Journal of the Korean Vacuum Society
Vol. 9, No. 3, September 2000, pp. 221~226

Electrochromic 막의 특성과 물질이동 방지막의 효과에 대한 연구

황하룡 · 백지흠 · 허증수 · 이덕동* · 임정옥** · 장동식***

경북대학교 금속공학과, *경북대학교 전자공학과, **경북대병원 의학연구소, ***삼성전관

(2000년 2월 16일 접수)

Studies on the properties of electrochromic films and the effect of migration barrier

H. R. Hwang, J. H. Paik, J. S. Huh, D. D. Lee,* J. O. Lim, and D. S. Jang*****

Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University
**School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National University*
***Medical Research Institute, Kyungpook hospital, ****Samsung SDI*

(Received February 16, 2000)

요 약 – 졸겔법 및 진공증착법으로 WO_3 및 V_2O_5 박막을 제조하고, 리튬이온을 이용하여 전기변색 소자를 제작한 후 광학적 특성을 조사하였다. 측정결과 졸겔법으로 제조된 WO_3 박막과 V_2O_5 박막을 수증기 분위기에서 500°C로 1시간 열처리한 경우 가장 우수한 투과율 변화량을 나타내었다. 정 · 역방향 동작을 거듭할수록 WO_3막의 텅스텐과 ITO막의 인듐이 상호 확산하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이를 방지하기 위해 수백 Å의 텅스텐 박막을 ITO와 WO_3막 사이에 삽입한 결과, cyclic voltamogram의 peak의 감소량이 1/10 이하로 감소하였으며, 리튬이온의 흐름에 의한 인듐과 텅스텐의 이동을 효과적으로 방지할 수 있었다.

Abstract – After manufacturing the electrochromic device (structure: ITO glass/ WO_3/ electrolyte/ V_2O_5/ ITO glass) by using of sol-gel process and evaporation, optical properties and migration effect were investigated. The result shows that electrochromic device with heat treated (at water vapor ambient, 500°C, 1 hour) sol-gel coated WO_3 and V_2O_5 films had the highest transmittance variance. Electrochromic devices are based on the reversible insertion of guest atoms into structure of the host solid. But after cyclic operation, we find that the tungsten in WO_3 film and the indium in ITO film were migrated with each other. For the purpose of blocking migration, tungsten barrier film is inserted between ITO and WO_3 film. The result of cyclic voltamogram and the Auger depth profile show that the peak separation of cyclic voltamogram is reduced to below 1/10 and we could effectively block the indium and tungsten migration that is caused by flow of Li ions.

1. 서 론

Electrochromism이란 기전력 방향에 의한 가역적으로 색이 변하는 현상을 말하며 [1], 열린 회로 기억성을 가지며 소비전력이 적고, 우수한 착색 효율을 갖는 등 여러 가지 유용성 때문에 디스플레이 및 전기적 착색 유리창에의 기술적 적용 가능성을 보이고 있다 [2].

전기적 착색 박막은 그 산업적 유용성에도 불구하고 발광 다이오드, 액정표시기 등이 표시기 시장을 점유하게 됨에 따라 그 연구가 침체되어 왔다. 그러나 휘도가 낮아서 옥외용으로는 거의 사용되지 못하고 있는 CRT(cathode ray tube)는 그 유리판에 투과율 가변의 박막을 처리하는 방법으로 해결될 수 있으며, 착색 물질은 열린 회로 기억성을 가지므로 소비전력이 적으며, 우수한 착색 효율을 가지는 유용성을 가지므로 현재 디스플레이 시장의 대체 가능성을 보이고 있다 [2].

본 연구에서는 가장 우수한 일렉트로크로믹 특성을 내는 것으로 알려진 WO_3 박막과 대향 전극으로 V_2O_5 박막을 사용하였다 [3, 4]. WO_3 박막과 V_2O_5 박막은 알칼리 이온(수소이온, 리튬이온 등) 주입 물질이며 [5, 6], 완전하게 착색 · 탈색 상태에서 광학 밀도가 크고, 내구성이 좋으며, 적은 비용으로 재료를 사용할 수 있

다. 그리고 더 우수한 장점으로 부각되는 대면적의 코팅의 매력적인 기술로서 sol-gel spin coating으로 제조 가능한 특성을 가지고 있다 [7-9]. 졸겔법으로 박막을 제조한 후에, 박막산화 및 수명저하 등의 위험으로부터 보호하기 위해 리튬이온 [10, 11]과 이온 전도성 고분자인 polypyrrole [12, 13]을 이용하여 소자를 제작하여 일렉트로크로믹 특성을 조사하고, 우수한 소자의 제조 조건을 얻고자 하였다. 또한 소자를 연속적으로 사용하게되면 전자 및 이온의 흐름 [14]에 의해 투과율 가변막과 투명전극 막의 특성이 저하되거나, 이온이 투과율 가변막을 구성하고 있는 격자 내에 삽입되었다가 빠져나가지 못하는 현상이 발생하여 착색효율을 저하시키고 수명이 단축되게 된다. 따라서 연속동작 후에 박막 내부의 물질이동에 대해 조사하고, 소자의 특성을 저하시키는 물질이동을 효과적으로 방지할 수 있는 방법을 제시함으로서 소자의 수명을 향상시키고자 하였다.

2. 실험방법

졸겔법으로 제조된 WO_3 막은 WCl_6, ethanol, ethylene glycol과 증류수를 사용하였으며, V_2O_5 막은 V_2O_5 분말, benzyl alcohol, 2-propanol과 증류수를 사용하여 제조하였다. 질소 분위기에서 각 물질의 알콕사이드를 합성한 후, 이 용액을 autoclave에서 150 ℃의 온도와 10 Kg/cm^{2}의 압력 하에서 72시간동안 졸을 합성하여, ITO가 코팅된 유리판(50×20 mm)을 약 2000 rpm으로 회전시키면서 그 위에 제조한 졸을 분사시켜 막을 형성하였다. 이렇게 제조된 막을 대기 중에서 건조한 시편 또는 수증기 분위기에서 500℃, 1시간 열처리하여 WO_3 막과 V_2O_5 막을 제작하였다.

진공증착에 의한 WO_3 막과 V_2O_5 막은 Mo boat와 WO_3 분말과 V_2O_5 분말을 사용하여 4×10^{-5} torr의 진공 하에서 진공증착하여 제조하였다. 이렇게 제조된 막을 대기 중에서 건조한 시편 또는 수증기 분위기에서 500℃, 1시간 열처리하여 WO_3 막과 V_2O_5 막을 제작하였다.

이온전도성 고분자 전해질은 증류된 pyrrole 0.2 mol과 tetraethylammonium p-toluenesulfonate 0.2 mol을 acetonitrile 100 ml에 녹인 후, 전기도금 방법과 유사한 방법으로 백금 전극과 V_2O_5, WO_3가 증착된 ITO glass의 양단에 3 V의 전압을 인가하여 polypyrrole막을 성장시켰다. 액체전해질은 propylene carbonate에 $LiClO_4$를 녹여서 1 M의 용액을 만들고, polymethylmethacrylate [PMMA]:ethyl acetate를 1:5의 무게비로 섞은 용액을 만든후, $LiClO_4$와 PMMA을 0.2, 0.4, 0.6의 무게비로 섞어서 소자를 제조하였다. 소자의 구성은 일렉트로크로믹 막이 증착된 두 유리판 사이에 약 50 μm 두께의 spacer를 삽입한 상태로 포개어 에폭시를 양쪽 모서리를 제외한 테두리에 발라 고정하였다. 그 사이에 액체전해질을 모세관 현상에 의해 들어가도록 하여 기포 없이 액체전해질을 채운 후 양쪽 모서리를 막는 방법으로 소자를 제조하였다.

일렉트로크로믹 소자의 광투과도 측정은 HACH spectrophotometer (DR/4000H)를 사용하여 측정하였으며, Bi potentiostat (PINE instrument사, AFRDE5)를 사용하여 1.8 V (약 1 mA)의 전압을 소자에 정방향·역방향으로 가하면서 착색/탈색된 상태의 광투과도를 측정하였다. Cyclic voltamogram은 동일한 Bi potentiostat을 사용하여 정방향·역방향의 전압을 소자에 인가하면서 소자에 인가되는 전압과 전류를 측정하였다. 이때 박막간의 물질의 이동은 AES(Auger electron spectroscopy, Perkin-Elmer사 PHI650)를 이용하여 Auger depth profile을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 투과율 가변막의 특성

본 실험에서는 일렉트로크로믹 막의 특성에 영향을 미치는 코팅 조건, 코팅 후 열처리 및 전해질 [15-17]을 달리하며 실험하였다. 리튬이온 농도에 따른 착색/탈색상태의 투과율 변화량을 그림 1에 나타내었다.

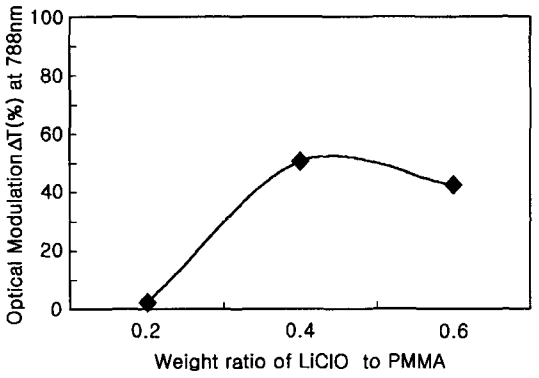

그림 1. 788 nm 파장에서 리튬이온 농도에 따른 착색/탈색 상태의 투과율 변화량 비교.

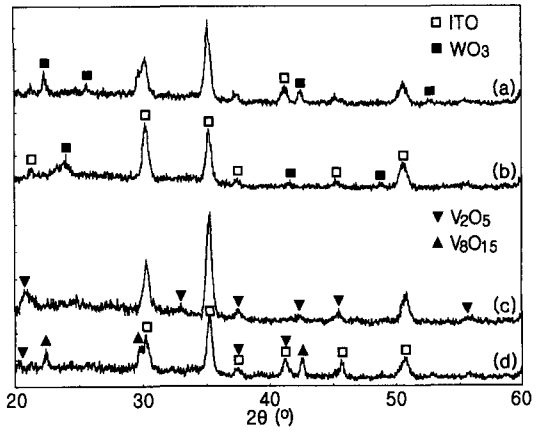

그림 2. 졸겔법으로 제조된 WO_3 막과 V_2O_5 막의 열처리에 따른 결정성(XRD) 비교. (a) 수증기분위기에서 500°C로 1시간 열처리한 WO_3 막, (b) 건조된 WO_3 막, (c) 수증기분위기에서 500°C로 1시간 열처리한 V_2O_5 막, (d) 건조된 V_2O_5 막.

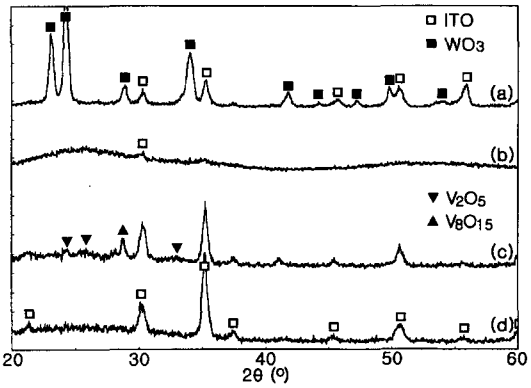

그림 3. 진공증착법으로 제조된 WO_3 막과 V_2O_5 막의 열처리에 따른 결정성(XRD). (a) 수증기분위기에서 500°C로 1시간 열처리한 WO_3 막, (b) 건조된 WO_3 막, (c) 수증기분위기에서 500°C로 1시간 열처리한 V_2O_5 막, (d) 건조된 V_2O_5 막.

$LiClO_4$:PMMA의 무게비가 0.2와 0.4사이에서 급격한 투과율의 변화량을 보였으며, 0.4에서 가장 높은 투과율 변화량을 나타내었다. 액체 전해질의 리튬이온의 농도가 증가함에 따라 투과율 변화량이 증가하는 것은 리튬이온이 투과율 가변막의 격자 내로 들어가서 투과율 변화량을 증가시킨다는 보고 [11]와 일치하므로 쉽게 설명할 수 있으며, 리튬이온의 농도가 적정량 이상이 되면 이온의 결합 [10]에 의해 이온전도도가 감소하여 투과 가변율이 감소하는 것으로 사료된다.

졸겔법으로 제조된 WO_3 막과 V_2O_5 막을 대기 중에서 건조시킨 시편과 수증기 분위기 중에서 500°C로 1시간 열처리한 시편을 XRD로 결정성을 조사하여 그림 2에 나타내었다. 졸겔법으로 막을 형성한 후 수증기 분위기에서 500°C로 1시간 열처리한 시편(그림 2(a), (c))에서는 WO_3와 V_2O_5 결정 피크를 관찰할 수 있었으며, 대기 중에서 건조시킨 시편(그림 2(b), (d))에서도 WO_3와 V_8O_{15} 결정 피크를 관찰할 수 있었다. 건조한 시편에서도 결정화를 관찰할 수 있었던 것은 autoclave 내의 고온, 고압 분위기 중에서 이미 결정화가 일부 이루어지기 때문인 것으로 판단되며, 완전히 가수분해되지 않고 남은 알콕사이드가 열처리하는 과정에서 가수분해되어 결정화 [18] 되는 것으로 판단된다.

진공증착법으로 제조된 WO_3 막과 V_2O_5 막을 수증기 분위기 중에서 500°C로 1시간 열처리한 시편과 열처리하지 않은 시편을 XRD로 결정성을 조사하여 그림 3에 나타내었다. 증착 후 열처리하지 않은 시편은 비정질 상이 나타난 것으로 미루어 증착될 때 산소공공이 다수 존재하여 화학당량이 맞지 않은 비정질 상태로 증착되는 것으로 판단되며, 수증기 분위기 중에서 열처리한 시편은 결정화가 뚜렷하게 나타난 것으로 미루어 박막내의 산소공공이 열처리과정에서 채워지는 것으로 판단된다.

일렉트로크로믹 막의 코팅방법과 열처리에 따른 788 nm 파장에 대한 착색/탈색 상태의 투과율 변화량을 그림 4에 나타내었다. 졸겔코팅된 막으로 이루어진 소자의 경우 열처리 후에 투과율 변화량이 16%에서 29%로 증가하였는데, 이것은 많은 산소 공공을 갖는 망상구조의 건조된 졸이 열처리함에 따라 공공이 산소로 치

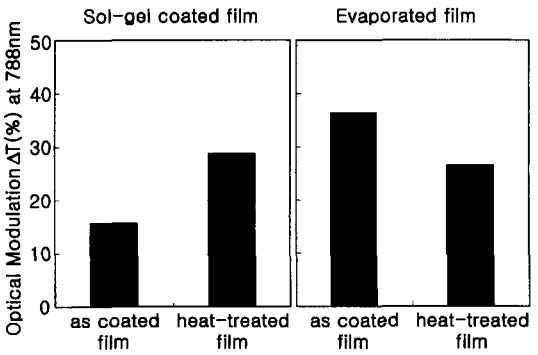

그림 4. 일렉트로크로믹막의 코팅방법과 열처리에 따른 788 nm 파장에 대한 착색/탈색상태의 투과율 변화량 비교.

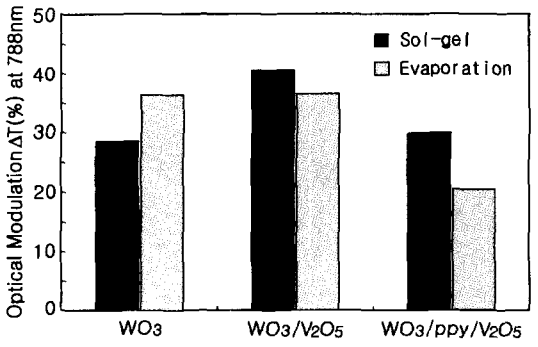

그림 5. 일렉트로크로믹 소자의 구조에 따른 788 nm 파장에 대한 착색/탈색 상태의 투과율 변화량 비교.

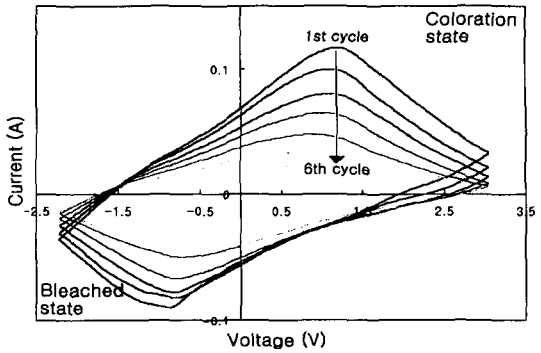

그림 6. 텅스텐 박막을 삽입하지 않은 소자의 3 V의 동작전압에서 cyclic voltamogram.

환되어 치밀해져서 이온전도도가 증가하기 때문에 투과율 변화량이 증가하는 것으로 판단된다 [18]. 진공증착된 막으로 이루어진 소자의 경우는 열처리 후에 투과율 변화량이 36%에서 27%로 감소하였다. 졸겔코팅된 막은 열처리 후에 표면저항이 약 40 Ω-cm 증가하였으며, 진공증착된 막은 열처리 후에 약 70 Ω-cm 증가하였는데, 이것은 진공증착된 막의 경우 열처리에 의해 결정화되면서 저항이 증가한 것이며, 따라서 투과율 변화량이 감소된 것으로 판단된다.

일렉트로크로믹 소자의 구조에 따른 788 nm 파장에 대한 착색/탈색 상태의 투과율 변화량을 그림 5에 나타내었다. 이중층 구조를 갖는 소자의 투과율 변화량이 단일층 구조를 갖는 소자의 투과율 변화량보다 큰 값을 보였는데, 이것은 투과율 가변막이 이중으로 되어있기 때문에 투과율 변화량이 큰 것이며 V_2O_5 막의 착색효율이 낮기 때문에 투과율 변화량의 차이가 작은 것으로 판단된다. 그러나 삼중층 구조를 갖는 소자의 투과율 변화량이 이중층 구조를 갖는 소자의 투과율 변화량보다 작은 값을 보였는데, 이것은 투과율이 낮은 polypyrrole이 삽입되어 초기 투과도가 감소하였고, 낮은 전도도를 갖는 polypyrrole의 삽입에 의해 리튬 이온 및 전자의 이동도가 감소 [12] 하기 때문에 투과율 변화량이 감소하는 것으로 사료된다. 그러나 이온의 전도를 효과적으로 할 수 있도록 최적의 *polypyrrole* 코팅조건을 찾는다면 투과율 가변막의 기능에 도움이 되는 막으로 부각될 수 있을 것으로 기대된다.

3.2. 물질이동 방지막의 효과

일반적으로 소자의 수명을 단기간에 평가하는 방법으로 정상 동작전압인 2 V 보다 높은 3 V로 cyclic voltamogram을 측정하는 과정에서 그림 6과 같이 정 · 역방향 동작을 거듭할수록 peak이 크게 감소하는 현상을 발견하였다. 정 · 역방향의 전압을 인가하는 횟수가 거듭될수록 소자에 흐르는 최대 전류가 감소하는 것은 리튬 이온의 흐름이 가역적으로 이동하지 못함을 의미하며, 양이온의 흐름 [14]에 의해 물질의 이동이 발생할 것이라는 판단아래 이를 방지하기 위해 DC magnetron sputter를 이용하여 약 100 Å의 텅스텐 박막을 ITO 막 위에 증착한 후 thermal evaporator로 WO_3 막을 증착하여 동일한 조건으로 cyclic voltamogram을 측정한 결과, 그림 7과 같이 cyclic voltamogram의 peak의 감소량이 1/10 이하로 감소함을 확인할 수 있었다.

물질이동의 발생여부를 확인하기 위해 WO_3 막과 ITO 막 사이에 텅스텐 박막을 삽입하지 않은 시편에 대해 Auger depth profile을 측정하였다. 그림 8에서 ITO 막 부분(그림의 우측)에 모두 텅스텐이 소량 존재하는 것으로 보이는 이유는 측정 대상물질 중에 리튬과

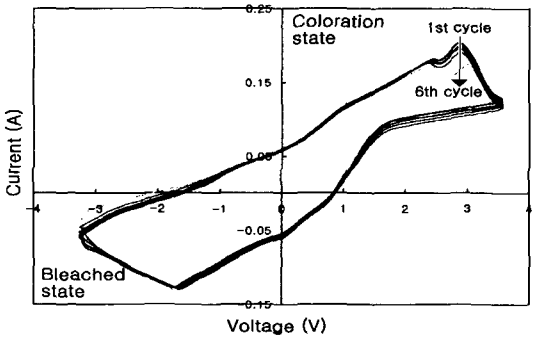

그림 7. 텅스텐 박막을 삽입한 소자의 3 V의 동작전압에서 cyclic voltamogram.

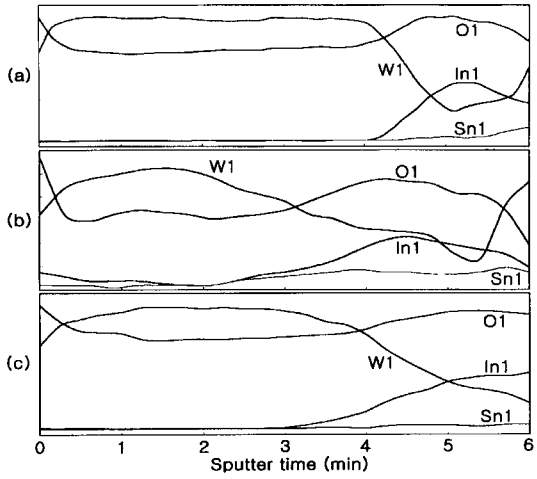

그림 8. WO_3 막과 ITO 막 계면에 대한 Auger depth profile. (a) 소자를 동작시키기 전의 WO_3/ITO 계면, (b) 소자를 3 V로 동작 후 WO_3/ITO 계면, (c) 소자를 3 V로 동작 후 WO_3/W/ITO 계면.

텅스텐의 피크위치가 중첩되어 텅스텐의 정량적인 값에 오차가 수반되었기 때문이다. 소자를 동작시키기 전에는 그림 8(a)과 같이 WO_3막의 텅스텐과 ITO막의 인듐이 상호 이동하지 않았으나, 소자를 동작시킨 후에는 그림 8(b)와 같이 텅스텐과 인듐이 상호 이동하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 WO_3 막과 ITO 막 사이에 텅스텐 박막을 삽입한 경우, Auger depth profile을 측정한 결과 소자를 동작시킨 후에도 그림 8(c)과 같이 텅스텐과 인듐이 상호 이동하지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 물질이동 방지막인 텅스텐 박막을 삽입함으로서 리튬이온의 흐름에 의한 인듐과 텅스텐의 이동을 효과적으로 방지할 수 있었다.

물질이동 방지막을 삽입한 소자와 삽입하지 않은 소자의 788 nm에서의 투과율 변화량을 그림 9에 나타내었다. 텅스텐 박막을 삽입한 소자의 투과율 변화량은 42%로서 삽입하지 않은 소자의 투과율 변화량인 34%보다 더 높은 값을 나타내었다. 이것은 텅스텐 박막이 삽입되어 착색효율을 저하시키는 물질의 이동을 차단하기 때문에 투과율 변화량이 높아진 것으로 판단된다.

2 V의 전압으로 동작시킨 소자의 탈색/초기 상태의 788 nm의 파장에 대한 투과율 변화량과 3 V로 동작시킨 소자의 탈색/초기 상태의 788 nm의 파장에 대한 투과율 변화량의 차이, 즉 정·역전압으로 동작 후 회복되지 못하는 정도를 측정한 결과, 텅스텐 박막을 삽입

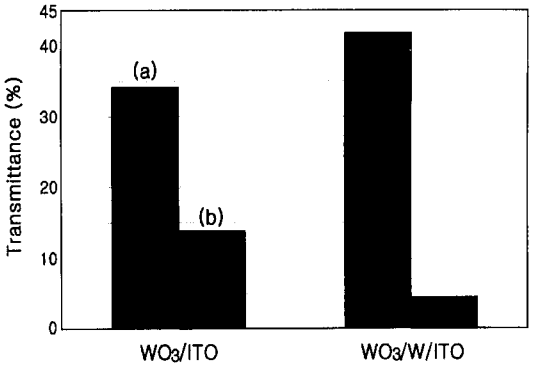

그림 9. 물질이동 방지막을 삽입한 소자와 삽입하지 않은 소자의 788 nm의 파장에서의 광투과도 비교. (a) 2 V로 동작시킨 소자의 착색/탈색 상태의 투과율 변화량, (b) 2 V로 동작시킨 소자의 탈색/초기 상태의 투과율 변화량과 3 V로 동작시킨 소자의 탈색/초기 상태의 투과율 변화량의 차이.

한 소자는 4.5%로서 삽입하지 않은 소자의 14% 보다 낮은 값을 보였으며, 상기 결과로부터 물질이동 방지막인 텅스텐 박막의 삽입에 의해 정상동작 보다 높은 전압을 인가하여도 탈색 상태로의 회복이 우수해짐을 확인할 수 있었고, 따라서 물질이동 방지막의 삽입이 소자의 수명을 향상시킬 수 있는 효과적인 방법이라고 판단된다.

4. 결 론

전기적 착색 유리창 또는 디스플레이 소자용으로 사용할 목적으로 일렉트로크로믹 소자를 제조하고 막의 물성분석, 광투과도 가변특성 시험, cyclic voltamogram 및 AES 시험을 행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

광투과도 측정결과 졸겔법으로 제조된 WO_3 박막과 V_2O_5 박막을 수증기 분위기에서 500 ℃로 1시간 열처리한 경우 가장 우수한 투과율 변화량을 나타내었으며, 졸겔법을 이용하여 대면적 전기변색 소자를 경제적으로 제조할 수 있는 가능성을 보였다.

물질이동 방지막인 수백 Å의 텅스텐 박막을 WO_3 막과 ITO 막 사이에 삽입함으로서 WO_3막의 텅스텐과 ITO막의 인듐의 상호이동을 효과적으로 방지할 수 있었으며, 착색효율을 저하시키는 막 사이의 물질이동을 방지함으로서 높은 투과율 변화량을 얻을 수 있었고, 따라서 물질이동 방지막의 삽입에 의해 소자의 수명을 향

상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 학술진흥재단의 연구비(KRF-98-003-e00631)에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] J. Nagai, Solis State Ionics **40/41**, 383 (1990).
[2] K. D. Lee, Korean physical society. **9**(5), 679 (1996).
[3] K. Nagase, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe, J. Cer. Soc. Japan Int. edition **102**(6), 571 (1994).
[4] F. Coustier, S. Passerini and W.H. Smyrl, Solid State Ionics **100**, 247 (1997).
[5] B. W. Faughnan and R. S. Crandall, Springer-Verlag, 181 (1980).
[6] J. Nagai, T. Kamimori and M. Mizuhasi, Solar Energy Mater. **14**, 175(1986).
[7] K. D. Lee, Thin Solid Films. **302**, 84 (1997).
[8] N. Ozer, Thin Solid Films. **304**, 310 (1997)
[9] N. Ozer, Thin Solid Films. **305**, 80 (1997).
[10] L. Su, Q. Hong and Z. Lu, J. Mater. Chem. **8**(1), 85 (1998).
[11] J. G. Zhang, D. K. Benson, C. E. Tracy, S. K. Deb, A. W. Czanderna and R. S. Crandall, J. Electrochem. Soc. **141**(10), 2795 (1994).
[12] M. Paoli, A. Zanelli, M. Mastragostino, A. M. Rocco, J. Electroanalytical Chem. **435**, 217 (1997).
[13] M. G. Kanatzidis, Chem. Eng., Michigan state Univ. Special Report 36-54 (1990).
[14] J.L. Ord, S.D. Bishop and D.J. De smet, Proc. Electrochem Society **90**(2), 116 (1990).
[15] I. Porqueras, G. Viera, J. Marti, E.Bertran, Thin Solid Films. **343-344**, 179 (1999).
[16] C. Bigey, L. Hilaire and G. Maire, J. Catalysis **184**, 406 (1999).
[17] Y. Yonghong, Z. Jiayu, G. Peifu and T. Jinfa, Solar Ener. Mat. and Solar Cell **46**, 349 (1997).
[18] T. Nishide and F. Mizukami, J. Mat. Sci. Letters **15**, 1149 (1996).