

## Benzyl Viologen을 이용한 전기 변색소자에 있어서 ITO(Indium Tin Oxide)투명전극의 특성

金聖勳\* · 尹智瑛†

경북대학교 공과대학 염색공학과  
†섬유기능대학 섬유가공기술학과  
(1997. 7. 10 접수)

## Properties of ITO Transparent Electrode for Electrochromic Display Based on Benzyl Viologen

Sung Hoon Kim\* and Ji Young Yoon†

Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu 702-701 Korea

†Department of Textile Finishing, Textile Polytechnic College, Taegu 704-170 Korea

(Received July 10, 1997)

**요약.** Benzyl viologen의 전기 변색특성을 조사했다. 인가전압 2.6 V에서는 강한 전기변색 응답성을 나타내지만 반복 내구성이 뛰어나지 못하다. 이러한 현상은 전기 변색소자의 투명 유리전극인 ITO막이 전장하에서 손상을 입기 때문이라는 것을 알수 있었다. 전압인가 전후의 ITO막의 면저항, XRD, SEM 결과로부터 ITO막이 마모됨이 입증되었다.

**ABSTRACT.** Benzyl viologen was synthesized and the electrochromic properties was examined. At an applied voltage of 2.6 V the electrocoloration was appeared but electrooptical response abruptly decreased after a certain period of time. It was a cause that the quality of the ITO film was degraded, e.g. the conductivity of the ITO film reduced from the original value. The ITO surfaces under some different conditions were observed by XRD and SEM.

### 서 론

정보화 사회의 발전에 따라 인간과 기계의 접점이 되는 man-machine-interface로서의 각종 입출력장치가 중요한 위치를 점유하고 있다. 그 중에서도 표시장치(display device)는 입력 또는 출력에 있어서 그 역할이 크다. 현재 display의 주류는 CRT(cathode ray tube)이며 광범위한 분야에 사용되고 있으나, 이 CRT가 가장 뛰어난 표시장치는 아니다. 특히 간편한 용도 또는 컴퓨터의 단말기와 같이 장시간에 걸친 사용을 생각한다면 표시장치의 크기, 중량, 소비 전력, 눈의 건강에 대한 영향등이 문제가 되므로 현재에는 CRT 대신 각종의 평판소자(flat panel display)가 사용되고 있는 실정이다. 전기변색현상은 물질에 전압을 인가함으로써 색상이 변하는 현상으로서 물리적 변화에 의한 경우도 있으나 표시소자에

응용되는 것은 전기화학적 산화, 환원에 의해 변색되는 현상을 이용한 것이다. ECD (electrochromic display)는 같은 수광형인 LCD (liquid crystal display)와 거의 비슷한 시기에 연구가 시작되었음에도 실용화까지는 몇몇 문제가 남아 있다. 유기색소계 ECD재료는 무기계에 비해 1) 다양한 색상을 표시할수있으며 2) 액상으로서 사용가능하므로 다양한 형태로의 가공이 가능하고 3) 빠른 응답성 등의 장점이 많으므로 장래의 유기 EC재료가 중요한 위치를 차지 하리라 생각된다. 단 내구성에 있어서는 무기계에 비해 뒤떨어 지는 것이 큰 단점이다. viologen 유도체는 photochromism 과 electrochromism을 나타내므로 이를 유기 기능성 물질로 이용하려는 많은 연구가 되고 있다.<sup>1</sup> 본 연구실에서는 이미 viologen,<sup>2-4</sup> fluorane,<sup>5</sup> squarylium색소<sup>6</sup> 등의 유기 물질을

이용한 ECD의 제조와 그들의 발색 특성에 관해 보고한 바가 있다. 유기물을 이용한 ECD의 경우 반복 내구성이 떨어지므로 재료와 사용 방법의 개선이 필요하다. Benzyl viologen을 이용한 ECD소자에 관한 연구는 시도된 바가 없다. 본 연구에서는 benzyl viologen을 이용한 ECD에 있어서 전압 인가 시 ITO 투명 전극이 이들의 반복 내구성에 미치는 영향에 관해 검토 했다.

## 실 험

### Benzyl viologen bis(tetrafluoroborate)의 합성<sup>2</sup>.

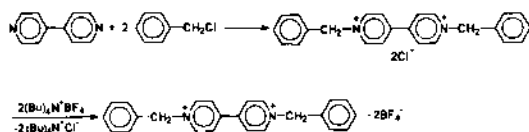
4,4'-dipyridyl 0.16 g(1 mmol)과 benzyl chloride 0.25 g(2 mmol)을 DMF 3 ml에 용해시킨후 10분간 환류시키면 고체가 생성된다. 냉각 후 여과하여  $\text{CHCl}_3$ 로 세척한 후 건조시켜 0.18 g의 benzyl viologen dichloride를 얻었다(m.p.:  $260^\circ\text{C}$ ). 합성한 benzyl viologen dichloride 0.2 g(0.5 mmol)을 적당량의 메탄올에 용해시키고 tetrabutylammonium tetrafluoroborate 0.32 g(0.9 mmol)을 따로 메탄올에 용해시킨후 두용액을 혼합한다. 이 때 생성되는 침전물을 여과한후 메탄올로 세척하여 건조시키면 흰색결정이 얻어진다.

Yield 79%; Found C, 56.49; H, 5.20; N, 5.75%.

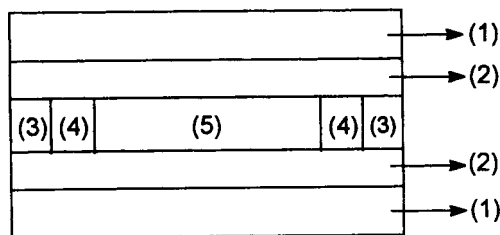
Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_8$ ; C, 56.25; H, 4.29; N, 5.47%.

**ECD cell의 제작.** Electrochromism측정에 사용된 ECD cell은  $3 \times 3$  cm크기의 유리판 두장으로 구성되어 있으며 유리판사이에 0.1 mm두께의 polyester필름을 잘라내어 spacer로 사용했다. 이 유리판의 한면은 indium tin oxide(ITO)로 코팅시켜 투명 유리전극으로 하였다. ITO전극사이에 전기변색성물질을 봉입 후 epoxy수지로 밀봉하여 electrochromism을 측정하였다(Scheme 2).

내부에 충전된 물질의 구성은 다음과 같다. 0.2 mmol의 benzyl viologen과 1.5 mmol tetrabutylammonium tetrafluoroborate,  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 를 propylene carbonate용매에 용해시켜 충전시켰다. 이 때  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 는 전해질로 사용된다.



Scheme 1.



Scheme 2. ECD cell construction (1) slide glass (2) ITO film (3) epoxy resin (4) PET spacer (5) sample

**Electrochromism의 측정.** ECD cell의 양쪽 전극에 전압을 인가하기 위하여 D.C.-power supply와 전극을 연결시킨다. 인가전압에 따른 흡수 spectrum의 변화를 관찰하기 위하여 UV/VIS spectrophotometer에 ECD cell을 고정시킨 후 인가전압을 변화시키면서 흡수 spectrum을 측정했다.

## 결과 및 고찰

Viologen은 그 골격이 pyridine의 bis-quarternary형태이며 1전자환원에 의해 radical cation이 되어 가시부에 흡수를 갖는다(Scheme 3).

전압인가 시 radical cation은 전극상에서 착색종으로 존재하며 전압을 인가하지 않으면 산화반응이 일어나 소색함과 동시에 원래의 무색상태로 돌아가며 이러한 현상은 가역적으로 일어난다. 이러한 electrochromism 현상을 display에 응용하고자 할 때는 반복특성은 그렇게 우수하지 못하다. 본 연구에서는 환원발색형인 viologen유도체를 합성하여 이들의 전기변색특성을 조사했다. 4,4'-dipyridyl과 benzylchloride로부터 benzyl viologen dichloride를 합성하였다. 그러나 benzyl viologen dichloride는 용매인 propylene carbonate에 대한 용해도가 낮으므로 용해도를 증가시키기 위해 tetrabutylammonium tetrafluoroborate와의 반응에 의해 benzyl viologen bis(tetrafluoroborate)를 얻었으며 이는 propylene carbonate에 상당한 용해도를 나타 내었다. 인가전압의 변화에 따른 ECD cell의 흡수 spectra 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

색상이 나타나는 문턱 전압은 0.5 V이며 600 nm



Scheme 3.

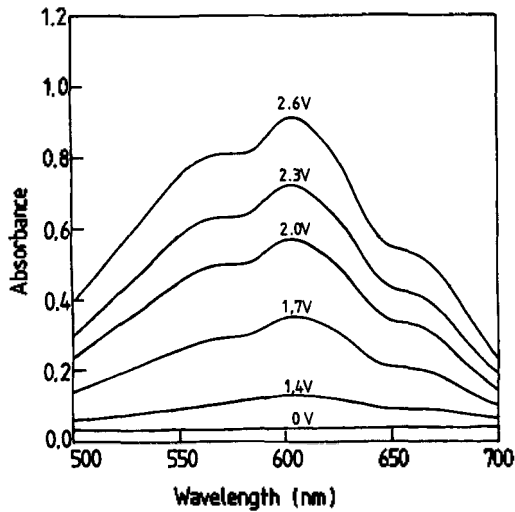


Fig. 1. Absorption spectra of colored benzyl viologen as a function of applied voltage.

에 최대흡수 파장을 가진다. 색상은 푸른색이며 인가 전압의 증가에 따라 흡광도가 증가하며 색농도가 커진다는 것을 알 수 있다. 2.6 V까지 전압을 인가했을 경우에는 전압을 차단하여도 무색으로 돌아가지만 2.6 V이상의 전압을 인가하면 cell의 흡광도는 증가하지만 전압 차단시에도 푸른색은 그대로 유지된다. 가역성의 ECD소자를 제작할 경우 무색→유색의 반복특성이 요구되므로 가역성을 나타내며 최대의 흡광도를 얻을 수 있는 인가 전압은 2.6 V임을 알 수 있으며 이하 모든 실험에 있어서는 2.6 V를 인가한 후 EC특성을 측정하였다. 전장하에서의 내구성을

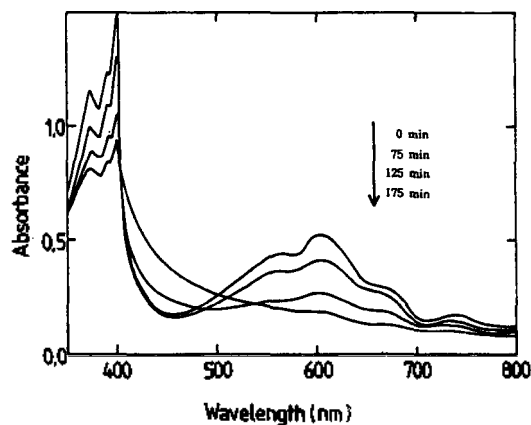


Fig. 2. Spectral change of benzyl viologen with decoloration reaction at 2.6 V.

조사하기 위하여 2.6 V를 인가한 후 시간에 따른 흡수 spectra의 변화를 살펴보았다(Fig. 2).

시간이 지남에 따라 가시영역 내의 흡수대 크기가 낮아진다. 발색화상을 장시간 보존할 경우 이와 같은 현상은 큰 문제가 되므로 이런 현상의 원인을 알아보기 위하여 아래와 같은 몇가지 실험을 하였다. 우선 면저항치가 다른 2개의 ITO투명전극을 구입하여 각각 ECD를 제작하였다. 면저항  $2.6 \times 10^3 \Omega/\text{cm}^2$ 의 ITO로 제작한 것을 cell I,  $1.5 \times 10^4 \Omega/\text{cm}^2$ 로 제작한 ECD를 cell II로 분류하였다.

Cell I, cell II 각각에 2.6 V를 인가하였을 때 시간의 경과에 따른 발색 상태를 Fig. 3에 나타내었다.

Cell I의 경우 흡광도는 0.95를 나타내었지만 cell II의 경우에는 흡광도가 거의 반정도인 0.62를 나타내었다. 즉, 저항이 적을수록 포화 발색강도가 커진다는 것을 알 수 있다. 전압을 인가한 후 10~15초 사이에 모두 포화 발색상태를 나타내었으며 전압 차단에 의해 무색 상태로 돌아간다. 이 때의 가시부 흡광도 변화를 식 (1)<sup>5,7</sup>에 따라

$$A_t - A_\infty = A_0 \exp(-k \cdot t) \quad (1)$$

$A_t$ 는  $A_0 - A_\infty$ 이고  $A_0$ 는 전압인가시의 흡광도이고  $A_t$ 는 전압차단 후 시간  $t$ 후의 흡광도이고  $A_\infty$ 는 무한대 시간 방치후의 흡광도이다. 흡광도 변화의 대수를 시간에 대해 그림으로 나타내면 Fig. 4가 얻어진다. 소색과정을 직선을 나타내므로 1차반응을 따르고 있

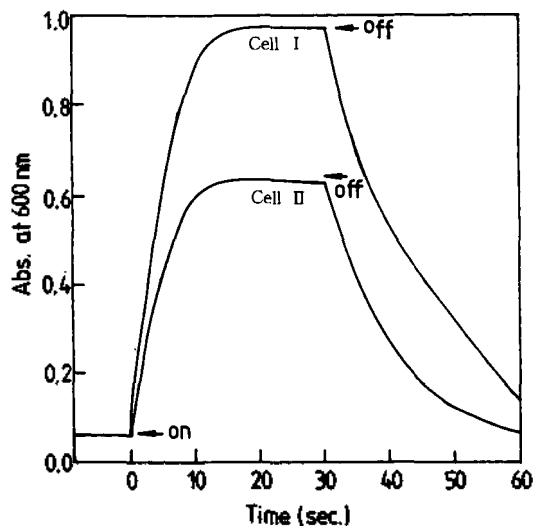


Fig. 3. Optical response of benzyl viologen at 2.6 V.

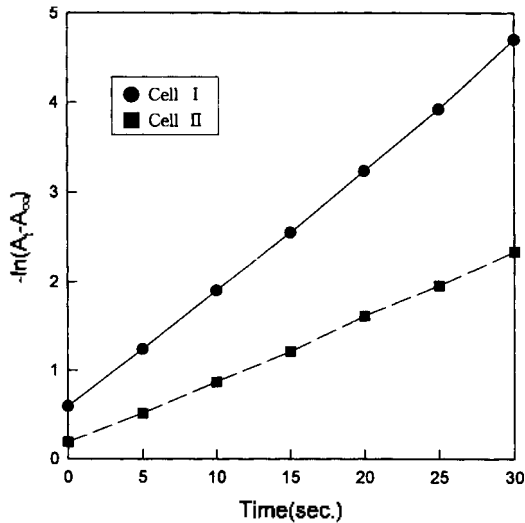


Fig. 4. Plot of  $-\ln(A_t/A_\infty)$  as a function of time according to equation (1) for the fading reaction of Cell I, Cell II.

다고 생각된다.

Cell I의 경우 소색과정 속도상수  $k_1=0.137 \text{ sec}^{-1}$ 이며 cell II의 경우  $k_1=0.072 \text{ sec}^{-1}$ 로 나타났다. 이로부터 먼저항이 낮은 ITO전극이 빠른 소색속도를 가진다는 것을 알 수 있다. Cell I, cell II에 연속해서 2.6 V를 인가했을 경우 색농도가 떨어지며 흡광도가 줄어든다. 시간의 경과에 따른 최대 흡수파장에서의 흡광도 감소를 Fig. 5에 나타내었다.

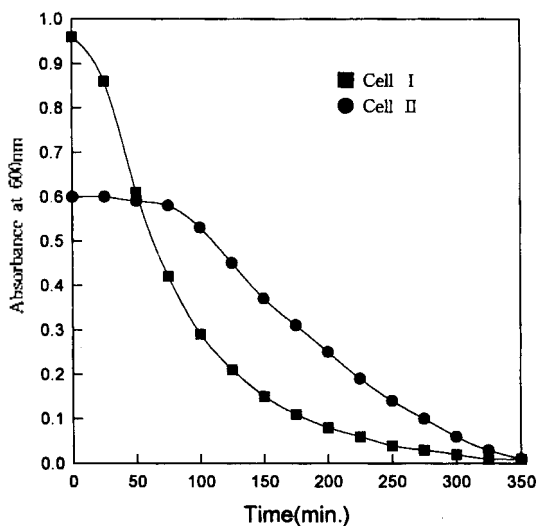


Fig. 5. Absorbance changes in  $\lambda_{\text{max}}$  (600 nm) of benzyl viologen at 2.6 V.

Cell I, cell II 모두 350분 정도 경과하면 흡광도가 나타나지 않게 된다. 350분 경과된 ECD cell을 해체한 후 cell내부에 봉입된 EC용액을 취해 새로운 ITO를 사용해 ECD를 제작한 결과 다시 좋은 반복성을 나타냈다. 이상의 결과로 부터 발색강도의 변화는 viologen의 분해가 아니라 ITO막의 열화 때문이라고 생각된다. 전압을 인가 하여 100분 경과된 cell을 다시 해체한 후 음극 ITO의 SEM을 측정하였다(Fig. 6).

Spacer로 가려진 부분은 전압인가의 영향을 받지 않아서 ITO막이 그대로 존재 하므로 흰 부분으로 보이지만 전압이 인가된 부분의 ITO막은 손상되어 있음을 알 수 있다. 이 경우 양극의 ITO는 손상을 입지 않았다. 또한 손상된 ITO와 전압을 인가 하지 않은 ITO의 X선 회절을 Fig. 7에 나타내었다.

ITO의 X선 회절은  $2\theta=30^\circ, 35^\circ$ 에서 관찰된다.<sup>8</sup> 전압 인가전에는  $2\theta=30^\circ, 35^\circ$ 에서 ITO의 피크가 관찰되지만 전압을 인가한 후에는 이들 ITO의 피크가 사라진 것으로 부터 ITO막이 파괴된 것을 알 수 있다. 또한 benzyl viologen이 첨가되지 않았을 경우에는 ITO의 X선 회절 피크는 그대로 남아있다. 이 결과로 부터 benzyl viologen이 첨가된 경우 전장 하에서 ITO막이 열화된다고 생각된다. Benzyl viologen이 ITO막을 손상시키는지를 다시 확인하기 위하여 시간의 경과에 따른 ITO의 먼저항 변화를 측정하였다(Fig. 8). 용매-benzyl viologen, 전해질-용매-benzyl viologen, 용매-전해질을 각각 2장의 ITO 전극 사이에 충전시켜 ECD cell을 제작하였다. 인가전압 2.6 V에서 일정시간 방치한 후 ECD cell을 해체

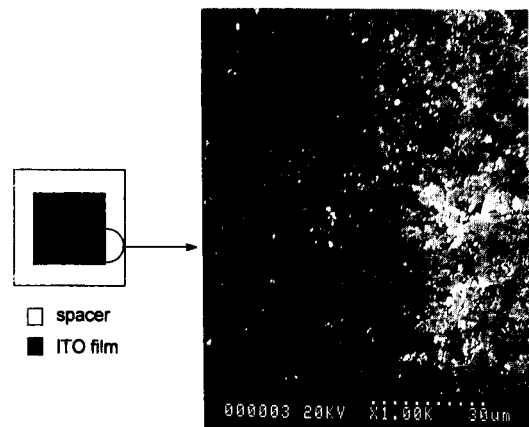


Fig. 6. SEM of ITO coated glass surface after 100 min at 2.6 V.

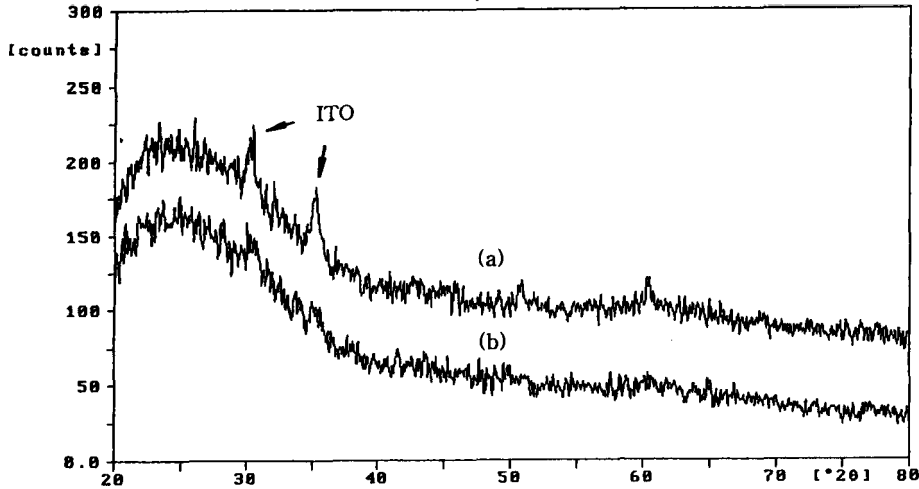


Fig. 7. Comparison of X-Ray Diffraction of ITO electrode before(a) and after(b) application of the DC field.

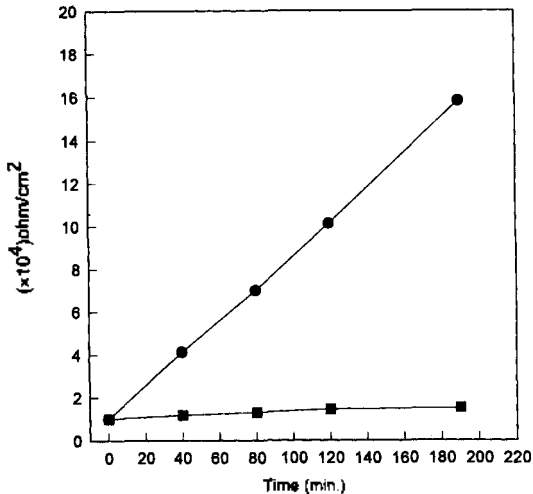


Fig. 8. Change of surface resistance of ITO electrode according to measuring time at 2.6 V. ●; propylene carbonate-benzyl viologen, propylene carbonate-NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>-benzyl viologen ■; propylene carbonate, propylene carbonate-NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>.

시켜 ITO막의 면저항을 측정했다. 전해질만 충전된 경우는 저항의 변화가 없으나 benzyl viologen이 첨가된 계에서는 시간의 경과에 따라 면저항이 증가하고 있음을 알 수 있었다.

이 결과로부터 benzyl viologen이 ITO막을 손상시킨다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 유기 물질이 무기 물질을 열화시키는 예는 드문 것으로서 전장하에서 benzyl viologen이 무기물인 ITO막을 손상시킨다

는 흥미있는 결과를 얻을 수가 있었다.

## 결론

Benzyl viologen을 이용하여 ECD를 제작한 결과 인가전압 2.6 V까지는 좋은 응답성을 나타냈다. 그러나 반복해서 사용할 경우 내구성이 떨어지므로 이들의 원인을 규명하였다. ECD cell내부에 충전된 물질중 benzyl viologen이 전장하에서 음극의 ITO막을 손상시킨다는 것을 알 수 있었다. 최대 포화 발색전압인 2.6 V에서 모든 실험을 했기 때문에 이와같은 결과가 얻어졌으며 이러한 electrochromic현상을 이용한 display를 제작할 경우에는 이보다 낮은 전압에서 구동해야만 반복 내구성이 향상되리라 생각된다. 또한 낮은 면저항을 가지는 ITO전극을 사용할 경우 더 높은 발색강도를 얻을 수 있었다.

이 연구는 1997년도 LG전자 기술원의 연구비 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

## 인용문헌

1. Mc Ardle, C. B.; *Applied Photochromic Polymer System*; Blackie Glasgow and London.
2. Kim, S. H.; Bae, J. S.; Hwang, S. H. *Dyes and Pigments* **1996**, *31*, 89.
3. Kim, S. H.; Bae, J. S.; Hwang, S. H. Gwon, T. S.; Doh, M. K. *Dyes and Pigments* **1997**, *32*, 167.

4. Kim, S. H.; Song, H. C.; Bae, J. S.; Gwon, T. S.; Doh, M. K. *J. Korean Soc. for Imaging Science* **1995**, *1*, 48.
5. Kim, S. H.; Bae, J. S.; Hwang, S. H.; Song, H. C.; Gwon, T. S.; Doh, M. K. *J. Korean Chem. Soc.* **1996**, *40*, 209.
6. Kim, S. H.; Hwang, S. H. *Dyes and Pigments* in press.
7. Hideo, T.; Takaaki, I. *J. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *7*, 1035.
8. Powder Diffraction File Vol. 6, No. 416. International Center for Diffraction Data Newtowne Square, New York, 1994.