

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

表面改質鋰錳氧化物之全固態薄膜鋰電池研究
Surface modified of LiMn_2O_4 for all-solid-state thin film
lithium battery

計畫編號：107A023

受委託機關(構)：國立雲林科技大學電子工程系

計畫主持人：陳錫釗

聯絡電話：(05)534-2601 ext4342

E-mail address：hcchen@yuntech.edu.tw

協同主持人：無

研究期程：中華民國 107 年 02 月至 107 年 12 月

研究經費：新臺幣 45 萬 2 千元

核研所聯絡人員：陳駿昇

報告日期：107 年 12 月 20 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
ABSTRACT.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
貳、研究方法與過程.....	5
一、射頻磁控濺鍍五氧化二鉬薄膜在 ITO/GLASS.....	5
二、陰極電弧法製備二氧化鋯在 ITO/GLASS.....	6
三、半電化學元件特性分析.....	6
(一) SEM 量測分析.....	6
(二) XPS 量測分析.....	7
(三)可見光光譜儀分析穿透率變化(ΔT)及光學密度差(ΔOD) 與著色效率.....	7
(四)循環伏安分析及交流阻抗分析.....	8
參、主要發現與結論.....	10
一、主要發現.....	10
(一) SEM 量測分析.....	10
二、結論.....	16
(一)五氧化二鉬作為離子傳導層.....	16
(二)二氧化鋯為離子傳導層.....	16
肆、參考文獻.....	18
伍、會議或論文發表與競賽成果.....	21
一、投稿 SCI 文章摘要.....	21
二、投稿 OPTIC2018 國際會議摘要.....	23
三、競賽獲獎.....	24
(一) 中國工程師學會 107 年度工程論文競賽獲得電子組第一名	

【特優獎】	24
(二)參加 2018 光寶創新競賽技術創新組獲得【最佳潛力獎】	25

中文摘要

近年來，二氧化鋯因為材料穩定、電化學能力佳、無毒、價格便宜，所以漸漸被用於電化學元件材料上，因此，我們希望使用此材料作為全固態鋰錳氧化物電池的表面改質材料，可以跟目前市面上常見的五氧化二鉬的電化學能力比較。五氧化二鉬雖然皆具有高離子傳導性、較高的光學穿透率、良好的化學與熱穩定性等優點，但有價格昂貴的缺點，從而增加電池的成本。相較於二氧化鋯，不僅有良好的離子傳導率和光學穿透率，價格比五氧化二鉬靶材更便宜。故本研究完成射頻磁控濺鍍法濺鍍五氧化二鉬，及以陰極電弧法製備二氧化鋯，搭配常用的氧化鎢作為電致變色層，找出五氧化二鉬濺鍍參數中的最佳氧氬流量比(控制相同厚度)、薄膜厚度(由沉積時間來控制)、二氧化鋯之最佳製鍍壓力。實驗結果顯示， ZrO_2 在鍍膜壓力為 45 mTorr 時與氧氬比為 0.27 時，經由折射率與微觀形貌得知製備出的 ZrO_2 較為鬆散，而在電致變色特性上有最大的著、退色穿透率變化為($\Delta T=55.43\%$)以及循環伏安分析與交流阻抗分析上有最大滯環面積為($Q=23.5mC$)與最低電阻值 $19.37k\Omega$ ，經由公式可推算出此參數下的離子傳導率為 $0.344 \times 10^{-6} S/cm$ ，綜觀上述，二氧化鋯有望可以取代五氧化二鉬作為較低成本的離子傳導層材料。

關鍵字：射頻磁控濺鍍、陰極電弧法、五氧化二鉬、二氧化鋯、固態電解質層

Abstract

In recent years, zirconium dioxide (ZrO_2) has been used as a material for electrochemical devices because of its stable material, good electrochemical performance, nontoxicity, and low price. Therefore, this study completed the RF magnetron sputtering method of sputtering tantalum pentoxide, and the cathode arc method to prepare zirconium dioxide, with the commonly used tungsten oxide as the electrochromic layer, to find the tantalum pentoxide (Ta_2O_5) sputtering good oxygen argon flow ratio (control the same thickness), film thickness (controlled by deposition time), optimal plating pressure of zirconium dioxide. From experimental results that ZrO_2 is at 45 mTorr when the coating pressure is 45 mTorr. When the ratio of oxygen to argon is 0.27, the prepared ZrO_2 is looser through the refractive index and the microscopic morphology, and the maximum change in the electrochromic property, the change in the fading transmittance is ($\Delta T=55.43\%$) and the cycle. The volt-Amperance analysis and AC impedance analysis have the largest hysteresis area ($Q=23.5mC$) and the lowest resistance value of 19.37 k Ω . The ionic conductivity under this parameter can be calculated by the formula to be $0.344 \times 10^{-6} S/cm$. Zirconium dioxide is expected to replace tantalum pentoxide as the ion conducting layer material.

Keyword: RF magnetron sputtering, cathodic arc method, tantalum pentoxide(Ta_2O_5), zirconium dioxide(ZrO_2), solid electrolyte layer

壹、計畫緣起與目的

人們為了追求生活品質以及更加舒適與便利的生活環境促使科技及工業的迅速發展，同時也造成地球上能源的大量損耗、生態環境的嚴重破壞、廢氣的排放汙染等問題產生，導致全球暖化問題日益嚴重。然而除了開發新能源外，如何善用與節約太陽能等替代性能源也是另一種減緩的方式。為了因應上述節約能源，綠色技術的意識逐漸受到重視[1]，故政府也積極推動政策希望能提升國內再生能源與其產業技術之發展，因此節能產品開發成為未來重要的方向。

藉由電致變色作為驅動機制的節能元件中為目前較受到重視的節能產品，主要是擁有以下幾項獨特的優點：(1)低電壓驅動、(2)具記憶效應、(3)可受電壓控制穿透度、(4)良好的響應時間及(5)循環壽命較長，另外與其他節能的元件差別在可利用外加低電壓促使電致變色元件產生光學之穿透度變化和具有可逆性，以及可以調變及控制不同入射波長電磁輻射之入射量用以隔檔輻射熱來源，透過此方式達到室內濾光、明暗控制等的功能應用，使得電致變色元件在實用產品上極具有優勢的發展潛力[2, 3]。

目前全固態鋰電池可以透過改質方式來提升電化學能力，改質的方法可分為兩大類，第一種為摻雜金屬離子(鋁、錳、鐵、鈦、鈎、鉻、鈹、鈷、鎳、銅、鋅及鏷...等)於正極材料的結構中[4]，來穩定鋰錳氧化物的結構穩定性與電化學能力。第二種為表面改質，將金屬氧化物包覆於表面，另一種為有機物表面處理法。表面處理主要是為了抑制電極與電解質的分解及保護活性物質結構，進而提高活性物質電化學能力。表面改質材料如 Li_3PO_4 [5]、 Mn_2O_3 [6]、 TiO_2 、 Ta_2O_5 等。

然而，二氧化鋯因為材料穩定、電化學能力佳、較高的離子導電率、無毒、價格便宜，所以漸漸被用於電化學元件材料上，因此，我們希望使用此材料作為全固態鋰錳氧化物電池的表面改質材料，可以跟目前市面上常見的五氧化二鉬的電化學能力比較。五氧化二鉬雖然皆具有高離子傳導性、較高的光學穿透率、良好的化學與熱穩定性等優點，但有價格昂貴的缺點，從而增加電池的成本。相較於二氧化鋯，不僅有良好的離子傳導率和光學穿透率，價格比五氧化二鉬靶材更便宜，如圖 1 所示。

金屬	品種	單位	價格	周漲跌	周漲跌幅	年初至今
鋯	鋯英砂	元/噸	9000	250	2.86%	26.76%
	硅酸鋯	元/噸	11100	500	4.72%	18.09%
鈦	海綿鈦	元/噸	70000	0	0.00%	40.00%
	鈦精礦	元/噸	1350	-50	-3.57%	8.00%
錳	電解錳	元/噸	11300	-200	-1.74%	-28.25%
	二氧化錳	元/噸	10900	0	0.00%	0.00%
鋯	鋯錠	元/噸	7250	0	0.00%	5.84%
鉬	氧化鉬	元/公斤	1505	60	4.15%	2.03%
鈦	鈦	元/公斤	1260	20	1.61%	-11.58%
鎢	鎢錠	元/噸	14300	550	4.00%	6.72%
鈷	精鈷	元/噸	68500	-250	-0.36%	-3.52%
鎳	鎳	元/噸	57000	-1000	-1.72%	15.00%
	鎳錠	元/噸	55500	-1000	-1.77%	12.12%

數據來源: wind、百川資訊、廣發證券發展研究中心

圖 1. 2017 六月金屬漲跌狀況[7]

有鑑於此，本研究將著重於二氧化鋯半電化學元件之研究探討，希望能提高二氧化鋯之效率並取代五氧化二鉬，進而降低材料成本。最後透過電致變色的電化學能力比較二氧化鋯與五氧化二鉬的優缺點，找出適合全固態鋰錳氧化物電池的表面改質材料。

貳、研究方法與過程

本計畫分三個階段射頻磁控濺鍍完成二氧化鈳固態電解質與效率提升，其中第一階段為射頻磁控濺鍍五氧化二鈮(Ta_2O_5)於ITO/Glass上，並找尋最佳參數；第二部分為射頻磁控濺鍍二氧化鈳(ZrO_2)於ITO/Glass上，並找尋最佳參數；第三部分為製作成半電化學元件，將兩者比較與分析光學特性以及電化學特性。

一、射頻磁控濺鍍五氧化二鈮薄膜在ITO/Glass

射頻磁控濺鍍五氧化二鈮薄膜，如圖 2 所示。執行步驟如下所示：

Step 1: 開啟 Sputter 機台、冷卻水系統與 N_2 氣瓶打開，通入 N_2 把腔體破真空。

Step 2: 將清洗完畢的 ITO/Glass 基板固定於載台。

Step 3: 使用機械幫浦將腔體抽真空至 3×10^{-3} Torr。

Step 4: 通入氬氣與氧氣作為濺鍍氣氛，利用質流控制器控制氬氣與氧氣比例。

Step 5: 改變射頻磁控濺鍍參數沉積 Ta_2O_5 薄膜，並尋找最佳參數。

Step 6: 濺鍍完成後，等待機台冷卻並取出試片，即可獲得 Ta_2O_5 /ITO/Glass。

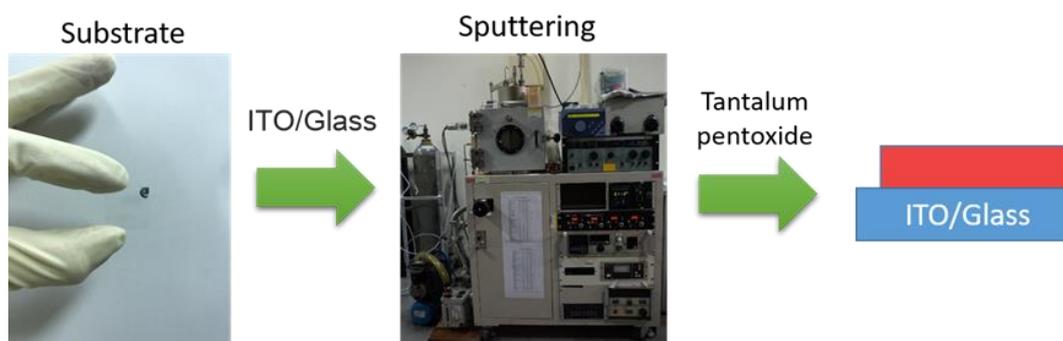


圖 2. 射頻磁控濺鍍五氧化二鉬在 ITO/Glass

二、陰極電弧法製備二氧化銦在 ITO/Glass

本實驗透過陰極電弧法製備二氧化銦薄膜的機台是由行政院原子能委員會-核能研究所(物理組)所提供，其蒸鍍裝置為行政院原子能委員會-核能研究所(物理組)之裝置，裝置與運作示意圖如圖 3 所示，搭配機械幫浦、魯式幫浦和渦輪真空幫浦，所使用到的氣體為氬氣與氧氣。

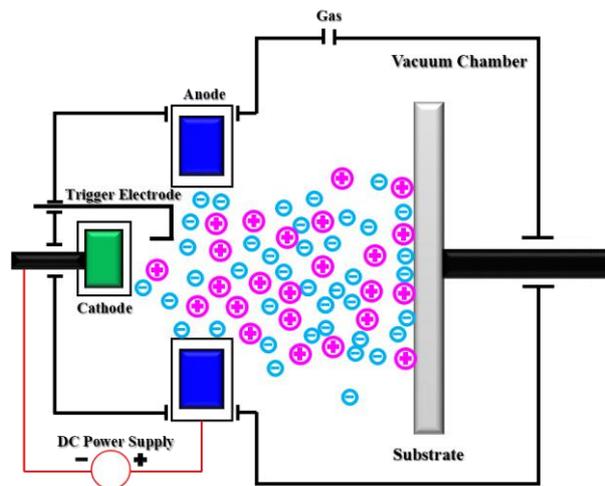


圖 3. 陰極電弧裝置與運作示意圖

三、半電化學元件特性分析

(一) SEM 量測分析

本實驗藉由 FE-SEM 的成像來觀察薄膜表面粗糙度以及薄膜厚度，所使用之 FE-SEM 儀器為 JEOL 公司所製造，型號為 JSM-6701F，如圖 4 所示。



圖 4. 冷場發射掃描式電子顯微鏡

(二) XPS 量測分析

本實驗所使用的 X 光電子能譜儀之型號為 JEOL-JAMP9500F，如圖 7 所示，X 光源為雙陽極 MgK- α /AlK- α ，加速電壓為 0.5~30KV，能量解析度為 0.8%。主要用分析不同的氧氫流量比對所製備之五氧化二鉍或二氧化鈦薄膜的化學鍵結，是否會因為氧氫流量比的增加而束縛能會有所改變。

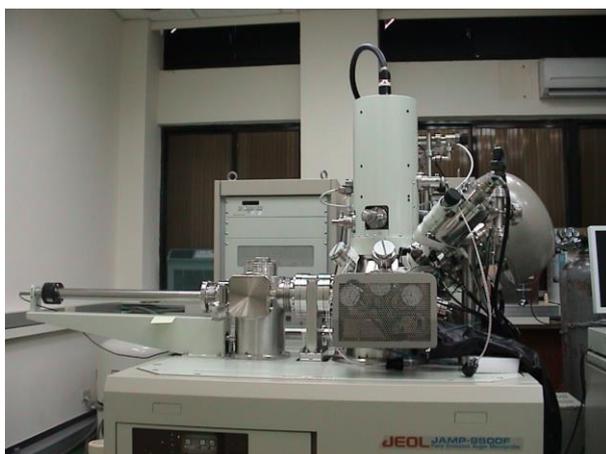


圖 5. X 光電子能譜儀

(三) 可見光光譜儀分析穿透率變化(ΔT)及光學密度差(ΔOD)與著色效率

Step 1: 將 ZrO_2 or Ta_2O_5 /Glass 試片放置光譜儀中間，進行量

測 ZrO_2 or Ta_2O_5 薄膜折射率，並記錄與分析。

Step 2: 以恆電位儀施以+1V~-1V 進行著色(Tcoloring)、退色(Tbleaching)，當施以-1v 進行著色，著色後，放置光譜儀量測穿透率；當施以+1V 進行退色，退色後，放置光譜儀量測穿透率，依照 $\Delta OD = \log(Tbleaching/Tcoloring)$ 計算出光學密度以及穿透率差，並記錄。

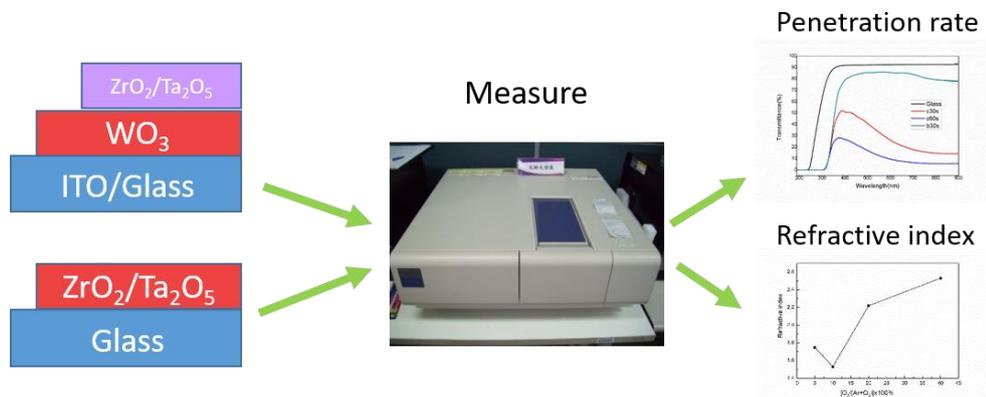


圖 6. 半電化學元件光學特性量測

(四) 循環伏安分析及交流阻抗分析

Step 1: 將試片半電化學元件置放於工作電極，輔助電極為白金電極，參考電極為飽和甘汞電極，並放置 0.1M 過氯酸鋰+碳酸丙烯之溶液。

Step 2: 測量循環伏安分析時將恆電位儀之電位設定電壓為 +1V~-1V，掃描速率為 5mV/sec，量測試片的氧化還原反應，觀察其電流變化情形，並記錄。

Step 3: 測量交流阻抗時將恆電位儀之頻率設定為 10KHz~1Hz，觀察其交流阻抗圖，並記錄。

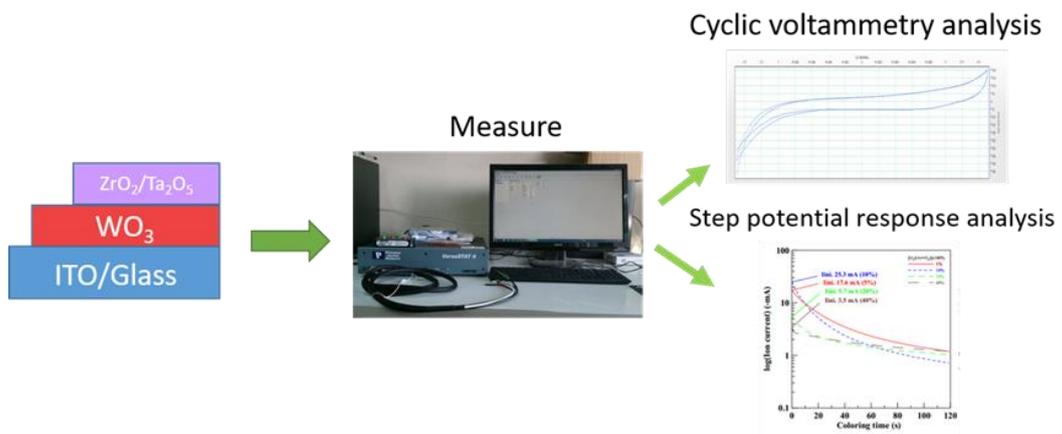


圖 7. 半電化學元件電化學特性分析

參、主要發現與結論

一、主要發現

(一) SEM 量測分析

由圖 8 Glass/ITO/WO₃/Ta₂O₅ 半元件之 SEM 俯視面圖可看出氧氬流量比為 0.1 時，所濺鍍出的五氧化二鉭薄膜較為疏鬆，而當氧氬流量比逐漸增加至 0.15 及 0.2 時，所製備出的五氧化二鉭薄膜逐漸形成較緻密的樣貌，其原因為當氧氬流量比較大時，相對於五氧化二鉭所需要的氧氣較為足夠，且薄膜需沉積至統一厚度時，雖然濺鍍速率較慢，但有較足夠的時間使薄膜在成長階段有較少的孔洞，進而有較緻密的結構。由圖 9 Glass/ITO/WO₃/Ta₂O₅ 半元件之 SEM 橫切面圖可看出不同的氧氬流量比所製備之五氧化二鉭薄膜均可得到柱狀組織結構，其中當氧氬流量比為 0.05 時有較大顆粒的出現，而在氧氬流量比為 0.1 時，較大顆粒的出現較多，意味著薄膜之間的孔隙較大，氧氬流量比為 0.15 及 0.2 時，逐漸形成較為緻密的柱狀薄膜結構，使得薄膜之間的孔隙較小。

由圖 10 Glass/ITO/WO₃/ZrO₂ 半元件之 SEM 俯視面圖可看出工作壓力為 15mTorr 時，所沉積出的二氧化鋯薄膜較為緻密，而當工作壓力逐漸加大時，薄膜的表面也逐漸呈現較疏鬆的結構，其原因為當作工作壓力逐漸增加時，雖然沉積速率較為快速，但原子或離子的碰撞機率也相對的較高，使得被轟擊出的原子或離子失去足夠的動能沉積於基板上，故較大的工作壓力所製備出的二氧化鋯薄膜會較鬆散，且當工作壓力愈大時，薄膜的附著性也逐漸降低。

由圖 11 Glass/ ZrO₂之 SEM 橫切面圖可看出不同的工作壓力下所製備之二氧化鋯薄膜可得到部分柱狀組織結構，其中當工作壓力為 15mTorr 和 25mTorr 時有較為緻密的柱狀薄膜結構，使得薄膜之間的孔隙較小，導致離子難以嵌入或嵌出於電致變色層，當工作壓力持續增加至 35mTorr 與 45mTorr 時可以看到二氧化鋯薄膜呈現較為鬆散的結構，意味著有較多孔隙可以讓離子更好嵌入或嵌出於電致變色層，然而當工作壓力增加到 55mTorr 與 65mTorr 時有出現脫膜的情形，這是因為陰極電弧法是屬於蒸鍍方式，當壓力較大時，薄膜的附著性會隨之下降，使得薄膜有部分脫落或剝落，而這種狀況也會影響到離子嵌入或嵌出於電致變色層的路徑，使得更多阻礙，導致較難著色或退色。

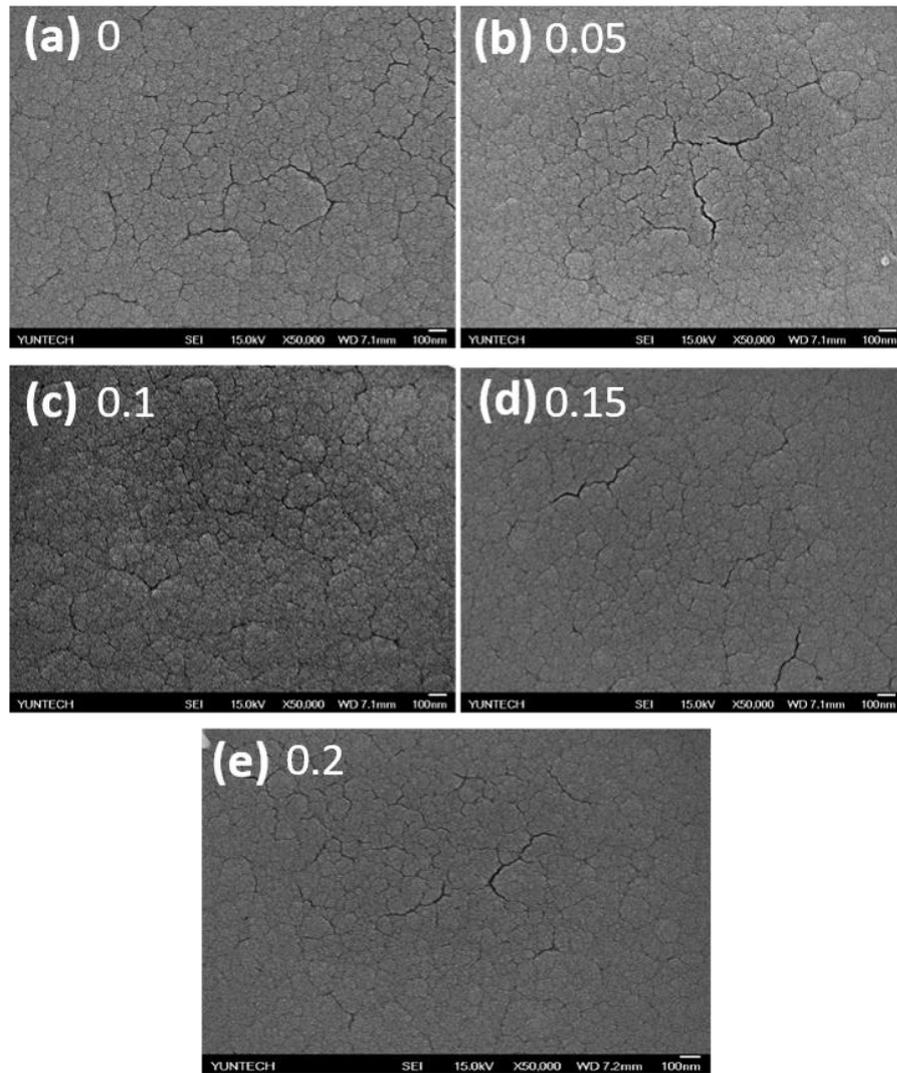


圖 8.五氧化二鉬薄膜厚度為 300nm，氧氣流量比為(a)0、(b)0.05、(c)0.1、(d)0.15、(e)0.2 之 Glass/ITO/WO₃/Ta₂O₅ 半元件的 SEM 俯視

圖

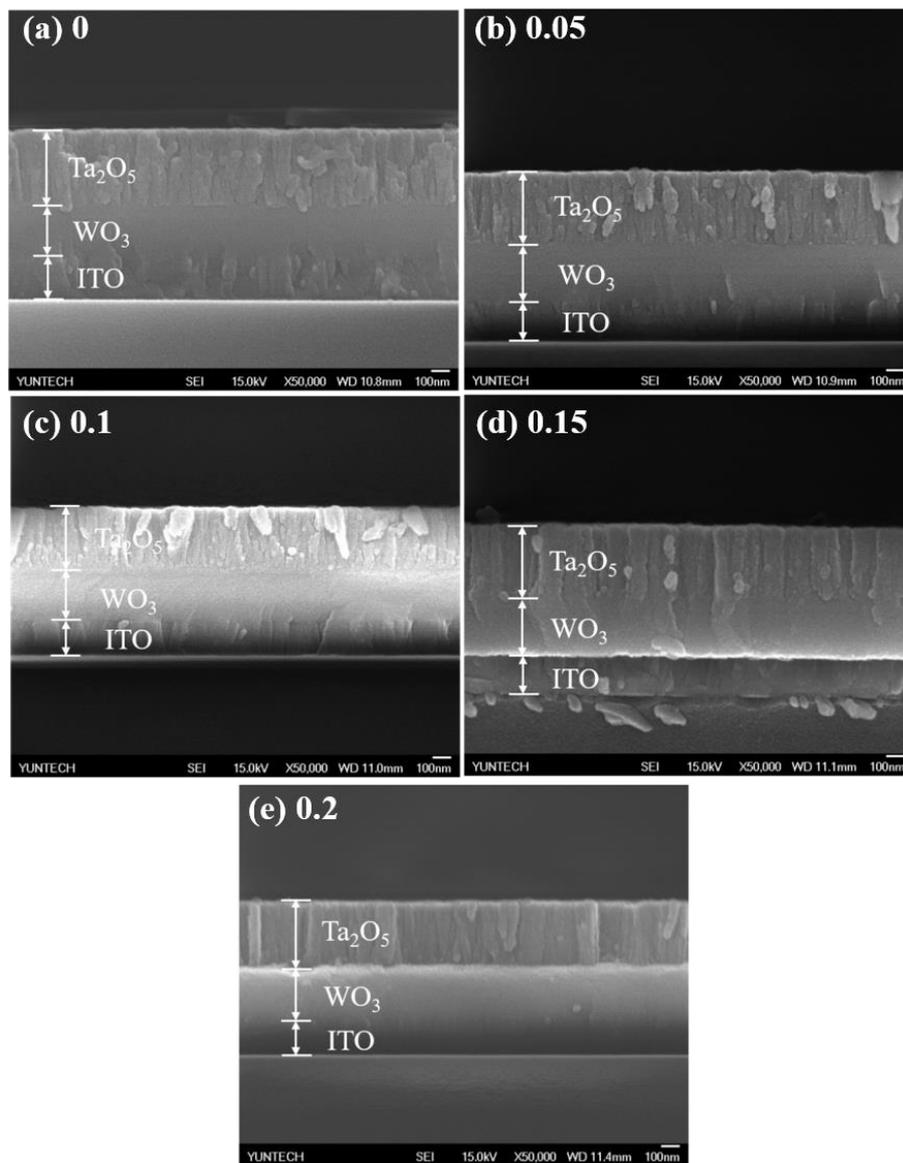


圖 9.五氧化二鉭薄膜厚度為 300nm，氧氣流量比為(a)0、(b)0.05、(c)0.1、(d)0.15、(e)0.2 之 Glass/ITO/ WO_3 / Ta_2O_5 半元件的 SEM 橫切面圖

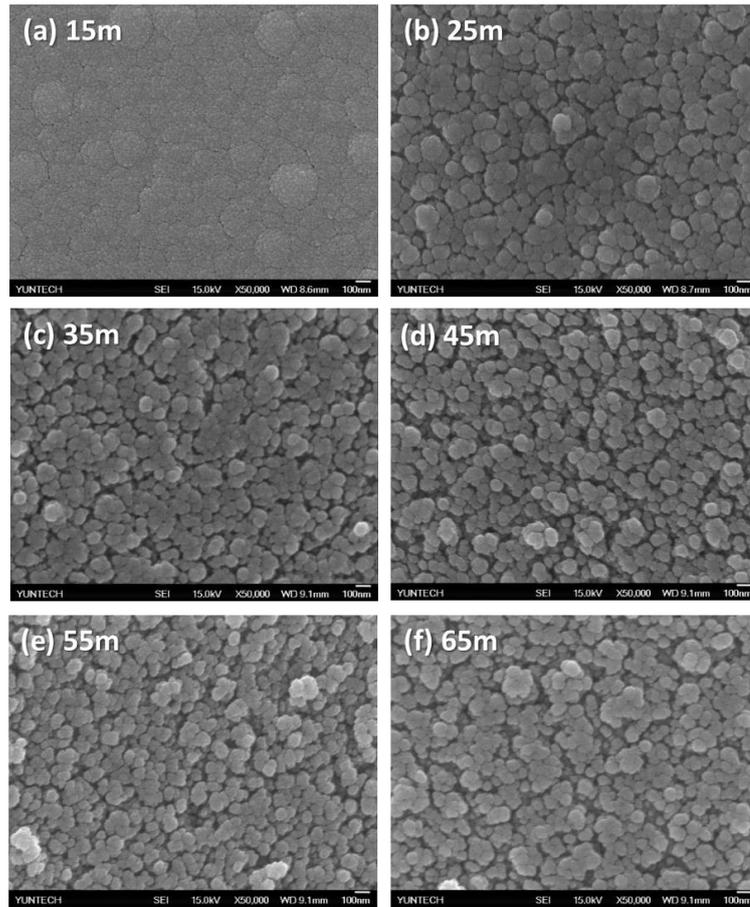


圖 10. 二氧化鋯薄膜厚度為 1 μ m，工作壓力為(a)15mTorr、(b) 25mTorr、(c) 35mTorr、(d) 45mTorr、(e) 55mTorr、(f) 65mTorr 之 Glass/ITO/ WO_3/ZrO_2 半元件的 SEM 俯視圖

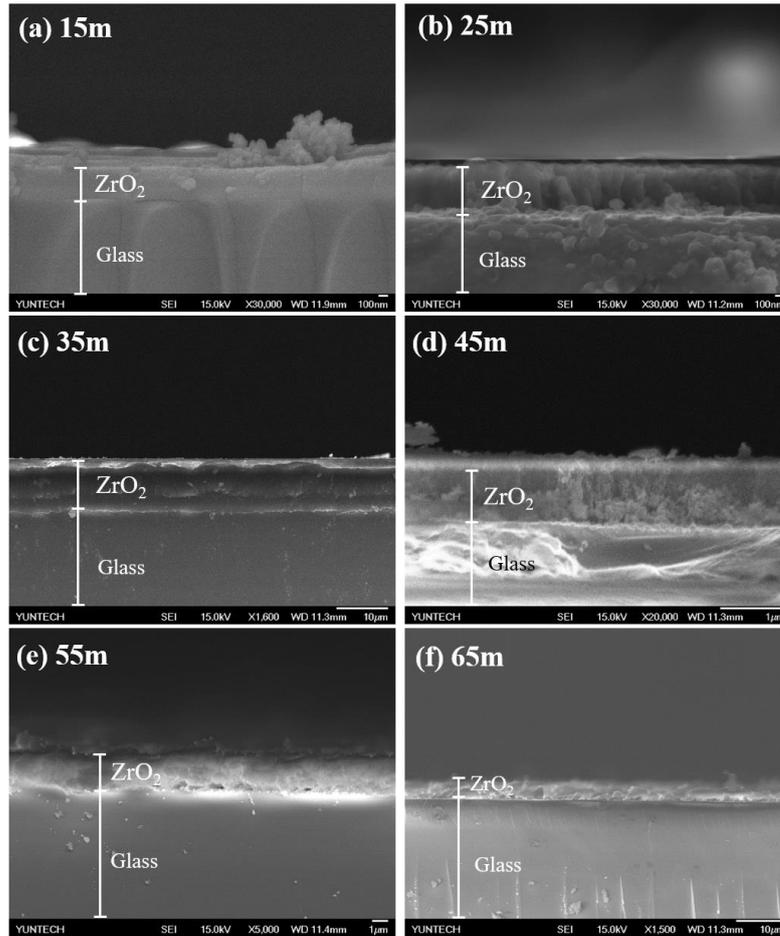


圖 11. 二氧化鋯厚度為 1 μ m，工作壓力為(a)15mTorr、(b) 25mTorr、(c) 35mTorr、(d) 45mTorr、(e) 55mTorr、(f) 65mTorr 之 Glass/ZrO₂ 的 SEM 橫切面圖

二、結論

(一)五氧化二鉬作為離子傳導層

1.在沉積速率分析上，當氧氫壓比為 0.1 時有最佳速率參數為 1.44nm/min，經由 SEM 的橫切面圖，有較多大顆粒的出現和有較低的折射率，也意味著薄膜結構較為鬆散，能使得 Li^+ 離子更容易嵌入、嵌出於電致變色層，且透過 X 光繞射儀分析為非晶態，最後經由 X 光電子能譜儀分析 $\text{Ta}4f_{7/2}$ 及 $\text{Ta}4f_{5/2}$ 兩者峰值間距相差皆為 1.9eV 以及氧原子與鉬原子比例為 2.49。

2.透過射頻磁控濺鍍在不同氧氫比條件下製備出的五氧化二鉬薄膜的初鍍皆有非常好的透明度，符合應用在智慧窗戶的基本要求，穿透率都在 75% 以上，且在光學穿透變化率分析上，當氧氫比為 0.1 時有最大的穿透率變化 52.9%、最高的光學密度差 0.53 以及有較卓越的著色效率 $21.1\text{cm}^2/\text{C}$ ，而在循環伏安分析和交流阻抗分析中，有最大滯留面積約為 37.64mC 與最低的阻抗值 14.3k Ω ，這表示有較多反應之電荷嵌入或嵌出薄膜中，則代表著五氧化二鉬薄膜有較大的孔隙率可以讓離子更加容易的嵌入或嵌出，也表示薄膜較為鬆散。

(二)二氧化鋯為離子傳導層

1.在沉積速率分析上，當工作壓力為為 45mTorr 時有最佳速率參數為 200nm/min，經由 SEM 的俯視圖，可以看出薄膜結構較多孔隙，也意味著薄膜結構較為鬆散，能使得 Li^+ 離子更容易嵌入、嵌出於電致變色層，且有較低的折射率，而透

過 X 光繞射儀分析為非晶態，最後經由 X 光電子能譜儀分析 $Zr3d_{5/2}$ 及 $Zr3d_{3/2}$ 兩者峰值間距相差皆為 2.3eV 以及氧原子與鈹原子比例為 2.01。

2. 透過陰極電弧法在不同工作壓力條件下製備出的二氧化鈹薄膜的初鍍皆有非常好的透明度，符合應用在智慧窗戶的基本要求，穿透率都在 75% 以上，且在光學穿透變化率分析上，當工作壓力為 45mTorr 時有最大的穿透率變化 55.43%、最高的光學密度差 0.55 以及有較卓越的著色效率 $35\text{cm}^2/\text{C}$ ，而在循環伏安分析和交流阻抗分析中，有最大滯留面積約為 23.5mC 和最低的阻抗值 $19.37\text{k}\Omega$ ，這表示能有較多反應之電荷嵌入或嵌出薄膜中，則代表著五氧化二鈹薄膜有較大的孔隙率可以讓離子更加容易的嵌入或嵌出，也表示薄膜較為鬆散。

總結上述實驗結果，透過陰極電弧法製備二氧化鈹薄膜作為全固態半電致變色元件中的離子傳導層，有良好的著、退色效果以及較低的交流阻抗，有望可以取代五氧化二鈹作為較低成本的離子傳導層材料。

肆、參考文獻

1. Americas United States Equity Research, May (2013).
2. C. M. Lampert and C. G. Granqvist, "Large-area chromogenics: materials and devices for transmittance control, 22-24 September 1988, Hamburg," SPIE institutes for advanced optical technologies, 1989
3. 何國川, "“電化學與無窗簾時代”, " 化工, vol. 第 37 卷, pp. 32-41 頁, 1990.
4. D. Arumugam, G. P. Kalaignan, K. VEDIAPPAN, C. W. Lee, "Synthesis and electrochemical characterizations of nano-scaled Zn doped LiMn_2O_4 cathode materials for rechargeable lithium batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 28, pp. 8439-8444 (2010).
5. X. Li, R. Yang, B. Cheng, Q. Hao, H. Xu, J. Yang, Y. Qian, "Enhanced electrochemical properties of nano- Li_3PO_4 coated on the LiMn_2O_4 cathode material for lithium ion battery at 55°C ," *Materials Letters*, vol. 66, no. 1, pp. 168-171 (2012).
6. J. H. Lee, K. J. Kim, "Superior electrochemical properties of porous Mn_2O_3 -coated LiMn_2O_4 thin-film cathodes for Li-ion microbatteries," *Electrochimica Acta*, vol. 102, pp. 196-201 (2013).
7. http://www.sohu.com/a/153430371_619390
8. P. Kelly and R. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications," *Vacuum*, vol. 56, pp. 159-172, 2000.
9. S.-C. Wang, K.-Y. Liu, and J.-L. Huang, "Tantalum oxide film prepared by reactive magnetron sputtering deposition for all-solid-state electrochromic device," *Thin Solid Films*, vol.

- 520, pp. 1454-1459, 2011.
10. G. Bakradze, "Initial oxidation of zirconium: oxide-film growth kinetics and mechanisms," 2011.
 11. W. Li, X. Liu, A. Huang, and P. K. Chu, "Structure and properties of zirconia (ZrO_2) films fabricated by plasma-assisted cathodic arc deposition," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, p. 2293, 2007.
 12. J.-K. An, N.-K. Chung, J.-T. Kim, S.-H. Hahm, G. Lee, S. B. Lee, et al., "Effect of Growth Temperature on the Structural and Electrical Properties of ZrO_2 Films Fabricated by Atomic Layer Deposition Using a $CpZr [N(CH_3)_2]_3/C_7H_8$ Cocktail Precursor," *Materials*, vol. 11, p. 386, 2018.
 13. P. Guo, Y. Xue, C. Huang, Z. Xia, G. Zhang, and Z. Fu, "Optical properties and elemental composition of Ta_2O_5 thin films," in *Photonics and Optoelectronics, 2009. SOPO 2009. Symposium on, 2009*, pp. 1-4.
 14. E. Atanassova, T. Dimitrova, and J. Koprinarova, "AES and XPS study of thin RF-sputtered Ta_2O_5 layers," *Applied Surface Science*, vol. 84, pp. 193-202, 1995.
 15. F. Z. Tepehan, F. E. Ghodsi, N. Ozer, and G. G. Tepehan, "Optical properties of sol-gel dip-coated Ta_2O_5 films for electrochromic applications," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 59, pp. 265-275, 1999.
 16. E. Atanassova and D. Spassov, "X-ray photoelectron spectroscopy of thermal thin Ta_2O_5 films on Si," *Applied surface science*, vol. 135, pp. 71-82, 1998.
 17. O. Kerrec, D. Devilliers, H. Groult, and P. Marcus, "Study of dry and electrogenerated Ta_2O_5 and $Ta/Ta_2O_5/Pt$ structures by XPS,"

Materials Science and Engineering: B, vol. 55, pp. 134-142, 1998.

伍、會議或論文發表與競賽成果

一、投稿 SCI 文章摘要

Electrochromic and nanostructure performances of Tantalum Pentoxide and Zirconium Dioxide films deposited with sputtering and cathodic arc for the ion-conduction layer

Hsi-Chao Chena, b,* , Der-Jun Jan c, Jyun-Huei Lin a, and Min-Chuan Wangc

aGraduate School of Electronic Engineering, National Yunlin University of Science and Technology, Yunlin 64002, Taiwan

bDepartment of Electronic Engineering, National Yunlin University of Science and Technology, Yunlin 64002, Taiwan

cPhysics Division, the Institute of Nuclear Energy Research , Taoyuan County 32546, Taiwan

* Corresponding author: hcchen@yuntech.edu.tw

Abstract:

This research investigated the electrochromic and nanostructure performances of Tantalum Pentoxide (Ta₂O₅) and Zirconium Dioxide (ZrO₂) films as the ion conduction layer for an all-solid-state electrochromic device (ECD). The Ta₂O₅ film was commonly prepared by radio frequency (RF) magnetron sputtering with different oxygen/argon ratio while the ZrO₂ film was prepared by a cathodic arc with different deposition pressure. The deposition rate, scanning electron microscopy (SEM), optical property, optical density (OD) variation, coloration efficiency (CE), and cyclic voltammetry (CV) were examined. The results exhibited the Ta₂O₅ film deposited with an oxygen/argon ration of 0.1 had the maximum colored/bleached variation of $\Delta T=52.9\% @ 550\text{nm}$ and the maximum CV cladding area of $Q=37.64\text{mC}$, and this film had the resistance of $14.3\text{k}\Omega$ and the ionic conducting rate of $3 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$. On the other hand, the ZrO₂ film deposited with the deposition pressure of 45 mTorr had the maximum colored/bleached variation of $\Delta T=55.43\% @ 550\text{nm}$ and maximum CV cladding area of $Q=23.5\text{mC}$, and this film had the resistance of $19.37 \text{ k}\Omega$ and ion conducting rate of $3.44 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$. However, the economic ZrO₂ film deposited with the cathodic arc method has the potential to replace the traditional Ta₂O₅ film deposited with sputtering for the all-solid-state ECD.

Key words : Tantalum Pentoxide (Ta₂O₅), Zirconium Dioxide (ZrO₂),

**electrochromic device (ECD), sputtering deposition, cathodic arc deposition,
electrochromic property.**

hcchen

寄件者: eesserver@eesmail.elsevier.com 代理 Electrochimica Acta <eesserver@eesmail.elsevier.com>
寄件日期: 2018年12月5日星期三 上午 4:07
收件者: hcchen@yuntech.edu.tw; bath.chen@msa.hinet.net
主旨: A manuscript number has been assigned: EA18-8249

Ms. Ref. No.: EA18-8249

Title: Electrochromic and nanostructure performances of Tantalum Pentoxide and Zirconium Dioxide films deposited with sputtering and cathodic arc for the ion-conduction layer Electrochimica Acta

Dear bath,

Your submission entitled "Electrochromic and nanostructure performances of Tantalum Pentoxide and Zirconium Dioxide films deposited with sputtering and cathodic arc for the ion-conduction layer" has been assigned the following manuscript number: EA18-8249.

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author.

The URL is <https://ees.elsevier.com/electacta/>.

Your username is: hcchen@yuntech.edu.tw

If you need to retrieve password details, please go to:

http://ees.elsevier.com/electacta/automail_query.asp

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Ann Beresford-Laycock
Managing Editor
Electrochimica Acta

二、投稿 OPTIC2018 國際會議摘要

The Electrochromic and Optical Properties of Zirconium Oxide Film Deposited by Cathode Arc Method

Yi Ren Chen¹, Jyun-Huei Lin¹, Der-Jun Jan³, Hsi-Chao Chen^{1,2*}

1. Graduate School of Electronic Engineering, National Yunlin University of Science and Technology, Douliu, Taiwan

2. Department of Electronic Engineering, National Yunlin University of Science and Technology, Douliu, Taiwan

3. Physics Division, the Institute of Nuclear Energy Research, Taoyuan County 32546, Taiwan

*Author e-mail address: M10713305@yuntech.edu.tw, hcchen@yuntech.edu.tw

Abstract: Zirconium oxide (ZrO_2) was deposited by cathode arc as the ion-transmission layer for the tungsten oxide electrochromic (WO_3) film. The ZrO_2 thin film deposited with different chamber pressure from 15 to 65 mTorr for the Glass/ITO/ WO_3/ZrO_2 films. The chamber pressure of 45 mTorr has the maximum transmission variation of 55.43%.

The Electrochromic and Optical Properties of Zirconium Oxide Film Deposited by Cathode Arc Method

Yi Ren Chen¹, Jyun-Huei Lin¹, Der-Jun Jan³, Hsi-Chao Chen^{1,2*}

1. Graduate School of Electronic Engineering, National Yunlin University of Science and Technology, Douliu, Taiwan

2. Department of Electronic Engineering, National Yunlin University of Science and Technology, Douliu, Taiwan

3. Physics Division, the Institute of Nuclear Energy Research, Taoyuan County 32546, Taiwan

*Author e-mail address: M10713305@yuntech.edu.tw, hcchen@yuntech.edu.tw

Abstract: Zirconium oxide (ZrO_2) was deposited by cathode arc as the ion-transmission layer for the tungsten oxide electrochromic (WO_3) film. The ZrO_2 thin film deposited with different chamber pressure from 15 to 65 mTorr for the Glass/ITO/ WO_3/ZrO_2 films. The chamber pressure of 45 mTorr has the maximum transmission variation of 55.43%.

Keyword-- Zirconium oxide, cathode arc deposition, electrochromic.

1. Introduction

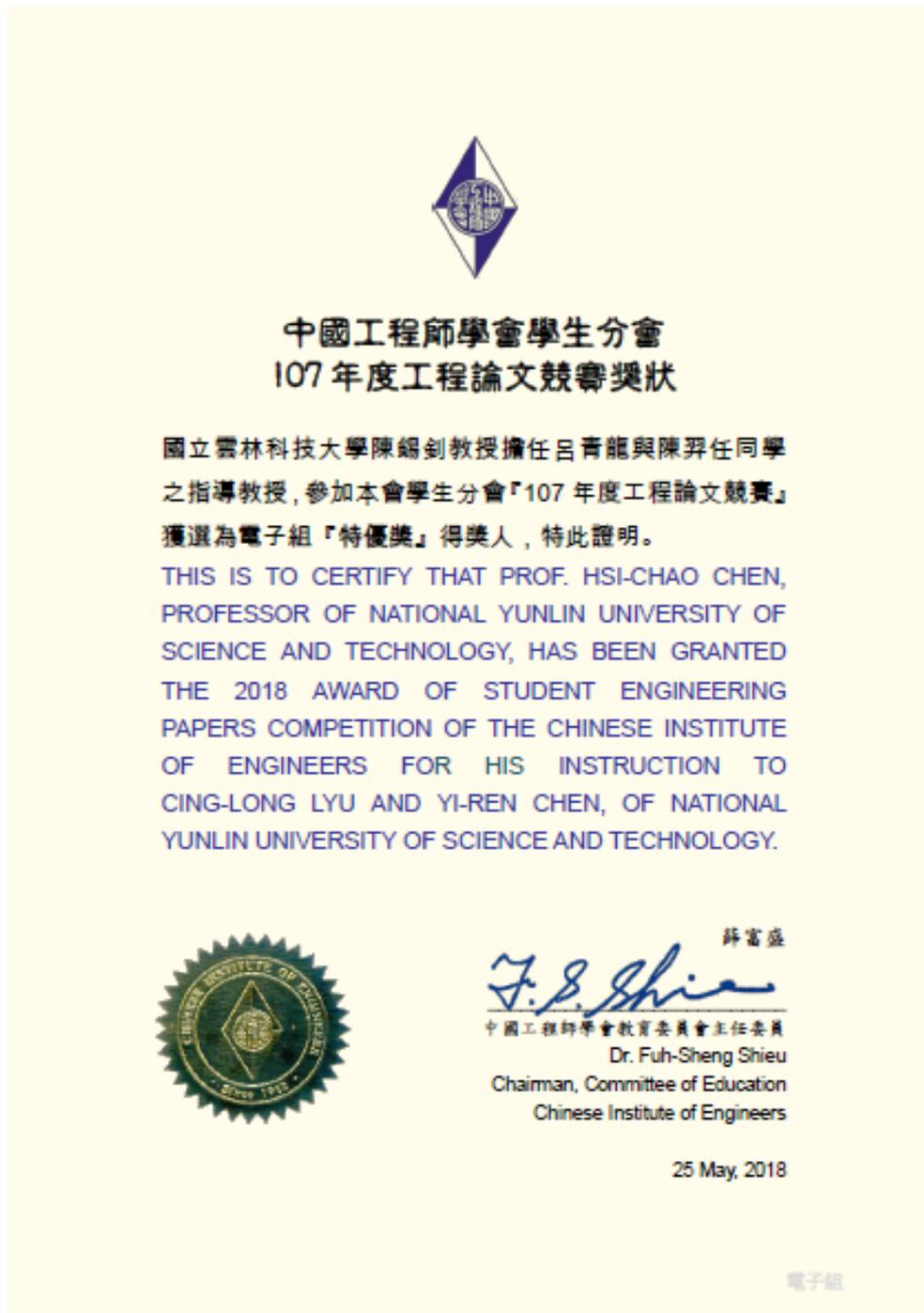
The ion-conducting layer in the electrochromic element has the problem of encapsulation leakage, and then gradually the organic polymer is replaced with an inorganic oxide. The advantages of inorganic oxide can solve the potential problem of encapsulation leakage and the bubbles formation to improve the life time and environmental impact. Since, these inorganic oxides of TiO_2 [1], Ta_2O_5 [2], ZrP [3], $LiNbO_3$ [4] and ZrO_2 are used for the ion-conducting layer in the electrochromic element. Especially, the ZrO_2 also has the goods of hazelnut conductivity, high dielectric constant, optical transmittance, and the economic price.

The economy Zr target was used to replace the expensive metal oxide target, and look for the deposition parameter of the chamber pressure and oxide pressure to get the optimal ZrO_2 thin film for electrochromic element. The SEM images of the ZrO_2 were verified the microstructures with different chamber pressure. The optical property was checked by spectra-microscopy. Finally, the ZrO_2 was used to promote the electrochromic efficiency and the transmittance variation to get the good ionic conductivity to replace Ta_2O_5 film.

三、競賽獲獎

(一) 中國工程師學會 107 年度工程論文競賽獲得電子組第一名

【特優獎】「電漿磁控濺鍍鋰錳氧化物全固態薄膜鋰電池研究」



(二)參加 2018 光寶創新競賽技術創新組獲得【最佳潛力獎】

「具 Fabry-Perot 色彩選擇之鈣鈦礦太陽能電致變色節能窗」



陸、作者及所屬單位

類別	姓名	現任職務	在本計畫內擔任之具體工作性質、項目及範圍
主持人	陳錫釗	副教授	擔任本計畫的主持人，並追蹤以及督導計畫執行
兼任助理	林均徽	碩士生	<ol style="list-style-type: none"> 1. 參與製程濺鍍 Ta₂O₅，並分析其薄膜特性與參數研究。 2. 參與製程濺鍍 ZrO₂，並分析其薄膜特性與參數研究。 3. 參與 Ta₂O₅ 和 ZrO₂ 半電化學元件的特性與量測。 4. 參與實驗量測與數據彙集整理。
兼任助理	郭書瑋	碩士生	<ol style="list-style-type: none"> 1. 參與濺鍍 Ta₂O₅ 和 ZrO₂ 製程。 2. 參與實驗量測與數據彙集整理。 3. 參加會議論文與文章撰寫。
兼任助理	蘇威榕	碩士生	<ol style="list-style-type: none"> 1. 協助濺鍍 Ta₂O₅ 和 ZrO₂ 製程。 2. 協助實驗量測與數據彙集整理。 3. 協助會議論文與文章撰寫。
兼任助理	陳羿任	碩士生	<ol style="list-style-type: none"> 1. 參與製程濺鍍 Ta₂O₅ 及 ZrO₂，並分析其薄膜特性與參數研究。 2. 分析 Ta₂O₅ 和 ZrO₂ 半電化學元件的特性與量測。 3. 參與實驗量測與數據彙集整理。
兼任助理	呂育儒	碩士生	<ol style="list-style-type: none"> 1. 協助實驗量測與數據彙集整理。 2. 參與會議論文與投稿文章撰寫。
兼任助理	李忠諭	碩士生	<ol style="list-style-type: none"> 1. 幫忙實驗量測與數據彙集整理。 2. 協助會議論文與投稿文章撰寫