

# High Electric Conductivity 를 갖는 New Glass 의 개발과 응용(2)

The development and application of new glass with high electric conductivity

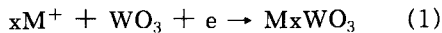
姜 元 浩\*  
Kang, Won Ho

### 3. 혼합전도성 Glass

순수한 ion 전도와 전자전도가 아닌, 양자가 혼재하는 이른바 『혼합전도』재료도 하나의 흥미있는 분야이다. 혼합전도재료는 달리 보면, intercalation 과 deintercalation 반응이다. 이와같은 process 는  $TiS_2$  와  $MoS_2$  와 같은 층상 결합을 중심으로 많이 연구되어 왔지만, 최근 amorphous 와 glass 에도 관심이 높아지고 있다. 여기서는 그 중에서, electro chromism 과 2차전지용 cathode 재료에 대해서 서술한다.

#### 3.1 일렉트로크로미즘

「그림 11」과 같은 cell 을 섞어서, amorphous 의  $WO_3$  의 증착막의 쪽이 minus 로 되는 것과 같이 전장을 걸어서 1개의 cation 과 electron 을 동시에 주입하면,



의 반응에 따라  $M_xWO_3$  라고 하는 Bronze 가 생성된다. Bronze 는 푸른색을 가지고 있기 때문에, 표시소자, 또는 빛의 량을 조절하는 조광 재료로서 이용될 수 있는 것으로, 활발하게 연구되고 있다.

「그림 12」에  $WO_3$  에  $Li_2O$  첨가한 sputter 박막의 일렉트로 크로믹스 스펙트럼을 나타낸다. 이들의 Sputter 박막은 물론 amorphous 이다. No. 1 은 순수한  $WO_3$  막이고, No. 2 는

거기에  $Li_2O$  가 첨가된  $Li_2O-WO_3$  막이다. 스펙트럼은 거의 변화하지 않고, 순수한  $WO_3$  와 같이 청색이다. 그런데  $Nb_2O_5$  를 첨가하면, No. 3, 4, 5 와  $Nb_2O_5$  의 증가에 따라, 스펙트럼에 변화가 나타나, 표면색이 변화하는 것을 표시하고 있다. 이것은 제 3성분을 잘 선택하면, 일렉트로 크로미즘에 따라 다색화가 가능한 것을 나타내고 있어 흥미가 깊다.

「그림 13」에 이와같은 일렉트로 크로미즘의 응답특성의 예를 표시한다. +전위를 걸었을

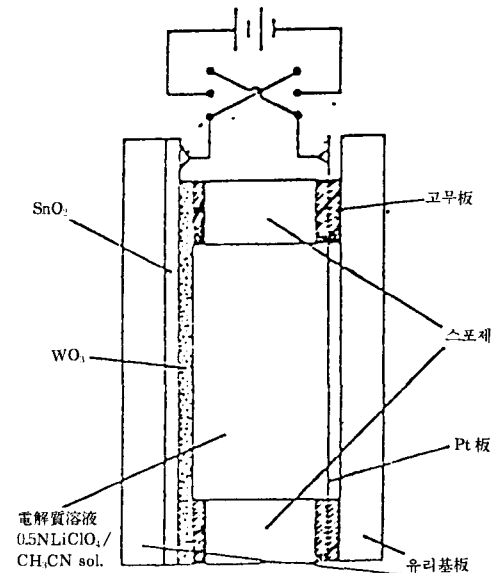


그림 11 Electro 크로미즘 측정 cell

\* 요업기술사. 단국대학교 신소재 기술연구소 소장. 공학박사

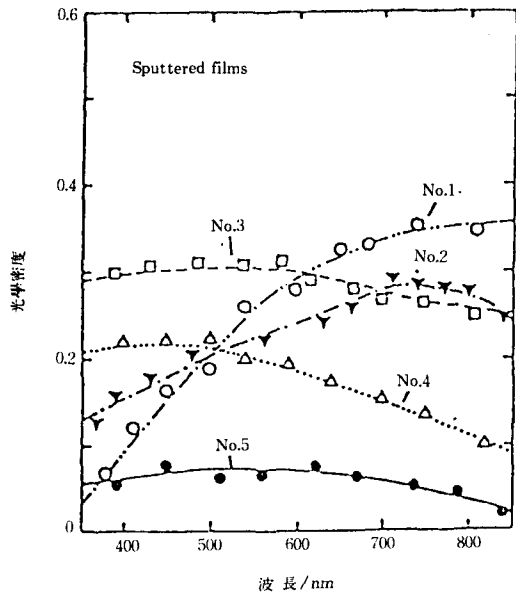


그림 12  $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 계 Sputter 박막 Electro 크로미즘(No.1→No.2→... 순으로  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  함량이 증가)

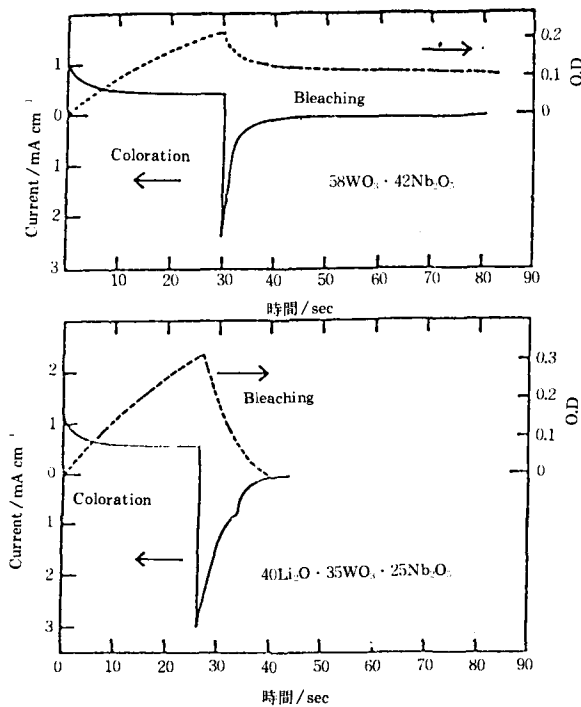


그림 13  $\text{WO}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 계,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 계 Sputter 박막 Electro 크로미즘 응답특성 (3V 정전위, 600nm 파장)

때의 전류와 광학밀도(600nm에 있어서)의 시간변화를 표시한 것이고,  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 포함하지 않은 막에서는, 消色이 불충분한 것에 대해,  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 포함되면 반복 특성이 향상되고 있는 것을 알 수 있다. 어느 방향에 전장을 거는 것에 있어서 착색하고, 역전장을 거는 것에서 소색되는 것이 가능하기 때문에, 액정에 비해 색이 선명한 점을 만든 새로운 표시소자로서 뿐만이 아니고, 조광용재료로서도 기대가 되고 있다. 이 일렉트로 크로미즘이, 충분히 실용에 견딜 수 있게 되기 위해서는, ion의 공급원으로서의 초 ion 전도체의 개발만이 아니고, 응답성·안전성의 일렉트로 크로미즘 재료의 개발이 요구되고 있다.

### 3.2 2차전지용 양극재료

2차전지의 cathode(양극)재료는, 앞의  $\text{MxWO}_3$  bronze 생성과 유사한 반응이고, 방전시에는 (1)식의 좌측에서 우측으로의 환원반응, 충전시에는 역으로 우에서 좌측으로의 산화반응이 일어난다.

종래  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  등의 층상결합의 intercalation 반응이 자주 연구되어 왔다. 하지만, amorphous 재료쪽이 용량이 크게 되면서 충방전의 반복에 따라 체적변화가 작기 때문에 장수명을 갖는 것등이 알려지게 되어, amorphous 재료에 관심이 옮겨지고 있다. 그 중에서, 초냉각에 의해 얻어진  $\text{V}_2\text{O}_5$  glass, 및  $\text{V}_2\text{O}_5$ 에 각종의 제2성분을 가한 glass 중에서  $\text{CuO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$  glass(mol 비)의 특성을 「그림 14」과 「그림 15」에 나타낸다. 이 경우의 전지의 구성은,

$\text{Li}/1\text{M LiClO}_4-\text{Propylenecarbonate}/\text{V}_2\text{O}_5$ 계 glass

이다.

「그림 14」은 이 전지의 방전전압을 표시한 것이고,  $\text{V}_2\text{O}_5$  glass와  $\text{V}_2\text{O}_5$  결정이 비교되어 있다. 3V를 초과하는 기전력을 얻을 수 있는 것이 양자의 큰 특징이지만, 결정에서는  $\text{Li}^+$  ion의 주입량의 변화에 대하여, 계단상의 변화를 하는 것에 비해, glass에서는 매끄러운 변화

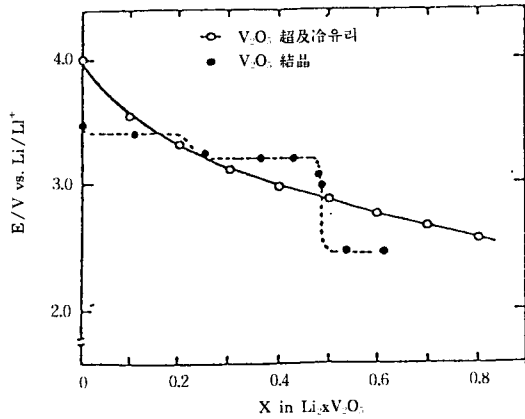


그림 14 Li/1M LiClO<sub>4</sub>-PC/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 전지에 일어난 해방단전압

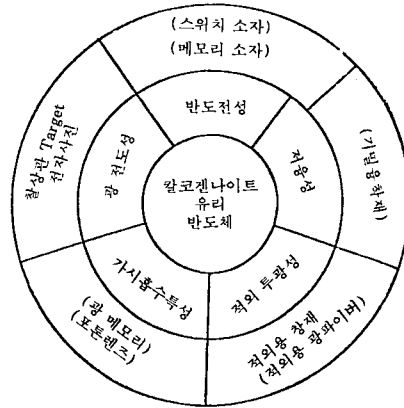


그림 16 칼코젠나이트유리 반도체 고유의 특성과 응용

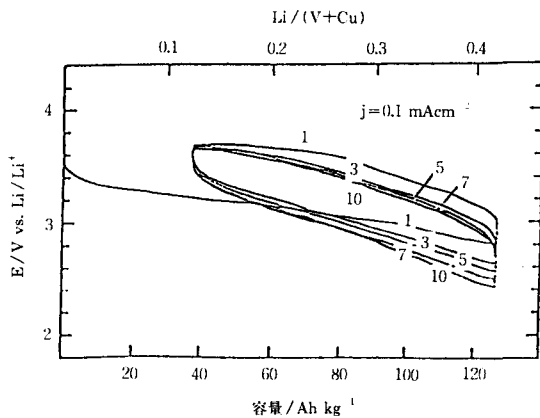


그림 15 Li/1M LiClO<sub>4</sub>-PC/CuO · 2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리 조작 역충방전특성 전류밀도 0.1mA/Cm<sup>2</sup>

를 나타내고 있는 것도 하나의 특징이다. 계단상의 변화를 하면, 불가속반응이 일어나서, 별개의 화합물이 되어 이미 충전할 수 없게 되는 경우도 있다. 또 방전시의 용량도 glass 쪽이 꽤 높게 되는 것이 보고되어 있다. 「그림 15」는 CuO · 2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass를 양극재료인 전지의 충방전의 반복 특성이다. 전류밀도는 0.1 mA/cm<sup>2</sup>이다. 그림의 횡축은 glass 중의 전 금속원자에 대한 intercalation한 Li<sup>+</sup> ion의 량과, 방전용량의 2중으로 나타내고 있다. 반복과 더불어, 점점 전압의 저하는 보여지지만, 양호한 충방

전 특성을 나타내고 있어, 이러한 glass가 Litium 2차전지용 cathode 재료로서 유망하다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 전자전도성 Glass

전자전도 glass의 발견은, 상당히 빨라 1954년에는 천이금속 산화물계의 glass가, 또 다음해 1955년에는, chalcogenite계의 glass가 전자전도성을 나타내는 것이 발견되었다. 천이금속산화물계의 glass는, 3.2절에서 서술한 것과 같이 최근 litium 2차전지 용 cathode 재료로서 부활할 전망이 보이지만, 여기서는 chalcogenite glass와 최근 화제의 초전도 ceramics가 glass化하는 것을 볼 수 있으므로, 그것들에 관해 서술한다.

##### 4.1 칼코젠나이트 Glass

칼코젠나이트 glass가 갖는 특성과, 그것을 이용한 응용예를 「그림 16」에 나타낸다. 이들 중, 최근의 화제로서는, (1) glass 형성론, (2) 적외투과성과 적외용 광fiber, (3) 광 디스크 메모리, 및 (4) 화학부식에 의한 가전자 제어가 있다. (1)에 관해서는, 어떠한 원소가 칼코젠나이트 Glass의 구성성분으로 알려져 있는

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0
1	H															He
2	▲Li	Be									▲B	C	N	▲O	F	Ne
3	▲Na	Mg									Al	*Si	*P	*S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	×Mn	×FeCoNi	*Cu	×Zn	▲Ca	*Ge	*As	*Se	*Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	RuRhPd	*Ag	▲Cd	▲In	×Sn	*Sb	*Te	*I	Xe
6	Cs	Ba		Hr	Ta	×W	Re	OsIrPt	×Au	▲Hg	*Tl	*Pb	*Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra														

● 유리중에 다량함유 ▲ 소량함유 \* 미량함유 × 미량함유

그림 17 칼코젠유리의 구성성분

가를, 주기표에 따라서 「그림 17」에 나타내는 것으로 하고, (2), (3), (4)에 관해서 서술한다.

(1) 적외투과성과 적외용 광 fiber

칼코게나이트 Glass 는, 「그림 16」에서도 알 수 있듯이, 적외투과성이 뛰어난 것이 하나의 큰 특징이다. 이 특징을 살려서 적외선용의 기관으로서 이용되고 있고, 더우기, 적외선 투과용 광 fiber나 레이저 메스, 레이저 가공등의 에너지 전송용 fiber로서 주목을 받고 있다.

현재, As-S계, Ge-S계, Ge-As-Se계, Ge-P-S계등의 fiber化가 시험되고 있는데, 이들 중에서, As-S계의 예를, 「그림 18」에 나타낸다.

이 그림은 As<sub>40</sub>S<sub>60</sub>(mol%)의 앙크라트형 glass fiber의 손실 스펙트럼이다. 최저 손실값은 2.40 μm의 파장으로 64dB/km이다. 2.91 μm와 4.03 μm의 큰 손실 피크는 각각 OH와 SH의 기준 신축파동에 의한 것으로, 그 외의 피크는 결합음, 배음 등이다. 손실요인의 해석도 진척되고 있어, 단파장측에서는, 가시흡수단의 뒤에 우루밧하테루가, 또 장파장측에서는, 적외흡수단으로서의 多光子흡수가 주요한 손실을 준다는 것이 확실해져 있다. 문제는 가시흡수단과 적외흡수단의 사이에 파장역으로, 칼코게나이트 glass에 고유의 구조취약에 기인한다고 생각되는 손실이 있다고 말해지고 있어, 지

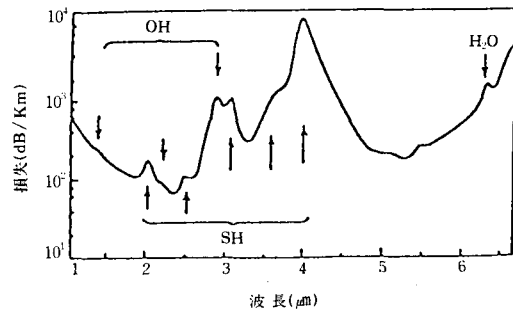


그림 18 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리 파이버 손실 스펙트럼

금으로서, 기대하는 정도의 손실은 실현되지 않고 있다.

CO<sub>2</sub> 레이저의 발진파동인 10.5 μm에서는 흡수계수가 1.5dB/m 정도가 실현되어 있는데, 더우기 저손실을 실현해서, 레이저 메스나 레이저 가공용 fiber로서 활용하려고 하는 움직임이 금후 더욱 활발하게 될 것이라고 예측된다.

(2) 광디스크 메모리

칼코게나이트 glass에 광을 조사하면, 가시흡수단이 이동해서 보이는 색이 변화하고, 가열하면 또 원래로 돌아가는 현상이, 1971년 Keneman에 의해 발견 되었다. 이러한 현상은 광조사에 의해 일반적으로 흡수단이 장파장측으로 이동해서, 어떤 파장에서는 투과율이 낮

아지기 때문에 광흑화(photodarkening)라고 불려진다. 또 다니카에 의하면 상세히 검토되어, 같은 조성의 결정으로는 되지 않고, amorphous의 고유의 현상이며, amorphous 물질의 구조변화에 달려있는 것이 명확하게 알려지게 되어 광구조변화(photostructural change)라고도 불려진다. 이 현상을 이용하면, 광조사에 의해 보는 색이 변화하기 때문에, 광 메모리 재료로서 기대되며, 1970년에 활발히 연구되었다. 그러나 안정성이나 선명도 등 문제가 있어, amorphous간의 구조변화를 이용한 광 메모리는 실용화에 이르지 못했다. 최근 amorphous↔결정의 상전이를 이용한 광 디스크 메모리가 활발히 연구되고 있다. 이것은 순수하게 칼코겐나이트 glass가 아니라, 산화물의  $\text{TeO}_2$ 와  $\text{Te}$ 의 혼합계 박막이다. 「그림 19」에 광 디스크의 기록과 소거 system의 모식도를 나타낸다. 가열에 의해 결정화한 부분은, 냉각되어 amorphous化 한 부분보다 광의 투과율은 낮아지고, 반사율은 높아진다. 이것을 이용해서, 기록, 재생, 소거 등을 반복해서 행하려고 하는 것이다.

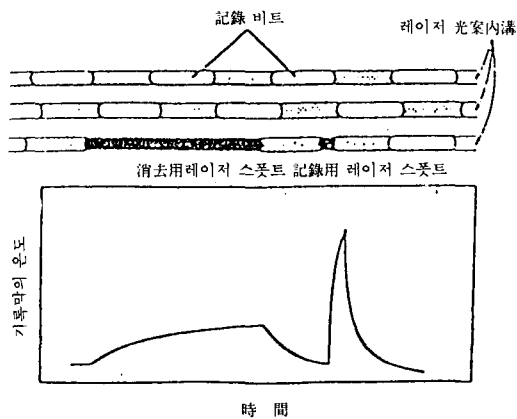


그림 19 광 디스크 메모리 2개의 레이저(기록용, 소거용)을 이용한 가열-냉각 메모리 그림

위의 「그림 19」에서는,  $\text{TeO}_2$ - $\text{Te}$ 계 박막(평균조성으로서  $\text{TeO}_{1.1}$ 이 최상이라고 한다)이 흡

착된 디스크의 안내구의 부분에, 비교적 power가 크게 넓은 면적에 걸쳐서 레이저 광을 조사하여 우선 결정화시켜 놓는다. 이것이 아무것도 기록되어 있지 않은 상태이다. 여기에, 그림에 있는 것처럼 각형의 강력한 레이저 스폿트를 조사하면, 이 부분은 급열되어 용융하지만, 근처의 조정에 열을 빼앗겨서 급냉된 amorphous化 한다. 그렇게 하면, 광의 투과율은 높아지고, 반사율은 낮아지기 때문에, 이 부분에 신호가 기록되게 된다. 재생은 같은 크기로 power가 큰 장각형의 레이저를 조사한다. 레이저는 따라서 2종류 사용하게 된다. 그렇게 하면 다시 결정화해서, 신호가 사라져 버린다. 이러한 cycle을 반복함에 의해서, 바꿔쓰기가 가능한 디스크 메모리가 된다. 통상은 반사광을 읽기 위한 것으로 이용하지만, 반사율 변화는 amorphous와 결정과의 반사율의 차이만이 아니고, 기록막과 기판과의 계면에서 반사된 광을 이용해서, 보다 강조되도록 연구되고 있다. 최근, 위에서 서술한 산화물계만이 아니고, 칼코겐나이트계의 In-Se계, Sn-Te-Se계,  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 계 등에 대해서 활발히 연구가 진행되고 있다.

$\text{Te-TO}_2$ 계는 읽어내기 전용의 광 디스크로서 실용화되어 있고, 또  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 계는 바꿔쓰기 가능한 디스크로서 기대되고 있다. 이 경우, 레이저 빔을 두개 사용하는 것이 아니고, 1개로 하는 것이 가능하다고 한다.

### (3) 화학수식과 가전자제어

Electronics가 현재처럼 활발한 발전을 보이고 있는 이유는, 결정반도체에 상당한 불순물을 극도로 미량 변화하는 것에 의해, 전자가 전기전도도에 관계하는 형이라든가, 정공이 p형과 같이, 전도의 type을 자유로이 할 수 있는 것과, 그 것들을 조합해서 p-n 집합을 형성하는 것이 가능하기 때문이다.

Amorphous 반도체는, 여기서 서술한 칼코겐나이트 glass와 amorphous silicon으로 대표되는 tetrahedral계로 대변할 수 있는데,

amorphous 구조라고 하는 혼란때문에, 결정에 비해서 가전자제어는 곤란하다고 생각되고 있다. 그러나, amorphous silicon은 제조 process에 의해 가전자제어가 가능하고, p-n접합도 형성될 수 있는 것이 1970년대 중반쯤에 발견되어, 현재의 amorphous 붓을 낳은 하나의 계기가 되었다. 현재, sola cell의 부착의 전지에는, 거의 amorphous silicon 태양전지가 활용되고 있는 것은 모두 알고 있는 대로다. 그러나, 칼코겐나이트 glass계는 통상 p형 전도의 것 밖에 얻을 수 없고, 구조상의 제약 때문에 가전자제어는 불가능하다는 논문도 발표된 적이 있다. 1880년에 Tohge는, Ge-Se계 glass에 Bi를 첨가하는 것에 의해, 전도 type를 p형에서 n형으로 바꾸는 것에 성공했다. 전도 type의 판정결과를 「그림 20」에 나타낸다. 그림의 세로축은 열전능(50°C)의 값으로, 이 값이 정의 경우 p형, 부의 경우 n형 전도인데, Ge-Bi-Se계도, Bi 함량이 9% 전후로, 정에

서 부로 변화하고 있는 것을 알 수 있다. 결정으로 價전자제어가 행해지는데, 그것에 필요한 첨가물은 ppm order 이하이고, 그러한 미량의 첨가로 큰 효과가 나타나기 때문에 doping이라고 한다. 그러나, 「그림 20」에서는 Bi의 첨가량의 % order가 되어 있기 때문에, doping이라고 표현하지 않고, 화학수식(chemical modification)이라고 한다.

칼코겐나이트 glass에 있어서, 화학수식에 의한 價전자제어에 처음으로 성공한 것은 Bi인데, 주기표에서 Bi의 좌측의 pb를 첨가해도 n형의 것이 얻어지고, 더우기 좌측의 Tl에서는 완전한 n은 얻을 수 없었지만, 전기전도에 대한 전자의 기여가 꽤 큰 것이 제작되어져 있다. 이렇게 해서 얻어진 n형의 칼코겐나이트 glass와 종전 부터 알려져 있는 p형을 조합해서, p-n접합이 얻어진다는 것이 최근 보고되었다. 그 p-n접합소자의 모식도와 전류-전압 특성을 「그림 21」에 나타낸다. n형 glass로서는,  $Ge_{20}Bi_{11}Se_{69}$  (mol%)의 것을 연마해서 약  $50\mu m$ 로 한 것을 사용, p형으로서는  $As_2Se_3$

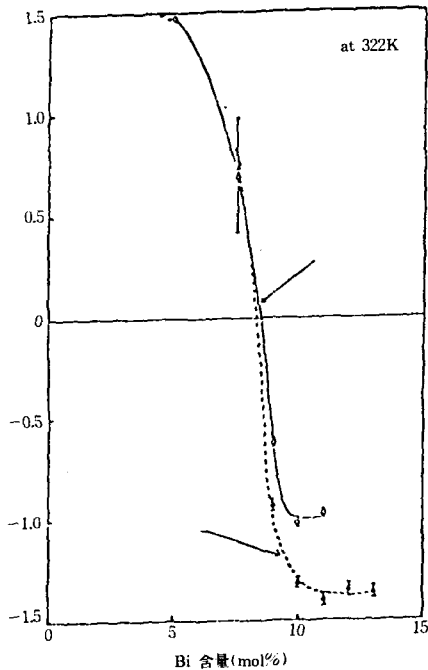


그림 20 Ge-Bi-Se계 및 Ge-Bi-Se-Te계 유리의 열기전능

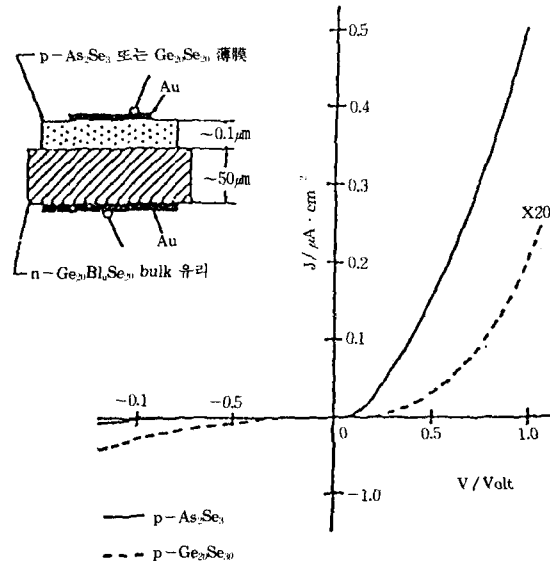


그림 21 Chalcogenide의 p-n 접합소자의 모식도 전류-전압특성

또는  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 의 증착박막을 이용했다. 어느 경우에도 명확한 p-n접합의 형성에 의한 정류성을 볼 수 있는데, p형으로  $\text{As}_2\text{Se}_3$ 를 사용한 경우가 좀더 현저하다. 최근 蒸着薄膜同士の p-n접합도 실현하고 있다.

칼코게나이트 glass의 가전자제어나 p-n접합이 가능하게 된 것은, 새로운 학문 분야가 열린 것이라고 평가할 수 있다.

#### 4.2 고온 초전도체의 Glass화

주지의 사실과 같이, 산화물계의 고온초전도체가 화제를 불러 일으키고 있는데, 그 응용으로서, 박막화와 선재화가 활발히 연구되고 있다. 특히 선재화가 중요한 문제로 생각될 수 있다. 통신용 광 fiber가 단시일내에 실용화가 가능하게 된 하나의 큰 원인은, 소재가 glass였던 것이다. glass가 갖는 성형, 가공성이라고 하는 특징이 100% 살려졌다고 할 수 있다. 「그림 23」의 제값에서 glass를 실험했을 때, Y계는 어떻게 해도 glass를 얻을 수 없었지만 Bi는 용이하게 glass를 얻을 수 있었다. 「그림 22」에  $\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_x$ 의 분말 X선 회절도를 나타낸다. (a)는 고상반응생성물로, (b)가 그것을 「그림 23」의 제값으로 초급냉한 것이다. CaO에 의한 회절 피크가 조금 보여졌지만, 전체로서 amorphous 특유의 pattern을 나타내고 있다. (c), (d), (e)는 이 초급냉된 것을 500°C, 700°C, 850°C에서 2시간 열처리 한 것의 회절도로, 고상반응생성물과 같은 결정이, 점점 성장하고 있는 것을 알 수 있다. 특히 850°C에서는, 고상반응물과 회절 피크의 위치는 똑같은데, 그 결정성이 좋아져 있다. 「그림 23」에 초냉각된  $\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_x$ 의 열분석 결과를 나타냈다. 시차열분석에 있어서, 390°C 부근에 명확한 glass 전이온도( $T_g$ )를 볼 수 있는 것이 가장 주목된다. 이 glass 전이온도의 확인과, 「그림 22」(b)의 X선 회절도를 합쳐서, 이 초급냉물은 「glass」라는 결론을 내릴 수 있다. 다만 하나의 문제는, 결정화온도( $T_x$ )가  $T_g$ 에 가깝고, glass로서의 안정성에 모자라므로, 아직 이 단

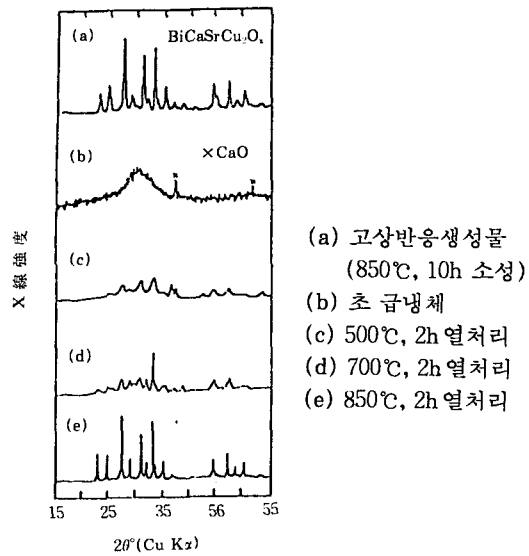


그림 22  $\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_x$  조성물의 X선 회절그림

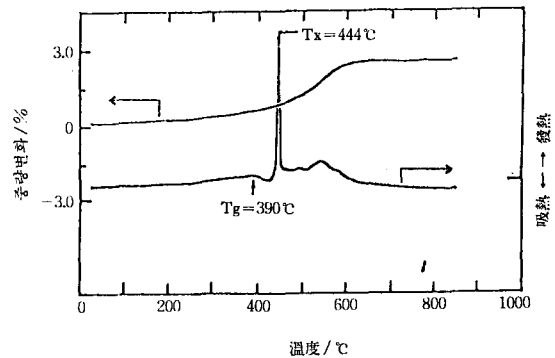


그림 23 초급냉시킨  $\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_x$ 의 시차열분석과 열중량분석

계에서는 성형, 가공성이 기대될 수 없다는 것이다. 그러나, 화학조성을 바꾸면, 냉각속도를 더 작게, 안정성이 높은 glass도 얻을 수 있어서, 금후의 발전이 기대된다.

#### 5. 맺음말

이상과 같은 정리에서 보면 glass의 높은 전도도를 이용하는 연구가 기초분야에서 응용분

야로 급격하게 이동되고 있음을 볼 수 있다. 따라서 전도기구에 따른 명확한 확립과 이를 이용한 각종 ion sensor, 표시재료, 응답성·안정성의 일렉트로 크로믹재료, 레이저 메스, 레이저 가공용등의 에너지 전송용 fiber, 고온 초전도체 glass 분야 등은 첨단 소재로서 이에 따른 new glass의 응용 개발이 확대, 진보적인 연구가 필요하리라고 사료된다.

### 참 고 문 헌

1. 材料科學, 24, 232 (1988)
2. T. Minami, J. Non-Cryst. Solids, 95/96, 107 (1987)
3. T. Minami, J. Non-Cryst. Solids, 73, 273 (1985)
4. New Glass, No. 5, 51 (1987)
5. M. Tatsumisago and T. Minami, Mat. Chem. Phys., 18, 1 (1987)
6. Electro Ceramics, 16 (7) 63 (1985)
7. T. Minami and A. Kinoshita, Non-Crystalline Semiconductors, vol. 1. p. 201, M. Pollak 編, CRC Press (1987)
8. 辰巳桂, 光熱技術, p. 123, 內田老確圖 (1987)
9. 新素材 Process 綜合技術, p. 586, 山中, 田中, 堀江編 (1987)
10. 辰巳桂, 化學, 43, 344 (1988)
11. New Glass 基礎講座, No. 6, 227 (1988)
12. 作花濟夫, New Glass Hand Book, p. 941, 朝倉書店 (1975)

## 寄 稿 要 領

### 1. 一般要領

- 1) 投稿者の資格은 本會 會員으로 한다. 다만 編輯委員會에서 特히 必要하다고 인정할 때에는 例外로 한다.
- 2) 本紙에 投稿되는 掲載內容으로서 技術解説, 技術資料, 時事性있는 論說(論壇, 提言, 建議) 現場工事報告, 紀行文, 社會相 또는 見聞記, 生活科學技術, 感想文, 研究論文, 研究報文, 其他 趣味, 體驗記, 分野別, 職場別, 懇談會 等等.
- 3) 本紙에 掲載키로 採擇된 原稿中 編輯委員會는 字句의 修正加減을 할 수 있다.

### 2. 投稿要領

- 1) 投稿는 200字 或은 400字 原稿紙를 반드시 使用하고, 題目과 姓名은 國漢文 및 英文으로 記載하여야 한다.
- 2) 採擇된 原稿에 對해서는 所定의 稿料를 支拂한다.
- 3) 提出期間: 投稿는 隨時로 한다.
- 4) 提出處: 韓國技術士會 事務局(編輯委員會)

서울特別市 江南區 驛三洞 635-4  
科學技術會館 401號 TEL: 566-5875, 557-1352