

高分子電解質 Electro Chromism의 發光素子에 관한 연구

論文
2-1-2

The Study on the Luminescent Element of Electro Chromism in Polyelectrolyte

鞠相勳*·高斗錫**
(Kook, Sang-Hoon · Ko, Du-Sook)

要　約

光表示電極의 저항이 작은 NESA glass(In_2O_3 또는 SnO_2)로 Electro Chromism Display 素子를 만들어 注入電荷密度, 光學密度 그리고 應答特性 등을 着消光現象으로 실험한 결과, WO_3 와 Cell내에 光電氣化學反應을 일으키기 쉬운 물질이 함유된 경우에는 着消光의 반복이 가능하였고 着光特性이 좋았다. 着消光電壓이 높을수록 電極抵抗이 낮을수록 또 WO_3 薄膜이 얇을수록 應答特性이 좋아졌다. 따라서 Electro Chromism(EC)의 현상을 분석한 결과 着消光素子로서 時計, 計器, 行先案内板 등에 쓰이는 실용가능성을 발견하였다.

Abstrat

For experiment, we made the electro chemical display element with the NESA glass of display electrode which had low resistance.

Density of injection charge, optical density and response characteristics were observed through coloring and achromatizing phenomena in the display element.

As optical electric chemical reaction was occurred in WO_3 and cell, it was possible to repeat colouring and achromatizing, and the colouring characteristics was good.

And the higher colouring and achromatizing voltage, the lower resistance of electrode and the thinner WO_3 film was, the better response characteristics.

With analyzing phenomena of electro chromism, we could find the possibility of practical use of the coloring and achromatizing element for clock, instrument and guide plate.

* 正　會　員：朝鮮大工大電氣工學科 教授・工博

**正　會　員：木浦海洋専門大學

1. 緒論

Electronics機器에 의한 表示가 널리 이용되고 있는 이 때 發光素子의 용도는 많으며 素子機能의 要求도 各樣各色이다.^{1~5)} 현재 사용되고 있는 것은 Braun管, neon管, 發光 diode, 液晶 등이 있는데 이들 發光素子는 소비전력이 많고 發光鮮明度가 부족하는 點 등 만족하지 못한 面이 있다.

최근 주목되고 있는 것이 electro chromic display element(ECD)로서 이것은 물질에 전압을 인가하면 酸化還元反應이 생겨 물질에 可逆的으로 着光되는 현상 즉 electro chromism을 이용하는 發光素子가 있다.

ECD는 鮮明한 表示를 할 수 있고 視角依存性이 없다.⁶⁾ 또 表示에 memory機能이 있고 전압을 제거해도 表示狀態를 계속 유지하며 動作溫度 범위도 넓어서 大形表示가 가능하는 點 등의 特징이 있어 時計, 電卓, 計器 등의 表示는 물론 行先案内板과 같은 大形表示에도 이용될 수 있다고 생각된다.

本研究에서는 상온에서 이온傳導성이 좋은 高分子電解質인 poly acrylic酸(PA)으로 素子를 만들어 注入電荷密度와 optical density(O.D)관계, 着光 때의 應答特性 등을 측정하여 素子의 實用化 가능성을 검토하고 ECD의 實驗結果를 발표한다.

2 ECD의 動作原理

2.1. 着光反應過程⁷⁾

그림 1은 ECD의 基本構造로 $\text{SnO}_2/\text{a-WO}_3/\text{H}_2\text{OS}_4$ 水溶液/ SnO_2 로 표시되며 WO_3 측에 負電壓을 인가하면 WO_3 에 着光된다. WO_3 着光은 Hydrogen Tungsten Bronze(H_2WO_3)의 생성이며 WO_3 층에서의 着光中心生成過程式은



로 주어진다. 즉 전압인가로 WO_3 층에 注入된 전자에 의해서 電解液에 接하여 WO_3 층이 Cathode分極을 일으켜 H^+ 가 還元되지만 金屬電極面과 달라서 수소분자로 되어 系外로 방출되지 않고 WO_3 층에 着光中心(H_xWO_3)으로서 머물게 된다. 이 反應은 WO_3 의 電位가 0.2[V]이하 때 생긴다.

着光反應過程에서 인가전압(V)과 전류밀도(J)간

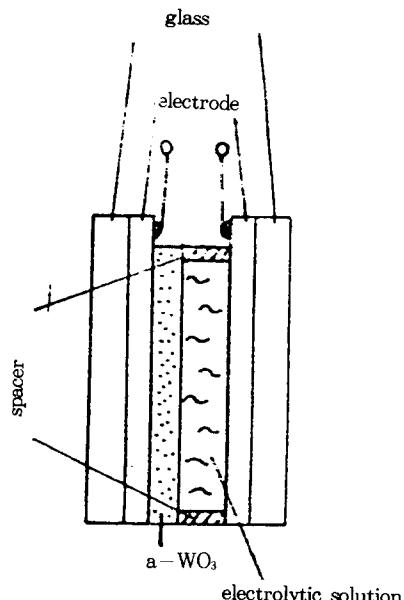


그림 ECD의 構成
Fig.1 constitution of ECD

에 다음 식의 관계가 인정된다.²⁾

$$J = J_0 \left[\exp\left\{ (1-\beta) \frac{eV}{kT} \right\} - \exp\left\{ \frac{\beta eV}{kT} \right\} \right] \quad (2)$$

교환전류밀도 $J = 0.1[\mu\text{A}/\text{cm}^2]$ 대칭인자 $\beta = 0.6$

着光후 Cell 兩端에 着光中心濃液(x)에 대응한 기전력이 생기며 축전지의 充電作用과 같은 작용을 하므로 기전력(E_{emf})과 x 와의 관계를 說明으로서 着光中心層내의 熱力學的 舉動을 추정한다.²⁾

E_{emf} 와 x 의 관계는 다음 식과 같다.⁸⁾

$$E_{emf} = 0.16 - 0.53x - \frac{2RT}{F} \ln \frac{x}{1-x} \quad (3)$$

R : 기체정수 F : Faraday정수

式(1)과 같이 着光中心의 注入電子에 의한 W 의 還元($\text{W}^{+6} \rightarrow \text{W}^{+5}$)과 전기적 중성을 갖는 H^+ 에 의해서 H_xWO_3 가 생긴다면 着光中心生成에 수반하는 WO_3 층의 기전력 換言하면 自由에너지 변화량을 x 의 函數로 표시할 수 있다. 즉 WO_3 에 注入되는 H^+ 의 量(x)에 비례하는 部分($\text{W}^{+6} \rightarrow \text{W}^{+5}$ 의 반응에 수반하는 变化) 反應生成物間의 相互作用(x^2 에 비례하는 部分) 및 混合entropy의 和로 표시된다.

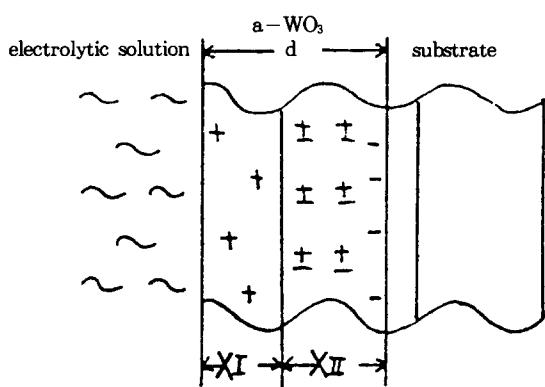


그림 2. 消光反應
Fig.2. Reaction of chromatize

여기서 WO_3 를 發光層으로 하는 ECD의 動作原理는 전기화학반응으로 評價된다.

2. 2. 消光反應過程⁹⁾

그림 2는 인가전압에 의해서 H_2WO_3 층에서 電子- H^+ 가 각각 分離放出하는 消光反應過程을 설명한 것이다.

WO_3 층의 電子移動度는 H^+ 보다 크고 消光速度는 H^+ 층내의 輸送過程으로 결정된다. 그림과같이 領域(1)의 空間電荷層이 형성되어 이것에 의해서 H^+ 의 이동에 의한 空間電荷制限電流(J_s)는 다음 식과 같이 유도된다.

$$J_{s(+)} = \frac{\epsilon \mu_R V^2}{X_r^3(t)} \quad (4)$$

ϵ : 유전률 μ_R : H^+ 의 이동도 V : 인가전압
 $X_r(t)$: 공간전하층두께

총 중 着光密度(β)가 일정하다면 dt 시간에 領域(1)에 유입하는 電氣量(ΔQ)은

$$\Delta Q = J(t)dt = \rho dx^l \quad (5)$$

로 되며 위 식에서 다음과 같이 된다.

$$J(t) = \frac{(\rho^2 \epsilon \mu_R)^{1/4} V^{1/2}}{4(t)^{3/4}} \quad (6)$$

消光完了時間(t_f)는 WO_3 膜두께(d)가 모두 領域(1)로 되는 것에 대응해서

$$t_f = \frac{\rho d^4}{4\epsilon \mu_R V^2} \quad (7)$$

로 표시된다.

2. 3. 注入電荷密度와 Optical Density

高分子속을 흐르는 전류가 모두 H^+ 이온 傳導에 의한다면 Faraday법칙에 의해서 着光中心의 生成量(x)은 總轉荷量(Q)에 비례하므로 식(1)에서 xLQ 로 된다.

한편 $O \cdot D$ 는 다음 式으로 定義된다.

$$O \cdot D = \log \frac{I_0}{I} \quad (8)$$

I_0 : 입사광의 세기 I : 透過光의 세기

또 물질의 吸收係數(α)를 이용하면 다음 관계가 성립된다.

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (9)$$

t : 물질의 두께

式(9)를 变形하면

$$\log \frac{I_0}{I} = \alpha t \quad (10)$$

式(8)과 (10)에서

$$O \cdot D = \alpha t \quad (11)$$

α 는 x 에 비례한다고 생각되며 WO_3 의 두께는 일정하므로

$$O \cdot D = \alpha t L x L Q \quad (12)$$

가 된다. 이상과같이 전류가 모두 着光中心의 生成에 寄與한다면 $O \cdot D$ 는 Q 및 注入電荷密度에 비례한다.

마찬가지로 消光 때도 전류가 着光中心의 分解에 寄與한다면 注入電荷密度와 $O \cdot D$ 는 비례한다.

실험用 素子를 만들어 $O \cdot D$ 를 측정 할 때는 NESA glass 등에 의해서 着光이 되지 않을 때도 吸收가 생기므로 그 분량 만큼 감하여 $O \cdot D$ 대신 $\Delta O \cdot D$ 를 이용한다.

$$\Delta O \cdot D = O \cdot D - (O \cdot D)_{Q=0} = \log \frac{I_0}{I} - \log \frac{I_0}{I_{Q=0}} = \log \frac{I_{Q=0}}{I} \quad (13)$$

로 되며 着光 不될 때의 透過光의 세기($I_{Q=0}$)와 着光후의 透過光의 세기(I)를 측정하면 계산으로 구할 수 있다.

3. 試料 및 實驗方法

3. 1. 試 料

ECD에 적합한 것은 anion性 高分子電解質이므로 이것을 이용하였다. anion性 高分子電解質은,

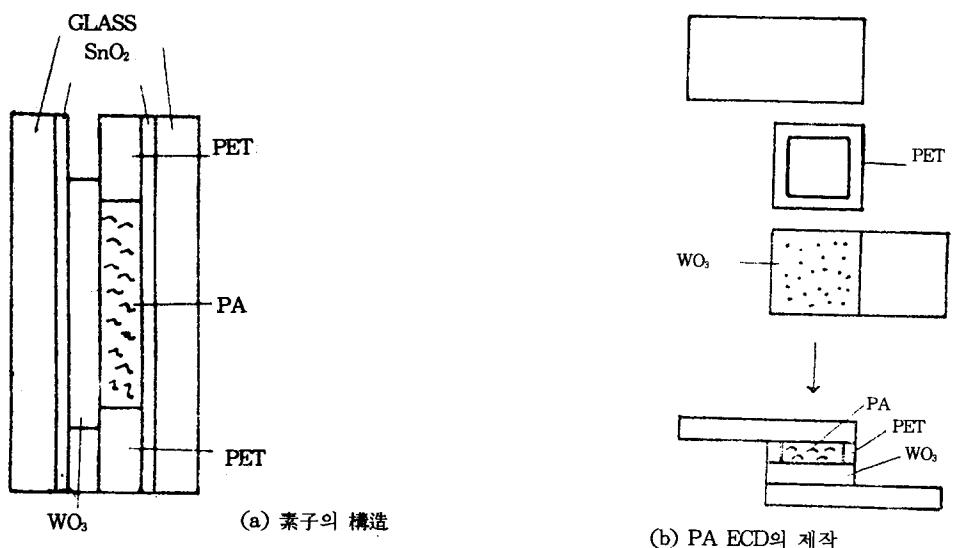


그림 3. 表示素子의構造
Fig.3. Structure of display element

Carboxy基, Sulfonic酸基 등을 가지며 正이온을 解離한다.

本實驗에서 試料는 Polyacrylic酸(PA)29%, 重合度 8000~12000이며 構造式 $\text{CH}_2=\text{CHOOH}$ 의 것을 사용하였다.

ECD를 만들 때는 29% PA水溶液 그대로 쓰거나 蒸留水를 가하여 20%, 15%, 10% PA水溶液으로 만들어 사용하였다.

對向電極으로는 透明電極인 NESA glass($50\Omega/\text{sq}$)와 In_2O_3 NESA glass($50\Omega/\text{sq}$)를 이용하였다.

WO_3 蒸着膜은 0.3[g]의 WO_3 粉末을 도가니에 넣어서 약 10^{-4}Torr 의 真空중에서 NESA glass에 蒸着시켰다. 이때 膜 두께는 약 7000Å이다.

Spacer는 50[μm]의 polyethyleneterephthalate(PET)를 사용하였다.

3. 2. ECD素子의製作

한장의 NESA glass에 WO_3 를 그림 3의 표시부분에 증착시켜 70[°C]에서 30분간 热處理하고 이 위에 PET(50 μm)로 만든 spacer를 놓고 PA수용액을 칠한 다음 그 위에 NESA glass를 놓아 $\text{SnO}_2/\text{WO}_3/\text{PA}$ 수용액 / SnO_2 구조로 만들어 전체를 Holdet에 넣고 고정시킨다.

素子의 有効面積은 1[cm^2]이다.

3. 3. 實驗方法

PA의 ECD는 特성이 안정하고 동일특성 素子를 만들기 쉬우므로 29%PA수용액으로 같은 素子를 2개 만들어 한개로는 爪광시간 36[sec] 소광시간 12[sec]로 인가전압 3[V]를 인가하여 着消光의 實驗을 해서 通電電流를 측정하고 또 한개로는 monochrometor($\lambda=633\text{nm}$)에 장치하여 동일시간의 着消光 實驗을 하였다.

4. 實驗結果 및 檢討

4. 1. PA ECD의 注入電荷密度와 Optical Density

그림 4(a)는 時間—電流特性이고 (b)는 時間—透過特性이다. 消光電流 I_B 는 着光電流 I_C 보다 많고 消光이 완료 됨과 동시에 급격히 감소하였다.

그림 4(a)(b)로 時間—注入電荷密度特性 및 時間— $\Delta O \cdot D$ 특성을 구하여 그림 5에 표시하였다.

그림 5에서 각 시각의 주입전하밀도와 $\Delta O \cdot D$ 를 횡축과 종축으로 그린 것이 그림 6이다. 주입전하밀도와 $\Delta O \cdot D$ 는 着光 때와 消光 때 다같이 비례하며 消光하면 완전히 본래의 투명상태로 된다. 또 같은 조건으로 수개의 素子를 만들어 數回 着消光 實驗을 반복하여 特성을 조사하였더니 모두 그림

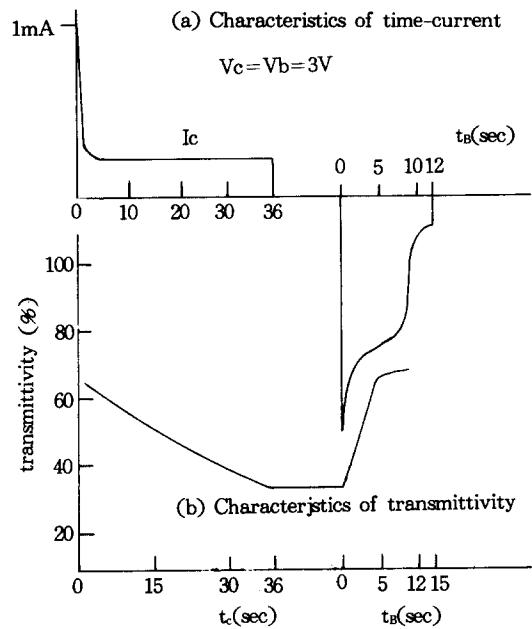


그림 4. 時間—電流 및 透過率 特性

Fig.4. Characteristics of time-current and transmittivity

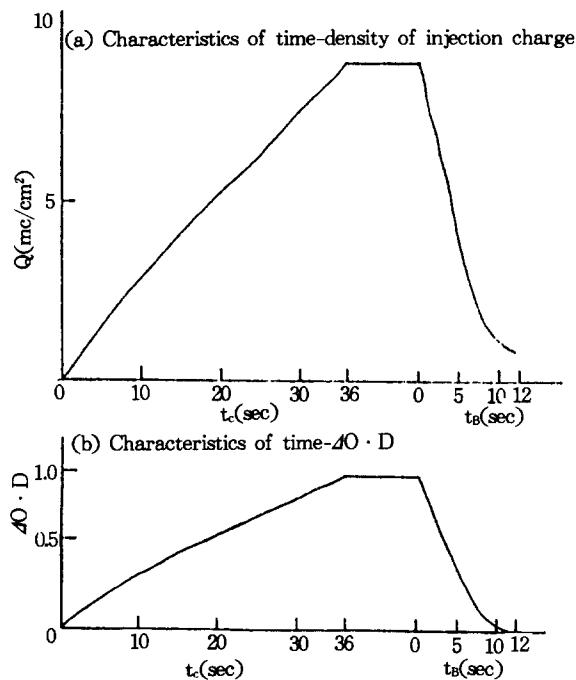
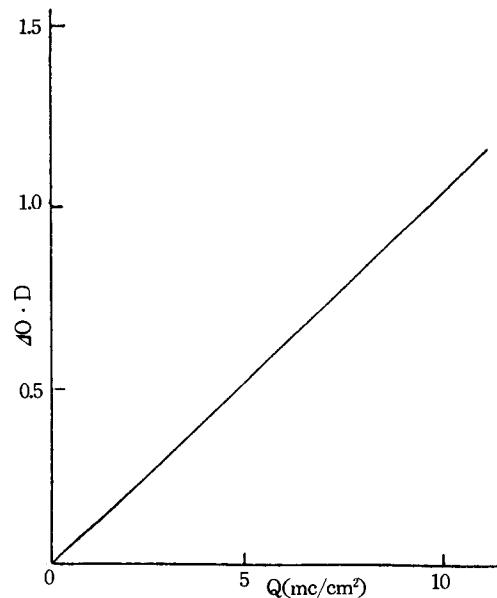
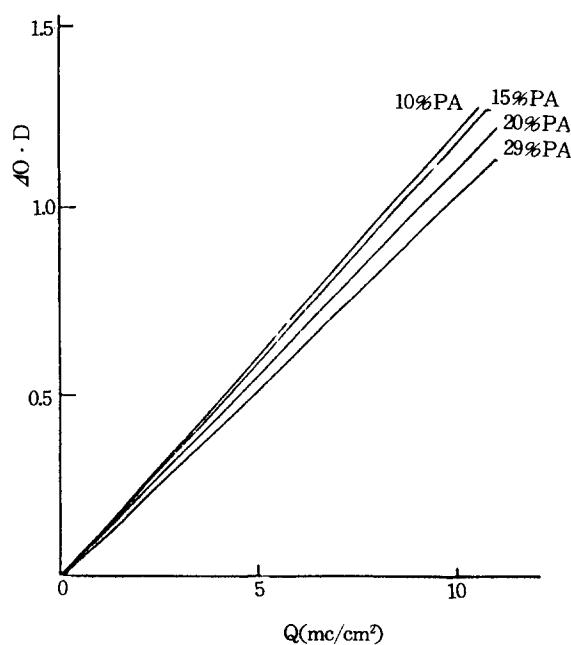
그림 5. 時間—注入電荷密度 및 $\Delta O \cdot D$ 特性Fig.5. Characteristics of time-density of injection charge and $\Delta O \cdot D$.그림 6. PA를 이용한 ECD의 注入電荷密度— $\Delta O \cdot D$ 特性Fig. 6. Characteristics of injection charge density- $\Delta O \cdot D$ in ECD using PA

그림 7 PA의 濃液特性

Fig.7 Characteristics of concentration of PA

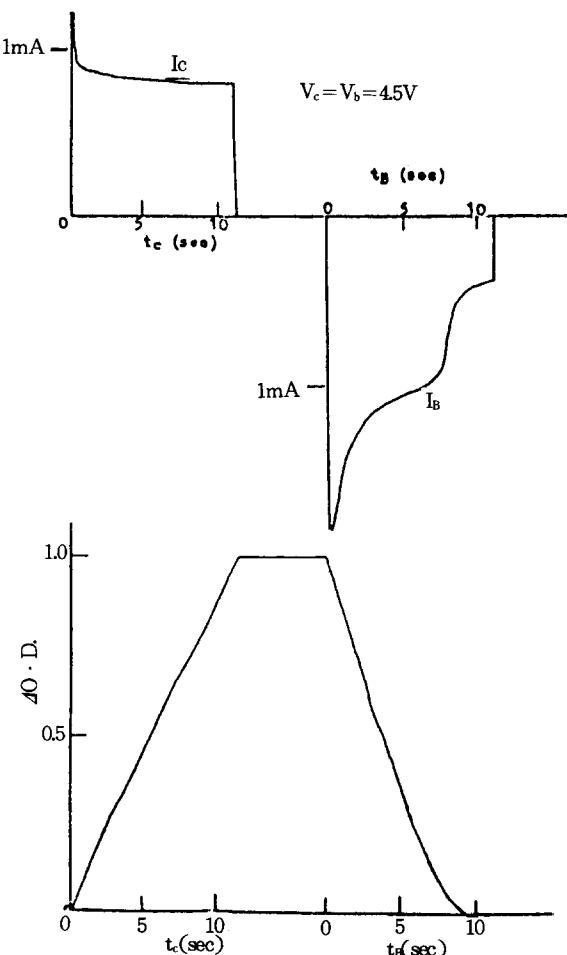


그림 8. 應答特性

Fig.8. Response characteristics

6과 같이 되었다. 이 관계는 着消光電壓 및 WO_3 의 열처리온도(실온~70°C)에는 의존하지 않고 그림 7과 같이 PA의 농도에 의존하는 것을 알았다. PA試藥의 PA농도를 끓게 할수록 効率($\Delta O \cdot D$)이 높아졌는데 PA농도가 낮을수록 효율 증가비율은 작았다.

PA의 ECD는 着消光을 반복할 수 있으나 氣泡가 발생하여 素子를 着化시켰다. 이것은 물의 분해전압 이상으로 실험하였기 때문이고 표준전극전위보다 낮은 12[V]이하로 실험하면 氣泡는 발생되지 않을 것이다.¹⁰⁾

그림 6에서 PA수용액 29%의 경우 $\Delta O \cdot D$ 가 1.0

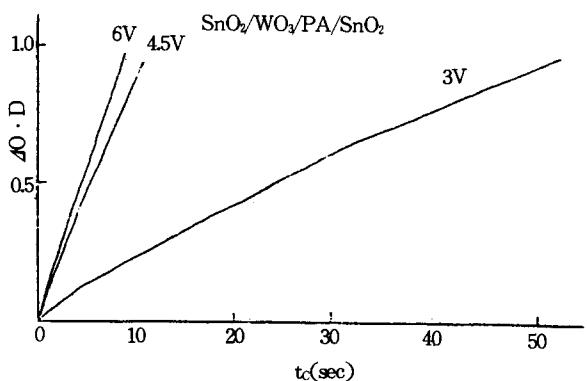


그림 9. EP加電壓—應答特性

Fig.9. Characteristics of impressed voltage-response

이 되려면 9.65[mc/cm²]의 전하가 필요하다. $\Delta O \cdot D=1.0$ 이란 투과광이 1/10로 되는 것을 의미하며 눈으로 착광된 것을 알 수 있다.

본 논문에서는 $\Delta O \cdot D$ 가 1.0이 될 때까지의 시간을 착광시간(t_c)로 하여 應答速度의 評價를 하였다.

4. 2. 應答特姓¹¹⁾

그림 2와 같은 방법으로 인가전압 45[V]로 着消光實驗한 전류와 $\Delta O \cdot D$ 의 시간적 변화를 通電電流의 측정결과와 그림 6으로부터 구하여 그림 8에 표시하였다.

일반적으로 着光 때 흐른 電荷와 等量의 電荷가 消光電流에 의해서 역방향으로 흘렀을 때 消光은 완료되고 消光電流는 급격히 감소한다. 즉 소광시간은 착광시간의 長短에 의해서 변화하지만 보통 착광시간 보다 짧다.¹²⁾¹³⁾ 이것은 착광전류와 소광전류의 차이 때문이라고 생각된다.

여기서 인가전압, PA수용액의 농도, NESA glass의 저항, 그리고 WO_3 膜두께에 따른 着光 때의 應答特性을 조사하였다.

그림 9는 인가전압에 의한 應答特性이다. 3[V]인 때는 $\Delta O \cdot D$ 가 1.0이 되기까지 5.5[sec] 要하고 4.5[V]인 때에는 그것의 1/5인 약 11[sec]에서 착광되었다. 이것은 전류값이 크게 다르기 때문이며 $\Delta O \cdot D$ 가 1.0이 되는데 필요한 전하량 9.65[mc/m²]가 흐르는데 요하는 시간이 다르기 때문이다.

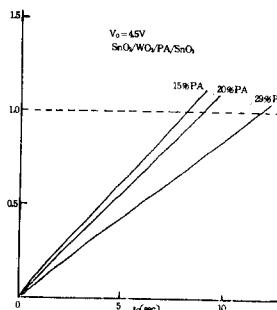


그림 10.PA濃度—應答特性

Fig.10.Characteristics of PA density-response

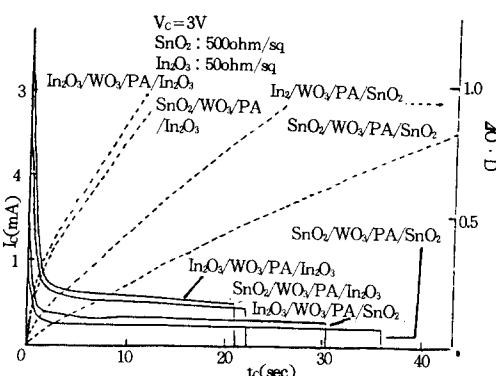
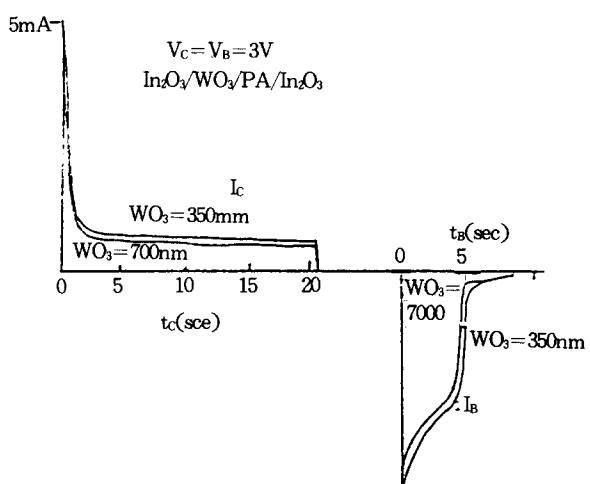


그림 11.電極抵抗特性

Fig. 11. Characteristics of electrode resistance

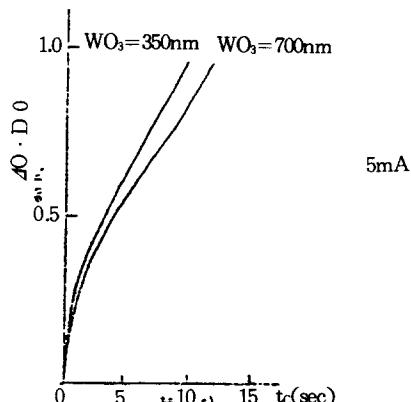


그림 12.WO3膜厚特性

Fig.12.Characteristics of thikness of WO₃ film

그림 10은 PA수용액농도를 변화시켰을 때의 應答特性이다. PA농도가 낮아짐에 따라 그림 7과같이 효율($\Delta O \cdot D/Q$)이 높아짐과 아울러 粘液의 저하에 따라 전류값이 커져서 응답은 빨라진다.

NESA glass의 저항을 변화시켰을 때의 전류값의 변화와 거기에 따르는 $\Delta O \cdot D$ 의 변화를 그림 11에 표시하였다. 또 WO_3 의 두께를 변화시켰을 때의 전류와 $\Delta O \cdot D$ 변화를 그림 12에 표시하였다.

NESA glass의 저항이 낮으면 응답이 빨라지고 특히 對向電極(PA측)의 저항값에 크게 의존하였다.

WO_3 의 두께는 얕을수록 응답이 빠르지만 충분한 차광을 얻기 위해서는 2000[A]~3000[A]($O \cdot D$ 가 1.0~2.0가 되려면)이여야 하였다.

對向電極으로 저항이 작은 SnO_2 NESA glass를 이용하여도 着消光을 반복하면 기포가 생겨 수명이 짧아졌다. 이것은 着光 과정에서 $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ 반응이 생겨산소가 생기고 消光 과정에서 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ 반응으로 수소가 생기기 때문이다. 따라서 전극저항을 작게하여 응답속도를 빨리하면 낮은 전압에서 단시간에 안정한 着消光을 할 수 있다.¹⁴⁾ 또 대향전극을 表示電極과는 逆反應을 일으키는 反射形 ECD를 쓰면 수명은 많이 길어질 것이다.

그림 13은 그림 9, 11, 12를 정리하여 다시 그린 것으로 平均電流(I_{av})는

$$I_{av} = \frac{9.65(mc)}{[tc] \Delta O \cdot D = 1.0}$$

로 구하였다. 즉 $\Delta O \cdot D$ 가 1.0이 될 때까지의 평균

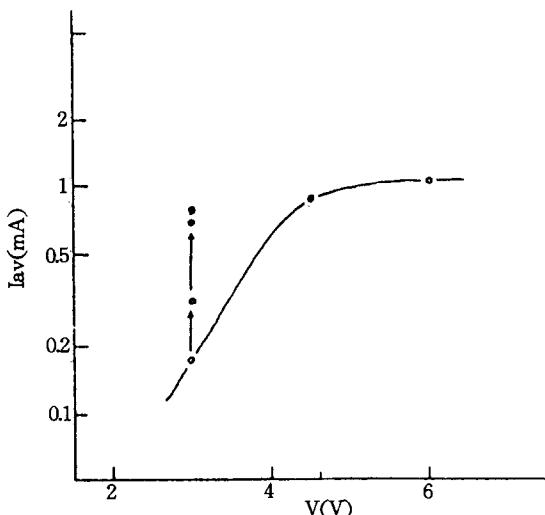


그림 13 $I_{av}-V$ 特性
Fig.13 Characteristics of $I_{av}-V$

전류이다. 이것은 $\Delta O \cdot D$ 의 변화에 따른 전류값을 구하는데 이용된다.

4. 3. Cyclic Voltammetry¹⁵⁾

電位走査法으로 電極電位를 연속적으로 변화시키면서 電極反應을 일으켜 이 때 관측되는 전류에서 반응에 관한 정보를 얻는 방법이다.

그림 14는 Function generator로 3角波를 공급하여 전압·전류특성을 그린 것이다. 전극 1을 전극 2에 대하여 負에서 正電位로 Sweep하면 전극 1에서는 산화반응이 생기고 전극 2에서는 환원반응이 생겨 이것에 대응한 전류가 흐르고 역방향으로 Sweep하면 역반응이 생긴다. 그러나 실제로는 반응이 非可逆의이거나 吸着, 電極의 溶解 등의 현상이 관여되어 Peak형에 영향을 준다.

본 실험에서는 29%PA수용액 ECD의 Cyclic Voltammetry를 그림 15에 표시하였다. 실선은 $\pm 5[V]$, 점선은 $\pm 10[V]$ 의 3角波電壓 때이다.

착광 때 2(V)부근은 Peak는 그림 4(a)에서 착광 개시 때의 예민한 Peak에 상당하는 이온의 이동에

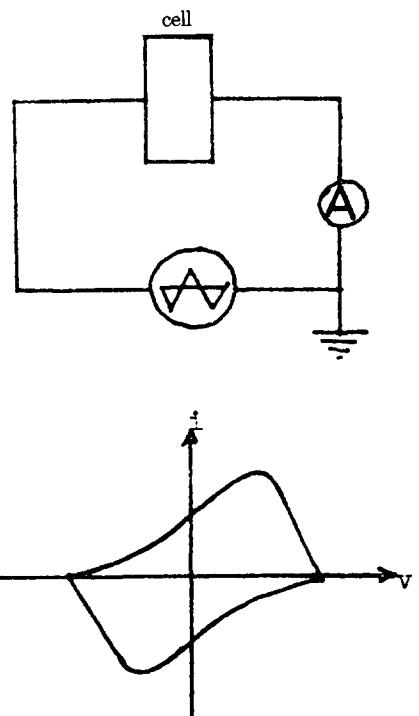


그림 14. 사이클 볼타미트리(29%)
Fig. 14 Cyclic voltammetry(29%)

의한 전류라고 생각된다. 전류는 3(V)부근에서 감소하였다가 증가하였다.

이와같이 분극이 될수록 전류가 증가하는 것은 溶媒나 電解質의 電解電極의 溶解 등이 생긴 때이다. 즉 兩 電極에서는 전술과같이 반응에 의한 전리작용이 생기는데 3(V) 이상에서는 착광과 동시에 산소가스가 발생한다고 생각된다.¹⁶⁾ 이 때 표준 전극전위는 이론적으로 25(°C)에서 1229(V)이다. 兩者の 차이는 저항이 높은 SnO₂ NESA glass 전극이므로 그 부분의 전압강하 때문이라고 생각된다.

消光은 그림 15에서 -3(V)와 -8(V)부근에서 완료되어 消光電流는 감소하였다.

5. 結論

高分子電解質을 이용한 ECD素子를 만들어 WO₃着光層特性과 WO₃蒸着膜의 電流—電壓特性 着消光應答特性 등을 실험한 결과 다음과 같은 결론을

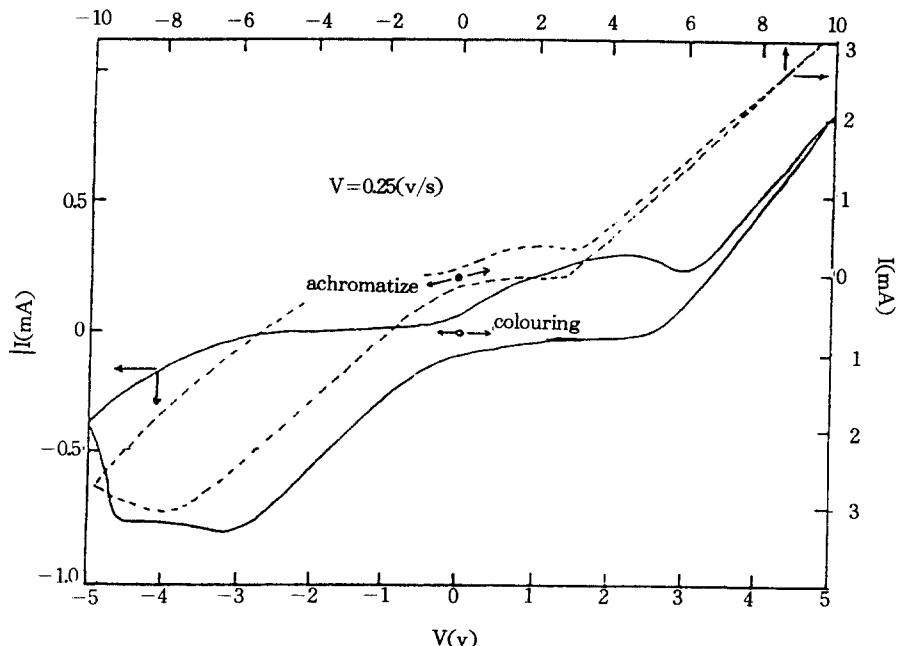


그림 15 ECD의 사이클 볼타미트리
Fig. 15 Cyclic voltammetry of ECD

였다.

(1) PA酸水溶液의 ECD素子는 만들기 쉽고 특성이 안정하며 着消光의 반복을 할 수 있다.

(2) ECD素子의 $A_0 \cdot D(\lambda=633\text{nm})$ 는 着消光 모두 注入電荷密度에 비례하고 消光電流에 의해서 원래의 투명상태로 된다.

(3) WO_3 중착막의 두께가 얕으면 저항이 작고 응답속도가 빠르지만 너무 얕으면 충분한 착광이 되지 않으므로 $O \cdot D$ 가 $1.0 \sim 2.0$ 이면 되므로 膜의 두께는 $2000 \sim 3000\text{\AA}$ 가 적당하다고 생각된다.

(4) 表示電極으로 저항이 작은 NESA glass(In_2O_3 또는 SnO_2)를 이용하며 표시광에 불필요한 부분에는 Au를 중착시켜 응답속도를 빠르게 할 수 있다.

(5) 着消光電壓이 너무 높으면 물이 분해되므로 $3(V)$ 이하가 적당하다고 생각된다.

(6) 應答速度는 전극의 저항값과 着消光에 관여하는 이온에 의존한다.

참 고 문 헌

- 1) S.K Deb : Philos Mag 27 801(1973)
- 2) B.W Faughnan et al : RCA Rev 36.177(1975)
- 3) 兼子, 三宅, 他 : (日) 電氣學會 中國支部聯合會 論稿集(1980)
- 4) M.Matsushima et al : TOKYO Symposium '77 International Conf on photo and electro Imaging 36-1(1977)
- 5) TShinada et al : "Surface discharge Color AC -Plasma display Panel" late news in biennial display research conf(1980)
- 6) 齊藤, 川崎, 他 : "逆プレチルトNp-Lcセルの表示色の 視角依存性"第28回 應用物理關係聯合講演會 29a-R-6 83 (1981)
- 7) 清水, 井上 : 應用物理 47. 972 (1978)
- 8) B.W Faughnan, R.S. Crandall et al : RCA Rev 36 177 (1975)
- 9) 兼子, 宮田, 三宅他 : "WO₃蒸着膜の エレクトロクロミスマ II" 山口大學工學部研究報告 32. 183

(1981)

- 10) 渡邊, 吉村他：“WO₃/MgF₂ 薄膜EC表示素子における 気泡の 直接観察”山口大學工學部研究報告 31 299(1981)
- 11) B.W. Faughnan, M.A. Lamper et al : App. Phys. Lett. 27. 275(1975)
- 12) 高橋, 内田：液晶表示素子の 低温における回復時間の 改善”第28回應用物理學關係聯合講演會 30a-Y-8 139(1981)
- 13) C.Z. Van. Doorn : J.Appl. Phys. 46. 3738(1975)
- 14) 池本, 大鉢, 他：“In₂O₃/SiO₂薄膜電極○ 有する WO₃EC素子の 着色保持特性”第28回應用物理學關係聯合講演會 29a-R-5(1981)
- 15) 山中, 望月：エレクトロミツ効果を 示す液晶ヤル”第41回應用物理講演豫稿集 p.75(1980)
- 16) 日經 エレクトロニクス p.87(1981)