



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월06일
 (11) 등록번호 10-1682575
 (24) 등록일자 2016년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G02F 1/15 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0078046
 (22) 출원일자 2009년08월24일
 심사청구일자 2014년08월22일
 (65) 공개번호 10-2011-0020436
 (43) 공개일자 2011년03월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 US20080128287 A1*
 KR1020060088152 A*
 KR1020080099440 A*
 JP2008181003 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
 경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
인하대학교 산학협력단
 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
 (72) 발명자
전석진
 대전광역시 유성구 대학로 291, 한국과학기술원
 서측생활관 5408호 (구성동)
노창호
 경기도 수원시 영통구 봉영로 1526, 살구골7단지
 아파트 702동 1904호 (영통동)
이완인
 서울특별시 영등포구 도신로 31 306동 1102호 (대
 립동, 현대3차아파트)
 (74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

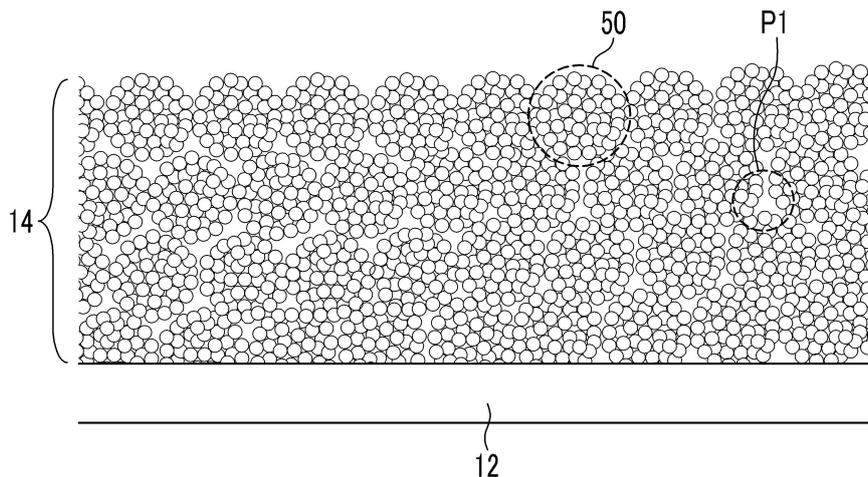
심사관 : 차건숙

(54) 발명의 명칭 **전기 변색 소자 및 그 제조 방법**

(57) 요약

서로 마주하는 제1 전극 및 제2 전극, 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 중 어느 하나 위에 위치하는 다공성 전기 변색 층, 그리고 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하고, 상기 다공성 전기 변색 층은 복수의 나노 입자들을 포함하는 나노 입자 클러스터, 그리고 전기 변색 물질을 포함하는 전기 변색 소자 및 그 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도2a



명세서

청구범위

청구항 1

서로 마주하는 제1 전극 및 제2 전극,
 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 중 어느 하나 위에 위치하는 다공성 전기 변색 층, 그리고
 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 전해질
 을 포함하고,
 상기 다공성 전기 변색 층은
 복수의 나노 입자들을 포함하는 나노 입자 클러스터,
 상기 나노 입자 클러스터들 사이에 형성되는 제1 공극, 그리고
 상기 나노 입자 클러스터 내에서 이웃하는 상기 나노 입자들 사이에 형성되는 제2 공극, 그리고
 전기 변색 물질
 을 포함하는 전기 변색 소자.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에서,
 상기 나노 입자는 금속 산화물을 포함하는 전기 변색 소자.

청구항 4

제3항에서,
 상기 금속 산화물은 티탄(Ti), 주석(Sn), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 알루미늄(Al), 스트론튬(Sr), 셀륨(Se), 니오븀(Nb), 바륨(Ba), 탄탈륨(Ta), 지르코늄(Zr), 납(Pb) 또는 이들 조합의 산화물을 포함하는 전기 변색 소자.

청구항 5

제1항에서,
 상기 다공성 전기 변색 층은 상기 나노 입자 클러스터들 사이에 위치하는 나노 입자를 더 포함하는 전기 변색 소자.

청구항 6

제1항에서,
 상기 다공성 전기 변색 층은 크기가 다른 상기 나노 입자 클러스터를 포함하는 전기 변색 소자.

청구항 7

제1항에서,
 상기 나노 입자 클러스터의 평균 입경은 100nm 내지 1 μ m인 전기 변색 소자.

청구항 8

제1항에서,
 상기 나노 입자의 평균 입경은 1 내지 50nm인 전기 변색 소자.

청구항 9

제1항에서,
 상기 다공성 전기 변색 층은 30 내지 70%의 반사도를 가지는 전기 변색 소자.

청구항 10

제1항에서,
 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극은 각각 제1 기판 및 제2 기판 위에 형성되어 있고,
 상기 제1 기판 및 상기 제2 기판은 고분자 수지를 포함하는
 전기 변색 소자.

청구항 11

전극 위에 나노 입자 클러스터를 포함하는 페이스트를 도포하는 단계,
 상기 도포된 페이스트를 열처리하여 다공성 전기 변색 층을 형성하는 단계, 그리고
 상기 다공성 전기 변색 층을 전기 변색 물질 용액에 담지하는 단계
 를 포함하고,
 상기 나노 입자 클러스터는 복수의 나노 입자들을 포함하며,
 상기 다공성 전기 변색 층은
 상기 나노 입자 클러스터들 사이에 형성되는 제1 공극, 그리고
 상기 나노 입자 클러스터 내에서 이웃하는 상기 나노 입자들 사이에 형성되는 제2 공극을 가지는 전기 변색 소
 자의 제조 방법.

청구항 12

제11항에서,
 상기 페이스트를 열처리하는 단계는 200 $^{\circ}$ C 보다 낮은 온도에서 수행하는 전기 변색 소자의 제조 방법.

청구항 13

제12항에서,
 상기 페이스트를 열처리하는 단계는 100 내지 160 $^{\circ}$ C에서 수행하는 전기 변색 소자의 제조 방법.

청구항 14

제11항에서,

상기 페이스트는 상기 나노 입자 클러스터와 복수의 나노 입자가 혼합되어 있는 전기 변색 소자의 제조 방법.

청구항 15

제11항에서,

상기 페이스트는 크기가 다른 상기 나노 입자 클러스터들을 포함하는 전기 변색 소자의 제조 방법.

청구항 16

제11항에서,

상기 페이스트는 산(acid) 성분을 더 포함하는 전기 변색 소자의 제조 방법.

발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 전기 변색 소자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기 변색(electrochromic)은 전압이 인가되었을 때 전류의 흐름 방향에 의해 가역적으로 색이 변하는 현상을 말하며, 전기 변색 물질은 전기 화학적 산화 및 환원 반응에 의해 재료의 광 특성이 가역적으로 변화할 수 있는 물질을 말한다. 즉 전기 변색 물질은 전기장이 인가되지 않을 때 색을 표시하지 않다가 전기장이 인가되어 전자를 받아 환원되면 색을 표시하는 특성을 가질 수 있으며, 또는 이와 반대로 전기장이 인가되지 않을 때 색을 표시하다가 전기장이 인가되어 전자를 잃어 산화되면 색이 소멸되는 특성을 가질 수 있다.

[0003] 전기 변색 소자는 이러한 전기 변색 물질의 특성을 이용하여 전류에 따라 광 투과 특성을 변화할 수 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0004] 전기 변색 소자는 스마트 윈도우(smart window)와 같은 광 투과 특성을 이용하는 소자 및 전자 페이퍼와 같은 표시 장치(display)에 응용될 수 있는데, 이 경우 응답 속도가 중요하다. 또한 전기 변색 소자는 휴대성 등을 고려하여 플렉서블 특성을 가지는 소자로 제조될 필요가 있다.

[0005] 따라서 본 기재의 일 측면은 플렉서블 특성을 가지면서도 응답 속도를 개선할 수 있는 전기 변색 소자를 제공한다.

[0006] 본 기재의 다른 측면은 비교적 낮은 온도에서 공정이 가능하고 공정을 단순화할 수 있는 전기 변색 소자의 제조 방법을 제공한다.

과제 해결수단

[0007] 본 기재의 일 측면에 따른 전기 변색 소자는 서로 마주하는 제1 전극 및 제2 전극, 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 중 어느 하나 위에 위치하는 다공성 전기 변색 층, 그리고 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하고, 상기 다공성 전기 변색 층은 복수의 나노 입자들을 포함하는 나노 입자 클러스터, 그리

고 전기 변색 물질을 포함한다.

- [0008] 상기 다공성 전기 변색 층은 상기 나노 입자 클러스터들 사이에 형성되는 제1 공극, 그리고 상기 나노 입자 클러스터 내에서 이웃하는 상기 나노 입자들 사이에 형성되는 제2 공극을 가질 수 있다.
- [0009] 상기 나노 입자는 금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 금속 산화물은 티탄(Ti), 주석(Sn), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 알루미늄(Al), 스트론튬(Sr), 셀레늄(Se), 니오븀(Nb), 바륨(Ba), 탄탈륨(Ta), 지르코늄(Zr), 납(Pb) 또는 이들 조합의 산화물을 포함할 수 있다.
- [0011] 상기 다공성 전기 변색 층은 상기 나노 입자 클러스터들 사이에 위치하는 나노 입자를 더 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 다공성 전기 변색 층은 크기가 다른 상기 나노 입자 클러스터를 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 나노 입자 클러스터의 평균 입경은 약 100nm 내지 1 μ m일 수 있다.
- [0014] 상기 나노 입자의 평균 입경은 약 1 내지 50nm일 수 있다.
- [0015] 상기 다공성 전기 변색 층은 약 30 내지 70%의 반사도를 가질 수 있다.
- [0016] 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극은 각각 제1 기판 및 제2 기판 위에 형성될 수 있고, 상기 제1 기판 및 상기 제2 기판은 고분자 수지를 포함할 수 있다.
- [0017] 본 기재의 다른 측면에 따른 전기 변색 소자의 제조 방법은 전극 위에 나노 입자 클러스터를 포함하는 도전성 페이스트를 도포하는 단계, 상기 도포된 도전성 페이스트를 열처리하여 다공성 전기 변색 층을 형성하는 단계, 그리고 상기 다공성 전기 변색 층을 전기 변색 물질 용액에 담지하는 단계를 포함한다.
- [0018] 상기 도전성 페이스트를 열처리하는 단계는 약 200 $^{\circ}$ C 보다 낮은 온도에서 수행할 수 있다.
- [0019] 상기 도전성 페이스트를 열처리하는 단계는 약 100 내지 160 $^{\circ}$ C에서 수행할 수 있다.
- [0020] 상기 도전성 페이스트는 상기 나노 입자 클러스터와 복수의 나노 입자가 혼합되어 있을 수 있다.
- [0021] 상기 도전성 페이스트는 크기가 다른 상기 나노 입자 클러스터들을 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 도전성 페이스트는 산(acid) 성분을 더 포함할 수 있다.

효 과

- [0023] 전기 변색 소자의 색 특성 및 응답 속도를 개선할 수 있다. 비교적 저온의 열처리에 의하여 나노 입자들의 밀착성을 높일 수 있어서 고온 공정이 필요하지 않으므로 플렉서블 전기 변색 소자를 제조할 수 있으며 별도로 반사판이 필요하지 않으므로 공정을 단순화할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 구현예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.
- [0025] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [0026] 그러면 본 발명의 일 구현예에 따른 전기 변색 소자에 대하여 도 1을 참고하여 설명한다.
- [0027] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 전기 변색 소자를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0028] 도 1을 참고하면, 전기 변색 소자는 서로 마주하는 하부 기판(10)과 상부 기판(20); 하부 기판(10)과 상부 기판(20) 위에 각각 형성되어 있는 하부 전극(12)과 상부 전극(22); 하부 기판(10)과 상부 기판(20) 사이에 채워져

있는 전해질(30) 및 하부 전극(12) 위에 형성되어 있는 다공성 전기 변색 층(14)을 포함한다.

- [0029] 하부 기관(10) 및 상부 기관(20)은 투명 유리 또는 고분자 수지로 만들어질 수 있으며, 고분자 수지는 예컨대 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌테르프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에테리미드, 폴리에테르술폰, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0030] 하부 전극(12)은 투명성을 가지는 도전성 물질로 만들어질 수 있으며 예컨대 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxidem ITO) 또는 불소 함유 틴 옥사이드(fluorine containing tin oxide, FTO)와 같은 무기 도전성 물질이나 폴리아세틸렌 또는 폴리티오펜과 같은 유기 도전성 물질을 포함할 수 있다.
- [0031] 상부 전극(22)은 투명 또는 불투명의 도전성 물질로 만들어질 수 있으며 예컨대 인듐 틴 옥사이드(ITO), 불소 함유 틴 옥사이드(FTO), Al과 같은 금속, 안티몬 함유 틴 옥사이드(antimony doped tin oxide, ATO) 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0032] 하부 기관(10)과 상부 기관(20)은 간격재(15)에 의해 고정되어 있으며, 하부 기관(10)과 상부 기관(20) 사이에는 전해질(30)이 채워져 있다.
- [0033] 전해질(30)은 전기 변색 물질과 반응하는 산화/환원 물질을 공급하며, 액체 전해질 또는 고체 고분자 전해질일 수 있다. 액체 전해질로는 예컨대 LiOH 또는 LiClO₄와 같은 리튬 염, KOH과 같은 포타슘 염 및 NaOH와 같은 소듐 염 등이 용매에 용해되어 있는 용액을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 고체 전해질로는 예컨대 폴리(2-아크릴아미노-2-메틸프로판 술폰산)(poly(2-acrylamino-2-methylpropane sulfonic acid) 또는 폴리에틸렌옥사이드(poly(ethylene oxide)) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 전자 주개 및 전자 받개 역할을 하는 화합물을 포함하여 산화 및 환원 속도를 높일 수 있으며, 이러한 화합물로는 예컨대 페로센(ferrocene)을 들 수 있다.
- [0034] 하부 전극(12) 위에는 다공성 전기 변색 층(14)이 형성되어 있다.
- [0035] 다공성 전기 변색 층(14)은 복수의 나노 입자(nanoparticle)를 포함하는 나노 입자 클러스터(nanoparticle cluster) 및 전기 변색 물질을 포함한다.
- [0036] 다공성 전기 변색 층(14)의 다양한 구현예에 대하여 도면을 참고하여 설명한다.
- [0037] 먼저 일 구현예에 따른 다공성 전기 변색 층(14)에 대하여 도 2a 및 도 2b를 참고하여 설명한다.
- [0038] 도 2a는 일 구현예에 따른 다공성 전기 변색 층을 확대하여 도시한 개략도이고, 도 2b는 도 2a의 다공성 전기 변색 층에 포함되어 있는 나노 입자 클러스터를 확대하여 도시한 개략도이다.
- [0039] 도 2a를 참고하면, 하부 전극(12) 위에 형성되어 있는 다공성 전기 변색 층(14)은 복수의 나노 입자 클러스터(50)를 포함한다. 나노 입자 클러스터(50)는 복수의 구형 입자가 뭉쳐진 다발(bunch) 모양이며, 하부 전극(12) 위에 불규칙하게 배열되어 있다. 나노 입자 클러스터(50)의 평균 입경은 약 100nm 내지 1 μ m일 수 있다. 다공성 전기 변색 층(14)은 이웃하는 나노 입자 클러스터(50) 사이에 위치하는 복수의 공극(P1)을 가진다.
- [0040] 도 2b를 참고하면, 나노 입자 클러스터(50)는 복수의 나노 입자(50a)가 서로 접촉하면서 하나의 무리를 이루고 있으며, 이웃하는 나노 입자(50a) 사이에는 공극(P2)을 가진다. 나노 입자 클러스터(50)를 이루는 나노 입자(50a)의 평균 입경은 약 1 내지 50nm일 수 있다.
- [0041] 나노 입자(50a)는 금속 산화물로 만들어질 수 있다. 금속 산화물은 티탄(Ti), 주석(Sn), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 알루미늄(Al), 스트론튬(Sr), 셀레늄(Se), 니오븀(Nb), 바륨(Ba), 탄탈륨(Ta), 지르코늄(Zr), 납(Pb) 또는 이들 조합의 산화물일 수 있으며, 예컨대 TiO₂, SnO₂, ZnO, PbO, FeTiO₃, BaTiO₃, Nb₂O₃, CeO₂ 일 수 있다.
- [0042] 다공성 전기 변색 층(14)은 나노 입자 클러스터(50) 표면에 흡착되어 있는 전기 변색 물질을 포함한다.
- [0043] 도 5는 나노 입자 클러스터 표면에 전기 변색 물질이 흡착되어 있는 모습을 예시적으로 보여주는 개략도이다.
- [0044] 도 5에서 보는 바와 같이, 전기 변색 물질(90)은 나노 입자 클러스터(50)의 표면, 구체적으로는 나노 입자 클러스터(90)를 이루는 나노 입자(50a)의 표면에 흡착되어 있다. 나노 입자 클러스터(50)는 공극(P2)을 사이에 두고 복수의 나노 입자(50a)가 뭉쳐져 있는 형태이므로, 나노 입자 클러스터(50)의 표면 또는 내부에서 전기 변색 물질(90)을 흡착할 수 있는 표면적이 넓다. 따라서 나노 입자(50a) 및 나노 입자 클러스터(50)에 많은 양의 전

기 변색 물질(90)을 흡착할 수 있어서 전기 변색 소자의 색 특성을 개선할 수 있다.

- [0045] 나노 입자 클러스터(50)는 복수의 나노 입자(50a)가 조밀하게 모여 있는 형태이므로, 열처리시 용매 증발로 인한 부피 수축이 일어날 경우 나노 입자 클러스터(50)가 크랙 등에 의한 구조적 스트레스를 효과적으로 흡수하여 나노 입자(50a) 사이의 밀착성을 높일 수 있다. 또한 이웃하는 나노 입자 클러스터(50)의 표면에 위치하는 나노 입자(50a) 사이의 밀착성 또한 개선되어 이웃하는 나노 입자 클러스터(50) 사이의 밀착성 또한 높일 수 있다.
- [0046] 따라서 약 200℃ 이하의 비교적 저온의 열처리로도 나노 입자(50a)들 사이의 밀착성을 충분히 높일 수 있어서 고온의 열처리가 필요하지 않으며, 이에 따라 고분자 수지로 만들어진 기판을 사용하는 플렉서블 전기 변색 소자에도 적용할 수 있다.
- [0047] 한편 이와 같이 서로 밀착된 나노 입자 클러스터(50)를 통하여 하부 전극(12)으로부터 전기 변색 물질(90)까지 전자 전달 능력을 높일 수 있어서 전기 변색 소자의 응답 속도 또한 개선할 수 있다.
- [0048] 또한 상술한 바와 같이 다공성 전기 변색 층(14)은 나노 입자 클러스터(50) 사이에 위치하는 복수의 공극(P1) 및 나노 입자 클러스터(50) 내의 나노 입자(50a) 사이에 위치하는 복수의 공극(P2)을 가지므로, 이들 공극(P1, P2)을 통해서 전해질이 용이하게 확산될 수 있어서 전기 변색 소자의 응답 속도를 개선할 수 있다.
- [0049] 또한 나노 입자 클러스터(50)는 구형의 나노 입자(50a)가 모여 이룬 구형체로서, 표면에서 높은 산란성을 가질 수 있다. 예컨대 나노 입자 클러스터(50)를 포함하는 다공성 전기 변색 층(14)은 가시광선 영역에서 약 30 내지 70%의 높은 반사도를 가질 수 있다. 따라서 전기 변색 소자에 별도의 반사판을 구비할 필요가 없어서 제조 공정을 단순화할 수 있다.
- [0050] 이하 다른 구현예에 따른 다공성 전기 변색 층(14)에 대하여 도 3을 참고하여 설명한다.
- [0051] 도 3은 다른 구현예에 따른 다공성 전기 변색 층을 확대하여 도시한 개략도이다.
- [0052] 도 3을 참고하면, 하부 전극(12) 위에 형성되어 있는 다공성 전기 변색 층(14)은 복수의 나노 입자 클러스터(50) 및 나노 입자(50b)를 포함한다.
- [0053] 나노 입자 클러스터(50)는 상술한 바와 같이 복수의 나노 입자(50a)가 공극을 사이에 두고 모여있는 형태이며, 약 100nm 내지 1 μ m의 평균 입경을 가질 수 있다. 나노 입자(50b)는 이웃하는 나노 입자 클러스터(50) 사이에 위치하며 약 1 내지 50nm의 평균 입경을 가질 수 있다.
- [0054] 다공성 전기 변색 층(14)은 이웃하는 나노 입자 클러스터(50) 사이 및 이웃하는 나노 입자 클러스터(50)와 나노 입자(50b) 사이에 복수의 공극(P3)을 가진다. 이하 또 다른 구현예에 따른 다공성 전기 변색 층(14)에 대하여 도 4a 및 도 4b를 참고하여 설명한다.
- [0055] 도 4a는 또 다른 구현예에 따른 다공성 전기 변색 층을 확대하여 도시한 개략도이고, 도 4b는 도 4a의 다공성 전기 변색 층에 포함되어 있는 나노 입자 클러스터를 확대하여 도시한 개략도이다.
- [0056] 도 4a를 참고하면, 하부 전극(12) 위에 형성되어 있는 다공성 전기 변색 층(14)은 크기가 다른 복수의 나노 입자 클러스터(50, 60, 70)를 포함한다. 여기서는 크기가 다른 세 종류의 나노 입자 클러스터(50, 60, 70)를 예시적으로 보였지만, 이에 한정되지 않고 다양한 크기를 가지는 나노 입자 클러스터(50, 60, 70)가 포함될 수 있다. 이웃하는 나노 입자 클러스터(50, 60, 70) 사이에는 복수의 공극(P4)이 위치한다.
- [0057] 도 4b를 참고하면, 크기가 다른 나노 입자 클러스터(50, 60, 70)는 각각 복수의 나노 입자(50a, 60a, 70a)가 모여있는 다발이다. 각 나노 입자 클러스터(50, 60, 70)는 이웃하는 나노 입자(50a, 60a, 70a) 사이에 공극(P2, P5, P6)을 가진다. 나노 입자 클러스터(50, 60, 70)의 평균 입경은 약 100nm 내지 1 μ m 범위에서 선택될 수 있으며, 나노 입자(50a, 60a, 70a)의 평균 입경은 약 1 내지 50nm 범위에서 선택될 수 있다.
- [0058] 이와 같이 다공성 전기 변색 층(14)은 크기가 다른 복수의 나노 입자 클러스터(50, 60, 70)를 포함함으로써, 크기가 작은 나노 입자 클러스터가 크기가 큰 나노 입자 클러스터 사이에 조밀하게 배열될 수 있어서 나노 입자 클러스터(50, 60, 70) 사이의 밀착성을 높일 수 있다. 따라서 전기 변색 소자의 응답 속도를 개선할 수 있을 뿐만 아니라 나노 입자 클러스터(50, 60, 70) 표면에 많은 양의 전기 변색 물질을 흡착할 수 있어서 전기 변색 소자의 색 특성을 개선할 수 있다.
- [0059] 이하 본 발명의 다른 구현예에 따른 전기 변색 소자의 제조 방법에 대하여 설명한다.

- [0060] 먼저 나노 입자 클러스터를 포함하는 도전성 페이스트를 준비한다.
- [0061] 도전성 페이스트는 상술한 구현예들에 따라 준비될 수 있다.
- [0062] 상기 첫번째 구현예에 따른 다공성 전기 변색 층을 형성하는 경우, 복수의 나노 입자 클러스터를 용매에 혼합하여 제조할 수 있다. 이 때 용매는 에컨대 알코올류 및 물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 도전성 페이스트는 소량의 산(acid) 성분을 포함할 수 있으며, 에컨대 염산(HCl)을 사용할 수 있다. 상기 산 성분은 후술하는 열처리시 나노 입자 클러스터의 탈수 반응을 돕는 역할을 한다. 나노 입자 클러스터는 도전성 페이스트의 총 함량에 대하여 약 10 내지 50중량%로 포함될 수 있으며, 약 20 내지 25중량%로 포함될 수 있다.
- [0063] 상기 두번째 구현예에 따른 다공성 전기 변색 층을 형성하는 경우, 복수의 나노 입자 클러스터와 복수의 나노 입자를 용매에 혼합하여 제조할 수 있다. 이 때 나노 입자 클러스터와 나노 입자는 약 0.02:0.98 내지 0.65:0.35의 중량비로 혼합될 수 있으며, 약 0.10:0.90 내지 약 0.50:0.50의 중량비로 혼합될 수 있다. 그 외는 상기 첫번째 구현예와 동일하다.
- [0064] 상기 세번째 구현예에 따른 다공성 전기 변색 층을 형성하는 경우, 크기가 다른 복수의 나노 입자 클러스터를 용매에 혼합하여 제조할 수 있다.
- [0065] 다음, 기관 위에 전극을 형성하고, 상기 전극 위에 상기에서 준비한 도전성 페이스트를 도포한다.
- [0066] 이어서, 상기 도포된 도전성 페이스트를 열처리한다. 열처리는 약 200℃ 이하의 비교적 낮은 온도, 그 중에서도 약 100 내지 150℃의 온도에서 수행할 수 있다. 상기 열처리에 의해 용매는 제거되고 나노 입자 사이의 밀착성이 높아져 필름 형태의 다공성 전기 변색 층이 형성된다.
- [0067] 이어서, 상기 다공성 전기 변색 층을 전기 변색 물질 용액에 담지한다. 전기 변색 물질은 에컨대 비올로겐(viologen) 화합물을 포함할 수 있다. 담지는 약 2시간 이상 수행하여 전기 변색 물질이 다공성 전기 변색 층에 흡착될 수 있도록 한다.
- [0068] 이어서 또 다른 기관 위에 전극을 형성하고 양 기관을 합착하고 이들 사이에 전해질을 충전함으로써 전기 변색 소자를 제작한다.
- [0069]
- [0070] 이하 실시예를 통해서 본 발명의 구현예를 보다 상세하게 설명한다. 다만 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0071] <전기 변색 소자의 제작>
- [0072] **실시예 1**
- [0073] 폴리이미드 기관 위에 불소 함유 틴 옥사이드(FTO)로 만들어진 전극을 적층하고, 상기 전극의 일면에 접착테이프를 사용하여 0.28cm²의 면적으로 마스킹한다. 이어서 직경 200nm의 티탄산화물(TiO₂) 나노 입자 클러스터를 준비한 후, 에탄올: 물: 염산이 12:5:1의 부피비로 준비한 용매에 혼합하여 도전성 페이스트를 제조한다. 티탄산화물의 총 함량은 도전성 페이스트의 총 함량에 대하여 20%가 되도록 한다. 이어서 전극 위에 제조된 도전성 페이스트를 닥터 블레이드 방법을 사용하여 도포한 후, 140℃에서 10분간 열처리하여 약 9μm 두께의 다공성 막을 형성한다. 이어서 상기 다공성 막이 형성된 기관을 비스(2-포스포노에틸)-4,40-바이피리디늄 디브로마이드(bis(2-phosphonoethyl)-4,40-bipyridinium dibromide)인 비올로겐(viologen) 전기 변색 물질이 0.5mM 농도로 녹아있는 에탄올 용액에 12시간 동안 담가놓아 전기 변색 물질이 다공성 막에 균일하게 흡착되도록 한다. 이어서 에탄올로 수차례 세정하여 티탄산화물에 흡착되지 않은 전기 변색 물질을 제거하고 60℃에서 건조한다.
- [0074] 또 다른 폴리이미드 기관 위에 안티몬 함유 틴 옥사이드(ATO)로 만들어진 전극을 형성한 후, 전극 위에 0.5M의 LiClO₄ 전해질을 주입한다. 이어서 양 기관을 합착하여 전기 변색 소자를 제작한다.
- [0075] **실시예 2**
- [0076] 도전성 페이스트 제조시 직경 200nm의 티탄산화물(TiO₂) 나노 입자 클러스터 대신 직경 200nm의 티탄산화물 나노 입자 클러스터와 직경 20nm의 티탄산화물 나노 입자를 25:75의 중량비로 혼합한 것을 사용한 것을 제외하고

는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전기 변색 소자를 제작한다.

[0077] **실시예 3**

[0078] 도전성 페이스트 제조시 직경 200nm의 티탄산화물(TiO₂) 나노 입자 클러스터 대신 다양한 크기를 가지는 티탄산화물 나노 입자 클러스터를 혼합한 것을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전기 변색 소자를 제작한다.

[0079] **비교예 1**

[0080] 도전성 페이스트 제조시 직경 200nm의 티탄산화물(TiO₂) 나노 입자 클러스터 대신 직경 20nm의 티탄산화물 나노 입자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전기 변색 소자를 제작한다.

[0081] **비교예 2**

[0082] 도전성 페이스트 제조시 직경 200nm의 티탄산화물(TiO₂) 나노 입자 클러스터 대신 직경 20nm의 티탄산화물 나노 입자를 사용하고, 열처리를 450℃에서 20분간 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전기 변색 소자를 제작한다.

[0083] **<평가>**

[0084] **다공성 막의 관찰**

[0085] 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 전기 변색 소자의 다공성 막을 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 및 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 사용하여 관찰하였다.

[0086] 도 6a 및 도 6b는 실시예 1의 다공성 막을 SEM과 TEM을 사용하여 관찰한 사진이고, 도 7a 및 도 7b는 실시예 2의 다공성 막을 SEM과 TEM을 사용하여 관찰한 사진이다.

[0087] 도 6a 및 도 6b에서 보는 바와 같이, 실시예 1의 다공성 막은 복수의 나노 입자(50a)가 모여 있는 나노 입자 클러스터(50)를 포함하며, 나노 입자(50a)의 사이에는 공극(P2)이 위치하고 나노 입자 클러스터(50) 사이에는 또 다른 공극이 위치함을 확인할 수 있다.

[0088] 도 7a 및 도 7b에서 보는 바와 같이, 실시예 2의 다공성 막은 복수의 나노 입자 클러스터(50)와 작은 크기의 나노 입자(50b)를 포함하며, 이들 사이에 공극(P3)이 위치함을 확인할 수 있다.

[0089] **전기 변색 소자의 응답 속도**

[0090] **(1) 응답 속도의 측정**

[0091] 응답 속도는 디스플레이 소자에서 발색(coloring) 및 탈색(bleaching)될 때의 속도이며, 전체 색 변화의 90%가 나타나는 시간으로 정의한다. 응답 속도는 전기 변색 소자에 He-Ne 레이저를 조사한 후 반사되는 빛의 양에 의해 측정될 수 있다.

[0092] 먼저 전기 변색 소자에 -3.0V의 전압을 인가하여 푸른색을 관찰하고 +0.5V의 전압을 인가하여 무색으로 전환시킨다. 발색 상태와 탈색 상태의 반사율이 다르므로 측정된 광량은 오실로스코프에서 펄스형의 신호로 시각화한다. 상기 펄스형의 신호 그래프로부터 전체 색 변화의 90%가 나타나는 시간을 측정한다.

[0093] **(2) 결과**

[0094] 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 2에 따른 전기 변색 소자의 응답 속도를 측정하였다. 그 결과는 표 1과 같다.

[0095] [표 1]

[0096]

	발색시간(ms)	탈색시간(ms)
실시예 1	130ms	270ms
실시예 2	130ms	530ms
실시예 3	130ms	360ms
비교예 1	130ms	700ms
비교예 2	120ms	210ms

[0097] 표 1을 참고하면, 실시예 1 내지 3에 따른 전기 변색 소자는 비교예 1에 따른 전기 변색 소자에 비하여 응답 속도가 높은 것을 알 수 있다. 한편, 실시예 1에 따른 전기 변색 소자는 450℃에서 열처리한 비교예 2에 따른 전기 변색 소자와 유사한 정도의 응답 속도를 나타냄을 알 수 있다.

[0098] **표면적**

[0099] 실시예 1에서 사용한 나노 입자 클러스터 및 비교예 1에서 사용한 나노 입자의 표면적을 측정하였다. 표면적은 질소흡착 및 탈착법에 의해 표면적 측정기(BET)로 측정하였으며, 그 결과는 표 2와 같다.

[0100] [표 2]

[0101]

	BET 표면적(m ² /g)
나노 입자 클러스터 (직경 약 200nm의 TiO ₂)	104.7
나노 입자 (직경 약 20nm의 TiO ₂)	63.8

[0102] 표 2에서 보는 바와 같이, 나노 입자 클러스터가 나노 입자에 비하여 표면적이 넓은 것을 알 수 있다.

[0103] **전기 변색 소자의 색 특성**

[0104] 400 내지 800nm 영역의 파장에서 UV-가시광선 분광기(Perkin Elmer Lambda 40)를 사용하여 실시예 2 및 비교예 1에 따른 전기 변색 소자의 반사도를 측정하였다. 여기서 반사도는 전압이 인가된 상태(On 상태)에서 반사도를 말하는 것으로, 상기에서 언급한 전압이 인가되지 않은 상태(Off 상태)에서의 반사도와 다르다. On 상태에서 반사도는 색 변환도와 상반 관계에 있으며, 반사도가 낮을수록 색이 진한 것을 의미한다. 그 결과에 대하여 표 3 및 도 8을 참고하여 설명한다.

[0105] [표 3]

[0106]

	반사도(%) (@600nm)
실시예 2	9.288
비교예 1	11.369
비교예 2	16.896

[0107] 도 8은 실시예 2, 비교예 1 및 2에 따른 전기 변색 소자의 on 상태에서의 반사도를 보여주는 그래프이다.

[0108] 도 8을 참고하면, 실시예 2, 비교예 1 및 2에서 사용한 비올로겐 전기 변색 물질은 짙은 푸른색을 표시하므로 약 600nm 파장 부근에서 반사도가 가장 낮다.

[0109] 표 3 및 도 8을 참고하면, 실시예 2에 따른 전기 변색 소자(A)는 약 600nm 파장 부근에서 9.288%의 반사도를 나타내는 반면 비교예 1에 따른 전기 변색 소자(B) 및 비교예 2에 따른 전기 변색 소자(C)는 각각 11.369% 및 16.896%의 반사도를 나타냄을 알 수 있다. 이는 실시예 2에 따른 전기 변색 소자가 비교예 1 또는 2에 따른 전기 변색 소자보다 색 변환 효율이 높은 것을 알 수 있으며, 이는 다공성 나노 입자 클러스터의 첨가로 인해 표면적이 커져서 전기 변색 물질의 흡착량이 많아진 것에 기인한 것으로 판단된다.

[0110] 이와 같이 on 상태, 즉 색을 표시하는 상태에서 반사도를 낮춤으로써 명암비(contrast)를 높일 수 있다.

[0111] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는

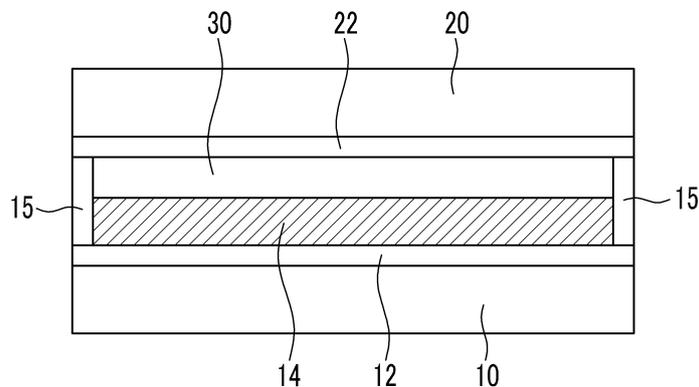
것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면의 간단한 설명

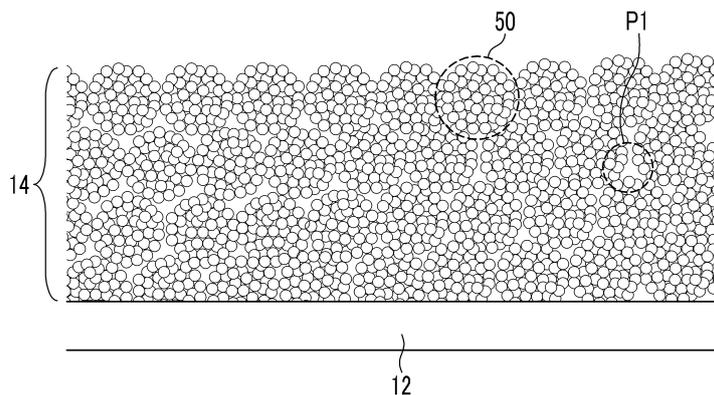
- [0112] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 전기 변색 소자를 개략적으로 도시한 단면도이고,
- [0113] 도 2a는 일 구현예에 따른 다공성 전기 변색 층을 확대하여 도시한 개략도이고,
- [0114] 도 2b는 도 2a의 다공성 전기 변색 층에 포함되어 있는 나노 입자 클러스터를 확대하여 도시한 개략도이고,
- [0115] 도 3은 다른 구현예에 따른 다공성 전기 변색 층을 확대하여 도시한 개략도이고,
- [0116] 도 4a는 또 다른 구현예에 따른 다공성 전기 변색 층을 확대하여 도시한 개략도이고,
- [0117] 도 4b는 도 4a의 다공성 전기 변색 층에 포함되어 있는 나노 입자 클러스터를 확대하여 도시한 개략도이고,
- [0118] 도 5는 나노 입자 클러스터 표면에 전기 변색 물질이 흡착되어 있는 모습을 예시적으로 보여주는 개략도이고,
- [0119] 도 6a 및 도 6b는 실시예 1의 다공성 막을 SEM과 TEM을 사용하여 관찰한 사진이고,
- [0120] 도 7a 및 도 7b는 실시예 2의 다공성 막을 SEM과 TEM을 사용하여 관찰한 사진이고,
- [0121] 도 8은 실시예 2, 비교예 1 및 2에 따른 전기 변색 소자의 on 상태에서의 반사도를 보여주는 그래프이다.

도면

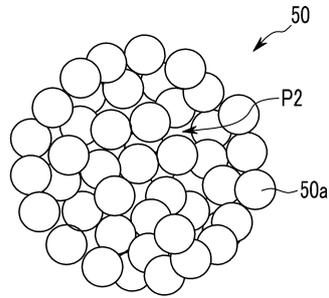
도면1



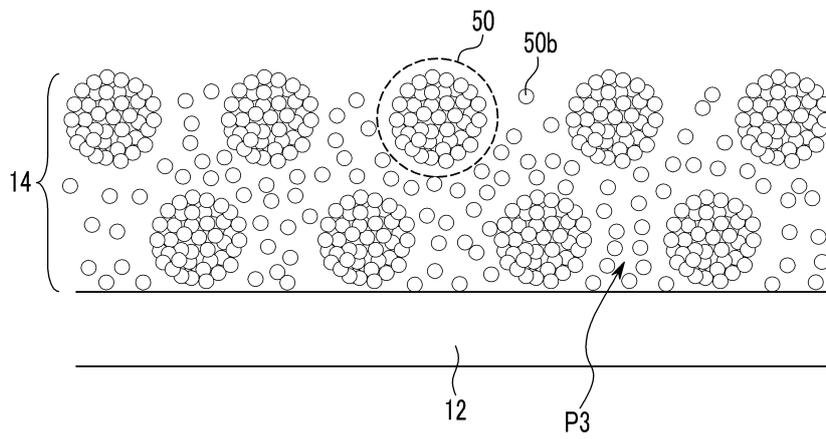
도면2a



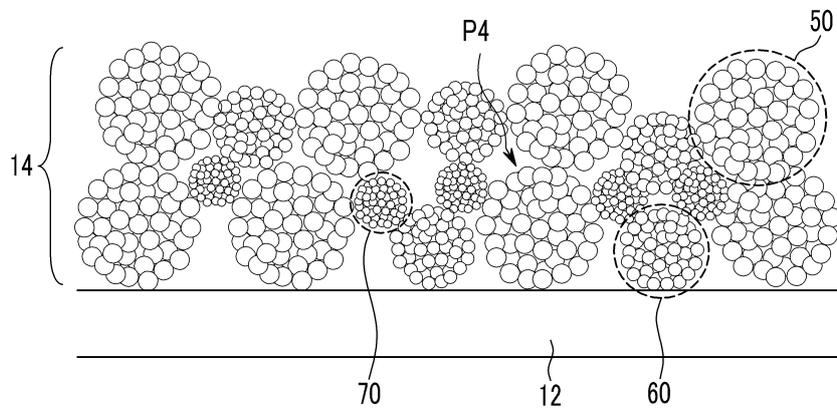
도면2b



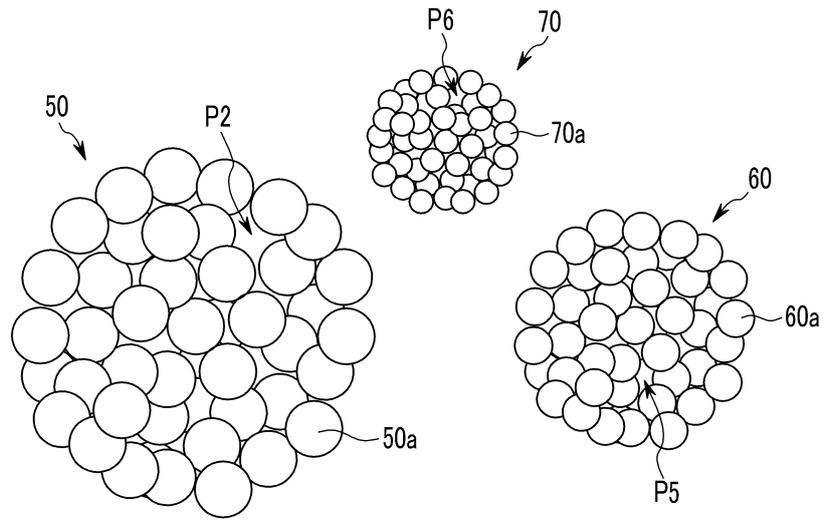
도면3



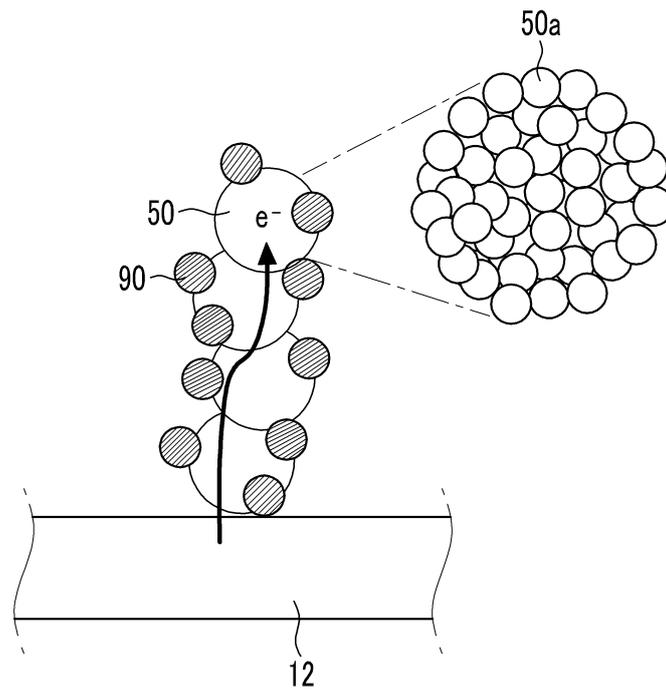
도면4a



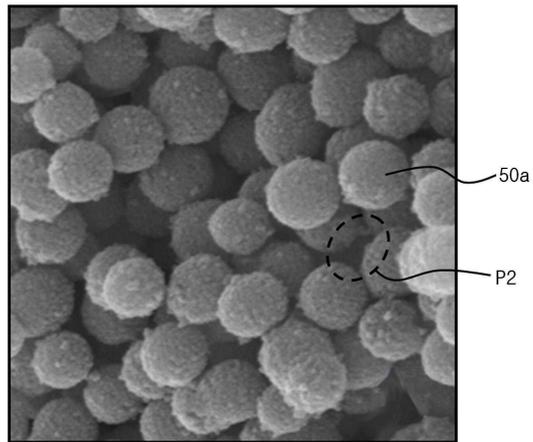
도면4b



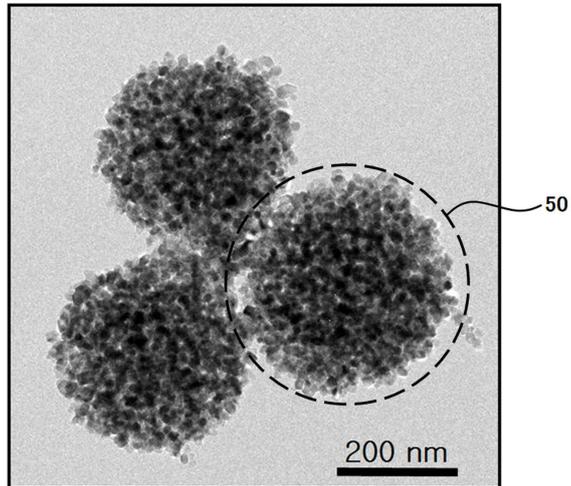
도면5



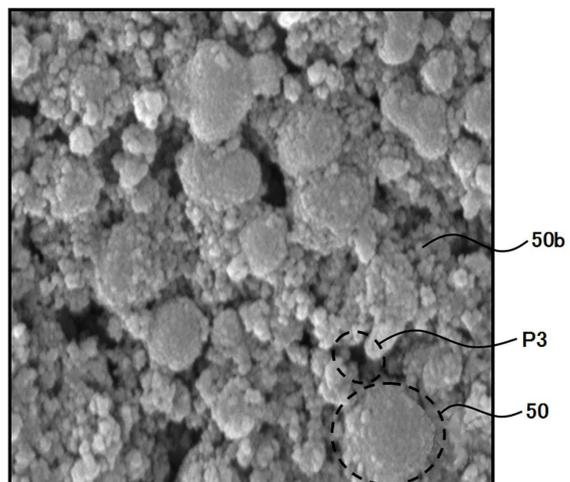
도면6a



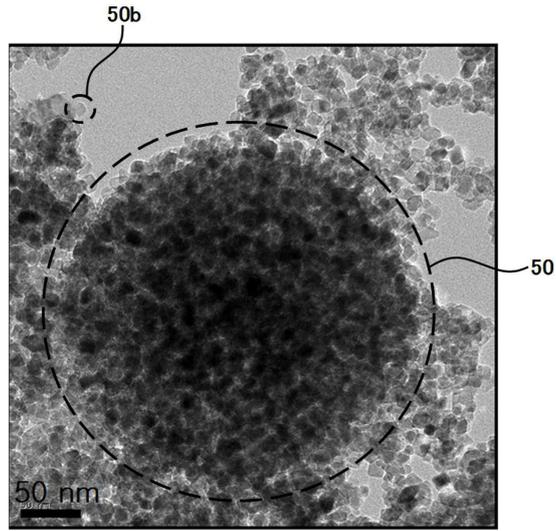
도면6b



도면7a



도면7b



도면8

