



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0016896
(43) 공개일자 2025년02월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/04 (2020.01) B42D 25/30 (2014.01)
C08J 5/18 (2006.01) C09D 125/18 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01) G02B 1/00 (2022.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 7/042 (2022.01)
B42D 25/30 (2015.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0097464
(22) 출원일자 2023년07월26일
심사청구일자 2023년07월26일
- (71) 출원인
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
- (72) 발명자
정서현
대전광역시 유성구 가정로 141
김예진
대전광역시 유성구 가정로 141
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인리채

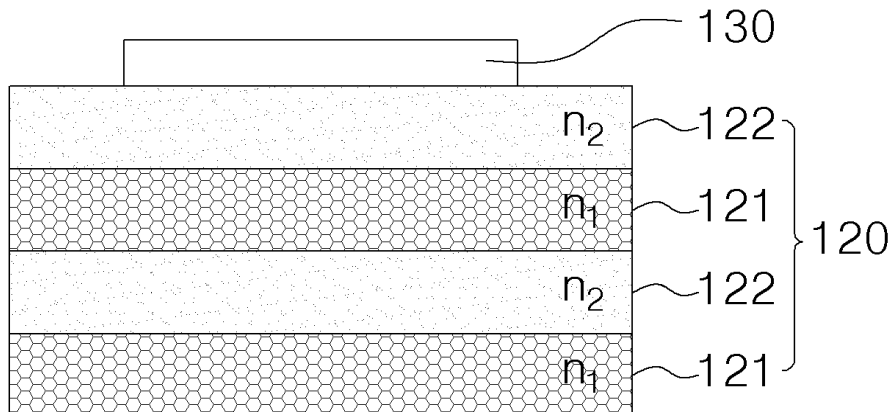
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 이중자극감응 광결정 구조체 및 이를 포함하는 위조방지필름

(57) 요약

본 발명은 습도 감응형 색변환부 및 알루미늄 이온(Al^{3+}) 감응형 코팅부를 포함하는 광결정 구조체 및 이를 포함하는 위조방지필름에 관한 것이다. 본 발명의 광결정 구조체는 저굴절률층과 고굴절률층이 교대로 적층된 색변환부 및 제3 폴리머가 포함된 코팅부를 포함함으로써, 습도 및 알루미늄 이온에 이중으로 감응 가능하다. 더 나아가, 코팅부가 색변환부 상부 표면의 일부분에 소정의 형상으로 형성됨으로써 색변환부는 코팅부분과 그 배경부분의 색상이 다르게 나타나고, 이로 인해 위조 방지 효과가 더 뛰어나다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2021.05)

C09D 125/18 (2013.01)

C09D 133/14 (2013.01)

G02B 1/005 (2013.01)

(72) 발명자

이형일

울산광역시 남구 테크노산업로55번길 12

박재민

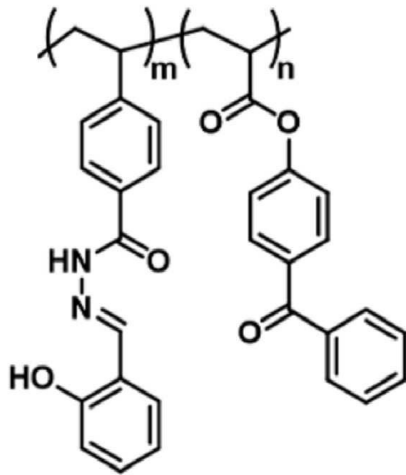
울산광역시 남구 테크노산업로55번길 12

명세서

청구범위

청구항 1

제1 폴리머를 포함하는 저굴절률층 및 제2 폴리머를 포함하는 고굴절률층이 교대로 적층된 색변환부; 및
상기 색변환부의 상부 표면에 코팅된 코팅부를 포함하고,
상기 코팅부는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 제3 폴리머를 포함하는, 광결정 구조체:
[화학식 1]



(식 중, m 및 n 은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, $m+n$ 은 100 내지 2,000임).

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 코팅부는 상기 색변환부의 상부 표면 일부분에 소정의 형상으로 코팅된, 광결정 구조체.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1에서 m 및 n 의 개수비는 $m:n$ 이 4 내지 25:1인, 광결정 구조체.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 코팅부의 두께는 10 내지 500 nm인, 광결정 구조체

청구항 5

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항의 광결정 구조체를 포함하는 위조방지필름.

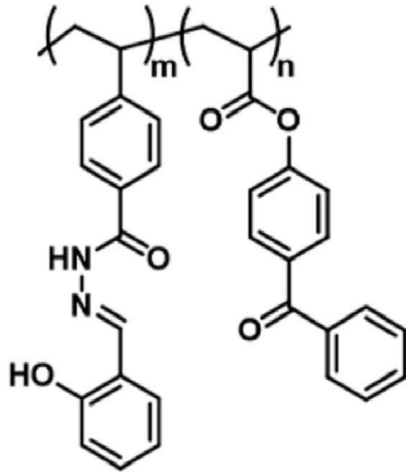
청구항 6

제1 폴리머를 포함하는 저굴절률층 및 제2 폴리머를 포함하는 고굴절률층을 교대로 적층하여 색변환부를 제조하는 단계;

상기 색변환부의 상부 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 제3 폴리머를 포함하는 분산액을 도포하는 단계; 및

상기 색변환부의 상부 표면 일부분에 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 위조방지필름의 제조방법:

[화학식 1]



(식 중, m 및 n은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, m+n은 100 내지 2,000임).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이중자극감응 광결정 구조체에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 광결정(photonic crystal)이란, 서로 다른 굴절률을 갖는 유전물질이 주기적으로 배열된 구조체로서, 각각의 규칙적인 격자점에서 산란되는 빛들 사이에 중첩적 간섭이 일어나 특정한 파장 영역대에서 빛을 투과시키지 않고 선택적으로 반사하는, 즉 광밴드갭을 형성하는 물질을 의미한다.

[0004] 이러한 광결정은 정보 처리의 수단으로 전자 대신 광자를 이용함으로써, 정보처리의 속도가 우수하여 정보화 산업의 효율 향상을 위한 핵심 물질로 부각되고 있다. 더욱이, 광결정은 광자가 주축 방향으로 이동하는 1차원 구조, 평면을 따라 이동하는 2차원 구조, 또는 물질 전체를 통해 모든 방향으로 자유롭게 이동하는 3차원 구조로 구현될 수 있고, 광밴드갭 조절을 통한 광학적 특성의 제어가 용이하여 다양한 분야에 적용 가능하다. 예를 들어, 광결정은 광결정 섬유, 발광소자, 광기전소자, 광결정 센서, 반도체레이저 등 광학 소자에 응용될 수 있다.

[0005] 특히, 브래그 스택(Bragg stack)은 1차원 구조를 갖는 광결정으로서, 상이한 굴절률을 갖는 두 층의 적층만으로 쉽게 제조가 가능하고, 상기 두 층의 굴절률 및 두께 조절에 의한 광학적 특성의 제어가 용이하다는 장점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2016-0044217호

발명의 내용

해결하려는 과제

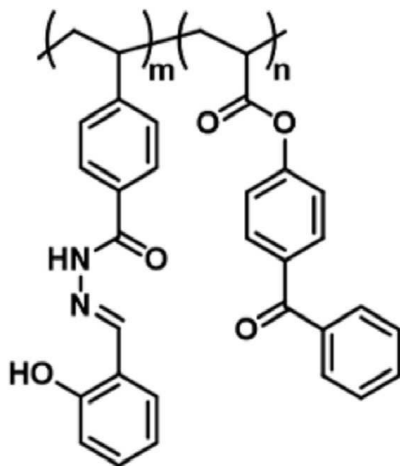
[0008] 본 발명은 습도 및 Al^{3+} 에 이중으로 감응할 수 있는 광결정 구조체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명은 습도 및 Al^{3+} 에 이중으로 감응할 수 있고, 이를 통해 우수한 위변조 방지 효과를 갖는 위조방지필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 1. 제1 폴리머를 포함하는 저굴절률층 및 제2 폴리머를 포함하는 고굴절률층이 교대로 적층된 색변환부; 및 상기 색변환부의 상부 표면에 코팅된 코팅부를 포함하고, 상기 코팅부는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 제3 폴리머를 포함하는, 광결정 구조체:

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] (식 중, m 및 n은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, m+n은 100 내지 2,000임).

[0015] 2. 위 1에 있어서, 상기 코팅부는 상기 색변환부의 상부 표면 일부분에 소정의 형상으로 코팅된, 광결정 구조체.

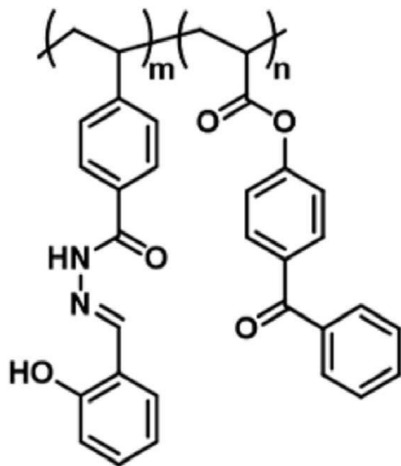
[0016] 3. 위 1에 있어서, 상기 화학식 1에서 m 및 n의 개수비는 m:n이 4 내지 25:1인, 광결정 구조체.

[0018] 4. 위 1에 있어서, 상기 코팅부의 두께는 10 내지 500 nm인, 광결정 구조체

[0019] 5. 위 1 내지 4 중 어느 하나의 광결정 구조체를 포함하는 위조방지필름.

[0020] 6. 제1 폴리머를 포함하는 저굴절률층 및 제2 폴리머를 포함하는 고굴절률층을 교대로 적층하여 색변환부를 제조하는 단계; 상기 색변환부의 상부 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 제3 폴리머를 포함하는 분산액을 도포하는 단계; 및 상기 색변환부의 상부 표면 일부분에 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 위조방지필름의 제조방법:

[0021] [화학식 1]



[0022]

[0023] (식 중, m 및 n 은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, $m+n$ 은 100 내지 2,000임).

발명의 효과

[0025] 본 발명의 광결정 구조체는 습도 및 Al^{3+} 에 이중으로 감응할 수 있다.

[0026] 본 발명의 광결정 구조체는 습도 변화에 따른 이중 색상 변환을 나타낸다.

[0027] 본 발명의 위조방지필름은 상기 광결정 구조체를 포함함으로써 습도 및 Al^{3+} 에 이중으로 감응할 수 있고, 이를 통해 우수한 위변조 방지 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광결정 구조체를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 광결정 구조체의 평면도를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 광결정 구조체의 저굴절률층(P1 층), 고굴절률층(P2 층) 및 코팅부(P3 층)에 대해 측정된 두께 및 굴절률 값 결과이다.

도 4의 a는 고굴절률 폴리머 P1/저굴절률 폴리머 P2를 번갈아 증착한 후 폴리머 P3로 상단을 코팅하여 광결정 구조체(F1) 제조 과정을 개략적으로 나타낸 것이다. b는 P1 층(왼쪽)과 P2 층(오른쪽)에 대해 얻은 전자 에너지 손실 분광학 패턴을 사용한 주사 투과 전자 현미경(STEM) 측정 결과를 나타낸다. c는 F1의 11층 스택(밝은 밴드는 P1, 내부 어두운 밴드는 P2, 가장 위쪽 밝은 밴드는 P3)의 단면 STEM 이미지(왼쪽) 및 해당 강도 스펙트럼(오른쪽)을 나타낸다. PET: 폴리에틸렌 테레프탈레이트, RI: 굴절률, UV: 자외선.

도 5의 a는 본 발명의 일 실시예에 따른 광결정 구조체(F1)의 상대 습도(RH; 30%~98%)에 대한 다양한 값에서 촬영한 사진이다. b는 꽃 패턴 내부 영역(왼쪽)의 반사율 스펙트럼과 꽃 패턴 배경 영역(오른쪽)의 반사율 스펙트럼을 다양한 RH 값(30%~98%)에서 촬영한 사진이다. c는 입사광 파장의 함수로서 깨끗한 코팅부(P3 단층, 검은색 곡선), Al^{3+} 이온을 첨가한 후의 코팅부(P3 단층, 빨간색 곡선), Al^{3+} 및 F^{-} 이온을 첨가한 후의 코팅부(P3 단층)의 형광 강도를 나타낸 도표이다. d는 P3 및 P3- Al^{3+} 폴리머의 형광 온/오프 메커니즘을 개략적으로 나타낸 도식이다. e는 본 발명의 일 실시예에 따른 광결정 구조체(F1)에 Al^{3+} 이온을 처리한 후의 사진이다. 상단의 데이터는 30~98% 사이의 RH 값에 노출되었을 때 관찰된 F1 색상 변화를 나타내고, 하단의 데이터는 Al^{3+} 결합 후 F1의 시간 의존적 턴온 형광을 반영한 것이다.

도 6의 a는 본 발명의 일 실시예에 따른 광결정 구조체(F1)가 사람의 입김(불기)에 의한 색상 변화와 Al^{3+} 가 있

을 때 자외선에 의한 형광을 나타내는 이중 반응 모식도이다. b는 사람이 입김을 불 때와 불고 난 후의 색상 변화를 나타낸다. c는 사람이 불었을 때 광결정 구조체의 꽃 패턴 내부 영역의 동적 반사율 스펙트럼을 나타낸다. d는 Al^{3+} 처리 후 F1의 형광이 커지는 것을 보여주는 디지털 사진이고, e는 Al^{3+} (실선)와 F^{-} (점선)를 번갈아 20회 처리하는 동안 F1 형광 강도의 변화를 나타낸다.

도 7의 a는 검은색 포토 마스크를 이용해 소정의 형상으로 코팅한 본 발명의 일 실시예에 따른 광결정 구조체를 제조하는 과정(상단)을 나타낸다. 또한, 마스크를 사용하지 않고 최상부 전체를 코팅한 구조체에 반응성 필름을 접착 테이프로 덮어 광결정 구조체를 제조하는 과정(하단)을 나타낸다. b는 두 가지 유형의 패턴 필름의 색상 전환 및 형광 반응에 대한 사진이다. c는 위조 방지 애플리케이션으로 가죽과 유리병에 유연하고 패턴화된 1차원 광결정 다층 필름을 전사한 사진이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 광결정 구조체(F1)를 이용한 위조방지필름의 i) 습도에 따른 색상변화, ii) Al^{3+} 처리로 인한 형광 온/오프 시스템을 스마트폰 어플리케이션과 연동하여 위변조 여부를 확인하는 방법을 개략적으로 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

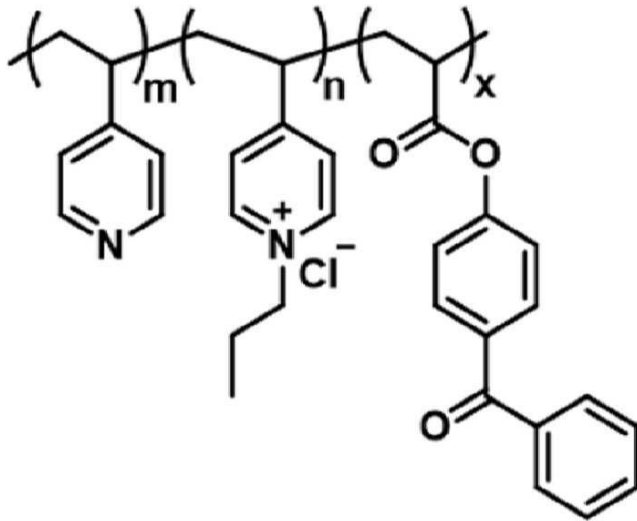
- [0030] 본 발명은 습도 감응형 색변환부 및 알루미늄 이온(Al^{3+}) 감응형 코팅부를 포함하는 광결정 구조체 및 이를 포함하는 위조방지필름에 관한 것이다.
- [0031] 본 명세서에서 "광결정(photonic crystal)"은 서로 다른 굴절률을 갖는 유전물질이 주기적으로 배열된 구조체로서, 각각의 규칙적인 격자점에서 산란되는 빛들 사이에 중첩적 간섭이 일어나 특정한 파장 영역대에서 빛을 투과시키지 않고 선택적으로 반사하는, 즉 광밴드 갭을 형성하는 물질을 의미한다. 이러한 광결정은 정보 처리의 수단으로 전자 대신 광자를 이용하여 정보처리의 속도가 우수한 물질로서, 광자가 주축 방향으로 이동하는 1차원 구조, 평면을 따라 이동하는 2차원 구조, 또는 물질 전체를 통해 모든 방향으로 자유롭게 이동하는 3차원 구조로 구현될 수 있다. 또한, 광결정의 광밴드갭 조절을 통한 광학적 특성을 제어하여 광결정 섬유, 발광소자, 광기전소자, 색변환 필름, 반도체레이저 등 광학 소자에 응용될 수 있다.
- [0032] 또한, 본 명세서에서 "광결정 구조체"는 굴절률이 상이한 물질을 반복적으로 교대 적층하여 제조된 1차원 광결정 구조를 갖는 브래그 스택(Bragg stack)으로, 적층된 구조의 굴절률의 주기적인 차이에 의해 특정한 파장 영역 대의 빛을 반사할 수 있고, 이러한 반사 파장은 외부 자극에 의해 시프트(Shift)되어 반사색이 변환되는 구조체를 의미한다. 구체적으로, 구조체 각각의 층의 경계에서 빛의 부분 반사가 일어나게 되고, 이러한 많은 반사파가 구조적으로 간섭하여 높은 강도를 갖는 특정 파장의 빛이 반사될 수 있다. 이때, 외부 자극에 의한 반사 파장의 시프트는, 층을 형성하는 물질의 격자 구조가 외부 자극에 의해 변화함에 따라 산란되는 빛의 파장이 변화되면서 일어나게 된다. 이러한 광결정 구조체는 굴절률 및 두께의 조절을 통하여 광학적 특성이 제어될 수 있고, 별도의 기재 또는 기판 상에 코팅된 코팅막 형태로, 혹은 프리 스탠딩 필름의 형태로 제조될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 광결정 구조체는 제1 폴리머를 포함하는 저굴절률층 및 제2 폴리머를 포함하는 고굴절률층이 교대로 적층된 색변환부; 및 상기 색변환부의 상부 표면에 코팅된 코팅부를 포함한다.
- [0034] 상기 저굴절률층은 상기 고굴절률층 대비 상대적으로 굴절률이 낮은 층이다.
- [0035] 본 발명의 광결정 구조체는 다색의 백색광이 입사되면, 각각의 층 경계면에서 입사광의 부분 반사가 일어나게 되고, 이렇게 부분 반사된 빛들의 간섭에 의해 하나의 파장으로 집중된 반사 파장(λ)에 따른 색을 나타낸다. 상기 광결정 구조체의 반사 파장(λ)은 하기 식 1에 의해 결정될 수 있다:
- [0036] [식 1]
- [0037]
$$\lambda = 2(n_1 \cdot d_1 + n_2 \cdot d_2)$$
- [0038] 상기 식에서, n_1 및 n_2 는 각각 저굴절률층의 굴절률 및 고굴절률층의 굴절률을 의미하고, d_1 및 d_2 는 각각 저굴절률층 및 고굴절률층의 두께를 의미한다. 따라서, 후술하는 제1 및 제2 폴리머의 종류, 저굴절률층 및 고굴절률층의 두께 및 저굴절률층 및 고굴절률층의 총 적층 수를 조절하여 원하는 반사 파장(λ)을 구현할 수 있다.
- [0039] 이러한 광결정 구조체의 반사 파장은, 외부 자극에 의해 광결정 구조체 내에 포함된 상기 제1 폴리머 및/또는 제2 폴리머의 팽윤(swelling)에 의하여 구조체의 반사 파장이 시프트되게 된다. 상기 제1 폴리머 및/또는 제2 폴리머가 팽윤되면 각각의 굴절률층의 결정 격자 구조가 변하여 각각의 층 경계면에서 산란되는 빛의 형태가 변

하기 때문이다. 즉, 시프트된 반사 파장(λ')에 의해 광결정 구조체는 변환된 색을 나타내게 되고, 이러한 광결정 구조체의 색변환에 의하여 외부자극의 존재 여부를 확인할 수 있다. 특히, 광결정 구조체의 반사 파장(λ)과 시프트된 반사 파장(λ')이 가시광선 영역인 380 nm 내지 760 nm 범위 이내인 경우, 광결정 구조체의 색변환은 육안으로 용이하게 확인 가능하다.

- [0040] 이하, 도 1을 참조하여 본 발명의 일 구현예에 따른 광결정 구조체(100)의 개략적인 구조에 대하여 설명한다.
- [0041] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 광결정 구조체(100)는 저굴절률층(121) 및 고굴절률층(122)이 교대로 적층된 색변환부(120)를 포함한다.
- [0042] 저굴절률층(121)은 저굴절률(n_1)을 나타내는 제1 폴리머를 포함하고, 상기 고굴절률층(122)은 고굴절률(n_2)을 나타내는 제2 폴리머를 포함한다.
- [0043] 저굴절률(n_1)과 고굴절률(n_2)은 상이할 수 있다. 그 차이는 예컨대 0.01 내지 0.5일 수 있다. 구체적으로, 그 차이는 0.05 내지 0.3, 보다 구체적으로 0.1 내지 0.2일 수 있다. 이러한 굴절률간의 차이가 클수록 광결정 구조체의 광 밴드갭이 커지므로, 상술한 범위 내에서 굴절률간의 차이를 조절하여 원하는 파장의 빛이 반사되도록 제어할 수 있고, 굴절률은 후술하는 폴리머의 종류를 변경하여 조절 가능하다.
- [0044] 상기 저굴절률(n_1)은 1.3 내지 1.6이고, 상기 고굴절률(n_2)은 1.51 내지 1.8일 수 있다. 상기 색변환부(120)는 기판(110) 상에 저굴절률층/ 고굴절률층/ 저굴절률층/ 고굴절률층/ 저굴절률층/ 고굴절률층이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [0045] 저굴절률층은 두께가 예를 들어, 5 내지 100nm이고, 고굴절률층은 두께가 예를 들어, 50 내지 150nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 상술한 범위로 두께를 조절하여, 광결정 구조체의 반사 파장을 조절할 수 있다. 각 굴절률층의 두께는 폴리머 분산액 조성물 내 폴리머의 농도 또는 분산액 조성물의 코팅 속도를 달리하여 조절 가능하다.
- [0047] 또한, 도 1에서는 총 4층으로 구성된 색변환부(120)를 포함하는 하나의 광결정 구조체(100)만을 도시하나, 상기 색변환부(120)의 총 적층수가 이에 한정되는 것은 아니다. 예컨대 상기 저굴절률층과 상기 고굴절률층의 총 적층수는 4 내지 30 층일 수 있다. 상술한 범위로 적층된 구조체일 경우에, 각각의 층 경계면에서 반사된 빛들의 간섭이 충분히 일어나 외부 자극에 따른 색의 변화가 감지될 정도의 반사 강도를 가질 수 있다.
- [0048] 저굴절률층은 제1 폴리머를 포함하고 고굴절률층은 제2 폴리머를 포함하며, 제1 폴리머는 저굴절 폴리머이고 제2 폴리머는 고굴절 폴리머일 수 있다. 굴절률은 각 굴절률층에 포함된 폴리머 및 무기염에 의해 결정될 수 있다.
- [0049] 색변환부는 습도 감응형으로서, 습도의 변화에 의해 색상이 변화될 수 있다. 이는 굴절률층이 습도의 변화에 의해 팽윤되어 발생하는 굴절률 변화에 의한 것일 수 있다.
- [0050] 상대적으로 굴절률이 낮은 저굴절률층에 포함된 제1 폴리머는 다양한 모노머 유래 구조 단위를 포함할 수 있다. 예컨대 (메타)아크릴레이트계 화합물, (메타)아크릴아미드계 화합물, 비닐기 함유 방향족 화합물, 디카르복시산, 자일릴렌(xylylene), 알킬렌옥사이드, 아릴렌옥사이드, 및 이들의 유도체. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 예를 들어, 제1 폴리머는 다음의 모노머로부터 유도된 반복단위를 1종 또는 2종 이상 포함할 수 있다: 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, 이소부틸 (메타)아크릴레이트, 1-페닐에틸 (메타)아크릴레이트, 2-페닐에틸 (메타)아크릴레이트, 1,2-디페닐에틸 (메타)아크릴레이트, 페닐 (메타)아크릴레이트, 벤질 (메타)아크릴레이트, m-니트로벤질 (메타)아크릴레이트, β -나프틸 (메타)아크릴레이트, 벤조일페닐 (메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트계 모노머; 메틸 (메타)아크릴아미드, 에틸 (메타)아크릴아미드, 이소부틸 (메타)아크릴아미드, 1-페닐에틸 (메타)아크릴아미드, 2-페닐에틸(메타)아크릴아미드, 페닐 (메타)아크릴아미드, 벤질 (메타)아크릴아미드, 벤조일페닐 (메타)아크릴아미드 등의 (메타)아크릴아미드계 모노머; 스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-메톡시스티렌, o-메톡시스티렌, 4-메톡시-2-메틸스티렌 등의 스티렌계 모노머; p-디비닐벤젠, 2-비닐나프탈렌, 비닐카바졸, 비닐플루오렌 등의 방향족계 모노머; 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복시산, 2,7-나프탈렌 디카르복시산, 1,4-나프탈렌 디카르복시산, 1,4-페닐렌 디옥시페닐렌산, 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산 등의 디카르복시산 모노머; o-자일릴렌, m-자일릴렌, p-자일릴렌 등의 자일릴렌계 모노머; 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 등의 알킬렌 옥사이드계 모노머; 페닐렌 옥사이드, 2,6-디메틸-1,4-페닐렌 옥사이드 등의 페닐렌 옥사이드계 모노머 등을 사용할 수 있다.

[0051] 예컨대 제1 폴리머는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 코폴리머일 수 있다:

[0052] [화학식 2]



[0053]

[0054] 화학식 2 중, m, n 및 x는 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, m+n+x는 100 내지 2,000이다.

[0055] 화학식 2 중, m, n 및 x는 목적하는 두께 및 굴절률에 따라 적절하게 조절할 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 광결정 구조체에 포함된 제1 폴리머는 상기 화학식 2 중 m:n:x가 45:48:7인 화합물을 반복단위로 포함하는 코폴리머이다.

[0057] 저굴절률층은 무기염을 더 포함할 수 있다.

[0058] 무기염은 저굴절률층에 포함되어 색변환 광결정 구조체의 습도에 대한 검출 한계를 낮추고, 반응 감도를 개선하며, 반응 유지시간을 증가시킬 수 있다.

[0059] 무기염은 그 종류는 제한되지 않으나, 굴절률이 낮은 것이 큰 광 밴드갭의 측면에서 바람직하다. 예컨대 리튬, 마그네슘, 칼슘, 아연, 알루미늄 등의 염화물, 브롬화물, 요오드화물 등의 할로겐화물, 구체적으로 LiCl, NaCl, KCl, AlCl₃, MgCl₂, CaCl₂, LiTFSi, LiBr, NaBr, KBr, AlBr₃, MgBr₂, CaBr₂, LiI, NaI, KI, AlI₃, MgI₂ 및 CaI₂로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 무기염은 상기 예시된 범위 내에서 굴절률, 그리고 굴절률층 형성시의 분산 정도 등을 고려하여 적절히 선택될 수 있다. 예를 들어, LiCl의 굴절률은 1.662, NaCl의 굴절률은 1.5442, KCl의 굴절률은 1.4904, CaCl₂의 굴절률은 1.442이다. 무기염의 굴절률은 고굴절률층의 굴절률보다 낮을 수 있다.

[0060] 저굴절률층은 상기 제1 폴리머 및 무기염을 포함하는 분산액을 코팅/건조하여 형성된 것일 수 있다.

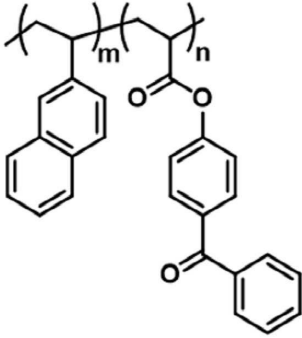
[0061] 분산액의 분산매는 제1 폴리머 및 무기염을 분산시킬 수 있는 것이라면 어느 것이든 사용 가능하며, 예컨대 에탄올, 프로판올, 부탄올, 클로로벤젠 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0062] 상대적으로 굴절률이 높은 고굴절률층에 포함된 제2 폴리머는 다양한 모노머 유래 반복단위를 포함할 수 있다. 예컨대 (메타)아크릴레이트계 화합물, (메타)아크릴아미드계 화합물, 비닐기 함유 방향족 화합물, 디카르복시산, 자일릴렌(xylylene), 알킬렌옥사이드, 아릴렌옥사이드, 및 이들의 유도체. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 예를 들어, 제2 폴리머는 다음의 모노머로부터 유도된 반복단위를 1종 또는 2종 이상 포함할 수 있다: 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, 이소부틸 (메타)아크릴레이트, 1-페닐에틸 (메타)아크릴레이트, 2-페닐에틸 (메타)아크릴레이트, 1,2-디페닐에틸 (메타)아크릴레이트, 페닐 (메타)아크릴레이트, 벤질 (메타)아크릴레이트, m-니트로벤질 (메타)아크릴레이트, β-나프틸 (메타)아크릴레이트, 벤조일페닐 (메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트계 모노머; 메틸 (메타)아크릴아미드, 에틸 (메타)아크릴아미드, 이소부틸 (메타)아크릴아미드, 1-페닐에틸 (메타)아크릴아미드, 2-페닐에틸(메타)아크릴아미드, 페닐 (메타)아크릴아미드, 벤질 (메타)아크릴아미드, 벤조일페닐 (메타)아크릴아미드 등의 (메타)아크릴아미드계 모노머; 스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-메톡시스티렌, o-메톡시스티렌, 4-메톡시-2-메틸스티렌 등의 스티렌계 모노머; p-디비닐벤젠, 2-비닐나프탈렌, 비닐카바졸, 비닐플루오

렌 등의 방향족계 모노머; 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복시산, 2,7-나프탈렌 디카르복시산, 1,4-나프탈렌 디카르복시산, 1,4-페닐렌 디옥시페닐렌산, 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산 등의 디카르복시산 모노머; o-자일릴렌, m-자일릴렌, p-자일릴렌 등의 자일릴렌계 모노머; 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 등의 알킬렌 옥사이드계 모노머; 페닐렌 옥사이드, 2,6-디메틸-1,4-페닐렌 옥사이드 등의 페닐렌 옥사이드계 모노머.

[0063] 예컨대 상기 고굴절률층에 사용되는 제2 폴리머는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 코폴리머일 수 있다:

[0064] [화학식 3]



[0065]

[0066] 화학식 3 중, m 및 n은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, m+n은 100 내지 2,000이다.

[0067] 화학식 2 중, m 및 n은 목적하는 두께 및 굴절률에 따라 적절하게 조절할 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 광결정 구조체에 포함된 제2 폴리머는 상기 화학식 3 중 m:n이 90:10인 화합물을 반복단위로 포함하는 코폴리머이다.

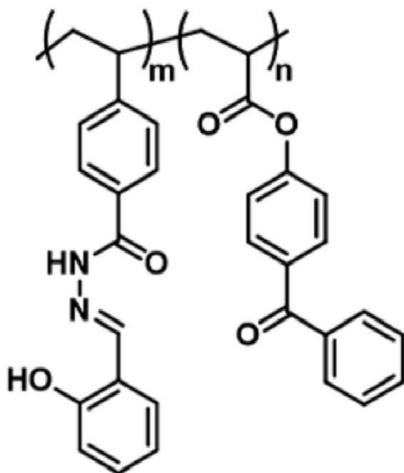
[0069] 고굴절률층은 제2 폴리머를 포함하는 분산액을 저굴절률층 상에 코팅/건조하여 형성된 것일 수 있다.

[0070] 분산액의 분산매는 제2 폴리머를 분산시킬 수 있는 것이라면 어느 것이든 사용 가능하며, 예를 들면 에탄올, 프로판올, 부탄올, 클로로벤젠 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 광결정 구조체(100)는 상기 색변환부(120)의 최상부에 소정의 형상으로 코팅된 코팅부(130)를 포함한다.

[0072] 코팅부는 제3 폴리머를 포함하고, 제3 폴리머는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함한다.

[0073] [화학식 1]



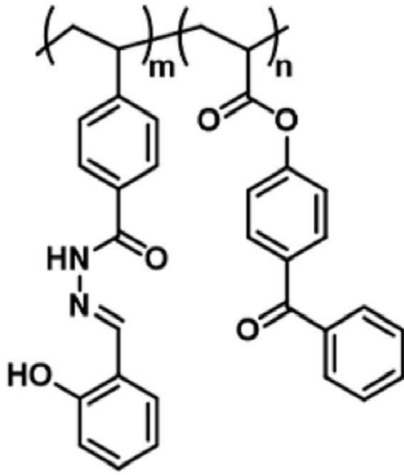
[0074]

[0075] 화학식 1 중, m 및 n은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, m+n은 100 내지 2,000이다.

[0076] 화학식 1 중, m과 n의 개수비 m:n은 4 내지 25:1일 수 있다. 예컨대 m:n은 4 내지 20:1, 5 내지 15:1 또는 8 내지 12:1일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0077] 코팅부의 두께는 10 내지 500 nm일 수 있다. 예컨대 10 내지 500 nm, 20 내지 400 nm, 50 내지 300 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0078] 제3 폴리머를 포함하는 코팅부(130)에 Al^{3+} 이 결합되어 있는 경우, 자외선 조사시 형광을 나타내며, Al^{3+} 결합이 끊어지는 경우 형광이 사라진다. 이와 같은 특성을 이용하여 구조체에 Al^{3+} 을 결합 또는 분리시킨 후 형광의 발생 유무를 확인함으로써, 코팅부가 포함된 본 발명의 광결정 구조체가 맞는지 확인할 수 있다.
- [0079] 제3 폴리머를 포함하는 코팅부(130)는 색변환부(120)의 상부 표면의 일부분에 코팅된 것일 수 있다.
- [0080] 제3 폴리머를 포함하는 코팅부(130)가 색변환부(120)의 최상부 면의 일부분에 코팅되도록 함으로써 코팅되지 않은 부분과의 높이 차이가 발생하게 되며, 이로 인해 코팅되지 않은 부분(배경부)과의 색상 차이가 발생하게 된다. 또한, 코팅부와 배경부의 색상 차이로 인해, 습도 변화에 따른 색변화도 다르게 나타난다. 즉, 이중 색상변화가 나타난다.
- [0081] 색변환부(120)의 상부 표면의 일부분에 대한 코팅은 소정의 부분에만 자외선을 조사함으로써 해당 부분의 제3 폴리머만 가교 되도록 하는 것일 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 실시예에서 색변환부의 상부 표면에 제3 폴리머 용액을 로딩하여 스핀 코팅한 후 자외선을 조사하여 코팅부가 형성되도록 하였다. 자외선 은 도 4의 a에 개시된 것과 같이 꽃 형상으로 구멍이 뚫린 검정색 포토 마스크에 조사함으로써 꽃 형상 부분만 제3 폴리머를 가교시켜 해당 부분만 코팅부가 형성되도록 하였다.
- [0085] 제3 폴리머를 포함하는 코팅부(130)는 색변환부의 습도에 따른 색상 변화에 영향을 주지 않는다. 따라서, 본 발명의 광결정 구조체는 습도 변화 및 Al^{3+} 결합 유무 모두에 감응하는 이중 감응 효과를 나타낼 수 있으며, 이러한 이중 감응 효과를 이용해 이중 보안 위조방지필름으로 사용될 수 있다.
- [0086] 본 발명은 앞서 설명한 광결정 구조체를 포함하는 위조방지필름을 제공한다.
- [0087] 본 발명의 위조방지필름은 상술한 광결정 구조체를 한 개 또는 복수 개 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 위조방지필름은 전술한 광결정 구조체를 2개 이상, 또는 2개 내지 100개 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 광결정 구조체를 이용하여 필름을 제조하는 일반적인 필름 제조 방법이라면 모두 가능한 것이고, 방법에 제한되는 것은 아니다.
- [0088] 복수 개의 광결정 구조체는 각각 독립적으로, 상술한 제1 및 제2 폴리머의 종류, 무기염의 종류, 저굴절률층 및 고굴절률층의 두께 및/또는 저굴절률층 및 고굴절률층의 총 적층 수가 동일하거나 또는 상이할 수 있다.
- [0089] 광결정 구조체는 습도가 높을수록, 즉 수분 함량이 높을수록, 장파장으로 반사 파장이 시프트될 수 있다. 따라서, 상기 광결정 구조체의 시프트된 반사 파장(λ')은 외부 자극이 없는 경우의 반사 파장(λ)에 비해 큰 값을 가질 수 있다. 따라서, 이를 포함하는 위조방지필름은 고습도에 의해 자극되는 경우에 외부 자극이 없는 경우와는 다른 색상 변환을 나타낸다.
- [0090] 또한, 상기 광결정 구조체는 색변환부의 상부 표면 일부에만 코팅부가 형성되어, 코팅부와 코팅되지 않은 배경부분(배경부)의 색상이 다르고 습도에 따른 색상 변환도 달라지므로, 이를 포함하는 위조방지필름은 습도에 따른 이중 색상 변환을 나타낸다.
- [0091] 본 발명의 위조 방지 필름은 또한 상기 광결정 구조체를 포함함으로써, Al^{3+} 를 감응할 수 있다. 상기 위조 방지 필름에 $Al(NO_3)_3$ 등의 Al^{3+} 이 포함된 용액을 분사하고 자외선을 조사하는 경우 형광이 발생하게 된다.
- [0092] 따라서, 본 발명의 위조 방지 필름은 습도 변화에 따른 이중 색상 변환 및 Al^{3+} 처리로 인한 형광 발생 유무를 확인함으로써 위변조 여부를 확인할 수 있다.
- [0093] 본 발명은 위조방지필름 제조 방법을 제공한다.
- [0094] 본 발명의 위조방지필름 제조 방법은 제1 폴리머를 포함하는 저굴절률층 및 제2 폴리머를 포함하는 고굴절률층을 교대로 적층하여 색변환부를 제조하는 단계;

- [0095] 상기 색변환부의 상부 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 제3 폴리머가 포함된 제3 분산액을 도포하는 단계; 및
- [0096] 상기 색변환부의 상부 표면 일부분에 자외선을 조사하는 단계를 포함한다:
- [0097] [화학식 1]



- [0098]
- [0099] 화학식 1 중, m 및 n은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, m+n은 100 내지 2,000이다.
- [0100] 제1 폴리머를 포함하는 저굴절률층, 제2 폴리머를 포함하는 고굴절률층, 및 이들이 교대로 적층된 색변환부는 앞서 광결정 구조체에서 설명한 것과 동일하다.
- [0101] 저굴절률층의 적층은 제1 폴리머를 포함하는 제1 분산액을 도포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0102] 제1 분산액은 제1 폴리머를 포함하는 것으로서, 제1 분산액에 사용되는 분산매는 제1 폴리머를 분산시킬 수 있는 것이라면 어느 것이든 사용 가능하며, 예를 들면 에탄올, 프로판올, 부탄올 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0103] 제1 분산액에 포함되는 제1 폴리머의 함량은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 제1 폴리머는 제1 분산액 총 중량 중 0.01 내지 5 중량%, 0.01 내지 4 중량%, 0.1 내지 5 중량%, 0.1 내지 4 중량%, 0.1 내지 3.5 중량%, 0.1 내지 3 중량%, 0.5 내지 5 중량%, 0.5 내지 4 중량%, 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.
- [0104] 제1 분산액은 무기염을 더 포함할 수 있다.
- [0105] 예를 들면 무기염은 제1 분산액 총 중량 중 1 내지 4 중량%, 1 내지 3 중량%, 1 내지 2.5 중량%, 1.5 내지 4 중량%, 1.5 내지 3 중량%, 1.5 내지 2.5 중량%, 2 내지 2.5 중량%로 포함될 수 있다.
- [0106] 제1 폴리머와 무기염의 함량비는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 1: 0.001 내지 5, 1: 0.01 내지 5, 1: 0.01 내지 4, 1: 0.01 내지 3, 1: 0.1 내지 5, 1: 0.1 내지 4, 1: 0.1 내지 3일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0107] 제1 분산액은 예를 들면 기판 또는 고굴절률층 상에 도포될 수 있다.
- [0108] 제1 분산액을 기판 또는 굴절률층 상에 도포하는 방법으로는 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 롤코팅(roll coating), 스크린 코팅(screen coating), 분무코팅(spray coating), 스핀 캐스팅(spin casting), 흐름코팅(flow coating), 스크린 인쇄(screen printing), 잉크젯(ink jet) 또는 드롭 캐스팅(drop casting) 등을 예로 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0109] 분산액을 도포한 후에는 당분야에 공지된 방법으로 분산액을 건조/경화하여 저굴절률층을 형성할 수 있다.
- [0110] 고굴절률층의 적층은 제2 폴리머를 포함하는 제2 분산액을 도포하는 단계를 포함한다.
- [0111] 상기 제2 폴리머에 대한 설명은 전술한 바와 같다.
- [0112] 제2 분산액은 제2 폴리머를 포함하는 것으로서, 제2 분산액에 사용되는 분산매는 제2 폴리머를 분산시킬 수 있는 것이라면 어느 것이든 사용 가능하며, 예를 들면 에탄올, 프로판올, 부탄올 등일 수 있으나, 이에 제한되는

것은 아니다.

[0113] 제2 분산액에 포함되는 제2 폴리머의 함량은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 제2 폴리머는 제2 분산액 총 중량 중 0.01 내지 5 중량%, 0.01 내지 4 중량%, 0.1 내지 5 중량%, 0.1 내지 4 중량%, 0.1 내지 3.5 중량%, 0.1 내지 3 중량%, 0.5 내지 5 중량%, 0.5 내지 4 중량%, 0.5 내지 3 중량%으로 포함될 수 있다.

[0114] 제2 분산액의 도포 방법으로는 앞서 예시한 방법을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 필요에 따라, 경화시에 UV 경화가 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0115] 본 발명의 위조방지필름 제조방법은 상기 색변환부의 상부 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 제3 폴리머가 포함된 제3 분산액을 도포하는 단계; 및 상기 색변환부의 상부 표면 일부분에 자외선을 조사하는 단계를 포함한다:

[0116] 제3 폴리머가 포함된 제3 분산액을 도포한 후, 상기 색변환부의 상부 표면 일부분에 자외선을 조사함으로써 해당 부분만 제3 폴리머의 가교가 일어나 코팅부가 형성되도록 할 수 있다.

[0117] 상기 색변환부의 상부 표면 일부분에 대한 자외선 조사는 소정의 형상으로 개구부가 형성된 검정색 포토마스크에 자외선을 조사함으로써 수행될 수 있다.

[0119] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0120] 재료

[0121] 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN, Aldrich, 98%)은 사용 전에 에탄올(EtOH)에서 재결정화했다. N,N-디메틸 포름아미드(DMF, 99.8%), 2-비닐나프탈렌(95%), 4-비닐피리딘(95%), 1-클로로프로판(98%), 테트라하이드로푸란(THF, 99.9%), 디-tert-부틸 디카보네이트(98.0%), EtOH(무수, 99.5%), 포름알데히드 용액(36. 5-38.0% in H₂O), 트리에틸아민(TEA, 99%), 히드라진 일수화물(98%), 질산알루미늄 비수화물(98%), 테트라-n-부틸암모늄 불화물(TBAF) 용액(1.0 M in THF), 1,3,5-트리옥산(99%)은 Aldrich에서 구입했다. 4-비닐벤조산(97.0%), 살리실 알데히드(2-하이드록시벤즈알데히드, 98.0%), 메틸에틸케톤(MEK, 99.0%), 트리플루오로아세트산(TFA, 99.0%)은 도쿄화학공업에서 구입하였다. 염화 티오닐(99.0%)은 대정주식회사에서 구입했다.

[0123] 제조예

[0124] 하기의 scheme을 통해 Quaternized P(4VP-co-BPA) (P1, P4QP-51%), P(2VN-co-BPA)(P2),

[0126] 제조예 1. Quaternized P(4VP-co-BPA) (P1, P4QP-51%)의 합성

[0127] (1) P(4VP-co-BPA) 합성

[0128] 4-비닐피리딘(5.12mL, 47.5mmol), BPA(1.32g, 5.28mmol), AIBN(0.017g, 0.106mmol)을 DMF 15mL가 담긴 Schlenk 플라스크에 혼합했다. 플라스크는 20분 동안 3번의 동결 펌프 해동 사이클과 질소 퍼징을 통해 탈산소화되었다. 중합은 오일 베스에서 70℃에서 시작하여 14시간 동안 지속한 다음 용액을 공기에 노출시켜 중단했다. 폴리머를 디에틸 에테르에 두 번 침전시키고 40℃에서 하룻밤 동안 진공 상태에서 건조시켜, P(4VP-co-BPA)를 얻었다.

[0129] ¹H NMR (300MHz, MeOD: δ [ppm]): δ = 7.81-8.45, 6.35-7.13 (4H, C-CH-CH-N-CH-CH), δ = 7.32-7.87 (9H, O-C6H4-(C=O)-C6H5), δ = 1.25-2.53 (6H, CH₂-CH-CH₂-CH-).

[0131] (2) P(4VP-co-BPA) quaternization.

[0132] P(4VP-co-BPA)(1g, 2.58mmol)와 1-클로로프로판을 서로 다른 과량(1, 2, 3, 4 mL)으로 바닥이 둥근 플라스크에 5mL의 DMF를 넣고 혼합했다. 그런 다음 용액을 질소로 10분간 퍼지한 후 오일 베스에서 50℃로 72시간 동안 교반했다. 반응에서 4분자화 폴리머를 디에틸 에테르에 두 번 침전시키고 80° C에서 하룻밤 동안 진공 상태에서 건조하여 약 1g의 갈색 고체를 생성했다. 1-클로로프로판(51%)에 대해 1: 4의 중량비로 P(4VP-co-BPA)를 반응시

켜, Quanternized P(4VP-co-BPA) (P1, P4QP-51%; Mn = 216,300 g/mol, Mw/Mn = 3.17, $n \approx 1.52$)를 얻었다.

[0133] ^1H NMR (300 MHz, MeOD: δ [ppm]): δ = 8.45-8.92 (2H CH-N+-CH) δ = 7.81-8.45, δ = 7.32-7.87 (11H, CH-C- CH, O-C6H4-(CO)-C6H5), δ = 6.35-7.13 (4H, C-CH-CH- N-CH-CH), δ = 2.27-1.59, 4.67-4.27, 1.14-0.68 (16H, CH2- CH-CH2-CH-CH-CH-, CH2-CH2-CH3).

[0135] 제조예 2. P(2VN-co-BPA)(P2)의 합성

[0136] 2-비닐나프탈렌(5g, 32mmol), BPA(0.9036g, 3.6mmol), AIBN(0.012g, 0.0721mmol)을 톨루엔 15mL이 담긴 Schlenk 플라스크에 혼합했다. 플라스크는 3번의 동결 펌프 해동 사이클을 통해 탈산소 처리한 후 30분간 질소 퍼지를 실시했다. 80℃의 오일 베스에서 24시간 동안 중합을 시작하고 용액을 공기에 노출하여 중합을 중단했다. 폴리머를 메탄올에 두 번 침전시키고 40℃에서 하룻밤 동안 진공 상태에서 건조시켜, p(2VN-co-BPA)(P2; Mn = 44,700 g/mol, Mw/Mn = 6.14, $n \approx 1.64$)를 얻었다.

[0137] ^1H NMR (300 MHz, CDC13: δ [ppm]): δ = 6.24-7.78 (16H, C10H7, O-C6H4-(CO)-C6H5), δ = 1.09- 2.26 (6H, CH2-CH-CH2-CH-).

[0139] 제조예 3. P(HBVH-co-BPA) (P3) 합성

[0140] (1) P(TBVHC-co-BPA)의 합성

[0141] P(VBH-co-BPA)의 합성에 사용하기 위해 자유 라디칼 중합 (FRP)을 통해 P(TBVHC-co-BPA) 공중 합체를 합성했다. 구체적으로 TBVHC(4.0 g, 15.25 mmol), BPA(38.8 mg, 0.154 mmol), AIBN(2.53 mg, 0.0154 mmol), 1,3,5-트리옥산(27.74 mg, 0.308 mmol), DMF(20 mL)를 슈렌크 플라스크에 첨가한 후 15분 동안 아르곤(Ar) 분위기에서 퍼징했다. 그런 다음 상기 슈렌크 플라스크를 70℃로 예열된 오일 베스에 넣고 해당 온도에서 20시간 동안 유지한 후, 슈렌크 플라스크를 실온으로 냉각시킨 다음 용액을 공기에 노출시킴으로써 반응을 냉각시켰다. 이렇게 생성된 폴리머는 반응 용액을 디에틸 에테르에 붓고 여과한 후 진공 오븐에서 30℃에서 하룻밤 동안 건조시켜 침전시켰다.

[0142] ^1H NMR(300MHz, DMSO-d6, δ in ppm): 10.00(1H, s, -NH); 8.80(1H, s, -NH); 7.50-6.50(13H, s, -ArH); 1.40(9H, s, -N(CH3)2); 2.00-1.00(6H, m, -CH2CH-).

[0144] (3) P(VBH-co-BPA)의 합성

[0145] P(TBVHC-co-BPA) (TBVHC 반복 단위당 2.0 g, 7.62 mmol)를 디클로로 메탄 (100ml)에 용해시키고, 이렇게 얻은 용액에 TFA (1.5mL)를 첨가했다. 생성된 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 교반한 다음 디에틸 에테르에 부어 조 생성물의 침전을 유발한 다음 여과하여 분리했다. 침전 과정을 두 번 반복하고 여과를 통해 분리된 고체를 진공 오븐에서 30℃에서 하룻밤 동안 건조시켜, P(VBH-co-BPA)를 얻었다.

[0146] ^1H NMR(300MHz, DMSO-d6, δ (ppm)): 10.0(1H, s, -NH); 8.8(1H, s, -OH); 7.5-6.5(17H, s, -ArH); 2.0-1.0(6H, m, -CH2CH-).

[0148] (4) p(HBVH-co-BPA) 합성

[0149] p(VBH-co-BPA) (1.0 g, 6.16 mmol) 및 2- 하이드록시 벤즈알데히드 (1.12 g, 9.24 mmol)를 둥근 바닥 플라스크에 첨가하고 THF (100ml)에 용해시켰다. 이렇게 얻은 용액을 80℃에서 환류 조건으로 하룻밤 동안 가열했다. 조 잔류물을 차가운 디에틸 에테르에 부어 순수한 생성물의 침전을 유발한 후 여과를 통해 분리했다. 동일한 방법으로 침전 과정을 두 번 반복하고, 얻어진 고체를 진공 오븐에서 30℃에서 하룻밤 동안 건조시켜, p(HBVH-co-BPA) (P3; Mn = 345,700, Mw/Mn = 1.68., $n \approx 1.55$)를 얻었다.

[0150] ^1H NMR(300MHz, DMSO-d6, δ in ppm): 10.0(1H, s, -NH); 8.8(1H, s, -OH); 7.5-6.5(17H, s, -ArH); 2.0-

1.0(6H, m, -CH₂CH-).

[0152] 실시예 1. 저굴절률층 및 고굴절률층을 교대로 적층한 색변환부 상부에 P3로 코팅한 1차원 광결정 구조체 제조

[0153] P1(1.5 wt.%)은 1-프로판올에, P2(2.5 wt.%)는 클로로벤젠에, P3(1.7%)는 MEK에 용해했다. 이 세 가지 용액 각각을 스핀 코팅하기 전에 0.45 μm PTFE 주사기 필터를 통과시켰다. 그런 다음 P1 및 P2 용액을 번갈아 가며 PET 필름에 3000rpm으로 12초 동안 스핀 코팅했다. 각 층을 도포한 후 필름을 2분간 건조시켜 용매를 제거한 다음 다음 층을 도포하기 전에 폴리머를 고정하기 위해 UVA 램프(652mJ/cm²)에서 조사된 빛에 노출시켰다. 스핀 코팅과 UVA 조사 과정을 순차적으로 반복하여 총 10개의 층(5개의 P1 층(저굴절률층)과 5개의 P2 층(고굴절률층))를 생성했다. 마지막으로 P3 폴리머 용액을 P1 및 P2 층이 교대로 적층된 코팅 기판에 스핀 코팅한 후, 꽃 형상으로 구멍이 뚫린 검은색 포토마스크를 이용해 20초 동안 자외선을 조사하였다. 그 후 EtOH로 세척하여 포토마스크로 가려져 가공되지 않은 폴리머를 용해시켜 제거하여, 최상층이 소정의 형상으로 코팅된 1차원 광결정 구조체를 얻었다(도 4의 a).

[0154] 상기 광결정 구조체의 꽃 형상의 코팅된 부분과 코팅되지 않은 배경 부분은 다른 색상을 나타냈다. 꽃 형상의 경우 30% 강도의 광자 정지 대역(PSB)이 494nm에서 관찰되었고, 배경의 경우 28% 강도의 PSB가 462nm에서 관찰되어, 타원 측정 데이터에서 477nm를 나타내는 배경 필름의 계산된 이론적 PSB와 일치했다.

[0155] 또한, 다층에서 P1 층(저굴절률층) 및 P2 층(고굴절률층)이 어디에 위치하는지 확인하기 위해 어두운 층과 밝은 층의 EELS 스펙트럼을 수집했다(도 4의 b). 여기서 어두운 층(왼쪽)의 피크는 282-341, 394-416, 527-550 eV로 각각 C, N, O에 해당하는 반면, 밝은 층의 피크는 280-338, 526-551 eV로 각각 C, O에 해당하는 것으로 나타났다. EELS 결과에 따르면 어두운 층은 N이 검출되었으므로 P1에 속하고 밝은 층은 P2에 속하는 것으로 나타났다.

[0157] 실시예 2. 코팅된 1차원 광결정 구조체의 광학적 특성 측정

[0158] 타원측정법(HORIBA Scientific, UVISEL)을 이용해 실시예 1에서 제조된 광결정 구조체의 광학적 특성을 측정하였다. P1 층(저굴절률층), P2 층(고굴절률층) 및 P3 코팅부 각각의 단일층의 두께 및 굴절률 값을 측정하였다. 도 3에 개시된 것과 같이 P1 층(저굴절률층), P2 층(고굴절률층) 및 P3 코팅부의 두께는 각각 차례대로 75, 76, 69 nm였고, 굴절률은 입사광의 파장이 650nm 일 때 각각 차례대로 1.52, 1.64 및 1.55 였다(도 3).

[0160] 실시예 3. 코팅된 1차원 광결정 구조체의 이중감응 효과

[0161] 실시예 1에서 제조한, 코팅된 1차원 광결정 구조체는 습도 변화 및 Al³⁺에 이중 감응함을 확인하였다.

[0163] (1) 습도 변화에 따른 색 변화

[0164] 상대 습도(RH) 변화에 따른 실시예 1에서 제조한 광결정 구조체(F1)의 색상 변화를 관찰하였다(도 5의 a). 색상 차별화 맵은 상대습도(RH)가 30%에서 98%까지 점진적으로 증가함에 따라 선명한 색상 전환을 명확하게 보여주었다. 코팅부의 꽃 패턴 색상은 녹색에서 빨간색으로, 코팅되지 않은 바깥쪽 배경은 보라색-파란색에서 노란색으로 변했다. 또한 꽃 패턴은 습도가 높은 환경(습도 90% 이상)에서만 밝은 주황색으로 나타났다. 도 5의 b는 꽃 패턴의 내부 영역(왼쪽)과 꽃 패턴의 배경 영역(오른쪽)의 반사율 스펙트럼을 다양한 RH 값(30%-98%)에서 기록한 것이다. 내부 영역과 배경 영역 모두 PSB의 적색 편이(각각 151 및 145nm)가 비슷하게 나타났다. 광결정 구조체(F1)의 두 영역의 반사율 강도는 물 분자(n = 1.33)가 4중화된 저굴절률 층으로 침투하여 구조체가 팽창하고 굴절률이 감소하기 때문에 RH 값에 따라 점차적으로 증가했다.

[0166] (2) Al³⁺ 처리에 따른 형광 발생

[0167] 턴 온/오프 형광 시스템을 도입하기 위해 석영 기판 위에 P3 폴리머로 제조된 단층(P3 필름)을 준비하고 형광 분광광도계를 사용하여 Al³⁺ 및 F⁻의 첨가에 대한 반응을 확인했다(도 5의 c). 관련 실험에서 깨끗한 P3 필름은

형광 방출에 눈에 띄는 변화가 없었지만, Al^{3+} 이 결합된 필름은 441nm에서 형광 방출을 나타냈다. 특히, Al^{3+} 이 결합된 필름을 0.1 M TBAF 수용액에 3분간 담가서 세척한 결과 형광이 소멸되었다. 즉, Al^{3+} 배위결합으로 인해 발생했던 강한 킬레이트화 강화 형광은 F^- 처리에 의해 유도된 Al^{3+} 탈배위로 인해 사라짐을 확인하였다(도 5의 d).

[0168] 그 후 실시예 1에서 제조된 광결정 구조체(F1)에 Al^{3+} 를 처리하고 RH에 따른 색상 전이를 모니터링하였다(도 5의 e, 상단). F1의 RH 의존적 겉보기 색상 전이는 원래의 깨끗한 F1과 유사했으며, 이는 Al^{3+} 배위가 F1의 두께와 굴절률에 거의 영향을 미치지 않았음을 나타낸다. F1에서 관찰된 바와 같이, Al^{3+} 결합된 F1의 두 영역의 RH 의존 반사율 스펙트럼은 PSB의 유사한 적색 편이를 나타냈다. 또한 60% RH에서 365nm 자외선을 조사한 F1의 시간 의존적 형광 특성을 조사했다. Al^{3+} 처리된 F1은 약한 형광 방출을 보였지만 시간이 지남에 따라 방출 강도가 점차 증가했으며(도 5의 e, 하단), 이는 단층 P1의 경우와 마찬가지로 Al^{3+} 및 F^- 처리에 의해 유도된 다층 F1의 턴온 및 턴오프 방출 스위칭이 각각 효율적으로 발생했음을 나타낸다.

[0170] 실시예 4. 코팅된 1차원 광결정 구조체의 이중감응 효과를 이용한 위조방지

[0171] 높은 위조 방지 보안을 위한 코팅된 광결정 구조체(F1)의 2단계 반응은 도 6의 a에 개략적으로 나타났다. 보안 레벨 1의 경우 F1은 사람의 입김(불기)에 반응하여 이중 색상 전환을 나타낸다. 보안 레벨 2의 경우, Al^{3+} 용액을 구조체에 분사하고 자외선(365nm)을 조사하면 구조체의 형광이 켜진다. F1이 사람의 호흡에 노출되면 수증기가 필름으로 빠르게 확산되어 P4QP-51% 층이 부풀어 오르고 필름의 PSB가 적색 편이가 발생한다(도 6의 b). 이 밴드 이동으로 인해 꽃 패턴의 내부 영역은 녹색에서 빨간색으로, 배경은 보라색-파란색에서 노란색으로 색상이 변한다. 또한, 사람의 호흡에 따른 색상 변화의 신속성을 입증하기 위해 시간 의존적 UV-Vis 분광기 실험을 통해 사람의 호흡에 노출된 결과 F1의 팽창 역학을 조사했다(도 6의 c). 그 결과, 꽃 패턴 내부 영역의 PSB가 초기 값인 510nm에서 사람이 꽃 패턴에 입김을 불어넣은 후 7초 만에 최대 값인 약 646nm로 변화했으며, 이는 수증기가 필름으로 빠르게 확산되었기 때문인 것으로 나타났다. 그 후 수증기가 사라지면서 꽃 패턴 안쪽 영역의 PSB는 다시 초기 상태로 바뀌었다. 이 모든 과정은 15초 만에 진행되어 본 개발 시스템의 실제 적용 가능성을 입증했다. 또한, Al^{3+} 용액을 필름에 분사하고 자외선 아래에서 관찰하면 패턴의 형광이 활성화되는 턴온 형광 시스템을 도입하여 보다 높은 수준의 보안성을 제공할 수 있음을 확인하였다(도 6의 d). Al^{3+} 와 F^- 를 번갈아 가며 20회 이상 처리한 F1의 뛰어난 안정성과 재사용성은 도 6의 e를 통해 S 확인할 수 있으며, 데이터에 따르면 손상이나 박리가 발생하지 않은 것으로 나타났다.

[0173] 실시예 5. 색변환부의 일부분 코팅을 통한 이중색상 변화 구현

[0174] 저굴절률층 및 고굴절률층이 교대로 적층된 색변환부의 최상부의 일부분만 튜립 형상(패턴)으로 코팅한 광결정 구조체(도 7의 a, 상단) 및 최상부 전체를 코팅하고 그 위에 특정 패턴(KRICT)의 접착 테이프를 붙인 광결정 구조체(도 7의 a, 하단)를 제조하였다. 여기서 튜립 패턴 코팅은 튜립 모양의 검정 포토 마스크를 사용하여 위에서 설명한 UV 고정화 공정을 통해 제조되었다. 한편, KRICT 패턴이 적용된 구조체는 상부 코팅된 1차원 광결정 구조체를 KRICT 패턴이 잘린 접착 테이프 조각으로 직접 덮어 제조했다(도 7의 a, 하단). 도 7의 b 왼쪽에서 볼 수 있듯이 RH 값이 30%에서 98%로 증가함에 따라 튜립 패턴으로 코팅한 구조체는 이중 색상 변화(튜립은 녹색에서 주황색으로, 배경은 보라색-파란색에서 녹색으로)를 보인 반면, KRICT 및 UOU 패턴 필름은 녹색에서 주황색으로 단일 색상 전환만 나타났다. 특히 KRICT 패턴과 UOU 패턴의 필름은 각각 148nm와 141nm의 PSB 적색 편이를 나타냈다. 또한, 제조된 구조체의 레벨 2 보안이 작동하는지를 확인하였다. 도 7의 b에서 알 수 있듯이, Al^{3+} 용액을 분사하기 전에는 각 패턴이 자외선 조사 아래에서 보이지 않지만, 분사 후에는 각 패턴이 즉시 형광을 나타냄을 확인하였다. 또한, 상기 광결정구조체는 PET 기판에 코팅되어 있기 때문에 위조 방지 목적으로 모든 품목 또는 유형의 재료(예: 가죽 또는 유리)에 부착할 수 있으며, 도 7의 c에서 볼 수 있듯이 습도가 높은 환경에서 선명한 색상 전환이 관찰될 수 있다. 실제로 이러한 필름은 종이, 유리, 금속, 먼, 가죽 등 다양한 소재에 쉽게 전사할 수 있다.

[0176] 실시예 6. 이중색상 변화 광결정 구조체 및 스마트폰 어플리케이션을 이용한 위변조 방지

[0177] 위조 방지 보안 수준을 더욱 높이기 위해 실시예 1에서 제조한 광결정 구조체와 함께 사용할 수 있는 스마트폰 어플리케이션(앱)을 구현. 도 8의 a 모식도에서 알 수 있듯이 이 앱은 색상 변경 전후의 RGB 값(보안 레벨 1)과 자외선 조사 시 숨겨진 형광 모양(보안 레벨 2)을 모두 인식할 수 있다. 2단계 보안 레벨 기능은 스마트폰 앱과 연동된 신용 카드의 F1을 사용하여 시연했다(도 8의 b). 2단계 보안 레벨 기능은 다음과 같이 수행되었다. 먼저 사용자가 스마트폰 앱을 실행하고 보안 레벨 1 메뉴를 활성화하고 다음 스마트폰 카메라로 신용 카드의 깨끗한 구조체 사진을 찍는다. 앱은 꽃 무늬 영역(녹색)과 배경 영역(보라색) 내의 RGB 값을 표시한다. 구조체를 사람의 입김에 포함된 습도에 노출시킨 후 스마트폰 카메라로 다시 한 번 사진을 찍으면 앱이 패턴 영역 내부(주황색)와 외부(녹색)의 최종 RGB 값을 표시한다. 구조체에 바람을 불어넣기 전과 후의 측정된 RGB 값이 입력된 RGB 값과 일치하면 보안 레벨 1을 통과한 것이고, 스마트폰 앱에서 보안 레벨 2가 활성화된다. 보안 레벨 2를 확인하기 위해 사용자가 신용카드에 에탄올(EtOH)에 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 용액을 분사한 후 365nm 자외선에 노출시킨다. 자외선 아래에서는 형광 꽃 무늬만 보이며, 스마트폰 앱을 통해 인식할 수 있다. 인증에 성공하면 인코딩된 보안 정보(이 경우 "100% 정품")가 표시된다.

[0178] 즉, 본 발명의 이중색상 변화 광결정 구조체 및 스마트폰 어플리케이션을 이용함으로써, 보다 정확하고 편리하게

[0179] 위변조 여부를 판별할 수 있음을 확인하였다.

부호의 설명

[0181] 100: 광결정 구조체

110: 기판

120: 색변환부

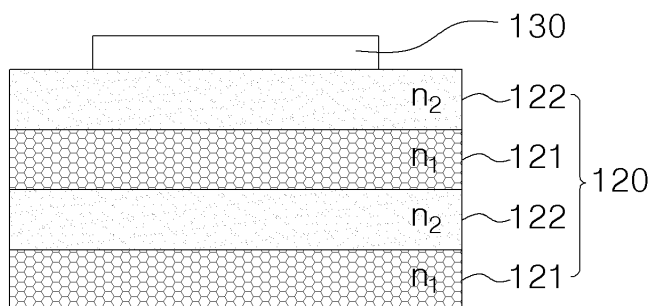
121: 저굴절률층

122: 고굴절률층

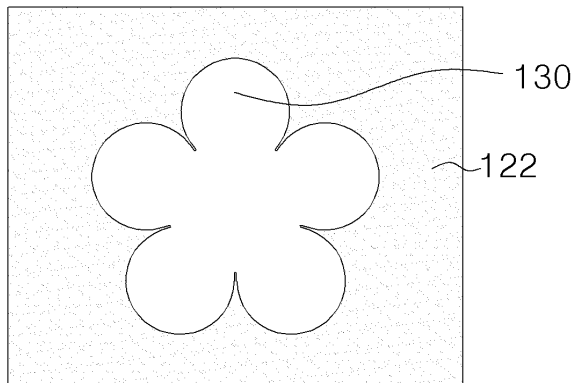
130: 코팅부

도면

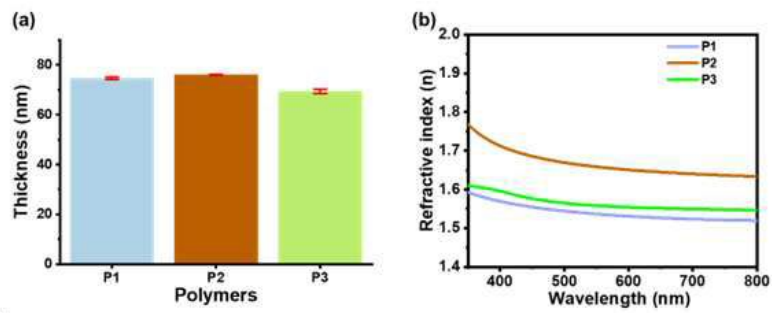
도면1



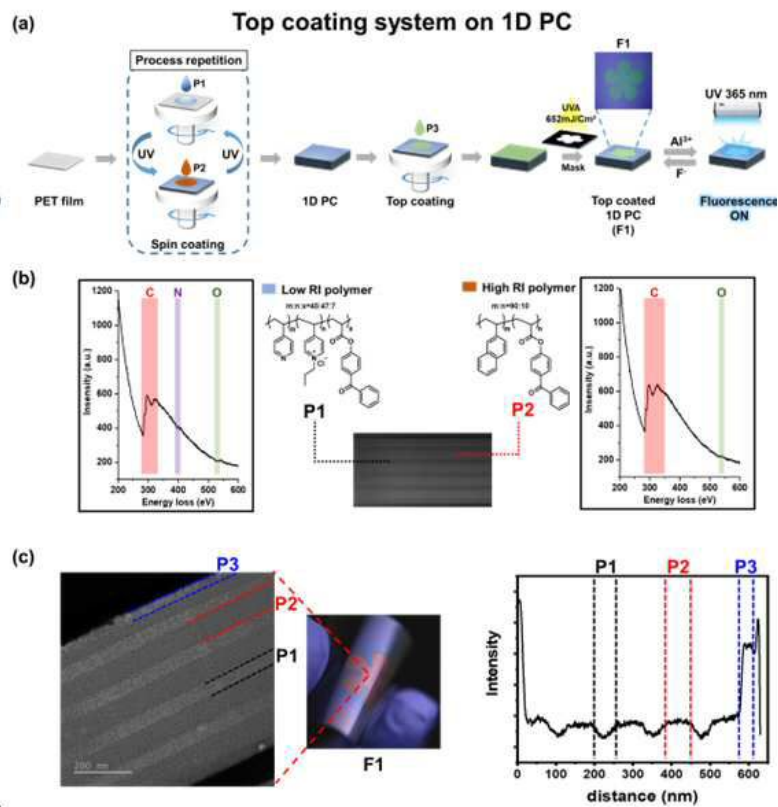
도면2



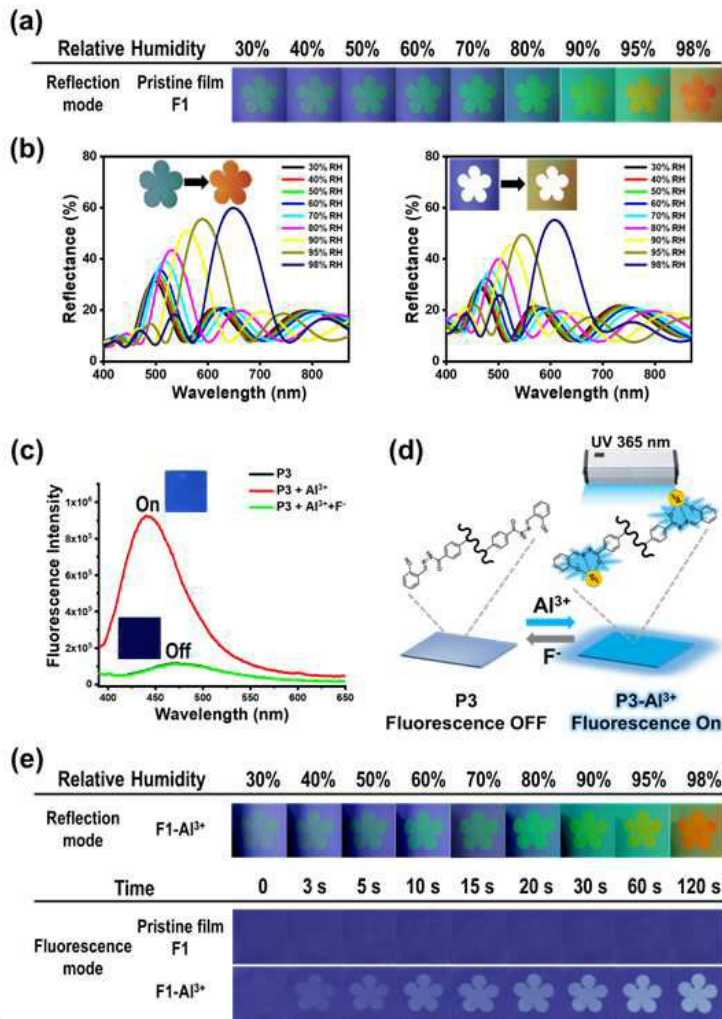
도면3



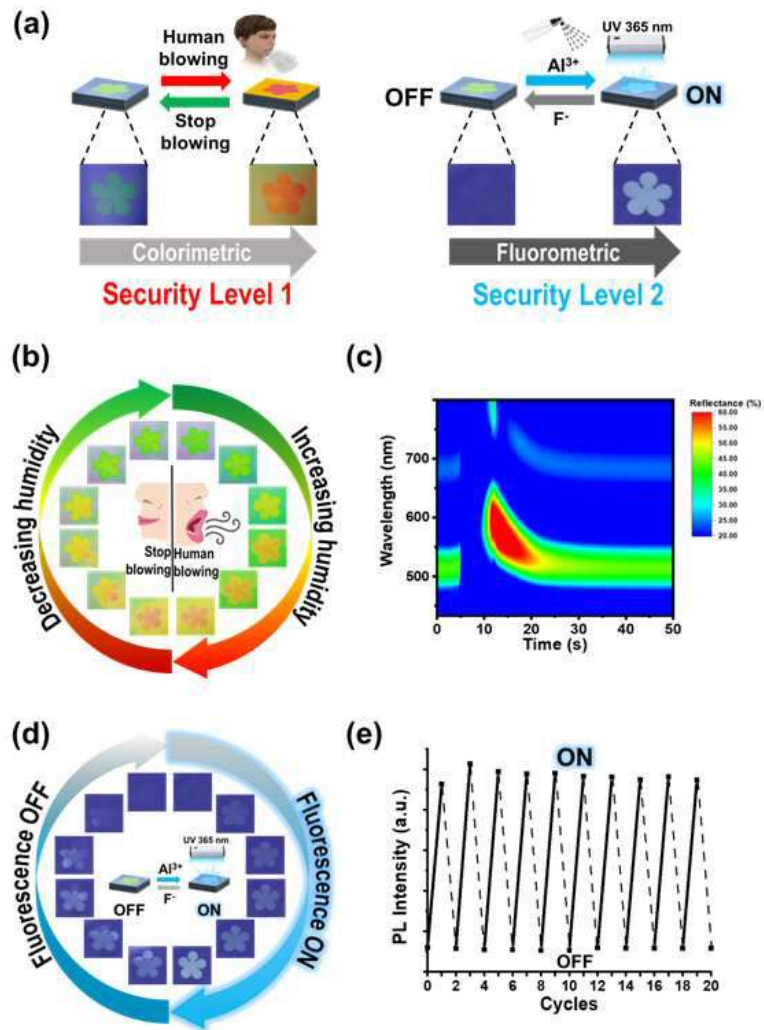
도면4



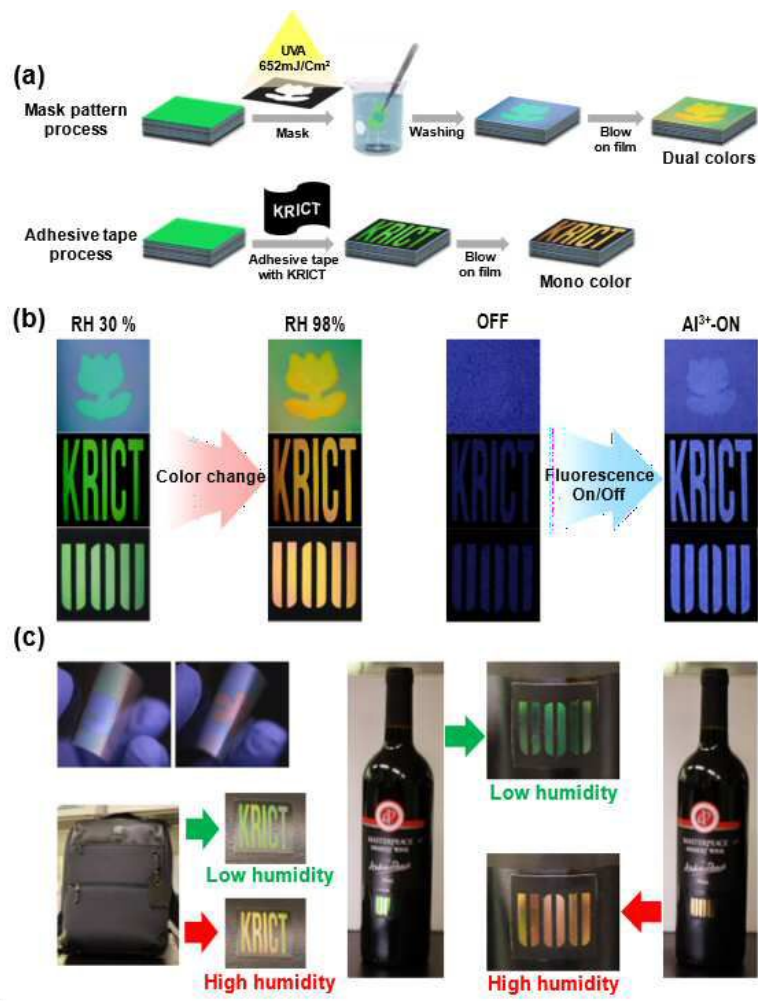
도면5



도면6



도면7



도면8

