

Ta₂O₅ 박막 전해질 EC 창의 전기화학 및 광학적 특성에 관한 연구

김용혁, 백지흠, 조원일, 윤경석, 박인철*, 주재백**

한국과학기술연구원 화공연구부

*(주)현대전자 TFT-LCD사업부 **홍익대학교 공과대학 화학공학과

Electrochemical and optical properties of Ta₂O₅ thin film electrolyte EC window

Y. H. Kim, C. H. Paik, W. I. Cho, K. S. Yun, I. C. Park* and J. B. Ju**

Division of Chem. Eng., KIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

*TFT-LCD gr. Hyundai Elec. Co. Amiri 136-1, Ichonsi, Kyungkido 467-860, Korea

**Dept. of Chem. Eng. Hongik Univ. Sangsudong 72-1, Seoul 121-791, Korea

Abstract

Tantalum oxide thin film had an amorphous structure and a high resistivity. Its stoichiometric structure was Ta₂O_{5.3} and the transmission ratio was 80 %. The high resistivity of Ta₂O_{5.3} thin film electrolyte made an EC window without electrical shottness, but the bleached/colored current was very low because of the low ion conductivity. Upon adding moisture into the system, the ΔT increased upto 25 %. Proton concentration increase was the main cause to improve optical property. The influence of adding precious or transition metal film (~100 Å thickness) in Ta₂O₅ layers on the color change performance was characterized. The effect of adding Ni, Mn, Ti, Pt, and Ta within the electrolyte layer was observed. The metal insertion layers had formed hydroxide and they behaved as a stable proton source. The transmission difference and cycle life were greatly enhanced in the case of Ti insertion. The ΔT was 50 % and the cycle life was 18,000.

1. 서 론

전기 변색(Electrochromism, EC)은 Electron과 Chromogenics(color와 creation에서 유래)의 합성어로, 전기장을 가함에 따라 광학적 특성이 바뀌는 것을 의미한다. EC에서의 광학적 특성은 가역적으로 일어나며, 이런 특성은 각종 디스플레이,

광선티, 조광거울, 선글라스 등의 광학 소자에 이용될 수 있다. EC 특성이 처음 알려진 것은 1929년 pH변화에 의한 색변화 관찰¹⁾이 최초이며, 그 후 금속 이온의 침적²⁾에 의한 EC가 발견되었다. 그 후 1970년대 Philips³⁾ 및 Imperial Chemical Industries⁴⁾에 의해 Viologen이란 물질이 개발되고, 같은 시기 Deb⁵⁾에 의해 산화물인 텅스텐 산화

물이 EC특성을 나타낸다는 것이 발견되면서 이 분야의 응용 연구가 본격적으로 시작되었다. 초기의 EC는 디스플레이용으로 응용 연구가 진행되어, 1979년 EC시계의 시제품이 개발⁶⁾되었고 1985년에는 Asahi Glass⁷⁾가 EC 디스플레이 모듈의 가능성을 보였다. 그러나 1980년대에 개발된 액정 디스플레이에 비해 개발 속도가 느리고 경쟁력이 없어짐에 따라 조광창이나 자동차용 조광거울 등으로의 적용이 검토되었다. 이후 Murakami, Schott, Donnelly 등에서 텅스텐 산화물을 이용한 고체형 조광거울 시제품을 내었고 1987년에는 Gentex가 Viologen을 이용한 고체형 조광거울을 상업화하여 판매하고 있다. 한편 Nikon은 1993년 EC 선글라스를 상업화하였으며 조광창 분야는 Asahi Glass가 1994년 시제품을 출시하였다. 이외에도 Saint-Gobain, PPG, Central Glass 등의 기업과 Lawrence Berkely Lab. EIC 등의 연구소, 대학 등에서 연구 중이다. 전기변색소자에 쓰이는 고체전해질로는 산화물을 이용하는 경우와 폴리머를 이용하는 경우로 나뉘어진다. 산화물을 이용하는 경우는 수소전해질인 Ta_2O_5 , MgF_2 나 HUO_2PO_4 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , 인산염 및 유기인산염을 사용하거나 리튬전해질인 LiN , $LiMgF_2$, Li_2WO_4 , $LiAlF_2$, $LiTaO_3$, $LiNbO_3$ 등이 연구되고 있으며 나트륨 이온을 이용하는 전해질은 Nasicon, β -alumina, water glass 등이다. 이중 이온의 크기가 가장 작은 수소 이온계, 그중에서도 Ta_2O_5 전해질이 가장 주목을 받고 있다. 그러나 고체전해질은 이온전도도가 낮은 단점이 있으므로 이온전도도를 증가시키는 공정 및 박막구조를 확립하는 것이 이 분야 연구의 관건이라 하겠다. 본 연구에서는 고체 산화물인 탄탈륨 산화물을 전해질로 사용하여 광학 및 전기 화학 특성을 연구하였으며, 전해질층에 수증기 및 금속층을 첨가함으로써 이온전도도를 증가시켜 EC창의 특성을 개선시키고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 EC 창 제조

투명 전극으로 사용되는 인듐 주석 산화물(ITO)가 증착된 유리는 면저항이 $7\Omega/\square$ 인 Ulvac사의 것을 사용하였다. EC 창은 전극 물질과 전해질을 증착하기 위해서 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 유리를 가장자리만 테이프로 마스크 한 후 에칭 용액에 담귀서 유리의 중심 부분이 십자 모양으로 에칭되도록 하여 4부분의 분리된 EC 소자를 제조할 수 있도록 하였다. 이렇게 에칭된 유리는 초음파 세척액(Micro Coleparmer. Co.)과 증류수를 1:20으로 혼합한 용액 속에서 10분간 초음파 세척한 후, 건져내어 증류수로 세척하였다¹⁾. 곧 이어 아세톤으로 10분간 초음파 세척 후 마지막으로 이소프로필 알콜에서 초음파 세척하고 질소 가스층으로 건조 처리하여 증착기 내의 기관 결이에 고정시켰다. 박막의 증착은 Leybold사의 E-beam 증착기로 행하였고 장비의 구성은 참고 문헌과 같다¹³⁾. 증착전 진공도를 8×10^{-5} mbar로 유지한 후 텅스텐 산화물을 $0.5 \text{ \AA}/\text{s}$ 의 속도로 4000 \AA 을 증착시키고, 고순도 화학 Co.의 $Ta_2O_5(99.9\%)$ 를 $1 \text{ \AA}/\text{s}$ 로 5000 \AA 을 증착 하였다. 수증기를 도입하는 경우는 초기엔 박막의 단락을 방지하기 위해 같은 조건으로 탄탈륨 산화물을 2000 \AA 증착 시킨 후, 압력을 4×10^{-4} mbar로 유지하면서 아르곤을 캐리어 가스로 사용하여 수증기를 20 sccm 주입하고 탄탈륨 산화물을 $0.5 \text{ \AA}/\text{s}$ 로 3000 \AA 증착시켰다. 미세 금속을 첨가하는 경우에는 탄탈륨 산화물을 2000 \AA 증착한 후 금속층 50 \AA 을, 다시 1000 \AA 의 탄탈륨 산화물을 증착한 후 50 \AA 의 금속층을 증착시키고 그 후에 2000 \AA 의 탄탈륨 산화물을 증착하였다. 다시 압력을 8×10^{-5} mbar까지 유지시킨 후 니켈 산화물을 $0.5 \text{ \AA}/\text{s}$ 로 2000 \AA 증착하였다. 이 모든 공정은 in-situ로 행하여 졌다. 마스크를 교환하기 위해 진공을 파기하고 다시 8×10^{-5} mbar까지 진공을 유지한 후 금을 $2 \text{ \AA}/\text{s}$ 로 200 \AA

증착시켰다. 텅스텐 산화물(4000Å), 탄탈륨 산화물(5000Å), 니켈 산화물(2000Å), 금(200Å) 박막을 차례로 증착하였으며 이때 각층을 계단식으로 형성하여 가장자리 부분에서 단락이 일어나지 않도록 하였다.

2.2 광학, 전기화학 및 전기적 특성 측정 장치

EC 창 의 광학 및 전기화학 특성 측정 장치의 광원으로서 He-Ne Laser(6,328Å)를 사용하였다. Potentiostat/Galvanostat는 EG & G Princeton Applied Research 사의 Model 273, Function Generator는 일본의 Hokuto Denko 사의 Model HB-105를 각각 사용하였다. EC 창으로부터 나온 전류 신호는 X-Y Recorder로 기록하였다. 동시에 발색/소색에 따른 투과율 변화를 Chart Recorder에 기록하였다. 측정장비의 구성은 전보와 같다⁸⁾. 전기적 특성은 미국 Four Dimension사의 4단자 탐침 장비를 이용하여 측정하였다.

2.3 구조 분석

증착된 박막을 투과 전자 현미경(TEM)을 이용하여 구조 분석을 행하였다. 관찰배율은 10만배였고 가속전압은 120 kV였다. 당시 야상과 제한 시야 회절상으로 박막 구조를 분석하였다. 엑스선 광전자 분광기(XPS)로 증착된 박막의 화학 양론 구조를 조사하였다. 또한 오제 전자 현미경(AES)으로 다층박막의 구조를 해석하였다. 사용한 AES 장비는 Perkin Elmer사의 PHI-670 이었다. FT-IR을 이용하여 박막내 프로톤의 존재를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착된 탄탈륨 산화물 박막의 특성

Fig. 1에 전자빔증착 방법으로 증착된 탄탈륨 산화물 박막의 투과 전자 현미경 사진 및 전자 회절상을 나타내었다. 전자빔증착 방법으로 증착된 탄탈륨 산화물은 전형적인 비정질 구조임을 확인

할 수 있었다. 한편 전보에 의하면 텅스텐 산화물 박막은 비정질 구조를, 니켈 산화물 박막은 미세 결정질로 밝혀진 바 있다⁸⁾. 4단자 탐침법으로 표면 저항을 측정된 결과 탄탈륨 산화물 박막은 43.5 GΩ/□이었다. XPS분석으로부터 탄탈륨 산화물은 Ta₂O_{5-x}, X=0.3으로 Ta₂O_{5.3}으로 나타났다. 증착된 박막의 투과율은 공기의 투과율을 100%로 하였을 때 ITO 유리는 88%, 탄탈륨 산화물 박막은 80%로 나타났다.

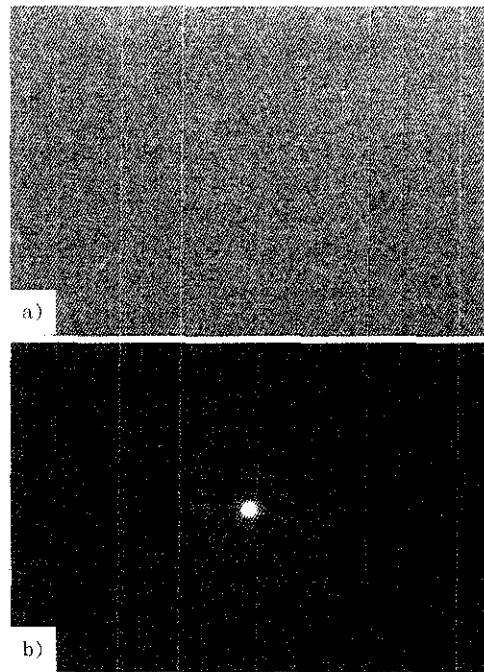


Fig. 1 TEM micrographs of tantalum oxide thin film a)BF image(x100,000) b)SADP

3.2 광학 및 전기화학 특성

Fig. 2(a)는 탄탈륨 산화물 전 고체형 EC 소자의 순환 전류 전압 곡선으로 일 면적은 10 cm²이고, ±1.5 V로 10 mV/sec로 주사하였다. -1.5 V에서 발색 전류 피크가 나타나며 가역적인 변화가 일어남을 보여준다. Fig. 2(b)는 이때의 발색/소색에 따른 투과율을 측정된 것으로 발색시 42%

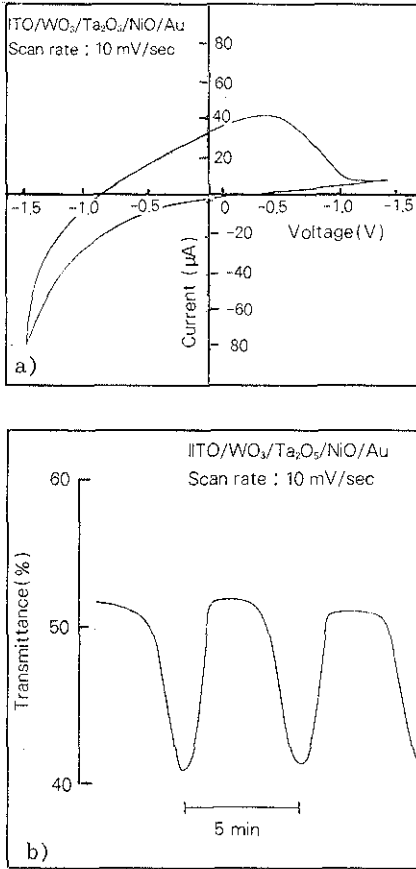


Fig. 2 Potentiodynamic cyclic voltammogram and bleached/colored transmission performance of a tantalum oxide electrolyte EC window

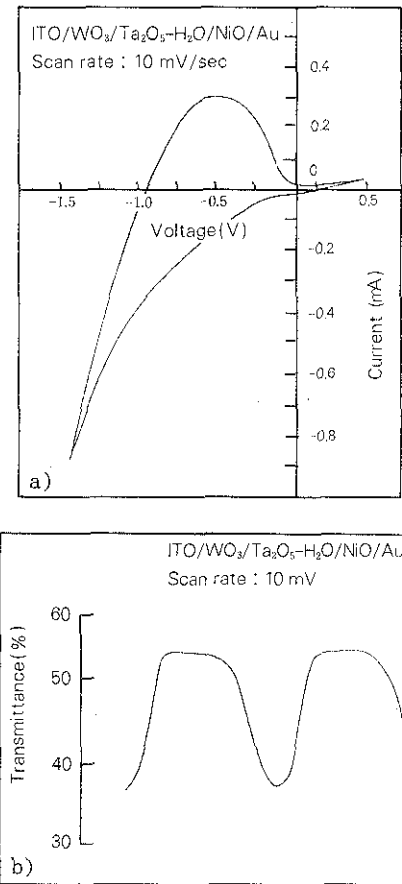


Fig. 3 Potentiodynamic cyclic voltammogram and bleached/colored transmission performance of a tantalum oxide electrolyte EC window exposed under water vapor

소색시에는 53%로 나타났다. 소색시 투과율이 낮은 것은 금을 증착했기 때문이다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)는 탄탈륨 산화물 증착시 수증기를 도입 하였을 때의 순환 전류 전압 곡선과 그때의 투과율을 측정 한 것이다. 발색시 투과율은 37 %이고 소색시 투과율은 53 %로 수증기 도입을 하지 않은 것에 비해 5 % 정도 향상됨을 알 수 있었다. 이것은 반응에 참여하는 수소 이온의 증가 때문으로 적당량의 수증기 도입으로 EC 소자의 발색/소색율을 증가 시킬 것으로 기대 된다. Fig. 4는 수

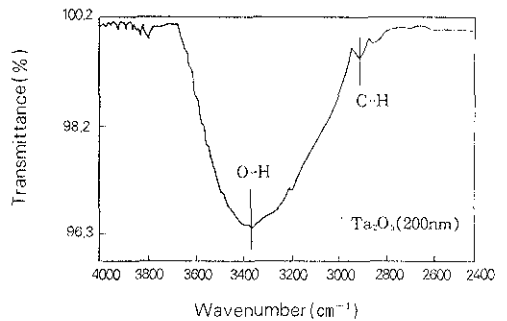


Fig. 4 FT-IR spectrum of tantalum oxide thin film fabricated by e-beam evaporation

증기를 도입하여 제작한 EC 창 의 FT-IR 분석으로 수증기인 O-H기가 있음을 알 수 있었다. Saito⁹⁾ 등은 ion plating 으로 Ta₂O₅를 500 nm 증착하여 FT-IR 분석을 행한 바 있다. 본 연구팀의 결과와 비교해 볼 때 박막의 두께가 200 nm로 얇음에도 불구하고 FT-IR 피크는 더욱 크므로 Saito의 결과보다 많은 양의 프로톤을 함유하고 있다고 사료된다. Table 1에 수증기 도입 유무에 따른 EC 소자의 특성을 정리하였다.

Table 1. The optical and electrochemical properties of Tantalum Oxide electrolyte EC window.

	Ta ₂ O ₅ Without H ₂ O	Ta ₂ O ₅ With H ₂ O (20 sccm)
Maximum colored current	-78 μ A	-800 μ A
Maximum bleached current	40 μ A	400 μ A
Maximum colored transmittance	42 %	37 %
Maximum bleached transmittance	53 %	53 %
Variation of trans.	11 %	16 %

Fig. 5는 전 파장에 대한 투과율 변화로 400~700 nm 가시광선 영역에서 약 30~40%의 투과율을 차단 효과를 나타냄을 알 수 있었다. Fig. 6(a)는 소색 전압의 인가에 따른 소색시 투과율로 전압을 인가하여도 투과율은 변하지 않는 것으로 나타났다. 이는 순환 전류 전압 곡선에서 보는 것과 같이 0.1 V이하에서 전극 반응이 일어나지 않는 것으로 보인다. Fig. 6(b)는 발색 전압의 인가에 따른 발색시 투과율로 전압을 인가함에 따라 발색도는 증가함을 알 수 있다. 이것은 발색 전압의 인가에 따라 텅스텐 산화물속으로 intercalation하는 H⁺량이 증가하고 따라서 H_xWO₃라는 화합물의 양이 증가하게 되어 더욱 짙은 색깔을 띄게 되기 때문이다.

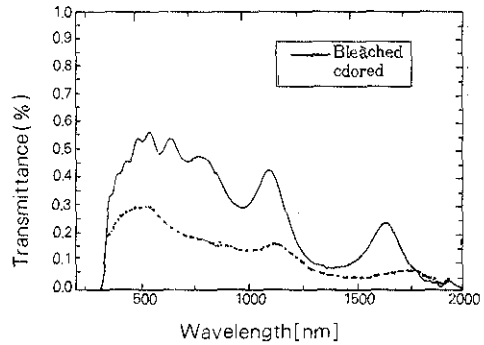


Fig. 5 Transmission spectrum of a tantalum oxide electrolyte EC window exposed under water vapor

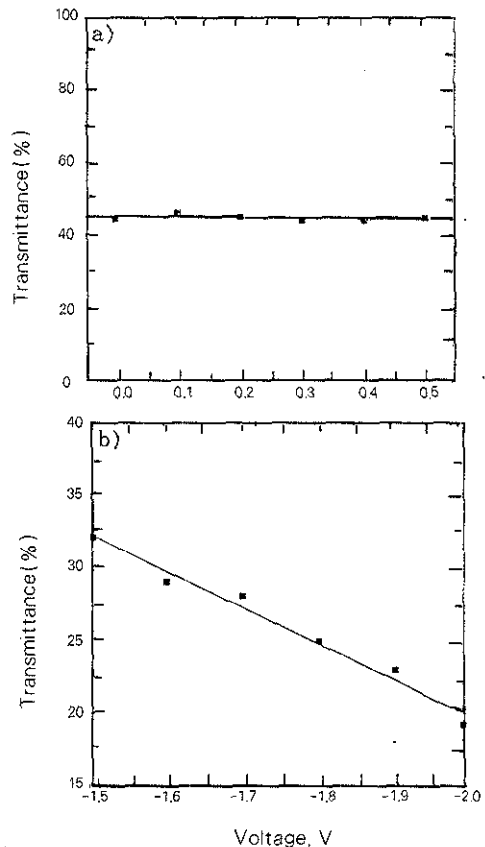


Fig. 6 Gradual increase in potential and its corresponding change in its transmission performance of a a) bleached state and b) colored state in a tantalum oxide EC window exposed under water vapor

3.3 미세 금속층 첨가의 영향

본 실험에서는 EC 소자의 수명을 증진시키고 발색/소색도를 향상시키기 위해 금속 2개층(각각 50Å)을 전해질층을 2000Å 증착시킨 후와 다시 1000Å을 증착시킨 후에 삽입시켰다. 금속은 수화가 잘되는 금속과 안정한 금속을 선정하여 Ni, Mn, Ti, Pt, Ta를 사용하였으며 전해질 탄탈륨 산화물과 같은 조건인 4×10^{-4} mmbar에서 아르곤을 캐리어 가스로 수증기를 20 sccm의 유속으로 주입하며 증착하여 전해질 내에 프로톤 함량을 증가시키려 하였다. Fig. 7(a)는 그중 Ti를 Ta₂O₅ 전해질에 첨가한 EC 소자의 순환 전류 전압 곡선으로 -1V에서 소색 피크와 0~0.5V사이에서 첨가된 금속의 산화 피크가 나타나며 이 피크는 접점 작아짐을 나타내고 있다. 초기의 최대 발색 전

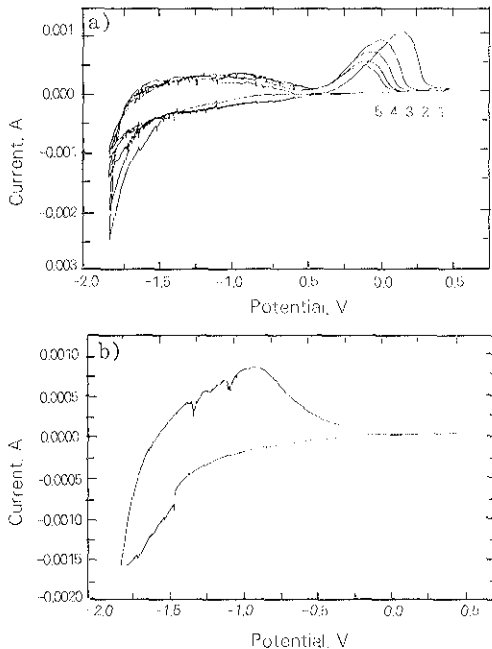


Fig. 7 Potentiodynamic cyclic voltammogram of a tantalum oxide electrolyte EC window with Ti incorporated into the Ta₂O₅ at a) its first five cycles and b) after 50 cycles

류는 -2.5mA이며 이 값도 순환 횟수가 증가함에 따라 점차로 줄어들음을 알 수 있다. Fig. 7(b)는 50회 후의 순환 전압 전류 곡선으로 앞에서의 Ti의 산화 피크는 나타나지 않음을 나타내고 있다. 이러한 현상은 다른 금속을 첨가한 경우에서도 유사하게 나타난다. Fig. 8은 Ti를 전해질 속에 첨가하여 제작한 EC 소자의 순환 횟수에 따른 발색/소색도를 나타낸 것으로 초기에는 소색시 투과율 58% 발색시 투과율 12.5%로 발색/소색시의 투과율 변화가 45.5%이었으나 100회까지 순환 횟수가 증가함에 따라 소색시 투과율 60% 발색시 투과율 16.25%로 발색/소색도의 차이가 53.5% 증가되며 순환 횟수가 증가함에 따라 발색도가 감소하게 되어 6000회 후에는 발색/소색도 차이가 41%로 감소하며 8000회까지 유지되었다. 12000회 후에는 30%로, 14000회 후에도 28%로 매우 안정한 것으로 나타났다. 여러 문헌들에 의하면 텅스텐 산화물에 티타늄 산화물⁹⁾, 불리브덴 산화물¹⁰⁾, 코발트 산화물¹¹⁾을 혼합하여 제조한 EC 소자는 여러 가지로 특성이 좋아진다고 보고되어 있다. 티타늄 산화물을 섞어서 제조한 EC 소자는 텅스텐 산화

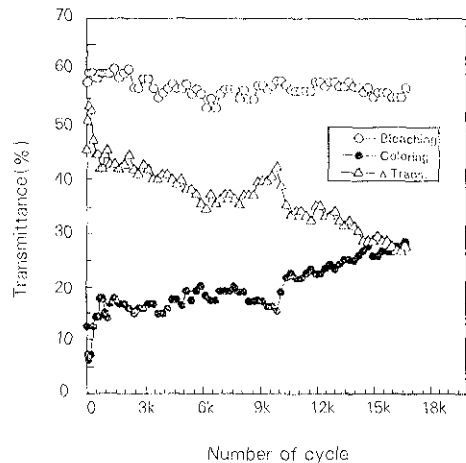


Fig. 8 Cyclic performance of bleached/colored transmission variations of EC window with Ti incorporated into the Ta₂O₅

물만을 사용하여 만든 것 보다 발색/소색도는 다소 떨어지나 수명이 5배정도 길고, 몰리브덴 산화물을 섞어서 제조한 EC 소자는 발색/소색도가 좋은 것으로 나타났으며 코발트 산화물을 섞어서 제조한 경우에는 반응 속도가 빨라진다고 한다. 이상에서 보면 Pt를 제외한 경우 모두 금속 산화물을 경우 초기의 발색/소색도의 변화율은 낮지 않은 것보다 증가하였다. 이는 P. Ruetschi¹²⁾에 의하면 산화물 내에 결합 구조가 많을수록 함유할 수 있는 수분의 양이 증가하여 이온의 전도도가 증가한다고 한다. 본 실험에서도 탄탈륨 산화물 전해질 내에 소량의 금속을 첨가함으로써 전해질 내에 결합 구조의 증가로 수분을 많이 함유하게 되어 첨가 전보다 발색/소색시 투과율 변화가 증가한 것으로 판단된다. Fig. 9는 Mn을 전해질 속에 첨가하여 제작한 EC 창외의 순환 횟수에 따른 발색/소색도를 나타낸 것으로 초기에는 소색시 투과율 49% 발색시 투과율 20%로 발색/소색시의 투과율 변화가 20.5%이었으나 50회까지 순환 횟수가 증가함에 따라 소색시 투과율 53%, 발색시 투과율 10.7%로 발색/소색 차이가 42%로 증가되

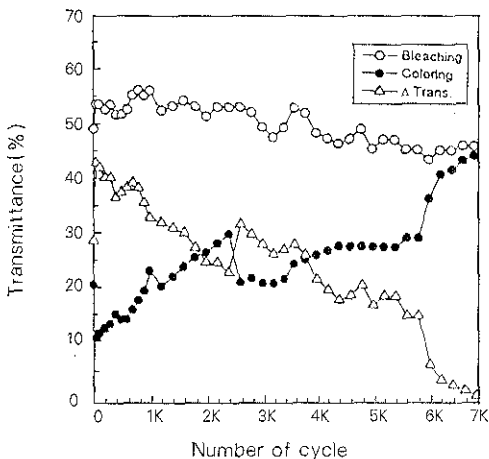


Fig. 9 Cyclic performance of bleached/colored transmission variations of EC window with Mn incorporated into the Ta₂O₅

며 순환 횟수가 증가함에 따라 발색도가 감소하게 되어 2800회 후에는 발색/소색도 차이가 30%로 감소하며 4200회 후에는 20%로 6000회 후에는 7%로 감소하였다. 수명에서는 Ti, Pt, Ta을 첨가한 것이 Mn, Ni보다 우수하였다. 이는 Fig.10의 AES 분석으로 해석 할 수 있다. 오제 전자 현미경 결과에 의하면 Mn, Ni 금속은 수명 실험 후 Mn, Ni 금속이 원래의 위치인 전해질 층 내에 존재 하지 않고 텅스텐 산화물 층 내로 확산하여 텅스텐 산화물의 구조를 변화시키거나 또는 수소 이온이 들어갈 수 있는 자리를 차지하고 있기 때문인 것으로 판단된다. 반면 Ti, Pt, Ta은 수명 실험 후에도 안정적으로 원래 위치에 존재하고 있어 수화물을 형성하고 이로 인해 Table 2에 나타낸 바와 같이 수명 및 발색 특성이 향상된 것으로 사료된다.

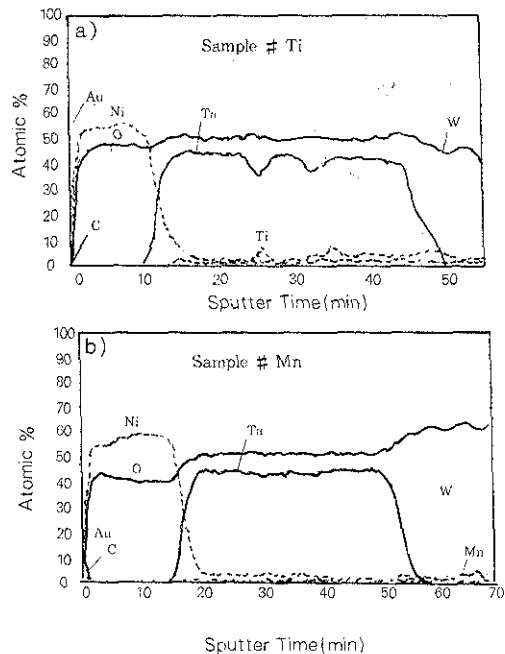


Fig. 10 Auger spectrum depth profile of tantalum oxide electrolyte EC window with a)Ti and b)Mn incorporated after cycle test

Table 2. The optical properties of solid oxide electrolyte EC window added different metals.

Added metal	Initial		Maximum		Cycle life (Cycle)
	colored/bleached transmittance(%)	35	colored/bleached transmittance(%)	45.5	
Ni	18~53	35	12.5~58	45.5	2,500
Mn	20~49	29	10.7~53	42.3	7,000
Ti	12.5~58	45.5	6.25~60	53.75	18,000
Pt	3.57~29.4	25.8	3~36	33	12,000
Ta	9.8~60.7	50.9	6~63	57	16,000

4. 결 론

1) Electron Beam 증발 방법에 의해 제조된 탄탈륨 산화물은 비정질임을 알 수 있었다. XPS 분석으로부터 물질의 화학양론 구조는 $Ta_2O_{5.3}$ 이었으며 투과율은 80 %였다.

2) 수증기를 분무하며 증착시킨 고체 산화물 전해질형 EC 창이 발색/소색시 투과율 변화 면에서 우수하였다. 이는 박막내에 프로톤의 농도가 증가되어 박막 전해질의 이온 전도도가 증가되었기 때문이다.

3) 고체 전해질 내에 금속을 첨가한 경우 Pt를 제외하고 발색/소색도에 대한 영향은 금속을 첨가하지 않은 것 보다 우수하였다. 이는 금속층이 수화물을 형성하며 박막에 미세한 결함을 유도하고 박막 전해질내 프로톤의 농도를 증가시켰기 때문이다.

4) 순환 횟수에 따른 안정성은 Ti, Ta, Pt를 첨가한 경우가 Ni, Mn을 첨가한 경우 보다 우수하였다. Ti의 경우 18,000회까지 수명이 관찰되었다.

참 고 문 헌

1. F. H. Smith : British Patent Specification 328, 017 (1929)
2. S. Zaromb : J. Electrpchem. soc., 109, 903 (1962)
3. C. J. Schoot, J. J. Ponjee : H. T. Van Dam, R. A. Van Doorn and P. T. Bolwijn, Appl. Phys. Lett., 23, 64 (1973)
4. J. G. Kenworthy : British Patent 1, 314, 049 (1973)
5. S. K. Deb : Phil. Mag., 27, 801 (1973)
6. J. P. Randin : Electronics, December 29, 89 (1981)
7. JEE, August, 53 (1985)
8. S. Y. Park et al : J. Kor. Inst. Surf. Eng. 28 (1), 46 (1995)
9. T. Saito, Y. Ushio, M. Yamada and T. Niwa : Sol. State Ionics, 40, 499 (1990)
10. Y. Sone, A. Kishimoto and T. Kudo : Sol. State Ionics, 70, 316 (1994)
11. W. Grossklaus, N. E. Ulion and H. A. Beale : Thin Solid Films, 40, 271 (1977)
12. 青山 和史 : Japanes Patent 239, 757 (1992)
13. 박인철 : 홍익대학교 화학공학과 석사 논문, 1996