

## 투명전도성 ZnO 박막의 제조 및 전기착색창 투명전극으로의 활용에 관한 연구

정성재 · 최영석 · 조성민<sup>†</sup>

성균관대학교 공과대학 화학공학과  
(1997년 1월 17일 접수, 1997년 12월 10일 채택)

### Preparation of Transparent Conducting ZnO Thin Film and Its Application for Electrochromic Windows as Transparent Conducting Electrodes

Sung-Jae Chung, Young-Suk Choi and Sung Min Cho<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea  
(Received 17 January 1997; accepted 10 December 1997)

#### 요 약

고가의 투명전도성 박막재료인 ITO의 대체물질로서 sol-gel법에 의한 투명전도성 ZnO 박막을 제조하였다. Al이 0.5 at% 도핑된 ZnO 박막(ZnO:Al)은 약 400 °C의 온도로, 수소 분위기에서 열처리할 경우  $8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 의 가장 좋은 전도성을 나타내었고, p형 불순물인 Na이 도핑된 경우에는 보상효과로 인해 매우 높은 비저항을 나타내었다. 제조된 ZnO 박막의 투명전극으로서의 활용성을 조사하기 위해, 역시 sol-gel법으로 제조한 비정질의 WO<sub>3</sub>를 이용하여 전기착색창(electrochromic window)에 대한 실험을 수행하였다. LiClO<sub>4</sub>/PEO를 고체 전해질로 사용하여 제조된 고체형 전기착색창은 약 수 초 이내에 착색 및 탈색이 이루어 졌으며, ZnO:Al 박막이 전기착색창과 같은 용도의 투명전극으로 활용될 수 있음을 보였다.

**Abstract**—Transparent conducting ZnO films were prepared by the sol-gel method. The 0.5 at% Al-doped ZnO thin film(ZnO:Al) showed the lowest specific resistivity of about  $8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ , after annealed at 400 °C under a hydrogen environment. In order to show an applicability of the film as transparent conducting electrodes, the electrochromic window was fabricated by using the amorphous electrochromic WO<sub>3</sub> films prepared by the sol-gel process. The solid-state electrochromic window showed the reversible changes between coloration and bleaching within a few seconds at an applied voltage of below 5 V. It has been shown from the present study that the ZnO:Al film could be used as a transparent conducting electrode for applications such as the electrochromic windows.

Key words: Sol-Gel Method, TCO(Transparent Conducting Oxide), ZnO, ZnO:Al, Electrochromism, WO<sub>3</sub>

#### 1. 서 론

투명 전도성 박막(TCO; Transparent Conducting Oxide)은 빛을 이용하는 광소자에 있어서 매우 중요한 역할을 하고 있다. 현재 매우 빠른 발전을 보이고 있는 평판 액정디스플레이(LCD)나 혹은 많은 연구가 이루어지고 있는 새로운 형태의 디스플레이의 경우 투명 전도성 박막은 빛을 투과할 수 있는 전극물질로서 필수불가결하다고 할 수 있다. 투명 전도성 박막은 이러한 디스플레이의 용도 이외에도 태양전지, 전자파 차폐막, 서리방지용 유리, 전기착색 유리 등 그 용도가 매우 다양하다[1-5].

현재 투명 전도성 박막으로는 ITO(Indium Tin Oxide; 약 9mol% SnO<sub>2</sub>와 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합물)가 거의 모든 용도로 대부분 사용되고 있다.

일반적으로 ITO 박막은 magnetron sputtering법을 사용하여 제조하기 때문에 제조 단가가 비싸고 대면적의 박막을 얻기 어렵다는 단점이 있다. 또한 원료로서 사용되는 indium이 매우 고가이며 그 매장량도 한정되어 있기 때문에 제조원가의 상승에 큰 몫을 차지하고 있는 것도 사실이다. 다른 단점으로는 ITO가 수소플라즈마의 노출에 의해 환원되기 쉬워, LCD 제조공정의 경우 비정질 실리콘의 PECVD 성장시에 문제가 될 수 있다는 점을 들 수 있다[6-7]. 그러나 현재까지 알려진 ITO 박막의 투명도나 전기적 비저항을 고려할 때 이를 대체할 만한 물질이 없었다는 것 또한 사실이다.

본 연구에서는 ITO와 마찬가지로 투명 전도성 물질로서 사용될 수 있으며 또한 그 제조를 위한 원료나 공정비를 현저히 줄일 수 있는 물질로서 ZnO 박막의 제조에 대해 연구하였다. ZnO 박막은 II-VI족 화합물 반도체로서 그 에너지 밴드갭은 약 3.2 eV 정도이다. 이러한 ZnO 박막은 sputtering, reactive evaporation, chemical vapor de-

<sup>†</sup>E-mail: smcho@yurim.skku.ac.kr

position, spray pyrolysis, solution growth technique 및 sol-gel법 등에 의해 얻어질 수 있다[8-13]. 본 연구에서는 ZnO 박막을 sol-gel법을 사용하여 제조하였고[14-15] 그 투명도 및 전기적 저항을 조사하여 보았다. 또한 도핑에 의한 영향을 조사하기 위해 n형 불순물로서 III 족인 알루미늄, 그리고 p형 불순물로서 나트륨을 첨가하여 전기전도도의 변화를 조사하였다.

본 실험을 통해 제조한 ZnO 박막의 투명 전도성 박막으로의 활용을 위한 한 예로서 전기착색창(electrochromic window)을 제작하여 그 성능을 확인하였다. 제작된 전기착색창의 전기착색물질로는  $WO_3$ 를 이용하였으며[16-18] 상부 및 하부의 투명전극으로 ZnO 박막을 사용하였다. 전기착색창은 에너지 절약형 smart window라고 불리우지며 건축물의 유리에 사용되어 근적외선 파장의 빛을 차단함으로써 복사열을 감소시키는 용도로 활용이 기대되고 있다. 기존의 전기착색창은 아직 연구단계이기는 하지만 투명 전도성 박막으로 예외없이 모두 ITO를 사용하여 왔다. 그러나 전기착색창의 경우 그 성능이 투명전도막의 전기적 비저항에 그리 크게 영향을 받지 않기 때문에 ITO와 같이 제조비가 많이 드는 투명전극을 사용할 필요성이 그리 크지 않다. 따라서 본 연구에서는 저가로 제조가 가능한 ZnO 박막을 투명 전도성 박막으로 새로이 사용하여 전기착색창을 제조하고 그 성능을 확인함으로써 새로운 투명 전도성 박막 재료로서 ZnO의 활용 가능성을 고찰해 보고자 하였다.

## 2. 실험

ZnO 전구체 용액을 제조하기 위하여 순수한 에탄올에 zinc acetate dihydrate를 6 wt%가 되도록 용해시켰다. 도핑을 위한 불순물로는 aluminum chloride( $AlCl_3$ )와 sodium nitrate( $NaNO_3$ )를 사용하였으며 도핑 농도는 0.5 at%에서 3 at%까지 변화시켜 여러 가지 조성의 박막을 제조하였다. 반응을 촉진시키기 위하여 용액의 온도는 80 °C로 유지하였다. 반응초기에 생기는 현탁현상 및 침전물은 완전히 사라질 때까지 5 wt%의 젖산과 90 wt% 에탄올을 함께 적가하면서 zinc acetate 1몰당 5몰의 물이 가수분해되도록 7시간에서 10시간 동안 반응시켰다. 반응도중에 발생하는 현탁현상과 침전물에 대해서는 85% 이상의 고농도 젖산을 추가로 가하여 완전히 제거하였다. 제조된 무색투명한 ZnO 전구체는 최소한 5일 이상 상온에서 aging하였으며 spin coating을 하기 전에 약 120 °C 온도의 oven에서 aging하여 적절한 점도의 coating 용액을 얻었다.

제조한 용액은 4,000 rpm의 회전속도로 20초간 기판위에 spin 코팅을 하였는데 한번의 코팅에서 얻어지는 ZnO 박막의 두께는 약 50 nm였다. 따라서 원하는 두께의 ZnO 박막을 얻기 위해서 여러번의 코팅과정을 반복하였다. 매번의 코팅과정 후 120 °C의 온도로 oven 혹은 hot plate 위에서 건조하였으며 다시 250 °C의 온도로 oven에서 건조하였다. 원하는 두께의 ZnO 박막이 얻어진 후에는 박막의 전기 비저항을 감소시키기 위해 공기, 수소 및 진공분위기 하에서 여러가지 온도로 열처리하였다.

$WO_3$  박막의 제조를 위해서 먼저 1-butanol에 tungsten pentaethoxide를 용해하여 전구체 용액을 제조하였으며 용액의 안정성을 위해 소량의 acetylacetone을 첨가하였다. 수화반응을 위해 ethoxide 1몰당 3몰의 D.I. water를 첨가하였으며 중합반응을 촉진하기 위해 120 °C의 온도에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응후에 짙은 갈색의  $WO_3$  전구체 용액을 얻었으며 더 이상의 반응을 억제하기 위해 0 °C 이하의 온도에서 보관하였다.

$WO_3$  전기착색창을 제작하기 위해 먼저 세척된 Corning 7059 glass 기판위에 ZnO 박막을 spin coating하였으며 일련의 열처리과정을 반복한 후 약 1,000 Å 정도의  $WO_3$  박막을 제조하였다. 전기적 착색

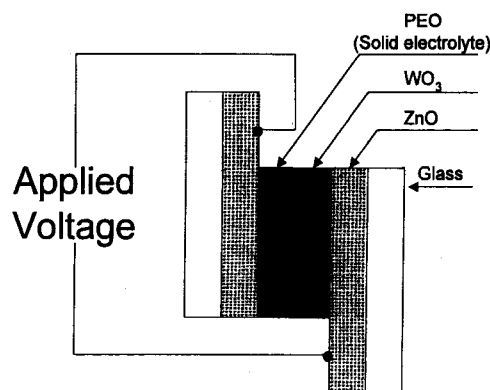


Fig. 1. Schematic configuration of solid-state electrochromic device.

및 탈색현상을 관찰하기 위한 전해질로서 LiCl 수용액 액체 전해질과  $LiClO_4$ /PEO(Polyethylene Oxide) 혼합물 고체 전해질을 사용하였다. 고분자 전해질은 PEO와 lithium perchlorate, 그리고 acrylonitrile의 혼합물을 각각 다음과 같이 2.5:1:10의 질량비로 섞어 사용하였다. 이들 두가지 액체 및 고체 전해질에서의  $Li^+$ 이온이 전기적 착색과 탈색을 일으키는 역할을 한다. PEO 고분자 전해질은  $T_g$ 가 65 °C 정도이므로  $ZnO/WO_3$  박막위에 코팅할 때 이 온도 이하에서 hot plate 위에서 건조시켰다. 건조할 때는 용매인 acrylonitrile이 기화하면서 film 내부에 기포를 형성하는 경우가 있으므로 각별한 주의가 필요하였다. 제작된 고체형 전기착색창의 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

본 연구에서 ZnO 박막의 저항률의 측정은 four point probe를 사용하였고, 제작된 모든 박막의 가시광 영역 투과율 및 흡수 파장을 측정하기 위하여 HITACHI U-3210 Spectrophotometer를 사용하였으며, 제조한 박막의 결정구조를 분석하고 격자 상수와 grain size를 계산하기 위하여 source line으로  $CuK\alpha(\lambda=1.5405 \text{ \AA})$ 를 사용한 X-ray 회절시험기를 사용하였다. 또한 박막의 두께는 DAKTAK-3030을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. ZnO 박막의 구조적 성질

본 연구에서 sol-gel법에 의해서 Corning 7059 glass 상에 형성된 ZnO 박막의 표면은 균열이 없고 매우 투명하였다. 제조된 ZnO 박막의 성분을 확인하기 위해 FTIR 분석을 수행하였으며, 분석결과 약  $500 \text{ cm}^{-1}$ 의 파장에서 ZnO 결합의 stretching vibration peak를 관찰할 수 있었다. 이 결과는 Aldrich사의 고순도 ZnO 분말의 FTIR 분석결과와 일치함을 확인하였다. 실험을 통해 제조된 모든 ZnO 박막은 이와같은 분석을 통해 초기 열처리 후 잔여 불순물이 포함되지 않도록 하였다.

ZnO 박막이 높은 전기전도도를 가지기 위해서는 고의로 Al과 같은 n형 불순물을 포함시키거나 혹은 환원분위기에서 열처리함으로써 격자결함을 증가시키는 과정이 필요하다. Fig. 2는 sol-gel법으로 성장시킨 순수한 ZnO, Al이 도핑된 n형 ZnO( $ZnO:Al$ ), 그리고 Na가 도핑된 p형 ZnO( $ZnO:Na$ ) 박막의 X-ray 회절 분석결과이다. 이들 박막들은 각각 air 분위기에서 400 °C의 온도로 열처리한 경우나 혹은 air분위기에서 열처리한 후, 동일 온도의 진공 분위기( $10^{-3}$  torr)에서 열처리하였을 때 모두 다결정성 구조를 나타내었다. 특히 Fig. 3에 나타난 바와 같이 air 분위기에서 열처리한  $ZnO:Al$  박막은 (100), (101), 그리고 특히 강한 (002) 방향성을 나타내었고 열처리 온도가 300, 400, 500, 600, 700 °C로 증가함에 따라 결정성이 현저히 좋아

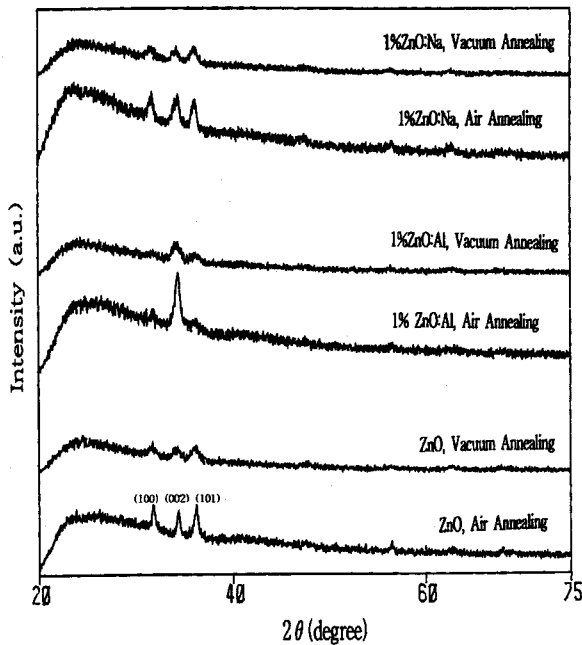


Fig. 2. XRD patterns for the annealed ZnO, ZnO:Al, and ZnO:Na films.

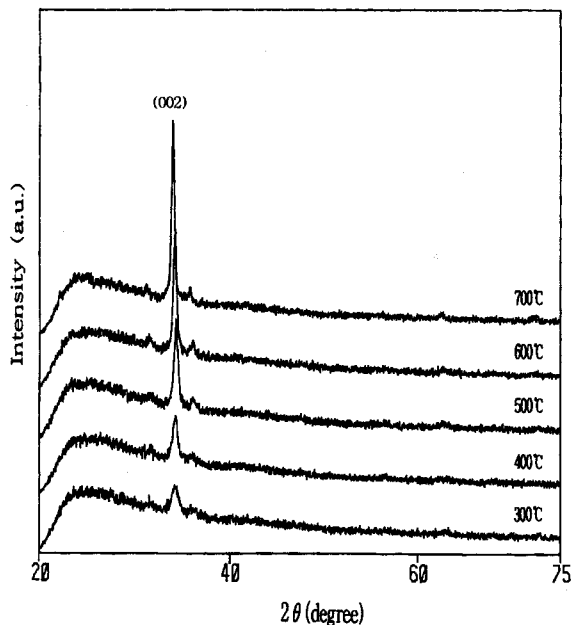


Fig. 3. XRD patterns for the ZnO:Al film annealed at different temperatures.

졌다. 그러나 400 °C의 air 분위기에서 열처리한 후 동일한 온도로 재차 진공하에서 열처리한 경우는 결정성이나 배향의 정도에 있어서 더 이상의 증가를 보이지 않았으며, 전체적으로 결정성이 다소 감소하는 경향을 보였는데 이는 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 이러한 결과의 원인은 진공상태에서 열처리하는 경우 환원 분위기에 의해 야기된 산소결자의 결합의 증가 때문으로 생각되며 이러한 결합의 증가로 인하여 전기적 전도도가 높아지는 것으로 판단된다.

ZnO 박막은 wurtzite구조를 가지며 단위 cell과 격자 point마다 4개의 이온(2개의  $Zn^{2+}$ 와 2개의  $O^{2-}$ )을 가진 hexagonal Bravais 격자이다. 성장된 ZnO 박막의 격자 상수는 Bragg 법칙과 해당 Bravais

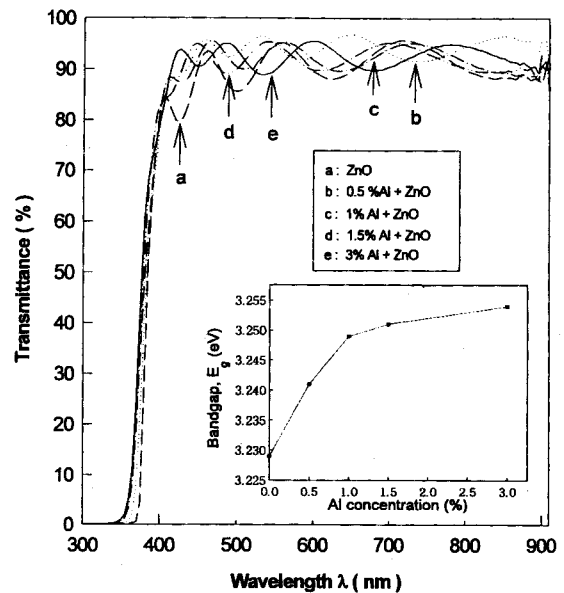


Fig. 4. UV/visible spectra as a function of Al-dopant concentration.

격자의 면간 거리 공식을 조합하여 계산하였다. 실험을 통하여 계산된 격자 상수는  $a=3.254 \text{ \AA}$ ,  $c=5.213 \text{ \AA}$ 이었으며, ZnO 분말에 대해 알려진 격자상수의 수치[19]와 거의 일치함을 확인하였다.

### 3-2. ZnO 박막의 광학적 성질

300 °C 이상의 온도에서 열처리한 ZnO 박막은 육안으로 관찰할 때 매우 투명하였으며 U.V./Visible 분광기로 측정하였을 경우, 가시광 영역에서 90 % 이상의 투과율을 나타내었다. 박막의 빛 투과율 측정으로부터 cut-off wavelength 근방에서 매우 예리한 흡수 스펙트럼이 나타남을 관찰할 수 있는데 이는 이들 박막들이 direct한 에너지 밴드폭(direct bandgap)을 갖는다는 것을 의미한다. 박막의 에너지 밴드폭은 흡수를 측정으로부터 계산하여 순수한 ZnO 박막의 경우 그 에너지 밴드폭은 3.23 eV이었으며 이는 보고된 수치와 거의 일치함을 확인하였다[20].

Fig. 4에서 보인 바와 같이 400 °C의 air 분위기에서 열처리한 ZnO 박막의 가시광 투과스펙트럼은 Al 불순물의 첨가에 따라 흡수파장이 이동하는 것을 관찰하였다. 이는 Al 불순물 농도가 증가함에 따라 자유전자의 농도가 증가하고, 이에 따라 유효 band-gap이 증가하여 낮은 파장 쪽으로 흡수파장이 이동하는 것으로 이해되며 이는 Roth 등의 연구 결과[18]와 일치한다. Fig. 4에서 보인 바와 같이 Al 이 약 1 % 정도 첨가될 때까지는 흡수파장의 변화가 많이 일어나지 만 그 이상의 도핑에 있어서는 흡수파장이 거의 변화하지 않았다. 이러한 사실로부터 Al과 같은 불순물의 첨가가 어느 정도까지는 자유전자의 수를 증가시킴으로써 해서 전기전도도의 증가를 가져올 수 있지만 그 이상의 도핑농도에서도 자유전자의 농도증가가 전도도에 큰 영향을 보이지 않을 것임을 예측할 수 있다.

### 3-3. ZnO 박막의 전기적 성질

400 °C 온도의 air 분위기에서 일차로 열처리한 ZnO 박막은 다시 동일한 온도의 진공( $10^{-3}$  torr) 하에서 열처리한 후에 약 1000배 정도로 전기적 비저항이 감소하였다[15]. 이는 앞서 지적한 바와 같이 진공에서 열처리한 후의 전기 전도도의 증가는 산소 격자의 결합의 증가에 의한 것으로 예측되며 이는 결정성의 감소와 직접적인 연관이 있다고 할 수 있다.

Fig. 5에 보인 바와 같이 air 분위기에서 매회 코팅 후 450 °C에서

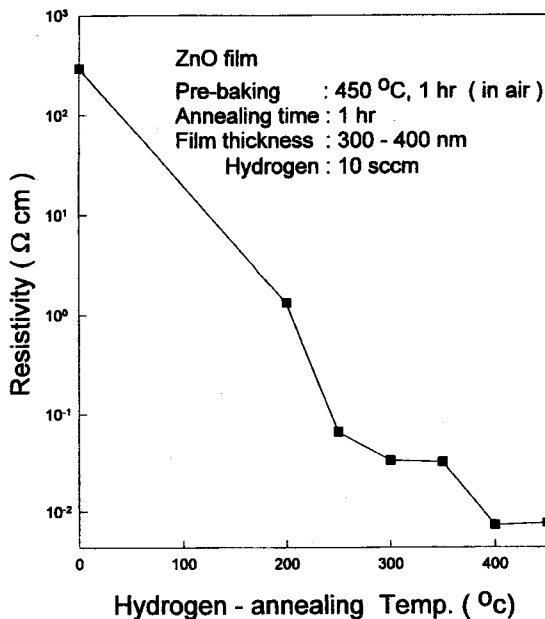


Fig. 5. The electrical resistivity of ZnO film as a function of the annealing temperature.

약 1시간 동안 열처리한 후, 수소분위기(유량: 10 sccm)에서 1시간 동안 최종적인 열처리를 한 경우에 열처리 온도의 증가에 따라 박막의 비저항이 감소하여 400 °C 이상의 온도에서 약  $8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  정도의 비저항을 가지는 것으로 관찰되었다. 이는 수소 열처리전과 비교하여 약 10,000배 정도의 비저항 감소를 나타내며 진공 하에서 열처리된 경우보다 더 낮은 비저항 값이다. 수소 열처리의 경우에 ZnO 표면 근처의 산소가 수소에 의해 환원되면서 격자 결함을 증가시켜 전기전도도가 향상되는 것으로 판단된다. ZnO 박막의 비저항은 four point probe를 통하여 측정되었기 때문에 ZnO 표면의 환원에 따른 전기전도도 증가 이외에, grain boundary 확산을 통한 bulk ZnO 환원에 따른 전기전도도의 영향은 분석할 수 없었다.

일반적인 II-VI 반도체들과 마찬가지로 도핑이 되지 않은 순수한 ZnO 박막은 n형 전도성을 보인다. 이는 앞서 기술된 바와 같이 열처리 과정에서 발생하는 박막 내부의 산소결함에 의한 것으로 추정된다. 이를 확인해 보기 위해 순수한 ZnO 박막에 p형 불순물인 Na를 도핑하였을 경우, ZnO:Na 박막은 순수한 ZnO 박막에 비해 비저항의 급격한 증가를 가져왔다. 이는 Na가 도핑되어 ZnO 내에 존재하던 자유전자와의 결합으로 인해 유효 자유전지수가 감소하게 된 것으로 이해될 수 있다. 이러한 현상은 II-VI 반도체에서 흔히 관찰되는 현상으로 p형 불순물이 박막 내에 존재하는 자유전자를 보상하여 생기기 때문에 일반적으로 보상효과(compensation effect)라고 부른다.

Fig. 6에는 Al의 도핑농도를 0-3 at%로 변화시켜가면서 각각 air와 수소 분위기에서 도핑농도가 ZnO 박막의 전도도에 미치는 영향을 나타내었는데, 실험결과 약 0.5 at%에서 가장 높은 전기 전도도를 보였으며 그 이상으로 농도가 증가하는 경우 전도도가 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 이는 Al의 ZnO에서의 용해도 이상으로 과도히 도핑된 Al이 격자의 interstitial 자리를 차지함으로써 ionized impurity scattering이 증가하여 전기 전도도가 감소하는 것으로 판단된다[22].

### 3-4. 투명 전도성물질로서의 ZnO의 활용; WO<sub>3</sub> 전기착색창

앞서 언급하였던 바와 같이 투명 전극물질로 현재 주로 사용되어

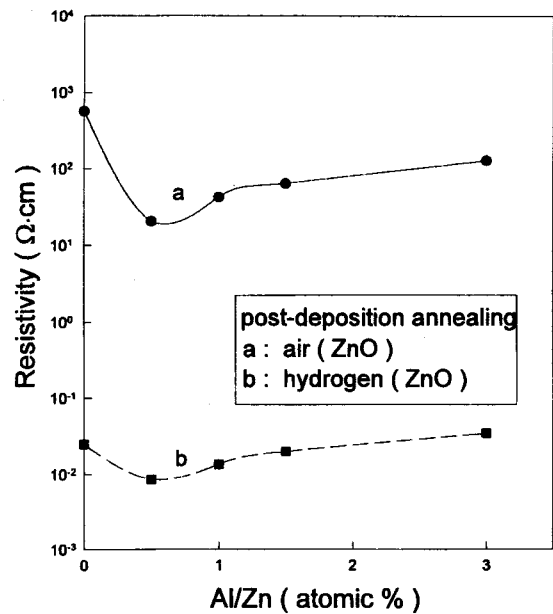
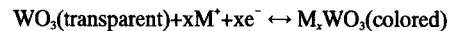


Fig. 6. The electrical resistivity of ZnO:Al film as a function of the ratio of Al/Zn atomic percent.

지고 있는 ITO의 대체물질로서 ZnO:Al을 WO<sub>3</sub>를 이용한 전기착색창(electrochromic window)의 전극물질로 사용하여 그 활용가능성을 조사하였다. WO<sub>3</sub>박막의 전기적 착색(coloration) 및 탈색(bleaching) 현상을 관찰하기 위하여 액체 전해질 내에서 뿐만이 아니라, 대형전물의 에너지 절약형 전기착색창, 태양전지, 혹은 눈부심 방지용 거울 등으로의 실제적인 응용을 위한 방안으로 고체 전해질을 이용한 고체형 전기착색창을 제작하여 실험하였다. WO<sub>3</sub>박막의 착색 및 탈색과정에 대한 전기화학 반응식은 아래와 같이 표현되어진다.



여기서 M<sup>+</sup>는 수소나 금속이온을 나타내며 x는 0과 1사이의 값을 갖는다. 이들 이온이 WO<sub>3</sub>박막과 결합하여 M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>와 같은 tungsten trioxide bronze를 형성하면서 박막의 착색현상이 일어나게 된다. 또한 이 반응은 가역반응으로서 tungsten trioxide bronze를 산화시키면 본래의 WO<sub>3</sub>박막으로 되돌아오게 된다.

이러한 전기적 착색 및 탈색현상은 x값과 박막의 결정성에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다[23]. WO<sub>3</sub>박막은 400 °C 이상의 온도로 열처리할 경우 결정성을 갖게 된다. 그러나 착색 및 탈색현상이 일어나기 위해서는 박막의 성질이 비정질일 경우에 유리하므로 이보다 낮은 온도에서의 열처리가 요구된다. 또한 열처리 시간의 증가도 박막의 효율을 떨어뜨리는 요인이 된다. 본 연구에서 사용된 박막의 열처리 온도는 120 °C로 하였을 경우 가장 좋은 결과를 얻었다. 한편, 이러한 열처리 조건은 투명 전도막으로 사용된 ZnO박막의 전도도에도 크게 영향을 미치게 된다. 높은 온도에서의 장시간의 열처리는 WO<sub>3</sub>내의 탄소와 같은 불순물을 제거하지만 결정화로 인해 그 효율을 저하시키는 것뿐만 아니라 그 하부의 전극인 ZnO박막의 저항을 증가시키기 때문이다.

액체 전해질로 사용된 LiCl 수용액 내에 제조한 ZnO/WO<sub>3</sub> 박막을 설치한 후 음극을 가하고, 반대편 전극에 양극을 가하여 착색/탈색 현상을 관찰할 수 있다. 착색현상은 수 초내에 이루어지고 색깔은 푸른 빛을 띄었으며, 좀 더 높은 인가전압과 액체 전해질내의 전이 이온의 양이 증가할수록 짙은 갈색빛을 나타내었다. 탈색현상은 위의 경우와 반대로 전극을 걸어주면 일어나며 시간은 역시 수 초내에

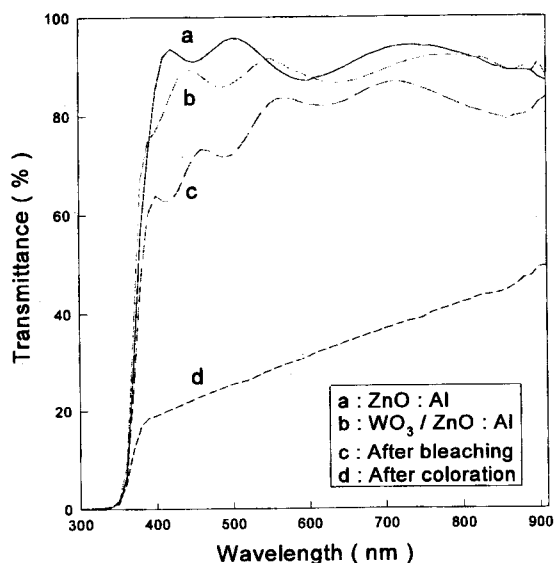


Fig. 7. Typical optical transmittance spectra of  $\text{WO}_3/\text{ZnO}:\text{Al}$  electrochromic windows after bleaching and coloration.

이루어졌고, 착색 및 탈색과정이 여러번 반복될수록 완전한 탈색을 위해서 조금 더 높은 인가전압이 필요하였다.

이러한 착색효과는 앞서 기술된 전기화학 반응식과 같이 수용액 내의  $\text{Li}^+$ 이  $\text{WO}_3$  박막표면으로 이동하여 반응하면서 일어나게 되는데, 이때의 반응은 박막의 표면에 국한된 것이 아니라 그 내부에서도 이루어진다. 따라서 박막의 두께가 두꺼울수록 이러한 이온의 반응면적이 증가하여 더욱 효과적인 착색현상을 관찰할 수 있었다. 또한 착색과 탈색과정을 반복할수록 그 효율이 감소하게 되는데, 이는  $\text{WO}_3$  박막내의 잔여  $\text{Li}^+$ 이온이 미처 다 빠져나오지 못하는데 그 원인이 있는 것으로 알려져 있다[24]. 이러한 잔여이온의 제거를 위해서는 더 높은 인가전압이 필요하지만 이러한 경우 박막의 파손이 따르므로, 결과적으로는 박막의 효율은 저하되게 된다. 이러한 현상을 방지하기 위하여 최근에는  $\text{TiO}_2$ 를  $\text{WO}_3$ 에 첨가하여  $\text{Li}^+$ 의 trapping site로써의 defect bonds 수를 감소시켜  $\text{Li}^+$ 이온이  $\text{WO}_3$  박막속에 잔여하는 것을 방지하면서 박막의 착색 및 탈색의 반복과정에 의한 효율의 저하를 줄일 수 있다는 연구결과가 보고된 바 있다[25].

제조된  $\text{WO}_3/\text{ZnO}:\text{Al}$  박막의 가시광 영역(400-800 nm)에서의 가시광 투과율은 70-80% 정도로 나타났으며 이는  $\text{ZnO}:\text{Al}$  박막의 투과율(90% 이상)보다는 다소 낮아졌다. Fig. 7에는  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{WO}_3/\text{ZnO}:\text{Al}$  박막의 투과율 및  $\text{LiCl}$  액체 전해질내에서 착색과 탈색단계를 거친 후의 전형적인 가시광 투과율을 나타내었다. 제조된  $\text{WO}_3/\text{ZnO}:\text{Al}$  박막을 1.5 V의 전압에서 4분 동안 착색한 후 가시광 투과율은 약 30-40% 정도로 감소하였으며, 역전압에서 충분한 시간 동안 탈색시킨 경우에는 투과율이 증가하여 오히려  $\text{ZnO}:\text{Al}$  박막의 경우와 거의 비슷한 가시광 투과율을 보였다. 일정한 전압하에서 착색 시간이 증가함에 따라  $\text{WO}_3/\text{ZnO}$  박막의 가시광 영역에서의 빛 투과율은 점차 감소하여 5분 이상의 시간이 지나게 되면 투과율은 10-17%까지 매우 낮아지는 결과를 보였다. 그러나 이와같이 과도한 착색반응후에는 탈색이 완전하게 이루어지지 않음을 관찰할 수 있었는데, 이러한 현상은 착색반응의 조건보다 더 높은 인가전압을 충분한 시간 동안 가해 주게 되면 어느정도 해결되지만 횟수를 거듭함에 따라 박막의 파손에 의해 가역적인 경향이 점차 감소하는 것을 관찰하였다. 착색 시간을 일정하게 하고 인가전압을 증가시키는 경우 역시 박막의 가시광 투과율은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 여러 가지 인가전압 하에서 2분간 착색 및 탈색과정을

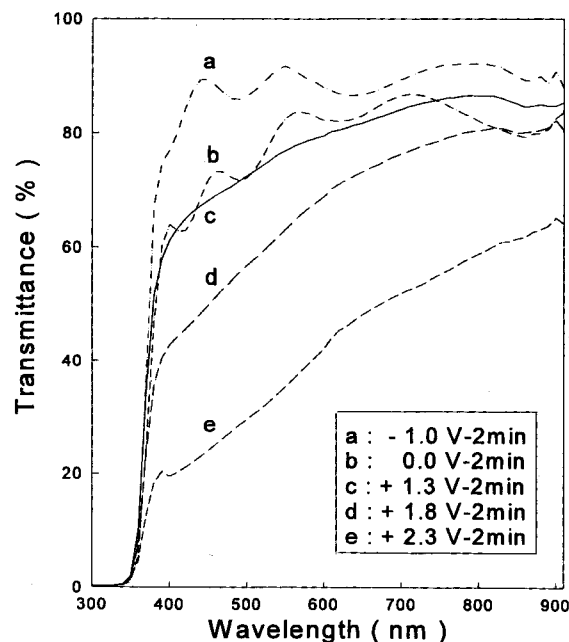


Fig. 8. UV/visible spectra of  $\text{WO}_3/\text{ZnO}:\text{Al}$  electrochromic windows at different applied potentials.

액체 전해질내에서 여러번 거친 후에는 오히려 빛 투과율이 향상되는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 과정을 반복할수록 박막이 부분적으로 용액내로 박리되기 때문에 나타나는 현상으로 이해된다. 실험을 통해 관찰된 바에 따르면 기판과 박막의 adhesion이 좋지 않은 부분은 여러번의 착색 및 탈색과정을 거친후 부분적으로 박막이 떨어져나감을 확인할 수 있었다.

고체 전해질을 이용한  $\text{ZnO}/\text{WO}_3$  박막에 대한 가시광 투과율은 Fig. 9와 10에 나타내었다. Fig. 9에는 일정 전압하에서 시간에 따른 빛 투과율의 변화를 나타내었으며, Fig. 10은 일정 시간내에서 인가전압을 변화시켰을 때의 빛 투과율의 변화를 나타내었다. 고체형 전기착색막의 결과 역시 액체 전해질을 사용하였을 경우와 유사한 경향의

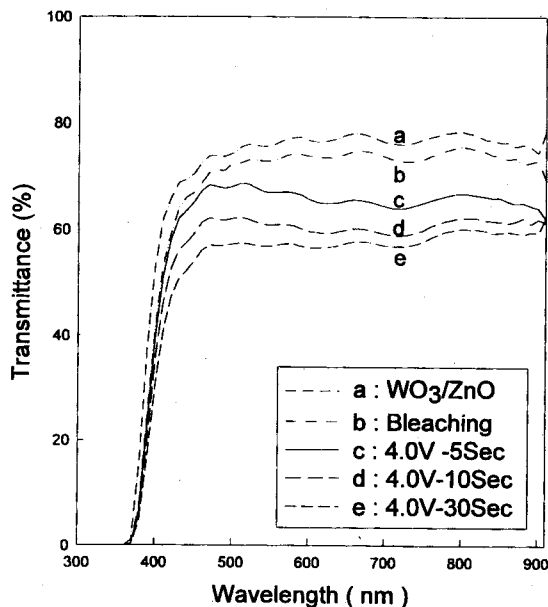


Fig. 9. UV/visible spectra of  $\text{WO}_3/\text{ZnO}:\text{Al}$  electrochromic windows for different time duration.

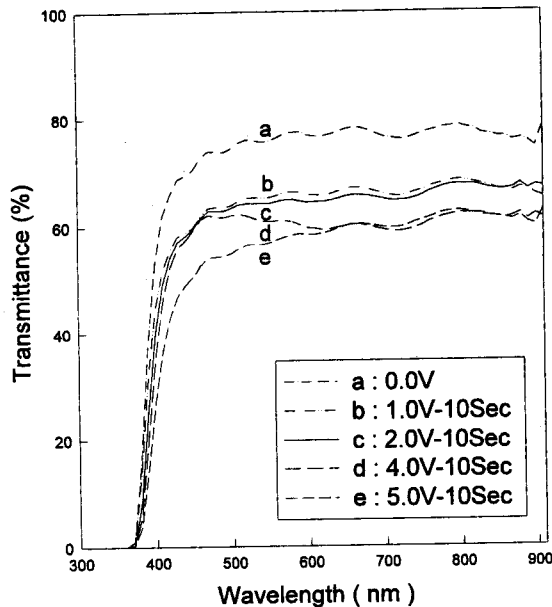


Fig. 10. UV/visible spectra of  $\text{WO}_3/\text{ZnO:Al}$  electrochromic windows at different applied potentials.

빛 투과율 변화를 나타내었으나 고체 전해질내의  $\text{Li}^+$ 이온의 부족과 액체 전해질에 비해 낮은 전도성으로 인해 비교적 작은 폭의 가시광 투과율 변화를 나타내었다. 착색 및 탈색반응에 소요되는 시간은 수 초 이내로 짧았으며, 높은 인가전압과 오랜 시간 동안의 착색반응후에는 가역반응을 위한 성능저하가 관찰되었다. 고체 전해질을 사용하였을 경우에는 액체 전해질의 경우와 비교할 때 더욱 넓은 가시광 영역에서 고른 투과율 변화를 보이는 것으로 나타났다.

본 실험에서  $\text{ZnO}/\text{WO}_3$  박막의 전기적 착색 및 탈색현상은 가해진 전압에 따라 그 정도에 차이는 있으나 가시광 영역의 빛 투과율을 감소시키는 결과를 얻었다. 그러나 대형건물의 에너지 절약형 전기 착색창으로서의 활용성을 평가하기 위해서는 근적외선 영역의 빛 투과율이 낮고 가시광 영역의 빛 투과율을 높이는 것이 필수적이다. 본 실험에서 측정된 투과율은 가시광 영역에 국한되어 있기 때문에 전기착색창으로서의 유용성을 판단하기 위해서는 장파장에서의 빛 투과율 또한 조사되어야 할 것이다.

본 실험을 통해서 높은 전기 전도성을 가지면서 투명한 전극 재료로서 Al이 도핑된  $\text{ZnO}$  박막이 sol-gel 법을 사용하여 제조되었으며 그 활용성을 보이기 위해  $\text{WO}_3$  박막을 이용한 전기착색창을 제작되었다.  $\text{ZnO:Al}$ 을 투명전극재료로 사용한 결과는 아직 보고된 바 없으며 본 연구에서 시험적으로 제작된  $\text{WO}_3$  전기착색창 뿐만 아니라 투명전극을 필요로 하는 여러 가지 광소자에 있어서 이  $\text{ZnO:Al}$  박막은 다양한 활용도를 가지게 될 것으로 생각된다. 현재까지 주로 사용되고 있는 ITO 투명전극에 비해서 약 10배 이상 큰 전기 비저항을 나타내고는 있지만 제작의 용이성이나 재료의 저렴함을 고려할 때 특수한 용도의 투명전극으로서 ITO를 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

투명전도성  $\text{ZnO}$  및  $\text{ZnO:Al}$  박막을 sol-gel법에 의해 제조하여 그 구조적, 광학적, 그리고 전기적인 특성들을 조사하였다. 또한 제조된 박막의 투명전극으로서의 활용성을 평가하기 위하여  $\text{WO}_3$ 를 이용한 전기적 착색창(electrochromic window)을 제조하였다.

(1)  $400^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 열처리된  $\text{ZnO:Al}$ 은 (002)방향의 강한 결정성을 나타내었고 hexagonal wurtzite의 격자구조를 가지고 있었으며 격자상수는 각각  $a=3.254\text{ \AA}$ ,  $c=5.213\text{ \AA}$ 으로 관찰되었다.

(2) 제조된  $\text{ZnO}$  및  $\text{ZnO:Al}$  박막은 가시광 영역의 빛 투과율이 90%이상으로 매우 투명하였고, Al이 약 0.5 at% 도핑되었을 경우 약  $8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 의 가장 낮은 비저항을 나타내었다.  $\text{ZnO}$  박막의 전도도는 Na를 첨가하게 되면 보상효과로 인해 급격히 감소하였다.

(3) 액체 전해질과 고체 고분자 전해질을 이용하여  $\text{WO}_3/\text{ZnO:Al}$  박막의 전기적 착색 및 탈색현상을 관찰하였다. 제조된 박막의 가시광 영역의 빛 투과율은  $\text{WO}_3$  박막의 영향으로 인해 순수한  $\text{ZnO:Al}$ 에 비해 약간 낮은 약 70-80%를 나타내었고 착색반응을 시킬 경우 액체 전해질내에서는 20-30%, 고체 전해질을 이용한 경우는 50% 정도까지의 빛 투과율 변화 범위내에서 가역성을 보였으며 이러한 전기적 착색 및 탈색현상은 고체 전해질에서 더욱 민감하여 약 수 초 이내에 착색 및 탈색이 이루어졌다.

(4)  $\text{WO}_3$  전기착색창이  $\text{ZnO:Al}$  박막을 투명전극으로 사용하여 처음으로 제작되었다. 이러한  $\text{ZnO:Al}$  투명전극은 앞으로 전기착색창 등과 같이 전기전도도에 그리 민감하지 않은 용도의 투명전극으로서 그 활용가능성이 있을 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

- Morita, H. and Washida, H.: *Japan J. Appl. Phys.*, **19**, L 228(1980).
- Koshida, N. and Tomita, O.: *Japan J. Appl. Phys.*, **24**, 92(1985).
- Shizukuishi, M., Shimizu, I. and Inoue, E.: *Japan J. Appl. Phys.*, **20**, 2359(1981).
- Ngasu, M. and Koshida, N.: *J. Appl. Phys.* **71**, 398(1992).
- Kobayashi, H., Mori, H., Ishida, T. and Nakato, Y.: *J. Appl. Phys.*, **77**, 1301(1995).
- Kobayashi, H., Kogetsu, Y., Tomofuji, T. and Takata, S.: *J. Cryst. Growth*, **117**, 370(1992).
- Eberspacher, C., Fahrenbruch, A. L. and Bube, R. H.: *Thin Solid Films*, **136**, 1(1986).
- Nanto, H., Minami, T., Shooji, S. and Takata, S.: *J. Appl. Phys.*, **55**, 1029(1984).
- Petrou, P., Singh, R. and Brodie, D. E.: *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 930 (1982).
- Sato, H., Minami, T., Miyata, T., Takata, S. and Ishii, M.: *Thin Solid Films*, **246**, 65(1994).
- Lau, W. S. and Fonash, S. J.: *J. Electron. Mater.*, **16**, 141(1978).
- Varkey, A. J. and Fort, A. F.: *Thin Solid Films*, **238**, 211(1994).
- Park, H. C., Moon, H. and Jung, S. C.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 526(1991).
- Tang, W. and Cameron, D. C.: *Thin Solid Films*, **238**, 83(1994).
- Choi, Y.-S., Lee, C.-G. and Cho, S. M.: *Thin Solid Films*, **289**, 153(1996).
- Unuma, H., Tonooka, K., Sozuki, Y., Furusaki, T., Kodaira, K. and Matsushita, T.: *Journal of Materials Science Letters* **5**, 1248 (1986).
- Choi, Y., Cho, W. I., Cho, B.-W. and Yun, K. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 67(1990).
- Choi, Y., Cho, W. I., Cho, B.-W. and Yun, K. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 55(1992).
- Powder Diffraction File, Data Card 5-644, 3c PDS International Centre for Diffraction Data, Swartmore, PA.

20. Pankove, J.I.: "Optical Processes in Semiconductors", Dover Publications, New York(1970).
21. Roth, A. P., Webb, J. B. and Williams, D. F.: *Solid State Commun.*, **39**, 1269(1981).
22. Ohya, Y., Saiki, H. and Takahashi, Y.: *Journal of Materials Science*, **29**, 4099(1994).
23. Villachon-Renard, Y., Leveque, G., Abdellaoui, A. and Donnadiou, A.: *Thin Solid Films*, **203**, 33(1991).
24. Morita, H. and Washida: *Oyo Butsuri*, **51**, 488(1982).
25. Hashimoto, S. and Matsuoka, H.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**(8), 2403(1991).