



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0011401
(43) 공개일자 2008년02월04일

(51) Int. Cl.

G02F 1/15 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7027383
(22) 출원일자 2007년11월23일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2007년11월23일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2006/050465
국제출원일자 2006년05월22일
(87) 국제공개번호 WO 2007/000542
국제공개일자 2007년01월04일
(30) 우선권주장
0551391 2005년05월27일 프랑스(FR)

(71) 출원인

쌩-고뱅 글래스 프랑스

프랑스, 에프-92400 꾸르브브와, 아비뉴 달자스
18

(72) 발명자

발렌틴, 엠마누엘

프랑스, 에프-94420 르 플레시스 트레비스, 아브
뉴 제너럴르클레르, 53

듀브레나, 사무엘

프랑스, 에프-75017 파리, 블레바드 베르띠에 -
프랑스, 174

웬톤, 자비에

프랑스, 에프-93600 오네이 소우 보이 - 프랑스,
블레바드 샤를풀로케, 38

(74) 대리인

김학수, 문경진

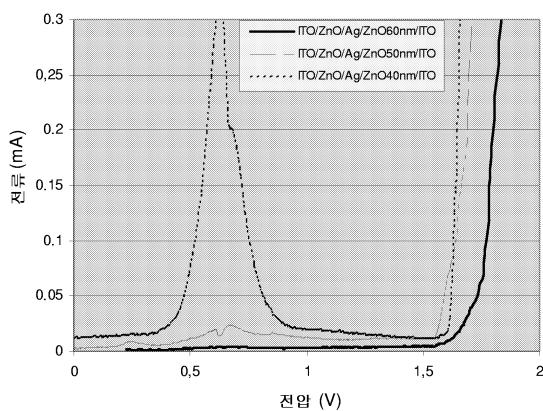
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 전기변색/전기제어 가능한 디바이스용 전극

(57) 요 약

본 발명은 전기변색/전기구동 디바이스에 관한 것으로서, 상기 디바이스는 가변 광학 및/또는 에너지 특성을 갖고, 소위 하부 전극과 소위 상부 전극 사이에 배열된 전기활성 층 또는 전기활성 층 스택을 구비한 적어도 하나의 캐리어 기판을 갖는다. 본 발명은 하부 또는 상부 전극 중 적어도 하나가 고유의 전기 전도성 특성을 가진 적어도 하나의 기능성 금속 층을 포함하는 적어도 4개의 층을 포함하고, 상기 기능성 금속 층은 가시 광선에서 투과성이 있는 전기 전도성 물질로 만들어진 전기화학 장벽 층과 결합되고, 상기 전기화학 장벽 층은 가시 광선에서 투과성이 있는 전기 전도성 물질로 만들어진 수분에 대한 차단 층과 결합되고 기능성 층은 가시 광선에서 투과성이 있는 전기 전도성 물질로 만들어진 제 1 언터코트와 결합된다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

가변 광학 및/또는 에너지 특성을 갖고, 소위 "하부" 전극과 소위 "상부" 전극 사이에 배열된 전기활성 층 또는 전기활성 층 스택을 구비한 적어도 하나의 캐리어 기재를 포함하는, 전기변색/전기제어 가능한 디바이스에 있어서,

하부 또는 상부 전극 중 적어도 하나는 고유의 전기 전도성 특성을 가진 적어도 하나의 금속 기능성 층을 포함하는 적어도 4개의 층을 포함하고, 상기 기능성 층은 가시 범위에서 투명한 전기 전도성 물질의 전기화학 장벽 층과 결합되며, 상기 전기화학 장벽 층은 가시 범위에서 투명한 전기 전도성 재료의 습기차단 층과 결합되고, 상기 기능성 층은 가시 범위에서 투명한 전기 전도성 물질의 제 1 서브 층과 결합되고, 기능성 층은 은 또는 Cu 또는 Zn 또는 Al 또는 Au로부터 선택된 순수 물질을 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는, 전기화학/전기제어 가능한 디바이스.

청구항 2

제 1항에 있어서, 제 1 서브 층은 전기화학 장벽 층의 특성과 동일한 것을 특징으로 하는, 전기화학/전기제어 가능한 디바이스.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 전기화학 장벽 층은 아연 산화물, 또는 Al, Ga, B, Sc로부터 선택된 또 다른 금속으로 도핑된 아연의 혼합 산화물을 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는, 전기화학/전기제어 가능한 디바이스.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 아연 산화물은 x가 1 미만, 바람직하게는 0.88 내지 0.98, 특히 0.90 내지 0.95인 ZnO_x 유형인 것을 특징으로 하는, 전기화학/전기제어 가능한 디바이스.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 습기 장벽 층은 특히 주석으로 도핑된 인듐 산화물, 또는 특히 안티몬으로 도핑된 주석 산화물을 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는, 전기화학/전기제어 가능한 디바이스.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 제 1 서브 층은 습기 장벽 층과 유사한 제 2 서브 층과 결합되는 것을 특징으로 하는, 전기화학/전기제어 가능한 디바이스.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 도핑된 인듐 산화물(5)을 주성분으로 하는 층 외에도, 상부 전극(4)은 또한 적어도 하나의 다른 전기 전도성 층 및/또는 복수의 전도성 스트립 또는 전도성 와이어(6)를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기화학/전기제어 가능한 디바이스.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, 전기변색 시스템, 특히 "모두 고체" 전기변색 시스템 또는 "중합체에 대하여 모두 고체" 전기변색 시스템 또는 "모두 중합체" 전기변색 시스템, 액정 시스템 또는 비올로겐(viologen) 시스템, 또는 전자발광 시스템인 것을 특징으로 하는, 전기화학/전기제어 가능한 디바이스.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 청구된 전기화학 디바이스 내부에 통합되도록 의도되는 전극으로서,

ITO/ZnO:Al/Ag/ZnO:Al/ITO 유형의 층 스택을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전극.

청구항 10

제 9항에 있어서, 은 층의 두께가 3 내지 15nm, 바람직하게는 6 내지 12nm인 것을 특징으로 하는, 전극.

청구항 11

제 9항에 있어서, 은 층의 두께는 30 내지 50nm인 것을 특징으로 하는, 전극.

청구항 12

제 9항에 있어서, ZnO 층의 두께는 60 내지 150nm인 것을 특징으로 하는, 전극.

청구항 13

제 9항에 있어서, ITO 층의 두께는 10 내지 30nm, 바람직하게는 15 내지 20nm인 것을 특징으로 하는, 전극.

청구항 14

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 청구된 디바이스와 병합하는 것을 특징으로 하는, 창유리.

청구항 15

거울, 특히 측면 거울로서,

두께가 적어도 40nm인 기능성 층을 구비한 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 청구된 디바이스와 병합하는 것을 특징으로 하는, 거울.

청구항 16

건물용 창유리, 내부 칸막이 또는 창문 또는 지붕에 장착되거나 비행기, 기차, 자동차, 보트와 같은 운송 수단에 장착된 창유리, 컴퓨터 또는 텔레비전 스크린 또는 프로젝션 스크린, 접촉-감응성 스크린과 같은 시각화(visualization)/디스플레이 스크린, 안경 또는 카메라 렌즈 또는 태양광선 패널 보호, 또는 조명을 위한 표면을 만들기 위한, 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 청구된 디바이스 또는 제 14항에 청구된 창유리의 사용방법.

청구항 17

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 청구된 디바이스를 얻기 위한 방법으로서, 하부 또는 상부 전극을 형성하는 층 중 적어도 하나가 자기장 지원 음극 스퍼터링에 의해, 특히 실온에서 증착되는 것을 특징으로 하는, 디바이스를 얻기 위한 방법.

명세서**기술분야**

<1> 본 발명은 가변 광학 및/또는 에너지 특성을 지닌 창유리 유형의 전기변색 및/또는 전기제어 가능한 디바이스, 또는 광전압 디바이스, 또는 대안적으로 전자발광 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

<2> 구체적으로, 오늘날 이용자의 요청에 맞출 수 있는, 소위 "지능형" 창유리에 대한 요구가 증가하고 있다.

<3> 또한 디스플레이 장비에서 그리고 조명을 위한 표면으로서 유리한 애플리케이션을 가진 전자발광 창유리뿐만 아니라, 태양 에너지를 전기 에너지로 전환시키는 것을 가능하게 해주는 광전압 창유리에 대한 요구도 증가하고 있다.

<4> "지능형" 창유리에 관하여, 건물의 외부, 또는 자동차, 기차 또는 비행기와 같은 차량에 장착된 창유리를 통해 태양광선의 전달을 제어하는 것을 수반한다. 그 목적은 단지 강한 햇빛의 경우에 있어서, 조종실/방의 내부의 초과 가열을 제한할 수 있는 것이다.

<5> 또한, 특히 어둡게 하거나 시야를 분산시키거나 원하는 경우 임의의 시야를 차단하기 위해서, 창유리를 통해 시

야의 정도를 조절하는 것을 수반한다. 이것은 방, 기차, 비행기에 장착되거나 자동차의 측면 창문으로서 장착된 창유리에 관한 것일 수 있다. 또한 운전자의 갑작스런 눈부심을 막기 위해 측면 거울(wing mirror)로 사용되는 거울, 또는 보다 주의를 끌기 위해서 반드시 또는 간헐적으로 메시지가 나타날 수 있도록 한 신호표시 패널(signaling panels)에 관한 것이다. 마음대로 발산될 수 있는 창유리는, 원하는 경우 예를 들어 프로젝션 스크린에서 사용될 수 있다.

- <6> 변형예로서, 밝기의 레벨 또는 생성된 색상을 조절하기 위해, 창유리에 의해 광을 생성하는 것을 수반할 수 있다.
- <7> 이러한 유형의 외관/열 특성 변경을 허용하는 다양한 전기제어 가능한 시스템이 있다.
- <8> 창유리에 의해 광 투과 또는 광 흡수를 조절하기 위해, 특히 US-5 239 406 및 EP-612 826에 기재되어 있는, 소위 비올로겐(viologen) 시스템이 있다.
- <9> 창유리에 의한 광 투과 및/또는 열 투과를 조절하기 위해, 또한 소위 전기변색 시스템이 있다. 알려진 바와 같이, 일반적으로 이들은, 전해질 층에 의해 분리되고 두 개의 전기 전도성 층에 의해 둘러싸인(framed), 두 개의 전기변색 물질 층을 포함한다. 이러한 전기변색 물질 층 각각은 양이온 및 전자를 가역적으로 삽입할 수 있고, 이들의 삽입/탈삽입으로 인한 산화 상태의 변경은 광학 및/또는 열 특성의 변화를 초래한다. 특히, 가시광선 및/또는 적외선 광장에서의 이들의 흡수 및/또는 반사가 변경될 수 있다.
- <10> 통상적으로 전기변색 시스템은 세 개의 카테고리로 나누어진다:
- <11> - 전해질이 중합체 또는 젤 형태로 존재하는데, 예를 들어 특히 EP-253 713 또는 EP-670 346에 기재된 것과 같은 양성자 전도를 지닌 중합체, 또는 특히 EP-382 623, EP-518 754 및 EP-532 408에 기재되어 있는 것과 같은 리튬 이온 전도를 지닌 중합체이고, 시스템의 다른 층은 일반적으로 무기 특성이 있다.
- <12> - 전해질이 본질적으로 무기 층이다. 이 카테고리는 종종 "모두 고체" 시스템이라는 용어에 의해 지칭되며, 예를 들어 특히 EP-867 752, EP-831 360, 특히 WO.00/57243 및 WO.00/71777에서 찾을 수 있다.
- <13> - 모든 층이 중합체를 주성분으로 하고, 이 카테고리는 종종 "모두 중합체" 시스템으로 지칭된다.
- <14> 또한 "광학 밸브"로 일컬어지는 시스템이 있다. 이 시스템은, 미세-소적(micro-droplets)이 자기장 또는 전기장의 작용 하에서 특권(privileged) 방향을 따라 위치될 수 있는 입자를 포함하며 분산되는 일반적으로 가교된 중합체 매트릭스를 포함하는 필름이다. 예를 들어 특히 WO.93/09460은 폴리유기실란 매트릭스, 및 전압이 필름에 인가되는 경우 훨씬 적은 광을 차단하는 폴리요오드화물 유형의 입자를 포함하는 광학 밸브를 기재하고 있다.
- <15> 이전의 것과 유사한 기능을 지닌 소위 액정 시스템이 또한 언급될 수 있다. 액정 시스템은 두 개의 전도성 층 사이에 위치된 필름의 사용에 기초하고, 액정, 특히 양극 유전성 비등방성을 지닌 네마틱 액정의 소적이 배열된 중합체를 기본으로 한다. 전압이 필름에 인가되는 경우, 액정은 시야를 허용하는, 특권 축(privileged axis)을 따라 배향된다. 전압이 인가되지 않는 경우, 결정의 정렬 없이, 필름은 시야를 분산시키고 차단한다. 그러한 필름의 예는 특히 유럽 특히 EP-0 238 164 및 미국 특히 US-4 435 047, US-4 806 922, US-4 732 456에 기재되어 있다. 두 개의 유리 기재 사이에 적층되고 결합되는 경우, 이러한 유형의 필름은 상품명 "Priva-Lite"로 쟁-고-뱅 비트리지사에 의해 판매된다.
- <16> 더군다나 "NCAP"(네마틱 굴곡화 정렬된 상 ; Nematic Curvilinearly Aligned Phases) 또는 "PDLC"(중합체 분산된 액정 ; Polymer Dispersed Liquid Crystal)라는 용어로 알려진 모든 액정 디바이스를 사용하는 것이 가능하다.
- <17> 또한 특히 WO.92/19695에 기재된, 콜레스테롤 액정 중합체를 사용하는 것 또한 가능하다.
- <18> 전자발광 시스템에 관하여, 이들은 전극에 의해 전기가 공급되는 유기 또는 무기 전자발광 물질 또는 물질 스택을 포함한다.
- <19> 모든 이러한 시스템의 공통된 특징은, 일반적으로 층 중에서 한 쪽 측면 상에 두 개의 전기 전도성 층, 또는 시스템의 다양한 활성 층(들)의 형태로 전극을 제공하는, 전류 공급부가 장착될 필요가 있는 것이다.
- <20> 이러한 전기 전도성 층(실제로 층 스택일 수 있음)은 통상 인듐 산화물, 일반적으로 약어 ITO로 더 알려진 주석-도핑된 인듐 산화물을 주성분으로 하는 층을 포함한다. 전기 전도성 층은 또한 도핑된, 예를 들어 안티몬으로 도핑된 주석 산화물을 주성분으로 하거나, 도핑된, 예를 들어 알루미늄으로 도핑된 아연 산화물(또는 이러한 산

화물 중 2개 이상을 주성분으로 한 혼합물)을 주성분으로 한다.

<21> 문헌 W093/05438은 예를 들어 특히 은, 구리, 알루미늄을 주성분으로 하고, 예를 들어 철, 지르코늄, 티타늄, 텅스텐과 같은 금속성 블로커(blocker)를 주성분으로 하는 층과 결합되는 얇은 금속 층으로 이루어진 전기 전도 층을 기재한다. TCO(투명한 전도성 산화물 ; transparent conductive oxide) 유형의 스택은 전기변색 유형의 전기화학 디바이스에 통합되도록 의도되고, 상기 전기화학 디바이스의 내부에서 금속성 블로커 층은 활성 층 중 하나와 금속 층 사이에서 Li^+ 이온의 확산에 대한 장벽을 구성한다.

<22> 게다가, W094/15247은 앞서 기재된 것과 유사한 구조를 가진 것으로, 예를 들어 아연 산화물 또는 주석-도핑된 인듐 산화물과 같은 투명한 전도성 산화물을 주성분으로 하는 층이 보충되는, 전기 전도성 층을 기재하고 있다.

<23> US5510173 및 US5763063은 게다가 유리하게 귀금속과 합금화된 은 또는 구리 층과 결합하는 에너지 제어를 갖는 스택 구조를 기재하고 있는데, 이에 대해 부식에 대한 보호는 In_2O_3 및 ITO 또는 ZnO_2/In_2O_3 및 ITO를 주성분으로 하는 이중층(bilayer)을 구비한 코팅에 의해 얻어진다. ZnO_2 를 사용하는 경우, 전극으로서의 애플리케이션은 이러한 산화물의 절연 특성으로 인해 불가능하다.

<24> 게다가, 특히 US6870656은 전기화학적으로 안정한 은과 금의 합금을 주성분으로 하는 층과 결합하는 반사적인 전극 구조를 기재하고 있다.

<25> 앞서 기재된 모든 전기 전도성 층 구조에 대하여, 이들의 전기화학적 안정성은 단지 전기 전도성 층이 합금화되는 경우에만 획득될 수 있다.

<26> 특히 ITO 층이 연구되어 왔다. ITO 층은, 산화물 타깃(비반응성 스퍼터링)으로부터, 또는 인듐 및 주석을 주성분으로 하는 타깃(산소와 같은 산화제의 존재 하에 반응성 스퍼터링)으로부터, 자기장 지원 음극 스퍼터링에 의해 쉽게 증착될 수 있다. 도포를 위해 충분한 전기 전도도를 나타내고, 전기화학적으로 강하게 하기 위해서, 이들은 해당 단계 또는 최종 단계를 위해 열처리 단계(종종 300°C 초과)의 적용을 필요로 한다.

발명의 상세한 설명

<27> 본 발명의 목적은 앞서 기재된 유형의 전기변색/전기제어 가능한 시스템(전기변색, 광전압, 전자발광 등)의 전극을 구성하는, 전기 전도성 층의 전기화학적으로 강한 어셈블리를 얻는 것이다. 추가 목적은, 본 발명에 관련된 전기변색 시스템의 기준의 구성을 근본적으로 변화시키지 않으면서, 열 처리 단계를 피하여 비용을 절감하는 것이다. 보다 일반적인 목적은 본질적으로 투명한 기재(유리 또는 중합 물질)보다 뛰어난 전극을 개발하는 것이다.

<28> 본 발명은, 가변 광학 및/또는 에너지 특성을 지니고, 소위 "하부" 전극과 소위 "상부" 전극 사이에 배열된 전기활성 층 또는 전기활성 층 스택을 구비한 적어도 하나의 캐리어 기재를 포함하는, 전기변색/전기제어 가능한 디바이스에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 하부 또는 상부 전극 중 적어도 하나는 고유 전기 전도 특성을 지닌 적어도 하나의 금속 기능성 층을 포함하는 적어도 4개의 층을 포함하고, 상기 기능성 층은 가시 범위에서 투명한 전기 전도성 물질의 전기화학 장벽 층과 결합되고, 상기 전기화학 장벽 층은 가시 범위에서 투명한 전기 전도성 물질의 습기차단 층과 결합되고, 상기 기능성 층은 가시 범위에서 투명한 전기 전도성 물질의 제 1 서브 층과 결합된다.

<29> 이 특정 스택 구조로 인해, 높은 전기 전도 특성을 지니면서, 전기제어 가능한 시스템과 비교하여 전기화학적 안정성을 나타내는 투명한 전극은, 최종 열 처리의 도움 없이 저렴한 비용으로 얻어질 수 있다. 더군다나 이러한 유형의 스택 구조를 가진 전기화학 시스템은 하부 전극, 및 선택적으로 상부 전극 상에서, 종래 기술의 종래 전극(주로 인듐 산화물, 선택적으로 도핑된 인듐 산화물을 주성분으로 함)을 사용하는 시스템과, 착색 속도 및 균질성에 관하여 유사한 특성을 갖는 것에 주목해야 한다. 게다가 이러한 방식으로 얻어진 전극은 이들의 두께 및 표면에 걸쳐서 모두 전기 전도성인 것에 주목해야 한다.

<30> 본 발명의 바람직한 실시예에서, 다음의 준비(provisions) 중 하나 및/또는 다른 것이 선택적으로 사용될 수 있다 :

<31> - 제 1 서브 층은 전기화학 장벽 층의 특성과 동일하고,

<32> - 전기화학 장벽 층은 아연 산화물, 또는 Al, Ga, B, Sc와 같은 금속으로부터 선택된 또 다른 금속으로 도핑된

아연의 혼합 산화물을 주성분으로 하고,

<33> - 아연 산화물은, x가 1 미만, 바람직하게는 0.88 내지 0.98, 특히 0.90 내지 0.95인 ZnO_x 유형이고,

<34> - 기능성 층은 은 또는 Cu 또는 Zn 또는 Al 또는 Au로부터 선택된 순물질을 주성분으로 하거나, 특히 Al, Pt, Cu, Zn, Cd, In, Bo, Si, Zr, Mo, Ni, Li, Cr, Ga, Ge, Mg, Mn, Co, Sn을 포함하는 물질의 합금을 주성분으로 하고, 습도 장벽 층은 도핑된 인듐 산화물, 특히 주석으로 도핑된 인듐 산화물, 또는 도핑된 주석 산화물, 특히 안티몬으로 도핑된 주석 산화물을 주성분으로 하고,

<35> - 제 1 서브 층은 습기 장벽 층과 유사한 제 2 서브 층과 결합된다.

<36> 본 발명의 문맥 내에서, "하부" 전극이라는 용어는 참조로 취해진 캐리어 기재에 근접해 놓여있는 전극을 의미하도록 의도되고, 하부 전극 위에 활성 층의 적어도 일부가 중착되어 있다(예를 들어 "모두 고체" 전기변색 시스템의 모든 활성 층). "상부" 전극은 동일한 기준 기재에 대하여, 다른 측면 상에 중착된 전극이다.

<37> 유리하게는, 본 발명에 따른 상부 및/또는 하부 전극의 전기저항은 각각 $10 \cdot 10^{-4}$ 및 $9 \cdot 10^{-5}$ ohm · cm이고, 이는 전극으로서의 사용을 충분히 만족시킨다.

<38> 바람직하게는, 특히 이러한 저항 정도를 달성하기 위한 전극의 총 두께는 160 내지 320nm이다.

<39> 전극은 이러한 두께의 범위에서 투명하게 남아 있는데, 즉 가시 범위에서 낮은 광 흡수도를 나타낸다. 그럼에도 불구하고, 훨씬 더 두꺼운 층(특히 전기변색 유형의 전기활성 시스템이 투과보다 반사시 작용하는 경우) 또는 더 얇은 층(특히 이들이 전극에 있는 전도성 층의 또 다른 유형, 예를 들어 금속성 층과 결합되는 경우)을 가지는 것도 실현 가능하다.

<40> 앞서 언급된 바와 같이, 본 발명은 전기화학 또는 전기제어 가능한 시스템의 다양한 유형에 적용될 수 있다. 본 발명은 보다 구체적으로 전기변색 시스템, 특히 "모두 고체" 또는 "중합체 상의 모두 고체" 또는 "모두 중합체" 시스템, 또는 대안적으로 액정 또는 비올로겐(viologen) 시스템, 또는 심지어 전자발광 시스템에 관한 것이다.

<41> 본 발명이 적용될 수 있는 전기변색 시스템 또는 창유리는 앞서 인용된 특허에 기재되어 있다. 이 특허는 적어도 하나의 캐리어 기재 및 기능성 층 스택을 포함하는데, 상기 기능성 층 스택은 제 1 전기 전도성 층, 전기화학 활성 층으로서 애노드 또는 캐소드 전기변색 물질 유형의 H⁺, Li⁺, OH⁻와 같은 각 이온을 가역적으로 삽입할 수 있는 전기화학 활성 층, 전해질 층, 제 2 전기화학 활성 층으로서 애노드 또는 캐소드 전기변색 물질 유형의 H⁺, Li⁺, OH⁻와 같은 각 이온을 가역적으로 삽입할 수 있는 제 2 전기화학 활성 층, 및 제 2 전기 전도성 층을 연속적으로 포함한다("층"이라는 용어는 단일 층, 또는 복수의 연속적이거나 불연속적인 층의 스택을 의미하는 것으로 주지된다).

<42> 또한 본 발명은 반사(거울)시 또는 투과시 작용하는 창유리에 있는, 본 명세서의 전제부에 기재되어 있는 전기화학 디바이스의 결합에 관한 것이다. "창유리"라는 용어는 넓은 의미로 이해되어야 하며, 유리로 만들어진 임의의 본질적으로 투명한 물질 및/또는 중합체 물질{예를 들어, 폴리카보네이트(PC) 또는 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)}을 덮는다. 캐리어 기재 및/또는 카운터-기재, 즉 활성 시스템을 둘러싸는 기재는 단단하거나 플렉시블하거나 세미-플렉시블할 수 있다.

<43> 만일 창유리가 반사시 작용한다면, 창유리는 특히 내부 거울 또는 측면 거울(wing mirror)로 사용될 수 있다.

<44> 본 발명은 또한 이러한 디바이스, 창유리 또는 거울에서 발견될 수 있는 다양한 용도에 관한 것으로, 본 발명은 건물용 창유리, 특히 외부 창유리, 내부 칸막이 또는 창이 끼워진 문의 제조를 포함할 수 있다. 또한 본 발명은 창문, 지붕, 또는 기차, 비행기, 자동차, 보트와 같은 운송 수단을 위한 내부 칸막이를 포함할 수 있다. 또한 본 발명은 프로젝션 스크린, 텔레비전 또는 컴퓨터 스크린, 접촉-감응성 스크린과 같은 시각화(visualization) 또는 디스플레이 스크린을 포함할 수 있다. 또한 본 발명은 안경 또는 카메라 렌즈를 제조하거나, 대안적으로 태양광선 패널을 보호하기 위해 사용될 수 있다. 또한 본 발명은 배터리의 에너지 저장 디바이스, 연료 전지 유형, 배터리 및 전지 그 자체로서 사용될 수 있다.

<45> 본 발명은 이하 비제한적인 예와 도면의 도움으로 보다 상세하게 기술될 것이다.

실시예

<48> 도 1은 읽기를 쉽게 하기 위해서 일부러 매우 개략적이며 반드시 축척으로 그려지지 않았으며, 본 발명의 가르

침에 따른 "모두 고체" 전기변색 디바이스의 단면을 나타내고, "모두 고체" 전기변색 디바이스는 :

- <49> - 두께가 2.1mm인 순수한 실리카-소다-석회 유리(1)의 기재,
- <50> - ITO/ZnO:Al/Ag/ZnO:Al/ITO 유형의 층 스택을 포함하는 하부 전극(2)으로서, 각각의 두께가 ITO에 대해 15 내지 20nm이고 ZnO:Al에 대해 60 내지 80nm이고 은에 대해 3 내지 15nm이고 ZnO:Al에 대해 60 내지 80nm이고 ITO에 대해 15 내지 20nm인, 하부 전극(2),
- <51> - ITO 또는 SnO₂:F를 주원료로 하는 상부 전극(4),
- <52> - 구조가 아래 기재되는 전기변색 시스템(3),
- <53> - 유리(1)가 유리(1)와 동일한 특성을 지닌 또 다른 유리(8)와 적층되는 것을 가능하게 해주는 PU 시트(7)를 연속적으로 포함한다. 선택적으로, PU 시트(7)를 향하는 유리(8)의 면은 태양광선 차단 기능을 가진 얇은 층 스택을 구비한다. 이 스택은 특히, 잘 알려진 방법으로 절연 층이 삽입된 두 개의 은 층을 포함한다.
- <54> 전기변색 시스템(3)은 :
- <55> - 선택적으로 다른 금속과 합금되는, 40 내지 100nm의 (수화된) 이리듐 산화물 또는 40 내지 400nm의 수화된 니켈 산화물의 제 1 애노드 전기변색 물질 층(EC1)(변형예로서, 이러한 층은 선택적으로 다른 금속과 합금된 100 내지 300nm의 니켈 산화물의 애노드 전기변색 물질 층으로 대체될 수 있다),
- <56> - 100nm의 텅스텐 산화물 층,
- <57> - 100nm의 수화된 탄탈 산화물 또는 수화된 규소 산화물 또는 수화된 지르코늄 산화물의 제 2 층으로서, 마지막 2개의 층은 전해질 기능(EL)을 가진 층을 형성하는, 제 2 층,
- <58> - 370nm의 텅스텐 산화물(WQ)을 주성분으로 하는 제 2 캐소드 전기변색 물질 층(EC2)을 포함한다.

<59> 이런 층 전부는 자기장 지원 음극 스퍼터링에 의해 증착되었다.

<60> 앞서 기재된 전기변색 디바이스는 예 1을 구성한다.

<61> 예 2는 아래 주어지는데, 즉 종래 기술로부터 알려지고, 하부 및 상부 전극 모두가 ITO 또는 SnO₂:F를 주성분으로 하는 구조이다.

예 2(비교=표준 EC)

<63> 전기변색 창유리(EC)는, 하부 전극(2)이 500nm의, 고온(350°C)에서 증착된 ITO(주석-도핑된 인듐 산화물)을 주성분으로 하는 것을 제외하고, 예 1과 동일한 조성을 가진다.

<64> 변형예로서, 상부 전극은 다른 전도성 요소를 포함하는데, 특히 이보다 더 전도성이 있는 층 및/또는 복수의 전도성 스트립 또는 와이어를 구비한 전극과 결합하는 것을 포함한다. 참조 문헌은 그러한 다-성분 전극의 수행에 대해 보다 상세한 설명을 위해 인용 특히 WO00/57243로 이루어질 것이다. 이러한 유형의 전극의 바람직한 실시 예는 중합체 시트의 표면상이 외피로 덮여진(encrusted)(그런 다음 활성 시스템을 보호하고/보호하거나 전기활성 창유리, 예를 들어 전기변색 유형의 창유리를 제조하는 경우 또 다른 유리를 구비한 유리-유형 캐리어 기재의 적층을 허용할 수 있음), ITO 층상에 도포될 전도성 와이어의 네트워크로 이루어진다.

<65> 그 후 비교 테스트가 예 1 및 2의 두 개의 전기변색 전지에서 수행되었다.

<66> TCOs의 가장 신뢰성 있는 겹증은 착색 상태에서 80°C에 노출시킴으로써 전기변색 전지의 내구성 테스트를 수행하는 단계로 이루어진다. 본 문맥 내에서, 창유리(EC)의 분해를 대표하는 파라미터는 스위칭 시간(V_{com}) 및 콘트라스트(TL_{uncolored}/TL_{colored})의 변화이다.

	시간 (h)	V _{com} (s)	콘트라스트
예 2 (표준 EC)	0	6	6.5
	1500	12	4.6
예 1	0	5	7.1
	1500	15	5

<67>

<68> 위의 표는, 스위칭 시간(V_{com}) 및 콘트라스트가 표준 견본 상에서(고온 ITO의 500nm 하부 전극을 구비함) 그리

고 다층 TCO과 결합한 견본 상에서 유사한 변화를 겪는 것을 나타낸다. 따라서 다층 TCO의 사용은 전기변색 창 유리의 사용과 완전히 호환성이 있다.

광학 특성

광학 특성	착색 상태				착색되지 않은 상태			
	T _L	R _L	a*	b*	T _L	R _L	a*	b*
예 2 (표준 EC)	56.3	8.74	-3	8.5	8.6	9.49	-7	-16.2
예 1	32.5	29.4	-7.1	8.5	4.6	26.6	-9.5	-11.8

<69>

<70> 광학 결과는 반사의 증가뿐만 아니라 TL의 손실을 보여준다(두께가 12nm인 Ag 층과 결합한 TCO에 대하여). 이러한 보다 큰 광 흡수는, 손님에 의해 예상되는 TL 레벨은 최대 40%인 자동차용 지붕 애플리케이션을 위해 충분히 수용 가능하다.

<71> 본 발명의 다른 실시예를 설명하는 다른 예는 아래에 주어진다.

<72>

예 3

<73> 예 3의 대상을 형성하는 본 발명의 변형예에 따르면, 하부 전극(2) 및 상부 전극(4)의 특성에 관한 것을 제외하고, 도 1의 스택 구조를 실질적으로 반복하는 것이다. 구체적으로, 하부 전극 및 상부 전극 모두, 각각의 두께가 ITO에 대해 15 내지 20nm이고 ZnO:Al에 대해 60 내지 80nm이고 은에 대해 3 내지 15nm이고 ZnO:Al에 대해 60 내지 80nm이고 ITO에 대해 15 내지 20nm인 ITO/ZnO:Al/Ag/ZnO:Al/ITO 유형의 층 스택을 포함한다. 이 구성은 와이어 네트워크의 제거를 가능하게 해주고, TCO의 전도성은 ITO + 와이어 어셈블리의 전도성과 동일하다.

<74> 본 발명의 다른 예시적인 실시예는 아래 주어진다. 다음의 표는 다양한 애플리케이션을 따르는 상이한 다층 TCO의 전기 및 광학 특성을 모아놓은 것이다.

다층	Rsq	T _{tot}	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	TL	RL	Abs
ITO ₂₀ / ZnO:Al ₆₀ / Ag ₁₂ / ZnO:Al ₆₀ / ITO ₂₀	4.6	172	7.91 E-05	49.6	39.9	10.5
ITO ₁₅ / ZnO:Al ₆₀ / Ag ₁₂ / ZnO:Al ₆₀ / ITO ₁₅	5.3	162	8.58 E-05	54	31.9	14.1
ITO ₂₀ / ZnO:Al ₆₀ / Ag ₆ / ZnO:Al ₆₀ / ITO ₂₀	14	168	2.3 E-04	65.3	25.4	9.3
ITO ₂₀ / ZnO:Al ₆₀ / Ag ₃ / ZnO:Al ₆₀ / ITO ₂₀	60	165	9.9 E-04	65.1	12.6	22.3
ITO ₂₀ / ZnO:Al ₁₃₀ / Ag ₃ / ZnO:Al ₁₃₀ / ITO ₂₀	25	303	7.57 E-04	57.5	14.8	27.7

<75>

<76> 위의 표에서, T_{tot}:총 두께, ρ :스택의 유효 저항 및 Rsq. = ρ / T_{tot} (Ω / \square)이다. 게다가, TL:광 투과율(%), RL:광 반사율, Abs=100-RL-TL이다.

<77>

본 발명자는 장벽 층의 전기화학적 보호가 전기화학 장벽 층의 두께에 의해 결정되는 것을 발견해왔다. 본 발명자는 따라서 Ag를 보호하기 위해서 두께가 최소 60nm인 ZnO:Al이 필요하다고 결정할 수 있었다. 이것은 도 2에 도시되는데, 여기서 12nm의 Ag를 포함하는 TCO는 작업 전극(working electrode)(연구된 TCO), 기준 전극(포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode)}, 및 H₃PO₄ 액체 전해질에 침지된 카운터-전극(counter-electrode)(유리 + 500nm ITO)을 가진 소위 "3 전극"셋업(setup)의 도움으로 산화 사이클을 겪는다.

<78>

특히 전자발광 유형의 전기제어 가능한 시스템과 함께 사용하도록 의도되는 또 다른 대안적인 실시예에 따르면 :

<79>

차이점이 있는데, 제 1군으로서, 여기서 얇은 층의 유기 전자발광 물질은 예를 들어 AlQ₃{트리스(8-히드록시퀴논)알루미늄}, DPVBi{4,4'-(디페닐 비닐렌 비페닐)}, DMQA(디메틸 쿠나크리돈) 또는 DCM{4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(4-디메틸아미노스티릴)-4H-페란}과 같은 증발 분자(evaporated molecules)(ODELs)로 이루어진다. 이러한 경우, 전기적 캐리어(정공 및 전자)의 운반을 촉진하는 추가 층은 얇은 층의 면 각각에 결합되고, 이러한 추가 층은 "정공 운반 층(hole transporting layer)" 및 "전자 운반 층"에 대하여 각각 "HTL" 및 "ETL"로 지칭된다. HTL 층으로 정공의 주입을 향상시키기 위해서, 추가로 구리 또는 아연 프탈로시아닌으로 이루어진 "정공 주입 층"에 대해 "HIL"로 지칭되는 층과 결합되고,

<80>

제 2군으로서, 여기서 얇은 층의 유기 전자발광 물질은 예를 들어 PPV{폴리(파라-페닐렌 비닐렌)}, PPP{폴리(파

라-페닐렌), DO-PPP{폴리(2-테실옥시-1,4-페닐렌)}, MEH-PPV{폴리[2-(2'-에틸헥실옥시)-5-메톡시-1,4-페닐렌비닐렌]}, CN-PPV{폴리[2,5-비스(헥실옥시)-1,4-페닐렌-(1-시아노비닐렌)]} 또는 PDAFs{폴리(디알킬플루오렌)}과 같은 중합체(pLEDs)로 이루어지고, 중합체 층 또한 정공의 주입을 촉진시키는 층(HIL), 예를 들어 PEDT/PSS{폴리(3,4-에틸렌-디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌 술포네이트)}와 결합되고,

<81> 제 3군으로서, 여기서 얇은 층의 무기 전자발광 물질은 발광체(luminophore), 예를 들어 ZnS:Mn 또는 SrS:Ce와 같은 황화물, 또는 Zn₂SiO₄:Mn, Zn₂GeO₄:Mn 또는 Zn₂Ga₂O₄:Mn과 같은 산화물의 얇은 층으로 이루어진다. 이 경우, 종래적으로 예를 들어 Si₃N₄, BaTiO₃ or Al₂O₃/TiO₂인 유전체 물질로 만들어진 절연 층은 전자발광 얇은 층의 각각의 면과 결합되고,

<82> 제 4군으로서, 여기서 무기 전자발광 층은 예를 들어 ZnS:Mn 또는 ZnS:Cu와 같은 발광체의 두꺼운 층으로 이루어지고, 이 예를 들어 BaTiO₃인 유전체 물질의 절연 층과 결합되고, 이를 층은 일반적으로 스크린 프린팅에 의해 제조된다.

<83> 전자 발광층의 유형이 얇거나 두꺼운 층의 유기 또는 무기와 같은 어떤 것이건 간에, 특히 전자발광 층을 포함하는 층 스택은 절연 층(HTL, ETL, HIL)의 한 쪽 면상에서 두 개의 전극(유기 시스템인 경우 캐소드 및 애노드)과 결합된다.

<84> 이러한 전극은 상기 기재된 바와 같은 전기변색 유형의 전기제어 가능한 시스템에 대하여 이미 고려된 전극과 유사하다.

<85> 그럼에도 불구하고, 이러한 전극 중 하나가 반사적이어야 할 필요가 있어서, 이를 위해 전기 전도성 특성을 지닌 기능성 층의 두께는 증가한다. 두 유형의 전극을 위한 스택을 형성하는 각각의 층의 두께는 아래와 같이 주어진다 :

<86> 전극 E1 : ITO에 대해 15 내지 20nm/ZnO:Al에 대해 60 내지 80nm/은에 대해 6 내지 12nm/ZnO:Al에 대해 60 내지 80nm/ITO에 대해 15 내지 20nm.

<87> 전극 E2 : ITO에 대해 15 내지 20nm/ZnO:Al에 대해 60 내지 80nm/은에 대해 최소 40nm/ZnO:Al에 대해 60 내지 80nm/ITO에 대해 15 내지 20nm.

<88> 본 발명에 따른 이 전극 구조는 다음의 구성에 따른 전기발광 유형의 스택 내부에 통합된다 :

<89> E1/Si₃N₄(300nm)/발광체(500nm)/Si₃N₄(300nm)/E2

<90> 본 발명은 또한 결합되거나 결합되도록 의도된 전기/전기화학 디바이스와 독립적으로 앞서 기재된 유형의 적어도 하나의 전극, 또한 하부 또는 상부 전극 그 자체를 구비한 기재에 관한 것이다.

산업상 이용 가능성

<91> 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명은 가변 광학 및/또는 에너지 특성을 지닌 창유리 유형의 전기변색 및/또는 전기제어 가능한 디바이스, 또는 광전압 디바이스, 또는 대안적으로 전자발광 디바이스에 사용된다.

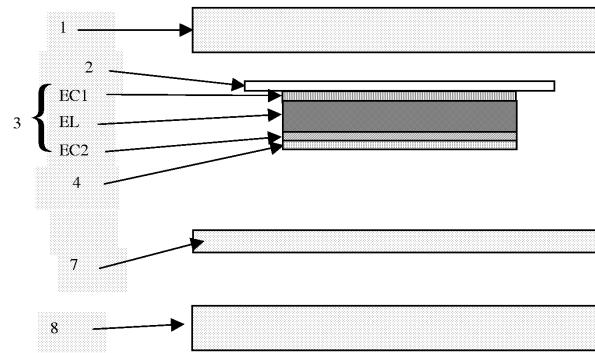
도면의 간단한 설명

<46> 도 1은 본 발명에 따른 전극을 사용하는 전기변색 전지의 단면을 개략적으로 나타낸 도면.

<47> 도 2는 본 발명에 따른 전극의 다양한 구성 및 전극의 전기화학적 보호에 대해 도시한 도면.

도면

도면1



도면2

