

논문 97-6-1-04

상보형 일렉트로크로믹 소자의 제조 및 특성 (I)

이석윤**, 서동규*, 김영호*, 조동울**, 천희곤**

Characteristics and Fabrication of Complementary
Electrochromic Device (I)

S. Y. Lee**, D. K. Seo*, Y. H. Kim*, T. Y. Cho** and H. G. Chun**

요 약

본 연구에서는 비정질 WO_3 박막을 작동전극으로 V_2O_5 박막과 NiO 박막을 각각의 대향전극으로 사용한 두 종류의 상보형 일렉트로크로믹 소자를 제작하고 그 특성을 조사 연구하였다. 그 결과 100~150nm 두께로 진공증착된 V_2O_5 박막을 대향전극으로 이용하여 제작된 ITO/ WO_3 /LiClO₄-PC/ V_2O_5 /ITO 구조의 상보형 소자에서는 1~2V 정도의 낮은 인가전압에서 광변조량이 50~60%를 나타내는 우수한 특성을 나타냈다. 그리고, RF 반응성 스퍼터링 방법으로 제작된 NiO 박막을 대향전극으로 이용한 ITO/ WO_3 /LiClO₄-PC/NiO/ITO 구조의 경우 1.5V의 인가전압에 가시광선 영역($\lambda=550nm$)에서 약 25% 정도, 근적외선 영역($\lambda=850nm$)에서 약 30% 정도의 태양광을 변조할 수 있는 특성을 보였다.

Abstract

In this study, two different types of complementary electrochromic devices using amorphous WO_3 films as a working electrode, V_2O_5 film and NiO film as counter electrodes respectively were investigated.

For the devices using amorphous and crystalline V_2O_5 films of 100~150nm thickness with ITO/ WO_3 /LiClO₄-PC/ V_2O_5 /ITO structure, an optical modulation of 50~60% were obtained at a potential range of 1~2V. It has been shown that transmittance and reflectance of light could be electrically controlled by low applied voltage.

For the devices with ITO/ WO_3 /LiClO₄-PC/NiO/ITO structure in which NiO film was deposited by a RF reactive sputtering, the optical modulation in visible light region ($\lambda=550nm$) and in near infrared light region ($\lambda=850nm$) were 25% and 30%, respectively.

1. 서론

* 수원대학교 전자재료공학과
(University of Suwon, Department of Electronic
Materials Science and Engineering)

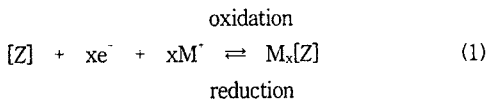
** 울산대학교 재료공학과
(University of Ulsan, Department of Materials
Science and Engineering)
<접수일자 : 1996년 5월 27일>

일렉트로크로미즘(electrochromism, 전기변색)이란 전압을 인가하였을 때 전계방향에 의해 가역적으로 색이 변화하는 현상이며, 일렉트로크로믹 재료는 이러한 전기화학적 산화·환원반응에 의하여 재료의 광특성이 가역적으로 변화할 수 있는 물질을 말한다. 이때 흐르는 전류는 물질의 화학적 변화 즉, 산화와 환원 반응을 일으

키게 되며, 환원상태에서 color가 나타나고 산화상태에서 colorless이면 환원발색(cathodic coloration)이라 하며 WO_3 , MoO_3 , TiO_2 등이 환원발색 재료로 알려져 있다. 또한 환원상태에 colorless이고 산화상태에서 color가 나타나면 산화발색(anodic coloration)이라 하며 V_2O_5 , IrO_2 , Nb_2O_5 , NiO 등이 대표적인 산화발색 재료들이다.^[1]

이러한 재료들은 투과율 및 반사율을 가변하여 조절할 수 있는 전기변색 특성으로 인하여 최근 intelligent building의 스마트 윈도우, 자동차의 측면미러 및 후방미러, 그외에도 광변조(light modulation), optical information recording, electrophotography, display device, optical storage, sunglass 등 태양에너지를 조절할 수 있는 여러 분야에 응용될 잠재력을 갖고 있기 때문에 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^[2, 3]

일렉트로크로미즘의 메카니즘은 1973년에 Deb^[4]에 의해서 최초로 제안되었으며, 그후 Faughman, Cradall, Schirmer, Travlosv 등^[5, 6]에 의해 계속적인 연구가 진행되어왔다. 이러한 일렉트로크로미즘의 메카니즘은 그림 1에서와 같은 브론즈(bronze)^[7, 8] 기구로 나타낼 수 있다. 이러한 브론즈 기구는 (1)의 반응식에 따라 착색과 탈색 현상을 발생하며 M^+ 이온과 전자의 이중 주입과 추출 반응으로 설명할 수 있다.



여기서 $[Z]$ 는 일렉트로크로믹(electrochromic:EC) 물질을 나타내며 M^+ 이온은 전해질로부터 얻어지는 이온으로 H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ 와 Cu^+ 등의 양이온(cation)이 있으며, 최근에는 박막의 산화를 방지하고 긴 메모리 특성 및 H^+ 에 비해 습기와 반응을 하지 않는 장점을 갖고 있어 소자의 경시 안정성을 높여주는 Li^+ 이온이 많이 이용되고 있다.^[9] 그러나 Li^+ 을 기본으로 하는 액체 전해질을 사용한 EC 소자는 빠른 반응 시간과 우수한 광특성 등 여러가지 장점을 가지고 있으나 액체의 누수현상과 박막의 격리에 의한 소자 수명 단축의 단점이 있으므로 이러한 단점을 해결하기 위해서 고체 전해질 개발이 필수적이며 실용화를 위해서는 고체형 EC 소자를 제작하여야만 한다.^[10, 11]

본 연구에서는 작용전극으로 WO_3 , 대향전극으로

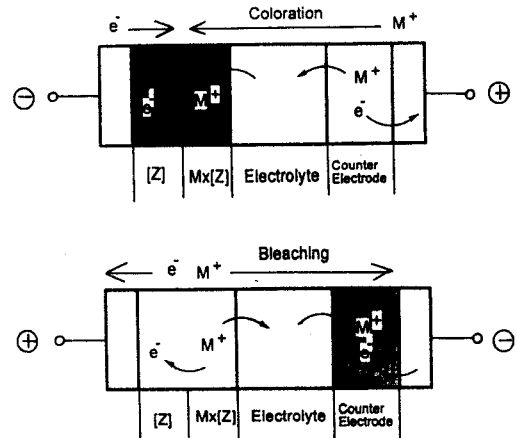


그림 1. 일렉트로크로미즘의 메카니즘.
Fig. 1. The mechanism of coloration and bleaching in electrochromic device.

V_2O_5 와 NiO 박막을 진공증착법과 스퍼터링법으로 제작한 후 이들 박막의 EC 특성을 조사하여 상보형 EC 소자로서 사용될 수 있는 최적 제조조건을 얻고자 한 것이다. 또한, 이를 토대로 현재 액체형 소자나 이온 전도성 고분자전해질을 사용한 반고체형의 소자가 아닌 다층박막을 연속하여 스퍼터링법으로 증착한 전고체형의 소자를 이용한 상보형 EC 소자를 구현하기 위한 기초연구이다.

본 연구를 위하여 thermal evaporation 방법으로 작용전극(working electrode)인 비정질 WO_3 박막과 대향전극인 V_2O_5 박막을 제조하여 액체 상보형 소자(ITO/ WO_3 / $LiClO_4$ -PC/ V_2O_5 /ITO)를 제작한 후 광특성 등을 분석하였다.

그리고, 알카리 이온 주입물질이며 완전하게 착·탈색 상태에서 광학밀도가 크고, 내구성이 좋으며, 적은 비용으로 재료를 사용할 수 있으며, 특히 대면적의 coating에 매력적인 dc 스퍼터링이 가능한 NiO 박막과 작용전극인 WO_3 박막을 RF 반응성 스퍼터링법으로 제조하여 액체 상보형 소자(ITO/ WO_3 / $LiClO_4$ -PC/ NiO /ITO)를 제작한 후 광특성 등을 분석하였다.

II. 실험방법

WO_3 (5N, powder, 고순도화학), V_2O_5 (4N, powder, 고순도화학)을 thermal evaporation(AUTO 306, Edward)으로 대기압 하에서 초기 진공도를 8×10^{-6} torr까지 떨

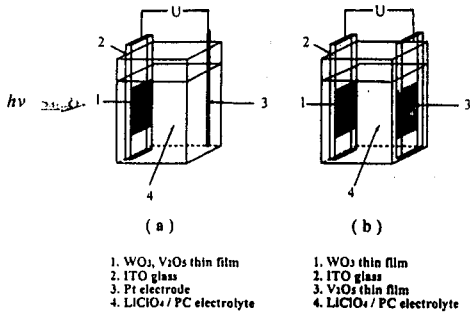


그림 2. 액체전해질을 사용하여 구성된 일반형과 상보형 소자의 구조.

Fig. 2. Schematic diagram of the liquid electrolyte in the electrochromic cell.

(a) Common type (b) Complementary type

어뜨리고 3~5분간의 예열을 거친 다음 진공도를 약 1.0×10^{-5} torr의 진공을 유지한 후 ITO 기판 위에 박막을 증착하였다. 기판과 소스 간의 거리는 15cm로 고정하였으며, 소스는 텅스텐 보트를 사용하였다.

작용전극으로 사용되는 비정질 WO₃ 박막은 기판온도 100°C에서 두께 400~600nm로 제작하고, 대향전극으로 사용되는 비정질과 결정질 V₂O₅ 박막은 기판온도 100°C, 200°C에서 두께 100~160nm로 변화시켜 증착하였다.

또 다른 방법으로 WO₃, Ni(5N, ϕ 75mm) 타겟(산소분압 10%)을 사용하여 RF 반응성 스퍼터링을 하였다. 타겟과 기판과의 거리는 10cm로 고정하였으며, 기판이 회전되게 되어있다. 로터리 펌프와 터보 분자 펌프를 사용하여 2×10^{-6} torr 까지 초기 진공도를 떨어뜨린 후, 2×10^{-2} torr의 진공도에서 ITO 기판 위에 박막을 증착하였다. WO₃ 박막은 RF power를 60W에서 증착하였으며, NiO 박막 증착시에는 RF power와 시간, 압력을 변화시켜가면서 증착하였다.

Propylene carbonate(PC) 유기용매와 LiClO₄의 유기물을 사용하여 1M LiClO₄-PC 수용액 즉, 전해질을 제조하였으며, 이 액체 전해질 내에 수분이 존재하면 비록 양자 및 알칼리 금속 이온의 전도도를 향상시켜 좋은 응답속도 및 재현성을 줄 수 있지만 EC 박막의 수명을 떨어뜨릴 수 있다. 그러므로, 유기용매인 PC를 우선 4A molecular sieve를 사용하여 48시간 이상 침전시켜 1차적으로 수분을 제거하였고 MgSO₄를 사용

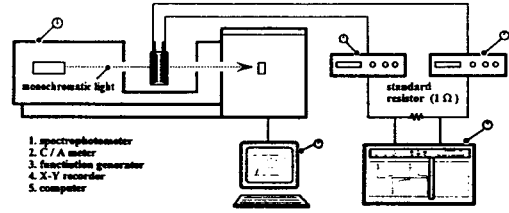


그림 3. 일렉트로크로믹 소자의 광특성 및 전류 특성 측정 시스템.

Fig. 3. Optical electrical measurement system of electrochromic device.

하여 수분을 완전히 제거하였다.

EC 소자는 그림 2과 같이 크게 일반형과 상보형 구조로 분류할 수 있으며 WO₃ 박막을 기본으로 하는 일반형 소자의 경우 대향전극으로 사용되는 Pt, Ag 등의 금속 전극은 가격이 고가이며 실제 EC 윈도우에 응용시 grid로 제작해야 하는 단점과 광 투과율이 매우 낮은 반면 산화 발색형인 박막을 대향전극으로 사용하는 상보형 소자는 charge balance를 유지할 수 있는 우수한 구조적 특성을 갖고 있다.

기본적인 EC 소자는 TC(transparent conductor : ITO, SnO₂)와 EC(electrochromic cathodic layer :WO₃), IC(ion conduction) 및 IS(ion storage layer : V₂O₅ 또는 NiO)인 다섯가지 층으로 이루어진 TC/EC/IC/IS/TC의 구조를 갖는다.^[12, 13]

이와 같이 제작된 EC 박막과 LiClO₄-PC 액체 전해질을 이용하여 ITO/WO₃/LiClO₄-PC/V₂O₅/ITO 구조와 ITO/WO₃/LiClO₄-PC/NiO/ITO 구조를 갖는 액체형 EC 소자를 구성하여 각각의 박막두께와 인가전압에 따른 EC 특성을 측정하였다.

박막의 두께는 ITO glass와 함께 loading했던 실리콘 웨이퍼에 증착된 박막을 ellipsometer(L-116B HP85B, $\lambda=6328\text{\AA}$, incidence angle=70, Gaetner)와 α -step(α -200, Tenco)을 사용하여 측정하였다.

제작된 소자에 1~2.5V의 구동전압을 인가하였을 때, double beam spectro photometer(UV-3101 PC, Simadzu)를 이용하여 파장영역에 따른 투과율 및 광특성을 측정하였다. 이때 파장범위가 200~3200nm인 영역 중에서 주입된 전하량에 따라 액체전해질을 사용한 소자는 1200nm의 파장영역에서 급격한 투과율의 감소를 나타낸다. 그러므로 200~1100nm 파장영역에서 각

파장 영역에 따른 투과율 및 광특성을 측정하였다. 착색과 탈색시 주입 및 추출되는 전하량은 coulomb meter(HF-201, Hokuti Denko)를 사용하여 측정하였다. 그림 3은 일렉트로크로믹 소자의 광특성 및 전류 특성 측정 시스템을 나타낸 것이다.

III. 결과 및 고찰

III-1. Thermal evaporation 방법으로 제조된 EC 특성

작용전극인 비정질 WO_3 박막과 대향전극인 비정질 또는 결정질 V_2O_5 박막을 thermal evaporation 방법으로 제조하였다. 제조된 전극과 액체 전해질을 사용하여 ITO/ WO_3 /LiClO₄-PC/ V_2O_5 /ITO 구조를 갖는 상보형 EC 소자를 구성하여 박막 두께와 이온의 주입량 및 인가전압에 따른 EC 특성을 측정하였다.

상은 $\sim 400^\circ\text{C}$ 의 기판온도 범위 내에서 박막의 두께를 200~800nm로 변화시켜 WO_3 박막을 증착하였다. 기판온도 400°C 에서 결정질 WO_3 박막을 얻을 수 있었으며, 그 이하의 기판온도에서는 비정질 WO_3 박막을 얻을 수 있었다. 또한 비정질 WO_3 박막의 경우 박막 두께와 상관없이 colorless한 박막을 얻을 수 있었으며 가시광선 영역에서 약 80%의 높은 투과율을 나타냈다. 그러나 기판온도가 250°C 이상으로 증가할수록 blue한 박막이 형성되어 EC 소자로 사용하기에 적합하지 않음을 알 수 있었다. Thermal evaporation 방법으로 증착된 V_2O_5 박막의 경우 박막두께가 200nm 이상이면

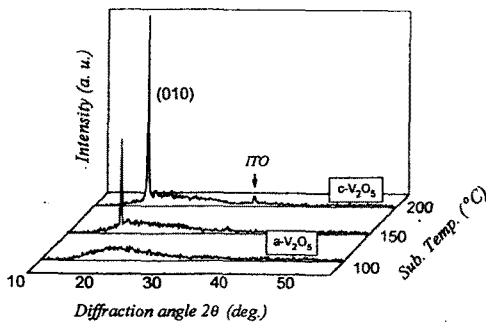


그림 4. 기판온도 변화에 따른 V_2O_5 박막의 XRD 분석.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of V_2O_5 thin film due to substrate temperature.

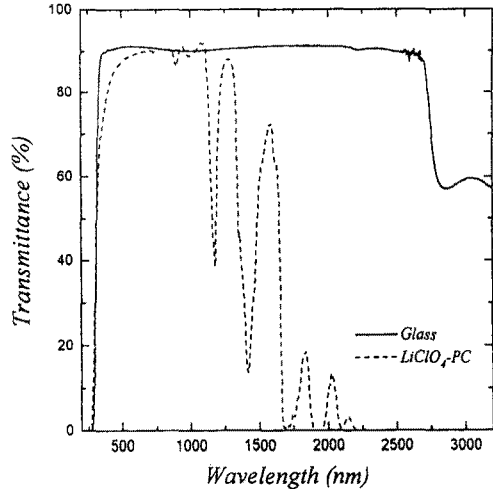


그림 5. Glass와 LiClO₄-PC 액체 전해질이 투과율 변화.

Fig. 5. Spectral transmittance of glass and LiClO₄-PC liquid electrolyte.

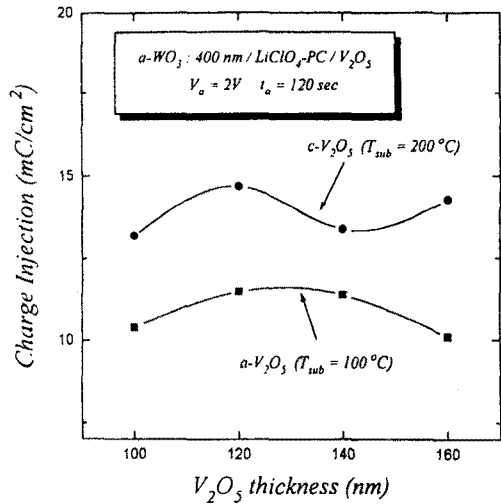


그림 6. a- WO_3 /LiClO₄-PC/a- V_2O_5 or c- V_2O_5 상보형 소자의 이온 주입량 변화.

Fig. 6. Spectral charge injection of complementary electrochromic device as a function of a- V_2O_5 and c- V_2O_5 thin films thickness.

큰 폭의 광변조량을 갖게 됨에 따라 작용전극과 같은 EC 특성을 나타내 대향전극으로서 사용하기에 적합하지 않음을 알 수 있었다.^[14]

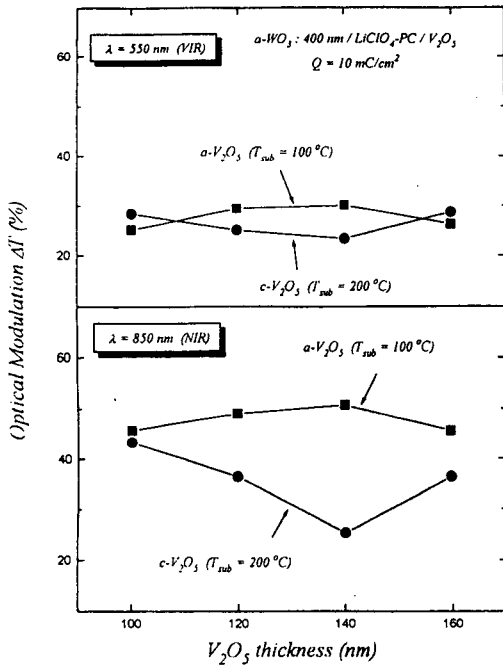


그림 7. a-V₂O₅ or c-V₂O₅ 박막 두께 변화에 따른 상보형 소자의 광변조량 변화 (이온 주입량 : 10 mC/cm²).

Fig. 7. Optical modulation of complementary electrochromic device as a function of a-V₂O₅ and c-V₂O₅ thin films thickness at a charge injection of 10 mC/cm².

그림 4는 기판온도를 100~200°C로 변화하여 증착한 V₂O₅ 박막의 XRD 분석 결과이다. 기판온도 100°C에서 증착한 박막의 경우 비정질 박막으로 밝혀졌으며 기판온도 150°C 이상의 박막에서 (010) 방향이 우세한 결정질 박막이 형성됐음을 알 수 있었다. 비정질 박막의 경우 연노란색을 나타냈으며 결정질 박막의 경우 노란색을 나타냈다.

그림 5는 glass와 LiClO₄-PC 액체 전해질의 투과율을 나타낸 것으로서 액체 전해질의 경우 파장 1200nm 이상에서 투과율의 급격한 저하로 인해 측정 파장 범위를 200~1100nm로 고정하였다.

그림 6은 두께가 400nm를 갖는 비정질 WO₃ 박막을 작동전극으로 하고 대향전극인 비정질과 결정질 V₂O₅ 박막의 두께를 100~160nm로 변화하여 제작한 상보형 소자에 인가전압을 2V로 고정한 후 2분간의

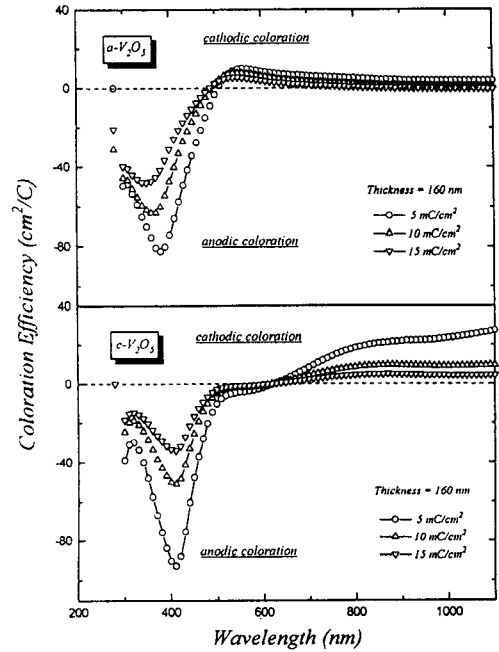


그림 8. 비정질과 결정질 V₂O₅ 박막의 색효율 변화 값.
Fig. 8. Spectral coloration efficiency of a-V₂O₅ and c-V₂O₅ thin film as a function of lithium concentrations.

Li⁺ 이온 주입량을 나타낸 것이다. 결정질 V₂O₅ 박막을 사용한 상보형 소자의 주입량이 비정질 V₂O₅ 박막을 사용한 상보형 소자에 비해 약 2.5~5.0 mC/cm² 더 주입되었으며 이는 결정질 박막의 경우 Li⁺ 이온을 free carrier처럼 쉽게 받아들여 주입량이 증가하는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 상보형 EC 소자에 Li⁺ 이온을 일정량 주입할 경우 대향전극으로 사용되는 결정질 V₂O₅ 박막은 비정질 박막에 비하여 두께가 얇은 박막을 선정하여야 하며 또한 상보형 소자의 특성을 향상시키기 위해서는 주입량에 따라 charge balance에 맞는 알맞은 두께를 사용해야 될 것으로 밝혀졌다.

그림 7은 두께 400nm를 갖는 비정질 WO₃ 박막을 기본으로 하는 상보형 소자의 대향전극으로 비정질과 결정질 V₂O₅ 박막의 두께를 100~160nm로 변화를 주어 제작한 상보형 소자에 Li⁺ 이온을 10 mC/cm² 주입하였을 때의 파장 550nm와 850nm에서의 광변조량을 나타낸 것이다. 가시광선 영역인 파장 550nm에서의 비정질과 결정질 V₂O₅ 박막을 사용한 상보형 소자의

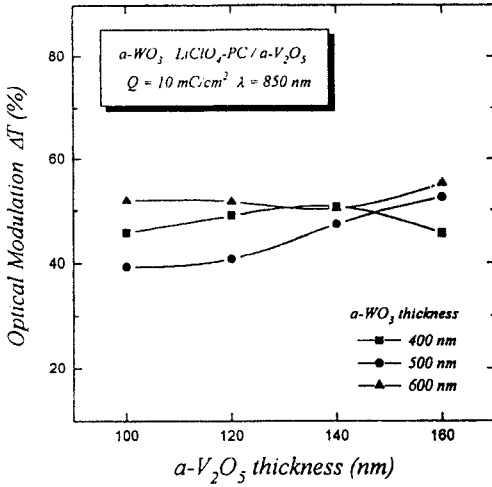


그림 9. a-V₂O₅ 박막 두께 변화에 따른 상보형 소자의 광변조량 변화.
(이온 주입량 : 10 mC/cm², λ = 850 nm)

Fig. 9. Optical modulation of complementary electrochromic device with a-WO₃ and a-V₂O₅ thin films thickness at a charge injection of 10 mC/cm² (λ = 850 nm).

광변조량은 거의 유사하게 나타났으며 근적외선 영역인 파장 850nm에서의 광변조량은 비정질 V₂O₅ 박막을 사용한 상보형 소자가 약 45%이상의 높은 변조량을 나타내었다. 반면 결정질 V₂O₅ 박막을 사용한 상보형 소자는 박막의 두께가 120nm 이상인 경우 광변조량이 급격히 감소하다가 두께 160nm인 소자에서 다시 증가한다. 이는 두께 160nm를 갖는 결정질 V₂O₅ 박막의 경우 주입량이 증가함에 따라 파장 850nm에서 색효율이 그림 8에서 알 수 있는 것처럼 감소되기 때문이다.

결정질 V₂O₅ 박막의 경우 근적외선에서 광투과율이 비정질 V₂O₅ 박막보다 낮기 때문에 상보형 소자로 제작시 근적외선 영역에서의 광변조량이 낮은 값을 갖게 됨을 알 수 있었다. 따라서 광변조량에 적합한 상보형 EC 스마트 윈도우를 설계할 때 V₂O₅ 박막의 결정구조 및 두께를 선정하여야 할 것으로 생각된다.

그림 9는 비정질 WO₃ 박막의 두께를 400~600nm로 변화하고 비정질 V₂O₅ 박막의 두께를 100~160nm로 변화하여 제작한 상보형 소자에 Li⁺ 이온을 10 mC/cm² 주입하였을 때 파장 850nm에서의 광변조량을 나타낸 것이다. 전체적으로 약 40% 이상의 높은 광변

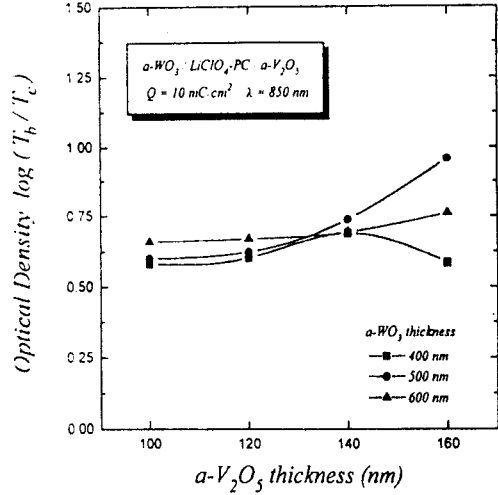


그림 10. a-V₂O₅ 박막 두께 변화에 따른 상보형 소자의 광학밀도 변화.

(이온 주입량 : 10 mC/cm², λ = 850 nm)

Fig. 10. Optical density of complementary electrochromic device with a-WO₃ and a-V₂O₅ thin films thickness at a charge injection of 10 mC/cm² (λ = 850 nm).

조량을 나타냈으며 비정질 WO₃ 박막의 두께가 400nm인 상보형 소자의 경우, 비정질 V₂O₅ 박막의 두께에 따라 45~50%로 광변조량의 변화가 일정한 반면, 500nm와 600nm의 두께를 갖는 비정질 WO₃ 박막의 경우, 비정질 V₂O₅ 박막의 두께가 두꺼운 소자일수록 광변조량이 커짐을 알 수 있었다. 특히 500nm의 비정질 WO₃ 박막으로 제작된 상보형 소자의 경우 이러한 현상이 두드러지게 나타났다.

그림 10은 비정질 WO₃ 박막의 두께를 400~600nm로 변화하고 비정질 V₂O₅ 박막의 두께를 100~160nm로 변화하여 제작한 상보형 소자에 Li⁺ 이온을 10 mC/cm² 주입하였을 때 파장 850nm에서의 광학밀도 (log(T_b/T_c), T_b:탈색시 투과율, T_c:착색시 투과율)를 나타낸 것이다. 박막의 두께가 500nm와 600nm인 비정질 WO₃ 박막을 사용하여 제작한 상보형 소자의 경우 비정질 V₂O₅ 박막 두께가 두꺼운 소자일수록 높은 광학밀도 값을 나타내어 그림 9의 결과와 동일하게 나타났다. 또한 500nm인 비정질 WO₃ 박막을 사용한 상보형 소자의 경우 비정질 V₂O₅ 박막의 두께가 140nm와 160nm사이에서 급격한 광학밀도의 상승을 나타내는데

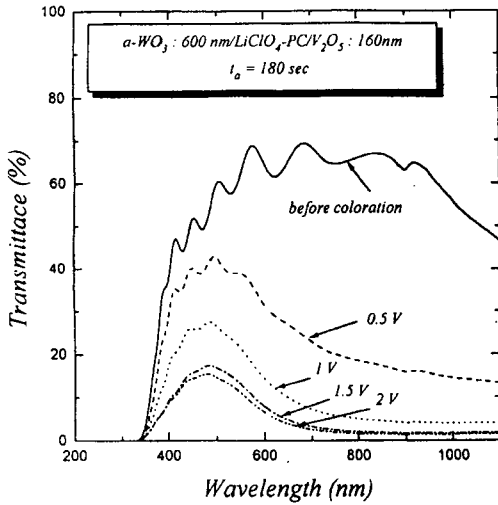


그림 11. a-WO₃/LiClO₄-PC/a-V₂O₅ 구조의 상보형 소자의 투과율 변화.

Fig. 11. Spectral transmittance of a-WO₃/LiClO₄-PC/a-V₂O₅ structure complementary electrochromic devices.

이는 탈색시 두 소자의 투과율은 다른 소자와 유사하였으나 V₂O₅ 박막의 두께가 140nm이하던 소자에 비해 착색시 2~10% 가량 더 낮은 투과율을 나타내 결과적으로 높은 광학밀도를 나타냈다.

그림 11은 비정질 WO₃ 박막의 두께가 600nm이며 비정질 V₂O₅ 박막의 두께가 160nm인 상보형 소자에 Li⁺ 이온을 주입하기 전과 인가전압을 0.5~2V로 변화하여 3분간 Li⁺ 이온을 주입하였을 때의 투과율을 나타낸 것이다. 근적외선 영역의 경우 1V의 구동전압으로도 충분히 투과율을 제어할 수 있으며 가시광선 영역의 경우 구동 전압 1.5V에서 20% 이하의 투과율을 나타내 높은 착색효과를 얻기에 충분하였다.

III-2. RF 반응성 스퍼터링법으로 제작된 EC 특성

RF 반응성 스퍼터링법으로 제작된 박막의 상보형 소자 특성을 알아보기 위해 작용전극으로 비정질 WO₃ 박막과 대향전극으로 비정질의 NiO 박막을 사용한 ITO/WO₃/LiClO₄-PC/NiO/ITO 구조를 갖는 액체 상보형 EC 소자를 구성하여 박막 두께와 이온의 주입량 및 인가전압에 따른 EC 특성을 측정하였다.

그림 12는 스퍼터링법으로 제작한 WO₃ 박막과 NiO 박막의 XRD 분석 결과이다. 기관의 가열이 없는 경우,

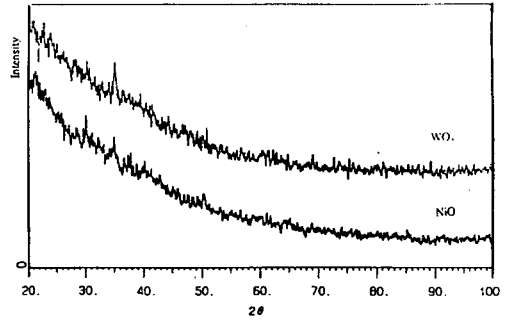


그림 12. 스퍼터링으로 제작한 WO₃, NiO 박막의 XRD 분석.

Fig. 12. X-ray diffraction patterns of WO₃, NiO thin film.

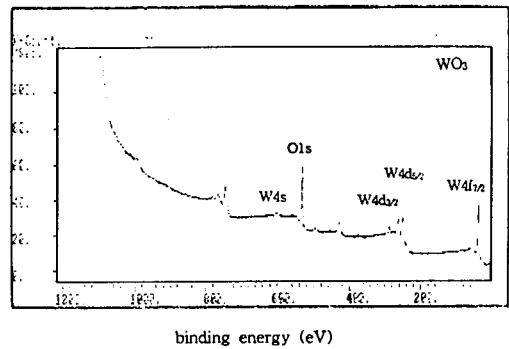


그림 13. WO₃ 박막의 XPS 분석 결과.

Fig. 13. XPS wide scan spectrum of WO₃ thin film.

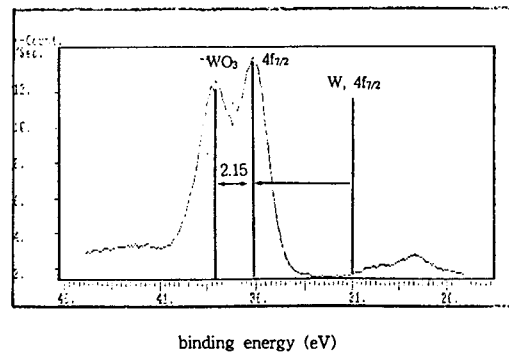


그림 14. WO₃ 박막의 XPS 분석 결과.

Fig. 14. XPS narrow scan spectrum of WO₃ thin film.

약간의 결정성을 나타냈지만 대부분이 비정질의 박막이 형성되었음을 알 수 있었다.

그림 13은 WO₃ 타겟으로 RF 반응성 스퍼터링(산소분압 10%)으로 증착한 박막의 XPS wide scan spectrum 분석결과이다. 주성분인 W와 O₂ 피크를 볼 수 있으며, 그림 14의 XPS narrow scan spectrum에서 정확하게 WO₃ 성분을 나타내는 것을 알 수 있었다.

그림 15는 Ni 금속 타겟을 이용하여 RF 반응성 스퍼터링(산소분압 10%)으로 증착한 NiO 박막의 XPS wide scan spectrum 분석결과이다. 약간의 탄소피크가 나타나고 있지만 주성분인 Ni와 산소의 피크가 잘 나타나고 있으며, 그림 16의 XPS narrow scan spectrum에서 보면 NiO 조성을 나타내고 있는 것을 볼 수 있었다.

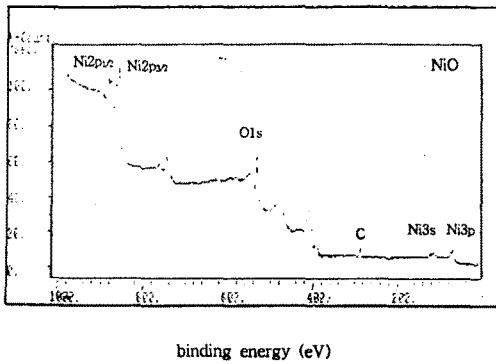


그림 15. NiO 박막의 XPS 분석 결과.
Fig. 15. XPS wide scan spectrum of NiO thin film.

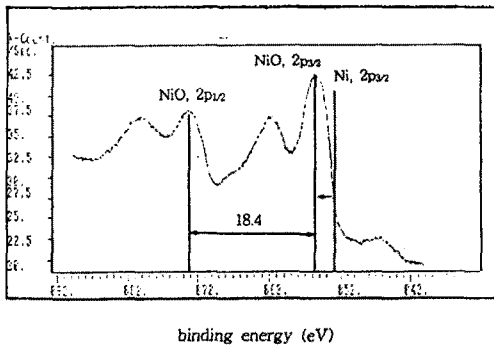


그림 16. NiO 박막의 XPS 분석 결과.
Fig. 16. XPS narrow scan spectrum of NiO thin film.

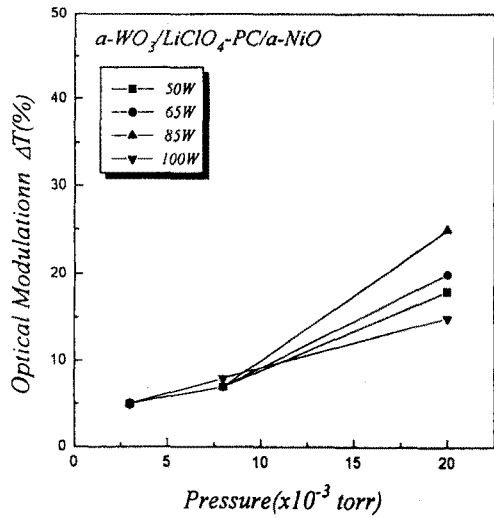


그림 17. 챔버압력변화에 따른 상보형 소자의 광변조량 변화.
Fig. 17. Optical modulation of complementary devices with chamber pressure change.

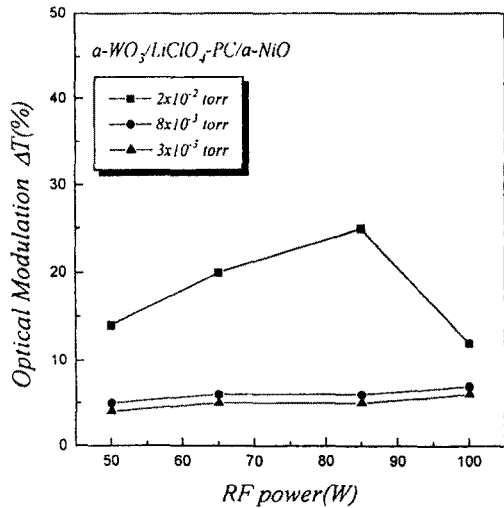


그림 18. RF power 변화에 따른 상보형 소자의 광변조량 변화.
Fig. 18. Optical modulation of complementary devices with RF power change.

그림 17은 NiO 박막을 증착시 챔버압력변화에 따른 광변조량을 나타낸 것이다. 압력이 증가할수록 광변조량이 증가함을 알 수 있다. 스퍼터링 압력이 높을수록 플

라즈마 내의 평균자유행로가 급속히 감소하게 되고 입자들의 산란이 증가하게 되므로 플라즈마로부터 박막으로의 운동에너지 전달이 감소하고, 따라서 성장하는 박막 표면에 부착된 입자들의 이동도가 크게 감소되어 에너지적으로 안정한 자리로 입자들의 이동이 감소하게 되어 porous한 박막이 형성되어지므로 결정립 내에 Li⁺ 이온의 주입이 원활하여 광변조량이 높아진다.

그림 18은 RF power의 변화에 따라 증착한 NiO 박막의 광변조량을 나타낸 것이다. 3×10^{-3} torr와 8×10^{-3} torr에서 제작한 NiO 박막은 RF power 변화에 따라 광변조량의 변화가 거의 없음을 볼 수 있었으며, 2×10^{-2} torr에서 제작한 NiO 박막은 RF power가 증

에서는 치밀하고 미세한 박막이 형성되어 Li⁺ 이온의 주입이 용이하지 않다고 사료된다. 박막을 결정화하기 위한 에너지는 스퍼터된 입자 자체의 운동에너지이므로 RF power가 증가하면 이온화된 입자들의 운동에너지가 증가되어 높은 에너지를 가지고 기판에 충돌하게 되므로서 미세조직 내에 기공이 감소된 미세하고 치밀한 박막을 얻게 되어 투과율에 영향을 주는 Li⁺ 이온의 주입이 원활하지 않기 때문이다.

EC 물질은 주로 박막의 형태로 만들어지며, EC 반응의 (+)이온과 전자의 이중주입과 추출에 의한 반응으로 해석되어진다. 착색과 탈색 현상 모두 전자의 이동보다는 (+)이온의 이동에 보다 의존한다.^[15] 전자와 (+)이온들의 주입과 추출이 잘 되기 위해 dense한 박막의 형성보다 porous한 박막을 형성하여야 한다.

그림 19은 NiO 박막을 대향전극으로 이용한 ITO/WO₃/LiClO₄-PC/NiO/ITO 구조에서 RF power 85W, 산소분압 10%일 때 90분간 증착하였을 때 투과율의 변화를 나타낸 것이다. 2×10^{-2} torr의 압력일 때, 1.5V의 인가전압에서 가시광선 영역($\lambda=550\text{nm}$)에서 약 25% 정도, 근적외선 영역($\lambda=850\text{nm}$)에서 약 30% 정도의 태양광을 변조할 수 있는 특성을 보였다.

IV. 결론

본 연구에서는 환원 발색형 재료인 WO₃ 박막과 산화 발색형 재료인 V₂O₅ 박막과 NiO 박막의 기본적인 EC 특성을 조사한 후 액체 전해질을 사용하여 상보형 EC 소자를 제작하여 박막의 두께와 이온 주입양 및 인가전압에 따른 EC 특성을 조사하였다.

1. 액체 전해질인 LiClO₄-PC를 사용하여 제작한 ITO/WO₃/LiClO₄-PC/a-V₂O₅/ITO 구조의 상보형 EC 소자는 낮은 인가 전압(1V~2V)에도 가시광선과 근적외선 영역에서 광변조량이 50~60%로 나타나 낮은 인가전압을 조절하여도 광에너지를 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

2. 액체 전해질인 LiClO₄-PC를 사용하여 제작한 ITO/WO₃/LiClO₄-PC/NiO/ITO 구조의 상보형 EC 소자의 경우 같은 전위에서 RF power, 전체압력, 증착시간에 따라 발색도의 차이가 많이 났으며, 박막의 스퍼터링 최적조건(RF power 85W, 산소분압 10%)에서 증

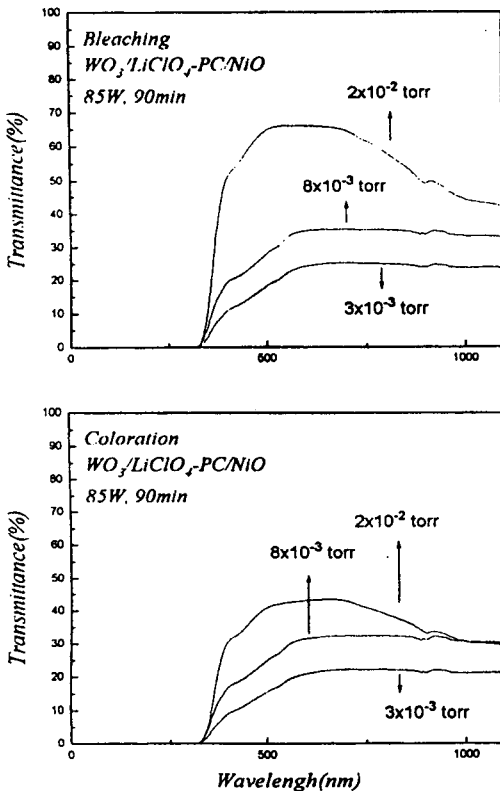


그림 19. RF power(85W), 산소분압 10%로 90분간 증착하였을 때 투과율 변화.

Fig. 19. Spectral transmittance of complementary devices as a function of lithium concentrations (rf power=85W, 90min).

가함에 따라 광변조량이 계속적으로 증가하다가 100W에서 급격하게 떨어졌다. 이는 100W에서 증착된 박막

착한 WO_3 , NiO 박막에서 active layer의 작동유무를 확인하였으며 30% 정도의 광변조량을 나타냄을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 정보통신연구관리단 대학기초 연구 지원사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] S. F. Cogan, "Large-Area Chromogenics", *SPIE Institute Series*, vol. IS 2, pp. 313, 1989
- [2] A. Hagfeldt, N. Vlachopoulos and M. Gratzel, "Fast Electrochromic Switching with Nanocrystalline Oxide Semiconductor Films", *J. Electrochem Soc.*, vol. 141, no. 7, 1994
- [3] K. Hinokuma, A. Kishimoto and T. Kudo, "Coloration Dynamics of Spin-Coated $MoO_3 \cdot nH_2O$ Electrochromic Films Fabricated from Peroxo-polymolybdate System", *J. Electrochem Soc.*, vol. 141, no. 4, pp. 876~879, 1994
- [4] S. K. Deb, *Proc. Electrochem Soc.*, vol. 90, no. 2, pp. 3~13, 1990
- [5] S. K. Deb, *Philos. Mag.* 27, pp. 801, 1973
- [6] B. W. Faughman, R. S. Crandall and P. M. Heyman, *RCA Rev.* 36, pp. 177, 1975
- [7] B. W. Faughamn and R. S. Crandall, *Springer-Verlag*, pp. 181, 1980
- [8] J. Nagai, T. Kamimori and M. Mizuhasi, "TRANSMISSIVE ELECTROMIC DEVICE", *Sol. Energy Mater.* 14, pp. 175~184, 1986
- [9] V. Truong, F. E. Girouard and P. V. Ashrit, *SPIE*, vol. IS4, pp. 386~401, 1990
- [10] M. A. Habib, S. P. Mauheswri and M. K. Carpenter, *J. Appl. Electrochem.* 21, pp. 44~50, 1991
- [11] O. Ingnas, *SPIE*, vol. IS4, pp. 328~334, 1990
- [12] R. D. Rauh and S. F. Cogan, "Design Model for Electrochromic Windows and Application to the WO_3/IrO_2 System", *J. Electrochem Soc.*, vol. 140, no. 2, pp. 378~385, 1993
- [13] A. M. Anderson, C. G. Granqvist and J. R. Stevens, *Appl. Optics.*, vol. 28, no. 15, 1989
- [14] 하승호, 수원대 석사학위논문, "스마트 윈도우 일렉트로크로믹 박막의 제작 및 특성에 관한 연구" (1994년 12월)
- [15] J. L. Ord, S. D. Bishp and D. J. De Smet, *Proc. Electrochem Soc.*, vol. 90-2, pp. 116~124, 1990
- [16] 서동규, 수원대 석사학위논문, "상보형 일렉트로크로믹 소자의 특성" (1995년 12월)
- [17] 이석윤, 울산대 석사학위논문, "Electrochromic display의 제작과 특성분석에 관한 연구" (1995년 12월)

著 者 紹 介



이 석 윤

1968년 11월 1일생, 1996년 2월 울산대학교 재료공학과 석사, 현재 울산대학교 재료공학과 박사과정, 주관심분야 : 반도체 및 디스플레이 공정, Microcontamination Control



서 동 규

1968년 2월 11일생, 1994년 2월 수원대학교 전자재료공학과 학사, 1996년 2월 수원대학교 전자재료공학과 석사, 현재 (주) 하이테크 정보 인터넷/인트라넷, 반도체 담당기자, 주관심분야 : 광센서 분야



김 영 호

1954년 6월 12일생, 1977년 2월 연세대학교 전기공학과 학사, 1979년 2월 연세대학교 전기공학과 석사, 1983년 2월 연세대학교 전기공학과 박사, 현재 수원대학교 전자재료공학과 부교수, 주관심분야 : 일렉트로크로믹 박막소자 및 다결정 실리콘 박막 트랜지스터



조 동 울

1938년 4월 27일생, 1960년 4월 해군사관학교 학사, 1965년 6월 미국 Tufts Univ. 화학 석사, 1972년 6월 Penn. State Univ. 재료공학 박사, 1965년~1985년 해사 화학교사, 1985년 10월~현재 울산대학교 재료공학과 교수.



천 희 곤

1953년 2월 8일생, 1975년 2월 울산공과대학 재료공학과 학사, 1977년 2월 한국과학원 재료공학 과석사, 1997년 3월~1980년 8월 국방과학연구소 연구원, 1980년 2월~1982년 8월 울산공과대학 조교수, 1982년 9월~1986년 10월 Univ. of Texas at Austin 전자재료 박사, 1988년 12월~1991년 9월 현대 전자산업 반도체연구소 공정개발 이사, 1991년 9월~울산대학교 재료공학과 교수, 주관심분야 : 반도체 및 디스플레이 공정, Microcontamination Control