



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0071365
(43) 공개일자 2021년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/06 (2006.01)

G03F 7/16 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G03F 7/11 (2013.01)

G03F 7/063 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0161466

(22) 출원일자 2019년12월06일

심사청구일자 2019년12월06일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박철민

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 제2공학관 B217호

어홍규

서울특별시 서대문구 연희로8길 7, 203호

(74) 대리인

김권석

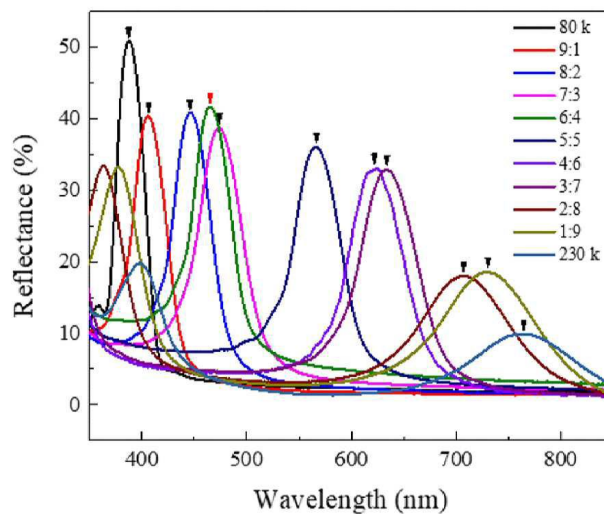
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 블록 공중합체 박막 및 이를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 블록 공중합체 박막은 층상 구조를 가지고, 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체를 포함한다. 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 블록 공중합체 박막의 제조 방법은 서로 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체를 혼합한 블록 공중합체 혼합 용액을 준비하는 단계, 상기 블록 공중합체 혼합 용액을 기재 상에 배치하여 블록 공중합체 박막을 형성하는 단계, 및 상기 블록 공중합체 박막 내 블록 공중합체를 층상 구조로 배열시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

G03F 7/16 (2013.01)

G03F 7/2012 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018111787(1711084452)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	[Ezbaro] (총괄/3세부)인공 공감각 일렉트로닉스 플랫폼 개발 (1단계)(2/3)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.16 ~ 2020.01.15

명세서

청구범위

청구항 1

층상 구조를 가지고, 서로 상이한 분자량을 가지는 2 종류 이상의 블록 공중합체를 포함하는 블록 공중합체 막 구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 층상 구조의 각 층의 두께는 상기 2 종류 이상의 블록 공중합체의 분자량에 의해 결정되며,

상기 층상 구조는 복수의 고분자 블록이 교대로 적층된 구조이며, 상기 복수의 고분자 블록은 상이한 굴절률을 가지는 블록 공중합체 박막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 블록 공중합체 상에는 전해질층이 배치되는 블록 공중합체 박막.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 전해질층은 고상의 고분자 전해질 층인 블록 공중합체 박막.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 전해질층은 P(VDF-TrFE-CFE) 및 LiTFSI를 포함하는 블록 공중합체 박막.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 블록 공중합체 중 적어도 하나의 고분자 블록은 상기 전해질 층에 의해 선택적으로 팽윤되는 블록 공중합체 박막.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 블록 공중합체는 PS-b-P2VP 블록 공중합체인 블록 공중합체 박막.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 PS-b-P2VP 블록 공중합체 중 P2VP블록은 4차화 반응이 진행된 것인 블록 공중합체 박막.

청구항 9

서로 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체를 혼합한 블록 공중합체 혼합 용액을 준비하는 단계;

상기 블록 공중합체 혼합 용액을 기재 상에 배치하여 블록 공중합체 박막을 형성하는 단계; 및

상기 블록 공중합체 박막 내 블록 공중합체를 층상 구조로 배열시키는 단계를 포함하는 블록 공중합체 박막의

제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 블록 공중합체 박막을 형성하는 단계는 상기 블록 공중합체 혼합 용액을 상기 기재 상에 스프레이 코팅하는 방법을 포함하는 블록 공중합체 박막의 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 블록 공중합체를 층상 구조로 배열시키는 단계는 용매 숙성(solvent annealing)과 4차화 반응을 포함하는 블록 공중합체 박막의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 4차화 반응을 실시하는데 사용되는 4차화 용액은 1-4bromoethane 및 1, 4-dibromobutan을 포함하는 블록 공중합체 박막의 제조 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 블록 공중합체를 층상 구조로 배열시키는 단계 이후, 상기 블록 공중합체 상에 전해질층을 코팅하는 단계를 더 포함하는 블록 공중합체 박막의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 전해질층은 고상의 고분자 전해질층인 블록 공중합체 박막의 제조 방법.

청구항 15

제 9 항에 있어서,

상기 블록 공중합체 박막을 형성하는 단계는 마스크를 사용하여 특정한 구역을 가린 후 노출된 구역만을 스프레이 코팅하는 패터닝 단계를 포함하는 블록 공중합체 박막의 제조 방법.

청구항 16

서로 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체 용액을 각각 준비하는 단계;

상기 블록 공중합체 용액을 기재 상에 배치하여 블록 공중합체 박막을 형성하는 단계; 및

상기 블록 공중합체 박막 내 블록 공중합체를 층상 구조로 배열시키는 단계를 포함하는 블록 공중합체 박막의 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 블록 공중합체 박막을 형성하는 단계는 서로 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체 용액의 각각을 번갈아가며 스프레이 코팅하는 단계를 포함하는 블록 공중합체 박막의 제조 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 블록 공중합체 박막을 형성하는 단계는 마스크를 사용하여 특정한 구역을 가린 후 노출된 구역만을 스프레이

이 코팅하는 패터닝 단계를 포함하는 블록 공중합체 박막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자 박막에 관한 것이며, 보다 상세하게는 층상 구조를 가지는 블록 공중합체 박막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 블록 공중합체는 고분자 블록들 간의 자기 조립으로 나노 단위의 미세 구조를 형성한다. 이러한 블록 공중합체의 주기적인 광학 나노 구조를 광자결정이라고 한다. 광자결정은 구조의 주기성에 의해 산란된 빛의 간섭으로부터 형성되는 광 밴드갭으로 인해 구조색을 보이는 재료이다. 이러한 광자결정의 광학적 특성은 차세대 디스플레이와 광학 센서와 같은 다양한 응용 분야로의 적용을 위해 활발하게 연구되고 있다. 이와 관련하여, 블록 공중합체가 가지는 나노 구조와 주기는 블록의 부피 비율, 총 분자량, 그리고 블록 사이의 상호 인력 계수에 의해 내재적으로 이미 결정되기 때문에 나노 구조 주기 변화 방법은 블록 공중합체 광자결정의 광 밴드갭 조절을 위해 반드시 선행되어야 한다. 디스플레이 분야 등으로의 적용을 위해 가시광 영역의 모든 구조색 구현이 가능한 블록 공중합체 광자결정에 대한 연구는 상당히 중요하고, 최근 많은 연구들이 전기적, 자기적, 기계적, 그리고 화학적 자극으로 나노 구조를 변형시켜 광자결정의 광 밴드갭을 조절하는 기술을 보고한다.

[0004] 하지만, 광자결정으로 인한 구조색을 가지는 블록 공중합체에 있어서, 가시광선 영역에서 광 밴드갭을 형성하기 위해서는 주기성이 수백 나노 미터 이상이 되어야 하고, 이정도의 큰 주기성을 갖도록 하기 위해서는 블록 공중합체의 분자량이 상당히 커야 하고, 자기 조립을 형성하기 어려울 뿐만 아니라, 자기 조립을 형성하더라도 구조적으로 불완전한 문제가 있다. 또한, 블록 공중합체의 광 밴드갭을 조절하여 가시광 영역에 걸쳐 다양한 구조색을 구현하려고 하는 전기적, 자기적, 화학적 노력들이 존재하였음에도 블록 공중합체가 구현할 수 있는 광 밴드갭을 가시광 전영역에 걸쳐 자유롭게 조절하는데 어려움이 있는 실정이다. 또한 블록 공중합체 박막의 팽윤을 유발하기 위해 액상 유기 용매를 사용하는 경우 광자결정 박막의 손상이 우려되는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는 가시광 전 영역에 걸친 다양한 구조색을 구현할 수 있는 블록 공중합체 박막을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 일 기술적 과제는 구조적으로 안정된 나노 구조 주기를 가지는 블록 공중합체 박막을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 블록 공중합체 박막을 제조하는 경우, 상기 박막을 유기 용매에 함침하는 공정없이 고체 상에서 블록 공중합체 박막을 제조할 수 있는 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 층상 구조를 가지고, 서로 상이한 분자량을 가지는 2 종류 이상의 블록 공중합체를 포함하는 블록 공중합체 막 구조체가 제공될 수 있다. 상기 층상 구조의 각 층의 두께는 상기 2 종류 이상의 블록 공중합체의 분자량에 의해 결정될 수 있다. 상기 층상 구조는 복수의 고분자 블록이 교대로 적층된 구조이며, 상기 복수의 고분자 블록은 상이한 굴절률을 가질 수 있다.

[0011] 일 실시예에서, 상기 블록 공중합체 상에는 전해질층이 배치될 수 있다. 상기 전해질층은 고상의 고분자 전해질 층일 수 있다. 상기 전해질층은 P(VDF-TrFE-CFE) 및 LiTFSI를 포함할 수 있다. 상기 블록 공중합체 중 적어도 하나의 고분자 블록은 상기 전해질 층에 의해 선택적으로 팽윤될 수 있다. 상기 블록 공중합체는 PS-b-

P2VP 블록 공중합체일 수 있다. 상기 PS-b-P2VP 블록 공중합체 중 P2VP블록은 4차화 반응이 진행될 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 서로 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체를 혼합한 블록 공중합체 혼합 용액을 준비하는 단계; 상기 블록 공중합체 혼합 용액을 기재 상에 배치하여 블록 공중합체 박막을 형성하는 단계; 및 상기 블록 공중합체 박막 내 블록 공중합체를 층상 구조로 배열시키는 단계를 포함하는 블록 공중합체 박막의 제조 방법이 제공될 수 있다. 상기 블록 공중합체 박막을 형성하는 단계는 상기 블록 공중합체 혼합 용액을 상기 기재 상에 스프레이 코팅하는 방법을 포함할 수 있다. 상기 블록 공중합체를 층상 구조로 배열시키는 단계는 용매 숙성(solvent annealing)과 4차화 반응을 포함할 수 있다. 상기 4차화 반응을 실시하는데 사용되는 4차화 용액은 1-4bromoethane 및 1, 4-dibromobutan을 포함할 수 있다. 상기 블록 공중합체를 층상 구조로 배열시키는 단계 이후, 상기 블록 공중합체 상에 전해질층을 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 전해질층은 고상의 고분자 전해질층일 수 있다. 상기 블록 공중합체 박막을 형성하는 단계는 마스크를 사용하여 특정한 구역을 가린 후 노출된 구역만을 스프레이 코팅하는 패터닝 단계를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 서로 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체 용액을 각각 준비하는 단계; 상기 블록 공중합체 용액을 기재 상에 배치하여 블록 공중합체 박막을 형성하는 단계; 및 상기 블록 공중합체 박막 내 블록 공중합체를 층상 구조로 배열시키는 단계를 포함하는 블록 공중합체 박막의 제조 방법이 제공될 수 있다. 상기 블록 공중합체 박막을 형성하는 단계는 서로 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체 용액의 각각을 번갈아가며 스프레이 코팅하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 블록 공중합체 박막을 형성하는 단계는 마스크를 사용하여 특정한 구역을 가린 후 노출된 구역만을 스프레이 코팅하는 패터닝 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 일 효과는 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체를 혼합하여 가시광 전영역에 걸쳐 광 밴드갭을 조절하고 다양한 구조색을 구현할 수 있는 블록 공중합체 박막을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 다른 효과는 블록 공중합체 박막의 선택적 팽윤을 위해 고체 전해질층을 추가하여, 유기 용매 없이 고체상의 블록 공중합체 박막을 제조할 수 있는 제조 방법을 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 블록 공중합체 혼합에서의 나노 구조 제어를 개략적으로 나타내는 그림이다.
 도 2는 무질서상의 블록 공중합체가 광자결정을 가지게 되는 매커니즘을 개략적으로 나타내는 그림이다.
 도 3은 블록 공중합체 상에 전해질층을 배치한 블록 공중합체 박막의 개략적인 그림이다.
 도 4는 블록 공중합체 박막을 형성하는 단계를 개략적으로 도시한 그림이다.
 도 5는 4차원 용액 내 1,4-dibromobutane의 농도에 대응하는 파장값을 나타낸다.
 도 6은 블록 공중합체 광자 결정 박막의 단면 나노 구조를 나타내는 TEM이미지이다.
 도 7은 블록 공중합체 광자 결정 박막의 단면 나노 구조를 나타내는 SEM 이미지이다.
 도 8은 4차원 용액 내 1,4-dibromobutane의 몰분율을 변경하면서 측정한 자외 및 가시선 분광분석법을 실시한 그래프이다.
 도 9는 서로 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체의 혼합에 따라 블록 공중합체의 구조색이 변화하는 매커니즘을 나타내는 개략적인 모식도이다.
 도 10은 자외 및 가시선 분광분석법을 통해 블록 공중합체 박막이 특정 파장에서 발생하는 반사를 측정한 것이다.
 도 11 및 도 12는 저분자량과 고분자량을 가지는 블록 공중합체를 혼합한 혼합 박막에 대하여 자외 및 가시선 분광분석법을 통해 특정 파장에서 발생하는 반사를 측정한 것이다.
 도 13은 PS-b-P2VP 블록 공중합체 혼합 박막의 나노 구조를 나타내는 TEM이미지이다.

도 14는 스프레이 코팅법을 사용하여 블록 공중합체 박막을 형성하는 공정을 개략적으로 나타내는 그림이다.

도 15는 자외 및 가시선 분광분석법을 통해 블록 공중합체 박막이 특정 파장에서 발생하는 반사를 측정하는 것이다.

도 16 및 도 17은 저분자량 블록 공중합체와 고분자량 블록 공중합체의 질량비를 변화시키면서 블록 공중합체 박막의 구조색을 정성적으로 관찰한 사진이다.

도 18은 혼합 블록 공중합체 용액의 스프레이 코팅 횟수를 변화시킨 박막에 대하여 자외 및 가시선 분광분석법을 통해 블록 공중합체 혼합 박막이 특정 파장에서 발생하는 반사를 측정하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0020] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.
- [0021] 도면에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 또한, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0022] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 또한, 본 명세서에서 단수로 기재되어 있다 하더라도, 문맥상 단수를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 "포함하다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"이란 용어는 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0023] 본 명세서에서 기관 또는 다른 층 "상에(on)" 형성된 층에 대한 언급은 상기 기관 또는 다른 층의 바로 위에 형성된 층을 지칭하거나, 상기 기관 또는 다른 층 상에 형성된 중간 층 또는 중간 층들 상에 형성된 층을 지칭할 수도 있다. 또한, 당해 기술 분야에서 숙련된 자들에게 있어서, 다른 형상에 "인접하여(adjacent)" 배치된 구조 또는 형상은 상기 인접하는 형상에 중첩되거나 하부에 배치되는 부분을 가질 수도 있다.
- [0024] 본 명세서에서, "아래로(below)", "위로(above)", "상부의(upper)", "하부의(lower)", "수평의(horizontal)" 또는 "수직의(vertical)"와 같은 상대적 용어들은, 도면들 상에 도시된 바와 같이, 일 구성 부재, 층 또는 영역들이 다른 구성 부재, 층 또는 영역과 같은 관계를 기술하기 위하여 사용될 수 있다. 이들 용어들은 도면들에 표시된 방향 뿐만 아니라 소자의 다른 방향들도 포괄하는 것임을 이해하여야 한다.
- [0025] 이하에서는, 본 발명의 실시예들은 본 발명의 이상적인 실시예들(및 중간 구조들)을 개략적으로 도시하는 단면도들을 참조하여 설명될 것이다. 이들 도면들에 있어서, 예를 들면, 부재들의 크기와 형상은 설명의 편의와 명확성을 위하여 과장될 수 있으며, 실제 구현시, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예는 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니된다. 또한, 도면의 부재들의 참조 부호는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부재를 지칭한다.
- [0027] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 블록 공중합체 박막 및 그 박막의 제조 방법을 순서대로 설명한다.
- [0029] 블록 공중합체 박막
- [0030] 본 발명의 일 예에 따른 블록 공중합체 박막은 복수의 고분자 블록을 포함하는 블록 공중합체와 상기 블록 공중합체 상의 전해질 층을 포함한다.
- [0031] 상기 블록 공중합체는 그 하면에 상기 블록 공중합체를 지지하는 기능을 하는 기재(substrate)를 더 포함할 있고, 비제한적인 예로서, 상기 기재는 얇은 고분자 필름이나 유리일 수 있다. 상기 기재는 블록 공중합체 박막을 완성한 후 제거되어, 최종적인 블록 공중합체 박막은 상기 기재를 포함하지 않을 수 있다.
- [0032] 다음, 상기 기재 상에 배치되는 상기 블록 공중합체는 자기조립(self assembly)을 통해 형성된 층상 구조의 1차

원 광자결정을 형성한다. 층상 구조를 가지는 블록 공중합체는 복수의 고분자 블록(A블록 및 B블록)이 반복되는 구조(A블록-B블록-A블록-B블록 등)를 가진다. 상기 복수의 고분자 블록은 상이한 두께, 상이한 굴절률을 가질 수 있다. 상기 복수의 고분자 블록이 상이한 굴절률을 가지는 것은 고분자 블록의 본래 특성이거나, 동일한 굴절률을 가지는 복수의 고분자 블록 중 후처리를 통해 특정의 고분자 블록만을 선택적 팽윤시킴으로써 복수의 고분자 블록이 서로 상이한 굴절률을 가지도록 할 수 있다.

[0033] 상기 블록 공중합체는 비제한적인 예로서, 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘) (PS-b-P2VP), 폴리스티렌-블록-폴리아이소프렌(PS-PI), 폴리스티렌-블록-폴리부타디엔(PS-PB), 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트(PS-PMMA), PS-block-poly(nalkylmethacrylate) (PS-PnAMA), 폴리스티렌-블록-폴리에틸렌 (PS-b-PE), 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트 (PS-b-PMMA), 폴리스티렌-블록-에틸렌옥사이드 (PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘) (PS-b-P4VP), 폴리스티렌-블록-폴리아크릴로나이트릴 (PS-b-PAN), 폴리아크릴로나이트릴-블록-폴리(n-부틸 아크릴레이트) (PAN-b-PBA), 폴리아크릴로나이트릴-블록-폴리(ϵ -카프로락톤) (PAN-b-PCL), 폴리에틸렌옥사이드-블록-프로필렌옥사이드-블록-에틸렌옥사이드 (PEO-PPO-PEO), 폴리디메틸실록산-블록-폴리메틸메타크릴레이트 (PDMS-b-PMMA), 폴리디메틸실록산-블록-폴리실론 (PDMS-b-PS), 폴리디메틸실록산-블록-폴리에틸렌옥사이드 (PDMS-b-PEO), 폴리디메틸실록산-블록-폴리스티렌 (PDMS-b-PS), 폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리(2-하이드록시에틸메타크릴레이트) (PMMA-b-PHEMA), 폴리페닐렌-블록-폴리스티렌 (PPh-b-PS), 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 하나 또는 둘 이상 선택된 것을 포함할 수 있다.

[0034] 이하에서는 설명의 편의를 위하여 PS-b-P2VP 블록 공중합체를 중심으로 본 발명의 블록 공중합체 박막 및 그 제조 방법을 설명하지만, 본 발명에 포함되는 블록 공중합체가 PS-b-P2VP 로만 한정되는 것은 아님은 물론이다.

[0035] 상기 PS-b-P2VP 블록 공중합체는 초기 상태의 박막에서는 PS블록과 P2VP블록 간의 굴절률 차이와 두께가 거의 존재하지 않기 때문에, 광 밴드갭을 가지지 않아서 투명한 박막을 형성한다.

[0036] 이러한 PS-b-P2VP 블록 공중합체가 구조색을 갖는 광자결정을 가지도록 하기 위해서는 블록 공중합체의 나노 구조의 형태와 주기를 변화시킬 필요가 있다. 블록 공중합체가 형성하는 나노 구조의 형태와 주기는 블록 공중합체의 부피 비율, 총 분자량, 그리고 상호 인력 계수에 의해 결정될 수 있으며, 블록 공중합체의 나노 구조는 블록 공중합체의 중합이 끝난 후 결정된다. 그러므로, 본 발명자는 상이한 분자량을 가지는 2 종류 이상의 블록 공중합체를 혼합하여 나노 구조의 주기를 변화시키는 방안을 연구하여, 블록 공중합체 박막의 광 밴드갭을 조절할 수 있도록 하였다.

[0037] 도 1은 블록 공중합체 혼합에서의 나노 구조 제어를 개략적으로 나타낸 그림이다. 도 1을 참고하면 서로 상이한 나노 구조 주기 D_A , D_B 를 가지는 블록 공중합체를 혼합하면, 미세 상 분리(phase separation) 과정 중 상이한 나노 구조를 가지는 블록 공중합체에 서로 영향을 주어서 D_m 의 새로운 주기를 가지도록 한다. 또한, 도 1을 참고하면, 미세 상 분리 이전, 서로 상이한 분자량을 가지는 공중합체를 혼합하면 무질서상(disordered phase)으로 존재한다. 이러한 무질서상으로 존재하는 블록 공중합체 혼합액의 상 분리를 통해 블록 공중합체가 나노 구조 주기를 가지며, 광자결정을 가질 수가 있게 된다. 도 2는 무질서상의 블록 공중합체가 광자결정을 가지게 되는 메커니즘을 개략적으로 나타내는 그림이다. 도 2를 참고하면, 서로 상이한 분자량을 가지는 PS-b-P2VP 블록 공중합체 혼합 용액을 스핀 코팅 (spin coating)하고, P2VP블록에만 선택적으로 친화력을 가지는 유기 용매로 용매 숙성(solvent annealing)을 진행하고, 4차화 반응(quaternization)을 진행할 경우, 규칙적인 나노 주기를 가지는 PS-b-P2VP 블록 공중합체 박막이 형성된다.

[0038] 하지만, 후술하는 바와 같이, 4차화 반응을 거친 P2VP블록의 선택적 팽윤을 통해 PS-b-P2VP 블록 공중합체가 얇은 박막형태에서도 명확한 구조색을 구현할 수 있도록 하고, 그 선택적 팽윤의 정도를 제어하여 가시광 전영역에 걸친 다양한 구조색을 구현하도록 할 수도 있다. 보다 상세하게는, 상기 PS-b-P2VP 블록 공중합체 광자결정이 P2VP블록에 존재하는 질소원소의 4차화 반응을 통해 P2VP블록이 극성 용매에 선택적인 팽윤을 일으켜 얇은 박막형태로도 구조색을 구현하도록 할 수 있다. 이외에도, 층상의 블록 공중합체 나노 구조에서 선택적인 팽윤을 일으키는 방식은 비제한적이며, 예를 들어, 용매의 pH 조절, 이온성 액체(ionic liquid), 염(salt) 또는 가교제(crosslinker)등을 고려할 수 있다.

[0039] 상술한 것과 같이, 상이한 분자량을 가지는 PS-b-P2VP 혼합 블록 공중합체로부터 형성된 블록 공중합체 박막은 나노 구조 주기를 가지며, 광 밴드갭에 의해 구조색을 가지게 된다.

[0040] 한편, 본 발명자는 가시광 영역에서 선명하게 빛을 반사시키고, 가시광 전영역에 걸친 다양한 광 밴드갭을 구현하기 위하여 상기 블록 공중합체 상에 전해질층을 배치한다. 상기 전해질층을 배치할 경우, 층상 구조를 가지

는 블록 공중합체 내 도메인(domain)의 사이즈를 증가시키고, 고분자 블록의 선택적 팽윤을 보다 다양하게 할 수 있다.

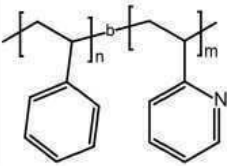
[0041] 도 3은 상기 블록 공중합체가 PS-b-P2VP 블록 공중합체인 경우, 블록 공중합체 상에 전해질층을 배치한 블록 공중합체 박막의 개략적인 그림이다. 도 1을 참고하면, PS-b-P2VP 블록 공중합체의 P2VP 블록은 블록 내 질소 원자의 4차화 반응(quarterization)을 거친 블록(QP2VP)이며, 상기 QP2VP블록은 블록 공중합체 상에 배치된 전해질층의 작용에 의해 선택적인 팽윤이 일어날 수 있다. 도 3을 참고하면, 전해질층의 작용으로 인해 선택적인 팽윤이 일어난 후, PS블록의 두께에 비하여 4차화 반응을 거친 P2VP블록의 두께가 증가한 것이 확인된다. 상기 블록 공중합체 상에 배치되는 전해질층은 고체 전해질 층일 수 있기 때문에, 고체 상태로도 광자결정을 가지는 블록 공중합체를 형성할 수 있다. 상기 전해질 층의 비제한적인 일 예로서, 모체로 PVDF-TrFE-CFE(poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) 및 LiTFSI(bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt)을 포함하는 복합 고분자 전해질층 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 블록 공중합체 상에 배치되는 상기 고분자 전해질 층에 의해 상기 블록 공중합체 내 하나의 고분자 블록이 선택적으로 팽윤된다. 상기 선택적 팽윤의 정도에 따라 블록 공중합체 박막의 나노 구조 주기가 변화되고, 그에 따라 광 밴드갭(photonic band gap)이 제어될 수 있다.

[0043] 이하에서는 블록 공중합체 박막을 형성하는 블록 공중합체 제조 방법을 설명하며, 본 발명에 따른 블록 공중합체 박막이 후술하는 제조 방법에 의해서만 제조되어야 하는 것은 아니다. 블록 공중합체 박막의 제조 방법에 대한 설명도 블록 공중합체 박막에 대한 설명과 마찬가지로, 설명의 편의를 위하여 PS-b-P2VP 블록 공중합체 박막을 제조하는 제조 방법을 구체적으로 설명한다.

[0045] 블록 공중합체 박막 제조방법

[0046] 블록 공중합체 박막을 제조하기 위해, 음이온 중합법(anionic polymerization)을 이용하여 블록 공중합체 박막에 포함되는 PS-b-P2VP(polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine))를 합성한다. 합성된 PS-b-P2VP 블록 공중합체의 분자량과 PS 블록의 비는 하기의 표 1과 같다. 참고로, PS 블록과 P2VP 블록의 각각은 100℃ 및 84℃의 유리 전이 온도를 가진다.

표 1

고분자	화학 구조식	분자량	PS 블록의 비
PS-b-P2VP		125kg/mol	0.485
		80kg/mol	0.486
		230kg/mol	0.553

[0048] 이어서, 서로 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체를 혼합하기 위한 유기 용매를 준비한다. 상기 유기 용매는 비제한적인 예로서 PGMEA(propylene glycol monomethyl ether acetate), chloroform, 1-bromo-ethane, 1,4-dibromobutane 또는 에탄올일 수 있다. 비제한적인 예로서, 블록 공중합체 박막을 제조하기 위한 블록 공중합체 혼합 용액은 서로 상이한 분자량을 가지는 블록공중합체 PS-b-P2VP와 유기용매 PGMEA로 이루어져 있다. 상기 블록 공중합체 혼합 용액을 50℃ 핫플레이트에서 300rpm의 속도로 회전하는 자석 막대를 이용하여 24시간 이상 충분히 녹인다. 다음, PS-b-P2VP 블록공중합체 박막을 제조하기 위하여, 클리닝 과정을 거친 실리콘, 혹은 유리 기판 위에 박막을 제조한다. 상기 블록 공중합체 혼합 용액은 스핀 코팅법 혹은 스프레이 코팅법 등에 의해 박막 형상을 가질 수 있고, 스핀 코팅법에 사용되는 혼합 용액은 7wt% 농도로 제조되고, 스프레이 코팅 기법에 사용되는 혼합 용액은 1wt% 농도로 제조되는 것이 바람직하다. 먼저, 스핀 코팅법을 사용하여 블록 공중합체 박막을 제조하는 경우, 기판 상에 0.45μm의 PTFE 필터를 사용하여 걸러진 블록 공중합체 용액을 충분히 떨어뜨린 뒤 500rpm의 속도로 60초 처리 후 2000rpm의 속도로 60초 처리한다. 500rpm으로 회전하는 첫 단계에서 박막의 두께가 결정되고 2000rpm으로 회전하는 두 번째 단계에서 잔류 용액이 얇게 퍼지며 균일한 박막이 얻어진다. 이 과정을 통해 약 800nm의 두께를 가지는 블록 공중합체 박막이 만들어진다. 다음, 스프레이 코팅 기

법을 이용한 블록 공중합체 박막 제조는 0.2 μ m의 팁 간격을 가지는 스프레이 노즐을 5 m/min의 속도와 1mm 간격으로 움직이며 기관 전체에 용액을 분사하여 이루어진다. 스프레이 코팅 기법의 경우, 용액 분사 횟수에 따라 제조되는 블록 공중합체 박막의 두께가 결정된다. 이와 관련하여, 기관 상에 제조된 블록 공중합체 박막은 무질서한 구조를 가지기 때문에, 무질서한 구조를 가지는 블록 공중합체 박막을 나노 주기 구조를 가지는 블록 공중합체 박막으로 형성하기 위해서 용매 숙성법(solvent annealing)을 실시한다. 구체적으로, 블록 공중합체의 고분자 사슬의 이동도 향상을 위해 0.3 ml의 chloroform 용매 증기로 포화된 70ml 용기에 블록 공중합체 박막을 위치시키고, 60 $^{\circ}$ C 핫플레이트 위에서 12시간 이상 노출시킨다. 용매 숙성 과정을 거친 블록 공중합체 박막은 기관에 평행한 층상 구조를 가지게 되고, 이러한 용매 숙성 과정을 마친 블록 공중합체 박막은 양성자성 용매에서 구조색을 보인다. 다음, 용매 숙성을 마친 블록 공중합체 박막은 hexane, 1-bromoethane, 1,4-dibromobutane을 혼합한 4차화 용액에 담가 60 $^{\circ}$ C 핫플레이트에서 12시간 이상 4차화 반응(Quaternization)을 진행시킨다. 이 과정을 통해서 층상 구조의 블록공중합체 박막의 P2VP 블록의 질소가 양전하를 띄게 되고, 극성 용매에 대하여 선택적인 팽윤이 가능하게 하는 것이다. 이러한 4차화 반응에서 상기 4차화 용액 내 1-bromoethane과 1,4-dibromobutane의 비율에 따라 팽윤 정도가 조절되기 때문에, 이를 통해 초기 광자 결정 박막의 광 밴드갭을 결정할 수 있다. 도 4는 스핀 코팅법을 사용하여 블록 공중합체 박막을 형성하는 단계로서, 블록 공중합체 용액 제조-스핀 코팅법을 통한 박막 제조-용매 숙성을 통한 층상 구조 형성-4차화 반응을 포함하는 단계를 개략적으로 도시한다. 도 4를 참고하면, 4차화 반응에서 사용되는 1,4-dibromobutane을 사용하여 층상 구조 중의 P2VP블록 간의 가교를 제어함으로써 팽윤 정도가 조절되는 것을 알 수 있다. 보다 구체적으로 4차원 용액 내 1,4-dibromobutane이 광자결정의 광 밴드갭을 조절하는 것을 확인하기 위해 도 5를 참고한다. 도 5는 4차원 용액 내 1,4-dibromobutane의 농도에 대응하는 파장값을 나타낸다. 도 5를 참고하면, 1,4-dibromobutane의 농도가 0.4 몰분율인 지점에서 저지대(stopband)를 가지고, 이 결과로부터 블록 공중합체 박막이 해당 범위에서 빛을 반사시키고 투과시키지 못하는 것을 알 수 있다. 따라서, 블록 공중합체 박막의 광 밴드갭은 4차원 용액 내 1,4-dibromobutane의 농도에 의해서도 제어될 수 있는 것이 확인된다. 또한, 본 발명의 블록 공중합체 박막을 고상형 블록 공중합체 광자 결정으로 형성하고, 블록 공중합체 박막이 보다 다양한 가시광 영역의 광 밴드갭을 가지도록 하기 위하여, 상기 블록 공중합체 박막 내 광자결정을 가지는 블록 공중합체 상에 복합 고분자 전해질을 배치한다. 상기 복합 고분자 전해질을 구성하기 위하여 PVDF-TrFE-CFE(poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) 모체 및 LiTFSI 전해질 염을 준비한다. 비제한적인 예로서, 상기 복합 고분자 전해질 내 포함되는 고분자는 상기 PVDF-TrFE-CFE는 500 kg/mol 분자량과 127 $^{\circ}$ C 녹는점을 가지며, 상기 복합 고분자 전해질 내 포함되는 전해질 염은 234~238 $^{\circ}$ C의 녹는점을 가진다. 상기 고분자 전해질 층을 구성하는 이온성 액체(ionic liquid)에 의해 블록 공중합체의 4차원 처리된 고분자 블록이 선택적으로 팽윤하고, 이 공정에 의해 보다 다양하고 명확한 가시광 영역의 광 밴드갭이 형성될 수 있다.

[0049]

상술한 제조 방법을 통해 제조된 PS-b-P2VP 블록 공중합체 광자결정 박막의 단면 나노 구조는 도 6을 참고한다. 도 6은 블록 공중합체 광자 결정 박막의 단면 나노 구조를 나타내는 TEM 이미지이고, 이러한 블록 공중합체 박막의 단면 이미지를 통해 혼합 블록공중합체 박막의 나노 구조와 그 주기를 알 수 있다. 도 6은 블록 공중합체의 층상 구조 확인을 위해 요오드로 P2VP 블록을 염색시켜 촬영한 이미지이며, JEOL사의 JEM-F200 TEM을 사용하여 촬영하였다. 다음, 도 7은 상기 블록 공중합체 광자 결정 박막의 단면 나노 구조를 나타내는 SEM 이미지이며, JEOL사의 JSM-7001F Field-Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM)을 사용하여 촬영하였다. 도 7을 참고하면, PS-b-P2VP 광자결정 박막의 표면 구조와 단면 층상 구조를 관찰할 수 있으며, 블록 공중합체 박막의 표면 이미지를 통해 박막에 존재하는 결함과 거칠기를 확인할 수 있다. 도 6 및 도 7을 참고하여, PS-b-P2VP 블록 공중합체 박막의 미세 구조를 설명하면, 상기 블록 공중합체 박막은 PS블록과 P2VP블록이 주기적으로 반복되는 층상 구조의 광자결정을 가진다. 보다 상세하게는, 상기 블록 공중합체 박막은 PS블록과 P2VP블록의 표면 에너지 차이로 인하여 가장 아래층은 P2VP블록이 배치되고, 가장 위층은 PS블록이 배치되는 구조를 가지며, 박막 내에 존재하는 PS블록과 P2VP블록은 각각 13개 정도인 것을 알 수 있다. 상기 블록 공중합체 박막의 두께는 약 800nm 이지만, 본 발명의 블록 공중합체 박막의 두께는 당업자가 요구되는 특성이나 제조환경에 따라 그 두께를 변경할 수 있는 것은 물론이다. 이러한 블록 공중합체 박막은 특정 유기 용매에 의해 P2VP블록의 선택적인 팽윤을 일으킬 수 있고, P2VP블록의 선택적인 팽윤은 층상구조의 주기와, 굴절률 차이를 야기하여 가시광 영역의 광 밴드갭을 형성한다. 또한, 블록 공중합체 박막이 서로 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체를 포함하기 때문에 단일의 분자량을 가지는 블록 공중합체 박막에 비해 층상 구조의 나노 주기가 보다 다양해질 수 있으며, 결과적으로 가시광 전영역에 걸친 다양한 광 밴드갭을 구현할 수 있다.

[0050]

P2VP블록의 팽윤 정도가 클수록 나노 구조 주기는 커지며, P2VP블록의 굴절률은 감소하고, 그 결과, 광 밴드갭에 해당하는 파장을 증가시킬 수 있다. 이러한 P2VP블록 선택적 팽윤 정도는 유기 용매의 종류, P2VP블록의 가

교 결합의 정도에 따라 조절될 수 있다. 이와 관련하여, 상기 P2VP블록의 가교 결합은 4차화 반응에 사용되는 용액 내 1,4-dibromobutane에 의해 발생하고, 4차화 반응에 사용되는 용액의 1,4-dibromobutane의 비율에 따라 P2VP블록의 가교 결합 정도가 결정되고, 그 결과, P2VP블록의 팽윤 정도가 결정되어 광 밴드갭이 결정되는 것이다. 구체적으로, 도 8을 참고하면, 특정 파장에서 발생하는 반사를 측정함으로써, 용액 내 1,4-dibromobutane의 몰분율에 따라 박막의 광 밴드갭 및 그에 따라 발현되는 구조색이 변화하는 것을 알 수 있다.

[0051] 한편, 본 발명의 블록 공중합체 박막은 서로 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체를 혼합하여 보다 다양한 구조색을 도출할 수 있고, 도 9는 서로 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체의 혼합에 따라 블록 공중합체의 구조색이 변화하는 매커니즘을 나타내는 개략적인 모식도이다. 도 9를 참고하면, 큰 분자량을 가지는 블록 공중합체 박막은 붉은 색의 구조색을 발현하고, 작은 분자량을 가지는 블록 공중합체 박막은 푸른 색의 구조색을 발현하는 경우, 붉은 색의 구조색을 발현하는 큰 분자량의 블록 공중합체와 푸른 색의 구조색을 발현하는 작은 분자량의 블록 공중합체를 혼합하면 붉은 색과 푸른 색과는 상이한 녹색의 구조색을 발현하는 신규의 블록 공중합체 박막이 형성되는 것이 확인된다. 도 9에 개략적으로 도시된 매커니즘을 보다 명확하게 분석하기 위하여 도 10을 참고한다. 도 10은 자외 및 가시선 분광분석법(UV-Visible Spectrophotometer)을 통해 블록 공중합체 박막이 특정 파장에서 발생하는 반사를 측정한 것이다. 도 10은 80kg/mol의 저분자량을 가지는 블록 공중합체 및 230kg/mol의 고분자량을 가지는 블록 공중합체를 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, 0:10의 질량 비율로 혼합한 용액으로 블록 공중합체 박막을 제조한 후, 특정 파장에서 발생하는 반사를 측정한 것이다. 이 경우, 상기 블록 공중합체 박막을 제조하는 구체적인 방법은 제한되지 않으나, 비제한적인 예로서 스프레이 코팅 기법을 활용하여 박막을 제조할 수 있다. 이 후, 형성된 박막 내 특정 블록만을 선택적으로 팽윤시키기 위하여, 4차화 반응 용액을 이용하여 4차화 반응을 진행하며, 비제한적인 예로서 상기 4차화 반응 용액 내 1,4-dibromobutane의 몰분율을 0.2로 조절할 수 있다. 도 10을 참고하면, 서로 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체 내 고분자량 블록 공중합체와 저분자량 블록 공중합체 간의 혼합 비율을 상이하게 할 경우, 각각의 블록 공중합체 혼합 박막이 387nm, 406nm, 446nm, 474nm, 465nm, 566nm, 622nm, 634nm, 707nm, 730nm 및 764nm에 해당하는 파장의 빛을 반사시킨다. 이러한 결과로부터 상이한 분자량을 갖는 블록 공중합체를 혼합하는 것에 의해 블록 공중합체 박막의 구조색을 다양하게 변화시킬 수 있는 것이 확인된다. 이와 관련하여, 본 발명의 블록 공중합체 박막은 80kg/mol 저분자량을 가지는 PS-b-P2VP와 230kg/mol 고분자량을 가지는 PS-b-P2VP를 혼합한 경우 뿐만 아니라, 80kg/mol 저분자량을 가지는 PS-b-P2VP와 125kg/mol 고분자량을 가지는 PS-b-P2VP를 가지는 블록 공중합체 혼합 박막(도 11 참조)이나, 125kg/mol 저분자량을 가지는 PS-b-P2VP와 230kg/mol 고분자량을 가지는 PS-b-P2VP를 가지는 블록 공중합체 혼합 박막(도 12 참조)의 경우에도 박막의 광 밴드갭을 변화시킬 수 있는 범용성을 가진다.

[0052] 다음, 도 13은 PS-b-P2VP 블록 공중합체 혼합 박막의 나노 구조를 나타내는 TEM 이미지이며, 설명의 편의를 위하여 층상 구조의 주기를 화살표로 표시하였다. 도 13을 참고하면, 80kg/mol 저분자량을 가지는 블록 공중합체 박막의 층상 구조의 주기는 46nm 이고, 230kg/mol 고분자량을 가지는 블록 공중합체 박막의 층상 구조의 주기는 91nm 이다. 반면, 상기 저분자량을 가지는 블록 공중합체 및 상기 고분자량을 가지는 블록 공중합체를 1:1 질량비로 혼합한 블록 공중합체 혼합 박막의 나노 주기는 그 사이의 값인 58nm로 변화한다. 이로부터, 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체를 혼합함으로써, 블록 공중합체 박막의 나노 구조를 제어하고, 광 밴드갭을 제어할 수 있는 것을 확인할 수 있다.

[0053] 한편, 블록 공중합체 박막의 광 밴드갭을 확인하기 위해서는 P2VP 블록의 선택적인 팽윤이 선행되어야 하며, P(VDF-TrFE-CFE) 고분자와 LiTFSI 전해질 염으로 이루어진 복합 고분자 전해질 층이 상기 선택적인 팽윤을 야기시킬 수 있다. 상기 고분자 전해질층을 블록 공중합체 박막의 표면 상에 코팅하는 것에 의해 상기 선택적인 팽윤이 야기된다.

[0054] 한편, 본 발명의 일 예에 따른 블록 공중합체 박막을 기재 상에 형성하는 방법은 비제한적인 예로 스핀 코팅 혹은 스프레이 코팅일 수 있다. 이와 관련하여, 스핀 코팅은 블록 공중합체 박막 형성시 일반적으로 사용되는 기법이지만, 기재 상의 특정 부분에만 박막을 형성할 수 없거나, 스핀 코팅에 의해 형성되는 박막의 모양을 제어하지 못한다는 문제점이 있을 수 있다. 이를 위해, 본 발명의 비제한적인 예로는 스핀 코팅 대신에 스프레이 코팅, 잉크젯 프린팅과 같은 다양한 프린팅 기법을 사용하여 블록 공중합체 혼합 박막을 제조할 수 있다. 이와 관련하여, 도 14는 스프레이 코팅 방법을 사용하여 블록 공중합체 박막을 형성하는 공정을 개략적으로 나타내는 그림이며, 도 14에 보여지는 바와 같이, 블록 공중합체 혼합 용액을 스프레이 코팅 방법을 이용하여 블록 공중합체 박막으로 형성하고, 이어서 용매 숙성 및 4차화 반응을 거치며 층상 구조를 가지는 광자결정 박막이 되도

록 하는 것이다.

[0055] 다음, 도 15는 자외 및 가시선 분광분석법(UV-Visible Spectrophotometer)을 통해 블록 공중합체 박막이 특정 파장에서 발생하는 반사를 측정된 것이다. 도 15를 참고하면, 블록 공중합체 박막의 광 밴드갭을 확인할 수 있고, 구체적으로 상기 박막은 382nm 내지 407nm의 파장 범위 내에서 최대 반사율을 보인다. 이러한 블록 공중합체 박막의 반사율은 스프레이 코팅 횟수를 증가시킬수록 더 높은 반사율을 가지는 경향을 보이며, 구체적으로 8회 이상 스프레이 코팅된 박막의 경우 최대 62%의 높은 반사율을 가지는 것을 알 수 있다. 이는, 스핀 코팅 기법에 의해 제작된 블록 공중합체 박막이 대략 51%의 반사율을 보이는 것과 구별된다. 이는 스프레이 코팅을 통해 형성된 박막의 경우, 스프레이 코팅 횟수의 증가에 따라 보다 블록 공중합체 박막이 더 많은 블록을 형성하기 때문인 것으로 예상된다. 보다 구체적으로, 도 16을 참고하면, 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체의 혼합에 의해 광 밴드갭이 조절되는 것이 확인된다. 도 16은 80kg/mol의 저분자량 블록 공중합체 및 125kg/mol의 고분자량 블록 공중합체를 1:0, 2:1, 1:1, 1:2, 0:1의 질량 비율로 혼합한 용액을 스프레이 코팅을 통해 박막으로 형성하고 그 구조색을 정성적으로 확인한 사진이다. 구조색을 확인하기 위해, 블록 공중합체 혼합 박막을 10회 코팅하고 에탄올에 의한 선택적 팽윤을 야기시킨다. 도 16을 참고하면, 저분자량 블록 공중합체를 포함하는 박막은 푸른색의 구조색을 가지고, 상기 저분자량 블록 공중합체에 고분자량 블록 공중합체의 함량비를 증가시킬수록 긴 파장의 반사를 가지는 구조색을 발현시킨다. 마찬가지로, 도 17은 80kg/mol의 저분자량 블록 공중합체 및 230kg/mol의 고분자량 블록 공중합체를 1:0, 2:1, 1:1, 1:2, 0:1의 질량 비율로 혼합한 용액을 스프레이 코팅을 통해 박막으로 형성하고 그 구조색을 정성적으로 확인한 사진이다. 도 17도 도 16과 마찬가지로, 저분자량 블록 공중합체를 포함하는 박막이 푸른색의 구조색을 가지는 반면, 상기 저분자량 블록 공중합체에 고분자량 블록 공중합체의 함량비를 증가시킬수록 긴 파장의 반사를 가지는 구조색을 발현시킨다.

[0057] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 블록 공중합체 박막은 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체를 포함하는 블록 공중합체 혼합 용액을 스프레이 코팅하는 것 뿐만 아니라, 분자량이 서로 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체 용액의 각각에 대하여 스프레이 코팅을 번갈아 수행하는 것에 의해서도 박막의 광 밴드갭이 제어될 수 있다. 이와 관련하여, 도 18은 80kg/mol 저분자량 블록 공중합체를 포함하는 용액과 230kg/mol 고분자량 블록 공중합체를 포함하는 용액 각각의 스프레이 코팅 횟수를 2:1, 2:2, 2:3의 비율을 가지도록 하여 제조된 박막에 대하여 자외 및 가시선 분광분석법(UV-Visible Spectrophotometer)을 통해 블록 공중합체 혼합 박막이 특정 파장에서 발생하는 반사를 측정된 것이다. 도 18을 참고하면, 저분자량 블록 공중합체 용액과 고분자량 블록 공중합체 용액의 스프레이 코팅 횟수를 2:1로 하는 경우, 566 nm 파장에 해당하는 광 밴드갭을 가지는 블록 공중합체 혼합 박막이 형성되고, 상기 스프레이 코팅 횟수를 2:2로 하는 경우, 664nm 파장에 해당하는 광 밴드갭을 가지는 블록 공중합체 혼합 박막이 형성되고, 상기 스프레이 코팅 횟수를 2:3으로 하는 경우, 825nm 파장에 해당하는 광 밴드갭을 가지는 블록 공중합체 혼합 박막이 형성된다. 이로부터, 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체의 혼합 용액을 스프레이 코팅하는 방법 뿐만 아니라 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체의 각각을 번갈아가며 연속적으로 스프레이 코팅하는 방법에 의해서도 블록 공중합체 박막의 광 밴드갭을 변경할 수 있다는 것이 확인된다.

[0058] 다음, 블록 공중합체 박막을 패터닝(patterning)하는 것과 관련하여, 비제한적인 예로서 이미 형성된 블록 공중합체 박막에 마스크를 이용하여 선택적인 영역에만 블록 공중합체를 스프레이 코팅하는 방법을 고려할 수 있다. 이로부터, 블록 공중합체 박막 내부에 국부적인 구조색 변화를 야기시킬 수가 있는 것이다.

[0060] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 블록 공중합체 박막은 서로 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체의 혼합을 통해 광자결정 박막이 가지는 광 밴드갭을 제어할 수 있다. 구체적으로, 블록 공중합체의 혼합을 통해 열역학적으로 상이한 나노 구조를 가지는 박막을 형성할 수 있게 하고, 상이한 블록 공중합체를 혼합하는 것만으로도 모든 가시광 영역의 구조색을 구현할 수 있고, 나아가 블록 공중합체 박막 내 국부적인 구조색 변경을 통해 블록 공중합체 박막을 패터닝할 수도 있다. 설명의 편의를 위해 대표적인 실시예로 실험한 PS-b-P2VP 블록 공중합체의 경우, 서로 다른 분자량을 가지는 블록 공중합체의 혼합 및 자기 조립 이후, 혼합 블록 공중합체의 나노 구조의 주기가 초기 저분자량의 블록 공중합체 단독의 나노 구조의 주기 및 초기 고분자량의 블록 공중합체 단독의 나노 구조의 주기 사이의 값으로 변경되는 것이 명확히 확인되었다.

[0061] 또한, 상술한 바와 같이, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 블록 공중합체 혼합 박막의 제조 방법에 있어서, 통상적으로 사용되는 스핀 코팅 방법 이외에 스프레이 코팅 방법을 통해 블록 공중합체 혼합 박막을 제조하는 경

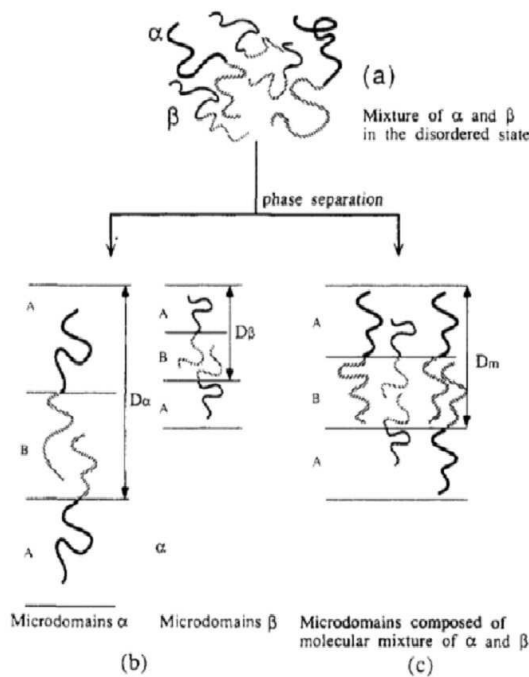
우에도 블록 공중합체 박막의 나노 구조 주기가 변화한다. 상기 블록 공중합체 박막은 블록 공중합체 상에 고상의 복합 고분자 전해질 층을 포함하여, 박막을 유기 용매에 함침하는 공정을 제외할 수 있다. 또한, 스프레이 코팅 방법을 이용하여 블록 공중합체 용액으로부터 박막을 형성할 때, 서로 분자량이 상이한 블록 공중합체를 혼합한 혼합 용액을 스프레이 코팅하는 방식 이외에 서로 분자량이 상이한 블록 공중합체 각각을 용해한 블록 공중합체 용액을 번갈아가며 스프레이 코팅하는 방식에 의해서도 광자결정의 광 밴드갭이 조절될 수 있다.

[0063] 이와 같이, 본 발명에 따른 블록 공중합체 혼합 박막 및 그 제조방법에 의할 경우, 상이한 분자량을 가지는 블록 공중합체를 혼합하는 간단한 방식에 의해 가시광선 파장의 전 영역에 걸쳐 광 밴드갭을 다양하게 조절할 수 있고, 국부적인 패턴을 가지는 구조색을 발현할 수 있다.

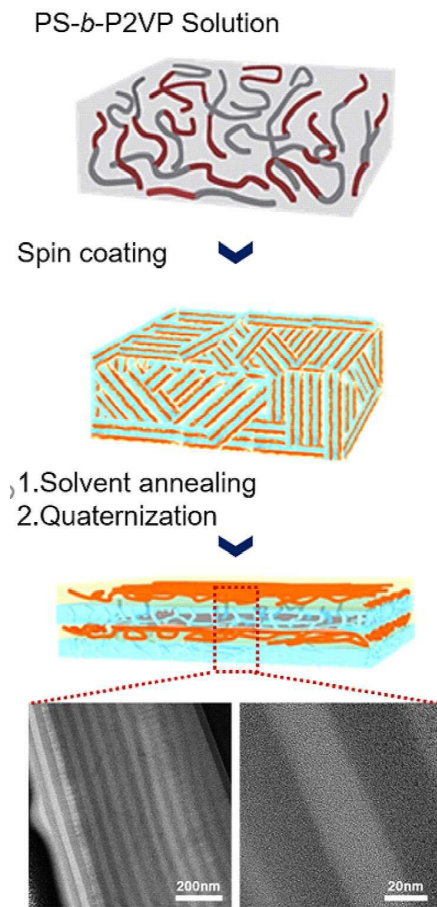
[0065] 이상에서 설명한 본 발명이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

도면

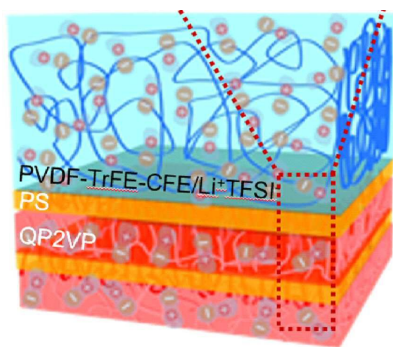
도면1



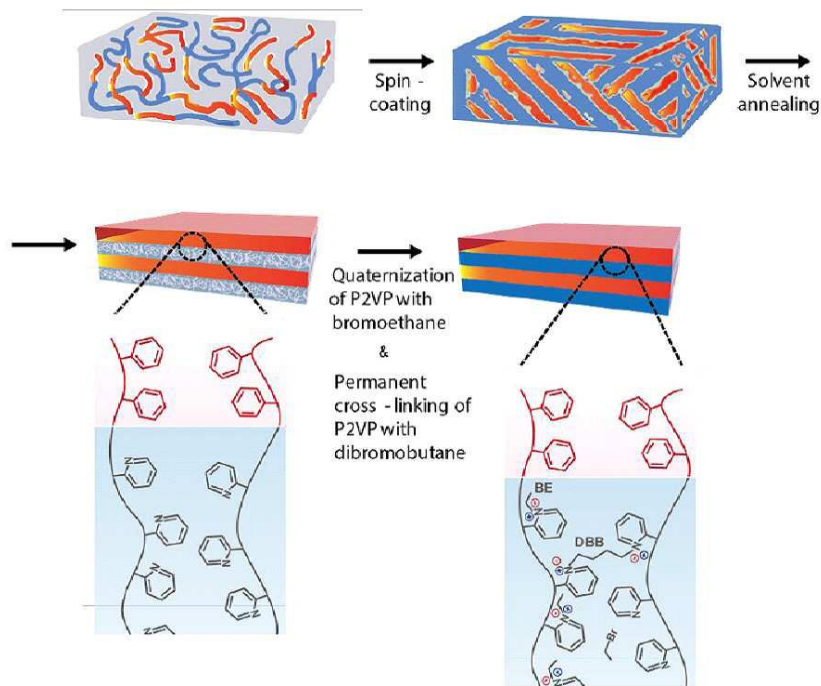
도면2



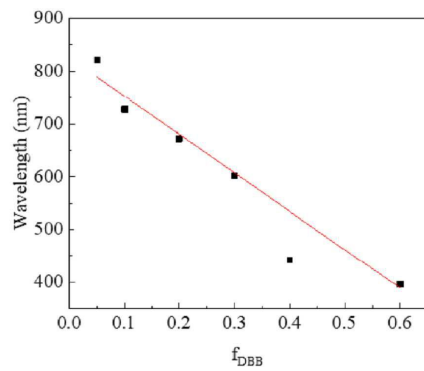
도면3



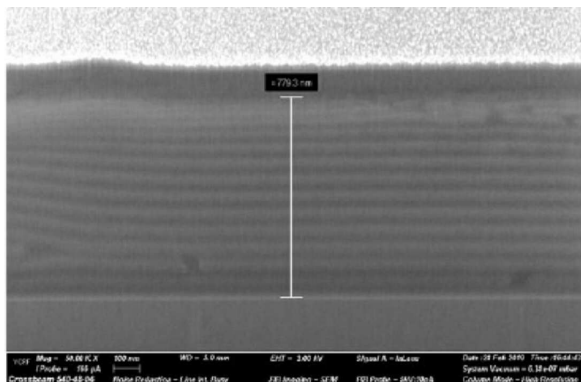
도면4



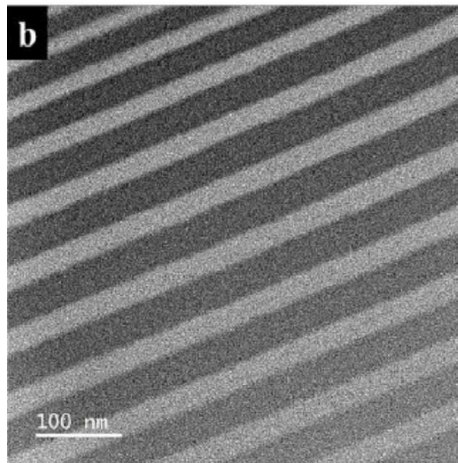
도면5



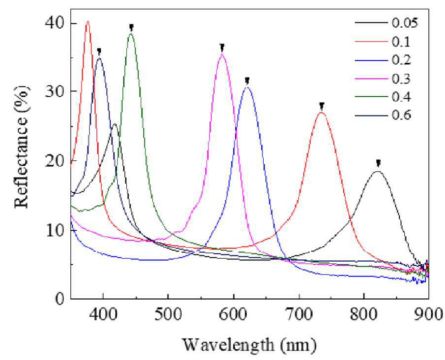
도면6



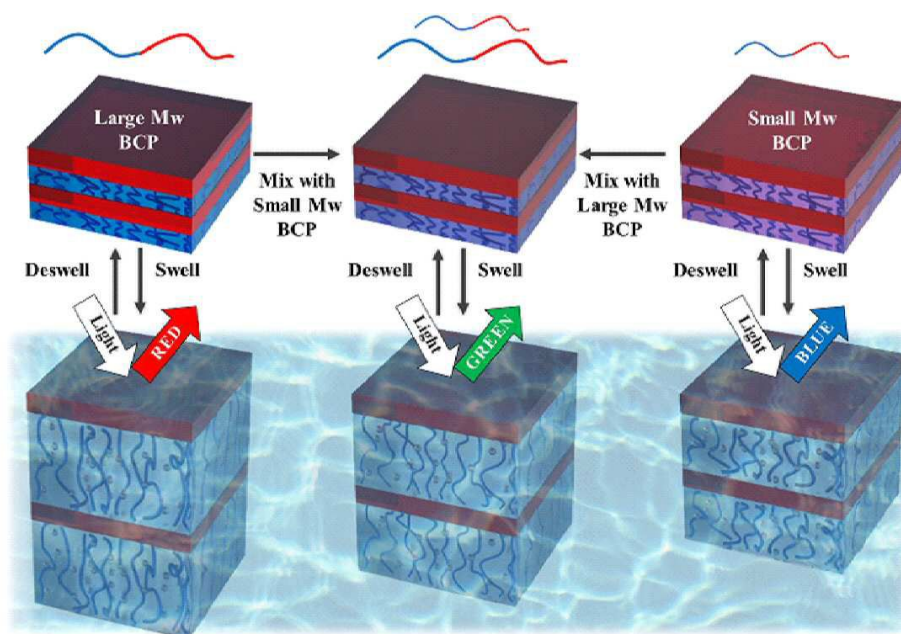
도면7



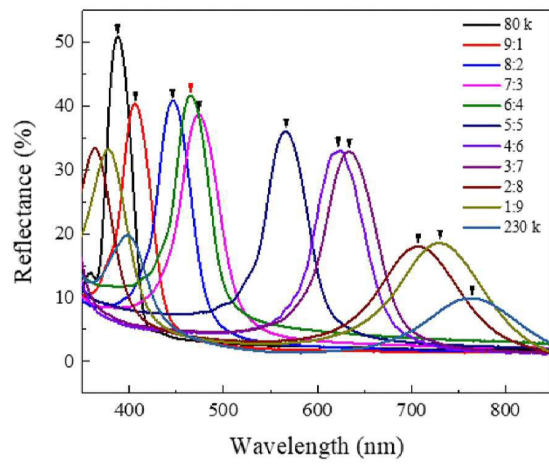
도면8



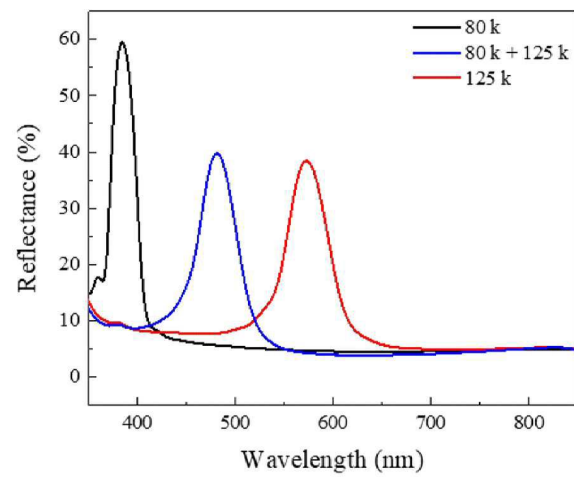
도면9



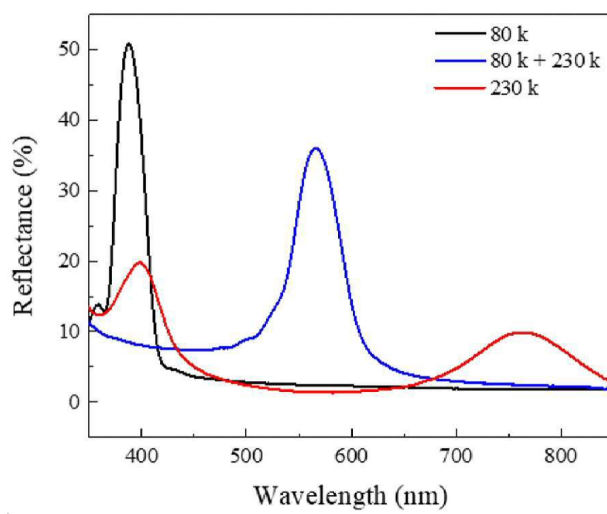
도면10



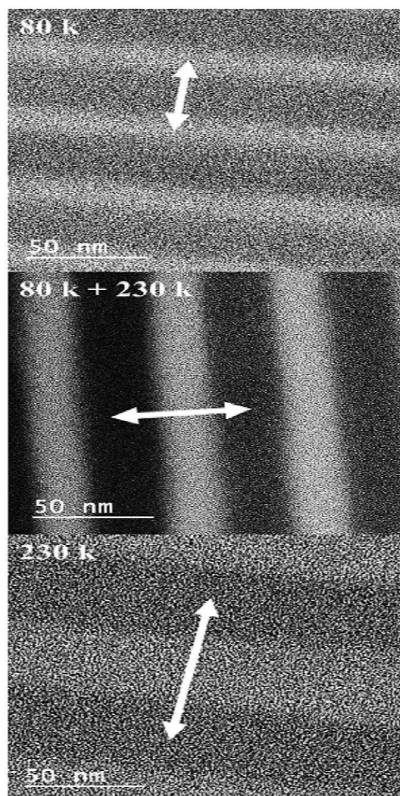
도면11



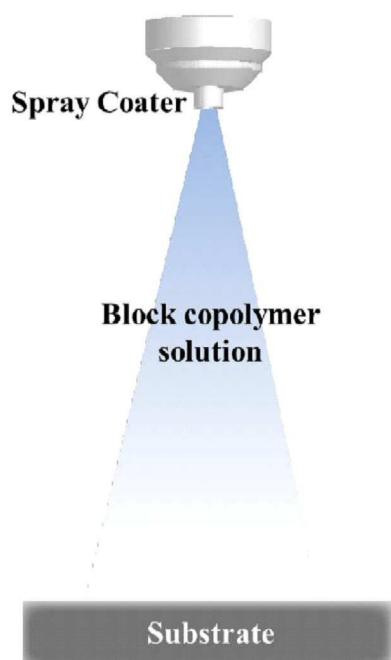
도면12



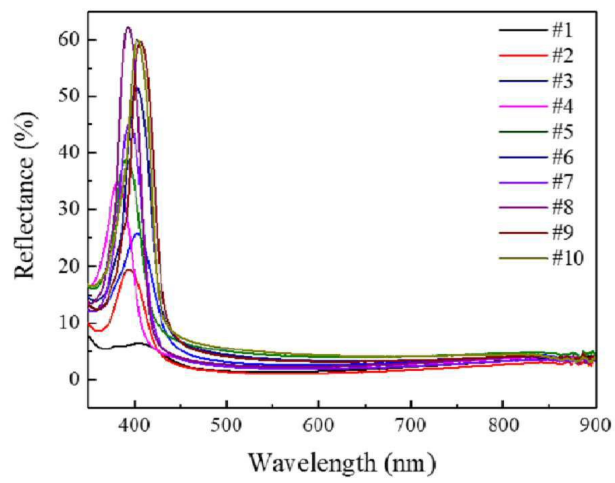
도면13



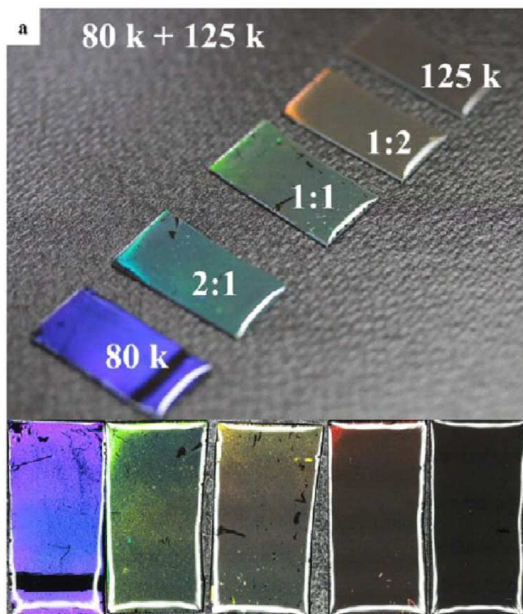
도면14



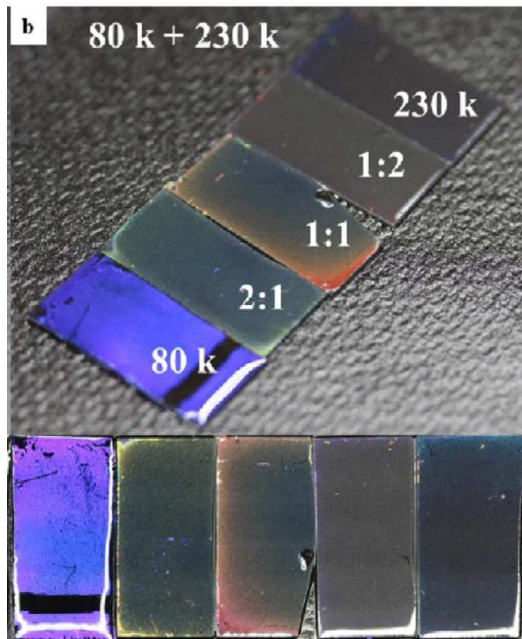
도면15



도면16



도면17



도면18

