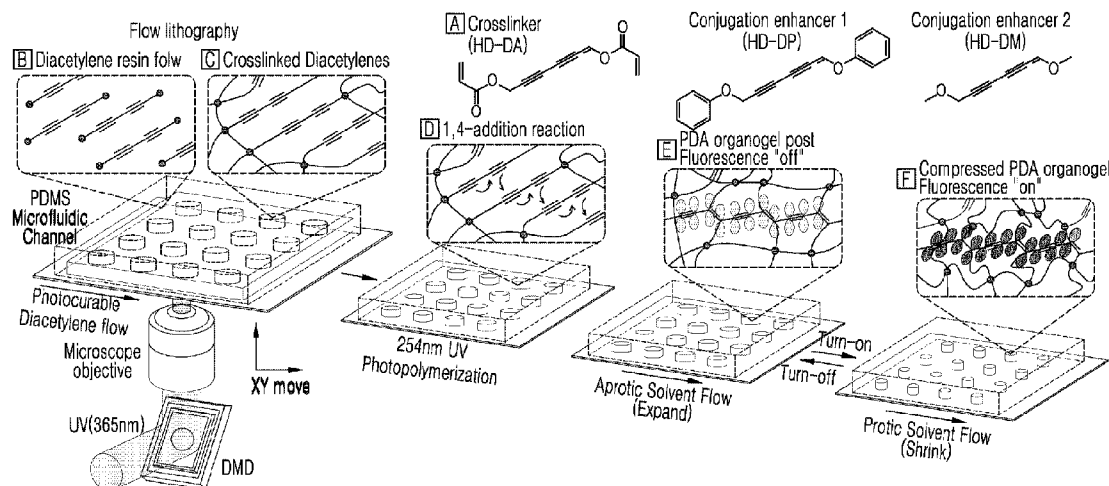




- (51) 국제특허분류:
G03F 7/20 (2006.01) C08J 3/28 (2006.01)
G02B 5/32 (2006.01) G03H 1/04 (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01) G03F 7/16 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/009916
- (22) 국제출원일: 2020년 7월 28일 (28.07.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2019-0101827 2019년 8월 20일 (20.08.2019) KR
- (71) 출원인: 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY))
[KR/KR]: 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: 이지석 (LEE, Ji Seok); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).
- (74) 대리인: 리앤목 특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13, 대림아크로텔 12층, 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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: METHOD FOR PREPARING HOLOGRAPHIC PATTERN-EXPRESSING ORGANOGEL USING DITHERING MASK

(54) 발명의 명칭: 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법



(57) Abstract: A method for preparing a holographic pattern-expressing organogel using a dithering mask according to an aspect of the present invention comprises the steps of: preparing a dithering mask comprising white pixels and black pixels which are arranged in a periodic pattern; photocuring a polymer by allowing ultraviolet rays to pass through the dithering mask; flowing a first solvent through the cured polymer; flowing a second solvent through the cured polymer through which the first solvent has flowed.

(57) 요약서: 본 발명의 일 측면에 따르는 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법은, 주기적인 패턴을 가지고 배열된 화이트 픽셀 및 블랙 픽셀을 포함하는 디더링 마스크를 준비하는 단계; 자외선을 상기 디더링 마스크를 통과시켜 고분자를 광 경화시키는 단계; 상기 경화된 고분자에 제1 용매를 통과시키는 단계; 및 상기 제1 용매가 통과된 경화된 고분자에 제2 용매를 통과시키는 단계;를 포함하는 것이다.

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은, 홀로그래픽 패턴을 발생시키는 유기젤의 제조방법 및 그를 이용하여 제조한 유기젤에 관한 것이다.
- [2] 본 발명은 "웨어러블 디바이스 적용을 위한 높이 3mm 이하 슬림구조의 전기화학식 가스센서 및 복합 가스 환경 내 가스 분별 기술 개발"이라는 제목의 과제고유번호 1415162282의 산업통상자원부의 자금, "광경화 3차원 프린팅 기법과 원자간 거리 조절 기법을 이용한 상향변환 마이크로결정 복잡 광도파로 개발"이라는 제목의 과제고유번호 1345281919의 교육부의 자금, "자동차 산업 제조 혁신을 위한 3D 프린터 모니터링 시스템 구축 및 데이터 기반 가공 변형 최소화 제어 알고리즘 개발"이라는 제목의 과제고유번호 1711083214의 과학기술정보통신부의 자금 및 "전기화학식 가스 센서용 반고형 전해질 합성, 프린팅 공정 및 센서 성능 평가 시스템 구축"이라는 제목의 과제고유번호 1711076220의 환경부의 자금을 지원 받아 이루어졌다.

배경기술

- [3] 홀로그래피 기술은 새롭게 등장한 기술은 아니고 그 원리는 이미 1940년대에 발견되었으며, 이후 레이저 광원의 개발로 고화질 영상 재현을 위한 아날로그 홀로그래피 기술의 발전이 진행되었다. 1990년대 이후 디지털 기술의 발전에 따라 홀로그래피 분야도 새로운 발전을 하고 있으며, 최근 디스플레이 소자 및 컴퓨팅 분야의 눈부신 발전은 현재의 안경식 스테레오 3DTV에서 홀로그래픽 3DTV로 발전할 것이라는 기대를 갖게 하고 있다. 또한, 이러한 홀로그래피 기술은 보안 산업에의 다양한 적용가능성도 각광받고 있는 추세이다.
- [4] 홀로그래피 기술은 파동 광학에 기초하여 빛의 크기뿐만 아니라 위상까지 촬영하고 재생할 수 있는 기술이며, 특히 최근에는 촬상 소자와 광변조소자의 발달로 홀로그래피의 디지털 방식으로의 촬영, 처리, 재생이 가능해지면서 이를 응용한 다양한 홀로그래피 기술들이 개발되고 있다.
- [5] 종래, 상업적으로 이용당하고 있는 홀로그램의 대부분은, 광학적인 수법에 의해, 원화상을 매체위로 간섭 줄무늬로서 기록한 것이었지만, 최근에서는, 계산기를 이용한 연산에 의해 기록면 위로 간섭 줄무늬를 형성시켜서 홀로그램을 작성하는 수법도 알려져 있다.
- [6] 또, 「홀로그램」과는, 본래, 입체이미지를 재생하는 것이 가능한 광학적간섭 줄무늬 패턴을 의미하는 것이지만, 최근에서는, 광학적간섭 줄무늬 패턴의 대신, 회절격자 패턴을 형성한 「유사 홀로그램」이라고 불리는 매체도 보급되고 있다.

- [7] 아울러, 앞서 말한 대로, 본래의 「홀로그램」 과는, 물체광과 참조광과의 광학적인 간섭 줄무늬를 매체위로 기록한 것을 가리키지만, 최근에서는, 회절격자 패턴이나 산란 구조 패턴에 의해 가지각색의 모티프가 표현되고 있는 매체에 대해서도, 일반적으로 「홀로그램」 이라고 호칭되게 되어 오고 있다.
- [8] 빛을 받아 산란함으로써 이러한 홀로그램을 발생시킬 수 있는 매체에 대한 개발은 다양한 소재와 방식을 이용하여 진행되고 있었다. 그럼에도 불구하고 그 작업 방식의 복잡성과 구현되는 홀로그램의 단순성을 해결하고자 하는 시장의 요구가 있었다. 또한, 가역적으로 홀로그램을 구현하였다가 사라지게 할 수 있는 매체에 대한 요구도 존재하고 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하고 시장의 수요에 부합하고자 가역적이며 다양한 모드의 반응성을 가지는 새로운 방식의 다이나믹 홀로그래픽 패턴을 발현할 수 있는 유기젤을 제조하기 위한 것이다.
- [10] 본 발명의 목적은 디더링 마스크를 이용한 간편한 방식으로 외부 환경에 따라 홀로그래픽 패턴을 발현시킬 수도 있고, 소멸시킬 수도 있는, 광학적인 특성이 가역적으로 변화하는 유기젤 구조체를 제공하기 위한 것이다.
- [11] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법은, 주기적인 패턴을 가지고 배열된 화이트 픽셀 및 블랙 픽셀을 포함하는 디더링 마스크를 준비하는 단계; 자외선을 상기 디더링 마스크를 통과시켜 고분자를 광 경화시키는 단계; 상기 경화된 고분자에 제1 용매를 통과시키는 단계; 및 상기 제1 용매가 통과된 경화된 고분자에 제2 용매를 통과시키는 단계;를 포함하는 것이다.
- [13] 일 실시예에 따르면, 상기 자외선을 상기 디더링 마스크를 통과시켜 고분자를 광 경화시키는 단계는, DMD (digital micromirror device) 기반 노광장치를 이용하는 것일 수 있다.
- [14] 일 실시예에 따르면, 상기 고분자는, PDA(Polydiacetylene), PEG-DA(polyethylene glycol diacrylate), HDDA(1,6-hexanediol diacrylate) 및 PUA(polyurethane acrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [15] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 용매는 상기 제2 용매보다 수소 결합능이 낮은 용매이고, 상기 제1 용매를 통과시키는 단계에서, 상기 경화된 고분자는 팽창하고, 상기 제2 용매를 통과시키는 단계에서, 상기 경화된 고분자는

수축하는 것일 수 있다.

- [16] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 용매는, 아세토나이트릴(ACN), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide) 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide) 및 아세톤으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하고, 상기 제2 용매는, PEG, 메탄올(Methanol), 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올 및 물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [17] 일 실시예에 따르면, 상기 유기젤은 주기적인 패턴을 가지고 형성되는 경화밀도가 높은 로드 영역 및 낮은 매트릭스 영역을 포함하고, 용매 교환 시 발생하는 비대칭 수축을 통하여 상기 로드 영역 및 매트릭스 영역의 3차원 굴절률 분포가 달라져, 빛이 조사될 때 제2 용매 노출 시 홀로그래픽 패턴을 발현하는 것일 수 있다.
- [18] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 용매가 통과된 경화된 고분자에 제2 용매를 통과시키는 단계; 이후, 상기 제1 용매를 통과시키는 단계; 또는 상기 제1 용매를 통과시키는 단계를 수행하고 상기 제2 용매를 통과시키는 단계; 를 한 번 이상 다시 수행하는 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [19] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 용매를 통과시키는 단계가 수행되면 상기 유기젤의 홀로그래픽 패턴 발현은 차단(off)되고, 상기 제2 용매를 통과시키는 단계가 수행되면 상기 유기젤의 홀로그래픽 패턴 발현은 실행(on)되는 것일 수 있다.
- [20] 일 실시예에 따르면, 상기 디더링 마스크의 패턴은, 외부 기하 패턴 및 상기 외부 기하 패턴 내 형성된 내부 디더링 패턴을 포함하는 것일 수 있다.
- [21] 본 발명의 다른 일 측면에 따르는 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤 구조체는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 유기젤의 제조방법을 이용하여 제조된 것이고, 상기 유기젤은 주기적인 패턴을 가지고 형성되는 경화밀도가 높은 로드 영역 및 낮은 매트릭스 영역을 포함하고, 상기 로드 영역 및 매트릭스 영역은 용매 교환 시 발생하는 z축을 따른 비대칭 수축을 통하여 상기 로드 영역 및 매트릭스 영역의 굴절률 분포가 달라져서 빛이 조사될 때 상기 로드 영역 및 매트릭스 영역의 경계에서 산란 특성의 변화로 인해 홀로그래픽 패턴을 발현하는 것이다. 홀로그래픽 패턴은 홀로그램의 특성인 폴 패럴렉스를 가지며, 유기젤을 중심으로부터 각각 위, 아래, 왼쪽, 오른쪽, 대각선 방향으로 기울일 때 다양한 모양의 3차원 홀로그래픽 패턴을 발현 하는 것이다.

발명의 효과

- [22] 본 발명에 따른 홀로그래픽 패턴 발현이 가능한 유기젤의 제조방법은 복잡한 제조과정이 필요치 않고, 비가역적인 홀로그래픽만을 제공할 수 있던 기존의 홀로그래픽 패턴 구현 매체의 단점을 극복한 새로운 홀로그래픽 패턴 구현 매체를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 효과가 있다.
- [23] 본 발명에서 제안하는 유기젤 구조체의 제조방법은 디더링 마스크를 이용하여

구현될 홀로그래픽을 정교하게 설계할 수 있다.

- [24] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 구현되는 홀로그래픽 패턴이 구현되는 유기젤 구조체는, 용매의 교환 등에 의한 외부 환경 변화에 따라 광학적 특성이 변화될 수 있는 것으로서, 홀로그래픽 패턴의 발현 및 차단을 가역적으로 수행할 수 있는 효과가 있다.
- [25] 본 발명에서 제공할 수 있는 유기젤은 우리의 패턴 젤은 가역적으로 외부환경에 반응하여 빛의 경로를 제어함으로써 광학 특성이 바뀌며 미시적 (bright field, fluorescence)으로 홀로그래픽 패턴 특성이 변화하는 특성을 지닐 수 있다.
- [26] 이러한 효과들은 본 발명에서 제안하는 제조방법 및 그를 이용하여 제조된 유기젤 구조체가 다양한 산업 영역에서 적용 가능한 범용성을 가질 수 있음을 의미하며, 특히 보안 산업을 비롯한 넓은 영역에서는 다양한 방식으로 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라서 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법 각 단계를 개략적으로 나타낸 공정도이다.
- [28] 도 2는, 본 발명의 일 실시예로서 이용한 디더링 마스크의 패턴들을 나타내는 개략도이다.
- [29] 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라서 제 1 용매(ACN) 및 제2 용매(메탄올)를 반복적으로 변화하였을 때 디더링 마스크로 제작된 유기젤들이 수축을 통하여 다양한 모양을 가지는 홀로그래픽 패턴을 발현하는 것을 나타낸 것이다.
- [30] 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라서 홀로그래픽 패턴을 발현하는 유기젤을 중심으로부터 각각 위, 아래, 왼쪽, 오른쪽, 대각선 방향으로 기울였을 때 전사되는 다양한 3차원 패턴을 나타낸 것이다.
- [31] 도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라서 제 1 용매(ACN) 및 제2 용매(메탄올)를 반복적으로 변화하였을 때 가역적으로 변화하도록 구현되는 홀로그래픽 패턴을 나타낸 것이다.
- [32] 도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 디더링 마스크에서 외부기하구조에 따라 각각 halftone pattern(rhombus, hexagonal 및 square)을 가지는 구조체들의 변형이 조절되며, 그에 따라 수축 시 발생하는 micro-moire pattern이 달라지는 것을 보여주는 사진이다.
- [33] 도 7은, 디더링 마스크의 외부 기하 구조 및 내부 기하 구조에 따라 나타나는 다양한 홀로그래픽 패턴 특성을 나타낸 것이다.
- [34] 도 8은, 비 양성자성 제1 용매(왼쪽)와 양성자성 제2 용매(오른쪽)의 노출 후 촬영한 마이크로 아키텍처 시스템의 밝은 영역 현미경(상단) 및 형광 현미경 이미지 (하단)이다.
- [35] 도 9는, 본 발명의 일 실시예에 따라 자외선에 노출되는 시간 및 온도의 변화에

따라 변화되는 홀로그래픽 패턴 특성을 확인할 수 있는 현미경 사진으로서, 2,4-hexadiyn-1,6-diacrylate의 자외선 노출 시간에 따른 Bright field microscopy 이미지(도 9(A)) 및 자외선 노출 온도에 따른 Fluorescence microscopy 이미지(도 9(B) 및 도 9(C))이다.

- [36] 도 10은, 본 발명의 일 실시예에 따라 제1 용매 및 제2 용매를 치환할 경우 유기젤에서 발생하는 미세 구조의 체적 변화와 형광 전이, 외부 용제 종류에 따른 형광 강도를 비교하는 그래프이다.
- [37] 도 11은, 본 발명의 일 실시예에 따라 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA)의 가교 결합 밀도에 따라서, 제1 용매와 제2 용매의 용매 치환 시 구현되는 공역 유기물 미세 구조의 형광 강도 비(메탄올 / 아세토 니트릴)를 나타낸 그래프이다.
- [38] 도 12는, 본 발명의 일 실시예에 따라 컨쥬게이션 첨가제를 넣지 않았을 때와 넣었을 때 구현되는 형광 강도의 비를 나타낸 것이다.
- [39] 도 13은, 본 발명의 일 실시예에 따라 컨쥬게이션 첨가제를 넣지 않았을 때와 넣었을 때 구현되는 형광 강도의 비를 촬영한 현미경 이미지이다(Bright field microscopy 이미지(위) 및 Fluorescence microscopy(아래)).
- [40] 도 14는, 본 발명의 일 실시예에 따라 제1 용매 및 제2 용매의 수소 결합능 (α)에 따라 용매 치환시 PDA 유기젤의 미세 구조의 폭이 다른 다양한 동적 광학 및 형광 미세 패턴을 나타낸 현미경 이미지이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [41] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [42] 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.
- [43] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [44] 이하, 본 발명의 탄화탄탈 코팅 재료에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

- [45] 본 발명에서는 후술하게 될, 홀로그래픽 패턴은 광학적간섭 줄무늬 패턴으로부터 이루어지는 본래의 홀로그래픽 패턴뿐만 아니라, 회절격자 패턴으로부터 이루어지는 유사 홀로그래픽 패턴, 산란 구조 패턴으로부터 이루어지는 유사 홀로그래픽 패턴 등을 모두 포함하는 넓은 개념을 의미한다.
- [46] 본 발명의 발명자들은 자연계의 외부환경에 따른 패턴 및 색상 변화에서 영감을 받아 가역적이며 다양한모드의 반응성을 가지는 새로운 방식의 다이나믹 홀로그래픽 패턴을 발현할 수 있는 유기젤의 제조방법을 개발하였다. 본 발명은 복잡한 제조과정이 필요하고 비가역적인 기존의 단점을 극복한 새로운 개념의 홀로그래픽 패턴 개발을 위한 연구 결과이다.
- [47] 본 발명에서는 홀로그래픽 패턴 발현이 가능한 유기젤을 제조하기 위해서 디더링 마스크(Dithering mask)를 도입할 수 있다. 디더링 마스크는 화이트 픽셀과 블랙 픽셀을 포함하도록 설계될 수 있다. 이 때, 상기 디더링 마스크는 영역별로 화이트 픽셀과 블랙 픽셀의 배열, 밀도 등 패턴이 상이한 영역들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 영역은 화이트 픽셀의 밀도가 높고 블랙 픽셀의 밀도가 낮으며, 제2 영역은 그 반대일 수 있다. 예를 들어, 제1 영역은 동일한 면적의 제2 영역 대비 화이트 픽셀의 개수가 더 많이 형성되는 것일 수 있다. 본 발명에서 도입하는 디더링 마스크는 경화될 고분자에 조사되는 빛의 광량을 영역별로 미세하게 조절할 수 있는 새로운 개념의 포토 마스크(photomask)이다.
- [48] 이와 같은 디더링 마스크를 도입하고 디더링 마스크를 통과시킨 자외선을 이용하여 고분자 매체를 경화시킬 수 있다.
- [49] 일 실시예에 따르면, 상기 자외선을 상기 디더링 마스크를 통과시켜 고분자를 광 경화시키는 단계는, DMD (digital micromirror device) 기반 노광장치를 이용하는 것일 수 있다. 이 때, 디더링 마스크를 통하여 자외선에 노출시킬 경우, 고분자의 영역 별로 조사되는 광량이나 파장을 제어할 수 있다. 이를 통해 고분자의 각 영역 별 경화 밀도의 제어가 가능해질 수 있다.
- [50] 상기 경화된 고분자 구조체는 경화밀도가 상대적으로 높은 로드 부분과 상대적으로 낮은 매트릭스 부분을 포함할 수 있다. 이 때, 디더링 마스크의 사전 설계에 따라 로드 부분과 매트릭스 부분의 패턴 배열은 주기적으로 구현될 수 있다. 이러한 패턴 배열이 형성된 유기젤 구조체가 빛에 노출되면, 홀로그래픽 패턴을 발생시킬 수 있게 된다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 이러한 주기적 패턴 배열에 따라 제2 용매에 노출하여 수축 시 홀로그래픽 패턴의 모양을 다양하게 구현할 수 있다. 수축 시 발생하는 홀로그래픽 패턴은 제2 용매에 노출 시 발생하는 것일 수 있다. 주기적 패턴 배열에 따라 수축 시 홀로그래픽 패턴의 모양이 다른 것일 수 있다.
- [51] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라서 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법 각 단계를 개략적으로 나타낸 공정도이다.
- [52] 아래에서는 도 1을 참고하여, 본 발명의 유기젤의 제조방법 각 단계에 대하여 상세히 설명한다.

- [53] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법은, 주기적인 패턴을 가지고 배열된 화이트 픽셀 및 블랙 픽셀을 포함하는 디더링 마스크를 준비하는 단계; 자외선을 상기 디더링 마스크를 통과시켜 고분자를 광 경화시키는 단계; 상기 경화된 고분자에 제1 용매를 통과시키는 단계; 및 상기 제1 용매가 통과된 경화된 고분자에 제2 용매를 통과시키는 단계;를 포함하는 것이다.
- [54] 상기 디더링 마스크는 다양한 패턴을 포함할 수 있다. 상기 디더링 마스크는 제1 영역 및 제2 영역으로 구분될 수 있으며, 제1 영역과 제2 영역은 픽셀의 형성 패턴이 상이한 것일 수 있다. 상기 디더링 마스크는 제1 영역 및 제2 영역 중 하나의 영역과 패턴이 동일한 제3 영역을 추가적으로 포함할 수도 있으며, 제1 영역 및 제2 영역 중 어느 하나와도 패턴이 일치하지 않는 제4 영역을 추가적으로 포함할 수도 있다.
- [55] 상기 디더링 마스크를 통과한 자외선은 상기 고분자를 경화시킬 수 있다. 이 때, 고분자가 경화되는 과정은 일반적인 고분자 경화 공정과 유사하게 진행될 수 있다. 다만, 디더링 마스크의 화이트 픽셀 부분과 블랙 픽셀 부분을 통과한 빛의 차이 의해 고분자의 특정 영역은 크로스 링크가 일어나서 밀도가 상대적으로 높은 로드가 형성될 수 있다. 반면, 고분자의 다른 특정 영역은 크로스 링크가 일어나지 않아 밀도가 상대적으로 낮은 매트릭스 부분이 형성될 수 있다. 디더링 마스크의 패턴화 방법에 따라 상기 로드 영역 또한 서로 다른 밀도를 가지도록 형성될 수도 있다.
- [56] 광경화 과정이 종료되면, 상기 경화된 고분자에 제1 용매를 주입할 수 있다. 이 때 제1 용매는 일 방향으로 흐름을 형성할 수 있다. 제1 용매가 주입되면 광경화된 고분자에서 홀로그래픽 패턴 발현 특성이 차단(off)될 수 있다.
- [57] 제1 용매를 주입한 후, 상기 경화된 고분자에 제2 용매를 주입하여 용매 교환을 시도할 수 있다. 이 때 제2 용매는 일 방향으로 흐름을 형성할 수 있다. 제2 용매가 주입되면 광경화된 고분자에서 홀로그래픽 패턴 발현 특성이 구현(on)될 수 있다.
- [58] 상기 제1 용매와 제2 용매의 주입은 순차적으로 일어날 수 있다. 상기 제1 용매 및 제2 용매의 주입에 따라 차단되기도 하고 구현되기도 하는 홀로그래픽 패턴 발현 특성은 가역적일 수 있다. 즉, 본 발명의 실시예에 따르면 용매 교환에 따라 홀로그래픽 패턴 특성은 발현되기도 하고 차단되기도 하는 변화가 얼마든지 가역적으로 수행될 수 있다.
- [59] 일 실시예에 따르면, 상기 고분자는, PDA(Polydiacetylene), PEG-DA(polyethylene glycol diacrylate), HDDA(1,6-hexanediol diacrylate) 및 PUA(polyurethane acrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [60] 상기 고분자는 광경화되어 크로스링크 가능한 소재이면 족하나, 본 발명에 적용 가능한 공통적인 특성으로 광경화 기능을 포함하는 고분자 군에서

선택하는 것이 더 바람직할 수 있다.

[61] 일 실시예에 따르면, 상기 고분자는 컨쥬게이션 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[62] 상기 컨쥬게이션 첨가제는 PDA 등의 고분자에 추가되어 홀로그래픽 패턴 특성을 강화시키는 역할을 수행하는 것일 수 있다.

[63] 일 예로서, HD-DA, HD-DP, HD-DM 또는 셋 중 둘 이상의 발광 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이와 같은 발광 첨가제를 더 포함함으로써 홀로그래픽 패턴은 더욱 선명하게 구현될 수 있다. DA-HD는 광경화기능기인 디아크릴레이트를 포함한 분자이며, 동시에 디아세틸렌 기능기를 포함하여 254 nm UV 중합을 통하여 PDA (polydiacetylene)을 생성할 수 있는 분자이다. 또한, HD-DP와 HD-DM은 광경화 기능기를 포함하고 있지는 않지만 디아세틸렌 기를 포함하고 있어, 공액 효율(conjugation efficiency)을 증대시켜 발광세기를 증가시킬 수 있다.

[64] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 용매는 상기 제2 용매보다 수소 결합능이 낮은 용매이고, 상기 제1 용매를 통과시키는 단계에서, 상기 경화된 고분자는 팽창하고, 상기 제2 용매를 통과시키는 단계에서, 상기 경화된 고분자는 수축하는 것일 수 있다.

[65] 상기 제1 용매 및 제2 용매는 수소결합능의 차이가 어느 정도 이상 되는 용매 군에서 각각을 선택하는 것이 바람직할 수 있다.

[66] 하기 표 1은 Kamlet-Taft Solvatochromism parameter를 나타낸 것이다. 물, 메탄올, n-부탄올, PEG 200, 아세토니트릴, DMSO의 Hydrogen donor, Hydrogen acceptor 및 Dipolarity/polarizability를 나타내었다.

[67] [표1]

Solvent	Hydrogen donor (α)	Hydrogen acceptor(β)	Dipolarity/polarizability (π^*)
Water	1.17	0.18	1.09
Methanol	0.93	0.62	0.6
n-butanol	0.79	0.88	0.47
PEG 200	0.46	0.65	0.915
Acetonitrile	0.19	0.31	0.75
DMSO	0	0.76	1

[68]

[69] 수소결합능 및 hydrogen bond donor 값이 0.2 미만이면 제1 용매에서 선택하는 것이 바람직할 수 있다.

[70] 제1 용매를 통과시키게 될 경우 경화된 고분자 간의 파이 결합은 잘 정렬된 p 오비탈 구조를 형성하는 것일 수 있다. 제2 용매를 통과시키게 될 경우 경화된 고분자 간의 파이 결합은 트위스트 된 p 오비탈 구조를 형성하는 것일 수 있다.

- [71] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 용매는, 아세토나이트릴(ACN), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide) 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide) 및 아세톤으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하고, 상기 제2 용매는, PEG, 메탄올(Methanol), 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올 및 물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [72] 일 실시예에 따르면, 상기 유기젤은 주기적인 패턴을 가지고 형성되는 경화밀도가 높은 로드 영역 및 낮은 매트릭스 영역을 포함하고, 상기 로드 영역 및 매트릭스 영역의 3차원 분포가 달라져, 빛이 조사될 때 홀로그래픽 패턴을 발현하는 것일 수 있다.
- [73] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 용매가 통과된 경화된 고분자에 제2 용매를 통과시키는 단계; 이후, 상기 제1 용매를 통과시키는 단계; 또는 상기 제1 용매를 통과시키는 단계를 수행하고 상기 제2 용매를 통과시키는 단계; 를 한 번 이상 다시 수행하는 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [74] 이러한 과정은 본 발명의 유기젤 구조체의 홀로그래픽 패턴 특성에 대한 가역적인 변화를 가능하게 한다.
- [75] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 용매를 통과시키는 단계가 수행되면 상기 유기젤의 홀로그래픽 패턴 발현은 차단(off)되고, 상기 제2 용매를 통과시키는 단계가 수행되면 상기 유기젤의 홀로그래픽 패턴 발현은 실행(on)되는 것일 수 있다.
- [76] 일 실시예에 따르면, 상기 디더링 마스크의 패턴은, 외부 기하 패턴 및 상기 외부 기하 패턴 내 형성된 내부 디더링 패턴을 포함하는 것일 수 있다.
- [77] 본 발명의 다른 일 측면에 따르는 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤 구조체는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 유기젤의 제조방법을 이용하여 제조된 것이고, 상기 유기젤은 주기적인 패턴을 가지고 형성되는 경화밀도가 높은 로드 영역 및 낮은 매트릭스 영역을 포함하고, 상기 로드 영역 및 매트릭스 영역은 용매 교환 시 발생하는 비대칭 수축을 통하여 상기 로드 영역 및 매트릭스 영역의 3차원 분포가 달라지고 그에 따라 굴절률 분포가 달라지므로 빛이 조사될 때 상기 로드 영역 및 매트릭스 영역의 경계에서 산란 특성의 변화로 인해 홀로그래픽 패턴을 발현하는 것이다.
- [78] 일 실시예에 따르면, 상기 유기젤은 외부 환경 변화에 반응하여 광학적 특성이 가역적으로 변화하는 것일 수 있다.
- [79] 상기 제1 용매 및 제2 용매 간의 용매 교환 방식을 통해 본 발명의 유기젤은 홀로그래픽 패턴 발현 특성이 차단되기도, 구현되기도 하며 이러한 변화는 가역적인 것일 수 있다.
- [80] 일 실시예에 따르면, 상기 유기젤은 풀 패럴렉스 현상을 지니며 유기젤을 기울임으로써 홀로그래픽 패턴이 변화하는 것일 수 있다.
- [81] 상기 유기젤을 중심으로부터 각각 위, 아래, 왼쪽, 오른쪽, 대각선 방향으로 기울임으로써 다양한 모양의 3차원 홀로그래픽 패턴을 발현할 수 있다.

[82] 실시예

[83] 이하에서는 도면을 이용하여 본 발명의 실시예로서 제조된 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 특성에 대하여 더욱 상세히 설명한다.

[84] 도 2는, 본 발명의 일 실시예로서 이용한 디더링 마스크의 패턴들을 나타내는 개략도이다.

[85] 일정한 반복적인 패턴을 가지고 화이트 픽셀 및 블랙 픽셀이 포함되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[86] 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라서 제 1 용매(ACN) 및 제2 용매(메탄올)를 반복적으로 변화하였을 때 디더링 마스크 (rhombus, square, hexagonal, horizontal line 및 vertical line)로 제작된 유기젤들이 수축을 통하여 다양한 모양을 가지는 홀로그래픽 패턴 (X, cross, asterisk, equatorial, axial)을 발현하는 것을 나타낸 것이다.

[87] 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라서 홀로그래픽 패턴을 발현하는 유기젤을 중심으로부터 각각 위, 아래, 왼쪽, 오른쪽, 대각선 방향으로 기울었을 때 전사되는 다양한 3차원 패턴을 나타낸 것이다.

[88] 디더링 마스크를 통하여 제조된 유기젤의 홀로그래픽 패턴은 풀 패럴랙스 특성을 지니는 것을 확인할 수 있다.

[89] 도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라서 제 1 용매(ACN) 및 제2 용매(메탄올)를 반복적으로 변화하였을 때 가역적으로 변화하도록 구현되는 홀로그래픽 패턴을 나타낸 것이다.

[90] 도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 디더링 마스크에서 외부기하구조에 따라 각각 halftone pattern(rhombus, hexagonal, square)을 가지는 구조체들의 변형이 조절되며, 그에 따라 수축 시 발생하는 micro-moire pattern이 달라지는 것을 보여주는 사진이다.

[91] 도 7은, 디더링 마스크의 외부 기하 구조 및 내부 기하 구조에 따라 나타나는 다양한 홀로그래픽 패턴 특성을 나타낸 것이다.

[92] 다양한 외부기하구조를 도입하고 그에 따라 구현되는 홀로그래픽 패턴을 나타낸 예와, 디더링 마스크를 두가지 종류의 halftone pattern을 이용하여 제조하고, 구조체의 좌, 우에 각각 다른 종류의 halftone pattern을 전사하여 수축 시 두종류의 pattern이 합쳐진 새로운 micro pattern이 발생하도록 변형을 프로그래밍 한 예를 나타내고 있다.

[93] 상기 실시예를 통하여 외부 변의 길이, 개수, 각도, 그리고 내부 halftone pattern을 조합하여 다양한 디더링 마스크를 만들수 있다는 사실을 확인하였다. 이는, 구조체에 수 많은 변형을 설계할 수 있는 가능성을 제시한다. 다양한 변형을 통해 구현한 micro 패턴은 수많은 모양으로 확장가능하며, 새로운 방식의 encoding capability를 지닌다. 우리가 개발한 dithering mask기반의 패턴 유기젤은 다양한 Multi-level security system에 적용 가능할 것이라고 판단되었다.

[94] 도 8은, 비 양성자성 제1 용매(왼쪽)와 양성자성 제2 용매(오른쪽)의 노출 후

촬영한 마이크로 아키텍처 시스템의 밝은 영역 현미경(상단) 및 형광 현미경 이미지(하단)이다.

- [95] 도 8의 스케일 바는 50 μ m이며, 용매 교환에 따라 숨겨져있던 정보인 UNIST라는 글자가 발현되는 것을 확인하였다. 이를 통하여 암호화 산업, 위변조 산업에의 이용 가능성을 확인하였다.
- [96] 도 9는, 본 발명의 일 실시예에 따라 자외선에 노출되는 시간 및 온도의 변화에 따라 변화되는 홀로그래픽 패턴 특성을 확인할 수 있는 현미경 사진으로서, 2,4-hexadiyn-1,6-diacrylate (DA-HD) 의 자외선 노출 시간에 따른 Bright field microscopy 이미지(도 9(A)) 및 자외선 노출 온도에 따른 Fluorescence microscopy 이미지(도 9(B) 및 도 9(C)) 이다.
- [97] 이를 통해 자외선 노출 시간 및 온도에 따라 광중합이 일어나는 정도 및 홀로그래픽 패턴 구현 상태를 확인할 수 있다.
- [98] 도 10은, 본 발명의 일 실시예에 따라 제1 용매 및 제2 용매를 치환할 경우 유기젤에서 발생하는 미세 구조의 체적 변화와 형광 전이, 외부 용제 종류에 따른 형광 강도를 비교하는 그래프이다. 형광 강도 비는 유기 나노젤 미세 구조의 직경에 반비례함을 확인할 수 있다.
- [99] 도 11은, 본 발명의 일 실시예에 따라 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA)의 가교 결합 밀도에 따라서, 제1 용매와 제2 용매의 용매 치환 시 구현되는 공역 유기물 미세 구조의 형광 강도 비(메탄올 / 아세토 니트릴)를 나타낸 그래프이다.
- [100] 도 12는, 본 발명의 일 실시예에 따라 컨쥬게이션 첨가제를 넣지 않았을 때와 넣었을 때 구현되는 형광 강도의 비를 나타낸 것이다. 컨쥬게이션 첨가제를 넣었을 경우 더욱 우수한 홀로그래픽 패턴 발현 특성이 구현됨을 확인할 수 있다.
- [101] 도 13은, 본 발명의 일 실시예에 따라 컨쥬게이션 첨가제를 넣지 않았을 때와 넣었을 때 구현되는 형광 강도의 비를 촬영한 현미경 이미지이다(Bright field microscopy 이미지(위) 및 Fluorescence microscopy(아래)).
- [102] 도 14는, 본 발명의 일 실시예에 따라 제1 용매 및 제2 용매의 수소 결합능 (α)에 따라 용매 치환 시 PDA 유기젤의 미세 구조의 폭이 다른 다양한 동적 광학 및 형광 미세 패턴을 나타낸 현미경 이미지이다. 서로 다른 수소 결합능 (α)을 가진 다양한 용매에 노출되었을 때 구현되는 다양한 홀로그래픽 패턴 형상을 확인할 수 있다.
- [103] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

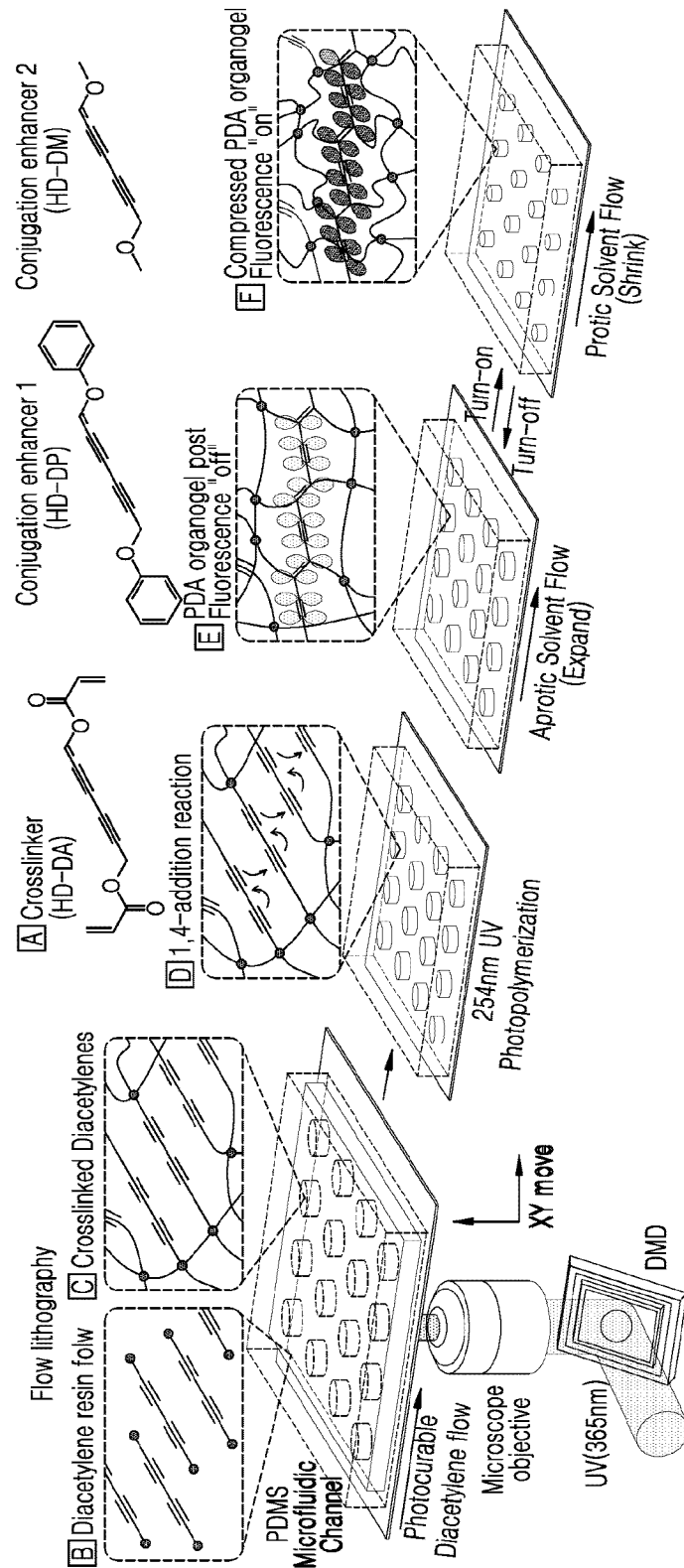
청구범위

- [청구항 1] 주기적인 패턴을 가지고 배열된 화이트 픽셀 및 블랙 픽셀을 포함하는 디더링 마스크를 준비하는 단계;
자외선을 상기 디더링 마스크를 통과시켜 고분자를 광 경화시키는 단계;
상기 경화된 고분자에 제1 용매를 통과시키는 단계; 및
상기 제1 용매가 통과된 경화된 고분자에 제2 용매를 통과시키는 단계;를 포함하는 것인, 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 자외선을 상기 디더링 마스크를 통과시켜 고분자를 광 경화시키는 단계는, DMD (digital micromirror device) 기반 노광장치를 이용하는 것인,
디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 고분자는, PDA(Polydiacetylene), PEG-DA(polyethylene glycol diacrylate), HDDA(1,6-hexanediol diacrylate) 및 PUA(polyurethane acrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 고분자는 컨쥬게이션 첨가제를 더 포함하는 것인, 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 제1 용매는 상기 제2 용매보다 수소 결합능이 낮은 용매이고,
상기 제1 용매를 통과시키는 단계에서, 상기 경화된 고분자는 팽창하고,
상기 제2 용매를 통과시키는 단계에서, 상기 경화된 고분자는 수축하는 것인, 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제1 용매는, 아세토나이트릴(ACN),
디메틸포름아마이드(dimethylformamide),
디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide) 및 아세톤으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하고,
상기 제2 용매는, PEG, 메탄올(Methanol), 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올 및 물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것인, 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 유기젤은 주기적인 패턴을 가지고 형성되는 경화밀도가 높은 로드 영역 및 낮은 매트릭스 영역을 포함하고,
상기 유기젤은 용매 교환 시 발생하는 비대칭 수축을 통하여 상기 로드

영역 및 매트릭스 영역의 3차원 굴절률 분포가 달라져, 빛이 조사될 때 홀로그래픽 패턴을 발현하는 것인, 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법.

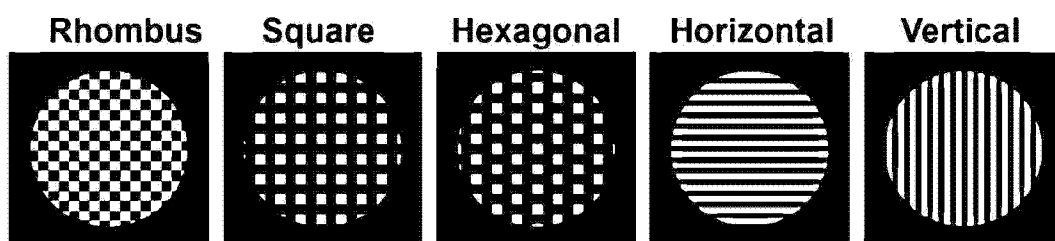
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 제1 용매가 통과된 경화된 고분자에 제2 용매를 통과시키는 단계;
 이후,
 상기 제1 용매를 통과시키는 단계; 또는
 상기 제1 용매를 통과시키는 단계를 수행하고 상기 제2 용매를 통과시키는 단계;
 를 한 번 이상 다시 수행하는 것을 포함하는 것인, 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 제1 용매를 통과시키는 단계가 수행되면 상기 유기젤의 홀로그래픽 패턴 발현은 차단(off)되고,
 상기 제2 용매를 통과시키는 단계가 수행되면 상기 유기젤의 홀로그래픽 패턴 발현은 실행(on)되는 것인, 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
 상기 디더링 마스크의 패턴은,
 외부 기하 패턴 및 상기 외부 기하 패턴 내 형성된 내부 디더링 패턴을 포함하는 것인, 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 유기젤의 제조방법을 이용하여 제조된 것이고,
 상기 유기젤은 주기적인 패턴을 가지고 형성되는 경화밀도가 높은 로드 영역 및 낮은 매트릭스 영역을 포함하고,
 상기 유기젤은 용매 교환 시 발생하는 비대칭 수축을 통하여 상기 로드 영역 및 매트릭스 영역의 3차원 굴절률 분포가 달라져 상기 로드 영역 및 매트릭스 영역의 경계에서 산란 특성의 변화로 인해 홀로그래픽 패턴을 발현하는 것인, 디더링 마스크를 이용한 홀로그래픽 패턴 발현 유기젤 구조체.

[도1]

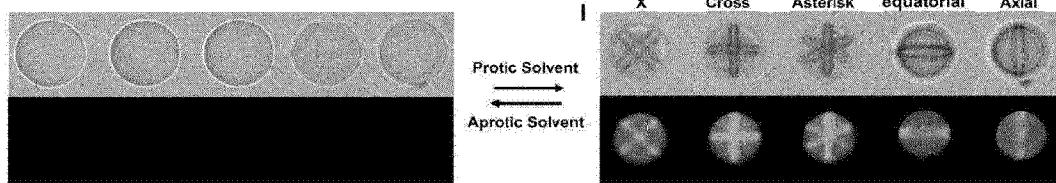


[도2]

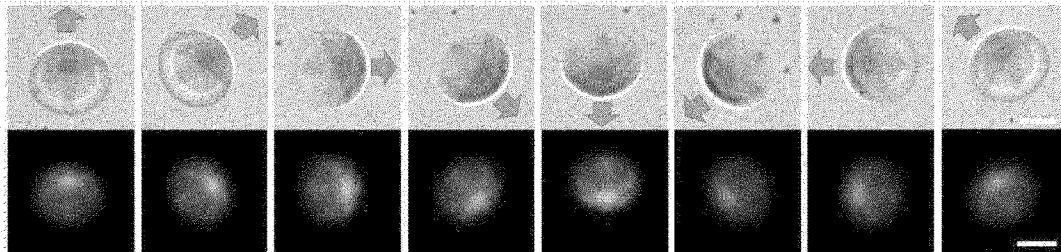
Dithering mask patterns



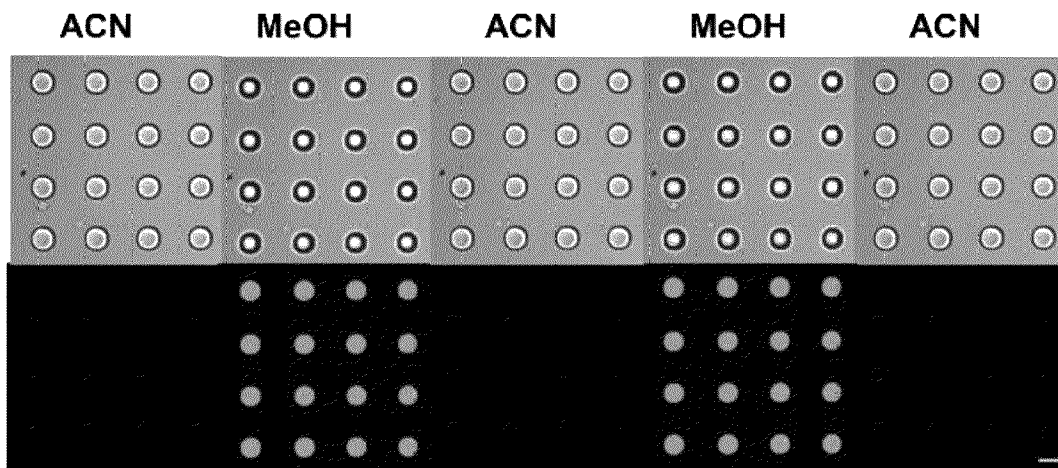
[도3]



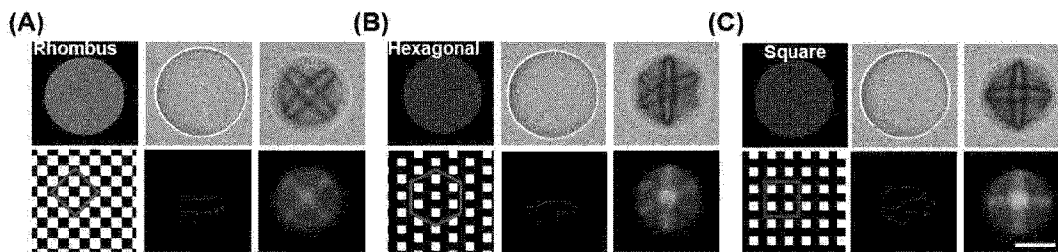
[도4]



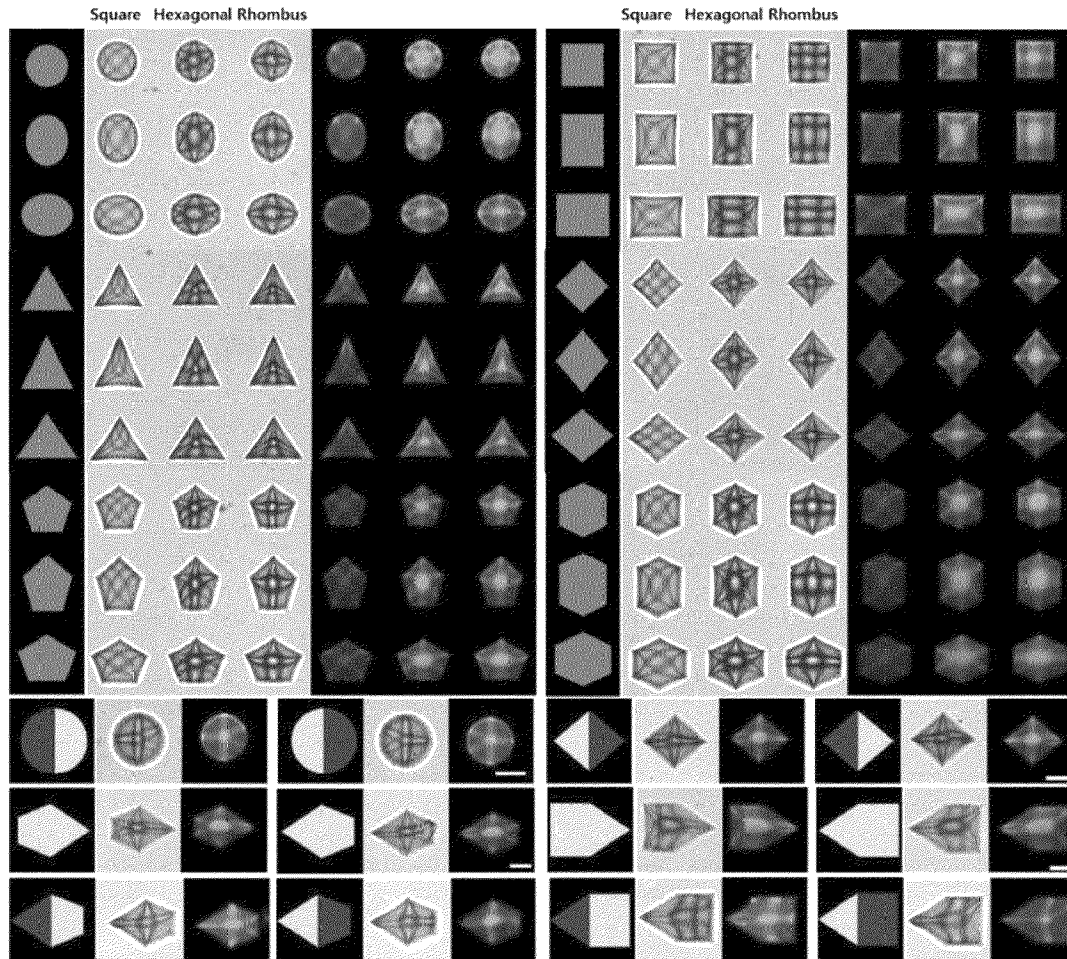
[도5]



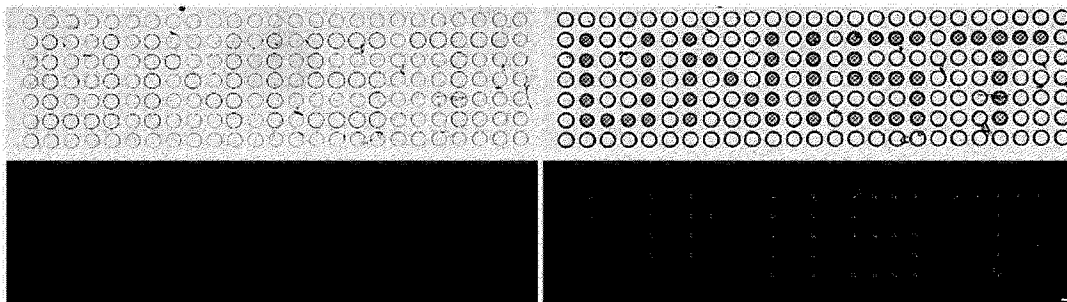
[도6]



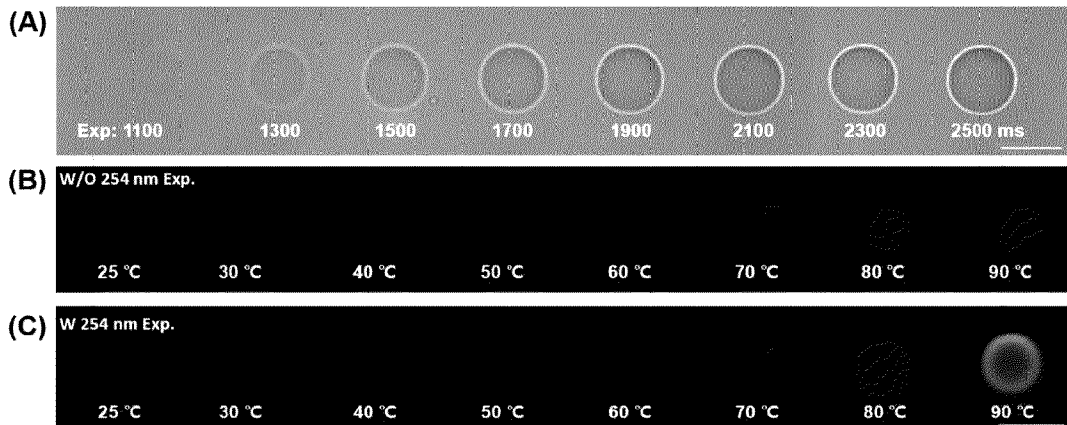
[도7]



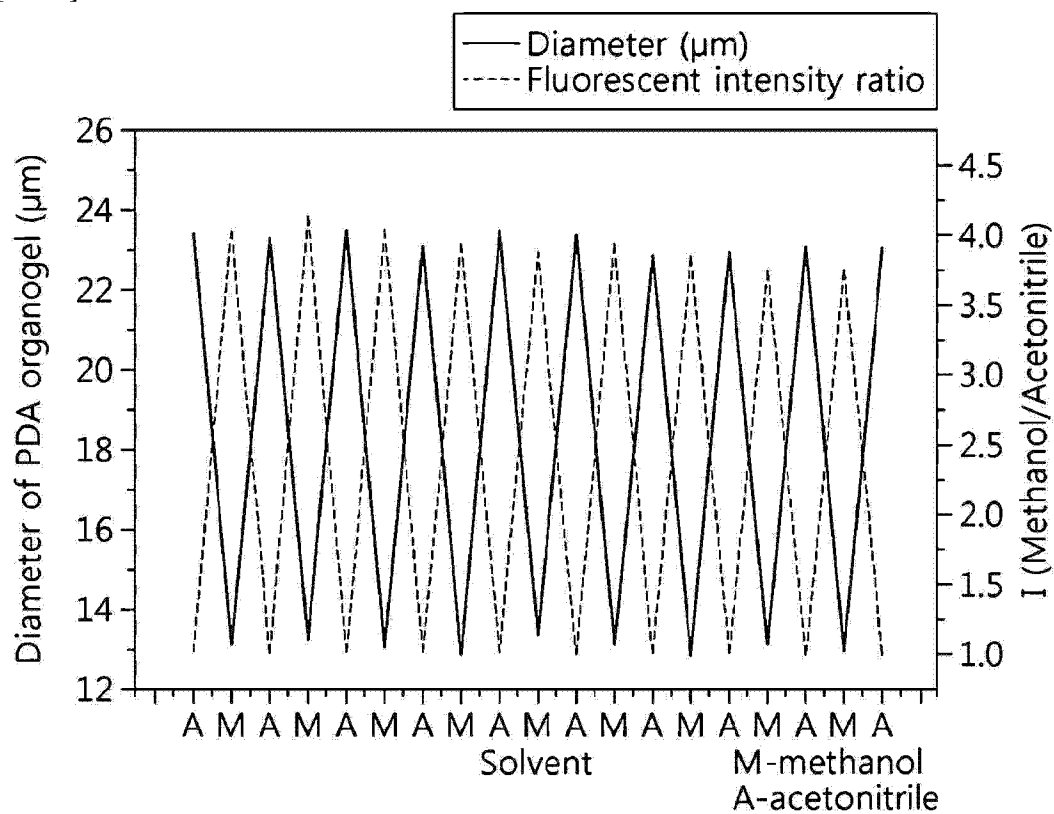
[도8]



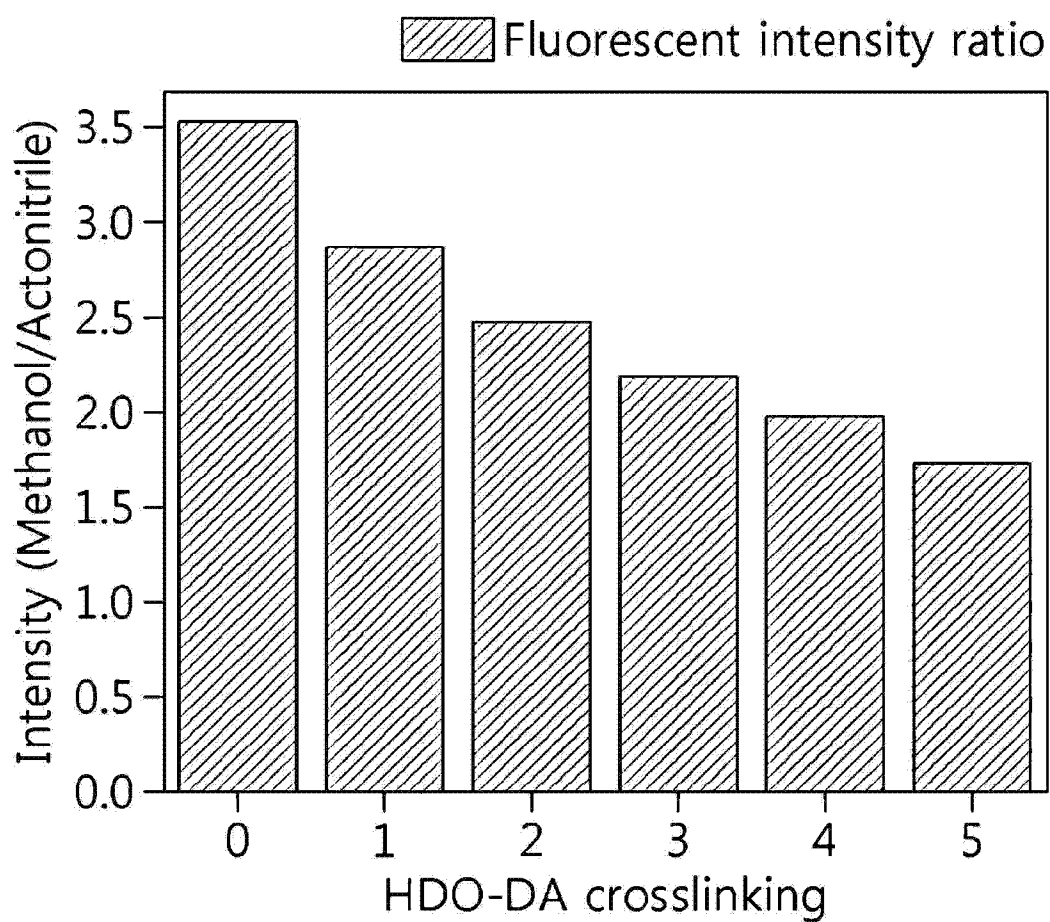
[도9]



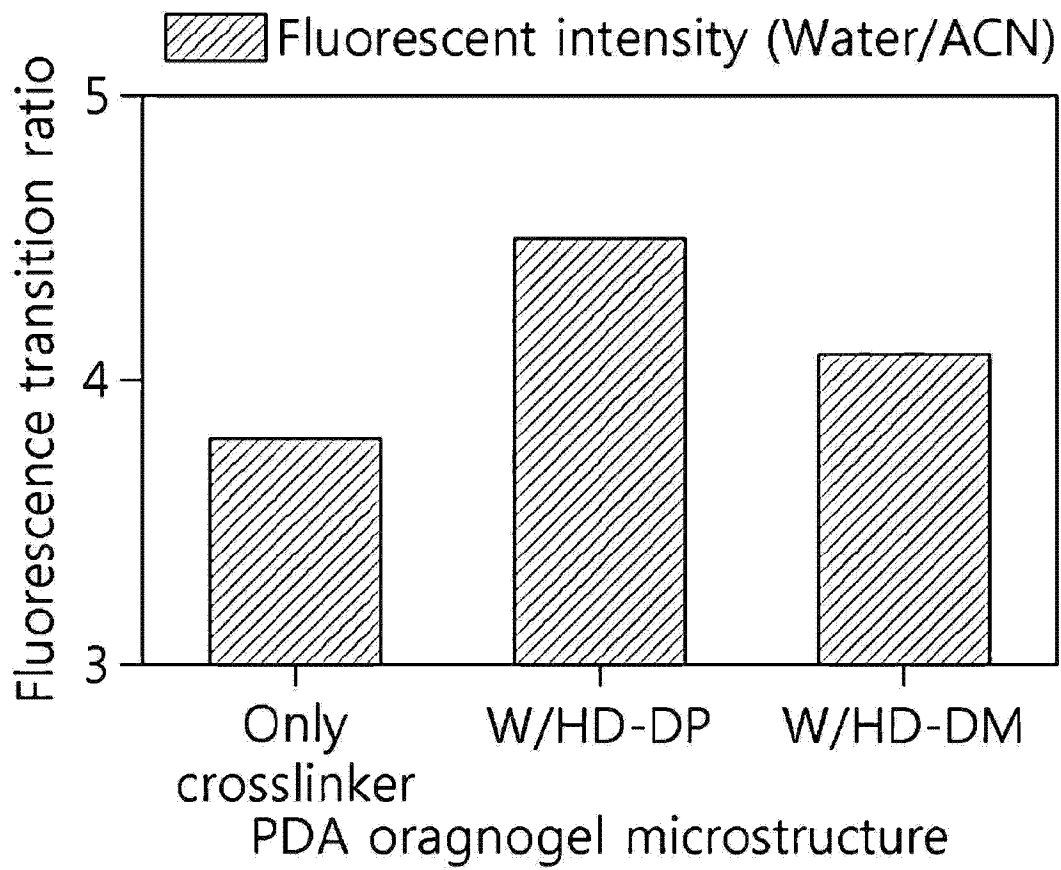
[510]



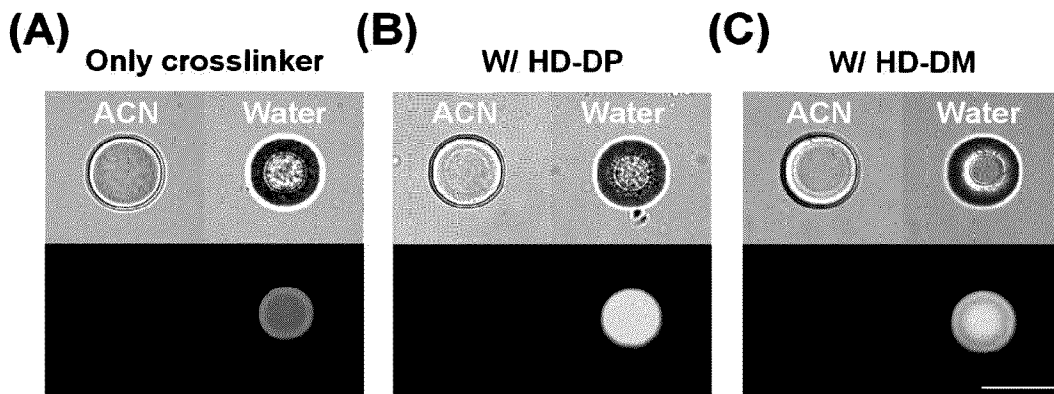
[51]



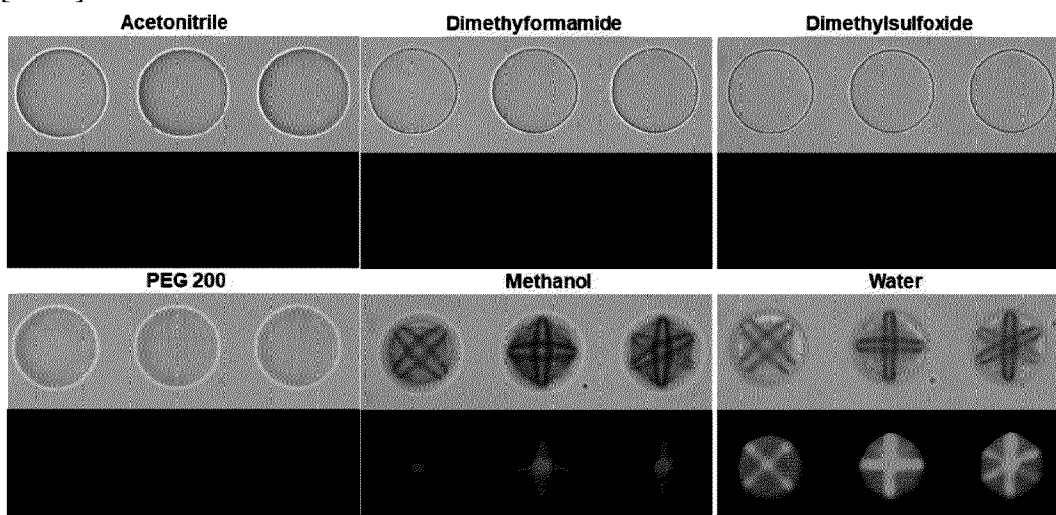
[도12]



[도13]



[도14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/009916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/20(2006.01)i; **G02B 5/32**(2006.01)i; **C08J 3/075**(2006.01)i; **C08J 3/28**(2006.01)i; **G03H 1/04**(2006.01)i;
G03F 7/16(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)

G03F 7/20; G02B 5/18; G02F 1/1334; G02F 1/1335; G02F 1/1341; G03F 1/08; G03F 7/028; G03F 7/032; G03H 1/04; G02B 5/32; C08J 3/075; C08J 3/28; G03F 7/16

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: 디더링 마스크(dithering mask), 홀로그래픽(holographic), 패턴(pattern), 경화(hardening), 용매(solvent), 유기 젤(organogel)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-248716 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 27 September 2007. See claims 1, 5 and 14.	1-11
A	JP 2010-237652 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 21 October 2010. See abstract, paragraphs [0017]-[0031] and figures 1-5.	1-11
A	KR 10-2007-0108947 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 13 November 2007. See claims 1-5.	1-11
A	JP 2002-311565 A (SEIKO EPSON CORP.) 23 October 2002. See claims 1-3.	1-11
A	JP 2010-107952 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 13 May 2010. See abstract and claim 1.	1-11

☐ 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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

23 November 2020

Date of mailing of the international search report

24 November 2020

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
 Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon, Republic of Korea
 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/009916

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2007-248716	A	27 September 2007	DE	102007011162	A1	20 September 2007
				JP	4675805	B2	27 April 2011
				US	8749862	B2	10 June 2014
				US	9158281	B2	13 October 2015
				US	2007-0216978	A1	20 September 2007
				US	2011-0267664	A1	03 November 2011
				US	2014-0327942	A1	06 November 2014
JP	2010-237652	A	21 October 2010	None			
KR	10-2007-0108947	A	13 November 2007	CN	101137940	B	25 August 2010
				CN	101137940	A	05 March 2008
				WO	2006-095610	A1	14 September 2006
				JP	4745333	B2	10 August 2011
				KR	10-1024744	B1	25 March 2011
				TW	I401532	B	11 July 2013
				TW	200702915	A	16 January 2007
				US	2009-0053615	A1	26 February 2009
				US	8034514	B2	11 October 2011
JP	2002-311565	A	23 October 2002	None			
JP	2010-107952	A	13 May 2010	JP	5344169	B2	20 November 2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G03F 7/20(2006.01)i, G02B 5/32(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08J 3/28(2006.01)i, G03H 1/04(2006.01)i, G03F 7/16(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G03F 7/20; G02B 5/18; G02F 1/1334; G02F 1/1335; G02F 1/1341; G03F 1/08; G03F 7/028; G03F 7/032; G03H 1/04; G02B 5/32; C08J 3/075; C08J 3/28; G03F 7/16

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: 디터링 마스크(dithering mask), 홀로그래픽(holographic), 패턴(pattern), 경화(hardening), 용매(solvent), 유기젤(organogel)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2007-248716 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 2007.09.27 청구항 1, 5, 14	1-11
A	JP 2010-237652 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 2010.10.21 요약, 단락 [0017]-[0031] 및 도면 1-5	1-11
A	KR 10-2007-0108947 A (신닛테츠가가쿠 가부시카가이샤) 2007.11.13 청구항 1-5	1-11
A	JP 2002-311565 A (SEIKO EPSON CORP.) 2002.10.23 청구항 1-3	1-11
A	JP 2010-107952 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 2010.05.13 요약 및 청구항 1	1-11

☐ 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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

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

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

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 11월 23일 (23.11.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 11월 24일 (24.11.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



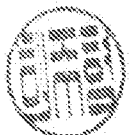
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2007-248716 A	2007/09/27	DE 102007011162 A1 JP 4675805 B2 US 2007-0216978 A1 US 2011-0267664 A1 US 2014-0327942 A1 US 8749862 B2 US 9158281 B2	2007/09/20 2011/04/27 2007/09/20 2011/11/03 2014/11/06 2014/06/10 2015/10/13
JP 2010-237652 A	2010/10/21	없음	
KR 10-2007-0108947 A	2007/11/13	CN 101137940 A CN 101137940 B JP 4745333 B2 KR 10-1024744 B1 TW 200702915 A TW 1401532 B US 2009-0053615 A1 US 8034514 B2 WO 2006-095610 A1	2008/03/05 2010/08/25 2011/08/10 2011/03/25 2007/01/16 2013/07/11 2009/02/26 2011/10/11 2006/09/14
JP 2002-311565 A	2002/10/23	없음	
JP 2010-107952 A	2010/05/13	JP 5344169 B2	2013/11/20