(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0065157
(43) 공개일자 2018년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 401/14 (2006.01) *G02B 26/00* (2006.01)
G02B 26/02 (2006.01) *G02F 1/15* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 401/14 (2013.01)
G02B 26/007 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0165613
(22) 출원일자 2016년12월07일
심사청구일자 2017년08월14일

(71) 출원인
엘지디스플레이 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)
(72) 발명자
김준환
서울특별시 송파구 올림픽로4길 15, 13동 205호(잠실동, 아시아선수촌아파트)
엄성용
경기도 고양시 일산서구 강선로 142, 1704동 1502호 (일산동, 후곡마을17단지아파트)
이석호
경기도 파주시 가람로 22, 114-1304 (와동동, 가람마을 1단지 벽산한라 아파트)
(74) 대리인
특허법인네이트

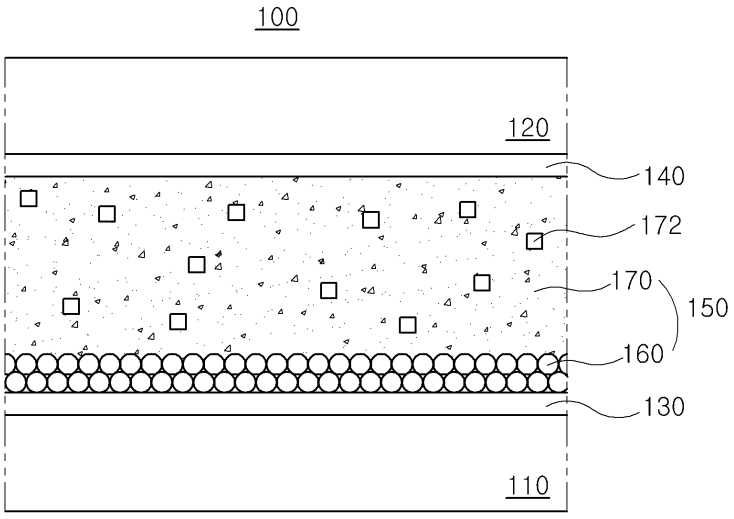
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **비올로겐 화합물과 이를 포함하는 전해질, 광 투과도 가변 패널 및 표시장치**

(57) 요 약

본 발명은 신규한 구조를 가지는 비올로겐 화합물과, 상기 비올로겐 화합물을 포함하는 전해질, 광 투과도 가변 패널 및 표시장치에 관한 것이다. 본 발명에 따른 비올로겐 화합물은 전기변색 특성을 가지고 있으며, 내광 특성이 우수하다. 본 발명의 비올로겐 화합물을 전해질층에 적용하여, 구동 특성 및 내광 특성이 우수한 광 투과도 가변 패널 및 표시장치를 구현할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G02B 26/02 (2013.01)
G02F 1/1506 (2013.01)

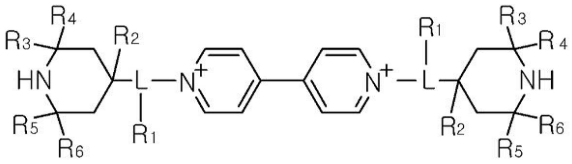
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 비올로겐 화합물.

화학식 1



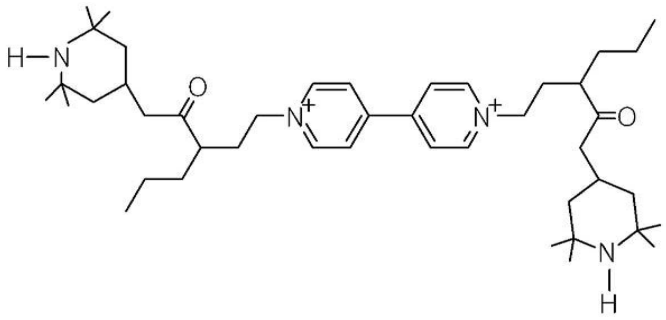
(화학식 1에서, R_1은 수소, 중수소, 삼중수소 또는 직쇄 또는 측쇄의 C1~C20 알킬기이고, R_2는 수소, 중수소, 삼중수소, C5~C30 아릴기 또는 C4~C30 헤테로 아릴기이며, R_3 내지 R_6는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소 또는 직쇄 또는 측쇄의 C1~C10 알킬기이며, L은 치환되지 않거나 옥소기(=O)로 치환된 C3~C10 알킬렌기임)

청구항 2

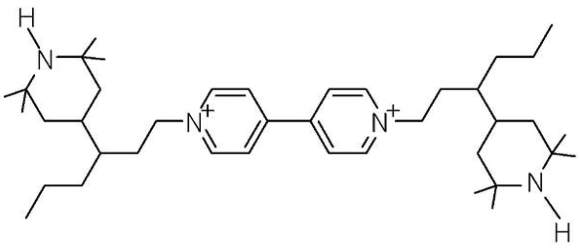
제 1항에 있어서,

상기 비올로겐 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 5로 표시되는 어느 하나의 화합물인 비올로겐 화합물.

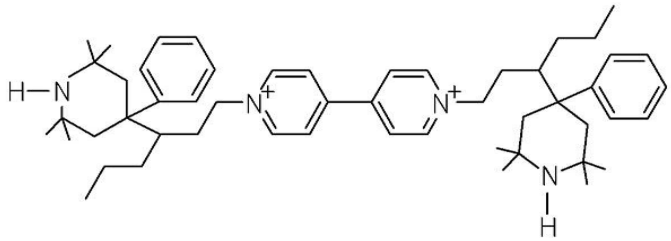
화학식 2



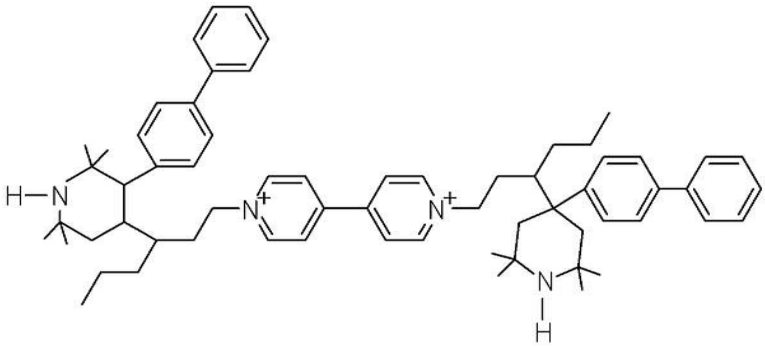
화학식3



화학식 4



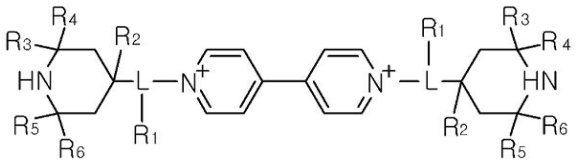
화학식 5



청구항 3

하기 화학식 1로 표시되는 비올로겐 화합물을 포함하는 전해질.

화학식 1



(화학식 1에서, R_1은 수소, 중수소, 삼중수소 또는 직쇄 또는 측쇄의 C1~C20 알킬기이고, R_2는 수소, 중수소, 삼중수소, C5~C30 아릴기 또는 C4~C30 헤테로 아릴기이며, R_3 내지 R_6는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소 또는 직쇄 또는 측쇄의 C1~C10 알킬기이며, L은 치환되지 않거나 옥소기(=O)로 치환된 C3~C10 알킬렌기임)

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 비올로겐 화합물은 상기 전해질 중에 0.1 내지 1 중량%로 포함되는 전해질.

청구항 5

서로 마주하는 제 1 및 제 2 기판;

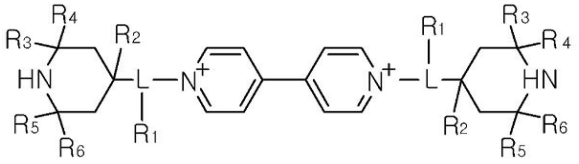
상기 제 1 기판 상에 위치하는 제 1 투명 전극;

상기 제 2 기판 상에 위치하는 제 2 투명 전극; 및

상기 제 1 투명 전극과 상기 제 2 투명 전극 사이에 위치하며, 하기 화학식 1로 표시되는 비올로겐 화합물을 포함하는 전기변색층

을 포함하는 광 투과도 가변 패널.

화학식 1



(화학식 1에서, R_1은 수소, 중수소, 삼중수소 또는 직쇄 또는 측쇄의 C1~C20 알킬기이고, R_2는 수소, 중수소, 삼중수소, C5~C30 아릴기 또는 C4~C30 헤테로 아릴기이며, R_3 내지 R_6는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소 또는 직쇄 또는 측쇄의 C1~C10 알킬기이며, L은 치환되지 않거나 옥소기(=O)로 치환된 C3~C10 알킬렌기임)

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 전기변색층은, 상기 비올로겐 화합물과, 전기변색 입자와, 전해질을 포함하는 광 투과도 가변 패널.

청구항 7

제 6항에 있어서,

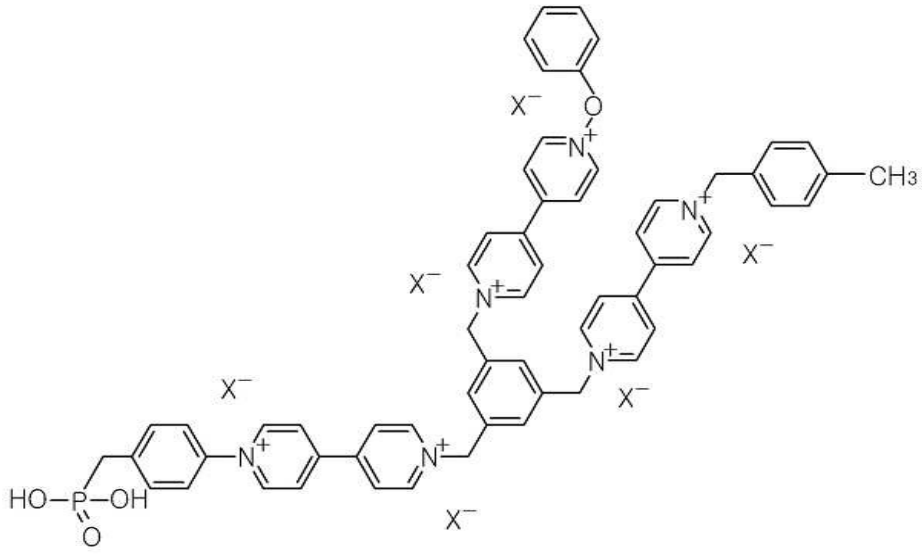
상기 전기변색 입자는 코어와 쉘로 이루어지는 광 투과도 가변 패널.

청구항 8

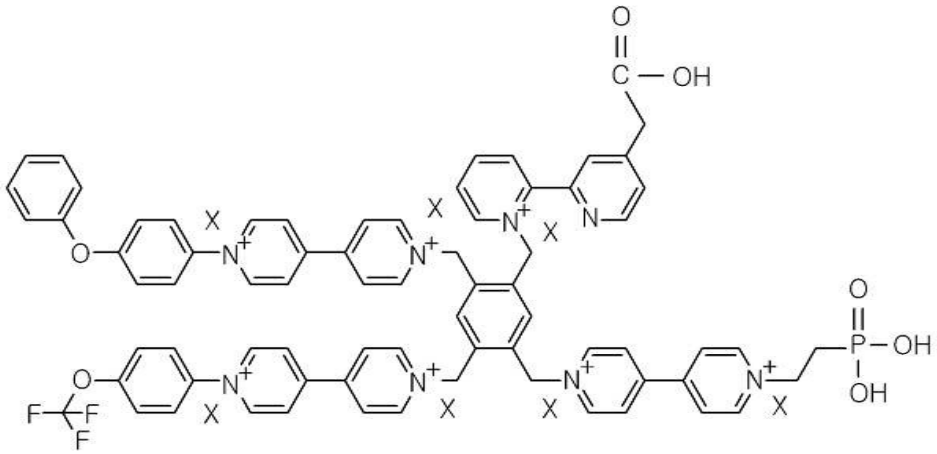
제 7항에 있어서,

상기 쉘은 하기 화학식 6 또는 하기 화학식 7로 표시되는 바이피리디늄염을 포함하는 광 투과도 가변 패널.

화학식 6



화학식 7



(화학식 6과 화학식 7에서, X는 할로겐 음이온, PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, ClO_4^-, $CF_3SO_3^-$ 또는 $(CF_3SO_2)_2N^-$임)

청구항 9

제 5항에 있어서,

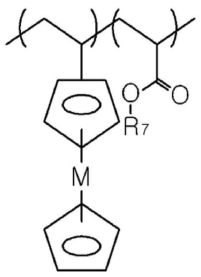
상기 제 2 투명 전극과 상기 전기변색층 사이에 위치하며, 상기 전기변색층에서의 산화-환원 반응을 촉진하는 카운터 전극을 더욱 포함하는 광 투과도 가변 패널.

청구항 10

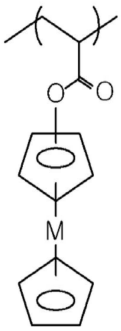
제 9항에 있어서,

상기 카운터 전극은 하기 화학식 8 내지 화학식 10으로 표시되는 어느 하나의 반복단위를 가지는 메탈로센계 고분자로 이루어지는 광 투과도 가변 패널.

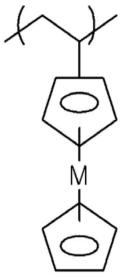
화학식 8



화학식 9



화학식 10



(화학식 8 내지 화학식 10에서, M은 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테늄(Ru), 오스뮴(Os) 및 팔라듐(Pd)으로 구성되는 군에서 선택되고, 화학식 8에서 R_7은 C1~C10 직쇄 또는 측쇄 알킬기임)

청구항 11

제 5항 내지 제 10항 중 어느 하나의 항에 기재된 광 투과도 가변 패널; 및

상기 광 투과도 가변 패널의 일측에 위치하며, 표시부와 투명부를 포함하는 표시패널

을 포함하는 표시장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기변색 가능한 화합물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전기변색 및 내광 특성이 우수한 비올로겐 화합물과 이 화합물을 포함하는 전해질, 광 투과도 가변 패널 및 표시장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 정보화 사회가 진전되면서 화상이 우수한 다양한 평판표시장치(flat panel display)에 대한 관심이 높아지고 있다. 평판표시장치 중에서도 액정 표시장치(liquid crystal display, LCD)와 유기발광다이오드(organic light emitting diode, OLED) 표시장치가 널리 활용되고 있다.

[0004] 액정표시장치는, 액정 분자의 광학적 이방성과 분극 성질을 이용하여 영상을 표시한다. 예를 들어, 액정표시장치는 화소 전극과 공통 전극이 제 1 기판 상에 교대로 배열되고, 제 1 기판과 마주하는 제 2 기판 사이에 액정 분자를 포함하는 액정층이 개재된다. 한편, 유기발광다이오드 표시장치는 애노드 및 캐소드 사이에 유기발광층을 구성하여 발광한다. 애노드로부터 주입된 정공과 캐소드로부터 주입된 전자가 유기발광층에서 결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하고 엑시톤이 여기 상태에서 기저 상태로 전이되면서 빛을 발하게 된다.

[0005] 최근에는 전면이 투명하여 빛을 투과하는 투명 디스플레이장치에 대한 관심이 증가하고 있다. 이와 같은 투명 디스플레이장치는 소위 스마트 윈도우(smart window)에 적용되어 창호형 디스플레이장치로서 특히 주목을 받고 있다. 그런데, 투명 디스플레이장치는 블랙 상태를 갖지 못하기 때문에, 명암비가 저하되고 영상의 시인성이 좋지 않은 단점을 갖게 된다. 이를 개선하기 위해, 표시패널의 일면에 입자의 변색이나 입자의 이동에 따라 투과도를 변화시킬 수 있는 차광판을 사용하는 방법이 제안되었다. 이러한 차광판으로는 투과도를 변화시킬 수 있는 액정패널, 전기영동 패널, 전기습윤 패널, 전기변색 패널 등이 이용되고 있다.

[0006] 투과도 가변 패널로서 액정패널을 이용하는 경우, 액정층이 개재되어 있어서 투과 모드에서의 광 투과율이 낮다. 또한 다양한 컬러를 구현하기 위하여 컬러필터를 채택하는 경우, 휘도가 저하될 수 있으며, 차광 효율이 좋지 않기 때문에 명암비가 낮은 문제가 있다.

[0007] 전기영동 패널은 전압의 인가 여부에 따라 대전 입자가 이동하는 전기 영동(electrophoresis) 방식을 이용한다. 일반적으로 전기영동 패널에 전압을 인가하면 블랙 대전 입자가 투명 전극 상으로 이동하여 광투과를 차단하고, 반대 전압을 인가하면 화이트 대전 입자가 투명 전극 상으로 이동하여 광을 투과 또는 반사시킨다. 이에 따라 전기영동 패널은 전압이 인가되지 않으면 투과 모드를 갖게 되고, 전압이 인가되면 차단 모드를 갖게 된다.

[0008] 그런데, 전기영동 패널에서 블랙 및/또는 화이트 전기영동 입자를 전해질층에 균일하게 분산시키기 어렵다. 또한 전기영동 입자가 이동하는 매질인 전해질로서 유체(fluid)를 사용하는 경우에 전해질을 포함한 전기영동 입자가 외부로 누설(leakage)되는 문제가 발생한다.

[0009] 한편, 전기습윤 패널을 투과도 가변 패널로 이용하는 경우, 흑색 오일을 이용한 패널 제조가 쉽지 않고 흑색 염료 또는 안료의 석출, 컬러를 구현하기 위하여 사용되는 오일 등의 유체의 누설 문제 등이 발생한다.

[0010] 한편, 전기변색 패널은 전원의 인가 여부에 따라 산화-환원 반응에 의하여 컬러가 가역적으로 변하는 전기변색(electrochromic) 물질을 이용하며, 전기변색 물질의 컬러 변환을 위하여 전해질이 사용된다. 일례로, 대한민국 공개특허 제2010-0027510호에서는 액체 전해질에 유기계 전기변색 물질을 이용한 전기변색 소자를 제안하고 있다. 단순 유기계 전기변색 물질만을 사용하는 경우, 액상 전해질에 대한 용해도에 한계가 있기 때문에 차광율이 저하된다. 또한 자체적으로 레이어(layer)를 형성하는데 어려움이 있기 때문에, 액상 전해질에 녹여 사용할 때 누설의 문제가 여전히 발생한다. 특히, 현재 투과도 가변 패널에 사용되는 전해질은 내광 특성이 떨어져서 시간 경과에 따라 구동 특성, 특히 차광 특성이 현저하게 저하되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 구동 특성과 차광 특성이 우수한 비올로겐 화합물과, 상기 비올로겐 화합물이 적용된 전해질, 광 투과도 가변 패널 및 표시장치를 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명은 바이피리듐염(bipyridium salt) 모이어티의 양측으로 링커를 통하여 피페리딘(piperidine) 모이어티가 연결된 비올로겐 화합물을 제공한다.

[0015] 상기 비올로겐 화합물은 전기변색 기능을 가지고 있으며, 전해질에 포함되는 경우 전해질의 내광 특성을 향상시킬 수 있다.

[0016] 따라서 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 상기 비올로겐 화합물을 포함하는 전해질을 제공한다.

[0017] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 상기 비올로겐 화합물이 포함된 전해질이 전기변색층을 구성하는 광 투과도 가변 패널을 제공한다.

[0018] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 상기 광 투과도 가변 패널과, 그 일측에 위치하는 표시패널을 포함하는 표시장치를 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 비올로겐 화합물은 중앙의 바이피리디늄염을 중심으로 적절한 링커를 통하여 2개의 피페리딘 모이어티가 연결된다. 상기 비올로겐 화합물은 전원의 인가 여부에 따라 산화-환원 반응에 의하여 전기변색이 가능하며, 내광 특성(light resistance)이 우수하다.

[0021] 따라서 상기 비올로겐 화합물은 광 투과도 가변 패널과 같은 전기변색 소자에 사용되는 전해질에 포함시키는 경우, 메인 전기변색 입자를 보조하여 차광 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 비올로겐 화합물을 전해질에 포함하면, 지속적인 광 조사에 의하여 전해질이 열화되는 것을 방지하여, 전기변색 소자의 구동 특성, 특히 차광 특성이 양호한 수준으로 유지될 수 있다.

[0022] 또한, 메인 전기변색 물질로서 코어와 쉘로 이루어지는 전기변색 입자를 사용하는 경우에 양호한 차광 효율을 얻을 수 있으며, 전기변색 입자의 쉘로서 유기계 물질을 사용하여, 응답 속도 향상에 따른 신속한 컬러 변이가 가능하다.

[0023] 아울러, 본 발명의 광 투과도 가변 패널은 고체상 전해질을 이용하여 필름화할 수 있으므로, 종래 액상 전해질을 사용하는 투과도 가변 패널에서의 유체 누설의 문제를 방지할 수 있으며, 박형의 광 투과도 가변 패널을 제조할 수 있다.

[0024] 그뿐만 아니라, 본 발명의 광 투과도 가변 패널을 포함하는 표시장치는 우수한 투과도 및 차광 특성에 기인하여 시인성과 명암 대조비가 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따라, 비올로겐 화합물이 전해질에 포함된 광 투과도 가변 패널을 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 2와 도 3은 각각 본 발명의 예시적인 실시형태에 따라 전기변색 물질이 쉘을 구성하는 전기변색 입자를 개략적으로 도시한 도면이다. 도 2는 단일 코어, 도 3은 이중 코어로 구성된 전기변색 입자를 보여준다.

도 4는 본 발명에 따른 광 투과도 가변 패널에서 전기적 인가 여부에 따라 투광 모드와 차광 모드가 구현되는 상태를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 5는 본 발명의 다른 예시적인 실시형태에 따라, 비올로겐 화합물이 전해질에 포함된 광 투과도 가변 패널로서 카운터 전극이 위치하는 광 투과도 가변 패널을 개략적으로 도시한 단면도이다. 좌측과 우측에 각각 투광 모드와 차광 모두가 구현된 상태로 도시하였다.

도 6은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따라 광 투과도 가변 패널을 포함하는 표시장치를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 7은 본 발명의 예시적인 실시형태에 다른 표시장치를 구성하는 표시패널의 일례로서 유기발광다이오드 표시패널을 개략적으로 도시한 단면도이다.

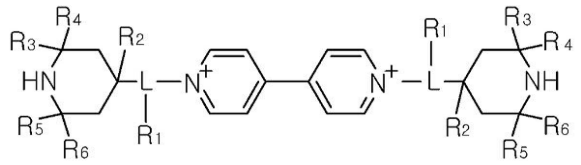
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0028] [비올로겐 화합물]

[0029] 본 발명에 따른 비올로겐 화합물은 전기변색이 가능한 바이피리디늄염(bipyridinium salt) 모이어티의 양측에 적절한 링커를 통하여 연결되는 피페리딘 모이어티를 갖는다. 본 발명의 비올로겐 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0030] 화학식 1



[0031]

[0032] (화학식 1에서, R_1은 수소, 중수소, 삼중수소 또는 직쇄 또는 측쇄의 C1~C20 알킬기이고, R_2는 수소, 중수소, 삼중수소, C5~C30 아릴기 또는 C4~C30 헤테로 아릴기이며, R_3 내지 R_6는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소 또는 직쇄 또는 측쇄의 C1~C10 알킬기이며, L은 치환되지 않거나 옥소기(=O)로 치환된 C3~C10 알킬렌기임)

[0033] 예를 들어, 화학식 1에 정의된 헤테로 아릴기는 고리를 구성하는 탄소 원자 중에 적어도 하나가 질소(N), 산소(O), 황(S) 및/또는 인(P) 등으로 치환되어 있는 작용기이다.

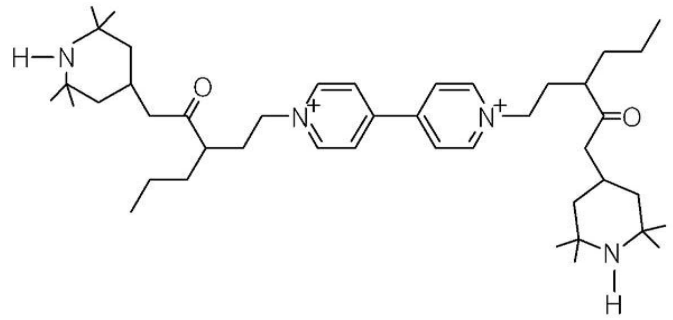
[0034] 예시적인 실시형태에서, 화학식 1에 정의된 R_1은 C1~C20, 바람직하게는 C1~C10 알킬기일 수 있으며, R_2는 수소 또는 C5~C30 아릴기(예를 들어 페닐기, 바이페닐기, 나프탈레닐기, 트리페닐기, 안트라세닐기)일 수 있다. 또한, 화학식 1에서 R_3 내지 R_6는 각각 독립적으로 C1~C10 알킬기일 수 있다.

[0035] 즉, 본 발명에 따른 비올로겐 화합물은 전기변색 기능을 가지는 바이피리디늄염 모이어티를 구성하는 질소 원자 각각에 적절한 연결기(L)를 통하여 피페리딘 모이어티가 연결된 구조를 갖는다. 바이피리디늄염 모이어티를 가지고 있으므로, 광 투과도 가변 패널과 같은 전기변색 소자에서 메인 전기변색 입자의 기능을 보조하여, 전기변색 소자에서의 구동 특성, 특히 차광 특성을 향상시킬 수 있다.

[0036] 특히, 본 발명에 따른 비올로겐 화합물에서 양측에 위치하는 피페리딘 모이어티를 구성하는 질소 원자에 인접하게 알킬기가 치환되는 경우, 피페리딘 모이어티는 HALS(hindered amine light stabilizer)로 기능할 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 비올로겐 화합물을 광 투과도 가변 패널과 같은 전기변색 소자를 구성하는 전해질 등에 포함시키는 경우, 광 조사에서 야기되는 자외선에 의하여 전해질이 분해될 때 생성되는 자유 래디컬(free radical)을 제거하고 해당 반응을 정지시키는 래디컬 포착제(radical scavenger)로서 기능한다. 이에 따라, 본 발명에 따른 비올로겐 화합물을 전해질에 포함시키는 경우, 전해질을 포함한 전기변색층 소재가 광 조사에 의하여 열화되는 것을 방지하여 전기변색층의 내광 특성이 향상될 수 있다.

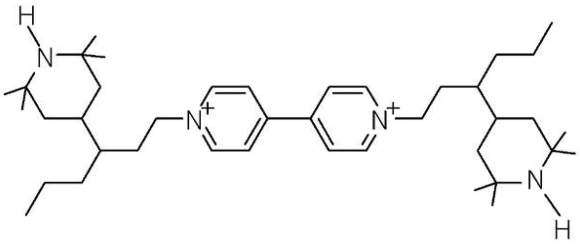
[0037] 하나의 예시적인 실시형태에서, 상기 화학식 1로 표시한 비올로겐 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 5로 표시되는 어느 하나의 화합물일 수 있다.

[0038] 화학식 2



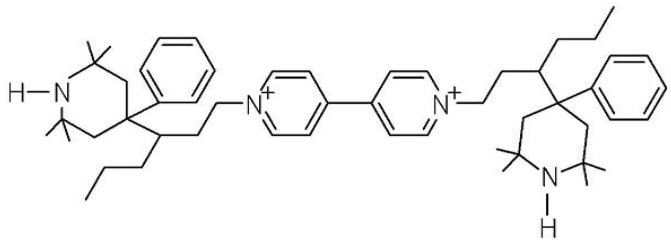
[0039]

[0040] 화학식 3



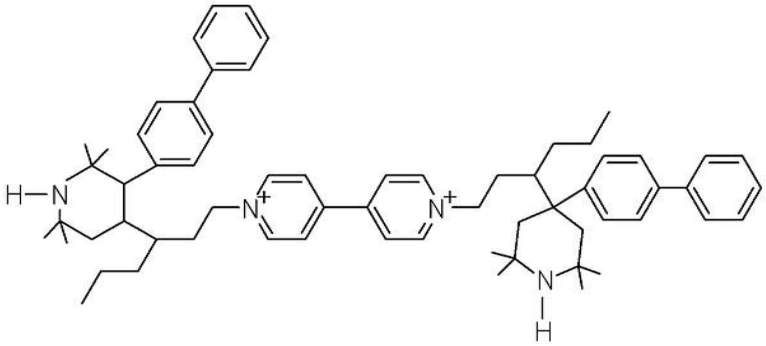
[0041]

[0042] 화학식 4



[0043]

[0044] 화학식 5



[0045]

[0046] 화학식 2 내지 화학식 5로 표시되는 비올로겐 화합물은 전기변색이 가능하기 때문에, 광 투과도 가변 패널에서 구동 특성을 개선할 수 있다. 또한, HALS 역할을 하는 테트라메틸피페리딘 모이어티를 포함하고 있기 때문에, 자외선 조사에 의한 자유 래디컬이 생성되는 것을 방지할 수 있다. 이에 따라, 화학식 2 내지 화학식 5로 표시되는 비올로겐 화합물을 전기변색층에 적용하여, 전기변색층의 내광 특성을 또한 개선할 수 있다.

[0047] [광 투과도 가변 패널 및 표시장치]

[0048] 계속해서, 본 발명에 따른 비올로겐 화합물이 적용된 전해질 및 전기변색층을 포함하는 광 투과도 가변패널 및 이를 포함하는 표시장치에 대해서 설명한다. 도 1은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따라, 비올로겐 화합물이 포함된 전기변색 소자로서의 광 투과도 가변 패널을 개략적으로 도시한 단면도이다.

[0049] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 광 투과도 가변 패널(100)은, 서로 마주하는 제 1 및 제 2 기판(110, 120)과, 제 1 기판(110) 상에 위치하는 제 1 투명 전극(130)과, 제 2 기판(120) 상에 위치하는 제 2 투명 전극(140)과, 제 1 및 제 2 투명전극(130, 140) 사이에 위치하며, 전기변색 입자(160), 비올로겐 화합물(172)이 포함된 전해질(170)을 포함하는 전기변색층(150)을 포함한다.

[0050] 제 1 기판(110)과 제 2 기판(120)은 각각 유리 또는 플라스틱으로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 제 1 기판(110)과 제 2 기판(120) 각각은 폴리에테르술폰(Polyethersulfone; PES), 폴리아크릴레이트(polyacrylate; PAR), 폴리에테르이미드(polyetherimide; PEI), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide; PPS), 폴리이미드(polyimide; PI), 폴리카보네이트(polycarbonate; PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyeleneterepthalate, PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate, PEN), 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate; TAC) 및/또는 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propinonate; CAP) 등으로 이루어지는 플라스틱 소재로 이루어질 수 있다.

[0051] 제 1 투명 전극(130)과 제 2 투명 전극(140) 각각은 투명 도전성 물질로 이루어진다. 예를 들어, 제 1 투명 전

극(130)과 제 2 투명 전극(140) 각각은 인듐-주석-산화물(indium-tin-oxide, ITO) 또는 인듐-아연-산화물(indium-zinc-oxide, IZO)과 같은 투명 도전성 소재로 이루어질 수 있다. 본 실시형태에 따른 광 투과도 가변 패널(100)은 투광 모드 시에 광 투과도가 높아야 하기 때문에 제 1 및 제 2 투명 전극(130, 140)은 투명 도전성 물질로 형성하는 것이 바람직할 수 있다. 이와 달리, 제 1 및 제 2 투명 전극(130, 140)을 알루미늄, 구리, 팔라듐 및 이들의 혼합물과 같은 저-저항 금속 물질로 형성하는 경우 빛이 투과될 수 있도록 얇은 두께를 가질 수 있다.

[0052] 필요한 경우에, 제 1 및 제 2 투명 전극(130, 140)은 알루미늄, 구리, 팔라듐 및 이들의 혼합물과 같은 저-저항 금속에 ITO 또는 IZO와 같은 투명 도전성 물질을 증착한 것을 사용할 수도 있다. 이때, 저-저항 금속은 메쉬 형태를 가질 수 있다. 메쉬 형태의 저-저항 금속에 투명 도전성 물질이 증착된 투명 전극을 사용하는 경우에, 전기변색 입자(160)의 응답 속도가 크게 향상되므로, 전원의 인가에 따라 신속한 컬러 변이를 구현할 수 있다.

[0053] 전기변색층(150)은 제 1 및 제 2 기판(110, 120) 사이, 즉, 제 1 및 제 2 투명 전극(130, 140) 사이에 위치하며, 전기변색 입자(160)와 비올로겐 화합물(172)이 분산된 전해질(170)을 포함한다.

[0054] 전기변색 입자(160)는 코어-쉘(core-shell) 구조를 가질 수 있다. 일례로, 코어-쉘 구조를 가지는 전기변색 입자(160)는 투명한 전해질 유체에 분산하여 사용하거나 투명한 고체 전해질 또는 고분자/겔 전해질과 혼합하여, 코팅 또는 필름 형태로 형성될 수 있다. 전기변색 입자(160)에 대해서 보다 상세하게 설명한다.

[0055] 도 2는 본 발명의 예시적인 실시형태에 따라 단일 코어로 구성되는 코어-쉘 구조의 전기변색 입자(160A)를 개략적으로 도시한 도면이다. 도 2에 도시한 바와 같이, 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 전기변색 입자(160A)는 코어(162)와, 코어(162)를 감싸는 쉘(164)을 포함한다.

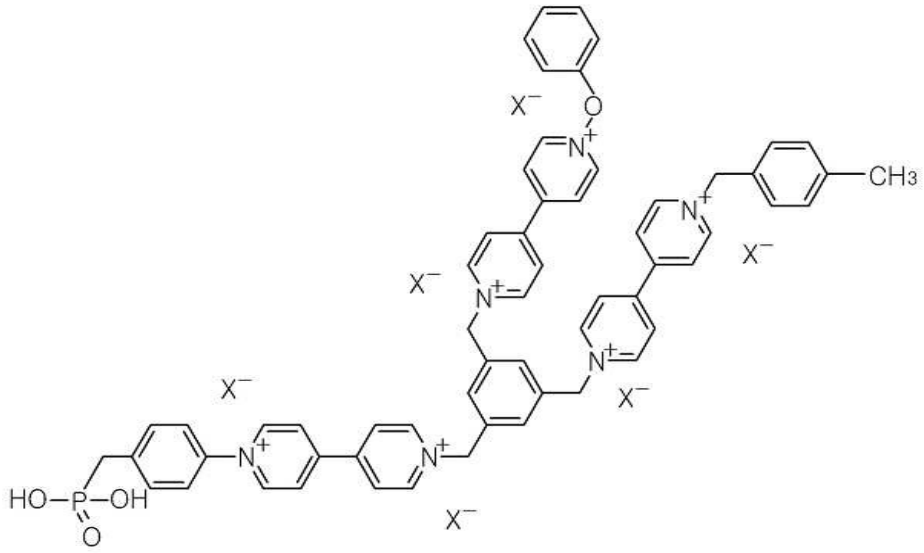
[0056] 코어(162)는 가시광선에 대하여 우수한 투과도를 보이는 도전성 금속 산화물, 비표면적이 우수한 비-도전성 금속 산화물 및 이들의 혼합물로 이루어질 수 있다. 도전성 금속 산화물은 예를 들어 30 내지 200 nm의 평균 직경을 갖는 금속 산화물의 나노 입자일 수 있다. 도전성 금속 산화물은 인듐-주석-산화물(indium-tin-oxide; ITO), 인듐-아연-산화물(indium-zinc-oxide; IZO), 안티몬-주석-산화물(antimony-tin-oxide; ATO), 불소 도핑된 주석-산화물(fluorine-doped tin-oxide; FTO), 알루미늄-아연-산화물(aluminum-zinc oxide; AZO) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다. 한편, 비-도전성 금속 산화물은 예를 들어 비표면적이 100 ㎡/g 이상이며 평균 직경이 10 내지 100 nm인 금속 산화물의 나노 입자일 수 있다. 비-도전성 금속 산화물은 산화티타늄(TiO_2), 실리카(SiO_2), 산화아연(ZnO), 지르코니아(ZrO_2) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다.

[0057] 코어(162)는 전술한 물질로 한정되는 것은 아니며, 그 외에도 가시광선에 대하여 높은 투과율을 가지며 전기전도성이 우수한 다른 유기물질, 무기물질 또는 유-무기 혼합물질 및/또는 비표면적이 비교적 넓은 비전도성 유기물질, 무기물질 또는 유-무기 혼합물질도 적용될 수 있다.

[0058] 한편, 쉘(164)은 전기 인가에 따라 변색될 수 있는 물질로 이루어질 수 있다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 쉘(164)은 산화-환원 반응에 의하여 변색이 가능한 산화텅스텐(WO_3), 산화몰리브데늄(MoO_3), 산화니오비움(Nb_2O_5), 산화티타늄(TiO_2), 산화탄탈륨(Ta_2O_5), 산화니켈(NiO_2), 산화니켈텅스텐($Ni_xW_{1-x}Oy$), 산화이리듐(IrO_3), 산화크롬(CrO3), 산화망간(MnO_2), 산화철(FeO_2), 산화코발트(CoO_2), 산화로듐(RhO_2) 및/또는 산화바나듐(V_2O_5)과 같은 금속 산화물일 수 있다.

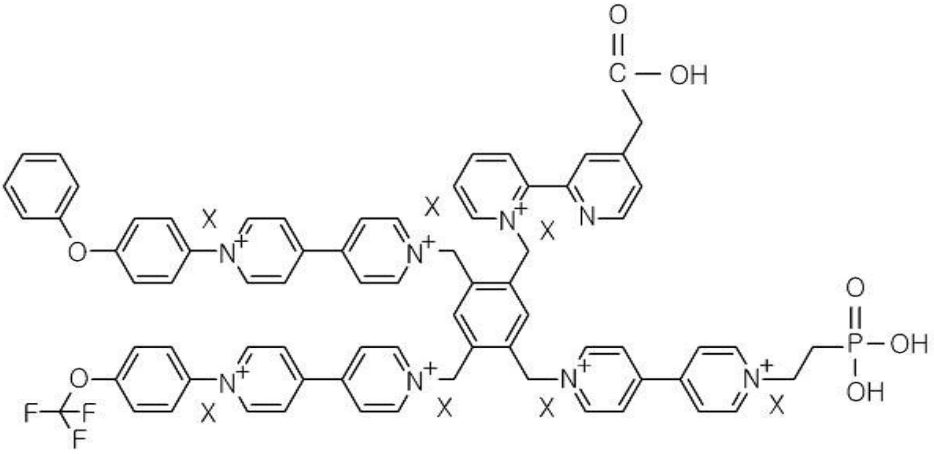
[0059] 다른 선택적인 실시형태에서, 쉘(164)은 2개의 피리디늄염이 연결된 비올로겐 구조를 가지는 유기물인 전기변색 물질로 이루어질 수 있다. 쉘(164) 물질로서 유기물을 사용하는 경우, 전원 인가에 대한 응답 속도가 개선되어, 광 투과도 가변 패널(100)의 구동 특성을 향상시킬 수 있다. 일례로, 비올로겐 구조를 가지는 유기 전기변색 물질은 하기 화학식 6 또는 하기 화학식 7로 표시될 수 있다.

[0060] 화학식 6



[0061]

[0062] 화학식 7



[0063]

[0064] (화학식 6과 화학식 7에서, X는 할로겐 음이온, PF_6^-, BF_4^-, BH_4^-, ClO_4^-, $CF_3SO_3^-$ 또는 $(CF_3SO_2)_2N^-$임)

[0065] 화학식 6 또는 화학식 7로 표시되는 전기변색 물질은 다수의 바이피리디늄염 모이어티가 벤젠 고리에 결합되어 있으며, 페닐/페녹시 모이어티가 다수의 바이피리디늄염 모이어티와 스태킹(stacking) 효과를 유도할 수 있다. 화학식 6 또는 화학식 7로 표시되는 유기계 전기변색 물질을 쉘(164)로 사용하는 경우, 전기변색 입자(160)는 투명성이 우수하기 때문에 전계가 인가되지 않은 경우에 광 투과도가 증가한다. 낮은 구동 전압에서도 전기변색 물질로 이루어지는 쉘(164)이 블랙으로 변색될 수 있어서 차광 효율을 향상시킬 수 있다.

[0066] 또한, 전기변색 입자(160A)가 구형의 코어-쉘 구조를 가지는 경우에, 판상 형태에 비하여 비표면적이 증가할 수 있다. 따라서 전계 인가에 대한 반응 속도가 향상될 수 있으며, 낮은 구동 전압에서도 변색 반응이 일어날 수 있다.

[0067] 한편, 도 3은 본 발명의 다른 예시적인 실시형태에 따라 2개의 코어로 구성되는 코어-쉘 구조의 전기변색 입자를 개략적으로 도시한 도면이다. 도 3에 도시한 바와 같이, 본 발명의 다른 예시적인 실시형태에 다른 전기변색 입자(160B)는 제 1 코어(162a) 및 제 2 코어(162b)로 구성되는 코어(162)와, 코어(162)를 감싸는 쉘(164)을 포함한다.

[0068] 예를 들어, 제 1 코어(162a)는 가시광선에 대하여 우수한 투과도를 보이며 전자 이동도가 양호한 도전성 금속 산화물이다. 제 1 코어(162a)는 예를 들어 평균 직경이 30 내지 200 nm인 도전성 금속 산화물의 나노 입자일 수 있다. 제 1 코어(112)로 사용될 수 있는 도전성 금속 산화물은 ITO, IZO, ATO, FTO, AZO 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다. 제 1 코어(162a)는 전술한 물질로 한정되는 것은 아니며, 그 외에도 가시광선에

대하여 높은 투과율을 가지며 전기전도성이 우수한 다른 유기물질, 무기물질 또는 유-무기 혼합물질을 더욱 포함할 수도 있다.

[0069] 제 2 코어(162b)는 제 1 코어(162a)를 에워싸며 비표면적이 상대적으로 크며, 가시광선에 대한 투과율이 높은 비-도전성 금속 산화물이다. 제 2 코어(162b)는 예를 들어 비표면적이 100 ㎡/g 이상이며 평균 직경이 10 내지 100 nm인 비-도전성 금속 산화물의 나노 입자일 수 있다. 제 2 코어(162b)로 사용될 수 있는 비-도전성 금속 산화물은 산화티타늄(TiO_2), 실리카(SiO_2), 산화아연(ZnO), 지르코니아(ZrO_2) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다. 제 2 코어(162b)는 전술한 물질로 한정되는 것은 아니며 비표면적이 비교적 넓은 비전도성 유기물질, 무기물질 또는 유-무기 혼합물질을 포함할 수 있다.

[0070] 전기변색 입자(160B)를 구성하는 코어(162)를 도전성의 제 1 코어(162a)와 비-도전성의 비표면적이 넓은 제 2 코어(162b)의 2중 코어로 구성하는 경우에 투광도 및 차광도가 향상되고 저-소비 전력의 이점을 갖는다. 즉, 제 1 코어(162a)가 전자 이동 특성이 우수한 ITO로 이루어지므로, 온(ON) 상태에서 쉘(164)로의 전자 이동도가 증가하여, 쉘(164)에서의 변색이 용이해진다.

[0071] 또한, 제 2 코어(162b) 가시광선에 대하여 높은 투과율을 갖는 TiO_2 등으로 이루어지기 때문에, 오프(OFF) 상태에서 높은 투과도를 갖는다. 뿐만 아니라, 제 2 코어(162b)를 구성하는 비-도전성 금속 산화물은 비표면적이 크기 때문에, 제 2 코어(162b)는 쉘(164)과 결합 상태를 이루어 쌍안정성을 향상시킨다. 이에 따라 전기변색 입자(160B)의 구동을 위한 소비전력을 또한 낮출 수 있다. 즉, 높은 쌍안정성으로 인하여 전압의 인가가 중단된 상태에서도 차광 상태를 일정 시간 유지할 수 있기 때문에, 소비전력에서도 장점을 갖게 된다. 한편, 쉘(164)은 산화텅스텐 등의 금속 산화물이거나, 화학식 6 또는 화학식 7로 표시한 비올로겐 구조를 갖는 유기물일 수 있다.

[0072] 또한, 전기변색층(150)에는 전기변색 입자(160) 이외에도 비올로겐 화합물(172)을 포함하는 전해질(170)이 포함되어 있다. 비올로겐 화합물(172)은 화학식 1 내지 화학식 5로 표시될 수 있다. 비올로겐 화합물(172)을 포함하여 전해질(170)을 비롯한 전기변색층(150)에서의 차광 특성 및 내광 특성이 향상된다. 비올로겐 화합물(172)은 전해질(170) 중에 0.1 내지 1 중량%의 비율로 첨가될 수 있다. 비올로겐 화합물(172)의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우, 차광 특성 및 내광 특성 향상을 기대하기 어렵고, 비올로겐 화합물(172)의 함량이 1 중량%를 초과하는 경우, 전해질(170)에서의 산화-환원 반응이 저하될 우려가 있다.

[0073] 한편, 예를 들어 전해질(170)은 고체상 전해질로 구성될 수 있다. 액상의 전해질을 채택하는 경우에 유체 형태의 전해질 액이 누설될 우려가 있다. 예를 들어, 전해질(170)은 용해된 리튬 염을 포함하는 겔-타입 또는 고분자계 전해질이 사용된다. 바람직하게는 전해질(170)의 매질은 열 경화 또는 광 경화가 가능하며, 전기전도성은 비교적 낮고 이온전도성은 우수한 고체상 전해질(solid state electrolyte, SSE)로 이루어질 수 있다.

[0074] 예시적인 실시형태에서, 겔-타입 전해질을 구성할 수 있는 겔-형성 고분자 또는 고분자계 전해질을 구성할 수 있는 고분자는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌)(PVDF-HFP), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산)(poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, Poly-AMPS), 개질된 폴리에틸렌옥사이드(modified PEO) 등을 사용할 수 있다.

[0075] 겔-타입 전해질 또는 고분자계 전해질은 0.1 내지 1 mol/ℓ의 농도의 리튬 염을 함유할 수 있다. 전해질에 포함될 수 있는 리튬 염은 예를 들어 리튬비스(트리플루오로메틸)술포닐)아마이드(lithium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide, LiTf2N), 리튬 트리플루오로메탄술포네이트(lithium trifluoromethanesulfonate, LiTfO, $LiCF_3SO_3$), 리튬비스(트리플루오로메탄)술폰이미드(lithium bis(trifluoromethane)sulfonamide, LiTFSI) 또는 리튬 퍼클로레이트($LiClO_4$)를 포함하지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0076] 예를 들어, 전기변색 입자(160) 및 비올로겐 화합물(172)이 분산된 전해질(170)을 포함하는 전기변색층(150)은 제 1 투명 전극(130) 또는 제 2 투명 전극(140) 상에 20 내지 200 ㎛의 두께로 형성된다. 전기변색층(150)의 두께가 20 ㎛ 미만인 경우, 광 투과도 가변 패널(100)의 소자 구동 특성이 저하될 수 있다. 또한, 전기변색층(150)의 두께가 200 ㎛을 초과하는 경우, 소자의 응답 속도가 느려질 수 있으며, 인접 화소로의 번짐이 발생할 수 있다.

[0077] 전술한 구성을 가지는 광 투과도 가변 패널(100)은 전압의 인가에 따라 투광 모드 또는 차광 모드를 구현한다. 즉, 도 4의 좌측에 도시한 바와 같이, 제 1 및 제 2 투명 전극(130, 140)에 전압이 인가되지 않은 OFF

상태에서, 전기변색 입자(160)와 비올로겐 화합물(172)은 투명하기 때문에 광 투과도 가변 패널(100)은 빛을 투과하여 투광 모드를 구현할 수 있다. 한편, 도 4의 우측에 도시한 바와 같이, 제 1 및 제 2 투명 전극(130, 140)에 전압이 인가되면, 전기변색 입자(160)와 비올로겐 화합물(172)이 변색되어 광 투과도 가변 패널(100)은 빛을 차단하는 차광 모드를 구현한다. 이처럼, 광 투과도 가변 패널(100)은 전압의 인가 여부에 따라 광 투과도를 달리할 수 있으며, 후술하는 바와 같이 투명 표시장치에 적용되어 투명 표시장치의 시인성과 명암비를 향상시킬 수 있다.

[0078] 특히, 전해질(170)을 포함하는 전기변색층(150)에 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 비올로겐 화합물(172)이 포함된다. 따라서, 광 투과도 가변 패널(100)에 전원이 인가되면, 비올로겐 화합물(172)도 블랙으로 변색되어 전해질(170)에서 이미 광의 일부가 차단된 상태에서 전기변색 입자(160)로 조사되어 차광 모드를 구현한다. 즉, 비올로겐 화합물(172)은 메인 광-셔터 물질인 전기변색 입자(160)의 기능을 보조하여 효율적으로 차광 모드를 구현할 수 있다. 또한, 비올로겐 화합물(172)은 자외선 조사에 의한 자유 래디컬의 생성을 억제함으로써, 전해질(170)을 포함하는 전기변색층(150)이 자외선에 의하여 열화되지 않게 한다. 따라서, 비올로겐 화합물(172)이 포함된 전해질(170)이 적용된 전기변색층(150)의 내광 특성이 향상되어, 시간이 경과하더라도 양호한 구동 특성을 유지할 수 있다.

[0079] 한편, 도 5는 본 발명의 다른 예시적인 실시형태에 따른 투과도 가변 패널을 개략적으로 도시한 단면도이다. 도 5에 도시한 바와 같이, 본 발명의 다른 예시적인 실시형태에 따른 투과도 가변 패널(200)은 제 2 투명 전극(140)과 전기변색층(150) 사이에 카운터 전극(counter layer, 180)을 더욱 포함하고 있다.

[0080] 제 1 기판(110)과 제 2 기판(120)은 각각 유리 또는 PES, PAR, PEI, PPS, PI, PC, PE), PEN, TAC 및/또는 CAP) 등으로 이루어지는 플라스틱 소재로 이루어질 수 있다.

[0081] 제 1 투명 전극(130)과 제 2 투명 전극(140)은 각각 ITO, IZO 등과 같은 투명 도전성 물질로 이루어진다. 필요한 경우에, 제 1 및 제 2 투명 전극(130, 140)은 알루미늄, 구리, 팔라듐 및 이들의 혼합물과 같은 저-저항 금속에 ITO 또는 IZO와 같은 투명 도전성 물질을 증착한 것을 사용할 수도 있다.

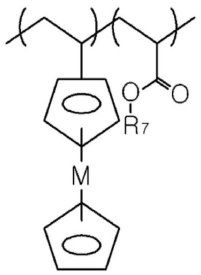
[0082] 전기변색층(150)은 제 1 및 제 2 투명 전극(130, 140) 사이에 위치하며, 전기변색 입자(160)와 비올로겐 화합물(172)이 분산된 전해질(170)을 포함한다. 전기변색 입자(160)는 코어-쉘 구조를 가질 수 있으며, 전해질(170)은 고체 전해질일 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0083] 한편, 카운터 전극(180)은 전기변색층(150)에서의 전계에 의한 산화-환원 반응을 촉진하기 위한 것이다. 즉, 카운터 전극(180)은 전기변색층(150)에서의 전계에 의한 산화-환원 반응을 촉진하여 전해질(170) 이온 이동을 원활하게 하여 전기변색 입자(160)를 환원시킨다.

[0084] 예를 들어, 카운터 전극은 산화세륨(CeO_2), 산화티타늄(TiO_2), 산화텅스텐(WO_3), 산화니켈(NiO), 산화몰리브덴(MoO_3), 산화바나듐(V_2O_5) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 금속 산화물로 이루어질 수 있다. 이때, 이들 금속 산화물의 분산 용액을 제 2 투명 전극(140) 상에 도포한 다음, 건조, 소결(sintering)하는 방법으로 카운터 전극(180)을 형성할 수 있다. 선택적으로, 카운터 전극(180)은 이들 금속 산화물의 증기상으로부터의 증착, 예를 들어 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD) 또는 물리기상증착(physical vapor deposition, PVD) 등의 방법으로 제 2 투명 전극(140) 상에 적층될 수 있다.

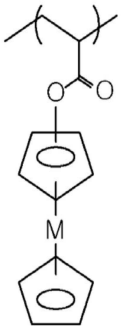
[0085] 다른 선택적인 실시형태에서, 카운터 전극(180)은 PEDOT, 페로센(ferrocene)과 같은 메탈로센(metallocene) 화합물이나 유도체, 디페닐아민, 트리페닐아민, 페노티아진(phenothiazine)계 고분자 및/또는 페녹사진(phenoxazine)계 고분자로 구성되는 군에서 선택되는 물질로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 카운터 전극(180)은 대한민국공개특허 제10-2016-0055352호에 기재되어 있는 메탈로센 모이어티와, 트리아릴아민을 함유하는 아크릴계 공중합체로 이루어질 수도 있다. 다른 선택적인 실시형태에서, 카운터 전극(180)은 하기 화학식 8 내지 화학식 9로 표시되는 반복단위를 가지는 메탈로센계 고분자이거나, 화학식 10으로 표시되는 반복단위를 가지는 비닐기로 치환된 메탈로센계 고분자(예를 들어 비닐페로센 고분자)로 이루어질 수 있다.

[0086] 화학식 8



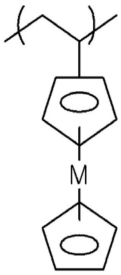
[0087]

[0088] 화학식 9



[0089]

[0090] 화학식 10



[0091]

[0092] (화학식 8 내지 화학식 10에서, M은 전이금속, 일례로 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테늄(Ru), 오스뮴(Os) 및 팔라듐(Pd)으로 구성되는 군에서 선택되고, 화학식 8에서 R_7은 C1~C10 직쇄 또는 측쇄 알킬기임)

[0093] 하나의 예시적인 실시형태에서, 카운터 전극(180)은 200 내지 800 nm의 두께로 이루어진다. 카운터 전극(180)의 두께가 200 nm 미만이면 전기변색층(150)의 구동 특성이 저하될 수 있고, 카운터 전극(180)의 두께가 800 nm를 초과하면 저항의 증가로 인하여 응답 속도가 저하될 수 있다.

[0094] 본 발명의 제 2 실시형태에 따른 광 투과도 가변 패널(200)을 구성하는 전기변색층(150)은 전기변색 입자(160)와, 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 비올로겐 화합물(172)이 포함된 전해질(170)을 포함한다. 전원의 인가 여부에 따라 전기변색 입자(160)와 비올로겐 화합물(172)이 투명 또는 블랙 상태로 변환되면서 투광 모드와 차광 모드를 구현할 수 있다.

[0095] 특히, 비올로겐 화합물(172)은 전기변색이 가능하기 때문에, 광 투과도 가변 패널(200)에 전원이 인가될 때, 메인 광-셔터 물질인 전기변색 입자(160)를 보조한다. 비올로겐 화합물(172)과 전기변색 입자(160)가 함께 블랙으로 변환되므로, 차광 모드를 구현할 때, 광 투과도 가변 패널(200)의 구동 특성을 개선할 수 있다. 또한, 비올로겐 화합물(172)은 자외선 조사에 의한 자유 래디컬이 생성되는 것을 방지하여 전해질(170) 및 전기변색 입자(160)를 포함하는 전기변색층(150)이 열화되는 것을 방지한다. 따라서 본 발명에 따른 전기변색층(150) 및 광 투과도 가변 패널(200)은 내광 특성이 향상되어, 광 조사가 지속되는 경우에도 양호한 구동 특성, 특히 우수한 차광 특성 및 신속한 응답 속도를 구현할 수 있다.

[0096] 계속해서, 본 발명에 따라 유무기 복합 물질로 이루어진 카운터 전극이 적용된 표시장치에 대해서 설명한다. 도 6은 본 발명에 따라 유무기 복합 물질로 이루어지는 카운터 전극을 포함하는 광 투과도 가변 패널을 포함하는 표시장치를 개략적으로 도시한 단면도이고, 도 7은 표시장치를 구성하는 표시패널에 대한 개략적인 단면도이다.

[0097] 도 6에 도시한 바와 같이, 표시장치(300)는 투명 표시패널(400)과, 투명 표시패널(400)의 일측에 위치하는 광 투과도 가변 패널(200)을 포함한다. 투명 표시패널(400)은 다수의 화소를 포함하고, 각각의 화소는 표시부(312)와, 구동부(314) 및 투명부(316)를 포함한다. 표시부(312)는 구동부(314)를 통해 공급되는 전압 또는 신호에 의해 구동되어 영상을 표시한다. 투명 표시패널(400)은 액정패널 또는 발광다이오드 패널, 예를 들어 유기발광다이오드 패널 또는 양자점 발광다이오드 패널일 수 있다.

[0098] 투명 표시패널(300)이 발광다이오드 패널인 경우에 대하여 간략히 설명한다. 도 6에 도시한 표시패널의 개략적인 단면도인 도 7을 참조하면, 투명 표시패널(400)은, 서로 마주하는 제 3 기판(401) 및 제 4 기판(402)을 포함하고, 제 3 및 제 4 기판(401, 402) 사이에는 표시소자로서 발광다이오드(D)가 위치한다.

[0099] 제 3 기판(401)과 제 4 기판(402) 각각은 유리 또는 플라스틱으로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 제 3 기판(401)과 제 4 기판(402) 각각은 PES, PAR, PEI, PPS, PI, PC, PET, PEN, TAC 및/또는 CAP 등으로 이루어지는 플라스틱 소재로 이루어질 수 있다.

[0100] 제 3 기판(401) 상에는 서로 교차하여 화소영역(P)을 정의하는 게이트 배선(미도시)과 데이터 배선(미도시)이 형성되고, 게이트 배선(미도시) 또는 데이터 배선(미도시)과 평행하게 이격하는 전원배선(미도시)이 형성된다. 표시부(312), 구동부(314) 및 투명부(316)는 각 화소영역(P)에 정의된다. 게이트 배선(미도시)과 데이터 배선(미도시)의 교차지점에는 스위칭 박막트랜지스터(미도시)가 각 화소영역(P)에 형성된다.

[0101] 또한, 스위칭 박막트랜지스터(미도시) 및 전원배선(미도시)에 연결되며, 구동 박막트랜지스터(DTr)가 형성된다. 구동 박막트랜지스터(DTr)는, 반도체층(410)과, 게이트 전극(420)과, 소스 전극 및 드레인 전극(431, 433)을 포함한다. 스위칭 박막트랜지스터는, 이와 같은 구동트랜지스터(DTr)와 유사한 구조를 가질 수 있다.

[0102] 반도체층(410)은, 채널영역(CR)과 채널영역(CR) 양측에 위치하는 소스 영역 및 드레인 영역(SR, DR)을 포함한다. 이와 같은 반도체층(410)은 다결정 실리콘 또는 산화물 반도체로 이루어질 수 있다. 한편, 반도체층(410)과 제 3 기판(401) 사이에는 산화실리콘(SiO_2) 또는 질화실리콘(SiNx)으로 이루어질 수 있는 버퍼층(미도시)이 형성될 수 있다.

[0103] 반도체층(410) 상에는, 게이트 절연막(415)이 형성된다. 게이트 절연막(415)은 산화실리콘(SiO_2) 또는 질화실리콘(SiNx)과 같은 무기절연물질로 이루어질 수 있다. 그리고, 게이트 절연막(415) 상에는, 채널영역(CR)에 대응하여 게이트 전극(420)이 형성된다. 게이트 전극(420)은 구리, 알루미늄과 같은 저-저항 금속 물질로 이루어질 수 있다.

[0104] 게이트 전극(420) 상에는, 층간 절연막(425)이 형성된다. 게이트 절연막(415)과 층간 절연막(425)에는, 반도체층(410)의 소스 영역(SR)과 드레인 영역(DR) 각각을 노출하는 반도체층 컨택홀(435)이 형성될 수 있다. 층간 절연막(425)은 산화실리콘(SiO_2) 또는 질화실리콘(SiNx)과 같은 무기절연물질로 이루어질 수 있다.

[0105] 층간 절연막(425) 상에는, 소스 전극 및 드레인 전극(431, 433)이 형성된다. 소스 전극 및 드레인 전극(431, 433)은, 각각 대응되는 반도체층 컨택홀(435)을 통해, 반도체층(410)의 소스 영역 및 드레인 영역(SR, DR)과 각각 접촉하게 된다. 소스 및 드레인 전극(431, 433)은 게이트 전극(420)과 동일한 소재로 이루어질 수 있다.

[0106] 소스 전극 및 드레인 전극(431, 433) 상에는, 보호층(440)이 형성될 수 있다. 보호층(440)은 산화실리콘(SiO_2) 또는 질화실리콘(SiNx)과 같은 무기절연물질 또는 포토아크릴과 같은 유기절연물질로 이루어질 수 있다. 보호층(440)에는 드레인 전극(433)을 노출하는 드레인 컨택홀(441)이 형성된다.

[0107] 도 7에서는 결정질 실리콘으로 이루어진 반도체층(410)을 사용한 구동 박막트랜지스터(DTr)가 형성된 경우를 일예로서 설명하였다. 다른 실시형태에서, 비정질실리콘(amorphous silicon)을 반도체층으로 사용한 역 스태거드(inverted staggered) 구조의 구동 박막트랜지스터가 사용될 수도 있다. 또 다른 예로서, 산화물 반도체를 사용한 산화물 트랜지스터가 사용될 수도 있다. 또한, 도시하지 않았으나, 각 화소영역(P)에는 스토리지 캐패시터가 형성된다.

[0108] 발광다이오드(D)는 보호층(440) 상에 위치하며 드레인 컨택홀(441)을 통해 구동 박막트랜지스터(DTr)와 전기적으로 연결된다. 발광다이오드(D)는, 제 1 및 2 전극(451, 453)과, 제 1 및 2 전극(451, 453) 사이에 형성된 유

기발광층(452)을 포함할 수 있다.

[0109] 여기서, 제 1 및 2 전극(451, 453)은 투명한 특성을 갖도록 구성된다. 이와 관련하여, 제1 및 2 전극(451, 453)은 투명 도전성 물질로 형성될 수 있는데, 예를 들면, ITO, IZO, GZO, IGZO와 같이 산화물 계열의 투명 도전성 물질 중 하나가 사용될 수 있다. 이때, 제 1 및 제 2 전극(451, 453) 중 하나는 양극이고 다른 하나는 음극이다. 양극은 일함수 값이 비교적 큰 물질로 이루어지고, 음극은 일함수 값이 비교적 작은 물질로 이루어진다. 제 1 전극(451)은 드레인 컨택홀(441)을 통해 구동 박막트랜지스터(DTr)의 드레인 전극(433)과 연결되며 화소영역(P) 단위로 패터닝 된다. 제 2 전극(453)은 표시패널(300)의 전체 화소영역(P)에 대응하여 일체로 형성된다.

[0110] 한편, 제 1 전극(451) 상에는, 화소영역(P) 마다 개구부를 갖는 뱅크(460)가 형성될 수 있다. 이와 같은 뱅크(460)는 서로 이웃하는 화소영역(P)을 구분하는 역할을 하게 된다. 뱅크(460)의 개구부에 대응하여 유기발광층(452)이 화소영역(P) 마다 형성된다. 유기발광층(452)은, 제 1 및 2 전극(451, 453)으로부터 공급되는 정공과 전자의 결합에 의해 빛을 발광하는 기능을 하게 된다.

[0111] 이와 같은 유기발광층(452)은, 실질적으로 빛을 발광하는 기능을 하는 발광물질층을 포함할 수 있다. 한편, 발광 효율을 높이기 위해, 유기발광층(452)은 다층 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 유기발광층(453)은 발광물질층 외에 정공주입층, 정공수송층, 전자주입층, 전자수송층을 더 포함할 수 있다. 전술한 바와 같은 구성을 갖는 발광다이오드(D)는, 구동 박막트랜지스터(DTr)의 게이트 전극(420)에 인가된 신호에 따라 대응되는 휘도의 빛을 발생시키게 된다.

[0112] 또한, 제 4 기판(402)은 인캡슐레이션 기판으로, 구동 박막트랜지스터(DTr)와 발광다이오드(D)를 덮는다. 제 4 기판(402)과 발광다이오드(D) 사이에 수분 등의 침투를 방지하기 위한 배리어층(480)이 형성될 수 있다.

[0113] 도 7에서, 구동 박막트랜지스터(DTr) 등의 구동 소자가 형성된 영역이 구동부(도 6의 314)에 대응되고, 발광다이오드(D)가 형성된 영역이 표시부(도 6의 312)에 대응된다. 한편, 투명부(도 6의 316)에는 구동소자와 표시소자가 형성되지 않고 빛이 투과된다. 또한, 표시부(312)와 구동부(314)는 서로 중첩된 영역일 수 있다.

[0114] 다시 도 6을 참조하면, 광 투과도 가변 패널(200)은, 서로 마주하는 제 1 및 제 2 기판(110, 120)과, 제 1 기판(110) 상에 위치하는 제 1 투명 전극(130)과, 제 2 기판(120) 상에 위치하는 제 2 투명 전극(140)과, 제 1 및 제 2 기판(110, 120) 사이에 위치하며 전기변색 입자(160)와 전해질(170)을 포함하는 전기변색층(150)과, 전기변색층(150)과 제 2 투명 전극(140) 사이에 위치하며 전기변색층(150)에서의 산화-환원 반응을 원활히 하기 위한 카운터 전극(180)을 포함한다.

[0115] 제 1 기판(110)과 제 2 기판(120)은 각각 유리 또는 플라스틱으로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 제 1 기판(110)과 제 2 기판(120) 각각은 PES, PAR, PEI, PPS, PI, PC, PET, PEN, TAC 및/또는 CAP 등으로 이루어지는 플라스틱 소재로 이루어질 수 있다.

[0116] 도 6과 도 7에서 광 투과도 가변 패널(200)의 제 1 기판(110)과 표시패널(400)의 제 4 기판(402)이 동일한 구성인 것으로 도시되고 있으나, 서로 다른 기판이 이용되고 이들이 부착되어 광 투과도 가변 패널(200)과 표시패널(400)이 적층될 수 있다. 제 1 투명 전극(130)과 제 2 투명 전극(140) 각각은 투명 도전성 물질로 이루어진다.

[0117] 전기변색층(150)은 제 1 및 제 2 투명 전극(130, 140) 사이에 위치하고, 전기변색 입자(160)와, 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 비올로겐 화합물(172)이 포함된 전해질(170)을 포함한다. 전기변색 입자(160)는 코어-쉘 구조를 가질 수 있다. 전기변색층(150)을 구성할 수 있는 전해질(170)은 용해된 리튬 염을 포함하는 겔-타입 또는 고분자계 전해질이 사용된다. 바람직하게는 전해질(170)을 구성하는 매질은 열 경화 또는 광 경화가 가능하며, 전기전도성은 비교적 낮고 이온전도성은 우수한 고체상 전해질(solid state electrolyte, SSE)로 이루어질 수 있다.

[0118] 한편, 카운터 전극(180)은 전기변색 전기변색층(150)에서의 전계에 의한 산화-환원 반응을 촉진하여 전해질(170) 이온 이동을 원활하게 하여 전기변색 입자(160)를 환원시킨다. 카운터 전극(180)은 금속 산화물, PEDOT, 페로센(ferrocene)과 같은 메탈로센(metallocene) 화합물이나 유도체, 디페닐아민, 트리페닐아민, 페노티아진(phenothiazine)계 고분자 및/또는 페녹사진(phenoxazine)계 고분자로 구성되는 군에서 선택되는 물질로 이루어질 수 있다.

[0119] 이와 같은 구성의 광 투과도 가변 패널(200)은 전압의 인가에 의해 투과 상태 또는 차단 상태를 갖는다. 즉, 제 1 및 제 2 투명 전극(130, 140)에 전압이 인가되지 않은 상태에서, 전기변색 입자(160)가 투명하기 때문에 광 투과도 가변 패널(100)은 빛을 투과시킨다. 한편, 제 1 및 제 2 투명 전극(130, 140)에 전압이 인가되면, 전기

변색 물질을 포함하는 전기변색 입자(160)가 변색되어 광 투과도 가변 패널(100)은 빛을 차단한다.

[0120] 예를 들어, 제 1 및 제 2 투명 전극(130, 140)에 전압이 인가되지 않은 상태에서, 전기변색 입자(160)의 쉘(164, 도 2 및 도 3 참조)은 투명 상태를 갖기 때문에, 광 투과도 가변 패널(100)은 투광 모드가 되고, 투명부(316)에서의 빛이 투과된다. 그러나, 제 1 및 제 2 투명 전극(130, 140)에 전압이 인가되면, 전기변색 입자(160)의 쉘(164, 도 2 및 도 3 참조)이 흑색으로 변하기 때문에, 광 투과도 가변 패널(200)은 차광 모드가 되어 빛을 차단한다. 따라서, 광 투과도 가변 패널(200)을 포함하는 표시장치(300)는 소위 투명 표시장치로 이용된다.

[0121] 전술한 바와 같이, 광 투과도 가변 패널(200)을 구성하는 전기변색층(150)에 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 비올로겐 화합물(172)이 포함된다. 비올로겐 화합물(172)은 광-셔터 물질인 전기변색 입자(160)를 보조하여 광 투과도 가변 패널(100)의 구동 특성, 즉 차광 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 비올로겐 화합물(172)은 래디컬 포착제로 기능하여, 광 조사에 의하여 전기변색 입자(160) 및 전해질(170)을 포함하는 전기변색층(150)이 열화되지 않게 한다. 이에 따라, 전기변색층(150) 및 광 투과도 가변 패널(200)의 내광 특성이 향상되어, 우수한 구동 특성 및 신속한 응답 속도를 가지는 광 투과도 가변 패널(200) 및 표시장치(300)를 구현할 수 있다.

[0122] 이하, 예시적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예에 기재된 기술사상으로 한정되지 않는다.

[0123] **합성예 1: 비올로겐 화합물 합성**

[0124] 화학식 2로 표시되는 비올로겐 화합물을 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 질소 분위기에서 3구 플라스크에 바이피리딘 15.6g(0.1몰)과 브로모에틸포스포네이트 33g(0.2몰)을 메탄올과 물이 50:50으로 혼합되어있는 용액에 첨가한 후 80에서 12시간 동안 환류시켰다. 박막 크로마토그래피(TLC)로 중간 목표 화합물을 확인한 후에 (2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아세트산 하이드로 클로라이드 42g (0.2몰)을 넣고 70에서 72시간을 교반한 후 TLC를 수행하여 정제하였다. 도 8은 본 합성예에 따라 합성된 비올로겐 화합물에 대한 NMR 분석 결과를 나타낸다.

[0125] **합성예 2: 비올로겐 화합물 합성**

[0126] 합성예 1에서 사용한 (2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아세트산 하이드로 클로라이드를 대신하여 (2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-메탄올을 사용한 것을 제외하고 합성예 1의 절차를 반복하여 화학식 3으로 표시되는 비올로겐 화합물을 합성하였다. 도 9는 본 합성예에 따라 합성된 비올로겐 화합물에 대한 NMR 분석 결과를 나타낸다.

[0127] **합성예 3: 비올로겐 화합물 합성**

[0128] 합성예 1에서 사용한 (2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아세트산 하이드로 클로라이드를 대신하여 2,2,6,6-테트라메틸-4-페닐-4-피페리딘을 사용한 것을 제외하고 합성예 1의 절차를 반복하여 화학식 4로 표시되는 비올로겐 화합물을 합성하였다. 도 10은 본 합성예에 따라 합성된 비올로겐 화합물에 대한 NMR 분석 결과를 나타낸다.

[0129] **합성예 4: 비올로겐 화합물 합성**

[0130] 합성예 1에서 사용한 (2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아세트산 하이드로 클로라이드를 대신하여 4-[1,1-바이페닐]4-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘을 사용한 것을 제외하고 합성예 1의 절차를 반복하여 화학식 5로 표시되는 비올로겐 화합물을 합성하였다. 도 11은 본 합성예에 따라 합성된 비올로겐 화합물에 대한 NMR 분석 결과를 나타낸다.

[0131] **실시예 1: 광 투과도 가변 패널의 단위 셀 제작**

[0132] (1) 전기변색 입자 합성

[0133] 전기변색 입자의 쉘 물질로서 화학식 8에서 X가 비스((트리플루오로메틸)술포닐)이미드 음이온($(CF_3SO_2)_2N^-$)인 전기변색 물질을 다음과 같이 합성하였다. 질소분위기의 3구 플라스크에 바이피리딘 15.6 g(0.1몰)과 브로모에틸포스포네이트 24.5g(0.1몰)을 메탄올과 물이 50:50으로 혼합되어 있는 용액에 첨가하고 80℃에서 12시간 동안 환류시킨 후 용매를 증류시키고 정제하여 흰색의 고체를 얻었다. 얻어진 흰색 고체 40.0g과 1,3,5-트리브로모벤젠 35.6 g(0.1몰)을 에탄올과 톨루엔이 80:20으로 혼합된 용매에 넣고, 3일 동안 반응시켜 엷은 황색의 물질을 얻었다.

[0134] 얻어진 황색 물질 70g을 3-옥소-3-(4-페녹시페닐)프로피온산 메틸 에스테르 7.1g(0.05몰), 1-브로모-3-트리플루오로메톡시 벤젠 5.2g, 바이피리딘 31.2g(0.2몰) 및 메탄올 300g에 넣고 80℃에서 12시간 동안 반응을 한 후 HCl(38 중량%) 수용액으로 1차 처리하였고 재결정을 통해 목적 화합물 이외의 불순물을 제거하여 아이보리색의 화합물을 얻었다. 이후에 1-에틸-3메틸-이미다졸리움-비스-트리플루오로메틸 설포닐이미드가 들어 있는 1L 플라스크에 화합물을 넣어 이온 교환을 한 후 재결정하였다.

[0135] 위에서 합성된 전기변색 셀 물질 2.0g을 메탄올 20g에 용해시킨 후 50℃의 온도에서 초음파를 이용하여 3시간 동안 교반하여 투명한 용액들을 얻었다. 또한 250 mL 광구병에 ITO 파우더(1차 입자 크기 > 15 nm, solvay 社) 50g과, 2,4-펜탄디온(2,4-Peantadion) 0.5g, 비-수계 유기바인더 BYK160 0.05g을 이소프로필 알코올 120g에 넣은 후 1시간 동안 교반하고, 상기의 투명하게 제조된 용액 50g과 0.1 mm 크기의 지르코니아 비드(bead) 200g을 첨가하여 밀봉한 후 600 rpm으로 움직이는 볼밀을 이용하여 24시간 동안 분산을 하여 전기변색 입자 용액(전기변색 입자 분산 용액, ECP 분산액)을 제조하였다.

[0136] (2) 전기변색 전해질 합성

[0137] 합성예 1에서 합성된 비올로겐 화합물을 포함하는 고체 전해질을 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 질소 분위기에서 3구 플라스크에 프로필렌 카보네이트와 에틸렌 카보네이트를 1:1 비율로 50g 투입하고, 비스트리플루오로메탄 설폰이미드 리튬 염 1M을 넣어 24시간 동안 교반하였다. 이후에 우레탄 아크릴레이트 20g와 Igacure 184(BASF 社) 0.1g을 투입하여 상온에서 24시간 동안 교반하여 전해질을 제조하였다. 이어서, 합성예 1에서 합성된 비올로겐 화합물 0.5g을 투입하여 60℃에서 5시간 동안 교반하여 전기변색 전해질을 합성하였다.

[0138] (3) 광 투과도 가변 패널 제작

[0139] 위에서 각각 제조된 ECP 분산액과 전기변색 전해질을 이용하여 광 투과도 가변 패널을 제작하였다.

[0140] 카운터 전극은 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 교반기가 부착된 플라스크에 비닐-페로센 30g과 클로로벤젠 300g을 넣고 교반하여 녹였다. 온도를 60℃까지 상승시킨 후 래디컬 중합을 위한 개시제를 0.05g/min의 속도로 첨가하여 23시간 동안 반응시켜 분자량 8000인 비닐 페로센 고분자를 얻었다. 합성된 고분자를 디클로로벤젠에 녹여 기재에 1000 rpm으로 스핀코팅을 하여 카운터 전극(counter layer)을 제조하였다.

[0141] 계속해서, 위에서 합성된 ECP 분산액을 면저항이 40Ω/sq인 ITO 글라스 필름 위에 최종 두께가 4 ㎛이 되도록 코팅을 진행한 후 80℃의 온도에서 20분간 건조하여 전기변색 입자층을 형성하였다. 이어서 위에서 합성된 전기변색 전해질을 건조/경화 후 두께가 100 ㎛이 되도록 코팅한 후, 0.1 J/㎠의 UV 광량을 조사하여 위에서 합성된 전기변색 고체 전해질층을 경화시켰다.

[0142] 이어서, 전기변색 입자층 및 고체 전해질층이 형성된 ITO 글라스를, 카운터 전극이 형성된 면저항이 40 Ω/sq인 양면 ITO 글라스와 40℃의 온도에서 접합하여, 단위 셀 크기가 액티브 영역이 100 ㎜ x 100 ㎜인 투과도 가변 패널을 제조하였다.

[0143] **실시예 2: 광 투과도 가변 패널의 단위 셀 제작**

[0144] 합성예 1에서 합성된 비올로겐 화합물을 대신하여 합성예 2에서 합성된 비올로겐 화합물을 전기변색 전해질층에 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여 광 투과도 가변 패널의 단위 셀을 제작하였다.

[0145] **실시예 3: 광 투과도 가변 패널의 단위 셀 제작**

[0146] 합성예 1에서 합성된 비올로겐 화합물을 대신하여 합성예 3에서 합성된 비올로겐 화합물을 전기변색 전해질층에 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여 광 투과도 가변 패널의 단위 셀을 제작하였다.

[0147] **실시예 4: 광 투과도 가변 패널의 단위 셀 제작**

[0148] 합성예 1에서 합성된 비올로겐 화합물을 대신하여 합성예 4에서 합성된 비올로겐 화합물을 전기변색 전해질층에 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여 광 투과도 가변 패널의 단위 셀을 제작하였다.

[0149] **비교예 1: 광 투과도 가변 패널의 단위 셀 제작**

[0150] 비올로겐 화합물이 포함되지 않은 전해질층을 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여 광 투과도 가변 패널의 단위 셀을 제작하였다.

[0151] **비교예 2: 광 투과도 가변 패널의 단위 셀 제작**

[0152] 전기변색 입자로서 텅스텐 옥사이드를 사용하고, 카운터 전극층으로 니켈 옥사이드를 사용한 것을 제외하고 비교예 1의 절차를 반복하여 광 투과도 가변 패널의 단위 셀을 제작하였다.

[0153] **실험예 1: 광 투과도 가변 패널의 구동 특성 평가**

[0154] 실시예 1 내지 4와, 비교예 1 내지 2에서 각각 제조된 광 투과도 가변 패널의 구동 특성을 평가하였다. 측정 장비로 DMS803(코니카미놀타 社 분광광도계)을 사용하였다. 본 실험예에 따른 구동 평가 결과는 하기 표 1에 표시되어 있다. 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 합성된 비올로겐 화합물이 전해질에 포함된 광 투과도 가변 패널은 온 모드에서 차광 특성이 크게 우수한 것을 확인하였다.

[0155] 표 1: 광 투과도 가변 패널의 구동 특성

	투과율 (투광(off) 모드)	투과율 (차광(on) 모드)	응답 속도 (T_{90})	구동전압 (V)
실시예 1	75%	0.18%	~10 sec	1.0
실시예 2	75%	0.2%	~10 sec	1.0
실시예 3	75%	0.2%	~10 sec	1.0
실시예 4	75%	0.2%	~10 sec	1.0
비교예 1	75%	1.0%	~10 sec	1.0
비교예 2	65%	20%	~90 sec	2.2

[0156]

[0157] **실험예 2: 광 투과도 가변 패널의 내광 특성 평가**

[0158] 실시예 1과 비교예 1에서 각각 제조된 광 투과도 가변 패널의 내광 특성을 평가하였다. ATLAS 社의 태양광 모사 장비를 이용하였으며 태양광 노출 시간에 따른 단위 셀의 광 특성을 평가하였다. 차광 모드에서 투과율 1%가 될 때를 기점으로 시간 경과에 따라 투광 모드와 차광 모드에서의 투과율의 변화를 평가하였다. 비교예 1에서 제작된 광 투과도 가변 패널은 최초 차광 모드의 투과율이 1%이었으며, 실시예 1에서 제작된 광 투과도 가변 패널은 차광 모드를 유지한 상태에서 10일이 경과한 시점에서 차광 모드의 투과율이 1%가 되었다. 따라서 비교예 1에서 제작된 광 투과도 가변 패널의 단위 셀은 제작 즉시 바로 태양광에 노출시켰으며, 실시예 1에서 제작된 광 투과도 가변 패널의 단위 셀은 제작 후 10일이 경과한 시점에서 태양광에 노출시켰다. 평가 결과는 하기 표 2에 표시되어 있으며, 표 2에서 노출 시간은 각각의 광 투과도 가변 패널의 단위 셀이 차광 모드에서 투과율이 1%가 된 이후에 태양광 모사 장비에 의하여 태양광에 노출된 시간을 나타낸다. 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 합성된 비올로겐 화합물이 전해질에 포함된 광 투과도 가변 패널은 태양광 노출에 의해서도 차광 특성이 저하되지 않고 원래의 차광 특성을 유지하여, 내광 특성이 우수하다는 것을 확인하였다. 반면, 비교예에 따라 비올로겐 화합물이 포함되지 않은 전해질이 적용된 광 투과도 가변 패널은 태양광 노출이 장기화되면서 차광 특성이 급속하게 저하된 것을 알 수 있다.

[0159] 표 2: 광 투과도 가변 패널의 태양광 노출 시간에 따른 구동 특성

투과율(투광 모드/차광 모드)				
노출시간	1일	10일	20일	30일
실시예 1	75%/1%	75%/1.2%	75%/1.6%	75%/1.9%
비교예 1	75%/1%	75%/3%	75%/7%	75%/18%

[0160]

[0161] 상기에서는 본 발명의 예시적인 실시형태 및 실시예에 기초하여 본 발명을 설명하였으나, 본 발명이 상기 실시형태 및 실시예에 기재된 기술사상으로 한정되지 않는다. 오히려 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 전술한 실시형태 및 실시예에 기초하여 다양한 변형과 변경을 용이하게 추고할 수 있다. 하지만, 이러한 변형과 변경은 모두 본 발명의 권리범위에 속한다는 사실은 첨부하는 청구범위에서 분명하다.

부호의 설명

[0163] 100, 200: 광 투과도 가변 패널

110: 제 1 기판 120: 제 2 기판

130: 제 1 투명 전극 140: 제 2 투명 전극

150: 전기변색층

160, 160A, 160B: 전기변색 입자

162, 162a, 162b: 코어 164: 쉘

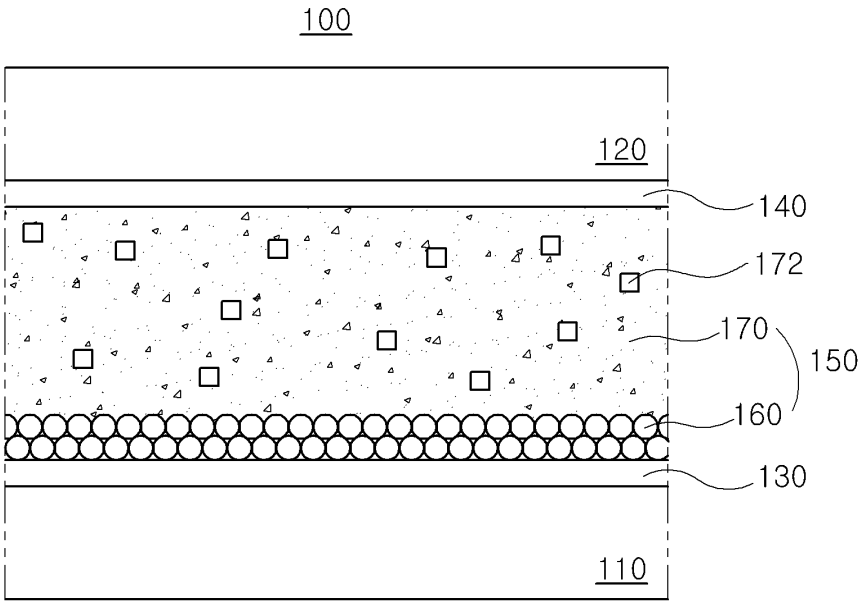
170: 전해질 172: 비올로겐 화합물

180: 카운터 전극 300: 표시장치

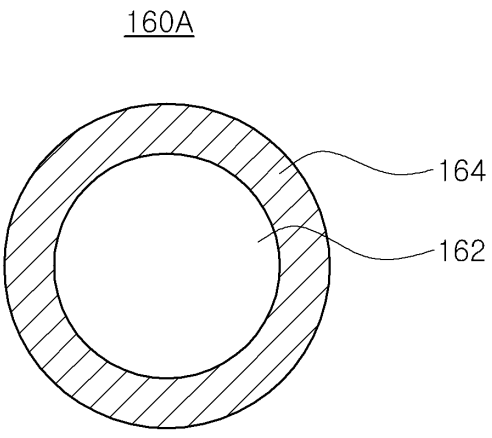
400: 표시패널

도면

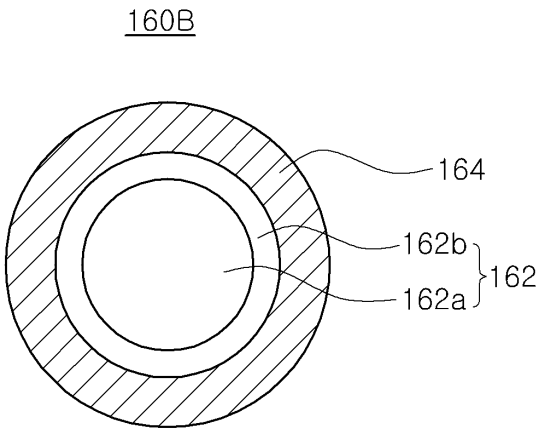
도면1



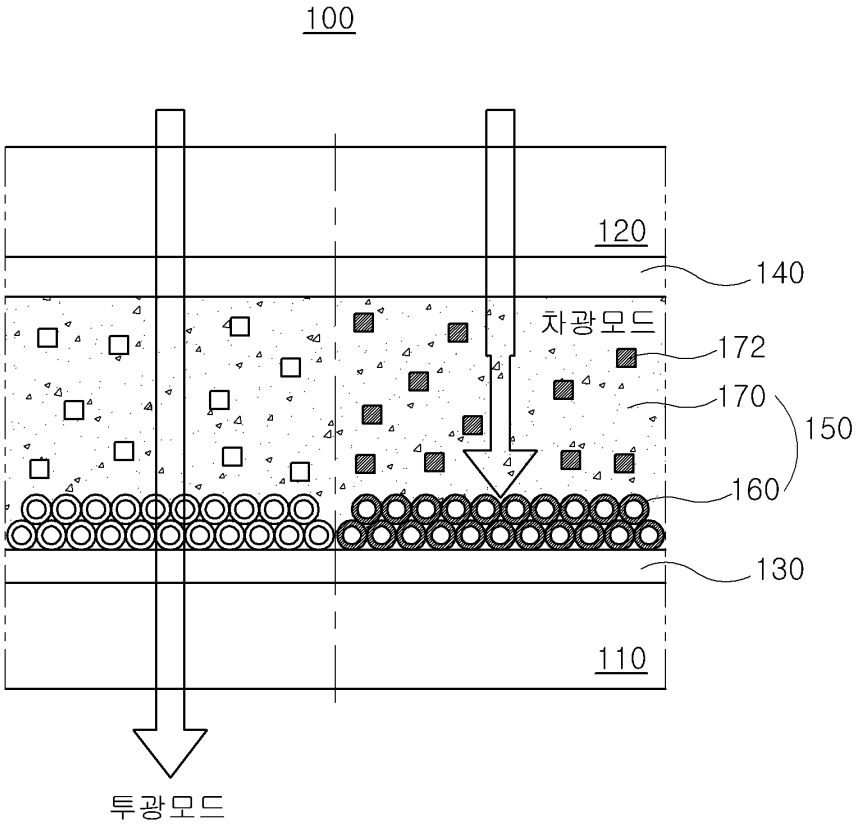
도면2



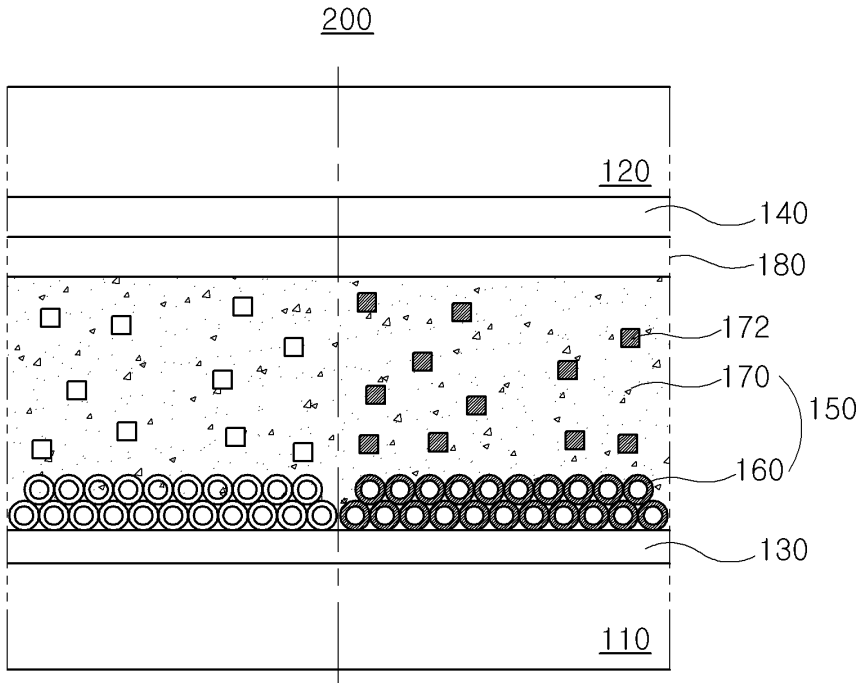
도면3


160B
164
162b
162a
162

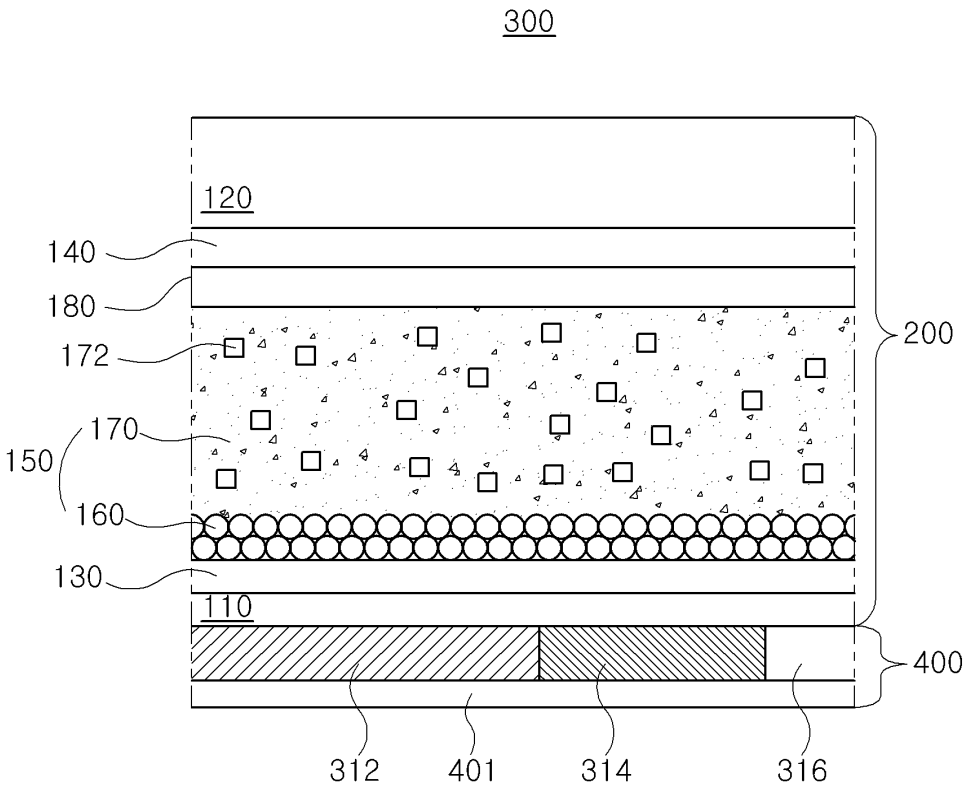
도면4


100
120
140
차광모드
172
170
150
160
130
110
투광모드

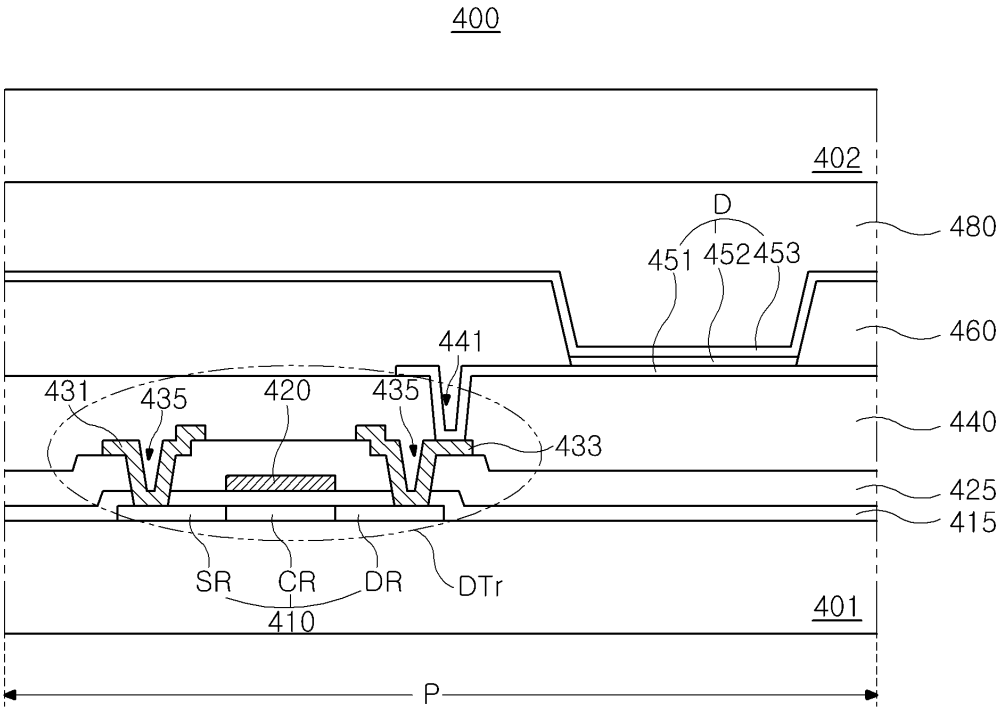
도면5


200
120
140
180
172
170
150
160
130
110

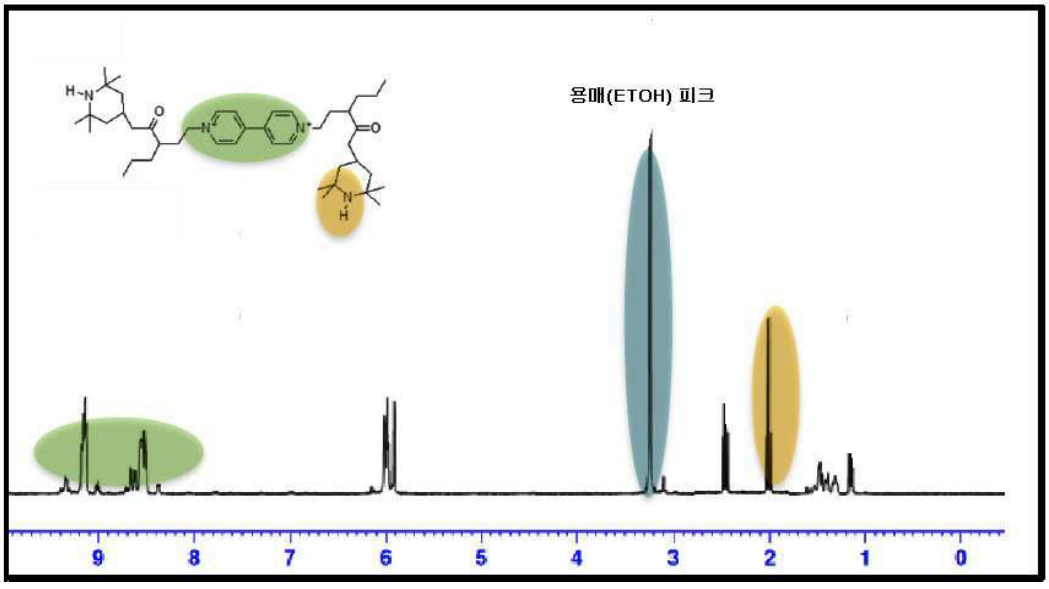
도면6


300
120
140
180
172
170
150
160
130
110
200
400
312
401
314
316

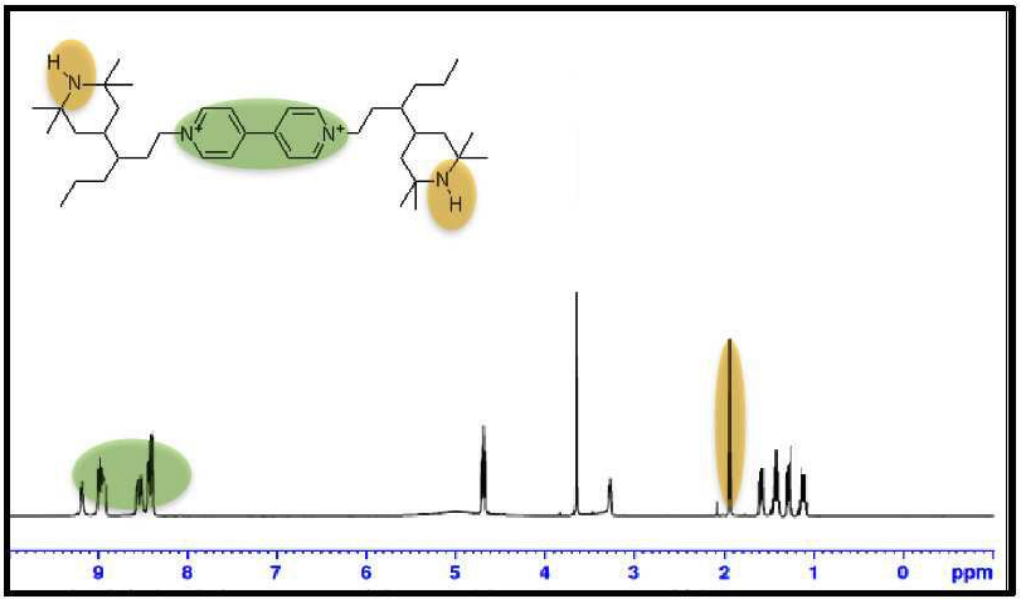
도면7


400
402
D
480
451
452
453
460
441
431
435
420
435
440
433
425
415
SR
CR
DR
DTr
410
401
P

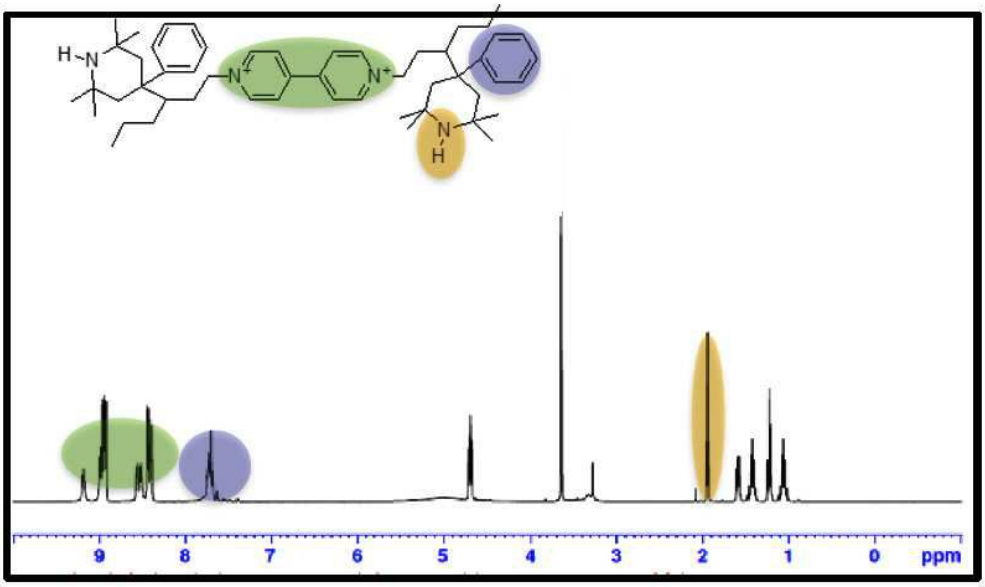
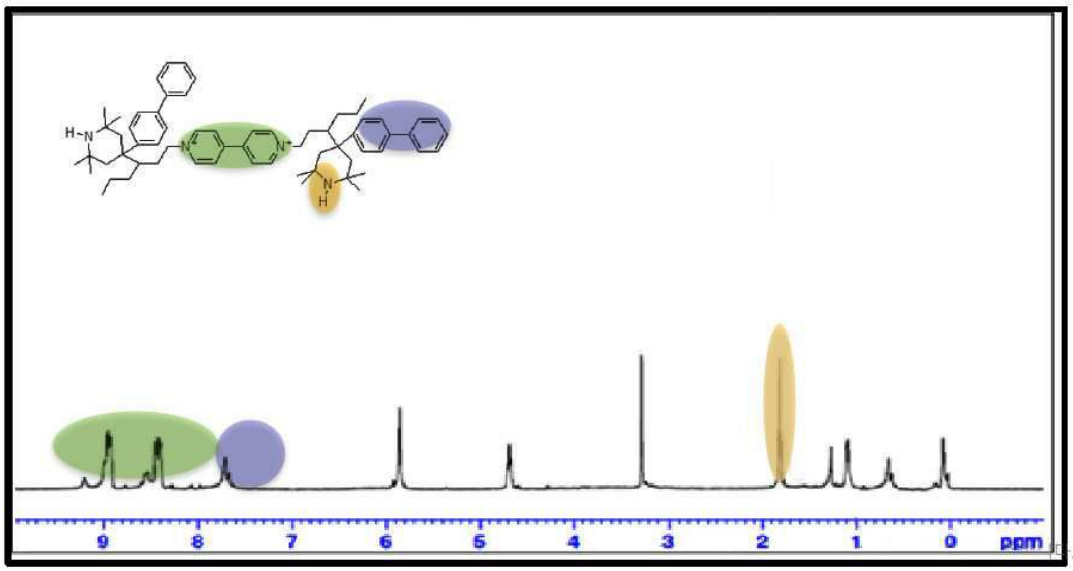
도면8


용매(ETOH) 피크
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

도면9



도면10



도면11