

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 3월 26일 (26.03.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/059922 A1

(51) 국제특허분류:

C08J 7/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B29C 55/04 (2006.01)

B05D 3/06 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2018/011322

(22) 국제출원일:

2018년 9월 21일 (21.09.2018)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자: 김광석 (KIM, Kwang Seok); 54964 전라북도 전주시 완산구 배학4길 36-6 301, Jeollabuk-do (KR). 김대업 (KIM, Dae Up); 16857 경기도 용인시 수지구 수지로 75 209-1302, Gyeonggi-do (KR). 손승배 (SON, Se-

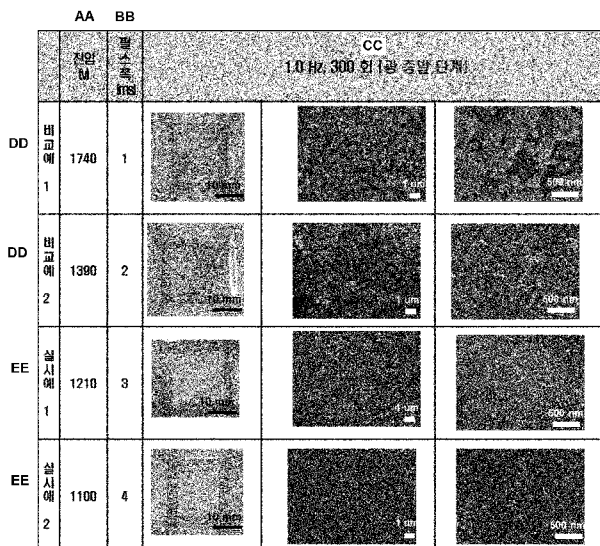
ung Bae); 54853 전라북도 전주시 덕진구 팔복로 222, Jeollabuk-do (KR). 윤지원 (YOUN, Ji Won); 47770 부산시 동래구 삼어로 9 102동 1305호, Busan (KR). 손은원 (SON, Eun Won); 42774 대구시 달서구 상화로 7길 148 501호, Daegu (KR).

(74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 06242 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, 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, KR, 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: OPTICAL LAMINATE COMPRISING THERMOCHROMIC LAYER HAVING EXCELLENT OPTICAL PROPERTIES DUE TO CONTROL OF PHOTONIC EVAPORATION AND PHOTONIC SINTERING CONDITIONS, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 광증발 및 광소결 조건을 제어하여 우수한 광특성을 가지는 열변색층을 포함하는 광학 적층체 및 이의 제조 방법



AA ... Voltage
BB ... Pulse width
CC ... 1.0 Hz, 300 times [Photoevaporation step]
DD ... Comparative example
EE ... Example

(57) Abstract: The present invention provides an optical laminate, and a manufacturing method therefor, the optical laminate comprising a substrate and a thermochromic layer which is formed on the substrate and which comprises vanadium oxide particles, wherein the adhesive strength between the thermochromic layer and the substrate is 50 N/m or greater, and the thermochromic layer is controlled so as to have a specific pore area ratio. The laminate manufactured by the method of the present invention has excellent visible light transmittance and infrared light transmittance.

[다음 쪽 계속]

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 역
내 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), 유
럽 (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))

(57) 요약서: 본 발명은 기재; 상기 기재 상에 형성되고 산화 바나듐 입자를 포함하는 열변색층을 포함하고, 상기 열변색층과
기재의 접착강도는 50N/m 이상이며, 상기 열변색층은 특정한 공극의 면적율을 갖도록 제어된 광학 적층체 및 이의 제조
방법을 제공하고, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 상기 적층체는 우수한 가시광 투과율 및 적외선 투과율을 가진다.

명세서

발명의 명칭: 광증발 및 광소결 조건을 제어하여 우수한 광특성을 가지는 열변색층을 포함하는 광학 적층체 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 광증발 및 광소결 조건을 제어하여 우수한 광특성을 가지는 열변색층을 포함하는 광학 적층체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 종래의 석탄, 석유 또는 원자력 에너지원의 단점이 부각되면서 최근 새로운 대체 에너지원 개발의 필요성이 커지고 있다. 하지만 이에 못지 않게 에너지 소비를 조절하는 것도 중요하다. 실제로 일반 가정의 에너지 소비량 중 60% 이상은 냉·난방비로 사용된다. 특히 일반 주택 및 건물에서 창문을 통해 소비되는 에너지는 24%에 이른다. 따라서 창문을 통해 소비되는 에너지를 줄이기 위하여, 창문의 크기를 조절하는 방법에서부터 고단열 창유리를 설치하는 방법까지 다양한 노력이 이루어지고 있다.
- [3] 예를 들어, 열변색성(thermochromism)을 가지는 열변색층을 유리에 코팅하여 적외선 투과율 제어를 통한 에너지 유입을 조절하는 열변색 유리(thermochromic glass)가 연구되고 있다.
- [4] 열변색성은 어떤 천이 금속(transition metal)의 산화물 또는 황화물의 색이 천이온도(또는 임계온도)에서 가역적으로 변하는 현상으로서, 이러한 열변색성 재료를 유리에 코팅하면 특정 온도 이상에서는 가시광선은 들어오지만 근적외선 및 적외선이 차단되어 실내온도가 상승하지 않게 되는 열변색 유리를 제조할 수 있다. 이 특성을 이용함으로써, 여름철의 고온에서는 근적외광을 차폐해 실내의 온도 상승을 억제하고, 겨울철의 저온에서는 외부로부터의 빛 에너지를 가져올 수 있게 된다. 이러한 열변색 유리를 건물의 창호에 사용하면 큰 에너지 절약 효과를 기대할 수 있다.
- [5] 열변색성 효과를 나타내는 재료로는 다양한 천이 금속의 산화물 또는 황화물이 있는데, 그 중에서도 천이온도(상전이 온도)가 68°C인 이산화바나듐(VO_2)의 사용에 대한 연구가 주로 이루어지고 있다.
- [6] 대한민국 등록특허 제10-1286170호에는 스퍼터링 증착법을 이용하여 유리판에 이산화바나듐을 코팅하는 기술이 기재되어 있으며, 일본 공개특허 특개 2007-22838에는 CVD 공정을 이용하여 유리판에 이산화바나듐을 코팅하는 기술이 기재되어 있다. 그러나 스퍼터링 증착법이나 CVD 공정 등 유리판에 이산화바나듐을 코팅하는 종래의 방법은 모두 후속 열처리 공정을 필요로 하여 긴 공정 시간이 요구되고 대면적의 제품을 생산하기 어렵다는 문제가 있었다. 또한 고온의 열처리 공정으로 인해 이산화 바나듐이 코팅되는 기재의 재료 선택에 큰 제한이 있었다.

- [7] 한편 일본 공개특허 특개2016-188939에는 이산화 바나듐 함유 미립자를 바인더 수지에 분산시키고, 이 분산액을 고분자 기재 상에 도포하여 광학 기능층을 형성하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 입자가 고분자 수지 내에서 균일하게 분산하기 어렵고, 소결 공정을 거치지 않기 때문에 결정성이 떨어져서, 광 차단 효과가 충분하지 못하며, 고분자 수지에 의해 광 투과 특성이 저해되는 단점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 간단한 제조공정으로 대면적으로 제조될 수 있고, 제어된 가시광 및 적외선 투과율 등의 광학 특성을 가지는 광학 적층체를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 기재; 및 상기 기재 상에 형성되고 산화 바나듐 클러스터를 포함하는 열변색층을 포함하고, 상기 산화 바나듐 클러스터의 크기가 20 내지 250nm인 광학 적층체를 제공한다.
- [10] 또한, 상기 열변색층은 하기 일반식 1을 만족시키는 광학 적층체를 제공한다.
- [11] [일반식 1]
- [12] $1 \leq S(\%) \leq 20$
- [13] 상기 식에서 S는 화상해석장치에 의해 시료의 상면을 촬영한 화상을 분석하여 측정된 공극의 면적율을 나타낸다.
- [14] 또한 본 발명은 기재; 및 상기 기재 상에 형성되고, 산화 바나듐 클러스터를 포함하는 열변색층을 포함하는 광학 적층체를 제조하는 방법에 있어서, 산화바나듐 입자를 포함하는 용액을 기재 상에 도포하여 도포층을 형성하는 형성 단계; 광을 조사하여 도포층의 유기물을 제거하는 광증발 단계; 및 광을 조사하여 도포층에 포함되어 있는 산화바나듐 입자를 광소결시켜 산화 바나듐 클러스터를 포함하는 열변색층을 제조하는 광소결 단계를 포함하는 광학 적층체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에 따르면, 간단한 제조 공정으로 대면적의 광학 적층체를 제조할 수 있고, 열변색층이 형성되는 기재의 종류에 제한이 없으며, 제어된 가시광 및 적외선 투과율을 가지는 광학 적층체 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 광학 적층체의 전자현미경 이미지 및 외관을 나타내는 도면이다.
- [17] 도 2는 실시예 1, 실시예 3, 실시예 4, 실시예 5 및 비교예 3에서 제조된 광학 적층체의 전자현미경 이미지 및 외관을 나타내는 도면이다.
- [18] 도 3은 실시예 6, 실시예 7, 실시예 2 및 비교예 4에서 제조된 광학 적층체의

전자현미경 이미지 및 외관을 나타내는 도면이다.

- [19] 도 4는 실시예 8, 실시예 2, 비교예 5 및 비교예 6 에서 제조된 광학 적층체의 전자현미경 이미지 및 외관을 나타내는 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [20] 본 발명은 기재; 및 상기 기재 상에 형성되고 산화 바나듐 클러스터를 포함하는 열변색층을 포함하는 적층체이며, 상기 산화 바나듐 클러스터의 크기가 20 내지 250nm, 40 내지 220 또는 50 내지 200nm이고, 상기 열변색층은 하기 일반식 1을 만족하는 적층체에 관한 것이다.
- [21] [일반식 1]
- [22] $1 \leq S(\%) \leq 20$
- [23] 상기 식에서 S는 화상해석장치에 의해 시료의 상면을 촬영한 화상을 분석하여 측정된 공극의 면적율을 나타낸다.
- [24] 상기에서 용어 「산화 바나듐 클러스터」는 산화 바나듐 입자를 포함하는 용액 내 유기 용매가 제거되고, 소결 과정을 거쳐 산화 바나듐 입자 간 유착이 발생하여 형성된 응집체를 의미한다. 또한, 본 발명에 따른 열변색층은 열변색층의 단면을 기준으로 기재와 접촉하는 면을 접촉면, 그 반대편 면을 표면으로 정할 경우, 일반식 1에서 용어 「상면」이란 상기에서 정의된 표면을 의미한다.
- [25] 상기 클러스터의 크기와 S 값은 서로 연관성이 있으며, 구체적으로, 클러스터의 크기가 커지면 S 값이 작아지고, 클러스터의 크기가 작아지면 S 값이 커지며, 각 값들을 상기 범위로 제어하는 경우 가시광 투과율과 적외선 투과율을 제어할 수 있다.
- [26] 예를 들어, 상기 클러스터의 크기가 20nm 미만, 예를 들어, 30nm 미만, 40nm 미만, 50nm 미만, 또는 100nm 미만이면, 적외선 투과율을 제어하기가 곤란하고, 250nm를 초과하는 경우, 예를 들어, 240nm 초과, 230nm 초과, 210nm 초과, 190nm 초과 또는 150nm 초과하는 경우, 가시광 투과율을 얻기가 곤란하다. 또한, S 값이 1% 미만, 예를 들어, 2% 미만, 3% 미만, 또는 5% 미만이면, 가시광 투과율을 얻기가 곤란하고, 20%초과, 18% 초과, 16% 초과, 또는 15% 초과하는 경우 적외선 투과율을 제어하기 곤란하다. S 값의 측정은 전자현미경(SEM) 등의 화상 촬영 장치와 이를 해석하는 화상 해석 장치(S/W)를 활용하여 공지된 방법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 화상 해석 장치는 FE-SEM과 같은 화상 촬영 장치를 이용하여 촬영된 영상의 명암비를 구분하여 공극을 특정하고, 이의 면적을 산출할 수 있는 Image J와 같은 소프트웨어를 사용할 수 있으며, 이러한 장치와 소프트웨어는 당업자에게 공지되어 있다. 또한, 클러스터의 크기 측정은 FE-SEM 같은 화상 촬영 장치를 이용하여 이미지 상에서 스케일바 비율대로 하여 클러스터 최대 길이와 최소 길이의 평균으로 값을 도출하여 측정할 수 있고, Image J와 같은 소프트웨어를 사용할 수 있다.

- [27] 본 발명은 산화 바나듐을 포함하는 용액 조성물을 기재 상에 도포하고, 증발 및 소결 단계 과정을 거쳐 상기 용액 조성물에 존재하는 유기물(예를 들어, 용매)의 대부분을 제거하고 동시에 이산화 바나듐을 소결시켜 제조되기 때문에 우수한 열변색 효과와 광학 특성을 가지는 열변색층을 제공할 수 있다. 스퍼터링 또는 CVD와 같은 종래의 기상법을 사용하여 열변색층을 제조하는 경우, 원하는 열변색 효과 및 광학 특성을 얻을 수 없다.
- [28] 구체적으로 열변색층 내 클러스터의 크기 및 S 값은 용액에서 분산제 및 바인더의 함량, 입자의 평균 직경, 박막의 두께, 광 조사의 구체적인 조건 등을 통하여 제어할 수 있다. 본 출원에 따른 광학 적층체는 후술하는 증발 및 소결의 구체적인 조건을 제어하여 기재의 제한 없이 전술한 물성을 만족하는 열변색층을 형성할 수 있다.
- [29] 특히 증발 및 소결 공정은 고온의 열을 수반하기 때문에 열에 취약한 기재를 사용하는 경우 기재의 물리적 변형이 유발될 수 있다. 예를 들면 고분자 필름 상에 열변색층을 형성할 경우, 증발 및 소결 과정에서 형성된 열에 의해 필름 상에 변형이 발생될 수 있다. 따라서, 고분자 필름과 같이 열에 민감한 기재를 사용할 경우, 고분자 필름의 물리적 변형이 일어나지 않으면서, 열변색층이 전술한 물성을 만족하도록 증발 및 소결 과정의 구체적인 조건을 확립하는 것이 중요하다. 이와 관련된 자세한 내용은 후술하기로 한다.
- [30] 상기 열변색층에 두께는 특별히 제한되는 것은 아니나 0.1 내지 5 μm 일 수 있고, 구체적으로, 기재 상에 용액을 도포하여 도포층을 형성하는 단계에서, 용액의 코팅 횟수에 따라, 1회 코팅 시 400 내지 1000nm, 2회 코팅 시 600 내지 900nm의 범위 내로 두께 조절될 수 있다.
- [31] 상기 적층체는 400 내지 800 nm 영역에서 투과도의 최대값(P_{max})이 50% 이상, 55% 이상, 60% 이상 또는 65% 이상이고, 임계온도 이상의 임의의 온도에서 2000 내지 3000nm 영역에서 투과도의 최소값(OP_{min})이 70% 이하, 60% 이하, 구체적으로, 55% 이하, 50% 이하, 또는 40% 이하일 수 있다. P_{max} 값이 50% 이상인 경우 가시광 투과도가 높아 투명한 시야를 확보할 수 있고, OP_{min} 값이 65% 이하일 경우 적외선 차단 효과가 우수하다.
- [32] 또한 상기 광학 적층체는 예를 들어 하기 일반식 2의 조건을 만족시킬 수 있다.
- [33] [일반식 2]
- [34] $\Delta IR = BP_{\text{min}} - OP_{\text{min}} \geq 20 \%$
- [35] 상기 일반식 2에서 BP_{min} 는 임계온도 이하의 임의의 온도에서 2000 내지 3000nm에서 투과도의 최소값을 나타내고, OP_{min} 는 임계온도 이상의 임의의 온도에서 2000 내지 3000nm에서 투과도의 최소값을 나타낸다. 여기서 임계 온도 이하의 온도는 예를 들어 20 내지 30°C, 구체적으로 25°C일 수 있고, 임계 온도 이상의 온도는 예를 들어 60 내지 90°C, 구체적으로 80°C일 수 있다. ΔIR 값(%)이 10% 이상, 구체적으로 20% 이상, 25% 이상, 30% 이상 또는 35% 이상인 경우 적외선 차단/투과에 관한 효과가 우수하다.

- [36] 또한 상기 열변색층과 기재의 접착강도는 50N/m 이상, 예를 들어, 60N/m 이상, 70N/m 이상, 100N/m 이상, 120N/m 이상, 또는 150N/m 이상인 광학 적층체에 관한 것이다. 접착강도의 상한 값은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 250N/m 이하, 또는 300N/m 이하이다. 본 명세서에서 사용한 용어, "접착강도"는 칼날이 열변색층과 기재를 분리시킬 때 발생하는 저항 값을 측정하여 산출한 것을 의미하고, 측정에 필요한 구체적 조건은 실험예를 참조할 수 있다.
- [37] 기재의 종류는 유리, 석영 또는 고분자 필름으로부터 선택될 수 있다. 특히, 플렉서블 장치의 활용도를 고려할 때, 기재는 고분자 필름으로 선택될 수 있고, 이러한 고분자 필름의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 폴리올레핀 필름(예를 들면 사이클로올레핀, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등), 폴리에스테르 필름(예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트), 폴리염화비닐, 또는 셀룰로오스계 필름(예를 들면 트리아세틸 셀룰로오스)이 사용될 수 있다.
- [38] 구체적으로, 고분자 필름은 유리전이 온도가 70°C 이상, 80°C 이상, 90°C 이상, 100°C 이상, 110°C 이상 또는 120°C 이상인 고분자를 포함할 수 있다. 유리 전이 온도가 상기 범위를 만족하는 한, 그 종류는 특별히 제한되지 않으며, 원하는 물성 구현을 고려하여 적절히 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 필름이 폴리에틸렌나프탈레이트 필름인 경우, 우수한 열 저항성이 구현될 수 있다.
- [39] 또한, 고분자 필름은 예를 들어, 1축 이상으로 연신되고, 120°C에서 1시간 동안 노출시 수축율이 3% 미만인 것을 사용할 수 있다. 연신된 고분자 필름을 사용하는 경우 우수한 기계적 강도를 가질 수 있고, 고온에서 수축을 방지할 수 있다. 이러한 조건을 만족시키는 고분자 필름은 공지된 재료 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있다.
- [40]
- [41] 본 발명은 또한 산화바나듐을 포함하는 용액을 사용하여 광학 적층체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 광학 적층체를 제조하는 방법은 산화바나듐 입자를 포함하는 용액을 기재 상에 도포하여 도포층을 형성하는 형성 단계; 광을 조사하여 도포층의 유기물을 제거하는 광증발 단계; 및 광을 조사하여 도포층에 포함되어 있는 산화바나듐 입자를 광소결시켜 산화바나듐 클러스터를 포함하는 열변색층을 제조하는 광소결 단계를 포함한다. 상기 제조 방법은 특히, 고분자 필름과 같이 열에 민감한 재질의 기재 상에 열변색층을 형성하고자 할 때 효과적인 방법일 수 있다. 상기 제조 방법은 2 스텝(광증발 단계 및 광소결 단계)으로 광을 조사함에 따라, 기재의 물리적 변형이 일어나지 않으면서도, 제어된 가시광 투과율 및 적외선 투과/차단 특성을 가지는 열변색층을 기재 상에 형성시킬 수 있다.
- [42] 상기 산화바나듐을 포함하는 용액 조성물은 산화바나듐 입자; 용매; 고분자 분산제; 및 바인더를 포함하고, 상기 고분자 분산제의 분자량은 10,000 내지 360,000이고, 점도는 1 내지 100cP, 구체적으로 5 내지 40cP인 조성물을 사용할 수 있다.

- [43] 본 발명에서 사용할 수 있는 고분자 분산제의 분자량은 10,000 내지 360,000, 예를 들어 11,000 내지 200,000, 12,000 내지 100,000, 또는 15,000 내지 70,000이다. 분자량이 상기 범위 내에 있는 경우에 우수한 분산성과 용액 조성물을 기재에 도포하는 데 필요한 점도를 확보할 수 있다.
- [44] 상기 용액 조성물의 점도는 1 내지 100, 예를 들어 1 내지 40, 5 내지 30, 10 내지 25, 또는 15 내지 20이다. 고분자 분산제의 분자량뿐만 아니라 점도 역시 상기 범위로 조정하는 경우 입자의 분산성 및 도포 공정의 조건을 만족시킬 수 있다.
- [45] 상기 용액 조성물에서, 고분자 분산제의 함량은 예를 들어 용액 조성물 총 중량에 대하여 1 내지 10 중량%, 구체적으로 2 내지 8 중량%, 3 내지 7 중량%이다. 광학 적층체의 가시광 투과도 및 산화바나듐의 결정화를 제어하기 위해서 분산제의 함량을 상기 범위로 제어하는 것이 필요하다.
- [46] 상기 고분자 분산제의 종류는, 예를 들어, 폴리에틸렌 이민, 폴리바이닐피롤리돈 등의 아민계 고분자 분산제; 폴리아크릴산, 카복시메틸셀룰로스 등의 분자 중에 카복실산기를 갖는 탄화수소계 고분자 분산제; 및 폴리비닐알코올, 스타이렌-말레산 공중합체, 올레핀-말레산 공중합체, 또는 1분자 중에 폴리에틸렌 이민 부분과 폴리에틸렌옥사이드 부분을 갖는 공중합체 등의 극성기를 갖는 고분자 분산제로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상이다.
- [47] 일 구체예에서 상기 고분자 분산제는 수용성 고분자, 구체적으로 아민계 고분자, 특히 폴리바이닐피롤리돈(PVP)을 사용할 수 있다. PVP를 사용하는 경우 수성 용매를 사용할 수 있어, 친환경적이므로 대면적의 광학 적층체를 제조함에 있어서도 환경 오염을 최소화시킬 수 있다.
- [48] 상기 용액 조성물에서, 상기 바인더의 종류는, 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들어, 셀룰로오스계 수지, 폴리염화비닐수지, 폴리비닐알코올계 수지, 폴리비닐피롤리돈계 수지, 아크릴 수지, 아세트산비닐-아크릴산에스테르 공중합 수지, 부티랄 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 로진에스테르 수지, 폴리에스테르 수지 및 실리콘 수지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상이다.
- [49] 상기 바인더의 함량은 예를 들어, 용액 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 3 중량%, 구체적으로 0.2 내지 2중량%, 0.5 내지 1.5 중량%이다. 바인더의 함량이 3 중량 %를 초과하는 경우 용매에 완전히 용해되지 않을 우려가 있고, 시간의 경과 따라 응집할 수 있으며, 0.1 중량% 미만이면 기재와의 접착력이 떨어질 우려가 있다.
- [50] 상기 용매의 종류는, 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들어, 물, 탄화수소계 용매, 염소화탄화수소계 용매, 고리형 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올, 다가알코올계 용매, 아세테이트계 용매, 다가알코올의 에테르계 용매 또는 테르펜계 용매로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상이다. 용매의 종류는 사용하는 고분자 바인더 및 분산제에 따라 적절한 것을 선택할 수 있으나,

환경적 요인, 분산 특성 및 건조 시간을 고려하면 물 및 알코올의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로 젖음성을 고려할 때, 알코올을 사용하는 것이 바람직하다. 알코올은 특별히 제한되지 않으나 탄소수 2 내지 6의 직쇄 알킬기를 가지는 알코올, 예를 들어, 에탄올, 프로판올, 또는 부탄올 등을 사용할 수 있다. 건조시간을 고려할 때, 끓는점이 낮은 에탄올을 사용하는 것이 바람직하다.

- [51] 이 때 물 및 알코올 중량비는 예를 들어 1 : 0.5 내지 1.5, 구체적으로 1 : 0.7 내지 1.3, 1 : 0.8 내지 1.2의 비율로 혼합하여 사용할 수 있다. 물과 알코올 중량비를 상기 범위 내로 제어하는 경우 바인더 및 분산제를 충분히 용해시킬 수 있고, 적절한 점도를 유지할 수 있다.
- [52] 산화바나듐 입자는 구체적으로 루틸형 이산화 바나듐(VO_2) 입자를 포함할 수 있다. 이산화바나듐 입자의 함량은 예를 들어 용액 조성물 총 중량에 대하여 1 내지 50 중량%, 예를 들어 5 내지 40 중량%, 10 내지 35 중량%, 15 내지 30 중량%이다. 또한 이산화바나듐 입자의 평균 직경은 1 내지 1000nm, 예를 들어 10 내지 500nm일 수 있으며, 이산화바나듐 입자 함량과 평균 직경을 상기 범위로 제어하는 경우 우수한 박막 형성, 균일한 분산성과 원하는 기능성을 얻을 수 있다.
- [53] 상기 용액 조성물은 용매 내에 이산화바나듐 입자, 고분자 분산제 및 바인더를 혼합하여 균일하게 교반하여 제조할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 방법은 고분자 분산제를 제1용매와 혼합하여 고분자 분산제 용액을 제조하는 단계; 바인더를 제2용매와 혼합하여 바인더 용액을 제조하는 단계; 및 이산화바나듐 입자에 상기 고분자 분산제 용액과 바인더 용액을 혼합하여 잉크 용액을 제조하는 단계를 포함하고, 임의로 또는 선택적으로 도펀트를 추가로 혼합하는 단계를 포함한다.
- [54] 각 단계별로 제조된 용액의 균일한 분산을 위하여 용액에 초음파를 인가할 수 있다. 일 예를 들어, 상기 제조방법은 고분자 분산제 용액에 초음파를 인가하는 단계; 바인더 용액에 초음파를 인가하는 단계; 잉크 용액에 초음파를 인가하는 단계로부터 이루어진 그룹 중에서 하나 이상의 단계를 추가로 포함할 수 있다. 초음파 인가 조건은 특별히 제한되지 않으나, 각 단계별로 30분 내지 2시간 동안 인가할 수 있다.
- [55] 상기 단계에서 제1용매와 제2용매는 각각 분산제와 바인더를 용해시킬 수 있는 용매라면 제한 없이 사용할 있으나, 예를 들어 제1 용매는 물, 제2용매는 에탄올을 사용할 수 있다.
- [56] 상기 광증발 단계에서 광 조사에 의해 대부분의 유기물이 제거되며, 광소결 단계에서 광 조사에 의해 산화 바나듐 입자 간 유착이 발생하면서 (neck growth) 산화 바나듐 클러스터가 형성된다..
- [57] 한편 이러한 광증발 및 광소결 단계에서 고온의 열이 수반된다. 따라서, 고분자 필름과 같이 열에 민감한 재질로 기재를 구성하는 경우, 광증발 및 광소결

단계의 구체적인 조건, 예를 들어, 광의 종류, 인가되는 전압(출력 전압), 펄스 폭, 펄스 수(광의 반복 조사 횟수), 펄스 간격(진동수)를 제어하여 고분자 필름의 물리적 변형이 일어나지 않으면서 목적하는 물성을 가지는 열변색층을 제조할 수 있다. 예를 들어, 광은 제논 램프에서 인가되는 백색광을 사용할 수 있고, 전압은 1000 내지 3000V, 펄스 수는 1 내지 500 회, 펄스 간격은 1 내지 10Hz, 펄스 폭은 1ms 내지 10ms일 수 있다.

- [58] 먼저 광증발 단계에서, 펄스 수가 증가할수록 총 에너지가 증가하여 용매의 제거가 효과적으로 일어나지만, 펄스 수가 지나치게 높은 경우 총 에너지(Total energy)가 증가하여 고분자 필름의 물리적 변형이 발생할 수 있다. 상기 총 에너지는 출력 전압, 펄스 폭, 펄스 간격, 펄스 수에 의해 결정된다. 상기 펄스 수는 예를 들어 200 내지 400회, 250 내지 350 회, 또는 약 300회가 적절할 수 있다.
- [59] 펄스 간격이 감소할수록 초당 인가되는 평균 전력(average power)의 증가로 공정시간이 감소될 수 있다. 상기 평균 전력은 출력 전압, 펄스 폭, 펄스 간격에 의해 결정된다. 다만, 펄스 간격이 1Hz 이상부터 용매의 증발이 이루어질 수 있고, 1Hz 미만인 경우 베드 온도가 급격히 상승하게 되어 고분자 필름의 물리적 변형이 발생할 수 있다.
- [60] 또한, 출력 전압이 증가할수록 유기물의 제거가 효과적으로 일어나지만, 고분자 필름의 물리적 변형이 발생할 수 있으며, 물리적 변형이 일어나지 않는 적정 전압은 1000V 내지 1500V, 1100V 내지 1400V 또는 1200V 내지 1300V 범위 내일 수 있다.
- [61] 또한 출력 전압이 증가할수록 열변색층과 기재 사이에 형성된 접촉면에서의 유기물(탄소 또는 질소)의 농도가 감소하였고, 예를 들어, 1200V에서 유기물의 농도가 급감하며, 1100V에서 최초 유기물 제거가 일어난다.
- [62] 한편 출력 전압은 적층체의 가시광 투과율 및 적외선 투과율과 연관성이 있고, 전압이 증가할수록 고분자 필름의 물리적 변형이 일어나 가시광 투과율이 떨어지며, 적외선 투과율은, 낮은 전압 예를 들어, 1200 V까지 적외선 투과율이 증가하나, 1400V 이상에서 열변색층의 크랙 형성에 의해 떨어진다.
- [63] 상기 광소결 단계는, 광증발 단계에서 구체적인 광 조사 조건을 후술하는 광소결 조건으로 변형하는 단계이고, 따라서, 광증발 단계와 광소결 단계는 연속적으로 수행될 수 있다.
- [64] 상기 광소결 단계에서 광의 출력 전압은 광증발 단계에서 광의 출력 전압 보다 높을 수 있다. 광소결 단계에서 광의 출력 전압은 산화 바나듐 입자의 소결이 이루어지는 동시에 기재의 변형이 발생되지 않는 범위 내에서 선택되어야 하며, 예를 들어, 1500V 내지 3000V, 1600 내지 2500V, 1700V 내지 1800V, 또는 약 1700V일 수 있다.
- [65] 또한, 광증발 단계 및 광소결 단계는 일정한 펄스 폭을 갖고 반복적으로 광을 조사하되, 광소결 단계에서 광의 반복 조사 횟수는, 광증발 단계에서 광의 반복

횃수 이하일 수 있다. 광소결 단계에서, 조사 횃수가 증가할수록 산화 바나듐 입자간 간격이 좁아져 산화 바나듐 클러스터가 형성될 수 있다. 광소결 단계에서 조사 횃수가 증가할수록 가시광 투과율 및 적외선 투과율이 향상되지만, 일정 횃수를 넘어서면 기체의 변형이 발생되어 감소하게 된다. 예를 들어, 200회까지 적외선 투과율이 향상되고, 250회 이상에서 가시광 투과율 및 적외선 투과율이 떨어진다. 따라서, 광소결 단계에서 조사 횃수는 50 내지 300회, 100회 내지 250회, 150 내지 200회 또는 약 200회가 적절할 수 있다.

[66] 또한, 광소결 단계에서 광의 펄스 폭은, 광증발 단계에서 광의 펄스 폭보다 작을 수 있다. 예를 들어, 광증발 단계에서 펄스 폭은 1 내지 10ms, 2 내지 8ms 또는 3 내지 5ms일 수 있고, 광소결 단계에서 펄스 폭은 0.1 내지 5ms, 0.5 내지 3ms 또는 1 내지 2ms일 수 있다.

[67] 본 발명에 따른 광학 적층체를 제조하는 방법에 있어서, 상기 도포층은 적어도 1회 이상 도포에 의해 형성될 수 있으며, 예를 들어, 1회, 2회 또는 그 이상 도포에 의해 형성될 수 있다. 구체적으로 2회 도포로 도포층을 형성하는 경우, 상기 형성 단계는 용액을 기재 상에 도포하는 제1 도포 단계; 및 제1 도포 단계에서 도포된 도포층 상에 용액을 도포하는 제2 도포 단계를 포함할 수 있다.

[68] 또한, 상기 형성 단계는, 스핀 코팅 또는 스프레이 코팅에 의해 수행되는 것이 바람직하다. 구체예에서 스핀 코팅은 미리 정해진 회전속도 및 시간 동안 코팅하여 용액을 도포할 수 있다. 상기 제1 도포 단계는 제1 회전 속도로 제1 회전 시간 동안 스핀 코팅을 수행하고, 제2 도포 단계는 제2 회전 속도로 제2 회전 시간동안 스핀 코팅을 수행할 수 있다. 상기 제1 및 제2 회전 속도는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들어, 1000 내지 10000rpm, 2000 내지 9000rpm, 3000 내지 8000rpm 또는 4000 내지 7000rpm일 수 있다. 또한, 제1 및 제2 회전 시간은 5 초 내지 50 초일 수 있다. 이러한 도포 횃수는 열변색층 내 클러스터의 크기 및 공극의 면적율에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어 1회 도포 시 소결 효과가 높아 클러스터 크기가 증가하나, 상대적으로 낮은 이산화 바나듐 함량으로 인해 공극의 면적율이 높게 나타날 수 있다. 반면 2회 도포 시 입자의 부분적 소결에 의해 클러스터의 형성이 다소 제한되지만, 상대적으로 높은 이산화 바나듐의 함량으로 인해 공극의 면적율이 낮게 나타난다.

[69] 또한, 각 도포 단계 후, 건조 단계가 수행될 수 있으며, 예를 들어, 제1 도포 단계, 제1 건조 단계, 제2 도포 단계 및 제2 건조 단계 순으로 순차적으로 진행되며, 제1 및 제2 건조 단계는 예를 들어, 60 내지 100°C 범위 내에서 수행될 수 있다.

[70] 하나의 예시에서, 광증발 단계 및 광소결 단계는 대기 분위기 하에서 수행될 수 있다. 대기 분위기에서 광증발 단계 및 광소결 단계를 수행하는 경우, 열변색 효과를 가지는 $\text{VO}_2(\text{R})$ 상으로 전환되는 산화 바나듐 입자의 전환율이 향상될 수 있다. 또한, 광증발 단계에서 분위기는 유기물 제거와 연관성이 있으며, 예를 들어 챔버 내 산소 농도가 유기물 제거에 주요한 요인으로 작용한다. 특히 질소 또는 아르곤과 같은 비활성 분위기 또는 진공 분위기에서 진행되는 경우

대부분의 유기물이 제거되지 않아 표면에서의 유기물 농도가 증가한다. 표면에서의 유기물 농도는 적외선 투과율과 연관성이 있으며, 예를 들어, 대기 분위기, 비활성 분위기, 진공 분위기 순으로 표면에서의 유기물 농도가 증가하며, 적외선 투과율은 대기 분위기, 비활성 분위기, 진공 분위기 순으로 떨어진다.

[71] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명하나, 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[72] [코팅용액의 제조]

[73] 제조에

[74] 물 15ml에 PVP(중량분자량 40,000)를 잉크 용액 총량에 대하여 5중량%가 되도록 혼합하여 제1용액을 제조하였다. 에탄올 19.1ml에 셀룰로오스를 잉크 용액 총량에 대하여 1중량%가 되도록 혼합하여 제2용액을 제조하였다. 제조된 각각의 용액에 초음파를 1시간 동안 인가하였다. 질소 분위기 하에서 VO_2 입자가 잉크 용액 총량에 대하여 5중량%가 되도록 준비하고, 이를 제1용액과 제2용액을 혼합한 후에 혼합하고 1시간 동안 초음파 처리하여 코팅용 잉크용액을 제조하였다.

[75]

[76] [광학 적층체의 제조]

[77] 실시예 1

[78] 상기 제조예에서 제조된 코팅 용액 0.2ml를 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN, 유리 전이 온도 120°C) 기재상에 스핀코팅장치(ACE-200)를 통하여 도포하였다. 도포 전 PEN 표면을 대기압 플라즈마 장비(IDP-1000)를 통하여 산소 분위기 하에서 표면 처리하였다. 스핀 코팅은 5000rpm에서 30초 동안 회전시켰다. 상기 도포층에 광 조사 장치를 이용하여 도포층에서 용매를 광증발시켰다. 이 때, 광증발은 제논 램프에서 인가되는 백색광을 사용하였고, 인가 전압은 1210V, 펄스 수는 300회, 펄스 폭은 3ms, 펄스 간격은 1.0Hz, 소결 분위기는 대기 분위기를 사용하였다. 그리고, 광 조사 조건을 광소결 조건으로 변형하여, 광증발된 도포층의 이산화바나듐을 광소결시켜 열변색층을 가지는 광학 적층체를 제조하였다. 광소결의 인가 전압은 1740V, 펄스 수는 200 회, 펄스 폭은 3ms, 펄스 간격은 1.0Hz, 소결 분위기는 대기 분위기를 사용하였다.

[79] 실시예 2

[80] 광증발의 인가 전압 1100V, 펄스 폭 4ms를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.

[81] 실시예 3

[82] 광소결의 펄스 수 50회를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로

- 광학 적층체를 제조하였다.
- [83] 실시예 4
- [84] 광소결의 펄스 수 100회를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.
- [85] 실시예 5
- [86] 광소결의 펄스 수 150회를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.
- [87] 실시예 6
- [88] 광증발의 인가 전압 1100V, 펄스 수 100 회, 펄스 폭 4 ms, 펄스 간격 1.0 Hz를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.
- [89] 실시예 7
- [90] 광증발의 인가 전압 1100V, 펄스 수 200 회, 펄스 폭 4 ms, 펄스 간격 1.0 Hz를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.
- [91] 실시예 8
- [92] 광증발의 인가 전압 1100V, 펄스 수 300 회, 펄스 폭 4 ms, 펄스 간격 0.9 Hz를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.
- [93] 실시예 9
- [94] 스핀 코팅은 1차로 5000rpm에서 30초 동안 회전시켜 코팅한 후 80°C에서 10 분 동안 건조시키고, 2차로 5000rpm에서 30초 동안 회전시켜 코팅한 후 80°C에서 10분 동안 건조시킨 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.
- [95] 비교예 1
- [96] 광증발의 인가 전압 1740V, 펄스 폭 1ms 를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.
- [97] 비교예 2
- [98] 광증발의 인가 전압 1390V, 펄스 폭 2ms 를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.
- [99] 비교예 3
- [100] 광소결의 펄스 수 250회를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.
- [101] 비교예 4
- [102] 광증발의 인가 전압 1100V, 펄스 수 400회, 펄스 폭 4ms, 펄스 간격 1.0Hz를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.
- [103] 비교예 5
- [104] 광증발의 인가 전압 1100V, 펄스 수 400회, 펄스 폭 4ms, 펄스 간격 1.1Hz를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.
- [105] 비교예 6
- [106] 광증발의 인가 전압 1100V, 펄스 수 400회, 펄스 폭 4ms, 펄스 간격 1.2Hz를

사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.

[107]

[108] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 광학 적층체에 대해서, 전자현미경(SEM)을 이용하여 클러스터의 생성 유무를 관찰하였고, 외관을 육안으로 관찰하였으며, 그 결과는 도면에 나타내었다.

[109] 도 1은 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 광학 적층체의 전자현미경 이미지 및 외관을 나타내는 도면이다. 구체적으로, 상기 실시예와 비교예는 광증발 단계에서의 전압과 펄스 폭을 각각 다르게 적용한 것으로 분류되었고, 그 결과 전압이 증가할수록 증발이 더 잘 일어나지만, 1390V 이상의 전압 인가 시(비교예 1 및 2) PEN 기제가 변형되는 것을 확인할 수 있었다.

[110] 도 2는 실시예 1, 실시예 3, 실시예 4, 실시예 5 및 비교예 3에서 제조된 광학 적층체의 전자현미경 이미지 및 외관을 나타내는 도면이다. 구체적으로, 상기 실시예 및 비교예는 광소결 단계에서의 펄스 수를 다르게 적용한 것으로 분류되었고, 그 결과 펄스 수가 증가할수록 클러스터의 크기가 증가하였으나, 펄스 수가 250회 이상(비교예 3)에서는 PEN 기제의 일부가 변형이 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

[111] 도 3은 실시예 6, 실시예 7, 실시예 2 및 비교예 4에서 제조된 광학 적층체의 전자현미경 이미지 및 외관을 나타내는 도면이다. 구체적으로, 상기 실시예 및 비교예는 광증발 단계에서의 펄스 수를 다르게 적용한 것으로 분류되었고, 그 결과 펄스 수가 증가함에 따라 증발이 더 일어났으나, 펄스 수가 400회 이상(비교예 4)에서는 PEN 기제가 변형되는 것을 확인할 수 있었다.

[112] 도 4는 실시예 8, 실시예 2, 비교예 5 및 비교예 6에서 제조된 광학 적층체의 전자현미경 이미지 및 외관을 나타내는 도면이다. 구체적으로, 상기 실시예 및 비교예는 광증발 단계에서의 펄스 간격이 다르게 적용한 것으로 분류되었고, 그 결과 펄스 간격이 증가함에 따라 광소결 공정시간이 감소되었고, 1.0Hz 이상부터 증발이 시작되었으며, 1.1Hz(비교예 5 및 6) 이상에서는 PEN 기제의 변형이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 1.2Hz(비교예 6)에서는 유기물의 제거도 일어나지 않았다.

[113] 상기 결과는, 기제의 변형이 발생하지 않도록 광증발 단계 및 광소결 단계의 구체적인 조건을 확립하는 것이 중요하다는 것을 시사한다.

[114]

[115] [광학 적층체의 투과도]

[116] 실험예 1

[117] 광소결 펄스 수에 따른 실시예에서 제조한 광학 적층체에 대한 투과율을 UV-VIS 광량측정시스템 측정하고(scan rate 1nm/sec) 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[118] [표1]

	광소결 펄스 수	P_{max}	BP_{min}	OP_{min}	ΔIR
실시예 1	200	67.4%	56%	30.5%	25.5%
실시예 3	50	69.7%	72.0%	60.6%	11.4%
실시예 4	100	68.4%	56.0%	36.5%	19.5%
실시예 5	150	68.8%	56.2%	31.5%	24.7%
비교예 3	250	49.2%	53.6%	47.9%	5.7%
비고	P_{max} : 200 내지 800nm 영역에서 투과도의 최대값 BP_{min} : 25°C에서 2000 내지 3000nm 영역에서 투과도의 최소값 OP_{min} : 80°C에서 2000 내지 3000nm 영역에서 투과도의 최소값 $\Delta IR = (BP_{min} - OP_{min})$				

[119] 이로부터, PEN 기재에 대해서 광증발 및 광소결 조건의 구체적으로 확립된다면 기재의 물리적 변형 없이 소결되어 우수한 가시광 투과율 및 적외선 투과율이 구현되는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 실시예 9의 광학 적층체에 대한 투과율을 측정하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[120] [표2]

	스핀 코팅	P_{max}	BP_{min}	OP_{min}	ΔIR
실시예 1	1회	67.4%	56%	30.5%	25.5%
실시예 9	2회	60.4%	51.8%	19.7%	32.1%

[121] 표 2로부터, 2회 코팅 시 도포층의 두께가 증가하여 가시광선 투과율이 감소하였으나, 도포층의 미세 조직 변화로 적외선 투과율이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[122] [공극 면적을 및 클러스터 크기 측정]

[123] 실험예 2

[124] 실시예 및 비교예에서 제조한 광학 적층체에 대해서, 열변색층의 공극의 면적을 및 클러스터의 크기를 측정하였고, 구체적으로 FE-SEM으로부터 얻어진 이미지를 Image J 프로그램을 활용하여 산출하였으며, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[125] [표3]

	실시예						비교예	
	1	2	3	4	6	7	3	6
클러스터 크기(nm)	31.15	26.87	22.23	112.89	29.43	31.27	429.37	측정불가
공극의 면적율(%)	3.10	9.85	5.35	7.02	4.39	9.35	15.78	측정불가

[126] 상기에서, 비교예 6의 경우, 유기물의 제거가 일어나지 않아 클러스터의 크기 및 공극의 면적율 측정이 불가능하였다.

산업상 이용가능성

[127] 본 발명에 따르면, 간단한 제조 공정으로 대면적의 광학 적층체를 제조할 수 있고, 열변색층이 형성되는 기재의 종류에 제한이 없으며, 제어된 가시광 및 적외선 투과율을 가지는 광학 적층체 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 기재; 및
상기 기재 상에 형성되고 산화 바나듐 클러스터를 포함하는 열변색층을 포함하고,
상기 산화 바나듐 클러스터의 크기가 20 내지 250nm이고,
상기 열변색층은 하기 일반식 1을 만족시키는 광학 적층체:
[일반식 1]
 $1 \leq S(\%) \leq 20$
상기 식에서 S는 화상해석장치에 의해 시료의 상면을 촬영한 화상을 분석하여 측정된 공극의 면적율을 나타낸다.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 열변색층의 두께는 0.1 내지 5 μ m 인 광학 적층체.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
적층체는 400 내지 800 nm 영역에서 투과도의 최대값이 50% 이상인 광학 적층체.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
적층체는 임계 온도 이상의 임의의 온도에서 2000 내지 3000nm 영역에서 투과도의 최소값이 70% 이하인 광학 적층체.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
적층체는 하기 일반식 2의 조건을 만족시키는 광학 적층체:
[일반식 2]
 $BP_{\min} - Op_{\min} \geq 10 \%$
상기 일반식 2에서 $BP_{\min}$ 는 임계온도 이하의 임의의 온도에서 2000 내지 3000nm에서 투과도의 최소값을 나타내고, $Op_{\min}$ 는 임계온도 이상의 임의의 온도에서 2000 내지 3000nm에서 투과도의 최소값을 나타낸다.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 열변색층과 기재의 접착강도는 50N/m 이상인 광학 적층체.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 기재는 유리, 석영 또는 고분자 필름인 광학 적층체.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서, 고분자 필름은 유리전이 온도가 70°C 이상인 고분자를 포함하는 광학 적층체.
- [청구항 9] 제 7 항에 있어서, 고분자 필름은 1축 이상으로 연신되고, 120 °C에서 1 시간 동안 노출시 수축율이 3% 미만인 광학 적층체.
- [청구항 10] 기재; 및 상기 기재 상에 형성되고, 산화 바나듐 클러스터를 포함하는 열변색층을 포함하는 광학 적층체를 제조하는 방법에 있어서,
산화바나듐 입자를 포함하는 용액을 기재 상에 도포하여 도포층을 형성하는 형성 단계;
광을 조사하여 도포층의 유기물을 제거하는 광증발 단계; 및

광을 조사하여 도포층에 포함되어 있는 산화바나듐 입자를 광소결시켜 산화 바나듐 클러스터를 포함하는 열변색층을 제조하는 광소결 단계를 포함하는 제1항의 광학 적층체의 제조 방법.

[청구항 11] 제 10 항에 있어서, 광소결 단계에서 광의 출력 전압은, 광증발 단계에서 광의 출력 전압 보다 높은 광학 적층체의 제조 방법.

[청구항 12] 제 10 항에 있어서, 광증발 단계 및 광소결 단계는 일정한 펄스 폭을 갖고 반복적으로 광을 조사하되,
광소결 단계에서 광의 반복 조사 횟수는, 광증발 단계에서 광의 반복 조사 횟수 이하인 광학 적층체의 제조 방법.

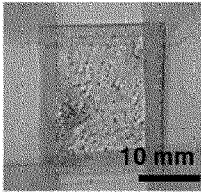
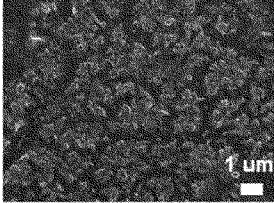
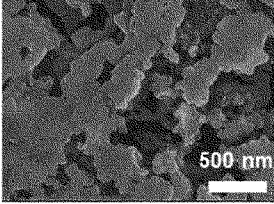
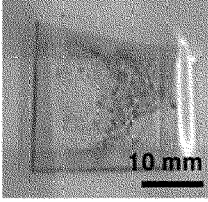
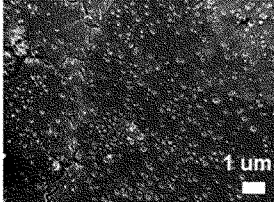
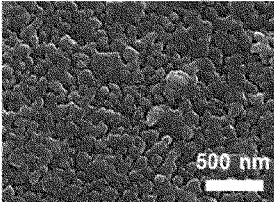
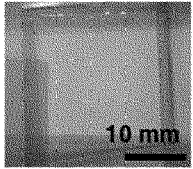
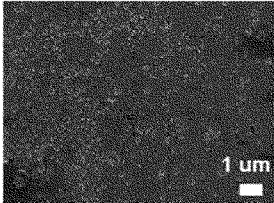
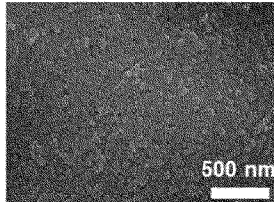
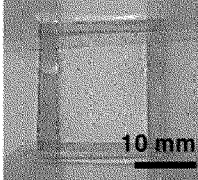
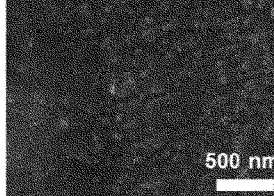
[청구항 13] 제 12 항에 있어서, 광소결 단계에서 광의 펄스 폭은, 광증발 단계에서 광의 펄스 폭보다 작은 광학 적층체의 제조 방법.

[청구항 14] 제 10 항에 있어서, 형성 단계는 용액을 기재 상에 도포하는 제1 도포 단계; 및
제1 도포 단계에서 도포된 도포층 상에 용액을 도포하는 제2 도포 단계를 포함하는 광학 적층체의 제조 방법.

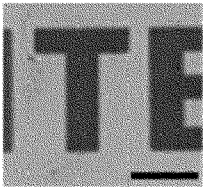
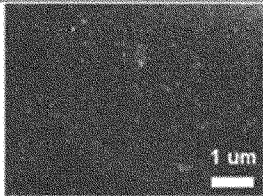
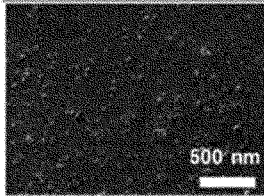
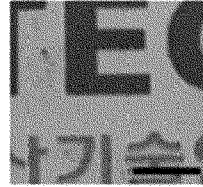
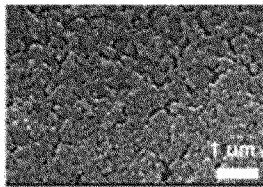
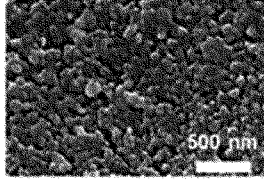
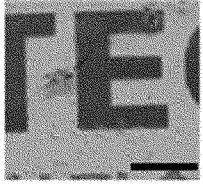
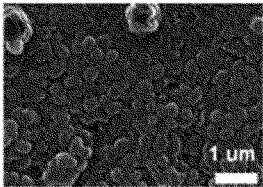
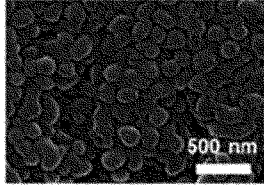
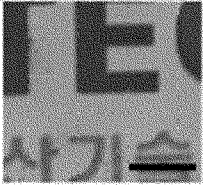
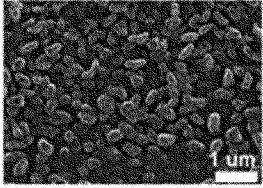
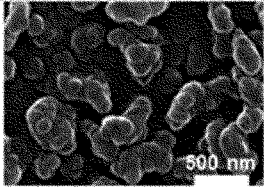
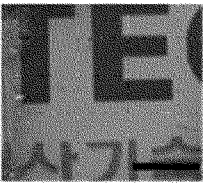
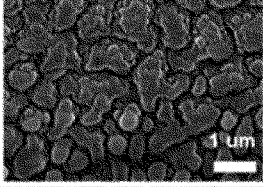
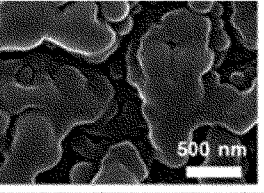
[청구항 15] 제 10 항에 있어서, 형성 단계는 스핀 코팅 또는 스프레이 코팅에 의해 수행되는 광학 적층체의 제조 방법.

[청구항 16] 제 10 항에 있어서, 광증발 단계 및 광소결 단계는 대기 분위기 하에서 수행되는 광학 적층체의 제조 방법.

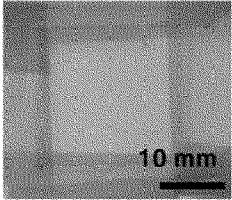
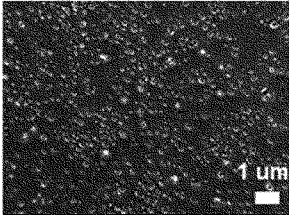
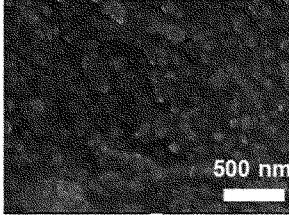
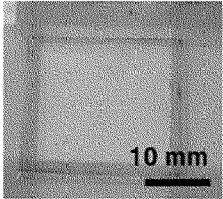
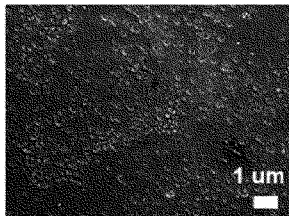
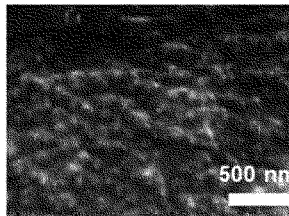
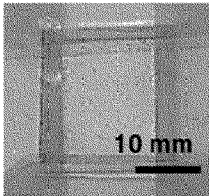
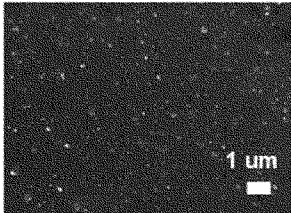
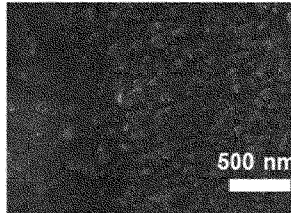
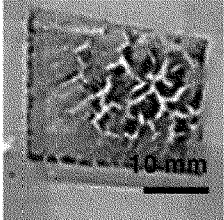
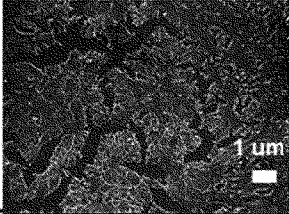
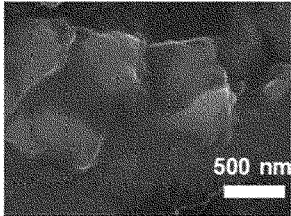
[도1]

	전압 M	펄스 폭 ms	1.0 Hz, 300 회 [광 증발 단계]		
비 교 예 1	1740	1			
비 교 예 2	1390	2			
실 시 예 1	1210	3			
실 시 예 2	1100	4			

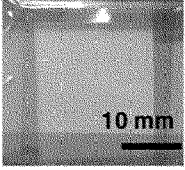
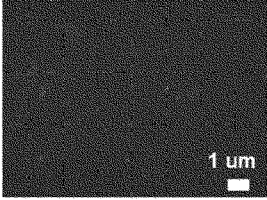
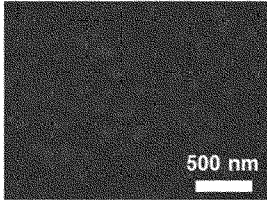
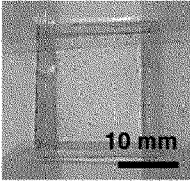
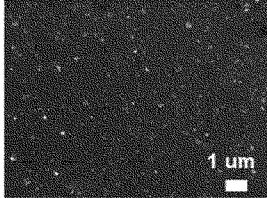
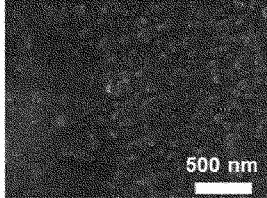
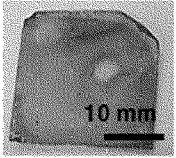
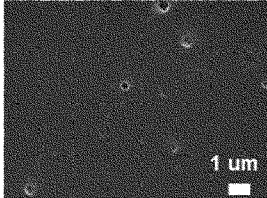
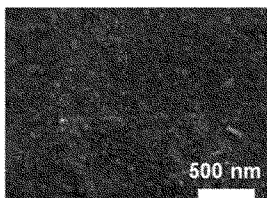
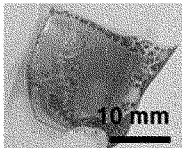
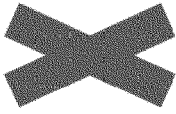
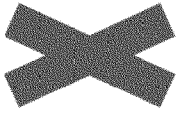
[도2]

	펄스수 [회]	1,740 V, 1 ms, 1.0 Hz [광 소결 단계]		
실시예 3	50			
실시예 4	100			
실시예 5	150			
실시예 1	200			
비교예 3	250			

[도3]

	펄스수 [회]	1,100 V, 4 ms, 1.0 Hz [광 증발 단계]		
실시예 6	100			
실시예 7	200			
실시예 2	300			
비교예 4	400			

[도4]

	펄스 간격	1,100 V, 4 ms, 300 times [광 증발 단계]		
실 시 예 8	0.9 Hz			
실 시 예 2	1.0 Hz			
비 교 예 5	1.1 Hz			
비 교 예 6	1.2 Hz			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/011322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 7/04(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, B29C 55/04(2006.01)i, B05D 3/06(2006.01)i, G02B 1/04(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)

C08J 7/04; B32B 17/10; B32B 23/08; B32B 7/02; C01G 31/02; C03C 17/23; C03C 17/245; C09D 201/00; C09K 9/00; G02B 5/22; C08J 5/18; B29C 55/04; B05D 3/06; G02B 1/04

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: photoevaporation, light sintering, thermochromic, vanadium oxide, optical laminate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0010857 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 06 February 2012 See claims 1, 7, 8; paragraphs [0020]-[0029].	1-2,6-7
Y		3-5,8-16
Y	WO 2016-017611 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 04 February 2016 See claim 1; paragraphs [0092], [0186], [0200]-[0202], [0205].	3-5,8-16
A	JP 2016-191016 A (KONICA MINOLTA, INC.) 10 November 2016 See the entire document.	1-16
A	JP 2016-188939 A (KONICA MINOLTA, INC.) 04 November 2016 See the entire document.	1-16
A	WO 2016-017604 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 04 February 2016 See the entire document.	1-16



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

18 JUNE 2019 (18.06.2019)

Date of mailing of the international search report

18 JUNE 2019 (18.06.2019)

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/KR2018/011322

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0010857 A	06/02/2012	EP 2412685 A2	01/02/2012
		EP 2412685 A3	30/01/2013
		EP 2412685 B1	04/11/2015
		KR 10-1202335 B1	16/11/2012
		US 2012-0026574 A1	02/02/2012
		US 8559094 B2	15/10/2013
WO 2016-017611 A1	04/02/2016	None	
JP 2016-191016 A	10/11/2016	None	
JP 2016-188939 A	04/11/2016	None	
WO 2016-017604 A1	04/02/2016	CN 106575001 A	19/04/2017
		EP 3176614 A1	07/06/2017
		EP 3176614 A4	25/04/2018
		US 2017-0131445 A1	11/05/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 7/04(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, B29C 55/04(2006.01)i, B05D 3/06(2006.01)i, G02B 1/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 7/04; B32B 17/10; B32B 23/08; B32B 7/02; C01G 31/02; C03C 17/23; C03C 17/245; C09D 201/00; C09K 9/00; G02B 5/22; C08J 5/18; B29C 55/04; B05D 3/06; G02B 1/04

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: 광증발, 광소결, 열변색, 산화마나뎀, 광학 적층체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0010857 A (삼성에스디아이 주식회사) 2012.02.06 청구항 1, 7, 8; 단락 [0020]-[0029] 참조.	1-2, 6-7
Y		3-5, 8-16
Y	WO 2016-017611 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 2016.02.04 청구항 1; 단락 [0092], [0186], [0200]-[0202], [0205] 참조.	3-5, 8-16
A	JP 2016-191016 A (KONICA MINOLTA, INC.) 2016.11.10 전체 문헌 참조.	1-16
A	JP 2016-188939 A (KONICA MINOLTA, INC.) 2016.11.04 전체 문헌 참조.	1-16
A	WO 2016-017604 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 2016.02.04 전체 문헌 참조.	1-16

☐ 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

2019년 06월 18일 (18.06.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 06월 18일 (18.06.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0010857 A	2012/02/06	EP 2412685 A2 EP 2412685 A3 EP 2412685 B1 KR 10-1202335 B1 US 2012-0026574 A1 US 8559094 B2	2012/02/01 2013/01/30 2015/11/04 2012/11/16 2012/02/02 2013/10/15
WO 2016-017611 A1	2016/02/04	없음	
JP 2016-191016 A	2016/11/10	없음	
JP 2016-188939 A	2016/11/04	없음	
WO 2016-017604 A1	2016/02/04	CN 106575001 A EP 3176614 A1 EP 3176614 A4 US 2017-0131445 A1	2017/04/19 2017/06/07 2018/04/25 2017/05/11