

기판온도가 전자비임으로 제작된 텅스텐 산화물박막의 화학적 안정성에 미치는 영향

이 길 동

경기대학교 물리학과
(1996년 4월 25일 접수)

The influence of substrate temperature on the chemical stability of WO_3 Films prepared by electron beam deposition

Kil Dong Lee

Department of Physics, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea
(Received April 25, 1996)

요 약 - 전기적 착색 텅스텐 산화물박막을 전자비임 증착으로 제작하였으며 제작된 막의 화학적 안정성의 기판온도 의존성을 연구하였다. 실험결과로부터, 제작된 시료의 광학적 특성과 화학적 안정성은 강하게 기판 온도에 의존하였다. 기판온도 80°C 에서 제작된 WO_3 막은 유기성 용액 0.6몰 $LiClO_4$ 속에서 착색과 탈색이 반복되어도 가장 안정하였다.

Abstract - Electrochromic WO_3 films were prepared by using an electron-beam deposition method. The dependence of the chemical stability of film on the substrate temperature was studied. From the experimental results, The optical property and chemical stability of as-deposited films strongly depended on the substrate temperature. The WO_3 film prepared at a substrate temperature of 80°C was found to be the most stable when subjected to repeated coloring and bleaching cycles in an organic 0.6M $LiClO_4$ solution.

1. 서 론

최근 대체에너지 개발중에서도 거의 무한정으로 이용 가능한 태양에너지를 개발하고자 하는 노력이 두드러지게 나타나고 있는데, 이중에서도 효율적인 전기적 착색 박막(electrochromic coating)과 전기적 착색소자(electrochromic device)를 개발하는 과제에 연구가 집중되고 있다. 전기적 착색물질은 표면에 작은 직류전류를 흘리면 동적으로 가역적인 색변화에 의해서 투과율과 반사율이 조절되는 박막으로써 건물의 에너지 효율을 개선시킬 수 있는 신소재로서 세계적인 각광을 받고 있다. 이 물질은 1973년 Deb[1]가 비정질 WO_3 박막에서 전기적 착색현상을 보고한 이후 많은 연구자들에 의해서 많은 전기적 착색물질이 연구 개발되어 왔다[2, 3, 4]. 전

기적 착색 고체소자는 유리위에 증착된 ITO(indium tin oxide), 전기적 착색층(WO_3), 이온전도체($LiAlF_4$, $LiNbO_3$, $LiTaO_3$), counter electrode(V_2O_5 , Nb_2O_5 , In_2O_3) 그리고 외부에 투명전극 등으로 구성된 다층박막으로써 가장 중요한 핵심적 재료는 전기적 착색물질이다. 전기적 착색물질은 (1)전이금속 산화물 (2)유기물질 (3)intercalated 재료로 구분되며 이중에서 현재 연구가 가장 많이 이루어지고 있는 물질은 전이금속 산화물인 WO_3 와 MoO_3 이다. 또한 V111족(Pt, Ir, Os, Pd, Ru, Rh) 산화물에 대해서도 연구되고 있으며 철, 코발트, 니켈 등도 V111족 그룹에 속한다. 최근에는 V111족 물질중에서 $IrO_x \cdot nH_2O$, $Rh_2O_3 \cdot nH_2O$, 그리고 $CO_2O_3 \cdot nH_2O$ 등도 전기적 착색성을 나타내는 것으로 알려졌다[2]. 그러나 전기적 착색 박막은 개회로 기억성에 의해 소비전력이 적고

우수한 착색효율을 가지고 있으므로 태양에너지를 조절할 수 있는 "smart window"에 적용 가능성을 보이고 있으나 막의 수명이 길지 않은 단점이 있다. 이러한 문제점들은 전기적 착색막막의 시료제작과 구조개선에 대한 연구로 막의 성능이 개선되고 있다[5, 6, 7, 8, 9, 10]. 그러나 막막의 전기적 착색 특성과 화학적 안정성은 시료 제작 공정과 착색과정에 따라 상당히 다르기 때문에 착색기구, 구조 등은 명확하게 잘 알려져 있지 않다.

따라서 본 연구는 건물의 에너지를 효율적으로 이용할 수 있는 관점에서 cathodic 착색재료인 WO_3 막막의 성능을 개선하기 위해 기판온도 상승이 막의 화학적 안정성에 미치는 영향을 조사 분석하였다.

2. 실 험

WO_3 막막은 압착분말로 성형된 텅스텐 산화물 평판(순도 99.999%, Cerac Co, USA)을 만들어 탄소도가니 속에 넣어서, 전자비임으로 ITO가 피복된 유리(두께 2000 Å, 면저항 10 Ω/cm²)기판 위에 증착시켜 제작하였다(Leybold L560 이용). 기판은 탄소도가니 위에서부터 약 20 cm 되는 곳에 설치하여 증착되는 동안 기판온도를 변화시켰다. 시료는 1.7 KeV, 0.2-0.4 mA의 전자비임을 WO_3 평판위에 초점을 맞추어 증착률 10 Å/s로 하여 제작하였다. 기판 온도의 상승에 따라 갖 제작한 모든 시료(as-deposited sample)의 두께는 수정 두께 장치에 의해 약 400 nm 었으며 시료는 기판온도 150°C까지는 X-선 회절 실험에 의해 모두 비정질 상태로 확인되었다. 증착전 챔바내 베이스 압력은 9×10^{-6} mbar로 한 후에 산소를 주입하여 진공도를 5×10^{-4} mbar로 조절하고, 기판온도는 실온(RT), 80°C, 150°C 등으로 변화시키면서 각각의 시료를 제작하였다. 증착된 모든 시료는 측정하기 전까지 데시케이터 속에 보관하였다.

그림 1에는 WO_3 막막의 이온 주입 반응을 조사하기 위해 세계의 표준 전극으로 구성된 전기적 착색셀(electrochromic cell)이 나타나 있다. Li^+ 이온원은 0.6 M $LiClO_4$ + PC [0.6 M $LiClO_4$ in propylene carbonate ($C_4H_6O_3$)] 전해질을 사용하였다 (용량 : 85 ml). WO_3 막막은 전기적 착색셀 내에서 작동 전극(working electrode)으로 사용하고 백금은 반대전극(counter electrode)으로 사용하였다. 막의 착색 면적은 1.5×2.5 cm² 였으며 모든 전압은 SCE(saturated calomel electrode)에 대해서 측정하였다. 막막의 착색(colored)과 탈색(bleached)

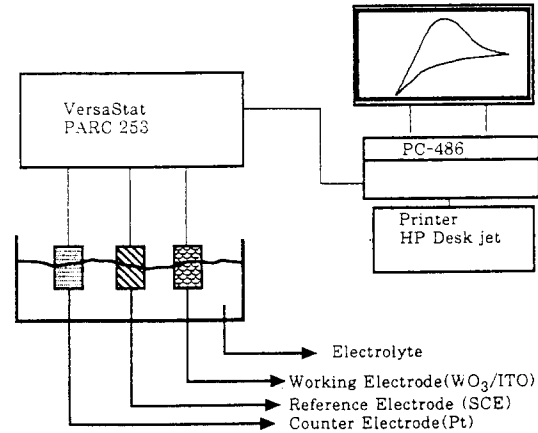
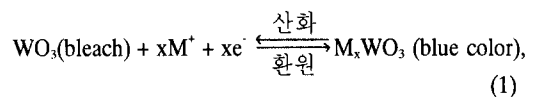


그림 1. 막막의 착색과 탈색을 시키기 위한 전기적 착색셀의 개략도.

과정은 전압을 1.5 V에서 -0.5 V 그리고 다시 1.5 V로 반복시켰으며 전위 쓸기 속도는 20 mV/sec의 cyclic voltammetry (VersaStat, PARC, Model 253)조건 하에서 수행하였다. 착색과 탈색과정을 계속적으로 반복시켜 퇴화된 막막의 투과율 변화는 분광광도계(Kontron Inst. Uvikon 941 Plus)로 가시광선 영역의 투과율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

WO_3 는 H^+ , K^+ 혹은 Li^+ 과 같은 작은 크기의 양이온이 막속으로 가역적으로 주입과 추출됨에 의해 전기적 착색 변화가 일어난다. 착색반응은 동시에 양이온과 전자가 막속으로 주입되어 일어나며, 그 결과 막에서의 환원반응에 의해 막이 청색으로 변한다. 그 반응은



로 제안 할 수 있다[11]. 여기서 M^+ 는 H^+ , K^+ 혹은 Li^+ 을 나타낸다. 반응(1)은 역시 hydrated tungsten oxides ($WO_3 \cdot H_2O$ 와 $WO_3 \cdot 2H_2O$)에서도 일어난다. 수화(hydration)정도는 착색 변화에 크게 영향을 미치며, 수용액에서 산화막내 양성자의 이동율은 막의 수화 정도에 따라 증가된다고 알려져 있다. 그러나 막의 수화는 유기성 용액으로부터의 작은 양이온의 이동을 지연시키는 것으로 알려져 있다[11]. 최근에 전기적 착색 반응의

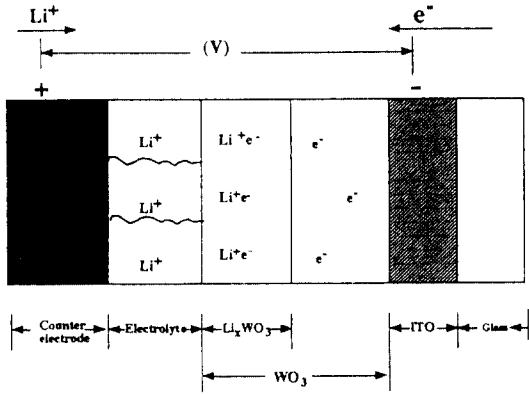


그림 2. WO₃ 박막에서의 착색과정의 개략도.

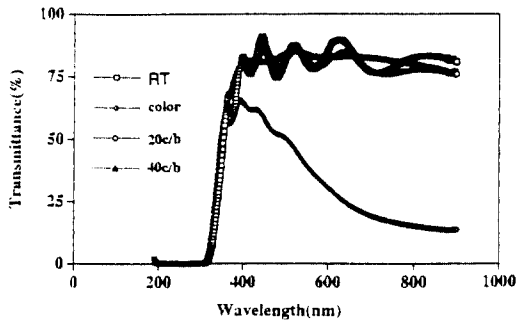


그림 3. 기판온도 실온에서 제작된 WO₃ 박막의 화학적 안정성에 대한 투과율변화.

연구는 많이 있었으나, 현재까지 전하의 이중주입기구 (double injection mechanism)는 명확하지 않다.

그림 2는 WO₃ 박막의 착색과정을 나타낸 것이다. 낮은 전압을 인가하면 WO₃는 착색되어 Li_xWO₃ (Lithiumtungsten bronze)의 구조로 변화하는 것을 알 수 있다. 이 구조는 근적외선 영역(대략 900 nm)에서 광흡수가 크게 일어나며, 이것은 W³⁺에서 W⁴⁺로 전자의 transfer에 그 원인이 있는 것으로 추정된다[12].

그림 3과 4, 그리고 그림 5는 기판온도의 상승에 따른 텅스텐 산화물박막의 광학적 특성 변화를 조사하기 위해 갖 제작된 상태(기판온도가 RT, 80°C 및 150°C에서 각각 제작된 시료임), 착색된 상태(1.5 V에서 -0.5 V를 가하여 착색된 시료임) 및 탈색된 상태(20번과 40번의 착색과 탈색이 반복된 시료임)에서의 박막의 투과율의 변화를 나타낸 것이다. 기판온도가 실온에서 갖 제작된 시료(그림에서 RT로 표시)는 사람의 눈에 가장 민감한 파장 600 nm를 기준으로 할때 시료의 투

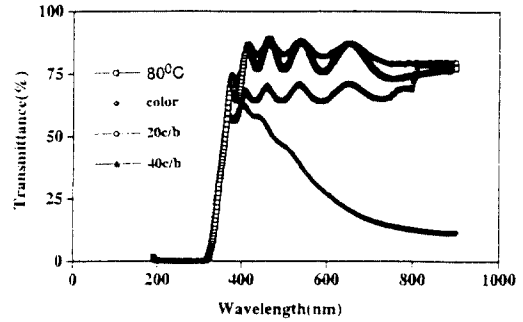


그림 4. 기판온도 80°C에서 제작된 WO₃ 박막의 화학적 안정성에 대한 투과율변화.

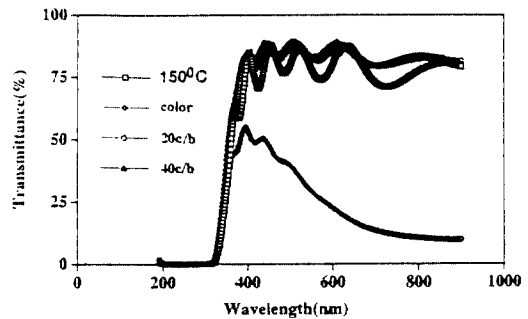


그림 5. 기판온도 150°C에서 제작된 WO₃ 박막의 화학적 안정성에 대한 투과율변화.

과율이 약 88%에서 착색된 직후에는(그림에서 color로 표시) 약 30% 이하로 뒀을 알 수 있으나 20번(그림에서 20c/b로 표시)과 40번의 착색과 탈색 과정이 반복(그림에서 40c/b로 표시)된 후 탈색된 상태에서의 시료는 파장 600 nm에서 약 82%로 큰 변화가 없으나 가시광선 투과율은 착색과 탈색이 40번 반복된 후, 탈색된 상태에서는 착색과정이 수행되지 않은 갖 제작된 시료의 가시광선 투과율보다 약간 낮았다. 이러한 결과는 착색과 탈색이 수십번 반복되면 탈색이 되었다고 해도 시료의 표면에는 Li 이온들이 완전히 빠져나오지 못하고 막 속에 머무르고 있는 이들 이온들로 인해 탈색된 직후의 투과율이 갖 제작된 시료의 투과율과 일치하지 않은 데에 그 원인이 있는 것으로 간주 할 수 있을 것이다. 기판 온도 80°C에서 제작된 시료는 20번의 착색과 탈색과정을 반복시킨 직후, 투과율은 큰 변화가 없었으나 40번 반복된 후에는 제작된 시료에 비해 가시광선 투과율은 낮았다. 이것은 탈색된 상태에서 전하가 전부 빠져나오지 않아 막의 흡수가 일어났기

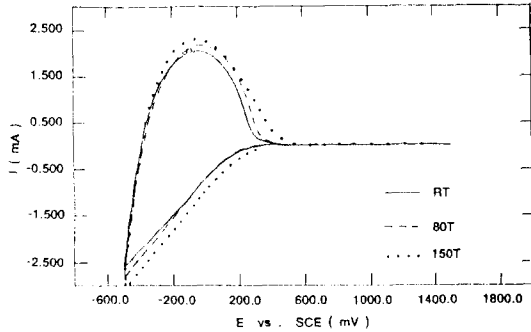


그림 6. 기판온도 상승에 따른 WO_3 박막의 $LiClO_4$ 전해질 속에서의 voltammetry.

때문이다. 그러나 40번의 착색과 탈색 과정을 연속적으로 반복시킨 CV(cyclic voltammetry) 실험결과, 전기적 착색성은 기판온도가 실온과 150°C 에서 제작된 시료보다 적게 퇴화되었으며 막이 화학적으로 가장 안정함을 확인할 수 있었다. 기판 온도 150°C 에서 제작된 시료는 20번 및 40번의 착색과 탈색 과정을 반복시킨 직후에는 투과율은 갓 제작된 시료보다 약간 증가되어 막이 용해된 것으로 믿어진다. 기판온도가 실온에서 갓 제작된 시료는 착색과 탈색 과정이 수십번 반복된 후의 투과율은 안정한 상태를 유지하여 착색과 탈색이 반복되기 전의 갓 제작된 시료의 가시광선 투과율과 비교해서 큰 차이를 나타내지 않았으나 CV 실험에 의해 40번의 착색과 탈색 과정이 반복됨에 따라 전기적 착색성은 가장 심하게 퇴화된 것을 알 수 있었다. 따라서 기판온도의 변화에 대한 막의 전기적 착색 특성은 같은 전압을 인가한 조건에서 기판온도가 막의 화학적 안정성에 영향을 미친 것을 알 수 있다. 그러나 기판온도가 실온, 80°C 및 150°C 에서 제작된 시료의 투과율은 큰 차이가 없었으나 기판온도 150°C 에서 제작된 시료는 -0.5 V 에서 착색된 후의 투과율은 가장 낮게 측정되어 착색성은 가장 우수했으나 착색과 탈색 과정이 반복됨에 따라 막의 전기적 착색성이 퇴화되어 화학적 안정성은 좋지 못하였다(그림 8참조).

한편 그림 4와 5의 사이클 퇴화시험에서 사이클이 진행되면 막의 간섭무늬 주기가 달라지고 있는데 이것은 전해질속에서의 막의 용해에 의한 두께변화에 그 원인이 있는 것으로 사료된다.

그림 6은 텅스텐 산화물박막을 $0.6\text{ M LiClO}_4 + \text{PC}$ 전해질 속에서의 기판 온도상승에 따른 막의 이온 주입반응을 조사하기 위해 연속적으로 6번의 착색과 탈색과정을

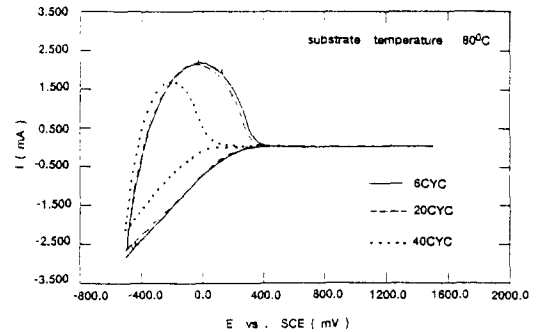


그림 7. 기판온도 80°C 에서 제작된 WO_3 박막을 $LiClO_4$ 전해질속에서 cycling 시킨후의 voltammetry.

을 반복시켜 안정한 상태에 도달한 후의 CV(cyclic voltammetry) 커브를 나타낸 것이다. 이 그림에서 음극 전류는 막의 착색 과정과 관련 있으며 스캔을 반대로 한 후의 양극 전류는 막의 탈색 과정과 관련 있다. 기판온도가 상승함에 따라 착색과 탈색 피크가 증가됨을 나타내고 있다. 이 결과는 기판온도가 상승함에 따라 WO_3 막이 활성화되고 있음을 의미한다. 기판온도 150°C 에서 제작된 시료의 착색 피크가 가장 큰 것을 알 수 있다. 이 결과는 같은 전압의 조건에서 막속에 전하가 많이 주입되어 투과율이 가장 낮게 측정되었다. 이 결과는 그림 5의 착색된 시료의 투과율 측정결과와 일치한다.

그림 7은 $0.6\text{ M LiClO}_4 + \text{PC}$ 전해질 속에서 막의 화학적 안정성을 조사하기 위해 기판온도 80°C 에서 제작된 시료를 착색과 탈색을 6번(그림에서 6CYC로 표시), 20번(그림에서 20CYC) 및 40번(그림에서 40CYC)을 반복시킨 직후의 CV 커브를 나타낸 것이다. 착색과 탈색 과정이 반복됨에 따라 착색과 탈색 피크가 감소됨을 보이고 있다. 이 실험결과는 착색과 탈색이 40번 이상 반복됨에 따라 주입된 Li 이온이 다 빠져나오지 못하고 막속에 누적이 되어 전기적 착색성이 퇴화된 것으로 믿어진다. 이 결과는 기판온도의 상승과 무관하게 착색과 탈색 과정이 수십번 반복되면 Li 이온이 막속에 누적이 되어 전기적 착색성이 약간 퇴화된 것으로 확인되었다. 따라서 이러한 현상을 방지하기 위해 최근에는 불순물 TiO_2 를 WO_3 속에 첨가하여 Li의 trapping site로서의 defects bonds 수를 줄여서 Li 이온이 막속에 누적이 안되게 하면 막의 수명을 연장할 수 있다고 보고하고 있다[13].

그림 8은 기판온도 상승에 따라 제작한 WO_3 박막의 화학적 안정성을 조사한 CV 커브를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 기판온도 80°C 에서 제작된 시료

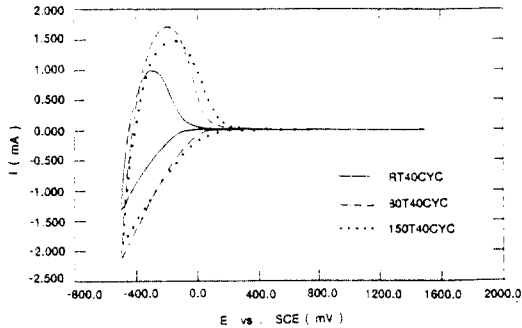


그림 8. 기판온도 상승에 따른 WO₃박막을 LiClO₄ 전해질속에서 cycling 시킨후의 voltammetry.

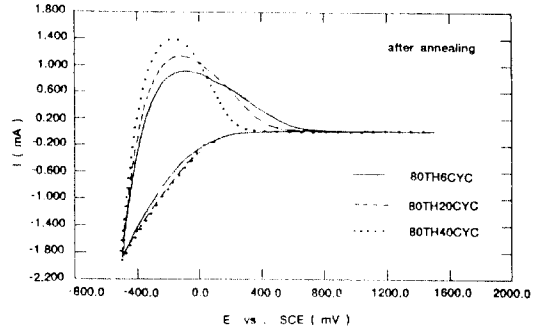


그림 10. 열처리한 WO₃ 박막을 LiClO₄ 전해질속에서 cycling 시킨후의 voltammetry.

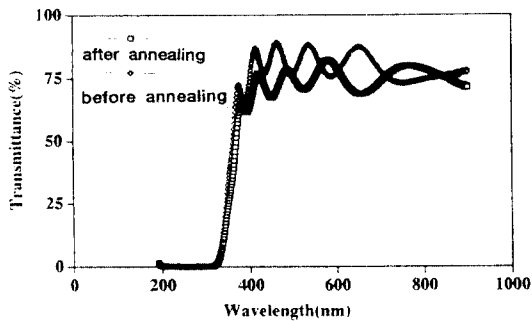


그림 9. 기판온도 80°C에서 제작된 WO₃ 박막을 200°C에서 열처리 전과후의 투과율변화.

는 40번의 착색과 탈색이 반복(그림에서 80T40CYC로 표시)된 후에도 착색과 탈색피크의 세기가 가장 크므로 화학적 안정성이 가장 우수하였다. 그러나 그림 4에서 기판온도 80°C에서 제작된 시료는 40번의 착색과정을 반복시킨 후에는 투과율이 낮게 측정되었다. 이 결과는 막이 사이클에 의해 반복되어 표면층에 이온이 약간 누적이 되어 투과율이 약간 감소하였으며, 사이클을 40번 반복시킨후 막의 착색피크의 증가는 막의 다공성, 함유된 수분양 및 전해액의 농도 등에도 그 원인이 있는 것으로 추정된다. 최근에 막속에 함유된 수분양과 막의 안정성은 깊은 연관성이 있는 것으로 밝혀졌으며 최적 수분양에 대해 집중연구 되고 있다. 80°C에서 제작된 시료는 사이클에 의해 막이 벗겨지지 않았다. 한편 실온에서 제작된 시료의 착색반응은 착색과정이 40번 반복(그림에서 RT40CYC로 표시)된 후에는 막의 전기적 착색성이 심하게 퇴화된 것을 알 수 있었다.

그림 9는 기판온도 80°C에서 제작된 WO₃박막을 200°C에서 1시간 동안 열처리한 시료와 열처리 전의 시료의

투과율 변화를 비교해서 나타낸 것이다. 열처리된 시료의 투과율이 낮게 나타나 있으며 또한 간섭무늬 주기의 차이가 있음을 볼 수 있다. 이것은 열처리된 막의 입계의 크기가 작을 것으로 추정되나 확인되지 못하였다. 그러나 그림 10에서는 착색과 탈색과정이 반복됨에 따라 착색과 탈색 피크가 증가 됨을 보이고 있다. 이 결과는 열처리에 의해 막의 tunnel channel defects가 많이 형성되어 전해액으로부터 이온이 결함(defect)을 통하여 막속에 쉽게 침투되어 산화와 환원 반응이 증가되어 같은 전압의 조건에서 전류가 증가 되었기 때문이다. 이 그림에서 기판온도 80°C에서 제작된 시료를 열처리한 후 착색과 탈색과정을 40번 반복 시킨 80TH40CYC의 시료에서 탈색피크가 가장 크게 증가되었으며 좀 더 가역적인 변화(착색피크와 탈색피크의 위치 차이로 평가)를 보이고 있음을 알 수 있다. 이것은 200°C에서 열처리된 시료는 완전한 결정성이 이루어지지 않았으므로 열처리에 의해 막의 미세구조 변화가 일어나 다공성막이 되어 이온이 쉽게 격자 속으로 침투하고 빠져나오는 데에 그 원인이 있는 것으로 분석된다. 한편 전체적으로 보아 착색과 탈색피크는 열처리 전보다 작게 측정되었다. 이것은 착색셀에서의 열처리 전과후의 시료의 착색면적이 정확히 일치하지 않은 데에 그 원인이 있는 것으로 사료된다.

4. 결 론

ITO가 피복된 유리기판위에 전자비임으로 기판온도 상승에 따라 WO₃박막을 제작하여 기판온도가 막의 화학적 안정성에 미치는 영향을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 기판온도가 실온에서 제작된 시료의 투과율은

40번의 착색과 탈색을 반복시킨 후에도 가시광선 투과율은 큰 차이를 나타내지 않았으나 CV 실험결과 화학적 안정성은 좋지 못하였다.

2) 기판온도 80°C에서 제작된 시료는 40번의 착색과 탈색을 반복시킨 후에는 가시광선 투과율은 약 70%로 낮게 측정 되었으나 CV 실험결과 화학적 안정성은 가장 우수하였다.

3) 기판온도 80°C에서 제작된 시료를 열처리 하여 CV 실험결과 40번까지 착색과정을 반복시켜도 착색과 탈색피크는 계속 증가되어 막의 화학적 안정성 역시 우수하였다.

4) 기판온도 상승에 따라 막을 제작하여 CV 실험결과 초기에는 기판온도 150°C에서 제작된 시료의 착색피크가 가장 크게 증가 되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단(핵심과제)연구비에 의해 그 일부가 수행되었으며 이에 감사드립니다(과제번호 941-0200-040-02).

참고문헌

1. S.K. Deb, *Philos. Mag.* **27**, 801 (1973).
2. C.M. Lampert, *Solar Energy Materials*, **11**, 1-27 (1984).
3. W. Estrada, A.M. Andersson and C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **64**(7), 3678-3683 (1988).
4. C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, **A57**, 3-12 (1993).
5. 이길동, *응용물리*, **4**(4), 489-491 (1991).
6. Kil Dong Lee, *J. of Korean Physical Society*, **24** (4), 306-313 (1991).
7. 이길동, *응용물리*, **8**(4), 373-379 (1995).
8. 이길동, *태양에너지*, **15**(3), 141-149 (1995).
9. 이길동, 송호봉, *응용물리*, **9**(1), 85-91 (1996).
10. 이길동, *응용물리*, **9**(3), 331-336 (1996).
11. T. Ohtsuka, N. Goto and N. Sato, **287**, 249-264 (1990).
12. B.W. Faughnan and R.S. Crandall, in "Display Devices", edited by J.I. Pankove, *Topics in Applied Physics* (Springer-Verlag, Berlin), **40**, 181-211 (1980).
13. S. Hashimoto and H. Matsuoka, *J. Electrochem. Soc.* **138**(8), 2403-2408 (1991).