

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 5월 6일 (06.05.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/068621 A1

- (51) 국제특허분류:
C03C 17/42 (2006.01) C03C 4/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/011505
- (22) 국제출원일: 2015년 10월 29일 (29.10.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0150076 2014년 10월 31일 (31.10.2014) KR
- (71) 출원인: 부경대학교 산학협력단 (PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 48547 부산시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교), Busan (KR).
- (72) 발명자: 이용욱 (LEE, Yong Wook); 48516 부산시 남구 분포로 113 231 동 2302 호(용호동, 엘지메트로시티아파트), Busan (KR). 김봉준 (KIM, Bong Jun); 34091 대전시 유성구 노은동로 87 번길 47-20, 301 호(노은동), Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유성원 (RYU, Sungwon) 등; 06224 서울시 강남구 논현로 76 길 16, 202 (역삼동, 레베누보빌딩), Seoul (KR).

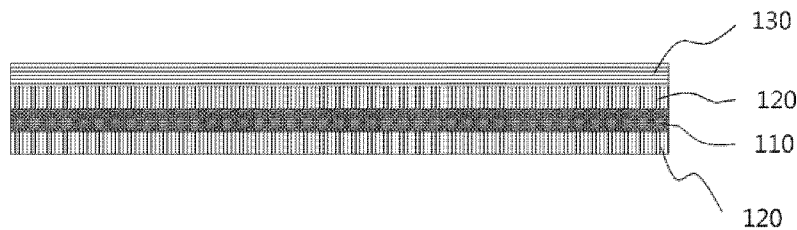
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,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

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

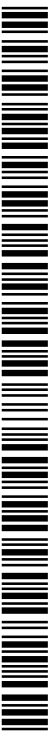
(54) Title: FLEXIBLE THERMOCHROMIC FILM

(54) 발명의 명칭 : 유연 열변색 필름



(57) Abstract: The present invention relates to a flexible thermochromic film capable of obtaining an excellent thermochromic effect by depositing vanadium oxide on a flexible glass substrate. The flexible thermochromic film can be manufactured by protecting vanadium oxide using a highly transparent polymer film, such as PET, through a technique in which the flexible glass substrate is removed to obtain a vanadium oxide thin film. In addition, the thermochromic efficiency can be increased by depositing an anti-reflective film on the protective film, and thermochromic performance is allowable at a particular temperature by using a doping material to change the thermochromic temperature.

(57) 요약서: 본 발명은 유연 유리 기판에 바나듐산화물을 증착하여 우수한 열변색 효과를 얻을 수 있는 유연 열변색 필름에 관한 것이며, 유연 유리 기판을 제거하고 바나듐산화물 박막을 얻을 수 있는 기술을 통해 PET 등 고투명성 고분자 필름으로 바나듐산화물을 보호함으로써 유연 열변색 필름을 제작할 수 있다. 또한, 보호막 위에 반사방지막을 증착함으로써 열변색 효율을 증가시킬 수 있으며, 열변색 온도를 변화시키기 위해 도핑물질을 사용함으로써 특정온도에서 열변색을 가능하게 할 수도 있다.



WO 2016/068621 A1

명세서

발명의 명칭: 유연 열변색 필름

기술분야

- [1] 본 발명은 열변색 기능을 갖는 유연한 열변색 필름에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 특정 온도 이상에서 적외선만을 선택적으로 차단할 수 있기 때문에 건물이나 자동차의 유리에 적용되어 실내온도의 상승을 억제할 수 있는 유연 열변색 필름에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 스마트 윈도우 기술은 유리창의 투명성은 유지하면서 열에너지 전달의 주범인 적외선의 출입을 자동으로 차단함으로써 건물의 냉난방 부하를 획기적으로 개선하여 에너지를 절감할 수 있는 능동적이고 지능적인 유리창에 관한 기술이며, 이러한 기술에는 저방사 코팅(low-emissivity coating), 열변색(thermochromic), 전기변색(electrochromic), PDLC(polymer-dispersed liquid crystal), SPD(suspended-particle display) 등이 있고, 특히 열변색 기반 스마트 윈도우는 특정온도 이상에서 적외선을 차단하는 기능이 있어 가장 큰 시장이 형성되어 있다.
- [3] 열변색 기능을 갖는 물질에는 이산화바나듐(VO_2), 이산화티타늄(TiO_2), 산화철(Fe_2O_3), 산화니켈(NiO_2) 등이 있지만, VO_2 가 대표적인 열변색 소재로서 가장 활발한 연구가 진행되고 있다.
- [4] 그러나, VO_2 는 500°C 이상의 고온에서 실리콘(Si), 사파이어(Al_2O_3) 등 유연성이 없고 크기에 제한이 있는 기판에서만 양질의 결정이 형성되어 우수한 열변색 특성에도 불구하고 응용에 한계가 있어 왔다.
- [5] 본 발명은 곡면형태의 창이나 플렉서블 디스플레이를 탑재한 스마트 기기에 적용 가능한 에너지 절감형 스마트 윈도우를 구현하기 위해 유연성을 가지고 크기에 제한이 없는 양질의 VO_2 박막 기반 필름을 제작하는 기술에 관한 것이다.
- [6] [선행기술문헌]
- [7] [특허문헌]
- [8] (특허문헌 1) 등록번호 1013998990000, 등록일자 2014.05.21, 씨모크로믹 윈도우
- [9] (특허문헌 2) 등록번호 1012756310000, 등록일자 2013.06.11, 스마트 윈도우용 그래핀 기반 VO_2 적층체 및 제조방법
- [10] (특허문헌 3) 공개번호 1020140050249, 공개일자 2014.04.29, 텅스텐이 도핑된 이산화바나듐의 제조 방법
- [11] [비특허문헌]
- [12] (비특허문헌 1) Y. Gao, S. Wang, H. Luo, L. Dai, C. Cao, Y. liu, Z. Chen and M. Kanehira, "Enhanced chemical stability of VO_2 nanoparticles by the formation of SiO_2

/VO₂ core/shell structures and the application to transparent and flexible VO₂-based composite foils with excellent thermochromic properties for solar heat control”, Energy & Environmental Science 5, 6104-6110 (2012).

- [13] (비특허문헌 2) H. Kim, Y. Kim, K. S. Kim, H. Y. Jeong, A-R. Jang, S. H. han, D. H. Yoon, K. S. Suh, H. S. Shin, T. Kim, and W. S Yang, “Flexible thermochromic window based on hybridized VO₂/Graphene”, ACS Nano 7, 5769-5776 (2013).

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명의 과제는 VO₂를 이용하여 특정온도에서 적외선 차단 특성이 뛰어난 유연성이 있는 유연 열변색 필름을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [15] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일실시예는 유연 유리 기판; 상기 유연 유리 기판 상에 형성된 바나듐산화물 박막; 및 상기 바나듐산화물 박막 위에 증착된 보호막으로 구성된 유연 열변색 필름을 제공한다.
- [16] 상기 목적을 달성하기 위해 제안된 본 발명은 유연한 기판에 열변색 특성이 있는 물질을 박막으로 성장시키고, 보호용, 접착성, 반사용 필름 등을 상기 제작된 박막의 어느 한쪽 면에 형성함으로써 유연 열변색 필름을 제작하는 방법에 대한 것을 특징으로 하고 있다. 유연한 기판으로서 열에 강한 수십 또는 수백 마이크로미터 두께의 유리를 사용하며, 고온의 적합한 조건에서 상기 유리 기판 위에 VO₂ 박막을 스퍼터(sputter), 펄스 레이저 증착(pulse laser deposition), 솔젤(sol-gel) 등의 방법으로 성장한다. VO₂는 일반적으로 고온에서 성장되기 때문에 현재까지는 사파이어 또는 실리콘 기판 등이 보편적으로 사용되어 왔으나, 상기 유리 기판과 같은 유연 기판 위에 성장한 예는 보고된 바가 없다. 단지, 나노 입자 또는 나노 와이어를 용액성장법(hydrothermal method)으로 성장하여 분리 후 용액에 섞은 후 유연한 필름에 적절한 두께로 분사하여 VO₂ 기반 열변색 필름을 제작한 결과는 최근에 보고되었다. 하지만, 기존 방식으로 제작된 VO₂에 비해 열변색 특성이 크게 저하된다는 단점이 있다.

발명의 효과

- [17] 본 발명에 따른 상기 유연 열변색 필름은 유연 기판으로 구성되어 있으므로 곡면이 있는 물체에도 적용 가능하며, 비유연 기판에 제작되는 VO₂의 열변색 특성과 유사한 수준의 우수한 열변색 특성을 보이므로 응용 범위를 크게 넓힐 수 있다는 효과가 있다. 또한, 유연 기판에 성장된 VO₂는 전자소자 뿐만 아니라 온도/광/압력 센서 등 다양한 센서 소자로도 활용이 가능하다. VO₂를 이용한 연구는 지속적으로 확장되고 있는 추세이며, 전자소자로서 굽힘(bending)을 이용한 스위칭 현상이 보고되었고, 이러한 현상은 압력 센서에 응용될 수 있다. 또한, 전압 펄스를 이용한 온도 센서로의 사용도 보고되었으며, 최근에는 메타물질 (metamaterial)과 광소자 관련 연구에도 VO₂ 박막이 다수 사용되어

활발한 연구가 진행되고 있다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 수십 또는 수백 마이크로미터 두께의 유연 유리 기판에 성장된 VO₂와 보호용 필름, 반사방지막으로 이루어진 유연 유리 기판 열변색 필름의 단면도이다.
- [19] 도 2는 VO₂가 수십 또는 수백 마이크로미터 두께 유리 기판에 성장된 후 유리 기판을 제거한 후 보호용 필름, 반사방지막으로 이루어진 유연 열변색 필름의 단면도이다.
- [20] 도 3은 유연 유리 기판에 성장된 VO₂의 온도에 따른 저항 특성을 나타낸 그래프이다.
- [21] 도 4는 VO₂의 대표적인 열변색 특성 곡선을 나타낸 그래프이다.
- [22] 도 5는 텅스텐(W)이 도핑되었을 때와 도핑되지 않았을 때 VO₂ 박막의 온도에 따른 투과율 특성 비교를 나타낸 그래프이다.
- [23] 도 6은 대면적 유연 열변색 필름을 제조하기 위한 장치 개략도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [24] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다. 다음에서 설명되는 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예들은 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 도면에 있어서, 층 영역들의 두께는 명확성을 기하기 위하여 실제 두께에 비해 과장되어 도시될 수 있다.
- [25] 도 1은 본 발명의 제 1 실시예에 따른 수십 μm 두께의 유연 유리 기판(100)에 성장된 VO₂(110)와 보호용 필름(120), 반사방지막(anti-reflection coating)(130)으로 이루어진 유연 유리 기판 열변색 필름의 단면도이다. 유연 유리 기판(100)은 수십 μm 두께를 가지며 쉽게 휘 수 있고, 파손되지 않는 범위에서 구부릴 수 있으며 가볍다. 플라스틱과는 달리 유리재질이기에 때문에 가스 또는 수분에 반응하지 않는 안정된 재료이며, 열을 차단하며, 투명하다는 장점이 있다. 이러한 유연 유리 기판은 디스플레이 패널, 전자종이, 이차전지, 태양전지 등에 다양하게 응용될 수 있으며, 본 발명에서도 중요한 소재에 속한다. 또한, 500°C의 고온에서도 변형이 되지 않아 열적 특성도 우수하다.
- [26] VO₂(110)는 산소의 함량에 따라 VO, VO₂, V₂O₅, V₂O₃, V₃O₇, V₄O₇, V₅O₉, V₆O₁₁, V₆O₁₃, V₇O₁₃ 등의 다양한 결정상이 만들어지며, V₂O₃는 상온에서 금속 저항을 가지고, VO₂는 수 M Ω , V₂O₅는 수십 G Ω 의 절연상으로 변한다. 특히, VO₂는 70°C 근방에서 절연체에서 금속으로 변하는 특성을 가지고 있어 응용적인 측면에서 큰 관심이 있어왔으며, 온도, 광, 압력 등 외부 변수에 대해 저항이 민감하게 변화하여 각각 온도 센서, 광 센서, 스트레인 센서 등으로의 응용을 위해 활발히 연구가 진행되고 있다.

- [27] 고품질의 VO₂ 박막을 얻기 위해서는 주로 사파이어를 사용하여 500°C 이상의 고온에서 스퍼터링 증착법이나 펄스레이저 증착법, 솔젤법 등으로 제작이 이루어지고 있으며, 상온(25°C)과 고온(~100°C) 사이의 저항변화율은 10,000배 정도의 차이를 보이고 있다. 그리고, 기판의 결정성이 없는 SiO₂, Si₃N₄ 등을 사용했을 경우에는 ~1,000배 정도의 저항변화율 차이를 보이고 있다. 본 발명에서는 50 μ m 두께의 유리 기판을 사용하여 스퍼터링 증착법에 의해 500°C에서 VO₂를 성장하였다.
- [28] 도 1의 120에서와 같이 박막 증착 후 PET, PMMA, PI(Polyimide) 등 고분자 유기물을 VO₂ 보호용 필름으로 사용하였으며, 가시광 투과도를 높이기 위해서 유연 유리 기판에 도 1의 130에서와 같이 반사방지막을 증착함으로써 적외선의 투과효율도 함께 높일 수 있는 이점이 있다. 이러한 반사방지막은 열변색시 가시광 반사율은 그대로 유지하는 반면, 적외선 반사율을 크게 높여 열변색 효율을 개선할 수 있다.
- [29] 도 2는 유연 유리 기판을 제거한 후의 유연 열변색 필름의 단면도를 보여주고 있다. 유연 유리 기판에 고품질의 VO₂가 성장된 후 불산(HF)에 의해 유리는 쉽게 식각이 가능하다. 유리를 식각하기 전에, VO₂의 보호 및 지지를 위해 PET 등 고투명 고분자 필름을 먼저 VO₂ 위에 코팅한 다음 유리를 제거해준다. 마지막으로 유리가 제거된 면에 다시 보호용 PET 필름을 코팅함으로써(도 2의 103) 우수한 열변색 특성을 갖는 VO₂ 기반의 유연 열변색 필름을 제작할 수 있다.
- [30] 상기 50 μ m 두께의 유연 유리 기판에 증착된 VO₂ 박막의 두께는 ~100nm이며, 도 3은 유연 유리 기판에 성장된 VO₂ 박막의 온도에 따른 저항 특성을 측정한 결과이다. 온도를 증가시킬 때 70°C 근방에서 절연체에서 금속으로의 상전이(phase transition)가 일어나며 ~100배 정도의 저항변화율을 보이고 있다. 온도를 감소시킬 경우에는 60°C 부근에서 금속에서 절연체로 상전이가 일어나며, 온도에 따른 저항 변화의 이력(hysteresis) 특성이 생긴다. 이 결과로부터 유리 기판 위에 VO₂ 상이 형성되었다는 것을 알 수 있다.
- [31] 도 4는 비유연 기판에 고온으로 성장된 VO₂ 박막에서 기 보고된 결과로서 상온(25°C) 및 고온(90°C)에서의 투과도 변화를 보여주고 있으며, 적외선 대역에서 상전이 전후 열변색 효율은 상전이 전 투과도에서 상전이 후 투과도를 뺀 값(%)으로 표현할 수 있고, 2000nm에서 열변색 효율은 ~50%이며, 가시광 대역에서는 0 ~ 10%의 열변색 효율을 보인다. 도 5는 VO₂ 및 텅스텐(W)이 도핑된 V_{1-x}W_xO₂ 박막에서 기 보고된 연구 결과로서 이러한 박막들의 온도에 따른 투과도 변화를 4000nm에서 측정한 결과를 보여주고 있으며, VO₂ 박막은 ~75%, 열변색 온도를 조절한 V_{1-x}W_xO₂ 박막은 ~45%의 열변색 효율을 보이고 있다.
- [32] 도 6은 유연 열변색 필름을 실제 건물의 유리창에 적용 가능한 크기로 제작하기 위한 장치의 개략도를 보여주며, roll-to-roll 방법으로 사각구조의 스퍼터 건(sputter gun)이 사용되었다. 상기 roll-to-roll 제작법은 유연 태양전지를 대량

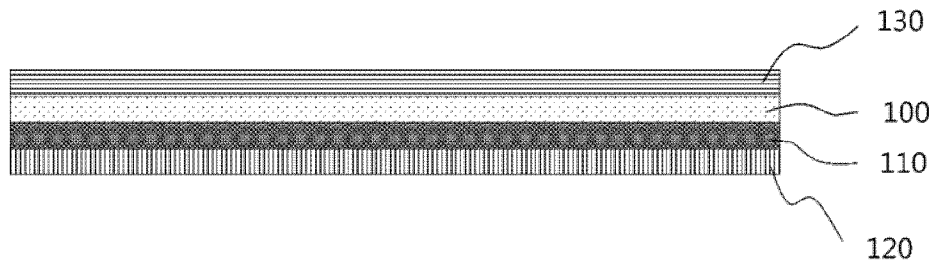
생산하기 위해 보편적으로 사용되는 방법이기도 하며, 본 특허의 유연 열변색 필름을 대면적으로 제조하기 위해 적합한 장비이다. 상기 in-line 공정은 진공 상태에서 이루어지며, 필요에 의해 전체 공정은 각각의 단계별로 나누어져 각 단계별 in-line 공정으로도 진행될 수도 있다. Roll 형태로 감겨있는 유연 유리 기판(200)에는 균일한 두께로 증착이 가능한 스퍼터 시스템(210)에서 VO_2 가 증착된다. VO_2 가 증착되기 위해서는 $\sim 500^\circ\text{C}$ 를 유지할 수 있는 고온용 판상형 히터(plate heater)가 필요하며, 유연 유리 기판이 히터 위를 지날때, 아르곤(Ar), 산소(O_2) 등 적절한 가스 분위기(gas atmosphere) 속에서 VO_2 가 증착될 수 있다. 스퍼터링 방법으로 VO_2 를 증착하기 위해 고순도의 금속 바나듐 타겟(V target), 또는 V_2O_5 산화물 타겟이 사용될 수 있다. 유연 유리 기판에 VO_2 가 증착된 다음에는 VO_2 위에 보호용 필름(220, PET)을 입힌다. 상기 보호용 필름은 VO_2 의 보호막으로 작용할 뿐만 아니라 유연 유리 기판이 식각될 때 VO_2 를 지지시켜줄 수 있는 지지막(supporting film) 역할도 한다. PET/ VO_2 /Glass의 구조는 유연 유리 기판에 반사방지막을 코팅함으로써 도 1에 나타낸 유연 유리 기판 열변색 필름 구조가 된다.

- [33] 다음 단계는 유연 유리 기판을 제거하는 공정(230)으로 상기 PET/ VO_2 /Glass 구조를 갖는 필름의 유연 유리 기판이 식각 용기에서 완전히 제거된다. 식각 용액으로는 불산을 사용하여 물과 적절한 비율로 희석함으로써 식각 속도를 제어할 수 있다. 식각이 끝난 후에는 증류수(DI water)를 이용하여 잔류 불산을 세척한 후 건조 과정을 거치게 된다. 마지막 단계로 유리 기판이 식각된 PET/ VO_2 구조에서 VO_2 의 보호를 위해 다시 한번 PET 필름(240)을 VO_2 면에 입힌다. 최종적으로 PET/ VO_2 /PET 구조를 가지게 되며, 열변색 효율을 높이기 위해 PET 위에 반사방지막을 코팅함으로써 도 2에 나타낸 유연 열변색 필름을 제작할 수 있다. 또한, TiO_2 를 PET 위에 코팅함으로써 자정작용(self-cleaning) 뿐만 아니라 필름의 색깔을 다양하게 바꿀 수 있는 효과를 줄 수도 있다.

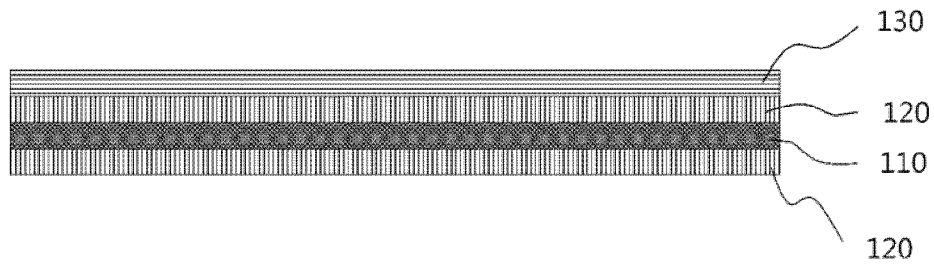
청구범위

- [청구항 1] 유연 유리 기판;
상기 유연 유리 기판 상에 형성된 바나듐산화물 박막; 및
상기 바나듐산화물 박막 위에 증착된 보호막으로 구성된 유연 열변색 필름.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 유연 유리 기판은 200 μm 이하의 두께를 가지며 유연성을 가지는
유연 열변색 필름.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 바나듐산화물은 VO, VO₂, V₂O₅, V₂O₃, V₃O₇, V₄O₇, V₅O₉, V₆O₁₁, V₆O₁₃,
V₇O₁₃ 등을 포함하는 유연 열변색 필름.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 바나듐산화물은 V_{1-x}A_xO₂의 화학식을 가지는 산화물이며, 식에서
A는 도핑 물질이며, W, Cr, Ni, Zn, Al, Mo, Cu, Sn, Ce, Ru, Y, Ti, Ce, Mn,
Sm, Nb 등이 사용되어 제작된 유연 열변색 필름.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 보호막은 고분자 유기물 필름으로 PET, PMMA, Polyimide, PR 등이
사용되어 제작된 유연 열변색 필름.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 보호막 위에 반사방지막이 증착된 유연 열변색 필름.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 유연 유리 기판이 식각된 후 바나듐산화물 박막과 보호막으로
이루어진 유연 열변색 필름.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 유연 유리 기판의 식각을 위해 불산을 용액으로 사용하여 유리를
제거한 유연 열변색 필름.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 바나듐산화물 위에 보호막을 증착하여 보호막/바나듐산화물
박막/보호막으로 이루어진 유연 열변색 필름.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 보호막 위에 반사방지막을 증착한 유연 열변색 필름.

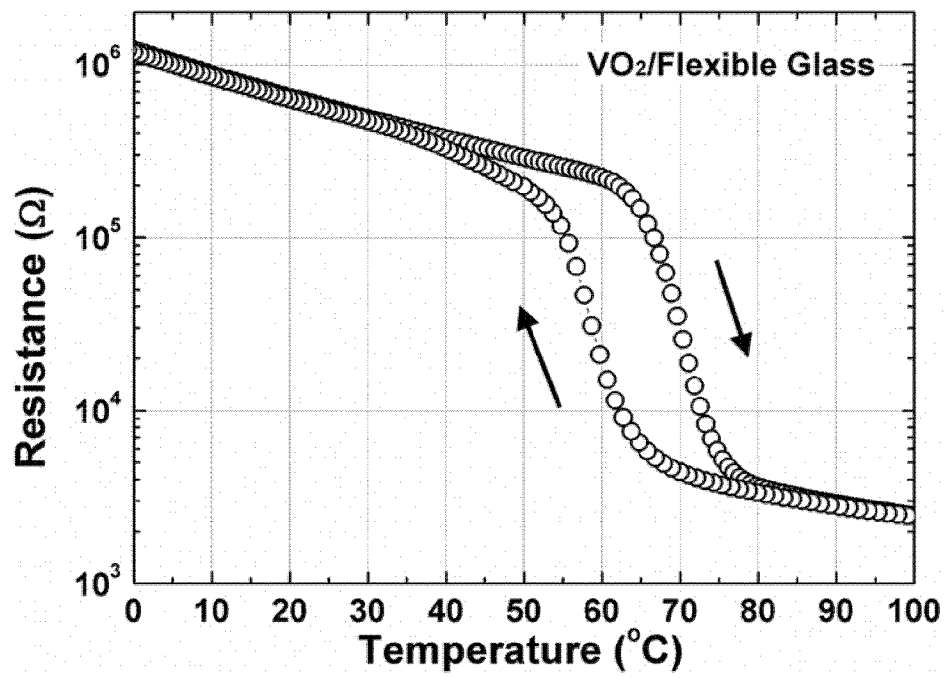
[도1]



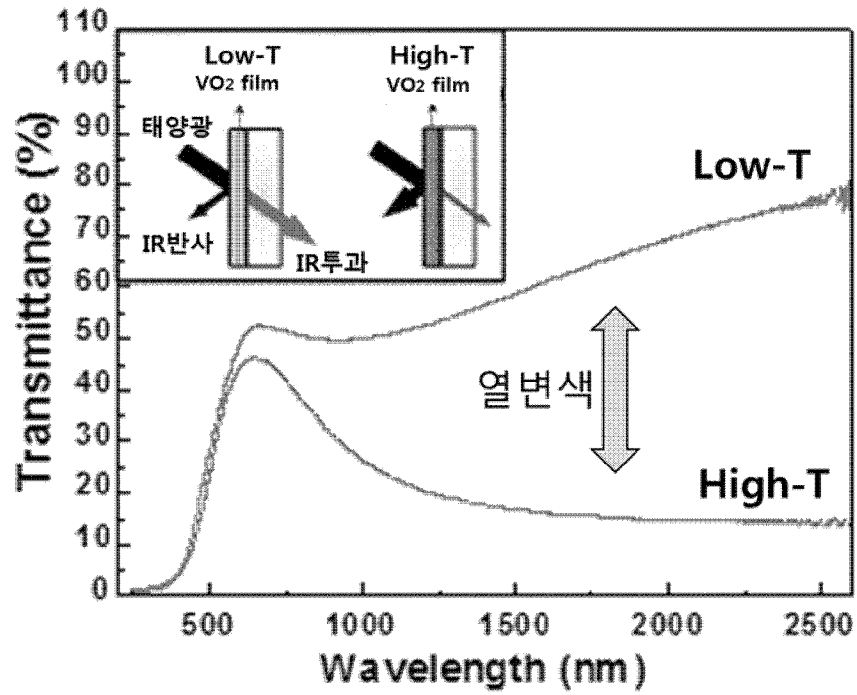
[도2]



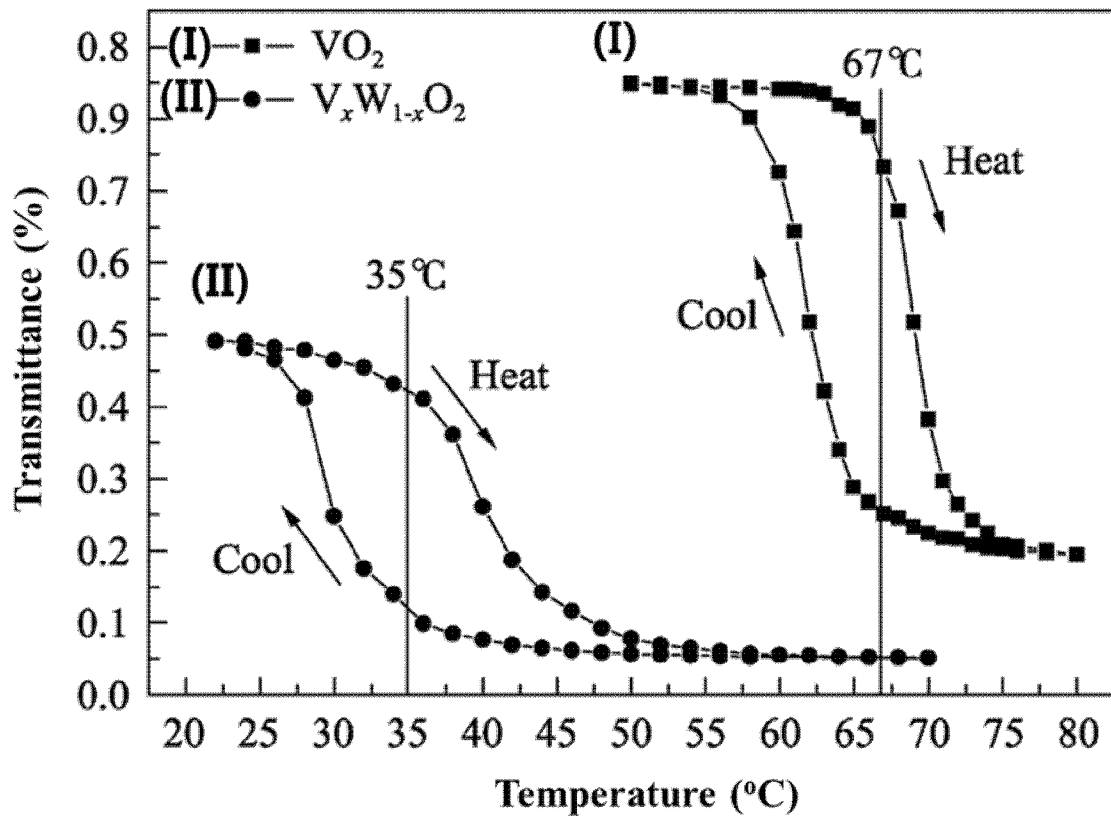
[도3]



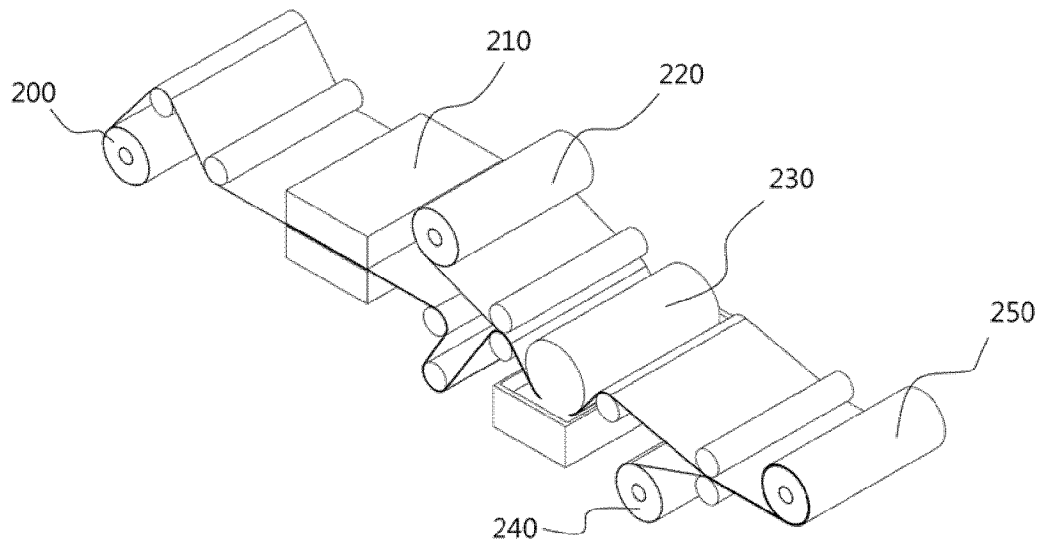
[도4]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/011505**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C03C 17/42(2006.01)i, C03C 4/00(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)

C03C 17/42; B32B 17/10; C03C 17/06; C03C 17/34; C03C 17/36; B32B 7/02; C03B 27/012; B32B 17/06; G02F 1/01; C03C 17/00; C03C 4/00

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: flexible glass substrate, vanadium oxide, protective layer, thermochromic film, anti-reflection coating**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6084702 A (BYKER, Harlan J. et al.) 04 July 2000 See column 3, lines 21-24, column 14, lines 58-64; column 17, lines 12-33; and claim 1.	1-6
A		7-10
Y	WO 2008-087077 A1 (NV BEKAERT SA.) 24 July 2008 See page 5, lines 17-31, page 6, lines 3-30, page 9, lines 1-4; and claims 1, 8-11.	1-6
A	CN 102120615 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 13 July 2011 See paragraphs [0024], [0032], [0048] and claim 1.	1-10
A	KR 10-2013-0018012 A (LG HAUSYS, LTD.) 20 February 2013 See claims 11, 14.	1-10
A	KR 10-1258563 B1 (CORNING PRECISION MATERIALS CO., LTD.) 02 May 2013 See abstract and claims 1, 2.	1-10
A	US 2011-0123787 A1 (TOMAMOTO, Masahiro et al.) 26 May 2011 See paragraphs [0001], [0037]-[0039].	1-10

 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	"I" 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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 FEBRUARY 2016 (17.02.2016)

Date of mailing of the international search report

18 FEBRUARY 2016 (18.02.2016)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/011505

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 6084702 A	04/07/2000	AU 1999-65184 A1	01/05/2000
		CA 2346764 A1	20/04/2000
		CA 2346764 C	23/06/2009
		EP 1133391 A1	19/09/2001
		EP 1133391 B1	28/09/2005
		JP 2002-527326 A	27/08/2002
		JP 4782926 B2	28/09/2011
		US 6446402 B1	10/09/2002
		WO 00-21748 A1	20/04/2000
		WO 2008-087077 A1	24/07/2008
CN 102120615 A	13/07/2011	CN 102120614 A	13/07/2011
		CN 102120614 B	03/10/2012
		CN 102120615 B	31/10/2012
		EP 2666754 A1	27/11/2013
		JP 2014-505651 A	06/03/2014
		US 2013-344335 A1	26/12/2013
		US 2015-251948 A1	10/09/2015
		WO 2012-097687 A1	26/07/2012
		KR 10-2013-0018012 A	20/02/2013
EP 2743239 A2	18/06/2014		
JP 2014-525889 A	02/10/2014		
JP 5816753 B2	18/11/2015		
US 2014-0170420 A1	19/06/2014		
US 9193624 B2	24/11/2015		
WO 2013-025000 A2	21/02/2013		
WO 2013-025000 A3	30/05/2013		
KR 10-1258563 B1	02/05/2013		
		EP 2514726 A2	24/10/2012
		EP 2514726 A3	27/11/2013
		US 2012-0263943 A1	18/10/2012
		US 2014-0287372 A1	25/09/2014
US 2011-0123787 A1	26/05/2011	CN 102471129 A	23/05/2012
		CN 102471129 B	15/04/2015
		EP 2479151 A1	25/07/2012
		JP 2011-184284 A	22/09/2011
		JP 5510901 B2	04/06/2014
		KR 10-2012-0069608 A	28/06/2012
		TW 201114714 A	01/05/2011
		TW 1465409 B	21/12/2014
		WO 2011-034034 A1	24/03/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C03C 17/42(2006.01)i, C03C 4/00(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C03C 17/42; B32B 17/10; C03C 17/06; C03C 17/34; C03C 17/36; B32B 7/02; C03B 27/012; B32B 17/06; G02F 1/01; C03C 17/00; C03C 4/00

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:유연 유리 기관, 마나듐산화물, 보호막, 열변색 필름, 반사방지막

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 6084702 A (BYKER, HARLAN J. 등) 2000.07.04 컬럼 3, 라인 21 - 24, 컬럼 14, 라인 58 - 64; 컬럼 17, 라인 12 - 33; 및 청구항 1 참조.	1-6
A		7-10
Y	WO 2008-087077 A1 (NV BEKAERT SA) 2008.07.24 페이지 5, 라인 17 - 31, 페이지 6, 라인 3 - 30, 페이지 9, 라인 1 - 4; 및 청구항 1, 8 - 11 참조.	1-6
A	CN 102120615 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2011.07.13 단락 [0024], [0032], [0048] 및 청구항 1 참조.	1-10
A	KR 10-2013-0018012 A ((주) 엘지하우시스) 2013.02.20 청구항 11, 14 참조.	1-10
A	KR 10-1258563 B1 (삼성코닝정밀소재 주식회사) 2013.05.02 요약 및 청구항 1, 2 참조.	1-10
A	US 2011-0123787 A1 (TOMAMOTO, MASAHIRO 등) 2011.05.26 단락 [0001], [0037] - [0039] 참조.	1-10

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 02월 17일 (17.02.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 02월 18일 (18.02.2016)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김승범 전화번호 +82-42-481-3371
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 6084702 A	2000/07/04	AU 1999-65184 A1 CA 2346764 A1 CA 2346764 C EP 1133391 A1 EP 1133391 B1 JP 2002-527326 A JP 4782926 B2 US 6446402 B1 WO 00-21748 A1	2000/05/01 2000/04/20 2009/06/23 2001/09/19 2005/09/28 2002/08/27 2011/09/28 2002/09/10 2000/04/20
WO 2008-087077 A1	2008/07/24	없음	
CN 102120615 A	2011/07/13	CN 102120614 A CN 102120614 B CN 102120615 B EP 2666754 A1 JP 2014-505651 A US 2013-344335 A1 US 2015-251948 A1 WO 2012-097687 A1	2011/07/13 2012/10/03 2012/10/31 2013/11/27 2014/03/06 2013/12/26 2015/09/10 2012/07/26
KR 10-2013-0018012 A	2013/02/20	CN 103732553 A EP 2743239 A2 JP 2014-525889 A JP 5816753 B2 US 2014-0170420 A1 US 9193624 B2 WO 2013-025000 A2 WO 2013-025000 A3	2014/04/16 2014/06/18 2014/10/02 2015/11/18 2014/06/19 2015/11/24 2013/02/21 2013/05/30
KR 10-1258563 B1	2013/05/02	CN 102795790 A EP 2514726 A2 EP 2514726 A3 US 2012-0263943 A1 US 2014-0287372 A1	2012/11/28 2012/10/24 2013/11/27 2012/10/18 2014/09/25
US 2011-0123787 A1	2011/05/26	CN 102471129 A CN 102471129 B EP 2479151 A1 JP 2011-184284 A JP 5510901 B2 KR 10-2012-0069608 A TW 201114714 A TW I465409 B WO 2011-034034 A1	2012/05/23 2015/04/15 2012/07/25 2011/09/22 2014/06/04 2012/06/28 2011/05/01 2014/12/21 2011/03/24