

RF 마그네트론 반응성 스퍼터링법으로 증착된 WO₃ 박막의 광특성

The Optical Properties of WO₃ Thin Films Deposited by RF Magnetron Reactive Sputtering

이 동 규* 동서대학교 전자기계공학부
최 영 규 동서대학교 전자기계공학부
정 귀 상 동서대학교 전자기계공학부

Dong-Kyu Lee* Division of Electronics and Mechanical Engineering Dongseo University
Young-Kyu Choi Division of Electronics and Mechanical Engineering Dongseo University
Gwi-Y Sang Chung Division of Electronics and Mechanical Engineering Dongseo University

Abstract

The optical properties of WO₃ thin films deposited by RF magnetron reactive sputtering were studied. The substrate was an ITO(indium-tin-oxide) glass(100Ω/□). The optical properties are examined by different deposition conditions. RF power, substrate temperature, O₂ concentration, Ar flow rate, working pressure and thickness are 40~60W, 25~300°C, 10%, 54~72sccm, 5~20mTorr and 1200~2400Å, respectively. All these films were colorless, light yellow and found to be amorphous in structure by X-ray diffraction analysis.

When RF power, substrate temperature, O₂ concentration, Ar flow rate, working pressure and thickness are 40W, 25°C, 10%, 72sccm, 20mTorr and 2400Å, respectively the values of transmittance of the WO₃ thin films in visible region are about 80%.

1. 서 론

일렉트로크로미즘(electrochromism)이란 전압을 인가하였을 때 전계방향에 의해 가역적으로 색이 변화하는 현상이며, 일렉트로크로믹 재료의 전기화학적 산화, 환원 반응에 의해서 일어난다. 이러한 특성을 이용한 일렉트로크로믹 기술은 태양에너지를 변조할 수 있는 스마트 윈도우(smart windows)와 인가 전압의 변화에 따라서 다양한 반사율을 나타낼 수 있는 자동차용 rear-view mirrors 및 항공 산업분야에서 무한한 응용성을 지니고 있다.^[1-3]

일렉트로크로믹 소자는 작동전극(working electrode)

과 대향전극(counter electrode) 그리고 전해질로 구성된다. 특히, 작동전극용으로 가장 많이 연구되고 있는 WO₃ 박막은 우수한 광변조 특성과 높은 광학밀도 등 일렉트로크로믹 특성을 갖고 있다.

WO₃ 박막은 일반적으로 Vacuum Evaporation^[4]로 증착된 박막이 Sputtering^[5]으로 증착된 박막보다 변색특성(투과율의 변화폭, 반응시간)이 좋으나 내구성이 떨어지는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 WO₃ 박막을 RF 마그네트론 반응성 스퍼터링법으로 증착한 후 광특성을 조사하여 일렉트로크로믹 소자의 작동전극으로서 최적 박막 증착 조건을 분석하였다

2. 실험 방법

본 연구에서 타겟의 크기는 지름이 2 인치이며, 순도가 99.999%인 tungsten oxide(WO_3)를 사용하였다. 실험에 사용된 기판은 가로 20mm, 세로 40mm인 직사각형의 ITO(Indium-Tin Oxide) glass($100\Omega/\square$)를 사용하였고 아세톤과 메틸알콜이 든 비이커에서 약 5분간씩 초음파 세척을 한 다음 D.I. water에서 세척하였다. N_2 (g)로 건조한 후 chamber 내의 박막의 두께의 균일성을 위해 substrate table의 일정한 위치에 부착을 시킨후 roughing valve를 열어 rotary pump로 10^{-3} Torr까지 배기한 후 roughing valve를 닫고 foreline valve를 열고 diffusion pump를 이용하여 5×10^{-6} Torr이하까지 초기진공을 만든 후 아르곤 및 산소 가스를 주입시켜 실험을 하였다. 본 스퍼터링(main-sputtering)전에 target 표면의 산화 및 오염 물질을 제거하기 위해서 예비 스퍼터링 (pre-sputtering)을 10분간하여 shutter를 열어 박막을 증착시켰다. 이때 기판과 target과의 거리는 5cm로 고정시켰다. 증착조건은 표 1과 같다.

표 1. WO_3 박막의 증착조건

Parameter	Condition
RF power	40 ~ 60(W)
O_2 concentration	10(%)
Ar flow rate	54, 63, 72(sccm)
Substrate temperature	25 ~ 300($^{\circ}C$)
Working pressure	5~20(mTorr)

위와 같은 조건에 의해 ITO glass($100\Omega/\square$)위에 증착된 WO_3 박막의 정확한 두께를 측정하기 위해서 Si 기판을 동시에 증착시켰으며 박막의 두께는 α -step을 이용하여 측정하였다. X선 회절 분석기(XRD : X-Ray Diffractometer)를 이용하여 박막의 결정구조를 조사하였으며, VARIANUV-VIS-IR Spectrophotometer(Cary)로 광특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 진공도 20mTorr, RF power 40W, Ar/ O_2

비율 72/8sccm(산소10%), 증착시간 120분일때 기판온도 25, 100, 200, 300 $^{\circ}C$ 에 따른 WO_3 박막의 결정구조를 분석한 XRD 회절패턴을 나타낸 것이다. 일반적으로 비정질의 박막이 결정질의 박막보다 일렉트로크로믹 특성(광변조 특성, 착색효율)이 우수한 것으로 알려져 있다. 증착된 WO_3 박막은 대부분 비정질 형태로 형성됨을 알 수가 있었다.

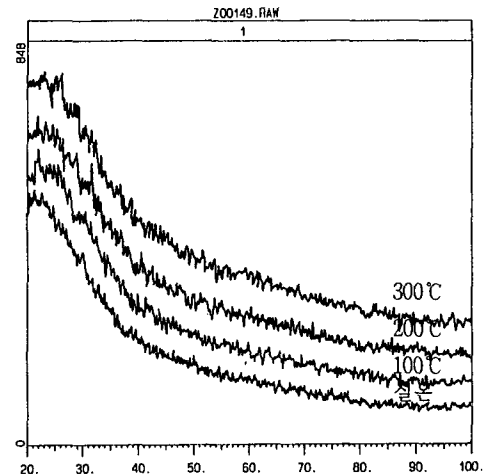


그림 1. WO_3 박막의 XRD 회절패턴.

그림 2는 진공도 20mTorr, RF power 40W, 기판온도 실온, Ar/ O_2 비율 72/8sccm(산소10%), 박막의 두께가 1200Å인 WO_3 박막의 광흡수계수를 나타낸 것이다. 가시광선 영역(550nm)에서 가장 낮음을 알 수가 있었다.

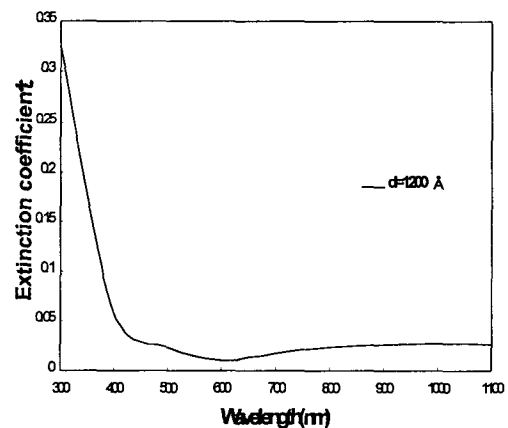


그림 2. WO_3 박막의 흡수계수 변화.

그림 3은 진공도 20mTorr, 기판온도 실온, Ar/O₂ 비율 72/8sccm(산소10%), 증착시간 120분일때 RF power에 따른 WO₃ 박막의 투과율 변화를 나타낸 것이다. 40, 50, 60W로 증착한 박막 전체가 가시광선 영역(550nm)에서 80%이상의 투과율을 나타냈으며 RF power가 증가함에 따라 투과율이 감소함을 알 수가 있었다. 이는 증착물의 증가로 W와 O가 화학양론적으로 결합하지 못했기 때문인 것으로 생각된다. 여기서 RF power가 40W일때 투과율이 가장 우수하였다.

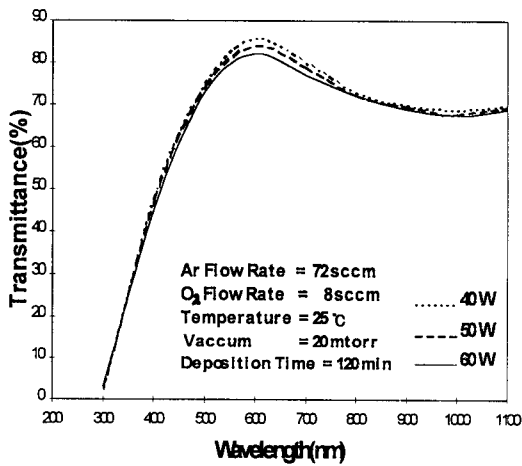


그림 3. RF power에 따른 WO₃ 박막의 투과율 변화.

그림 4는 진공도 20mTorr, RF power 40W, Ar/O₂ 비율 72/8sccm(산소10%), 증착시간 120분일때 기판온도에 따른 WO₃ 박막의 투과율 변화를 나타낸 것이다. 기판온도가 증가함에 따라 연한 노란색에서 탁한 노란색 박막이 형성되어서 투과율이 감소함을 알 수가 있었다. 이는 기판온도가 증가함에 따라 WO₃ 박막의 분해에 의해 W가 과잉 상태로 되기 때문인 것으로 생각된다. 여기서 기판온도가 실온일때 가시광선 영역(550nm)에서 80%이상의 가장 높은 투과율을 보였다.

그림 5는 진공도 20mTorr, RF power 40W, 기판온도 실온, 증착시간 120분일때 Ar/O₂ 비율에 따른 WO₃ 박막의 투과율 변화를 나타낸 것이다. Ar/O₂ 비율이 증가할수록 투과율이 증가함을 알 수가 있었다. 이는 Ar/O₂ 비율이 72/8sccm인 경우가 화학양론적으로 W와 O가 가장 잘 결합했기 때문인 것으로 생각된다.

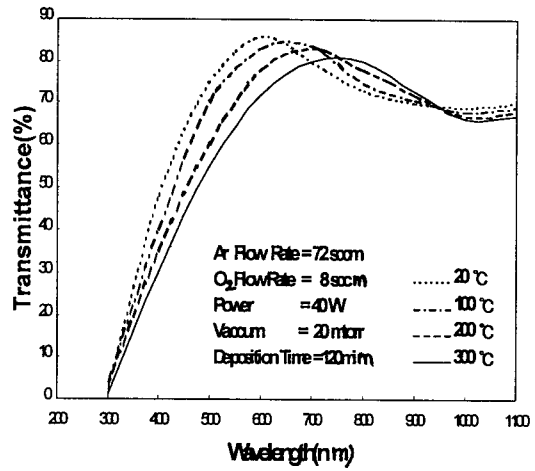


그림 4. 기판온도에 따른 WO₃ 박막의 투과율 변화.

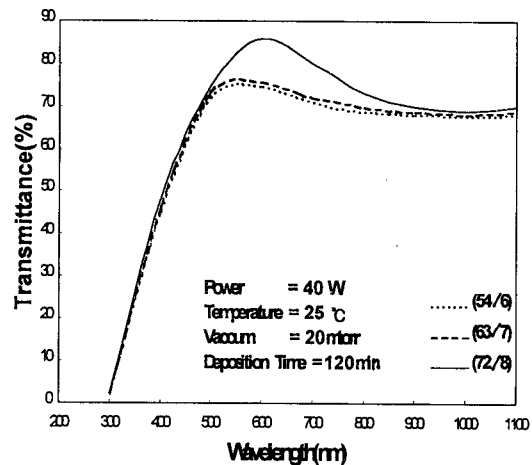


그림 5. Ar/O₂ 비율에 따른 WO₃ 박막의 투과율 변화.

그림 6은 RF power 40W, 기판온도 실온, Ar/O₂ 비율 72/8sccm(산소10%), 증착시간 120분일때 진공도에 따른 투과율 변화를 나타낸 것이다. 진공도가 낮을수록 투과율이 증가함을 알 수가 있었다. 이는 진공도가 낮을수록 플라즈마 내의 평균 자유행로가 급속히 감소되고 입자들의 산란이 증가되어 박막 표면에 부착되는 입자들의 이동도가 감소되므로 기공이 많은 박막이 형성되었기 때문인 것으로 생각된다.

그림 7은 진공도 20mTorr, RF power 40W, 기판온도 실온, Ar/O₂ 비율 72/8sccm(산소10%)일때 WO₃ 박막의 두께(1200~2400Å)에 따른 투과율 변화를 나타낸 것이다. 두께가 증가할수록 다소 투과율이 감소함을 알 수가 있었다. 이는 두께가 증가함에 따라 박막

표면의 기공이 감소되고 미세하고 치밀한 박막이 형성되었기 때문인 것으로 생각된다. 두께가 (1200~2400 Å)인 박막 전체가 가시광선 영역(550nm)에서 약 80%의 투과율을 보였다.

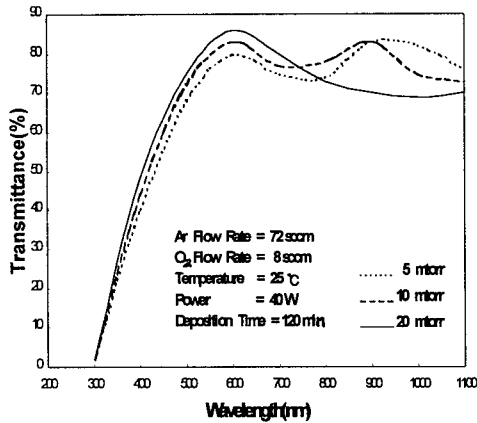


그림 6. 진공도에 따른 WO₃ 박막의 투과율 변화.

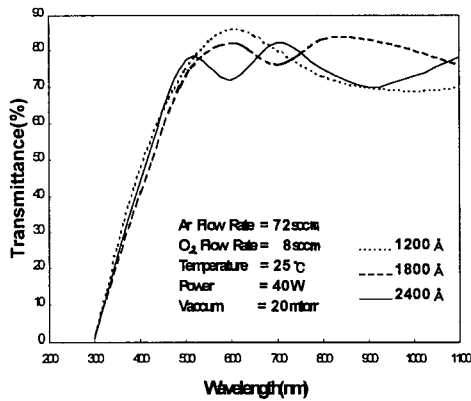


그림 7. WO₃ 박막의 두께에 따른 투과율 변화.

4. 결 론

본 연구에서는 WO₃ 박막을 RF 마그네트론 반응성 스퍼터링법으로 증착한 후 광특성을 조사하여 일렉트로크로믹 소자의 작용전극으로서 최적 박막 증착 조건을 분석하였다. 증착조건에 따라 colorless, light yellow색의 박막을 얻을 수 있었으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 기판온도 25, 100, 200, 300℃에 따른 WO₃ 박막

의 결정구조를 분석한 XRD 회절분석 결과 증착된 WO₃ 박막은 기판온도(25, 100, 200, 300℃)에 따라 대부분이 비정질 형태로 형성되었다.

② RF power에 따른 WO₃ 박막의 투과율 변화로는 40, 50, 60W로 증착한 박막 전체가 가시광선 영역(550nm)에서 80%이상의 투과율이 나타났으나 RF power가 증가함에 따라 투과율이 감소하였으며 RF power가 40W일때 가장 높은 투과율을 보였다.

③ 기판온도에 따른 WO₃ 박막의 투과율은 기판온도가 증가함에 따라 연한 노란색에서 탁한 노란색 박막이 형성되고 투과율이 감소했으며 기판온도가 실온일때 가시광선 영역(550nm)에서 80%이상의 가장 높은 투과율을 보였다.

④ Ar/O₂ 비율에 따른 WO₃ 박막의 투과율은 Ar/O₂ 비율이 증가함에 따라 투과율이 증가했으며 72/8sccm일때 가장 높은 투과율을 보였다.

⑤ 진공도에 따른 투과율은 진공도가 낮을수록 투과율이 증가했으며 진공도가 20mTorr일때 가장 높은 투과율을 보였다.

⑥ WO₃ 박막의 두께(1200~2400Å)에 따른 투과율은 두께가 증가할수록 다소 투과율이 감소했으며 두께가(1200~2400Å)인 박막 전체가 가시광선 영역(550nm)에서 약 80%의 투과율을 보였다.

따라서 일렉트로크로믹 소자의 작용전극으로서 WO₃ 박막을 사용할 경우, 우수한 일렉트로크로믹 특성(광변조 특성, 광학밀도, 착색효율)을 갖기 위해서는 적절한 박막 증착조건 및 박막 두께가 선택되어야 될 것으로 생각된다.

5. 참고 문헌

- [1] A. Hagfeldt, N. Vlachopoulos and M. Gratzel, J. Electrochem Soc., 141(1994).
- [2] K. Hinokuma, A. Kishimoto and T. kudo, J. Electrochem Soc., 141 (1994).
- [3] I. F. Change and W. E. Howard, IEEE Trans, Electron Devices ED 22., 749 (1975).
- [4] W.C. Dautmont-Smith, Display, Technol. Appl., 3, 3 (1982).
- [5] E. K. Sichel, J. I. Gittelmann and J. Zelez, Appl. Phys. Lett., 31, 109 (1977).
- [6] H. Akram, H. Tatsuoka, M. Kitao and S. Yamada, J. Appl. Phys., 62, 2039 (1987).