

MoO₃ 박막의 열처리 효과에 따른 일렉트로크로믹 특성

조 봉 희* · 김 영 호

수원대학교 전자재료공학과

*전기전자공학부

Electrochromic Properties on MoO₃ Thin Films with Heat Treatment

Bong-Hee Cho* and Young-Ho Kim

Dept. of Electronics and Materials Engineering, Dept. of Electrical Electronic Engineering The University of Suwon

(1999년 5월 3일 받음, 1999년 10월 5일 최종수정본 받음)

초 록 광 변조량, 광학밀도, 응답시간, 순환전위전류특성을 조사하여 열처리 효과에 따른 MoO₃ 박막의 일렉트로크로믹 특성을 연구하였다. XRD 분석 결과 as-deposited MoO₃ 박막과 350°C 이하로 열처리된 박막은 비정질로 밝혀졌으며, 450°C에서 열처리한 MoO₃ 박막은 결정질로 나타났다. As-deposited MoO₃ 박막을 사용한 일렉트로크로믹 소자가 열처리된 박막을 사용한 소자에 비하여 광변조 특성과 전기화학적 특성에서 좋은 일렉트로크로믹 현상을 보여주었다. MoO₃ 박막의 열처리 온도에 따른 효과는 일렉트로크로믹 특성과 가역변색에서 광변조특성과 전기화학적 특성을 감소시키며, 열화현상을 촉진하는 것으로 나타났다.

Abstract The effect of the heat treatment on electrochromic properties of MoO₃ thin films is investigated by studying 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 and heat-treated at low temperature ($\leq 300^\circ\text{C}$) film are amorphous. The electrochromic devices using as-deposited MoO₃ films exhibit good electrochromic properties compared to those using the heat treated MoO₃ films. It has shown that the heat-treatment affected the reversible color change and the electrochromic properties of MoO₃ films.

1. 서 론

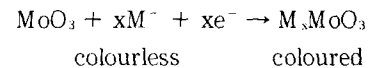
일반적으로 어떤 물질에 에너지를 가하면 특정한 색깔을 나타내고, 이 에너지를 제거하거나 역의 에너지를 가함으로써 처음의 상태로 돌아오는 현상을 크로미즘이라 한다. 일렉트로크로미즘이라는 말은 최초로 Platt에 의해 사용되었으며 전기에너지에 의해 여기된 분자의 흡수 또는 발광 스펙트럼의 변화라는 의미로 사용되어 왔다. 그러나 일렉트로크로믹 소자로 사용되는 경우 전기에너지에 의한 시스템 내의 물질에서 산화, 환원반응이 발생하여 물질의 색이 변화하는 현상으로 해석된다.¹⁾

일렉트로크로믹 현상을 이용한 소자는 태양 복사에너지를 제어 가능케 하는 스위칭 재료로 사용되며, 특히 스마트 윈도우나 정보표시소자, 항공산업분야에서 응용이 가능한 기술로 최근 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁾ 일렉트로크로믹 재료 중에서 천이금속 산화물은 다양한 착색의 세기, 착색(coloration)과 소색(bleaching)의 속도 그리고 자외선에 대한 안정성 때문에 전기변색 물질로 널리 이용되고 있다. 그러한 천이금속 산화물 중에서 MoO₃는 광흡수율이 균일하고, 자연에 가까운 색을 띄며, 전하 주입 용량이 우수하여 환원발색 재료로 각광받기 시작하였으며, 촉매(catalysis)와 리튬이온 2차 전지에서 사용되고 있다.^{3~6)}

일렉트로크로믹 소자는 고성능 전기변색 전극을 제조하

는 기술에 크게 좌우된다고 인식되어 있으며, 그 기술에는 CVD(chemical vapor deposition), e-beam 축착, 진공증착, reactive sputtering, Sol-gel chemistry, electro-deposition 등이 있다.

전해액에서 MoO₃ 박막의 전기화학적 산화·환원반응은 cationic 종과 M⁻의 혼합을 수반하며, 그 반응식은 다음과 같다.



여기서 M⁻는 H⁻, Na⁻, Li⁻ 등의 이온이 될 수 있으며, 이 반응은 MoO₃가 푸른 M_xMoO₃로의 변화를 함께 동반한다.

최근 연구에 의하면⁷⁾ MoO₃ 박막의 일렉트로크로믹 현상은 Propylene Carbonate(PC) 전해액내의 순수한 LiClO₄에 의해서 착/소색에 의한 연속적인 반복으로 심하게 퇴화되는 것으로 조사되었다. LiClO₄/PC 전해액에서 착/소색의 사이클 이후 MoO₃ 박막내에 존재하는 Li⁻ 이온의 축적에 의하여 야기될 수 있는 소색된 박막내의 지속적인 Li⁻ 이온의 흡수 증가에 의해 열화현상이 일어나는 것으로 증명되었다.

따라서 본 연구에서는 MoO₃ 박막을 진공증착법으로⁸⁾ 제작한 후 다양한 열처리 온도 변화에 따른 MoO₃ 박막의 광특성 및 광 변조 특성을 조사하였으며, ITO glass/MoO₃

박막/1M LiClO₄-Propylene Carbonate/Pt 대향전극 구조를 갖는 일렉트로크로믹 소자를 구성하여 온도 변화에 따른 MoO₃ 박막의 안정성과 일렉트로크로믹 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

MoO₃ 박막은 4N 순도의 powder를 Edward Auto 306 을 사용하여 thermal evaporation 방법으로 ITO glass (21 Ω/□) 기판위에 증착되었다. 초기진공을 1.0×10⁻⁵ torr로 유지시킨 후, boat 온도를 1100℃에서 약 10 분간 preheating 시킨 후 1500℃까지 서서히 증가시켰으며 working pressure는 약 3.0×10⁻⁵ torr를 유지한 다음 증착을 시작하였다. 기판과 source와의 거리는 15 cm로 하였으며, Mo boat를 사용하였다.

박막의 두께는 기판온도 100℃에서 300 nm로 제작하였고 증착된 박막의 두께 측정은 Ellipsometer (model : L-116B HP 85B, λ= 6328 Å incidence angle 70° Gaetner)으로 측정하였다. ITO 기판의 크기는 50×10×1.5 mm³, 기판의 증착 면적은 15×10 mm²로 일정하게 유지하였다.

MoO₃ 박막은 air 분위기에서 각각 150℃, 300℃, 450℃에서 1시간 동안 열처리하였으며, 박막의 결정성 및 방향성을 조사하기 위하여서는 XRD(model : PW1825, Philips, source : copper) 분석을 수행하였다.

광 투과율과 광 변조 특성을 측정하기 위하여 ITO glass /MoO₃ 박막/1M LiClO₄-propylene carbonate/Pt 대향전극 구조를 갖는 일렉트로크로믹 소자를 구성하고 sweep function generator(model : G305, hung chang)를 사용하여 square wave로 ±2 V, 120초 주기를 유지하여 인가하고, 중간에 20초씩 쉬는 방법으로 10회 이상 반복 실험하여 정상상태에 도달한 후에 double beam spectrophotometer (model : UV-3101, SIMADZU)를 이용하여 Li⁺ 이온 주입 양에 따른 광 변조 특성을 조사하였으며, 주입된 전하량은 Coulomb meter (model : HF-201, Hukuto Denko)로 측정하였다.

전기화학적 특성을 분석하기 위해서, 증착된 MoO₃ 박막과 Pt wire를 작업전극과 대향전극으로 사용하고, Ag/AgCl을 기준전극으로 하는 셀을 구성하여 전위주사범위를 -0.5 V에서 2.5 V사이에서 50 mV/s로 Battery Cycler (Model : WBCS3000, WonATech)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

진공증착법으로 얻어진 MoO₃ 박막은 열처리 온도에 따라 짙은 푸른색에서 연한 푸른색으로 나타났다.

그림 1은 열처리 하지 않은 비정질 MoO₃ 박막을 공기분위기에서 150℃, 300℃, 450℃로 열처리하여 얻은 XRD 결과이다. 그림에서 150℃와 300℃로 열처리 한 MoO₃ 박막은 비정질 MoO₃ 박막과 거의 유사한 경향을 보여주었으나 450℃에서 열처리 한 MoO₃ 박막의 경우 결정화로 인하여 생성된 피크를 확인할 수 있었다.

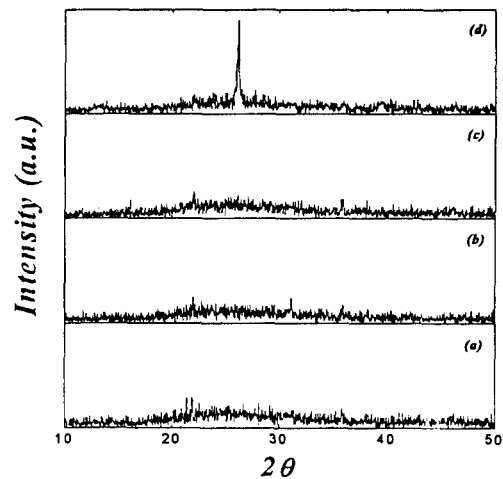


Fig. 1. XRD diffraction spectra of MoO₃ thin films with heat-treatment. (a) as-deposited (b) 150 °C (c) 300 °C (d) 450 °C

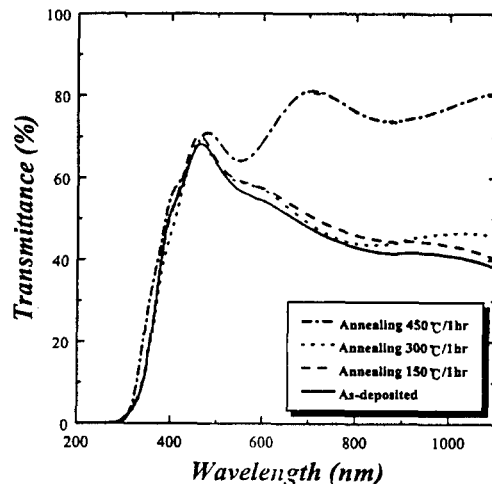


Fig. 2. Spectral transmittance of MoO₃ thin films with heat-treatment.

그림 2는 기판온도 100℃에서 증착된 MoO₃ 박막을 150℃, 300℃, 450℃에서 열처리 한 후 광 투과율을 측정한 것으로 전 파장영역에서 150℃와 300℃에서 열처리 한 박막의 투과율은 as-deposited 박막보다 약간 높은 투과율을 나타내었으나 450℃에서 열처리 한 박막은 투과율이 적외선 영역에서 약 80%로 상당히 증가되는 것으로 나타났다. 이는 450℃에서 열처리 한 MoO₃ 박막은 XRD 결과에서 알 수 있듯이 박막의 결정화에 의한 현상으로 사료된다.

그림 3은 각각 as-deposited MoO₃ 박막과 온도 변화에 따라 열처리 한 MoO₃ 박막들을 작동전극으로 하고, Pt를 대향전극으로 구성한 일렉트로크로믹 소자에 리튬이온 주입량에 따른 광 변조 투과율을 측정한 것으로 착/소색에 의한 스위칭 횟수를 10² 이상의 동일한 조건으로 수행한 후 투과율을 측정하였다. 그림 (a)는 as-deposited MoO₃ 박막을 작동전극으로 사용한 경우로 전 파장영역(200~1100 nm)에서 광투과율이 MoO₃ 박막내로 주입되는 리튬이온양에 비례하여 균일하게 감소되는 것을 관찰할 수 있었으며,

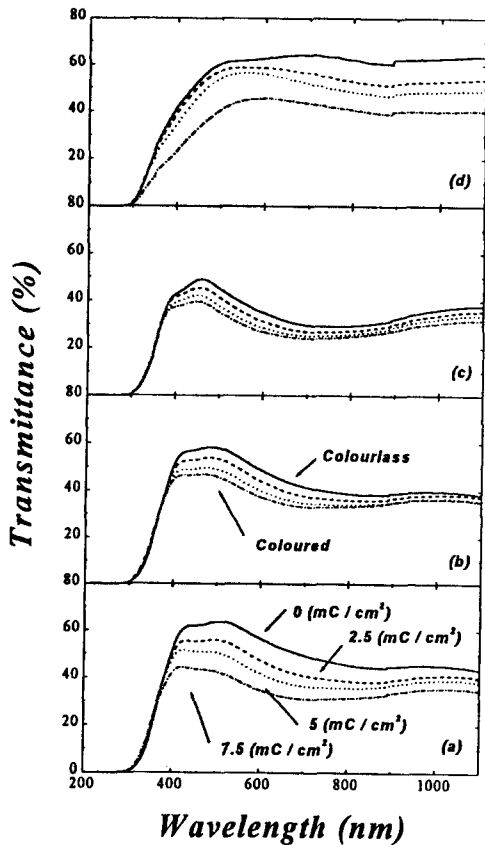


Fig. 3. Spectral transmittance of electrochromic device at (a) as-deposited (b) 150 °C (c) 300 °C (d) 450 °C MoO₃ thin films during coloration as a function of charge injection.

주입량의 증가에 따른 MoO₃ 박막의 변색이 짙은 푸른색을 띄는 것을 확인하였다. 그림 (b)와 (c)는 공기 분위기에서 각각 150 °C와 300 °C에서 1시간동안 열처리한 MoO₃ 박막을 사용한 소자의 투과율을 측정된 그림으로 열처리하지 않은 as-deposited MoO₃ 박막을 사용한 소자에 비하여 리튬이온 주입량에 따른 광 변조의 감소폭이 적게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 그림 (d)는 공기 분위기에서 450 °C로 열처리 한 MoO₃ 박막을 사용한 소자의 광변조 투과율을 측정된 그림이다. 200~700 nm의 자외선과 가시광선 영역의 경우 MoO₃ 박막내로 리튬이온 주입량이 7.5 mC/cm² 이상으로 삽입되면 광 변조의 감소폭이 크게 증가되었다. 또한 10² 이상의 착/소색 스위칭 이후 450 °C에서 열처리 한 MoO₃ 박막을 사용한 소자의 경우 MoO₃ 박막의 열화현상을 관찰할 수 있었다. 즉 앞의 논문⁷⁾에서와 같이 연속적인 착/소색에 의한 박막의 열화현상이 결정질의 MoO₃ 박막에서 보다 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 그림에서 300 °C까지 열처리 온도를 증가시킬 때 소자의 투과율이 감소하다가 450 °C에서 열처리한 MoO₃ 박막을 사용한 소자의 투과율이 증가된 것을 나타냈다. 이는 450 °C 열처리 한 MoO₃ 박막이 결정질로 변화되면서 투과율이 증가하였으나 착/소색의 스위칭 횟수를 증가시킬수록 리튬이온 주입에 의한 박막의 열화현상이 가속화되어 투과율의 급격한 감소 현상으로 사료된다. 이러한 현상으로 볼 때 450 °C로

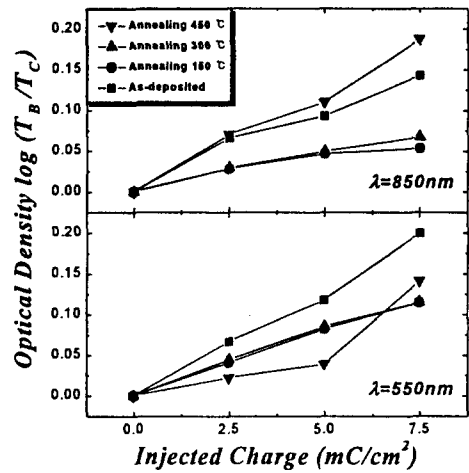


Fig. 4. Optical density spectra of MoO₃ thin films during coloration with charge injection as a function of annealing condition.

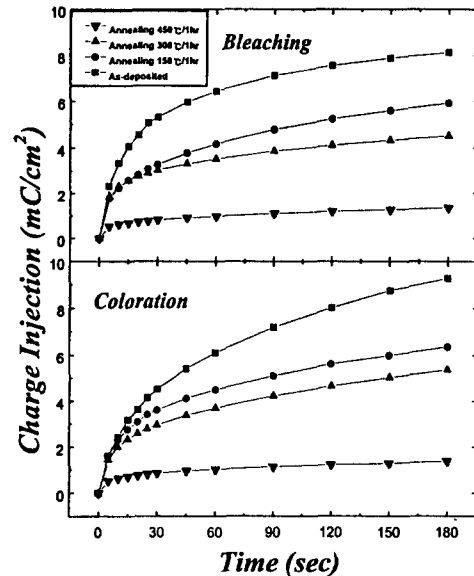


Fig. 5. Charge injection of MoO₃ thin films as a function of time.

열처리된 MoO₃ 박막은 일렉트로크로믹 소자의 작용전극으로 부적합할 것으로 사료된다.

그림 4는 열처리 조건에 따른 MoO₃ 박막의 가시광선 영역(λ = 550 nm)과 적외선 영역(λ = 850 nm)에서의 주입된 전하량 변화에 대한 광학밀도를 나타낸 그림이다. 가시광선 영역의 경우 열처리 온도의 증가에 따라 광학밀도가 감소되는 것으로 나타났다. 그러나 적외선 영역의 경우 다른 열처리 조건의 박막보다 450 °C에서 열처리한 MoO₃ 박막의 광학밀도가 크게 나타나고 있다. 450 °C에서 열처리된 MoO₃ 박막의 색이 투명도가 높은 연한 푸른색을 띄는 것과 관련하여 가시광선 영역의 투과율보다 적외선 영역의 투과율이 높기 때문으로 사료된다.

그림 5는 square wave를 ± 2 V, 10²회 이상 주사한 후 열처리 조건에 따른 MoO₃ 박막의 착/소색시의 시간에 따른 리튬이온 주입량을 측정된 것이다. As-deposited MoO₃ 박막의 경우 착색 반응시간보다 소색 반응시간이 빠르게 나

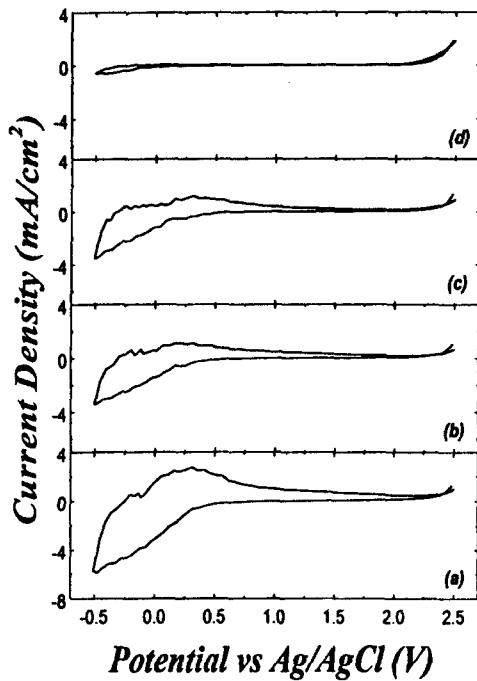


Fig. 6. Cyclic voltammogram of MoO₃ thin films (scan rates is 50 mV/s and cycles is 102.) (a) as-deposited (b) 150 °C (c) 300 °C (d) 450 °C.

타났으나, 열처리된 박막들은 열처리 온도가 증가할수록 소색 반응이 오히려 더 느린 것으로 밝혀졌다. As-deposited MoO₃ 박막의 착색과 소색시 리튬이온의 주입량과 탈삽입량이 가장 크게 나타나며, 열처리 온도가 증가할수록 리튬이온 주입량이 감소되고 있음을 보여주고 있다. 또한 소색시 MoO₃ 박막에서 탈삽입되는 리튬이온의 양은 착색시 주입량보다 크게 나타나고 있으나 일정시간이 지나면 착색시 주입량이 커지는 것을 관찰할 수 있으며, as-deposited MoO₃ 박막의 착/소색의 주입량이 가장 크게 나타나고 있다.

그림 6은 열처리 조건에 따른 MoO₃ 박막을 +2.5 V (vs Ag/AgCl)에서 -0.5 V까지 50 mV/s의 전위주사속도로 10² 이상의 사이클을 수행한 후의 측정된 순환전위전류곡선이다. 약 +1 V보다 낮은 전위영역에서 흐르는 환원전류는 MoO₃ 박막의 착색에 의한 것이며, 전위주사를 반전시켜 높은 전위영역에서 흐르는 산화전류는 소색에 대응하는 것이다. MoO₃ 박막의 산화피크는 +0.3 V에서 나타나고 있으며, 환원반응은 -0.5 V에서 0.35 V사이 부근에서 관찰된다. 그림 (a)는 as-deposited MoO₃ 박막을 측정된 것으로 전류밀도가 +2.8 mA cm⁻²에서 -6 mA cm⁻²로 가장 크게 나타나고 있으며, 그림 (b)와 (c)는 각각 150°C와 300°C에서 열처리된 MoO₃ 박막을 측정된 것으로 전류밀도가 +1.5 mA cm⁻²에서 3.5 mA cm⁻²로 감소되었다. 그림 (d)는 450°C로 열처리된 MoO₃ 박막의 경우로 전류밀도의 감소가 가장 크게 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 as-deposited MoO₃ 박막의 charge capacity가 가장 큰 것을 알 수 있었으며, 열처리된 MoO₃ 박막은 열처리 온도가 증

가함에 따라 결정화되면서 박막의 전기적 활성화가 감소되는 것으로 사료된다.

4. 결 론

진공증착법으로 제작된 MoO₃ 박막을 공기 분위기에서 다양한 조건에 따라 열처리한 후 일렉트로크로믹 소자를 구성하여 광 특성, 광 변조특성 그리고 전기화학적 특성 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 증착된 박막은 열처리 온도에 따라 짙은 푸른색에서 연한 푸른색을 띄고 있으며, XRD 분석결과 450°C에서 열처리된 MoO₃ 박막은 비정질에서 결정질로 변화되었음을 알 수 있었다.

2) 열처리 온도에 따른 MoO₃ 박막의 광 투과율의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 광 투과율이 높게 나타났다. 그러나 일렉트로크로믹 소자로 제작하여 측정할 경우 as-deposited MoO₃ 박막의 소색시 광 투과율이 가장 좋은 특성을 나타내었으며, 일렉트로크로믹 소자의 작동전극에 적합한 것으로 나타났다.

3) 열처리 온도에 따른 MoO₃ 박막의 순환전위전류곡선에서 as-deposited MoO₃ 박막의 산화·환원전류피크가 가장 크게 나타났다. 또한 열처리 된 MoO₃ 박막에 비하여 착/소색 반응이 빠르게 나타났으며, charge capacity가 가장 큰 것을 확인할 수 있었다.

4) As-deposited MoO₃ 박막을 사용한 일렉트로크로믹 소자는 열처리 된 MoO₃ 박막에 비해 일렉트로크로믹 특성이 우수하게 나타났으며, 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 MoO₃ 박막이 결정질로 변화되면서 연속적인 착/소색에 의한 박막의 열화현상이 결정질 MoO₃ 박막에서 두드러지게 나타나는 것을 확인하였다.

이러한 종합적인 결과로 볼 때 as-deposited MoO₃ 박막이 일렉트로크로믹 소자에서 환원발색형 작동 전극으로 적합한 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. S. K. Deb, Proc. Electrochem. Soc. **90** (2) 3~13 (1990).
2. A. Azens, A. Hjelm, D. Lebellac, C. G. Granqvist, J. Barczynska, E. Pentjuss, J. Gabrusenoks, J. M. Wil. Solid State Ionics 86-88 (1996) 943-948.
3. S. K. Deb, Phil. Mag. **27**, (1973) 801.
4. B. W. Faughnam, R. S. Crandall and P. M. Heyman, R. C. A. Rev. **36** (1975) 177.
5. C. M. Lampert, Solar Energy Mater, **11** (1984) 1.
6. J. N. Yao, B. H. Loo and A. Fujishima, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94** (1990) 13.
7. D. Guay, G. Tourillon, G. Caperriere, and D. Belanger, J. Phys. Chem., **96**, 7718 (1992).
8. T. Seike, J. Nagai, Sol. Energy, Mater **22** (1991) 107.