

## 증착조건 및 후-열처리에 따른 WO<sub>3</sub> 박막의 구조와 전기착색 특성

조형호 · 임원택 · 안일신 · 이창호

한양대학교 물리학과  
(1999년 8월 11일 접수)

### The Structure and Electrochromic Characteristics of WO<sub>3</sub> Thin Film with Deposition Conditions and Post-Annealing

Hyung-ho Cho, Won-taeg Lim, Il-sin An and Chang-hyo Lee

Department of Physics, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Sungdong-ku, Seoul 133-791 Korea  
(Received August 11, 1999)

**요 약** - 산화텅스텐 박막의 전기착색 특성은 증착온도, 가스비 등의 증착 조건과 후-열처리온도 등에 많은 영향을 받는다. 본 실험에서는 산화텅스텐 박막의 전기적, 광학적 현상과 구조 변화에 영향을 주는 인자로 가스비와 온도를 고려하였다. Rf magnetron sputtering 방법으로 ITO(20 Ω/□, 1000 Å) 기판 위에 증착온도를 변화시키면서 산화텅스텐 시편을 제작하였다. 특히, 상온에서 증착한 박막에 대해서는 후-열처리 온도를 변화시켰다. 비정질에 가까운 결정구조를 지닌 상온에서 증착한 시편을 제외한 모든 시편은 다결정 구조를 지녔고, 일반적으로 온도가 증가하면서 결정성이 증가하였다. 100°C에서 증착한 시편은 비교적 규칙적으로 배열된 grain들에 의한 void boundary를 따라 양이온(Li<sup>+</sup>)들이 쉽게 출입할 수 있는 구조를 지녔으며, 300°C에서 후-열처리한 시편은 grain들이 작고 조밀한 구조를 지녔지만 명확한 grain boundary가 양이온들의 이동도를 증가시켜 확산 계수와 전하량이 높게 나타났다.

**Abstract** - The electrochromic characteristics of tungsten oxide films are largely affected by deposition conditions, such as substrate temperature and gas flow rate and also post-annealing. We have considered gas flow rate and temperature as important factors having an effect on an electrical, optical phenomenon and structural variation of WO<sub>3</sub>. The tungsten oxide films were deposited onto ITO(20 Ω/□, 1000 Å) using rf magnetron sputtering method. In particular, the films deposited at room temperature were annealed at various temperatures in air. All specimens had crystal structure except one being deposited at room temperature with nearly amorphous-like structure. The crystallinity of WO<sub>3</sub> film generally increased with the increase in deposition temperature. The specimen deposited at 100°C had a structure in which the cations(Li<sup>+</sup>) are easily movable because of void boundaries induced by regularly arrayed large grains. The specimen deposited at 300°C had a dense structure with small grains, but it exhibited the large mobility and charge density in WO<sub>3</sub> because of distinct grain boundaries.

## 1. 서 론

전기착색(electrochromism; EC) 물질은 전압을 인가함으로써 그 물질의 광학적 특성을 변화시킬 수 있는 물질이다. 이러한 광학적 특성의 변화는 반대극성의 전압을 가해줌으로써 원래의 상태로 회복되는 가역적인 현상이다. 전기착색 물질을 응용한 소자로는 숫자나 문자 등을 표시하는 information display와 건물 창문의 에너지 효율

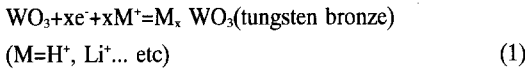
을 향상시키는 smart windows, 자동차 후면경의 눈부심 방지를 위한 variable-reflectance mirror 등이 있다[1-3].

전기착색 현상은 음극 착색(cathodic coloration)과 양극 착색(anodic coloration)의 두 종류로 분류된다. 음극 착색을 일으키는 물질로는 Ti, Nb, Ta과 W 등의 산화물들이며, 양극착색 물질로는 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ir 등이 있다. 이들 중 산화텅스텐은 빠른 반응시간 때문에 여러 전기착색 물질중 가장 각광 받는 물질이다.

전기착색 산화물의 일반적인 구조는 중심에 전이금속 (Me)을 가진  $MeO_3$  8면체로 6개의 산소원자가 중심에서 거의 같은 거리에 위치한 배열을 하는데, 각각의 배열들은 모서리 공유(corner-sharing)나 끝머리 공유(edge-sharing)와의 혼합으로 서로 연결되어 있다[4].

이러한 전이금속 산화물들은 온도에 의해서 뿐만 아니라[5] 결합하는 이온의 양과 성분에 의해서도 결정구조가 바뀌는, 불안정한 성질을 갖는다[6-8].

EC 현상을 설명하는 모형 중 현재까지 가장 많은 학자들에 의해 받아들여지고 있는 모델은 전자와 1가의 양이온의 동시 유입으로 착색이 되는 double charge injection이며[9], 반응식은 아래와 같다.



즉, 인접한 전해질이나 이온 conductor로부터 이온이 유입되면 전하의 균형을 맞추기 위해 그에 상응하는 전자가 전자 conductor로부터 유입, 즉 전자의 역 방향 흐름이 생겨 EC 물질 안에는 전자의 밀도변화에 의한 광학적 성질의 변화를 가져오게 된다. 이러한 전기-화학적 반응은 EC 물질을 만드는 여러가지 조건, 즉 증착온도, 증착압력, 박막의 두께, 후-열처리 등에 따라 크게 달라진다.

기존 논문에 의하면 비정질의  $WO_3$  박막은 다결정 상태의  $WO_3$  박막보다 이온의 확산 속도가 커서 빠른 작동을 요하는 소자에 사용되고[10-12], 다결정의  $WO_3$  박막은 빠른 작동보다는 넓은 파장영역에서 반사율 조절을 목적으로 하는 소자 등에 사용한다고 보고된다[13].

그러나 EC 소자는 다른 electro-optic 소자에 비해 반응 시간이 느린 단점이 있다. 따라서 효과적인 EC 소자의 제작을 위해서는 EC 반응시간에 대한 연구가 필수적으로 이루어져야 한다.

본 연구에서는 주로 증착 조건 및 후 열처리 온도변화에 따른  $WO_3$ 의 구조 변화가 EC 반응시간과 EC 특성에 미치는 영향에 대해 알아보려고 한다.

## 2. 실험

$WO_3$  시편은 rf magnetron sputtering 방법으로 ITO( $20 \Omega/\square$ ) 위에 증착되었고 직경이 2인치, 순도 99.95%인 텅스텐 금속을 타겟으로 사용하였다. 아르곤과 산소의 혼합가스를 작업 가스로 사용하였고, 처음에는 가스 비를 변화시키면서 여러 개의 시편을 만든 후 가스비를 고

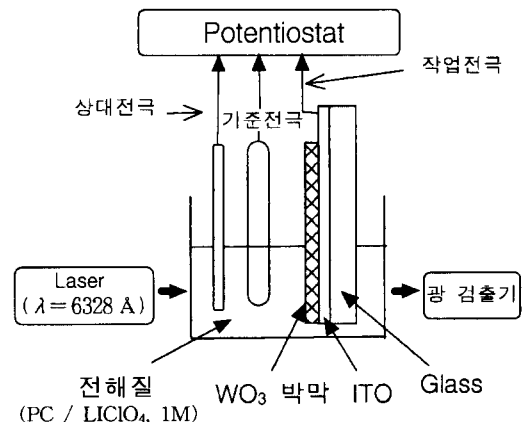
**Table 1.** 기판온도 및 후-열처리 온도를 달리한 시편들의 제작조건

시편	증착조건			두께 (nm)
	기판온도 (°C) [±오차%]	Ar : O <sub>2</sub> (총 압력; $9 \times 10^{-3}$ Torr)	후-열처리온도 (°C) [±오차%]	
1	상온	30 : 70	-	350
2	100[± 5]	30 : 70	-	380
3	200[± 5]	30 : 70	-	380
4	300[±10]	30 : 70	-	370
5	400[±10]	30 : 70	-	360
6	상온	30 : 70	100[± 5]	350
7	상온	30 : 70	200[±10]	380
8	상온	30 : 70	300[±10]	380
9	상온	30 : 70	400[±15]	360

정시키고 시편의 구조를 변화시키기 위해 증착온도를 상온에서 400°C까지, 또 상온에서 증착한 시편을 대기 중에서 400°C까지 1시간동안 열처리하였다. 상세한 시편의 제작조건은 Table 1과 같다.

증착된 시편의 결정구조와 표면을 조사하기 위해 XRD(RIGAKU)와 SEM(JEOL)을 사용하였고 시편의 두께는 surface profiler(DEKTAK III)를 사용하여 측정하였다. 시편의 EC 특성을 실시간으로 관찰하기 위해 Fig. 1과 같은 장치를 구성하였다.

전기적 특성을 조사하기 위해 prophylyene carbonate (PC)를 용매로 하는 1M의  $LiClO_4$  전해질 용액을 사용하였고, 상대전극으로 Pt, 기준전극으로 saturated calomel electrode(SCE), 작업전극으로  $WO_3$ /ITO를 사용하였다.



**Fig. 1.** EC 특성을 측정하기 위한 장치의 개략도.

광학적 특성 조사에서는 착색정도를 조사하기 위하여 광투과율을 측정하였는데 이를 위해 He-Ne laser( $\lambda=6328 \text{ \AA}$ )를 광원으로, photo-diode를 광 검출기로 사용하였다. 또한 기준전극과 작업전극사이에 정전압을 인가하기 위해 op-amp(741)를 사용해 직접 제작한 potentiostat[14]을 이용하였다. 입력전압과 전류의 측정은 IEEE-488 인터페이스를 사용하여 컴퓨터로 조작하였으며, 이를 통해 데이터를 얻었다.

### 3. 결과 및 토의

Fig. 2는 아르곤과 산소의 유속비를 변수로 하여 상온에서 제작한 시편들의 순환 전압-전류 곡선(cyclic voltammogram)이다.

구동 전압은  $-2 \sim +2\text{V}$ 를 사용하였고 아르곤과 산소의 유속비는 각각 0/100, 20/80, 30/70, 50/50로 변화시켰다. Fig. 2에서 보는 것처럼 Ar:O<sub>2</sub>의 유속비가 30:70인 조건으로 제작한 시편에서 전류밀도의 변화가 가장 컸다. 소자 내의 전류밀도가 크다는 것은 이온들이 이동할 수 있는 공극(porosity)이 많다는 것을 뜻하며 반응시간이 빠른 소자를 만들 수 있다는 조건임을 의미한다. 따라서 이후 실험에서는 유속비를 30:70(Ar:O<sub>2</sub>)로 고정시키고 온도 변화만을 고려한 시편을 제작하였다.

Fig. 3(a)는 증착온도를 변화시킨 시편, 3(b)는 후-열처리 온도를 변화시킨 시편들의 XRD 패턴이다. 상온에서 증착한 시편의 경우 다소 결정성을 보이긴 하지만 비정질에 가까운 패턴을 보였고, 400°C까지 증착온도를 변화시킨 시편은 온도가 증가하면서 결정성이 증가하였고

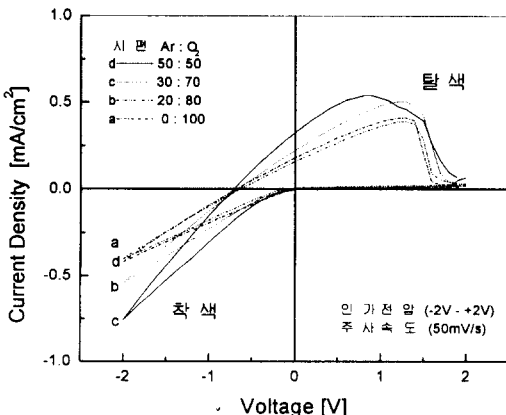


Fig. 2. Ar:O<sub>2</sub>의 유속비를 변수로 하여 제작한 시편들의 순환 전압-전류 곡선.

(020) 성장면이 명확히 나타났다. 하지만 열처리 온도를 변화시킨 시편에서는 300°C까지는 성장면이 증가하다가 400°C에서는 (200)면이 (020)면과 명확히 분리되는 성장면을 볼 수 있었다.

Fig. 4(a)-(i)는 제작된 시편들에 대한 SEM 사진이다.

Fig. 4(a)의 상온에서 증착한 시편에서는 매우 불규칙하게 연결되는 폐 공극(closed porosity)이 나타났고, 증

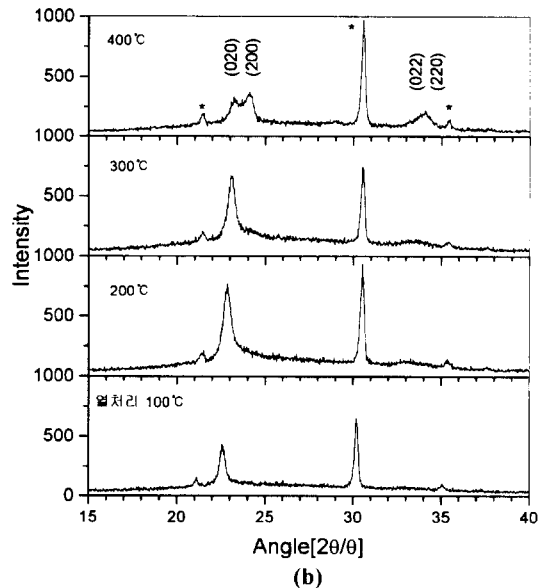
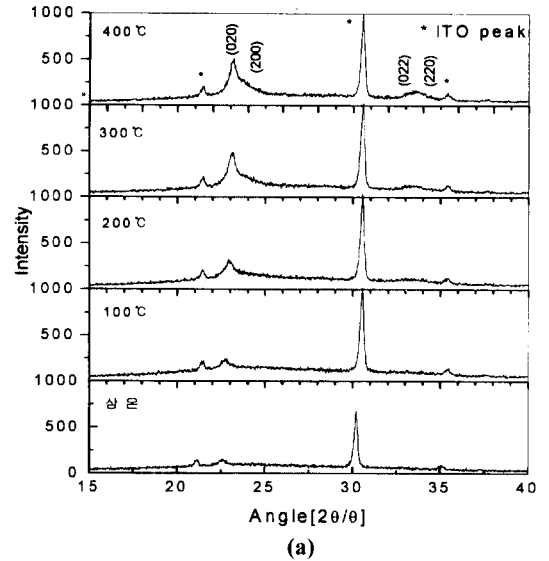


Fig. 3. (a) 증착온도를 변화시킨 WO<sub>3</sub> 시편, (b) 후-열처리 온도를 변화시킨 WO<sub>3</sub> 시편의 XRD 패턴.

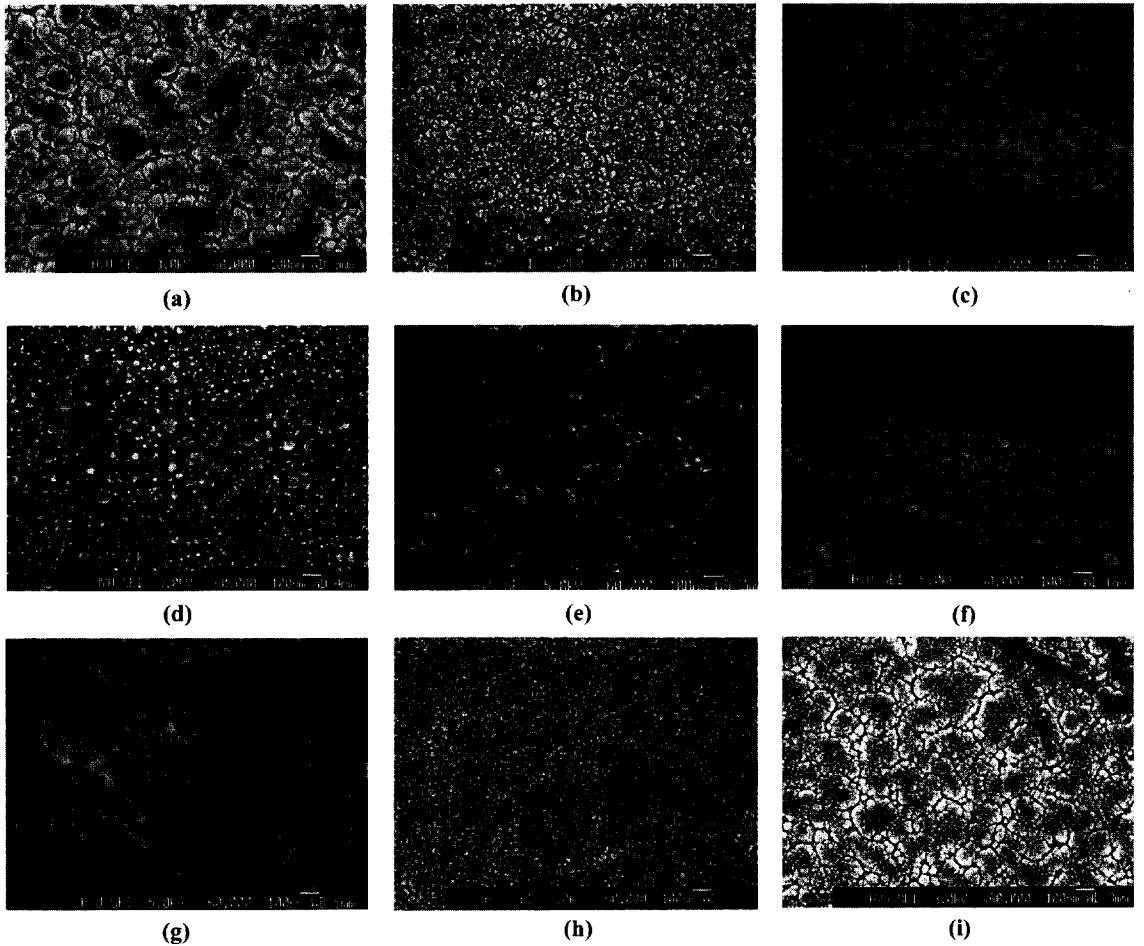
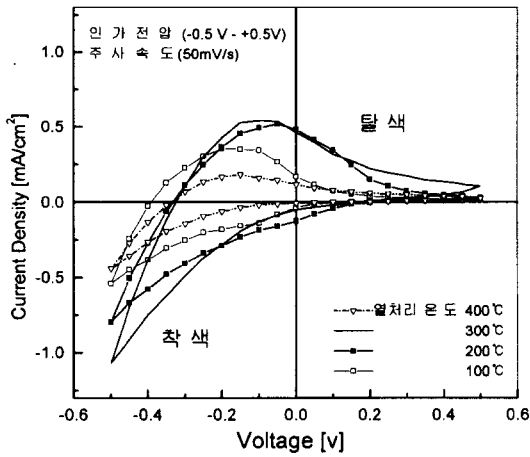


Fig. 4. 제작된 시편들의 SEM 이미지. (a) 상온증착, (b) 100°C 증착, (c) 200°C 증착, (d) 300°C 증착, (e) 400°C 증착, (f) 100°C 후열처리, (g) 200°C 후열처리, (h) 300°C 후열처리, (i) 400°C 후열처리.

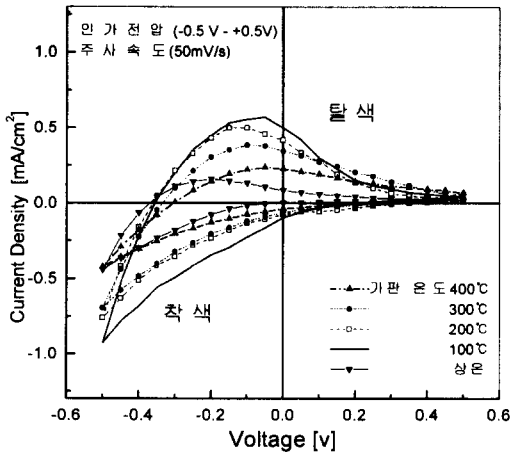
착 온도 100°C에서 제작한 시편은 Fig. 4(b)에서 보는 것처럼 grain의 크기가 100~200 nm정도이며, grain boundary가 분명하고 공극이 많아져 밀도가 낮은 개공극(open porosity)을 보였다. 증착 온도가 200°C로 증가하면 Fig. 4(c)에서 보듯이 grain boundary들이 서로 밀집되면서 그 경계가 분명치 않은 막의 표면을 보였다. Fig. 4(d), 4(e)는 각각 300°C와 400°C에서 증착한 시편의 표면을 나타내는데 300°C부터는 막이 매우 밀한 표면을 형성하며 grain의 크기가 매우 작아졌고, 400°C에서 증착한 시편에서도 비슷한 표면이 관찰되었다. 이러한 morphology의 차이는 온도에 의한 grain들의 표면 확산 때문이며 EC 특성에 상당한 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Fig. 4(f)의 100°C에서 후-열처리한 시편은 Fig. 4(a)의 상온 증착한 시편과 비슷한 표면을 보였고 200°C에서 후-열처리한 시편은 Fig. 4(g)에서 보듯이 Fig. 4(c)의 200°C에서 증착한 시편과 비슷한 막의 표면을 나타냈다. Fig. 4(h)는 300°C에서 후-열처리한 시편의 표면으로 grain들은 작지만 공극들이 비교적 규칙적인 배열을 하여 밀도가 낮은 표면을 형성했다. Fig. 4(i)의 400°C에서 후-열처리한 시편의 경우는 XRD 분석에서도 볼 수 있듯이 phase의 변화가 일어나 둥근 모양의 grain을 갖는 다른 시편들과는 달리 평평한 모양의 grain을 이루었으며 각각의 grain들은 경계가 분명하지만 매우 근접하여 밀한 표면을 형성했다.

후-열처리에 의한 효과는 기판온도에 변화를 준 시편



(a)



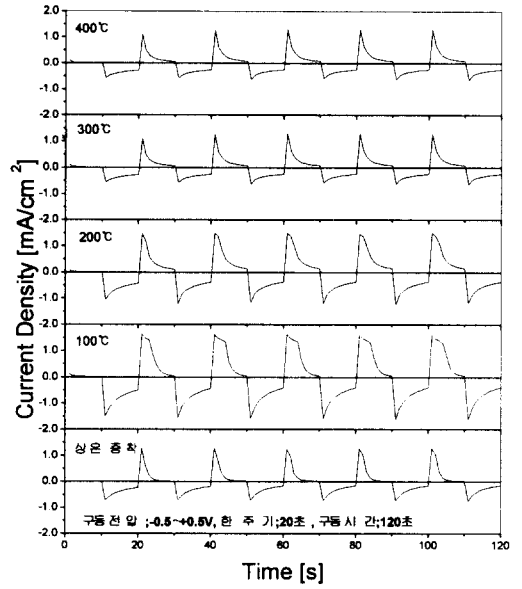
(b)

Fig. 5. (a) 기판온도를 달리한 시편, (b) 후-열처리 온도를 달리한 시편의 전압에 대한 전류밀도 변화를 나타내는 순환 전압-전류 곡선.

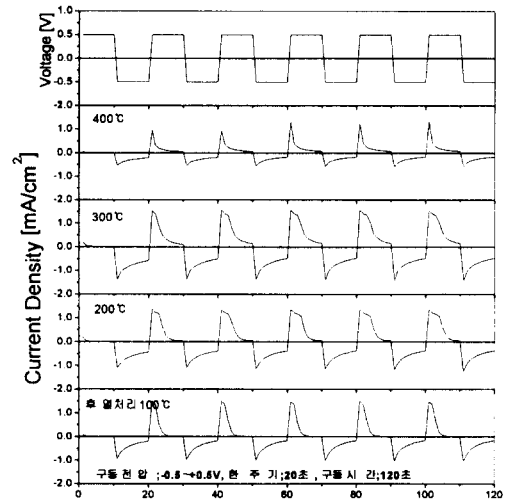
과 비교해볼 때 온도에 따른 표면 확산 과정이 느려 보다 높은 온도(300°C)에서 명확한 grain boundary를 형성하였다.

EC 소자의 전기적, 광학적 특성은 인가전압 및 시간에 대한 전류밀도변화로 관찰 할 수 있다.

Fig. 5는 주사속도를 50 mV/s, 인가전압을 -0.5~+0.5V로 인가하여 측정된 순환 전압-전류 곡선이다. 인가전압의 극성에 따라 시편은 착-탈색을 반복하는데, 인가전압에 대한 전류밀도를 비교해볼 때 공극이 많은 100°C에서 증착한 시편과 300°C에서 후-열처리한 시편의 전류밀도가 큼을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 6. (a) 기판온도를 달리한 시편, (b) 후-열처리 온도를 달리한 시편의 시간에 대한 전류밀도 변화를 나타내는 chronoamperometry.

Fig. 6에서는 20초를 한 주기로 펄스 전압(-0.5V~+0.5V)을 인가하면서 전류밀도 변화를 조사했다. 측정 결과와 예상한 바와 같이 100°C에서 증착한 시편과 300°C에서 후-열처리한 시편에서 큰 전류밀도를 나타냈다. 이 실험에서는 전기적 특성과 He-Ne laser를 사용하여 광학적 특성이 동시에 측정되었고 optical density 계산 결과는

**Table 2.** 각 시편들의 optical density, EC 효율 및 리튬 이온의 확산계수 비교

시편	전하량 (10 <sup>-3</sup> C/cm <sup>2</sup> )	ΔO.D	EC 효율 (cm <sup>2</sup> /C)	확산계수 (10 <sup>-11</sup> cm <sup>2</sup> /s)
상온 증착	3.15	0.20	63.5	3.73
100°C 증착	6.69	0.20	29.9	8.82
200°C	5.30	0.19	35.8	5.58
300°C	3.26	0.10	30.7	3.17
400°C	3.15	0.10	31.7	2.14
상온 증착 후 100°C 후열처리	3.63	0.21	57.6	7.56
200°C	5.44	0.09	16.5	7.35
300°C	6.57	0.21	32.0	7.55
400°C	2.37	0.11	46.4	6.48

Table 2에서 비교되고 있다.

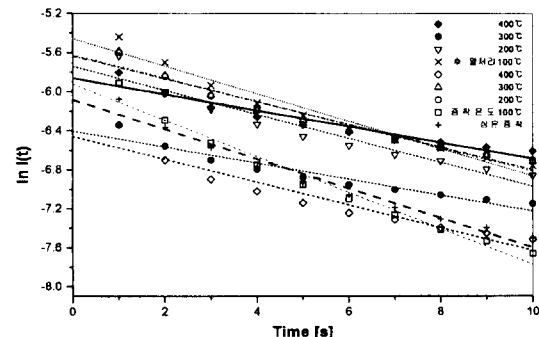
유속비에 변화를 준 Fig. 2의 실험과는 달리 Fig. 5, 6을 측정하기 위한 실험에서는 구동전압을 -2~+2V에서 -0.5~+0.5V로 낮추었는데 이것은 EC 소자의 장점인 수 볼트의 낮은 작동전압 하에서도 소자가 제대로 동작함을 보기 위함이었으며, 0.5V의 낮은 전압도 EC소자 구동에 충분함을 이 결과를 통해 알 수 있었다.

EC 소자의 특성은 optical density, EC 효율(eficiency) 및 이온의 확산계수에 대한 정량적 분석을 통해 조사할 수 있다.

Fig. 7은 시간에 따른 착색시 전류밀도를 나타낸다. 시간에 대한 전류의 변화량을 알면 Li 이온의 확산계수는 식,

$$\ln I(t) = -\frac{\pi^2 D_{Li^+} t}{4l^2} + \text{const} \quad (1)$$

에 의해[15] 그 기울기로써 구할 수 있는데, 여기서 I(t)



**Fig. 7.** 확산계수 계산을 위한 시간에 따른 전류(착색시)의 변화 및 기울기 비교

는 시간에 따른 전류, l는 막의 두께, D<sub>Li<sup>+</sup></sub>는 리튬 이온의 확산 계수이다.

다음에 보인 식 (2)는 EC효율을 계산하는 식으로 디바이스에 유입된 단위 전하 당 광학적 변화량으로 정의되는 EC 효율은 다음과 같이 주어진다[16].

$$\text{EC efficiency} = \frac{\Delta O. D}{Q} \quad (2)$$

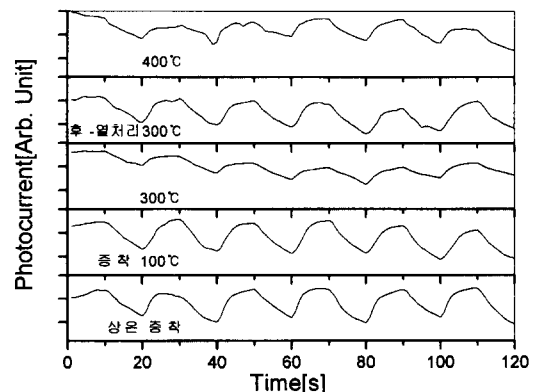
이 식에서 Q는 착색이나 탈색 시 디바이스 내에 흐르는 전하량이고 ΔO. D는 optical density의 변화로 O. D. (optical density)=Log<sub>10</sub>( $\frac{\%T}{\%T_B}$ )로 정의된다. 여기서 %T와

%T<sub>B</sub>는 각각 착색된 현재 상태의 투과율과 100% 탈색된 상태의 투과율을 나타낸다. Optical density 계산을 위해 Fig. 8에서는 chronoamperometry 측정시 동시에 측정 하였던 시간에 대한 광 전류 변화 곡선을 보이고 있다.

Fig. 8에서 보면 상온에서 증착한 시편과 100°C에서 증착한 시편 및 300°C에서 후열처리한 시편에서 광 전류 변화가 크게 나타났고, 300°C 증착한 시편과 400°C 후열처리한 시편에서는 상대적으로 작은 변화를 나타내었다.

Table 2는 시편들의 optical density, EC 효율(eficiency) 및 이온의 확산계수의 정량적 분석결과를 나타낸다.

단위 면적당 전하량은 앞의 분석에서 grain boundary에 의한 공극이 많았던 100°C에서 증착한 다결정 구조의 시편과 300°C에서 후열처리한 시편에서 컸으며 이러한 공극들은 리튬 이온들의 이동을 용이하게 하기 때문에 불규칙한 공극을 갖는 상온 증착 시편과 비교되는 큰 확산 계수를 보였다. 이것은 막의 결정성에 초점을 둔 기존 논문의 결과와 다른 것으로 비정질의 시편보다



**Fig. 8.** 대표적 시편들의 시간에 따른 광 전류 변화 곡선.

다결정 시편인 100°C에서 증착한 시편과 300°C에서 후-열처리한 시편의 확산계수가 컸으며 이것은 EC 특성이 막의 결정정보다는 온도에 따라 변하는 morphology에 상당한 영향을 받기 때문이라 생각된다.

하지만 optical density 측정치만을 보면 시편1, 2, 6과 8이 거의 비슷한 값을 보는데 이것은 막의 두께에 의한 영향이라 생각된다. EC 효율은 시편 1이 가장 우수했지만 시편 6도 큰 값을 보였다.

#### 4. 결 론

EC 소자의 빠른 반응시간은 리튬 이온의 확산과 관련되며 그러한 조건을 만족시키는 인자로 온도에 따른 막의 morphology변화를 고려한 실험을 하였고 그 결과 EC 특성 변화가 기존 논문에서 논하는 결정정보다는 morphology에 더 큰 영향을 받음을 알 수 있었다.

이러한 결과는 같은 온도, 같은 두께에서 제작된 비정질이라도 시편의 상태는 증착장비의 종류와 증착율 등에 영향을 받을 수 있을 뿐만 아니라 진공도 및 유속비 등을 비롯한 주위 환경에 많은 영향을 받기 때문에 기존 논문에 언급된 비정질과 본 실험에 사용된 비정질 시편의 차이점도 고려해야할 부분이지만, 주요 원인은 저온 증착 시 나타나는 그림자 효과(shadow effect), 흡착원자들의 운동(adatom mobility) 및 미소한 표면 확산 작용 등이 온도가 변함에 따라 grain의 크기와 배열을 변화시키고 grain 간에 생기는 boundary 등의 morphology 변화가 EC 특성에 주는 영향이 컸기 때문이라 생각된다.

SEM 이미지 분석에서 보았던 것처럼 상온 증착한 시편에서 보았던 불규칙한 몇 개의 공극에 의해 상대적으로 밀한 표면을 갖는 막과 grain의 크기는 작았지만 명확한 grain boundary를 갖는 100°C에서 증착한 시편과 300°C에서 후-열처리한 시편을 비교해 볼 때 grain boundary가 막의 공극을 증가시켜 전하량 및 확산 계수  $D_{Li^+}$ 가 크게 나타남을 알 수 있었다. 전하량 및 확산 계수가 크다는 것은 많은 공극들로 인해 막의 밀도가 낮아 이온이 이동할 수 있는 공간이 넓다는 것을 뜻하며 EC 소자 제작에 적합한 시편들이라 생각된다. 또한 몇 개의 시편들은 유입된 전하량에 관계없이 optical density가 포화되는 경향을 보였는데 이것은 350 nm 정도의 거의 비슷한 두께로 제작되어 두께에 의한 영향인 것으로 판단되므로 100°C에서 증착한 시편과 300°C에서 후-열처리한 시편의 제작 조건하에서 막의 두께를 고려한 실험

이 이루어진다면 optical density뿐만 아니라 EC 효율을 더욱 향상시킬 수 있으리라 본다.

그러나 Table 2에서 optical density, EC 효율, 확산 계수 특성이 고루 좋았던 200°C에서 후-열처리한 시편의 결과를 볼 때 비록 소수의 공극을 가지는 구조를 가졌지만, 이 시편의 특성이 WO<sub>3</sub> 물질이 갖는 고유의 특성 및 막의 내부 구조와 관련되어 전하 밀도는 높지 않더라도 우수한 EC 소자의 조건일 수도 있으므로 두께와 더불어 텅스텐 산화물이 갖는 물성에 관한 연구도 진행 중이다.

#### 감사의 글

이 연구는 한국 과학 재단의 핵심연구 과제(핵심 971-0210-042-2)로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] Agnihotry S. A., K. K. Saini and S. Chandra, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **24**, 19 (1986).
- [2] Svensson J. S. E. M. and C. G. Granqvist, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Engr.* **502**, 30 (1984).
- [3] Krause D. and V. Paquet, *Electro-Opt. Systems Design* **2**, 54 (1977).
- [4] H. R. Zeller and H. U. Beyrler, *J. Appl. Phys.* **13**, 231 (1977).
- [5] Landolt-Bornstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series*, III/7b1, **282**, 581 (1984).
- [6] Dickens P. G. and M. S. Whittingham, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **22**, 30 (1968).
- [7] Goodenough J. B., *Ann. Rev. Matter. Sci.* **1**, 101 (1971).
- [8] Zhong Q., J. R. Dhan and K. Colbow, *Phys. Rev. B.* **46**, 2554 (1992).
- [9] Faughnan. B. W., R. S. Crandall and P. M. Heyman, *RCA Rev.* **177**, 36 (1975).
- [10] T. Wadayama, H. Wako and A. Hatta, *Materials Transaction, JIM*, **9**, 1486 (1996).
- [11] B. Reichman and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 583 (1979).
- [12] W. C. Dautremont-Smith, *Display* **67**, 3 (1982).
- [13] R. B. Goldner, D. H. mendelsohn, J. Alexander, W. R. Henderson, D. Fitzpatrick, T. E. Haas and H. H. Sample, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 1983.
- [14] W. M. Schwarz and Irving Shain, *Anal. Chem.* **35**, 1770 (1963).
- [15] M. L. Hitchman, *Thin Solid Film* **61**, 341 (1979).
- [16] M. A. Habib, S. P. Maheswari, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2155 (1992).