

Sol-Gel법에 의한 Thermo-chromic 박막 제조

장원식 · 김석범 · 강승구 · 조동수*

경기대학교 재료공학과

*인하대학교 기기분석실

(1997년 9월 23일 접수)

Fabrication of Thermo-chromic Thin Films by the Sol-Gel Method

Won-Sik Jang, Seok-Beom Kim, Seung-Gu Kang and Dong-Soo Joh*

Dept. of Materials Eng., Kyonggi Univ.

*Materials Analysis Laboratory, Inha Univ.

(Received September 23, 1997)

요 약

VO₂ 박막의 합성조건이 thermo-chromic 스위칭 특성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 알콕사이드법으로 VO₂ 박막을 붕규산유리 기판위에 합성하였다. 스피코팅으로 합성된 젤박막을 산화 열처리하여 V₂O₅ 상으로 전이시킨 후, 이를 환원 처리하여 VO₂ 상을 합성하였다. VO₂ 박막의 스위칭 특성은 결정상 및 미세구조에 크게 좌우되었으며, 이들은 열처리 조건에 의해 제어될 수 있었다. 합성된 VO₂ 박막은 2.5 μm 파장의 입사 광에 대하여 전이온도 63°C, 최대 및 최저투과율이 각각 84% 및 14%, 그리고 전이 폭이 3.6°C인 우수한 thermo-chromic 스위칭 특성을 나타내었다.

ABSTRACT

VO₂ thin films have been prepared on borosilicate glass substrate using alkoxide method to characterize the effects of fabricating factors on thermo-chromic performance. The gel films formed by spin coating were converted to V₂O₅ phase during oxidizing heat-treatment, and the VO₂ phase were formed by reducing heat-treatment. The thermo-chromic switching properties of VO₂ thin films are strongly affected by the crystal phase and microstructure, and those could be controlled by reducing heat-treatment conditions. The thermo-chromic switching characteristics of VO₂ thin films synthesized were measured at IR (2.5 μm) as the transition temperature of 63°C, the transition width of 3.6°C, and the maximum and minimum transmittance of 84% and 14% respectively.

Key words : Sol-Gel, VO₂, Thermo-chromic, Transmittance, Transition, Switching, Thin film

1. 서 론

바나듐 산화물의 한 종류인 VO₂는 주위 온도가 68°C 이상으로 되면 저온구조인 monoclinic에서 고온구조인 tetragonal로 상전이를 일으키며 2~3 μm의 적외선 투과도가 급격히 감소하는 이른바 thermo-chromic 스위칭 현상을 나타낸다.^{1,2)} 이러한 VO₂를 박막으로 제조하면 태양 광을 제어하여 실내온도가 자동 조절되는 창으로 응용할 수 있으므로 유리기판에 VO₂ 박막을 합성하는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{3,4)} 또한 VO₂ 박막은 thermo-chromic 특성 이외에도 전이 점에서 자성, 전기 전도도 등 여러 성질이 크게 변화되므로, 이를 응용하기 위한

연구가 국외에서는 활발히 진행중이다.⁵⁻¹¹⁾ 이러한 연구로부터 VO₂ 박막의 광학적 특성은 제조방법, 화학양론성 및 미세구조에 큰 영향을 받는다는 것이 밝혀졌다. 최근에는 VO₂ 박막의 스위칭 온도를 실온에 가깝게 낮추는 연구가 진행되고 있으며, 도핑제로는 W⁶⁺, Mo⁶⁺, Nb⁵⁺ 등의 높은 원자기를 갖는 금속이온이 사용된다고 보고되어 있다.¹²⁻¹⁴⁾

기존의 VO₂ 박막연구는 주로 reactive electron-beam evaporation, reactive ion-beam sputtering, rf magnetron sputtering 등의 방법을 이용하여 왔지만^{15,16)} 장치가 간단하지 않고, 불순물의 개입 위험이 항상 존재하며 대형 시편을 제조하기 어려운 단점이 있다. 용액법중

의 하나인 졸-겔법에 의한 산화물 합성은 비교적 저온에서 합성이 가능하며, 합성된 산화물의 균질성이 뛰어나고, 순도가 높으면서도 기존 방법으로 제조된 시편의 특성과 유사하다는 등의 장점이 있다.⁵⁾

본 연구에서는 졸-겔법으로 VO₂ 박막을 합성하고 합성된 VO₂ 박막의 thermochromic 특성을 분석함으로써 바나듐 젤 박막의 최적 열처리 조건 및 V₂O₅의 VO₂로의 환원 열처리 조건을 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 출발물질 및 졸의 제조

VO₂ 박막을 제조하기 위한 바나듐 알콕사이드로서 tri-isopropoxy vanadium(V) oxide (VO(OC₃H₇)₃, 99.95%, Aldrich Co.)를 선정하였다. 용매는 absolute extra pure ethanol (Merck Co.)을 사용하였고, 알콕사이드와 용매를 혼합할 때 급격한 수화반응을 막기 위하여 2,4-pentanedione(CH₃COCH₂COCH₃, 99.0%, Showa Chemicals Co.)을 사용하였다.

바나듐 알콕사이드는 대기중의 수분과도 급격한 수화반응을 일으킬 정도로 민감하므로 본 실험에서는 졸 제조시 대기중 수분을 차단하기 위하여 N₂ 분위기의 glove box 내에서 수행하였다. 바나듐 알콕사이드의 수화에 사용된 물은 3차 증류된 것으로 그 첨가량은 H₂O/VO(OC₃H₇)₃의 몰 비를 0~1.167 범위 내에서 변화시켰다.

2.2. 스펀코팅 및 열처리 공정

박막을 코팅할 기판으로 붕규산 유리(7059 glass, Corning Co.)를 선정하고 이를 2.5×2.5×1 mm 크기로 가공하여 사용하였다. 대기중에서 4,000 rpm으로 회전하고 있는 기판위에 주사기를 사용하여 졸 용액을 0.3~0.5 ml를 떨어뜨린 후 300°C에서 산화시키는 과정을 4회 반복하여 약 500 nm 두께의 박막을 제조하였다.

코팅 및 300°C 열처리를 4회 반복하여 제조된 박막을 VO₂로 환원시키기 위하여 10⁻¹ Torr의 진공도를 유지하고 있는 튜브로를 이용하여 N₂ 분위기에서 500~650°C 범위에서 열처리하였다. 이때 승온속도와 냉각속도는 1°C/min로 하였으며 환원 과정의 열처리 스케줄을 Fig. 1에 도시하였다.

2.3. 특성 측정

적절한 열처리 온도를 구하기 위하여 TG/DTA를 측정하였다. 코팅된 상태로는 측정이 불가능하므로 제조된 졸을 80°C, 24시간 건조하여 얻은 젤 분말로 TG/DTA를 행하였다. 측정 장비는 Netzsch Simultan Co.의 Thermal Analyzer STA 409 EP를 이용하였다.

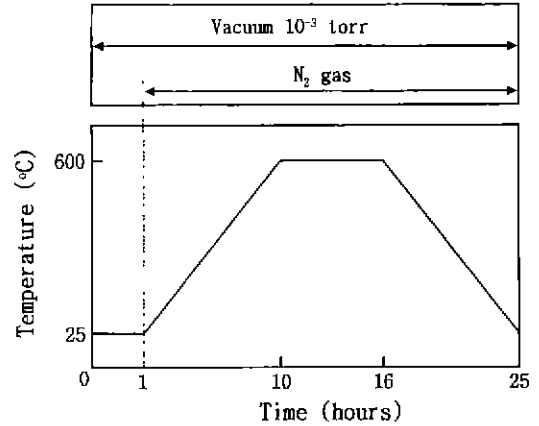


Fig. 1. Heat treatment schedule for reducing V₂O₅ to VO₂.

산화와 환원 과정을 거친 박막의 두께는 ellipsometer를 이용하여 측정하였고, 상분석 및 결정화 정도를 알기 위하여 XRD(model PW1840, Philips Co.) 측정을, 박막 표면의 입자 형상 등을 관찰하기 위하여 SEM(Topcon-30E, Akashi Seisakusho Co.)을 이용하였다.

FT-IR(Spectrometer Model Magna-IR 550 Series II, Nicolet Co.)을 사용하여 2~3 μm 파장의 근적외선에서의 온도별 투과율과 전이온도 및 전이 폭을 측정하였다. FT-IR 측정시 시편의 온도를 조절하기 위하여 물 순환 펌프 및 온도제어기를 자체 제작하여 부착하였다.

3. 결과 및 고찰

바나듐 알콕사이드를 수화시켜 안정한 졸을 만들고 이로부터 균일한 박막을 얻기 위한 조건을 규명하기 위해 물의 첨가량을 변화시켰다. H₂O/VO(OC₃H₇)₃의 몰 비가 1.167 미만인 경우에는 스펀 코팅시 wetting이 되지 않아 박막 형성이 어려웠으나 몰 비가 1.167인 경우 기판표면에 대한 졸의 wetting성이 우수하여 균일한 박막을 얻을 수가 있었다.

일반적으로 바나듐 알콕사이드는 수화속도가 매우 빠르므로 제어하기 어렵다. 본 실험에서는 알콕사이드의 수화속도를 제어하기 위하여 acetylacetone을 chelating제로 사용하여 졸을 합성하였다. 그 결과 acetylacetone을 첨가하지 않을 경우 non-wetting이 되거나, wetting이 되어도 작은 젤 덩어리들이 나타나는 등의 불 균일 코팅 문제가 해결되었다.

젤 분말의 최적 산화 열처리 조건을 규명하기 위하여 합성된 젤 분말에 대해 TG/DTA 분석을 행하여 그 결

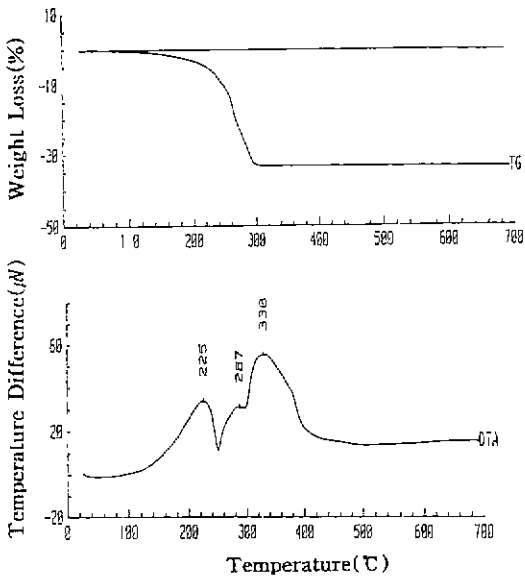


Fig. 2. TG and DTA curves of the V_2O_5 gel powder.

과를 Fig. 2에 나타내었다. 졸의 합성조건에 따른 TG/DTA 결과는 큰 차이를 나타내지 않았다. Fig. 2를 보면 225°C에서 결정수의 탈수로 인한 무게 감량이 시작되어, 약 300°C 이상에서는 무게감량이 더 이상 진행되지 않

음을 알 수 있다. 또한 약 330°C 부근에서 발열 피크가 크게 나타나는데 이는 비정질의 젤 상이 결정질의 V_2O_5 로 전이되기 때문으로 판단된다. 측정시 DTA 가열속도는 10°C/min이지만 실제 박막의 열처리 시에는 승온속도를 1°C/min로 하여 500~650°C까지 승온 후 최종 온도에서 6시간 유지함으로써 상전이가 완전하게 이루어 지도록 하였다.

합성된 젤 박막으로부터 V_2O_5 박막을 얻기 위한 최적의 산화 열처리조건을 규명하기 위하여, 여러 온도에서 산화 열처리된 시편에 대해 XRD 분석을 행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 100~250°C에서 열처리된 시편의 경우 완전한 V_2O_5 결정이 형성되지 않은 반면, 300°C에서 산화 열처리된 시편은 V_2O_5 결정상이 완전히 형성되었음을 나타낸다. 그러나 350°C에서 열처리된 경우(Fig. 3(e)), 300°C에서 형성되었던 V_2O_5 의 (400)면 피크가 소멸되며, 그 이상의 열처리 온도에서는 V_2O_5 의 주피크인 (001)면이 점차 감소하여 500°C에서는 V_2O_5 결정피크가 완전 소멸되었다(Fig. 3(f-h)). 이러한 XRD 분석결과로부터, V_2O_5 생성을 위한 적정 열처리 온도는 300°C 부근임을 알 수 있었다. 또한 1회 코팅한 시편으로 XRD 분석을 한 결과, V_2O_5 의 주 피크인 (001)면은 나타났지만 (400)면 피크는 나타나지 않음을 확인하였다. 이로부터 1회 코팅으로 얻어진 V_2O_5 박막

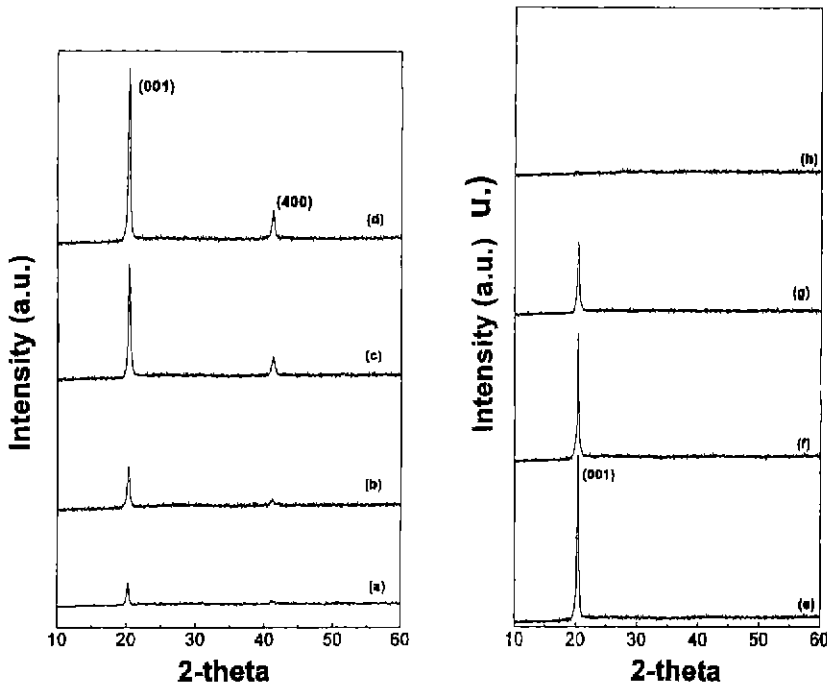


Fig. 3. XRD patterns of 4-layered V_2O_5 thin films on borosilicate substrate at various temperatures for 30 min. (a) 100°C (b) 200°C (c) 250°C (d) 300°C (e) 350°C (f) 400°C (g) 450°C and (h) 500°C.

두께 정도로는 XRD로 감지하기 어렵다고 판단하여 본 연구에서는 4회 코팅을 기준으로 정하였다.

상온 부근에서 thermochromic 스윗칭 현상을 나타내는 바나듐 산화물은 VO₂ 상이다. 합성된 V₂O₅를 VO₂로 상전이 시키기 위하여는 환원 열처리가 필요하다. 본 실험에서는 진공상태의 튜브로에 N₂ 가스를 주입하면서 승온속도 1°C/min, 온도 500~650°C, 유지시간 6시간으로 환원 열처리를 행하였다. 환원 열처리된 박막 시편의 XRD 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 500°C에서 환원 열처리된 시편으로 VO₂가 생성되기는 하였으나 Fig. 3에서는 보이지 않았던 V₂O₅의 (200)면이 성장되었다. 즉 500°C의 열처리 조건에서는 완전한 환원이 이루어지지 않음을 알 수 있다. 500°C로 열처리된 시편에서 V₂O₅의 (200)면이 성장된 것은 Fig. 3의 시편과는 달리 환원 분위기에서 열처리되었기 때문으로 이에 대한 정확한 규명은 추가 실험이 필요하다고 사료된다. 550, 600, 650°C에서 열처리된 시편들은 모두 비슷하게 VO₂의 XRD 피크특성을 나타내었다(Fig. 4(b~d)). 이로부터 550°C 이상의 열처리 온도에서만 V₂O₅에서 VO₂로의 환원이 가능함을 알 수 있다. 또한 550°C 이상에서 열처리된 각 시편의 XRD 피크강도를 상대 비교한 결과, 600°C에서 환원 열처리된 시편의 VO₂ 결정피크가 가장 높은 것으로 나타나. 이로부터 V₂O₅를 VO₂로 상전이 시키기 위한 최적 환원 열처리온도는 600°C로 확인되었다. 650°C이상의 온도로 열처리하면(Fig.

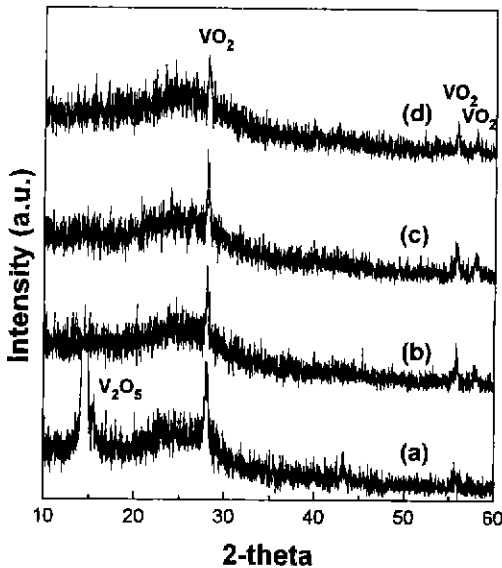


Fig. 4. XRD patterns of VO₂ thin films reduced at various temperatures. (a) 500°C (b) 550°C (c) 600°C and (d) 650°C.

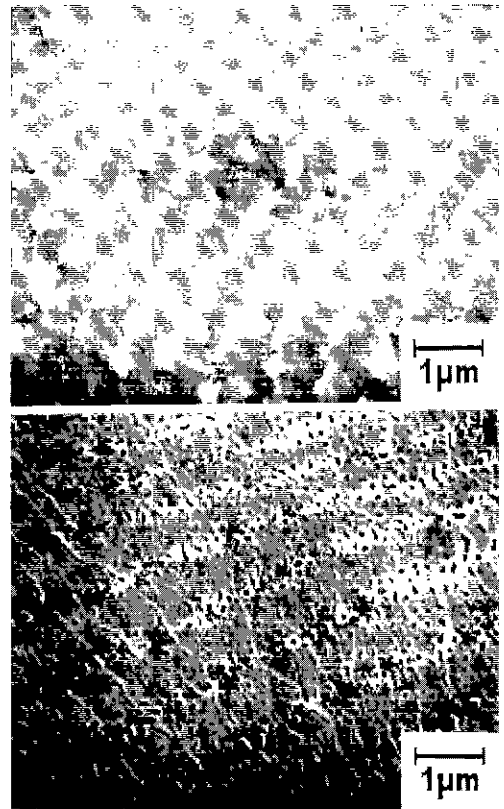


Fig. 5. SEM micrographs for vanadium oxide thin films coated on borosilicate substrate with two different reducing temperatures. (a) 450°C and (b) 600°C.

4(d)), VO₂상의 XRD 피크가 600°C로 열처리된 시편에 비하여 감소한다.

합성된 4층 박막의 두께를 ellipsometer로 측정된 결과 약 500 nm 정도의 균일한 박막임이 확인되었다. 박막의 표면상태는 SEM을 이용하여 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 450°C로 환원 열처리된 시편은(Fig. 5(a)) 박막표면이 거칠고 불 균일하여 입자가 성장되지 않았음을 나타낸다. 한편 600°C로 환원 열처리된 시편은 입자모양이 균일하게 성장되었음을 보여준다(Fig. 5(b)).

최종적으로 얻어진 VO₂ 박막의 thermochromic 스윗칭 특성을 확인하기 위하여 파장이 2.5 µm인 IR에 대한 투과율을 온도의 함수로 측정하였다(Fig. 6, 7). 500°C에서 열처리된 시편은 상온에서의 IR 투과율이 50% 미만으로 창으로 사용되기 어렵다고 판단된다. 한편 600°C에서 열처리된 박막시편의 경우 상온에서의 IR 투과율이 83%로 500°C의 경우에 비해 높다. VO₂의 monoclinic-tetragonal 간 전이 전후의 광투과율 변화폭, 변화기를

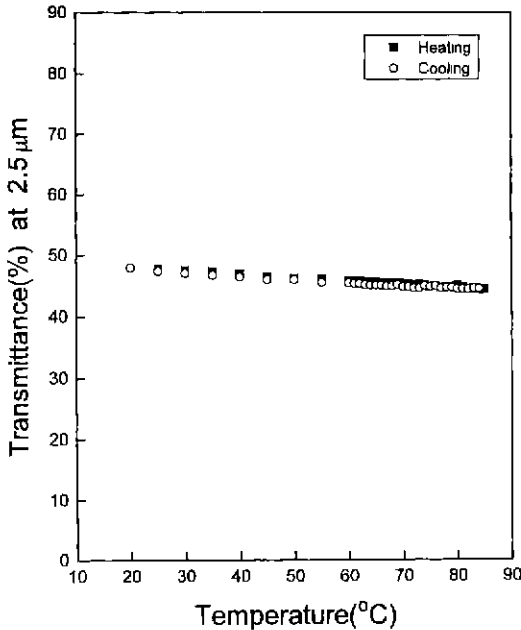


Fig. 6. Hysteresis curve of VO₂ thin films sintered at 500°C for 6hrs in N₂ gas.

기, 변화온도등은 스위칭특성을 결정하는 중요한 인자들이다. 본 연구에서 합성된 시편의 thermochromic 특성을 보면, 500°C에서 환원 열처리된 박막(Fig. 6)은 온도 변화에 따른 투과도 변화 발생하는 스위칭 특성이 나타나지 않았다. 이러한 결과는 500°C에서 환원 열처리된 시편은 Fig. 4(a)의 XRD 결과에서 확인하였듯이 VO₂상이 완전히 생성되지 않았을 뿐 아니라 스위칭 특성이 없는 V₂O₅ 상이 일부 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 한편 600°C에서 열처리된 박막은(Fig. 7) 약 63°C에서 IR 투과율이 급격히 변화하여 우수한 스위칭 특성을 보였다.

일반적으로 VO₂의 전이곡선은 광투과도에 대해 이력곡선(hysteresis)을 그리며, 곡선의 폭이 나타난다. 광투과 전이곡선의 폭은 VO₂ 단결정의 경우 1~2°C로 보고되어 있다.¹⁷⁾ 본 연구에서 합성된 박막을 600°C에서 환원 열처리시킨 시편의 전이 폭은 3~4°C이었다. 광투과 전이곡선이 이력특성을 보이는 것은 내부응력과 결정구조내 도메인에 의한 입자배향성에 관련이 있는 것으로 알려져있다.¹⁷⁾ 본 실험에서 합성된 VO₂ 박막은 스위칭 전후의 투과도가 83%에서 13%로 변화됨으로서 그 차이 값이 70%인 우수한 전이특성을 나타내었다. 이러한 특성은 XRD 분석결과(Fig. 4(b))로부터 스위칭 현상을 나타내는 VO₂ 상이 완전히 생성되었기 때문으로 판단된다.

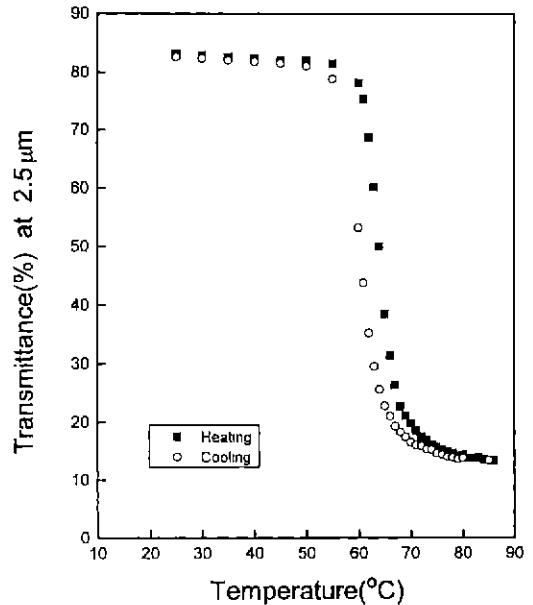


Fig. 7. Hysteresis curve of VO₂ thin films sintered at 600°C for 6hrs in N₂ gas.

4. 결 론

졸-겔법으로 VO₂ 박막을 합성하고 그 thermochromic 특성을 분석하였다. 바나듐 알콕사이드를 가수분해 시 H₂O/VO(OC₃H₇), 물 비가 1.167 일 때 가장 안정한 졸이 합성되었으며, 박막을 붕규산 유리기판에 형성하는 최적 코팅조건은 4,000 rpm, 4회 코팅이었다. 형성된 박막의 두께는 약 500 nm 정도로 균일하였다.

젤 박막을 V₂O₅ 박막으로 전이시키기 위한 산화 열처리조건은 300°C, 30분이 최적이었다. 또한 생성된 V₂O₅를 N₂ 분위기에서 600°C로 6시간 열처리함으로써 VO₂로 환원시킬 수 있었다. 합성된 VO₂ 박막은 파장이 2.5 μm인 적외선에 대해 63°C에서 thermochromic 스위칭 현상을 나타내었으며, 이때의 최대 및 최저 투과도는 각각 84%와 14%, 전이폭은 3.6°C로서 우수한 스위칭 특성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부의 신소재 학술연구조성비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. F.C. Case, "Modifications in the Phase Transition Pro-

- erties of Predeposited VO₂ Films," *J. Vac. Sci. Technol.*, A 2(4), Oct/Dec, 1509 (1984).
- 2 F.C. Case, "Low Temperature Deposition of VO₂ Thin Films," *J. Vac. Sci. Technol.*, A8(3), May/Jun, 1395 (1990).
 3. G.A. Nyberg and R.A. Buhrman, "High Optical Contrast in VO₂ Thin Films due to Improved Stoichiometry," *Thin Solid Films*, 147, 111 (1987).
 4. G.V. Jorgenson and J.C. Lee, "Doped Vanadium Oxide Optical Switching Films," *Solar Energy Materials*, 14, 205 (1986).
 5. D.P. Partlow, S.R. Gurkovich, K.C. Radford and L.J. Denes, "Switchable Vanadium Oxide Films by a Sol-Gel Process," *J. Appl. Phys.*, 70(1), 443 (1991).
 6. H. Hirashima and K. Sudoh, "Preparation and Physical Properties of V₂O₅ Aerogels," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 271, 573 (1992).
 7. K.R. Speck, H.S.-W. Hu, R.A. Murphy and R.S. Potember, "Sol-Gel Growth of Vanadium Dioxide Phase Transition Materials," in *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, Eds., D.R. Uhlmann and D.R. Ulrich, 641 (1992).
 8. J.K. Bailey, T. Nagase, G.A. Pozamsky and M.L. Mecartney, "Vanadium Pentoxide Gels: Structural Development and Rheological Properties," in *Better Ceramics Through Chemistry IV*, Eds., B.J.J. Zelinski, C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1990), 759
 9. R.S. Potember and K.R. Speck, "Optical Switches Based on Vanadium Dioxide Films Grown by the Sol-Gel Process," *ibid.*, 753
 10. K.R. Speck, H.S.-W. Hu, R.A. Murphy and R.S. Potember, "Vanadium Dioxide Films Grown from Vanadium Tetrakis (t-Butoxide) by the Sol-Gel Process," in *Better Ceramics Through Chemistry III*, Eds., C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1988), 667
 11. C. Sanchez, M. Nabavi and F. Taulelle, "Synthesis and Characterization of Vanadium Oxide Gels from Alkoxy-vanadate Precursors," *ibid.*, 93
 12. H. Hirashima, K. Tsukimi and R. Muratake, "Formation of V₂O₅ Gels from Vanadyl Alkoxide," see reference [7] 285
 13. C.B. Greenberg, "Undoped and Doped VO₂ Films Grown from VO(OC₂H₅)₂," *Thin Solid Films*, 110, 73 (1983).
 14. J.B. Goodenough, "The Two Components of the Crystallographic Transition in VO₂," *J. Solid State Chem.*, 3, 490 (1971).
 15. E.E. Chain, "The Influence of Deposition Temperature on the Structure and Optical Properties of Vanadium Oxide Films," *J. Vac. Sci. Technol.*, A4(3), May/Jun, 432 (1986).
 16. K.A. Khan and C.G. Granqvist, "Thermochromic Sputter-deposited Vanadium Oxyfluoride Coatings with Low Luminous Absorbance," *Appl. Phys. Lett.*, 55(1), 3 July, 4 (1989)
 17. J. F. De Natle, P. J. Hood and A. B. Harker, "Formation and Characterization of Grain-oriented VO₂ Thin Films," *J. Appl. Phys.* 66, 12, 5844 (1989).