



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2022年 2月

碩士學位論文

무기물 전기변색소자 적용을 위한 산화텅스텐 박막 특성 연구

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

崔 成 均

무기물 전기변색소자 적용을 위한 산화텅스텐 박막 특성 연구

A Study on the Characteristics of Tungsten Oxide Thin Films for
Application of Inorganic Electrochromic Devices

2022年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

崔 成 均

무기물 전기변색소자 적용을 위한 산화텅스텐 박막 특성 연구

指導教授 金南勳

이 論文을 工學碩士學位 申請 論文으로 提出함.

2021年 10月

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

崔成均

崔成均의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 최연옥 印

委員 朝鮮大學校 教授 손윤국 印

委員 朝鮮大學校 教授 김남훈 印

2021年 12月

朝鮮大學校 大學院

Contents

ABSTRACT

I. 서론	1
II. 이론적 배경	3
A. 전기변색 소자	3
B. 전기변색 메커니즘	6
C. 전기변색 물질	8
D. WO ₃ 전기변색 소자의 특성	11
III. 실험	15
A. 실험장비	15
B. 시료 제작 및 분석	24

IV. 결과 및 고찰	27
A. 구조적 특성	27
B. 형상학적 특성	28
C. 박막 밀도 특성	31
D. Hall 특성	32
E. 전기화학적 특성	34
 V. 결론	 36
 Reference	 38

List of Tables

Table 1. Comparison of functionalities of active smart window technologies.	4
Table 2. Typical electrochromic materials.	10
Table 3. WO ₃ sputtering process conditions.	24
Table 4. WO ₃ sputtering process conditions on ITO.	25
Table 5. Atomic% of W, O, and Si measured with EDS.	32

List of Figures

Fig. 1	PDLC principles of operation.	4
Fig. 2	Applications of smart window in use.	5
Fig. 3	Sectional view of typical electrochromic devices.	7
Fig. 4	Outline of electrochromic metal oxides.	9
Fig. 5	Structure of an inorganic electrochromic material WO_3	9
Fig. 6	Performance evaluation index for electrochromic devices. ..	11
Fig. 7	Graph of the difference in current response as shown by cyclic voltammetry method measurements.	12
Fig. 8	RF magnetron sputtering (IDT Engineering Co.).	16
Fig. 9	SEM (JEOL, JSM-7500F).	17
Fig. 10	AFM (Park systems, XE-100).	18
Fig. 11	XRR (PANalytical, X'Pert Pro MRD).	19
Fig. 12	Hall effect principle.	20
Fig. 13	Hall Effect (Accent Optical Technologies. HL5500PC).	21
Fig. 14	Multichannel electricity (WonATech, WBCS 3000Le).	23
Fig. 15	Potentiostat electrode connection schematic.	23
Fig. 16	WO_3 electrode fabrication schematic.	26
Fig. 17	XRD analysis for WO_3 /thin films as a function of sputtering power.	27
Fig. 18	SEM cross-sectioned images of WO_3 thin films with a change of sputtering power.	28
Fig. 19	SEM surface images of WO_3 thin films with a change of sputtering power.	29

Fig. 20	3D images of surface roughness for WO ₃ thin films measured by using AFM.	30
Fig. 21	2D images of surface roughness for WO ₃ thin films measured by using AFM.	30
Fig. 22	XRR graph for WO ₃ /Corning glass.	31
Fig. 23	Carrier concentration, resistivity, and carrier mobility of WO ₃ thin films measured in Hall.	33
Fig. 24	Cyclicvoltammetry graphs for WO ₃ thin films with a change of sputtering power.	34
Fig. 25	Changes in the chronoamperogram Cycle of WO ₃ thin films with a change of sputtering power.	35

ABSTRACT

A Study on the Characteristics of Tungsten Oxide Thin Films for Application of Inorganic Electrochromic Devices

Seongkyun Choi

Advisor : Prof. Nam-Hoon Kim, Ph. D.

Department of Electrical Engineering

Graduate School of Chosun University

Smart windows based on reversibly colored electrochromic materials are able to impart energy efficiency. The most widely use materials for the smart windows are the electrochromic films mainly based on organic polymers; WO_3 as an potential candidate among inorganic materials has attracted great attention due to its high coloration efficiency and long life time. Electrochromism of the WO_3 is attributed to the redox reactions between W^{6+} and W^{5+} ions at the WO_3 /electrolyte interface. Most reported studies on the WO_3 for the smart windows showed relatively slow response, while the response time of the WO_3 thin films was determined by stoichiometry, density, and number of reaction sites on the surface of the thin films. WO_3 thin films were prepared by several methods including sol-gel, electrodeposition, hydrothermal, chemical vapor deposition, and radio frequency (RF) sputtering. In this study, the WO_3 thin films were fabricated by RF sputtering method with a change of RF sputtering power. The thickness of all WO_3 thin films was kept constant by

adjusting sputtering time while the sputtering power was varied. Stoichiometry and morphologies were analyzed by using energy-dispersive X-ray spectroscopy, field emission scanning electron microscope, and atomic force microscopy. Film density was measured with X-ray reflectivity. Hall effect measurement and electrochemical characteristics of the WO_3 thin films were analyzed for application of the smart windows. This thesis will be helpful in improving the WO_3 thin-film characteristics for the application of inorganic electrochromic devices.

I. 서론

최근 다양한 기능을 가진 광전자소자에 대한 수요가 증가하면서 여러가지 기능 중 전기변색(electrochromic) 기술의 성장을 위해 세계적으로 연구가 계속되고 있다. 전기변색 소자는 외부 전압의 변화에 따라 이온과 전자의 이동을 통한 산화·환원(redox) 반응이 일어나고 가역적(reversible)으로 광학적 특성이 변화하는 장치이다. 전기변색 소자의 기술은 1950년대부터 광학적 특성이 변화한다는 발견으로 전 세계적으로 관심을 끌었으나, 낮은 변색 효율과 느린 응답속도로 인해 산업적으로 가치가 낮아 현재 가치를 높이기 위해 노력들이 계속되고 있다 [1]. 일반적인 전기변색 소자는 전기변색 층인 양극과 음극으로 구성되어 있고, 이온 전도성 층과 투명 전도성 층으로 나뉘며 이들을 구성하는 재료의 특성 변화에 따라 전기변색 성능이 변한다 [2].

최근 전기변색 소자의 대표적인 무기 재료인 WO_3 를 이용해 실용화를 위한 연구가 진행되고 있다. 일반적인 전기변색 소자에서 WO_3 는 박막 형태로 증착하여 사용한다. WO_3 박막에 전압이 인가되면서 이온의 이동으로 무색투명했던 박막이 특정 색상으로 변해 거의 불투명하게 변화한다. 이처럼 전기변색 물질은 가역성이 뛰어나 입사광의 투과도를 사용자가 조절할 수 있기 때문에 상용화 측면에서 많은 기대를 받고 있다. 그럼에도 전기변색 소자의 단점들이 여전히 있어 이를 보완하는 연구가 지속적으로 진행 중이다.

본 논문에서는 무기 전기변색 물질의 박막 밀도에 따른 박막 특성의 조사를 통해 전기변색 물질의 특성에 미치는 영향을 조사한다. 박막 특성을 조사하기 위해 고주파 마그네트론 스퍼터링 (RF magnetron sputtering) 장비를 사용하여 스퍼터링 파워와 시간을 조절하여 동일한 두께의 WO_3 박막을 제작하였고 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)으로 형태학적 특성을 분석하고, WO_3 박막의 밀도는 X선 반사율(X-ray reflectometry,

XRR) 장비를 사용해 박막 밀도를 측정 후 전기화학적 반응은 순환전압전류법(cyclic voltammetry)와 크로노암페로그래프(chronoamperometry)을 potentiostat 측정 및 분석을 한다. 마지막으로 전기전도도와 이동도를 측정하였으며, 광학적 특성과 결정구조에 대한 데이터 수집을 하였다. 본 논문에서 WO_3 박막 밀도와 전기변색 특성 변화의 상호관계를 규명하고자 한다. 이를 바탕으로 무기 전기변색 물질인 WO_3 박막의 스마트 윈도우 적용 가능성을 제고할 수 있을 것이다.

II. 이론적 배경

A. 전기변색 소자(Electrochromic Devices)

1. 전기변색 소자의 종류

변색 소자의 종류에는 열변색 (thermochromic, TC), 전기변색 (electrochromic, EC), 고분자분산액정 (polymer dispersed liquid crystal, PDLC), 분극입자소자 (suspended particle devices, SPD) 등이 있다. TC는 투명하고 단일소재인 VO_2 를 박막 형태로 제작하여 사용하며 임의 조절이 불가능한 특징을 가지고 있고 온도 변화나 특정 파장의 빛에 반응하여 투과율이 달라져 건물의 냉·난방을 절감할 수 있는 수동형 광변색 소자이다 [3]. SPD는 전압을 인가함으로써 투과율을 조절하는 소자이고, 응답속도도 빠르다는 장점을 가지고 있다. 투과율도 5~70% 내로 조장이 가능하지만 편광입자의 응축 및 장시간으로 구동 시 열이 발생하는 특성을 가지고 있어 내구성 또는 안정성에 문제가 있다. PDLC는 ITO 필름 사이에 고분자들이 분산되어 있는 형태로 전압을 인가하지 않았을 때 불규칙한 방향으로 나열되어 있어 불투명한 상태를 유지하다가 전압을 인가하면 고분자들의 방향이 일정한 방향으로 나열되어 굴절률이 일치하여 투명한 상태가 된다. PDLC는 Fig. 1과 같이 전압을 인가함으로써 과율을 인위적으로 조절이 가능한 능동형 광변색 소자이다. 응답속도는 빠르지만 높은 구동전압을 사용해 에너지 절감에는 유리하지 않다는 문제가 있다 [4]. EC의 경우, 안정성, 내구성 그리고 수명(100,000사이클의 스위칭, 최소 수명이 10년)에는 뛰어나고 저전압(1~3V)에서 작동이 가능하지만 응답속도(~1min)가 느리고 가격이 비싸다는 단점이 있다.

Table 1. Comparison of functionalities of active smart window technologies

	분극입자소자 (SPD)	고분자분산 액정 (PDLC)	전기변색 (Electrochromic)	열변색 (Thermochromic)
원리	분극입자배향 (광산란)	분극분자배향 (광산란)	전하이동 (광흡수)	상전이
주요 소재	분극입자	Nematic 액정	WO ₃ /EL/PB유기물	Mo doped VO _x
구동전압 (V)	AC 30~100V	AC 30~100V	DC 1.5V	열 30~40℃
응답속도	100msec	10msec	~1min	~3min
태양광 평균 투과율 (%)	5~70	70~80	5~80	10~30

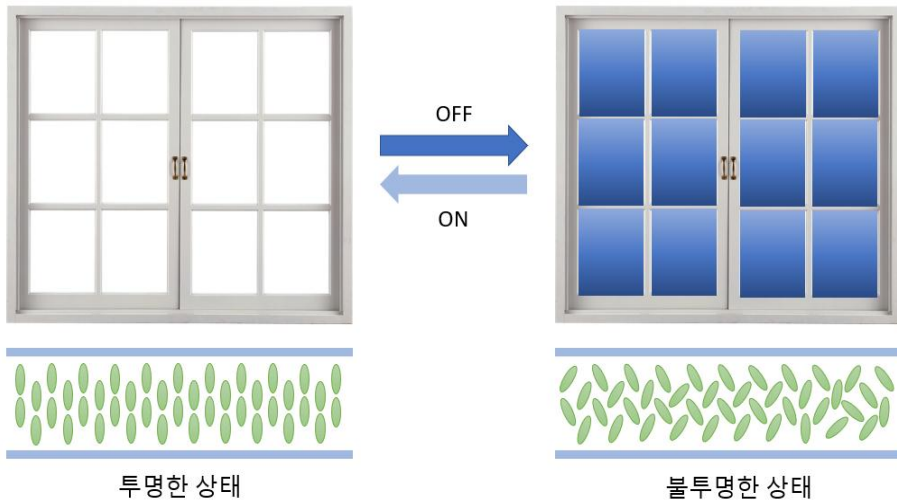


Fig. 1 PDLC principles of operation

2. 전기변색 소자의 응용분야

전기변색 소자는 필요에 따라 투과되는 광량을 조절하는 스마트 윈도우 분야에서 가장 많이 이용되고 있으며, 실내 온도조절을 위해 사용하는 냉·난방기의 에너지 소모량을 효과적으로 줄일 수 있다. Fig. 2와 같이 최근에는 항공사나 자동차 회사 등과 같이 실제 제품에 기능 시연을 하고 있다 [5].

또한, 최근 광전소자 기술의 발전과 함께 성장하는 차세대 디스플레이가 다기능 디스플레이로 성장해 수요가 급증하고 있다. 전기변색 투명 디스플레이와 반사 디스플레이 등이 시연되었고, 점점 응용분야를 넓혀가고 있다. 그리고 에너지 저장량에 따라 색이 변하는 배터리나 광학성 특성을 그대로 유지하여 에너지를 저장하는 등의 연구들이 진행 중이다 [6,7].



Fig. 2 Applications of smart window in use

B. 전기변색 메커니즘

전기변색(Electrochromism)이란 전압을 인가하였을 때 입자들의 자극에 의해 배열이 변화하여 colouring (변색)과 bleaching (탈색)이 가역적으로 발생하는 현상이다 [8]. 또한, 전기변색 물질은 전기화학적 산화·환원 반응에 의해 물질의 광 특성이 가역적으로 변화할 수 있는 재료도 이용된다 [9]. 이때 전류의 흐름은 산화·환원 반응을 일으키게 된다. 전기변색 물질의 예로는 무게가 가볍고 간단한 화학반응으로 변환할 수 있는 유기 전기변색 물질과 산화·환원에 의해 투명한 색에서 가시광을 흡수해 색으로 변하는 무기 전기변색 물질이 있다. 무기 전기변색 물질로는 WO_3 , NiO_x 등의 금속 산화물이 대표적이다. 이 금속 산화물에 전기에너지를 인가할 수 있는 박막형태로 제작해 전극을 연결시킴으로써 투과율을 조정할 수 있는 스마트 윈도우를 제작할 수 있다. 스마트 윈도우는 디스플레이 [10], 선루프 [11], 항공기 [12], 자동차 백미러 [13]와 같은 건물 및 운송수단에 적용할 수 있어 에너지 절감 효과와 승객에 편안하고 안락한 환경을 제공하는 기술이다 [14].

전기변색 소자는 Fig. 3과 같이 이온과 전자를 모두 전도하는 일부 전이 금속 산화물에서 발생한다 [15]. 예를 들어, WO_3 와 같은 전이 금속 산화물들은 중앙 텅스텐 원자를 두르고 있고 산소와 연결된 팔면 구조를 가지고 있으며, 개별적인 팔면 구조 사이에 “터널 구조”를 가진 3차원 구조로 되어있다 [16]. 이 터널을 통해 전기장이 흐르게 되고 전기장에는 분리가 된 이온들이 포함이 되어있다.

전극에 전압을 가하게 되면 전하 차이에 의해 전자가 흐르면서 이온들이 전이 금속 산화물을 관통하게 된다. 이온과 전자의 이동은 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.



이 식(1)은 산화·환원 반응으로, 금속이 전극으로부터 나온 전자를 받아 반

전지를 이루고 있다 [17].

EC 기술은 PDLC 기술에 비해 낮은 전압으로 구동할 때 에너지 효율 면에서 높은 경쟁력을 가지고 있다. 이러한 우수한 성능을 발현하기 위해서는 이온과 전자를 모두 전도하는 일부 전이 금속 산화물과 우수한 물성의 박막 개발이 중요하다. 또한, 박막의 나노구조 조절과 맞춤형 전해질 또한 중요한 요소가 된다.

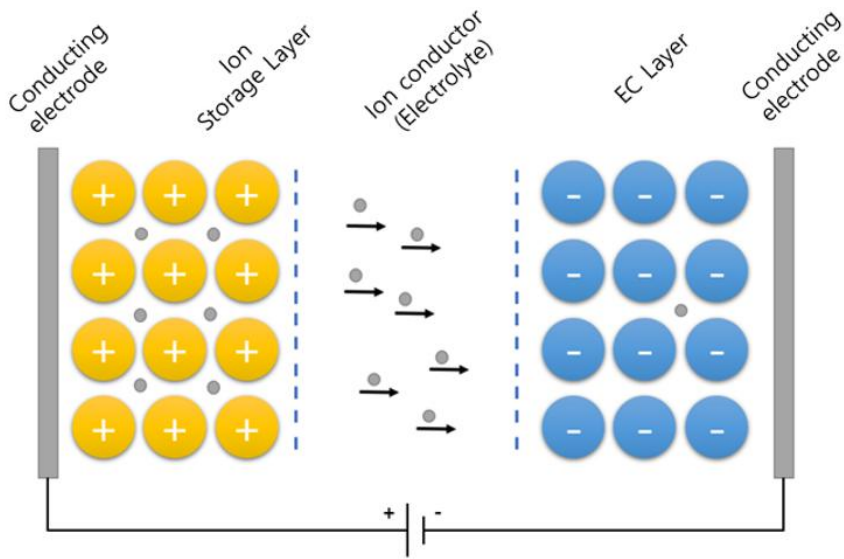


Fig. 3 Sectional view of typical electrochromic devices

C. 전기변색 물질

1. 유기 전기변색 물질 (Organic Electrochromic Materials)

유기 전기변색 물질은 대표적으로 viologens와 poltpyrrole, PEDOT, polyaniline이 있다. 유기 전기변색 물질은 다이오드 [18,19,20], 트랜지스터 [21,22,23], 배터리 [24], 광전소자 [25,26,27,28], 센서 [29,30] 등에 응용이 되었다. 유기 물질은 가변적이고 재생 가능한 원료로 제작할 수 있으며 간단한 화학반응을 통해 바뀔 수 있는 광전자적 및 물리적 특성을 가지고 있다. 하지만 유기 전기변색 물질은 물에 대한 용해성이 없어 내구성이 낮다는 단점을 가지고 있다. 유기 물질을 사용하는 스마트 윈도우나 디스플레이를 제작할 경우 물에도 잘 견딜 수 있는 연구가 진행되어야 한다.

2. 무기 전기변색 물질 (Inorganic Electrochromic Materials)

무기 전기변색 물질에는 WO_3 , MoO_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , $Ir(OH)_x$, NiO_x , $Ni(OH)_2$, Rh_2O_3 , CoC_x 등이 있다. 여기에서 전기변색 물질은 환원 물질과 산화물질로 나뉜다. Fig. 4는 전기변색 금속 산화물의 분류에 대해서 보이고 있다. 산화 반응에 의해 착색되는 무기 재료는 $Ni(OH)_2$, Rh_2O_3 , CoC_x , $Ir(OH)_x$ 등이 있으며, 수소 이온 또는 리튬 이온 전자가 방출되면 착색되고 주입되면 투명하게 변한다. 하지만 가시광선 영역에서 광 변조 현상이 WO_3 박막에 비해 매우 작기 [31] 때문에 WO_3 박막의 상대 전극으로 사용된다. 환원 반응에 의해 착색되는 무기 재료는 Nb_2O_5 , TiO_2 , MoO_3 , WO_3 로 구성되어 있으며, EC 층으로 수소 이온 또는 리튬 이온 전자가 주입이 되면 청색으로 착색이 되고 방출 시에는 투명하게 변한다. 전기변색 물질에 존재하는 전자들은 광학적 특성을 변화시키며, 여러 가지 전기변색 물질이 달라짐에 따라 투명도를 증가시키거나 감소시키게 된다. Fig. 5와 같이 일반적인 무기 전기변색 물

질은 모서리 혹은 꼭짓점을 공유하고 있는 팔면체 구조를 보이고 있으며, 이러한 구조 차이에 따라 변형되는 정도가 달라진다.

Table 2 는 무기 EC 물질들의 산화착색 물질과 환원착색 물질의 색 변화와 반응식의 예시를 보여주고 있다.

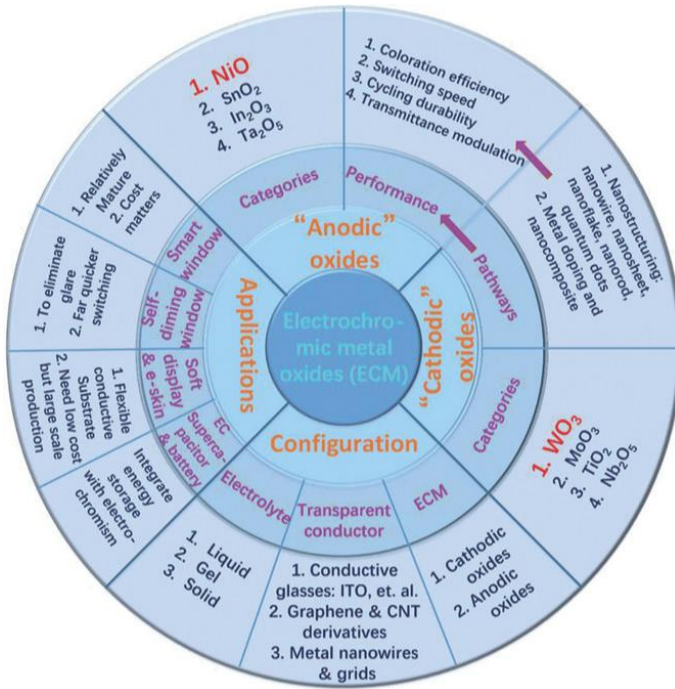


Fig. 4 Outline of electrochromic metal oxides [32]

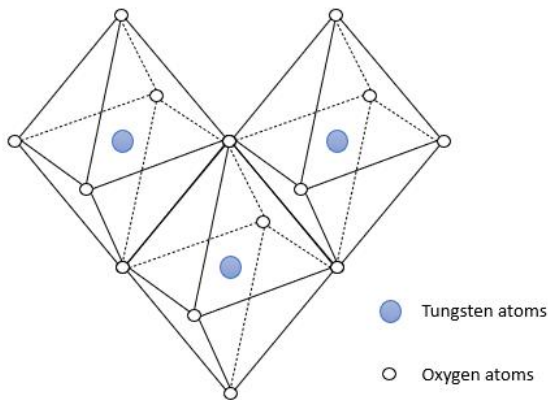


Fig. 5 Structure of an inorganic electrochromic material WO_3

Table 2. Typical electrochromic materials

산화착색 물질		환원착색 물질	
Ni(OH) ₂	투명 ⇌ 갈	Nb ₂ O ₅	투명 ⇌ 청
Ir(OH) _x	투명 ⇌ 흑	TiO ₂	투명 ⇌ 청
Rh ₂ O ₃	황 ⇌ 녹, 갈, 보라	MoO ₃	황 ⇌ 보라, 청
CoC _x	적 ⇌ 보라, 회, 흑	WO ₃	투명 ⇌ 청
V ₂ O ₅	황 ⇌ 녹		
예시 : Ni(OH) ₂ ⇌ NiOOH + xH ⁺ + xe ⁻		예시 : WO ₃ + xH ⁺ + xe ⁻ ⇌ H _x WO ₃	

D. WO₃ 전기변색 소자의 특성

대표적인 무기 전기변색 물질인 WO₃는 음극 전하에 의한 착색일 경우, 전자를 동반한 Li⁺, H⁺ 등과 같은 이온의 삽입은 텅스텐을 W⁶⁺에서 W⁵⁺로 감소시켜 투명 상태에서 파란색으로 바뀌는 가역성 전기변색 현상이 나타난다. 이러한 점에서 WO₃는 손쉬운 변조가 가능하며, 다른 재료에 비해 전기화학적 활성도가 좋고, 높은 착색 효율, 빠른 전환에 유리하고 화학적 안정성이 우수하여 과학자들에게 많은 관심을 이끌었다 [33].

WO₃의 전기변색 성능은 구조에 따라 바뀌고 WO₃ 박막의 EC 성능을 개선하기 위한 효과적인 전략으로 입증되었다 [34]. 무기 전기변색 물질인 WO₃의 착색 메커니즘을 일반적으로 받아들여졌다. 박막의 경우 착색이 빠르게 되고 효율이 향상되었다. Fig. 6는 전기변색 소자의 성능 평가 지표를 보이고 있다.

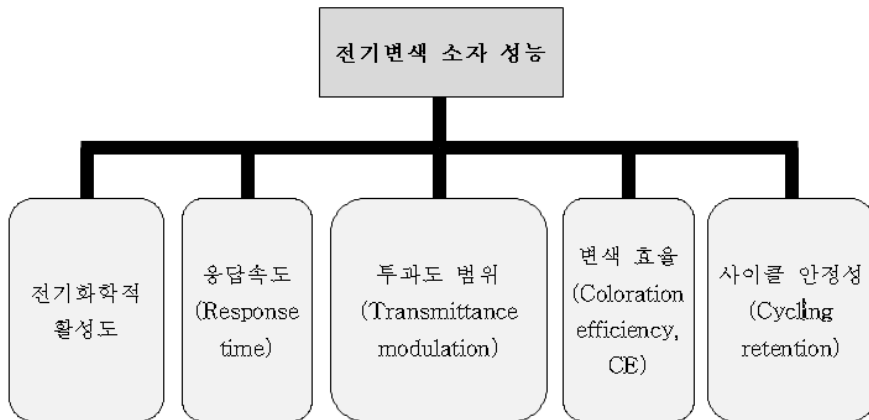


Fig. 6 Performance evaluation index for electrochromic devices

1. 전기화학적 활성도

전기변색 소자는 동작 중에 전기화학적 반응을 일으키고, 특정 전압에서 산화·환원 반응이 일어나는 전류가 확인되었다. 이는 Fig. 7과 같이 순환전압전류법(cyclic voltammetry)에 의해 측정을 하여 확인할 수 있으며 전기변색 물질의 반응량에 따라 달라진다.

반응속도가 빠를수록 낮은 전압에서 큰 반응을 나타낼 수 있고, 반응량이 많을수록 같은 전압에서 산화·환원 반응의 전류값이 크게 나타나게 된다. 순환전압전류법은 보통 2 전극, 3 전극으로 구성된 potentiostat 장비를 이용하며 선택적으로 전압을 인가해 측정을 한다. 측정 변수로는 주사속도(V/s), 사이클 횟수(n), 초기전압(E_i), 최종전압(E_s) 등이 있다.

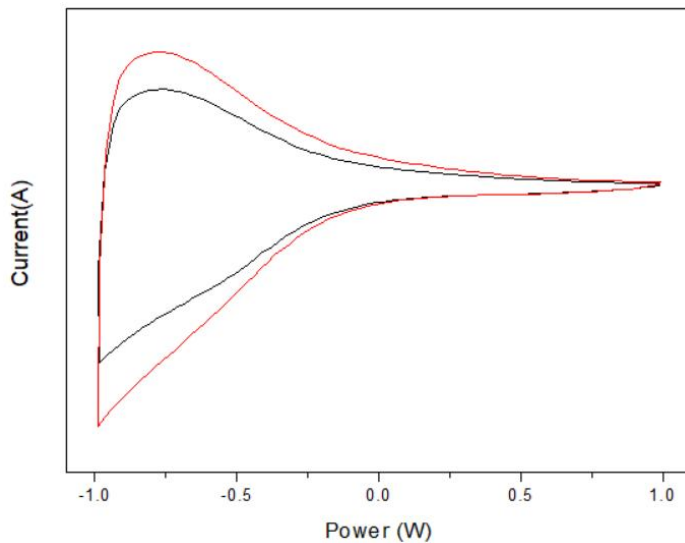


Fig. 7 Graph of the difference in current response as shown by cyclic voltammetry method measurements

2. 응답 속도

전기변색 현상은 특정 전압이 소자에 인가되었을 때 내부로 전하가 이동하면서 변색이 발생된다. 이때, 응답속도란 전압이 인가된 후 최고/최저의 90% 투과도에 도달하는 시간을 의미하며 각각 변색속도(τ_c), 탈색속도(τ_b)로 나뉜다. 이를 향상시키기 위해 전자 및 이온의 전기화학적 운동성을 증폭시키는 것이 필수적이다. 또한, 전기변색 소자의 상용화를 위해 응답속도를 빠르게 하는 것이 가장 중요한 과제 중 하나이다. 현재 전이금속 산화물을 이용한 전기변색 물질의 응답속도는 10초 내외로 많은 구동전압을 사용하는 PDLC보다 느려 낮은 구동전압을 사용하는 전기변색 소자의 응답속도를 빠르게 하는 연구가 계속해서 진행되고 있다.

3. 투과도 범위

투과도 범위(ΔT)는 전기변색 소자의 변색/탈색 상태의 최고/최저 투과도 차이를 나타내며, 광학적 특성 변화량을 나타내는 요소이다. ΔT 를 증가시키기 위해서, 전기변색 물질의 밴드갭을 증가시켜 소색 상태의 투과도를 증가시키는 방법이 있고 반응량을 높여 변색 상태의 투과도를 낮추는 방법이 있다. 전기변색 물질의 밴드갭은 어느 정도 정해진 상태여서 ΔT 의 한계가 존재하며, 이를 해결하기 위해서는 전도성 고분자의 사용, 나노입자의 제어, 여러 물질의 복합화 등 연구를 통해 많이 시도되고 있다 [35].

4. 변색 효율

특정 파장영역에서 전기변색 소자에 가해진 전하밀도 대비 광밀도의 변화를 의미하는 것이 변색 효율이다. 이는 일정 면적(A)에 인가한 전하량(Q) 대비 투과도 변화량(ΔOD)이다. 변색 효율의 계산식은 식(2)와 같이 정의될 수 있다.

$$\begin{aligned}
 CE &= \Delta OD / (Q/A) \dots\dots\dots (2) \\
 \Delta OD &= \log(T_b/T_c)
 \end{aligned}$$

여기서 T_b , T_c 는 탈색상태와 변색상태의 투과도 값을 의미하고, 변색 효율 값은 전반적인 전기변색 소자의 특성을 나타내는 값이므로 매우 중요하다. 높은 변색 효율을 얻기 위해서는 전기화학적 반응에도 면적이 큰 투과도 값을 얻어야 한다. 높은 변색 효율을 위해서는 전기변색 물질의 전기화학 반응이 필요하고 최근에는 표면 구조 반응에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

5. 사이클 안정성

전기변색 소자는 변색과 탈색이 반복적으로 일어나기 때문에 안정적인 전기화학적 반응이 매우 중요하다. 전기화학적 반응의 성능 저하는 비가역적 산화·환원 반응에 의해 나타나며 전기변색 소자의 투과도 변화량 폭을 좁아지게 한다. 현재 사용하고 있는 스마트 윈도우는 하루 사용량이 3~5시간으로 가정하면 기대 수명은 20~30년 정도이고 산화·환원 반응이 25,000~50,000회 정도 사이클이 보임을 예상한다. 전기변색 소자의 성능을 유지하기 위해서는 투과율 변화폭이 감소 없이 이루어져야 하며 구조제어로 인한 양이온의 삽입할 때 나타나는 응력을 최대한 분산시키는 연구가 제안되고 있다 [36].

Ⅲ. 실험

A. 실험장비

1. RF 마그네트론 스퍼터링

전기변색 소자의 재료인 전기변색 물질 박막을 증착하기 위해 RF 마그네트론 스퍼터링 (IDT Engineering Co.)을 사용하였다. RF 스퍼터링은 절연체로부터 박막을 증착시키기 위해 개발이 되었다. 특히 표준 RF 주파수 13.56MHz는 5~30MHz 범위에서 사용이 되고 있기 때문에 물리증착법인 플라즈마 공정에서 국제적으로 통용되고 있다. 고주파에서 발생한 교류 전압은 플라즈마로부터 나오는 전자로부터 표면을 중화시켜 절연체 증착이 가능하다. 그리고 전도성이 있는 물질은 더욱더 빠른 속도로 증착시킬 수도 있다.

RF 마그네트론 스퍼터링은 영구자석이 장착되어있어 타겟(target)의 표면과 평행하게 만드는 자기장이 형성된다. 자기장과 타겟의 표면이 평행하면 전기장은 수직이 된다. 전자는 로렌츠의 힘으로 인해 계속 회전하고 있어서 플라즈마가 타겟 근처에 계속 머무르게 하여 플라즈마 밀도가 증가한다. 이는 스퍼터링 속도를 증가시키며 저압 스퍼터링도 가능하다. 그리고 증착률을 약 50배 정도 개선하며 증착압력 또한 1mTorr까지 낮출 수가 있다. 하지만 RF 마그네트론 스퍼터링은 직선 자기력선에 의해 영향을 받는 곳에서 더 많은 스퍼터링을 일으켜 균일한 증착을 얻을 수 없는 것이 단점이다. 균일한 증착을 위해 박막을 회전시켜 증착을 시도하였다.



Fig. 8 RF magnetron sputtering (IDT Engineering Co.)

2. 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

SEM은 빛을 대신하여 전자빔을 주사하여 사용하는 현미경이다. 전자빔은 표면의 원자들과 상호작용을 하여 표면상의 지형 정보를 시각화할 수 있다. SEM은 생물학, 화학, 물리학 연구의 매우 작은 구조를 관찰하기 위해 사용되며 대략적으로 1nm의 구조를 관찰할 수 있다. 1차 전자빔을 시료의 표면으로 주사해 반응을 시킨 후에 반사 또는 반응하여 방출되는 것을 2차 전자 방출로 볼 수 있다. 이때, 방출되는 2차 전자를 검출기에서 감지해 전자 신호를 생성한다. 이 전자 신호는 증폭이 되어 화면으로 볼 수 있는 스캔 이미지와 디지털 이미지로 변환이 된다. 본 논문에서는 Fig. 9와 같이 JEOL JSM-7500F, SEM 장비를 이용하여 형상학적 분석을 수행하였다.



Fig. 9 SEM (JEOL, JSM-7500F)

3. 원자힘 현미경 (Atomic Force Microscop, AFM)

원자힘 현미경(AFM)은 탐침을 이용해서 스캔한다는 의미에서 SPM(scanning probe microscope)의 일종이다. 탐침과 시료 사이의 간격 또는 상호작용에 의해 변하는 반데르발스 힘(Van der Waals Force)을 통해 탐침이 움직이게 된다. 절연이 된 미세한 탐침을 시료 표면에 미세한 크기의 원자 단위까지 근접시키면 원자 간의 힘이 작용하고 그 원자 간의 힘을 측정해 표면의 원자 형태와 구조를 측정하는 현미경이다. SEM 또는 STM과 다르게 전자의 이동과 무관하고 시료 표면에 Ag 또는 Pt 등을 증착 시키는 일도 하지 않으며 진공장치가 필요가 없다. 본 논문에서는 Fig. 10과 같이 Park systems사의 XE-100 장비를 이용하여, 형상학적 구조를 분석하였다.

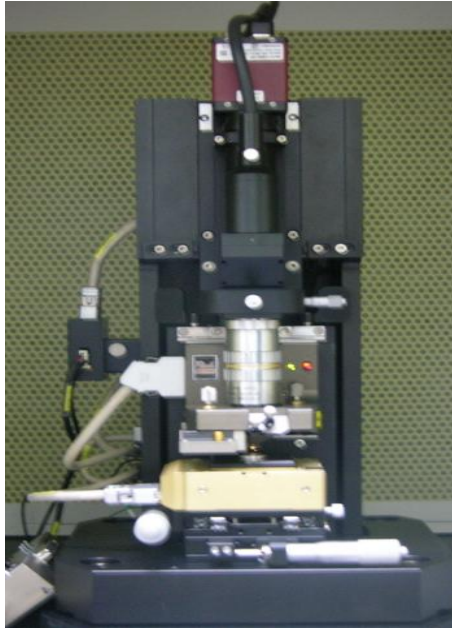


Fig. 10 AFM (Park systems, XE-100)

4. X선 반사 (X-ray Reflectometry, XRR)

X선 반사(XRR)는 X선 전체 외부 박막 구조를 반사하여, 표면과 계면을 조사할 수 있는 분석 기법이다. 특히, 반사측정은 반도체 물질, 광학 물질 및 자기 물질의 단층 및 다층의 특성 분석에 사용한다. 반사율 실험에는 시료의 반사를 임계각 주변에서 측정한다. 외부에서 들어오는 반사의 임계각 미만에서는 X선이 나노미터 스케일로 시료에 침투한다. 이 각도를 초과하면 침투하는 깊이가 급속도로 증가하고 전자 밀도가 달라지는 면에서는 X선 일부가 반사된다. 부분적으로 반사되는 X선의 간섭으로 반사율 실험에서 보이는 진동 패턴이 생성된다. 이러한 반사율 곡선에서 결정도(비정질, 단결정 또는 다결정)와 관계없이 표면과 계면의 거칠기, 밀도와 두께 등을 결정할 수 있다. 본 논문에서는 Fig. 11과 같이 PANalytical, X'Pert Pro MRD, XRR 장비를 통해 WO_3 박막의 스퍼터링 파워에 따른 박막 밀도 측정을 수행하였다.



Fig. 11 XRR (PANalytical, X'Pert Pro MRD)

5. Hall effect

도체 또는 반도체에 흐르는 전하의 이동방향과 수직인 방향으로 자기장을 형성하게 되면, 금속 내부 전하의 흐름에 수직한 방향으로 전위차가 형성된다. 전류는 일반적으로 정공, 전자, 이온으로 구성이 된다. 전하의 이동이 자기장에 영향을 받는 현상을 로렌츠 힘이라고 표현한다. 전하들이 이동하게 되면 로렌츠 힘 때문에 곡선으로 휘어지게 된다. 따라서 전하들은 모서리에 모이게 되고, 도선 내에서 음과 양의 차이가 생기게 된다. Fig. 12와 같이 도체나 반도체의 두께가 두껍고 전류가 흐르게 되면 자기장이 수직으로 통과한다. 전류의 방향은 x , 홀 기전력의 방향은 y , 자기장의 방향은 z (지면으로부터 오는 방향)이다.

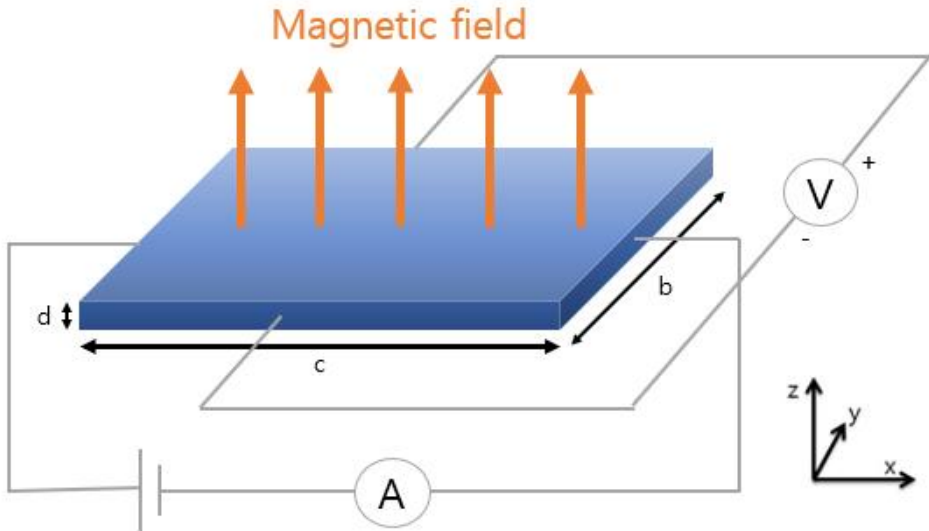


Fig. 12 Hall effect principle

시료의 내부에 전하가 축적 될 때 전하에 작용하는 힘은 다음 식(3)과 같다.

$$F_y = qE_y \dots\dots\dots (3)$$

전류의 방향으로 움직이는 전하의 속도 v 가 시료에 작용시키는 힘은 다음 식(4)과 같다.

$$F_y = -qvB \dots\dots\dots (4)$$

그리고 두 힘이 균형을 이루는 식은 식(5)과 같다.

$$qE_y = qvB \dots\dots\dots (5)$$

시료의 너비는 b , 시료의 두께는 d 일 때 전류 I 는 다음 식(6)과 같이 표현 된다.

$$I = nqvdb \dots\dots\dots (6)$$

전압계의 전압 $V = E_y b$ 으로 n 에서 측정된 V, I, B 값을 얻을 수 있다. 또한

$V=vBb$ 이 I의 식에 대체되고 V 가 지워져 다음과 같은 n 의 식(7)으로 표현할 수 있다.

$$n = \frac{IB}{qdV} \dots\dots\dots (7)$$

따라서 n 의 값은 양의 값이어야 하며, 시료 상부 표면에 V , q 와 같은 부호로 표현된 전압의 적용을 식(8)을 보아 확인할 수 있다.

$$R_H = \frac{dV}{IB} = \frac{1}{nq} \dots\dots\dots (8)$$

R_H 는 전하 캐리어를 결정하기 위해 사용된다. 그리고 홀 전압강하 V_x 를 구하기 위해 특정 저항을 식(9)으로 계산해야 한다.

$$\rho = \frac{V_x db}{I_c} \dots\dots\dots (9)$$

저항 ρ 은 전기전도성 σ 에 반비례하여 캐리어 이동도 μ 는 다음 식(10)과 같이 보여진다.

$$\mu = R_H \sigma \dots\dots\dots (10)$$



Fig. 13 Hall effect (Accent Optical Technologies. HL5500PC)

6. 순환전압전류법 (Cyclic Voltammetry, CV)

순환전압전류법(CV) 특성은 작업 전극(working electrode)의 전위를 일정한 속도로 순환시켜서 전류를 측정하는 방법이다. 이는, 전극의 표면에서 반응이 일어나고 있는가를 보는 방법으로 사용되고 있다. 초기전위(E_1)는 패러데이(Faraday) 전류가 흐르지 않는 전위로 설정 후, E_1 에서 일정한 속도로 주사하고 반대전위로 전환 시 주사방향을 바꿔 정방향과 같은 속도로 전위를 주사하여 E_1 으로 다시 돌아오는 방식이다. 예를 들어, n 개의 전자를 받은 산화종 O 가 환원종 R 로 환원하는 반응식 식(11)으로 표현한다.



작업 전극에 음의 방향으로 전위가 가해졌을 때 전자의 에너지는 높아지고 전자를 O 가 받아서 R 로 환원이 된다. 이때, 전극에서 O 의 농도는 줄어들게 되고 용액에서의 새로운 O 가 공급되면서 전극 표면에서 용액 쪽으로 생성물인 R 이 이동하게 된다. 만약, 산화·환원반응이 가역적으로 일어난다면 다음 식(12)과 같은 관계가 성립한다.

$$E = E^{0'} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{C_R}{C_O}\right) \dots\dots\dots (12)$$

$E^{0'}$ 는 전극의 형식전위(formal potential)이고, C_R 은 환원종의 농도 [M], C_O 는 산화종 농도 [M], F 는 패러데이 상수 [96485 C/mol], R 은 기체상수 [8.314 J/mol K], T 는 절대온도 [K], n 은 전자 수이다.

CV의 사이클을 여러 차례 반복하면 산화·환원 반응이 일어나는 특정 전압을 얻을 수 있고 CV 곡선에서 식(13)과 같이 정전용량(C_m) 값을 얻을 수 있다.

$$C_m = \frac{1}{m\nu(E_2 - E_1)} \int_{E_1}^{E_2} i(E)dE \quad [F/g] \dots\dots\dots (13)$$

여기서, $i(E)$ 는 전류 [A], v 는 주사속도 [V/s], m 은 활성 전극의 질량 [g]이고, E_2-E_1 은 스캐닝 부분의 전압범위 ΔV 이다. 본 논문에서 Fig. 14와 같이 WonATech, WBCS 3000Le 장비를 이용해 polycarbonate/LiClO₄ 용액 1몰로 전기화학 분석을 수행하였다.

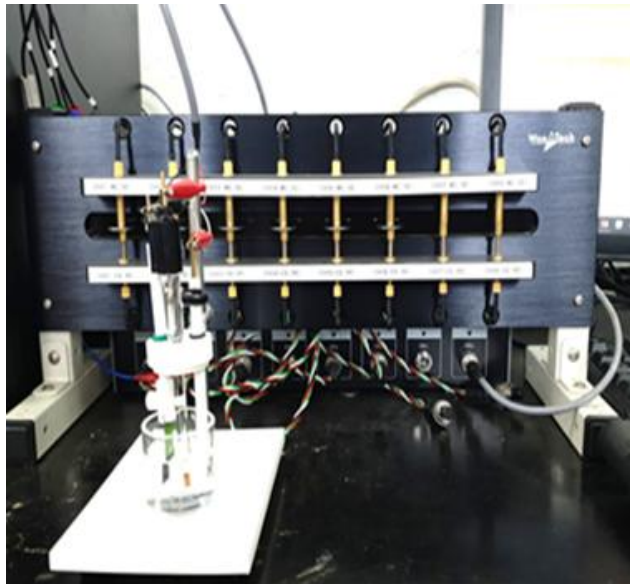


Fig. 14 Multichannel electricity (WonATech, WBCS 3000Le)

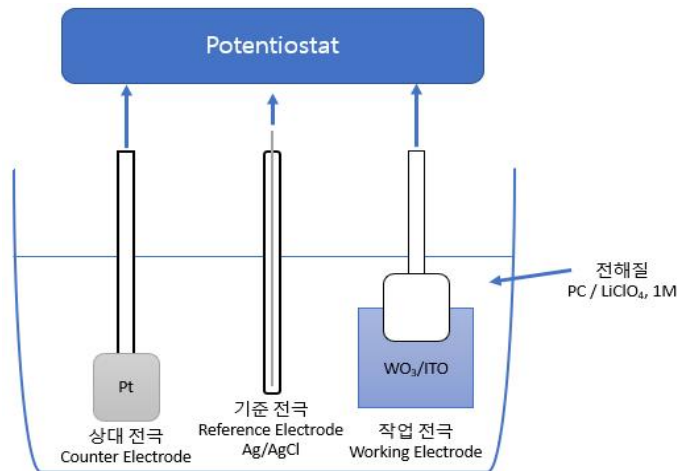


Fig. 15 Potentiostat electrode connection schematic

B. 시료 제작 및 분석

1. WO₃ 박막 제작

WO₃ 박막 제작을 위해 기판은 20×20 mm²의 Corning glass를 사용하였다. Corning glass의 세척을 위해 초음파 세척기를 이용하였으며 아세톤, 에탄올, 그리고 증류수를 순서대로 10분씩 세척을 진행하였다. 세척된 기판으로 RF 마그네트론 스퍼터링으로 증착을 진행하기 위해 사용한 타겟은 WO₃ (LTS Inc, 99.99% purity) 타겟을 사용하였으며, 직경과 두께는 2“Dia×1/8”th인 이다. 초기 진공은 1.0×10⁻⁶ Torr을 유지하였다. 증착 공정에 앞서 WO₃ 타겟의 표면을 10분 pre-sputtering을 진행하였다.

Ar 가스의 유량은 50 sccm으로 고정하였으며, 공정 압력은 7.5×10⁻³ Torr로 하였다. 공정 조건으로 RF 마그네트론 스퍼터링 파워는 25, 35, 45, 55, 65W으로 변화시켰다. 그리고 박막의 두께를 200±20 nm 수준으로 만들기 위해 스퍼터링 시간을 각각의 스퍼터링 파워에 따라 다르게 설정하였다. 이러한 공정 조건은 Table 3에서 요약하여 제시하였다.

Table 3. WO₃ sputtering process conditions

기판과 크기	Corning glass 20 X 20 mm ²		
WO ₃ target	LTS Inc, 99.99% purity		
목표 두께	200 ± 20 nm		
RF - sputtering	초기 진공	1.0 x 10 ⁻⁶ [torr]	
	증착 진공	7.5 x 10 ⁻³ [torr]	
	Gas : Ar	50 [Sccm]	
	Sputtering Power and Time	25W	89min
		35W	48min
		45W	33min
55W		27min	
	65W	23min	

2. WO₃ 전극 제작

전기화학적 실험을 진행하기 위해 WO₃ 박막의 전극이 필요하다. WO₃ 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 ITO/glass(10 ohm/sq) 위에 증착을 진행하였다. 전극 제작의 조건은 박막 제작 방법과 비슷하지만 Corning glass와 ITO 기판의 증착률이 달랐기 때문에 일부 공정 조건이 변경되었다. 선행 실험을 통해 ITO/glass 기판의 증착률은 Corning glass보다 높아서 200±20 nm 수준으로 만들기 위해 증착 시간을 조정하였다. 공정 조건은 다음 Table 4와 같다.

Table 4. WO₃ sputtering process conditions on ITO

기판과 크기	ITO 20 X 20 mm ²		
WO ₃ target	LTS Inc, 99.99% purity		
목표 두께	200 ± 20 nm		
RF - sputtering	초기 진공	1.0 x 10 ⁻⁶ [torr]	
	증착 진공	7.5 x 10 ⁻³ [torr]	
	Gas : Ar	50 [Sccm]	
	Sputtering Power and Time	25W	14min
		35W	7min 30sec
		45W	5min 30sec
55W		4min 30sec	
65W	3min		

WO₃ 박막 증착 후 하부 ITO 전극의 노출을 위하여 20×20 mm² ITO/glass 기판 중 10×20 mm² 부분에 테프론 테이프(Taflon Tape)를 마스크 용도로 사용하여 증착을 진행한 후 제거하였다. 전극 제작 방법을 Fig. 16에 나타내었다.

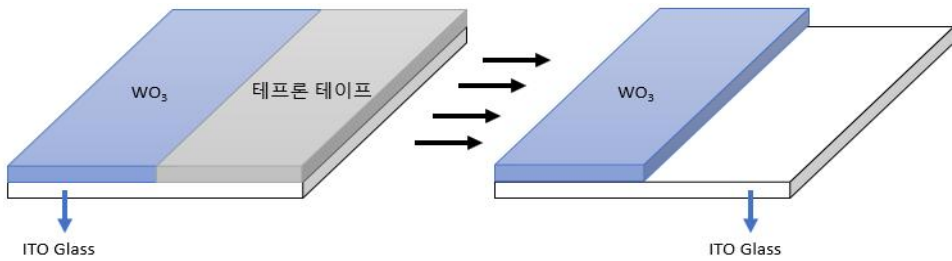


Fig. 16 WO_3 electrode fabrication schematic

3. 시료 분석

증착된 WO_3 시료의 구조와 형상을 측정하기 위해 XRD (PANalytical, X'Pert Pro MRD)와 SEM (JEOL, JSM-7500F), AFM (Park systems, XE-100)을 측정하였다. SEM 장비와 연동된 에너지분산형 분광분석법 (EDS, Oxford Instruments, INCA)을 이용해 W와 O의 화학적 조성을 측정하였다. 다음으로 박막 밀도를 측정하기 위해 XRR (PANalytical, X'Pert Pro MRD)로 측정하였으며, 전기적 특성을 알아보기 위해 Hall effect (Accent Optical Technologies, HL5500PC)로 전기전도성과 이동도, 저항도를 측정하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위해 potentiostat인 멀티채널 전위기 (WonATech, WBCS 3000Le)를 이용하였으며, 측정을 위해 prophylyene carbonate (PC) 용액을 용매로 하는 $LiClO_4$ 1M의 전해질 용액을 사용하였다. 전극으로는 기준 전극(reference electrode)으로 $Ag/AgCl$ 을 사용하였고, 상대 전극(counter electrode)으로 Pt plate, 작업 전극(working electrode) Pt 홀더를 이용해 WO_3/ITO 박막을 Pt 홀더와 접촉을 시켜서 전압이 인가될 수 있게 사용하였다.

IV. 결과 및 고찰

A. 구조적 특성

Fig. 17은 서로 다른 RF 스퍼터링 파워에 의해 Corning glass에 증착된 WO_3 박막의 XRD 분석 결과를 보인다. WO_3 /Corning glass의 구조에서 발견된 유의미한 피크는 없었다. 이것은 WO_3 의 구조가 비정질 구조를 가지고 있다고 볼 수 있다. 그 이유는 상온에서의 원자는 낮은 에너지 위치에 있어 격자 방향으로 성장하기 위한 충분한 에너지를 얻을 수 없기 때문이다.

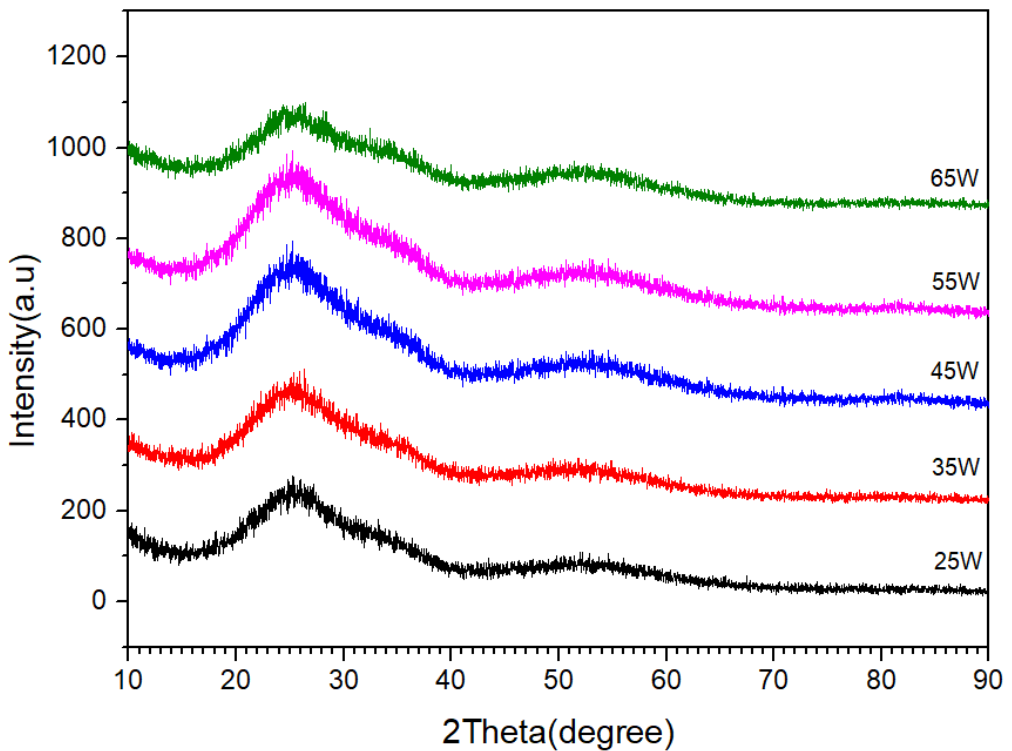


Fig. 17 XRD analysis for WO_3 thin films as a function of sputtering power

B. 형태학적 특성

Fig. 18은 RF 스퍼터링의 파워를 조절하며 제작한 WO_3 박막의 주사전자현미경 측면 이미지이다. 먼저 파워와 시간을 다르게 한 WO_3 박막의 두께는 (a) 208~210 nm (25W), (b) 196~202 nm (35W), (c) 181~182 nm (45W), (d) 179~180 nm (55W), (e) 188~185 nm (65W)와 같이 실험조건인 200 ± 20 nm에 근접하게 비슷한 두께의 박막을 확인할 수 있다. 그리고 Fig. 19는 주사전자현미경으로 관찰한 WO_3 /Corning glass 박막의 표면 이미지이다. SEM 사진에서 입자크기는 45W까지 증가하는 경향을 보이다가 감소하는 경향을 보인다. 이것은 WO_3 박막의 산소 조성비에 의해 크기가 결정된다고 예상된다 [37].

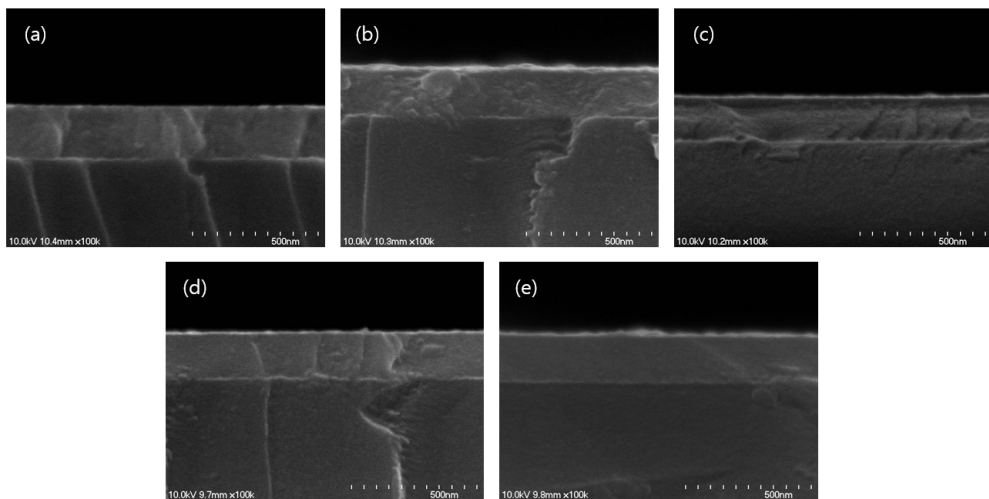


Fig. 18 SEM cross-sectioned images of WO_3 thin films with a change of sputtering power

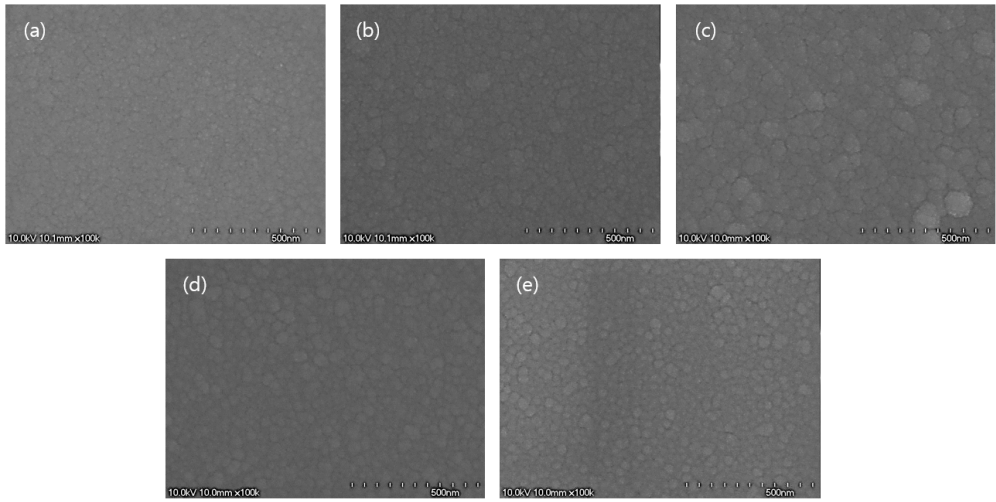


Fig. 19 SEM surface images of WO_3 thin films with a change of sputtering power

Fig. 20, 21은 원자힘 현미경으로 25, 35, 45, 55, 65W 스퍼터링 파워로 증착한 WO_3 박막 표면의 거칠기를 측정하였다. 평균 높이차를 분석한 결과 $Ra=1.715$ nm (25W), $Ra=1.315$ nm (35W), $Ra=2.629$ nm (45W), $Ra=1.867$ nm (55W), 1.377 nm (65W)로 조사되었다. AFM 결과에서는 명확하지 않은 지형을 가진 비정질 표면을 보여주었고, WO_3 박막에 산소 조성비가 감소하면 크기가 약간 증가하는 것으로 알려져 있다 [38]. 이를 통해 WO_3 타겟에 대한 스퍼터링 파워를 증가시키며 증착할 때 WO_3 박막의 산소 조성비가 점차 감소하였을 것으로 예상된다.

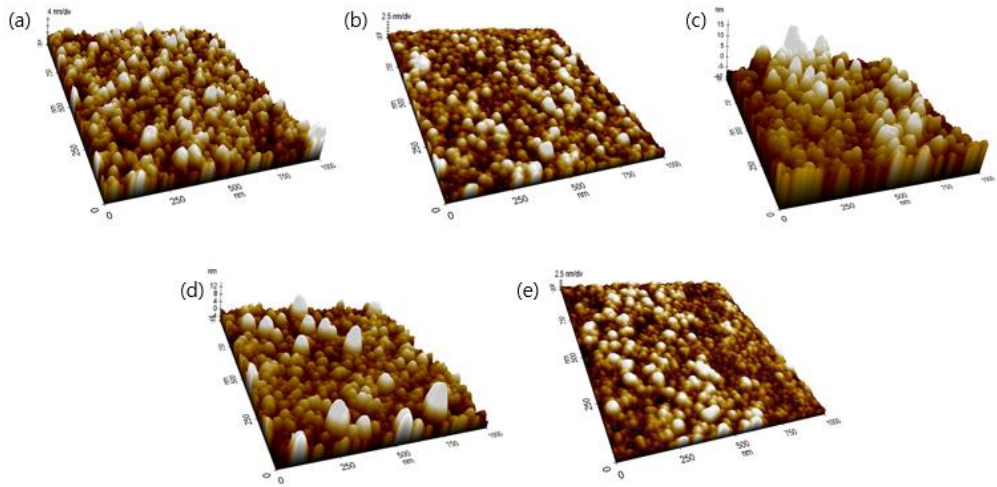


Fig. 20 3D images of surface roughness for WO_3 thin films measured by using AFM

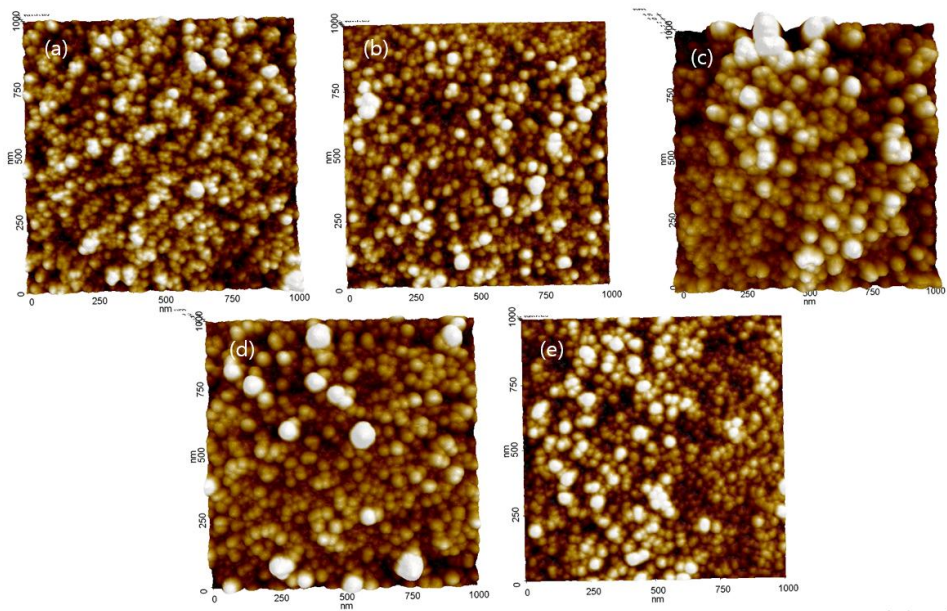


Fig. 21 2D images of surface roughness for WO_3 thin films measured by using AFM

C. 밀도 특성

Fig. 22는 박막 밀도를 측정하기 위해 XRR 장비를 통해 얻어지는 그래프이다. 그림에서와 같이 XRR 그래프에서 $0.3 \sim 0.4^\circ$ 부근에서 꺾여 내려가는 것을 임계각도라고 하며 이는 박막 밀도와 관련이 있다. 그리고 기울기는 거칠기에 관련되어 있고 마지막 진동하는 부분은 두께와 관련되어 있다. 여기서 각각 스퍼터링 파워에 대한 박막 밀도는 6.515 g/cm^3 (25W), 6.43 g/cm^3 (35W), 6.728 g/cm^3 (45W), 6.5 g/cm^3 (55W), 7.381 g/cm^3 (65W) 스퍼터링 파워가 증가할수록 대체적으로 증가하는 경향성을 보인다.

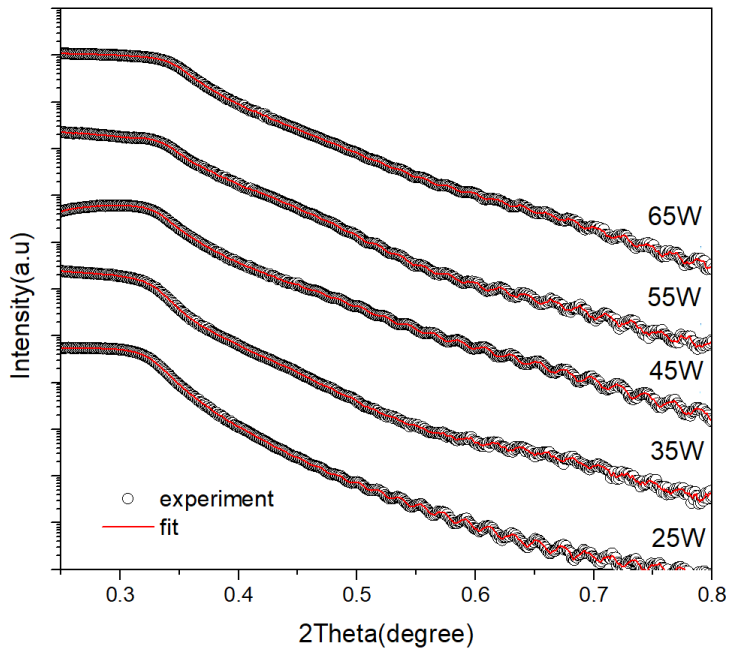


Fig. 22 XRR graph for $\text{WO}_3/\text{Corning glass}$

Table 5는 에너지분산형 분광분석법(EDS)으로 스퍼터링 파워를 변화시키며 증착한 WO₃ 박막의 화학조성을 측정한 표이다. 에너지분산형 분광분석법은 증착된 박막의 성분만 발견되는게 아닌 기판의 성분 O도 검출되어 직접적인 비교는 합리적이지 않다. 다만 유사한 두께의 박막에서 각 원소별 화학조성의 거동을 살펴보고자 한다. WO₃/Corning glass 함유된 W, O의 Si의 atomic%를 나타낸 것으로 스퍼터링 파워가 증가할수록 W의 atomic%는 증가하고 O의 atomic%는 감소하는 경향을 보인다. 이는 산소공공(Oxygen Vacancy)의 영향으로 판단되고, 이온의 확산을 방해할 수 있는 요소이고 전기변색소자의 성능 저하를 야기시킨다 [39].

Table 5. Atomic% of W, O, and Si measured with EDS

Atomic%	25W	35W	45W	55W	65W
W	6.81	6.63	7.21	6.93	7.63
O	61.41	59.53	59.90	58.84	59.17
Si	31.78	33.85	32.89	34.23	33.20

D. Hall 특성

Fig. 23는 홀 효과(Hall effect) 측정기를 이용해 RF 스퍼터링 파워 변화에 따른 캐리어 농도와 이동도, 비저항을 보여주는 그래프이다. 모든 조건에서 n형 전도성을 나타냈다. 그래프를 보면 (-) carrier concentration은 RF 스퍼터링 파워가 증가할수록 높아지는 경향성을 나타내고 65W에서 급격히 증가하였다. 그리고 비저항은 감소하는 경향성을 나타내고, 따라서 역수 관계인 도전성은 증가하게 된다. 캐리어 이동도는 원자힘 현미경에서 측정한 Ra 값과 연관성이 있는 것으로 판단된다. 평균 높이차가 높을수록 carrier mobility를

높일 수 있다. 스퍼터링 파워에 의해 캐리어 농도와 화학적 상태인 W^{6+} 에서 W^{5+} 로 이행되고 W^{5+} 상태의 비율을 증가시키게 된다. 따라서 전자가 이동할 수 있는 공간을 만들어 전자의 산란을 완화시키기 때문에 캐리어 이동도를 높일 수 있다 [40].

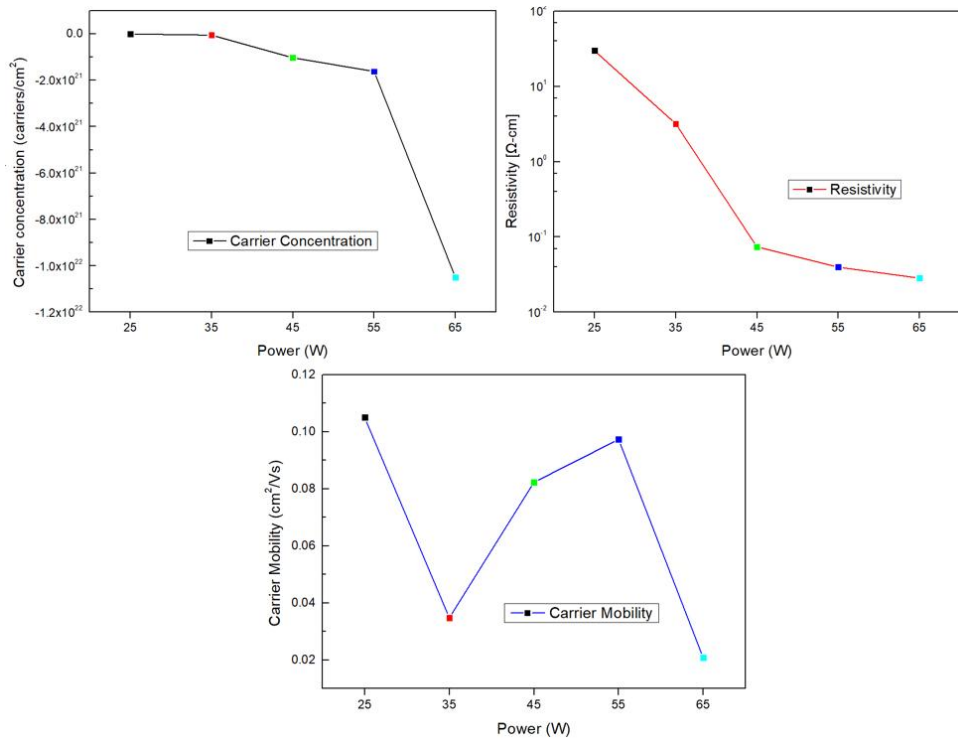


Fig. 23 Carrier concentration, resistivity, and carrier mobility of WO_3 thin films measured in Hall

E. 전기화학적 특성

전기화학적 특성을 분석하기 위해 1M의 LiClO_4 의 전해질과 3전극(기준 전극, 상대 전극, 작업 전극) 시스템으로 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 실시하였다. 여기서 기판으로 ITO/glass를 사용하여 Fig. 16과 같이 $10 \times 20 \text{ mm}^2$ 부분만 WO_3 박막을 증착하여 측정하였다. Fig. 24는 $\text{WO}_3/\text{ITO}/\text{glass}$ 의 순환전압전류 곡선이며, 모든 시료를 $-1\text{V} \sim +1\text{V}$ 까지 50 mV/s 의 주사속도로 전기화학적 특성을 분석하였다. WO_3/ITO glass 시료 중 55W 시료에서 높은 전류값을 보였고, 음극 전류 밀도는 carrier mobility에 비례하는 경향성을 보인다. 즉, 음극 전류 밀도가 높다는 것은 더 많은 리튬이온이 삽입되었다는 것을 의미하고 전기변색 소자의 변색속도에 영향을 미친다.

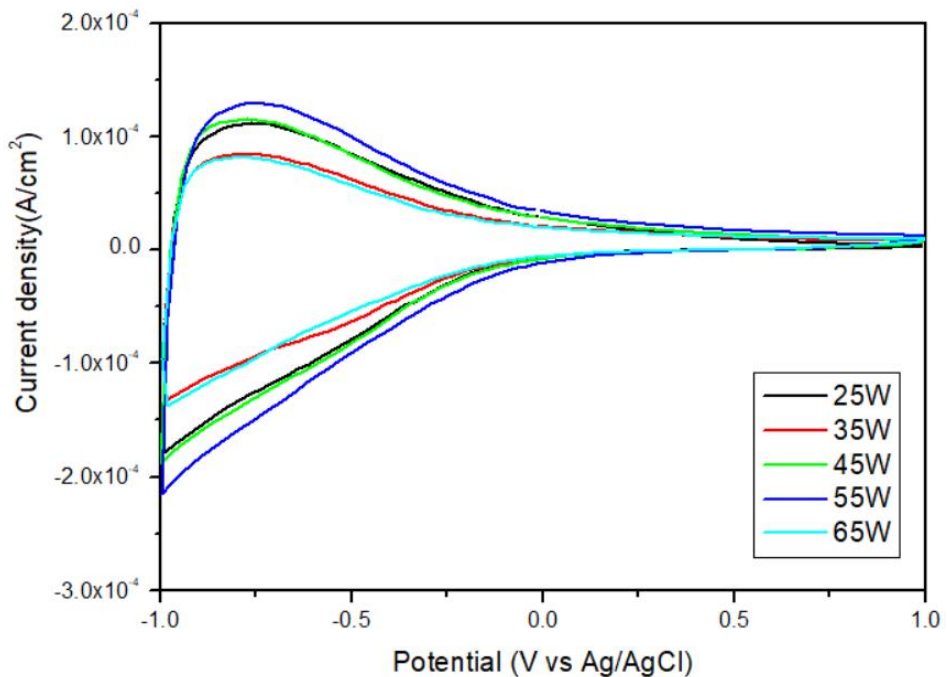


Fig. 24 Cyclicvoltammetry graphs for WO_3 thin films with a change of sputtering power

Fig. 25는 스퍼터링 파워를 변화시키며 증착한 WO_3 박막의 시간에 대한 산화·환원 반응의 변색과 탈색을 나타낸 크로노암페로그램 (chronoamperogram) 그래프를 보인다. 총 780초 동안 10번의 사이클을 보여주고 있다. 초반 4번의 사이클 동안에는 전류의 크기가 불안정하였지만 5 번째 사이클부터 모든 시료들이 안정한 전류 사이클을 보인다. Fig. 25와 같이 낮은 곳에서부터 올라오는 변색은 5~10초 정도로 빠르지만 전류가 감소하는 시간이 55~60초 정도로 오래 걸리는 것으로 보아 탈색의 시간이 느리다는 것을 확인할 수 있었다.

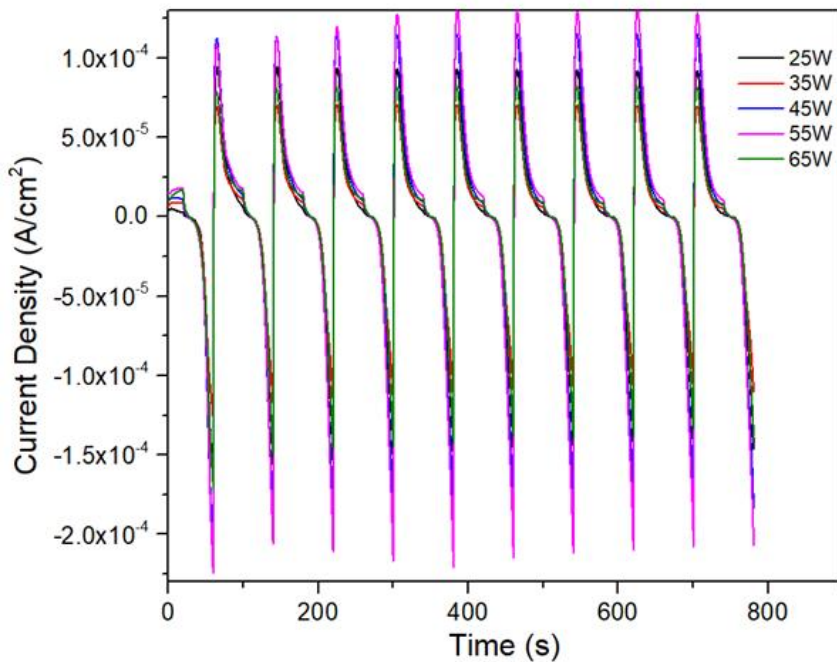


Fig. 25 Changes in the chronoamperogram Cycle of WO_3 thin films with a change of sputtering power

V. 결론

전기변색 소자의 성능 향상을 연구는 활발히 지속되고 있다. 본 논문은 전기변색 소자의 성능을 향상을 위해 밀도의 변화로 인한 다양한 특성 변화를 측정하였다. WO₃ 박막의 표면과 밀도, 전기화학적 성질을 분석하기 X-ray 회절분석법, 주사전자현미경, 원자힘 현미경, X-ray 반사, Hall effect, 순환전압전류법 등을 통해 분석하였다.

무기 전기변색 물질인 WO₃ 박막은 WO₃ 타겟으로 RF 마그네트론 스퍼터링을 통하여 증착하였다. 밀도의 변화에 의한 응답시간을 보기 위해 스퍼터링의 파워를 제어해 밀도의 변화를 변화시켰다. 박막의 두께를 200±20 nm로 일정하게 조절하였고 모든 결정구조는 비정질 상을 보였다. 박막의 표면은 스퍼터링 파워가 증가할수록 거친 구조를 보였으며, 평균 높이차는 (Ra = 1.315~2.629 nm)를 보였다. RF 마그네트론 스퍼터링의 스퍼터링 파워에 따른 밀도 변화는 6.43~7.381 g/cm³으로 점차 증가하고 산소 공공에 의한 밀도의 증가를 확인할 수 있었다. 그리고 캐리어 이동도는 증가하다가 감소하는데 이는 원자힘 현미경의 평균 높이차와 관련성이 있는 것으로 보인다.

WO₃ 박막의 전기화학적 특성을 측정하기 위해 20×20 mm² ITO 기판에 10×20 mm² 테프론 테이프를 적용 후 RF 마그네트론 스퍼터링으로 WO₃ 박막을 증착한 후 테프론 테이프를 제거하는 방법으로 제작하였다. 1M의 LiClO₄의 전해질을 통해 순환전압전류법을 측정하였고 전기화학적 특성과 캐리어 이동도가 증가하는 것과 음극 전류 밀도의 향상과 유사한 특성을 보이고 있다. 그리고 크로노암페로그램을 통해 변색과 탈색의 시간을 조사하였으며, 전류가 상승하는 변색속도는 5~10초로 빠르지만 전류가 감소하는 탈색속도는 55~60초로 느리다.

본 논문은 스마트 윈도우 적용을 위해 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작된 WO₃ 박막의 특성 변화를 보여주고 있다. WO₃ 박막 밀도가 전기변색

소자의 변색 특성과 밀접한 관계가 있음을 확인하였다. 박막 증착 시 스퍼터링 파워가 박막의 밀도와 산소공공의 발생에 영향을 주고 이는 전기변색소자의 탈색속도와 직접적인 관련성을 나타내었다. 향후 본 논문을 기반으로 WO_3 박막 내 산소공공의 결함(defect) 분석을 면밀히 수행하여 무기물 WO_3 전기변색 소자의 변색 특성 제어의 메커니즘과 재현성을 확보한다면 스마트 윈도우 등의 상용화에 대한 파급력은 상당할 것이다.

Reference

- [1] G. Malik, S. Mourya, J.G. Hirpara, R. Chandra, Surface modification of sputter deposited γ -WO₃ thin film for scaled electrochromic behaviour Surf. Coating. Technol., vol. **375**, p. 708–714 (2019).

- [2] WJ. Li, ZW. Fu, Nanostructured WO₃ thin film as a new anode material for lithium-ion batteries, Appl. Surf. Sci, vol. **256**, p. 2447 (2010).

- [3] V.R. Buch, A.K. Chawla, S.K. Rawal, Review on electrochromic property for WO₃ thin films using different deposition techniques Mater. Today: Proc., vol. **3**, p. 1429–1437 (2016).

- [4] G. Yuan, C. Hua, S. Khan, S. Jiang, Z. Wu, Y. Liu, J. Wang, C. Song, G. Han, Improved electrochromic performance of WO₃ films with size controlled nanorods, Electrochim. Acta, vol. **260** p. 274–280 (2017).

- [5] H. Park, D.S. Kim, S.Y. Hong, C. Kim, J.Y. Yun, S.Y. Oh, S.W. Jin, Y.R. Jeong, G.T. Kim, J.S. Ha, A skin-integrated transparent and stretchable strain sensor with interactive color-changing electrochromic displays, Nanoscale vol. **9**, p. 7631 (2017).

- [6] Y. Zhong, Z. Chai, Z. Liang, P. Sun, W. Xie, C. Zhao, W. Mai, Electrochromic Asymmetric Supercapacitor Windows Enable Direct Determination of Energy Status by the Naked Eye, ACS Appl. Mater. Interface vol. **9**, p. 34085 (2017).
- [7] Z. Tong, Y. Tian, H. Zhang, X. Li, J. Ji, H. Qu, N. Li, J. Zhao, Y. Li, Recent advances in multifunctional electrochromic energy storage devices and photoelectrochromic devices, Sci. China - Chem. vol. **60**, p. 13 (2017).
- [8] Wen Cheun Au, B. Chan, K. Knipp, D, Effect of film thickness on electrochromic performance of sol gel deposited tungsten oxide (WO₃). OPT MATER vol. **94**, p. 387 (2019).
- [9] Satyen K, Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications, Solar Energy Materials and Solar Cells vol. **92**, p. 245 (2008).
- [10] Z.R. Ramadhan, C. Yun, B.I. Park, S. Yu, M.H. Kang, S. Kim, D. Lim, B.H. Choi, J.W. Han, Y.H. Kim, High performance electrochromic devices based on WO₃-TiO₂ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis, Opt Mater vol. **89**, p. 559 (2019).

- [11] C.O. Avellaneda, P.R. Bueno, R.C. Faria, L.O.S. Bulho, Electrochromic properties of lithium doped WO_3 films prepared by the sol-gel process, *Electrochim. Acta* vol. **46**, p. 1977 (2001).
- [12] P. Yang, P. Sun, W. Mai, Electrochromic energy storage devices, *Materials today* vol. **19**, p. 394 (2016).
- [13] A. Subrahmanyam, A. Karuppasamy, Optical and electrochromic properties of oxygen sputtered tungsten oxide (WO_3) thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* vol. **91**, p. 266 (2007).
- [14] C-G.Granqvist, Out of a niche, *Nature materials* vol. **5**, p. 89 (2006).
- [15] Somani, P. R. & Radhakrishnan, S. Electrochromic materials and devices: present and future. *Mater. Chem. Phys.* vol. **77**, p. 117 (2003).
- [16] C.G. Granqvist, *Eco-efficient Materials for Mitigating Building Cooling Needs: Design, Properties and Applications*, Woodhead Publishing Limited, 441-471 (2015). (책)
- [17] R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, P.M.S. Monk (Eds.), *Electrochromic Materials and Devices*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany vol. **12**, p. 69469 (2015). (책)

- [18] L. Gonzalez , C. Liu , B. Dietrich , H. Su , S. Sproules , H. Cui , D. Honecker , D. J. Adams and E. R. Draper , Transparent to dark photo and electrochromic gels Communications Chemistry vol. **1**, p. 77 (2018).
- [19] B. Lee, V. Seshadri and G. A. Sotzing, Water Dispersible Low Band Gap Conductive Polymer Based on Thieno[3,4-b]thiophene, Synthetic Metals vol. **152**, p. 177 (2005).
- [20] C. A. Cutler, M. Bouguettaya and J. R. Reynolds, PEDOT Polyelectrolyte Based Electrochromic Films via Electrostatic Adsorption, Adv. Mater vol. **14**, p. 684 (2002).
- [21] T. M. Benedetti, T. Carvalho, D. C. Iwakura, F. Braga, B. R. Vieira, P. Vidinha, J. Gruber and R. M. Torresi, All solid-state electrochromic device consisting of a water soluble viologen dissolved in gelatin-based ionogel, Sol. Energy Mater. Sol. Cells vol. **132** , p. 101 (2015).
- [22] S. Zhao, W. Huang, Z. Guan, B. Jin and D. Xiao, Electrochim. Acta, A novel bis(dihydroxypropyl) viologen-based all-in-one electrochromic device with high cycling stability and coloration efficiency vol. **298**, p. 533 (2019).

- [23] S. Xiao, Y. Zhang, L. Ma, S. Zhao, N. Wu and D. Xiao, Easy to make sulfonatoalkyl viologen/sodium carboxymethylcellulose hydrogel based electrochromic devices with high coloration efficiency, fast response and excellent cycling stability, *Dyes Pigm* vol. **174**, p. 108055 (2019).
- [24] D. DeLongchamp and P. T. Hammond, Layer-by-Layer Assembly of PEDOT/Polyaniline Electrochromic Devices, *Adv. Mater* vol. **13**, p. 1455 (2001).
- [25] X. Chen, H. Liu, Z. Xu, S. Mi, J. Zheng and C. Xu, Highly Regiosymmetric Homopolymer Based on Dioxythiophene for Realizing Water-Processable Blue-to-Transmissive Electrochrome, *ACS Appl. Mater. Interfaces* vol. **7**, p. 11387 (2015).
- [26] E. Hwang, S. Seo, S. Bak, H. Lee, M. Min and H. Lee, An Electrolyte-Free Flexible Electrochromic Device Using Electrostatically Strong Graphene Quantum Dot - Viologen Nanocomposites, *Adv. Mater* vol. **26**, p. 5129 (2014).
- [27] Y. Alesanco, J. Palenzuela, A. Viñuales, G. Cabañero, H. J. Grande and I. Odriozola, Polyvinyl Alcohol - Borax Slime as Promising Polyelectrolyte for High-Performance, Easy-to-Make Electrochromic Devices, *ChemElectroChem* vol. **2**, p. 218 (2015).

- [28] Y. Alesanco, A. Viñuales, J. Palenzuela, I. Odriozola, G. Cabañero, J. Rodriguez and R. Tena-Zaera, Multicolor Electrochromics: Rainbow-Like Devices, ACS Appl. Mater. Interfaces vol. **8**, p. 14795 (2016).
- [29] H. Sun, L. Zhang, L. Dong, X. Zhu, S. Ming, Y. Zhang, H. Xing, X. Duan and J. Xu, Aqueous electrosynthesis of an electrochromic material based water-soluble EDOT-MeNH₂ hydrochloride, Synth. Met vol. **211**, p. 147 (2016).
- [30] W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal and E. W. Meijer, Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers, Polymer vol. **37**, p. 5017 (1996).
- [31] S. F. Cogan, N. M. Nguyen, S. J. Perotti, and R. D. Rauh, J, Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide, Appl. Phys. vol. **66**, p. 1333 (1989).
- [32] W. Wu, M. Wang, J. Ma, Y. Cao, Y. Deng, Electrochromic Metal Oxides: Recent Progress and Prospect, Adv. Electronic Mater. vol. **4**, p. 1800185 (2018)

- [33] 김규호. "전기적 특성이 향상된 WO₃ 막 기반 전기변색 소자의 특성 규명." 국내석사학위논문 서울과학기술대학교, 2020. 서울
- [34] D. Zhou, D. Xie, X. Xia, X. Wang, C. Gu, J. Tu, All-solid-state electrochromic devices based on WO₃||NiO films: material developments and future applications, *Sci. China: Chem* vol. **60**, p. 3 (2016).
- [35] Luo, J, Zeng, Q, Long, Y, et al. Preparation of nano-polycrystalline WO₃ thin films and their solid-state electrochromic display devices., *J Nanosci Nanotechnol*, vol. **13**, p. 1372 - 1376 (2013).
- [36] K.-H. Kim, B.-R. Koo, H.-J. Ahn, Effects of Sb-doped SnO₂ - WO₃ nanocomposite on electrochromic performance, *Ceram Int* vol. **45**, p. 15990 (2019).
- [37] L. Maillé, C. Sant, P. Aubert, P. Garnier, Morphological and mechanical properties study of [WO₃/W]_n nanoscale multilayers, *Thin Solid Films*, vol **479**, p. 201 (2005).
- [38] M Kitao, M Makifuchi, K Urabe, Residual charges and infrared absorption in electrochromic WO₃ films prepared by hydrogen-introduced sputtering, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, vol. **70**, p. 219 (2001).

- [39] Y. Park, Y. Hong, K. Lee, Characterization of electrochromic WO_3 thin films fabricated by an RF sputtering method, Journal of Ceramic Processing Research., vol. **14**, pp. 337-341 (2013).
- [40] S. Zhuiykov, Material characterization and transistor function of quasi two dimensional sub-stoichiometric WO_{3-x} nanoflakes, Mater. Lett., vol. **165**, p. 173-177 (2016).

감사(感謝)의 글

아낌없는 사랑과 관심, 그리고 가르침으로 많이 뒤흔어 주신 모든 분에게 이 글로써 감사의 마음을 전하고자 합니다. 먼저 학부생부터 대학원 졸업까지 많은 가르침과 관심을 주시고, 인자한 마음으로 저를 포용해 주신 지도교수 김남훈 교수님께 깊은 감사의 인사를 드립니다. 부족한 제자를 학부생 졸업과 대학원 졸업까지 이끌어 주시고 논문이 완성될 때까지 검토해주시고 휴일까지 반납하시며 도와주신 우리 교수님께 무한한 감사를 드립니다.

본 논문의 전기변색소자의 전기화학적 분석을 함께하면서 많은 지원과 도움을 주신 손윤국 교수님, 논문을 쓰면서 저의 흔들리는 저의 멘탈을 관리해 주시고 많은 조언을 해주신 최연옥 교수님에게도 감사의 말씀을 드립니다.

부족하지만 저를 응원하며 자신있게 행동하고 제가 잘되는 것을 원하시는 아버지 최정율님, 그리고 친구처럼 위로해주고 부족할 때 엄하게 조언해주는 동생 최은영, 최동균, 논문이 완성될 때까지 아낌없는 응원과 지원을 해주시고 자기일처럼 기뻐해주신 어머니 박유진님 정말 감사하고 사랑합니다.

처음 대학원에 입학했을 때 의아해하였지만 열심히 응원하고 이겨내고 결실을 바랄 것이라고 말해준 친구 박석인, 신진섭, 현용진, 신우진, 조규정, 김예지, 최지수님께 감사드리고, 지금처럼 편하고 응원해주는 친구로 남고 다 같이 좋은 직장에 들어가길 기원합니다.

끝으로 졸업하기까지 무한한 관심과 사랑을 주신 모든 분께 다시 한번 감사하고 사랑한다는 말씀을 드리고 여러분들이 주신 관심과 사랑은 항상 가슴 깊이 새기고 배푸는 최성균이 되도록 노력하고 열심히 살아가겠습니다. 감사합니다.

2022년 2월 최 성 균 배상