



(51) 국제특허분류:

G02B 1/00 (2006.01) C08F 210/10 (2006.01)
C08F 226/06 (2006.01) G02B 6/122 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/011005

(22) 국제출원일: 2017년 9월 29일 (29.09.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0129148 2016년 10월 6일 (06.10.2016) KR
10-2016-0129149 2016년 10월 6일 (06.10.2016) KR

(71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR];
34114 대전시 유성구 가정로 141 (장동), Daejeon (KR).

(72) 발명자: 정서현 (JUNG, Seo Hyun); 44932 울산시 울주군 범서읍 장검길 88, 106동 2402호 (문수산 더샵 아파트), Ulsan (KR). 박종목 (PARK, Jong Mok); 34140 대전시 유성구 어은로 57, 110동 503호 (어은동, 한빛아파트), Daejeon (KR). 공호열 (KONG, Ho Youl); 50543 경상남도 양산시 평산로 116, 112동 1304호 (평산동, 양산천성산한일유엔아이아파트), Gyeongsangnam-do (KR). 정유진 (JUNG, Yu Jin); 35209 대전시 서구 청사로 148, 매그

놀리아 914호(문산동), Daejeon (KR). 이세영 (LEE, Se Yeong); 44028 울산시 동구 명덕로 70, 203동 1302호 (서부동, 현대패밀리명덕2차아파트), Ulsan (KR).

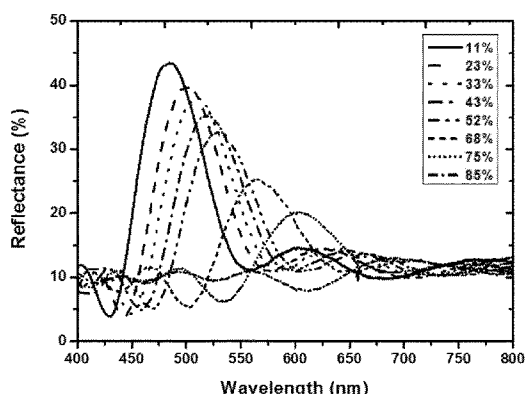
(74) 대리인: 두호특허법인 (DOOHO IP LAW FIRM); 06628 서울시 서초구 강남대로 51길 1, 7층 (서초동, 대현블루타워), Seoul (KR).

(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, 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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), 유럽 (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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: COLORIMETRIC PHOTONIC CRYSTAL STRUCTURE AND COLORIMETRIC PHOTONIC CRYSTAL SENSOR USING SAME

(54) 발명의 명칭: 색변환 광결정 구조체 및 이를 이용한 색변환 광결정 센서



(57) Abstract: The present invention relates to a colorimetric photonic crystal structure comprising a high-refractive index layer using a copolymer simultaneously comprising a repeat unit containing a quaternary ammonium ion and a repeat unit derived from an acrylate- or acrylamide-based monomer having a photoactive functional group. The colorimetric photonic crystal structure can perform a color conversion, which is visually recognizable according to the humidity change, and can be used to manufacture a photonic crystal sensor. In addition, the present invention is directed to a method for manufacturing a colorimetric photonic crystal structure, the method comprising a step for quaternizing nitrogen atoms present in the repeat units of the copolymer included in one layer that are repeated, and a colorimetric photonic crystal structure with a reflection wavelength to be realized can be manufactured by controlling quaternization reaction conditions.

(57) 요약서: 본 발명은, 4차 암모늄 이온을 포함하는 반복 단위 및 광활성 관능기를 갖는 아크릴레이트 또는 아크릴아미드계 모노머로부터 유도된 반복 단위를 동시에 포함하는 코폴리머를 이용한 고굴절률층을 포함하는 색변환 광결정 구조체에 관한 것으로, 습도 변화에 따라 시각적으로 판단 가능하도록 색이 변환될 수 있고, 이를 이용하여 광결정 센서의 제조가 가능하다는 특징이 있다. 또한, 본 발명은 반복되는 하나의 층에 포함된 코폴리머의 반복 단위에 존재하는 질소 원자를 4차화하는 단계를 포함하는 색변환 광결정 구조체의 제조 방법으로, 4차화 반응 조건을 조절하여 구현하고자 하는 반사 파장을 갖는 색변환 광결정 구조체를 제조할 수 있다는 특징이 있다.

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 색변환 광결정 구조체 및 이를 이용한 색변환 광결정 센서

기술분야

- [1] 본 발명은 습도의 변화에 감응하는 색변환 광결정 구조체, 및 이를 이용한 색변환 광결정 센서에 관한 것이다.
- [2] 본 발명은 반사 파장을 조절하여 나타내는 색을 변환시킬 수 있는 색변환 광결정 구조체의 제조 방법에 관한 것이다.

[3]

배경기술

- [4] 광결정(photonic crystal)이란, 서로 다른 굴절률을 갖는 유전물질이 주기적으로 배열된 구조체로서, 각각의 규칙적인 격자점에서 산란되는 빛들 사이에 중첩적 간섭이 일어나 특정한 파장 영역대에서 빛을 투과시키지 않고 선택적으로 반사하는, 즉 광밴드갭을 형성하는 물질을 의미한다.
- [5] 이러한 광결정은 정보 처리의 수단으로 전자 대신 광자를 이용함으로써, 정보처리의 속도가 우수하여 정보화 산업의 효율 향상을 위한 핵심 물질로 부각되고 있다. 더욱이, 광결정은 광자가 주축 방향으로 이동하는 1차원 구조, 평면을 따라 이동하는 2차원 구조, 또는 물질 전체를 통해 모든 방향으로 자유롭게 이동하는 3차원 구조로 구현될 수 있고, 광밴드갭 조절을 통한 광학적 특성의 제어가 용이하여 다양한 분야에 적용 가능하다. 예를 들어, 광결정은 광결정 섬유, 발광소자, 광기전소자, 광결정 센서, 반도체레이저 등 광학 소자에 응용될 수 있다.
- [6] 특히, 브래그 스택(Bragg stack)은 1차원 구조를 갖는 광결정으로서, 상이한 굴절률을 갖는 두 층의 적층만으로 쉽게 제조가 가능하고, 상기 두 층의 굴절률 및 두께 조절에 의한 광학적 특성의 제어가 용이하다는 장점이 있다. 이러한 특징으로 인해 상기 브래그 스택은 태양 전지와 같은 에너지 소자 뿐만 아니라, 전기적, 화학적, 열적 자극 등을 감지하는 광결정 센서로의 응용에 널리 이용되고 있다. 이에 따라, 감도 및 재현성이 우수한 광결정 센서를 용이하게 제조하기 위한 여러 가지 물질 및 구조에 대한 연구가 이루어지고 있다.
- [7] 이에 본 발명자들은 예의 노력한 결과, 후술할 바와 같이 브래그 스택 중 반복되는 하나의 층에 4차 암모늄 이온(Quaternary ammonium cation)을 포함하는 반복 단위를 포함하는 코폴리머를 이용할 경우, 색변환을 통하여 습도의 변화에 감응하는 색변환 광결정 구조체 및 이에 따른 우수한 감도를 나타내는 광결정 센서를 용이하게 제조할 수 있음을 확인하여, 본 발명을 완성하였다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 습도의 변화에 감응하는 색변환 광결정 구조체를 제공하기 위한 것이다.
- [10] 또한, 본 발명은 상기 광결정 구조체를 포함하는 색변환 광결정 센서를 제공하기 위한 것이다.
- [11] 또한, 본 발명은 반사 파장을 조절하여 원하는 색을 나타낼 수 있는 색변환 광결정 구조체의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.
- [12] 또한, 본 발명은 상기 제조 방법에 따라 제조된 색변환 광결정 구조체를 제공하기 위한 것이다.

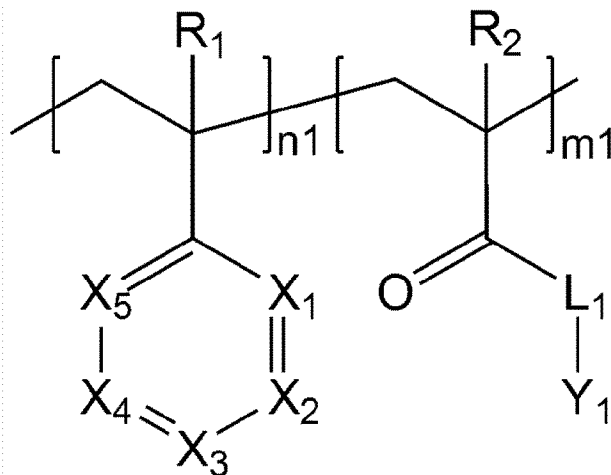
[13]

과제 해결 수단

- [14] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 교대로 적층된, 제1 굴절률을 나타내는 제1 폴리머를 포함하는 제1 굴절률층; 및 제2 굴절률을 나타내는 제2 폴리머를 포함하는 제2 굴절률층;을 포함하고,
- [15] 상기 제1 굴절률과 상기 제2 굴절률은 상이하고,
- [16] 상기 제1 폴리머 및 상기 제2 폴리머 중 하나는, 하기 화학식 1로 표시되는 코폴리머인, 색변환 광결정 구조체를 제공한다:

[17] [화학식 1]

[18]



- [19] 상기 화학식 1에서,
- [20] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 수소 또는 C1-3 알킬이고,
- [21] X_1 내지 X_5 는 각각 독립적으로, $N+RX$ 또는 CR' 이되, X_1 내지 X_5 중 적어도 하나는 $N+RX$ 이고,
- [22] 여기서 R 및 R' 는 각각 독립적으로, 수소, C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴 또는 C_{7-20} 아릴알킬이고, X 는 1가의 음이온이고,
- [23] L_1 은 O 또는 NH이고,
- [24] Y_1 은 벤조일페닐이고,
- [25] 여기서 Y_1 은 비치환되거나, 또는 하이드록시, 할로젠, 니트로, C_{1-5} 알킬 및 C_{1-5}

알콕시로 구성되는 군으로부터 각각 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 치환기로 치환되고,

[26] n_1 및 m_1 은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고,

[27] n_1+m_1 은 100 내지 1,000이다.

[28] 또한, 본 발명은

[29] 1) 제1 굴절률층과 제2 굴절률층이 교대로 적층된 전구 구조체를 제조하는 단계; 및

[30] 2) 상기 전구 구조체를 하기 화학식 4로 표시되는 화합물과 접촉시켜 광결정 구조체를 제조하는 단계;를 포함하고,

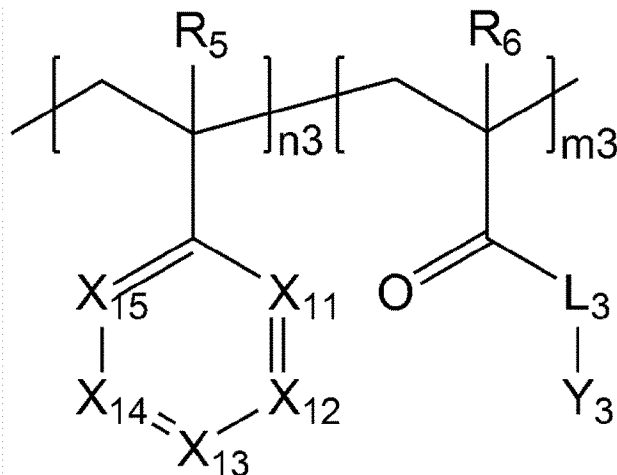
[31] 상기 제1 굴절률층은 제1 굴절률을 나타내는 제1 폴리머를 포함하고, 상기 제2 굴절률층은 상기 제1 굴절률과 상이한 제2 굴절률을 나타내는 제2 폴리머를 포함하며,

[32] 상기 제1 폴리머 및 상기 제2 폴리머 중 하나는, 하기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머인,

[33] 색변환 광결정 구조체의 제조 방법:

[34] [화학식 3]

[35]



[36] 상기 화학식 3에서,

[37] R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로, 수소 또는 C_{1-3} 알킬이고,

[38] X_{11} 내지 X_{15} 는 각각 독립적으로, N 또는 CR'' 이 되, X_{11} 내지 X_{15} 중 적어도 하나는 N이고,

[39] 여기서 R'' 는 수소, C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴 또는 C_{7-20} 아릴알킬이고,

[40] L_3 은 O 또는 NH이고,

[41] Y_3 은 벤조일페닐이고,

[42] 여기서 Y_3 은 비치환되거나, 또는 하이드록시, 할로젠, 니트로, C_{1-5} 알킬 및 C_{1-5} 알콕시로 구성되는 군으로부터 각각 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 치환기로 치환되고,

- [43] n3 및 m3은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고,
- [44] n3+m3은 100 내지 1,000이고,
- [45] [화학식 4]
- [46] R-X
- [47] 상기 화학식 4에서,
- [48] R은 수소, C1-20 알킬, C3-20 사이클로알킬, C6-20 아릴, C7-20 알킬아릴또는 C7-20 아릴알킬이고,
- [49] X는 이탈기(leaving group)이다.
- [50] 또한, 본 발명은 상기 광결정 구조체를 포함하는 색변환 광결정 센서를 제공한다.

[51]

발명의 효과

- [52] 본 발명의 색변환 광결정 구조체는, 4차 암모늄 이온(Quaternary ammonium cation)을 포함하는 반복 단위 및 광활성 관능기를 갖는 아크릴레이트 또는 아크릴아미드계 모노머부터 유도된 반복 단위를 동시에 포함하는 코폴리머를 이용한 고굴절률층을 포함하여, 습도 변화에 따라 시각적으로 판단 가능하도록 색이 변환될 수 있고, 이를 이용하여 광결정 센서의 제조가 가능하다는 특징이 있다.
- [53] 본 발명의 색변환 광결정 구조체의 제조 방법은, 반복되는 하나의 층에 포함된 코폴리머의 반복 단위에 존재하는 질소 원자의 4차화(Quaternization) 반응 조건을 조절하여 구현하고자 하는 반사 파장을 갖는 색변환 광결정 구조체를 제조할 수 있다는 특징이 있다.

[54]

도면의 간단한 설명

- [55] 도 1은, 일 실시예에 따른 색변환 광결정 구조체의 구조를 간략하게 나타낸 것이다.
- [56] 도 2a는, 실시예 1-1 내지 1-9에서 제조한 광결정 구조체의 반사 파장 및 색변환 사진을 나타낸 것이다.
- [57] 도 2b는, 실시예 1-1 내지 1-9에서 제조한 광결정 구조체의 정반사도를 나타낸 것이다.
- [58] 도 3a는, 실시예 2-1 내지 2-9에서 제조한 광결정 구조체의 반사 파장 및 색변환 사진을 나타낸 것이다.
- [59] 도 3b는, 실시예 2-1 내지 2-9에서 제조한 광결정 구조체의 정반사도를 나타낸 것이다.
- [60] 도 4a는, 실시예 3-1, 3-2, 4-1, 4-2, 5-1 및 5-2에서 제조한 광결정 구조체의 반사 파장 및 색변환 사진을 나타낸 것이다.
- [61] 도 4b는, 실시예 3-1, 4-1 및 5-1에서 제조한 광결정 구조체의 정반사도를 나타낸

것이다.

[62] 도 4c는, 실시예 3-2, 4-2 및 5-2에서 제조한 광결정 구조체의 정반사도를 나타낸 것이다.

[63] 도 5a는, 실시예 6-1 및 6-2에서 제조한 광결정 구조체의 반사 파장 및 색변환 사진을 나타낸 것이다.

[64] 도 5b는, 실시예 6-1 및 6-2에서 제조한 광결정 구조체의 정반사도를 나타낸 것이다.

[65] 도 6a는, 습도 변화에 따른 실시예 7에서 제조한 광결정 구조체의 반사 파장 및 색변환 사진을 나타낸 것이다.

[66] 도 6b는, 습도 변화에 따른 실시예 7에서 제조한 광결정 구조체의 정반사도를 나타낸 것이다.

[67] 도 7a는, 습도 변화에 따른 실시예 8에서 제조한 광결정 구조체의 반사 파장 및 색변환 사진을 나타낸 것이다.

[68] 도 7b는, 습도 변화에 따른 실시예 8에서 제조한 광결정 구조체의 정반사도를 나타낸 것이다.

[69] 도 8a는, 실시예 9-1 내지 9-5에서 제조한 광결정 구조체의 반사 파장 측정결과를 나타낸 것이다.

[70] 도 8b는, 실시예 9-1 내지 9-5에서 제조한 광결정 구조체의 정반사도를 나타낸 것이다.

[71]

발명의 실시를 위한 형태

[72] 이하에서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[73] 또한 본 발명의 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[74] 이하의 명세서에서 사용된 용어의 일부는 다음과 같이 정의될 수 있다.

[75]

[76] 색변환 광결정 구조체

[77] 먼저, 본 발명에서 사용하는 용어 '색변환 광결정 구조체'는 굴절률이 상이한 물질을 반복적으로 교대 적층하여 제조된 1차원 광결정 구조를 갖는 브래그 스택으로, 적층된 구조의 굴절률의 주기적인 차이에 의해 특정한 파장 영역대의 빛을 반사할 수 있고, 이러한 반사 파장은 외부 자극에 의해 시프트(Shift)되어 반사색이 변환되는 구조체를 의미한다. 구체적으로, 구조체 각각의 층의

경계에서 빛의 부분 반사가 일어나게 되고, 이러한 많은 반사파가 구조적으로 간섭하여 높은 강도를 갖는 특정 파장의 빛이 반사될 수 있다. 이때, 외부 자극에 의한 반사 파장의 시프트는, 층을 형성하는 물질의 격자 구조가 외부 자극에 의해 변화함에 따라 산란되는 빛의 파장이 변화되면서 일어나게 된다. 이러한, 색변환 광결정 구조체는 별도의 기재 또는 기판 상에 코팅된 코팅막 형태로, 혹은 프리 스탠딩 필름의 형태로 제조될 수 있고, 광결정 섬유, 발광소자, 광기전소자, 광결정 센서, 반도체레이저 등 광학 소자에 응용될 수 있다. 예를 들어, 상기 색변환 광결정 구조체는 화학 및 생물 종 탐지를 위한 환경 소자와 같은 광센서, 글루코스 센서, 단백질 센서, DNA 센서, 질병 진단센서, 휴대용 진단센서와 같은 바이오 센서 등에 사용될 수 있으나, 그 응용 분야가 제한되는 것은 아니다.

[78] 한편, 본 발명의 색변환 광결정 구조체는, 교대로 적층된, 제1 굴절률을 나타내는 제1 폴리머를 포함하는 제1 굴절률층; 및 제2 굴절률을 나타내는 제2 폴리머를 포함하는 제2 굴절률층;을 포함하고, 상기 제1 굴절률과 상기 제2 굴절률은 상이하다.

[79] 따라서, 상기 제1 굴절률층이 고굴절률층이고, 상기 제2 굴절률층이 저굴절률층이거나, 다르게는 상기 제1 굴절률층이 저굴절률층이고, 상기 제2 굴절률층이 고굴절률층일 수 있다.

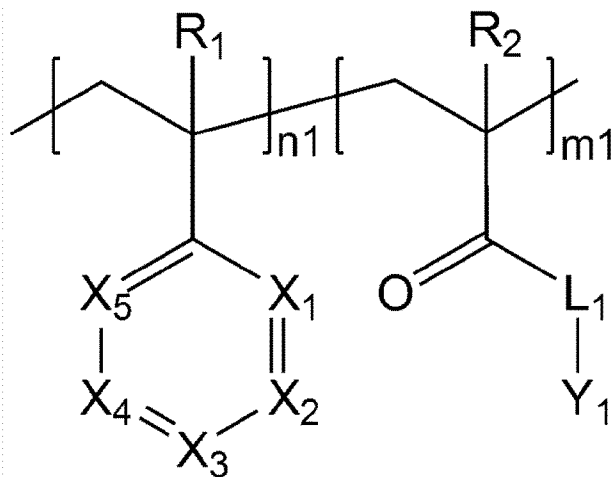
[80]

[81] **고굴절률층**

[82] 본 발명에서 사용하는 용어 '고굴절률층'은 광결정 구조체 내에 포함된 두 종류의 층 중에서 상대적으로 굴절률이 높은 층을 의미한다. 이때, 상기 제1 폴리머 및 상기 제2 폴리머 중 하나로서, 상기 고굴절률층에 포함되는 폴리머는 하기 화학식 1로 표시되는 코폴리머이다:

[83] [화학식 1]

[84]



[85] 상기 화학식 1에서,

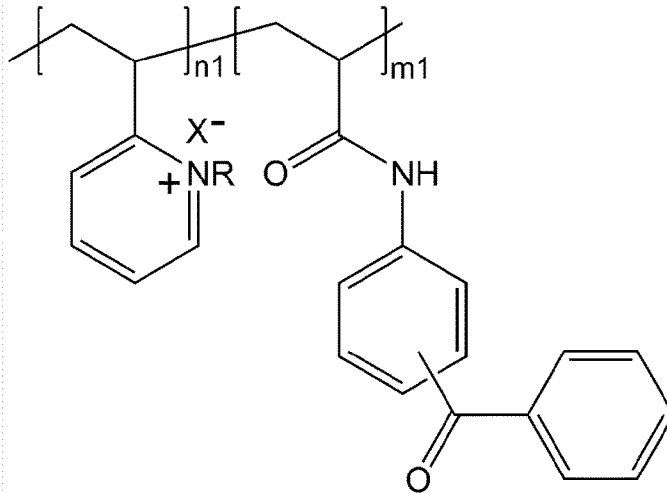
[86] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 수소 또는 C1-3 알킬이고,

- [87] X_1 내지 X_5 는 각각 독립적으로, $N+RX$ 또는 CR' 이되, X_1 내지 X_5 중 적어도 하나는 $N+RX$ 이고,
- [88] 여기서 R 및 R' 는 각각 독립적으로, 수소, C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴 또는 C_{7-20} 아릴알킬이고, X 는 1가의 음이온이고,
- [89] L_1 은 O 또는 NH 이고,
- [90] Y_1 은 벤조일페닐이고,
- [91] 여기서 Y_1 은 비치환되거나, 또는 하이드록시, 할로젠, 니트로, C_{1-5} 알킬 및 C_{1-5} 알콕시로 구성되는 군으로부터 각각 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 치환기로 치환되고,
- [92] $n1$ 및 $m1$ 은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고,
- [93] $n1+m1$ 은 100 내지 1,000이다.
- [94] 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머는, 4차 암모늄 이온을 포함하는 반복 단위 및 광활성 관능기(Photo-active functional group, Y_1)를 갖는 아크릴레이트($L_1 = O$) 또는 아크릴아미드($L_1 = NH$)계 모노머부터 유도된 반복 단위를 동시에 포함하는 고분자를 의미한다.
- [95] 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머가 4차 암모늄 이온을 포함하는 반복 단위를 포함하는 경우, 상기 반복 단위를 포함하지 않는 폴리머에 비하여 굴절률이 높고, 친수성이 증가되어 수분과 같은 외부 자극에 보다 잘 감응할 수 있다.
- [96] 또한, 상기 4차 암모늄 이온을 포함하는 반복 단위는 상기 4차 암모늄 양이온과 이온 결합되는 상대 이온(counter ion, X^-)을 가지고 있어, 상대 이온의 종류에 따라 고굴절률층의 굴절률을 변화시켜 상이한 색을 나타내는 광결정 구조체의 제조가 가능하다.
- [97] 또한, 상기 코폴리머 내 상기 4차 암모늄 이온의 개수 및 상대 이온의 종류에 따라 굴절률이 변화할 수 있어, 이를 조절하여 원하는 반사 파장을 갖는 색변환 광결정 구조체가 구현될 수 있다.
- [98] 더욱이, 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머는 광활성 관능기(Y_1)를 갖는 아크릴레이트 또는 아크릴아미드계 모노머부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함하여, 별도의 광개시제 혹은 가교제(crosslinker) 없이도 자체적으로 광경화가 가능할 수 있다.
- [99] 이러한 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머는, 스티렌계 모노머 및 광활성 관능기(Y_1)를 갖는 아크릴레이트 또는 아크릴아미드계 모노머를 랜덤하게 공중합하여 제조된, 상기 화학식 1의 대괄호 사이의 반복 단위들이 서로 랜덤하게 배열되어 있는 랜덤 코폴리머일 수 있다.
- [100] 다르게는, 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머는, 상기 화학식 1의 대괄호 사이의 반복 단위들의 블록이 공유 결합에 의해 연결되어 있는 블록 코폴리머일 수 있다. 또한 다르게는, 상기 화학식 1의 대괄호 사이의 반복 단위들이 교차되어 배열되어 있는 교호 코폴리머이거나, 혹은 어느 하나의 반복 단위가 가지 형태로

결합되어 있는 그래프트 코폴리머일 수 있으나, 상기 반복 단위들의 배열 형태가 한정되지는 않는다.

- [101] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머는 1.5 내지 1.7의 굴절률을 나타낼 수 있다. 상술한 범위일 때, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리머와의 굴절률 차이에 의해 원하는 파장의 빛을 반사하는 광결정 구조체가 구현될 수 있다.
- [102] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸일 수 있다. 예를 들어, R_1 및 R_2 는 수소일 수 있다.
- [103] 또한, 상기 화학식 1에서,
- [104] X_1 은 N^+RX 이고, X_2 내지 X_5 는 각각 독립적으로 CR' 이거나;
- [105] X_2 는 N^+RX 이고, X_1 , X_3 내지 X_5 는 각각 독립적으로 CR' 이거나; 또는
- [106] X_3 은 N^+RX 이고, X_1 , X_2 , X_4 및 X_5 는 각각 독립적으로 CR' 이다.
- [107] 이때, R 은 C_{1-10} 알킬, C_{6-10} 아릴, 또는 C_{7-10} 아릴알킬이고, R' 는 수소 또는 C_{1-10} 알킬일 수 있다.
- [108] 예를 들어, R 은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 페닐, 벤질, 또는 페닐에틸이고, R' 는 수소, 메틸, 에틸, 또는 페닐일 수 있다.
- [109] 또한, X 는 1가(mono-valent)의 음이온으로, 예를 들어 X 는 F , Cl , Br , I , ClO_4 , SCN^- , NO_3^- , 또는 $CH_3CO_2^-$ 일 수 있다. 특히, 후술하는 4차화 반응의 용이성 측면에서, F , Cl , Br , 또는 I 와 같은 할로젠 음이온이 바람직하다.
- [110] 또한, 상기 화학식 1에서, Y_1 은 비치환되거나, 또는 C_{1-3} 알킬로 치환된 벤조일페닐일 수 있다. Y_1 이 벤조일페닐인 경우, 광경화의 용이성 측면에서 유리할 수 있다.
- [111] 또한, 상기 화학식 1에서, $n1$ 은 상기 코폴리머 내 4차 암모늄 이온을 포함하는 반복 단위의 총 개수를 의미하고, $m1$ 은 상기 코폴리머 내 광활성 관능기를 갖는 아크릴레이트 또는 아크릴아미드계 모노머로부터 유도된 반복 단위의 총 개수를 의미한다.
- [112] 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머는 $n1:m1$ 의 몰비가 100:1 내지 100:20, 예를 들어, 100:1 내지 100:10, 또한 예를 들어 100:5 내지 100:10일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머는 수 평균 분자량(M_n)이 10,000 내지 300,000 g/mol, 예를 들어, 30,000 내지 180,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서, 상술한 범위의 굴절률을 가지면서도 광경화가 용이한 코폴리머의 제조가 가능하다.
- [113] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머는, 하기 화학식 1-1 내지 1-3으로 표시되는 코폴리머 중 하나일 수 있다:
- [114] [화학식 1-1]

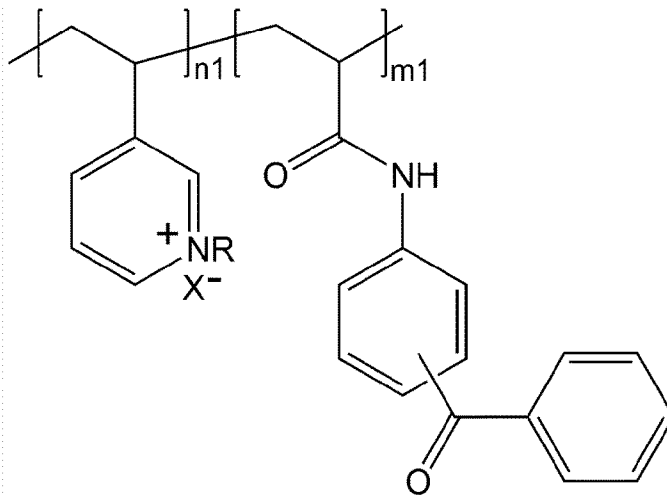
[115]



[116]

[화학식 1-2]

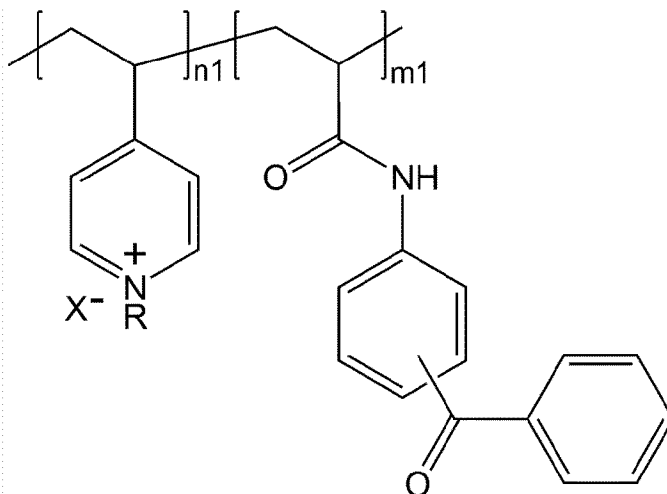
[117]



[118]

[화학식 1-3]

[119]

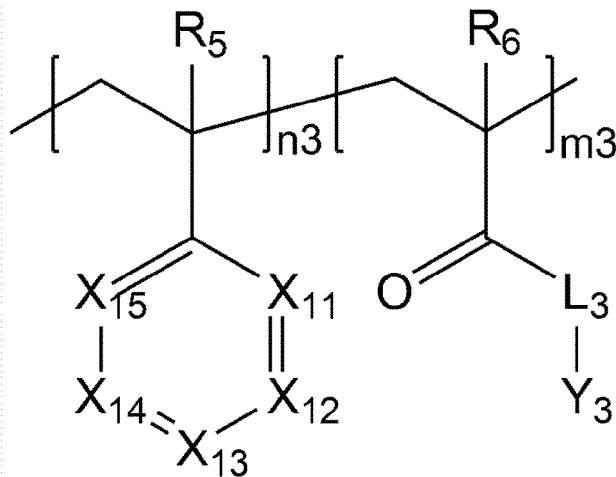


[120] 상기 화학식 1-1 내지 1-3에서, R, X, n1 및 m1의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[121] 또한, 상기 고굴절률층은 하기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머를 더 포함할 수 있다:

[122] [화학식 3]

[123]



[124] 상기 화학식 3에서,

[125] R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로, 수소 또는 C_{1-3} 알킬이고,[126] X_{11} 내지 X_{15} 는 각각 독립적으로, N 또는 CR"이되, X_{11} 내지 X_{15} 중 적어도 하나는 N이고,[127] 여기서 R"는 수소, C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴 또는 C_{7-20} 아릴알킬이고,[128] L_3 은 O 또는 NH이고,[129] Y_3 은 벤조일페닐이고,[130] 여기서 Y_3 은 비치환되거나, 또는 하이드록시, 할로젠, 니트로, C_{1-5} 알킬 및 C_{1-5} 알콕시로 구성되는 군으로부터 각각 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 치환기로 치환되고,[131] n_3 및 m_3 은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고,[132] n_3+m_3 은 100 내지 1,000이다.[133] 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머는, N원자 함유 6원 헤테로 고리기를 포함하는 반복 단위 및 광활성 관능기(Photo-active functional group, Y_3)를 갖는 아크릴레이트($L_3 = O$) 또는 아크릴아미드($L_3 = NH$)계 모노머부터 유도된 반복 단위를 동시에 포함하는 고분자를 의미한다.

[134] 상기 고굴절률층에 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머에 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머를 더 포함하는 경우, 금속이온과 착물 형성이 더 잘 될 수 있다. 이때, 상기 고굴절률층 내 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머 및 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머의 몰비는 100: 0 내지 1: 99일 수 있다. 예를 들어, 상기 고굴절률층이 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머와 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머를 동시에 포함하는 경우, 상기 고굴절률층 내 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머 및 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머의 몰비는 90: 10 내지 10: 90일 수 있다.

[135] 더욱이, 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머는 광활성 관능기(Y_3)를 갖는

아크릴레이트 또는 아크릴아미드계 모노머부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함하여, 별도의 광개시제 혹은 가교제(crosslinker) 없이도 자체적으로 광경화가 가능할 수 있다.

[136] 이러한 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머는, 스티렌계 모노머 및 광활성 관능기(Y_3)를 갖는 아크릴레이트 또는 아크릴아미드계 모노머를 랜덤하게 공중합하여 제조된, 상기 화학식 3의 대괄호 사이의 반복 단위들이 서로 랜덤하게 배열되어 있는 랜덤 코폴리머일 수 있다.

[137] 다르게는, 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머는, 상기 화학식 3의 대괄호 사이의 반복 단위들의 블록이 공유 결합에 의해 연결되어 있는 블록 코폴리머일 수 있다. 또한 다르게는, 상기 화학식 3의 대괄호 사이의 반복 단위들이 교차되어 배열되어 있는 교호 코폴리머이거나, 혹은 어느 하나의 반복 단위가 가지 형태로 결합되어 있는 그래프트 코폴리머일 수 있으나, 상기 반복 단위들의 배열 형태가 한정되지는 않는다.

[138] 또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머는 1.5 내지 1.7의 굴절률을 나타낼 수 있다. 다만, 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머와 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머의 굴절률은 상이할 수 있다.

[139] 이때, 화학식 2으로 표시되는 코폴리머는 후술하는 광결정 구조체의 제조 방법의 4차화(Quaternization) 반응에서 화학식 4로 표시되는 화합물과 반응하지 않고 존재한다. 즉, 화학식 1로 표시되는 코폴리머는 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머와 화학식 4로 표시되는 화합물의 반응에 의해 제조된 것이다.

[140] [화학식 4]

[141] R-X

[142] 상기 화학식 4에서,

[143] R은 수소, C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴 또는 C_{7-20} 아릴알킬이고,

[144] X는 이탈기(leaving group)이다.

[145] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머는 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머가 포함된 고굴절률층이 적층된 구조체를 화학식 4로 표시되는 화합물과 4차화 반응시켜 생성되는 것으로, 상기 4차화 반응에 참여하지 않은 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머는 최종 제조된 광결정 구조체 내에 남아있을 수 있다. 따라서, 상기 고굴절률층 내의 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머와 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머의 몰비는 4차화 반응 조건에 따라 조절할 수 있다.

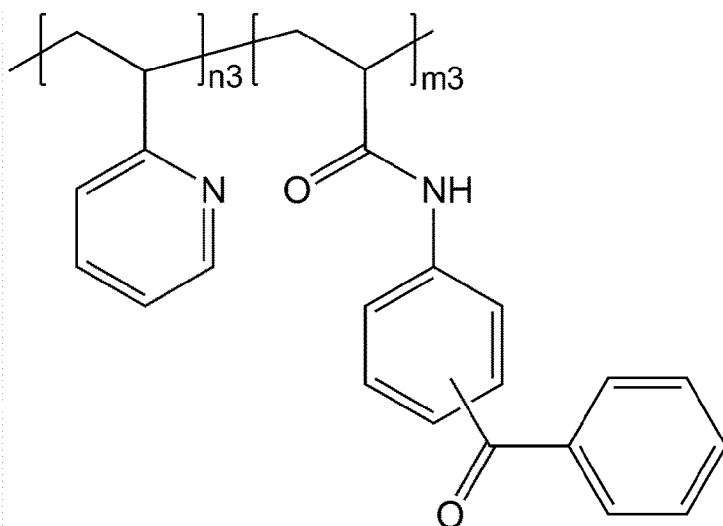
[146] 상기 화학식 3에서, R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸일 수 있다. 예를 들어, R_5 및 R_6 은 수소일 수 있다.

[147] 또한, X_{11} 은 N이고, X_{12} 내지 X_{15} 는 각각 독립적으로 CR"이거나;

[148] X_{12} 는 N이고, X_{11} , X_{13} 내지 X_{15} 는 각각 독립적으로 CR"이거나; 또는

- [149] X_{13} 은 N이고, X_{11} , X_{12} , X_{14} 및 X_{15} 는 각각 독립적으로 CR"일 수 있다.
- [150] 이때, R"는 수소 또는 C_{1-10} 알킬일 수 있다. 예를 들어, R"는 수소, 메틸, 에틸, 또는 페닐일 수 있다.
- [151] 또한, 상기 화학식 1 및 3에서, X_1 이 N^+RBr 이고, X_{11} 이 N이고, X_2 내지 X_5 및 X_{12} 내지 X_{15} 는 CH이거나;
- [152] X_2 가 N^+RBr 이고, X_{12} 가 N이고, X_1 , X_3 내지 X_5 , X_{11} 및 X_{13} 내지 X_{15} 는 CH이거나; 또는
- [153] X_3 이 N^+RBr 이고, X_{13} 가 N이고, X_1 , X_2 , X_4 , X_5 , X_{11} , X_{12} , X_{14} 및 X_{15} 는 CH이고,
- [154] 여기서, R은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 페닐, 벤질, 또는 페닐에틸일 수 있다. 이는 상술한 바와 같이 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머가 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머로부터 유도된 것에 기인한다.
- [155] 또한, 상기 화학식 3에서, Y_3 은 비치환되거나, 또는 C_{1-3} 알킬로 치환된 벤조일페닐일 수 있다. Y_3 이 벤조일페닐인 경우, 광경화의 용이성 측면에서 유리할 수 있다.
- [156] 또한, 상기 화학식 3에서, n3은 상기 코폴리머 내 N원자 함유 6원 헤테로 고리기를 포함하는 반복 단위의 총 개수를 의미하고, m3은 상기 코폴리머 내 광활성 관능기를 갖는 아크릴레이트 또는 아크릴아미드계 모노머로부터 유도된 반복 단위의 총 개수를 의미한다.
- [157] 이때, 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머는 n3:m3의 몰비가 100:1 내지 100:20, 예를 들어, 100:1 내지 100:10, 또한 예를 들어 100:5 내지 100:10일 수 있다. 또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머는 수 평균 분자량(Mn)이 10,000 내지 300,000 g/mol, 예를 들어, 30,000 내지 180,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서, 상술한 범위의 굴절률을 가지면서도 광경화가 용이한 코폴리머의 제조가 가능하다.
- [158] 구체적으로, 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머는, 하기 화학식 3-1 내지 3-3으로 표시되는 코폴리머 중 하나일 수 있다:
- [159] [화학식 3-1]

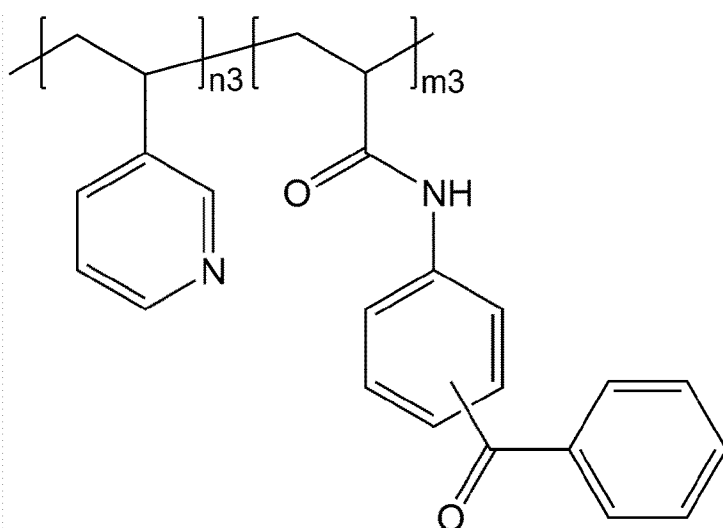
[160]



[161]

[화학식 3-2]

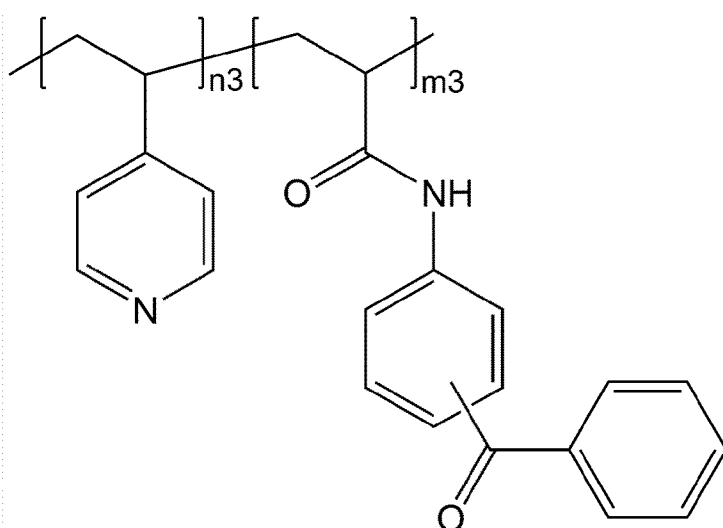
[162]



[163]

[화학식 3-3]

[164]



[165]

상기 화학식 3-1 내지 3-3에서, n_3 및 m_3 의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[166]

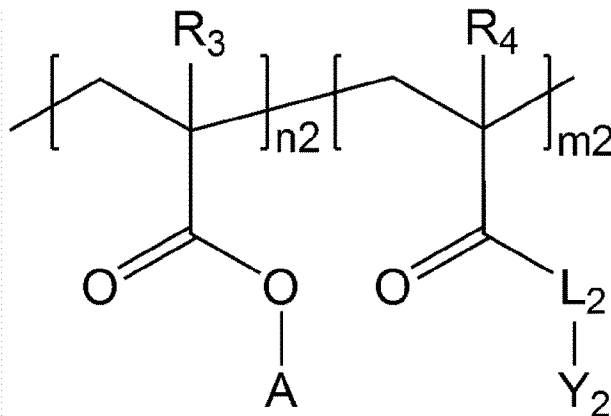
[167] 저굴절률층

[168] 본 발명에서 사용하는 용어 '저굴절률층'은 광결정 구조체 내에 포함된 두 종류의 층 중에서 상대적으로 굴절률이 낮은 층을 의미한다. 상기 저굴절률층에 포함된 폴리머는 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머가 아닌, 상기 제1 폴리머 및 상기 제2 폴리머 중 다른 하나로서, 다음의 모노머로부터 유도된 구조 단위를 포함하여, 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머에 비하여 낮은 굴절률을 나타낼 수 있다: 플루오로알킬 아크릴아마이드, 플루오로알킬 아크릴레이트 및 이들의 유도체. 이들은 단독 또는 2 종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 또한, 상기 제1 폴리머 및 상기 제2 폴리머 중 다른 하나로서, 상기 플루오로알킬 아크릴아마이드, 플루오로알킬 아크릴레이트 및 이들의 유도체와 다른 모노머와의 공중합에 의한 코폴리머 또한 사용 가능하다.

[169] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머가 아닌, 상기 제1 폴리머 및 상기 제2 폴리머 중 다른 하나는, 하기 화학식 2로 표시되는 코폴리머일 수 있다:

[170] [화학식 2]

[171]



[172] 상기 화학식 2에서,

[173] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_{1-3} 알킬이고,

[174] A 는 C_{1-10} 플루오로알킬이고,

[175] L_2 는 O 또는 NH 이고,

[176] Y_2 는 벤조일페닐이고,

[177] 여기서 Y_2 는 비치환되거나, 또는 하이드록시, 할로젠, 니트로, C_{1-5} 알킬 및 C_{1-5} 알콕시로 구성되는 군으로부터 각각 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 치환기로 치환되고,

[178] $n2$ 및 $m2$ 는 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고,

[179] $n2+m2$ 는 100 내지 1,000이다.

[180] 상기 화학식 2로 표시되는 코폴리머는, 플루오로알킬(A) 아크릴레이트계 모노머로부터 유도된 반복 단위 및 광활성 관능기(Y_2)를 갖는 아크릴레이트($\text{L}_2 = \text{O}$) 또는 아크릴아미드($\text{L}_2 = \text{NH}$)계 모노머로부터 유도된 반복 단위를 동시에 포함하는 고분자를 의미한다.

- [181] 상기 화학식 2로 표시되는 코폴리머가 플루오로알킬(A) 아크릴레이트계 모노머로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 경우, 상기 반복 단위를 포함하지 않는 폴리머에 비하여 굴절률이 낮고, 열적 안정성, 내화학적, 산화 안정성 등 화학적 성질이 우수하며, 투명성이 뛰어나다. 여기서, '플루오로알킬'은, 하나 이상의 불소 원자가 알킬의 수소 원자를 치환하고 있는 작용기를 의미하며, 이때 하나 이상의 불소 원자는 C_{1-10} 알킬의 말단 뿐만 아니라 측쇄의 수소 원자를 치환할 수도 있으며, 2개 이상의 불소 원자는 하나의 탄소 원자에 모두 결합되어 있거나, 혹은 2개 이상의 탄소 원자에 각각 결합되어 있을 수 있다.
- [182] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 코폴리머 내 불소 원자의 수가 증가할수록 굴절률이 더욱 낮아지고, 소수성이 증가할 수 있어, 불소 원자의 수에 따라 고굴절률층과 저굴절률층간의 굴절률 차이를 조절하여 원하는 반사 파장을 갖는 색변환 광결정 구조체가 구현될 수 있다.
- [183] 더욱이, 상기 화학식 2로 표시되는 코폴리머는 광활성 관능기(Y_2)를 갖는 아크릴레이트 또는 아크릴아미드계 모노머로부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함하여, 별도의 광개시제 혹은 가교제 없이도 자체적으로 광경화가 가능할 수 있다.
- [184] 이러한 상기 화학식 2로 표시되는 코폴리머는, 플루오로알킬(A) 아크릴레이트계 모노머 및 광활성 관능기(Y_2)를 갖는 아크릴레이트 또는 아크릴아미드계 모노머를 랜덤하게 공중합하여 제조된, 상기 화학식 2의 대괄호 사이의 반복 단위들이 서로 랜덤하게 배열되어 있는 랜덤 코폴리머일 수 있다.
- [185] 다르게는, 상기 화학식 2로 표시되는 코폴리머는, 상기 화학식 2의 대괄호 사이의 반복 단위들의 블록이 공유 결합에 의해 연결되어 있는 블록 코폴리머일 수 있다. 또한 다르게는, 상기 화학식 2의 대괄호 사이의 반복 단위들이 교차되어 배열되어 있는 교호 코폴리머이거나, 혹은 어느 하나의 반복 단위가 가지 형태로 결합되어 있는 그래프트 코폴리머일 수 있으나, 상기 반복 단위들의 배열 형태가 한정되지는 않는다.
- [186] 이러한 상기 화학식 2로 표시되는 코폴리머는 1.3 내지 1.5의 굴절률을 나타낼 수 있다. 상술한 범위일 때, 상술한 고굴절률층에 사용된 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머와의 굴절률 차이에 의해 원하는 파장의 빛을 반사하는 광결정 구조체가 구현될 수 있다.
- [187] 상기 화학식 2에서, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸일 수 있다. 예를 들어, R_3 및 R_4 는 수소일 수 있다.
- [188] 또한, 상기 화학식 2에서, A는 C1-5 플루오로알킬일 수 있다.
- [189] 예를 들어, A는 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 1-플루오로에틸, 2-플루오로에틸, 1,1-디플루오로에틸, 1,2-디플루오로에틸, 2,2-디플루오로에틸, 1,1,2-트리플루오로에틸, 1,2,2-트리플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 1-플루오로프로필, 2-플루오로프로필, 1,1-디플루오로프로필, 1,2-디플루오로프로필, 2,2-디플루오로프로필,

1,1,2-트리플루오로프로필, 1,2,2-트리플루오로프로필,
2,2,2-트리플루오로프로필, 1-플루오로부틸, 2-플루오로부틸,
1,1-디플루오로부틸, 1,2-디플루오로부틸, 2,2-디플루오로부틸,
1,1,2-트리플루오로부틸, 1,2,2-트리플루오로부틸 또는
2,2,2-트리플루오로부틸일 수 있다.

[190] 또한, 상기 화학식 2에서, Y_2 는 비치환되거나, 또는 C_{1-3} 알킬로 치환된
벤조일페닐일 수 있다. Y_2 가 벤조일페닐인 경우, 광경화의 용이성 측면에서
유리하다.

[191]

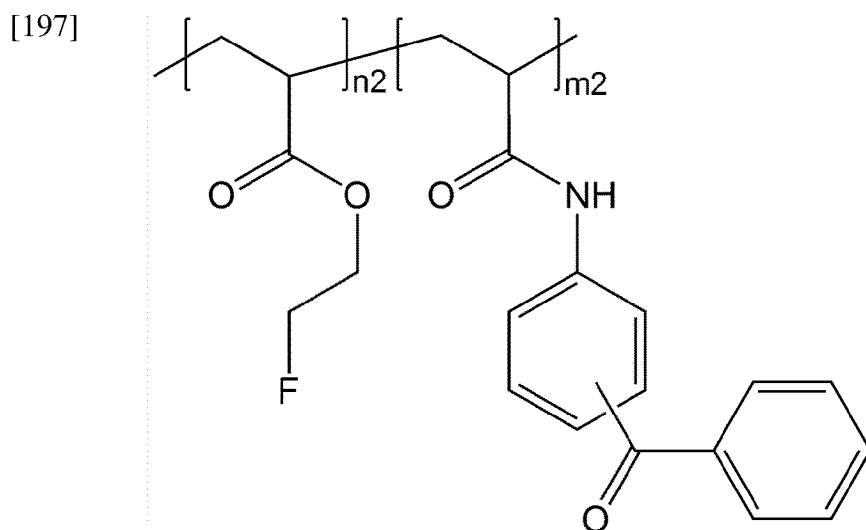
[192] 또한, 상기 화학식 2에서, n_2 는 상기 코폴리머 내 플루오로알킬 아크릴레이트계
모노머로부터 유도된 반복 단위의 총 개수를 의미하고, m_2 는 상기 코폴리머 내
광활성 관능기(Y_2)를 갖는 아크릴레이트 또는 아크릴아미드계 모노머로부터
유도된 반복 단위의 총 개수를 의미한다.

[193] 이때, 상기 화학식 2로 표시되는 코폴리머는 $n_2:m_2$ 의 몰비가 100:1 내지
100:10일 수 있고, 수 평균 분자량이 10,000 내지 100,000 g/mol일 수 있다.

[194] 예를 들어, 상기 화학식 2로 표시되는 코폴리머는 $n_2:m_2$ 의 몰비가 100:1 내지
100:5, 구체적으로 100:1 내지 100:2일 수 있다. 또한 예를 들어, 상기 화학식 2로
표시되는 코폴리머는 수 평균 분자량이 20,000 내지 80,000 g/mol, 구체적으로
20,000 내지 60,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서, 상술한 범위의 굴절률을
가지면서도 광경화가 용이한 코폴리머의 제조가 가능하다.

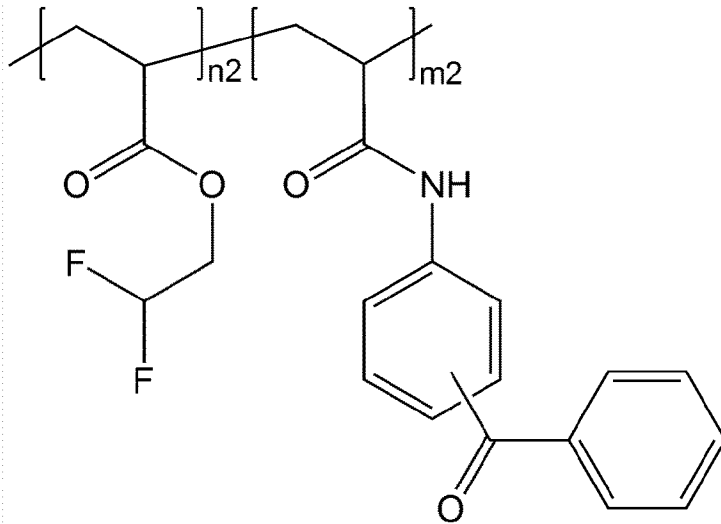
[195] 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 코폴리머는, 하기 화학식 2-1 내지
2-3으로 표시되는 코폴리머 중 하나일 수 있다:

[196] [화학식 2-1]



[198] [화학식 2-2]

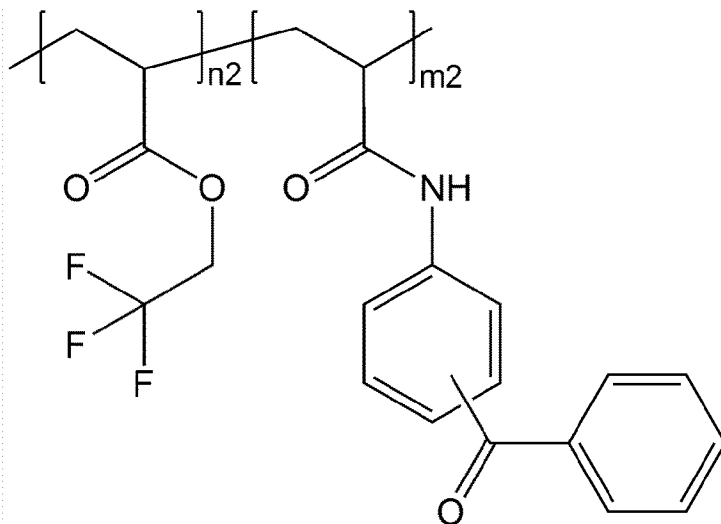
[199]



[200]

[화학식 2-3]

[201]



[202] 상기 화학식 2-1 내지 2-3에서, n_2 및 m_2 의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[203]

[204] 색변환 광결정 구조체

[205] 본 발명에 따른 색변환 광결정 구조체는, 최하부에 배치된 제1 굴절률층, 상기 제1 굴절률층 상에 배치된 제2 굴절률층 및 상기 제2 굴절률층 상에 제1 굴절률층 및 제2 굴절률층이 교대로 반복되어 적층된 구조를 갖는다.

[206]

[207] 또한, 상기 색변환 광결정 구조체는, 용도에 따라 상기 최하부에 배치된 제1 굴절률층의 제2 굴절률층이 배치되지 않은 다른 일면에 기판을 더 포함할 수 있다. 따라서, 이 경우 상기 색변환 광결정 구조체의 최하부에는 기판이 위치할 수 있다.

[208] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 색변환 광결정 구조체(10)의 개략적인 구조를 도 1을 참조하여 설명한다.

[209] 도 1을 참조하면, 일 구현예에 따른 색변환 광결정 구조체(10)는 기판(11), 및

상기 기관(11) 상에 교대로 적층된 제1 굴절률층(13) 및 제2 굴절률층(15)으로 구성된다.

- [210] 이때, 제1 굴절률층(13)은 색변환 광결정 구조체의 최상부에 위치할 수 있다. 따라서, 제1 굴절률층(13)과 제2 굴절률층(15)이 교대로 적층된 적층체 상에 제1 굴절률층(13)이 추가로 적층되어, 상기 광결정 구조체는 홀수 개 층의 굴절률층을 가질 수 있다. 상기의 경우에, 후술하는 바와 같이 각각의 층의 경계면에서 반사된 빛들 간의 보강 간섭이 증가하여, 광결정 구조체의 반사 파장의 강도가 증가할 수 있다.
- [211] 상기 기관(11)은 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 탄소계 재료, 금속 포일, 박막 유리(thin glass), 실리콘(Si), 플라스틱, 폴리에틸렌(PE), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리프로필렌(PP) 등과 같은 고분자 필름, 종이, 피부, 의류, 또는 웨어러블 소재일 수 있으나, 이에 한정되지 않으며, 적용되는 용도에 따라 가요성이 있거나 혹은 가요성이 없는 다양한 소재를 이용할 수 있다.
- [212] 상기 기관(11) 상에 교대로 적층된 상기 제1 굴절률층(13)은 제1 굴절률(n_1)을 나타내는 제1 폴리머를 포함하고, 상기 제2 굴절률층(15)은 제2 굴절률(n_2)을 나타내는 제2 폴리머를 포함한다. 이때, 상기 제1 굴절률(n_1)과 상기 제2 굴절률(n_2)의 차이는 0.01 내지 0.5일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 굴절률(n_1)과 상기 제2 굴절률(n_2)의 차이는 0.05 내지 0.3, 구체적으로 0.1 내지 0.2일 수 있다. 이러한 굴절률간의 차이가 클수록 광결정 구조체의 광 밴드갭이 커지므로, 상술한 범위 내에서 굴절률간의 차이를 조절하여 원하는 파장의 빛이 반사되도록 제어할 수 있다.
- [213] 예를 들어, 상기 제1 굴절률(n_1)은 1.5 내지 1.7이고, 상기 제2 굴절률(n_2)은 1.3 내지 1.5일 수 있다. 다시 말하면, 상기 제1 굴절률층(13)이 고굴절률층이고, 상기 제2 굴절률층(15)이 저굴절률층에 해당되어, 상기 광결정 구조체(10)는 기관(11) 상에 고굴절률층/저굴절률층/고굴절률층/저굴절률층/고굴절률층이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [214] 다르게는, 상기 제1 굴절률(n_1)은 1.3 내지 1.5이고, 상기 제2 굴절률(n_2)은 1.5 내지 1.7일 수 있다. 다시 말하면, 상기 제1 굴절률층(13)이 저굴절률층이고, 상기 제2 굴절률층(15)이 고굴절률층에 해당되어, 상기 광결정 구조체(10)는 기관(11) 상에 저굴절률층/고굴절률층/저굴절률층/고굴절률층/저굴절률층이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [215] 또한, 상기 저굴절률층의 두께 대 상기 고굴절률층의 두께의 비는 1:4 내지 1:0.5일 수 있다. 구체적으로, 상기 저굴절률층의 두께는 25 내지 70 nm이고, 상기 고굴절률층의 두께는 50 내지 160 nm일 수 있다. 상술한 범위로 두께를 조절하여, 광결정 구조체의 반사 파장을 조절할 수 있다. 각 굴절률층의 두께는 폴리머 분산액 조성물 내 폴리머의 농도 또는 분산액 조성물의 코팅 속도를 달리하여 조절 가능하다.

- [216] 특히, 상기 광결정성 구조체는 색변환 용이 측면에서 상기 제1 굴절률층이 50 내지 160 nm의 두께로 형성된 고굴절률층이고, 상기 제2 굴절률층이 25 내지 70 nm의 두께로 형성된 저굴절률층이며, 상기 고굴절률층이 최상부에 위치한 구조가 바람직하다.
- [217] 도 1에서는 총 5층으로 구성된 광결정 구조체(10)만을 도시하나, 상기 광결정 구조체의 총 적층수가 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 제1 굴절률층과 상기 제2 굴절률층의 총 적층수는 5 내지 30 층일 수 있다. 상술한 범위로 적층된 구조체일 경우에, 각각의 층 경계 면에서 반사된 빛들의 간섭이 충분히 일어나 외부 자극에 따른 색의 변화가 감지될 정도의 반사 강도를 가질 수 있다.
- [218] 한편, 상기 색변환 광결정 구조체(10)에 등비례의 모든 색으로 이루어진 다색의 백색광이 입사되면, 각각의 층 경계면에서 입사광의 부분 반사가 일어나게 되고, 이렇게 부분 반사된 빛들의 간섭에 의해 하나의 파장으로 집중된 반사파장(λ)에 따른 색을 나타낼 수 있다.
- [219] 구체적으로, 상기 색변환 광결정 구조체(10)의 반사 파장(λ)은 하기 식 1에 의해 결정될 수 있다:
- [220] [식 1]
- [221]
$$\lambda = 2(n_1 \cdot d_1 + n_2 \cdot d_2)$$
- [222] 상기 식에서, n_1 및 n_2 는 각각 제1 굴절률층(13) 및 제2 굴절률층(15)의 굴절률을 의미하고, d_1 및 d_2 는 각각 제1 굴절률층(13) 및 제2 굴절률층(15)의 두께를 의미한다. 따라서, 제1 및 제2 폴리머의 종류 및 제1 굴절률층(13) 및 제2 굴절률층(15)의 두께를 조절하여 원하는 반사 파장(λ)을 구현할 수 있다.
- [223] 상기 색변환 광결정 구조체(10)는, 외부 자극이 없는 경우에 상기 수학식 1에 따라 380 내지 760 nm의 가시 광선 영역에 해당하는 반사 파장(λ)을 나타내어, 상기 광결정 구조체에 의한 반사색을 확인할 수 있다.
- [224] 이러한 상기 색변환 광결정 구조체(10)가 외부 자극을 받는 환경에 위치되는 경우, 제1 굴절률층(13) 및 제2 굴절률층(15)을 각각 구성하고 있는 제1 폴리머 및 제2 폴리머의 결정 격자 구조가 변화하게 됨으로써, 각각의 층 경계면에서 산란되는 형태가 변화함에 따라, 상기 광결정 구조체(10)는 시프트된 파장(λ)을 반사하게 된다. 따라서, 외부 자극이 없는 경우와 비교하여 광결정 구조체에 의해 구현되는 색이 변환될 수 있다. 만일 외부 자극의 강도가 높다면, 상기 제1 폴리머 및 제2 폴리머의 결정 격자 구조의 변화의 정도가 커져 반사 파장은 더욱 시프트되게 되므로, 구현되는 색에 따라 외부 자극의 강도를 검출할 수 있다.
- [225] 상기 광결정 구조체(10)의 색변환은 습도의 변화에 따라 반사 파장이 시프트되어 나타난다. 즉, 상기 광결정 구조체(10)의 반사 파장의 시프트는 수분 흡수시 고굴절률층에 포함된 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머의 굴절률의 변화 및 고굴절률층의 두께 증가에 기인한다. 이때, 수분이 흡수된 광결정 구조체의 고굴절률층은 상기 광결정 구조체(10)의 고굴절률층 대비 1 배 내지 3

배의 두께를 가질 수 있다.

- [226] 구체적으로, 상기 광결정 구조체가 수분과 접촉하는 경우, 예를 들어, 상기 광결정 구조체가 수분이 포함된 공기에 노출되거나 혹은 액체인 물에 함침되는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머는 수분을 흡수하여 팽윤되고, 이에 따라 고굴절률층의 두께가 변하게 된다. 이는, 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머는 4차 암모늄 양이온 및 이의 상대 음이온을 포함하여 극성이 큰 물과 반응성이 우수하기 때문이다. 따라서, 상기 식 1에 따른 상기 광결정 구조체(10)의 반사파장이 시프트될 수 있다. 이때, 시프트된 반사 파장(λ')은 380 nm 내지 760 nm 범위 내에서 육안으로 색변화를 관찰할 수 있다. 상기 반사 파장(λ) 및 시프트된 반사 파장(λ')은 반사계(Reflectometer)와 같은 장치로 측정 가능하다.
- [227] 또한, 상기 광결정 구조체는 습도가 높을수록, 즉 수분 함량이 높을수록, 장파장으로 반사 파장이 시프트될 수 있다. 따라서, 상기 광결정 구조체의 시프트된 반사 파장(λ')은 외부 자극이 없는 경우의 반사 파장(λ)에 비해 큰 값을 가질 수 있다.
- [228]
- [229] 색변환 광결정 구조체의 제조 방법
- [230]
- [231] 일반적으로, 상기 색변환 광결정 구조체는 상이한 굴절률층을 교대로 적층하여 제조되고, 이러한 광결정 구조체가 나타내는 색을 바꾸기 위해서는 각 층에 포함되는 물질을 바꾸거나 혹은 각 층의 두께를 달리하여 신규로 광결정 구조체를 제조하여야 한다.
- [232] 이에, 본 발명에서는, 제조된 광결정 구조체를 4차화 반응 물질과 접촉시키되 4차화 반응 물질 종류 및 반응 조건을 조절하여 구현하고자 하는 색을 나타내는 광결정 구조체를 제조한다. 따라서, 본 발명에 따르는 제조 방법을 사용하는 경우 신규로 광결정 구조체를 제조하지 않고 이미 제조된 광결정 구조체를 이용하여 광결정 구조체의 반사 파장을 용이하게 조절할 수 있다.
- [233]
- [234] 전구 구조체를 제조하는 단계 (단계 1)
- [235]
- [236] 상기 단계 1은, 제1 굴절률층과 제2 굴절률층이 교대로 적층된 구조를 갖는 브래그 스택으로, 상기 제1 굴절률층은 제1 굴절률을 나타내는 제1 폴리머를 포함하고, 상기 제2 굴절률층은 상기 제1 굴절률과 상이한 제2 굴절률을 나타내는 제2 폴리머를 포함하는 전구 구조체를 제조하는 단계이다.
- [237]
- [238] 따라서, 상기 제1 굴절률층이 고굴절률층이고, 상기 제2 굴절률층이 저굴절률층이거나, 다르게는 상기 제1 굴절률층이 저굴절률층이고, 상기 제2 굴절률층이 고굴절률층일 수 있다.

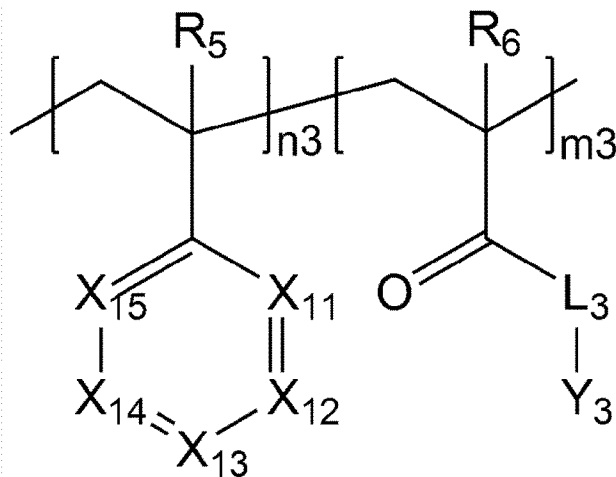
[239] 상기 전구 구조체는 하기 조성/스펙의 고굴절률층을 갖는 것을 제외하고는 나머지 조성/구조는 광결정성 구조체에서 전술한 바와 같다.

[240] (고굴절률층)

[241] 본 발명에서 사용하는 용어 '고굴절률층'은 전구 구조체 내에 포함된 두 종류의 층 중에서 상대적으로 굴절률이 높은 층을 의미한다. 이때, 상기 제1 폴리머 및 상기 제2 폴리머 중 하나로서, 상기 고굴절률층에 포함되는 폴리머는 하기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머이다:

[242] [화학식 3]

[243]



[244] 상기 화학식 3에서,

[245] R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로, 수소 또는 C_{1-3} 알킬이고,

[246] X_{11} 내지 X_{15} 는 각각 독립적으로, N 또는 CR'' 이 되, X_{11} 내지 X_{15} 중 적어도 하나는 N이고,

[247] 여기서 R'' 는 수소, C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴 또는 C_{7-20} 아릴알킬이고,

[248] L_3 은 O 또는 NH이고,

[249] Y_3 은 벤조일페닐이고,

[250] 여기서 Y_3 은 비치환되거나, 또는 하이드록시, 할로젠, 니트로, C_{1-5} 알킬 및 C_{1-5} 알콕시로 구성되는 군으로부터 각각 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 치환기로 치환되고,

[251] n_3 및 m_3 은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고,

[252] n_3+m_3 은 100 내지 1,000이다.

[253] 화학식 3에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[254] 상기 전구 구조체는 색변환 용이 측면에서 상기 제1 굴절률층이 50 내지 120 nm의 두께로 형성된 고굴절률층이고, 상기 제2 굴절률층이 25 내지 70 nm의 두께로 형성된 저굴절률층일 수 있다.

[255]

[256] 이러한 전구 구조체는 다음의 단계를 포함하는 제조 방법에 의해 제조될 수

있다:

- [257] a) 상기 제1 폴리머를 포함하는 제1 분산액 조성물을 사용하여 제1 굴절률층을 제조하는 단계;
- [258] b) 상기 제1 굴절률층 상에 제2 폴리머를 포함하는 제2 분산액 조성물을 사용하여 제2 굴절률층을 제조하는 단계;
- [259] c) 상기 단계 a) 및 b)를 반복하여, 상기 제1 굴절률층과 상기 제2 굴절률층이 교대로 적층된 전구 구조체를 제조하는 단계.
- [260]
- [261] 먼저, 제1 분산액 조성물 및 제2 분산액 조성물을 제조한다. 각각의 분산액 조성물은 폴리머를 용매에 분산시켜 제조될 수 있고, 여기서 분산액 조성물은 용액상, 슬러리상 또는 페이스트상 등의 여러 가지 상태를 나타내는 용어로서 사용된다. 이때, 용매는 제1 및 제2 폴리머를 용해시킬 수 있는 것이면 어느 것이든 사용 가능하며, 제1 및 제2 폴리머는 각각 분산액 조성물 총중량을 기준으로 0.5 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 상술한 범위에서, 기판 상에 도포되기에 적절한 점도를 갖는 분산액 조성물을 제조할 수 있다.
- [262] 예를 들어, 상기 제1 분산액 조성물은 용매 및 제1 폴리머로 이루어지고, 상기 제2 분산액 조성물은 용매 및 제2 폴리머로 이루어질 수 있다. 다시 말하면, 광경화를 위한 별도의 광개시제 및 가교제, 혹은 무기물 입자를 포함하지 않을 수 있다. 따라서, 광결정 구조체를 보다 용이하고 경제적으로 제조할 수 있으며, 별도의 첨가제를 포함하지 않아 제조된 광결정 구조체의 위치에 따른 광특성의 편차가 감소될 수 있다.
- [263] 다음으로, 제조된 제1 분산액 조성물을 기판 또는 기재 상에 도포한 후 광조사를 수행하여 제1 굴절률층을 제조하고, 이후, 상기 제1 굴절률층 상에 제조된 제2 분산액 조성물을 도포한 후 광조사를 수행하여 제2 굴절률층을 제조할 수 있다.
- [264] 여기서, 상기 분산액 조성물을 기판 또는 굴절률층 상에 도포하는 방법으로 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 롤코팅(roll coating), 스크린 코팅(screen coating), 분무코팅(spray coating), 스핀 캐스팅(spin casting), 흐름코팅(flow coating), 스크린 인쇄(screen printing), 잉크젯(ink jet) 또는 드롭 캐스팅(drop casting) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [265] 상기 광조사 단계는 190 ~ 380 nm 파장의 빛을 조사하는 방법으로 수행할 수 있다. 상기 광조사에 의해 폴리머 내에 포함된 벤조페논 모이어티가 광개시제로 작용하여 광경화된 굴절률층이 제조될 수 있다.
- [266] 이후, 상기 단계 a)와 b)를 각각 수회 반복하여, 총 적층수가 5 내지 30 층인 전구 구조체를 제조한다. 이때, 총 적층수가 홀수인 경우는 제1 굴절률층을 형성하는 단계 a)를 단계 b)에 비해 한 번 더 반복했음을 의미한다.
- [267]
- [268] 광결정 구조체를 제조하는 단계 (단계 2)

- [269] 상기 단계 2는, 상기 단계 1에서 제조된 전구 구조체를 하기 화학식 4로 표시되는 화합물과 접촉시켜 광결정 구조체를 제조하는 단계로서, 전구 구조체의 고굴절률층에 포함된 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머의 N 질소 원자를 화학식 4로 표시되는 화합물과 4차화 반응시켜 4차 암모늄 이온(Quaternary ammonium cation)으로 전환시키는 단계이다:
- [270] 4차화 반응은 고굴절률층의 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머의 질소 원자와 화학식 4로 표시되는 화합물의 친핵성 치환 반응으로, 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자에 R기가 결합되면서 4차 암모늄 양이온과 X⁻ 음이온이 생성된다. 이에 따라, 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머는 상기 화학식 4로 표시되는 화합물과 반응하여 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머로 전환된다.
- [271] 따라서, 상기 단계 2에 의해 제조되는 광결정 구조체는 상기 전구 구조체에 비해 고굴절률층의 조성 및 두께가 달라진다. 이에 따라, 상기 광결정 구조체의 고굴절률층의 굴절률이 변화하여, 상기 광결정 구조체의 반사 파장 및 나타내는 색이 달라지게 된다.
- [272] 상기 단계 2)에서 제조된 광결정 구조체는 380 내지 760 nm의 가시광선 내 반사 파장을 가져, 이에 따른 색을 나타낼 수 있다. 이러한 광결정 구조체의 반사 파장은 상술한 식 1에 의해 결정될 수 있다.
- [273] 또한, 상기 광결정 구조체의 반사파장은, 고굴절률층의 조성 및 두께 차이로 인하여, 상기 전구 구조체의 반사파장과는 상이하다. 구체적으로 상기 광결정 구조체의 반사 파장은 상기 전구 구조체의 반사 파장보다 장파장일 수 있다. 이는, 상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머는 상기 화학식 4로 표시되는 화합물과 접촉 시간이 증가할수록 장파장으로 시프트되는 것에 기인한다.
- [274] 따라서, 본 발명의 제조 방법에 따를 때 4차화 반응에 참여하는 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 종류 및 반응 조건을 조절하여, 새롭게 광결정 구조체를 제조할 필요 없이 원하는 반사 파장을 갖는 광결정 구조체의 구현이 가능하다.
- [275] 또한, 상기 단계 2 이후, 상기 광결정 구조체의 상대이온 교환 반응을 수행하는 단계를 더 포함할 수 있다. 여기서, 상대이온 교환 반응이라 함은 상기 화학식 4로 표시되는 코폴리머의 X⁻ 음이온을 다른 음이온으로 교환하는 것을 의미하며, 이를 위해 상기 광결정 구조체를 음이온 공급 화합물과 접촉시킬 수 있다. 이를 통해, 상기 광결정 구조체와는 상이한 반사 파장을 갖는 새로운 광결정 구조체를 제조할 수 있다.
- [276]
- [277] 색변환 광결정 센서
- [278] 한편, 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상술한 색변환 광결정 구조체를 포함하는 색변환 광결정 센서가 제공된다.
- [279] 상기 색변환 광결정 센서는 습도 센서로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 색변환 광결정 센서는 수분과 접촉 시 그 종류에 따라 상이하게 색이 변환되므로, 변환된 색을 관찰하여 습도의 확인이 가능하다. 또한, 상기 색변환

광결정 센서는 습도에 따라 색변환이 명확할 뿐만 아니라, 외부 자극과의 접촉이 중단되는 경우 빠르게 원래의 상태로 회복될 수 있어, 반복적으로 재사용이 가능하다.

[280] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다.

[281] 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의하여 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[282]

[283] 사용 물질

[284] 이하 제조예에서 하기의 물질을 사용하였다. 이때, 각 물질들을 별도의 정제 공정 없이 사용하였다.

[285] - 4-아미노벤조페논: 순도 98%의 TCI(Tokyo chemical industry) 사 제품을 사용하였다.

[286] - 트리에틸아민: 순도 99%의 TCI(Tokyo chemical industry) 사 제품을 사용하였다.

[287] - 디클로로메탄: 순도 99.9%의 Burdick&jackson 사 제품을 사용하였다.

[288] - 아크릴로일 클로라이드: 순도 96%의 Merck 사 제품을 사용하였다.

[289] - 테트라하이드로퓨란: 순도 99.99%의 Burdick&jackson 사 제품을 사용하였다.

[290] - 4-비닐피리딘: 순도 95%의 시그마알드리치 사 제품을 사용하였다.

[291] - 아조비스이소부티로니트릴: 순도 98%의 JUNSEI 사 제품을 사용하였다.

[292] - N-(2,2,2-트리플루오로에틸)아크릴레이트: 순도 98%의 TCI(Tokyo chemical industry) 사 제품을 사용하였다.

[293]

[294] 모노머 및 코폴리머의 표기

[295] 이하의 제조예 및 비교제조예에서 제조한, 모노머 및 코폴리머의 명칭 및 표기는 하기 표 1과 같다.

[296] [표1]

	명칭	표기
제조예 A	N-(4-benzoylphenyl)acrylamide	BPAA
제조예 B	N-(2-fluoroethyl)acrylate	FEA
제조예 1	poly(4-vinylpyridine)-co-(N-(4-benzoylphenyl)acrylamide)	Poly(4VP-BPAA)
제조예 2	poly(N-(2-fluoroethyl)acrylate)-co-(N-(4-benzoylphenyl)acrylamide)	Poly(FEA-BPAA)

[297] (모노머 합성)

[298] 제조예 A: BPAA의 제조

[299] 9.96 g의 4-아미노벤조페논, 7 mL의 트리에틸아민, 80 mL의 디클로로메탄을

250 mL 라운드 플라스크에 넣은 후 상기 플라스크를 얼음물에 두었다.

- [300] 4.06 mL의 아크릴로일 클로라이드를 8 mL의 디클로로메탄에 희석시킨 후 상기 플라스크 내에 천천히 한방울씩 떨어트린 후 12 시간 교반하였다. 상기 반응 종료 후 분별깔때기를 이용하여 미반응물 및 염을 5% NaHCO_3 와 염화나트륨 포화수용액으로 제거해준 다음 유기층을 무수 Na_2SO_4 를 이용하여 여분의 물을 제거한 후 회전 증발 농축기를 이용하여 용매를 제거한 후, 상온 진공 오븐에 건조시켜, 노란색 고체의 표제 화합물을 얻었다.

[301]

[302] 제조예 B: FEA의 제조

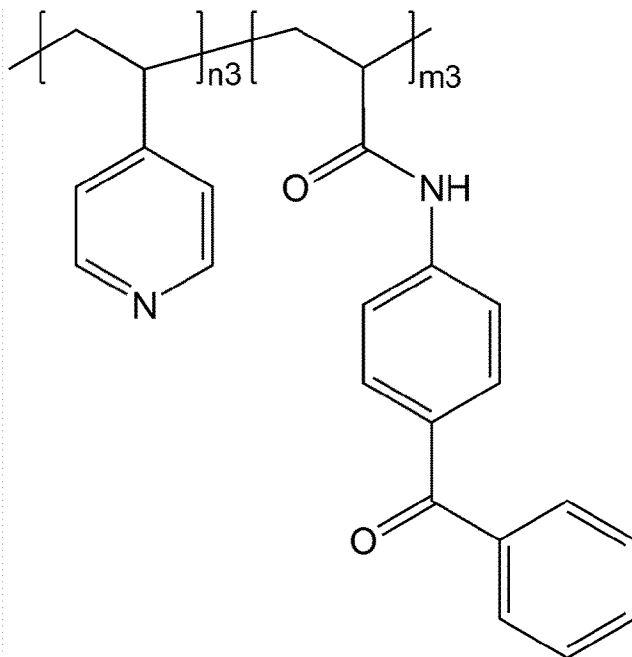
- [303] 30 mL의 아크릴로일 클로라이드(37.5 mmol), 52 mL의 트리에틸아민(37.5 mmol) 및 200 mL의 테트라하이드로퓨란을 One-neck round flask에 넣은 후 상기 플라스크를 얼음물에 두었다. 18.3 mL의 2-플루오로에탄올(31.2 mmol)을 30mL의 테트라하이드로퓨란에 희석시킨 후 상기 플라스크 내에 천천히 한방울씩 넣어주며 교반하였다. 희석된 용액이 다 들어가면 상온에서 12 시간 교반하였다. 상기 반응 종료 후 침전물을 여과하고, 남은 용액을 회전 증발 농축기를 이용하여 농축시켰다. 농축된 시료를 헥산:에틸 아세테이트 혼합용매를 이용한 컬럼을 통하여 물질만 분리한 후, 회전 증발 농축기로 용매를 제거하여 표제 화합물을 얻었다.

[304]

[305] (코폴리머의 합성)

[306] 제조예 1: Poly(4VP-BPAA)의 제조

[307]



[308]

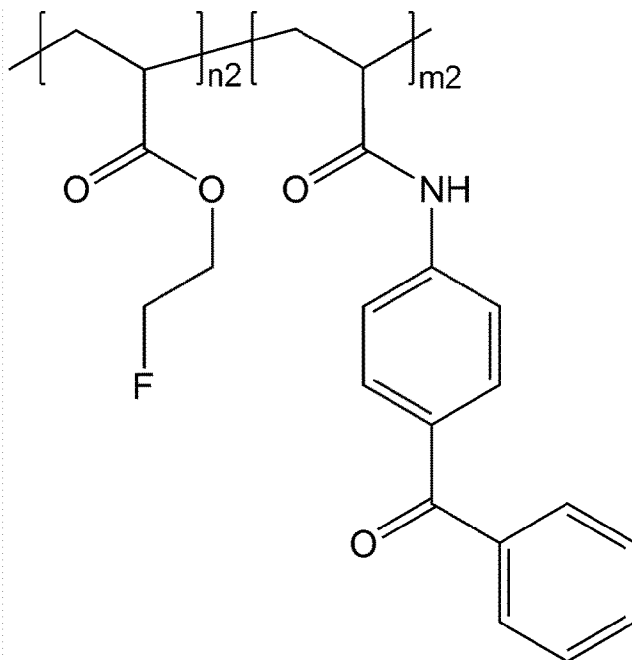
- [309] 4.5 mL의 4-비닐 피리딘, 0.8448 g의 상기 제조예 A에서 제조한 BPAA, 0.0276 g의 아조비스이소부티로니트릴(1.68×10^{-4} mol), 25 mL의 슈랭크 라운드

플라스크에 넣어준 다음 교반하였다. 질소분위기하에서 60도 오일 배스에 플라스크를 넣어서 15시간 반응을 진행하였다. 상기 반응 종료 후 고분자를 추출한 후 상온 진공오븐에 건조시켜, Poly(4VPBPAA)(n3= 250, m3= 20)를 얻었다.

[310]

[311] 제조예 2: Poly(FEA-BPAA)의 제조

[312]



[313] 1.64 g의 상기 제조예 B에서 제조한 FEA(1.38 mmol), 0.0351 g의 상기 제조예 A에서 제조한 BPAA(0.14 mmol), 0.0046 g의 아조비스이소부티로니트릴(0.028 mmol), 25 ml의 슈랭크 라운드 플라스크에 넣어준 다음 교반하였다. 질소분위기하에서 80 도 오일 배스에 플라스크를 넣어서 15 시간 반응을 진행하였다. 상기 반응 종료 후 고분자를 추출한 후 상온 진공오븐에 건조시켜, Poly(FEA-BPAA)(n2= 495, m2= 5)를 얻었다.

[314]

[315] 시험예 1: 코폴리머의 물성 측정

[316] 상기 제조예 1 및 2에서 제조한 코폴리머의 구체적인 물성을 하기의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[317] 1) Mn(수 평균 분자량): 폴리메틸 메타크릴레이트를 Calibration용 표준 시료로 하여 겔투과크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정하였다.

[318] 2) Tg(유리전이온도): DSC(differential scanning calorimeter)를 사용하여 측정하였다.

[319] 3) BPAA 구조 단위의 함량: NMR에 의해 측정하였다.

[320] 4) 굴절률: 타원계측법(Ellipsometer)에 의해 측정하였다.

[321]

[322] [표2]

	화합물 종류	Mn (g/mol)	Tg (°C)	BPAA의 함량 (%)	굴절률
제조예 1	Poly(4VP-BPAA)	167,550	157	3.33	1.577
제조예 2	Poly(FEA-BPAA)	20,856	0.34	0.46	1.461

[323]

[324] (색변환 광결정 구조체의 제조)

[325] 실시예 1-1

[326] 상기 제조예 1에서 제조한 Poly(4VP-BPAA)를 프로판올에 녹여 고굴절률 분산액 조성물을 제조하였고, 상기 제조예 2에서 제조한 Poly(FEA-BPAA)를 에틸 아세테이트에 녹여 저굴절률 분산액 조성물을 제조하였다.

[327] 유리 기판 상에 상기 고굴절률 분산액 조성물을 스핀 코터를 이용하여 30 초간 도포한 후 365 nm에서 5 분간 경화시켜 고굴절률층을 형성하였다. 상기 고굴절률층이 형성된 유리 기판을 프로판올 용액에 넣어 경화되지 않은 부분을 제거하였다.

[328] 다음으로, 상기 고굴절률층 상에 상기 저굴절률 분산액 조성물을 스핀 코터를 이용하여 30 초간 도포한 후 365 nm에서 5 분간 경화시켜 저굴절률층을 형성하였다. 상기 고굴절률층 및 저굴절률층이 형성된 유리 기판을 에틸 아세테이트 용액에 넣어 경화되지 않는 부분을 제거하였다.

[329] 다음으로, 상기 저굴절률층 상에 고굴절률층 및 저굴절률층을 반복적으로 적층하여, 총 7 층의 굴절률층이 적층된 전구 구조체를 제조하였다.

[330] 이후, 상기 전구 구조체를 10 ml의 DMF 및 226 μl 의 benzyl bromide(1.9×10^{-3} mol)가 들어 있는 100 ml vial에 담고, 50 도에서 20 분 동안 4차화 반응시킨 후 에탄올로 씻어준 뒤 건조시켜, 광결정 구조체를 제조하였다.

[331]

[332] 실시예 1-2 내지 1-9

[333] 각각 4차화 반응 시간을 40 분, 1 시간, 1시간 20분, 1 시간 40분, 2 시간, 2 시간 20 분, 2 시간 40 분 및 3 시간으로 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법을 사용하여 광결정 구조체를 제조하였다.

[334]

[335] 실시예 2-1

[336] 상기 고굴절률 분산액 조성물을 스핀 코터를 이용하여 30 초간 도포한 후 365 nm에서 5 분간 경화시켜 고굴절률층을 형성하고, 상기 저굴절률 분산액 조성물을 스핀 코터를 이용하여 30초간 도포한 후 365 nm에서 5 분간 경화시켜 저굴절률층을 형성한 후, 이들을 반복적으로 적층하여, 총 7 층의 굴절률층이 적층된 전구 구조체를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법을 사용하여 광결정 구조체를 제조하였다.

[337]

[338] 실시예 2-2 내지 2-9

[339] 각각 4차화 반응 시간을 40 분, 1 시간, 1시간 20분, 1 시간 40분, 2 시간, 2 시간 20 분, 2 시간 40 분 및 3 시간으로 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법을 사용하여 광결정 구조체를 제조하였다.

[340]

[341] 실시예 3-1

[342] 상기 고굴절률 분산액 조성물을 스핀 코터를 이용하여 30 초간 도포한 후 365 nm에서 5 분간 경화시켜 고굴절률층을 형성하고, 상기 저굴절률 분산액 조성물을 스핀 코터를 이용하여 30초간 도포한 후 365 nm에서 5 분간 경화시켜 저굴절률층을 형성한 후, 이들을 반복적으로 적층하여, 총 7 층의 굴절률층이 적층된 전구 구조체를 제조하고, 이후, 상기 전구 구조체를 10 ml의 DMF 및 142 μl 의 bromoethane($1.9 \times 10^{-3} \text{mol}$)이 들어 있는 100 ml vial에 담고, 50 °C에서 5 시간 동안 4차화 반응시킨 후 에탄올로 씻어준 뒤 건조시켜, 광결정 구조체를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법을 사용하여 광결정 구조체를 제조하였다.

[343]

[344] 실시예 3-2

[345] 4차화 반응 시간을 24 시간으로 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 3-1과 동일한 방법을 사용하여 광결정 구조체를 제조하였다.

[346]

[347] 실시예 4-1

[348] 상기 실시예 3-1에서 제조한 전구 구조체를 10 ml의 DMF 및 173 μl 의 bromopropane($1.9 \times 10^{-3} \text{mol}$)이 들어 있는 100 ml vial에 담고, 50°C에서 5 시간 동안 4차화 반응시킨 후 에탄올로 씻어준 뒤 건조시켜, 광결정 구조체를 제조하였다.

[349]

[350] 실시예 4-2

[351] 4차화 반응 시간을 24 시간으로 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 동일한 방법을 사용하여 광결정 구조체를 제조하였다.

[352]

[353] 실시예 5-1

[354] 상기 실시예 3-1에서 제조한 전구 구조체를 10 ml의 DMF 및 226 μl 의 benzyl bromide($1.9 \times 10^{-3} \text{mol}$)가 들어 있는 100 ml vial에 담고, 50°C에서 20 분 동안 4차화 반응시킨 후 에탄올로 씻어준 뒤 건조시켜, 광결정 구조체를 제조하였다.

[355]

[356] 실시예 5-2

[357] 4차화 반응 시간을 24 시간으로 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 5-1과 동일한 방법을 사용하여 광결정 구조체를 제조하였다.

[358]

[359] 실시예 6-1

[360] 상기 고굴절률 분산액 조성물을 스핀 코터를 이용하여 30 초간 도포한 후 365 nm에서 5 분간 경화시켜 고굴절률층을 형성하고, 상기 저굴절률 분산액 조성물을 스핀 코터를 이용하여 30초간 도포한 후 365 nm에서 5 분간 경화시켜 저굴절률층을 형성한 후, 이들을 반복적으로 적층하여, 총 7 층의 굴절률층이 적층된 전구 구조체를 제조하고,

[361] 이후, 상기 구조체를 10 ml의 DMF 및 117 μl 의 Iodomethane($1.9 \times 10^{-3} \text{mol}$)이 들어 있는 100 ml vial에 담고, 50°C에서 5 시간 동안 4차화 반응시킨 후 에탄올로 씻어준 뒤 건조시켜, 광결정 구조체를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법을 사용하여 광결정 구조체를 제조하였다.

[362]

[363] 실시예 6-2

[364] 4차화 반응 시간을 24 시간으로 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 6-1과 동일한 방법을 사용하여 광결정 구조체를 제조하였다.

[365]

[366] 실시예 7

[367] 상기 고굴절률 분산액 조성물을 스핀 코터를 이용하여 30 초간 도포한 후 365 nm에서 5 분간 경화시켜 고굴절률층을 형성하고, 상기 저굴절률 분산액 조성물을 스핀 코터를 이용하여 30초간 도포한 후 365 nm에서 5 분간 경화시켜 저굴절률층을 형성한 후, 이들을 반복적으로 적층하여, 총 13 층의 굴절률층이 적층된 전구 구조체를 제조하고,

[368] 이후, 상기 전구 구조체를 10 ml의 Hexane 및 142 μl 의 bromoethane($1.9 \times 10^{-3} \text{mol}$)이 들어 있는 100 ml vial에 담고, 50°C에서 48 시간 동안 4차화 반응시킨 후 에탄올로 씻어준 뒤 건조시켜, 광결정 구조체를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법을 사용하여 광결정 구조체를 제조하였다.

[369]

[370] 실시예 8

[371] 상기 고굴절률 분산액 조성물을 스핀 코터를 이용하여 30 초간 도포한 후 365 nm에서 5 분간 경화시켜 고굴절률층을 형성하고, 상기 저굴절률 분산액 조성물을 스핀 코터를 이용하여 30초간 도포한 후 365 nm에서 5 분간 경화시켜 저굴절률층을 형성한 후, 이들을 반복적으로 적층하여, 총 13 층의 굴절률층이 적층된 전구 구조체를 제조하고,

[372] 이후, 상기 전구 구조체를 10 ml의 DMF 및 226 μl 의 benzyl bromide($1.9 \times 10^{-3} \text{mol}$)가 들어 있는 100 ml vial에 담고, 50°C에서 110 분 동안 4차화 반응시킨 후 에탄올로 씻어준 뒤 건조시켜, 광결정 구조체를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법을 사용하여 광결정 구조체를 제조하였다.

[373]

[374] 실시예 9-1

[375] 상기 실시예 5-1에서 제조한 광결정 구조체를 1%의 Copper(2) perchlorate hexahydrate($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)가 들어 있는 100 ml vial에 담고, 상대이온 교환 반응시킨 후 광결정 구조체를 제조하였다.

[376]

[377] 실시예 9-2 내지 9-5

[378] 각각 상대이온 교환 반응 시간을 6 시간, 19 시간, 27 시간 및 44시간으로 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 9-1과 동일한 방법을 사용하여 광결정 구조체를 제조하였다.

[379]

[380] 상기 실시예에서 제조한 광결정 구조체 중 일부의 구조에 대하여 하기 표 3, 표 4에 정리하였다.

[381]

[382] [표3]

	고굴절률층		저굴절률층		층 격중수
	코폴리머 조성	두께 (nm)	코폴리머 조성	두께 (nm)	
실시예 1-1	Poly(4VT-BPAA) + 4차화틴 Poly(4VT-BPAA)	106	Poly(FEA-BPAA)	42	7
실시예 2-1	Poly(4VT-BPAA) + 4차화틴 Poly(4VT-BPAA)	101	Poly(FEA-BPAA)	41	7
실시예 3-1	Poly(4VT-BPAA) + 4차화틴 Poly(4VT-BPAA)	73	Poly(FEA-BPAA)	44	7
실시예 6-1	Poly(4VT-BPAA) + 4차화틴 Poly(4VT-BPAA)	109	Poly(FEA-BPAA)	40	7
실시예 7	Poly(4VT-BPAA) + 4차화틴 Poly(4VT-BPAA)	116	Poly(FEA-BPAA)	41	13
실시예 8	Poly(4VT-BPAA) + 4차화틴 Poly(4VT-BPAA)	108	Poly(FEA-BPAA)	40	13

[383]

[384] [표4]

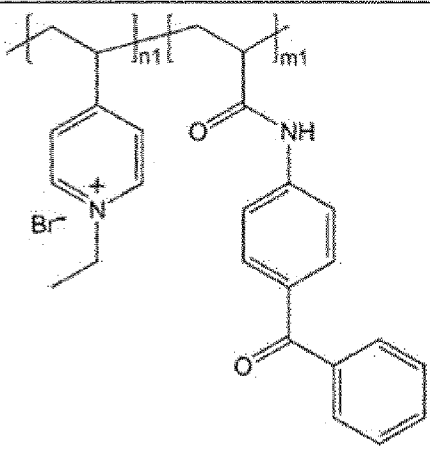
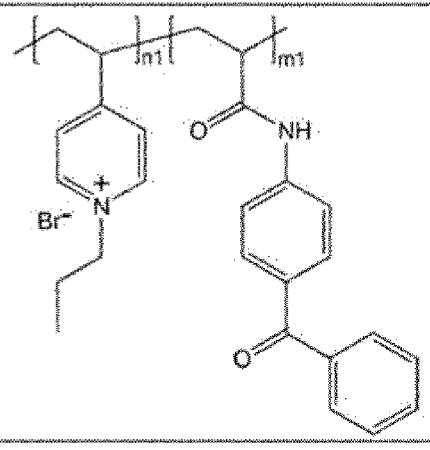
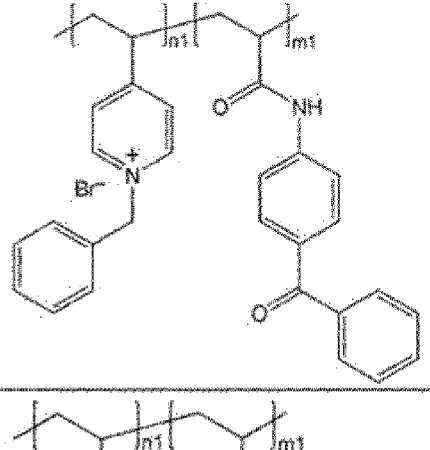
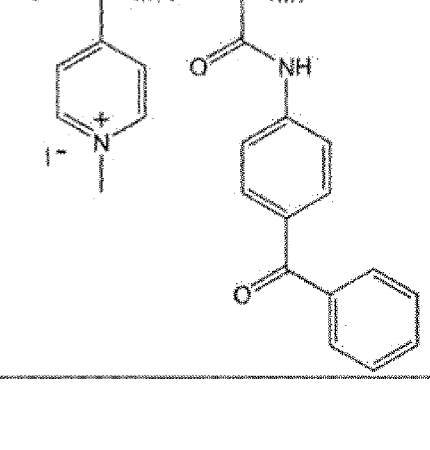
	고굴절률층		저굴절률층		총 적층수
	4차화 전 두께(nm)	4차화 후 두께(nm)	4차화 전 두께(nm)	4차화 후 두께(nm)	
실시예 1-1	86	106	42	42	7
실시예 2-1	84	101	41	41	7
실시예 3-1	61	73	44	44	7
실시예 6-1	75	109	40	40	7

[385]

[386] 또한, 상기 실시예에서 제조한 R-X 화합물의 종류 변화에 따른 고굴절률층에 포함된 4차화된 Poly((4VP-BPAA) 코폴리머 구조를 하기 표 5에 나타내었다. 다만, 상기 고굴절률층은 4차화된 Poly((4VP-BPAA) 코폴리머로의 전환율이 100%가 아닌 경우에는 Poly((4VP-BPAA) 코폴리머와 4차화된 Poly((4VP-BPAA) 코폴리머를 동시에 포함한다. 이때, 저굴절률층에 포함된 Poly(VEA-BPAA) 코폴리머의 경우 4차화 전/후 폴리머의 변화가 없어 기재 생략하였다.

[387]

[388] [35.5]

R-X 화합물	관련 실시예 번호	4차화된 Poly(4VP-BPAA)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Br}$	3-1, 3-2 및 7	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Br}$	4-1 및 4-2	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-Br}$	1-1 내지 1-9, 2-1 내지 2-9, 5-1, 5-2 및 8	
$\text{CH}_3\text{-I}$	6-1 및 6-2	

- [389] 시험예 2: 4차화 반응 시간 변화에 따른 색변환 관찰
- [390] 4차화 반응 시간 변화에 따른 색변환 여부를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1-1 내지 1-9에서 제조한 광결정 구조체의 색을 관찰하여 도 2a에 나타내었고, Reflectometer(USB 4000, Ocean Optics)를 이용하여 광결정 구조체의 정반사도를 측정하여 도 2b에 나타내었다. 또한, 상기 실시예 2-1 내지 2-9에서 제조한 광결정 구조체의 색을 관찰하여 도 3a에 나타내었고, Reflectometer(USB 4000, Ocean Optics)를 이용하여 광결정 구조체의 정반사도를 측정하여 도 3b에 나타내었다. 이때, "Before"는 4차화 반응 전의 광결정 구조체를 의미한다.
- [391] 도 2 및 3에서 보는 바와 같이, 상기 실시예에서 제조한 광결정 구조체는 4차화 반응 시간에 따라 반사 파장이 변화됨을 알 수 있다. 구체적으로, 4차화 반응 시간이 증가할수록 반사 파장은 길어져서 장파장으로 시프트됨을 알 수 있다.
- [392]
- [393] 시험예 3: 암모늄 이온의 치환기 변화에 따른 색변환 관찰
- [394] 상기 화학식 4로 표시되는 4차화를 위한 R-Br 화합물에서 R기 변화 및 이들의 4차화 반응 시간 변화에 따른 색변환 여부를 확인하기 위하여, 상기 실시예 3-1, 3-2, 4-1, 4-2, 5-1 및 5-2에서 제조한 광결정 구조체의 색을 관찰하였고, Reflectometer(USB 4000, Ocean Optics)를 이용하여 광결정 구조체의 정반사도를 측정하였고, 그 결과를 도 4a, 4b 및 4c에 나타내었다. 이때, 도 4b는 4차화 반응 시간이 5 시간인 실시예 3-1, 4-1 및 5-1에서 제조한 광결정 구조체의 정반사도 그래프이고, 도 4c는 4차화 반응 시간이 24 시간인 실시예 3-2, 4-2 및 5-2에서 제조한 광결정 구조체의 정반사도 그래프이다. 이때, '반사 파장 시프트'는 4차화 반응 전의 광결정 구조체의 반사 파장 대비 4차화 반응 후 광결정 구조체의 반사 파장이 시프트된 값을 의미한다.
- [395] 도 4에서 보는 바와 같이, 상기 실시예에서 제조한 광결정 구조체는 암모늄 이온의 치환기인 R기의 변화에 따라 상이한 반사 파장을 나타내고, 반응 시간이 증가할수록 상기 시험예 2의 결과와 마찬가지로 반사 파장이 길어져서 장파장으로 시프트됨을 알 수 있다. 또한, 벤질브로마이드를 사용하여 4차화시키는 경우 5 시간에서 24 시간으로 반응 시간을 증가하여도 더 이상 반사 파장의 변화가 없는 것으로 보아 Poly(4VP-BPAA)의 4차화 반응은 5 시간 이전에 종결되는 것으로 파악된다.
- [396]
- [397] 시험예 4: 암모늄 이온의 Counter ion 변화에 따른 색변환 관찰
- [398] 상기 화학식 4로 표시되는 4차화를 위한 R-Br 화합물 대신 R-I 화합물을 사용한 경우의 색변환 여부를 확인하기 위하여, 상기 실시예 6-1 및 6-2에서 제조한 광결정 구조체의 색을 관찰하여 그 결과를 도 5b에 나타내었고, Reflectometer(USB 4000, Ocean Optics)를 이용하여 광결정 구조체의 정반사도를 측정하여 그 결과를 도 5b에 나타내었다.
- [399] 도 5에서 보는 바와 같이, 상기 실시예에서 제조한 광결정 구조체는 R-Br

화합물 대신 R-I 화합물을 사용한 경우, 즉 4차화된 코폴리머 내 counter ion이 변화된 경우에도 4차화 반응 시간이 증가할수록 반사 파장은 길어져서 장파장으로 시프트됨을 알 수 있다.

[400] 따라서, 시험예 2 내지 4의 결과로부터, 4차화를 위한 화합물 변경 및 4차화 반응 시간 조절에 따라 고굴절률층에 포함되는 코폴리머의 조성이 변화되어, 고굴절률층의 굴절률이 변함에 따라, 광결정 구조체는 변환된 반사 파장을 나타냄을 알 수 있다.

[401]

[402] 시험예 5: 습도 변화에 따른 색변환 관찰

[403] 습도 변화에 따른 색변환 정도를 확인하기 위하여, 상기 실시예 7에서 제조한 광결정 구조체를 각각 상대습도 11%, 23%, 33%, 43%, 52%, 68%, 75% 및 85%의 환경에 노출시킨 후, 변화된 색을 관찰하여 그 결과를 도 6a에 나타내었고, Reflectometer(USB 4000, Ocean Optics)를 이용하여 정반사도를 측정하여 그 결과를 도 6b에 나타내었다.

[404] 또한, 상기 실시예 8에서 제조한 광결정 구조체를 각각 상대습도 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% 및 87%의 환경에 노출시킨 후, 변화된 색을 관찰하여 그 결과를 도 7a에 나타내었고, Reflectometer(USB 4000, Ocean Optics)를 이용하여 정반사도를 측정하여 그 결과를 도 7b에 나타내었다.

[405]

[406] 상기 도 6 및 7에서 보는 바와 같이, 실시예 7 및 8에서 제조한 광결정 구조체는 상대 습도의 변화에 따라 반사 파장의 시프트가 명확하여, 수분의 변화에 대한 감도가 우수함을 확인할 수 있다. 또한, 상기 광결정 구조체의 반사 파장은 상대 습도가 높아짐에 따라 파장이 길어지는 방향으로 시프트됨을 알 수 있다. 이때, 시프트된 반사 파장은 가시광선 영역에 해당하여 상기 광결정 구조체의 반사 파장의 변화를 육안으로 관측할 수 있어, 실시예에 따른 광결정 구조체는 상대 습도 확인에 사용 가능함을 확인할 수 있다.

[407]

[408] 시험예 6: 암모늄 이온의 Counter ion 변화에 따른 색변환 관찰

[409] 이미 4차화된 코폴리머의 Counter ion 교환에 따른 색변환 여부를 확인하기 위하여, Reflectometer(USB 4000, Ocean Optics)를 이용하여 상기 실시예 9-1 내지 9-5에서 제조한 광결정 구조체의 정반사도를 측정하였고, 그 중 반사파장 및 반사파장 시프트 측정 결과를 도 6a에 나타내었고, 정반사도 그래프를 도 6b에 나타내었다.

[410] 도 8에서 보는 바와 같이, 4차화 반응뿐 아니라, 4차화된 코폴리머의 Counter ion의 교환 반응을 통해서도 광결정 구조체의 반사 파장을 변화시킬 수 있음을 알 수 있다.

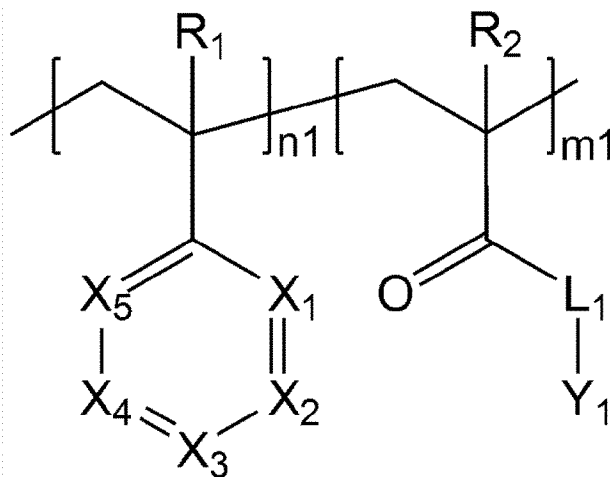
[411]

[412] [부호의 설명]

- [413] 10: 색변환 광결정 구조체 11: 기판
[414] 13: 제1 굴절률층 15: 제2 굴절률층

청구범위

- [청구항 1] 색변환 광결정 구조체로서,
교대로 적층된, 제1 굴절률을 나타내는 제1 폴리머를 포함하는 제1
굴절률층; 및 제2 굴절률을 나타내는 제2 폴리머를 포함하는 제2
굴절률층;을 포함하고,
상기 제1 굴절률과 상기 제2 굴절률은 상이하고,
상기 제1 폴리머 및 상기 제2 폴리머 중 하나는, 하기 화학식 1로 표시되는
코폴리머인,
색변환 광결정 구조체:
[화학식 1]



- 상기 화학식 1에서,
 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 수소 또는 C_{1-3} 알킬이고,
 X_1 내지 X_5 는 각각 독립적으로, N^+RX^- 또는 CR' 이 되, X_1 내지 X_5 중 적어도
하나는 N^+RX^- 이고,
여기서 R 및 R' 는 각각 독립적으로, 수소, C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20}
아릴, C_{7-20} 알킬아릴 또는 C_{7-20} 아릴알킬이고, X 는 1가의 음이온이고,
 L_1 은 O 또는 NH 이고,
 Y_1 은 벤조일페닐이고,
여기서 Y_1 은 비치환되거나, 또는 하이드록시, 할로젠, 니트로, C_{1-5} 알킬 및
 C_{1-5} 알콕시로 구성되는 군으로부터 각각 독립적으로 선택되는 1개 내지
4개의 치환기로 치환되고,
 n_1 및 m_1 은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고,
 n_1+m_1 은 100 내지 1,000이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 X_1 은 N^+RX^- 이고, X_2 내지 X_5 는 각각 독립적으로 CR' 이거나;
 X_2 는 N^+RX^- 이고, X_1 , X_3 내지 X_5 는 각각 독립적으로 CR' 이거나; 또는 X_3 은
 N^+RX^- 이고, X_1 , X_2 , X_4 및 X_5 는 각각 독립적으로 CR' 이고,

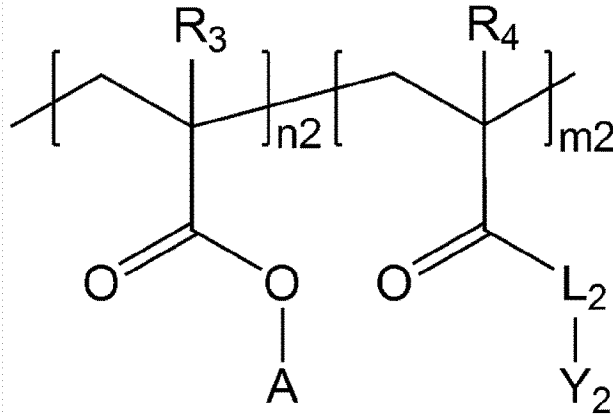
여기서, R은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 페닐, 벤질, 또는 페닐에틸이고, X-는 F, Cl, Br, I, ClO₄, SCN, NO₃, 또는 CH₃CO₂이고, R'는 수소, 메틸, 에틸, 또는 페닐인, 색변환 광결정 구조체.

[청구항 3]

제1항에 있어서,

상기 제1 폴리머 및 상기 제2 폴리머 중 다른 하나는, 하기 화학식 2로 표시되는 코폴리머인, 색변환 광결정 구조체:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁₋₃ 알킬이고,

A는 C₁₋₁₀ 플루오로알킬이고,

L₂는 O 또는 NH이고,

Y₂는 벤조일페닐이고,

여기서 Y₂는 비치환되거나, 또는 하이드록시, 할로젠, 니트로, C₁₋₅ 알킬 및 C₁₋₅ 알콕시로 구성되는 군으로부터 각각 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 치환기로 치환되고,

n₂ 및 m₂는 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고,

n₂+m₂는 100 내지 1,000이다.

[청구항 4]

제3항에 있어서,

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이고,

A는 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 1-플루오로에틸,

2-플루오로에틸, 1,1-디플루오로에틸, 1,2-디플루오로에틸,

2,2-디플루오로에틸, 1,1,2-트리플루오로에틸, 1,2,2-트리플루오로에틸,

2,2,2-트리플루오로에틸, 1-플루오로프로필, 2-플루오로프로필,

1,1-디플루오로프로필, 1,2-디플루오로프로필, 2,2-디플루오로프로필,

1,1,2-트리플루오로프로필, 1,2,2-트리플루오로프로필,

2,2,2-트리플루오로프로필, 1-플루오로부틸, 2-플루오로부틸,

1,1-디플루오로부틸, 1,2-디플루오로부틸, 2,2-디플루오로부틸,

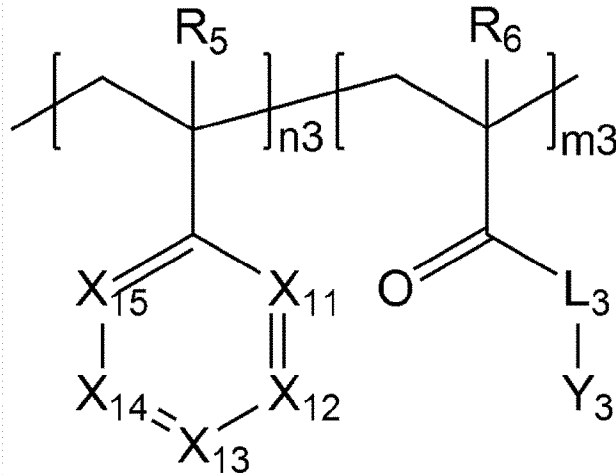
1,1,2-트리플루오로부틸, 1,2,2-트리플루오로부틸, 또는
2,2,2-트리플루오로부틸인, 색변환 광결정 구조체.

[청구항 5]

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 폴리머를 포함하는 굴절률층은 하기 화학식
3으로 표시되는 코폴리머를 더 포함하는, 색변환 광결정 구조체:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로, 수소 또는 C_{1-3} 알킬이고,

X_{11} 내지 X_{15} 는 각각 독립적으로, N 또는 CR'' 이 되, X_{11} 내지 X_{15} 중 적어도 하나는 N이고,

여기서 R'' 은 수소, C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴 또는 C_{7-20} 아릴알킬이고,

L_3 은 O 또는 NH이고,

Y_3 은 벤조일페닐이고,

여기서 Y_3 은 비치환되거나, 또는 하이드록시, 할로젠, 니트로, C_{1-5} 알킬 및 C_{1-5} 알콕시로 구성되는 군으로부터 각각 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 치환기로 치환되고,

n_3 및 m_3 은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고,

n_3+m_3 은 100 내지 1,000이다.

[청구항 6]

제5항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머 및 상기 화학식 3으로 표시되는
코폴리머의 몰비는 90: 10 내지 10: 90인, 색변환 광결정 구조체.

[청구항 7]

제1항에 있어서,

상기 제1 굴절률층과 상기 제2 굴절률층의 총 적층수는 5 내지 30 층인,
색변환 광결정 구조체.

[청구항 8]

제1항에 있어서,

상기 제1 굴절률층은 두께가 50 내지 160 nm인 고굴절률층이고,

상기 제2 굴절률층은 두께가 25 내지 70 nm인 저굴절률층인, 색변환 광결정 구조체.

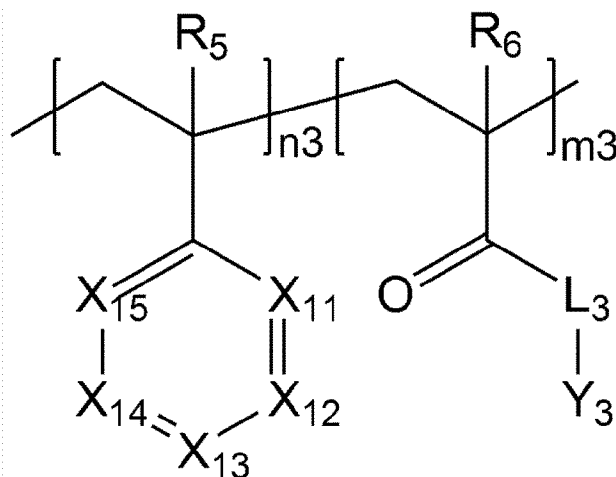
[청구항 9] 제1항에 있어서,

상기 광결정 구조체의 색변환은 습도 변화에 따라 반사 파장이 시프트되어 나타나는 것인, 색변환 광결정 구조체.

[청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 색변환 광결정 구조체를 포함하는, 색변환 광결정 센서.

[청구항 11] 1) 제1 굴절률층과 제2 굴절률층이 교대로 적층된 전구 구조체를 제조하는 단계; 및
2) 상기 전구 구조체를 하기 화학식 4로 표시되는 화합물과 접촉시켜 광결정 구조체를 제조하는 단계;를 포함하고,
상기 제1 굴절률층은 제1 굴절률을 나타내는 제1 폴리머를 포함하고,
상기 제2 굴절률층은 상기 제1 굴절률과 상이한 제2 굴절률을 나타내는 제2 폴리머를 포함하며,
상기 제1 폴리머 및 상기 제2 폴리머 중 하나는, 하기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머인,
색변환 광결정 구조체의 제조 방법:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로, 수소 또는 C_{1-3} 알킬이고,

X_{11} 내지 X_{15} 는 각각 독립적으로, N 또는 CR'' 이되, X_{11} 내지 X_{15} 중 적어도 하나는 N이고,

여기서 R'' 은 수소, C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴 또는 C_{7-20} 아릴알킬이고,

L_3 은 O 또는 NH이고,

Y_3 은 벤조일페닐이고,

여기서 Y_3 은 비치환되거나, 또는 하이드록시, 할로젠, 니트로, C_{1-5} 알킬 및

C_{1-5} 알콕시로 구성되는 군으로부터 각각 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 치환기로 치환되고,

n_3 및 m_3 은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고,

n_3+m_3 은 100 내지 1,000이고,

[화학식 4]

R-X

상기 화학식 4에서,

R은 수소, C1-20 알킬, C3-20 사이클로알킬, C6-20 아릴, C7-20

알킬아릴또는 C7-20 아릴알킬이고,

X는 이탈기(leaving group)이다.

[청구항 12]

제11항에 있어서,

상기 화학식 3에서,

X_{11} 은 N이고, X_{12} 내지 X_{15} 는 각각 독립적으로 CR"이거나;

X_{12} 는 N이고, X_{11} , X_{13} 내지 X_{15} 는 각각 독립적으로 CR"이거나; 또는

X_{13} 은 N이고, X_{11} , X_{12} , X_{14} 및 X_{15} 는 각각 독립적으로 CR"이고,

여기서, R"는 수소, 메틸, 에틸, 또는 페닐이고,

상기 화학식 4에서,

R은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸,

tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펀틸, tert-펜틸, 페닐, 벤질, 또는

페닐에틸이고,

X는 F, Cl, Br, I, ClO_4 , SCN, NO_3 , 또는 CH_3CO_2 인,

제조 방법.

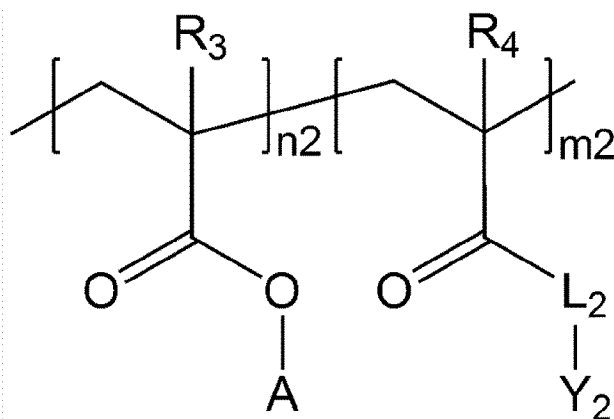
[청구항 13]

제11항에 있어서,

상기 제1 폴리머 및 상기 제2 폴리머 중 다른 하나는, 하기 화학식 2로 표시되는 코폴리머인,

제조 방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

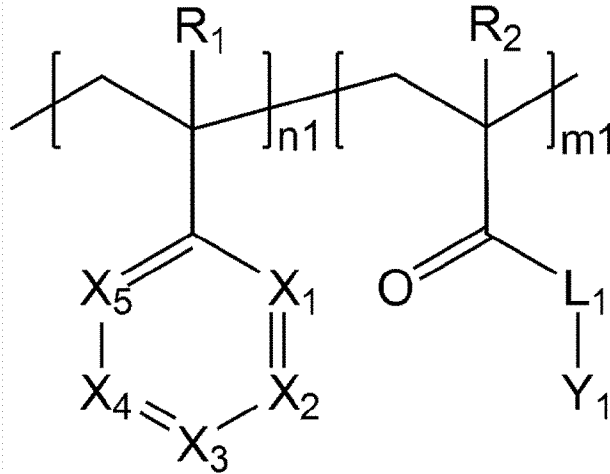
R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_{1-3} 알킬이고,
 A 는 C_{1-10} 플루오로알킬이고,
 L_2 는 O 또는 NH이고,
 Y_2 는 벤조일페닐이고,
여기서 Y_2 는 비치환되거나, 또는 하이드록시, 할로젠, 니트로, C_{1-5} 알킬 및 C_{1-5} 알콕시로 구성되는 군으로부터 각각 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 치환기로 치환되고,
 n_2 및 m_2 는 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고,
 n_2+m_2 는 100 내지 1,000이다.

[청구항 14] 제13항에 있어서,
 R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이고,
 A 는 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 1-플루오로에틸, 2-플루오로에틸, 1,1-디플루오로에틸, 1,2-디플루오로에틸, 2,2-디플루오로에틸, 1,1,2-트리플루오로에틸, 1,2,2-트리플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 1-플루오로프로필, 2-플루오로프로필, 1,1-디플루오로프로필, 1,2-디플루오로프로필, 2,2-디플루오로프로필, 1,1,2-트리플루오로프로필, 1,2,2-트리플루오로프로필, 2,2,2-트리플루오로프로필, 1-플루오로부틸, 2-플루오로부틸, 1,1-디플루오로부틸, 1,2-디플루오로부틸, 2,2-디플루오로부틸, 1,1,2-트리플루오로부틸, 1,2,2-트리플루오로부틸, 또는 2,2,2-트리플루오로부틸인,
제조 방법.

[청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 전구 구조체는 상기 제1 굴절률층과 상기 제2 굴절률층이 교대로 총 5 내지 30 층으로 적층되도록 제조되는,
제조 방법.

[청구항 16] 제11항에 있어서,
상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 상기 화학식 3로 표시되는 코폴리머 1 몰 대비 1 내지 5 몰로 사용되는,
제조 방법.

[청구항 17] 제11항에 있어서,
상기 단계 2)에서,
상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머는 상기 화학식 4로 표시되는 화합물과 반응하여 하기 화학식 1로 표시되는 코폴리머로 전환되는,
제조 방법:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 수소 또는 C_{1-3} 알킬이고,

X_1 내지 X_5 는 각각 독립적으로, N^+RX^- 또는 CR' 이 되, X_1 내지 X_5 중 적어도 하나는 N^+RX^- 이고,

여기서 R 및 R' 는 각각 독립적으로, 수소, C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴 또는 C_{7-20} 아릴알킬이고, X 는 1가의 음이온이고,

L_1 은 O 또는 NH 이고,

Y_1 은 벤조일페닐이고,

여기서 Y_1 은 비치환되거나, 또는 하이드록시, 할로젠, 니트로, C_{1-5} 알킬 및 C_{1-5} 알콕시로 구성되는 군으로부터 각각 독립적으로 선택되는 1개 내지 4개의 치환기로 치환되고,

n_1 및 m_1 은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고,

n_1+m_1 은 100 내지 1,000이다.

[청구항 18] 제17항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 코폴리머에서 상기 화학식 1로 표시되는 코폴리머로의 전환율은 1% 내지 100%인,

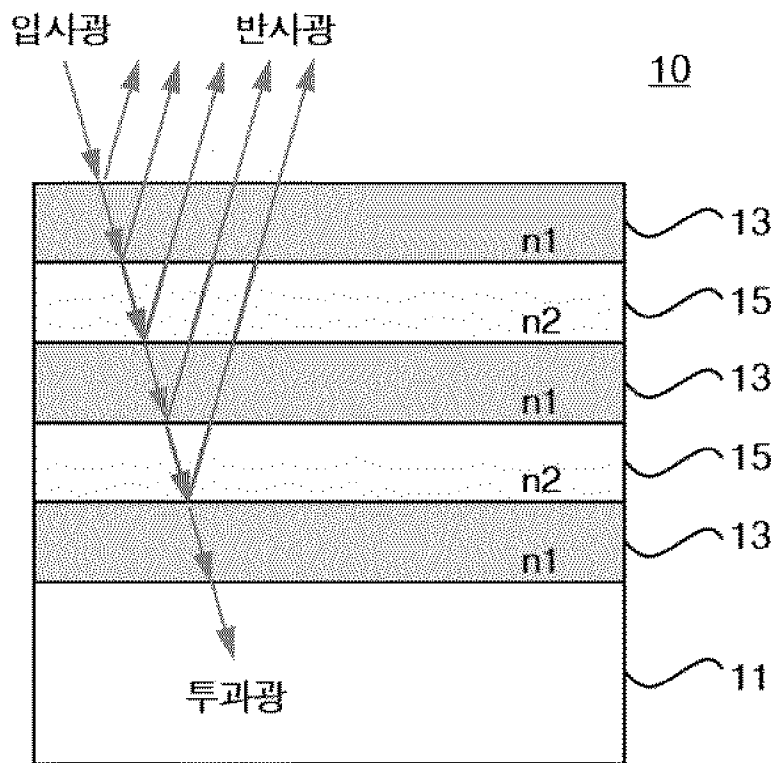
제조 방법.

[청구항 19] 제11항에 있어서,

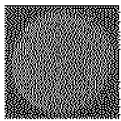
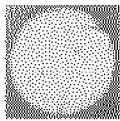
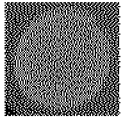
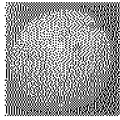
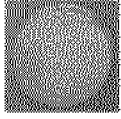
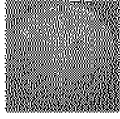
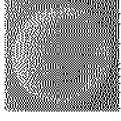
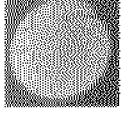
상기 광결정 구조체의 반사 파장은 상기 전구 구조체의 반사 파장보다 장파장인,

제조 방법.

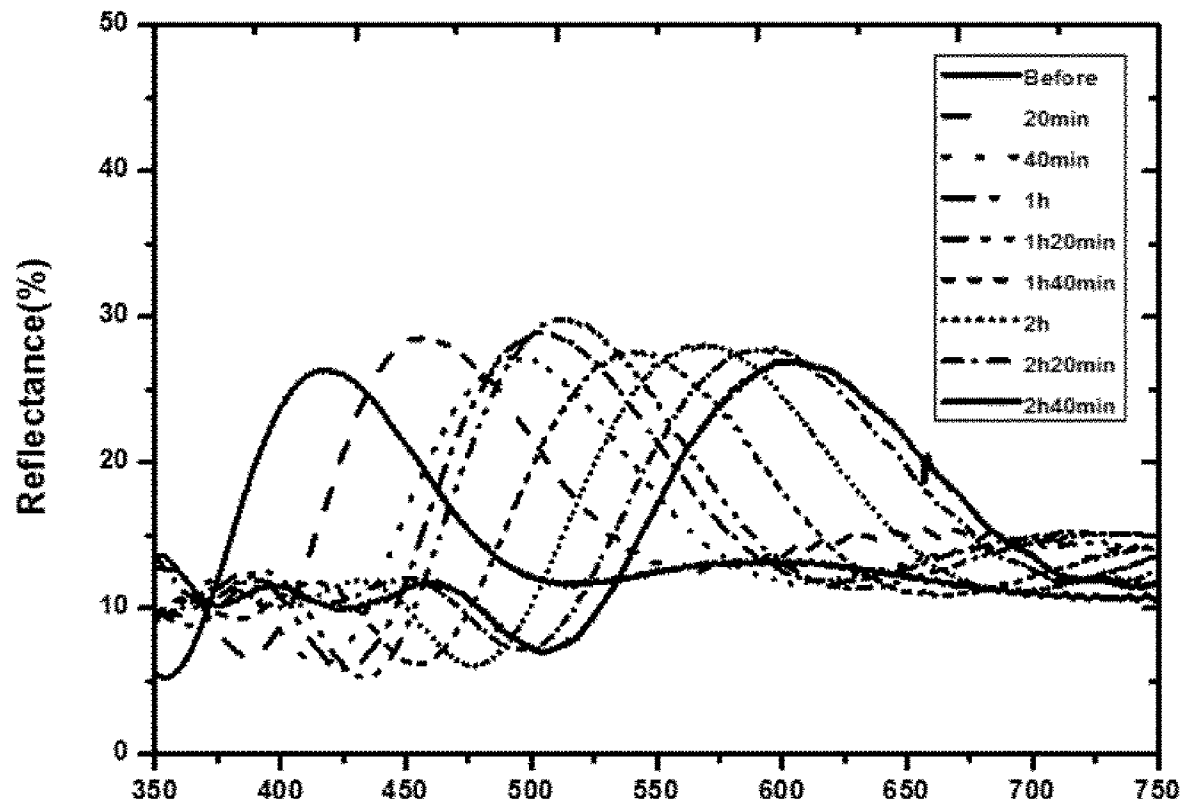
[도1]



[도2a]

실시예 번호	4차화 반응 시간	구조체 색	반사 파장	실시예 번호	4차화 반응 시간	구조체 색	반사 파장
	Before		416nm	1-5	1h 40min		541nm
1-1	20min		454nm	1-6	2h		568nm
1-2	40min		494nm	1-7	2h 20min		590nm
1-3	1h		504nm	1-8	2h 40min		604nm
1-4	1h 20min		513nm	1-9	3h		608nm

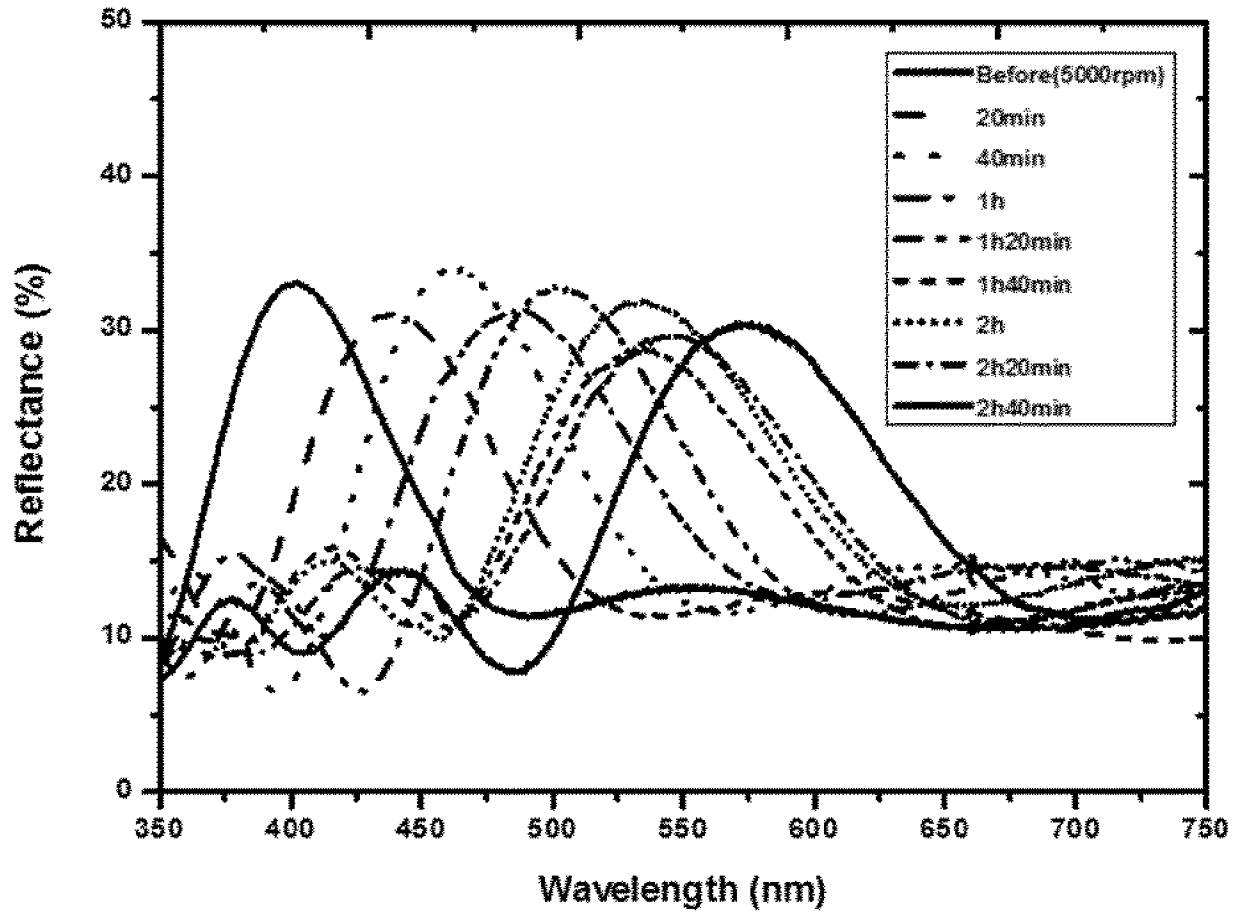
[도2b]



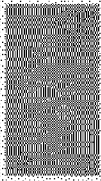
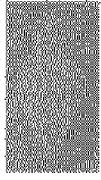
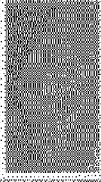
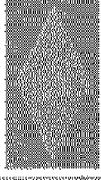
[도3a]

실시예 번호	4차화 반응 시간	구조체 색	반사 파장	실시예 번호	4차화 반응 시간	구조체 색	반사 파장
	Before		397nm	2-5	1h 40min		531nm
2-1	20min		436nm	2-6	2h		532nm
2-2	40min		459nm	2-7	2h 20min		542nm
2-3	1h		485nm	2-8	2h 40min		568nm
2-4	1h 20min		498nm	2-9	3h		568nm

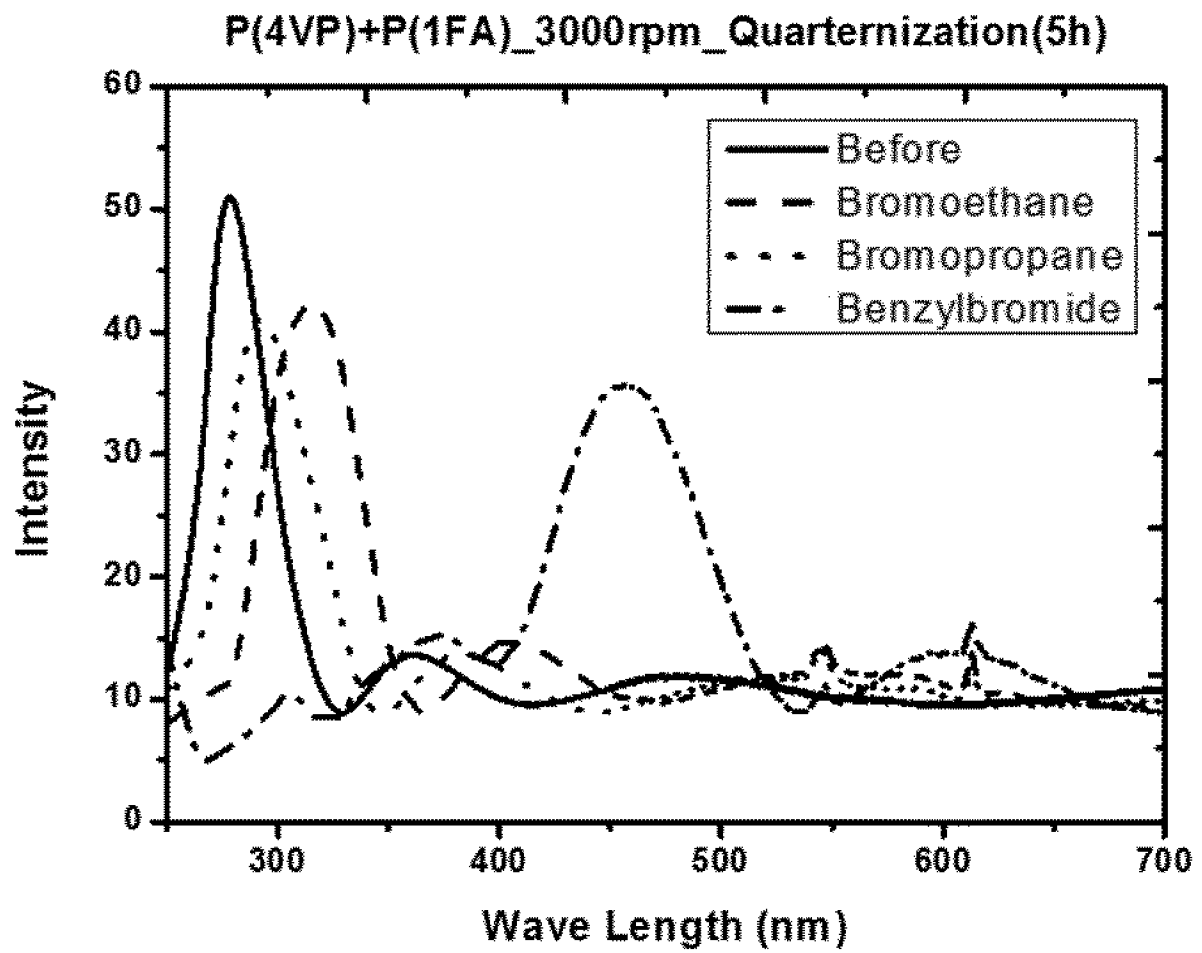
[도3b]



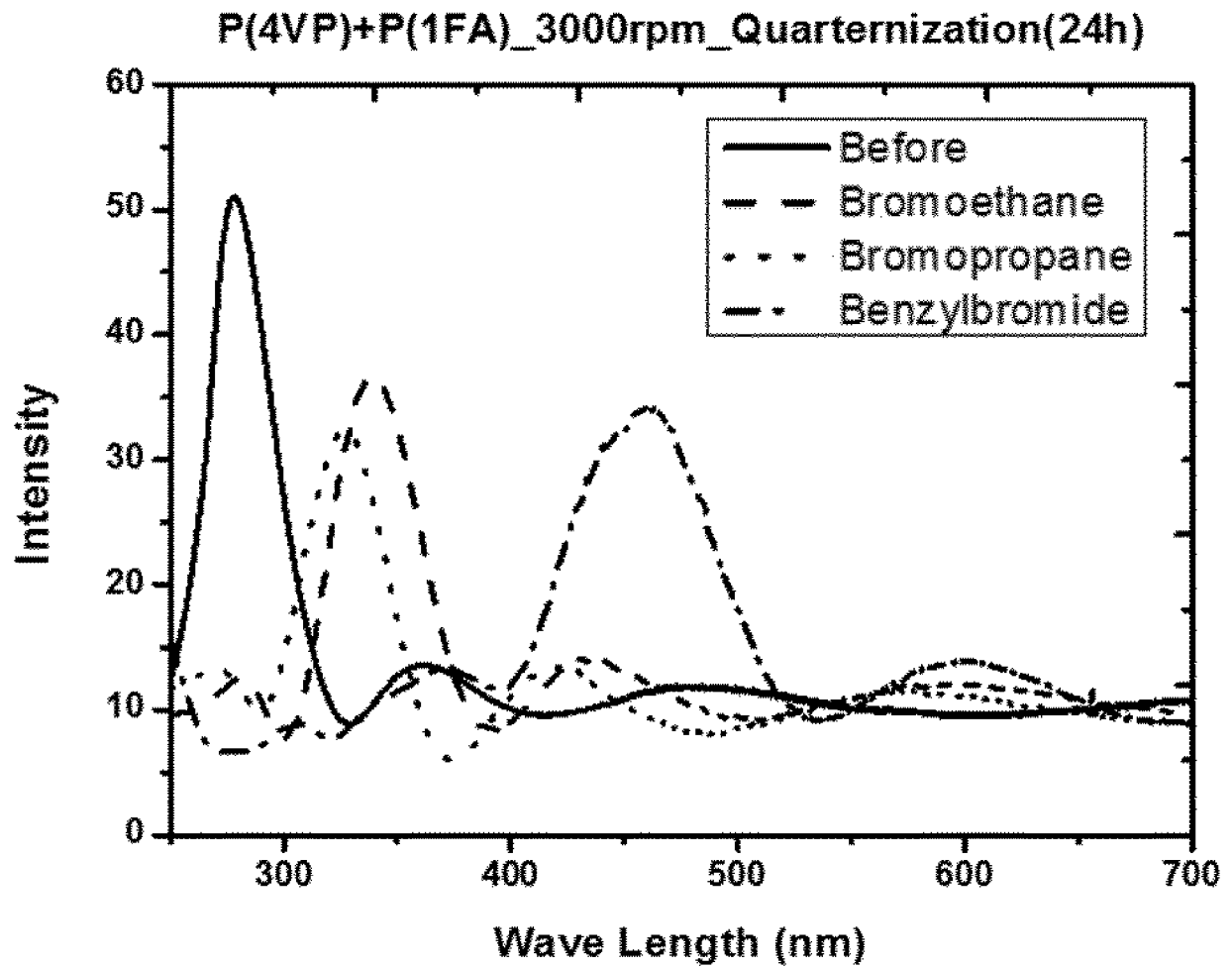
[도4a]

	실시예 번호	4차화 반응 시간	반사 파장	반사 파장 시프트	실시예 번호	4차화 반응 시간	구조체 색	반사 파장	반사 파장 시프트
		Before	227nm	-		Before		227nm	-
Bromoethane	3-1	5h	315nm	38nm	3-2	24h		339nm	62nm
Bromopropane	4-1	5h	291nm	14nm	4-2	24h		326nm	49nm
BenzylBromide	5-1	5h	458nm	181nm	5-2	24h		458nm	181nm

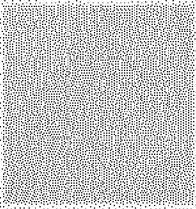
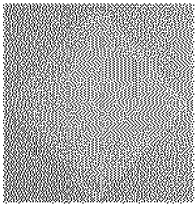
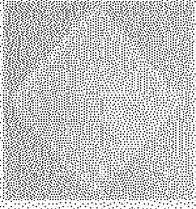
[도4b]



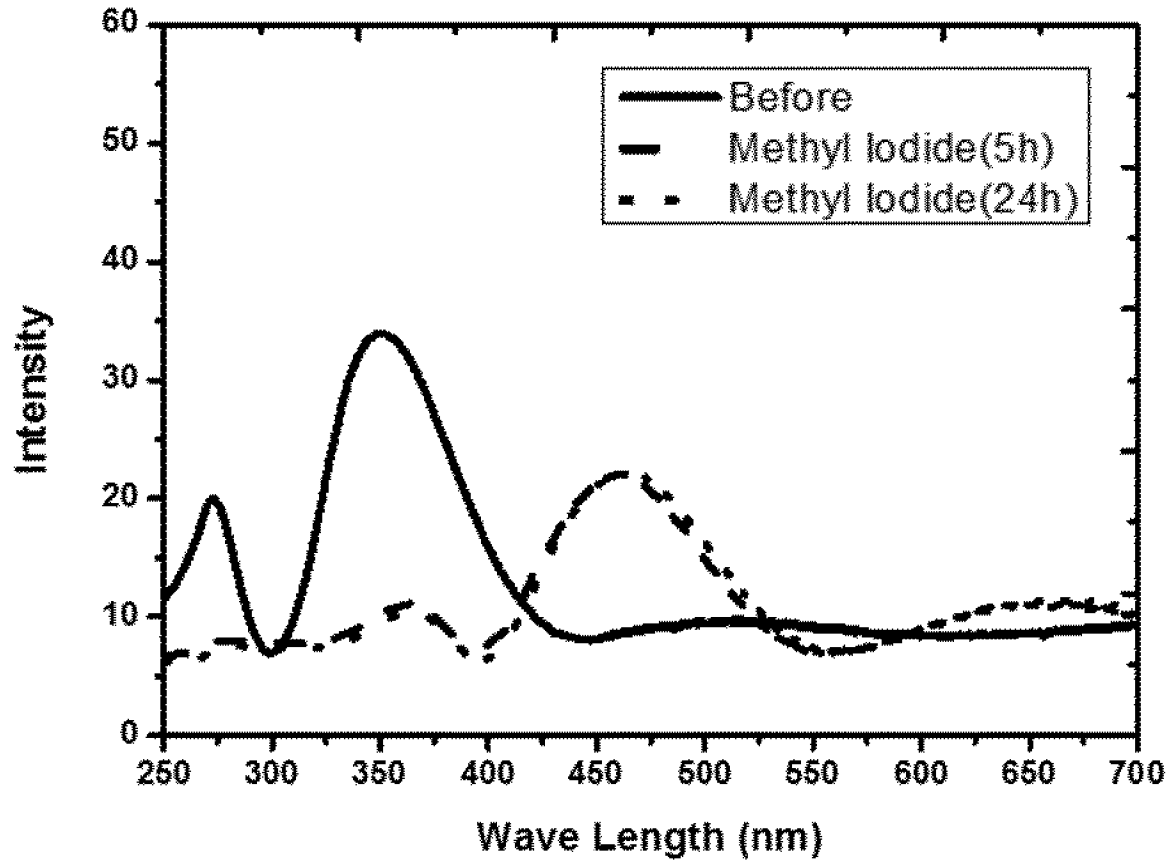
[도4c]



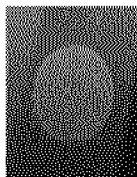
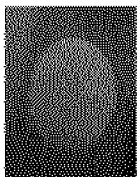
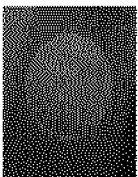
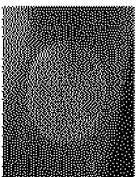
[도5a]

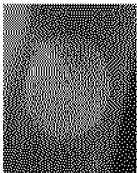
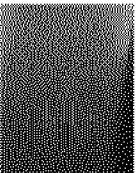
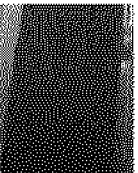
실시예 번호	4차화 반응 시간	구조체 색	반사파장	반사파장 시프트
	Before		350nm	—
6-1	5h		459nm	109nm
6-2	24h		465nm	115nm

[도5b]

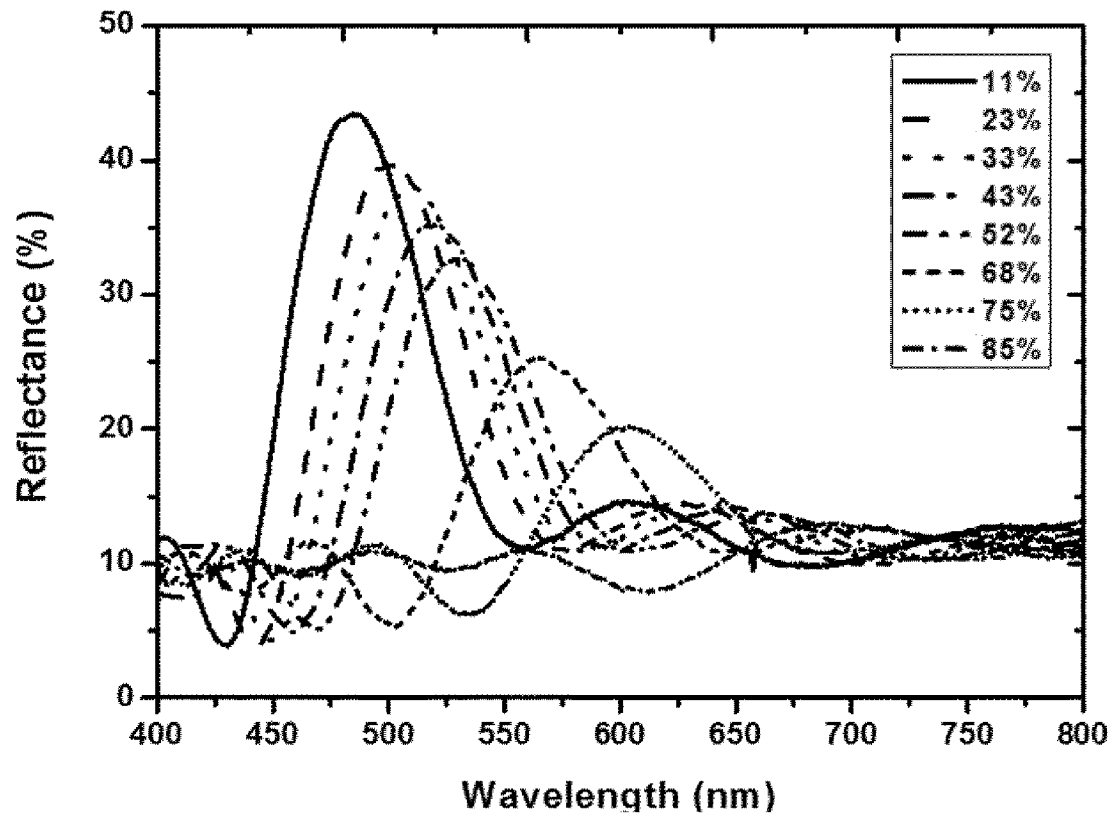


[도6a]

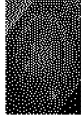
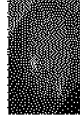
상대습도	11%	23%	33%	43%
구조체 색				
반사파장	484nm	500nm	509nm	518nm

상대습도	52%	68%	75%
구조체 색			
반사파장	528nm	564nm	604nm

[도6b]



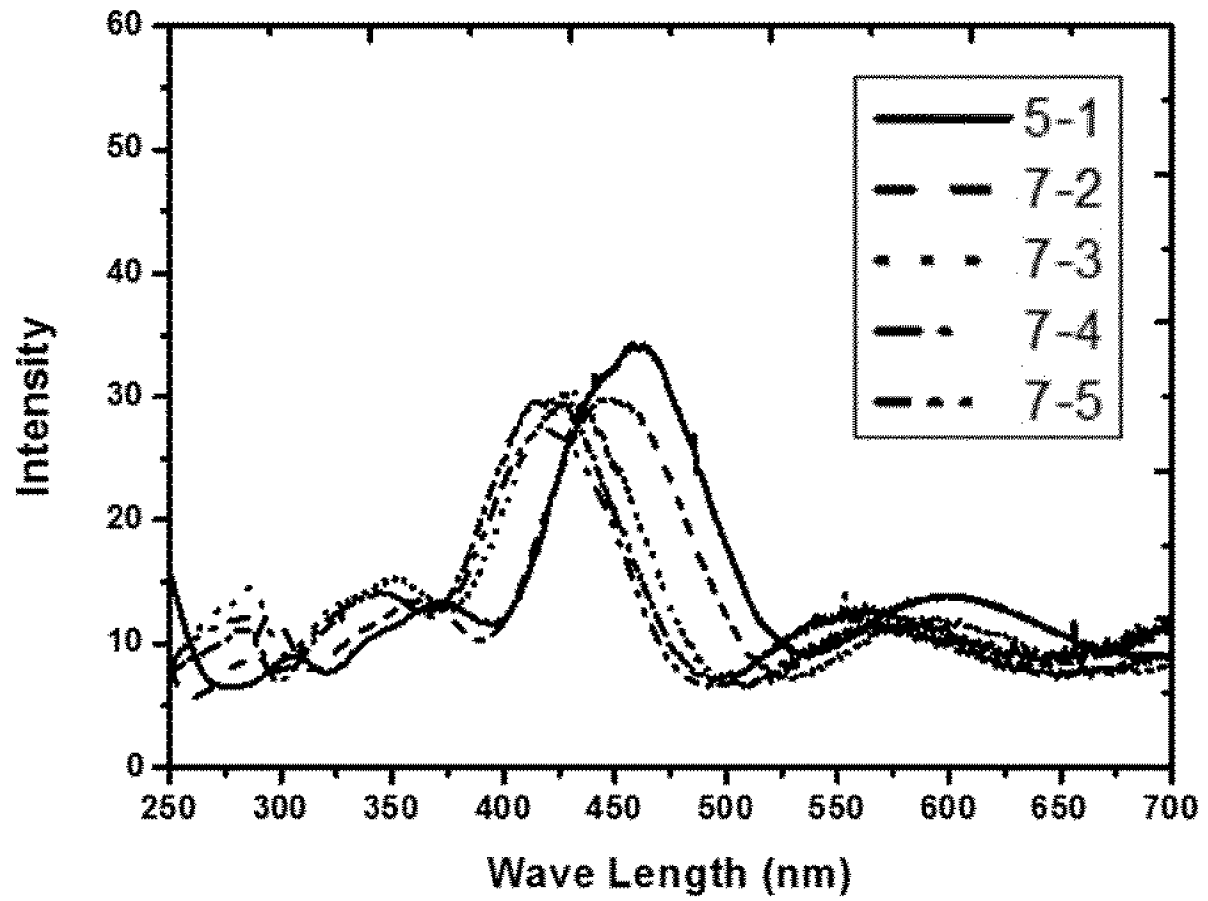
[도7a]

상대습도	10%	20%	30%	40%
구조체 색				
반사파장	457nm	463nm	467nm	473nm
상대습도	50%	60%	70%	80%
구조체 색				
반사파장	487nm	493nm	511nm	533nm

[도8a]

실시예 번호	상대이온 교환반응 시 간	반사 파장	반사 파장 시프트
5-1	—	458nm	—
7-1	1h	458nm	0nm
7-2	6h	447nm	-11nm
7-3	19h	428nm	-30nm
7-4	27h	420nm	-38nm
7-5	44h	420nm	-38nm

[도8b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/011005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 1/00(2006.01)i, C08F 226/06(2006.01)i, C08F 220/56(2006.01)i, C08F 210/10(2006.01)i, G02B 6/122(2006.01)i, G02B 1/04(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)

G02B 1/00; C08G 69/00; C08F 293/00; G02B 5/28; G01J 3/46; G02B 1/02; G01T 1/06; C09K 9/02; C08F 226/06; C08F 220/56; C08F 210/10; G02B 6/122; G02B 1/04

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: color conversion, photonic crystal, structure, lamination, refractive index, polymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2016-0252625 A1 (THE UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS) 01 September 2016 See claim 1; and figure 1.	1-19
A	TIAN et al., Colorful Humidity Sensitive Photonic Crystal Hydrogel, Journal of Materials Chemistry, 25 January 2008, Vol. 18, No. 10, pages 1053-1160 See pages 1116-1122.	1-19
A	US 2012-0293802 A1 (OZIN et al.) 22 November 2012 See paragraphs [0025]-[0046]; and figure 1.	1-19
A	US 2013-0015417 A1 (KANG et al.) 17 January 2013 See paragraphs [0094]-[0098]; and figures 2A-2B.	1-19
A	JP 2004-170447 A (MITSUBISHI GAS CHEM., CO., INC.) 17 June 2004 See paragraphs [0010]-[0011]; and figure 1.	1-19



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

“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

29 JANUARY 2018 (29.01.2018)

Date of mailing of the international search report

29 JANUARY 2018 (29.01.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/011005

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2016-0252625 A1	01/09/2016	US 9519066 B2	13/12/2016
US 2012-0293802 A1	22/11/2012	CA 2777806 A1	21/04/2011
		EP 2488831 A1	22/08/2012
		US 9213000 B2	15/12/2015
		WO 2011-044682 A1	21/04/2011
US 2013-0015417 A1	17/01/2013	US 2009-0086208 A1	02/04/2009
		US 2016-0326295 A1	10/11/2016
		US 9360604 B2	07/06/2016
		WO 2009-042207 A2	02/04/2009
		WO 2009-042207 A3	14/05/2009
JP 2004-170447 A	17/06/2004	JP 4424462 B2	03/03/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G02B 1/00(2006.01)i, C08F 226/06(2006.01)i, C08F 220/56(2006.01)i, C08F 210/10(2006.01)i, G02B 6/122(2006.01)i, G02B 1/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G02B 1/00; C08G 69/00; C08F 293/00; G02B 5/28; G01J 3/46; G02B 1/02; G01T 1/06; C09K 9/02; C08F 226/06; C08F 220/56; C08F 210/10; G02B 6/122; G02B 1/04

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: 색변환, 광결정, 구조체, 적층, 굴절률, 폴리머

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2016-0252625 A1 (THE UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS) 2016.09.01 청구항 1; 및 도면 1 참조.	1-19
A	TIAN 등, Colorful Humidity Sensitive Photonic Crystal Hydrogel, Journal of Materials Chemistry, 2008.01.25, Vol. 18, No. 10, 페이지 1053-1160 페이지 1116-1122 참조.	1-19
A	US 2012-0293802 A1 (OZIN 등) 2012.11.22 단락 [0025]-[0046]; 및 도면 1 참조.	1-19
A	US 2013-0015417 A1 (KANG 등) 2013.01.17 단락 [0094]-[0098]; 및 도면 2A-2B 참조.	1-19
A	JP 2004-170447 A (MITSUBISHI GAS CHEM., CO., INC.) 2004.06.17 단락 [0010]-[0011]; 및 도면 1 참조.	1-19

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 01월 29일 (29.01.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 01월 29일 (29.01.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김진호

전화번호 +82-42-481-8699



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2016-0252625 A1	2016/09/01	US 9519066 B2	2016/12/13
US 2012-0293802 A1	2012/11/22	CA 2777806 A1	2011/04/21
		EP 2488831 A1	2012/08/22
		US 9213000 B2	2015/12/15
		WO 2011-044682 A1	2011/04/21
US 2013-0015417 A1	2013/01/17	US 2009-0086208 A1	2009/04/02
		US 2016-0326295 A1	2016/11/10
		US 9360604 B2	2016/06/07
		WO 2009-042207 A2	2009/04/02
		WO 2009-042207 A3	2009/05/14
JP 2004-170447 A	2004/06/17	JP 4424462 B2	2010/03/03