

전자비임에 의해 제작된 WO_3 박막의 전기적착색 특성에 대한 진공도의 효과*

The Vacuum Pressure Effects on Electrochromic Properties of Tungsten Oxide Thin Films by Electron Beam Evaporation

이길동(경기대학교 물리학과 교수)

Abstract

The electrochromic WO_3 thin films were prepared by using an electron - beam evaporation technique.

The influence of the electron - beam evaporation conditions, especially the vacuum pressure, and resistance of ITO substrate on the structural and electrochromic properties of the investigated film was presented.

This films showed electrochromic behavior in an aqueous electrolyte of 1 M H_2SO_4 . Among these WO_3 thin films, films prepared at a vacuum pressure of 10^{-4} mbar were found to be most stable in terms of cycling durability. The chemical stability of film against dissolution in the aqueous solution was also shown to depend on the quantity of water in the film.

1. 서론

최근에 무한정으로 이용 가능한 태양에너지를 대체에너지로 개발하고자 하는 노력이 두드러지게 나타나고 있는데 이들 연구중에서 성능이 우수한 전기적 착색박막 (electrochromic window coatings)의 개발및 응용하는 과제에 연구가 집중되고 있다. 이 물질은 표면에 작은 전류를 흘리면 외부 환경에 따라 동적으로 가역적인 색변화에 의해서 투과율과 반사율이 조절되므로 건물의 에너지효율을 개선 시킬 수 있는 신소재로서 세계적인 각광을 받고 있다. 이 물질은 Deb[1,2]에 의해서 MoO_3 와 WO_3 의 전기적 착색효과가 보고된 이후 많은연구자들에 의해 재료개발, 재료특성, 착색기구(coloration mechanism) 규명, 퇴화기구(degradation mechanism) 규명, 전기적 착색소자와 에너지 절약형 전기적 착색유리창(energy efficient smart window)에 대한 응용연구가

있었다. 전기적 착색 고체소자는 기판(substrate), 투명도체(transparent conductor), 전기적착색재료(electrochromic material), 이온도체(ion conductor), 이온저장재료(ion storage), 투명도체(transparent conductor) 등으로 구성된 다층박막으로서 가장 중요한 요소는 전기적 착색층이다.

전기적착색 물질은 전이금속, 유기물질, intercalated 재료로 구분되며 가장 연구가 많이 수행되고 있는 물질은 전이금속 산화물인 WO_3 와 MoO_3 이다. 그러나 전기적 착색물질은 개회로 기억성에 의해 소비 전력이 적다는 유용한 잇점, 우수한 콘트라스트(contrast) 와 착색효율을 갖고 있어 창문에 적용 가능성을 보이고 있으나, 막의 퇴화, 긴 착색 반응시간, 동작온도 등의 문제가 아직도 뒤따르고 있어, 이러한 문제점들은 시료제작 공정과 특성 연구로 성능을 개선 하고있다. 이들 실험 결과에는 황산 수용액(aqueous electrolytes)을 사용하면 전기적착색 박막의 착색 반응 시간이 빨라서 우수한 성능을 나타내지만 수용액에 포함된 수분은 박막을 용해 시키기 때문에 소자(device)의 수명을 단축 시키는 것으로 보고하고 있다. 그러나 유기성 전해액(nonaqueous electrolyte)을 사용하면 막의 퇴화를 감소 시킬 수는 있으나, 성능은 황산 수용액을 사용하는 것 보다 좋지 못하다. 따라서 전해액 개발과 박막의 미세구조를 개선하여 전해액 속에서 막의 안정성을 증가시키려는 연구도 수행되었다.

Randin[3]등은 증착된 WO_3 박막을 $500^{\circ}C$ 의 아세톤(acetonitrile) 과 dimethylformamide에서 90일간 저장한 후에는 처음 제작된 막 두께의 10%가 용해 되었다고 보고하였다. 그러나 같은 조건 하에서 γ -butyrolactone 와 propylene carbonate(PC)를 사용하면 막의 용해는 무시 할 정도로 작았다고 설명 하였다. 그러나 $WO_3/LiClO_4$ PC system에서도 장시간 착색과 탈색의 순환과정(color-bleach cycling)을 반복 혹은 전해액속에 저장 시킨 후에는 막의 퇴화는 여전히 일어났다. Morita[4]등은 막의 퇴화기구는 막속에 Li이온의 누적에 그 원인이 있음을 Auger electron spectroscopy와 secondary ion mass spectroscopy에 의해 규명하기도 하였다. Sun[5]등은 WO_3 을 증착하는 동안 산소를 주입(oxygen backfilling) 하여 제작된 oxygen-enriched 막은 황산 전해액 속에서도 안정성이 있음을 관찰하였다. 그러나 Arnoldussen [6]은 증착된 WO_3 박막에 산소를 주입시켜 표면 개질을 개선한 후에는 막의 안정성은 우수하였으나 전기적 착색효과는 파괴되었다고 보고하였으나, 전기적착색 WO_3 의 제작조건에 대해서는 연구되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 막의 구조를 개선하려는 시도에서 ITO(indium tin

oxide) glass위에 WO_3 을 전자비임으로 진공도에 따라 제작하여 전기적착색 특성과 막의 퇴화과정을 분석하였다.

II. 실험

WO_3 박막은 고순도의 WO_3 granules(순도 99.9%, Rare Metallic Co., USA)을 사용하여 pellet를 만들어 graphite crucible속에 넣어서, 전자비임에 의해서 ITO-coated glass(두께 2000Å, 면저항 10오옴)기판 위에 증착시켜 제작하였다(Leybold L560 이용). 기판은 graphite crucible위 20cm 되는 곳에 설치하여 증착되는 동안 실온을 유지시켰다. 1.7 KeV, 0.2-0.4 mA의 전자 비임을 WO_3 pellet위에 focusing시켜 전기적 착색효과가 좋은 증착률 10 Å/S로 하여 시료를 제작하였다. 제작된 시료의 WO_3 막 두께는 quartz-crystal thickness monitor에 의해 400 nm였으며, 색깔은 거의 투명하였다. X-ray diffraction에 의하면 구조는 비정질이었다. 증착전 chamber내 base압력은 9×10^{-6} mbar로 한 후에, 산소를 주입하여 진공도를 $4 \times 10^{-3} - 6 \times 10^{-5}$ mbar로 변화 시키면서 시료를 제작하였다. 증착된 모든 시료는 측정을 하기 전까지 데시케이터속에 보관하였다.

WO_3 / ITO의 이온 주입 반응을 조사하기 위해 three-standard-electrode electrochemical cell(EC)을 제작 하였다.

H^+ ion source는 1 M의 황산을 사용하였다. WO_3 / ITO 막은 EC cell내에서 working 전극으로 사용하고, Pt wire는 counter-electrode로 사용하였다. 모든 퍼텐셜은 saturated calomel electrode(SCE)에 대해 측정되었다. 막의 착색 면적은 1×2.5 cm² 였으며, 착색과 탈색을 시키기 위해서는 potentiostat(PARC, Model 273)조건 하에서 전압이 인가 되었다.

EC cell을 이용하여 수십번 착색과 탈색을 반복 시킨 후의 막의 표면구조 변화는, 대략 10 nm의 gold를 막위에 증착시켜 전도성을 증가 시킨 후에 전자 현미경(Hitachi, S4-2700)으로 2만배 확대하여 관찰하였다. 박막의 투과율 변화는 spectrophotometer(Kontron Inst. Uvikon 941 Plus)로 UV-VIS 영역의 투과율을 측정하였다. Raman 스펙트라는 double monochromator(Jobin-Yvon U1000)와 Ar ion laser(514.5 nm, 100 mW)을 사용하여 막의 퇴화에 의한 bonding 상태를 조사하였다.

3. 실험결과

ITO - coated glass기판 위에 전자비임으로 진공도 변화에 따라 두께 4000Å의 WO_3 박막을 증착시킨 후 전기적 착색 및 광학적특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

CV 실험결과, 진공도 4×10^{-3} mbar, 5×10^{-4} mbar 및 6×10^{-5} mbar 에서 제작된 막의 퇴화는 주로 막속에 포함된 수분과 1 M의 황산 수용액에 그 원인이 있으며, 진공도 10^{-4} mbar에서 제작된 시료는 착색과 탈색의 순환과정을 60회이상 반복시킨 후에는 일부 W-O의 결합상태가 끊어졌다. 그리고 표면구조는 과립상의 입자 형태로 바뀌었으나, 30회-60회의 착색과 탈색의 순환과정에 의해서는 CV 스펙트라는 큰 변화를 보이지 않았다.

퇴화된 막의 구조는 입자의 형태가 처음에 미세하게 길쭉한 형태로 바뀐 다음, 퇴화가 많이 진행됨에 따라 과립상의 입자형태로 된 표면의 구조로 변하였다. 이 구조변화도 막의 투과율을 감소시키는 데에 기여함을 알 수 있었다.

* 본 연구는 1994년도 한국과학재단의 핵심전문연구과제 사업으로 그 일부가 수행된것임(과제번호 941-0200-042-2)

4. 참고문헌

- [1] S. K. Deb, Philos. Mag. 27, 801 (1973).
- [2] S. K. Deb, J. Appl. Phys. 37, 4818 (1966).
- [3] J. P. Randin, J. Electro. Mater. 7, 47 (1978).
- [4] H. Morita and H. Washida, Oyo Butsuri 51, 488 (1982).
- [5] S. S. Sun and P. H. Holloway, J. Vac. Sci. Technol. A1(2), 529 (1983).
- [6] T. J. Arnoldussen, Electrochem. Soc 128, 117 (1980).