

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 6월 13일 (13.06.2019) **WIPO | PCT**

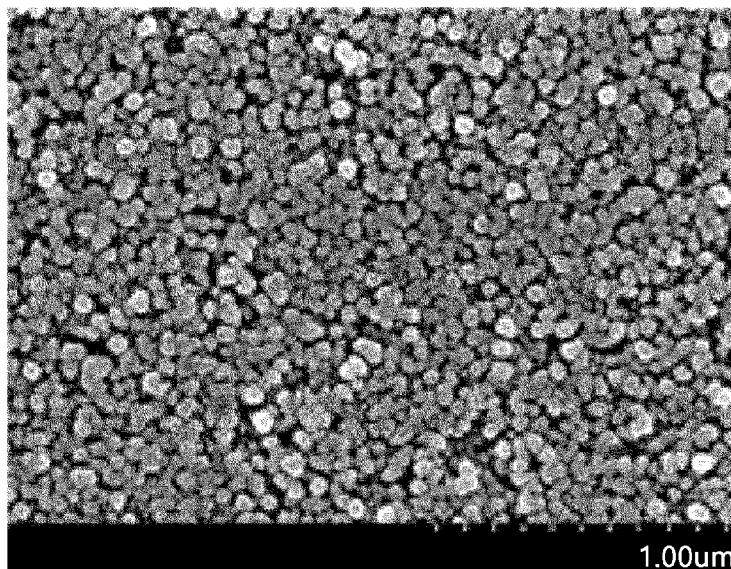


(10) 국제공개번호
WO 2019/112121 A1

- (51) 국제특허분류: *C09K 9/00* (2006.01) *G02F 1/15* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/004200
- (22) 국제출원일: 2018년 4월 10일 (10.04.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0165982 2017년 12월 5일 (05.12.2017) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (**KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH**) [KR/KR]; 34129 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 한치환 (**HAN, Chi-hwan**); 34127 대전시 유성구 죽동로 39, 209동 2403호, Daejeon (KR). 홍성준 (**HONG, Sung-jun**); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 410동 107호, Daejeon (KR). 고관우 (**KO, Kwan Woo**); 34962 대전시 중구 서문로 96, 207동 1202호, Daejeon (KR). 한지수 (**HAN, Ji Su**); 31204 충청남도 천안시 동남구 통정3로 68, Chungcheongnam-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 충현 (**CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM**); 06779 서울시 서초구 동산로 23 베텔회관 8층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PHOTORESPONSIVE AUTOMATIC COLOR CHANGE PRECURSOR AND PHOTORESPONSIVE AUTOMATIC COLOR CHANGE ELEMENT, AND PHOTORESPONSIVE AUTOMATIC COLOR CHANGE ELEMENT PRODUCED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 광감응 자동변색전구체와 광감응 자동변색소자의 제조방법 및 그에 의한 광감응 자동변색소자



(57) Abstract: Disclosed are a method for producing a photoresponsive automatic color change precursor and a photoresponsive automatic color change element, and a photoresponsive automatic color change element produced thereby. A method for producing a photoresponsive automatic color change precursor and a photoresponsive automatic color change element, and a photoresponsive automatic color change element produced thereby according to the present invention are characterized in that the method includes a step for adding or adsorbing a ligand material to a reducing color change material, a semiconductor material, or an electron transfer material to produce a reducing color change mixture that changes color through a photoresponse. Accordingly, effects are exhibited wherein handleability and storability are facilitated by means of a simple structure, discoloration and color change can be performed by driving the photoresponsive automatic color change element by using electrical power self-generated using external light, and the



WO 2019/112121 A1

SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

rate of discoloration in particular is remarkably improved.

(57) 요약서: 본 발명은 광감응 자동변색전구체와 광감응 자동변색소자의 제조방법 및 그에 의한 광감응 자동변색소자를 개시한다. 본 발명에 따르는 광감응 자동변색전구체와 광감응 자동변색소자의 제조방법 및 그에 의한 광감응 자동변색소자는 리간드물질을 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질에 가하거나 흡착하여 광감응을 통해 변색하는 환원변색혼합물을 제조하는 단계를 포함하는 특징이 있는데, 이에 의할 때, 간단한 구성으로 취급성과 보관성이 용이하고, 외부의 광을 이용하여 자체적으로 발생한 전력을 이용하여 광감응 자동변색소자를 구동시켜 탈색과 변색을 수행할 수 있고, 특히 탈색 속도가 획기적으로 개선된 효과를 발휘한다.

명세서

발명의 명칭: 광감응 자동변색전구체와 광감응 자동변색소자의 제조방법 및 그에 의한 광감응 자동변색소자

기술분야

- [1] 본 발명은 광감응 자동변색전구체와 광감응 자동변색소자의 제조방법 및 그에 의한 광감응 자동변색소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 간단한 구성으로 취급성과 보관성이 용이하고, 외부의 광을 이용하여 자체적으로 발생한 전력을 이용하여 변색소자를 구동시켜 탈색과 변색을 수행할 수 있고, 특히 탈색 속도가 획기적으로 개선된 광감응 자동변색전구체와 광감응 자동변색소자의 제조방법 및 그에 의한 광감응 자동변색소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 전기변색(electrochromism)은 외부에서 전압이 가해졌을 때 빛의 투과율이나 색을 변화시키는 현상을 의미하고, 이런 특징으로는 작동 전압이 1.5V 이하로 적고, 광변색 효율이 크며, 개방(open circuit) 상태에서도 메모리 효과를 가지고 있기 때문에 전압을 계속 가해줄 필요가 없다는 점이다. 이러한 특성 때문에 여러 가지 응용 가능성을 가지고 있는 바, 예를 들어 스마트 윈도우, 거울, 디스플레이, 광스위치 소자 등으로 응용되고 있는 실정이다.
- [3] 도 18을 참고로 전기변색 소자로 예를 들면, 작업 전극으로 투명전도체 위에 WO_3 전기변색층이 있고, 상대전극으로 투명전도체 위에 이온저장층이 위치하며, 이들 사이에 전해질이 개재되어 있는 전기화학적 구조를 가져서, 상기 작업 전극에 있는 전기변색층으로서는 환원반응(cathodic reaction)이 일어날 때 착색이 일어나고, 산화반응(anodic reaction)이 일어날 때 탈색이 일어나는 물질을 사용하며, 대표적인 예로 텅스텐산화물, 탈륨산화물, 니오븀산화물, 몰리브덴산화물 등이 있다.
- [4] 상대전극의 이온저장층의 경우 환원반응이나 산화반응에 관계없이 단순히 이온을 저장하거나 내보내는 역할을 하고, 이온저장층은 작업전극과 반대로 산화반응일 때 착색되고 환원반응일 때 탈색되는 물질을 사용할 수도 있으며, 이런 경우 작업전극과 함께 착색되거나 탈색이 동시에 일어남으로 소자의 명암 특성을 향상시킬 수 있다. 이러한 물질의 대표적인 예로 니켈산화물, 이리듐산화물, 바나듐산화물 등이 있다.
- [5] 상술하였듯이, 전기변색소자는 LED, 액정 표시 소자 등 다른 여타의 표시소자보다 작동 전압(< 1.5V)이 매우 낮기 때문에 태양전지같은 저전압 전력원과 하이브리드 타입으로 개발될 수 있다. 예를 들어 미국특허 5,384,653호 및 5,377,037호의 경우 p-n 접합형 태양전지(또는 Si 태양전지)를 이용하여 전기변색 소자와 하이브리드 형태로 제작된 바 있다.
- [6] 그러나 Si이 불투명하기 때문에 반투명하게 만들기 위해 적어도 100nm 두께

이하로 태양전지를 제작하여야 하므로 제작이 쉽지 않을 뿐만 아니라 태양전지의 단락을 용이하게 하고, 제조원가를 높이는 문제를 가지고 있었다.

- [7] 이를 해결하기 위해, 가시광 영역의 흡수가 없는 에너지 밴드갭이 가시광보다 큰 단파장 영역의 반도체 물질을 사용할 수 있으나, 이러한 경우 재료의 선택폭이 적을 뿐만 아니라, 태양전지에 단파장 반도체를 사용할 경우 가시광을 흡수할 수 없기 때문에 태양전지 특성이 크게 열화되는 문제점을 가지고 있다.
- [8] 이러한 문제를 인식하여 대한민국특허등록공보 제581966호에서는 도 19에서 볼 수 있듯이, 투명기관, 투명 전도체 및 광흡수층을 포함하는 반도체 전극과 제1 전해질층을 구비하고 있으며, 선택적으로 촉매층을 상부 전극과 제1 전해질층 사이에 더 구비하여 염료감응 태양전지 모듈로 전기변색 소자 모듈을 구동시키기 위한 구성이 개시되어 있으나, 이러한 기술은 구조가 복잡하여 제조비용이 증가하고 내구성이 감소할 우려가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명이 해결하고자 하는 첫번째 기술적 과제는 간단한 구성으로 취급성과 보관성이 용이하고, 외부의 광을 이용하여 자체적으로 발생한 전력을 이용하여 자동변색소자를 구동시켜 탈색과 변색을 수행할 수 있고, 특히 탈색 속도가 획기적으로 개선된 광감응 자동변색전구체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [10] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 두번째 기술적 과제는 간단한 구성으로 취급성과 보관성이 용이하고, 외부의 광을 이용하여 자체적으로 발생한 전력을 이용하여 변색소자를 구동시켜 탈색과 변색을 수행할 수 있고, 특히 탈색 속도가 획기적으로 개선된 광감응 자동변색전구체를 제공하는 것이다.
- [11] 아울러, 본 발명이 해결하고자 하는 세번째 기술적 과제는 간단한 구성으로 취급성과 보관성이 용이하고, 외부의 광을 이용하여 자체적으로 발생한 전력을 이용하여 자동변색소자를 구동시켜 탈색과 변색을 수행할 수 있고, 특히 탈색 속도가 획기적으로 개선된 광감응 자동변색소자의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [12] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 네번째 기술적 과제는 간단한 구성으로 취급성과 보관성이 용이하고, 외부의 광을 이용하여 자체적으로 발생한 전력을 이용하여 자동변색소자를 구동시켜 탈색과 변색을 수행할 수 있고, 특히 탈색 속도가 획기적으로 개선된 광감응 자동변색소자를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 본 발명은 상술한 첫번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 리간드물질을 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질에 가하거나 흡착하여 광감응을 통해 변색하는 환원변색혼합물을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색전구체의 제조방법을 제공한다.
- [14] 한편, 본 발명은 상술한 두번째 기술적 과제를 해결하기 위하여, 리간드물질을

환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질에 가하거나 흡착하여 광감응을 통해 변색하는 환원변색혼합물을 포함하는 자동변색전구체로서, 상기 환원변색혼합물은 입자상, 콜로이드상, 용액상 또는 페이스트상인 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색전구체를 제공한다.

- [15] 본 발명의 일실시예에 의하면, 상기 리간드물질은 살리실산, 살리실산 유도체, 카테콜, 살리실 알데히드, 사카린, 살리실 아마이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 무수 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 무수 1,8-나프탈산, 1-나프토익산, 나프톨블루블랙 또는 나프톨그린 B인 것일 수 있다.
- [16] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 환원변색물질은 산화텅스텐(WO_3), 산화구리(CuO), 산화몰리브덴(MoO_3), 산화바나듐(V_2O_5), 산화탈륨(Ti_2O) 또는 산화니오븀(Nb_2O_5)인 것일 수 있다.
- [17] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 반도체물질은 n-타입 반도체물질, 이산화티탄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화니오븀(Nb_2O_5), 산화주석(SnO_2), 아연주석산화물(Zn_2SnO_4) 또는 스트론튬티타늄산화물(SrTiO_3)인 것일 수 있다.
- [18] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 전자전달물질은 전이금속 또는 탄소계전자전달매체를 포함하는 것일 수 있다.
- [19] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 전이금속은 백금, 티타늄을 포함하는 것일 수 있다.
- [20] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 탄소계전자전달매체는 탄소나노튜브, 그래파이트, 그래핀 또는 풀러렌인 것일 수 있다.
- [21] 본 발명은 상술한 세번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 리간드물질을 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질에 가하거나 흡착하여 광감응을 통해 변색하는 환원변색혼합물을 전기적 통전경로를 형성하도록 고정하여 환원변색혼합체를 제조하는 단계(S1) 및 상기 환원변색혼합체를 전해질에 담지하는 단계(S2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자의 제조방법을 제공한다.
- [22] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 S1단계의 고정은 상기 환원변색혼합물을 피도착체에 도포하는 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [23] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 S1단계의 고정은 열처리 또는 압착을 통하여 전기적 통전경로가 형성되는 것일 수 있다.
- [24] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 전해질은 LiI, LiBr, LiSCN, LiSeCN, HI, HBr, HSCN 또는 HSeCN을 포함하는 것일 수 있다.
- [25] 본 발명은 상술한 네번째 기술적 과제를 해결하기 위하여, 리간드물질을 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질에 가하거나 흡착하여 광감응을 통해 변색하는 환원변색혼합물을 전기적 통전경로를 형성하도록 고정하여 환원변색혼합체를 전해질에 담지하는 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자를 제공한다.

- [26] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 고정은 환원변색혼합물을 피도착제에 도포하는 것일 수 있다.
- [27] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 고정은 열처리 또는 압착을 통하여 전기적 통전경로가 형성되는 것일 수 있다.
- [28] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 리간드물질은 살리실산, 살리실산 유도체, 카테콜, 살리실 알데히드, 사카린, 살리실 아마이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 무수 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 무수 1,8-나프탈산, 1-나프토익산, 나프톨블루블랙 또는 나프톨그린 B인 것일 수 있다.
- [29] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 환원변색물질은 산화텅스텐(WO_3), 산화구리(CuO), 산화몰리브덴(MoO_3), 산화바나듐(V_2O_5), 산화탈륨(Ti_2O) 또는 산화니오븀(Nb_2O_5)인 것일 수 있다.
- [30] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 반도체물질은 n-타입 반도체물질, 이산화티탄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화니오븀(Nb_2O_5), 산화주석(SnO_2), 아연주석산화물(Zn_2SnO_4) 또는 스트론튬티타늄산화물(SrTiO_3)인 것일 수 있다.
- [31] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 전자전달물질은 전이금속 또는 탄소계전자전달매체를 포함하는 것일 수 있다.
- [32] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 전이금속은 백금, 티타늄을 포함하는 것일 수 있다.
- [33] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 탄소계전자전달매체는 탄소나노튜브, 그래파이트, 그래핀 또는 풀러렌인 것일 수 있다.
- [34] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 환원변색혼합체에는 복수의 기공이 삼차원적으로 구비되는 것일 수 있다.
- [35] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 복수의 기공이 차지하는 공간은 환원변색혼합체 부피에 대하여 3:7 내지 7:3 비율인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [36] 본 발명에 의하면, 간단한 구성으로 취급성과 보관성이 용이하고, 외부의 광을 이용하여 자체적으로 발생한 전력을 이용하여 광감응 자동변색소자를 구동시켜 탈색과 변색을 수행할 수 있고, 특히 탈색 속도가 획기적으로 개선되는 효과를 볼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [37] 도 1은 본 발명에 의한 실시예 1에 따라 열처리한 후에 환원변색혼합체의 표면을 촬영한 SEM사진이고,
- [38] 도 2는 본 발명에 의한 실시예 2에 따라 가열압착후에 광감응 자동변색혼합체의 표면을 촬영한 SEM사진이며,
- [39] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 광감응 자동변색소자를 촬영한 사진으로, (a) 초기 사진, (b) 태양광에 노출된 상태의 변색된 상태를 촬영한 사진, (c) 태양광에

- 노출후 태양광 제거후 원래대로 탈색된 상태를 촬영한 사진이고,
- [40] 도 4는 본 발명의 실시예 2에 따른 광감응 자동변색소자를 촬영한 사진으로, (a) 초기 사진, (b) 태양광에 노출된 상태의 변색된 상태를 촬영한 사진, (c) 태양광에 노출후 태양광 제거후 원래대로 탈색된 상태를 촬영한 사진이며,
- [41] 도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 광감응 자동변색소자의 UV-VISIBLE SPECTROMETER에 의하여 변색과 탈색에 대한 스펙트럼을 측정한 그래프이고,
- [42] 도 6은 본 발명의 실시예 2에 따른 광감응 자동변색소자의 UV-VISIBLE SPECTROMETER에 의하여 변색과 탈색에 대한 스펙트럼을 측정한 그래프이며,
- [43] 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 광감응 자동변색소자의 UV-VISIBLE SPECTROMETER에 의하여 자동변색소자의 변색, 탈색 5분(m), 10분(m), 30분(m), 60분(m), 120분(m), 180분(m), 240분(m)에 따르는 스펙트럼을 측정한 결과그래프이고,
- [44] 도 8은 본 발명의 실시예 2에 따른 광감응 자동변색소자의 UV-VISIBLE SPECTROMETER에 의하여 자동변색소자의 변색, 탈색 5분(m), 10분(m), 30분(m), 60분(m), 120분(m), 180분(m), 240분(m)에 따르는 스펙트럼을 측정한 결과그래프이며,
- [45] 도 9는 도 7의 700nm파장에서의 결과를 자세하게 나타낸 테이블이고,
- [46] 도 10은 도 8의 700nm파장에서의 결과를 자세하게 나타낸 테이블이며,
- [47] 도 11, 12는 각각 실시예 3, 4의 의한 자동변색소자의 변색 후 시간경과에 따른 탈색 정도를 투과율을 통하여 측정하여 그래프이고,
- [48] 도 13은 실시예 3 내지 8의 550nm, 700nm 파장에서의 실험결과를 나타낸 표이며,
- [49] 도 14는 본 발명의 실시예 1에 따른 광감응 자동변색소자의 UV-VISIBLE SPECTROMETER에 의하여 자동변색소자의 변색, 탈색을 반복하여 수행하고, 날짜별로 그 투과도를 나타낸 그래프이고,
- [50] 도 15는 본 발명의 실시예 2에 따른 광감응 자동변색소자의 UV-VISIBLE SPECTROMETER에 의하여 자동변색소자의 변색, 탈색을 반복하여 수행하고, 날짜별로 그 투과도를 나타낸 그래프이며,
- [51] 도 16은 도 14의 700nm파장에서의 결과를 자세하게 보여주는 테이블이고,
- [52] 도 17은 도 15의 700nm파장에서의 결과를 자세하게 보여주는 테이블이며,
- [53] 도 18은 종래 자동변색소자의 일례로 그 단면을 개념적으로 나타낸 도면이고,
- [54] 도 19는 종래 자동변색소자의 다른 예로 단면을 개념적으로 나타낸 그림이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [55] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [56] 다만, 본 발명에서 사용되는 기술적 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아님을 유의해야 한다.
- [57] 또한, 본 발명에서 사용되는 기술적 용어는 본 발명에서 특별히 다른 의미로

정의되지 않는 한, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 의미로 해석되어야 하며, 과도하게 포괄적인 의미로 해석되거나, 과도하게 축소된 의미로 해석되지 않아야 하며, 본 발명에서 사용되는 기술적인 용어가 본 발명의 사상을 정확하게 표현하지 못하는 잘못된 기술적 용어일 때에는, 당업자가 올바르게 이해할 수 있는 기술적 용어로 대체되어 이해되어야 할 것이며, 본 발명에서 사용되는 일반적인 용어는 사전에 정의되어 있는 바에 따라, 또는 전후 문맥상에 따라 해석되어야 하며, 과도하게 축소된 의미로 해석되지 않아야 하고, 본 발명에서 사용되는 단어의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함하며, 본 발명에서, "구성된다" 또는 "포함한다" 등의 용어는 발명에 기재된 여러 구성 요소들, 또는 여러 단계를 반드시 모두 포함하는 것으로 해석되지 않아야 하고, 그 중 일부 구성 요소들 또는 일부 단계들은 포함되지 않을 수도 있고, 또는 추가적인 구성 요소 또는 단계들을 더 포함할 수 있는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

- [58] 도 1은 본 발명에 의한 실시예 1에 따라 열처리한 후에 환원변색혼합체의 표면을 촬영한 SEM사진이고, 도 2는 본 발명에 의한 실시예 2에 따라 가열압착후에 광감응 자동변색혼합체의 표면을 촬영한 SEM사진이며, 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 광감응 자동변색소자를 촬영한 사진으로, (a) 초기 사진, (b) 태양광에 노출된 상태의 변색된 상태를 촬영한 사진, (c) 태양광에 노출후 태양광 제거후 원래대로 탈색된 상태를 촬영한 사진이고, 도 4는 본 발명의 실시예 2에 따른 광감응 자동변색소자를 촬영한 사진으로, (a) 초기 사진, (b) 태양광에 노출된 상태의 변색된 상태를 촬영한 사진, (c) 태양광에 노출후 태양광 제거후 원래대로 탈색된 상태를 촬영한 사진이며, 도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 광감응 자동변색소자의 UV-VISIBLE SPECTROMETER에 의하여 변색과 탈색에 대한 스펙트럼을 측정한 그래프이고, 도 6은 본 발명의 실시예 2에 따른 광감응 자동변색소자의 UV-VISIBLE SPECTROMETER에 의하여 변색과 탈색에 대한 스펙트럼을 측정한 그래프이며, 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 광감응 자동변색소자의 UV-VISIBLE SPECTROMETER에 의하여 자동변색소자의 변색, 탈색 5분(m), 10분(m), 30분(m), 60분(m), 120분(m), 180분(m), 240분(m)에 따르는 스펙트럼을 측정한 결과그래프이고, 도 8은 본 발명의 실시예 2에 따른 광감응 자동변색소자의 UV-VISIBLE SPECTROMETER에 의하여 자동변색소자의 변색, 탈색 5분(m), 10분(m), 30분(m), 60분(m), 120분(m), 180분(m), 240분(m)에 따르는 스펙트럼을 측정한 결과그래프이며, 도 9는 도 7의 700nm파장에서의 결과를 자세하게 나타낸 테이블이고, 도 10은 도 8의 700nm파장에서의 결과를 자세하게 나타낸 테이블이며, 도 11, 12는 각각 실시예 3, 4의 의한 자동변색소자의 변색 후 시간경과에 따른 탈색 정도를 투과율을 통하여 측정하여 그래프이고, 도 13은 실시예 3 내지 8의 550nm, 700nm 파장에서의 실험결과를 나타낸 표이며, 도 14는

본 발명의 실시예 1에 따른 광감은 자동변색소자의 UV-VISIBLE SPECTROMETER에 의하여 자동변색소자의 변색, 탈색을 반복하여 수행하고, 날짜별로 그 투광도를 나타낸 그래프이고, 도 15는 본 발명의 실시예 2에 따른 광감은 자동변색소자의 UV-VISIBLE SPECTROMETER에 의하여 자동변색소자의 변색, 탈색을 반복하여 수행하고, 날짜별로 그 투광도를 나타낸 그래프이며, 도 16은 도 14의 700nm파장에서의 결과를 자세하게 보여주는 테이블이고, 도 17은 도 15의 700nm파장에서의 결과를 자세하게 보여주는 테이블인데, 이를 참고하여 설명한다.

- [59] 본 발명에 따르는 광감응 자동변색전구체의 제조방법은 리간드물질을 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질에 가하거나 흡착하여 광감응을 통해 변색하는 환원변색혼합물을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징이 있다.
- [60] 여기서, 상기 리간드물질은 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질에 더해지거나 흡착되는 특징이 있는데, 구체적으로는 혼합하거나 적층하여 흡착하는 방법을 들 수 있다.
- [61] 이렇게 흡착되어 전기변색에 기여하는 리간드물질은 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질을 혼합하기 전에 각각에 미리 흡착할 수 있을 뿐만 아니라, 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질을 혼합하며 가해져도 무방하며, 다만 혼합물의 특성을 제법이나 제품에 활용하는 경우에 상기 리간드물질은 환원변색물질보다 반도체물질과 상호작용이 우세한 특성으로 반도체물질 입자들과 대부분 흡착이 진행될 수 있는 점을 고려할 수 있다.
- [62] 즉, 리간드물질과 반도체 물질이 상호작용하는 인력은 유기 리간드에 존재하는 카르복실기, 니트릴기나 하이드록실기와 반도체물질 표면에 있는 하이드록실기가 축중합 반응에 의하여 결합하는 것으로 일단 결합하면 상당히 안정한 형태를 유지할 수 있으므로, 리간드 명칭에 불구하고 이렇게 안정한 형태를 유지할 수 있는 한, 기능성고분자, 염료와 같은 재료도 사용할 수 있다.
- [63] 이러한 리간드물질은 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질(또는 그 입자)에 흡착되어, 빛이 조사되는 경우에 전자의 이동경로를 제공하는 역할을 하는데, 예를 들어 태양광이 조사되면 태양광의 자외선이나 단파의 가시광선은 리간드가 붙은 반도체물질(예컨대, TiO_2)이 흡수하여 반도체물질의 전도대(conduction band)로 전자(e^-)가 여기되며(excited), 이때 리간드의 HOMO에는 홀이 생기고, 여기된 전자는 인근에 있는 환원변색물질(예컨대, WO_3)에 전자를 전달해서 W^{6+} 가 W^{5+} 로 환원되면서 변색(예컨대, 청색)이 이루어질 수 있다.
- [64] 이러한 리간드물질로는 살리실산, 살리실산 유도체, 카테콜, 살리실 알데히드, 사카린, 살리실 아마이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 무수 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 무수 1,8-나프탈산, 1-나프토익산, 나프톨블루블랙 또는 나프톨그린 B를 사용할 수 있다.

- [65] 또한, 상기 살리실산 유도체로는
 4-히드록시-7-트리플루오로메틸-3-퀴놀린카르복실산,
 3-히드록시-2-퀴놀린카르복실산, 2-히드록시-5-(1H-피롤-1-일)벤조산,
 3-히드록시피콜린산, 2-(4-히드록시페닐아조벤조산), 2-히드록시니코틴산,
 3-히드록시-2-나프토익산, 2-히드록시-1-나프토익산, 1-히드록시-2-나프토익산,
 3-히드록시-2-메틸-4-퀴놀린카르복실산, 2-히드록시-6-메틸피리딘-3-카르복시산
 또는 2-히드록시-3-이소프로필벤조산을 채용할 수 있다.
- [66] 아울러, 상기 환원변색물질은 미세한 입자들의 분말로 구비될 수 있고, 이러한 분말상 외에도 용매나 매체에 콜로이드, 용액상 또는 페이스트상으로 구비될 수도 있으며, 광감응을 통하여 수행되는 변색은 전기적으로 환원반응(cathodic reaction)시 착색되고, 산화반응(anodic reaction)시 탈색되고, 그 종류로는 산화텅스텐(WO_3), 산화구리(CuO), 산화몰리브덴(MoO_3), 산화바나듐(V_2O_5), 산화탈륨(Ti_2O) 또는 산화니오븀(Nb_2O_5)을 사용할 수 있다.
- [67] 또한, 분말상으로 구비하여도 바람직하나, 그 입자들의 크기가 작아지는 경우에 뭉침에 의하여 취급성이 불리한 상황에서는 유기용매에 혼합한 콜로이드, 용액이나 유기 바인더를 포함하는 페이스트상으로 구비하여 취급성이나 보관성을 확보할 수 있다.
- [68] 또한, 상기 환원변색물질 입자들의 입경은 평균적으로 10 내지 50nm인 것이 바람직한데, 만일 10nm 미만이면, 전기변색이 일어나기 어려울 수 있고, 반대로 50nm를 초과하면, 투명도가 감소하여 제품 특성이 감소될 수 있다.
- [69] 아울러, 상기 반도체물질도 마찬가지로 분말상이나 콜로이드, 용액상 또는 페이스트상으로 구비될 수 있고, 환원변색물질의 전기변색시에 전하 균형이나 이동경로를 제공하는 역할을 하며, 그 사용예로는 n-타입 반도체물질, 이산화티탄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화니오븀(Nb_2O_5), 산화주석(SnO_2), 아연주석산화물(Zn_2SnO_4) 또는 스트론튬티타늄산화물(SrTiO_3)가 있다.
- [70] 여기서도, 상기 반도체물질입자들은 앞서 본 환원변색물질과 유사하게, 분말상외에 유기용매에 혼합한 콜로이드, 용액이나 유기 바인더를 포함하는 페이스트상으로 구비하여 취급성이나 보관성을 확보할 수 있다.
- [71] 아울러, 상기 반도체물질 입자는 그 입자의 입도가 10 내지 50nm일 수 있는데, 만일 10nm 미만이면, 리간드 흡착의 효율이 저감될 수 있고, 반대로 50nm를 초과하면, 투명도가 감소하여 제품 특성이 감소될 수 있다.
- [72] 또한, 상기 전자전달물질은 전자의 전달을 효율적으로 하여 탈색이나 착색의 전환 시간을 단축하는 역할을 하는 것으로, 전이금속 또는 탄소계전자전달매체를 포함할 수 있다.
- [73] 구체적으로 전이금속은 전자의 전달을 신속하게 수행할 수 있는 한 제한없이 사용할 수 있으나, 백금, 티타늄 금속을 사용할 수 있다.
- [74] 또한, 상기 탄소계전자전달매체 역시 전자 전달의 신속한 수행이 가능한 것인 한 제한없이 사용할 수 있으나, 탄소나노튜브(carbon nano tube),

- 그라파이트(graphite), 그래핀(graphene) 또는 풀러렌(fullerene)을 사용할 수 있다.
- [75] 한편, 상술한 자동변색전구체의 제조방법에 의하여 제조된 자동변색전구체는 리간드물질을 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질에 가하거나 흡착하여 광감응을 통해 변색하는 환원변색혼합물을 포함하는 자동변색전구체로서, 상기 환원변색혼합물은 입자상, 콜로이드상, 용액상 또는 페이스트상일 수 있어, 공정성, 취급성, 보관성이 우수하여, 건축물의 창호로 스마트 윈도우는 물론 거울, 디스플레이, 광스위칭 소자 등 다양한 어플리케이션으로 적용이 용이하다.
- [76] 또한, 상기 자동변색전구체의 환원변색물질 종류, 환원변색물질 입자의 입경이나 평균 크기, 반도체물질의 종류, 반도체물질 입자의 입도나 평균크기, 전자전달물질에 대한 설명은 앞서 설명한 제조방법의 내용과 같거나 유사하여 그 설명으로 대신한다.
- [77] 또 한편, 본 발명에 따르는 광감응 자동변색소자의 제조방법은 리간드물질을 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질에 가하거나 흡착하여 광감응을 통해 변색하는 환원변색혼합물을 전기적 통전경로를 형성하도록 고정하여 환원변색혼합체를 제조하는 단계(S1) 및 상기 환원변색혼합체를 전해질에 담지하는 단계(S2)를 포함하는 특징이 있다.
- [78] 즉, 상기 리간드물질이 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질을 혼합하기 전에 각각에 미리 흡착할 수 있을 뿐만 아니라, 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질을 혼합하며 가해지고 흡착되어 광감응을 통해 변색하는 환원변색혼합물을 전기적 통전경로를 형성하도록 고정하여 환원변색혼합체를 제조하고, 상기 환원변색혼합체를 전해질에 담지하는 공정이다.
- [79] 먼저, S1단계로 상기 환원변색혼합물의 분말들간 전기적 통전경로를 형성하도록 분말들을 고정하여 환원변색혼합체를 제조하는 공정을 보면, 분말이나 용액, 콜로이드, 페이스트로 존재하는 환원변색혼합물에서 유기 용매나 바인더를 제거하고 환원변색물질 입자들, 반도체물질 입자들, 전자전달물질 입자들 상호간 밀착시켜 통전될 수 있는 환경을 만드는 단계이다.
- [80] 이러한 밀착은 물리적으로 맞는 것을 의미할 뿐만 아니라, 전해질을 통하여 통전, 즉 전자나 전하의 이동이 원활한 정도로 가까운 거리까지 밀착한다는 의미도 포함한다.
- [81] 이러한 통전을 위한 밀착은 고정의 방법을 통하여 수행될 수 있고, 고정은 입자들과 일정거리, 즉 전하이동이 가능한 거리로 입자들의 구조를 형성한다는 의미로, 가열에 의한 열처리나 압착의 방법을 통할 수 있으며, 유기 용매나 바인더의 용이한 제거를 위하여 저압이나 초저압의 환경에서 가열이나 압착을 수행할 수도 있다.
- [82] 또한, 상기 환원변색혼합물을 피도착체에 도포하는 단계를 더 포함할 수 있는데, 건축물의 창호나 자동차에 사용될 수 있는 유리기판이나 고분자기재와

같은 피도착제에 환원변색혼합물을 도포하여 고정할 수 있으며, 투명성을 가지는 재료인 한 특별하게 제한할 필요는 없다.

- [83] 예를 들어, 상기 피도착제상 환원변색혼합물의 통전경로 형성을 위하여 압착, 열처리를 선택적으로나 병용하여 사용할 수 있으며, 열처리는 페이스트상인 경우에 300°C 이상의 열로 수행할 수 있으며, 콜로이드나 용액상의 경우에는 100°C 이상의 열로 수행할 수 있다.
- [84] 또한, 압착의 경우에는 200kg/cm² 이상의 압력을 가하여 수행할 수 있고, 유리기재에 적용하는 경우에는 열처리, 압착을 자유롭게 사용할 수 있고, 고분자 기재에 적용하는 경우에는 압착의 방법을 주로 사용할 수 있으며, 고분자 기재의 재료 특성 특히, 연신과 같은 기재의 변형이 생기지 아니하는 온도의 열을 같이 처리할 수 있음은 물론이다.
- [85] 예를 들어, 콜로이드나 용액상의 환원변색혼합물을 고분자 기재상 도포하고 100°C 이상 온도로 열처리를 한 후 200kg/cm² 이상의 압력으로 압착을 수행하여 통전경로 형성을 위한 고정이 가능하다.
- [86] 다음으로, S2단계는 상기 환원변색혼합체를 전해질에 담지하여 환원변색혼합체의 기공으로 전해질을 침투시키는 공정이다.
- [87] 상기 환원변색혼합체는 고정된 환원변색물질, 반도체물질, 전자전달물질이나 그 입자들과의 사이에 수많은 복수의 기공(porous)이 삼차원적으로(3-dimension) 존재하며 연결된 메조포로스 구조로, 입자들이 차지하는 공간과 기공이 차지하는 공간으로 나눌 수 있으며, 그 공간들의 비율은 3:7 내지 7:3이 바람직하며, 만일 3:7 미만으로 입자들이 차지하는 공간이 작으면 변색물질 양이 적어 변색이 충분히 이뤄지지 아니할 수 있고, 반대로 7:3을 초과하여 기공이 차지하는 공간이 작으면 전해질이 충분히 주입되지 않아 변색 및 탈색을 수행하기 어려울 수 있다.
- [88] 도 1, 2를 참조하면, 입자들이 차지하는 공간이 큰 경우(도 1)와 작은 경우(도 2)를 볼 수 있다.
- [89] 또한, 상기 환원변색혼합체의 두께는 50nm 내지 20 μ m인 것이 바람직한데, 만일 50nm 미만이면, 환원변색에 의한 색변화가 감지되지 아니할 수 있고, 반대로 20 μ m을 초과하면, 투명성이 저하되어 탈색후의 외관 품위가 저하될 수 있고, 구조적 안정성이 열악해져 크랙과 같은 문제가 생길 수 있다.
- [90] 이러한 환원변색혼합체의 기공으로 전해질이 침투하게 되는데, 기공에 침투된 전해질의 이온들에 의하여 환원변색혼합체의 변색반응이 수행될 수 있다.
- [91] 즉, 리간드물질은 반도체물질, 환원변색물질, 전자전달물질이나 그 입자들에 흡착되어, 빛이 조사되는 경우에 자외선이나 단파의 가시광선은 리간드가 붙은 반도체물질이 흡수하여 반도체물질의 전도대(conduction band)로 전자(e-)가 여기되며(excited), 이때 리간드의 HOMO에는 홀이 생기고, 여기된 전자는 인근에 있는 환원변색물질에 전자를 전달해서 환원되면서 변색되고, 전해질 내 음이온이 전자를 리간드의 HOMO에 생긴 홀에 공급하는 메카니즘으로

변색반응이 이루어진다.

- [92] 또한, 상기 전해질은 상술한 메카니즘을 수행할 수 있는 것인 한 특별하게 한정하여 사용할 것은 아니나, 리튬이온을 포함하는 것으로 요오드화리튬 용액(LiI in 3-methoxypropionitrile or in N,N-dimethylacetamide), 브롬화리튬용액(LiBr in Propylenecarbonate) 또는 브롬화리튬과 LiTFSi와의 혼합용액(LiTFSi and LiBr in Propylenecarbonate)를 들 수 있으며, LiSCN, LiSeCN, HI, HBr, HSCN 또는 HSeCN을 예로 들 수 있다.
- [93] 한편, 본 발명에 따르는 광감응 자동변색전구체나 광감응 자동변색소자 또는 그의 제조방법은 피착제에 고정되어 다양한 방법으로 밀봉될 수 있으며, 마감되는 밀봉의 방법이 수단은 제한없이 사용할 수 있고, 예컨대 도포된 후 고분자수지재나 유리재로 덮을 수 있고, 전해질을 주입하는 경우에는 피착제 테두리를 설린과 같은 마감재로 적층하여 그 상부로 전해질 주입구가 마련된 고분자수지재나 유리재로 적층하고 주입구로 전해질을 주입한 후 주입구를 매꾸는 등의 방법으로 밀봉하여 마감할 수 있다.
- [94] 제조예 1
- [95] 평균입경 10 내지 50nm의 이산화티탄(TiO_2)입자를 포함하는 페이스트(이산화티탄 분말을 에틸셀룰로오즈 및 터핀올의 혼합물에 균일하게 분산시킴)와 평균입경 10 내지 50nm의 산화텅스텐(WO_3)입자를 포함하는 페이스트(산화텅스텐 분말을 에틸셀룰로오즈 및 터핀올의 혼합물에 균일하게 분산시킴)를 혼합하여 반도체물질과 환원변색물질 혼합물을 제조하였다.
- [96] 제조예 2
- [97] 평균입경 10 내지 50nm의 이산화티탄(TiO_2)입자를 포함하는 콜로이드(이산화티탄 분말을 에탄올에 균일하게 분산시킴)와 평균입경 10 내지 50nm의 산화텅스텐(WO_3)입자를 포함하는 콜로이드(산화텅스텐 분말을 에탄올에 균일하게 분산시킴)를 혼합하고 여기에 5-메틸살리실산을 1M 농도로 녹여 반도체물질과 환원변색물질, 리간드물질 혼합물을 제조하였다.
- [98] 제조예 3
- [99] 평균입경 10 내지 50nm의 이산화티탄(TiO_2)입자를 포함하는 페이스트(매체로 에틸셀룰로오즈 및 터핀올 혼합)와 평균입경 10 내지 50nm의 산화텅스텐(WO_3)입자를 포함하는 페이스트(매체로 에틸셀룰로오즈 및 터핀올) 및 백금 페이스트(H_2PtCl_6 를 에틸셀룰로오즈 및 터핀올과 혼합)를 혼합하여 반도체물질과 환원변색물질, 전자전달물질 혼합물을 제조하였다.
- [100] 제조예 4
- [101] 평균입경 10 내지 50nm의 산화텅스텐(WO_3)입자를 포함하는 페이스트(산화텅스텐 분말을 에틸셀룰로오즈 및 터핀올의 혼합물에 균일하게 분산시킴)에 백금을 포함하는 페이스트(H_2PtCl_6 를 에틸셀룰로오즈 및 터핀올에 혼합)로 혼합하여 환원변색물질과 전자전달물질 혼합물을 제조하였다.
- [102] 제조예 5

- [103] 평균입경 10 내지 50nm의 이산화티탄(TiO_2)입자를 포함하는 페이스트(이산화티탄 분말을 에틸셀룰로오즈 및 터핀올의 혼합물에 균일하게 분산시킴)에 백금을 포함하는 페이스트(H_2PtCl_6 를 에틸셀룰로오즈 및 터핀올에 혼합)를 혼합하여 반도체물질과 전자전달물질 혼합물을 제조하였다.
- [104] 제조예 6
- [105] 평균입경 10 내지 50nm의 이산화티탄(TiO_2)입자를 포함하는 페이스트(이산화티탄 분말을 에틸셀룰로오즈 및 터핀올의 혼합물에 균일하게 분산시킴)에 평균 입경 5nm의 나노입자 티타늄금속을 포함하는 페이스트(매체로 에틸셀룰로오즈 및 터핀올)로 혼합하여 반도체물질과 전자전달물질 혼합물을 제조하였다.
- [106] 제조예 7
- [107] 평균입경 10 내지 50nm의 이산화티탄(TiO_2)입자를 포함하는 페이스트(이산화티탄 분말을 에틸셀룰로오즈 및 터핀올의 혼합물에 균일하게 분산시킴)에 나노입자그라펜을 포함하는 페이스트(그라펜은 2 ~ 3 층(layers), 평균 크기 5nm, 매체로 에틸셀룰로오즈 및 터핀올에 혼합)로 혼합하여 반도체물질과 전자전달물질 혼합물을 제조하였다.
- [108] 실시예 1
- [109] 제조예 1에 의한 혼합물을 유리기판에 스크린 프린팅으로 $5\mu\text{m}$ 두께로 도포한 후 550°C 에서 열처리하여 막을 성층하였다. 다음으로, 리간드물질로 5-메틸살리실산 용액에 2시간 동안 담지하여 성층된 막에 리간드를 흡착시켰다. 다음으로, 성층된 막을 사이에 두고 주입구가 구비된 유리기판을 덮은 후 테두리를 설린을 이용하여 밀봉하고, 주입구로 전해질(0.3M LiI in methoxy propionitrile)을 주입한 후 주입구를 메꾸어 광감응 자동변색소자를 제조하였다.
- [110] 실시예 2
- [111] 제조예 2에 의한 혼합물을 폴리카보네이트 기재 위에 스핀코팅법에 의해 2000 rpm으로 도포하고, 120°C 로 열처리한 후 $400\text{kg}/\text{cm}^2$ 압력을 가하여 막을 성층하였다. 상기 막에 나노실리카와 전해액(0.3M LiI in methoxy propio nitrile)을 혼합한 나노젤형 전해질(나노스케일 실리카 0.1g과 전해액 1g을 혼합하여 제조)을 프린트한 후 폴리머 봉지로 감압 밀봉하여 광감응 자동변색소자를 제조하였다.
- [112] 실시예 3
- [113] 제조예 3에 의한 혼합물을 유리기판에 스크린 프린팅으로 도포한 후 550°C 에서 열처리하여 $1\mu\text{m}$ 두께의 막을 형성하였다. 다음으로, 리간드물질로 5-메틸살리실산 용액에 2시간 동안 담지하여 형성된 막에 리간드를 흡착시켰다. 다음으로, 리간드가 흡착된 막을 사이에 두고 주입구가 구비된 유리기판을 덮은 후 테두리를 설린을 이용하여 밀봉하고, 주입구로 전해질(0.3M LiI in methoxy propionitrile)을 주입한 후 주입구를 메꾸어 광감응 자동변색소자를 제조하였다.
- [114] 실시예 4

[115] 제조예 4에 의한 혼합물을 유리기판에 스크린 프린팅으로 도포한 후 550°C에서 열처리하여 1 μ m 두께의 막을 형성하였다. 그 위에 평균입경 10 내지 50nm의 이산화티탄(TiO_2)입자를 포함하는 페이스트(이산화티탄 분말을 에틸셀룰로오스 및 터펜올의 혼합물에 균일하게 분산시킴)를 스크린프린팅으로 도포한 후 550°C에서 열처리하여 5 μ m 두께의 막을 성막하였다. 다음으로, 리간드물질로 5-메틸살리실산 용액에 2시간 동안 담지하여 성막된 막에 리간드를 흡착시켰다. 다음으로, 리간드가 흡착된 막을 사이에 두고 주입구가 구비된 유리기판을 덮은 후 테두리를 설린을 이용하여 밀봉하고, 주입구로 전해질(0.3M LiI in methoxy propionitrile)을 주입한 후 주입구를 메꾸어 광감응 자동변색소자를 제조하였다.

[116] 실시예 5

[117] 평균입경 10 내지 50nm의 산화텅스텐(WO_3)입자를 포함하는 페이스트(산화텅스텐 분말을 에틸셀룰로오스 및 터펜올의 혼합물에 균일하게 분산시킴)를 유리기판에 스크린 프린팅으로 도포한 후 550°C에서 열처리하여 1 μ m 두께로 막을 형성하였다. 그 위에 제조예 5의 혼합물을 스크린프린팅으로 도포한 후 550°C에서 열처리하여 5 μ m 두께의 막을 성층하였다. 다음으로, 리간드물질로 5-메틸살리실산 용액에 2시간 동안 담지하여 성층된 막에 리간드를 흡착시켰다. 다음으로, 리간드가 흡착된 막을 사이에 두고 주입구가 구비된 유리기판을 덮은 후 테두리를 설린을 이용하여 밀봉하고, 주입구로 전해질(0.3M LiI in methoxy propionitrile)을 주입한 후 주입구를 메꾸어 광감응 자동변색소자를 제조하였다.

[118] 실시예 6

[119] 평균입경 10 내지 50nm의 산화텅스텐(WO_3)입자를 포함하는 페이스트(산화텅스텐 분말을 에틸셀룰로오스 및 터펜올의 혼합물에 균일하게 분산시킴)를 유리기판에 스크린 프린팅으로 도포한 후 550°C에서 열처리하여 1 μ m 두께의 막을 형성하였다. 그 위에 제조예 6의 혼합물을 스크린프린팅으로 도포한 후 550°C에서 열처리하여 5 μ m 두께의 막을 성막하였다. 다음으로, 리간드물질로 5-메틸살리실산 용액에 2시간 동안 담지하여 성막된 막에 리간드를 흡착시켰다. 다음으로, 리간드가 흡착된 막을 사이에 두고 주입구가 구비된 유리기판을 덮은 후 테두리를 설린을 이용하여 밀봉하고, 주입구로 전해질(0.3M LiI in methoxy propionitrile)을 주입한 후 주입구를 메꾸어 광감응 자동변색소자를 제조하였다.

[120] 실시예 7

[121] 평균입경 10 내지 50nm의 산화텅스텐(WO_3)입자를 포함하는 페이스트(산화텅스텐 분말을 에틸셀룰로오스 및 터펜올의 혼합물에 균일하게 분산시킴)를 유리기판에 스크린 프린팅으로 도포한 후 550°C에서 열처리하여 1 μ m 두께의 막을 형성하였다. 그 위에 제조예 7의 혼합물을 스크린프린팅으로 도포한 후 550°C에서 열처리하여 5 μ m 두께의 막을 성층하였다. 다음으로, 리간드물질로 5-메틸살리실산 용액에 2시간 동안 담지하여 성층된 막에

리간드를 흡착시켰다. 다음으로, 리간드가 흡착된 막을 사이에 두고 주입구가 구비된 유리기판을 덮은 후 테두리를 설린을 이용하여 밀봉하고, 주입구로 전해질(0.3M LiI in methoxy propionitrile)을 주입한 후 주입구를 메꾸어 광감응 자동변색소자를 제조하였다.

[122] 실시에 8

[123] 제조에 4의 혼합물을 유리기판에 스크린 프린팅으로 도포한 후 550°C에서 열처리하여 1 μ m 두께의 막을 형성하였다. 그 위에 제조에 5의 혼합물을 스크린프린팅으로 도포한 후 550°C에서 열처리하여 5 μ m 두께의 막을 성층하였다. 다음으로, 리간드물질로 5-메틸살리실산 용액에 2시간 동안 담지하여 성층된 막에 리간드를 흡착시켰다. 다음으로, 리간드가 흡착된 막을 사이에 두고 주입구가 구비된 유리기판을 덮은 후 테두리를 설린을 이용하여 밀봉하고, 주입구로 전해질(0.3M LiI in methoxy propionitrile)을 주입한 후 주입구를 메꾸어 광감응 자동변색소자를 제조하였다.

[124] 실험예 1. 탈색과 변색 확인

[125] 실시예 1, 2에 의한 자동변색소자를 태양광 환경하에 5분동안 노출후 변색을 확인하였고, 암실에서 탈색됨을 확인하여 이를 도 3, 도 4에 나타내었다.

[126] 도 3, 4를 참조하면, 전도성 유리기판이 없는 상태에서 광감응 자동변색소자를 적용하여 빛에 의해 자동으로 색이 변하는 특성을 확인하였다.

[127] 특히, 자동변색소자는 색이 변하기 전 투명하거나 매우 옅은 노란색을 띠고 색이 변하면 파란색이나 녹색을 띠어 색변환 유리가 필요한 분야에 다양하게 적용될 수 있고, 전도성 유리기판이나 고가의 물질을 사용하지 아니하므로 제조단가가 매우 낮은 장점을 가질 수 있다.

[128] 실험예 2. 투과도 측정

[129] 실시예 1, 2에 의한 자동변색소자의 변색과 탈색에 따르는 자외선-가시광선 스펙트럼을 측정하여 그 결과를 도 5, 6에 나타내었다.

[130] 도 5, 6을 참조하면, 본 발명에 따르는 광감응 자동변색소자는 투명도가 탈색시와 변색시에 2배가량 차이가 나는 것을 확인할 수 있는데, 이는 유리나 투명 고분자 필름을 통하여 투과되는 빛의 양을 광감응 자동변색체를 적용한 소자가 자동으로 조절하는 것을 확인한 것으로 건물의 유리창, 자동차 유리, 자동차 거울, 자동차 코팅용 필름 등에 적용하여 햇빛이나 다른 여타의 빛의 투과율 혹은 반사율을 자동으로 조절할 수 있음을 보여준다.

[131] 실험예 3. 탈색의 시간의존도 측정

[132] 실시예 1, 2에 의한 자동변색소자의 변색후 시간경과에 따른 탈색 정도를 투과율을 통하여 측정하여 도 7, 8에 나타내었고, 특히 700nm파장에서의 결과를 별도로 나타낸 도 9, 10에 표로서 나타내었다.

[133] 이를 참고하면 본 발명에 따르는 자동변색소자는 햇빛에 의하여 착색이 가능하고 이후 햇빛이 없어지면 자동으로 탈색되는 것을 확인한 기술적 의의를 가지며, 빛을 제거하여 완전히 탈색되는데 걸리는 시간이 4시간 정도 걸리는

것을 확인하였다.

- [134] 또한, 실시예 3, 4의 의한 자동변색소자의 변색 후 시간경과에 따른 탈색 정도를 투과율을 통하여 측정하여 도 11, 12에 나타내었고, 특히 550nm, 700nm 파장에서의 결과를 별도로 나타낸 도 13에 표로서 나타내었다.
- [135] 아울러, 실시예 5 내지 8에 의한 550nm, 700nm 파장에서의 실험결과를 도 13의 표에 나타내었다.
- [136] 이를 참고하면 본 발명에 따르는 자동변색소자는 햇빛에 의하여 착색이 가능하고 이후 햇빛이 없어지면 자동으로 탈색되는 것을 확인하였으며, 전자전달물질에 의하여 탈색속도를 가속화됨을 확인하였다.
- [137] 실험예 4. 변색과 탈색의 반복실험
- [138] 실시예 1, 2에 의한 전기변색소자의 변색과 탈색을 240시간동안 반복하여 투과성을 측정하여 그 결과를 각각 도 14, 15에 나타내었고, 특히 700nm 파장에서의 결과를 상세하게 표로서 도 16, 17에 나타내었다.
- [139] 도 16, 17을 참고하면 본 발명에 따르는 자동변색소자는 빛에 의하여 자동으로 착색과 빛의 차단에 의하여 자동으로 탈색이 가능하며 이의 반복적인 사용이 가능함을 알 수 있고, 이를 통하여 안정적인 밀봉을 하게 되면 건물이나 자동차 등에 적용될 수 있음을 확인하였다.

청구범위

- [청구항 1] 리간드물질을 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질에 가하거나 흡착하여 광감응을 통해 변색하는 환원변색혼합물을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색전구체의 제조방법.
- [청구항 2] 리간드물질을 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질에 가하거나 흡착하여 광감응을 통해 변색하는 환원변색혼합물을 포함하는 자동변색전구체로서, 상기 환원변색혼합물은 입자상, 콜로이드상, 용액상 또는 페이스트상인 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색전구체.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
상기 리간드물질은 살리실산, 살리실산 유도체, 카테콜, 살리실 알데히드, 사카린, 살리실 아마이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 무수 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 무수 1,8-나프탈산, 1-나프토익산, 나프톨블루블랙 또는 나프톨그린 B인 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색전구체.
- [청구항 4] 제 2 항에 있어서,
상기 환원변색물질은 산화텅스텐(WO_3), 산화구리(CuO), 산화몰리브덴(MoO_3), 산화바나듐(V_2O_5), 산화탈륨(Ti_2O) 또는 산화니오븀(Nb_2O_5)인 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색전구체.
- [청구항 5] 제 2 항에 있어서,
상기 반도체물질은 n-타입 반도체물질, 이산화티탄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화니오븀(Nb_2O_5), 산화주석(SnO_2), 아연주석산화물(Zn_2SnO_4) 또는 스트론튬티타늄산화물(SrTiO_3)인 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색전구체.
- [청구항 6] 제 2 항에 있어서,
상기 전자전달물질은 전이금속 또는 탄소계전자전달매체를 포함하는 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색전구체.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 전이금속은 백금, 티타늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 자동변색전구체.
- [청구항 8] 제 6 항에 있어서,
상기 탄소계전자전달매체는 탄소나노튜브, 그래파이트, 그래핀 또는 풀러렌(fullerene)인 것을 특징으로 하는 자동변색전구체.
- [청구항 9] 리간드물질을 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질에 가하거나 흡착하여 광감응을 통해 변색하는 환원변색혼합물을 전기적 통전경로를 형성하도록 고정하여 환원변색혼합체를 제조하는 단계(S1); 및
상기 환원변색혼합체를 전해질에 담지하는 단계(S2);를 포함하는 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자의 제조방법.

- [청구항 10] 제 9 항에 있어서,
상기 S1단계의 고정은 상기 환원변색혼합물을 피도착재에 도포하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자의 제조방법.
- [청구항 11] 제 9 항에 있어서,
상기 S1단계의 고정은 열처리 또는 압착을 통하여 전기적 통전경로가 형성되는 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자의 제조방법.
- [청구항 12] 제 9 항에 있어서,
상기 전해질은 LiI, LiBr, LiSCN, LiSeCN, HI, HBr, HSCN 또는 HSeCN을 포함하는 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자의 제조방법.
- [청구항 13] 리간드물질을 환원변색물질, 반도체물질 또는 전자전달물질에 가하거나 흡착하여 광감응을 통해 변색하는 환원변색혼합물을 전기적 통전경로를 형성하도록 고정하여 환원변색혼합체를 전해질에 담지하는 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서,
상기 고정은 환원변색혼합물을 피도착재에 도포하는 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자.
- [청구항 15] 제 13 항에 있어서,
상기 고정은 열처리 또는 압착을 통하여 전기적 통전경로가 형성되는 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자.
- [청구항 16] 제 13 항에 있어서,
상기 리간드물질은 살리실산, 살리실산 유도체, 카테콜, 살리실 알데히드, 사카린, 살리실 아마이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 무수 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 무수 1,8-나프탈산, 1-나프토익산, 나프톨블루블랙 또는 나프톨그린 B인 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자.
- [청구항 17] 제 13 항에 있어서,
상기 환원변색물질은 산화텅스텐(WO_3), 산화구리(CuO), 산화몰리브덴(MoO_3), 산화바나듐(V_2O_5), 산화탈륨(Ti_2O_3) 또는 산화니오븀(Nb_2O_5)인 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자.
- [청구항 18] 제 13 항에 있어서,
상기 반도체물질은 n-타입 반도체물질, 이산화티탄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화니오븀(Nb_2O_5), 산화주석(SnO_2), 아연주석산화물(Zn_2SnO_4) 또는 스트론튬티타늄산화물(SrTiO_3)인 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자.
- [청구항 19] 제 13 항에 있어서,
상기 전자전달물질은 전이금속 또는 탄소계전자전달매체를 포함하는 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자.
- [청구항 20] 제 19 항에 있어서,

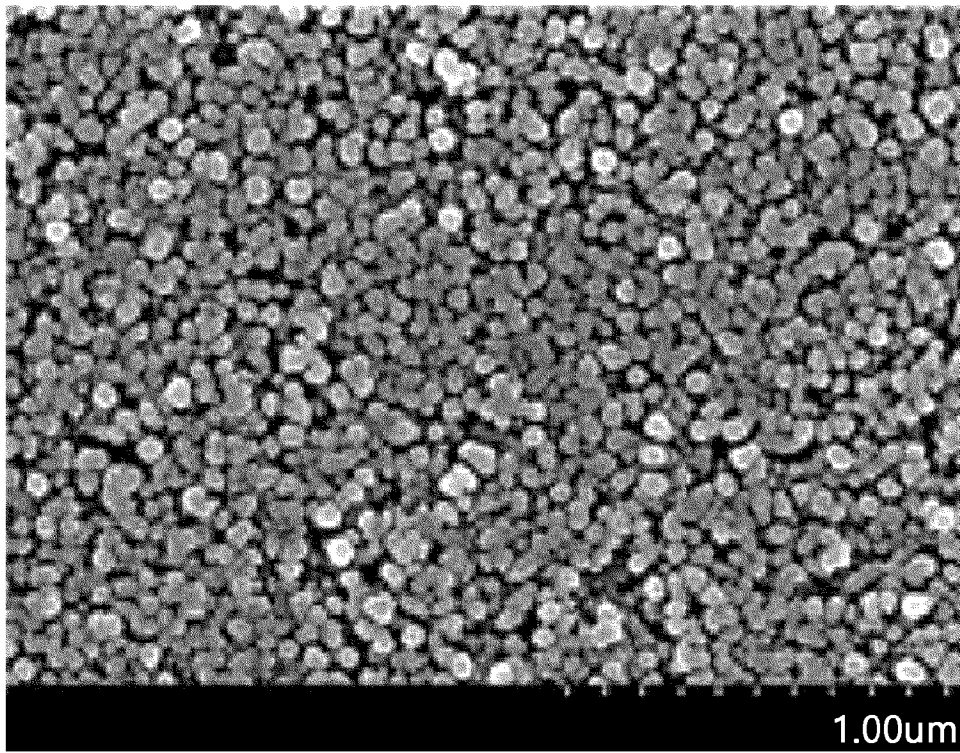
상기 전이금속은 백금, 티타늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자.

[청구항 21] 제 19 항에 있어서,
상기 탄소계전자전달매체는 탄소나노튜브, 그래파이트, 그래핀 또는 플러렌(fullerene)인 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자.

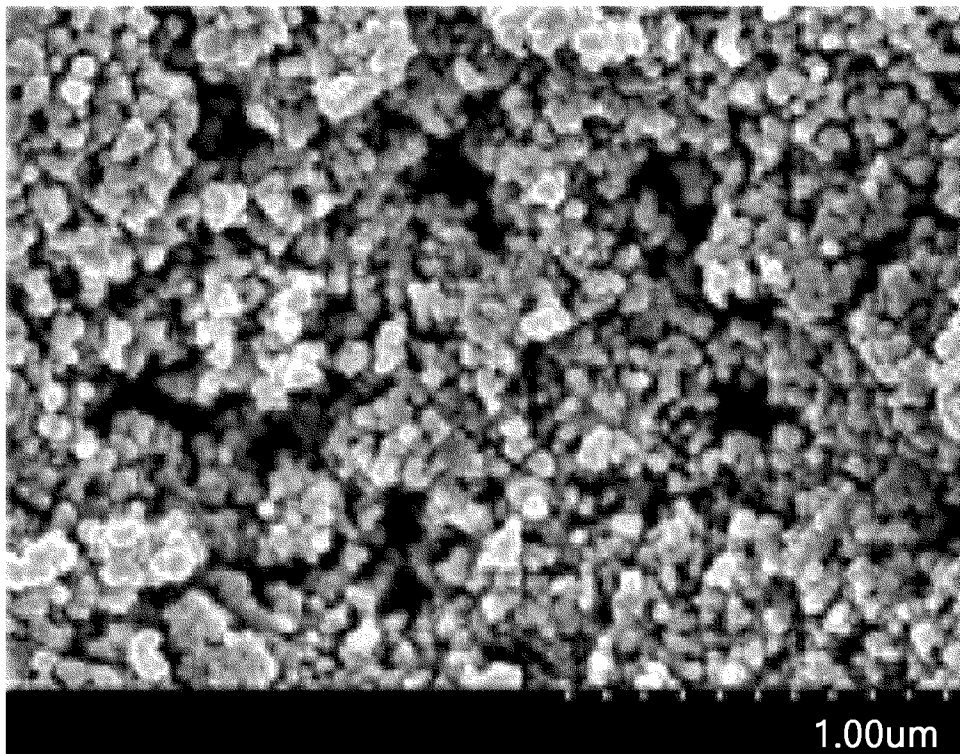
[청구항 22] 제 13 항에 있어서,
상기 환원변색혼합체에는 복수의 기공이 삼차원적으로 구비되는 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자.

[청구항 23] 제 22 항에 있어서,
상기 복수의 기공이 차지하는 공간은 환원변색혼합체 부피에 대하여 3:7 내지 7:3 비율인 것을 특징으로 하는 광감응 자동변색소자.

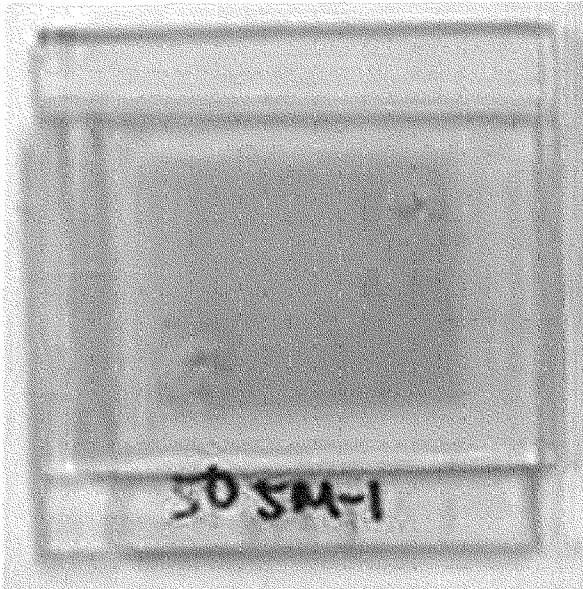
[도1]



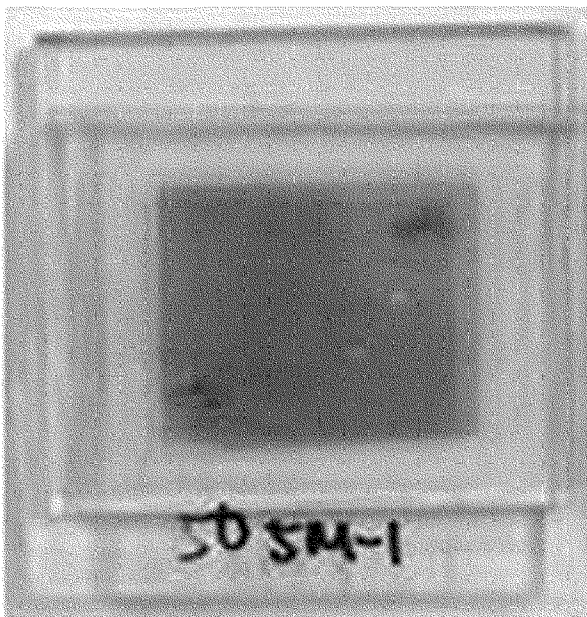
[도2]



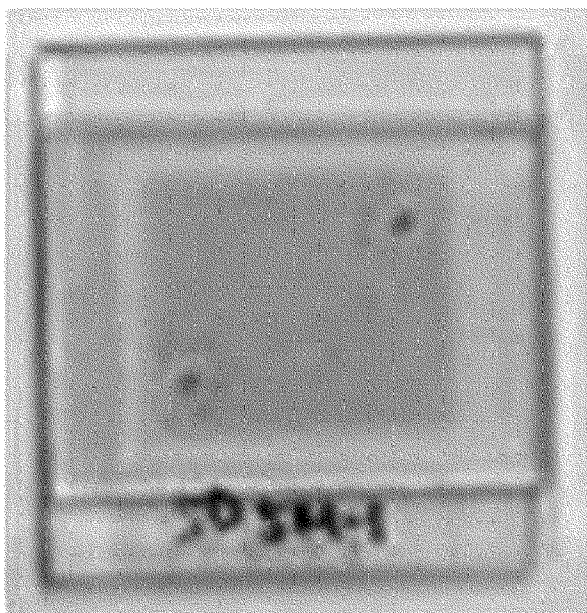
[도3a]



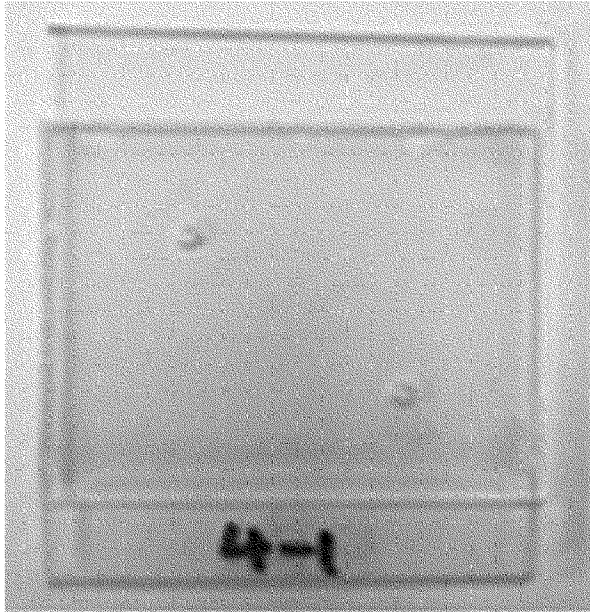
[도3b]



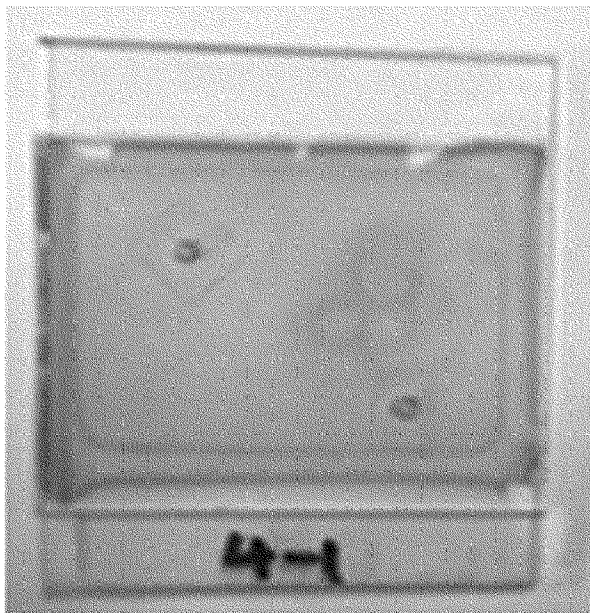
[도3c]



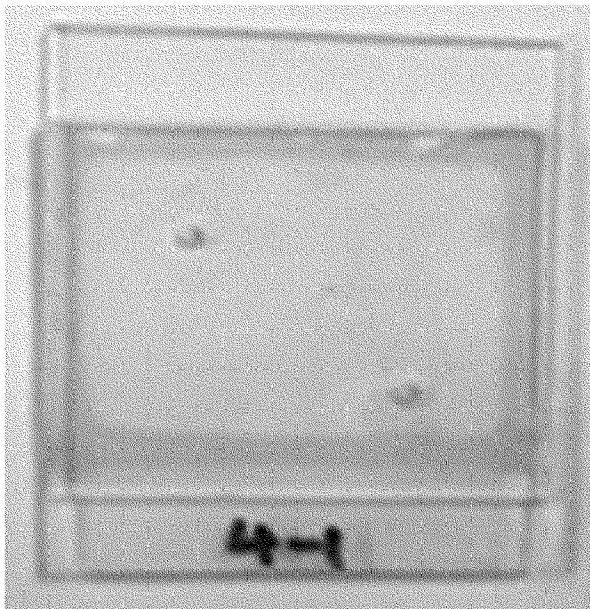
[도4a]



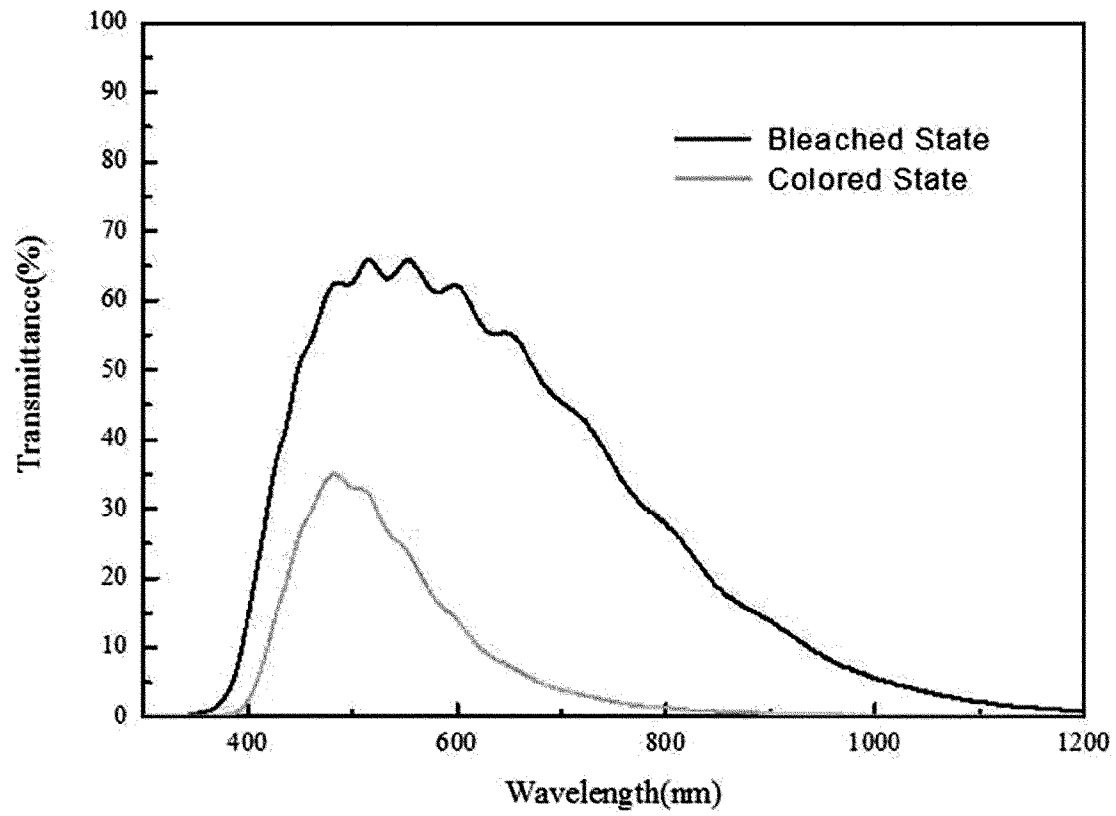
[도4b]



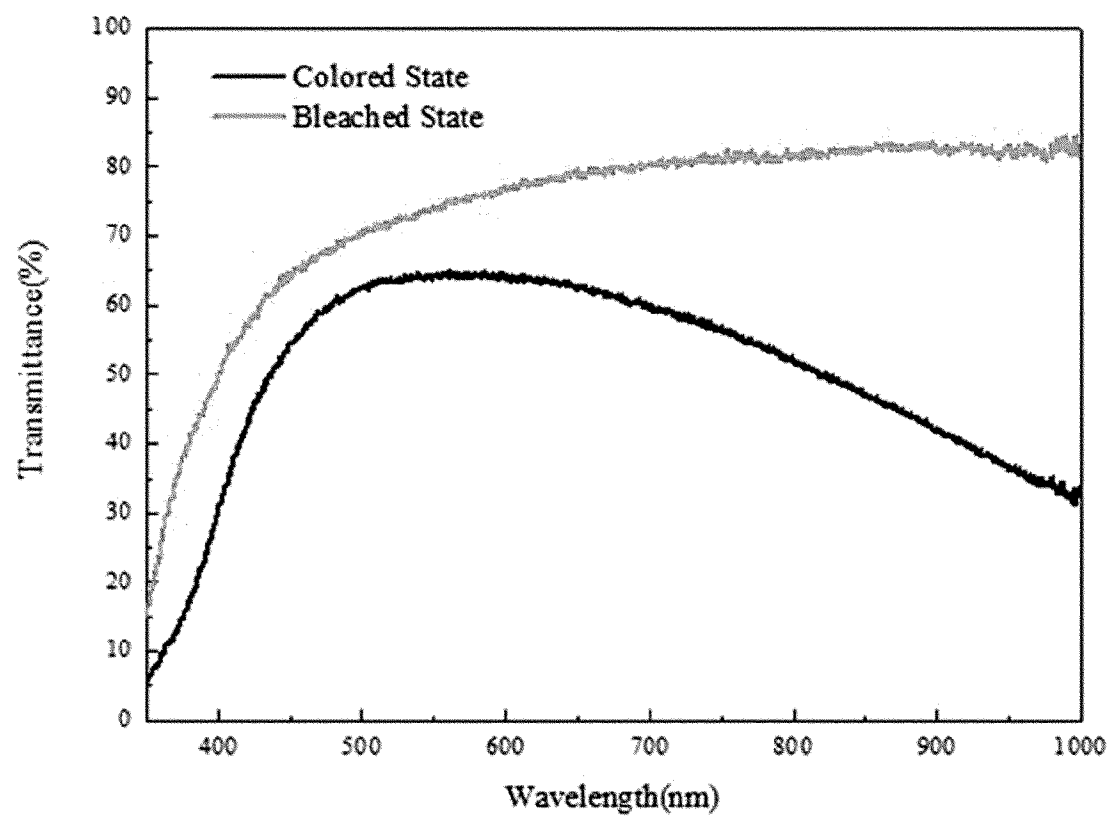
[도4c]



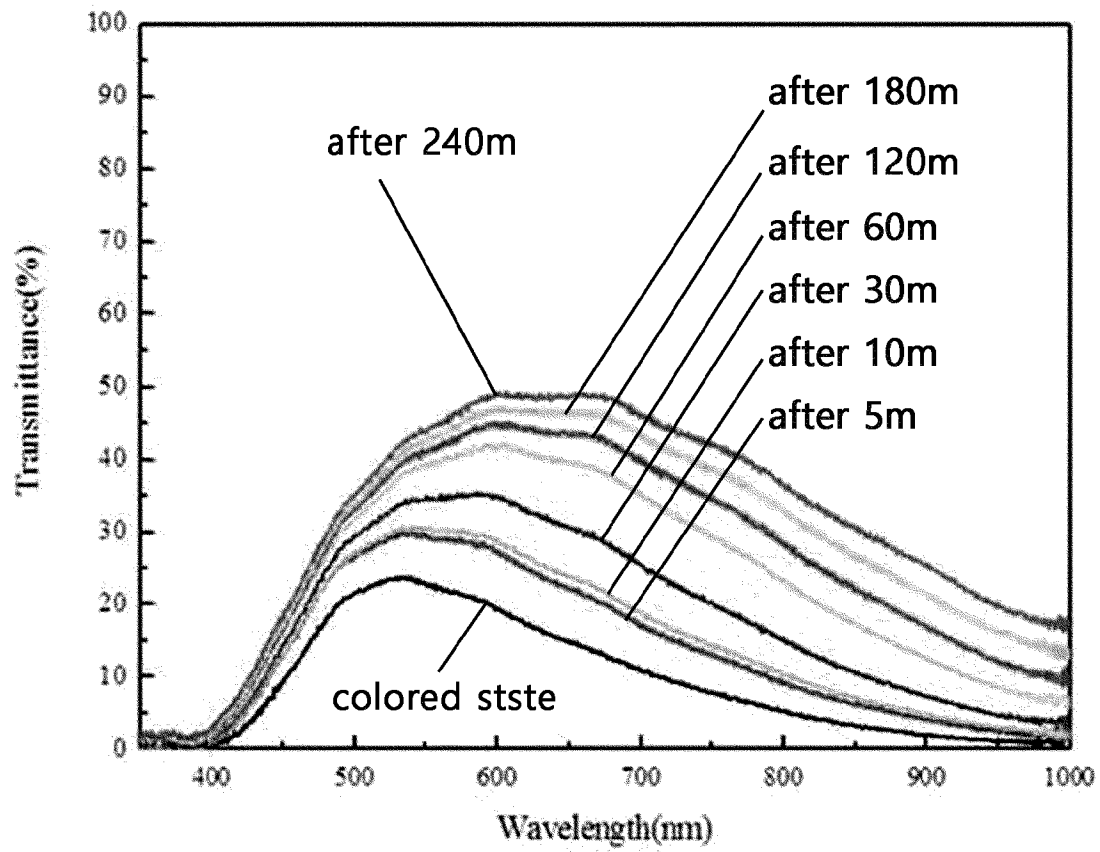
[도5]



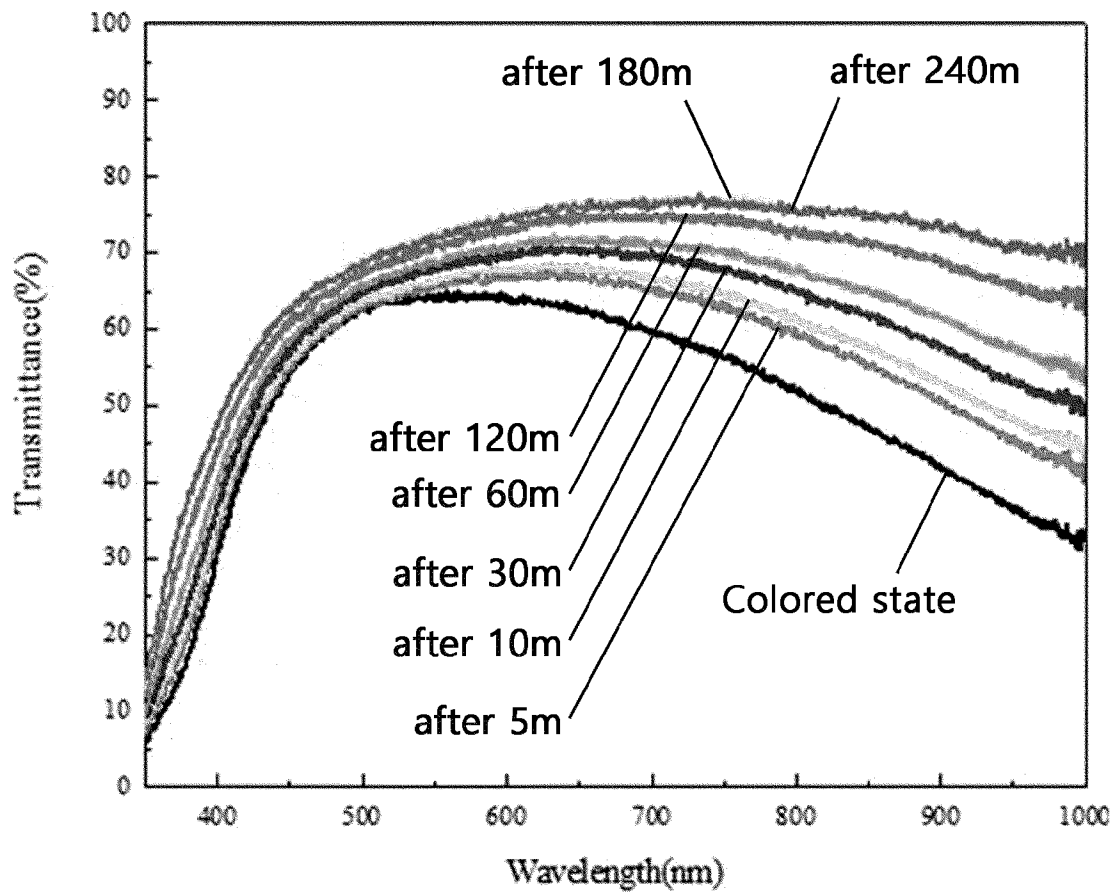
[도6]



[도7]



[도8]



[도9]

 λ : 700nm

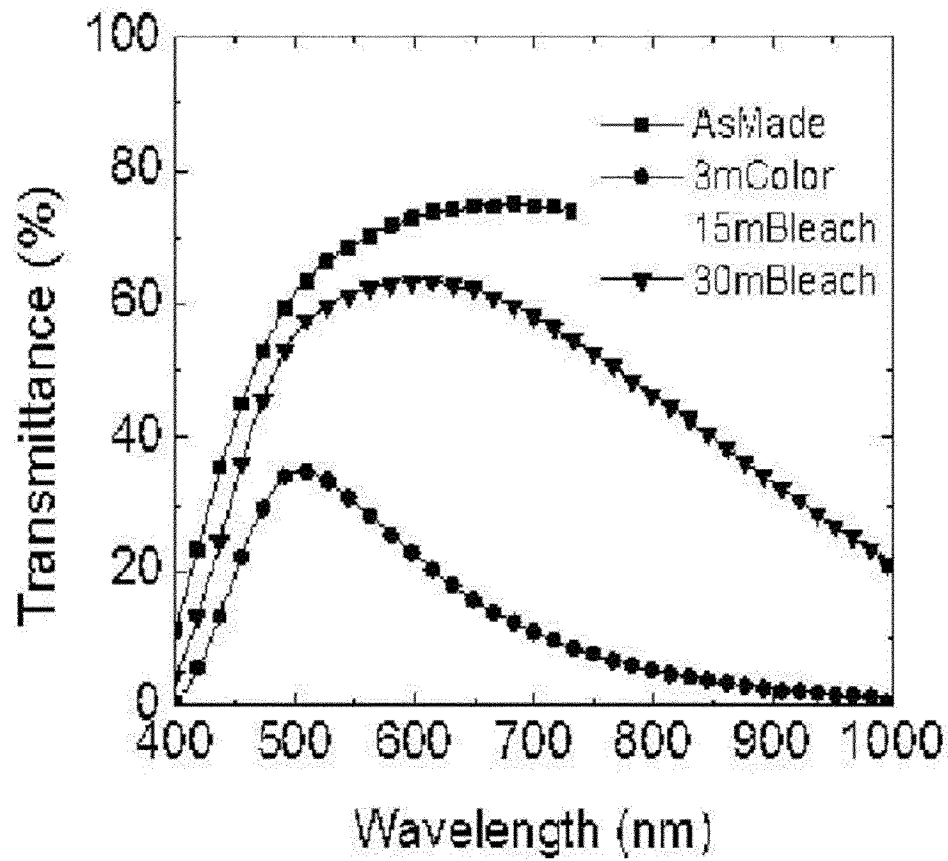
Sample	Transmittance
Colored	10.8
After 5m	16.81
After 10m	18.58
After 30m	25.28
After 60m	35.02
After 120m	39.67
After 180m	43.02
After 240m	45.55

[도10]

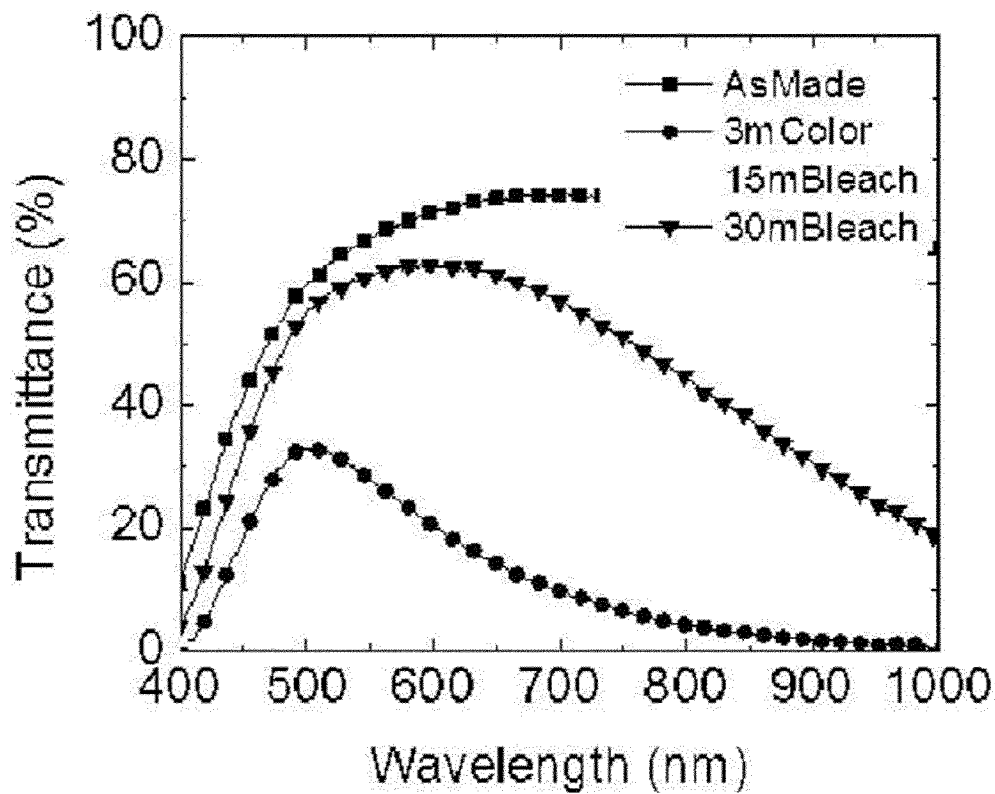
 $\lambda = 700\text{nm}$

Sample	Transmittance
Colored	59.72
After 5m	65.38
After 10m	66.78
After 30m	70
After 60m	71.62
After 120m	74.7
After 180m	76.89
After 240m	76.22

[도11]



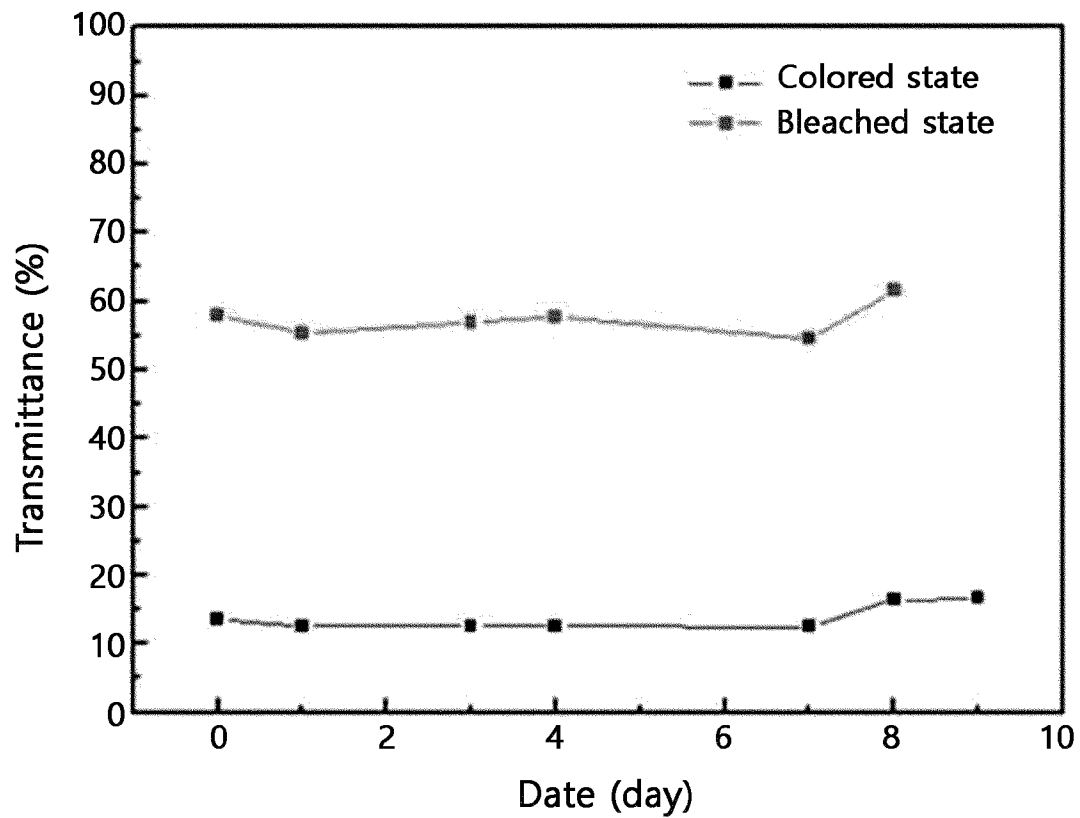
[도12]



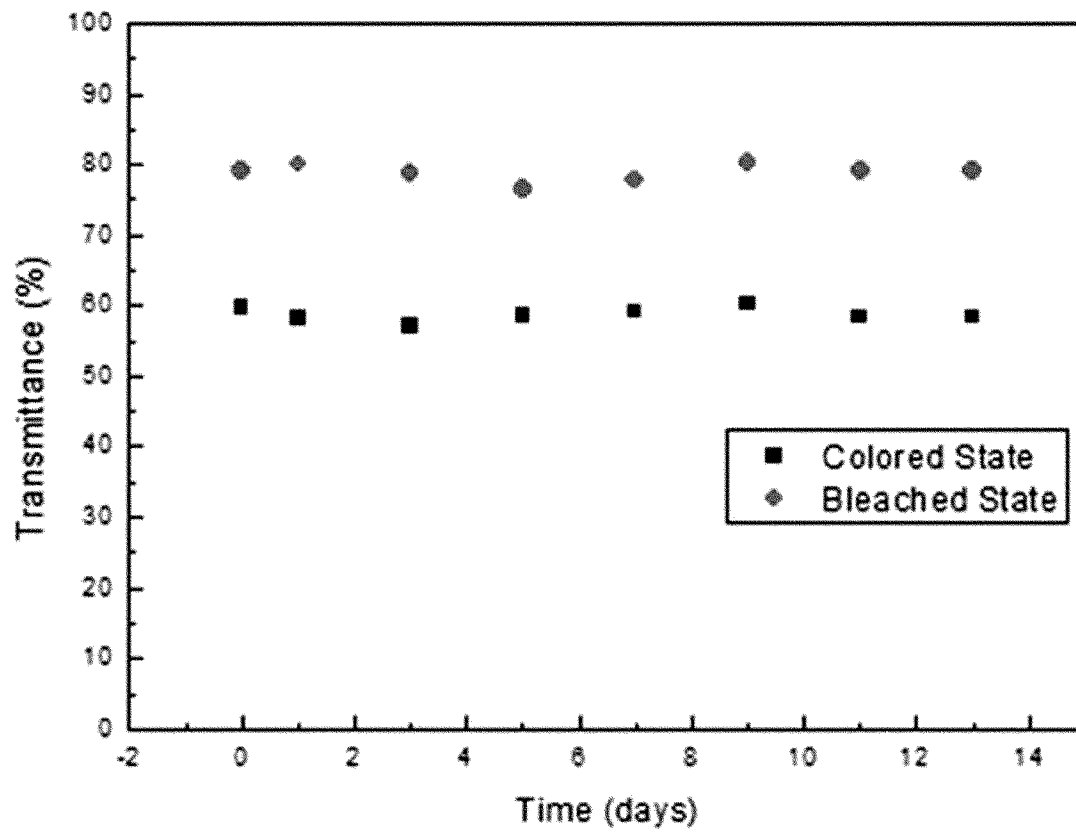
[도13]

실시예	파장 (nm)	제조 후 투과도(%)	햇빛에서 3분 착색 후 투과도 (%)	암실에서 15분 탈색 후 투과도(%)	암실에서 30분 탈색 후 투과도(%)
3	550	67.5	33.2	56.3	65.9
	700	73.7	12.9	44.8	61.2
4	550	68.9	30.4	54.5	61.5
	700	74.7	10.8	42.1	58.2
5	550	67.3	27.7	41.2	61.1
	700	74.2	9.8	22.4	56.9
6	550	67.2	27.2	40.3	50.1
	700	73.2	8.9	32.1	42.5
7	550	68.2	29.2	42.3	53.1
	700	73.8	9.9	34.1	44.5
8	550	67.9	32.3	55.6	62.8
	700	73.8	11.8	43.6	59.2

[도14]



[도15]



[도16]

 λ : 700nm

Stability test	Colored state	Bleached state
Colored state	13.65	57.96
After 1day	12.66	55.44
After 3days	12.59	56.87
After 4days	12.58	57.68
After 7days	12.44	54.54
After 8days	16.45	61.47
After 9days	16.66	-

[도17]

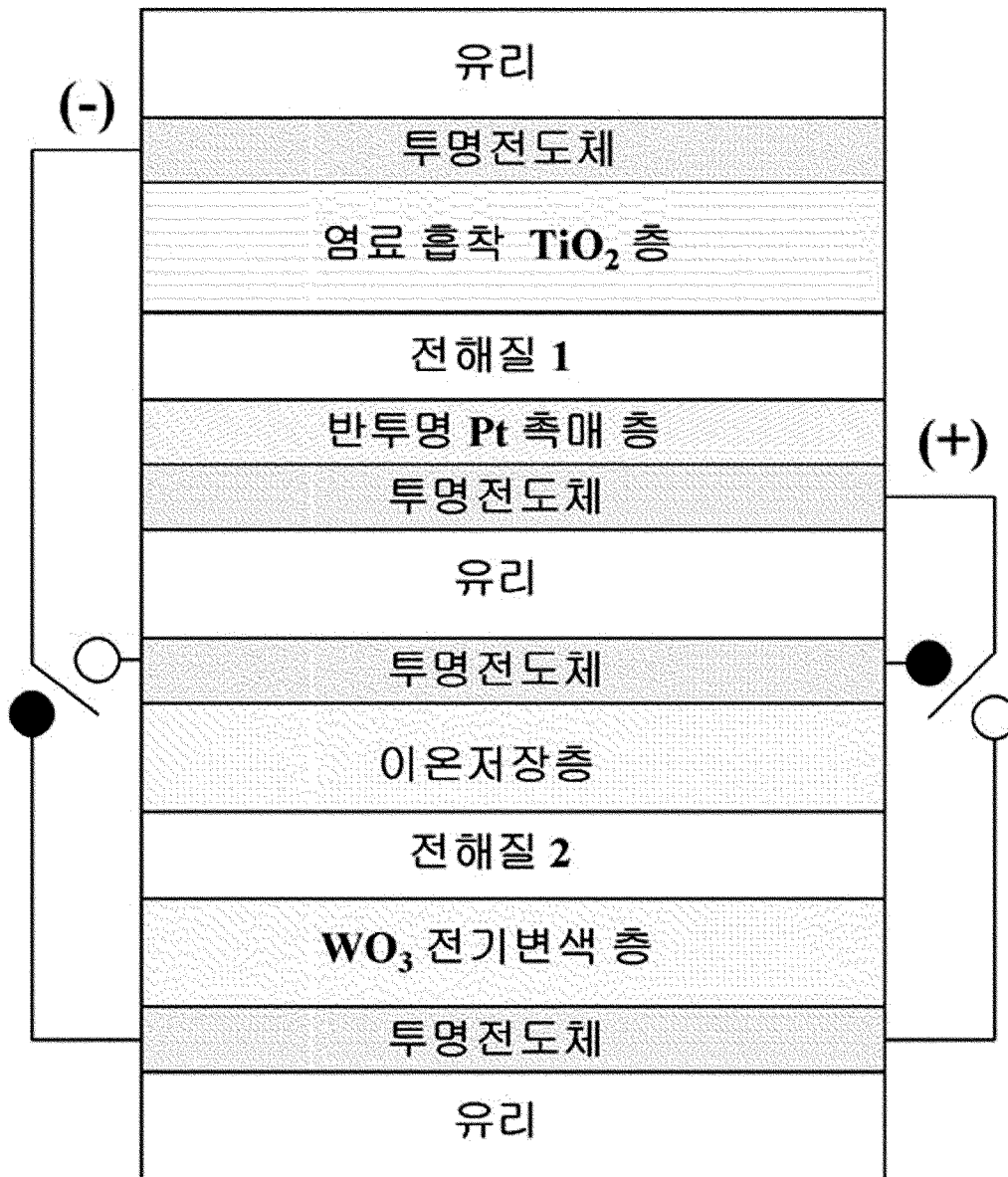
 $\lambda = 700\text{nm}$

Stability Test	Colored State	Bleached State
Colored State	59.72	79.2
After 1 day	58.3	80.1
After 3 days	57.2	78.8
After 5 days	58.6	76.5
After 7 days	59.2	77.9
After 9 days	60.4	80.3
After 11 days	58.4	79.2
After 13 days	58.4	79.1

[도18]

유리
투명전도체
이온 저장층
전해질
WO₃ 전기변색층
투명전도체
유리

[도19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/004200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 9/00(2006.01)i, G02F 1/15(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 9/00; B01J 2/08; B82B 3/00; C01G 1/02; C01G 23/047; C09K 9/02; H01L 31/042; G02F 1/15

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: ligand, reduction chromism, semiconductor, electron transport, light sensitive, automatic chromism precursor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0121670 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 02 November 2017 See paragraphs [0013], [0050]; example 1; and claims 1, 2.	1-5,9-18,22,23
Y		6-8,19-21
Y	KR 10-0581966 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 22 May 2006 See paragraphs [0011], [0043]; and claim 1.	6-8,19-21
A	KR 10-2013-0065987 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 20 June 2013 See the entire document.	1-23
A	KR 10-2013-0001387 A (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH & BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION) 04 January 2013 See the entire document.	1-23
A	WO 2017-188532 A1 (LG ELECTRONICS INC.) 02 November 2017 See the entire document.	1-23



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 SEPTEMBER 2018 (27.09.2018)

Date of mailing of the international search report

27 SEPTEMBER 2018 (27.09.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/004200

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0121670 A	02/11/2017	KR 10-2017-0121669 A KR 10-2017-0121673 A	02/11/2017 02/11/2017
KR 10-0581966 B1	22/05/2006	NONE	
KR 10-2013-0065987 A	20/06/2013	KR 10-1347702 B1	10/01/2014
KR 10-2013-0001387 A	04/01/2013	KR 10-1274948 B1	17/06/2013
WO 2017-188532 A1	02/11/2017	KR 10-2017-0122594 A	06/11/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09K 9/00(2006.01)i, G02F 1/15(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09K 9/00; B01J 2/08; B82B 3/00; C01G 1/02; C01G 23/047; C09K 9/02; H01L 31/042; G02F 1/15

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리간드, 환원변색, 반도체, 전자전달, 광감응, 자동변색전구체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2017-0121670 A (한국에너지기술연구원) 2017.11.02 단락 [0013], [0050]; 실시예 1; 및 청구항 1, 2 참조.	1-5, 9-18, 22, 23
Y		6-8, 19-21
Y	KR 10-0581966 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2006.05.22 단락 [0011], [0043]; 및 청구항 1 참조.	6-8, 19-21
A	KR 10-2013-0065987 A (포항공과대학교 산학협력단) 2013.06.20 전체 문헌 참조.	1-23
A	KR 10-2013-0001387 A (서강대학교 산학협력단) 2013.01.04 전체 문헌 참조.	1-23
A	WO 2017-188532 A1 (엘지전자 주식회사) 2017.11.02 전체 문헌 참조.	1-23

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 09월 27일 (27.09.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 09월 27일 (27.09.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0121670 A	2017/11/02	KR 10-2017-0121669 A KR 10-2017-0121673 A	2017/11/02 2017/11/02
KR 10-0581966 B1	2006/05/22	없음	
KR 10-2013-0065987 A	2013/06/20	KR 10-1347702 B1	2014/01/10
KR 10-2013-0001387 A	2013/01/04	KR 10-1274948 B1	2013/06/17
WO 2017-188532 A1	2017/11/02	KR 10-2017-0122594 A	2017/11/06