

# WO<sub>3</sub>/NiO 상호 보완적인 구조의 전고체 전기변색 필름

신민경, 이선희, 서인태, 강형원, 한승호 

한국전자기술연구원 융복합전자소재연구센터

## All-Solid-State Electrochromic Film with WO<sub>3</sub>/NiO Complementary Structure

Minkyung Shin, Sun Hee Lee, Intae Seo, Hyung-Won Kang, and Seung Ho Han

Electronic Convergence Materials and Devices Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 13509, Korea

(Received February 3, 2022; Revised February 10, 2022; Accepted February 10, 2022)

**Abstract:** An all-solid-state electrochromic film was fabricated by laminating tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) and nickel oxide (NiO) thin films deposited by a reactive DC magnetron sputtering on flexible ITO films. The influence of oxygen partial pressure on the crystal structure, microstructure, optical properties, and electrochromic properties of WO<sub>3</sub> and NiO thin films were investigated. WO<sub>3</sub> and NiO films showed the best electrochromic properties under the flow of Ar:O<sub>2</sub>=80:20 and Ar:O<sub>2</sub>=90:10, respectively. The EC film fabricated with an optimized WO<sub>3</sub> and NiO films showed a high coloration efficiency, a fast response time, and a stable optical modulation. It is expected that flexible EC window films will pave the way for the next-generation energy-saving windows.

**Keywords:** Smart window film, Electrochromic, All-solid-state, WO<sub>3</sub>, NiO

### 1. 서론

지구온난화와 에너지 문제가 대두되면서 스마트 윈도우에 대한 연구가 큰 관심을 받고 있다. 스마트 윈도우는 전기장, 열, 빛 등과 같은 외부 자극에 따라 광학적 특성을 바꿈으로써 투과되는 태양 에너지와 빛을 조절한다 [1-5]. 스마트 윈도우는 크게 능동형(active)과 수동형(passive)으로 구분되는데, 능동형 스마트 윈도우의 가장 대표적인 예가 전압을 가해 줌으로써 인위적으로 투과도를 조절할 수 있는 전기변색(electrochromic, EC) 소자이다. EC 소자는 보통 투명전극(transparent conducting oxide, TCO)/EC층/전해질/상대 전극/TCO로 구성된다. 텅스텐 산화물

(WO<sub>3</sub>)과 니켈 산화물(NiO)이 대표적인 EC 소재이다. Amorphous WO<sub>3</sub>은 가시광선 영역에서 가장 높은 변색 효율을 보여주는 소재로써 양이온이 들어오게 되면 투명한 상태에서 deep blue 색상으로 변하고, 반대로 양이온이 빠져나가면 다시 투명한 상태로 되돌아가는 대표적인 환원변색 소재이다. NiO는 대표적인 산화변색 소재로써 WO<sub>3</sub>의 상대 전극으로 사용하게 되면 상호 보완적인 구조(complementary structure)를 통해 변색 효율을 극대화한다고 보고되었다 [6,7].

최근에는 설치의 용이성 때문에 flexible 기판을 사용한 스마트 윈도우 필름이 많은 주목을 받고 있다. Roll-to-roll 공정을 통하여 대량 생산이 가능하고 기존 창호를 제거하지 않고 접합 공법으로 쉽게 설치가 가능하기 때문에 시장의 니즈가 증대되고 있다 [5]. 따라서, 본 실험에서는 ITO/PET 필름을 기판으로 사용하여 상호 보완적인 구조의 전고체 전기변색 필름을 제조하였다. WO<sub>3</sub>와 NiO 증착은 reactive DC magnetron sputtering 공정으로 진행

✉ Seung Ho Han; [shhan@keti.re.kr](mailto:shhan@keti.re.kr)

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

하였고, Ar과 O<sub>2</sub>의 분압 비율 조절을 통하여 EC 특성이 극대화되는 조건을 찾았다. 마지막으로 최적화된 산소 분압에서 WO<sub>3</sub>와 NiO를 증착한 후, Li계 젤 전해질을 사용하여 EC 필름을 제작하고 특성을 평가했다.

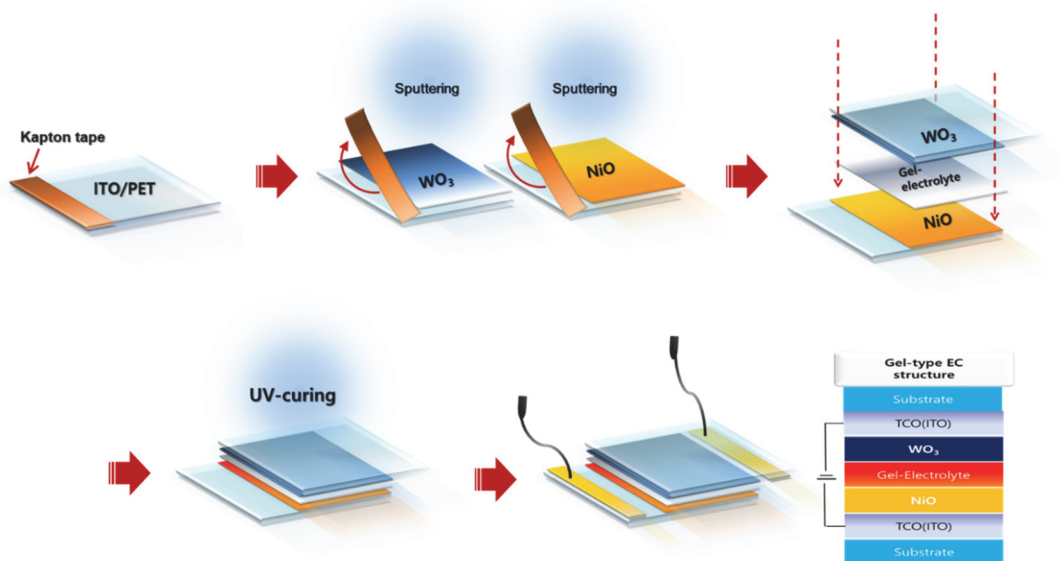
## 2. 실험 방법

본 실험에서는 30 mm × 30 mm 규격의 ITO/PET 필름(sheet resistance: ~18 Ω/sq)을 기판으로 사용하였다. EC 물질인 WO<sub>3</sub>와 NiO는 4-inch 규격의 W, Ni 금속 타겟을 이용하여 reactive DC magnetron sputtering (CT-540, SUKWON) 장비를 통해 상온 증착하였다. 증착을 위한 조건은 초기 압력 3.0×10<sup>-6</sup> Torr, 작업 압력 6.0×10<sup>-3</sup> Torr, DC power 500 W이고, WO<sub>3</sub>와 NiO의 경우 총 유량을 100 sccm으로 고정된 후 99.998% 순도의 Ar과 O<sub>2</sub> 가스 유량비 변경을 통하여 최적 조건을 찾았다.

증착된 WO<sub>3</sub>와 NiO의 결정구조와 미세구조를 관찰하기 위해 Si wafer에 산소 분압별로 박막을 증착하여 X-ray diffraction (XRD)과 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 분석을 실시하였다. ITO/PET에 증착된 박막의 경우 XRD 분석 시 저각의 broad한 PET 필름 peak으로 인해 결정구조 분석이 어렵고, SEM 분석 시 charging으로 인해 고배율 관찰이 어렵기 때문에 Si wafer에 증착한 박막으로 분석을 진행하였다. WO<sub>3</sub>/ITO/

PET와 NiO/ITO/PET half cell의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 potentiostat-galvanostat (PGSTAT 30, AUTOLAB)를 통해 -0.5~1.0 V의 전압 범위에서 0.01 V/s의 scan rate로 cyclic voltammetry (CV)를 측정했다. 이때 상대전극으로는 Pt foil을, 기준전극으로는 Ag/AgCl을 사용하였고, 1 M LiClO<sub>4</sub> 염이 propylene carbonate에 용해된 용액(Li-PC)을 전해질로 사용하였다. CV cycling을 진행함과 동시에 He-Ne laser (532 nm)와 power meter를 통한 in situ 투과율 측정 시스템을 통하여 EC 소재의 투과율 변화를 측정하였다. UV-Vis spectrophotometer (clay-60, Agilent)를 통해 300~800 nm 파장에서의 변색(colored) 상태와 탈색(bleached) 상태의 투과도를 측정했다.

전기변색 특성이 가장 좋은 산소 분압 비율 조건의 WO<sub>3</sub>와 NiO 박막을 이용하여 full cell 형태의 전고체 EC 필름을 제조하였다. 그림 1은 EC 필름을 만드는 방법을 순서대로 나타낸 모식도이다. 필름의 한쪽 모서리를 캡톤 테이프로 붙여서 sputtering을 진행하고, 이후 붙였던 캡톤 테이프를 제거해 주면 박막이 증착된 부분과 증착되지 않은 부분으로 나뉘게 된다. NiO/ITO/PET의 표면에 Li계 상용 젤 전해질(soulbrain, SWOPE)을 bar coating을 통해 얇게 도포하고 WO<sub>3</sub>/ITO/PET 샘플을 올려놓은 후 UV 경화기(UV LED Lab Dryer 150, Phoseon Technology)로 젤 전해질을 경화시킨다. 이후 필름의 박막이 증착이 안 된 ITO 부분에 구리 테이프를 붙이면 소자가 완성된다. 제조



**Fig. 1.** Schematic of the fabrication of integrated EC film; film of WO<sub>3</sub>/ITO/PET and film of NiO/ITO/PET were laminated using a Li-based polymeric gel electrolyte.

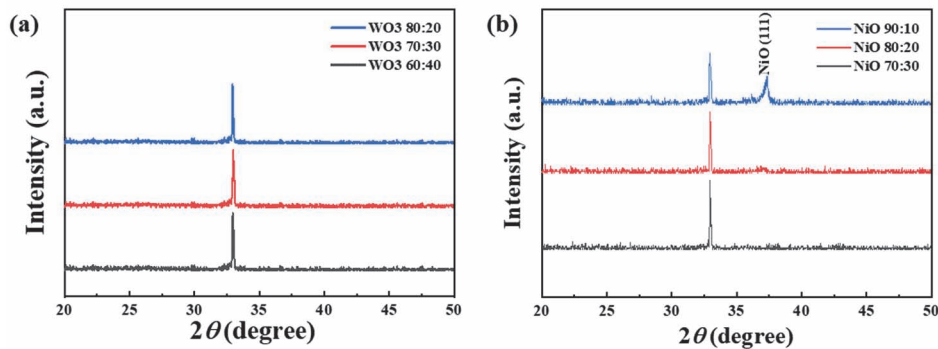
한 EC 필름의 투과도를 관찰하기 위해 300~800 nm의 범위에서 UV-visible spectrophotometer를 이용해 변색 상태와 탈색 상태의 투과도를 측정하였다. 또한 EC 필름의 사이클링 특성을 확인하기 위하여 3,000 cycles의 연속적인 pulse potential (-1.5~1.5 V, duration 60s)을 인가하면서 550 nm 파장의 투과율 변화를 UV-visible spectrophotometer의 kinetic mode로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

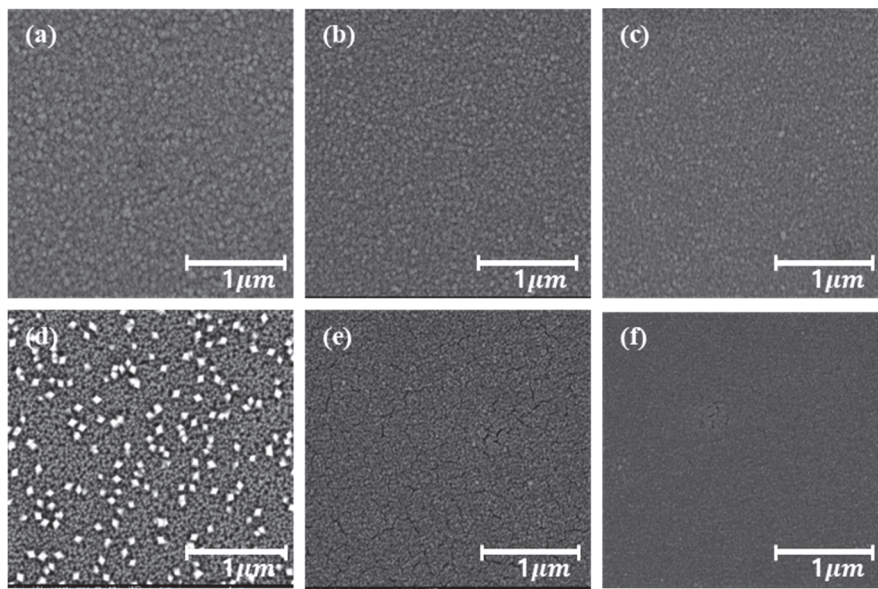
그림 2는 Si wafer에 다양한 산소 분압으로 증착된 WO<sub>3</sub>

와 NiO 박막의 XRD 패턴 분석 결과이다. 그림 2(a)의 WO<sub>3</sub> 박막의 경우 가스 유량에 상관없이 모두 약 33°에서 Si의 peak만이 나타나는 것으로 보아 amorphous한 WO<sub>3</sub> 박막이 형성되는 것을 알 수 있다. 그림 2(b)의 NiO 박막의 경우는 Ar/O<sub>2</sub> 비율이 Ar:O<sub>2</sub>=90:10인 조건에서만 37.3° 부근에서 (111) 방향의 NiO peak이 나타나는 것으로 보아 이 조건에서만 NiO 박막이 결정화되는 것을 알 수 있다.

그림 3은 Si wafer에 다양한 산소 분압으로 증착된 WO<sub>3</sub>와 NiO 박막의 표면 SEM 이미지이다. WO<sub>3</sub>의 경우 Ar/O<sub>2</sub> 분압 비율에 상관없이 모두 amorphous하고 dense한 표면이 나타났고 이는 그림 2(a)의 XRD 패턴 결과와 일치한다. NiO의 경우 Ar:O<sub>2</sub>=90:10일 때만 NiO가 결정화되면서



**Fig. 2.** XRD patterns of (a) WO<sub>3</sub> thin films deposited under the flow of Ar:O<sub>2</sub>=80:20, Ar:O<sub>2</sub>=70:30 and Ar:O<sub>2</sub>=60:40 and (b) NiO thin films deposited on a Si wafer under the flow of Ar:O<sub>2</sub>=90:10, Ar:O<sub>2</sub>=80:20 and Ar:O<sub>2</sub>=70:30.



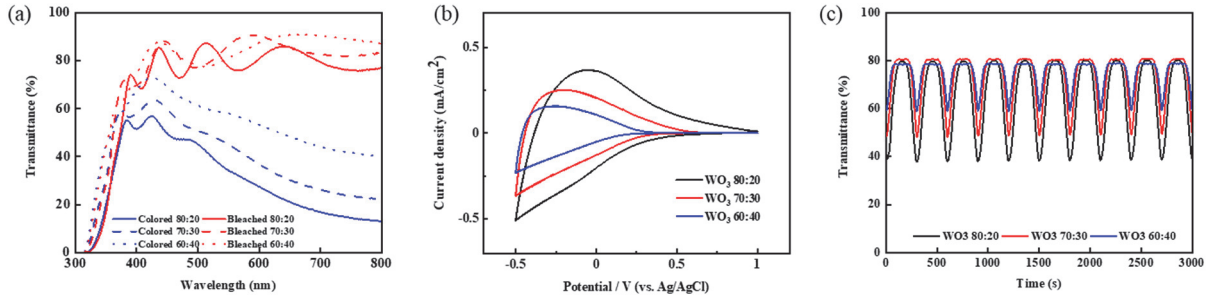
**Fig. 3.** Surface SEM images of WO<sub>3</sub> thin films deposited on Si wafer under the flow of (a) Ar:O<sub>2</sub>=80:20, (b) Ar:O<sub>2</sub>=70:30 and (c) Ar:O<sub>2</sub>=60:40. Surface SEM image of NiO thin films deposited on Si wafer under the flow of (d) Ar:O<sub>2</sub>=90:10, (e) Ar:O<sub>2</sub>=80:20, and (f) Ar:O<sub>2</sub>=70:30.

nano-crystalline 구조를 형성한다는 것을 알 수 있고 이는 그림 2(b)의 XRD 패턴 결과와 일치한다.

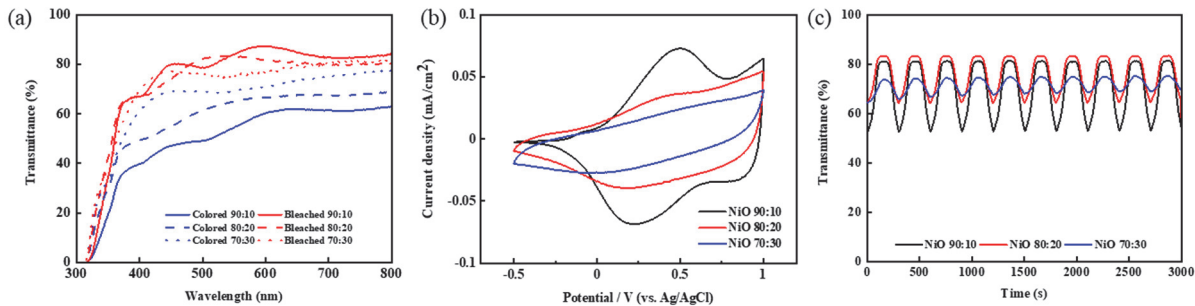
그림 4(a)는 ITO/PET 필름에 다양한 산소 분압으로 증착된  $\text{WO}_3$ 의 변색 상태와 탈색 상태의 투과도를 측정하였다. 탈색 상태의 투과도는  $\text{Ar}/\text{O}_2$  분압 비율과 상관없이 대체로 비슷한 정도의 투과도를 보이지만 변색 상태의 경우  $\text{Ar}:\text{O}_2=80:20$ 일 때 가장 낮은 투과도를 보인다. 그림 4(b)는 Li-PC 전해질 내에서 측정된  $\text{WO}_3/\text{ITO}/\text{PET}$  박막의 CV curve이다.  $\text{Ar}:\text{O}_2=80:20$ 일 때 가장 넓은 면적을 보이는데 이는 전기화학 반응에 참여하는 이온의 양이 가장 많은 것을 의미한다. 산소 분압이 증가할수록 CV curve의 면적이 줄어드는 것으로 보아 이온의 이동량이 줄어드는 것을 알 수 있다. 그림 4(c)는 532 nm의 고정된 파장에서의 10 cycles 동안의 투과도 변화를 나타낸 것이다. CV curve 결과와 유사하게  $\text{Ar}:\text{O}_2=80:20$ 일 때 가장 큰 투과도 변화율을 보이고 산소 분압이 증가할수록 투과도 변화 폭이 줄어드는 것을 보인다. 따라서  $\text{WO}_3$ 의 증착 조건으로는  $\text{Ar}:\text{O}_2=80:20$ 일 때 가장 좋은 전기변색 특성을 가지는 것을 알 수 있다. 산소 분압이  $\text{Ar}:\text{O}_2=80:20$ 보다 더 감소하

게 되면 부족한 산소로 인하여 증착된 박막이 metallic하게 되어 전기변색 특성을 잃어버리는 것을 확인하였다.

그림 5(a)는 ITO/PET film에 다양한 산소 분압으로 증착된 NiO의 각각의 변색 상태와 탈색 상태의 투과도를 측정하였다. 탈색 상태의 투과도는  $\text{Ar}/\text{O}_2$  분압 비율과 상관없이 대체로 비슷한 정도의 투과도를 보이지만 변색 상태의 경우  $\text{Ar}:\text{O}_2=90:10$ 일 때 가장 낮은 투과도를 보인다. 그림 5(b)는 Li-PC 전해질 내에서 측정된 NiO/ITO/PET 박막의 CV curve이다.  $\text{Ar}:\text{O}_2=90:10$ 일 때 가장 넓은 면적을 보여 전기화학 반응에 참여하는 이온의 양이 가장 많은 것을 알 수 있다. 반면에 산소 분압이 증가할수록 CV curve의 면적이 줄어드는 것을 보아 이온의 이동량이 줄어드는 것을 알 수 있다. 그림 5(c)는 532 nm의 고정된 파장에서의 10 cycles 동안의 투과도 변화를 나타낸 것이다. CV curve 결과와 유사하게  $\text{Ar}:\text{O}_2=90:10$ 일 때 가장 큰 투과도 변화율을 보이고 산소 분압이 증가할수록 투과도 변화율이 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 NiO의 증착 조건으로는  $\text{Ar}:\text{O}_2=90:10$ 일 때 가장 좋은 전기변색 특성을 가지는 것을 알 수 있다.  $\text{WO}_3$  박막과 마찬가지로 산소 분



**Fig. 4.** (a) Optical transmittance spectra of the colored and bleached states of  $\text{WO}_3/\text{ITO}/\text{PET}$  film under the flow of  $\text{Ar}:\text{O}_2=80:20$ ,  $\text{Ar}:\text{O}_2=70:30$  and  $\text{Ar}:\text{O}_2=60:40$ , (b) cyclic voltammograms of the  $\text{WO}_3$  film in 1 M Li-PC, and (c) *in situ* transmittance modulation at 532 nm during 10 CV cycles for  $\text{WO}_3$  films.

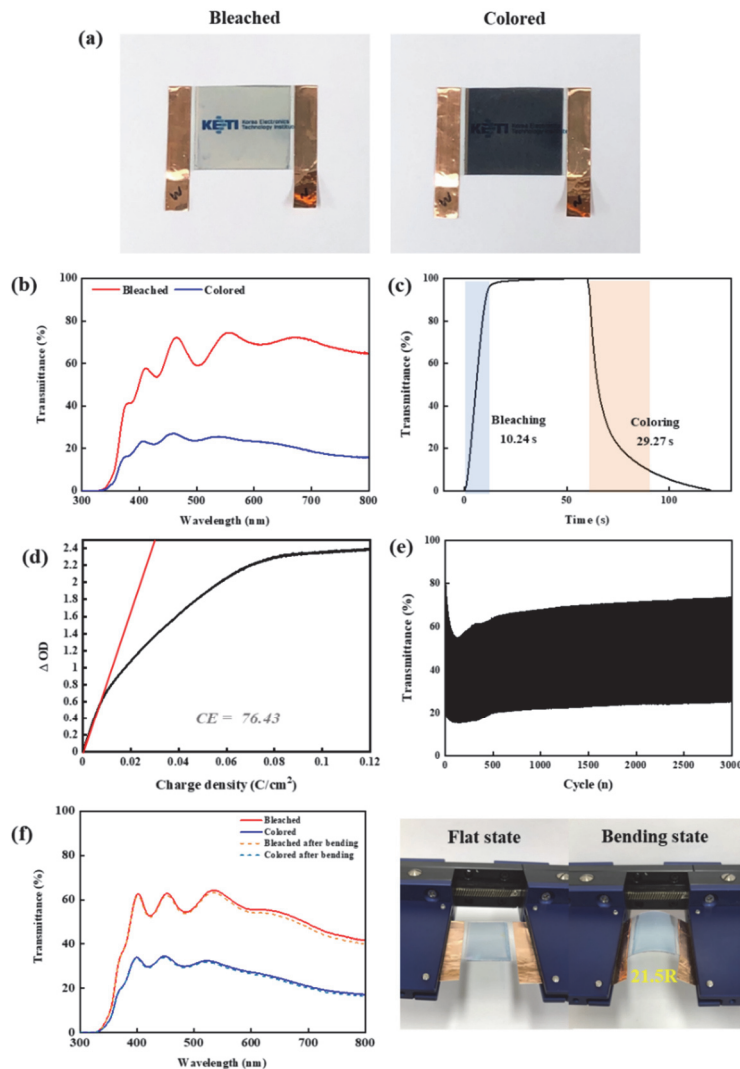


**Fig. 5.** (a) Optical transmittance spectra of the colored and bleached states of NiO/ITO/PET film under the flow of  $\text{Ar}:\text{O}_2=90:10$ ,  $\text{Ar}:\text{O}_2=80:20$  and  $\text{Ar}:\text{O}_2=70:30$ , (b) cyclic voltammograms of the NiO film in 1 M Li-PC, and (c) *in situ* transmittance modulation at 532 nm during 10 CV cycles for NiO films.

압이 Ar:O<sub>2</sub>=90:10보다 더 감소하게 되면 부족한 산소로 인하여 증착된 박막이 metallic하게 되어 전기변색 특성을 잃어버리는 것을 확인하였다.

그림 6(a)는 Ar:O<sub>2</sub>=80:20로 증착된 WO<sub>3</sub> 박막과 Ar:O<sub>2</sub>=90:10로 증착된 NiO 박막을 이용하여 제작된 전고체 EC 필름의 변색 상태와 탈색 상태의 사진이다. -1.5 V의 전압을 가해 주면 탈색 상태에서 변색 상태인 deep blue 색상으로 바뀌게 되고 반대로 +1.5 V의 전압을 가해 주면 다시 탈색 상태로 돌아온다. 그림 6(b)는 300~800 nm의 파장대에서 탈색 상태와 변색 상태의 투과도이다. 550 nm 파장에서 탈색 상태일 때 74.2%의 투과도에서 변색 상태일 때

25.2%로 변색되면서 투과율 변화폭이 49.0%의 높은 변화율을 보이는 것을 확인하였다. 그림 6(c)는 pulse potential cycling 데이터인 그림 6(e)의 투과도 변화 그래프의 정규화된(normalized) 투과도를 통해 계산된 탈색/변색 과정의 반응 시간이다. 반응 시간은 전체 투과도 변화량의 90% 수준에서 계산된다. 탈색과 변색의 반응시간은 각각 10.24 초, 29.27초로 비슷한 규격의 EC 필름과 유사한 결과를 나타내었다 [5]. 그림 6(d)는 EC 필름의 성능을 평가하기 위해 optical density와 charge density curve의 기울기 이용해 계산된 변색 효율(coloration efficiency, CE) 결과이다.  $\Delta OD = \log [T_b(\lambda)/T_c(\lambda)]$ 와  $CE(\lambda) = \Delta OD/Q$ 의 관계



**Fig. 6.** Characterization of the all-solid-state EC film. (a) Photographs, (b) optical spectra at the bleached and colored states, (c) normalized transmittance during the pulse potential cycling, (d) the variation of optical density relative to charge density measured at 550 nm, (e) *in situ* transmittance modulation at 550 nm upon continuous potential cycling (-1.5~1.5 V, duration 60s) for EC device, and (f) the colored/bleached transmittance spectra before and after bending.

**Table 1.** Comparison of EC properties with previous reports.

EC structure	$T_b$ (%)	$T_c$ (%)	$\Delta T$ (%)	OD	CE ( $\text{cm}^2/\text{C}$ )	Ref.
ITO/ $\text{WO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}/\text{ITO}$	72.9	31.5	41.4	0.36	53.8	[7]
ITO/Sn-NiO/ $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{ITO}$	87.6	15.3	72.3	0.76	63.5	[8]
ITO/ $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2/\text{NiO}_x/\text{H}/\text{ITO}$	58.0	2.0	56.0	1.46	52.2	[9]
$\text{WO}_3/\text{LiTFSI-BMITFSI-PMMA}/\text{Ni}_{1-x}\text{O}$	91.0	54.0	37.0	0.23	53.0	[10]
This work	74.2	25.2	49.0	0.47	76.4	

식을 이용해 CE를 구한다. 이때  $T_b$ 와  $T_c$ 는 각각 탈색 상태와 변색 상태의 투과도이고 Q는 단위 면적당 출입하는 전하의 양이다. 제조한 EC 필름의 특성을 기존 문헌과 비교하여 아래 표 1에 요약하였다. CE는  $76.43 \text{ cm}^2/\text{C}$ 로, 기존 무기 소재를 이용한 EC 소자보다 우수한 결과를 나타내었다 [7-10]. 그림 6(e)의 in situ 투과도 modulation을 측정된 결과, 초반에 탈색 상태의 투과도가 감소하지만 다시 증가하여 3,000 cycles 동안 device 성능이 안정적으로 잘 유지되는 것을 확인할 수 있다. 마지막으로, 제조된 EC 필름의 유연성을 확인하기 위하여 bending 전후 투과율 그래프를 그림 6(f)와 같이 얻었다. 21.5 mm의 곡률 반경으로 EC 필름을 bending하였을 때 투과율 변화 그래프를 측정된 결과 flat 상태와 크게 차이가 없는 것을 확인하였다. 전해질과 필름 사이의 접착력을 개선하여 곡률 반경을 줄이는 것이 향후 개선해야 할 부분이다.

#### 4. 결론

본 실험에서는 reactive DC magnetron sputtering으로  $\text{WO}_3$ 와 NiO 박막 증착 시 최적의 Ar/ $\text{O}_2$  분압 비율을 찾아내고, 최적 조건의 박막을 이용하여 전고체 EC 필름을 제작하였다. 스퍼터 공정 시 흘러 주는 산소 분압에 따라 증착된 물질의 결정구조와 미세구조, 전기화학적 특성 및 전기변색 특성이 바뀌는 것을 확인하였다. 제작된 전고체 EC 필름의 성능 및 내구성도 평가 결과를 바탕으로 에너지 절감할 수 있는 스마트 윈도우 필름뿐만 아니라, flexible한 필름형 광전자 소자로의 활용도 폭넓게 가능할 것으로 기대된다.

#### ORCID

Seung Ho Han

<https://orcid.org/0000-0003-4930-1376>

#### 감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 및 한국산업기술진흥원의 스마트 특성화 기반구축사업의 일환으로 수행하였음(P0017684, 나노기술 기반 대면적 기능성 필름 사업화 지원 플랫폼 구축사업).

#### REFERENCES

- [1] C. G. Granqvist, E. Avendaño, and A. Azens, *Thin Solid Films*, **442**, 201 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00983-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00983-0)]
- [2] C. G. Granqvist, *Thin Solid Films*, **564**, 1 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.002>]
- [3] D. R. Rosseinsky and R. J. Mortimer, *Adv. Mater.*, **13**, 783 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200106\)13:11<783::aid-adma783>3.0.co;2-d](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200106)13:11<783::aid-adma783>3.0.co;2-d)]
- [4] S. J. Lee, D. S. Choi, S. H. Kang, W. S. Yang, S. Nahm, S. H. Han, and T. Y. Kim, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 7111 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00052>]
- [5] S. J. Lee, S. H. Lee, H. W. Kang, S. Nahm, B. H. Kim, H. Kim, and S. H. Han, *Chem. Eng. J.*, **416**, 129028 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129028>]
- [6] S. J. Lee, T. G. Lee, S. Nahm, D. H. Kim, D. J. Yang, and S. H. Han, *J. Alloys Compd.*, **815**, 152399 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152399>]
- [7] S. H. Lee, S. J. Lee, R. Kim, H. W. Kang, I. Seo, B. H. Kim, and S. H. Han, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **234**, 111435 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111435>]
- [8] Y. Zhao, X. Zhang, X. Chen, W. Li, L. Wang, Z. Li, J. Zhao, F. Endres, and Y. Li, *Electrochim. Acta*, **367**, 137457 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137457>]
- [9] D. Dong, W. Wang, G. Dong, Y. Zhou, Z. Wu, M. Wang, F. Liu, and X. Diao, *Appl. Surf. Sci.*, **357**, 799 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.056>]
- [10] M. Da Rocha and A. Rougier, *Appl. Phys. A*, **122**, 370 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9923-z>]