

써모크로믹 VO₂ 박막의 anti-reflection 코팅

박 준 · 박은석 · 이문희
수원대학교 전자재료공학과

Anti-reflection coating for Thermochromic Thin Films

Jun Park, Eun-Seok Park and Moon-Hee Lee

Dept. of Electronic Materials Eng.

The University of Suwon

Suwon P.O.Box 77, Suwon

초 록 VO₂ 써모크로믹 윈도우의 가시광 투과율을 높이기 위하여 내마모성이 우수한 SiO₂ 박막을 이용하여 AR(anti-reflection)코팅을 하였다. 두가지 중요한 공정변수인 기판온도와 증착속도가 AR효과에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 SiO₂박막의 AR효과는 낮은 기판온도와 높은 증착속도에서 더 우수한 것으로 나타났으며, 이는 SiO₂ AR박막의 굴절률과 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

VO₂ 써모크로믹 유리 위에 SiO₂ AR-코팅을 했을 때 약 30% 정도의 가시광 투과율의 향상이 있었다. 그리고 AR-코팅을 하지 않은 경우보다 더 뚜렷한 써모크로미즘을 나타냈다. 또한 천이온도는 70°C 정도로 AR-코팅을 하지 않은 VO₂ 써모크로믹 유리의 경우와 같게 나타났다.

Abstract SiO₂ AR(anti-reflection) coating was done on thermochromic VO₂ thin films for the purpose of enhancing luminous solar transmission. Two important process variables, substrate temperature and deposition rate, during deposition of SiO₂ coating were examined. Low substrate temperature and high deposition rate were found to give better anti-reflection effect. This AR effect was confirmed to be correlated with the refractive index of SiO₂ anti-reflection coating fabricated at various substrate temperatures and deposition rates.

SiO₂ anti-reflection coating on a VO₂-thermochromic window enhanced the luminous transmission by about 30% and exhibited a better thermochromism than the VO₂-thermochromic window without AR-coating. The transition temperature of the AR-coated VO₂ thermochromic glass was found to be around 70°C, which is the same transition temperature of the VO₂ thin film without AR-coating.

1. 서 론

VO₂는 천이온도(68°C)를 전후하여 그 결정구조가 바뀜으로써 전기적, 광학적 성질이 급격히 변하는 써모크로미즘(thermochromism) 현상을 나타내는 재료로써 많은 연구가 진행되어 왔다.^{1~5)}

그러나 이와 같은 써모크로믹 박막재료를 유리 위에 코팅하여 소위 스마트 윈도우(smart window)로 이용하려면 가시광의 투과율이 비교적 높아야 하며 또한 자동차의 유리에 이용하려면 가시광의 투과율이 50% 이상이 되어야 한다. 가시광의 투과율은 코팅하는 박막의 두께를 얇게 하면 어느 정도 높일 수 있으나, 그 두께가 너무 얇으면 VO₂박막에 써모크로믹 효과가 나타나지 않게 된다. VO₂박막은 그 두께를 300nm 정도로 했을 때 뚜렷한 써모크로미즘을 얻을 수 있지만 가시광의 투과율이 단지 20% 정도 밖에 되지 않음으로 실용화 하기 위하여는 가시광의 투과율을 높

힐 수 있는 방법이 모색되어야 한다.

본 연구에서는 그 한 방법으로서 AR(anti-reflection) 효과를 나타내는 박막을 VO₂ 박막위에 증착시켜 가시광의 투과율을 높이고자 하였다. AR-코팅 재료로서는 여러 가지 박막재료가 많은 연구자들에 의해서 연구되어 왔다^{6~10)}. 즉, J. Cox 및 G. Hass¹¹⁾와 J.R. Wimperis¹²⁾ 등은 두께에 따른 AR효과를 이론 및 실험적으로 연구하여 보고하였으며, D.H. Olson¹³⁾ 와 G. Hass 및 E. Ritter¹⁴⁾는 기판온도에 따른 AR효과를 연구하여 보고하였다. 특히 Hass¹¹⁾는 기판온도를 40°C와 300°C로 하였을 때 Al₂O₃ AR-코팅박막의 경우에 굴절률이 상당히 차이가 나타남을 보고하였다.

그리고 AR용 박막재료는 박막의 미세구조 및 공정조건이 그 AR효과에 크게 영향을 미치는 것으로 보고되어 있으며, 또한 AR-코팅층의 두께에 따라 AR효과가 다르게 됨이 보고되어 있다^{15~17)}. 본 연구에서는 AR코팅의 두께는 100nm로 한정하여 연구하였다.

그러나 이들 대부분은 기관이 solar cell에 이용되는 반도체 재료이었으며, 본 연구에서와 같이 VO_2 가 코팅된 에너지 절약용 유리 위에 AR코팅을 하여 가시광 투과율을 조사한 연구는 보고되어 있지 않다. 다만 I. Hawberg 및 G.G. Granqvist¹⁸⁾와 S.J. Jiang 및 G. Granqvist¹⁹⁾ 등이 에너지 절약용 ITO glass 위에 MgF_2 또는 ITOF(Indium Tin Oxy-fluoride)와 같은 AR-코팅을 하여 가시광 영역의 투과율을 높이고자 하는 연구를 하였다. 본 연구에서는 내마모성이 비교적 우수한 SiO_2 박막을 AR코팅재료로 선택하였다. 따라서 본 연구에서는 유리/ VO_2 위에 AR코팅을 하기전에 SiO_2 박막을 유리위에 증착시켜서 기관온도, 증착속도와 같은 중요한 공정조건에 따른 AR효과를 조사하여 이를 유리/ VO_2 에 응용하고자 하였다. 이때 최적의 SiO_2 AR박막의 두께는 VO_2 박막의 두께에 따라 달라지게 되지만 본 연구에서는 두께는 일정하게 유지하였다. 그리고, 실제로 이와 같은 AR-코팅을 VO_2 박막 위에 입혔을 때 VO_2 박막에 써모크로미즘이 나타나는 가를 조사하였으며, 또한 천이온도에 변화가 생기는 가를 조사하였다.

2. 실험방법

시편의 제작은 에틸알콜 및 증류수로 세척한 소다 글라스 위에 전자빔증착방법으로 VO_2 박막 및 SiO_2 박막을 증착시켰다. 이때 AR-코팅박막의 크기는 spectrophotometer 안에서 빛이 실제로 투과되는 크기인 $10\text{mm} \times 25\text{mm}$ 로 제작하였다.

VO_2 및 SiO_2 의 순도는 99.99%였으며, AR-코팅박막의 두께는 50nm-200nm 범위에서 변화시켰으며, 두께의 측정은 α -step 및 ULVAC 두께측정 프로그램을 이용하였다. 기관의 온도조절은 상온 -250℃ 범위에서 진공조 내에 부착된 radiant heater를 사용하였다. 증착속도는 0.2nm/sec-5nm/sec의 범위에서 film thickness monitor로 제어하였다. 가시광 및 근적외선의 투과율 측정은 spectrophotometer(UV-PC3101)를 이용하여 200nm-3100nm 파장 범위에서 측정하였으며, 굴절률의 측정은 ellipsometer를 이용하였으며 한 시편당 5회이상 실시하였다. 이때 시편의 온도 조절은 항온온도조절기를 이용하여 20℃-90℃ 범위에서 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 기관온도가 상온 및 250℃에서 SiO_2 를 증착시켰을 때 파장에 따른 가시광의 투과율을 측정된 것이다. 증착속도는 0.2nm/sec로 고정하고 다만 기관온도를 상온 및 비교적 높은 온도인 25℃ 및 250℃로 변화시켜 파장에 따른 투과율을 측정하였다. 이때 SiO_2 박막의 두께는 100nm로 고정하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 25℃의 낮은 기관온도에서 얻어진 AR-코팅이 250℃의 높은 기관온도에서 얻어진 것보다 보다 대체로 더 우수한 AR효과가 있음을 알 수 있다. 이와 비슷한 연구로 G.Hass 및 E.Ritter¹⁴⁾

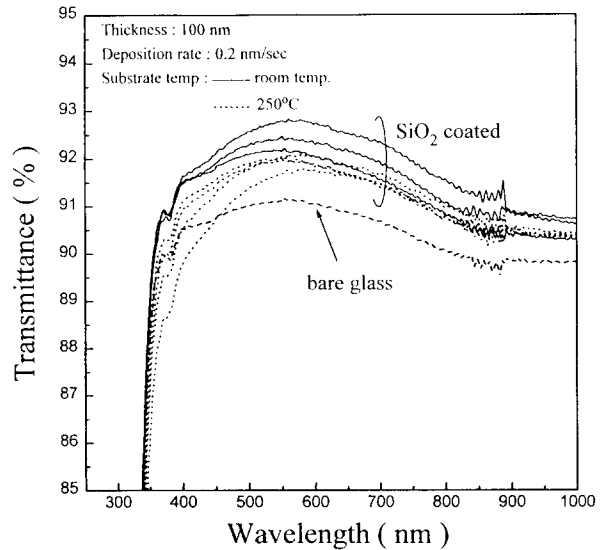


Fig.1 Luminous transmittance of bare glass and SiO_2 /glass deposited at the substrate temperatures of 25℃ and 250℃.

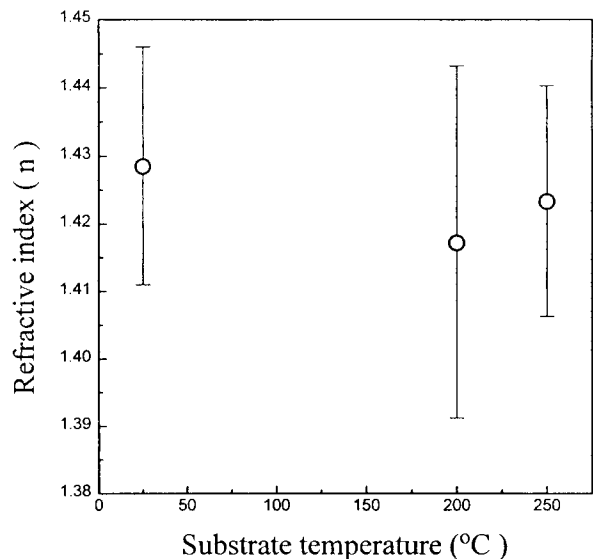


Fig. 2 Refractive indices of SiO_2 thin films deposited at the substrate temperatures of 25℃, 200℃ and 250℃.

는 CeO_2 의 경우에 100℃의 기관온도에서 증착시킨 박막이 40℃의 기관온도에서 증착시킨 박막보다 굴절률이 크게 나타났음을 보고하였다.

따라서 본 연구에서도 기관온도 25℃와 250℃에서 얻은 박막의 굴절률을 측정하였다. 그림 2에서 나타난 바와 같이 기관온도에 따라 굴절률이 다르게 나타났으나 평균 굴절률은 거의 같은 값을 나타냈다. 그러나 일반적으로 기관온도가 높게 되면 만들어지는 박막의 적층밀도(packing density)는 일반적으로 증가하며(단, 해당 온도범위에서 박막의 결정구조에 변화가 없는 경우), 따라서 굴절률도 약간 증가하는 것으로 알려져 있다.

따라서 Fig. 1에서 보는 바와 같이 낮은 기관온도에서 AR코팅을 하는 것이 AR효과를 약간 증대시키는 것으로

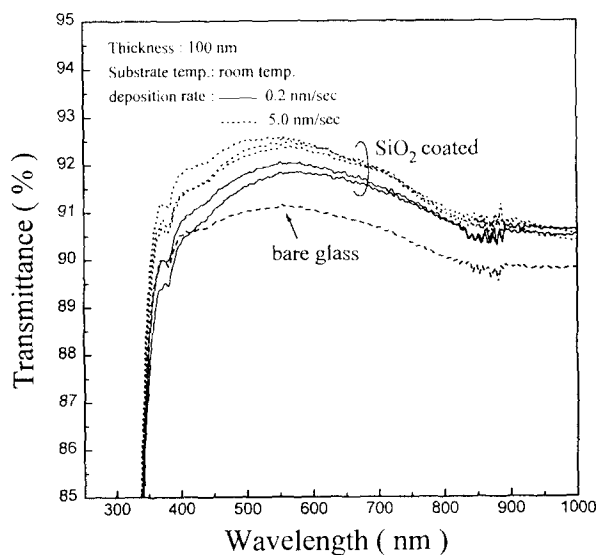


Fig. 3 Luminous transmittance of bare glass and SiO₂/glass deposited at the deposition rates of 0.2nm/sec and 5.0nm/sec.

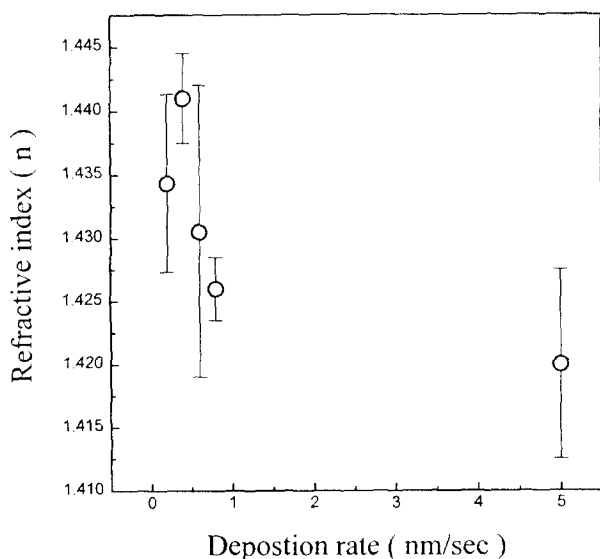


Fig. 4 Refractive indices of SiO₂ thin films deposited at various deposition rates.

나타났다.

다음은 증착속도가 AR효과에 어떤 영향을 미치는 가를 조사하기 위하여 낮은 증착속도인 0.2nm/sec의 증착속도와 비교적 높은 5.0nm/sec의 증착속도로 증착시킨 SiO₂박막의 파장에 따른 투과율을 측정하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 5nm/sec의 높은 증착속도로 증착된 시편에서 0.2nm/sec의 낮은 증착속도에서 얻어진 것보다 비교적 우수한 AR효과를 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 이와 같이 여러 증착속도에서 만들어진 시편의 굴절율을 조사한 결과 Fig. 4에서 나타난 바와 같이 낮은 0.2, 0.5 및 1 nm/sec의 증착속도로 만들어진 SiO₂박막의 굴절율이 높은 증착속도인 5nm/sec로 만들어진 것보다 비교적 높은 굴절율을 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉, 이 결과는 높은 증착속

도로 박막을 형성하면 비교적 낮은 적층밀도를 갖게 되며, 따라서 상대적으로 낮은 증착속도에서 얻어진 박막보다 낮은 굴절율을 갖게 된다고 판단된다.

이와 비슷한 연구로는 Harding등¹⁶⁾이 발표한 것과 같이 높은 증착속도에서 얻어진 박막의 굴절율이 낮은 증착속도에서 얻어진 박막의 굴절율보다 낮게 나타났다는 보고와도 일치하는 것이다. 지금까지 SiO₂ AR-코팅박막을 기판(유리)위에 입혔을 때 증착온도 및 증착속도와 같은 가장 중요한 공정조건에 따른 AR효과를 조사하였는데 다음은 실제로 써모크로믹 VO₂박막이 코팅된 유리(실제로 본 연구에서 연구하고자 하는 써모크로믹 윈도우)위에 SiO₂ AR-코팅을 하였을 때 가시광의 투과율이 어떻게 변화하는 가를 조사했다.

이와 유사한 연구로는 C.G.Granqvist등^{18,19)}이 ITO 유리 위에 MgF₂ 또는 ITOF등으로 AR-코팅하여 가시광의 투과율을 80%에서 95% 정도로 향상시켰다는 연구결과가 보고되어 있다. 따라서 본 연구에서는 앞에서 설명한 대로 낮은 기판온도(상온)와 높은 증착속도(5nm/sec)로 VO₂가 증착된 써모크로믹 유리위에 100nm 두께의 SiO₂박막을 증착시켜 과연 SiO₂박막이 써모크로믹 스마트윈도우의 가시광 투과율을 향상시킬수 있나 조사하였다. 물론 SiO₂ AR코팅의 최적두께를 찾아야 하나 본 실험에서는 두께를 100nm로 한정하였다.

Fig. 5에서 나타난 것과 같이 100nm 두께의 SiO₂박막을 증착시킨 시편은 가시광 전파장대에서 투과율이 증가하였음을 알 수 있다. 예를 들어 550nm의 파장에서 35%에 불과하던 투과율이 SiO₂로 AR-코팅을 한 후에는 45%로 증가하였으며, 그 증가율은 대략 30% 정도로 나타났다. 다른 가시광 파장대에서도 비슷한 증가율을 보이고 있음을 알 수 있다. 물론 투과율이 증가하였다 해도 이것이 단지 SiO₂의

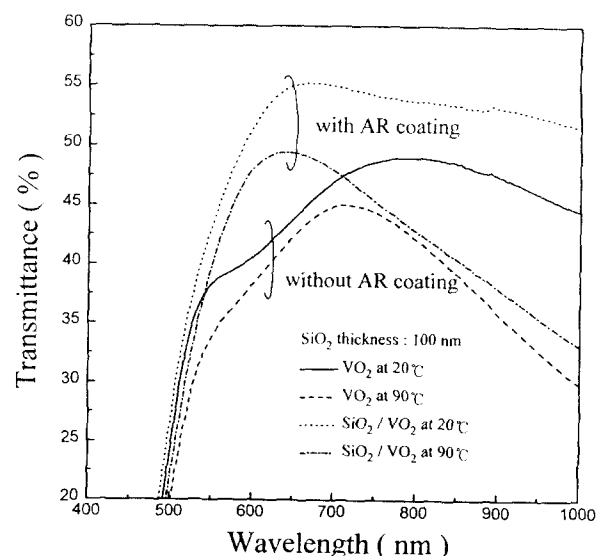


Fig. 5 Luminous and near-IR transmittance of VO₂/glass and SiO₂/VO₂/glass measured at 20°C and 90°C.

AR효과 이외에 다른 요소가 있을 수 있으나 본 연구에서는 다만 투과율을 측정하여 SiO_2 가 유리/ VO_2 위에 적용될 수 있는지 알고자 하였다. 그리고 여기에서 주목할 만한 사실은 SiO_2 로 AR-코팅을 한 후에도 20°C 및 90°C에서 모두 가시광의 투과율이 증가하였다는 사실이다. 즉, 이 SiO_2 AR-코팅박막을 VO_2 가 증착된 써모크로믹 윈도우 위에 코팅하여도 측정온도(실제 사용온도)에 관계없이 투과율에 향상이 있었다는 것이다. 다시 말하여 써모크로믹 윈도우 온도가 변화하여도 AR 효과는 그대로 유지된다는 사실이다.

또한, AR코팅을 한 후에도 $\text{SiO}_2/\text{VO}_2/\text{유리}$ 로 된 시편에 과연 써모크로믹 효과가 나타날 것인가 하는 것이 가장 중요한데 Fig. 5에서 보는 바와 같이 AR-코팅을 한 시편의 경우에 근적외선 파장(=1000nm)에서 그 투과율이 20°C와 90°C에서 현저한 차이를 보이고 있음으로 써모크로믹 효과가 그대로 유지되고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 몇가지 다른 두께의 AR-코팅을 해본 결과 다소의 투과율의 차이가 있었을 뿐 역시 같은 결과를 얻었다.

나아가서 써모크로믹 VO_2 박막 위에 SiO_2 박막을 증착한 시편과 써모크로믹 VO_2 박막 만을 증착시킨 시편의 근적외선 파장(=3300nm)에서의 온도에 따른 투과율을 조사하였다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 써모크로미즘은 앞에서 기술한 바와 같이 그대로 유지하고 있음을 알 수 있고, 천이온도 또한 두 종류의 시편에서 모두 70°C 정도로 같게 나타나고 있다. 또한, Fig. 6으로부터 근적외선의 투과율이 SiO_2/VO_2 의 시편의 경우에 VO_2 만을 증착시킨 시편보다 천이온도를 전후하여 훨씬 급격하게 변하고 있음을 알 수 있다. 즉, VO_2/glass 의 경우에는 천이온도를 전후하여 그 투과율이 32%에서 10%로 떨어지는데 비하여 $\text{SiO}_2/\text{VO}_2/\text{glass}$

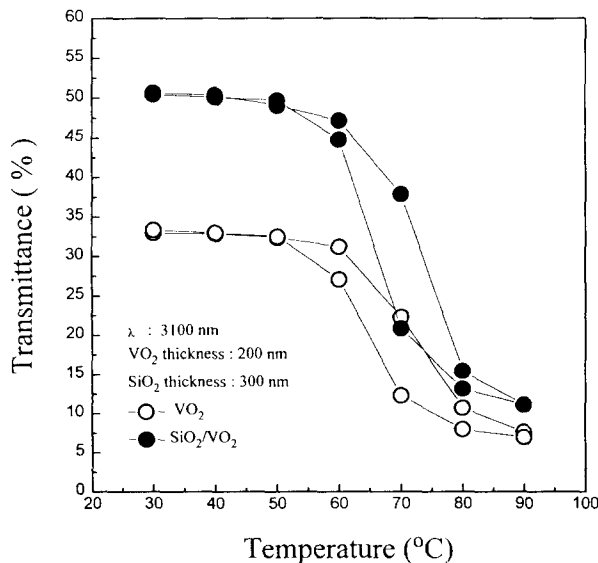


Fig. 6 Near-IR transmittance variation with temperature for VO_2/glass and $\text{SiO}_2/\text{VO}_2/\text{glass}$.

의 경우에는 50%에서 15%로 떨어졌다. 이 결과는 예측하지 못했던 것으로 매우 바람직한 결과라 할 수 있다.

즉, SiO_2 로 AR-코팅을 한 써모크로믹 윈도우가 AR-코팅을 하지 않은 써모크로믹 윈도우보다 우수한 써모크로믹 효과를 나타내고 있다고 하겠다. 그 원인은 현재로서는 설명할 수 없고 다만 AR-코팅이 VO_2 박막에 어떤 형태의 압축응력을 가하여 이로 인하여 보다 우수한 써모크로미즘을 나타내지 않았는가 하는 생각이며 이에 대한 연구를 좀더 하고자 한다. 왜냐하면 AR코팅을 한 경우에 가시광 투과율의 향상은 물론 써모크로믹 효과가 증대된다면 이는 앞으로 실용화시킬 가능성이 있기 때문이다. 그러나 VO_2 박막의 두께에 따른 SiO_2 AR코팅의 두께를 찾는 것도 연구하여야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

SiO_2 박막을 두께 100nm로 증착시켰을때 유리/ VO_2 써모크로믹 윈도우의 가시광 투과율을 높이는 anti-reflection 효과가 있는 것이 확인되었다.

또한 SiO_2 박막을 증착시킬때 낮은 기판온도와 높은 증착속도가 보다 우수한 AR효과를 나타냈다. 그리고 이 SiO_2 AR코팅을 VO_2 가 증착된 써모크로믹 유리위에 코팅하였을 경우에도 써모크로미즘이 그대로 나타났으며 천이온도도 70°C 정도로 변하지 않았다.

따라서 SiO_2 박막을 VO_2 써모크로믹 스마트윈도우의 가시광 투과율의 향상을 위하여 이용할 수 있다고 생각한다. 다만 SiO_2 AR코팅층의 두께는 VO_2 박막의 두께에 따라 변화시켜야만 최적의 AR효과를 얻을 수 있다.

감사의 글

본 연구는 "95년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어 졌음"에 감사드립니다.

참고 문헌

1. C.B.Greenberg, Thin Solid Films, 251, 81(1994)
2. E.E.Chain, Appl.Optics, 30(19), 2782(1991)
3. S.J.Jiang and C.G.Granqvist, Appl.Optics, 30(7), 847(1991)
4. 이문희, 김명근, 한국재료학회지, 5(7), 850(1995)
5. M.H.Lee and M.G.Kim, Thin Solid Films, 1996(In press)
6. E.Pawlowski and B.Kuhlow, Opt.Eng., 33(2), 647(1994)
7. A.Premoli and M.L.Rastello, Appl.Optics, 33(10), 2018(1994)
8. G.Zang and X.Zheng, Opt.Eng., 33(4), 1330(1994)
9. G.K.Chinyama, A.Roos and B.Karlsson, Sol.Energy, 50(2), 105(1993)
10. A.W.Smith and A.Rohatgi, Sol.Energy Mater.Sol.

- Cells, 29(1), 51(1993)
11. J.T.Cox and G.Hass, *Physics of Thin Films*, Vol.2, 239(1974)
 12. L.Li and J.R.Wimperis, *Appl.Opt.*, 31(28), 6150 (1992)
 13. D.H.Olson, *J.Vac.Sci.Technol.*, 15(1) 130(1978)
 14. G.Hass and E.Ritter, *J.Vac.Sci.Technol.*, 4(2), 71 (1967)
 15. P.A.Iles, *J.Vac.Sci.Technol.*, 14(5), 1100(1977)
 16. G.L.Harding, *Thin Solid Films*, 138, 279(1986)
 17. M.Krishna and S.Mohan, *Thin Solid Films*, 193, 690 (1990)
 18. I.Hamberg and C.G.Granqvist, *Appl.Optics*, 22(4), 609(1983)
 19. S.J.Jiang and C.G.Granqvist, *Appl.Optics*, 27(14), 2847(1988)