

# Characteristics of an electrochromic ECD (electro-chromic device) film in applications for smart windows with a 4-layer structure, a thickness of 0.5 mm

Nam Il Kim and Geug Tae Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 34054, Korea

(Received January 23, 2024)

(Revised February 6, 2024)

(Accepted February 13, 2024)

**Abstract** Using electrochromic devices (ECD), smart window films that can change the colors from tinted state into transparent state by applying an external voltage were manufactured. Polyethylene terephthalate (PET) film was used as a substrate instead of conventional glass, and ECD modules having a total thickness of about 50  $\mu\text{m}$  were manufactured by sequentially introducing an ITO/Ag/ITO electrode layer, a  $\text{WO}_3/\text{TIC}_2$  organic discoloration layer, and a Nafion fluorine electrolyte layer. Through a series of sputtering, bar coating, and thermal compression processes, a large scale smart window with a horizontal and vertical length of more than 80 mm was manufactured. When DC 3.5 V was applied, the transmittance decreased from 54 % to 24 % and moreover the color change could be confirmed even with the naked eye. Reversible color change capability at low external voltage implies that external sunlight can be selectively blocked which is effective in terms of energy saving.

**Key words** Electrochromic devices, Electric voltage, Color change

## 0.5 mm 이내의 두께를 갖는 4층 구조의 스마트 윈도우에 적용되는 전기변색 ECD(electro-chromic device) 필름 제조 및 특성

김남일, 김극태<sup>†</sup>

한남대학교 공과대학 화학공학과, 대전, 34054

(2024년 1월 23일 접수)

(2024년 2월 6일 심사완료)

(2024년 2월 13일 게재확정)

**요약** 전기변색(electrochromic devices, ECD) 방식을 이용하여 외부 전압 인가에 의해 착색된 상태에서 투명한 상태로 색 변화를 일으킬 수 있는 필름 형태의 스마트 윈도우를 제조하였다. 기존 유리 대신 투명 PET 필름을 기재로 사용하였고 ITO/Ag/ITO 전극층,  $\text{WO}_3/\text{TIC}_2$  유기변색층, Nafion 전해질층을 차례로 도입한 이후 합지 공정을 통하여 총 두께가 50  $\mu\text{m}$  정도인 다층 박막 ECD 모듈을 제조하였다. 길이가 80 mm 이상인 대면적의 ECD 모듈을 제조하기 위하여 스퍼터링, 바코팅, 열압축 공정을 최적화하였다. 보통 상태에서 54 % 수준의 투과율을 보였으나 DC 3.5 V의 전압을 인가했을 때 24 %까지 떨어졌으며 색 변화는 육안으로도 확인할 수 있었다. 가역적인 색 변화에 의해 외부 태양광을 선택적으로 차단할 수 있으며 냉난방에 필요한 에너지 저감 측면에서 효과적일 것으로 예상된다.

### 1. 서론

스마트 윈도우(Smart Window)란 외부 자극에 의한 가역적인 색변화에 의해 입사되는 빛의 세기를 자유롭게 조절함으로써 냉난방에 필요한 에너지 손실을 줄이고 사용자에게 쾌적한 환경을 제공하는 감성과 기능을 모두

만족시키는 윈도우(창 및 유리)를 의미한다[1-4]. 여름철 건물 또는 차량의 유리창을 통해 내부로 들어오는 햇빛의 양을 줄일 경우 냉방을 위해 소모되는 에너지를 10~25 %까지 줄일 수 있으며, 추운 겨울에는 빛의 투과량을 증가시키거나 열이 밖으로 빠져나가는 것을 차단함으로써 보온 효과를 높일 수 있다. 자외선 차단 및 가시광선 투과율 조절, 적외선 반사 특성을 제어할 목적으로 수송뿐만 아니라, 건축, 디스플레이, 교통표지판 등 정보표시 분야에 폭넓게 적용될 수 있다. 소재의 개발 및 모듈의

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: geugtaekim@gmail.com

구조 개선을 통하여 스마트 윈도우의 성능을 개선하기 위한 연구가 꾸준히 진행되어 왔으며 최근에는 대량생산, 대면적화, 무게 감소, 경제성 확보 등 상용화를 확대시키기 위한 연구가 진행되고 있다.

스마트 윈도우는 적용되는 소재 및 작동 방식에 따라 고분자분산액정 방식(polymer dispersed liquid crystal, PDLC), 전기변색 방식(electrochromic device, ECD), 분극입자 방식(suspended particle display, SPD)으로 구분될 수 있다[5-8]. PDLC와 SPD 방식은 두 장의 투명 전극 기관 사이에 구형의 액정 입자(droplet)와 침상형(needle-shaped) 또는 구형(spherical)의 착색 입자가 각각 고분자 매트릭스와 유기용매 내에 고르게 분산된 구조를 지니고 있다. 응답속도가 밀리초(millisecond) 수준으로 빠르고 투과율 조절이 용이하지만 색 변화를 유도하기 위해 AC 30~100 V의 높은 전압이 요구되며 투명한 상태를 유지하기 위하여 연속적인 전계의 공급이 필요하므로 전력 소모가 큰 단점을 가지고 있다.

ECD 스마트 윈도우는 유리 기재층 위에 투명 전도성 전극을 증착한 후 전기변색물질과 전해질을 차례로 도포하여 제조되는데 전기가 인가되면 전해질에 포함된 전자가 이동하여 전기변색 소재를 산화 또는 환원시키게 되고 이때 착색과 탈색이 구현된다(Fig. 1). 전기변색 물질의 종류에 따라 다양한 색상을 구현할 수 있으며 텅스텐 산화물(WO<sub>3</sub>)은 색의 변화가 뚜렷하고 빠른 스위칭 특성으로 인해 주로 사용되고 있다. 자연광의 흡수를 이용하

기 때문에 어색함을 느끼는 것이 적고 시야각 의존성이 낮으며 소비전력이 DC 3~5 V 정도로 효과적이다[9-12]. 빛의 투과율을 약 5%에서 80%까지 조절함으로써 태양열 이득계수(창문 유리를 통해서 들어오는 태양에너지 비율)를 0.1에서 0.5까지 연속적으로 조절할 수 있다. 미국의 젠텍스(Gentex)사는 운전자의 눈부심을 방지하기 위해 자동차의 후사경에 ECD 기술을 적용하고 있으며 비록 일부 차종에 적용되고 있으나 향후 안전성을 확보하기 위해 관련 기술이 적용된 차량의 비중이 50% 이상 증가할 것으로 예상된다. 액체 전해질은 높은 이온 전도도를 가지고 있으나 누액을 방지하고 안정성을 확보하기 위한 제조 공정이 복잡하고 대면적으로 제조하거나 모듈이 두꺼울 경우 응답 속도가 느리고 착색 시 투명도가 떨어지는 문제점으로 인해 주로 소형 제품에 한정되어 사용되고 있다. 특히 유연 기관 ECD는 액체 전해질을 사용할 수 없고 고분자를 기반으로 한 전해질을 사용해야 하는데 계면전하 전달 특성을 확보하기 위하여 전극과의 결합력이 우수해야 한다.

상용화된 스마트 윈도우의 대부분은 투과도와 수분 및 공기의 차단 특성이 우수한 유리를 기재로 사용하여 제조되고 있으나 깨지기 쉬운 단점으로 인해 유연 전자기기용 기관으로는 한계가 있다. 본 연구에서는 PET(polyethylene terephthalate) 필름을 기재로 사용함으로써 얇고 유연한 ECD 모듈을 제조하였다. 대면적 모듈 제작 시 투명 전도성산화물(transparent conductive oxide, TCO)의 높은

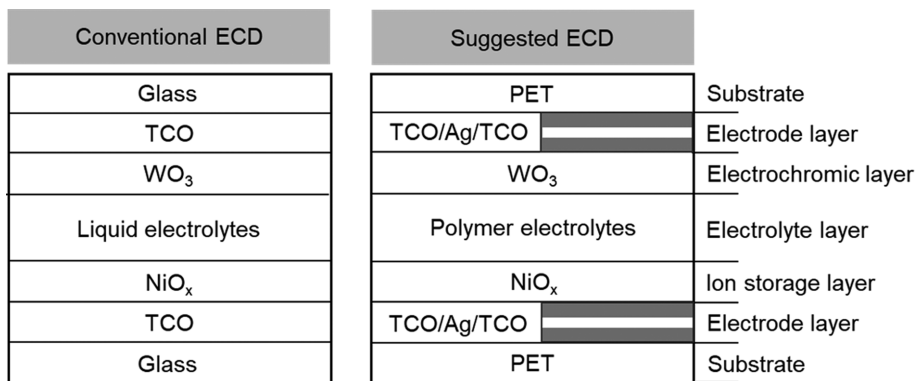


Fig. 1. A comparative schematic views of the conventional and suggested ECD module structures.

Table 1 Characteristics and structures of conventional and ECD technologies in this study

	Conventional ECD	ECD developed in this study
Substrate	Glass	PET
Transparent electrode	TCO Sputtering (Resistance: ~30 Ω/square)	TCO/Ag/TCO Sputtering (Resistance: ~10 Ω/square)
Driving voltage	DC 3~5 V	DC 3~5 V
Electrochromic layer	WO <sub>3</sub> Sputtering	WO <sub>3</sub> Sputtering
Ion storage layer	NiO Sputtering	NiO Sputtering
Electrolyte layer	Liquid electrolyte	Polymer electrolyte
Transparent electrode	TCO Sputtering (Resistance: ~30 Ω/square)	TCO/Ag/TCO Sputtering (Resistance: ~10 Ω/square)

먼저항으로 인한 성능 저하 문제를 해결하기 위해 은 (Ag)을 추가로 도입하여 다층 전극을 설계하였다[13-16]. 또한 무기 전기변색층과 고체전해질층 도입을 위한 코팅 공정을 최적화함으로써 두께를 줄이면서 보통 상태 (off state)에서 광투과율을 높이고자 시도하였다. 현재 일반적으로 사용되고 있는 ECD 윈도우와 본 연구에서 제안된 필름 형태의 ECD 모듈의 구조와 특성을 Fig. 1 과 Table 1에 각각 비교하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 재료

ECD 모듈의 투명 전극은 전기전도성( $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )과 투과율( $\sim 90\%$ )이 우수한 인듐주석산화물(Indium Tin Oxide, ITO, (주)알앤디코리아)을 사용하였고, 비저항이 가장 낮은 은(Ag, (주)알앤디코리아)을 추가로 도입하여 대면적화에 따른 성능 저하 문제를 해결하였다. 전기변색 물질과 고체전해질은 텅스텐 삼산화물(Tungsten oxide,  $\text{WO}_3$ )과 나피온(Nafion, DuPont)을 각각 사용하였다. 텅스텐 산화물은 산화-환원 반응에 의해 색의 변화가 뚜렷하고 불소와 탄소로 구성된 소수성 주사슬과 친수성 술폰산(sulfonic acid) 곁사슬로 이루어진 나피온은 산화-환원 조건에서 화학적으로 안정하고  $0.001\sim 0.2 \text{ S/cm}$ ( $80^\circ\text{C}$ , RH 100 %) 정도의 높은 이온전도성을 가지고 있다.

### 2.2. ECD 모듈 제조: 코팅 및 고온 합지 공정

제어가 용이하고 안정성이 우수한 스퍼터링 공정((주)유니플라텍)을 통해 약  $0.18 \text{ mm}$  두께의 박막을 PET 필름 위에 도입하였고 스피ن 코팅(spin coating, Spin-1200D, 마이다스시스템(주)) 또는 바 코팅(bar coating, HT-BC-

ST, (주)한테크) 방식으로 전기변색층과 고분자전해질층을 각각 도포하였다. 복합 구조의 다층 박막은 모든 영역에서 젖음성이 양호한 것으로 확인되었다. 비활성 또는 반응성 가스로 충전할 수 있는 열처리 프레스(press, QM900S, (주)큐머시스)기를 사용하여 코팅 처리된 PET 필름을 고온에서 합지하였다. 가로와 세로 길이가  $80 \text{ mm}$ 인 기재를 사용하여 동일한 방식으로 코팅 및 합지 공정으로 대면적의 모듈을 제조해 보았는데 코팅층의 부착력이 저하되면서 일부 영역에서 박리현상(delamination)이 발견되었다. 가공 온도를  $80^\circ\text{C}$ 까지 올리고 아르곤 가스(Argon, 대덕가스(주)) 분위기에서 합지를 진행해 보았는데 핀 홀(pin hole) 개선 등 접착력은 향상되었으나 고온 노출로 인해 일부 영역에서 여전히 코팅층이 분리되는 현상이 나타났다. 피압착물이 가압열판에 붙는 것을 막기 위해 내열성과 이형성이 우수한 불소 계열의 테프론 필름을 전극 시료의 양면에 부착하고 정렬시킨 후  $120^\circ\text{C}$ 에서 가압 합지를 진행할 경우 코팅층의 분리 없이 균일한 ECD 모듈을 제조할 수 있었다. 동일한 적층 구조로 구성되어 있음에도 전극의 조립 순서와 가공 조건에 따라 불량률 및 성능의 차이가 발생할 수 있기 때문에 스퍼터링, 스피ن/바 코팅, 열압착 합지 등 각각의 가공 조건을 최적화하였다. ECD 모듈의 제조 과정을 Fig. 2에 나타내었다. 제조된 ECD 모듈을 사용하여 DC 1 V 부터 5 V까지 순차적으로 전압을 높이면서 광학 특성과 전기화학적 특성 변화를 살펴보았다.

## 3. 결과 및 고찰

유리 기판을 사용하여  $0.05 \text{ mm}$  이하의 얇은 다층 박막이 형성될 수 있는 조건을 확립한 후 기재를 PET 필름으로 대체하고 동일한 조건에서 유연 ECD 모듈을 제조하였다. 스퍼터링 방식으로 가로와 세로의 길이가 각

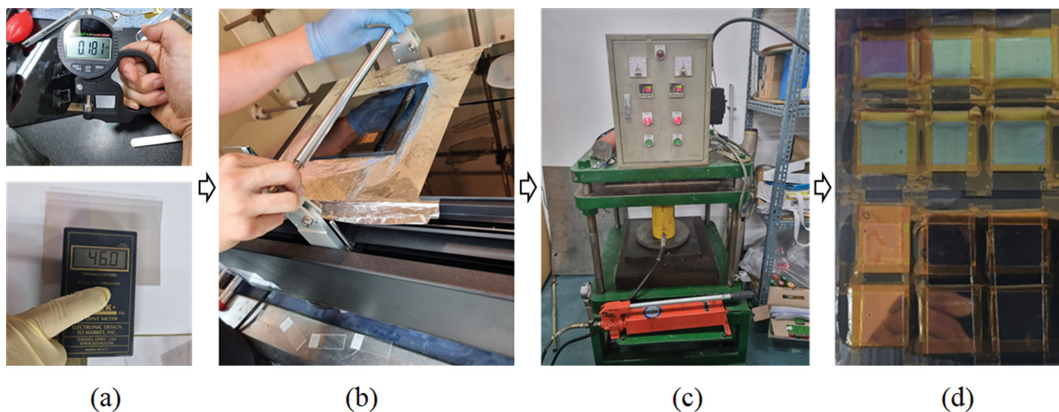


Fig. 2. Preparation procedures of flexible ECD modules: (a) formation of electrode layer by sputtering, (b) formation of electrochromic and electrolyte layer by bar coating, (c) lamination process by hot press, (d) manufactured ECD modules.

각 2.0 mm인 PET 필름 위에 ITO/Ag/ITO 다층 구조의 투명전극을 도입하였고 이때 면저항과 투과율은 각각 8.7 Ω/square과 80 %를 보였다. 전기변색층과 고분자 전해질층을 추가로 도포하여 ECD 모듈을 제조하였다. 필

름 형태의 ECD 모듈에 DC 1 V를 인가했을 때 아무런 색 변화가 관찰되지 않았으나 3.5 V로 높일 경우 전극간 줄무늬가 형성되었고 CV 곡선에서 변곡점이 발생하였다. 이는 전해질을 통하여 이온이 이동함으로써 나타난 현상

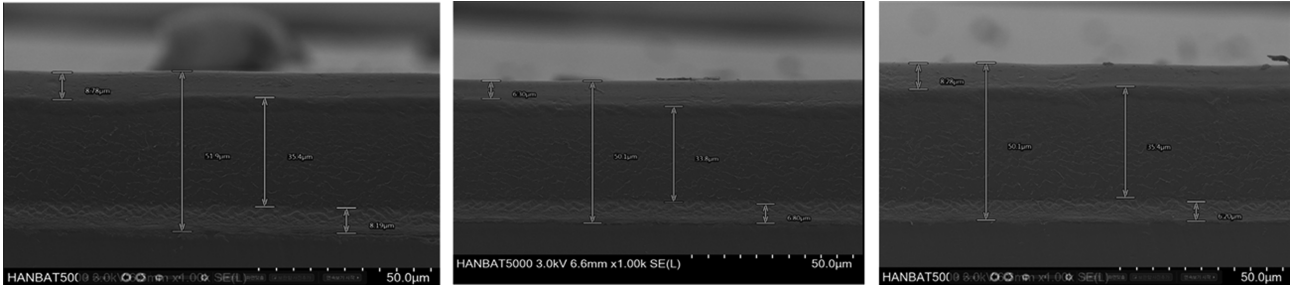
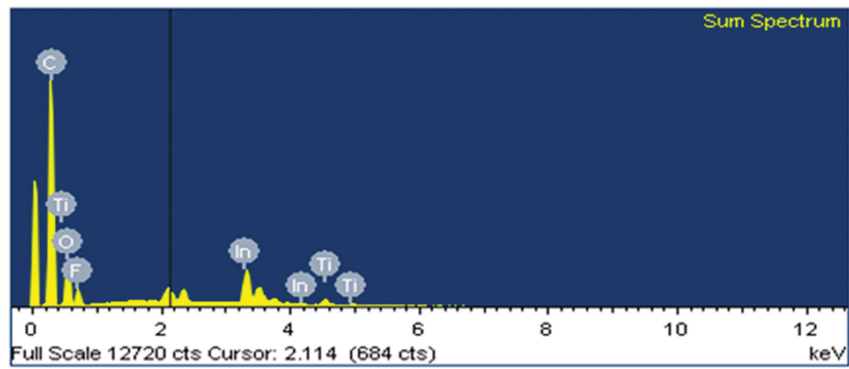
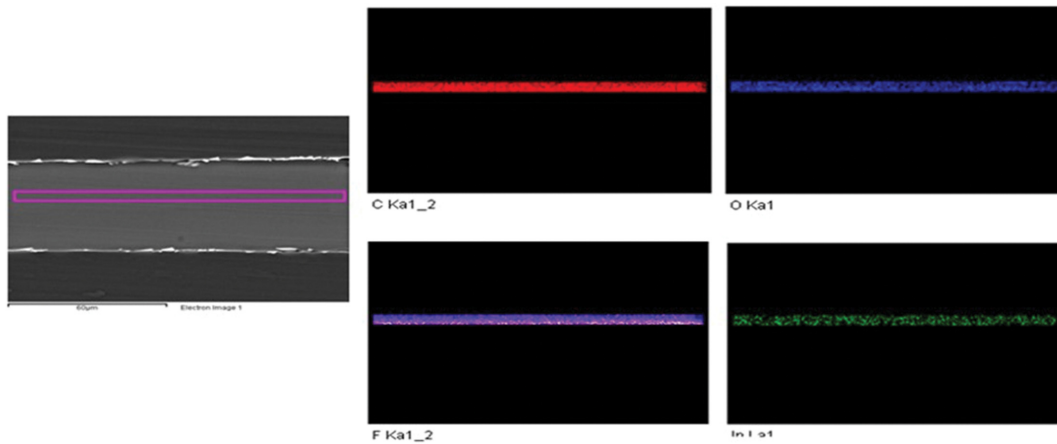


Fig. 3. SEM micrographs of multilayered ECD modules consisting of ITO/Ag/ITO electrode, WO<sub>3</sub>/TiC<sub>2</sub> electrochromic, Nafion polymer electrolyte layers.



Element	Weight %	Atomic %
C K	48.19	64.59
O K	23.32	23.46
F K	10.68	9.05
Ti K	2.02	0.68
In K	15.79	2.21

Fig. 4. EDS spectra and composition elements of 4-layered film showing weight and atomic ratio.

인데 전기변색층의 산화-환원 반응에 의해 색 변화를 유도할 수 있음을 의미한다. 필름의 길이가 80 mm 이상인 대면적의 PET 기재 위에 동일한 조건에서 코팅층을 도입하였고 합지 시 압력과 온도를 더욱 높여 ECD 모듈을 제조함으로써 박리현상(delamination)을 방지하였다.

주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 사용하여 대면적으로 제조된 ECD 모듈(80 mm × 110 mm)의 단면을 살펴보았다. Figure 3에서 보여주는 바와 같이, 총 4개의 층으로 구성되어 있으며 이는 PET 필름 위에 도입된 ITO/Ag/ITO 전극층, WO<sub>3</sub>/TiC<sub>2</sub> 전기변색층, Nafion 전해질층에 해당한다. 기재를 제외한 코팅층의 총 두께는 50~53 μm 정도를 보였고 전극층과 전해질층이 6~8 μm, 전기변색층이 35~37 μm로 구성되었다. 위치에 상관없이 총 두께가 3 μm 이내의 차이를 보여 균일하게 코팅층이 형성되었음을 예상할 수 있다. 에너지 분산 분광법(energy dispersive spectroscopy, EDS)으로 EDS 모듈에 도입된 코팅층의 성분을 분석해 본 결과, 탄소(C), 산소(O), 불소(F), 티타늄(Ti), 인듐(In)이 주된 성분으로 나타났고 인듐 원소는 ITO 전극층에 해

당되며, 전기변색층으로부터 Ti 성분, 고체전해질층으로부터 F가 각각 검출된 것으로 보인다(Fig. 4). 주요 원소에 대한 원자(atomic) %는 C(64.59%) > O(23.46%) > F(9.05%) > In(2.21%) > Ti(0.68%) 순으로 나타났다.

Figure 5(a)에서 보여주는 바와 같이 ITO/Ag/ITO 전극으로 코팅된 PET 필름은 500~600 nm 영역에서 80% 수준의 높은 광 투과율을 보였으나 전기변색층과 고체전해질층이 도입될 경우 54% 정도로 떨어졌다. Figure 5(b)는 전압 인가에 따른 ECD 모듈의 투과율 변화를 보여준다. 보통 상태에서 54% 정도의 투과율을 보였으나 DC 3.5 V의 전계를 인가하면 24%까지 낮아졌다. 전압을 가해주면 환원변색 물질인 WO<sub>3</sub>는 양이온(Li<sup>+</sup>)을 받으면서 짙은 청색으로 변색되고 반대로 양이온이 빠져나가면 다시 원래의 투명한 상태로 되돌아간다. 반면 NiO는 양이온을 받으면 투명 상태가 되고 양이온이 빠져나가면 갈색으로 변색이 유도된다. Figure 6에서 알 수 있듯이 외부 전압 인가에 따른 가역적인 착색-탈색 변화는 육안으로도 확인할 수 있다. PDLC 방식은 전압 인가에 의해 불투명 상태에서 투명한 상태로 변하면서 투과율은

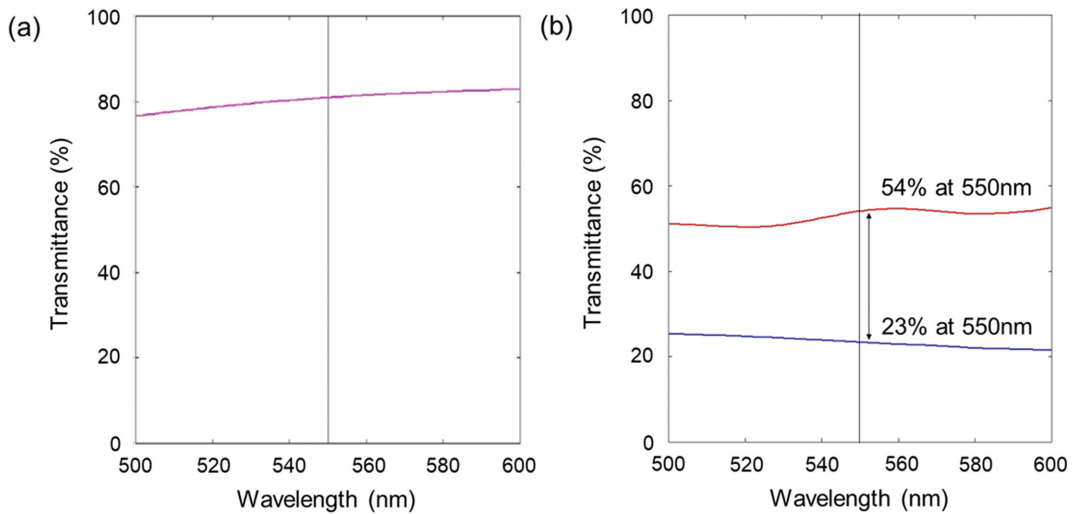


Fig. 5. Transmittance (%) of (a) PET film coated with ITO/Ag/ITO electrode and (b) multilayered ECD modules under DC 3.5 V.



Fig. 6. Pictures of ECS film showing the color change from tinted state to transparent state under DC 3.5 V.

40~80 % 범위에서 조절되는 것으로 알려져 있다. 하지만 대면적으로 제조 시 광학적으로 뿌연해지는 헤이즈(haze) 현상이 발생할 수 있고 온도에 따라 광학 및 응답 특성이 변하며 투명한 상태를 유지하기 위해서는 연속적으로 전압을 인가해야 하는 문제점이 있다.

#### 4. 결 론

코팅 및 라미네이션 공정 최적화를 통하여 저항이 낮으면서 저전압에서도 색 변환이 유도되는 필름 형태의 대면적 ECD 스마트 윈도우를 제조하였다. 스퍼터링 공정으로 PET 필름 위에 ITO/Ag/ITO로 구성된 진극 박막을 형성하였고 면저항은  $8.7 \Omega/\text{square}$ , 투과율은 80 % 수준을 나타내었다. 바코팅을 통하여 유기변색층과 고체 전해질층을 도입한 후 열압착 공정으로 ECD 모듈을 제조하였다. 다층 모듈의 단면을 살펴본 결과 코팅층의 총 두께는 50~53  $\mu\text{m}$  정도였고 위치에 따른 편차는 3  $\mu\text{m}$  이내로 균일하였다. DC 3.5 V를 인가했을 때, ECD 모듈의 색 변화를 육안으로 확인할 수 있었고 투과율은 54 %에서 23 % 정도로 감소하였으며, 감소 비율이 약 58 %에 이른다.

#### 감사의 글

본 연구는 “2021년도 첨단소재산업 기술지원사업” 연구 사업(대전테크노파크)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다(과제명: 0.5 mm 이내 4층구조를 갖는 스마트 윈도우에 적용되는 전기변색 ECD(electro-chromic device) film형 모듈 시제품 개발). 연구결과물의 학술지 게재를 허락하신 (주)알에스엠큐브 김극태 대표와 제작장비 지원하신 (주)유니플라텍 강석환 대표에게 감사드립니다.

#### References

- [ 1 ] Y. Ke, C. Zhou, Y. Zhou, S. Wang, S. Chan and H. Shimizu, “Emerging thermal-responsive materials and integrated techniques targeting the energy-efficient smart window application”, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1800113.
- [ 2 ] C.G. Granqvist, A. Azens, J. Isidorsson, M. Kharrazi, L. Kullman, T. Lindström, G.A. Niklasson, C.-G. Ribbing, D. Rönnow, M.S. Mattsson and M. Veszelei, “Towards the smart window: Progress in electrochromics”, *J. Non. Cryst. Solids* 218 (1997) 273.
- [ 3 ] N.M. Kumar, N.K. Singh and V.K. Peddiny, “Wearable smart glass: Features, applications, current progress and challenges”, *Proc. 2nd Int. Conf. Green Comput. Internet Things (ICGCIoT)* (2022) 577.
- [ 4 ] H.S. Kim, D.Y. Kim, M.H. Oh, S.W. Kang, N.I. Kim and K.U. Jeong, “Technological advances and applications of liquid crystalline materials for automotive smart window”, *Polym. Sci. Technol.* 25 (2014) 194.
- [ 5 ] M.H. Saeed, S. Zhang, Y. Cao, L. Zhou, J. Hu, I. Muhammad, J. Xiao, L. Zhang and H. Yang, “Recent advances in the polymer dispersed liquid crystal composite and its applications”, *Molecules* 25 (2020) 5510.
- [ 6 ] A. Hemaida, A. Ghosh, S. Sundaram and T.K. Mallick, “Evaluation of thermal performance for a smart switchable adaptive polymer dispersed liquid crystal (PDLC) glazing”, *Sol. Energy* 195 (2020) 185.
- [ 7 ] C.G. Granqvist, “Electrochromism and smart window design”, *Solid State Ion.* 53 (1992) 479.
- [ 8 ] R. Vergaz, J.M.S. Pena, D. Barrios, I. Pérez and J.C. Torres, “Electrooptical behaviour and control of a suspended particle device”, *Opto-Electron. Rev.* 15 (2007) 154.
- [ 9 ] S. Macher, M. Schott, M. Dontigny, A. Guerfi, K. Zaghbi, U. Posset and P. Löbmann, “Large-area electrochromic devices on flexible polymer substrates with high optical contrast and enhanced cycling stability”, *Adv. Mater. Technol.* 6 (2021) 2000836.
- [ 10 ] G. Yang, Y.-M. Zhang, Y. Cai, B. Yang, C. Gu and S.X.-A. Zhang, “Advances in nanomaterials for electrochromic devices”, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 8687.
- [ 11 ] F. Feng, S. Guo, D. Ma and J. Wang, “An overview of electrochromic devices with electrolytes containing viologens”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 254 (2023) 112270.
- [ 12 ] R. Kumar, D.K. Pathak and A. Chaudhary, “Current status of some electrochromic materials and devices: a brief review”, *J. Phys. D* 54 (2021) 503002.
- [ 13 ] S.Y. Lee, Y.T. Yoon, E.S. Cho and S.J. Kwon, “A study on the optimization of the ITO/Ag/ITO multilayer transparent electrode by using in-line magnetron sputtering”, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* 30 (2017) 162.
- [ 14 ] S.K. Kang, D.H. Ho, C.H. Lee, H.S. Lim and J.H. Cho, “Actively operable thermoresponsive smart windows for reducing energy consumption”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 33838.
- [ 15 ] C.I. Park, J.M. Kim, Y.N. Kim, S.Y. Bae, M.S. Do, S.E. Im, S.S. Yoo and J.H. Kim, “High-coloration efficiency and low-power consumption electrochromic film based on multifunctional conducting polymer for large scale smart windows”, *ACS Appl. Electron. Mater.* 3 (2021) 4781.
- [ 16 ] S.T. Kim, T.G. Kim, H. Cho and J.K. Kim, “Effects of oxygen partial pressure on the properties of indium Tin oxide film on PET substrates by RF magnetron sputtering”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) 252.