

자동차용 Electrochromic Mirror의 개발

Developement of Electrochromic Mirror for Automobiles

서동규*, 김영호
조봉희

수원대학교 전자재료공학과
수원대학교 전기공학과

D. K. Seo*, Y. H. Kim
B. H. Cho

The University of Suwon

Abstract

There has been considerable interest in electrochromic devices because of its potential application in automobiles including mirrors and windows.

The electrochromic(EC) mirror can automatically control the amount of glare produced by headlights or other light source on either inside or outside mirrors. Therefore, the EC mirror can be a better alternative to today's day-night mirrors for automobiles.

In this paper we have fabricated all solid state EC mirrors with glass-ITO / α - WO_3 / polymer electrolyte / α - V_2O_5 / ITO-glass / Al structure and investigated their spectral reflectance as a function of applied voltage.

1. 서론

자동차의 수요가 증가함에 따라 자동차 외부

와 내부의 부속품들의 성능이 날로 향상되는 추세이며 그 부가가치도 날로 높아지고 있다. 특히, 전압의 변화에 따라 다양한 반사율을 나타낼 수 있는 일렉트로크로미즘을 응용한 일렉트로크로믹 mirror는 자동차의 야간 주행시 운전자 눈은 가시광선 영역중 blue 영역인 파장 460~500 nm에서 가장 민감하게 작용하게 됨으로 야간주행시 blue 영역의 반사율을 최적화 하여 사물을 판단할 수 있어야 한다. 또한 인간이 가장 눈부심을 느끼는 yellow / red 영역인 파장 570~770 nm에서의 반사율을 최소화함으로써 섬광에 따른 눈부심을 현저히 감소시킬 수 있어⁽¹⁾ 사고를 방지할 수 있으며 유려한 색으로 인하여 현재 고급 차종에서 실제 사용되고 있다.

일렉트로크로믹 mirror를 실용화할 경우 가시광선 영역에서의 반사율 범위는 미국에서는 최소 35%, 유럽에서는 최소 40%의 반사율을 가져야 한다. 이러한 조건을 충족하기 위해서는 Al, Ag 등의 높은 반사율을 나타내는 박막을 사용하

여야 하며 가장 우수한 일렉트로크로믹 물질로 알려진 WO_3 를 기본으로 하는 상보형 일렉트로크로믹 mirror는 glass / transparent EC system / glass / reflector 구조, glass / transparent EC system, reflecting rear electrode / glass 구조 및 glass / EC layer, reflecting front electrode, storing system / glass 구조 등의 다양한 구조를 갖고 있다.⁽²⁾ 또한 액체 전해질을 사용할 경우 mirror가 파괴될 때 발생하는 누수 현상과 막의 격리를 촉진하는 단점을 갖고 있기 때문에 고분자 고체 전해질을 사용하여 전 고체형 일렉트로크로믹 mirror로 제작하면 이러한 단점을 해결할 수 있으며 대면적 소자의 제작이 용이하다는 장점을 갖고 있다. 따라서 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 실험에서는 glass-ITO / a- WO_3 / polymer electrolyte / a- V_2O_5 / ITO-glass / Al 의 구조를 갖는 일렉트로크로믹 mirror를 제조하여 인가 전압을 1 V~2.5 V로 변화하여 반사율의 변화를 측정하였으며 이온 주입 후 시간 변화에 따른 memory 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

Thermal evaporation(Auto 306, Edward) 방법으로 5×10^{-6} Torr의 진공에서 증착하여 WO_3 (5N, 고순도 화학), V_2O_5 (4N, 고순도 화학), Al(5N, 고순도 화학) 박막을 제조하였으며 기판으로는 ITO glass($10 \Omega/\square$)를 사용하였다.

WO_3 박막의 두께를 2000~8000 Å, V_2O_5 박막을 1000~1600 Å으로 제작하여 $LiClO_4$ -PC 액체 전해질을 사용하여 전압 변화에 따른 기본적인 광변조율과 이온 주입량 특성을 비교하였다.

고분자 전해질은 polyethylene oxide(PEO) film (m.w. = 5×10^6)을 ethyl acetate와 1 : 5의 weight ratio로 용해한 후 1M의 $LiClO_4$ - PC 용액과 혼합하였다. 이때 $LiClO_4$ 와 PEO는 0.37 weight ratio를 유지하였으며 소자의 active area

는 $30 \times 50 \text{ mm}^2$ 이다.

WO_3 박막이 있는 ITO glass와 뒷면에 Al 박막이 있고 ITO 박막면에 V_2O_5 박막이 있는 ITO glass사이에 전해질의 두께를 약 100~150 μm 로 일정하게 유지하기 위해 parafilm을 sapper로 사용하여 PEO / $LiClO_4$ - PC를 두세 방울 떨어뜨린 후 두 판을 겹치게 하여 제작하였으며 고분자 전해질에 사용되는 ethyl acetate(끓는점 : 77 °C)를 증발하여 소자를 강하게 결합시키기 위하여 oven에서 80 °C로 4시간 가열하였다. 또한 소자의 외부에 epoxy를 사용하여 기계적 강도를 향상시키며 일렉트로크로믹 소자에 유입되는 수분을 억제하게 하였다.⁽³⁾

위와 같이 제작된 소자의 반사율을 double beam spectrophotometer(UV-3101PC, SIMAZU)로 200~3200 nm의 파장 범위에서 측정하였으며 이온의 주입량은 coulomb meter(HF-201, HOKUTO DENKO)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

일렉트로크로믹 mirror의 높은 반사율 나타내는 Al 박막을 전극으로 동시에 사용하기 위하여 corning glass위에 증착한 후 V_2O_5 박막을 증착한 소자와 전극을 ITO glass로 사용하고 V_2O_5 박막을 증착한 후 그 뒷면에 Al 박막을 증착한 소자를 제조하여 상호 비교하였다.

그림 1은 Al 박막 자체의 반사율과 Al / corning glass / V_2O_5 소자, Al / ITO glass / V_2O_5 소자의 반사율을 비교한 것이다. Al 박막의 반사율이 100%이상의 높은 값을 나타내는 이유는 측정 장비에서 사용되는 base line보다 높은 반사율을 갖기 때문이다. 위의 두 소자 모두 자동차용 거울의 사용 파장 범위인 가시광선 영역에서 높은 투과율을 나타내는 것을 알 수 있었으나 Al / corning glass / V_2O_5 의 구조를 갖는 소자를 고분자 전해질을 사용하여 WO_3 박막과 상보형 일렉트로크로믹 mirror를 제조한 결과

Al 박막의 격리 현상을 나타냈으나 Al / ITO glass / V_2O_5 의 소자의 경우 이러한 문제점은 발생하지 않았다.

표 1은 3분간 1~2.5 V로 전압을 변화하여 소자에 인가하였을 때 Li^+ 이온의 주입량을 나타낸 것으로 2.5 V로 인가하였을 때 10 mC/cm² 주입되어 일렉트로크로믹 소자로 충분한 효과를 나타낼 수 있음을 알 수 있었다.

Table 1. Li^+ ion amount of electrochromic mirror as a function of applied voltage.

time voltage	1 min	2 min	3 min
1 V	3.2 mC/cm ²	4.1 mC/cm ²	4.6 mC/cm ²
1.5 V	3.2 mC/cm ²	4.2 mC/cm ²	4.9 mC/cm ²
2 V	3.9 mC/cm ²	5.6 mC/cm ²	7.3 mC/cm ²
2.5 V	5.9 mC/cm ²	8.3 mC/cm ²	10 mC/cm ²

그림 2는 ITO-glass / a- WO_3 (6000 Å) / polymer electrolyte / a- V_2O_5 (1600 Å) / ITO-glass / Al의 구조를 갖는 일렉트로크로믹 mirror의 반사율을 나타낸 것이다. Bleaching 상태에서 blue 영역의 평균 투과율은 67.4%이며 yellow/red 영역의 평균 투과율은 71.4%로 매우 높은 투과율을 나타냈으며 Li^+ 이온을 10 mC/cm²으로 주입한 경우 blue 영역의 평균 투과율은 31.23%이며 yellow/red 영역의 평균 투과율은 11.7%로 일렉트로크로믹 mirror의 최적 조건인 blue 영역에서의 최적화와 yellow/red 영역에서의 반사율 최소화를 유지할 수 있었다.

그림 3은 Li^+ 이온을 10 mC/cm²으로 주입한 후 6시간 동안의 반사율 변화를 측정하여 일렉트로크로믹 mirror의 memory 특성을 나타낸 것이다. 이온을 주입한 후 처음 1시간이 경과했을 때 광변조량이 가장 많이 낮아짐을 알 수 있으며 시간 경과에 따라 점점 낮아졌으나 5시간이 경과한 이후에는 변화가 거의 나타나지 않았다.

4. 결론

glass-ITO / a- WO_3 / polymer electrolyte / a- V_2O_5 / ITO-glass / Al의 구조를 갖는 일렉트로크로믹 mirror는 10 mC/cm²으로 이온을 주입한 경우 blue 영역의 파장대(460~500 nm)에서 평균 반사율이 67.4%에서 31.23%, yellow/red 영역의 파장대(570~770 nm)에서 평균 반사율이 71.4%에서 11.7%로 감소하여 눈부심을 방지하고 사물을 식별하기 용이한 소자의 특성을 나타냈다. 또한, 일렉트로크로믹 mirror의 memory 특성을 조사한 결과 매우 낮은 memory 특성을 나타냈다. 이것을 방지하기 위해서는 센서를 이용한 구동 회로를 구성하여 적절한 전압을 인가해주어야 하며 앞으로 적절하게 사용할 수 있는 구동 회로를 병행하여 연구를 추진할 계획이다.

5. 참고문헌

1. Niall R. Lynam, Anoop Agrawal, SPIE, Vol. Is 4 (1990)
2. F. G. Baucke, Schott Glaswerke, SPIE, Vol. Is 4 (1990)
3. Ji-Guang Zhang, David K. Benson, C. Edwin Tracy, Satyen K. Deb, A. W. Czanderna, R. S. Crandall, J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 10 (1994)

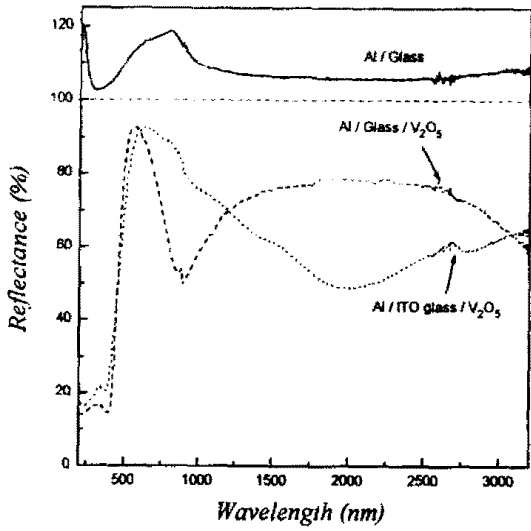


Fig. 1. Reflectance spectra of Al / Glass, Al / Glass / V_2O_5 and Al / ITO glass / V_2O_5 structure.

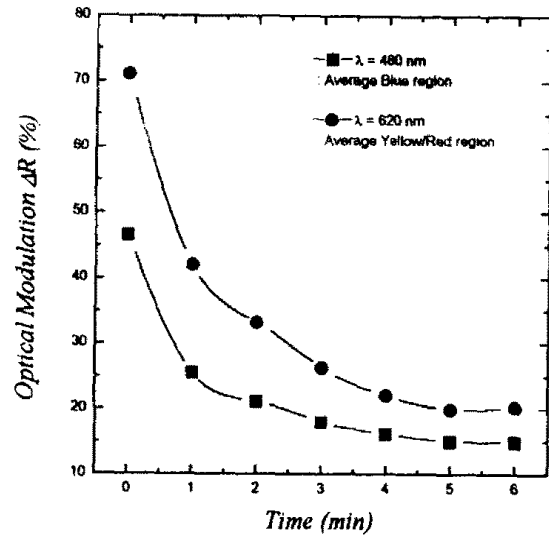


Fig. 3. Optical modulation ΔR (%) of electrochromic mirror Li^+ ion injected charge of 10 mC/cm^2

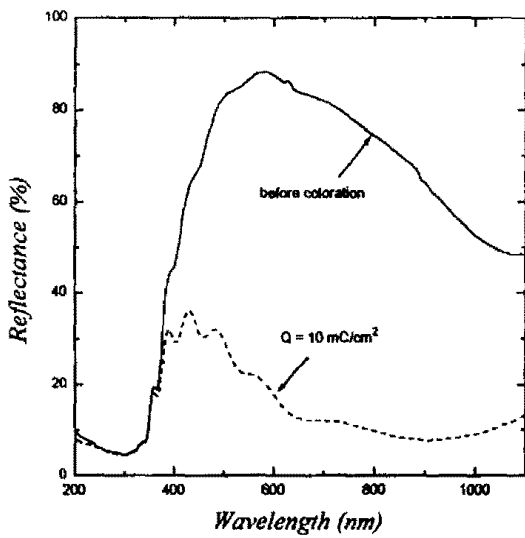


Fig. 2. Reflectance spectra of electrochromic mirror as a function of injected charge.