

## 상보형 전기변색소자용 $V_2O_5$ 박막의 대향전극 특성

논문
9-7-6

### Characterization of $V_2O_5$ Thin Films as a Counter Electrode for Complementary Electrochromic Devices

조봉희\*, 김영호\*\*

(Bong-Hee Cho, Young-Ho Kim)

#### Abstract

We have systematically investigated the characterization of  $V_2O_5$  thin films as a counter electrode for lithium based complementary electrochromic devices. The  $V_2O_5$  thin films were prepared by thermal vacuum evaporation with varying the substrate temperature and film thickness. In electrochromic devices for smart windows, the  $WO_3$  thin films with 400~800 nm thickness require to be capable of reversibly injection  $10\sim 15$   $mC/cm^2$  of lithium, which is readily accomplished charge-balanced switching in a  $V_2O_5$  thin films with 100~150nm thick. The  $V_2O_5$  thin films produces considerably small changes in optical modulation properties in the visible and near infrared region(500~1100 nm) compared to the amorphous  $WO_3$  thin films on  $10\sim 15$   $mC/cm^2$  of lithium injection and the  $V_2O_5$  thin films can therefore act as a counter electrode to  $WO_3$  in a lithium based complementary electrochromic devices. After  $10^3$  coloration/bleaching switching time, the degradation does not occurs and the devices exhibit a stable optical modulation in  $V_2O_5$  thin films. It has shown that the injected lithium ion amounts in crystalline  $V_2O_5$  thin films with the same thickness is large by  $3\sim 5$   $mC/cm^2$  of lithium compared to the amorphous thin films in the same driving conditions. Therefore, to optimize the device performance, it is necessary to choose an appropriate film thickness and crystallinity of  $V_2O_5$  for amorphous  $WO_3$  film thickness as a working electrode.

**Key Words(중요용어)** : Complementary electrochromic devices(상보형 일렉트로크로믹 소자), Counter electrode(대향전극), Optical modulation(광변조), Smart windows(스마트 윈도우)

#### 1. 서 론

최근 건축물의 스마트 윈도우(smart windows)나 자동차의 sun-roof, side window 및 rear view mirrors 등의 자동차산업에서 태양광 에너지를 조절할 수 있는 전기변색 소자의 개발에 상당한 관심이 모아지고 있다<sup>1)</sup>. 현재까지 광 변조 재료로 널리 사용되는  $WO_3$  박막은 알칼리 이온의 주입(injection)과 추출(extraction)에 따라 전기화학적 산화·환원 반응에 의하여 투명한 박막에서 청색 박막으로 가역적인 광 변조 특성을 나타낸다.

이러한 우수한 광 변조 특성을 갖는  $WO_3$  박막을 기본으로 하는 상보형 전기변색 소자(complementary electrochromic devices)를 제작하면 적은 양의 이온주입으로도 우수한 광 변조 특성을 얻을 수 있으며 수명, 안정성, 광학밀도 등 소자의 성능이 향상되는 것으로 알려져 있으며, 상보형 전기변색 소자의 최근 주요 연구동향은 전도성 고체 전해질과 대향전극재료의 개발에 집중되고 있다<sup>2)</sup>.

상보형소자로 사용되는 전기변색 대향전극 재료는 스위칭 과정 중 charge balance를 유지하는 역할을 하여야 하며, 우수한 이온 확산계수를 가지고 있어야만 빠른 스위칭 속도를 나타내기 때문에 많은 다른 응용분야에 적용될 수도 있다. 또한 가시광선 영역에서 광 변조 현상이  $WO_3$  박막에 비해 상대적으로 작아야 하며, 이온의 주입과 추출에 대해 구조변화가 거의 없어야만 우수한 가역성과 내

\* : 수원대학교 전기공학과

\*\* : 수원대학교 전자재료공학과

접수일자 : 1996년 5월 11일

심사완료 : 1996년 7월 23일

구성을 제공해 오랜 시간 사용하더라도 전기변색 소자의 수명에 영향을 끼치지 않는다. 전도성 고체 전해질로는 수소 이온 전도성 전해질과 리튬 이온 전도성 전해질이 많이 연구되고 있으며, 수소 이온 전도성 전해질을 사용하는 상보형 소자의 대향전극 재료로 NiO, IrO<sub>2</sub>, Polyaniline, Prussian blue 등이 사용되며 리튬 이온 전도성 전해질을 사용하는 상보형 소자의 대향전극으로는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 주로 사용된다. 그러나 WO<sub>3</sub> 박막을 기본으로 하는 상보형 소자의 경우 WO<sub>3</sub> 박막과 수소 이온과의 경시 불안정성으로 인하여 리튬 전해질을 사용하는 소자가 최근 많은 주목을 받고 있다<sup>3)</sup>.

따라서 본 연구에서는 리튬 전해질을 사용하는 상보형 전기변색 소자의 대향전극 재료로 적합한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 기판온도와 두께 변화에 따라 진공증착법으로 제조한 후 광 변조 특성분석을 통하여 비정질 WO<sub>3</sub> 박막을 기본으로 하는 스마트 윈도우용 상보형 전기변색 소자의 대향전극으로서 사용할 수 있는 최적의 박막 제조 조건을 제시하고자 한다.

## 2. 실험 방법

진공증착법(Auto 306, Edward)을 사용하여 atmosphere 분위기에서 base pressure를  $5.0 \times 10^{-6}$  torr이하로 떨어뜨린 후 약 30분간 예열하여 박막이 균일하게 증착되도록 한다. Working pressure는 약  $1.0 \times 10^{-5}$  torr 정도로 유지한 다음 셔터를 열어 증착을 시작하였다. 기판과 source의 거리는 15cm로 고정하고 source는 몰리브덴 보우트를 사용하였다. 시료는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(일본 고순도 화학, 4N) 분말을 사용하였으며 증착시 기판온도를 radiant heater를 사용하여 100°C 와 200°C에서 증착하였다. 증착율은 thickness monitor를 사용하여 ~30 A/sec 로 일정하게 유지한 후 두께를 1000~6000 Å 범위내에서 증착하였다. 기판으로 ITO(Indium-Tin Oxide)glass와 실리콘 웨이퍼를 동시에 loading 하였으며, 증착된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 두께는 실리콘 웨이퍼에 증착된 박막을 Ellipsometer(L-116B, Gaetner)와  $\alpha$ -step( $\alpha$ -200, Tenco)을 사용하여 측정하였다. ITO기판의 크기는  $50 \times 20 \times 1.5$  mm<sup>3</sup>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 증착시 기판의 증착 면적은  $15 \times 20$  mm<sup>2</sup> 로 일정하게 유지하였다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 결정성은 X선 회절기(PW-7830 Philips)로 조사하였으며, 광 변조 특성은 다음과 같은 구조를 가진 전기변색 소자를 제작한 후 double beam spectrophotometer(UV-3101PC, SHIMADZU)를 이용

하여 파장범위가 200~1100 nm의 영역에서 광 변조특성을 측정하였다.

ITO glass/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막/ Electrolyte(1M LiClO<sub>4</sub>-propylene carbonate)/ Count Electrode(Pt)

전기적 특성은 표준저항(1Ω)에 X-Y recorder(3023, YOKOGAWA)를 병렬로 연결하여 전류신호를 측정하고 coulomb meter(HF-201, HOKUTO DENKO)를 연결하여 리튬 이온 주입량을 측정하였다. 착색(coloration)과 소색(bleaching)실험은 파장을 550, 850 nm로 고정시킨 후 함수발생기를 사용하여  $\pm 2.0$  [V], 120 초 주기를 유지하여 인가하고 중간에 20초씩 쉬는 방법으로 10회 이상 반복 실험하여 정상상태에 도달한 후에 측정값을 얻었다. 또한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 life time 측정 실험은  $\pm 2.0$ V, 30초 주기를 인가하여 10<sup>5</sup>번 이상 스위칭시간이 도달할 때까지의 전기변색 특성을 비교 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 기판온도 변화에 따라 진공 증착한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 X선 회절분석 결과이다. X선 회절분석 결과 기판온도 100°C에서 증착된 박막은 비정질로, 200°C에서 증착된 박막은 (010)방향이 우세한 결정질상태로 밝혀졌으며 이결과는 Andersson 등<sup>3)</sup>이 스퍼터링한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 연구 결과와 일치

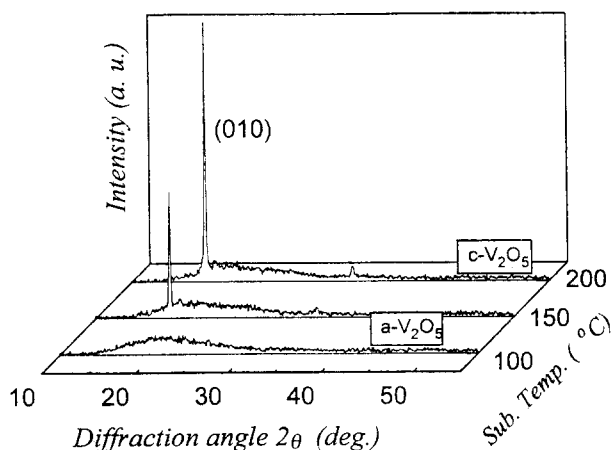


그림 1. 기판온도 (a) 100°C, (b) 200°C에서 증착한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>박막의 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films prepared at different substrate temperatures of (a) 100°C and (b) 200°C.

하는 것으로 나타났다. 또한 증착된 비정질박막은 연노란색, 결정질 박막은 노란색을 띄고 있었다.

그림 2 와 3은 파장 850 nm에서 두께 150 nm를 갖는 비정질과 결정질  $V_2O_5$  박막의 주기적인 인가전압에 따른 착색과 소색 전류 및 광 변조 응답 특성을 나타낸 것이다. 응답시간을 결정하는 전류 특성은 비정질  $V_2O_5$  박막과 결정질  $V_2O_5$  박막 모두 착색과 소색시 비슷한 전류 특성이 나타나 응답시간은 큰 차이가 없었으나, 착소색 전류밀도가 결정질 박막의 경우 비정질 박막보다 약간 크게 나타났다. 비정질  $V_2O_5$  박막은 인가 전압을 가하는 10초 동안 약 5~7%, 결정질  $V_2O_5$  박막은 10~13% 정도의 투과율을 변조할 수 있었으며, 비정질  $V_2O_5$  박막이 결정질  $V_2O_5$  박막에 비해 약 10% 이상 투명한 것으로 나타났다. 이 결과는 비정질  $V_2O_5$  박막보다 결정질  $V_2O_5$  박막의 경우 리튬 이온양이 3~5  $mC/cm^2$  만큼 더 주입되기 때문에 상대적으로 비정질 박막의 착/소색 투과율이 높게 나타난 것으로 생각된다.

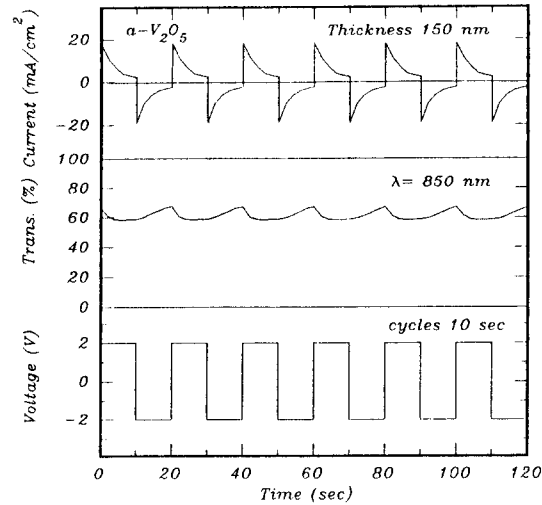


그림 2. 비정질  $V_2O_5$  박막의 착/소색 주기에 따른 전류밀도 및 투과율 응답.

Fig. 2. Current density and transmittance response of coloration and bleaching cycles for a- $V_2O_5$  thin films.

그림 4 와 5는 여러가지 두께를 갖는 비정질과 결정질  $V_2O_5$  박막의 리튬 이온 주입양에 따른 광학밀도를 나타낸 그림이다. 가시광선 영역( $\lambda = 550$  nm)에서의 비정질  $V_2O_5$  박막의 광학밀도는 두께에 관계없이 리튬 이온 주입양에 따라 약간 증가되었다. 근적외선 영역( $\lambda = 850$  nm)에서 두께가

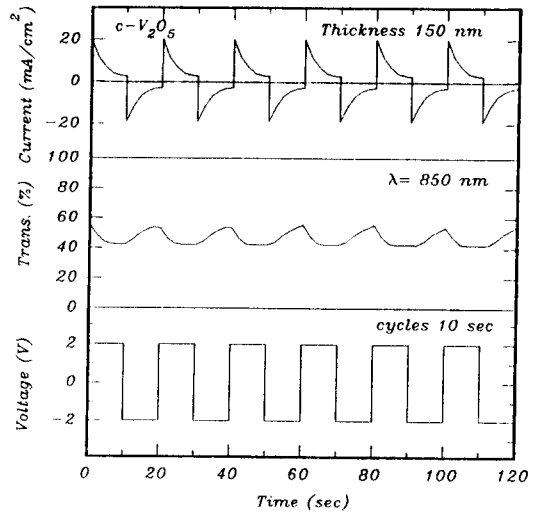


그림 3. 결정질  $V_2O_5$  박막의 착/소색 주기에 따른 전류밀도 및 투과율 응답.

Fig. 3. Current density and transmittance response of coloration and bleaching cycles for c- $V_2O_5$  thin films.

두꺼운 박막(300 nm, 600 nm)은 리튬 이온 주입양에 따라 광학밀도가 증가하는 것으로 나타났으나, 100-150 nm의 두께를 갖는 얇은박막은 리튬 이온 주입양에 관계없이 아주 작은 값을 보였다. 결정질  $V_2O_5$  박막의 리튬 이온 주입양에 따른 광학밀도는 가시광선 영역에서 비정질 박막에 비하여 광학밀도 값이 약간 낮게 나타났다. 근적외선 영역에서는

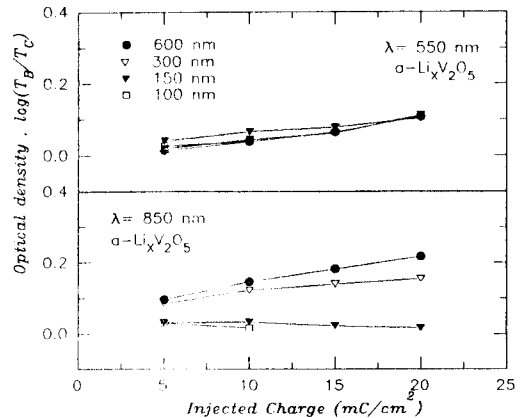


그림 4. 여러 가지 두께를 갖는 비정질  $V_2O_5$  박막의 리튬이온 주입양에 따른 광학밀도.

Fig. 4. Optical density spectra of a- $LixV_2O_5$  thin films during coloration with charge injection as a function of film thickness.

두께가 얇은 박막은 비정질 박막보다 약간 높게, 두께가 두꺼운 박막은 약간 낮게 나타났으나 전체적으로 큰 차이를 찾을 수 없었다. 따라서 리튬 이온 주입량에 따라 광학밀도 값이 차이가 없고 작은 값을 나타내는 얇은 두께의 비정질 및 결정질  $V_2O_5$  박막( $\leq 150\text{nm}$ )이  $WO_3$ 를 기본으로 하는 상보형 소자의 대향전극으로 사용될 수 있는 적합한 두께로 밝혀졌다.

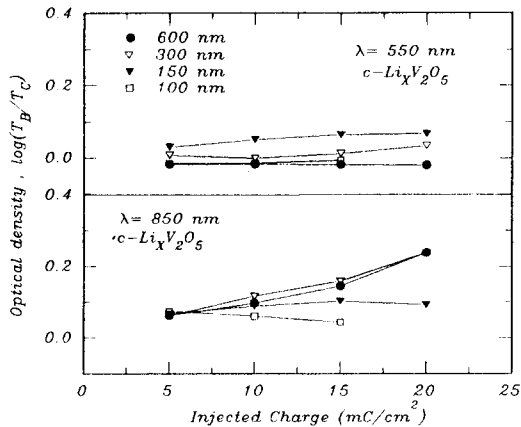


그림 5. 여러 가지 두께를 갖는 결정질  $V_2O_5$  박막의 리튬이온 주입량에 따른 광학밀도.

Fig. 5. Optical density spectra of  $c\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  thin films during coloration with charge injection as a function of thickness.

그림 6은 리튬이온양을 10, 15 [ $\text{mC}/\text{cm}^2$ ]만큼 주입하였을 때 두께 150 nm를 갖는 비정질과 결정질  $V_2O_5$  박막의 착색효율(coloration efficiency)값을 나타낸 그림이다. 착색효율,  $\eta(\lambda)$ 값은 200~1100 nm의 파장영역에서 다음과 같은 식에서 구하였다.

$$\eta(\lambda) = \Delta OD(\lambda) / q$$

여기서,  $\Delta OD(\lambda) = \log(T_B/T_C)$ 는 파장  $\lambda$ 에서 측정된 광학밀도 변화값,  $T_B$ 와  $T_C$ 는 소색과 착색시 투과율 값이며  $q$ 는 단위 면적당 주입된 전하량 ( $\text{C}/\text{cm}^2$ )이다.

그림에서 알 수 있는 것처럼  $V_2O_5$  박막은 자외선 영역과 blue 영역(300~500 nm)에서 산화착색(anodic coloration)이 나타났으며 파장 500 nm 이상의 가시광선과 적외선 영역에서는 환원착색(cathodic coloration)이 나타났다. 따라서  $V_2O_5$  박막은 전 파장영역에서 환원착색이 일어나는 비정질  $WO_3$  박막<sup>5)</sup>과는 달리 산화착색과 환원착색이 동시에 발생함을 알 수 있었다. 스마트 윈도우용 상

보형 전기변색 소자의 대향전극으로 선택되기 위해서는 작용전극으로 사용되는 전기변색 물질의 착색현상과는 반대로 착색현상이 일어나거나 또는 같은 착색현상이 발생하는 경우 광 변조 변화율이 거의 없어야 하며 투명도가 높은 박막의 제조가 요구된다. 따라서  $WO_3$  박막을 기본으로 하는 상보형 소자의 대향전극으로 사용될 수 있는 재료는 산화착색이 일어나거나 환원착색이 일어나는 영역에서 착색효율 값이  $WO_3$  박막의 경우보다 상대적으로 낮아야 한다. 그러므로  $V_2O_5$  박막의 경우 환원착색이 나타나는 500 nm 이상의 파장영역의 광 변조특성이 매우 중요하다. 결정질 박막의 경우 700 nm 이상의 파장 영역에서, 비정질 박막의 경우 500~700 nm의 파장 영역에서  $15 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 의 리튬이온 주입시 착색효율이  $10 \text{ cm}^2/\text{C}$  이하로 나타났으며 그 외의 파장영역에서는 거의 나타나지 않아 대향전극 재료에 적합함을 알 수 있었다.

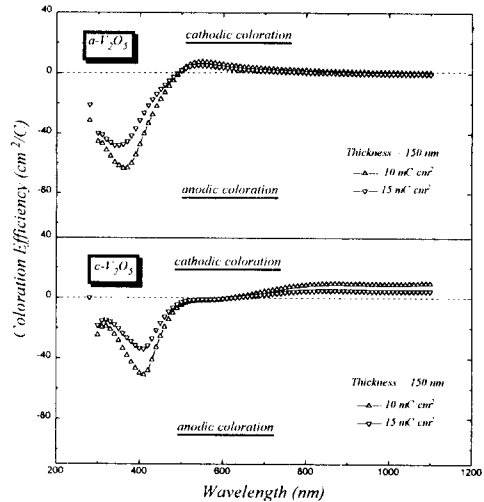


그림 6. 두께 150nm를 갖는 비정질 및 결정질  $V_2O_5$  박막의 착색효율.

Fig. 6. Coloration efficiency of  $a\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  and  $c\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  thin films at charge injection of 10 and  $15 \text{ mC}/\text{cm}^2$ . Film thickness is 150nm.

그림 7은 비정질과 결정질  $V_2O_5$  박막의 두께에 따른 리튬 이온 주입량을 측정한 그림이다. 두께가 증가함에 따라 리튬 이온 주입량이 증가되고 있으며, 결정질 박막의 경우 비정질 박막보다 두께  $\leq 150 \text{ nm}$ 에서는  $3\sim 5 \text{ mC}/\text{cm}^2$ , 두께 300 nm와 600 nm에서는  $8\sim 10 \text{ mC}/\text{cm}^2$  만큼 크게 나타났다. 이것은 결정질  $V_2O_5$  박막의 경우 리튬이온의 주입과

축출시 결정화로 인하여 박막의 전도도가 감소되어 리튬 이온을 자유 캐리어처럼 쉽게 받아들일 수 있는 것으로 생각된다. 두께 4000 Å의 비정질  $WO_3$  박막을 상보형 소자의 주된 전기변색 재료로 사용할 경우, 광 변조에 필요한 리튬 이온 주입량은  $10 \sim 15 \text{ cm}^2/\text{C}$  이면 충분하기 때문에 charge-balance에 필요한 대향전극 재료인  $V_2O_5$  박막의 리튬 이온 주입량도  $10 \sim 15 \text{ cm}^2/\text{C}$ 이면 적합하다. 따라서  $100 \sim 150 \text{ nm}$  정도의 두께를 갖는  $V_2O_5$  박막이 비정질  $WO_3$  박막을 기본으로 하는 상보형 소자의 대향전극 재료로 적합한 것을 알 수 있었다. 그러나 상보형 소자를 설계할 때 소자의 성능을 최적화 하기 위해서는 비정질  $WO_3$  박막의 두께 변화에 따라 최적의  $V_2O_5$  박막의 결정성과 두께를 선정하여 소자를 구성 하여야 할 것으로 생각된다.

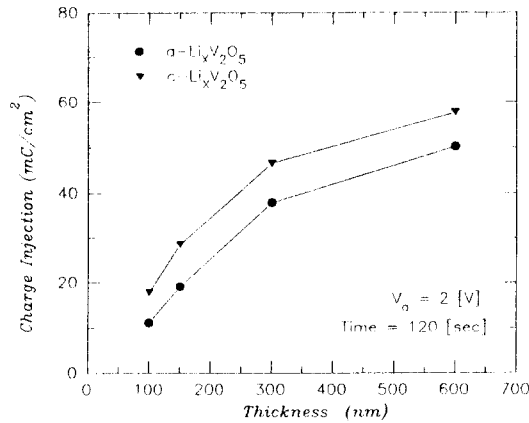


그림 7. 비정질 및 결정질  $V_2O_5$  박막 두께에 따른 전하 주입량.

Fig. 7. Charge injection of a- $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  and c- $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  thin films as a function of film thickness.

그림 8은 life time 에 따른 비정질 및 결정질  $V_2O_5$  박막의 전기변색 특성을 나타낸 그림이다. 비정질 및 결정질 박막의 경우  $1 \times 10^5$  번 스위칭 후에도 박막의 열화현상은 발생하지 않았으며 안정된 광 변조 특성을 나타냈다. 비정질 박막의 경우 스위칭 횟수가  $10^5$  번 후에도 광 특성 변화가 거의 나타나지 않았으나 결정질 박막은 광투과율이 약 10 % 가량 감소하였다. 이 결과는 결정질 박막이 비정질 박막보다 리튬이온이 약  $5 \text{ mC}/\text{cm}^2$  만큼 더 주입됨에 따라 스위칭 횟수가 증가할수록 결정구조의 열화와 리튬이온의 축출이 원활히 이루어지지 못하기 때문으로 생각된다.

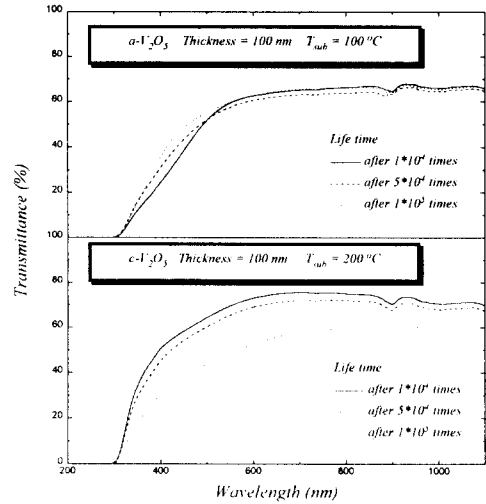


그림 8. Life time에 따른 비정질 및 결정질  $V_2O_5$  박막의 광 투과율.

Fig. 8. Spectral transmittance of a- $\text{V}_2\text{O}_5$  and c- $\text{V}_2\text{O}_5$  thin films as a function of life time.

그림 9는 a- $WO_3$  (4000 Å) / 1M  $\text{LiClO}_4$  PC / a- $V_2O_5$  (1500 Å)의 구조를 갖는 상보형 전기변색 소자의 인가전압 (0.5 V ~ 2 V)에 따른 광 변조 특성을 나타낸 그림이다. 전압을 2분간 인가하였을

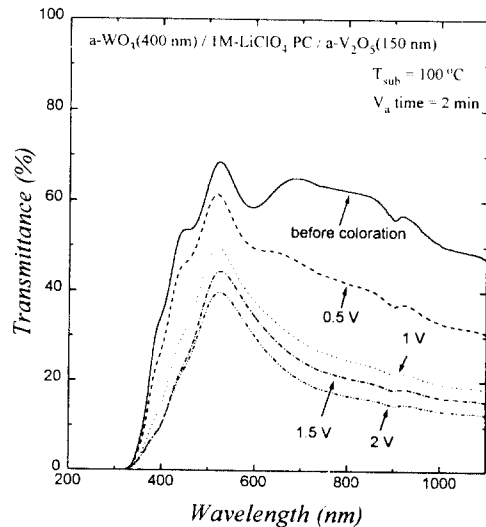


그림 9. 인가전압에 따른 상보형 전기변색 소자의 광 투과율.

Fig. 9. Spectral transmittance of complementary electrochromic device as a function of applied voltage.

때 리튬 이온의 주입량은 0.5 V에서는 2.3 mC/cm<sup>2</sup>, 1 V에서는 6.1 mC/cm<sup>2</sup>, 1.5 V에서는 8 mC/cm<sup>2</sup>, 2 V에서는 10 mC/cm<sup>2</sup>으로 각각 나타났다. 1 V의 낮은 인가전압에서도 근적외선 영역에서 약 30 %의 광변조량을 나타내므로 하나의 전기변색 박막을 사용하는 일반형 전기변색 소자보다 낮은 구동전압에서 상보형 전기변색 소자를 사용할 수 있음이 확인되었다.

#### 4. 결 론

· 상보형 전기변색 소자의 대향전극 재료로 적합한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 기판온도와 두께 변화에 따라 진공증착법으로 제조하여 대향전극 특성을 체계적으로 조사하였다. 기판온도 100°C에서 증착된 박막은 비정질 상태로, 200°C에서 증착된 박막은 결정질로 각각 밝혀졌다. 비정질 WO<sub>3</sub> 박막을 기본으로 하는 상보형 전기변색 소자의 charge-balanced 스위칭에 알맞는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막두께는 100~150 nm가 적합하였으며, 가시광선과 근적외선 영역(500~1100 nm)에서 착/소색 투과율 변화량은 아주 적게 나타나 상보형 전기변색 소자의 대향전극으로 적합함을 알 수 있었다. 비정질 및 결정질 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 모두 10<sup>5</sup> 번 이상의 착/소색 스위칭시간 이후에도 박막의 열화현상은 발생하지 않았으며 안정된 광변조 특성을 나타내었다. 또한 결정질 박막이 비정질 박막보다 리튬이온 주입량이 3~5 mC/cm<sup>2</sup> 만큼 더 주입되는 것으로 나타났으며, 상보형 전기변색

소자의 성능을 최적화 하기 위해서는 작용전극으로 사용되는 비정질 WO<sub>3</sub> 박막두께에 알맞는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 결정성과 두께를 선정하여야 할 것으로 밝혀졌다.

#### 참 고 문 헌

1. C. M. Lampert and C. G. Granqvist, "Large-Area Chromogenics: Material and Devices for Transmittance Control", SPIE Institute Series Vol. IS 4, 1989.
2. M. K. Carpenter and D. A. Corrigan, "Electrochromic Materials", J. Electrochem. Soc. Proceeding Vol. 90-2, 1990.
3. A. M. Andersen, A. Talledo, C. G. Granqvist and J. R. Stevens, "Electrochromic Coatings and Devices for Large-Area Transmittance Control", J. Electrochem. Soc. Proceeding Vol. 90-2, pp. 261~273, 1990.
4. W. Guang, Ph. D. Tufts University, "Lithium Cobalt Oxide Thin Films : Preparation and Characterization for Electrochromic Applications", 1991.
5. 박승희, 정주용, 조봉희, 김영호, "비정질 WO<sub>3</sub> 박막의 광특성 및 일렉트로크로미즘에 관한연구", 한국재료학회지, 3권 6호, pp. 632~637, 1993.

#### 저자소개



조봉희

1957년 2월 19일생. 1979년 2월 연세대학교 전기공학과 졸업. 1981년 2월 동대학원 전기공학과 졸업(석사). 1988년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1996년 현재 수원대학교 전기공학과 조교수.



김영호

1954년 6월 12일생. 1977년 2월 연세대학교 전기공학과 졸업. 1979년 2월 동대학원 전기공학과 졸업(석사). 1983년 8월 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1996년 현재 수원대학교 전자재료공학과 부교수.