[논 문] 한국재료학회지
Kor. J. Mater. Res.
Vol. 23, No. 4 (2013)

http://dx.doi.org/10.3740/MRSK.2013.23.4.215

스마트윈도우 응용을 위한 FTO 기판 위에 증착된 VO_2 박막의 광학적 특성

강소희 · 한승호 · 박승준 · 김형근 · 양우석†
전자부품연구원 전자소재응용연구센터

Optical Properties of VO_2 Thin Film Deposited on F:SnO_2 Substrate for Smart Window Application

So Hee Kang, Seung Ho Han, Seung Jun Park, Hyeongkeun Kim and Woo Seok Yang†
Electronic Materials & Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute Seongnam 463-816, Korea

(2013년 1월 30일 접수 : 2013년 3월 4일 최종수정 : 2013년 3월 13일 채택)

Abstract Vanadium dioxide (VO_2) is an attractive material for smart window applications where the transmittance of light can be automatically modulated from a transparent state to an opaque state at the critical temperature of ~68 °C. Meanwhile, F : SnO_2 (F-doped SnO_2, FTO) glass is a transparent conductive oxide material that is widely used in solar-energy-related applications because of its excellent optical and electrical properties. Relatively high transmittance and low emissivity have been obtained for FTO-coated glasses. Tunable transmittance corresponding to ambient temperature and low emissivity can be expected from VO_2 films deposited onto FTO glasses. In this study, FTO glasses were applied for the deposition of VO_2 thin films by pulsed DC magnetron sputtering. VO_2 thin films were also deposited on a Pyrex substrate for comparison. To decrease the phase transition temperature of VO_2, tungsten-doped VO_2 films were also deposited onto FTO glasses. The visible transmittance of VO_2/FTO was higher than that of VO_2/pyrex due to the increased crystallinity of the VO_2 thin film deposited on FTO and decreased interface reflection. Although the solar transmittance modulation of VO_2/FTO was lower than that of VO_2/pyrex, room temperature solar transmittance of VO_2/FTO was lower than that of VO_2/pyrex, which is advantageous for reflecting solar heat energy in summer.

Key words FTO, VO_2, low emissivity, Smart Windows.

1. 서 론

일반 건축물에서 유리창은 건물의 내외부를 구분(열, 빛, 공간 등)시키는 기능적인 역할 및 모양을 표현(건축 외관 및 형태)하는 역할을 하고 있다 특히 최근 에너지 소비의 급격한 증가 및 유가 상승 및 지구 온난화에 따른 환경적 문제가 대두되면서, 건물 단열 및 효과적 열관리가 가능한 스마트 윈도우(지능형 창호)가 큰 주목을 받고 있다. 뿐만 아니라 건축물의 에너지 열관리 측면에서도 창호에서 손실되는 에너지가 전체 건축물에서 손실되는 에너지의 45 %임을 고려할 때 열손실 최소화가 가능한 새로운 개념의 스마트 윈도우 기술 개발은 당면 과제 중에 하나라고 할 수 있다. 최근 기능성 유리로써 주목을 받고 있는 VO_2는 metal-insulator transition(MIT) 특성을 가지는 써모크로믹(thermochromic) 물질이다.[1] VO_2는 상전이 온도인 68 °C 부근에서 광학적 및 전기적인 특성이 변화하게 되는데 상전이 온도 이하에서는 광학적으로는 IR 영역을 투과시키고 전기적으로는 부도체 상태가 되고, 상전이 온도 이상에서는 광학적으로는 IR 영역을 차단시키고 전기적으로는 도체 상태가 된다. 이러한 변화는 VO_2의 상변화(phase transition)에 의해 나타나는데 상전이 온도 이하에서는 단사정계, 이상에서는 정방정계의 결정구조를 갖는다. VO_2의 써모크로믹 스마트 유리로의 응용을 위해 상전이 온도를 낮추는 연구 또한 많이 진행되고 있는데 대표적으로 W가 도핑 물질로 많이 사용이 된다.[2]

†Corresponding author
E-Mail : wsyang@keti.re.kr (W. S. Yang, KETIS)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한편, F가 도핑된 SnO_2(F:SnO_2, FTO) 유리는 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO)로 훌륭한 광학적, 전기적 성질 때문에 태양 에너지 관련 응용분야에 널리 사용된다.[3] FTO 코팅 유리는 비교적 높은 투과율(>80 %)과 낮은 방사율(< 0.20)을 가지고 있어 자체로도 hard low-E 유리로 사용되고 있다.[4] FTO는 VO_2와 결정 구조가 같고($P4_2/mmm$) 격자상수가 유사할 뿐만 아니라 굴절율이 유리와 VO_2 사이의 값을 가지고 있어 인덱스 매칭 측면에서도 유리하다.[5] 따라서 VO_2와 하이브리드화 하였을 때, 주변의 온도에 따라 투과도가 조절이 될 뿐만 아니라 낮은 방사율을 동시에 가질 것으로 기대된다.

본 연구에서는 FTO가 코팅된 유리 위에 DC 마그네트론 스퍼터링 및 후열처리에 의해 VO_2 박막을 증착하였으며 광학 특성 비교를 위해 FTO가 코팅되지 않은 일반 pyrex 유리 위에도 동일한 방법으로 VO_2 박막을 증착하였다. 또한VO_2의 상전이 온도를 낮추기 위해 FTO 유리에 텅스텐이 도핑된 VO_2 박막을 증착하였다. FTO 유리 위에 성장된 VO_2 박막과 일반 pyrex 유리 위에 성장된 VO_2 박막의 적외선 차단효율을 비교하였고, 텅스텐 도핑으로 인한 상전이 온도 감소 및 적외선 차단효율 또한 비교하였다.

2. 실험 방법

기판 물질로 사용된 FTO와 pyrex 유리의 세척은 SC1 (NH_3 : H_2O_2 : DI water = 1 : 1 : 5)을 이용하여 초음파 세척기로 30분간 실시하였다. VO_2 상 형성을 위하여 상온 DC 마그네트론 스퍼터링법 및 산소 후열처리 방법을 도입하였다. 타겟은 4인치 바나듐 금속 및 0.5 wt%와 1.0 wt% 텅스텐이 도핑된 4인치 바나듐 금속 타겟을 사용하였다. DC 스퍼터링 장비(T-540, SUKWON)를 이용하여 초기 약 5.0×10^{-7} Torr까지 진공을 뽑은 후 바나듐 타겟 표면의 산화 층 형성을 막기 위하여, 500 W 파워에서 Ar 100 sccm을 흘려주면서 10분간 pre-sputter 공정을 실시하였다. 이후 바나듐 금속층 형성을 위하여 파워 500 W, Ar 100 sccm, 공정 압력 6.5 mTorr, 회전 기판속도 10 rpm으로 150초간 스퍼터링을 진행하였다. 이후, VO_2 상을 얻기 위하여 산소 50 sccm을 흘려주면서 500 ºC로 3시간 후열처리를 하였다.

VO_2/FTO의 미세구조 분석을 위하여 SEM 표면 이미지를 얻었고, 증착된 박막의 두께를 측정하기 위하여 TEM 단면 이미지를 얻었다. 광학적 특성을 고찰하기 위하여 UV-VIS-NIR 분광 광도계를 이용하여 상온 및 80 ºC 일 때 400~2500 nm의 파장 범위에서 광투과 스펙트럼을 측정하였다. 파장을 2500 nm로 고정하여 상온에서 5 ºC씩 승온하면서 90 ºC까지 각각의 투과율을 측정하고 반대로 5 ºC씩 냉각하면서 상온까지의 투과율을 측정한 후 hysteresis를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 FTO 유리 위에 증착된 VO_2 박막의 표면 SEM 이미지 및 단면 TEM 이미지를 나타내었다. 표면은 일반적으로 VO_2 박막의 표면에서 나타나는 구형의 grain 형태를 나타내는 것으로 확인이 되었고, 단면 TEM 이미지로부터 두께가 약 45 nm의 두께를 갖는 것으로 나타났다.

Fig. 2는 pyrex 유리와 FTO 유리 위에 증착된 VO_2 박막의 상온(Fig. 2(a), (b))과 80 ºC(Fig. 2(a)', (b)')에서 투과도(λ = 400~2500 nm) 그래프를 나타내고 있다. 파장에 따른 지구표면에서의 태양 복사 스펙트럼 데이터(air mass 1.5)도 함께 도시하였다. 태양 복사 스펙트럼에 따르면 근적외선 영역(800~2500 nm)에서 약 43 %에 해당하는 에너지를 갖는 것으로 나타났다. Table 1은 pyrex 유리와 FTO 유리 위에 증착된 VO_2 박막의 상온 적분 가시광 투과도(integral visible transmittance, T_{lum}), 상온 및 80 ºC에서의 태양에너지 투과도(solar transmittance,

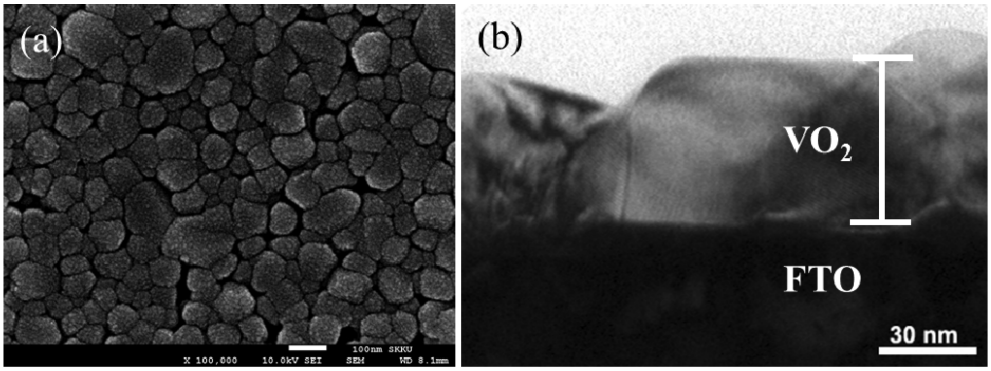

Fig. 1. (a) SEM plane view and (b) TEM cross-section view of the VO_2 thin film on FTO glass.

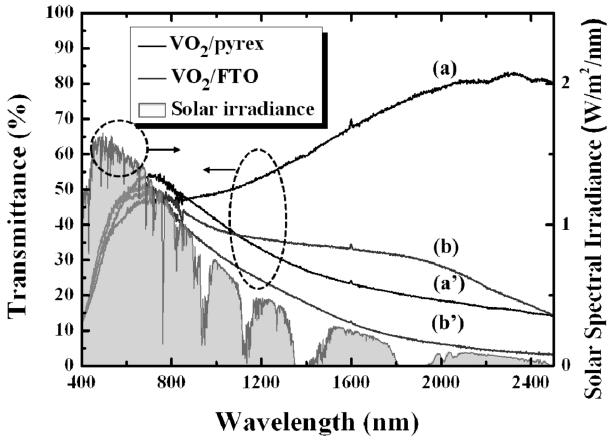

Fig. 2. Spectral transmittance of (a) VO_2/pyrex, (b) VO_2/FTO measured at 25 °C and of (a') VO_2 /pyrex, (b') VO_2/FTO measured 80 °C.

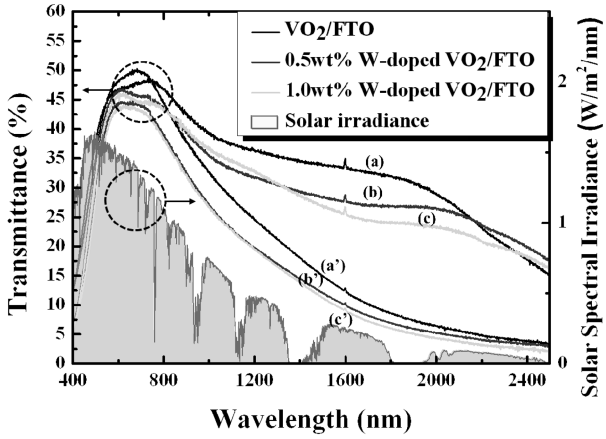

Fig. 3. Spectral transmittance of (a) VO_2/FTO, (b) 0.5 wt% W-doped VO_2/FTO, (c) 1.0 wt% W-doped VO_2/FTO measured at 25 °C and (a') VO_2/FTO, (b') 0.5 wt% W-doped VO_2/FTO, (c') 1.0 wt% W-doped VO_2/FTO measured at 100 °C.

Table 1. Optical and thermochromic properties of the VO_2/pyrex and VO_2/FTO.

	T_{lum_RT}(%)	T_{sol_RT}(%)	$T_{sol_100\,°C}$(%)	STM(%)*
VO_2/pyrex	38.40	42.41	36.58	5.83
VO_2/FTO	43.97	36.13	31.16	4.97

*STM : solar transmittance modulation ($T_{sol_RT} - T_{sol_100\,°C}$)

T_{sol}), 그리고 써모크로믹 효율을 나타내는 태양에너지 투과 모듈레이션(solar transmittance modulation, STM)을 나타내었다. T_{lum}, T_{sol} 및 STM은 다음 공식에 의하여 계산되었다.

$$T_i = \int \varphi_i(\lambda) T(\lambda) d\lambda \int \varphi_i(\lambda) d\lambda$$

$$STM = T_{sol_RT} - T_{sol_100\,°C}$$

T(λ)는 파장 λ에서의 투과도, i는 lum 또는 sol, φ_{lum}는 명소시(photopic vision)에서의 표준 발광 효율 함수(standard luminous efficiency function), φ_{sol}은 태양 복사 스펙트럼(air mass 1.5)을 나타낸다.

Fig. 2(a), (b)와 Table 1로부터 FTO 유리와 pyrex 유리의 가시광 투과도 차이에도 불구하고(82.4 % for FTO and 92.8 % for pyrex) VO_2/FTO의 가시광 투과율이 VO_2/pyrex에 비해 높게 나타났다. 이는 FTO의 굴절율이 유리와 VO_2 사이의 값을 나타내기 때문에 계면 반사를 줄일 수 있으므로 가시광 투과율을 증가시킬 수 있다.[5] 또한 FTO와 VO_2의 결정 구조가 같고 격자 상수가 유사하여(FTO: *P4₂/mmm*, a = 4.738 Å, b = 3.187 Å, VO_2: *P4₂/mmm*, a = 4.554 Å, b = 2.856 Å) VO_2/FTO의 결정성 증가 또한 가시광 투과율 증가의 원인이라고 판단된다.

VO_2/pyrex와 VO_2/FTO의 T_{sol_RT} 값을 비교해보면(Fig. 2(a), (b)) 각각 42.41 % 및 36.13 %로 6.28 % 차이가 나타났다. VO_2/pyrex의 STM이 5.83 %임을 감안하면 VO_2/FTO의 상온에서 열선 차단 특성이 VO_2/pyrex의 상전이에 의한 열선 차단 특성보다 우수한 것을 알 수 있다. 비록 VO_2/FTO의 STM값은 4.97 %로 VO_2/pyrex의 5.83 %보다 낮았지만 VO_2/FTO는 기판에 의한 열선 차단 특성에 상전이에 의한 열선 차단을 추가로 더한다는 측면에서 VO_2/pyrex보다 우수하다고 할 수 있다. 순수 VO_2 박막에서 상전이 온도를 상온 근처까지 낮추기 위하여 W 도핑이나 박막의 *c*-axis 응력 제어를 하기 위한 연구가 많이 진행되고 있는 것을 감안하면 본 연구 결과는 여름철 열선 차단 효과 측면에서 획기적인 결과라고 할 수 있다.

Fig. 3은 FTO 유리 위에 증착된 VO_2 박막의 텅스텐 도핑에 따른 투과율 변화 그래프를 나타낸 것이다. Table 2는 FTO 유리 위에 증착된 VO_2 박막 및 텅스텐 도핑된 VO_2 박막의 T_{lum}, T_{sol_RT}, $T_{sol_80\,°C}$, STM 및 투과도-온도 히스테리시스 커브 측정에 의한 상전이 온도를 나타내었다. 문헌에 의하면 텅스텐 도핑에 따라 상전이 온도는 감소하지만 가시광 투과율 및 상전이 온도 전후 투과도 변화 폭은 감소한다고 보고되었다.[6] 본 실험에서는

Table 2. Optical properties, thermochromic properties and phase transition temperature of the VO_2/FTO and W-doped VO_2/FTO.

	T_{lum_RT}(%)	T_{sol_RT}(%)	$T_{sol_100\,°C}$(%)	STM(%)	Phase Trans. Temp.(°C)
VO_2/FTO	43.97	36.13	31.16	4.97	68
0.5 wt% W-doped VO_2/FTO	43.32	32.07	25.70	6.37	58
1.0 wt% W-doped VO_2/FTO	41.27	32.64	26.37	6.27	52

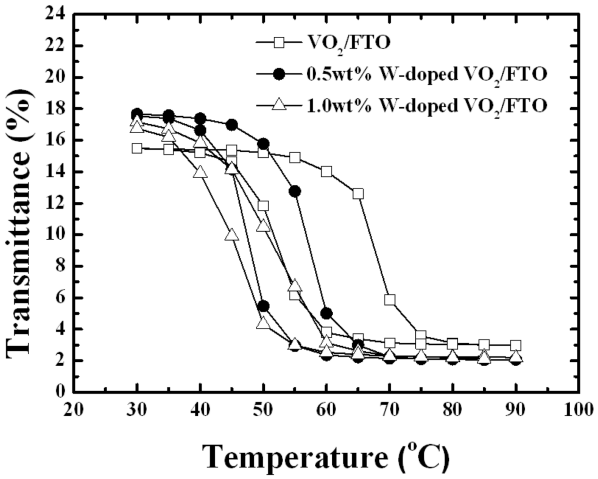

Fig. 4. Transmittance-temperature hysteresis curve measured at constant wavelength of 2500 nm for (a) VO_2/FTO, (b) 0.5 wt% W-doped VO_2/FTO and (c) 1.0 wt% W-doped VO_2/FTO.

텅스텐 도핑양이 증가할수록 T_{lum} 값이 감소하는 것으로 나타났지만 STM 값은 오히려 증가하는 것으로 나타났다. 이는 텅스텐 도핑된 VO_2 박막 자체의 특성이라기 보다 본 연구에서 채택된 상온 메탈 층 증착 및 후열처리에 의한 VO_2 결정화 공정이 텅스텐 도핑된 VO_2 박막 증착에 더 최적화 되었기 때문이라고 판단된다. 실제로 최적 조건으로 증착된 VO_2 박막의 STM 값은 더 증가할 것이라 예상이 된다.

Fig. 4는 FTO 유리 위에 증착된 VO_2 박막의 텅스텐 도핑에 따른 투과도-온도 히스테리시스 커브를 나타낸 것이다. Table 2에도 요약해 놓았듯이 도핑하지 않은 타겟을 사용하여 증착한 VO_2 박막은 68 ℃의 상전이 온도를 갖는 것으로 나타나 이론치와 같은 값을 나타내었고 0.5 wt%와 1.0 wt% 텅스텐 도핑된 바나듐 금속 타겟을 이용하여 제조된 VO_2 박막의 상전이 온도는 각각 58 ℃와 52 ℃를 갖는 것으로 나타났다. 문헌에 따르면 텅스텐 1 at%당 24 ℃의 상전이 온도 감소가 나타난다고 보고되었는데,[6] 이를 토대로 0.5 wt%와 1.0 wt% 텅스텐 도핑된 바나듐 금속 타겟을 이용하여 제조된 VO_2 박막은 각각 0.42 at%와 0.67 at% 정도의 텅스텐이 첨가되었을 것이라 예상할 수 있다. 다만, 텅스텐이 도핑되지 않은 VO_2 박막의 히스테리시스 커브의 폭(ΔT)이 넓고 상온과 90 ℃에서의 투과도 차이(ΔTr)가 작은 것으로부터 앞에서 언급한 낮은 STM 값과 더불어 순수 VO_2 박막이 최적의 조건으로 증착되지 않았음을 나타내고 있다. 1.0 wt% 텅스텐 도핑된 바나듐 금속 타겟을 이용하여 제조된 VO_2 박막의 경우 가시광 투과율을 나타내는 T_{lum} 값이 41.27 %로 VO_2/pyrex의 38.40 %에 비해 큰 값을 나타내면서도 32.64 %의 낮은 T_{sol_RT} 값 및 6.27 %의 높은 STM 값을 나타낼 뿐만 아니라 상전이 온도도 52 ℃로 텅스텐이 도핑되지 않은 VO_2 박막에 비해 16 ℃ 가량 낮아졌기 때문에 써모크로믹 특성을 이용한 스마트 유리로의 응용에 매우 적합함을 알 수 있다.

4. 결 론

이 연구에서, FTO가 코팅된 유리 위에 DC 마그네트론 스퍼터링 및 후열처리에 의해 VO_2 박막을 증착하였다. VO_2의 상전이 온도를 낮추기 위해, FTO 유리에 텅스텐이 도핑된 VO_2 박막을 증착 시켰다. FTO 유리가 pyrex 유리에 비해 가시광 투과도가 약 10.4 % 가량 낮음에도 불구하고 VO_2/FTO의 가시광 투과율이 VO_2/pyrex에 비해 높게 나타났는데 이는 FTO 기판 사용으로 인한 VO_2 박막의 결정성 향상 및 인덱스 매칭에 의한 결과라고 예측된다. VO_2/FTO 박막의 써모크로믹 특성을 나타내는 STM은 VO_2/pyrex에 비해 낮지만 뛰어난 NIR cut 특성으로 인해 상온에서 태양에너지 투과도(solar transmittance)가 낮아져서 여름철 열에너지 차단에 유리할 것으로 보인다. 본 연구에서 채택된 공정이 순수 VO_2 박막 증착보다 텅스텐이 도핑된 VO_2 증착에 더 최적화되어 있어 텅스텐이 도핑될수록 상전이 온도가 낮아졌을 뿐만 아니라 가시광 투과율 변화는 작게 나타났고 STM 값은 오히려 더 높게 관찰되었다. 이로부터 FTO 유리 위에 증착된 텅스텐 도핑 VO_2 박막이 써모크로믹 스마트 유리로의 응용에 매우 적합함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 에너지자원기술개발 사업으로 수행된 연구결과임(No. 2010T100200196, 온도에 따라 열선 차단/흡수를 자동으로 조절할 수 있는 고투명성 단열창호).

참 고 문 헌

1. L. A. Ladd and W. Paul, Solid State Commun., **7**, 425 (1969).
2. P. Jin and S. Tanemura, Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 2459 (1995).
3. T. Fukano, T. Motohiro, T. Ida and H. Hashizume, J. Appl. Phys., **97**, 084314 (2005).
4. Y. Z. Gao, R. Yang, Y. Gao and J. Shen, Mater. Sci. Forum, **658**, 81 (2010).
5. Z. Zhang, Y. Gao, H. Luo, L. Kang, Z. Chen, J. Du, M. Kanehira, Y. Zhang and Z. L. Wang, Energy Environ. Sci., **4**, 4290 (2011).
6. P. Jin and S. Tanemura, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 1478 (1994).