기판에 의한 응력과 입계크기가 이산화바나듐 박막 형성에 미치는 영향 연구

구현*, 배성환*, 신동민*, 권오정*, 박찬*,**
서울대*, 신소재공동연구소**

Effect of Substrate-Induced Stress and Grain Size on the formation of VO2 thin films

Hyun Koo*, Sung-Hwan Bae*, Dong Min Shin*, O-Jong Kwon*, Chan Park*,**
Seoul National University*, Research Institue of Advanced Materials**

Abstract - Vanadium dioxide(VO2) has been reported to be the most attractive material for thermochromic windows due to its semiconductor-metal phase transition at around 68℃. However, our previous experiment showed it is difficult to grow VO2 thin films directly on glass substrate, whereas thermochromic VO2 thin films were successfully grown on R-cut sapphire substrate. Properties of VO2 thin films on different orientations of sapphire substrates were already reported.[1] Furthermore, VO2 thin films were successfully grown heteroepitaxially on (001) preferred oriented ZnO coated glass.[2] We deposited VO2 thin films using V2O5 targets on substrates with various lattice parameters with same orientation(SrTiO3, MgO, and Sapphire substrate of (001) orientation) by pulsed laser deposition. In this work, we will discuss the effects of lattice misfit, substrate-induced stress and grain size on the properties of VO2 thin films deposited on various substrate materials.

1. 서 론

이산화바나듐은 VO2(M), VO2(R), VO2(B), VO2(A)의 동질이상을 갖는다. 네 가지 이산화바나듐 상 중, 온도에 따른 금속-비금속 상전이를 일으키는 상은 상온에서 비금속성을 갖는 VO2(M) 상으로 상전이 온도인 68℃ 이상에서는 금속성을 갖는 VO2(R)상을 갖게 된다. 이와 같은 상전이 특성으로 인하여 이산화바나듐은 Thermochromic Smart Window의 박막소재로서 각광받고 있다.

하지만 상전이를 일으키는 VO2(M/R) 상은 유리 기판 위에 증착이 쉽게 되지 않는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 이산화바나듐 박막의 두께를 증가시키는 방법과 완충층을 사용하는 방법에 대한 연구가 보고된 바 있다.[3],[4]

이산화바나듐 박막의 두께를 증가시키게 되면 VO2(M/R) 상이 생성되고 적외선 차단 특성도 더 우수하게 나타나지만, 가시광 투과도는 떨어지게 된다. 이에 비하여 완충층을 사용하게 되면, 전체 박막의 두께도 감소할 뿐만 아니라, 완충층의 소재에 따라 가시광 투과도 역시 확보할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는, 완충층의 소재를 선택함에 있어서 Lattice Misfit과 이에 따른 잔류응력이 이산화바나듐 박막 형성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위한 실험이 진행되었다.

2. 본 론

2.1 실험 조건

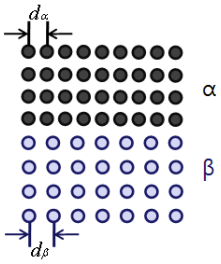
VO2(M/R)박막의 증착을 위하여 Pulsed Laser Deposition 법이 사용되었다. 박막 증착용 타겟은 V2O5를 사용하였고, 이는 고순도 사의 99.99%의 V2O5 분말을 600℃에서 12시간 동안의 소결과, 400℃에서 4시간 동안 2회의 하소를 통하여 제작되었다. 기판은 (100) oriented STO와 c-cut Sapphire가 사용되었고 증착은 400℃, pO2=10mTorr 에서 진행되었다. 증착조건은 각각의 기판에 대하여 동일하게 적용되었다.

2.2 Misfit Ratio 계산

완충층의 사용에 따라 성공적인 이산화바나듐 박막 증착 가능성을 살펴보기 위하여 기판의 종류를 달리하여 이산화바나듐 박막을 증착하는 실험을 진행하였다.

박막과 기판간의 Misfit Ratio를 계산하여 Misfit이 가장 작은 기판에 이산화바나듐 상이 잘 생성될 것으로 예측하였다.

Misfit Ratio의 계산[5]: $\delta = \frac{d_\beta - d_\alpha}{d_\alpha}$



〈그림 1〉 인접한 두 층 간의 면간거리 차로 인한 Misfit[5]

위의 식은 다음의 가정을 바탕으로 적용된다.[5]

1. 모든 재료는 등방성을 갖는다.
2. VO2(M)의 경우, (010)면으로 정렬되어있고 이때 Misfit의 계산은 [100] 또는 [001]방향으로 정렬되어있을 경우만을 고려한다.
3. VO2(B)의 경우, (001)면으로 정렬되어있고 이때 Misfit의 계산은 [100] 또는 [010]방향으로 정렬되어있을 경우만을 고려한다.

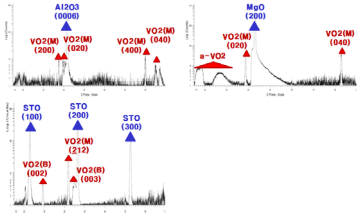
〈표 1〉 기판별 Misfit Ratio 계산 결과

Substrate Type	VO2(B)			VO2(M)		
	out-of-plane orientation	in-plane orientation	Misfit Ratio(%)	out-of-plane orientation	in-plane orientation	Misfit Ratio(%)
Al2O3 (0001)	[001]	[100]//[1120]	-15.73	[010]	[100]//[1120]	20.83
		[010]//[2110]	-22.40		[001]//[2110]	13.06
MgO (100)	[001]	[100]//[100]	-4.75	[010]	[100]//[100]	36.58
		[010]//[100]	-12.28		[001]//[100]	27.79
STO (100)	[001]	[100]//[100]	2.69	[010]	[100]//[100]	47.25
		[010]//[100]	-5.43		[001]//[100]	37.77

Misfit Ratio의 계산 결과, (100) 면을 갖는 STO 또는 MgO 기판 위에는 VO2(B), (0001) 면을 갖는 Sapphire(Al2O3)기판 위에는 VO2(M) 박막이 증착될 것으로 예상할 수 있었다.

2.2 여러 가지 단결정 기판을 사용한 이산화바나듐의 박막 증착 및 잔류응력 측정

Al2O3, MgO, STO 기판에 각각 이산화바나듐 박막을 증착한 결과, Al2O3 기판 위에는 VO2(M) 상이 생성되었고, MgO와 STO 기판위에는 VO2(M)외의 상들이 생성된 것을 확인할 수 있었다.



〈그림 2〉 Al2O3, MgO, STO 기판위에 증착한 이산화바나듐 박막의 XRD 상분석 결과

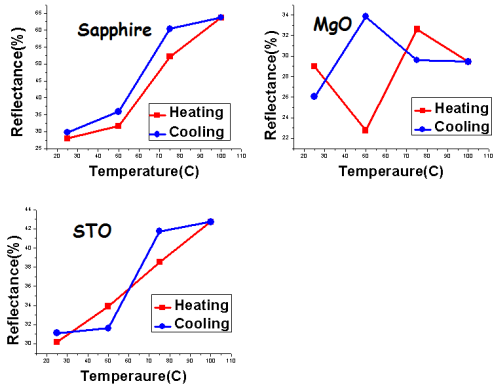
XRD분석을 통한 Stress 분석을 한 결과, STO와 Sapphire기판 사이의 잔류응력의 비율이 8배 차이로 Misfit Ratio비율 차이와 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

<표 2> 기판에 따른 이산화바나듐 박막의 잔류응력 측정 결과

Substrate	out-of-plane orientation	In-plane stress(GPa)
Al2O3 (0001)	VO2(M) [010]	11
MgO (100)	VO2(M) [010]	-12
STO (100)	VO2(B) [001]	1.25

MgO의 경우, Misfit Ratio에서 예측한 바와 큰 차이를 보이는데 이는 VO2(M)의 경우 monoclinic으로 (010)면에서 [100]과 [001]방향이 이루는 베타 각도가 122도 가량이고 MgO의 경우 90도이므로 앞서 제시된 Misfit Ratio 계산법은 적용할 경우 차이를 보일 수 밖에 없다. 따라서 Misfit Ratio보다는 Residual Stress가 더 정확한 예측일 것으로 판단된다.

생성된 이산화바나듐 박막의 광학적 성질을 비교한 결과, Al2O3기판 위에 증착된 이산화바나듐 박막은 약 65℃ 부근에서 상전이를 일으키고, 적외선 반사도의 차이 역시 큰 값을 보였다.(적외선 파장 λ=2.5μm)



<그림 3> Al2O3, MgO, STO 기판위에 증착한 이산화바나듐 박막의 적외선 반사도 측정 결과

MgO는 굉장히 불규칙한 광학특성을 보였는데 이는 MgO에서 발견되는 비정질 VO2 박막의 영향이 클 것으로 생각된다. STO 역시 상전이를 일으키지 않는 VO2(B)Phase가 공존하기 때문에 광학적 성질이 떨어지게 된 것으로 보여진다.

3. 결 론

VO2박막을 서로 다른 기판 사파이어, MgO, STO위에 증착하였고, 증착된 박막의 Phase와 orientation은 Misfit Ratio에 영향을 받는 경향을 보였다. 이에 따라 기판에 의하여 박막이 받는 Residual Stress 가 VO2(M)Phase가 증착되는 정도에 한 가지 요인으로 보인다. 광학적 성질은 증착된 VO2박막의 상에 따라 영향을 받게 되는데, Residual Stress 가 증착되는 VO2박막의 상에 영향을 주기 때문에 좋은 광학적 특성을 얻기 위해서는 박막이 받는 Residual Stress를 고려해야 한다. Misfit Ratio 와 Residual Stress를 적절히 고려할 경우 Thermochromic Window를 만들 경우 유리 위에 증착할 완충층의 선정에 큰 도움이 될 것으로 판단된다. Residual Stress이 박막의 특성에 미치는 영향을 보다 정확히 알아보기 위해서는 모두 같은 상이 생긴 샘플들 간의 Stress 차이를 분석하고, 이때 광학적/전기적 특성의 차이를 분석할 필요가 있다.

[참 고 문 헌]

[1] Z.P.Wu and H.Naramoto, “Heteroepitaxial Growth and Phase Transition Properties of Vanadium Dioxide Thin Films on Different Orientations of Sapphire Substrates”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 672, 2001

[2] Kazuhiro Kato, Pung Keun Song, Yuzo Shigesato and Hidehumi Odaka, “Thermochromic VO2 Films Heteroepitaxially Grown on ZnO Coated Glass by RF Sputtering”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 666, 2001

[3] Kazuki Nagashima, Takeshi Yanagida, Hidekazu Tanaka , and Tomoji Kawai, "Interface effect on metal-insulator transition of strained vanadium dioxide ultrathin films", Journal of Applied Physics 101, 026103, 2007

[4] Kazuhiro Kato, Pung Keun Song, Yuzo Shigesato, and Hidehumi Odaka, "Thermochromic VO2 Films Heteroepitaxially Grown on ZnO Coated Glass by RF Sputtering", Materials Research Society Symposium Preceedings, Vol.666, 2001

[5] D. A. Porter and K. E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys", Nelson thornes, 2nd Ed. 145, 2001

감사의 글

본 연구는 국토해양부 건설기술혁신사업의 연구비지원(과제번호 08-기술혁신-A01)에 의해 수행되었습니다.

Acknowledgement

This research was supported by a grant (code 08-Technology Innovation-A01) from Construction Technology Innovation Program(CTIP) funded by Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs(MLTM) of Korean Government.