

[논문] 태양에너지
Solar Energy
Vol. 16, No. 2, 1996

전기적 착색 텅스텐 산화물 박막의 화학적 안정성

이길동

경기대학교 물리학과, 수원 440-760

Chemical Stability of The Electrochromic Tungsten oxide Thin Films

G. D. Lee

Department of Physics, Kyonggi University, Suwon 440-760

요 약

아르곤-산소분위기에서 텅스텐산화물 표적을 사용한 rf 마그네트론 스파터링 방법으로 전기적 착색 텅스텐산화물 박막이 ITO가 피복된 유리기판 위에 제작되었다. 스파터링에 의한 제작 조건 중 특히 기판온도가 막의 화학적 안정성에 미치는 영향이 연구되었다. 박막은 리튬퍼클로라이트와 황산 전해질 속에서 전기화학적으로 이온의 주입과 추출 과정이 반복되었으며 또한 착색성을 나타내었다. 착색성을 나타낸 텅스텐 산화물박막들 중에서 기판 온도가 150°C에서 제작된 막의 내구성이 가장 안정되었다.

ABSTRACT

Electrochromic tungsten oxide thin films were prepared on the ITO coated glass by rf magnetron sputtering from a compressed powder tungsten oxide target in an argon/oxygen atmosphere. The influence of the preparation conditions, especially the substrate temperature, on the chemical stability of film was investigated. These films were cycled in 0.6M LiClO₄ and 0.6M H₂SO₄ electrolyte respectively, and exhibited electrochromic behavior upon the electrochemical insertion and extraction of ion. Among these tungsten oxide thin films, films prepared at a substrate temperature of 150°C were found to be most stable in terms of cyclic durability.

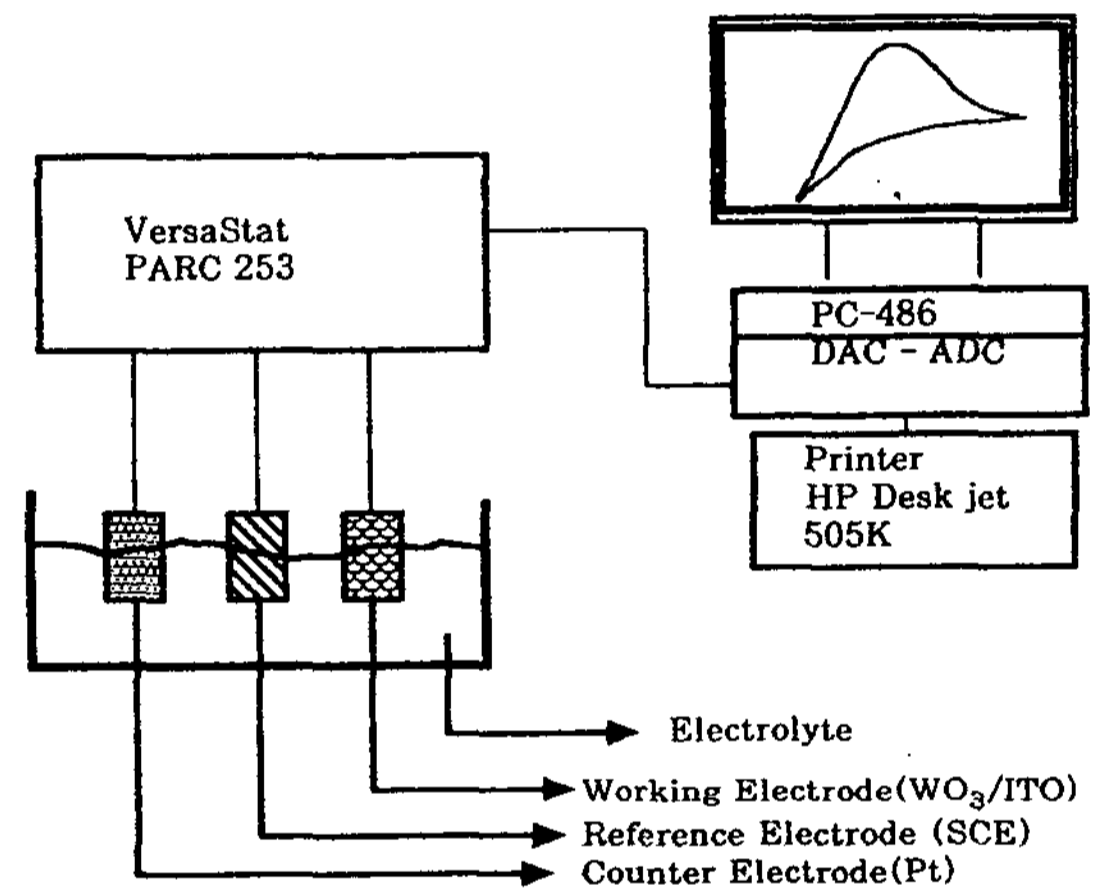
I. 서론

건물에 들어오는 태양에너지를 조절 할 수 있는 가장 효과적인 방법은 능동적으로 투과율을 조절할 수 있는 특성을 지닌 전기적 착색유리창을 사용하는 것이다[1]. 전기적 착색유리창에서 가장 핵심적 재료는 전기적 착색박막(electrochromic window thin film)이다. 이 박막은 스파터링, 전자비임 및 졸겔 등의 방법으로 제작되어 그 물성[2, 3, 4, 5, 6]이 광범위하게 연구되어 왔다. 전기적 착색박막을 사용하여 착색유리창 혹은 착색표시기를 제작하였을 때에 그 수명이 짧아 아직 실용화 되지 못하고 있다. 따라서 최근에는 전기적 착색박막과 소자의 내구성을 증가시키기 위해 전해질의 개발, 박막의 구조개선, 전자구조연구 및 고체소자 개발 등으로 연구가 진행되고 있다[1, 3, 7, 8, 9]. 그러나 제작조건에 대한 막의 화학적 안정성에 대한 연구는 상세하게 수행되지 않았다. 액체 전해질을 사용한 전기적 착색 표시기 혹은 유리창에 적용하기 위해 전기적 착색 소자를 제작하였을 경우 전해질 속에서의 착색된 박막의 화학적 안정성의 연구는 전기적 착색 박막과 착색 반응의 성질에 대한 통찰력을 제공하기 때문에 대단히 중요한 과제이다.

따라서 본 연구에서는 전기적 착색 물질의 성능을 개선하여 실용성을 높이려는 다양한 시도중의 하나로써, 박막의 제작 공정중 가장 중요한 인자가 되는 화학적 안정성을 조사하기 위해 ITO(indium tin oxide)가 피복된 유리 기판위에 스파터링으로 기판 온도상승에 따라 WO₃박막을 증착하고, 이온 이동도가 빠른 액체 전해질 속에서의 정기적 착색 박막의 화학적 안정성을 조사하였다.

II. 실험

스파터링에 의한 WO₃ 박막은 이미 Lee [6]가 발표한 조건에 따라 베이스 압력 9×10⁻⁶mbar에서 아르곤+20% 산소를 주입하여 진공도 5×10⁻³mbar에서 기판온도에 따라 ITO가 피복된 유리기판 위에 증착률 2Å/s으로 두께 400nm의 WO₃박막을 제작하였다.



〈그림 1〉

〈그림 1〉에는 WO₃ 박막의 이온 주입 반응을 주사하기 위해 세개의 표준 전극으로 구성된 전기적 착색셀(electrochromic cell)이 나타나 있다. Li⁺ 이온원은 프로플린카보네이트(C₄H₆O₃)를 용매로 사용한 0.6M 리튬퍼클로라이드(LiClO₄) 전해질을 사용하고 또한 H⁺ 이온원 으로는 0.6M의 황산을 사용하였다(용량 : 85ml). WO₃ 박막은 전기적 착색셀 내에서 작동 전극(working electrode)으로 사용하고, 백금은 반대전극(counter electrode)으로 사용하였다. 막의 착색 면적은 1.5×2.5cm²이였으며 이때 전압은 SCE(saturated calomel electrode)에 대해서 측정하였다. 박막의 착색(colored)과 탈색(bleached) 과정은 전압을 1.5V에서 -0.5V 그리고 다시 1.5V로 반복시켰

으며 전위 쓸기 속도는 20mV/sec의 cyclic voltammetry(VersaStat, PARC, Model 253) 조건 하에서 수행하였다. 착색과 탈색과정을 계속적으로 반복시키는 사이클(cycles)에 의해 퇴화된 박막의 투과율 변화는 분광광도계(Kontron Inst. Uvilon 941 Plus)로 가시광선 영역의 투과율을 측정하였다.

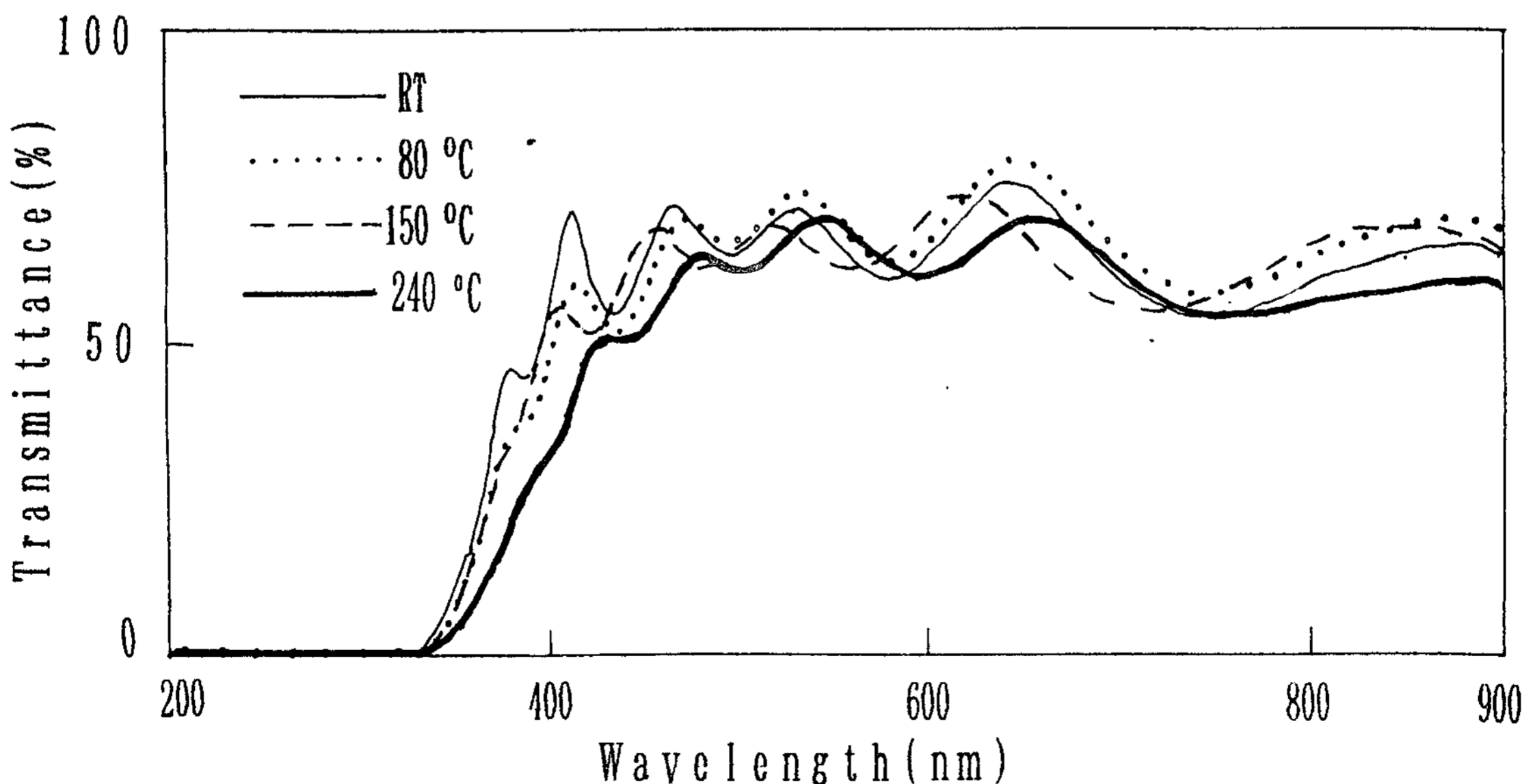
III. 결과 및 논의

〈그림 2〉는 기판온도에 따라 스파터링으로 제작된 WO₃박막의 투과율의 변화를 나타낸 것이다. 기판온도가 높으면 파장 500nm 이하 영역에서는 투과율이 감소하는 경향을 나타내었으며 사람의 눈에 가장 민감한 파장 600nm를 기준으로 할 때 기판온도 240°C에서 제작된 시료의 투과율이 약 60%로 제일 낮았다. 한편 투과율 가장자리(흡수)는 가시광선쪽으로 편이된 것을 볼 수 있으며 이러한 결과는 기판온도 상승에 따라 에너지띠 간격의 감소

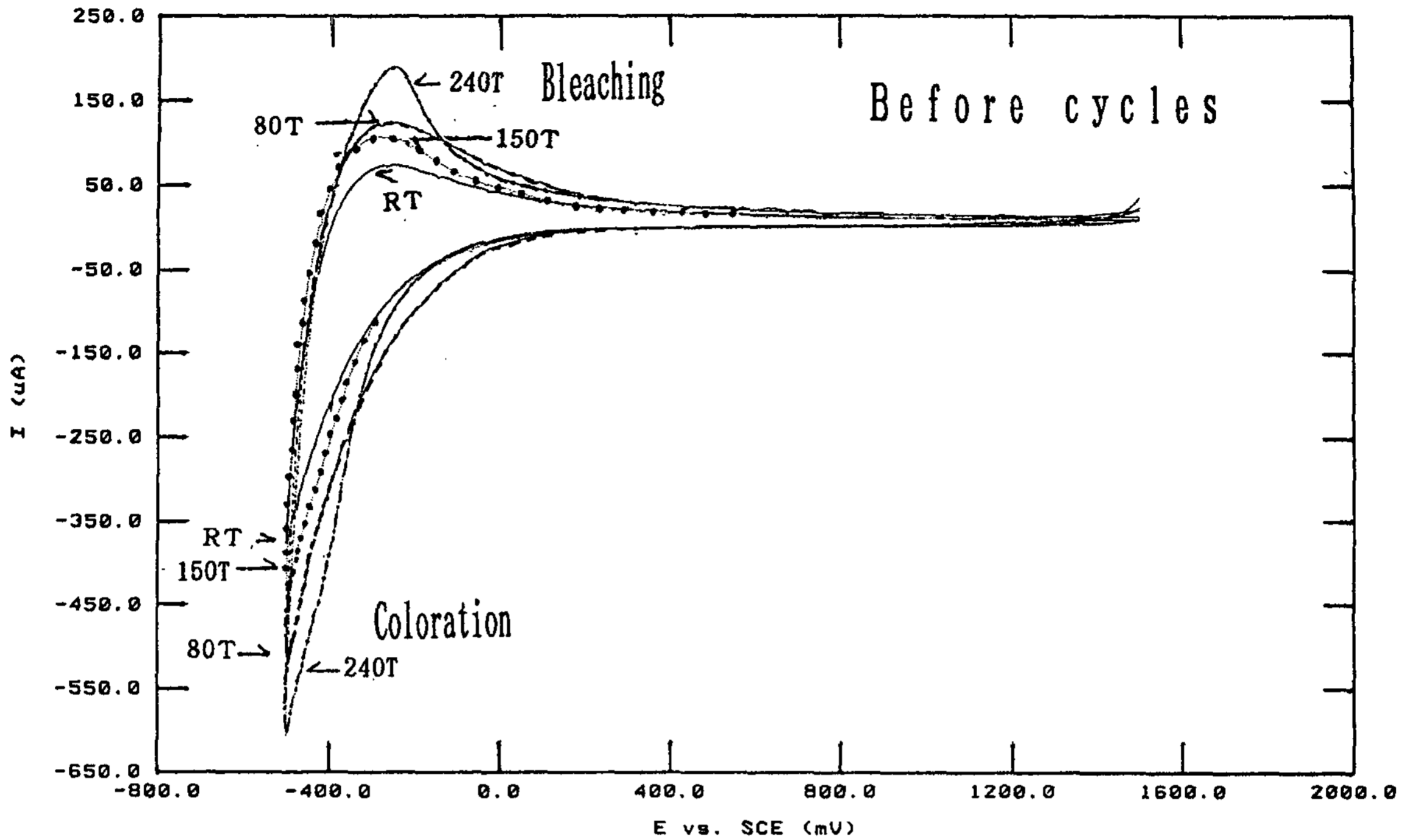
를 의미한다.

일반적으로 기판온도가 높은 막의 투과율의 감소는 산소가 막속에 불충분하게 결합된 데에 그 원인이 있는 것으로 사료된다. 그 이유는 Ritter[10]에 의해서 전자비임을 이용하여 높은 기판온도에서 TiO₂막을 제작하여 산소의 응축이 감소할때는 막의 흡수 증가(투과율 감소)를 관찰하고 이것은 높은 온도에서의 TiO₂의 조성분해(decomposition)에 그 원인이 있다고 설명한 사실에 비추어 기판온도가 높으면 WO₃ 박막의 조성분해가 일어난다고 예측할 수도 있다.

CV(cyclic voltammetry) 측정은 박막에서의 이온주입과 추출의 용량과 가역성을 결정할 수 있으므로 박막과 전해질의 계면에서의 전기화학적 반응을 연구하는 데에 대단히 중요하다. 따라서 〈그림 3〉은 0.6M LiClO₄+PC(propylene carbonate)를 사용하여 기판온도에 따라 스파터링에 의해 제작된 WO₃막의 이온 주입반응을 조사한 CV커브를 나타낸 것



〈그림 2〉

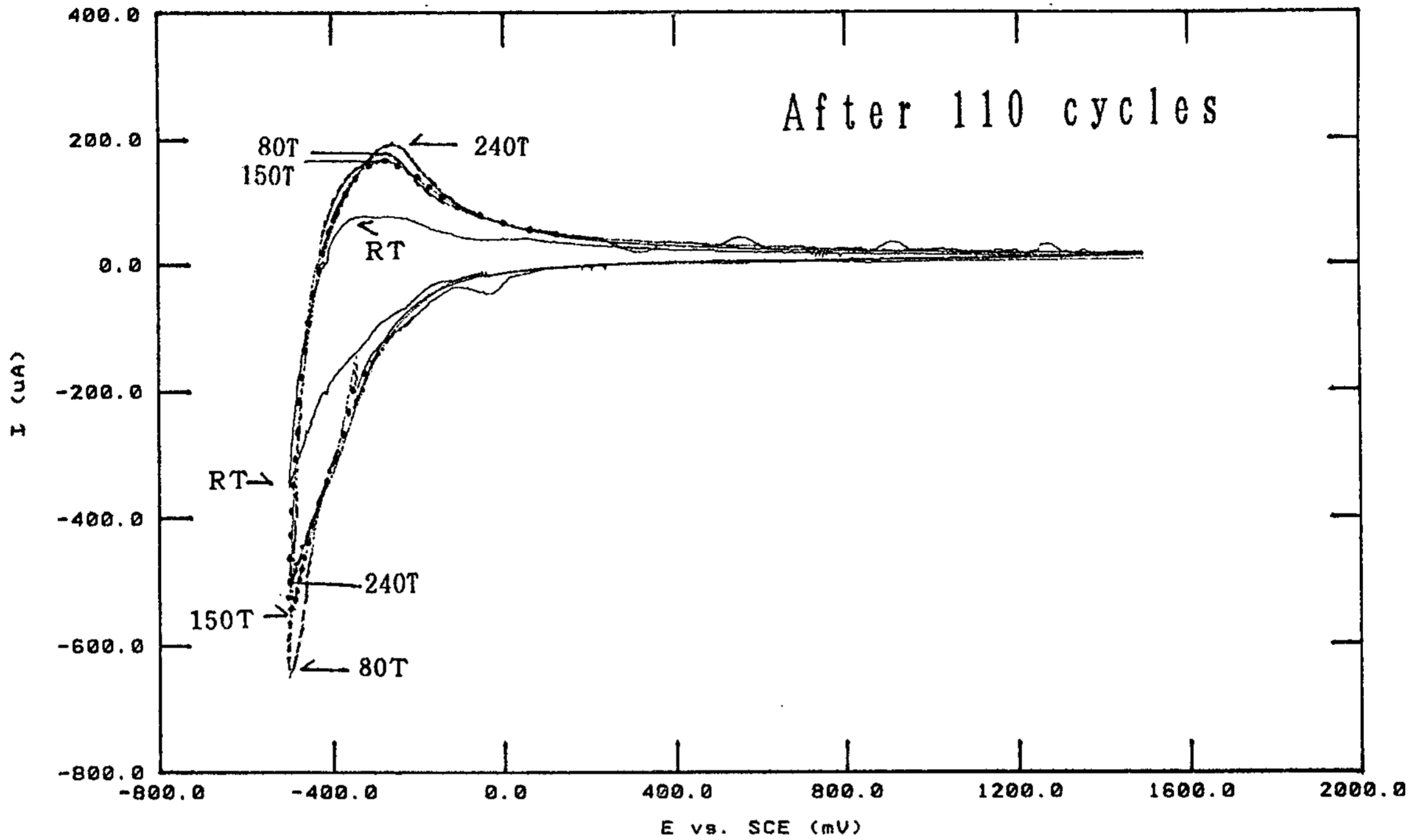


〈그림 3〉

이다. 이 그림에서 음극전류는 막의 착색과정과 관련있으며 스캔을 반대로 한 후의 양극전류는 막의 탈색과정과 관련있다. 음극사이클 동안에는 전자와 이온이 동시에 막속에 주입되어 착색이 일어나면서 시료의 표면 색깔은 청색으로 바뀌고, 양극사이클 동안에는 주입된 이온이 빠져나와 막은 투명하게 된다. 따라서 이러한 전기적 착색효과를 이용하면 실제 유리창에서의 투과율을 조절할 수 있다. 시료의 기판온도가 실온(RT)보다 높은 80℃, 150℃ 및 240℃에서 제작되면 각각의 착색반응에서의 음극피크와 탈색반응에서의 양극피크는 점차 증가하는 경향을 보이고 있다. 이 결과로부터 미루어보아 기판온도가 박막의 전기적 착색효과에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 양극과 음극의 피크 차이는 박막의 가역성을 평가하는 기준으로 사용할 수 있으므로 기판온도와 무관하게 그림에서 그 차이는

약 200mV이므로 착색과 탈색과정이 거의 가역적임을 알 수 있다.

〈그림 4〉는 0.6M LiClO₄+PC속에서 기판 온도에 따라 막의 안정성을 조사하기 위해 110회의 사이클을(착색과 탈색과정의 110회 반복)반복 시킨 후의 CV커브를 나타내었다. 〈그림 3〉과 비교해보면 기판온도가 실온과 240℃에서 제작된 시료는 110회의 사이클을 반복시킨 후에는 착색피크가 많이 감소한 것을 볼 수 있다. 온에서 제작된 시료는 사이클이 반복된 후에는 탈색과정에서 양극피크가 음극쪽으로 약간 편이 되어 구조가 변한 것을 알 수 있다. 그러나 240℃에서 제작된 시료의 양극피크는 변화가 없었다. 한편 기판온도 80℃와 150℃에서 제작된 시료는 착색과 탈색과정이 반복됨에 따라 피크는 점차 증가되었다. 이때 피크의 증가는 착색과 탈색이 반복됨에 따라 막이 활성화 됨을 나타내고, 피



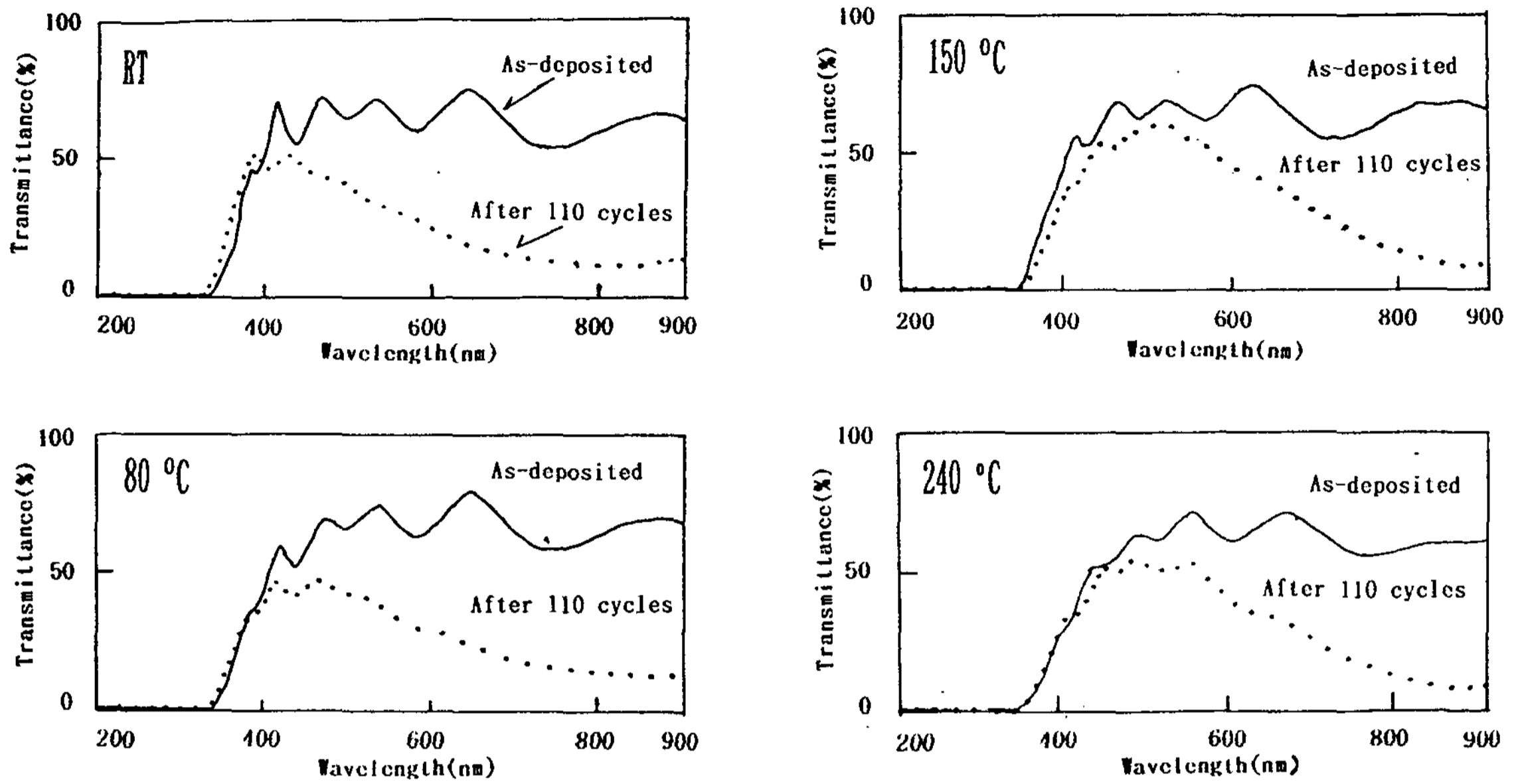
〈그림 4〉

크의 감소는 박막의 전기적 착색성이 퇴화되고 있음을 의미한다. 기판온도는 80℃와 150℃에서 제작된 시료는 사이클이 반복되어도 피크위치는 거의 변화가 없는 것으로 보아 막의 구조변화는 없는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 기판온도에 따른 막의 grain구조의 차이에 그 원인이 있는 것으로 사료된다. 즉 기판온도 80℃와 150℃에서 제작된 박막이 좀더 조밀하지만 110회의 사이클이 진행됨에 따라 막이 활성화된 것으로 생각된다.

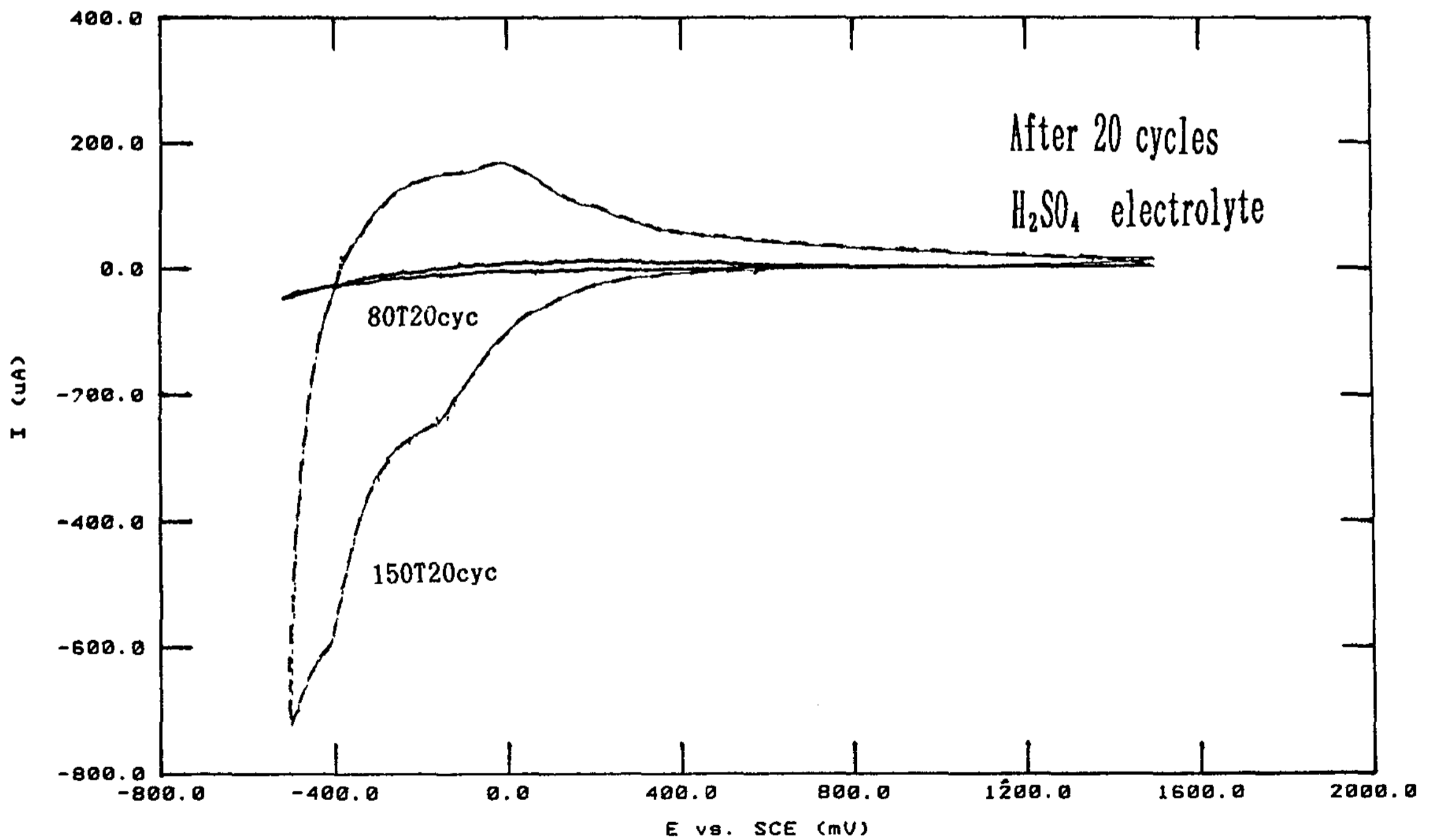
〈그림 5〉는 기판온도에 따라 제작된 WO₃ 박막의 착색과 탈색과정을 반복시킨 사이클의 전과후의 투과율의 변화를 나타낸 것이다. 제작된 시료에서의 투과율 스펙트라의 기록이 나타난 것은 가시광선 파장과 비교될 수 있는 두께를 갖는 WO₃와 ITO 막에 의한 광간섭에 의한 것이다. 가속 사이클 실험후 투과율의 변화(그림에서 점선 표시 부분)는 기판온

도 150℃에서 제작된 시료가 사람의 눈에 가장 민감한 파장 600nm 영역을 기준으로 할 때 투과율이 약 50%을 나타내어 가장 안정됨을 볼 수 있다. 사이클 실험에 의한 투과율의 감소는 막속에 이온의 누적에도 그 원인이 있음을 실험적으로 설명된 바 있다.

〈그림 6〉은 스파터링으로 제작한 WO₃ 박막을 사용하여 0.6M 황산전해질 속에서의 20회 사이클 반복시험 후의 CV커브를 나타낸 것이다(1회 사이클은 그림1 참조). 20회의 사이클이 반복된 후에는 기판온도 150℃에서 제작된 시료(그림에서 150T 20cyc)는 탈색이 완전히 이루어지지 않았지만 80℃에서 제작된 시료(80T 20cyc)는 착색성이 현저히 감소하여 비가역적 반응때문에 막이 퇴화되었다. 따라서 150℃에서 제작된 시료가 황산 전해질 속에서도 화학적 안정성이 우수함을 볼 수 있다. 그리고 80℃에서 제작된 시료의 퇴화는



〈그림 5〉



〈그림 6〉

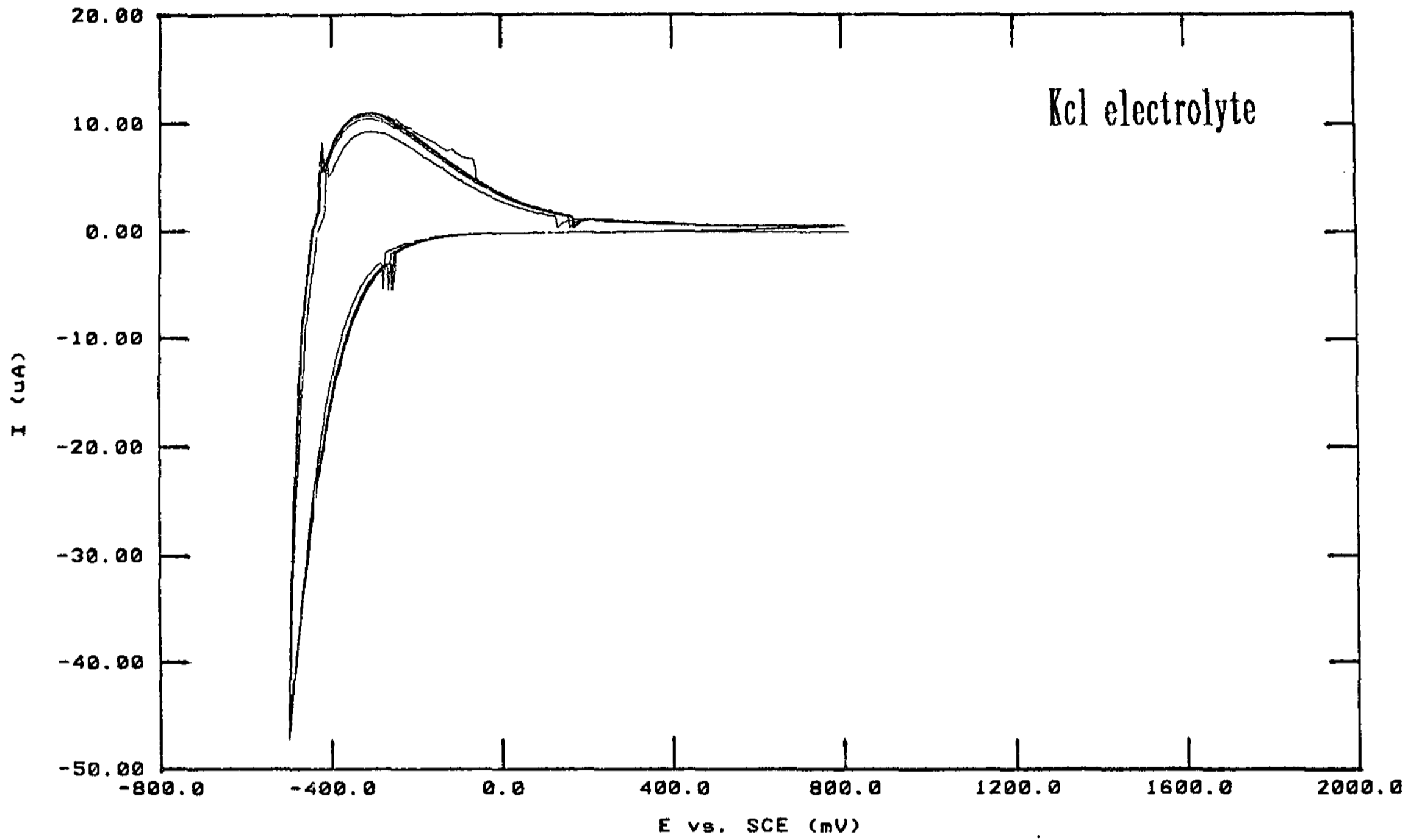
전해질 속에 함유된 수분과 양성자에 의해 퇴화된 것이다. 반면에 150°C에서 제작된 시료는 연속적으로 140회의 사이클을 반복시킨 후의 투과율의 변화를 갖제작된 시료와 비교한 결과, 막의 퇴화가 일어나 광간섭현상이 사라짐을 볼 수 있다. 따라서 사이클시험에 의해서 막의 표면구조 변화가 일어났음을 확인할 수 있었다. 한편 150°C에서 제작된 WO₃박막의 CV 측정결과, 120회의 반복 사이클까지는 계속적으로 착색과 탈색피크는 증가 되었으며 박막을 퇴화시키기 위해 전기적 탈색셀 속에 19시간 저장한 후 다시 측정한 결과 착색피크는 감소하고 탈색피크는 양극쪽으로 편의된 것을 관찰할 수 있었다. 이 과정은 탈색과정에 의해 막의 내부구조가 바뀌고 있음을 나타낸다. 따라서 기판온도 150°C에서 스파터링으로 제작된 WO₃ 박막은 착색셀 속에 19시간 동안 저장됨으로써 대부분 전해질 속에 함유된 수분과 양성자에 의해 W-O의 피크의 모양 변화와 H-O-H의 굽힘에 의한 피크가 생성됨으로 보아 막의 격자구조가 변한 후에 막이 퇴화된 것으로 사료된다[6]. 그리고 0.6M 황산과 LiClO₄ 전해질을 사용하여 기판온도 80°C에서 스파터링으로 제작된 WO₃막의 CV 커브를 비교한 결과, LiClO₄ 전해질을 사용한 경우, 20회 반복 시킨 후에는 막의 퇴화가 일어나지 않았으나 황산을 사용한 경우는 막의 퇴화가 더 많이 일어남을 볼 수 있다. 이 결과는 막이 H⁺ 이온에 의해서 크게 퇴화됨을 설명해준다. 이때 기판온도의 변화는 H⁺ 이온이 막의 퇴화에 큰 영향을 미치지 않았으나 기판온도 80°C에서 제작된 시료의 경우는 6회의 사이클을 수행한 후에는 Li⁺ 이온의 반응이 H⁺ 이온 보다 우수 했으나 150°C에서 제작된 시료에서는 Li⁺과 H⁺ 이온의 반응이 거의 비슷하였음을 실험적으로 관측할 수 있

었다. 이온반경의 크기의 관점에서는 H⁺이온 반경의 크기가 Li⁺이온 보다 작으므로 H⁺이온이 WO₃격자속으로 쉽게 침투하여 반응이 더 잘 일어나야하는 사실과는 일치 하지 않았다. 이것은 막의 다공성, 함유된 수분양, 제작 조건, 전해액의 농도 등에도 그 원인이 있는 것으로 사료 된다.

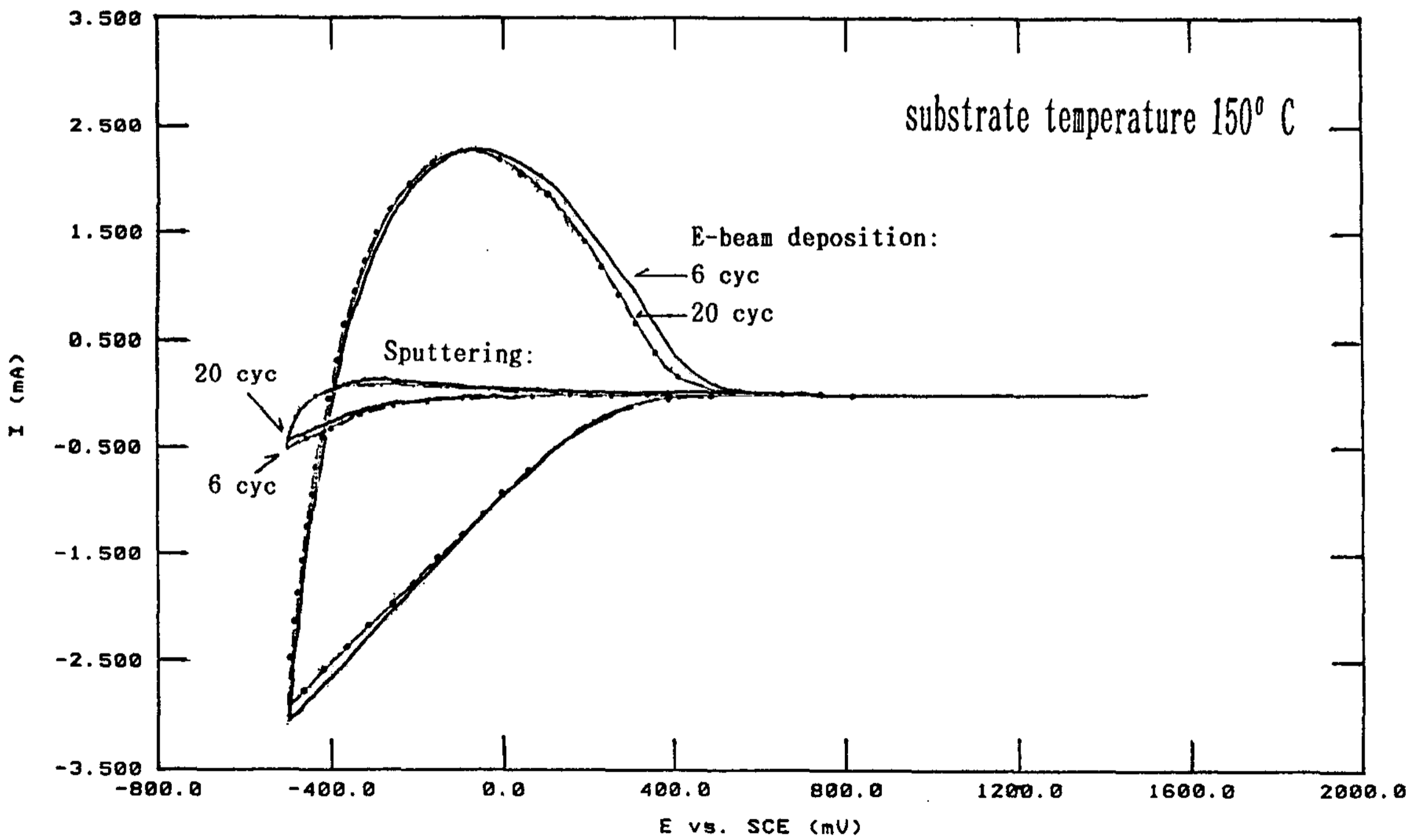
〈그림 7〉은 스파터링으로 기판온도 150°C에서 제작된 WO₃박막을 0.6M KCl 전해질 속에서 CV커브를 나타낸 것이다. 착색과 탈색피크의 전류는 LiClO₄ 혹은 황산 전해질을 사용할 때 보다 적은 것을 볼 수 있다. 이 결과는 K⁺ 이온의 반경이 H⁺ 혹은 Li⁺이온보다 커서 이온이 WO₃격자 속으로 잘 침투되지 않아 착색반응이 잘 일어나지 않았기 때문이다. 그러나 착색반응에서 이온은 색중심(color center)의 형성에 기여하지 않고 단순히 전하 보상체(charge compensator)로서의 역할만 하는 것으로 알려져 있다[11].

〈그림 8〉은 0.6M LiClO₄ + PC속에서 기판온도 150°C에서 전자비임과 스파터링으로 제작된 WO₃막의 CV커브를 비교한 것이다. 전자비임으로 제작된 시료가 스파터링으로 제작된 시료보다 착색성이 더 우수함을 볼 수 있다.

전자비임으로 제작된 시료는 20회의 사이클까지는 막의 퇴화가 일어나지 않았으나 계속하여 사이클을 반복시킨 결과 막의 퇴화가 스파터링으로 제작된 시료 보다 많이 일어난 것을 실험적으로 확인할 수 있었다. 이 결과는 전자비임으로 제작한 시료를 기판온도 240°C까지 변화시키면서 착색성과 퇴화를 조사한 결과와 같은 측정 결과를 얻었다. 이것은 전자비임으로 제작된 막이 스파터링으로 제작된 것보다 다공성막으로 형성됨을 설명해 준다.



<그림 7>



<그림 8>

한편 기판온도 150°C에서 전자비임으로 제작된 WO₃막의 제작된 상태, 착색된 상태, 탈색된 상태 및 40회의 사이클을 수행한 후의 탈색된 상태에서의 투과율을 측정된 결과, 파장 60nm영역에 대해 제작된 상태와 착색된 상태에서의 투과율의 변화, ΔT가 약 60%을 나타내어 착색성이 우수함을 알 수 있었으며 이 결과는 <그림8>에서 전자비임에 의해 제작된 시료에서의 CV커브와 일치한다. 또한 40회의 착색과 탈색을 반복시킨 결과 막의 두께는 LiClO₄ 전해질에 의해 약간 용해되어 막의 투과율이 제작된 시료 보다 약 3% 증가됨을 나타내었으나 스파터링에 의해 약간 용해되어 막의 투과율이 제작된 시료 보다 약 3% 증가됨을 나타내었으나 스파터링에 의해 제작된 막의 착색성은 전자비임으로 제작된 시료보다 잘 일어나지 않았음을 실험적으로 확인할 수 있었다. 이 결과는 스파터링에 의해 제작된 막이 좀 더 밀한 구조로 되어 있음을 나타낸다. 그러나 스파터링에 의해 제작된 막은 열처리에 의해 전기적 착색성을 개선할 수 있었다[6].

한편 기판온도 150°C에서 제작된 시료의 우수성을 확인하기 위해 0.6M LiClO₄+PC의 전해질 속에서 실온과 기판온도 150°C에서 제작된 시료를 착색과 탈색을 200회의 사이클을 반복시킨 결과, 150°C에서 제작된 시료에서 착색과 탈색의 피크는 200회의 사이클을 반복시킨 후에도 큰 차이를 나타내지 않았으나 실온에서 제작된 시료는 200사이클을 반복시킨 후에는 착색피크는 크게 감소하였으며 탈색피크는 양의 방향으로 편의 되었다. 따라서 150°C에서 제작된 박막의 화학적 안정성이 더 우수함을 다시 확인할 수 있었다.

IV. 결론

LiClO₄와 H₂SO₄ 전해질을 사용하여 착색과 탈색을 반복시키는 사이클시험에 의한 WO₃ 박막의 화학적 안정성을 조사한 결과, 기판온도에 따라 스파터링으로 제작된 막의 투과율의 변화는 기판온도가 240°C로 상승하면서 가시광선 투과율은 낮게 측정 되었으며 투과율 가장 자리는 기판온도가 상승함에 따라 장파장쪽으로 편의 되었음을 알 수 있었다. 스파터링으로 막을 제작하여 LiClO₄ 전해질 속에서의 110회의 사이클을 반복시킨 결과 80°C와 150°C에서 제작된 시료가 화학적 안정성은 우수했으나 황산 전해질 속에서는 기판온도 150°C에서 제작된 시료가 80°C에서 제작된 시료보다 안정성이 더 우수하였다. 한편 전자 비임으로 제작된 WO₃ 막의 전기적 착색성은 스파터링으로 제작된 막보다 우수하였으나 막의 내구성은 좋지 못하였다. 또한 수분이 함유된 전해질에서의 H⁺ 이온이 유기 용액의 Li⁺ 이온보다 더 강하게 WO₃막을 퇴화시켰음을 확인할 수 있었다.

후기

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의해 그 일부가 수행된 것입니다(과제번호 : 941-0200-040-02)

References

1. Lampert, "Electrochromic Materials and Devices for Energy Efficient windows", Solar Energy Materials, Vol. 11, pp. 1-27, 1984.
2. 이길동, "Electron Beam Evaporation에 의해 제작된 WO₃박막의 특성", 응용물리, Vol. 4, No. 4, pp. 489-494, 1991.

3. Kil Dong Lee, "Characteristics of Electrochromic Tungsten Oxide Films Deposited by the Sol-Gel Process", J. of Korean Physical Society, Vol. 24, No. 4, pp. 306-313, 1991.
4. 이길동, "전자비임에 의해 제작된 WO_3 박막의 전기적 착색특성에 대한 진공도의 효과", 응용물리, Vol. 8, No. 4, pp. 373-379, 1995.
5. 이길동, "텅스텐 산화물박막의 화학적 퇴화", 태양에너지, Vol. 15, No. 3, pp. 141-149, 1995.
6. 이길동, 송호봉, "전기적 착색 텅스텐산화물 박막의 제작조건과 특성", 응용물리, vol. 9, No. 1, pp. 85-91, 1996.
7. C. G. Granqvist, "Electrochromic Materials : Microstructure, Electronic Bands, and Optical Properties", Appl. Phys., Vol. A57, pp. 3-12, 1993.
8. C. G. Granqvist "Electrochromism and Smart Window Design", Solid State Ionics, Vol. 53-56, pp. 479-489, 1992.
9. S. S. Sun and P. H. Holloway, "Modification of Vapor-Deposited WO_3 Electrochromic Films by Oxygen Backfilling", J. Vac. Sci. Technol, Vol. A1, No. 2, pp. 529-533, 1983.
10. E. Ritter, J. Vac. Sci, Technol, Vol. 3, pp. 225, 1966.
11. B. W. Faughnan and Crandall, in : Topics in Applied Physics, Vol. 40, pp. 181-211, ed., J. I. Pankove (Springer-Verlag, Berlin, 1980).

Chemical Stability of The Electrochromic Tungsten oxide Thin Films

G. D. Lee

Department of Physics, Kyonggi University, Suwon 440-760

ABSTRACT

Electrochromic tungsten oxide thin films were prepared on the ITO coated glass by rf magnetron sputtering from a compressed powder tungsten oxide target in an argon-oxygen atmosphere. The influence of the preparation conditions, especially the substrate temperature, on the chemical stability of film was investigated. These films were cycled in 0.6M LiClO₄ and 0.6M H₂SO₄ electrolyte respectively, and exhibited electrochromic behavior upon the electrochemical insertion and extraction of ion. Among these tungsten oxide thin films, films prepared at a substrate temperature of 150°C were found to be most stable in terms of cyclic durability.