

반응성 마그네트론 스퍼터링법에 의해 증착된  
WO<sub>3</sub> 박막의 일렉트로크로믹 특성

이 기 오, 최 영 규\*, 정 귀 상  
동서대학교 전자기계공학부, 신리대학교 광공학과\*

Electrochromism of Reactive Magnetron Sputtered  
Tungsten Oxide Thin Films

Kee-Oh Lee, Young-Kyu Choi\*, Gwi-y Sang Chung  
Dongseo Univ., Silla Univ.\*

**Abstract** - Tungsten oxide(WO<sub>3</sub>) thin films were prepared by reactive magnetron sputtering in an Ar/O<sub>2</sub> atmosphere from a compressed powder WO<sub>3</sub> target and their electrochromic(EC) phenomena were investigated. PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC polymer electrolyte can easily be formed into thin films and showed high transmittance. Such electrolyte have electrochromic properties suitable for large-scale electrochromic devices. For the devices using WO<sub>3</sub> thin films of 1500, 2500, 4000Å thickness with glass/ITO/WO<sub>3</sub>/PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC/ITO/glass structure, an optical modulation of 50~60 % were obtained at a potential range of 1~2 V. It has shown that transmittance and reflectance of light could be electrically controlled by low applied voltage.

1. 서 론

일렉트로크로미즘(electrochromism)이란 전압을 인가하였을때, 전계방향에 의해 가역적으로 색이 변화하는 현상을 말하며, 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 따라 다양한 반사율을 나타낼 수 있기 때문에 자동차용 rear-view mirrors 및 항공 산업분야 등에서 무한한 응용가능성을 지니고 있다.<sup>[1,2,3]</sup>

일렉트로크로믹 소자는 작동전극(working electrode)과 대향전극(counter electrode) 그리고 전해질로 구성된다. 특히, 작동전극용으로 가장 많이 연구되고 있는 WO<sub>3</sub> 박막은 우수한 광변조 특성과 높은 광학밀도 등 일렉트로크로믹 특성을 갖고 있다.<sup>[4]</sup>

WO<sub>3</sub> 박막은 일반적으로 Vacuum Evaporation법<sup>[5]</sup>으로 증착된 박막이 Sputtering법<sup>[6,7]</sup>으로 증착된 박막보다 변색특성(투과율의 변화폭, 반응시간)이 좋으나 내구성이 떨어지는 것으로 알려져 있다.

Li<sup>+</sup> 전도성 전해질을 사용하는 일렉트로크로믹 소자는 산화 방지 특성과 뛰어난 메모리 특성, 대기 중의 습기에 영향을 적게 받는 안정성이 있어 최근 많은 관심을 끌고 있다. 그러나 Li<sup>+</sup> 이온을 기본으로 하는 액체 전해질을 사용한 일렉트로크로믹 소자는 빠른 반응시간과 우수한 광특성 등 여러 장점을 가지고 있으나 액체의 누수현상이나 박막의 격리에 의한 소자 수명 단축의 단점이 있어 이러한 단점을 해결하기 위해서 고체 전해질을 이용하여 일렉트로크로믹 소자를 제작하고 있다.<sup>[8,9]</sup>

본 연구에서는 스마트 윈도우용 일렉트로크로믹 소자 개발을 위한 선행연구로써, 반응성 마그네트론 스퍼터링법으로 증착한 WO<sub>3</sub> 박막을 작용전극으로 이용한 glass/ITO/WO<sub>3</sub>/PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC/ITO/glass의 일반

형 일렉트로크로믹 소자를 제작하여 WO<sub>3</sub> 박막의 일렉트로크로믹 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 일렉트로크로믹 소자의 작용전극용 WO<sub>3</sub> 박막은 반응성 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하였다. 대기압 하에서 base pressure를 5 × 10<sup>-3</sup> Torr 이하로 떨어뜨린 후 20 × 10<sup>-3</sup> Torr 의 working pressure에서 RF power 40W, O<sub>2</sub>분압 10 %로 약 10분간 예비 스퍼터링을 한 다음 증착을 시작하였다. 이때 기판과 target의 거리는 5cm로 고정시키고 기판온도는 실온에서 두께는 1500, 2500, 4000Å으로 WO<sub>3</sub> 박막을 증착하였다.

기판으로는 ITO(Indium Tin Oxide)glass와 정확한 박막두께 측정을 위해 실리콘 웨이퍼를 동시에 장입하였으며 박막두께는 α-step을 이용하여 측정하였다.

WO<sub>3</sub> 박막의 결정구조는 X선 회절 분석기(XRD : X-Ray Diffractometer)를 이용하여 조사하였다.

ITO기판의 크기는 30 × 20 × 0.8mm, WO<sub>3</sub> 박막 증착시 증착 면적은 10 × 10mm로 일정하게 유지하였다. 이렇게 제작된 ITO glass/WO<sub>3</sub> 박막위에 PEO (polyethylene oxide)film(m. w. = 5 × 105)와 1M 의 LiClO<sub>4</sub> - PC를 0.37 weight ratio로 혼합하여 리튬 전도성 전해질을 제작한 후, 그 위에 ITO glass를 압착시켜 ITO glass/WO<sub>3</sub>/PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC/ITO glass 구조를 갖는 일렉트로크로믹 소자를 구성하여 각각의 박막두께와 인가 전압에 따른 일렉트로크로믹 특성을 측정하였다.

그림 1(a)는 일렉트로크로믹 소자의 평면도이고, (b)는 그림 1(a)의 점선에서의 단면도를 나타낸 것이다.

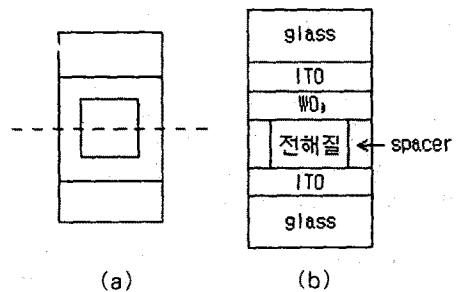


그림 1. 일렉트로크로믹 소자의 구성도  
(a) 평면도, (b) 단면도.

제작된 소자를 1. 1.5, 2V의 구동전압을 인가하여 VARIAN UV-VIR-IR spectrophotometer (Carry)로 파장범위가 250~ 3300nm인 영역에서 투과율 및 반사율을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 RF power 40W, 진공도 20 mTorr, Ar/O<sub>2</sub> 비율 72/8 sccm (O<sub>2</sub> 10%), 증착시간 120분, 기판온도 실온에서 반응성 마그네트론 스퍼터링법으로 증착시킨 WO<sub>3</sub> 박막의 결정구조를 분석한 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 일반적으로 WO<sub>3</sub> 박막은 비정질 박막이 결정질 박막보다 일렉트로크로믹 특성이 우수한 것으로 알려져 있다. 증착된 WO<sub>3</sub> 박막은 비정질 형태로 형성된 것을 알 수 있었다.

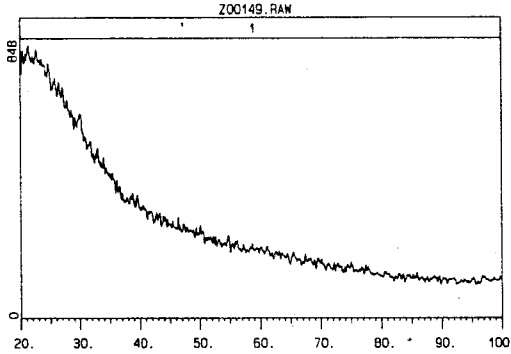


그림 2. 반응성 마그네트론 스퍼터링법으로 증착된 WO<sub>3</sub> 박막의 XRD 특성.

그림 3은 ITO glass와 PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC 고분자 전해질의 투과율을 나타낸 것이다.

고분자 전해질은 일렉트로크로믹 소자에 사용되는 100 $\mu$ m 정도의 두께에서는 ITO glass와 거의 비슷한 높은 투과율을 나타내 일렉트로크로믹 소자로 제작시 광학적으로 우수한 특성을 얻을 수 있었다.

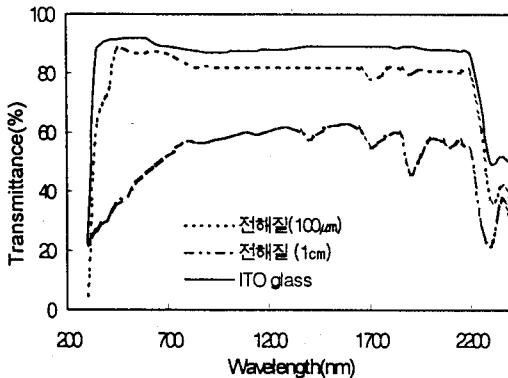


그림 3. ITO glass와 고분자 전해질의 투과율 변화.

그림 4는 WO<sub>3</sub> 박막의 두께 변화에 따라 전압을 인가하기 전과 1.5V의 전압을 3분간 인가하였을 때의 투과율의 변화를 나타낸 것이다.

RF power 40W, 진공도 20 mTorr, 기판온도 25 $^{\circ}$ C, Ar/O<sub>2</sub> 비율 72/8 sccm (O<sub>2</sub> 10%)에서 증착된 WO<sub>3</sub> 박막으로 제작한 일렉트로크로믹 소자에 전압을 인가하기 전의 투과율은 WO<sub>3</sub> 박막의 두께 변화에 상관없이 거의 일정하게 나타났다. Li<sup>+</sup> 이온을 주입하기 전의 투과율은 가시광선 영역과 근적외선 영역에서 70%이상의 높은 투과율을 나타냈다.

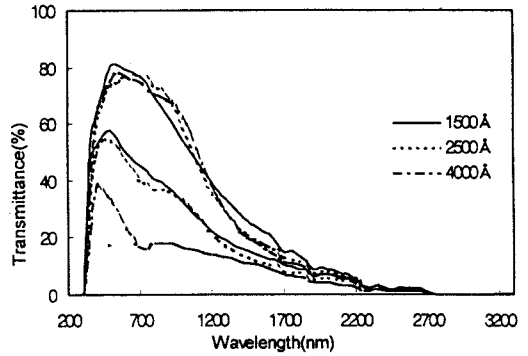


그림 4. WO<sub>3</sub> 박막의 두께에 따른 투과율 변화.

그림 5는 WO<sub>3</sub> 박막의 두께가 1500, 2500, 4000 Å에서 각각 제작한 일렉트로크로믹 소자에 3분간 2V의 전압을 인가했을 때, 가시광선 영역인 550nm와 근적외선 영역인 850nm에서의 광변조도를 나타낸 것이다. 박막의 두께가 1500Å인 WO<sub>3</sub> 박막으로 제작된 소자는 약 30%정도의 광변조도를 나타냈으며, WO<sub>3</sub> 박막의 두께가 2500Å과 4000Å인 일렉트로크로믹 소자의 경우, 가시광선 영역과 근적외선 영역에서 모두 40~65%정도의 높은 광변조도를 나타냈다.

반응성 마그네트론 스퍼터링법으로 증착시킨 WO<sub>3</sub> 박막으로 만든 일렉트로크로믹 소자는 박막의 두께가 두꺼워질수록 높은 광변조도를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

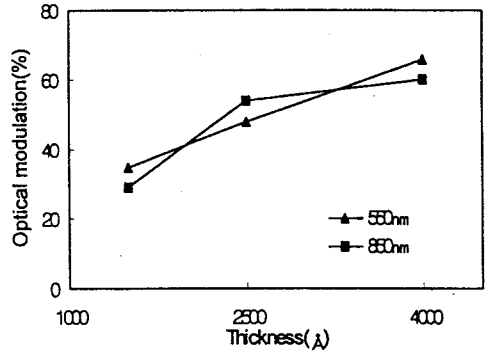


그림 5. WO<sub>3</sub> 박막의 두께에 따른 일렉트로크로믹 소자의 광변조도 변화.

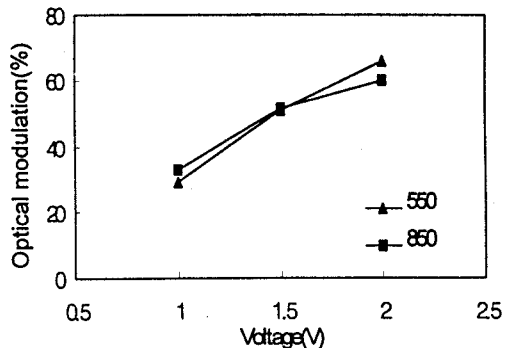


그림 6. 인가전압에 따른 일렉트로크로믹 소자의 광변조도 변화.

그림 6은 가장 큰 광변조도를 나타낸 4000Å의 두께를 갖는 WO<sub>3</sub> 박막으로 제작된 일렉트로크로믹 소자에 1~2V로 인가전압을 변화시켜 3분간 Li<sup>+</sup>이온을 주입했을 때의 광변조도를 나타낸 것이다.

인가 전압이 1V 이상일 경우, 가시광선 영역에서는 25%이상, 근적외선 영역에서는 30%이상의 높은 광변조도를 나타냈고 인가전압이 증가함에 따라 광변조도도 증가하는 것으로 나타났다.

그림 7은 가장 큰 광변조도를 나타낸 4000Å의 두께를 갖는 WO<sub>3</sub> 박막으로 제작된 일렉트로크로믹 소자에 전압을 인가하기 전과 3분간 2V의 전압을 인가한 후의 투과율과 반사율을 나타낸 것이다.

Li<sup>+</sup> 이온을 주입하기 전에 가시광선 영역에서 높은 투과율과 반사율을 나타냈으며 Li<sup>+</sup> 이온을 주입했을 때, 투과율의 변화는 매우 큰 반면 반사율의 변화는 적게 나타나 Li<sup>+</sup>이온의 주입에 따라 투과되지 못하는 빛은 거의 흡수되는 것을 알 수 있었다.

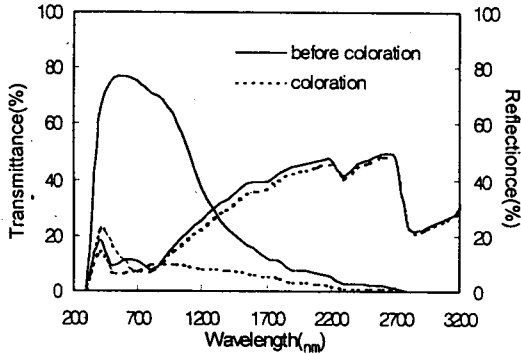


그림 7. 일렉트로크로믹 소자의 투과율과 반사율.

#### 4. 결 론

본 연구에서 반응성 마그네트론 스퍼터링법으로 증착시킨 WO<sub>3</sub> 박막을 사용한 일반형 일렉트로크로믹 소자를 제작하여 얻은 결과는 다음과 같다.

- (1) WO<sub>3</sub> 박막의 결정구조는 대부분이 비정질 박막으로 형성되었다.
- (2) PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC 고분자 전해질은 가시광선 영역에서 glass와 유사한 높은 광투과율을 나타냈으며 점성이 높아 대면적 일렉트로크로믹 소자의 제작에 적합한 특성을 나타냈다.
- (3) 반응성 마그네트론 스퍼터링법으로 증착시킨 WO<sub>3</sub> 박막을 사용하여 제작한 glass/ITO/WO<sub>3</sub>/PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC/ITO/glass 구조를 갖는 일반형 일렉트로크로믹 소자는 1V의 낮은 인가전압에서도 가시광선 영역에서는 25% 이상, 근적외선 영역에서는 30% 이상의 광변조도를 나타내 일렉트로크로믹 소자를 실용 화하기에 충분한 특성을 나타냈다.

#### (참 고 문 헌)

- (1) S. K. Deb, Proc. Electrochem Soc., vol. 90, no. 2, pp. 3, 1990
- (2) A. Hagfeldt, N. Vlachopoulos and M. Gratzel, J. Electrochem Soc., vol. 141, no. 7, 1994
- (3) K. Hinokuma, A. Kishimoto and T. Kudo, J. Electrochem Soc., vol. 141, no. 4, pp. 876, 1994
- (4) S. F. Cogan, SPIE, Institute Series, vol. IS 2, pp. 313, 1989
- (5) W.C. Dautrмонт-Smith, Display, Technol. Appl.,

- 3, 3, 1982
- (6) E. K. Sichel, J. I. Gittelman and J. Zelez, Appl. Phys. Lett., 31, 109, 1977
- (7) H. Akram, H. Tatsuoka, M. Kitao and S. Yamada, J. Appl. Phys., 62, 2039, 1987
- (8) M. A. Habib, S. P. Mauheswri and M. K. Carpenter, J. Appl. Electrochem, 21, pp. 44, 1991
- (9) O. Inganas, SPIE, vol. IS4, pp. 328, 1990