

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 1월 20일 (20.01.2022) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2022/014926 A1

(51) 국제특허분류:

C09D 165/00 (2006.01) C08G 65/02 (2006.01)
C09D 171/02 (2006.01) C08K 3/08 (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01) G01N 21/78 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/008511

(22) 국제출원일: 2021년 7월 5일 (05.07.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0088139 2020년 7월 16일 (16.07.2020) KR

(71) 출원인: 이화여자대학교 산학협력단 (EWH A
UNIVERSITY-INDUSTRY COLLABORATION
FOUNDATION) [KR/KR]; 03760 서울시 서대문구 이화
여대길 52 (대현동, 이화여자대학교), Seoul (KR).

(72) 발명자: 박소정 (PARK, So-Jung); 03709 서울시 서대문
구 수색로 100, 206동 502호 (북가좌동, DMC 래미안 e편
한세상), Seoul (KR). 현가담 (HYUN, Jerome Kartham);
06001 서울시 강남구 압구정로 151, 112동 1101호 (압구
정동, 현대아파트), Seoul (KR). 박지은 (PARK, Ji-eun);
03719 서울시 서대문구 연희로32길 48, 101동 705호 (연

희동, 연희동성원아파트), Seoul (KR). 문천우 (MOON,
Cheon Woo); 03760 서울시 서대문구 이화여대길 52, 중
합과학관 D동 208호 (대현동), Seoul (KR).

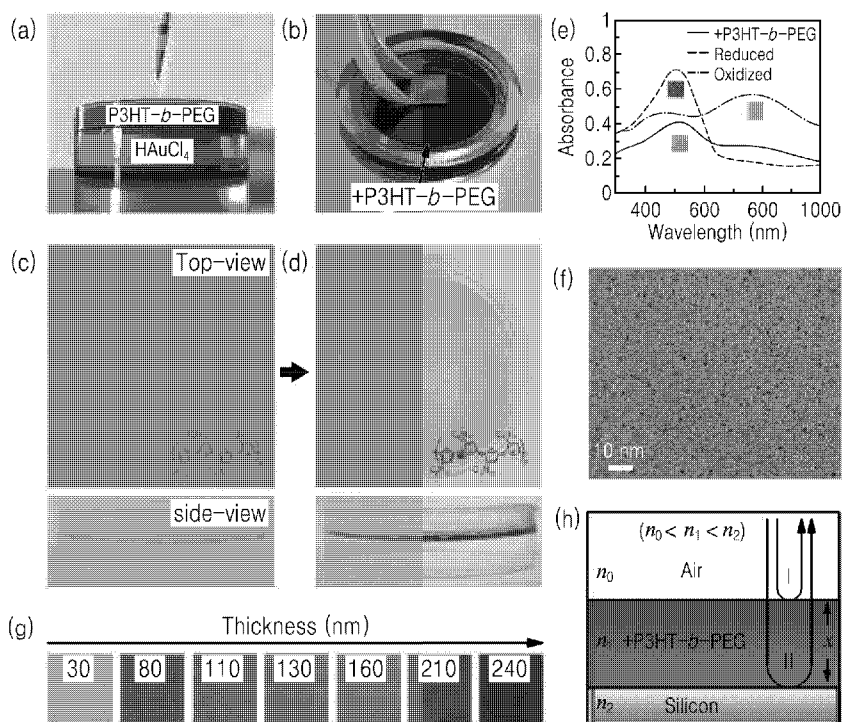
(74) 대리인: 특허법인 엠에이피에스 (MAPS INTELLEC-
TUAL PROPERTY LAW FIRM); 06239 서울시 강남구
테헤란로8길 37, 8층 (역삼동, 한동빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

(54) Title: SENSITIVE CONJUGATED POLYMER STRUCTURE COLOR AND SENSOR USING SAME

(54) 발명의 명칭: 감응성 공액고분자 구조색 및 이를 이용한 센서



(57) Abstract: The present application relates to a sensitive polymer film, a method of preparing the polymer film, and a sensor using the polymer film.

(57) 요약서: 본원은 감응성 고분자 막, 상기 고분자 막의 제조 방법, 및 상기 고분자 막을 이용한 센서에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 감응성 공액고분자 구조색 및 이를 이용한 센서 기술분야

- [1] 본원은 감응성 고분자 막, 상기 고분자 막의 제조 방법, 및 상기 고분자 막을 이용한 센서에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 5 가지 고유한 감각 중 하나인 후각은, 공기로 운반되는 화학 물질들을 분석함으로써 우리의 주변 환경에 대한 풍부한 정보를 제공한다. 자연적으로, 인공 후각 기술은 위험 식별, 질병 발견, 및 화학적 과정 및 생물학적 과정의 모니터링과 같은 광범위한 응용 분야에서 인간의 코에 대한 대체제로서 부각되어 왔다. 인공 후각은 일반적으로 센서 요소로서 전기 디바이스들을 채택하지만, 직관적인 신호 판독을 제공할 수 있는 더 접근이 용이한 비색법은 최종 사용자에게 의해 빠르고 효율적인 진단을 수행하는 데 유리하다.
- [3] 이러한 기술을 달성하기 위한 한 가지 방법은 기체 화학 물질에 감응성인 구조색들을 설계하는 것이다. 구조색의 변화가 발생하려면, 구조와 환경 사이의 기하학 또는 굴절률 대비에서의 변화가 발생해야만 한다. 두 가지 경로 중에서, 상기 기하학적 변화는 지배적인 방법이며, 특히 광결정에 구조적으로 연결된 자극-감응성 하이드로겔을 사용한다. 이 경우, 화학 환경에서의 변화에 반응하는 하이드로겔의 팽창 또는 탈팽창은 상기 광결정의 기하학적 파라미터를 수정하여, 상기 구조색을 변화시킨다. 이와 비교하여, 화학적으로 감응성인 유전체 특성이 있는 후보 물질들이 부족하기 때문에, 상이한 화학적 환경에서 물질 인덱스의 변화들을 활용한 연구들은 덜 일반적이었다. 상기 굴절률 변화에 기반한 대표적인 접근법은 다공성 물질들에 의존하며, 이것의 효과적인 굴절률의 변화는 화학 종들의 침투에 따라 변화하고, 따라서 상이한 화학 환경에서 다양한 구조색들을 나타낸다. 더 구체적인 화학 반응들을 사용하는 다른 접근법에서, 마그네슘 메타표면의 수소화 및 탈수소화에 의해 야기된 구조색 변화들에 기반하여 동적인 색상 디스플레이가 최근에 입증되었다. 그러나, 마그네슘과 같은 반응성 금속들을 이용한 플라즈몬 나노어레이의 제조는 고가이며 복잡한 리소그래피(lithographic) 기술을 요구한다.
- [4] 선행기술문헌
- [5] (특허문헌 1) 일본등록특허공보 제6654319호.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

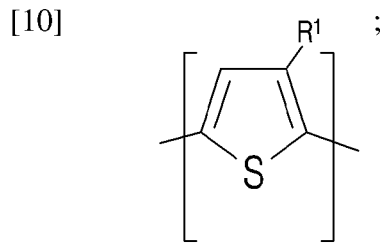
- [6] 본원은 감응성 고분자 막, 상기 고분자 막의 제조 방법, 및 상기 고분자 막을 이용한 센서를 제공하고자 한다.
- [7] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지

않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

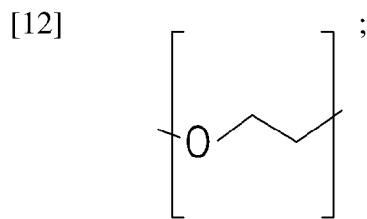
기술적 해결방법

- [8] 본원의 제 1 측면은, 폴라로닉(polaronic) 컨쥬게이션된, 하기 화학식 1로서 표시되는 단위체를 포함하는 호모폴리머, 및 하기 화학식 1로서 표시되는 단위체 및 하기 화학식 2로서 표시되는 단위체를 포함하는 블록코폴리머 중 하나 이상을 포함하는, 감응성 고분자 막을 제공한다:

[9] [화학식 1]



[11] [화학식 2]

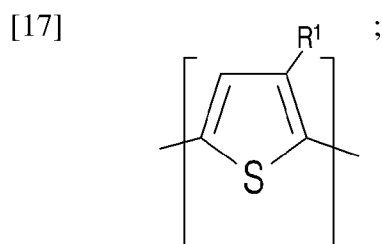


[13] 상기 화학식 1에서,

[14] R¹은 탄소수 1 내지 8의 선형 또는 분지형의 알킬기임.

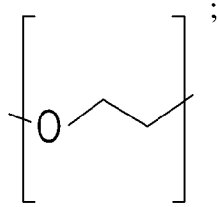
[15] 본원의 제 2 측면은, 폴라로닉 컨쥬게이션된, 하기 화학식 1로서 표시되는 단위체를 포함하는 호모폴리머, 및 하기 화학식 1로서 표시되는 단위체 및 하기 화학식 2로서 표시되는 단위체를 포함하는 블록코폴리머 중 하나 이상을 포함하는, 감응성 고분자 막을 수득하는 것을 포함하는, 감응성 고분자 막의 제조 방법을 제공한다:

[16] [화학식 1]



[18] [화학식 2]

[19]



[20] 상기 화학식 1에서,

[21] R¹은 탄소수 1 내지 8의 선형 또는 분지형의 알킬기임.

[22] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 감응성 고분자 막을 포함하는, 센서를 제공한다.

발명의 효과

[23] 본원의 구현예들에 따른 감응성 고분자 막 및 이를 포함하는 센서는, 폴라로닉 컨쥬게이션된 중합체의 전하 조절에 따른 박막 간섭을 기반으로 화학적으로 감응성인 구조색들을 구현할 수 있다. 특히, 균일한 두께를 갖는 균질한 막이 화학적 감응성을 가짐으로써, 박막 간섭으로부터 화학적-감응성인 색상 제공이 가능하다. 또한, 전하 조절 및 상응하는 인덱스 변화와 관련하여, 환원성/산화성 증기 또는 기체, 또는 용액에 노출 시 가변 구조색들의 급격한 변화를 나타낼 수 있다. 이러한 감응성 구조색들은 높은 접근성, 기계적 유연성 및 다색 조정가능성을 갖는 인공적 후각 시스템을 위한 신규 플랫폼을 제공한다.

[24] 본원의 구현예들에 따른 감응성 고분자 막의 제조 방법에 따르면, 대면적으로 유연하고, 전사 가능하고, 두께가 매우 균일한 고분자 막 제조가 가능하며, 제조가 용이하고, 비용이 경제적이다.

[25] 화학 환경에 반응하는 구조색(structural color)은 간단하고 꽤 접근하기 쉬운 탐지 수단들의 기반을 형성할 수 있다. 여기서, 컨쥬게이션된(conjugated) 중합체들의 전하 조절은 박막 간섭에 기반하여 화학적으로 감응성인 구조색들에 대한 신규 메커니즘으로서 입증된다. 액체-액체 계면 자기-조립(liquid-liquid interfacial self-assembly)은 넓은 면적에 걸쳐 유연하며, 전사 가능하고(transferable), 및 두께가 매우 균일한 컨쥬게이션된 호모폴리머 및/또는 블록 코폴리머를 포함하는 막을 생성하기 위해 사용되었다. 금속 이온들은 컨쥬게이션된 중합체의 정공-폴라로닉 상태(hole-polaronic state)로의 인-시츄(in-situ) 산화를 위해 자기-조립 공정에 도입되어 상기 중합체 막을 화학 환경에 민감하게 만든다. 실리콘(Si) 웨이퍼 상으로 전사될 때, 상기 막은 광학적 간섭으로 인해 두께-의존적인 조정가능한 반사 색상들을 나타낸다. 또한, 상기 필름은 산화 및 환원을 통한 폴라로닉 상태의 전환으로 인해 이의 유전체 거동의 급격한 변화를 경험함으로써, 간접계 색상들에 대한 상당한 조절을 가능하게 한다. 상기 감응성 구조색들은 차례대로 생물학적 분해 산물들을 포함하는 환원성 증기의 인식을 위한 간단하고 직관적인 다색 판독(read-out)으로서 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [26] 도 1은, 본원의 실시예들에 따라 액체-액체 계면 자기-조립(LISA; liquid-liquid interfacial self-assembly)에 의한 폴라로닉 P3HT-*b*-PEG(+P3HT-*b*-PEG) 막의 제조 및 그 특성을 나타낸 도면들이다. 도 1a는 P3HT-*b*-PEG의 톨루엔 용액과 H₂AuCl₄의 수용액 사이에서의 +P3HT-*b*-PEG의 LISA를 기술하는 개략도이며, 도 1b는 고체 기재 상으로의 +P3HT-*b*-PEG 막의 전사 방법을 나타내는 개략도이다. 또한, 도 1c 및 1d는 상기 자기-조립의 시작 단계(c)와 마지막 단계(d)의 실험 셋업(set-up) 사진이며, 도 1e는 제조된 상태, 전기화학적으로 환원된 상태 및 산화된 상태의 +P3HT-*b*-PEG 막의 소광 스펙트럼이며, 삽입도는 ITO-코팅된 유리에서 상응하는 막의 사진을 나타낸다. 도 1f는 상기 막 내에서 Au 나노입자의 형성을 나타내는 +P3HT-*b*-PEG 막의 TEM 이미지이며, 도 1g는 Si 웨이퍼 상에 배치된 다양한 막 두께를 갖는 +P3HT-*b*-PEG 막으로부터의 고유한 반사색(회색(30 nm), 자색(80 nm), 청색(110 nm), 연청색(130 nm), 회녹색(160 nm), 황색(210 nm), 적색(240 nm))을 나타낸 것이고, 도 1h는 박막 간섭을 통한 Si 웨이퍼 상의 +P3HT-*b*-PEG 막의 착색 원리를 나타낸 개략도이다.
- [27] 도 2는, 본원의 실시예들에 따라 Si 상의 +P3HT-*b*-PEG 막의 구조색들을 나타낸 것으로서, 도 2a는 Si 상에서 상이한 두께를 갖는 +P3HT-*b*-PEG 막의 일련의 측정 및 계산된 반사 스펙트럼 (좌측)과 이에 상응하는 색들((회색(25 nm), 자색(85 nm), 청색(110 nm), 황색(200 nm), 적색(230 nm), 녹색(300 nm))(우측)이며, 여기서, 실선 및 점선은 각각 측정된 데이터 및 계산된 데이터를 나타낸다. 도 2b는 막 두께 및 파장의 함수로서 계산된 반사를 나타낸 것이다.
- [28] 도 3은, 본원의 실시예들에 따라 화학적 증기에 노출된 +P3HT-*b*-PEG 막의 광학적 감응을 나타낸 것으로서, 도 3a는 피롤 증기에 노출 전(표준으로서 표시됨, 흑색 선) 및 60 분 동안 노출 후(회색 선) +P3HT-*b*-PEG 막의 반사 스펙트럼이며, 삽입도는 대기 환경의 막의 사진(청색) 및 피롤 환경에서 막의 사진(회색)을 나타낸 것이다. 도 3b는 다양한 화학 증기에 노출된 +P3HT-*b*-PEG 막들의 630 nm 및 520 nm(R_{630}/R_{520})에서의 반사 비로서, 기준에 대한 반사 비는 비교를 위해 점선으로 표시하였으며, Si 상의 청색 및 125 nm 두께의 +P3HT-*b*-PEG 막들을 모든 실험에 사용하였다.
- [29] 도 4는, 본원의 실시예들에 따라 식품에 노출시 색 변화를 나타낸 것으로서, 도 4a의 좌측 사진은 취두부의 냄새에 노출되었을 때 Si 상에서 +P3HT-*b*-PEG 막의 감응성 색 변화를 위한 실험 셋업이며, 우측 사진은 취두부에 노출 전후의 110 nm 두께의 +P3HT-*b*-PEG 막(청색, 상단), 160 nm 두께의 +P3HT-*b*-PEG 막(녹색, 중간), 370 nm 두께의 P3HT 막(황색, 하단)의 사진이다. 또한, 도 4b의 좌측 사진은 밀폐된 용기에 일반 및 부패된 삶은 계란과 동봉된 'X'-형 마스크 아래 PET/Ti/Pt 상의 유연한 +P3HT-*b*-PEG 막의 사진으로서, 색상 원은 상기 막의 색상을 나타내며, 우측 사진은 미처리 상태(청색), 노출된 상태(적색) 및

역상태(청색)에서의 감응성 막의 클로즈-업 사진이다.

- [30] 도 5는, 본원의 실시예들에 따라 스핀-코팅에 의해 제조된 고분자 막(P3HT, +P3HT)의 두께 별 색상(P3HT: 녹색(250 nm), 연황색(200 nm), 황색(150 nm), 녹색(100 nm), 녹색(85nm), 청녹색(65 nm), 연청색(25 nm), +P3HT: 진녹색(250 nm), 연청색(200 nm), 청색(150 nm), 자색(100 nm), 연자색(85nm), 갈색(65 nm), 연갈색(25 nm))을 나타낸 사진이다.

- [31] 도 6은, 본원의 실시예들에 따라 P3HT 막을 산화/환원성 증기인 아이오딘 증기와 암모니아 증기에 노출했을 때 막 구조색의 변화(P3HT: 황색, +P3HT: 자색)를 나타낸 사진이다.

- [32] 도 7은, 본원의 실시예들에 따라 다양한 두께의 P3HT 필름을 산화성 용액인 HAuCl_4 용액과 환원성 증기인 암모니아 증기에 노출했을 때 필름 구조색의 변화(황색-자색-황색, 녹색-갈색-녹색, 연청색-연갈색-청색)이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [39] 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.

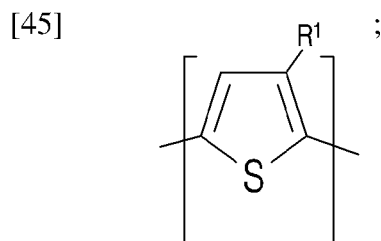
[40] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[41] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는, 1 내지 12 개의 탄소 원자, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 8 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기 및 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함한다. 예를 들어, 상기 알킬 또는 알킬기는 메틸기(Me), 에틸기(Et), n-프로필기(ⁿPr), iso-프로필기(ⁱPr), n-부틸기(ⁿBu), iso-부틸기(ⁱBu), tert-부틸기(tert-Bu, ^tBu), sec-부틸기(sec-Bu, ^{sec}Bu), n-펜틸기(ⁿPe), iso-펜틸기(^{iso}Pe), sec-펜틸기(^{sec}Pe), tert-펜틸기(^tPe), neo-펜틸기(^{neo}Pe), 3-펜틸기, n-헥실기, iso-헥실기, 헵틸기, 4,4-디메틸펜틸기, 옥틸기, 2,2,4-트리메틸펜틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 및 이들의 이성질체들 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

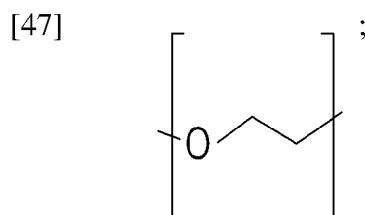
[42] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[43] 본원의 제 1 측면은, 폴라로닉 컨쥬게이션된, 하기 화학식 1로서 표시되는 단위체를 포함하는 호모폴리머, 및 하기 화학식 1로서 표시되는 단위체 및 하기 화학식 2로서 표시되는 단위체를 포함하는 블록코폴리머 중 하나 이상을 포함하는, 감응성 고분자 막을 제공한다:

[44] [화학식 1]



[46] [화학식 2]



[48] 상기 화학식 1에서,

[49] R¹은 탄소수 1 내지 8의 선형 또는 분지형의 알킬기임.

[50] 본원의 일 구현예에 있어서, R¹은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 및 이의 가능한 이성질체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [51] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1로서 표시되는 단위체를 포함하는 호모폴리머는 상기 단위체가 약 10 내지 약 500 개 중합된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 호모폴리머는 상기 단위체가 약 10 내지 약 500 개, 약 10 내지 약 450 개, 약 10 내지 약 400 개, 약 10 내지 약 350 개, 약 10 내지 약 300 개, 약 10 내지 약 250 개, 약 10 내지 약 200 개, 약 10 내지 약 150 개, 약 10 내지 약 100 개, 약 10 내지 약 90 개, 약 10 내지 약 80 개, 약 10 내지 약 70 개, 약 10 내지 약 60 개, 약 10 내지 약 50 개, 약 10 내지 약 40 개, 약 20 내지 약 500 개, 약 20 내지 약 450 개, 약 20 내지 약 400 개, 약 20 내지 약 350 개, 약 20 내지 약 300 개, 약 20 내지 약 250 개, 약 20 내지 약 200 개, 약 20 내지 약 150 개, 약 20 내지 약 100 개, 약 20 내지 약 90 개, 약 20 내지 약 80 개, 약 20 내지 약 70 개, 약 20 내지 약 60 개, 약 20 내지 약 50 개, 또는 약 20 내지 약 40 개 중합된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1로서 표시되는 단위체를 포함하는 호모폴리머는 상기 단위체가 약 20 내지 약 40 개 중합된 것일 수 있다.
- [52] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1로서 표시되는 단위체 및 상기 화학식 2로서 표시되는 단위체를 포함하는 블록코폴리머는 상기 화학식 1로서 표시되는 단위체가 약 10 내지 약 500 개 중합된 것이고, 상기 화학식 2로서 표시되는 단위체가 약 5 내지 약 250 개 중합된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 블록코폴리머는 상기 화학식 1로서 표시되는 단위체가 약 10 내지 약 500 개, 약 10 내지 약 450 개, 약 10 내지 약 400 개, 약 10 내지 약 350 개, 약 10 내지 약 300 개, 약 10 내지 약 250 개, 약 10 내지 약 200 개, 약 10 내지 약 150 개, 약 10 내지 약 100 개, 약 10 내지 약 90 개, 약 10 내지 약 80 개, 약 10 내지 약 70 개, 약 10 내지 약 60 개, 약 10 내지 약 50 개, 약 10 내지 약 40 개, 약 20 내지 약 500 개, 약 20 내지 약 450 개, 약 20 내지 약 400 개, 약 20 내지 약 350 개, 약 20 내지 약 300 개, 약 20 내지 약 250 개, 약 20 내지 약 200 개, 약 20 내지 약 150 개, 약 20 내지 약 100 개, 약 20 내지 약 90 개, 약 20 내지 약 80 개, 약 20 내지 약 70 개, 약 20 내지 약 60 개, 약 20 내지 약 50 개, 또는 약 20 내지 약 40 개 중합된 것일 수 있고, 상기 화학식 2로서 표시되는 단위체가 약 5 내지 약 250 개, 약 5 내지 약 250 개, 약 5 내지 약 200 개, 약 5 내지 약 150 개, 약 5 내지 약 100 개, 약 5 내지 약 90 개, 약 5 내지 약 80 개, 약 5 내지 약 70 개, 약 5 내지 약 60 개, 약 5 내지 약 50 개, 약 5 내지 약 40 개, 약 5 내지 약 30 개, 약 5 내지 약 20 개, 약 10 내지 약 250 개, 약 10 내지 약 200 개, 약 10 내지 약 150 개, 약 10 내지 약 100 개, 약 10 내지 약 90 개, 약 10 내지 약 80 개, 약 10 내지 약 70 개, 약 10 내지 약 60 개, 약 10 내지 약 50 개, 약 10 내지 약 40 개, 약 10 내지 약 30 개, 또는 약 10 내지 약 20 개 중합된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [53] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1로서 표시되는 단위체를 포함하는 블록코폴리머는 상기 화학식 1로서 표시되는 단위체가 약 20 내지 약 40 개 중합되고, 상기 화학식 2로서 표시되는 단위체가 약 10 내지 약 20 개 중합된

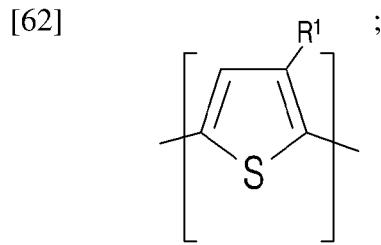
것일 수 있다.

- [54] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 막은 폴라로닉 컨쥬게이션된, P3HT 호모폴리머이거나, 또는 P3HT-*b*-PEG 블록코폴리머일 수 있다.
- [55] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 감응성 고분자 막 내부에 균일하게 내포된 금속 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노입자는 금, 은, 철, 구리, 니켈, 및 망간에서 선택되는 하나 이상의 나노입자일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [56] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노입자는 금 나노입자일 수 있다.
- [57] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 감응성 고분자 막은 산화-환원 상태 및/또는 두께에 따라 상이한 구조색을 나타내는 것일 수 있다. 여기서, 상기 감응성 고분자 막의 산화-환원 상태에 따라 상기 고분자 막의 굴절률 또는 분극률이 달라지는 것일 수 있다.
- [58] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 감응성 고분자 막의 두께는 약 20 nm 내지 약 400 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 감응성 고분자 막의 두께는 약 20 nm 내지 약 400 nm, 약 20 nm 내지 약 350 nm, 약 20 nm 내지 약 300 nm, 약 20 nm 내지 약 250 nm, 약 20 nm 내지 약 200 nm, 약 20 nm 내지 약 150 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 20 nm 내지 약 90 nm, 약 20 nm 내지 약 80 nm, 약 20 nm 내지 약 70 nm, 약 20 nm 내지 약 60 nm, 약 20 nm 내지 약 50 nm, 약 20 nm 내지 약 40 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 약 30 nm 내지 약 400 nm, 약 30 nm 내지 약 350 nm, 약 30 nm 내지 약 300 nm, 약 30 nm 내지 약 250 nm, 약 30 nm 내지 약 200 nm, 약 30 nm 내지 약 150 nm, 약 30 nm 내지 약 100 nm, 약 30 nm 내지 약 90 nm, 약 30 nm 내지 약 80 nm, 약 30 nm 내지 약 70 nm, 약 30 nm 내지 약 60 nm, 약 30 nm 내지 약 50 nm, 약 30 nm 내지 약 40 nm, 약 40 nm 내지 약 400 nm, 약 40 nm 내지 약 350 nm, 약 40 nm 내지 약 300 nm, 약 40 nm 내지 약 250 nm, 약 40 nm 내지 약 200 nm, 약 40 nm 내지 약 150 nm, 약 40 nm 내지 약 100 nm, 약 40 nm 내지 약 90 nm, 약 40 nm 내지 약 80 nm, 약 40 nm 내지 약 70 nm, 약 40 nm 내지 약 60 nm, 약 40 nm 내지 약 50 nm, 약 40 nm 내지 약 40 nm, 약 50 nm 내지 약 400 nm, 약 50 nm 내지 약 350 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 250 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 약 50 nm 내지 약 150 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 약 50 nm 내지 약 90 nm, 약 50 nm 내지 약 80 nm, 약 50 nm 내지 약 70 nm, 약 50 nm 내지 약 60 nm, 약 60 nm 내지 약 400 nm, 약 60 nm 내지 약 350 nm, 약 60 nm 내지 약 300 nm, 약 60 nm 내지 약 250 nm, 약 60 nm 내지 약 200 nm, 약 60 nm 내지 약 150 nm, 약 60 nm 내지 약 100 nm, 약 60 nm 내지 약 90 nm, 약 60 nm 내지 약 80 nm, 약 60 nm 내지 약 70 nm, 약 70 nm 내지 약 400 nm, 약 70 nm 내지 약 350 nm, 약 70 nm 내지 약 300 nm, 약 70 nm 내지 약 250 nm, 약 70 nm 내지 약 200 nm, 약 70 nm 내지 약 150 nm, 약 70 nm 내지 약 100 nm, 약 70 nm 내지 약 90 nm, 약 70 nm 내지 약 80 nm, 약 80 nm 내지 약 400 nm, 약 80 nm 내지 약 350 nm, 약 80 nm 내지 약 300 nm, 약 80 nm 내지 약 250 nm, 약 80 nm 내지 약 200 nm, 약 80 nm 내지 약 150 nm, 약 80 nm

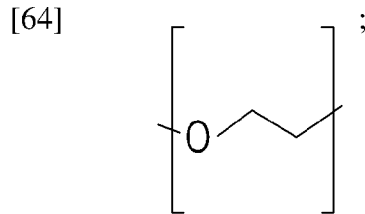
내지 약 100 nm, 약 80 nm 내지 약 90 nm, 약 90 nm 내지 약 400 nm, 약 90 nm 내지 약 350 nm, 약 90 nm 내지 약 300 nm, 약 90 nm 내지 약 250 nm, 약 90 nm 내지 약 200 nm, 약 90 nm 내지 약 150 nm, 약 90 nm 내지 약 100 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 350 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 250 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 150 nm, 약 150 nm 내지 약 400 nm, 약 150 nm 내지 약 350 nm, 약 150 nm 내지 약 300 nm, 약 150 nm 내지 약 250 nm, 약 150 nm 내지 약 200 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 350 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 250 nm, 약 250 nm 내지 약 400 nm, 약 250 nm 내지 약 350 nm, 약 250 nm 내지 약 300 nm, 약 300 nm 내지 약 400 nm, 약 300 nm 내지 약 350 nm, 또는 약 350 nm 내지 약 400 nm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [59] 본원의 일 구현예에 있어서, 간단한 박막 간섭 디바이스에 화학적-감응성인 폴라로닉 컨쥬게이션된 폴리머를 채택함으로써 신규한 유형의 동적(dynamic) 구조색을 설계하고 제조할 수 있다. 높은-인덱스 (high-index) 기체 상의 단일 유전체 박막은 가장 기본적인 구조색 설계 중 하나이지만, 특히 폴리머 유전체와 결합될 때, 제조 용이성, 구현성, 비용, 및 기계적 유연성 측면에서 강력한 이점을 제공한다. 기본적인 박막 간섭으로부터 화학적-감응성인 색상들을 제공하기 위해, 두 가지 조건들이 충족되어야만 한다. 하나는 균일한 두께를 갖는 균질한 막을 제조하는 것이다. 다른 조건은 상기 막에 감응성 화학적 기능성을 포함시키는 것을 요구한다. 본원의 일 구현예에서는, 액체-액체 계면 자기-조립(LISA; liquid-liquid interfacial self-assembly) 및 컨쥬게이션된 호모폴리머인 폴리(3-헥실티오펜) [poly(3-hexylthiophene)], 또는 블록 코폴리머인 폴리(3-헥실티오펜)-블록-폴리(에틸렌 글리콜)[P3HT-*b*-PEG; poly(3-hexylthiophene)-*block*-poly(ethylene glycol)]의 인-시츄 산화를 채택함으로써 상기 두 가지 조건들을 달성하였으며, 이는 제어된 방법에서 산화환원 공정에 민감성을 나타내는 균일한 폴라로닉 P3HT 막(이하, “+P3HT”로도 표시함)을 제조할 수 있다. 박막 광학 간섭을 통해 상이한 막 두께의 +P3HT 및 +P3HT-*b*-PEG로 가시적 착색의 상당한 다양성을 달성할 수 있다. 또한, 폴라로닉 폴리머 막은, 전하 조절 및 상응하는 인덱스 변화와 관련하여, 환원성/산화성 증기 또는 기체, 또는 용액에 노출 시 가변 구조색들의 급격한 변화를 나타낼 수 있다. 이러한 감응성 구조색들은 높은 접근성, 기계적 유연성 및 다색 조정가능성을 갖는 인공적 후각 시스템을 위한 신규 플랫폼을 제공한다.
- [60] 본원의 제 2 측면은, 폴라로닉 컨쥬게이션된, 하기 화학식 1로서 표시되는 단위체를 포함하는 호모폴리머, 및 하기 화학식 1로서 표시되는 단위체 및 하기 화학식 2로서 표시되는 단위체를 포함하는 블록코폴리머 중 하나 이상을 포함하는, 감응성 고분자 막을 수득하는 것을 포함하는, 감응성 고분자 막의 제조 방법을 제공한다:

[61] [화학식 1]



[63] [화학식 2]



[65] 상기 화학식 1에서,

[66] R¹은 탄소수 1 내지 8의 선형 또는 분지형의 알킬기임.

[67] 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.

[68] 본원의 일 구현예에 있어서, R¹은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 및 이의 가능한 이성질체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[69] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 막은 폴라로닉 컨쥬게이션된, P3HT 호모폴리머이거나, 또는 P3HT-*b*-PEG 블록코폴리머일 수 있다.

[70] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 감응성 고분자 막의 제조 방법은 스핀 코팅 또는 액체-액체 계면 자기-조립을 포함하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[71] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 액체-액체 계면 자기-조립에 의하여 상기 감응성 고분자 막이 제조되는 경우, 상기 호모폴리머 및 상기 블록코폴리머 중 하나 이상이 포함되는 반응 용액과 금속 이온이 포함된 수용액의 계면에서 상기 감응성 고분자 막이 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기서, 상기 금속 이온은 금, 은, 철, 구리, 니켈, 및 망간에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 액체-액체 계면 자기-조립에 의하여 상기 감응성 고분자 막이 제조되는 경우, 상기 호모폴리머 및 상기 블록코폴리머 중 하나 이상이 포함되는 반응 용액과 금속 이온이 포함된 수용액의 계면에서 상기 감응성 고분자 막이 제조되는 것일 수 있다. 여기서, 상기 금속 이온은 컨쥬게이션된 폴리머들의 *in-situ* 산화를 유발하며, 이에 따라 폴리머의 용해성이 변하여 별도의 후처리 없이 상기 감응성 고분자 막의 자발적 증착이 가능하게 한다.

- [72] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응 용액은 상기 호모폴리머 및 상기 블록코폴리머 중 하나 이상을 유기 용매에 용해시킨 것이며, 상기 유기 용매는 톨루엔, 디클로로벤젠, 테트라하이드로퓨란 및 클로로포름에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매는 톨루엔일 수 있다.
- [73] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 감응성 고분자 막은 상기 수용액에 포함되는 상기 금속 이온에 의해 in-situ 산화되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 감응성 고분자 막은 상기 수용액에 포함되는 상기 금 이온에 의해 in-situ 산화되는 것일 수 있다.
- [74] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 감응성 고분자 막을 포함하는, 센서를 제공한다.
- [75] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [76] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 막은 폴라로닉 켄쥬게이션된 P3HT 호모폴리머이거나, 또는 P3HT-*b*-PEG 블록코폴리머일 수 있다.
- [77] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 센서는 상기 감응성 고분자 막의 산화-환원 상태 및/또는 두께에 따라 상이한 구조색을 나타내는 것일 수 있다.
- [78] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 센서는 화학적으로 감응성인 것으로서, 환원성 기체, 환원성 용액, 산화성 기체, 또는 산화성 용액 조건에서 구조색 변화를 나타내는 것일 수 있다. 여기서, 상기 환원성 기체, 환원성 용액, 산화성 기체, 및 산화성 용액은 표준환원전위, 염기도, 증기압, 표면 특성 등을 고려하여 산화-환원 상태에 따라 구조색의 변화가 나타날 수 있으면, 제한없이 적용될 수 있다. 예를 들어, 상기 환원성 기체는 N,N-디이소프로필에틸아민, 트리에틸아민, N,N-디메틸포름아마이드, 피롤, 암모니아, 하이드라진, 에틸 아세테이트, 아크릴로나이트릴, 및 포름알데하이드에서 선택되는 하나 이상이며, 상기 환원성 용액은 상기 환원성 기체의 용액일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 예를 들어, 상기 산화성 기체는 아이오딘, 산소, 오존, 및 질소 산화물에서 선택되는 하나 이상이며, 상기 산화성 용액은 상기 산화성 기체의 용액, 또는 H_{Au}Cl₄, FeCl₃, FeTs₃(III) 및 CuCl₂ 등 금속 양이온을 생성할 수 있는 금속염들에서 선택되는 하나 이상의 용액일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [79] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 센서는 상기 감응성 고분자 막이 기재 상에 전사된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 센서에는 상기 감응성 고분자 막의 반사가 충분히 일어나 구조색을 관찰할 수 있는 기재이면, 공지된 기재를 제한 없이 사용할 수 있다. 여기서, 반사가 충분하기 위해서는 구조색이 관찰될 정도로 막과 기재의 인덱스 콘트라스트가 있어야 함을 의미한다. 예를 들어, 상기 기재는 실리콘, 산화실리콘, 유리, 또는

은, 금, 티타늄, 백금, 구리, 납, 아연, 알루미늄, 마그네슘, 니켈, 크롬, 망간, 지르코늄, 철, 칼슘, 리튬, 주석, 베릴륨, 하프늄, 인듐 및 이들의 합금, 산화물, 질화물, 및 탄질화물 등의 금속성 층을 적어도 하나 포함하는 다양한 금속 기재가 제한없이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [80] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 센서에는 유연성 (flexible) 기재도 사용될 수 있으며, 상기 유연성 기재의 반사가 불충분한 경우, 유연성 기재의 표면에 유연성을 유지할 수 있는 수준의 두께로 금속성 층을 적어도 하나 추가적으로 적층할 수 있다. 예를 들어, 상기 기재로서 PET를 사용하는 경우, 인덱스 콘트라스트를 증가시키기 위해, 상기 PET의 표면에 은, 금, 티타늄, 백금, 구리, 납, 아연, 알루미늄, 마그네슘, 니켈, 크롬, 망간, 지르코늄, 철, 칼슘, 리튬, 주석, 베릴륨, 하프늄, 인듐 및 이들의 합금, 산화물, 질화물, 및 탄질화물 등의 적어도 하나의 금속성 층을 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 PET의 표면에 티타늄 및 백금 박막이 순차적으로 형성될 수 있으며, 이는 기재에 반사성과 기계적 유연성을 동시에 부여할 수 있다.
- [81] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 센서에는 투명성 기재도 사용될 수 있으며, 상기 투명성 기재의 반사가 불충분한 경우, 금속성 층을 적어도 하나 추가적으로 적층할 수 있다. 예를 들어, 상기 기재로서 유리를 사용하는 경우, 인덱스 콘트라스트를 증가시키기 위해, 상기 유리의 표면에 은, 금, 티타늄, 백금, 구리, 납, 아연, 알루미늄, 마그네슘, 니켈, 크롬, 망간, 지르코늄, 철, 칼슘, 리튬, 주석, 베릴륨, 하프늄, 인듐, 및 이들의 합금, 산화물, 질화물, 및 탄질화물 등의 적어도 하나의 금속성 층을 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 유리 기재의 표면에 ITO를 코팅하여 사용될 수 있다.
- [82] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 센서는 인공 후각 시스템에 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [83] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

- [84] [실시예]
- [85] 1. 실험 방법
- [86] <물질>
- [87] 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌, 금 클로라이드 수화물($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.999\%$), 올레일아민(oleylamine, 기술 등급, 70%), 헥사메틸디실라잔(HMDS; hexamethyldisilazane)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 톨루엔, 헥산, 아세톤 및 아세토니트릴은 Duksan에서 구입하였다. 붕소-tert-부틸 아민 착물(boron-tert-butyl amine complex)은 ACROS로부터 구입하였다. ITO(indium tin oxide)-글라스(0.55 mm 두께)는 Wooyang GMS에서 구입하였다. 폴리에스테르

막(PET, 0.75 mm 두께)은 SKC.에서 구입하였다. 암모늄 하이드록시드(25%)는 Daejung에서 구입하였다.

[88] <폴리(3-헥실티오펜)-블록-폴리(에틸렌 글리콜)의 합성>

[89] 폴리(3-헥실티오펜)-블록-폴리(에틸렌글리콜)[Poly(3-hexylthiophene)-block-poly(ethylene glycol), P3HT₃₂-*b*-PEG₁₆]을 이전에 보고된 합성 절차에 기반하여, 구리(I)-축매화된 클릭 반응으로 합성하였다.

[90] <금 나노입자의 합성>

[91] 금 나노입자(직경: 4.6 ± 0.68 nm)를 이전에 보고된 절차에 의해 합성하여, 나노입자가 구조색에 미치는 영향을 조사하였다.

2,3,4-테트라하이드로나프탈렌(10 ml) 및 올레일아민(10 mL)을 0.1 g의 수소 테트라클로라우레이트 수화물(hydrogen tetrachloroaurate hydrate, H₂AuCl₄·3H₂O)과 적당한 교반 하에서 혼합하였다. 0.5 mM 붕소-*tert*-부틸 아민 착물을 함유하는 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌(1 mL) 및 올레일아민(1 mL)의 별도의 혼합물을 Au 전구체를 함유하는 용액에 첨가하였다. 1 시간 반응 후, 아세톤을 상기 용액에 첨가하여 합성된 금 나노입자를 침전시켰다. 입자를 아세톤으로 2 회 세척하고 톨루엔에 재분배하였다.

[92] <액체-액체 계면 자기-조립(LISA)에 의한 고분자 막의 제조>

[93] 합성된 P3HT-*b*-PEG 폴리머를 톨루엔에 용해시키고, 200 nm 시린지 필터를 통해 여과하였다. 4 mL의 P3HT-*b*-PEG 용액(1.35 μ M 내지 4.05 μ M)을 초기 800 μ L에 대해 약 200 μ L/분의 속도로 조심스럽게 적하하였고, 이어서 남아있는 3.2 mL를 유리 페트리 디쉬(직경 5.5 cm, 높이 1.5 cm) 중의 H₂AuCl₄(100 μ M) 수용액 18 mL에 0.8 mL/분의 속도로 조심스럽게 적하하였다. 상기 P3HT-*b*-PEG 용액을 완전히 옮긴 후, 상기 페트리 접시를 뚜껑으로 덮었다. 상기 용액의 황색은 계면에서 약 3 시간 내에 거의 완전히 회색 막으로 변화하였다. 인큐베이션 12 시간 후, 상기 계면의 폴리머 막을 용기의 가장자리로부터 유리 스틱을 사용하여 분리하여 상기 톨루엔 증발 동안 가능한 막 파손을 방지하였다. 이어서, 상기 용기는 뚜껑을 부분적으로 개방한 상태로 방치하여 상기 톨루엔을 천천히 증발시켰고, 약 12 시간이 걸렸다. 상기 물 표면으로부터의 상기 폴리머 막의 전사는 적합한 기재와의 상기 계면에서 상기 막을 들어 올림으로써 달성하였다.

[94] +P3HT-*b*-PEG 막의 접착력을 향상시키기 위해, Si 기재를

헥사메틸디실라잔(HMDS; hexamethyldisilazane)으로

선-기능화(pre-functionalize)하고 반사성 기재로서 사용하여 구조색을

생성하였다. +P3HT-*b*-PEG 막(25-50 nm)을 Si 기재 상에 여러 번 적층함으로써

바람직한 막 두께를 달성하였다. 예를 들어, 리프트-업(lift-up) 공정을 3 회

반복함으로써 110 nm 막을 제조하였다 (30 nm, 30 nm, 및 50 nm 막). 각각의 전사

사이에, 핫 플레이트를 사용하여 폴리머 막을 50 °C에서 5 분 동안 소프트

베이킹하여 순차적인 리프트-업 공정 동안 박리를 방지하였다. 상기 막의 최종

두께는 AFM에 의해 측정하였다.

- [95] <스핀-코팅에 의한 고분자 막의 제조 및 박막의 구조색>
- [96] P3HT 호모폴리머를 톨루엔에 용해시켜 고분자 용액으로 만든 후, 상기 고분자 용액을 기재 상에 떨어뜨려 스핀-코팅 방법으로 P3HT 막을 형성하였다. 여기서, 상기 용매는 톨루엔 외에도 디클로로벤젠, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름 등 유기 용매를 사용할 수 있고, 상기 기재는 실리콘, 산화실리콘, PET, 또는 은, 금 등의 다양한 금속 기재도 사용 가능하다.
- [97] 상기 P3HT 막의 두께는 상기 고분자 용액의 농도 및 스핀 속도를 조절하여 조절 가능하며, 본 실시예에서 사용한 상기 고분자 용액의 농도는 10 - 40 g/L, 스핀 속도는 500 - 8000 rpm이다. 상기 조건들에 따라 약 20 - 400 nm 두께 범위의 고분자 박막이 형성 가능하다.
- [98] 도 5를 참조하면, 형성된 P3HT 필름은 두께에 따라 다양한 색상을 띄게 되며 ((P3HT: 녹색(250 nm), 연황색(200 nm), 황색(150 nm), 녹색(100 nm), 녹색(85nm), 청녹색(65 nm), 연청색(25 nm), +P3HT: 진녹색(250 nm), 연청색(200 nm), 청색(150 nm), 자색(100 nm), 연자색(85nm), 갈색(65 nm), 연갈색(25 nm)), 산화/환원시 폴라론 형성이 가역으로 일어나며 이에 따라 구조색이 변화함을 확인할 수 있었다. 구조색 변화는 실리콘 기판 상의 다양한 두께의 필름의 산화/환원 전후 필름에 대하여 확인한 것으로서, "P3HT"는 환원된 상태의 P3HT를 나타내며, "+P3HT"는 산화된 상태의 P3HT를 나타낸다.
- [99] <감응성 구조색 측정>
- [100] 전형적인 측정에서, Si 웨이퍼 상의 폴라로닉 +P3HT-*b*-PEG 막을 60 분 동안 선택된 액체의 분취량(대부분의 샘플의 경우 50 μ L)을 담은 밀봉 용기(4.5 cm 직경)에 배치하고, 여기서 화학 물질은 평형 증기압에 도달한다. 액체의 양은 에틸에테르에 대해 10 μ L로 조정하여 축합을 방지하였다. 암모늄 하이드록사이드 용액을 사용하여 암모니아 가스를 생성하였다.
- [101] <특성 분석>
- [102] UV-VIS 분광 광도계(Agilent 89090A, Agilent 8463)로 흡수 스펙트럼을 측정하였다. Cu K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) 방사선을 사용하여 X-선 회절 분석기(X'pert PRO, PANalytical)로 그레이징 입사 X-선 회절(XRD; X-ray diffraction) 분석을 수행하였다. 주사 전자 현미경(FE-SEM, MERLIN compact, Zeiss) 및 TEM(JEM-2100F, JEOL)을 사용하여 폴리머 막에서 금 나노입자의 형성을 확인하였다. 상기 막 두께는 원자 힘 현미경(atomic force microscopy, XE-7, Park 시스템)에 의해 측정하였다. 반사 측정은 분광계(Acton SP2356, Princeton Instruments) 및 백색 발광 다이오드(LED; light-emitting diode)(Thorlabs) 소스에 커플링된 공초점 현미경(confocal microscope)으로 수행하였다. 반사율 측정을 위한 표준으로서 비-산화 Ag 막을 사용하였다. 굴절률은 Si 웨이퍼 상에서 +P3HT-*b*-PEG 막을 갖는 분광 엘립소미터(ellipsometer)(Woollam co.)로 측정하였다.
- [103] <전기화학적 특성 분석>

- [104] 전위차계(potentiometer, CHI660E, CH instruments)를 사용하여 전기화학적 테스트를 수행하였다. Pt 와이어 및 Ag/Ag + [충전 용액: 아세토니트릴 중 0.01 M 은 나이트레이트(AgNO_3) 및 0.1 M 테트라부틸암모늄 퍼클로레이트(TBAP; tetrabutylammonium perchlorate)] 전극을 카운터 전극 및 표준 전극으로서 각각 사용하였다. 0.1 M 소듐 퍼클로레이트(NaClO_4)를 포함하는 아세토니트릴 용액을 전해질로 사용하였다. 전기화학 측정은 ITO(indium tin oxide) 전극 상에 전사된 110 nm 두께의 +P3HT-*b*-PEG 막에서 수행하였다.
- [105] **<Finite-difference time-domain (FDTD)시뮬레이션>**
- [106] Lumerical Inc.의 Maxwell's solver를 사용하여 전자기 시뮬레이션을 수행하였다. 상이한 막 구조(예: +P3HT-*b*-PEG, 나노입자 통합된 +P3HT-*b*-PEG)에 의한 반사를 모델링하기 위해, 평면-파원을 조명에 사용하였다. 완벽하게 일치하는 층(PML; Perfectly matched layers)과 대칭 경계 조건을 각각 입사 방향 및 측면 방향에 사용하였다. $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ nm}^3$ 의 미세한 메쉬를 Au NP 주위에 구성하였다. 계산 영역은 $300 \times 300 \times 3500 \text{ nm}^3$ 이었다. Au 및 Si의 유전 함수는 Palik에서 선택되었으며 +P3HT-*b*-PEG의 유전 함수를 편광 해석법(ellipsometry)에서 측정하였다. 상기 모델은 Si 기판을 반-무한 매질로 근사하였다.
- [107] **2. 실험 결과 및 검토**
- [108] **<P3HT-*b*-PEG막의 제조 및 특성>**
- [109] LISA 및 P3HT-*b*-PEG의 동시적 인-시츄 산화에 의해 제어된 폴라론(polaron) 밀도를 갖는 균질하고 전사 가능한 컨쥬게이션된 폴리머 막들을 제조하였다. 간단히, P3HT-*b*-PEG의 톨루엔 용액을 표준 페트리 접시에서 HAuCl_4 의 수용액에 부드럽게 배치한 후 (도 1a), 뚜껑으로 덮고 톨루엔의 증발을 방지하였다. 시간이 지남에 따라, P3HT-*b*-PEG 가닥이 톨루엔-물 계면에 증착됨에 따라, P3HT의 특징적인 오렌지 색상이 톨루엔 층에서 사라졌다 (도 1c 및 1d). 동시에, 계면에서의 상기 P3HT-*b*-PEG 막은 수용액 상에 존재하는 AuCl_4^- 이온들에 의해 +P3HT-*b*-PEG로 산화되었다. 컨쥬게이션된 블록 코폴리머의 이러한 수반되는 증착 및 산화는 상기 톨루엔-물 계면에서 균질한 회색의 +P3HT-*b*-PEG 막을 생성한다 (도 1d). 액체-액체 계면에서의 자발적 막 형성의 더 나은 측면도를 나타내기 위해 동일한 실험을 키가 큰 바이알에서 반복하였다. 톨루엔을 증발시킨 후, 수상에 떠 있는 폴라로닉 폴리머 막을 적합한 기재로 들어 올림으로써 고체 기재 상으로 전사하였다 (도 1b).
- [110] 상기 LISA 공정은, 본 발명자들이 이전에 보고한 용매 증발과 폴리머-막 형성이 동시에 발생하는 공기-액체 계면 자기-조립(ALISA; air-liquid interfacial self-assembly)과는 별개이다. LISA에서, 상기 자기-조립은 상기 용매 증발로부터 분리되고, 이는 균일하고 두께-제어된 폴리머 막들의 형성을 허용한다. P3HT-*b*-PEG의 양친매성 특성은 또한 상기 계면에서 상기 폴리머의 균질한 증착을 촉진시킨다. 물 층 내에 금 전구체들의 존재는 상기 액체-액체 계면에서

컨쥬게이션된 폴리머들의 증착을 촉진시킨다는 것이 흥미롭다. 물 층에 금 전구체가 부존재하면, P3HT-*b*-PEG는 며칠이 지난 후에도 상기 계면에서 눈에 띄게 증착되지 않고 톨루엔 층에 남아있었다. 본 발명의 금속 전구체들과 액체-액체 계면 자기-조립에서, 컨쥬게이션된 폴리머들의 인-시츄(*in-situ*) 산화는 용해성 특성들을 변화시켜, 그 결과 어떠한 후처리없이도 컨쥬게이션된 폴리머들이 자발적으로 증착되었다.

- [111] 상이한 산화환원 조건 하에서 인듐 주석 산화물(ITO)-코팅된 유리 기재 상에 놓인 +P3HT-*b*-PEG 막의 흡수 스펙트럼을 측정함으로써 전기화학 환경에 대한 폴라로닉 상태 및 그 감도를 평가하였다 (도 1e). 제조된 +P3HT-*b*-PEG 막의 스펙트럼은 515 nm에서 π - π^* 전이를 나타내며 정공 폴라론 상태의 특성인 800 nm 부근을 중심으로 또 다른 피크를 나타낸다. 상기 +P3HT-*b*-PEG 막은 0.0 V(vs. Ag/Ag⁺)에서 전기화학적으로 환원되고, 상기 막의 양전하는 보상된다. 결과적으로, 상기 π - π^* 전이 피크 강도가 증가하는 동안 정공 폴라론 피크 강도는 억제된다. 0.5 V(vs Ag/Ag⁺)에서 양의 바이어스를 적용함으로써, 전기화학적으로 환원된 막 전이는, 향상된 정공 폴라론 피크에 의해 입증된 바와 같이, 산화된 상태로 돌아간다. 도 1e에 제시된 데이터에 의해 계면에서 형성된 회색 폴리머 막이 실제로 감전발색 활성을 나타내는 폴라로닉 P3HT임을 확인한다. P3HT의 산화와 동시에 발생하는, Au 나노입자들로의 HAuCl₄의 환원을, 전자 현미경으로 확인하였다 (도 1f). 투과 전자 현미경(TEM; Transmission electron microscope) 및 주사 전자 현미경(SEM; scanning electron microscope) 이미지들을 통해 관찰한 결과, 상기 폴리머 막 내에 균일하게 내포된(embedded) 작은 Au 나노입자(직경: 2.4 ± 1.4 nm)와 상기 HAuCl₄ 용액과 접하는 측면에 증착된 더 큰 나노입자 클러스터가 나타났다 (도 1f). 2.4 nm 입자들의 현실 공간 이미지의 고속 푸리에 변환(FFT; fast Fourier transform) 관찰 결과, Au의 (111) 평면에 상응하는 2.34 Å의 격자 간격을 나타내었다. 또한, 그레이징 입사 X-선 회절(GIXRD; Grazing incidence X-ray diffraction) 분석에 따르면, +P3HT-*b*-PEG 막에서 Au 입자의 존재가 확인되었다.

- [112] 상술한 바와 같이, 상기 계면에 형성된 상기 폴라로닉 P3HT-*b*-PEG 막은 고체 기재 상으로 용이하게 전사될 수 있다. 도 1g는 반사성 Si 웨이퍼 상에 위치된 폴라로닉 P3HT-*b*-PEG 막의 사진을 나타내며, 이는 상기 폴리머 막의 두께를 변화시킴으로써 생성된 다양한 색상의 범위를 나타낸다. LISA에서, 바람직한 막 두께는 전사 공정을 여러 번 반복함으로써 넓은 범위에 걸쳐 얻어진다. 도 1g는 또한 Si 웨이퍼 전체에 걸쳐 색상들은 균일하게 나타나고, 막 두께의 우수한 균일성을 시사한다. 착색 원리가 도 1h에 개략적으로 나타나있다. 상부(I) 및 하부(II) 폴리머 계면에서 일반적으로 반사된 광은 하 층에 있는 매질의 더 높은 인덱스로 인해 각각의 경우에서 π 위상 변이를 겪는다. 이러한 두 개의 반사된 광선 사이의 광학 경로 차이가 파장의 정수 배 [$2nt = m\lambda$; t는 막 두께, m은 정수 ($m = 1, 2, \dots$), λ 는 파장 및 n은 상기 막의 굴절률]일 때 구조적 간섭이 발생한다.

따라서, 상기 반사된 색상들은 상기 폴리머 막의 두께(t) 및 굴절률(n)에 의존한다.

- [113] +P3HT-*b*-PEG 막의 상기 박막 간섭 효과로부터 발생하는 비색 거동을 전자기 시뮬레이션으로 조사하였다 (도 2). 도 2a는 시뮬레이션된 스펙트라로부터 추출된, 각각 막의 표면 사진 및 상응하는 CIE 색상((회색(25 nm), 자색(85 nm), 청색(110 nm), 황색(200 nm), 적색(230 nm), 녹색(300 nm))을 표시한다. 전사 매트릭스 알고리즘으로 계산을 수행하였고, 여기에서 +P3HT-*b*-PEG 및 Si에 대한 광학 상수가 편광 해석법 (ellipsometry)과 도표화된 데이터로부터 각각 실험적으로 수득하였다. 일반적으로, 실험된 데이터 및 계산된 데이터는 상당히 일치한다 (도 2a). 상이한 두께를 갖는 일련의 막에 대한 고유한 색상 및 반사 스펙트라는 착색 메커니즘으로서 박막 간섭을 제안한다. 실제로, 두께 및 파장의 함수로서 상기 반사에 대한 계산은 광학 간섭의 특성, 즉 구조적 간섭 조건을 만족시키는 파장 및 두께에 대해 주기적으로 이격된 반사 대역인 특성을 나타낸다 (도 2b). 가장 높은 측정된 반사의 양은 ~ 30%이며, 이는 가장 작은 막 두께(<50 nm)에서 달성된다. 비교적 낮은 반사율은 +P3HT-*b*-PEG 및 Si 둘 모두에 내재된 광학 손실에 기인하며, +P3HT-*b*-PEG의 기여를 무시할 수 있을 때 최대 값에 도달한다. 그럼에도 불구하고, 이러한 반사 값은 실내 조명 조건(~50 lumens/ft²)에서 색상을 구별할 수 있게 하기에 충분하다. +P3HT-*b*-PEG의 광학 특성에 대한 Au 나노입자들의 영향은 무시할 만하다. Au 나노입자의 크기(2.4 ± 1.4 nm)는 여기 파장보다 2 배 더 작은 크기이며, 상기 입자의 산란 및 흡수가 전체 반사 스펙트럼에 크게 영향을 미치지 않도록 상기 막에 드물게 분포된다. 본 발명자들은 FDTD 시뮬레이션과 P3HT와 Au 나노입자의 혼합물을 스핀 코팅함으로써 제조한 복합 막의 반사를 또한 관찰함으로써 이러한 효과를 설명하고, 여기에서 본 발명자들은 Au 나노 입자들의 유무에 관계없이 반사 스펙트럼에서 무시할 만한 차이를 발견하였다.

[114] <+P3HT-*b*-PEG의 화학적-감응성에 따른 구조색 변화>

- [115] +P3HT의 전기화학적 활성과 함께 색상 조정을 위한 +P3HT의 매력적인 물질 특성들은 화학적으로 감응성인 구조색들에 대한 흥미로운 가능성을 열어준다. 도 3a는 방향족 화합물인 피롤에 노출 전후의 청색 +P3HT-*b*-PEG 막(125 nm 두께)의 반사 스펙트럼 및 사진을 나타낸다. 흥미롭게도, 상기 폴라로닉 막은 청색에서 암갈색으로 선명한 색상 변화를 나타낸다 (도 3a, 삽입도). 원자힘 현미경(AFM; atomic force microscopy) 측정은 상기 노출 전후에 일정한 막 두께를 나타내기 때문에 상기 색상 변화는 상기 막의 수축 또는 팽창에 의한 것이 아님을 확인하였다. 오히려, 600 nm 내지 700 nm 파장 범위의 반사 증가 (도 3a) 및 이에 상응하는 색상 변화(도 3a, 삽입도)는 도 1e에 나타낸 전기화학적 환원시 관찰된 흡수 변화와 유사한 방식으로, 증기에 의한 +P3HT의 화학적 환원을 통한 상기 폴리머 막의 굴절률 변화로 인해 발생한다. +P3HT 막의 산화 상태는 아마도 폴라론 상태를 정의하는 전하-결합 격자 변형의 변화로 인해

P3HT의 유전 특성에 현저히 영향을 미친다. P3HT와 기체 분자 사이의 상호 작용은 전하 밀도를 수정함으로써 상기 폴라론 상태에 영향을 미치고, 따라서 상기 굴절률을 결정하는 P3HT의 분극률에 영향을 미친다.

- [116] 박막 설계와 함께, 전술한 광학 변화는 기체 종들의 특성 정보를 제공할 수 있다. 가설을 테스트하기 위해, 다양한 화학 증기에 대한 색상 변화 및 반사 스펙트럼을 기록하였다 (도 3b). 정량을 위해, 본 발명자들은 중성 막의 반사 최대 값에 가까운, 630 nm(R_{630})에서의 반사와 상기 P3HT 블록의 π - π^* 피크 파장에 가까운, 520 nm(R_{520})에서의 반사를 비교하였다. 도 3b는 별개의 화학 증기에 노출된 막으로부터의 반사 비(Reflection ratio, R_{630}/R_{520})를 나타내며, 이는 도 3b의 상기 화학 증기의 기능기에 따라 그룹화된다. 여기서, 기체 노출 전의 기준 막에 대한 반사 비는 0.54이며, 반사 비가 클수록 색상 변화 및 응답성이 커진다. 도 3b에 제시된 데이터는 증기압에 관계없이, 높은 열기도(> ~810 kJ/mol)를 보유하는, 아민 및 아마이드에 대한 색상 변화가 선택적으로 발생함을 명확하게 나타낸다. 열기도가 낮은 다른 종들에 노출된 상기 막의 반사율은 거의 변하지 않는다. 모든 측정된 기체 상의 열기도 및 증기압은 하기 표 1에 나열되어 있다.

[117] [표1]

화학 물질	기체 염기도 (kJ/mol)	증기 압력* (atm, 25°C)	화학 물질	기체 염기도 (kJ/mol)	증기 압력 (atm, 25°C)
N,N-디이소프로필에틸아민	963.5	0.0152	아크릴로니트릴	753.7	0.112
트리에틸아민	951	0.0696	아세트산	752.8	0.0154
N,N-디메틸포름아미드	856.6	0.00364	아세토니트릴	748	0.0934
피롤	843.8	0.00769	에탄올	746	0.0576
암모니아	819	0.473 (at 20°C)	벤젠	725.4	0.0982
에틸아세테이트	804.7	0.0906	메탄올	724.5	0.126
디에틸에테르	801	0.578	n-헥산	NA	0.161
테트라하이드로퓨란	794.7	0.169	퍼플루오로헥산	NA	0.23
아세톤	782.1	0.241	2,2,4-트리메틸펜탄	NA	0.0509
1,4-디옥산	770	0.0359	클로로포름	NA	0.207
톨루엔	756.3	0.0283	o-자일렌	NA	0.00639

[118] (* 증기압 값은 대부분의 화학 물질에 대해 ChERIC에서 수득한 열역학적 파라미터를 사용하여 계산하였다. N,N-디이소프로필에틸아민 및 암모늄 하이드록사이드(암모니아)에 대한 열역학적 파라미터는 참고 문헌으로부터 취하였다.)

[119] 또한, 선택성 기체들의 반사 비는 일반적으로 공지된 기체상 염기도를 따른다. 예를 들어, 알킬-치환된 아민은 유도 효과로 인해 기체 상에서 암모니아보다 더 염기성이다. 실제로, N,N-디이소프로필에틸아민 및 트리에틸아민에 대한 폴라로닉 막의 노출은 암모니아 및 피롤보다 반사 비에 큰 변화를 초래한다. 이러한 상관 관계는 염기도가 기체상 분자와 폴라로닉 막 사이의 감응성에

영향을 미치는 핵심 요소라는 본 발명의 가설과 일치한다. 본 발명자들은 기체상 염기도가 더 높은 분자는 일반적으로 더 강한 광학 반응을 생성하지만, 어떤 경우에서 가장 높은 값에서 가장 낮은 값의 염기성의 순서는 반사 비의 순서와 엄격하게 상응하지 않음을 나타낸다. 예를 들어, *N,N*-디메틸포름아미드(DMF; *N,N*-dimethylformamide)는 암모니아보다 다소 큰 기체상 염기도를 갖지만 (표 1), 반사 비는 더 낮게 나타났다. 상기 데이터는 DMF의 매우 낮은 증기압으로 설명할 수 있다. 비슷한 이유로, 암모니아는 피롤보다 반사 비가 약간 더 높다. 전반적으로, 결과는 상기 폴라로닉 폴리머 막이 선택적인 기체 종들에 반응하여 색 변화할 수 있고 스펙트럼 변화의 정도는 화학 물질의 전자-공여 능력과 관련있음을 명확히 보여준다.

[120] 환원성 증기를 시각적으로 감지하는 기능은 실제 환경에서 유용하며 후각이 둔화되거나 장애가 있는 사람들에게는 상당한 이점이 있다. 이 능력을 입증하기 위해, 본 발명자들은 우선 환원성 가스를 포함하는 것으로 알려진, 취두부(냄새가 있는 두부)의 냄새를 인식하는 것에 +P3HT-기반 구조색을 적용하였다 (도 4a). 폴리머 막이 상기 취두부 냄새에 노출되면, 기존의 청색(blue)은 진한 자주색(dark purple)으로 변화하였고 (도 4a, 우측 상단), 이는 상기 폴라로닉 막의 감응성 구조색이 실생활의 화학 물질에 적용 가능함을 입증하였다. P3HT 막을 사용한 대조 실험은 취두부에 노출 전후에 색상 변화가 나타나지 않았으며 (도 4a, 우측 아래), 감응성 색상 변화가 상기 폴라로닉 막에 고유함을 확인하였다. 종래 염료 및 안료보다 구조적 착색의 주요 장점은 단일 물질 플랫폼으로부터 구조적 변형(modification)을 통해 광범위한 색상 팔레트를 제공한다는 것이다. 조정가능한 착색을 이용하기 위해, 상기 실험을 상이한 두께의 +P3HT-*b*-PEG 막을 이용하여 반복하였다. 110 nm 두께의 막에서 관찰된 파란색에서 어두운 자주색으로(blue-to-dark purple)의 색상 변화와는 완전히 다르게 (도 4a, 우측 위), 같은 두부에 노출 후 160 nm 두께의 막에서 녹색에서 주황색으로(green-to-orange)의 색상 변화를 관찰하였다 (도 4a, 가운데 우측). 상기 다색 기능은 진단의 신뢰성을 현저히 향상시키고 다양한 디스플레이 옵션을 제공한다.

[121] 컨쥬게이션된 폴리머 막의 고유한 유연성 및 휴대성은 제품 패키지에 지표(indicator)의 융합을 가능하게 함으로써 정보를 최종 사용자에게 효과적으로 전달하기 위한 매력적인 특성이다. 이러한 능력을 입증하기 위해, +P3HT-*b*-PEG 색상 막을 유연한 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET; polyethylene terephthalate) 기재 상에 제조하였다. PET는 상기 막과의 인덱스 콘트라스트(contrast)를 거의 나타내지 않아 반사가 불충분하여, 티타늄(Ti, 10 nm) 및 백금(Pt, 100 nm)의 얇은 층은 상기 PET 표면에 순차적으로 증발되어 기재를 반사시켰다. 이 두께에서, Pt는 그것의 연성으로 인해 높은 반사성과 기계적 유연성을 유지한다. Ti 웨팅 층(wetting layer)은 중간 정도의 굽힘 조건 하에서 어떠한 파손 징후없이 상기 막에 Pt의 접착력을 유지하는 데 도움이 된다.

이러한 접근을 사용하여, 본 발명자들은 유연한 PET/Ti/Pt 기재 상에 청색의 +P3HT-*b*-PEG 막을 달성하였다. 상기 유연한 막은 부패 과정에서 방출되는 환원성 증기(암모니아, 이산화황 등)에 대한 색-감응성을 테스트하기 위해 삶은 계란을 함유하는 유리 병의 내부에 컨포멀하게 부착하였다(도 4b). 부패 과정을 색이 변하는 시각적 신호(cue)와 연관시키기 위해 X-형 마스크를 상기 색상 막 위에 겹쳐 놓았다. 상기 막의 기존 청색은 도 4b에 도시된 바와 같이 신선한 계란을 함유한 상기 용기에서 유지하였다. 신선한 달걀이 썩은 달걀로 대체되었을 때, 청색은 몇 분 안에 적색으로 변화하였다. 이어서, 상기 +P3HT-*b*-PEG 막을 H_{Au}Cl₄(1 mM)의 수용액에 침지시킴으로써 그것의 원래의 상태로 되돌려, 감응성 색상 막을 재생시켰다.

[122] <산화/환원성 증기 또는 용액에 노출시 P3HT 호모폴리머 막의 구조색 변화>

[123] 스핀코팅으로 형성된 P3HT 호모폴리머 막도 산화/환원성 증기에 노출하거나 또는 산화/환원성 용액에 담지하였을 때, P3HT-*b*-PEG 필름과 유사하게 구조색의 변화를 나타냈다. 예를 들면, 구조색 변화를 일으키는 환원성 증기로는 *N,N*-디이소프로필에틸아민, 트리에틸아민, *N,N*-디메틸포름아마이드, 피롤, 암모니아 등이 있고, 증기의 환원력 정도(Gas basicity)와 증기의 농도, 또는 필름의 산화 정도에 따라 구조색 변화를 일으킬 수 있는 조건의 조절이 가능하다. 또한 환원성 용액으로는 암모니아수 등 환원성 증기의 용액상, 산화성 증기로는 아이오딘 증기, 산화성 용액으로는 H_{Au}Cl₄, FeCl₃, CuCl₂ 등의 용액이 사용 가능하다. 도 6은, P3HT 막을 산화/환원성 증기인 아이오딘 증기와 암모니아 증기에 노출했을 때 막 구조색의 변화(P3HT: 황색, +P3HT: 자색)를 나타낸 것이다.

[124] 뿐만 아니라, 다양한 두께의 필름을 이용하면 산화/환원시 다양한 색상의 구현도 가능함을 확인하였다. 도 7은, 다양한 두께의 P3HT 필름을 산화성 용액인 H_{Au}Cl₄ 용액과 환원성 증기인 암모니아 증기에 노출했을 때 필름 구조색의 변화를 확인한 것이다. 황색 P3HT 막을 산화시켜 자색, 그것의 원래의 상태로 환원시켜 황색으로 색상 변화를 관찰하였으며, 녹색 P3HT 막은 갈색, 다시 녹색으로, 연청색 P3HT 막은 연갈색, 다시 연청색 계열로의 색상 변화를 관찰하였다.

[125] 요약하면, 컨쥬게이션된 블록 코폴리머의 원-스텝 산화적 LISA를 통해, 본 발명자들은 유연하고, 색상 조정가능하고, 및 화학적-감응성인 구조색 장치에서 유전 성분으로서 구현될 수 있는 균질한 플라로닉 컨쥬게이션된 폴리머 막들을 제조하였다. 상기 +P3HT-*b*-PEG 막 또는 P3HT 호모폴리머 막은 박막 간섭으로부터 뚜렷한 두께-의존 반사 색의 범위를 나타내며, 이는 생물학적 분해 생성물들을 포함하는 환원성 증기에 감응하여 별개의 일련의 다른 색상으로 전환된다. 상기 연구는 감응성 구조색들을 위한 컨쥬게이션된 폴리머의 고유 광학 특성의 화학적 변형을 최초로 입증하고 활용하며, P3HT의 수송 특성에 기반한 전기적 기체 감지에 대한 이전 보고서와 대조적이다. 성숙한 전기 센서

기술과 여기에 보고된 화학 종들의 다색 시각적 인식을 결합할 수 있는 가능성을 또한 광범위한 응용 분야에서 감응성 구조색을 위한 매력적인 물질 선택이 된다.

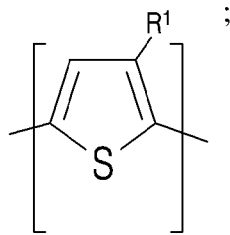
- [126] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

- [127] 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.

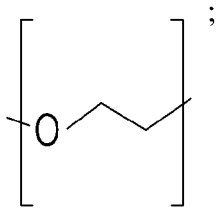
청구범위

- [청구항 1] 폴라로닉 컨쥬게이션된, 하기 화학식 1로서 표시되는 단위체를 포함하는 호모폴리머, 및 하기 화학식 1로서 표시되는 단위체 및 하기 화학식 2로서 표시되는 단위체를 포함하는 블록코폴리머 중 하나 이상을 포함하는, 감응성 고분자 막:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1에서,

R¹은 탄소수 1 내지 8의 선형 또는 분지형의 알킬기임.

- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
R¹은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 및 이의 가능한 이성질체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 감응성 고분자 막.

- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 감응성 고분자 막 내부에 균일하게 내포된 금속 나노입자를 포함하는 것인, 감응성 고분자 막.

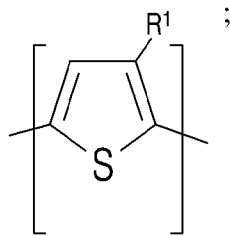
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 감응성 고분자 막은 산화-환원 상태 및/또는 두께에 따라 상이한 구조색을 나타내는 것인, 감응성 고분자 막.

- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 감응성 고분자 막의 두께는 20 nm 내지 400 nm인 것인, 감응성 고분자 막.

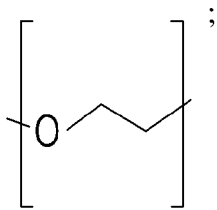
- [청구항 6] 폴라로닉 컨쥬게이션된, 하기 화학식 1로서 표시되는 단위체를 포함하는 호모폴리머, 및 하기 화학식 1로서 표시되는 단위체 및 하기 화학식 2로서 표시되는 단위체를 포함하는 블록코폴리머 중 하나 이상을 포함하는, 감응성 고분자 막을 수득하는 것

을 포함하는, 감응성 고분자 막의 제조 방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1에서,

R¹은 탄소수 1 내지 8의 선형 또는 분지형의 알킬기임.

[청구항 7]

제 6 항에 있어서,

상기 감응성 고분자 막의 제조 방법은 스핀 코팅 또는 액체-액체 계면 자기-조립을 포함하는 것인, 감응성 고분자 막의 제조 방법.

[청구항 8]

제 7 항에 있어서,

상기 액체-액체 계면 자기-조립에 의하여 상기 감응성 고분자 막이 제조되는 경우,

상기 호모폴리머 및 상기 블록코폴리머 중 하나 이상이 포함되는 반응 용액과 금, 은, 철, 구리, 니켈, 및 망간에서 선택되는 하나 이상의 금속 이온이 포함된 수용액의 계면에서 상기 감응성 고분자 막이 제조되는 것인,

감응성 고분자 막의 제조 방법.

[청구항 9]

제 8 항에 있어서,

상기 반응 용액은 상기 호모폴리머 및 상기 블록코폴리머 중 하나 이상을 유기 용매에 용해시킨 것이며,

상기 유기 용매는 톨루엔, 디클로로벤젠, 테트라하이드로퓨란 및 클로로포름에서 선택되는 하나 이상인 것인,

감응성 고분자 막의 제조 방법.

[청구항 10]

제 8 항에 있어서,

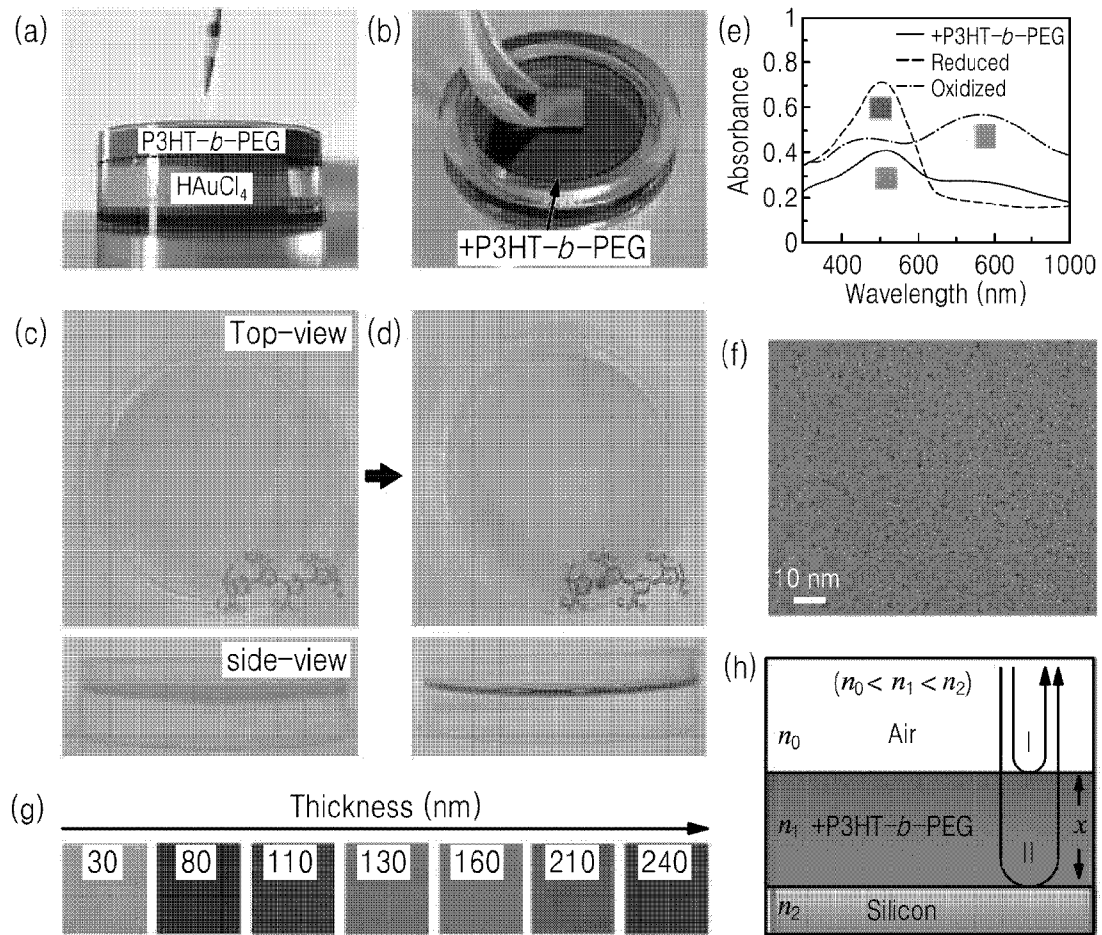
상기 감응성 고분자 막은 상기 수용액에 포함되는 상기 금속 이온에 의해 in-situ 산화되는 것인, 감응성 고분자 막의 제조 방법.

[청구항 11]

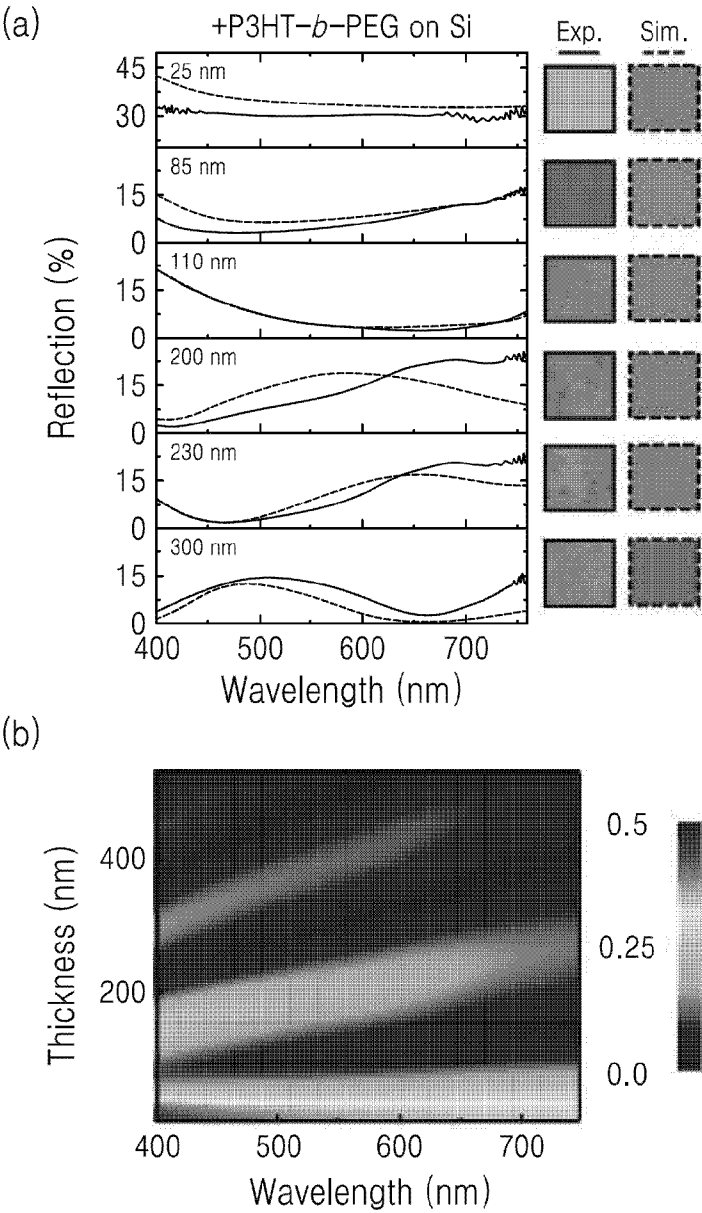
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 감응성 고분자 막을 포함하는, 센서.

- [청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 센서는 상기 감응성 고분자 막의 산화-환원 상태 및/또는 두께에 따라 상이한 구조색을 나타내는 것인, 센서.
- [청구항 13] 제 11 항에 있어서,
상기 센서는 화학적으로 감응성인 것으로서, 환원성 기체, 환원성 용액, 산화성 기체, 또는 산화성 용액 조건에서 구조색 변화를 나타내는 것인, 센서.
- [청구항 14] 제 11 항에 있어서,
상기 센서는 상기 감응성 고분자 막이 기재 상에 전사된 것인, 센서.
- [청구항 15] 제 11 항에 있어서,
상기 센서는 인공 후각 시스템에 사용되는 것인, 센서.

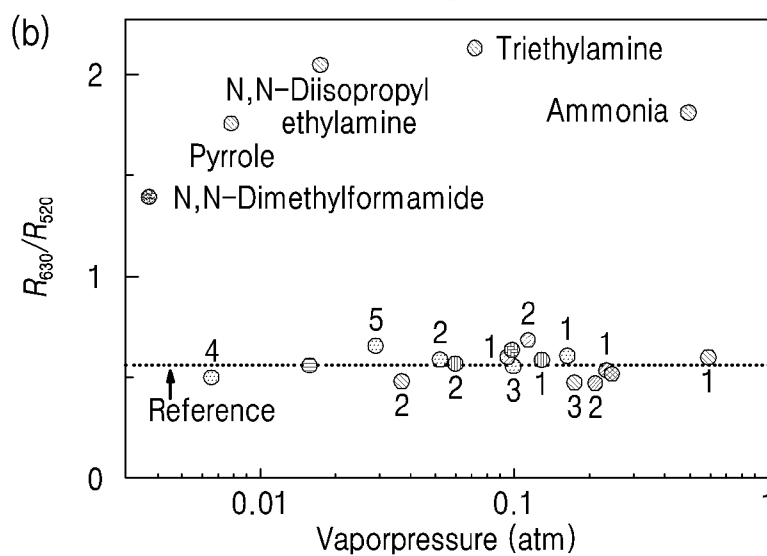
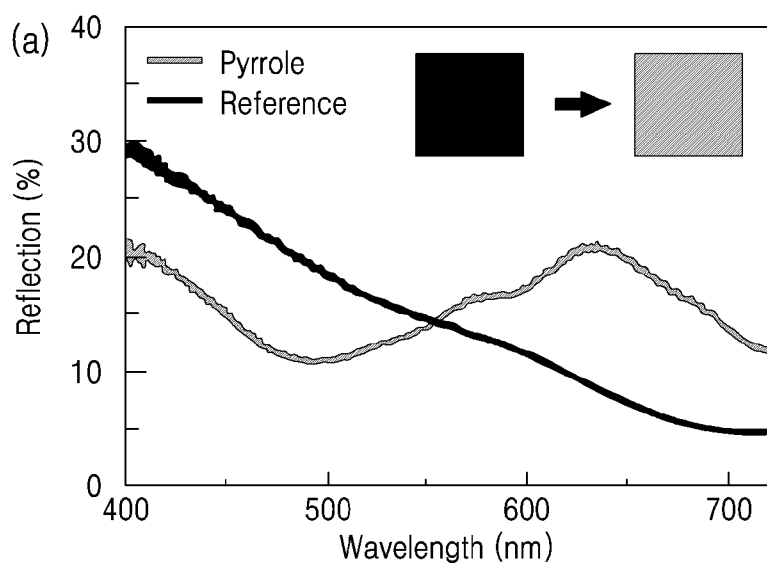
[도 1]



[도2]

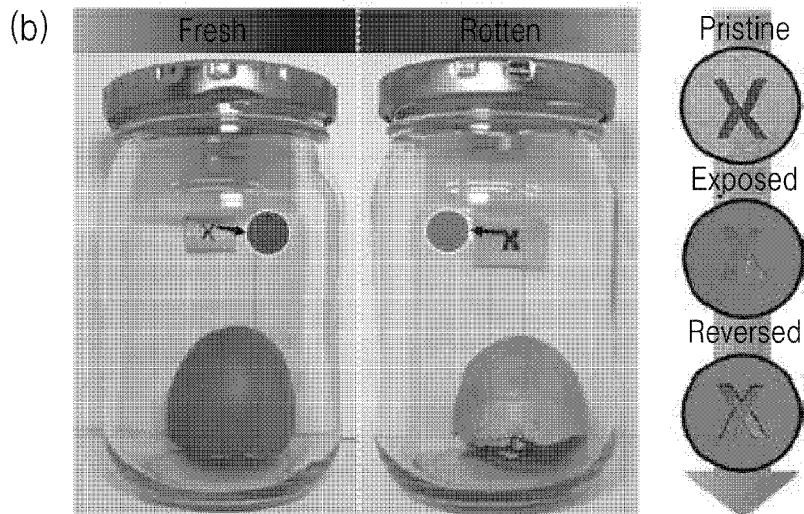
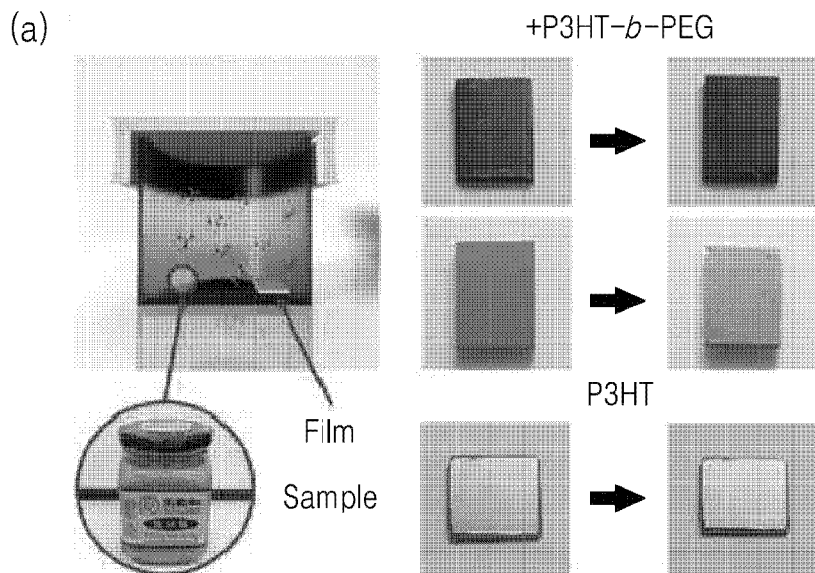


[도3]

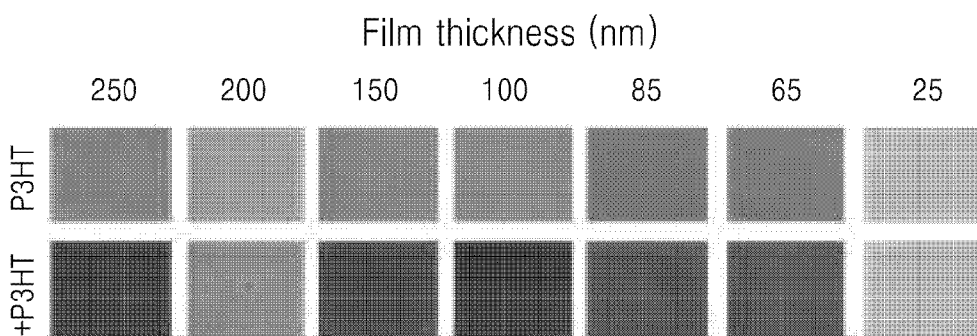


- | | | |
|---------------------------|-------------------|-----------------|
| ⊙ Alkyl halide | ⊙ Alcohol | ⊙ Ester |
| 1 Perfluorohexane | 1 Methanol | Ethyl acetate |
| 2 Chloroform | 2 Ethanol | ⊙ Nitrile |
| ⊙ Hydrocarbon | ⊙ Ether | 1 Acetonitrile |
| 1 n-Hexane | 1 Diethylether | 2 Acrylonitrile |
| 2 2,2,4-Trimethyl-pentane | 2 Dioxane | ⊙ Amide |
| 3 Benzene | 3 Tetrahydrofuran | ⊙ Amine |
| 4 o-Xylene | ⊙ Ketone | |
| 5 Toluene | Acetone | |
| | ⊙ Carboxylic acid | |
| | Acetic acid | |

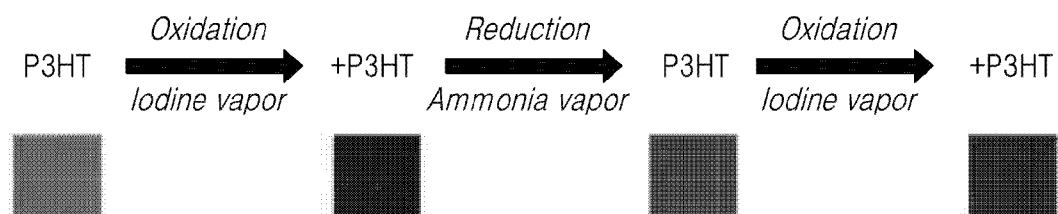
[도4]



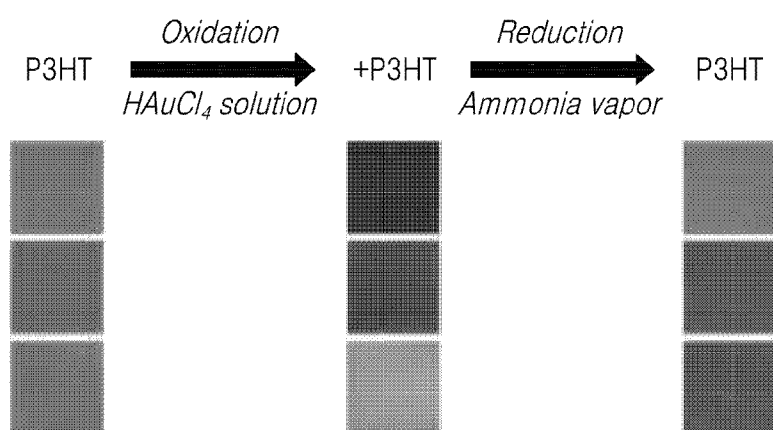
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/008511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D 165/00(2006.01)i; C09D 171/02(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; C08G 61/12(2006.01)i; C08G 65/02(2006.01)i; C08K 3/08(2006.01)i; G01N 21/78(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D 165/00(2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 감응성 고분자 막 (responsive polymer film), 폴라로닉 컨쥬게이션 (polaronic conjugation), 블록 코폴리머 (block copolymer), 센서 (sensor), 인공 후각 시스템 (artificial olfactory system)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	OH, S. et al. Binary self-assembly of conjugated block copolymers and quantum dots at the air-liquid interface into ordered functional nanoarrays. ACS applied materials & interfaces. 2019, vol. 11, no. 31, pp. 28538-28545. See abstract; and pages 28538-28540 and 28543.	1-7 8-15
Y	HWANG, Seyeon. Binary self-assembly of nanoparticles and conjugated block copolymer at air-water interface. Master's thesis, Ewha Womans University. 2016, pp. 1-54. See pages 21 and 24.	8-10
Y	TADA, K. et al. Conducting polymer color sensor. Japan journal of applied physics. 1997, vol. 36, no. 10 A, pp. 1351-1353. See abstract.	11-15
Y	LI, L. et al. Colorimetric sensor array-based artificial olfactory system for sensing Chinese green tea's quality: A method of fabrication. International journal of food properties. 2017, vol. 20, no. S2, pp. S1762-S1773. See abstract.	15
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 October 2021		Date of mailing of the international search report 14 October 2021
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/008511**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SU, M. et al. Multi-responsive behavior of highly water-soluble poly(3-hexylthiophene)-block-poly(phenyl isocyanide) block copolymers. Polymer chemistry. 2015, vol. 6, no. 36, pp. 6519-6528. See entire document.	1-15
PX	MOON, C. W. et al. Responsive thin-film interference colors from polaronic conjugated block copolymers . ACS applied materials & interfaces. 28 December 2020 (electronic publication), vol. 13, no. 1, pp. 1555-1561. See abstract; and pages 1556-1560.	1-15

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09D 165/00(2006.01)i; C09D 171/02(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; C08G 61/12(2006.01)i; C08G 65/02(2006.01)i; C08K 3/08(2006.01)i; G01N 21/78(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09D 165/00(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 감응성 고분자 막 (responsive polymer film), 폴라로닉 컨주게이션 (polaronic conjugation), 블록 코폴리머 (block copolymer), 센서 (sensor), 인공 후각 시스템 (artificial olfactory system)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	OH, S. 등, "Binary self-assembly of conjugated block copolymers and quantum dots at the air-liquid interface into ordered functional nanoarrays", ACS applied materials & interfaces, 2019, 11권, 31호, 페이지 28538-28545 초록; 페이지 28538-28540, 28543	1-7 8-15
Y	황세연, "Binary self-assembly of nanoparticles and conjugated block copolymer at air-water interface", 이화여대 석사학위 논문, 2016, 페이지 1-54 페이지 21, 24	8-10
Y	TADA, K. 등, "Conducting polymer color sensor", Japan journal of applied physics, 1997, 36권, 10A호, 페이지 1351-1353 초록	11-15
Y	LI, L. 등, "Colorimetric sensor array-based artificial olfactory system for sensing Chinese green tea's quality: A method of fabrication", International journal of food properties, 2017, 20권, S2호, 페이지 S17 62-S1773 초록	15
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☐ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년10월14일(14.10.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년10월14일(14.10.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	SU, M. 등, "Multi-responsive behavior of highly water-soluble poly(3-hexylthiophene)-block-poly(phenyl isocyanide) block copolymers", Polymer chemistry, 2015, 6권, 36호, 페이지 6519-6528 전체 문헌	1-15
PX	MOON, C. W. 등, "Responsive thin-film interference colors from polaronic conjugated block copolymers", ACS applied materials & interfaces, 2020.12.28 (전자공개), 13권, 1호, 페이지 1555-1561 초록; 페이지 1556-1560	1-15