

액체전해질 및 고체전해질을 이용한 텅스텐옥사이드 박막의 일렉트로크로믹 표시소자

최 윤 · 조원일 · 조병원 · 윤경석

한국과학기술연구원 전기화학연구실
(1989년 8월 7일 접수, 1989년 12월 29일 채택)

Electrochromic Display Device of Tungsten Oxide Thin Film Using Liquid Electrolyte and Solid Electrolyte

Yoon Choi, Won-Il Cho, Byung-Won Cho and Kyung-Suk Yun

Division of Chemical Engineering, Electrochemistry Lab., Korea Institute of Science and Technology
(Received 7 August 1989; accepted 29 December 1989)

요 약

인듐-틴옥사이드(ITO) 투명전극 위에 텅스텐옥사이드 박막을 표시전극으로 한 무기계 일렉트로크로믹 표시소자를 고주파스퍼터링 및 진공증착법으로 제작하였다. 일렉트로크로믹 표시소자의 응답시간, 기억시간, 안정성, 발색 및 소색특성을 연구하였다.

리튬염·유기용매계의 액체전해질에서 표시전극을 발색·소색시켰을 때, 전해질 중의 수분의 양이 증가함에 따라 표시전극의 발색전류 및 소색전류는 증가하였다.

WO_3 박막과 MgF_2 박막 사이에 SiO_2 박막을 증착시켜 전류손실을 줄임으로써 ECD cell의 광학농도 및 응답속도를 향상시킬 수 있었다. 상보형 일렉트로크로믹 표시소자의 경우, -3.0 V 이하에서 가스발생은 억제되었고, 발색도는 향상되었다.

LiF 고체전해질을 이용한 경우 응답속도 및 기억특성은 우수하였으나, 발색·소색 cycle 횟수가 증가함에 따라 소색이 잘 되지 않는 경향을 보여주었다.

Abstract—The inorganic electrochromic display device used tungsten oxide thin film on indium-tin oxide transparent electrode as a display electrode. Display electrode was made by rf-sputtering and evaporation methods. The characteristics of electrochromic display device such as response time, memory time, stability, coloration and bleach were studied.

When display electrode was colored and bleached in the liquid electrolyte of lithium salt-organic solvent, the coloring current and bleaching current of display electrode were increased by increasing the amount of water in electrolyte. The optical density and response rate of ECD cell were enhanced by depositing SiO_2 film between WO_3 film and MgF_2 film, and decreasing the leak current.

In the case of ECD cell with two coloring layers, gas evolution was suppressed and the degree of coloration was enhanced below -3.0 V . In the case of using LiF solid electrolyte, the response rate and memory characteristics were excellent, but bleaching was poor as the number of coloration and bleaching cycle increases.

1. 서 론

각종 전자기기의 발광표시 및 홍보용 표시방법으로 Cathode Ray Tube 표시(CRT), 발광다이오드(LED), 플라즈마표시(PDP), 형광표시(VFD), 액정표시 등이 실용화되고 있다[1].

최근 일렉트로루미네센스표시(ELD)와 일렉트로크로믹표시(ECD) 등 전기광학적 표시방법이 여러 가지 측면에서 차세대의 대표적 표시방법이 될 것으로 전망하고 있다. 특히 ECD는 표시용 이외에도 누전 감지기, 반사도를 조절할 수 있는 거울과 투과도를 조절할 수 있는 창유리 등에 응용될 수 있다.

ECD의 원리는 전극표면에서 일어나는 산화환원반응 생성물이 가역적으로 색을 나타내거나 또는 전극의 광투과도를 변하게 하는 현상을 이용한 것이다. 기존의 표시소자에 비해 장점으로 지적되는 것은 유효시각에 제한없이 색상 및 표시가 인쇄물처럼 선명하고, 구동전압이 0.5-5.0 V 범위로서 단위 전지의 사용이 가능하고, 사용온도 범위가 넓고 다색표시가 가능한 점을 들고 있다. 반면에 응답성, 발색도, 전극 및 반응생성물의 안정성, 전해질 문제 등 아직 기술적으로 해결해야 할 점이 많이 있다. 수소이온 공급원으로서 황산을 이용한 액체전해질은 선명도 및 응답속도에서 아주 우수하나, 수분에 의한 WO_3 층의 파괴, 대전극에서의 가스 발생 등의 문제로 수명단축의 원인이 된다.

본 연구에서는 리튬염·유기용매의 액체전해질을 이용하여 수분에 의한 WO_3 층 파괴 및 전극에서의 가스 발생 억제를 기하였다. ECD cell의 경박단소화 및 투명화를 위해 고체전해질을 이용한 ECD cell을 제작하였다. 또한 이에 대한 전류특성 및 수명특성 등을 연구 조사하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 혼합원자가 착체

혼합원자가 착체의 일렉트로크로믹 현상은 가장 많이 연구되어 왔는데, 산화텅스텐, 플루시아블루(prussian blue)[2-4]의 W 혹은 Fe 이온의 원자가는 W의 경우 5와 6가의 중간이고 Fe의 경우 2와 3가의 사이에 있다. 이처럼 중간적인 원자가를 가진 물질은 어느 원자가에 최후의 가전자가 소속되어 있는가는 확실하지 않지만 가전자는 양쪽의 원자에 균등히 분포되어 있다[5-8]. 이같은 상태는 가시광 영역에서는 적색 부분만

이 흡수되어서 우리 눈에는 그 나머지 색인 청색이 보이게 된다.

2-2. WO_3 박막의 일렉트로크로믹 현상

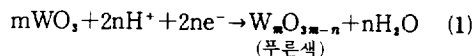
2-2-1. Deb의 일렉트로크로믹 현상

WO_3 박막에서의 일렉트로크로믹 현상은 Deb에 의해 최초로 보고되었다[9, 10]. 가역적인 발색반응은 WO_3 박막을 가로질러 직류 전장을 걸어줌으로써 음극에서 만들어진다. Deb에 의하면 발색반응은 산소이온공(Vacancy)의 F 혹은 F^+ 색중심 형성의 결과로 생긴다고 제안하였다.

2-2-2. Chang 등의 일렉트로크로믹 현상

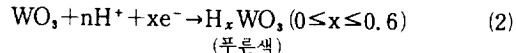
Chang 등[11]은 푸른색으로의 발색은 전기화학적반응에 의해 WO_3 가 환원된 옥사이드 형태로 변함에 따라 생긴다고 주장했다.

즉,

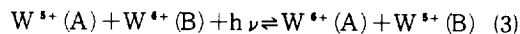


2-2-3. Faughnan 등의 일렉트로크로믹 현상

Hobbs 등은 수소텅스텐브론즈는 양성자와 전자의 주입에 의해 형성된다고 제안하였다.



이러한 가정하에서 Faughnan 등[12, 13]은 발색현상은 상호원자가 전하전달흡수(intervalence charge transfer absorption)로 생긴다고 설명하였다.



상호원자가 전하전달에 의해 흡수된 빛에너지는 이온들 사이의 진동에너지로 전달되며 빛에너지가 1.3 eV 일 때 최대 광학흡수를 나타낸다고 하였다[14].

양성자는 수소이온 이외에도 알칼리 금속이온이 사용될 수 있다.

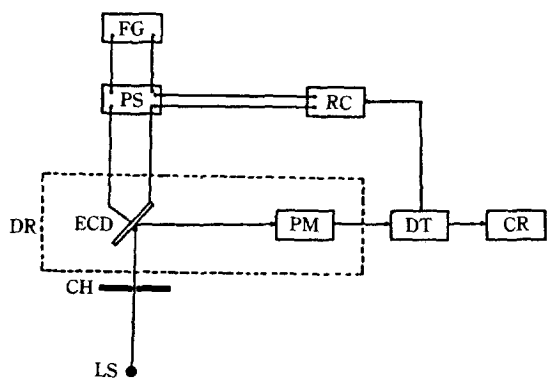


여기서, H^+ 는 Li^+ , Na^+ , Ag^+ 이온 등을 말한다.

3. 실험

3-1. 실험장치

박막증착을 위한 고주파스퍼터링(rf-sputtering) 및 진공증착(evaporation)장치는 각각 영국 Edwards Co.의 E306A coating system 및 독일 Leybold-Heraeus Co.의 Univex 450 coating system을 사용하였



CH: Chopper
CR: Chart Recorder
DR: Dark Room
DT: Detector
FG: Function Generator
LS: Light Source(He-Ne Laser)
PM: Photometer
PS: Potentiostat
RC: X-Y Recorder
ECD: Electrochromic Display Device

Fig. 1. Schematic diagram of optical and electrical detecting system for ECD cell characteristics.

다. 박막의 증착속도 및 두께조절을 위한 증착조절기는 독일 Leybold Inficon Inc.의 IC 6000을 사용하였다.

ECD cell의 광학 및 전기특성 장치의 광원으로서 He-Ne Laser(6328Å)를 사용하였다. Potentiostat 및 function generator는 각각 일본의 Hokuto Denko사의 HA501, HB105를 사용하였다. ECD cell의 발색·소색에 따른 광학농도변화는 photometer로 측정하였다. ECD cell로부터 나온 전류신호는 X-Y recorder로 기록하였다. 광학 및 전기특성장치의 구성도는 Fig. 1과 같다.

3-2. 실험방법

전자빔 진공증착(electron beam evaporation)의 경우 저항가열식 진공증착(thermal evaporation)보다 낮은 증착속도를 일정하게 유지하기 어려워 박막의 spit 결함이 생길 가능성이 높다. 따라서 본 연구에서는 전자빔 진공증착만을 주로 사용하는 기존의 방법과 달리 전자빔 진공증착과 저항가열식 진공증착을 병행하여 사용하였다. 즉, WO₃, MgF₂, LiF, Au 등은 저항가열식 진공증착을 사용하였고, SiO₂, Cr₂O₃는 전자빔 진공증착 방법을 사용하였다.

3-2-1. 투명전극 ITO의 제조

초음파세척기 용제(Micro, Cole-Parmer Co.)를 증류수와 약 1:15로 혼합하여 초음파세척기 용기에 넣고 슬라이드유리를 침적시켜 약 80°C에서 1시간 정도 세척한다. 슬라이드유리를 증류수로 세척한 후 고순도의 에

틸알콜로 다시 세척한다. 그런 다음 깨끗한 건조오븐에서 건조시킨다.

위와 같은 방법으로 준비한 슬라이드유리 기판위에 고주파스퍼터링으로 ITO 박막을 증착시킨다. 기판은 약 30 rpm으로 회전시켰으며, 증착속도 및 증착두께는 약 60 Å/min, 약 3000 Å으로 하였다.

Target의 조성은 In₂O₃-5 wt% SnO₂(순도 99.9%)로 하였고, Target의 크기는 직경 100 mm, 두께 8 mm로 하였다. 도입가스로는 아르곤가스(순도 99.999%)를 사용하였다. 고주파 전력은 100 Watt였고, 기판온도는 히터를 사용하여 270°C로 유지하였다.

3-2-2. 표시전극의 WO₃박막 제조

WO₃박막은 고주파스퍼터링 및 저항가열식 진공증착법으로 증착하였다. 고주파스퍼터링에 의한 WO₃박막 증착은 WO₃ Target(순도 99.99%)을 사용하였고, 도입가스로는 Ar-5 wt% O₂혼합기체(99.99%)를 사용하였다. 증착시 고주파 전력은 100 Watt로 유지하였다. WO₃박막의 증착은 약 3×10⁻³ mbar-2×10⁻² mbar 범위에서 증착속도 및 증착두께를 각각 약 18 Å/min, 약 5000 Å으로 하였다. 저항가열식 진공증착(Thermal evaporation)의 경우에는 증착시 약 4×10⁻⁵ mbar에서 약 180 Å/min로 4000-5000 Å 범위로 증착하였다.

3-2-3. 전해질의 제조

3-2-3-1. 유기용매·리튬염의 액체전해질 제조

유기용매로는 propylene carbonate, 리튬염으로는 LiClO₄를 사용하여 1 M LiClO₄/propylene carbonate의 액체전해질을 제조하였다. Propylene carbonate는 4 Å 제올라이트에 2일 이상 침적시켜 수분을 제거한 후에 사용하였다. 액체전해질의 수분 양은 Karl Fisher 방법으로 분석하였다.

3-2-3-2. 진공증착법에 의한 고체전해질의 제조

MgF₂ 고체전해질, SiO₂/MgF₂ 고체전해질, SiO₂/MgF₂/Cr₂O₃ 고체전해질, LiF 고체전해질의 4종류 고체전해질이 사용되었다. MgF₂박막은 3-6 mm 크기의 진공증착용 MgF₂(순도 99.95%) 조각을 Ta boat를 사용하여 저항가열식 진공증착법으로 증착시켰다. 기저압력을 1×10⁻⁶ mbar로 만든 후 수증기를 주입하여 5×10⁻⁴ mbar의 진공도를 유지하여 약 180 Å/min으로 약 2000 Å-5000 Å 범위로 증착하였다. 수증기를 공급함에 있어 chamber 내 균일하게 공급하는 기존의 방법을 사용하지 않고, needle valve를 통해 공급되는 수증기를 관을 통하여 기판 근처로 집중 공급하였다.

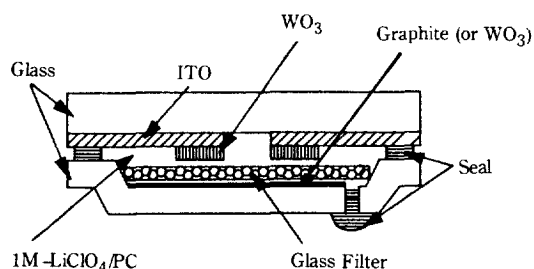


Fig. 2. Schematic diagram of ECD cell using liquid electrolyte.

SiO₂ 박막은 SiO₂ (순도 99.9%) 조각을 흑연 도가니 (crucible)에 넣고, 전자빔 진공증착법으로 증착시켰다. 기저압력을 1×10^{-6} mbar로 만든 후 약 3×10^{-4} mbar에서 약 50 Å/s로 하여 800 Å-1500 Å의 범위로 증착시켰다. Cr₂O₃ 박막은 약 3×10^{-4} mbar에서 약 300 Å/min, 1500 Å 두께로 전자빔 진공증착법을 사용하여 증착하였다. LiF 박막은 LiF 분말을 압축성형하여 정제 (pellet)로 만든 후 W boat에 넣고 저항가열식 진공증착법으로 약 4×10^{-5} mbar에서 약 180 Å/min으로 4800 Å 증착시켰다.

3-2-4. 대전극의 준비

1 M LiClO₄/propylene carbonate 액체전해질계에서 대전극으로서는 ITO 위에 WO₃ 박막을 약 5000 Å 증착시킨 전극 및 흑연전극을 사용하였다. 고체전해질계의 대전극으로서는 저항가열식 진공증착법으로 약 150 Å 두께로 증착시킨 금전극을 사용하였다.

3-2-5. 일렉트로크로믹 표시소자의 제작

3-2-5-1. 액체전해질 일렉트로크로믹 표시소자

ITO가 증착된 기판을 photolithography, 에칭 (etching) 공정을 거쳐 ITO 회로를 만든다. 기판위에 8자 모양의 digital segment를 가진 마스크를 기판위에 놓고 WO₃ 박막을 증착시킨다. 스페이서 (spacer)는 1 mm 두께의 테프론판을 사용하였다. 대전극을 가려주기 위한 배경판은 유리필터를 사용하였다. 일렉트로크로믹 표시소자 cell 내부를 진공으로 한 후 전해질용액을 주입한 다음 에폭시수지로 밀봉하여 일렉트로크로믹 표시소자를 만든다. 액체전해질 ECD cell의 구성도는 Fig. 2와 같다.

3-2-5-2. 고체전해질 일렉트로크로믹 표시소자

투명전극 ITO, 표시층 WO₃, 전해질층을 차례로 증착시킨 후 마스크를 이용하여 면적 0.12 cm²의 dot 금대전극을 여러 개 증착시킨다. ITO와 금대전극에 은 에폭시 (silver epoxy)와 구리선으로 점접을 만들어

Au(150Å)	Au(150Å)	Au(150Å)	Au(150Å)
MgF ₂ (5000Å)	MgF ₂ (2500Å)	Cr ₂ O ₃ (1500Å)	LiF(4800Å)
WO ₃ (5000Å)	SiO ₂ (1500Å)	MgF ₂ (2000Å)	WO ₃ (5000Å)
ITO(3000Å)	WO ₃ (5000Å)	SiO ₂ (800Å)	ITO(3000Å)
	ITO(3000Å)	WO ₃ (4000Å)	
Glass	Glass	Glass	Glass

Fig. 3. Schematic diagram of ECD cell using solid electrolyte.

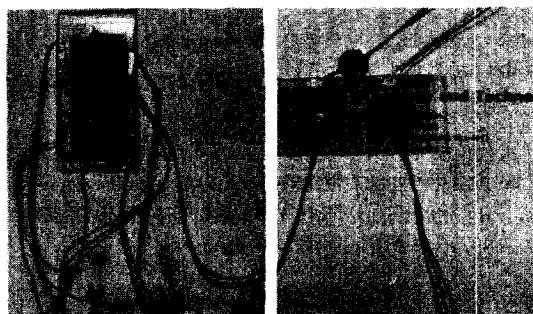


Fig. 4. ECD test cell [Liquid electrolyte(left), solid electrolyte(right)].

표시소자를 제작하였다. Fig. 3은 고체전해질 ECD cell의 구성도를 나타낸 것이다. Fig. 4는 액체전해질 및 고체전해질의 ECD test cell을 보여준다.

3-2-6. ECD Cell의 특성실험

3-2-6-1. 발색·소색 특성실험

본 일렉트로크로믹 표시소자의 발색·소색 특성을 조사하기 위하여 펄스주기변환 (pulse cycling)법, cyclic voltammetry 법 등을 사용하였다. 광학농도 변화는 투과모드로 해서 photometer로 측정하였다.

3-2-6-2. 수명실험

본 일렉트로크로믹 표시소자의 수명을 측정하기 위하여 ECD cell의 양전극간에 펄스주기변환법으로 계속 전압을 인가하면서 발색·소색 특성이 나타나지 않을 때까지의 시간을 측정하였다. 인가전압은 ± 2.0 V, ± 3.0 V 등으로 하였으며 주기변환시간은 1초로 하였다.

3-2-6-3. 기억시간

본 일렉트로크로믹 표시소자의 기억시간을 측정하기 위하여 ECD cell의 양전극간에 일정 전압을 인가하여 발색을 충분히 시킨 후 개방회로에서 발색상태가 소멸될 때까지의 시간을 측정하였다.

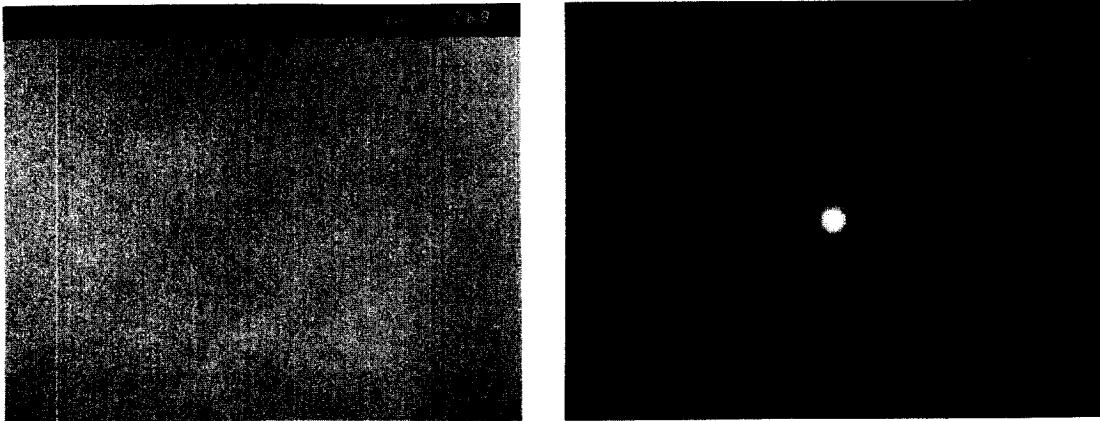


Fig. 5. Transmission electron micrograph and selected area diffraction pattern of WO₃ film deposited by electron beam evaporation.

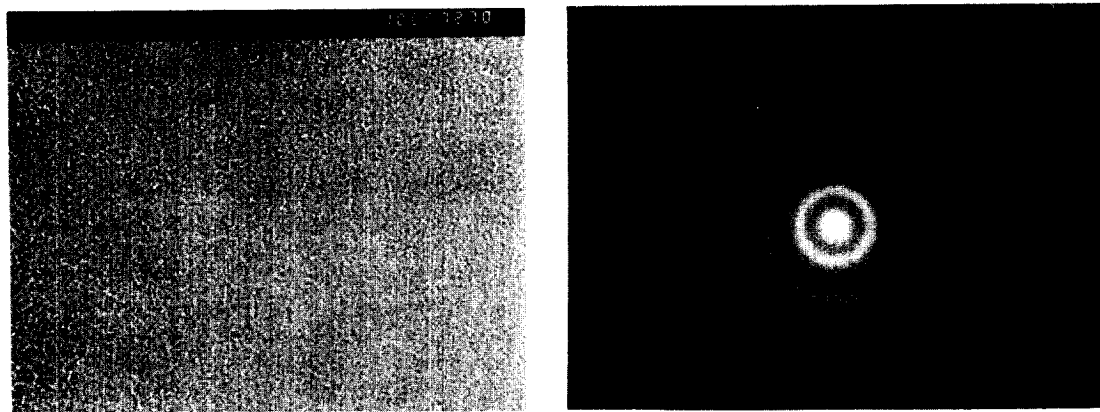


Fig. 6. Transmission electron micrograph and selected area diffraction pattern of WO₃ film deposited by rf-sputtering.

4. 결과 및 고찰

4-1. ITO 박막 및 WO₃ 박막 특성

본 실험조건에서 제조한 ITO 박막의 투과도를 He-Ne Laser (6328Å), photometer 로 측정한 결과 투과도는 약 85% 이상이였다. ITO 박막의 표면저항은 약 20 Ω/cm²이였다. Fig. 5, 6에서 알 수 있듯이 진공 증착법으로 증착한 WO₃ 박막이 고주파스퍼터링에 의한 것보다 연속적인 미세입자를 보여주고, 더 비결정질에 가까운 것을 보여준다.

4-2. 액체전해질 일렉트로크로믹 표시소자

대기 중에서 제작한 1M LiClO₄/propylene carbonate 액체전해질은 약 0.05 wt%의 수분이 존재하였다. 이 용액의 전기전도도는 약 $4.45 \times 10^3 \mu\text{mho/cm}$

이였다. 대전극을 가려주기 위한 유리휠터의 기공크기는 약 1-2 μm 이였다. 전해질에 존재하는 수분이 발색 및 소색전류에 미치는 영향을 관찰하기 위해 0.05 wt% H₂O, 1 wt% H₂O, 2 wt% H₂O를 가진 3종류의 1M LiClO₄/propylene carbonate를 만들었다.

전류전위 분극곡선은 Fig. 7에 나타내었다. 1M LiClO₄/propylene carbonate 중에 수분의 양이 증가함에 따라 발색전류가 많이 흐르는 것을 볼 수 있다. 이는 수분의 양이 증가함에 따라 전해질의 전기전도도가 증가하고 이론적 배경의 식 (2), (3), (4)에서 보듯이 리튬이온 뿐만 아니라 프로톤이 발색반응에 참여하게 되어 발색전류를 증가시키는 것으로 사료된다[15].

4-3. 고체전해질 일렉트로크로믹 표시소자

이론적 배경에서 언급하였듯이 WO₃ 박막의 발색반응

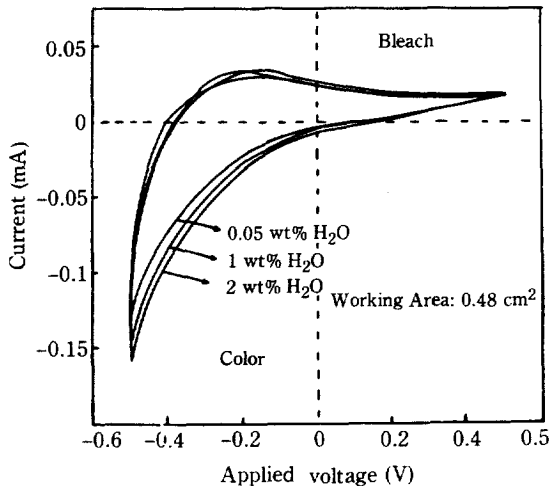


Fig. 7. Current-voltage cycle (scanning rate: 50 mV/sec, ± 0.5 V).

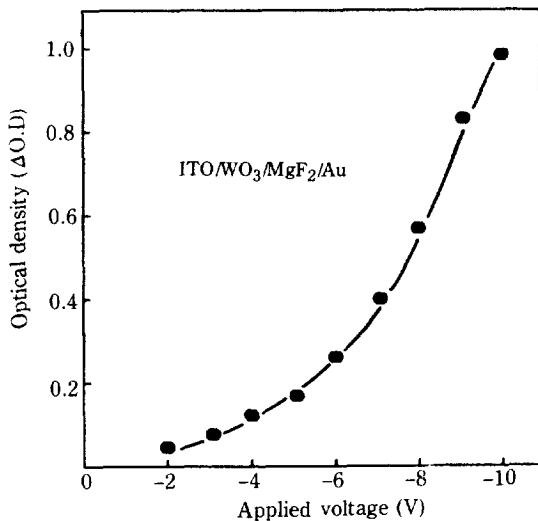


Fig. 8. Variation of the optical density of WO₃ film as a function of applied voltage (coloration time: 30 seconds).

은 전자와 수소이온 혹은 알칼리 금속이온의 동시 주입에 의해 이루어진다. 본 실험에서 수소이온을 공급하는 고체전해질로서는 SiO₂/MgF₂, SiO₂/MgF₂/Cr₂O₃ 다층박막을, 리튬이온을 공급하는 고체전해질로서는 LiF 박막을 사용하였다.

광학농도는 투과모드로 하여 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{광학농도 (Optical Density)} = \log \frac{I_0}{I}$$

여기서, I_0 는 발색 전 투과된 빛의 세기(He-Ne

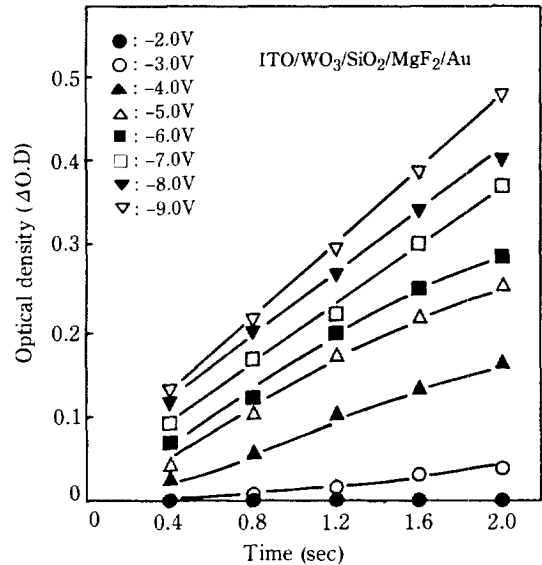


Fig. 9. Variation of the optical density of WO₃ film as a function of time.

Laser, $\lambda = 6328 \text{ \AA}$), I 는 발색 후 투과된 빛의 세기

4-3-1. SiO₂/MgF₂ 고체전해질 일렉트로크로믹 표시소자

3000 Å ITO 위에 5000 Å의 WO₃, 1500 Å의 SiO₂, 2500 Å의 MgF₂, 150 Å의 Au를 차례로 증착시켜 ECD cell을 제작하였다. 여기서 SiO₂박막을 증착시킨 이유는 SiO₂가 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 전기저항을 가지고 있는 좋은 절연체이기 때문이다. 즉 ECD cell의 전류손실을 줄여 ECD 특성을 향상시키기 위함이었다.

Fig. 8은 MgF₂박막만을 전해질층으로써 이용한 기존의 ECD cell을 $-2.0 \text{ V} \sim -10.0 \text{ V}$ 범위에서 30초간 발색시켰을 때의 광학농도 변화를 보여준다. Fig. 9는 $-2.0 \text{ V} \sim -9.0 \text{ V}$ 범위에서 SiO₂/MgF₂ 박막을 전해질로 한 본 연구의 ECD cell의 시간변화에 따른 광학농도 변화를 보여준다. Fig. 8의 MgF₂ 고체전해질 ECD cell의 경우, -7.0 V 에서 발색시켰을 때 0.2의 광학농도 변화를 일으키나, Fig. 9의 SiO₂/MgF₂ 고체전해질 ECD cell의 경우, -7.0 V 에서 약 1초만에 0.2의 광학농도 변화를 일으킨다. Fig. 9에서 투과도가 반으로 감소하는 광학농도 0.3을 얻기 위해서는 발색전위 -9.0 V , -8.0 V , -7.0 V , -6.0 V 의 경우에 대해 각각 1.2초, 1.35초, 1.6초, 약 2초가 걸리는 것을 알 수 있다. 발색전위가 높을수록 2초의 시간경과에 따른 광학농도 변화는 거의 직선형태이었다.

Fig. 10은 10초 발색시 발색전압에 따른 광학농도 변화를 보여준다. Fig. 10으로부터 본 ECD cell의 문턱

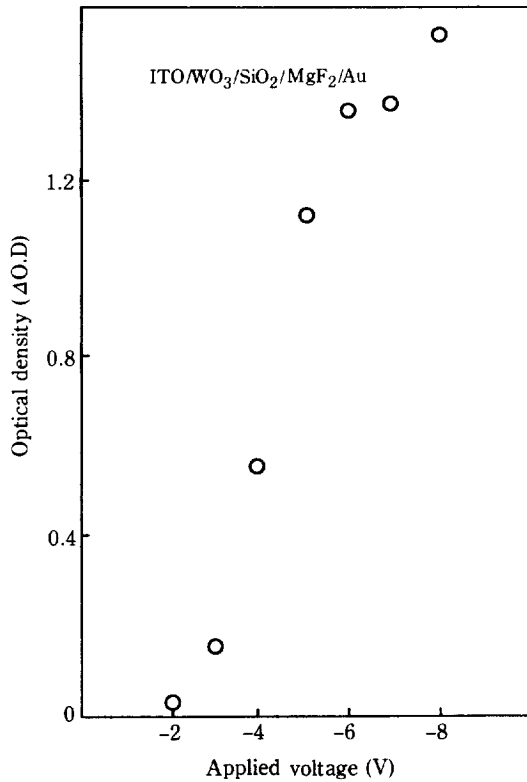


Fig. 10. Variation of the optical density of WO₃ film as a function of applied voltage (coloration time; 10 seconds).

전압(threshold voltage)은 약 -3.0 V임을 알 수 있다. -3.0 V에서 -6.0 V까지는 광학농도가 급격히 증가하나, -6.0 V 이상에서의 광학농도는 서서히 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 WO₃박막 내에서 포화상태에 도달하였기 때문으로 설명된다[16, 17].

4-3-3. SiO₂/MgF₂/Cr₂O₃ 고체전해질 일렉트로크로믹 표시소자

3000Å ITO, 4000Å WO₃의 표시전극 위에 800Å SiO₂, 2000Å MgF₂, 1500Å Cr₂O₃, 150Å Au를 증착시켜 ECD cell을 제작하였다. 여기서 WO₃박막의 두께를 4000Å으로 해준 이유는 Cr₂O₃박막이 고체전해질이며 동시에 제2발색층이기 때문이다. WO₃층은 환원시 발색이 되는 반면 Cr₂O₃층은 산화시 발색이 되는 상보형 ECD이기 때문이다. 상보형 ECD에서 발색반응기구는 다음과 같이 나타내어진다.

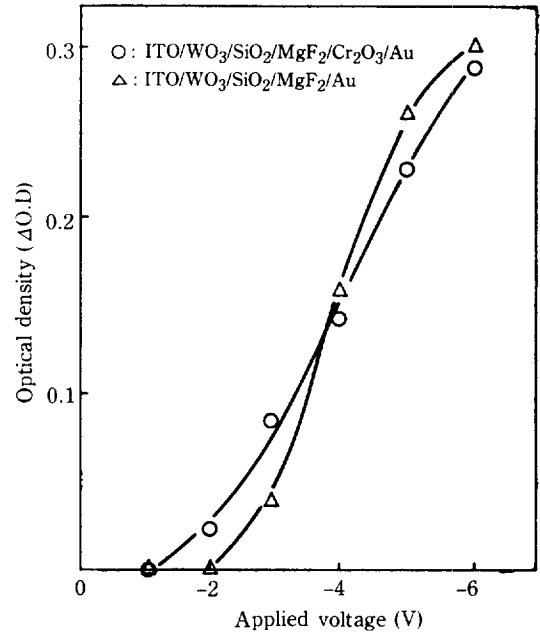
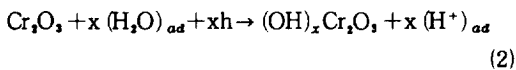
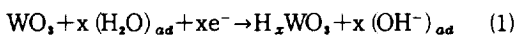


Fig. 11. Variation of the optical density of WO₃ film as a function of applied voltage (coloration time; 2 seconds).

여기서, e⁻, h⁺는 각각 전자와 hole을 말한다.

Fig. 11은 SiO₂/MgF₂ 고체전해질계 및 SiO₂/MgF₂/Cr₂O₃ 상보형계에 대해 2초 발색시 발색전압에 따른 광학농도 변화를 보여준다. Fig. 11에서 상보형계 ECD cell은 발색전압 -3.0 V 이하에서는 SiO₂/MgF₂계보다 2초간 발색시 더 높은 광학농도를 보인 반면 -4.0 V 이상에서는 SiO₂/MgF₂계가 더 높은 광학농도를 보여준다.

Fig. 12는 MgF₂계, SiO₂/MgF₂계, 상보형계(SiO₂/MgF₂/Cr₂O₃)의 전류·전위 특성을 보여준다. Fig. 11의 전류·전위 특성으로부터 MgF₂계만의 ECD의 전자 차단(blocking)효과가 아주 낮은 것을 알 수 있다. 다시 말하면 발색 및 소색의 이온전류보다는 전해질을 통과하는 전자흐름이 많은 것을 알 수 있다. -3.0 V에서 상보형계와 SiO₂/MgF₂계의 전류밀도는 각각 4.25 mA/cm², 3.63 mA/cm²로 상보형계가 SiO₂/MgF₂계보다 17% 큰 값을 보여준다. -4.0 V에서 상보형계와 SiO₂/MgF₂계의 전류밀도는 각각 6 mA/cm², 12.5 mA/cm²로서 이는 상보형계가 SiO₂/MgF₂계보다 108% 큰 값의 전류밀도를 보여준다. Fig. 11, 12로부터 -4.0 V 이상에서는 상보형계가 SiO₂/MgF₂계보다 leak current가 크게 증가하여 발색효율이 낮음을 입증할 수 있다.

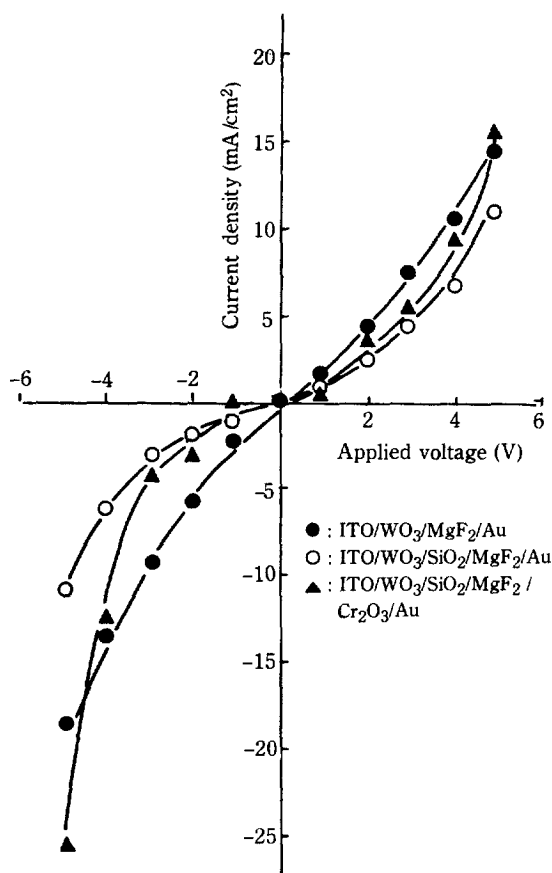


Fig. 12. Characteristics and current density-voltage.

Fig. 13은 상보형 ECD에 대해 -3.0 V 와 3.0 V 의 전위구간에서 전위주사속도 50 mV/s 로 주기변환시켰을 때 전류·전위 분극 및 전위·발색도 곡선을 나타낸 것이다. 여기서 발색도는 발색 전 상태를 0%로 하고 발색되어 빛이 투과하지 않는 상태를 100%로 정의하였다. 전류·전위 분극곡선을 보면 가스발생에 의해 생기는 불안정한 전류피크는 보이지 않았다. 이는 앞의 식 (2)에서 보듯이 수분의 해리에 의해 생긴 OH 화학종의 대전극에서의 산소발생 반응 대신 Cr_2O_3 층과 OH 화학종의 결합반응이 일어나 $(\text{OH})_x\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 푸른 발색층을 형성하기 때문이다. -3.0 V 와 3.0 V 의 전위구간에서 주기변환시켰을 때 발색도 변화는 0에서 93%까지였다. 발색도 변화 역시 안정한 상태를 보여주었다.

Fig. 14는 ECD cell의 수명을 측정하기 위하여 ECD cell 양극간에 펄스주기 변환법으로 계속 전압을 인가하면서 전류특성 변화를 관찰하였다. 인가전압은 $\pm 2.0\text{ V}$ 로 하였으며, 주기변환 시간은 1초로 하였

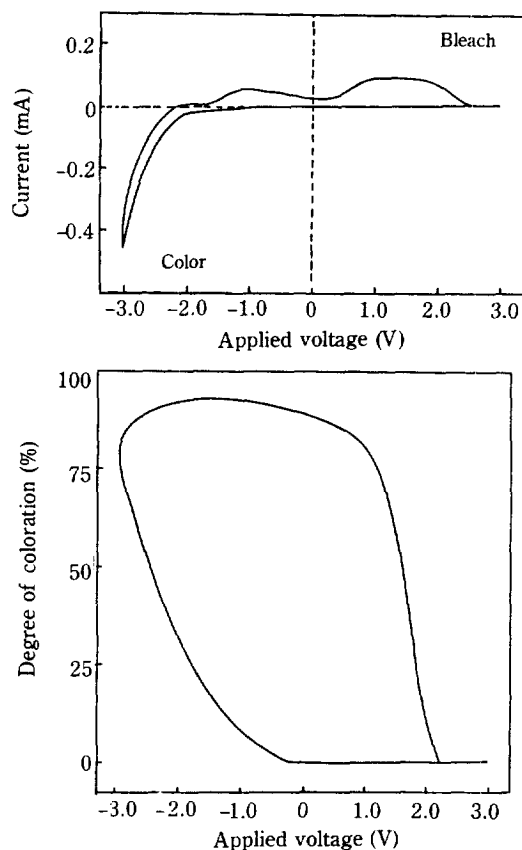


Fig. 13. Current-voltage cycle and coloration degree-voltage cycle (scanning rate; 50 mV/sec , $\pm 3.0\text{ V}$).

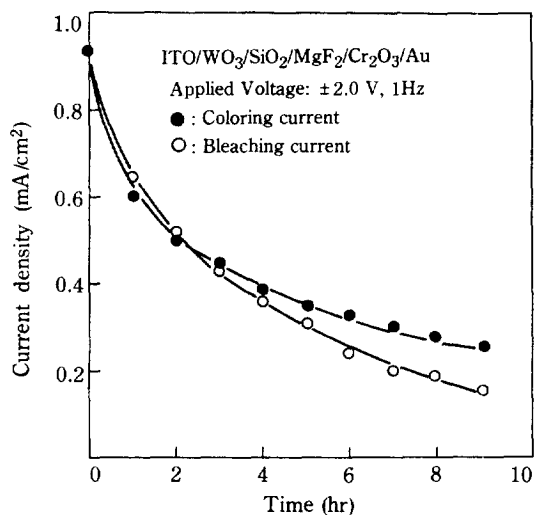


Fig. 14. Variation of the current density as a function of pulse cycling duration ($\pm 2.0\text{ V}$, 1 Hz).

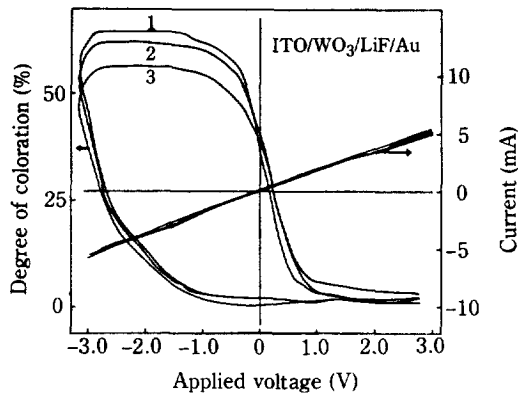


Fig. 15. Current-voltage cycle and coloration degree-voltage cycle (scanning rate: 50 mV/sec, ± 3.0 V).

다. 발색전류밀도는 9시간만에 -0.93 mA/cm^2 에서 -0.27 mA/cm^2 로 감소하였다. 소색전류밀도는 0.93 mA/cm^2 에서 9시간이 경과한 후에 0.15 mA/cm^2 로 감소하였다. 발색 및 소색전류밀도는 초기에 급속히 감소하나 시간이 지남에 따라 완만히 감소함을 보여준다. 발색전류의 경우 1시간 후에 감소한 전류밀도가 9시간 동안 감소한 전류밀도의 49%를 차지하였고, 소색전류의 경우는 37%를 차지하였다.

4-3-4. LiF 고체전해질 일렉트로크로믹 표시소자

3000Å ITO, 5000Å WO_3 위에 4800Å의 LiF 고체 전해질을 증착시킨 후 150Å Au를 증착시켰다. 리튬이온에 의한 발색반응기구가기 때문에 LiF 고체전해질 증착시 수증기 주입은 없었다. Fig. 15는 $-3.0 \text{ V} \sim 3.0 \text{ V}$ 의 전위구간에서 전위주사속도 50 mV/s로 하였을 때 전류·전위 분극 및 발색도 변화를 나타낸 것이다. Fig. 15에서 전류·전위 분극은 거의 직선으로 나타났

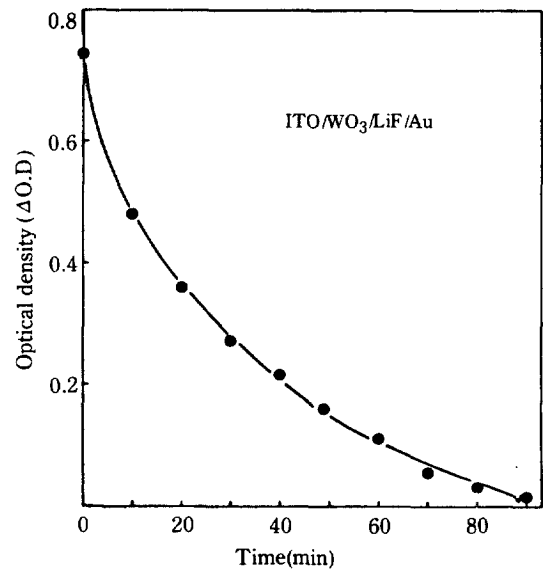


Fig. 16. Variation of the optical density under memory state.

다. 이는 프로톤에 의한 발색 경우와는 달리 대전극과 표시전극에서의 가스발생이 없고 단지 리튬이온이 WO_3 층으로 들어갔다 나왔다 하는 반응기구만 존재하기 때문에 사료된다. 전위·발색도 곡선은 첫번째 cycle에서 최대발색도 68.6%, 두번째 cycle에서 최대발색도는 65.2%, 세번째 cycle에서는 58.5%를 보여준다. 이는 리튬이온이 주입된 만큼 빠지지 않아 소색특성이 떨어지기 때문인데, 리튬이온이 과주입(overcharging) 되면 ITO 계면에서 리튬이온이 환원되어 리튬금속으로 되어 비가역반응이 일어난다[18].

Fig. 16은 LiF 계 ECD cell의 개방회로에서의 기억 특성을 보여준다. 본 연구에서의 프로톤을 공급하는 고

Table 1. ECD characteristics

Deposition method	Display electrode	Counter electrode	Electrolyte	Applied voltage	Response time (sec) (O.D = 0.3)	Memory time (min) (open circuit)	Reproducibility
Vacuum evaporation	ITO/ WO_3	Graphite	1MLiClO ₄ /propylene carbonate	∓ 2.0	0.8	About 60	Excellent
		Gold	MgF ₂	∓ 6.3	30	About 10	Poor
			SiO ₂ /MgF ₂	∓ 6.0	2.0	About 20	Good
				∓ 9.0	1.2		
			SiO ₂ /MgF ₂ /Cr ₂ O ₃	∓ 6.0	2.1	About 30	Good
			LiF	∓ 5.0	1.6	About 120	Good
				∓ 6.0	0.8		

체전해질 ECD cell 보다 리튬이온을 공급하는 고체전해질 ECD cell 기억시간이 더 길었다. 이는 LiF 고체전해질이 $\text{SiO}_2/\text{MgF}_2$, $\text{SiO}_2/\text{MgF}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 고체전해질 보다 전자 차단(blocking)효과가 더 좋을을 말해준다 [19, 20].

지금까지 연구조사한 ECD cell의 특성을 종합하여 보면 Table 1과 같다.

5. 결 론

1. 진공증착법으로 증착된 WO_3 박막은 고주파스퍼터링으로 증착된 것에 비해 결정성에 있어서 더 비결정질에 가까웠으며, 입자구조에 있어서는 진공증착법으로 증착한 것이 더욱 연속적인 미세구조를 보여주었다.

2. 리튬염·유기용매의 액체전해질에서 표시전극을 발색·소색시켰을 때 수분의 양이 증가함에 따라 표시전극의 발색전류 및 소색전류는 증가하였다.

3. MgF_2 만을 고체전해질로 한 경우 보다 WO_3 층과 MgF_2 층 사이에 SiO_2 박막을 증착시킴으로써 전류손실을 줄여 광학농도 및 응답속도를 향상시킬 수 있었다.

4. Cr_2O_3 계 상보형 ECD cell의 경우 저전압(-3.0 V 이하)에서는 $\text{SiO}_2/\text{MgF}_2$ 계만의 고체전해질보다 가스발생을 억제시켜 수명을 향상시킬 수 있었고 두 개의 발색층으로 인해 발색도도 향상시킬 수 있었다.

5. LiF 고체전해질을 이용한 경우 응답속도 및 기억특성은 우수하였으나, 발색·소색 cycle 횟수가 증가함에 따라 소색이 잘 되지 않는 경향을 보여주었다.

REFERENCES

1. 馬場宜良: 電氣化學 および 工業物理化學, **54**, 2 (1986).

2. Beckstead, D.J., De Smet, D.J. and Ord, J.L.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 7, 1927 (1989).
3. Honda Kenji, Fujita Makoto and Ohgaki Katsuhiko: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 12, 3151 (1988).
4. Itaya Kingo and Uchida Isamu: *Acc. Chem. Res.*, **19**, 162 (1986).
5. Zeller, H.R. and Beyeler, H.U.: *Appl. Phys.*, **13**, 231 (1977).
6. Gerand, P., Deneuille, A. and Courts, R.: *Thin Solid Films*, **71**, 221 (1980).
7. Arnoldussen, T.C.: *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 117 (1981).
8. Shiojiri, M., Miyano, T. and Kaito, C.: *Japan J. Appl. Phys.*, **17**, 567 (1978).
9. Deb, S.K.: *Appl. Opt. Suppl.*, **3**, 192 (1969).
10. Deb, S.K.: *Phil. Mag.*, **27**, 801 (1973).
11. Chang, I.F., Gilbert, B.L. and Sun, T.I.: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 955 (1975).
12. Faughnan, B.W., Crandall, R.S. and Heymann, P.M.: *RCA Rev.*, **36**, 177 (1975).
13. Giglia, R.D.: S.I.D. Symposium Tech. Digest, 52 (1975).
14. Gabrusenoks, J.V., Cikmach, P.D. and Ramans, G.H.: *Solid State Ionics*, **14**, 25 (1984).
15. Bohnke, O., Bohnke, C. and Robert, G.: *Solid State Ionics*, **6**, 267 (1982).
16. Ben, G.: *Solid State Ionics*, **3**, 4, 157 (1981).
17. 松廣憲治, 増田泰士: 化學増刊, **104**, 107 (1984).
18. Bohnke, O., Bohnke, C. and Robert, G.: *Solid State Ionics*, **6**, 121 (1982).
19. Tada, H. and Bito, Y.: *Solar Energy Materials*, **16**, 509 (1987).
20. Goldner, R.B., Seward, G., Kwong, K. and Schulz, S.: *Solar Energy Materials*, **19**, 17 (1989).