

비정질 WO₃ 박막의 광특성 및 일렉트로크로미즘에 관한 연구

박승희 · 정주용 · 조봉희* · 김영호

수원대학교 공과대학 전자재료공학과

*수원대학교 공과대학 전기공학과

A Study on the Optical Properties and Electrochromism of Amorphous WO₃ Thin Films

Sheung Hee Park, Ju Yong Chung, *Bong Hee Cho, Young Ho Kim

Dept. of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon

*Dept. of Electrical Engineering, The University of Suwon

초 록 3000 Å ~ 6000 Å의 두께로 진공 증착한 WO₃박막의 광특성 및 일렉트로크로미즘에 대하여 연구하였다. 증착된 WO₃박막은 모두 무색 투명 하였으며 X-선회절 분석결과 비정질 상태로 밝혀졌으며, 비정질 WO₃박막의 굴절율은 가시광선 영역에서 1.9~2.1로, 광에너지 gap은 3.25eV로 나타났다. ITO 투명전극/WO₃박막/LiClO₄-propylene carbonate/백금 대향전극 구조를 갖는 일렉트로크로믹 소자를 구성하여 일렉트로크로믹 특성을 조사하였다. WO₃박막의 coloration과 bleaching현상은 LiClO₄-propylene carbonate 유기 전해질과 ITO 투명전극으로부터 Li⁺ 이온과 전자의 이중주입에 의하여 청색으로 나타났으며, 가역적으로 전기 화학적인 산화반응에 의하여 bleaching현상이 일어났다. Coloration과 bleaching현상, 광학밀도, 구동전압 및 응답속도 등의 일렉트로크로믹 특성은 WO₃박막의 증착 조건, 전해액 농도, 투명전극의 sheet resistance, 인가전압에 크게 의존하는 것으로 밝혀졌다.

Abstract The optical properties and electrochromism of amorphous WO₃ thin films were studied. WO₃ thin films with thickness of 3000 Å - 6000 Å were deposited by vacuum evaporation. All these films were transparent and found to be amorphous in structure by X-ray diffraction analysis and the visible wave length refractive indices were found to be between 1.9 and 2.1 and the optical energy gap to be 3.25 eV. Electrochromic devices were made consisting of ITO transparent electrode, WO₃ thin films, LiClO₄-propylene carbonate and Pt counter electrode. In terms of their operation, the amorphous WO₃ films were colored blue by a double injection of electrons from the transparent electrode and lithium ions from the LiClO₄-propylene carbonate organic electrolyte and made colorless by electrochemical oxidation reaction. The electrochromic properties of WO₃ thin films including coloration and bleaching, optical density and response time were all found to be strongly dependent on the film deposition condition, electrolyte concentration, sheet resistance of the transparent electrode and applied voltage.

1. 서 론

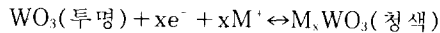
정보표시소자, 태양광 투과제이소자 및 메모리 소자에 응용이 가능한 일렉트로크로믹 기술은 많은 관심을 끌고 있으며, 지난 20여년 동안 전기변색 현상 및 메모리 특성으로 인하여 일렉트로크로미즘(electrochromism)에 대한 기술논문과 특허들이 많이 발표되어 오고 있다⁽¹⁻³⁾. 특히 건축물, 자동차산업 및 항공산업분야에서 태양에너지를 조절할 수 있는 일렉트로크로믹 smart windows는 최근 많은 주

목을 받고 있다⁽⁴⁾.

일렉트로크로믹 재료들은 전압을 인가하면 산화, 환원 반응에 의하여 재료의 광특성이 가역적으로 변화할 수 있는 물질이며, 천이금속 산화물을 기본으로 한 무기재료와 viologen 등을 이용한 유기재료들이 있다.

WO₃박막의 일렉트로크로미즘 현상은 Deb⁽¹⁾에 의해 최초로 연구가 시작되었으며, Faughnan⁽⁵⁾은 WO₃박막의 일렉트로크로미즘에 대한 메카니즘을 (+)이온과 전자의 이중주입(double injection)에 의한 반응으로 해석하여 다음과

같은 반응식으로 표현하였다.



그 이후 일렉트로크로미즘에 대한 재료개발과 여러가지 응용분야에 대한 연구가 계속되고 있으나 실용단계에 이르기까지는 coloration과 bleaching의 경시 안정성, 박막의 제작 조건에 따라서 현저하게 특성이 변화하는 등 아직도 불만족스러운 점이 많이 제시되고 있다. 따라서, 신뢰성이 높고 성능이 우수한 일렉트로크로믹 소자의 개발이 기대되며, 소자를 구성하는 구성재료에 대한 철저한 기초적 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 물질내의 이온이동도가 높고, 전자주입이 가시광선 영역에서 강한 광흡수를 일으킨다는 점에서 가장 우수한 일렉트로크로믹 재료인 WO₃박막을 진공증착으로 제작하여 광흡수 스펙트럼 및 굴절률 등의 광특성을 조사하였다. 또한 ITO glass/WO₃박막/전해질/대향전극 구조를 갖는 일렉트로크로믹 소자를 제작하여 coloration과 bleaching, 구동전압, 응답속도, 광학밀도 등의 일렉트로크로믹 특성에 대한 기초 연구를 하였다.

2. 실험

WO₃(5N, 고순도화학)를 e-beam과 thermal evaporation(Auto 306, Edward)방법으로 5×10^{-6} Torr의 진공중에서 WO₃박막을 증착시켰다. 기판은 ITO glass와 corning glass를 사용하였으며, 정확한 박막두께를 측정하기 위해서 실리콘 웨이퍼를 같은 증착 조건에서 동시에 증착하였다. Chamber의 증착전 진공도는 약 5×10^{-6} torr의 고진공을 유지하였으며, 기판과 boat의 온도를 각각 100°C, 1100°C에서 10분간 pre-heating 한후, 서서히 boat의 온도를 올려가면서 1500°C 근처에서 증착시켰다. ITO glass의 sheet resistance는 four point probe(FPP-5000, Beeco)로 측정하였으며, 증착된 박막두께 측정은 Ellipsometer(L-116B, Gaetner)와 α -step(α -200, Tenco)으로 측정하였다.

상온에서 200°C까지 기판온도를 달리하여 생성시킨 WO₃ 박막의 결정구조를 확인하기

위하여 XRD(PW-7850 Philips)로 조사하였다. WO₃박막의 투과율 측정은 double beam spectrophotometer(U-2000, Hitachi)를 사용하였으며, 광학상수는 Si웨이퍼위에 WO₃가 증착된 시료를 이용하여 spectroscopic ellipsometer(S-2000, Rudolph)로 측정하였다. 또한 ITO glass/WO₃박막/LiClO₄-PC(propylene carbonate)/백금 대향전극 구조를 갖는 일렉트로크로믹 소자를 구성하여 일렉트로크로미즘 현상, 구동전압, 응답속도 및 광학밀도를 구하였다.

대향전극은 10mm 직경을 갖는 백금선을 이용하였으며, 전해질은 LiClO₄-PC의 유기전해액을 사용하였다. 백금 대향전극과 ITO 투명전극사이에 직류전압을 가역적으로 인가하면서 일렉트로크로믹 특성을 측정하였으며, 이때 coloration을 나타내는 WO₃박막의 면적은 $9 \times 30\text{mm}^2$ 이었다. coloration과 bleaching 실험은 (+)와 (-) 전압을 각각 3분씩 인가하고 중간에 30초씩 쉬는 방법으로 반복 실시한 후 측정하였다. 또한 coloration 및 bleaching 전류를 동시에 측정하였으며 주입된 전하량은 C/A meter(HF-201, HUKUTO DENKO)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

WO₃박막의 광특성 및 일렉트로믹 특성은 증착기술과 제조 파라미터에 의해 크게 좌우되며 증착조건에 따라 colorless, blue 및 gray 색의 박막을 얻을 수 있다²⁾. 기판온도를 상온에서 200°C까지 변화시키면서 진공증착한 WO₃박막은 X선 회절 실험결과 모두 비정질 상태로 나타났다.

그림 1은 기판 온도 100°C에서 증착한 비정질 WO₃박막들의 파장에 대한 투과율을 나타낸다. 0.3-0.35 μm 의 파장에서 급속히 투과율이 증가되며 0.4-1.1 μm 의 범위에서는 투명한 것으로 나타났다. 또한 두께차이가 적은 경우 두께가 얇은 시료의 투과율의 peak치는 두꺼운 시료의 경우보다 앞선 파장에서 나타났다. 그리고 두께가 두꺼워짐에 따라 peak-valley의 수가 증가됨을 알 수 있었으며, peak와 peak사이의 파장 간격은 두께와 상관관계가 있는 것으로 관찰되었다.

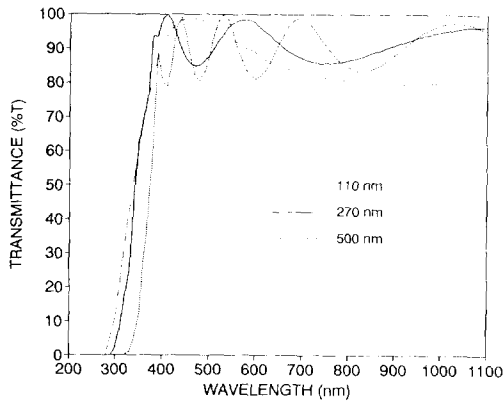


Fig. 1. Spectral transmittance of WO₃ thin films.

그림 2와 3은 비정질 WO₃박막의 복소굴절률 값을 나타낸다. Spectroellipsometric 측정

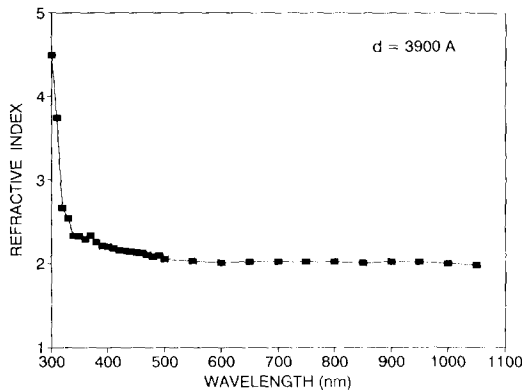


Fig. 2. Refractive index spectra of WO₃ thin film.

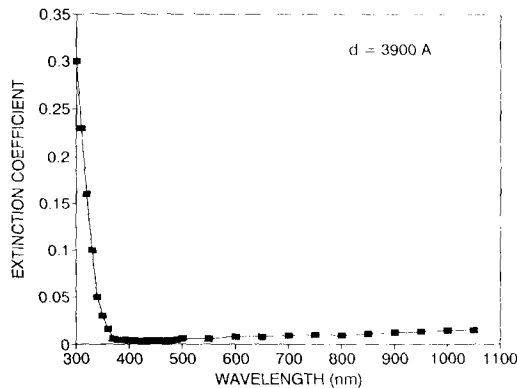


Fig. 3. Extinction coefficient spectra of WO₃ thin film.

방법과 spectrophotometric 방법⁶⁾으로 구한 복소굴절률값은 거의 차이가 없었으며, 가시광선 영역에서의 굴절률은 1.9~2.1로 나타났다. 또한 투과율 측정결과에서 peak-valley를 envelope시켰을 경우 peak 값과 valley 값이 차이가 클수록 같은 파장에서 굴절률이 약간 크게 나타났으며, 이는 Demiryont⁷⁾ 등이 측정 한 결과와 일치하고 있다. 또한 증착조건에 따라 WO₃박막의 굴절률은 Ellipsometer(L-116B, Gaetmer)로 측정 한 결과 파장 6328 Å에서 1.95~2.1로 나타났다. 이는 WO₃박막의 stoichiometry 효과 때문으로 생각된다.

그림 4는 광학상수 값을 이용하여 구한 $(ah\nu)^{1/2}$ 의 광에너지 의존성을 나타내며, $(ah\nu)^{1/2} \cong \text{const.} (h\nu - E_g^{opt})$ 의 선형 관계식에서 구한 광에너지 갭은 3.25eV로 나타났다.

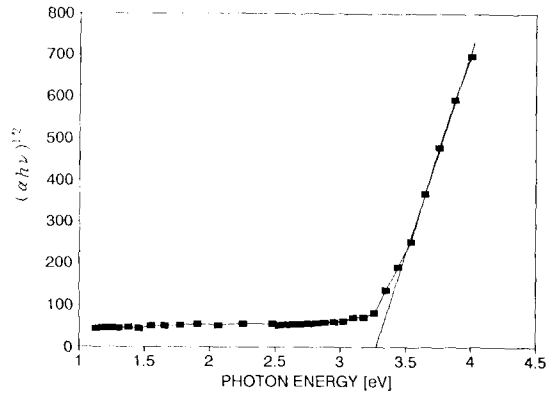


Fig. 4. The dependence of $(ah\nu)^{1/2}$ on photon energy.

그림 5와 6은 coloration 및 bleaching 투과율을 나타낸다. 먼저 일렉트로크로믹 소자의 coloration/bleaching cycle을 500회 이상 실시한 후 측정하였다. Coloration 현상은 투과율 86.6% ($\lambda=800\text{nm}$)에서 5초 경과후 19.3%로 감소되었으며, 이때 주입된 전하량은 6.5mC/cm²로 측정되었다. 또한 bleaching 현상은 coloration 상태의 투과율 7.0% ($\lambda=800\text{nm}$)에서 5초 경과후 76.1%로 증가되었으며 coloration 현상보다 bleaching 현상이 더 빨리 일어남을 알 수 있었다. 그리고 WO₃박막 두께가 얇을수록 (<3000 Å) coloration/bleaching cycle 회수가 증가함에 따라 부분적으로 박막의 열화

현상이 일어났으나, 두께 3000 Å 이상의 박막은 10⁵ 회 이상에서도 일렉트로크로믹 특성이 안정되게 나타났다.

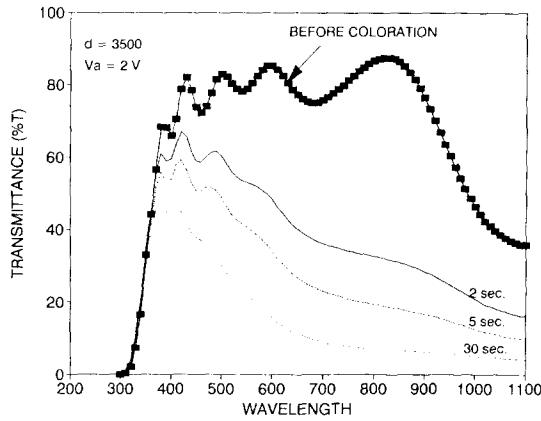


Fig. 5. Spectral transmittance of WO₃ thin film during coloration as a function of time.

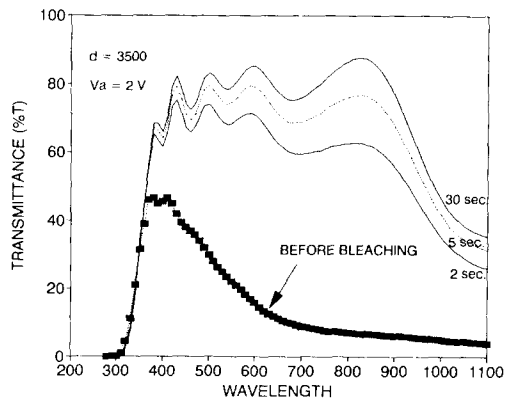


Fig. 6. Spectral transmittance of WO₃ thin film during bleaching as a function of time.

그림 7은 0.1M, 0.5M, 1M의 LiClO₄-PC 유기 전해질에서 측정한 coloration투과율을 나타내며, 이 파장 λ=800nm에서 광학밀도는 각각 0.68, 0.93, 0.98로 나타났다. 전해액의 mole ratio가 클수록 coloration 특성이 우수하게 나타났으며 0.5M과 1M의 경우는 큰 차이가 없었다. 이는 대향전극인 백금전극에 (+) 전극을 인가할때, Li⁺ 이온농도가 mole ratio가 클수록 증가되기 때문이며, 0.5M이상에서는 어느정도 포화상태에 도달하는 것으로 생각된다. 따라서 Li⁺ 이온농도는 WO₃박막의

coloration특성에 매우 중요한 역할을 하는 것으로 밝혀졌다.

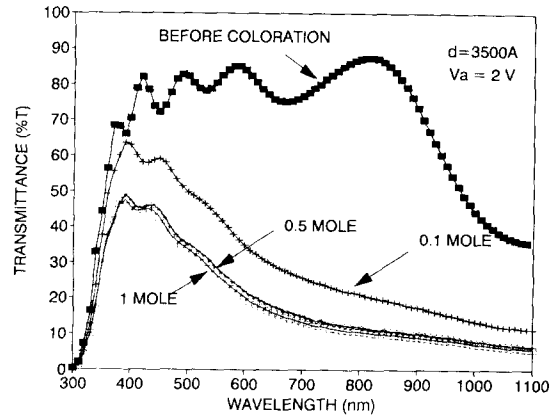


Fig. 7. Spectral transmittance of WO₃ thin film during coloration with mole ratio.

그림 8은 sheet resistance가 10Ω/□, 100Ω/□인 ITO 투명전극을 사용하여 제작한 일렉트로크로믹 소자의 coloration 특성을 나타낸다. Sheet resistance가 적은 ITO glass를 기판으로 사용한 소자가 우수한 특성을 갖고 있었으며, 파장 800nm에서의 광학밀도값은 각각 0.98, 0.72로 나타났다. 이는 (+) 백금전극으로부터 Li⁺이온과 ITO 투명전극으로부터 전자의 이중주입에 의해 Li_xWO₃가 형성되어 coloration이 일어나므로, ITO 투명전극의 sheet resistance가 크면 전자의 주입이 적어지게 되어 그만큼 Li⁺이온도 적게 주입되기 때

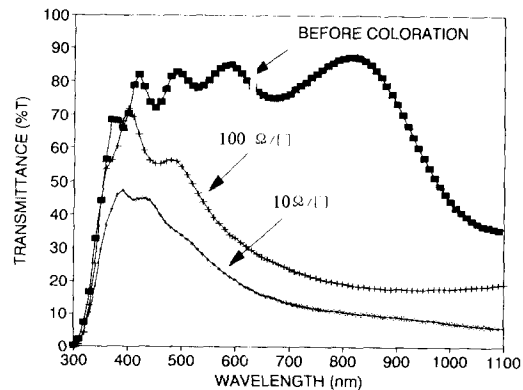


Fig. 8. Spectral transmittance of WO₃ thin film during coloration with ITO sheet resistance.

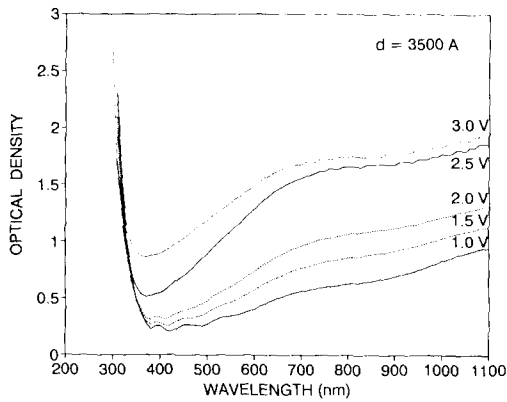


Fig. 9. Optical density spectra of WO_3 thin film as a function of applied voltage.

문에 광학밀도가 적게 나타난 것으로 생각된다. 그림 9는 두께 3500 Å을 갖는 일렉트로크로믹 소자에 인가전압을 1V에서 3V까지 0.5V씩 증가시키면서 측정된 광학밀도 값이다. 인가전압이 증가함에 따라 전하주입량이 많아지면서 coloration현상이 우수하게 나타나는 것으로 밝혀졌다. 인가전압 3V일때 백금 대향전극에서 bubble현상이 일어났으며, 좀더 높은 전압을 인가하면 박막의 색이 청색에서 흑갈색으로 변하거나 WO_3 박막의 열화현상이 일어나는 것으로 밝혀졌다. 또한 흑갈색으로 변한 coloration박막들은 가역적인 bleaching 현상이 일어나지 않았다. 따라서 일렉트로크로믹소자의 구동전압은 WO_3 박막 두께 및 용도에 따라서 적절히 선택해야할 것으로 생각된다.

그림 10은 WO_3 박막 두께 3400 Å, 5400 Å을 갖는 일렉트로크로믹 소자에 구동전압 2.5V를 인가하였을 때 측정된 coloration전류 응답과 광학밀도를 나타낸다. Coloration전류의 응답곡선 형태는 0.4~0.5초에서 peak치를 나타내고 시간이 증가함에 따라 급속하게 감소하여 일렉트로크로믹 정상상태에 도달하게 되며 WO_3 박막 두께가 두꺼울수록 늦게 도달하였다. 또한 coloration전류 측정과 동시에 측정된 파장 800nm에서의 광학밀도는 시간이 증가함에 따라 급격히 증가하다가 일정한 값으로 나타났으며 WO_3 박막 두께가 두꺼운 소자의 광학밀도가 크게 나타났다. 이는 WO_3 박

막 두께가 두꺼울수록 전하주입량이 증가되기 때문으로 생각된다.

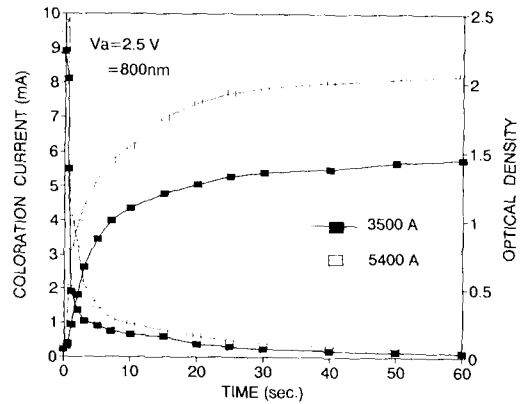


Fig. 10. Coloration current response and optical density of WO_3 thin films as a function of film thickness.

4. 결 론

진공증착으로 제작된 비정질 WO_3 박막의 광특성과 ITO 투명전극/ WO_3 박막/ $LiClO_4$ -PC/백금 대향전극 구조를 갖는 일렉트로크로믹 소자를 구성하여 WO_3 박막의 일렉트로크로믹 특성을 조사하였다. 증착된 WO_3 박막은 투명하였으며 X-선회절 분석결과 비정질 상태로 나타났다. 비정질 WO_3 박막의 굴절율은 가시광선 영역에서 1.9~2.1, 광에너지 gap은 3.25eV로 나타났다. 비정질 WO_3 박막의 coloration과 bleaching 현상은 $LiClO_4$ -PC 유기 전해질과 ITO 투명 전극으로부터 Li^+ 이온과 전자의 이중주입에 의하여 청색으로, 전기화학적 산화반응에 의하여 투명한색으로 가역반응이 일어났다. 또한 유기전해액의 Li^+ 이온 농도는 WO_3 박막의 coloration특성에 매우 중요한 역할을 하는 것으로 밝혀졌으며, ITO 투명전극의 sheet resistance가 적을수록 coloration 특성이 우수하게 나타났다.

3000 Å미만의 두께를 갖는 WO_3 박막의 경우 coloration/bleaching cycle회수가 증가함에 따라 박막의 열화가 부분적으로 일어나는등 일렉트로크로믹 특성변화가 심하게 나타났으나 3000 Å~6000 Å의 두께에서는 10⁵회 이상에서도 일렉트로크로믹 특성이 안정됨을 보였다. 구동전압이 증가하면 주입된 전하량이 증

가하면서 coloration 특성이 우수하게 나타났으나, 두께가 얇은 박막일수록 구동회수가 증가함에 따라 박막의 격리현상이 발생하였다. 앞으로 WO₃ 박막의 성장조건, 박막두께 및 구동전압 등을 적절히 선택하면 정보 표시소자 및 태양광 투과 제어소자에 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 1991년 과학재단 연구비 지원(911-0809-012-1)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

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. 박창엽, 김영호, 전기학회 논문지 제 31권 11호, 17 (1982)
7. H. Demiryont and K.E. Nietering, Appl. Optics. 28, 1494 (1989)
8. J. Nagai et al, Solar Energy Mater. 14, 175 (1986)
9. M.A. Habib et al, Solar Energy Films, 219, 193 (1992)
10. N. Ozer et al, Thin Solar Films, 219, 193 (1992)