

## 화학기상 증착법을 이용하여 제조된 텅스텐 산화막의 전기변색 소자 응용 연구

정 훈\* · 선우창신\*\* · 김도형\*<sup>†</sup>

\*전남대학교 응용화학공학부 촉매 연구소

\*\*전남대학교 생명과학기술학부

500-757 광주광역시 북구 용봉동 300

(2010년 11월 26일 접수, 2011년 3월 25일 채택)

## Preparation of WO<sub>3</sub> Films by CVD and their Application in Electrochromic Devices

Hun Jung\*, Changshin Sunwoo\*\* and Do-Heyoung Kim\*<sup>†</sup>

*\*Department of Chemical Engineering and The research Institute of Catalysis*

*\*\*School of Bioscience and Technology, Chonnam National University, 300 Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea*

(Received 26 November 2010; accepted 25 March 2011)

### 요 약

본 연구에서는 화학 증착법을 이용하여 텅스텐 산화물을 제조한 후 기판 온도에 따른 성막 특성을 분석하고, 성막 된 텅스텐 산화물을 전기 변색 소자 제조에 응용하여 소자 특성을 살펴보았다. 증착 온도 300 °C 이상에서 최대 성막 속도(8 μm/min)를 얻을 수 있었으며, 275 °C 이하에서는 표면 반응 율속 특성을 보였고 이때 겉보기 활성화 에너지 값은 45.9 kJ/mol이었다. 성막 된 텅스텐 산화물은 275 °C 이하에서는 비정질막이, 그 이상 온도에서는 결정질 막이 형성되었다. 전기 변색 소자 적용시 유리한 비정질막이 성막되는 조건에서 증착 온도 및 두께 변화에 따른 전기 변색 특성을 평가하였다. 증착 온도가 동일한 경우 두께가 두꺼울수록 그리고 두께가 일정한 경우는 증착 온도가 낮을수록 변색 효율 측면에서 유리한 결과를 얻었다.

**Abstract** – A study on chemical vapor deposition(CVD) of WO<sub>3</sub> and the electrochromic properties of the CVD WO<sub>3</sub> films have been carried out. The crystallinity, purity, and growth rate of the films depending on substrate temperatures are investigated. The highest growth rate is 8 μm/min at the substrate temperatures above 300 °C and the estimated activation energy for overall film growth is about 45.9 kJ/mol at the temperatures of 225~275 °C, where the CVD process is controlled by a surface reaction kinetics. The films grown below 275 °C are amorphous, while those deposited above 300 °C are crystalline. The effects of thickness and deposition temperature of the WO<sub>3</sub> films on electrochromic activity are also investigated. The coloration efficiency of the films increases with increase in film thickness and decrease in deposition temperature.

Key words: WO<sub>3</sub>, CVD, Electrochromic Device, Tungsten Hexacarbonyl

### 1. 서 론

미래의 새로운 기능성 소자로서 상(phase), 저항, 자성 등을 이용하는 요구가 증대되고 있으며, 따라서 광 투과도를 제어할 수 있는 전기변색 소자(electrochromic device, ECD)에도 관심이 점차 증대되고 있다. 물질의 변색은 가시광선이나 적외선 영역의 광 투과도(또는 흡수율)가 변화하여 나타나는 현상으로 광 투과도를 의도한 대로 제어하는 소자를 ECD라 한다. 외부 인자에 의한 물질 변색은 1969년 S. K. Deb에 의하여 처음 발견되고 연구되어 왔지만 그동안 동작 속도가 빠른 Liquid Crystal Display(LCD) 기술의 급

속한 발전으로 상대적으로 많은 관심을 받지 못하였다. 그러나 90년 후반 이후 무기물과 유기물을 포함한 다양한 재료들의 독특한 변색 특성으로 광 투과도 제어 소자에 대한 관심이 다시 집중되어 왔다. ECD의 장점으로는 어떤 각도에서 보아도 명암이 뚜렷하고 색채의 질감이 풍부하며 낮은 전압에서도 디스플레이의 기능을 지속할 수 있다는 점을 우선 들 수 있다. 그리고 전원 공급이 끊어진 후에도 오랜 시간 동안 색상 기억 효과를 보이며 작동 온도 범위가 클 뿐만 아니라 제작이 비교적 간단한 것도 주요 장점이라 할 수 있다[1-3]. 전기변색 소자의 응용 분야로는 작은 전력으로 빛의 투과율 및 반사율을 조절할 수 있는 스마트 윈도우(smart window), 자동차의 사이드미러(side mirror), 평면 표시 소자(flat panel display device), 기능성 유리 등이 있다[3,4].

산화물 박막 내로 금속 이온이 주입될 때 관찰되는 착색 또는 탈

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kdhh@chonnam.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

색 현상을 전기변색(electrochromism, EC)이라고 한다. 이러한 전기변색 현상은 주로 높은 산화가를 갖는 전이 원소 산화물에서 관찰되며 재료에 따라 나타나는 전기변색 특성이 다르다. 이온 주입 시 착색되는 양극 물질로는 W, Nb, Mo, Ta 산화물 등이 있으며 산화가가 높은 상태에서 투명하고 전극의 환원 반응에 의해 착색된다 [5,6]. 그리고 이온제거 시 착색되는 음극 재료로는 Ni, Cr, Mn, Fe, Co, Rh 등이 있다. 일반적으로 양극 착색 전극과 음극 착색 전극을 동시에 사용하면 적은 이온 주입량으로도 우수한 광변조 특성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 소자 수명과 안정도 측면에서도 유리한데, 이러한 형태의 소자를 상보형 ECD(complementary ECD)라고 부른다. 상보형 ECD 소자 재료 중 가장 널리 사용되고 있는 작동 전극 재료는 리튬 이온 투입시 착색되고 제거시 탈색되는 비정질의 텅스텐 산화물과 리튬 이온이 투입시 탈색되고 제거시 착색되는 비정질 니켈 산화물이다 [7-9].

전기변색 특성을 나타내는 물질들은 다양한 물리 또는 화학적 방법으로 제조될 수 있는데 [10-16], 본 연구에서는 화학적 증착 방법(chemical vapor deposition, CVD)으로 텅스텐 산화 박막( $\text{WO}_3$ )을 제조하여 증착 특성을 살펴보고, CVD  $\text{WO}_3$  박막의 전기변색 특성을 살펴보았다.

## 2. 실험

$\text{WO}_3$  박막 증착에 사용된 장비는 자체 제작한 저압 냉각벽(cold wall) 반응기로 초기 진공은  $5 \times 10^{-3}$  torr 이하이며, 히터는 저항 가열식을 사용하였다. 시편 온도의 균일성을 유지하기 위하여 알루미늄으로 제작한 서셉터(susceptor)를 채택하였으며 증착 온도의 측정 및 제어를 위하여 서셉터에 내재된 J형의 열전쌍과 PID 제어기를 사용하였다. 사용된 전구체는  $\text{W}(\text{CO})_6$ (Tungsten hexacarbonyl, 97%)로 알드리치에서 구입하였고 정제과정 없이 사용하였다.  $\text{W}(\text{CO})_6$  전구체는 상온에서 하얀색을 띠는 고체로 증기압은  $67^\circ\text{C}$ 에서 1.2 Torr 정도이다. 전구체는 버블러를 통하여 반응기로 이송하였는데, 이때 운반 가스로는 질소를 사용하였다. 전구체 유입관 내에서 전구체 분해를 최소화하기 위하여 버블러와 반응기 거리를 짧게 하였으며, 또 전구체의 배관 내 응축(condensation)을 방지하기 위해 유입 배관 온도를 버블러 온도보다 약 15 높게 유지하였다.

증착 공정시 반응기 압력은 1.0 torr, 버블러 온도는  $60^\circ\text{C}$ 로 고정하였고,  $225\sim 350^\circ\text{C}$  범위에서 1~20분간 실험을 진행하였다. 그리고 운송 기체인 질소와 반응물인 산소 유량은 각각 10 sccm과 20 sccm을 사용하였다. 증착 특성을 평가하기 위한 기관으로는 P형 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 변색 특성 평가를 위한 기관으로는 ITO(indium tin oxide,  $7\Omega/\square$ )를 사용하였다. 증착막의 두께 측정과 표면형상 분석을 위하여 Scanning electron microscopy(SEM)과 Atomic force microscopy(AFM)을 사용하였고,  $\text{WO}_3$ 의 순도(조성)와 결정성 분석은 각각 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)와 X-ray diffraction(XRD)을 사용하여 진행하였다.

ITO 위에 성막된 CVD  $\text{WO}_3$  전기 변색 특성 평가를 위한 기준 및 상대전극은 Ag와 Pt를 사용하였으며 전해질은 0.5 M 농도의  $\text{LiClO}_4$ 가 프로필렌 카보네이트에 녹아있는 것을 사용하였다. Fig. 1은 전기변색 특성 평가에 사용된 장치의 구조를 보여준다. Potential cycling은  $-0.7\text{ V}$ 부터  $1\text{ V}$ 의 범위 내에서  $1\text{ mV/s}$  속도로 5~10 cycle 수행하였으며, 위와 같은 범위 내에서 지속 시간 30초를 두고 pulse

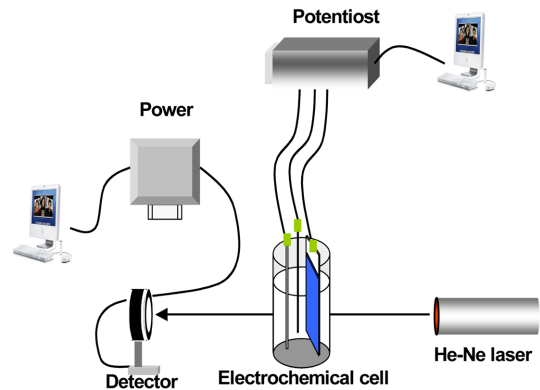


Fig. 1. A schematic diagram of the in-situ transmittance measurement system.

potential을 적용, 전기변색 응답 시간을 측정하였다. 그리고 실험이 진행되는 동안 He-Ne laser( $633\text{ nm}$ ,  $10\text{ mW}$ )를 사용하여 동시에 광투과도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. CVD $\text{WO}_3$ 의 성막 특성

기본적인 증착 특성으로 CVD 증착 온도( $225\sim 350^\circ\text{C}$ )에 따른  $\text{WO}_3$ 의 증착 속도를 살펴보았다. 증착 속도는 Fig. 2와 같이 증착 시편의 단면 SEM을 이용하여 두께를 측정한 후 공정 시간으로 나누어 계산하였다. Fig. 3은 기관의 증착온도에 따른  $\text{WO}_3$ 의 증착 속도 변화를 보여주고 있는데,  $275^\circ\text{C}$ 를 경계로 표면 반응 율속 영역과 물질 전달 율속 영역으로 구분됨을 알 수 있다. 표면 반응 율

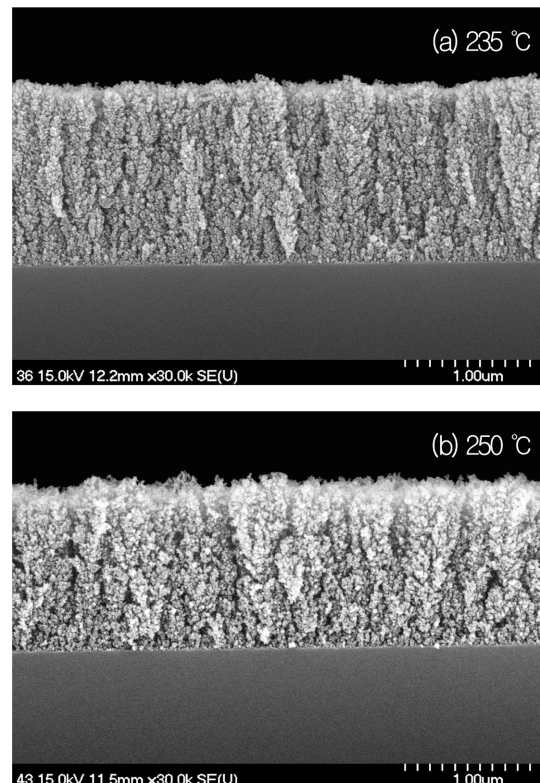


Fig. 2. SEM of the  $\text{WO}_3$  films deposited at (a)  $235^\circ\text{C}$  and (b)  $250^\circ\text{C}$ .

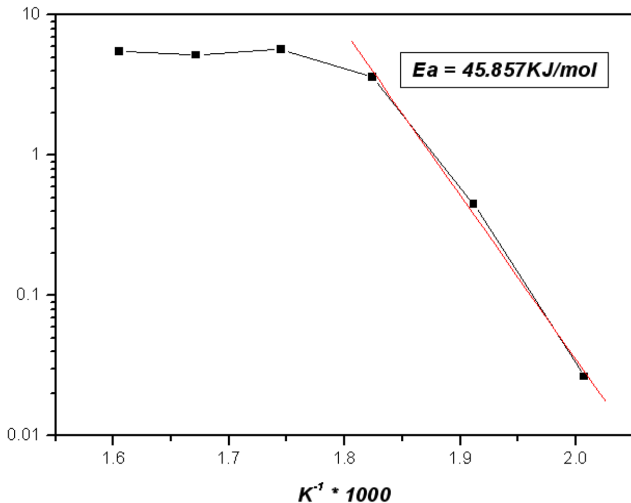


Fig. 3. The effect of deposition temperature on the film growth rate.

속 영역에서 실험 결과를 이용하여 계산한 겉보기 증착 활성화 에너지는 45.9 kJ/mol이었으며, 물질 전달 영역인 300 °C 이상에서는 8  $\mu\text{m}/\text{min}$  이상의 매우 빠른 성막 속도를 얻을 수 있었다.  $\text{WO}_3$ 의 전기변색 특성은 박막이 결정질보다 비정질 상(phase)에서 상대적으로 좋은 변색 특성을 나타낸다고 알려져 있다[17-19]. 따라서 증착 온도에 따른 박막의 결정성을 살펴보았는데, Fig. 4에서 볼 수 있듯이 225~250 °C에서 증착된  $\text{WO}_3$ 는 비정질 형태를 보인다. 그러나 상대적으로 높은 300 °C에서는 결정성 박막이 형성됨을 알 수 있다. XPS 분석 결과 증착된  $\text{WO}_3$  막은 대기 중에서 오염된 표면을 제외하고는 증착 온도와 관계없이 99% 이상의 순도를 보였고, W과 O의 비율은 약 1: 3( $\pm 0.1$ )로 양론비에 맞는  $\text{WO}_3$ 가 형성되었음을 알 수 있었다. 이러한 증착 실험 결과를 바탕으로 전기 변색 소자 특성 평가를 위한  $\text{WO}_3$ 의 증착 기준 온도는 250 °C로 설정, 진행하였으며 이는 275 °C에서는 성장속도가 너무 빨라 정확한 두께 제어가 어렵고 225 °C에서는 성장 속도가 너무 느려 필요한 두께를 얻기 위해 너무 긴 공정시간이 소요되었기 때문이다.

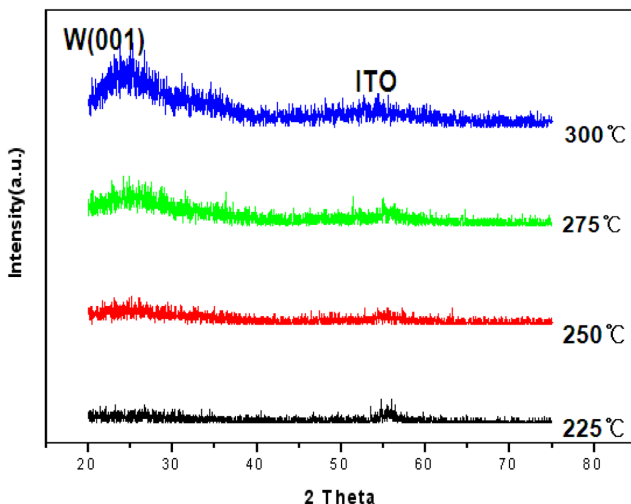


Fig. 4. XRD patterns of the films grown at temperatures of 225~300 °C.

### 3-2. CVD $\text{WO}_3$ 의 전기변색특성

전기 변색 소자의 성능을 결정하는 주요 기준은 변색 효율(coloration efficiency, CE), 응답시간(Response time), 그리고 수명(Cycle life)이다. 변색 효율은 가해진 전하량에 따라 변색되는 정도를 나타내는데 광 밀도 변화량(optical density change,  $\Delta\text{OD}$ ) 및 전하량(charge density,  $Q_d$ )과 밀접한 관계가 있다. 여기서  $\Delta\text{OD}$ 는 아래의 식 (1)과 같이 탈색 되었을 때의 투과도( $T_b(\lambda)$ ) 값을 변색 되었을 때 투과도( $T_c(\lambda)$ ) 값으로 나눈 후 로그를 취하여 얻는다. CE와  $\Delta\text{OD}$ 는 파장에 대한 함수이다. CE는  $\Delta\text{OD}$ 를 전하량으로 나눈 값으로 정의하는데 CE값은 주입된 일정한 전하량에 비해 그 값이 클수록 소자 특성이 좋다고 할 수 있다.

$$\Delta\text{OD}(\lambda) = \log [T_b(\lambda)/T_c(\lambda)] \quad (1)$$

$$\text{CE}(\lambda) = \text{OD}(\lambda)/Q_d [\text{cm}^2/\text{C}] \quad (2)$$

전기변색 소자 특성을 결정짓는 두 번째 요소는 응답시간이다. 응답 시간은 탈색된 상태에서 완전한 변색 상태에 이르는 시간(또는 변색된 상태에서부터 완전한 탈색된 상태)이며, 응답 시간이 짧아야 좋은 변색 소자라 할 수 있다. 변색 소자를 구성하고 있는 전도층(conducting layer)의 전기전도도, 전해질의 이온 확산도, 전기변색 재료의 물성, 그리고 이온 확산도등이 응답 시간을 결정하는 주요 인자로 알려져 있다[20]. 또 다른 변색소자의 평가 척도인 수명은 변색과 탈색되는 과정을 얼마나 오랫동안 안정적으로 되풀이(cycle)할 수 있는지를 나타낸다.

이미 기술한 바와 같이 본 연구에서는 비정질 형태의 막이 형성되는 온도인 250 °C에서 우선적으로 두께 변화에 따른 CVD  $\text{WO}_3$ 의 변색 특성을 살펴보았다. 평가된  $\text{WO}_3$  두께는 300, 1,000, 1,500, 2,400 nm이었으며, cyclic voltammetry로 측정된 voltammogram과 chronoamperometric를 이용하여 분석하였다. 그 결과 박막 두께가 두꺼워질수록 박막 안으로 흐르는 전류의 양이 증가하는 경향을 보였다. Fig. 5는 CVD  $\text{WO}_3$ 의 두께 변화에 따른 in-situ 투과도(transmittance, T) 측정 결과를 보여준다. 모든 전기변색 실험 시편에서 주기적인 cycle 탈/착 변화에도 투과율 차이( $\Delta T = T_{\text{bleached}} - T_{\text{colored}}$ ) 값이 감소하지 않고 거의 일정함을 볼 수 있으며, 이는 착색과 탈색 과정이 매우 안정적인 것을 의미한다. 그리고 박막 두께

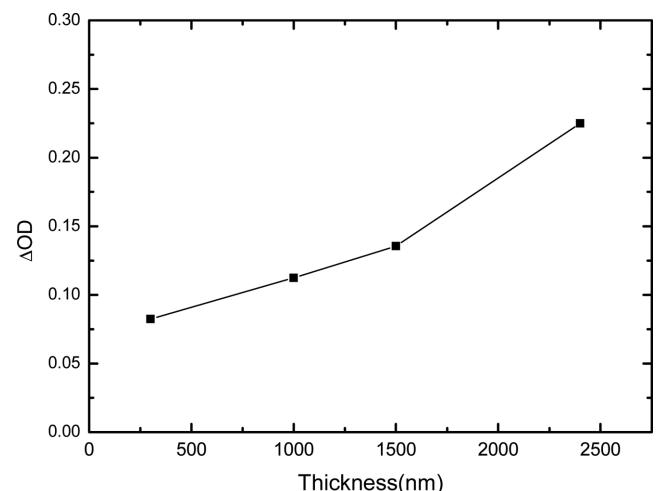


Fig. 5. Optical density change ( $\Delta\text{OD}$ ) calculated from  $T_{\text{bleached}}$  and  $T_{\text{colored}}$

가 두꺼워 질수록  $\Delta T$ 가 증가함을 보이는데, 이는 박막과 전해질 사이에서의  $\text{Li}^+$  이온의 주입(inject)/추출(extraction) 활성이 두께 증가와 더불어 증가하기 때문으로 여겨진다.

$\Delta T$ 는 또한 응답시간과 밀접한 관계에 있는데 응답시간은 탈색피크(또는 착색 피크)에서 시작하여 최대 착색피크(또는 탈색 피크)의 90%에 이르는 시간을 측정하여 구한다. 응답 시간 측면에서는 박막 두께가 얇을수록 유리하였으며, 이는 두께가 두꺼워짐에 따라 박막 내로 주입된  $\text{Li}^+$  이온 중 박막 내 남아 있는 양이 증가하여 응답 시간이 늦어지기 때문이다[15]. 그리고 시편의 두께에 상관없이 착색 응답시간(21~24s)이 탈색 응답시간(6~12s)보다 길었으며, 탈색 응답 시간이 착색 응답시간보다 두께에 더욱 민감하게 반응함을 알 수 있었다. 광학밀도  $\Delta OD$ 의 경우는 두께에 따라 증가하는 경향을 보였으며(Fig. 4), 변색 효율 측면에서도 두꺼운 막이 유리하였다.

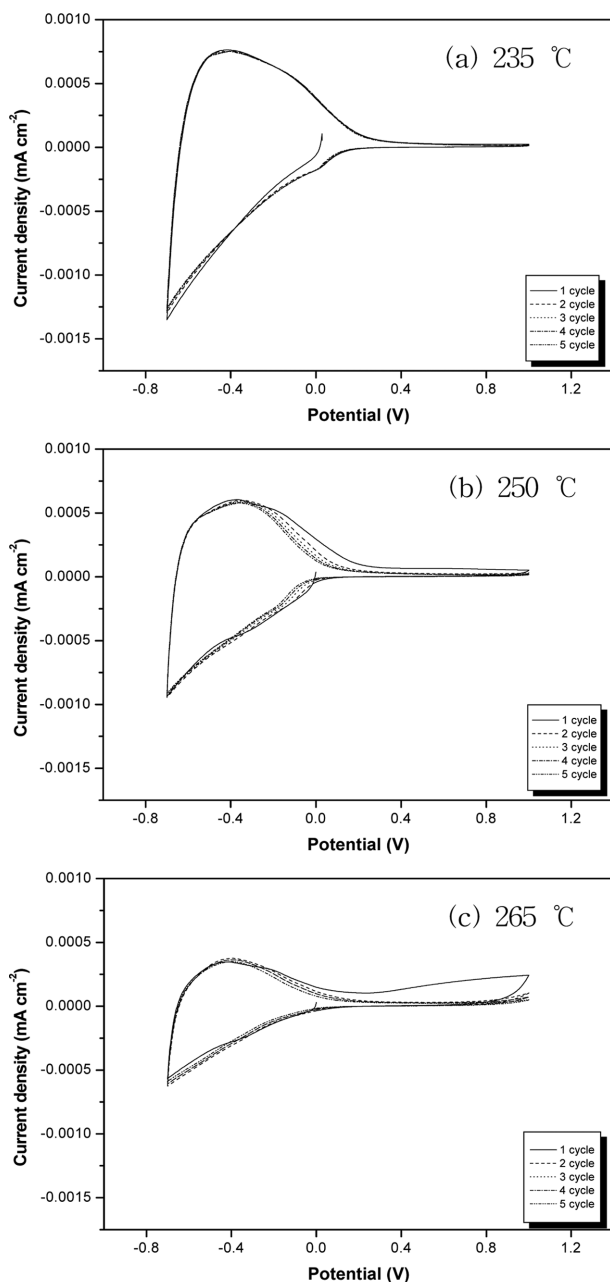


Fig. 6. Cyclic voltammograms of the  $\text{WO}_3$  films deposited at (a) 235, (b) 250, and (c) 260 °C.

마지막으로 박막 성장 온도에 따른 EC 특성 변화를 살펴보기 위하여 표면 반응 유효 영역인 275 °C 이하, 즉 235, 250, 265 °C에서 2,500( $\pm 100$ )nm 두께의  $\text{WO}_3$ 을 증착하여 전기 변색 특성을 살펴보았다. 상기 온도에서 증착된 모든  $\text{WO}_3$  박막은 비정질상임을 확인하였으며, 시편의 증착 온도가 높을수록 전류 밀도가 감소하는 것을 알 수 있다(Fig. 6). 주기성에 따른 착색과 탈색의 안정성은 235 °C에서 증착된 막을 사용할 경우는 cycle에 따른 전류 밀도 변화가 없어 안정적임을 알 수 있었으나 다른 온도에서 증착한 시편의 경우는 전류 밀도가 감소, 상대적으로 소자가 불안전하였다. 이와 같은 cycle 진행에 따른 전류밀도 감소는 전해질 용액에 담겨 있는  $\text{WO}_3$  박막 일부가 cycle이 반복됨에 따라 파괴(불안정)되는 것이 주된 원인으로 알려져 있다[15].

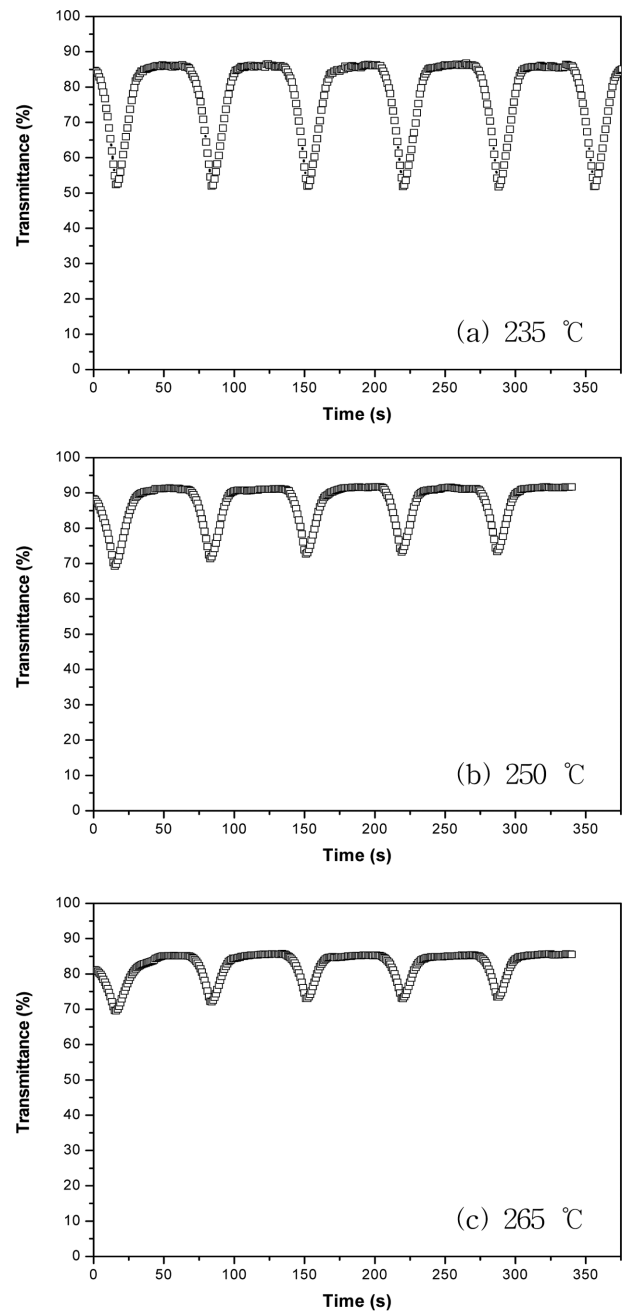


Fig. 7. In-situ transmittance of the  $\text{WO}_3$  films deposited at (a) 235 °C, (b) 250 °C, and (c) 260 °C.

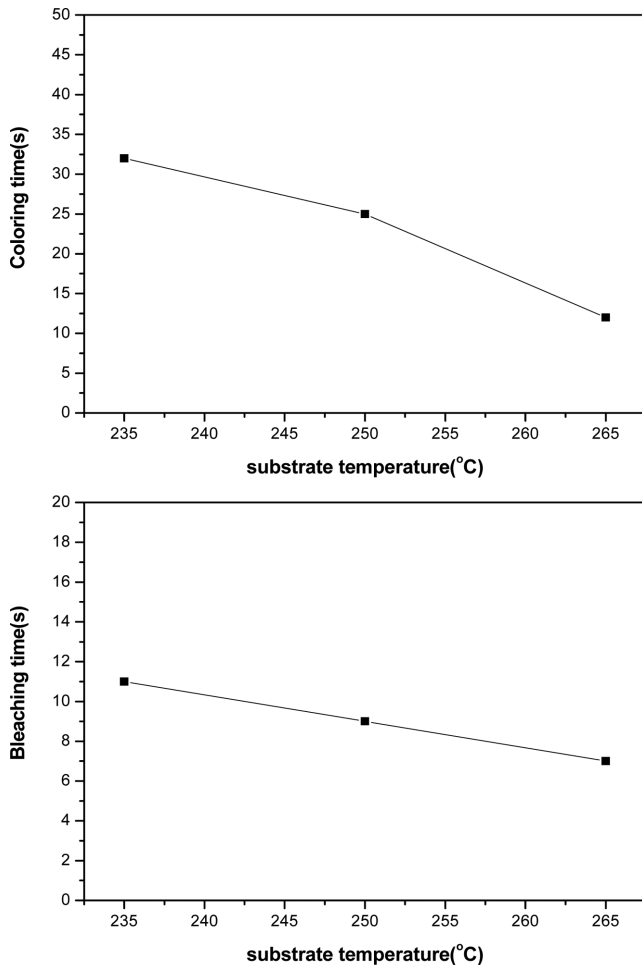


Fig. 8. Response time of the  $\text{WO}_3$  films depending on substrate temperature.

Fig. 7은  $\text{WO}_3$  박막의 증착 온도에 따른 in-situ 투과도 변화를 보여준다. 가장 낮은 온도인 235 °C에서 성장된 막에서 투과도 차이  $\Delta T$ 가 가장 크며, cycle 수에 따른  $\Delta T$ 의 변화도 매우 적어  $\text{WO}_3$  박막의 증착 온도가 낮을수록 안정적인 EC 소자제조에 유리함을 알 수 있다. 250, 265 °C에서 증착된 막의 경우에는 EC 소자 적용시 cycle 수가 증가됨에 따라  $\Delta T$ 가 조금씩 감소하고 또 증착 온도가 높을수록 cycle 수에 따른  $\Delta T$ 의 감소폭이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 8은  $\text{WO}_3$  박막의 증착 온도에 따른 EC 소자의 응답 특성 평가 결과를 보여준다. 응답시간의 경우는 증착 온도에 따른 안정성 경향과 달리 탈색과 변색시간 모두 증착 온도가 높을수록 유리하였다. 그리고 모든 EC 소자에서  $\text{WO}_3$  박막의 증착 온도와 상관없이 착색 응답 시간이 탈색 응답시간보다 더 길어지는 경향을 보이는데 이는  $\text{WO}_3$ 와  $\text{LiWO}_3$  사이에서 일어나는 전이과정 중에 발생하는 전도성 차이로 설명될 수 있다. 즉,  $\text{WO}_3$  전도성이  $\text{LiWO}_3$ 의 전도성보다 낮아 착색이 탈색보다 더 오래 걸리게 되는 것이다.

Fig. 9는 성막 온도에 따른  $\Delta\text{OD}$ 와 CE를 보여주고 있는데, 온도가 높을수록  $\Delta\text{OD}$ 와 CE가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 본 실험에서는 기판온도 235 °C에서 성막된  $\text{WO}_3$ 를 사용할 경우의 CE가  $42 \text{ cm}^2/\text{C}(\lambda=633 \text{ nm})$ 로 가장 변색 효율이 우수하였다.

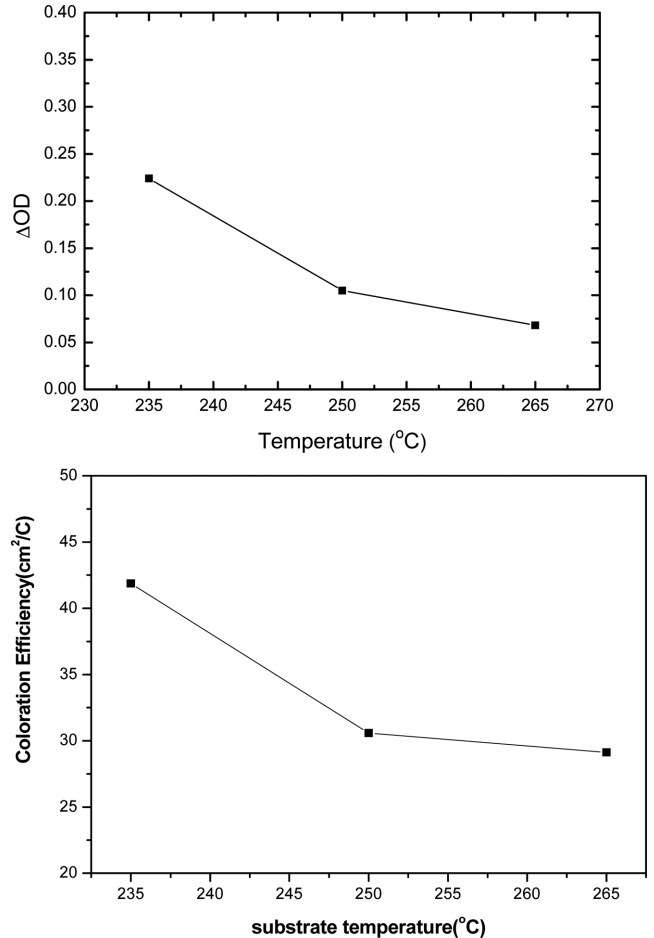


Fig. 9. Optical density change (OD) and coloration efficiency (CE) depending on substrate temperature.

#### 4. 결 론

CVD 공정을 이용하여  $\text{WO}_3$  박막을 제조하였으며, 이때 전구체와 반응가스로  $\text{W}(\text{CO})_6$ 과 산소를 사용하였다. 275 °C를 기준으로 표면 반응 율속과 물질 전달 율속 영역으로 나누어졌으며, 증착막의 결정성도 275 °C를 기준으로 비정질/결정질 형태로 나누어졌다. 비정질 CVD  $\text{WO}_3$  박막을 이용하여 두께와 증착 온도에 따른 EC 소자 특성을 평가하였는데, 두께의 경우 두꺼워질수록 응답시간과 CE 모두 증가하는 경향을 보였다. 그러나 두께 차이에 의한 안정성 변화는 무시할만 하였다. 두께가 일정한  $\text{WO}_3$  박막을 이용하여 증착 온도(275 °C 이하에서) 영향성을 평가한 결과 온도가 증가할수록 응답시간과 CE 특성이 감소하는 경향을 보였으며, 안정성의 경우는 증착 온도가 낮을수록 유리한 결과를 얻었다. 235 °C에서 증착된 막을 사용할 경우 가장 높은 CE 값은  $42 \text{ cm}^2/\text{C}$ 이었고, 탈색 및 변색 응답시간은 각각 11, 32 sec이었다.

#### 감 사

이 논문은 전남대학교 광소재부품 지역혁신센터(RIC) 과제에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다. 이 논문을 전북대학교 화학공학부 김기주 교수님의 정년 기념 논문으로 드립니다.

## 참고문헌

1. Azens, A., Vaivars, G., Veszelei, M., Kullman, L. and Granqvist, C. G., "Electrochromic Devices Embodying W Oxide/Ni Oxide Tandem Films," *J. Appl. Phys.*, **89**, 7885-7887(2001).
2. Azens, A., Granqvist, C. G. and Kullman, L., "Color-modifying Treatment of Thin Films," PCT Int. Appl. WO 2001027219 A1 20010419(2001).
3. Niklasson, G. A. and Granqvist, C. G., "Electrochromics for Smart Windows: Thin Films of Tungsten Oxide and Nickel Oxide, and Devices Based on These," *J. Mater. Chem.*, **17**, 127-156(2007).
4. Lampert, C. M. and Granqvist, C. G., *Large-area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, SPIE Opt. Engr. Press, Bellingham (1990).
5. Granqvist, C., *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam (1995).
6. Gellings, P. J. and Bouwmeester, H. J. M., in C. G. Granqvist(Ed.), *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press, Boca Raton, 587(1997).
7. Passerini, S., Scrosati, B., Gorenstein, A., Andersson, A. M. and Granqvist, C. G., "An Electrochromic Window Based on Lithium Tungsten Oxide ( $\text{Li}_x\text{WO}_3$ )/poly (ethylene oxide)lithium Perchlorate/ $((\text{PEO})_8\text{LiClO}_4)$  Nickel Oxide (NiO)," *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3394-3395(1989).
8. Passerini, S., Scrosati, B. and Gorenstein, A., "The Intercalation of Lithium in Nickel Oxide and Its Electrochromic Properties," *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3297-3300(1990).
9. Passerini, S. and Scrosati, B., "Characterization of Nonstoichiometric Nickel Oxide Thin-film Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 889-895(1994).
10. Porcheras, I. and Bertran, E., "Electrochromic Behavior of Nickel Oxide Thin Films Deposited by Thermal Evaporation," *Thin Solid Films*, **398**, 41-44(2001).
11. Velevska, J. and Ristova, M., "Electrochromic Properties of NiOx Prepared by Low Vacuum Evaporation," *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, **73**, 131-139(2002).
12. Rougier, A. and Blyr, A., "Electrochromic Properties of Vanadium Tungsten Oxide Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition," *Electrochimica Acta*, **46**, 1945-1950(2001).
13. Kirss, Rein U. and Meda, L., "Chemical Vapor Deposition of Tungsten Oxide," *Applied Organometal. Chem.*, **12**, 155-160(1998).
14. Park, J. Y. Ahn, K. S., Nah, Y. C., Shim, H. S. and Sung, Y.-E., "Electrochemical and Electrochromic Properties of Ni Oxide Thin Films Prepared by a Sol-Gel Method," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **31**, 323-328(2004).
15. Chung, S. J., Choi, Y. S. and Cho, S. M., "Preparation of Transparent Conducting ZnO Thin Film and Its Application for Electrochromic Windows as Transparent Conducting Electrodes," *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 132-138(1998).
16. Choi, Y., Cho W.-I., Cho, B.-W. and Yun, K.-S., "Electrochromic Display Device of Tungsten Oxide and Prussian Blue Thin Film Using Polymer Electrolyte," *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 55-64(1992).
17. Ashrit, P. V., "Dry Lithiation Study of Nanocrystalline, Polycrystalline and Amorphous Tungsten Trioxide Thin-films," *Thin Solid Films*, **385**, 81-88(2001).
18. Wang, H., Zhang, M., Yang, S., Zhao, L. and Ding, L., "Preparation and Properties of Electrochromic Tungsten Oxide Film," *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, **43**, 345-352(1996).
19. Antonaia, A., Polichetti, T., Addonizik, M. L., Aprea, S., Minarini, C. and Rubino, A., "Structural and Optical Characterization of Amorphous and Crystalline Evaporated  $\text{WO}_3$  Layers," *Thin Solid Films*, **354**, 73-81(1999).
20. Bernard, M. C., Goff, A. H. and Zeng, W., "Elaboration and Study of a PANI/PAMPS/ $\text{WO}_3$  All Solid-state Electrochromic Device," *Electrochim. Acta*, **44**, 781-796(1998).