(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113039492 B
(45)授权公告日 2022.09.16

(21)申请号 202080006010.X
(22)申请日 2020.07.28
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113039492 A
(43)申请公布日 2021.06.25
(30)优先权数据
10-2019-0101827 2019.08.20 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.04.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2020/009916 2020.07.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/033937 KO 2021.02.25
(73)专利权人 蔚山科学技术院
地址 韩国蔚山
(72)发明人 李志硕
(74)专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限责任公司 11204
专利代理师 王达佐 洪欣
(51)Int.Cl.
*G03H 1/02*(2006.01)
*G03H 1/18*(2006.01)
(56)对比文件
CN 101568965 A,2009.10.28
CN 101568965 A,2009.10.28
JP H0553493 A,1993.03.05
JP 2007025421 A,2007.02.01
EP 2372454 A1,2011.10.05
CN 108287378 A,2018.07.17
审查员 陈本耀

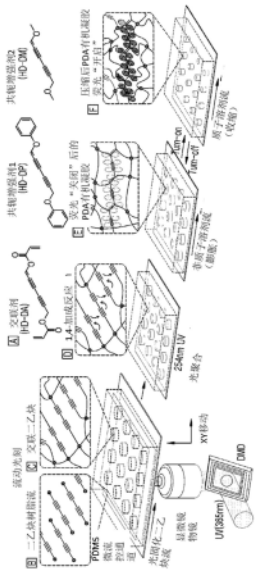
权利要求书2页 说明书8页 附图12页

(54)发明名称

利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法

(57)摘要

本发明一个侧面的利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法包括:准备包括具有周期性图案地排列的白色像素及黑色像素的递色罩的步骤;使紫外线穿过所述递色罩而使高分子实现光固化的步骤;使第一溶剂穿过所述固化的高分子的步骤;及使第二溶剂穿过所述第一溶剂所穿过的已固化高分子的步骤。



CN 113039492 B

1.一种利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法,包括:

准备包括具有周期性图案地排列的白色像素及黑色像素的递色罩的步骤;

使紫外线穿过所述递色罩而使高分子实现光固化的步骤;

使第一溶剂穿过所述固化的高分子的步骤;及

使第二溶剂穿过所述第一溶剂所穿过的已固化高分子的步骤,

所述第一溶剂为氢键能低于所述第二溶剂的溶剂,

在使所述第一溶剂穿过的步骤中,所述固化的高分子膨胀,

在使所述第二溶剂穿过的步骤中,所述固化的高分子收缩。

2.根据权利要求1所述的利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法,其中,

所述使紫外线穿过所述递色罩而使高分子实现光固化的步骤利用基于数字微镜装置的曝光装置。

3.根据权利要求1所述的利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法,其中,

所述高分子包含选自由聚二乙炔、丙烯酸多缩乙二醇双酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯及聚氨酯丙烯酸酯构成的组的一种以上。

4.根据权利要求1所述的利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法,其中,

所述高分子还包括共轭添加剂。

5.根据权利要求1所述的利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法,其中,

所述第一溶剂包含选自由乙腈、二甲基甲酰胺、二甲亚砜及丙酮构成的组的一种以上,

所述第二溶剂包含选自由聚乙二醇、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇及水构成的组的一种以上。

6.根据权利要求1所述的利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法,其中,

所述有机凝胶包括具有周期性图案地形成的固化密度高的棒状区域及固化密度低的基质区域,

所述有机凝胶通过在溶剂交换时发生的不对称收缩,所述棒状区域及基质区域的三维折射率分布各异,光照射时表达全息图案。

7.根据权利要求1所述的利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法,其中,

在使第二溶剂穿过所述第一溶剂所穿过的已固化高分子的步骤之后,

包括再执行一次以上

使所述第一溶剂穿过的步骤;或

在执行使所述第一溶剂穿过的步骤后使所述第二溶剂穿过的步骤。

8.根据权利要求1所述的利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法,其中,

使所述第一溶剂穿过的步骤执行后,所述有机凝胶的全息图案表达被关闭,

使所述第二溶剂穿过的步骤执行后,所述有机凝胶的全息图案表达被开启。

9.根据权利要求1所述的利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法,其中,

所述递色罩的图案包括外部几何图案及在所述外部几何图案内形成的内部递色图案。

10.一种利用递色罩的全息图案表达有机凝胶结构体,利用权利要求1至9中任一项的有机凝胶的制备方法制备,

所述有机凝胶包括具有周期性图案地形成的固化密度高的棒状区域及固化密度低的基质区域,

所述有机凝胶通过在溶剂交换时发生的不对称收缩，所述棒状区域及基质区域的三维折射率分布各异，在所述棒状区域及基质区域的边界处，因散射特性的变化而表达全息图案。

# 利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及产生全息图案的有机凝胶的制备方法及利用其制备的有机凝胶。

[0002] 本发明获得题目为“用于穿戴式设备应用的高度3mm以下小巧结构的电化学式气体传感器及复合气体环境内气体分别技术开发”的课题固有号1415162282的产业通商资源部资金、题目为“利用光固化三维打印技法及原子间距离调节技法的上转换微晶复杂光波导开发”的课题固有号1345281919的教育部资金、题目为“构建用于汽车产业制造创新的3D打印机显示系统及开发基于数据的加工变形最小化控制算法”的课题固有号1711083214的科学技术信息通信部资金及“构建电化学式气体传感器用半固态电解质合成、打印工序及传感器性能评价系统”的课题固有号1711076220的环境部资金支持而完成。

## 背景技术

[0003] 全息技术并非新出现的技术，其原理早在1940年代就已被发现，之后由于激光光源的开发而发展为用于再现高画质影像的模拟全息技术。1990年代之后，随着数字技术的发展，全息领域也迎来新发展，最近，显示元件及计算领域的耀眼发展承载着从现在的眼镜式立体3DTV向全息3DTV发展的期待。另外，这种全息技术在安全产业的多样应用可能性也受到关注。

[0004] 全息技术是一种不仅可以基于波光学来拍摄和再现光的大小，而且可以拍摄、再现相位的技术，特别是最近，由于拍摄元件与光调制元件的发展，可以实现数字方式的全息拍摄、处理、再现，并正在开发应用其的多样全息技术。

[0005] 以往，工业上利用的全息图大部分是根据光学方法，将原图像在介质上记录为干涉条纹，但最近也获知了借助于利用计算机的运算而在记录面上形成干涉条纹而制作全息图的方法。

[0006] 另外，所谓“全息图”，原来是指能够再现立体图像的光学干涉条纹图案，但最近，形成衍射光栅图的称之为“类全息图”的介质取代光学干涉条纹图案而正在普及。

[0007] 而且，正如前面所说，原来的“全息图”虽然是指将物体光与参照光的光学干涉条纹记录到介质上，但最近，对于借助于衍射光栅图或散射结构图案来表现各色各样主题的介质，一般也称为“全息图”。

[0008] 目前正在利用多样的材料和方式，对接受光并散射从而能够产生这种全息图的介质进行开发。尽管如此，市场依然存在对解决这种操作方式的复杂性与所体现的全息图的简单性的要求。另外，也存在对可逆地体现全息图后使之可以消失的介质的要求。

## 发明内容

[0009] 本发明为了解决上述问题，迎合市场需要，旨在制备一种能够表达具有可逆的、多样模式的反应性的新方式的动态全息图案的有机凝胶。

[0010] 本发明的目的旨在提供一种光学特性可逆地变化的有机凝胶结构体，既能够以利用递色罩的简便方式，根据外部环境表达全息图案，也能够使所述全息图案消失。

[0011] 但是,本发明要解决的课题不限于以上提及的内容,未提及的其他课题是相应领域的普通技术人员可以从以下记载理解的。

[0012] 本发明的一个侧面提供的利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法包括:准备包括具有周期性图案地排列的白色像素及黑色像素的递色罩的步骤;使紫外线穿过所述递色罩而使高分子实现光固化的步骤;使第一溶剂穿过所述固化的高分子的步骤;及使第二溶剂穿过所述第一溶剂所穿过的已固化高分子的步骤。

[0013] 根据一个实施例,所述使紫外线穿过所述递色罩而使高分子实现光固化的步骤可以利用基于DMD(digital micromirror device:数字微镜装置)的曝光装置。

[0014] 根据一个实施例,所述高分子可以包含选自由PDA(Polydiacetylene:聚二乙炔)、PEG-DA(polyethylene glycol diacrylate:丙烯酸多缩乙二醇双酯)、HDDA(1,6-hexanediol diacrylate:1,6-己二醇二丙烯酸酯)及PUA(polyurethane acrylate:聚氨酯丙烯酸酯)构成的组的一种以上。

[0015] 根据一个实施例,所述第一溶剂可以为氢键能低于所述第二溶剂的溶剂,在使所述第一溶剂穿过的步骤中,所述固化的高分子膨胀,在使所述第二溶剂穿过的步骤中,所述固化的高分子收缩。

[0016] 根据一个实施例,所述第一溶剂可以包含选自由乙腈(ACN)、二甲基甲酰胺(dimethylformamide)、二甲亚砜(Dimethylsulfoxide)及丙酮构成的组的一种以上,所述第二溶剂可以包含选自由聚乙二醇(PEG)、甲醇(Methanol)、乙醇、异丙醇、正丁醇及水构成的组的一种以上。

[0017] 根据一个实施例,所述有机凝胶可以包括具有周期性图案地形成的固化密度高的棒状区域及固化密度低的基质区域,通过在溶剂交换时发生的不对称收缩,所述棒状区域及基质区域的三维折射率分布各异,光照射时,暴露于第二溶剂时,表达全息图案。

[0018] 根据一个实施例,在使第二溶剂穿过所述第一溶剂所穿过的已固化高分子的步骤之后,可以包括再执行一次以上使所述第一溶剂穿过的步骤;或在执行使所述第一溶剂穿过的步骤后使所述第二溶剂穿过的步骤。

[0019] 根据一个实施例,使所述第一溶剂穿过的步骤执行后,所述有机凝胶的全息图案表达会被关闭(off),使所述第二溶剂穿过的步骤执行后,所述有机凝胶的全息图案表达会被开启(on)。

[0020] 根据一个实施例,所述递色罩的图案可以包括外部几何图案及在所述外部几何图案内形成的内部递色图案。

[0021] 本发明另一侧面的利用递色罩的全息图案表达有机凝胶结构体利用本发明一个实施例的有机凝胶的制备方法而制备,所述有机凝胶包括具有周期性图案地形成的固化密度高的棒状区域及固化密度低的基质区域,所述棒状区域及基质区域通过在溶剂交换时发生的沿z轴的不对称收缩,所述棒状区域及基质区域的折射率分布各异,光照射时,在所述棒状区域及基质区域的边界处,因散射特性的变化而表达全息图案。全息图案具有作为全息图特性的全视差,将有机凝胶从中心分别向上、下、左、右、对角线方向倾斜时,表现多样形状的三维全息图案。

[0022] 本发明的能表达全息图案的有机凝胶的制备方法具有的效果是,提供一种不需要复杂的制备过程便可以制备克服了以往只能提供非可逆全息的原有全息图案体现介质的

缺点的新型全息图案体现介质的方法。

[0023] 本发明提出的有机凝胶结构体的制备方法可以利用递色罩来精巧地设计要体现的全息。

[0024] 另外,根据本发明一个实施例体现全息图案的有机凝胶结构体,由于光学特性可以根据因溶剂的交换等而造成的外部环境变化而变化,因而具有可以可逆地执行全息图案的表达及关闭的效果。

[0025] 就本发明可以提供的有机凝胶而言,我们的图案胶可逆地对外部环境作出反应,控制光的路径,从而改变光学特性,可以具有全息图案特性微观(bright field、fluorescence)地进行变化的特性。

[0026] 这些效果意味着本发明提出的制备方法及利用其制备的有机凝胶结构体可以具有可在多样的工业领域应用的通用性,特别是在以安全产业为首的广泛领域,可以以多样方式有用地利用。

## 附图说明

[0027] 图1是根据本发明一个实施例概略地显示利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法各步骤的工序图。

[0028] 图2是显示作为本发明一个实施例而利用的递色罩的图案的概略图。

[0029] 图3根据本发明一个实施例,显示了使第一溶剂(ACN)及第二溶剂(甲醇)反复变化时,利用递色罩制备的有机凝胶通过收缩而表达具有多样形状的全息图案。

[0030] 图4根据本发明一个实施例,显示了当将表达全息图案的有机凝胶从中心分别向上、下、左、右、对角线方向倾斜时转写的多样三维图案。

[0031] 图5根据本发明一个实施例,显示了使第一溶剂(ACN)及第二溶剂(甲醇)反复变化时,体现得可逆地变化的全息图案。

[0032] 图6是显示在本发明一个实施例的递色罩中,根据外部几何结构分别调节具有半色调图案(菱形、六边形及正方形)的结构体的变形,因而在收缩时发生的微摩尔纹图案(micro-moire pattern)不同的情形的照片。

[0033] 图7显示了根据递色罩的外部几何结构及内部几何结构而显示的多样全息图案特性。

[0034] 图8是暴露于非质子第一溶剂(左侧)与质子第二溶剂(右侧)后拍摄的微架构系统的亮视野显微镜(上端)及荧光显微镜图像(下端)。

[0035] 图9作为根据本发明一个实施例,可以确认随着暴露于紫外线的时间及温度的变化而变化的全息图案特性的显微镜照片,是随着2,4-hexadiyn-1,6-diacrylate的紫外线暴露时间的亮视野显微图像(图9(A))及随着紫外线暴露温度的荧光显微图像(图9(B)及图9(C))。

[0036] 图10是根据本发明一个实施例,当置换第一溶剂及第二溶剂时,比较有机凝胶中发生的细微结构的体积变化与荧光转移、不同外部溶剂种类下的荧光强度的图表。

[0037] 图11是根据本发明一个实施例,根据1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)的交联密度,显示第一溶剂与第二溶剂在溶剂置换时体现的共轭有机物细微结构的荧光强度比(甲醇/乙腈)的图表。

[0038] 图12根据本发明一个实施例，显示了不放入与放入共轭添加剂时体现的荧光强度比。

[0039] 图13是根据本发明一个实施例，拍摄不放入与放入共轭添加剂时体现的荧光强度比的显微镜图像(亮视野显微图像(上)及荧光显微图像(下))。

[0040] 图14是根据本发明一个实施例，根据第一溶剂及第二溶剂的氢键能(α)，显示在溶剂置换时，PDA有机凝胶的细微结构的幅度不同的多样动态光学及荧光细微图案的显微镜图像。

## 具体实施方式

[0041] 下面参照附图，详细说明本发明的实施例。在说明本发明方面，当判断认为对相关公知功能或构成的具体说明可能不必要地混淆本发明要旨时，则省略其详细说明。另外，本说明书中使用的术语作为为了适宜地表现本发明的优选实施例而使用的术语，会因使用者、运用者的意图或本发明所属领域的惯例等而异常。因此，对本术语的定义应以本说明书通篇内容为基础作出。各图中提示的相同附图标记代表相同的构件。

[0042] 在通篇说明书中，当提到某构件位于另一构成“上”时，不仅是某构件与另一构件相接的情形，也包括在两个构件之间还存在其他构件的情形。

[0043] 在通篇说明书中，当提到某部分“包括”某构成要素时，这意味着并非排除构成要素，而是可以还包括其他构成要素。

[0044] 下面参照实施例及附图，对本发明的碳化钽涂覆材料进行具体说明。但是，并非本发明限制于这种实施例及附图。

[0045] 在本发明中，后述的全息图案不仅是从光学干涉条纹图案构成的原来的全息图案，而且意味着全部包括从衍射光栅图构成的类全息图案、从散射结构图案构成的类全息图案等的宽泛概念。

[0046] 本发明的发明人从自然界外部环境下的图案及颜色变化获得灵感，开发了一种能够表达具有可逆的、多样模式的反应性的新方式的动态全息图案的有机凝胶的制备方法。本发明是为了开发一种克服原来需要复杂制备过程、非可逆性等缺点的新概念的全息图案而进行研究的结果。

[0047] 在本发明中，为了制备能够表达全息图案的有机凝胶而可以引进递色罩(Dithering mask)。递色罩可以设计得包括白色像素和黑色像素。此时，所述递色罩按区域可以包括白色像素与黑色像素的排列、密度等图案不同的区域。例如，第一区域可以是白色像素的密度高、黑色像素的密度低，第二区域可以与之相反。例如，第一区域相比相同面积的第二区域，白色像素的个数可以形成得更多。在本发明中引进的递色罩是可以按区域细微地调节向将固化的高分子照射的光线的光量的新概念光掩模(photomask)。

[0048] 可以导入这种递色罩，利用穿过递色罩的紫外线来使高分子介质固化。

[0049] 根据一个实施例，使所述紫外线穿过所述递色罩而使高分子光固化的步骤可以利用基于DMD(digital micromirror device:数字微镜装置)的曝光装置。此时，当通过递色罩而暴露于紫外线时，可以控制按高分子的区域而照射的光量或波长。由此，可以实现高分子各区域的固化密度的控制。

[0050] 所述固化的高分子结构体可以包括固化密度相对较高的棒状部分和相对较低的

基质部分。此时，根据递色罩的事先设计，棒状部分与基质部分的图案排列可以周期性地体现。形成这种图案排列的有机凝胶结构体如果暴露于光，则可以产生全息图案。另外，根据本发明一个实施例，根据这种周期性图案排列，当暴露于第二溶剂而收缩时，可以多样地体现全息图案的形状。收缩时发生的全息图案可以是在暴露于第二溶剂时发生的。根据周期性图案排列，收缩时全息图案的形状会不同。

[0051] 图1是根据本发明一个实施例概略地显示利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法各步骤的工序图。

[0052] 下面参考图1，对本发明的有机凝胶的制备方法各步骤进行详细说明。

[0053] 本发明一个侧面提供的利用递色罩的全息图案表达有机凝胶的制备方法包括：准备包括具有周期性图案地排列的白色像素及黑色像素的递色罩的步骤；使紫外线穿过所述递色罩而使高分子实现光固化的步骤；使第一溶剂穿过所述固化的高分子的步骤；及使第二溶剂穿过所述第一溶剂所穿过的已固化高分子的步骤。

[0054] 所述递色罩可以包括多样图案。所述递色罩可以区分为第一区域及第二区域，第一区域与第二区域的像素形成图案可以不同。所述递色罩既可以追加包括图案与第一区域及第二区域中一个区域相同的第三区域，也可以追加包括图案与第一区域及第二区域中某一者不一致的第四区域。

[0055] 穿过所述递色罩的紫外线可以使所述高分子固化。此时，高分子固化的过程可以与普通的高分子固化工序类似地进行。不过，由于穿过递色罩的白色像素部分与黑色像素部分的光线的差异，高分子的特定区域出现交联，可以形成密度相对较高的棒状部分。相反，高分子的其他特定区域由于未出现交联，可以形成密度相对较低的基质部分。根据递色罩的图案化方法，所述棒状部分也可以形成得具有互不相同的密度。

[0056] 光固化过程结束后，可以向所述固化的高分子注入第一溶剂。此时，第一溶剂可以沿一个方向形成流动。第一溶剂注入后，可以在已光固化的高分子中关闭(off)全息图案表达特性。

[0057] 注入第一溶剂后，可以向所述固化的高分子注入第二溶剂而进行溶剂交换。此时，第二溶剂可以沿一个方向形成流动。第二溶剂注入后，可以在已光固化的高分子中开启(on)全息图案表达特性。

[0058] 所述第一溶剂与第二溶剂的注入可以依次进行。随着所述第一溶剂及第二溶剂的注入而关闭、开启的全息图案表达特性可以是可逆的。即，根据本发明实施例，随着溶剂交换，全息图案特性表达或关闭的变化可以在一定程度上可逆地执行。

[0059] 根据一个实施例，所述高分子可以包含选自由PDA(Polydiacetylene:聚二乙炔)、PEG-DA(polyethylene glycol diacrylate:丙烯酸多缩乙二醇双酯)、HDDA(1,6-hexanediol diacrylate:1,6-己二醇二丙烯酸酯)及PUA(polyurethane acrylate:聚氨酯丙烯酸酯)构成的组的一种以上。

[0060] 就所述高分子而言，只要是光固化并能够交联的材料均可，但作为可应用于本发明的共同特性，更优选在包括光固化功能基的高分子组中选择。

[0061] 根据一个实施例，所述高分子可以还包含共轭添加剂。

[0062] 所述共轭添加剂添加于PDA等高分子，可以执行强化全息图案特性的作用。

[0063] 作为一个示例，可以还包含HD-DA、HD-DP、HD-DM或三种中两种以上的发光添加剂。

通过还包含这种发光添加剂,全息图案可以更鲜明地体现。DA-HD是包含作为光固化功能基的二丙烯酸酯的分子,同时还包括二乙炔功能基,是可以通过254nm UV聚合而生成PDA(Polydiacetylene:聚二乙炔)的分子。另外,HD-DP和HD-DM虽然不包含光固化功能基,但包含二乙炔基,可以增大共轭效率(conjugation efficiency),增加发光强度。

[0064] 根据一个实施例,所述第一溶剂可以为氢键能低于所述第二溶剂的溶剂,在使所述第一溶剂穿过的步骤中,所述固化的高分子可以膨胀,在使所述第二溶剂穿过的步骤中,所述固化的高分子可以收缩。

[0065] 所述第一溶剂及第二溶剂可以优选在氢键能的差异在某种程度以上的溶剂组中分别选择。

[0066] 下表1显示了Kamlet-Taft溶剂化变色参数。显示了水、甲醇、正丁醇、PEG 200、乙腈、DMSO的氢供体,氢受体及双极性/极化性。

[0067] 【表1】

[0068]

| 溶剂 | 氢供体（$\alpha$） | 氢受体（$\beta$） | 双极性/极化性（$\pi^*$） |
|---|---|---|---|
| 水 | 1.17 | 0.18 | 1.09 |
| 甲醇 | 0.93 | 0.62 | 0.6 |
| 正丁醇 | 0.79 | 0.88 | 0.47 |
| PEG 200 | 0.46 | 0.65 | 0.915 |
| 乙腈 | 0.19 | 0.31 | 0.75 |
| DMSO | 0 | 0.76 | 1 |

[0069] 氢键能及氢键供体值如果不足0.2,则可以优选在第一溶剂中选择。

[0070] 使第一溶剂穿过时,固化的高分子间的π键可以形成排列良好的p轨道结构。使第二溶剂穿过时,固化的高分子间的π键可以形成扭曲的p轨道结构。

[0071] 根据一个实施例,所述第一溶剂可以包含选自由乙腈(ACN)、二甲基甲酰胺(dimethylformamide)、二甲亚砜(Dimethylsulfoxide)及丙酮构成的组的一种以上,所述第二溶剂可以包含选自由PEG、甲醇(Methanol)、乙醇、异丙醇、正丁醇及水构成的组的一种以上。

[0072] 根据一个实施例,所述有机凝胶可以包括具有周期性图案地形成的固化密度高的棒状区域(rod region)及固化密度低的基质区域(matrix region),所述棒状区域及基质区域的三维分布不同,光照射时表达全息图案。

[0073] 根据一个实施例,在使第二溶剂穿过所述第一溶剂所穿过的已固化高分子的步骤之后,可以包括再执行一次以上使所述第一溶剂穿过的步骤或在执行使所述第一溶剂穿过的步骤后使所述第二溶剂穿过的步骤。

[0074] 这种过程使得本发明的有机凝胶结构体的全息图案特性能够发生可逆的变化。

[0075] 根据一个实施例,使所述第一溶剂穿过的步骤执行后,所述有机凝胶的全息图案表达会被切断(off),使所述第二溶剂穿过的步骤执行后,所述有机凝胶的全息图案表达会被开启(on)。

[0076] 根据一个实施例,所述递色罩的图案可以包括外部几何图案及在所述外部几何图案内形成的内部递色图案。

[0077] 本发明另一侧面的利用递色罩的全息图案表达有机凝胶结构体利用本发明一个实施例的有机凝胶的制备方法而制备,所述有机凝胶包括具有周期性图案地形成的固化密

度高的棒状区域及固化密度低的基质区域,所述棒状区域及基质区域通过在溶剂交换时发生的不对称收缩,所述棒状区域及基质区域的三维分布各异,因而折射率分布各异,因此,光照射时,在所述棒状区域及基质区域的边界处,因散射特性的变化而表达全息图案。

[0078] 根据一个实施例,所述有机凝胶可以对外部环境变化作出反应,光学特性可逆地进行变化。

[0079] 通过所述第一溶剂及第二溶剂间的溶剂交换方式,本发明的有机凝胶的全息图案表达特性被切断或体现,这种变化可以是可逆的。

[0080] 根据一个实施例,所述有机凝胶可以具有全视差现象,通过倾斜有机凝胶,全息图案可以发生变化。

[0081] 将所述有机凝胶从中心分别向上、下、左、右、对角线方向倾斜,从而可以表达多样形状的三维全息图案。

[0082] 实施例

[0083] 下面利用附图,对作为本发明实施例而制备的全息图案表达有机凝胶的特性进行更详细说明。

[0084] 图2是显示作为本发明一个实施例而利用的递色罩的图案的概略图。

[0085] 可以确认具有既定的反复图案,包括白色像素及黑色像素。

[0086] 图3根据本发明一个实施例,显示了使第一溶剂(ACN)及第二溶剂(甲醇)反复变化时,利用递色罩(菱形、正方形、六边形、水平线及竖直线)制备的有机凝胶通过收缩而表达具有多样形状的全息图案(X、十字、星号、中纬线、轴向线)。

[0087] 图4根据本发明一个实施例,显示了当将表达全息图案的有机凝胶从中心分别向上、下、左、右、对角线方向倾斜时转写的多样三维图案。

[0088] 可以确认通过递色罩而制备的有机凝胶的全息图案具有全视差特性。

[0089] 图5根据本发明一个实施例,显示了使第一溶剂(ACN)及第二溶剂(甲醇)反复变化时,体现得可逆地变化的全息图案。

[0090] 图6是显示在本发明一个实施例的递色罩中,根据外部几何结构分别调节具有半色调图案(菱形、六边形及正方形)的结构体的变形,因而在收缩时发生的微摩尔纹图案(micro-moire pattern)不同的照片。

[0091] 图7显示了根据递色罩的外部几何结构及内部几何结构而显示的多样全息图案特性。

[0092] 显示了引进多样的外部几何结构后因此而体现的全息图案的示例,以及对变形进行程序设计的示例,即,利用两个种类的半色调图案制备递色罩,在结构体的左、右分别转写不同种类的半色调图案,当收缩时,产生由两个种类的图案合并的新的微图案。

[0093] 通过所述实施例,确认了组合外部边的长度、个数、角度以及内部半色调图案而可以形成多样的递色罩。这提示出可以在结构体中设计众多变形的可能性。通过多样的变形来体现的微图案可以扩展为众多形状,具有新方式的编码能力。判断认为,我们开发的基于递色罩的图案有机凝胶可以应用于多样的多级安全系统。

[0094] 图8是暴露于非质子第一溶剂(左侧)与质子第二溶剂(右侧)后拍摄的微架构系统的亮视野显微镜(上端)及荧光显微镜图像(下端)。

[0095] 图8的比例尺条为50μm,确认了随着溶剂交换,原来隐藏的信息UNIST字样被表达

出来。由此确认了在加密产业、防伪产业的利用可能性。

[0096] 图9作为根据本发明一个实施例，可以确认随着暴露于紫外线的时间及温度的变化而变化的全息图案特性的显微镜照片，是随着2,4-hexadiyn-1,6-diacrylate的紫外线暴露时间的亮视野显微图像(图9(A))及随着紫外线暴露温度的荧光显微图像(图9(B)及图9(C))。

[0097] 由此可以确认光聚合随着紫外线暴露时间及温度而出现的程度及全息图案体现状态。

[0098] 图10是根据本发明一个实施例，当置换第一溶剂及第二溶剂时，比较有机凝胶中发生的细微结构的体积变化与荧光转移、不同外部溶剂种类下的荧光强度的图表。可以确认，荧光强度比与有机纳米凝胶细微结构的直径成反比。

[0099] 图11是根据本发明一个实施例，根据1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)的交联密度，显示第一溶剂与第二溶剂在溶剂置换时体现的共轭有机物细微结构的荧光强度比(甲醇/乙腈)的图表。

[0100] 图12根据本发明一个实施例，显示了不放入与放入共轭添加剂时体现的荧光强度比。可以确认，放入共轭添加剂时，体现更优秀的全息图案表达特性。

[0101] 图13是根据本发明一个实施例，拍摄不放入与放入共轭添加剂时体现的荧光强度比的显微镜图像(亮视野显微图像(上)及荧光显微图像(下))。

[0102] 图14是根据本发明一个实施例，根据第一溶剂及第二溶剂的氢键能(α)，显示在溶剂置换时，PDA有机凝胶的细微结构的幅度不同的多样动态光学及荧光细微图案的显微镜图像。可以确认暴露于具有互不相同氢键能(α)的多样溶剂时所体现的多样全息图案形状。

[0103] 如上所述，根据限定的实施例和附图，说明了实施例，但只要是相应技术领域的普通技术人员，便可以从上述记载进行多样修订及变形。例如，即使所说明的技术按照与说明的方法不同的顺序执行，及/或说明的构成要素以与说明的方法不同的形态结合或组合，或由其他构成要素或均等物替代或置换，也可以达成适宜的结果。因此，其他体现、其他实施例及与权利要求书均等的内容也属于后述权利要求书的范围。

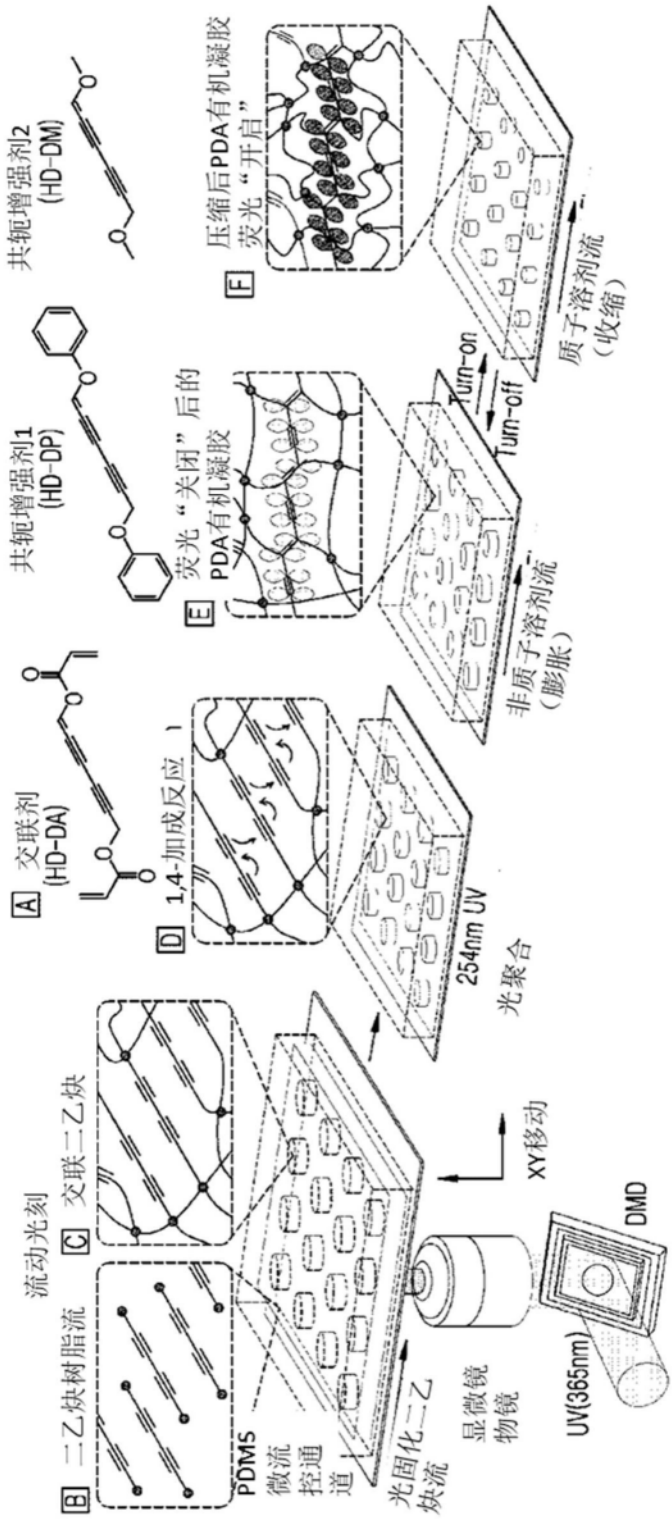

流动光刻
B 二乙炔树脂流
C 交联二乙炔
PDMS
微流控通道
光固化二乙炔
显微镜物镜
UV(365nm)
DMD
XY移动
光聚合
254nm UV
A 交联剂 (HD-DA)
D 1,4-加成反应
共轭增强剂1 (HD-DP)
E 荧光“关闭”后的PDA有机凝胶
非质子溶剂流 (膨胀)
Turn-on
Turn-off
共轭增强剂2 (HD-DM)
F 压缩后PDA有机凝胶荧光“开启”
质子溶剂流 (收缩)

图1

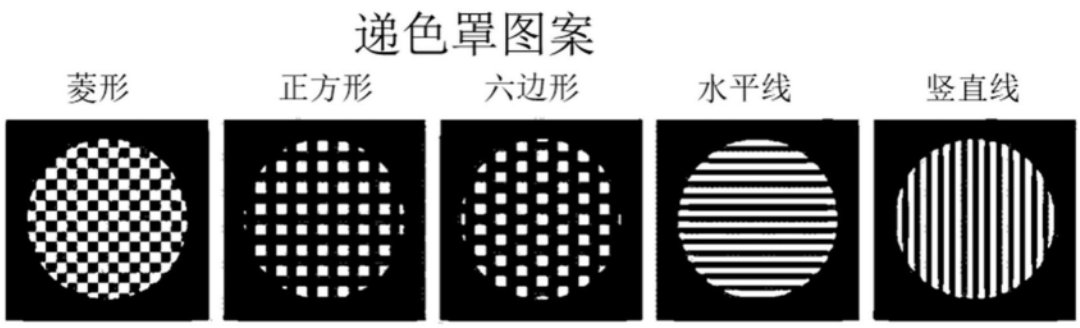



图2

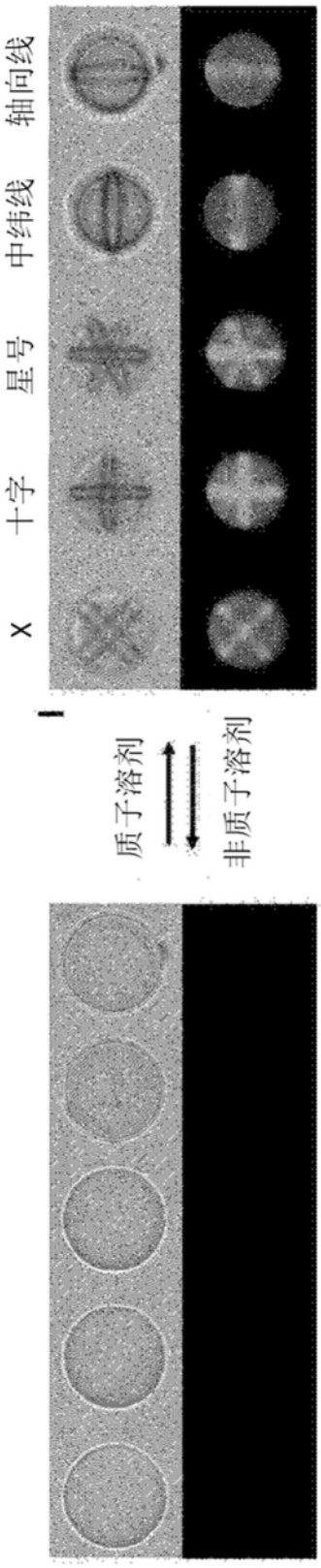



图3

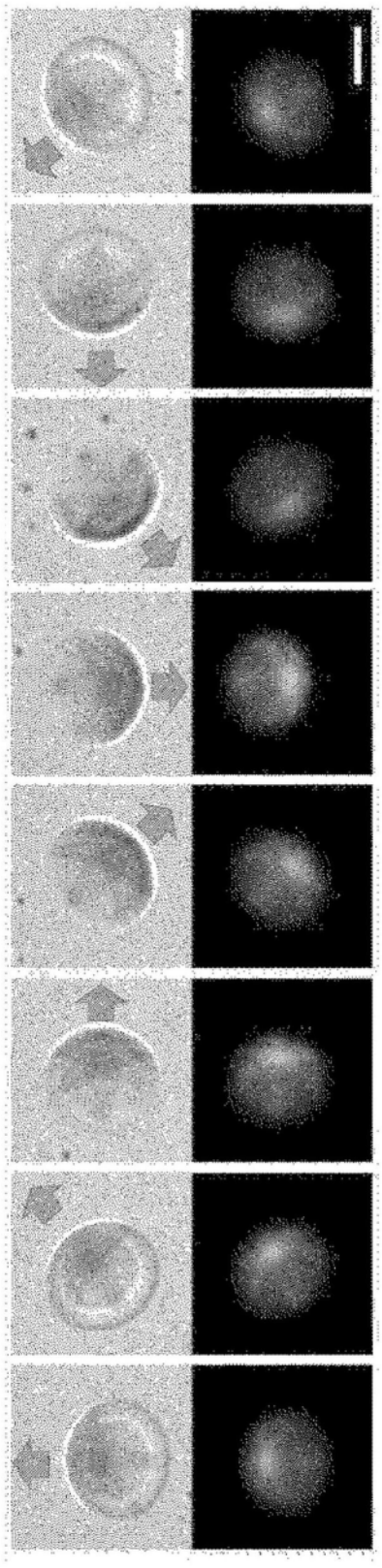


图4

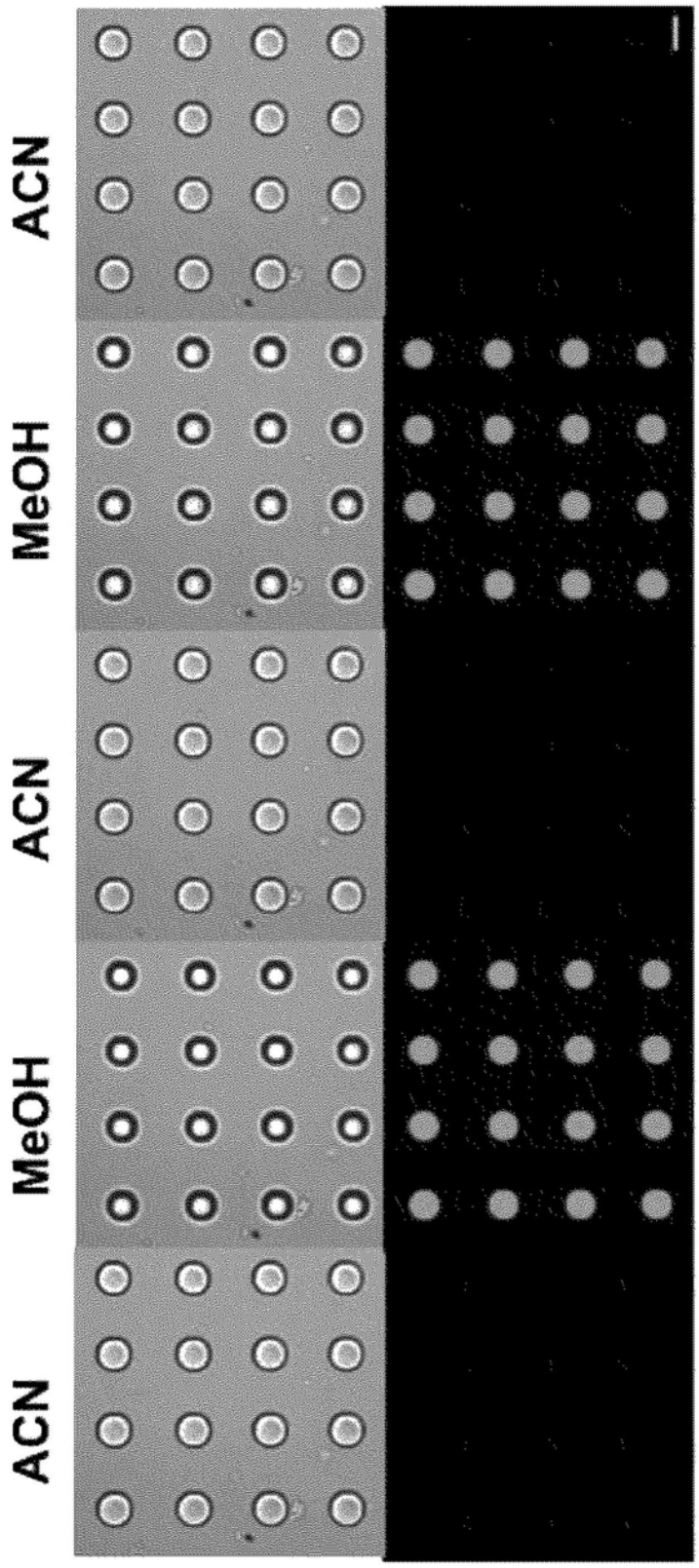



图5

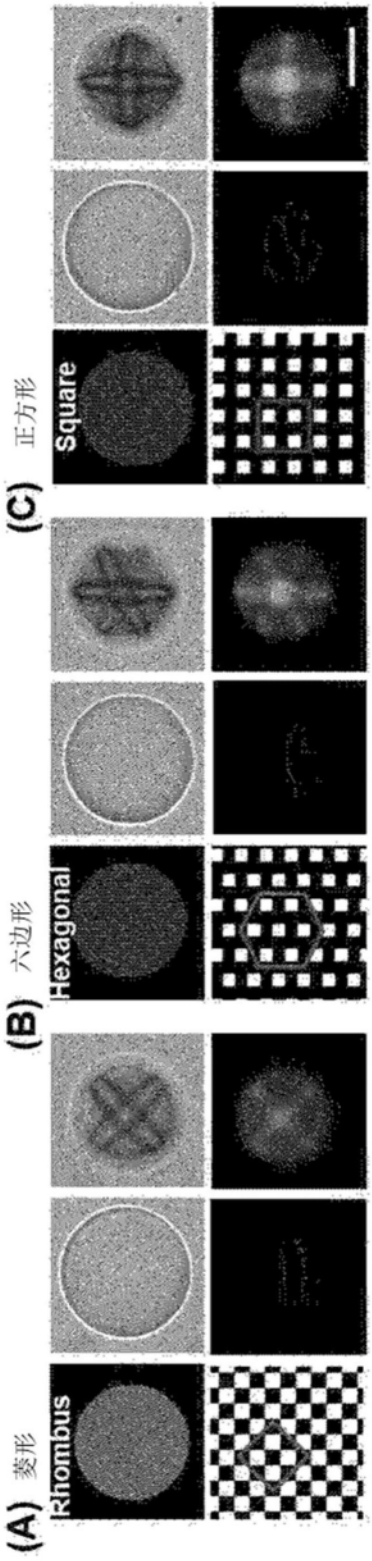



图6

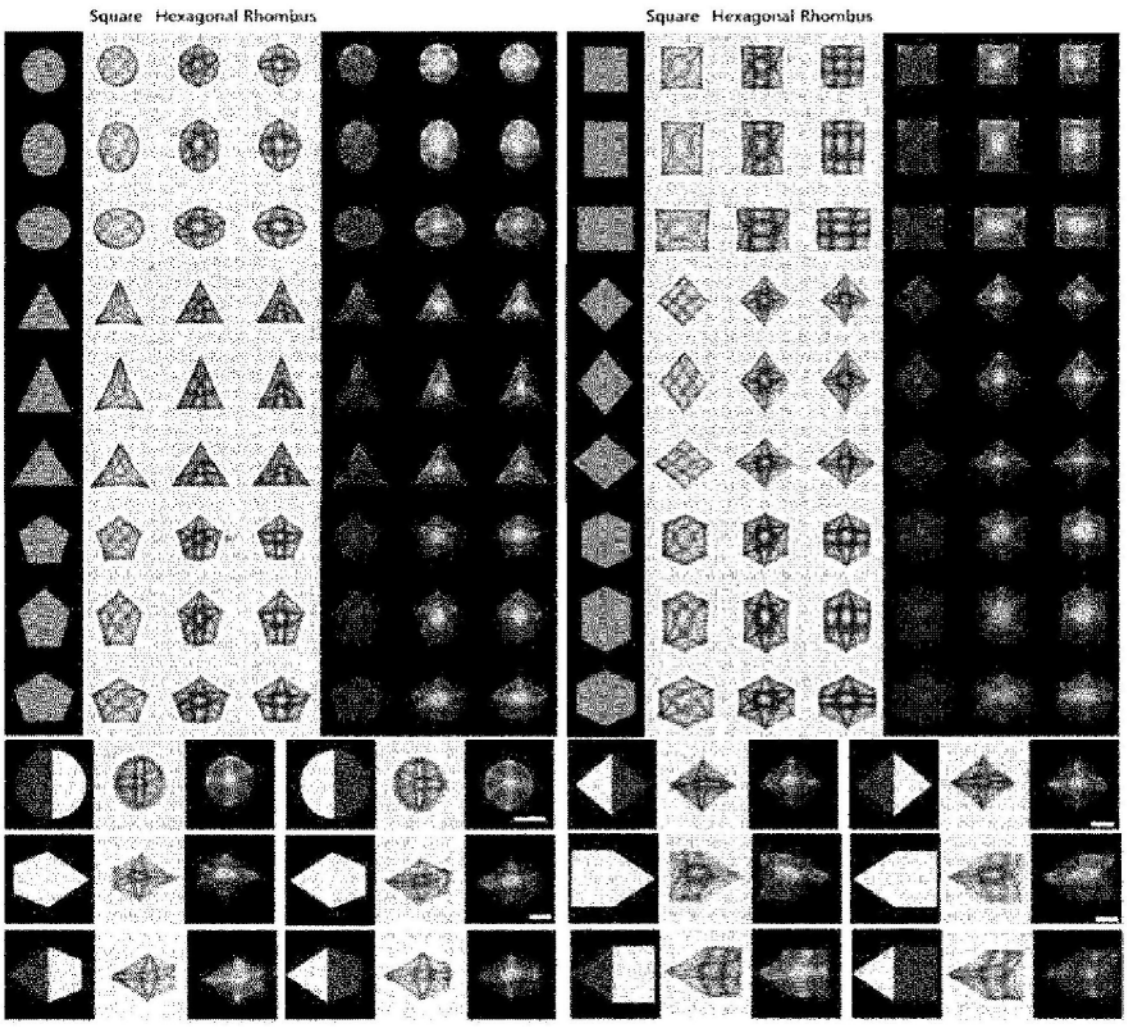



图7

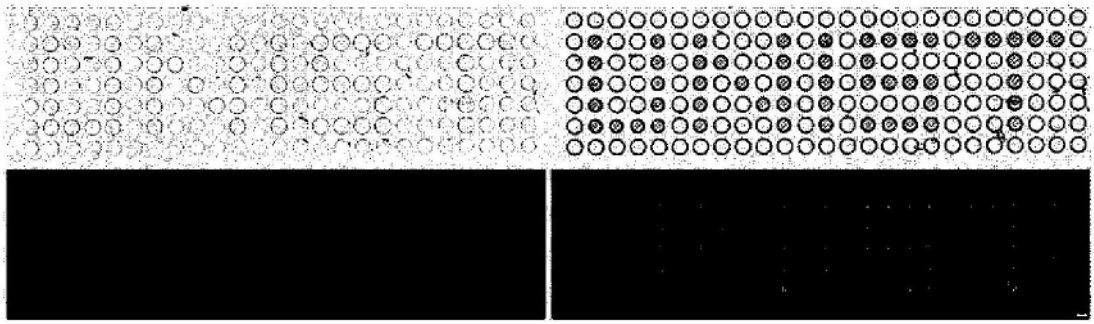


图8

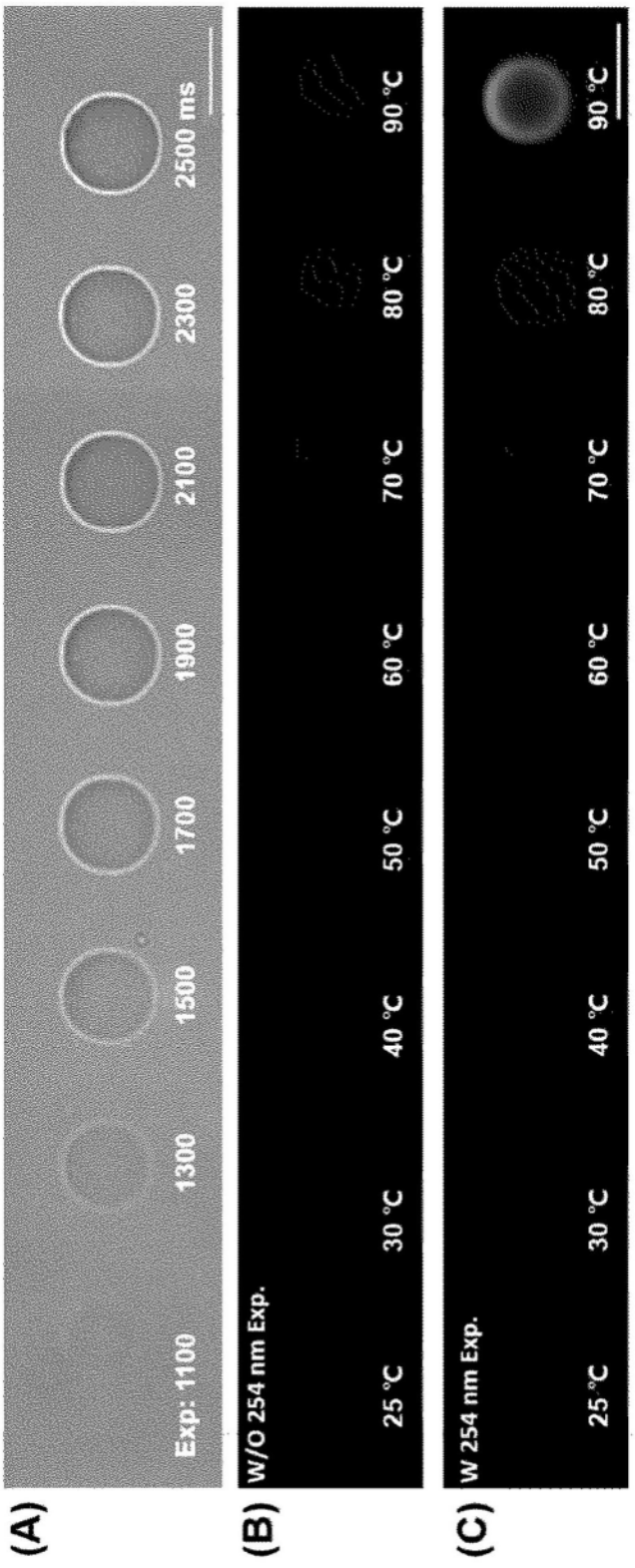

(A)
Exp: 1100
1300
1500
1700
1900
2100
2300
2500 ms
(B)
W/O 254 nm Exp.
25 °C
30 °C
40 °C
50 °C
60 °C
70 °C
80 °C
90 °C
(C)
W 254 nm Exp.
25 °C
30 °C
40 °C
50 °C
60 °C
70 °C
80 °C
90 °C

图9

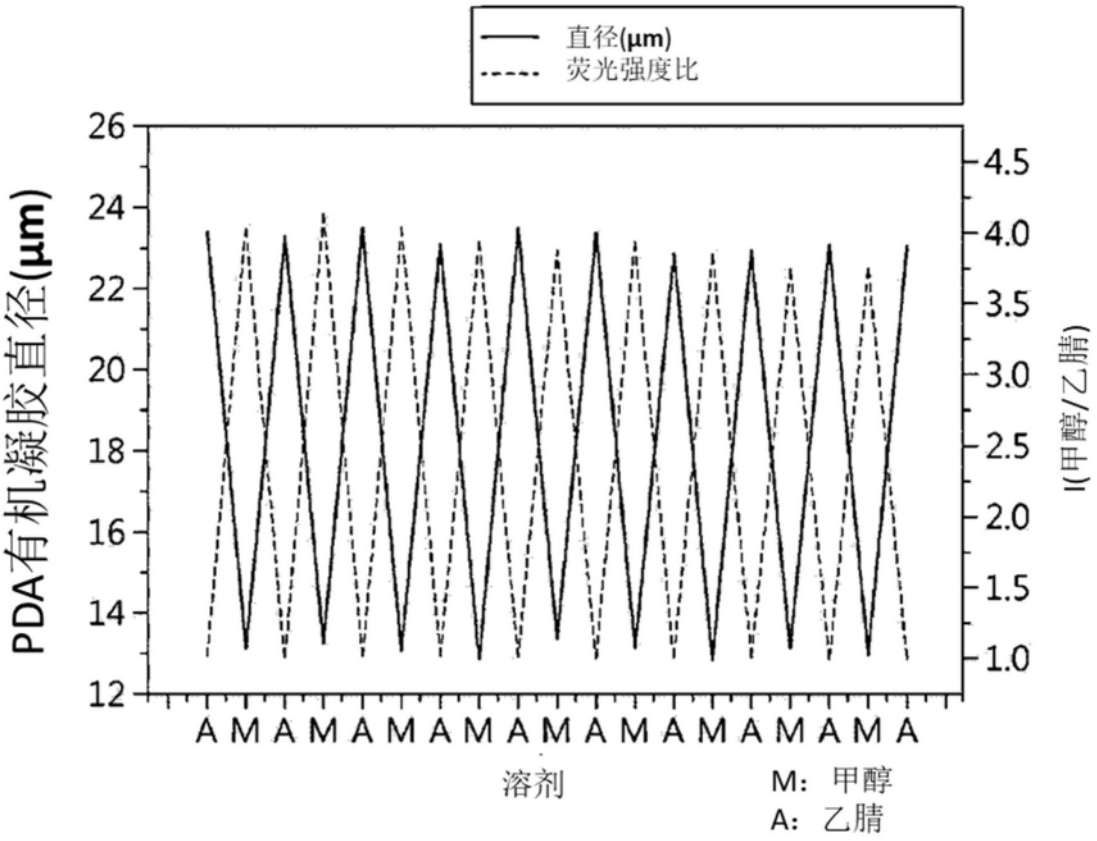

直径(μm)
荧光强度比
PDA有机凝胶直径(μm)
I(甲醇/乙腈)
26
24
22
20
18
16
14
12
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
A M A M A M A M A M A M A M A M A M A M A
溶剂
M：甲醇
A：乙腈

图10

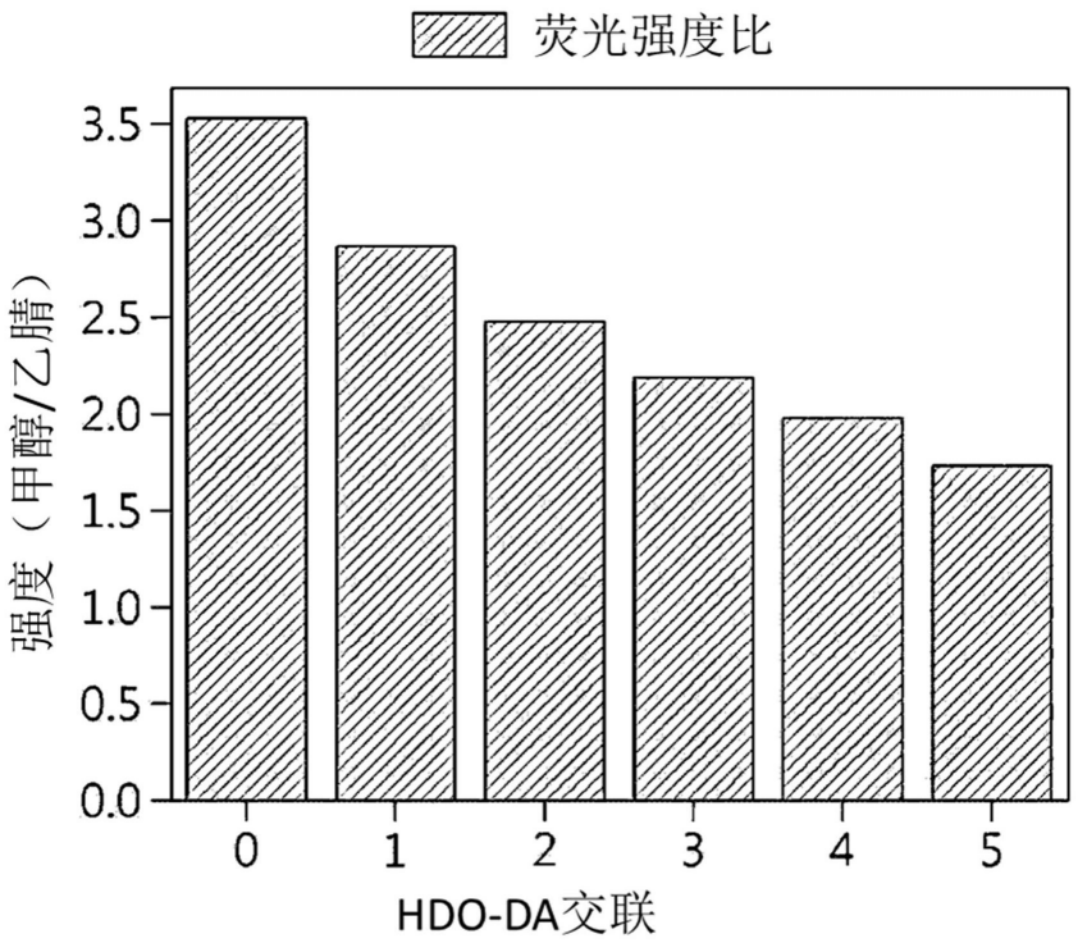



图11

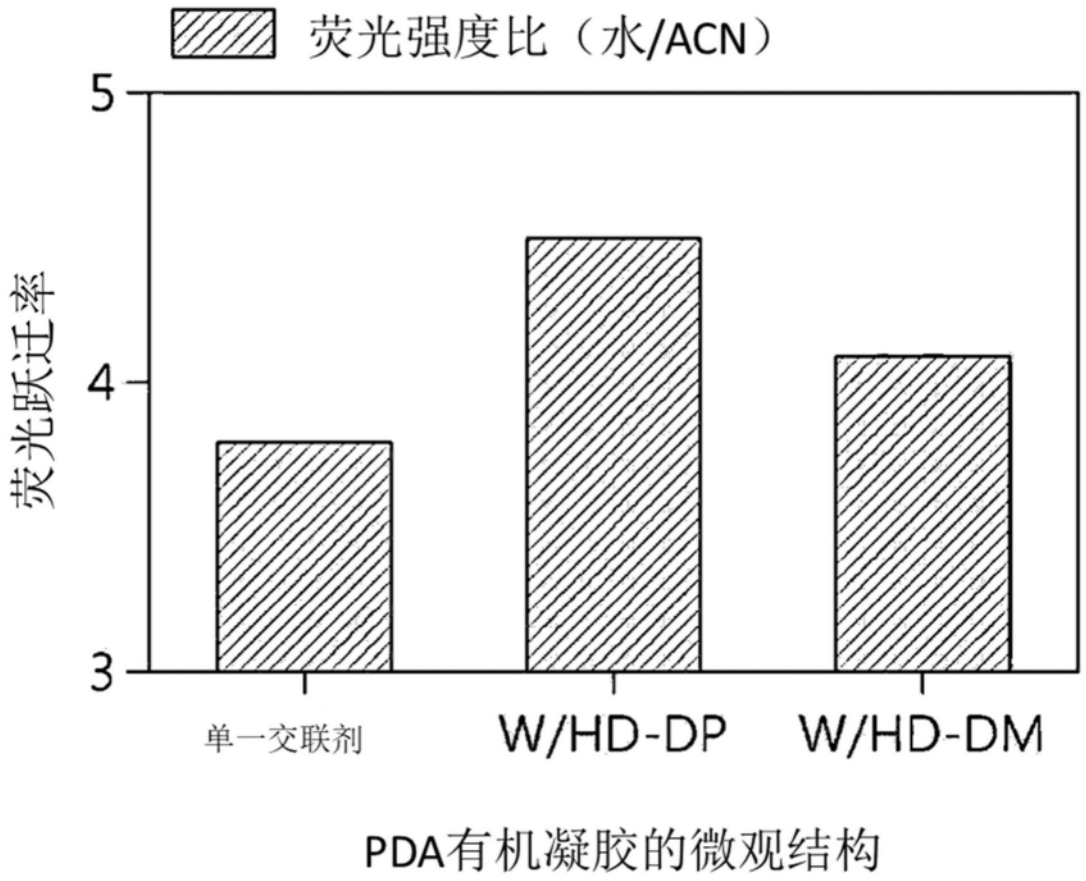

荧光强度比（水/ACN）
荧光跃迁率
5
4
3
单一交联剂
W/HD-DP
W/HD-DM
PDA有机凝胶的微观结构

图12

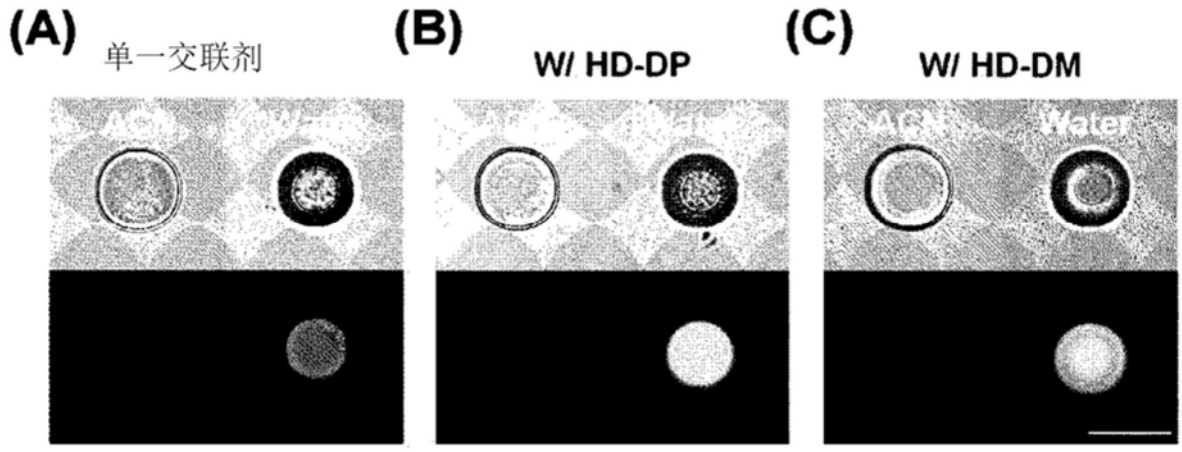

(A)
单一交联剂
(B)
W/ HD-DP
(C)
W/ HD-DM
ACN
Water

图13

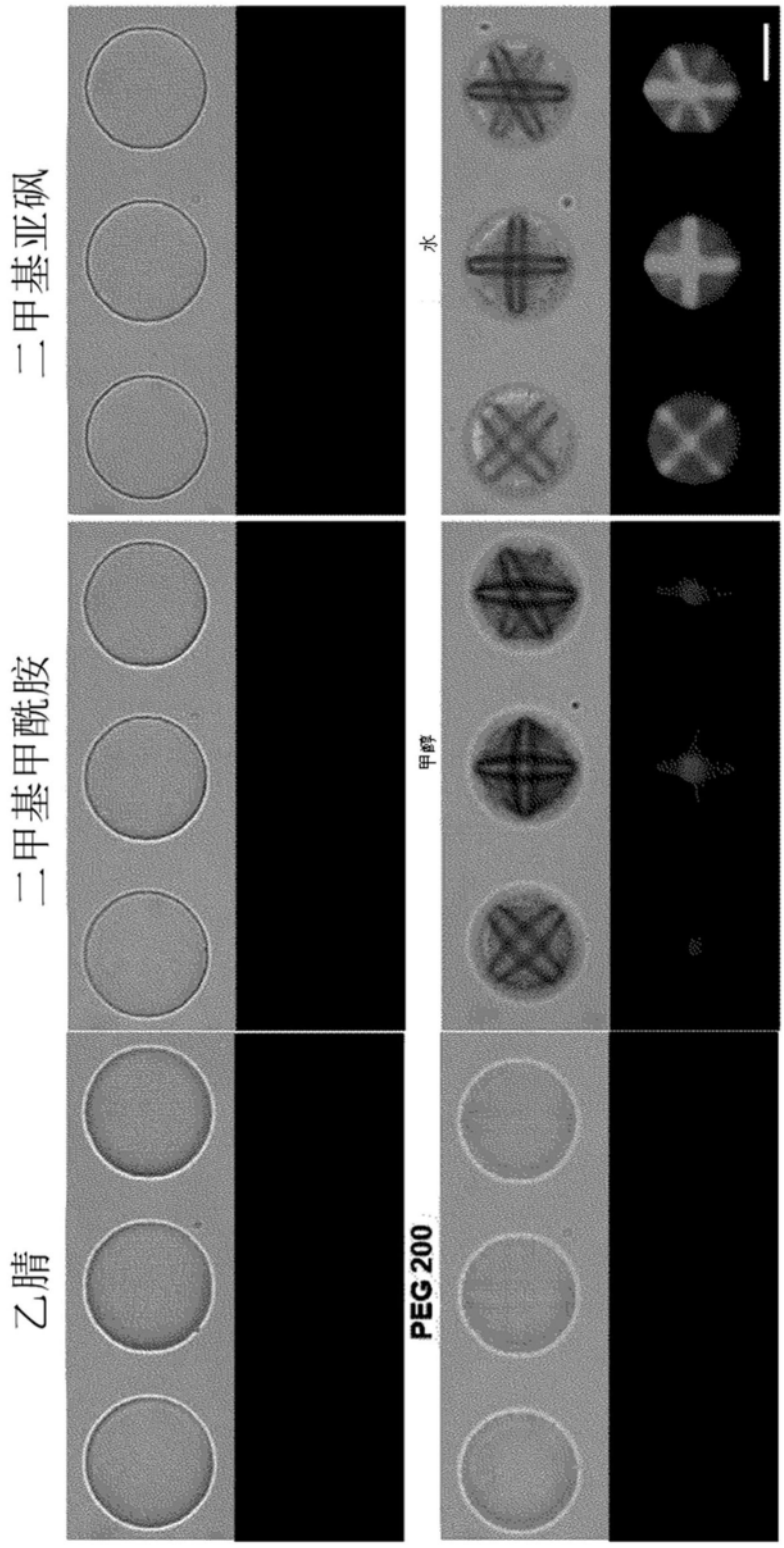



图14