

열산화 방법으로 제작한 WO₃ 박막의 안정성 연구

조형호 · 임원택 · 안일신 · 이창호

한양대학교 물리학과
(1999년 8월 11일 접수)

The stability of WO₃ thin film prepared by thermal oxidation method

Hyung-ho Cho, Won-taeg Lim, Il-sin An and Chang-hyo Lee

Department of Physics, Hanyang University
(Received August 11, 1999)

요 약 - WO₃를 EC 소자로 사용하는데 있어 안정성과 반응시간은 해결해야 할 주요 문제점이다. EC 소자의 안정성과 반응시간은 전해질의 종류와 시편의 제작 조건(증착온도, 가스비 등), 시편의 제작 방법에 따라 달라진다. 본 논문은 제작 방법을 달리한 세 종류의 텅스텐 산화막 즉, 유리기판위에 텅스텐 금속을 증착하여 열산화시킨 시편과 텅스텐 산화물을 직접 증착시킨 시편, 그리고 텅스텐 plate를 열산화시킨 시편들의 전해질에 대한 안정성 연구이다. 그 결과 기존에 주로 사용하던 증착 방법과는 다른 방법으로 plate 위에서 열산화시킨 텅스텐 산화막에서 뛰어난 안정성이 관찰되었다.(수명; ~10⁶ cycle 이상) 이 결과는 텅스텐과 산소의 화학량론적 결합, 막의 결정도 및 밀도와 관련이 있음을 알 수 있었다.

Abstract - The stability and response time of WO₃ thin films for EC device are critical problems being solved. Those are affected by the species of electrolyte, preparation conditions and fabricating methods of specimen. In this paper, we compared the stabilities of three kinds of tungsten oxide film in electrolyte. Each of three films was prepared by different manufacturing conditions, that is, one is a thermal oxidation film of tungsten metal deposited on pure glass substrate, another is a WO₃ film made on ITO glass directly, the other is a thermally oxidized film on tungsten plate. It was observed that thermally oxidized WO₃ films has a remarkable stability (the lifetime was above 10⁶ cycle). From these results, we found that the stability was closely related to the stoichiometric bonding between tungsten and oxygen atoms in addition to crystallinity and density of film.

1. 서 론

WO₃ 물질은 적절한 전압을 인가하여주면 전해질내의 양이온과 결합하여 전기적 착색현상(EC: Electrochromism)을 나타내는 물질로 알려져 있다. 전기착색 산화물의 일반적인 구조는 중심에 전이금속(Me)을 가진 MeO₆ 8면체로 6개의 산소원자가 중심에서 거의 같은 거리에 위치한 배열을 하는데, 각각의 배열들은 모서리 공유(corner-sharing)나 끝머리 공유(edge-sharing)와의 혼합으로 서로 연결되어 있다[1].

이러한 전이금속 산화물을 EC 소자로 이용하기 위해서는 스위칭 시간이 빠르고 장시간 사용할 수 있는 안정

성이 있어야 한다. 스위칭 시간은 사용 전해질의 종류와 막의 morphology가 중요한 인자로 작용하므로 EC 소자는 전해질의 선택뿐만 아니라[2-4], 전해질 내의 양이온이 WO₃ 격자로 이동하기 용이한 구조를 가져야한다. 또한 스위칭 시간과 함께 고려해야할 것은 반복 구동시 전해질 내에서 WO₃의 안정성 문제이다.

스위칭 시간은 양이온의 이동도에 의존하기 때문에 크기가 작은 양이온(H⁺)을 갖는 H₂SO₄을 전해질로 사용할 경우 스위칭 시간은 빠르지만 WO₃ 막의 손상을 초래하여 소자의 수명을 단축시키는 문제점이 있다[5]. 황산의 대체 물질로 PC(propylene carbonate)를 용매로한 LiClO₄ 용액을 전해질로 사용한 연구에서는 소자의 수

명은 개선되었지만 H⁺ 보다 큰 Li⁺ 이온의 이동으로 스위칭 시간이 상대적으로 길어지는 문제점이 있으며, 이는 EC 물질을 상용화하는데 있어 해결해야할 과제이다[6].

본 연구에서는 양이온의 이동도가 빠른 황산용액을 전해질로 사용하였고 소자의 제작 방법을 달리하여 만든 여러 시편의 안정성을 비교하였다.

현재까지 EC 물질의 특성 연구는 텅스텐이나 산화 텅스텐을 sputtering이나 evaporation 방법으로 증착한 박막을 주로 사용하였으나 본 연구에서는 앞에서 언급한 EC 소자의 안정성을 개선하기 위한 목적으로 텅스텐 금속을 열산화시켜 WO₃ 박막을 제작하였고, 이를 다른 시편들과 비교하였다.

본 실험에 사용한 WO₃ 박막은 투명하지 않기 때문에 응용 분야가 넓지는 않지만 현재 상용화 되어있는 자동차의 후면경에 텅스텐 plate를 표면 처리하여 WO₃ 박막 자체를 거울로 사용할 수 있어 충격에 대한 안정성을 갖는다. 또한 바다 전극을 사용하지 않더라도 텅스텐 금속 자체를 전극과 EC 물질로 사용할 수 있기 때문에 소자의 제작 공정이 간편하다는 장점을 가지고 있다.

2. 실 험

증착 장비는 rf magnetron sputtering 장치를 사용하였고 W 금속을 산화시키기 위해 전기로를 이용하였으며 여러 조건하에서 다음과 같은 세 종류의 시편 A, B, C가 제작되었다.

시편 A는 sputtering 방법으로 유리 위에 상온 증착된 텅스텐 금속을 열산화시킨 시편이다. 이 때 증착압력은 5×10^{-3} Torr였고 3.5 sccm의 아르곤을 작업가스로 하여 120W에서 30분 동안 텅스텐 금속을 증착후 500°C에서 6 sccm의 산소를 주입하면서 1시간 동안 산화시켜 제작하였다. 텅스텐 금속의 증착률은 4 nm/min 정도였다.

시편 B는 흔히 사용하는 rf magnetron sputtering 방법으로 제작한 산화막이다. 증착압력은 9×10^{-3} Torr였고 아르곤과 산소의 유속비를 3:7로 하여 상온에서 ITO (indium tin oxide) (20Ω/□) 위에 30분 동안 증착하였다. 산화막의 증착률은 5 nm/min, 두께는 150 nm 정도였으며 시편 B에 대한 조건은 참고문헌[7]에서 보고된 바 있다.

시편 C는 순도 99.95%인 2 mm 두께의 W 금속을 가공 후 열산화시킨 시편으로 텅스텐 금속의 표면을 매끄

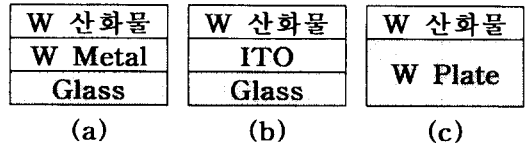


Fig. 1. 제작 방법을 달리한 시편들의 구조.

럽게 하기 위해 15% NaOH 용액을 사용하여 전기화학 적 가공을 한 후 0.3 마이크론의 알루미늄 분말을 이용하여 기계적 가공을 병행하였다. 산화 조건은 시편 A와 같았고 두께는 120 nm 정도였다.

제작된 시편의 구조는 Fig. 1과 같다.

증착된 시편의 두께는 surface profiler(DEKTAK III)와 SEM(JEOL)의 단면을 통해 측정하였고 결정구조와 표면을 조사하기 위해 XRD(RIGAKU)와 SEM을 사용하였다. 각각의 시편들에 대해 주기적인 전압 변화에 따른 전류변화를 측정하여 디바이스의 가역성과 적정 구동 전압 및 반복 작동에 대한 안정성을 조사했고(cyclic voltammetry) function generator로써 디바이스에 일정 전압을 인가하면서 시간에 대한 전류밀도 변화를 관찰하여 소자의 안정성 즉, 반복 작동에 대한 가역성을 측정하였다. Chronoamperometry 전해질로 H₂SO₄ 용액을 사용하였고, 상대전극으로 Pt, 기준전극으로 SCE (saturated calomel electrode), 작업전극으로 ITO와 W를 사용하였다. 기준전극과 작업전극사이에 정전압을 인가하기 위해 op-amp(741)를 사용해 직접 제작한 potentiostat[8-9]를 이용하였고 입력전압과 전류의 측정 은 IEEE-488 인터페이스를 사용하여 컴퓨터로 조작하

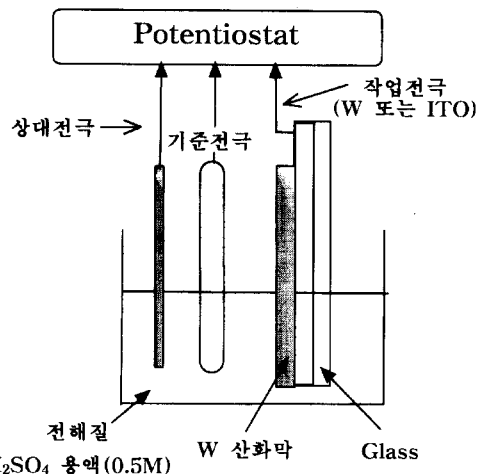


Fig. 2. 소자의 안정성을 조사하기 위해 제작된 장치 개략도.

여 데이터를 얻었다.

장치 개략도는 Fig. 2와 같다.

3. 결과 및 토의

Fig. 3은 각 각의 시편들에 대한 XRD 패턴이다. Fig. 3에서 보는 것처럼 시편 A의 텅스텐 산화막에는 여러 성장면이 혼합되어 있다. 이것은 A. Azens 등[10], H. Morita 등[11]이 언급한 것처럼 증착조건에 따라 텅스텐

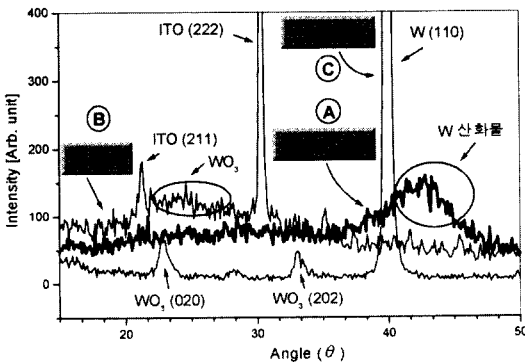


Fig. 3. 제작 방법을 달리한 시편들의 XRD 패턴(A: W 산화물 / glass, B: W 산화물 / ITO, C: W 산화물 / W plate).

산화물은 여러 성장면을 가진다. 그림에서 원으로 표시된 부분은 $W_{20}O_{38}$ (413)면($2\theta=40.7^\circ$), W_3O (211)면($2\theta=3.9^\circ$), WO_3 (222)면($2\theta=42^\circ$) 등으로 분류되는 산화물의 혼합된 결정면을 표시하고 있다. 상온에서 증착한 시편 B에서는 WO_3 의 (020)면($2\theta=23.6^\circ$)과 (200)면($2\theta=24.3^\circ$), WO_2 의 (011)결정면($2\theta=25.8^\circ$)들이 중첩되어 나타나며 비정질에 가깝다. 시편 C인 W plate의 산화막은 WO_3 의 명확한 성장면($2\theta=23.6^\circ, 24.3^\circ$)을 보인다.

XRD 분석 결과에서 각 시편의 결정도 및 방향성의 차이는 텅스텐 산화물이 생성된 기판의 성질과 관련되기 때문에 각각 glass 기판(비정질 구조)위에서 증착된 텅스텐 금속(비정질 구조)의 산화물과(시편 A) ITO 위에 직접 증착된 텅스텐 산화물(시편 B) 및 (110)방향의 결정성이 명확한 텅스텐 금속위의 산화물(시편 C)의 방향성에는 많은 차이가 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4(a)-(e)에서는 각 시편의 표면과 산화층의 단면을 SEM으로 관찰한 것이다.

Fig. 4(a)의 표면 사진에서 알 수 있듯이 시편 A에서는 10 nm 정도의 grain들이 비교적 규칙적으로 배열되어 있다. 시편의 단면을 분석하여 측정된 산화층의 두께는 100~120 nm였다. Fig. 4(c)는 ITO를 기판으로 사용한 텅스텐 산화물의 표면으로 grain의 크기는 100 nm 정도

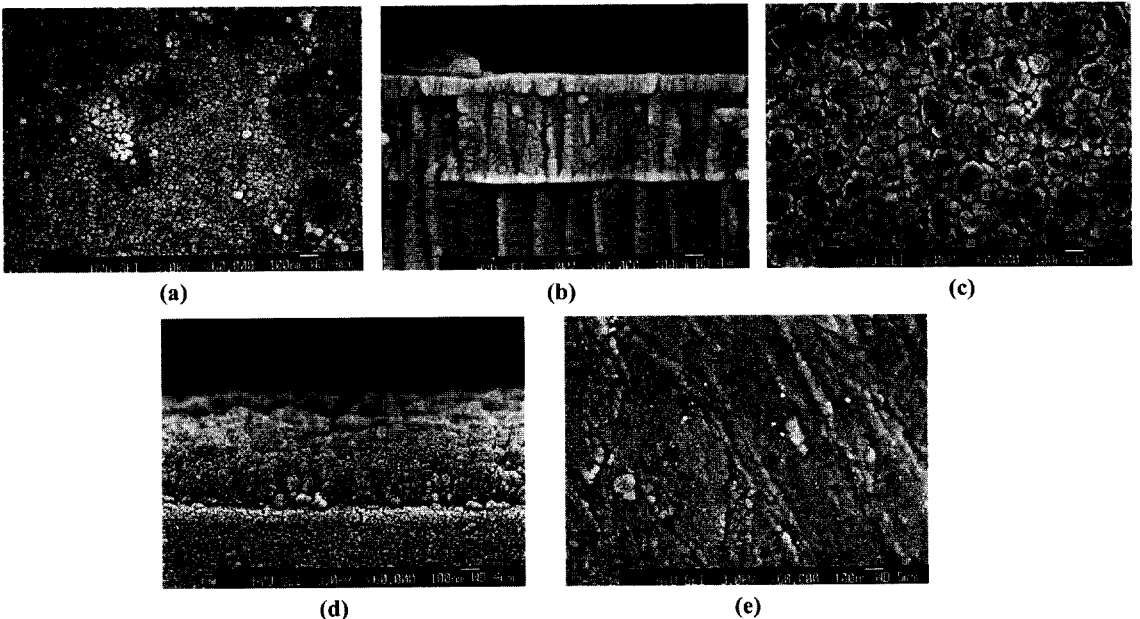


Fig. 4. 표면과 단면을 관찰하기 위한 시편들의 SEM 사진; (a), (b) W 산화물 / W 금속 / glass의 표면 및 단면, (c), (d) W 산화물 / ITO의 표면 및 단면, (e) W 산화물 / W plate.

이고 다공성의 표면을 가짐을 알 수 있다. Fig. 4(d)는 이 시편의 단면을 보여주고 있다. 마지막으로 W plate위의

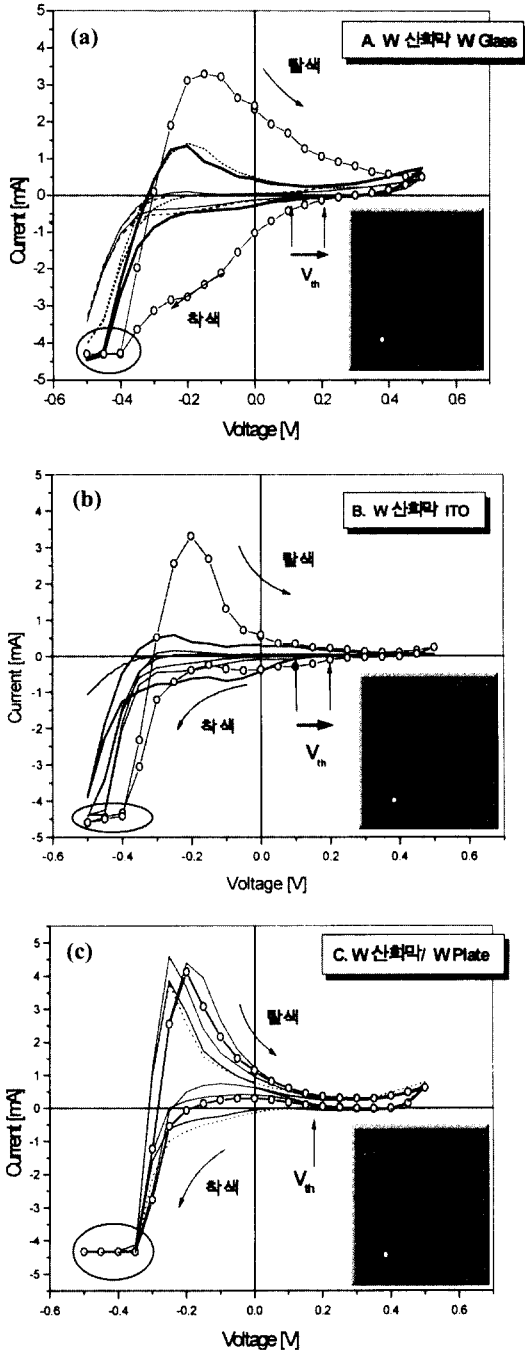


Fig. 5. 각 시편들의 안정성을 측정하기 위한 cyclic voltammogram(인가전압; $-0.5 \sim +0.5V$, 한 주기; 40초, 주사속도; 50 mV/s, 구동시간; 55시간).

산화물 표면인 Fig. 4(e)는 grain의 구별이 힘든 조밀한 구조로 되어있다.

Fig. 5(a)-(c)는 구동 전압에 대한 각 시편의 전류변화를 측정된 cyclic voltammogram으로 구동전압은 $-0.5 \sim +0.5V$ 로 40s를 주기로 50 mV/s 주사속도로 전압을 인가하면서 약 55시간동안 구동하였다.

Fig. 5(a)는 시편 A의 전류 변화를 나타내는데 구동을 반복할 수록 착색 시작 점(V_m ; threshold voltage)이 빨라지지만(그림에서 화살표로 표시) 500 cycle 이후에는 막의 손상으로 전류의 선형적인 증가와 감소를 반복하였다.

Fig. 5(b)의 시편 B는 500 cycle까지는 전하의 출입이 빨라지는 좋은 특성을 나타낸다. 시편 C에서는 Fig. 5(c)에서 알 수 있듯이 반복 구동 후에도 큰 변화가 없는 안정적인 cycle을 나타낸다.

모든 시편은 cycle을 반복함에 따라 어느 정도까지는 유입되는 전하량이 증가하면서 착색이 짙어지는 현상을 보였다. 이것은 텅스텐 산화물 격자내에서 결합하는 H⁺ 이온이 증가함을 의미하는데 cycle을 반복함에 따라 막내에 새로운 상태나 결합이 생기기 때문인 것으로 생각된다[12]. 참고로 각 시편에서 음의 전압의 최대 값 부근에서 전류가 포화되는 것은 장비가 읽을 수 있는 한계 전류를 나타낸다.

Fig. 6은 1Hz의 function generator를 사용하여 약 10일 동안의 반복 cycle 후 측정된 전하밀도의 변화이다.

시편 A의 수명은 10⁴ cycle 정도로 10⁴ cycle 이후에는 전하밀도가 4.25 mC/cm²에서 3.75 mC/cm²로 급격히

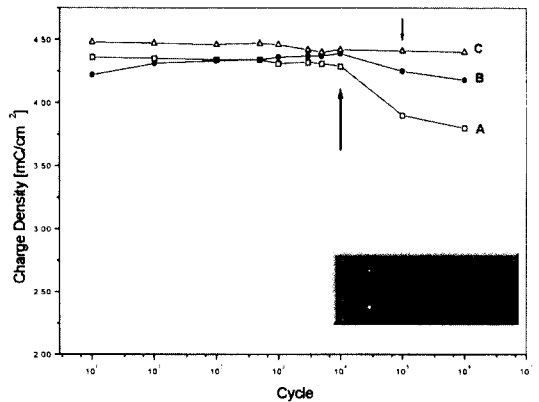


Fig. 6. 각 시편들의 안정성을 측정하기 위한 반복 cycle에 대한 전하밀도 변화(인가전압; $-0.5 \sim +0.5V$, 1Hz function generator, 구동시간; 약 240시간).

감소한다. 이것은 XRD 결과를 토대로 분석해볼 때 텅스텐 산화물의 조성이 WO_3 가 아닌 $W_{18}O_{49}$, $W_{20}O_{58}$ 등의 조성을 가지므로 비화학량론적 결합에 의한 원자간의 느슨한 결합(loosely bonding)으로 인해 황산과의 반응이 막을 쉽게 손상시키기 때문인 것으로 생각된다. 시편 B의 경우는 10^4 cycle 이후에 전하량의 감소가 있었지만 시편 A와 비교해볼 때 감소율이 작았고 10^5 cycle까지는 비교적 안정된 전하밀도를 보였다. XRD 분석에서 WO_3 의 명확한 성장면을 보였던 시편 C는 10^6 cycle까지도 전하밀도의 변화가 거의 없었다. 다른 시편들과 비교해볼 때 W plate위의 산화물은 텅스텐과 산소 원자의 강한 결합으로 황산에 대한 화학적 반응이 느려 뛰어난 안정성을 보였다.

10^4 이상의 오랜 cycle 후에는 시편 A와 B에서 공통적으로 막 표면에 기포가 발생하고 산화층이 벗겨지면서 유입되는 전하량이 감소하는 현상이 있었다.

4. 결 론

XRD 분석에서 보았듯이 제작 방법에 따른 각 시편의 결정도와 방향성은 EC 특성, 특히 소자의 안정성에 큰 영향을 줄 수 있었다. 이것은 산화물이 성장되는 기판의 성질과 관련되는 것으로 텅스텐 금속 고유의 성질을 갖는 텅스텐 plate 위의 산화물을 제외한 각각 ITO위와 glass 위에 증착된 텅스텐 금속위의 산화막에서는 결정면이 다양하게 나타나는 비화학량론적인 산화막을 형성하였다.

특히 텅스텐 금속을 산화시키는 두 시편은 같은 산화 조건에서 열산화 시켰음에도 불구하고 WO_3 의 성장면을 구분하기 힘들었는데 이것은 증착된 텅스텐 금속의 상이 뚜렷한 방향성을 가지는 텅스텐 plate의 상과는 달리 비정질 구조로 성장했기 때문이라 생각된다.

기존 논문에서 B. Reichman 등은 열산화하여 만든 시편은 다른 시편들과 달리 막내에 존재하는 수분, 막의 밀도에 큰 영향을 받지 않고 cycle을 반복할수록 착색이 짙어지는 좋은 특성을 나타낸다고 하였다[12]. 이것은

본 실험에서 열산화 시편의 안정성이 뛰어났던 결과와 일치하는 것이며 구조적으로 같은 종의 기판 위에서 얻어진 산화물의 우수한 특성을 가진다는 일반적인 사실과도 부합되는 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국 과학 재단의 핵심연구 과제(핵심 971-0210-042-2)로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] H. R. Zeller and H. U. Beyrler, *J. Appl. Phys.*, **13**, 231 (1977).
- [2] Dickens P. G. and M. S. Whittingham, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **22**, 30 (1968).
- [3] Goodenough J. B., *Ann. Rev. Matter. Sci.*, **1**, 101 (1971).
- [4] Zhong Q., J. R. Dhan and K. Colbow, *Phys. Rev. B*, **46**, 2554 (1992).
- [5] Faughnan B. W. and R. S. Crandall, in Display Devices, edited by J. I. Pankove, *Topics in Applied Physics*, **40**, 181 (1980).
- [6] McGee J. H., W. E. Kramer and H. N. Hersh, *SID Symp. Proc.* **6**, 50 (1975).
- [7] 조형호, 임원택, 안일신, 이창효, *한국진공학회 제 14회 학술발표회*, 88, (1998).
- [8] David K. Gosser, Jr. *Cyclic Voltammetry Simulation and Analysis of Reaction Mechanism*, VCH Publishers, Inc.
- [9] L. Kirkup, J. M. Bell, D. C. Green, G. B. Smith, and K. A MacDonald, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 2328 (1992).
- [10] A. Azens, M. Kitenbergs and U. Kanders, *Vacuum*, **46**, 745 (1995).
- [11] H. Morita and H. Washida, *J. Appl. Physics*, **23**, 754 (1984).
- [12] Benjamin Reichman and Allen J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 2133 (1979).