(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2010 년 10 월 21 일 (21.10.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/120108 A2

(51) 국제특허분류:
H01F 1/44 (2006.01) *B05D 5/06* (2006.01)
H01F 1/11 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
H01F 1/28 (2006.01) *C09D 5/29* (2006.01)
H01F 1/33 (2006.01) *H01F 1/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2010/002302

(22) 국제출원일: 2010 년 4 월 14 일 (14.04.2010)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
61/169,260 2009 년 4 월 14 일 (14.04.2009) US

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **서울대학교산학협력단 (SNU R&DB FOUNDATION)** [KR/KR]; 서울시 관악구 신림동 산 56-1, 151-919 Seoul (KR).

(72) 발명자; 겸
(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **권성훈 (KWON, Sunghoon)** [KR/KR]; 서울특별시 관악구 봉천 7 동 산 4-2 교수아파트 1221-104 호, 151-057 Seoul (KR). **김효기 (KIM, Hyoki)** [KR/KR]; 서울특별시 관악구 청림동 관악프르지오아파트 107-1304 호, 151-053 Seoul (KR). **인야동 (YIN, Yadong)** [CN/US]; 미국 캘리포니아 유니버시티 오브 캘리포니아 리버사이드 디파트먼트 오브 캐미스트리 캐미컬 사이언스 136, 92521 CA (US). **계장평 (GE, Jianping)** [CN/CN]; 중국 상하이 톤지 유니버시티 디파트먼트 오브 캐미스트리, 200092 Shanghai (CN).

(74) 대리인: **남정길 (NAM, Jung Kil)**; 서울특별시 강남구 역삼동 607-12 한진빌딩 2 층, 135-080 Seoul (KR).

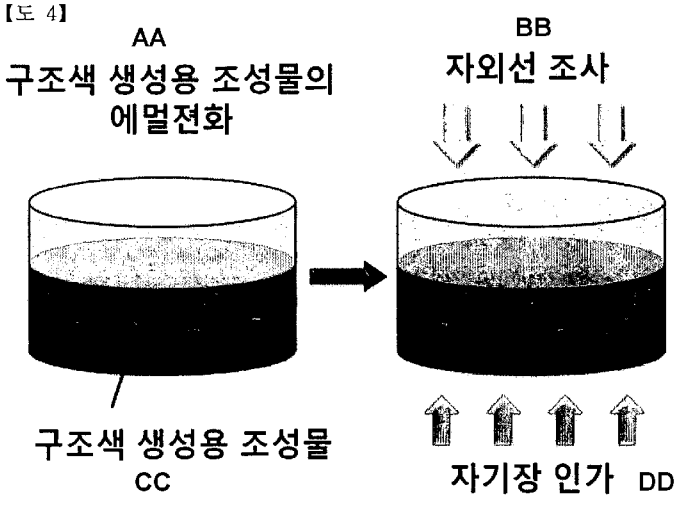
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY,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

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: METHOD FOR FORMING A MICROSPHERE HAVING A STRUCTURAL COLOR

(54) **발명의 명칭** : 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법

【도 4】



AA ... Emulsification of the composition for producing structural color
BB ... Composition for producing structural color
CC ... Ultraviolet radiation
DD ... Application of a magnetic field

(57) **Abstract**: Provided is a method for forming a microsphere having a structural color, the method comprising the steps of: providing a composition for producing structural color, including a curing material and magnetic nanoparticles dispersed in the curing material; introducing the composition for producing structural color into an immiscible solvent to form an emulsion; applying a magnetic field to the emulsion to align the magnetic nanoparticles in the emulsion droplets of the curing material in a one-dimensional chain structure; and curing the emulsion droplets to immobilize the chain structure.

(57) **요약서**: 경화성 물질 및 상기 경화성 물질 내에 분산된 자성 나노입자들을 포함하는 구조색 생성용 조성물을 제공하는 단계; 상기 구조색 생성용 조성물을 비혼화성 용매에 투입하여 에멀젼을 형성하는 단계; 상기 에멀젼에 자기장을 인가하여, 상기 경화성 물질의 에멀젼 액적 내에 위치한 상기 자성 나노입자들이 일차원적 사슬 구조로 정렬하도록 하는 단계; 및 상기 에멀젼 액적을 경화하여 상기 사슬 구조를 고정화하는 단계를 포함하는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법이 제공된다.

WO 2010/120108 A2

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

【명세서】

【발명의 명칭】

구조색을 갖는 미세구체의 형성방법

【기술분야】

<1> 본 명세서에 개시된 기술은 일반적으로 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법에 관한 것이다.

【배경기술】

<2> 일반적으로 물체의 '색'은 그 물체에 도달하는 가시광선 중에서 반사되는 빛의 파장의 색깔이라고 할 수 있다. 이러한 색은 색소에서 기인하는 색소색과 빛의 회절, 간섭, 산란 현상에 기인하는 구조색이 있다. 구조색을 가진 물체를 전자현미경으로 확대해 보면 마치 기와를 얹은 것처럼 규칙적인 배열이 나타나는데 여기에 빛을 비추면 특정파장의 빛만 반사되고 나머지는 통과한다. 이런 기하학적인 형태를 광구조(photonic structure)라 하며 광구조가 규칙적인 배열을 가지고 3차원으로 펼쳐진 모습을 광결정(photonic crystal)이라고 한다.

<3> 일반적으로 단분산된 콜로이드 입자로부터 자기조립되어 형성되는 콜로이드 광결정은 저비용으로 대량생산할 수 있으며 통신기기, 레이저 및 센서 분야에서 활용가능성으로 주목받고 있다. 최근 Jianping Ge 등의 논문 "Highly Tunable Superparamagnetic Colloidal Photonic Crystals", Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 7428-7431" 에 따르면 초상자성 자철광(superparamagnetic magnetite)을 이용한 광결정에 대해 개시하고 있다. 여기에서 콜로이드 상태의 폴리아크릴레이트로 코팅된 산화철(Fe_3O_4)클러스터로 이루어진 초상자성체를 사용하면, 외부 자기장에 따라 응답속도가 빠르며 가역적으로 감응하는 광결정을 만들 수 있음을 보고하였다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 해결방법】

<4> 일 실시예에 따르면, 경화성 물질 및 상기 경화성 물질 내에 분산된 자성 나노입자들을 포함하는 구조색 생성용 조성물을 제공하는 단계; 상기 구조색 생성용 조성물을 비혼화성 용매에 투입하여 에멀젼을 형성하는 단계; 상기 에멀젼에 자기장을 인가하여, 상기 경화성 물질의 에멀젼 액적 내에 위치한 상기 자성 나노입자들이 일차원적 사슬 구조로 정렬하도록 하는 단계; 및 상기 에멀젼 액적을 경화하여 상기 사슬 구조를 고정화하는 단계를 포함하는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법이 제

공된다.

<5> 다른 실시예에 따르면, 상술한 방법으로 제조된 구조색을 갖는 미세구체가 제공된다.

<6> 또 다른 실시예에 따르면, 초상자성 나노입자들을 포함하는 에멀젼 시스템에 대해 자기장을 인가하여 상기 초상자성 나노입자들의 정렬구조를 형성하는 단계; 및 상기 자기장을 인가함과 동시에 자외선을 조사하여 상기 정렬구조를 고정화하는 단계를 포함하되, 상기 에멀젼 시스템은 상기 초상자성 나노입자들을 함유하는 광경화성 수지의 액적 및 상기 액적이 분산된 비혼화성 용매를 포함하는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법이 제공된다.

<7> 또 다른 실시예에 따르면, 외부 자기장에 의해 회전하는 미세구체를 포함하되, 상기 미세구체는 자성 나노입자들의 정렬구조를 포함하며, 상기 미세구체의 회전에 따라 상기 미세구체를 관통하는 빛의 회절각도가 변화하는 표시장치가 제공된다.

【도면의 간단한 설명】

<8> 도 1은 구조색 생성용 조성물의 일 실시예를 나타낸 도면이다.

<9> 도 2는 구조색 생성용 조성물의 구조색 발현 원리를 나타낸 도면이다.

<10> 도 3은 구조색 생성용 조성물의 경화에 의해 광결정 구조가 고정되는 과정을 나타낸 도면이다.

<11> 도 4는 구조색을 갖는 미세구체를 형성하는 공정을 나타낸 개략도이다.

<12> 도 5는 PEGDA 매질 안에 임베딩된 SiO_2쉘로 코팅된 Fe_3O_4입자(이하, Fe_3O_4@SiO_2/PEGDA)의 주사전자현미경 사진이다.

<13> 도 6은 자기장 내에서 사슬 형태의 광결정 구조를 회전시킨 결과를 나타낸다.

<14> 도 7은 외부 자기장에 따라 "온" (a, c, e) 및 "오프" (b, d, f) 상태 사이에서 전환되는 미세구체의 광학현미경 이미지들이다.

<15> 도 8은 외부 자기장의 방향에 따라 회전하는 구형 미세구체 입자의 개략도이다.

<16> 도 9는 미세구체 입자의 회전에 따른 여러 가지 경사각에서의 Fe_3O_4@SiO_2/PEGDA미세구체의 반사 스펙트럼들 및 디지털 사진들이다.

<17> 도 10은 구조색을 갖는 Fe_3O_4@SiO_2/PEGDA미세구체 입자의 자기 반응성 측정 결과이다.

<18> 도 11은 폴리에틸렌글리콜(Mw=1500)로 채워진 유리 셀(1.8 x 1.8 x 0.1 cm)

에 적재된 세 가지 종류의 Fe_3O_4@SiO_2/PEGDA미세구체의 디지털 사진들 및 반사 스펙트럼들이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

<19> 일 실시예에 따르면, 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법이 제공된다. 먼저 경화성 물질 및 상기 경화성 물질 내에 분산된 자성 나노입자들을 포함하는 구조색 생성용 조성물을 제공한다.

<20> 다음 상기 구조색 생성용 조성물을 비혼화성 용매에 투입하여 에멀젼을 형성한다. 상기 구조색 생성용 조성물을 이용하면 구형의 입자를 제조할 수 있다. 상기 구조색 생성용 조성물을 이와 잘 섞이지 않고 상분리되는 비혼화성 용매 중에서 기계적으로 교반하면 상기 구조색 생성용 조성물은 구형의 액적을 형성하면서 에멀젼화된다. 일례로 상기 비혼화성 용매는 점성이 높은 비극성 용매가 될 수 있다. 상기 에멀젼화를 위해 계면활성제 및/또는 보조계면활성제가 첨가될 수 있다.

<21> 이어 상기 에멀젼에 자기장을 인가하여, 상기 경화성 물질의 에멀젼 액적 내에 위치한 상기 자성 나노입자들이 일차원적 사슬 구조로 정렬하도록 한다. 에멀젼 상태의 구조색 생성용 조성물 교반 용액에 자기장을 가하면 에멀젼화된 구조색 생성용 조성물 안의 자성 나노입자들은 일렬로 배열하게 된다. 자기장의 세기에 따라 자성 나노입자들 사이의 간격이 조절될 수 있고, 산란되는 빛의 파장이 조절될 수 있다. 자성 나노입자들의 정렬에 의해 상기 미세구체는 광결정의 정렬구조를 함유하며, 상기 미세구체가 회전함에 따라 상기 미세구체를 관통하는 빛의 회절 각도가 변화할 수 있다. 상기 사슬 구조는 광결정의 정렬구조를 형성하여 제1 컬러를 생성할 수 있다. 또한 상기 미세구체의 형성방법은 상기 미세구체를 회전시켜 상기 미세구체를 관통하는 빛의 회절 각도를 변화시킴으로써 상기 제1 컬러를 제2 컬러로 변화시키는 공정을 더 포함할 수 있다.

<22> 다음 상기 에멀젼 액적을 경화하여 상기 사슬 구조를 고정화함으로써 구조색을 갖는 미세구체를 형성할 수 있다. 상기 경화는 상기 경화성 물질을 자외선에 노출시켜 수행될 수 있다. 상기 고정화를 통해 구조색이 지속적으로 유지될 수 있다. 상기 경화성 물질은 가교결합가능 부위를 함유하는 단량체 또는 올리고머를 포함할 수 있다.

<23> 일 실시예에 따르면, 상기의 방법으로 제조된 에멀젼 액적 또는 미세구체의 평균직경은 1 내지 300 μm, 바람직하게는 10 내지 100 μm일 수 있다. 상기 평균직경 범위에서 일렬로 배열한 자성 나노입자 사슬 구조의 산란이 지배적이게 되므로 균일

한 구조색을 띨 수 있다. 상기 미세구체가 갖는 구조색은 외부 자기장의 세기, 상기 자성 나노입자의 크기, 및 상기 나노 입자의 쉘 두께의 함수일 수 있다. 일렬로 배열된 자성 나노입자들의 사슬 구조는 빠른 속도로 외부 자기장의 방향에 나란하게 배열할 수 있다. 자기장의 방향을 조절하면 입사하는 빛과 일렬로 배열된 자성 나노입자들의 사슬이 이루는 각도가 변화시킬 수 있고, 브래그 산란의 법칙에 따라 관찰자는 입사하는 빛과 일렬로 배열된 자성 나노입자 사슬이 이루는 각도에 따라 다른 색을 보게 된다.

<24> 상기 미세구체의 형성방법은 상기 미세구체를 상가변성 매트릭스 내에 분산시키는 공정을 더 포함할 수 있다. 만일 상기 상가변성 매트릭스가 액상일 경우 외부 자기장의 각도를 조절하여 상기 미세구체의 방향을 변화시킬 수 있다. 경화 과정에 의해 상기 상가변성 매트릭스가 고상으로 바뀜에 따라 상기 미세구체 내의 사슬 구조들의 배향이 고정될 수 있다. 예를 들어, 상기 방법으로 제조된 미세구체를 고온에서 액상을 유지하는 열가소성 수지에 분산 후 자기장을 가하여 구조색을 발색시킨 다음 온도를 낮추어 상기 열가소성 수지를 고형화시키면 미세구체 내에 함유된 사슬 구조의 배향이 고정될 수 있다. 상기 상가변성 매트릭스의 예는 파라핀, 긴 사슬 알칸, 일차 알코올, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌-블록-폴리에틸렌글리콜, 폴리에스테르 등을 비롯한 가역적으로 액상-고체상을 변이할 수 있는 물질일 수 있다.

<25> 미세구체의 형성방법의 일 실시예에 따르면, 먼저 상기 초상자성 나노입자들을 포함하는 에멀젼 시스템에 대해 자기장을 인가하여 상기 초상자성 나노입자들의 정렬구조를 형성한다. 다음 상기 자기장을 인가함과 동시에 자외선을 조사하여 상기 정렬구조를 고정화함으로써 미세구체를 형성한다. 이때 상기 에멀젼 시스템은 상기 초상자성 나노입자들을 함유하는 광경화성 수지의 액적 및 상기 액적이 분산된 비혼화성 용매를 포함할 수 있다.

<26> 상기 미세구체의 형성방법은 외부 자기장을 사용하여 상기 미세구체를 회전시켜 상기 미세구체의 구조색을 변화시키는 과정을 포함할 수 있다. 일반적인 "오팔 볼(opal ball)" 의 경우에는 광결정 축을 조절할 수 없는데 반해, 미세구체 입자 내부에 고정된 일렬로 배열된 초상자성 나노입자의 자기쌍극자 모멘트의 구조적 이방성 때문에 외부 자기장의 방향에 따라 빠른 속도로 배향할 수 있다. 또한 복수의 미세구체 입자들의 배향은 동시적으로 조절될 수 있으며, 이들의 군집적인 배향을 조절함으로써 균일한 구조색을 발할 수 있다. 나노입자를 정렬시킴으로써 구조색을

발현하는 종래 방법의 경우 화학적 환경에 대한 안정성을 높이기 위해서 사용 용매에 따라 복잡한 표면처리를 할 필요가 있다. 이에 반해, 구조색을 갖는 미세구체를 제작하고 외부 자기장의 방향에 따라 이를 배향함으로써 구조색을 조절하는 방법은 용매의 이온화 정도, 용매의 친수성 정도 등 화학적 환경에 대한 안정성이 강하므로 구조색의 안정성이 높다.

<27> 상기 구조색 생성용 조성물을 비혼화성 용매에 분산시킨 후 기계적 교반을 하면 용매 안에서 상기 구조색 생성용 조성물은 에멀젼화될 수 있다. 이때 상기 비혼화성 용매는 상기 구조색 생성용 조성물과 혼합되지 않는 비극성 용매 및 기타 용매를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 비혼화성 용매는 실리콘 오일, 미네랄 오일, 파라핀 오일 등 광중합에 반응하지 않는 용매일 수 있다.

<28> 외부 자기장에 따라 구조색의 발색을 조절할 수 있는 본 기술은 정보 저장용 장치, 위조방지용 물질, 및 센서 분야에서 넓은 활용가능성이 있는 분야에 응용될 수 있다.

<29> 일 실시예에 따르면, 외부 자기장에 의해 회전하는 미세구체를 포함하는 표시장치가 제공된다. 여기서, 상기 미세구체는 자성 나노입자들의 정렬구조를 포함할 수 있다. 또한 상기 미세구체의 회전에 따라 상기 미세구체를 관통하는 빛의 회절각도가 변화할 수 있다. 상기 표시장치에 있어서, 상기 미세구체가 상가변성 매트릭스 내에 분산된 형태를 가질 수 있다. 상기 상가변성 매트릭스가 액상일 경우 외부 자기장의 각도를 조절하여 상기 미세구체의 방향을 변화시킬 수 있다. 이러한 자기반응 성질을 이용하면, 자기장의 방향을 순간적으로 조절하여 미세구체 입자의 색을 온/오프시킬 수 있다.

<30> 이하, 도면을 참조하여 본 명세서에 개시된 기술의 실시예들에 대해 상세히 설명하고자 한다. 도 1은 구조색 생성용 조성물의 일 실시예를 나타낸 도면이다. 도 1을 참조하면, 구조색 생성용 조성물(100)은 경화성 물질(110) 및 경화성 물질(110) 내에 분산되어 있는 자성 나노입자들(120)을 포함할 수 있다.

<31> 자성 나노입자(120)는 자성 나노결정들의 클러스터(122)를 포함할 수 있다. 자성 나노입자(120)의 크기는 수십 내지 수백 nm의 크기를 가질 수 있으며, 상기 자성 나노결정은 수 내지 수십 nm의 크기를 가질 수 있다. 상기 자성 나노결정의 예로 자성 물질(magnetic material) 또는 자성 합금(magnetic alloy)이 포함될 수 있다. 상기 자성 물질 또는 상기 자성 합금은 Co, Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, MnO, $MnFe_2O_4$, CoCu, CoPt, FePt, CoSm, NiFe, 및 NiFeCo로 이루어진 군으로부

터 선택된 하나 이상일 수 있다.

<32> 자성 나노입자(120)는 초상자성 물질(superparamagnetic material)을 포함한 초상자성 나노입자일 수 있다. 초상자성 물질은 자기장이 제거되어도 자성이 유지되는 강자성 물질(ferromagnetic material)과 달리 외부 자기장이 존재할 때에만 자성을 갖게 된다. 대체로 강자성 물질의 입자 크기가 수 내지 수백 nm가 되면 초상자성 물질로 상전이될 수 있다. 예를 들면 산화철의 경우 10nm 정도의 크기에서 초상자성을 가질 수 있다.

<33> 또한 자성 나노입자(120)는 도시한 바와 같이, 자성 나노결정들의 클러스터(122)로 된 코어를 둘러싼 쉘 층(124)으로 코팅될 수 있다. 쉘 층(124)은 자성 나노입자들(120)이 경화성 물질(110) 내에서 잘 분산되도록 한다. 또한 후술하겠지만, 쉘 층(124)은 자성 나노입자들(120) 사이의 강력한 자성 인력을 상쇄하도록 각각의 자성 나노입자(120) 표면에 용매화 반발을 촉진할 수 있다. 쉘 층(124)은 예를 들어, 실리카, 티타니아, 또는 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트와 같은 고분자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 쉘 층(124)으로서 실리카를 사용하여 표면개질할 경우, 공지된 졸-겔 공정을 사용할 수 있다.

<34> 구조색 생성용 조성물(100)은 또한 수소결합 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 수소결합 용매로서 에탄올, 이소프로필알코올, 에틸렌 글리콜 등의 다양한 알칸올 용매가 사용될 수 있다. 이때 자성 나노입자(120)를 둘러싼 용매화 층(126)이 형성될 수 있다. 예를 들어, 실리카를 갖는 쉘 층(124) 표면의 실란올(Si-OH) 작용기의 영향으로 용매화 층(solvation layer, 126)이 형성됨으로써 자성 나노입자들(120) 간에 척력을 유도할 수 있다. 일 실시예에 의하면, 자성 나노입자(120)에 쉘 층(124) 및/또는 용매화 층(126)이 존재하지 않을 수도 있다. 이 경우, 자성 나노입자(120) 표면의 정전기적 힘이 척력으로 작용할 수 있다.

<35> 자성 나노입자(120)를 경화성 물질(110)에 혼합하여 기계적인 교반 또는 초음파 처리를 함으로써 구조색 생성용 조성물(100)을 제조할 수 있다. 자성 나노입자(120)는 경화성 물질(110) 내에 예를 들어 0.01 내지 20 부피%가 포함될 수 있다. 자성 나노입자(120)가 0.01 부피% 미만이면 반사율이 떨어질 수 있으며 20 부피%를 초과하면 반사율이 더 이상 증가하지 않을 수 있다.

<36> 경화성 물질(110)은 광결정을 이루는 자성 나노입자들(120)을 안정적으로 분산시키는 분산매의 역할을 한다. 또한 가교결합에 의해 자성 나노입자들(120)간의 간격을 고정함으로써, 자기장이 제거된 이후에도 일정한 구조색을 지속적으로 발현하도록

할 수 있다.

<37> 경화성 물질(110)은 경화반응을 위해 가교결합가능 부위를 갖는 액상의 단량체 또는 올리고머를 포함할 수 있다. 경화성 물질(110)은 하이드로젤을 형성할 수 있는 액상의 친수성 고분자를 포함할 수 있다. 친수성 고분자는 친수성 그룹을 가지고 있어서 자성 나노입자(120)의 분산에 적합한 고분자로서, 적절한 에너지원에 의해 가교되어 3차원 망상구조를 갖는 하이드로젤을 형성하게 되면 자성 나노입자들(120)을 고정시킬 수 있다.

<38> 하이드로젤을 형성할 수 있는 경화성 물질(110)의 예는 실리콘함유 고분자, 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 아크릴아마이드, 알릴아민, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴레이트 및 이들의 조합일 수 있다. 예를 들어, 경화성 물질(110)인 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트는 폴리에틸렌글리콜(PEG) 양 말단에 아크릴레이트 작용기가 있어서 자유라디칼 중합이 일어날 경우 3차원 구조의 하이드로젤로 가교될 수 있다. 기타, 경화성 물질(110)은 액체에서 고체로 변할 수 있는 어떠한 형태의 매질도 포함할 수 있다.

<39> 경화성 물질(110)은 개시제를 더 포함할 수 있으며 외부의 에너지원에 의해 자유라디칼 중합을 유발할 수 있다. 개시제는 아조계 화합물 또는 과산화물이 될 수 있다. 경화성 물질(110)은 적당한 가교제를 더 포함할 수 있으며, 예를 들면, N,N'-메틸렌비스아크릴아마이드, 메틸렌비스메타크릴아마이드 및 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 자성 나노입자(120)는 자기장의 인가시 경화성 물질(110) 내에서 정렬되어 구조색을 발현할 수 있다. 자성 나노입자(120)는 자기장의 인가시 경화성 물질(110) 내에서 정렬되어 구조색을 발현할 수 있다.

<40> 도 2는 구조색 생성용 조성물의 구조색 발현 원리를 나타낸 도면이다. 도 2를 참조하면, 자기장이 인가되지 않을 때에는 경화성 물질(110) 중에 랜덤하게 분산되어 있는 자성 나노입자(120)가 주위의 자석(magnet)에 의해 자기장(magnetic field)이 인가될 경우, 자기장의 방향과 나란히 정렬되어 광결정을 이루어 구조색을 발현할 수 있다. 자기장에 의해 정렬된 자성 나노입자(120)는 자기장을 제거하면 다시 정렬되지 않은 상태로 돌아갈 수 있다. 광결정이란 빛을 제어할 수 있는 결정구조의 물질을 의미한다. 빛의 파장 크기 수준의 주기로 굴절률이 반복되는 결정구조는 특정 파장 (또는 주파수, 에너지)의 빛을 일정 부분 배제 (또는 반사)시킬 수 있다.

콜로이드 상태로 존재하는 자성 나노입자(120)들은 외부에서 자기장을 인가하면 경화성 물질(110) 내에 존재하는 자성 나노입자들(120) 간에 자성에 의한 인력이 작용함과 동시에 정전기적 힘 및 용매화 힘에 기인한 척력이 작용할 수 있다. 상기 인력과 상기 척력의 균형으로 자성 나노입자들(120)이 일정 간격으로 정렬하면서 사슬구조를 이루게 된다. 따라서 자기장의 세기에 따라 정렬된 자성 나노입자들(120) 간의 거리 d가 결정될 수 있다. 자기장의 세기가 강할수록 자기장 방향에 따라 정렬된 자성 나노입자들(120) 간의 거리 d가 줄어들 수 있다. 사용하는 자기장의 세기는 100 내지 1000 가우스일 수 있다. 거리 d는 자기장의 세기에 따라 수 nm 내지 수백 nm이 될 수 있다. 즉 광결정의 격자 간격이 바뀌므로 브래그 법칙에 따라 반사되는 광의 파장이 변경될 수 있다. 자기장의 세기가 증가함에 따라 더 짧은 파장영역을 갖는 구조색이 발현될 수 있다. 결국 특정 자기장의 세기에 따라 반사광 파장이 결정될 수 있다. 일정한 파장에서만 반사되는 종래의 광결정과는 달리 상기 광결정은 외부 자기장에 대해 빠르고, 폭넓으며, 가역적인 광감응(optical response)을 나타낼 수 있다. 주위의 자기장 변화에 따라 격자 간격이 변화함에 의해 외부 입사광으로부터 특정 파장의 반사광을 유발할 수 있다. 상기 구조색은 자기장의 세기 외에도 자성 나노입자(120)의 크기에도 의존할 수 있다. 예를 들어, 실리카 쉘을 구비한 Fe_3O_4자성 나노입자(120)의 경우, 크기가 약 120 nm에서 약 200 nm로 커짐에 따라 구조색이 청색에서 적색으로 변화할 수 있다.

<41> 도 3은 구조색 생성용 조성물의 경화에 의해 광결정 구조가 고정되는 과정을 나타낸 도면이다. 도시한 바와 같이, 경화성 물질(110) 및 자성 나노입자(120)를 포함하는 구조색 생성용 조성물(100)을 자기장에 노출시키고 자외선을 조사하면 경화과정이 진행되어 고체 매질(110')이 형성된다. 결국 고체 매질(110') 내에 자성 나노입자(120)의 광결정 구조가 고정될 수 있다. 따라서 이와 같은 구조색 생성용 조성물(100)을 적용함으로써 구조색을 발현하는 발색체를 만들 수 있다. 구조색 생성용 조성물(100)은 저렴한 비용으로 간편하게 제조할 수 있으며, 가시광선 전 영역에서 다양한 파장의 반사광을 낼 수 있다.

<42> 고체 매질(110')의 물리/화학적 성질은 경화성 물질(110)의 분자량, 개시제의 농도, 자외선 조사시간 등을 변화시키면서 조절할 수 있다. 자외선을 특정 패턴 영역에 조사함으로써 다양한 패턴이 형성될 수 있다. 자외선과 같은 에너지원의 조사영역을 예를 들면, 마스크를 사용하여 마이크로 스케일로 조절함으로써 미세한 패턴을 형성할 수 있다.

<43> 경화성 물질(110)의 경화로 고체 매질(110')은 가교 고분자의 형태를 가질 수 있다. 망상구조를 갖는 가교 고분자의 사슬들 간 간격이 1 내지 수 nm 정도가 될 수 있다. 따라서, 통상적인 자성 나노입자(120)가 약 150 내지 170 nm의 크기를 가질 수 있다는 점을 볼 때, 자성 나노입자(120)가 충분히 고정될 수 있다. 자성 나노입자(120)의 표면에는 용매화 층(126)이 둘러싸면서 자성 나노입자들(120) 간에 일정 거리를 유지하게 된다.

<44> 상술한 구조색 생성용 조성물(100)을 적용하면, 예를 들어 초상자성 물질을 포함하는 자성 나노입자들(120)에 의해 구조색을 갖는 미세구체가 만들어질 수 있다. 상기 구조색을 갖는 미세구체가 포함하는 자성 나노입자들(120)은 적어도 일축 방향으로 일정 간격을 두고 서로 정렬되어 사슬 구조를 이루며, 상기 일정 간격의 크기에 따라 외부의 입사광으로부터 회절되는 빛의 파장이 결정되어 구조색을 발현할 수 있다.

<45> 도 4는 구조색을 갖는 미세구체를 형성하는 공정을 나타낸 개략도이다. 도 4에서, 구조색 생성용 조성물(PEGDA+Fe_3O_4/SiO_2)을 비혼화성 용매 내에서 기계적으로 교반하여 에멀젼을 형성한다. 구조색 생성용 조성물의 에멀젼을 형성한 후 외부 자기장을 인가하면 자기장의 방향과 나란한 방향으로 초상자성 나노입자들이 일렬로 배열하게 되고 외부 자기장의 세기에 따라 초상자성 입자들의 간격을 조절할 수 있다. 초상자성 입자들의 간격에 따라 구조색 생성용 조성물 에멀젼이 띄는 색이 변화할 수 있다. 자기장을 인가한 상태에서 자외선을 조사하면 배열된 초상자성 나노입자들의 사슬 구조가 고정될 수 있고 따라서 색을 고정시킬 수 있다.

<46> 자기장을 인가하였을 때 구조색 생성용 조성물 내의 초상자성 나노입자들은 외부 자기장의 방향과 나란한 방향으로 일렬의 사슬 구조를 형성할 수 있다. 도 5는 PEGDA 매질 안에 임베딩된 SiO_2쉘로 코팅된 Fe_3O_4입자(이하, Fe_3O_4@SiO_2/PEGDA)의 주사전자현미경 사진이다. 도 5에서, 구형 미세구체 입자의 단면을 미세톱(microtome)으로 절삭하여 그 단면을 관찰한 결과, 일렬로 배열된 초상자성 나노입자들의 구조를 확인할 수 있다.

<47> 도 6은 자기장 내에서 사슬 형태의 광결정 구조를 회전시킨 결과를 나타낸다. 도 6에서, 외부 자기장의 방향에 따라 구조색을 갖는 미세구체 입자의 배향 및 광학적 특성이 조절된다. 위쪽 그림은 자기장을 지면에 대해 수직한 방향으로 인가한 경우이고, 아래쪽 그림은 자기장을 지면에 대해 수평한 방향으로 인가한 것이다. 미세

구체 입자 내부에는 일렬로 배열된 초상자성 나노입자들의 사슬 구조가 내재되어 있고, 이 일렬로 배열된 초상자성 나노입자들의 사슬 구조는 외부 자기장의 방향과 나란하게 배향하려는 성질을 지닌다. 따라서, 외부 자기장의 방향을 바꾸어 줌으로써 미세구체 입자의 배향을 조절할 수 있다. 브래그 산란법칙에 따르면 격자구조와 입사하는 빛의 각도가 변화함에 따라 관찰자는 다른 반사색을 인지할 수 있는데, 도 6에서는 이 현상을 다크-필드(Dark-field) 광학현미경으로 관찰하였다. 외부 자기장을 지면에 대해 수직방향으로 가할 경우 초상자성 나노입자들의 사슬 구조는 지면에 대해 수직방향으로 배향하게 되고 따라서 미세구체 입자는 구조색을 발할 수 있다. 또한 외부 자기장을 지면에 대해 수평방향으로 가할 경우 초상자성 나노입자의 사슬 구조는 지면에 대해 수평방향으로 배향하게 되므로 미세구체 입자는 구조색을 띄지 않는다.

<48> 도 7은 외부 자기장에 따라 "온" (a, c, e) 및 "오프" (b, d, f) 상태 사이에서 전환되는 미세구체의 광학현미경 이미지들이다. 도 7에서, 좌측 열의 (a, c, e)는 자기장을 관찰자의 방향에 대해 수평하게 가했을 경우의 이미지들이고, 우측 열의 (b, d, f)는 미세구체 입자에 자기장 방향을 관찰자의 방향에 대해 수직으로 가했을 경우의 이미지들이다. (a, b), (c, d), 및 (e, f)는 내부에 함유된 초상자성 나노입자의 평균직경이 각각 127㎚, 154㎚, 및 197 ㎚인 미세구체의 이미지들이다. 미세구체 입자 내의 초상자성 나노입자의 크기에 따라 최대 반사율을 보이는 파장에 차이가 있게 된다. (a)의 경우 미세구체 입자는 파란색을 발하며, (c)의 경우 미세구체 입자는 녹색을 발한다. (e)의 경우 미세구체 입자는 붉은 색을 발한다.

<49> 도 8은 외부 자기장의 방향에 따라 회전하는 구형 미세구체 입자의 개략도이다. 도 8에서, 미세구체 입자 내의 일렬로 배열된 초상자성 나노입자들의 사슬 구조는 빠른 속도로 외부 자기장의 방향에 나란하게 배열할 수 있다. 자기장의 방향을 조절하면 입사하는 빛과 일렬로 배열된 초상자성 나노입자 사슬이 구성하는 각도가 변화시킬 수 있고, 브래그 산란의 법칙에 따라 관찰자는 입사하는 빛과 일렬로 배열된 초상자성 나노입자 사슬이 이루는 각도에 따라 다른 색을 보게 된다.

<50> 도 9는 미세구체 입자의 회전에 따른 여러 가지 경사각에서의 Fe_3O_4@SiO_2/PEGDA미세구체의 반사 스펙트럼들 및 디지털 사진들이다. 도 9에서, R은 반사율을 나타내며 미세구체 입자 내의 일렬로 배열한 초상자성 나노입자들의 사슬 구조와 관찰자 사이의 각도가 커질수록 스펙트럼 피크가 단파장으로 이동함을 확인할 수 있다.

<51> 도 10은 구조색을 갖는 Fe_3O_4@SiO_2/PEGDA 미세구체 입자의 자기 반응성 측정 결과이다. (a, b) 및 (c, d) 각각 1.22 Hz 및 3.33 Hz를 갖는 수직/수평 교대 자기장 내에서 Fe_3O_4@SiO_2/PEGDA의 광 응답을 관찰한 것으로, H_s/H_0는 자기장이 있는 경우 대 자기장이 없는 경우의 비율이다. 일정한 간격으로 영구자석들이 고정되어 있는 있는 판을 회전시키며 미세구체 입자의 자기 반응성을 측정하였다. 이 때 일정한 주기로 배열되어 있는 영구자석의 세기는 수직방향으로 1100~1200 가우스이고 수평방향으로 300~400 가우스를 보인다. 상기 미세구체 입자의 자기 반응성은 이 회전판을 회전하는 속도를 조절하면서 측정될 수 있다. 본 실험 결과 상기 미세구체 입자의 구조색 온/오프 반응은 1초 이내에 이루어 짐을 알 수 있다. 회전판의 속도가 7 Hz이상이 되면 상기 미세구체 입자의 자기반응성이 빠른 외부자기장의 변화를 따르지 못할 수도 있다.

<52> 상가변성 물질을 이용하여 미세구체 입자의 구조색을 가역적으로 조절 할 수 있다. 도 11은 폴리에틸렌글리콜(Mw=1500)로 채워진 유리 셀(1.8 x 1.8 x 0.1 cm)에 적재된 세 가지 종류의 Fe_3O_4@SiO_2/PEGDA미세구체의 디지털 사진들 및 반사 스펙트럼들이다. 도 11에서, 상가변성 물질에 열을 가하여 고온에서 액상으로 만든 후 자기장을 가하여 색을 조절한다. 이 경우 자기장은 지면에 수직한 방향으로 가한다. 그리고 냉각시켜 배향된 상기 미세구체 입자를 고정시킨다(a, d, g). 열 가소성 용매에 열을 가하여 액상으로 만든 후 자기장을 가하여 색을 지운다. 이 경우 자기장은 지면에 수평한 방향으로 가한다. 그리고 냉각시켜 지면에 평행하게 배향되어 구조색을 잃어버린 상태로 고정시킨다(b, e, h). (c, f, i)는 이와 관련한 구조색 스펙트럼의 변화를 측정한 데이터이다. (a, b, c)의 경우 초상자성 나노입자의 크기가 197 nm이며, 이때 미세구체 입자는 붉은색을 발한다. (d, e, f)의 경우 초상자성 나노입자의 크기는 154 nm이며, 이때 미세구체 입자는 녹색을 발한다. (g, h, i)의 경우 초상자성 나노입자의 크기는 127 nm이며, 이때 미세구체 입자 입자는 파란색을 발한다.

<53> 이상에서 개시된 기술의 실시예들에 대해 상세히 기술하였지만, 해당 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 개시된 기술의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 개시된 기술을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

경화성 물질 및 상기 경화성 물질 내에 분산된 자성 나노입자들을 포함하는 구조색 생성용 조성물을 제공하는 단계;

상기 구조색 생성용 조성물을 비혼화성 용매에 투입하여 에멀젼을 형성하는 단계;

상기 에멀젼에 자기장을 인가하여, 상기 경화성 물질의 에멀젼 액적 내에 위치한 상기 자성 나노입자들이 일차원적 사슬 구조로 정렬하도록 하는 단계; 및

상기 에멀젼 액적을 경화하여 상기 사슬 구조를 고정화하는 단계를 포함하는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 2】

제1 항에 있어서,

상기 경화는 상기 경화성 물질을 자외선에 노출시켜 수행되는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 3】

제1 항에 있어서,

상기 자성 나노입자는 초상자성 물질을 포함하는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 4】

제1 항에 있어서,

상기 자성 나노입자는 자성 나노결정들의 클러스터로 된 코어를 둘러싼 쉘 층으로 코팅된 구조를 갖는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 5】

제1 항에 있어서,

상기 자성 나노입자의 표면을 둘러싼 용매화 층을 더 포함하는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 6】

제1 항에 있어서,

상기 사슬 구조가 광결정의 정렬구조를 형성하여 제1 컬러를 생성하는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 7】

제6 항에 있어서,

상기 미세구체를 회전시켜 상기 미세구체를 관통하는 빛의 회절 각도를 변화시킴으로써 상기 제1 컬러를 제2 컬러로 변화시키는 단계를 더 포함하는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 8】

제1 항에 있어서,

상기 미세구체가 광결정의 정렬구조를 함유하며, 상기 미세구체가 회전함에 따라 상기 미세구체를 관통하는 빛의 회절 각도가 변화하는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 9】

제1 항에 있어서,

상기 미세구체를 상가변성 매트릭스 내에 분산시키는 단계를 더 포함하는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 10】

제9 항에 있어서,

상기 상가변성 매트릭스가 액상일 경우 외부 자기장의 각도를 조절하여 상기 미세구체 내의 상기 사슬 구조의 배향을 변화시키는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 11】

제10 항에 있어서,

상기 상가변성 매트릭스가 고상으로 바뀜에 따라 상기 미세구체 내의 의 방향이 고정되는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 12】

제1 항에 있어서,

상기 미세구체의 평균 직경은 1 내지 300 μm인 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 13】

제1 항에 있어서,

상기 경화성 물질은 가교결합가능 부위를 함유하는 단량체 또는 올리고머를 포함하는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 14】

제1 항에 있어서,

상기 구조색은 외부 자기장의 세기, 상기 자성 나노입자의 크기, 및 상기 나노 입자의 쉘 두께의 함수인 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 15】

제1 항의 방법으로 형성된 구조색을 갖는 미세구체.

【청구항 16】

초상자성 나노입자들을 포함하는 에멀젼 시스템에 대해 자기장을 인가하여 상기 초상자성 나노입자들의 정렬구조를 형성하는 단계; 및

상기 자기장을 인가함과 동시에 자외선을 조사하여 상기 정렬구조를 고정화하는 단계를 포함하되,

상기 에멀젼 시스템은 상기 초상자성 나노입자들을 함유하는 광경화성 수지의 액적 및 상기 액적이 분산된 비혼화성 용매를 포함하는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 17】

제16 항에 있어서,

외부 자기장을 사용하여 상기 미세구체를 회전시켜 상기 미세구체의 구조색을 변화시키는 구조색을 갖는 미세구체의 형성방법.

【청구항 18】

외부 자기장에 의해 회전하는 미세구체를 포함하되,

상기 미세구체는 자성 나노입자들의 정렬구조를 포함하며, 상기 미세구체의 회전에 따라 상기 미세구체를 관통하는 빛의 회절각도가 변화하는 표시장치.

【청구항 19】

제18 항에 있어서,

상기 미세구체가 상가변성 매트릭스 내에 분산된 표시장치.

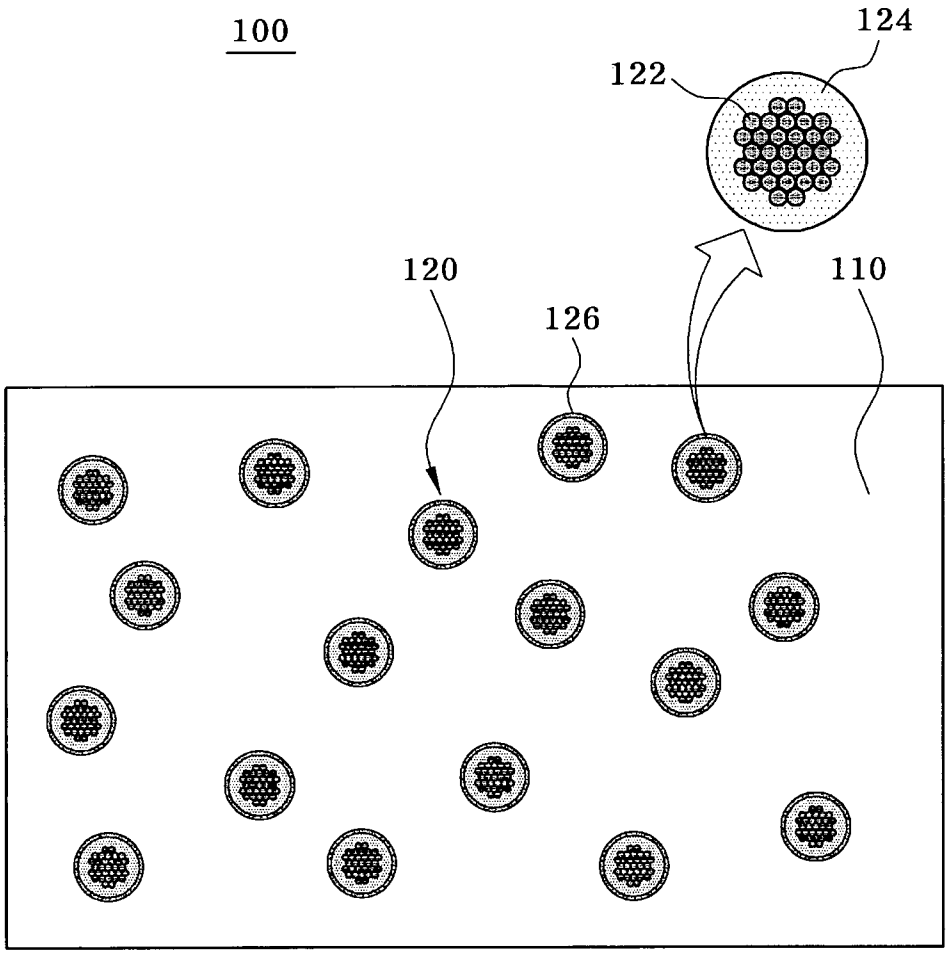
【청구항 20】

제19 항에 있어서,

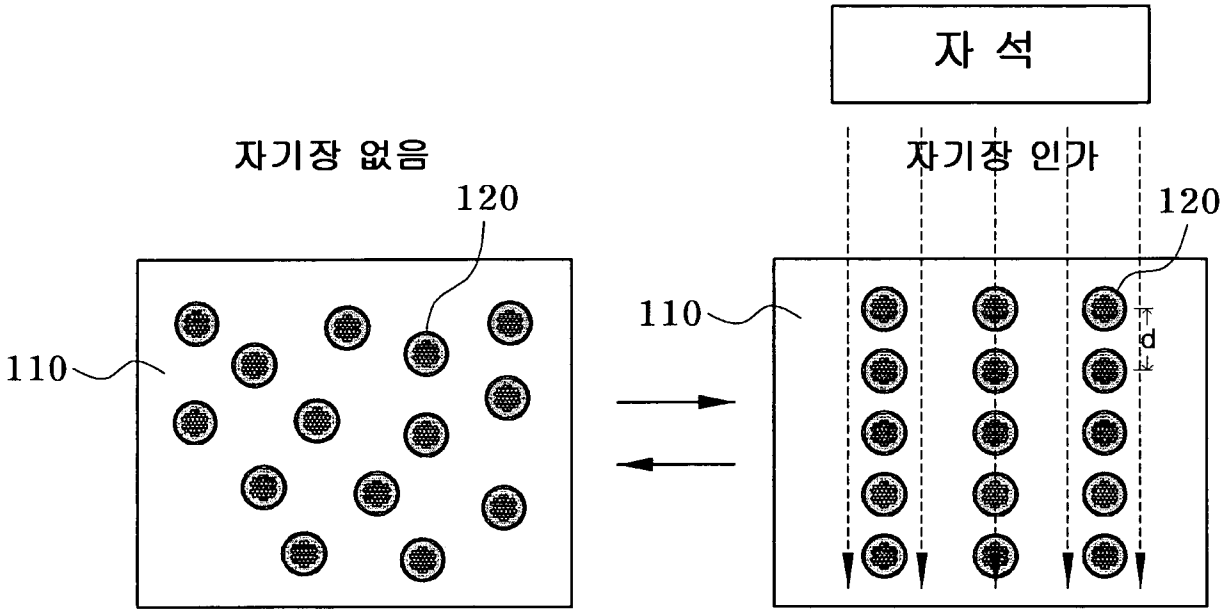
상기 상가변성 매트릭스가 액상일 경우 외부 자기장의 각도를 조절하여 상기 미세구체의 방향을 변화시키는 표시장치.

【도면】

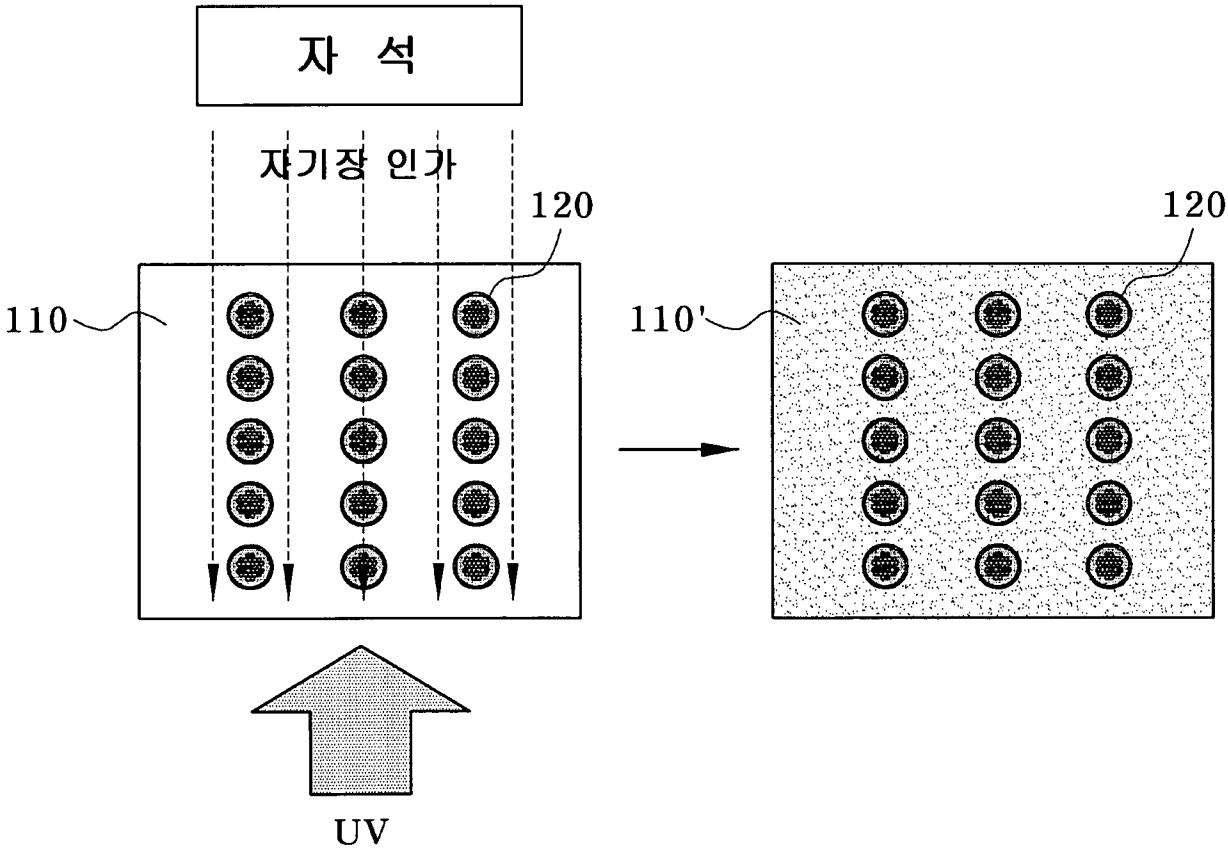
【도 1】



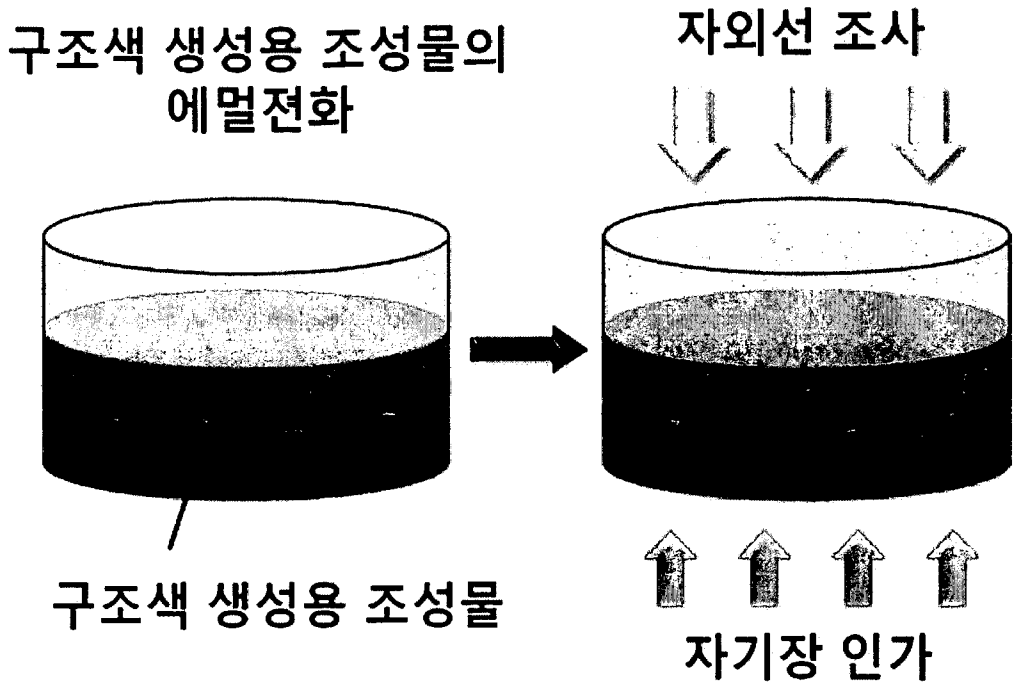
【도 2】



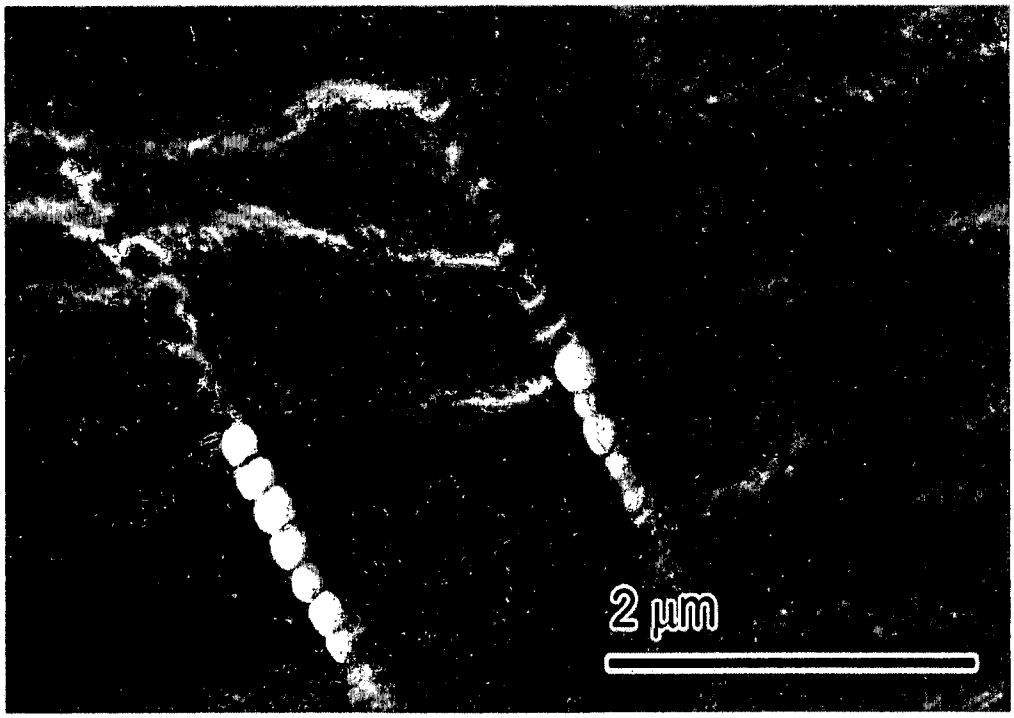
【도 3】



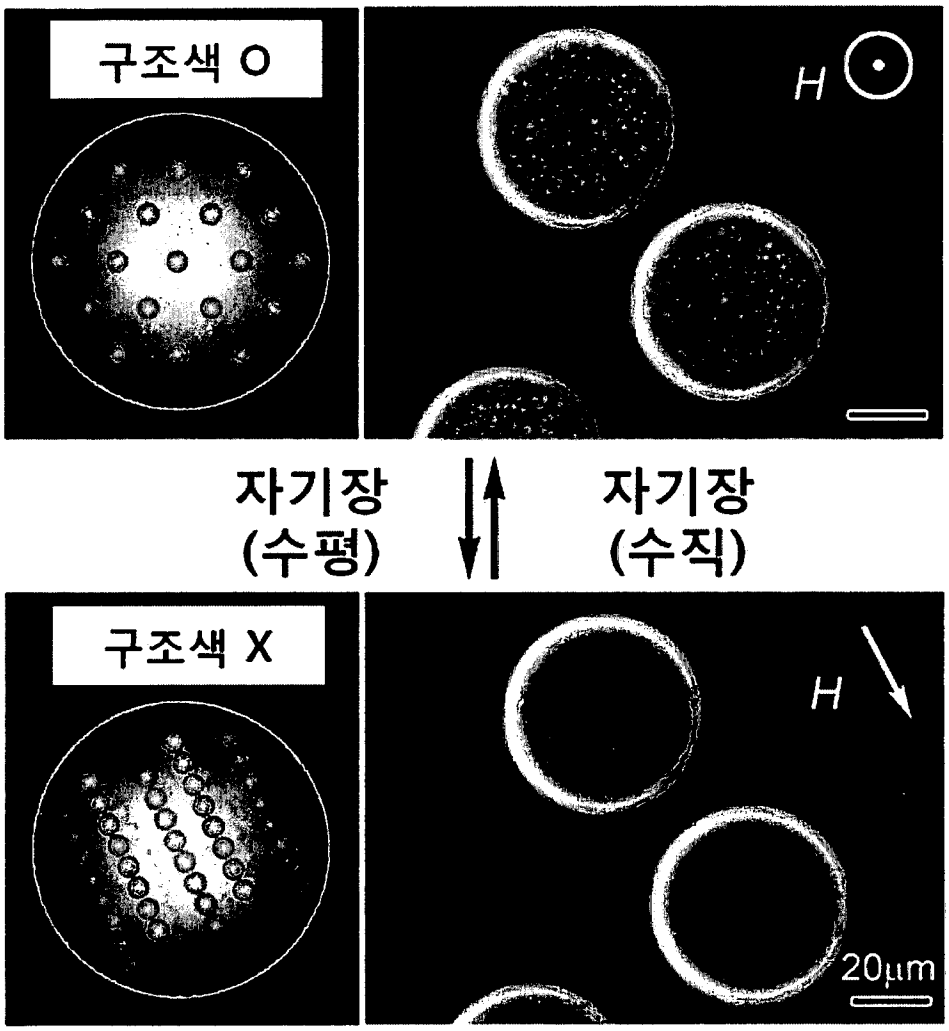
【도 4】



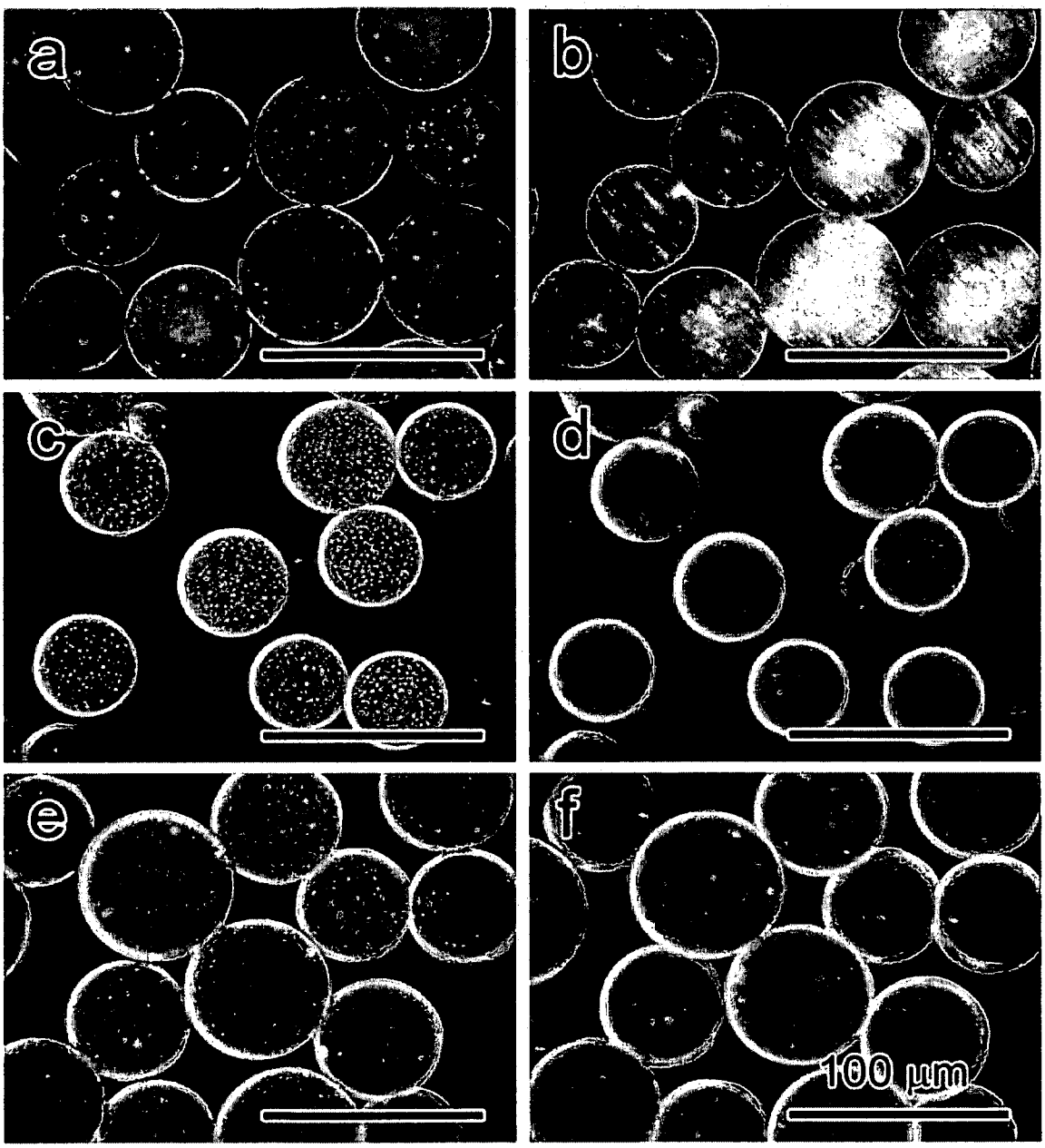
【도 5】



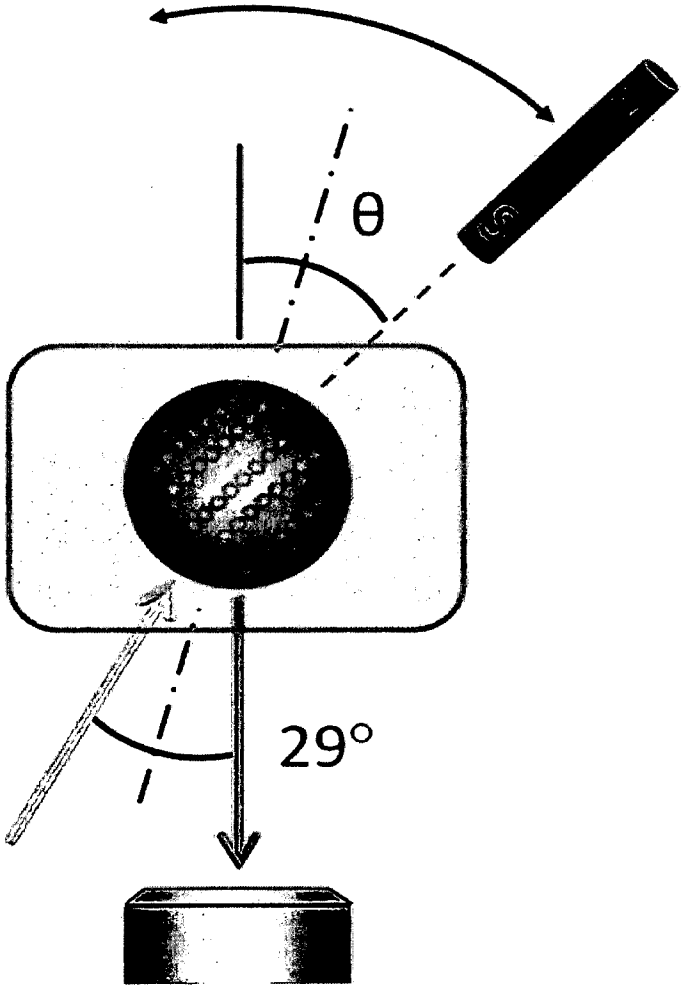
【도 6】



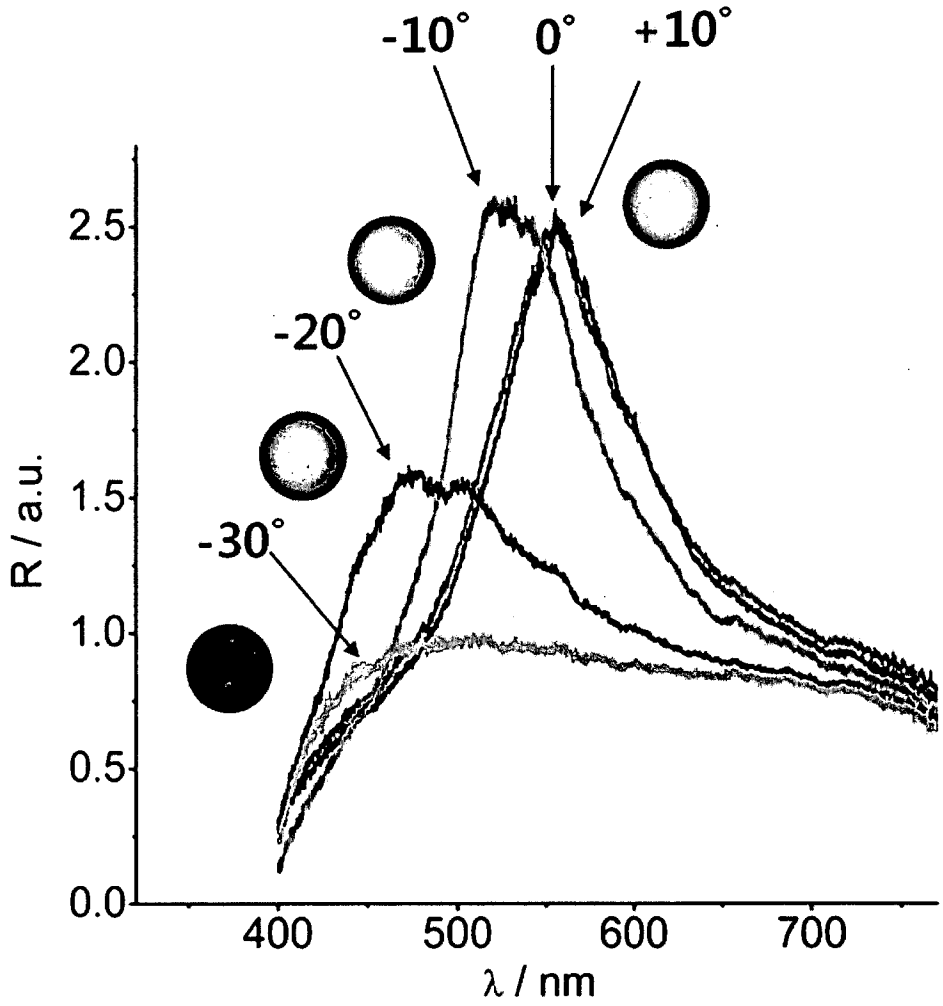
【도 7】



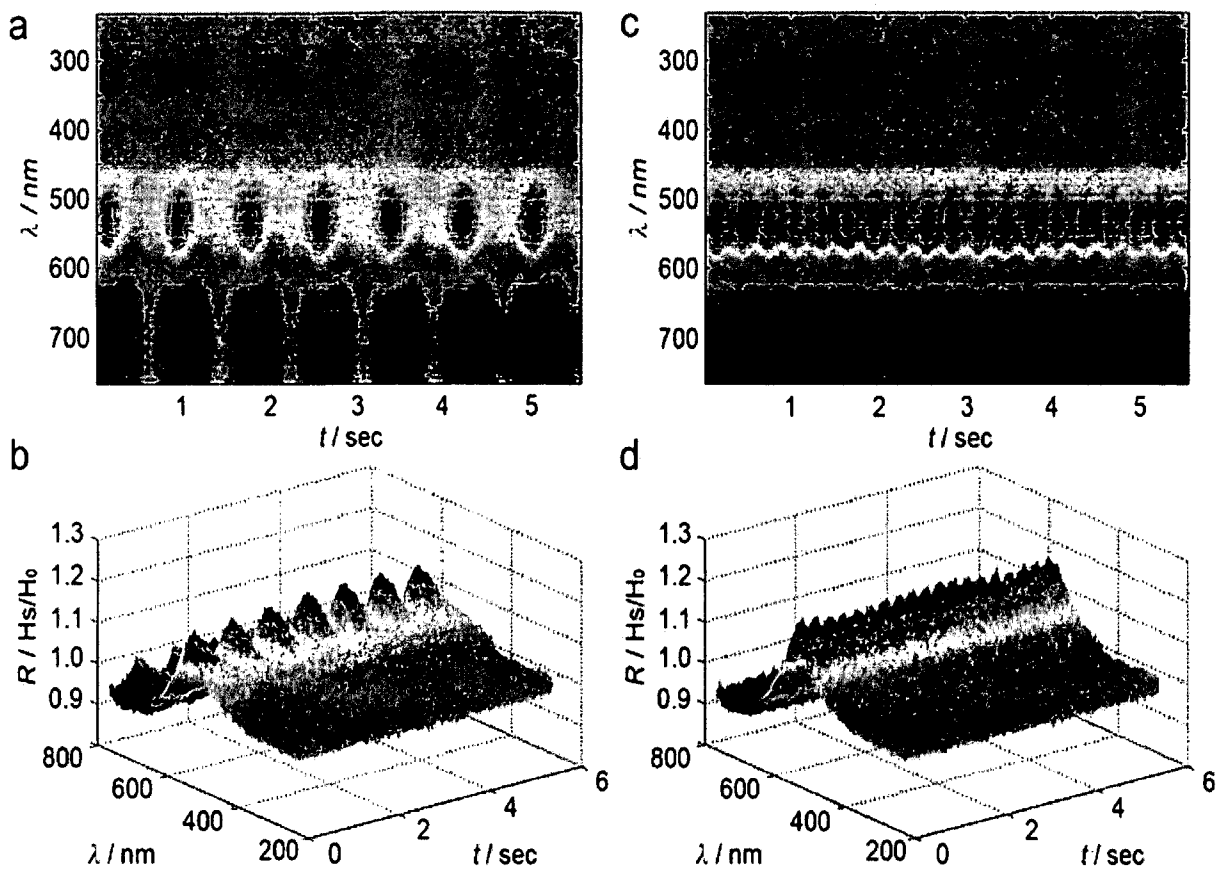
【도 8】



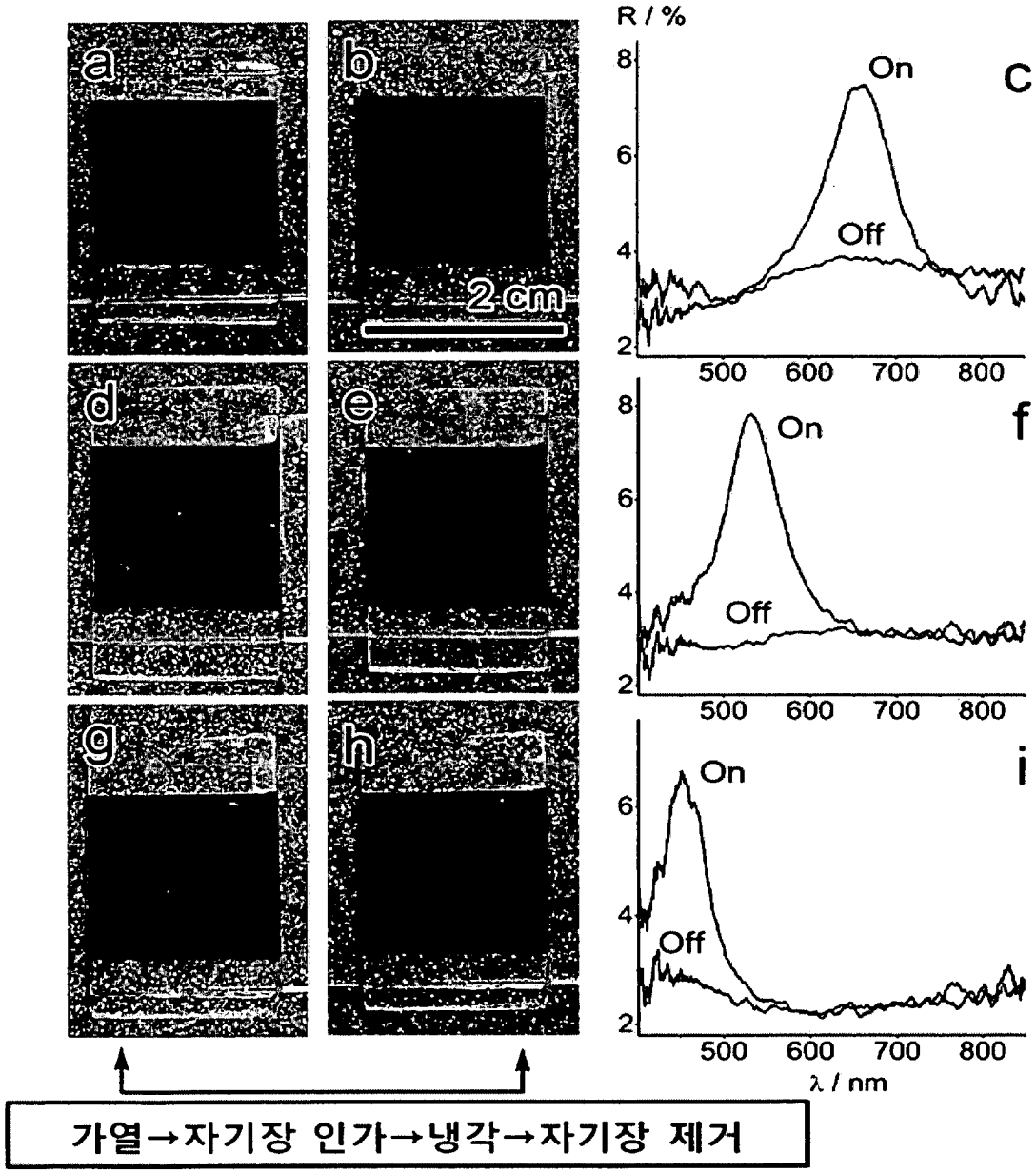
【도 9】



【도 10】


a
300
400
500
600
700
λ / nm
1
2
3
4
5
t / sec
c
300
400
500
600
700
λ / nm
1
2
3
4
5
t / sec
b
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
R / Hs/H₀
800
600
400
200
λ / nm
0
2
4
6
t / sec
d
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
R / Hs/H₀
800
600
400
200
λ / nm
0
2
4
6
t / sec

【도 11】


a
b
2 cm
d
e
g
h
R / %
On
Off
c
f
i
8
6
4
2
500
600
700
800
λ / nm
가열→자기장 인가→냉각→자기장 제거