



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0112384
 (43) 공개일자 2017년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/15 (2006.01) *C08J 3/075* (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01) *C09K 9/00* (2006.01)
G02F 1/153 (2006.01) *H01B 1/02* (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G02F 1/15 (2013.01)
C08J 3/075 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0039383
 (22) 출원일자 2016년03월31일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
김용찬
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
박찬형
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
김기환
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 19 항

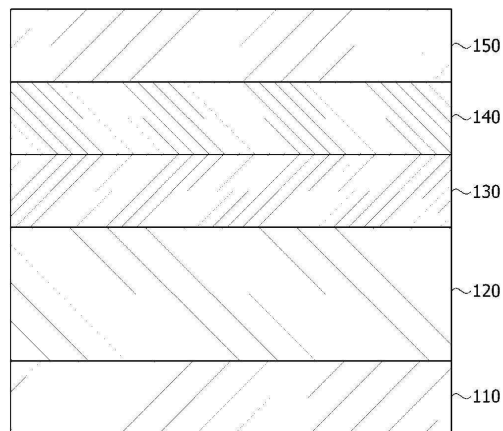
(54) 발명의 명칭 **전기변색소자**

(57) 요약

본 출원은 전기변색소자 및 그 제조방법에 관한 것이다. 신규한 이온저장층 물질을 사용하는 본 출원은 내구성 및 박막 생산성이 우수하고, 종래 기술 대비 변색속도가 개선된 전기변색소자를 제공한다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

C08L 69/00 (2013.01)

C09K 9/00 (2013.01)

G02F 1/153 (2013.01)

H01B 1/02 (2013.01)

H01B 1/124 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

대향 배치된 2개의 전극층, 전기변색층, 이온저장층, 및 전해질층을 포함하는 전기변색 소자이고, 상기 전기변색층은 텅스텐산화물(WO_x)을 포함하고, 상기 이온저장층은 질화구리(CuN_x)를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 질화구리(CuN_x)는 $0.05 \leq N/Cu \leq 0.20$ 범위의 질량비를 만족하는 전기변색소자.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이온저장층은 1,000 ohm/sq 이하의 저항을 갖는 전기변색소자.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 이온저장층은 10 nm 내지 150 nm 범위의 두께를 갖고, 가시광선에 대한 굴절률이 2.0 내지 3.5 범위인 전기변색소자.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 이온저장층의 가시광선에 대한 투과율은 60 % 내지 80% 범위인 전기변색소자.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 전기변색층은 50 nm 내지 400 nm의 두께를 갖는 전기변색소자.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 전기변색소층은 착색시 가시광선에 대한 투과율이 10 % 내지 50 %이고, 탈색시 가시광선에 대한 투과율이 45 % 내지 85 %인 전기변색소자.

청구항 8

제1항에 있어서, 전해질층은 두께가 30 μm 내지 200 μm 이고, 가시광선에 대한 광 투과율이 70 % 내지 95 % 범위인 전기변색소자.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 전해질층은 액체 전해질, 겔 타입 고분자 전해질 또는 무기고체전해질 중 어느 하나를 포함하는 전기변색소자.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 전해질은 LiPON 또는 Ta₂O₅를 포함하는 무기 고체전해질인 전기변색소자.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 전해질은 카보네이트 화합물과 리튬화합물을 포함하는 혼합물의 경화물로부터 형성된 겔 타입 고분자 전해질인 전기변색소자,

청구항 12

제11항에 있어서, 카보네이트계 화합물은 PC(propylene carbonate), EC(ethylene carbonate), DMC(dimethyl carbonate), DEC(diethyl carbonate) 및 EMC(ethylmethyl carbonate)로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 1이상의 화합물인 전기변색소자.

청구항 13

제11항에 있어서, 리튬화합물은 LiF, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiClO₃, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiNO₃, LiN(CN)₂, LiPF₆, Li(CF₃)₂PF₄, Li(CF₃)₃PF₃, Li(CF₃)₄PF₂, Li(CF₃)₅PF, Li(CF₃)₆P, LiSO₃CF₃, LiSO₃C₄F₉, LiSO₃(CF₂)₇CF₃, 및 LiN(SO₂CF₃)₂ 중에서 선택되는 하나 이상인 전기변색소자.

청구항 14

제1항에 있어서, 전극층은, ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluor doped Tin Oxide), AZO(Aluminium doped Zinc Oxide), GZO(Galium doped Zinc Oxide), ATO(Antimony doped Tin Oxide), IZO(Indium doped Zinc Oxide), NTO(Niobium doped Titanium Oxide), ZnO, OMO(Oxide/Metal/Oxide) 및 CTO로 구성된 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 투명 전도성 화합물; 전도성 고분자; 은 나노와이어(Ag nanowire); 및 메탈메쉬(Metal mesh) 중 어느 하나를 포함하는 전기변색소자.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 전극층은 1 nm 내지 1 μm 범위의 두께를 갖고, 가시광선에 대한 투과율이 70 % 내지 95 % 범위인 전기변색소자.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 전기변색소자는 전원을 추가로 포함하고, 상기 전기변색소자의 착색전위 및 탈색전위는 그 절대 값이 2V 이하인 전기변색소자.

청구항 17

하나의 전극층 상에 구리와 질소의 질량비가 0.05 ≤ N/Cu ≤ 0.20 범위를 갖는 질화구리(CuN_x)층을 마련하는 단계; 및

다른 하나의 전극층 상에 텅스텐산화물층(WO_x)을 마련하는 단계를 포함하는 전기변색소자의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 질화구리(CuN_x)층 또는 텅스텐산화물(WO_x)층은 증착(deposition), 스펀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 스크린 인쇄, 그라비아 코팅, 졸겔(sol-Gel)법, 또는 슬롯 다이 코팅(slot die) 중 어느 하나의 방법에 의해 마련되는 전기변색소자의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 질화구리(CuN_x)층 또는 리튬니켈산화물(LiNiO_x)층의 일면에 전해질층을 마련하는 단계를 추가로 포함하고, 상기 전해질층은 액상 전해질, 겔 타입 고분자 전해질 또는 무기고체전해질 중 어느 하나를 포함하는 전기변색소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 전기변색소자에 관한 것이다. 구체적으로, 본 출원은 변색 효율 및 스위칭 타임이 개선된 전기변색소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전기변색(Electrochromism)은, 전기화학적 산화 및 환원 반응에 따라 전기변색 활성물질의 색이나 광 투과도와 같은 광학적 성질이 변하는 현상을 말한다. 이러한 현상을 이용한 전기 변색 소자는 적은 비용으로도 넓은 면적의 소자로 제조될 수 있고, 낮은 소비전력을 갖기 때문에, 스마트 윈도우, 스마트 거울, 전자종이 등과 같은 다양한 분야에서 주목 받고 있다.

[0004] 도 1은 일반적인 전기변색소자의 단면도이다. 도면에서와 같이, 전기변색소자(100)는 제1 전극층(110), 상기 제1 전극층(110) 상에 마련된 전기변색층(120), 상기 전기변색층 상에 마련된 전해질층(130), 상기 전해질층 상에 마련된 이온저장층(140), 및 상기 이온저장층 상에 마련된 제2 전극층(150)을 포함할 수 있다. 도시하지 않았으나, 각 전극(110, 150)의 외측면에는, 투명한 유리 또는 고분자 수지로부터 형성된 기판이 추가로 포함될 수 있다.

[0005] 일반적으로 전기변색층 및/또는 이온저장층은 산화텅스텐이나 리튬니켈산화물과 같은 무기물질을 전기변색물질로서 포함할 수 있다. 구체적으로, 특정 전위가 전극에 인가될 경우, H⁺, 또는 Li⁺, Na⁺와 같은 전해질 이온이 전해질층을 거쳐 전기변색층과 이온저장층 사이를 이동하고, 동시에 외부 회로를 통해 전자가 전기변색층에 주입되거나 전기변색층으로부터 이탈하게 되면서, 전기변색물질의 산화/환원 반응이 교대되고, 전기변색층이나 이온저장층의 착색(coloring) 또는 탈색(bleaching)이 이루어 진다. 이렇듯, 전기변색소자의 광학 특성 변화에는 이온 물질의 이동이 전제되기 때문에, 변색 에는 소정의 시간, 즉 스위칭 타임(switching time)이 소요되고, 그에 따라 변색시간을 줄일 수 있는 기술이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 출원의 일 목적은 변색효율이 우수하고, 변색속도가 개선된 전기변색소자를 제공하는 것이다.

[0008] 본 출원의 다른 목적은 박막으로도 충분한 변색 효과를 갖는 전기변색소자를 제공하는 것이다.

[0009] 본 출원의 상기 목적 및 그 외 기타 목적은 하기 상세히 설명되는 본 출원에 의해 모두 해결될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 출원은 전기변색소자에 관한 것이다. 상기 전기변색소자는 대향하는 2개의 전극, 전기변색층, 전해질층 및 이온저장층을 포함할 수 있다.

[0012] 전극은 전기변색층에 전하를 공급할 수 있는 구성을 의미할 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 전극은 투명 전도성 산화물(Transparent Conductive Oxide, TCO), 전도성 고분자, 은나노 와이어(Ag Nanowire), 또는 메탈메쉬(Metal mesh) 중 어느 하나 이상을 포함하여 형성될 수 있다. 보다 구체적으로, ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluor doped Tin Oxide), AZO(Aluminium doped Zinc Oxide), GZO(Galium doped Zinc Oxide), ATO(Antimony doped Tin Oxide), IZO(Indium doped Zinc Oxide), NTO(Niobium doped Titanium Oxide), ZnO, OMO(Oxide/Metal/Oxide) 또는 CTO 등이 전극물질로서 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또 다른 예시에서, 상기 전극층은 2 이상의 전극 물질이 복수 개의 층으로 적층된 구조를 가질 수 있다.

[0013] 상기 전극층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 공지된 방법이 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 스퍼터링 공정을 통해, 투명 전도성 산화물 입자를 포함하는 전극 재료를, 투명한 유리 기판상에 박막형태로 형성함으로써, 전극층이 마련될 수 있다. 상기 전극층은 1 nm 내지 1 μm 범위 내에서, 150 nm 이상, 200 nm 이상, 또는 300 nm 이상의 두께를 가질 수 있다. 전극층 두께의 상한은 특별히 제한되지 않으나, 저 저항 구현을 위해 상기 전극층은 800 nm 이하, 700 nm 이하, 또는 500 nm 이하의 두께를 가질 수 있다.

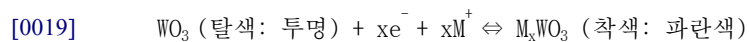
[0014] 하나의 예시에서, 상기 전극층은 가시광선에 대하여 70 % 내지 95% 범위의 광 투과율을 가질 수 있다. 본 출원에서 가시광선이란 약 350 nm 내지 750 nm 범위의 파장을 갖는 광을 의미할 수 있으며, 보다 구체적으로는 550 nm 파장의 광을 의미할 수 있다.

[0015] 전기변색층은 전기신호에 따라 색이 변하는 전기변색물질을 포함할 수 있다. 사용 가능한 전기변색물질로는 전도성 고분자, 유기변색 물질 및/또는 무기변색 물질을 예로 들 수 있다. 상기 전도성 고분자로는 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리피리딘, 폴리인돌, 폴리카바졸 등이 사용될 수 있고, 유기변색 물질로는 비올로젠, 안트라퀴논, 페노시아자진과 같은 물질이 사용될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 하나의 예시에서, 상기 전기변색층은 Ti, Nb, Mo, Ta, W, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, 및 Ir 의 산화물 중 하나 이상의 산화물을 무기변색 물질로 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, TiO₂, Nb₂O₅, MoO₃, Ta₂O₅, WO_x, V₂O₅, CrO₃, Li_xCoO₂, NiO, LiNiO_x, Rh₂O₃, 또는 IrO₂ 등이 사용 가능한 무기변색 물질일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 보다 구체적으로, 본 출원의 전기변색층은 텅스텐산화물(WO_x)을 전기변색물질로 포함할 수 있다. 상기 텅스텐산화물(WO_x)은 하기와 같은 반응을 통해 착색 또는 탈색될 수 있다. 하기 반응식에서, M은 H⁺, Li⁺, 또는 Na⁺와 같은 전해질 이온일 수 있다.

[0018] [반응식]



[0020] 상기 반응에서, 전기변색층이 탈색된 경우 전기변색소자는 입사광을 투과시키게 되고, 착색된 경우에는 입사광의 투과량이 줄어들게 되면서 전기변색소자의 광학특성이 변화될 수 있다. 상기 착색과 탈색 반응은 인가되는 전압의 극성(또는 전류의 흐름 방향)에 따라 교대로 일어날 수 있다.

[0021] 하나의 예시에서, 전기변색층은 착색시 가시광선에 대한 투과율이 10 % 내지 50 %이고, 탈색시 가시광선에 대한 투과율이 45 % 내지 85 % 범위일 수 있다.

[0022] 하나의 예시에서, 전기변색층은 그 두께가 50 nm 내지 400 nm일 수 있다. 상기 두께가 50nm 미만일 경우 변색을 위한 반응이 충분히 일어나기 어렵고, 400 nm를 초과할 경우에는 박막의 전기변색소자를 제공할 수 없다.

[0023] 이온저장층은, 전기변색층의 산화환원반응에 필요한 전하 입자가 삽입 또는 탈리될 수 있어, 변색 반응에 관여할 수 있는 층을 의미할 수 있다. 종래기술에서는, 상기 이온저장층의 역할을 고려하여, 상보적인 전기변색물질

을 전기변색층과 이온저장층 각각에 사용하였다. 예를 들어, 전기변색층에 산화텅스텐(WO_x)과 같은 환원성 변색 물질이 포함된 경우, 이온저장층에는 리튬니켈산화물(LiNiO_x)과 같은 산화성 변색 물질이 포함되었다. 그러나, 상기와 같은 구성을 갖는 전기변색소자는 변색효율이 좋지 못하고, 스위칭 타임(switching time)이 느린 단점이 있다.

[0024] 본 출원은, 변색효율 및 스위칭 타임을 개선하고자, 질화구리(CuN_x)를 이온저장층에 포함할 수 있다. 질화구리(CuN_x)는 박막 증착성이 우수할 뿐 아니라, 100 nm 이하의 두께에서도 전하를 충분히 수용하고 저장할 수 있기 때문에, 소자의 변색 및 탈색 사이에 소요되는 스위칭 타임을 줄일 수 있다.

[0025] 하나의 예시에서, 상기 질화구리(CuN_x)로는 구리와 질소의 질량비가 $0.01 \leq N/Cu \leq 0.3$ 범위인 질화구리가 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, $0.05 \leq N/Cu \leq 0.20$ 범위인 질화구리가 사용될 수 있다. 상기 N/Cu 의 질량비가 0.2를 초과할 경우 질화구리(CuN_x) 박막이 열역학적으로 불안정하기 때문에 이온저장층을 제조하기 어려울 수 있고, 질량비가 0.05 미만일 경우에는 금속 특성이 우세하여 투명 박막을 구현하기가 어려울 수 있다.

[0026] 하나의 예시에서, 상기 이온저장층은 1,000 ohm/sq 이하의 저항을 가질 수 있다. 저항값이 상기 범위인 경우, 이온저장층의 전기적 특성을 개선하여 응답속도를 높이고 스위칭 타임을 낮추는데 기여할 수 있다.

[0027] 상기 질화구리(CuN_x)를 포함하는 이온저장층에 대하여, 광 투과 특성, 즉 투명한 성질을 부여하기 위해서, 이온저장층의 두께를 150 nm 이하로 형성할 수 있다. 예를 들어, 120 nm 이하, 100 nm 이하, 80 nm 이하, 또는 50 nm 이하로 이온저장층을 형성할 수 있다. 상기 두께의 하한은 특별히 한정되지 않으나, 10 nm 이상의 범위로 형성될 수 있다. 본 출원의 이온저장층은, 상기 두께 범위에서도, 전기변색물질의 산화 및 환원 반응에 요구되는 충분한 이온 저장능을 가질 수 있을 뿐 아니라, 변색 또는 탈색되지 않고 일정한 광 투과성을 갖기 때문에, 전기변색층의 착색 또는 탈색이 이온저장층에 의해 왜곡되지 않고 소자에 충분히 반영할 수 있다.

[0028] 하나의 예시에서, 상기 이온저장층의 가시광선에 대한 투과율은 그 상한이, 95% 이하, 90% 이하, 또는 80% 이하일 수 있으며, 그 하한은 60% 이상, 또는 70% 이상일 수 있다. 또한, 상기 이온저장층의 가시광선에 대한 굴절률은 2.0 내지 3.5일 수 있다.

[0029] 전해질층은 리튬이온(Li⁺)과 같이 전기변색 반응에 관여하는 이온을 포함할 수 있다. 전해질층에 포함되는 전해질의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 액체 전해질, 겔-고분자 전해질 또는 무기 고체 전해질일 수 있다.

[0030] 하나의 예시에서, 상기 전해질이 겔-고분자 전해질인 경우, 상기 전해질층은 카보네이트 화합물과 리튬화합물을 포함하는 조성물의 경화물을 포함할 수 있다. 카보네이트계 화합물은 유전율이 높기 때문에, 리튬염이 제공하는 이온의 전도도를 높일 수 있다. 예를 들어, PC(propylene carbonate), EC(ethylene carbonate), DMC(dimethyl carbonate), DEC(diethyl carbonate) 및 EMC(ethylmethyl carbonate)와 같은 카보네이트계 화합물이 사용될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 리튬화합물로는 LiF, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiClO₃, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiNO₃, LiN(CN)₂, LiPF₆, Li(CF₃)₂PF₄, Li(CF₃)₃PF₃, Li(CF₃)₄PF₂, Li(CF₃)₅PF, Li(CF₃)₆P, LiSO₃CF₃, LiSO₃C₄F₉, LiSO₃(CF₂)₇CF₃, 또는 LiN(SO₂CF₃)₂, 등을 예로 들 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0031] 또 하나의 예시에서, 상기 전해질이 무기 고체전해질일 경우, 상기 전해질층은 소위 LIPON(Lithium Phosphorous Oxynitride)으로 불리는 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드 또는 리튬이온이 도핑된 전이금속 산화물, 또는 Ta₂O₅을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전해질층은 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf) 및 텅스텐(W)과 같은 전이금속 산화물에 리튬 금속이 도핑된 고체전해질 일 수 있다. 겔 폴리머의 경우 충방전 사이클이 증가함에 따라 버블이 발생하고 그 내구성이 저하되는 반면, 무기 고체전해질을 사용할 경우에는 버블 발생이 없기 때문에 소자의 내구성과 수명을 증가시킬 수 있다.

[0032] 상기 전해질층은 30 μm 내지 200 μm 범위의 두께를 가질 수 있고, 가시광선에 대한 투과율이 70 % 내지 95 % 범위일 수 있다.

[0033] 본 출원의 전기변색소자는 전원을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 전원은, 외부회로를 통해 전극층에 전기적으로 연결될 수 있다. 전압을 인가하기 위한 장치나 방식은 당업자에 의해 적절히 선택될 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다.

[0034] 하나의 예시에서, 상기 전원은, 전기변색소자에 대하여 2V 이하 크기의 착색 전위를 인가할 수 있고, 마찬가지로 2V 이하 크기의 탈색 전위를 인가할 수 있다. 본 출원의 경우, 전기변색층만이 인가되는 전압에 따라 착색 또는 탈색되고, 이온저장층은 착색 또는 탈색 없이 일정 범위의 광 투과율을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, WO_x 를 포함하는 층, 즉 전기변색층이 직접 적층된 전극층에 음(-)의 부호를 갖는 착색 전위가 2V 이하 크기로 인가될 경우, 리튬이온이 삽입되면서 전기변색층이 착색되고, 상기 전기변색층이 착색되는 시간(duration time) 동안, 이온저장층에 포함된 질화구리(CuN_x)는 변색 없이 투명성을 유지하면서 이온저장층으로서의 역할을 수행할 수 있다. 반대로, 전기변색 소자가 탈색되기 위해서는, WO_x 를 포함하는 전기변색층이 직접 적층된 전극층에 양(+)의 부호를 갖는 탈색 전위를 2V 이하의 크기로 인가시켜야 한다. 착색 및 탈색 전압의 크기가 2V를 초과할 경우 질화구리(CuN_x)의 변색이 유발되면서 이온저장층으로서의 역할을 충분히 수행하기 어렵다. 상기 범위의 전압이 인가되는 경우, 전기변색층의 착탈색 반응과 무관하게, 이온저장층은 광학 특성의 큰 변화 없이 가시광선에 대하여 60 % 내지 80% 범위의 투과율을 유지할 수 있다.

[0036] 본 출원의 다른 일례에서, 본 출원은 전기변색소자의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 상기 제조방법은, 하나의 전극층 상에 구리와 질소의 질량비가 $0.05 \leq N/Cu \leq 0.20$ 범위를 갖는 질화구리(CuN_x)층을 마련하는 단계, 및 다른 하나의 전극층 상에 텅스텐산화물(WO_x)층을 마련하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 설명된 바와 같이, 질화구리(CuN_x)층은 본 출원 전기변색소자에서 이온저장층으로서 사용될 수 있고, 상기 텅스텐산화물(WO_x)층은 전기변색층으로 사용될 수 있다. 전극층, 이온저장층 및 전기변색층의 구성이나 그 밖의 특성은 상기 언급된 바와 동일하다.

[0037] 상기 각 층을 마련하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 증착(deposition), 스프인코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 스크린 인쇄, 그라비아 코팅, 졸겔(sol-gel)법, 또는 슬롯 다이 코팅(slot die) 중 어느 하나의 방법에 의해 각 층이 마련될 수 있다. 증착의 경우, 물리 기상 증착법(Physical Vapor Deposition, PVD)이나 화학 기상 증착법(Cheical Vapor Deposition, CVD)에 의해 이루어질 수 있다. 사용가능한 물리기상 증착법으로는 스퍼터링(Sputtering)법, 전자-빔 증착법(E-beam evaporation), 열 증착법(Thermal evaporation), 레이저 분자 빔 증착법(Laser Molecular Beam Epitaxy, L-MBE) 또는 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition, PLD) 등을 예로 들 수 있고, 화학 기상 증착법으로는 열 화학 기상 증착법(Thermal Chemical Vapor Deposition), 플라즈마 화학 기상 증착법(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD), 광 화학 기상 증착법(Light Chemical Vapor Deposition), 레이저 화학 기상 증착법(Laser Chemical Vapor Deposition), 금속-유기 화학 기상 증착법(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD), 또는 수소화물 기상 증착법(Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE) 등을 예로 들 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 하나의 예시에서, 질화구리(CuN_x)층은 스퍼터링 방식에 의해 전극층의 일면에 증착될 수 있다. 보다 구체적으로, 대략 30 내지 60 nm 두께의 Cu 타겟(target)이 형성되고, 5 mTorr 내지 60 mTorr 공정압을 갖는 챔버에서, 100 W 내지 300 W의 파워를 가하고, 질소(N_2)가스 및 아르곤(Ar) 가스를 각각 5 sccm 내지 25 sccm 및 15 sccm 내지 45 sccm 유량으로 공급하는 공정을 통해, 질화구리(CuN_x)층을 전극층 상에 마련할 수 있다. 이때, 챔버 내에 공급되는 기체 중 질소의 분압은 40% 이상일 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0039] 본 출원의 제조방법은, 질화구리(CuN_x)층 또는 산화텅스텐층의 일면에 전해질층을 마련하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 전해질층에 사용될 수 있는 전해질의 종류는 상기 언급된 바와 같다.

발명의 효과

[0041] 신규한 이온저장층 물질을 포함하는 본 출원은, 박막 생산성이 우수할 뿐 아니라, 변색효율이 개선되어 변색속도가 단축된 전기변색소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 일반적인 전기변색소자의 단면도를 개략적으로 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하, 실시예를 통해 본 출원을 상세히 설명한다. 그러나, 본 출원의 보호범위가 하기 설명되는 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0046] **실험예 1: 하프-셀(Half-Cell)의 광학 특성 및 구동 특성 측정**

[0047] 하기와 같이 제조된 하프-셀에 대하여, potentiostat 장비(Princeton Applied Research, PMC-1000) 및 UV-vis spectrometer 장비(Solidspec 3700)를 이용하여 각 셀의 구동특성 및 광학특성을 25℃ 온도에서 측정하였다. 착색 및 탈색 전위로 각각 2V 전압을 인가하였다. 이때, 사용된 각 시편의 크기는 2.0 cm X 10 cm = 20 cm²로 일치시켰다. 그 결과는 하기 표 1과 같다.

[0049] **실시예**

[0050] **작업 전극의 제조:** 투명 전도성 산화물인 ITO 전극 상에 DC sputter 방식을 이용하여 산화텅스텐(WO_x)으로 형성된 전기변색층을 300 nm 두께로 증착하고, 제1 전극과 전기변색층을 포함하는 작업전극을 제조하였다.

[0051] **상대전극의 제조:** 투명 전도성 산화물인 ITO 전극 상에 DC sputter 방식을 이용하여 질화구리(CuN_x)를 포함하는 형성된 이온저장층을 30 nm 두께로 증착하고, 제2 전극과 이온저장층을 포함하는 작업전극을 제조하였다.

[0053] **비교예 1**

[0054] 이온저장층으로 100 nm 두께의 LiNiOx 층이 사용된 것을 제외하고, 상기 실시예와 마찬가지로, 서로 다른 ITO 전극 상에 DC sputter 방식을 이용하여 전기변색층 및 이온저장층을 마련하였다.

표 1

하프-셀(Half-Cell)의 광학 특성 및 구동 특성 비교

측정 항목	하프-셀: 전기변색층을 포함하는 작업전극				하프-셀: 이온저장층을 포함하는 상대전극			
	TCO 면저항 (Ω/□)	전하량 (mC)	ΔT(%)	Time(s) Col. / Ble.	TCO 면저항	전하량 (mC)	ΔT(%)	Time(s) Col. / Ble.
실시예	30	600	60	60/30	30	50	-	-
비교예1	30	600	60	60/30	30	200	40	30/30

TCO 면저항: ITO 전극의 면저항 값
 ΔT: 각 전극의 착색 및 탈색시 투과율 차이
 Time(s) Col. : 전극이 탈색(bleaching) 상태에서 착색(coloring) 상태로 전환되는데 소요되는 시간. 완전 착색 상태의 투과율 대비 80% 투과율을 갖는 데까지 소요되는 시간으로 측정될 수 있다.
 Time(s) Ble. : 전극이 착색(coloring) 상태에서 탈색(bleaching) 상태로 전환되는데 소요되는 시간. 완전 탈색 상태의 투과율 대비 80% 투과율을 갖는 데까지 소요되는 시간으로 측정될 수 있다.

[0058] 상기 표 1에서와 같이, 본 출원의 상대전극에 포함된 이온저장층은 비교예의 이온저장층과 달리, 투과도 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 이는 비교예 이온저장층에 포함된 리튬니켈산화물의 경우 인가되는 전압에 따라 착색 및 탈색이 일어나는 반면, 실시예 이온저장층에 포함된 질화구리는 착색 및 탈색이 일어나지 않음을 의미한다.

[0060] **실험예 2: 풀-셀(Full-Cell)의 광학 특성 및 구동 특성 측정**

[0061] 상기 실시예 및 비교예에서 각각 제조된 작업전극과 상대전극을, PC(propylene carbonate)와 LiClO₄의 혼합물로 부터 제조된 겔 폴리머 전해질을 매개로 합착하고, 전기변색소자를 제조하였다. 제조된 전기변색소자에 대하여, 실험예 1과 동일한 장치를 이용하여 광학 및 구동 특성을 측정하였다. 그 결과는 하기 표 2와 같다.

표 2

[0063] **풀-셀(Full-Cell)의 광학 특성 및 구동 특성 비교**

	전기변색소자 (Full Cell)			
	ΔT(%)	Coloring Time(s)	Bleaching Time(s)	전하량 (mC)
실시예	30	11	5	60
비교예	50	36	13	250

ΔT: 전체 소자의 착색 및 탈색시 투과율 차이
 Bleaching Time(s): 전기변색층이 착색(coloring) 상태에서 탈색(bleaching)될 경우 소요되는 시간. 완전 탈색 상태의 투과율 대비 80% 투과율을 갖는 데까지 소요되는 시간으로 측정될 수 있다.
 Coloring Time(s): 전기변색층이 탈색(bleaching) 상태에서 착색(coloring)될 경우, 소요되는 시간. 완전 착색 상태의 투과율 대비 80% 투과율을 갖는 데까지 소요되는 시간으로 측정될 수 있다.

[0065] 상기 표 2과 같이, 작업전극과 상대전극으로 구성된 전기변색소자 전체의 전하량은 비교예의 그것이 더 큰 것을 확인할 수 있다. 그러나, 전하량에 대한 투과도 변화로 나타낼 수 있는 변색효율(coloration efficiency=ΔT/전하량)의 경우, 비교예 소자 대비 실시예의 소자가 월등히 높은 것을 확인할 수 있다. 나아가, 실시예의 소자는 비교예 대비 50% 이상 단축된 스위칭 타임을 갖는 것을 확인할 수 있다.

부호의 설명

도면

도면1

100

