

상보형, WO_3 / V_2O_5 일렉트로크로믹 소자

서동규, 김 진, 조봉희*, 김영호
수원대학교 전자재료공학과, *수원대학교 전기공학과

Tungsten Oxide / Vanadium Oxide Complementary Electrochromic Device.

D. K. Seo, J. Kim, B. H. Cho*, Y. H. Kim
The University of Suwon

Abstract

In the design of a complementary electrochromic windows based on WO_3 / Li^+ conducting electrolyte / V_2O_5 system, a characterization of electrochromic properties of WO_3 / V_2O_5 complementary devices as a function of thickness combinations is necessary in order to predict such as the safe operating voltage, the optical modulation range and the optical switching response.

In this paper, the effects of WO_3 and V_2O_5 thin films thickness combinations on device performance were systematically investigated.

으로 작으며 Li^+ 이온의 charge balance를 유지하는 데 적절한 대향전극으로 산화 발색(anodic coloration) 재료인 V_2O_5 박막을 사용하였으며, 이때 WO_3 박막의 두께를 4000, 5000, 6000 Å으로 진공 증착 하였으며 V_2O_5 박막의 두께를 1000, 1200, 1400, 1600 Å으로 진공증착한 후 두께변화에 따른 각각의 상보형 소자를 구성하여 광변조 특성을 체계적으로 조사하였다. 또한, 대향전극으로 Pt와 ITO 전극을 사용한 일반소자를 구성한 후 상보형 소자와 일반소자의 특성을 상호비교하여 smart windows 실용화에 가장 우수한 특성과 안정성을 갖는 상보형 소자의 최적 설계조건을 제시하고자 한다.

1. 서론

건축물과 자동차 산업 및 항공 산업분야에서 태양 에너지를 조절할 수 있는 일렉트로크로믹 smart windows는 최근 많은 주목을 받고 있다.⁽¹⁾⁽²⁾ 특히, 우수한 광변조 특성을 갖는 WO_3 박막을 기본으로 하는 상보형 소자 (complementary device)는 적은 이온 주입량에도 우수한 광변조 특성을 나타내며 긴 수명과 높은 안전성 등의 장점 때문에 최근 연구가 활발히 진행되고 있다.⁽³⁾

따라서 본 연구에서는 환원 발색(cathodic coloration) 재료인 비정질 WO_3 박막을 기본으로 하고 전해질로는 $LiClO_4$ -PC 용액을 사용하였으며 Li^+ 이온 계에서 우수한 특성을 나타내며 가시광선 영역에서 광변조 현상이 WO_3 박막에 비해 상대적

2. 실험 방법

WO_3 박막과 V_2O_5 박막을 thermal evaporation (model : Auto 306, Edward) 방법을 사용하여 atomsphere 분위기에서 base pressure를 약 8×10^{-6} Torr까지 떨어뜨린 후 약 10 분간 예열하여 working pressure를 약 1.0×10^{-5} Torr 정도로 유지한 다음 증착을 시작하였다. 시료는 WO_3 (5N, powder, 고순도 화학)와 V_2O_5 (4N, powder, 고순도 화학)를 사용하였으며 기관과 source의 거리는 15cm로 고정하고, heating source로는 Ta boat를 사용하였다. 기관온도는 100°C에서 증착하였으며, deposition rate는 thickness monitor를 사용하여 4~7 nm/sec로 유지한 후 WO_3 박막의 두께를 4000 Å, 5000 Å, 6000 Å으로 증착하였으며 V_2O_5 박막의 두께는 1000

Å, 1200 Å, 1400 Å, 1600 Å으로 변화를 주어 증착하였다. 기판으로는 ITO (Indium-Tin Oxide) glass와 정확한 박막두께를 측정하기 위하여 Si wafer를 동시에 loading 하였으며, 박막의 두께는 α -step과 SEM을 이용하여 측정하였다. 박막의 증착면적은 7 × 20 mm²으로 유지하였으며, 전해질은 LiClO₄-PC를 사용하였다.

우선 대향전극을 Pt와 ITO glass로 하여 일반소자를 ITO-glass / WO₃ / LiClO₄-PC / Pt or ITO-glass 로 구성한 후 특성을 조사하였다. WO₃ 박막과 V₂O₅ 박막의 두께변화에 따라 상보형 소자를 ITO-glass / WO₃ / LiClO₄-PC / V₂O₅ / ITO-glass 로 구성하여 두께변화에 따른 상보형 소자의 광변조 특성을 조사한 후 일반 소자와 상보형 소자를 비교하였다.

각 소자에 전압을 ±0.5 V ~ ±2 V로 변화를 주어 3 분간 인가하였으며 광변조 특성은 double beam spectrophotometer (UV-3101 PC, SHIMADZU)를 이용하여 파장범위가 200~1100 nm의 영역에서 광변조 특성을 측정하였고 coulomb meter (HF-201, HOKUTO DENKO)를 연결하여 이온 주입량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

박막의 두께를 변화하여 진공증착으로 제작된 WO₃ 박막의 경우 Pt를 대향전극으로 사용한 일반소자의 경우 전압을 2 V에서 3분간 인가하였을 때 Li⁺ 이온의 주입량은 박막의 두께가 4000 Å인 경우 약 15 mC/cm²이었으며 5000 Å이상의 두께를 갖는 박막의 경우 약 1분 15초경에 주입 양이 20 mC/cm² 이상으로 높은 주입 양을 나타냈다. 이때 소자의 안정성을 위하여 20 mC/cm² 이상으로 주입하지 않았다. Pt에 비해 낮은 전도도를 갖는 ITO 투명전극을 대향전극으로 사용한 소자는 박막의 두께에 별 차이없이 4.7 mC/cm²이하의 낮은 주입량을 나타냈다. 이것으로 대향전극의 전도도에 의해 주입되는 양이 차이가 크게 나타남을 알 수 있었다. 또한 V₂O₅ 박막을 일반소자로 제작하여 실험한 Li⁺이온 주입량은 1000 Å인 경우 10 mC/cm², 1200 Å은 10.8 mC/cm², 1400 Å은 14.55 mC/cm², 1600 Å은 18.6 mC/cm²으로 박막의 두께가 두꺼워질수록 주입량이 많은 것으로 나타났

다.

표 1은 WO₃ 박막과 대향전극으로 V₂O₅ 박막을 각각의 두께를 변화하여 제작한 상보형 소자에 전압을 2 V에서 3분간 인가하였을 때의 Li⁺이온의 주입 양을 나타낸 것이다.

Table 1. Li⁺ ion Inject ion amount of complementary WO₃ / V₂O₅ devices as a function of WO₃ and V₂O₅ films thickness.

V ₂ O ₅ thin films thickness	WO ₃ thin films thickness		
	4000Å	5000Å	6000Å
1000 Å	10.7 mC/cm ²	11.8 mC/cm ²	13.4 mC/cm ²
1200 Å	11.7 mC/cm ²	10.3 mC/cm ²	13.5 mC/cm ²
1400 Å	11.4 mC/cm ²	15.5 mC/cm ²	13.3 mC/cm ²
1600 Å	10.1 mC/cm ²	17.3 mC/cm ²	27.1 mC/cm ²

위의 결과와 같이 두께가 6000 Å인 WO₃ 박막을 기본으로 하는 소자의 Li⁺이온 주입량이 가장 많은 것으로 나타났으며 Pt를 대향전극으로 사용한 일반소자에 1.5 V로 전압을 인가시 Li⁺이온 주입량은 약 13.5 mC/cm² 이하 였으나 박막두께가 1600 Å인 V₂O₅ 박막을 대향전극으로한 상보형 소자의 경우 24.2 mC/cm² 이상으로 더 많은 주입량을 나타내어 저 전압에서도 뛰어난 특성을 보였다.

그림 1은 Li⁺이온 주입량이 가장 큰 WO₃ 박막의 두께가 6000 Å과 V₂O₅ 박막의 두께가 1600 Å으로 제작된 상보형 소자에 인가전압을 변화하였을 때의 시간에 따른 Li⁺이온 주입 양을 나타낸 것이다. 1.5 V이상의 저 전압에서도 주입량이 많으며 인가전압이 높아 질수록 coloration시와 bleaching시의 주입양 차이가 적음을 알 수 있었다.

그림 2는 가장 Li⁺이온 주입량이 많은 WO₃ 박막 두께가 6000 Å일 때 대향전극인 V₂O₅ 박막의 두께를 변화하여 제작한 상보형 소자의 광변조량이다. 이때 대향전극인 V₂O₅ 박막의 두께가 1600 Å인 경우 광변조량이 가장 큰 것으로 나타나 Li⁺이온 주입 양이 많은 상보형 소자가 큰 광변조 특성을 나타냈다.

그림 3은 광 변조 특성과 Li⁺이온 주입 양이 가장 크게 나타난 상보형 소자의 경우 광 투과율을 나타낸 것이다. 일반형 소자보다 훨씬 낮은 구동전압에서도 우수한 광변조 특성을 갖는 것으로 밝혀졌으며 인가

전압이 1.5 V 이상인 경우 광변조량이 약 60 % 이상의 높은 값을 나타냈다.

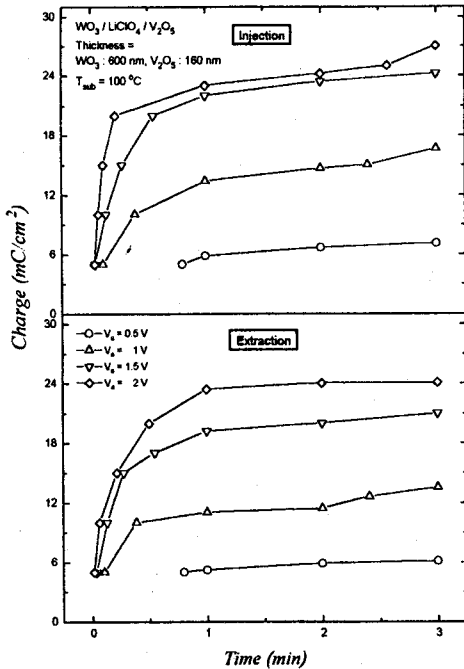


Fig. 1. Li^+ ion injection and extraction amount of the complementary $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ device as a function of operating voltage.

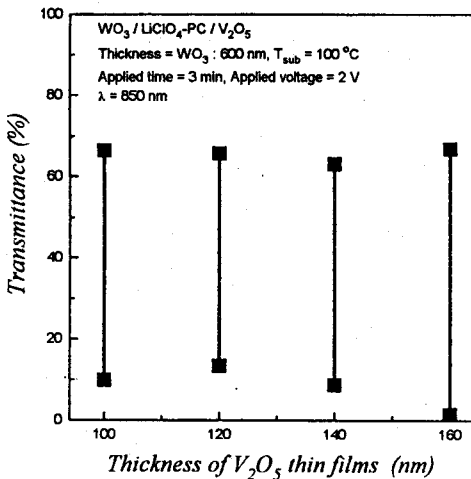


Fig. 2. Optical modulation at $\lambda=850$ nm of the complementary $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ devices as a function of V_2O_5 film thickness.

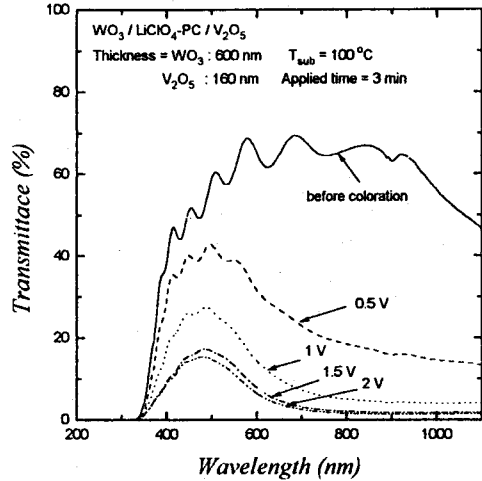


Fig. 3. Transmittance spectra of the complementary $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ device as a function of operating voltage.

3. 결론

WO_3 와 V_2O_5 박막두께에 따라 조합하여 제작한 상보형 소자의 일렉트로크로믹 특성을 체계적으로 조사한 결론은 다음과 같다.

- (1) 대향전극을 V_2O_5 로 제작한 상보형 소자의 경우 일반형 소자에 비해 낮은 인가 전압에서도 많은 Li^+ 이온 주입 양과 높은 광 변조량을 나타냈다.
- (2) WO_3 (4000~6000 Å)와 V_2O_5 (1000~1600 Å)박막의 두께변화에 따라 조합한 상보형 소자는 WO_3 박막의 두께가 6000 Å일 때와 V_2O_5 박막의 두께가 1600 Å인 상보형 소자의 특성이 가장 우수한 것으로 밝혀졌다.

참고문헌

- (1) S. Passerini, B. Scrosati, V. Hermann, J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No.4 (1994)
- (2) J. C. Gustafsson, O. Infanäs Synthetic Metals, 62, 17-21 (1994)
- (3) S. F. Cogan, N. M. Nguyen, S. J. Perotti, and R. D. Rauh Proc. SPIE, 1016, 57 (1988)