

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0076599
(43) 공개일자 2022년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/155 (2006.01) G02F 1/1506 (2019.01)
(52) CPC특허분류
G02F 1/155 (2013.01)
G02F 1/1506 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2020-0165260
(22) 출원일자 2020년12월01일
심사청구일자 2020년12월01일

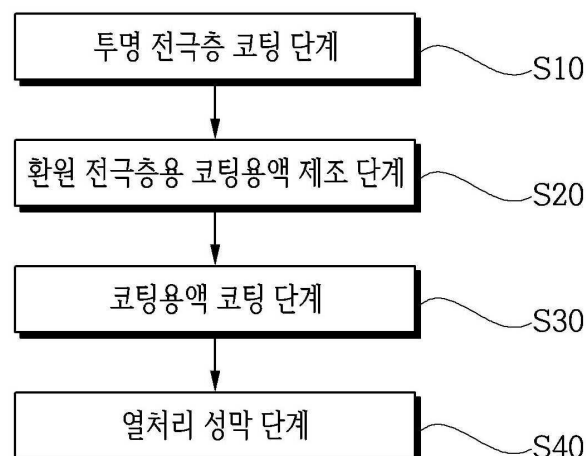
(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김수영
서울특별시 영등포구 국제금융로 108-6 진주아파트 B동 602호
김하영
경상남도 통영시 무전6길 22-8 주영에이스빌2차 707호
투안반응우옌
서울특별시 성북구 고려대로27길 56 211호
(74) 대리인
최훈식

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 및 그 제조방법****(57) 요약**

본 발명은 비정질 텅스텐산화물 졸겔법 코팅용액을 기반으로 한 전기변색필름 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 전기 변색 현상을 가지는 비정질 텅스텐산화물을 함유하는 졸겔(Sol-Gel) 용액을 스핀코팅 등을 이용해 투명전극 위에 코팅한 후 저온 열처리를 통해 환원전극층인 환원전극막을 형성하는 비정질 텅스텐산화물 졸겔법 코팅용액을 기반으로 한 전기변색필름 및 그 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따르면, 스핀 코팅 및 열처리 단계를 포함하는 간단하고 비교적 저렴한 공정으로 효과적인 전기변색필름을 제조하며, 우수한 내구성과 높은 착색 효율뿐만 아니라 빠른 변환 시간 및 초저에너지 소비를 가능하게 하며, 스마트 윈도우 등 전기변색 창외의 대량 생산을 가능하게 하는 장점을 제공한다.

대표도 - 도2

(52) CPC특허분류

G02F 2001/1552 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711104239
과제번호	2017M3D1A1039379
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	d-오비탈의 소자적, 기하학적 제어
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간	2020.01.01 ~ 2023.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711120639
과제번호	2020R1A2C2100670
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	진공증착을 통한 능동 방식 풀컬러 페로브스카이트 디스플레이
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.09.01 ~ 2025.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

비정질 텅스텐산화물 분산형 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액을 기재 상에 코팅하여 형성시킨 환원전극층을 포함하는 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액은,

비정질 텅스텐산화물 1~5중량부에 대하여 유기용매 5~20중량부로 이루어진 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 비정질 텅스텐산화물은,

메타텅스텐산암모늄 $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ 인 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 유기용매는,

알코올류, 에테르류, 케톤류, 에스테르류 또는 방향족 탄화수소류 중에서 적어도 하나 또는 그 이상을 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 환원전극층은,

100nm 내지 500nm의 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 기재는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에테르설폰네이트(PES) 또는 폴리카보네이트(PC) 중에서 선택된 1종으로 이루어진 필름인 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 기재와 환원전극층의 사이에 투명전극층을 갖는 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 투명전극층은,

ITO(insium tin oxide) 또는 FTO (fluorine tin oxide)로 이루어진 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기변색필름은,

산화 전압 +0.0V 내지 +3V, 환원 전압 -0.5V 내지 -2.5V로 인가시에 가시광선 영역에서의 탈색 투과율이 80% 이상이고 착색 투과율이 25% 이하인 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름.

청구항 10

투명전극층이 코팅된 기재를 사용하여 전기변색필름을 제조하기 위한 전기변색필름 제조방법에 있어서,

비정질 텅스텐산화물과 유기용매를 분산 혼합함으로써 비정질 텅스텐산화물 분산형 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액을 제조하는 단계;

상기 비정질 텅스텐산화물 분산형 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액을 투명전극층 위에 코팅한 후 열처리를 통해 성장시키는 졸겔(Sol-Gel) 방식으로 환원전극층을 형성하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 비정질 텅스텐산화물 분산형 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액은,

비정질 텅스텐산화물 1~5중량부에 대하여 유기용매 5~20중량부가 배합된 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 비정질 텅스텐산화물 분산형 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액은,

비정질 텅스텐산화물을 유기용매에 투입하여 2시간 내지 3시간 동안 초음파 처리하는 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법.

청구항 13

제 10항에 있어서,

상기 비정질 텅스텐산화물은 메타텅스텐산암모늄 $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ 이고,

상기 유기용매는 알코올류, 에테르류, 케톤류, 에스테르류 또는 방향족 탄화수소류 중에서 적어도 하나 또는 그 이상을 선택 사용하는 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법.

청구항 14

제 10항에 있어서,

상기 코팅은,

스핀코팅, 딥코팅, 드롭캐스팅 중에서 선택된 어느 하나의 방식으로 수행되는 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법.

청구항 15

제 10항에 있어서,

상기 스핀코팅시에는,

3000rpm 내지 4000rpm 조건에서 50초 내지 100초 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법.

청구항 16

제 10항에 있어서,

상기 열처리하는,

200℃ 내지 450℃에서 1시간 내지 5시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법.

청구항 17

제 10항에 있어서,

상기 환원전극층은,

100nm 내지 500nm의 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법.

청구항 18

제 17항에 있어서,

상기 환원전극층은,

10nm 내지 20nm의 거칠기를 갖는 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법.

청구항 19

제 11항에 있어서,

상기 투명전극층이 코팅된 기재는,

아세톤과 이소프로판올 및 탈이온수에서 각각 10분 내지 20분 동안 세척한 후, 100℃ 내지 150℃에서 5분 내지 15분 동안 건조 처리하고, 10분 내지 20분 동안 자외선 및 오존 처리하는 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법.

청구항 20

제 10항 내지 제 19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기변색필름은,

산화 전압 +0.0V 내지 +3V, 환원 전압 -0.5V 내지 -2.5V로 인가시에 가시광선 영역에서의 탈색 투과율이 80% 이상이고 착색 투과율이 25% 이하인 것을 특징으로 하는 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법.

청구항 21

청구항 10 내지 청구항 19 중 어느 한 항에 의한 제조방법으로 제조되는 전기변색필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기변색소자.

청구항 22

청구항 10 내지 청구항 19 중 어느 한 항에 의한 제조방법으로 제조되는 전기변색필름을 포함하는 것을 특징으로

로 하는 기능성 창호.

청구항 23

청구항 10 내지 청구항 19 중 어느 한 항에 의한 제조방법으로 제조되는 전기변색필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 디스플레이 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 졸겔(Sol-Gel)법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전기 변색 현상을 가지는 비정질 텅스텐산화물을 함유하는 졸겔(Sol-Gel) 용액을 저온에서 스펀코팅을 이용해 투명 전극 위에 열처리시켜 환원 전극막을 형성하는 비정질 텅스텐산화물 졸겔법 코팅용액을 기반으로 한 전기변색필름 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지난 수십 년 동안 에너지 수요는 증가하는 추세로서, 석탄과 석유와 같이 과도하게 사용된 화석 에너지는 점차 고갈되고 있으며, 지구 온난화를 위협 및 크게 증가되고 있다.

[0003] 이에, 화석 에너지를 대체할 혁신적인 방안을 강구하고 있으며, 특정 지역으로 인구가 집중하여 도시적 특성이 확대되어 가는 도시화 현상에 따른 재개발, 재건축과 함께 건물의 고층화가 심화되면서 냉난방을 위한 에너지 소비 또한 빠르게 증가하고 있다.

[0004] 한편, 광 투과 특성을 이용하여 실내 온도를 낮추거나 가열하는 것으로 변경할 수 있는 전환 가능한 창에 대한 수요가 증가하고 있는 추세인데, 특히 태양광을 쉽게 차단하거나 반사하여 실내 냉난방을 조절하는 스마트 윈도우에 대한 요구가 지속적으로 높아질 것으로 예상된다.

[0005] 상기 스마트 윈도우는 전원이 인가될 때 변색되어 특정 파장이 갖는 빛 이외의 빛을 차단하는 기능을 갖는 것으로서, 유리 기판의 투명 전극 위에 전기변색 물질을 코팅시킨 구조로 이루어지는 등 전기변색 소자를 활용하고 있으며, 전기변색 물질(Electrochromic material)은 유기 전기변색 물질과 무기 전기변색 물질 및 유기-무기 하이브리드 변색 물질로 나눌 수 있다.

[0006] 유기 전기변색 물질로서는 대표적으로 폴리아닐린(polyaniline)과 디프탈로시아닌(diphthalocyanine) 및 테트라티아폴발렌(tetrathiafulvalene) 등을 예로 들 수 있으며, 이러한 유기물질의 경우 장기 안정성이 무기 물질에 비하여 떨어져 비교적 수명이 짧은 단점이 있다.

[0007] 무기 전기변색 물질로서는 금속 산화물을 이용한 전기변색 장치에 사용된 금속산화물 등을 예로 들 수 있는데, 대표적인 금속 산화물로는 Ti_2O_5 , MoO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 및 WO_3 와 같은 다양한 전이물질 산화물을 나열할 수 있으며, 이들은 촉매 및 반도체 분야에서 활용되고 있다.

[0008] 이 중에서 WO_3 (텅스텐 삼산화물)은 가스센서, 태양전지, 슈퍼커패시터, 배터리, 전기변색 박막에서 사용되고 있으며, 저렴한 재료이면서 간단한 공정 및 탁월한 내구성을 지니고 있다.

[0009] 이때, 전기변색 텅스텐 삼산화물 박막은 산화 환원 반응의 결과로 텅스텐 이온의 다른 원자가 W^{+5} 와 W^{+6} 사이의 전자 전이에 해당하는 전위를 가하여 착색된 상태의 짙은 청색 필름에서 표백된 상태의 투명 필름을 형성할 수 있는데, 다음과 같은 과정으로 설명할 수 있다.

[0010] (transparent) WO_3 (bleaching, 투명) + $xM^+ + xe^- \rightarrow M_xWO_3$ (coloration, 진청색)

[0011] 여기서, M은 리튬(Lithium)이나 양성자, 칼슘(Calcium) 등을 나타내고, 리튬을 가장 많이 사용한다.

[0012] 리튬 이온은 WO_3 와 반응함으로써 위와 같은 전기 변색효과를 가지게 된다.

[0013] 이때, 리튬 이온을 공급하기 위하여 전기변색 소자에는 전해질이 필요한데, 상업용으로 사용되는 액체 전해질과 고체 고분자 전해질이 사용되고 있다.

- [0014] 여기에서, 수용액형 전해질로는 1M H₂SO₄ 수용액, 1M LiOH 수용액, 1M LiClO₄ 수용액, 1M KOH 수용액 등이 있고, 무기계 수화물로는 Ta₂O₅ · 3.92H₂O, Sb₂O₅ · 4H₂O 등이 있으며, 고체 고분자 전해질로는 Poly-AMPS, Poly(VAP), Modified PEO/LiCF₃SO₃ 등이 이용되고 있다.
- [0015] 한편, 상술한 전기변색 텅스텐 산화물 박막을 제조하기 위해 많은 방법들이 도출되었는데, 장치의 성능을 향상시키고 상업용 및 실제 장치의 생산 비용을 줄이기 위해 수열합성법, 화학 기상 증착법, 열 증착, 스퍼터링 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 제조하고 있다.
- [0016] 또한, 비정질 박막, 정질 박막, 나노 입자 박막, 나노 와이어 박막, 나노 로드 박막과 같은 다양한 텅스텐 산화물 형태 박막을 통해 전기 변색 성능을 조사 및 연구하고 있다.
- [0017] 하지만, 종래 사용되고 있는 상술한 방법들과 종류들에는 고가의 장비, 독성 환경, 복잡한 공정이 요구되는 단점을 가지고 있다.
- [0018] 한편, 종래 선행기술문헌을 살펴보았을 때, 국내등록특허공보 제10-1158425호(이하, '특허문헌 1'이라 한다.)에서는 '결정성 텅스텐 산화물 나노입자 분산형 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액을 이용한 전기변색 필름 및 그 제조방법'에 대해 제안 및 개시하고 있는데, 이는 전기 변색 현상을 가지는 결정성 텅스텐 산화물 나노 입자를 제조하기 위해 볼밀 자르에 결정성 텅스텐 산화물, 에탄올, TEOS(Tetraethoxysilane) 각각을 일정량 투입하고 100 시간 동안 분산하여 습식 가능한 코팅 용액을 제조한 후 표면저항 10Ω/sq.인 ITO PET 필름 위에 바코더(No. 10)를 이용하여 코팅한 다음 120℃의 온도에서 5분 동안 건조시켜 환원전극을 제조하는 기술이다.
- [0019] 하지만, 상기와 같은 특허문헌 1에서는 결정질 텅스텐 옥사이드의 경우 우수한 사이클 내구성을 확보하고 있으나, 밀도가 높은 구조와 큰 입자 근처의 전기 활성 부위가 전기 화학적 성능을 저하시키기 때문에 이온 이동에 제한이 발생되는 단점을 지니고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0020] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1158425호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0021] 본 발명은 상술한 종래의 문제점을 해소 및 이를 감안하여 안출된 것으로서, 전기 변색 현상을 가지는 비정질 텅스텐산화물을 함유하는 졸겔(Sol-Gel) 용액을 스핀코팅 등을 이용해 투명전극 위에 코팅한 후 저온 열처리를 통해 환원전극층인 환원전극막을 형성하는 비정질 텅스텐산화물 졸겔법 코팅용액을 기반으로 한 전기변색필름 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0022] 본 발명은 스핀 코팅 및 열처리 단계를 포함하는 간단하고 비교적 저렴한 공정으로 효과적인 전기변색필름을 제조하며, 우수한 내구성과 높은 착색 효율뿐만 아니라 빠른 변환 시간 및 초저에너지 소비를 가능하게 하며, 스마트 윈도우 등 전기변색 창외 대량 생산을 가능하게 하는 비정질 텅스텐산화물 졸겔법 코팅용액을 기반으로 한 전기변색필름 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0023] 본 발명은 큰 터널을 가지므로 느슨하게 채워진 원자 구조의 조직을 갖는 특성으로 이온의 유리한 이동을 촉진할 수 있는 비정질 텅스텐산화물을 활용함으로써 결정형 텅스텐 옥사이드 구조에 비해 뛰어난 전기 화학적 동역학을 발휘할 수 있는 비정질 텅스텐산화물 졸겔법 코팅용액을 기반으로 한 전기변색필름 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0024] 본 발명은 스마트 윈도우로 활용시 장기 안정성을 요구하는 건축물의 창호, 냉난방 조절 기능을 갖는 대형건물의 외벽, 옥외 광고 등에 접목하여 그 사용 범위를 확대할 수 있으며, 비행기나 선박, 기차, 자동차 등의 수송 분야와 스포츠용 고급용품, 온실이나 비닐하우스의 일부분으로 적용할 수 있는 비정질 텅스텐산화물 졸겔법 코팅용액을 기반으로 한 전기변색필름 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0025] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름은, 비정질 텅스텐산화물 분산형 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액을 기재 상에 코팅하여 형성시킨 환원전극층을 포함하는 것을 기본 특징으로 한다.
- [0026] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법은, 투명전극층이 코팅된 기재를 사용하여 전기변색필름을 제조하기 위한 전기변색필름 제조방법에 있어서, 비정질 텅스텐산화물과 유기 용매를 사용하여 분산 혼합함으로써 비정질 텅스텐산화물 분산형 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액을 제조하는 단계; 상기 비정질 텅스텐산화물 분산형 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액을 투명전극층 위에 코팅한 후 저온 열처리를 통해 성장시키는 졸겔(Sol-Gel) 방식으로 환원전극층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 기본 특징으로 한다.
- [0027] 상기의 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법으로 제조되는 전기변색필름을 포함하는 전기변색소자를 제공할 수 있다.
- [0028] 상기의 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법으로 제조되는 전기변색필름을 포함하는 기능성 창호를 제공할 수 있다.
- [0029] 상기의 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법으로 제조되는 전기변색필름을 포함하는 디스플레이 장치를 제공할 수 있다.
- [0030] 이하에서는 과제의 해결수단에 대해 더욱 다양한 실시예들을 상세하게 기재하고 있으며, 더욱 구체적이고 상세한 설명들을 통해 본 발명에 따른 이해의 폭을 넓힐 수 있다 할 것이다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따르면, 전기 변색 현상을 가지는 비정질 텅스텐산화물을 함유하는 졸겔(Sol-Gel) 용액을 스핀코팅 등을 이용해 투명전극 위에 코팅한 후 저온 열처리를 통해 환원전극층인 환원전극막을 형성시킴으로써 비정질 텅스텐산화물 졸겔법 코팅용액을 기반으로 하는 전기변색필름을 제공할 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따르면, 큰 터널을 가지므로 느슨하게 채워진 원자 구조의 조직을 갖는 특성으로 이온의 유리한 이동을 촉진할 수 있는 비정질 텅스텐산화물을 활용함으로써 결정형 텅스텐 옥사이드 구조에 비해 뛰어난 전기 화학적 동역학을 발휘할 수 있는 전기변색필름을 제공할 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따르면, 스핀 코팅 및 열처리 단계를 포함하는 간단하고 비교적 저렴한 공정으로 효과적인 전기변색필름을 제조하며, 우수한 내구성과 높은 착색 효율뿐만 아니라 빠른 변환 시간 및 초저에너지 소비를 가능하게 하며, 스마트 윈도우 등 전기변색 창호의 대량 생산을 가능하게 하는 유용함을 달성할 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따르면, 스마트 윈도우로 활용시 장기 안정성을 요구하는 건축물의 창호, 냉난방 조절 기능을 갖는 대형건물의 외벽, 옥외 광고 등에 적용할 수 있는 등 사용 범위를 확대할 수 있으며, 비행기나 선박, 기차, 자동차 등의 수송분야와 스포츠용 고급용품, 온실이나 비닐하우스의 일부분으로도 적용할 수 있는 유용함을 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름을 나타낸 단면 구조도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법을 나타낸 공정 순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법을 나타낸 모식도이다.
- 도 4는 본 발명에 있어 (a)는 열처리 온도에 따른 $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ 박막의 X-선 회절분석기로 측정된 결과를 나타낸 그래프이고, (b)는 열처리 온도에 따른 $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ 박막의 라만 분광법에 의한 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 있어 열처리 온도에 따른 $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ 박막의 전계방출형 주사전자현미경으로 측정된 결과를 나타낸 이미지이다.

도 6은 본 발명에 있어 열처리 온도에 따른 $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ 박막의 2D 및 3D 원자간력 현미경으로 측정된 결과를 나타낸 이미지이다.

도 7은 본 발명에 있어 다양한 필름의 200주기에 대한 시간대전류법(chronoamperometry; CA)을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명에 있어 단일 색상 상태와 단일 표백 상태에 대해 열처리 온도에 따른 $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ 박막의 시간대전류법(chronoamperograms; CA)을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명에 있어 (a)는 열처리 온도에 따른 $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ 박막의 순환 전압 전류(cyclic voltammograms; CVs)를 측정된 결과를 나타낸 그래프이고, (b)는 각자 다른 온도로 열처리된 박막이 착색된 상태의 디지털 이미지이다.

도 10은 본 발명에 있어 (a)는 표백 상태, (b)는 착색 상태에서의 $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ 박막의 광 투과율 스펙트럼(Transmittance spectra)을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명에 있어 열처리 온도에 따른 광 변조(optical modulation)와 착색 효율을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 발명에 대해 첨부한 도면을 참조하여 바람직한 실시예를 설명하면 다음과 같으며, 이와 같은 상세한 설명을 통해서 본 발명의 목적과 구성 및 그에 따른 특징들을 보다 잘 이해할 수 있게 될 것이다.
- [0037] 본 발명의 실시예에 따른 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름(100)은 도 1에 나타낸 바와 같이, 기재(110)와 투명전극층(120) 및 환원전극층(130)을 포함하는 구성으로 이루어진다.
- [0038] 상기 기재(110)와 투명전극층(120) 및 환원전극층(130)을 포함하는 전기변색필름(100)은 전기를 인가했을 때 각각의 층에서 산화, 환원 반응에 의해 전극의 색이 변하는 특성을 발휘한다.
- [0039] 상기 기재(110)는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에테르설폰에이트(PES) 또는 폴리카보네이트(PC) 중에서 선택된 1종으로 제조된 필름을 사용할 수 있다.
- [0040] 상기 투명전극층(120)은 상기 기재(110)의 위에 코팅을 통해 형성되는 것으로서, ITO(insium tin oxide) 또는 FTO (fluorine tin oxide)로 이루어질 수 있다.
- [0041] 상기 환원전극층(130)은 상기 기재(110) 상에 구비되는 것으로서, 상기 투명전극층(120) 위에 형성된다.
- [0042] 상기 환원전극층(130)은 비정질 텅스텐산화물 분산형 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액을 구비하여 코팅방식으로 형성할 수 있다.
- [0043] 이때, 상기 환원전극층(130)을 형성하는 비정질 텅스텐산화물 분산형 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액은 비정질 텅스텐산화물 1~5중량부에 대하여 유기용매 5~20중량부로 이루어진 구성일 수 있다.
- [0044] 여기에서, 상기 비정질 텅스텐산화물에 대해 1중량부 미만으로 사용하는 경우에는 환원전극층을 위한 코팅 시 기재 측과의 우수한 부착성을 갖게 할 수 있으나 너무 얇은 도막을 얻게 되어 전기변색 시 색대조비가 떨어지는 문제점이 있고, 5중량부를 초과할 경우에는 용해가 어려울 뿐만 아니라 용해 이후에 입자 사이에 재응집이 발생하여 코팅하는데 어려움이 발생된다.
- [0045] 여기에서, 상기 유기용매에 대해 5중량부 미만으로 사용하는 경우에는 비정질 텅스텐산화물이 제대로 용해되지 않을 우려가 있고, 20중량부를 초과할 경우에는 유기용매의 과다 사용으로 인해 점성이 낮아져서 투명전극층 위에 코팅시 제대로 코팅작업이 이루어지지 않을 우려가 있다.
- [0046] 상기 비정질 텅스텐산화물은 투명하고 균일한 용액을 얻기 위해 메타텅스텐산암모늄 $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ 을 사용함이 바람직하다.
- [0047] 상기 유기용매는 투명하고 균일한 용액을 얻기 위해 알코올류, 에테르류, 케톤류, 에스테르류 또는 방향족 탄화

수소류 중에서 적어도 하나 또는 그 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

- [0048] 상기 유기용매는 더욱 구체적으로 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide)를 사용함이 바람직하며, 유기용매 중에서 다이메틸폼아마이드를 용매로 사용했을 때 우수한 품질의 박막(환원전극층)을 형성할 수 있으며, 이를 통해 전기변색필름(100) 및 이를 포함하는 각종 전기변색소자 등의 장치에서 색효율과 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0049] 이와 같이, 상기 환원전극층(130)은 별도의 분산제를 사용하지 않고, 간단하게 비정질 텅스텐산화물을 유기용매에 용해시킨 코팅용액으로 제조하여 형성한다.
- [0050] 상기 환원전극층(130)은 우수한 내구성과 색효율을 위해 100nm 내지 500nm의 두께로 형성함이 바람직하다.
- [0051] 또한, 상기 기재(110)와 투명전극층(120) 및 환원전극층(130)을 포함하는 전기변색필름(100)은 산화 전압 +0.0V 내지 +3V, 환원 전압 -0.5V 내지 -2.5V로 인가시에 가시광선 영역에서의 탈색 투과율이 80% 이상, 착색 투과율이 25% 이하인 것이 바람직하다.
- [0052] 한편, 이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름(100)을 제조하기 위한 전기변색필름 제조방법에 대해 설명하기로 한다.
- [0053] 본 발명의 실시예에 따른 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법은 도 2 및 도 3에 나타낸 바와 같이, 환원전극층용 코팅용액 제조단계(S20)와 코팅용액 코팅단계(S30) 및 열처리 성막단계(S40)를 포함하는 공정으로 이루어질 수 있다.
- [0054] 상기 환원전극층용 코팅용액 제조단계(S20)에 앞서 필름형 기재 상에 코팅하여 투명전극층을 형성하는 투명전극층 코팅단계(S10)가 선행된다.
- [0055] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 졸겔법을 이용한 비정질 텅스텐산화물 기반 전기변색필름 제조방법은 환원전극층용 코팅용액 제조단계(S20)와 코팅용액 코팅단계(S30) 및 열처리 성막단계(S40)를 포함하는 박막 형성을 통해 전기변색필름을 위한 환원전극층을 형성하는 기술을 포함한다.
- [0056] 상기 환원전극층용 코팅용액 제조단계(S20)는 비정질 텅스텐산화물과 유기 용매를 분산 혼합함으로써 전기변색필름용 환원전극층을 위한 사전 준비단계로서 비정질 텅스텐산화물 분산형 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액을 제조하는 단계이다.
- [0057] 상기 비정질 텅스텐산화물 분산형 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액은 비정질 텅스텐산화물 1~5중량부에 대하여 유기용매 5~20중량부로 조성하여 배합함이 바람직하다.
- [0058] 상기 비정질 텅스텐산화물 분산형 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액은 비정질 텅스텐산화물을 유기용매에 투입하여 2시간 내지 3시간 동안 초음파 처리함이 바람직하다.
- [0059] 상기 비정질 텅스텐산화물은 투명하고 균일한 용액을 얻기 위해 메타텅스텐산암모늄[(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀]을 사용함이 바람직하다.
- [0060] 상기 유기용매는 투명하고 균일한 용액을 얻기 위해 알코올류, 에테르류, 케톤류, 에스테르류 또는 방향족 탄화수소류 중에서 적어도 하나 또는 그 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0061] 상기 유기용매는 더욱 구체적으로 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide)를 사용함이 바람직하며, 유기용매 중에서 다이메틸폼아마이드를 용매로 사용했을 때 우수한 품질의 박막(환원전극층)을 형성할 수 있다.
- [0062] 상기 코팅용액 코팅단계(S30)는 상기 환원전극층용 코팅용액 제조단계(S100)를 통해 제조한 비정질 텅스텐산화물 분산형 졸겔(Sol-Gel) 코팅용액을 투명전극층 위에 코팅하여 환원전극층을 위한 박막을 형성하는 단계이다.
- [0063] 상기 코팅용액 코팅단계(S30)에서는 스핀코팅, 딥코팅, 드롭캐스팅 중에서 선택된 어느 하나의 방식으로 수행될 수 있다.
- [0064] 이때, 상기 코팅용액 코팅단계(S30)에서는 스핀코팅방식을 사용시 3000rpm 내지 4000rpm 조건에서 50초 내지 100초 동안 수행될 수 있다.
- [0065] 여기에서, 상기 투명전극층은 ITO(insium tin oxide) 또는 FTO (fluorine tin oxide)로 이루어질 수 있으며, 투명전극층 코팅단계(S10)를 통해 필름형 기재의 상면에 코팅 형성된다.
- [0066] 여기에서, 상기 필름형 기재는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에테르설폰

네이트(PES) 또는 폴리카보네이트(PC) 중에서 선택된 1종으로 제조된 필름일 수 있다.

- [0067] 상기 투명전극층이 코팅된 기체는 상기 투명전극층 코팅단계(S10) 또는 상기 코팅용액 코팅단계(S30)를 수행하기 바로 전에, 아세톤과 이소프로판올 및 탈이온수에서 각각 10분 내지 20분 동안 세척한 후, 100℃ 내지 150℃에서 5분 내지 15분 동안 건조 처리하고, 10분 내지 20분 동안 자외선 및 오존 처리함이 바람직하다.
- [0068] 상기 열처리 성막단계(S40)는 상기 코팅용액 코팅단계(S30)에 의해 투명전극층 위에 코팅된 박막을 열처리를 통해 성장시키는 졸겔(Sol-Gel) 방식으로 환원전극층을 형성하여 전기변색필름을 완성하는 단계이다.
- [0069] 상기 성막을 통해 환원전극층을 형성하기 위한 열처리는 200℃ 내지 450℃에서 1시간 내지 5시간 동안 수행될 수 있다.
- [0070] 여기에서, 상기 환원전극층은 100nm 내지 500nm의 두께로 형성함이 바람직하며, 10nm 내지 20nm의 거칠기를 갖도록 형성함이 바람직하다.
- [0071] 또한, 상술한 공정에 의해 제조되는 전기변색필름은 산화 전압 +0.0V 내지 +3V, 환원 전압 -0.5V 내지 -2.5V로 인가시에 가시광선 영역에서의 탈색 투과율이 80% 이상, 착색 투과율이 25% 이하를 만족하는 형태가 바람직하다.
- [0072] 한편, 이하에서는 본 발명의 실시예를 기반으로 하는 환원전극층을 갖는 전기변색필름에 대해 여러 가지 유형으로 제조한 후 그에 따른 성능을 테스트하였으며, 이를 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0073] (실시예 1)
- [0074] 표면저항 19Ω/square, 두께 1.1mm인 ITO가 코팅된 기판 ($2 \times 2 \text{ cm}^2$)을 아세톤, 이소프로판올 및 탈 이온수에서 각각 15분 동안 세척하였다. 그런 다음 기판을 110℃에서 10분 동안 공기 중에서 건조하고 다음 단계인 스핀 코팅을 위한 준비를 위해 15분 동안 자외선과 오존 처리를 수행하였다. 3g 메타텅스텐산암모늄을 10ml N, N-디메틸포름아미드(DMF)에 2시간 동안 초음파 처리하여 투명하고 균일한 용액을 얻었다. 이렇게 준비된 전구체(코팅용액)를 3500rpm에서 60초 동안 세척된 ITO에 스핀 코팅하였다. 이어서 코팅된 박막을 250℃에서 2시간 동안 열처리하여 성장시킴으로써 텅스텐산화물 박막(환원전극층)을 형성하여 전기변색필름을 제조하였다. 이때 얻어진 환원전극층의 두께는 340nm이고 거칠기는 11nm이었다.
- [0075] (실시예 2)
- [0076] 상기 실시예 1에 있어서, 전구체(코팅용액)에 의해 코팅된 박막을 200℃에서 열처리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 시험하였다. 이때 얻어진 환원전극층의 두께는 680nm이고 거칠기는 17nm이었다.
- [0077] (실시예 3)
- [0078] 상기 실시예 1에 있어서, 전구체(코팅용액)에 의해 코팅된 박막을 300℃에서 열처리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 시험하였다. 이때 얻어진 환원전극층의 두께는 260nm이고 거칠기는 12nm이었다.
- [0079] (실시예 4)
- [0080] 상기 실시예 1에 있어서, 전구체(코팅용액)에 의해 코팅된 박막을 350℃에서 열처리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 시험하였다. 이때 얻어진 환원전극층의 두께는 215nm이고 거칠기는 16nm이었다.
- [0081] (실시예 5)
- [0082] 상기 실시예 1에 있어서, 전구체(코팅용액)에 의해 코팅된 박막을 400℃에서 열처리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 시험하였다. 이때 얻어진 환원전극층의 두께는 200nm이고 거칠기는 16nm이었다.
- [0083] (실시예 6)
- [0084] 상기 실시예 1에 있어서, 전구체(코팅용액)에 의해 코팅된 박막을 450℃에서 열처리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 시험하였다. 이때 얻어진 환원전극층의 두께는 195nm이고 거칠기는 17nm이었다.
- [0085] 이와 같은 실시예 1 내지 실시예 6에 대해 아래 표 1로 간단하게 나타내었다.

표 1

구분	메타텅스텐산암모늄 (중량부)	N,N-디메틸포름아 미드(중량부)	열처리(℃)	두께(nm)	거칠기(nm)
실시예 1	3	10	250	340	11
실시예 2	3	10	200	680	17
실시예 3	3	10	300	260	12
실시예 4	3	10	350	215	16
실시예 5	3	10	400	200	16
실시예 6	3	10	450	195	17

이와 같은 상술한 실시예 1 내지 실시예 6의 제조방법으로 제조된 전기변색필름에 있어 환원전극층의 조성 분석과 구조 분석을 진행하였으며, 프로필렌 카보네이트(PC) 용매에 1M의 LiClO₄를 용해시킨 액체 전해질에서 산화 및 환원 시 필름의 성능 등을 평가하였다.

1. 전기변색필름의 조성 평가

상기 실시예 1 내지 6의 시료를 평가한 결과, 도 4(a)의 비결정성 텅스텐산화물 환원전극층의 XRD 패턴 스펙트럼에 대해서, 실시예 2의 경우에는 필름에 남아있는 물 분자가 관찰되었으며, 열처리 온도를 높인 그 외의 실시예에서는 발견되지 않았다. 또한 실시예 1과 3, 4에서는 날카로운 피크가 없는 것으로 보아 비정질 필름을, 실시예 5, 6에서는 열처리 온도를 증가함에 따라 점차적으로 결정질 필름으로 변형된 것을 나타내고 있다.

추가로, 도 4(b)의 라만분광법을 이용하여 실시예 1과 2, 3의 비정질 텅스텐 산화물을 확인하였다.

2. 전기변색필름의 구조 평가

도 5는 상기 실시예 1 내지 6에 따른 비결정성 텅스텐산화물을 함유한 전기변색용 환원전극층 표면의 FE-SEM 사진이고, 온도의 영향으로 모든 박막이 균열되었음을 확인했다. 실시예 2에 비해 실시예 1에서의 균열이 훨씬 적었으나 이는 열처리된 박막 표면의 면적 또한 적어 이온의 삽입(intercalation)과 탈리(deintercalation) 현상이 발생하고 이로 인해 전기변색 효율이 증가함을 보여주고 있다. 이외 실시예 3, 4, 5, 6에 있어 온도가 증가할수록 균열이 커지고 박막 층 표면적이 작아지는 것을 확인할 수 있다.

도 6은 상기 실시예 1 내지 4에 따른 비결정성 텅스텐산화물을 함유한 전기변색용 환원전극층 표면의 AFM 사진이다. 사진에서도 확인할 수 있듯이 실시예 1에서 열처리된 박막의 표면 형태가 가장 균일하고 다공성인 것을 확인할 수 있다.

3. 전기변색필름의 성능 평가

도 7은 상기 실시예 1 내지 6에 따른 비결정성 텅스텐산화물을 함유한 전기 변색용 환원전극층 표면의 200주기에 대한 시간전류법 결과를 보여준다. 전기 화학 실험은 5초동안 -1.1V, 5초 동안 +0.5V 전압을 인가하고 각 전위 레벨에 대해 200사이클을 가하여 수행하였다. 실시예 1의 박막이 산화된 피크와 감소된 피크 모두에서 가장 많은 리튬 이온이 삽입되고 추출할 수 있는 가장 높은 전류 밀도를 가짐을 발견할 수 있다.

또한, 도 8에서는 단일 색상 상태와 단일 표백 상태에 대해 열처리 온도에 따른 (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ 박막의 시간대전류법(chronoamperograms; CA)을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

산화된 전류밀도는 -2.698mA/cm⁻²이고, 환원된 전류밀도는 4.1465mA/cm⁻²이다.

아래 표 2는 실시예 1 내지 실시예 6에 있어 열처리 온도별 성능을 정리한 데이터이다.

표 2

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
열처리 온도	250	200	300	350	400	450
산화된 전류 밀도	-2.698	-0.36375	-1.856	-1.652	-0.25725	-1.6805
환원된 전류 밀도	4.1465	1.03975	3.936	1.992	0.65075	3.12

착색응답시간, $t_b(s)$	3	4	5	6	7	8
표백응답시간, $t_c(s)$	5	7	7	8	9	11

- [0100] 상기 표 2의 내용을 살펴보면, 전기 변색 성능의 가장 중요한 매개 변수 중 하나인 착색 및 표백에 대한 응답시간은 250℃에서 열처리한 조건을 갖는 실시예 1에서 표백응답시간 5초, 착색응답시간 3초로 가장 빠른 것으로 나타내고 있다.
- [0101] 도 9(a)는 -1.1V에서 0.5V의 전위 변화 하에서 50mV/s의 스캔 속도로 프로필렌 카보네이트(PC)용매에 1M의 $LiClO_4$ 를 용해시킨 액체 전해질에서 측정된 실시예 1 내지 6에 해당하는 다양한 열처리 온도 박막의 순환 전압 전류도이다.
- [0102] 여기에서, Ag/AgCl 전극과 Pt 메쉬는 각각 기준 전극과 카운터 전극으로 사용되었다.
- [0103] 전위 변화 하에 반응에 관여하는 전하는 각 순환 전압 전류범 고리로 둘러싸인 영역에 해당한다. 더 큰 고리는 전해질에서 리튬 이온의 더 큰 삽입 및 추출능력을 가져올 수 있으므로 전기 변색 성능이 향상되었음을 나타낸다.
- [0104] 그리고, 도 9(b)에서는 리튬 이온 삽입의 결과로서 착색 상태에서의 색상을 보여주는 데이터이다.
- [0105] 이와 같은 데이터에 의하면, 250℃에서 열처리 한 실시예 1에서의 박막이 가장 어두운 것으로 보아 가장 높은 전기 변색 성능을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0106] 또한, 도 10은 착색 및 표백 상태의 필름을 화학 실험 테스트를 통해 자외선 가시광 현장에서 광 투과율을 나타낸 데이터이다.
- [0107] 도 10(a)에서는 표백 상태에서 산화 텅스텐 박막의 광 투과율 스펙트럼을 나타낸 것으로서 탈색 시 81.85%였으며, 도 10(b)에서는 착색 상태에서 산화 텅스텐 박막의 광 투과율 스펙트럼을 나타낸 것으로서 착색 시 22.85%였다.
- [0108] 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 투명도가 증가하여 박막의 두께 감소로 인한 광 흡수 감소를 확인할 수 있다. 이 결과값들로 계산한 착색 효율은 $125cm^{-2}/C$ 이다.
- [0109] 도 11은 실시예 1 내지 실시예 6에 있어 열처리 온도에 따른 광 변조(optical modulation)와 착색 효율을 측정 한 결과를 나타낸 그래프로서, 그 결과값을 아래 표 3으로 정리하였다.

표 3

구분	열처리(℃)	t_{b633} (%)	t_{c633} (%)	T (%)	CE (cm^{-2}/C)
실시예 1	250	81.85	22.85	58.99	125
실시예 2	200	63.76	37.55	26.21	99
실시예 3	300	75.59	43.38	32.21	96
실시예 4	350	81.17	51.83	29.33	106
실시예 5	400	72.69	66.78	5.90	42
실시예 6	450	75.2	46.01	29.19	95

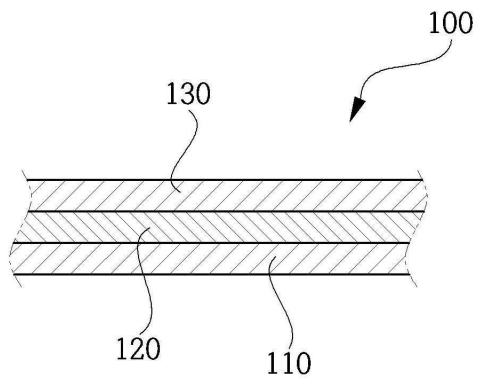
- [0111] 상기 표 3에 의하면, 250℃에서 열처리 한 실시예 1에서의 박막이 가장 우수한 특성을 나타내고 있어 가장 높은 전기 변색 성능을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0112] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 전기변색필름은 스마트 윈도우로 활용하고자 이를 포함하는 구성으로 하여 전기 변색소자나 기능성 창호 또는 디스플레이 장치 등에 응용할 수 있으며, 비행기나 선박, 기차, 자동차 등의 수송 분야와 스포츠용 고글용품, 온실이나 비닐하우스의 일부분으로도 적용할 수 있다.
- [0113] 이상에서 설명한 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한 것에 불과하고 이러한 실시예에 극히 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상과 청구범위 내에서 이 기술분야의 당해업자에 의하여 다양한 수정과 변형 또는 단계의 치환 등이 이루어질 수 있다 할 것이며, 이는 본 발명의 기술적 권리범위 내에 속한다 할 것이다.

부호의 설명

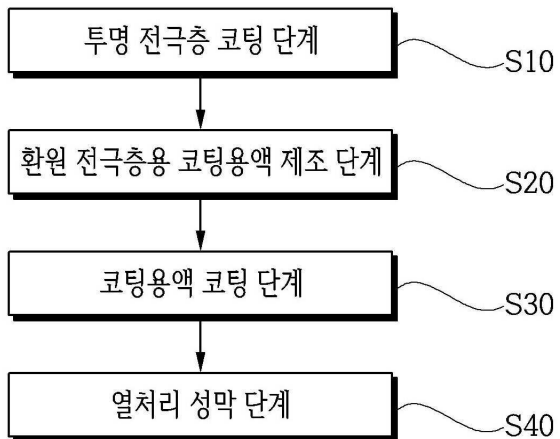
- [0114]
- 100: 전기변색필름
 - 110: 기재
 - 120: 투명전극층
 - 130: 환원전극층

도면

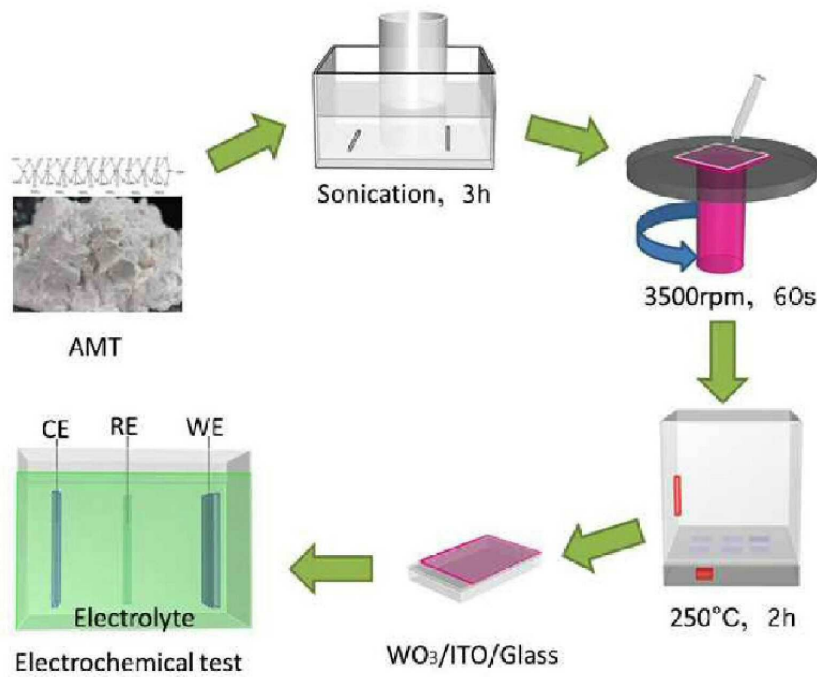
도면1



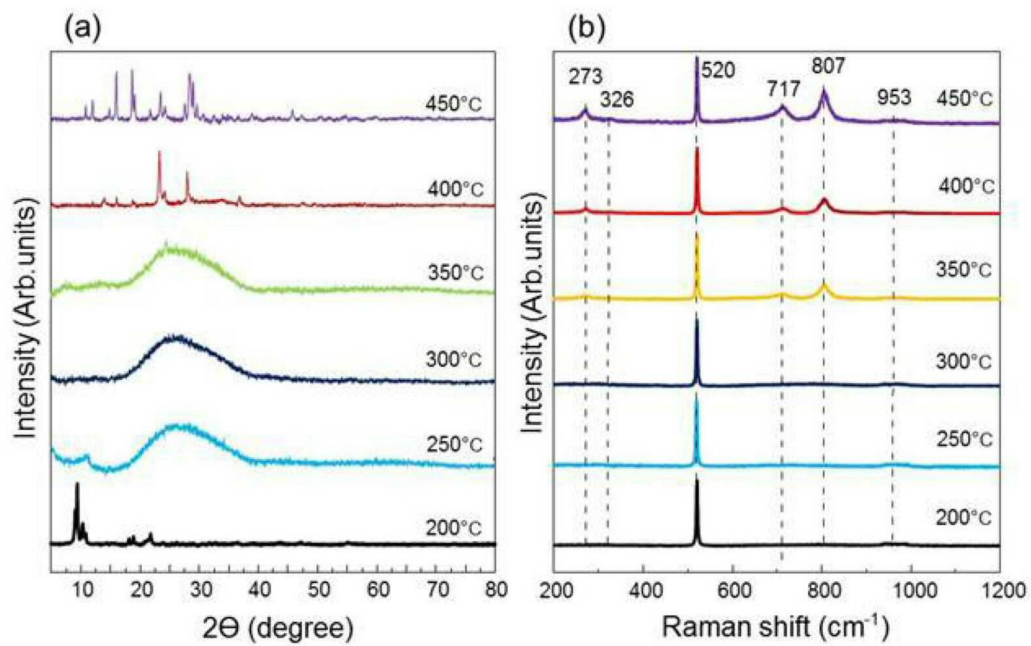
도면2



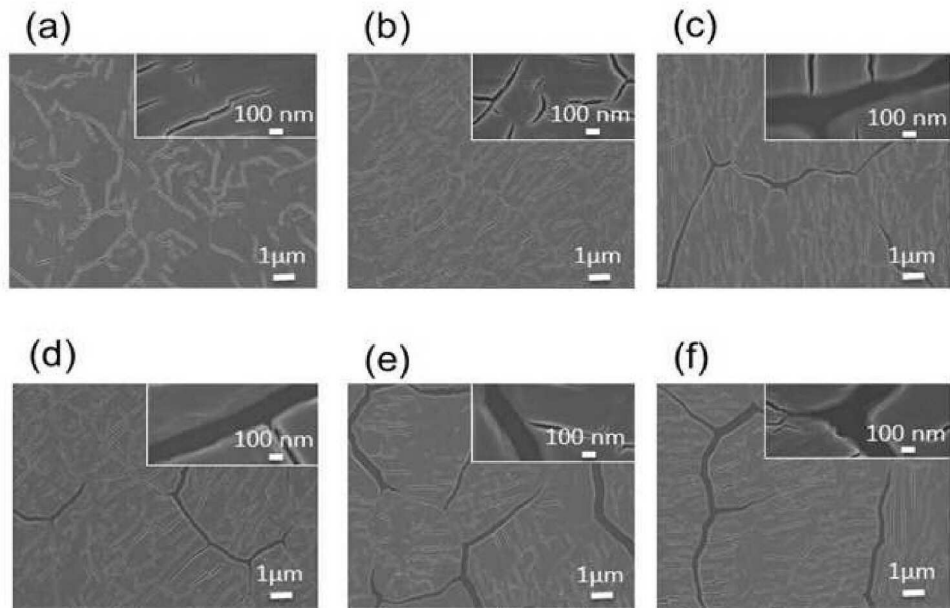
도면3



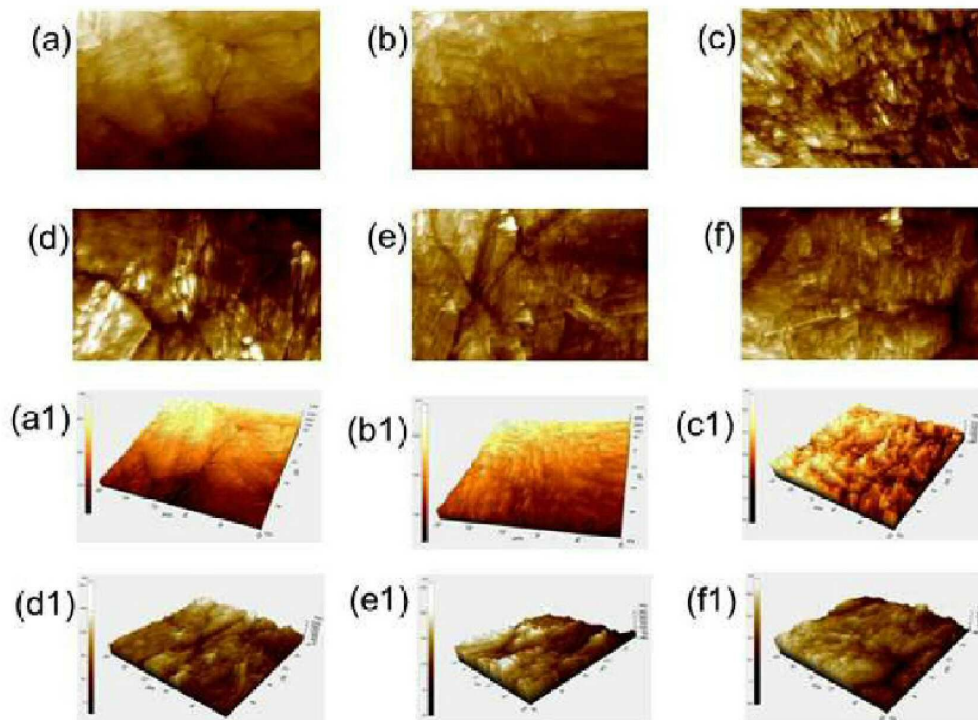
도면4



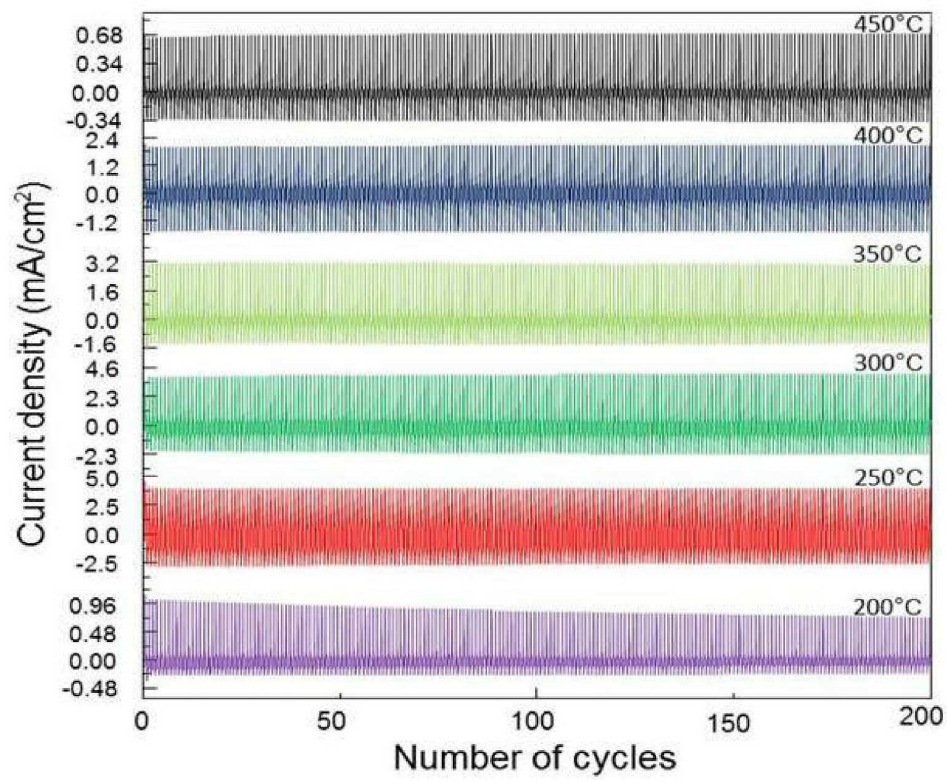
도면5



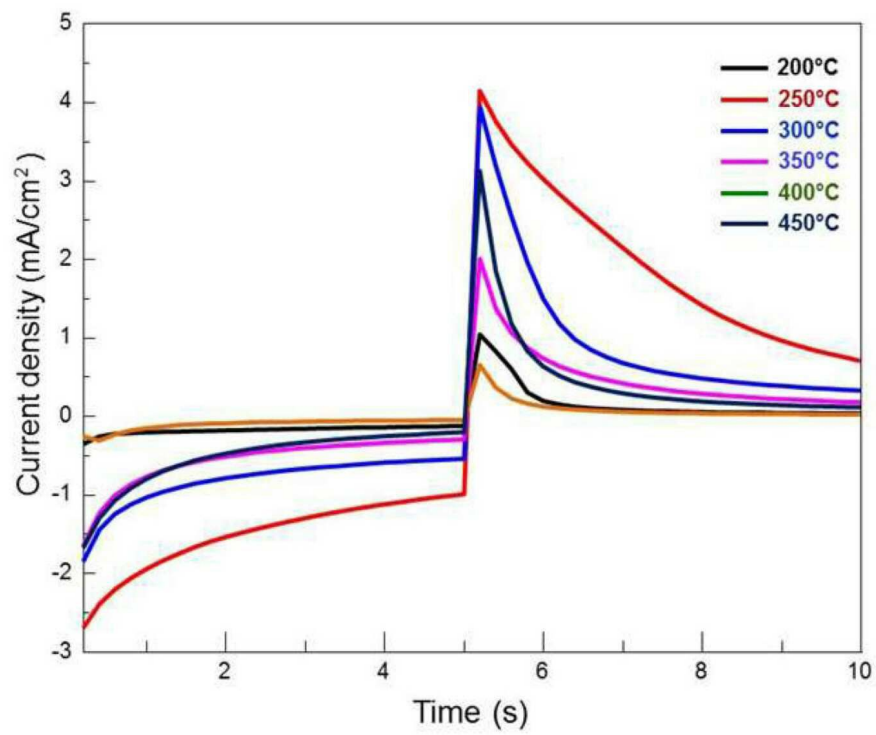
도면6



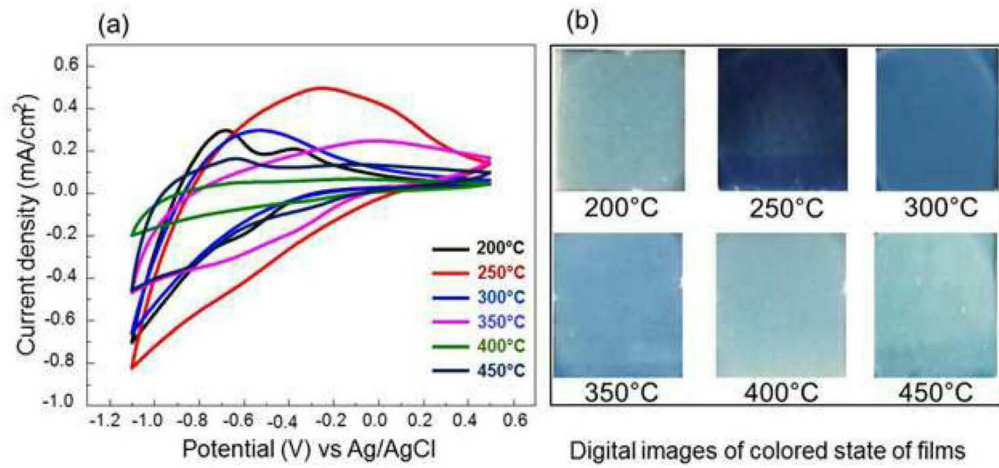
도면7



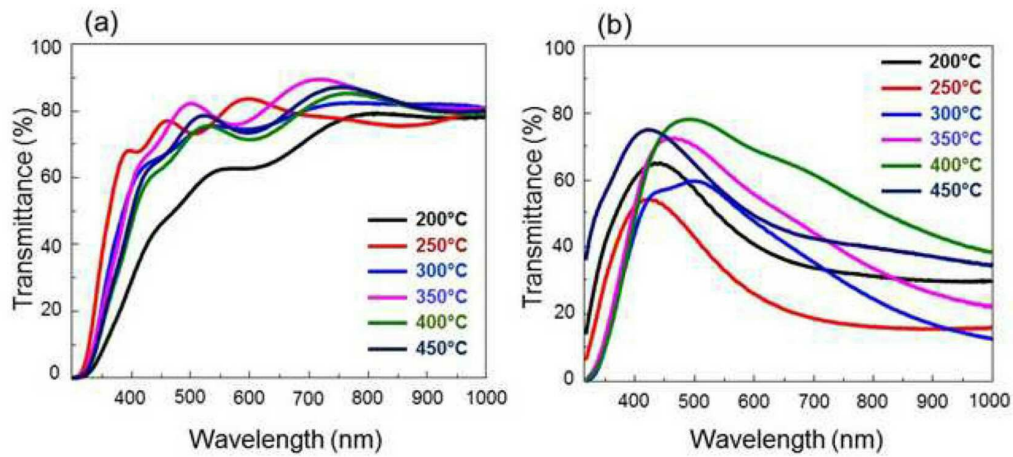
도면8



도면9



도면10



도면11

