

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구

국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 11월 1일 (01.11.2018)



(10) 국제공개번호

WO 2018/199569 A1

(51) 국제특허분류:

G02F 1/15 (2006.01)

C09K 9/00 (2006.01)

C01B 21/082 (2006.01)

G02F 1/153 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2018/004671

(22) 국제출원일:

2018년 4월 23일 (23.04.2018)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0052046 2017년 4월 24일 (24.04.2017) KR

10-2018-0045422 2018년 4월 19일 (19.04.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김용찬 (KIM, Yong Chan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김기환 (KIM, Ki Hwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (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, 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, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

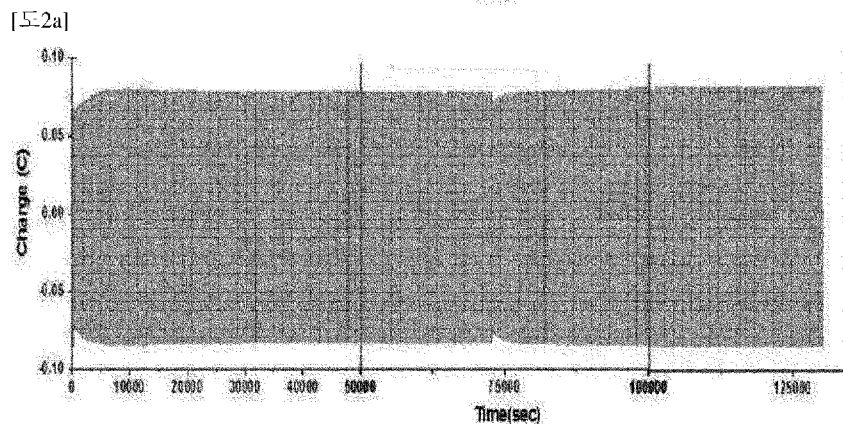
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: ELECTROCHROMIC FILM AND ELECTROCHROMIC ELEMENT COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 전기변색필름 및 이를 포함하는 전기변색소자



(57) Abstract: The present application relates to an electrochromic film and an element comprising same. The electrochromic film comprises an electrochromic layer and a passivation layer having a different coloring level from the electrochromic layer. The electrochromic film and the electrochromic element of the present application has enhanced durability and chromism speed and enables adjustment of optical properties in sequence.

(57) 요약서: 본 출원은 전기변색필름 및 이를 포함하는 소자에 관한 것이다. 상기 전기변색필름은 전기변색층, 및 상기 전기변색층과 착색 준위가 상이한 부동화층을 포함한다. 본 출원의 전기변색필름 및 전기변색소자는 우수한 내구성과 변색속도를 가질 뿐 아니라 광학적 성질을 단계적으로 조절할 수 있다.



WO 2018/199569 A1

명세서

발명의 명칭: 전기변색필름 및 이를 포함하는 전기변색소자 기술분야

- [1] 관련 출원들과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2017년 4월 24일 자 한국 특허 출원 제10-2017-0052046호 및 2018년 4월 19일 자 한국 특허 출원 제10-2018-0045422호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 출원은, 전기변색필름 및 이를 포함하는 전기변색소자에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 전기변색이란 전기화학적 산화 또는 환원 반응에 의하여 전기변색물질의 광학적 성질이 변하는 현상을 말하며, 상기 현상을 이용한 소자를 전기변색소자라 한다. 전기변색소자는 일반적으로 작업전극, 상대전극, 및 전해질을 포함하며, 전기화학적 반응에 의해 각 전극의 광학적 성질이 가역적으로 변화할 수 있다. 예를 들어, 작업전극 또는 상대전극은 투명 도전성 물질과 전기변색물질을 각각 필름형태로 포함할 수 있는데, 소자에 전위가 인가될 경우 전해질 이온이 전기변색물질 함유 필름에 삽입되거나 이로부터 탈리되고, 동시에 외부 회로를 통해 전자가 이동하게 되면서 전기변색물질의 광학적 성질변화가 나타나게 된다.
- [6] 이러한, 전기변색소자는 적은 비용으로도 넓은 면적의 소자를 제조할 수 있고, 소비전력이 낮기 때문에, 스마트 윈도우나 스마트 거울, 그 밖에 차세대 건축 창호 소재로서 주목받고 있다. 그러나, 변색층 전면적의 광학적 특성 변화, 즉 색 변화를 위한 전해질 이온의 삽입 및/또는 탈리에는 상당 시간이 소요되기 때문에, 변색속도가 느리다는 단점이 있다. 이러한 단점은, 투명 도전성 전극의 면 저항이 높은 경우나, 전기변색소자의 대면적화가 요구되는 경우에 더욱 두드러진다.
- [7] 한편, 최근에는 전기변색소자에 대한 수요가 증가하고, 적용 분야도 다양화되고 있기 때문에, 내구성이 우수하면서도 광학적 특성을 세밀하게 조절할 수 있는 소자에 대한 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 출원의 일 목적은, 전기변색 가능한 전기변색필름을 제공하는 것이다.
- [9] 본 출원의 다른 목적은, 변색속도가 개선된 전기변색필름을 제공하는 것이다.
- [10] 본 출원의 또 다른 목적은, 내구성이 우수하고, 가용 준위가 개선된 전기변색필름을 제공하는 것이다.

- [11] 본 출원의 또 다른 목적은, 투과도 조절이 세밀하게 이루어질 수 있는 전기변색필름을 제공하는 것이다.
- [12] 본 출원의 또 다른 목적은, 상기 전기변색필름을 포함하는 전기변색소자를 제공하는 것이다.
- [13] 본 출원의 상기 목적 및 기타 그 밖의 목적은 하기 상세히 설명되는 본 출원에 의해 모두 해결될 수 있다.

과제 해결 수단

- [14] 본 출원에 관한 일례에서, 본 출원은 전기변색필름에 관한 것이다. 상기 전기변색필름은 전기변색물질을 포함하고, 전기화학적 반응에 따른 전기변색의 결과로 광학적 성질이 변화할 수 있다. 상기와 같은 전기변색은 전기변색 필름에 포함되는 하나 이상의 층에서 일어날 수 있다.
- [15] 상기 전기변색필름은 전기변색층 및 부동화층(passivation layer)을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전기변색필름은 전기변색층 및, 상기 전기변색층의 일면 상에 위치하는 부동화층을 포함할 수 있다. 본 출원에서 구성간 위치와 관련하여 사용되는 용어 「~상」은, “위” 또는 “상부”에 대응하는 의미로 사용되며, 특별히 다르게 기재되지 않는 이상, 해당 위치를 갖는 구성이 다른 구성에 직접 접하면서 그 위에 존재하는 경우를 의미할 수도 있고, 이들 사이에 다른 구성이 존재하는 경우를 의미할 수도 있다.
- [16] 하나의 예시에서, 전기변색층 및 부동화층은 투광성을 가질 수 있다. 본 출원에서 「투광성」이란, 전기변색소자에서 일어나는 색 변화와 같은 광학 특성의 변화를 뚜렷하게 시인할 수 있을 만큼 투명한 경우를 의미할 수 있으며, 예를 들어, 전위 인가와 같은 외부 요인이 없는 상태(및/또는 탈색 상태)에서, 해당 층이 갖는 광 투과율이 최소 60% 이상인 경우를 의미할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전기변색층 및 부동화층의 광 투과율 하한은 60% 이상, 70% 이상, 또는 75% 이상일 수 있고, 광 투과율의 상한은 95% 이하, 90% 이하, 또는 85% 이하 일 수 있다. 상기 범위의 투광성을 만족하는 경우, 전위 인가에 따른 전기변색, 즉 가역적인 착색과 탈색에 의한 필름 또는 소자의 광학 특성 변화가 사용자에게 충분히 시인될 수 있다. 즉, 착색되지 않은 상태에서 상기 투광성을 갖는 경우, 전기변색소자에 적합하다. 특별히 언급하지 않는 이상, 본 출원에서 「광」이라 함은, 380 nm 내지 780 nm 파장 범위의 가시광, 보다 구체적으로는 550 nm 파장의 가시광을 의미할 수 있다. 상기 투과율은 공지된 헤이즈 미터(haze meter: HM)를 이용하여 측정될 수 있다.
- [17] 상기 전기변색층은, 전기변색물질, 즉 전기변색 가능한 유기물 또는 무기물을 포함할 수 있다. 무기물로는 금속산화물(metal oxide)이 사용될 수 있다.
- [18] 하나의 예시에서, 전기변색층은, 환원반응시 착색(coloration)이 일어나는 환원성 변색물질을 포함할 수 있다. 사용 가능한 환원성 변색물질의 종류는 특별히 제한되지 않으나, Ti, Nb, Mo, Ta 또는 W의 산화물과 같은 무기

- 변색물질이 사용될 수 있다. 예를 들어, WO_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 또는 TiO_2 등이 사용될 수 있다.
- [19] 또 하나의 예시에서, 상기 전기변색층은, 산화될 때 착색이 이루어지는 산화성 변색물질을 포함할 수 있다. 사용 가능한 산화성 변색물질의 종류는 특별히 제한되지 않으나, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, 또는 Ir의 산화물; Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, 또는 Ir의 수산화물; 및 프러시안 블루(prussian blue) 중에서 선택되는 하나 이상의 무기 변색물질이 사용될 수 있다. 예를 들어, LiNiOx , IrO_2 , NiO , V_2O_5 , Li_xCoO_2 , Rh_2O_3 또는 CrO_3 등이 사용될 수 있다.
- [20] 특별히 제한되지 않는, 상기 전기변색층의 두께는 50 nm 내지 450 nm 범위일 수 있다.
- [21] 상기 전기변색층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 다양한 종류의 공지된 증착 방식을 사용하여 상기 층을 형성할 수 있다.
- [22] 상기 부동화층(passivation layer)은 필름 또는 소자 구동시, 인접하는 층의 열화를 방지할 수 있는 층을 의미할 수 있다. 상기 부동화층은 2 이상의 금속을 동시에 포함하는 산질화물(oxynitride)을 포함할 수 있다.
- [23] 하나의 예시에서, 상기 부동화층은 Ti, Nb, Mo, Ta 및 W 중에서 선택되는 2 이상의 금속을 동시에 포함하는 산질화물을 가질 수 있다.
- [24] 보다 구체적으로, 상기 부동화층은 Mo과 Ti을 동시에 포함할 수 있다. 이와 관련하여, Mo만을 포함하는 질화물, 산화물 또는 산질화물은 인접 박막과의 부착성이 좋지 못하고, Ti만을 포함하는 질화물, 산화물 또는 산질화물은 전위 인가시 분해되는 등 내구성이 좋지 못하다. 특히, 상기 나열된 금속 중 어느 하나의 금속, 예를 들어 Ti 만을 또는 Mo 만을 포함하는 질화물이나 산질화물은, 예를 들어 전위 등이 인가되지 않는 상태에서도, 40% 이하, 35% 이하 또는 30% 이하의 가시광 투과율을 갖는 것과 같이, 낮은 투과성을 갖기 때문에, 탈색(bleached)시 투명성이 요구되는 전기변색필름용 부재로 사용하기에 부적합하다. 또한, 상기와 같이 투과율이 낮은 물질을 사용할 경우에는, 전기변색소자에서 요구되는 착색과 탈색의 뚜렷한 광학 특성 변화가 시인되기 어렵다.
- [25] 하나의 예시에서, 상기 부동화층이 포함하는 금속산질화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [26] [화학식 1]
- [27] $\text{Mo}_a\text{Ti}_b\text{O}_x\text{N}_y$
- [28] 화학식 1에서, a는 Mo의 원소 함량비를 의미하고, b는 Ti의 원소 함량비를 의미하고, x는 O의 원소 함량비를 의미하고, y는 N의 원소 함량비를 의미하고, $a > 0$, $b > 0$, $x > 0$, $y > 0$ 이고, $0.5 < a/b < 4.0$ 이고, $0.005 < y/x < 0.02$ 일 수 있다. 본 출원에서 용어 「원소 함량비」는 atomic%일 수 있고, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)에 의해 측정될 수 있다. 상기 원소 함량비(a/b)를 만족할 경우, 내구성뿐 아니라 다른 층 구성과의 부착성이 우수한 부동화층이 제공될 수 있다.

상기 원소 함량비(y/x)를 만족할 경우, 부동화층은 60% 이상의 광 투과율을 가질 수 있다. 특히, 상기 원소 함량비(y/x)를 만족하지 못하는 경우에는, 40% 이하 또는 35% 이하의 광 투과율을 갖는 것과 같이, 부동화층이 매우 낮은 투광성(투명성)을 갖게 되므로, 부동화층을 전기변색소자용 부재로서 사용할 수 없다.

- [29] 하나의 예시에서, 상기 부동화층의 박막밀도(ρ)는 15 g/cm^3 이하일 수 있다. 예를 들어, 박막밀도(ρ) 값의 하한은 0.5 g/cm^3 이상, 0.7 g/cm^3 이상, 또는 1 g/cm^3 이상일 수 있고, 박막밀도(ρ) 값의 상한은 13 이하 g/cm^3 또는 10 g/cm^3 이하일 수 있다. 박막밀도는 XRR(X-ray reflectivity)에 의해 측정될 수 있다.
- [30] 하나의 예시에서, 상기 부동화층의 두께는 150 nm 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 부동화층은 140 nm 이하, 130 nm 이하, 120 nm 이하, 110 nm 이하, 또는 100 nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 상기 두께의 상한을 초과하는 경우, 전해질 이온의 삽입이나 탈리가 저하될 수 있으며, 변색속도에 악영향을 끼칠 수 있다. 부동화층의 두께 하한은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 10 nm 이상, 20 nm 이상 또는 30 nm 이상 일 수 있다. 10 nm 미만일 경우, 박막 안정성이 좋지 못하다.
- [31] 하나의 예시에서, 상기 부동화층의 가시광 굴절률은 1.5 내지 3.0 범위 또는 1.8 내지 2.8 범위일 수 있다. 부동화층이 상기 범위의 가시광 굴절률을 가질 경우, 전기변색필름 내에서 적절한 투광성이 구현될 수 있다.
- [32] 상기 부동화층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 다양한 종류의 공지된 증착 방식을 사용하여 상기 층을 형성할 수 있다.
- [33] 본 출원에서, 상기 전기변색층과 부동화층의 착색 준위는 서로 상이할 수 있다. 본 출원에서, 「착색 준위」란, 전기 변색 가능한 층 또는 이를 포함하는 필름 등에 인가되는 소정 크기 전압에 의해 전기화학반응이 유발되고, 그 결과 상기 전기변색 가능한 층이 색채를 갖게 되면서 상기 층 또는 필름의 투과율이 저하되는 경우와 같이, 전기변색 가능한 층에 인가되어 변색(착색 및/또는 탈색)을 일으킬 수 있는 전압의 “최소 크기(절대값)”를 의미할 수 있다. 예를 들어, 상기 전기변색필름에 소정의 시간 간격을 두면서 - 0.1 V, - 0.5 V, - 1 V 및 - 1.5 V 순서로 전압을 인가하였을 때, - 1 V를 인가하면서부터 전기변색층의 착색이 이루어졌다면, 전기변색층의 착색 준위는 1 V라고 할 수 있다. 부동화층이 전기변색층과 상이한 착색 준위를 갖는다는 것은, 상기 부동화층 역시 전기변색층과 마찬가지로 전기화학적 반응에 의해 착색(colored) 및 탈색(bleached)될 수 있으나, 전기변색층의 착색을 일으키는 전압의 최소 크기(절대값)와 부동화층의 착색을 일으키는 전압의 최소 크기(절대값)가 서로 상이하다는 것을 의미한다. 이와 관련하여, 착색 준위, 즉 착색을 일으키는 전압의 최소 크기(절대값)는 착색에 관한 일종의 장벽(barrier)으로서 기능하기 때문에, 해당 층 착색 준위의 최소 크기(절대값) 보다 작은 크기의 전위가 인가되는 경우에는, 사실상 해당 층의 착색은 일어나지 않는다. 이를 위하여,

상기 설명된 바와 같이, 각 층 산화물과 산질화물에 포함되는 금속의 종류 및/또는 함량이 적절히 조절될 수 있다.

- [34] 하나의 예시에서, 부동화층의 착색 준위는 전기변색층의 착색 준위 보다 큰 값을 가질 수 있다. 예를 들어, 전기변색층의 착색 준위가 0.5 V 인 경우, 부동화층의 착색 준위는 1 V 일 수 있다. 또는, 전기변색층의 착색 준위가 1 V 인 경우, 부동화층의 착색 준위는 2 V 또는 3V 일 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 구성을 갖는 전기변색층의 착색 준위는 1V 일 수 있다.
- [35] 하나의 예시에서, 상기 전기변색필름 중 전기변색층만이 착색될 수 있다. 보다 구체적으로, 부동화층의 착색 준위가 전기변색층의 착색 준위 보다 높은 경우, 각 층 착색 준위의 중간 값 전위가 전기변색필름에 인가되면, 전기변색층 보다 착색 준위가 높은 부동화층은 착색되지 않고, 전기변색층만 착색될 수 있다. 예를 들어, 착색된 전기변색층의 광 투과율은 45% 이하 또는 40% 이하이고, 착색되지 않은 부동화층은 60% 이상 또는 70% 이상의 가시광 투과율을 유지할 수 있다. 이 경우, 착색된 전기변색층을 포함하는 상기 전기변색필름의 광 투과율은 45% 이하, 40% 이하, 35% 이하, 또는 30% 이하일 수 있다. 착색된 전기변색층을 포함하는 도전성 적층체의 광 투과율 하한은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어 20 % 이상일 수 있다.
- [36] 하나의 예시에서, 상기 화학식 1의 산질화물을 포함하는 부동화층은 -2 V 이하, 예를 들어, -2.5 V 이하 또는 -3 V 이하 전압 인가 조건에서 착색될 수 있다. 즉, 상기 부동화층의 착색 준위는 2 V, 2.5 V 또는 3 V일 수 있다. 예를 들어, 전기변색필름 또는 이를 포함하는 소자에 소정의 시간 간격을 두면서 -1.5 V 및 -2.0 V의 전압을 인가한 경우, 상기 부동화층은 -2.0 V가 인가된 시점 이후부터 점차 착색될 수 있다(착색이 사용자에게 시인될 수 있다). 상기 화학식 1을 만족하는 부동화층은 (다크) 그레이 또는 블랙 계통의 색으로 착색될 수 있다. 부동화층의 착색 준위는, 2V 이상의 범위에서, 전기변색필름에 함께 사용되는 구성에 따라, 다소 변화할 수 있다.
- [37] 하나의 예시에서, 본 출원의 전기변색필름을 구성하는 층 구성 중 하나 이상의 층에는 1가 양이온이 존재할 수 있다. 예를 들어, 1가 양이온은 부동화층과 전기변색층 중 어느 하나에 존재할 수 있고, 또는 부동화층과 전기변색층 모두에 1가 양이온이 존재할 수 있다. 본 출원에서, 전기변색필름에 포함되는 어느 층에 1가 양이온이 존재한다는 것은, 예를 들어, 1가 양이온이 Li^+ 과 같은 이온의 형태로 각 층에 포함(삽입)된 경우, 및 삽입된 1가 양이온이 금속산질화물이나 금속산화물과 화학적으로 결합하여 각 층에 포함되는 경우를 포괄하는 의미로 사용될 수 있다. 본 출원에서, 1가 양이온의 삽입은 (전해질층과 전기변색필름을 합지하여 형성된) 전기변색소자 제조 이전에 이루어질 수 있다.
- [38] 하나의 예시에서, 상기 1가 양이온은, 부동화층의 금속산질화물이나 전기변색층의 금속산화물에 포함되는 금속과는 상이한 원소의 양이온일 수 있다. 특별히 제한되지는 않으나, 1가 양이온은 예를 들어, H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+

또는 Cs^+ 일 수 있다. 상기 1가 양이온은, 하기 설명되는 바와 같이, 전기변색반응, 예를 들어 전기변색층의 착색이나 탈색에 관여할 수 있는 전해질 이온으로서도 사용될 수 있다. 따라서, 상기 층 내 1가 양이온의 존재는, 가역적인 변색반응을 위하여 추후 요구되는 전해질과 각 층 간 1가 양이온의 이동에 기여하고, 하기 설명되는 바와 같이 초기화 작업을 생략할 수 있게 한다.

- [39] 하나의 예시에서, 전기변색층에 1가 양이온이 존재하는 경우, 상기 1가 양이온은 전기변색층 cm^2 당 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol}$ 내지 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 의 함량 범위, 보다 구체적으로는 $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol}$ 내지 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 함량 범위로 존재할 수 있다. 1가 양이온이 상기 함량 범위로 존재하는 경우, 상기 설명된 목적을 달성할 수 있다.
- [40] 또 하나의 예시에서, 부동화층에 1가 양이온이 존재하는 경우, 상기 1가 양이온은, 부동화층 cm^2 당 $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol}$ 내지 $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 의 함량 범위, 보다 구체적으로는 $2.5 \times 10^{-8} \text{ mol}$ 내지 $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 함량 범위로 존재할 수 있다. 1가 양이온이 상기 함량 범위로 존재하는 경우, 상기 설명된 목적을 달성할 수 있다.
- [41] 본 출원에서, 각 층에 존재하는 1가 양이온의 함량, 즉, 몰수는, 1가 양이온이 존재하는 각 층의 전하량과 전자의 몰수 관계로부터 구해질 수 있다. 예를 들어, 하기 설명되는 포텐쇼스탯(potentiostat) 장치를 이용하여 상기 구성의 전기변색필름에 1가 양이온을 삽입한 경우, 상기 필름 중 부동화층의 전하량이 $A (\text{C}/\text{cm}^2)$ 라면, 전하량 A 를 패러데이 상수 F 로 나눈 값(A/F)은 부동화층 cm^2 당 존재하는 전자의 몰(mol) 수 일 수 있다. 한편, 전자(e)와 1가 양이온은 1:1로 반응할 수 있기 때문에, 각 층에 존재하는 1가 양이온의 최대 함량, 즉 최대 몰수는 상기로부터 구해진 전자의 몰수와 같을 수 있다. 1가 양이온의 함량과 관련하여, 전하량을 측정하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 공지된 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 포텐쇼스탯(potentiostat) 장치를 이용한 전위 스텝 시간대 전류법(potential step chrono amperometry, PSCA)에 의해 전하량이 측정될 수 있다.
- [42] 하나의 예시에서, 전기변색필름을 구성하는 층 구성 중 일부 층에 1가 양이온이 존재하도록 하는 것, 즉, 전기변색필름의 일부 층에 1가 양이온을 삽입하는 것은, 포텐쇼스탯(potentiostat) 장치를 이용하여 이루어질 수 있다. 구체적으로, 동작전극, Ag 포함 기준전극, 및 리튬 호일 등을 포함하는 대향전극으로 구성된 3 전극 포텐쇼스탯 장치를 1가 양이온을 포함하는 전해액 내에 마련하고, 상기 전기변색필름을 동작전극에 연결한 후, 소정의 전압을 걸어주는 방식으로 1가 양이온을 상기 전기변색필름에 삽입할 수 있다. 1가 양이온 삽입을 위해 인가되는 소정 전압의 크기는, 하기 설명되는 전해질이 포함하는 1가 양이온의 함량 정도, 전기변색필름에서 요구되는 1가 양이온의 삽입 정도, 요구되는 필름 또는 소자의 광학 특성, 또는 전기변색 가능한 층의 착색 준위 등을 고려하여 결정될 수 있다.
- [43] 본 출원에 관한 다른 일례에서, 본 출원은 전기변색소자에 관한 것이다. 상기 전기변색소자는 제1 전극층, 전해질층, 전기변색필름, 및 제2 전극층을 순차로

포함할 수 있다. 소자를 구성하기 위하여 적층되는 각 구성 사이에는 별도의 층 또는 다른 구성이 개재될 수 있고, 또는 상기 나열된 구성들이 서로 직접 접하면서 전기변색소자를 구성할 수도 있다. 전기변색필름은 상기 설명된 것과 동일한 구성을 가질 수 있다.

- [44] 하나의 예시에서, 상기 전기변색소자는, 전기변색필름의 구성 중 부동화층이 전해질층과 가장 가깝게 위치하도록 구성될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전기변색소자는 제1 전극층, 전해질층, 부동화층, 전기변색층, 및 제2 전극층을 순차로 포함할 수 있다.
- [45] 특별히 제한되지는 않으나, 상기 제1 및 제2 전극층은 50 nm 내지 400 nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 또한, 상기 전극층 역시 60% 내지 95% 범위의 광 투과율을 가질 수 있다. 상기 제1 및 제2 전극층은 투명 도전성 화합물, 메탈메쉬, 또는 OMO(oxide/metal/oxide)를 포함할 수 있다.
- [46] 하나의 예시에서, 전극층에 사용되는 투명 도전성 화합물로는, ITO(Indium Tin Oxide), In_2O_3 (Indium Oxide), IGO(Indium Gallium 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(Zinc Oxide), 또는 CTO (Cesium Tungsten Oxide) 등을 예로 들 수 있다. 그러나, 상기 나열된 물질로 투명 도전성 화합물의 재료가 제한되는 것은 아니다.
- [47] 하나의 예시에서, 전극층에 사용되는 메탈메쉬는 Ag, Cu, Al, Mg, Au, Pt, W, Mo, Ti, Ni 또는 이들의 합금을 포함하고, 격자 형태를 가질 수 있다. 그러나, 메탈메쉬에 사용가능한 재료가 상기 나열된 금속 재료로 제한되는 것은 아니다.
- [48] 하나의 예시에서, 전극층은 OMO(oxide/metal/oxide)를 포함할 수 있다. 상기 OMO는 ITO로 대표되는 투명 도전성 산화물 대비 좀 더 낮은 면저항을 갖기 때문에, 전기변색소자의 변색 속도를 단축하는 등 전기변색소자의 전기적 특성을 개선할 수 있다.
- [49] 상기 OMO는 상부층, 하부층, 및 상기 2개 층 사이에 위치하는 금속층을 포함할 수 있다. 본 출원에서 상부층이란, OMO를 구성하는 층 중에서 부동화층으로부터 상대적으로 더 멀리 위치한 층을 의미할 수 있다.
- [50] 하나의 예시에서, 상기 OMO 전극의 상부층 및 하부층은 Sb, Ba, Ga, Ge, Hf, In, La, Se, Si, Ta, Se, Ti, V, Y, Zn, Zr 또는 이들 합금의 산화물을 포함할 수 있다. 상기 상부층 및 하부층이 포함하는 각 금속산화물의 종류는 동일하거나 상이할 수 있다.
- [51] 하나의 예시에서, 상기 상부층의 두께는 10 nm 내지 120 nm 범위 또는 20 nm 내지 100 nm 범위일 수 있다. 또한, 상기 상부층의 가시광 굴절률은 1.0 내지 3.0 범위 또는 1.2 내지 2.8 범위일 수 있다. 상기 범위의 굴절률 및 두께를 가질 경우, 적절한 수준의 광학 특성이 소자에 부여될 수 있다.
- [52] 하나의 예시에서, 상기 하부층의 두께는 10 nm 내지 100 nm 범위 또는 20 nm

내지 80 nm 범위일 수 있다. 또한, 상기 하부층의 가시광 굴절률은 1.3 내지 2.7 범위 또는 1.5 내지 2.5 범위일 수 있다. 상기 범위의 굴절률 및 두께를 가질 경우, 적절한 수준의 광학 특성이 소자에 부여될 수 있다.

[53] 하나의 예시에서, 상기 OMO 전극에 포함되는 금속층은 저저항 금속재료를 포함할 수 있다. 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, Ag, Cu, Zn, Au, Pd, 및 이들의 합금 중에서 하나 이상이 금속층에 포함될 수 있다.

[54] 하나의 예시에서, 상기 금속층은 3 nm 내지 30 nm 범위 또는 5 nm 내지 20 nm 범위의 두께를 가질 수 있다. 또한, 상기 금속층은 1 이하 또는 0.5 이하의 가시광 굴절률을 가질 수 있다. 상기 범위의 굴절률 및 두께를 가질 경우, 적절한 수준의 광학 특성이 소자에 부여될 수 있다.

[55] 상기 설명된 본 출원에 관한 일례에서와 같이, 전기변색필름은 전기변색층과 부동화층을 포함한다. 그리고 전기변색층은 환원성 또는 산화성 변색물질을 포함할 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 전기변색층이 환원성 변색물질을 포함하는 경우, 부동화층에 포함되는 2개의 금속 성분은 전기변색층에 사용될 수 있는 금속 중에서 선택되는 것이기 때문에, 전기변색필름에 포함되는 부동화층과 전기변색층은 유사한 물리/화학특성을 갖는 것으로 생각된다. 그에 따라, 전해질층으로부터 전해질 이온이 전기변색필름에 삽입되는 경우에, 부동화층에 의한 방해 없이, 전기변색층으로 전해질 이온이 삽입될 수 있다. 전해질 이온이 전기변색필름 또는 그 구성 층으로부터 탈리되는 경우도 마찬가지이다.

[56] 또한, 상기 부동화층은 전기변색소자의 구동 특성을 개선하는 것으로 판단된다. 구체적으로, 각 층에 사용되는 금속 성분 사이에는 반응성 또는 산화 경향성 차이가 존재하기 때문에, 층 간 전해질 이온의 이동이 반복될 경우, 어느 층, 예를 들어, 전극층 또는 금속층에 사용되는 금속이 용출되는 문제가 있을 수 있다. 이러한 문제는 OMO가 사용되는 경우에 더욱 뚜렷하게 관찰된다. 그러나, 본 출원에서는, 부동화층이 전해질 이온을 함유할 수 있고, 일종의 버퍼(buffer)로서 기능하기 때문에, 전극층 또는 전기변색필름 등에 사용되는 금속 재료의 열화를 방지할 수 있다. 결과적으로, 본 출원의 전기변색소자는 우수한 내구성과 개선된 변색 속도, 및 충분히 개선된 가용 준위를 가질 수 있다. 그뿐 아니라, 하기 설명되는 바와 같이, 전기변색층과 착색 준위가 상이한 부동화층으로 인해, 본 출원은 전기변색소자의 광학 특성을 더욱 세밀하게 조절할 수 있다.

[57] 전해질층은 전기변색 반응에 관여하는 전해질 이온을 제공하는 구성일 수 있다. 전해질 이온은 상기 전기변색필름에 삽입되고, 그 변색 반응에 관여할 수 있는 1가 양이온, 예를 들어, H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , 또는 Cs^+ 일 수 있다.

[58] 전해질층에 사용되는 전해질의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 액체 전해질, 겔 폴리머 전해질 또는 무기 고체 전해질이 제한없이 사용될 수 있다.

- [59] 1가 양이온, 즉 H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , 또는 Cs^+ 을 제공할 수 있는 화합물을 포함할 수 있다면, 전해질층에 사용되는 전해질의 구체적인 조성은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 전해질층은 $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, 또는 $LiPF_6$ 와 같은 리튬염 화합물이나, $NaClO_4$ 와 같은 나트륨염 화합물을 포함할 수 있다.
- [60] 또 하나의 예시에서, 상기 전해질층은, 용매로서 카보네이트 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 카보네이트계 화합물은 유전율이 높기 때문에, 이온 전도도를 높일 수 있다. 비제한적인 일례로서, PC(propylene carbonate), EC(ethylene carbonate), DMC(dimethyl carbonate), DEC(diethyl carbonate) 또는 EMC(ethylmethyl carbonate) 와 같은 용매가 카보네이트계 화합물로 사용될 수 있다.
- [61] 또 하나의 예시에서, 상기 전해질층이 겔 폴리머 전해질을 포함하는 경우, 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리메틸 메타크릴레이트(Polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리비닐 클로라이드(Polyvinyl chloride, PVC), 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene oxide, PEO), 폴리프로필렌 옥사이드(Polypropylene oxide, PPO), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌)(Poly(vinylidene fluoride-hexafluoro propylene), PVdF-HFP), 폴리비닐아세테이트(Polyvinyl acetate, PVAc), 폴리옥시에틸렌(Polyoxyethylene, POE), 폴리아미드이미드(Polyamideimide, PAI) 등의 고분자가 사용될 수 있다.
- [62] 상기 전해질층의 광 투과율은 60 % 내지 95 % 범위일 수 있고, 그 두께는 10 μm 내지 200 μm 범위일 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [63] 하나의 예시에서, 본 출원의 전기변색소자는 이온저장층을 추가로 포함할 수 있다. 이온저장층은 전기변색물질의 변색을 위한 가역적 산화..환원 반응시, 상기 전기변색층 및/또는 부동화층과의 전하 균형(charge balance)을 맞추기 위해 형성된 층을 의미할 수 있다. 이온저장층은 상기 제1 전극층과 전해질층 사이에 위치할 수 있다.
- [64] 상기 이온저장층은, 상기 전기변색층에 사용되는 전기변색물질과는 발색 특성이 상이한 전기변색물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 전기변색층이 환원성 변색물질을 포함하는 경우, 상기 이온저장층은 산화성 변색물질을 포함할 수 있다. 또한 그 반대의 경우도 가능하다.
- [65] 특별히 제한되지는 않으나, 상기 이온저장층의 두께는 50 nm 내지 450 nm 범위이고, 광 투과율은 60 % 내지 95 % 범위일 수 있다.
- [66] 전기변색소자가 발색 특성이 상이한 2종의 전기변색물질을 별도의 층에 포함하는 경우, 전기변색물질을 포함하는 각 층은 서로 동일한 착색 또는 탈색 상태를 가져야 한다. 예를 들어, 환원성 전기변색물질을 포함하는 전기변색층이 착색된 경우에는 산화성 전기변색물질을 포함하는 이온저장층 역시 착색 상태를 가져야 하고, 반대로 환원성 전기변색물질을 포함하는 전기변색층이

탈색된 경우에는 산화성 전기변색물질을 포함하는 이온저장층 역시 탈색 상태이어야 한다. 그러나, 상기 설명된 바와 같이, 상이한 발색 특성을 갖는 2종의 전기변색물질은 그 자체로서 전해질 이온을 포함하지 않기 때문에, 각 전기변색물질을 포함하는 층 간의 착색 또는 탈색 상태를 일치시키는 작업이 추가로 요구된다. 일반적으로, 이러한 작업을 초기화 작업이라고 부른다. 예를 들어, 환원에 의하여 착색되지만 그 자체로서는 무색에 가까운 투명의 WO_3 가 제1층에 포함되고, 그 자체로서 착색되어 있는 프러시안 블루가 제2층(counter layer)에 포함되는 경우라면, 종래에는 전극층, 제1층, 전해질층, 제2층 및 전극층이 합지되어 구성된 전기변색소자 중 제2층에 고전압을 인가하여 프러시안 블루에 대한 탈색 처리(환원 처리)를 수행하였다. 그러나, 고전위에서 이루어지는 초기화 작업은, 전극과 전해질층에서의 부반응(side reaction)을 야기하는 등 소자의 내구성을 저하시키는 문제가 있다. 반면에, 본 출원에서는, 소자 형성을 위한 각 층 구성의 합지 전에, 전해질이온으로서 사용 가능한 1가 양이온을 미리 전기변색필름에 삽입하고, 경우에 따라서는 전기변색층 및/또는 부동화층을 착색시킬 수도 있으므로, 상기와 같은 초기화 작업이 필요하지 않다. 따라서, 초기화 작업으로 인한 내구성 저하없이 소자를 구동시킬 수 있다.

- [67] 하나의 예시에서, 상기 전기변색소자는 기재를 추가로 포함할 수 있다. 상기 기재는 소자의 외측면, 구체적으로, 상기 제1 및/또는 제2 전극층의 외측면에 위치할 수 있다.
- [68] 상기 기재 역시, 투광성, 즉, 60 % 내지 95 % 범위의 광 투과율을 가질 수 있다. 상기 범위의 투과율을 만족한 다면, 사용되는 기재의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어 유리 또는 고분자 수지가 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, PC(Polycarbonate), PEN(poly(ethylene naphthalate)) 또는 PET(poly(ethylene terephthalate))와 같은 폴리에스테르 필름, PMMA(poly(methyl methacrylate))와 같은 아크릴 필름, 또는 PE(polyethylene) 또는 PP(polypropylene)와 같은 폴리올레핀 필름 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [69] 상기 전기변색소자는 전원을 더 포함할 수 있다. 전원을 소자에 전기적으로 연결하는 방식은 특별히 제한되지 않으며, 당업자에 의해 적절히 이루어질 수 있다. 상기 전원이 인가하는 전압은 정전압일 수 있다.
- [70] 하나의 예시에서, 상기 전원은, 전기변색물질을 탈색 및 착색시킬 수 있는 수준의 전압을, 소정의 시간 간격 동안 번갈아가면서 인가할 수 있다.
- [71] 또 하나의 예시에서, 상기 전원은 소정의 시간 간격마다 인가되는 전압의 크기를 변경할 수 있다. 구체적으로, 상기 전원은, 소정의 시간 간격을 두고 순차로 증가 또는 감소하는 복수의 착색 전압을 인가하고, 그리고, 소정의 시간 간격을 두고 순차로 증가 또는 감소하는 복수의 탈색 전압을 인가할 수 있다.
- [72] 또 하나의 예시에서, 부동화층의 착색 준위가 전기변색층의 착색 준위 보다 큰 경우, 상기 전원은 전기변색층의 착색 준위와 부동화층의 착색 준위를 순차로 인가할 수 있다. 이 경우, 전기변색층이 먼저 착색되고, 이후 부동화층이

추가적으로 착색된다. 그에 따라, 본 출원의 전기변색소자는 부동화층까지 착색된 상태에서, 매우 낮은 수준의 광 투과율, 예를 들어 10% 이하 또는 5% 이하의 광 투과율을 구현할 수 있다. 즉, 전기변색층 및/또는 이온저장층만이 착색되는 경우에는 예를 들어, 최저 20% 또는 15% 가량의 광 투과율을 구현할 수 있었다면, 단계적으로 부동화층까지 착색되는 본 출원의 소자에서는 10% 이하 또는 5% 이하의 가시광 투과율이 구현될 수 있는 것이다. 상기 수준의 광 투과율은 전기변색층과 이온저장층에 대응하는 구성만을 사용하는 종래 기술에서는 현실적으로 구현하기 어려운 수치이다. 또한, 전기변색층과 이온저장층에 대응하는 구성만을 사용하는 종래 기술에서는 본 출원에서와 같이 단계적으로 광 투과율을 세밀하게 조절하는 것이 기대될 수 없다. 또한, 본 출원에서는, 상기와 같은 미세한 광 투과율 조절을 위해 전기변색층의 착색 준위 보다 높은 전압을 인가하더라도, 부동화층이 일종의 버퍼(buffer)로서 기능하기 때문에 전기변색층의 열화를 방지할 수 있다.

발명의 효과

- [73] 본 출원의 일례에 따르면, 전기변색필름이 제공된다. 상기 전기변색필름 및 이를 포함하는 전기변색소자는 우수한 내구성뿐 아니라 개선된 전기변색속도를 갖는다. 또한, 본 출원에 따른 필름 또는 소자를 사용할 경우, 광학적 성질을 단계적으로 세밀히 조절할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [74] 도 1은, 투광성을 갖는, 본 출원 부동화층을 포함하는 적층체가, $\pm 5V$ 전압 인가시, 내구성 저하 없이 구동하는 모습을 보여주는 그래프이다.
- [75] 도 2는, 소자의 구동 특성에 관한 그래프이다. 구체적으로, 도 2(a)는 사이클 증가에 따라 실시예 1 소자의 전하량이 변화하는 모습을 도시한 그래프이고, 도 2(b)는 사이클 증가에 따라 비교예 1 소자의 전하량이 변화하는 모습을 도시한 그래프이다.
- [76] 도 3은, 소자의 구동 특성에 관한 그래프이다. 구체적으로, 도 3(a)는 실시예 2에 따라 측정된 전류와 전하량의 변화를 특정 사이클 구간(초단위 시간)에서 확대 도시한 그래프이고, 도 3(b)는 비교예 2에 따라 측정된 전류와 전하량의 변화를 특정 사이클 구간에서 확대 도시한 그래프이다.
- [77] 도 4는, 인가되는 전압에 따라 단계적으로 투과율을 조절할 수 있는 본 출원 전기변색 소자의 광학 특성을 보여주는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [78] 이하, 실시예를 통해 본 출원을 상세히 설명한다. 그러나, 본 출원의 보호범위가 하기 설명되는 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [79] 실험례 1: 금속산화물을 포함하는 부동화층의 투광성 확인
- [80] 제조예 1
- [81] 적층체의 제조: 광 투과율이 약 98% 가량인 유리(galss) 일면에 광 투과율이 약

90% 가량인 ITO를 형성하였다. 이후, 스퍼터링 증착을 이용하여 (유리 위치와 반대되는) ITO 일면 상에 Mo와 Ti를 포함하는 산질화물($\text{Mo}_a\text{Ti}_b\text{O}_x\text{N}_y$)층을 30 nm 두께로 형성하였다. 구체적으로, Mo과 Ti의 타겟(target)의 중량% 비율은 1 : 1로, 증착 파워는 100 W로, 공정압은 15 mTorr로 증착을 진행하였으며, Ar, N_2 및 O_2 의 각 유량은 30 sccm, 5 sccm 및 5 sccm로 하였다.

[82] **물성 측정:** 산질화물층 각 원소의 함량비와 적층체의 투과율을 측정하고, 표 1에 기재하였다. 원소 함량(atomic%)은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)에 의해 측정하였고, 투과율은 haze meter(solidspec 3700)를 이용하여 측정하였다.

[83] **제조예 2**

[84] 증착시 질소의 유량을 10 sccm으로 하고, 표 1에서와 같이 함량비를 달리한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 부동화층을 형성하였다.

[85] **제조예 3**

[86] 증착시 질소의 유량을 15 sccm으로 하고, 표 1에서와 같이 함량비를 달리한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 부동화층을 형성하였다.

[87] **제조예 4**

[88] 증착시 질소의 유량을 0 sccm으로 하고, 표 1에서와 같이 함량비를 달리한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 부동화층을 형성하였다.

[89] [표 1]

[90]

	N	Ti	O	Mo	a/b	y/x	투과율 (%)
제조예 1	0.6±0.0	13.1±0.2	57.3±0.3	29.5±0.5	2.251908	0.0105	80
제조예 2	2.7±0.6	14.4±0.3	44.8±0.9	33.0±0.5	2.291667	0.0603	11
제조예 3	3.3±0.4	15.5±0.2	33.5±0.3	33.5±0.4	2.16129	0.0985	5
제조예 4	미검출	15.5±0.2	51.6±0.4	32.9±0.3	2.12	-	15

[91] 표 1로부터, 제조예 2 내지 4의 산질화물층은 매우 낮은 투과율을 갖지만, 제조예 1의 산질화물을 포함하는 산질화물층은 약 90% 가량의 투과율을 갖는다는 것을 유추할 수 있다. 투광성이 높은 제조예 1의 산질화물층은 전기변색소자용 부재로 적합하다.

[92] **실험예 2: 부동화층의 변색 특성 확인**

[93] 상기 제조예 1로에서 제조된 적층체(유리/ITO/산질화물($\text{Mo}_a\text{Ti}_b\text{O}_x\text{N}_y$))(half-cell)를, LiClO_4 (1M)와 프로필렌카보네이트(PC) 함유 전해액에 담그고, 25 °C에서, -3 V의 착색 전압과 +3 V의 탈색 전압을 각각 50 초간 교대로 인가하였다. 그에 따라 측정된 착색 및 탈색시의 전류, 투과율, 및 변색 시간은 표 2에 기재된 것과 같다.

[94] 또한, ± 4 V 및 ± 5 V에 대해서도 상기와 같은 측정을 수행하고, 그 결과를 표 2에 기재하였다.

[95] [표 2]

[96]

구동전위	전하량 (mC/cm ²)	착색(colored)			탈색(bleached)			ΔT
		Peak Current (mA)	T(%)	경과시간 (s)	Peak current	T(%)	경과시간 (s)	
$\pm 5V$	60	107	30	25	118	61	13	31
$\pm 4V$	50	88	38	22	92	60	13	22
$\pm 3V$	40	68	45	19	88	60	12	15

* 적층체의 크기(가로 X 세로): 2.5 cm × 10 cm
 * glass 면저항: 10 Ω /□
 * 전하량: 포텐셔스탯(potentiostat) 장치를 이용한 전위 스텝 시간대 전류법(potential step chrono amperometry, PSCA)에 의해 측정하였다.
 * 착색 경과시간(s): 착색을 위한 전위가 인가되는 시간(50s)이 경과한 후 관찰된 최종 착색 상태 투과율의 80% 수준까지 도달하는데 걸린 시간
 * 탈색 경과시간(s): 탈색을 위한 전위가 인가되는 시간(50s)이 경과한 후 관찰된 최종 탈색 상태 투과율의 80% 수준까지 도달하는데 걸린 시간
 * 구동전위: 적층체(half cell)의 착색과 탈색을 위해 실제 인가된 소정 크기의 전압. 탈색 전위와 착색 전위는 크기는 같고, 부호만 상이함

[97]

표 2에서와 같이, 제조예 1의 적층체는, 인가되는 전압에 따라 변색 특성(착색)을 갖게 됨을 확인할 수 있다. 한편, 도 1은, 구동 전위가 $\pm 5V$ 인 경우에, 제조예 1의 적층체가 구동(전기변색)하는 모습을 기록한 그래프이다.

[98]

실험예 3: 전기변색필름 및 이를 포함하는 전기변색소자의 구동 시간(cycling) 및 가용 준위 비교

[99]

실시예 1

[100]

제조예 1의 산질화물과 원소 함량비가 동일한 $Mo_aTi_bO_xN_y$ 층(부동화층), WO_3 층(전기변색층), 및 OMO 전극층을 순차로 포함하는 전기변색필름을 제조하였다. $LiClO_4(1M)$ 와 프로필렌카보네이트(PC) 함유 전해액 100 ppm과 potentiostat 장치를 준비하고, -1 V의 전압을 50초간 인가하여, $Mo_aTi_bO_xN_y$ 층과 WO_3 층에 Li^+ 을 삽입하였다. WO_3 층이 블루계열 색상으로 착색된 것을 확인하였다. 이때, WO_3 층 cm^2 당 존재하는 Li^+ 의 함량은 1.0×10^{-8} mol 내지 1.0×10^{-6} mol 범위에 포함되고, $Mo_aTi_bO_xN_y$ 층 cm^2 당 존재하는 Li^+ 의 함량은 5.0×10^{-9} mol 내지 5.0×10^{-7} mol 범위에 포함됨을 확인하였다.

[101]

이후, 필름 형태의 GPE(gel polymer electrolyte)를 매개로, 프러시안 블루(PB)와 ITO의 적층체를 상기 필름에 합착하였다. 제조된 전기변색소자는 OMO/ WO_3 / $Mo_aTi_bO_xN_y$ /GPE/PB/ITO의 적층 구조를 갖는다.

[102]

제조된 소자에, 탈색(bleaching) 전압과 착색(coloration) 전압을 일정 주기로 반복 인가하면서, 시간에 따른 소자의 전하량 변화를 관찰하였다. 1 주기(cycle)당 탈색 전압은 (+) 1.0 V로 50 초간 인가되었고, 착색 전압은 (-) 1.0 내지 (-) 3V 범위에서 선택하여 50 초간 인가하였다. 그 결과는 도 2(a)와 같다.

[103] 비교예 1

[104] $\text{Mo}_a\text{Ti}_b\text{O}_x\text{N}_y$ 층을 포함하지 않는 것을 제외하고, 동일하게 전기변색소자를 제조하고, 동일한 방식으로 소자의 전하량 변화를 관찰하였다. 그 결과는 도 2(b)와 같다.

[105] 도 2(b)로부터 비교예 소자의 경우 대략 500 cycle 구동이 한계임을 확인할 수 있다. 그러나, 도 2(a)와 같이, 실시예의 소자는 비교예 대비 2.5 배 이상의 시간을 구동하더라도 성능 저하가 관찰되지 않았음을 확인할 수 있다. 이는 실시예 소자의 $\text{Mo}_a\text{Ti}_b\text{O}_x\text{N}_y$ 층이, 인접하는 OMO 또는 WO_3 의 열화를 방지하여 소자의 내구성이 개선된 결과로 판단된다.

[106] 한편, 전기변색소자와 관련하여, 소자 구동시 소자에 손상(damage)이 가지 않는 상태에서 사이클링이 이루어질 수 있는 준위를 소자의 가용 준위라고 한다. 비교예와 달리, $\text{Mo}_a\text{Ti}_b\text{O}_x\text{N}_y$ 층을 포함하는 실시예는 1,000 사이클링 이상이 이루어지더라도 전하량이 감소하지 않으므로, 비교예 1 대비 가용 준위가 개선되었다고 할 수 있다.

[107] 실험예 4: 전기변색필름 및 이를 포함하는 전기변색소자의 변색시간 비교

[108] 실시예 2

[109] Solidspec 3700 장비를 이용하여, 실시예 1에서 수행된 실험 중 어느 정도 착탈색 변화가 이루어진 시점에 소자의 전하량과 전류를 측정하였다. 그 결과는 도 3(a)와 같다. 도 3(a) 그래프에서 X축은 시간을 의미한다.

[110] 비교예 2

[111] 비교예 1의 소자에 대하여, 실시예 2와 동일하게 소자의 전하량과 전류를 측정하였다. 그 결과는 도 3(b)와 같다.

[112] 도 3(b)와 달리, 도 3(a)는 전하량과 전류의 피크가 가파르게 나타남을 확인할 수 있다. 구체적으로, 도 3(b)는 전하량과 전류가 특정 값에 수렴하는데 소요되는 시간이 대략 20초 내지 30초 범위로 나타나지만, 도 3(a)는 그 시간이 10초 이내로 나타난다. 이는, 비교예 소자 대비 실시예 소자에서의 변색 속도가 빠르다는 것을 의미한다.

[113] 실험예 4: 전기변색필름 및 이를 포함하는 전기변색소자의 미세한 투과율 조절 기능 확인

[114] 실시예 3

[115] 실시예 1의 소자에 대하여, 착색 준위로는 -1 V, -2 V, 및 -3 V를 단계적으로 인가하였고, 탈색 전위로는 0.5V를 인가하였다. Solidspec 3700 장비를 이용하여 측정된 각 전압에서의 투과율과 색상은 하기 표 3 및 도 4와 같다.

[116] [표 3]

[117]

상태(State)	인가 전압(V)	투과율(%)	색상
탈색(bleaching)	0.5	45.74	 (pastel)
착색(coloring)	- 1	23.12	 (blue)
	- 2	6.23	 (dark blue)
	- 3	3.41	 (greenish blue)

[118] 표 3 및 도 4로부터, 착색 준위가 서로 상이한 2개 층을 포함하는 본 출원의 필름 및 전기변색소자는 광 투과율이 단계적으로 조절될 수 있으며, 특히 전기변색층과 부동화층이 모두 착색되는 경우에는 매우 높은 광 차단성을 가진다는 점을 확인할 수 있다. 구체적으로, -1 V가 인가되면서부터 WO_3 를 포함하는 전기변색층이 옅은 블루로 착색되고, -2 V가 인가된 시점 이후에는 Mo와 Ti를 포함하는 부동화층이 다크 그레이(dark gray)로 착색되면서 매우 낮은 광 투과율이 관찰되는 것을 확인할 수 있다.

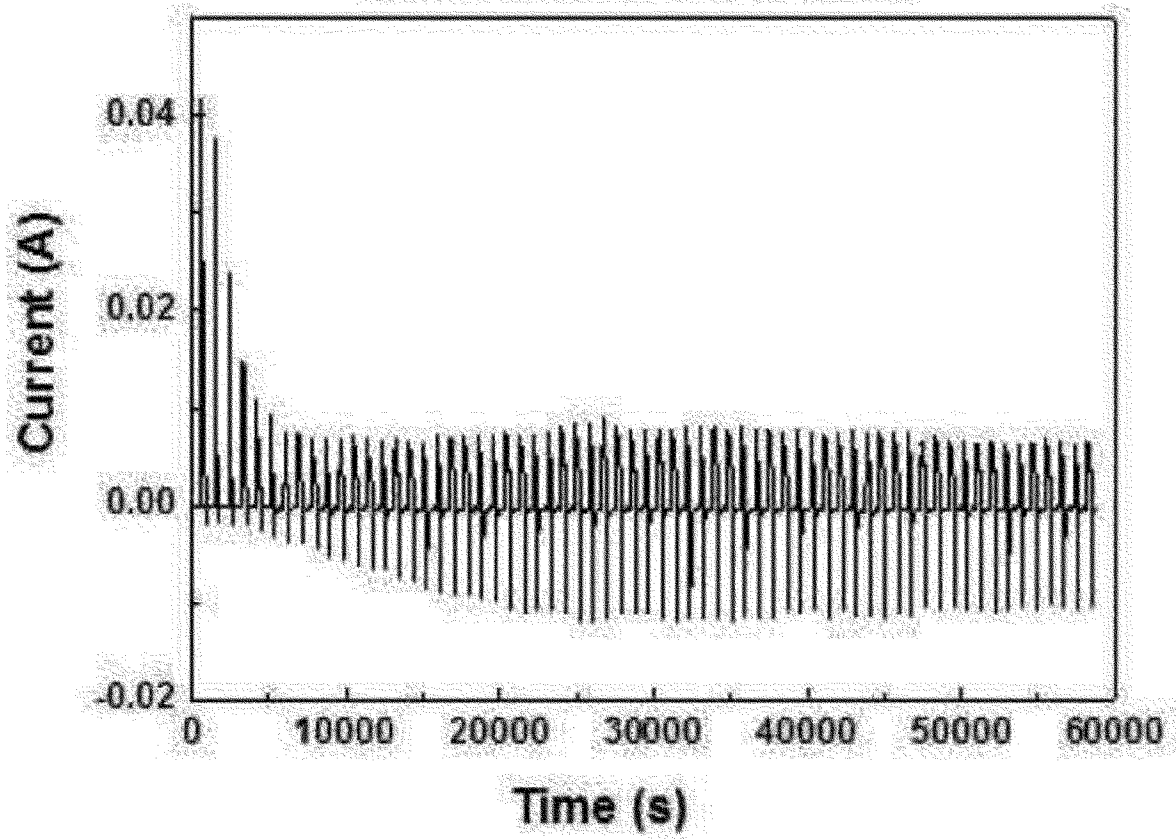
[119]

청구범위

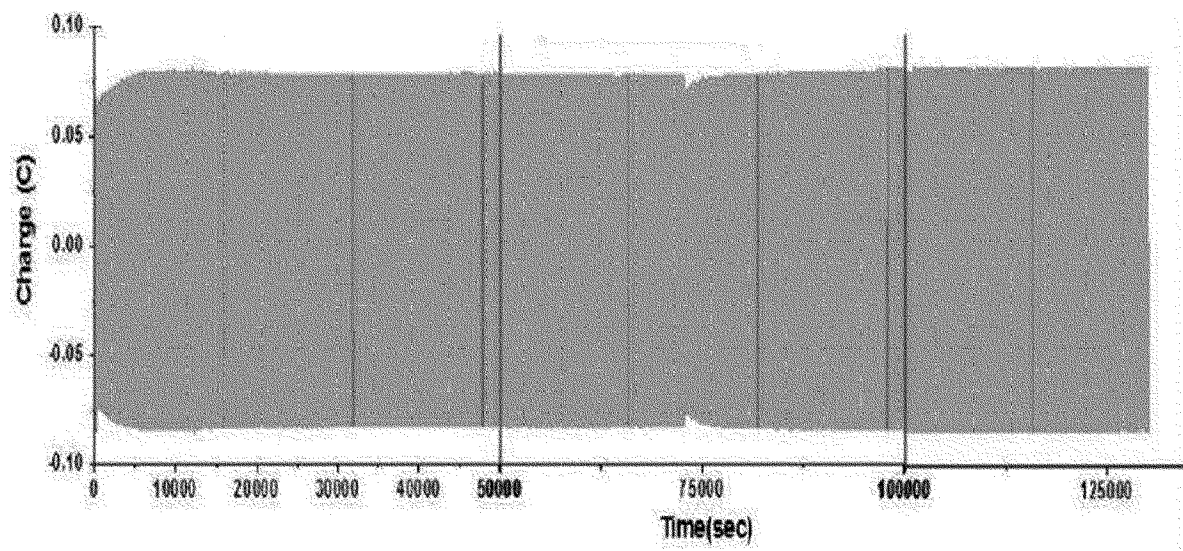
- [청구항 1] 전기변색층; 및 상기 전기변색층의 일면 상에 위치하고, 상기 전기변색층과 착색 준위가 상이한 부동화층(passivation layer)을 포함하는 전기변색필름.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 부동화층의 착색 준위는 상기 전기변색층의 착색 준위 보다 높은 전기변색필름.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 전기변색층은 환원성 변색물질 또는 산화성 변색물질을 포함하는 전기변색필름.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 전기변색층은 환원성 변색물질을 포함하고, 상기 환원성 변색물질은 Ti, Nb, Mo, Ta 또는 W의 산화물을 포함하는 전기변색필름.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 부동화층은 금속 산질화물을 포함하는 전기변색필름.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 금속 산질화물은 Ti, Nb, Mo, Ta 및 W 중에서 선택되는 2 이상의 금속을 포함하는 전기변색필름.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 금속 산질화물은 Mo 및 Ti을 포함하는 전기변색필름.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 금속 산질화물은 하기 화학식 1로 표시되는 전기변색필름:
- [화학식 1]
- $$\text{Mo}_a\text{Ti}_b\text{O}_x\text{N}_y$$
- (단, a는 Mo의 원소 함량비를 의미하고, b는 Ti의 원소 함량비를 의미하고, x는 O의 원소 함량비를 의미하고, y는 N의 원소 함량비를 의미하고, $a>0$, $b>0$, $x>0$, $y>0$ 이고, $0.5 < a/b < 4.0$ 이고, $0.005 < y/x < 0.02$ 이다.)
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 부동화층의 박막밀도(ρ)는 15 g/cm^3 이하인 전기변색필름.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 부동화층의 두께는 150 nm 이하인 전기변색필름.
- [청구항 11] 제1 전극층; 전해질층; 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 상기 전기변색필름; 및 제2 전극층을 순차로 포함하는 전기변색소자.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 전해질층, 상기 부동화층, 및 상기 전기변색층을 순차로 포함하는 전기변색소자.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 제1 전극층 및 상기 제2 전극층은, 투명 도전성 화합물, 메탈메쉬 또는 OMO(oxide/metal/oxide)를 포함하는 전기변색소자.
- [청구항 14] 제13항에 있어서, 상기 제2 전극층은 OMO(oxide/metal/oxide)를 포함하는 전기변색소자.
- [청구항 15] 제13항에 있어서, 상기 OMO(oxide/metal/oxide)는 상부층 및 하부층을 포함하고, 상기 상부층 및 하부층은 Sb, Ba, Ga, Ge, Hf, In, La, Se, Si, Ta,

- Se, Ti, V, Y, Zn, Zr 또는 이들 합금의 산화물을 포함하는 전기변색소자.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 상부층은 10 nm 내지 120 nm 범위의 두께 및 1.0 내지 3.0 범위의 가시광 굴절률을 갖고, 상기 하부층은 10 nm 내지 100 nm 범위의 두께 및 1.3 내지 2.7 범위의 가시광 굴절률을 갖는 전기변색소자.
- [청구항 17] 제15항에 있어서, 상기 OMO(oxide/metal/oxide)는 상부층과 하부층 사이에 금속층을 포함하고, 상기 금속층은 Ag, Cu, Zn, Au, Pd, 또는 이들의 합금을 포함하는 전기변색소자.
- [청구항 18] 제17항에 있어서, 상기 금속층은 3 nm 내지 30 nm 범위의 두께 및 1 이하의 가시광 굴절률을 갖는 전기변색소자.
- [청구항 19] 제11항에 있어서, 상기 전해질층은 H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , 또는 Cs^+ 를 제공하는 화합물을 포함하는 전기변색소자.
- [청구항 20] 제11항에 있어서, 상기 제1 전극층과 상기 전해질층 사이에 이온저장층을 더 포함하고, 상기 이온저장층은 상기 전기변색층이 포함하는 변색물질과 발색 특성이 상이한 변색물질을 포함하는 전기변색소자.

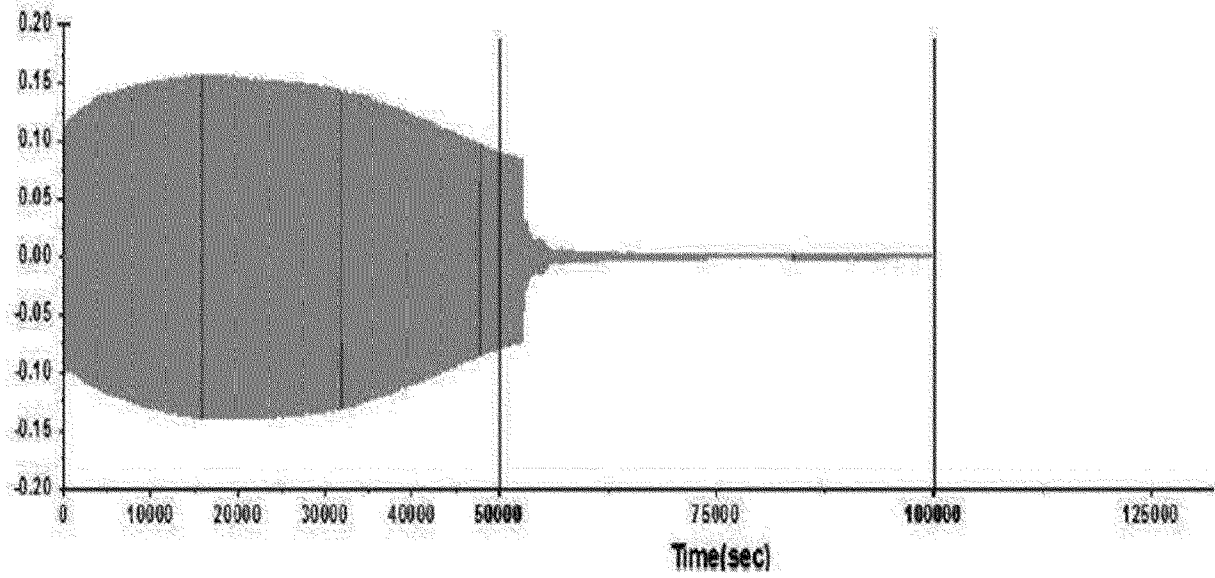
[도1]



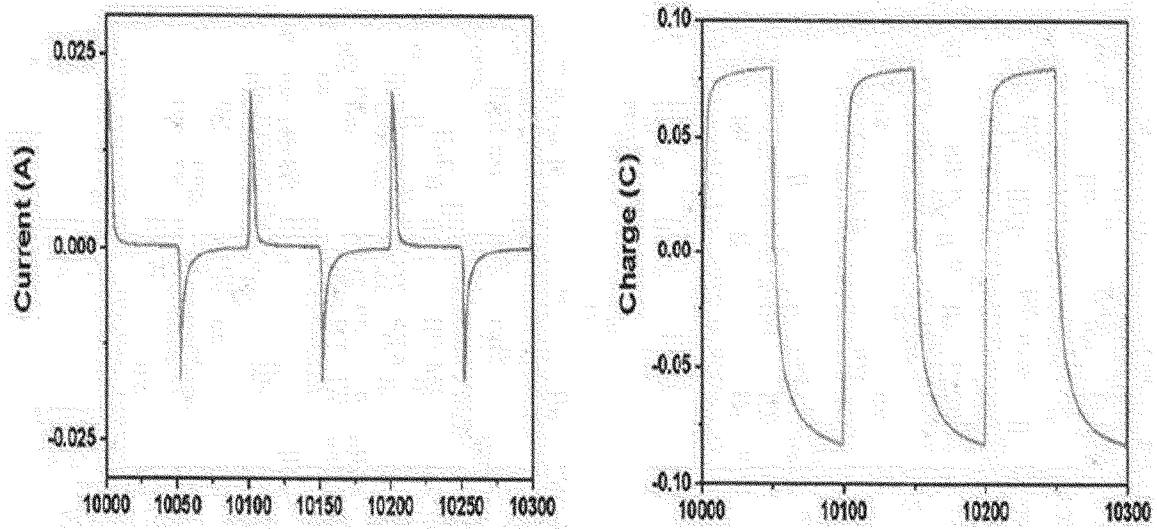
[도2a]



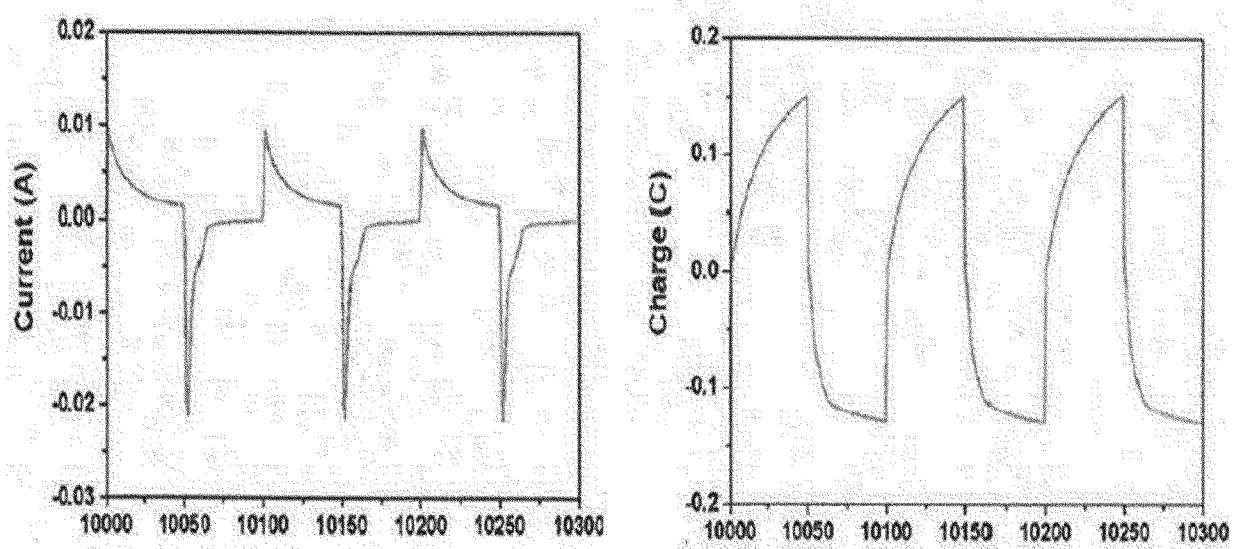
[도2b]



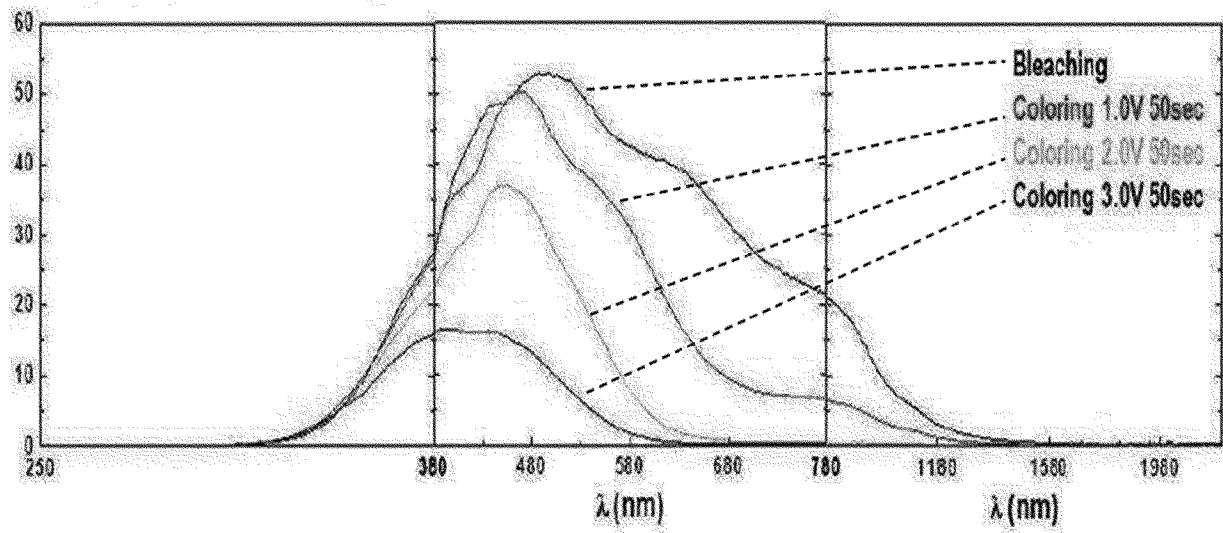
[도3a]



[도3b]



[도4]

투과율(250 ~ 2200nm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/004671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F 1/15(2006.01)i, C01B 21/082(2006.01)i, C09K 9/00(2006.01)i, G02F 1/153(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)

G02F 1/15; C01B 25/30; G02B 26/00; G02F 1/153; C01D 15/10; G02F 1/01; G02F 1/155; C01B 21/082; C09K 9/00

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: electrochromic layer, passivation layer, coloration level, metal oxynitride, electrolytic layer, OMO(oxide/metal/oxide)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-205628 A (MURAKAMI CORP.) 22 July 2004 See paragraph [0029]; claims 1, 18, 30; and figures 1, 22.	1-4,9-13,19-20
Y		5-8,14-18
Y	KR 10-2007-0034431 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDATION) 28 March 2007 See claims 1-2; and figure 4b.	5-8
Y	KR 10-2015-0105249 A (LG CHEM, LTD.) 16 September 2015 See paragraphs [0031]-[0036]; claims 1, 12-14, 16; and figures 1-2.	14-18
A	KR 10-2016-0011338 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 01 February 2016 See claims 1-5, 9-11; and figure 3.	1-20
A	KR 10-2015-0115818 A (VIEW, INC.) 14 October 2015 See paragraphs [0106]-[0107]; claims 1, 20; and figure 4d.	1-20



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

27 JULY 2018 (27.07.2018)

Date of mailing of the international search report

27 JULY 2018 (27.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
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/KR2018/004671

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2004-205628 A	22/07/2004	CN 1510494 A	07/07/2004
		EP 1434083 A2	30/06/2004
		EP 1434083 A3	15/06/2005
		JP 4105537 B2	25/06/2008
		US 2005-0248824 A1	10/11/2005
		US 7428090 B2	23/09/2008
KR 10-2007-0034431 A	28/03/2007	AU 2006-201039 A1	19/04/2007
		KR 10-0779245 B1	29/11/2007
		US 2007-0076286 A1	05/04/2007
KR 10-2015-0105249 A	16/09/2015	CN 105723275 A	29/06/2016
		CN 105874379 A	17/08/2016
		EP 3115832 A1	11/01/2017
		EP 3115834 A1	11/01/2017
		JP 2017-508169 A	23/03/2017
		JP 2017-508997 A	30/03/2017
		JP 6326693 B2	23/05/2018
		KR 10-1630118 B1	13/06/2016
		KR 10-1630119 B1	13/06/2016
		KR 10-2015-0105266 A	16/09/2015
		TW 201539097 A	16/10/2015
		TW 201602678 A	16/01/2016
		TW 1536087 B	01/06/2016
		TW 1599814 B	21/09/2017
		US 2016-0291357 A1	06/10/2016
		US 2016-0377902 A1	29/12/2016
		US 9904129 B2	27/02/2018
		US 9958742 B2	01/05/2018
		WO 2015-133862 A1	11/09/2015
		WO 2015-133878 A1	11/09/2015
KR 10-2016-0011338 A	01/02/2016	US 2016-0026058 A1	28/01/2016
		US 9389479 B2	12/07/2016
KR 10-2015-0115818 A	14/10/2015	AU 2011-245431 A1	10/01/2013
		AU 2011-245431 B2	08/05/2014
		AU 2014-210572 A1	28/08/2014
		AU 2014-210572 B2	05/01/2017
		AU 2014-214738 A1	13/08/2015
		AU 2014-214738 B2	14/09/2017
		AU 2015-353823 A1	08/06/2017
		AU 2016-294343 A1	18/01/2018
		AU 2017-202249 A1	27/04/2017
		AU 2017-204525 A1	20/07/2017
		BR 112012027891 A2	20/09/2016
		CA 2797826 A1	03/11/2011
		CA 2797826 C	31/10/2017
		CA 2899607 A1	14/08/2014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/004671

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		CA 2968832 A1	02/06/2016
		CA 2992423 A1	19/01/2017
		CN 102388340 A	21/03/2012
		CN 102388340 B	03/08/2016
		CN 102388341 A	21/03/2012
		CN 102388341 B	20/05/2015
		CN 102934009 A	13/02/2013
		CN 102934009 B	19/10/2016
		CN 103930954 A	16/07/2014
		CN 103930954 B	15/02/2017
		CN 104364707 A	18/02/2015
		CN 104364707 B	27/03/2018
		CN 104777694 A	15/07/2015
		CN 105074559 A	18/11/2015
		CN 105911789 A	31/08/2016
		CN 106054487 A	26/10/2016
		CN 106462021 A	22/02/2017
		CN 106462022 A	22/02/2017
		CN 106462024 A	22/02/2017
		CN 107015411 A	04/08/2017
		CN 107111197 A	29/08/2017
		CN 107111199 A	29/08/2017
		CN 107924099 A	17/04/2018
		DK 2414890 T3	08/01/2018
		DK 2414891 T3	13/03/2017
		EP 2414890 A2	08/02/2012
		EP 2414890 A4	27/03/2013
		EP 2414890 B1	04/10/2017
		EP 2414891 A2	08/02/2012
		EP 2414891 A4	27/02/2013
		EP 2414891 B1	30/11/2016
		EP 2564266 A1	06/03/2013
		EP 2564266 A4	11/06/2014
		EP 2724194 A2	30/04/2014
		EP 2724194 A4	18/02/2015
		EP 2761629 A1	06/08/2014
		EP 2761629 A4	14/01/2015
		EP 2845051 A1	11/03/2015
		EP 2845051 A4	04/05/2016
		EP 2954370 A2	16/12/2015
		EP 2954370 A4	14/09/2016
		EP 3134767 A1	01/03/2017
		EP 3134767 A4	29/11/2017
		EP 3137941 A1	08/03/2017
		EP 3137942 A1	08/03/2017
		EP 3137942 A4	03/01/2018
		EP 3196693 A2	26/07/2017
		EP 3196693 A3	16/08/2017
		EP 3224670 A1	04/10/2017
		EP 3224670 A4	30/05/2018

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/004671

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		EP 3224671 A1	04/10/2017
		EP 3224671 A4	20/06/2018
		EP 3255488 A1	13/12/2017
		EP 3323016 A1	23/05/2018
		ES 2617673 T3	19/06/2017
		ES 2654764 T3	15/02/2018
		HK 1197301 A1	09/01/2015
		HK 1197301 A2	09/01/2015
		HK 1200972 A1	14/08/2015
		HK 1218444 A1	17/02/2017
		JP 2012-523018 A	27/09/2012
		JP 2012-523019 A	27/09/2012
		JP 2013-525860 A	20/06/2013
		JP 2014-146049 A	14/08/2014
		JP 2015-179288 A	08/10/2015
		JP 2015-187749 A	29/10/2015
		JP 2016-035605 A	17/03/2016
		JP 2017-021389 A	26/01/2017
		JP 2017-138628 A	10/08/2017
		JP 2017-538965 A	28/12/2017
		JP 2018-092190 A	14/06/2018
		JP 5763750 B2	12/08/2015
		JP 5860087 B2	16/02/2016
		JP 6037154 B2	30/11/2016
		JP 6039012 B2	07/12/2016
		JP 6147812 B2	14/06/2017
		JP 6297658 B2	20/03/2018
		KR 10-1824750 B1	14/03/2018
		KR 10-2013-0112693 A	14/10/2013
		KR 10-2017-0086631 A	26/07/2017
		KR 10-2018-0011886 A	02/02/2018
		KR 10-2018-0020299 A	27/02/2018
		MX 2012012573 A	05/04/2013
		PL 2414890 T3	30/03/2018
		PL 2414891 T3	30/06/2017
		PT 2414890 T	26/12/2017
		PT 2414891 T	17/02/2017
		RU 2012151304 A	10/06/2014
		RU 2015138108 A	14/03/2017
		RU 2571427 C2	20/12/2015
		RU 2647998 C2	21/03/2018
		SG 185098 A1	29/11/2012
		TW 201211664 A	16/03/2012
		TW 201222119 A	01/06/2012
		TW 201435464 A	16/09/2014
		TW 201612614 A	01/04/2016
		TW 201621438 A	16/06/2016
		TW 201719259 A	01/06/2017
		TW 201732405 A	16/09/2017
		TW 201738643 A	01/11/2017

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/004671

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		TW 1522719 B	21/02/2016
		US 2010-0243427 A1	30/09/2010
		US 2010-0245973 A1	30/09/2010
		US 2011-0211247 A1	01/09/2011
		US 2011-0249314 A1	13/10/2011
		US 2011-0266137 A1	03/11/2011
		US 2011-0266138 A1	03/11/2011
		US 2011-0267674 A1	03/11/2011
		US 2011-0267675 A1	03/11/2011
		US 2012-0275008 A1	01/11/2012
		US 2013-0003157 A1	03/01/2013
		US 2013-0107345 A1	02/05/2013
		US 2013-0270105 A1	17/10/2013
		US 2014-0022621 A1	23/01/2014
		US 2014-0177027 A1	26/06/2014
		US 2014-0182125 A1	03/07/2014
		US 2014-0313561 A1	23/10/2014
		US 2014-0329006 A1	06/11/2014
		US 2015-0060264 A1	05/03/2015
		US 2015-0131140 A1	14/05/2015
		US 2015-0370139 A1	24/12/2015
		US 2016-0011480 A1	14/01/2016
		US 2016-0033840 A1	04/02/2016
		US 2016-0103379 A1	14/04/2016
		US 2016-0209722 A1	21/07/2016
		US 2016-0209723 A1	21/07/2016
		US 2016-0327846 A1	10/11/2016
		US 2017-0003564 A1	05/01/2017
		US 2017-0038658 A1	09/02/2017
		US 2017-0097552 A1	06/04/2017
		US 2017-0176832 A1	22/06/2017
		US 2017-0184937 A1	29/06/2017
		US 2017-0299933 A1	19/10/2017
		US 2017-0307951 A1	26/10/2017
		US 2017-0329200 A1	16/11/2017
		US 2017-0357135 A1	14/12/2017
		US 2017-0371221 A1	28/12/2017
		US 2018-0046053 A1	15/02/2018
		US 2018-0052374 A1	22/02/2018
		US 2018-0067370 A1	08/03/2018
		US 2018-0081250 A1	22/03/2018
		US 8228592 B2	24/07/2012
		US 8243357 B2	14/08/2012
		US 8300298 B2	30/10/2012
		US 8432603 B2	30/04/2013
		US 8582193 B2	12/11/2013
		US 8749868 B2	10/06/2014
		US 8758575 B2	24/06/2014
		US 8764950 B2	01/07/2014
		US 8764951 B2	01/07/2014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/004671

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 9007674 B2	14/04/2015
		US 9140951 B2	22/09/2015
		US 9164346 B2	20/10/2015
		US 9229291 B2	05/01/2016
		US 9261751 B2	16/02/2016
		US 9429809 B2	30/08/2016
		US 9477129 B2	25/10/2016
		US 9664974 B2	30/05/2017
		US 9671664 B2	06/06/2017
		US 9720298 B2	01/08/2017
		US 9723723 B2	01/08/2017
		US 9759975 B2	12/09/2017
		US 9904138 B2	27/02/2018
		WO 2010-120535 A2	21/10/2010
		WO 2010-120535 A3	10/02/2011
		WO 2010-120537 A2	21/10/2010
		WO 2010-120537 A3	10/02/2011
		WO 2011-137080 A1	03/11/2011
		WO 2011-137104 A1	03/11/2011
		WO 2012-177790 A2	27/12/2012
		WO 2012-177790 A3	28/02/2013
		WO 2012-177790 A4	18/04/2013
		WO 2012-177790 A9	10/05/2013
		WO 2013-049379 A1	04/04/2013
		WO 2013-165849 A1	07/11/2013
		WO 2014-124303 A2	14/08/2014
		WO 2014-124303 A3	15/01/2015
		WO 2014-124303 A4	12/02/2015
		WO 2015-164179 A1	29/10/2015
		WO 2015-168166 A1	05/11/2015
		WO 2015-168626 A1	05/11/2015
		WO 2016-085764 A1	02/06/2016
		WO 2016-085823 A1	02/06/2016
		WO 2017-011272 A1	19/01/2017
		ZA 201208759 B	30/04/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G02F 1/15(2006.01)i, C01B 21/082(2006.01)i, C09K 9/00(2006.01)i, G02F 1/153(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G02F 1/15; C01B 25/30; G02B 26/00; G02F 1/153; C01D 15/10; G02F 1/01; G02F 1/155; C01B 21/082; C09K 9/00

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: 전기변색층, 부동화층, 착색 준위, 금속 산질화물, 전해질층,
OMO(oxide/metal/oxide)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2004-205628 A (MURAKAMI CORP.) 2004.07.22 단락 [0029]; 청구항 1, 18, 30; 및 도면 1, 22 참조.	1-4, 9-13, 19-20
Y		5-8, 14-18
Y	KR 10-2007-0034431 A (재단법인서울대학교산학협력재단) 2007.03.28 청구항 1-2; 및 도면 4b 참조.	5-8
Y	KR 10-2015-0105249 A (주식회사 엘지화학) 2015.09.16 단락 [0031]-[0036]; 청구항 1, 12-14, 16; 및 도면 1-2 참조.	14-18
A	KR 10-2016-0011338 A (삼성전자주식회사) 2016.02.01 청구항 1-5, 9-11; 및 도면 3 참조.	1-20
A	KR 10-2015-0115818 A (뷰, 인크.) 2015.10.14 단락 [0106]-[0107]; 청구항 1, 20; 및 도면 4d 참조.	1-20

☐ 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

2018년 07월 27일 (27.07.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 07월 27일 (27.07.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



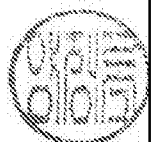
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

양정록

전화번호 +82-42-481-5709



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2004-205628 A	2004/07/22	CN 1510494 A EP 1434083 A2 EP 1434083 A3 JP 4105537 B2 US 2005-0248824 A1 US 7428090 B2	2004/07/07 2004/06/30 2005/06/15 2008/06/25 2005/11/10 2008/09/23
KR 10-2007-0034431 A	2007/03/28	AU 2006-201039 A1 KR 10-0779245 B1 US 2007-0076286 A1	2007/04/19 2007/11/29 2007/04/05
KR 10-2015-0105249 A	2015/09/16	CN 105723275 A CN 105874379 A EP 3115832 A1 EP 3115834 A1 JP 2017-508169 A JP 2017-508997 A JP 6326693 B2 KR 10-1630118 B1 KR 10-1630119 B1 KR 10-2015-0105266 A TW 201539097 A TW 201602678 A TW I536087 B TW I599814 B US 2016-0291357 A1 US 2016-0377902 A1 US 9904129 B2 US 9958742 B2 WO 2015-133862 A1 WO 2015-133878 A1	2016/06/29 2016/08/17 2017/01/11 2017/01/11 2017/03/23 2017/03/30 2018/05/23 2016/06/13 2016/06/13 2015/09/16 2015/10/16 2016/01/16 2016/06/01 2017/09/21 2016/10/06 2016/12/29 2018/02/27 2018/05/01 2015/09/11 2015/09/11
KR 10-2016-0011338 A	2016/02/01	US 2016-0026058 A1 US 9389479 B2	2016/01/28 2016/07/12
KR 10-2015-0115818 A	2015/10/14	AU 2011-245431 A1 AU 2011-245431 B2 AU 2014-210572 A1 AU 2014-210572 B2 AU 2014-214738 A1 AU 2014-214738 B2 AU 2015-353823 A1 AU 2016-294343 A1 AU 2017-202249 A1 AU 2017-204525 A1 BR 112012027891 A2 CA 2797826 A1 CA 2797826 C CA 2899607 A1	2013/01/10 2014/05/08 2014/08/28 2017/01/05 2015/08/13 2017/09/14 2017/06/08 2018/01/18 2017/04/27 2017/07/20 2016/09/20 2011/11/03 2017/10/31 2014/08/14

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

CA 2968832 A1	2016/06/02
CA 2992423 A1	2017/01/19
CN 102388340 A	2012/03/21
CN 102388340 B	2016/08/03
CN 102388341 A	2012/03/21
CN 102388341 B	2015/05/20
CN 102934009 A	2013/02/13
CN 102934009 B	2016/10/19
CN 103930954 A	2014/07/16
CN 103930954 B	2017/02/15
CN 104364707 A	2015/02/18
CN 104364707 B	2018/03/27
CN 104777694 A	2015/07/15
CN 105074559 A	2015/11/18
CN 105911789 A	2016/08/31
CN 106054487 A	2016/10/26
CN 106462021 A	2017/02/22
CN 106462022 A	2017/02/22
CN 106462024 A	2017/02/22
CN 107015411 A	2017/08/04
CN 107111197 A	2017/08/29
CN 107111199 A	2017/08/29
CN 107924099 A	2018/04/17
DK 2414890 T3	2018/01/08
DK 2414891 T3	2017/03/13
EP 2414890 A2	2012/02/08
EP 2414890 A4	2013/03/27
EP 2414890 B1	2017/10/04
EP 2414891 A2	2012/02/08
EP 2414891 A4	2013/02/27
EP 2414891 B1	2016/11/30
EP 2564266 A1	2013/03/06
EP 2564266 A4	2014/06/11
EP 2724194 A2	2014/04/30
EP 2724194 A4	2015/02/18
EP 2761629 A1	2014/08/06
EP 2761629 A4	2015/01/14
EP 2845051 A1	2015/03/11
EP 2845051 A4	2016/05/04
EP 2954370 A2	2015/12/16
EP 2954370 A4	2016/09/14
EP 3134767 A1	2017/03/01
EP 3134767 A4	2017/11/29
EP 3137941 A1	2017/03/08
EP 3137942 A1	2017/03/08
EP 3137942 A4	2018/01/03
EP 3196693 A2	2017/07/26
EP 3196693 A3	2017/08/16
EP 3224670 A1	2017/10/04
EP 3224670 A4	2018/05/30

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

EP 3224671 A1	2017/10/04
EP 3224671 A4	2018/06/20
EP 3255488 A1	2017/12/13
EP 3323016 A1	2018/05/23
ES 2617673 T3	2017/06/19
ES 2654764 T3	2018/02/15
HK 1197301 A1	2015/01/09
HK 1197301 A2	2015/01/09
HK 1200972 A1	2015/08/14
HK 1218444 A1	2017/02/17
JP 2012-523018 A	2012/09/27
JP 2012-523019 A	2012/09/27
JP 2013-525860 A	2013/06/20
JP 2014-146049 A	2014/08/14
JP 2015-179288 A	2015/10/08
JP 2015-187749 A	2015/10/29
JP 2016-035605 A	2016/03/17
JP 2017-021389 A	2017/01/26
JP 2017-138628 A	2017/08/10
JP 2017-538965 A	2017/12/28
JP 2018-092190 A	2018/06/14
JP 5763750 B2	2015/08/12
JP 5860087 B2	2016/02/16
JP 6037154 B2	2016/11/30
JP 6039012 B2	2016/12/07
JP 6147812 B2	2017/06/14
JP 6297658 B2	2018/03/20
KR 10-1824750 B1	2018/03/14
KR 10-2013-0112693 A	2013/10/14
KR 10-2017-0086631 A	2017/07/26
KR 10-2018-0011886 A	2018/02/02
KR 10-2018-0020299 A	2018/02/27
MX 2012012573 A	2013/04/05
PL 2414890 T3	2018/03/30
PL 2414891 T3	2017/06/30
PT 2414890 T	2017/12/26
PT 2414891 T	2017/02/17
RU 2012151304 A	2014/06/10
RU 2015138108 A	2017/03/14
RU 2571427 C2	2015/12/20
RU 2647998 C2	2018/03/21
SG 185098 A1	2012/11/29
TW 201211664 A	2012/03/16
TW 201222119 A	2012/06/01
TW 201435464 A	2014/09/16
TW 201612614 A	2016/04/01
TW 201621438 A	2016/06/16
TW 201719259 A	2017/06/01
TW 201732405 A	2017/09/16
TW 201738643 A	2017/11/01

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		TW I522719 B	2016/02/21
		US 2010-0243427 A1	2010/09/30
		US 2010-0245973 A1	2010/09/30
		US 2011-0211247 A1	2011/09/01
		US 2011-0249314 A1	2011/10/13
		US 2011-0266137 A1	2011/11/03
		US 2011-0266138 A1	2011/11/03
		US 2011-0267674 A1	2011/11/03
		US 2011-0267675 A1	2011/11/03
		US 2012-0275008 A1	2012/11/01
		US 2013-0003157 A1	2013/01/03
		US 2013-0107345 A1	2013/05/02
		US 2013-0270105 A1	2013/10/17
		US 2014-0022621 A1	2014/01/23
		US 2014-0177027 A1	2014/06/26
		US 2014-0182125 A1	2014/07/03
		US 2014-0313561 A1	2014/10/23
		US 2014-0329006 A1	2014/11/06
		US 2015-0060264 A1	2015/03/05
		US 2015-0131140 A1	2015/05/14
		US 2015-0370139 A1	2015/12/24
		US 2016-0011480 A1	2016/01/14
		US 2016-0033840 A1	2016/02/04
		US 2016-0103379 A1	2016/04/14
		US 2016-0209722 A1	2016/07/21
		US 2016-0209723 A1	2016/07/21
		US 2016-0327846 A1	2016/11/10
		US 2017-0003564 A1	2017/01/05
		US 2017-0038658 A1	2017/02/09
		US 2017-0097552 A1	2017/04/06
		US 2017-0176832 A1	2017/06/22
		US 2017-0184937 A1	2017/06/29
		US 2017-0299933 A1	2017/10/19
		US 2017-0307951 A1	2017/10/26
		US 2017-0329200 A1	2017/11/16
		US 2017-0357135 A1	2017/12/14
		US 2017-0371221 A1	2017/12/28
		US 2018-0046053 A1	2018/02/15
		US 2018-0052374 A1	2018/02/22
		US 2018-0067370 A1	2018/03/08
		US 2018-0081250 A1	2018/03/22
		US 8228592 B2	2012/07/24
		US 8243357 B2	2012/08/14
		US 8300298 B2	2012/10/30
		US 8432603 B2	2013/04/30
		US 8582193 B2	2013/11/12
		US 8749868 B2	2014/06/10
		US 8758575 B2	2014/06/24
		US 8764950 B2	2014/07/01
		US 8764951 B2	2014/07/01

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 9007674 B2	2015/04/14
		US 9140951 B2	2015/09/22
		US 9164346 B2	2015/10/20
		US 9229291 B2	2016/01/05
		US 9261751 B2	2016/02/16
		US 9429809 B2	2016/08/30
		US 9477129 B2	2016/10/25
		US 9664974 B2	2017/05/30
		US 9671664 B2	2017/06/06
		US 9720298 B2	2017/08/01
		US 9723723 B2	2017/08/01
		US 9759975 B2	2017/09/12
		US 9904138 B2	2018/02/27
		WO 2010-120535 A2	2010/10/21
		WO 2010-120535 A3	2011/02/10
		WO 2010-120537 A2	2010/10/21
		WO 2010-120537 A3	2011/02/10
		WO 2011-137080 A1	2011/11/03
		WO 2011-137104 A1	2011/11/03
		WO 2012-177790 A2	2012/12/27
		WO 2012-177790 A3	2013/02/28
		WO 2012-177790 A4	2013/04/18
		WO 2012-177790 A9	2013/05/10
		WO 2013-049379 A1	2013/04/04
		WO 2013-165849 A1	2013/11/07
		WO 2014-124303 A2	2014/08/14
		WO 2014-124303 A3	2015/01/15
		WO 2014-124303 A4	2015/02/12
		WO 2015-164179 A1	2015/10/29
		WO 2015-168166 A1	2015/11/05
		WO 2015-168626 A1	2015/11/05
		WO 2016-085764 A1	2016/06/02
		WO 2016-085823 A1	2016/06/02
		WO 2017-011272 A1	2017/01/19
		ZA 201208759 B	2014/04/30