

# 고응답성 유기계 전기변색성 소자의 제작과 특성

권 태 선 · 한 선 경\* · 김 성 훈\*

(주)유니테크 기술연구소

\*경북대학교 공과대학 염색공학과

## Response-Improved Electrochromic Display Device Based on Organic Materials

Tae-Sun Gwon · Sun-Kyung Han\* · Sung-Hoon Kim\*

Uni-tek Technical Institute

\*Dept. of Dyeing and Finishing, College of Engineering

Kyungpook National University

### Abstract

Electrochromism is a phenomenon of reversible change in optical properties produced electrochromically. Among the several organic type electrochromic displays(ECD), the one based on viologen solution is still attractive and become of the possibility for choosing various colors by introducing different substituents in viologen molecules. But there has been rather a severe problem in this type of ECD, which is the erasing failure caused by the recrystallized molecule sticking to the display electrode.

This paper was investigated on developing a new class of composite materials which consists of the mixture of  $BV^{2+} \cdot 2BF_4^-$ , TMPD with TBABF<sub>4</sub> as supporting electrolyte to overcome the above mentioned problem of viologen solution.

## 1. 서 론

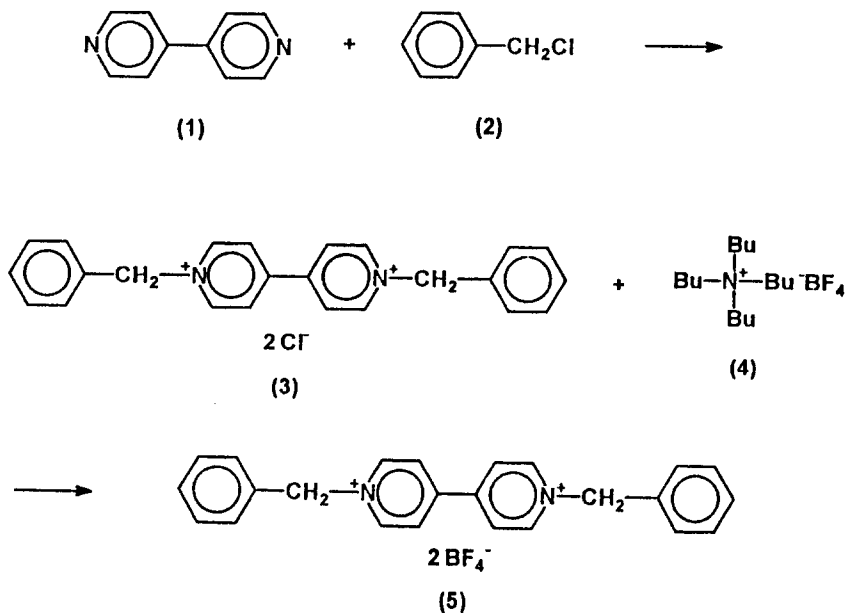
정보화 사회의 발전에 따라 인간과 기계의 접점이 되는 man-machine-interface 로서의 각종 입출력장치가 중요한 위치를 점유하고 있다. 그중에서도 표시장치(display device)는 입력 또는 출력에 있어서 그 역할이 크다. 현재 display의 주역은 CRT(Cathode Ray Tube : 브라운관)이며 광범위한 분야에 사용되고 있으나, 이 CRT가 가장 뛰어난 표시장치는 아니다. 특히 간편한 용도 또는 컴퓨터의 단말기와 같이 장시간에 걸친 사용을 생각한다면 표시장치의 크기, 중량, 소비전력, 눈의 건강에 대한 영향등이 문제가 되므로 현재에는 CRT 대신에 각종 평판소자(flat panel display)가 사용되고 있는 실정이다. 손목시계와 계산기에서 시작해서 오늘날에는 자동차용 정보표시판, TV와 컴퓨터의 단말표시 등에 사용되는 LCD(Liquid Crystal Display : 액정표시)가 개발된 후 VFD(Vacuum Fluorescent Display : 형광 표시), LED(Light Emitting Diode : 발광다이오드), PDP(Plasma Display Panel : 플라즈마 표시)가 개발되었으며 최근에는 ELD(Electro Luminescence Display : 전계 발광 표시), ECD(Electrochromic Display : 전기변색표시)가 많이 이용되고 있다. Electrochromism은 물질에 전류를 통과시키므로 색상이 변하는 현상으로서 물리적 변화에 의한 경우도 있으나 표시소자에 응용되는 것은 전기화학적 산화·환원에 의해 변색되는 현상을 이용한 것이다. ECD는 같은 수광형 표시인 LCD와 거의 비슷한 시기에 연구가 시작되었음에도 실용화까지는 아직도 많은 문제가 남아있다. 이것은 LCD에 비해 큰 면적의 표시가 가능하다는 이점이 있음에도 불구하고 현시점에서는 시장성이 결여되어 있다. 최초로 실용화된 ECD는 무기화합물 결정이었음으로 발색응답속도가 느리며(0.1 - 1sec) 소색시킬때에도 전류를 통과시켜야 되며, 발·소색을 반복시킬경우 소비전력이 많이 든다는 단점 때문에 사용 용도가 제한되었다. 유기색소계 EC재료는 무기계에 비해 ① 다양한 색상의 표시 ② 액상으로도 사용가능하므로 다양한 형태로의 가공 가능성, ③ 빠른 응답성 등의 장점이 많으므로 장래에는 유기 EC재료가 중요한 위치를 차지하리라 생각된다.<sup>1)</sup> 단, 내구성에 있어서는 무기계에 비해 문제가 있으나 재료와 사용방법이 개선된다면 급속한 진전이 있을것으로 예상된다. 본연구에서는 유기계 전기변색화합물인 viologen유도체를 이용하여 고응답성 전기변색소자를 제조하였으며 또한 이들의 특성에 관해 조사했다.

## 2. 실 험

### 2.1. 기기 및 시약

반응에 사용된 시약은 Aldrich사의 특급 및 일급시약을 더이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 녹는점 측정은 Electrothermal IA-9100 으로 UV-Vis 흡수스펙트럼은 Shimadzu UV-2100 spectrophotometer로, 적외선 스펙트럼은 Nicolet Magma-IR 550으로, EC소자의 특성평가에는 Goldstar Multitester DM-6135, DC Regulated power supply를 사용했다.

### 2.2. 전기변색성 $BV^{2+}2BF_4^-$ 의 합성



Scheme 1. Synthesis of benzylviologen bis(tetrafluoroborate)

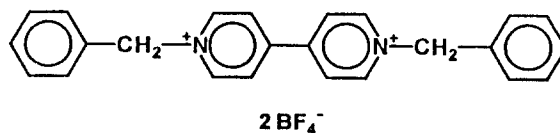
4,4'-dipyridyl(1) 0.156g(1mmol)과 benzyl chloride(2) 0.252g(2mmol)을 DMF 3cc에 용해시킨 후 10분간 환류시키면 고체가 생성된다. 냉각후 여과하여  $\text{CHCl}_3$ 로 세척한 후 건조시켜 0.18g의 benzyl viologen dichloride(3)를 얻었다(m.p.:260°C). 합성한 benzyl viologen dichloride 0.2g( $4.9 \times 10^{-4}$ mol)을 적당량의 메탄올에 녹이고 tetrabutylammonium tetrafluoro

borate(4) 0.323g( $9.8 \times 10^{-4}$  mol)을 따로 메탄올에 녹인후 두 용액을 혼합한다. 이때 생성되는 침전물을 여과한후 메탄올로 세척하여 건조시키면 흰색결정이 얻어진다.

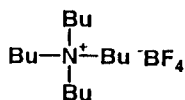
### 2.3 EC용액의 제조 및 표시소자 제작

ECD 소자내에 넣는 용액의 조성은 다음과 같다.

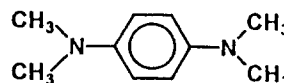
- 음극전기변색 물질 ; benzyl viologen bis(tetrafluoroborate),  $BV^{2+}2BF_4^-$
- 양극전기변색 물질 ; N,N,N',N'-tetramethyl-1,4-phenylenediamine, TMPD
- 전해질 ; tetrabutylammonium tetrafluoroborate,  $TBABF_4$
- 용매 ; propylene carbonate, PC



**Benzylviologen bis(tetrafluoroborate)**



**TBABF<sub>4</sub>**



**TMPD**

Scheme 2. Materials used for EC display device

$BV^{2+}2BF_4^-$  0.102g, TMPD 0.032g,  $TBABF_4$  0.494g을 PC 용액 10ml에 녹여 건조한 곳에서 보관한다.

ECD 소자의 제작에는 시중에서 구입한 ITO glass를 사용하였다. ITO가 입혀진 두장의 유리 안쪽에 스페이서로 0.1mm두께의 PET 필름을 잘라 삽입하고 에폭시 수지로 밀봉하였다. 이때 PET 필름의 한쪽에 용액을 주입할 공간을 미리 남겨놓고 소자주위를 접착제로 바른 후 상온에서 건조시키고 이를 100°C의 가열로에서 열처리하여 접착제를 경화시켰다.

제조한 EC 용액을 100ml의 비이커에 옮긴 후 이 용액에 EC 소자의 용액 주입구가 아래로 향하도록 소자의 끝부분을 담그고 진공을 얻을 수 있는 용기안에 넣은 후 진공펌프를 가동시켜

소자내부의 공기를 충분히 빼낸다. 다시 공기를 서서히 넣어줌으로써 공기의 압력에 의하여 용액이 소자내부에 채워지도록 하고 용액이 끝까지 채워지면 용액 주입구를 접착제로 밀봉한다.

### 3. 결과 및 고찰

Viologen 의 산화·환원반응에 따른 색변화(Fig. 1)를 ECD에 응용하기 시작한 것은 10년이 훨씬 넘는다. Viologen을 이용한 ECD의 장점은 용액중에서 전극상에 석출되는 형태이기 때문에 표시가 선명하고 치환기 변화에 따라 다양한 색상의 표시가 가능하다는 것이다. 그러나 아직까지 실용화가 되지않은 이유는 반복수명이 짧으며 memory 상태에서의 안정성이 약하기 때문이다. 착·소색의 반복사용에 의한 열화는 viologen의 경우 착색종이 radical이며 viologen 분자끼리의 상호작용이 강하기 때문에 재결정화가 일어나기 쉽다고 알려져있다.<sup>2)</sup>(Scheme 3.)

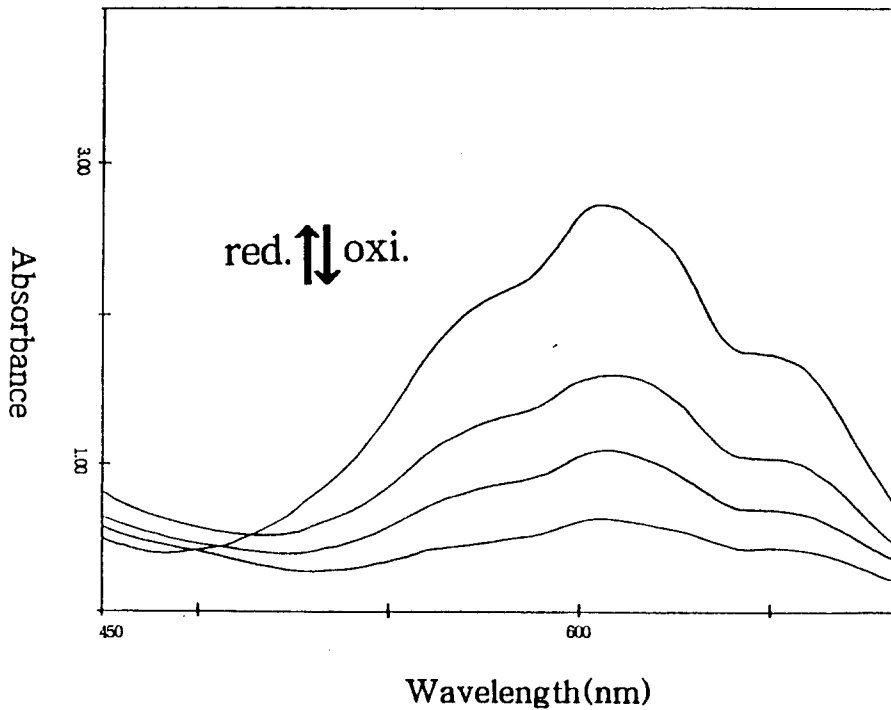
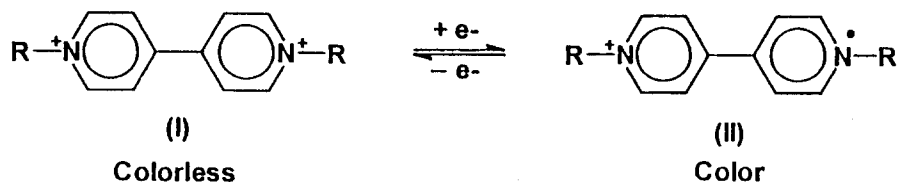


Fig. 1 Oxidation and reduction changes of viologen



Scheme 3. Oxidation and reduction of viologen.

또한 비대칭 viologen 분자설계에 의한 장수명화에 관한 연구도 보고되어 있으나 실용화는 되지 않은 상태이다. 본연구에서는 viologen유도체를 이용하여 고응답성 ECD를 제조하였으며 이의 전기변색특성에 관해서도 검토했다.

전기변색성을 나타내는 재료에는 두가지가 있다. 즉 산화발색형과 환원발색형으로 구별할 수가 있다. 환원발색형이란 음극에서 전자를 얻어 환원된 화합물이 착색종이 되는 경우이며 산화발색형이란 이와는 역으로 양극으로 전자를 잃어 발색되는 형이다. 환원발색형으로는 viologen, anthraquinone, phthalic acid ester계가 알려져 있으며 산화발색형으로는 polyaniline, pyrazoline, styryl, phenothiazine, fluorane, triphenyl-amine, diphenylamine계가 알려져있다.<sup>3)</sup>

본연구에서는 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 증진시키기 위해 tetrabutylammonium tetrafluoroborate와의 반응에 의해 benzyl viologen bis(tetrafluoroborate)를 얻었으며 이는 propylene carbonate에 상당한 용해도를 나타내었다. 전해질로서는 LiBr, NaBr, KBr, tetra-butylammonium의 perchlorate, iodide 등이 알려져있으나, 본연구에서는 tetrabutyl-ammonium tetrafluoroborate를 사용하였다.  $BV^{2+}2BF_4^-$ 의 전기변색성을 조사하기 위해  $BV^{2+}2BF_4^-$ , propylene carbonate, TBABF<sub>4</sub>의 성분을 사용하여 제조한 EC 용액을 ECD소자에 주입시켜 전압을 걸면 1.0V 이하에서는 용액이 푸른색으로 변하지만 전압을 걸어주지 않아도 약 1주일동안 푸른색이 소색되지 않은 상태로 유지되었다. 즉, 전압의 on, off에 따라 무색-유색의 변색 현상이 상당히 느리므로 이상태로서는 ECD 소자로서 가치가 없게 된다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 산화·발색형이면서 발색시의 최대흡수파장이  $BV^{2+}2BF_4^-$ 의 최대흡수파장과 비슷한 N,N,N',N'-tetramethyl-1,4-phenylene diamine을 선정하여 산화발색형과 환원발색형을 동시에 사용하여 ECD 소자를 제작하였다. 전압을 걸기전에는 무색투명한 상태이지만 전압을 0.5V 이상 걸어주면 전압의 세기에 따라 푸른색상이 진하게 나타났다. 환원

발색형(BV<sup>2+</sup>·2BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)만으로 된 ECD와 산화·환원발색형의 ECD를 각각 제작하여 이들의 소색 상태를 조사하였다. 1.0V를 1분간 가해 전압을 off 시킨후의 소색 상태를 Fig. 2에 나타내었다.

두경우 최대발색상태에서는 흡광도가 약 1.2A를 나타내었다. 환원발색형 단독의 ECD의 경우 전압을 off시킨 후에도 1주일 정도는 소색되지 않았으나 산화·환원발색형의 ECD는 15초 정도가 지나면 거의 무색상태가 되는것을 알 수 있었으며 응답성이 빠른 ECD임이 확인되었다. 인가전압의 세기에 따른 흡광도의 변화를 Fig. 3, Fig. 4에 나타냈다.

인가전압이 1.5V일때까지는 전압을 off시키면 ECD는 재빨리 무색의 상태로 돌아가지만 4.0V 이상 전압을 인가한 경우에는 전압은 off상태로 하여도 무색의 상태로 돌아가지 않았다. 산화·환원발색형 ECD의 반복 내구성을 조사하기 위하여 전압의 on, off상태를 바꾸어가며 발소색상태를 비교해보았다.(Fig. 5)

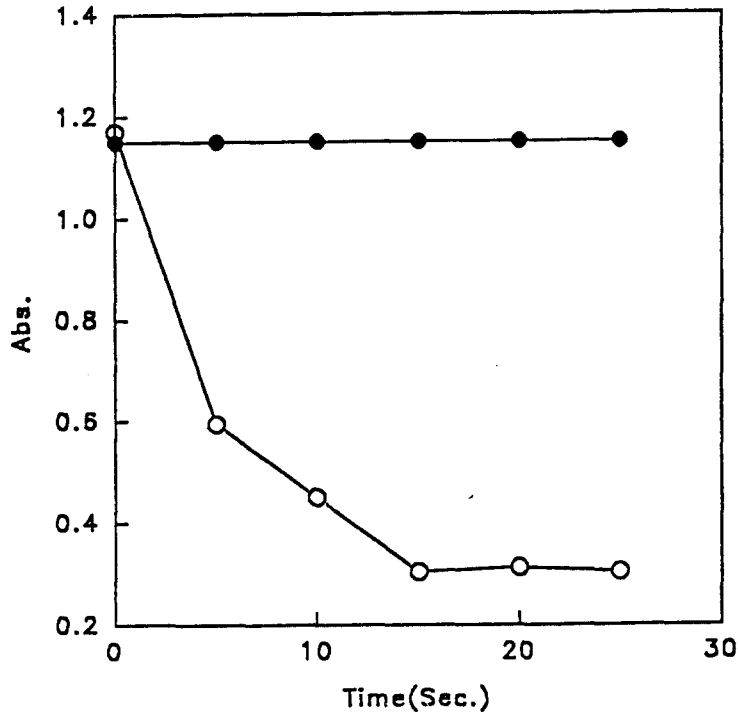


Fig. 2 Color-colorless response for redox and reduction system  
 redox ; - ○ - , reduction ; - ● -

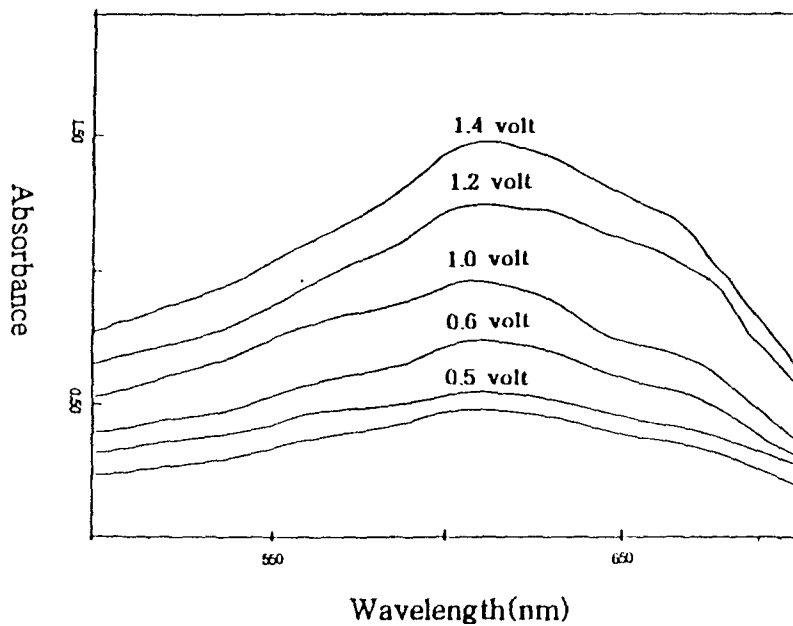


Fig. 3 Induced volt vs. UV-spectra changing

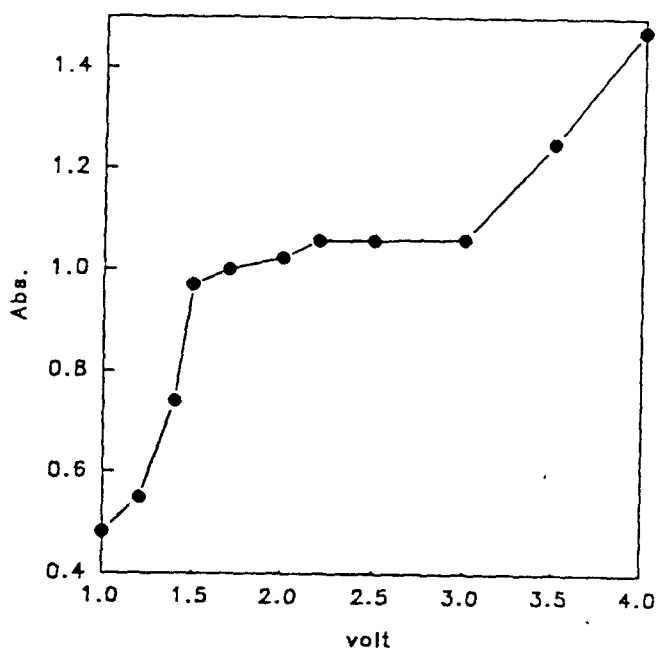


Fig. 4 Induced volt vs. absorbance changing



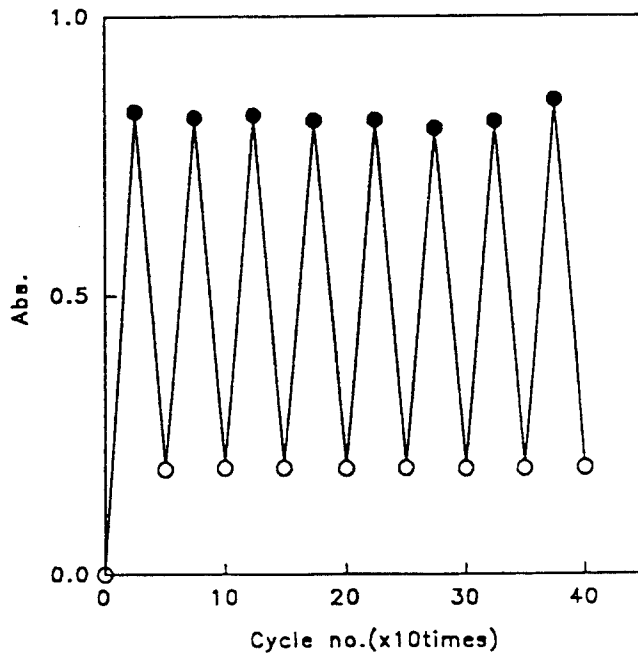


Fig. 5 Repeated color-colorless response cycle for redox system

약 400회 정도의 반복 발·소색 상태에서도 처음과 동일한 흡광도가 얻어졌으므로 상당한 내구성이 있음을 알수있었다.  $BV^{2+}2BF_4^-$ 의 1차, 2차 환원시의 UV-Vis spectrum의 변화와 이들 환원종의 구조에 관해 검토했다.  $BV^{2+}2BF_4^-$ 에  $H_2O_2/O_2$ 를 첨가하면 600nm에서의 흡광도가 감소하여 무색상태로 되며  $Zn/Na_2S_2O_4$ 계를 첨가하면 다시 원상태로 돌아가 푸른색의 색상을 나타낸다. 이것은 전기화학적 환원상태의  $BV^{2+}2BF_4^-$ 의 상태의 흡수스펙트럼과 일치하므로 이것은 1전자 환원된 종이라 생각된다.  $BV^{2+}2BF_4^-$ 의 1차 환원종에 강한 환원제인  $NaBH_4$ 를 가하면 최대흡수파장이 600nm에서 550nm로 red-shift하며 violet색상으로 변한다. 또한 이계에  $H_2O_2/O_2$  계를 첨가하며 다시 600nm에 최대 흡수파장을 나타내게된다.(Fig. 6.) 즉,  $NaBH_4$ 를 가하면 2차 환원종이 되며 이 구조는 Fig. 7.의 구조라 생각된다.(Fig. 7.)

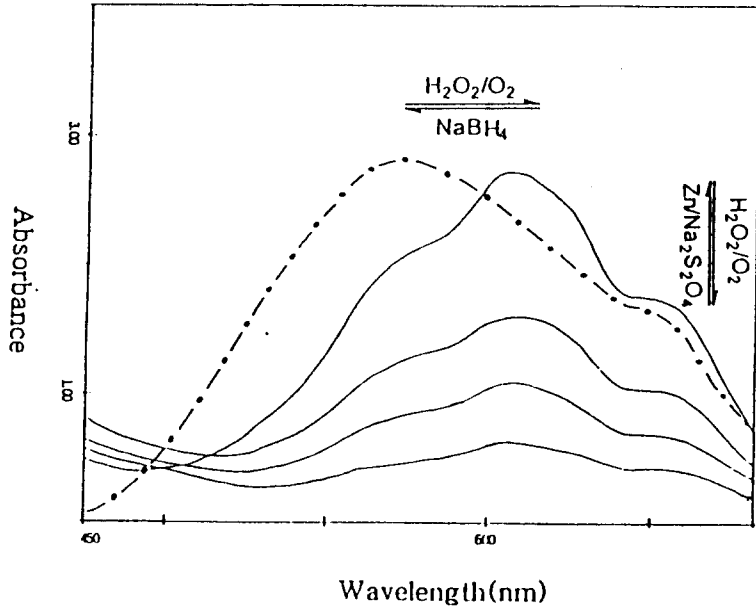


Fig. 6 UV-spectra of oxidation and reduction of viologen

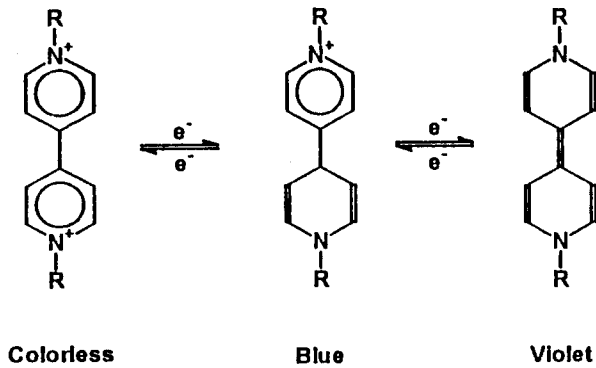


Fig. 7 Chemical oxidation and reduction of viologen

#### 4. 결 론

환원발색형인  $BV^{2+}2BF_4^-$  와 산화발색형인  $N,N,N',N'$ -tetramethyl-1,4-phenylene diamine을 동시에 사용하여 ECD 소자를 제작하여 이들의 전기변색특성을 조사했다. 이는 환원발색형 단

독으로 제작한 ECD에 비해 응답속도가 빨랐으며 반복 내구성 또한 우수한것으로 판명되었다. 또한 이 ECD 소자는 1.0V 정도의 낮은 전압에 서로 구동이 가능하므로 저소비 전력면에서도 유리한 표시소자임을 알수있다.

## 참 고 문 헌

1. Donnadiou, Materials Sci. and Eng., 133(1989), pp. 85-195.
2. Jonh Wiley & Sons, Polymer Letters, Vol. 9, pp. 289-295(1971).
3. 馬場宣良 外3人,エレクトロクロミックディスプレイ, 産業圖書(1993).