

고온용 태양 선택흡수막의 제작

이길동*

*경기대학교 전자물리학과 (gdlee@kyonggi.ac.kr)

Deposition of Solar Selective Coatings
for High Temperature Applications

Lee, Kil-Dong*

*Dept. of Electrophysics, Kyonggi. University (gdlee@kyonggi.ac.kr)

Abstract

Zr-O (Zr-ZrO₂) cermets solar selective coatings with a double cermets layer film structure were prepared using a DC (direct current) magnetron sputtering method. The typical film structure from surface to bottom substrate were an Al₂O₃ anti-reflection layer on a double Zr-O cermets layer on an Al metal infrared reflection layer. Optical properties of optimized Zr-O cermets solar selective coating had an absorptance of $\alpha = 0.95$ and thermal emittance of $\epsilon = 0.10$ (100 °C). The absorbing layer of Zr-O cermets coatings on glass and silicon substrate was identified as being amorphous by using XRD. AFM showed that Zr-O cermets layers were very smooth and their surface roughness were approximately 0.1 ~ 0.2 nm. The chemical analysis of the cermets coatings were determined by using XPS. Chemical shift of photoelectron binding energy was occurred due to the change of Zr-O cermets coating structure deposited with increase in oxygen flow rate. The result of thermal stability test showed that the Zr-O cermets solar selective coating was stable for use at temperature below 350 °C.

Key words : Zr-O 서밋 태양선택흡수막 (Zr-O cermets solar selective coatings), 마그네트론 스퍼터링 (magnetron sputtering), 비정질 (amorphous), 열적안정성 (thermal stability).

1. 서 론

최근 급속도로 발전되고 있는 태양에너지 기초 응용기술은 기술적으로나 경제적으로

꾸준한 진보가 계속되고 있으며 과학적인 기술혁신이 이루어지고 있다. 특히 태양에너지 이용 기술분야 중에서 환경문제 해결방안과 에너지 절약 효과가 높고 비교적 그 응용이 쉬운 건물의 냉난방, 태양열 온수기, 태양열 건조기, 태양열 조리기, 태양열 증류기, 태양열 발전 등의 기초요소가 되는 것은 태양열

접수일자 : 2008년 01월 03일, 심사완료일자 : 2008년 02월 12일
교신저자 : 이길동(gdlee@kyonggi.ac.krr)

집열기 (solar collector)이다. 태양열 집열기의 높은 작동온도와 광열변환 효율을 높이기 위해서는 집열판에 사용되는 고온용 태양 선택흡수막 (solar selective coatings)이 필요하다¹⁾. 실제로 성능이 우수한 선택흡수막을 제작하기 위해서는 입사하는 태양에너지를 최대한 흡수하고 동시에 집열판의 열복사에 의한 열복사율 (thermal emittance)을 최소한 줄여야 한다. 최근에 금속과 유전체의 복합물질 즉 서밋 (cermet) 박막은 태양 복사 에너지 영역에서 강한 흡수 피크를 나타내고 적외선 영역에서 투명하기 때문에 태양 선택흡수막으로 광범위하게 사용되고 있다. 연구된 서밋 선택흡수막은 SiO, SiO₂, Al₂O₃, 혹은 MgO 내에 Cu, Au, Ni, Mo, Cr, Co, Pt, W 등²⁻¹⁸⁾ 이 포함된 복합물질로 이루어진 박막이다. 평판형 집열기에 사용되는 Cr-Cr₂O₃ (black Cr) 서밋 선택흡수막은 전기도금법으로 제작하여 광범위하게 가장 많이 사용하고 있으나 오염문제로 DC (direct current) 스퍼터링 방법이 많이 사용되고 있다. DC 스퍼터링 방법을 사용하면 성능이 개선된 광학적 특성을 가진 고온용 서밋 선택흡수막을 제작할 수 있다. 최근에 와서 집중적인 서밋 선택흡수막에 대한 연구 결과로 DC 마그네트론 스퍼터링으로 W-AlN, Mo-AlN, SS (stainless steel)-AlN 서밋 선택흡수막 등을 이중층 구조 (double layer structure)를 갖는 서밋층으로 제작하여 성능과 열적 안정성을 획기적으로 개선하는 방법이 연구 개발되었다.¹⁹⁾ 특히 SS-AlN 서밋 태양선택 흡수막은 성공적으로 상업적인 대량 생산되어 태양 흡수율 (solar absorptance) $\alpha = 0.95 \sim 0.96$, 열복사율 (thermal emittance) $\epsilon = 0.05 \sim 0.07$ 이 얻어졌으며 열적 안정성도 상당히 증가되었다. 태양 복사스펙트럼 영역에서 박막의 반사율을 감소시키기 위해 컴퓨터 모델링 하여 분석한 결과 막 표면에서 기판 쪽으로 갈수록 금속입자의 충전율 (metal volume fraction)을 막과 기판의 계면쪽으로 갈수록 증가시키

면 이중층 서밋 선택흡수막의 구조는 높은 광열변환효율을 갖는 것으로 확인 되었다.¹⁹⁾

본 실험에서는 고온용 선택 흡수막을 제작하기 위해 유리 기판위에 이중층의 구조를 갖는 Zr-O (Zr-ZrO₂)의 서밋 선택흡수막을 DC(direct current) 마그네트론 스퍼터링으로 제작하여 자외선-가시광선-근적외선분광기 (UV-VIS-NIR spectrophotometer), XRD (X-ray diffractometer), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), AFM (atom force microscopy) 등을 이용하여 광학적특성, 구조 및 열적 안정성을 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

Zr-O 서밋 태양 선택흡수막은 평판형 DC 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 제작하였다. 시스템 개략도는 그림. 1에 나타나 있다. 두 개의 스퍼터링 과녁은 진공조의 밑부분의 수평판 위에 설치되어 있다. Zr (순도 99.8%)과 Al (순도 99.8%) 과녁물질은 냉각수가 흐르는 구리판 전극에 고정시켰다. 이때 두 과녁물질은 같은 수평 높이에 설치되어 있다. Zr과 Al 과녁의 직경은 약 50 mm이고 두께는 각각 2 mm와 5 mm이다.

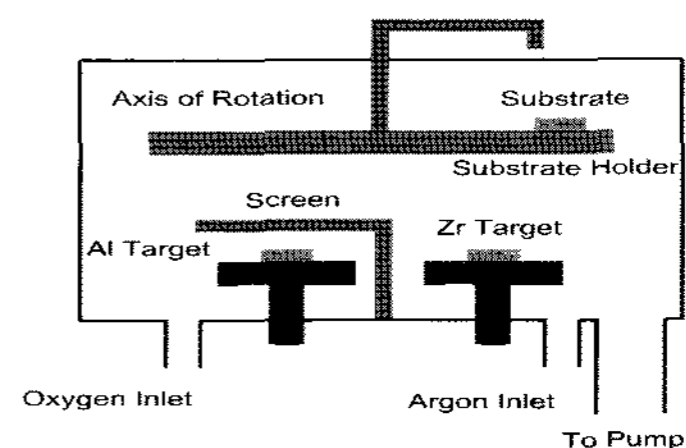


그림. 1 Schematic diagram of the planar DC sputtering apparatus for the deposition of Zr-O cermet solar selective coatings.

기판 홀다는 과녁 위 90 mm되는 지점에 설치하여 수직축 위에서 회전하도록 하였다. 기판은 직경 25 mm의 구멍이 뚫인 기판홀다 위에 유리 기판을 놓고 꺾쇠로 고정시켰

다. 스퍼터링 아르곤 가스 (순도 99.99 %)는 Zr 과녁 근처의 진공조의 주입구로 흘러가도록 하였으며 반응성 산소 가스 (Ar 88 % 와 O₂ 12 % 혼합 개스)는 Al 과녁근처의 진공조 주입구로 흘러 들어가도록 하였다. 아르곤과 산소 가스가 진공조로 주입되는 율은 서로 무관하게 분리된 두 개의 가스 유량계로 조절하였다. 박막은 증착되는 동안 아르곤과 산소가스가 포함된 진공조 속에서 연속적으로 스퍼터링 조건을 바꾸면서 Zr 과녁을 스퍼터링 하여 제작하였다. 이때 진공조 압력은 Zr 과녁이 완전히 산화되지 않도록 적은 양의 산소를 진공조에 주입시켜서 금속 Zr과 유전체 ZrO (ZrO₂)가 존재하는 서밋 박막이 형성되도록 하였다.

그림. 2는 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링으로 제작한 이중층의 구조를 갖는 Zr-O 서밋 태양 선택흡수막 (glass / Al / Zr-O HMVF) / Zr-O (LMVF) / Al₂O₃) 구조의 개략도를 나타내었다. 네 개의 다층박막으로 구성 되어 있다. 막 두께는 대략 Al층이 100 nm, LMVF (Low Metal Volume Fraction) 서밋층이 60 nm, HMVF (High

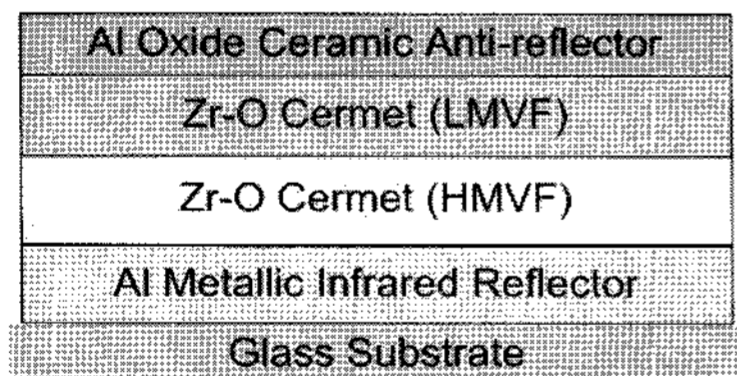


그림 2. Schematic diagram of a deposited Zr-O cermet solar selective coating with the double cermet layer structure.

Metal Volume Fraction) 서밋층이 70 nm 그리고 Al₂O₃ 층이 80 nm 였다. 표면에서 기관쪽으로 맨 윗층은 태양흡수율을 증가 시키기 위해 투명한 반사 방지막인 세라믹 Al₂O₃ 층 그리고 그 아래는 흡수층인 두 개의 균질한 Zr-O 서밋층으로 구성되어 있으며 Al₂O₃ 반사방지막 근처의 첫번째 서밋층

은 낮은 금속 충전율 (LMVF)을 가지고 Al 기관 근처에 있는 두 번째 서밋층은 높은 금속 충전율 (HMVF)을 갖는다. 그 아래층은 기관물질의 열복사율을 줄이기 위해 적외선 반사율이 높은 Al 금속 박막이 이루어져 있다. 마지막으로 맨 아래는 유리 기관이다. 표 1은 Zr-O 서밋 태양 선택흡수막 Zr02503e 시료의 이중 흡수층 제작의 예로써 초기 진공도는 약 1.4×10^{-3} Pa 였다. 유리기관은 진공조의 아르곤 가스 분위기에서 Al 과녁 위에 있는 기관 홀다에 장착하여 수분간 지속시켜 Al을 증착시킨 후 다시 기관 홀다 회전축을 Zr 과녁 위쪽으로 회전시켜서 진공조의 아르곤과 산소가스 분위기에서 Zr-O 서밋 이중층을 연속적으로 증착시켰다. Zr-O 서밋층을 이중층으로 제작하기 위해서는 스퍼터링 제작 조건을 달리하여 Al 위에 Zr 금속충진율이 큰 Zr-O 서밋층을 먼저 증착한 후 다시 그 위에 금속충진율이 낮은 Zr-O 서밋층을 연속적으로 증착시켰다. 마지막으로 기관홀다 회전축을 Al과녁 위쪽으로 다시 회전시켜서 투명한 반사방지막 Al₂O₃ 박막을 증착시켰다. Zr과녁과 Al과녁의 증착시간은 서로 무관하게 제어할 수 있다. Zr-O 서밋층을 증착할때는 작동전류는 0.58 A로 일정하게 유지시키고 증착시간, 아르곤 및 산소양 등을 변화시켜면서 서밋 각층의 두께를 조절하여 금속충진율을 변화시켜 제작하였다. 이중 서밋층을 증착하는 동안 진공조내 Ar+O₂ 가스의 총압력 P (Ar + O₂)는 0.40 Pa로 정하고 반응성 산소 가스의 부분압 P (O₂)은 약 0.05 Pa로 하였다. Al 과 Al₂O₃을 증착하기 위한 작동전류는 각각 0.20 A로 하였다. 최종적으로 맨 윗층 Al₂O₃ 반사방지막은 진공조의 총 압력 P (Ar + O₂)는 0.40 Pa 그리고 산소 부분압력은 약 0.05 Pa의 진공조 분위기에서 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링으로 LMVF의 Zr-O 서밋층 위에 증착하였다. 여러 스퍼터링 조건에서 Al 금속과 Zr-O 서밋 및 Al₂O₃ 세라믹 박막의 두께는 Tencor P-10 표면 profiler를

이용하여 측정하였다. Zr-O 서밋층의 각 층의 두께는 약 70 nm가 넘지 않도록 조절하였다.

표 1. The reactive sputtering parameters of Zr-O cermet solar selective coating Zr02503e.

Layer	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	Total Pressure (Pa)
Zr-O(HMVF)	4.5	1.5	0.40
Zr-O(LMVF)	3.7	2.3	0.40

선택흡수막의 반사율은 실온에서 자외선-가시광선-근적외선분광기(UV-VIS-NIR spectrophotometer, Varian Carry 5E)를 사용하여 파장 0.3-3.0 μm 영역에서 거의 수직으로 입사하는 광의 반사율을 측정하고 또한 적외선 분광기 (IR spectrophotometer, Shimadzu IR-470)를 사용하여 파장범위 2.5-25 μm 영역에서 적외선 반사율을 측정하였다. 태양 선택흡수막의 열적 안정성을 조사하기 위해 열처리하는 전기로를 사용하여 실온상태에서 시료를 전기로에 집어넣어 일정한 온도 350 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$ 및 450 $^{\circ}\text{C}$ 로 서서히 증가시켜 일정시간 동안 유지시킨 후 다시 실온으로 냉각시킨 후 시료를 꺼집어내어 반사율을 측정하였다. 반사율을 측정한 시료는 다시 전기로 속에 350 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$ 및 450 $^{\circ}\text{C}$ 의 일정한 온도로 서서히 가열시켜서 일정시간 유지시킨 후 실온으로 다시 냉각시켜서 시료를 꺼집어 내어 반사율을 다시 측정하였다. 이러한 누적 가열하는 방식으로 시료를 열처리 하였다. 박막의 상 변화는 Cu K α X선 ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)을 이용한 회절분석기 (XRD, Siemens, D5000 X-ray diffractometer)를 사용하여 조사하였으며 가속전압은 40 kV, 필라멘트 전류는 30 mA로 하였다. 이때 입사각 (2θ)은 10 ~ 90 $^{\circ}$ 로 하였다. Zr-O 서밋 흡수층의 화학적 조성은 $Al K_{\alpha}$ ($h\nu = 1486.7 \text{ eV}$) 선을 이용한 광전자분광기 (XPS, Physical Electronics Quantum 2000, Scanning ESCA Microprobe)를 사용하여 분석하였다. Zr-O

서밋 흡수층의 표면 거칠기 (roughness)는 원자간력 현미경 (AFM, Auto-Probe CP, Park Scientific Instruments)를 사용하여 평가하였다. 스캔 면적은 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 이고 분해능은 256 x 256 화소 (pixels)였다.

3. 실험결과 및 논의

1) 열복사율과 흡수율

제작한 Zr-O 박막은 균일한 Al이 증착된 유리 기판위에 증착 되었기 때문에 광학적으로 거울면처럼 보였고 색깔은 약간 검정색에 가까웠다. 표 2는 스퍼터링 조건을 최적화하여 제작한 전형적인 여러 Zr-O 서밋 선택흡수막의 흡수율과 열복사율을 계산한 결과를 나타내었다. 선택흡수막의 흡수율은 파장범위 0.3-3.0 μm 에서 측정된 반사율과 air mass 2 스펙트럼을 사용하여 Duffie20)의 방법을 이용하여 계산하였다. 열복사율은 파장범위 2.5-25 μm 에서 측정된 적외선 반사율을 이용하여 100 $^{\circ}\text{C}$ 흑체복사에 대해 계산하였다. 일반적으로 표시되는 선택흡수막의 성능인자는 태양 흡수율 α 와 열복사율 ϵ 이다. α 는 전 방향, 전 파장 영역에 걸쳐 입사되는 총 태양 복사선에 대한 흡수막의 흡수 복사선량의 비로서 정의한다. 또 흡수막의 $\epsilon(T)$ 는 전 방향, 전 파장 영역에 대한 온도 T의 흑체복사선에 대한 흑체복사선에 대한 방출 복사선량의 비를 말한다.

표 2. Typical result of optical measurements for Zr-O cermet solar selective coatings.

Films	α	ϵ	α / ϵ
Zr02430a	0.95	0.09	10.6
Zr02503e	0.96	0.10	9.6
Zr02506b	0.95	0.10	9.5
Zr02419e	0.95	0.11	10.6
Zr02426d	0.95	0.07	13.6
Zr02507d	0.94	0.10	9.4
Zr02417h	0.94	0.10	9.4

만일 어떤 온도 T로 열적 평형된 불투명 흡수막의 파장 λ 에 대한 태양광의 전 방향 반사율을 $R(\lambda)$ 라 표시하면 흡수율 및 열복사율은 $\alpha(\lambda)=\epsilon(\lambda)=1-R(\lambda)$ 의 관계가 있다. 따라서 흡수막의 반사율 $R(\lambda)$ 를 측정함으로써 흡수율 및 복사율을 결정할 수 있다. 본 실험에서는 스퍼터조건을 바꾸어 가면서 제작한 많은 시료 중에서 최적화된 시료의 $\alpha=0.95\sim 0.96$, $\epsilon=0.07\sim 0.10$ (100°C)이 얻어졌다.

그림 3은 DC 스퍼터링으로 제작한 시료의 한 예로써 최적화된 전형적인 Zr-O 서밋 선택흡수막 Zr02503e의 시료를 파장 0.3-25 μm 영역에서 반사율의 변화를 나타내었다. 이 반사율로부터 $\alpha=0.96$, $\epsilon=0.10$ (100°C)이 계산되었다.

파장 0.44 μm 과 1.0 μm 근처에서 반사율이 아주 낮은 두 간섭 위치를 볼 수 있는데 이것은 이중층 Zr-O 서밋층에서의 광 간섭현상 때문이다. 간섭현상은 정현함수파의 형태로 반사율이 증가된 후 감소하는 것으로 특성화되며 이 정현함수의 커브 위치는 막 두께와 관련된다. Zr02503e 시료에서는 가시광선 영역에서의 이중층에 의한 간섭현상과 파장 1.5 μm 이상 영역에서 급격히 높은 적외선 반사율 때문에 높은 선택흡수 특성이 얻어졌다.

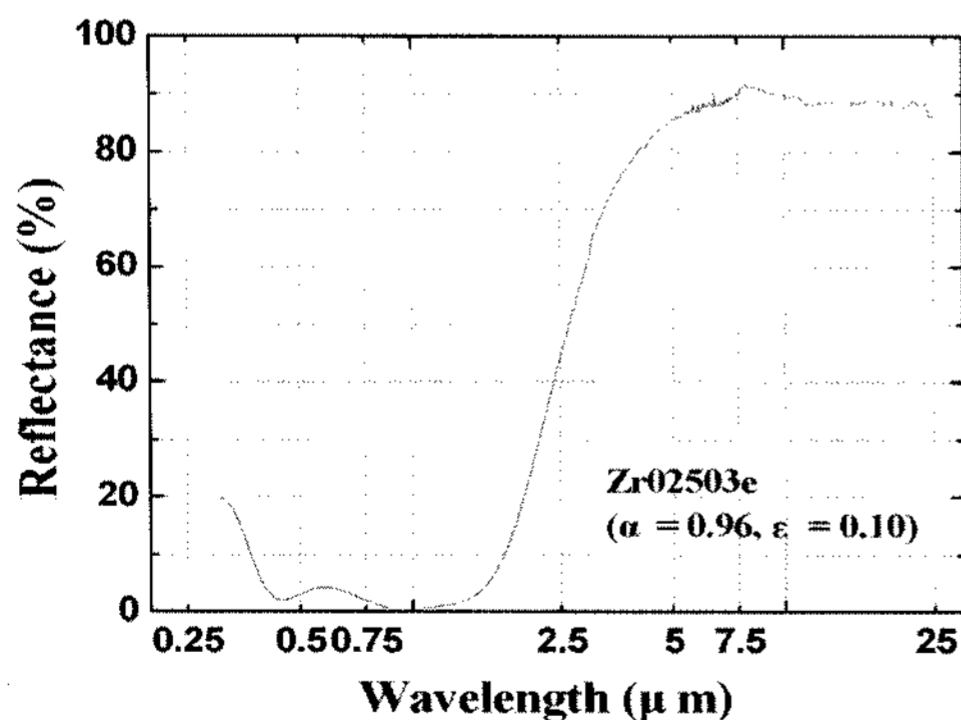


그림. 3. The spectral reflectance of the deposited Zr-O cermet solar selective coating.

2) Zr-O 서밋 흡수층의 구조

그림 4는 진공조에 주입되는 아르곤과 산소량 변화에 따라 유리기판 (시료 a, b)과 실리콘 기판 (시료 c) 위에 제작한 Cr-O 서밋 흡수층의 XRD 실험 결과를 나타낸 것이다.

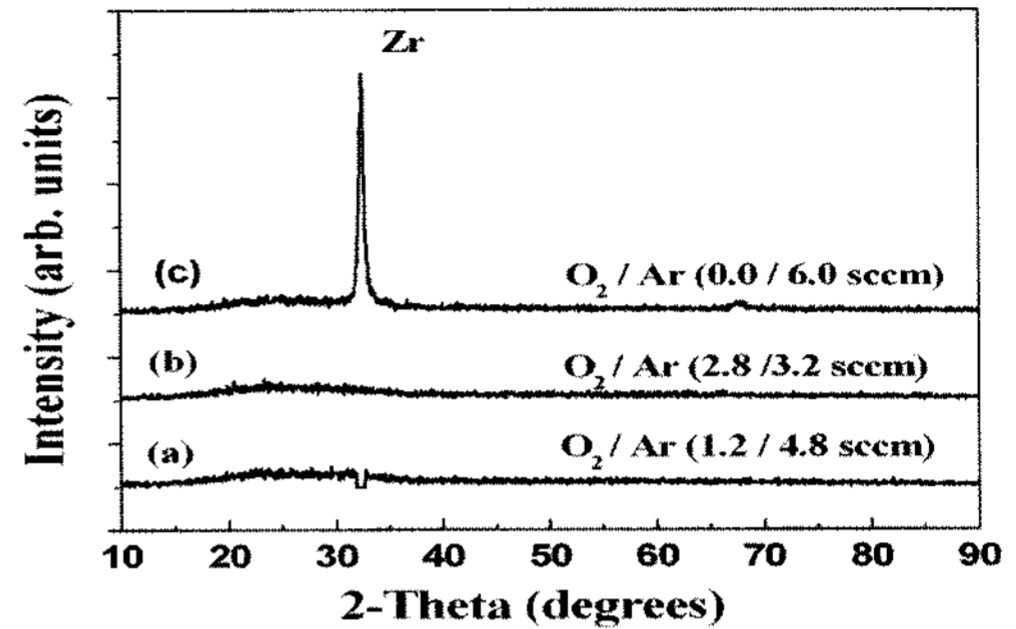


그림 4. XRD patterns of the Zr-O cermet films deposited on a glass and Si substrates by dc reactive magnetron sputtering at different oxygen flow rates.

시료 (a)와 (b)는 증착온도 실온에서 제작된 시료이고 시료 (c)는 증착온도 실온에서 제작한 후 진공도 $4.3 \times 10^{-6} - 1.4 \times 10^{-6}$ torr에서 600°C 온도에서 2시간 동안 열처리시킨 후 시료이다. 그림에서 알 수 있듯이 진공조에 아르곤 6 sccm, 산소 0 sccm를 주입하여 제작한 Zr-O 서밋 흡수층의 시료 (c)는 금속 Zr [JCPDS 02-0821, $2\theta=31.8190$, Hexagonal, (100)]이 확인되었다. 아르곤과 산소가 주입된 시료 (a) [O_2/Ar : 1.2/4.8 sccm (standard cubic cm / min.)]와 (b) [O_2/Ar : 2.8/3.2 sccm]에서는 대부분 금속 Zr은 확인되지 않았다. 실온에서 제작된 시료 (a)와 (b)의 서밋 흡수층의 구조는 진공조에 주입되는 아르곤과 산소량에 무관하게 비정질구조가 지배적인 것이 확인되었으나 아주 미세한 Zr 금속입자가 비정질 ZrO 유전체속에 박혀 있어서 미세한 Zr 금속은 잘 확인되지 않은 것으로 사료된다. 이것은 증착온도가 Zr과 ZrO의 결정화 온도보다 낮은 온도에서 서밋 흡수층이 증착되었거나 불충분한 산소가 진공조속에 존재하여 불충분한 Zr 산화물이 형성되었기 때문인 것으로

로 추정된다. 흡수율은 이중층의 구조를 갖는 서밋 Zr-O 흡수층의 조성에 의해 주로 크게 좌우되므로 막 표면에서 기판쪽으로 갈수록 Zr 입자가 증가 되도록 제작하면 흡수율과 열적 안정성을 크게 증가 시킬 수 있다고 사료된다.

그림 5는 진공조에 산소 주입양에 따라 제작한 Si 기판위에 Zr-O 서밋 흡수층의 Zr 3d core 준위의 XPS 스펙트라를 나타내었다.

그림에서 Zr04는 아르곤과 산소가 각각 6 sccm, 0 sccm를 진공조에 주입된 시료이고 Zr05는 아르곤과 산소가 각각 4 sccm, 2 sccm 를 진공조에 주입된 시료이다. Zr06은 아르곤과 산소가 각각 3.2 sccm, 2.8 sccm 를 진공조에 주입한 시료이다. 그리고 Zr07은 아르곤과 산소가 각각 2.8 sccm, 3.2 sccm 를 진공조에 주입한 시료이다. 모든 시

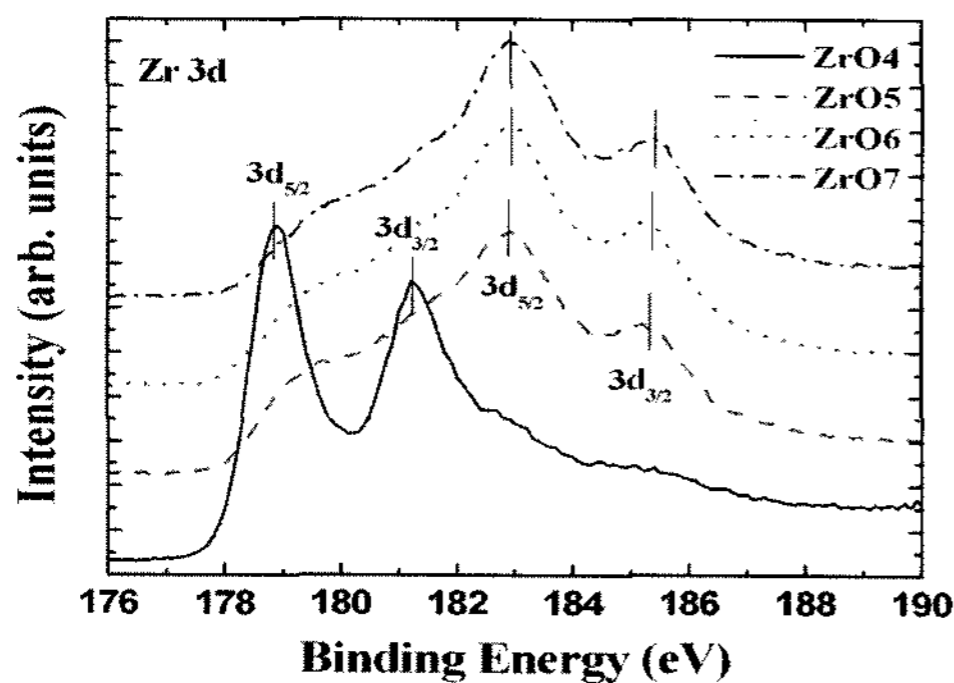


그림 5. Zr 3d core level spectra from the Zr-O cermet films deposited on Si wafer.

료는 증착온도 실온에서 제작하여 표면 오염층을 제거하기 위해 표면에서 아르곤 이온으로 표면층을 스파터 에칭시켜 두께 10 nm을 제거한 깨끗한 표면이다. 시료 Zr04의 Zr 3d_{5/2} 와 Zr 3d_{3/2}의 결합에너지는 산소가 주입되면 높은 에너지쪽으로 편이됨을 보여주고 있는데 이 결과는 산소가 증가함에 따라 Zr-O 서밋 박막에서의 화학적 결합상태의 변화를 보여준다. 여기서 시료 Zr04의 깨끗한 표면은 Zr 3d_{5/2} 의 결합에너지가 약

178.7 eV 로 미루어 보아 Zr 금속층으로 형성된 것을 알 수 있다. 시료 Zr05, Zr06 및 Zr07은 주입된 산소양의 차이가 크지 않으므로 Zr-O 서밋 박막의 3d core 준위의 결합에너지의 편이는 거의 일어나지 않았다. Zr 3d 준위가 분리된 것은 스핀-궤도 상호작용 때문에 두개로 분리되었다. 그림에서 수직선의 표시는 진공조에 산소양을 주입시켜 제작한 시료의 3d core 준위 피크의 결합에너지의 변화를 표시한 선이다

그림 6은 진공조에 산소 주입양에 따라 제작한 Si 기판위에 Zr-O 서밋 흡수층의 O 1s core 준위의 X선 광전자분광 스펙트라를 나타낸 것인데 산소가 주입되면 시료 Zr04에 비해 시료 Zr05, Zr06 및 Zr07의 O 1s 피크의 편이가 높은 결합에너지 쪽으로 일어난 것을 볼 수 있다.

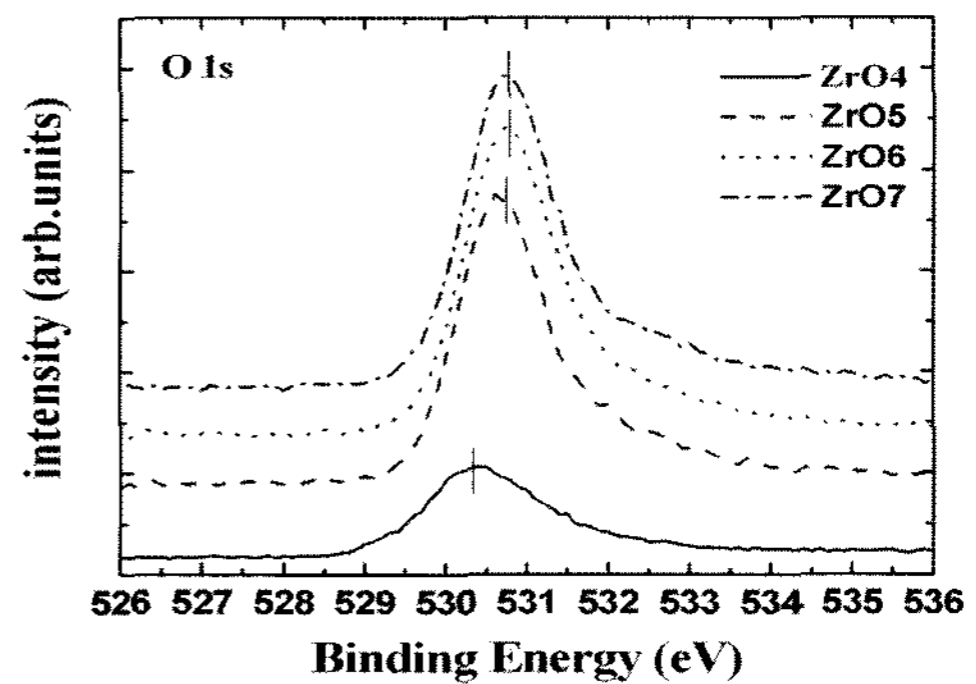


그림. 6. Oxygen 1s core level spectra from the Zr-O cermet films deposited on Si wafer.

이 결과 역시 Zr-O 서밋 박막의 화학적 결합상태의 변화를 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 즉 많은 산소가 막에 주입되어 표면이 산화물구조(ZrO₂)로 바뀐 이 시료만이 O 1s 피크가 높은 결합에너지 쪽으로 편이가 일어났다. 따라서 Zr-O 서밋 박막에서 표면산화가 강하게 일어나면 내부전자의 유효 전하가 증가되어 O 1s피크가 높은 결합에너지 쪽으로 편이가 일어남을 알 수 있다. 선택흡수막에서의 열처리에 의한 강한 표면산

화는 광 퇴화의 원인이 되는 것으로 잘 알려져 있다.²¹⁾ 시료 Zr04에서 산소의 피크가 약하게 나타난 것은 진공조내의 산소 오염층 때문인 것으로 보여진다.

표 3. Summarized the Zr-O cermet film preparation conditions for XPS analysis.

Sample	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)
Zr04	6	0
Zr05	4	2
Zr06	3.2	2.8
Zr07	2.8	3.2

표 3은 Zr-O 서밋 흡수층 조성의 제작 조건을 요약한 것이다. Zr과 ZrO (유전체)가 포함된 서밋 흡수층은 시료 Zr05, Zr06 및 Zr07 이다.

Si 기관위에 Zr-O 서밋 흡수층을 제작한 후 표면 거칠기를 원자간력 현미경으로 분석한 결과, 진공조에 주입된 산소량과 아르곤의 조성에 따라 RMS (root mean square) 와 Ra (center-line average roughness) 거칠기는 약 0.1 ~ 0.2 nm 로 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 막 표면은 특징이 없고 편평하며 미세한 입자들로 균일하게 분포되어 있음을 확인 할 수 있었다. 이 시료는 비정질 구조임을 알 수 있었으며, 이것은 XRD에 의해 확인되었다.

3) 열적 안정성

태양 선택흡수막은 높은 광열변환효율을 갖는 것 외에도 고온내구성이 우수해야 된다. 고온안정성은 집광형 집열기, 진공관식 집열기, 태양열 발전 등에 응용성이 있기 때문에 선택흡수막의 성능을 평가 할 수 있는 대단히 중요한 특성인자다. 특히 높은 온도에서의 선택흡수막의 열처리는 온도의 함수로써 박막의 성능과 내구성에 대한 특성을 쉽게 얻을 수 있다. 따라서 Zr-O 서밋 선택흡수막의 열적안정성을 조사하기 위해 전기로를 사용하여 공기중 분위기 350 °C, 400 °C 및 450 °C의 온도에서 Zr-O 서밋 태양

선택흡수막 Zr02419e, Zr02507d 및 Zr02417h의 시료를 장시간 동안 열처리 하였다.

그림 7은 제작된 Zr-O 서밋 선택흡수막 RZr02419e의 열적 안정성을 조사하기 위해 공기중 전기로 속에 넣어 350 °C 온도에서 열처리 전과 후의 반사율 변화를 파장 0.3-25 μm 영역에서 나타낸 것이다.

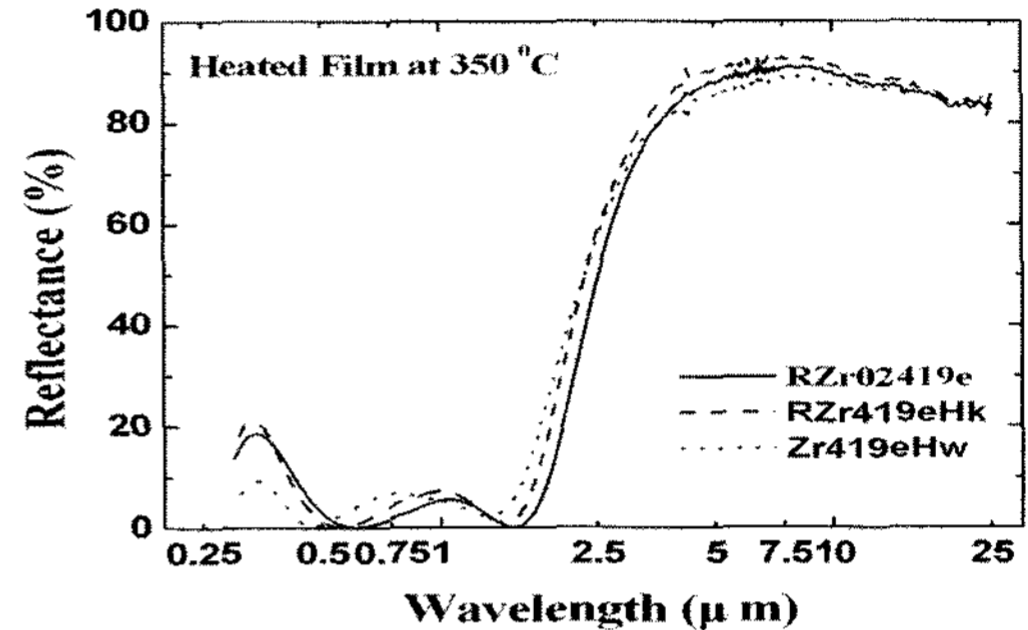


그림 7. Spectral reflectance of the Zr-O cermet solar selective coatings before and heating in air for 382 h at 350 °C.

그림에서 알 수 있듯이 RZr02419e는 열처리 전 시료이고 RZr419eHk 시료는 350 °C 온도에서 45시간 열처리된 것이고 Zr419eHw 시료는 382시간 열처리한 시료이다. 파장 0.3-2.5 μm 영역에서는 반사율이 거의 0가 되는 두 점의 간섭위치가 열처리에 의해 짧은 파장 쪽으로 편이 된 것을 볼 수 있다. 이 결과가 흡수율의 감소 원인이 되는 것으로 사료된다. 한편 2.5-25 μm 영역에서는 382시간 동안 열처리에 의해 반사율이 감소되어 열복사율이 약간 증가되었다. 반사율로부터 계산된 α와 ε은 열처리 전 시료 RZr419e의 경우는 α=0.95, ε=0.11 였으나 45시간 열처리 후 RZr419eHk 시료는 α=0.93, ε=0.10 그리고 382시간 열처리된 시료 RZr419eHw 에서는 α=0.93, ε=0.13 이 계산되었다. 시료 RZr419e와 RZr419eHw를 비교해 보면, α의 광 퇴화(Δα=-0.02)는 약간 일어났다. Zr-O 선택흡수막은 350 °C의 온도에서 약간 안정하다고 판단되어지나 좀 더 장기간의 열적 안정성에 대한 연구가 필요하다.

그림 8은 Zr-O 선택흡수막 RZr02419e 시료 (열처리전 시료)를 공기중 전기로 속에 넣어 350 °C 온도에서 장시간 동안 열처리 전과 후 반사율 변화를 파장 0.3-3.0 μm 영역에서 상세하게 나타낸 것이다. 태양에너지 집열성능을 결정하는 데에 있어서는 흡수율이 더 중요하기 때문에 흡수율을 계산 할 수 있는 파장범위의 반사율만 나타내었다.

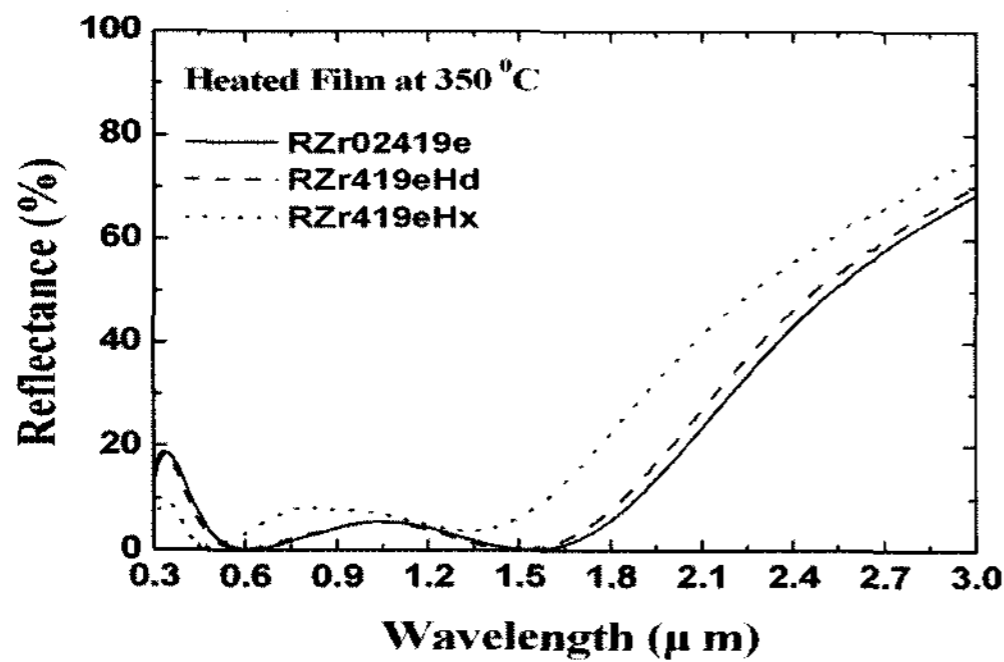


그림. 8. Spectral reflectance of the Zr-O cermet solar selective coatings before and heating in air for 425 h at 350 °C.

그림에서 알 수 있듯이 RZr419eHd는 5시간 동안 가열된 시료인데 열처리 전 시료 RZr02419e와 비교해보면 반사율은 차이가 없다. 즉 초기에 $\alpha=0.95$, $\epsilon=0.11$ (RZr02419e)에서 5시간 열처리 후 $\alpha=0.95$, $\epsilon=0.10$ (RZr419eHd)으로 거의 유사하게 나타났다. 그러나 425 시간 열처리된 후의 시료 RZr419eHx에는 반사율이 크게 증가되어 계산된 흡수율과 복사율이 각각 $\alpha=0.92$, $\epsilon=0.10$ 으로 계산되어 흡수율이 약간 감소하였다. 이 결과는 장시간 동안의 열처리에 의해 반사율이 거의 0가 되는 두 점의 간섭위치가 짧은 파장 쪽으로 이동하여 선택흡수성이 감소한 데에 그 원인이 있는 것으로 사료된다.

그림 9는 공기중 분위기 400 °C 온도에서 Zr-O 서밋 태양 선택흡수막 Zr02507d 시료의 열적 안정성을 열처리 시간의 함수로 흡수율의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 Zr-O 서밋 태양 선택흡수막은 열

처리 전에는 $\alpha=0.94$, $\epsilon=0.10$ (Zr02507d) 그리고 60시간 열처리 후에는 $\alpha=0.89$, $\epsilon=0.13$ (Zr507Hc)이 얻어졌다. 열처리 시간이 경과함에 따라 흡수율이 빠르게 감소하는 경향을 나타내었으나 열복사율은 주로 Al 기판에 좌우되므로 열처리 전과 후 복사율 ϵ 은 0.10-0.13 이내로 큰 변화를 나타내지 않았다. 이 결과는 Zr-O 서밋 흡수막은 고온에서 짧은 시간 동안에 빠르게 흡수율의 광 퇴화가 일어나고 있음을 의미한다.

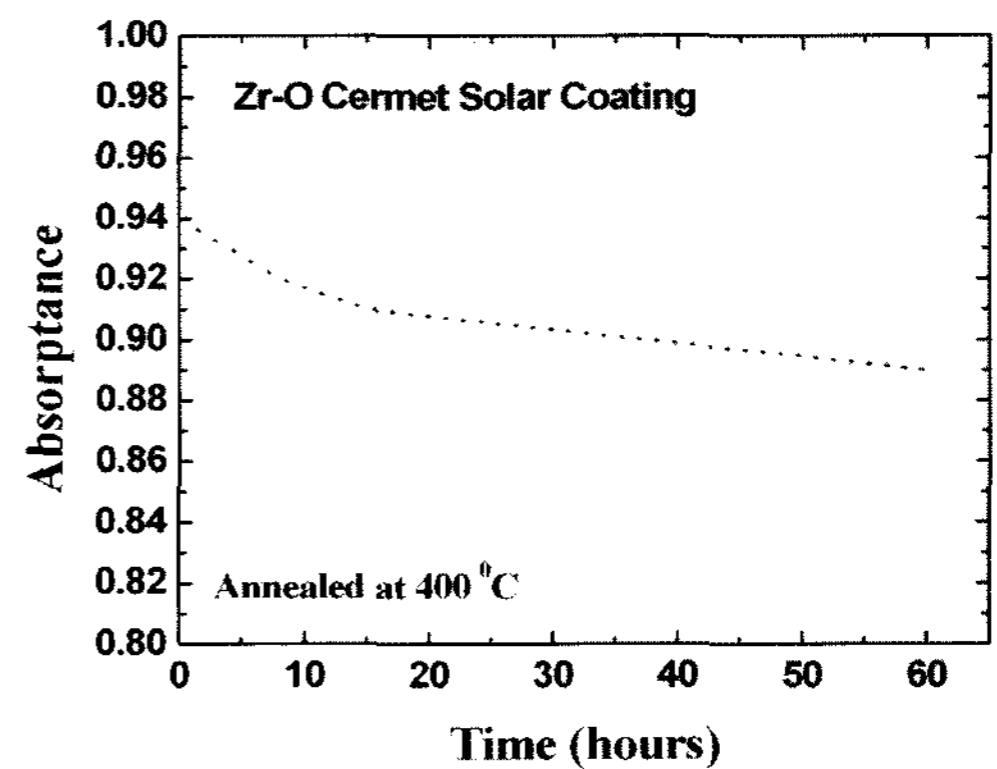


그림 9. Variation of solar absorptance as a function of annealing time at 400 °C.

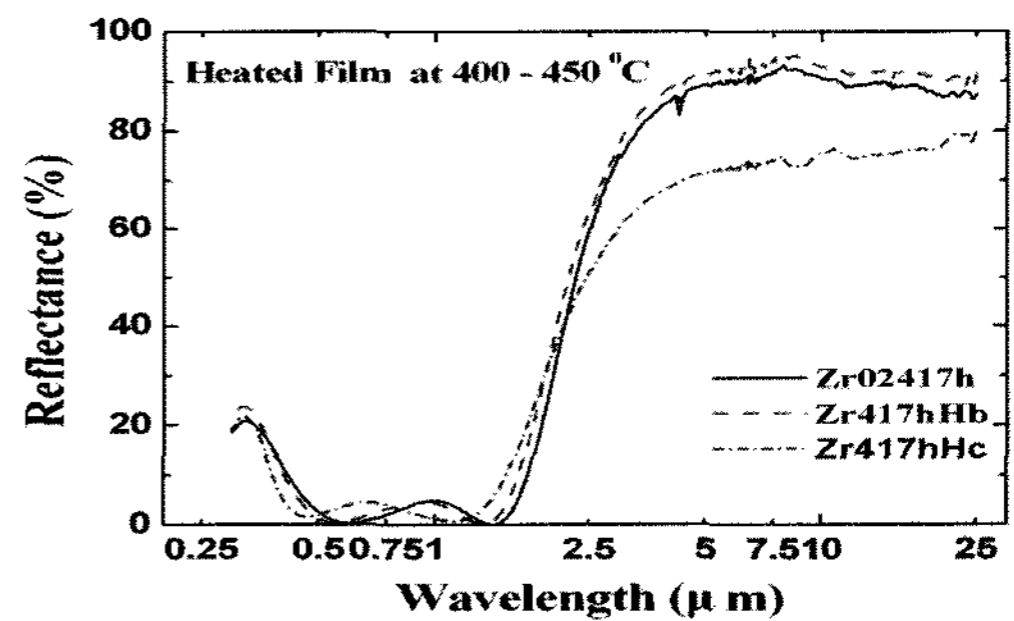


그림. 10. Spectral reflectance of the Zr-O cermet solar selective coating before and after heating in air at temperature range of 400-450 °C.

그림 10은 제작된 Zr-O 서밋 선택흡수막 Zr02417h 시료를 400-450 °C 온도에서 열처리 전과 후의 반사율 변화를 나타내었다. 이

그림에서 알 수 있듯이 400 °C 온도에서 2시간 열처리한 후에는 광 퇴화가 없었으나 이 시료를 다시 450 °C 에서 6시간 열처리한 후에는 광 퇴화가 심하게 일어나서 파장 2.5-25 μm 영역에서 적외선 반사율이 감소하여 열복사율이 크게 감소하였다. 시료 Zr02417h의 반사율로부터 계산한 시료의 광학적 특성은 $\alpha=0.94$, $\epsilon=0.10$ 였으나 400 °C 온도에서 2시간 열처리한 후 시료 Zr417hHb는 $\alpha=0.94$, $\epsilon=0.08$ 였다. 이 시료를 다시 450 °C 에서 6시간동안 누적 열처리한 시료 Zr417hHc (400 °C x 2 h + 450 °C x 6 h)의 경우는 $\alpha=0.94$, $\epsilon=0.25$ 였다. 고온열처리에 의한 열복사율의 감소는 Al 기판이 고온에서 표면 쪽으로의 확산과 Zr의 산화에 그 원인이 일부 있는 것으로 사료된다. 시료 Zr02417h 에서 열처리 후 초기에는 열복사율이 약간 감소하다가 증가하는 것은 일반적인 경향으로 알려져 있으나 고온에서 복사율의 작은 감소는 흡수율의 감소를 보상하지 못하므로 고온에서 흡수율을 일정하게 유지시키는 것이 더 중요하다.

표 5는 Zr-O 서밋 선택흡수막의 열처리에 의한 광 퇴화($\Delta\alpha$)의 결과를 비교해서 요약 정리한 결과이다.

표 5. Integrated absorptance and emittance for the Zr-O cermet solar selective coatings before and after heating in air.

Film	Heat treatment	α	ϵ	$\Delta\alpha$
RZr02419e	None, as-prepared	0.95	0.11	0
RZr419eHd	350 °C x 45 h	0.93	0.10	-0.02
RZr419eHw	350 °C x 382 h	0.93	0.13	-0.02
Zr02507d	None, as-prepared	0.94	0.10	0
Zr507Hc	400 °C x 60 h	0.89	0.13	-0.05
Zr02417h	None, as-prepared	0.94	0.10	0
Zr417hHb	400 °C x 2 h	0.94	0.08	0
Zr417hHc	400 °C x 2 h + 450 °C x 6 h	0.94	0.25	0

표에서 확인 할 수 있듯이 Zr-O 서밋 선택흡수막은 350 °C 온도에서 382 시간 동안 거의 안정하였으나, 450 °C에서는 열적 안정성이 불안정하여 복사율이 크게 증가된 것을 알 수 있었다.

4. 결론

평판형 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 성능이 우수한 이중층의 구조를 갖는 Zr-O 서밋 태양 선택흡수막을 제작하였다. Zr-O 서밋 이중층은 진공조내 아르곤과 산소의 혼합 가스의 분위기에서 Zr 금속 타겟을 스퍼터링하여 Zr-O 서밋층을 제작하였으며 이때 서밋층에서의 금속충진율은 진공조에 주입되는 산소의 양을 조절하여 변화시켰다. Zr-O 서밋 태양 선택흡수막의 구조는 네 개의 다층박막으로 제작되었으며 표면에서 기판쪽으로 맨 윗층은 태양흡수를 증가시키기 위해 투명한 반사방지막인 세라믹 Al₂O₃, 그 아래층은 흡수층인 두 개의 Zr-O 서밋층, 그 아래층은 기판물질의 열복사율을 줄이기 위해 적외선 반사율이 높은 Al 금속 박막으로 이루어져 있었다. 최적화된 전형적인 Zr-O 서밋 선택흡수막의 광학적 특성은 $\alpha=0.96$ 그리고 $\epsilon=0.10$ (100 °C)을 얻었으며 증착온도가 실온에서 제작된 Zr-O 서밋 흡수층의 구조는 XRD 의한 측정결과 비정질이었다. 전형적인 Zr-O 서밋 흡수층의 원자간력 현미경의 표면 거칠기는 막 구성에 무관하게 약 0.1~0.2 nm 였다. Zr-O 서밋 선택흡수막의 열적 안정성은 350 °C 온도 영역에서는 장시간 동안 안정하였으나 450 °C에서는 열적 안정성이 불안정하여 복사율이 크게 증가된 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 2007학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

1. K. D. Lee, W. C. Jung and J. K. Kim, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 62, 63 (2000).
2. J. C. Fan and P. M. Zavracky, Appl. Phys. Lett. 29, 478 (1977).
3. H. G. Graighead and R. A. Buhrman, J. Vac. Sci. Technol. 15, 269 (1978).
4. D. R. McKenzie, Appl. Phys. Lett. 34, 25 (1979).
5. H. G. Graighead, R. Bartynski, R. A. Buhrman, L. Wojcik and A. J. Sievers, Sol. Energy Mater. 1, 105 (1979).
6. D. M. Trotter and A. J. Sievers, Appl. Opt. 19, 711 (1980).
7. G. A. Nyberg and R. A. Buhrman, Appl. Phys. Lett. 40, 129 (1982).
8. G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, Appl. Phys. Lett. 41, 773 (1982).
9. G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, J. Mater. Sci. Appl. Phys. 18, 3475 (1983).
10. G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, Appl. Phys. 55, 3382 (1984).
11. J. A. Thornton and J. L. Lamb, Sol. Energy Mater. 9, 415 (1984).
12. J. Blain, C. Le. Bel, R. G. Saint-Jacques and F. Rheault, J. Appl. Phys. 58, 490 (1985).
13. W. Pekruhn, L. K. Thomas, I. Broser, A. Schroder and U. Wenning, Sol Energy Mater. 13, 199 (1986).
14. J. Lafai, S. Berthier, C. Sella and T. K. Vien, Vacuum 36, 125 (1986).
15. L. K. Thomas and C. Tang, Sol. Energy Mater. 18, 117 (1989).
16. T. S. Sathiaraj, R. Thangaraj and O. P. Agnihotri, Sol Energy Mater. 18, 343 (1989).
17. F. Garnich and E. Sailer, Sol Energy Mater. 20, 81 (1990).
18. C. M. Lampert, Theory and Modeling of Solar Materials, in Solar Collectors, Energy Storage, and Materials, ed. by F. D. Winter (The MIT Press Massachusetts), p. 904.
19. Q. C. Zhang, Sol Energy Mater. and Sol Cells 62, 63 (2000).
20. J. A. Duffie and W.A. Beckman, Solar Engineering of Thermal Processes, 2nd ed (Wiley-Interscience, New York, 1991).
21. G. Zajac, G. B. Smith and A. Ignatiev, J. Appl. Phys. 51, 5544 (1980).