

## 초미세 금속 박막을 삽입한 Electrochromic Device(ECD)의 광학 및 전기화학적 특성 변화

박인철, 이철환, 백지흠, 조원일, 조병원, 윤경석, 주재백\*  
한국과학기술연구원 화공연구부  
홍익대학교 화학공학과\*

### Optical and Electrochemical Properties of Electrochromic(EC) Device with Ultra Thin Metallic Layers

In Cheol Park, C. Yi, C.H. Paik, W.I. Cho,  
B.W. Cho, K.S. Yun, J.B. Ju\*  
Div. of Chem. Eng., KIST  
Dept. of Chem. Eng., Hongik Univ.\*

#### 1. 서론

최근 들어 EC 재료를 도전성 투명박막(ITO)이 코팅된 유리에 적용하여 저전압으로 투과 광을 조절할 수 있는 조광유리(Smart Window)[1]나 선글라스[2], 반사광을 조절하는 자동차의 후사경[3], 그리고 전자기기용 표시소자[4]를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. EC 소자는 전해질의 종류 및 형태에 따라 액체 전해질, 고분자 전해질 그리고 고체 전해질로 구분된다. 이들 중 액체 및 고분자 전해질을 사용한 EC 소자는 제작상의 난점 및 내구성에 문제가 있기 때문에 고체 전해질 EC 소자 개발에 관심이 집중되고 있다.

고체 전해질에서 가장 중요한 것은 EC 반응에 참여하는  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$  등의 이온이 충분히 전해질 내에 함유되는 것과 전해질의 이온 전도도이며 알려진 고체 전해질의 이온 전도도는  $10^{-5} \sim 10^{-8}$  S/cm으로 박막화 하였을 경우에는  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  S/cm정도인 고분자 고체 전해질과 비슷한 소자 특성을 나타낼 수 있다[5].

이러한 고체 전해질 중  $H^+$ 전도성 물질로는 IVB, VB, VIB, VIIIB 족 원소들의 산화물과 IIA, IIIA 족의 fluorides와 silicates인  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $SrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $CaF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $CeF_3$  등이 있다. 이러한 고체 전해질을 사용한 EC 소자의 EC 반응은 고체 산화물 속에 함유된 물의 전기분해에 의해 일어나므로, 보다 좋은 EC 특성을 얻기 위해서는 산화물 박막이 많은 양의 물을 흡수하는 것이 중요하다[6].

또한 이온전도도는 박막제조 방법에 의해서도 많은 차이를 나타나게 되는데, 이는 박막내의 기공 또는 Void와 같은 결함이 흡착될 수 있는 수분의 양을 좌우하는 요소로 작용하여 이온 전도도가 달라지기 때문이다. 실제로 탄탈륨 산화물 박막의 이온 전도도는 스퍼터링 방법에서는  $10^{-8} \sim 10^{-10}$  S/cm이며 Ion-plating 방법에서는  $1.5 \times 10^{-5}$  S/cm[2], 그리고 졸-겔법에 의해 제조된 것은  $10^{-4}$  S/cm[7]로 보고되고 있다.

본 연구에서는 전자살 증착기를 사용하여 전극으로 환원 발색 물질인  $WO_3$ 와 산화 발색 물질인 NiO를 증착시키고, 전해질로 사용될  $Ta_2O_5$ 의 증착시 Ni, Mn, Pd, Ti, Ta 등의 금속 박막을 삽입하여 제작한 EC 소자의 광학 및 전기화학적 특성 변화에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험

고체 전해질 EC 소자는 투명 전극으로 사용되는 Indium Tin Oxide(ITO)가 코팅된 유리( $7\Omega/\square$ , Ulvac Co.)를 출발 물질로 사용하였다. 이 유리의 필요 없는 부분을 식각하여, ITO를 부분적으로 제거한 후 세척공정을 거쳐 전자살 증착기에 고정시켰다.

전자살 증착기의 증착조건은 다음과 같다. 먼저 chamber의 초기 압력을  $8 \times 10^{-5}$ 까지 떨어뜨린 후  $WO_3$ (고순도 화학 Co., 99.9%)을 0.5 A/s로 4000 A 증착시키고,  $Ta_2O_5$ (고순도 화학 Co., 99.9%)를 1 A/s로 2000 A 증착시켰다. 그 후, 수분을 공급하여 압력을  $4 \times 10^{-4}$ 로 유지하면서 탄탈륨 산화물을 0.5 A/s로 3000 A 증착시켰으며, 이때 수분의 캐리어 가스로는 아르곤을 사용하였다. 그리고 다시 압력을  $8 \times 10^{-5}$ 까지 떨어뜨린 후 NiO(고순도 화학 Co., 99.9%)을 0.5 A/s로 2000 A 증착시킨 후 1시간 동안 진공 중에서 유지하였다. 또한 초미세 금속 박막층의 삽입에 따른 EC 소자의 특성 변화를 관찰하기 위하여 Ni, Mn, Pd, Ti, Ta 등의 금속 박막을 전해질 층에 50 A씩 2개 층을 삽입하였다.

EC 소자의 광학특성 측정장치용 광원으로는 He-Ne Laser (6,328 Å)를 사용하였다. Potentiostat/Galvanostat는 EG&G Princeton Applied Research 사의 Model 273을, Function Generator는 일본 Hokuto Denko 사의 Model HB-105를 각각 사용하였으며, EC 소자로부터 나온 전류를 X-Y Record로 기록하였다. 동시에 발·소색에 따른 투과율 변화를 광 측정기로부터 나오는 전압변화로써 Chart Recorder에 기록하였으며, 이로부터 투과율 변화량 및 광학 농도를 산출하였다.

## 3. 결과 및 토론

Fig. 1은 Ti를  $Ta_2O_5$  전해질에 삽입한 EC 소자의 순환 전류 전압 곡선으로 -1 V에서 소색 피크와 0 V에서 삽입된 금속 박막의 산화 피크가 나타나며 이 피크는 점점 작아짐을 나타내고 있다. 초기의 최대 발색 전류는 -2.5 mA이며 이 값도 순환 횟수가 증가함에 따라 점차로 줄어들음을 알 수 있다. Fig. 2는 50회 순환 후 순환 전압 전류 곡선으로 앞에서의 Ti의 산화 피크는 나타나지 않음을 나타내고 있다. 이러한 현상은 다른 금속 박막을 삽입한 경우에서도 유사하게 나타났다.

Fig. 3은 Ti를 전해질 속에 삽입하여 제작한 EC 소자의 순환 횟수에 따른 발·소색도를 나타낸 것으로 초기에는 소색시 투과율 58% 발색시 투과율 12.5%로 발·소색시의 투과율 변화가 45.5%이었으나 100회까지 순환 횟수가 증가함에 따라 소색시 투과율 60% 발색시 투과율 16.25%로 발·소색도의 차이가 53.5% 증가되며 순환 횟수가 증가함에 따라 발색도가 감소하게 되어 6,000회 후에는 발·소색도 차이가 41%로 감소하며 8,000회까지 유지되었다. 12,000회 후에는 30%로, 14,000회 후에도 28%로 매우 안정한 것으로 나타났다. Table 1에는 전해질에 다른 종류의 금속 박막을 삽입하였을 때 나타난 EC 소자의 특성을 나타내었다.

이상에서 보면 초기의 발·소색도의 변화율은 Pt를 제외하곤 금속 박막을 삽입하면 증가하였다. 이는 Ruetschi[8]에 의하면 산화물 내에 결합 구조가 많을 수록 함유 할 수 있는 수분의 양이 증가하여 이온의 전도도가 증가한다고 한다. 본 실험에서도 탄탈륨 산화물 전해질 내에 소량의 금속 박막을 삽입함으로써 전해질 내에 결합 구조의 증가로 수분을 많이 함유하게 되어 삽입 전보다 발·소색시 투과율 변화가 증가한 것으로 판단된다. 그러나 Pt의 경우는 Pt와 수소와의

강한 결합에 의해서 실제로 EC 반응에 참여할 수 있는 수소 이온이 줄어들었기 때문에 사료된다.

수명에서는 Ti, Pt, Ta을 삽입한 것이 Mn, Ni보다 우수하였다. 이는 Fig. 4의 AES 해석으로 알 수 있는데 Mn, Ni 금속 박막은 수명 실험 후 Mn, Ni 금속 박막이 원래의 위치인 전해질 층 내에 있지 않고 텅스텐 산화물 층 내로 이동하여 텅스텐 산화물의 구조를 변화시키거나 또는 수소 이온이 들어갈 수 있는 자리를 차지하고 있기 때문인 것으로 판단된다.

Table 1. The optical properties of solid oxide electrolyte EC device added different metals.

Added metal	Initial colored/bleached transmittance (%)		Maximum colored/bleached transmittance(%)		Cycle life (Cycle)
None	22~51	29	20~55	35	980
Ni	18~53	35	12.5~58	45.5	2,500
Mn	20~49	29	10.7~53	42.3	7,000
Ti	12.5~58	45.5	6.25~60	53.75	18,000
Pt	3.57~29.4	25.8	3~36	33	12,000
Ta	9.8~60.7	50.9	6~63	57	16,000

## 참고 문헌

1. Goldner, R. B. and Rauh, R. D.: *Proc. SPIE*, **428**, 38(1983).
2. Saito, T., Ushio, Y., Yamada, M. and Niwa, T.: *Solid State Ionics*, **40**, 499 (1990).
3. Baucke, F. G. K.: *Materials Science and Engineering*, **B10**, 285(1991).
4. Choi, Y., Cho, W. I., Cho, B. W. and Yun, K. S.: *Hwahak Konghak*, **28**, 67(1990).
5. Van Gool, W., "Solid Electrolytes", (1978)
6. Garikepati, P. and Xue, T., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **25**, 105 (1992)
7. Sone, Y., Kishimoto, A. and Kudo, T., *Solid State Ionics*, **70**, 316, (1994)
8. Ruetschi, P., *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2737 (1984)

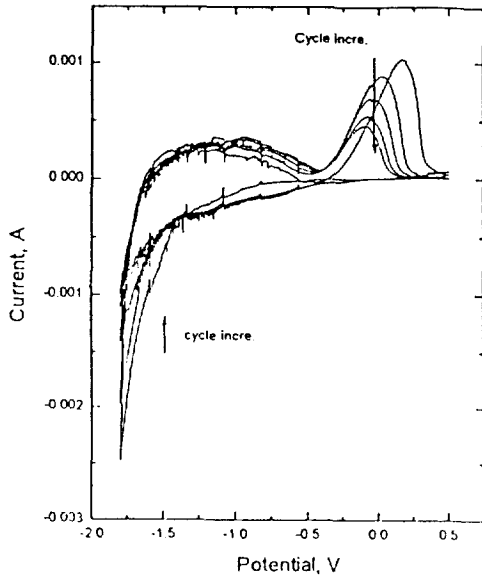


Fig. 1. Potentiodynamic cyclic voltammogram of EC device with Ti incorporated into the  $Ta_2O_5$  at its first five cycle.

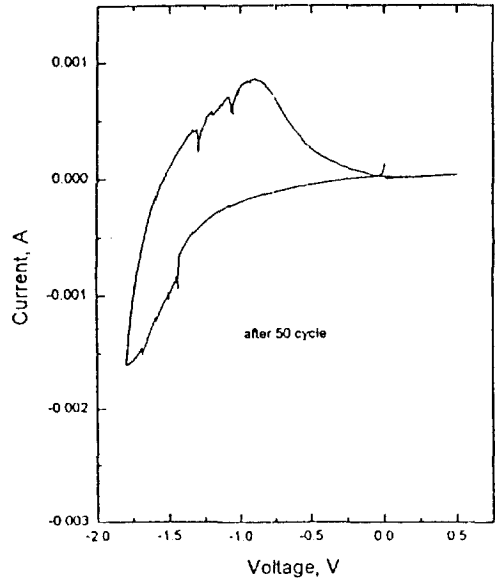


Fig. 2. Potentiodynamic cyclic voltammogram of EC device with Ti incorporated into the  $Ta_2O_5$ , after 50 cycles.

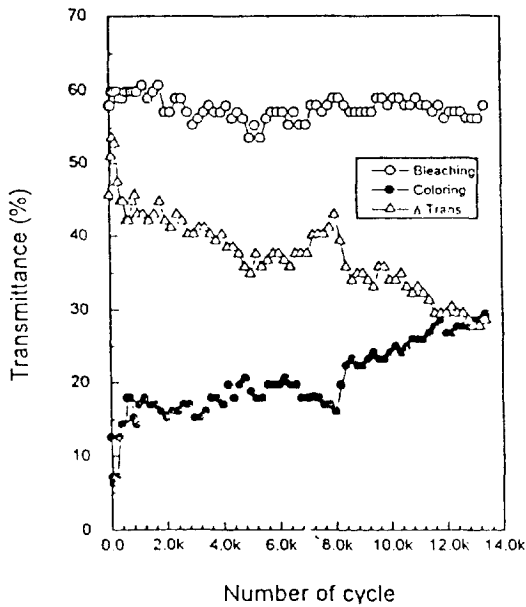


Fig. 3. Cycle performance of bleached/colored Transmission variations of EC devices with Ti incorporation.

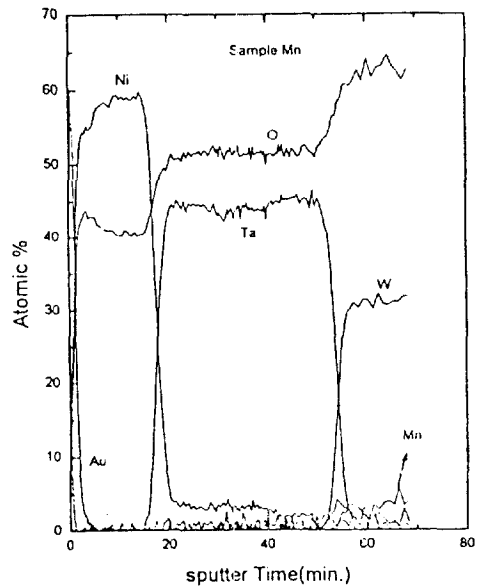


Fig. 4. Auger spectrum depth profile of EC devices with Mn incorporated into the  $Ta_2O_5$ , after cycle test.