

[논문] 태양에너지
Solar Energy
Vol. 19, No. 1, 1999

전기적착색 WO₃ 박막의 투과율과 내구성

이길동

경기대학교 물리학과

Transmission and Durability of Electrochromic WO₃ Thin Films

Lee Kil-Dong

Kyonggi University, Department of Physics

ABSTRACT

Electrochromic WO₃ thin films were prepared by electron beam deposition. The transmission and durability of films were investigated. Coloring and bleaching experiments were repeated in an electrolyte of propylene carbonate with 0.6M of LiClO₄ by cyclic voltammetry. Spectrophotometer was used to measure the transmission in the degraded films. The 5000Å thick film was found to be the stable after repeated cycles. The durability of the annealed film also showed improvements over unannealed samples. 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.

1. 서론

최근에 전기적착색성(electrochromism)을 이용하여 대면적의 표시기, 전기적착색 유리창(smart

window), 자동차의 후면거울 등에 사용하기 위한 전기적착색 소자의 개발이 상업적으로 큰 관심을 끌고 있기 때문에 전기적착색 재료개발(inorganic electrochromic materials) 과 물성연

구에 관심이 집중되고 있다.^{1,2,3)} 전기적착색성은 1V이하의 낮은 전압이 물질에 인가되면 광학적 특성이 착색된 상태(colored state)와 탈색된 상태(bleached state)로 가역적으로 변화하는 것으로 정의된다. 이때 이온과 전자가 막 내부에 동시에 주입 혹은 추출됨으로써 색중심(color centers)이 매질 내부에 형성되어 주로 가시광선 영역에서 광흡수가 일어난다. 따라서 착색된 상태와 탈색된 상태 사이에서의 광학적인 밀도의 변화에 의해 물질의 화학적 및 광학적특성 변화가 일어난다. 전기적 착색박막의 중요한 특성은 그 물질은 전기전도와 이온전도를 함께 갖고 있어야 하며 또한 전자의 주입 혹은 추출과 함께 이온이 빠르게 가역적으로 주입되고 추출되어야 한다.¹⁾

전기적착색 소자는 기판(substrate), 투명도체(transparent conductor), 전기적 착색재료(electrochromic material), 이온도체(ion conductor), 이온저장재료(ion storage), 투명도체(transparent conductor) 등으로 구성된 다층박막으로서 가장 중요한 요소는 전기적 착색 박막이다. 전기적 착색은 주로 TiO₂, V₂O₅, CrO, CoO, NiO, Nb₂O₅, MoO₃, IrO₂ 등의 전이금속 산화물에서 많이 일어나며, 막 속에 이온이 주입이 되어 착색이 일어나는 음극착색재료(cathodic coloration material)인 WO₃ 박막은 상세히 연구되어졌다.^{4,5,6,7,8)} 그러나 전기적 착색물질은 개회로 기억성(open circuit memory)에 의해 소비전력이 적다는 유용한 잇점을 가지고 있으므로 창문에 적용 가능성을 보이고 있으나 막의 수명이 짧아 아직까지 실용화가 되지 않고 있다. 이러한 문제점들은 시료의 제작 조건과 물질의 전기적 착색특성에 대한 집중적인 연구로 개선해 나가고 있다.^{1,2,9,10,11)}

따라서 본 연구에서는 전기적 착색 텅스텐산화물 박막의 성능을 개선하여 실용성을 높이기 위한 방법의 일환으로 박막의 두께를 변수로 하여 WO₃ 박막을 전자비임 증착법으로 제작하고, 유

기성 액체 전해질속에서의 착색과 탈색의 순환과정(color/bleach cycles)을 짧은 시간 동안 반복시킨 후의 막 두께에 따른 박막의 투과율을 조사하였다. 또한 두께 3000Å의 시료를 전기로에서 100°C, 200°C 및 300°C로 각각 한 시간씩 열처리를 한 후 박막의 투과율을 측정하여 열처리가 박막의 성능에 미치는 영향과 TiO₂ 첨가제의 효과를 조사하였다.

2. 실험

텅스텐산화물 박막은 압착분말로 성형된 텅스텐산화물 평판(순도 99.99%, 고순도화학연구소, 일본)을 만들어 탄소도가니 속에 넣어서 전자비임을 이용하여 ITO(indium tin oxide)가 피복(두께 2000Å, 면저항 10Ω/cm²)된 유리기판 위에 증착하여 제작하였다(Leybold L560 이용). 기판의 온도는 증착되는 동안 80°C로 일정하게 유지시켰다. 시료는 전자비임으로 두께 약 1000, 3000, 5000 및 7000Å로 제작하였다. 이때 막의 두께는 수정 두께장치(quartz crystal thickness monitor)로 조절하였으며 증착률은 10~15Å/sec 로 하였다. 증착전 챔버내 베이스 압력은 9×10⁻⁵ mbar 로 한 후 산소를 주입하여 진공도를 5×10⁻⁴ mbar로 조절하였다. 제작된 WO₃ 박막은 투명하였고, x선 회절 분석에 의해 비정질임을 확인하였다. 제작된 모든 시료는 측정을 하기 전까지 데시케이터속에 보관하였다.

첨가제 TiO₂의 효과를 조사하기 위한 모든 시료로는 두께 약 5000 Å의 WO₃-TiO₂ 박막(WO₃에 TiO₂가 첨가된 시료)을 제작하였다.

전기적 착색셀 내에서 텅스텐 산화물박막은 작동전극(working electrode)으로 사용하고, 백금은 반대전극(counter electrode)으로 사용하였다. 막의 착색면적은 정확하게 1.5×2.5 cm² 이었으며 모

든 전압은 SCE(saturated calomel electrode)에 대해서 측정하였다. 이 때 막을 착색시키기 위한 Li⁺이온원은 프로필린카보네이트(C₄H₆O₃)를 용매로 사용한 0.6M 리튬퍼코러라이트(LiClO₄, 수분 0.1 %함유)를 사용하였다.

착색셀에서 막의 이온주입은 VersaStat (PARC, Model 253)을 사용하여 전압을 1.5V에서 -0.5 V, 그리고 다시 1.5V로 반복시켰으며 전위 주사속도(scanning rate)는 20 mV/sec로 수행하여 전압의 변화에 대한 전류를 측정하였다. 박막에 대한 착색과 탈색의 순환과정으로 인해 퇴화된 박막의 투과율 변화는 분광광도계 (Kontron Inst, Uvikon 941 plus)로 파장 300 nm에서 900 nm 영역을 측정하였다. 사이클 순환 과정에 의해 퇴화된 박막의 깊이에 따른 Li⁺이온의 농도변화는 SIMS(secondary ion mass spectrometry, Perkin Elmer PHI 7200)로 분석하였다. 스파터링율은 실리콘 산화물에 대해서 약 100 Å/min으로 하였으며 주 이온 비입은 Cs⁺였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에서 열처리하지 않은 WO₃박막의 착색과 탈색의 순환사이클이 100회 반복된 후 탈색된 시료(그림에서 After 100 cycles)에서는 광 흡수 (Li 이온과 WO₃의 결합)와 이온의 누적현상이 함께 일어나 갖 제작된 시료(Before 100 cycles)보다 광투과율이 상당부분 감소한 것을 볼 수 있다. 100 cycles 반복한 두께 1000Å의 시료는 갖 제작된 시료에 비해 간섭무늬 패턴의 간격이 좁은 것을 볼 수 있으며 이것은 사이클이 반복됨에 따라 전해질용액에 불순물로 함유된 수분에 의해 막이 용해되었기 때문인 것으로 사료된다. 두께 7000Å의 시료는 순환사이클이 반복됨에 따라 막 속에 전하의 누적현상이 일어나 탈색된 시료의 투과율이 상당히 감소하였다. 이와 같은 전하의 누적은 초기에 많은 전하량이 막 속에 주입되었으나 탈색시켰을 때 주입된 전하의 일부가 막 속에서 빠져나오지 않았음을 투과율의 측정치로부터 알 수 있다. 이 결과는 Yoshiike¹²⁾등이 WO₃

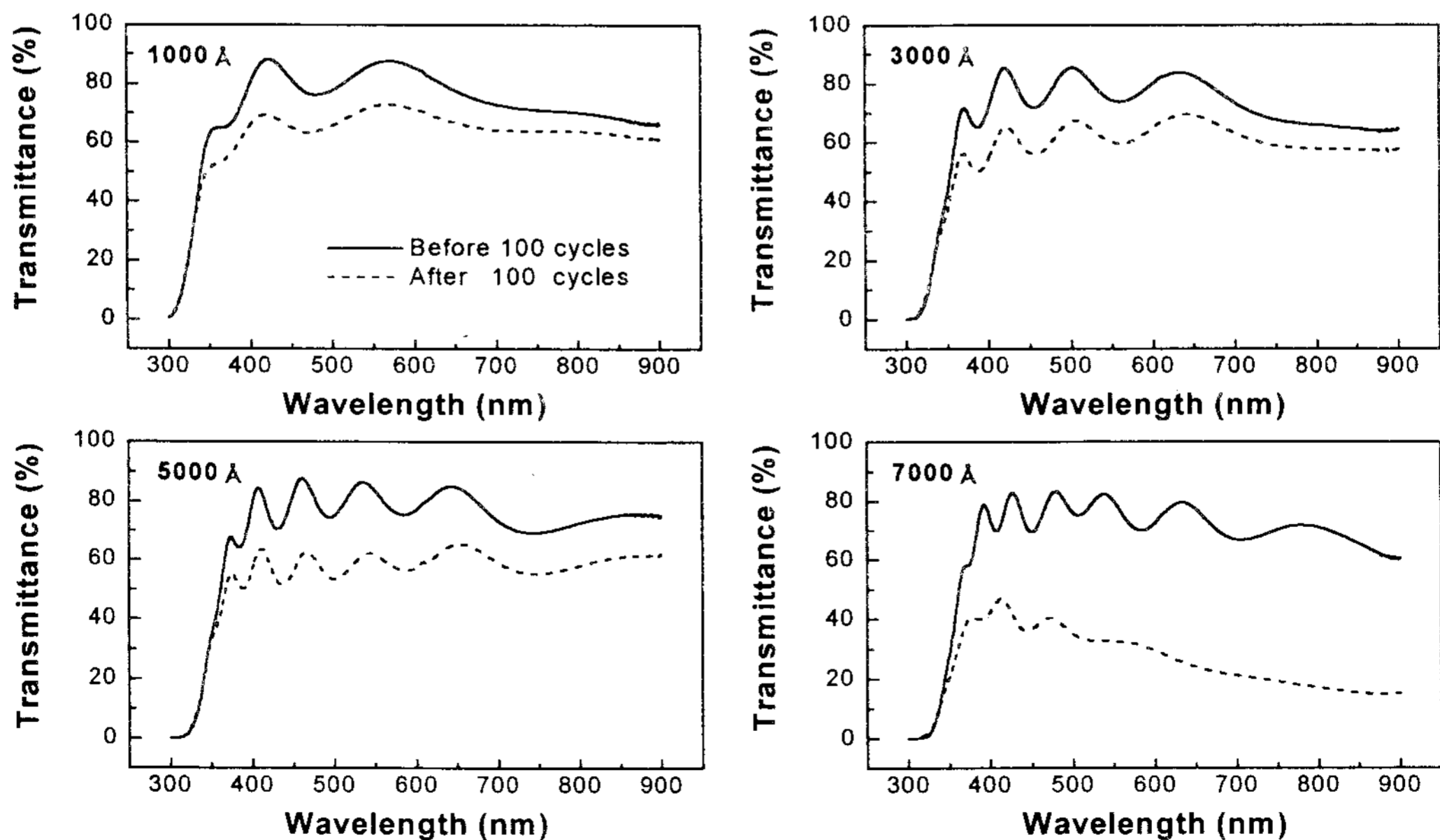


Fig. 1. WO₃박막을 순환 전압전류 측정법에 의해 100 사이클 반복하기 전과후의 투과율 변화.

박막을 제작하여 착색과 탈색과정을 반복시킨 시료에서 Li⁺ 이온이 W-OLi로 결합하여 저장됨을 지적한 사실과 비교하면 본 실험에서도 W(OH)_x로 형성된 비정질막에서의 H와 Li 이온 사이에서의 이온 교환이 일어나 W-OLi로 결합되어 막 속에 누적될 수 있다. 따라서 순환 전압전류 측정법에 의해 착색과 탈색 과정을 수 십번 반복한 텅스텐 산화물박막의 Li⁺ 이온 누적에 의한 막의 구조 변형은 막 속에서 이온의 이동도를 감소시키기 때문에 전기적 착색특성 퇴화의 주 원인이 된 것으로 사료된다. 두께가 3000 Å인 시료와 5000 Å인 시료를 100 사이클을 반복시킨 후, 탈색된 시료에 대한 투과율의 간섭무늬를 갖 제작된 시료의 간섭무늬와 비교해 보면 무늬의 패턴은 변화가 없음을 나타내고 있다. 막의 용해는 일어나지 않았고 착색특성만 퇴화되어 두께 7000 Å의 시료보다 투과율이 적게 감소하였다. 이로서 두께 3000 Å과 5000 Å의 시료가 가장 우수한 전기화학적 안정성을 가지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 막의 두께변화에 대한 전기화학적 안정성을 조사하기 위해 순환 전압전류법(cyclic

voltammetry)으로 측정한 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)의 특성곡선을 나타낸 것이다. 순환 전압전류 측정장치는 선형적인 전압변화에 대해 막 속에 이온의 주입과 추출과정이 관련된 막의 전류변화를 측정하는 장치로서 막의 가역적, 비가역적 효과 및 막의 내구성을 조사할 수 있다.

그림에서 두께 1000 Å인 시료는 착색과 탈색 피크가 상당히 낮게 측정되었으며, 100 사이클 반복한 후에 막의 퇴화가 상당부분 일어난 것을 볼 수 있다. 이 결과는 얇은 막의 반복되는 사이클에 의한 퇴화는 전해질 용액에 불순물로 함유된 미량의 수분에 의해 용해되는 것이며, 이것은 Fig. 1에서 두께 1000 Å의 시료에서의 투과율 간섭무늬 피크 간격의 변화와 일치한다. 두께 7000 Å인 시료는 초기에 비교적 높은 착색과 탈색 피크를 나타내고 있지만 100 사이클을 반복한 후에 막의 redox반응 피크의 감소와 전이가 일어나서 퇴화가 상당부분 일어난 것을 볼 수 있다. 즉 두꺼운 막에서의 사이클에 의한 퇴화는 초기에 많은 이온이 막 속에 주입된 후에 대부분 빠져나오지 못하는데 가장 큰 원인이 있는 것으로 분석된

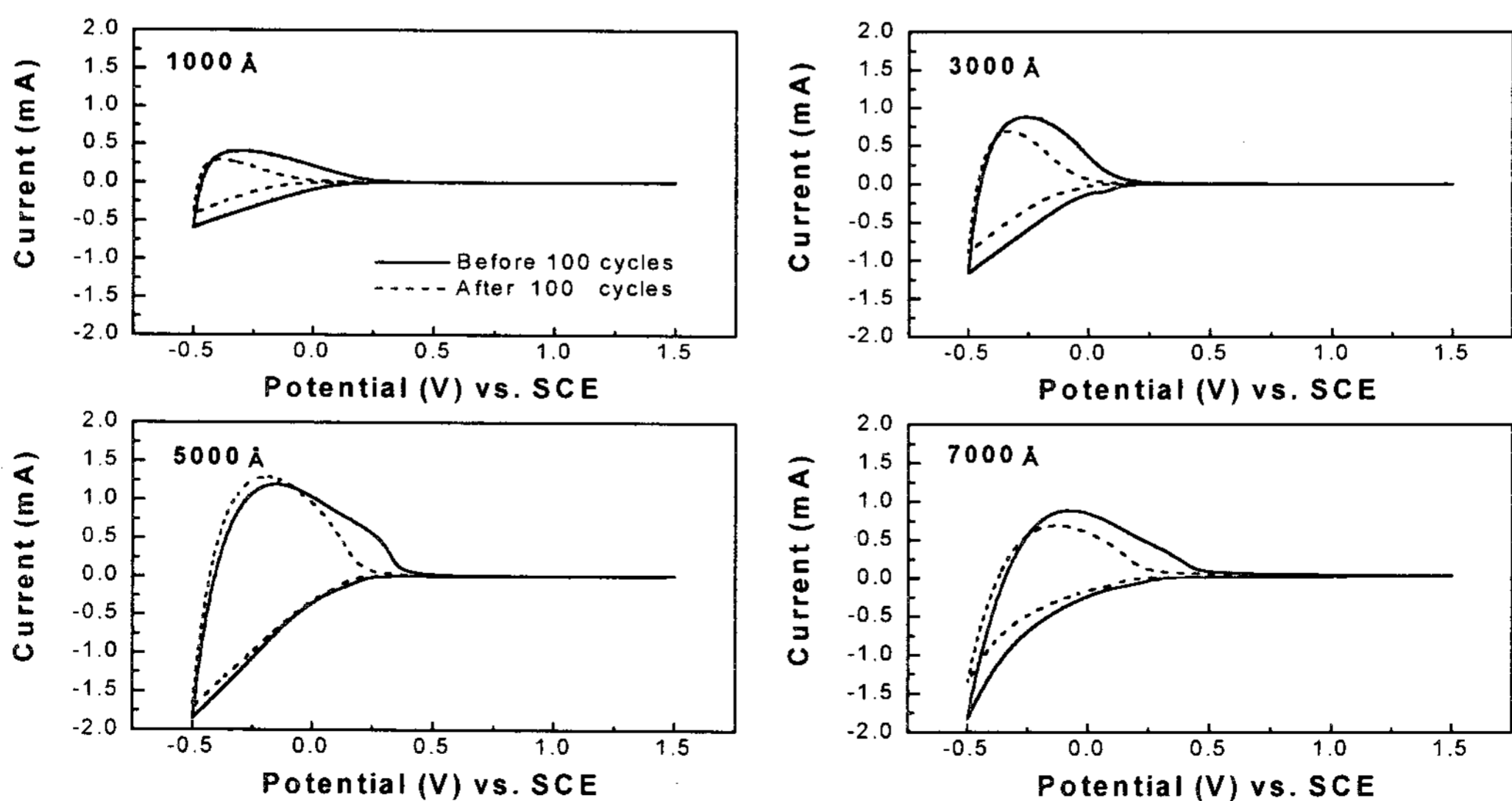


Fig. 2. WO₃박막의 순환 전압전류 곡선.

다. 이것은 Fig. 1(두께 7000Å)과 일치한다. Fig. 2에서 두께 5000Å인 시료는 사이클이 진행되어도 착색피크의 위치는 큰 변화가 없으나 탈색피크는 약간 낮은 전압쪽으로 이동하였다. 따라서 사이클이 반복됨에 따라 redox반응 피크의 전이 가 일어난 것은 주입된 전하의 변화와 관련되므로 막의 구조변화가 일어남을 추측할 수 있으나 투과율의 측정치와 비교해보면 간섭무늬 피크의 간격의 변화는 없으므로 막의 용해는 일어나지 않았음을 알 수 있다. 두께 5000Å인 시료는 100 사이클 후에 이온의 누적현상 때문에 막의 투과율은 낮았으나 사이클의 반복 전과 후의 막의 간섭무늬의 피크위치가 일치하여 막의 용해는 일어나지 않았으므로 전기화학적으로 가장 안정한 것으로 평가하였다. 한편, 가판온도 80°C에서 두께 3000Å으로 증착된 WO₃ 박막의 성능을 향상시키기 위한 방법의 하나로서 시료별로 100°C, 200°C 및 300°C에서 각각 1시간씩 공기중에서 열처리하였다.

Fig. 3은 각 온도별로 열처리된 두께 3000Å의 시료를 착색과 탈색과정을 50 사이클 반복하기 전과 후의 투과율을 나타낸 것이다. 200°C로 열처리한 시료의 투과율이 상대적으로 적게 감소한 것을 볼 수 있으며, 이로서 막의 퇴화가 적게 일어났음을 추정할 수 있다.

Fig. 4에서 보는바와 같이 전기화학적으로 가장 안정하다고 평가된 두께 5000Å 시료(열처리하지 않은 시료)를 50회 착색과 탈색을 반복시켰을 때(그림에서 AS 5000Å)의 투과율보다 200°C에서 1시간 열처리한 두께 3000Å의 시료(그림에서 TH 3000Å)의 투과율이 높게 나타나는 결과를 볼 수 있다. 이 때 제작된 두께 3000Å과 5000Å 시료의 투과율은 막이 투명하여 흡수계수가 적어 Fig. 1처럼 약 80%로 큰 차이를 나타내지 않았다. 200°C에서 열처리한 시료의 50 사이클 후 투과율의 성능 증가는 열처리에 의해 막의 미세구조 변화(grain증가)가 일어나 막에서의

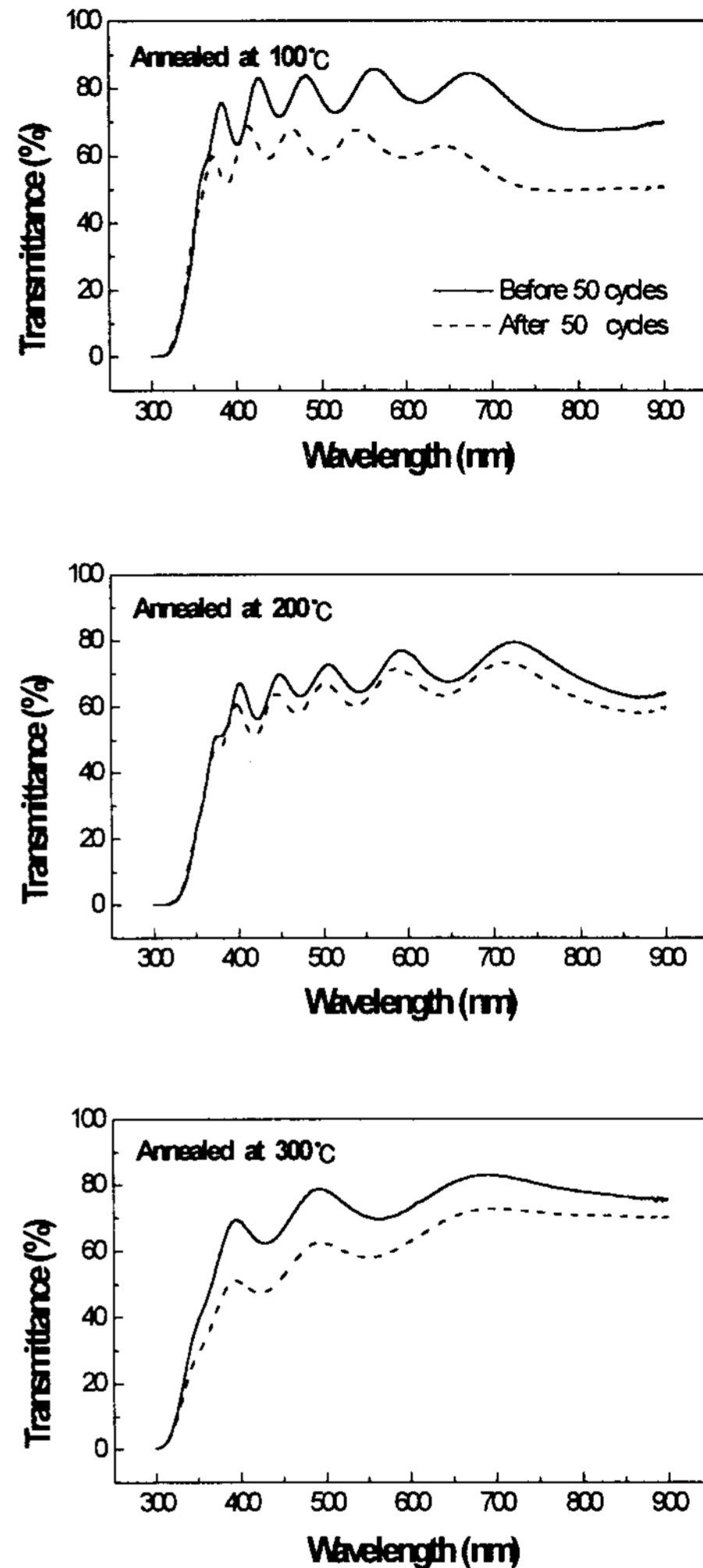


Fig. 3. 열처리한 두께 3000Å인 WO₃박막의 50 사이클 전과후의 투과율 변화.

산란이 적게 일어나 투과율이 증가된 것으로 사료된다.

Fig. 5는 두께가 5000Å인 WO₃ 박막의 성능을 향상시키기 위한 TiO₂의 최적 첨가량을 조사하기 위해 Ti의 몰비 변화에 따라 제작한 WO₃-TiO₂ 박막을 300회의 착색과 탈색 순환과정을 반복 수행시켜서 막을 퇴화시킨 후, 박막의 가시광선 광 투과율을 측정된 결과이다. 이때 막의 착색과 탈색을 시키기 위한 Li⁺ 이온원은 0.6 M LiClO₄ +

PC [0.6M LiClO₄ in propylene carbonate (C₄H₆O₃)] 전해질을 사용하였으며 전위 주사속도는 20 mV/s로 하였다. 300사이클이 반복된 전과 후의 시료에서 Ti의 몰비변화에 따른 광투과율을 비교해보면 간섭무늬의 피크 위치는 큰 변화가

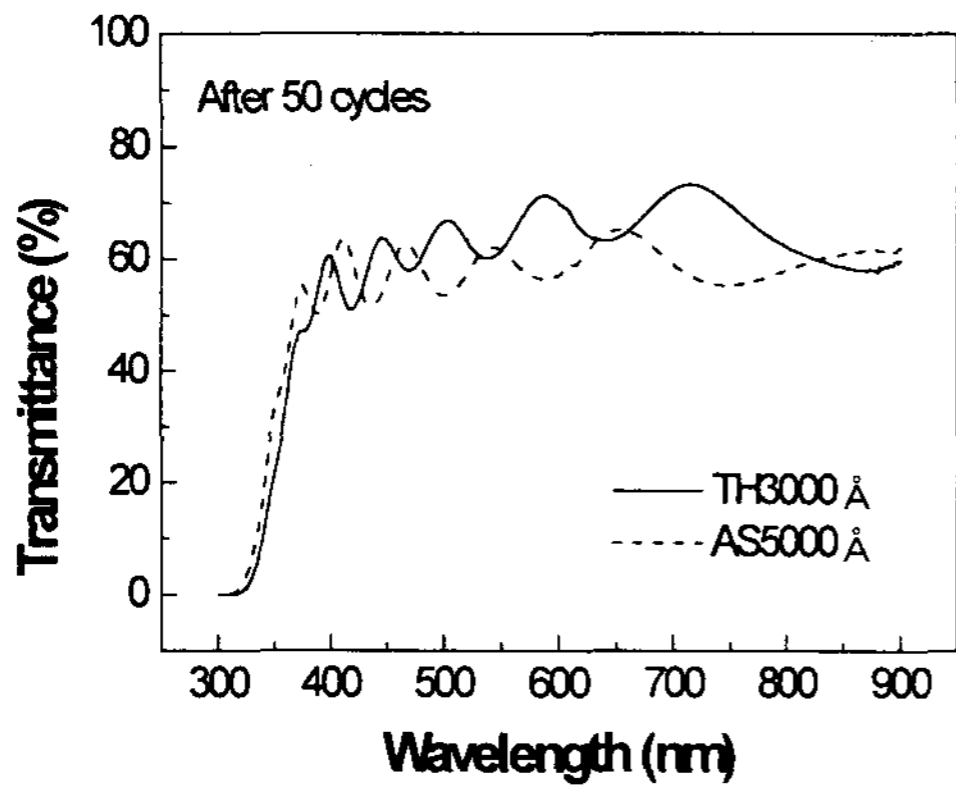


Fig. 4. 열처리하지 않은 두께 5000 Å인 WO₃ 박막과 200°C에서 1시간 동안 열처리한 두께 3000 Å인 WO₃ 박막을 각각 50 사이클 반복한 후의 투과율 변화.

없으므로 막의 용해가 일어나지 않고 전기적 착색성만 퇴화된 것을 알 수 있다. 10~15 mol% Ti가 첨가된 WO₃-TiO₂ 박막의 가시광선 투과율의 변화는 거의 없으므로 전기적 착색성의 퇴화가 가장 적게 일어났다. 이 결과는 사이클 반복에 의한 WO₃ 박막의 광투과율 감소를 나타내고 있는 Fig. 1에서 두께 5000 Å인 시료와 비교해보면 Ti가 첨가되지 않은 WO₃ 박막보다 Ti가 WO₃ 박막 속에 10-15 mol% 첨가됨으로써 전기적 착색성의 퇴화가 적게 일어났음을 나타내고 있다. 따라서 불순물 TiO₂를 WO₃ 박막 속에 첨가하면 Li⁺ 이온의 포획위치로서의 결합결합 (W=O 혹은 W-O-H)의 수를 줄일 수 있으므로 Li⁺ 이온이 막속에서 적게 누적되어 막의 수명을 연장할 수 있다고 보고한 사실과 일치하고 있다.¹³⁾

Fig. 6에서 A는 사이클 순환과정에 의한 WO₃ 박막의 조성분포의 변화를 분석하기 위해 SIMS depth profile을 분석하여 막의 깊이에 따른 W⁺ 이온에 대한 Li⁺ 이온의 카운터비 (Li⁺/W⁺)를 나

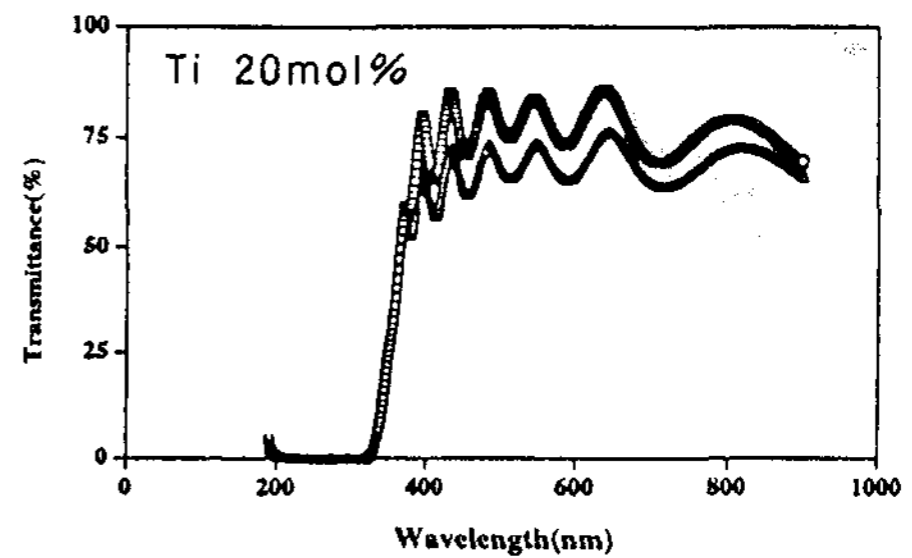
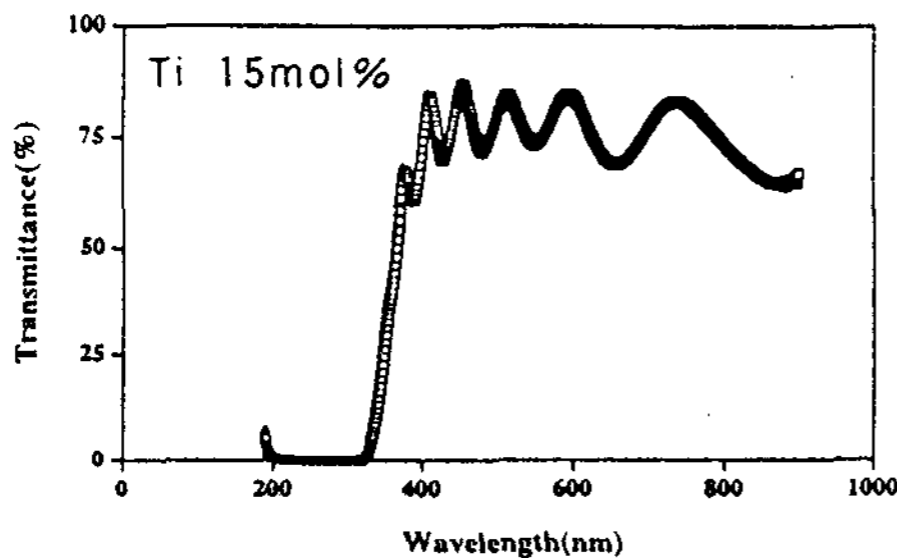
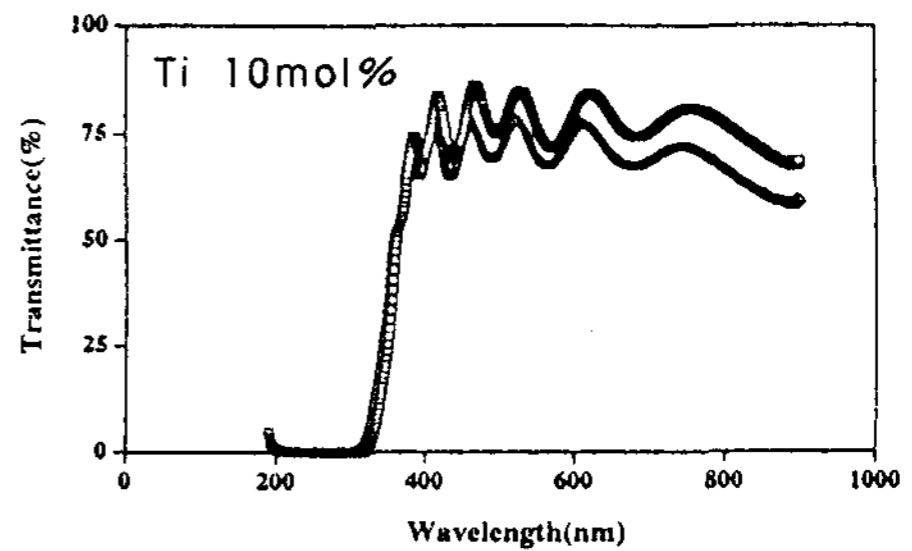
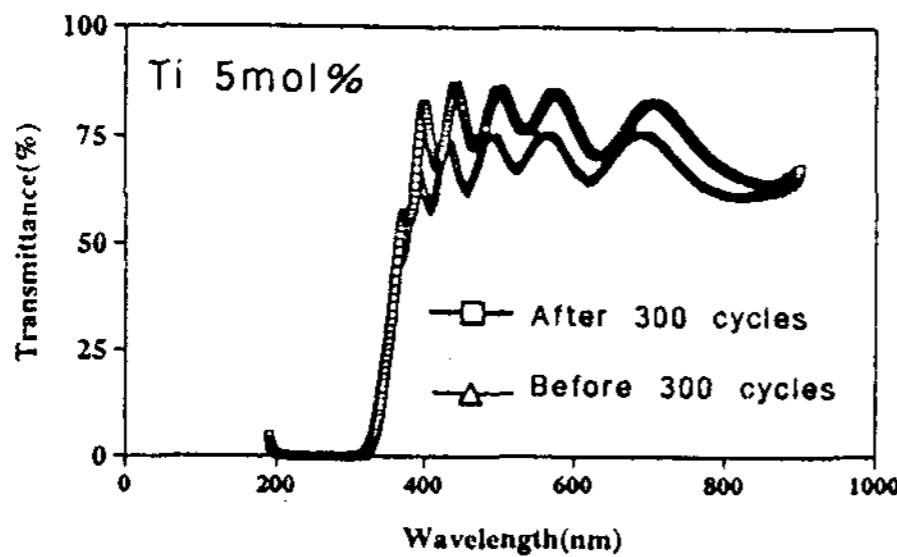


Fig. 5. 티타늄 첨가에 따른 텅스텐산화물 박막의 투과율 변화.

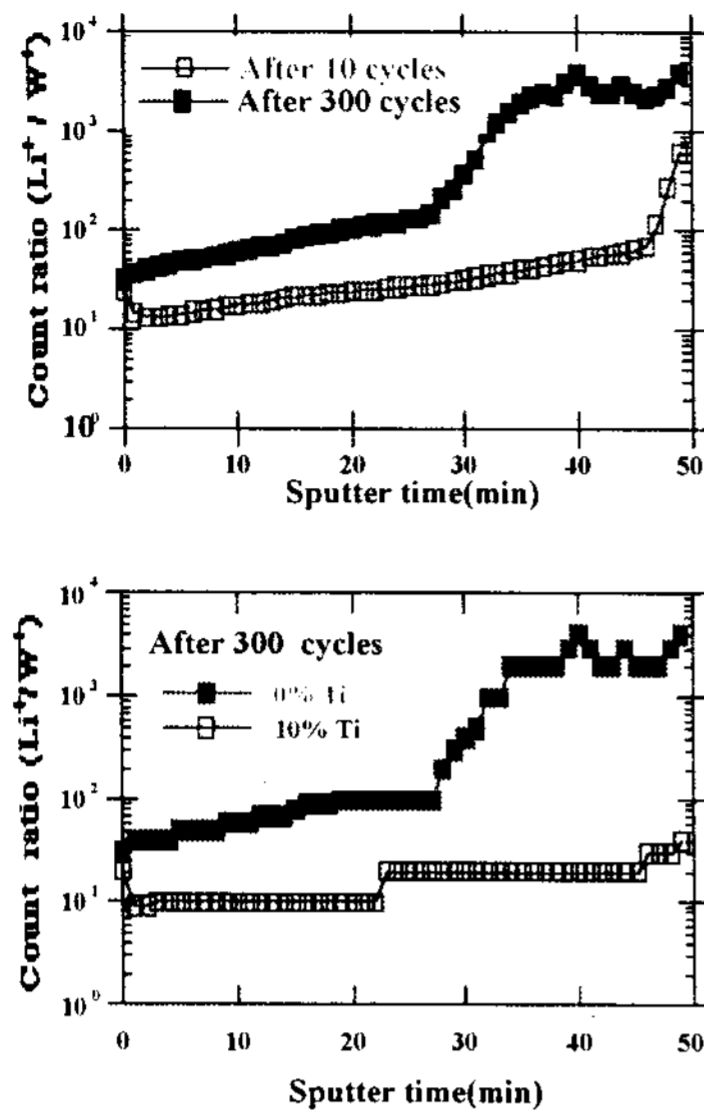


Fig. 6. 스파타링 시간에 따른 텅스텐 이온에 대한 리튬이온의 카운터 비.

타낸 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. 이와 같은 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. 6의 B는 착색과 탈색과정을 300회 순환과정을 반복시킨 후, 막 속에 이온의 누적현상을 비교하기 위해 0 mol% Ti와 10 mol% Ti를 각각 첨가한 WO_3 박막과 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 박막의 깊이에

따른 W^+ 이온에 대한 Li^+ 이온의 카운터비를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 10 mol% Ti가 첨가된 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 박막은 이온의 누적이 낮은 농도로 막 두께에 일정하게 분포되어 있으나 0 mol% Ti가 첨가된 WO_3 박막은 막의 깊이가 증가할수록 Li^+ 이온의 농도는 크게 증가됨을 볼 수 있다. 이러한 결과는 순환과정이 300회 반복되는 동안 WO_3 박막에서 이온의 누적이 막에 존재하는 O-H의 결합상태가 전해질로부터 막 속으로 주입된 Li^+ 과 막 표면의 H^+ 사이에 이온교환이 일어나 O-Li의 결합이 형성되거나 TiO_2 가 첨가되어 제작된 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 박막의 경우는 TiO_2 가 막속에 존재하는 O-H결합을 끊어서 Li^+ 과 H^+ 사이에 이온교환이 일어나지 않아 Li^+ 이온의 누적이 억제된 것으로 추정된다[13]. 따라서 최적량인 10~15mol %의 Ti를 WO_3 막에 첨가한 막의 퇴화가 적게 일어난 것으로 보인다. 이 결과는 Fig. 1에서의 두께 5000Å 시료와 비교해보면 Fig. 5의 광투과율의 퇴화가 적게 일어나는 원인을 뒷받침한다.

4. 결 론

ITO 기판위에 전자비임으로서 전기적 착색물질인 WO_3 박막을 증착한 후 막의 두께변화에 따른 열처리효과와 TiO_2 첨가제의 효과에 대해 조사 분석한 결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

- (1) 두께 5000Å인 WO_3 박막의 전기화학적 안정성은 LiClO_4 전해질속에서 순환 전압전류 측정법에 의해 100회의 반복사이클을 수행한 후의 착색과 탈색피크는 다른 두께의 시료보다 가장 안정하였다. 또한 반복사이클 수행전과 후의 투과율의 간섭무늬 피크의 위치가 변화없으므로 막의 용해는 일어나지 않았다고 할 수 있으며, 이로서 전기화학적 안정성이 우수한 것으로 평가하였다. 따라서 막의

두께는 막의 내구성에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 두께 3000Å인 WO₃박막을 200°C에서 한 시간 열처리했을 때 사이클에 의한 막의 내구성의 향상을 보였다.

(2) 10~15 mol% Ti가 첨가된 두께 5000 Å인 WO₃-TiO₂ 박막는 순환과정 전과후의 광학적 특성을 측정한 결과, 막의 용해는 일어나지 않았으며 광투과율의 퇴화가 가장 적었다. 10 mol% Ti가 첨가된 WO₃박막의 성능 향상은 막의 깊이에 따른 조성분석 결과, Li⁺ 이온의 누적이 억제되는 데에 그 원인이 있음을 알 수 있었다

참 고 문 헌

1. C. G. Granqvist, Appl. Phys A 57, 3 (1993).
2. C. M. Lampert, Sol. Energy Mater. 11, 1 (1984).
3. Kil Dong Lee, Thin Solid Films, 302, 84 (1997).
4. E. A. Tutov, A. A. Baev, Applied Surface

- Science 90, 303 (1995).
5. R. A. Batchelor, M. S. Burdis and J. R. Siddle, J. Electrochem. Soc. 143, 1050 (1996).
6. E. Masetti, D. Dini, F. Decker, Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. 39, 301 (1995).
7. C. N. Xu, M. Akiyana, P. Sun and T. Watanabe, Appl. Phys. Letter 70, 1639 (1997).
8. 이길동, J. of Korean Vacuum Society 5, 365 (1996).
9. C. G. Granqvist, Materials Sci. and Engineering A168, 209 (1993).
10. C. G. Granqvist, Sol. Energy Mater. and Sol. Cells 32, 369 (1994).
11. C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, Amsterdam (1995).
12. N. Yoshiike, Y. Mizuno and S. Kondo, J. Electrochem. Soc. 131, 2634 (1984).
13. S. Hashimoto and H. Matsuoka, J. Electrochem. Soc. 138, 2403 (1991).