

## 전 고체형 일렉트로크로믹 소자 All Solid State Electrochromic

채종우*	수원대학교 전자재료공학과
조봉희	수원대학교 전기공학과
김영호	수원대학교 전자재료공학과

J. W. Chae*	The University of Suwon
B. H. Cho	The University of Suwon
Y. H. Kim	The University of Suwon

### Abstract

In this study, we have fabricated all solid state electrochromic devices using  $WO_3$  film as the working electrode,  $V_2O_5$  film as the counter electrode and PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC film as the solid electrolyte. The  $WO_3$  thin films for working electrode and  $V_2O_5$  thin films for counter electrode were deposited onto ITO glass by vacuum evaporation and were shown good electrochromic and state properties after  $1 \times 10^5$  cycles. PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC polymer electrolyte can easily be formed into thin films, do not absorb in the visible region of the light. Therefore, such electrolyte have electrochromic properties suitable for large-scale all solid-state electrochromic devices. All solid-staelectrochromic devices fabricated in this polymer electrolyte have optical modulation of 20%~30% at 1.5 V.

### 1. 서론

최근 intelligent building의 smart window, 자동차의 side window 및 rear view mirror 그 외에도 light modulation, optical information recording, electrophotography, display device, optical storage, sunglass 등 태양 에너지를 조절

할 수 있는 일렉트로크로믹 소자(electrochromic device)는 여러분야에 응용될 잠재력을 갖고 있기 때문에 이에대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

최근 일렉트로크로믹 소자는 적은 이온 주입량으로 우수한 광변조 (optical modulation)특성을 얻을 수 있으며 소자의 수명(life time), 안정도(stable), 광학밀도(optical density)등 소자의 특성이 우수한 것으로 알려진 상보형 일렉트로크로믹 소자 (complementary electrochromic device)가 사용되고 있다. 특히 Li<sup>+</sup> 전도성 전해질을 사용하는 상보형 일렉트로크로믹 소자는 산화 방지 특성과 뛰어난 메모리 특성, 대기 중의 습기에 영향을 적게 받는 환경적인 안정성이 장점으로 최근에 많은 관심을 끌고 있다.

그러나 Li<sup>+</sup> 을 기본으로 하는 액체 전해질을 사용한 일렉트로크로믹 소자는 빠른 반응시간과 우수한 광특성등 여러 장점을 가지고 있으나 액체의 누수현상이나 박막의 격리에 의한 소자 수명 단축의 단점이 있어 이러한 단점을 해결하기 위해서 고체 전해질 개발이 필수적이며 실용화를 위하여는 전 고체형 일렉트로크로믹 소자를 제작하여야만 한다.

본 연구에서는 작용전극(working electrode)으로는 비정질  $WO_3$  박막을 사용하고 대향전극(counter electrode)으로는 Li<sup>+</sup> 계 전해질에서 안

정된 특성을 나타내는 결정질과 비정질  $V_2O_5$  박막을 사용하여 a- $WO_3$  / PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC / a- $V_2O_5$ , a- $WO_3$  / PEO-LiClO<sub>4</sub> / c- $V_2O_5$  의 구조를 갖는 전 고체형 일렉트로크로믹 소자를 제작한 후 그 광특성을 비교, 조사 하였다.

## 2. 실험방법

$WO_3$  (5N, powder, 고순도 화학)와  $V_2O_5$  (4N, powder, 고순도 화학)을 thermal evaporation (AUTO 306, Edward)으로 대기압 하에서 base vacuum pressure를  $8 \times 10^{-6}$  torr까지 떨어뜨리고 3~5 분간의 preheating을 거친 다음 working vacuum pressure를 약  $1.0 \times 10^{-5}$  torr의 진공을 유지한 후 ITO 기판위에 박막을 증착하였다. 기판과 source의 거리는 15cm로 고정하였으며 source는 tungsten-boat를 사용하였다.

작용전극으로 사용되는 비정질  $WO_3$  박막은 기판온도 100°C에서 두께 2000Å, 4000Å, 6000Å으로 제작하고 대향전극으로 사용되는 비정질과 결정질  $V_2O_5$  박막은 기판온도 100°C, 200°C에서 두께 1000Å, 1500Å으로 변화시켜 증착하였다.

이렇게 제작된 ITO /  $WO_3$  박막위에 PEO (polyethylene oxide) film (m.w.= $5 \times 10^6$ )과 1M의 LiClO<sub>4</sub>-PC를 0.37 weight ratio로 혼합하여 리튬 전도성 고분자 전해질을 제조한 후 그위에 ITO /  $V_2O_5$  glass를 압착시켜 ITO /  $WO_3$  / PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC /  $V_2O_5$  / ITO 구조를 갖는 전 고체형 일렉트로크로믹 소자를 구성하여 각각의 박막두께와 인가전압에 따른 일렉트로크로믹 특성을 측정하였다.

제작된 소자를 1V~2.5V의 구동 전압으로 인가하여 double beam spectro-photometer(UV-3101 PC, SIMADZU)로 파장 범위가 200~3200 nm인 영역에서 base line은 air를 기본으로 한 후 각 파장 영역에 따른 투과율(transmittance) 및 광특성을 측정하였다.

일렉트로크로믹 소자의 구동회로는 전압원으로 function generator를 사용하였으며 standard resistor(1Ω)에 X-Y recorder(3023, YOKOGWA)를 사용하여 착색과 탈색시간에 따른 전류신호 및 전압 특성을 기록하였으며 실험은 파장을 가시광선 영역인 550 nm와 근적외선 영역 850nm로 고정시킨 후 function generator를 사용하여  $\pm 2.0$  [V]를 cycle을 120 sec로 유지하여 인가하고 중간에 20초씩 쉬는 방법으로 5회 이상 반복 실험하여 steady state에 도달하였을 때 측정값을

얻었으며 착색과 탈색시 주입 및 추출되는 전하량은 coulomb meter(HF-201, HOKUTO DENKO)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 glass와 PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC 고분자 전해질의 투과율을 나타낸 것으로 고분자 전해질의 투과율과 glass의 투과율이 거의 차를 보이지 않았다. 특히 가시광선 영역에서 광흡수가 거의 없어 고체형 일렉트로크로믹 소자로 제작시 광학적으로 우수한 고체 전해질을 얻을 수 있었다. 점성이 높은 박막 형태로 제작이 용이하여 대면적 일렉트로크로믹 소자 제작에 적절한 고분자 전해질 특성이 나타났다.

그림 2는 비정질  $WO_3$  박막 두께를 2000~6000 Å로 변화시키고 비정질 및 결정질  $V_2O_5$  박막의 두께를 1000 Å, 1500 Å으로 변화하여 증착시켜 제작한 고체형 일렉트로크로믹 소자에 180 sec간 2.5 V로 전압을 인가 했을 때 가시광선 영역 550 nm와 근적외선 영역 850 nm에서 광변조량을 나타낸 것이다.

박막의 두께가 2000 Å인 비결정  $WO_3$  박막으로 제작된 고체형 소자는 대향 전극으로 사용된  $V_2O_5$ 의 결정상태와 두께에 상관없이 매우 낮은 광변조량을 나타내 일렉트로크로믹 소자로 실용하기에는 적합하지 않았다.

비정질  $WO_3$  박막의 두께가 4000 Å인 고체형 일렉트로크로믹 소자의 경우 가시광선 영역에서 비정질과 결정질  $V_2O_5$  박막의 두께가 1500 Å인 고체형 소자가 약 34%의 매우 우수한 광변조량을 나타냈으며  $V_2O_5$  박막 두께가 1000 Å인 고체형 소자의 경우 결정질  $V_2O_5$  박막두께에 비해 높은 값을 나타냈다.

더욱이 근적외선 영역의 경우 비정질  $V_2O_5$  박막의 두께가 1500 Å인 고체형 소자가 48 %의 높은 변조량을 나타냈으나 결정질  $V_2O_5$  박막을 사용한 소자는  $V_2O_5$  박막 두께에 관계없이 44 %의 변조량을 나타낸다. 따라서 가시광선과 근적외선 영역에서 비정질  $WO_3$  박막 두께가 4000 Å인 고체형 일렉트로크로믹 소자의 광변조량이 가장 우수하였으며 결정질  $V_2O_5$  박막의 경우 박막 두께에 따른 광변조량의 차이가 매우 적게 나타났다.

비정질  $WO_3$  박막의 두께가 6000 Å인 고체형 일렉트로크로믹 소자의 경우 비정질  $WO_3$  박막 두께가 4000 Å일때와 유사하나 결정질  $V_2O_5$  박

막의 두께가 1500 Å인 고체형 소자가 낮은 광변조가 나타났다.

그림 3은 가장 큰 변조량을 나타낸 4000 Å의 두께를 갖는 비정질 WO<sub>3</sub> 박막과 1500 Å의 두께를 갖는 비정질 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막으로 제작된 고체형 일렉트로크로믹 소자에 1~2.5 V로 인가 전압을 변화시켜 3분간 Li<sup>+</sup> 이온을 주입하였을때의 광변조량을 나타낸 것이다.

인가 전압이 1 V일 경우 매우 낮은 광변조량을 나타냈으며 인가 전압이 1.5 V 이상일 경우 가시광선 영역에서는 20% 이상, 근적외선 영역에서는 30% 이상의 높은 광변조량을 나타냄으로써 1.5 V의 인가 전압에서도 충분한 일렉트로크로믹 특성을 나타냈다. 인가 전압이 2.5 V 일 때 급격히 광변조량이 증가했으며 근적외선 영역이 가시광선 영역에 비해 약 20% 이상 더 높은 광변조량을 나타냈다. 또한 액체형 소자보다는 구동 인가 전압이 높게 나타났으며 이는 고체 전해질의 Li<sup>+</sup> 이온 전도도가 액체형 소자보다 낮기 때문으로 생각된다.

그림 4는 가장 큰 광변조량을 나타낸 4000 Å의 두께를 갖는 비정질 WO<sub>3</sub> 박막과 1500 Å의 두께를 갖는 비정질 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막으로 제작된 고체형 일렉트로크로믹 소자에 Li<sup>+</sup> 이온을 주입하기 전과 3분간 2.5 V로 인가하여 Li<sup>+</sup> 이온을 주입한 후의 투과율을 나타낸 것이다.

Li<sup>+</sup> 이온을 주입하기 전에 가시광선 영역에서는 높은 투과율을 근적외선 영역에서는 높은 반사율을 나타냈으며 Li<sup>+</sup> 이온을 주입했을 때 투과율의 변화가 매우 큰 반면 반사율의 변화는 적게 나타나 이온의 주입에 따라 투과되지 못하는 광에너지는 거의 흡수가 됨을 알 수 있었다.

본 연구에서 고분자 고체 전해질을 사용한 전고체형 일렉트로크로믹 소자를 제작하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC 고분자 전해질은 가시광선에서 광흡수가 거의 없으며 glass와 유사한 높은 광투과율을 나타냈으며 점성이 높은 박막 형태로 제작이 용이하여 대면적 고체형 일렉트로크로믹 소자에 적합한 고분자 전해질 특성을 나타냈다.
2. 고분자 전해질을 사용한 전고체형 일렉트로크로믹 소자는 1.5 V의 낮은 인가전압에서 가시광선 영역에서는 20% 이상, 근적외선 영역에서는 30% 이상의 광변조량을 나타내 고체형 일렉트로크로믹 소자를 실용화하기에 충분한 특성을 나타냈다.

#### 4. 참고문헌

1. A. Hagfeldt, N. Vlachopoulos and m. Grätzel, J. Electrochem. Soc. 141(7) (1994)
2. R. D. Rauh and S. F. Cogan, J. Electrochem Soc. 140 (2) 378~385 (1993)
3. M. A. Habib, S.P. Maugeswri and M. K. Carpenter, J. Appl. Electrochem. 21, 44~50 (1991)
4. B. W. Faughman, R.S. Crandall and P. M. Heyman, RCA Rev. 36, 177 (1975)
5. I. Bedja, S. Hotchandani, R. Carpentier, K. Vinodgopal and P. V. Kamat, Thin Solid Films. 247, 196~200 (1994)
6. T. Maruyama and S. Arai, Appl. Phys. Lett. 63 (7) 869~870 (1993)
7. S. Kawate et al, US Patent 4902109, (1990)
8. B. H. Loo, J. N. Yao, H. Dwain Coble, K. Hashimoto and A. Fujishima, Appl. Surface Sci. 81, 175~181 (1994)

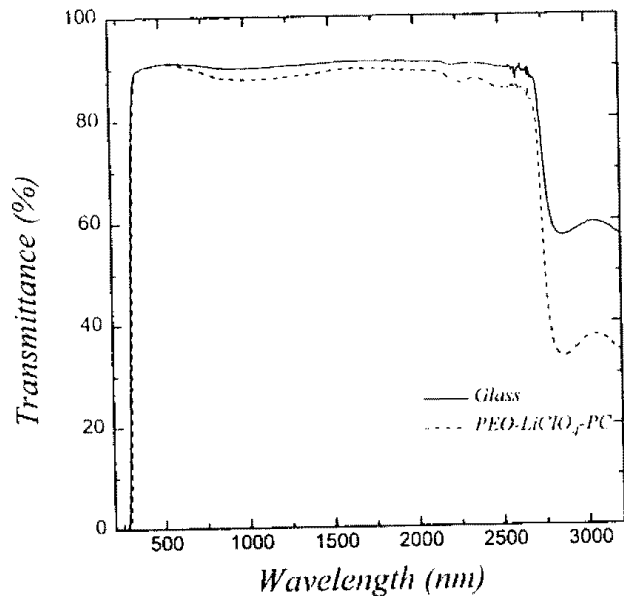


Fig. 1 Spectral transmittance of glass and PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC polymer electrolyte

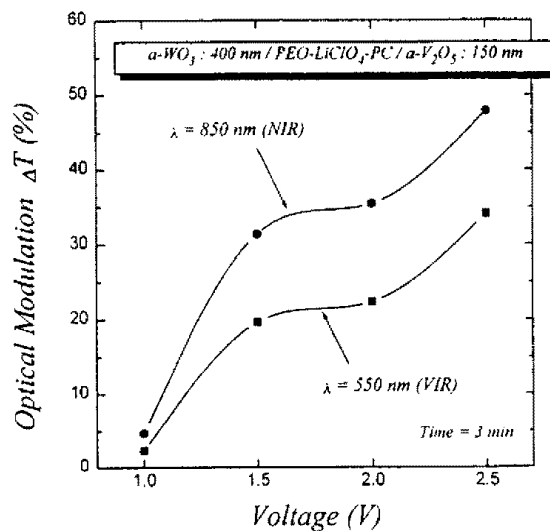


Fig. 3 Optical modulation of a-WO<sub>3</sub>(400nm)/PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC/a-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(150nm) structure all solid complementary electrochromic device

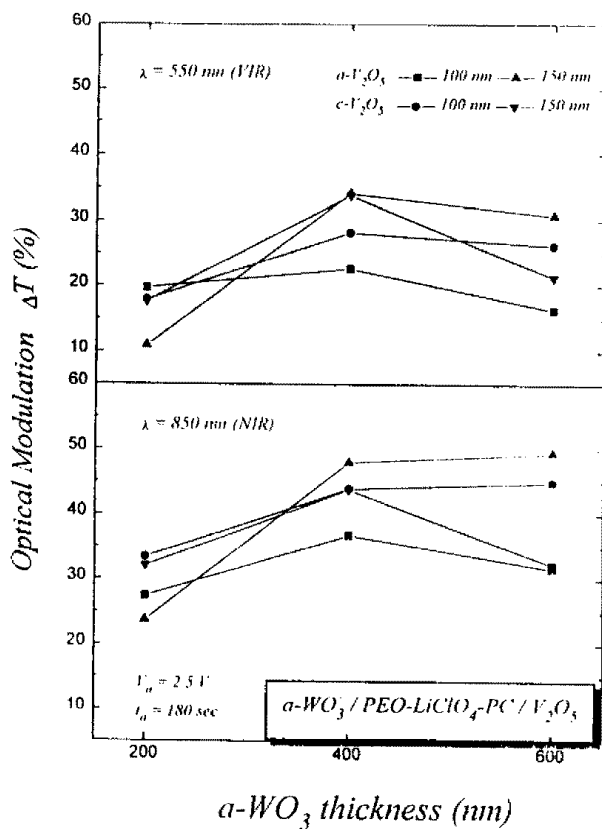


Fig. 2 Optical modulation of all solid complementary electrochromic device

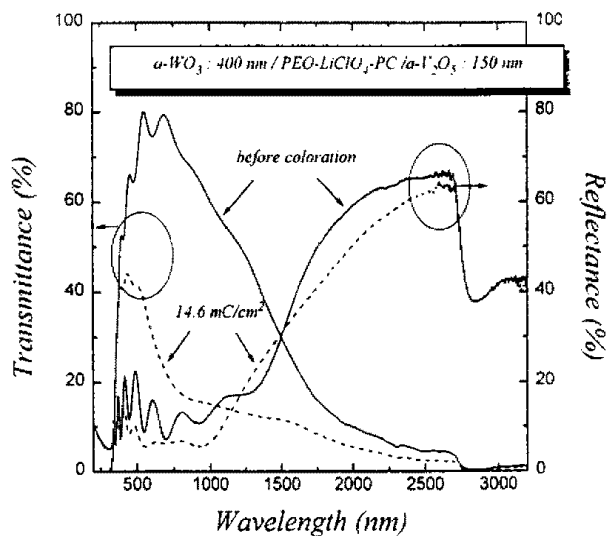


Fig. 4 Spectral transmittance and reflectance of a-WO<sub>3</sub>/PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC/a-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> structure all solid complementary electrochromic device