



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0062303
(43) 공개일자 2021년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 11/08 (2006.01) G02F 1/15 (2019.01)
(52) CPC특허분류
C09B 11/08 (2013.01)
G02F 1/15 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2019-0150351
(22) 출원일자 2019년11월21일
심사청구일자 2019년11월21일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경
희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
권장혁
경기도 성남시 수정구 위례순환로 100 3306호 20
3호(창곡동, 위례자이)
박진환
경기도 화성시 병점3로 53, 105동 1202호(병점동,
신한에스빌1단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정부연

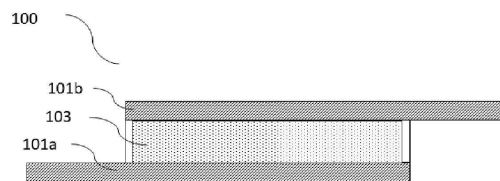
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 전기변색 염료 조성물 및 이를 포함하는 전기변색 소자

(57) 요약

본 발명은 류코 전기변색 염료, 전기변색 염료 조성물 및 이를 포함하는 전기변색 소자에 관한 것으로, 본 발명
의 일 실시예에 따른 류코 전기변색 염료는 빠른 응답속도를 가지며, 진적색 및 진녹색 파장의 색을 구현할 수
있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기변색 조성물을 포함하는 전기변색 소자는 낮은 구동 전압으로 인하
여 전력 소모 특성이 개선될 뿐 아니라, 빠른 응답속도를 가지며, 수명 특성이 개선될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G02F 2202/04 (2013.01)

(72) 발명자

이주영

경기도 수원시 팔달구 일월로18번길 4-26,
172-1604(화서동, 꽃피버들마을코오롱아파트)

이현아

서울특별시 동대문구 회기로23가길 24, 402호(회기
동)

정승혜

서울특별시 동대문구 회기로25가길 2, 104호(이문
동, 혜성빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20190901

부처명 한국산업기술평가관리원

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전자정보디바이스 산업원천기술개발사업(디스플레이)

연구과제명 [RCMS 5/6]50:1 이상의 명실 명암비를 갖는 투명 OLED/전기변색소자 결합형 유기발

광/반사형 하이브리드 디스플레이 응용기술 개발

기 여 율 0.5/1

과제수행기관명 경희대학교 산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2020.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20190944

부처명 경희대학교 산학협력단

과제관리(전문)기관명 한국디스플레이연구조합

연구사업명 미래 디스플레이 핵심기술개발사업(신한카드RND)

연구과제명 [민간 5/6]50:1 이상의 명실 명암비를 갖는 투명 OLED/전기변색소자 결합형 유기발

광/반사형 하이브리드 디스플레이 응용기술 개발

기 여 율 0.5/1

과제수행기관명 경희대학교 산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2020.05.31

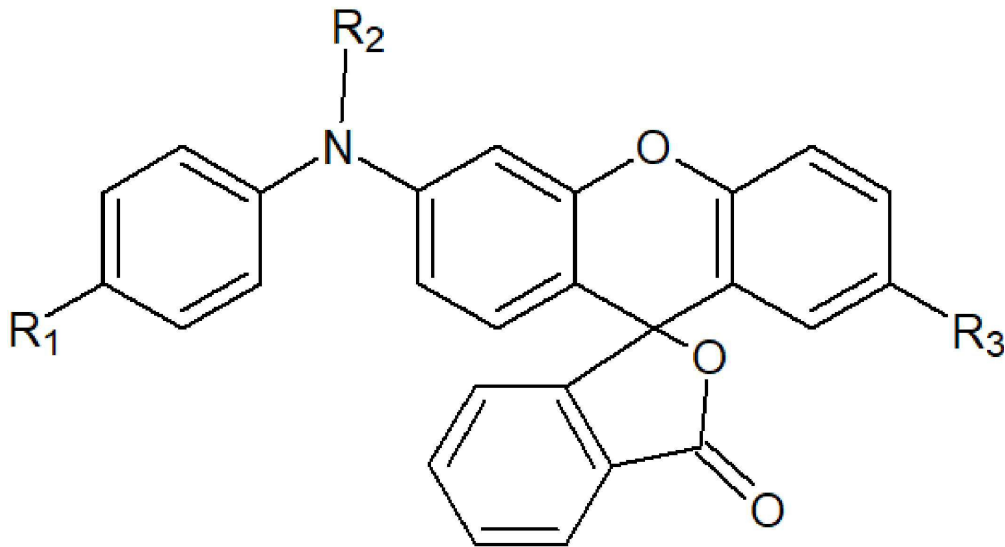
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내는 양성자공여성 무색 유기 화합물인 류코 전기변색 염료:

[화학식 1]



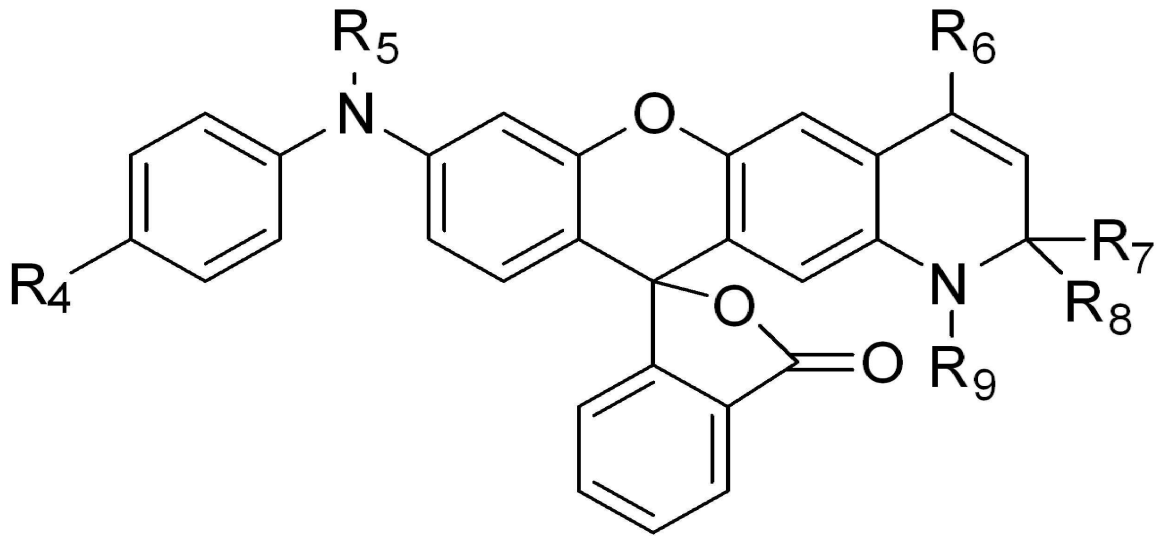
상기 화학식 1에서,

R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 수소; 알킬기; 사이클로알킬기; 알케닐기; 알키닐기; 알콕시 알킬기; 아릴기; 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 각각의 치환기는 서로 인접하는 기와 융합하여 고리를 형성할 수 있다.

청구항 2

하기 화학식 2로 나타내는 양성자공여성 무색 유기 화합물인 류코 전기변색 염료:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R₄ 내지 R₉는 각각 독립적으로 수소; 알킬기; 사이클로알킬기; 알케닐기; 알키닐기; 알콕시 알킬기; 아릴기; 테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 각각의 치환기는 서로 인접하는 기와 융합하여 고리를 형성할 수 있다.

청구항 3

하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 선택되는 어느 하나로 나타내는 양성자공여성 무색 유기 화합물인 류코 전기변색 염료;

이온상의 류코 전기변색 염료를 안정화하는 이온성 액체;

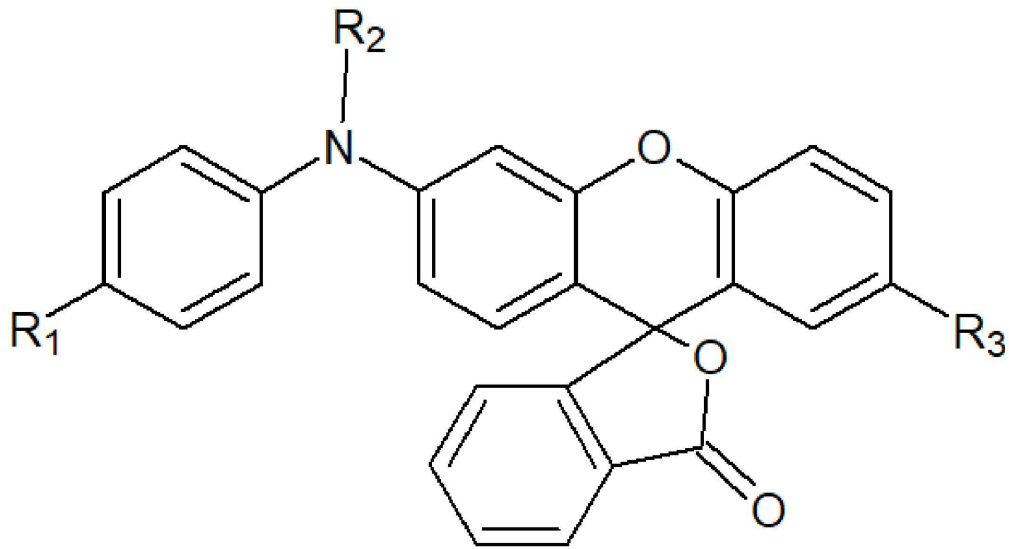
상기 류코 전기변색 염료의 산화-환원 반응을 가속하는 전해질;

상기 류코 전기변색 염료의 산화-환원 반응에 양성자를 제공하는 양성자 생성기;

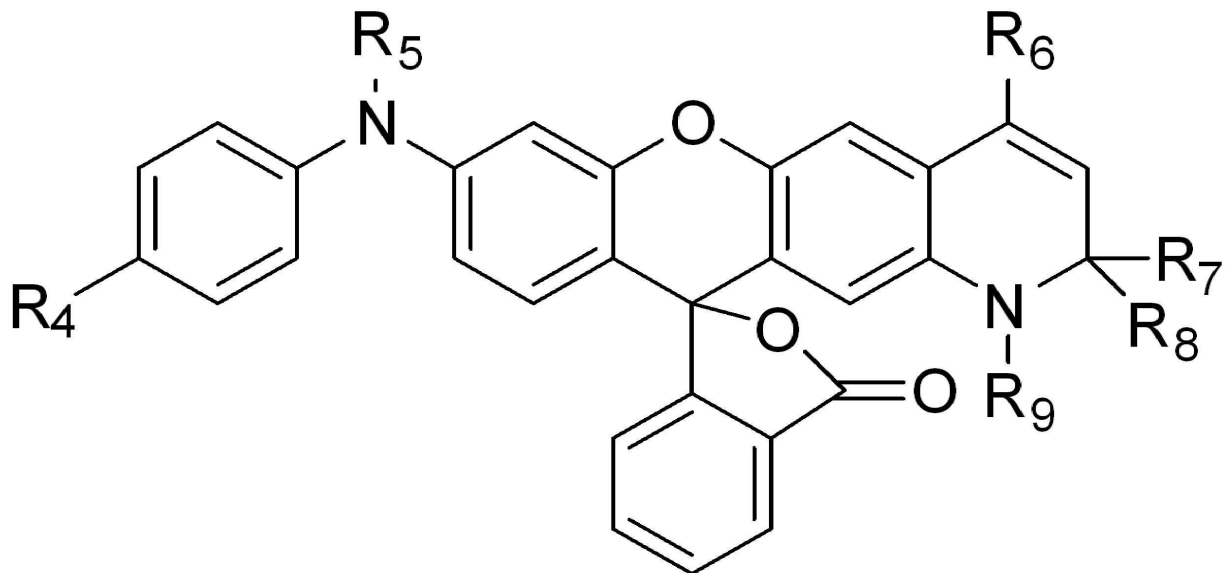
상기 류코 전기변색 염료, 전해질 및 양성자 생성기를 용해하는 유기용매; 및

상기 유기용매와 혼합되는 고분자를 포함하는 전기변색 염료 조성물;

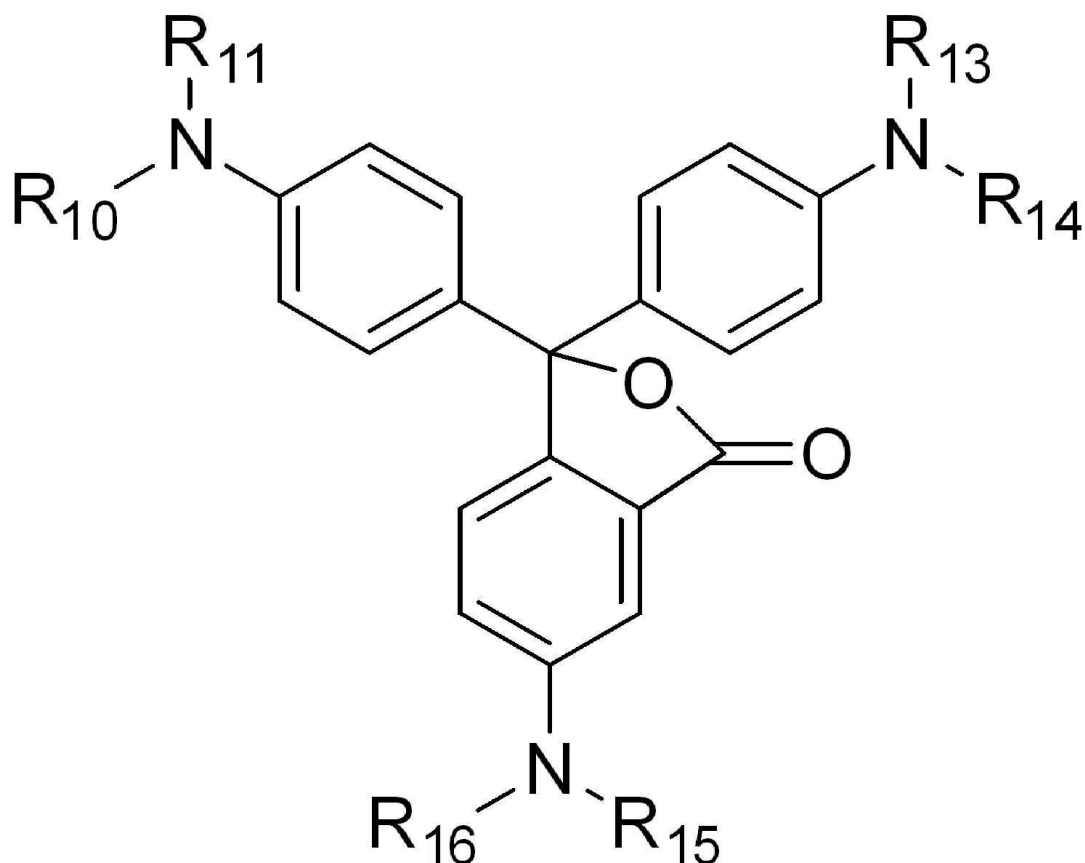
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3에서,

R₁ 내지 R₁₆는 각각 독립적으로 수소; 알킬기; 사이클로알킬기; 알케닐기; 알키닐기; 알콕시 알킬기; 아릴기; 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 각각의 치환기는 서로 인접하는 기와 융합하여 고리를 형성할 수 있다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 이온성 액체는 1-butyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide (BMPBT)인 것을 특징으로 하는 전기변색 염료 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 전해질은 NH₄ClO₄, HClO₄, 테트라-N-부틸암모늄 브로마이드(Tetra-N-Butylammonium Bromide), 테트라-N-부틸암모늄 클로라이드(Tetra-N-Butylammonium Chloride), 테트라-N-부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(Tetra-N-Butylammonium Tetrafluoroborate), 테트라-N-부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(Tetra-N-Butylammonium Hexafluorophosphate), 테트라-N-부틸암모늄 디하이드로젠트리플루오라이드(Tetra-N-Butylammonium Dihydrogen Trifluoride), 테트라-N-부틸암모늄 요오다이드(Tetra-N-butylammonium Iodide) 및 과염소산의 알칼리금속염으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기변색 염료 조성물.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 양성자 생성기는 하이드로퀴논계 유도체(Hydroquinone Derivates)인 것을 특징으로 하는 전기변색 염료 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 양성자 생성기는 2,3-dimethylhydroquinone (DMHQ)인 것을 특징으로 하는 전기변색 염료 조성물.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 유기용매는 아미드(Amide)를 포함하는 유기용매, 에스테르(Ester)를 포함하는 유기용매 및 카보네이트(Carbonate)를 포함하는 고리 화합물 유기용매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기변색 염료 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기용매는 2-에톡시에탄올(2-Ethoxyethanol), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran) 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전기변색 염료 조성물.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 고분자는 디옥시사이오펜계 고분자(dioxythiophene based polymers) 및 PVB(polyvinyl butyral)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기변색 염료 조성물.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 따른 류코 전기변색 염료를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 12

제3항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 전기변색 염료 조성물을 포함하는 전기변색 소자.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 류코 전기변색 염료, 전기변색 염료 조성물 및 이를 포함하는 전기변색 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 낮은 구동전압에서 높은 색 순도를 보이는 류코 전기변색 염료, 전기변색 염료 조성물 및 이를 포함하는 전기변색 소자에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 전기변색기술은 전기화학적 반응으로 물질의 색을 바꾸는 기술로, 투명한 유리 상에 구현된 전기변색 물질에 전기를 인가하여 투과도 및 색상을 자유롭게 조절할 수 있다. 따라서 자동차용 전기변색 거울, 스마트 윈도우, 투명 디스플레이 및 반사형 디스플레이 등 다양한 분야에 활용 가능하여, 다양한 색상을 구현할 수 있는 전기변색 소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0004] 2008년 코바야시 그룹은 시안(Cyan), 마젠타(Magenta) 및 옐로우(Yellow) 파장의 색 구현이 가능한 프탈레이트(Phthalate) 유도체 기반의 전기변색 염료를 개시하였다. 그러나 색순도가 좋지 않고, 2.4 V의 높은 구동전압을 가지는 문제가 존재한다(Solar Energy Materials & Solar Cells, 92, 2008, 136-139). 2018년 존 레이놀드 그룹은 시안(Cyan), 그린(Green), 마젠타(Magenta), 옐로우(Yellow) 및 오렌지(Orange) 파장의 색 구현이 가능한 다이옥시사이오핀(Dioxythiophene) 계열의 전도성 고분자 기반의 전기변색 염료를 개시하였으나, 여전히 색순도가 낮으며, 삼원색에서 벗어났다는 한계가 존재한다(Adv. Optical Mater. 2018, 1800594).
- [0005] 비올로젠(Viologen) 기반의 전기변색 염료는 저비용으로 합성이 용이하여 종래 많은 연구가 진행되었으나, 다중색의 구현이 어렵고 응답 속도가 느리며 안정성이 떨어지는 문제가 존재한다.
- [0006] 한국 공개특허공보 제10-2015-0127787(2015.11.18.)호는 가변 광결정 칼라필터에 관한 것으로, 상기 제1전극과 마주보게 배치된 제2전극, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 구비된 매질; 및 상기 매질 내에 격자 구조를 가지고 분산되고, 전하를 가진 나노 입자들을 포함하고, 상기 제1전극과 제2전극은 환원 과전압과 산화 과전압의 차이가 큰 재질로 형성된 가변 광결정 칼라필터를 개시한다.
- [0007] 전기적 자극에 의하여 변화하는 광 결정 밴드 갭을 이용하여, 밴드 갭 영역 내의 파장 만을 반사함으로써 광의 색조를 변조하는 기술은 기존의 칼라필터로 인한 광 손실의 문제점을 해결할 수 있다. 그러나 서로 다른 파장의 광을 투과시키는 광 결정이 동일 평면상에 배열되어 공간적인 한계가 존재한다.
- [0008] 따라서 낮은 구동전압에서 높은 색순도를 보이는 다양한 색상의 전기변색 염료, 이를 이용하기 위한 최적의 조성 및 이를 사용한 전기변색 소자에 대한 연구 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 1. 한국 공개특허공보 공개번호 제10-2015-0127787(2015.11.18.)호

발명의 내용

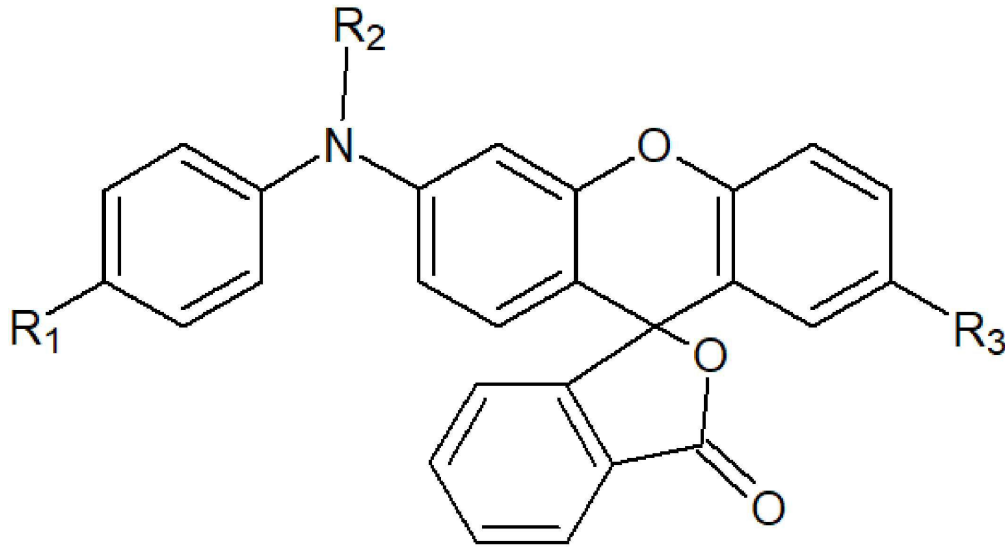
해결하려는 과제

- [0011] 본 발명이 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는 적색과 녹색의 류코 전기변색 염료를 제공하는 데 있다.
- [0012] 본 발명이 해결하고자 하는 제2 기술적 과제는 낮은 구동 전압에서 높은 색순도를 보이는 전기변색 조성물 및 이를 포함하는 전기변색 소자를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

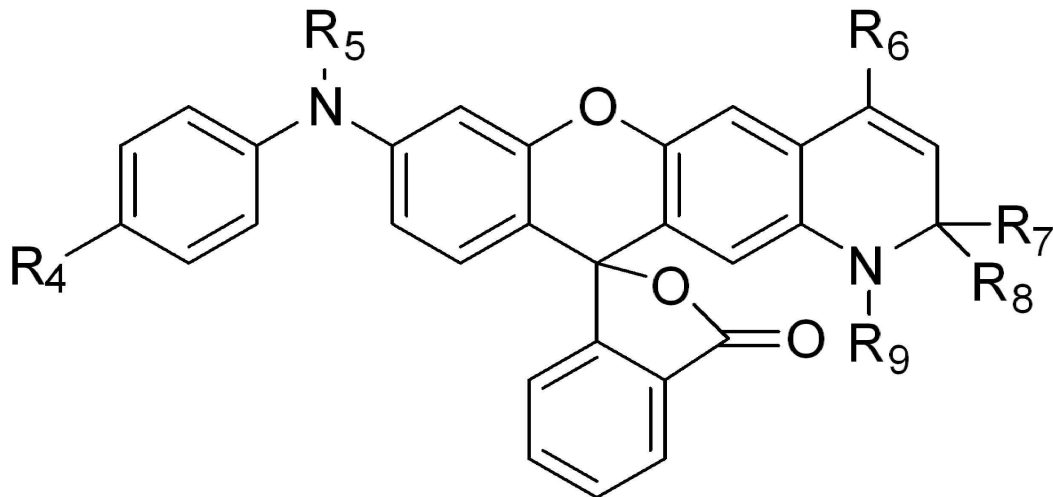
- [0014] 상술한 제1 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1 및 화학식 2로 나타내는 양성자공여성 무색 유기 화합물인 류코 전기변색 염료를 제공한다.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] [화학식 2]

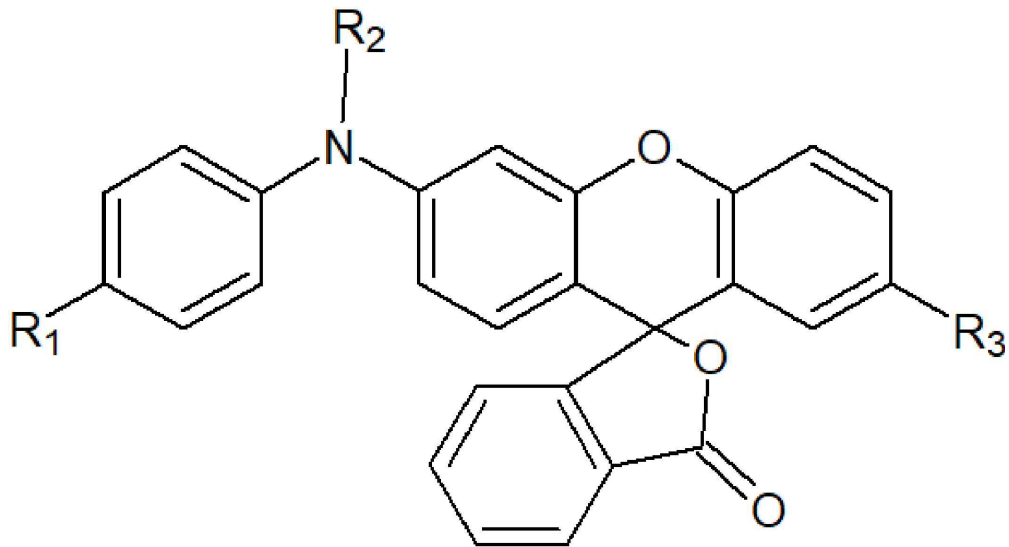


[0018]

[0019] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서, R₁ 내지 R₉는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 각각의 치환기는 서로 인접하는 기와 융합하여 고리를 형성할 수 있다.

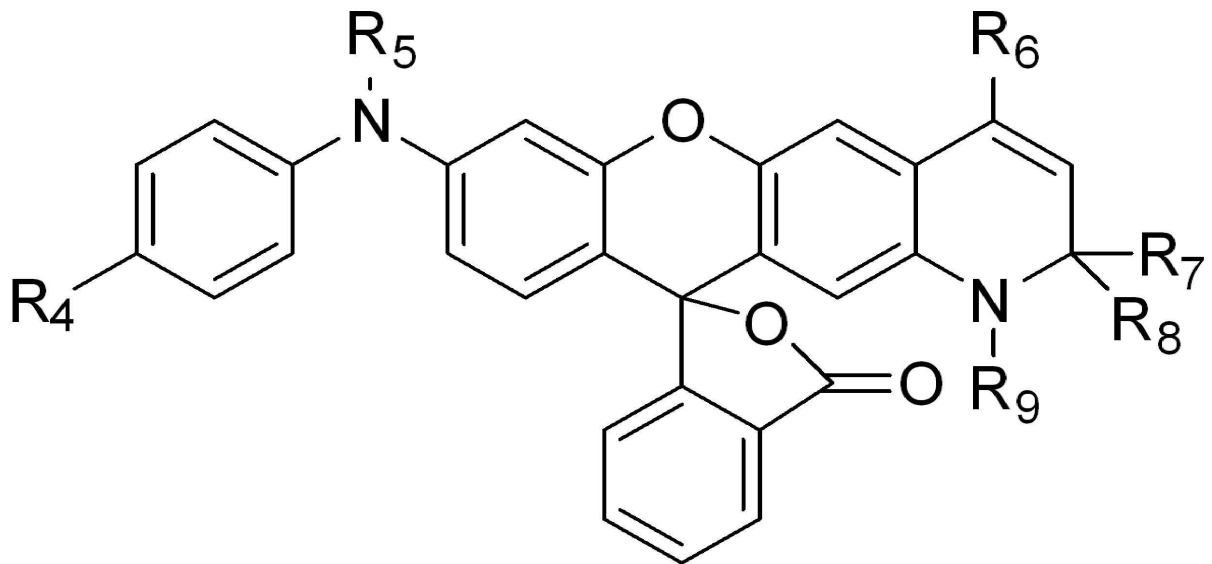
[0020] 상술한 제2 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 선택되는 어느 하나로 나타내는 양성자공여성 무색 유기 화합물인 류코 전기변색 염료, 이온상의 류코 전기변색 염료를 안정화하는 이온성 액체, 상기 류코 전기변색 염료의 산화-환원 반응을 가속하는 전해질, 상기 류코 전기변색 염료의 산화-환원 반응에 양성자를 제공하는 양성자 생성기, 상기 류코 전기변색 염료, 전해질 및 양성자 생성기를 용해하는 유기용매 및 상기 유기용매와 혼합되는 고분자를 포함하는 전기변색 염료 조성물을 제공한다.

[0021] [화학식 1]



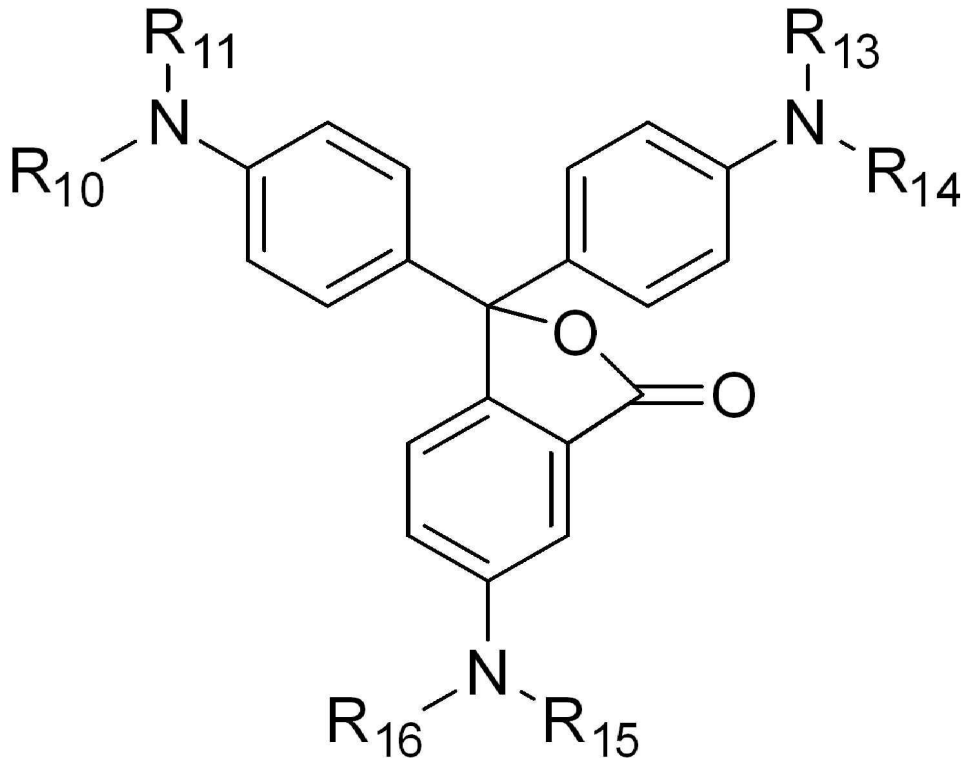
[0022]

[0023] [화학식 2]



[0024]

[0025] [화학식 3]



[0026]

[0027]

상기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3에서, R_1 내지 R_{16} 는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 각각의 치환기는 서로 인접하는 기와 융합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0028]

상기 이온성 액체는 1-butyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide (BMPBT)일 수 있다.

[0029]

상기 전해질은 NH_4ClO_4 , $HClO_4$, 테트라-N-부틸암모늄 브로마이드(Tetra-N-Butylammonium Bromide), 테트라-N-부틸암모늄 클로라이드(Tetra-N-Butylammonium Chloride), 테트라-N-부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(Tetra-N-Butylammonium Tetrafluoroborate), 테트라-N-부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(Tetra-N-Butylammonium Hexafluorophosphate), 테트라-N-부틸암모늄 디하이드로젠트리플루오라이드(Tetra-N-Butylammonium Dihydrogen Trifluoride), 테트라-N-부틸암모늄 요오다이드(Tetra-N-butylammonium Iodide) 및 과염소산의 알칼리금속염으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0030]

상기 양성자 생성기는 하이드로퀴논계 유도체(Hydroquinone Derivates)일 수 있으며, 구체적으로 2,3-dimethylhydroquinone (DMHQ)일 수 있다.

[0031]

상기 유기용매는 아미드(Amide)를 포함하는 유기용매, 에스테르(Ester)를 포함하는 유기용매 및 카보네이트(Carbonate)를 포함하는 고리 화합물 유기용매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 상기 유기용매는 2-에톡시에탄올(2-Ethoxyethanol), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0032]

상기 고분자는 디옥시사이오펜계 고분자(dioxythiophene based polymers) 및 PVB(polyvinyl butyral)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0033]

본 발명은 상술한 류코 전기변색 염료 또는 전기변색 염료 조성물을 포함하는 전기변색 소자를 포함할 수 있다. 상기 전기변색 소자는 각각의 전기변색 염료 조성물을 포함하는 전기변색 층이 수평하게 배치되거나 수직 적층되어 배치되어 화소를 형성할 수 있다. 상기 전기변색 소자는 LCD(liquid crystal display), CRT(cathode ray tube), PDP(plasma display panel), FED(field emission display) 및 OLED(organic light emitting diode) 등 다양한 디스플레이 장치에 적용될 수 있다.

발명의 효과

- [0035] 류코 염료(Leuco Dye)는 락톤 링이 전자 전달 반응에 의하여 개폐되며 변색 및 착색 현상이 일어난다. 따라서 류코 염료는 열변색 또는 전기변색 분야에서 많이 연구되었으나, 청색이나 흑색과 같이 제한된 색상에 대하여 보고 주로 보고되었을 뿐 아니라, 응답 속도가 느리다는 문제가 있다.
- [0036] 본 발명은 류코 염료의 락톤 링의 개폐에 양성자 전달 반응인 브뢴스테드-로우리(Brønsted-Lowry) 산화 환원 반응을 이용하여 기존에 알려진 전자 전달 반응보다 빠른 응답속도를 얻었다. 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 류코 염료는 기존에 보고된 바 없는 진적색, 진녹색 파장의 색을 구현하였다. 또한 유기용매, 전해질, 고분자, 양성자 생성기 및 이온성 액체를 포함하는 전기변색 염료 조성물은 낮은 구동 전압에서도 높은 색 순도를 갖는 적색, 녹색, 청색을 구현할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기변색 조성물을 포함하는 전기변색 소자는 낮은 구동 전압으로 인하여 전력 소모 특성이 개선될 뿐 아니라, 빠른 응답속도를 가지며 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기변색 소자를 도시한 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 수직 적층형 투과도 가변 광 필터를 구비한 전기변색 소자를 도시한 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 적색, 녹색 및 청색 류코 전기변색 염료를 다양한 조성의 유기 용매에 용해한 후 측정된 투과도를 도시한 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 적색, (b) 녹색 및 (c) 청색 전기변색 소자의 인가전압에 따른 투과도를 도시한 그래프 및 (d) CIE 1931 색공간 상에서 색 좌표를 도시한 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기변색 소자들의 인가전압에 따른 색 변화를 도시한 디지털 카메라 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기변색 소자의 응답 시간을 나타내는 그래프이다

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.
- [0042] 층, 영역 또는 기판과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0043] 비록 제1, 제2 등의 용어가 여러 가지 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이러한 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들은 이러한 용어에 의해 한정되어서는 안 된다는 것을 이해할 것이다.
- [0044] 이하 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다. 이하 도면상의 동일한 구성 요소에 대하여는 동일한 참조 부호를 사용하고, 동일한 구성 요소에 대해서 중복된 설명은 생략한다.

[0046] 류코 전기변색 염료

- [0047] 류코 전기변색 염료(Leuco Electrochromic Dye)는 전압 인가 여부에 따른 공액계(Conjugate System)의 변화로 인하여 가시광 영역의 변색이 일어난다. 즉, 류코 전기변색 염료가 포함되어 있는 전기변색 조성물에 전압을 인

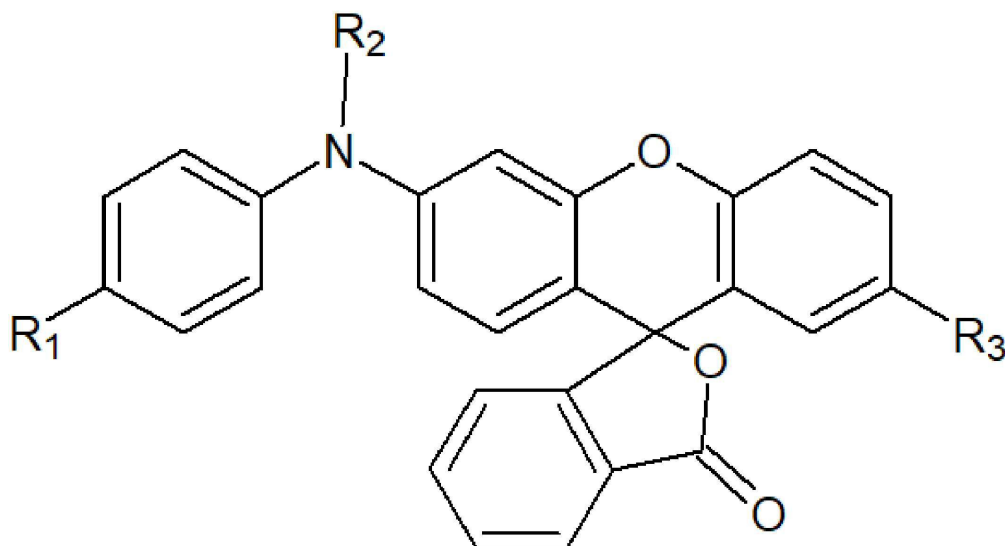
가하면, 분자 중심의 탄소가 SP3에서 SP2로 결합이 바뀌고, 락톤 링이 열리며 켄쥬게이션(Conjugation) 길이가 변화한다.

[0048] 류코 염료는 주로 열감응성 염료로 사용되었으며, 특성이 좋은 염료는 색이 검정색에 한정되어 있고, 청색 파장대의 염료가 존재하나 응답 속도가 낮고 색순도가 낮은 문제점이 있었다.

[0049] 본 발명에서는 풀 컬러 디스플레이 구현을 위하여 적색 및 녹색의 류코 전기변색 염료를 제공한다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 류코 전기변색 염료는 하기 화학식 1로 나타내는 양성자 공여성 무색 유기 화합물일 수 있다.

[0051] [화학식 1]

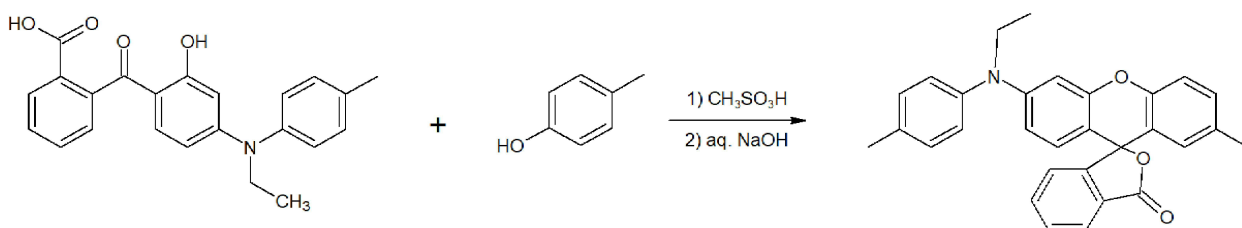


[0052]

[0053] 상기 화학식 1에서 R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 각각의 치환기는 서로 인접하는 기와 융합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0054] 상기 화학식 1로 나타내는 류코 전기변색 염료는 하기 반응식 1을 통하여 합성할 수 있다.

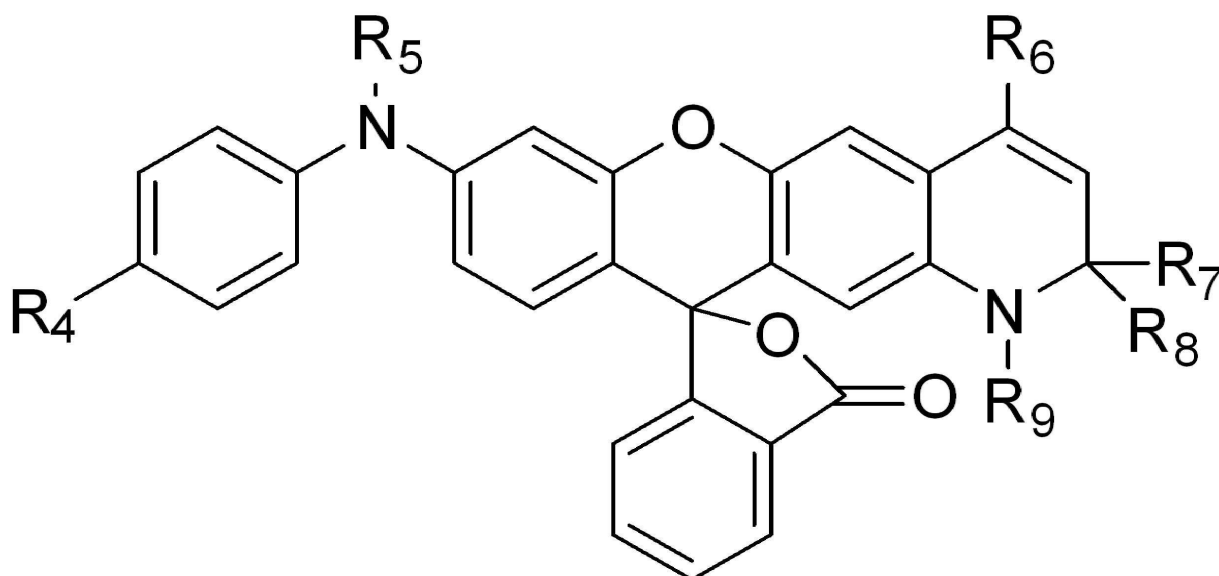
[0055] [반응식 1]



[0056]

[0057] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 류코 전기변색 염료는 하기 화학식 2로 나타내는 양성자 공여성 무색 유기 화합물일 수 있다.

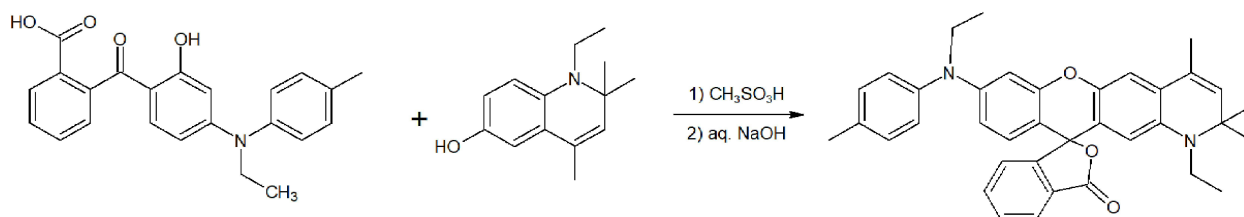
[0058] [화학식 2]



[0059]

[0060] 상기 화학식 2에서 R₄ 내지 R₉는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 각각의 치환기는 서로 인접하는 기와 융합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0061] 상기 화학식 2로 나타내는 류코 전기변색 염료는 하기 반응식 2를 통하여 합성할 수 있다.



[0062]

[0063] 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 나타내는 류코 전기변색 염료는 전압을 인가할 경우 브린스테드-로우리(Brønsted-Lowry) 산화 환원 반응을 통하여 각각 적색(500 nm ~ 550 nm 파장 영역에서 높은 흡수율) 및 녹색(400 nm ~ 500 nm 및 600 nm ~ 700 nm 파장 영역에서 높은 흡수율)을 구현하였다.

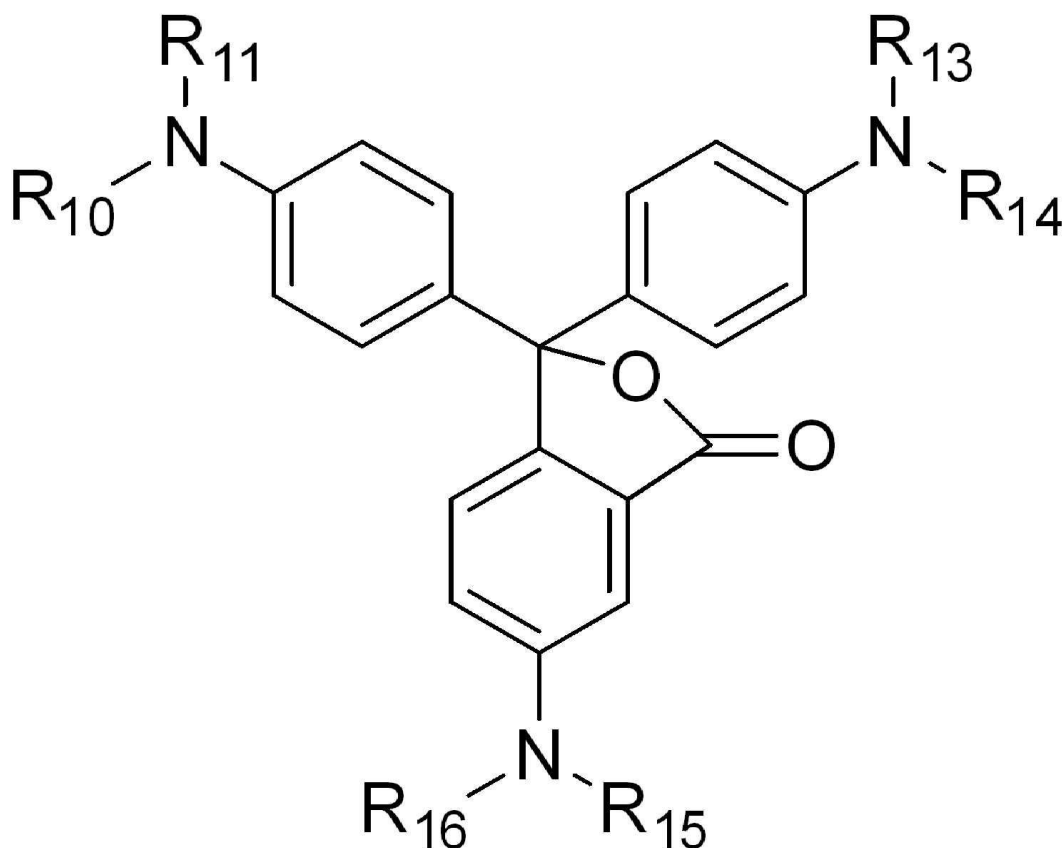
[0065] 전기변색 염료 조성물

[0066] 본 발명은 상기 류코 전기변색 염료를 포함하는 전기변색 염료 조성물을 제공한다. 이하, 상기 류코 전기변색 염료가 브린스테드-로우리 산화 환원 반응을 이용함으로써 보다 빠른 응답속도와 높은 변색 효율을 구현하기 위한 최적의 조성을 제공한다.

[0067] 본 발명에 따른 전기변색 염료 조성물은 류코 전기변색 염료, 이온성 액체, 전해질, 양성자 생성기, 유기용매 및 고분자를 포함한다.

[0068] 상기 류코 전기변색 염료는 상기 화학식 1 및 화학식 2로 각각 나타내는 양성자 공여성 무색 유기 화합물이거나, 하기 화학식 3으로 나타내는 양성자 공여성 무색 유기 화합물일 수 있다.

[0069] [화학식 3]



[0070]

[0071] 상기 화학식 3에서 R₁₀ 내지 R₁₆는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 각각의 치환기는 서로 인접하는 기와 융합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0072] 상기 이온성 액체는 류코 전기변색 염료의 이온 상태를 안정화시키기 위한 것으로, 1-butyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide (BMPBT)일 수 있다. 이온성 액체는 열적 안정성, 화학적 안정성, 낮은 용융점, 높은 이온 전도성, 적당한 점도 및 높은 극성을 제공하여 각 전기변색 염료를 안정화시키고 동일 구동 전압에서 변색 효율을 높일 수 있다.

[0073] 상기 전해질은 류코 전기변색 염료의 산화-환원 반응을 가속하는 것으로, NH₄ClO₄, HClO₄, 테트라-N-부틸암모늄 브로마이드(Tetra-N-Butylammonium Bromide), 테트라-N-부틸암모늄 클로라이드(Tetra-N-Butylammonium Chloride), 테트라-N-부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(Tetra-N-Butylammonium Tetrafluoroborate), 테트라-N-부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(Tetra-N-Butylammonium Hexafluorophosphate), 테트라-N-부틸암모늄 디하이드로젠트리플루오라이드(Tetra-N-Butylammonium Dihydrogen Trifluoride), 테트라-N-부틸암모늄 요오다이드(Tetra-N-butylammonium Iodide) 및 과염소산의 알칼리금속염으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0074] 상기 양성자 생성기는 류코 전기변색 염료의 산화-환원 반응에 양성자를 제공하여 양성자의 확산 거리를 줄이고, 기존의 루이스 산-염기 반응이 아닌 브뢴스테드-로우리 산화환원 반응을 유도한다. 상기 양성자 생성기는 하이드로퀴논계 유도체(Hydroquinone Derivates)일 수 있다. 상기 양성자 생성기는 2,3-dimethylhydroquinone (DMHQ)일 수 있다.

[0075] 상기 유기용매는 류코 전기변색 염료, 전해질 및 양성자 생성기를 효과적으로 용해하는 것으로, 아미드(Amide)를 포함하는 유기용매, 에스테르(Ester)를 포함하는 유기용매 및 카보네이트(Carbonate)를 포함하는 고리 화합물 유기용매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 유기용매는 2-에톡시에탄올(2-Ethoxyethanol), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 2-에톡시에탄올 용매의 하이드록실 그룹(Hydroxyl Group)은 산화환원 반응으로 인해 일어나는 전기변색 반응을 안정시킬 수 있다.

상기 화학식 2 및 화학식 3으로 각각 나타내어지는 녹색 류코 전기변색 염료와 청색 류코 전기변색 염료는 2-에톡시에탄올 용매에 대한 용해도가 낮아 2-에톡시에탄올과 테트라하이드로퓨란 혼합물을 이용할 수 있다.

[0076] 상기 고분자는 디옥시사이오펜계 고분자(dioxythiophene based polymers) 및 PVB(polyvinyl butyral)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 고분자는 하전된 분자들의 응집을 방지하고, 전기변색 염료 조성물을 겔 타입 형태로 만들어 가공을 용이하게 한다.

[0078] 전기변색 소자

[0079] 본 발명은 상술한 류코 전기변색 염료 또는 전기변색 염료 조성물을 포함하는 전기변색 소자를 제공한다.

[0080] 상기 전기변색 소자는 상기 류코 전기변색 염료 또는 전기변색 염료 조성물을 포함하는 전기변색층 및 상기 전기변색층에 전압을 인가하기 위한 한 쌍의 전극을 포함한다.

[0081] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기변색 소자를 도시한 단면도이다.

[0082] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기변색 소자(100)는 제1 전극(101a), 상기 제1 전극(101a)과 이격되어 대향하는 제2 전극(101b) 및 상기 제1 전극(101a)과 상기 제2 전극(101b) 사이에 게재되는 전기변색층(103)을 포함한다.

[0083] 상기 제1 전극(101a) 및 제2 전극(101b)는 인듐 주석 산화물(Indium Tin Oxide), 불소 도핑된 산화주석(Fluorine doped Tin Oxide), 인듐 아연 산화물(Indium Zinc Oxide), 전도성 고분자체, 탄소 나노 튜브(Carbon Nanotube), 그래핀(Graphene), 은 나노 와이어(Ag nano wire)와 같은 공지된 투명 전극을 제한 없이 사용할 수 있다. 또는 상기 제1 전극(101a) 및 제2 전극(101b)는 산화 아연(Zinc Oxide), 몰리브덴 텅스텐(Molybdenum;tungsten), 알루미늄(Aluminium), 니켈(Nickel), 구리(Cobalt), 은, 금 등의 높은 전도도를 갖는 공지된 금속 전극을 제한 없이 사용할 수 있다.

[0084] 본 발명에 따른 전기변색 소자는 적색, 녹색, 청색의 삼원색을 구현할 수 있는 전기변색층을 상하로 적층하거나, 수평으로 배치하여 화소를 형성할 수 있다.

[0086] 도 2는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 수직 적층형 투과도 가변 광 필터를 구비한 전기변색 소자를 도시한 단면도이다.

[0087] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 투과도 가변 광 필터(200)는 적색 광 필터(210), 녹색 광 필터(220) 및 청색 광 필터(230)가 수직으로 적층되어 형성된다.

[0088] 각각의 광 필터(210, 220, 230) 사이에는 제1 접촉필름층(241) 및 제2 접촉필름층(243)이 게재되어 각각의 광 필터(210, 220, 230)를 상하로 접촉한다. 각각의 광 필터(210, 220, 230)는 도시한 바와 같이 적색 광 필터(210), 녹색 광 필터(220) 및 청색 광 필터(230)가 차례로 적층될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 즉, 각각의 광 필터(210, 220, 230)는 다양한 순서로 수직 적층될 수 있다.

[0089] 상기 적색 광 필터(210)는 제1 전극(211a), 제1 전극(211a)과 이격되어 대향하는 제2 전극(211b) 및 상기 제1 전극(211a)과 제2 전극(211b) 사이에 게재되어 형성되는 적색 전기변색층(213)을 포함한다.

[0090] 상기 녹색 광 필터(220)는 제3 전극(221a), 제3 전극(221a)과 이격되어 대향하는 제4 전극(221b) 및 상기 제3 전극(221a)과 제4 전극(221b) 사이에 게재되어 형성되는 녹색 전기변색층(223)을 포함한다.

[0091] 상기 청색 광 필터(230)는 제5 전극(231a), 제5 전극(231a)과 이격되어 대향하는 제6 전극(231b) 및 상기 제5 전극(231a)과 제6전극(231b) 사이에 게재되어 형성되는 청색 전기변색층(233)을 포함한다.

[0092] 상기 접촉 필름(241, 243)은 굴절률 $n=1.4$ 이상 $n=1.9$ 이하이고 각각의 전기변색층을 상하로 접촉할 수 있는 공지된 물질일 수 있다. 예를 들어 접촉 필름은 은 투과도가 좋은 폴리머 필름(polymer film), 투명 기판, 밀도가 높은 무기물/유기물 다층막, 산화 텅스텐(WO_3) 또는 산화 알루미늄(Al_2O_3)일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 접촉 필름(241, 243)의 굴절률을 조절하여 소자의 광 추출 효율을 향상시킬 수 있다.

[0093] 상술한 투과도 가변 광 필터는 삼원색의 광 필터가 수직으로 적층되어 공간적 한계를 극복하고 높은 해상도를 구현할 수 있다. 특히, 적색, 녹색, 청색 색상의 높은 광학 밀도(Optical Density)로 인해 색상 조정 능력 및

착색 효율이 뛰어나다. 또한, 각 전기변색층은 전압 인가 여부에 따라 광 투과도 가변이 가능하여, 전압이 인가되지 않았을 경우 백색 광이 광손실 없이 투과하여 높은 휘도의 디스플레이를 제작할 수 있다.

실험예 1. 유기용매의 조성에 따른 류코 전기변색 염료의 투과도 측정

메탄술폰산(Methane sulfonic acid) 용매에 하이드록시벤조산(Hydroxybenzoic acid) 및 페놀(phenol)을 반응시켜 고리화 반응(Cyclization) 및 락톤(Lactone) 형성을 수행하였다. 반응이 진행된 뒤 수산화나트륨(NaOH)을 이용하여 중화하고, 칼럼 크로마토그래피(Column Chromatography)를 통하여 류코 전기변색 염료를 정제하였다.

각각의 류코 전기변색 염료를 포함하는 전기변색 염료 조성물은 하기의 표 1, 표 2 및 표 3에 표시된 조성을 갖는다.

[표 1] 적색 염료 (3.2 wt%)

	용매	폴리머	양성자 제공자	전해질	이온성 액체
조성 1	THF(69.7 wt%)	PVB (7.7 wt%)	DMHQ (5.2 wt%)	TBTF(1.3 wt%)	-
조성 2	2-EE(69.7 wt%)	PVB (7.7 wt%)	DMHQ (5.2 wt%)	TBTF(1.3 wt%)	-
조성 3	2-EE(69.7 wt%)	PVB (7.7 wt%)	DMHQ (5.2 wt%)	TBTF(1.3 wt%)	BMPBT(12.9 wt%)

[표 2] 녹색 염료 (3.2 wt%)

	용매	폴리머	양성자 제공자	전해질	이온성 액체
조성 1	THF(69.7 wt%)	PVB (7.7 wt%)	DMHQ (5.2 wt%)	TBTF(1.3 wt%)	-
조성 2	THF : 2-EE(69.7 wt%)	PVB (7.7 wt%)	DMHQ (5.2 wt%)	TBTF(1.3 wt%)	-
조성 3	THF : 2-EE(69.7 wt%)	PVB (7.7 wt%)	DMHQ (5.2 wt%)	TBTF(1.3 wt%)	BMPBT(12.9 wt%)

[표 3] 청색 염료 (3.2 wt%)

	용매	폴리머	양성자 제공자	전해질	이온성 액체
조성 1	THF(69.7 wt%)	PVB (7.7 wt%)	DMHQ (5.2 wt%)	TBTF(1.3 wt%)	-
조성 2	THF : 2-EE(69.7 wt%)	PVB (7.7 wt%)	DMHQ (5.2 wt%)	TBTF(1.3 wt%)	-
조성 3	THF : 2-EE(69.7 wt%)	PVB (7.7 wt%)	DMHQ (5.2 wt%)	TBTF(1.3 wt%)	BMPBT(12.9 wt%)

- [0105] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 적색, 녹색 및 청색 류코 전기변색 염료를 다양한 조성의 유기 용매에 용해한 후 측정한 투과도를 도시한 그래프이다.
- [0106] 도 3을 참조하면, 각각의 전기변색 염료들을 각각 테트라하이드로퓨란(THF), 2-에톡시에탄올(2-EE) 및 2-에톡시에탄올과 이온성 액체의 혼합물(2-EE+I.L)에 각각 용해한 후 1.7 V의 전압을 인가하여 투과도를 측정한 값을 확인할 수 있다. 이온성 액체가 각 전기변색 염료의 이온 상태를 안정화하여, 전기변색 염료가 락톤 링이 열린 이온 상태로 쉽게 산화할 수 있다. 따라서 이온성 액체가 포함되지 않은 경우에 비하여 이온성 액체를 포함할 경우, 1.7 V의 전압이 인가되었을 때 적색 전기변색 염료는 8.3%, 녹색 전기변색 염료는 52.2%, 청색 전기변색 염료는 50.9%의 색 특성이 향상된 것을 확인할 수 있다.
- [0108] **실험예 2. 전기변색 소자들의 색 변화 및 응답시간 측정**
- [0109] 적색, 녹색, 청색의 류코 전기변색 염료를 각각 3.2 wt%, PVB 7.7 wt%, DMHQ 5.2 wt%, TBTF 1.3 wt%, BMPBT 12.9 wt% 및 유기용매 69.7 wt%를 포함하는 전기변색 염료 조성물을 제조하였다. 상기 유기용매는 적색 전기변색 염료 조성물의 경우 2-에톡시에탄올이고, 녹색 및 청색 전기변색 염료 조성물의 경우 테트라하이드로퓨란과 2-에톡시에탄올의 혼합물을 이용하였다.
- [0110] 150 nm 두께의 ITO 박막이 형성된 0.7 mm 두께의 유리 기판을 세척하여 준비하였다. 70 um 두께의 플라스틱 스페이서 필름을 이용하여 3 cm × 3 cm 넓이의 활성 영역을 형성한다. 상기 활성 영역에 상술한 전기변색 염료 조성물을 주입하고, ITO 박막이 형성된 유리 기판을 이용하여 얹은 후 클램프로 고정하여 전기변색 소자를 형성하였다.
- [0111] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 적색, (b) 녹색 및 (c) 청색 전기변색 소자의 인가전압에 따른 투과도를 도시한 그래프 및 (d) CIE 1931 색공간 상에서 색 좌표를 도시한 그래프이고, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기변색 소자들의 인가전압에 따른 색 변화를 도시한 디지털 카메라 사진이다.
- [0112] 도 4 (a) 내지 (c)를 참조하면, 적, 녹, 청의 전기변색 소자는 전압이 인가되지 않은 상태(0 V)에서 높은 투과도를 갖는 것을 확인할 수 있다. 인가되는 전압이 0.7 V에서 1.7 V로 증가하면, DMHQ는 양성자를 제공하여 전기변색 염료는 락톤 링이 열린 형태로 변한다. 따라서 전기변색 염료는 점점 진한 색상을 띄는 것을 확인하였다.
- [0113] 도 4 (d) 및 도 5를 참조하면 각각의 전기변색 소자에 전압을 인가하며 촬영한 디지털 사진을 CIE 1931 색공간 상에 좌표로 표시한 것을 확인할 수 있다. 각각의 전기변색 소자는 1.7 V의 전압이 인가되었을 때 매우 선명한 색상을 나타내었으며, NTSC(National Television System Committee) 영역에 준하는 색 공간을 가지고 있는 것을 확인하였다.
- [0115] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기변색 소자의 응답 시간을 나타내는 그래프이다
- [0116] 응답 시간은 전기변색 소자가 최초의 상태에서 투과도가 80 %가 변화하는 데 걸리는 시간 간격으로 측정하였다.
- [0117] 도 6을 참조하면, 인가 전압을 0 V에서 1.7 V로 반복적으로 변화시켰을 때 변색 응답시간(Coloring Response time)은 적색 전기변색 소자가 1.9 s, 녹색 전기변색 소자가 1.3 s, 청색 전기변색 소자가 0.9 s를 나타내었고, 탈색 응답시간(Bleaching Response time)은 적색 전기변색 소자가 16.0 s, 녹색 전기변색 소자가 11.5 s, 청색 전기변색 소자가 11.9 s를 나타내었다. 따라서 본 발명의 일 실시예에 따른 전기변색 소자는 낮은 구동 전압에서도 빠른 응답시간을 보이는 것을 확인하였다.
- [0119] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

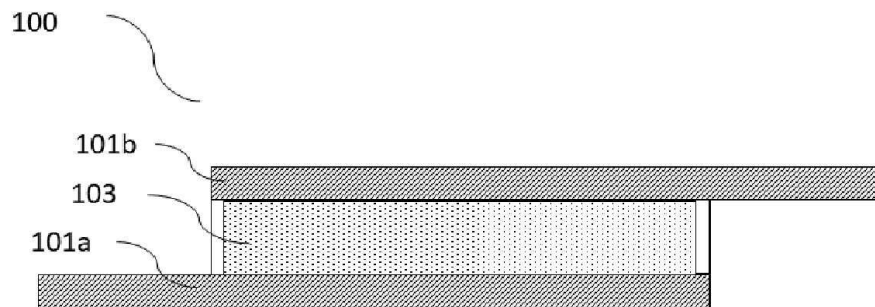
부호의 설명

[0122]

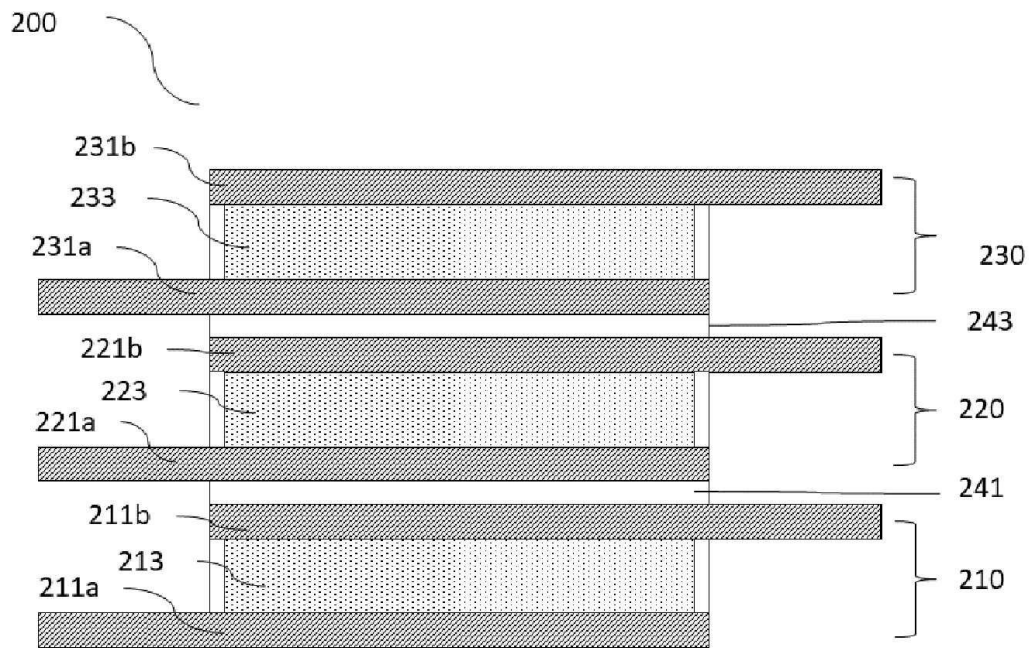
100 : 전기변색 소자
 101 : 전극 103 : 전기변색층
 200 : 투과도 가변 광 필터
 210 : 적색 광 필터 211a, b : 제1 전극 및 제2 전극
 213 : 적색 전기변색층 220 : 녹색 광 필터
 221a, b : 제3 전극 및 제4 전극
 223 : 녹색 전기변색층 230 : 청색 광 필터
 231a, b : 제5 전극 및 제6 전극
 233 : 청색 전기변색층
 241 : 제1 접착 필름 243 : 제2 접착 필름

도면

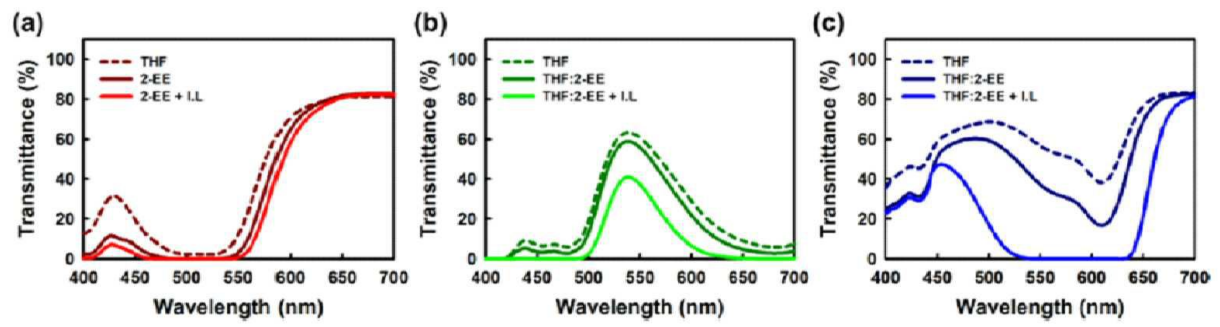
도면1



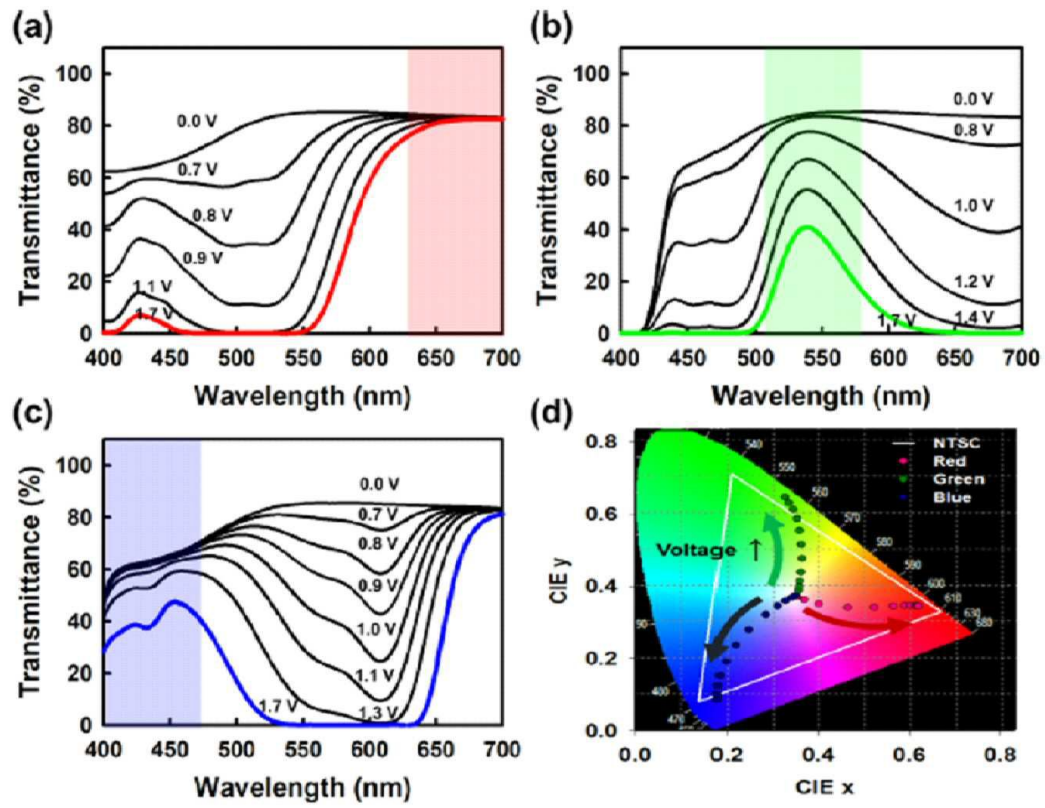
도면2



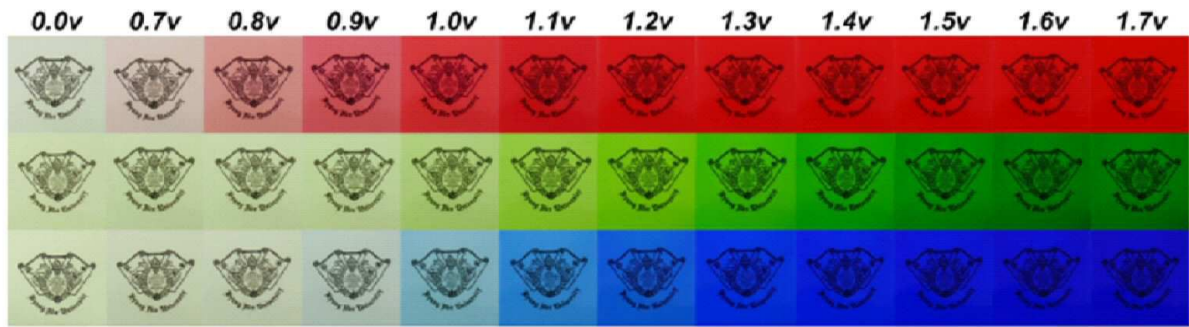
도면3



도면4



도면5



도면6

