

[논문] 태양에너지
Solar Energy
Vol. 15, No. 3, 1995

텅스텐 산화물 박막의 화학적 퇴화*

이길동

경기대학교 물리학과

Chemical Degradation of Tungsten Oxide Thin Films

Kil Dong Lee

Department of Physics, Kyonggi University

요 약

텅스텐 산화물 박막이 전자 비임에 의해 실리콘 기판 위에 제작되었다.

여러가지 전해질에 의해 퇴화된 막의 두께와 구조는 후방산란분광, 라만분광, 광전자분광 및 전자현미경에 의해 연구되었다.

텅스텐 산화물 박막은 1몰의 황산 전해질속에서 두께가 가장 많이 용해 되었으며, 수분에 의해 촉진된 것을 확인하였다. 그러나 글리세린이 포함된 전해질에 의해서 퇴화된 막의 전자구조는 제작된 막과 비교할 때 변화가 없었다.

막의 퇴화는 두께와 표면 구조변화에도 그 원인이 있음을 보였다.

Abstract

The tungsten oxide thin films were prepared on Si wafer by using an electron-beam evaporation technique.

Thickness and structure of tungsten oxide film degraded in various electrolytes were analyzed by Rutherford backscattering spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscope.

Thickness of WO_3 film was the most dissolved in 1M H_2SO_4 electrolyte. We have confirmed that the degradation of this films was accelerated by H_2O in electrolytes. But the electronic structure of film degraded by electrolyte contained of glycerol was not changed as comparison with as-deposited film.

The degradation may be attributed to a change of thickness and the surface morphology of the film.

1. 서 론

최근에 전기적 착색박막(electrochromic coating)의 제작과 물성은 태양에너지 이용기술분야에서 전 세계적으로 가장 많은 관심이 집중되고 있으며 표면연구는 AES(Auger electron spectroscopy), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), SIMS(secondary ion mass spectroscopy), RBS(Rutherford backscattering spectroscopy)등의 표면분석장치를 이용하여 실험적으로 큰 성과가 있었다.[1,2,3,4,5,6] 특히 WO_3 와 MoO_3 의 전기적 착색 박막은 건물의 유리창에 적용 가능성이 있기 때문에 가장 활발하게 연구되고 있는 물질이다.[7,8,9] 이 물질은 표면에 작은 전류 혹은 전기장을 가하면 가역적 색변화에 의해 투과율과 반사율을 조절할 수 있으므로 건물의 에너지 효율을 개선할 수 있는 신소재로서 세계적인 각광을 받고 있다.

전기적 착색 고체소자는 다층박막으로도 제작이 가능한데 가장 핵심적 재료는 전기적

착색 박막이다. 전기적 착색 박막은 스퍼터링(sputtering), 전자비임(electron beam), 화학적 증착(chemical vapour deposition), 졸겔(sol-gel)등의 방법으로 제작하여 그 물성을 연구하고 있으나 막의 수명이 짧아 아직 실용화가 되지 못하고 있다. 따라서 전해질의 개발과 박막의 구조를 개선하여 전해질 속에서의 막의 화학적 안전성을 증가시키려는 연구가 수행되었다.

Randin[10]은 증착된 WO_3 박막을 $50^\circ C$ 의 acetonitrile과 dimethylformamide에서 90일간 저장한 후에는 처음 제작된 막두께의 10%가 용해되었다고 보고 하였다. 그러나 같은 조건 하에서 γ -butyrolactone와 propylene carbonate(PC)를 사용하면 막의 용해는 무시할 정도로 작았다고 설명 하였다. 또한 PC속에 $LiClO_4$ 을 혼합하여 만든 전해질 속에서도 장시간의 착색과 탈색의 순환과정(color-bleach cycling)을 반복 혹은 전해질속에 저장시킨 후에도 막의 퇴화는 여전히 일어났다. Morita등[11]은 막의 퇴화 기구는 막속에 Li이온의 누

적에 그 원인이 있음을 AES와 SIMS에 의해 규명하기도 하였다. Sun등 [12]은 WO_3 을 증착하는 동안 산소를 주입(oxygen backfilling)하여 제작한 결과, 산소양이 많이 포함된 막(oxygen enriched film)은 황산 전해질 속에서도 막은 화학적 안정성이 있음을 관찰하기도 하였다.

액체전해질을 사용한 ECD(electrochromic display)소자 혹은 유리창에 적용하기 위해 액체를 이용한 전기적 착색소자(liquid electrochromic cell)를 제작하였을 때는 전해질속에서의 착색된 막의 안정성뿐만 아니라 투명한 막의 화학적 안정성의 연구는 전기적 착색박막과 착색 반응의 성질에 대한 통찰력을 제공하기 때문에 대단히 중요한 과제이다.

따라서 이에 본 연구에서는 이온 이동도가 빠른 액체 전해질 속에서의 박막의 화학적 안정성을 조사하기 위해 실리콘(Si) 기판위에 전자비임법으로 투명한 WO_3 박막을 제작하여 여러가지 전해질속에 담구어 막의 퇴화과정을 조사하였다.

II. 실험

WO_3 박막은 고순도의 WO_3 그레놀즈(granules)[순도 99.9%, Rare metallic co.]을 사용하여 펠레트(pellet)를 만들어서 탄소 도가니(graphite crucible)속에 넣어서 전자비임에 의해 실리콘 기판위에 증착시켜 제작하였다.(Edward E306A 증착기 이용)

이때 기판은 실온을 유지시키고 증착전 챔버(chamber)내 베이스(base)압력은 2×10^{-6} mbar로 하였다. 증착된 모든 시료는 측정을 하기 전까지 데시케이터속에 보관하였다.

막의 화학적 퇴화를 조사하기 위해 1) 실리콘 기판위에 제작된 WO_3 막을 실온에서 2)

1M 황산(H_2SO_4) 3) 1M 염화칼륨(KCL) 4) 황산과 글리세린의 혼합액(1:1) 5) 황산, 글리세린 및 물의 혼합액을 사용하여 각각의 시료를 50ml의 전해질 속에 1시간씩 담근후에 공기에 다시 수일간 노출시켜 막을 퇴화시킨 후 막의 조성과 구조변화를 조사하였다. 이때 제작된 시료(as-deposited)는 비정질이 되었음을 XRD(X-ray diffraction)에 의해 확인되었다.

막의 퇴화에 의한 구조변화는 대략 10nm의 금을 막위에 증착시켜 전도성을 증가시킨 후에 전자현미경(Hitach, S-2700)으로 2만배 확대하여 관찰하였으며 조성 변화는 RBS(NEC, 3SDH)에 의해 분석되었다. (Hypra simulation 프로그램 이용) 이때 입사되는 He^{++} 에너지는 2.236MeV, 도우즈는 $15\mu C$, 산각각은 165° 이고 막의 두께 조성비의 오차는 10% 미만 이었다.

한편 표면의 화학적 상태는 XPS(VG. Clan II)에 의해 시료표면에 x-ray beam($MgK\alpha = 1256.3$ eV, 15kV, 20mA)을 입사시켜 내각전자준위(core level)에서 방출하는 전자의 결합 에너지를 분석하여 결정하였다.

막의 퇴화에 의한 라만(Raman) 스펙트럼은 double monochromator(Jobin, Yvon U1000)와 Ar ion laser(514.5nm, 100mw)을 사용하여 측정하였다. 다만 실험은 ITO(indium tin oxide)가 증착된 유리로 부터의 산란을 피하기 위해 실리콘 웨이퍼(wafer)위에 WO_3 을 증착시켜 제작된 시료를 사용하였다.

III. 결과 및 논의

그림 1은 제작된 막의 RBS 스펙트럼을 나타낸 것이다. 에너지 손실은 막의 두께에 비례하므로 W 피크의 폭에서 추정되어질 수 있

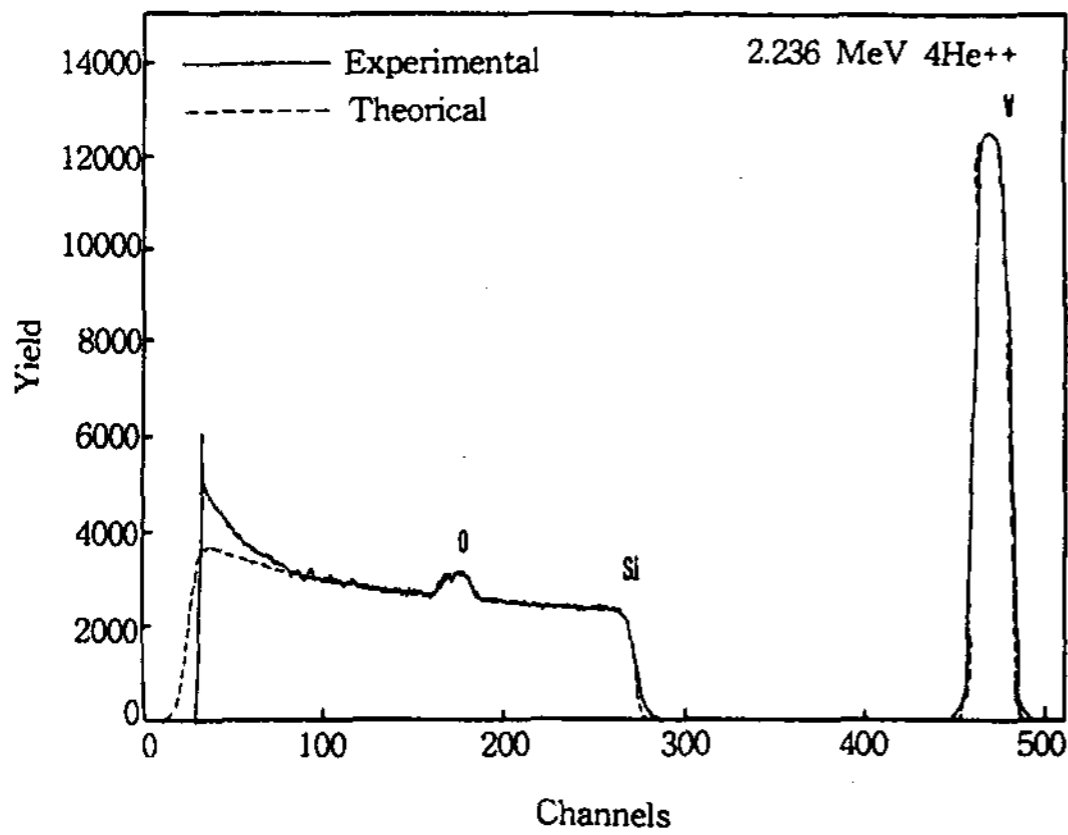


그림 1. Si기판 위에 증착된 WO₃막의 RBS 스펙트럼.

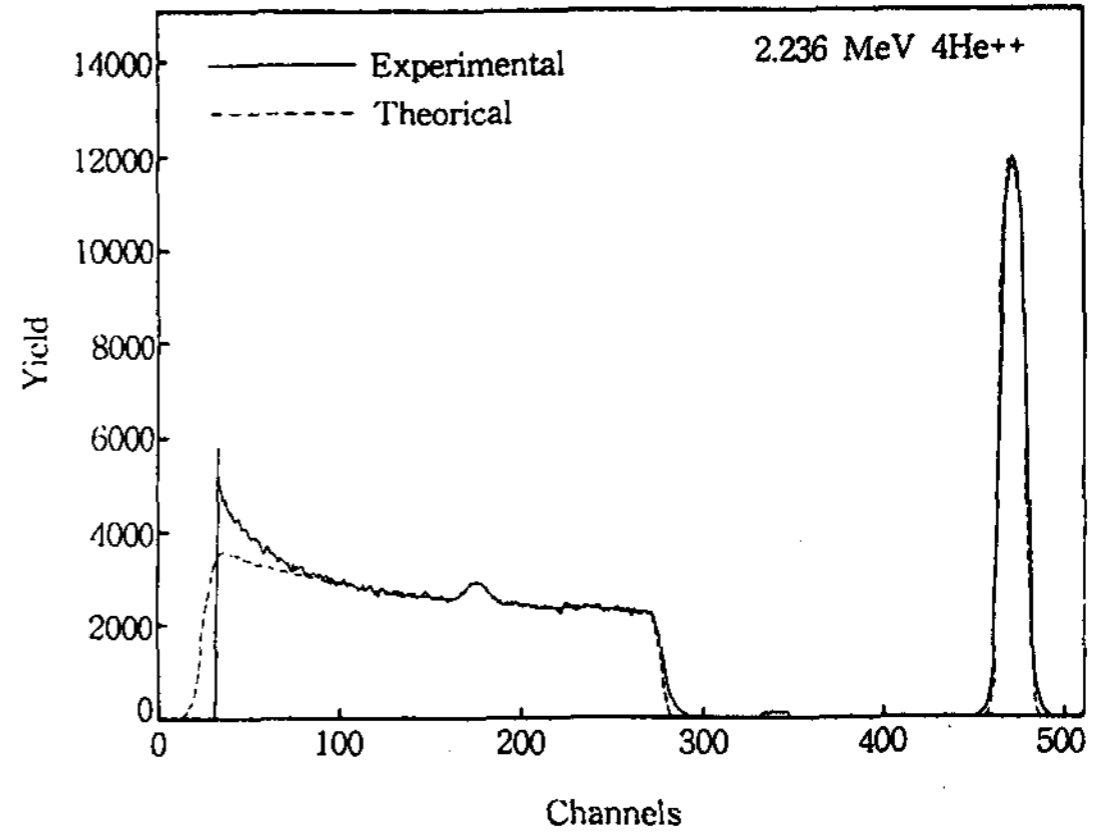


그림 3. Si기판 위에 증착된 WO₃막을 염화칼륨 전해액속에서 퇴화시킨 후의 RBS 스펙트럼.

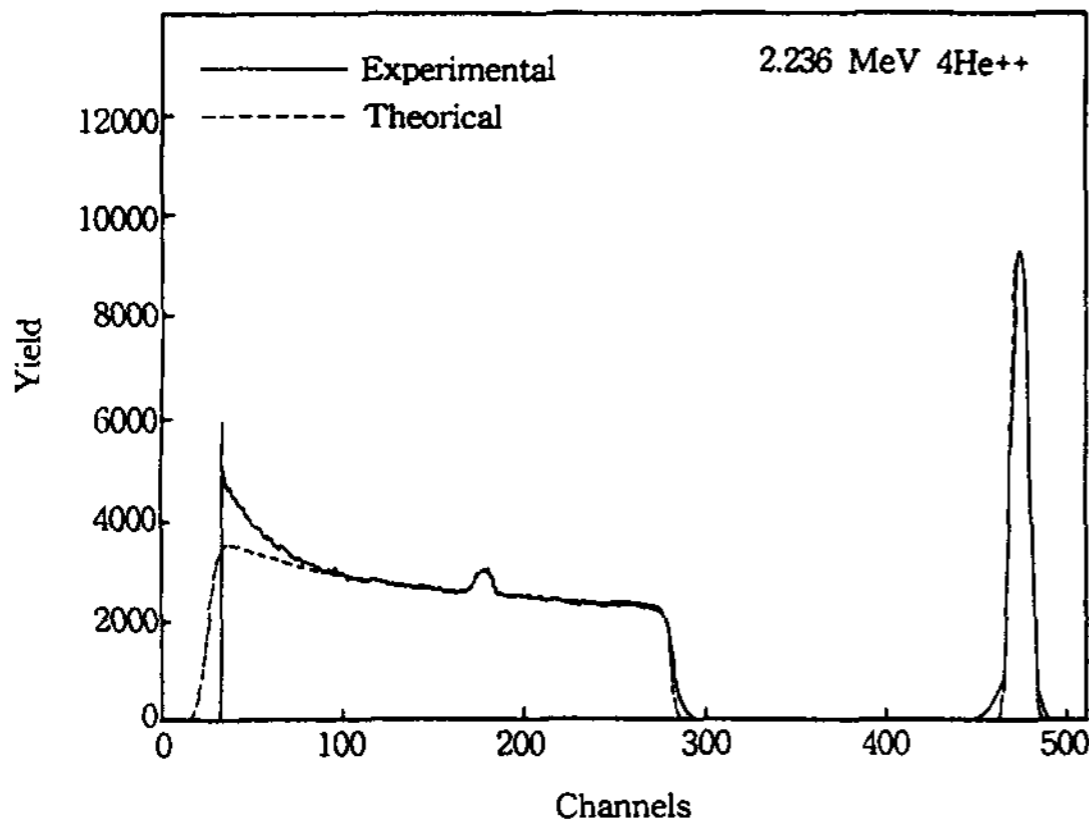


그림 2. Si기판 위에 증착된 WO₃막을 황산 전해질속에서 퇴화시킨 후의 RBS 스펙트럼.

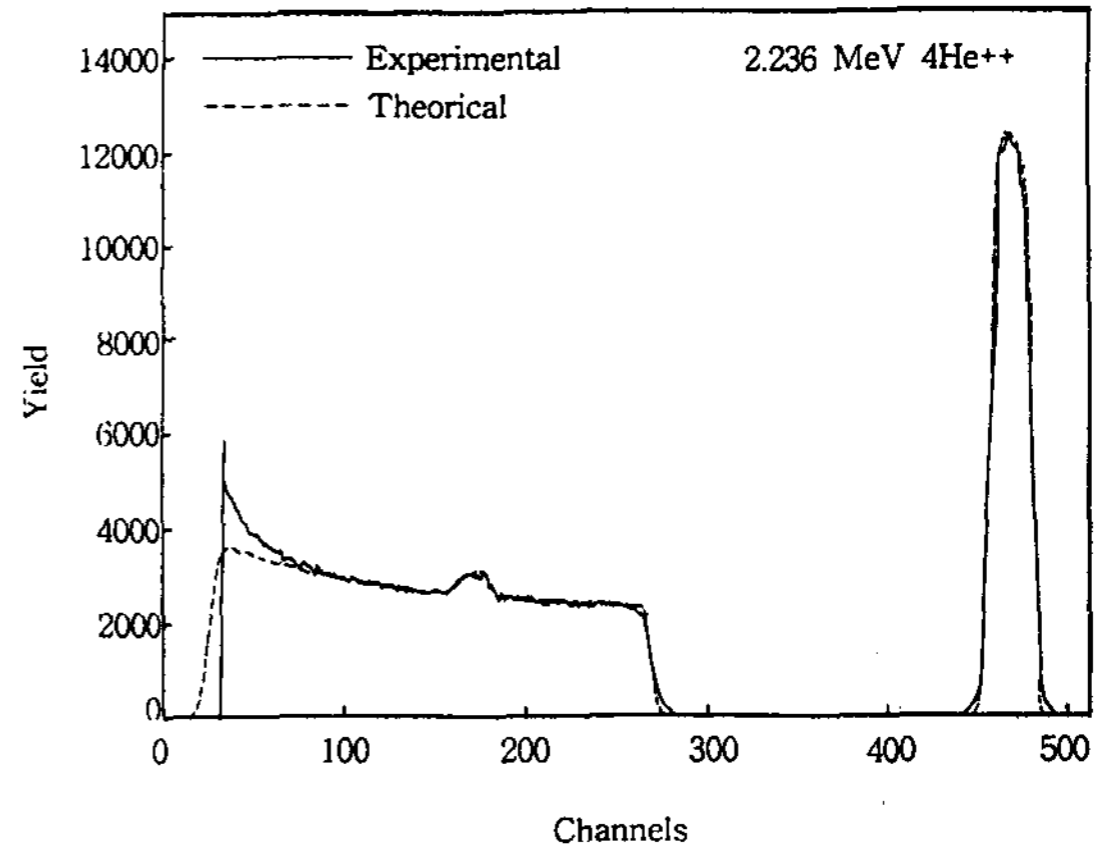


그림 4. Si기판 위에 증착된 WO₃막을 황산과 글리세린의 혼합액속에서 퇴화시킨 후의 RBS 스펙트럼.

다. WO₃ bulk 밀도는 7.168g/cm³으로 가정하여 컴퓨터 시뮬레이션(computer simulation)시킨 결과 시료의 막 두께는 약 1300Å였다.

그림 2는 1M 황산 전해질속에서 막을 퇴화시킨 시료의 RBS 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 1보다 W 피크의 폭이 상당히 많이 감소하여 막의 두께가 용해됨을 보이고 있다. 이것은 이온 반경이 작은 물분자의 화학적 영향을 받아 포화상태에 있는 W-O-W bond의 결

합이 끊어지면서 두개의 W-OH, HO-W의 bond가 형성되면서 국부적으로 미소한 격자 변형이 일어나기 때문인 것으로 사료된다. 기판물질 실리콘은 표면쪽으로 약간 확산되었다.

그림 3은 1M 염화칼륨 전해질 속에서 퇴화시킨 시료의 RBS 스펙트럼을 나타내고 있는데 그림 2에 비해 W의 피크폭이 크므로 두께가 적게 용해됨을 알 수 있으며 실리콘은 표

면 쪽으로 약간 확산되었다. 이 결과 역시 K 이온 반경이 H 이온의 반경보다 커서 막속으로 침투가 잘 일어나지 않아 W-O-W 결합의 변형이 크게 일어나지 않았기 때문인 것으로 믿어진다.

그림 4는 황산과 글리세린의 혼합액에 막을 퇴화시킨 시료의 RBS 스펙트럼을 나타낸 것이다. 막의 두께는 그림 1의 제작된 시료에 비해 거의 변화가 없음을 보이고 있으며 실리콘과 WO₃막의 계면도 변화가 거의 없었다. 따라서 전기적 착색소자를 제작하기 위해서는 유기성 전해액을 사용하면 기판과 막의 계면 뿐만 아니라 막의 화학적 안정성을 상당히 증가시킬 수 있음을 확인할 수 있다. 이것은 이온 반경이 큰 유기성 용액에 의해서는 막은 쉽게 용해되지 않음을 나타낸다. 그러나 높은 점성을 갖는 글리세린은 막의 표면에 보호막을 형성한 것으로 보여지지만 일단 막속으로 이온이 주입되면 이온의 행위에 영향을 미치지 않는 것으로 추정된다.

글리세린을 사용할 경우는 막의 착색 반응 속도는 황산의 전해질을 사용하는 것보다 좋지 못하다.

그림 5는 황산, 글리세린 및 물의 혼합액을 사용하여 막을 퇴화시킨 후의 RBS 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4에 비해 W 피크의 폭이 약간 감소하고 실리콘의 확산이 일어남을 보이고 있다. 이것은 수분(H⁺)에 의해서 막은 쉽게 용해되며 실리콘 기판의 확산이 있음을 보여준다. 실제로 Yoshiike 등 [13]은 막에 많은 수분이 함유되어 있으면 가수분해(hydrolysis)반응에 의해 막의 화학적 퇴화가 일어남을 보고한 사실과 비교하면 전해질 속에 포함된 수분 역시 막과 상호작용하여 수화물의 구조로 변하면서 막의 퇴화를 촉진시킨 것으로 보여진다.

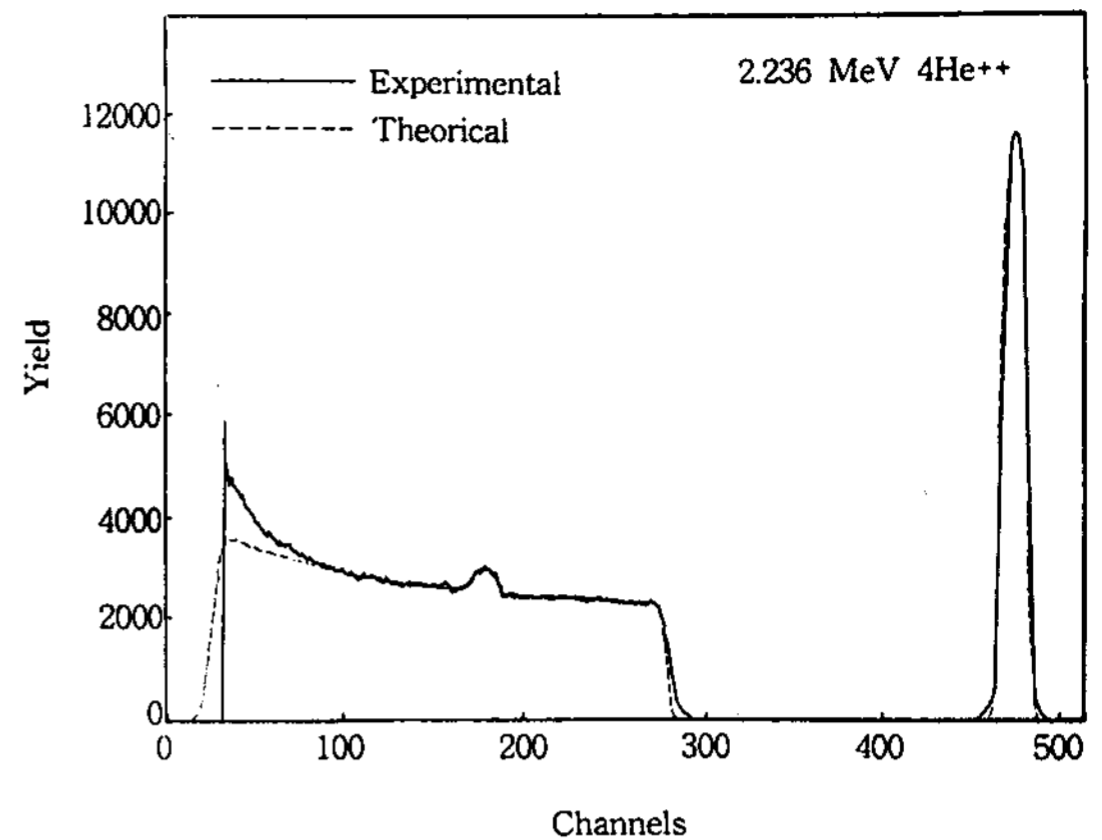


그림 5. Si기판 위에 증착된 WO₃막을 물, 황산 및 글리세린의 혼합액 속에서 퇴화시킨 후의 RBS 스펙트럼.

수용액(aqueous electrolyte)에서 WO₃막의 용해는 일반적으로 전해질의 PH농도, 막과 전해질 계면의 화학적 조건 및 막의 특성에 강하게 의존하는 것으로 알려져 있다.

Randin 등[10]은 50℃의 글리세린과 황산의 혼합액(10:1)을 사용하여 밀폐된 캡슐 속에 WO₃막을 저장시킨 결과, 하루에 20-25Å이 용해되었다고 보고하였다. 이 결과를 여러가지 전해액에 의해 막을 퇴화시킨 실험결과와 비교해 보면 본 실험에서 제작된 막의 용해율은 크다. 이것은 전해질 속에 포함된 수분의 영향이 가장 큰 것으로 보여진다. 따라서 막의 구조를 변화시켜 막의 화학적 안정성을 증가시키든지 혹은 유기성 용매(organic solvent)속에 Li 혹은 H 이온이 포함된 전해질의 연구가 필요하다. 그러나 높은 농도의 Li이온이 포함된 전해질을 사용하면 Li금속의 침전이 될 가능성이 높은 것으로 알려져 있다.

표 1은 전해질 속에서 퇴화시킨 후의 두께 변화를 RBS에 의해 측정하여 계산한 결과를 요약해서 나타내었다. RBS 스펙트럼의 그림에서도 알 수 있듯이 황산 전해질 속에서

WO₃ 막을 퇴화시킨 결과 W 피크의 폭이 제작된 시료에 비해 제일 많이 감소한 것을 볼 수 있다. 이러한 점들을 미루어 보아 전해질에 의한 박막의 퇴화는 막의 두께와 조성 변화에도 관련이 있는 것으로 믿어진다.

표1. 여러가지 전해질 속에서 WO₃막을 퇴화시킨 후의 두께변화

Electrolyte	Thickness(A)
H ₂ SO ₄	800
KCl	970
H ₂ SO ₄ + glycerol	1300
water + H ₂ SO ₄ + glycerol	950
as-deposited	1300

한편 여러가지 전해질을 사용한 막의 퇴화에 의한 라만 스펙트라를 분석한 결과 제작된 시료와 글리세린과 황산의 혼합액을 사용하여 퇴화된 막에서만 W=O의 스테레칭 모드(stretching mode)가 파수(wavenumber) 962cm⁻¹, 963cm⁻¹의 위치에서 피크가 각각 측정되었다. 그러나 843cm⁻¹ 피크는 제작된 시료와 퇴화된 시료에서도 측정되었다. 따라서 이러한 결과는 글리세린과 황산의 혼합액을 제외한 전해질에 의한 막의 퇴화 결과, 막의 W=O 진동모드는 결합의 세기가 약해졌거나 끊어진 것을 추정할 수 있으나 843cm⁻¹ 피크는 확인되지 않았다.

Wagner등[14]은 제작된 막에서의 라만 피크인 950cm⁻¹, 750cm⁻¹는 각각 W=O, W-O-W 진동에 의한 피크인 것으로 설명하였으며 Sun 등 [12]도 WO₃막을 황산 전해액속에 18일간 담근 후에는 다결정질의 상으로 구조변화가 일어남을 관찰하였다. 따라서 이 결과와 비교하면 황산 전해질, 염화칼륨 전해질 혹은

황산과 글리세린에 물의 혼합액을 사용한 전해질에 의하여 막은 퇴화되어 파수 960cm⁻¹ 근방의 피크는 사라졌으므로 비정질에서 결정질의 형태로 구조가 변형된 것을 추정하게 해준다.

한편 적외선 분광기에 의해 파수 1000-400cm⁻¹ 영역에서 퇴화된 막의 흡광도(absorbance)를 측정 한 결과, W-O의 피크는 제작된 막과 비교해서 큰 변화가 없었다.

그림 6, 7 및 8은 실리콘 기판위에 제작된 WO₃막의 화학적 조성 혹은 염화칼륨 전해질 혹은 황산과 글리세린의 혼합액의 전해질 속에 각각의 시료를 담구어 막을 퇴화시킨 후의 화학적 상태를 XPS로 측정한 결과를 나타낸 것이다. 제작된 시료에서의 표면의 화학적 조성은 O(KVV), W(4s) O(1s), W(4p), Si(2s), C(1s), W(4d), Si(2p), W(4f)가 검출되었다. 표면은 KCl전해질에 퇴화시킨 후에는 Sn의 불순물이 검출되었으나 W(4s)는 검출되지 않았다.

황산과 글리세린의 혼합액에 막을 퇴화시킨

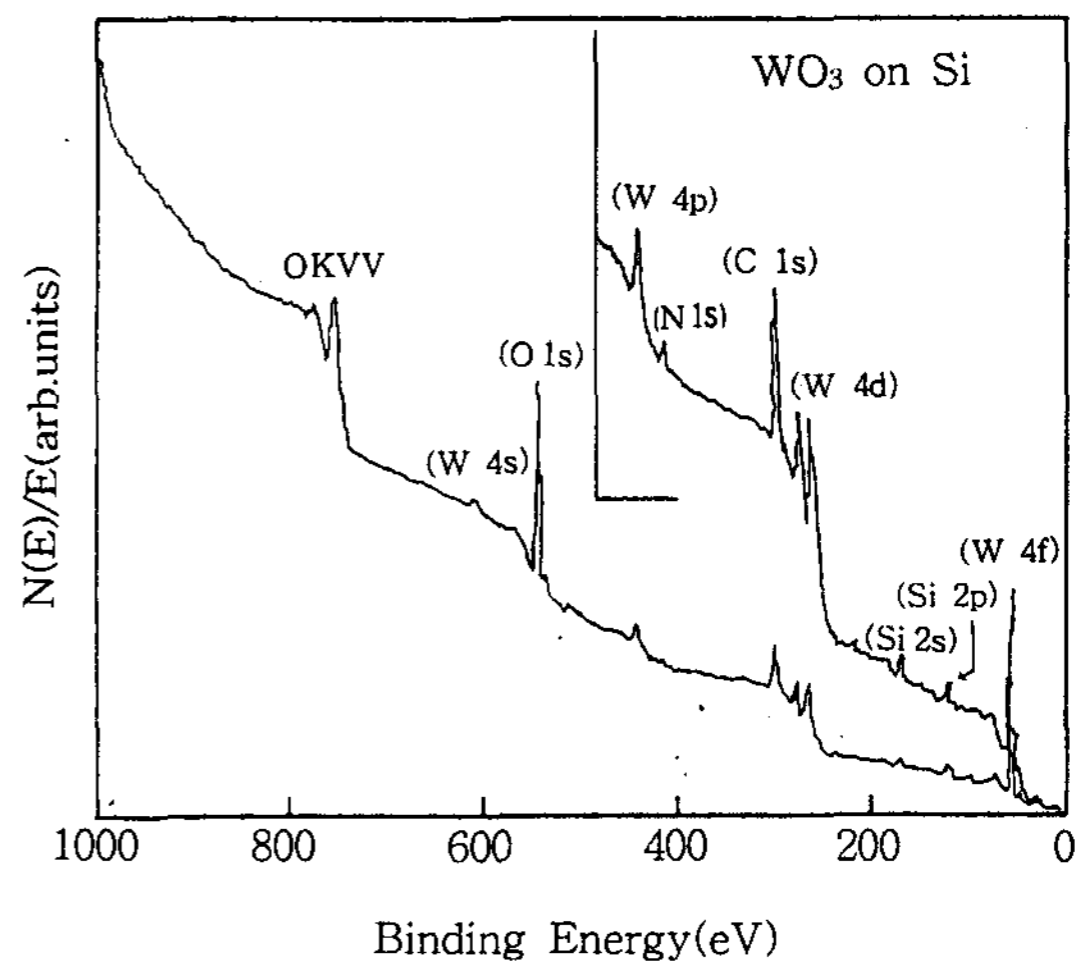


그림 6. Si기판 위에 증착된 WO₃막의 XPS 스펙트럼.

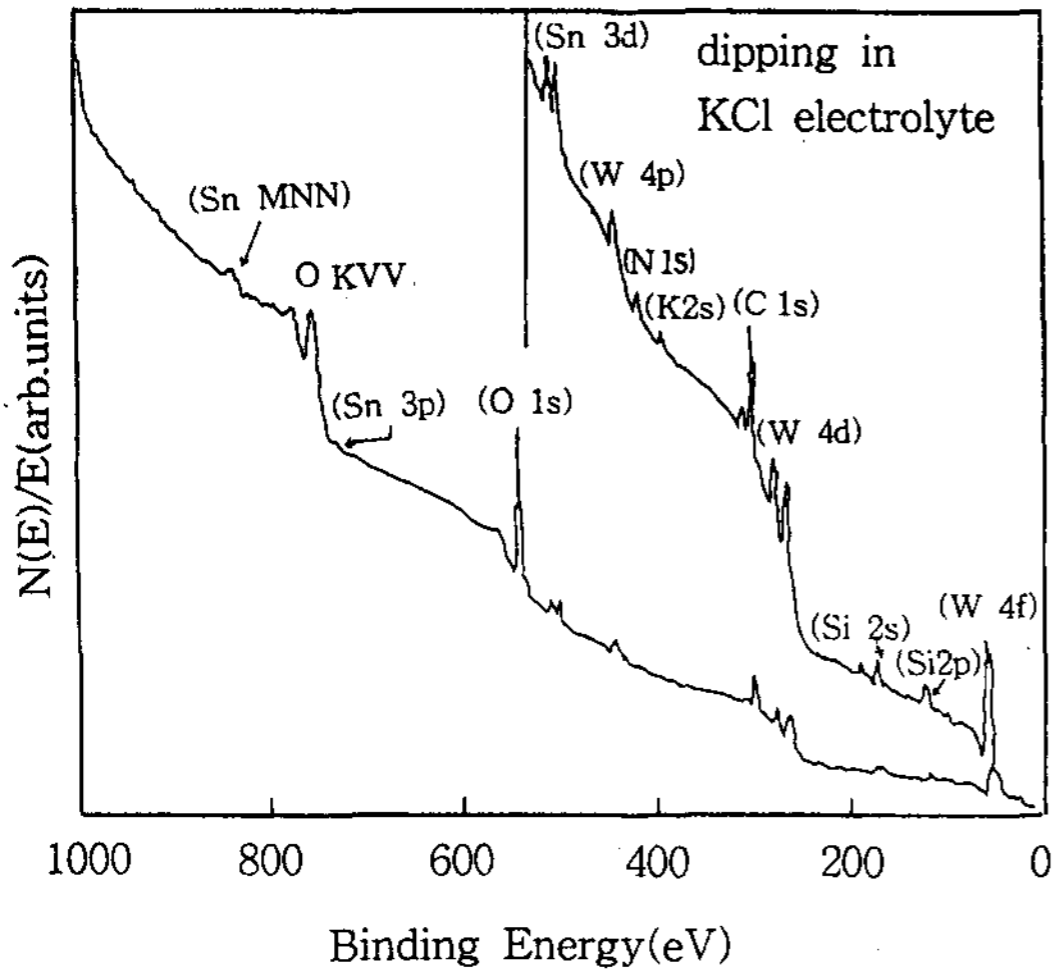


그림 7. Si기판 위에 증착된 WO₃막을 염화칼륨 전해질속에서 퇴화시킨 후의 XPS 스펙트럼.

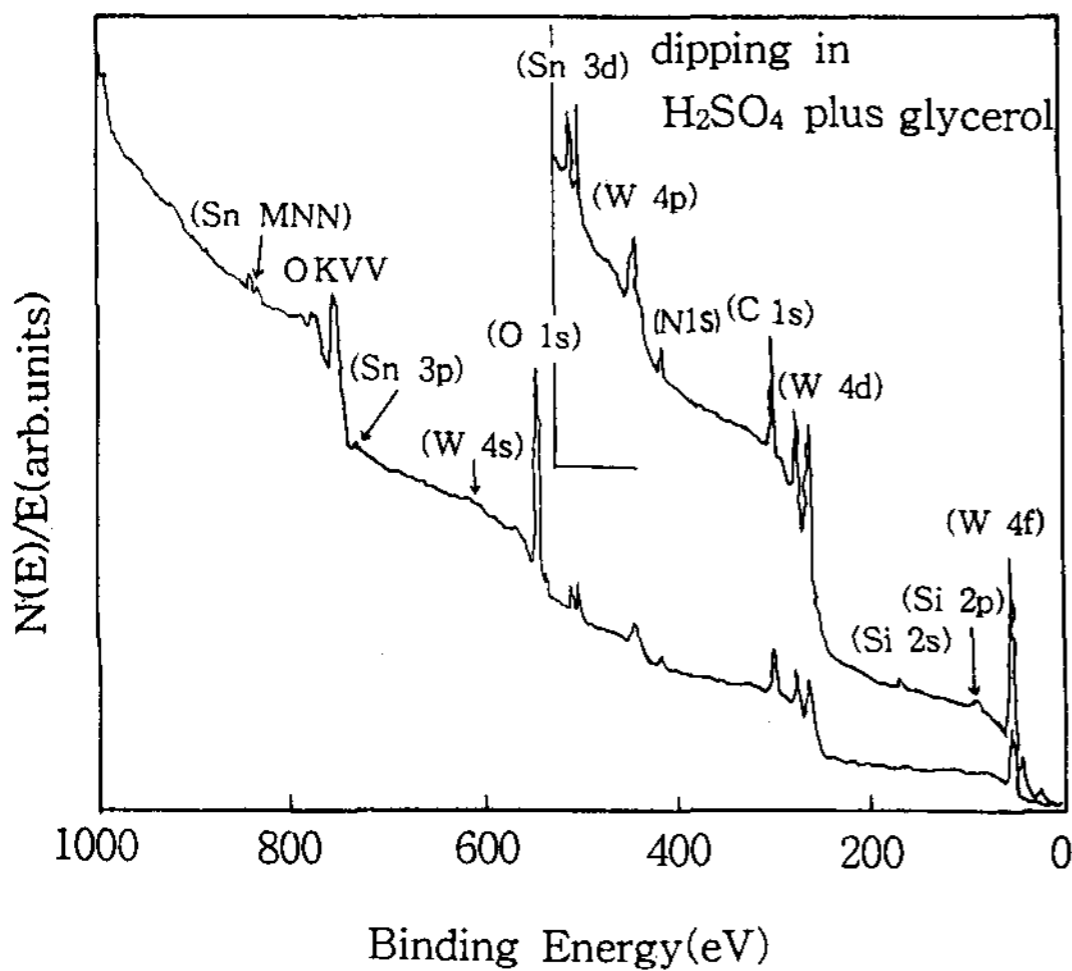


그림 8. Si기판 위에 증착된 WO₃막을 황산과 글리세린의 혼합액속에서 퇴화시킨 후의 XPS 스펙트럼.

후에도 역시 Sn의 불순물은 약간 검출되었다. 염화칼륨 전해질 속에서 퇴화된 막의 W 피크는 가장 약하게 나타났으나 제작된 막과 황산과 글리세린의 혼합액에 의한 막의 퇴화 결

과, W 피크를 비교하면 큰 차이를 나타내지 않았다. 즉 막을 퇴화시켜도 W 4p와 W 4f의 XPS세기는 거의 변화가 없었다. 이러한 결과는 막은 주로 염화칼륨 전해질에 함유된 수분과 K이온에 의해 막이 용해됨을 추정할 수 있다.

표 2는 표면에서 W 4f_{5/2}와 W 4f_{7/2}의 결합에너지 상태를 나타낸 것이다. 제작된 막은 전해질에 의해 퇴화시켜도 산화물은 W⁺⁶으로 이루어져 있음을 알 수 있으나 W⁺⁵는 확인되지 않았다. 이 실험 결과는 막을 글리세린이 포함된 전해질에 의해 퇴화시키면 W 4f의 전자구조는 거의 변화가 없음을 추정하게 해준다.

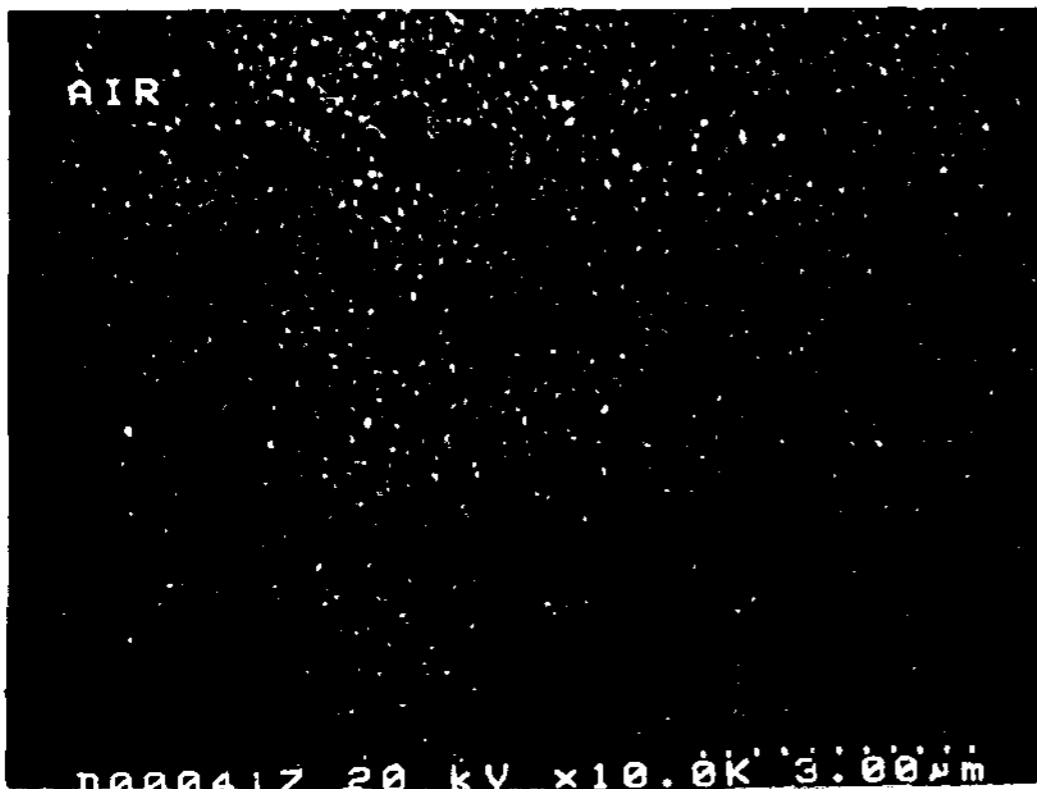
표2. 퇴화된 WO₃막의 결합에너지

Chemical state	W 4f _{5/2}	W 4f _{7/2}
Electrolyte		
KCl	38.3 eV	36.3 eV
H ₂ SO ₄ + glycerol	38.1 eV	36.2 eV
as-deposited	38.3 eV	36.3 eV

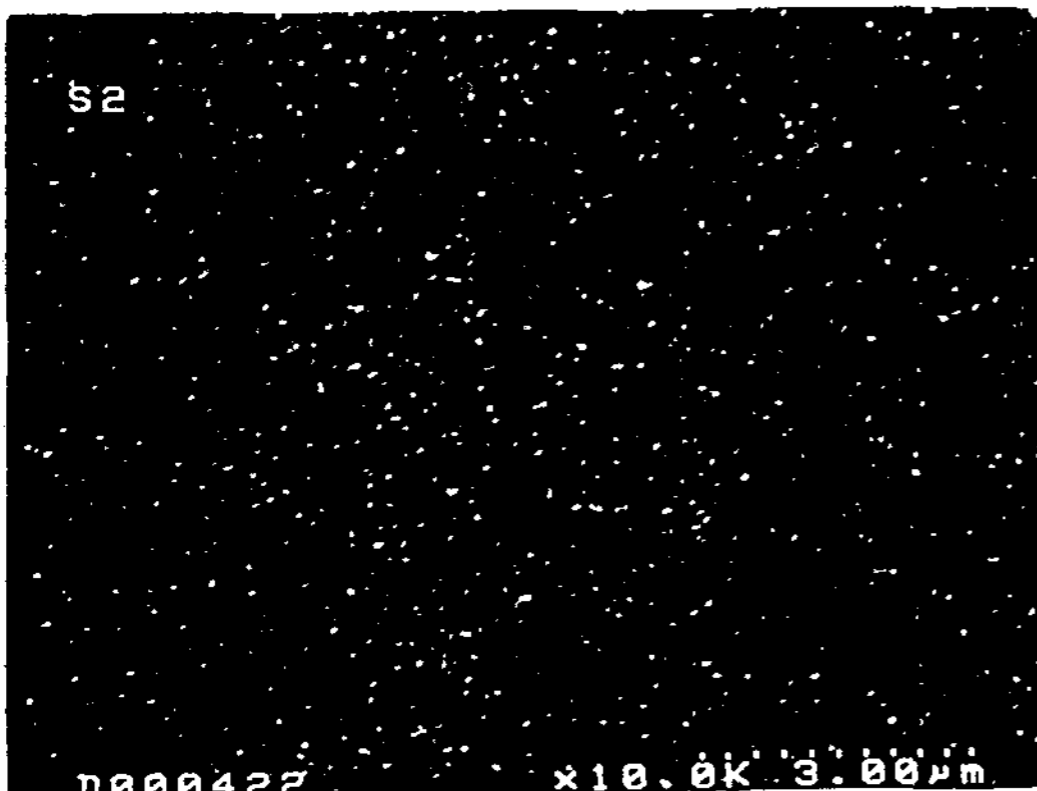
Ottermann등 [15]은 WO₃막을 공기중 150℃에서 20시간 열처리하여 완전히 산화시킨 막을 기준으로 하여 XPS 측정결과 W 4f_{5/2}와 W 4f_{7/2}의 결합에너지가 각각 38.0 eV, 35.85 eV로 됨을 보고하고 W⁺⁶으로 이루어져 있음을 설명하였다. 이 결과와 비교해 보면 본 실험에서 제작된 막은 완전한 조성을 가진 텅스텐 산화물은 아닌 것 같다.

그림 9는 제작된 막과 제일 많이 막을 퇴화시키는 황산전해질을 사용하여 퇴화된 막을 전자현미경으로 관찰한 표면 구조를 비교한 것이다. 전해질에 의해 막이 퇴화된 결과, 입자의 모양과 크기가 아주 미세한 원형의 입자

로 되어 박혀있는 것을 볼 수 있다. 따라서 이러한 실험 결과들을 미루어보면 전해질에 의한 박막의 화학적 퇴화는 주로 막의 표면구조 변화, 분자의 결합상태 및 막의 두께와 조성 변화에도 그 원인이 있는 것으로 사료된다.



(AIR : 제작된 시료)



(S2 : 퇴화된 시료)

그림 9. Si기판 위에 증착된 WO_3 막을 황산 전해질속에서 퇴화시킨 후의 막의 표면 구조.

IV. 결 론

막의 화학적 안정성을 조사하기 위해 실리콘 기판위에 WO_3 막을 제작하여 여러가지 전

해질 속에 담구어 막의 화학적 퇴화를 분석한 결과 전해질 속에 포함된 H 이온이 가장 강하게 막을 용해시켰으며 이 결과 막의 두께, 구조 및 분자의 결합상태가 변화였다.

글리세린과 황산의 혼합액을 사용하여 막을 퇴화시킨 후에는 두께는 거의 용해되지 않았음을 확인할 수 있었으며 W 4f의 결합에너지도 거의 변화가 없었다.

References

1. J.D.E. McIntyre, S. Basu, W.F. Peck, W.L. Brown and W.M. Augustyniak, *Physical Review B*, 25, 7242(1982).
2. K.D. Lee, *Korean Applied Physics*, 7, 228(1994)
3. K.D. Lee, *J. of Korean Physical Society*. 24, 306(1991).
4. K.D. Lee, *J. of Korean Physical Society*. 23, 31(1990).
5. C.M. Lampert, *Solar Energy Materials*, 11, 1(1984)
6. C.G. Granqvist, *Appl. Phys*, A57, 3 (1993)
7. Y. Li, Y. Alkawa, A. Kishimoto and T. Kudo, *Electrochimica Acta*. 39, 807 (1994)
8. Y. Hiruta, M. Kitao and S. Yamada, *J. Applied Physics*. 23, 1624(1984)
9. O. Bonke, C. Bohnke, A. Donnadiou, and D. Davazoglou, *J. Applied Electrochemistry*, 18, 447(1988)
10. J.P. Randin, *J. Electro. Mater.* 7, 47 (1978).
11. H. Morita and H. Washida, *Oyo Butsuri*, 51, 488(1982)

12. S.S. and P.H. Holloway. J. Vac. Sci. Technol. A1(2), 529(1983).
13. N. Yoshiike, Y. Mizuno and S. Kondo, J. Electrochem Soc. 130, 2283(1983)
14. W. Wagner, F. Rauch, R. Feile, C. Ottermann and K. Bange, Thin -Solid Films. 235, 228(1993)
15. C.R. Ottermann, A. Temmink and K. Bange, Thin Solid Films, 191/194, 409 (1990)

Chemical Degradation of Tungsten Oxide Thin Films

Kil Dong Lee

Department of Physics, Kyonggi University

Abstract

The tungsten oxide thin films were prepared on Si wafer by using an electron-beam evaporation technique.

Thickness and structure of tungsten oxide film degraded in various electrolytes were analyzed by Rutherford backscattering spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscope.

Thickness of WO₃ film was the most dissolved in 1M H₂SO₄ electrolyte. We have confirmed that the degradation of this films was accelerated by H₂O in electrolytes. But the electronic structure of film degraded by electrolyte contained of glycerol was not changed as comparison with as-deposited film.

The degradation may be attributed to a change of thickness and the surface morphology of the film.