

## 반응성 전자빔 방법에 의한 써모크로믹 $V_{1-x}Sn_xO_2$ 박막

김 명 근 · 이 문 희  
수원대학교 전자재료공학과

### Thermochromic $V_{1-x}Sn_xO_2$ Thin Films by Reactive E-beam Evaporation

Myoung-Geun Kim, Moon-Hee Lee

Dept. of Electronic Materials Science The University of Suwon

초 록 반응성 전자빔 증착 방법으로 여러 산소압력 하에서  $VO_x$  및  $V_{1-x}Sn_xO_2$  박막을 유리 위에 코팅하였다. Thermochromism과 천이온도는 spectrophotometer를 이용하여 여러 온도에서 파장에 따른 광투과율을 측정하여 조사하였다. 화학양론비를 RBS로 조사한 결과 산소 압력이  $5 \times 10^{-5}$  Torr 일때 가장 뚜렷한 thermochromic 효과를 나타내는 완전한 가까운 화학양론비를 갖는  $VO_2$  박막을 제작할 수 있었다. 그리고 박막의 결정화를 위하여 rapid thermal annealing (RTA) 방법을 적용한 결과 공기중에서  $400^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 에서 20~30초간의 어닐링 하였을 때가 두께 100~300nm의 박막을 결정화 시키는데 최적조건으로 발견되었다. 또한, Sn을  $VO_2$ 에 1%~6% 첨가한  $V_{1-x}Sn_xO_2$  박막의 써모크로미즘 및 천이온도를 spectrophotometer로 근적외선의 투과율을 측정하여 조사한 결과 뚜렷한 thermochromism은 그대로 유지되었고  $V_{1-x}Sn_xO_2$  박막의 천이온도는  $VO_2$  박막의 천이온도 보다 높게 나타났다.

**Abstract**  $VO_x$  and  $V_{1-x}Sn_xO_2$  thin films were fabricated on a glass under various  $O_2$  pressure by reactive e-beam evaporation method. Thermochromism and transition temperatures of these thin films were examined by measuring spectral solar transmittances with spectrophotometer at various temperatures, and their stoichiometries were analyzed by RBS. Oxygen pressure of  $5 \times 10^{-5}$  Torr was found to be optimum to fabricate near stoichiometric  $VO_2$  thin film by reactive e-beam evaporation. Rapid thermal annealing(RTA) was adopted to crystallize the thin films and annealing at  $400^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$  for 20~30 seconds was found to be the optimum annealing condition for the crystallization of  $VO_2$  thin film of 100nm~300nm thickness. 1~6 atomic percent of Sn was doped into  $VO_2$  thin films to fabricate  $V_{1-x}Sn_xO_2$  thin films. These  $V_{1-x}Sn_xO_2$  thin films showed distinct thermochromism and significantly higher transition temperatures than  $VO_2$  thin film.

### 1. 서 론

써모크로미즘(thermochromism)이란 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<sup>1)</sup>. 이와 같은 써모크로믹(thermochromic) 효과를 지닌 박막을 유리위에 입히면 유리가 어떤 일정한 온도 이상이 되면 가시광선은 들어오지마는 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<sup>2)</sup>. 써모크로믹 효과를 나타내는 재료에는  $VO_2$ 를 비롯하여  $Ti_2O_3$ ,  $NbO_2$ ,  $NiS$  등 여러 가지 천이금속의 산화물과 황화물이 있으나 그 중에서  $VO_2$ 에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 이유는 그 천이온도가  $68^\circ\text{C}$ 로써 비교적 실용가능한 온도에 가깝기 때문이다<sup>3)~5)</sup>.

그러나 바나듐 산화물에는  $VO_2$  이외에도  $V_2O_3$ ,  $V_3O_7$ ,  $V_2O_5$  등 여러 산화물이 있기 때문에

어떤 방법으로 박막을 제작하더라도 완전한 화학양론비를 갖는  $VO_2$ 를 제작하기는 용이하지 않다. K.Khan 및 M.Khan<sup>6)</sup>과 다른 연구자들<sup>7), 8)</sup>은 RF 스퍼터링 방법으로  $O_2/Ar$ 비를 조절하여 완전한 화학양론비를 갖는  $VO_2$  박막을 제작할 수 있는 공정조건을 보고하고 있으며 F.Case<sup>9)</sup>와 다른 연구자들<sup>10), 11)</sup>은 반응성 증착 방법으로 바나듐(V)을 산소압력 하에서 증착하여  $VO_2$ 를 제작하였다. 그러나 본 연구에서는 반응성 전자빔 증착방법에 의해  $VO_2$ 를 산소압력 하에서  $VO_2$  분말을 증착시켜 제작하고자 하였다. 즉  $VO_2$ 가 증착될 때 진공 조내의 산소압력을 조절하여 완전한 화학양론비를 갖는  $VO_2$  박막을 제작할 수 있는 산소압을 찾고자 하였다.

또한, 이러한  $VO_2$  박막은 증착된 그대로의 상태에서는 씨모크로믹 효과를 나타내지 않기 때문에 이 박막을 결정화시켜야 하는데 박막을 결정화시키기 위하여는 기판을 가열하거나 박막제작 후에 어닐링하는 방법이 있다. 즉, Tanemura<sup>12)</sup>와 Chain<sup>13)</sup> 그리고 Ksano<sup>14)</sup> 등은 기판온도를  $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 로 가열하여 추후의 어닐링 공정없이 결정화된 박막을 얻었다고 보고하였으며 다른 연구자들은<sup>15)~16)</sup>  $400^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 에서 1~4시간 어닐링 하여야 결정화된 박막을 얻을 수 있다고 보고하고 있다. 그러나 본 연구에서는 시간적·경제적으로 유리한 RTA(rapid thermal annealing) 방법을 적용하여  $VO_2$  박막을 결정화시켜 보고자 하였으며 또한 뚜렷한 씨모크로미즘을 나타내는 RTA의 온도 및 시간을 찾고자 하였다.

그리고  $VO_2$ 에 W, Nb, Mo등을 소량 첨가하면 천이온도를 낮출 수 있고<sup>19)</sup> Sn 또는 Ti의 첨가는  $VO_2$  박막의 천이온도를 높인다고 보고되어 있는데<sup>17)~18)</sup> 이 경우에는 전기전도도를 측정함으로써 천이온도를 조사하였으며 파장에 따른 광투과율을 측정하여 Sn이 씨모크로믹 효과 및 천이온도에 미치는 영향을 조사한 연구는 아직 보고되어 있지 않다. 따라서 이 연구에서는 Sn을  $VO_2$ 에 첨가하여 반응성 전자빔 증착방법으로  $V_{1-x}Sn_xO_2$  제작하여 그 씨모크로믹 효과 및 천이온도를 파장에 따른 광투과율을 측정함으로써 조사하였다.

## 2. 실험 방법

세척한 소다 글라스 위에 100nm~300nm의 두께로 순도 99.9%의  $VO_2$  분말을 전자빔 증착 방법으로 증착시켰다. 이때 증착속도는 0.1nm/sec. 이었다. 그리고 초기 진공도를  $1 \times 10^{-7}$ Torr로 한후  $1 \times 10^{-6}$  Torr~ $5 \times 10^{-4}$ Torr의 산소압력하에서 반응성 전자빔 방법으로  $VO_x$  박막을 제작하였다. 또한  $VO_2$ (분말, 3N)에  $SnO_2$ (분말, 4N)를 1%~6% 범위에서 첨가하여 잘 섞은 후 프레스로 가압·성형하여 직경 5mm, 두께 2~3mm의 원판상으로 만들어 증발원으로 사용하여  $V_{1-x}Sn_xO_2$  박막을 제작하였다. 기판의 온도는 상온~ $250^\circ\text{C}$ 로 변화시켰으며 어닐링은 자체 제작한 RTA(rapid thermal annealing)를 이용하였다. RTA 장치는 6개의 500W의 할로겐 램프를 이용하여 짧은 시간안에 고온을 얻을 수 있게 설계되었다. RTA를 이용한 시편의 어닐링은  $300^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 에서 10초~4분 동안 하였으며 박막의 두께는  $\alpha$ -step 및 spectrophotometer의 FT-software를 이용하여 측정 및 보정하였다.

박막 시편의 온도는 항온시편조정기를 이용하여  $5^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$  범위에서 조절하였으며 가시광 및 근적외선 투과율은 spectrophotometer(UV-PC3101)를 이용하여 200nm~3100nm의 파장 범위에서 측정하였다. 박막의 결정성은 XRD를 이용하여 확인하였으며, 화학양론비는 RBS를 이용하여 조사하였고 Sn의 첨가량은 XPS를 이용하여 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서 A는  $VO_2$  박막을 증착시킨 그대로의 상태(as-deposit)에서, B는  $400^\circ\text{C}$ 에서 20초 동안 RTA한 시편을  $20^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 에서 파장에 따른 투과율을 측정하는 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 as-deposit 상태에서는 씨모크로믹 효과가 나타나고 있지 않으며 박막을 결정화시켰을 때에만 씨모크로믹 효과가 나타나고 있음을 알 수 있다. 그 이유는  $VO_2$ 는 천이온도를 경계로 그 구조가 tetragonal에서 monoclinic 구조로 바뀐다고 알려져 있듯이 결정 구조의 변화에 의한 반도체-금속 천이<sup>5)</sup>를 하기 때문에 비정질 상태에서는 이와 같은 씨모크로믹 효과가 나타나지 않는 것

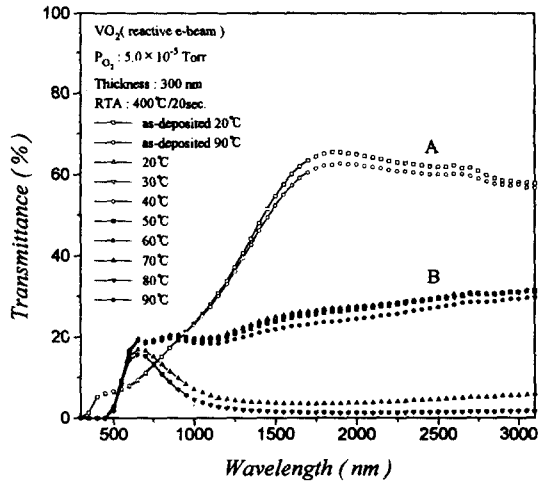


Fig. 1. Spectral transmittance of as-deposited(A) and rapid thermal annealed(B) VO<sub>2</sub> thin film fabricated by reactive e-beam evaporation.

으로 생각된다. 따라서 VO<sub>2</sub> 박막을 스마트 윈도우에 응용하려면 증착된 박막을 결정화시켜야만 한다. 지금까지 다른 연구자들<sup>15), 16)</sup>은 모두 증착된 VO<sub>2</sub> 박막을 노내에서 공기중 또는 아르곤 가스 분위기에서 30분~4시간 어닐링 하였으나 본인은 급속히 가열하는 방법 즉, RTA(rapid thermal annealing) 방법으로 박막을 어닐링하여 짧은 시간 내에 이 박막을 결정화시킬 수 있었으며 공기 중에서 짧은 시간 RTA 처리를 해도 이 박막이 써모크로믹 효과를 나타내는데 크게 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 따라서 이와 같은 써모크로믹 VO<sub>2</sub> 박막을 결정화시킬 때 지금까지와 같이 아르곤 분위기의 노에서 어닐링하는 것보다는 시간적, 경제적으로 유리한 RTA 방법이 이용될 수 있을 것으로 생각된다. 다만, RTA의 온도 및 시간을 정확히 찾는 것이 중요하며 앞으로 논의하겠다.

다음 Fig. 2는  $5 \times 10^{-5}$ Torr의 산소압력 하에서 만들어진 as-deposit 상태의 VO<sub>2</sub>박막과 이 VO<sub>2</sub> 박막을 결정화시키기 위하여 350°C, 400°C 및 450°C에서 30초 동안 RTA 한 시편의 XRD 분석 결과이며 이 XRD 패턴으로부터 알 수 있듯이 as-deposit 상태에서는 박막이 비정질 상태로 있게 됨을 알 수 있으며 350°C에서는 결정화가 아직 완전히 되지 않은 것을 알 수 있다. 그리고 400°C~450°C 사이에

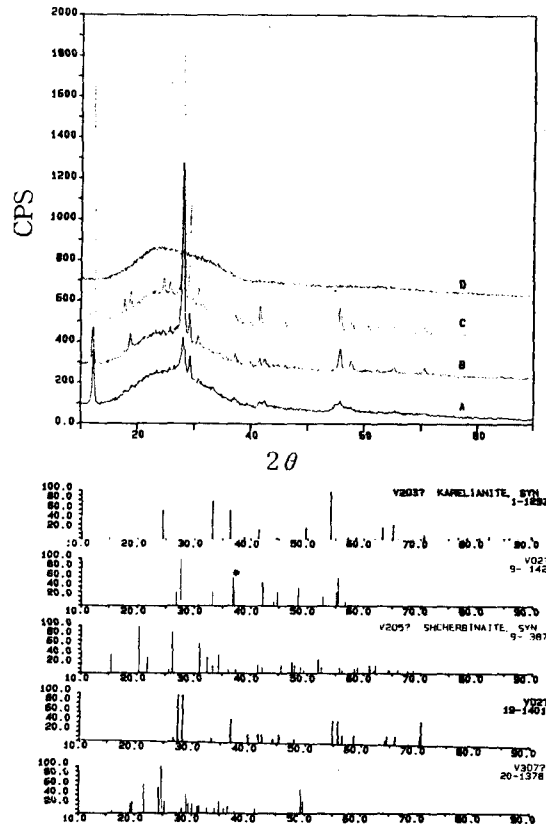


Fig. 2. XRD pattern of VO<sub>2</sub> thin films rapid thermal annealed at 350°C(A), 400°C(B), 450°C(C) and as-deposited(D).

서 박막이 완전히 결정화됨을 알 수 있다. Fig. 2에서 보듯이 바나듐 산화물에는 여러 가지가 있으므로 그 중에서 VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 그리고 V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>의 JCPDS의 패턴과 비교하여 본 결과에서  $5 \times 10^{-5}$ Torr의 산소압 하에서 반응성 전자빔 방법으로 제작된 바나듐 산화물은 VO<sub>2</sub>인 것으로 판명되었다. 다만  $\theta=18^\circ$  (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),  $\theta=25^\circ$  (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에서 약한 피크가 관찰되는 것으로 보아 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 약간 섞여 있는 것으로 생각된다. 앞으로 산소압에 따른 VO<sub>x</sub> 박막의 화학양론비에 대하여 논의하겠지만 산소압력이  $5 \times 10^{-5}$ Torr일때 가장 완전하게 가까운 화학양론비를 갖는 VO<sub>2</sub> 박막을 얻을 수 있었는데(Fig. 7 참조) 이는 이 XRD 결과로도 거의 대부분이 VO<sub>2</sub>로 되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은  $5.0 \times 10^{-5}$ Torr의 산소하에서 형성된 VO<sub>2</sub> 박막의 온도에 따른 근적외선( $\lambda=$

3100nm에서)의 투과율의 변화를 측정하는 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 투과율의 온도에 따른 변화에 이력(hysteresis)이 나타남을 확인할 수 있었으며 이와 같은 이력은 결정구조 변화에 기인하는 일차변태(first order transition)에서 보통 나타나는 현상이다. 즉, 온도를 올리면서 측정한 경우에 약 60°C에서 근적외선의 투과율이 30%이며 70°C에서는 5%로 급격히 변화하는 것으로 보아 천이온도는 65°C 정도인 것으로 생각되며 이는 다른 연구자들<sup>4), 10)</sup>이 발표한 68°C에 근접하는 값이다. 그리고 온도를 내리면서 측정하면 약 55°C에서 근적외선 투과율이 급격히 변하는 것을 알 수 있다. 즉 비교적 완전한 화학양론비를 갖춘  $VO_2$  박막의 천이온도가 다른 방법으로 제작되어 다른 문헌에 보고된 68°C와 거의 같게 측정되고 있는 것으로 보아 반응성 전자빔 방법으로도 산소압력을 조절하여 완전한 화학양론비를 갖는  $VO_2$  박막을 제작할 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 각 온도에서 30초간 RTA한 시편의  $\lambda=3100\text{nm}$ 에서 20°C 및 90°C에서의 투과율의 변화(써모크로믹 효과)를 나타낸 것이다. 이 Fig에서 나타난 바와 같이 400°C~450°C의 온도에서 가장 뚜렷한 써모크로믹 효과가 나타나고 있음으로 이 온도가 최적의 어닐링 온도임을 알 수 있으며 이는 Fig. 3의 XRD분석결과에서 나타난  $VO_2$  박막의 결정성

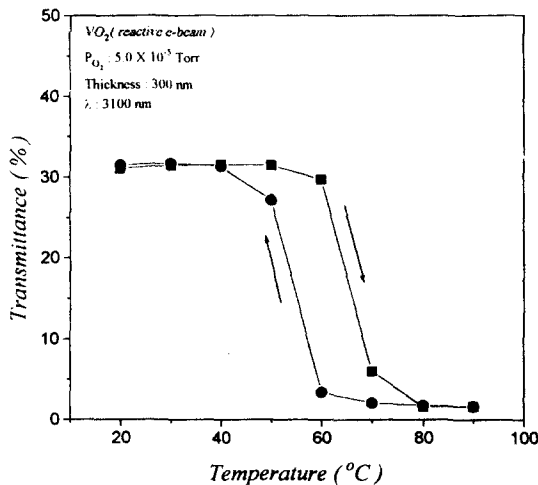


Fig. 3. NIR transmittance variation with temperatures for  $VO_2$  thin films fabricated by reactive e-beam evaporation method.

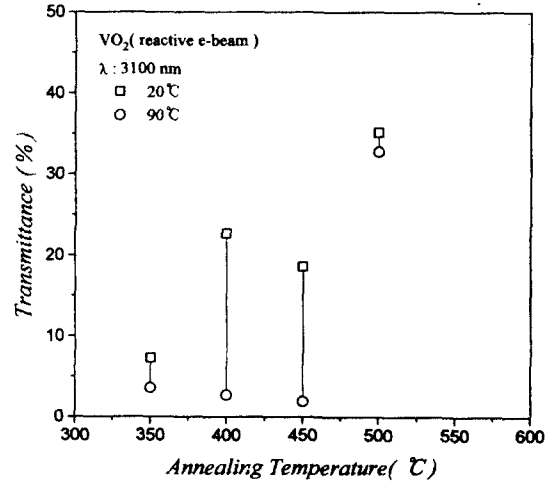


Fig. 4. Thermochromic effect of  $VO_2$  thin films rapid thermal annealed at various annealing temperatures for 30 seconds.

과도 일치한다. 이러한 결과는 400°C~450°C의 어닐링온도 또는 기판온도가 박막의 결정화에 기여한다는 연구 결과와 일치하는 것이다. 즉 Kusano<sup>14)</sup>등은 400°C이하의 기판온도에서는 비정질의 박막이 얻어진다고 보고하였으며 Fukuma등<sup>16)</sup>은 450°C에서 어닐링한 시편이 가장 뚜렷한 써모크로믹 효과를 나타낸다고 보고하였다.

Fig. 5는  $VO_2$  박막의 RTA온도를 400°C로 고정하고 최적의 RTA 시간을 찾기 위하여 10초~60초동안 어닐링한 시편의 RTA 시간에 따른 써모크로믹 효과를 측정하는 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 10초의 RTA 시간으로는 써모크로믹 효과가 잘 나타나지 않았고 20~30초 동안의 RTA시간이 뚜렷한 써모크로믹 효과를 나타내게 하는데 필요한 것으로 나타났다. 그리고 50~60초 동안의 비교적 긴 RTA 시간은 오히려 박막의 화학양론비를 변화시키거나 박막을 증발시켜 써모크로믹 효과가 잘 나타나고 있지 않는 것으로 판단되었다. 물론 이 RTA하는 시간은 박막의 두께에 따라 달라질 수 있으며 이 연구에서는 박막의 두께는 대략 100nm~400nm 정도이었다.

Fig. 6은 산소 압력을 각각  $5 \times 10^{-6}\text{Torr}$ ,  $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$  및  $5 \times 10^{-4}\text{Torr}$ 로 한 경우에 만들어진  $VO_x$  박막의 20°C 및 90°C에서 파장에 따른 투과율의 변화를 나타낸 것이다.

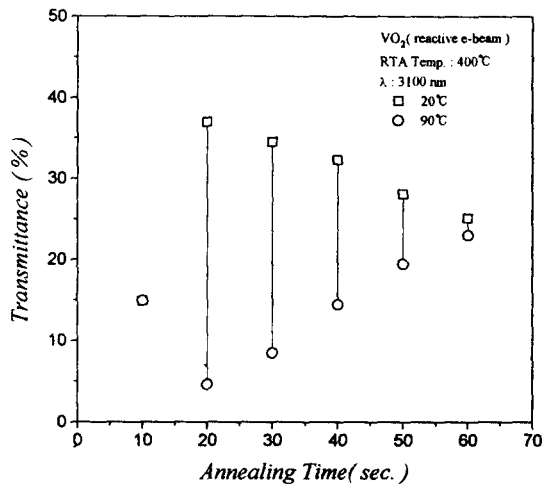


Fig. 5. Thermochromic effect of VO<sub>2</sub> thin films rapid thermal annealed at 400°C for various annealing time.

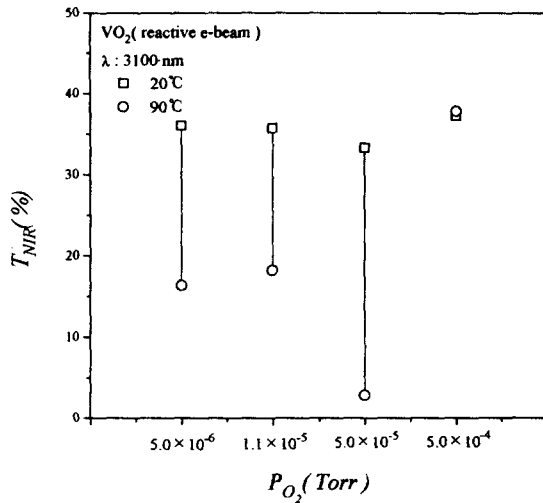


Fig. 6. Thermochromic effect of VO<sub>x</sub> thin films fabricated under different oxygen pressures by reactive e-beam evaporation.

이 그림에서 보는 바와 같이 산소 압력이  $5 \times 10^{-6}$  Torr에서는 아직 VO<sub>2</sub>의 완전한 화학양론비를 갖춘 박막이 얻어지고 있지 않은 상태로 써모크로믹 효과가 뚜렷하게 나타나고 있지 않으며 앞으로 논의할 RBS의 결과(Fig. 7-B 참조)에서도 알 수 있듯이 VO<sub>2-δ</sub>로 박막이 얻어진 것으로 판단된다. 그리고  $5 \times 10^{-4}$  Torr의 산소 압력 하에서 만들어진 박막은 전혀 써모크로믹 효과가 나타나고 있지 않는 것으로 보아 VO<sub>2+δ</sub>로 얻어진 것으로 보

인다. 다만  $5 \times 10^{-5}$  Torr의 산소 압력 하에서 제작된 박막 만이 Fig. 6에서 보듯이 아주 뚜렷한 써모크로믹 효과를 나타내고 있다. 이는 앞으로 논의할 RBS의 결과(Fig. 7-C)로부터도 알 수 있듯이 O/V의 비가 정확하게 2를 나타내고 있는 것으로 보아 가장 완전한 화학양론비를 갖는 VO<sub>2</sub> 박막이 얻어진 것으로 생각된다. 이와 같이  $10^{-5}$  Torr 정도의 낮은 산소압 하에서 완전한 화학양론비를 갖는 VO<sub>2</sub>가 얻어질 수 있는 것은 F.Case<sup>3)</sup>가 발표한  $10^{-3}$  Torr의 산소압 하에 VO<sub>2</sub>를 얻을 수 있다는 것과는 차이가 있는데 그 이유는 F.Case는 산소압 하에서 Vanadium 금속을 증착시켜 VO<sub>2</sub> 박막을 만들었으나 이 연구에서는 VO<sub>2</sub> 분말을 증착시켰기 때문으로 생각된다.

Fig. 7-A~7-D는 각각 산소압력을 가하지 않았을 때(A) 그리고 산소 압력이  $1 \times 10^{-6}$  Torr(B),  $5 \times 10^{-5}$  Torr(C) 및  $5 \times 10^{-4}$  Torr(D) 일 때 만들어진 VO<sub>x</sub> 박막의 화학양론비를 조사 하기 위하여 RBS 분석을 한 것이다. 이 RBS결과로부터 알 수 있듯이 산소를 넣지 않았을 때는 O/V 값이 1.89와 산소압이  $1 \times 10^{-6}$  Torr 인 경우에는 O/V 값이 1.86이다. 즉 이 결과는 산소압이 없을때나 아주 적은 때는 완전한 화학양론비에서 벗어난 VO<sub>2-δ</sub> 박막이 얻어지고 있음을 나타내고 있다고 하겠다. 그리고 산소압력이  $5 \times 10^{-4}$  Torr인 경우에는 O/V 값이 2.57로 나타나는데 이것은 산소압이 너무커서 VO<sub>2+δ</sub>의 박막이 얻어지고 있음을 나타낸다고 하겠다. 반면에  $5 \times 10^{-5}$  Torr의 산소압력하에서 만들어진 박막은 O/V 비율이 2.0이 되는 완전한 화학양론비를 갖는 VO<sub>2</sub> 박막이 얻어짐을 알 수 있다. 즉, 이 RBS 분석결과로부터 알 수 있듯이  $5 \times 10^{-5}$  Torr의 산소압력이 완전한 화학양론비를 갖는 VO<sub>2</sub> 박막을 만드는 데 가장 적절한 것으로 판단되며 앞에서 설명한 산소압에 따른 써모크로믹 효과를 조사한 결과와도 일치한다.

다음은 VO<sub>2</sub> 박막에 도우핑 원소를 첨가하여 V<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 박막을 만들어 그 천이온도에 변화가 있는지를 알아보려고 하였다. 즉, W, Nb, Mo 등의 첨가는 VO<sub>2</sub> 박막의 천이온도를 낮춘다고 알려져 있고 Sn, Ti 등의 첨가는 VO<sub>2</sub> 박막의 천이온도를 높힌다고 알려져 있다. 그러나 지난 연구<sup>21)</sup>에서 VO<sub>2</sub> 박막에 Sn을 도우

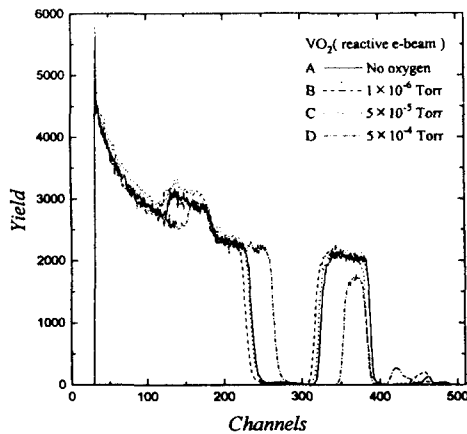


Fig. 7. RBS analysis of  $VO_x$  thin films fabricated under various oxygen pressures by reactive e-beam evaporation.

평하여 천이온도가  $VO_2$  박막의  $68^\circ C$  보다 낮은 결과를 얻었기 때문에 이에 대한 연구를 좀더 확실히 하고자 이번에는 Sn을 1%, 2% 그리고 4% 첨가하여  $5 \times 10^{-6}$ Torr의 산소압력하에서 만든  $V_{1-x}Sn_xO_2$  박막의 천이온도를 Sn 첨가량에 따라 조사하였다. Sn의 첨가량과 실제 분석값과는 약간의 차이가 있었는데 XPS로 Sn의 함량을 측정된 결과 1.1%, 2.2% 그리고 6.4%로 각각 나타났다. 이 때 산소압력을 가장 완전한 화학양론비를 갖는  $VO_2$ 를 제작할 수 있는 산소압력인  $5 \times 10^{-5}$ Torr보다 낮은 이유는 Sn을  $SnO_2$  상태로 첨가하였기 때문에  $SnO_2$ 가 증착될 때 Sn과 O 원자로 분리되어 산소원자를 공급하게 되므로  $5 \times 10^{-5}$ Torr 보다 낮은  $5 \times 10^{-6}$ Torr의 산소분압이 가장 적합한 것으로 발견되었기 때문이다. <Fig. 8><Fig. 9><Fig. 10>

Fig. 8은 위에 설명한 대로 Sn이 1.1% 첨가된 시편의 파장에 따른 투과율의 변화이다. 이 그림에서 알 수 있듯이  $60^\circ C$ 를 전후하여 투과율이 급격히 변하는 것으로 보아 천이온도가  $60^\circ C$  정도인 것으로 판단되며 이는 Sn이 첨가되지 않은  $VO_2$  박막의 천이온도와 거의 같다. Fig. 9는  $VO_2$ 에 Sn이 2.2% 첨가된 시편의 파장에 따른 투과율의 변화를 측정된 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이  $80^\circ C$ 를 전후하여 근적외선의 투과율이 급격히 변하는

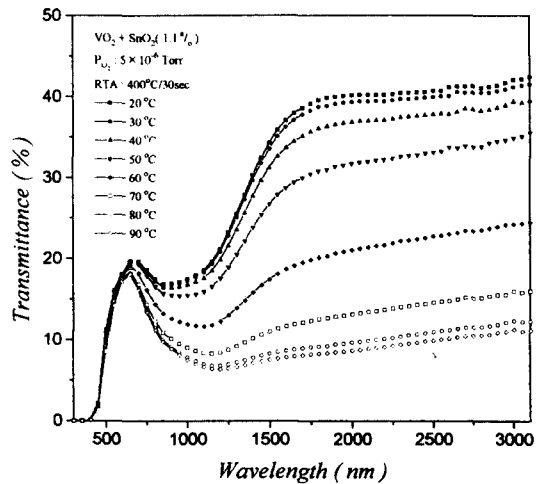


Fig. 8. Solar transmittance of  $V_{0.99}Sn_{0.01}O_2$  thin film measured at various temperatures showing transition temperature of  $60^\circ C$ .

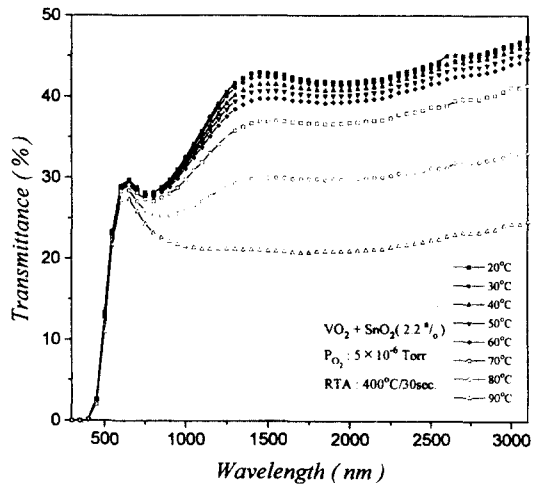


Fig. 9. Solar transmittance of  $V_{0.98}Sn_{0.02}O_2$  thin film measured at various temperatures showing transition temperature of  $80^\circ C$ .

것을 알 수 있다. 즉  $80^\circ C$ 가  $V_{0.98}Sn_{0.02}O_2$  박막의 천이온도인 것으로 나타나고 있다.

다음 Fig. 10은  $VO_2$ 에 Sn이 6.4% 첨가된 시편의 파장에 따른 투과율의 변화를 측정된 것이다. 이 그림으로부터 알 수 있듯이  $90^\circ C$ 에서도 아직 반도체-금속의 천이를 하지 않고 투과율이 상당히 높은 상태를 나타내고 있는 것으로 보아 이  $V_{0.94}Sn_{0.06}O_2$  박막의 천이온도는  $90^\circ C$  이상에서 나타날 것으로 생각되나 본 연구에서는 조사할 수 없었다.

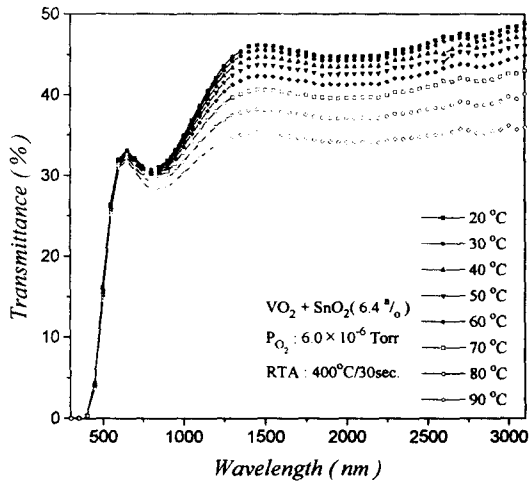


Fig. 10. Solar transmittance of  $V_{0.94}Sn_{0.06}O_2$  thin film measured at various temperatures showing transition temperature above  $90^\circ\text{C}$ .

즉, Sn의 첨가량이 증가함에 따라  $VO_2$  박막의 천이온도가 비교적 의미있게 증가하는 것을 알 수 있다. 이 결과는 지난번 연구와 다른 결과인데 그 이유는 지난번 연구에서는 산소압을 가하지 않았기 때문에  $VO_2$ 를 증착시킬 때 실제로는 완전한 화학양론비를 갖추지 못한  $VO_{2-x}$ 가 만들어져(Fig. 7-A 참조) Sn을 첨가했어도 천이온도가 낮게 나타난 것으로 판단된다. 왜냐하면  $VO_{2-x}$ 는  $VO_2$ 보다 낮은 천이온도를 갖는 것으로 보고<sup>8)</sup>되어 있는 것으로 설명될 수 있다. 그러나 이번 연구에서는 산소 압력  $5 \times 10^{-6}$ Torr하에서  $VO_2$ 에 Sn을 2.2% 및 6.4% 첨가한  $V_{1-x}Sn_xO_2$  박막의 천이온도가 각각  $80^\circ\text{C}$  및  $90^\circ\text{C}$  이상으로 나타났다. 이는 다른 연구자<sup>17)</sup>가 발표한 Sn을 첨가한  $V_{1-x}Sn_xO_2$  박막의 천이온도를 전기전도도의 변화로 측정된 결과 Sn의 첨가가 그 천이온도를 약간 높인다는 보고와 일치하는 것이다. 그 이유는 아직 정확히 알려져 있지 않고 다만 첨가원소가 캐리어 농도에 변화를 주어 천이온도가 변한다는 주장<sup>17)</sup>과 첨가원소의 이온 반경에 따라 변한다는 주장<sup>20)</sup>이 있다. 다시 말하여 천이온도를 낮춘다고 보고되어 있는  $W^{4+}$  (0.65 Å),  $Nb^{4+}$  (0.69 Å),  $Mo^{4+}$  (0.65 Å) 등은 그 이온 반경이  $V^{4+}$  (0.59 Å)의 이온 반경보다 비교적 크다. 그리고 천이온도를 높인다고 알려져 있는  $Ti^{4+}$  (0.42 Å)과  $Sn^{4+}$  (0.55

Å)의 경우에는 이온반경이  $V^{4+}$ 보다 작다. 따라서 이 연구에서 나타난 바와 같이 Sn의 첨가가  $VO_2$  박막의 천이온도를 높이는 결과는 후자의 이온반경의 차이로 천이온도의 강화를 설명할 수 있다. 그러나 이 결과만으로는 어느 주장이 확실히 옳다고 할 수는 없으며 다만 소량의 Sn 첨가로  $VO_2$  박막의 천이온도를  $80^\circ\text{C}$  이상으로 높힐 수 있는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

반응성 전자빔 방법으로 완전한 화학양론비를 갖는  $VO_2$  박막을 제작할 수 있었다. 또한 RTA를 처음으로 이 박막에 적용하여 박막을 결정화시킬 수 있었으며 RTA의 온도는  $400^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ , 시간은 20초~30초가  $VO_2$  박막의 써모크로믹 효과를 뚜렷이 나타내는데 가장 적합한 것으로 나타났다. 또한, 산소분압에 따른  $VO_2$  박막의 화학양론비를 RBS로 조사한 결과  $5 \times 10^{-5}$ Torr의 산소압이 완전한 화학양론비를 갖는  $VO_2$  박막을 제작하는데 최적인 것으로 나타났다. 그리고 Sn을 첨가한  $V_{1-x}Sn_xO_2$  박막의 천이온도는  $VO_2$  박막의 천이온도보다 비교적 의미있게 높게 나타났으며 이는 첨가원소의 이온반경이 천이온도에 영향을 미친다는 가설을 뒷받침할 수 있는 것으로 생각된다.

#### 후 기

본 연구는 "94년도 교육부 신소재 분야 연구 지원에 의해 이루어졌음"에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. C.B.Greenberg, Thin Solid Films, 251, 81 (1994)
2. S.M.Babulanam, T.S.Eriksson, G.A. Niklasson and C.G.Granqvist, Solar Energy Materials, 16, 347(1987)
3. F.C.Case, J.Vac. Sci. Technol., A2(4), 1509(1984)
4. E.E.Chain, Applied Optics, 30(19), 2782 (1991)
5. S.J.Jiang and C.G.Granqvist, Applied Optics, 30(7), 847(1991)
6. K.A.Khan and M.S.R.Khan, Prama-J.

- Phys., 38(4), 389(1992)
7. S.D.Hansen and C.R.Aita, J.vac. Sci. Technol., A3(3), 660(1985)
  8. C.H.Griffiths and H.K.Eastwood, J. of Appl. Phys., 45(5), 2201(1974)
  9. F.C.Case, J.Vac. Sci. Technol., A8(3), 1395(1990)
  10. J.F.De Natale, P.J Hood and A.B.Harker, J.Appl. Phys., 65(12), 5844(1989)
  11. F.C.Case, Applied Optics, 26(8), 1550 (1987)
  12. P.Jin and S.Tanemura, Jpn.J.Appl. Phys., 33, 1478(1994)
  13. E.E.chain, J.Vac. Sci. Technol., A4(3), 432 (1986)
  14. E.Kusano and J.A.Theil, J.Vac. Sci. Technol., A7(3), 1314(1989)
  15. A.Razavi, L.Bobyak and P.Fallon, J.Vac. Sci. Technol., A8(3), 1391(1990)
  16. M.Fukuma, S.Zembutsu and S.Miyazawa, Applied Optics, 22(2), 265(1983)
  17. E.I.Terkov, K.D.Ufert and F.A. Chundnovskii, Sov. Phys. Solid State, 18 (8), 1450(1977)
  18. I.Balberg, B.Abeles, and Y.Arie, Thin Solid Film, 24, 307(1974)
  19. G.V.Jorgenson and J.C.Lee, Solar Energy Materials, 14, 205(1986)
  20. J.B.MacChesney and H.J.Guggenheim, J. Phys. Chem. Solids, 30, 225(1969)
  21. 이시우 · 이문희, 한국재료학회지, 4(6), 716(1994)