

투명전도막

이사무
 (주)금강고려화학 중앙연구소
 glass@kccworld.co.kr

1. 서 론

투명전도코팅(Transparent Conductive Coatings, TCC)은 디스플레이용 투명전도막, 친환경을 위한 에너지절약 유리인 로이(low-e)유리, 태양전지용 투명전도막, 강한 일사로부터 편안함을 제공하는 자동차용 솔라(solar)유리, 자동차 유리 서리 제거용 투명 발열체 등에 사용되고 있으며, 그 시장의 확대에 의해 투명전도코팅의 중요성은 날로 커지고 있다. 이 글에서는 투명전도코팅의 이해 및 산업 적용 재료에 대해 알아보려고 한다.

2. 투명전도 코팅의 물리적 성질

유리는 전기적으로 절연체로 상온에서 $10^{-10} \sim 10^{-11} (\Omega\text{cm})^{-1}$ 의 전기 전도도를 갖고 있는데, 이러한 절연체인 유리에 높은 투과성은 그대로 유지한 채 전기전도성을 부여하는 것이 바로 투명전도코팅이다. 투명전도코팅의 전기전도성과 광학적 특성에 대해 자세히 알아보겠다.

2.1 전기 전도성

전기전도도 σ (electrical conductivity)는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\sigma = e \mu N [\Omega\text{cm}]^{-1}$$

e : 전기전하, 상수

μ : charge carrier mobility

N : charge carrier concentration

투명전도성 코팅에서 charge carrier는 자유전자(free electron)로, charge carrier concentration N 의 경우 1cm^3

당 자유전자의 농도가 되며, charge carrier mobility μ 의 경우 자유전자가 얼마나 잘 이동할 수 있는가를 나타낸다. 특히 mobility μ 의 경우 결합, 결정립계, 원자의 진동 등에 의한 산란으로 영향을 받으며, 박막코팅의 경우 표면 거칠기(roughness)에도 상당한 영향을 받게 된다. 또한, Drude-Lorenz 모델에 의하면 충돌 중심(scattering center)이 적은 막에서 mobility μ 는 자유전자가 이동시 발생하는 평균충돌시간(mean collision time) τ_c 에 비례한다고 하며, 평균충돌시간의 역수인 충돌진동수(collision frequency)는 투명전도막에 조사되는 전자기파의 행동에 많은 영향을 미치게 된다. 이에 대한 자세한 사항은 뒤에서 다루기로 하겠다. 또한 박막의 경우, 측정의 용이성 등의 이유로 전기전도도와 코팅막 두께의 곱의 역수인 면저항(sheet resistance, $R_{\square} = 1/(\sigma d)$, d 는 코팅막 두께) 이라는 변수로 표현하는 경우가 많다.

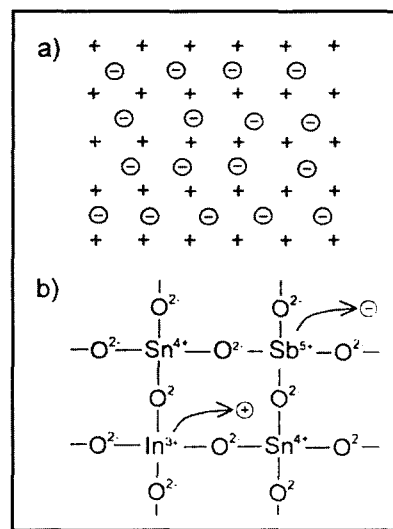


Fig. 1. charge carrier의 생성(a)금속, (b)TCO.

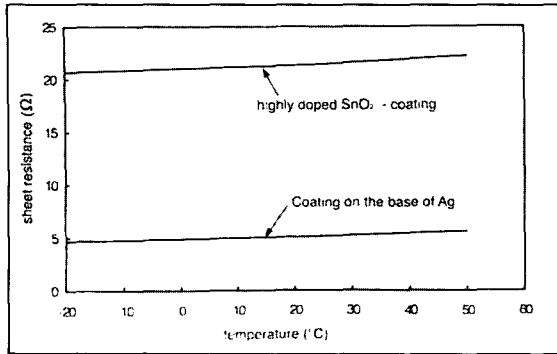


Fig. 2. 온도에 따른 면저항의 변화 : Ag와 highly doped SnO₂.

투명전도막은 반도체재료와 금속재료의 코팅을 통해 얻어지며, 특히 반도체재료의 경우에는 투명전도산화막(Transparent Conductive Oxide, TCO) 재료가 사용이 된다. Fig. 1과 같이 금속재료의 경우 한 원자에서 방출된 자유전자들에 의해 전도성을 갖게 되며, 투명전도산화막(TCO)의 경우에는 TCO를 형성하는 금속원자보다 원자가가 크거나 작은 원자의 침입(doping)에 의해 생성된 자유전자 또는 전자구멍(electron hole, positive charge)에 의해 전도성을 갖게 된다. 물론 도핑이 가능하기 위해서는 주결정격자원자와 도핑원자간의 크기가 비슷하여야 하며, 도핑원자가 화학반응에 의해 침전이 생성되지 않아야 한다.

금속재료와 TCO재료간의 차이점은 다음과 같다.

- 금속의 경우 전기전도도는 두께에 의해 결정되는데 반해, TCO는 막두께와 도핑농도에 의해 결정된다.
- 금속의 경우 낮은 온도에서도 자유전자가 생성되며 온도가 증가함에 따라 충돌에 의해 전기전도도가 감소하는데 반해, TCO의 경우 낮은 온도에서 생성된 자유전자와 전자홀이 재결합 되므로, 온도가 증가함에 따라 자유전자나 전자홀의 증가로 인해 전기전도도가 증가한다. 다만 고농도로 도핑된 박막의 경우 금속과 같이 낮은 온도에서도 자유전자나 전자홀이 생성되어 온도가 증가함에 따라 충돌에 의해 전기전도도가 감소하기도 한다.

Fig. 2에서 보면 금속 코팅의 경우 TCO에 비해 더 낮은 면저항을 보이는데 이것은 mobility는 거의 비슷한데 비해, 자유전자의 농도를 보면 금속의 경우 최대 10²³ cm³, TCO의 경우 10²¹ cm³ 정도로 최대 100배 차이가

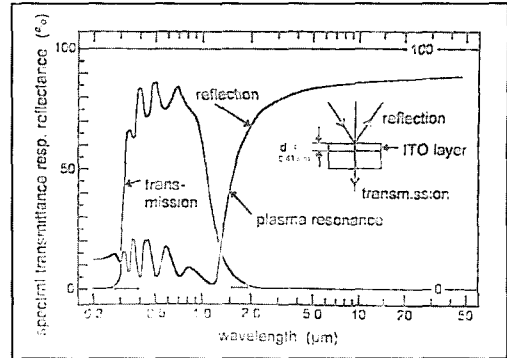


Fig. 3. 가시광선, 적외선 영역에서의 ITO 코팅막의 투과율 및 반사율 그래프.

나기 때문이다.

2.2 전자파 특성

Fig. 3은 0.2~50 μm 범위의 전자파에 대해 주석 도핑된 In₂O₃(In₂O₃:Sn, ITO)의 투과 및 반사 그래프이다. Fig. 3에서 보면 0.38~1 μm 범위에서는 높은 투과도를 보이지만, 2 μm 이상의 파장의 빛은 거의 투과하지 않는 것을 볼 수 있다. 또한 가시광선 영역에서는 wave 형태의 투과커브를 볼 수 있는데, 이것은 간섭에 의한 현상으로 뒤에서 다루기로 하겠다.

1.2.1 방사율(Emissivity)

1900년 경의 Drude의 연구와 1900년대 초반의 Hagen, Rubens의 연구에 의하면 bulk 금속의 열의 재방출(방사율, emissivity, ε)은 자유전자의 양, 즉 전기전도도와 밀접한 관련이 있음을 발견하여, 방사율 ε과 전기전도도의 관계는 다음 공식과 같음을 발견하였다.

$$\epsilon = \sqrt{(8\epsilon_0\omega/\sigma)}$$

ε₀ : permittivity of vacuum, 상수

ω : 조사된 빛의 각진동수

위 공식에서 보면 전도도가 좋을수록 방사율은 감소한다. 이것은 자유전자의 충돌진동수(collision frequency)보다 큰 파장의 전자파는 진동하고 있는 자유전자의 벽을 통과할 수 없는 것으로, 자유전자의 진동에 의해 생성된 장벽을 전자파가 통과하기 위해서는 전자파의 에너지가 자유전자에 의해 생성된 장벽보다 커야 한다.

또한 열선 영역의 전자파는 고체를 거의 투과하지 못

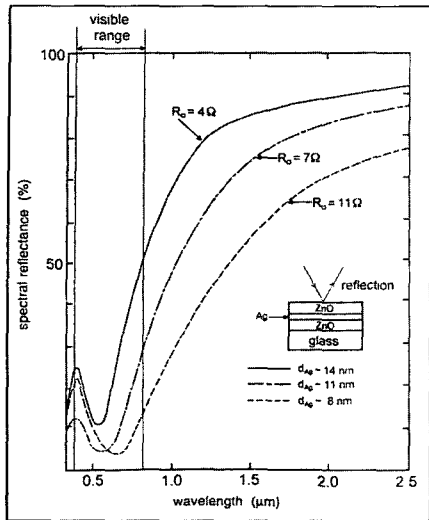


Fig. 4. 태양광 영역에서 Ag layer의 두께에 따른 반사율 그래프

하므로 재방사는 모두 흡수에 의해 발생하는 것으로 볼 수 있으므로 다음과 같은 공식이 성립한다.

$$\epsilon = 1 - R_{IR} \quad (R : \text{반사율})$$

충돌진동수와 조사된 전자파의 진동수가 같은 영역에서는 조사된 빛에 의해 자유전자군의 전체적인 진동을 하게 되며, plasma resonance 영역이라고 불려지고 있다.

Fig. 4에서 보면 두께가 증가하여 면저항이 작아짐에 따라(전도도가 좋아짐에 따라) 다음과 같은 현상을 관찰할 수 있다.

- 적외선 영역의 반사율이 높아진다. 즉, $\epsilon = 1 - R_{IR}$ 에 의거 반사율이 낮아진다.
- Plasma resonance 영역이 가시광선 쪽으로 가까워진다.
- Plasma resonance 영역의 범위가 좁아진다. (Plasma resonance 영역에서 급격하게 투과율 변화가 발생한다.)

위의 관찰을 통해, 좀더 좋은 전기 전도성을 갖는 재료는 반사율이 낮아지며, 로이유리와 같이 건물 내부의 열을 외부와 차단하는 역할을 하는 유리에서 에너지절약 효과가 크게 되며, 전기전도성이 좋은 금속재료 투명전도막이 TCO 보다 더 좋은 저방사 특징을 갖게 된다.

1.2.2 가시광선 특성

조사된 빛의 각진동수 ω 가 충돌진동수 보다 큰 경우

빛은 자유전자에 의해 형성된 에너지 장벽을 그냥 통과하게 된다. 이러한 경우 빛의 특성을 이해하기 위해 굴절률(refractive index, n)이 필요하다. 굴절률은 다음 공식과 같이 표현된다.

$$n = n + ik$$

n : real refractive index, c / c_0

(c : 매질에서의 광속도, c_0 : 진공에서의 광속도)

k : extinction coefficient

이러한 굴절률은 각 파장에 따라 변화하며, 500nm 파장에서 ITO와 은(Ag)의 굴절률은 다음과 같다.

$$n_{ITO} = 2 + i0.01$$

$$n_{Ag} = 0.05 + i3.5$$

또한 코팅막에 대한 흡수율(absorbance, α)도 고려하여야 하는데, 흡수율은 Beer-Lambert 공식에 의거 다음 공식과 같이 표현된다.

$$\alpha = 1 - \exp(-Kd)$$

K : 흡수 상수(absorbance constant)

d : 코팅막의 두께

위 공식에서 유추할 수 있는 것은 가시광 영역에서 흡수상수(K)가 아무리 큰 코팅재료라도 코팅막의 두께가 매우 얇다면 투명해질 수 있다는 것이다. 코팅막의 투명성이 사라지는 두께는 조사된 빛의 강도가 37%(1/2.72 배)로 떨어지는 두께 d_p (penetration depth)로 표현하며 가시광선 영역에서 $d_p = 1/(2\pi k)$ 로 extinction coefficient k 에 대한 변수로 정의된다. ITO와 은(Ag)의 penetration depth, d_p 는 $d_{p,ITO} = 7.96 \mu m$, $d_{p,Ag} = 0.023 \mu m$ 로 ITO 코팅막은 200 nm 이상으로 두껍게 코팅할 수 있는 반면, 금속 은코팅은 20 nm 이상 코팅하게 되면 투명성을

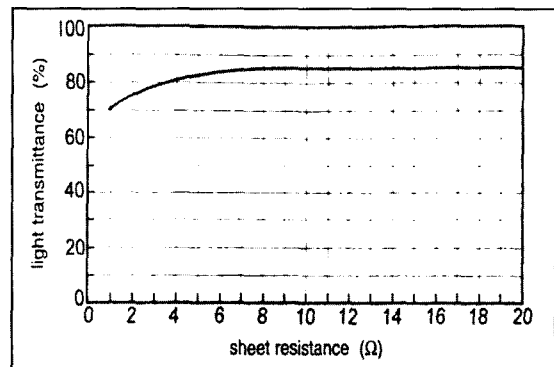


Fig. 5. ITO 코팅막의 면저항에 따른 가시광선 투과율 변화 그래프

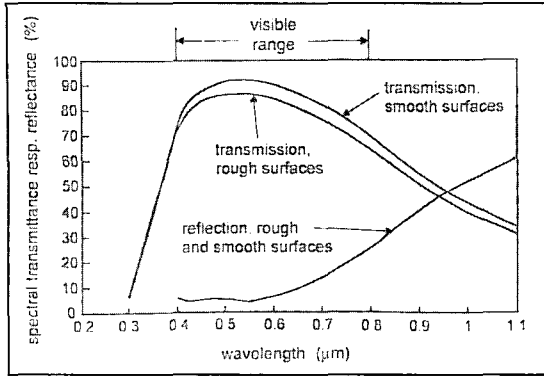


Fig. 6. Ag layer의 표면 거칠기에 따른 투과 및 반사 그래프

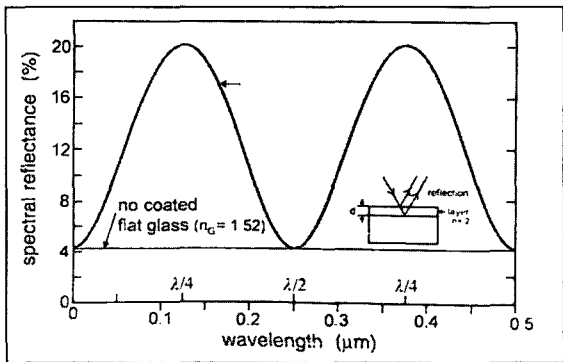


Fig. 7. 편유리 기판 위에 ITO 코팅시편의 가시광 영역의 반사 그래프

상실하게 된다.

Fig. 5는 ITO의 투과율과 면저항과의 관계를 보여주고 있다. 면저항이 $8\Omega/\square$ 이하로 떨어지면 투과율이 급격하게 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이것은 면저항을 낮추기 위해서는 코팅막이 두께가 두꺼워져야 하며, 이로 인해 흡수율이 높아지기 때문이다. 투명금속코팅인 경우에도 코팅막 두께가 투과율에 많은 영향을 미치지만, 표면구조와 거칠기(roughness)에 의해서도 산란이 발생하여 흡수율이 증가할 수 있다.

Fig. 6은 저반사 막을 포함하는 Ag막(12 nm) 코팅의 투과 및 반사 그래프이며, 표면 거칠기에 따라 약 5% 정도의 투과율 차이가 발생하는 것을 볼 수 있다.

다음은 가시광선 반사특성에 대해 알아보겠다. 가시광선 반사특성은 간섭효과와 관련이 많다. 편유리의 실수부 굴절률(n_G)은 1.52로 다음 공식에 의거 약 4%임을 알 수 있다.

$$R = |(n_G - 1) / (n_G + 1)|$$

Fig. 7은 편유리 기판 위에 ITO 코팅 시편의 가시광 영역의 반사 그래프이다.

· 최대 반사율을 갖는 파장은 $n d = (2z + 1) \lambda/4, z = 0, 1, 2, 3 \dots$

· 최소 반사율을 갖는 파장은 $n d = 2z \lambda/4, z = 0, 1, 2, 3 \dots$

여기서 $n d$ 는 광학적 두께로 불려지고 있다.

· 최대 반사율은 $R_{max} = |(n^2 - n_G^2) / (n^2 + n_G^2)|$

로 구해지며, ITO($n=2$)의 경우 $\lambda/4, 3\lambda/4$ 등에서 21% 임을 알 수 있다.

또한 입사각의 변화에 따라 빛의 경로가 $1/\cos\theta$ 비로 길어지게 된다.

이렇게 유리기판 위에 투명전도막을 코팅하는 경우 반사율이 매우 높음으로 인하여 광학적 특성 향상을 위하여 extinction coefficient가 거의 0인 재료를 코팅하여 저반사 효과를 주는 것이 필요하다.

Fig. 8은 500 nm 빛을 기준으로 유리기판 / $CeO_2(n d$

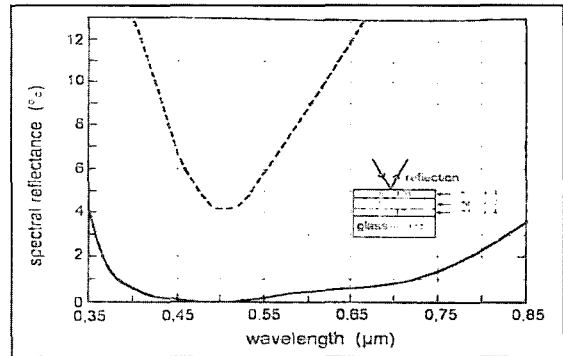


Fig. 8. ITO 단일막 코팅시편(점선), 저반사 코팅막 구조의 ITO 코팅시편(실선)의 반사율 그래프

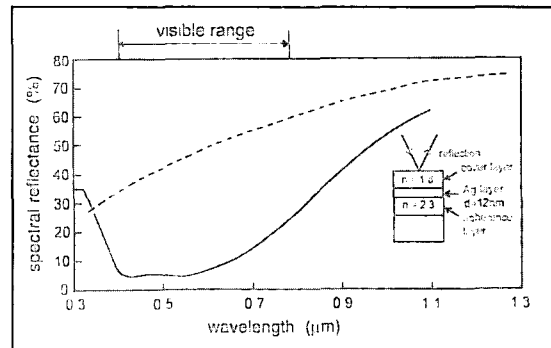


Fig. 9. Ag 단일막 코팅시편(점선), 저반사 코팅막 구조의 Ag 코팅시편(실선)의 반사율 그래프

$= \lambda/4$ / ITO($n d = \lambda/2$) / MgF_2 ($n d = \lambda/4$)로, Fig. 9는 유리기판 / $n=2.3$ ($n d = \lambda/8$) / Ag ($d=12$ nm) / $n=1.8$ ($n d = \lambda/8$)로 구성된 코팅 시편의 반사 그래프로 투명전도막이 하나인 단일 코팅 시편에 비해 저반사 효과를 잘 보여주고 있다.

3. 투명코팅 재료

2.1 TCO

다양한 TCO들이 존재하지만, 현재 산업적으로 사용되고 있는 것은 In_2O_3 , SnO_2 , ZnO 산화물이다. TCO의 경우 전도도는 코팅막 두께와 도핑에 의존하며, 도핑의 경우에는 금속원자의 치환 뿐만 아니라, 산소원자의 F, Cl 원자의 치환에 의해서도 영향을 받게 된다.

Fig. 10(a)의 경우 산소원자를 치환한 F 원자에 의해, b)의 경우 산소원자의 공공(vacancy)에 의해서 자유전자가 이동되는 것을 보여주고 있다.

Table 1은 산업적으로 사용되고 있는 In_2O_3 , SnO_2 , ZnO 산화물의 물리적 특성값이다. 세 재료 모두 밴드갭(band gap)이 3.3 eV로 가시광선보다 높기 때문에 가시광선 영역에서의 흡수선은 존재하지 않아 흡수가 일어

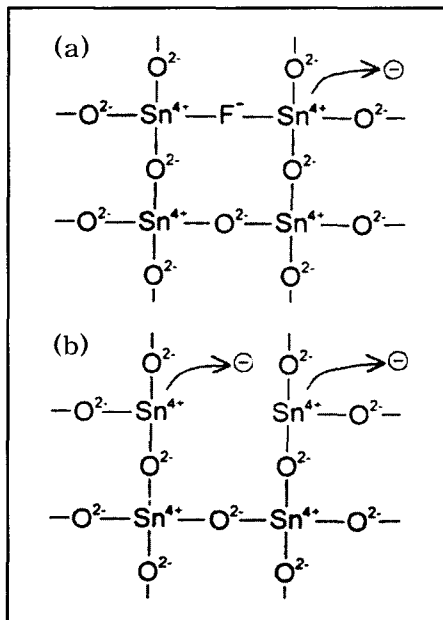


Fig. 10. charge carrier의 생성 (a) 산소원자 치환, (b) 산소 vacancy.

Table 1. TCO 재료의 주요 물성 값

주격자	밴드갭 (ev)	charge carrier 농도(cm^{-3})	전도도 ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)
In_2O_3	> 3.75	Max 1×10^{21}	Max 1×10^4
SnO_2	> 3.87	Max 3×10^{20}	Max 2×10^3
ZnO	> 3.30	Max 4×10^{20}	Max 5×10^3

나지 않는다. 또한 모두 n-type 전도형이며, 유리의 주성분인 SiO_2 와 Si-O-M 결합에 의해 유리와 좋은 결합력을 보이고 있으며, 코팅막 재료의 내구성으로 인해 좋은 내화학성과 내스크래치성을 보이고 있다.

판유리의 경우, 조성중에 12~16%의 Na_2O 를 포함하고 있으며, Na^+ 이온은 매우 작은 이온 크기를 가지고 있어, 낮은 온도에서 확산이 잘되며, 또한 Na^+ 이온은 전자를 받아 안정화 되려는 경향을 가지고 있어, 자유전자의 농도를 줄여 전기전도도를 떨어뜨린다. 또한, Cl 원자를 포함하는 코팅전구체가 사용되는 경우, 코팅중에 Cl과 반응하여 NaCl 결정 침전을 형성하며, 이 결정은 빛을 산란시켜 광학적으로 좋지 못한 haze를 발생시킨다. 따라서 판유리에 투명전도막을 코팅시 투명전도막 코팅전에 Na^+ 이온 차단막을 코팅하여야 한다.

Fig. 11은 판유리에 SnO_2 를 코팅한 경우(a)와 저반사 Na^+ 차단막을 코팅한 후 SnO_2 막을 코팅한 경우(b)의 색포화도(color saturation)를 나타내고 있다. SnO_2 만 코팅한 경우에는 막의 두께가 100 nm 이상부터 색포화도가 증가하며 보는 각도에 따라 코팅막두께의 급격한 변화에 의한 간섭에 의해 광학적으로 좋지 못한 무지개 빛 현상(irridescence)이 발생하게 된다. 굴절률이 2정

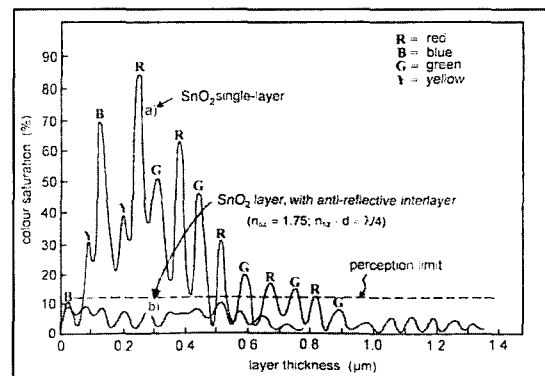


Fig. 11. SnO_2 코팅막 두께에 따른 색포화도 (a) 단일 코팅막, (b) 저반사 코팅막 삽입.

도인 TCO 단일막 코팅시 발생하는 무지개빛 현상 및 높은 반사율(최대 21%)를 제거하기 위해 Na^+ 이온 차단막의 저반사 효과를 증가 시키기 위해 굴절률 1.74 $n = \sqrt{(n_{\text{TCO}} \cdot n_{\text{G}})}$, 두께 70 nm(광학적두께 $n d = \lambda/4$) 투명한 막(상업적으로 적용되고 있는 것은 $\text{SiO}_x(\text{CH}_3)_2$)을 유리와 SnO_2 막 사이에 삽입하게 되었다.

2.1.1 In_2O_3

In_2O_3 투명전도성 코팅은 디스플레이 산업에서 주로 이용되고 있다. Table 1에서 보듯이 TCO 중에 전도도가 가장 좋으며, 이러한 전도도는 주석(Sn)을 2~10at% 도핑하므로써 얻을 수 있다.

Fig. 12는 도핑에 따른 자유전자 농도 그래프이다. 지르코늄(Zr)이나 티타늄(Ti) 보다는 주석 도핑이 전도도 향상에 더 많은 영향을 끼치는 것을 볼 수 있으며, 주석의 양이 증가 할수록 자유전자 농도가 증가하다가, 6at% 이상의 도핑에서는 자유전자 농도가 증가하지 않는 것

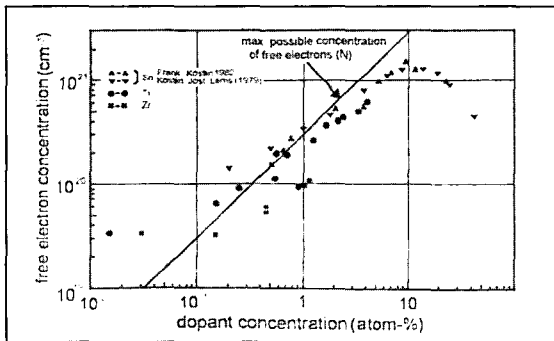


Fig. 12. In_2O_3 코팅막에 Sn, Ti, Zr 도핑 농도에 따른 자유전자 농도 변화 그래프

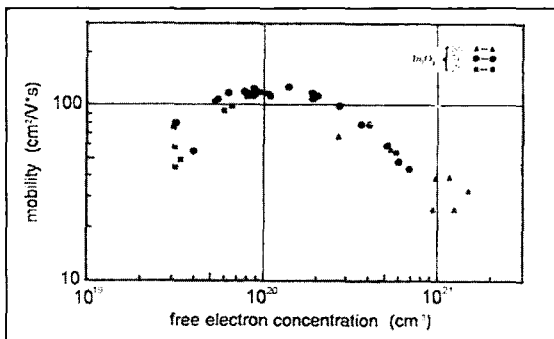


Fig. 13. ITO 코팅막에서, 자유전자 농도에 따른 mobility 변화 그래프

을 볼 수 있다. 이것은 모든 주석 원자가 In_2O_3 격자로 치환되지 못해 코팅 중에 침전되는 것이다. Fig. 13은 자유전자 농도와 mobility와의 관계를 나타내고 있다. 자유전자의 고농도 영역에서 mobility가 떨어지는 것을 볼 수 있는데 이것은 도핑 원자의 침전과 도핑원자에 의한 자유전자의 산란에 의한 것이다. 따라서 도핑에 따른 전도도는 도핑의 증가에 따라 계속 좋아지는 것이 아니라, 일정량의 도핑에서 최고값을 갖게 된다.

현재 ITO 코팅막은 스퍼터링 방식에 의해 제조되고 있다. 산업적 생산을 위한 제품 재현성 향상을 위해 산화물 타겟을 이용한 non-reactive 스퍼터링이 주로 사용되고 있다. 또한 코팅 중에 유리 기판을 300°C 로 가열하면서 코팅하므로 인해 좋은 전기전도도와 높은 가시광선 투과율을 달성할 수 있게 되었다. 기판을 가열하면서 코팅을 하게 되면, 코팅막의 결정성이 증가하여, mobility가 증가하게 되며, 또한 코팅막의 산소의 부족에 의한 산소 공공을 형성하게 되어 자유전자 농도를 증가시키게 된다.

ITO 코팅은 In-Sn 합금금속 타겟을 사용하여 코팅분 위기에 산소를 투입하면서 코팅하는 reactive 스퍼터링으로도 증착할 수 있으나, non-reactive 스퍼터링보다 산소의 적정 분압을 정밀하게 제어하는 것이 필요하다. 또한, 금속 In의 경우 낮은 녹는점(165°C)로 인해 타겟에 걸 수 있는 파워에 제한이 있으며, 이는 코팅속도를 낮춰 생산성이 떨어지는 결과로 나타난다.

ITO를 상온에서 코팅 후, 열처리를 통해 제조될 수 있다. 상온에서 코팅된 ITO 코팅막은 가열하면서 코팅된 제품에 비해 전도도가 절반 정도 떨어지며, 투과율도 낮은 편이나, 환원성 분위기에서 열처리를 거치게 되면, 결정성 향상 및 산소 vacancy 생성에 의해 전도도를 향상시킬 수 있다.

ITO 코팅에서 낮은 면저항을 위해서는 산소 vacancy 생성이 매우 중요하나, 250°C 이상의 ITO 코팅 제품 열처리시 산소 vacancy가 산화되어 전도도가 떨어지므로 ITO 코팅막 열처리에 많은 주의가 필요하다. 또한, 진공 상태에서 넓은 기판을 300°C 로 가열하게 되면, 기판의 온도 균일도가 좋지 못하게 되어 유리기판이 굴곡이 생기게 된다. 따라서 좋은 전도도를 위한 ITO 코팅 공정에

서 최대 가능 코팅 기판 크기는 기판 두께에 영향을 받게 된다.

현재, ITO 코팅은 디스플레이의 대형화 및 시장의 확대에 의해 그 중요성이 날로 커지고 있다. 다만 ITO 산화물 타겟가격이 높음으로 인해, ITO와 동일 특성에 제조원가가 낮은 재료 개발이 필요한 실정이다.

2.1.2 SnO₂

SnO₂ 투명전도 코팅은 Table 1에서와 같이 낮은 전도성으로 인해 ITO 코팅의 그늘에 가려져 있었으나, 많은 노력을 통해 건축용 유리에 사용되는 SnO₂ 코팅이 확립되었다. 현재 SnO₂ 코팅막은 유리 생산중에 뜨거운 유리리본에 코팅전구체를 분사하는 화학증착방식으로 제조되고 있으며, 전도도향상을 위해 F이 도핑되고 있다.

Fig. 14는 F 도핑에 따른 자유전자 농도와 mobility의 관계를 보여주고 있다. Fig. 13(a)에서 보면, 최대 자유전자농도와 실제 자유전자농도와의 차이가 발생하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 모든 F 원자가 결정격자에 완전히 치환될 때 최대 자유전자농도를 갖을 수 있으나, 실제로는 코팅공정 중에 F의 농도가 증가함에 따라 F의 휘발성이 증가하게 되어 F의 치환이 모두 이루어지지 않기 때문이다. Fig. 13(b)에서 보면 mobility는 F 도핑에

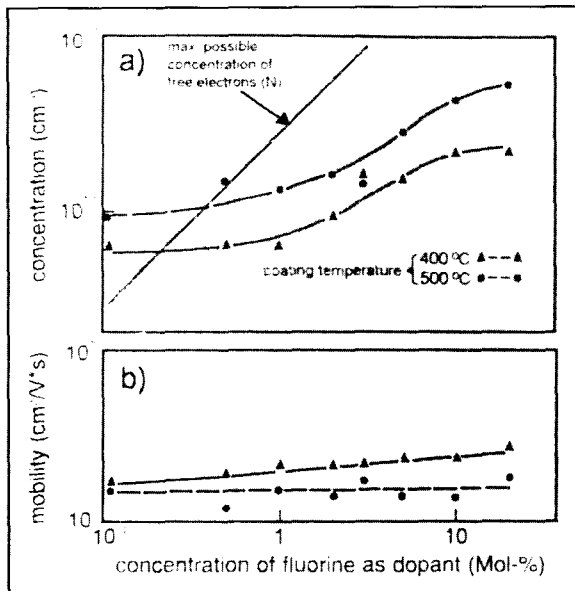


Fig. 14. SnO₂:F 코팅막의 F도핑에 따른 (a) 자유전자 농도, (b) mobility.

의해 크게 변화하지 않는 것을 볼 수 있다. 또한 SnO₂ 코팅은 ITO 코팅에서와 같이 산소 vacancy에 의해 전도도가 크게 변화하지 않는다.

현재 SnO₂ 코팅막은 유리 원판 생산중에 화학기상증착(Cheical Vapor Deposition, CVD) 법과 파우더스프레이 법에 의해서 생산되는 on-line 방식으로 생산되고 있으며, 코팅원판의 크기는 플로우트 판유리의 표준 크기인 3.21×6 m에 이르고 있으며, 코팅시 F 도핑은 약 1at% 정도에서 이루어지고 있다. 또한 전술한 바와 같이 Na⁺ 확산 방지 및 저반사 효과 향상을 위한 중간막이 SiO_x(CH₃)_z 형태로 코팅되고 있다. 화학기상증착법에 의해 생산되는 SnO₂:F 막에 의해 좋은 전기전도도와 높은 투과율을 달성되고 있으나, on-line 방식상 유리의 두께가 얇아질수록 리본의 이동속도가 빠르게 되어 코팅 시간이 제한되게 되어, 3 mm 이하의 유리에서는 좋은 전기특성을 갖기 힘들다.

Fig. 15는 화학기상증착법으로 on-line 방식으로 생산

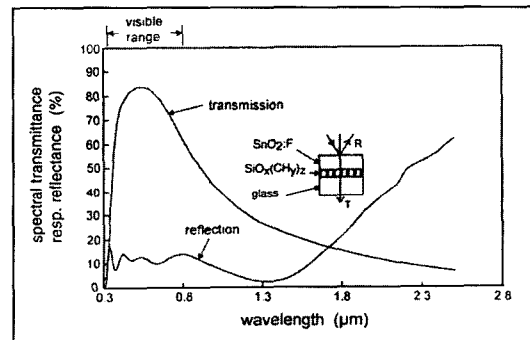


Fig. 15. 저반사 차단막(SiO_x(CH₃)_z)을 갖는 SnO₂:F 코팅시스템의 태양광 투과반사 그래프.

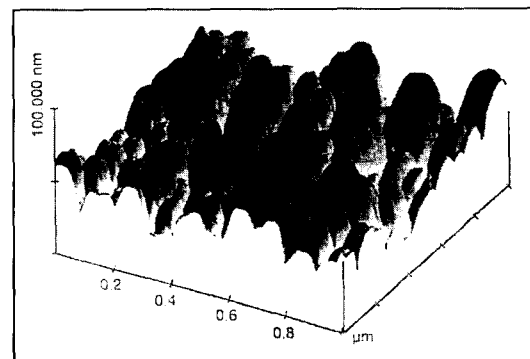


Fig. 16. On-line CVD 코팅방식에 의해 제조된 SnO₂:F 코팅막의 AFM 미세 표면 구조.

된 SnO₂:F 코팅 기반의 건축용 로이유리의 광학특성을 나타내고 있다.

Fig. 16은 화학기상증착법에 의한 SnO₂:F 코팅막의 미세 표면 사진으로 매우 거친 표면을 관찰할 수 있다. 파우더 스프레이법에 의해 생산되는 SnO₂:F 막은 CVD 법보다 smooth한 표면을 갖으나, 전도도가 떨어져 동일한 전도도를 갖기 위해서는 코팅막 두께를 증가시켜야 하며, 이는 가시광선 투과율은 떨어뜨리게 된다.

On-line 방식에 의한 SnO₂:F막은 내화학성, 내스크래치성 등 내구성이 뛰어나 외벽 시공이 가능하며, 좋은 내열성을 갖고 있어, 코팅제품의 강화 및 고품공이 가능하다. 다만, 코팅면과 비코팅면의 다른 방사율로 인해 강화시에는 대류방식의 강화로에서 정밀하게 온도제어가 되어야 하며, 고품공은 잘 이루어지나, 곡률이 큰 곡 유리 제작시에는 코팅면이 찢어지는 현상에 의해 헤이즈를 발생시키기도 한다.

2.1.3 ZnO

ZnO는 태양전지의 비정질 Si 코팅을 위한 투명전극으로 최근에 개발되었다. 비정질 Si 코팅은 투명전극 위에 plasma assisted CVD(PACVD) 법으로 코팅되는데, ZnO의 경우 ITO, SnO₂에 비해 가장 큰 분해에너지(decomposition enthalpy, 700 kJ/mol)를 가지므로 인해, ITO, SnO₂ 위에 PACVD법에 의한 비정질 Si 코팅시 발생하는 전도도 및 투과율이 나빠지는 현상이 발생하지 않는다.

ZnO 코팅막의 좋은 전도도를 위해 Al 도핑하고 있으며, Fig. 17은 AC 스퍼터링에 의해 250 nm의 코팅 두께를 갖는 ZnO의 막의 Al 도핑농도에 따른 자유전자 농도와 mobility 변화를 보여주고 있다. 자유전자 농도는 Al이 2 wt% 도핑시 최대값($4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)을 보이며 mobility는 도핑농도의 증가에 따라 감소하는 것을 볼 수 있으며, 종합해 보면, 1~2 wt% Al 도핑시 가장 좋은 전도도($5 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)를 갖게 된다. ZnO:Al은 금속 합금 타겟을 이용한 reactive 방식과 ZnO:Al 산화물 타겟을 이용한 non-reactive 방식 모두 사용가능하지만, 가장 좋은 전기전도도를 위해서는 높은 온도에서 코팅하여 결정화 시키는 것은 반드시 필요하다. ZnO:Al 코팅

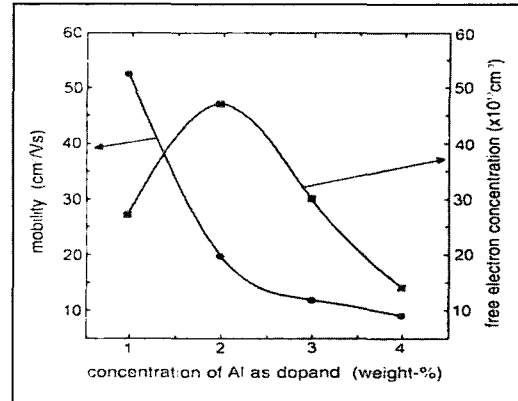


Fig. 17. ZnO코팅막에 Al 도핑농도에 따른 자유전자 농도와 mobility.

은 ITO와 SnO₂:F의 중간정도의 전도도를 갖지만 extinction coefficient는 ITO와 SnO₂:F보다 낮아 동일 두께에서 더 높은 가시광선 투과율을 갖을 수 있으며, 두 물질보다 밴드갭도 낮아(3.3 eV) 자외선 투과율이 가장 낮다.

ZnO:Al 코팅막은 ITO와 동일하게 높은 온도로 열처리시 산소 vacancy의 산화로 인해 전도도가 떨어지므로 열처리 분위기를 정밀하게 제어할 필요가 있다. 또한, ITO와 SnO₂:F 보다 내습성이 약하기 때문에 습한 분위기에서 ZnO 코팅막 보관시 매우 섬세한 주의가 필요하며, 내습성 향상을 위한 도핑 물질 첨가가 연구되어 보고되고 있다.

ZnO 투명전도 코팅은 아직 대면적 코팅이 개발되지 않았으며, 높은 전도도를 위해서는 유리 기판가열이 필요함에 따라 ITO와 마찬가지로 최대 코팅제품 크기는 유리기판의 두께에 영향을 받을 것이다.

2.2 금속 기반의 TCC

TCC 코팅의 금속 예를 들면, Au, Ag, Cu, Pt, Re, Al, Fe, Ni 등에 의해서도 가능하나 전기적 특성에 의해 Au, Ag, Cu가 주로 연구 되고 있다.

Fig. 18은 Au, Ag, Cu의 3가지 물질의 가시광선 영역에서의 흡수율을 보여주고 있다. 그림에서 보면 Ag가 가장 흡수율이 낮은 것을 볼 수 있으며, 이는 d 오비탈의 구조차이에 기인한다. Au의 경우 blue 파장의 흡수율이 높음으로 인해 반사는 적색 계열의 파장을 반사하게 되며, 투과는 녹색 계열의 파장을 투과하게 되어 전

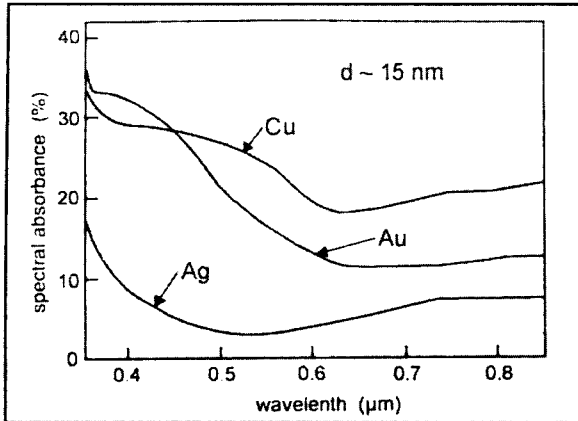


Fig. 18. 가시광선영역에서의 Au, Ag, Cu 단일 코팅막의 흡수율을 변화 그래프

Table 2. 금속재료의 전기전도도

금속	전도도($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Ag	6.7×10^5
Cu	6.5×10^5
Au	4.8×10^5

체적인 반사색상은 금빛이 된다. Cu의 경우 Au에 비해 적색 계열의 파장을 더 흡수하므로 인해, 투과색상은 분홍, 반사색상은 적색이 되며, Ag의 경우 전체적으로 흡수율이 낮아 무채색 계열의 색상을 나타내게 된다.

Table 2는 Au, Ag, Cu의 3가지 bulk 물질의 전기전도도이다.

현재까지는 TCC 금속으로 Au, Ag 만이 실용화 되었다. Au의 경우 좋은 내부식성과 쉬운 증착으로 최초로 실용화되었으며, Ag의 경우 20여 년전 좋은 내부식성과 내구성을 갖는 코팅막 구조 개발을 통해 실용화 되었다. Cu의 경우 산소와의 강한 반응성으로 인해 다양한 방법이 시도되었으나, Cu의 보호가 쉽지 않아 실용화되지 못했다. 금속 TCC 코팅의 경우 유리와의 결합력이 좋지 않음으로 인해 접착력 향상을 위한 접착력 향상 layer를 추가하게 되었다.

금속인 경우, 좋은 전도도 및 높은 투과율 달성을 위해서는 코팅면이 매우 고르고, 결함이 적어야 한다. 코팅면이 고르지 못하고 거칠게 되면, 산란에 의해 mobility가 떨어지게 된다.

2.2.1 Ag

투명 Ag 코팅막은 지난 20년 동안 건축용 로이유리 시장에서 매우 중요한 역할을 수행하고 있으며, 최근에는 선택적 태양광조절유리와 디스플레이용 투명전극, 자동차용 발열유리, 자동차용 glass 안테나 등 그 쓰임새가 크게 증가하고 있다. 이렇게 쓰임새가 증가하게 된 것은 Ag 단일막 코팅시 대기중의 H_2S 와 산소에 의해 산화되는 단점을 다른 코팅막의 추가에 의한 코팅막 시스템 Fig. 19의 개발에 의해 내화학적 및 내마모성이 크게 증가하였기에 가능하다.

Ag 아래 쪽에 유리와 접하는 layer를 adherence layer 또는 bottom layer라고 부르고 있으며, Ag 위 쪽에 대기와 접하는 layer를 cover layer 또는 top layer라고 부르고 있다. 또한, cover layer와 Ag 또는 bottom layer와 Ag 사이에 얇은 막을 blocking layer라고 부르고 있다.

Adherence layer는 Ag layer의 기판과의 접착력을 증가시킬 뿐만 아니라 Ag layer가 homogeneous하게 성장하는 것을 도와 주어 전도도를 향상 시키며, 저반사 효과를 주도록 설계된다. Ag 위의 blocking layer는 코팅 공정 중에 또는 열처리 공정 중에 자기 자신이 먼저 산화되

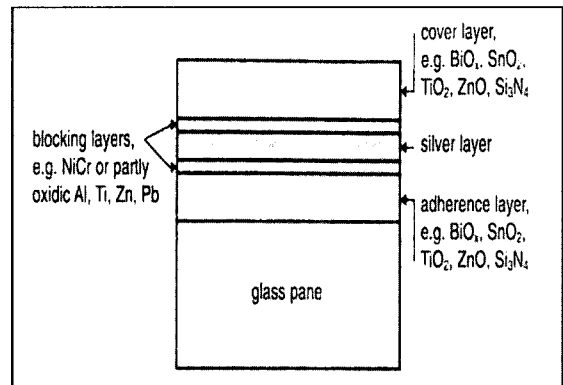


Fig. 19. Ag 투명전도코팅의 layer 구조

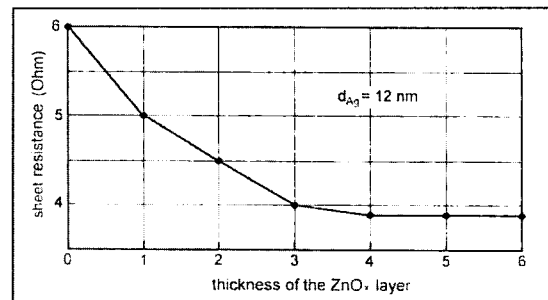


Fig. 20. Ag 아래의 blocking layer의 두께에 따른 면저항 그래프

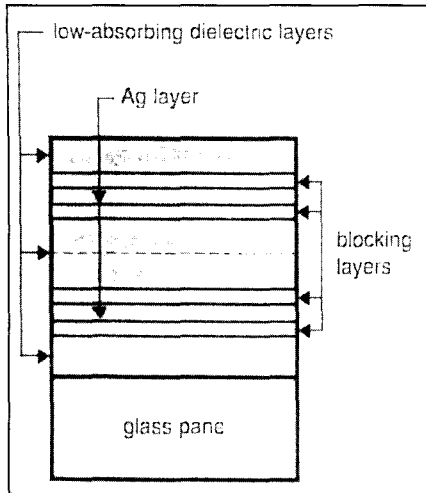


Fig. 21. Double Ag 코팅의 layer 구조

어 Ag layer의 산화를 방지하는 역할을 하며, 2nm이상으로 매우 얇게 코팅하여 광학적 특성에 영향을 미치지 않도록 설계한다. Ag 아래쪽의 blocking layer는 Ag layer가 homogeneous하게 성장하는 것과 열처리 과정에서 Ag를 보호하는 역할을 한다. Cover layer는 내화학성과 내마모성 향상시키며, 저반사 효과를 주도록 설계된다.

Fig. 20은 Ag 아래쪽의 blocking 레이어로 ZnO_x 사용시 ZnO_x 의 두께에 따른 면저항 변화를 보여주고 있다. ZnO_x 가 3 nm 이상에서는, Ag layer를 homogeneous하게 성장시켜 낮은 면저항을 나타내는 것을 볼 수 있다.

좋은 전기전도도 및 높은 투과율을 만족시키기 위해서는 다음과 같은 코팅막 설계가 필요하다.

- Ag layer의 homogeneous 성장 및 smooth한 표면, layer 두께는 13 ± 1 nm
- Adherence layer와 cover layer의 광학적 두께(n d)를 $\lambda/8$ 로 설계
- 저반사 효과를 극대화하기 위해 adherence layer의 실수부 굴절률이 2.3~3.2, cover layer의 실수부 굴절률이 1.8이 되도록 설계

최근 들어서는 더 좋은 전기전도도의 필요성으로 인해 Fig. 21과 같이 single Ag layer 시스템을 반복한 double Ag 코팅막 시스템의 중요성이 커지고 있다. 이 double Ag 코팅막 시스템은 코팅막 두께가 증가함에 따라 single Ag layer 시스템에 비해 투과율은 낮아지지만

면저항은 2배로 좋다. 또한 근적외선 영역에서의 반사율이 높음으로 인해 선택적 태양광 조절 유리로 건축물에 사용되고 있으며, 좋은 전기전도도로 인해 자동차용 서리 제거용 발열유리 및 glass 안테나, 디스플레이용 투명 전극, 전자파 차폐 유리(EMI)로도 사용되고 있다.

현재 Ag 코팅막 시스템은 스퍼터링 방식으로 제조되고 있으며, 상온에서 코팅되므로 기판의 휘어짐이 발생하지 않아, 유리 두께에 상관없이 대면적 코팅이 가능하다.

2.2.2 Au

Au 투명전도 코팅은 가장 먼저 TCC 코팅으로 태양광 조절유리로 사용되었다. 그러나 Ag 코팅막 시스템의 개발로 현재는 그 중요성이 많이 떨어진 상태이다. Au는 내부식성이 강하기 때문에 추가적인 보호막이 필요하지 않아 초기에는 단일 코팅막 구조였으나, 접착력 향상 및 Au의 homogeneous한 성장을 위해 유리기판과 Au 코팅막 사이에 10 nm 두께의 Bi_2O_3 나 수 nm의 Cr의 adherence layer를 삽입하게 되었다.

3. 결 론

디스플레이 시장 및 건축용 로이유리 시장은 매우 크게 성장하고 있으며, 자동차용 투명전도성 코팅은 협소하기는 하지만, 이들 또한 점차로 그 사용량이 증가하는 추세에 있다. 디스플레이 시장에서는 HDTV, LCD, PDP등 대형화가 큰 추세로 이 3가지 방식중 결국 경제성이 있는 방식이 살아남을 것으로 보여, 투명전도성 전극 및 EMI 차폐유리 부문도 결국 저비용, 대형화에 대한 요구가 끊임없이 이어질 것으로 보인다. 건축용 투명전도성 코팅의 경우에는 내구성이 좋으나 품질이 떨어지는 $SnO_2:F$ 기반의 on-line 코팅방식의 제품과 내구성이 좋지 않으나 품질이 좋은 Ag 기반의 in-line 스퍼터링 방식이 현재 공존하고 있으며, 각 방식의 단점을 보완하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 미래지향적 에너지 절약형 건축용 유리인 투과도 가변유리 (smart glass or smart window) 개발이 진행되고 있으며, 이 분야에서도 경제적이며, 품질이 좋은 투명 전도 코팅

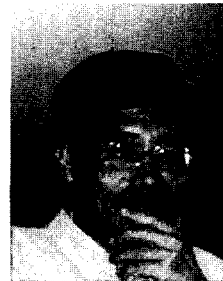
의 요구가 급격히 증가할 것으로 보인다. 자동차용 투명 전도코팅의 경우, 현재 선택적 태양광 조절 유리 및 glass antenna 등이 고급차량을 중심으로 그 적용이 증가하고 있다. 결국 현재의 투명전도코팅 분야는 대형화와 경제성의 향상의 연구가 꾸준히 진행되어야 하며, 그리고 더 높은 투과율 및 더 좋은 전도도(면저항 $1\Omega/\square$ 이하)의 달성하게 된다면 그 응용분야 및 시장은 더욱 커질 것으로 전망된다.

참고문헌

1. J. L. Vossen, 'Transparent Conducting Films', Physics of Thin Films 9(1977),1-71.
2. H. Kostlin, 'Application of thin films in Energy Technology', Advances in Solid State Physics, Vol. XXII, p229-254, Braunschweig Vieweg, 1982.
3. G. Frank, E. Kauer, H. Kostlin, F. J. Schmitte, 'Transparent Heat Reflecting Coatings for solar Applications Based on Highly Doped Tin Oxide and Indium Oxide', Solar Energy Materials 8(1983) 387-398.
4. R. G. Gordon, 'Non-iridescent glass structures and processes for their production' UK patent 2031765, 1978.
5. H. J. Glasser, 'Improved insulating glass with low emis-

sivity coatings on gold, silver, or copper films embedded in interference layers', Glass Technology 21(1980), 254-261.

6. O. Löffl, A. Wieder, B. Rech, O. Kluth, C. Beneking, H. Wagner, 'Al doped ZnO Films for Thin Films Solar Cells with Very Low Sheet Resistance Cotrolled Texture', Proc. Of the 14th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. Barcelona, 1997.
7. S. Jager, B. Szyszka, J. Szcyrbowski, 'Comparison of transparent conductive oxide thin films prepared by a.c. and d.c. reactive magnetron sputtering.' Surface and Coatings Technology 98(1998), 1304-1314.



이 시 무

- 1983년 서울대 요업공학과 학사
- 1993년 연세대 무기재료공학과 석사
- 2000년 서울대 무기재료공학과 박사
- 2000년 미 Harvard University 화학과
- 2001년 post-doc 과정
- 1986년 (주)금강고려화학 근무
- 현재