



- (51) 국제특허분류:
H01G 11/56 (2013.01) H01G 11/00 (2013.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/004471
- (22) 국제출원일: 2016년 4월 28일 (28.04.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0087729 2015년 6월 19일 (19.06.2015) KR
- (71) 출원인: 경북대학교 산학협력단 (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 41566 대구시 북구 대학로 80 (산격동, 경북대학교), Daegu (KR).
- (72) 발명자: 김영규 (KIM, Young Kyoo); 42114 대구시 수성구 청수로 261, 1416 동 205 호 (황금동, 캐슬골드파크 4 단지), Daegu (KR). 김화정 (KIM, Hwa Jeong); 42114 대구시 수성구 청수로 261, 1416 동 205 호 (황금동, 캐슬골드파크 4 단지), Daegu (KR). 이혜나 (LEE, Hye Na); 42918 대구시 달성군 다사읍 죽곡 1길 42, 102 동 1202 호 (대설역 e편한세상아파트), Daegu (KR).

(74) 대리인: 김성현 (KIM, Sung-Hyun); 47504 부산시 연제구 중앙대로 1255, 7층(거제동) 아너스특허법률사무소, Busan (KR).

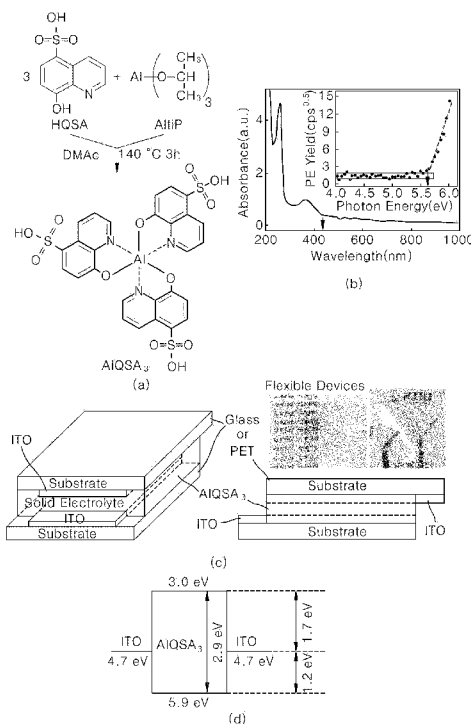
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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, 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).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ELECTROCHEMICAL DEVICE USING ORGANIC-METAL COMPLEX COMPOUND CAPABLE OF PERFORMING AQUEOUS SOLUTION PROCESS

(54) 발명의 명칭 : 수용액 공정이 가능한 유기-금속 착체 화합물을 이용한 전기화학 소자



(57) Abstract: The present invention relates to an electrochemical device using an organic-metal complex compound capable of performing an aqueous solution process and, specifically, to an electrochemical device comprising a lower substrate, an anode, a solid electrolyte, a cathode, and an upper substrate, which are sequentially layered, wherein the solid electrolyte is an organic-metal complex compound.

(57) 요약서: 본 발명은 수용액 공정이 가능한 유기-금속 착체 화합물을 이용한 전기화학 소자에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명은, 하부 기판; 부극; 고체전해질; 정극; 상부 기판이 순차적으로 적층되고, 상기 고체전해질은 유기-금속 착체 화합물인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자에 관한 것이다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 수용액 공정이 가능한 유기-금속 착체 화합물을 이용한 전기화학 소자

기술분야

- [1] 본 발명은, 수용액 공정이 가능한 유기-금속 착체 화합물을 이용한 전기화학 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 수용액 공정이 가능한 유기-금속 착체 화합물을 고체전해질로 포함하는 전기화학 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전기 2중층 커패시터는 분극성 전극으로 이루어지는 정극 및 부극과, 이들 양극을 가로막는 세퍼레이터를 외장 케이스내에서 교대로 적층하고, 전해액(전해질을 용액에 녹인 것이나, 이온성 액체 등)을 함침해서 구성되어 있고, 상기 전해액중에 있어서 분극성 전극의 표면에 형성되는 전기 2중층의 정전용량을 이용한 차세대 축전지이다. 현재, 일반적으로 사용되고 있는 전기 2중층 커패시터로서 주로 활성탄을 사용해서 구성되는 분극성 전극을 갖고, 주로 프로필렌카보네이트(PC) 등의 유기용제로 이루어지는 전해액을 사용한 것이 있다. 이러한 전기 2중층 커패시터는 알루미늄 콘덴서와 같은 일반의 커패시터에 비해 매우 큰 정전용량이 얻어지는 것이 특징이며, 휴대 전화나 디지털 카메라 등의 전자기기의 백업용의 용도나, 가전기기나 커피기의 전력저장, 자동차의 아이돌스톱시의 시동용 전원, 하이브리드 자동차의 전원, 풍력이나 태양광 발전의 피크 셰이빙이나 평준화를 위한 전력 저장용의 용도까지 폭넓은 이용이 시작되고 있고, 에너지 절약이나 탄산 가스의 삭감에 도움이 되는 키 디바이스로서 기대되고 있다.
- [3] 한편, '초박형 유연한(플렉시블) 형상'은 스마트폰, 노트북, TV 등 전자 시스템의 최신 트렌드이다. 이러한 유연 전자 시스템을 수행하기 위해서, 전자 시스템 내 모든 구성 요소는 반복 굽힘 작업에서 유연하고 내구성이 있어야 한다. 따라서 이러한 유연한 전자 소자는 액체 또는 젤과 같은 성분을 함유하는 장치에서 치명적인 고장이 예상되기 때문에 완벽한 고체 상태에서 작동하는 것이 요구된다. 이러한 맥락에서, 유기 발광 소자(OLED), 유기 태양 전지(OSCs), 유기 박막 트랜지스터(OTFTs), 유기 메모리 장치(OMDs) 등의 유연한 고분자 막 기판과 유기 박막을 이용하는 유기 전자 장치에 관한 다양한 연구가 시도 및 계속되고 있다.
- [4] 그러나, 액체 또는 젤형 전해질은, 배터리와 커패시터를 포함하는 복잡한 에너지 저장 소자에 여전히 사용되고, thio-LISICON ($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$), Li_2NaPO_4 (nalipoite structure)와 같은 무기 고체-상태 전해질과 $\alpha\text{-60Li}_2\text{S} \cdot 40\text{SiS}_2$ 도 개발되었다. 이러한 무기 전해질은 본질적인 취성으로 인해 유연한 장치에 사용될 수 없다. 또한 수용액, 유기 용액 및 이온성 액체와 같은 액체 전해질의

경우, 통상적으로 독성 및 부식성을 갖는 전해액의 누출을 방지하기 위한 어려운 밀봉 프로세스 때문에 장치를 소형화하는데 본질적인 한계가 있다.

- [5] 지금까지 "고체 전해질"을 주장하는 대부분의 보고는 양성자 전도성 고분자 겔 전해질, 리튬 이온 겔 고분자 전해질 및 알칼리성 겔 고분자 전해질로 겔형 전해질을 채용하였다. 이러한 겔형 전해질은 액체 전해질과 비교하여 개선된 가공성을 제공할 수 있긴 하나 여전히 액체 전해질로서 잠재적인 단점을 가지는 액체 성분이 포함되어 있다. 따라서, 초박막/유연 전기화학 소자를 구현하기 위해서는 임의의 액체 성분을 포함하지 않고 완벽한 고체 상태 전해질의 개발이 요구되고 있다.
- [6] 관련하여 전기 이중층 커패시터로서 고체 전해질을 사용하여 막상의 유전체와 막상의 내부 전극이 교대로 적층되어 있는 유기계 박막 커패시터로서, 예를 들면, 스티롤 콘덴서, 폴리에스테르 콘덴서(마일러 콘덴서), 폴리프로필렌 콘덴서, 테플론(등록상표) 콘덴서, 폴리페닐렌설파이드 콘덴서 등이 보고되어 있으나, 모두 전극을 구성하는 재료가 100°C 전후의 온도에서 분해됨과 아울러, 전기 용량이 충분하지 않다는 문제점이 있다.
- [7] 또한 완전한 고체 전해질은 기존의 제조 공정에서 독성 용매를 사용하는 환경 문제를 고려하여 용매로 물을 이용한 용액 가공성이 요구된다. 대규모 합성에서 재현가능한 명확하게 정의된 저분자 전해질은, 전해질의 나노층의 두께 방향으로 약간의 분자가 요구되는 나노스케일 에너지 저장 장치에서 장치의 소형화에 실제적으로 바람직하다.

발명의 상세한 설명

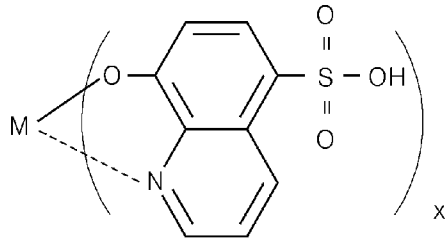
기술적 과제

- [8] 이에, 본 발명에서는 상기와 같은 기술을 감안하여, 에너지 저장시 양성자 이온을 보호하고 물에의 용해도를 높여 수용액 공정이 가능한 완전한 고체 전해질로서 분자당 3개의 술폰산기를 갖는 저분자 유기-금속 착체 화합물을, 대량생산이 가능하도록 1단계 반응으로 합성하고, 에너지 저장장치로서 충분한 전기용량을 가짐을 확인하였다.
- [9] 따라서 본 발명은, 상기 저분자 유기-금속 착체 화합물을 고체전해질로 포함하는 전기화학 소자를 제공하는 것을 그 해결과제로 한다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은
- [11] 하부 기판; 부극; 고체전해질; 정극; 상부 기판이 순차적으로 적층되고,
- [12] 상기 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 유기-금속 착체 화합물인 것을 특징으로 하는, 전기화학 소자:
- [13] [화학식 1]

[14]



[15] (단, 상기 식에서,

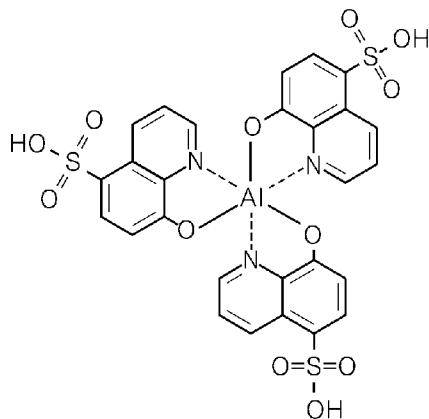
[16] M은 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Pt, Mo, Ru, Rh, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Fe, Cu, Pb, Zn, Sm, Mn, Co, Ni, W, Re, Os, Ir, Nd, Eu, Gd, Sn, V, Hg, Al, Cr, Fe, Bi, In, Ga, B, Pd, Ge, Si, Ti, Zr, As 및 Sb 중에서 선택되는 금속이고, x는 1 내지 5의 정수이다.)

[17] 바람직하게는 본 발명에 있어서, 상기 유기-금속 착체 화합물은 금속 원료 물질과, 8-히드록시퀴놀린-5-설폰산(8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid, HQSA)의 축합반응으로 제조되는 것을 특징으로 한다.

[18] 또한 본 발명에 있어서, 상기 유기-금속 착체 화합물은, 하기 화학식 3으로 표시되는 트리스(8-히드록시퀴놀린-5-설폰산)알루미늄
(tris(8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid) aluminum, AlQSA₃)인 것을 특징으로 한다:

[19] [화학식 3]

[20]



[21] 또한 본 발명에 있어서 바람직하게는, 상기 고체 전해질은 상기 유기-금속 착체 화합물은 수용액공정에 의한 습식 코팅으로 형성된 플렉시블 필름 형상인 것을 특징으로 한다. 더욱 바람직하게는 상기 전기화학 소자는 플렉시블 필름 형상인 것을 특징으로 하는, 플렉시블 전기화학 소자인 것을 특징으로 한다.

[22] 또한 본 발명에 있어서 바람직하게는, 상기 전기화학 소자는 에너지 저장 소자이고, 더욱 바람직하게는 전기 이중층 커패시터인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[23] 상기 본 발명에 따른 유기-금속 착체 화합물은 에너지 저장시 양성자 이온을 보호하고 물에의 용해도를 높여 수용액 공정이 가능한 완전한 고체 전해질로서 적용가능하며, 에너지 저장 장치로서 충분한 전기용량을 나타내는 효과가 있다. 또한 본 발명에 따른 유기-금속 착체 화합물은 대량생산이 가능하도록 1단계 반응으로 합성할 수 있는 장점이 있고, 수용액 공정에 의함에 따라 친환경적

공정을 적용할 수 있으면서 소자의 소형화는 물론, 플렉시블 소자로 적용가능한 장점이 있다.

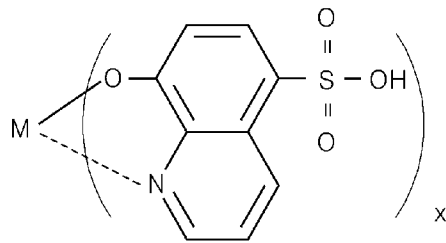
도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 (a) 본 발명의 일 실시예에 따른 유기-금속 착체 화합물 $AlQSA_3$ 의 합성 메카니즘, (b) 석영 기판 위에 코팅 된 $AlQSA_3$ 필름의 광 흡수 스펙트럼 (c) 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 $AlQSA_3$ 를 포함하는 전고체 상태 필름 커패시터의 구조 및 (d) 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 커패시터의 평면 에너지 밴드 다이어그램을 나타낸 것이다.
- [25] 도 2는 (a) $AlQSA_3$ 필름 커패시터(두께 = $10\mu m$)의 임피던스 스펙트럼(0 V)를 나타낸 것(Nyquist plot은 붉은 점선으로 표시), (b) 주사 속도를 달리한 $AlQSA_3$ 필름 커패시터의 순환전압전류(CV) 곡선을 나타낸 것, (c) $AlQSA_3$ 필름 커패시터의 주사 속도에 따른 비용량(CS)을 로그스케일로 나타낸 것(삽입그림은 선형 스케일로 나타냄)이다.
- [26] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 $AlQSA_3$ 필름 커패시터에서 전류 밀도가 (a) $4\mu A/cm^2$, (b) $20\mu A/cm^2$ 일 때, 충전시간에 따른 정전류 충/방전 곡선을 나타낸 것이다.
- [27] 도 4는 본 발명의 일 실시예에서 도 3과 동일한 조건에서 단일 충/방전 곡선을 나타낸 것이다.
- [28] 도 5는 (a) $AlQSA_3$ 필름 커패시터의 $4\mu A/cm^2$ 에서 5s 동안 자기-방전 특성, (b) $2\mu A/cm^2$ 에서 100s 간 충전 후의 강제-방전 특성을 나타낸 것이다.
- [29] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 $AlQSA_3$ 필름 커패시터에서, $AlQSA_3$ 의 가능한 충/방전 상태를 모식화하여 나타낸 것이다.
- [30] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 $AlQSA_3$ 필름 커패시터의 (a) 0° , 45° , 90° 및 180° 로 굽힌 유연성 시험 사진, (b)는 주사속도 $5 V/s$ 일 때 0° , 45° , 90° 및 180° 의 굽힘각에 따른 CV 곡선, (c) $2\mu A/cm^2$ 의 전류밀도에서 180° 로 200회 및 500회 굽힘 후 $AlQSA_3$ 필름 커패시터의 충/방전 특성을 나타낸 것이다.
- [31] 도 8은 공기(표준 대기압) 조건에서 유연한 $AlQSA_3$ 필름 커패시터의 안정성을 나타낸 것으로, (a) 주사속도 $5 V/s$ 로 시험시간 0, 144, 260 h로 하였을 때 CV 곡선, (b) 0 V에서 시간의 함수로서 전류 밀도의 변화를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [32] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [33]
- [34] 일 양태로서 본 발명은,
- [35] 하부 기판; 부극; 고체전해질; 정극; 상부 기판이 순차적으로 적층되고, 상기 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 유기-금속 착체 화합물인 것을 특징으로 하는, 전기화학 소자를 제공한다:
- [36] [화학식 1]

[37]



[38] (단, 상기 식에서,

[39] M은 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Pt, Mo, Ru, Rh, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Fe, Cu, Pb, Zn, Sm, Mn, Co, Ni, W, Re, Os, Ir, Nd, Eu, Gd, Sn, V, Hg, Al, Cr, Fe, Bi, In, Ga, B, Pd, Ge, Si, Ti, Zr, As 및 Sb 중에서 선택되는 금속이고, x는 1 내지 5의 정수이다.)

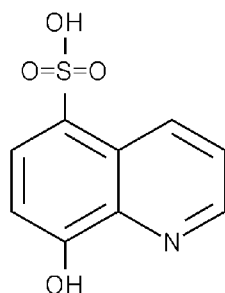
[40] 상기 본 발명의 유기-금속 착체 화합물은 분자 내 술폰산기를 가짐으로써 물에의 용해도가 최대화될 수 있어, 뛰어난 수용성 및 필름 형성 특성을 나타내고, 에너지 저장시 양성자 이온을 보호할 수 있는 특징을 가진다. 따라서 본 발명의 유기-금속 착체 화합물은 고체 전해질로서 제공될 수 있다.

[41] 이 때, 상기 착체를 형성하는 금속이온은 1 내지 5가의 이온으로서, 금속이온에 따라 상기 화합물은 1 내지 5개의 술폰산기를 갖게 된다. 바람직하게는 상기 1가 금속이온은 Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Fr⁺, Pt⁺, Mo⁺, Ru⁺ 및 Rh⁺ 중에서 선택되는 어느 하나이고, 2가 금속이온은 Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ra²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Sm²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, W²⁺, Re²⁺, Os²⁺, Ir²⁺, Nd²⁺, Eu²⁺, Gd²⁺, Sn²⁺, V²⁺ 및 Hg²⁺ 중에서 선택되는 어느 하나이며, 3가 금속이온은 Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Bi³⁺, In³⁺, Ga³⁺ 및 B³⁺ 중에서 선택되는 어느 하나이다. 또한 4가 금속이온은 Pd⁴⁺, Ge⁴⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺ 및 Zr⁴⁺ 중에서 선택되는 어느 하나이고, 5가 금속이온은 As⁵⁺, Sb⁵⁺ 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[42] 또한 상기 본 발명의 유기-금속 착체 화합물은, 금속 원료 물질과 하기 화학식 2를 갖는 8-히드록시퀴놀린-5-설폰산을 1단계 축합반응으로 제조되는 것을 특징으로 한다.

[43] [화학식 2]

[44]

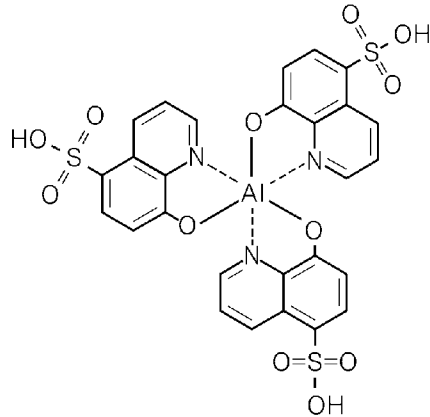


[45] 상기 금속 원료 물질은 금속 이온을 포함하는 원료 물질로서, 특히 알루미늄 원료 물질을 이용할 수 있다. 이러한 알루미늄 원료물질의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 알루미늄 트리이소프로폭사이드 들 수 있다.

- [46] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 에너지 저장시 양성자 이온을 보호하고, 물에의 용해도를 최대화하기 위하여 분자당 3개의 술폰산기를 갖도록, 알루미늄 트리이소프로폭사이드(AltiP) 및 8-히드록시퀴놀린-5-설폰산(HQSA)의 1단계 축합 반응으로 트리스(8-히드록시퀴놀린-5-설폰산) 알루미늄(tris(8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid) aluminum, AlQSA₃)을 합성하였다.
- [47] 따라서 본 발명의 유기-금속 착체 화합물은 하기 화학식 3을 갖는 AlQSA₃일 수 있다.

[48] [화학식 3]

[49]



- [50] 또한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 합성된 AlQSA₃가 뛰어난 수용성 및 필름 형성 특성을 나타내고, 이를 고체 전해질로 하여 전고체형 전기 이중층 커패시터를 제작하였을 때, 양성자 이온을 보호함에 따라 안정적인 충/방전 특성을 나타냄을 확인하였다. 또한, ITO-코팅 PET 필름 기판을 이용하여 전고체 커패시터를 제작하였을 때, 180°까지 굽힘 성능을 나타냄은 물론 공기 중에서의 안정성을 나타내어, 플렉시블 전기화학 소자로서 적용될 수 있음을 확인하였다.
- [51] 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 상기 유기-금속 착체 화합물은 술폰산기를 포함함에 따라 에너지 저장시 양성자 이온을 보호함은 물론 물에의 용해도를 최대화하여 수용액 공정이 가능한 특징을 가지고 플렉시블한 전기화학 소자에 적용가능한 고체 전해질로서 우수한 전기화학 특성을 나타낸다.
- [52] 따라서 본 발명의 전기화학소자는 상기 유기-금속 착체 화합물을 고체 전해질로 포함할 수 있고, 상기 고체 전해질은 유기-금속 착체 화합물이 수용액 공정에 의하여 습식 코팅하여 필름 형상일 수 있다. 이 때, 상기 전기화학 소자를 구성하는 기판, 전극이 필름 형상으로 형성됨으로써, 플렉시블 전기화학 소자를 제공할 수 있게 된다. 또한 상기 전기화학 소자는 에너지 저장 소자로서 적용될 수 있고, 특히 전기 이중층 커패시터로서 적용될 수 있다.
- [53]
- [54] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 상세히 설명하기로 하나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [55]

[56] <실시예>

[57] AIQSA₃의 합성

[58] 알루미늄 트리이소프로폭사이드(Aluminum triisopropoxide, AltiP 0.61g, Sigma-Aldrich) 및 8-히드록시퀴놀린-5-설폰산(8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid, HQSA, 2.03g, Sigma-Aldrich)을 N,N-디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide, DMAc, 10ml, Sigma-Aldrich)에 용해하고, 완전하게 용해시키기 위해 10분동안 교반하였다. 용액을 100 °C까지 가열하고 이 온도에서 6시간 유지하였다. 용액을 냉각함으로써 반응을 종결시킨 후, 이소프로필알콜(IPA, 99.5 %)을 침전물의 생성을 위해 용액에 첨가하였다. 여과 과정은 석출물을 분리하고, 추가적으로 세척-침전 과정을 정제를 위해 반복하였다. 최종 생성물(고체)은 24 시간 동안 75 °C의 진공 오븐에서 건조시켰다. 마지막으로 건조된 분말은 트리소(8-히드록시퀴놀린-5-설폰산)알루미늄(tris(8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid) aluminum, AIQSA₃)로, 노란색(수율 = 87 %)을 나타냈다.

[59] 상기에서 합성된 AIQSA₃ 분말의 화학조성은 원소 분석기(EA, Flash 2000, Thermo Fisher) 및 ICP 질량분석기(ICP-MS, Optima 7300DV, Perkin Elmer)로 분석하였다: 원자(calculated, measured) for C₂₇H₁₈N₃S₃Al₁ (mass = 699.62) = C (46%, 43%); H (2.5%, 4.2%); N (6%, 7.2%); S (13%, 10.7%); Al (13%, 10.7%).

[60] 필름 및 장치의 제조

[61] 10μm 두께의 필름의 제조시, AIQSA₃ 분말은 20 mg/ml의 농도로 탈이온수에 용해시켰고, 30μm 두께의 필름은 45 mg/ml의 농도로 용해시켜 제조하였다. AIQSA₃ 필름은 광 흡수 및 광전자 수율 스펙트럼의 측정을 위해 석영 또는 유리 기판 상에 습식 코팅하였다.

[62] 또한 커패시터 장치를 제조하기 위하여, ITO-코팅 유리 기판(시트 저항 값 = 10Ω/□)은 포토 리소그래피/에칭 공정에 의해 ITO 스트립 전극으로 패터닝하였다. 패터닝된 ITO-유리 기판은 아세톤과 이소프로필알콜로 세척하고, 마지막으로 질소 흐름으로 건조시켰다. ITO 코팅된 폴리(에틸렌테레프탈레이트)(PET) 기판은 동일한 공정으로 패터닝하였다. AIQSA₃ 필름을 ITO-유리 또는 ITO-PET 기판에 습식 코팅하고, 20분 동안 80 °C에서 건조시켰다. 그리고나서 또다른 ITO-유리 또는 ITO-PET 기판을, 하부 기판 상에 코팅된 AIQSA₃ 필름의 상부에 적층시켰다. 적층된 장치는 진공 오븐으로 이동시켜 75°C에서 24 시간 동안 유지하여 잔여 물 분자를 제거하고 AIQSA₃ 필름과 ITO 전극 간 밀착성을 향상되도록 하였다.

[63] 측정

[64] 용액 및 필름의 광 흡수 스펙트럼은 UV-Vis 분광계(Optizen 2120 UV, Mecasys)를 이용하여, 광전자(PE) 수율 분광계(AC-2, Hitachi High Tech)는 AIQSA₃ 필름의 이온화 포텐셜을 측정하기 위해 사용하였다.

[65] AIQSA₃ 필름의 임피던스 스펙트럼은 임피던스 분석기(Versastat 4, Ametek,

Inc., Berwyn, PA, USA)를 이용하여 측정하였다.

- [66] 커패시터 성능은 다기능 전위계(Keithley 2636b)를 이용하여 정전위 및 정전류 모드에서 측정하였다.
- [67]
- [68] 이하, 실시예의 결과를 도면을 참고하여 설명하기로 한다.
- [69] 도 1a는 상기 실시예에 따른 합성 메카니즘을 나타낸 것으로, 금속 킬레이트 착물 트리스(8-히드록시퀴놀린-5-설폰산)알루미늄(AlQSA_3)은, 3 시간 동안 140°C 에서 8-히드록시퀴놀린-5-설폰산(HQSA)과 알루미늄 트리이소프로폭사이드(AltiP)의 한 단계 반응으로 합성하였다.
- [70] 반응 중에 이소프로필 알코올(IPA)은 HQSA의 수산기와 AltiP 의 이소프로폭사이드기의 반응으로 생성되었다. 얻어진 황색을 띠는 분말(AlQSA_3)을 탈이온수에 용해하고 유리 또는 석영 기판 위에 스핀 코팅(또는 블레이드 코팅)하여, 장치 구성시 AlQSA_3 의 에너지 밴드(레벨)을 이해하기 위해 전자 구조를 분석하였다.
- [71] 도 1b는 석영 기판 위에 코팅 된 AlQSA_3 필름의 광 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이며, 삽입된 그림은 광전자 (PE) 수율 스펙트럼을 나타내었다. 이를 참고하면, AlQSA_3 필름 430nm 부근에서 광학 흡수단을 나타내었다. 이는 2.9 eV의 밴드갭 에너지에 해당하는 것으로, HOMO에너지는 광전자 수율 스펙트럼의 시작점에서 교정 후 5.9 eV로 얻어졌다. 마지막으로 AlQSA_3 필름의 LUMO 에너지 수준은 밴드갭 에너지 및 HOMO 에너지 값에서 3.0eV로 결정되었다.
- [72] 또한, 도 1c에 나타낸 바와 같이, 두 개의 ITO 필름 전극 사이에 AlQSA_3 필름을 위치시켜 전 고체 상태 커패시터를 제조하였다.
- [73] 도 1d는 커패시터의 평면 에너지 밴드 다이어그램을 나타낸 것(단, 에너지 값의 "-"는, 다이어그램의 혼잡을 피하기 위해 생략됨.)으로, 이를 참고하면 상기 제조된 커패시터는 ITO의 일함수와 AlQSA_3 의 전자 구조에 따라 평면 에너지 밴드 다이어그램이 구축된다. 구체적으로, 에너지 밴드 다이어그램은, AlQSA_3 필름에 ITO 전극으로부터 정공 주입을 위한 에너지 장벽은 약 1.2eV이고, 반면 전자 주입을 위한 에너지 장벽은 약 1.7 eV임을 보여준다. 이는 장치 구조에서 충전 상태는, 전위가 AlQSA_3 의 두께에 따라 전위가 최대 1.2V 더 높을 때의 정전위 모드에서 외부 전하 캐리어에 영향을 받음을 의미한다.
- [74]
- [75] 다음으로, 전해질로서 AlQSA_3 필름의 성능을 확인하기 위하여 0V에서 최대 2MHz까지 주파수를 변화시켜 임피던스 스펙트럼을 측정하였다.
- [76] 도 2(a)는 AlQSA_3 필름 커패시터(두께 = $10\mu\text{m}$)의 임피던스 스펙트럼(0 V)를 나타낸 것(Nyquist plot은 붉은 점선으로 표시)으로, 이를 참고하면 높은 주파스 부분은 Nyquist plot을 따라 반원형 구성요소를 나타내었다.
- [77] 또한 벌크 저항(R_b)은 실수부(Z') 축 절편으로부터 34.6Ω 으로 추출되고, 이온전도도(σ)는 다음 식 (1)로부터 0.115 mS/cm 로 나타났다.

[78]
$$\sigma = \frac{1}{R_b} \cdot \frac{d}{A} \quad (1)$$

[79] 여기서 d와 A는 각각 장치에서 AlQSA₃ 필름의 두께와 활성 영역을 나타낸다. 0.2V, 0.5V에서의 이온전도도 0.117 mS/cm, 0.118 mS/cm는 0V에서의 이온전도도와 거의 유사한 것으로 나타났다. 그러한 높은 이온전도도는 고체 마그네슘 전해질(금속-유기 프레임 워크)의 이온전도도인 0.25 mS/cm에 비교하여, 비정형 AlQSA₃ 필름에서 양성자 이온의 이동에 기인할 수 있다.

[80] 다음으로, AlQSA₃ 필름을 갖는 커패시터의 순환전압전류(CV) 측정으로 분석하였고, 도 2(b)에 각각 주사 속도를 달리한 AlQSA₃ 필름 커패시터의 순환전압전류(CV) 곡선을 나타내었다. 이를 참고하면, 전류밀도는 주사 속도(SR)에 비례하여 증가하였다. 이는 슈퍼커패시터를 포함하는 잘 알려진 전기 이중층 커패시터의 CV곡선과 일치하는 것이다.

[81] 반대로 식 (2)로부터 계산된 비용량(CS)은 주사 속도의 증가에 따라 빠르게 감소하였다(도 3c 삽입 그림 참조). 이는, 더 높은 주사 속도에서, 전통적인 전기 이중층 커패시터에서 통상적으로 측정되는, 전극면 상에 양성자 이온의 제한된 축적에 기인한다. 에너지 밀도(E)는 식 (3)에 따라 $CS = 21 \text{ mF/cm}^2$ 일 때 $12 \mu\text{Wh/cm}^2$ 으로 계산된다. 이는 최근 보고된, 셀룰로오스 나노섬유-그래핀 전극을 갖는 슈퍼커패시터의 에너지 밀도와 비교해서도 약간 낮은 값이다.

[82] 또한 도 2(c)는 AlQSA₃ 필름 커패시터의 주사 속도에 따른 비용량(CS)을 로그스케일로 나타낸 것이다(삽입그림은 선형 스케일로 나타냄). 이를 참고하면, 필름 커패시터는 주사 속도에 따른 양성자 이온 수송/축적의 측면에서 매우 안정적임을 확인할 수 있다.

[83]
$$C_s = \frac{1}{S_R} \cdot \frac{\int I(V)dV}{\Delta V} \quad (2)$$

[84]
$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (3)$$

[85] 또한, AlQSA₃ 필름 커패시터의 성능을 조사하기 위하여, AlQSA₃ 필름 커패시터를, 정전류 밀도에서 충전시간(tc; 또는 전류 펄스의 지속 시간)을 변화시킴으로서 정전류 조건 하에서 시험하였다. 그 결과는 도 3에 도시하였다. 이를 참고하면 AlQSA₃ 필름 커패시터는 전류 밀도와 무관하게 전류 펄스 변조 하에 우수한 충전 특성을 나타내었다. 저 전류 밀도($4 \mu\text{A/cm}^2$)에서 피크 전압은 0.49V(5s) ~ 0.55V(30s)에 도달하였고, 반면 더 높은 전류 밀도($20 \mu\text{A/cm}^2$)에서는 출력 피크 전압이 점점 증가하여 1.25V(5s) ~ 1.46V(30s)로 증가하였다. 이 결과는 일반적으로 슈퍼 커패시터를 포함한 다양한 전기 이중층 커패시터에서 측정되었을 때에 비해, ITO-AlQSA₃의 계면에서 전기 이중층의 형성이 낮은 전류 밀도에서 불완전했음을 보여준다. 그러나 방전 단계에서 출력 전압은 충전 시간 및 전류 밀도와 무관하게 100s 후에도 0V보다 더 높은 것으로 나타났다. 이러한 느린 방전 특성은 본 발명에서 적용되는 본래의 자기 방전 작동에 기인할 수

있으나, AIQSA₃ 필름이 본 발명 커패시터 구조에서 전하를 저장하는 적절한 고체 상태 전해질의 역할을 수행할 수 있음을 의미하는 것이다.

- [86] 또한, 구체적으로 충/방전 특성을 이해하기 위하여, 상기 도 3의 각 조건에서 단일 충전/방전 곡선을 분석하였다. 그 결과는 도 4에 나타내었다.
- [87] 도 4a를 참고하면 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 출력 전압은 초기 충전 동작에 의하여 충전시간에 무관하게 빠르게 증가했다. 그리고 나서 출력 전압은 충전시간에 따라 충전 상태를 유지하면서 미미하게 증가했다(도 4a 삽입 그래프). 또한 도 4b를 참고하면 더 높은 전류 밀도인 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 충전하는 경우에, 출력 전압이 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 보다 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 더 높았음에도 불구하고, 이와 비슷한 경향을 나타내었다.
- [88] 특히, 본 발명 커패시터는 완전히 제로 전압이 될 때까지 500s 이상의 긴 자기-방전 시간을 보여주었다. AIQSA₃ 필름의 두께를 30 μm 까지 증가시켰을 때, 자기방전시간은 예외적으로 길어졌다. 이러한 결과는 도 5에 나타내었는 바, 도 5(a)는 AIQSA₃ 필름 커패시터의 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 5s 동안 자기-방전 특성을 나타낸 것이고, 도 5(b)는 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 100s 간 충전 후의 강제-방전 특성을 나타낸 것이다. 이를 참고하면, 충전 시간이 100s까지 연장되었음에도 불구하고 상대적으로 빠른 방전 거동이 강제 방전 동작에서 분명히 측정되었다. 이러한 결과는 AIQSA₃ 필름이 본 발명 전고체 상태 장치 구조에서 양성자 이온을 수송하는 데 적합한 전해질로서 역할을 함을 의미한다.
- [89] 도 6에는 AIQSA₃의 가능한 충/방전 상태를 모식화하여 나타내었는 바, 정전류 모드에서 충전 동작시 AIQSA₃ 분자로부터 해리 후 음극 ITO 전극에서 양성자 양이온이 축적된다. 구체적으로, AIQSA₃ 분자로부터 분리된 양성자 양이온은 "-+" 전기 이중층의 형성을 유도하는 음극 ITO 전극으로 수송되고, AIQSA₃ 음이온(AIQSA₃⁻)은 반대편 ITO 전극에서 다른 전기 이중층을 형성한다. 즉, 낮은 충전 전류 밀도에서는 부분적으로 이온화된 영역이 생성되고, 충분히 높은 충전 전류 밀도에서는 완전히 이온화된다.
- [90] 다음으로, 180°까지 굽힘각의 변화에 따른 AIQSA₃ 필름 커패시터의 유연함을 조사하였고, 그 결과는 도 7에 도시하였다. 도 7(a)는 AIQSA₃ 필름 커패시터의 0°, 45°, 90° 및 180°로 굽힌 유연성 시험 사진이고, 도 7(b)는 주사속도 5 V/s일 때 0°, 45°, 90° 및 180°의 굽힘각에 따른 CV 곡선을, 도 7(c)는 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 180°로 200회 및 500회 굽힘 후 AIQSA₃ 필름 커패시터의 충/방전 특성을 나타낸 것이다.
- [91] 상기 도 7a를 참고하면, 유연 커패시터는 굽힘 테스트에도 명백한 손상없이 내구성을 나타내었다.
- [92] 도 7b를 참고하면, 유연 커패시터가 45°, 90°로 굽혔을 때, CV 곡선은 음의 전류에서는 거의 변화하지 않은 것으로 나타났다. 그러나 CV 곡선의 형상은 180°에서 약간 변화하고, 전류밀도가 상대적으로 다른 각도에서보다 낮아진 것으로 나타났다. 이러한 결과는 이 180°에서 큰 굽힘 곡률에 따라 ITO 전극의

직렬 저항의 증가에 기인한다.

- [93] 도 7(c)를 참고하면, 본 발명의 유연 커패시터는 180° 로 200회 굽힘시, 정전류 충전/방전 동작 하에서 출력 피크 전압이 1V로 잘 유지되었다. 그러나 180° 로 500회 반복 굽힘시 자기-방전 속도가 약간 빨라졌고, 이는 ITO 전극이나, AIQSA₃ 필름 및 AIQSA₃ 층과 전극층 사이의 변형 계면에서 가능한 저하가 반영된 것이다. 그럼에도 불구하고, 피크 전압은 180° 로 500회 반복 굽힘 후에도 변화하지 않았다는 점은 주목할 만하다.
- [94] 또한 도 8은 공기(표준 대기압) 조건에서 유연한 AIQSA₃ 필름 커패시터의 안정성을 나타낸 것으로, (a)는 주사속도 5 V/s로 시험시간 0, 144, 260 h로 하였을 때 CV 곡선을, (b)는 0V에서 시간의 함수로서 전류 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 이를 참고하면 본 발명의 유연 AIQSA₃ 필름 커패시터는 공기(표준 대기 조건) 중에서 동작시 좋은 안정성을 나타냄을 확인할 수 있다. 이는 또한 유연 커패시터에서 고체 상태 전해질로서 AIQSA₃의 실행가능성을 뒷받침하는 것이다.
- [95] 또한 본 발명에 따른 AIQSA₃ 필름 커패시터의 비용량은, 높은 비표면적을 갖는 탄소 기반 전극을 도입함으로써 크게 향상될 수 있다.
- [96]
- [97] 결과적으로 본 발명에서는, 에너지 저장시 양성자 이온을 보호하고, 물에의 용해도를 최대화하기 위하여 분자당 3개의 술폰산기를 갖는 저분자 금속-킬레이트 착물을 설계하고, 대량 생산이 가능하도록 쉬운 합성방법을 고려하여, 알루미늄 트리이소프로폭사이드(AltiP) 및 8-히드록시퀴놀린-5-설폰산(HQSA)의 축합 반응을 기초로 한, 한 단계 합성 프로토콜을 채택하여 트리(8-히드록시퀴놀린-5-설폰산)알루미늄(tris(8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid) aluminum, AIQSA₃)을 합성하였다. 상기 합성된 AIQSA₃는 뛰어난 수용성 및 필름 형성 특성을 나타내었고, 합성된 AIQSA₃의 가능성을 조사하기 위해 전 고체형 전기 이중층 커패시터를 제작하였다. 이 때, 가장 널리 사용되는 투명한 금속 산화물(TCO) 전극의 한쪽에 인듐-주석 산화물(ITO) 박막을 사용하여 제작하였다. 마지막으로, 유연한 전 고체 커패시터는 ITO-코팅 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 필름 기재를 사용하여 제작되었고, 180° 까지 굽힘 성능과 공기 중에서의 안정성을 함께 시험하였다.
- [98] 합성된 AIQSA₃ 필름 전해질은 AIQSA₃ 필름 커패시터에서 주사 속도에 따른 CV 측정시 현저한 히스테리시스를 보여주는 반면, 아주 우수한 이온전도도를 보여주었고, 180° 의 굽힘시험을 500회 반복 실시한 후에도 출력 전압이 $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 0.5V, $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 1.5V를 유지하여, 공기 중에서 작동시 플렉시블 필름 커패시터로서 안정적인 성능을 나타내었다. 이러한 결과는 플렉시블 에너지 저장 소자에 우수한 고체 상태 전해질로서 적용될 수 있고, 고 에너지 밀도 슈퍼 커패시터에 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

[99]

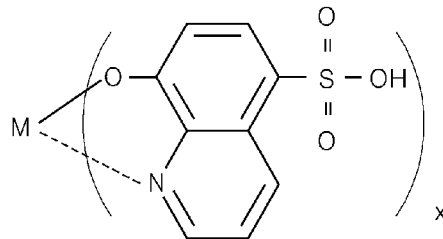
[100] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것일 뿐 한정적이 아닌 것으로 이해되어야만 한다.

[101] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

[청구항 1] 하부 기관; 부극; 고체 전해질; 정극; 상부 기관이 순차적으로 적층되고, 상기 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 유기-금속 착체 화합물인 것을 특징으로 하는, 전기화학 소자:

[화학식 1]



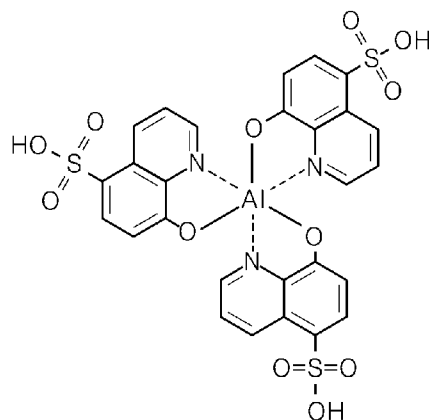
(단, 상기 식에서,

M은 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Pt, Mo, Ru, Rh, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Fe, Cu, Pb, Zn, Sm, Mn, Co, Ni, W, Re, Os, Ir, Nd, Eu, Gd, Sn, V, Hg, Al, Cr, Fe, Bi, In, Ga, B, Pd, Ge, Si, Ti, Zr, As 및 Sb 중에서 선택되는 금속이고, x는 1 내지 5의 정수이다.)

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 유기-금속 착체 화합물은 금속 원료 물질과,
8-히드록시퀴놀린-5-설폰산(8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid, HQSA)의 축합반응으로 제조되는 것을 특징으로 하는, 전기화학 소자.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 유기-금속 착체 화합물은, 하기 화학식 3으로 표시되는
트리스(8-히드록시퀴놀린-5-설폰산)알루미늄
(tris(8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid) aluminum, AlQSA₃)인 것을
특징으로 하는, 전기화학 소자:

[화학식 3]



[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 고체 전해질은 상기 유기-금속 착체 화합물이 수용액 공정에 의한

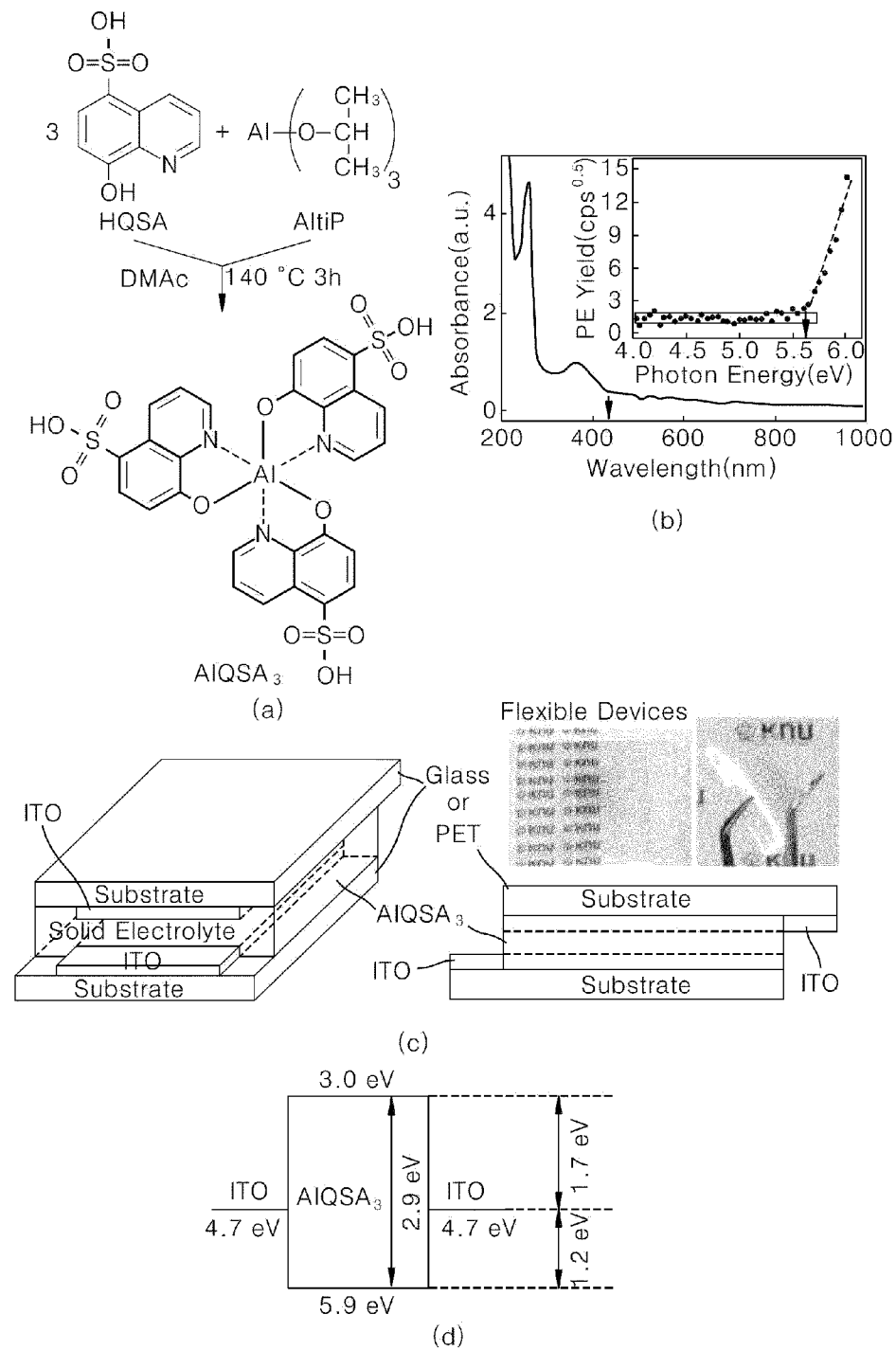
습식 코팅으로 형성된 플렉시블 필름 형상인 것을 특징으로 하는,
전기화학 소자.

[청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 전기화학 소자는 플렉시블 필름 형상인 것을 특징으로 하는,
플렉시블 전기화학 소자.

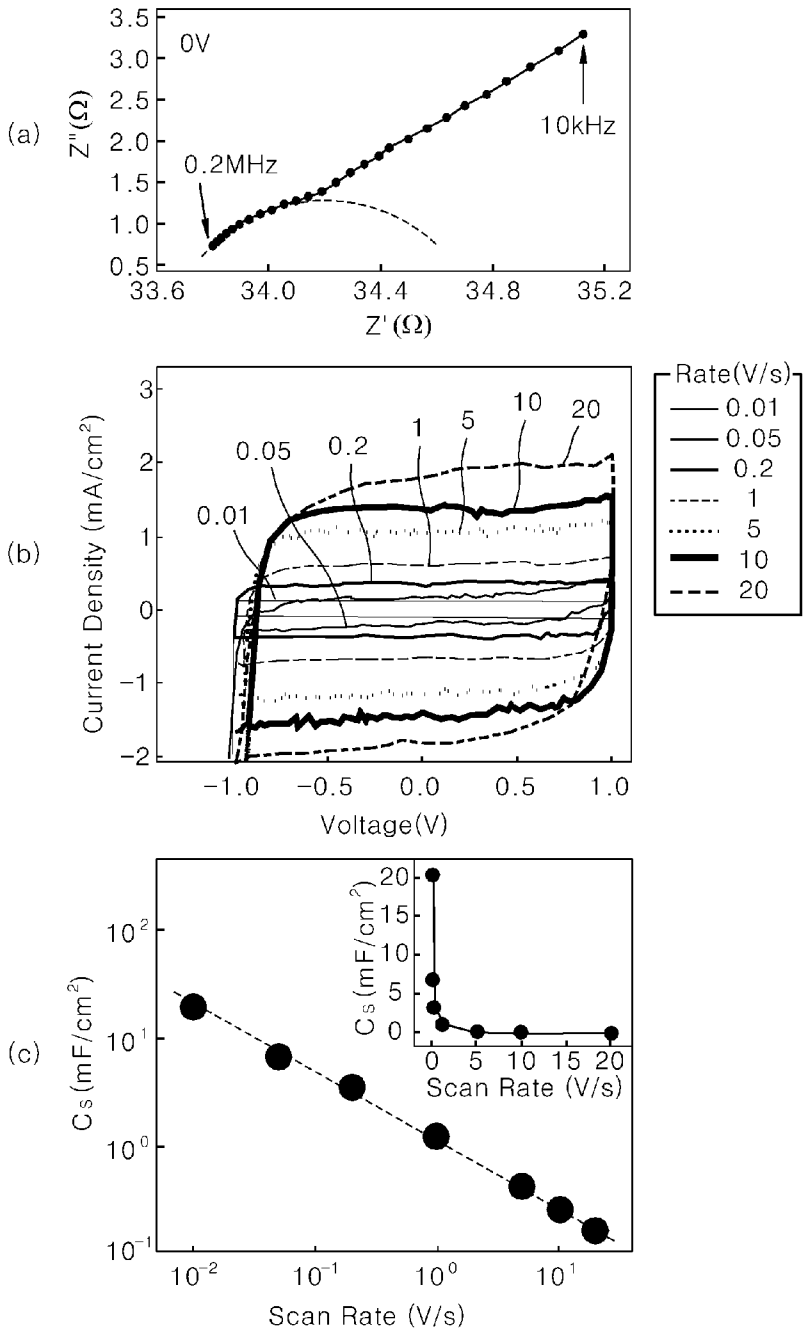
[청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 전기화학 소자는 에너지 저장 소자인 것을 특징으로 하는, 전기화학
소자.

[청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 전기화학 소자는 전기 이중층 커패시터인 것을 특징으로 하는,
전기화학 소자.

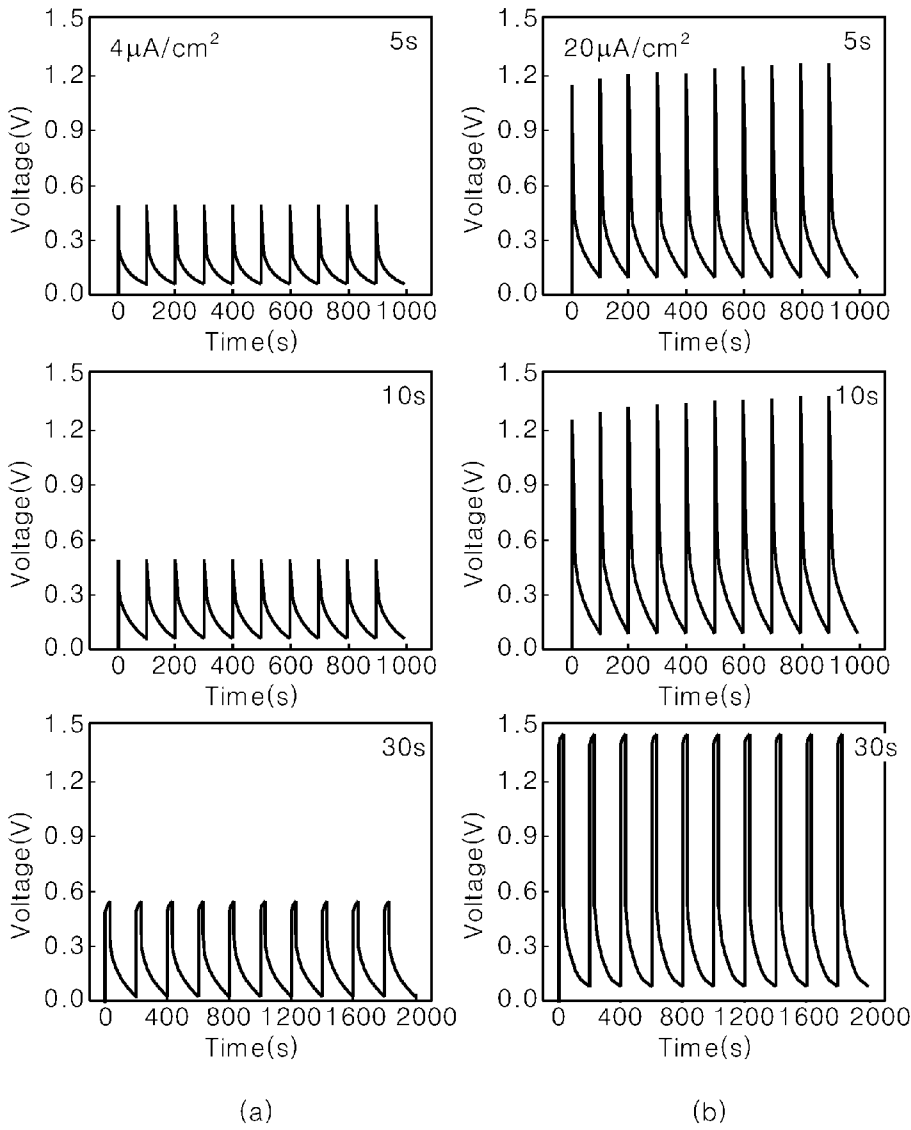
[도1]



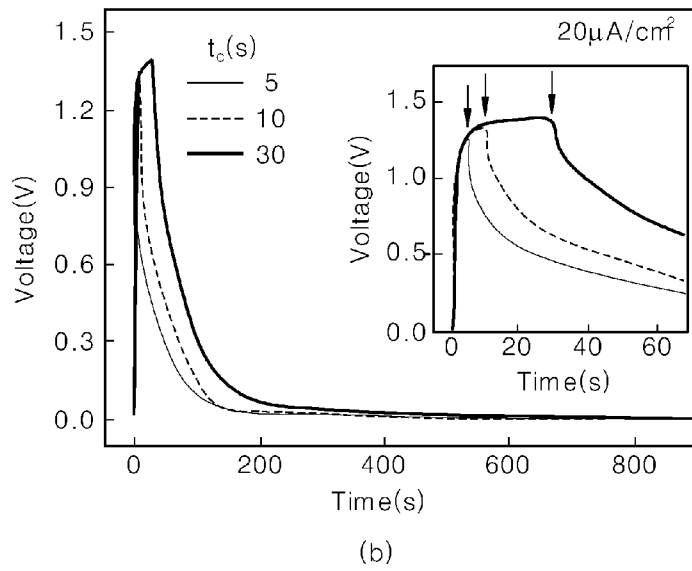
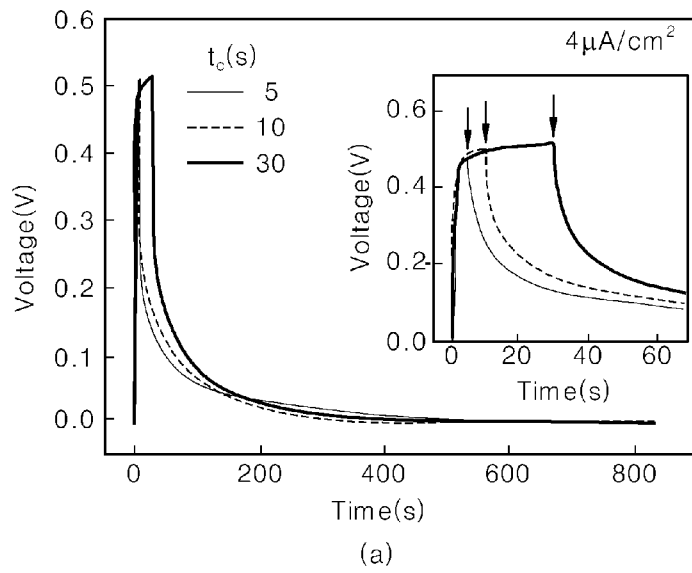
[도2]



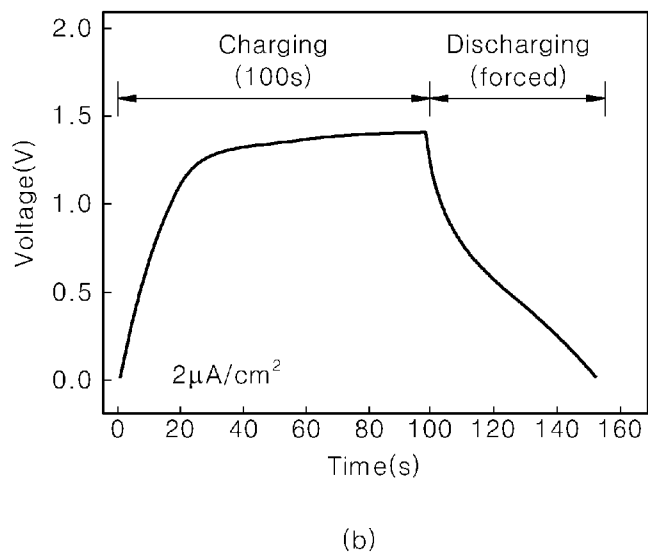
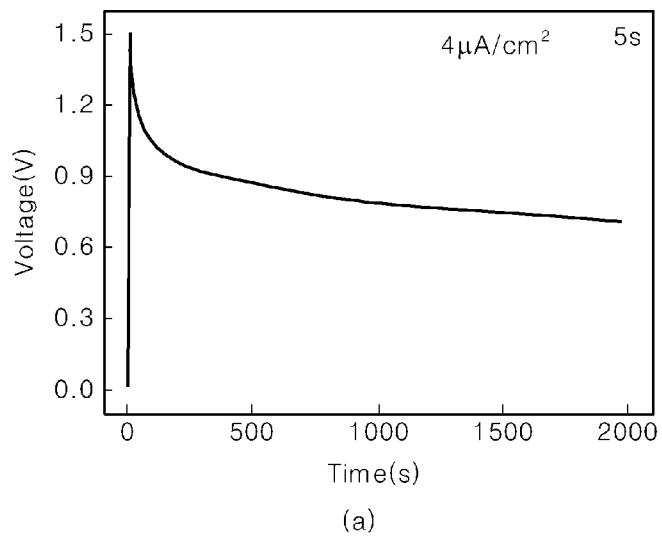
[도3]



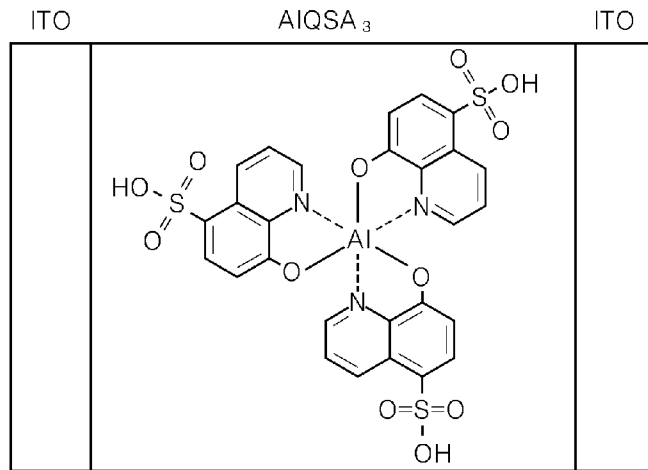
[도4]



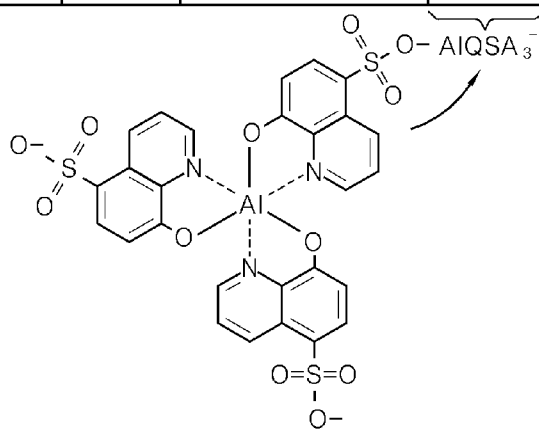
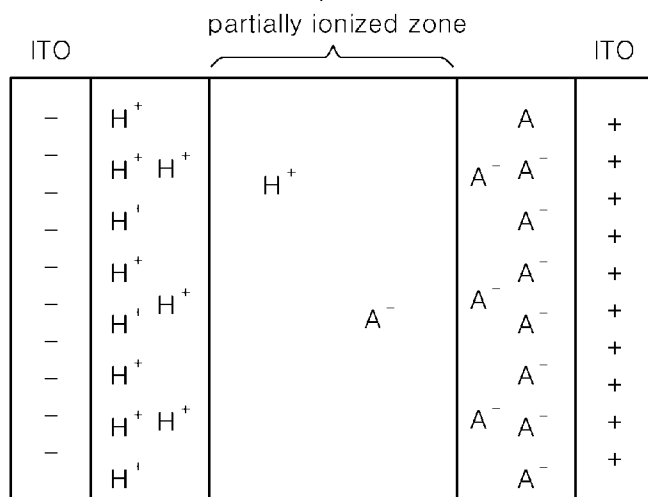
[도5]



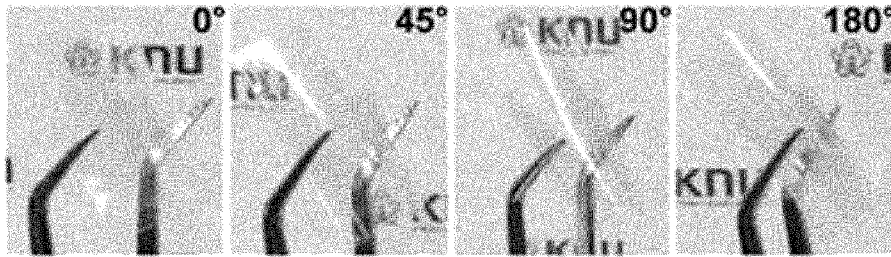
[도6]



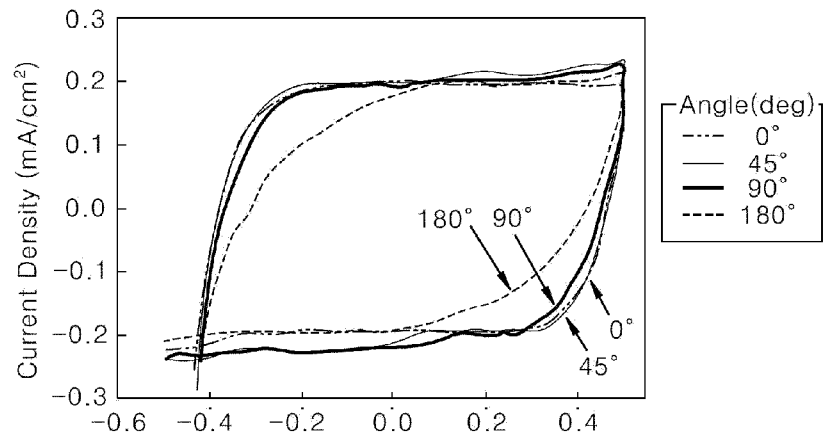
charge ↓ ↑ discharge



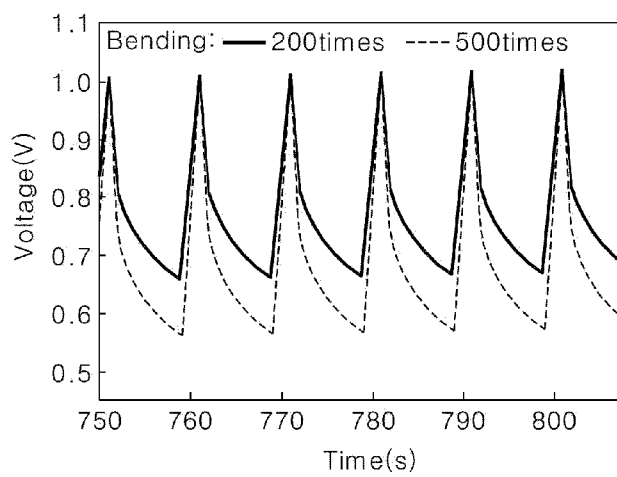
[도7]



(a)

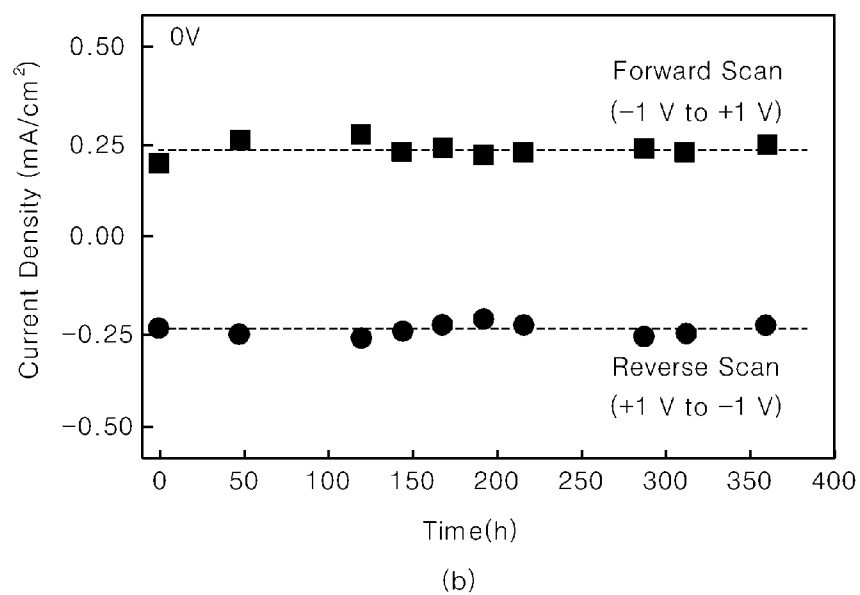
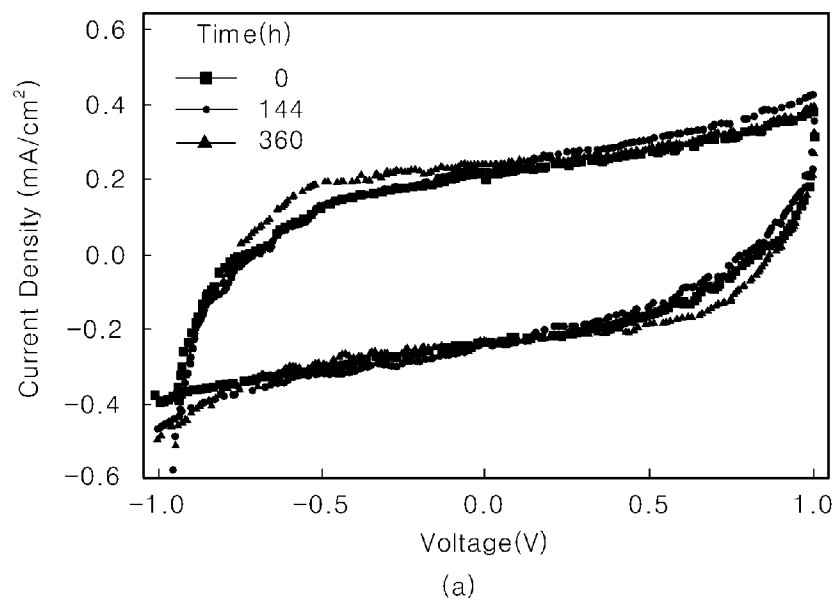


(b)



(c)

[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G 11/56(2013.01)i, H01G 11/00(2013.01)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)

H01G 11/56; H01L 29/768; C08F 242/00; H01L 21/335; H01G 11/00

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: substrate, anode, cathode, electrolyte, capacitor, film, hydroxyquinoline, hydroxyquinoline

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2007-0019634 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 15 February 2007 See abstract; pages 8-10; claims 1, 10; and figures 1(a), 3.	1-7
Y	ROY, V. A. L. et al., "Improvement in the Environmental Stability of Tris (8-hydroxyquinoline) Aluminum by Substitution of Sulphonic Acid in 8-hydroxyquinoline Ligand", Organic Light-emitting Materials and Devices VII, 2004, vol. 5214, pages 283-290 See abstract; pages 284, 289; and figure 1.	1-7
X	LEE, Hyena et al., "Aqueous Solution-Processable Small Molecular Metal-Chelate Complex Electrolyte for Flexible All-Solid State Energy Storage Devices", Advanced Energy Materials, 20 May 2015, vol. 5, no. 14, 1500402(inner pages 1-7) See abstract; pages 1-3, 5; and figure 1.	1-7
A	XU, Xianzhu et al., "Improved Structural Order, Stability, and Anion-Exchange Capacity of Cation-Mediated Bridged Hybrid Mesoscopic Materials by Using Chelating Ligands", Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemical Society, 2004, vol. 16, pages 3507-3512 See abstract; and figure 3.	1-7



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

28 SEPTEMBER 2016 (28.09.2016)

Date of mailing of the international search report

29 SEPTEMBER 2016 (29.09.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004471

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009-134508 A2 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 05 November 2009 See abstract; paragraphs [0023], [0024]; and claims 1-3, 6.	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/004471

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0019634 A	15/02/2007	CA 2537198 A1	17/03/2005
		CN 1875496 A	06/12/2006
		EP 1668716 A2	14/06/2006
		JP 2007-504650 A	01/03/2007
		US 2006-0284230 A1	21/12/2006
		US 7476893 B2	13/01/2009
		WO 2005-024907 A2	17/03/2005
WO 2009-134508 A2	05/11/2009	US 2011-0105653 A1	05/05/2011
		WO 2009-134508 A3	28/01/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01G 11/56(2013.01)i, H01G 11/00(2013.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01G 11/56; H01L 29/768; C08F 242/00; H01L 21/335; H01G 11/00

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: 기관, 부극, 정극, 전해질, 커패시터, 필름, 히드록시퀴놀린, 하이드록시퀴놀린

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2007-0019634 A (더 리전트 오브 더 유니버시티 오브 캘리포니아) 2007.02.15 요약; 페이지 8-10; 청구항 1, 10; 및 도면 1(a), 3 참조.	1-7
Y	ROY, V. A. L. 등, "Improvement in the environmental stability of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum by substitution of sulphonic acid in 8-hydroxyquinoline ligand", Organic light-emitting materials and devices VII, 2004, 제5214권, 283-290 페이지 초록; 페이지 284, 289; 및 도면 1 참조.	1-7
X	LEE, HYENA 등, "Aqueous Solution-Processable Small Molecular Metal-Chelate Complex Electrolyte for Flexible All-Solid State Energy Storage Devices", Advanced Energy Materials, 2015.05.20, 제5권, 제14호, 1500402(1-7 내부 페이지) 초록; 페이지 1-3, 5; 및 도면 1 참조.	1-7
A	XU, XIANZHU 등, "Improved Structural Order, Stability, and Anion-Exchange Capacity of Cation-Mediated Bridged Hybrid Mesoscopic Materials by Using Chelating Ligands", Chemistry of materials: a publication of the American Chemical Society, 2004, 제16권, 3507-3512 페이지 초록; 및 도면 3 참조.	1-7

☒ 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

2016년 09월 28일 (28.09.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 09월 29일 (29.09.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

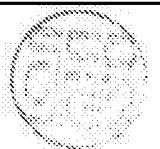
 대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2009-134508 A2 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 2009.11.05 요약; 문단 [0023], [0024]; 및 청구항 1-3, 6 참조.	1-7

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0019634 A	2007/02/15	CA 2537198 A1 CN 1875496 A EP 1668716 A2 JP 2007-504650 A US 2006-0284230 A1 US 7476893 B2 WO 2005-024907 A2	2005/03/17 2006/12/06 2006/06/14 2007/03/01 2006/12/21 2009/01/13 2005/03/17
WO 2009-134508 A2	2009/11/05	US 2011-0105653 A1 WO 2009-134508 A3	2011/05/05 2010/01/28