



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0119120
 (43) 공개일자 2018년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/14 (2006.01) *C09K 9/00* (2006.01)
G02F 1/15 (2006.01) *H01B 1/02* (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01B 5/14 (2013.01)
C09K 9/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0045421
 (22) 출원일자 2018년04월19일
 심사청구일자 없음

(30) 우선권주장
 1020170052043 2017년04월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
김용찬
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
장성호
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인다나

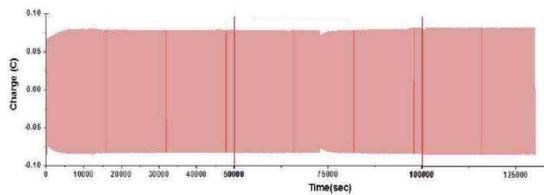
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **도전성 적층체 및 이를 포함하는 전기변색소자**

(57) 요약

본 출원은 도전성 적층체 및 이를 포함하는 전기변색소자에 관한 것이다. 상기 도전성 적층체는 금속산질화물, 금속산화물 및 도전층을 포함한다. 본 출원의 도전성 적층체 및 전기변색소자는 우수한 내구성과 변색속도를 가질 뿐 아니라 광학적 성질을 단계적으로 조절할 수 있다.

대표도 - 도2a



(52) CPC특허분류

G02F 1/1506 (2013.01)

H01B 1/02 (2013.01)

H01B 13/0026 (2013.01)

(72) 발명자

김기환

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

조필성

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

금속산질화물층, 금속산화물층, 및 도전층을 포함하고,
상기 금속산질화물층 또는 금속산화물층에는 1가 양이온이 존재하는 도전성 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속산질화물층 및 상기 금속산화물층에는 1가 양이온이 존재하는 도전성 적층체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속산질화물층 cm^2 당 5.0×10^{-9} mol 내지 5.0×10^{-7} mol 의 1가 양이온이 존재하고, 상기 금속산화물층 cm^2 당 1.0×10^{-8} mol 내지 1.0×10^{-6} mol 의 1가 양이온이 존재하는 도전성 적층체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 1가 양이온은 H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , 또는 Cs^+ 인 도전성 적층체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 도전성 적층체의 가시광 투과율은 45% 이하인 도전성 적층체.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 금속산화물층은 환원성 변색물질 또는 산화성 변색물질을 포함하는 도전성 적층체.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 환원성 변색물질은 Ti, Nb, Mo, Ta 또는 W의 산화물을 포함하는 도전성 적층체.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 금속산질화물층은 Ti, Nb, Mo, Ta 및 W 중에서 선택되는 2 이상의 금속을 포함하는 산질화물을 갖는 도전성 적층체.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 금속산질화물층은 Mo 및 Ti을 포함하는 도전성 적층체.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 금속산질화물층은 하기 화학식 1로 표시되는 도전성 적층체:

[화학식 1]



(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 11

제1항에 있어서, 상기 금속산질화물층의 두께는 150 nm 이하인 도전성 적층체.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 도전층은 투명 도전성 화합물, 메탈메쉬, 또는 OMO(oxide/metal/oxide)를 포함하는 도전성 적층체.

청구항 13

제12항에 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 도전성 적층체.

청구항 14

제13항에 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 도전성 적층체.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 OMO(oxide/metal/oxide)는 상기 상부층과 하부층 사이에 금속층을 포함하고, 상기 금속층은 Ag, Cu, Zn, Au, Pd, 또는 이들의 합금을 포함하는 도전성 적층체.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 금속층은 3 nm 내지 30 nm 범위의 두께 및 1 이하의 가시광 굴절률을 갖는 도전성 적층체.

청구항 17

제1항에 따른 상기 도전성 적층체; 전해질층; 및 상대 전극층을 순차로 포함하는 전기변색소자.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 전해질층은 H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , 또는 Cs^+ 를 제공하는 화합물을 포함하는 전기변색소자.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 상대 전극층과 상기 전해질층 사이에 이온저장층을 더 포함하는 전기변색소자.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 이온저장층은 상기 금속산화물층이 포함하는 변색물질과 발색 특성이 상이한 변색물질을 포함하는 전기변색소자.

발명의 설명

기술분야

[0001] 관련 출원들과의 상호 인용

[0002] 본 출원은 2017년 4월 24일 자 한국 특허 출원 제10-2017-0052043호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 출원은 도전성 적층체 및 이를 포함하는 전기변색소자에 관한 것이다.

배경기술

[0005] 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.

[0006] 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 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.

[0007] 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 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 출원의 일 목적은, 전기변색 가능한 도전성 적층체를 제공하는 것이다.

[0009] 본 출원의 다른 목적은, 변색속도가 개선된 도전성 적층체를 제공하는 것이다.

[0010] 본 출원의 다른 목적은, 내구성이 우수하고, 가용 준위가 개선된 도전성 적층체를 제공하는 것이다.

[0011] 본 출원의 또 다른 목적은, 투과도 조절이 세밀하게 이루어질 수 있는 도전성 적층체를 제공하는 것이다.

[0012] 본 출원의 또 다른 목적은, 상기 도전성 적층체를 포함하는 전기변색소자를 제공하는 것이다.

[0013] 본 출원의 상기 목적 및 기타 그 밖의 목적은 하기 상세히 설명되는 본 출원에 의해 모두 해결될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 출원에 관한 일례에서, 본 출원은 도전성 적층체에 관한 것이다. 상기 도전성 적층체는 전기변색에 의한 투과도 가변 특성을 갖는다. 구체적으로, 상기 도전성 적층체는 전기변색물질을 포함하고, 전기화학적 반응에 따른 전기변색의 결과로 광학적 성질이 변화할 수 있기 때문에, 전기변색소자의 일 구성으로 사용될 수 있다. 전기변색은 도전성 적층체에 포함되는 하나 이상의 층에서 일어날 수 있다.

[0015] 상기 도전성 적층체는 금속산화물층, 금속산질화물층 및 도전층을 포함한다. 상기 도전성 적층체가 각 층 구성을 포함하는 형태는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 도전성 적층체는 금속산화물층, 금속산화물층 및 도전층을 순차로 포함하거나, 금속산화물층, 금속산질화물층 및 도전층을 순차로 포함할 수 있다. 이때, 상기 각 층 사이에는 별도의 층이 존재하거나, 또는 각 층의 일면이 서로 직접 접하면서 도전성 적층체를 구성할 수도 있다.

[0016] 하나의 예시에서, 금속산화물층, 금속산질화물층, 및 도전층은 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 금속산화물층, 금속산질화물층, 및 도전층의 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, 전위인가에 따른 전기변색, 즉 가역적인 착색과 탈색에 의한 전기변색소자의 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.

[0017] 금속산화물층은 전기변색물질, 즉 전기변색 가능한 금속산화물(metal oxide)을 포함할 수 있다.

[0018] 하나의 예시에서, 금속산화물층은, 환원반응시 착색(coloration)이 일어나는 환원성 (무기) 변색물질을 포함할

수 있다. 사용 가능한 환원성 (무기) 변색물질의 종류는 특별히 제한되지 않으나, Ti, Nb, Mo, Ta 또는 W의 산화물이 사용될 수 있다. 예를 들어, WO_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 또는 TiO_2 등이 사용될 수 있다.

[0019] 또 하나의 예시에서, 상기 금속산화물층은 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 산화물이 사용될 수 있다. 예를 들어, $LiNiO_x$, IrO_2 , NiO , V_2O_5 , Li_xCoO_2 , Rh_2O_3 또는 CrO_3 등이 사용될 수 있다.

[0020] 특별히 제한되지는 않으나, 상기 금속산화물층의 두께는 50 nm 내지 450 nm 범위일 수 있다.

[0021] 상기 금속산화물층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 다양한 종류의 공지된 증착 방식을 사용하여 상기 층을 형성할 수 있다.

[0022] 금속산질화물층은, 2 이상의 금속을 동시에 포함하는 산질화물(oxynitride)을 포함할 수 있다.

[0023] 하나의 예시에서, 상기 금속산질화물층은 Ti, Nb, Mo, Ta 및 W 중에서 선택되는 2 이상의 금속을 동시에 포함하는 산질화물을 가질 수 있다.

[0024] 보다 구체적으로, 상기 금속산질화물층은 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 사용자에게 시인되기 어렵다.

[0025] 하나의 예시에서, 상기 금속산질화물층이 포함하는 금속산질화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0026] [화학식 1]

[0027] $Mo_aTi_bO_xN_y$

[0028] 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 금속산질화물층이 제공될 수 있다. 상기 원소 함량비(y/x)를 만족할 경우, 금속산질화물층은 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, 산질화물층이 매우 낮은 투과성(투명성)을 갖게 되므로, 산질화물층을 전기변색소자용 부재로서 사용할 수 없다.

[0029] 하나의 예시에서, 상기 금속산질화물층의 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.

[0030] 하나의 예시에서, 상기 금속산질화물층의 두께는 150 nm 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속산질화물층은 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. 금속산질화물층의 두께 하한은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 10 nm 이상, 20 nm 이상 또는 30 nm 이상일 수 있다. 10 nm 미만일 경우, 박막 안정성이 좋지 못하다.

[0031] 하나의 예시에서, 상기 금속산질화물층의 가시광 굴절률은 1.5 내지 3.0 범위 또는 1.8 내지 2.8 범위일 수 있다. 금속산질화물층이 상기 범위의 가시광 굴절률을 가질 경우, 도전성 적층체 내에서 적절한 투광성이 구현될 수 있다.

[0032] 상기 금속산질화물층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 다양한 종류의 공지된 증착 방식을 사용하여 상기 층을 형성할 수 있다.

- [0033] 본 출원에서, 상기 도전성 적층체를 구성하는 층 구성 중 적어도 하나 이상의 층에는 1가 양이온이 존재할 수 있다. 예를 들어, 1가 양이온은 금속산질화물층과 금속산화물층 중 어느 하나의 층에 존재할 수 있고, 또는 금속산질화물층과 금속산화물층 모두에 1가 양이온이 존재할 수 있다. 본 출원에서, 도전성 적층체의 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 도전성 적층체를 합치하여 형성된) 전기변색소자 제조 이전에 이루어질 수 있다.
- [0034] 상기 1가 양이온은, 금속산질화물층이나 금속산화물층에 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 금속산화물층의 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.
- [0035] 하나의 예시에서, 금속산화물층에 1가 양이온이 존재하는 경우, 상기 1가 양이온은 금속산화물층 cm^2 당 1.0×10^{-8} mol 내지 1.0×10^{-6} mol의 함량 범위, 보다 구체적으로는 5.0×10^{-8} mol 내지 1.0×10^{-7} mol 함량 범위로 존재할 수 있다. 1가 양이온이 상기 함량 범위로 존재하는 경우, 상기 설명된 목적을 달성할 수 있다.
- [0036] 또 하나의 예시에서, 금속산질화물층에 1가 양이온이 존재하는 경우, 상기 1가 양이온은, 금속산질화물층 cm^2 당 5.0×10^{-9} mol 내지 5.0×10^{-7} mol의 함량 범위, 보다 구체적으로는 2.5×10^{-8} mol 내지 2.5×10^{-7} mol 함량 범위로 존재할 수 있다. 1가 양이온이 상기 함량 범위로 존재하는 경우, 상기 설명된 목적을 달성할 수 있다.
- [0037] 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 도전성 적층체에 1가 양이온을 삽입한 경우, 도전성 적층체 중 금속산질화물층의 전하량이 A (C/cm^2) 라면, 전하량 A를 패러데이 상수 F로 나눈 값(A/F)은 금속산질화물층 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.
- [0038] 하나의 예시에서, 도전성 적층체를 구성하는 층 구성 중 일부 층에 1가 양이온이 존재하도록 하는 것, 즉, 도전성 적층체의 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 퍼텐쇼스탯 장치를 1가 양이온을 포함하는 전해액 내에 마련하고, 상기 도전성 적층체를 동작전극에 연결한 후, 소정의 전압을 걸어주는 방식으로 1가 양이온을 상기 도전성 적층체에 삽입할 수 있다. 1가 양이온 삽입을 위해 인가되는 소정 전압의 크기는, 하기 설명되는 전해질이 포함하는 1가 양이온의 함량 정도, 도전성 적층체에서 요구되는 1가 양이온의 삽입 정도, 요구되는 도전성 적층체의 광학 특성, 또는 전기변색 가능한 층의 착색 준위 등을 고려하여 결정될 수 있다.
- [0039] 본 출원에서, 「착색 준위」란, 전기 변색 가능한 층 또는 이를 포함하는 적층체에 인가되는 소정 크기 전압에 의해 전기화학반응이 유발되고, 그 결과 상기 전기변색 가능한 층이 색채를 갖게 되면서 상기 층 또는 적층체의 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, 도전성 적층체에 소정의 시간 간격을 두면서 - 0.1 V, - 0.5 V, - 1 V 및 - 1.5 V 순서로 전압을 인가하였을 때, - 1 V를 인가하면서부터 금속산화물층의 착색이 이루어졌다면, 금속산화물층의 착색 준위는 1 V라고 할 수 있다. 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(미세하게 변색이

일어나더라도 관찰자에게 시인되기 어렵다).

- [0040] 하나의 예시에서, 상기 금속산질화물층과 금속산화물층의 착색 준위는 서로 상이할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 금속산질화물층 역시 금속산화물층과 마찬가지로 전기화학적 반응에 의해 착색(colored) 및 탈색(bleached)될 수 있으나, 금속산화물층의 착색을 일으키는 전압의 최소 크기(절대값)와 금속산질화물층의 착색을 일으키는 전압의 최소 크기(절대값)는 서로 상이할 수 있다. 이를 위하여 상기 설명된 바와 같이, 각 층 산화물과 산질화물에 포함되는 금속의 종류 및/또는 함량이 적절히 조절될 수 있다.
- [0041] 하나의 예시에서, 금속산질화물층의 착색 준위는 금속산화물층의 착색 준위 보다 큰 값을 가질 수 있다. 예를 들어, 금속산화물층의 착색 준위가 0.5 V 인 경우, 금속산질화물층의 착색 준위는 1 V 일 수 있다. 또는, 금속산화물층의 착색 준위가 1 V 인 경우, 금속산질화물층의 착색 준위는 2 V 또는 3V 일 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 구성을 갖는 금속산화물층의 착색 준위는 1V 일 수 있다.
- [0042] 하나의 예시에서, 도전성 적층체 중 금속산화물층만이 착색될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 설명된 1가 양이온 삽입시 인가되는 소정의 전압 크기를 적절히 조절함으로써, 금속산화물층 보다 착색 준위가 높은 금속산질화물층은 착색되지 않고, 금속산화물층만 착색될 수 있도록 할 수 있다. 예를 들어, 착색된 금속산화물층의 광 투과율은 45% 이하 또는 40% 이하이고, 착색되지 않은 금속산질화물층은 60% 이상 또는 70% 이상의 가시광 투과율을 유지할 수 있다. 이 경우, 착색된 금속산화물층을 포함하는 도전성 적층체의 광 투과율은 45% 이하, 40% 이하, 35% 이하, 또는 30% 이하일 수 있다. 착색된 금속산화물층을 포함하는 도전성 적층체의 광 투과율 하한은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어 20 % 이상일 수 있다.
- [0043] 하나의 예시에서, 상기 화학식 1의 산질화물을 포함하는 산질화물층은 -2 V 이하, 예를 들어, - 2.5 V 이하 또는 - 3 V 이하 전압 인가 조건에서 착색될 수 있다. 즉, 상기 산질화물층의 착색 준위는 2 V, 2.5 V 또는 3 V일 수 있다. 예를 들어, 도전성 적층체 또는 이를 포함하는 소자에 소정의 시간 간격을 두면서 - 1.5 V 및 - 2.0 V의 전압을 인가한 경우, 상기 산질화물층은 - 2.0 V가 인가된 시점 이후부터 점점 착색될 수 있다(착색이 사용자에게 시인될 수 있다). 상기 화학식 1을 만족하는 산질화물층은 (다크) 그레이 또는 블랙 계통의 색으로 착색될 수 있다. 산질화물층의 착색 준위는, 2 V 이상의 범위에서, 전기변색필름에 함께 사용되는 구성에 따라, 다소 변화할 수 있다.
- [0044] 특별히 제한되지는 않으나, 도전층은 50 nm 내지 400 nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 상기 도전층은 투명 도전성 화합물, 메탈메쉬, 또는 OMO(oxide/metal/oxide)를 포함할 수 있고, 전극층이라 호칭될 수도 있다.
- [0045] 하나의 예시에서, 도전층에 사용되는 투명 도전성 화합물로는, ITO(Indium Tin Oxide), In₂O₃(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.
- [0046] 하나의 예시에서, 도전층에 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.
- [0047] 하나의 예시에서, 도전층은 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 도전성 적층체의 전기적 특성을 개선할 수 있다.
- [0048] 상기 OMO는 상부층, 하부층, 및 상기 2개 층 사이에 마련되는 금속층을 포함할 수 있다. 본 출원에서 상부층이란, OMO를 구성하는 층 중에서 금속산질화물층으로부터 상대적으로 더 멀리 위치한 층을 의미할 수 있다.
- [0049] 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.
- [0050] 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 도전성 적층체에 부여될 수 있다.

- [0051] 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 도전성 적층체에 부여될 수 있다.
- [0052] 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.
- [0053] 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 도전성 적층체에 부여될 수 있다.
- [0055] 본 출원에 관한 다른 일례에서, 본 출원은 전기변색소자에 관한 것이다. 전기변색소자는, 상기 설명된 도전성 적층체, 전해질층, 및 상대 전극층을 순차로 포함할 수 있다. 도전성 적층체, 전해질층, 및 상대 전극층의 일면은 서로 직접 접할 수 있으며, 또는 이들 사이에 별도의 층 또는 다른 구성이 개재될 수 있다.
- [0056] 하나의 예시에서, 상기 전기변색소자는, 도전성 적층체의 구성 중 금속산화물층이 전해질층과 가장 가깝게 위치하도록 구성될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전기변색소자는 도전층, 금속산화물층, 금속산화물층, 전해질층, 및 상대 전극층을 순차로 포함할 수 있다.
- [0057] 상기 설명된 본 출원에 관한 일례에서와 같이, 도전성 적층체는 전기변색 가능한 금속산화물과 금속산화물층을 포함한다. 그리고, 금속산화물은 환원성 변색물질 또는 산화성 변색물질을 포함할 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 금속산화물층이 환원성 변색물질을 포함하는 경우, 금속산화물층에 포함되는 2개의 금속 성분은 금속산화물층에 사용될 수 있는 금속 중에서 선택되는 것이기 때문에, 도전성 적층체에 포함되는 금속산화물층과 금속산화물층은 유사한 물리/화학특성을 갖는 것으로 생각된다. 그에 따라, 전해질층으로부터 전해질 이온이 도전성 적층체로 삽입되는 경우에, 금속산화물층에 의한 방해 없이, 전기변색층인 금속산화물층으로 전해질 이온이 삽입될 수 있다. 전해질 이온이 각 층으로부터 탈리되는 경우도 마찬가지이다.
- [0058] 또한, 상기 금속산화물층은 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, 도전층 또는 금속층에 사용되는 금속이 용출되는 문제가 있을 수 있다. 이러한 문제는 OMO가 사용되는 경우에 더욱 뚜렷하게 관찰된다. 그러나, 본 출원에서는, 전해질 이온을 함유할 수 있는 금속산화물층이 일종의 버퍼(buffer) 또는 패시베이션층(passivation layer)으로서 기능하기 때문에, 도전층 또는 금속층과 같은 각 층에 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, 금속산화물층과 착색 준위가 상이한 금속산화물층으로 인해, 본 출원은 전기변색소자의 광학 특성을 더욱 세밀하게 조절할 수 있다.
- [0059] 상기 상대 전극층의 구성은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 설명된 도전층과 동일한 재료 및/또는 동일한 구성을 가질 수 있다.
- [0060] 전해질층은 전기변색 반응에 관여하는 전해질 이온을 제공하는 구성일 수 있다. 전해질 이온은 상기 도전성 적층체에 삽입되고, 그 변색 반응에 관여할 수 있는 1가 양이온, 예를 들어, H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , 또는 Cs^+ 일 수 있다.
- [0061] 전해질층에 포함되는 전해질의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 액체 전해질, 젤 폴리머 전해질 또는 무기 고체 전해질이 제한없이 사용될 수 있다.
- [0062] 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.
- [0063] 또 하나의 예시에서, 상기 전해질은, 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.

- [0064] 또 하나의 예시에서, 상기 전해질층이 겔 폴리머 전해질을 포함하는 경우, 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리아크릴로니트릴(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 플루오로프로필렌)(Poly(vinylidene fluoride-hexafluoro propylene), PVdF-HFP), 폴리비닐아세테이트(Polyvinyl acetate, PVAc), 폴리옥시에틸렌(Polyoxyethylene, POE), 폴리아미드이미드(Polyamideimide, PAI) 등의 고분자가 사용될 수 있다.
- [0065] 상기 전해질층의 광 투과율은 60 % 내지 95 % 범위일 수 있고, 그 두께는 10 μm 내지 200 μm 범위일 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 하나의 예시에서, 본 출원의 전기변색소자는 이온저장층을 추가로 포함할 수 있다. 이온저장층은 전기변색물질의 변색을 위한 가역적 산화·환원 반응시, 상기 금속산화물층 및/또는 금속산화물층과의 전하 균형(charge balance)을 맞추기 위해 형성된 층을 의미할 수 있다. 이온저장층은 상기 전극층과 전해질층 사이에 위치할 수 있다.
- [0067] 상기 이온저장층은, 상기 금속산화물층에 사용되는 전기변색물질과는 발색 특성이 상이한 전기변색물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속산화물층이 환원성 변색물질을 포함하는 경우, 상기 이온저장층은 산화성 변색물질을 포함할 수 있다. 또한 그 반대의 경우도 가능하다.
- [0068] 하나의 예시에서, 상기 이온저장층은 산화성 변색물질을 포함할 수 있다. 구체적으로, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, 또는 Ir 의 산화물; Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, 또는 Ir 의 수산화물; 및 프러시안 블루(prussian blue) 중에서 선택되는 하나 이상이 이온저장층에 포함될 수 있다.
- [0069] 특별히 제한되지는 않으나, 상기 이온저장층의 두께는 50 nm 내지 450 nm 범위이고, 광 투과율은 60 % 내지 95 % 범위일 수 있다.
- [0070] 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 금속산화물층이 착색된 경우에는 산화성 전기변색물질을 포함하는 이온저장층 역시 착색 상태를 가져야 하고, 반대로 환원성 전기변색물질을 포함하는 금속산화물층이 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 합쳐져서 구성된 전기변색소자 중 제2층에 고전압을 인가하여 프러시안 블루에 대한 탈색 처리(환원 처리)를 수행하였다. 그러나, 고 전위에서 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 합치 전에, 전해질이온으로서 사용 가능한 1가 양이온을 미리 도전성 적층체에 삽입하고, 경우에 따라서는 금속산화물층 및/또는 금속산화물층을 착색시킬 수도 있으므로, 상기와 같은 초기화 작업이 필요하지 않다. 따라서, 초기화 작업으로 인한 내구성 저하없이 소자를 구동시킬 수 있다.
- [0071] 하나의 예시에서, 상기 전기변색소자는 기재를 추가로 포함할 수 있다. 상기 기재는 소자의 외측면, 구체적으로, 상기 상대 전극층 또는 상기 도전성 적층체 중 도전층의 외측면에 위치할 수 있다.
- [0072] 상기 기재 역시, 투광성, 즉 60 % 내지 95 % 범위의 광 투과율을 가질 수 있다. 상기 범위의 투과율을 만족한다면, 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.
- [0073] 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.

[0074] 하나의 예시에서, 상기 전원은, 전기변색물질을 탈색 및 착색시킬 수 있는 수준의 전압을, 소정의 시간 간격 동안 번갈아가면서 인가할 수 있다.

[0075] 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.

[0076] 또 하나의 예시에서, 금속산질화물층의 착색 준위가 금속산화물층의 착색 준위 보다 큰 경우, 상기 전원은 금속산화물층의 착색 준위와 금속산질화물층의 착색 준위를 순차로 인가할 수 있다. 이 경우, 금속산화물층이 먼저 착색되고, 이후 금속산질화물층이 추가적으로 착색된다. 그에 따라, 본 출원의 전기변색소자는 금속산질화물층까지 착색된 상태에서, 매우 낮은 수준의 광 투과율, 예를 들어 10% 이하 또는 5% 이하의 광 투과율을 구현할 수 있다. 즉, 금속산화물층 및/또는 이온저장층만이 착색되는 경우에는, 예를 들어, 최저 20% 또는 15% 가량의 광 투과율을 구현할 수 있었다면, 단계적으로 금속산질화물까지 착색되는 본 출원의 소자에서는 10% 이하 또는 5% 이하의 가시광 투과율이 구현될 수 있는 것이다. 상기 수준의 광 투과율은 금속산화물층과 이온저장층에 대응하는 구성만을 사용하는 종래 기술에서는 현실적으로 구현하기 어려운 수치이다. 또한, 금속산화물층과 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 금속산화물층의 착색 준위 보다 높은 전압을 인가하더라도, 금속산질화물층이 일종의 패시베이션층으로서 기능하기 때문에 금속산화물층의 열화를 방지할 수 있다.

발명의 효과

[0077] 본 출원의 일례에 따르면, 전기변색 가능한 도전성 적층체가 제공된다. 상기 도전성 적층체 및 이를 포함하는 전기변색소자는 우수한 내구성뿐 아니라 개선된 전기변색속도를 갖는다. 또한, 본 출원에 따른 적층체 또는 소자를 사용할 경우, 광학적 성질을 단계적으로 세밀히 조절할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0078] 도 1은, 투광성을 갖고, 전기변색가능한 본 출원의 금속 산질화물층을 포함하는 적층체가, ± 5V 전압 인가시, 내구성 저하 없이 구동하는 모습을 보여주는 그래프이다.

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.

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.

도 4는, 인가되는 전압에 따라 단계적으로 투과율을 조절할 수 있는 본 출원 전기변색 소자의 광학 특성을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0079] 이하, 실시예를 통해 본 출원을 상세히 설명한다. 그러나, 본 출원의 보호범위가 하기 설명되는 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0081] **실험예 1: 금속산질화물층의 투광성 확인**

[0083] **제조예 1**

[0084] **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.

[0085] **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.

[0087] **제조예 2**

[0088] 증착시 질소의 유량을 10 sccm으로 하고, 표 1에서와 같이 함량비를 달리한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 산질화물층을 형성하였다.

[0090] **제조예 3**

[0091] 증착시 질소의 유량을 15 sccm으로 하고, 표 1에서와 같이 함량비를 달리한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 산질화물층을 형성하였다.

[0093] **제조예 4**

[0094] 증착시 질소의 유량을 0 sccm으로 하고, 표 1에서와 같이 함량비를 달리한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 산화물층을 형성하였다.

[0095] [표 1]

	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

[0096] 표 1로부터, 제조예 2 내지 4의 산질화물층은 매우 낮은 투과율을 갖지만, 제조예 1의 산질화물층을 포함하는 산질화물층은 약 90% 가량의 투과율을 갖는 다는 것을 유추할 수 있다. 투광성이 높은 제조예 1의 산질화물층은 전기변색소자용 부재로 적합하다.

[0099] **실험예 2: 금속산질화물의 변색 특성 확인**

[0101] 상기 제조예 1로부터 제조된 유리(glass)/ITO/산질화물($\text{Mo}_a\text{Ti}_b\text{O}_x\text{N}_y$) 적층체(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.

[0102] 상기와 같은 측정을 ± 4 V 및 ± 5 V에 대해서도 수행하고, 그 결과를 표 2에 기재하였다.

[0103] [표 2]

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

* 적층체의 크기(가로 X 세로): 2.5 cm × 10 cm
 * glass 면저항: 10Ω/□
 * 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

[0104]

[0105]

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

[0107]

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

[0109]

실시예 1

[0110]

제조예 1의 산질화물과 원소 함량비가 동일한 Mo_aTi_bO_xN_y 층, WO₃층, 및 OMO 전극층을 순차로 포함하는 도전성 적층체를 제조하였다. LiClO₄(1M)와 프로필렌카보네이트(PC) 함유 전해액 100 ppm과 potentiostat 장치를 준비하고, -1 V의 전압을 50초간 인가하여, Mo_aTi_bO_xN_y 층과 WO₃ 층에 Li⁺을 삽입하였다. WO₃층이 블루계열 색상으로 착색된 것을 확인하였다. 이때, WO₃층 cm² 당 존재하는 Li⁺의 함량은 1.0 × 10⁻⁸ mol 내지 1.0 × 10⁻⁶ mol 범위에 포함되고, Mo_aTi_bO_xN_y 층 cm² 당 존재하는 Li⁺의 함량은 5.0 × 10⁻⁹ mol 내지 5.0 × 10⁻⁷ mol 범위에 포함됨을 확인하였다.

[0111]

이후, 필름 형태의 GPE(gel polymer electrolyte)를 매개로, 러시아안 블루(PB)와 ITO의 적층체를 상기 도전성 적층체에 합착하였다. 제조된 전기변색소자는 OMO/WO₃/Mo_aTi_bO_xN_y/GPE/PB/ITO의 적층 구조를 갖는다.

[0112]

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 (-) 3.0 V 범위에서 선택하여 50 초간 인가되었다. 그 결과는 도 2(a)와 같다.

[0114]

비교예 1

[0115]

Mo_aTi_bO_xN_y층을 포함하지 않는 것을 제외하고, 동일하게 전기변색소자를 제조하고, 동일한 방식으로 소자의 전하량 변화를 관찰하였다. 그 결과는 도 2(b)와 같다.

[0117] 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 $\text{Mo}_x\text{Ti}_y\text{O}_z\text{N}_w$ 층이, 인접하는 OMO 또는 WO_3 의 열화를 방지하여 소자의 내구성이 개선된 결과로 판단된다.

[0118] 한편, 전기변색소자와 관련하여, 소자 구동시 소자에 손상(damage)이 가지 않는 상태에서 사이클링이 이루어질 수 있는 준위를 소자의 가용 준위라고 한다. 비교예와 달리, $\text{Mo}_x\text{Ti}_y\text{O}_z\text{N}_w$ 층을 포함하는 실시예는 1,000 사이클링 이상이 이루어지더라도 전하량이 감소하지 않으므로, 비교예 대비 가용 준위가 개선되었다고 할 수 있다.

[0120] **실험예 4: 도전성 적층체 및 이를 포함하는 전기변색소자의 변색시간 비교**

[0122] **실시예 2**

[0123] 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.

[0125] **비교예 2**

[0126] 비교예 1의 소자에 대하여, 실시예 2와 동일하게 소자의 전하량과 전류를 측정하였다. 그 결과는 도 3(b)와 같다.

[0128] 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.

[0130] **실험예 4: 도전성 적층체 및 이를 포함하는 전기변색소자의 미세한 투과율 조절 기능 확인**

[0132] **실시예 3**

[0133] 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.

[0134] [표 3]

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)

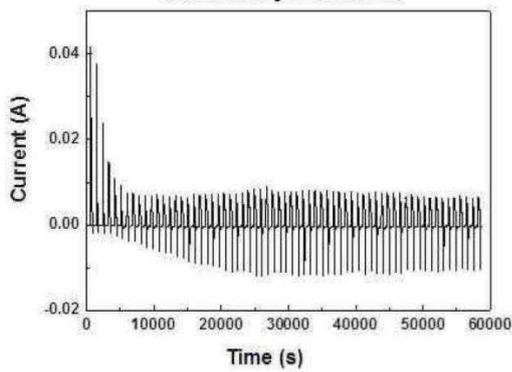
[0135]

[0136]

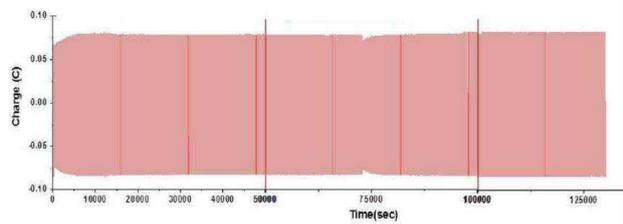
표 3 및 도 4로부터, 착색 준위가 서로 상이한 2개 층을 포함하는 본 출원의 적층체 및 전기변색소자는 광 투과율이 단계적으로 조절될 수 있으며, 특히 착색시 산질화물층과 산화물층이 모두 착색되는 경우에는 매우 높은 광 차단성을 가진다는 점을 확인할 수 있다. 구체적으로, -1 V가 인가되면서부터 WO_3 를 포함하는 금속산화물층이 옅은 블루로 착색되고, -2 V가 인가된 시점 이후에는 Mo와 Ti를 포함하는 금속산질화물층이 다크 그레이(dark gray)로 착색되면서 매우 낮은 광 투과율이 관찰되는 것을 확인할 수 있다.

도면

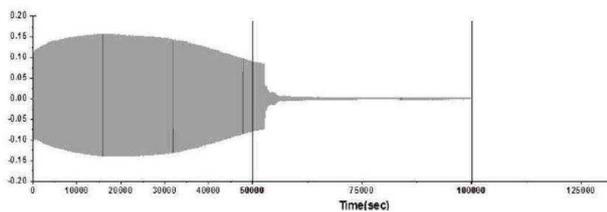
도면1



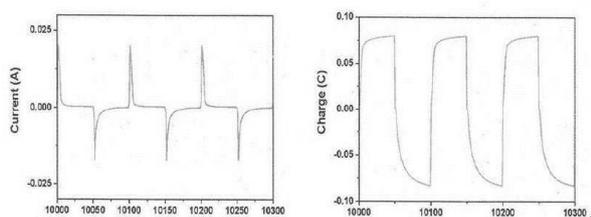
도면2a



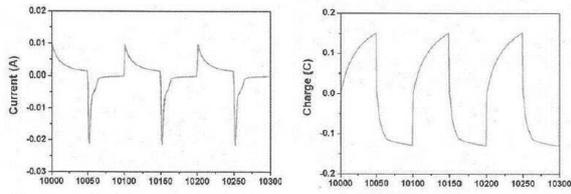
도면2b



도면3a



도면3b



도면4

