(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0077453
(43) 공개일자 2024년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *B42D 25/36* (2014.01)
B42D 25/41 (2014.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08K 5/56 (2006.01) *C08L 25/06* (2006.01)
C08L 33/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
B42D 25/36 (2015.01)
(21) 출원번호 10-2023-0165400
(22) 출원일자 2023년11월24일
심사청구일자 2023년11월24일
(30) 우선권주장
1020220159712 2022년11월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한양대학교 산학협력단
서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대학교내)
(72) 발명자
강영종
서울특별시 성동구 행당로 82, 116동 503호 (행당동, 행당 한진타운)
두옹뉴엔민
서울특별시 성동구 왕십리로 222, 한양대학교 자연과학대학 602호 (사근동)
(74) 대리인
특허법인로율

전체 청구항 수 : 총 15 항

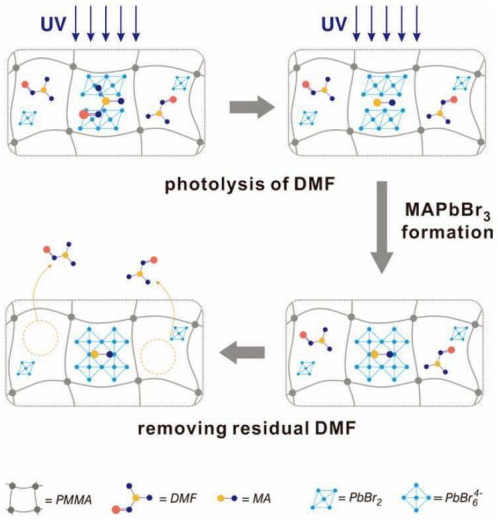
(54) 발명의 명칭 **광분해를 이용하여 페로브스카이트-고분자 복합 필름을 제조하는 방법, 이에 의해 제조된 페로브스카이트-고분자 복합 필름 및 이를 이용하여 제조된 위조 방지 필름**

(57) 요 약

본 발명은 광분해를 이용하여 페로브스카이트-고분자 복합 필름을 제조하는 방법, 이에 의해 제조된 페로브스카이트-고분자 복합 필름 및 이를 이용하여 제조된 위조 방지 필름에 관한 것이다.

본 발명에서는 UV 광 조사를 통해 고분자의 용매로 사용되는 디메틸포름아미드를 분해하고 금속 할로겐화물을 전구체 및 촉매로 사용함으로써 페로브스카이트를 합성하여, 고분자 매트릭스 내에 페로브스카이트 나노입자가 분산된 형태의 복합 필름을 제조할 수 있다. 본 발명에 따르면 페로브스카이트 나노입자를 포함하는 미세 패턴을 쉽게 제작할 수 있으며 제조 조건에 따라 계층적이고 무작위성이 높은 패턴의 형성이 가능하므로, 이를 이용하여 위조 방지 성능이 우수한 필름을 제작할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B42D 25/41 (2015.01)
C08K 5/0041 (2013.01)
C08K 5/56 (2013.01)
C08L 25/06 (2013.01)
C08L 33/12 (2013.01)
C08J 2333/12 (2013.01)
C08J 2425/06 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(i) 금속 할로겐화물, 고분자 및 디메틸포름아미드(DMF) 용매를 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계;

(ii) 상기 혼합 용액을 기판 상에 코팅하는 단계; 및

(iii) 상기 코팅의 일부 또는 전부에 UV 광을 조사하여 DMF를 광분해함으로써, 고분자 매트릭스 내에 메틸암모늄을 포함하는 페로브스카이트 나노입자가 형성된 복합 필름을 제조하는 단계

를 포함하는, 페로브스카이트-고분자 복합 필름의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트가 화학식 ABX_3로 표시되고, 상기 금속 할로겐화물이 화학식 BX_2로 표시되며,

상기 식에서, A는 $CH_3NH_3^+$ (메틸암모늄, MA)이고, B는 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Cu^{2+} 또는 Ge^{2+}이며, X는 Cl^-, Br^- 또는 I^-인,

페로브스카이트-고분자 복합 필름의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 고분자가 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 폴리우레탄(PU), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE) 및 폴리에틸렌(PE)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 페로브스카이트-고분자 복합 필름의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 고분자가 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 및 폴리스티렌(PS)을 40:60 내지 80:20의 중량비로 포함하는, 페로브스카이트-고분자 복합 필름의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (ii) 단계에서,

코팅 후 진공 건조를 통해 코팅 내 과잉 DMF를 제거하는 공정을 더 수행하는, 페로브스카이트-고분자 복합 필름의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 진공 건조가 10 내지 180초 동안 수행되는, 페로브스카이트-고분자 복합 필름의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 (iii) 단계에서,

UV 광 조사가 산소(O_2)의 존재 하에 수행되는, 페로브스카이트-고분자 복합 필름의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 (iii) 단계에서,

UV 광 조사가 50 내지 100RH%의 습도 조건에서 수행되는, 페로브스카이트-고분자 복합 필름의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 (iii) 단계에서,

포토마스크(photomask)를 통해 UV 광 조사를 수행함으로써, 마스터 패턴(master pattern)이 형성된 페로브스카이트-고분자 복합 필름을 제조하는, 페로브스카이트-고분자 복합 필름의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 (iii) 단계 이후,

(iv) 상기 복합 필름을 열처리하는 단계를 더 포함하는, 페로브스카이트-고분자 복합 필름의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 열처리가 100 내지 150℃에서 수행되는, 페로브스카이트-고분자 복합 필름의 제조방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 열처리가 10 내지 60분 동안 수행되는, 페로브스카이트-고분자 복합 필름의 제조방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되어,

고분자 매트릭스 내에 형성된 페로브스카이트 나노입자를 포함하는, 페로브스카이트-고분자 복합 필름.

청구항 14

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되며,

상기 (iii) 단계에서 UV 광을 일정 패턴 형태로 조사함으로써 복제 가능 패턴(clonable pattern)이 형성되고,

상기 복제 가능 패턴 내부에, 페로브스카이트 나노입자 및 고분자에 의해 형성된 복제 불가능 패턴(unclonable pattern)을 포함하는, 위조 방지 필름.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 복제 불가능 패턴이,

이중연속성 패턴(bicontinuous pattern), 및 상기 이중연속성 패턴 내에 포함되는 무작위성 스팟 패턴(random spot pattern)을 포함하는 계층적(hierarchical) 구조를 갖는, 위조 방지 필름.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광분해를 이용하여 페로브스카이트-고분자 복합 필름을 제조하는 방법, 이에 의해 제조된 페로브스카이트-고분자 복합 필름 및 이를 이용하여 제조된 위조 방지 필름에 관한 것으로, 보다 상세하게는 용매로 이용되는 디메틸포름아미드의 UV 광분해를 통해 페로브스카이트 나노입자가 고분자 매트릭스 내에 형성된 복합 필름을 제조하는 방법, 이에 의해 제조된 페로브스카이트-고분자 복합 필름 및 이를 이용하여 제조된 위조 방지 필름에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 물리적 복제 방지 기능(Physical Unclonable Function, PUF)은 임의의 무작위성 암호 비트열(키)을 생성할 수 있는 위조 방지 기술로서, 종래의 물리적 복제 방지 기능은 주로 나노 수준의 3D 집적 트랜지스터 어레이 또는 상보형 금속산화물 반도체(CMOS)의 무작위 전기저항 신호를 기반으로 한다. 그러나, 이러한 기술들은 제조 비용이 높으며 정교한 칩 제조 공정을 기반으로 하기 때문에 적용 가능성이 제한적이라는 한계가 있었다.

[0003] 이와 같은 한계를 극복하기 위하여, 다른 유형의 물리적 복제 방지 기능으로서 광학, 자기, 파동 등의 특성을 이용한 기술이 연구되고 있다. 예를 들어, 대한민국 공개특허공보 제10-2011-0050612호에서는 경화 매질 내에 산포되어 있는 자성 용액을 포함하여, 자기장을 인가하면 반사광 및 투과도 중 적어도 하나가 변하는 위조 방지용 필름을 기재하고 있으며, 대한민국 등록특허공보 제10-2057801호에서는 카바졸계 청색 형광성 화합물을 포함하는 위조 방지용 보안 인쇄 잉크를 기재하고 있다.

[0004] 그 중에서도, 광학 물리적 복제 방지 기능의 경우 마이크로/나노 수준 패턴의 무작위성으로 인해 복잡성이 높고 저렴한 비용으로 제조 공정에서 유리하며, 다중 광신호를 이용함으로써 복제 방지 기능성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 복잡하고 무작위적인 패턴을 가진 형광 필름의 경우 양자점이나 반도체 나노입자와 같은 발광 물질의 조성, 크기, 모양, 농도 등을 조절하여 발광 스펙트럼을 쉽게 제어할 수 있다는 장점이 있다.

[0005] 예시적으로, 페로브스카이트 나노입자는 약한 여기(excitation) 하에서 형광 특성이 뚜렷하고 구성 조절을 통해 체계적으로 최적화될 수 있다는 점에서 바람직하게 사용될 수 있다. 그러나, 대부분의 페로브스카이트 패터닝 기술은 일반적으로 하향식(top-down) 기술에 의존하기 때문에 무작위성에 한계가 있으므로, 복제 방지 기술에 페로브스카이트 나노입자의 적용이 제한적이라는 문제가 있었다.

[0006] 이에 따라, 페로브스카이트 나노입자를 이용하여 광학 물리적 복제 방지 기능을 구현하면서 무작위성이 우수하고 복잡한 패턴을 형성할 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 목적은 고분자 필름에 페로브스카이트 나노입자의 패턴화가 가능한 복합 필름을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 의해 제조된 페로브스카이트-고분자 복합 필름을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 페로브스카이트-고분자 복합 필름을 이용하여 무작위성이 높고 복잡한 구조의 위조 방지 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, (i) 금속 할로겐화물, 고분자 및 디메틸포름아미드(DMF) 용매를 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; (ii) 상기 혼합 용액을 기판 상에 코팅하는 단계; 및 (iii) 상기 코팅의 일부 또는 전부에 UV 광을 조사하여 DMF를 광분해함으로써, 고분자 매트릭스 내에 메틸암모늄을 포함하는 페로브스카이트 나노입자가 형성된 복합 필름을 제조하는 단계를 포함하는, 페로브스카이트-고분자 복합 필름의 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명에서, 상기 페로브스카이트는 화학식 ABX_3로 표시되고, 상기 금속 할로겐화물은 화학식 BX_2로 표시될 수 있다. 상기 식에서, A는 $CH_3NH_3^+$ (메틸암모늄, MA)이고, B는 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Cu^{2+} 또는 Ge^{2+}이며, X는 Cl^-, Br^- 또는 I^-일 수 있다.

[0012] 본 발명에서, 상기 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 폴리우레탄(PU), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE) 및 폴리에틸렌(PE)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명에서, 상기 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 및 폴리스티렌(PS)을 40:60 내지 80:20의 중량비로 포함할 수 있다.

[0014] 상기 (ii) 단계에서, 코팅 후 진공 건조를 통해 코팅 내 과잉 DMF를 제거하는 공정을 더 수행할 수 있다.

[0015] 본 발명에서, 상기 진공 건조는 10 내지 180초 동안 수행될 수 있다.

[0016] 상기 (iii) 단계에서, UV 광 조사는 산소(O_2)의 존재 하에 수행될 수 있다.

[0017] 상기 (iii) 단계에서, UV 광 조사는 50 내지 100RH%의 습도 조건에서 수행될 수 있다.

[0018] 상기 (iii) 단계에서, 포토마스크(photomask)를 통해 UV 광 조사를 수행함으로써, 마스터 패턴(master pattern)이 형성된 페로브스카이트-고분자 복합 필름을 제조할 수 있다.

[0019] 본 발명에서, 상기 (iii) 단계 이후, (iv) 상기 복합 필름을 열처리하는 단계를 더 수행할 수 있다.

[0020] 본 발명에서, 상기 열처리는 100 내지 150℃에서 수행될 수 있다.

[0021] 본 발명에서, 상기 열처리는 10 내지 60분 동안 수행될 수 있다.

[0023] 본 발명은 또한, 상기 방법에 의해 제조되어 고분자 매트릭스 내에 형성된 페로브스카이트 나노입자를 포함하는, 페로브스카이트-고분자 복합 필름을 제공한다.

[0025] 본 발명은 또한, 상기 방법에 의해 제조되며 복제 가능 패턴(clonable pattern) 및 복제 불가능 패턴(unclonable pattern)을 포함하는 위조 방지 필름을 제공한다.

[0026] 구체적으로, 상기 (iii) 단계에서 UV 광을 일정 패턴 형태로 조사함으로써 복제 가능 패턴(clonable pattern)이 형성되고, 상기 복제 가능 패턴 내부에, 페로브스카이트 나노입자 및 고분자에 의해 형성된 복제 불가능 패턴

(unclonable pattern)이 형성될 수 있다.

[0027] 본 발명에서, 상기 복제 불가능 패턴은 이중연속성 패턴(bicontinuous pattern), 및 상기 이중연속성 패턴 내에 포함되는 무작위성 스팟 패턴(random spot pattern)을 포함하는 계층적(hierarchical) 구조를 가질 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에서는 UV 광 조사를 통해 고분자의 용매로 사용되는 디메틸포름아미드를 분해하고 금속 할로겐화물을 전구체 및 촉매로 사용함으로써 페로브스카이트를 합성하여, 고분자 매트릭스 내에 페로브스카이트 나노입자가 분산된 형태의 복합 필름을 제조할 수 있다. 본 발명에 따르면 UV 광을 이용하여 페로브스카이트 나노입자를 포함하는 미세 패턴을 쉽게 제작할 수 있으며, 제조 조건에 따라 계층적이고 무작위성이 높은 패턴의 형성이 가능하므로, 이를 이용하여 위조 방지 성능이 우수한 필름을 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에서 UV 조사에 의한 DMF의 광분해 과정을 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에서 DMF, DMF/PMMA 혼합물 및 DMF/$PbBr_2$/PMMA 혼합물의 FT-IR 스펙트럼을 비교하여 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합 필름에 대해 시간 및 조건 변경에 따른 FT-IR 스펙트럼을 비교하여 나타낸 것이다.

도 4a 및 4b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합 필름에 대해 열처리 시간에 따른 FT-IR 스펙트럼을 비교하여 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 상대습도 조건을 조절하여 제조된 복합 필름의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 상대습도 조건을 조절하여 제조된 복합 필름의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조 환경을 조절하여 제조된 복합 필름의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 광조사 환경을 조절하여 제조된 복합 필름에 대해 가시광 및 UV 조건에서의 사진을 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합 필름의 UV 광 안정성을 시험한 사진이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 $MAPbBr_3$, UV 조사를 수행하지 않은 DMF/DMABr/Pb_2 및 UV 조사를 수행한 DMF/DMABr/Pb_2에 대한 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 DMF/$PbBr_2$ 및 UV 조사 후 DMF/$PbBr_2$에 대한 GIWAXS 패턴을 나타낸 것이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 $MAPbBr_3$, UV 조사를 수행한 DMABr/$PbBr_2$/DMSO-d_6 혼합물, UV 조사를 수행한 DMABr/DMSO-d_6 혼합물, 및 UV 조사를 수행하지 않은 DMABr/DMSO-d_6 혼합물에 대한 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 UV 조사 전후의 DMABr/$PbBr_2$/DMSO-d_6 혼합물에 대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $MAPbBr_3$-TPU 복합 필름의 사진을 나타낸 것이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $MAPbBr_3$-PMMA 복합 필름에 대해 가시광 및 UV 조건에서의 사진을 나타낸 것이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $MAPbBr_3$-폴리머 복합 필름의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 $MAPbBr_3$-PMMA/PS 복합 필름의 제조공정을 도시한 것이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $MAPbBr_3$-PMMA/PS 복합 필름에 대해 UV 및 가시광 조건에서의 사진을 나타낸 것이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $MAPbBr_3$-PMMA/PS 복합 필름의 AFM 이미지를 나타낸 것이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $MAPbBr_3$-PMMA/PS 복합 필름에서 PMMA 중량비에 따른 모폴로지 변화를 관찰한 사진이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따라 $MAPbBr_3$-PMMA/PS 복합 필름을 이용하여 제조된 QR 코드의 사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명의 구체적인 구현 형태에 대해서 보다 상세히 설명한다. 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0032] 본 발명은 광분해를 이용하여 페로브스카이트-고분자 복합 필름을 제조하는 방법, 이를 이용하여 제조된 복합 필름 및 이를 이용한 위조 방지 필름에 관한 것이다.

[0033] 본 발명에 따르면, 고분자, 금속 할로겐화물 및 *N,N*-디메틸포름아미드(DMF)를 이용하고 UV 광 조사를 통해 DMF를 분해함으로써, 고분자 매트릭스 내에 메틸암모늄을 포함하는 페로브스카이트 나노입자가 분산된 복합 필름을 제조할 수 있다.

[0034] 메틸암모늄 할로겐화물을 유기 양이온의 전구체로 사용하는 기존의 합성 방법과 달리, 본 발명의 페로브스카이트 나노입자 합성에는 메틸암모늄 할로겐화물이 이용되지 않으며, 대신 고분자의 용매로 사용되는 디메틸포름아미드의 광분해에 의해 메틸암모늄 할로겐화물을 생성하고, 금속 할로겐화물이 페로브스카이트의 전구체이자 촉매로 사용되어 페로브스카이트 나노입자를 합성할 수 있다.

[0035] 종래의 방법으로는 고분자 필름에 페로브스카이트 입자를 직접적으로 패턴화할 수 없는 반면, 본 발명을 이용하면 UV 광을 이용하여 페로브스카이트 나노입자를 포함하는 미세 패턴을 쉽게 제작할 수 있다. 또한, 본 발명을 이용하면 제조 조건에 따라 계층적이고 무작위성이 높은 패턴의 형성이 가능하므로, 위조 방지 성능이 우수한 필름을 제작할 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 페로브스카이트-고분자 복합 필름은, (i) 금속 할로겐화물, 고분자 및 디메틸포름아미드(DMF) 용매를 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; (ii) 상기 혼합 용액을 기판 상에 코팅하는 단계; 및 (iii) 상기 코팅의 일부 또는 전부에 UV 광을 조사하여 DMF를 광분해함으로써, 고분자 매트릭스 내에 페로브스카이트 나노입자가 형성된 복합 필름을 제조하는 단계를 통해 제조될 수 있다.

[0037] 본 발명에서, 페로브스카이트는 화학식 ABX_3로 표시될 수 있으며, 본 발명에서 형성되는 페로브스카이트는 DMF 광분해에 의해 형성되는 메틸암모늄 양이온을 포함한다. 구체적으로, 상기 식에서 A는 $CH_3NH_3^+$ (메틸암모늄, MA)이고, B는 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Cu^{2+} 또는 Ge^{2+}이며, X는 Cl^-, Br^- 또는 I^-일 수 있다.

[0038] 본 발명에서, 상기 금속 할로겐화물은 페로브스카이트 나노입자의 전구체이자 촉매로 작용하는 성분으로서, 상기 ABX_3 페로브스카이트를 제조하기 위하여 금속 할로겐화물로는 BX_2를 이용할 수 있다.

[0039] 본 발명에서, 상기 고분자는 복합 필름의 매트릭스가 되는 성분으로서, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 폴리우레탄(PU), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리에틸렌(PE) 등을 1종 이상 포함할 수 있다.

[0040] 바람직하게, 본 발명에서 사용되는 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 및 폴리스티렌(PS)을 포함할 수 있다. 이 경우, PMMA와 PS 도메인 사이에 스피노달 분해와 유사한 상분리가 일어나므로 이중연속성 패턴(하위 수

준 패턴) 내에 무작위성 스팟 패턴(상위 수준 패턴)이 형성된 계층적 구조를 제작할 수 있으며, 이에 따라 패턴의 복잡성이 증가하여 위조 방지 기능을 향상시킬 수 있다.

[0041] 이 때, 상기 PMMA 및 PS의 중량비는 40:60 내지 80:20일 수 있으며, 바람직하게는 50:50 내지 60:40일 수 있다. PMMA의 중량비가 너무 낮거나 높은 경우 무작위 패턴의 영역이 제한되어 패턴의 복잡성이 낮아질 수 있으나, 본 발명의 바람직한 범위를 만족하는 경우 최적의 계층적 구조가 형성됨에 따라 무작위성이 높은 패턴을 제작할 수 있다. 이와 같은 측면에서, PMMA 및 PS의 중량비를 52:48 내지 58:42로 조절하는 것이 더 바람직하다.

[0042] 관련하여, 본 발명의 실시예에서는 PMMA의 중량비를 50, 55, 60 및 70중량%로 변경하여 복합 필름을 제조한 결과, PMMA의 중량비가 55중량%일 때 패턴의 무작위성이 가장 높은 것을 확인하였다.

[0043] 상기 (i) 단계에서, 혼합 용액은 디메틸포름아미드(DMF) 용매를 포함하는 금속 할로겐화물 용액 및 DMF 용매를 포함하는 고분자 용액을 혼합하여 제조될 수 있다.

[0044] 상기 금속 할로겐화물 용액의 농도는 0.1 내지 1.0M, 바람직하게는 0.3 내지 0.7M일 수 있으며, 상기 고분자 용액의 농도는 1 내지 20중량%, 바람직하게 5 내지 15중량%일 수 있다.

[0045] 상기 금속 할로겐화물 용액 및 고분자 용액을 혼합하는 경우, 금속 할로겐화물 용액 및 고분자 용액은 1:5 내지 1:50, 바람직하게 1:10 내지 1:30의 부피비로 혼합될 수 있다. 이에 따라, 혼합 용액의 코팅성이 우수하고, 금속 할로겐화물 및 고분자가 적정 비율로 혼합된 코팅을 형성할 수 있다.

[0046] 다음으로, 상기 혼합 용액을 기판 상에 코팅하는 (ii) 단계를 수행한다.

[0047] 상기 (ii) 단계에서, 혼합 용액의 코팅은 바 코팅, 블레이드 코팅, 스핀 코팅, 딥 코팅, 그라비아 코팅, 스프레이 코팅, 롤 코팅, 다이 코팅 등을 이용하여 수행될 수 있다.

[0048] 본 발명에서, 혼합 용액을 코팅한 후 진공 건조를 통해 코팅 내 과잉 DMF를 제거하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 후속 공정에서 UV 광을 조사하는 경우 과잉 DMF에 의해 필름의 물성이 저하되거나 페로브스카이트 합성을 저해하는 문제를 방지할 수 있다. 상기 진공 건조는 10 내지 180초, 바람직하게 60 내지 120초 동안 수행될 수 있다.

[0049] 이와 같이 형성된 코팅에 대하여, UV 광을 조사하여 DMF를 광분해하는 (iii) 단계를 수행함으로써, 고분자 매트릭스 내에 메틸암모늄 양이온을 포함하는 페로브스카이트 나노입자를 형성할 수 있다. 이 때, 코팅의 전부 또는 일부에 UV 광을 조사할 수 있으며, 일부 영역에만 광을 조사하는 경우 광이 조사된 영역에만 페로브스카이트 나노입자가 형성된다.

[0050] 구체적으로, 도 1에 도시한 바와 같이, UV를 조사하는 경우 금속 산화물 사이에 존재하는 DMF가 메틸암모늄(MA)으로 광분해되고, 메틸암모늄과 주변 금속 할로겐화물의 결합을 통해 페로브스카이트 나노입자가 형성된다.

[0051] 관련하여, 본 발명의 일 실시예에서는 금속 산화물로서 $PbBr_2$를 이용하고 DMF의 광분해를 수행한 결과, 결과적으로 $MAPbBr_3$ 페로브스카이트 나노입자가 형성됨을 확인하였다.

[0052] 본 발명에서, UV 광 조사 시 전력 밀도는 0.2 내지 20W/cm^2, 바람직하게 1 내지 5W/cm^2일 수 있으며, 광 조사는 5 내지 100분, 바람직하게 20 내지 40분 동안 수행될 수 있다.

[0053] 본 발명에서, UV 광 조사는 산소가 존재하는 조건 하에서 수행되는 것이 바람직하다. 예를 들어, UV 광 조사 시 산소 조건 또는 대기(ambient) 조건에서 공정을 수행할 수 있다. 이와 관련하여, 본 발명의 실시예에서는 산소 조건, 대기 조건 또는 아르곤 분위기에서 UV 광을 조사하여 필름을 제작한 결과, 산소 조건 및 대기 조건에서 제조된 필름은 형광을 나타내는 반면, 불활성 기체인 아르곤 분위기에서 제조된 필름은 형광을 나타내지 않는 결과가 나타났다. 이로부터, 본 발명의 방법을 이용하여 페로브스카이트를 합성하기 위해서는 UV 광 조사 시 산소가 필요한 것을 확인하였다.

[0054] 본 발명에서, UV 광 조사 시 습도 조건은 50 내지 100RH%일 수 있으며, 바람직하게는 80 내지 100RH%일 수 있다. UV 광 조사 시 페로브스카이트를 합성하기 위해서는 OH 라디칼이 필요한바, 수분의 존재가 필수적이다. 또한, 상기 습도 조건을 조절함에 따라 페로브스카이트 나노입자의 크기를 제어할 수 있다. 관련하여, 본 발명의 실시예에서는 습도 조건이 높아질수록 나노입자의 크기가 커지고 형광 밝기가 밝아지는 것을 확인하였다.

[0055] 이와 같이 산소 및 수분의 존재 하에 UV 광을 조사함에 따라 DMF의 광분해가 진행되고, 고분자 매트릭스 내에서 금속 할로겐화물과의 결합을 통해 페로브스카이트가 형성될 수 있다. 이 때, 포토마스크(photomask)를 통해 UV

광을 특정 형태로 조사하는 경우, QR 코드 등과 같이 원하는 마스터 패턴(master pattern)을 갖는 필름을 제작하는 것도 가능하다.

[0056] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, UV 광을 조사하여 페로브스카이트 나노입자를 형성한 후 열처리하는 (iv) 단계를 더 수행할 수 있다.

[0057] 상기 열처리 공정을 통해 필름 내 잔류하는 DMF를 완전히 제거함으로써 금속 산화물 및 고분자의 추가적인 상호작용을 방지할 수 있으며, 이에 따라 필름이 추가적으로 변화되거나 포스트 패턴을 형성하지 않고 안정성을 유지할 수 있다.

[0058] 본 발명에서, 상기 열처리는 100℃ 이상, 바람직하게 100 내지 150℃에서 수행될 수 있다. 또한, 열처리는 10 내지 60분, 바람직하게 20 내지 40분 동안 수행될 수 있다. 상기 열처리 공정 조건 범위에서, 필름의 구조에 영향을 미치지 않고 잔류 DMF를 효과적으로 제거할 수 있다. 관련하여, 본 발명의 실시예에서는 필름 제조 후 및 대기 조건에서 건조 시에는 필름 내 DMF가 잔류하는 반면, 120℃에서 30분 이상 열처리 시에는 잔류 DMF가 모두 제거되는 것을 확인하였다.

[0059] 상술한 본 발명의 제조 공정에 의해, 페로브스카이트 나노입자가 고분자 매트릭스 내에 분산된 복합 필름이 제조된다. 이 때, 상기 복합 필름은 무작위적으로 형성된 복제 불가능 패턴(unclonable pattern)을 포함하는 구조를 가질 수 있으며, 이를 이용하여 위조 방지 필름을 제작할 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 실시 형태에서, UV 광 조사 시 원하는 소정 영역에만 광을 조사할 수 있다. 이 때, UV 광이 조사되는 영역에만 페로브스카이트 나노입자가 형성되므로, 광 조사 영역에 따라 패턴 형태를 갖는 페로브스카이트-고분자 복합 필름을 형성할 수 있다. 이 때, 광 조사 영역을 조절하여 형성된 패턴은 복제 가능한 것으로, 마스터 패턴(master pattern)이라 지칭할 수 있다. 예를 들어, 원하는 영역에만 UV를 조사하여 패턴 형태를 형성하기 위하여 포토마스크(photomask)를 이용할 수 있다.

[0061] 이와 같이 마스터 패턴을 형성하는 경우, 제조된 페로브스카이트-고분자 복합 필름은 복제 가능 패턴(clonable pattern, 마스터 패턴) 및 상기 복제 가능 패턴 내부에 무작위적으로 형성된 복제 불가능 패턴(unclonable pattern)을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 이때 복제 가능 패턴은 제품의 QR코드나 심볼 등의 상품 정보를 각인하는데 사용할 수 있고, 고분자 매트릭스 내에 무작위적으로 형성된 페로브스카이트 나노입자를 포함하는 복제 불가능 패턴을 통해 위조 방지 기능을 구현할 수 있다.

[0062] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 상기 복제 불가능 패턴은 이중연속성 패턴(bicontinuous pattern, lower-level) 및 상기 이중연속성 패턴 내에 포함되는 무작위성 스팟 패턴(random spot pattern, higher-level)을 포함하는 계층적(hierarchical) 구조를 가질 수 있다. 본 발명에서, 상기 이중연속성 구조란 필름 내부에서 고분자가 연결되어 3차원 망상구조로 이루어진 구조를 의미하며, 무작위성 스팟 패턴은 크기 및 위치가 일정하지 않은 점 형태의 패턴이 형성된 것을 의미한다.

[0063] 이와 같이 이중연속성 패턴 및 무작위성 스팟 패턴을 포함하는 계층적 구조를 형성하는 경우, 복합 필름에 의해 형성된 패턴의 위조 방지 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 실시 형태에서, 복합 필름 제조 후 기판을 제거하는 공정을 더 수행할 수 있다.

[0065] 예를 들어, 상기 복합 필름은 광, 습도 및 산소 등 대기 변화에 대해 안정적이고 수분에 대해서도 안정적이므로, 물 부유 기술(water-assisted floating technique)을 이용하여 자립형 필름(free-standing film)을 쉽게 수득할 수 있다. 이와 같은 자립형 필름은 플라스틱, 목재, 유리, 금속 등의 다양한 기판에 전사될 수 있으며, 곡률이 있는 기판에도 전사가 가능하다. 따라서 광범위한 매체에 본 발명의 복합 필름을 적용하여 위조방지 기능을 부여할 수 있다.

[0066] 본 발명에 따라 제조된 페로브스카이트-고분자 복합 필름은 가시광 하에서 투명성이 높은 반면 자외선(UV)에 반응하는 경우 형광을 나타내어, 자외선 조사 시 숨겨진 패턴이 나타나 판독이 가능하며 위조 방지 기능을 숨기는 효과를 발휘할 수 있다.

[0068] **실시예**

[0070] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 단, 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위하여 일부 실험방법과 조성을 나타낸 것으로, 본 발명의 범위가 이러한 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0072] **제조예 1: 광분해를 이용한 $MAPbBr_3$-PMMA 복합 필름 제조**

[0074] $PbBr_2$의 존재 하에서 DMF의 광분해를 통해 $MAPbBr_3$-PMMA 복합 필름을 제조하였다.

[0075] 0.5M의 $PbBr_2$ 용액(DMF) 50㎕와 10중량%의 PMMA 용액(DMF) 1mL를 혼합하고, 혼합된 용액을 유리 기판(25 x 75 mm^2) 위에 170㎛의 블레이드 스페이서를 이용하여 코팅 속도 111mm/s로 블레이드 코팅하였다. 코팅 후, 90초 동안 진공 건조하여 필름에서 과잉 DMF를 제거하였다. 이때 코팅의 두께는 3.25㎛로 측정되었다.

[0076] 아크릴 박스에서 습도 및 대기 조건을 조절하고, 포토마스크(photomask)를 통해 365nm의 UV 광(Ushio Spot Cure SP6, 전력밀도 약 2W/cm^2)을 필름에 조사하였다. 30분 조사 후, 120℃에서 30분간 필름을 열처리하여 잔류하는 DMF를 모두 제거함으로써 $MAPbBr_3$-PMMA 복합 필름을 제조하였다.

[0077] 제조된 필름에 대해 EDS 분석을 수행하여 하기 표 1에 나타내었다. 그 결과, Br 및 Pb 원소의 원자비가 $r_{Br/Pb}$ = 2.8로서 화학양론적 비율에 매우 근접하였으며, $MAPbBr_3$ 나노결정에 균일하게 분포되어 있는 것을 확인하였다.

표 1

[0079]

원소	keB	Mass%	Counts	Sigma	원자%
Br	1.480	51.52	13210.92	0.82	73.38
Pb	2.342	48.48	11396.93	0.80	26.62
Total	-	100.00	-	-	100.00

[0081] **실험예 1: DMF에 의한 PMMA 및 Pb의 상호작용 및 제거 확인**

[0083] 제조예 1의 공정에서 DMF, PMMA 및 Pb의 상호작용을 확인하기 위하여, DMF, DMF/PMMA 혼합물 및 DMF/$PbBr_2$/PMMA 혼합물의 FT-IR 스펙트럼을 분석하였다.

[0084] 도 2는 DMF, DMF/PMMA 혼합물 및 DMF/$PbBr_2$/PMMA 혼합물의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것으로, DMF/$PbBr_2$/PMMA 혼합물에서는 DMF와 PMMA 및 Pb^{2+}의 상호작용에 따라 C=O 피크가 1677 cm^{-1}로 이동한 것을 확인할 수 있다.

[0085] 이에 따라, DMF가 PMMA 및 Pb의 상호작용에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

[0087] **실험예 2: 시간 및 조건 변경에 따른 필름 내 DMF 제거 확인**

[0089] 제조예 1의 공정에서, 복합 필름 제조 후 잔류 DMF를 확인하기 위하여 시간 및 조건에 따른 필름의 FT-IR 스펙트럼을 분석하였다.

[0090] 도 3은 제조 직후 복합 필름의 FT-IR 결과 및 시간/조건을 변경한 후 필름의 FT-IR 결과를 나타낸 것으로, 이를 참고하면 DMF의 낮은 증기압으로 인하여 제조된 $PbBr_2$/PMMA 필름에 일정량의 DMF가 잔류하는 것을 확인할 수 있으며, 진공 조건에서 최소 1일, 대기 환경에서 6일 동안 DMF의 잔류가 확인되었다. 한편, 120℃에서 30분 동안 열처리한 결과 잔류 DMF가 모두 제거되었으며, 이에 따라 열처리함으로써 형광 패턴을 고정할 수 있음을 알 수

있었다.

[0091] 또한, 도 4a 및 4b는 120℃ 열처리 시 시간에 따른 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것으로, 제조 직후와 15분, 30분, 45분 및 60분 열처리 후 필름에 대하여 분석을 수행한 결과 30분 이상 열처리 시 DMF가 제거됨을 확인하였다.

[0092] 이에 따라, 복합 필름을 형성한 후 120℃에서 30분간 열처리하는 경우 잔류하는 DMF를 제거할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0094] **실험예 3: 습도에 따른 복합 필름의 형광 특성 분석**

[0096] 제조예 1의 방법에 따라 $MAPbBr_3$-PMMA 복합 필름을 제조하되, 제조 시 상대습도(RH) 조건을 50, 80 및 95%로 조절하여 필름을 제조하고, 이에 대해 PL 스펙트럼을 분석하여 도 5에 나타내었다.

[0097] 그 결과, 습도가 증가함에 따라 PL 피크가 이동하는 결과가 나타났으며, 도 6의 TEM 이미지를 참고하면, 상대습도가 50%인 조건에서 직경(d)은 10nm보다 작은 반면, 상대 습도 95%인 조건에서는 대부분 직경이 40nm보다 큰 결과를 보였다.

[0098] 이에 따라, 복합 필름 제조시 습도를 조절함으로써 나노입자의 크기를 조절할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0100] **실험예 4: 제조 환경에 따른 복합 필름 분석**

[0102] 제조예 1의 방법에 따라 $MAPbBr_3$-PMMA 복합 필름을 제조하되, 제조 환경을 아르곤 분위기(Ar gas), 대기 환경(ambient) 및 산소 분위기(100% O_2 gas)로 각각 조절하여 필름을 제조하고, 제조된 필름에 대한 PL 스펙트럼을 도 7에 나타내었다. 또한, 가시광 조건(VIS) 및 UV 조건에서의 사진을 도 8a 및 8b에 나타내었다.

[0103] 실험 결과, 산소 및 대기 조건에서 제조된 필름은 UV 하에서 형광을 나타낸 반면, 불활성 조건인 아르곤 분위기에서 제조된 필름은 어떠한 형광도 나타내지 않았다.

[0104] 이에 따라, DMF 광분해에 의한 $MAPbBr_3$ 나노입자의 형성에는 산소가 풍부한 조건이 필요함을 확인할 수 있었다.

[0106] **실험예 5: 복합 필름의 광 안정성 분석**

[0108] 제조예 1의 방법에 따라 DMF를 완전히 제거하여 수득한 $MAPbBr_3$-PMMA 복합 필름에 UV 광($24mW/cm^2$)을 360시간 동안 조사하고 변화를 관찰하였다.

[0109] 도 9는 UV 광 조사 전후의 복합 필름 사진을 나타낸 것으로, DMF를 완전히 제거한 후에는 UV 조명 하에서 추가 변화나 포스트 패턴을 형성하지 않고 그대로 유지되었으며, 복합 필름이 광자극에 안정적인 것을 확인하였다.

[0111] **실험예 6: 페로브스카이트 나노입자 합성 메커니즘 분석**

[0113] 페로브스카이트 나노입자의 합성 메커니즘을 조사하기 위하여, 디메틸포름아미드(DMF)의 광분해를 분석하였다.

[0114] 루이스산인 Pb(II)는 DMF의 가수분해를 촉진하여 디메틸아민(DMA)과 포름산(HCOOH)을 생성하는 것으로 알려져 있다. 상기 가수분해 반응은 UV 조사에 의해 가속화될 수 있으며, DMF의 광분해로 포름산과 함께 DMA가 생성되고, 양성자화된 DMA와 $PbBr_2$ 유래의 브롬 이온이 함께 디메틸암모늄 브로마이드(DMABr)를 형성할 수 있다.

[0115] 생성된 용액을 NMR로 특성화하고, 건조된 분말에 대해 FT-IR 및 GIWAXS 분석을 수행하였다. 도 10은 종래 방법

으로 제조된 $MAPbBr_3$, UV 조사를 수행하지 않은 DMF/DMABr/Pb_2 및 UV 조사를 수행한 DMF/DMABr/Pb_2에 대한 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이며, 도 11은 DMF/$PbBr_2$ 및 UV 조사 후 DMF/$PbBr_2$에 대한 GIWAXS 패턴을 나타낸 것이다.

[0116] NMR 스펙트럼에서 35.2ppm의 피크는 DMABr의 화학적 이동에 해당한다. DMF와 DMABr 사이의 상호 전환은 UV 조사 하에서 가역적이다. 25.2ppm의 또 다른 피크는 기존의 결정화 방법으로 제조된 $MAPbBr_3$의 메틸암모늄의 화학적 이동과 일치하며, 163.5ppm의 피크는 포름산에서 유래된 것이다. 28.5, 66.5, 73.0, 153.4ppm의 피크는 부산물에 해당한다. 또한, GIWAXS 패턴을 참조하면 결정질 $MAPbBr_3$ 나노입자로부터 산란 현상이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, DMF의 광분해 후 분리된 고체 생성물이 $MAPbBr_3$ 페로브스카이트임을 추가로 확인하였다.

[0117] 비교를 위하여. DMSO-d_6에서 DMABr의 광반응을 조사하였다. DMF의 광분해와 유사하게 반응에 따라 투명 용액이 노란색으로 변하는 것이 관찰되었으며, 산소 퍼징이나 $PbBr_2$를 적용하지 않는 한 색상의 변화는 관찰되지 않았다.

[0118] 도 12는 종래 방법으로 제조된 $MAPbBr_3$, UV 조사를 수행한 DMABr/$PbBr_2$/DMSO-d_6 혼합물, UV 조사를 수행한 DMABr/DMSO-d_6 혼합물, 및 UV 조사를 수행하지 않은 DMABr/DMSO-d_6 혼합물에 대한 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이며, 도 13은 UV 조사 전후의 DMABr/$PbBr_2$/DMSO-d_6 혼합물에 대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

[0119] NMR 스펙트럼에서 25.0ppm의 피크는 $MAPbBr_3$ 기준 샘플과 일치하였는데, 이는 DMABr이 UV 광분해에 의해 MABr로 전환되었으며 이후 MABr이 $PbBr_2$와 반응하여 $MAPbBr_3$ 페로브스카이트를 형성하였음을 시사한다. 또한, 상기와 동일한 조건에서 UV를 조사하되 $PbBr_2$를 첨가하지 않은 DMABr 용액은 NMR에서 새로운 피크를 나타내지 않았으며, 이를 통해 $PbBr_2$가 페로브스카이트의 전구체 역할 뿐만 아니라 광반응의 촉매 역할도 한다는 것을 알 수 있었다.

[0120] 상기 실험 결과로부터, $PbBr_2$ 존재 하에서 DMF가 광분해되어 DMABr을 생성하고, 이후 DMABr이 MABr로 광분해되며, MABr이 최종적으로 $PbBr_2$와 반응하여 $MAPbBr_3$ 페로브스카이트를 형성한다는 것을 확인할 수 있었다.

[0122] **실험예 7: 고분자 종류에 따른 복합 필름의 물성 분석**

[0124] 제조예 1의 방법을 이용하되, 고분자로서 PMMA, PS 및 TPU를 각각 이용하여 복합 필름을 제조하고, 물성을 분석하였다.

[0125] 실험 결과, PMMA, PS 또는 TPU를 포함하는 $MAPbBr_3$ 복합 필름에서 마이크로 패터닝(최소 2㎛)이 가능하였다. 도 14에서 확인 가능한 바와 같이, $MAPbBr_3$-TPU 복합 필름의 경우 TPU 고유의 유연성으로 인하여 유연성 및 신축성이 우수하였고, 도 15를 참조하면, $MAPbBr_3$-PMMA 필름은 나노입자의 크기가 작고 폴리머 내 균일하게 분포되어 투명성이 우수하였다. 이에 따라 가시광에서는 거의 눈에 보이지 않지만, UV 조명에서는 밝은 파란색 형광을 나타내었다.

[0126] 도 16의 PL 스펙트럼을 참조하면, $MAPbBr_3$-폴리머 복합 필름의 PL 강도는 폴리머의 화학 구조에 크게 의존하였다. 예를 들어, $MAPbBr_3$-PMMA 필름은 좁은 대역폭(FWHM 약 30nm)에서 강한 PL 강도를 나타낸 반면, $MAPbBr_3$-TPU 및 $MAPbBr_3$-PS 필름은 상대적으로 약한 PL 강도 및 넓은 대역폭(FWHM 약 200nm)을 나타내었다. 관련하여, $MAPbBr_3$-PMMA의 밝은 형광은 주로 PMMA의 카르보닐기(C=O)에 의한 효과적인 결함 부동태화로 인한 것이다.

[0128] **실험예 8: 고분자 종류에 따른 복합 필름의 물성 분석**

[0130] 제조예 1의 방법을 이용하되, 도 17에 도시한 바와 같이 고분자로서 PMMA 및 PS의 혼합물을 이용하여 $MAPbBr_3$-PMMA/PS 복합 필름을 제조하고 물성을 분석하였다.

[0131] 도 18은 PMMA 중량비를 55중량%로 하여 제조된 $MAPbBr_3$-PMMA/PS 복합 필름에 대해 UV 및 가시광 조건에서 사진을 촬영한 것으로서, UV 하에서는 밝은 형광 패턴을 나타내면서 가시광 조건에서는 투명성이 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0132] 또한, 도 19는 상기 복합 필름에 대한 AFM 이미지를 나타낸 것으로, 이를 참조하면 $MAPbBr_3$-PMMA/PS 복합 필름에서 무작위 방향의 이중연속성 패턴이 생성된 것을 확인할 수 있다. 이때, 밝은 부분이 PMMA 도메인이고 어두운 부분이 PS 도메인을 나타낸다.

[0133] 이에 따라, PMMA와 PS를 혼합하여 필름을 제조하는 경우 이들의 상 분리에 따라 위조 방지 성능이 우수한 필름을 제작할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0135] **실험예 9: PMMA 중량비에 따른 $MAPbBr_3$-PMMA/PS 복합 필름의 물성 분석**

[0137] 제조예 1의 방법을 이용하되, 고분자로서 PMMA 및 PS의 혼합물을 이용하고 PMMA의 중량비(f_{PMMA})를 50, 55, 60 및 70중량%로 조절하여 필름을 제조하였다. 이 때, 고분자 용액으로는 DMF를 용매로 하는 15중량%의 PMMA 용액 및 15중량%의 PS 용액을 이용하였으며, 중량비는 상기 PMMA 용액 및 PS 용액의 혼합 부피비를 다르게 하여 조절하였다.

[0138] 도 20은 상기 PMMA 중량비에 따른 복합 필름의 모폴로지를 관찰한 것으로, 60중량% 이상인 경우 노출 전 전체 영역에 이중연속성 패턴이 발달하고 이후 미리 형성된 패턴(마스터 패턴)에 나노입자가 형성되어 무작위성이 감소되었다. 한편 중량비를 55중량%로 조절한 경우 무작위성이 높은 이중연속성-스팟 패턴이 관찰되었으며, 50중량%일 때 무작위성이 낮아지는 결과를 보였다.

[0139] 상기 실험 결과로부터, $MAPbBr_3$-PMMA/PS 복합 필름 제조시 PMMA의 중량비(f_{PMMA})로서 55중량%가 최적임을 확인할 수 있었으며, 이때 계층적 패턴의 형성으로 인해 위조 방지 기능이 우수한 필름을 제조할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0141] **제조예 2: QR 코드 형성**

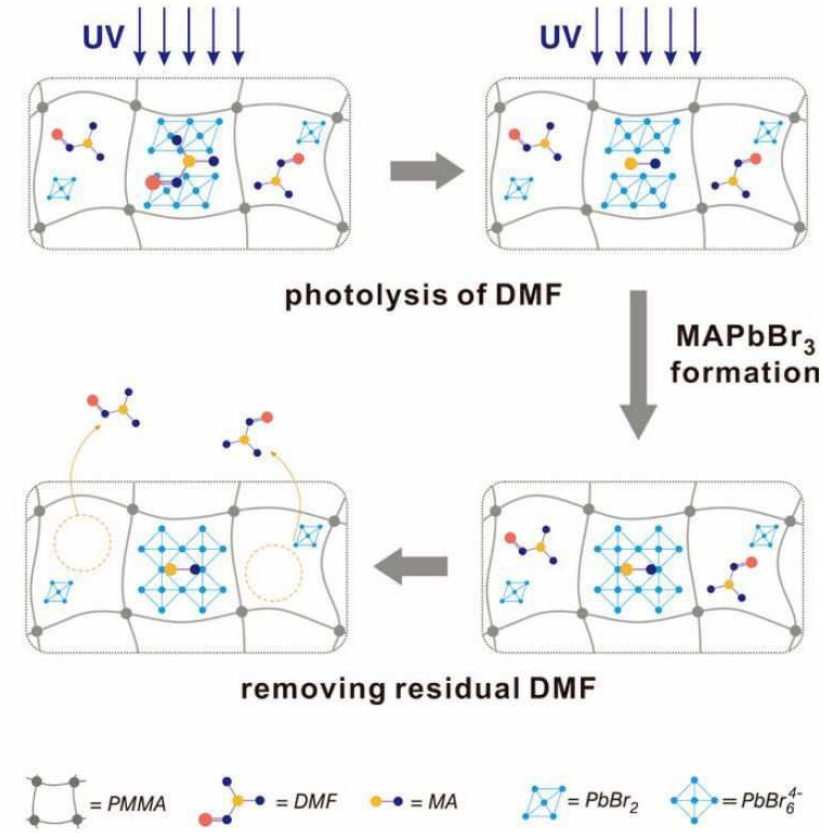
[0143] 제조예 1의 방법을 이용하되, 고분자로서 PMMA 및 PS의 혼합물을 이용하고 PMMA의 중량비(f_{PMMA})를 55중량%로 조절하여 복합 필름을 제조하였다. 상기 공정에서 포토마스크를 이용하여 QR 코드 형태의 복제 가능한 마스터 패턴을 형성하고, 마스터 패턴 내부에 페로브스카이트-고분자 복합체가 형성하는 복제 불가능한 패턴의 모폴로지를 관찰하였다.

[0144] 도 21은 상기 QR 코드의 패턴 사진을 나타낸 것으로, 마스터 패턴으로서 복제 가능한 QR 코드 패턴이 형성되며, 복제 불가능한 패턴의 경우 낮은 배율에서는 이중연속성 패턴이 관찰되고 배율을 높인 경우 무작위성 스팟이 배열된 패턴이 형성된다. 이와 같은 계층적 패턴을 이용하는 경우, 위조 방지 기능이 우수한 QR 코드를 형성할 수 있다.

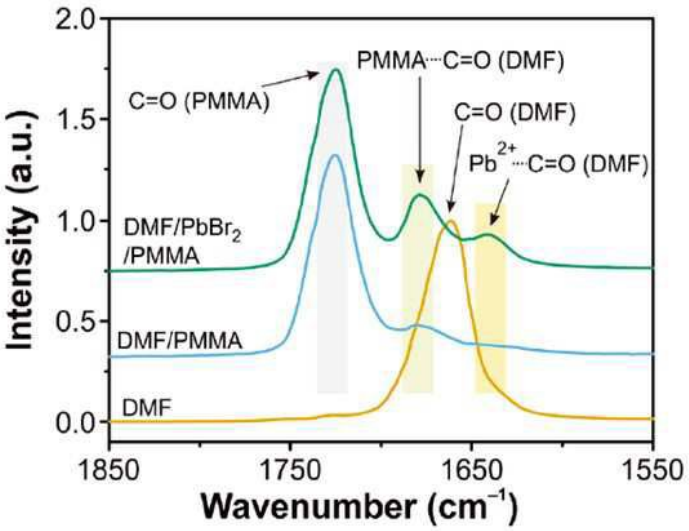
[0146] 이상으로 본 발명의 내용의 특정부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다.

도면

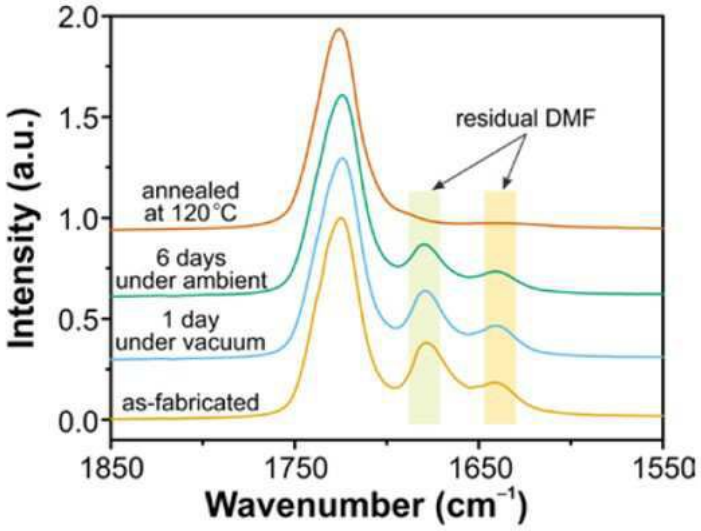
도면1


UV
UV
photolysis of DMF
MAPbBr3
formation
removing residual DMF
= PMMA
= DMF
= MA
= PbBr2
= PbBr6 4-

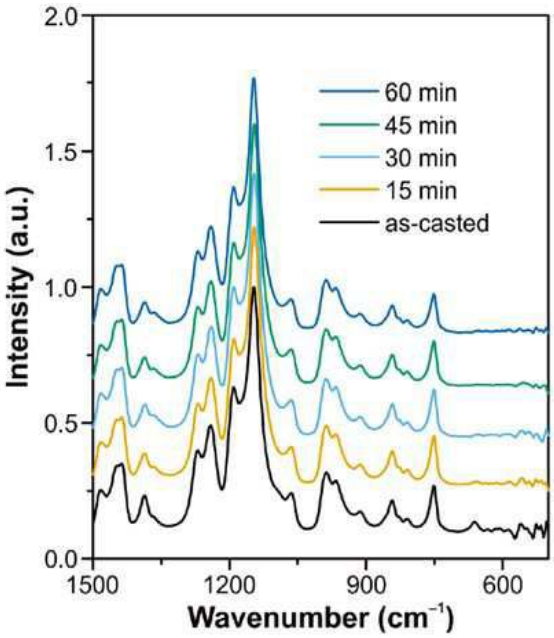
도면2


2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Intensity (a.u.)
1850
1750
1650
1550
Wavenumber (cm-1)
C=O (PMMA)
PMMA···C=O (DMF)
C=O (DMF)
Pb2+···C=O (DMF)
DMF/PbBr2
/PMMA
DMF/PMMA
DMF

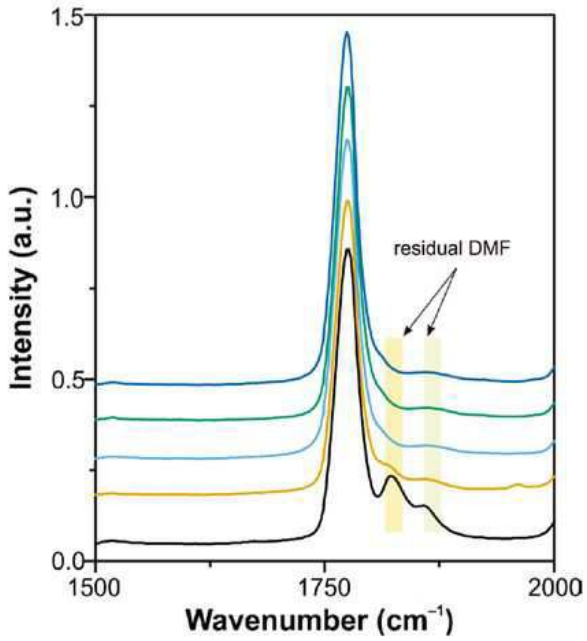
도면3


2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Intensity (a.u.)
residual DMF
annealed at 120°C
6 days under ambient
1 day under vacuum
as-fabricated
1850
1750
1650
1550
Wavenumber (cm⁻¹)

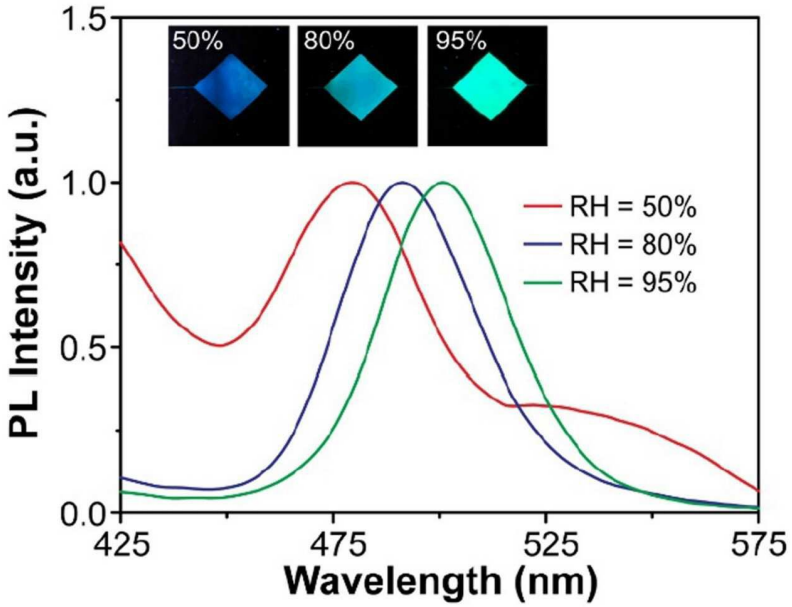
도면4a


2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Intensity (a.u.)
60 min
45 min
30 min
15 min
as-casted
1500
1200
900
600
Wavenumber (cm⁻¹)

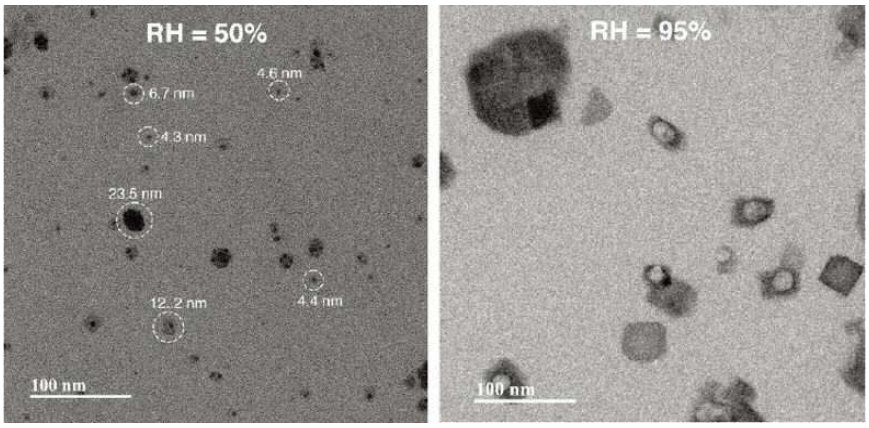
도면4b


1.5
1.0
0.5
0.0
Intensity (a.u.)
residual DMF
1500
1750
2000
Wavenumber (cm⁻¹)

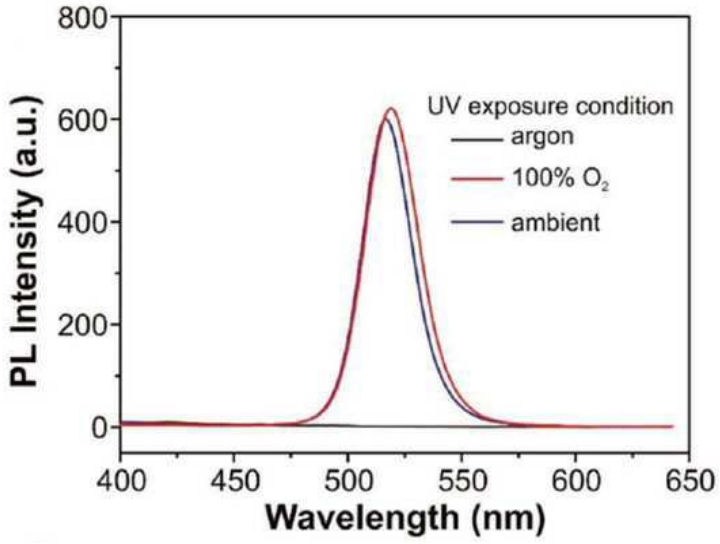
도면5


1.5
1.0
0.5
0.0
PL Intensity (a.u.)
50%
80%
95%
RH = 50%
RH = 80%
RH = 95%
425
475
525
575
Wavelength (nm)

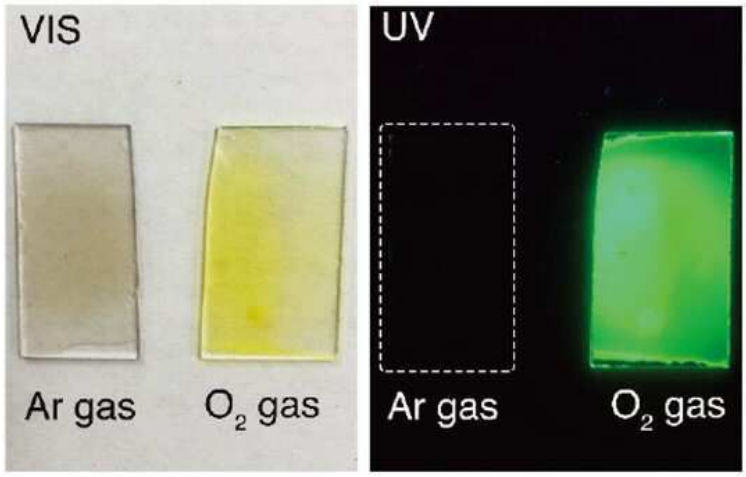
도면6


RH = 50%
4.6 nm
6.7 nm
4.3 nm
23.5 nm
12.2 nm
4.4 nm
100 nm
RH = 95%
100 nm

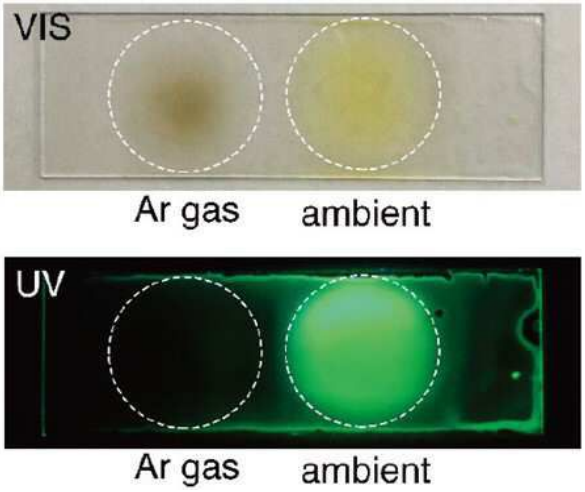
도면7


800
600
400
200
0
PL Intensity (a.u.)
400
450
500
550
600
650
Wavelength (nm)
UV exposure condition
argon
100% O2
ambient

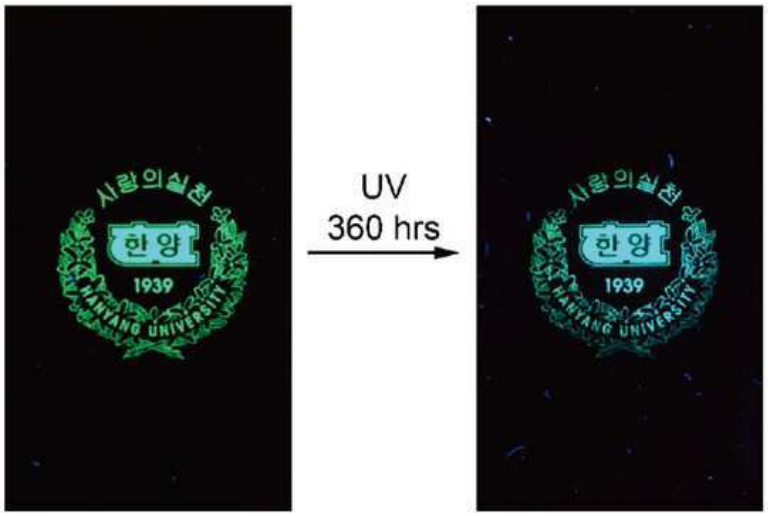
도면8a


VIS
Ar gas
O2 gas
UV
Ar gas
O2 gas

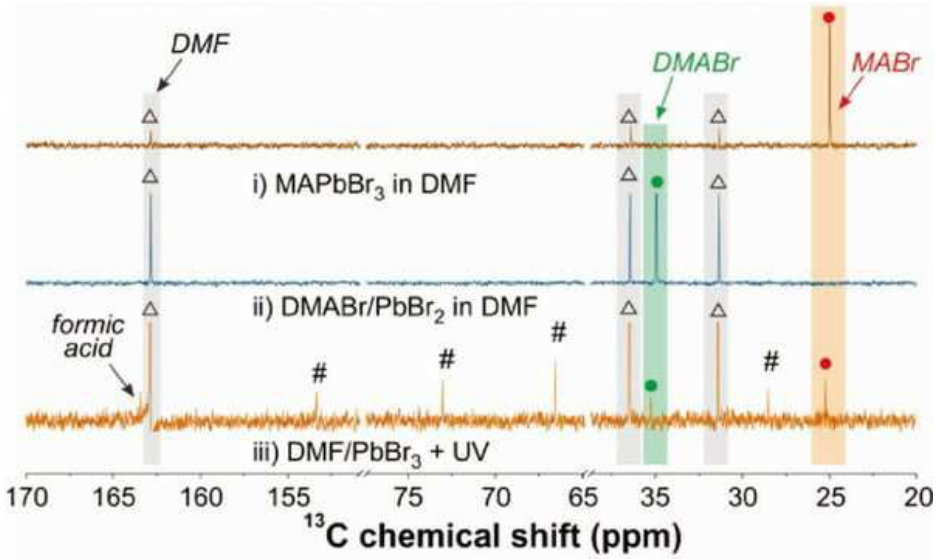
도면8b



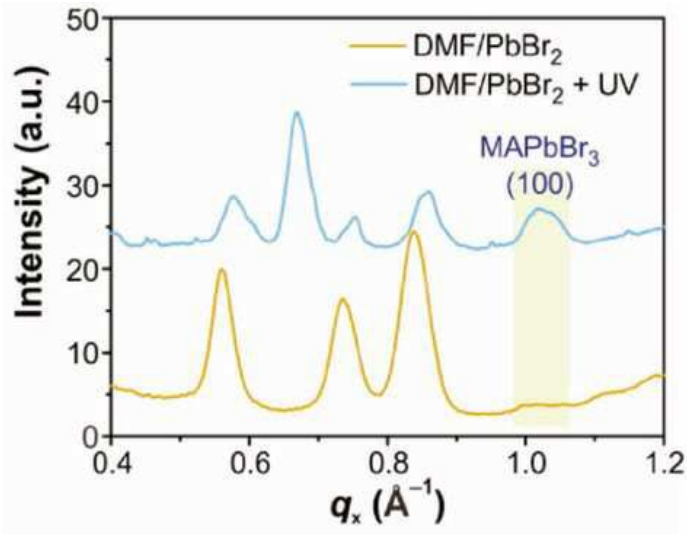
도면9



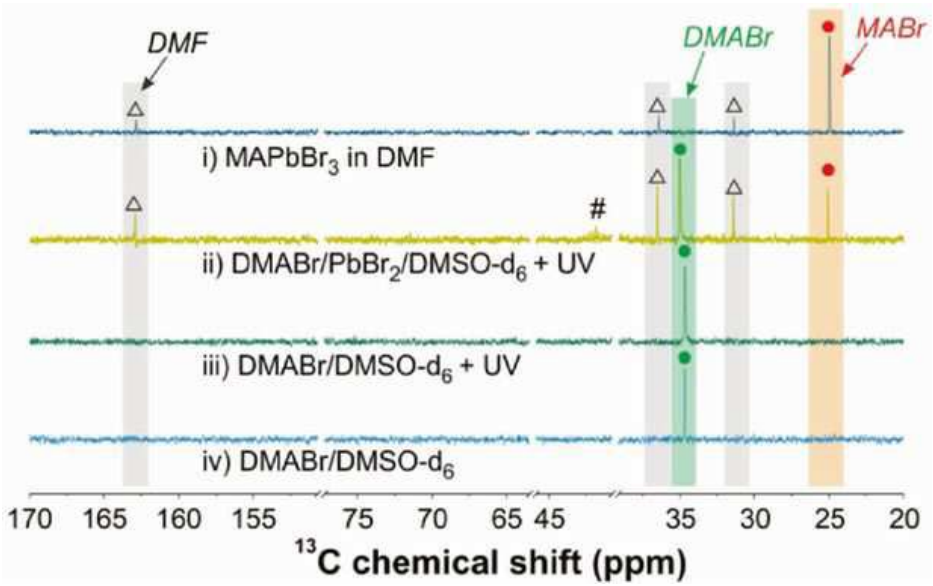
도면10



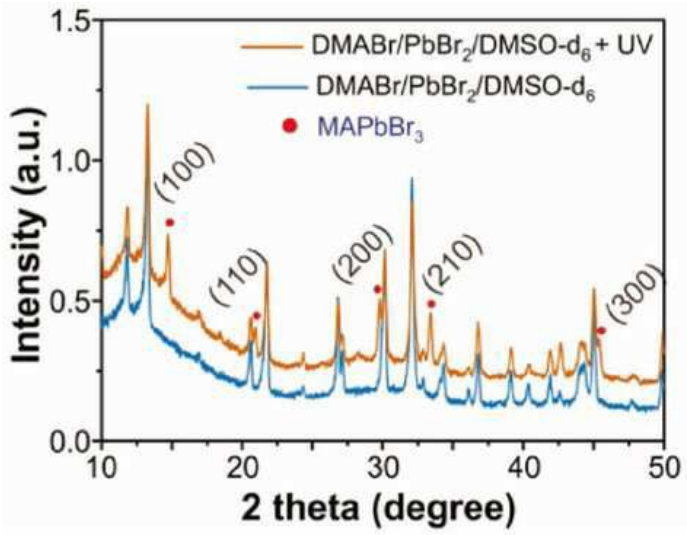
도면11


DMF/PbBr2
DMF/PbBr2 + UV
MAPbBr3
(100)
Intensity (a.u.)
qx (Å−1)

도면12


DMF
DMABr
MABr
i) MAPbBr3 in DMF
ii) DMABr/PbBr2/DMSO-d6 + UV
iii) DMABr/DMSO-d6 + UV
iv) DMABr/DMSO-d6
#
13C chemical shift (ppm)

도면13



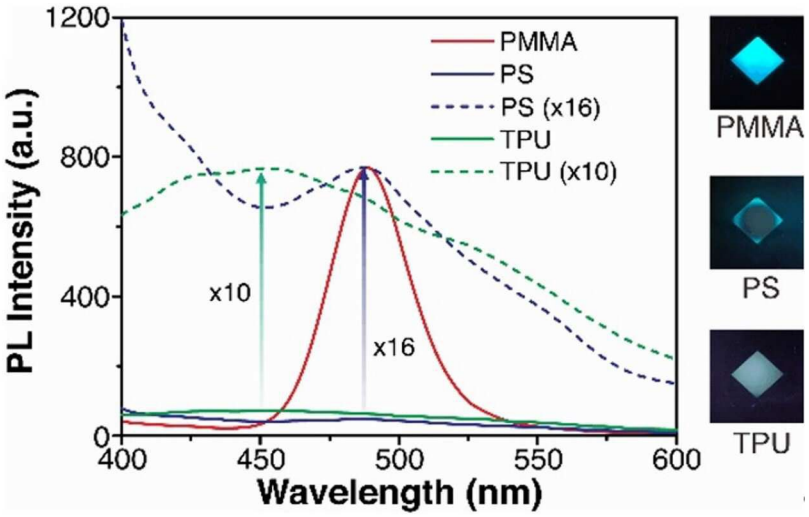
도면14



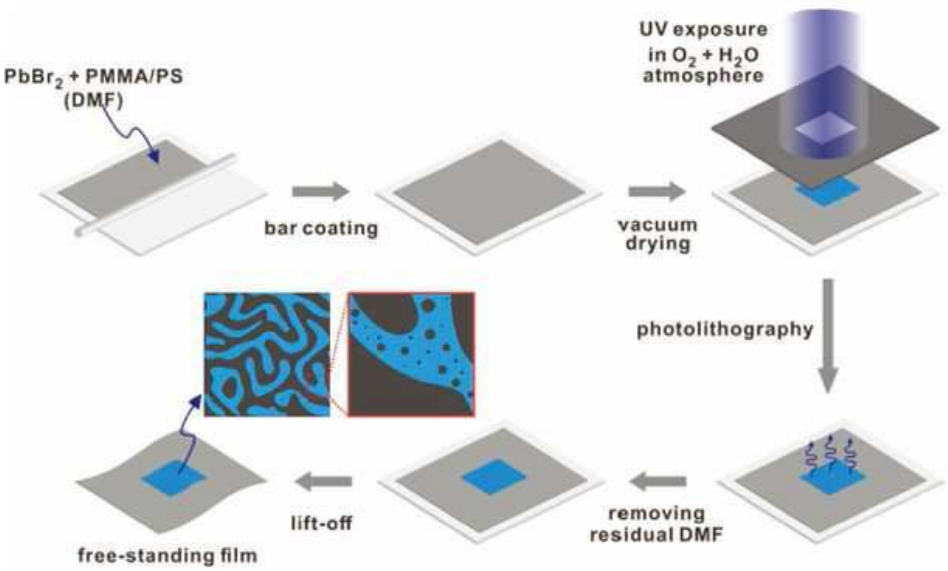
도면15



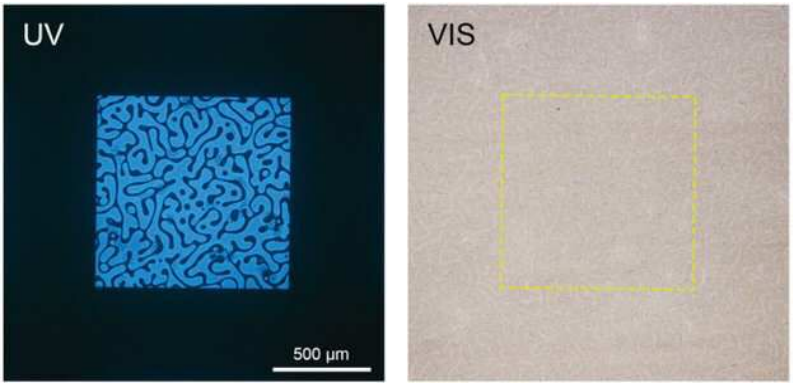
도면16



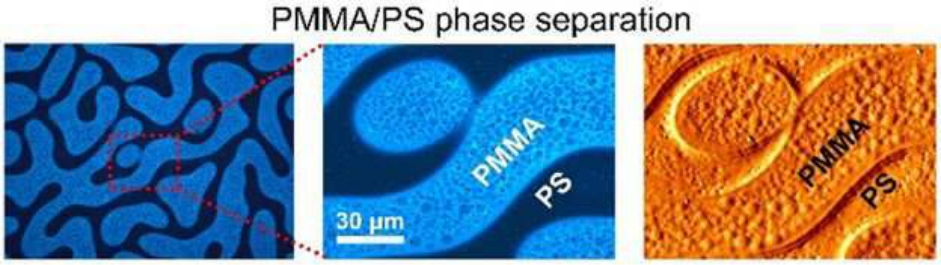
도면17



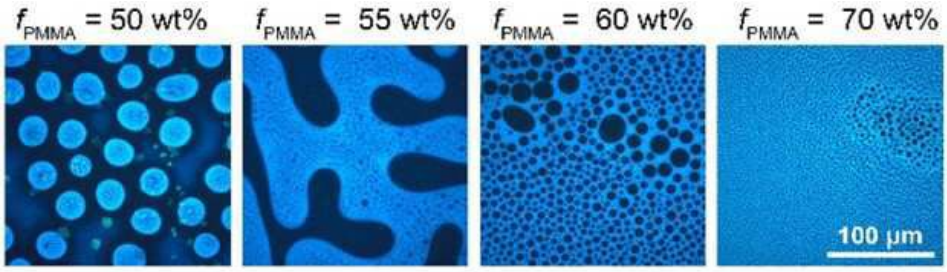
도면18



도면19



도면20



도면21

