

TM-93-05

산화텅스텐 박막의 제조 및 전기변색 특성

The Deposition and Characterization of Electrochromic Tungsten Oxide Thin Films

하승호*, 이진민, 박승희
조봉희
김영호

수원대학교 전자재료공학과 석사과정
수원대학교 전기공학과 교 수
수원대학교 전자재료공학과 교 수

S. H. Ha*, J. M. Lee, S. H. Park
B. H. Cho
Y. H. Kim

The University of Suwon
The University of Suwon
The University of Suwon

Absrtct

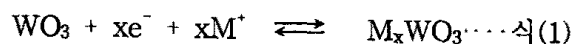
This paper describes the deposition and characteristics of electrochromic tungsten oxide thin films for electrochromic smart windows. Tungsten Oxide thin films(WO₃) are deposited by thermal evaporation techniques. By varying deposition parameters, WO₃ thin films exhibit different optical properties. The electrochromic devices are consist of ITO glass/ WO₃ thin films/ LiClO₄-propylene carbonate electrolyte/ counter electrode. The electrochromic properties of tungsten oxide thin films with different deposition condition are investigated.

술은 많은 관심을 끌고 있으며, 지난 20여년 동안 전기변색 현상 및 메모리 특성으로 인하여 이에 대한 기술논문과 특허들이 많이 발표되어 오고 있다.^{(1)~(3)} 특히 건축물, 자동차산업 및 항공산업 분야에서 태양에너지를 조절할 수 있는 전기변색 smart windows는 최근 많은 주목을 받고 있다.⁽⁴⁾

전기변색 재료들은 전압을 인가하면 산화, 환원 반응에 의하여 재료의 광 특성이 가역적으로 변화할 수 있는 물질이며, 천이금속 산화물을 기본으로 한 무기재료와 viologen등을 이용한 유기재료들이 있다. 그 중에서 WO₃ 박막의 전기변색 특성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 WO₃ 박막의 전기변색에 대한 반응은 다음 식(1)과 같다.

1. 서론

정보표시소자, 건축물 조광창 및 자동차 산업에 응용이 가능한 전기변색(electrochromism)기



여기서 M⁺는 전해질로부터 얻어지는 이온으

로 수소이온과 리튬,나트륨등의 금속 이온들과 양자(proton)이다. 이 반응은 인가전압의 부호에 따라 가역적이며, 주입된 이온의 양(x)은 박막의 두께에 의해 결정된다. 전기변색에 대한 재료개발과 여러 가지 응용분야에 대한 연구가 계속되고 있으나 실용단계에 이르기까지는 coloration과 bleaching의 경시 안정성, 박막의 제작조건에 따라서 현저하게 특성이 변화하는등 아직도 불만족스러운 점이 많이 제시되고 있다. 따라서, 신뢰성이 높고 성능이 우수한 전기변색 소자의 개발이 기대되며, 소자를 구성하는 구성재료에 대한 철저한 기초적 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 산화 텅스텐 박막을 제조하여 광 투과율 특성을 조사하고 ITO glass/WO₃ 박막/ LiClO₄-propylen carbonate/ 백금 대향전극 구조를 갖는 전기변색 소자를 제작하여 증착조건에 따른 전기변색 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

WO₃(5N, 고순도 화학)를 thermal evaporation (Auto 306, Edward) 방법으로 5×10^{-6} Torr의 진공중에서 WO₃ 박막을 증착시켰다. 기판은 ITO glass와 corning glass를 사용하였으며, 정확한 박막두께를 측정하기 위해서 실리콘 웨이퍼를 같은 증착조건에서 동시에 증착하였다. chamber의 증착전 진공도는 약 5×10^{-6} torr의 고진공을 유지하였으며, 기판과 boat의 온도를 각각 100℃, 1100℃에서 10분간 pre-heating한 후, 서서히 boat의 온도를 올려 가면서 1500℃근처에서 증착시켰다. 증착된 박막두께 측정은 Ellipsometer(L-116B, Gaetner)와 α -step (α -200, Tenco)으로 측정하였다. 또한 전기변색 광 변조 특성은 ITO glass/ WO₃박막/ LiClO₄-propylen carbonate/ 백금 대향전극 구

조를 갖는 전기변색 소자를 구성하여 전기변색 현상을 조사하였다.

대향전극은 10 mm 직경을 갖는 백금선을 이용하였으며, 전해질은 LiClO₄-propylene carbonate의 유기전해액을 사용하였다. 백금 대향전극과 ITO 투명전극사이에 직류전압을 가역적으로 인가⁽⁵⁾하면서 전기변색 특성을 측정하였으며, coloration과 bleaching실험은 (+)와 (-) 전압을 각각 2분씩 인가하고 중간에 30초씩 쉬는 방법으로 5회 이상 반복 실시한 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

진공증착으로 제작된 결정질과 비정질 WO₃ 박막의 광 특성과 ITO 투명전극/ WO₃ 박막/ LiClO₄-propylene carbonate/ 백금 대향전극 구조를 갖는 소자를 구성하여 전기변색 특성을 조사하였으며 WO₃ 박막의 광 변조 특성 및 전기변색 특성은 증착조건과 제조 변수에 의해 크게 좌우되며 증착조건에 따라 colorless, blue 및 gray 색의 박막을 얻을 수 있다.⁽⁶⁾

그림 1은 증착 조건에 따른 WO₃ 박막의 전파장(200~1100nm) 투과율을 나타낸 것이다. WO₃ 박막의 색이 colorless와 blue로 나타나는 데, boat의 온도를 높이거나 증착율을 증가시키면 blue한 박막을 형성하게 된다. Blue 박막은 전파장에 걸쳐 투과율이 낮으며 특히 850nm 이후에 투과율이 급속히 떨어짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 chamber내에 있는 습기로 인한 수소가 증착시 WO₃ 박막 안으로 들어가 H_xWO₃의 blue film이 생성되는 것으로 사료된다.

그림 2는 기판온도를 100℃에서 증착한 비정질 WO₃ 박막의 두께에 따른 전파장 영역에서의 투과율을 나타낸 것이다. 300~350nm 파장에서 급속히 투과율이 증가되며 400~1100nm

파장 범위에서는 투명한 것으로 나타났다. 또한 두께 차이가 적을 경우 두께가 얇은 시료의 투과율 peak 값은 두꺼운 시료의 경우보다 앞선 파장에서 나타났다. 그리고 두께가 두꺼워짐에 따라 peak-valley의 수가 증가됨을 알 수 있었다.

그림 3는 3800Å의 두께를 갖는 비정질 WO₃ (a-WO₃) 박막과 결정질 WO₃(c-WO₃) 박막의 bleaching 투과율을 double beam spectrophotometer (model : UV-160A SIMADZU)를 이용하여 측정한 것이다.

그림 4은 a-WO₃ 전기변색 소자와 c-WO₃ 전기변색 소자의 coloration 특성을 나타낸다. ITO 투명전극에 (-), Pt 대향전극에 (+) 전압을 인가하였을 때 식(1)에서와 같이 투명전극으로부터 전자와, LiClO₄-propylene carbonate 전해액으로부터 Li⁺ 이온이 이중주입에 의해서 리튬 bronze가 형성되어 청색으로 변하면서 coloration 현상이 일어났다. 가시광선 영역에서 a-WO₃ 박막이 c-WO₃ 박막보다 coloration 특성이 아주 우수하였는데 그 이유는 a-WO₃ 박막소자의 경우 c-WO₃ 보다 defect 수가 훨씬 많으므로 coloration을 일으키는 Li⁺ 이온의 주입이 보다 용이하기 때문으로 사료된다.

따라서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

- 1) WO₃ 박막을 증착시 기판온도를 350℃ 이상 고온으로 가했을 때 증착된 WO₃ 박막은 비정질에서 결정질로 결정구조가 변화되었다.
- 2) 증착조건에 따라 WO₃ 박막의 색이 colorless와 blue로 나타나는데, boat의 온도를 높이거나 증착율을 증가시키면 blue한 박막을 형성하는데 이러한 현상은 증착시 chamber내에 있는 습기로 인해 수소가 WO₃ 박막 안으로 들어가 H_xWO₃의 blue film이 생성되는 것으로 사료된다.
- 3) 3000Å 미만의 두께를 갖는 전기변색 소자

에서는 coloration/bleaching cycle 수가 증가함에 따라 degraation이 부분적으로 일어나는등 전기변색 특성의 변화가 심하게 나타났으나 3000~ 6000Å의 두께에서는 전기변색 특성이 10⁵회 이상의 cycle 에서도 전기변색 특성이 안정됨을 보였다.

4) c-WO₃ 박막이 전파장 영역에서 a-WO₃ 박막보다 투과율이 낮게 나타났으며 a-WO₃ 박막이 c-WO₃ 박막에 비해 전기변색 특성이 우수하게 나타났으며 이는 a-WO₃ 박막의 defect로 인해 coloration을 일으키는 Li⁺ 이온의 주입이 보다 용이하기 때문으로 사료된다.

4. 참고 문헌

- (1) S.K.Deb, Philos. Mag. 27, 801 (1973)
- (2) C. M Lampert, Solar Energy Mater. 11,1 (1984)
- (3) S. Kawate et al, US Patent 4902109, (1990)
- (4) M. A. Habib et al, J. Appl. Electrochem. 21, 203 (1991)
- (5) B. W. Faughman and R. S. Crandall, Electrochromic Displays (Topic in Applied Physics) Based on WO₃. Springer-Verlag, 181 (1980)
- (6) H. Demiryont and K. E. Nietering, Appl. Optics. 28, 1494 (1989)

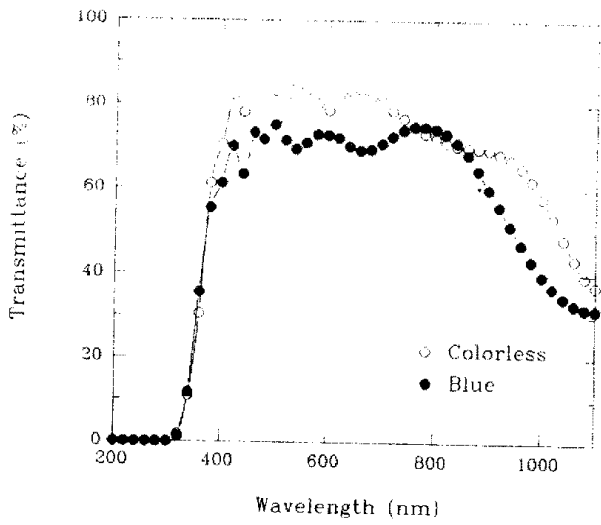


Fig. 1. Spectral transmittance of colorless, blue WO_3 films.

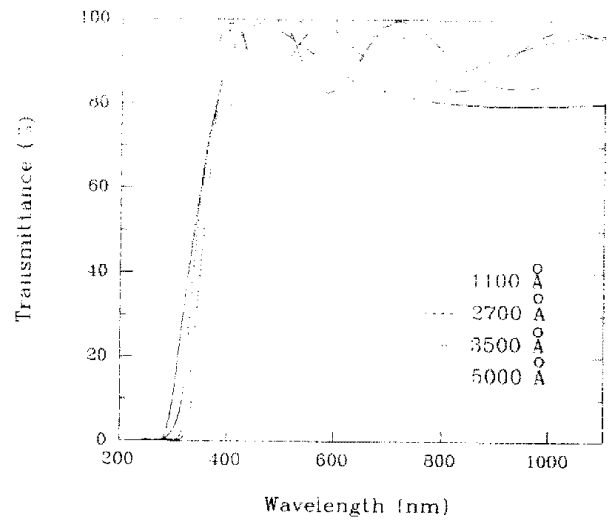


Fig. 2. Spectral Transmittance of WO_3 films by thickness.

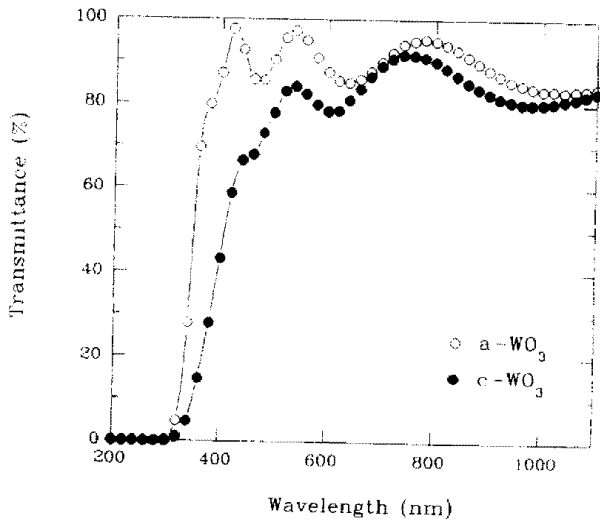


Fig. 3. Spectral transmittance of amorphous, crystalline WO_3 films.

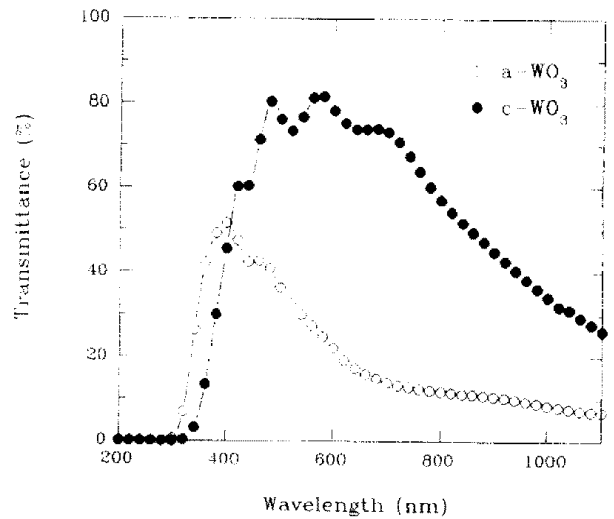


Fig. 4. Spectral response of a- WO_3 and c- WO_3 during coloration.