Journal of the Korean Vacuum Society
Vol. 7, No. 4, November 1998, pp. 306~313

제작조건이 전자비임으로 제작된 텅스텐산화물 박막의 전기화학적 퇴화에 미치는 영향

이 길 동

경기대학교 물리학과
(1998년 6월 13일 접수)

The influence of preparation conditions on the electrochemical degradation of tungsten oxide thin films prepared by electron beam deposition

Kil Dong Lee

Department of Physics, Kyonggi University, Suwon 442-760
(Received June 13, 1998)

요 약 – 전기적 착색 텅스텐산화물 박막이 전자비임 증착법에 의해 제작되었다. 전자비임에 의한 막의 퇴화에 미치는 영향이 논의되었다. 진공도 10^{-4} mbar에서 제작된 막이 사이클 내구성 시험에 의한 결과, 가장 안정하였다. 황산 수용액에서 막의 퇴화는 진공도에 의존함을 보였다. 막두께는 산화와 환원전류 그리고 광학적 특성에 큰 영향을 미쳤다. 박막들 중에서 두께 5,000 Å의 시료가 사이클에 의한 내구성이 가장 안정하였다. 착색과 탈색이 반복되는 동안에 막의 퇴화의 근원은 막속에 이온의 누적 때문이며, 이로인해 산화와 환원전류가 감소하였다. 티타늄의 양이 약 10~15 mol% 함유된 텅스텐산화물 박막은 착색과 탈색사이클이 반복되는 동안 최소한의 퇴화가 일어나서 가장 안정하였다. 사이클이 반복되는 동안 최소한의 막 퇴화의 주 원인은 막속에 리튬이온의 포획위치 갯수의 감소에 있었으며 이로인해 막의 내구성이 증가하였다.

Abstract – The electrochromic WO_3 thin films were prepared by using the electron-beam evaporation technique. Flms prepared at a vacuum pressure of 10^{-4} mbar were found to be most stable during repeated potential cycles. The chemical stability of the film in aqueous solutions was also affected by the vacuum pressure during evaporation. The redox current and the optical properties of the degraded films were affected by the thickness of the film. The 5,000 Å-thick films were found to be most stable, undergoing the least degradation during the repeated coloring and bleaching cycles. The origin of the mechanism dominating the degradation during the repeated coloring and bleaching cycles was the accumulation of lithium in the film, which results in decreasing redox current. Tungsten oxide films with titanium content of about 10-15 mol% was found to be most stable, undergoing the least degradation during the repeated cycles. The origin of the mechanism dominating the least degradation during the repeated cycles was the reduction of lithium ion trapping sites in the films, which results in a increased durability.

1. 서 론

건물에 들어오는 광에너지를 조절 할 수 있는 가장 효과적인 방법중 하나는 투과율을 조절 할 수 있는 특성을 지닌 전기적 착색유리창을 사용하는 것이다[1]. 전기적 착색유리창에서 가장 핵심적 재료는 전기적 착색박막(electrochromic thin film)이다. 이 박막은 전기장이 인가되면 지속적으로 가역적인 광학적 특성이 변하는 성질을 갖고 있는 물질이다. 이 물질은 스파터링, 전자비임 및 졸겔 등의 방법으로 제작되어 그 물성[2-15]이 광범위하게 연구되어 왔다. 전기적 착색박막은 착색유리창 혹은 착색표시기에 사용하였을 때에 그 수명이 짧아 아직 실용화되지 못하고 있다. 따라서 전기적 착색박막과 소자의 내구성을 증가시키기 위해 박막의 구조개

선, 전자구조연구 및 고체소자 개발 등으로 연구가 진행되고 있다[15]. 그러나 박막의 제작조건에 대한 막의 퇴화에 대한 연구는 상세하게 수행되지 않았다. 액체 전해질을 사용한 전기적 착색 표시기 혹은 유리창에 적용하기 위해 전기적 착색 소자를 제작하였을 경우, 전해질 속에서의 착색된 박막의 퇴화에 대한 연구는 전기적 착색 박막과 전기적 착색 반응의 성질을 이해할 수 있기 때문에 대단히 중요하다.

따라서 본 연구에서는 전기적 착색 박막의 성능을 높이기 위해 막의 제작조건중 가장 중요한 인자가 되는 진공도, 막두께 및 첨가제의 효과를 조사하기 위해 ITO (indium tin oxide)가 피복된 유리 기판위에 전자비임으로 WO_3 박막을 증착하고, 전기적 착색 박막의 퇴화에 미치는 영향을 조사 분석하였다.

2. 실 험

2.1 시료제작

WO_3 박막의 진공도, 두께 및 첨가제 TiO_2가 막의 퇴화에 미치는 영향을 조사하기 위한 모든 시료는 고순도의 WO_3 파우더(순도 99.99% source)와 WO_3 파우더에 TiO_2 (순도 99.99% source)를 5 mol%, 10 mol%, 15 mol% 및 20 mol%로 잘 혼합시켜서 압착분말로 성형된 각각의 WO_3 와 WO_3-TiO_2 평판을 만들어 전자비임으로 ITO가 피복된 (두께 2000 Å, 면저항 10 Ω/cm^2)유리기판 위에 증착시켜 제작하였다(Leybold L560 이용). 이때 증착속도는 10~15 Å/s로 하여 시료를 제작하였다. 모든 시료의 기판온도는 증착되는 동안 80°C 이하로 일정하게 유지시켰다. 막의 두께는 수정 두께장치에 의해 측정하였으며 제작된 모든 시료는 X-선 회절실험을 통해 막의 구조가 비정질임을 확인 하였다.

진공도의 영향을 조사하기 위한 시료는 증착전 진공조내 기본 진공도를 9×10^{-6} mbar로 한 후에, 산소를 주입하여 진공도를 4×10^{-3}에서 6×10^{-5} mbar로 변화시켜서 여러 개의 시료를 제작하였다. 제작된 막의 색깔은 거의 투명하였으며 두께는 4,000 Å였다.

박막의 두께 효과를 조사하기 위한 시료는 두께 약 1,000 Å, 3,000 Å, 5,000 Å 및 7,000 Å의 박막을 제작하였다. 증착전 진공조내 기본진공도는 9×10^{-5} mbar로 한 후에, 산소를 주입하여 진공도를 5×10^{-4} mbar로 조절하였다.

첨가제 TiO_2의 효과를 조사하기 위한 모든 시료는 두께 약 5,000 Å의 WO_3-TiO_2 박막(WO_3에 TiO_2가 첨가된 시료)을 제작하였다. 증착전 진공조내 기본진공도는 박막의 두께효과를 조사하기 위한 시료 제작조건과 동일하게 하였다.

2.2 측정

착색과 탈색의 순환과정에 의한 막의 내구성시험을 하기 위해 박막의 착색(colored)과 탈색(bleached)은 전기적 착색셀을 사용하였다. 전기적 착색셀 내에서 WO_3-TiO_2 혹은 WO_3박막은 작업전극(working electrode)으로 사용하고, 백금은 반대전극(counter electrode)으로 사용하였다. 막의 착색면적은 진공도의 영향을 조사하기 위한 착색면적은 정확히 1.0×2.5 cm^2이고, 두께와 첨가제의 효과를 조사하기 위한 착색면적은 1.5×2.5 cm^2였다. 모든 전압은 SCE(Saturated Calomel Electrode)에 대해서 측정하였다. 이때 막을 착색시키기 위한 Li^+와 H^+이온원은 0.6 M $LiClO_4$-propylene carbonate 전해질(0.1% 수분포함)과 1 M의 황산전해질을 각각 사용하였다. 막의 내구성시험은 실온에서 VersaStat(PARC, Model 253)를 사용하여 착색과 탈색의 순환과정을 계속적으로 반복시켜서 전압의 변화에 대한 전류를 측정하였으며 분석은 모델270 전기화학적 분석용 software를 사용하였다. 이때 전위주사속도(scan rate)는 20에서 80 mV/s로 변화시켰다. 순환과정에 의해 퇴화된 박막의 광학적 특성의 변화는 분광광도계(Kontron Inst, Uvikon 941 plus)로 UV-VIS (파장, 190-900 nm) 영역의 광투과율을 측정하였다. 퇴화된 박막의 깊이에 따른 W^+에 대한 Li^+ 이온의 농도변화는 SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry, Perkin Elmer PHI 7200)로 분석 하였다. 스파터링속도는 실리콘 산화물에 대해서 약 100 Å/min으로 하였으며 주 이온 비임은 Cs^+였다.

3. 실험결과 및 논의

3.1 진공도의 영향

Fig. 1은 진공도 4×10^{-3} mbar에서 제작된 막의 착색과 탈색의 순환과정은 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 이용하여 1 M 황산전해질 속에서 전위 주사속도는 20 mV/s 의 조건에서 30번 반복시킨 후의 막과 갓 제작된 막(as-deposited sample)의 순환전압전류 특성 커브를 나타낸 것이다. 순환시킨 후의 막은 상전이는 일어나지 않았으며 비정질 상태였다. 30회의 순환과정을

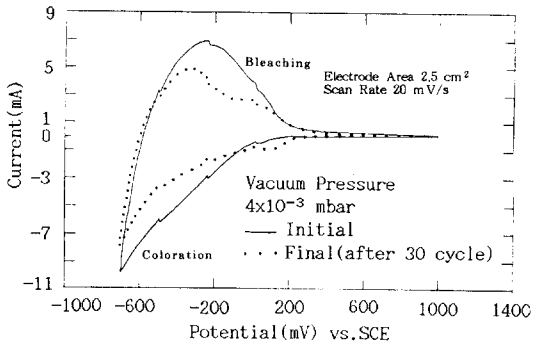

Fig. 1. 1 M 황산 전해질에서 30회 착색과 탈색순환 사이클의 반복 전과 후의 텅스텐산화물 박막의 순환전압전류커브 (진공도: 4×10^{-3} mbar).

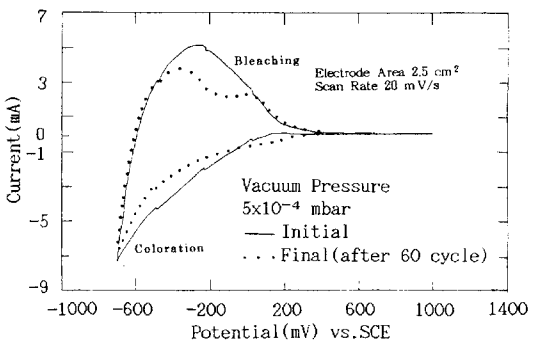

Fig. 2. 1 M 황산 전해질에서 60회 착색과 탈색순환 사이클의 반복 전과 후의 텅스텐산화물박막의 순환전압전류커브 (진공도: 5×10^{-4} mbar).

반복 시킨 후에는 착색 피크와 탈색 피크는 감소하였으며, 착색피크는 (−700 mV)에서 (−710) mV로 탈색 피크는 (−250) mV에서 (−350) mV로 전이(shift)하였다. 순환전압전류 커브의 전이는 막속에 주입된 전하의 변화를 의미하므로 이러한 결과는 탈색과정 동안에 막의 구조 변화가 일어나는 것으로 볼 수 있다. 이때 전기적 착색성(electrochromism)은 전해액으로부터 H^+이온과 ITO기판으로 부터의 전자가 막속에 동시에 주입되어 hydrogen tungsten bronzen(H_xWO_3)의 형태로 구조가 바뀌면서 막의 표면은 청색으로 변하고 가시광선영역의 광을 흡수한다. 화학반응은

$$WO_3(\text{bleach}) + xH^+ + xe^- \underset{\text{환원}}{\overset{\text{산화}}{\rightleftharpoons}} H_xWO_3\ (\text{blue color})$$

로 제안 할 수 있다[15].

갓 제작된 시료의 표면은 진공도가 낮은 진공조내에서 제작되고 또한 외부에 노출되므로써, 대기중 수분이 막의 표면에 흡착되어 막속에 수분이 많이 함유($WO_3\cdot nH_2O$)되어 있을 것으로 판단된다. 이 시료는 착색과 탈색의 순환과정이 증가함에 따라 1 M 전해질 속에 포함된 수분과 H^+ 이온이 함께 막 속에 주입과 추출이 반복되면서 막의 다공성이 증가되어 용해가 일어나 전기적 착색성이 퇴화되어 전류가 감소하였다. 따라서 막의 안정성을 증가 시키기 위해서는 WO_3 막속에 Ti, Co, Ni 등을 첨가하여 내구성이 강한 막의 제작이 필요하다[19, 20].

Fig. 2는 5×10^{-4} mbar에서 제작된 WO_3 막을 1 M 황산전해질 속에서 착색과 탈색과정을 60회 반복시킨 결과의 순환 전압전류커브를 나타낸 것이다. 30회에서 60회의 순환과정까지는 더 이상 순환 전압전류커브의 변화는 없었다. Fig. 1과 비교해 보면 진공도 10^{-3} mbar에서 갓 제작된 시료의 착색전류는 진공도 10^{-4} mbar에서 제작된 시료보다 약간 증가된 것을 볼 수 있다. 이 결과는 역시 10^{-3} mbar 에서 제작된 시료가 증착되는 동안에 막 속에 수분이 더 많이 함유된 것을 의미한다. 그러나 10^{-3} mbar와 10^{-4} mbar에서 제작된 시료의 퇴화결과를 비교해보면, 진공도 10^{-3} mbar에서 제작된 시료가 더 많이 착색전류가 감소한 것을 볼 수 있다. 한편 진공도 6×10^{-5} mbar에서 제작된 시료는 사이클이 진행됨에 따라 실험적으로 관찰한 결과, 부분적으로 막이 벗겨지고 퇴화현상이 일어나 주입된 전하는 막속에서 전부 빠져나오지 못하여 청색으로 그대로 남아있었으며 Fig. 3에서 알 수 있듯이 덜 가역적이였다. 이것은 막이 너무 조밀하게 형성되어 이온주입이 원활히 수행되지 않은 것으로 추정된다. 따라서 진공도 4×10^{-3} mbar와 5×10^{-4} mbar에서 제작된 시료가 진공도 6×10^{-5} mbar에서 제작

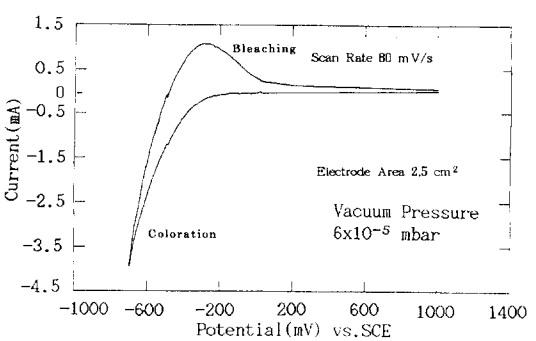

Fig. 3. 1 M 황산 전해질에서 텅스텐산화물 박막의 순환전압전류커브(진공도: 6×10^{-5} mbar).

된 시료보다 좀 더 다공성이므로 착색효과가 우수했으며, 진공도 5×10^{-4} mbar에서 제작된 시료는 착색 전류의 크기가 60사이클 반복된 후 에도 차이가 거의 없으므로 막의 퇴화가 적게 일어났음을 알 수 있었다.

실험결과를 요약하면, 막의 다공성이 크고 막속에 함유된 수분양이 많을수록 전기적 착색반응은 잘 일어나지만 동시에 수용액에서의 막의 퇴화는 쉽게 일어나며 막속에 수소이온의 이동도는 막속에 함유된 수분양에 의존하는 것으로 판단된다. 따라서 막속에 수분의 침투에 의해 WO_3 격자의 팽창을 일으키면서 큰 다공성막이 형성되면 많은 양의 수분이 침투될 수 있으므로 이온의 이동도는 빠르지만 막이 쉽게 용해한다. 이러한 막의 용해는 텅스텐 수화물 ($WO_3\cdot nH_2O$)형성 때문이며 이러한 텅스텐 수화물은 쉽게 용해하지만 WO_3 자체는 산용액에서 용해되지 않는다[16]. 그러므로 막 제작시 형성된 텅스텐 수화물은 쉽게 WO_2^{+2}로 용해될 가능성이 큰 것으로 사료된다[16]. 따라서 진공도 변화에 따른 막의 전기적 착색특성의 퇴화는 시료 제작시 형성된 막의 다공성과 막속에 함유된 수분양의 차이 때문에 그 원인이 있는 것으로 보여진다.

3.2 두께의 영향

Fig. 4는 propylene carbonate용액속에서 130회의 착색과 탈색 사이클을 수행하여 막을 퇴화시킨 후에 막의 두께변화에 따라 제작된 시료(uncolored sample)와 탈색된 시료(bleach sample)에 대한 가시광선 광투과율의 변화를 나타낸 것이다. 이때 막의 착색과 탈색을 시키기 위한 Li^+ 이온원은 0.6 M $LiClO_4$+PC [0.6 M $LiClO_4$ in propylene carbonate ($C_4H_6O_3$)] 전해질를 사용하였으며 전위 주사속도는 20 mV/s로 하였다. 두께 1,000 Å의 시료에서 탈색된 시료는 제작된 시료에 비해 간섭무늬의 패턴간격이 짧은 것을 볼 수 있으며 이것은 사이클이 반복됨에 전해질 속에 수분이 함유되어 막이 용해되었기 때문이다. 그러나 제작된 시료들은 투명하여 두께에 따른 광흡수가 적어서 특히 1,000 Å과 7,000 Å의 시료는 거의 같은 투과율이 측정되었다. 두께 7,000 Å의 시료는 착색과 탈색의 순환사이클이 반복됨에 따라 막속에 광흡수와(Li 이온과 WO_3의 결합) 전하의 누적현상이 함께 일어나 탈색된 시료의 투과율이 상당히 감소하였다. 이와같은 전하의 누적은 주입되는 전하양이 두께에 비례하기 때문에 두께 7000 Å의 시료 에서는 초기에 많은

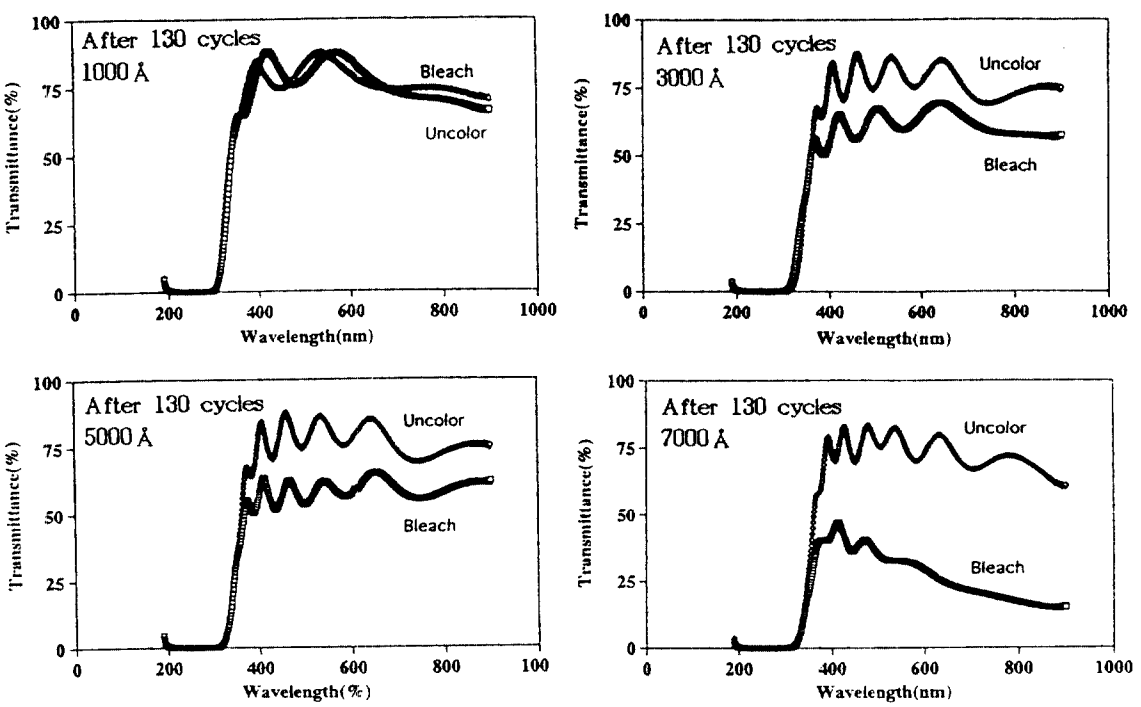

Fig. 4. 막의 두께에 따라 제작된 텅스텐산화물 박막의 투과율변화.

전하양이 막속에 주입되었으나 탈색시켰을 때 주입된 전하가 막 속에서 대부분 빠져나오지 않았음을 투과율의 측정치로부터 미루어 추정할 수 있다. 이 결과는 Yoshiike 등 [17]이 WO_3 막을 제작하여 착색과 탈색 과정을 반복시킨 시료에서 Li^+ 이온이 W-OLi 으로 결합하여 저장됨을 지적한 사실[17]과 비교하면 본 실험에서도 W(OH)x로 형성된 비정질막에서의 양성자와 Li 이온 사이에서 이온 교환이 일어나 W-OLi로 결합된다. 이러한 구조 변형이 비정질막 속에서 이온의 이동도를 감소시키기 때문에 전기적 착색 특성의 퇴화의 주 원인이 된 것으로 사료된다. 따라서 순환전압전류법에 의해 착색과 탈색 과정을 수십번 반복한 산화물 박막은 Li 이온이 막속 깊이 침투하여 누적되며, 이러한 Li^+ 이온양의 많은 누적은 WO_3 막이 lithium tungstate로 변형되기 때문에 착색 반응의 퇴화가 쉽게 일어남을 알 수 있었다 [18]. 이 결과는 두께 3,000 Å와 5,000 Å의 시료에서도 130사이클의 착색과 탈색의 순환과정을 반복한후에 Li 이온이 막속에 누적되어 박막의 광투과율이 감소한 원인을 부분적으로 잘 설명해 준다. 두께가 3,000 Å과 5,000 Å인 시료는 130사이클을 반복한 후에 탈색된 시료에 대한 투과율에 대한 간섭무늬를 제작된 시료의 간섭무늬와 비교해 보면 무늬의 패턴은 변화가 없음을 나타내고 있다. 이 결과는 막 두께의 용해는 일어나지 않고 단순히 착색특성만 퇴화되어 두께 7,000 Å의 시료보다 광투과율이 적게 감소한 것을 나타낸다. 따라서 두께 3,000 Å과 5.000 Å인 시료는 순환전압전류법에 의한 전기화학적 안정성이 우수한 것으로 평가할 수 있다.

Fig. 5는 막의 두께변화에 대한 퇴화과정을 조사한 순환전압전류의 특성커브를 나타낸 것이다. 이때 막의 착색면적은 1.5×2.5 cm^2로 동일하게 하여 비교하였다. 그림에서 두께 1,000 Å인 시료의 경우 초기 70 사이클까지는 착색과 탈색피크가 서서히 감소하면서 퇴화가 일어났으나 100 사이클 부터는 막의 퇴화가 일어나지 않고 있다. 이 결과는 일반적으로 순환과정이 반복되면서 막이 전해질에 의해 용해된 것이며, 이것은 Fig. 4에서 두께 1,000 Å의 시료에서의 투과율 간섭무늬 피크의 이동과 일치한다. 그러나 7,000 Å에서 제작된 시료는 퇴화가 초기에 급하게 일어난 후 서서히 느려진다. 이 결과는 두께변화에 대한 막의 퇴화는 막의 전하용량과 관련있는 것으로 보여진다. 즉 두꺼운 막에서의 순환과정

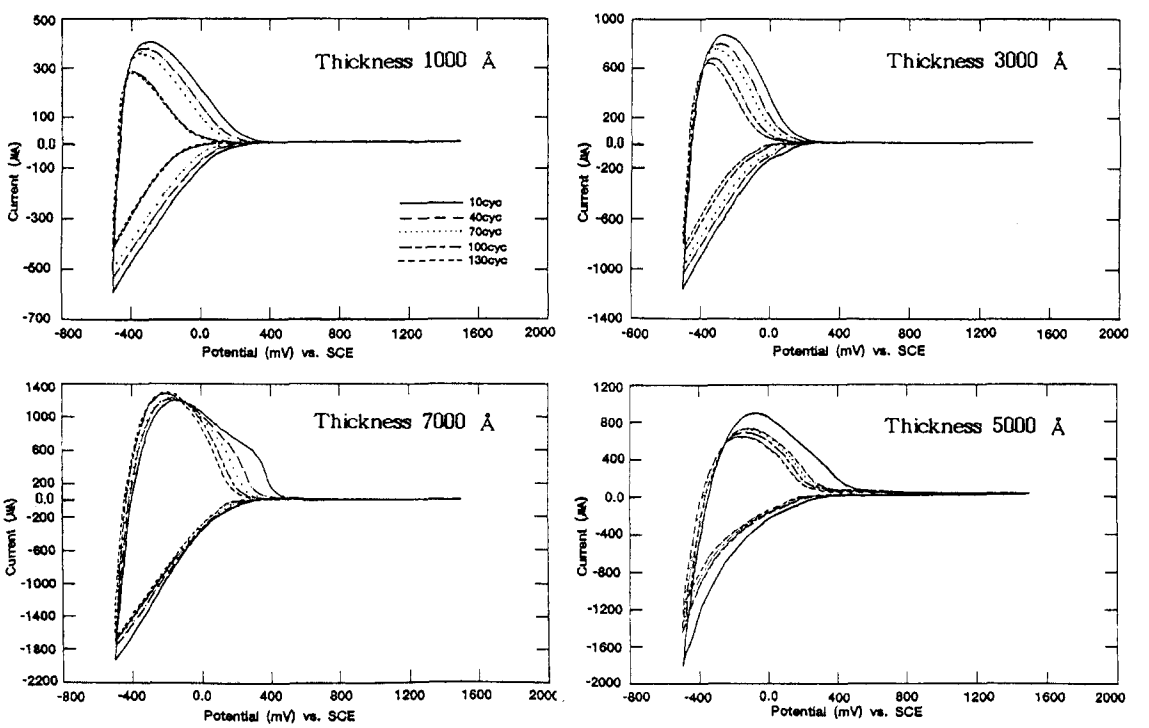

Fig. 5. 막의 두께에 따라 제작된 텅스텐산화물 박막의 순환전압전류 커브.

에 의한 퇴화는 초기에 많은 전하가 막속에 주입된 후에 대부분 빠져나오지 않은데에 가장 큰 원인이 있는 것으로 분석된다. 따라서 이 결과는 막의 조성과 전자구조 변화에 그 원인이 있는 것으로 보여진다. 두께 3,000 Å인 시료는 순환과정이 연속적으로 진행됨에 따라 거의 일정하게 착색과 탈색의 피크가 감소하는 것을 알 수 있으며 두께 5,000 Å의 시료는 순환과정이 진행되어도 착색 피크 위치는 큰 변화가 없으나 탈색피크는 약간 낮은 전압쪽으로 이동하였다. 따라서 순환과정이 진행됨에 따라 막의 구조변화가 일어남을 알 수 있으나 광투과율의 측정치와 비교해 보면 간섭무늬의 이동은 없으므로 막의 용해는 일어나지 않았음을 확인할 수 있다. 따라서 두께 5,000 Å인 시료는 사이클이 진행된 후에는 이온의 누적현상 때문에 막의 광투과율은 낮았으나 순환과정의 수행 전과 후에 막의 간섭무늬의 피크 위치가 일치하여 막의 용해는 일어나지 않았다. 또한 이온의 주입반응이 감소하지 않고 지속적으로 잘 일어났으므로 전기화학적으로 제일 안정한 것으로 평가하였다.

3.3 첨가제 TiO_2의 효과

Fig. 6은 두께가 5,000 Å인 WO_3 박막의 성능을 향상시키기 위한 TiO_2의 최적 첨가량을 조사하기 위해 Ti의 몰비 변화에 따라 제작한 WO_3-TiO_2 박막을 300회의 착색과 탈색 순환과정을 반복 수행시켜서 막을 퇴화시킨 후, 박막의 가시광선 광투과율을 측정한 결과이다. 이때 막의 착색과 탈색을 시키기 위한 Li^+ 이온원은 0.6 M $LiClO_4$+PC [0.6M $LiClO_4$ in propylene carbonate ($C_4H_6O_3$)]전해질을 사용하였으며 전위 주사속도는 20 mV/s로 하였다. 300사이클이 반복된 전과후의 시료에서 Ti의 몰비변화에 따른 광투과율을 비교해보면 간섭무늬의 피크 위치는 큰 변화가 없으므로 막의 두께의 용해가 일어나지 않고 전기적 착색성만 퇴화된 것을 알 수 있다. 10~15 mol% Ti가 첨가된 WO_3-TiO_2 박막의 가시광선 광투과율의 변화는 거의 없으므로 전기적 착색성의 퇴화가 가장 적게 일어났다. 이 결과는 사이클 반복에 의한 WO_3 박막의 광투과율 감소를 나타내고 있는 Fig. 4에서 두께 5,000 Å인 시료와 비교해보면 Ti가 첨가되지 않은 WO_3 박막보다 Ti가 WO_3 박막 속에 10~15 mol% 첨가됨으로써 전기적 착색성의 퇴화가 적게 일어났음을 나타내고 있다. 따라서 불순물 TiO_2를 WO_3 박막 속에 첨가하면 Li^+ 이온의 포획위치로써의 결함결합 (W=O 혹은 W-O-H)의 수를 줄일 수 있으므로 Li^+ 이온

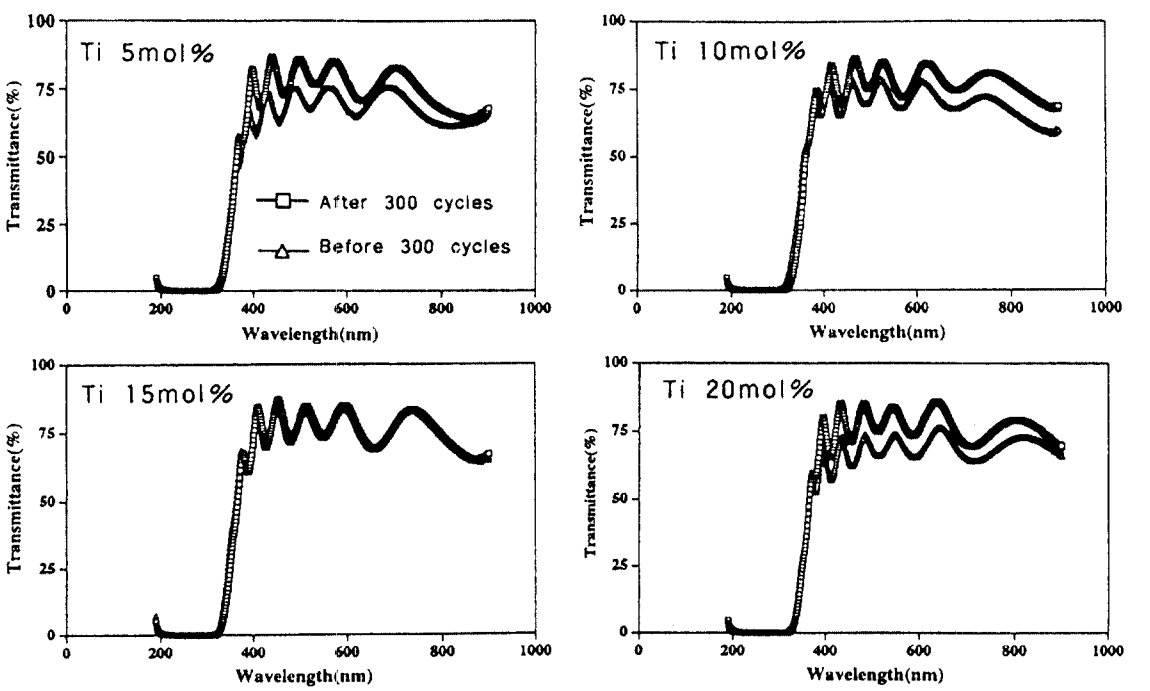

Fig. 6. 티타늄 첨가량에 따른 텅스텐산화물 박막의 투과율변화.

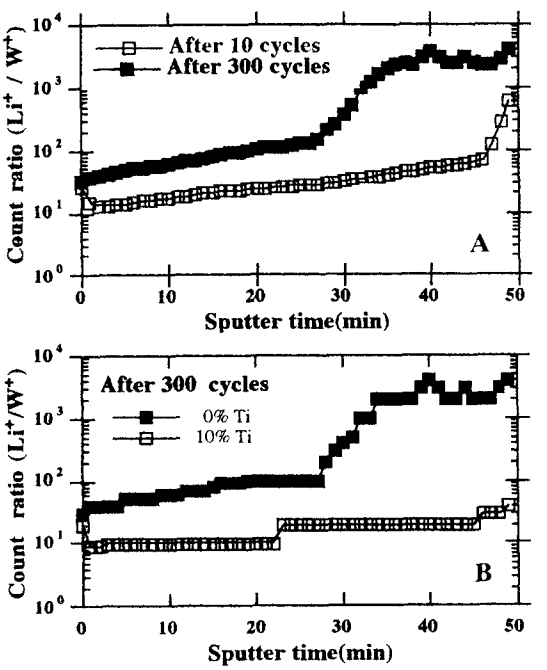

그림 7. 막의 깊이에 따른 텅스텐이온에 대한 리튬이온의 조성분포.

이 막속에서 적게 누적되어 막의 수명을 연장할 수 있다고 보고한 사실과 일치하고 있다[19].

Fig. 7에서 A는 사이클 순환과정에 의한 WO_3 박막의 조성분포의 변화를 분석하기 위해 SIMS depth profile을 분석하여 막의 깊이에 따른 W^+이온에 대한 Li^+ 이온의 카운터비 (Li+/W^+)를 나타낸 것이다. 시료를 두 조각으로 나누어 각각 10회와 300회의 사이클 순환과정을 반복한 후 측정하였다. 그림에서 보는 바와같이, 10회의 사이클을 반복한 시료의 Li^+/W^+비는 막의 두께 약 400 nm까지 거의 선형적으로 증가하였다. 300회의 사이클을 반복한 시료의 Li^+/W^+ 비는 막의 두께 약 250 nm 근처까지는 역시 선형적으로 증가하였으나, 250 nm 이상부터 급격히 증가하였다. 이와같은 이온의 급격한 증가는 막속 깊이 많은 이온이 누적되었음을 나타내는 것이며, 또한 순환과정에 의해 막의 전기적 착색특성이 퇴화되었음을 입증해 주는 것이다. SIMS 측정에서는 검출기(detector)에 도달하는 이온의 카운터 수는 이온의 이온화능력(ionizability)에 강하게 의존하므로 W^+ 이온에 대한 Li^+ 이온의 상대적 카운터수만 의미를 갖는다. 이 비는 실제적인 원자비는 아니다. Fig. 7의 B는 착색과 탈색과정을 300회 순환과정을 반복시킨 후, 막 속에 이온의 누적현상을 비교하기 위해 0 mol% Ti와 10 mol% Ti를 각각 첨가한 WO_3 박막과 WO_3-TiO_2박막의 깊이에 따른 W^+ 이온에 대한 Li^+ 이온의 카운터비를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 10 mol% Ti가 첨가된 WO_3-TiO_2박막은 이온의 누적이 낮은 농도로 막 두께에 일정하게 분포되어 있으나 0 mol% Ti가 첨가된 WO_3 박막은 막의 깊이가 증가할 수록 Li^+ 이온의 농도는 크게 증가됨을 볼 수 있다. 이러한 결과는 순환과정이 300회 반복되는 동안 WO_3 박막에서 이온의 누적은 막에 존재하는 O-H의 결합상태가 전해질로 부터 막 속으로 주입된 Li^+과 H^+ 사이의 이온교환이 일어나 O-Li의 결합이 형성되지만, TiO_2가 첨가되어 제작된 WO_3-TiO_2 박막의 경우는 막속에 존재하는 OH의 수가 감소되어 Li^+ 이온의 누적이 억제된 것으로 추정된다[19]. 따라서 최적량의 Ti가 WO_3막 속에 첨가되면 제작된 막의 퇴화가 적게 일어난 것으로 보여진다. 이 결과는 Fig. 6의 광투과율의 실험치를 뒷받침한다.

4. 결 론

WO_3 박막을 ITO가 피복된 유리기판 위에 전자비임으로 증착시킨후 진공도, 막두께 및 TiO_2 첨가제의 효과를 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 두께 5,000 Å인 WO_3박막은 황산전해질을 사용하여 순환전압전류법에 의한 실험결과, 진공도 4×10^{-3} mbar, 5×10^{-4} mbar 및 6×10^{-5} mbar에서 제작된 막의 퇴화는 주로 막속에 포함된 수분과 막의 다공성 및 1 M의 황산 수용액에 그 원인이 있는 것으로 사료된다. 진공도 10^{-4} mbar에서 제작된 WO_3 시료는 30~60회의 착색과 탈색의 순환과정에 의해서는 순환전압전류 커브는 큰 변화를 보이지 않았으며 화학적 안정성이 우수한 것으로 판된된다.

2) 두께 5,000 Å인 WO_3박막의 전기화학적 안정성은 $LiClO_4$/propylene carbonate 전해질속에서 순환 전압전류법에 의해 130회의 순환과정을 수행한 후 착색과 탈색 피크는 다른 두께의 시료보다 가장 강하였다. 또한 순환과정의 전과 후의 광투과율의 간섭무늬의 피크위치는 변화가 없어 막의 용해는 일어나지 않았기 때문에 전기화학적 안정성이 가장 우수하였다. 그러나 두께 1,000 Å인 막의 시료는 사이클 전과후의 간섭무늬 피크위치의 이동이 있었으며 순환과정에 의해서도 전기적 착색성은 가장 심하게 퇴화되었다. 따라서 막의 두께는 착색반응

과 막의 퇴화에도 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 착색과 탈색의 반복적인 사이클에 의한 박막의 전기적착색성의 퇴화는 막의 깊이에 따른 조성분석 결과 막속에 이온의 누적현상에도 그 원인이 있음을 확인할 수 있었다.

3) 10~15 mol% Ti가 첨가된 두께 5,000 Å인 WO_3-TiO_2 박막의 전기화학적 안정성은 $LiClO_4$/propylene carbonate 전해질속에서 순환전압전류법에 의해 300회의 순환과정을 수행한 후 착색과 탈색피크는 다른 몰비로 첨가된 시료보다 가장 강하였다. 또한 순환과정 전과 후의 광학적 특성을 측정한 결과, 광투과율의 간섭무늬 피크위치는 변화가 없어 막의 용해는 일어나지 않았으며 광투과율의 퇴화가 가장 적었다. 그러나 20 mol% Ti가 첨가된 WO_3-TiO_2 박막의 시료는 300사이클 전과 후 순환전압전류의 특성커브와 광투과율의 측정결과, 순환과정에 의해서 전기적 착색성은 가장 심하게 퇴화되었다. 따라서 WO_3 막에 첨가한 Ti의 몰비 변화는 착색반응과 막의 퇴화에도 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 10 mol% Ti가 첨가된 WO_3박막의 성능 향상은 막의 깊이에 따른 조성분석 결과, Li^+이온의 누적이 억제되는 데에 그 원인이 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. C. M. Lampert, *Sol. Energy Materials* **11**, 1 (1984).
2. L .Kullman, A. Azens, and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **81**, 8002 (1997)
3. Kil Dong Lee, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*. 발간중 (1998).
4. C. G Granqvist, *Solid State Ionics* **53**, 479 (1992).
5. J. S. E. M Svensson and C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater.* **12**, 391 (1985).
6. J. Wang and J. M. Bell, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells* **43**, 377 (1996).
7. C. G. Granqvist, *Materials Sci. and Engineering* **A 168**, 209 (1993).
8. C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells* **32**, 369 (1994).
9. J. Gottsche, A. Hinsch and V. Wittwer, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells* **31**, 415 (1993).
10. C. G. Granqvist, *Appl. Phys.* **A57**, 3 (1993).
11. S. S. Sun and P. H. Holloway, *J. Vac. Sci. Technol,* **A1**, 529 (1983).
12. R. B. Goldner, F. O. Arntz, G. Berera, T. E. Haas, G. Wei, K. K. Wong and P. C. Yu, *Solid State Ionics* **53**, 617 (1992).
13. Q, Zhong, S. A. Wessel, B. Heinrich and K. Colbow, *Sol. Energy Materials* **20**, 289 (1990).
14. Kil Dong Lee, *Thin Solid Films* **302**, 84 (1997).
15. C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam (1995).
16. B. Reichman and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 583 (1979).
17. N. Yoshiike, Y. Mizuno, and S. Kondo, *J. Eectrochem. Soc.* **131**, 2634 (1984).
18. S. Hashimoto, H. Matsuoka, H. Kagech, M. Susa, and K. S. Goto, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1300(1990).
19. S. Hashimoto and H. Matsuoka, *J. Eectrochem. Soc.* **138**, 2403 (1991).
20. P. K. Shen, J. S. Bokhare and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 2778 (1991).