



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0006787
(43) 공개일자 2022년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/155 (2006.01) G02F 1/1516 (2019.01)
(52) CPC특허분류
G02F 1/155 (2013.01)
G02F 1/15165 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2020-0084620
(22) 출원일자 2020년07월09일
심사청구일자 2020년07월09일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
권장혁
경기도 성남시 수정구 위례순환로 100, 3306동 203호(창곡동, 위례자이)
정승혜
서울특별시 동대문구 회기로25가길 2, 104호(이문동, 혜성빌)
이현아
서울특별시 동대문구 회기로23가길 24, 402호(회기동)
(74) 대리인
김연권

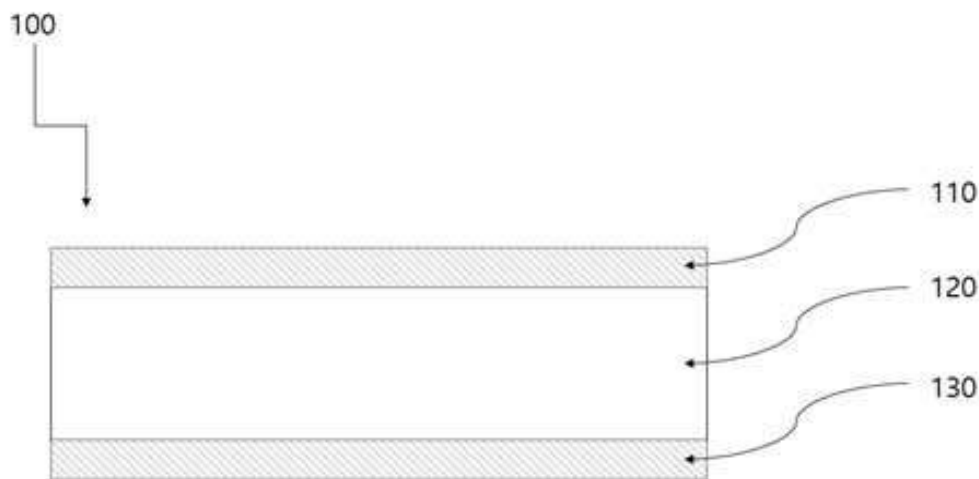
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 낮은 소비전력과 빠른 착색 속도를 가지는 전기변색 용액 조성물을 포함하는 전기변색 소자

(57) 요약

본 발명은 전기변색 조성물을 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 상기 전기변색 조성물은 서로 대응하는 상대 전극과 작동 전극 및 상기 상대 전극과 작동 전극 사이에 전기변색층이 위치하고, 상기 전기변색층은 0.01 내지 0.36이하의 산화 포텐셜을 갖는 하이드로퀴논계 유도체인 양성자 제공기를 함유하는 것을 특징으로 한다. 상기과 같은 본 발명에 따르면, 낮은 산화 포텐셜의 양성자 제공기를 적용한 전기변색 용액 조성물을 제공함으로써 빠른 착색 속도와, 낮은 소비 전력으로 유기발광소자의 수명 및 전기적, 광학적 특성이 크게 개선되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10052147
과제번호	20200223
부처명	경희대학교 산학협력단
과제관리(전문)기관명	한국디스플레이연구조합
연구사업명	미래 디스플레이 핵심기술개발사업(신한카드RND)
연구과제명	50:1 이상의 명실 명암비를 갖는 투명 OLED/전기변색소자 결합형 유기발광/반사형
하이브리드 디스플레이 응용기술 개발	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경희대학교산학협력단
연구기간	2015.06.01 ~ 2020.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711115746
과제번호	20200789
부처명	한국산업기술평가관리원
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전자정보디바이스 산업원천기술개발사업(디스플레이)
연구과제명	50:1 이상의 명실 명암비를 갖는 투명 OLED/전기변색소자 결합형 유기발광/반사형
하이브리드 디스플레이 응용기술 개발	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경희대학교산학협력단
연구기간	2015.06.01 ~ 2020.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

서로 대응하는 상대 전극과 작동 전극; 및

상기 상대 전극과 작동 전극 사이에 전기변색층이 위치하고,

상기 전기변색층은 0.01 내지 0.36이하의 산화 포텐셜을 갖는 하이드로퀴논계 유도체인 양성자 제공기를 함유하는 전기변색 조성물을 포함하는 전기변색 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 0.01 내지 0.36이하의 산화 포텐셜을 갖는 하이드로퀴논계 유도체인 양성자 제공기는 2,3-디메틸 하이드로퀴논(2,3-dimethyl hydroquinone; 2,3-DMHQ), 트리-메틸 하이드로퀴논(Tri-methylhydroquinone; Tri-MHQ), 1,4-디하이드록시나프탈렌(1,4-dihydroxynaphthalene; 1,4-DHNP), 2,3,5,6-테트라메틸하이드로퀴논(2,3,5,6-tetramethylhydroquinone), 및 2,5-디하이드록시벤조퀴논(2,5-dihydroxybenzoquinone; 2,5-DHBQ)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 인 것을 특징으로 하는 전기변색 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양성자 제공기는 트리-메틸 하이드로퀴논(Tri-methylhydroquinone, Tri-MHQ) 또는 1,4-디하이드록시나프탈렌(1,4-Dihydroxynaphthalene; 1,4-DHNP) 인 것을 특징으로 하는 전기변색 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양성자 제공기는 상기 전기변색 조성물 100 중량% 대비 4 내지 7 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기변색 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전기변색 조성물은 유기용매, 고분자 물질, 전해질 및 전기변색 염료를 포함하는 전기변색 소자.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 유기용매는 아미드(Amide)를 포함하는 유기용매, 에스테르(Ester)를 포함하는 유기 용매 및 카보네이트(Carbonate)를 포함하는 고리 화합물 유기 용매로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전기변색 소자.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 고분자 물질은 디옥시사이오펜 계 고분자(dioxythiophene based polymer) 및 폴리비닐 부티랄(polyvinyl butyral, PVB)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전기변색 소자

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 전해질은 과염소산리튬(LiClO₄), 과염소산나트륨(NaClO₄), 과염소산칼륨(KClO₄), 과염소산루비듐(RbClO₄)와 같은 과염소산의 알칼리금속염, 과염소산암모늄(NH₄ClO₄), 과염소산(HClO₄), 테트라-N-부틸암모늄 브로마이드(Tetra-N-Butylammonium Bromide), 테트라-N-부틸암모늄 클로라이드(Tetra-N-Butylammonium Chloride), 테트라-N-부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(Tetra-N-Butylammonium Tetrafluoroborate), 테트라-N-부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(Tetra-N-Butylammonium Hexafluorophosphate), 테트라-N-부틸암모늄 디하이드로젠트리플루오라이드(Tetra-N-Butylammonium Dihydrogen Trifluoride) 및 테트라-N-부틸암모늄 요오다이드(Tetra-N-butylammonium Iodide)로 이루어진 군에서 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 전기변색 소자.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 전기변색 염료는 아미노기(amino group)를 전자 도너 유닛(electron donor unit)으로 포함하는 벤조푸라논(benzofuranone)계 화합물인 류코 다이(leuco dye) 또는 비올로겐(viologen) 계열의 화합물인 것을 특징으로 하는 전기변색 소자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전기변색 소자는 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 의 활성 영역 당 소비전력이 0.74 내지 1.00 mW 인 것을 특징으로 하는 전기변색 소자.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 전기변색 소자는 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 의 활성 영역 당 구동 전압이 1.1 내지 1.00 V 인 것을 특징으로 하는 전기변색 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광 필터용 전기변색 소자에 관한 것으로 낮은 소비전력과 빠른 착색 속도를 가지는 전기변색 용액 조성물을 포함하는 전기변색 소자이다.

배경 기술

[0003] 종래에는 전기변색 염료로 TiO_2 와 비올로겐을 사용한 EC 디바이스를 이용해 외부의 광이 심하게 노출되는 환경에서 부분적으로 외부의 광을 차단해 주는 기술이 있다(Scientific Reports, 9, 2019, 15822). 이때의 소자의 성능은 픽셀의 사이즈가 $20 \times 10 \mu m^2$ 일 때, 구동 전압의 범위가 $\pm 2V$ 이고 optical density가 1.01, 착색 속도가 1.3 s 이다. 이때 Optical density가 1.01이라는 것은 착색 상태일 때 충분한 블랙 상태를 유지하지 못하는 단점이 있다는 것이다. 전기변색 염료인 비올로겐 유도체 및 대응전극물질로 류코 염료를 포함하는 전기변색 소자 또한 1.5 V의 구동전압에서 높은 optical density 수준을 보였지만 소색 시 필요한 전압이 3.5 V이고 완전히 소색하기까지 3분이 소요된다는 점에서 한계가 있다. 이전에 보고된 류코 염료를 사용한 전기변색 용액은 류코 염료(Leuco-dye)와 양성자 제공기, 고분자, 전해질 등으로 구성 되어있다. 상기의 전기변색 용액 구성으로 제작한 전기변색 소자의 성능은 Optical density =2 기준으로 구동 전압이 1.5 V, 소비전력이 2.77 mW, 착색 시간이 3 s 정도의 수준이었다. (Adv. Mater. Interfaces, 2019, 1900710) 비슷한 조성의 디바이스들 중에서도 빠른 수준의 착색 시간을 가지고 있어서 같은 류코 염료를 사용하는 디바이스들 중에서도 optical density와 구동전압 부분에서 최고의 디바이스 성능 수준을 내었지만 여전히 소비전력과 착색 시간 면에서 개선이 필요하다. 디바이스에서 낮은 소비전력은 디바이스의 수명 증대와 함께 제품 상용화에 있어 중요한 요소 중 하나이다. 더불어 착색 소요 시간 또한 짧은 시간 내에 이루어져야 실제 소비자가 본 디스플레이가 적용된 제품 사용 시 시야에 방해를 주지 않기 때문에 단축시켜야 할 요소이다. 구동 소비전력을 감소시키는 동시에 착색 시간을 개선시킨 본 발명은 기존에 전기변색 디바이스가 적용 되고 있는 스마트 조명, 스마트 윈도우 및 디스플레이 응용 프로그램과 같은 다양한 미래의 전자 광학 응용 프로그램의 발전에 더욱더 기여할 수 있을 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제 10-2018-0107866호, "전기변색 소자, 이를 포함한 표시 장치 및 전기변색 소자의 제조 방법"
- (특허문헌 0002) 한국 등록특허공보 제 10-1457564호, "전기변색을 이용한 디스플레이 장치"
- (특허문헌 0003) 한국 등록특허공보 제10-0943417호 "전기변색 비올로겐 유도체 및 대응전극물질 류코 염료를 포함하는 전기변색 소자 "

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 실시예는 전기변색 용액의 조성물에 낮은 산화 포텐셜의 양성자 제공기를 적용하여, 구동 속도가 향상된 전기변색 용액 조성물 제공하고자 한다.
- [0007] 본 발명의 실시예는 검정 염료를 포함하는 전기변색 용액의 조성물에 낮은 산화 포텐셜의 양성자 제공기를 적용함으로써 동일 전압에서 더 높은 광학밀도를 나타내어 이전 보다 진하고 선명한 검정색으로 구현할 수 있는 전기변색 용액 조성물을 제공하고자 한다.
- [0008] 본 발명의 실시예는 전기변색 용액 조성물을 제공함으로써 이전보다 구동 속도가 향상되면서 선명한 검정색을 나타낼 수 있는 전기변색 소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명에 따른 전기변색 소자는 서로 대응하는 상대 전극과 작동 전극 및 상기 상대 전극과 작동 전극 사이에 전기변색층이 위치하고, 상기 전기변색층은 0.01 내지 0.36이하의 산화 포텐셜을 갖는 하이드로퀴논계 유도체인 양성자 제공기를 함유하는 전기변색 조성물을 포함한다.
- [0011] 본 발명의 실시예에 따른 전기변색 소자에 따르면, 상기 0.01 내지 0.36이하의 산화 포텐셜을 갖는 하이드로퀴논계 유도체인 양성자 제공기는 2,3-디메틸 하이드로퀴논(2,3-dimethyl hydroquinone; 2,3-DMHQ), 트리-메틸

하이드로 퀴논(Tri-methylhydroquinone; Tri-MHQ), 1,4-디하이드록시나프탈렌(1,4-dihydroxynaphthalene; 1,4-DHNP), 2,3,5,6,-테트라메틸하이드로퀴논 (2,3,5,6-tetramethylhydroquinone)(0.24), 및 2,5-디하이드록시벤조퀴논 (2,5-dihydroxybenzoquinone; 2,5-DHBQ)(0.22) 으로 이루어진 군에서 선택된 하나 인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0012] 본 발명의 실시예에 따른 전기변색 소자에 따르면, 상기 양성자 제공기는 트리-메틸 하이드로퀴논(Tri-methylhydroquinone; Tri-MHQ) 또는 1,4-디하이드록시나프탈렌(1,4-dihydroxynaphthalene; 1,4-DHNP) 일 수 있다.

[0013] 본 발명의 실시예에 따른 전기변색 소자에 따르면, 상기 양성자 제공기는 상기 전기변색 조성물 100 중량% 대비 4 내지 7 중량% 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0014] 본 발명의 실시예에 따른 전기변색 소자에 따르면, 상기 전기변색 조성물은 유기용매, 고분자 물질, 전해질 및 전기변색 염료를 포함한다.

[0015] 본 발명의 실시예에 따른 전기변색 소자에 따르면, 상기 유기용매는 아마이드(Amide)를 포함하는 유기용매, 에스테르(Ester)를 포함하는 유기 용매 및 카보네이트(Carbonate)를 포함하는 고리 화합물 유기 용매로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0016] 본 발명의 실시예에 따른 전기변색 소자에 따르면, 상기 고분자 물질은 디옥시사이오펜 계 고분자(dioxythiophene based polymer) 및 폴리비닐 부티랄(polyvinyl butyral, PVB)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0017] 본 발명의 실시예에 따른 전기변색 소자에 따르면, 상기 전해질은 과염소산리튬(LiClO₄), 과염소산나트륨(NaClO₄), 과염소산칼륨(KClO₄), 과염소산루비듐(RbClO₄)와 같은 과염소산의 알칼리금속염, 과염소산암모늄(NH₄ClO₄), 과염소산(HClO₄), 테트라-N-부틸암모늄 브로마이드(Tetra-N-Butylammonium Bromide), 테트라-N-부틸암모늄 클로라이드(Tetra-N-Butylammonium Chloride), 테트라-N-부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(Tetra-N-Butylammonium Tetrafluoroborate), 테트라-N-부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(Tetra-N-Butylammonium Hexafluorophosphate), 테트라-N-부틸암모늄 디하이드로젠트리플루오라이드(Tetra-N-Butylammonium Dihydrogen Trifluoride) 및 테트라-N-부틸암모늄 요오드(Tetra-N-butylammonium Iodide)로 이루어진 군에서 하나 이상 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 실시예에 따른 전기변색 소자에 따르면, 상기 전기변색 염료는 아미노기(amino group)를 전자 도너 유닛(electron donor unit)으로 포함하는 벤조푸라논(benzofuranone)계 화합물인 류코 다이(leuco dye) 또는 비올로젠(viologen) 계열의 화합물인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 본 발명의 실시예에 따른 전기변색 소자에 따르면, 상기 전기변색 소자는 3×3 cm²의 활성 영역당 소비전력이 0.74 내지 1.00 mW 이하인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0020] 본 발명의 실시예에 따른 전기변색 소자에 따르면, 상기 전기변색 소자는 3×3 cm²의 활성 영역당 구동 전압이 1.1 내지 1.00 V 인 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 실시예에 따르면, 전기변색 용액의 조성물에 낮은 산화 포텐셜의 양성자 제공기를 적용한 전기변색 용액 조성물을 이용하여, 유기발광소자의 수명 및 전기적, 광학적 특성이 크게 개선되는 효과가 있다.

[0023] 본 발명의 실시예에 따르면, 빠른 착색 속도와, 낮은 소비 전력으로 높은 광학 밀도를 가지는 전기변색 용액 조성물을 적용한 전기변색 소자를, 스마트폰과 태블릿 PC, HMD, 등 휴대용 전자 기기뿐만 아니라 스마트 워치, 스마트 윈도우, 전자 종이 등의 디스플레이 및 옥외 광고용 디스플레이에 적용하여 시인성과 선명도를 증가 시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전기변색 소자의 단면도 이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전기변색 소자 및 대조군의 광학밀도(Optical density) 결과를 도시한 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 전기변색 소자에 구동 전압 인가 여부에 따른 전기변색 소자의 상태를 도시한 이미지이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 전기변색 소자 및 대조군에 구동전압 인가시 투과도가 80%까지 변화하는데 걸리는 착색 시간을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0028] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0029] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0030] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0031] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0032] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0033] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0034] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0035] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 전기변색 소자를 설명하기로 한다.
- [0036] 도 1을 참조하면, 전기변색 소자(100)는 작동 전극(110), 상대 전극(130) 및 전기변색 층(120)을 포함한다.
- [0037] 전기변색 소자(100)는 서로 대응하는 상대 전극(130)과 작동 전극(110) 및 상대 전극(130)과 작동 전극(110) 사이에 위치하는 전기변색층(120)을 포함한다.
- [0038] 상대 전극(130) 또는 작동 전극(110)에는 인듐 주석 산화물(Indium Tin Oxide), 불소 도핑 된 산화주석(Fluorine doped Tin Oxide), 인듐 아연 산화물(Indium Zinc Oxide), 전도성 고분자체, 탄소 나노 튜브(Carbon Nanotube), 그래핀(Graphene), 은 나노 와이어(Ag nano wire)와 같은 공지된 투명 전극을 제한 없이 사용할 수

있다. 바람직하게는 150nm의 투명 전극인 ITO가 도포된 유리를 사용하여 염료의 색이 투과되어 눈으로 전달되는데 방해가 되지 않는 투명한 전극일 수 있다.

[0039] 전기변색층(120)은 0.01 내지 0.36이하의 산화 포텐셜을 갖는 하이드로퀴논계 유도체인 양성자 제공기를 함유하는 전기변색 조성물을 포함한다. 이때 상기 전기변색 조성물은 유기용매, 고분자 물질, 전해질, 전기변색 염료 및 촉매를 포함하고, 이온성 액체를 더 포함할 수 있다.

[0040] 상기 0.01 내지 0.36이하의 산화 포텐셜을 갖는 하이드로퀴논계 유도체인 양성자 제공기는 2,3-디메틸 하이드로퀴논(2,3-dimethyl hydroquinone; 2,3-DMHQ), 트리-메틸 하이드로 퀸(Tri-methylhydroquinone, Tri-MHQ) 및 1,4-디하이드록시나프탈렌(1,4 Dihydroxynaphthalene, 1,4-DHNP), 2,3,5,6-테트라메틸하이드로퀴논(2,3,5,6-tetramethylhydroquinone), 2,5-디하이드록시벤조퀴논 (2,5-dihydroxybenzoquinone; 2,5-DHBQ) 으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으며, 보다 구체적으로는 상기 양성자 제공기는 트리-메틸 하이드로 퀸(Tri-methylhydroquinone; Tri-MHQ) 또는 1,4-디하이드록시나프탈렌(1,4 Dihydroxynaphthalene; 1,4-DHNP) 인 것을 특징을 할 수 있다.

[0041] 상기 양성자 제공기의 산화 포텐셜 값은 하기의 표 1에 정리하여 도시하였다.

표 1

양성자 제공기의 명칭	산화 포텐셜 값
2,3- dimethylhydroquinone; 2,3-DMHQ	0.36
Tri-methylhydroquinone; Tri-MHQ	0.30
1,4-Dihydroxynaphthalene; 1,4-DHNP	0.23
2,3,5,6-tetramethylhydroquinon	0.24
2,5-dihydroxybenzoquinone; 2,5-DHBQ	0.22

[0044] 또한 상기 양성자 제공기는 상기 전기변색 조성물 100 중량% 대비 4 내지 7 중량% 포함할 수 있으면 바람직하게는 4.4 ~ 6.4 중량%의 양성자 제공기를 사용할 수 있다. 상기 양성자 제공기가 상기 전기변색 조성물 100 중량% 대비 4.4 ~ 6.4 중량% 범위에 못 미치거나 넘어서는 경우 동일 전압 대비 응답속도 혹은 OD 개선 효과의 정도가 떨어진다.

[0045] 상기 양성자 제공기는 전기변색 염료, 특히 류코 전기변색 염료의 산화-환원 반응에 양성자를 제공하여 양성자의 확산 거리를 줄이고, 기존의 루이스 산-염기 반응이 아닌 브뢴스테드-로우리 산화환원 반응을 유도한다. 이때 전기변색 용액 내에서 양성자 제공기는 류코 염료보다 먼저 산화되어 류코 염료의 산화환원 반응을 돕는 역할을 한다. 따라서 본 발명 실시예에 따라 기존 에 보고된 양성자 제공기보다 더 낮은 산화 포텐셜을 갖는 양성자 제공기를 도입하여 우수한 착색 정도를 더 낮은 구동전압에서 구현하였다.

[0046] 상기 유기용매는 아미드(Amide)를 포함하는 유기용매인 N,N-디에틸아세트아미드 (N,N-Diethylacetamide), N,N-디메틸포름아미드 (N,N-Dimethylformamide)로 이루어진 군, 에스테르(Ester)를 포함하는 유기 용매인 2-에톡시에탄올(2-Ethoxyethanol), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran)로 이루어진 군 및 카보네이트(Carbonate)를 포함하는 고리 화합물 유기 용매인 아세톤 (acetone), 아세트산(acetic acid), 사이클로헥사논(Cyclohexanone)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상 일수 있다. 바람직하게는 상기 유기용매는 2-에톡시에탄올(2-Ethoxyethanol), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0047] 이때 상기 유기 용매는 류코 전기변색 염료, 전해질 및 양성자 제공기를 효과적으로 용해하는 것으로 전기변색 염료가 산화 환원 반응시 안정화 시키는 역할을 한다.

[0048] 상기 고분자 물질은 폴리비닐 부티랄(polyvinyl butyral,PVB), 디옥시사이오펜 계 고분자(dioxythiophene based polymer)인, 폴리에틸렌디옥시티오펜(Polyethylene dioxythiopene, PEDT), 폴리에틸렌디옥시티오펜:폴리스티렌술포네이트 (Poly(3,4-ethylene dioxythiophene) poly(styrenesulfonate); PEDOT:PSS) 및 폴리(3-헥실티오펜)(poly(3-hxylthiophene),P3HT)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0049] 이때 상기의 고분자 물질은 하전된 분자의 응집을 막고 매질을 점성이 있게 만들어 가공성을 좋게 한다.

[0050] 상기 전해질은 과염소산리튬(LiClO₄), 과염소산나트륨(NaClO₄), 과염소산칼륨(KClO₄), 과염소산루비듐(RbClO₄)와 같은 과염소산의 알칼리금속염, 과염소산암모늄(NH₄ClO₄), 과염소산(HClO₄), 테트라-N-부틸암모늄 브로마이드

트(Tetra-N-Butylammonium Bromide), 테트라-N-부틸암모늄 클로라이드(Tetra-N-Butylammonium Chloride), 테트라-N-부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(Tetra-N-Butylammonium Tetrafluoroborate), 테트라-N-부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(Tetra-N-Butylammonium Hexafluorophosphate), 테트라-N-부틸암모늄 디하이드로젠트리플루오라이드(Tetra-N-Butylammonium Dihydrogen Trifluoride) 및 테트라-N-부틸암모늄 요오드(Tetra-N-butylammonium Iodide)로 이루어진 군에서 하나 이상 포함할 수 있다. 이때 상기 전해질은 전도성이 우수하여 전기변색 염료의 산화-환원 반응을 가속시키는 역할을 한다.

[0051] 상기 전기변색 염료는 아미노기(amino group)를 전자 도너 유닛(electron donor unit)으로 포함하는 벤조푸라논(benzofuranone)계 화합물인 류코 다이(leuco dye) 또는 비올로젠(viologen) 계열의 화합물인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0052] 상기 류코 염료는 산화 환원을 통한 착색/탈색 특성을 가지고 있으며, 산화시에는 락톤 링이 열리면서 블랙 (혹은 RGB) 상태로 착색이 되고, 환원시에는 락톤 링이 닫히면서 투명 상태로 탈색되는 특성이 있다. 보다 자세하게는 류코 염료는 인가 전압에 따라 산화환원 반응을 통해 화합물의 락톤 고리의 개폐에 따른 컨주게이션 길이 변화로 가시광 영역의 변색이 일어 나며, 전압을 인가하면 락톤 링이 열리며 컨주게이션 길이가 길어지면서 변색이 일어난다. (Adv. Optical Mater. 2018, 1701382) 전압 인가 시, 류코 전기변색 염료가 양성자 제공기로부터 양성자를 받아 브린스테드 로우리 산화 반응을 통해 산화되어 착색되어 370 nm~ 780 nm의 적색, 녹색, 청색 및 가시광 영역의 빛을 구현하며, 역전압 인가 시 전기변색 염료는 환원되어 소색된다.

[0053] 이때 양성자 제공기로 사용되는 하이드로 퀴논은 전극 표면에서 2개의 전자를 잃고 2개의 양성자(proton)를 생성하여 벤조퀴논이 되는 반응을 통해 양성자 제공기(proton donor) 혹은 발전기(generator)의 역할을 하는 것이다.

[0054] 상기 양성자 제공기의 산화 포텐셜이 낮을 수록 동일한 포텐셜에서 더 많은 양의 양성자가 생성 되며. 이는 동일 전압에서 높은 광학밀도(Optical density)값을 달성하여 빠른 반응 속도로 나타나진다.

[0055] 상기 촉매는 페로센(Ferrocene, FC) 계열의 촉매일 수 있으며, 상기 페로센(Ferrocene, FC) 계열의 촉매는 페로센 (Ferrocene), N,N-디메틸아미노메틸페로센 (N,N-Dimethylaminomethylferrocene), 아세틸페로센 (Acetylferrocene)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 일수 있다.

[0056] 상기 이온성 액체는 류코 전기변색 염료의 이온 상태를 안정화시키기 위한 것으로, 1-부틸-1-메틸피롤리 디늄비스 (트리플루오로 메탄 설포닐) 이미드(1-butyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide; BMPBT), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움테트라플루오로보레이트 (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate;BMIT, 또는 1-헥실-3-메틸이미다졸리움테트라플루오로보레이트 (1-Hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate;HMIT)일 수 있다.

[0057] 상기 이온성 액체는 열적 안정성, 화학적 안정성, 낮은 용융점, 높은 이온 전도성, 적당한 점도 및 높은 극성을 제공하여 각 전기변색 염료를 안정화시키고 동일 구동 전압에서 변색 효율을 높일 수 있다.

[0059] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0061] 비교예 1.

[0062] 검은색의 류코 전기변색 염료(Black 100)를 3.6 wt%, 고분자 폴리머 PVB(polyvinyl butyral)를 8.8 wt%, 양성자 제공기 2,3- 디메틸하이드로퀴논 (2,3-Dimethylhydroquinone, 2,3-DMHQ)을 5.8 wt%, 전해질 테트라-N-부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(Tetra-N-Butylammonium Tetrafluoroborate, TBTF)를 1.5 wt%, 유기용매 2-에톡시에탄올(2-Ethoxyethanol, 2-EE)을 78.8 wt%, FC(Ferrocene) 계열의 촉매인 페로센(Ferrocene) 1.5 wt%를 포함하는 전기변색 염료 조성물을 제조하여 준비하였다.

[0063] 이후 150 nm 두께의 ITO 박막이 형성된 0.7 mm 두께의 유리 기판을 세척하여 준비한 후, 70 um 두께의 플라스틱 스페이서 필름을 이용하여 3 cm × 3 cm 넓이의 활성 영역을 형성하였다. 상기 활성 영역에 미리 준비한 상기 전기변색 염료 조성물을 주입하고, ITO 박막이 형성된 유리 기판을 이용하여 얇은 후 클램프로 고정하여 전기변색 소자를 형성하였다.

[0065] 실시예 1.

[0066] 상기 비교예 1과 동일하게 수행하되, 상기 전기변색 염료 조성물의 상기 양성자 제공기를 트리-메틸 하이드로 퀸논(Tri-methylhydroquinone; Tri-MHQ)으로 수행한다

[0068] 실시예 2.

[0069] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 상기 전기변색 염료 조성물의 상기 양성자 제공기를 1,4-디하이드록시나 프탈렌(1,4-dihydroxynaphthalene; 1,4-DHNP) 으로 수행한다.

[0070] 상기 비교예1, 실시예 1 및 실시예 2 에 따라 제조된 전기변색 소자의 전기변색 용액 조성물의 조성을 하기와 같이 정리하여 표 2에 도시한다.

표 2

구분	용매	염료	폴리머	양성자 제공기 /산화포텐셜	전해질	촉매
비교예 1	2-EE (78.8 wt%)	Black 100 (3.6 wt%)	PVB (8.8 wt%)	2,3-DMHQ (5.8 wt%)/0.36	TBTF (1.5wt%)	Fc (1.5wt%)
실시예 1	2-EE (78.8 wt%)	Black 100 (3.6 wt%)	PVB (8.8 wt%)	Tri-MHQ (5.8 wt%)/0.30	TBTF (1.5wt%)	Fc (1.5wt%)
실시예 2	2-EE (78.8 wt%)	Black 100 (3.6 wt%)	PVB (8.8 wt%)	1,4-DHNP (5.8 wt%)/0.23	TBTF (1.5wt%)	Fc (1.5wt%)

[0073] 특성평가 1.

[0074] 상기 비교예1, 실시예 1 및 실시예 2 에 따라 제조된 전기변색 소자를 구동하는데 필요한 구동 전압을 측정한다. 전기변색 염료가 착색되어 구동소자의 optical density (OD) 값이 평균 2 이상을 달성하였을 때의 전압을 구동전압이라 한다.

[0075] 측정결과는 하기 표 3에 도시한다.

표 3

	구동 전압
비교예 1	1.5V
실시예 1	1.1V
실시예 2	1.0V

[0077] 상기 표 3를 참조하면 비교 예 1의 구동 전압과 실시예 1 및 실시예 2의 구동 전압을 비교하였을 때 약 0.5 V 정도 낮아진 1.0~1.1 V 수준에서 우수한 착색 정도를 달성함을 보여주었다. 이는 낮은 산화 포텐셜의 양성자 제공기를 적용한 실시예 1 및 2에서 낮은 구동전압으로 우수한 착색 효과가 나타남을 알 수 있다.

[0079] 특성평가 2.

[0080] 상기 비교예1, 실시예 1 및 실시예 2 에 따라 제조된 전기변색 소자에 1.0V의 동일한 구동 전압을 적용했을 때 광학 밀도(Optical density)를 측정 하였으며, 실시예 2의 구동 전압 인가 여부에 따른 착색 변화를 확인하였다.

[0081] 광학 밀도(Optical density) 측정결과는 도 2에 도시하며, 구동 전압 인가 여부에 따른 착색 변화는 도 3에 도시한다.

[0082] 상기 도 2를 참조하면 산화포텐셜이 더 낮은 양성자 제공기로 대체하여 소자를 제작한 결과 비교예 1에 비해 보다 낮은 전압에서도 충분한 Black을 구현할 수 있다는 결과를 알 수 있다. 상기 표 3이 평균 OD값 2 이상을 달성 하였을 때의 전압을 나타낸다면, 도 2는 동일 전압일 때 구현되는 OD값을 나타낸다.

[0083] 상기 도 3을 참조하면 전압을 인가하지 않았을 때는 도 3a와 같이 투명 상태였던 전기변색 소자가 구동전압 인가 후 도 3b와 같이 검은색으로 착색되었음을 확인 할 수 있다.

[0085] 특성평가 3.

[0086] 상기 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 전기변색 소자의 착색 속도를 측정한다. 이때 측정 기준은 각각의 전기변색 소자의 구동전압 인가 시 최초의 상태에서 시간에 따른 투과도 및 투과도가 80%까지 변화하는데 걸리는 시간 간격을 측정한다.

[0087] 시간에 따른 투과도 변화는 도 4에 도시하며, 투과도가 80%까지 변화하는데 걸리는 시간 간격은 하기 표 4에 도시한다.

표 4

	착색 속도
비교예 1	3.05 s
실시예 1	2.80 s
실시예 2	1.35 s

[0089] 상기 도 4와 표 4을 참조하면, 실시예 1과 실시예 2는 비교예 1 보다 더 낮은 산화 포텐셜을 갖는 양성자 제공기를 도입함으로써 이는 더 빠른 착색 속도를 나타나는 효과로 이어짐을 확인할 수 있다.

[0091] 특성평가 4.

[0092] 상기 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 전기변색 소자의 구동전압 인가 시 소비되는 전력을 측정한다.

[0093] 측정결과는 하기 표 5에 도시한다.

표 5

	구동 전압	소비전력
비교예 1	1.5 V	1.53 mW
실시예 1	1.1 V	1.00 mW
실시예 2	1.0 V	0.74 mW

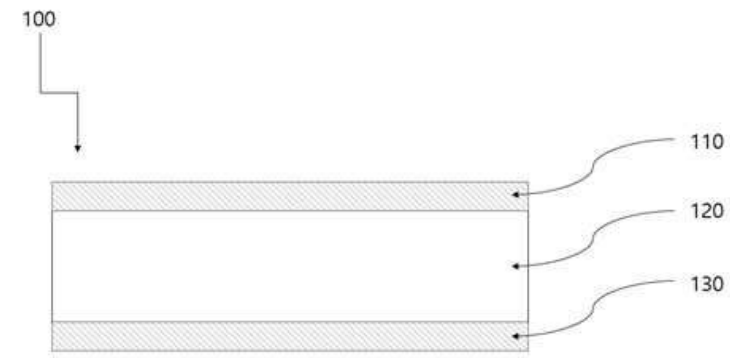
[0095] 상기 표 5를 참조하면, 낮아진 구동 전압만큼 소비전력 또한 괄목할 만큼 낮아진 수치를 확인 할 수 있다.

부호의 설명

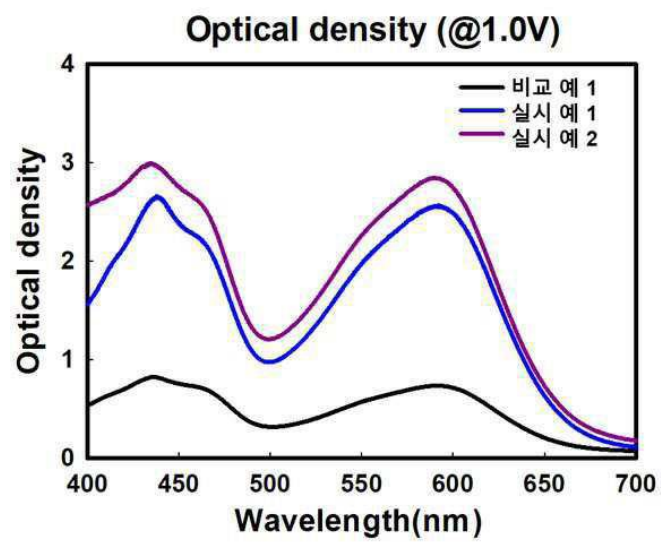
[0097] 100: 전기변색 소자 110: 작동 전극
120: 전기변색 층 130: 작동 전극

도면

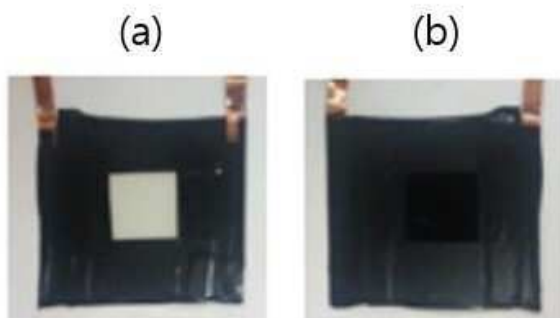
도면1



도면2



도면3



도면4

