

졸겔 WO₃ 박막의 특성

이 길 동

경기대학교 자연과학부, 수원 442-760
(2000년 8월 1일 접수)

Properties of Sol-gel WO₃ thin films

Kil Dong Lee

Division of Natural Science, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea
(Received August 1, 2000)

요 약 - WO₃ 박막은 졸겔방법으로 텅스텐 알코산화물 용액을 사용하여 마이크로 슬라이드유리와 ITO 유리 기판위에 여러번 침적도포시켜 다층박막형으로 제작하였다. 침적도포와 시료제조 공정인자가 박막의 구조, 광학적 및 전기화학적 특성에 미치는 영향이 연구되었다. 텅스텐 알코산화물 용액을 사용하여 증착속도를 0.005 m s⁻¹로 하여 제작된 박막은 매우 균일하였으나 증착속도를 0.007 m s⁻¹ 보다 크게 하여 제작된 시료의 두께는 상당한 변화를 보였다. 전기화학적 착색 실험결과 박막은 200°C보다 낮은 온도에서 열처리된 시료는 쉽게 착색이 되었다. 라더포드 후방산란법에 의해 착색된 시료에서의 K⁺ 이온들은 막 속에 균일하게 분포되어 있었다.

Abstract - WO₃ films were multicoated on the microscope slide glass and ITO-coated glass using a tungsten alkoxide type solution by the sol-gel deposition process. The effect of dipping and processing parameters on the structure, optical and electrochemical properties of the film were also investigated. Coating using alkoxide solution was very uniformed for low dipping speed of 0.005 m/s, but thickness variations across the sample became apparent for dipping speeds greater than 0.007 m/s. Electrochemical coloration experiments showed that films fired at lower temperatures color more easily than film fired to >200°C. Rutherford backscattering spectroscopy studies revealed that K⁺ ions were uniformly distributed throughout the WO₃ layer in the colored sample.

1. 서 론

1973년 Deb에 의해 착색효과 [1]에 대한 연구가 수행된 이후 많은 전기적 착색물질이 스파터링 [2, 3], 양극산화 [4], 화학기상증착(chemical vapor deposition) [5], 스프레이 증착 [6], 졸겔 [7] 및 hydrothermal 처리 [8] 등에 의해 제작되어 왔다. 박막의 제작조건에 따라 전기적 착색특성, 구조, 광학적특성 및 전기적특성 등은 상당한 차이가 생긴다. 많은 전기적착색 물질중에서 WO₃ 물질은 내구성과 착색효율이 우수할뿐만 아니라 건물의 유리창을 통하여 들어오는 태양 복사에너지를 동적으로 조절 [9, 10]할 수 있는 전기적 착색유리창 (smart window)에 응용할 수 있으므로 가장 광범위하게 연구된 물질이다. 최근에는 전기적 착색 WO₃ 박막의 제작방법을 개선하여 상업적 응용 및 성능을 증가시

키려는 많은 연구가 수행되고 있다. 그러나 기존의 제작방법으로는 대면적의 시료를 제작하기 어렵다. 더구나 WO₃ 박막은 제작방법과 조건에 따라 광학적 및 전기적 특성이 다르기 때문에 증착방법의 최적화는 어렵다. 그러나 졸겔방법은 간편하게 상업적으로 대규모의 시료를 균일하게 제조할 수 있을 뿐만 아니라 최적화시킬 수 있다. 졸겔법에 의한 시료 제조에서는 분자 precursors는 무기성 중합(polymerization)반응에 의해 산화물망(oxide network)으로 변환된다. 분자 precursors는 보통 적당한 유기성 용제속에 녹은 금속 알코사이드이므로 수화와 응축(hydrolysis and condensation)반응[11, 12]에 의해 중합반응이 일어난다.

본 연구에서는 졸 용액을 만들어 침적도포(dip-coating)와 시료제조 공정인자가 WO₃ 박막의 구조, 광학적 및 전기화학적 특성에 미치는 영향을 라더포드 후

방산란분광(Rutherford backscattering spectroscopy), 오제전자분광(Auger electron spectroscopy), 광학적분광기, 순환전압전류법(cyclic voltammety) 등으로 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시료제작

졸겔 WO₃ 박막(크기: 0.025 m×0.05 m)은 텅스텐 알코사이드 용액[에탄올에 용해된 WO(OⁿBu)₄ : JC/N1/18와 JC/N1/26]을 사용하여 기판을 수직기어의 집게로 고정시키고 모터 조절장치(motor-driven dip coating unit) [13]를 이용하여 수직으로 용액에 넣고 기판과 용액이 접촉하는 시간을 수초 이내로 하여 침적시킨 후 동일한 속도로 끌어 당겼다. 기판은 마이크로 슬라이드 유리(microscope slide glass)와 ITO(indium tin oxide)-유리 기판을 사용하여 여러번 졸용액을 침적도포시켜 WO₃ 다층박막을 제작하였다. 졸겔방법에 의한 시료제작은 먼저 건조된 질소 분위기에서 기판에 침적도포시킨 후, 용제를 제거하기 위해 질소 분위기에서 건조시켰다. 그 다음에 침적도포된 박막을 가수분해(hydrolysis) 시켜 W(텅스텐물질)-OR(유기성물질)결합을 W-OH와 ROH로 변환시켜 증발시켰다. 마지막으로 W(OH)₆를 WO₃와 H₂O로 변환시키기 위해 박막을 열처리(firing)하였다. 모든 시료는 졸겔방법에 의한 시료 제작조건을 최적화하기 위해 여러가지 침적조건과 시료제작 공정을 이용하여 제작하였다. 박막 제작의 첫번째 단계는 기판의 준비이다 모든 기판은 초음파 세척기에 에탄올을 사용하여 표면불순물을 제거한 후 질소분위기에서 30분동안 말렸다. 박막의 침적도포는 졸 용액의 퇴화를 막기 위해 건조재를 사용한 건조된 질소분위기에서 이루어졌다. 두번째 단계는 과잉의 유기성 용제를 제거하기 위한 박막의 건조과정이다. 박막의 건조는 박막과 수분이 접촉하여 박막에 도포된 졸용액의 겔화를 막기 위해 건조된 질소분위기에서 수행하였다. 용제가 증발하기전 막의 가수분해는 막에 금이 가기 때문이다. 본 실험에서는 최소한 건조된 질소분위기에서 용제를 증발시키기 위해 수분간 박막을 건조시켰다. 세번째 단계는 제어된 습도 분위기속에 시료를 노출시키는 것이다. 본 실험의 습도 분위기는 상대습도 30%였으며 막이 가수분해되어 겔화 되는데에 대략 1시간이 경과되었다. 네번째 단계는 밀한 박막을 제작하기 위해 막을 열처리하는 것이다. 시

료의 열처리는 두 단계로 이루어졌으며 이것은 열분석(differential thermal analysis)에 의해 결정되었다. “첫번째 열처리”는 잔유 유기성물질과 수분을 증발시키기 위해 200°C에서 30분간 열처리 하였다. “두번째 열처리”는 온도를 430°C이상 증가시켜 겔의 수분제거와 남아있는 유기성 물질을 연소시켜 최종적으로 결정화가 이루어지도록 하였다. 위의 열처리 공정은 기판위에 졸 용액으로 여러번 침적도포 시킬 경우 열처리는 기판위에 졸용액으로 매번 침적도포할 때마다 “첫번째의 열처리”를 수행하였으며 “두번째의 열처리”는 여러번 침적도포가 수행된 후 최종적으로 이루어졌다.

2.2. 측정

졸겔 WO₃ 박막의 투과율 특성은 자외선-가시광선-적외선 분광기(Hitach model U 3400)로 측정되었다. 막의 결정구조는 Co K α -X선($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$)과 Ni 필터를 이용한 X-선회절기(Philips model PW1729)를 사용하여 측정된 결과 비정질로 확인 되었다. 박막의 화학조성과 형상은 전자현미경/에너지분산 X-선분석(scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analysis, SEM/EDAX, JEOL model JSM-35C)으로 관찰되었다. 막의 두께는 투과율 측정치를 사용하여 계산되었다 [14]. 탄젠트 반데그라프 가속기를 이용한 라더포드 후방산란은 착색된 WO₃ 박막의 깊이에 따른 이온주입분포를 분석하기 위해 수행되었다. 실험조건은 진공도 5.3×10^{-4} Pa에서 총전하 100 μC , 입사이온에너지 2 MeV He⁺⁺였다. 막속에 함유된 탄소의 농도는 오제전자분광법으로 분석되었다. 박막의 착색실험은 간단한 potentiostat을 사용하여 액체전해질을 이용한 전기적 착색셀을 이용하여 박막을 착색시켰다. 착색셀에는 기준전극은 SCE(saturated calomel)전극, 작동전극(working electrode)은 졸겔 WO₃ 박막, 반대전극(counterelectrode)은 백금이 사용되었다. 모든 전압은 SCE(saturated calomel electrode)에 대해서 측정하였으며 착색과 탈색반응에 사용된 액체전해질은 HCl(0.1 M in H₂O), LiCl(1 M in H₂O), KBr(0.5 M in H₂O) 및 프로폴린 카보네이트와 아세톤을 용질로 사용한 LiClO₄가 사용되었다.

3. 실험결과 및 논의

제작된 박막의 두께는 졸용액에 기판을 넣고 기판과 WO₃ 졸용액이 접촉하는 시간을 수초 이내로 침적시킨

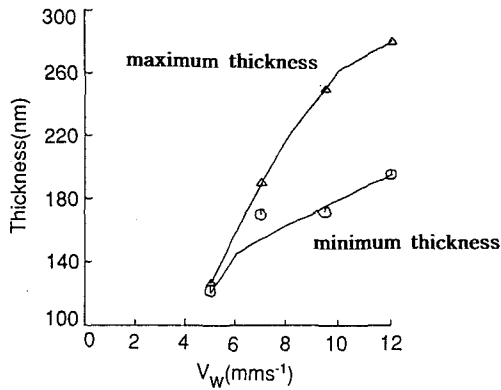


그림 1. Coating thickness as a function of withdrawal speed (V_w) from solution. Thickness was measured optically (interference maximum and minimum) on samples with 5 coats. The thickness is only approximate.

후, 끌어당김의 속도(withdrawal speed), 즉 증착속도를 변화시켜 졸겔 WO₃ 박막의 두께를 조절하였다. 증착속도가 너무 빠르면 시료의 가장자리 근처에 불균일하게 증착되는 것이 관찰되었다.

그림 1은 마이크로 슬라이드유리 기판(크기 0.025×0.025 m²)을 사용하여 졸 용액으로부터 동일한 속도로 5회 침적 도포시킨 WO₃ 졸겔 박막의 끌어당김의 속도의 함수로써 두께변화를 나타내었다. 전형적으로 1회 침적 도포시 대략 두께가 60-200 nm인 막이 증착되었으며 끌어당김의 속도에 의존하였다. 그러나 침적도포의 방법으로는 박막에 계단(step)형태의 예리한 가장자리 모양을 얻기 어려웠지만 스타일러스 프로파일러미터(stylus profilometer)로 막의 두께를 여러번 측정 하였다. 그림에서 알 수 있듯이 낮은 끌어당김의 속도에서는 막이 균일하게 증착되었으며 끌어당김의 속도가 0.007 m/s 보다 크면 두께변화(특히 시료 가장자리 0.002 m 이내)가 현저하게 나타나기 시작한 것을 알 수 있었다.

그림 2는 마이크로 슬라이드 유리 위에 5회 침적도포 시킨 WO₃ 졸겔 박막의 투과율 변화를 나타내었다. 이때 이 시료는 졸겔 용액으로부터 끌어당김의 속도 0.005 m/s에서 증착되었다. 측정은 막의 균일성을 조사하기 위해 시료 표면의 서로 다른 위치에서 측정되었다. 그림에서 볼 수 있듯이 투과율은 시료 표면의 서로 다른 위치에서 변하지 않았다. 이 결과 박막은 매우 균일하게 제조된 것을 알 수 있었다. 사람의 눈에 민감하게 반응하는 스펙트럼(photopic)파장 약 520 nm에서

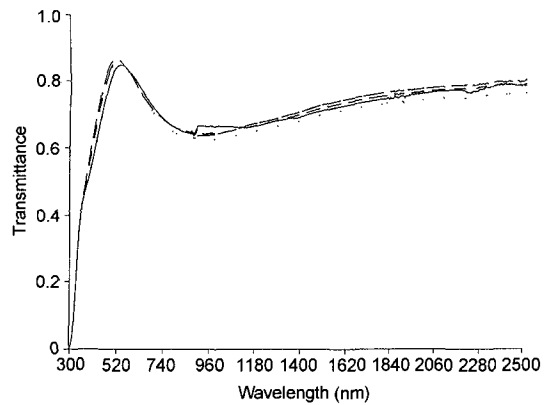


그림 2. Spectral transmittance variations in different regions of sol-gel WO₃ film 5coated on microscope slide glass substrate at dipping speed 0.005 m/s.

막의 투과율은 85%을 나타내었다. 파장 520 nm는 스펙트럼의 피크를 나타낸다. 한편 끌어당김의 속도 0.005 m/s으로 유리 기판위에 증착된 WO₃ 졸겔박막을 SEM/EDAX로 분석결과 막 표면은 편평하고 편홀, 중금속오염이 되지 않았다. 이 결과는 막의 조밀성(densification)이 아주 균일함을 알 수 있었다. 그러나 증착조건은 막의 구조에 약간 영향을 미쳤다. WO₃ 박막의 투과율은 아주 민감하게 막의 산소양에 의존하였다. WO_{3-x} 조성을 가진 박막은 $x > 0.03$ 인 경우 푸른색을 띠는 것으로 알려져 있다 [9, 15].

졸겔방법에 의해 제작된 모든 WO₃ 박막은 거의 투명하였으며 최적 제조조건을 결정하기 위해 제조조건에 따라 시료를 제작하여 열적으로 증착(thermal evaporation)된 박막과 투과율을 비교 측정하였다.

그림 3은 WO₃ 파우더를 사용하여 산소 10⁻⁴ torr에서 열적증착된 박막을 제작하고 난 후 다시 200°C 산소분위기에서 30분간 열처리한 시료를 공기중 200°C에서 열처리된 졸겔박막과 투과율을 비교하였다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 열적증착된 박막이 가시광선 영역에서 약간 높은 투과율을 나타내었다. 이 결과는 열적으로 증착된 막은 산소분위기에서 열처리되었기 때문인 것으로 보여진다.

그림 4는 졸겔용액으로 박막을 증착시킨 시료를 열처리온도와 분위기가 투과율에 미치는 영향을 나타내었다. 200°C의 산소분위기에서 열처리된 박막은 제외하고 모든 시료는 분위기와 무관하게 파장 400-550 nm영역에서 높은 투과율을 나타내었다. 이것은 시료들 사이의 막 두께 변화에 의한 artifact 때문일 것으로 보여지며

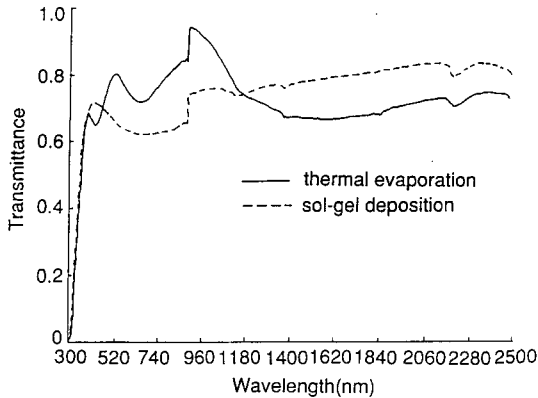


그림 3. Transmittance spectra for a sol-gel deposited WO₃ film (dashed line) and a thermally evaporated WO₃ film (solid line). The discontinuity at 900 nm is an artifact due to the instrument changing detectors.

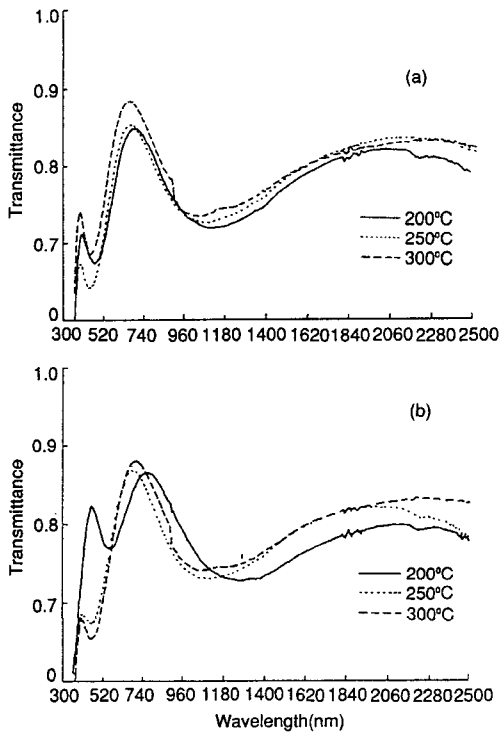


그림 4. Transmittance spectra for a sol-gel deposited WO₃ films with different post-processing condition. All films have three coats (thickness, 100 nm) and withdrawal speed was 0.005 m/s. The firing temperature are shown : (a) films fired in air and (b) films fired in O₂.

더 나은 연구가 진행중이다.

그림 5는 0.5 M KBr(0.5 M in H₂O) 전해질을 사

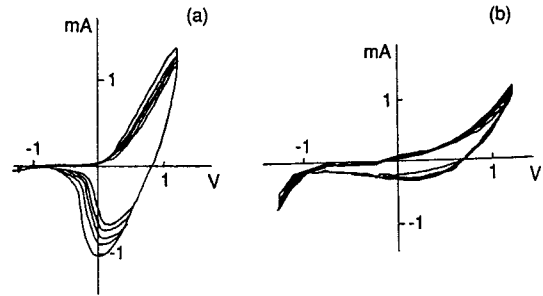


그림 5. Cyclic voltammograms for WO₃ films on ITO. The potential are measured with respect to a calomel reference electrode, with a platinum counter electrode. The electrolyte was 0.1 M KBr in H₂O. (a) three coats (JC/N1/26) fired to 200°C with V_w = 0.005 m/s (sample XX); and (b) five coats (JC/N1/18) fired to 200°C between coats and to 500°C after final coat. with V_w = 0.005 m/s.

용하여 졸겔 WO₃ 박막의 착색과 탈색반응의 전형적인 순환 전압전류곡선을 나타내었다. 그림 5(a)는 200°C에서 열처리된 시료의 순환 전압전류곡선이고 아주 특이한 전기적착색 특성을 나타내고 있다. 순환 전압전류곡선의 루프(loop)는 점차적으로 열려 있으며(많은 전류가 흐름) 착색과 탈색의 사이클이 수행되면서 그 루프는 같은 모양을 유지하고 있지 않고 있다. 이것은 이온들이 막 속에 포획(trap)되고 있으며 또한 착색과정 동안에 막의 구조변화가 일어나고 있음을 나타낸다. 한편 500°C에서 열처리된 시료의 순환 전압전류곡선을 그림 5(b)에 나타나 있다. 곡선이 닫힌 루프를 보이고 있다. 이 결과는 막속으로 이온의 수송이 약간 일어나고 있음을 나타내고 있으나 이온수송은 재현성(사이클이 진행되어도 전압전류곡선은 같은 경로 유지)이 있다. 그림 5(a)와 5(b)의 차이는 열처리 온도가 높을수록 막의 밀한 구조(어떤 시료는 막의 결정화가 일어남)가 생성되며, 이온 수송이 일어날 수 있도록 막의 격자에 약간의 채널(channel)만 형성되는 것으로 사료된다. 이것은 각각의 서로 다른 온도에서 열처리한 시료의 착색정도를 관찰함으로써 확인될 수 있다. 즉 높은 온도에서 열처리한 시료는 약한 착색성을 보였으나 보다 낮은 온도에서 열처리한 시료는 보다 강한 착색성과 가역적인 반응을 나타내었다. 막의 퇴화는 졸겔 WO₃ 막과 반대전극 사이의 전하의 불균형 때문이며 어떤 경우는 WO₃ 막의 손상이 일어나는 것이 관찰되었다. 그림 5(b)에서처럼 큰 음극의 전압이 인가되면 순환 전압전류곡선에서 볼 수 있는 것처럼 밀으로 치진 꼬리부분은 막의

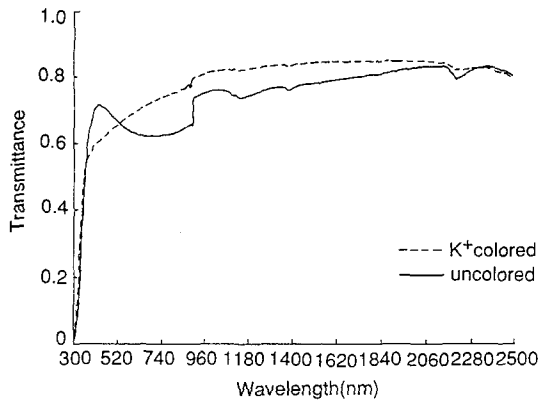


그림 6. Transmittance spectra for the colored and the uncolored region of sample XX. The voltammogram for the coloration is shown in Fig. 5a. There is only a slight blue coloration noticeable.

퇴화와 관련있는 것으로 보여진다. 어떤 박막의 경우는 수십사이클 후에는 이온전류가 크게 감소함을 나타내었는데 이것은 아마 전기적 착색 WO₃ 막의 퇴화가 일어났기 때문이다. 결국 이 박막은 사이클에 의해 막의 계면이 불안정하여 막에 금이 가면서 부분적으로 손상을 입었다. 이러한 막의 손상은 온도가 200°C이하의 낮은 온도에서 열처리 한 시료에서만 일어난 것을 확인할 수 있었다. 그러나 200°C이상의 온도에서 열처리한 시료에서는 막이 비교적 안정하였다. 열처리는 기판과 WO₃와의 결합을 강하게하기 때문에 내구성이 증가된 것으로 판단된다.

그림 6은 그림 5(a)에서 사용된 시료의 착색과 탈색된 WO₃ 막의 투과율을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 착색된 WO₃ 막은 진한 착색을 나타내지 않았으나 옅은 착색을 나타낸 것을 간접적으로 추정할 수 있다. 이것은 550 nm이하의 파장 영역에서 투과율이 감소된 것으로 확인된다.

그림 7은 그림 5와 6에서 사용된 같은 시료를 사용하여 약하게 착색된 부분의 조성 분포를 조사하기 위해 라더포드 후방산란 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서 가장 중요한 스펙트럼의 특징은 낮은 농도의 K⁺ 이온(channel 140-150)이 WO₃ 표면층에 균일하게 분포된 데에 있다, 한편 W과 In의 스펙트럼이 서로 겹쳐서 관측된 것으로 미루어보아 ITO층과 WO₃ 막 사이에는 약간의 상호작용이 있는 것으로 보여진다. 큰 이온(K⁺와 Li⁺)을 사용한 WO₃ 막의 착색은 약하게 나타났으며 덜 가역적이었다 그러나 H⁺ 이온을 사용한 착색은 강하게

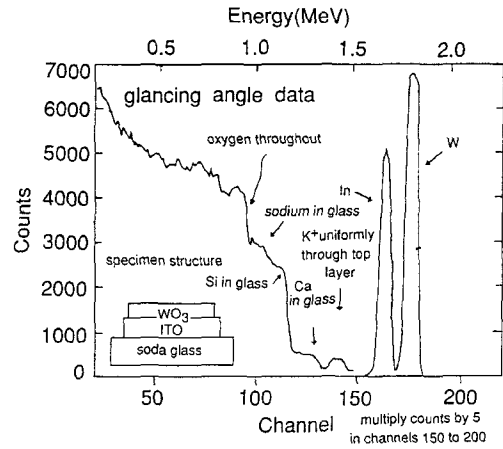


그림 7. Rutherford backscattering spectrum for the colored region of sample XX (see figures 5a and 6). The K⁺ ion line is shown. Note the scale change (COUNTS) in channels 150-200.

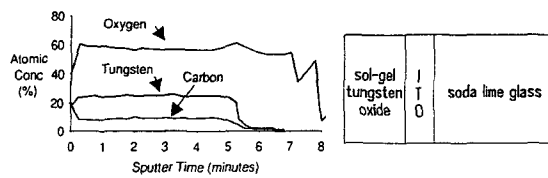


그림 8. Auger depth profiles for W, O, C atoms in a sol-gel tungsten oxide film on ITO coated glass fired at 200°C.

일어났으며 보다 가역적으로 일어난 것을 실험적으로 확인할 수 있었으며 이 결과는 아마 막의 구조와 이온 이동도와 깊은 관련이 있는 것을 판단된다.

그림 8은 오제전자분광법에 의해 200°C에서 열처리된 졸겔 WO₃ 박막에서 남아있는 탄소양을 확인 하기 위해 스퍼터 시간에 따른 원소의 농도변화를 나타낸 것이다. 원소 W와 C는 5분간 스퍼터한 후 감소함을 보이고 있으나 원소 C의 농도는 약 10%로 균일한 분포를 나타내고 있다. 340°C와 400°C 온도에서 열처리된 시료에서는 원소 C는 약간 검출된 것이 확인되었는데 이것은 높은 온도에서는 원소 C의 휘발성이 증가되었기 때문인 것으로 사료된다 [13]. 막의 열처리 동안에 부탄올과 에탄올이 연소되면서 졸겔 막속에 남아있는 미량의 원소 C는 막의 성능에 큰 영향을 줄 것으로 사료되며 현재 연구중에 있다. 400°C이상의 온도에서 열처리를 하면 유리기판 물질인 Na 원소가 막속으로 확산되어 막 퇴화의 원인이 되는 것으로 알려져 있다.

그림 9에는 H⁺ 이온을 사용하여 착색시킨 WO₃ 막의 투과율 변화를 나타내었다. 착색된 후에는 근적외선 영

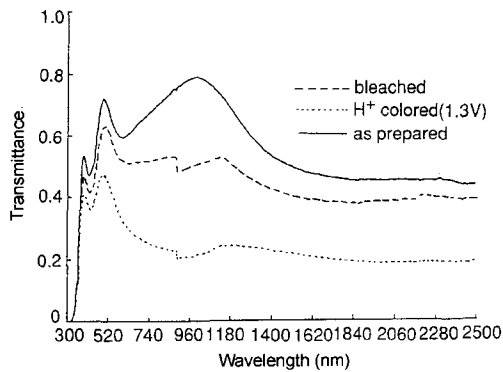


그림 9. Transmittance spectrum for a sol-gel WO_3 film colored using dilute HCl (in water). The coloration is not completely reversible, but significant coloration occurs.

역에서 투과율이 상당히 감소된 것을 보이고 있다. 이것은 에너지를 절약할 수 있는 전기적 착색유리창의 응용에 적합함을 알 수 있으며 착색 기구는 전하의 이중 주입모델로 설명 가능하다 [16].

4. 결 론

졸 용액을 만들어 침적도포 조건과 시료제조 공정인자가 WO_3 박막의 구조, 광학적 및 전기화학적 특성에 미치는 영향을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

증착속도 0.005 m s^{-1} 로 여러번 침적도포 시키고 온도 200°C 에서 열처리하여 제작한 졸겔 다층박막은 매우 균일하였으며 이 시료를 H^+ 이온을 사용하여 착색시킨 결과 근적외선 영역의 투과율이 낮게 측정되었다. 200°C 보다 낮은 온도에서 열처리된 시료는 200°C 보다 높은 온도에서 열처리된 시료보다 착색은 쉽게 일어났으며 이 결과는 열처리온도에 따른 막의 미세구조 차이에 그 원인이 있는 것으로 보여진다. H^+ 이온을 사용한 착색은 가역적이고 강한 착색을 보였으나 이온 반경이 큰 K^+ 혹은 Li^+ 이온을 사용한 경우의 착색은 약

하게 일어났음을 알 수 있었다. 라더포드 후방산란법으로 K^+ 이온을 사용하여 착색시킨 졸겔 WO_3 박막의 깊이에 따른 조성을 분석한 결과 작은 농도의 K^+ 이온이 표면층에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 오제전자분광법으로 졸겔 WO_3 박막의 원소농도를 분석한 결과 열처리된 후 시료에서는 잔류 탄소양이 검출되었다.

참고문헌

- [1] S. K. Deb, *Philos. Mag.* **27**, 801 (1973).
- [2] A. Deneuille, P. Gerard, *J. Electron. Mater.* **7**, 559 (1978).
- [3] K. Mucke, F. Bohm, T. Gambke, *Proc. SPIE*, **1323**, 188 (1990).
- [4] F. Di Quarto, A. Di Paola, S. Piazza, C. Sunseri, *Sol. Energy Mater.* **11**, 419 (1985).
- [5] A. Donnadieu, D. Davazoglou, *Proc. SPIE*, **653**, 63 (1986).
- [6] R. Hurditch, *Electron Lett.* **11**, 142 (1975).
- [7] A. Chemseddine, R. Morineau, J. Livage, *Solid State Ionics*, **9**, 357 (1983).
- [8] F. Gerand, G. Nowogracki, J. Guenot, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* **29**, 429 (1979).
- [9] J. S. E. M. Svensson and C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater.* **12**, 391 (1985).
- [10] C. M. Lampert, *Sol. Energy Mater.* **11**, 1 (1984).
- [11] R. C. Niall, H. M. Frank, P. H. Bryant, *Proc. SPIE*, **823**, 131 (1987).
- [12] M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez and J. Livage, *Materials Science and Engineering*, **B3**, 203 (1989).
- [13] J. M. Bell, D. C. Green, A. Patterson, G. B. Smith, K. A. MacDonald, K. Lee, L. Kirkup, J. D. Cullen, B. O. West, L. Spiccia, M. J. Kenney, and L. S. *Proc. SPIE*, **1536**, 29 (1991).
- [14] H. Demiryont, K. E. Nietering, R. Surowiec, F. I. Brown, and D. R. Platts, *Appl. Opt.* **26**, 3803 (1987).
- [15] J. S. E. M. Svensson and C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater.* **16**, 19 (1987).
- [16] B. W. Faughnan, R. S. Crandall and P. M. Heyman, *RCA. Rev.* **36**, 177 (1975).