

## Black Cr 태양 선택흡수막의 SIMS 연구

## SIMS Investigation of Black Cr Solar Selective Coatings

이길동\*

Lee Kil-Dong\*

(Submit date : 2014. 4. 7., Judgment date : 2014. 4. 14., Publication decide date : 2014. 7. 28.)

**Abstract :** The elemental composition of electro-deposited black Cr solar selective coatings before and after heating in air by using secondary ion mass spectrometry (SIMS) was investigated for optical property analysis. In addition, black Cr selective coating exposed by solar radiation for 5 months was compared with heated sample. SIMS investigation shows that  $\text{OH}^+$  bearing ions were related to a near surface region of CrOH and CrO compound. The optical degradation of this coating after heating at 500  $^{\circ}\text{C}$  reveals that diffusion of the Cu and Ni elements in substrate material, the chemical interactions adjacent to the interface, and the interface width broadening.

**Key Words :** 원소조성(Elemental composition), 이차이온질량분석기(SIMS), 확산(Diffusion), 계면(Interface)

## 1. 서 론

최근 Fukushima 핵 사고(2011.3.11)이후 신 재생에너지의 연구의 필요성이 크게 대두되고 있다. 특히 태양에너지는 미래 세대를 위해 제공될 수 있는 무진장하고 무공해의 안전한 에너지원이다. 태양에너지를 효과적으로 이용하기 위해 태양열 난방장치, 태양열건조기, 태양열 담수화장치 등의 성능을 증가시키기 위해서는 태양선택흡수막 (solar selective coating)의 재료를 사용해야 되기 때문에 기술적으로

가장 흥미 있는 재료중의 하나이다. 따라서 가장 시급하게 해결해야 하는 과제는 기초과학적인 측면에서 태양열 집열판에 사용될 선택흡수막의 연구개발과 표면물성에 대한 분야다. 효과적인 선택흡수막은 태양 스펙트럼영역에서 흡수율( $\alpha$ )의 값은 0.90 이상이 되어야 하고 동시에 적외선 영역에서는 열복사율( $\epsilon$ )은 0.20 이하의 값을 갖는 특성을 가지고 있어야 한다.1) 선택흡수성을 얻기 위해 여러 가지의 제작 방법과 재료들이 현재까지 많은 연구가 수행2-4)되었으나 그 중에서 특히 전

\*이길동(교신저자) : 경기대학교 전자물리학과  
E-mail : [gdlee@kyonggi.ac.kr](mailto:gdlee@kyonggi.ac.kr), Tel : 031-249-9621

\*Lee Kil-Dong(corresponding author) : Department of Electrophysics, Kyonggi University.  
E-mail : [gdlee@kyonggi.ac.kr](mailto:gdlee@kyonggi.ac.kr), Tel : 031-249-9621

기도급법으로 제작된 black Cr 태양 선택흡수막은 300~400 OC 까지 열적안정성이 우수하여 고온용 집열기에 사용하기 위해 많은 응용연구가 이루어졌으며 지금까지도 많은 표면물성의 연구가 수행되고 있다.<sup>5,6)</sup> 현재 기초 과학적인 큰 흥미중 하나는 박막의 선택적 광흡수 메카니즘 규명 그리고 박막의 화학적 및 구조적 특성은 선택적 광흡수와 어떤 연관성이 있는지 조사하는 것이다. 기존의 black Cr 선택흡수막의 구조적 모델은 AES(Auger electron spectroscopy), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), SEM(scanning electron microscopy), TEM(transmission electron microscopy) 등의 측정장치에 의존하였다.<sup>4)</sup> 그러나 일반적으로 박막내 존재하는 O(산소)는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 존재로 나타난 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 그러나 최근에 선택흡수 박막의 AES 측정결과, 금속 Cr양이 XPS 측정에 의한 것보다 더 적게 포함된 것으로 미루어 보아 XPS와 AES의 산소양의 측정치가 약간 차이가 있다고 보고 되었다.<sup>1)</sup> 그 결과 black Cr에서의 비금속 성분은 AES와 XPS와의 측정값이 불일치 하였다. 그러나 전기도금된 박막에서의 비금속 성분은 고온에서 공기중 혹은 진공중 분위기에서 가열전과 후의 광학적 특성에 중요한 역할을 하기 때문에 가능한 정확하게 black Cr에서의 비금속 성분을 측정하는 것은 매우 중요하다. SIMS(secondary ion mass spectrometry)는 XPS와 AES보다 더 정확하게 박막의 수소 존재를 직접 나타낼 수 있으며 또한 수산화물(hydroxide), 수분(water) 등은 매우 상세한 정보를 제공한다.

따라서 본 연구에서는 SIMS를 이용하여 black Cr 태양 선택흡수막의 열처리 전과 후의 박막의 깊이에 따른 화학조성의 변화를 측정하여 광퇴화와 선택흡수성에 대한 연관성을 조사 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료제작

Black Cr 선택흡수막의 조성과 광학적 특성을 분석하기 위해 black Cr 선택흡수막은 chromonyx 종류의 도금액을 사용하여 전기도금법으로 제작한 materials technology inc.(USA)에서 구입한 시료를 사용하였다. 일반적으로 chromonyx bath의 전해질은 주로 chromic acid, acetic acid, trivalent chromium, iron, barium 등이 포함된 것으로 알려져 있으며 최적 도금전류밀도와 도금시간은 각각 ~ 269 mA/cm<sup>2</sup>, ~ 1.6 min 이다. 시료는 잘 연마된 Cu 기판위에 Ni 층을 도금시킨 후 그 기판 위에 다시 black Cr 선택 흡수막 (두께 약 200 nm)이 전착되었다.

### 2.2 측정

선택흡수막의 반사율은 실온에서 자외선-가시광선-근적외선 분광광도계(UV / VIS / NIR, Variam Carry)를 사용하여 반사율을 측정하고 또한 적외선 분광분석기(FTIR, Bruker IFS-66/S)를 사용하여 파장 범위 2.5-25  $\mu$ m 영역에서 적외선 반사율을 측정하였다. 선택흡수막의 열적안정성을 조사하기 위해 열처리 전과 후의 전기도를 사용하여 실온 상태에서 시료를 전기로에 집어넣어 서서히 일정한 온도로 증가시킨 후 일정시간 동안 유지시킨 후 다시 서서히 실온으로 냉각시킨 후 시료를 꺼내어 시료의 외관을 관찰 한 후 반사율을 측정하였다. 선택흡수막의 표면의 광학적 특성은 흡수율(흡수막에 입사한 복사에너지와 그 막이 흡수한 복사에너지의 비)과 복사율(같은온도와 조건 하에서 선택흡수막이 복사하는 에너지와 흑체가 복사하는 에너지의 비)를 측정하는 것으로 이루어지며 물리적인 두 양은 시료의 파장에 따른 반사율을 측정하여 상대적으로 비

교하기 위해 Duffie<sup>7)</sup>의 방법을 이용하여 계산하였다.

박막 표면의 화학 원소와 분자 이온의 분석은 SIMS (ION-TOF, Germany. TOF-SIMS-5)으로 분석하였다. 측정에 사용된 sputter parameters는 primary ion:  $O^{+2}$ , energy: 1 keV, current: 200.00 nA, area:  $150.0 \times 150.0 \mu m$  였다. Analysis parameters는 primary ion:  $Bi^{+1}$ , energy: 25 keV, current: 1.00 pA, area:  $40.0 \times 40.0 \mu m$  였다. Sputtering율은 약 1nm /sec 으로 하였다. 시료는 표면손상을 막기 위해 etching하지 않았으며 background gas 오염을 줄이기 위해 진공도는 약  $10 \times 10^{-9} mbar$ 로 하였다. SIMS는 2차 이온 질량분석법으로써 시료의 표면 분석을 통해 표면조성 및 성분을 얻을 수 있는 분석법이며 그 원리는 5 ~ 20 KeV 에너지를 가진 이온빔을 시료 표면의 원자층에 충격을 가했을때, 방출된 표면의 입자들과 중성원자 등 2차 이온을 측정하는 것이다. 이 방법은 박막분석에 높은 감도 인자를 제공하지만 본 실험에서는 표준시료가 없어서 절대농도는 결정할 수 없었다.

Fig. 1과 2는 실험실에서 사용한 SIMS장치와 개략도를 나타내었다.



Fig. 1 SIMS apparatus for measuring a black Cr solar selective coating

### 3. 실험결과 및 논의

Fig. 3은 제작된 black Cr 선택흡수막 (As prepared) 시료를 이온원으로  $O^{+2}$  를 표면에 입사시켜 표면을 깎아 내려 가는 동안 방출되는 2차 이온들의 질량을 측정하여 깊이 방향으로의 원소 혹은 분자의 수직 분포(depth profile)를 정성적으로 측정하였다.

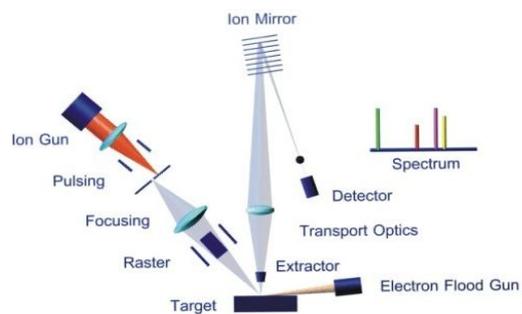


Fig. 2 System diagram of SIMS apparatus

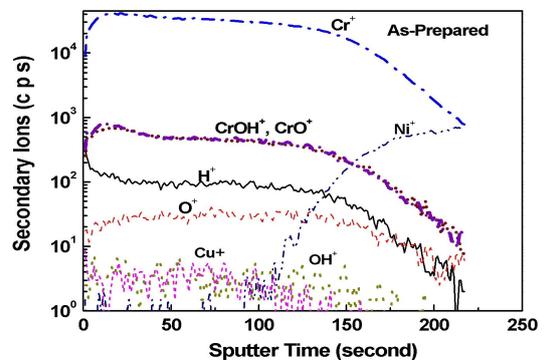


Fig. 3 SIMS depth profile of black Cr solar selective coating (as-prepared sample)

그림 3에서 알 수 있듯이 표면은 대부분  $Cr^+$ (mass: 51.94),  $CrOH^+$ (mass: 68.85)와  $CrO^+$ (mass: 67.94)로 덮혀져 있음을 알 수 있으며 기관물질  $Cu^+$ (mass: 62.95),  $OH^+$ (mass: 17)는 아주 미량이다.  $O^+$ (mass: 15.99),  $H^+$  (mass: 1.01) 및  $Cr^+$ (mass: 51.94)은 박막의 내부에 까지 거

의 변화가 없다. 선택흡수박막(Cu/Ni/Cr)에서의 Cr과 Ni의 계면(interface)은 초당 약 1nm의 sputter율로 약 210초가 경과(박막의 두께: 210 nm)한 후, 감소한 표면층의 원소인 Cr<sup>+</sup> 이온과 포화 상태인 기판물질 Ni<sup>+</sup>(mass: 57.93) 이온의 분포도가 겹치는 영역으로 대략 볼 수 있다. 그림 3에서의 제작된 시료의 반사율을 측정하여 계산한 결과, 흡수율  $\alpha = 0.961$ , 복사율  $\epsilon = 0.08$  이었다.<sup>8)</sup> 한편 depth profile한 결과로부터 원소 이온들의 세기는 입사 비임에 대해 sputter율이 다르기 때문에 정량적으로 비교할 수 없다.

Fig. 4는 black Cr 태양선택흡수막 (크기: 5 cm × 5 cm)을 실외에서 태양복사선(~1360 W/m<sup>2</sup>)에 5개월 (5/30/2012 - 10/31/2012)동안 외부환경에 직접 노출시킨 시료를 SIMS depth profile한 결과이다.

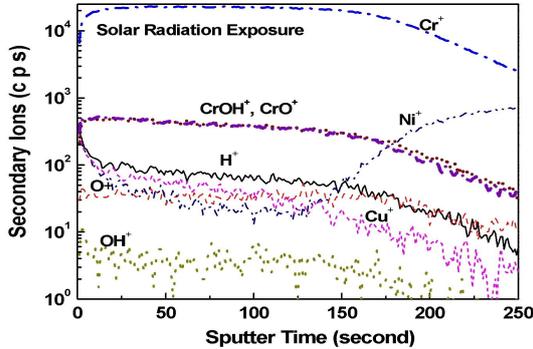


Fig. 4 SIMS depth profile of black Cr solar selective coating after solar radiation exposure

이 그림에서 알 수 있듯이 Ni, Cu 는 표면층에 미량 검출되었으나 그림 3의 제작된 시료와 비교하면 sputter 시간 210초 후 Cr 과 Ni 층의 계면확장이 약간 나타나기 시작하여 두께가 약간 증가 된 것을 볼 수 있다. 그 외 O<sup>+</sup>, OH<sup>+</sup>, CrOH<sup>+</sup> 및 CrO<sup>+</sup> 이온들은 박막 내부에서 큰 변화를 나타내지 않았다. 이 시료의 반사율 측

정값으로 부터  $\alpha = 0.941$ ,  $\epsilon = 0.04$ 가 계산 되었다.<sup>8)</sup> 이러한 점들을 미루어 보아 계면확장은 선택흡수성에 영향을 미치는 것으로 보여진다. 이 결과는 제작된 시료의  $\alpha = 0.961$ 에서 가열한 후  $\alpha = 0.941$  으로 약간 감소 하였음을 입증해 준다.

Fig. 5는 black Cr 태양 선택흡수막을 500 °C에서 120시간 동안 가열 퇴화시킨 후 SIMS depth profile한 결과이다. 그림 3과 4의 시료와 비교하면 그림 5의 표면층의 Cr<sup>+</sup>이 산화되어 감소하고 CrO<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>가 박막 내부에서 증가 되어 원소가 재분포됨을 볼 수 있다. 특히 기판물질 Cu<sup>+</sup>과 Ni<sup>+</sup>이온은 그림 3과4의 시료에 비해 표면층 쪽으로 크게 확산되고 또한 Cr과 Ni층의 계면확장이 크게 일어났음을 보이고 있다. 이 결과는 고온에서 기판물질의 확산, Cr의 산화 (CrO<sup>+</sup>의 증가) 및 계면의 상호작용과 확장은 광흡수에 큰 영향을 미치는 것을 입증 해준다. 이것은 그림 3에서 선택흡수막 시료의  $\alpha = 0.961$ 에서 그림 5의 시료의 반사율을 측정한 값<sup>8)</sup>으로부터 계산된  $\alpha = 0.815$  으로 크게 감소하였음을 설명해준다. CrO<sup>+</sup>, CrOH<sup>+</sup>는 박막 내부 전체에 걸쳐서 증가하고 CrOH<sup>+</sup>는 막 내부에서 증가하였으나 그림 4의 CrOH<sup>+</sup> 보다 미량이였다. 이것은 가열에 의해 OH가 증발되었기 때문이다.

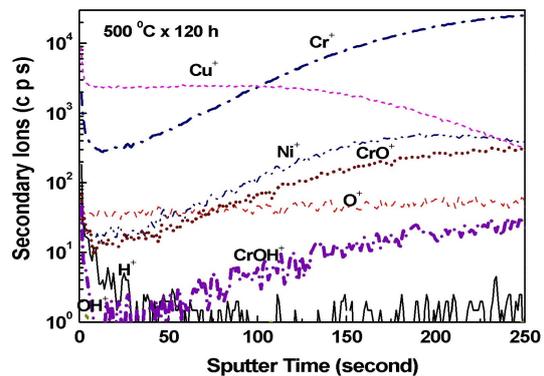


Fig. 5 SIMS depth profile of black Cr solar selective coating after heating at 500 °C in air for 120 hours

Fig. 6은 제작된 black Cr 태양 선택흡수막의 표면층의 표면조성을 SIMS로 분석한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 주요한 표면의 조성은  $H^+$ (center mass 1.0078),  $H_2^+$ (center mass 2.0157),  $C^+$ (center mass 12.0002),  $Cr^+$ (center mass 51.9402),  $CrH^+$ (center mass 52.9478),  $CrO^+$ (center mass 67.9471),  $CrOH^+$ (center mass 68.9516)가 검출되었다. 그 외에도 intensity가 약해 그림에 표시 되지 않았지만  $OH^+$ (center mass 17.003),  $C_2H^+$ (center mass 25.0077),  $Co^+$ (center mass 27.9942),  $Cr^+$ 의 동위원소( $mass$  53.9377) 등의 이온이 검출되었다. 제작된 박막의 표면에서의 C는 불순물이다.

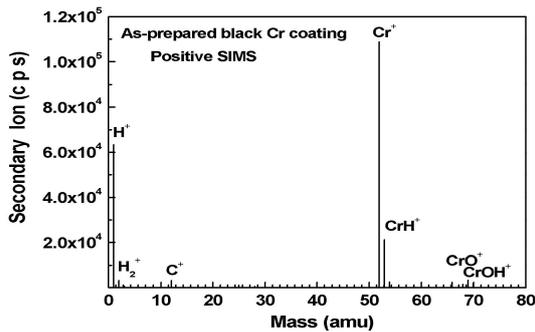


Fig. 6 SIMS intensities for black Cr solar selective coating (as-prepare sample)

Fig. 7은 외부환경에 black Cr 태양 선택흡수막을 낮 동안에 태양복사선에 노출시켜 가열되화 시킨 후 다시 밤 동안에 냉각시키는 주기를 5개월 동안 수행한 후의 시료를 SIMS로 분석한 결과이다. 표면의 조성은  $H_2^+$ (center mass 2.0157),  $Li^+$ (center mass 7.0162),  $CH_3^+$ (center mass 15.0236),  $Na^+$ (center mass 22.9907),  $C_2H_5^+$ (center mass 29.039),  $Cr^+$ (center mass 51.9426),  $CrH^+$ (center mass 53.9501),  $Cu^+$ (center mass 62.9288),  $CrO^+$ (center mass 67.949),  $CrOH^+$ (center mass 68.9526) 등이 검출 되었

다. 현재는 제작된 시료에 비해 외부 환경에 노출된 시료가 더 오염되거나 혹은 태양복사선에 퇴화되어 많은 화학원소가 검출되었는지는 불확실하며 더 많은 연구가 필요하다.

Fig. 8은 black Cr 태양 선택흡수막을 500°C에서 120시간 동안 공기중 전기로에서 가열되화 시킨 후 SIMS로 분석한 결과이다. 가열되화된 시료의 표면조성은  $H^+$ (center mass 1.0078),  $H_2^+$ (center mass 2.0157),  $C^+$ (center mass 12.0002),  $Na^+$ (center mass 22.9907),  $Cr^+$ (center mass 51.9402),  $Cr^+$ 의 동위원소( $mass$  53.9377),  $CrO^+$ (center mass 67.9471),  $CrOH^+$ (center mass 68.9516)가 측정되었다. 그 외 기판물질 Cu의 확산이 일어나 세기가 약한 미량의  $Cu_3H_2O_2$ ( $mass$  222.8018)가 검출된 것이 확인 되었다.

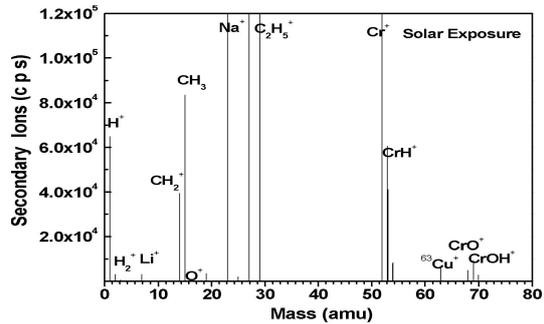


Fig. 7 SIMS intensities for black Cr solar selective coating after solar exposure in outdoor

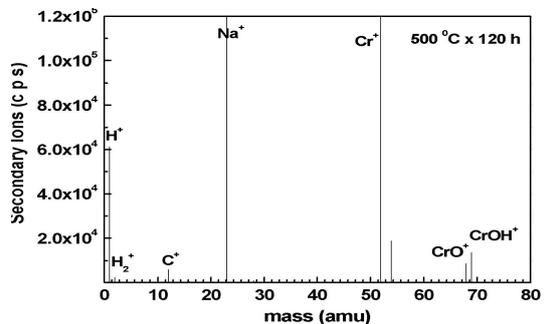


Fig. 8 SIMS intensities for black Cr solar selective coating after heating in air

#### 4. 결 과

전기도금된 black Cr 선택흡수막을 SIMS로 분석한 결과  $\text{OH}^+$  이온이 포함된 black Cr에서의 비금속성분은 주로 수산화물인 것으로 보여지며 제작된 시료의 수산화물( $\text{CrOH}^+$ ,  $\text{CrO}^+$  등)의 양은 박막의 깊이에 따라 감소하였다. 이 시료의  $\alpha = 0.961$ ,  $\epsilon = 0.08$  이었다. 태양복사선에 5개월 동안 노출된 시료는  $\text{CrOH}^+$ ,  $\text{CrO}^+$  이온들은 박막 내부에서 큰 변화는 없었으나  $\alpha = 0.941$ ,  $\epsilon = 0.04$  이었다.  $500^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시료는 기판물질  $\text{Cu}^+$ 과  $\text{Ni}^+$ 이온은 표면층 쪽으로 크게 확산되고 또한 Cr과 Ni층의 계면확장이 크게 일어나  $\alpha = 0.815$ 로 크게 감소하였음을 확인 할 수 있었다.

#### Reference

1. G. B. Smith, G. Zajac, A. Ignatiev and J. W. Rabalais, Surface composition of selective black chrome films as determined by sims, Surface Science 114, pp. 614~626, 1981
2. N. Selvakumar and H. C. Barshilia, Review of physical vapor deposited(PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications, Solar Energy Materials and Solar Cells 98, pp. 1~23, 2012
3. H. C. Barshilia, N. Selvakumar, K. S. Rajam and A. Biswas, Structure and optical properties of pulsed sputter deposited  $\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  solar selective coatings, Journal of Applied Physics 103, 023507-1-023507-11, 2008
4. G. Zajac, G. B. Smith and A. Ignatiev, Refinement of solar absorbing black chrome microstructure and its relationship to optical degradation mechanism, Journal of Applied Physics 51, pp. 5544~5554, 1980
5. S. Khamlich, O. Nemraoui, N. Mongwaketsi, R. McCrindle, N. Cingo and M. Maaza, Black Cr/ $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  nanoparticles based solar absorbers, Physica B 407, pp. 1509~1512, 2012
6. S. Eugénio, C. M. Rangel, R. Vilar, A. M. and Botelho do Rego, Eledeposition of black chromium spectrally selective coatings from Cr(111)-ionic liquid solution, Thin Solid Films 519, pp. 1845~1850, 2011
7. J. A. Duffie and W. A. Beckman, Solar Engineering of Thermal Processes, 2nd Edition, Wiley-Interscience, New York, 1991
8. K. D. Lee, Property analysis of solar selective coatings, Journal of the Solar Energy Society 33, pp. 31~38, 2013