

$V_{1-x}M_xO_2$ 박막의 thermochromism에 대한 연구

이 시 우 · 이 문 희

수원대학교 전자재료 공학과

A study on the thermochromism of $V_{1-x}M_xO_2$ thin film

Si-Woo Lee, Moon-Hee Lee

Dept. of Electronic Materials Science

The University of Suwon

초 록 “Smart window”에 코팅재료로 쓰이는 thermochromic VO_2 박막을 전자빔 증착 방법으로 유리 기판위에 증착시켜 $0^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 온도범위에서 가시광 및 근적외선의 투과율을 spectrophotometer로 측정하였다. 300°C 의 기판온도와 400°C 어닐링 온도가 VO_2 박막의 thermochromism을 나타내는데 효과적인 것으로 나타났으며 그 이유는 400°C 이상에서 이 박막이 결정화되기 때문인 것으로 확인되었다. 또한, VO_2 박막을 알곤중에서 어닐링하면 500nm 이하의 파장에서는 그 투과율이 상당히 낮아지는 것으로 나타났다.

W가 5% 첨가된 $V_{0.95}W_{0.05}O_2$ 박막은 약 0°C 의 천이온도를 나타내었고 Sn이 0.5% $V_{0.995}W_{0.005}O_2$ 박막의 경우에는 300°C 의 기판온도에서 증착한 후 $450^\circ\text{C}/5$ 시간 동안 알곤가스 중에서 어닐링하였을 때 뚜렷한 thermochromism을 나타내었으며 이 박막의 천이온도는 실용가능한 온도인 약 25°C 로 발견되었으며 약간의 이력곡선이 나타났다.

Abstract Thermochromic VO_2 thin films for “smart windows” were prepared by electron beam evaporation method on a glass substrate and spectral transmittances were examined by spectrophotometer. Substrate temperature of 300°C and annealing temperature of 400°C were found to be effective to give a thermochromism on VO_2 thin film due to the crystallization of the thin film. Furthermore, annealing of VO_2 thin film affected the spectral transmittance and reduced the transmittance significantly at wavelength below 500nm .

$V_{0.95}W_{0.05}O_2$ thin film doped by 5 atomic percent of W showed semiconductor-metal transition around 0°C . $V_{0.995}W_{0.005}O_2$ thin film which contains 0.5 atomic percent Sn showed thermochromism when it was deposited at substrate temperature of 300°C and annealed at 450°C for 5 hours in argon gas. The transition temperature of the $V_{0.995}W_{0.005}O_2$ thin film was found to be about 25°C and showed some hysteresis.

1. 서 론

Thermochromism이란 어떤 천이금속(transition metal)의 산화물 및 황화물이 특정한 온도(T_c , transition temperature, 앞으로 천이온도라 명명함)를 전후하여 그 결정구조가 바뀌어서 물리적 성질(전기전도도 및 적외선 투과율)이 급격히 변하는 현상을 말한다. 이와 같은 thermochromic 효과를 지닌 박막을 유리 위에 입히면 유리가 어떤 일정한 온도 이상이 되면 가시광선은 들어오지 않는 근적외선

및 적외선이 차단되어 실내온도가 상승하지 않게 되는 “smart window”를 만들 수 있게 되어 자동차의 유리창이나 건물의 창문에 응용하면 에너지 절약에 큰 효과가 있다. 이러한 thermochromic 효과를 나타내는 재료는 이미 오래 전에 천이금속의 산화물 또는 황화물로 알려져 왔으며¹⁾ 이에 대한 연구가 진행되어 VO_2 의 경우에는 이 천이온도를 전후하여 그 결정구조가 monoclinic 구조에서 tetragonal 구조로 바뀌면서 crystalline distortion 기구²⁾에 의해 반도체-금속의 천이를 하는 것으로 알려

져 있다. 그리고 VO_2 , Ti_2O_3 , Fe_3O_4 등과 같은 산화물과 FeS , NiS 등의 황화물이 이와 같은 반도체-금속의 전이를 하는데 현재 VO_2 에 대하여 전자빔(electron beam) 증착방법, 스퍼터링 방법 및 다른 방법에 의하여 많은 연구가 진행되고 있는 이유는 이 VO_2 의 반도체-금속의 전이온도가 68°C 로 비교적 실용온도(20°C)에 가깝기 때문이다.^{3)~10)} 따라서 VO_2 의 전이온도를 실제로 사용가능한 20°C 내외로 낮추는 것이 일차적인 목표이며 이를 위하여 첨가원소의 종류 및 양, VO_2 박막의 미세구조, 어닐링의 조건 그리고 증착온도 및 기판의 선택등이 중요한 변수로 작용한다.

지금까지 VO_2 박막에 대한 연구로는 Kusano와 Theil¹¹⁾은 박막의 미세구조가 전기적 성질에 미치는 영향에 대한 연구를 하여 기판온도가 300°C 이상일 때 박막이 결정성을 갖게 되며 또한 증착속도가 낮았을 때는 박막이 결정화가 잘 되어 전이가 잘 일어나는 것을 보고 하였으며 Razavi와 Fallon¹²⁾들은 이 박막의 어닐링 효과에 대한 연구를 하여 어닐링이 박막의 화학양론(stoichiometry)을 개선하였으며 임도를 증가시켜 좋은 광학적 성질을 갖는 박막을 얻을 수 있다고 하였다. 그리고 박막에 도우핑(doping)을 하여 전이온도를 조절한 연구를 살펴보면 Phillips¹⁴⁾들은 VO_2 에 Fe를 첨가하여 연구한 결과 1.4% 까지는 VO_2 의 전이온도를 낮추었으나 그 이상을 첨가하면 오히려 전이온도를 높힌다고 보고하여 그 첨가량의 조절이 중요함을 시사하였다. 그리고 Balberg¹⁵⁾들은 Ti나 Sn이 VO_2 의 전이온도를 높히는 효과가 있다고 보고하였으며 Jorgenson등³⁾은 W를 2% 만큼 VO_2 에 첨가하여 두께 $100\sim 300\text{nm}$ 의 박막에서 전이온도를 $10^\circ\text{C}\sim 20^\circ\text{C}$ 정도로 낮추었다고 보고하고 있으며 기판의 종류에 따라 그 첨가량이 달라지며 전이온도도 달라진다고 하였다. Griffiths¹⁶⁾들은 그의 논문에서 기판온도가 300°C 이상일 때 stoichiometric한 VO_2 가 잘 얻어진다고 하였으며 VO_2 에서 산소 원자의 결핍은 전이온도를 낮추는 효과가 있다고 하였다. 따라서 본 연구에서는 첨가원소의 양에 따른 전이온도의 변화에 대한 기초실험을 하고자 스퍼터링 방법보다 제조비용이 적게 들고 대형 박막의 제작이 가능한 전자빔 증착방법으로 VO_2

를 증착시켜 박막을 제작하였다.²³⁾ 그리고 기판온도 및 어닐링 온도가 박막에 미치는 영향을 조사하고자 하였으며 또한 이 박막의 전이온도를 실용가능한 온도로 낮추고자 이미 전이온도를 낮춘다고 보고되어 있는 W와 새로운 도우핑 원소인 Sn을 첨가하여 그 가능성을 조사하였다.¹⁷⁾

2. 실험 방법

VO_2 박막은 유리 기판위에 $100\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 의 두께로 전자빔 증착 방법에 의하여 입혀졌다. 그리고 99.99% 순도의 VO_2 분말과 99.99%의 W분말 및 SnO_2 분말을 각 원소의 온도에 따른 증기압을 고려한 이론식²²⁾에 의거하여 원하는 원자농도비가 되도록 칭량하여 잘 섞은 후 프레스로 가압·성형하여 직경 5mm, 두께 2-3mm의 판상으로 만들어 증발원으로 사용하였다. 기판의 온도는 상온 $\sim 300^\circ\text{C}$ 사이로 변화시켰다. 어닐링은 순수한 알곤가스를 500sccm으로 흘리면서 $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 사이에서 관상로 안에서 1시간 ~ 10 시간 동안 하였다.

박막의 두께는 α -step 및 ellipsometer로 측정하였다. 박막 시편의 온도는 항온시편고정기(constant temperature cell)에 시편을 넣은 후 항온조를 이용하여 $-15^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ 사이에서 온도를 조절하였다. 가시광 및 근적외선의 투과율은 spectrophotometer(SHIMADZU UV-160)로 $200\text{nm}\sim 1100\text{nm}$ 사이의 파장에서 측정하였다. 박막의 결정성은 X-ray diffraction(XRD, RIGAKU, RINT-1200)으로 분석하였으며, Auger Electron Spectroscopy(AES, Perkin-Elmer, PHI-670)를 이용하여 각 원소의 깊이방향 원소농도(depth profile)을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 VO_2 를 300°C 의 기판온도에서 전자빔 증착방법으로 증착시킨 후 알곤가스 중에서 350°C 로 5시간 동안 어닐링한 VO_2 박막 시편의 파장에 따른 가시광 및 근적외선의 투과율을 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 20°C 에서의 투과율과 55°C 에서의 투과율은 700nm 이하의 가시광선 영역에서는 거의 동일한데 비하여 근적외선 영역인

700nm의 파장 이상에서는 그 투과율이 차이를 나타내기 시작하여 파장이 커짐에 따라 그 차이가 점차 커지고 있음을 나타내고 있다. 이와 같이 700nm 근처에서 투과율의 차이가 생기기 시작하여 점점 더 벌어지는 현상은 thermochromism을 나타내는 박막의 전형적인 현상이다. 이와 같은 thermochromic 현상이 VO_2 박막을 증착시킨 그대로의 상태에서는 나타나지 않고, 어닐링을 350°C 이상으로 하였을때만 나타나고 있는 것으로 보아 VO_2 박막이 비정질 상태에서는 thermochromic 현상이 나타나지 않는 것으로 확인되었다. 물론 이와 같은 thermochromism을 나타내는 어닐링 조건은 박막의 두께에 따라 달라질 수 있으며 본 실험에서의 시편은 두께가 약 200nm로서 350°C 에서 5시간 어닐링한 경우에 thermochromic 효과가 나타났다. 이와 같은 VO_2 박막의 thermochromic 현상은 천이온도를 전후하여 그 투과율의 변화가 가역적으로 나타나야 실제로 “smart window”에 응용할 수 있으므로 그 가역성의 유무를 관찰하기 위하여 1100nm의 파장에서 온도를 올리면서 투과율을 측정하고 또한 온도를 내리면서 측정하여 그림 2에 나타냈다.

이 그림 2에서 보는 바와 같이 50°C 를 전후하여 투과율이 가역적으로 감소 및 증가하였으며 약간의 이력곡선(hysteresis)이 나타났

다. 또한, $30^\circ\text{C} \sim 55^\circ\text{C}$ 사이에서 근적외선 투과율이 비교적 완만히 떨어지고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 반도체-금속의 천이가 완만히 나타나는 것은 박막일 경우에 일반적으로 나타나는 현상이지만 이 박막이 아직 결정화가 완전히는 안된 때문일 수도 있다. 그리고 천이온도를 전후하여 1100nm에서의 투과율은 약 50% 정도의 저하를 나타내고 있다. 다만 그 천이온도가 문헌에 나타나고 있는 VO_2 의 천이온도인 68°C 보다 약간 낮은 50°C 로 나타나고 있는데 이것은 VO_2 의 박막이 완전한 화학양론을 갖추지 못하고 O의 결핍이 상당량 있는 VO_{2-x} 로 증착이 되었기 때문에 천이온도가 낮아진 것으로 생각된다.(그림 8을 참조하면 O/V가 2보다 약간 작음을 알 수 있다) 이를 뒷받침 하는 것으로 Kusano⁽¹¹⁾는 그의 논문에서 O가 더 많은 $V_{1-x}O_2$ 는 천이온도가 stoichiometric한 VO_2 의 천이온도(68°C)보다 높게 나타나고 V가 더 많은(이 실험의 경우) VO_{2-x} 의 경우에는 그 천이온도가 낮게 나타남을 보고하고 있다. 이에 대하여는 $V_{0.95}W_{0.05}O_2$ 박막의 AES분석과 함께 설명하기로 한다.

그림 3은 기판온도를 상온 $\sim 300^\circ\text{C}$ 변화시키면서 증착시킨 VO_2 박막을 어닐링 하지 않고 증착시킨 그대로의 상태에서 파장에 따른 가시광 및 근적외선의 투과율을 측정 한 것이다. 두께에 따라 가시광의 투과율은 아주 빈

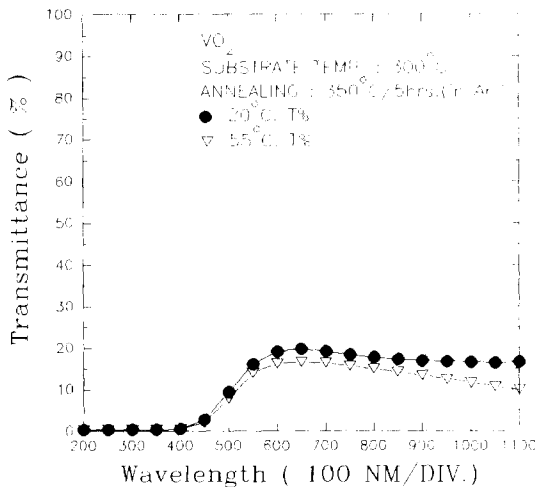


Fig. 1. Spectral normal transmittance of VO_2 thin film measured at 20°C and 55°C .

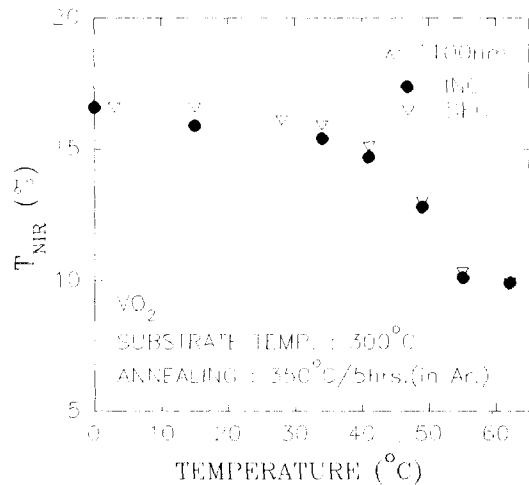


Fig. 2. Near-infrared transmittance variation with temperature for VO_2 thin film.

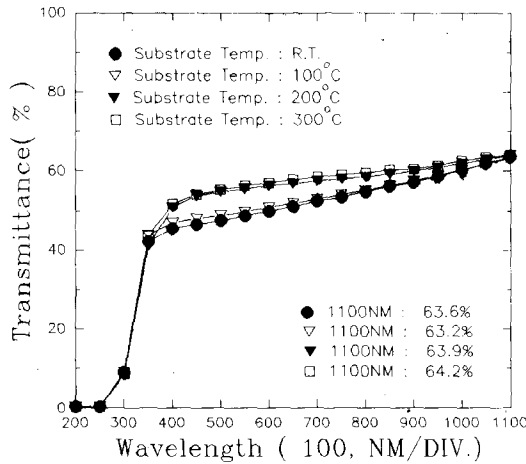


Fig. 3. Spectral normal transmittance of as-deposited VO₂ thin film deposited at various substrate temperatures.

감하게 변하기 때문에 각 시편의 1100nm에서의 투과율의 동일하게 되도록 시편의 두께를 가능한한 같게 시편을 제작하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 기판온도가 200°C 및 300°C인 경우에 가시광 및 근적외선의 투과율이 약간 증가함을 알 수 있는데 그 이유는 기판온도가 높으면 결정입도를 크게하는 요인이 있으며, 박막의 결정화에도 기여하는 때문으로 생각된다. 따라서 앞으로 모든 박막의 증착온도(기판온도)는 300°C로 하여 실험하였다.

다음은 모든 시편의 기판온도를 300°C로 고정하고 그 두께를 150nm로 증착시킨 VO₂ 박막을 알곤 분위기에서 300°C~400°C의 온도에서 어닐링한 시편의 파장에 따른 투과율을 조사하였다. 그림 4에서 보는 바와 같이 파장이 500nm 이하인 영역에서 그 투과율은 조사한 모든 어닐링 온도에서 상당히 떨어졌고 파장이 500nm 이상인 영역에서는 300°C 및 350°C로 어닐링하였을 때는 그 투과율이 증착시킨 그대로의 상태보다 약간 증가하였으며 400°C로 어닐링한 경우에는 그 투과율이 현저히 증가되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Chain¹²⁾의 VO₂를 500°C에서 다시 산화시켰을때 0.4~3.4nm의 파장에서 그 투과율이 증가되었다는 보고와 Razavi¹²⁾의 VO₂를 400°C에서 1시간 어닐링하였을때 적외선 투

과율이 증가를 나타냈다는 보고와도 일치한다. 다만 Razavi는 알곤과 산소가 섞인 스퍼터링 분위기에서 어닐링하였다. 이와 같이 400°C/5시간의 어닐링 조건에서 어닐링한 경우에 가시광 및 근적외선 파장영역에서 그 투과율이 증가하는 이유는 어닐링 온도가 높아지면서 박막의 결정화가 촉진되었으며 박막의 두께가 비교적 얇았기 때문에 이 어닐링 조건에서는 박막의 결정화가 거의 다 이루어진 것으로 판단된다.(좀더 두꺼운 박막인 그림 5의 경우에는 500°C/10시간의 어닐링 조건에서 박막의 결정화가 이루어졌다) 따라서 어닐링 조건에 따른 박막의 결정성을 알아보고자 증착시킨 그대로의 상태 및 300°C~500°C/5시간-10시간의 어닐링 조건에서 어닐링한 비교적 두꺼운(두께 약 500nm) VO₂박막의 결정성을 XRD로 조사하였다.

그림 5는 비교적 두꺼운 박막(약 500nm)의 어닐링 조건에 따른 XRD패턴을 나타낸 것이다. 그림 5-a는 증착시킨 그대로의 상태에서의 XRD패턴이며 비정질 상태임을 나타내 주고 있으며, 그림 5-b에서 보듯이 300°C에서 10시간 어닐링 시킨 시편도 아직 뚜렷한 결정성은 나타내고 있지 않다. 450°C에서 5시간 어닐링한 시편(그림 5-c)에서는 결정성이 나타나기 시작하고 있으나 아직도 완전히 결정화 된것은 아니다. 500°C에서 10시간 어닐링한 시편에서는 그림 5-d에서 보는 바와 같이 뚜렷하게 결정성을 나타내고 있다.

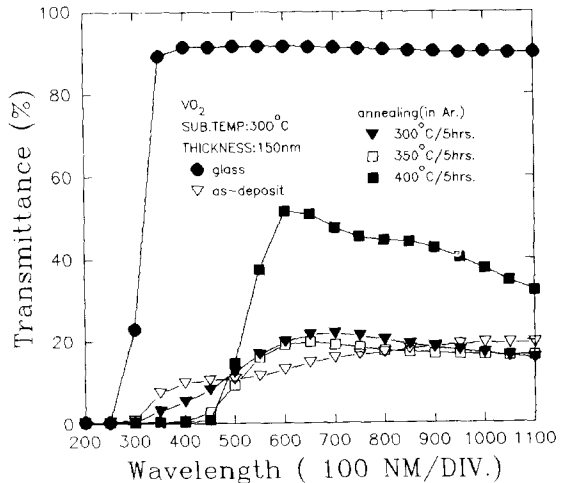


Fig. 4. Spectral normal transmittance of VO₂ thin film annealed at various annealing temperatures.

또한 이 XRD패턴의 주피크를 몇가지 바나듐 산화물들의 JCPDS(Joint Committee on Diffraction Standards, 그림 6)와 비교하여 보면 VO_2 상과 V_4O_9 , V_2O_5 및 V_3O_7 상들이 혼합되어 있는 것으로 판단되며 VO_2 의 단일상은 아닌 것 같다. 그러나 확실한 것은 450°C 이상에서는 이 박막이 결정화되어 있음을 알 수 있다. 따라서 비교적 얇은 박막(그림 4의 경우에는 두께가 150nm 이다)에서는 $400^\circ\text{C}/5$ 시간의 어닐링 조건에서 이미 결정화가 되고 있는 것으로 판단되어서 본 실험에서는 모든 박막의 어닐링은 $350^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 사이에서 하였다.

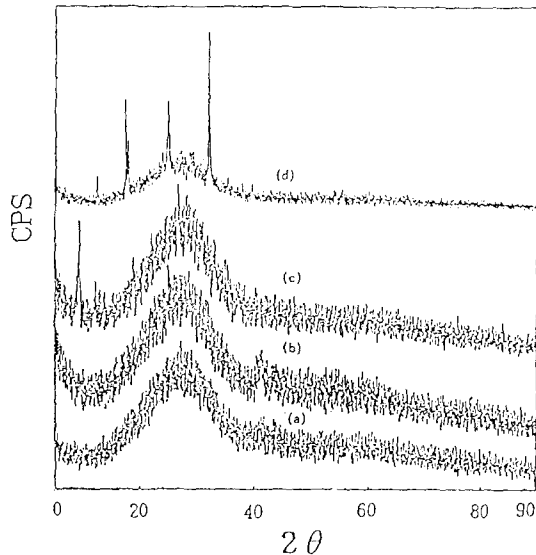


Fig. 5. XRD patterns of VO_2 thin film annealed at various annealing conditions. a) as deposited b) annealed at 300°C for 5 hours c) annealed at 450°C for 5 hours d) annealed at 500°C for 10 hours

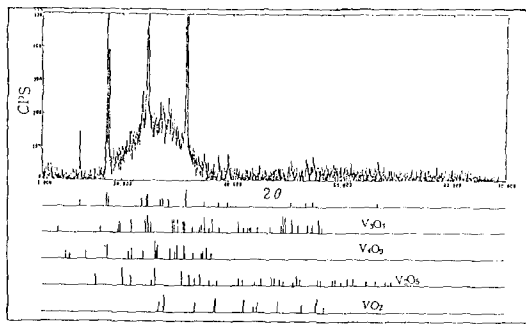


Fig. 6. JCPDS of vanadium oxides compared with diffraction pattern of prepared vanadium oxide thin film.

다음은 이와 같이 VO_2 박막이 천이온도를 전후하여 thermochromic 효과를 나타내고 있음은 확인되었으나 그림 2에 나타난 바와 같이 그 천이온도가 실용가능 온도인 20°C 내외가 아니기 때문에 이 박막을 자동차의 유리창이나 건물의 유리창에 응용하기는 어렵다. 따라서 이와 같은 VO_2 박막에 W 또는 Sn을 도핑하여 그 천이온도를 낮추어 보고자 이들의 양을 변화시키면서 박막을 제작하고 어닐링조건은 앞에서 설명한대로 $350^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 로 하였으며 기판온도를 300°C 로 하여 그 투과율을 조사하였다. 그림 7은 W이 약 5% 첨가된 $V_{0.95}W_{0.05}O_2$ 박막을 400°C 에서 10시간 어닐링한 시편의 1100nm 의 파장에서 온도에 따른 투과율을 나타낸 것이다. 어닐링 시간이 상대적으로 짧았던 VO_2 박막에서는 천이온도 부근에서 완만한 투과율의 변화가 나타났는데 비하여 이 박막의 경우에는 비교적 급격한 투과율의 변화가 나타났다. 그 이유는 이 경우에는 어닐링 온도는 400°C 로 VO_2 박막과 같으나 어닐링 시간이 더 긴 10시간이기 때문에 박막의 결정화가 더 잘된 것으로 생각된다. 다른 연구자들이 보고하고 있는 W을 2% 첨가 하였을 때에는 20°C 내외의 천이온도가 얻어지고 있는데 비하여 본 연구에서는 W을 5% 첨가한 시편의 경우에 0°C 내외의 천이온도를 나타내고 있다. 그 이유는 앞서서도 언급한 바와 같이 VO_2 박막에서 O의 결핍이 많은 $VO_{2-\delta}$ 박막이 얻어졌을 가능성이 있으며(그림 8참조) 또는 W의 도핑 정도가 5% 정도로 다른 연구자들이 보고하고 있는 2% 정도 보다 많아서 천이온도를 0°C 근처로 떨어뜨리고 있지 않나 생각된다. 또한 Babulanam⁽⁸⁾이 주장하는 바와 같이 기판과 박막사이의 응력에 의해서도 그 천이온도가 낮아질 수 있다고 생각되나 이에 대하여는 앞으로 연구가 계속되어야 할 것이다.

그림 8은 $V_{0.95}W_{0.05}O_2$ 박막의 깊이방향 원소농도를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 V와 O가 박막 전체에 걸쳐서 비교적 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있으며 첨가원소인 W도 비교적 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 또한 O/V의 비가 2보다 작은 것으로 보아 이 박막이 stoichiometric한 VO_2 에서 O가 결핍된 $VO_{2-\delta}$ 로 이루어져 있거

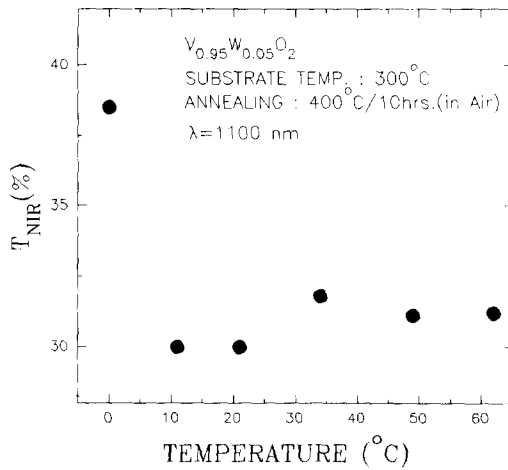


Fig. 7. NIR transmittance variation with temperature for $V_{0.95}W_{0.05}O_2$ thin film.

나 V_2O_3 또는 다른 상이 VO_{2-x} 와 섞여져 있는 magneli상일 가능성도 있다. 그러나 W의 농도는 비교적 균일하게 5% 정도 있는 것으로 나타났다. 따라서 W의 양을 조절하여 그 천이온도를 줄여보고자 0.5%~10% 사이의 W를 도우핑하여 조사하였으나 측정 가능한 온도인 $-10^\circ C$ 이상에서는 W의 도우핑 양을 달리하여 제작한 모든 시편에서 NIR(Near infra-red)의 투과율이 낮게 나타난 것으로 보아 모두 금속상태인 것으로 판단되었다. 따라서 이와 같이 어떤 이유로든가 이 $V_{1-x}W_xO_2$ 박막의 천이온도가 문헌에 보고된 온도보다 낮게 나타나고 있으므로 오히려 천이온도를 높히는 작용을 한다고 보고되어 있는 원소를 첨가해 보고자 하였다. Phillips²⁰⁾ 등은 VO_2 에 원자가가 V(4가) 보다 오히려 낮은 Fe(2가 또는 3가)를 약 2% 첨가하여 천이온도를 $52^\circ C$ 까지 낮추었다고 보고하고 있으므로 원자가가 V보다 높은 W(5, 6가)이나 Nb(3, 5가) 등만이 천이온도를 낮추는 것은 아니고 다른 요인(이온 반경의 차이)도 있는 것으로 생각된다. 즉, Terukov¹⁹⁾의 논문에서 VO_2 의 천이온도를 높힌다고 보고되어 있는 Sn을 0.2%~2% 범위로 첨가하여 그 천이온도를 측정하였다. 만들어진 여러 조성의 $V_{1-x}Sn_xO_2$ 박막 중에서 Sn이 0.5% 정도 첨가된 박막에서 천이온도가 비교적 실용가능한 온도인 $25^\circ C$ 정도로 나타났다. 이 결과는 Terukov의 결과

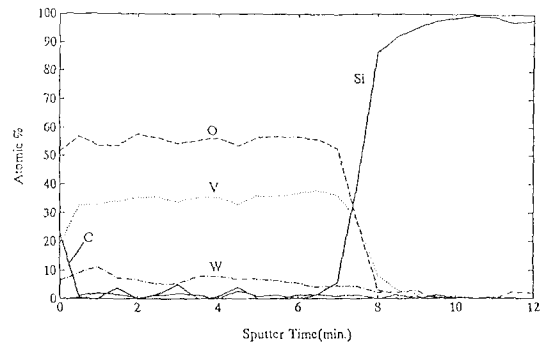


Fig. 8. AES depth profile of $V_{0.95}W_{0.05}O_2$ thin film.

와는 상반되는 것이며 이 논문의 끝에 설명하기로 한다.

즉, 그림 9는 Sn을 0.5% 첨가한 $V_{0.995}Sn_{0.005}O_2$ 박막을 $300^\circ C$ 의 기판온도에서 증착시키고 $350^\circ C$ 에서 5시간 동안 어닐링한 박막의 온도에 따른 $\lambda=1100nm$ 에서의 투과율을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 $30^\circ C$ 에서 $50^\circ C$ 사이에서 비교적 완만한 투과율의 저하를 나타내고 있음을 알 수 있으며 투과율의 저하는 15% 정도로 비교적 작게 나타났다. 이와 같이 VO_2 박막에 도우핑이 되었을 때는 천이가 비교적 넓은 온도 범위에서 일어난다는 것이 Fukuma²¹⁾에 의해 보고된 바도 있다. 그러나, 천이온도는 비교적 원하는 $20^\circ C$ 내외 근처로 가고 있으나 아직도 그 천이가 급격하지가 못함을 알 수 있다. 이는 아직도 이 박막의 어닐링 조건이 박막의 결정화를 완전히 이루어주지 않은 것으로 판단되었다. 그리고 이 박막의 온도를 올리면서 그 투과율을 측정할 때와 내리면서 측정할 때에 약간의 이력(hysteresis)이 있음을 확인하였으며 천이온도를 전후하여 그 투과율이 가역적으로 나타남을 알 수 있었다. 따라서 이 박막의 결정성을 향상시키기 위하여 어닐링 조건을 달리하여 $450^\circ C$ 에서 5시간 어닐링한 후 투과율을 측정하여 그림 10에 나타내었다.

이와 같은 어닐링 조건에서 만들어진 시편은 그림 10에서 보는 바와 같이 천이온도가 $20^\circ C \sim 40^\circ C$ 사이에서 나타나고 있으며 그림 9 보다는 $10^\circ C$ 정도 더 낮게 나타나고 있다. $\lambda=1100nm$ 에서 투과율도 그림 9 보다는 비교적 급격히 떨어지고 있음을 알 수 있다. 또한 NIR(Near Infra-red, 1100nm)에서의 투과율

도 약 30% 정도 떨어지고 있어서 350°C/5시간의 어닐링 조건 보다는 450°C/5시간의 어닐링 조건이 여러가지 측면에서 훨씬 좋은 결과를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이 결과는 Fukuma²¹⁾의 어닐링 온도를 450°C로 하였을 때가 400°C로 한 경우보다 반사율의 변화가 '보다 급격히 일어난다는 보고와도 일치하는 것으로 이는 높은 어닐링 온도가 결정입도를 크게 하고 박막의 결정화에 적극적으로 기여하기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 500°C

이상에서 장시간 어닐링을 하게되면 VO_2 박막 자체가 상당량 증발해 버리는 것이 관찰되었으므로 어닐링온도 및 시간의 선택은 VO_2 및 $V_{1-x}M_xO_2$ 박막의 thermochromic 효과를 얻는데 매우 중요하다고 하겠다.

그림 11은 이와 같이 Sn을 도우핑한 $V_{1-x}Sn_xO_2$ 박막의 깊이방향 원소농도를 %로 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 V, O 및 Sn이 전 박막두께에 걸쳐 균일하게 분포되어 있어서 비교적 균일한 $V_{0.995}Sn_{0.005}O_2$ 박막이 얻어졌음도 알 수 있고 Sn이 약 0.5% 정도 도우핑되어 있는 것으로 나타났다. 또한 비교적 stoichiometric한 VO_2 (O/V의 비가 거의 2에 가까움을 그림 11에서 알 수 있다)에 Sn이 도우핑된 박막이 얻어지고 있음을 알 수 있으며 어닐링에 의하여 약간의 Si이 표면으로 확산되어 있음을 알 수 있다. 본 연구 결과에서와 같이 0.5%의 Sn을 VO_2 에 도우핑한 $V_{0.995}Sn_{0.005}O_2$ 박막의 천이온도가 25°C로 낮아진 것은 일반적으로 알려진 V의 4가 보다 원자수가 높은 원소인 W, Nb 또는 Mo(W은 5 또는 6가이며 Nb은 3 또는 5가이며 Mo는 5 또는 6가이다)을 도우핑할 때 천이온도가 낮아지는 기구 이외에도 본 실험에서 첨가한 Sn과 같이 원자수가 V과 같은 4가이나 이온반경이 V보다 큰 원소(즉, V의 이온 반경은 0.54 Å이며 천이온도를 낮추는 W은 0.6 Å, Nb은 0.64 Å이며 Sn은 0.69 Å(4+가인 경우)이다.)를 도우핑하였을 때도 천이온도가 낮아진다는 Fukuma²¹⁾의 결과와도 일치하는 것이다. 그러나 아직 이에 대한 확실한 이론은 정립되어 있지 않으며 본인도 계속 연구중이다.

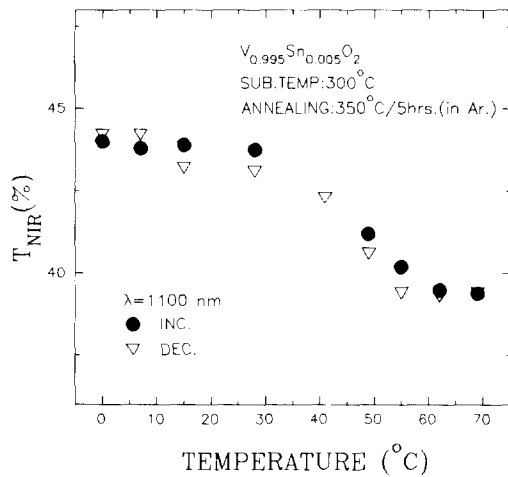


Fig. 9. NIR transmittance variation with temperature for $V_{0.995}Sn_{0.005}O_2$ thin film annealed at 350°C for 5 hours.

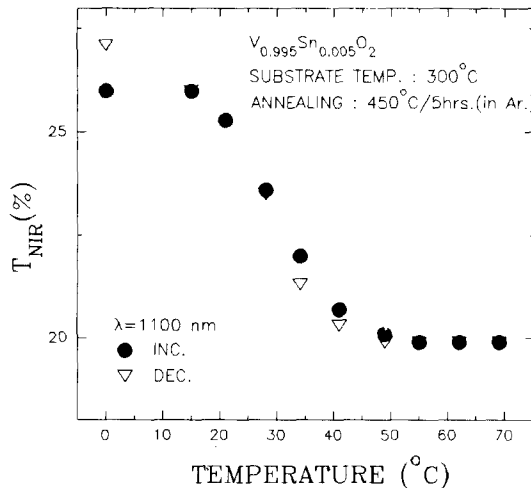


Fig. 10. NIR transmittance variation with temperature for $V_{0.995}Sn_{0.005}O_2$ thin film annealed at 450°C for 5 hours.

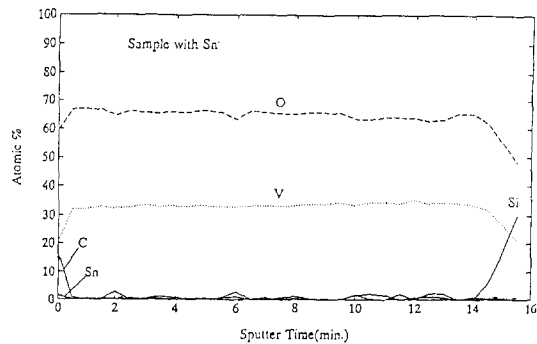


Fig. 11. AES depth profile of $V_{0.995}Sn_{0.005}O_2$ thin film.

이와같이 VO₂ 박막에 Sn, W 또는 다른 적당한 원소를 도우핑을 하여 그 천이온도를 20°C 정도로 낮출 수 있고 가역성 및 재현성이 확실하고 내구성이 강한 박막이 개발되면 이를 자동차나 건물의 유리창에 코팅하여 온도에 따라 적외선 투과율이 변하는 "smart window"로 응용할 수 있게 된다.

4. 결 론

전자빔 증착방법으로 증착시킨 VO₂ 박막의 경우에 기판온도를 300°C로 하고 어닐링을 350°C 이상으로 했을 때 박막이 결정화되어 thermochromism이 나타났으며 약간의 이력곡선이 나타남이 확인되었다.

V_{1-x}M_xO₂ 박막의 천이온도는 박막의 결정성, 기판온도, 어닐링조건 및 첨가원소의 양에 민감하게 영향을 받으며 VO₂ 박막을 어닐링하면 500nm 이하에서는 그 투과율이 10% 이하로 현저히 낮아지고, 500nm 이상의 파장 영역에서는 그 투과율이 약간 높아지는 것으로 나타났으며 특히 400°C로 어닐링하였을 때는 박막의 결정화로 인하여 그 투과율이 40% 정도로 현저히 높아졌다.

Sn이 0.5% 첨가된 V_{0.995}Sn_{0.005}O₂ 박막을 300°C의 기판온도에서 증착시킨 후 450°C/5시간 알곤 가스중에서 어닐링하였을 때 비교적 뚜렷한 thermochromism이 나타났으며 그 천이온도는 약 25°C 정도로 나타났다.

후 기

본 연구는 93년도 교육부 신소재분야 연구 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. E.E. Chain, Appl. Optics, vol. 30, 2782 (1991)
2. Reviews of Modern physics, vol. 40, No. 4, 714(1968)
3. G.V. Jorgenson and J.C. Lee, Sol. Energy Mat., vol. 14, 205(1986)
4. K.A. Khan and, C.G. Granqvist, Appl. Phys. Lett., vol. 55, 4(1986)
5. K.A. Khan and, M.S. Khan, Promana-J. Appl. Phys., vol. 38, 389(1992)
6. T.S. Eriksson and C.G. Granqvist, J. Appl. Phys., vol. 60, 2081(1986)
7. K.A. Khan and, G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, J. Appl. Phys., vol. 64(6), 3327 (1988)
8. F.C. Case, J. Vac. Sci. Technol. A2(4), 1509(1984)
9. A. Zylbersztejn and N.F. Mott, Phys. Rev. B, vol. 11, No. 1, 4383(1975)
10. J. Duchene, M. Terrailon and M. Pailly, Thin Solid Films, vol. 12, 23(1972)
11. E. Kusano and J.A. Theil, J. Vac. Sci. Technol. vol. A7, 1314(1989)
12. A. Razavi, L. Bodyak and P. Fallon, J. Vac. Sci. and Technol., vol. A8(3), 1391 (1990)
13. E.E. Chain, J. Vac. Sci. Technol., vol A(4), 432(1986)
14. T.E. Phillips, R.A. Murphy and T.O. Poehler, Mat. Res. Bull., vol. 22, 1113 (1987)
15. I. Balbeg, B. Abeles and Y. Arie, Thin Solid Film, vol. 24, 307(1974)
16. C.H. Griffiths and H.K. Eastwood, J. of Appl. Phys., vol. 45, 2201(1974)
17. Moon-Hee Lee and Si-Woo Lee, Processing of 2nd Korea-Mexico joint Symposium, Monterrey Mexico, 1993(in press)
18. S.M. Blabulanam, T.S. Eriksson. G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, Solar Energy Materials, vol. 16, 347(1987)
19. E.I. Terukov, K.D. Ufert and F.T.Tela, Soviet Phys. Solid state, vol. 18, 1450(1976)
20. T.E. Phillips, R.A. Murphy and T.O. Pehler, Mat. Res. Bull., vol. 22, 1113 (1987)
21. M. Fukuma, S. Zembutsu and S. Miyazawa, Appl. Optics, vol. 22, 265 (1983)
22. M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, Inc, P. 86(1992)
23. Handbook of deposition technologies for films and coatings 2nded., Noyes Publications(1994)