

Preparation and Properties of Electrochromic Films

정제인, 문중호, 홍재화, 김정수, 이영백
 산업과학기술연구소 기초과학 연구분야

1. 서 론

Electrochromic 피막은 1969년 S.K. Deb가 WO_3 박막에 D.C. 전류를 가하면 가역적 색변화가 일어나는 소위 electrochromic 현상을 발견하고, 이를 display 소자에 응용할 수 있는 가능성을 제시한 이래 지금까지 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히, 1980년대 이후에는 electrochromic 물질의 가역적인 색상변화를 이용한 ECM (electrochromic mirror), smart window 등의 제품이 상업화되어 자동차나 각종 건축물 등에 응용되고 있다.

본 연구에서는 전자빔 방식을 이용하여 투명도전막이 코팅된 slide glass 상에 WO_3 박막을 제조하고 그 특성을 평가하였다. 이 결과를 토대로 액체 전해질을 이용한 electrochromic cell을 제조하여 그 특성을 검토하였다.

2. 실험 방법

우선 WO_3 박막을 제조하기 전에 전극으로 사용되는 투명도전막을 제조하였다. 투명도전막은 slide glass (Corning #2947 또는 #7059) 위에 저항가열 방식을 이용하여, 2×10^{-4} torr의 산소 분위기에서 In을 증발시키는 소위 반응성 증착법을 이용하여 제조하였다. 이때, 기판온도는 300°C , 증착율은 1 \AA/s 였으며, 두께는 약 2000 \AA 이었다. 제조된 피막의 면저항은 약 $30 \sim 50 \Omega/\square$ 였다. 이렇게 제조된 투명도전막 위에 전자빔 방식을 이용하여 WO_3 박막을 제조하였다. 증발시 사용된 WO_3 물질은 순도 99.95%의 granule을 전자빔 crucible 크기에 맞도록 tablet으로 만들어 사용하였다. WO_3 박막 제조시 제조조건은 다음과 같다.

전자빔 전력 : 120 W (6 kV , 20 mA)

증발율 : $30 \sim 40 \text{ \AA/s}$

기판 온도 : 30°C

피막 두께 : $6000 \sim 8000 \text{ \AA}$

이와같이 제조된 시편은 액체 전해질 (1 mole의 H_2SO_4)을 이용하여 electrochromic 현상에 대한 실험을 수행하였다. 시편의 투과율 및 흡수율은 spectrophotometer를 이용하였으며 coloring 전후 및 coloring 시간에 따른 변화를 각각 측정하였다. 피막의 결정성은 x선 회절술, 피막의 성분과 화학조성은 x선 광전자 분광기를 각각 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

(1) 투과율 : 투명도전막이 코팅된 slide glass 상에 제조된 WO_3 박막은 85 % 이상의 높은 투과율을 나타내었으며, 10 mC/cm^2 의 전류를 흘렸을 때는 가시광선의 장파장 영역에서 흡수가 생기면서 550 nm 파장에서 약 55 %의 투과율을 보였다. 50 mC/cm^2 에서는 투과율이 10 % 정도로 되며, dark blue의 색상을 나타내었다. 피막의 안정성을 조사하기 위해 coloring/bleaching cycle을 수십 차례 반복한 후의 투과율 변화를 검토한 결과 피막은, 매우 안정된 양태를 보였다.

(2) 피막의 결정성 : Coloring 전의 WO_3 박막은 비정질의 양상을 보였으며, coloring 시킨 시편의 경우는 hydrogen tungsten bronze ($H_{0.33}WO_3$) 구조의 피크를 보였다.

(3) 화학조성 및 성분비 : Coloring 전후의 모든 피막에서 표면에는 탄소가 다량 존재하였다. Ar 이온 sputtering에 의해 탄소를 제거한 후 bulk 표준시편과 비교하여 성분비를 산출하였다. Coloring 시키기 전에는 bulk 표준시편의 성분비와 비슷하다가, coloring이 진행될수록 산소의 양이 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

(4) Electrochromic cell의 제작 및 특성 : Corning #7059 glass를 기판으로 사용하여 $7 \times 3.5 \text{ cm}^2$ 크기의 electrochromic cell을 제작하였다. Cell은 직육면체로 만들어졌으며, WO_3 가 코팅된 면이 액체 전해질과 접촉하도록 하였다. 제조된 cell은 3 mA의 전류에서 투과율이 50 %이하로 되는데 약 20초가 소요되는 특성을 보였다.

4. 결 론

WO_3 granule을 tablet으로 만들어 투명도전막이 코팅된 glass상에 전자빔 증착하여 electrochromic 현상을 조사하였으며, 피막의 구조, 성분 등을 분석하였다. 제조된 피막은 비정질상을 나타내었으며, 10 mC/cm^2 전류를 흘렸을 때 투과율이 55 % 이하가 되는 coloring 특성을 보였다. Coloring된 피막은 hydrogen tungsten bronze ($H_{0.33}WO_3$)상을 나타내었다. 피막의 성분비를 bulk 표준시편과 비교한 결과, coloring 전의 시편은 표준시편과 비슷하나 coloring이 진행될수록 산소의 양이 약간 감소하는 경향을 보였다. 한편, WO_3 피막을 이용하여 electrochromic cell을 제작한 결과, 3 mA의 전류에서 투과율이 50 %이하로 되는데 약 20초가 소요되는 특성을 보였다.