 의해 확산방지막 M이 $M \rightarrow M^{+2} + 2e^-$로 이온화되어 주변의 TiO_2 층과 Ag 층으로 확산하여 소멸되면, Ag 박막이 Xenon 램프에서 조사되는 빛에 노출되어 응집 및 TiO_2 층으로 확산되므로써 투명 열절연 박막의 가시광선 영역의 투과도가 감소하며 적외선 차단 특성이 저하된다. 따라서 확산방지막 금속 M의 전기화학적 부식이 용이하게 진행될수록 내광성 시험시 투명 열절연 박막의 광학특성의 열화가 심화될 것이며, 이를 Fig. 9과 Table 1의 비교에서 확인할 수 있었다.

Fig. 10과 Fig. 11에 확산방지막으로 각기 Cu와 Al을 사용한 TiO_2/M/Ag/M/TiO_2 5층 박막의 내광성 시험 전·후의 Auger depth profile 결과를 비교하였다. 내광성 시험시 광학 특성의 열화 정도가 크지 않았던 TiO_2/Cu/Ag/Cu/TiO_2 5층 박막에서는 내광성 시험 전·후에 박막

Table 1. Standard electrode potentials of Ag and diffusion barrier metals.

	Ag	Cu	Zr	Ti	Al
standard electrode potential, E_o (V)	+0.799	+0.337	-1.530	-1.630	-1.662
ΔE_o (V)	0	-0.462	-2.329	-2.429	-2.461

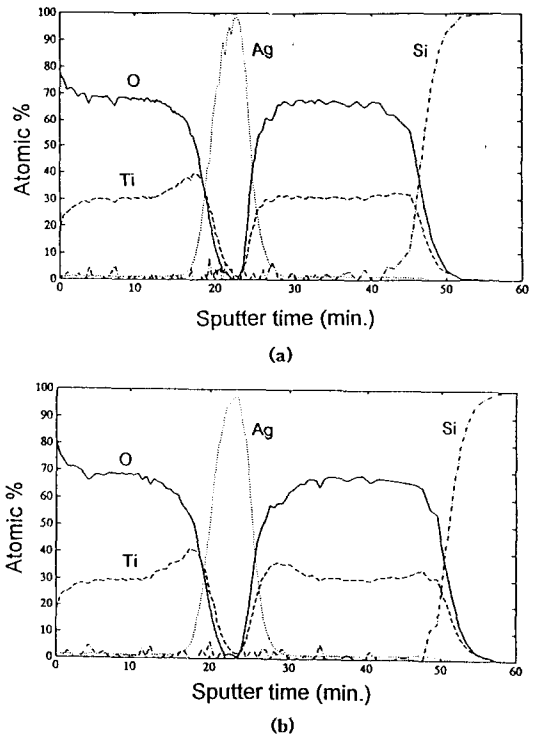

Fig. 12. Auger depth profiles of TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 films (a) before and (b) after Xenon-sunshine weather test for 240 hours.

의 깊이에 따른 성분 분포의 차이가 거의 관찰되지 않았다. 반면에, 내광성 시험에 의해 광학 특성이 크게 열화되었던 TiO_2/Al/Ag/Al/TiO_2 5층 박막에서는 Fig. 11과 같이 내광성 시험후 박막의 중앙부에 Al과 Ag가 서로 혼재하고 있으며 또한 다량의 산소와 Ti이 중앙부로 확산되어 들어간 것이 관찰되었다. 이는 내광성 시험시 확산방지막 Al의 전기화학적 부식에 의해 형성된 Al^{3+} 이온이 주변으로 확산함에 따라 Ag 층이 광에너지에 노출되어 Ag가 응집 및 주변 TiO_2 층으로 확산하며, 그 자리를 Ti와 산소 이온이 치환하는 형태의 반응에 의한 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 9과 Table 1을 비교시 확산방지막으로 Ti을 사용한 TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 5층 박막은 Ti과 Ag의 표준전극전위가 다른 확산방지막 금속에 비해 차이가 많이남에도 불구하고 내광성 시험에 의한 광학특성의 열화 정도가 가장 미약하였으며, 이의 규명에는 향후 심도 깊은 연구가 요구된다. Fig. 12의 Auger depth profile 결과와 같이 TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 5층 박막에서는 내광성 시험 전·후에 박막의 깊이에 따른 성분 분포의 차이가 관찰되지 않아, 240시간 동안의 내광성 시험에 의해서도 Ag 박막의 열화가 발생하지 않았음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

(1) TiO_2/Ag/TiO_2 3층 박막에서는 TiO_2 박막 증착시 발생하는 Ag의 열화에 의해 투명 열절연 박막으로서의 분광 특성을 관찰할 수 없었으나, Ag 박막과 TiO_2 유전체 층 사이에 Ti, Cu, Zr, Al을 확산방지막으로 증착하므로써 적외선 차단 특성의 유지가 가능하였다.

(2) Ti을 확산방지막으로 사용한 TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 다층박막에서 투명 열절연 박막으로서 최적의 광학적 성질을 얻을 수 있었으며, 내광성 시험에 의한 광학적 성질의 열화도 가장 미약하였다. 각기 18 nm의 TiO_2와 Ag 박막 및 4 nm 두께의 Ti을 스퍼터 증착하여 제조한 TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 박막은 가시광선 영역에서 최대투과도 89%, 3000 nm 파장 영역에서 97% 정도의 적외선 차단 특성을 나타내었다.

(3) Cu, Zr 및 Al을 확산방지막으로 사용한 시편에서 내광성 시험후 광학적 성질의 열화 정도는 확산방지막으로 Cu, Zr, Al을 사용한 시편의 순서로 증가하였으며, 이는 확산방지막과 Ag 박막간의 전기화학적 부식 정도에 기인하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 성문전자(주)의 통상산업부 에너지 절약기술 개발 위탁사업 및 1995년 교육부 기초기술연구소 지원 (과제번호: BSRI-95-2528)에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Thelen, *J. Vac. Sci. Techol.*, **20**, 310(1982).
2. H.K. Pulker, *Appl. Opt.*, **18**, 1969(1979).
3. J.C.C. Fan, F.J. Bachner, G.H. Foley, and P.M. Zavracky, *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 693(1974).
4. T.B. Reed, *Solid State Research Report*, No.1969: 1, MIT Lincoln Lab., Lexington, p.21(1969).
5. J.C.C. Fan and F. J. Bachner, *Appl. Opt.*, **15**, 1012(1976).
6. Y. Claesson, M. Georgson, and C.G. Ribbing, *Solar*

Energy Mater., **20**, 455(1990).
7. I. Hamberg, A. Hjortsberg, and C.G. Granqvist, *SPIE*, **324**, 31(1982).
8. H.J. Glaser, *Glass Technol.*, **21**, 254(1980).
9. F.H. Har, S.H. Enland, United States Patent # 4,462, 883(1984).
10. R.C. Ross, R. Sherman, and R.A. Buner, *Solar Energy Mater.*, **19**, 55(1989).
11. R.C. Ross, *Solar Energy Mater.*, **21**, 25(1990).
12. C.A. Bishop and R.P. Howson, *Solar Energy Mater.*, **13**, 175(1986).
13. S.J. Nadel, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 36(1987).
14. F.H. Gillery, A. Park, R.C. Criss, J.J. Finley, United States Patent # 4,716,086(1987).
15. K. Fukushima and I. Yamada, *J. Appl. Phys.*, **65**, 619(1989).
16. G.E. Rhead, *Acta Metall.*, **13**, 223(1965).
17. L.G. Schulz, *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 5(1954).
18. Milton Ohring, "The Materials Science of Thin Films", p.197, Academic Press, Inc., New York(1992).
19. Richard W. Vook, *SPIE*, **346**, 2(1982).
20. K. Chiba and K. Nakatani, *Thin Solid Film*, **112**, 359(1984).
21. D.R. Barrett, W.D. Nix, and A.S. Tetelman, "The Principles of Engineering Materials", p. 185, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs(1973).