(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0067064
(43) 공개일자 2025년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 5/23 (2006.01) *G02B 5/00* (2006.01)
G02B 5/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G02B 5/23 (2013.01)
G02B 5/003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0156031
(22) 출원일자 2024년11월06일
심사청구일자 2024년11월06일
(30) 우선권주장
1020230152614 2023년11월07일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
현가담
서울특별시 강남구 압구정로 151, 112동 1101호 (압구정동, 현대아파트)
모흐드 노르 시아즈와니
서울특별시 서대문구 이화여대길 52(대현동, 이화여자대학교)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

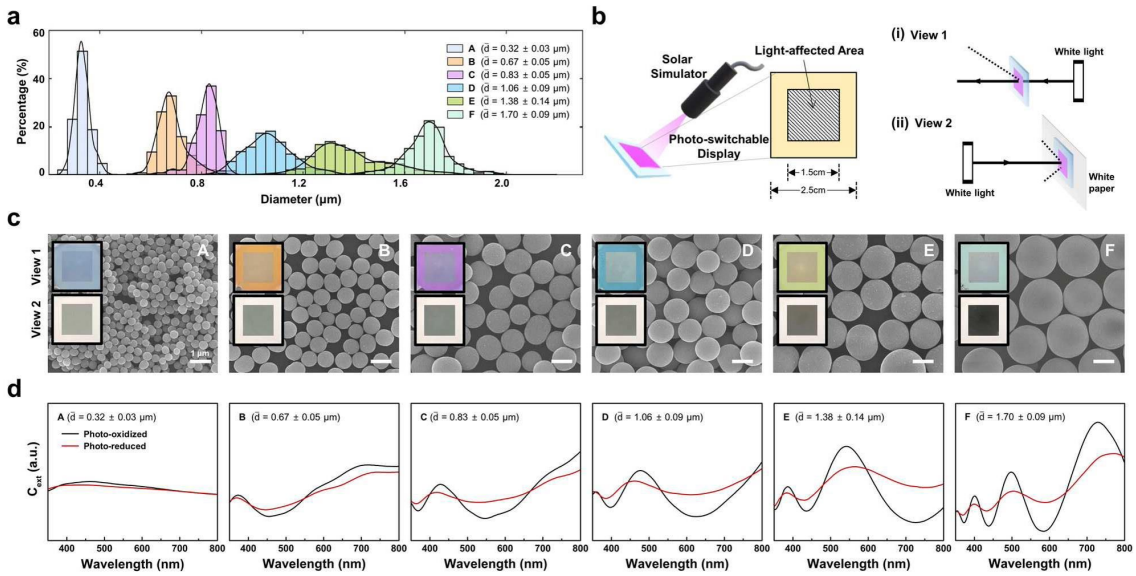
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **빛의 산란과 흡수를 조절하는 광색성 산란체**

(57) 요 약

본원은 빛의 산란과 흡수를 조절하는 광색성 산란체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
G02B 5/0226 (2013.01)
G02F 2202/14 (2013.01)
(72) 발명자
장한솔
대전광역시 서구 만년남로3번길 86-19, 202호 (만년동)
황세영
경기도 군포시 오금로 34, 379동 802호 (금정동, 삼익소월아파트)
이린
서울특별시 서대문구 연희로5길 14, 1307호 (연희동, 연희자이엘라)
김민지
충청남도 아산시 시민로422번길 25, 노블레스103동 202호 (온천동, 노블레스)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2710009584
과제번호 2020M3D1A1110522
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원
연구과제명 푸리에 역계산을 활용한 소재 형상 제어 및 광학 소자 개발
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2024.01.01 ~ 2024.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711187994
과제번호 2022R1A2C2092561
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 빛의 산란과 흡수 단면적의 동적 제어
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345374175
과제번호 2020R1A6C101B194
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국기초과학지원연구원
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 핵심연구지원센터조성지원과제(나노바이오・에너지 소재 센터)
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711189619
과제번호 2017R1A5A1015365
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 혼성계면 화학구조 연구센터
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

티타니아 마이크로스피어 및 상기 티타니아 마이크로스피어 내부에 포함되는 금속을 포함하는, 광색성 산란체로서,

상기 금속은 금속 이온 또는 금속 결정의 형태인 것인, 광색성 산란체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 이온 또는 상기 금속 결정의 형태는 가역적으로 전환되는 것인, 광색성 산란체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속 결정이 광을 흡수함으로써 상기 티타니아 마이크로스피어의 미에 산란 정도가 감소되는 것인, 광색성 산란체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 티타니아 마이크로스피어의 평균 직경은 0.1 μm 내지 2 μm인 것인, 광색성 산란체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속은 Ag, Cu, Co, Fe, Ni, Zn, Au, Pd 및 Pt에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 광색성 산란체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 금속 결정의 평균 직경은 1 nm 내지 20 nm인 것인, 광색성 산란체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 광색성 산란체는 스마트 윈도우, 디스플레이, 위조 방지 기술, 또는 광메모리에 사용되는 것인, 광색성 산란체.

청구항 8

티타니아 마이크로스피어를 포함하는 분산액에 염기성 용액을 첨가하여 pH를 조절하는 것; 및

상기 분산액에 금속염을 첨가하고 반응시키는 것

을 포함하는, 광색성 산란체의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 pH를 조절하는 것은 pH 10 내지 pH 11로 조절하는 것인, 광색성 산란체의 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 금속염의 농도는 0.005 M 내지 2 M인 것인, 광색성 산란체의 제조 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 금속염은 Ag, Cu, Co, Fe, Ni, Zn, Au, Pd 및 Pt에서 선택되는 하나 이상의 금속의 염을 포함하는 것인, 광색성 산란체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 빛의 산란과 흡수를 조절하는 광색성 산란체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 구조적 색상은 또한 광학 공명과 그로 인한 개별 나노구조의 선택적 흡수 및/또는 산란에 의해 생성된다. 귀금속 나노구조의 국소 표면 플라스몬 공명은 이러한 목적으로 가장 널리 활용되었다. 플라스모닉 나노입자의 스펙트럼 응답은 국소 표면 플라스몬 공명으로 인해 크기, 모양, 구성 및 주변 환경에 의해 조절될 수 있는 반면, 개별 플라스모닉 금속의 스펙트럼 공명은 가시광선 스펙트럼의 특정 영역만 커버하고 약한 빛 흡수를 특징으로 한다.

[0003] 이러한 단점을 극복하기 위하여, TiO_2와 플라스모닉 재료를 결합하여 플라스모닉 나노입자 및 TiO_2 표면 사이의 계면에서 확립된 강한 국소 전기장 강화로 가시광선 흡수를 제공하였다. 또한, 가시광선 범위 내의 산란 및 흡수 스펙트럼은 조정 가능하고 생생한 구조적 색상을 생성하는 기하학적 매개변수를 제어하여 조정할 수 있다. 플라스모닉 나노구조를 통합하여 산란 시스템에서 흡수와 산란을 다루는 다양한 기하학적 배열이 보고되었다. 대부분의 경우, 빛 흡수가 더 긴 파장으로 확장되고 빛 산란 특성이 증가하는 것으로 나타났다.

[0004] TiO_2-Ag 복합 재료는 최근 몇 년 동안 빛에 노출되면 가역적인 색상 변화를 수행할 수 있는 능력을 보여주는, 광색성 시스템으로서 상당한 주목을 받았다. 일반적으로 사용되는 재료는 빠른 반응 속도로 인해 유기 기반 광색성 분자(예를 들어, 스피로피란(spiropyran), 아조벤젠(azobenzene), 및 디티에닐에텐(dithienylethene)를 기반으로 하지만, 이는 안정성이 낮고 빛에 장기간 노출되면 점진적으로 분해되어 응용 분야가 제한된다. 또한, 유기 화합물과 관련된 잠재적인 독성으로 인해 안전 및 환경 문제가 발생할 수 있다. 반면 무기 재료의 광색성 특성에 대한 연구는 더 높은 열 안정성, 강도 및 내화학성을 포함하여 유기 대응품에 비해 인정된 이점에도 불구하고 일부에 국한되어왔다. 또한, 이러한 시스템의 대부분은 제한된 색상 범위를 보였으며, 단일 재료 시스템을 기반으로 하는 다색 광색성 스위치는 보고되지 않았다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Zhang, N.; Han, C.; Xu, Y.-J.; Foley Iv, J. J.; Zhang, D.; Codrington, J.; Gray, S. K.; Sun, Y. Near-Field Dielectric Scattering Promotes Optical Absorption by Platinum Nanoparticles. Nat. Photonics 2016, 10 (7), 473-482.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원은 빛의 산란과 흡수를 조절하는 광색성 산란체 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본원의 제 1 측면은, 티타니아 마이크로스피어 및 상기 티타니아 마이크로스피어 내부에 포함되는 금속을 포함하는, 광색성 산란체로서, 상기 금속은 금속 이온 또는 금속 결정의 형태인 것인, 광색성 산란체를 제공한다.

[0009] 본원의 제 2 측면은, 티타니아 마이크로스피어를 포함하는 분산액에 염기성 용액을 첨가하여 pH를 조절하는 것; 및 상기 분산액에 금속염을 첨가하고 반응시키는 것을 포함하는, 광색성 산란체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본원의 구현예들에 따른 광색성 산란체는 티타니아 마이크로스피어에 포함되는 금속의 광환원 및 광산화를 통해 산란 색상을 광색성적으로(photochromically) 조절할 수 있다. 구체적으로, 상기 마이크로스피어에 광환원을 통해 금속 결정이 형성되면, 금속 결정의 국소 표면 플라스몬 공명의 여기로 인해 가시광선 파장에서 강한 흡수가 나타나, 광 흡수를 조절하고 산란을 억제하여 결과적으로 산란 색상을 억제할 수 있다.

[0011] 본원의 구현예들에 따른 광색성 산란체를 이용하여, 단일 재료 시스템을 기반으로 광 조절 가능한 다색 광색성 시스템을 제조할 수 있으며, 이는 스마트 윈도우, 위조 방지 시스템, 광 메모리 등의 분야에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 평균 직경이 각각 0.32, 0.67, 0.83, 1.06, 1.38 및 1.70 μm인 티타니아(Titania)-Ag 복합 마이크로스피어 세트 A, B, C, D, E, 및 F의 크기 분포; (b) 태양 시뮬레이터로 조명된 광전환 디스플레이(photo-switchable display)의 개략도((ⅰ) view 1은 디스플레이를 백색 광원 앞에 배치하여 눈의 관점에서 산란된 색상을 관찰할 수 있도록 한 것이고, (ii) view 2는 흰색 종이 배경에 디스플레이를 배치하여 샘플의 어두운 정도(darkness)를 강조한 것임); (c) 티타니아-Ag 복합 마이크로스피어의 SEM 이미지(삽입도: 유리 슬라이드 상에 스핀 코팅된 입자의 광산화 및 광환원 상태에서의 (view 1) 전방 산란 색상 및 (view 2) 흡수); (d) 세트 A, B, C, D, E, F의 복합 마이크로스피어에 대한 파장의 함수로서 측정된 소멸 단면적을 나타낸 것이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 광전환 가능한 티타니아-Ag 복합 마이크로스피어의 다양한 광 조사 하에서의 특성평가 결과로서, (a) EDS 라인 스캔 분석을 갖는 TEM 단면 이미지(삽입도: 대응 STEM 이미지); (b) FESEM 이미지; (c) 명시야 광학 현미경 이미지; (d) 광산화, 광환원 및 광재산화의 세가지 상태의 티타니아-Ag 복합 마이크로스피어에 대한 X선 분말 회절 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 티타니아-Ag 복합 마이크로스피어의 산란 억제 메커니즘과 조정 가능한 광학적 특성을 나타낸 것으로서, (a) Ag 나노결정이 없는 경우(왼쪽)와 있는 경우(오른쪽) 다분산 마이크로스피어에서 발생하는 광산란을 보여주는 개략도(삽입도: 파장 530 nm에서 국소 표면 플라스몬 공명); 세트 A, C, F의 복합 마이크로스피어에 대한 파장의 함수로서 측정된 (b) 산란 단면적 및 (c) 흡수 단면적을 나타낸 것이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, $AgNO_3$ 용액의 농도가 표면 형태 및 광색성 거동에 미치는 영향을 나타낸 것으로서, (a) 0.1 M 및 0.5 M의 Ag 농도에서 노출된 티타니아의 FESEM 이미지(삽입도: 마이크로스피어로 코팅된 디스플레이의 사진); 0.005 M 내지 2.0 M의 다양한 Ag 농도로 제조된 마이크로스피어에 대한 서로 다른 광조사 하에 측정된 (b) 광색성 색상 전환(color switching) 및 (c) 측정된 소멸 단면적을 나타낸 것이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 복합 마이크로스피어의 응답 시간 및 소멸 피크 강도를 나타낸 것으로서, (a) 세트 A, (b) 세트 C, 및 (c) 세트 F의 복합 마이크로스피어의 소멸 단면 강도 변화에 대한 측정된 응답 시간; 및 (d) 세트 F의 복합 마이크로스피어에서 수득한 광환원 및 광산화의 여러 사이클에서 432 nm에서 측정된 소멸 피크 강도를 나타낸 것이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 티타니아-Ag 복합 마이크로스피어의 광산란 및 헤이즈 특성을 나타낸 것으로서, (a) 레이저 조명 하에서 입자의 산란 거동을 평가하기 위한 실험 설정; (b) 세트 A(왼쪽)와 세트 F(오른쪽)의 티타니아-Ag 복합 마이크로스피어의 광환원(위) 및 광산화(아래) 상태에서의 광산란을 보여주는 사진; (c) 세트 A 및 (d) 세트 F에 대한 파장의 함수로서 측정된 헤이즈; 및 (e) 세트 A와 세트 F 마이크로스피어 모두에서의 헤이즈 억제를 나타낸 것이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 복합 마이크로스피어를 사용한 시각적 헤이즈 제어 및 재기록 가능한 디스플레이 데모를 나타낸 것으로서, (a) 세트 F 복합 마이크로스피어의 헤이즈 변화를 보여주는 사진; (b) 스핀 코팅된 세트 B 복합 마이크로스피어에서 순차적인 쓰기 및 지우기 과정을 보여주는 일련의 이미지; 및 (c) 다색 광색성 디스플레이의 쓰기 및 지우기 과정을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0017] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0018] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0022] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0024] 본원의 제 1 측면은, 티타니아 마이크로스피어 및 상기 티타니아 마이크로스피어 내부에 포함되는 금속을 포함하는, 광색성 산란체로서, 상기 금속은 금속 이온 또는 금속 결정의 형태인 것인, 광색성 산란체를 제공한다.

[0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속은 가시광선을 포함하는 광 조사 시 광산화되어 금속 이온의 형태로 전환될 수 있고, 또는 자외선을 포함하는 광 조사 시 광환원되어 금속 결정의 형태로 전환될 수 있다.

[0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 이온 또는 상기 금속 결정의 형태는 가역적으로 전환되는 것일 수 있다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광색성 산란체에 가시광선을 포함하는 광을 조사하거나 또는 자외선을 포함하는 광을 조사함으로써 상기 금속 이온 또는 상기 금속 결정의 형태는 가역적으로 전환되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 광색성 산란체에 가시광선을 포함하는 광을 조사하면 상기 금속은 금속 이온의 형태로 전환되고, 그후, 자외선을 포함하는 광을 조사하면 상기 금속 이온은 금속 결정의 형태로 전환될 수 있다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 이온 또는 상기 금속 결정은 상기 티타니아 마이크로스피어 내부에 무작위로 및/또는 균일하게 분포된 것일 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광색성 산란체는 상기 금속이 금속 이온의 형태인 경우, 산란체로서 작동하여, 상기 티타니아 마이크로스피어의 미에(Mie) 산란 특성을 갖는 것일 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광색성 산란체는 상기 금속이 금속 결정의 형태인 경우, 상기 금속 결정이 광을 흡수함으로써 상기 티타니아 마이크로스피어의 미에 산란 정도가 감소되는 것일 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광색성 산란체는 상기 금속이 금속 결정의 형태인 경우, 금속 이온의 형태인 경우와 비교하여, 헤이즈(haze) 강도가 감소되는 것일 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 티타니아 마이크로스피어의 평균 직경은 약 0.1 μm 내지 약 2 μm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속은 Ag, Cu, Co, Fe, Ni, Zn, Au, Pd 및 Pt에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 결정의 평균 직경은 약 1 nm 내지 약 20 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광색성 산란체는 스마트 윈도우, 디스플레이, 위조 방지 기술, 또는 광메모리에 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 위조 방지 기술은 홀로그램, QR 코드, 또는 색 변환 잉크에 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 디스플레이는 재기록 가능한 디스플레이를 포함하는 것일 수 있다.

[0038] 본원의 제 2 측면은, 티타니아 마이크로스피어를 포함하는 분산액에 염기성 용액을 첨가하여 pH를 조절하는 것; 및 상기 분산액에 금속염을 첨가하고 반응시키는 것을 포함하는, 광색성 산란체의 제조 방법을 제공한다.

[0039] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 pH를 조절하는 것은 약 pH 10 내지 약 pH 11로 조절하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 염기성 용액은 NaOH, KOH, 및 NH_3에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속염의 농도는 약 0.005 M 내지 약 2 M일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속염의 농도는 약 0.005 M 내지 약 2 M, 약 0.005 M 내지 약 1 M, 약 0.005 M 내지 약 0.5 M, 약 0.005 M 내지 약 0.3 M, 약 0.005 M 내지 약 0.1 M, 약 0.01 M 내지 약 2 M, 약 0.01 M 내지 약 1 M, 약 0.01 M 내지 약 0.5 M, 약 0.01 M 내지 약 0.3 M, 약 0.01 M 내지 약 0.1 M, 약 0.05 M 내지 약 2 M, 약 0.05 M 내지 약 1 M, 약 0.05 M 내지 약 0.5 M, 약 0.05 M 내지 약 0.3 M, 약 0.05 M 내지 약 0.1 M, 약 0.1 M 내지 약 2 M, 약 0.1 M 내지 약 1 M, 약 0.1 M 내지 약 0.5 M, 또는 약 0.1 M 내지 약 0.3 M일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속염은 Ag, Cu, Co, Fe, Ni, Zn, Au, Pd 및 Pt에서 선택되는 하나 이상의 금속의 염을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제조 방법은 상기 티타니아 마이크로스피어의 표면에 형성된 금속을 제거하기 위하여 세척 단계를 추가 포함하는 것일 수 있다.

[0046] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0048] **[실시예]**

[0049] **1. 실험**

[0050] **티타니아-은 마이크로스피어의 합성**

[0051] 종래의 합성 과정에서, 나노다공성 비정질 티타니아는 초음파 처리를 통해 탈이온수에 분산하였다. 그후, 적정량의 NaOH를 혼합물에 첨가하여 pH를 10 내지 11 범위로 조정하였다. 그후, 일정량의 Ag-NO_3 용액을 티타니아 분산액에 첨가하였다. 비정질 티타니아와 Ag 이온 사이의 반응을 1시간 동안 더 유지하였다. 금속 이온이 흡착된 티타니아 입자의 침전물은 원심 분리로 수집하고, 물과 에탄올로 여러 번 세척한 다음 60℃ 오븐에서 건조하였다. 티타니아 입자 표면에서 흡수되지 않은 금속 이온을 제거하기 위해 샘플을 짧은 시간 동안 초음파 처리하여 물로 여러 번 세척하였다. 마지막으로, 샘플을 오븐에서 밤새도록 일정한 무게가 될 때까지 건조하였다. Ag 농도가 호스트 내부를 완전히 차지하는 데 필요한 최적 농도는 $AgNO_3$의 농도를 변경하여 수행하였다.

[0052] **광색성을 통한 티타니아-은 마이크로스피어의 조절(Modulation)**

[0053] 먼저, 에탄올 내의 복합 입자의 분산액을 1500 rpm 내지 3000 rpm에서 20초 내지 30초 동안 점차적으로 떨어뜨려 유리 기판 상에 스핀 코팅된 입자를 제조하였다. 그후, 태양 스펙트럼의 높은 근사치를 위한 AM 1.5 필터(HAL-320, Asahi Spectra, 350-1100 nm)가 장착된, 300 W 제논 램프가 있는 태양 모의 광원을 사용하여 기판에 가시광선 및 자외선을 조사하였다. 컷오프(cutoff) 필터는 실온에서 빛의 파장을 제어하는 데 사용되었다. 마이크로스피어의 광색성 반응과 가역성은 스핀 코팅된 샘플 기판을 1.5 x 1.5 cm^2의 면적에 서로 다른 조명 시간에 노출시켜 조사하였다. 광학적 특성은 자외선-가시광선(UV-vis) 분광기(V-760, JASCO)로 조사하였다.

[0054] **티타니아-은 마이크로스피어의 특성평가**

[0055] 마이크로스피어의 형태는 가속 전압 15kV에서 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM, JEOL, JSM-6700F)으로 조사하였다. 단면 분석은 주사 전자 현미경(SEM)이 장착된 JEOL, JIB-4601F 모델 현미경을 사용하여 수행하였다. 단면 샘플은 가속 전압 200 kV에서 투과 전자 현미경(TEM) JEOL, JEM-2100F로 조사하였다. 마이크로스피어의 X선 회절(XRD) 측정은 분당 2° 의 주사 속도로 D/Max-2000/PC 회절계(Cu Kα 방사선, 298 K)에서 수행하여 티타니아와 티타니아-은 복합 마이크로스피어의 결정 구조를 결정하였다.

[0056] **흡수 및 산란 측정**

[0057] 자체 제작한 이중 적분구 분광기는 전체 투과율, 확산 투과율, 전반사율 및 확산 반사율을 수득하여 전체 흡수 및 산란을 계산하도록 설계되었다. 20 W 텅스텐 할로겐 램프(HL-2000-FSHA, Ocean Optics)를 광원으로 사용하였다. 적분구의 보조 포트에 부착된 분광기(QE PRO, Ocean Optics)를 사용하여 350-800 nm 범위에서 분광 응답을 측정하였다. 패치 코드로 조립된 광섬유는 조명 및 판독 광섬유 역할을 하여 광원과 분광기를 연결하는데 사용되었다. 99% 분광 확산 반사 표준(Labsphere Inc.)을 기준으로 사용하였다.

[0058] **재기록 가능한 디스플레이 제작**

[0059] 재기록 가능한 디스플레이는 UV 광과 가시광선 조사 하에 유리 기판에 티타니아-은 마이크로스피어를 스핀 코팅하여 제작하였다. 10 mg mL^{-1} 티타니아-은 입자 에탄올을 초음파 처리하고 3000 rpm에서 유리 슬라이드에 스핀 코팅하였다. 포화된 색상의 입자의 단층 커버리지(coverage)가 수득될 때까지 스핀 코팅 과정을 반복하였다. 다양한 인쇄 패턴의 마스크를 투명 필름에 제조하였다. UV 광 조사 하에서 인쇄 패턴을 갖는 유리 슬라이드 코팅 샘플을 덮어 기록 공정(writing process)을 수행하였다. 마찬가지로 슬라이드 유리에 가시광선을 조사하여 지우기 공정(erasing process)을 수행하였다.

[0061] **2. 결과**

[0062] 본 발명에서는 무질서한 티타니아 마이크로스피어(titania microsphere)의 모음으로 비간섭적으로 산란된 빛을 사용하는 다색 플랫폼을 입증하고, 광-유도 산화환원 공정을 통해 Ag 나노결정을 사용하여 구조적 색상을 광색적으로 조절하는 능력을 입증하였다. UV 조사 하에서 Ag 이온은 티타니아 매트릭스에서 유발된 전자에 의해 Ag 나노결정으로 환원되었고, 이 과정은 가시광선 조사 하에서 역전되었다. Ag 나노결정은 국소 표면 플라스몬 공명의 여기로 인해 가시광선에 강한 흡수를 나타내므로, 광색성 스위칭(photochromic switching)은 Ag가 포함된 티타니아 복합 스피어의 빛 흡수를 조절하여 시스템의 소멸과 결과적으로 산란된 색상에 영향을 미친다. 이 과정에서 단일 재료 시스템을 사용하여 다양한 광전환 가능한 산란된 색상의 조절(modulation)을 입증했으며, 스마트 윈도우, 위조 방지 기술 및 광 메모리와 같은 광범위한 응용 분야에서 흥미로운 전략을 제공한다.

[0063] 본 발명에서는 티타니아-은 마이크로스피어로부터 조절 가능한 흡수 및 산란을 지원하는 효율적인 시스템을 도입하였다. 이 모델에서 복합 입자는 금속 나노결정의 강한 산란 및 흡수 특성으로 인해 코어(core) 내부에서 강한 전자기장을 지원하는 것으로 나타났다. 다공성 티타니아 마이크로스피어 내부에 매립된 은 나노입자를 기반으로 하는 새로운 구조 및 합성 공정이 용액 화학을 통해 입증되었다. 산란 및 흡수의 조절(modulation)은 광유도 산화환원 과정을 통해 광색성적으로(photochromically) 달성되었다. 또한, 단일 시스템에서 복합 스피어의 크기와 크기 분포를 제어하여 다양한 광색성 스위칭 색상을 구현하였다. 조정 가능한(tunable) 복합 마이크로스피어는 QR 코드 인식 및 재기록 가능한 디스플레이(rewritable display)를 시연하는 데 사용되었다. 광조사 시 고유한 광 반응 특성은 스마트 윈도우, 위조 방지 기술 및 광 메모리와 같은 광범위한 응용 분야에서 잠재적인 전략을 제시한다.

[0064] 본 발명의 초기 실험은 적절한 크기 분포를 선택함으로써 티타니아-Ag 복합체(Titania-Ag composite)의 다색 산란을 정확하게 구별하려고 시도하였다. 따라서, 각각 세트 A, B, C, D, E 및 F로 표시되는, 평균 직경이 0.32, 0.67, 0.83, 1.06, 1.38 및 1.70 μm인 일련의 티타니아-Ag 복합체를 쉬운 습식 화학 염기 촉매화 방법을 사용하여 제조하였다 (**도 1의 a**). 산란 및 흡수의 조절은 가시광선과 자외선을 사용하여 광색성적으로(photochromically) 수행되었다 (**도 1의 b**). 미리 제조된 티타니아-Ag 마이크로스피어는 먼저 가시광선에 노출되어 광산화 과정을 통해 완전한 흰색 입자를 생성하였다. 이 상태에서 입자는 흰색을 띠므로 산란체로서 작동한다. 그후, 마이크로스피어에 자외선을 조사하면 완전한 검은색 입자가 형성되어, 광환원 과정을 통해 흡수체(absorber) 마이크로스피어 입자가 생성된다. 광산화된 입자는 Ag의 흔적이 없으므로 티타니아로서 다뤄지고, 광환원된 입자는 티타니아 매트릭스 내부에 Ag 입자가 존재하기 때문에 티타니아-Ag로서 다뤄진다.

[0065] 일반적으로, 모든 복합 마이크로스피어 세트에서, 산란 색상은 UV 광에 노출된 영역에서 희미해졌으며, 이는 광환원이 발생했음을 시사한다. 기판을 흰색 종이 앞에서 보았을 때, 광환원된 영역이 검은색이 된 것을 분명히 볼 수 있다. 이 현상은 평균 직경이 커질수록 더욱 두드러진다. 세트의 모든 복합 마이크로스피어에서 측정된 소멸 단면은 모든 광환원 샘플에 대한 광학 스펙트럼의 감소를 보여준다 (**도 1의 d**).

[0066] FESEM 및 TEM 분석을 사용하여 마이크로스피어의 구조 분석을 추가 수행하였다 (**도 2의 a 및 b**). 복합 마이크로스피어의 광산화 및 광환원 상태에서 눈에 띄는 색상 차이를 볼 수 있는 반면, SEM 분석은 관찰 가능한 형태학적 차이가 없는 구형을 나타냈다 (**도 1의 c**). 티타니아 마이크로스피어 내부에 Ag 나노결정의 존재를 추가로 확인하기 위하여, 집속 이온 빔(focused ion beam; FIB) 밀링(milling)을 사용하여 단면 분석을 수행하였다. **도 2의 a**는 광산화, 광환원 및 광재산화 상태에서 티타니아-Ag 복합 마이크로스피어의 단면 TEM 이미지를 보여준다. 광산화 상태에서 티타니아 마이크로스피어의 내부는 깨끗했지만, UV 광조사한 후인 광환원 상태에서는 검은 점이 나타났다. EDS 원자선 스캔을 통해 검은색 응집물이 Ag 원자와 상관 관계가 있음이 확인되었다. Ag는 크기가 2 nm 내지 10 nm이고, 약 5.8 원자%로 존재하는 것으로 밝혀졌다.

[0067] 광산화 및 광환원 상태에서 XRD 분석은 대표적으로 세트 B 복합 마이크로스피어가 결정질 피크가 나타나지 않는 전형적인 비정질 스펙트럼을 제공하는 것으로 나타났다 (**도 2의 d**). 그러나, 광환원 상태에서는 $2\Theta = 38.8^\circ$ 에서 날카로운 범프(bump)가 관찰될 수 있으며, 이는 Ag(JCPDS no 65-2871)와 일치한다. 벌크(bulk) 기술로서 XRD 분석에서 제공하는 정보를 현미경 데이터와 연관시켜 작은 수의 입자에 대한 미세 관찰이 대부분의 샘플을 대표하는지 테스트할 수 있다. 이는 결정질 도메인 크기가 5 nm 미만인 입자는 넓은 피크와 낮은 신호 대 잡음비로 인해 분석이 어렵기 때문이다.

[0068] 일반적으로 광색성 거동은 색상 변화와 스펙트럼 변화(spectral variation)의 관점에서 특징지어질 수 있다. 본

발명에서 발견된 광색성 효과는 플라스몬 유도 전하 분리로서 제안될 수 있다. 이 메커니즘은 플라스몬 금속 나노입자(본원의 실시예의 경우 Ag) 및 n형 반도체 사이의 계면에서 발생한다. Ag 및 티타니아 마이크로스피어 사이의 접촉은 광 여기된 전자와 Ag 사이의 전하 분리를 일으켜 Ag의 산화환원 반응을 용이하게 한다 (**도 3의 a**).

[0069] 티타니아-Ag 마이크로스피어에 자외선을 조사하면 티타니아의 가전자대(valance band)에 있는 전자가 전도대(conduction band)로 여기되어 가전자대에 정공이 생성된다. 한편, 티타니아의 여기된 전자에 의해 Ag^+ 이온이 환원되어 Ag 나노입자가 된다. 따라서 자외선 조사 후 형성된 어두운 색은 나노다공성 티타니아 마이크로스피어에에서 증착된 Ag 나노입자로써 설명할 수 있다. 각각의 Ag 나노입자는 플라스몬 공명으로 인해 특정 파장의 빛을 흡수하기 때문에, 흡수 밴드의 특성이 가시광선 영역에 나타난다. 가시광선 하에서, 여기된 전자는 산소 분자로 전달되고, 모든 나노입자는 Ag^+ 이온으로 산화되며, 조사된 영역은 무색이 된다. 생성된 Ag 나노입자가 포어(pore)에서 제거되므로, 티타니아 마이크로스피어의 산란 색상은 원래 색상으로 돌아온다. 이 과정은 가역적이므로 산화된 Ag^+ 이온은 자외선 하에서 다시 광촉매적으로 환원될 수 있다.

[0070] 티타니아-Ag 복합 마이크로스피어의 광산란 및 흡수를 **도 3의 b 및 c**에 나타냈다. 소멸(extinction)은 산란과 흡수의 합이므로 산란과 흡수는 역관계를 보인다. 일반적으로, Ag 나노결정이 Ag 이온으로 산화될 때 산란 스펙트럼은 증가하는 반면, Ag 이온이 Ag 나노결정으로 환원되면 산란 스펙트럼은 감소하고 흡수 스펙트럼은 증가한다. 나노다공성 티타니아 마이크로스피어 내부에 Ag 나노결정을 함침시키면 가시광선 영역에서 광대역 광흡수가 나타난다. 또한, 복합 마이크로스피어의 흡수는 다양한 크기의 하이브리드 단위에 의해 여기되는 공명의 중첩으로 인해, 평균 입자 직경이 증가함에 따라 상당히 증가한다. 예상대로, Ag 나노입자의 존재는 흡수 스펙트럼을 NIR 영역으로 확장한다. 이 관찰은, 흡수 피크가 다소 넓으므로, 가시광선 스펙트럼 전체를 덮기 때문에 매우 고무적이다.

[0071] 티타니아 마이크로스피어 내부에 Ag 나노결정을 매립하는 목표로, 호스트 내부를 차지하는 데 필요한 $AgNO_3$의 농도를 조사하였다. 0.005 M 내지 2 M(0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1 및 2 M)의 Ag 농도로 제조된 일련의 티타니아-Ag를 사용하여 표면 형태와 광색성 거동에 대한 농도 의존성을 분석하였다. **도 4의 a**는 원래의 베어(bare) 비정질 티타니아 마이크로스피어와 0.1 M 및 0.5 M $AgNO_3$ 용액을 사용하여 합성된 Ag 매립 복합 마이크로스피어의 SEM 이미지 및 Mie 산란 색상을 보여준다. 0.1 M $AgNO_3$ 복합 마이크로스피어의 표면 형태는 베어 티타니아만큼 매끈한 반면, 0.5 M $AgNO_3$ 복합 마이크로스피어의 표면에는 응집된 Ag 클러스터가 형성되었다. 광산화 상태와 광환원 상태를 비교했을 때 0.1 M 농도에서 산란 색상에서 좋은 대비(contrast)를 제공하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 대응되는 소멸 스펙트럼은 최적의 강도 감소가 0.1 M $AgNO_3$ 농도에서 달성될 수 있으며, 더 높은 농도(0.5 M)에서 일정하게 유지됨을 보여주어, 이 농도 한계에서 달성된 최적 효과를 나타낸다.

[0072] 관찰할 수 있는 또 다른 점은 산란 색상이 0.1 M Ag 농도 이상에서 변하기 시작했다는 것이다. 이는 구조적 변화가 발생하여 결과적으로 FESEM 분석을 통해 검사한 대로 산란 색상의 수정으로 이어졌음을 나타낸다 (**도 4의 b**). 광환원 상태에서 0.1 M과 0.5 M Ag 농도 사이의 뚜렷한 형태적 차이가 감지되었으며, 복합 마이크로스피어 표면에 작은 입자가 응집되었다 (**도 4의 a**). 더 높은 Ag 농도에서 Ag 나노결정이 티타니아 마이크로스피어 내부를 완전히 차지한 후 표면에 증착되기 시작했다고 가정할 수 있다. 소멸 단면(extinction cross section) 측정은 **도 4의 c**에 나타난 바와 같이 다른 농도의 입자 세트에 대한 광색성 효율성을 분석하기 위해 수행되었다. 합성에서 더 많은 Ag 이온이 사용됨에 따라, 스펙트럼은 소멸 단면이 점차적으로 적색 이동되어 색상이 변하고, 광색성 효율이 0.1 M에서 일정하게 유지될 때까지 증가하는 것을 보여준다. $AgNO_3$의 농도 의존성을 분석한 후, 0.1 M을 선택하여 원래의 베어 티타니아 마이크로스피어와 동일한 광학적 및 형태적 특성을 갖는 티타니아-Ag 복합 마이크로스피어를 합성하였다.

[0073] 자외선과 가시광선 하에서 입자 크기의 반응 시간의 의존성을 확인하기 위하여 마이크로스피어에 대한 시간적 반응 측정을 수행하였다. 실험에 사용된 자외선과 가시광선의 강도는 각각 0.09 W/cm^2 및 0.69 W/cm^2이다. 여러 시간 간격에서 소멸 스펙트럼을 수집하고 조사 시간의 함수로서 가장 낮은 에너지 파장에서 피크 강도 변화를 **도 5의 a 내지 c**에 나타냈다. 일반적으로, 모든 마이크로스피어 세트는 자외선이 조사될 때 점진적으로 감소하였다. 각 복합 마이크로스피어 세트의 스펙트럼이 가시광선에 반응하여 점차 초기 상태로 되돌아감에 따라 가역적 과정을 관찰할 수 있다. 티타니아-Ag 복합 마이크로스피어의 광촉매 반응 측면에서, 완전히 광환원 되고 광산화 되는데 걸리는 시간은 평균 입자 직경이 증가함에 따라 증가한다. 광산화 및 광환원 과정 모두에서 10분의

가장 빠른 반응 시간은 평균 직경이 가장 작은 경우에 발생한다. 가장 큰 평균 직경은 완전한 광환원 및 광산화에 40분 및 10분이 소요됐으며, 광산화 과정에서 빠른 반응이 나타나는 것은 가시광선에서 사용되는 조사 전력이 더 높기 때문일 수 있다.

[0074] 반면, 모든 샘플 세트에서 광산화 및 환원 과정에서의 강도 비는, 짧은 영역에 비해, 긴 파장에서 더 높았다는 점이 눈에 띈다. 가능한 설명은 잘 성장한 나노 입자에서 더 높은 다극성(multipole) 공명이 향상된다는 것이다. 또한, Ag 나노 입자는 UV 조사 하에서 성장하면서 납작해지고, 측면 치수와 평균 입자의 높이가 증가하는 것으로 나타났다. 플라스몬 공명은 입자 모양에 크게 의존하기 때문에, 티타니아 마이크로스피어 내부에서 Ag 나노 입자가 성장하고 분리되면 각각 UV 및 가시광선 하에서 플라스몬 공명의 청색 편이 및 적색 편이가 발생한다. 광색성의 안정성과 반복성은 **도 5의 d**에 나타난 바와 같이, 중간 평균 직경(세트 F) 복합 마이크로스피어에서 검사되었다. 432 nm 파장에서 티타니아-Ag 마이크로스피어의 소멸 변화는 UV 및 가시광선 하에서 교대로 검사되었다. 복합 마이크로스피어는 20번의 반복적인 광환원-산화 과정에서도 안정한 것으로 밝혀졌다. 광색성 효과는 모든 사이클에서 가시광선 영역에서 소멸 강도가 초기 상태로 돌아가므로 매우 가역적이다.

[0075] 복합 마이크로스피어의 흡수 유도 헤이즈 억제에 대한 평가는 광산란 거동의 변화를 조사하여 수행되었다. 결합된 광섬유의 출력을 통해 초연속 레이저로 샘플을 조명하여 모니터링하였다 (**도 6의 a**). 콜리메이트 렌즈(collimated lens)는 전파 거리 내에서 빔 반경이 크게 변하지 않도록 디버전스(divergence)를 줄이는 데 사용되었다. 레이저 파장은 음향 광학 조정 필터를 통해 조정하여 각각 500, 550 및 600 nm 파장에 해당하는 청색, 적색 및 녹색 레이저 광을 생성하였다. **도 6의 b**는 흰색 배경에 있는 세트 A 및 세트 F 복합 마이크로스피어의 산란 거동 사진을 보여준다.

[0076] Mie 산란에서 전방 산란(forward scattering), 즉 확산 투과율(diffuse transmittance)이 후방 산란(backward scattering)보다 우세하다는 점을 감안할 때, 이 광색성 스위칭 시스템은 플라스모닉 흡수를 통해 전방 산란을 주로 제어하는 헤이즈 조절(modulation)에도 사용할 수 있다. 모든 샘플 세트에서 광산화된 복합 마이크로스피어를 통과한 투과광은 광환원된 상태와 비교하여, 가장 큰 산란 반경을 보였다는 것을 명확하게 관찰할 수 있다. 광환원된 샘플을 통과하는 빛은, 대부분의 입사광이 마이크로스피어를 통해 직접 투과되기 때문에, 낮은 투과 헤이즈를 시각화하여 매체 내 산란이 감소되었음을 암시한다. 복합 마이크로스피어의 평균 직경이 증가함에 따라, 광산화 상태에서 점차 더 크고 균일한 조명 영역이 관찰되어, 산란 의존성 입자 크기가 확인되었다. 마이크로스피어의 큰 크기와 굴절률로 인하여 산란이 전방 방향으로 집중된다. 타겟(target) 중앙에서 빛 강도는 가장자리보다 더 강한 것으로 나타났다. 광환원 상태와 광산화 상태 사이의 더 큰 차이는 더 큰 평균 입자 직경에서 나타날 수 있으며, 이는 헤이즈 차이가 더 크다는 것을 의미한다.

[0077] 헤이즈를 정량화하기 위하여, 가시광선 파장 전체에 걸쳐 통합 스피어(integrating sphere) 분석을 이용하여 세 샘플 세트에 대한 광투과 스펙트럼을 측정하였다. 투과 헤이즈는 수직 입사 시 전체 투과율에 대한 확산 투과율의 백분율 비율로서 정의할 수 있다. 파장의 함수로서 헤이즈 측정 또한 **도 6의 c 및 d**에 나타냈다. 광산란 거동과 헤이즈 측정 간에 좋은 일치를 찾을 수 있다. 모든 샘플 세트에서 투과 헤이즈는 광산화 상태에서 광환원 상태로 감소하여, 광산화된 상태와 비교하여 광환원된 복합 마이크로스피어의 산란 거동 감소를 확인하였다. 광산화 상태의 헤이즈에서 광환원 상태의 헤이즈를 뺀 결과인 헤이즈 억제(haze suppression)를 **도 6의 e**에 나타냈다. 약 38%의 최적 헤이즈 억제는 가장 큰 평균 입자 직경에서 수집할 수 있다. 보고된 헤이즈 조절은 스펙트럼 및 동적 범위에서 제한적이지만, 본 발명에서 달성한 광대역 헤이즈 조절은 향후 응용 분야에 유망한 결과를 제공한다.

[0078] 티타니아-Ag 복합 마이크로스피어의 흡수 및 산란 특성은 결과적으로 투과율과 헤이즈 강도에 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 광산화 마이크로스피어(산란 매질)에서 전파된 빛은 빛의 강도가 다른 방향으로 재분배되어 흐릿한 모습이 나타났다. 반면, 광환원 마이크로스피어(흡수 매질)에서는 산란된 광자는 흡수체 존재에 의해 우선적으로 흡수되어 투명성이 향상된다.

[0079] 복합 마이크로스피어의 헤이즈 조절의 실질적 이점은 QR 코드 인식을 통해 입증되었다 (**도 7의 a**). 세트 F 복합 마이크로스피어는 더 넓은 스펙트럼 범위에서 더 높은 헤이즈 억제를 나타내므로 선택되었다. 복합 마이크로스피어가 광산화 상태일 때, 뒤에 있는 QR 코드는 차단되었고, 스마트폰은 QR 이미지를 인식할 수 없었다. 광환원 후, 기판은 투명해졌고, QR 코드가 나타나 즉시 인식되어 공식 계정에 접근할 수 있었다. 이 반투명하고 투명한 디스플레이의 시연은 개발된 자가 구동 스마트 윈도우의 개인 정보 보호 기능을 입증하며, 많은 응용 프로그램을 기대할 수 있다.

[0080] 연속적인 조정(tuning) 능력을 보여주기 위하여, 유리 기판에 세트 B 복합 마이크로스피어를 스핀 코팅하여 재

기록 가능한 디스플레이를 제작하였다 (**도 7의 b**). 다양한 인쇄 패턴이 있는 포토마스크를 사용하여 UV 광 하에서 아이콘들을 그리고, 가시광선 하에서 그것들을 지웠다. 패턴 이미지는 여러 번의 광산화환원 사이클을 통해 전환 가능한 대비(switchable contrast)로 쓰고 지울 수 있다. **도 7의 b 및 c**에 나타난 바와 같이, 재기록 가능한 인쇄에서도 높은 색상 전환(color-switching) 반복성과 함께 다색 광색성이 입증되었다. 다색 복합 마이크로스피어의 패턴 이미지와 글자는 어두운 조건에서 30일 이상 안정하게 유지되었다. 쓰기 및 지우기는 종래의 유기 재기록 가능한 시스템의 가역성과 비교하여 현저히 개선되었다. 또한, 크기가 다른 4 개의 입자 세트로 구성된 재기록 가능한 디스플레이는 광색성 다색이 빛 조사 시 동시에 활성화될 수 있음을 보여주며, 단일 재료 시스템 내에서 색상 다양성을 보여준다 (도 7의 c). 이는 조정 가능한 다색 사진 인쇄 및 재기록 가능한 디스플레이를 구현하기 위한 새로운 경로를 제시한다.

[0082] **3. 결론**

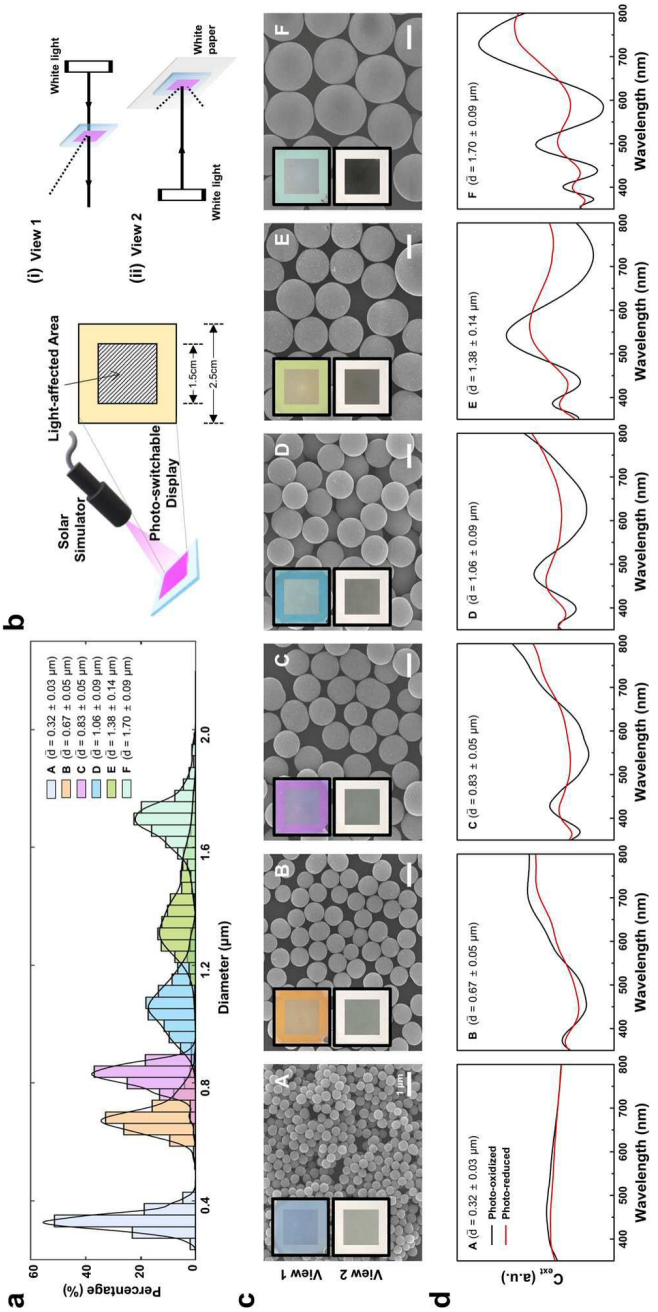
[0083] 요약하면, 본 발명은 나노다공성 티타니아 마이크로스피어를 채택하고 티타니아 호스트 내부에 무작위 Ag 나노입자를 도입함으로써 조절 가능한 흡수 및 산란을 갖는 이중 시스템의 관찰을 입증하였다. 티타니아 마이크로스피어 모음에서 일관되지 않게(incoherently) 산란된 색상은 Ag 나노 입자의 환원 및 산화를 통해 광색성적으로 조절될 수 있다. 환원 과정을 통해 Ag 나노 입자를 도입하면 국소 표면 플라스몬 공명의 여기로 인해 가시광선 파장에서 강한 흡수가 나타나, 광 흡수를 조절하고 산란을 억제하여 결과적으로 산란된 색상을 억제한다. 산란 및 흡수 상태 간의 산란 특성은 큰 입자의 경우 크게 달라진다. 가시광선 파장에서 헤이즈 조절(약 60%)의 달성은 공식 홈페이지의 QR 코드 인식에서 조작되었다. 단일 재료 시스템을 기반으로 광 조절 가능한 다색 광색성 시스템을 만드는 기능은 스마트 윈도우, 위조 방지 시스템, 광 메모리를 포함한 광범위한 응용 분야에서 새로운 가능성을 제공한다.

[0085] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

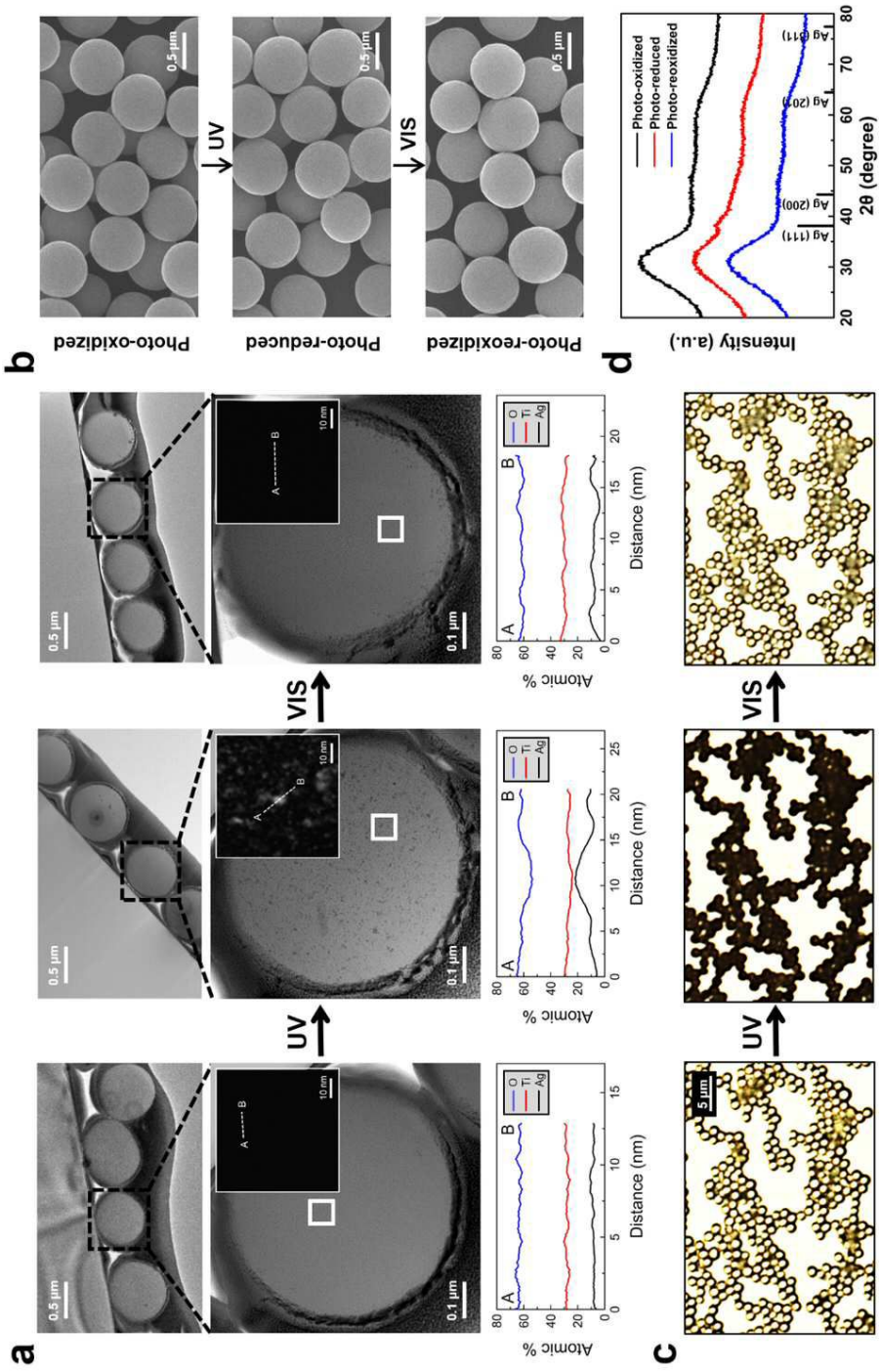
[0086] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

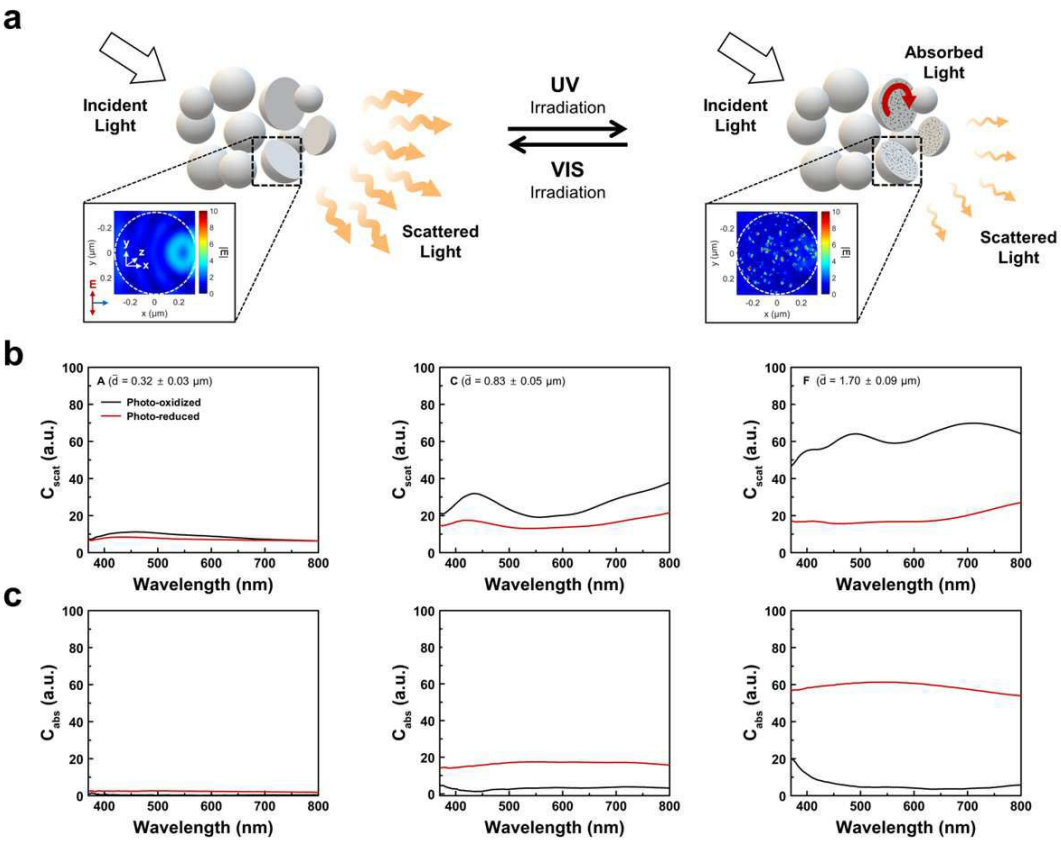
도면1


a
Percentage (%)
Diameter (μm)
A (d̄ = 0.32 ± 0.03 μm)
B (d̄ = 0.67 ± 0.05 μm)
C (d̄ = 0.83 ± 0.05 μm)
D (d̄ = 1.06 ± 0.09 μm)
E (d̄ = 1.38 ± 0.14 μm)
F (d̄ = 1.70 ± 0.09 μm)
b
(i) View 1
White light
(ii) View 2
White paper
White light
Light-affected Area
Solar Simulator
Photo-switchable Display
1.5cm
2.5cm
c
View 1
View 2
1 μm
d
C_ext (a.u.)
Photo-oxidized
Photo-reduced
Wavelength (nm)

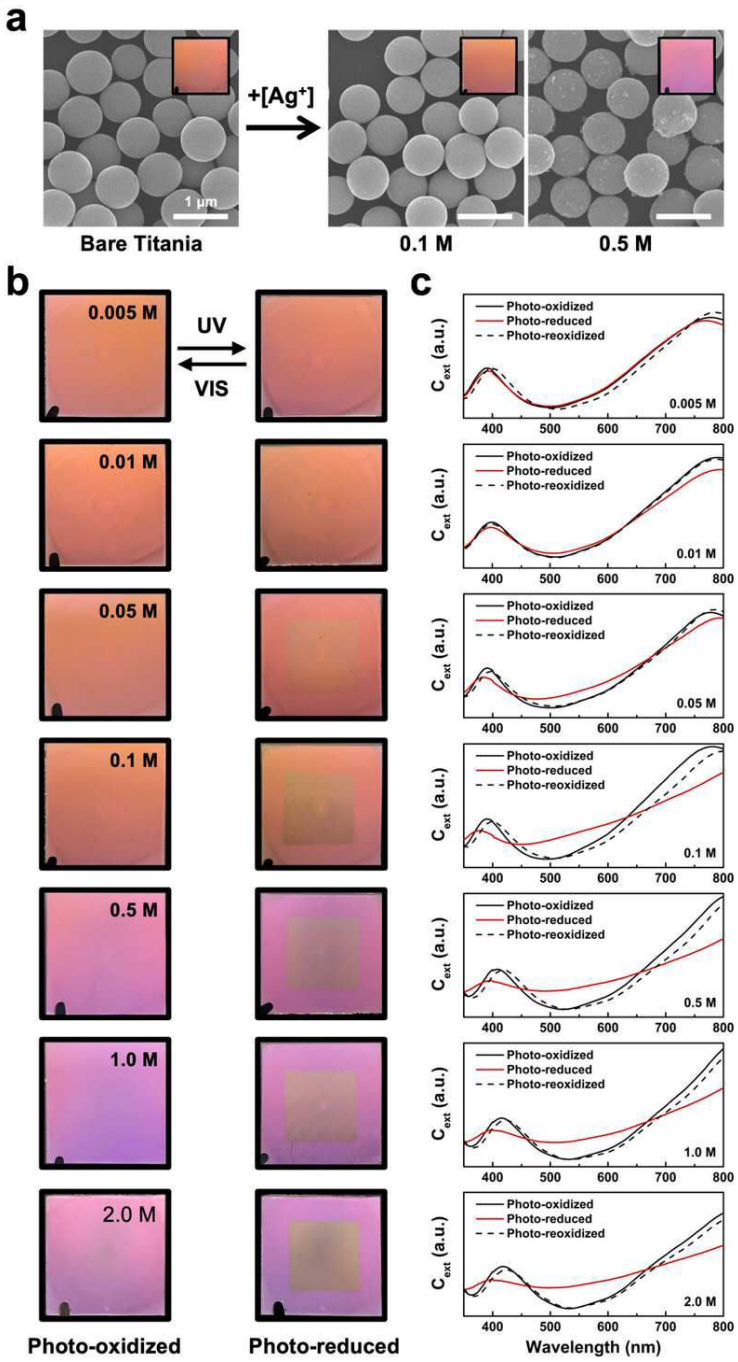
도면2


a
b
c
d
UV
VIS
Photo-oxidized
Photo-reduced
Photo-reoxidized
Atomic %
Distance (nm)
Intensity (a.u.)
2θ (degree)
Ag (111)
Ag (200)
Ag (311)

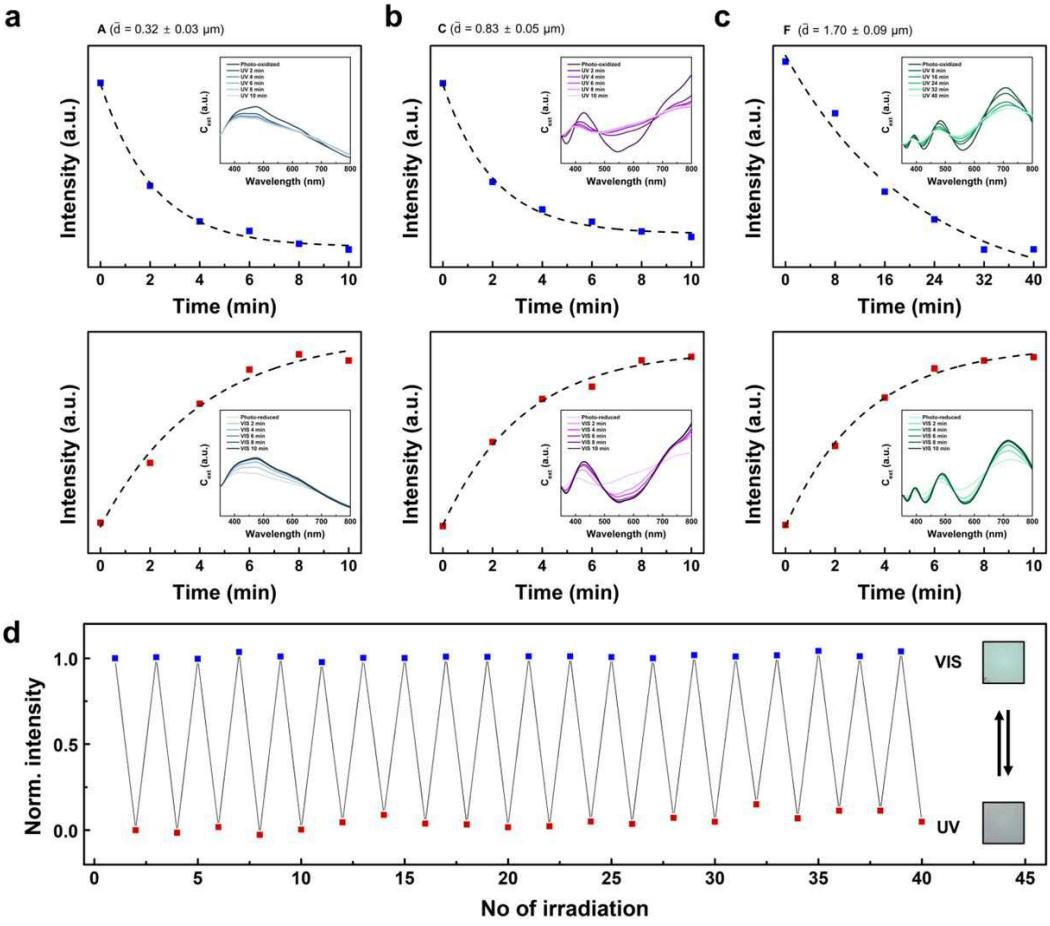
도면3


a
Incident Light
Scattered Light
UV Irradiation
VIS Irradiation
Absorbed Light
Incident Light
Scattered Light
b
A (d̄ = 0.32 ± 0.03 μm)
Photo-oxidized
Photo-reduced
C (d̄ = 0.83 ± 0.05 μm)
F (d̄ = 1.70 ± 0.09 μm)
C_scat (a.u.)
Wavelength (nm)
c
C_abs (a.u.)
Wavelength (nm)

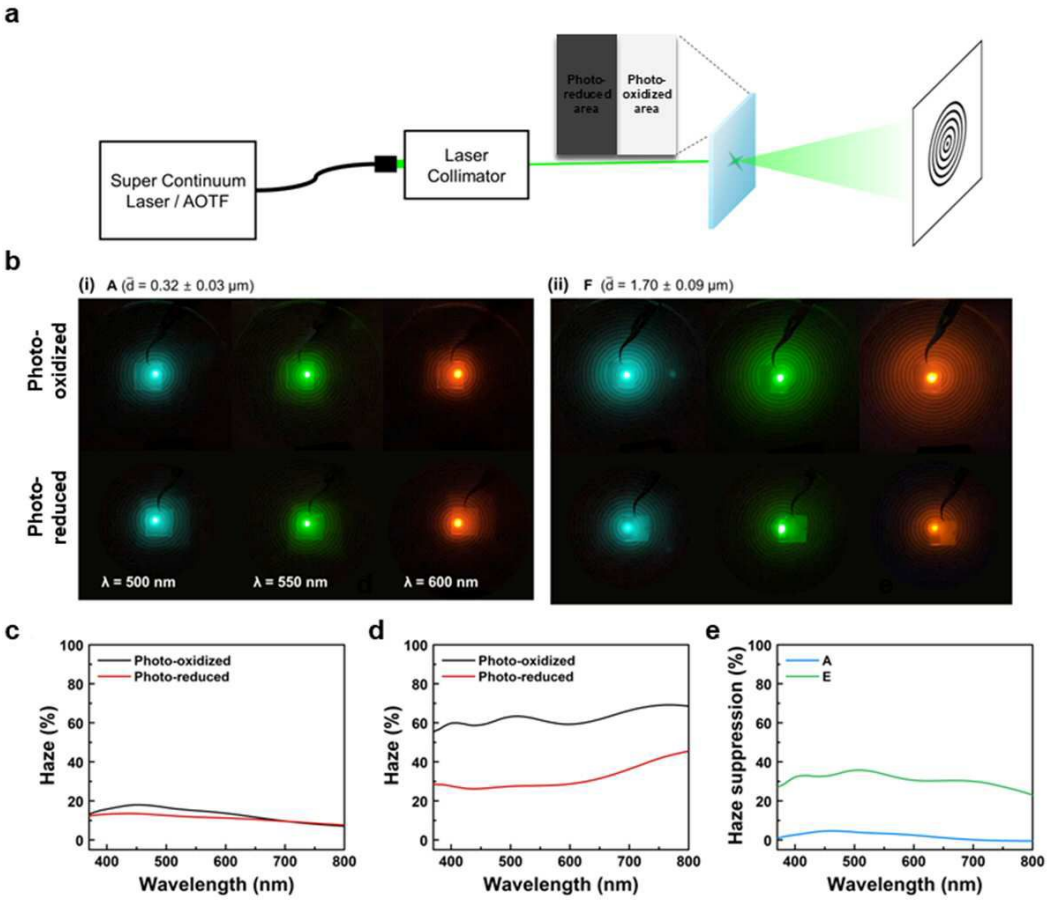
도면4


a
+[Ag+]
1 μm
Bare Titania
0.1 M
0.5 M
b
0.005 M
UV
VIS
0.01 M
0.05 M
0.1 M
0.5 M
1.0 M
2.0 M
Photo-oxidized
Photo-reduced
c
Photo-oxidized
Photo-reduced
Photo-reoxidized
C ext (a.u.)
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

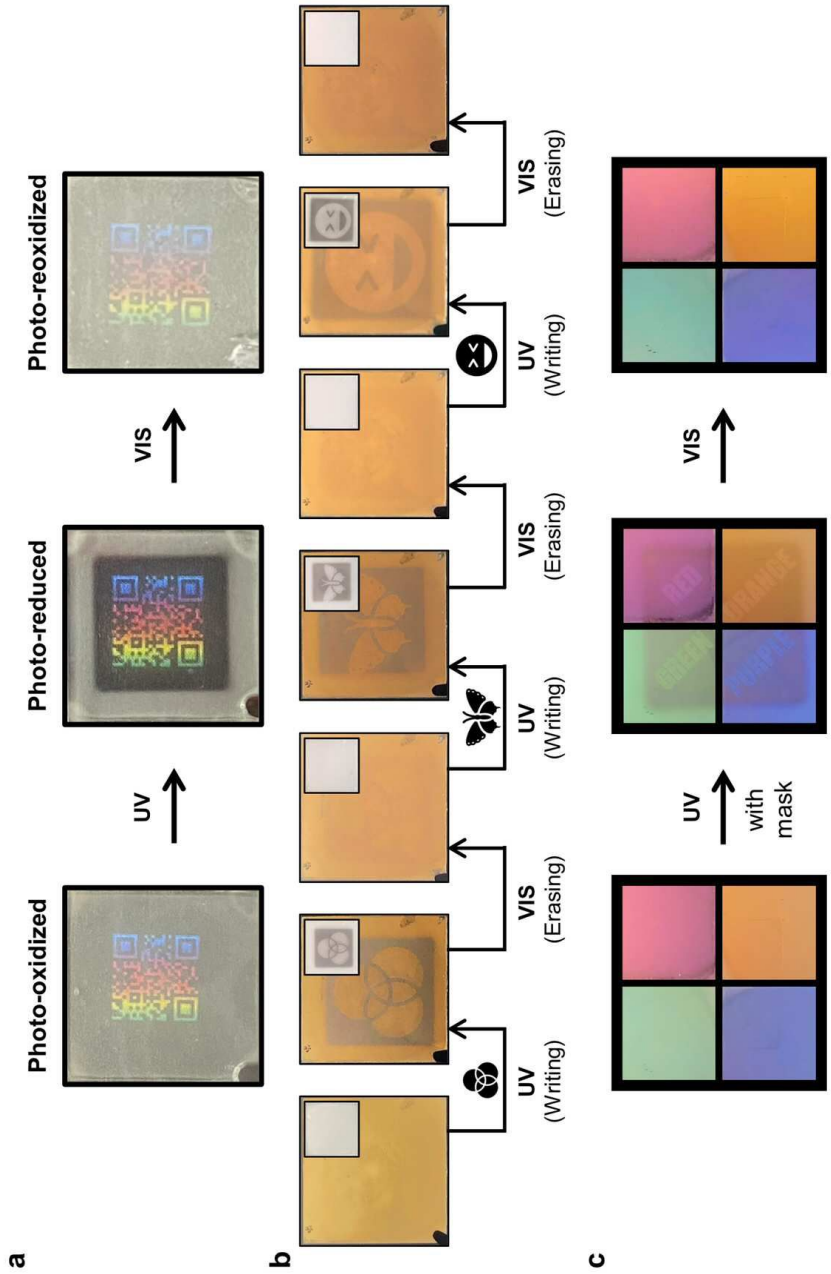
도면5


a
A (d̄ = 0.32 ± 0.03 μm)
b
C (d̄ = 0.83 ± 0.05 μm)
c
F (d̄ = 1.70 ± 0.09 μm)
Intensity (a.u.)
Time (min)
Wavelength (nm)
d
Norm. intensity
No of irradiation
VIS
UV

도면6


a
Super Continuum Laser / AOTF
Laser Collimator
Photo-reduced area
Photo-oxidized area
b
(i) A (d̄ = 0.32 ± 0.03 μm)
(ii) F (d̄ = 1.70 ± 0.09 μm)
Photo-oxidized
Photo-reduced
λ = 500 nm
λ = 550 nm
λ = 600 nm
c
Haze (%)
Photo-oxidized
Photo-reduced
Wavelength (nm)
d
Haze (%)
Photo-oxidized
Photo-reduced
Wavelength (nm)
e
Haze suppression (%)
A
E
Wavelength (nm)

도면7


a
Photo-oxidized
UV
Photo-reduced
VIS
Photo-reoxidized
b
UV (Writing)
VIS (Erasing)
UV (Writing)
VIS (Erasing)
UV (Writing)
VIS (Erasing)
c
UV with mask
VIS