



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월05일
(11) 등록번호 10-2212837
(24) 등록일자 2021년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) B29C 41/00 (2006.01)
B29C 41/24 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
G02B 1/10 (2015.01)

(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
B29C 41/003 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0168907

(22) 출원일자 2018년12월26일

심사청구일자 2018년12월26일

(65) 공개번호 10-2020-0079607

(43) 공개일자 2020년07월06일

(56) 선행기술조사문헌

KR101775194 B1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

이원목

서울특별시 강남구 선릉로126길 22, 105동 1102호(삼성동, 롯데캐슬프리미어아파트)

이승주

전라북도 정읍시 학산로 89-71, 204동 107호(상동, 상동휴먼시아2단지)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

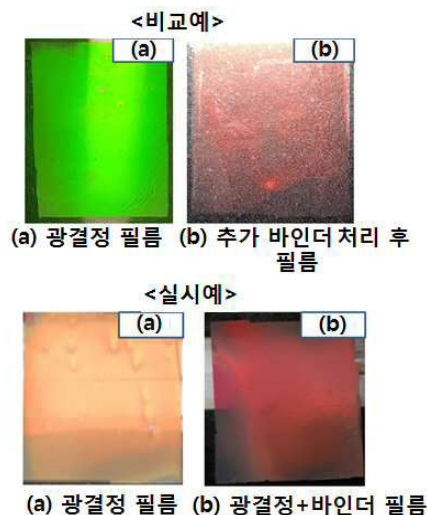
심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 유/무기 하이브리드 광결정 필름 및 이의 제조 방법

(57) 요약

유기 광결정 입자들 사이의 동공(pore)에 무기 바인더 입자가 코팅되어 형성되는 유/무기 하이브리드 광결정 필름, 및 단일 용액 공정을 이용한 상기 광결정 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B29C 41/24 (2013.01)
C08J 3/128 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
G02B 1/04 (2013.01)
G02B 1/10 (2013.01)
C08K 2201/005 (2013.01)
C08K 2201/011 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2010150491 A
 JP2014205759 A
 KR1020110095820 A
 JP2017061664 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415158475
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품산업전문기술개발사업(R&D)
연구과제명	광결정 입자코팅을 통한 색특성 발현과 자정·방오 기능성을 가진 건축용 대면적 유리타일 개발
기여율	1/1
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2018.04.01 ~ 2019.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 유기 광결정 입자-함유 용액을 무기 바인더 입자의 전구체 졸 용액과 혼합한 용액을 기체에 코팅하는 단계; 및

(b) 상기 코팅된 기체를 건조한 후 경화시켜 유/무기 하이브리드 광결정 필름을 획득하는 단계

를 포함하는, 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 제조 방법으로서,

상기 광결정 필름은, 상기 유기 광결정 입자들 사이의 동공(pore)에 상기 무기 바인더 입자가 코팅되어 형성되는 것이고,

상기 무기 바인더 입자의 전구체 졸 용액은 상기 무기 바인더 입자의 전구체 10 내지 40 중량부, 및 물과 알코올의 혼합 용매 60 내지 90 중량부를 포함하는 것이고,

상기 혼합 용매에서 상기 물과 알코올의 중량비는 0 내지 80: 0 내지 30인 것이고, 다만, 상기 물과 알코올의 중량비에서 둘 다 0인 경우는 제외하는 것인,

유/무기 하이브리드 광결정 필름의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기 광결정 입자-함유 용액은 10 중량부 내지 30 중량부의 유기 광결정 입자 및 70 중량부 내지 90 중량부의 용매를 포함하는 것인, 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 유기 광결정 입자는 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 무기 바인더 입자는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 이산화바나듐 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 제조 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 유기 광결정 입자-함유 용액과 상기 무기 바인더 입자의 전구체 졸 용액의 혼합 부피비는 1:9 내지 9:1인

것인, 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 유기 광결정 입자의 평균 크기는 100 nm 이상이고,

상기 무기 바인더 입자의 평균 크기는 1 nm 내지 30 nm인 것인, 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 유기 광결정 입자들 사이의 동공(pore)에 무기 바인더 입자가 코팅되어 형성되는 유/무기 하이브리드 광결정 필름, 및 단일 용액 공정을 이용한 상기 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 차세대 디스플레이에서 광결정(photonic crystal)의 원리를 이용하여 색가변을 구현하는 광결정 소자에 대한 연구가 활발하다. 여기서 광결정이란 규칙적으로 배열된 미세 구조에 의해 입사되는 광 중 특정한 파장 범위의 광만을 반사하고 나머지 파장 범위의 광은 투과시킴으로써, 특정한 파장 범위에 해당하는 색을 띠는 성질을 갖는 물질 혹은 결정을 의미한다.

[0003] 상기 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 1 차원 구조, 평면을 따라 이동하는 2 차원 구조, 또는 물질 전체를 통해 모든 방향으로 자유롭게 이동하는 3 차원 구조로 구현될 수 있고, 광밴드갭 조절을 통한 광학적 특성의 제어가 용이하여 다양한 분야에 적용 가능하다. 예를 들어, 광결정은 광결정 섬유, 발광소자, 광기전소자, 광결정 센서, 반도체 레이저 등 광학 소자에 응용될 수 있다.

[0004] 액상 광결정을 이용한 디스플레이는, 전기장에 빠르게 반응하고 풀 컬러(full color)를 구현하며 플렉서블 디스플레이에 적용가능하기 때문에 각광받고 있지만, 부수적인 문제점들이 해결되지 않았고, 비교적 간단한 광결정 제조 방법과 전기장에서도 안정한 분산 용매가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은, 유기 광결정 입자들 사이의 동공(pore)에 무기 바인더 입자가 코팅되어 형성되는 유/무기 하이브리드 광결정 필름, 및 단일 용액 공정을 이용한 상기 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 제조 방법을 제공하고자 한

다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, (a) 유기 광결정 입자-함유 용액을 무기 바인더 입자의 전구체 졸 용액과 혼합한 용액을 기재에 코팅하는 단계; 및 (b) 상기 코팅된 기재를 건조한 후 경화시켜 유/무기 하이브리드 광결정 필름을 수득하는 단계를 포함하는, 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 제조 방법으로서, 상기 광결정 필름은, 상기 유기 광결정 입자들 사이의 동공(pore)에 상기 무기 바인더 입자가 코팅되어 형성되는 것인, 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 유기 광결정 입자들 사이의 동공(pore)에 무기 바인더 입자가 코팅되어 형성되며, 본원의 제 1 측면의 방법에 의해 제조되는, 유/무기 하이브리드 광결정 필름을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원의 구현예들에 따르면, 유기 광결정 입자-함유 용액을 무기 바인더 입자의 전구체 졸 용액과 혼합하여 기재에 코팅하는 단일 용액 공정에 의하여 빠른 시간 내에 대면적의 유/무기 하이브리드 광결정 필름을 형성할 수 있다.

[0010] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 단일 용액 공정(일액형 용액 공정)으로 형성된 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 반사율은 두 단계 용액 공정(이액형 용액 공정)으로 형성된 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 반사율보다 현저히 높다.

[0011] 본원의 구현예들에 따르면, 유기 광결정 입자와 무기 바인더 입자의 두께를 비슷하게 제작이 가능하며, 이로 인해 이액형 공정보다 형성된 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 선명한 색을 가지며, 반사율 또한 향상시킬 수 있다.

[0012] 본원의 구현예들에 따르면, 유/무기 하이브리드 광결정 필름은 상기 유기 광결정 입자-함유 용액 및 상기 무기 바인더 입자의 전구체 졸 용액 각각의 용매 성분 및 조성과 농도 범위를 특정하고, 상기 두 용액의 특정 혼합 부피비를 이용하여 단일 용액 공정(일액형 용액 공정)으로 형성됨으로써 균일하고 강한 반사색을 나타낼 수 있어 색 특성이 현저히 향상될 수 있다.

[0013] 본원의 구현예들에 따르면, 단일 용액 공정으로 형성된 상기 유/무기 하이브리드 광결정 필름은 상기 유기 광결정 입자 및 무기 바인더 입자를 모두 포함하므로 높은 내구성 및 내광성을 가질 수 있다.

[0014] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 무기 바인더 입자에 TiO₂ 입자를 첨가하면, 내구성 및 내광성 뿐만 아니라, 자정·방오성의 특징을 가질 수 있고, 상기 유기 광결정 입자의 색 특성을 발현하는 필름을 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은, 이액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 반사색과 일액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 반사색을 비교한 이미지이다.

도 2는, 이액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[비교예 (b)]과 일액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[실시예 (b)]의 표면을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 3은, 이액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[비교예 (b)]과 일액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[실시예 (b)]의 단면을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 4는, 이액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[비교예 (b)]의 코팅후 측정된 반사율과 일액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[실시예 (b)]의 코팅 후 반사율 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수

있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 제한되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결” 되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결” 되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결” 되어 있는 경우도 포함한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0023] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현에 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현에 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 제 1 측면은, (a) 유기 광결정 입자-함유 용액을 무기 바인더 입자의 전구체 졸 용액과 혼합한 용액을 기재에 코팅하는 단계; 및 (b) 상기 코팅된 기재를 건조한 후 경화시켜 유/무기 하이브리드 광결정 필름을 수득하는 단계를 포함하는, 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 제조 방법으로서, 상기 광결정 필름은, 상기 유기 광결정 입자들 사이의 동공(pore)에 상기 무기 바인더 입자가 코팅되어 형성되는 것인, 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 광결정 입자-함유 용액은 약 10 중량부 내지 약 30 중량부의 유기 광결정 입자 및 약 70 중량부 내지 약 90 중량부의 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 용매는 물, 에탄올, 메탄올, 이소프로판올, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 용매를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 광결정 입자는 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무기 바인더 입자는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 이산화바나듐 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무기 바인더 입자의 전구체 졸 용액은 상기 무기 바인더 입자의 전구체 약 10 내지 약 40 중량부, 및 물과 알코올의 혼합 용매 약 60 내지 약 90 중량부를 포함하는 것이고, 상기 혼합 용매에서 상기 물과 알코올의 중량비는 약 0 내지 약 80: 약 0 내지 약 30인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다만, 상기 물과 알코올의 중량비에서 둘 다 0인 경우는 제외한다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 광결정 입자는 나노 사이즈 내지 마이크로 사이즈를 갖고, 상기 무기 바인더 입자는 나노 사이즈를 갖는 구형의 입자로, 추후 상기 유기 광결정 입자들의 배열에 따라 1, 2 또는 3 차원의 광결정 구조를 형성하는 것일 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 광결정 입자의 평균 크기는 약 100 nm 이상이고, 상기 무기 바인더 입자의 평균 크기는 약 1 nm 내지 약 30 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 유기 광결정 입자의 평균 크기는 약 100 nm 이상, 약 100 nm 내지 약 10 μm, 약 100 nm 내지 약 8 μm, 약 100 nm 내지 약 6 μm, 약 100 nm 내지 약 4 μm, 약 100 nm 내지 약 2 μm, 약 400 nm 내지 약 10 μm, 약 400 nm 내

지 약 8 μm , 약 400 nm 내지 약 6 μm , 약 400 nm 내지 약 4 μm , 약 400 nm 내지 약 2 μm , 약 700 nm 내지 약 10 μm , 약 700 nm 내지 약 8 μm , 약 700 nm 내지 약 6 μm , 약 700 nm 내지 약 4 μm , 또는 약 700 nm 내지 약 2 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 여기에서, 상기 유기 광결정 입자의 평균 크기는 상기 무기 바인더 입자의 평균 크기보다 커야 한다.

- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무기 바인더 입자는 고형분을 형성하는 것으로, 최종 구조에서 상기 유기 광결정 입자들 사이의 동공에 분산되어 위치할 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 광결정 입자들과 상기 무기 바인더 입자가 서로 상이한 광굴절률을 갖는 것일 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무기 바인더 입자는 실리카일 수 있으며, 알킬-(메틸-, 페닐-, 글라이시독시-, 메타크릴록시- 등)이 표면 처리되어 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무기 바인더 입자를 형성하는 방법으로는, 금속 산화물 전구체로부터 졸-겔(sol-gel)법에 의하여 생성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무기 바인더 입자의 졸 용액의 용매는, 친수성 용매, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 광결정 입자-함유 용액과 상기 무기 바인더 입자의 전구체 졸 용액의 혼합 부피비는 약 1:9 내지 약 9:1일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 유기 광결정 입자-함유 용액과 상기 무기 바인더 입자의 전구체 졸 용액의 혼합 부피비는 약 1:9 내지 약 9:1, 약 1:6 내지 약 6:1, 또는 약 1:3 내지 약 3:1일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 경화는 약 80 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 경화는 약 80 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 100 $^{\circ}\text{C}$, 약 80 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 95 $^{\circ}\text{C}$, 약 80 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 90 $^{\circ}\text{C}$, 약 80 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 85 $^{\circ}\text{C}$, 약 85 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 100 $^{\circ}\text{C}$, 약 85 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 95 $^{\circ}\text{C}$, 약 85 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 90 $^{\circ}\text{C}$, 약 90 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 100 $^{\circ}\text{C}$, 또는 약 90 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 95 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단일 용액 공정(일액형 용액 공정)으로 형성된 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 반사율은 두 단계 용액 공정(이액형 용액 공정)으로 형성된 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 반사율보다 현저히 더 높다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단일 용액 공정으로 코팅 시 상기 무기 바인더 입자의 전구체 졸 용액은 물과 알코올의 특성 비율 범위의 혼합 용매를 포함하고, 상기 유기 광결정 입자-함유 용액의 용매는 물을 사용한다. 상기 유기 광결정 입자-함유 용액 및 상기 무기 바인더 입자의 전구체 졸 용액 각각의 농도 범위를 특정하고, 상기 두 용액의 혼합 부피비를 적절한 비율을 기준으로 특정한다. 이에 따라, 상기 유/무기 하이브리드 광결정 필름은 균일하고 강한 반사색을 나타낼 수 있다.
- [0042] 본원의 제 2 측면은, 유기 광결정 입자들 사이의 동공(pore)에 무기 바인더 입자가 코팅되어 형성되는, 유/무기 하이브리드 광결정 필름을 제공한다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유/무기 하이브리드 광결정 필름은 본원의 제 1 측면에 따른 방법으로 제조되는 것일 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 광결정 입자들과 상기 무기 바인더 입자가 서로 상이한 광굴절률을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 광결정 입자의 평균 크기는 약 100 nm 이상이고, 상기 무기 바인더 입자의 평균 크기는 약 1 nm 내지 약 30 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 유기 광결정 입자의 평균 크기는 약 100 nm 이상, 약 100 nm 내지 약 10 μm , 약 100 nm 내지 약 8 μm , 약 100 nm 내지 약 6 μm , 약 100 nm 내지 약 4 μm , 약 100 nm 내지 약 2 μm , 약 400 nm 내지 약 10 μm , 약 400 nm 내지 약 8 μm , 약 400 nm 내지 약 6 μm , 약 400 nm 내지 약 4 μm , 약 400 nm 내지 약 2 μm , 약 700 nm 내지 약 10 μm , 약 700 nm 내지 약 8 μm , 약 700 nm 내지 약 6 μm , 약 700 nm 내지 약 4 μm , 또는 약 700 nm 내지 약 2 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 여기에서, 상기 유기 광결정 입자의 평균 크기는 상기 무기 바인더 입자의 평균 크기보다 커야 한다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 두께는 약 5 μm 내지 약 30 μm인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 두께는 약 5 μm 내지 약 30 μm, 약 5 μm 내지 약 20 μm, 약 5 μm 내지 약 10 μm, 약 15 μm 내지 약 30 μm, 또는 약 15 μm 내지 약 20 μm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단일 용액 공정으로 코팅 시 상기 무기 바인더 입자의 전구체 졸 용액은 물과 알코올의 특성 비율 범위의 혼합 용매를 포함하고, 상기 유기 광결정 입자-함유 용액의 용매는 물을 사용한다. 상기 유기 광결정 입자-함유 용액 및 상기 무기 바인더 입자의 전구체 졸 용액 각각의 농도 범위를 특정하고, 상기 두 용액의 혼합 부피비를 적절한 비율을 기준으로 특정한다. 이에 따라, 상기 유/무기 하이브리드 광결정 필름은 균일하고 강한 반사색을 나타낼 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단일 용액 공정(일액형 용액 공정)으로 형성된 상기 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 반사율은 두 단계 용액 공정(이액형 용액 공정)으로 형성된 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 반사율보다 현저히 더 높다.

[0050] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0052] **[실시예]**

[0053] <유/무기 하이브리드 광결정 필름의 제조 방법>

[0054] 폴리스타이렌(18 wt%, 물 용매 82 wt%) 유기 광결정 입자와 무기 바인더 입자의 전구체 졸로서 실리카 졸 20 wt% (실리카 입자로 환산 계산), 물 50 wt%, 및 알코올 30 wt%의 혼합 용액을 3 : 1 부피비로 혼합하여 용액을 제조한 후, 상기 혼합한 용액을 바(bar) 코팅법을 이용하여 기체에 단일 용액 공정(일액형 용액 공정)으로 코팅하고, 상기 코팅된 기체를 상온에서 건조한 후 90℃에서 경화시켜 유/무기 하이브리드 광결정 필름을 형성하였다.

[0055] 상기 형성된 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 두께는 10 μm이었다. 위의 두께는 필름이 박리되지 않고, 최종 구조에서 우수한 색의 선명도를 발휘할 수 있는 조건이다.

[0056] 비교예로서, 폴리스타이렌 및 용매로 이루어진 광결정 분산액을 기체에 바 코팅법을 이용하여 유/무기 하이브리드 광결정 필름을 형성하고, 그 후 형성된 상기 유/무기 하이브리드 광결정 필름에 무기 바인더 용액을 플로우 코팅한 후 건조하여 두 단계 용액 공정(이액형 용액 공정)으로 유/무기 하이브리드 광결정 필름을 형성하였다.

[0057] 도 1은, 이액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 바인더 처리 전 [비교예 (a)]과 바인더 처리 후 [비교예 (b)]의 반사색, 및 일액형 용액 공정에 의해 바인더 전구체를 이용하여 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[실시예 (b)]의 반사색을 바인더 전구체를 이용하지 않은 광결정 필름[실시예 (a)]의 반사색과 대비하여 나타낸 이미지이다. 상기 일액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[실시예 (b)]은 상기 이액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[비교예 (b)]보다 색 특성이 우수함을 알 수 있다.

[0058] 하기 표 1은 이액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[비교예 (b)] 및 일액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[실시예 (b)]의 막강도 및 부착력의 시험 결과를 나타낸 것이다. 상기 일액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[실시예 (b)]은 상기 이액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[비교예 (b)] 보다 우수한 막강도를 나타내었다.

[0059] <표 1>

	광결정 필름	
	이액형 용액 광결정 필름 [비교예 (b)]	일액형 용액 광결정 필름 [실시예 (b)]
막강도	2H	3H
부착력	0	0

[0060] [0061] 상기 막강도 및 부착력 테스트에 대한 참고 표를 하기에 기재하였다.

[0063] <참고>

[0064] <막강도 테스트 표>



[0065]

[0067] <부착력 테스트 표>

Classification		Description	박리 시험 후 표면 상태 예시
ISO	ASTM		
0	5B	크로스 컷의 가장자리가 완전히 평활 ; 코팅의 사각 패턴 중에서 손상된 코팅이 없음.	
1	4B	컷팅된 교차점에서 코팅의 작은 조각을 분리, 교차 컷이 5%보다 크지 않음	
2	3B	코팅의 모서리 및 / 또는 절단부의 교차점을 따라 분리되었으며, 교차 절단 영역이 5%보다 훨씬 크지 만 15%보다 크지 않음	
3	2B	코팅은 커팅면의 가장자리를 따라 부분적으로 또는 전체적으로 분리됨으로써 분리되거나, 부분적으로 또는 전체적으로 사각형의 다른 부분으로 벗겨짐. 크로스 컷 영역이 15%보다 훨씬 크지 만 35%보다 크지 않음.	
4	1B	코팅은 커다란 리브에 있는 컷의 모서리를 따라 벗겨졌거나 일부 사각형이 부분적으로 또는 전체적으로 분리. 35%보다 훨씬 큰 크로스 컷 스캔만 있지만 65%보다 떨어져 크지는 않음.	
5	0B	분류에 따라 분류 할 수 없는 박리의 정도.	

[0068]

[0069] 도 2는, 이액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[비교예 (b)]과 일액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[실시에 (b)]의 표면을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 이미지이다. 상기 일액형 용액 코팅[실시에 (b)]에 의한 유/무기 하이브리드 광결정 필름은 최상층에 상기 유기 광결정 입자가 관찰되나 상기 이액형 용액 코팅[비교예 (b)]에 의한 유/무기 하이브리드 광결정 필름은 상기 무기 바인더 입자만 관찰됨을 알 수 있다.

[0070] 도 3은, 이액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[비교예 (b)]과 일액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[실시에 (b)]의 단면을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 이미지이다. 상기 일액형 용액 코팅[실시에 (b)]은 상기 무기 바인더 입자가 상기 유기 광결정 입자 사이의 동공에 코팅되어 분산되며, 전체적으로 10 μm의 높이로 형성되어 있는 형태인 반면, 상기 이액형 용액 코팅[비교예 (b)]은 상기 무기 바인더 입자가 상기 유기 광결정 입자 사이에 충분히 분산되지 못하고 상기 유기 광결정 입자 위에 코팅되어 9 μm 상기 유기 광결정 입자 위에 추가 코팅된 상기 무기 바인더 입자가 6 μm의 높이로 형성되어 있는 것을 나타낸다. 즉, 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 선명한 색을 나타내기 위해서는 상기 무기 바인더 입자와 상기 유기 광결정 입자의 높이가 동일하거나 비슷하게 형성되어야 하는데, 상기 일액형 용액 코팅[실시에 (b)]은 상기 무기 바인더 입자와 상기 유기 광결정 입자의 높이를 거의 동일하게 용이하게 형성하였으나, 상기 이액형 용액 코팅[비교예 (b)]의 경우 상기 두 입자를 비슷한 높이로 조절하는 것이 어려워 상기 유/무기 하이브리드 광결정 필름의 선명한 색을 구현하는 것이 곤란하다.

[0071] 도 4는, 이액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[비교예 (b)]의 코팅 후 측정된 반사율과 일액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[실시에 (b)]의 코팅 후 반사율 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 1에 따르면, 상기 일액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[실시에 (b)]의 반사율(~30%)은 상기 이액형 용액 공정에 의해 제조된 유/무기 하이브리드 광결정 필름[비교예 (b)]의 반사율(~15%)보다 약 2 배 가량 높음을 알 수 있다.

[0072] 상기 실시예에 의해 제조된 상기 유/무기 하이브리드 광결정 필름은 색 특성 및 내구성이 우수하다. 상기 유기 광결정 필름 자체의 물리적 특성, 예를 들어, 막강도 및 밀착력이 매우 약하므로, 상기 무기 바인더 처리 시 그러한 특성이 매우 향상되는 것을 볼 수 있다. 또한, 상기 유/무기 하이브리드 광결정 필름은 상기 유기 광결정

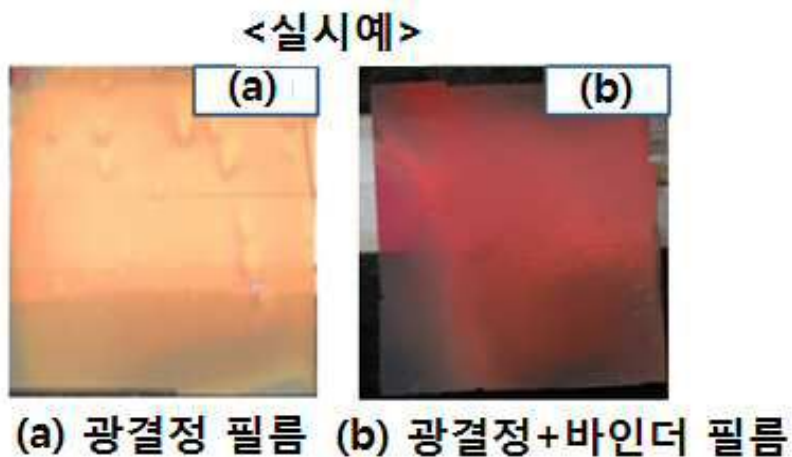
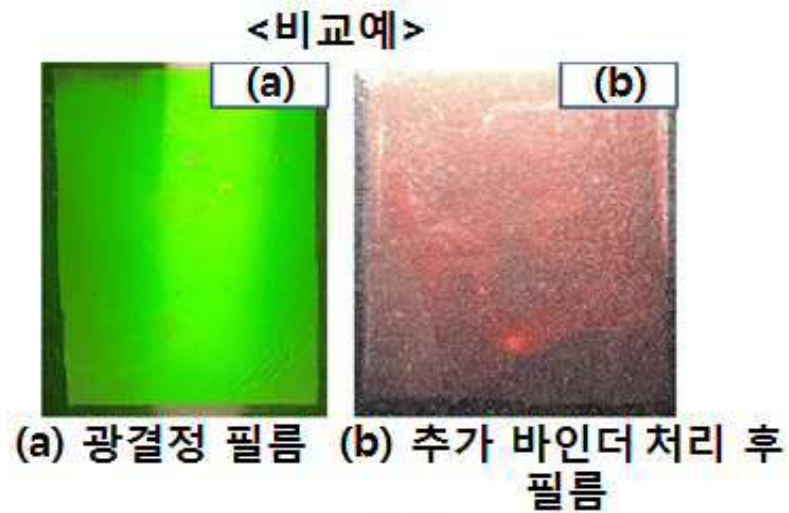
입자 및 상기 무기 바인더 입자를 모두 포함하므로 높은 내구성 및 내광성을 가지며, 상기 실리카(무기 바인더 입자)에 TiO₂ 입자를 첨가할 경우 광촉매 효과에 의한 방오성 또한 가질 수 있다.

[0074] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 제한적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

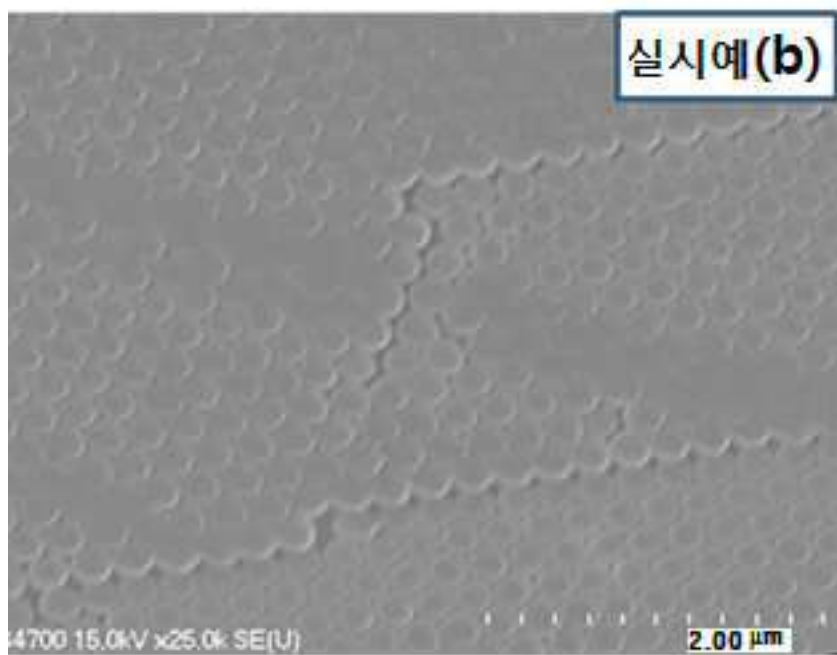
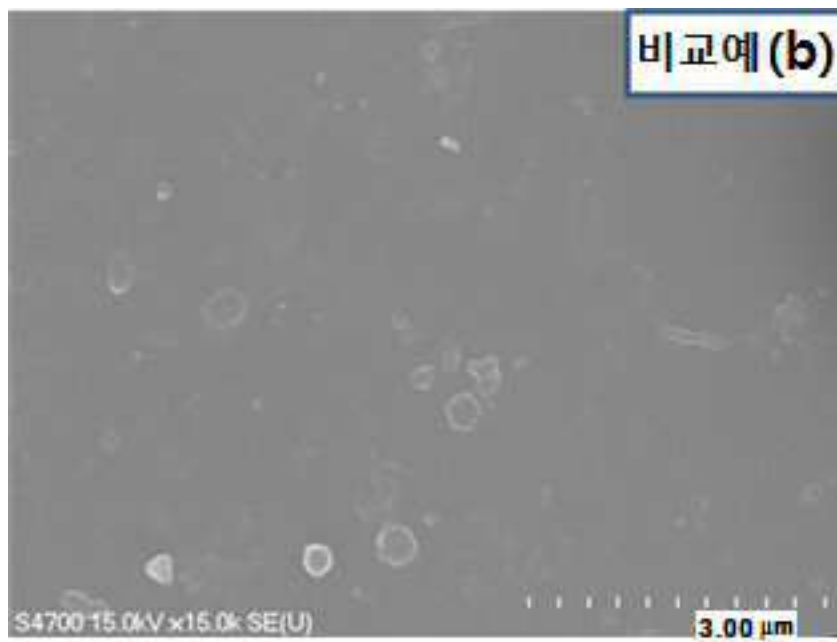
[0075] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

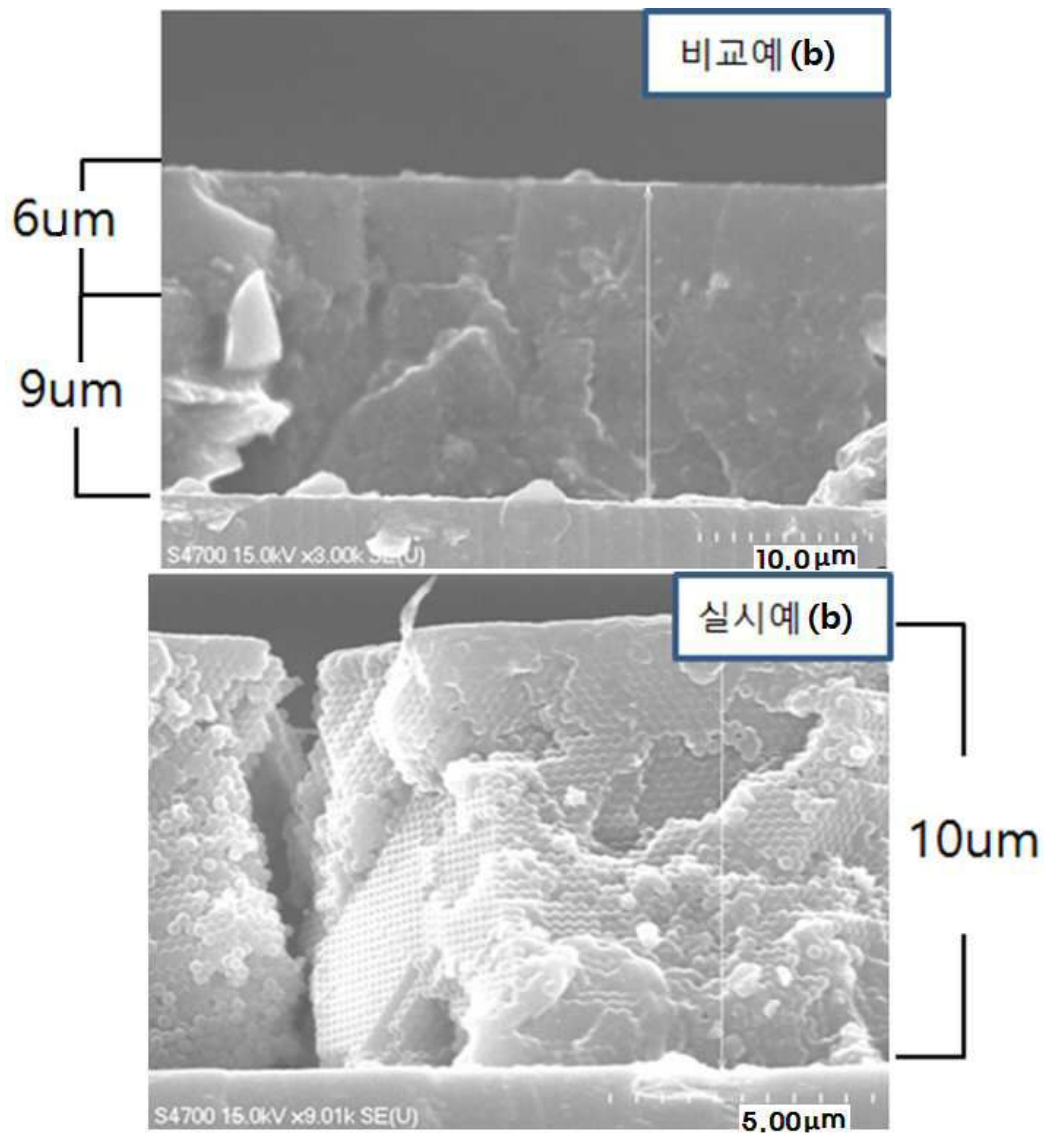
도면1



도면2



도면3



도면4

