

전기변색 MoO₃ 박막의 제조 및 특성

한국전기
12-9-10

Fabrication and Characteristics of Electrochromic Molybdenum Oxide Thin Films

임동규*, 변문기*, 이제혁*, 정주용***, 조봉희**, 김영호*

(Dong-Gyu Lim*, Moon-Gi Byun*, Jea-Huck Lee*, Ju-Young Chung***, Bong-Hee Cho**, Young-Ho Kim*)

Abstract

The electrochromic properties of molybdenum oxide films have been systematically investigated. The coloration efficiency of 300 nm thick MoO₃ films measured in the wavelength range of 400 to 1100 nm is a relatively high 20 to 30 cm²/C. For the electrochromic devices using amorphous MoO₃ films of 300 nm thickness, the optical modulation of 30 % is obtained with 10 mC/cm² of lithium ion injection in the wavelength range of 400 to 1100 nm. The optical modulation of devices using crystalline MoO₃ films prepared by annealing in air and O₂ atmosphere are 40 % and 30 %, respectively in the wavelength range of 800 to 1100 nm, but the response time of these devices are found to be slow compared to that of the devices using amorphous MoO₃ films.

Key Words(중요용어) : Electrochromic(전기변색), Molybdenum oxide, Coloration efficiency(착색효율), Optical modulation(광 변조율), Annealing(열처리)

1. 서 론

최근 에너지에 대한 관심이 높아지면서 태양 에너지를 이용한 전기변색 재료 분야의 연구가 활발히 진행되고 있으며, 에너지 절약 측면에서 전기변색 기술의 응용 가능성은 박막기술의 발달과 더불어 저비용 대면적으로 제작이 가능하게 되었다. 또한 전기변색 기술을 건축물의 스마트윈도우에 적용시킬 경우 빛과 방사열에너지를 임의적으로 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다¹⁾.

태양 광 변조특성을 이용한 전기변색의 대표적인 물질로는 환원 발색재료인 WO₃, MoO₃, TiO₂ 등과 산화 발색재료인 IrO₂, Nb₂O₅, V₂O₅ 등이 있다²⁾. 이들 전이금속 산화물 중에서 MoO₃ 박막은 전하 주

입 용량이 크고 전 파장에서 빛의 흡수가 균일하여 자연스럽고 미려한 색을 띠는 것으로 알려져 있다³⁾. MoO₃ 박막을 제조하는 기술로는 e-beam evaporation, thermal evaporation, sputter deposition 방법⁴⁾ 등의 PVD (physical vapor deposition) 방법이 주로 사용되고 있으며, 최근에는 공기 와 산소 분위기에서 열처리하여 제조한 MoO₃ 박막에 대한 연구결과가 보고되고 있다.

전기변색의 메카니즘은 Deb⁵⁾, Faughman, Cradall, Schirmer⁶⁻⁷⁾ 등에 의해 제안되었다. MoO₃ 박막의 경우 다음과 같은 반응식에 따라 착색(coloration)과 소색(bleaching) 현상을 나타낼 수 있으며, M⁺ 이온 및 전자의 주입(injection)과 추출(ejection) 반응으로 설명할 수 있다.



여기서 M⁺으로 사용되어지는 양이온(cation)에는 H⁺, Na⁺, Li⁺ 등이 있으나, 최근에는 박막의 산화를 방지하고 긴 메모리 특성 및 습기와 반응하지 않는 장점을 갖고 있어 소자의 경시 안정성을 높여 주는 Li⁺ 이온이 많이 이용되고 있다. 현재 전기변색 재

* : 수원대학교 전자재료공학과
(수원우체국 사서함 77, Fax : 0331-223-4769
E-mail : emad@mail.suwon.ac.kr)
** : 수원대학교 전기전자공학부
*** : Rodel Korea Co.

로 개발과 여러 가지 응용 분야에 대한 연구가 계속되고 있으나⁸⁻¹⁰⁾ 실용 단계에 이르기까지는 착색과 소색의 경시 안정성, 박막의 제작조건에 따른 특성변화가 현저하게 나타나는 등의 아직도 불만족스러운 점이 많이 제시되고 있다¹¹⁾. 그러므로 신뢰성이 높고 성능이 우수한 전기변색 박막재료의 최적 제조 조건에 대한 철저한 기초적 연구가 필요하다.

본 연구에서는 MoO₃ 박막을 두께변화에 따라 제작한 후 열처리하지 않은 MoO₃ 박막과 공기와 산소분위기에서 열처리 한 MoO₃ 박막으로 전기변색 소자를 구성하여 리튬이온 주입양에 따른 광 특성 및 전기변색 특성을 조사 분석하였다.

2. 실험방법

MoO₃ 박막은 4N의 순도를 갖는 MoO₃ 분말을 thermal evaporation(Edward AUTO 306) 방법을 사용하여 제조하였다. 기본 진공도를 5.0×10⁻⁴ torr로 유지시킨 후, boat 온도를 1100 °C에서 약 10분간 선 가열시킨 후 1500 °C까지 서서히 증가시켰으며 증착 압력은 약 1.0×10⁻⁶ torr를 유지하면서 증착하였다.

기판으로는 ITO 유리를 사용하고, 정확한 두께를 측정하기 위해서 Si wafer를 이용하여 같은 조건에서 동시에 증착하였으며, Mo boat를 사용하였다.

박막의 두께는 100, 200, 300 nm으로 변화시켜 증착하였고, 각각 400 °C의 공기와 산소 분위기에서 1시간 동안 열처리하였다. 증착된 박막의 두께 측정은 Ellipsometer(model : L-116B HP 85B, λ = 6328Å incidence angle 70° Gaetner)로 측정하였으며, 박막의 결정성 및 방향성을 조사하기 위하여서는 XRD 분석을 수행하였다.

전기변색 특성을 조사하기 위해 ITO 유리/MoO₃ 박막/1M LiClO₄-Propylene Carbonate/Pt 대향전극 구조를 갖는 전기변색 소자를 구성하고, double beam spectrophotometer(model : UV-3101, SIMADZU)를 이용하여 리튬이온 주입양에 따른 광 변조 특성을 200~1100 nm의 파장 영역에서 측정하였으며, 주입된 전하량은 Coulomb meter(model : HF-201, Hukuto Denko)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

진공증착법으로 제조된 MoO₃ 박막은 열처리 조건에 따라서 연한 푸른색으로 나타났으며, 증착된 박막

의 두께가 증가함에 따라 광 투과율이 약간 감소되는 것으로 나타났다.

그림 1은 MoO₃ 박막의 XRD 분석결과이다. 열처리하지 않은 MoO₃ 박막은 비정질로 밝혀졌으며, 공기와 산소분위기로 400 °C에서 1시간 열처리 한 박막은 결정질로 변화되는 것을 알 수 있었다.

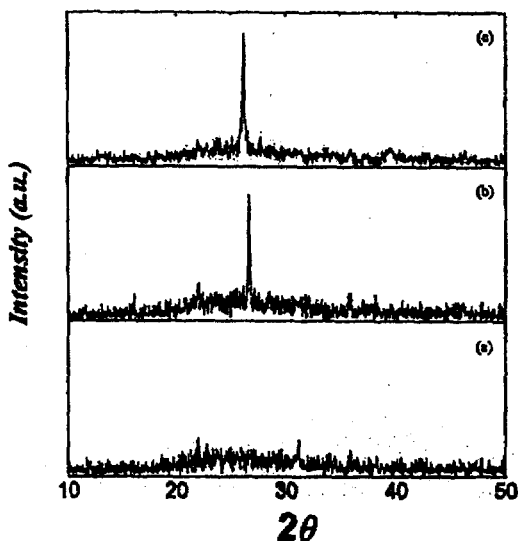


그림 1. MoO₃ 박막의 XRD 분석 (a) as-deposited (b) heat-treated in air (c) heat-treated in O₂

Fig. 1. XRD patterns of MoO₃ thin films (a) as-deposited (b) heat-treated in air (c) heat-treated in O₂

그림 2는 비정질 MoO₃ 박막의 적외선 영역(λ = 850 nm)에서의 리튬이온이 주입된 전하량에 대한 광학밀도를 나타낸 그림이다. 박막의 두께가 100 nm와 200 nm인 경우 리튬이온이 각각 5 mC/cm², 10 mC/cm² 이상 주입되면 광학밀도가 포화되는 것으로 나타났으나 300 nm 두께를 갖는 MoO₃ 박막은 리튬이온 주입량에 비례하여 광학밀도가 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 전기변색 소자로 사용하려면 박막두께가 최소한 300 nm 이상이 되어야 광 변조현상을 효율적으로 이용할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 리튬이온이 일정하게 주입되었을 경우 박막두께가 두꺼워질수록 광학 밀도가 높게 나타나는 것으로 밝혀졌다.

그림 3은 리튬이온양을 15 mC/cm²으로 주입하였을 때 두께 변화에 따른 비정질 MoO₃ 박막의 착색효율

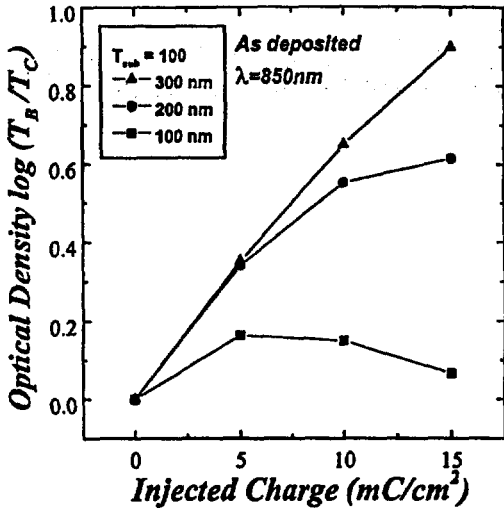


그림 2. 두께 변화에 따른 비정질 MoO₃ 박막에 주입된 전하량에 대한 광학밀도 그래프
 Fig. 2. Optical density of amorphous MoO₃ thin films at 850 nm during coloration with charge injection as a function of thickness.

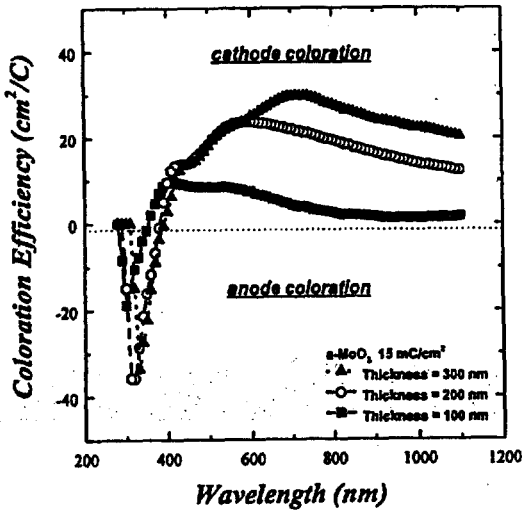


그림 3. 리튬이온 주입량이 15 mC/cm² 일 때 두께 변화에 따른 비정질 MoO₃ 박막의 착색효율
 Fig. 3. Coloration efficiency of amorphous MoO₃ thin films with 15 mC/cm² of lithium ion injection as a function of thickness.

(coloration efficiency)값을 나타낸 그림이다. 착색효율, $\eta(\lambda)$ 값은 200~1100 nm의 파장영역에서 다음과 같은 식으로 구하였다.

$$\eta(\lambda) = \Delta OD(\lambda) / q$$

여기서, $\Delta OD(\lambda) = \log(T_B/T_C)$ 는 파장 λ 에서 측정된 광학밀도 변화값, T_B 와 T_C 는 소색과 착색시 투과율 값이며, q 는 단위 면적당 주입된 전하량(C/cm²)이다. 전 파장 영역에 걸쳐 MoO₃ 박막의 두께가 증가할수록 착색효율이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 MoO₃ 박막내로 주입된 Li⁺ 이온의 농도에 의존하며, 전하주입에 의한 착색효율은 300 nm의 두께를 가지는 MoO₃ 박막에서 두께가 얇은 박막보다 20~30 cm²/C으로 높게 나타났다.

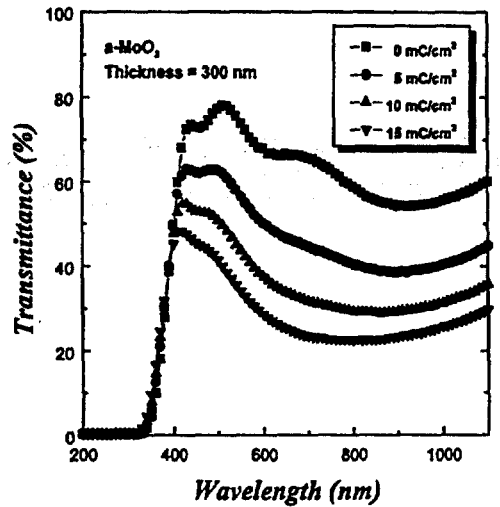


그림 4. 비정질 MoO₃ 일렉트로크로믹 소자의 리튬이온 주입량에 따른 광 투과율
 Fig. 4. Spectral transmittance of electrochromic device using amorphous MoO₃ films during coloration as a function of lithium ion charge injection

그림 4는 비정질 MoO₃ 박막을 작동전극으로 하고, Pt를 대향전극으로 구성한 전기변색 소자의 리튬이온 주입량에 따른 광 투과율을 측정한 그림으로 비정질 MoO₃ 박막은 환원상태에서 가시광선과 적외선을 흡수하는 환원발색형으로 나타났다. 파장이 400~1100

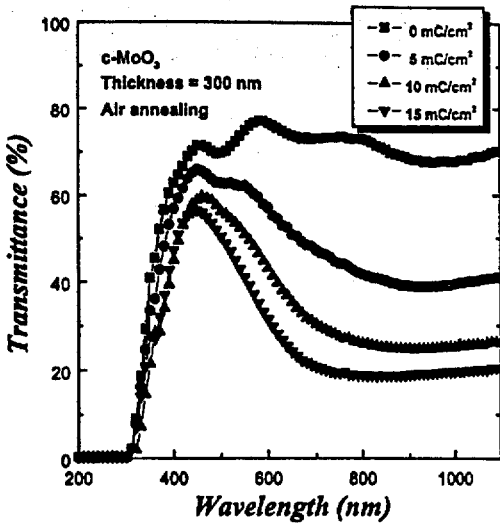


그림 5. 공기 분위기에서 열처리한 MoO₃ 일렉트로크로믹 소자의 리튬이온 주입량에 따른 광 투과율

Fig. 5. Spectral transmittance of electrochromic device using heat-treated in air MoO₃ films during coloration as a function of lithium ion injection

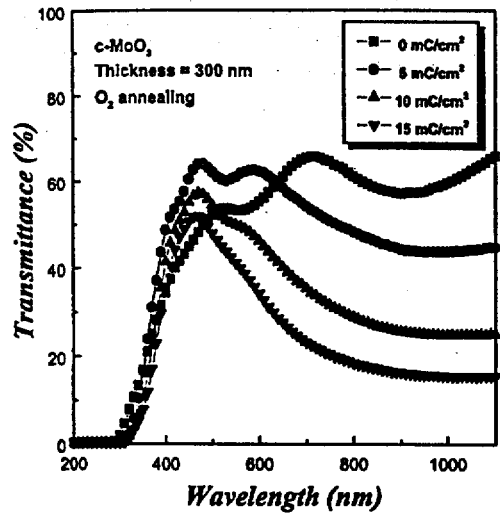


그림 6. 산소 분위기에서 열처리한 MoO₃ 일렉트로크로믹 소자의 리튬이온 주입량에 따른 광 투과율

Fig. 6. Spectral transmittance of electrochromic device using heat-treated in oxygen MoO₃ films during coloration as a function of lithium ion injection

nm 범위에서 리튬이온 주입량에 따라 광 변조율이 일정하게 변화되었으며, 리튬이온이 10 mC/cm² 주입되면 광변조율이 약 30 % 변조되는 것으로 나타났다.

그림 5는 공기 분위기에서 열처리한 MoO₃ 박막을 작동전극으로 하고, Pt를 대향전극으로 구성한 전기변색 소자의 리튬이온 주입량에 따른 광 투과율을 측정 한 그림이다. 비정질 MoO₃ 박막에 비하여 가시광선 파장이 증가함에 따라 광 변조율이 더 크게 변화되어 짙은 푸른색은 되는 것으로 나타났다. 리튬이온이 10 mC/cm² 주입되었을 때 800 nm의 적외선 영역에서 광 변조율은 대략 40 %로 우수하였다. 착색과 소색 응답 특성의 경우 비정질 MoO₃ 박막은 약 2분 동안 각각 8.02과 7.56 mC/cm²이 주입되었으나 공기 분위기에서 열처리한 MoO₃ 박막의 경우 1.22과 1.18 mC/cm² 이 주입되어 비정질 MoO₃ 박막에 비해 공기중에서 열처리한 MoO₃ 박막의 착색과 소색 응답 특성이 매우 느린 것으로 밝혀졌다. 이는 산소분위기로 열처리한 MoO₃ 박막의 경우도 비슷한 현상을 보였다.

그림 6는 산소 분위기에서 열처리한 MoO₃ 박막을 작동전극으로 하고, Pt를 대향전극으로 구성한 전

기변색 소자의 리튬이온 주입량에 따른 광 투과율을 측정 한 그림이다. 산소 분위기에서 열처리한 박막은 약간 우유빛을 띄는 것으로 나타났으며, 리튬이온이 10 mC/cm² 주입되었을 때 800 nm의 적외선 영역에서 광 변조율이 약 30 %로 리튬이온 주입량에 따라 광 변조현상이 공기 분위기에서 열처리한 박막보다 작게 나타났다. 이는 산소 분위기에서 열처리한 경우 열처리 과정에서 산소 분자가 주입되어 완전한 stoichiometric 구조를 형성하기 때문에 리튬이온의 주입량이 상대적으로 감소된 것으로 사료된다.

그림 7은 두께가 300 nm 일때의 비정질 MoO₃ 박막과 공기중과 산소 분위기 안에서 결정화시킨 MoO₃ 박막의 가시광선 영역($\lambda=550$ nm)과 적외선 영역($\lambda=850$ nm)에서의 주입된 전하량에 대한 광학밀도 그래프이다. 리튬이온 주입량이 증가함에 따라 $\lambda=550$ nm, $\lambda=850$ nm에서의 광학밀도값이 증가되는 것으로 나타났으며, 적외선 영역의 경우 비정질 MoO₃ 박막에 비해 결정질 박막의 광학밀도가 약간 높게, 가시광선 영역에서는 더 낮게 나타나는 것을 볼 수 있었다. 또한, 비정질 MoO₃ 박막의 초기 주입량에 비해 착소

색 스위칭 횟수가 10² 이상으로 증가된 경우 착색과 소색시 주입량이 2분 동안 8.3 mC/cm²과 7.8 mC/cm²으로 나타났으나 공기와 산소분위기에서 열처리하여 결정화된 MoO₃ 박막의 경우 리튬이온 주입량이 약 1 mC/cm²으로 착색과 소색시 주입량이 비슷한 수치를 나타내었다. 즉, 공기와 산소 분위기에서 열처리하여 결정화시킨 MoO₃ 박막은 비정질 MoO₃ 박막보다 착색과 소색 응답특성이 착소색 스위칭 수가 증가함에 따라 현저하게 저하되는 것으로 사료된다.

주입량에 따라 비례하여 증가되는 것으로 나타났다. 두께가 300 nm인 MoO₃ 박막으로 제작된 전기변색 소자의 착색효율은 두께가 얇은 박막에 비하여 가시광선과 적외선 영역에서 매우 높게 나타났다. 따라서 전기변색 소자로서 가장 적합한 MoO₃ 박막의 두께는 300 nm 이상으로 사료된다.

두께가 300 nm인 비정질 MoO₃ 박막은 전파장 영역에서 광 변조율이 일정하게 변화되었으며, 공기 중에서 열처리한 박막은 적외선 영역에서 광 변조율이 약간 우수하게 나타났으나 광 응답특성이 느리게 나타났다. 또한 공기 중에서 열처리한 박막에 비하여 산소 분위기에서 열처리한 박막은 광학밀도가 작은 것으로 나타났는데 이는 열처리 과정에서 산소분자가 주입되어 stoichiometric 구조에 가까워지기 때문에 리튬이온의 주입량이 작아지기 때문으로 사료된다.

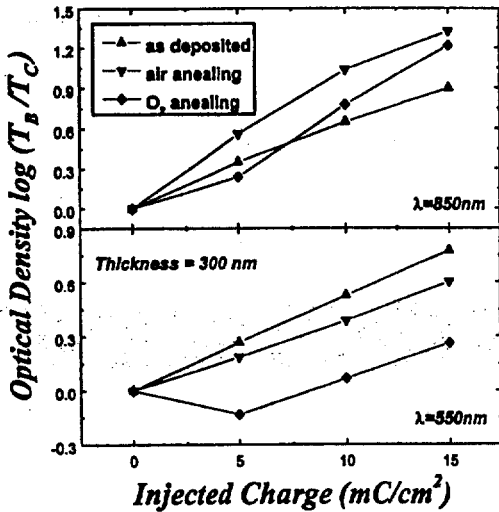


그림 7. 열처리 조건에 따른 MoO₃(300 nm) 박막의 리튬이온 주입량에 대한 광학밀도 그래프

Fig. 7. Optical density of MoO₃(300 nm) thin film during coloration with lithium ion injection as a function of annealing

4. 결 론

Thermal evaporation 방법으로 제작된 MoO₃ 박막과 공기와 산소 분위기에서 열처리한 박막을 사용하여 전기변색 소자를 구성한 후 광 특성과 전기변색 특성을 분석하였다. XRD 분석 결과 400 °C에서 1시간 동안 열처리한 MoO₃ 박막은 결정질로 상이 변화됨을 알 수 있었다. 두께가 얇은 (≥200 nm) MoO₃ 박막에 주입되는 리튬이온양이 증가할수록 광학밀도가 증가하다가 포화되는 것으로 나타났으나 두께가 300 nm인 MoO₃ 박막의 광학밀도값은 리튬이온

참 고 문 헌

1. J. S. E. M Svensson and C. G. Granqvist, in Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion II, Processings of SPIE(1984).
2. C. M. Lambert, Solar Energy Mater, 11, 1(1994).
3. D. K. Benson, C. E. Tracy and J. S. E. M. Svensson, SPIE, 823, 72(1987).
4. M. Anwar and C. A. Hogarth, Phys. Stat, Sol. (a) 109, 469(1988).
5. S. K. Deb, Proc. Electrochem Soc. 90 (2) 3 ~13(1990).
6. S. K. Deb, Philos. Mag. 27, 801(1973).
7. B. W. Faughman, R. S. Cramdall and P. M. Heyman, RCA Rev. 36, 177(1975).
8. S. K. Deb, Solar Energy Mater, 25, 327(1992).
9. C. G. Granqvist, Solid State Ionics, 53-56, 479(1992).
10. A. W. Czahderna and C. M. Lampert, Evaluation Criteria and Test Methods for Electrochromic Window, SERI/TP-255-3537(1990).
11. P. Baudry, M. Andre', Aegerter, D. Deroo, B. Valla J. Electrochem. Soc. Vol, 138, No. 2, February 1991.
12. G. Laperriere, M. A. Lavoie, D. Belanger, J. Electrochem. Soc. Vol. 143, No. 10, October.