

전기변색 MoO₃ 박막의 열처리 효과

Annealing Effects of The Electrochromic MoO₃ Thin Films

임동규^{*}, 이진민^{*}, 김동진^{***}, 조봉희^{**}, 김영호^{*}

(D. G. Lim, J. M. Lee, D. J. Kim, B. H. Cho, Y. H. Kim)

수원대학교 전자재료공학과, 전기전자공학부^{**}

유한대학교 전자공학과^{***}

Dept. of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon,
Dept. of Electrical Electronic Engineering^{**}, The University of Suwon
Dept. of Electric Engineering^{***}, The College of Uuhan

Abstract

The effect of the heat treatment on electrochromic properties of MoO₃ thin films is investigated by studing optical modulation, optical density, response time, and cyclic voltammetry. From the results of XRD analysis, heat-treated at 450°C in air for 1 hour MoO₃ thin films are found to be crystalline while as-deposited film and heat-treated at low temperature (≤300°C) are amorphous. The electrochromic devices using as-deposited MoO₃ films exhibits good electrochromic properties compare to those using the heat treated MoO₃ films. It has shown that the heat-treatment affected the stability and the electrochromic properties of MoO₃ films.

Key Words(중요용어) : electrochromic(전기변색), coloration efficiency(착색효율), charge injection(전하주입), cyclic voltammetry(순환전위전류)

1. 서 론

정보표시소자, 태양광 투과제어소자 및 메모리 소자에 이용되는 전기변색기술은 많은 관심을 끌고 있으며, 지난 20여년 동안 착색 및 메모리 특성으로 인하여 전기변색에 대한 기술논문과 특허들이 많이 발표되어 오고 있다.¹⁻³⁾ 특히 건축물, 자동차 산업 및 항공산업분야에서 태양에너지를 조절할 수 있는 전기변색 스마트 윈도우는 최근 많은 주목을 받고 있다.⁴⁻⁵⁾

전기변색 재료들은 전압을 인가하면 산화, 환원반응에 의하여 재료의 광특성이 가역적으로 변화할 수 있는 물질이며, 전기변색 박막을 사용하여 정보 표시 및 태양광 투과를 변조하는 것이 가능하다. 환경에 의해 밝기가 변함으로써 응답을 조절할 수 있는 투과율을 지닌 스마트 윈도우를 만드는 것이 오

랜 꿈으로만 알려져 왔다. 스마트 윈도우는 상업건물의 창을 통한 열 이익과 손실을 전기의 유용한 최대요구와 종합적인 빌딩의 에너지 이용에 큰 효과를 가진다.

최근 이러한 전기변색 재료중에서 MoO₃ 박막의 광 흡수율이 균일하고 자연에 가까운 색을 나타내기 때문에 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.⁶⁻⁷⁾

본 연구에서는 MoO₃ 박막을 진공증착법⁸⁾으로 제작한 후 열처리 온도에 따른 MoO₃ 박막의 광 특성 및 전기화학적 특성을 조사하였으며, ITO glass / MoO₃ 박막 / 1M LiClO₄-Propylene Carbonate / Pt 대향전극 구조를 갖는 전기변색소자를 구성하여 열처리 온도에 따른 MoO₃ 박막의 안정성과 전기변색 특성에 대한 연구를 하였다.

2. 실험방법

진공증착방법(Auto 306, Edward)을 사용하여 atmosphere 분위기에서 1.0×10^{-5} torr로 유지시킨 후, boat 온도를 1100 °C에서 약 10분간 예열시킨 후 1500 °C까지 서서히 증가시키면서 working pressure는 약 3.0×10^{-5} torr 정도로 유지한 다음 증착을 시작하였다. 기판과 source와의 거리는 15 cm로 하였으며, boat는 Mo boat를 사용하였다. 시료는 MoO₃(4N, 고순도 화학) 분말을 사용하였으며 증착시 기판온도는 radiant heater를 사용하여 100 °C에서 증착하였다. 기판으로는 ITO glass(21Ω/□)와 실리콘 웨이퍼를 동시에 loading 하였으며, 증착된 박막의 두께 측정은 Ellipsometer (model : L-116B Gaetner) 을 사용하여 측정하였다. ITO 기판의 증착 면적은 15×10 mm² 로 일정하게 유지하였다. MoO₃ 박막의 열처리는 air 분위기에서 각각 150 °C, 300 °C, 450 °C 1시간 동안 하였고, 박막의 결정성 및 방향성을 조사하기 위하여서는 X선회절기 (PW-7839 Philips)로 조사하였다.

증착된 MoO₃ 박막과 Pt wire를 작업전극과 상대전극으로 사용하고, Ag/AgCl을 기준전극으로 하는 3전극법으로 전기화학적 특성을 조사하였다(Battery Cycler WBCS3000, WonATech). 전위주사속도는 50 mV/s로 하고, -0.5 V에서 2.5 V사이에서 측정하였다. ITO glass / MoO₃ 박막 / 1M LiClO₄-propylene carbonate / Pt 대향전극 구조를 갖는 전기변색소자를 구성하고, sweep function generator (model : G305, hung chang)를 사용하여 ±2.0 V, 120 초 주기를 유지하여 인가하고, 중간에 20 초씩 쉬는 방법으로 10회 이상 반복 실험하여 정상상태에 도달한 후에 double beam spectrophotometer (model : UV-3101, SIMADZU)를 이용하여 리튬이온 주입 양에 따른 광 변조 특성을 조사하였으며, 주입된 전하량은 Coulomb meter (model : HF-201, Hukuto Denko)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

진공증착방법으로 얻어진 MoO₃ 박막은 열처리 온도에 따라 짙은 푸른색에서 우유빛 색을 나타내었다.

그림 1에서 300 °C 이하에서 열처리된 MoO₃ 박막은 XRD 분석결과 비정질로 밝혀졌으며, 450 °C의 열처리를 통하여 결정질로 변화되는 것을 알 수 있었다.

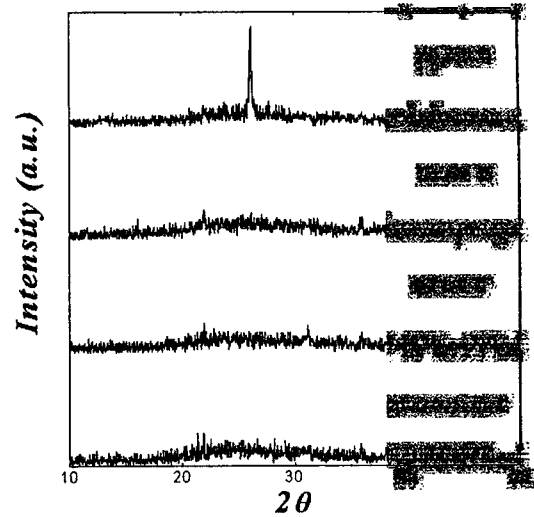


그림 1. 열처리하지 않은 MoO₃ 박막과 열처리 공정을 거친 MoO₃ 박막의 XRD 분석

Fig. 1 XRD diffraction spectra of MoO₃ thin films with heat-treatment.

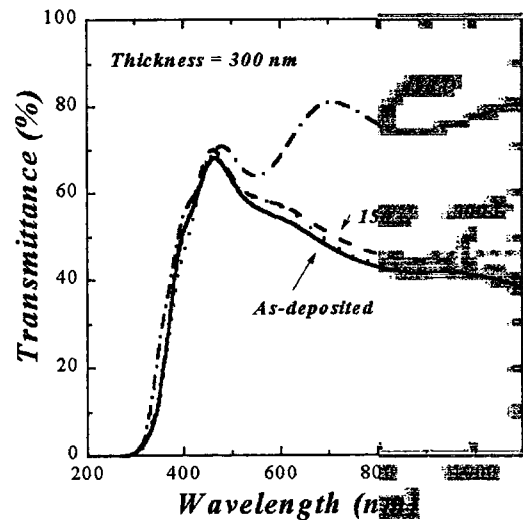


그림 2. 열처리 온도에 따른 MoO₃ 박막의 광투과율

Fig. 2. Spectral transmittance of MoO₃ thin films with heat-treatment

그림 2는 증착된 MoO₃ 박막을 각각 150 °C, 300 °C, 450 °C에서 열처리한 후 광 투과율을 측정한 그림이다. 150 °C와 300 °C에서 열처리한 MoO₃ 박막

의 경우 As-deposited MoO₃ 박막과 비슷한 광 투과율을 보여주었다. 그러나 450 °C에서 열처리한 MoO₃ 박막의 경우 전 파장 영역에서 높은 광 투과율을 나타내고 있으며, 이는 450 °C에서의 XRD 결과와도 일치됨을 알 수 있다.

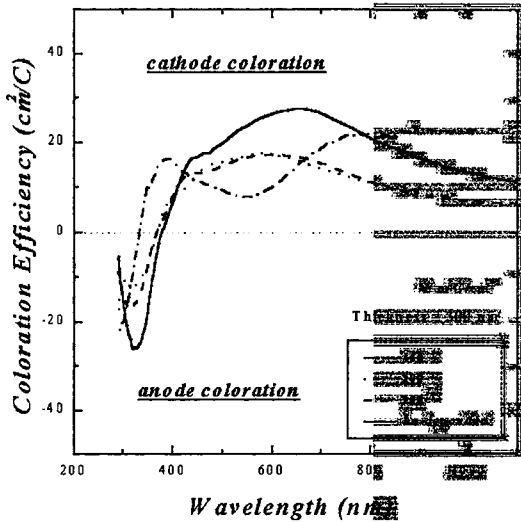


그림 3. 리튬이온 주입량이 5 mC/cm² 일때 열처리 온도에 따른 MoO₃ 박막의 착색효율

Fig 3. Coloration efficiency of heat-treated MoO₃ thin films at charge injection of 5 mC/cm²

그림 3은 리튬이온 주입량이 5mC/cm²일 때 두께가 300nm를 갖는 MoO₃ 박막의 열처리 온도에 따른 착색효율(coloration efficiency)값을 나타낸 그림이다. 그림에서 자외선 영역(0.2~0.4 μm)의 경우 열처리 온도가 증가할수록 착색효율이 증가하였으나 가시광선과 적외선 영역(0.4~1.1 μm)의 경우 열처리하지 않은 MoO₃ 박막의 착색효율이 가장 우수하게 나타났다. 그러나 450°C에서 열처리된 MoO₃ 박막의 경우 0.4~0.7 μm의 가시광선의 경우 착색효율이 낮게 나타났으나 0.7 μm 이상의 적외선 영역의 경우 착색효율이 크게 나타났다.

그림 4는 열처리 온도에 따른 MoO₃ 박막의 착색(coloration)과 소색(bleaching)시에 흐르는 리튬이온 주입량을 시간에 따라 측정한 것이다. 열처리하지 않은 MoO₃ 박막의 경우 착색과 소색에 따라 주입된 전하량이 가장 크게 나타나고 있으며, 열처리 온도가 증가할수록 MoO₃ 박막내로 주입되는 리튬이온의 주입량이 감소되며, 착/소색의 반응시간이 짧

아지고 있음을 알 수 있다.

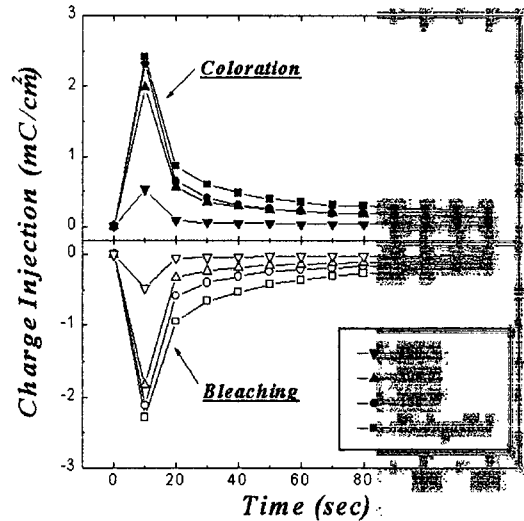


그림 4. 시간에 따른 MoO₃ 박막의 리튬이온 주입량
Fig 4. Charge injection of MoO₃ thin films as a function of time

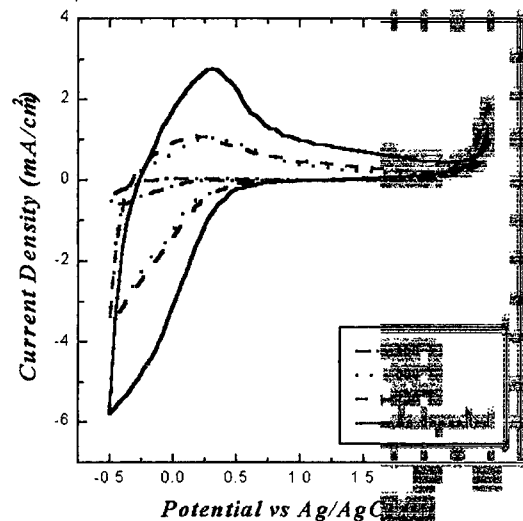


그림 5. 50 mV/s의 전위주사속도로 측정된 MoO₃ 박막의 순환전위전류곡선

Fig 5. Cyclic voltammogram of MoO₃ thin films at sweep rates of 50 mV/s

그림 5은 열처리 온도에 따른 MoO₃ 박막의 순환 전위전류를 측정된 그림이다. MoO₃ 박막의 산화피

크는 +0.3 V에서 나타났으며, 환원반응은 -0.5 V에서 0.35 V사이 부근에서 나타나고 있으며, 약 +1 V보다 낮은 전위영역에서 흐르는 환원전류는 MoO₃ 박막의 착색에 의한 것이며, 전위주사를 반전시켜 높은 전위영역에서 흐르는 산화전류는 색 소거에 대응하는 것이다. 열처리하지 않은 MoO₃ 박막을 측정할 순환전위전류곡선의 경우 산화·환원 전류피크치가 +2.8 mA cm⁻²에서 -6 mA cm⁻²로 가장 크게 나타나고 있으며, 150℃와 300℃에서 열처리된 MoO₃ 박막의 경우 산화·환원 전류피크치는 +1.5 mA cm⁻²에서 3.5 mA cm⁻²로 감소되었다. 450℃로 열처리한 MoO₃ 박막은 전류밀도의 감소가 가장 크게 나타났으며, 이는 MoO₃ 박막의 전기적 활성화가 감소되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

진공증착방법으로 제작한 두께 300 nm의 MoO₃ 박막의 air 분위기에서의 열처리 온도에 따른 전기변색 특성을 조사하였다. 증착된 박막은 열처리 온도에 따라 짙은 푸른색에서 우유빛 색을 띄고 있었으며, XRD 분석결과 450℃ 이상 열처리한 MoO₃ 박막은 비정질에서 결정질로 변화됨을 알 수 있었다. 또한 열처리 온도에 따른 MoO₃ 박막의 광 투과율은 열처리 온도의 증가함에 따라 높은 광 투과율을 나타내었다. 그러나 전기변색소자로 제작하여 측정할 경우 열처리하지 않은 MoO₃ 박막의 광 투과율이 가장 좋은 특성을 보여주었다. 순환전위전류곡선의 측정 결과 열처리하지 않은 MoO₃ 박막의 산화·환원전류피크가 가장 크게 나타난 것으로 볼 때 열처리된 MoO₃ 박막에 비하여 착색과 소색 반응이 빠를 것으로 사료된다.

열처리하지 않은 MoO₃ 박막을 사용한 전기변색소자는 열처리된 MoO₃ 박막에 비해 전기변색 특성이 우수하게 나타났으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 주입된 리튬이온이 탈삽입되지 않고, 박막내에 존재함으로써 박막의 열화현상의 원인으로 작용됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) K. Kuwabara, S. Ishikawa, K. Sugiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn 60 (1987) 747.
- 2) M. Rezaei, O. Bohnke, J. Pagetti, Displays 8 (1987) 119.
- 3) K. Yamanaka, Jpn J. Appl. Phys 25 (1986)

1073.

- 4) J. Nagai, Solid State Ionics 40/41 (1990) 383.
- 5) R. B. Golder, in Solid State Ionic Devices, Proc. Int'l. Seminar, eds. B. V. R. Chowdari and S. radhakrihna (World Scientific Publ. Co., Singapore, 1988) 379
- 6) C. M. Lampert, Solar Energy Mater 11 (1984) 1.
- 7) D. K. Benson, C. E. Tracy and J. S. E. M, svensson, SPIE 823, 72 (1987)
- 8) T. Seke and J. Nagai, Sol. Energy Materr 22 (1991) 107.