



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0104944
(43) 공개일자 2017년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/15 (2006.01) C09K 9/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G02F 1/15 (2013.01)
C09K 9/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0028748
(22) 출원일자 2017년03월07일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020160027597 2016년03월08일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
강수희
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
장성호
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
김충완
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
(74) 대리인
특허법인다나

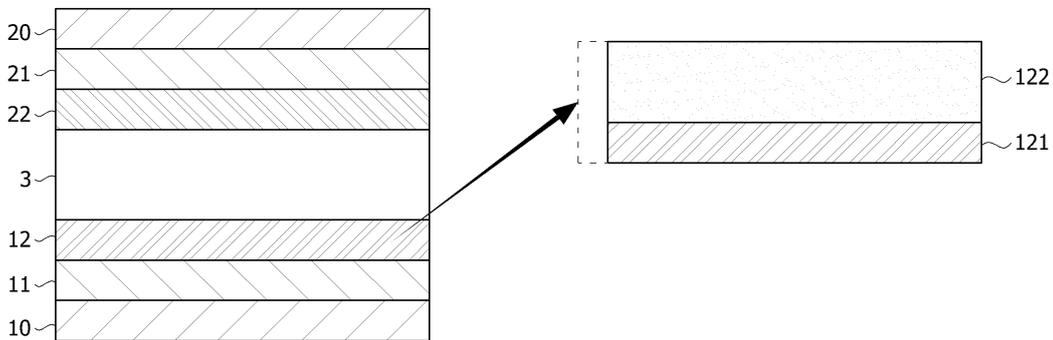
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 전기변색 소자

(57) 요약

본 출원은 전기변색 소자 및 전기변색 소자의 제조방법에 관한 것이다. 본 출원은 생산성이 증대되고, 전기변색 속도 및 내구성이 향상된 전기변색 소자 및 상기 변색소자의 제조 방법을 제공할 수 있다. 상기 전기변색 소자는 스마트 윈도우, 스마트 거울, 디스플레이, 전자 종이, 능동 미채(adaptive camouflage) 등의 다양한 장치에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

제1 전극층, 복합 전기변색 층, 전해질 층, 이온저장 층 및 제2 전극층을 순차로 포함하고, 상기 복합 전기변색 층은 복수의 전기변색 층들의 적층 구조를 포함하며, 상기 복수의 전기변색 층들 중 적어도 2장의 전기변색 층들은 밀도가 서로 상이하고, 상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층들 중 밀도가 더 높은 전기변색 층이 밀도가 더 낮은 전기변색 층에 비하여 상기 제1 전극층에 더 가깝게 배치되는 전기변색 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층들은 서로 인접하여 구동하는 전기변색 소자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층들은 서로 직접 적층되어 있는 전기변색 소자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층의 밀도 차는 0.1 g/cm^3 이상인 전기변색소자.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 밀도가 더 높은 전기변색 층의 밀도는 5.0 g/cm^3 내지 8.0 g/cm^3 인 전기 변색 소자.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 밀도가 더 낮은 전기변색 층의 밀도는 3.0 g/cm^3 내지 7.0 g/cm^3 인 전기 변색 소자.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층들의 두께는 각각 10nm 내지 800 nm인 전기변색 소자.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 밀도가 더 낮은 전기변색 층은 상기 밀도가 더 높은 전기변색 층에 비하여 다공성 필름인 전기변색 소자.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층들은 각각 텅스텐(W), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 니오븀(Nb), 크롬(Cr), 망간(Mn), 탄탈륨(Ta), 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co), 이리듐(Ir) 및 리튬니켈(LiNi)의 금속 산화물 중 하나 이상의 금속 산화물을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층들은 각각 서로 동종의 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 이온 저장층은 복합 전기 변색 층이 환원 전기변색 물질을 포함하는 경우 산화성 전도 물질을 포함하며, 또는 복합 전기 변색층이 산화 전기변색 물질을 포함하는 경우 환원성 전도 물질을 포함하는 전기 변색 소자.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 전해질 층은 전해질염을 포함하고, 상기 전극 층은 투명 전도성 물질을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 13

제 1 항의 전기변색 소자의 제조 방법이고,

제1 전극 층 상에 복합 전기변색 층, 전해질 층, 이온저장 층 및 제 2 전극 층을 순차로 적층하는 공정을 포함하고, 상기 복합 전기변색 층은 복수의 전기변색 층들의 적층 구조를 포함하며, 상기 복수의 전기변색 층들 중 적어도 2장의 전기변색 층들은 밀도가 서로 상이하고, 상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층들 중 밀도가 더 높은 전기변색 층이 밀도가 더 낮은 전기변색 층에 비하여 상기 제1 전극층에 인접하게 배치되도록 적층하는 전기변색 소자의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 복수의 전기변색 층들의 밀도를 서로 상이하게 조절하는 것은 상기 복수의 전기변색 층들 중에서 어느 하나의 전기변색 층을 다른 어느 하나의 전기변색 층보다 다공성 필름의 형태로 적층 함으로써 수행되는 전기변색 소자의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 전기 변색 층을 다공성 필름의 형태로 적층하는 것은 스퍼터(Sputter) 공정을 적용하되 공정압 조건을 조절하는 것 또는 전자 빔 증착(E-beam evaporation) 공정을 적용하되 가스 조건을 조절하는 것에 의하여 수행되는 전기변색 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 전기변색 소자 및 전기변색 소자의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기변색(Electrochromism)은 물질의 전기화학적 산화 및 환원 반응에 따라, 전기변색 활성물질의 색(color)이나 투과도(transmittance)와 같은 광학적 성질이 변하는 현상을 말한다. 이러한 현상을 이용한 전기변색 소자는 적은 비용으로도 넓은 면적의 소자로 제조될 수 있고, 낮은 소비전력을 갖기 때문에, 스마트 윈도우, 스마트 거울, 전자 종이 등 다양한 분야에 이용될 수 있다.

[0003] 전기변색 물질로는 전이금속 산화물을 예시할 수 있다. 예를 들어, 환원에 의한 발색 재료로는 WO₃, MoO₃, TiO₂ 등을 예시할 수 있고, 산화에 의한 발색 재료로는 LiNiOx, NiOx, V2O5, IrO₂ 등을 예시할 수 있다.

[0004] 상기 전기변색 물질을 전기변색 소자에 적용하기 위해서는 박막의 형태로 제공하는 것이 필요하다. 하나의 예시에서, 상기 전기변색 물질은 스퍼터 진공 장비를 이용하여 박막화될 수 있다. 그러나 진공 증착 방식은 공정 단가 및 유지 비용이 고가이며, 전기변색 소자의 안정적인 구동을 위해서는 수백 nm 두께의 박막이 필요하지만, 증착 속도가 느려 양산 시 적용이 어렵다는 문제점이 있다. 상기 진공 증착 방식의 대안으로, 전기변색 물질을 코팅하는 방식이 있다. 코팅 방식은, 진공 증착 방식에 비하여, 공정이 단순하며 이로 인해 공정 원가 절감 효과도 있으나, 코팅 층과 기재의 부착력 감소로 트리트먼트 처리와 같은 추가 공정이 필요할 수도 있다.

[0005] 한편, 전기변색 소자 분야에서는, 사이클링 테스트시, 안정적인 전기변색 특성을 유지하고 열적 안정성 및 내구성을 가지는 것이 요구된다. 또한, 전기변색 소자에 열화 (Degradation)가 발생하면 전기변색 특성이 저하되거나 구현되지 않으며, 열화가 육안으로도 관찰되는 문제점이 있으므로, 스마트 윈도우 등에 사용하기 위해서는 전기변색 안정성을 개선하는 것이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 대한민국 특허공개공보 제2008-0051280호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 출원이 해결하고자 하는 과제는 전기변색 소자의 생산성을 증대하고 재료에 기인한 공정 안정성의 문제를 해결 및 보완하기 위한 것으로, 생산성, 전기변색 속도 및 내구성이 향상된 전기변색 소자 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 출원은 전기변색 소자에 관한 것이다. 본 출원의 전기변색 소자는 제1 전극 층, 복합 전기변색 층, 전해질 층, 이온저장 층 및 제2 전극층을 순차로 포함할 수 있다. 상기 복합 전기변색 층은 복수의 전기변색 층들의 적층 구조를 포함할 수 있다. 상기 복수의 전기변색 층들 중 적어도 2장의 전기변색 층들은 밀도가 서로 상이할 수 있다. 상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층들 중 밀도가 더 높은 전기변색 층이 밀도가 더 낮은 전기변색 층에 비하여 상기 제1 전극 층에 인접하게 배치될 수 있다. 상기 제1 및 제2 전극 층은 각각 제1 및 제2 기관상에 제공될 수 있다.

[0009] 본 출원의 전기변색 소자는 상대적으로 적은 두께의 전기변색 층들의 적층 구조를 통하여 구현될 수 있으므로 생산성을 증대할 수 있다. 또한, 본 출원의 전기변색 소자는 밀도가 서로 상이한 복수의 전기변색 층들의 배치를 통하여 전해질 층 내의 이온(예를 들어, Li^+ 이온)이 전극 층 내로 침투하는 것을 방지함으로써, 전해질 층 내의 이온과 전극층 재료(예를 들어, ITO)의 부반응으로 인한 열화 현상을 감소시킬 수 있으므로 우수한 전기변색 속도 및 내구성을 나타낼 수 있다.

[0010] 도 1은 본 출원의 일 실시예에 따른 전기변색 소자를 예시적으로 나타낸다. 도 1에 도시된 바와 같이 본 출원의 일 실시예에 따른 전기변색 소자는 제1 기관(10), 제1 전극층(11), 복합 전기변색 층(12), 전해질 층(3), 이온저장 층(22), 제2 전극 층(21) 및 제2 기관(20)을 순차로 포함할 수 있다. 상기 복합 전기변색 층(12)은 밀도가 서로 상이한 적어도 2장의 전기변색 층(121, 122)들을 포함할 수 있고, 밀도가 더 높은 제1 전기변색 층(121)이 밀도가 더 낮은 제2 전기변색 층에 비하여 제1 전극 층(11)에 더 가깝게 배치될 수 있다. 도 1에 따른 전기변색 소자는, 상기 밀도가 더 높은 제1 전기변색 층(121)이 제1 전극층(11)에 인접하고, 밀도가 더 낮은 제2 전기변색 층(122)이 전해질 층(3)에 인접하고 있다.

[0011] 이하, 본 출원의 전기변색 소자에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0012] [전극층]

[0013] 본 명세서에서는 복합 전기변색 층에 인접한 전극 층을 제1 전극 층으로 호칭하고, 이온저장 층에 인접한 전극 층을 제2 전극 층으로 호칭할 수 있다. 제1 및 제2 전극층은 복합 전기변색 층 또는 이온저장 층에 전하를 공급

하는 기능을 수행할 수 있다. 상기 제1 전극 층은 복합 전기변색 층에 인접하면서 전기변색 소자에서 전기변색 작용을 하는 전극, 예를 들어 활동 전극으로 호칭될 수 있다. 상기 제2 전극 층은 이온저장 층에 인접하면서 활동전극으로부터 탈리된 수소 또는 리튬 이온 등을 수용할 수 있는 전극, 예를 들어 상대 전극으로 호칭될 수 있다. 다만 후술하는 바와 같이 이온저장 층도 전기변색 물질을 포함하는 경우에는 제1 전극 층 및 제2 전극 층은 모두 활동 전극임과 동시에 상대 전극으로 기능할 수 있다.

[0014] 제1 및 제2 전극 층은 각각 투명 전도성 물질을 포함할 수 있다. 구체적으로 제 1 및 제2 전극 층은 각각 투명 전도성 산화물(transparent conductive oxide), 전도성 고분자, 은나노 와이어, 또는 메탈메쉬(Metal mesh) 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 하나의 예시에서, 투명 전도성 산화물로는 ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluor doped Tin Oxide), AZO(Aluminium doped Zinc Oxide), GZO(Galium doped Zinc Oxide), ATO(Antimony doped Tin Oxide), IZO(Indium doped Zinc Oxide), NTO(Niobium doped Titanium Oxide), ZnO, 또는 CTO 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또 다른 예시에서, 상기 제1 및 제2 전극 층은, 상기 언급된 투명 전도성 산화물 중 2 이상의 물질이 적층된 구조로 형성될 수 있다.

[0015] 제1 또는 제2 전극 층은 예를 들어 투명 전도성 산화물 입자를 포함하는 전극 재료를, 스퍼터링이나 디지털 프린팅 등의 공정을 통해, 투명한 유리 기판상에 박막형태로 형성함으로써 제조될 수 있다.

[0016] 제1 또는 제2 전극 층의 물성은 본 출원의 목적을 손상시키지 않은 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다. 하나의 예로, 제1 또는 제2 전극 층은 두께와 면저항은 낮도록, 투과도는 높도록 설계될 수 있다. 상기 제1 또는 제2 전극 층의 면저항이 낮을수록 전기변색 소자의 착색 및 탈색 변환 시간이 감소하는 경향이 있다. 이러한 점을 고려하여 제1 또는 제2 전극 층의 물성을 적절히 조절할 수 있다. 예를 들어, 제1 또는 제2 전극 층의 두께는 1nm 내지 500nm일 수 있다.

[0017] 제1 또는 제2 전극 층에 외부 회로를 통하여 인가되는 전압은 본 출원의 목적을 손상시키지 않은 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다. 제1 또는 제2 전극 층에 인가되는 전압이 높을수록 전기변색 소자의 특성은 우수하지만 소자의 열화를 가속시켜 내구성은 저하될 수도 있다. 이러한 점을 고려하여, 제1 또는 제2 전극 층에 외부 회로를 통하여 인가되는 전압을 적절히 조절할 수 있다. 예를 들어, 제1 또는 제2 전극 층에 외부 회로를 통하여 인가되는 전압은 -5 V 내지 + 5 V 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 착색 및 탈색 시의 전압은 동일 또는 상이할 수 있으며, 이는 필요에 따라 적절히 조절될 수 있다. 상기 전압은 교류 전원에 의해 인가될 수 있으며, 상기 전압을 인가하는 전원장치나 그 방식은 당업자에 의해 적절히 선택될 수 있다.

[0018] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 출원의 전기변색 소자는 상기 제1 및 제2 전극 층의 일면에 각각 배치된 제1 및 제2 기판을 더 포함할 수 있다. 상기 제1 및 제2 기판은 각각 유리 기판 또는 폴리머 기판일 수 있다. 구체적으로 제1 및 제2 기판은 각각 유리, 유리섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 본 출원의 일 실시예에 의하면 제1 기판은 유리 기판일 수 있고 제2 기판은 폴리머 기판일 수 있다.

[0019] [복합 전기변색 층]

[0020] 복합 전기변색 층은 복수의 전기변색 층들의 적층 구조를 가질 수 있다. 본 명세서에서 복수의 전기변색 층들의 적층 구조는 적어도 2장 이상의 전기변색 층들의 적층 구조를 의미할 수 있다. 본 명세서에서 전기변색 층을 언급하면서, "복합" 또는 "복수"로 한정하지 않는 경우, 그 전기변색 층은 독립적으로 형성된 1장의 전기변색 층을 의미할 수 있다. 상기 복합 전기변색 층은 필요에 따라 2장, 3장, 4장, 5장 또는 그 이상의 수의 전기변색 층들의 적층 구조를 가질 수 있다.

[0021] 상기 복수의 전기변색 층들 중 적어도 2장의 전기변색 층들은 밀도가 서로 상이할 수 있다. 상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층들 중 밀도가 더 높은 전기변색 층이 밀도가 더 낮은 전기변색 층에 비하여 상기 제1 전극 층에 더 가깝게 배치될 수 있다. 상기 배치를 통하여 전해질 층 내의 이온(예를 들어, Li⁺ 이온)이 전극 층 내로 침투하는 것을 방지함으로써, 전해질 층 내의 이온과 전극층 재료(예를 들어, ITO)의 부반응으로 인한 열화 현상을 감소시킬 수 있으므로 우수한 전기변색 속도 및 내구성을 나타낼 수 있다.

[0022] 하나의 예시에서, 상기 복합 전기변색 층이 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층들의 적층 구조를 갖는 경우, 밀도가 더 높은 전기변색 층이 제1 전극층에 인접하게 배치될 수 있고, 밀도가 더 낮은 층이 전해질 층에 인접하게 배치될 수 있다. 다른 하나의 예시에서, 상기 복합 전기변색 층이 밀도가 서로 상이한 3장 이상의 전기변색 층들의 적층 구조를 갖는 경우, 밀도가 가장 높은 전기변색 층이 제1 전극층에 인접하고, 밀도가 가장 낮은 전기변색 층이 전해질 층에 인접하도록 배치될 수 있다. 또한, 제1 전극 층 측에서 전해질 층 측으로 갈수록 전

기변색 층들의 밀도가 낮아질수록 배치될 수 있다.

- [0023] 상기 복수의 전기변색 층들은, 예를 들어, 밀도가 서로 상이한 적어도 2장의 전기변색 층들은 서로 인접하도록 배치될 수 있다. 따라서, 본 출원의 전기변색 소자에 따르면, 상기 밀도가 서로 상이한 적어도 2장의 전기변색 층이 서로 인접한 상태로 구동할 수 있다.
- [0024] 상기 복수의 전기변색 층들은, 예를 들어, 밀도가 서로 상이한 적어도 2장의 전기변색 층은 서로 직접 적층되어 있을 수 있다. 본 명세서에서 A 및 B가 서로 직접 적층되어 있다는 것은 A와 B의 사이에 점착제 층 또는 점착제 층 등의 중간층의 존재 없이 서로 적층되어 있음을 의미할 수 있다. 상기 2장 이상의 전기변색 층을 서로 직접 적층하는 것은 예를 들어 어느 하나의 전기변색 층 상에 다른 하나의 전기변색 층을 증착하거나 코팅하는 것에 의하여 수행될 수 있다.
- [0025] 상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층의 밀도 차는 본 출원의 목적을 고려하여 적절히 선택될 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 밀도 차는 0.1 g/cm^3 , 0.2 g/cm^3 , 0.3 g/cm^3 , 0.4 g/cm^3 또는 0.5 g/cm^3 이상일 수 있다. 또한, 상기 밀도 차의 상한은 3.0 g/cm^3 이하일 수 있다. 상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층의 밀도 차가 상기 범위인 경우, 생산성이 증대되고, 전기변색 속도 및 내구성이 우수한 전기변색 소자를 구현한다는 측면에서 유리할 수 있다.
- [0026] 상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층의 각각의 밀도는 본 출원의 목적을 고려하여 적절히 선택될 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층 중에서 밀도가 더 높은 전기변색 층의 밀도는 5.0 g/cm^3 내지 8.0 g/cm^3 일 수 있다. 구체적으로, 밀도가 더 높은 전기변색 층의 밀도는 5.0 g/cm^3 이상, 5.25 g/cm^3 이상, 5.5 g/cm^3 이상, 5.75 g/cm^3 이상, 6 g/cm^3 이상 또는 6.25 g/cm^3 이상일 수 있고, 8.0 g/cm^3 이하, 7.5 g/cm^3 이하, 7.0 g/cm^3 이하 또는 6.5 g/cm^3 이하일 수 있다. 상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층 중에서 밀도가 더 낮은 전기변색 층의 밀도는 3.0 g/cm^3 내지 7.0 g/cm^3 일 수 있다. 구체적으로, 밀도가 더 낮은 전기변색 층의 밀도는 3.0 g/cm^3 이상, 3.5 g/cm^3 이상, 4.0 g/cm^3 이상, 4.5 g/cm^3 이상, 5.5 g/cm^3 이상 또는 5.5 g/cm^3 이상일 수 있고, 7.0 g/cm^3 이하, 6.5 g/cm^3 이하 또는 6.0 g/cm^3 이하일 수 있다. 전기변색 층의 각 밀도가 상기 범위인 경우, 생산성이 증대되고, 전기변색속도 및 내구성이 우수한 전기변색 소자를 구현한다는 측면에서 유리할 수 있다.
- [0027] 상기 복합 전기변색 층에 포함되는 개별 전기변색 층들의 두께는 본 출원의 목적을 고려하여 적절히 선택될 수 있다. 하나의 예시에서, 개별 전기변색 층의 두께는 각각 10nm 내지 800nm일 수 있다. 구체적으로, 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층 중에서 밀도가 더 높은 전기변색 층의 두께는 10nm 내지 800nm일 수 있고, 밀도가 더 낮은 전기변색 층의 두께는 10nm 내지 800nm일 수 있다. 보다 구체적으로, 밀도가 더 높은 전기변색 층의 두께는 10nm 이상, 20nm 이상, 30nm 이상, 60nm 이상 또는 90nm 이상일 수 있고, 400nm 이하, 300nm 이하, 200nm 이하 또는 100nm 이하일 수 있다. 보다 구체적으로 밀도가 더 낮은 전기변색 층의 두께는 10nm 이상, 50nm 이상, 100nm 이상 또는 150nm 이상일 수 있고, 400nm 이하, 300nm 이하 또는 200nm 이하일 수 있다. 또한, 복합 전기변색 층 전체의 두께는 20nm 내지 810nm 일 수 있다. 보다 구체적으로, 복합 전기변색 층 전체의 두께는 20nm 이상, 60nm 이상, 100nm 이상, 140nm 이상 또는 180nm 이상일 수 있고, 810nm 이하, 700nm 이하, 600nm 이하, 500nm 이하, 400nm 이하 또는 300nm 이하일 수 있다. 복합 전기변색 층의 두께가 상기 범위를 만족하는 경우 생산성이 증대되고, 전기변색속도 및 내구성이 우수한 전기변색 소자를 구현한다는 측면에서 유리할 수 있다.
- [0028] 상기 밀도가 서로 상이한 적어도 2장의 전기변색 층은 서로 다른 물리적 구조를 통하여 구현될 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 밀도가 서로 상이한 적어도 2장의 전기변색 층들 중 어느 하나의 전기변색 층은 다공성 필름일 수 있다. 하나의 구체적인 예로, 상기 밀도가 서로 상이한 적어도 2장의 전기변색 층 중에서 밀도가 더 낮은 전기변색 층은 밀도가 더 높은 전기변색 층에 비하여 다공성 필름일 수 있다. 본 명세서에서 다공성 필름은 다공성 구조를 가지는 필름, 즉 필름의 내부 또는 표면에 복수의 공극(Porosity)이 존재하는 구조의 필름을 의미할 수 있다. 본 명세서에서 A가 B에 비하여 다공성 필름이라는 것은 A가 B에 비하여 공극을 더 많이 포함하는 것을 의미할 수 있다.
- [0029] 상기 복수의 전기변색 층들은, 예를 들어, 상기 밀도가 서로 상이한 적어도 2장의 전기변색 층들은 각각 전기변색 물질을 포함할 수 있다. 전기변색은 전기 신호에 따라 색이 가역적으로 변하는 현상으로서 전기변색은 전기

변색 물질에 전자 및 이온(H^+ , Li^+ 등)의 삽입/추출 과정에 의해 발생할 수 있다. 전기변색 물질은 이온 삽입에 의해 가역적으로 색깔을 띠는 환원 전기변색 물질과 이온 추출에 의해 가역적으로 색깔을 띠는 산화 전기변색 물질로 분류할 수 있다.

- [0030] 전기변색 물질로는 금속 산화물 전기변색물질, 금속 착화합물, 유기물 전기변색물질 또는 전도성 고분자 전기변색물질 등을 사용할 수 있다.
- [0031] 금속 산화물 전기변색물질로는 예를 들어 텅스텐(W), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 니오븀(Nb), 크롬(Cr), 망간(Mn), 탄탈륨(Ta), 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co), 이리듐(Ir) 및 리튬니켈(LiNi)의 금속 산화물 중 하나 이상을 사용할 수 있다. 텅스텐(W), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 니오븀(Nb) 등의 금속 산화물은 환원 전기변색 물질로 분류될 수 있고, 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 탄탈륨(Ta), 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co), 이리듐(Ir) 또는 리튬니켈(LiNi) 등은 산화 전기변색 물질로 분류될 수 있다.
- [0032] 금속착화합물로는 예를 들어 프러시안 블루(Prussian blue), 프탈로시아닌(Phthalocyanines) 또는 비스무트(Bismuth) 등을 사용할 수 있다.
- [0033] 유기물 전기변색 물질로는 예를 들어 비올로겐 또는 퀴논 등을 사용할 수 있다.
- [0034] 전도성 고분자 전기변색 물질로는 예를 들어 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리안트라센(polyanthracene), 폴리플루오렌(polyfluorene), 폴리카바졸(polycarbazole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylenevinylene) 및 이들의 유도체 중 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0035] 하나의 예시에서, 상기 복수의 전기변색 층들은, 예를 들어, 상기 밀도가 서로 상이한 적어도 2장의 전기변색 층들은 각각 동일한 종류의 전기변색 물질을 포함할 수 있다. 하나의 예로 밀도가 서로 상이한 2장 이상의 전기변색 층은 각각 텅스텐 산화물(WO_x)을 포함할 수 있다. 본 출원의 전기변색 소자는 서로 동일한 종류의 전기변색 물질을 포함하는 2장 이상의 전기변색 층의 밀도를 서로 상이하게 구현하므로 전기변색 소자의 생산성 증대 및 재료에 기인한 공정 안정성의 문제를 해결 및 보완할 수 있다.
- [0036] [이온 저장층]
- [0037] 이온저장 층은 전기변색 층이 변색하도록 하는데 필요한 이온의 전하를 수용하고, 다시 내어주는 역할을 수행할 수 있다. 따라서, 이온저장 층과 전기변색 층간 전하 균형(charge balance)을 맞추기 위해, 이온저장 층은 전기변색 층에 상호보완적인 전도성 물질을 포함할 수 있다.
- [0038] 이온저장 층은 복합 전기변색 층이 환원 전기변색 물질을 포함하는 경우 산화성 전도 물질을 포함할 수 있다. 또는 이온 저장층은 복합 전기변색 층이 산화 전기변색 물질을 포함하는 경우 환원성 전도 물질을 포함할 수 있다.
- [0039] 하나의 예로, 이온저장 층에 포함되는 전도성 물질은 전기변색 물질일 수 있다. 복합 전기변색 층이 환원 전기변색 물질을 포함하는 경우 이온저장 층은 산화 전기변색 물질을 포함할 수 있고, 복합 전기변색 층이 산화 전기변색 물질을 포함하는 경우 이온저장 층은 환원 전기변색 물질을 포함할 수 있다. 본 출원의 일 실시예에 의하면, 텅스텐 산화물(WO_3)이 복합 전기변색 층에 사용된 경우, 리튬니켈 산화물($LiNi_xO_y$) 이 이온저장 층에 사용될 수 있다.
- [0040] 또는 이온저장 층은 복합 전기 변색 층이 환원 변색 물질을 포함하는지 산화 변색 물질을 포함하는지에 관계없이 적절한 전도성 물질, 예를 들어 전도성 그래파이트와 같은 전도성 물질을 포함할 수도 있다.
- [0041] 이온 저장 층의 두께는 본 출원의 목적을 손상시키지 않는 범위 내에서 적절히 선택될 수 있다. 예를 들어 이온 저장 층의 두께는 20nm 내지 810nm일 수 있다. 이온 저장 층의 두께가 상기 범위를 만족하는 경우 전기변색 속도 및 안정성이 향상된 전기변색 소자를 제공할 수 있다.
- [0042] [전해질 층]
- [0043] 전해질 층은 전해질염을 포함할 수 있다. 구체적으로 전해질 층은 전해질염을 용해시킨 액상전해질, 젤상전해질, 고상전해질, 고분자전해질 및 젤상고분자전해질로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있고, 액상전해질의 경우에는 용매에 전해질염이 용해된 것일 수 있다. 본 출원의 일 실시예에 의하면 전해질은 젤상 고분자전해질일 수 있다.
- [0044] 상기 전해질염은 유기 전해질염 또는 무기 전해질염일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 전해질염은 리튬염, 포타

습염, 소듐염 또는 암모늄염 등을 포함할 수 있고, 예를 들어 전해질염은 n-Bu₄NC10₄, n-Bu₄NPF₆, NaBF₄, LiClO₄, LiPF₆, LiBF₄, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiCF₃SO₃, C₂F₆LiNO₄S₂, K₄Fe(CN)₆ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0045] 상기 용매는 비수성 용매라면 적용할 수 있고, 구체적으로 디칼로메탄, 클로로포름, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 테트라하이드로퓨란(THF), 뷰틸렌 카보네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0046] 전해질 층의 두께는 본 출원의 목적을 손상시키지 않는 범위 내에서 적절히 선택될 수 있다. 예를 들어 전해질 층의 두께는 400nm 내지 2000nm일 수 있다. 전해질 층의 두께가 상기 범위를 만족하는 경우 전기변색 속도 및 안정성이 향상된 전기변색 소자를 제공할 수 있다.

[0047] 본 출원은 또한 전기변색 소자의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 제조 방법은 전술한 전기변색 소자의 제조 방법일 수 있다. 상기 제조 방법은 제1 전극 층 상에 복합 전기변색 층, 전해질 층, 이온저장 층 및 제2 전극 층을 순차로 적층하는 공정을 포함할 수 있다. 상기 제조 방법에서 상기 복합 전기변색 층은 복수의 전기변색 층들을 포함하며, 상기 복수의 전기변색 층들 중 적어도 2장의 전기변색 층들은 밀도가 서로 상이하고, 상기 밀도가 서로 상이한 2장의 전기변색 층들 중 밀도가 더 높은 전기변색 층이 밀도가 더 낮은 전기변색 층에 비하여 상기 제1 전극 층에 인접하게 배치되도록 적층할 수 있다. 상기 제조 방법에서, 제1 전극층, 복합 전기변색 층, 전해질 층, 이온저장 층 및 제2 전극 층에 대한 세부적인 사항은 상기 전기변색 소자의 항목에서 기술한 내용이 동일하게 적용될 수 있다.

[0048] 상기 제조 방법에 있어서, 층간 적층 방법은 공지된 방법을 적절히 선택하여 이루어질 수 있다. 하나의 예시에서, 스퍼터링(sputtering), 졸겔(sol-Gel)법, 전자빔 증착(e-beam evaporation), 펄스레이저증착(pulsed laser deposition), CVD(chemical vapor deposition), 스핀코팅(spin coating) 또는 딥코팅(dip coating) 중 어느 하나의 방법을 사용하여, 각 층을 형성할 수 있다.

[0049] 상기 제조 방법에 있어서, 2장 이상의 전기변색 층의 밀도를 서로 상이하게 조절하는 것은 어느 하나의 전기변색 층을 다른 인접하는 전기변색 층에 비하여 다공성 필름의 형태로 적층하는 것에 의하여 수행될 수 있다. 다공성 필름에 대한 세부적인 사항은 상기 전기변색 소자의 항목에서 기술한 내용이 동일하게 적용될 수 있다.

[0050] 하나의 예시에서, 전기 변색 층을 다공성 필름의 형태로 적층하는 것은 전기 변색 층을 적층함에 있어서 스퍼터링(Sputtering) 공정을 적용하되 공정압 조건을 조절하는 것 또는 전자 빔 증착(E-beam evaporation) 공정을 적용하되 가스 조건을 조절하는 것에 의하여 수행될 수 있다. 스퍼터 공정에서 공정압 조건 또는 전자 빔 증착 공정에서 가스 조건은 구현하고자 하는 밀도에 따라 적절히 선택될 수 있다.

[0051] 하나의 예로, 스퍼터링 공정을 적용하는 경우 공정압이 높을수록 전기변색 층의 밀도가 감소하는 경향이 있다. 혹은, 전자 빔 증착 공정을 적용하는 경우 가스 주입을 통하여 공정압이 높아질수록 전기변색 층의 밀도가 감소하는 경향이 있다. 한편, 스퍼터링 공정의 소스는 금속 성분의 단단한 고체이고, 전자 빔 증착 공정의 소스는 Granule 형태의 고체이므로, 스퍼터링과 전자 빔 증착의 소스의 차이로 인하여 공정 상의 밀도의 차이는 존재할 수 있다.

[0052] 본 출원의 전기변색 소자는 전기변색 속도 및 안정성이 향상되는 효과를 가진다. 이러한 전기변색 소자는 스마트 윈도우, 스마트 거울, 디스플레이, 전자 종이, 능동 미체(adaptive camouflage) 등의 다양한 장치에 유용하게 사용될 수 있다. 상기와 같은 장치를 구성하는 방식은 특별히 제한되지 않고 본 출원의 전기변색 소자가 적용되는 한 통상적인 방식이 적용될 수 있다.

발명의 효과

[0053] 본 출원은 생산성이 증대되고, 전기변색 속도 및 내구성이 향상된 전기변색 소자를 제공할 수 있다. 이러한 전기변색 소자는 스마트 윈도우, 스마트 거울, 디스플레이, 전자 종이, 능동 미체(adaptive camouflage) 등의 다양한 장치에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 본 출원 일 실시예에 따른 전기변색 소자를 예시적으로 나타낸다.

도 2 내지 5는 각각 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 전류 그래프이다.

도 6은 실시예 1의 750 cycle 시의 착색 및 탈색 이미지이다.
 도 7은 실시예 2의 750 cycle 시의 착색 및 탈색 이미지이다.
 도 8은 실시예 3의 400 cycle 시의 착색 이미지이다.
 도 9 내지 도 11은 각각 실시예 1 내지 3의 전하량 그래프이다.
 도 12 내지 도 14는 각각 실시예 1 내지 3의 투과도 및 전하량 그래프이다.
 도 15 내지 도 16은 각각 실시예 2 및 비교예 2의 전하량 그래프이다.
 도 17은 비교예 2의 50 cycle 시의 착색 이미지이다.
 도 18은 비교예 2의 투과도 및 전하량 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 출원의 내용을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 출원의 범위가 하기 제시된 내용에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0056] **측정예 1**

[0057] 전기변색 층 박막의 밀도는 XRR(X-ray reflectometry) 분석 방식을 이용하여 2theta 0.2도로부터 2.4도까지 매 0.002도 마다 1초씩 측정하였다.

[0058] **실시예 1 (Stack: Glass/ITO/WOx(1)/ WOx (2)/GPE/LiNixOy/ITO/PET film)**

[0059] 작업 전극의 제조

[0060] 유리 기판 상에 적층된 ITO 층 상에 DC 스퍼터를 이용하여 W(텅스텐) target에 플라즈마를 형성한 후, Ar 및 O₂ Gas를 챔버 내에 주입시켜 활성(Reactive) 반응을 통해 WOx(텅스텐 산화물)이 약 30nm 두께의 박막의 형태로 제공되도록 하여 제 1 전기변색 층(121)을 형성하였다. 상기 제1 전기변색 층(121) 상에 전자 빔 증착법에 의해 WOx Source를 High Voltage 6.03kV, Depo rate 0.5 nm/sec의 증착 속도로 셋팅하여 WOx(텅스텐 산화물)이 약 150 nm 두께의 박막의 형태로 제공되도록 하여 제 2 전기변색 층 (122)을 형성하였다. 상기 제 1 전기변색 층 (121)의 밀도는 약 6.3±0.1 g/cm³이고, 상기 제 2 전기변색 층 (122)의 밀도는 약 5.8±0.1 g/cm³이다.

[0061] 상대 전극의 제조

[0062] PET 필름 상에 적층된 ITO 층 상에 DC 스퍼터를 이용하여 LiNiO₂ Target에 플라즈마를 형성한 후, Ar 및 O₂ Gas를 챔버 내에 주입시켜 활성(Reactive) 반응을 통해, LiNixOy가 약 75nm의 두께의 박막으로 제공되도록 하여 이온저장 층(22)을 형성하였다.

[0063] 전기변색 소자의 제조

[0064] PC(propylene carbonate)와 LiClO₄의 혼합물을 포함하는 겔 폴리머 전해질을 이용하여, 제2 전기변색 층(122)과 이온 저장 층(21)이 겔 폴리머 전해질(3)에 접하도록 작업 전극과 상대 전극을 합착하여 전기변색 소자를 제조하였다.

[0065] **실시예 2 (Stack: Glass/ITO/WOx(1)/ WOx (2)/GPE/LiNixOy/ITO/PET film)**

[0066] 실시예 1에서 제 1 전기변색 층 (121)을 형성함에 있어서, DC 스퍼터 시간을 2배 증가시켜 약 60nm의 두께의 박막의 형태로 제공한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 전기변색 소자를 제조하였다. 제1 전기변색 층 박막(121)의 밀도는 약 6.3±0.1 g/cm³이고, 제2 전기변색 층 박막(122)의 밀도는 약 5.8±0.1 g/cm³이다.

[0067] **실시예 3 (Stack: Glass/ITO/WOx(1)/ WOx (2)/GPE/LiNixOy/ITO/PET film)**

[0068] 실시예 1에서 제1 전기변색 층 박막(121)을 형성함에 있어서, DC 스퍼터 시간을 3배 증가시켜 약 90nm의 두께의 박막의 형태로 제공한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 전기변색 소자를 제조하였다. 제1 전기변색 층 박막(121)의 밀도는 약 6.3±0.1 g/cm³이고, 제2 전기변색 층 박막(122)의 밀도는 약 5.8±0.1

g/cm³이다.

[0069] **비교예 1 (Stack: Glass/ITO/WO_x/GPE/LiNi_xO_y/ITO/PET film)**

[0070] 실시예 1에서 작업 전극을 제조함에 있어서, 제1 전기변색 층 박막(121)을 형성함에 있어서, DC 스퍼터 시간을 14배 증가시켜 약 420nm 두께의 박막의 단층 구조로 전기변색 층을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 전기변색 소자를 제조하였다. 전기변색 층 박막의 밀도는 약 6.3±0.1 g/cm³이다.

[0071] **비교예 2 (Stack: Glass/ITO/WO_x(2)/ WO_x (1)/GPE/LiNi_xO_y/ITO/PET film)**

[0072] 실시예 2에서 작업 전극을 제조함에 있어서, ITO 전극층 상에 밀도가 약 5.8±0.1 g/cm³인 제2 전기변색 층 (122)을 먼저 형성하고, 상기 제2 전기변색 층(122) 상에 밀도가 약 6.3±0.1 g/cm³인 제1 전기변색 층(121)을 형성한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방식으로 전기변색 소자를 제조하였다.

[0073] **전기변색 소자의 구동 및 열화 평가**

[0074] 실시예 및 비교예에서 제조된 전기변색 소자에 대하여 하기 조건으로 구동하고 열화(Degradation) 여부를 평가 하고, 그 결과를 도 2 내지 9에 도시하였다.

[0075] - 구동 Bias: -2 내지 +2 V의 교류 전압

[0076] - Duration Time: 100s (착색) - 100s (탈색)

[0077] 도 2 내지 도 5는 각각 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 전기변색 소자의 경과 시간 및 Cycle 수에 따른 착·탈 색시의 전류량 변화를 나타낸다. 도 2 내지 도 5에 나타낸 바와 같이, 비교예 1은 100 Cycle 이후 열화가 발생하는 반면 실시예 1 내지 2은 800 Cycle 이상에서도 열화가 발생하지 않으며, 실시예 3은 약 150 Cycle까지 열화가 발생하지 않아 비교예 1에 비하여 내구성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 도 7 및 도 8은 각각 실시예 1 및 2의 전기변색 소자의 750 Cycle 구동 후 착색 및 탈색 이미지이고, 도 9는 실시예 3에 대한 400 Cycle 구동 후 착색 이미지이다. 실시예 3은 400 Cycle에서 열화가 진행되어 착색 및 탈색 시의 색 차이가 없었다. 도 9 내지 도 11은 각각 실시예 1 내지 3의 전기변색 소자의 경과 시간에 따른 착·탈색시의 전하량(Charge) 변화를 나타낸다. 전하량이 많을수록 Li⁺ 이온이 착·탈색 또는 전기변색에 많은 기여를 하는 것을 의미할 수 있다. 도 9 및 도 11에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 및 2의 경우 약 750 Cycle까지는 전하량 감소 없이 안정적인 전기변색 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 도 12 내지 14는 각각 실시예 1 내지 3의 전기변색 소자의 Cycle 수에 따른 착·탈색시의 투과도 및 전하량 변화를 나타낸다.

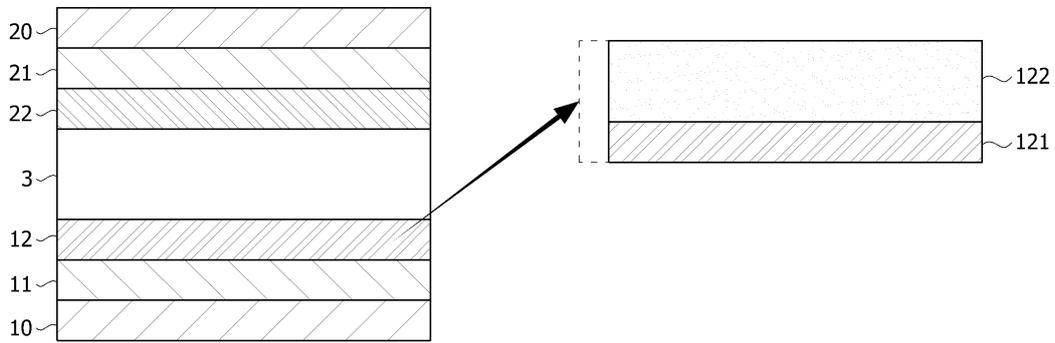
[0078] 도 15 내지 도 16은 각각 실시예 2 및 비교예 2의 전기변색 소자의 경과 시간에 따른 착·탈색시의 전하량 변화를 나타낸다. 도 15 내지 도 16에 나타낸 바와 같이, 실시예 2는 경과 시간에 따른 전하량 감소 없이 안정적인 전기변색 특성을 나타내는 반면, 비교예 2는 50 Cycle 후에 전하량이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 도 17은 비교예 2의 50 cycle 구동 후 착색 이미지이다. 비교예 2는 50 Cycle 구동 후 열화가 진행되어 착색 및 탈색 시의 색 차이가 없었다. 도 18은 비교예 2의 전기변색 소자의 Cycle 수에 따른 착·탈색시의 투과도 및 전하량 변화를 나타낸다.

부호의 설명

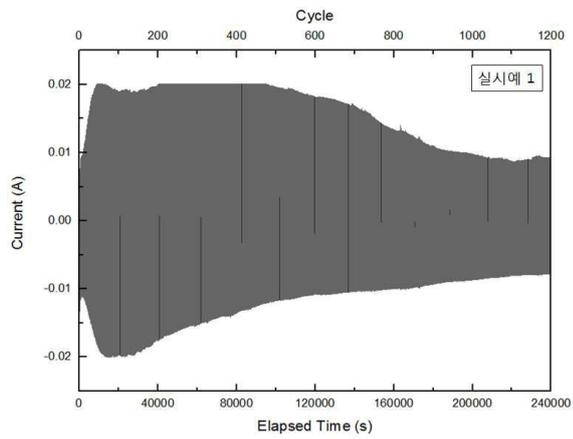
[0079] 10: 제1 기판, 11: 제1 전극 층, 12: 복합 전기변색 층, 122: 제2 전기변색 층, 121: 제1 전기변색 층, 20: 제 2 기판, 21: 제2 전극 층, 22: 이온저장 층, 3: 전해질층

도면

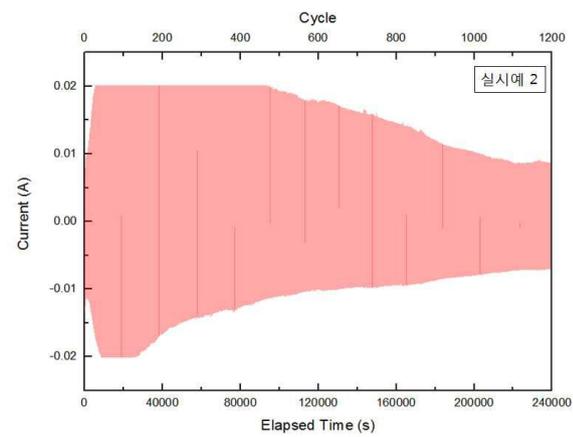
도면1



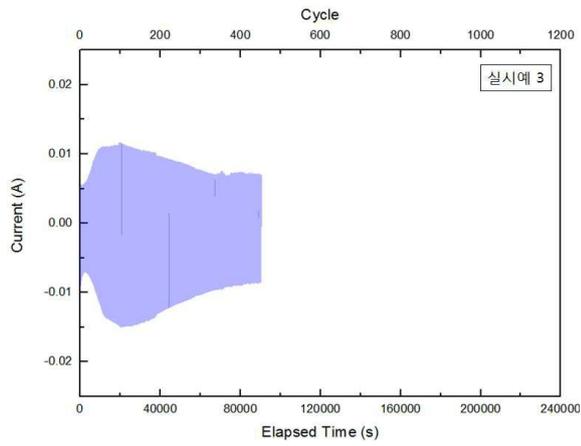
도면2



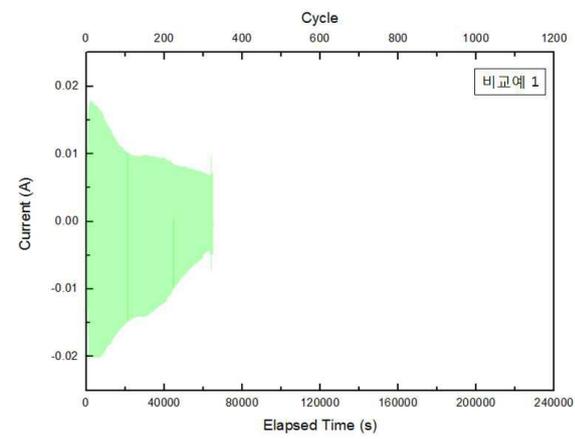
도면3



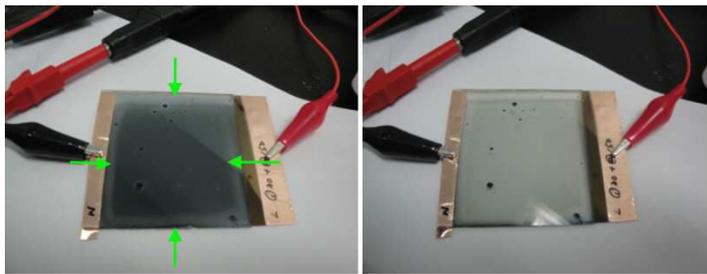
도면4



도면5



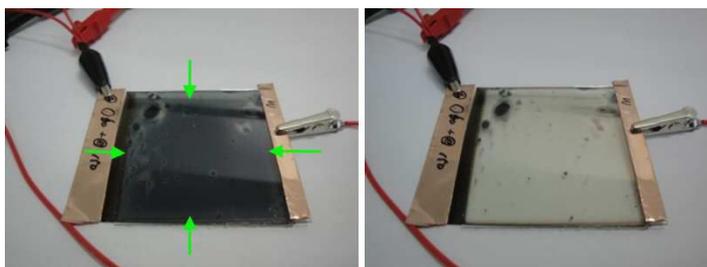
도면6



750 cycle 착색 (실시예 1)

750 cycle 탈색 (실시예 1)

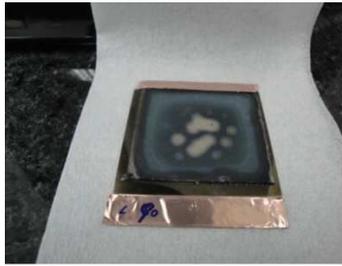
도면7



750 cycle 착색 (실시예 2)

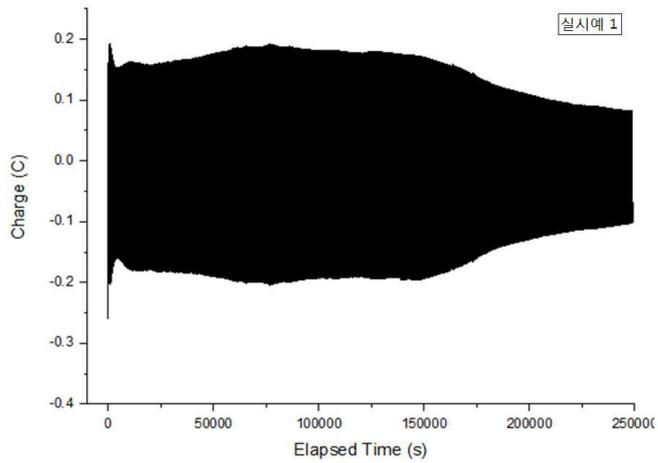
750 cycle 탈색 (실시예 2)

도면8

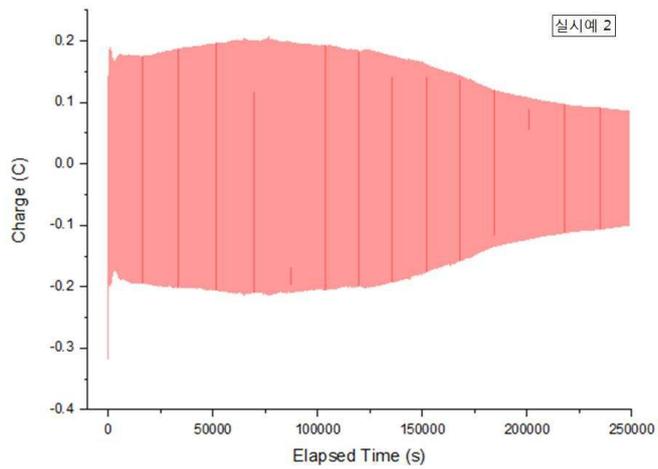


400 cycle 착색 (실시예 3)

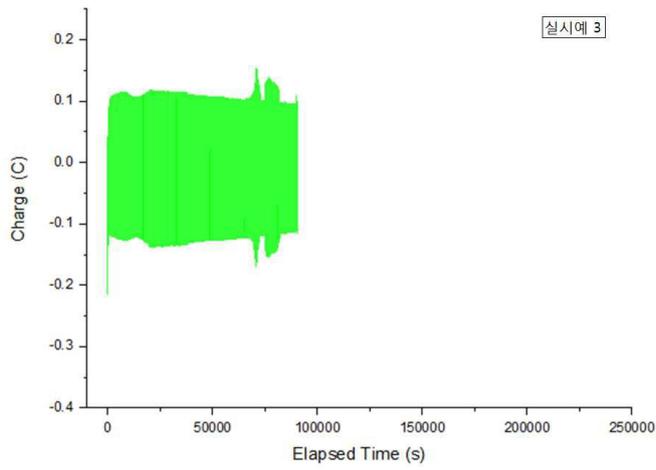
도면9



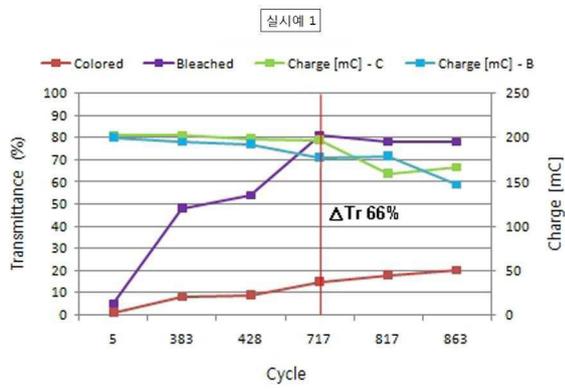
도면10



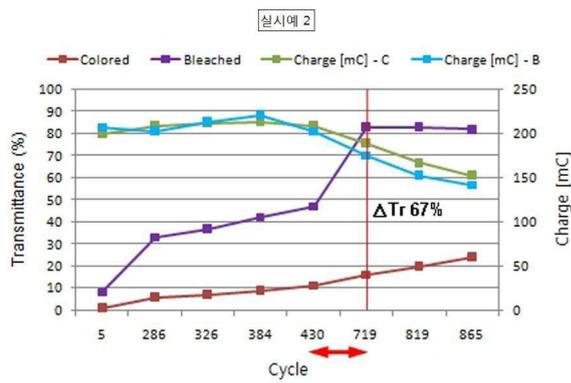
도면11



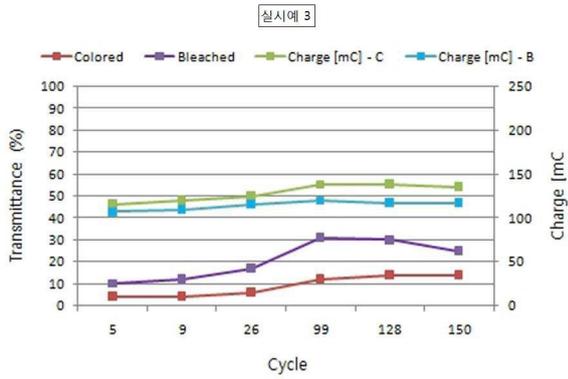
도면12



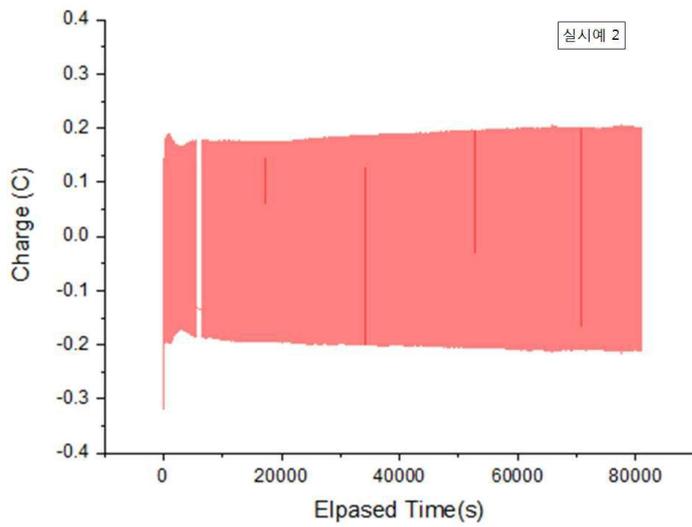
도면13



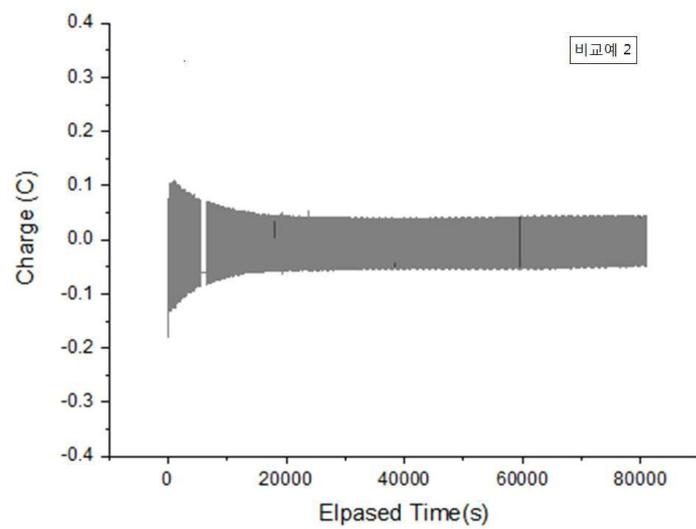
도면14



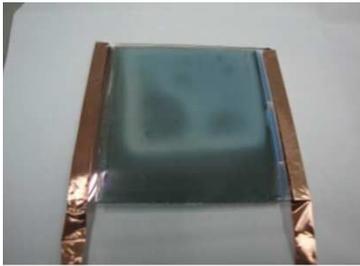
도면15



도면16



도면17



50 cycle 착색 (비교예 2)

도면18

