

텡스텐옥사이드 박막을 이용한 일렉트로크로믹 표시소자에서 요오드이온 첨가효과

최 윤·조원일·조병원·윤경석

한국과학기술원 제련전기화학연구소
(1988년 5월 19일 접수, 1988년 9월 5일 채택)

The Effect of Iodide Ion Addition in Electrochromic Display Device Using Tungsten Oxide Thin Film

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

*Division of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and
Technology, Extraction Metallurgy and Electrochemical Engineering Lab.*

(Received 19 May 1988; accepted 5 September 1988)

요 약

텡스텐옥사이드 박막을 이용한 일렉트로크로믹 표시소자의 응답시간, 기억시간, 안정성, 발색 및 소색 특성 등에 대하여 연구하였다.

Rf-sputtering에 의해 증착된 WO_3 층은 비결정질이었으며 표시전극의 WO_3 층의 두께가 5000\AA 인 경우 발색특성 및 안정성이 우수하였다.

전해질에 요오드이온을 첨가함으로써 대전극에서의 산소발생반응을 억제하였으며, 또한 빠른 응답속도 및 안정성 향상을 기할 수 있었다.

대전극에 WO_3 층을 입힌 경우 소색시 대전극에서 일어나는 수소발생반응을 억제하고 텡스텐브론즈형성 반응을 일으킴으로써 ECD(Electrochromic Display)의 수명연장 및 안정성 향상을 기할 수 있었다.

Abstract—The characteristics of response time, memory time, stability, coloration and bleach of electrochromic display device using WO_3 thin film were studied.

The structure of WO_3 layer deposited by rf-sputtering was identified as amorphous one.

The coloration and stability were dependent on the WO_3 film thickness and showed the best performance in color and stability at 5000\AA .

The addition of iodide ion into gel electrolyte interrupted the oxygen evolution reaction on counter electrode and was able to enhance the response rate and stability of ECD cell.

In case of WO_3 coated counter electrode, the hydrogen evolution reaction was interrupted by tungsten bronze formation in bleaching step and the life time and stability of ECD cell were improved.

1. 서 론

각종 전자기기의 말단표시 방법[1]으로 액정표시

(LCD), 형광표시(VFD), 발광다이오드(LED), 플라즈마표시(PDP) 등이 실용화되고 있는데, 최근 Electroluminescent 표시(ELD)와 Electrochromic

표시(ECD) 등 전기광학적 표시방법이 여러가지 측면에서 차세대 대표적 표시방법이 될 것으로 전망되고 있다.

ECD의 원리[1-5]는 전극표면에서 일어나는 산화환원 반응생성물이 가역적으로 색을 나타내거나 또는 광의 투과도를 변화게 하는 현상을 이용한 것이다. 기존 표시 소자에 비해 장점으로 지적되는 것은 색상 및 표시가 인쇄물처럼 선명하고, 구동전압이 0.5~5V범위으로써 단위전지의 사용이 가능하고, 사용온도 범위가 넓고 다색표시가 가능한 점 등을 들고 있다. 반면에 응답성, 반응생성물의 안정성 및 발색도, 전해질 문제 등 아직 기술적으로 해결해야 될 점도 많이 있다.

지금까지의 연구를 보면 크게 무기계 ECD와 유기계 ECD로 대별된다. 무기계 ECD는 전이금속산화물(WO₃, MoO₃, TiO₂, V₂O₅ 등)을 재료로 한 것으로 전해질에 따라 액체전해질과 고체전해질형으로 분류되며, 유기계 ECD는 Viologen 및 유도체를 재료로 한 것이다.

현재 실용화 시험중인 WO₃ ECD는 액체전해질을 이용한 것으로 수명 및 제작상의 문제점을 나타내고 있다. 액체전해질에 있어서 수명단축의 원인으로는 수분에 의한 WO₃층파괴, 대전극에서의 가스발생 등을 들 수 있다.

본 연구에서는 요오드이온이 첨가된 젤(Gel)전해질을 개발하여 제작의 간소화, 수분양의 감소에 의한 WO₃층의 파괴방지 및 대전극에서의 가스발생억제를 기하였으며, 또한 이에 대한 반응특성 및 발색특성을 연구조사하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 혼합원자가 착체

혼합원자가 착체의 Electrochromism[1]은 가장 많이 연구되어 왔는데, 산화텅스텐, 플루시안블루 어느 것이나 텅스텐브론즈형의 결정구조를 가지고 있으며 단위격자의 구석에 있는 W 혹은 Fe이온의 원자가는 W의 경우는 5와 6가의 중간이고 Fe의 경우는 2와 3가의 사이에 있다.

이처럼 중간적인 원자가를 가진 물질은 어느 원자에 최후의 가전자가 소속되어 있는 가는 확실하지 않지만 가전자는 양쪽의 원자에 균등히 분포되어 있다. 이에 대한 모델을 Fig. 1에 나타내었다.

이같은 상태는 가시광영역에서는 적색부분만이 흡수되어서 눈에는 그 나머지 색인 청색이 보인다.

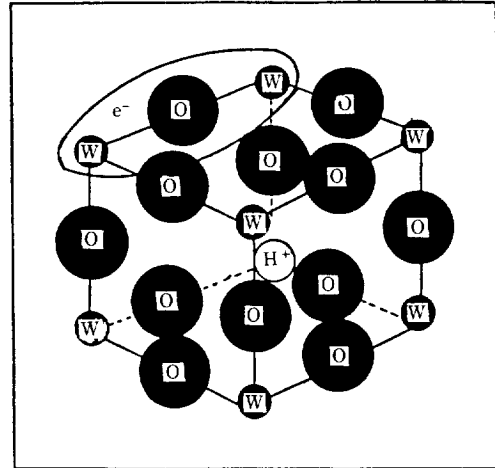
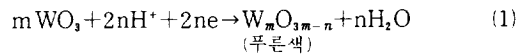


Fig. 1. The model of valence electron distribution in tungsten bronze.

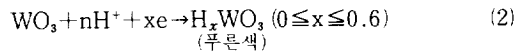
2-2. 발색반응기구

WO₃ Film에서 Electrochromism은 Deb[2-4]에 의해 처음 보고되었는데, 그에 의하면 가역적인 푸른색 같은 WO₃ Film을 가로질러 직류전장을 걸어줌으로써 음극에서 만들어진다고 하였다.

Chang 등[5]은 푸른색의 형성은 아래와 같은 전기화학반응에 의한 WO₃ 산화물의 환원상태의 산화물형성에 기인한다고 하였다.



다른 저자들[6-8]은 수소텅스텐브론즈는 양성자와 전자의 주입에 의해 형성된다고 제안하였다.



또한 수소이온 이외에도 금속이온이 사용될 수 있다.



여기서 M⁺는 Li⁺, Na⁺, Ag⁺ 등의 1가 이온에 한정된다.

3. 실험

3-1. 실험장치

본 실험에 사용된 Rf-sputtering 장치는 영국 Edwards Co.의 E306A Coating system이다.

ECD cell의 광학 및 전기특성 측정장치에서, 광원으로는 tungsten halogen lamp를 사용하였으며, power source로는 미국 Oriol사의 tungsten lamp regulated

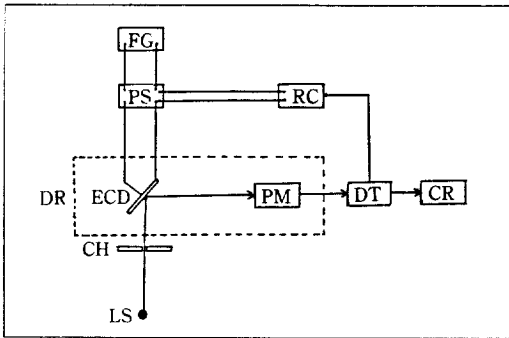


Fig. 2. The schematic diagram of optical and electrical detecting system for ECD cell characteristics.

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

power supply (Oriell 6329)를 사용하였다.

발색·소색시의 전류·전압특성은 일본 Hokuto Denko 사의 Potentiostat (HA 501), Function Generator (HB 105)를 이용하여 X-Y기록계 (PAR 9002)로 기록하였다.

또한 발색·소색에 따른 발색도는 미국 Oriell사의 Photomultiplier (Oriell 7060)와 Detecting system (Oriell 7070)으로 측정하였다. 이 광학 및 전기특성 측정장치 구성도는 Fig. 2와 같다.

3-2. 실험방법

3-2-1. 표시전극의 제조

In₂O₃-SnO₂ (ITO, 5wt% SnO₂)가 코팅된 18×18×1mm 크기의 유리 substrate (Corning 7059)를 에틸알콜에 24시간 이상 침적시킨 후, 초음파세척기에서 10분 세척하고 다시 에틸알콜로 세척한 후 건조기로 ITO가 코팅된 유리 substrate를 건조시켜 전처리를 실시하였다.

텡스텐옥사이드 박막은 직경 100mm의 WO₃(순도 99.99%) Target으로부터 Ar-O₂(5wt% O₂, 순도 99.99%) 분위기하에서 chamber 압력 5×10⁻²mbar로 유지시키면서 Rf-sputtering하여 준비하였다. 증착시 substrate holder는 약 50℃로 수냉되었다. 이때 Rf-power는 13.56MHz에서 100watt로 조절하였고 수냉되는 Target과 유리 substrate 사이의 거리는 7cm로 유지하였다.

WO₃ Film 두께는 1700Å~5000Å범위로 증착하였

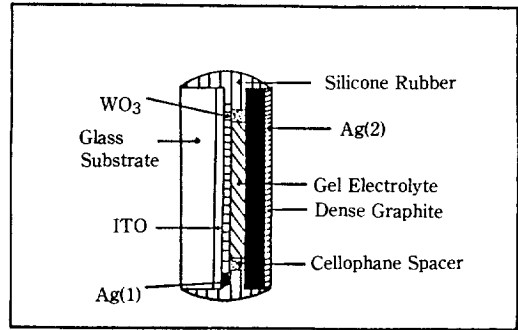


Fig. 3. The schematic diagram of electrochromic display using gel electrolyte.

다. ITO의 두께는 약 500Å 사이였으며, 비저항은 50Ω·cm 이었다.

3-2-2. 전해질 및 대전극의 준비

전해질로는 폴리비닐알콜 20g을 6N황산 150cc에 용해시킨 액체전해질 10cc에 Al₂O₃ 10g, SiO₂ 20g을 혼합한 젤 (Gel) 전해질 및 1N KI를 포함한 6N황산과 글리세린을 부피비 1:2로 섞어 만든 액체전해질 5cc에 SiO₂ 6g, Al₂O₃ 3g을 혼합한 젤전해질을 사용하였다.

대전극으로는 18×18×0.5mm 크기의 흑연전극 및 WO₃를 약 5000Å으로 증착시킨 흑연전극을 사용하고 자 하는 전해질에 적어도 24시간 이상 침적시킨 것을 사용하였다[9].

3-2-3. EC 표시소자의 제작

양면 접착성이 있는 200μm 두께의 셀로판용 spacer로 하여 EC 전극위에 전해질을 얇게 바른 후 대전극을 눌러 spacer 두께의 전해질층이 형성되게 하였다.

전극의 접점은 silver epoxy를 사용하여 구리선과 연결하였고 전해질의 건조를 방지하기 위해 가장자리를 실리콘고무로 밀봉하였다.

이와같이 제작한 EC 표시소자의 구성도는 Fig. 3과 같다.

3-2-4. 발색·소색특성시험

본 EC 표시소자의 발색·소색특성을 조사하기 위하여 펄스주기변환(pulse cycling)법, 전위주사(voltammetry)법, 정전위(potentiostatic) 측정법 등을 사용하였다.

펄스주기변환법에서는 ECD cell의 양전극간에 극성이 다른 일정전압을 일정시간 간격으로 주기변환시키면서 이때 나타나는 발색·소색전류변화 및 발색도 변화를 측정하였다. 전압은 1.2V, 1.5V, 1.9V, 2.5V, 3.0V로 변화시켰으며 주기변환시간은 1초로

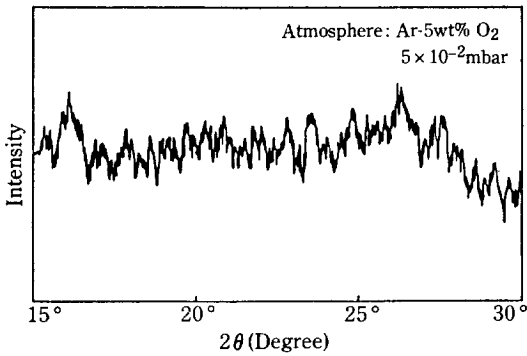


Fig. 4. X-RD analysis of WO₃ film.

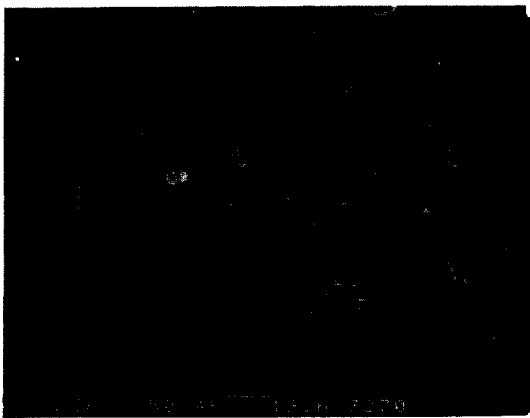


Photo. 1 Stanning electron micrograph of the tungsten oxide film.

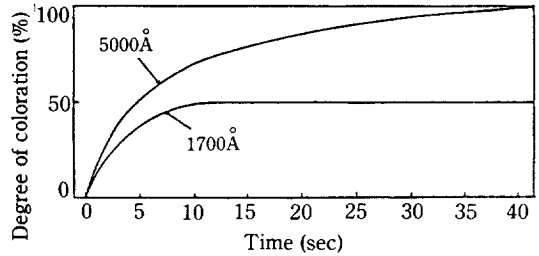


Fig. 5. The change of coloration degree according to time under constant voltage (-1.2 V).

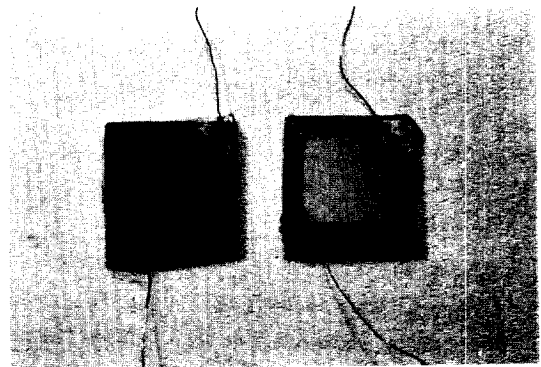


Photo 2. ECD cell using gel electrolyte. [Coloration(left), Bleach(right)]

하였다.

전위주사법에서는 ECD cell의 양전극간에 전위주사 속도 20 mV/sec로 전압을 변화시키면서 이때 나타나는 전류-전압분극곡선 및 전압·발색도곡선을 구하였는데 측정전압범위는 -1.2 V와 1.2 V 사이로 하였다.

정전위측정법에서는 ECD cell 양전극간에 정전위로 일정전압을 인가하였을 때 시간변화에 따른 발색전류변화 및 발색도변화를 측정하였는데, 이때 전압은 -1.2 V, -1.5 V, -1.9 V, -2.5 V, -3.0 V로 하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. WO₃ Film의 조직 및 두께

Rf-sputtering법으로 Ar-O₂ (5 wt% O₂)분위기하에서 5000Å의 두께로 증착된 WO₃층의 조직상태를 X-ray 회절분석법과 SEM(Scanning Electron Microscope)의 관찰결과를 Fig. 4와 Photo 1에 나타내

었다. Fig. 4와 Photo 1로부터 알 수 있듯이 WO₃ Film의 조직상태가 비결정질인 것을 알 수 있었다.

EC층의 WO₃ Film 두께변화에 따른 발색특성을 조사하기 위하여 WO₃ Film을 각각 1700Å, 5000Å 증착시킨 ECD cell을 일정전압 -1.2 V를 인가하여 시간에 따른 발색도변화를 구한 결과 Fig. 5와 같이 나타났다. 이 그림으로부터 알 수 있듯이 WO₃층의 두께가 5000Å인 경우 발색도가 양호하였는데, 이는 문헌에 나타난 결과[10]들과 일치하는 것이다. 또한 WO₃층의 두께가 1700Å인 경우는 Film이 얇아 빨리 파괴되는데 반하여 5000Å인 경우는 안정성이 우수하였다. WO₃층 두께가 5000Å일 경우 ECD cell의 발색 및 소색상태의 실물사진은 Photo 2에 나타내었다.

4-2. 6N H₂SO₄·PVA·Al₂O₃·SiO₂의 젤전해질

ITO 전극위에 WO₃를 5000Å 증착시킨 EC 전극을 포시전극으로 하고 6N 황산·폴리비닐알콜·알루미늄·실리카를 전해질로 한 ECD cell에 대하여 발색·소색전압을 ∓1.9 V, ∓2.5 V, ∓3.0 V로 하여 1초 간격으

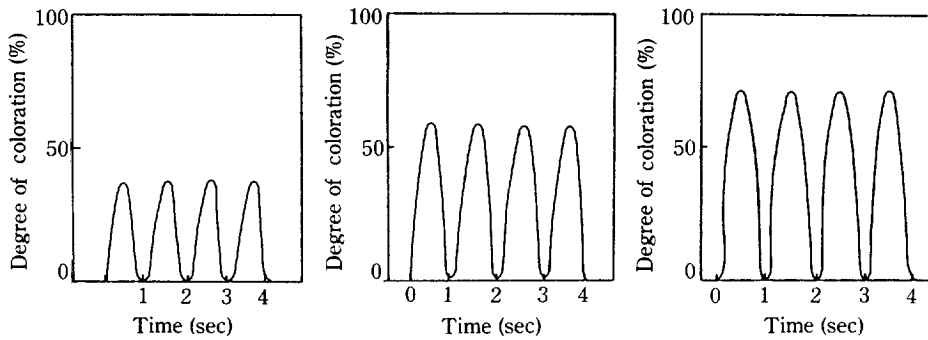


Fig. 6. Change of coloration degree ($\pm 1.9V$, $\pm 2.5V$, $\pm 3.0V$, pulse/sec).

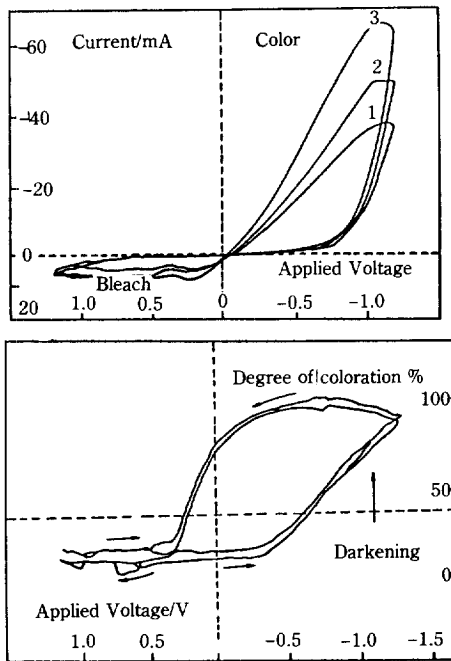


Fig. 7. Current-voltage cycle and coloration degree-voltage cycle (Scanning Rate: 20mV/sec, $\pm 1.2V$).

로 주기변환시켰을 때의 발색도변화를 Fig. 6에 나타내었다. 발색도를 보면 인가전압이 증가함에 따라 최대발색도가 증가하는 것을 알 수 있으며 또한 인가전압 증가에 따라 응답속도도 증가하는 것을 알 수 있다.

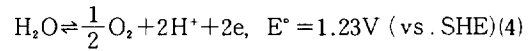
최대발색 및 소색전류는 인가전압이 $\pm 1.9V$ 인 경우는 $-9.75mA$ 및 $16.5mA$, $\pm 2.5V$ 인 경우는 $-17.25mA$ 및 $24mA$, $\pm 3.0V$ 인 경우는 $-28mA$ 및 $30mA$ 로 인가전압이 증가함에 따라 전류가 증가하였다.

본 EC 표시소자에 대한 전류·전위분극특성을 조사하기 위하여 $-1.2V$ 와 $1.2V$ 의 전위구간에서 전위주사속도 $20mV/sec$ 로 주기변환시켰을 때의 전류·전위분극

곡선 및 전위·발색도곡선은 Fig. 7과 같다. 발색전류는 주기변환을 반복함에 따라 점점 증가하였고, 전위·발색도곡선은 재현성이 좋지 않았는데, 이는 대전극에서 산소발생반응이 일어나게 되어 ECD cell이 안정하지 못하다는 것을 의미한다.

4-3. 6N H₂SO₄(1N KI 포함)·Glycerin·SiO₂·Al₂O₃

액체전해질 ECD에서는 대전극에서 물분해에 의한 산소발생반응[식(4)]이 일어나므로 수분의 소모를 일으켜 ECD의 수명이 단축될 뿐만 아니라, ECD내에 기포가 형성되므로 발색특성이 불량하게 된다.



또한 산소발생반응은 산용액에서의 평형전위가 $1.23V$ 로 상당히 높을 뿐 아니라 실제로 산소발생이 일어나기 위해서는 과전압이 필요하게 되어 $E = 1.9V$ 정도에서 산소발생이 일어나게 된다[11, 12]. 따라서 전해질내에 요오드이온을 첨가하여 산소발생전위보다 낮은 전위에서 반응이 일어나게 함으로써 산소발생반응을 억제할 뿐 아니라 낮은 전압에서 ECD를 작동할 수 있는 장점이 있다. Fig. 8은 6N H₂SO₄(1N KI 포함)·Glycerin·SiO₂·Al₂O₃ 젤 전해질 ECD에 대하여 발색·소색전압을 $\pm 1.2V$, $\pm 1.5V$ 로 하여 1초 간격으로 주기변환시켰을 때의 발색·소색전류변화를 나타낸 그림이다.

$\pm 1.2V$ 하에서 최대발색 및 소색전류는 각각 $-10mA$, $15.5mA$ 이었고, $\pm 1.5V$ 하에서는 각각 $-13.75mA$, $19.5mA$ 이었다.

요오드이온이 첨가되지 않은 젤 전해질 ECD경우는 $\pm 1.2V$, $\pm 1.5V$ 에서 전류가 적게 흐르게 되어 발색 및 소색속도가 매우 느리게 된다(약 5초). 전항에 나타난 바와 같이 $\pm 1.9V$ 보다 큰 전압에서 발색 및 소색속도가 양호하게 나타난다. 따라서 요오드이온을 첨

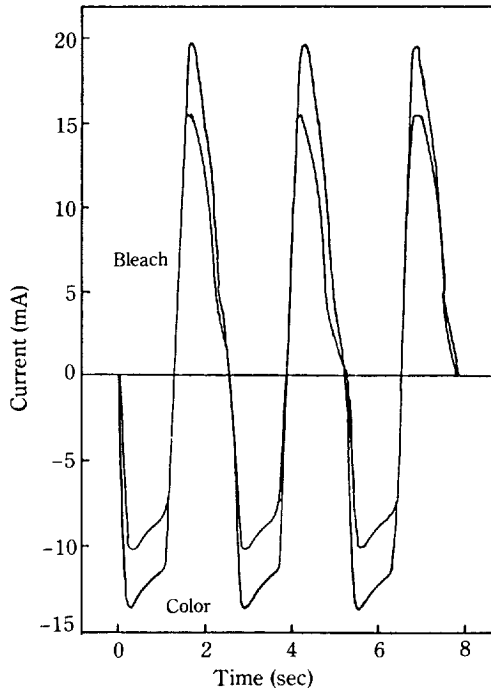
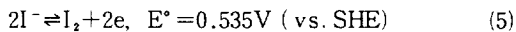


Fig. 8. The change of coloration and bleach current ($\mp 1.2V, \mp 1.5V$, pulse/sec).

가함으로써 낮은 전압에서도 많은 전류를 흐르게 함으로써 발색 및 소색을 빨리 일으킬 수 있다.

이처럼 낮은 전압에 대하여 많은 전류가 흐른 것은 대전극에서 산소발생반응 대신에 아래와 같은 요오드이온의 산화반응이 일어났기 때문이다.



반응식 (6)은 생성된 요오드가 전해질내로 용해되는 반응으로서 요오드이온의 산화반응에 있어서 속도결정단계가 된다[11, 12].

위의 반응식을 보면 알 수 있듯이 요오드이온의 산화반응은 산소발생반응보다 훨씬 비(-)한 전위에서 일어나기 때문에 같은 전위에서 많은 전류가 흐르게 된다. 따라서 낮은 인가전압하에서 발색 및 소색을 수행할 수 있으며, 발색응답속도도 증가시킬 수 있다.

또한 요오드이온 산화반응의 과전압은 낮음에 반하여 산소발생반응의 과전압은 높으므로 요오드이온을 첨가함으로써 인가전압을 상당히 낮출 수 있는 장점이 있다. 요오드이온의 요오드로의 산화반응은 가스발생반응이 아니므로 산소발생반응에 의한 발색특성 및 안정성 저하를 방지시킬 수 있다.

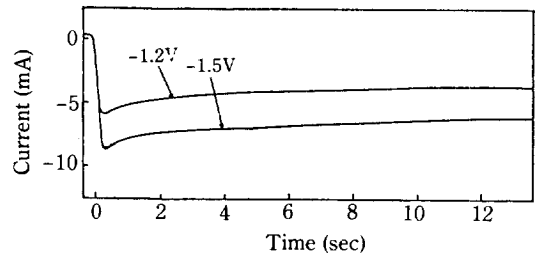


Fig. 9. The change of coloration current according to time under constant voltage ($-1.2V, -1.5V$).

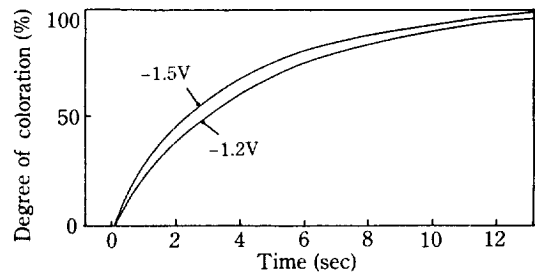


Fig. 10. The change of coloration degree according to time under constant voltage ($-1.2V, -1.5V$).

Fig. 9, 10은 일정전압 $-1.2V, -1.5V$ 를 인가한 경우 시간에 따른 발색전류 및 발색도변화를 나타낸 그림이다. 발색전류를 보면 초기에는 많은 전류가 흘렀으나 시간이 지남에 따라 서서히 감소하였는데, 이는 초기에는 발색속도가 크나 시간이 지남에 따라 발색속도가 서서히 감소하는 것을 나타낸다. 또한 발색도변화를 보면 초기에는 발색속도가 크므로 발색도가 급격히 증가하였으나, 시간이 지남에 따라 서서히 증가하였다. 이같은 현상은 초기에는 전하량에 비례하여 발색이 이루어지다가 시간이 경과하여 확산과정이 지배반응이 될 때에는 발색이 서서히 이루어지기 때문이다[13, 14].

Fig. 11은 전류·전위분극곡선 및 전위·발색도곡선을 나타낸 것으로 전위·발색도곡선중 소색과정을 살펴보면 발색도가 일정하지 못하고 약간 불안정한 상태를 나타내었는데 이는 소색과정중 대전극에서 수소발생반응이 일어났기 때문으로 사료된다.

4-4. WO_3 /Graphite 대전극

Fig. 12는 전하량과 마찬가지로 방법으로 WO_3 가 증착된 흑연대전극에 대하여 전류·전위분극곡선 및 전위·발색도곡선을 나타낸 것으로 주기변환을 계속 실시하여도 전류·전위분극곡선 및 전위·발색도곡선이 일정하게 나

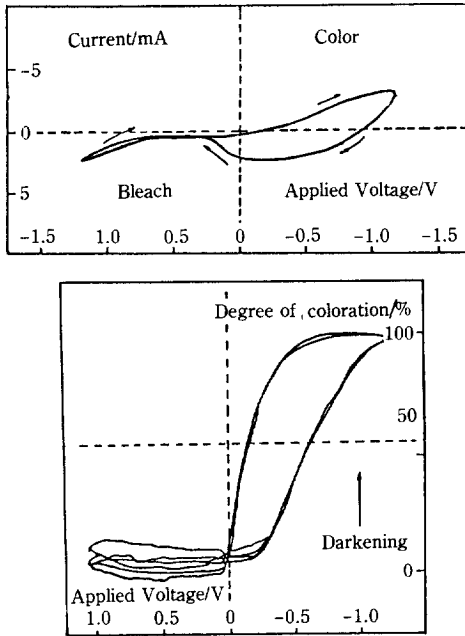


Fig. 11. Current voltage cycle and coloration degree-voltage cycle (Scanning rate: 20 mV/sec, $\mp 1.2V$).

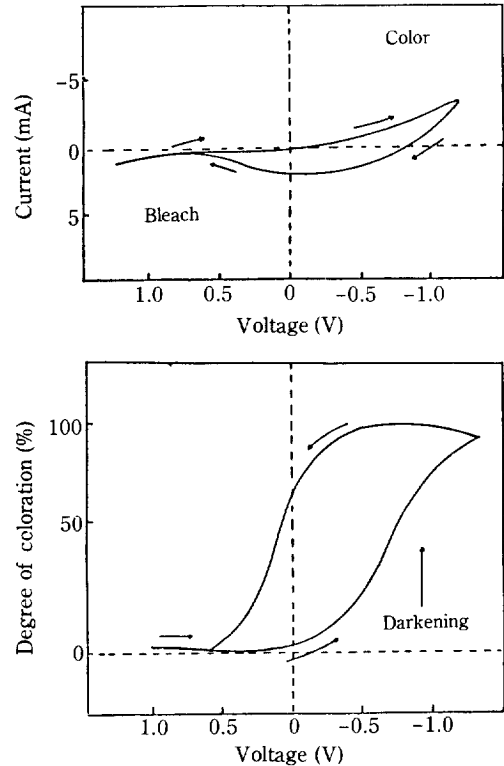


Fig. 12. Current voltage cycle and coloration degree-voltage cycle (Scanning rate: 20 mV/sec, $\mp 1.2V$).

타났다. 이는 본 ECD cell의 안정성이 매우 우수하다는 것을 나타낸다.

이처럼 안정성이 우수한 이유는 요오드이온효과 뿐만 아니라 대전극에 5000Å WO₃층을 증착하여 소색시 대전극에서 텅스텐브론즈가 형성되게 함으로써 수소발생 반응을 억제할 수 있었기 때문이다. 따라서 대전극에 WO₃층을 입힘으로써 ECD의 수명연장 및 안정성 향상 [9]을 기할 수 있을 것으로 사료된다.

대전극에 WO₃를 증착시킨 경우 발색·소색시 표시전극 및 대전극에서 일어나는 반응을 보면 Fig. 13과 같다.

본 ECD cell의 기억효과를 조사하기 위하여 -1.2V에서 5분 정도 발색을 충분히 시킨 후 개방회로로 방치하여 소색될 때까지의 시간을 측정한 결과 기억시간은 약 3시간 정도로 나타났다.

5. 결 론

1. Substrate holder를 약 50°C로 수냉시키면서 Ar-O₂ (5wt% O₂) 분위기 5×10^{-2} mbar 하에서 Rf-sputtering으로 형성된 WO₃ Film은 비결정질 이었다.

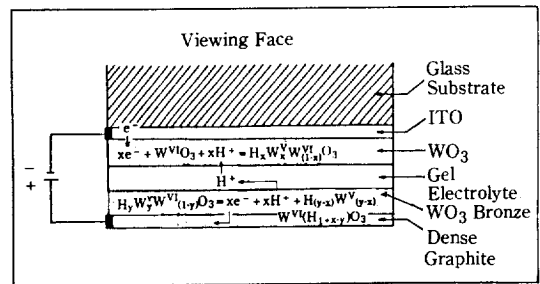


Fig. 13. Reaction mechanism in ECD cell.

2. 절전해질 ECD는 액체전해질 ECD에 비하여 제작이 용이하였으며, 표시전극의 WO₃ Film 두께가 5000Å인 경우 발색특성 및 안정성이 우수하였다.

3. 전해질에 요오드이온을 첨가함으로써 대전극에서의 산소발생반응을 억제하였으며, 또한 빠른 응답속도 및 안정성 향상을 기할 수 있었다.

4. 대전극에 5000Å 두께로 WO₃를 증착시켜 소색시 대전극에서 일어나는 수소가스발생반응을 억제하고 텅스텐브론즈 형성반응을 일으킴으로써 수명연장 및 안정

성 향상을 기할 수 있었다.

REFERENCES

1. 馬場宜良: 電氣化學および工業物理化學, **54**, 2(1986).
2. Beni, G.: *Solid State Ionics*, **3/4**, 141 (1981).
3. Deb, S.K.: *Appl. Opt. Suppl.*, **3**, 192 (1969).
4. Deb, S.K.: *Phil. Mag.*, **27**, 801 (1973).
5. Chang, I.F., Gilbert, B.L., and Sun, T.I.: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 955 (1975).
6. Chevrier, J. and Sichert, G.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1037 (1976).
7. Faughnan, B.W., Crandall, R.S., and Heyman, P.M.: *RCA Rev.*, **36**, 177 (1975).
8. Hersh, H.N., Kramer, W.E., and McGee, J.H.: *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 646 (1975).
9. Friedrich, G.K., Baucke, and John, A. Duffy: *Chemistry in Britain*, 643 (1985).
10. Miyake, K., Kaneko, H., Suedomi, N., and Nishimoto, S.: *J. Appl. Phys.*, **54**, 9 (1983).
11. Swathirajan, S. and Bruckenstein, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **112**, 25 (1980).
12. Swathirajan, S. and Bruckenstein, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **125**, 63 (1981).
13. Beni, G.: *Solid State Ionics*, **3**, 4, 157 (1981).
14. 松廣憲治, 増田泰士: 化學增刊, **104**, 107(1984).