



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0130436
(43) 공개일자 2018년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/04 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 9/04 (2013.01)
B22F 1/0007 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0053133
(22) 출원일자 2018년05월09일
심사청구일자 2018년05월09일
(30) 우선권주장
1020170066405 2017년05월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
박옥
경기도 용인시 수지구 성북2로 184, 203동 1402호(성북동, 성동마을수지자이2차아파트)
송석홍
경기도 용인시 기흥구 용구대로2152번길 7, 104동 303호 (신갈동, 고현마을고려에센스빌)
(74) 대리인
특허법인도담

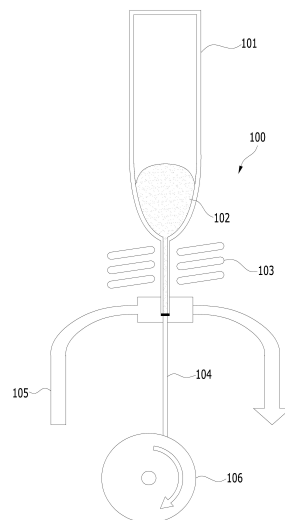
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 글라스-코팅 미세와이어를 이용한 비구형/비대칭 미립자의 제조방법

(57) 요약

본 개시 내용에서는 마이크로/나노입자 제조 기술(NT) 및 레이저 가공 기술을 융합하여 미세 와이어(예를 들면, 글라스-코팅 마이크로와이어)의 물리적 인자(예를 들면, 사이즈, 형상 등)가 제어된 비구형/비대칭(또는 비구형) 미립자를 대량으로 제조할 수 있는 방법, 그리고 이를 바이오진단(bioassay) 및 보안(security) 분야를 포함하는 다양한 분야에 적용하는 용도가 기재된다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

B22F 1/02 (2013.01)

B22F 2304/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

글라스 튜브 내에 금속을 충전하는 단계;

상기 금속이 충전된 글라스 튜브의 하측 부위를 가열 하에서 용융시키면서 인발하는 단계;

상기 인발된 용융물을 냉각하여 글라스-코팅 금속 미세와이어를 형성하는 단계;

복수 개의 그루브가 횡 방향으로 배열되어 있는 와이어 홀더의 그루브 내에 상기 글라스-코팅 금속 미세와이어의 적어도 하나를 위치시키는 단계; 및

상기 와이어 홀더에 위치하는 적어도 하나의 글라스-코팅 금속 미세와이어를 소정의 간격을 두고 가로지르는 (traverse) 방향으로 상기 글라스-코팅 금속 미세와이어의 열 전파 시간보다 짧은 펄스 폭을 갖는 레이저를 이용한 비접촉 방식의 가공에 의하여 절단하는 단계;

를 포함하는 비구형/비대칭 미립자의 제조방법.

청구항 2

금속을 가열하여 금속 용융물을 형성하는 한편, 이와 별도로 글라스 재료를 인발 가능한 온도로 가열하는 단계;

상기 가열된 글라스 재료를 인발하면서 그 내부에 상기 금속 용융물을 충전하는 단계;

상기 금속 용융물이 내부에 주입되어 있는, 인발된 글라스를 냉각하여 글라스-코팅 금속 미세와이어를 형성하는 단계;

복수 개의 그루브가 횡 방향으로 배열되어 있는 와이어 홀더의 그루브 내에 상기 글라스-코팅 금속 미세와이어의 적어도 하나를 위치시키는 단계; 및

상기 와이어 홀더에 위치하는 적어도 하나의 글라스-코팅 금속 미세와이어를 소정의 간격을 두고 가로지르는 (traverse) 방향으로 상기 글라스-코팅 금속 미세와이어의 열 전파 시간보다 짧은 펄스 폭을 갖는 레이저를 이용한 비접촉 방식의 가공에 의하여 절단하는 단계;

를 포함하는 비구형/비대칭 미립자의 제조방법.

청구항 3

금속 파우더를 자외선 경화형 화합물에 분산시켜 유동성 금속 분산액을 제조하는 한편, 이와 별도로 글라스 튜브를 가열하면서 글라스 와이어로 인발하는 단계;

상기 인발된 글라스 와이어 내에 상기 유동성 금속 분산액을 충전시키는 단계;

상기 유동성 금속 분산액이 내부에 충전되어 있는, 인발된 글라스 와이어에 자외선을 조사하여 상기 유동성 금속 분산액 내 자외선 경화형 화합물을 경화시킴으로써 글라스-코팅 금속 미세와이어를 형성하는 단계;

복수 개의 그루브가 횡 방향으로 배열되어 있는 와이어 홀더의 그루브 내에 상기 글라스-코팅 금속 미세와이어의 적어도 하나를 위치시키는 단계; 및

상기 와이어 홀더에 위치하는 적어도 하나의 글라스-코팅 금속 미세와이어를 소정의 간격을 두고 가로지르는 (traverse) 방향으로 상기 글라스-코팅 금속 미세와이어의 열 전파 시간보다 짧은 펄스 폭을 갖는 레이저를 이용한 비접촉 방식의 가공에 의하여 절단하는 단계;

를 포함하는 비구형/비대칭 미립자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 금속은 40 내지 300 μm 의 직경을 갖는 금속 파우더인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속은 (i) 자성 금속 또는 이의 합금인 금속, (ii) 자성 금속 또는 이의 합금에 추가적으로 구리(Cu), 금(Au), 은(Ag), 철(Fe), 백금(Pt), 또는 이의 조합을 함유하는 금속, 또는 (iii) 구리(Cu), 금(Au), 은(Ag), 철(Fe), 백금(Pt), 또는 이의 조합인 금속인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 자성 금속은 하기 일반식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 방법:

[일반식 1]

$$TL_x(TE, R, M)_{1-x}$$

상기 식에서, TL은 전이금속으로서 Fe, Co, Ni 또는 이의 조합이고, TE는 Cr, Mo, Nb 또는 이의 조합이며, R은 희토류 금속으로서 Gd, Tb, Sm 또는 이의 조합이고, M은 B, Si, C 또는 이의 조합이고, 그리고 x는 0.5 내지 0.95임.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 글라스는 소다라임, 보로실리케이트, 알루미늄실리케이트, 실리카, 알칼리 실리케이트, 파이렉스, 석영, 주성분으로 산화납, 이산화텔루륨 또는 실리카를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 냉각은 냉각재를 인발되는 미세와이어의 횡 표면으로 분사하는 방식으로 미세와이어와 접촉하는 방식으로 수행되며, 이때 냉각재는 물 또는 염-함유 물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 글라스-코팅 금속 미세와이어의 직경은 50 내지 200 μm 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 글라스-코팅 금속 미세와이어 중 금속 코어의 직경은 .30 내지 100 μm 이고, 글라스 코팅층의 두께는 10 내지 100 μm 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제3항에 있어서, 상기 인발된 글라스 와이어의 내경은 50 내지 200 μm 범위이고, 이의 두께는 100 내지 500 μm 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제3항에 있어서, 상기 자외선 경화형 화합물은 액상으로서 단량체, 올리고머, 고분자 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 자외선 경화형 화합물은 (메타)아크릴레이트 관능기를 갖는 다관능성 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 자외선 경화형 화합물은 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 아크릴산, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에닐 아크릴레이트, 테트라하이드로피루릴 아크릴레이트, 또는 이들의 조합인 것을 특

징으로 하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트의 분자량(M_n)은 100 내지 1000 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 유동성 금속 분산액 내 금속 파우더의 함량은 50 내지 90 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 자외선은 특정 패턴으로 조사되어 상기 글라스-코팅 금속 미세와이어 내 코어 영역에 상기 자외선 조사 패턴에 대응하는 코드를 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 레이저는 적외선 레이저(구체적으로 CO₂ 레이저), 근적외선 레이저 다이오드(near-infrared laser diodes; DPSS) 레이저 또는 펄스 초 레이저(femtosecond(fs) laser)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 레이저는 300 내지 1,200 nm의 파장을 갖는 펄스형 레이저로서, 상기 레이저의 펄스 폭은 290 fs 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따라 제조된 비구형/비대칭 미립자의 표면에 질환 표지 물질의 작용기, 스트렙타비딘, 단백질 A, 단백질 G, 면역진단용 시약의 항체, 다른 리간드 특이적 분자 및 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기능성 성분을 고정하거나 코팅하는 단계를 포함하는 바이오진단용 미립자의 제조방법.

청구항 21

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따라 제조된 비구형/비대칭 미립자의 표면에 색인을 부가하거나 코드화하는 단계를 포함하는 보안 또는 인증용 미립자의 제조방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 보안 또는 인증용 미립자를, 종이, 종이보드, 포일, 종이 적층체, 플라스틱, 고분자 및 섬유로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기재 상에 또는 이의 내부에 혼입시키는 단계를 더 포함하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 개시 내용은 미세(또는 초미세) 와이어를 이용한 비구형/비대칭 미립자의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시 내용은 마이크로/나노입자 제조 기술(NT) 및 레이저 가공 기술을 융합하여 미세 와이어(예를 들면, 글라스-코팅 마이크로와이어)의 물리적 인자(예를 들면, 사이즈, 형상 등)가 제어된 비구형/비대칭(또는 비구형) 미립자를 대량으로 제조할 수 있는 방법, 그리고 이를 바이오진단(bioassay) 및 보안(security) 분야를 포함하는 다양한 분야에 적용하는 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

미립자는 화장품, 인쇄 및 광학 소재를 비롯한 다양한 분야에서 수요가 증가하고 있으며, 전 세계적으로 기능성 미립자 시장은 향후 지속적인 성장세를 나타낼 것으로 예측되고 있다. 특히, 복합 소재, 의료, 생명과학, 개인 위생용품 등을 중심으로 활용 가능성에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 예를 들면, 의료 분야에서

는 약물방출, 분자 영상화(molecular imaging) 등에 있어서 미립자가 핵심 역할을 수행하고 있다. 이처럼, 전 세계적으로 각종 기술 분야 및 R&D 분야에서 새로운 기능성 미립자의 대량 제조기술의 중요성이 재조명되고 있다.

[0003] 이와 관련하여, 종래에는 구형 미립자를 이용하여 응용 분야에 따라 화학적 특성(예를 들면, 재질, 조성 등)을 제어하기 위하여 화학적 표면 처리 또는 개질을 수행하는 방식이 채택되어 왔으며, 최근에는 DNA, 바이러스, 인체 내 세포 등과 같이 다양한 형상 및 사이즈를 갖는 개체의 기능적 역할을 이해하고 모방하고자 하는 노력이 증가함에 따라 새로운 형상 및 재질을 갖는 미립자에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히, 미립자의 물리적 인자가 세포성장, 약물 방출 등 생물학적 또는 의료 분야로의 적용과 밀접한 관계가 있음이 보고되었고, 물리적 인자로서 사이즈(size), 형상(shape), 표면 형태학적 특징(surface morphology) 등이 제어된 입자의 제조 및 그 영향에 대한 연구가 보고되고 있다.

[0004] 또한, 바이오/의료 시장의 분자 진단 키트로 광범위하게 사용되고 있는 자성 미립자는 구형의 고분자(예를 들면, 라텍스, 폴리스티렌 등) 미립자를 기초로 하며, 주로 구형 입자의 사이즈가 중요한 고려 요소이다.

[0005] 이와 관련하여, 종래의 구형 미립자 대신에 비구형(non-spherical)/비대칭성(asymmetric) 특성을 갖는 미립자를 적용하는 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 형상의 미립자는 구형 미립자가 갖고 있는 내재적 특성(예를 들면, 미립자 사이즈에 따라 혈관, 소화관, 호흡기 내에서 이동 및 흡착에 중대한 영향을 미침)을 극복하기 위한 방안으로 알려져 있다. 특히, 최근에는 바이오, 의료, 제약, 인증 분야 등에서 그 활용이 급속히 증가하고 있는 바, 구형 입자에 비하여 유용한 물리화학적 특성, 예를 들면 이방성 분포, 국부표면 개질, 특정하게 제어된 구획화 특성 등을 나타낼 수 있기 때문에 종래의 구형 미립자의 기술적 한계를 극복할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나, 비구형/비대칭성 구조의 입자들을 제조하기 위하여는 종래의 미립자 제조 방식을 변경하거나, 또는 새로운 제조 방식이 요구된다.

[0006] 비구형 형태의 미립자를 직접적으로 얻기 위한 대표적인 방안으로, 미세유체(micro-fluidic) 테크닉을 이용한 리소그래피(구체적으로, 미세 광 유체 시스템을 이용하여 채널 형상에 따른 미립자를 생성하는 방식), 프린트 소프트 리소그래피(구체적으로, 마이크로몰딩에 의하여 패턴 틀을 이용한 입자 복제를 통하여 직접 비구형 입자를 제조하며, PDMS 몰드 대신 젖음성이 낮은 PFPE 몰드를 사용함), 마이크로 몰딩(블록부 또는 오목부와 같은 3차원 형상을 제조하기 위하여 패턴 틀 내의 고분자 유체의 표면장력을 제어함) 또는 이들의 조합을 활용하는 방법들이 개발되었으며, 간접적으로 비구형입자를 제조하는 방안으로 스트레칭에 의한 변형을 기반으로 하는 방식(예를 들면, 열 또는 톨루엔을 이용하여 입자를 액상화하고 일 방향 또는 양 방향으로 스트레칭시킨 후에 냉각시키거나 톨루엔을 추출함으로써 제조하는 방식, 또는 공기 중에서 스트레칭을 수행하여 입자 주위에 기공이 형성되도록 한 후에 열 또는 톨루엔을 이용하여 액상화 및 고상화 과정을 거치는 방식), 비상용성 구성요소를 도입한 선택적 추출 방식 등이 보고된 바 있다.

[0007] 그러나, 전술한 종래 기술 대부분은 화학 반응을 기반으로 하고 있는 등, 미립자의 제조에 복잡한 단계를 수반하거나, 소량으로 제조되는 만큼, 상용화에 적합하도록 대량으로 합성하거나 제조하는데 한계가 존재한다. 따라서, 보다 간편한 방법으로 대량의 비구형/비대칭 미립자를 제조하기 위한 신규의 방법이 절실히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 개시 내용의 구체예에서는 종래 기술에 비하여 간편한 방법으로 비구형/비대칭 미립자(또는 자성미립자)를 대량 생산할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

[0009] 본 개시 내용의 다른 구체예에서는 보안(또는 인증), 바이오진단 등의 용도에 적합한 비구형/비대칭 미립자를 간단한 방법으로 대량 생산할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 개시 내용의 제1 면에 따르면,

[0011] 글라스 튜브 내에 금속을 충전하는 단계;

[0012] 상기 금속이 충전된 글라스 튜브의 하측 부위를 가열 하에서 용융시키면서 인발하는 단계;

- [0013] 상기 인발된 용융물을 냉각하여 글라스-코팅 와이어를 형성하는 단계;
- [0014] 복수 개의 그루브가 횡 방향으로 배열되어 있는 와이어 홀더의 그루브 내에 상기 글라스-코팅 와이어의 적어도 하나를 위치시키는 단계; 및
- [0015] 상기 와이어 홀더에 위치하는 적어도 하나의 글라스-코팅 와이어를 소정의 간격을 두고 가로지르는(traverse) 방향으로 상기 글라스-코팅 와이어의 열 전파 시간보다 짧은 펄스 폭을 갖는 레이저를 이용한 비접촉 방식의 가공에 의하여 절단하는 단계;
- [0016] 를 포함하는 비구형/비대칭 미립자의 제조방법이 제공된다.
- [0017] 본 개시 내용의 제2 면에 따르면,
- [0018] 금속을 가열하여 금속 용융물을 형성하는 한편, 이와 별도로 글라스 재료를 인발 가능한 온도로 가열하는 단계;
- [0019] 상기 가열된 글라스 재료를 인발하면서 그 내부에 상기 금속 용융물을 충전하는 단계;
- [0020] 상기 금속 용융물이 내부에 주입되어 있는, 인발된 글라스를 냉각하여 글라스-코팅 와이어를 형성하는 단계;
- [0021] 복수 개의 그루브가 횡 방향으로 배열되어 있는 와이어 홀더의 그루브 내에 상기 글라스-코팅 와이어의 적어도 하나를 위치시키는 단계; 및
- [0022] 상기 와이어 홀더에 위치하는 적어도 하나의 글라스-코팅 와이어를 소정의 간격을 두고 가로지르는(traverse) 방향으로 상기 글라스-코팅 와이어의 열 전파 시간보다 짧은 펄스 폭을 갖는 레이저를 이용한 비접촉 방식의 가공에 의하여 절단하는 단계;
- [0023] 를 포함하는 비구형/비대칭 미립자의 제조방법이 제공된다.
- [0024] 본 개시 내용의 제3 면에 따르면,
- [0025] 금속 파우더를 자외선 경화형 화합물에 분산시켜 유동성 금속 분산액을 제조하는 한편, 이와 별도로 글라스 튜브를 가열하면서 글라스 와이어로 인발하는 단계;
- [0026] 상기 인발된 글라스 와이어 내에 상기 유동성 금속 분산액을 충전시키는 단계;
- [0027] 상기 유동성 금속 분산액이 내부에 충전되어 있는, 인발된 글라스 와이어에 자외선을 조사하여 상기 유동성 금속 분산액 내 자외선 경화형 화합물을 경화시킴으로써 글라스-코팅 와이어를 형성하는 단계;
- [0028] 복수 개의 그루브가 횡 방향으로 배열되어 있는 와이어 홀더의 그루브 내에 상기 글라스-코팅 와이어의 적어도 하나를 위치시키는 단계; 및
- [0029] 상기 와이어 홀더에 위치하는 적어도 하나의 글라스-코팅 와이어를 소정의 간격을 두고 가로지르는(traverse) 방향으로 상기 글라스-코팅 와이어의 열 전파 시간보다 짧은 펄스 폭을 갖는 레이저를 이용한 비접촉 방식의 가공에 의하여 절단하는 단계;
- [0030] 를 포함하는 비구형/비대칭 미립자의 제조방법이 제공된다.
- [0031] 본 개시 내용의 제4 면에 따르면, 전술한 방법에 의하여 제조된 비구형/비대칭 미립자 상에 진단 시약의 검출용 바인더를 코팅할 수 있다.
- [0032] 본 개시 내용의 제5 면에 따르면, 전술한 방법에 의하여 제조된 비구형/비대칭 미립자 상에 암호 코드를 부호화할 수 있다.

발명의 효과

- [0033] 본 개시 내용의 구체예에 따라 제공되는 비구형/비대칭 미립자의 제조방법은 종래의 비구형/비대칭 미립자 제조 기술에서 문제시된 상용화의 장애 요소를 효과적으로 극복할 수 있다. 특히, 마이크로와이어 제조 방식을 기반으로 하되, 간편한 방식으로 비구형/비대칭 미립자를 단시간에 대량으로 제조할 수 있기 때문에 경제성을 제고할 수 있다. 더 나아가, 본 개시 내용의 구체예에 따라 제조된 비구형/비대칭 미립자를 기재 또는 매트릭스로 사용하여 다양한 진단 시약의 검출용 바인더를 코팅하거나, 암호 코드 등을 도입하는 등의 방법을 통하여 바이오진단 분야, 보안(인증) 분야 등에 광범위하게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034]

도 1a는 글라스-코팅 금속 미세와이어를 제조하기 위한 제1 방식의 일 예를 도시하는 도면이고;

도 1b는 제1 방식의 일 예에 따라 실제 제조되어 와이어 보빈에 권취된 글라스-코팅 금속 미세와이어의 외관을 나타내는 광학현미경 사진이고;

도 2a는 글라스-코팅 금속 미세와이어를 제조하기 위한 제2 방식의 예를 도시하는 도면이고;

도 2b는 제2 방식의 예에 따라 실제 제조된 글라스-코팅 금속 미세와이어가 와이어 보빈에 권취된 상태를 나타내는 광학현미경 사진이고;

도 3a는 글라스-코팅 금속 미세와이어를 제조하기 위한 제3 방식의 예시적 구체예를 도시하는 순서도이고;

도 3b는 제3 방식의 일 예에 따라 실제 제조된 글라스 미세와이어 및 이에 유동성 금속 분산액을 충전시킨 후에 경화시켜 제조된 글라스-코팅 금속 미세와이어 각각을 100 mm 길이로 절단한 단편의 외관을 나타내는 광학현미경 사진이고;

도 4는 미세와이어를 가공하여 비구형/비대칭 미립자를 제조하는 예시적인 레이저 절단 시스템의 외관을 도시하는 도면이고;

도 5는 레이저 절단에 앞서 와이어 홀더에 미세와이어를 정확한 위치에 고정하는 것을 개략적으로 도시하는 도면이고;

도 6은 제1 방식에 따라 제조된 글라스-코팅 금속 미세와이어를 도 4에 도시된 가공 장치를 이용하여 레이저 절단하여 수득한 마이크로 로드 형상의 비구형/비대칭 미립자에 대한 광학현미경 사진(20배율)이고;

도 7a 및 도 7b는 각각 제2 방식에 따라 제조된 글라스-코팅 금속 미세와이어를 도 4에 도시된 가공 장치를 이용하여 레이저 절단하여 수득한 마이크로 로드 형상의 비구형/비대칭 미립자에 대한 광학현미경 사진(각각 4배율 및 20배율)이고;

도 8은 제3 방식에 따라 제조된 글라스-코팅 금속 미세와이어를 도 4에 도시된 가공 장치를 이용하여 레이저 절단하여 수득한 마이크로 로드 형상의 다양한 비구형/비대칭 미립자에 대한 광학현미경 사진(4배율)이고;

도 9a 및 도 9b 각각은 비구형/비대칭 미립자의 표면을 APTES ((3-Aminopropyl)triethoxysilane) 용액으로 처리하여 APTES의 에톡시실란기와 히드록시기(-OH)를 결합시킴으로써 미립자의 표면을 아민-FITC로 표지한 예를 보여주는 명시야(bright field) 현미경 사진 및 형광 현미경 사진(필터 밴드: 519 nm)이고,

도 10a 및 도 10b 각각은 비구형/비대칭 미립자의 표면을 마우스 혈청(1차 항체) 및 염소 항-마우스 면역글로불린 IgG-biotin(2차 항체)을 사용하여 항원-항체 반응시킨 후, 바이오틴(biotin)과 스트렙타비딘(streptavidin)-형광(PE(phycoerythrin), PE-eFluore 610, alexa 568) 반응(면역형광 염색 반응)시킨 결과를 보여주는 명시야(bright field) 현미경 사진 및 형광 현미경 사진(필터 밴드: 575 nm)이고,

도 10c 및 도 10d 각각은 각각은 비구형/비대칭 미립자의 표면을 마우스 혈청(1차 항체) 및 염소 항-마우스 면역글로불린 IgG-biotin(2차 항체)의 비-면역 반응시킨 결과를 보여주는 명시야(bright field) 현미경 사진 및 형광 현미경 사진(필터 밴드: 575 nm)이고,

도 11은 표면 개질된 비구형/비대칭 미립자의 표면에 2종의 형광표지 기능 물질(아민-FITC, 적색 및 녹색) 각각을 이용하여 진단(또는 검출)하는 예를 보여주는 형광현미경 사진(40배율)이고; 그리고

도 12는 다양한 형상(문자 및 기호) 및 코드화된(인코딩된) 비구형/비대칭 미립자의 표면을 보여주는 광학현미경 사진(10배율)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035]

본 개시 내용은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 첨부된 도면은 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 개별 구성에 관한 세부 사항은 후술하는 관련 기재의 구체적 취지에 의하여 적절히 이해될 수 있다.

[0036]

이외에도, 본 명세서에서 언급된 선행문헌은 본 개시 내용의 참고자료로 포함되는 것으로 이해될 수 있다. 본

명세서에서 사용되는 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

- [0037] "글라스"는 결정화 과정없이 고상으로 냉각된 무기질의 용융(fusion) 생성물 또는 졸-겔 공정과 같은 화학적 수단 또는 수트(soot) 공정에 의하여 형성된 유리질 재료를 의미하는 것으로 이해될 수 있다.
- [0038] "금속"은 단일 금속뿐만 아니라 금속 합금을 의미하는 것으로 이해될 수 있다.
- [0039] "인발"은 포괄적으로는 장력을 이용하거나 로드를 가한 상태에서 재료를 연신시킴으로써 재료의 단면을 영구적으로 감소시키는 공정을 의미할 수 있다.
- [0040] "분산액" 또는 "분산물"은 유체 매질(분산매) 내에 상이한 상의 성분 또는 구조(분산질)가 함유되어 있는 것을 의미할 수 있으며, 상기 분산질은 균일하거나 불균일하게 분산될 수 있다.
- [0041] "미세와이어(또는 마이크로와이어)"는 단일 부재 또는 다중 부재로 존재할 수 있고, 또한 적어도 하나의 금속 재료를 포함하는 섬유를 의미할 수 있다.
- [0042] "글라스-코팅 미세와이어(또는 마이크로와이어)"는 글라스-코팅 층에 의하여 피복된 금속성 글라스 또는 비정질 금속으로 이루어지는 복합 재료로서, 일반적으로 두께가, 예를 들면 마이크로 수준의 얇은 글라스 코팅층으로 피복된 미세 직경의 금속 코어를 포함할 수 있다.
- [0043] "나노결정성 금속"은 결정 상이 존재하는 임의의 금속으로서 결정 그레인(grain)의 수 평균 사이즈가 1 μm 미만, 구체적으로 약 10 내지 100 nm, 보다 구체적으로 약 1 내지 10 nm인 금속 또는 금속체를 의미할 수 있다.
- [0044] "강자성"은 외부 자기장의 부존재 하에서도 자성을 나타내는 물질을 의미할 수 있다.
- [0045] "초상자성 물질"은 자기장 존재 시에만 강한 자성을 나타내는 물질을 의미할 수 있다.
- [0046] "고무 자석(rubber magnet)"은 통상적으로 자성 파우더(예를 들면, 페라이트 파우더)를 고무 및/또는 플라스틱 매트릭스 내에 혼입한 혼합물로부터 제조되는 연성의 자석을 의미할 수 있다.
- [0047] "생체 물질"은 생물학적 유기체의 임의의 물리적 또는 생화학적 성질에 영향을 미칠 수 있는 임의의 물질을 의미할 수 있는 바, 구체적으로 미생물학적 유기체(biological organism)로부터 유래하는 임의의 유기 및/또는 무기 성분, 예를 들면 각종 탄수화물, 아미노산, 단백질, 지질 등의 화합물 등의 생물학적 유기물; 물 및 무기염을 포함하는 생물학적 무기 성분을 포함하는 의미로 이해될 수 있다. 더 나아가, 생체 물질은 생물학적 유기체에 의학적으로 및/또는 생리학적으로 영향을 미칠 수 있는 각종 약물 등을 포함하는 개념으로 이해될 수도 있다.
- [0048] "고정(immobilization)"은 임의의 물질이 기재에 공유 결합 또는 비공유 결합에 의하여, 그리고 직접 또는 간접 방식에 의하여 부착되는 것을 의미할 수 있다.
- [0049] 어떠한 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 별도의 언급이 없는 한, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0050] "상에" 및 "위에"라는 표현은 상대적인 위치 개념을 언급하기 위하여 사용되는 것으로서, 언급된 층에 다른 구성 요소 또는 층이 직접적으로 존재하는 경우뿐만 아니라, 그 사이에 다른 층(중간층) 또는 구성 요소가 개재되거나 존재할 수 있다. 이와 유사하게, "하측에", "하부에" 및 "아래에"라는 표현 및 "사이에"라는 표현 역시 위치에 대한 상대적 개념으로 이해될 수 있을 것이다.
- [0051] 글라스-코팅 미세와이어의 제조
- [0052] 본 개시 내용에 따르면, 글라스-코팅 미세와이어는 크게 3가지 예시적인 방식에 의하여 제조될 수 있는 바, 이하에서 상세히 설명한다.
- [0053] **A. 제1 방식**
- [0054] 본 개시 내용의 일 구체예에 따른 비구형/비대칭 미립자의 제조방법은 먼저 금속을 글라스 튜브에 충전시키고, 이를 가열 조건 하에서 인발(drawing)하여 글라스-코팅 미세와이어를 제조하는 과정을 수반한다. 상기 방식은 Talyor-Ulitovsky 테크닉을 기반으로 하는 바, 예를 들면 W01993/005904 A2 등에 기본적인 원리가 기재되어 있다. 상기 특허문헌은 본 명세서의 참고자료로 포함된다.
- [0055] 도 1은 글라스-코팅 금속 미세와이어를 제조하기 위한 제1 방식의 일 예를 도시한다.

- [0056] 도시된 글라스-코팅 금속 미세와이어의 제조 시스템(100)의 경우, 글라스 튜브(101) 내에 금속(102)을 충전(주입)하고, 가열 수단(103)에 의하여 형성되는 가열 영역에 위치시킨다. 예시적으로, 글라스 튜브(101)의 내경은, 예를 들면 약 0.2 내지 2 mm, 구체적으로 약 0.3 내지 1.5 mm, 보다 구체적으로 약 0.5 내지 1 mm 범위일 수 있다.
- [0057] 한편, 가열 수단(103)은 도시된 바와 같이 글라스 튜브(101)의 하측 부위 또는 이에 인접한 위치에 배치될 수 있다. 이때, 글라스 튜브(101) 내에 충전되는 금속(102)은, 예를 들면 고상물, 구체적으로 파우더 형태일 수 있고, 금속 파우더의 사이즈(직경)은, 예를 들면 약 40 내지 300 μm , 구체적으로 약 50 내지 200 μm , 보다 구체적으로 약 70 내지 150 μm 범위일 수 있다.
- [0058] 다만, 글라스 튜브(101) 내에 충전시킬 수 있는 한, 금속(102)은 파우더 형태로 한정되지 않고, 덩어리(mass), 비드(bead), 잉곳(ingot), 로드(rod) 등과 같이 다양한 형태일 수 있다.
- [0059] 글라스 튜브(101) 내에 주입된 금속(102)은 융점까지 가열되어 액적(droplet)을 형성한다. 충전된 금속(102)이 가열 영역 내에서 용융되는 동안, 글라스 튜브(101)에서 용융되는 금속과 인접한 부위는 연화되어 금속 액적을 둘러싼다. 보다 구체적으로, 충전된 금속(102)은 용융되고, 금속보다 실질적으로 더 높은 융점을 갖는 글라스가 가열 수단(103)으로부터 전달된 열에 의하여 이의 인발 가능한 온도, 구체적으로 연화점(softening point)까지 가열된다.
- [0060] 예시적 구체예에 따르면, 가열 수단(103)은, 예를 들면 당업계에서 알려진 인덕션 가열 장치, 구체적으로 인덕터일 수 있다. 예시적으로, 인덕터는 나선형의 코일(예를 들면, 구리 재질)이 감겨져 있는 바, 구체적으로 코일 내부가 가열 영역을 형성할 수 있다. 코일의 수는 원하는 용융 금속의 높이 등을 고려하여 선택될 수 있다. 이때, 가열 영역은 요구 주파수에서 자기장에 의하여 생성된 에디-전류 손실에 의하여 가열된다. 또한, 가열 수단(103)은 고주파 인덕터일 수 있는 바, 이때 주파수는 예를 들면 약 0.5 내지 800 kHz, 구체적으로 약 10 내지 500 kHz 범위일 수 있으나, 이는 예시적 목적으로 제시되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0061] 이와 관련하여, 가열 영역 내 온도는, 예를 들면 약 200 내지 2,000 $^{\circ}\text{C}$, 구체적으로 약 400 내지 1,500 $^{\circ}\text{C}$, 보다 구체적으로 약 600 내지 1200 $^{\circ}\text{C}$ 범위일 수 있으나, 코어 금속의 종류, 글라스 튜브의 재질 등에 따라 변경 가능하다.
- [0062] 글라스 튜브(101)의 재질은, 예를 들면 소다라임; 보로실리케이트; 알루미늄오실리케이트; 실리카; 알칼리 실리케이트; 파이렉스; 석영; 주성분으로 산화납, 이산화텔루륨 또는 실리카를 함유하는 글라스 등일 수 있는 바, 이의 연화점은, 전형적으로 약 1,000 내지 1,900 $^{\circ}\text{C}$, 보다 전형적으로 약 1,100 내지 1,700 $^{\circ}\text{C}$ 범위일 수 있다.
- [0063] 글라스 튜브(101) 내에 충전되는 금속은, 예를 들면 (i) 자성 금속 또는 이의 합금인 금속, (ii) 자성 금속 또는 이의 합금에 추가적으로 구리(Cu), 금(Au), 은(Ag), 철(Fe), 백금(Pt), 또는 이의 조합을 함유하는 금속, 또는 (iii) 구리(Cu), 금(Au), 은(Ag), 철(Fe), 백금(Pt), 또는 이의 조합인 금속일 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 금속은 초상자성 재질일 수 있다.
- [0064] 글라스 튜브(101) 내에 충전 가능한 코어 금속의 예시적인 융점은 전형적으로 약 800 내지 1,700 $^{\circ}\text{C}$, 보다 전형적으로 약 900 내지 1,500 $^{\circ}\text{C}$ 범위일 수 있으나, 이는 금속의 종류, 합금 내 금속 비율 등에 따라 변화 가능하다. 특정 예에 있어서, 글라스 튜브(101)의 연화점과 코어 금속의 융점 간 차이점은, 예를 들면 약 200 내지 800 $^{\circ}\text{C}$, 구체적으로 약 150 내지 500 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위일 수 있다.
- [0065] 예시적으로, 자성 금속은 하기 일반식 1로 표시될 수 있다.
- [0066] [일반식 1]
- [0067] $\text{TL}_x(\text{TE}, \text{R}, \text{M})_{1-x}$
- [0068] 상기 식에서, TL은 전이금속으로서 Fe, Co, Ni 또는 이의 조합이고, TE는 Cr, Mo, Nb 또는 이의 조합이며, R은 희토류 금속으로서 Gd, Tb, Sm 또는 이의 조합이고, M은 B, Si, C 또는 이의 조합이고, 그리고 x는 0.5 내지 0.95(구체적으로 0.6 내지 0.9, 보다 구체적으로 0.65 내지 0.85)이다.
- [0069] 이와 관련하여, 자성 금속의 대표적인 예로서 코발트 합금 또는 철-풍부 합금을 들 수 있다. 특정 예에서는, 자성 금속 내에 구리를 소량(예를 들면, 약 5 원자%까지, 구체적으로 약 3 원자%까지) 첨가 또는 혼입하여 핵생성 중심의 개수를 증가시키고 나노결정화를 촉진할 수도 있다.

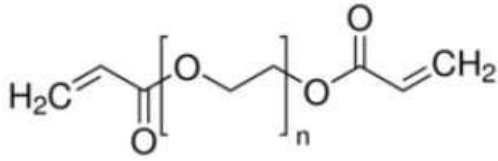
- [0070] 그 다음, 글라스 튜브(101) 내부에 글라스-코팅 미세와이어의 코어를 구성하는 금속의 용융물이 글라스 모세관을 충전하면서 인발된다. 예시적으로, 인발 과정 중 글라스 튜브(101) 내부는 비활성 가스, 예를 들면 아르곤 가스 분위기일 수 있다. 인발 과정을 통하여 금속 코어가 글라스에 의하여 실질적으로 완전히 코팅되어 있는 미세와이어(104)를 형성할 수 있다. 상술한 공정에서 사용되는 글라스의량은 가열 영역을 통과하는 글라스 튜브(101)의 연속적인 공급에 의하여 밸런스를 형성한다. 인발된 미세와이어(104)는 가열 수단(103) 후단에 배치된 냉각 수단(105)에 의하여 냉각되면서 고상화된다.
- [0071] 일 구체예에 따르면, 냉각 수단(105)은 권취 장치(106)로 인발되는 미세와이어(모세관)의 횡 표면으로 분사(구체적으로, 젯트 분사)하는 방식으로 미세와이어와 접촉하도록 하여 냉각시킬 수 있다. 이 경우, 인발된 미세와이어(104)의 적어도 일부가 냉각재에 담겨져 있게 된다. 한편, 냉각재에 의한 미세와이어의 냉각 속도는 미세와이어의 직경을 고려하여 결정될 수 있다(예를 들면, 미세와이어의 직경이 큰 경우에는 냉각 속도를 증가시킬 수 있음). 이와 같이, 인발된 미세와이어(104)의 냉각 속도를 적절히 조절할 경우, 글라스-코팅된 금속 미세와이어 내 코어 금속이 결정성, 구체적으로 나노결정성을 나타낼 수 있다.
- [0072] 예시적 구체예에 따르면, 상기 냉각재(106)는 물, 오일, 각종 냉매 등일 수 있으나, 구체적으로 물일 수 있다. 냉각재로서 물을 사용할 경우, 다른 냉각재(예를 들면, 오일)에 비하여 냉각 속도를 조절하기 용이하고, 또한 글라스 코팅(셸)의 분해 또는 산화와 같은 현상을 유발하지 않을 수 있다. 다른 예에 있어서, 냉각재로서 염-함유 물을 사용할 수 있는 바, 이 경우에는 물에 비하여 냉각 속도를 증가시킬 수 있다. 이때, 함유되는 염의 종류로서 염화나트륨, 염화칼륨, 이의 조합 등을 예시할 수 있다.
- [0073] 다른 구체예에 따르면, 공기에 의한 느린 냉각 및 물에 의한 신속 냉각을 단계적으로 조합할 수 있는 바, 구체적으로 먼저 느린 냉각을 통하여 부분적인 결정화를 유도하고, 후속적인 신속 냉각을 통하여 결정 그래인이 과도하게 성장하는 것을 중단시킬 수 있다. 이때, 가열 수단(103)과 냉각 수단(105) 간의 거리는, 예를 들면 약 10 내지 80 mm, 구체적으로 약 20 내지 60 mm, 보다 구체적으로 약 30 내지 50 mm 범위일 수 있다. 이와 관련하여, 냉각 거리는 미세와이어의 자기 특성(보자력, 즉 자화된 자성체를 자화되지 않은 상태로 되돌리는데 필요한 역 방향의 외부 자장의 크기)에 영향을 주는 요인으로서, 자성 금속의 종류, 합금 내 금속 비율 등에 따라 변화 가능하다.
- [0074] 또한, 예시적 구체예에 따르면, 미세와이어의 인발 속도는, 예를 들면 약 10 내지 800 m/s, 구체적으로 약 50 내지 300 m/s, 보다 구체적으로 약 70 내지 200 m/s 범위일 수 있는 바, 지나치게 느리거나 빠른 인발 속도에서는 꼬이거나 끊어질 문제점이 있을 수 있는 만큼, 미세와이어의 직경 등을 고려하여 전술한 범위에서 조절하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들면, 원하는 미세와이어의 직경이 작을 경우에는 비교적 빠른 인발 속도를 필요로 하는 반면, 원하는 미세와이어의 직경이 클 경우에는 비교적 느린 인발 속도로 조절될 수 있다.
- [0075] 상술한 바와 같이 고형화된 미세와이어(104)는 시스템 내에 장착된 권취 장치(106)에 의하여 회수된다. 예시적 구체예에 따르면, 권취 장치(106)는 코일 형상, 구체적으로 와이어 보빈(wire bobbin) 타입일 수 있다.
- [0076] 예시적 구체예에 따르면, 글라스-코팅 금속 미세와이어에 있어서, 코어 금속의 직경은, 예를 들면 약 30 내지 100 μm , 구체적으로 약 40 내지 80 μm , 보다 구체적으로 약 50 내지 70 μm 범위일 수 있다. 또한, 글라스 코팅(셸)의 두께는, 예를 들면 약 10 내지 100 μm , 구체적으로 약 30 내지 80 μm , 보다 구체적으로 약 40 내지 70 μm 범위일 수 있다. 또한, 전체 미세와이어의 직경은, 예를 들면 약 50 내지 200 μm , 구체적으로 약 60 내지 150 μm , 보다 구체적으로 약 70 내지 100 μm 범위 내에서 선택될 수 있다.
- [0077] 이와 같이 제조된 글라스-코팅 금속 미세와이어(104)는 권취 장치(106) 상에 전형적으로 약 1 내지 15 km, 보다 전형적으로 약 5 내지 10 km의 길이로 연속 제조되어 권취된 형태로 패키징될 수 있으며, 후술하는 바와 같이 비구형/비대칭 미립자 제조에 사용될 수 있다.
- [0078] 제1 방식에 의하여 실제 제조되어 와이어 보빈에 권취된 글라스-코팅 금속 미세와이어(코발트계 금속 코어의 글라스 코팅)의 외관을 도 1b에 나타내었다. 상기 도면에 따르면, 글라스-코팅 미세와이어의 전체 직경은 약 80 μm 이었다.
- [0079] **B. 제2 방식.**
- [0080] 본 개시 내용의 구체예에 있어서, 글라스-코팅 금속 미세와이어는 금속을 별도로 용융시킨 다음, 글라스 재료를 인발하면서 그 내부에 용융된 금속을 충전 또는 주입하는 단계를 수반한다. 구체적으로, 글라스-코팅 금속 미세와이어의 제조 시스템은 크게 금속 용융 영역, 글라스 코팅 영역 및 냉각 영역을 포함한다. 이러한 방식의

기본적인 원리는, 예를 들면 미국특허공개번호 제2011/0036123호 등에 개시되어 있는 바, 상기 특허문헌은 본 명세서의 참고자료로 포함된다. 다만, 상기 특허문헌의 경우, 주로 글라스 피복 케이블 등의 제조 기술로서, 후술하는 바와 같이 글라스-코팅 금속 미세와이어를 이용하여 비구형/비대칭 미립자를 제조하는 기술과는 구체적인 적용 면에서 구별된다.

- [0081] 도 2a는 글라스-코팅 금속 미세와이어를 제조하기 위한 제2 방식의 예를 도시한다. 이하에서 제1 방식과 관련하여 언급된 기술적 사항과 중복되는 부분은 생략한다.
- [0082] 도시된 글라스-코팅 금속 미세와이어의 제조 시스템(200)에 있어서, 고체상의 금속(202)은 시스템 내에서 별도로 구비된 금속 용융장치(211)로 도입되어 적어도 금속의 용점까지 가열되어 용융된다. 금속 용융장치(211)는 가열하거나 열을 발생시켜 후단에서 인발 가능한 상태의 글라스의 중공에 충전될 수 있도록 금속을 용융시킬 수 있는 한, 특별한 제한없이 당업계에서 알려진 가열 수단을 사용할 수 있다. 금속 용융장치(211)는, 예를 들면 도가니, 로(furnace), 오븐 등을 의미할 수 있으며, 이때 가열 방식은 예를 들면 전자기 인덕션, 마이크로웨이브 등을 기반으로 할 수 있다.
- [0083] 또한, 금속 용융장치(211)는 글라스-코팅 미세와이어를 연속적으로 생산할 수 있도록 글라스-코팅 영역에 가능한 한, 단속 없이 금속 용융물을 공급 또는 이송할 수 있는 것이 바람직하다. 경우에 따라서는, 금속 용융물 공급 공간(212)으로 비연속적으로 이송되더라도, 후술하는 바와 같이 인발되는 글라스 내부 공간에 연속적으로 충전할 수 있는 한, 적용할 수 있다. 금속(202)은 금속 용융장치(211) 내로 투입될 수 있는 임의의 형상 및 치수를 가질 수 있는 바, 예를 들면 덩어리, 비드, 잉곳 등의 형상일 수 있다.
- [0084] 이와 같이, 용융된 금속은 이송되어 글라스 코팅 장치(211)의 상측 개구부를 통하여 글라스 코팅 장치(내) 내 금속 용융물 공급 공간(212)으로 이송된다. 도시된 예에서 글라스 코팅 장치(211) 내에서 편뿔 형상의 금속 용융물 공급 공간(212)은 중앙 영역에 위치하며 감소된 직경의 하측 배출구(215)를 통하여 이동하도록 구성된다.
- [0085] 한편, 금속 용융물 공급 공간(212)과 유사하게 편뿔(funnel) 형상을 가지면서 동심 또는 이와 유사하게 형태로 금속 용융물 공급 공간(212)을 외측에서 둘러싸도록 형성되며, 제1 격벽(213)에 의하여 금속 용융물 공급 공간(212)과 분리되어 있는 글라스 공급 공간(214)이 구비되어 있다. 상기 글라스 공급 공간(214)은 제1 격벽(213)과 제2 격벽(216)에 의하여 경계가 정하여지며, 글라스 재료를 도입하기 위한 상측 개구부가 형성되어 있다.
- [0086] 예시적 구체예에 있어서, 제1 격벽(213) 및 제2 격벽(216)은, 금속 용융물 공급 공간(212) 및 글라스 공급 공간(214) 각각의 경계를 정하는 기능뿐만 아니라, 글라스 코팅 장치의 외측에 구비된 가열 수단(예를 들면, 전술한 바와 같은 인덕터, 가열 블록 등일 수 있음; 203)으로부터 전달되는 열 에너지를 이용하여 금속이 용융된 상태를 지속적으로 유지하고, 또한 글라스가 인발 가능한 상태로 가열할 수 있어야 한다. 따라서, 제1 격벽(213) 및 제2 격벽(216)은 열 전도성을 가지면서 금속 용융물 공급 공간(212) 및 글라스 공급 공간(214)을 지속적으로 유지할 수 있는 기계적 물성을 갖는 것이 유리하므로, 예를 들면 철 또는 철 합금, 스테인레스 스틸 등의 재질로 구성할 수 있다.
- [0087] 한편, 글라스 공급 공간(214)으로 도입되는 글라스 재료(201)의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면 글라스 파우더, 글라스 볼, 글라스 튜브 등의 형상을 가질 수 있고, 재질은 앞서 설명한 바와 같다. 글라스 공급 공간(214)으로 도입된 글라스 재료(201)는 가열 수단(203)에 의하여 가열되어 인발 가능한 상태, 예를 들면 적어도 연화점까지 가열된다(연화된 상태). 이와 같이, 인발 가능한 상태의 글라스(201')는 하측 배출구(215)로 이동하고, 장력 하에서 모세관을 형성하며 인발되면서 하측 배출구(215)를 통하여 함께 배출되는 금속 용융물을 둘러싸는 방식으로 상기 금속 용융물과 조합된다. 또한, 금속 용융물은 연속적으로 배출될 수 있도록 한다. 그 결과, 금속 코어 상에 글라스 코팅(셸)이 형성되어 있는 글라스-코팅 금속 미세와이어(204)를 형성할 수 있는 것이다.
- [0088] 도 2a에서는 명시적으로 도시되지 않았으나, 글라스-코팅 금속 미세와이어의 제조 시스템(200)은 조합된 글라스/금속의 조합물을 장력을 가하면서 인발하기 위한 권치 장치(도시되지 않음)를 포함할 수 있다. 또한, 인발된 글라스-코팅 금속 미세와이어(204)는 냉각 수단, 예를 들면 냉각제에 의한 제트 분사 등의 방식으로 냉각될 수 있는 바, 냉각에 의하여 글라스 셸 내의 금속 용융물은 고상화될 수 있다.
- [0089] 제2 방식의 예에 따라 실제 제조된 글라스-코팅 금속 미세와이어(코발트계 금속 코어 및 글라스 셸)가 와이어 보빈에 권취된 상태를 도 2b에 나타내었다. 상기 도면에 따르면, 글라스-코팅 미세와이어의 전체 직경은 약 60 μm 이었고, 이때 금속 코어의 직경 및 글라스 셸의 두께는 각각 50 μm 및 10 μm 이었다.

- [0090] 상기 구체예에 있어서, 금속의 종류, 글라스 재질, 가열 온도, 냉각 속도, 코어 금속의 성장(구체적으로 결정성), 냉각재의 종류 및 온도, 구체적인 공정 조건(예를 들면, 인발 속도), 글라스-코팅 금속 미세와이어의 치수 등은, 별도의 언급이 없는 한, 제1 방식에서 설명한 바와 같다.
- [0091] **C. 제3 방식**
- [0092] 본 개시 내용의 구체예에 있어서, 글라스-코팅 금속 미세와이어는 글라스 튜브를 가열하면서 와이어 형상으로 인발(또는 연신)하는 단계를 수반한다. 이와 별도로, 금속 파우더를 자외선 경화형 화합물(구체적으로, 액상 형태임)에 분산시켜 유동성을 갖는 금속 분산액을 제조한 후에 이를 모세관 글라스 와이어 내에 충전시킨 후, 자외선을 조사하여 분산액 내 자외선 경화형 화합물을 경화시킴으로써 글라스-코팅 금속 미세와이어를 제조할 수 있다.
- [0093] 이와 관련하여, 도 3a는 글라스-코팅 금속 미세와이어를 제조하기 위한 제3 방식의 예시적 구체예를 도시하는 순서도이다.
- [0094] 도시된 구체예에 있어서, 글라스 튜브(301)가 인발을 통하여 원하는 직경 및 두께의 글라스-코팅 금속 미세와이어의 쉘을 형성할 수 있는 한, 이의 직경(또는 사이즈)은 특별히 한정되는 것은 아니다. 다만, 지나치게 큰 직경의 글라스 튜브를 사용할 경우에는 국부적 온도차이로 인하여 끊어지거나 깨지는 등의 문제점이 야기될 수 있는 만큼, 예를 들면 약 0.2 내지 2 mm, 구체적으로 약 0.3 내지 1.5 mm, 보다 구체적으로 약 0.5 내지 1 mm 범위의 내경을 갖는 글라스 튜브(즉, 모세관 튜브)를 사용하는 것이 유리할 수 있다.
- [0095] 전술한 글라스 튜브(301)의 단부 방향 중 적어도 하나에 장력을 가하면서 화염 장치(302)를 이용하여 글라스 튜브(301)의 가열함에 따라, 해당 가열 부위는 연신(인발)되기 시작한다. 이때, 인가되는 장력은, 예를 들면 약 1 내지 10 gf, 구체적으로 약 2 내지 8 gf, 보다 구체적으로 약 3 내지 5 gf 범위일 수 있다.
- [0096] 장력의 인가 하에서 인발이 진행됨에 따라 글라스 튜브(301)의 가열 부위(303)는 점차 길어지고, 미세한 내경을 갖는 중공의 와이어, 즉 글라스 미세와이어(303')를 형성하게 된다. 이때, 인발은 연속적 또는 비연속적으로 수행될 수 있다.
- [0097] 예시적 구체예에 따르면, 상기 글라스 미세와이어(303')의 내경은, 예를 들면 약 50 내지 200 μm , 구체적으로 약 80 내지 180 μm , 보다 구체적으로 약 100 내지 150 μm 범위일 수 있다. 또한, 글라스 미세와이어(303')의 두께(직경)는 약 100 내지 500 μm , 구체적으로 약 150 내지 400 μm , 보다 구체적으로 약 200 내지 300 μm 범위일 수 있으나, 이는 예시적인 것으로 이해될 수 있다.
- [0098] 글라스 미세와이어(303')의 제조와는 별도로 코어 금속을 형성하기 위한 유동성 금속 분산액을 제조한다. 금속 성분은 전술한 바와 같이 자성 금속 또는 이의 합금일 수 있고, 추가적으로 또는 택일적으로 다양한 금속, 예를 들면 구리(Cu), 금(Au), 은(Ag), 철(Fe), 백금(Pt), 또는 이의 조합(또는 합금)일 수 있다. 이때, 금속은 파우더 형태일 수 있는 바, 금속 파우더의 사이즈(직경)은, 예를 들면 약 10 내지 100 μm , 구체적으로 약 30 내지 80 μm , 보다 구체적으로 약 50 내지 70 μm 범위일 수 있다. 상기 금속 성분은 자외선 경화형 화합물(예를 들면, 액상 형태임)에 분산되어 유동성 금속 분산액을 형성한다.
- [0099] 예시적 구체예에 따르면, 자외선 경화형 화합물은 액상으로서 단량체, 올리고머, 고분자 또는 이의 혼합물일 수 있는 바, 구체적으로 자외선 경화성 관능기를 갖는 화합물일 수 있고, 예를 들면 (메타)아크릴레이트 관능기를 갖는 다관능성 화합물일 수 있다. 이러한 (메타)아크릴계 관능기를 갖는 화합물의 예는 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 아크릴산, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에닐 아크릴레이트, 테트라하이드로피루롤 아크릴레이트, 이들의 조합 등일 수 있다.
- [0100] 예시적 구체예에 따르면, 자외선 경화형 화합물은 폴리에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 구체적으로 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 또는 이의 조합일 수 있다.
- [0101] 특정 구체예에 있어서, 자외선 경화형 화합물은 하기 일반식 1로 표시되는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA)일 수 있다.

[0102] [일반식 1]



[0103]

[0104] 예시적 구체예에 있어서, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA)의 분자량(M_n)은, 예를 들면 약 100 내지 1000, 구체적으로 약 150 내지 800, 보다 구체적으로 약 200 내지 600 범위일 수 있다. 상술한 자외선 경화형 화합물은 액상일 수 있으며, 이때 점도(25℃)는, 예를 들면 약 30 내지 80 cps, 구체적으로 약 40 내지 70 cps, 보다 구체적으로 약 45 내지 65 cps 범위일 수 있다.

[0105] 예시적 구체예에 따르면, 유동성 금속 분산액 내 금속 파우더의 함량은, 예를 들면 약 50 내지 90 중량%, 구체적으로 약 60 내지 80 중량%, 보다 구체적으로 약 65 내지 75 중량% 범위일 수 있다. 금속 파우더 함량이 지나치게 많은 경우에는 원하는 수준의 유동성을 확보하기 어렵기 때문에 인발되는 글라스 미세와이어 내에 충전하기 곤란한 반면, 금속 파우더 함량이 지나치게 적은 경우에는 글라스 미세와이어 내에 함유되는 금속량이 낮기 때문에 추후 제조되는 비구형/비대칭 미립자에 자성 물질을 함유할 경우, 요구되는 자성을 얻기 곤란할 수 있다. 따라서, 전술한 범위 내에서 선택되는 금속량을 사용하는 것이 유리할 수 있으나, 이는 예시적인 것으로 금속 및 분산매의 종류 등에 따라 변화 가능하다.

[0106] 또한, 분산액 내에 광개시제, 가교제 등을 선택적으로 첨가할 수 있는 바, 이러한 광개시제로서, 예를 들면 벤조페논, 4-메틸벤조페논, 벤조일 벤조에이트, 페닐아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, α, α -디에톡시아세토페논, 히드록시사이클로-헥실페닐케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 비스-(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸 포스파인 옥사이드, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스파인 옥사이드, 또는 이의 조합을 사용할 수 있다. 또한, 가교제로서 N,N'-메틸렌비스아크릴아마이드, 메틸렌비스메타크릴아마이드, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 이의 조합 등을 사용할 수 있다. 이러한 선택적 첨가제 성분은, 유동성 금속 분산액 100 중량부를 기준으로, 예를 들면 약 0.1 내지 10 중량%, 구체적으로 약 0.5 내지 5 중량%, 보다 구체적으로 약 1 내지 3 중량% 범위로 사용 가능하다.

[0107] 별도로 제조된 유동성 금속 분산액(304)을 글라스 미세와이어(303') 내에 충전(또는 주입)하는 바, 예를 들면 분산액(304)은 미세한 직경의 글라스 와이어 내부 공간에 모세관 현상 또는 시린지(syringe)를 이용한 미세유체 주입 방식으로 충전될 수 있다.

[0108] 전술한 바와 같이, 유동성 금속 분산액(304)을 글라스 미세와이어(303')에 충전시킨 다음, 자외선을 조사하여 분산액 내 자외선 경화형 화합물을 경화시킨다. 이때, 자외선 조사 강도는, 예를 들면 약 60 내지 2,000 mW/cm², 구체적으로 약 300 내지 1,700 mW/cm², 보다 구체적으로 약 400 내지 1,500 mW/cm² 범위일 수 있다. 예를 들면, 4배 렌즈 사용 시 약 67 mW/cm², 10배 렌즈 사용 시 420 mW/cm², 그리고 20배 렌즈 사용 시 1670 mW/cm² 일 수 있다.

[0109] 이와 같이 자외선을 조사함에 따라 글라스 미세와이어(303') 내에 금속 함유 분산액이 경화에 의하여 고상화된 금속-함유 코어를 형성함으로써 글라스-코팅 금속 미세와이어를 제조할 수 있다. 이때, 금속 코어의 직경은 글라스 미세와이어(303')의 내경에 상당할 수 있다.

[0110] 제3 방식에 의하여 실제 제조된 글라스 미세와이어(글라스 재질: 보로실리케이트) 및 이에 유동성 금속 분산액(금속: Fe₃O₄, 자외선 경화성 화합물: PEGDA)를 충전시킨 후에 경화시켜 제조된 글라스-코팅 금속 미세와이어 각각을 100 mm 길이로 절단한 단편의 외관을 도 3b에 나타내었다. 상기 도면에 따르면, 글라스-코팅 미세와이어의 전체 직경은 약 90 μ m이었고, 이때 금속 코어의 직경 및 글라스 쉼의 두께는 각각 70 μ m 및 20 μ m이었다.

[0111] 제3 방식의 장점 중 하나는 글라스-코팅 금속 미세와이어를 제조하는 과정에서, 바코드 형성과 같은 코드화 단계를 동시에 수행할 수 있다는 것이다. 예시적 구체예에 따르면, 유동성 금속 분산액(304)을 글라스 미세와이어(303')에 충전시킨 후, 특정 패턴으로 자외선을 조사할 경우, 조사되지 않은 부분은 경화되지 않기 때문에 조사된 부분에 대하여만 특정 보안 또는 인증 패턴이 형성될 수 있다. 즉, 글라스-코팅 금속 미세와이어 내 코어 영역에 자외선 조사 패턴에 대응하는 코드를 형성할 수 있는 것이다.

- [0112] 그 다음, 후술하는 바와 같이 글라스-코팅 금속 미세와이어의 코어에 소정 간격을 두고 형성된 보안 또는 인증 코드를 레이저 절단 처리함으로써 코드화된 비구형/비대칭 미립자를 제조할 수 있기 때문에 추가적인 코드화 처리 단계를 생략할 수 있다.
- [0113]
- [0114] 비구형/비대칭 미립자의 제조
- [0115] 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면, 비구형/비대칭 미립자를 제조하기 위하여 전술한 바와 같이 제조된 미세와이어를 절단하는 공정이 수행된다. 이와 관련하여, 도 4는 미세와이어를 가공하여 비구형/비대칭 미립자를 제조하는 레이저 절단 시스템의 외관, 그리고 도 5는 레이저 절단에 앞서 와이어 홀더에 미세와이어를 정확한 위치에 고정하는 것을 개략적으로 도시한다.
- [0116] 도시된 바와 같이, 본 구체예에서는 복수 개의 미세와이어를 횡 방향으로(예를 들면, 평행하게) 배열하고, 소정 길이로 절단하여 비구형/비대칭 미립자를 대량으로 제조할 수 있는 장점을 제공하는 바, 이를 위하여 비접촉식 레이저를 이용한 절단 방식을 채택한다.
- [0117] 도 4를 참고하면, 레이저 가공 시스템(400)은 크게 미세와이어를 가공하기 위한 가공 스테이지(401) 및 레이저 조사 장치(404)를 포함한다. 도시된 예에서 가공 스테이지(401) 상에는 미세와이어를 고정하기 위한 와이어 홀더(402)가 배치되며, 전기적으로 구동되면서 스테이지를 xyz 방향으로 정확하게 위치하도록 제어하는 위치 조절 장치(403)가 스테이지(401) 하측에 장착되어 있다.
- [0118] 한편, 스테이지(401)의 상측 방향으로 레이저 조사 장치(404)가 와이어 홀더(402)와 거리를 두고(비접촉하면서) 위치하는 바, 상기 레이저 조사 장치(404)는 적어도 소정 간격을 두고 특정 방향으로 움직일 수 있도록 구성된 이동 부재(405)의 하측에 장착될 수 있다.
- [0119] 도 5를 참고하면, 와이어 홀더(402)는, 와이어 홀더 본체부(406) 상에 복수 개의 그루브(407)가 횡 방향(또는 폭 방향)으로 배열되어 있다. 예시적 구체예에 따르면, 와이어 홀더의 재질이 특별히 한정되는 것은 아니지만, 그루브(407)에 미세와이어(408), 특히 자성 금속 코어를 함유하는 미세와이어가 흡여지지 않고 원하는 위치에서 고정된 상태를 유지하기 위하여 고무자석 재질로 구성하는 것이 유리할 수 있다.
- [0120] 도시된 구체예에 있어서, 개별 그루브(407)의 사이즈, 그리고 복수의 그루브(407) 사이의 간격은 가공 대상인 미세와이어(408)의 직경 등을 고려하여 적절히 조절할 수 있다. 이와 관련하여, 복수의 그루브 사이의 간격은, 예를 들면 약 0.1 내지 2 mm, 구체적으로 약 0.2 내지 1 mm의 범위 내에서 선택될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 그루브(407)의 깊이는 미세와이어(408)가 레이저 절단 가공 중에 실질적으로 움직이지 않도록 고정할 수 있는 임의의 치수일 수 있다. 예를 들면, 와이어 홀더(402)의 상면으로부터 약 30 내지 500 μm , 구체적으로 약 50 내지 400 μm , 보다 구체적으로 약 100 내지 300 μm 범위에서 선택될 수 있다.
- [0121] 본 구체예에 있어서, 적어도 하나, 구체적으로 복수의 미세와이어(408)는 와이어 홀더(402)의 그루브(407)에 고정되고, 레이저 가공용 스테이지(401) 상에 배치된다. 그 다음, 레이저 조사 장치(404)가 레이저 이동 부재(405)의 제어된 움직임 또는 이동에 따라 와이어 홀더(402) 상에서 미세와이어(408)를 소정의 간격을 두고 가로지르는(traverse) 방향, 구체적으로 A-A, A'-A' 및 A"-A" 경로를 따라 이동하면서 미세와이어(408)를 절단 가공한다.
- [0122] 본 구체예에서 사용 가능한 레이저로서 당업계에서 알려진 초미세 레이저 테크닉을 적용할 수 있는 바, 이러한 레이저 소스는 레이저 조사 장치(404)의 이동 과정 중 발생하는 레이저의 조사에 의하여 미세와이어(408)를 구성하는 글라스 코팅 (셸) 및 금속 코어를 짧은 시간 내에 절단할 수 있는 에너지를 제공할 수 있어야 한다. 특히, 나노 또는 마이크로미터 수준의 형상 가공이 가능한 레이저를 사용하는 것이 유리하다.
- [0123] 예시적 구체예에 따르면, 적외선 레이저(구체적으로 CO₂ 레이저), 근적외선 레이저 다이오드(near-infrared laser diodes; DPSS) 레이저, 펨토 초 레이저(femto-second laser) 등을 적용할 수 있다. 이와 관련하여, CO₂ 레이저의 경우, 레이저 광에 의한 열 가공 방식으로서 CO₂ 레이저 광이 가공 대상의 표면에 흡수되어 열로 변환되며, 생성된 열 에너지로 가공 대상의 부위를 용융시켜 가공하는 방식이다. CO₂ 레이저에서는 레이저 광의 반사율이 높아 절단가공 하는 데 높은 에너지가 필요하다. 이러한 점을 고려할 때, 펨토 초 레이저를 사용하는 것이 미세와이어의 절단 가공에 의하여 제조되는 비구형/비대칭 미립자의 성상을 양호한 상태로 균일하게 제조할 수 있기 때문에 바람직할 수 있다.

- [0124] 또한, 절단되는 미세와이어의 열 전과 시간보다 짧은 펄스 폭을 갖는 레이저를 이용하여 미세와이어의 열 손상 및 구조 변화를 수반하지 않으면서 절단 가공하는 것이 요구될 수 있다. 이와 같이 짧은 펄스 폭을 갖는 레이저의 경우, 미세와이어의 국부적인 부분이 극히 짧은 시간 내에 제거되어 일반적인 레이저 가공에서 나타나는 열 확산 현상이 발생되지 않고 거의 용융 영역이 없으며 종래의 레이저에 의한 열적 가공 방식에 비하여 표면에 대한 손상이 없으면서 정밀한 절단 가공이 가능하다.
- [0125] 특히, 펄스초 펄스의 경우, 열확산 길이가 나노초에 비해서 매우 짧아서 플라즈마 또는 유동장의 형성 이전에 어블레이션(ablation)이 일어나므로 열영향부 생성 및 유체역학적 효과로 인한 가공 정밀도 저하를 크게 감소시킬 수 있다. 또한, 펄스초 단위의 극히 짧은 펄스는 집속면의 출력 밀도를 1015 W/cm^2 수준 이상으로 높이는 것을 가능하게 한다. 이러한 높은 조사도는 다양한 측면에서 레이저 물질 사이의 상호작용을 본질적으로 변화시키고 새로운 현상들을 유발할 수 있다.
- [0126] 일 구체예에 따르면, 절단 가공에 사용되는 레이저의 파장은 변화 가능한 바, 예를 들면 약 300 내지 1,200 nm, 구체적으로 약 343 내지 1,028 nm, 보다 구체적으로 약 400 내지 900 nm 범위의 파장을 갖는 펄스형 레이저일 수 있다. 더욱이, 통상의 레이저 적용 시 가공 대상의 주변에 형성되는 용융물 및 잔해물질도 거의 발생하지 않으며 발생하더라도 매우 미세한 파우더 형태로서 용이하게 제거할 수 있는 장점을 갖는다. 또한, 레이저의 펄스 폭은 변화 가능한 바, 예를 들면 약 290 fs 이하, 구체적으로 약 1 내지 250 fs, 보다 구체적으로 약 10 내지 200 fs의 범위일 수 있다. 이 경우, 펄스형 레이저는, 예를 들면 약 1 내지 400 μJ , 구체적으로 약 5 내지 200 μJ , 보다 구체적으로 약 10 내지 100 μJ 범위의 펄스 에너지를 가질 수 있다. 또한, 레이저의 빔 폭은, 예를 들면 약 15 μm 이하, 구체적으로 약 0.5 내지 10 μm , 보다 구체적으로 약 1 내지 5 μm 범위일 수 있다.
- [0127] 택일적 구체예에 따르면, 레이저 펄스 폭은 가공 대상의 재질에 따라 변화 가능한 바, 예를 들면 약 290 fs에서 10 ps까지 변화될 수도 있다.
- [0128] 예시적 구체예에 따르면, 스테이지(401)의 이동 거리는, 예를 들면 약 5,000 mm까지, 이동 간격 정밀도는 약 1 μm 수준이며, 미세와이어의 재질, 치수 등을 고려하여 적절히 선택될 수 있다.
- [0129] 한편, 경로(A-A, A'-A' 및 A''-A'') 간의 간격은 원하는 비구형/비대칭 미립자의 종횡 비에 따라 결정될 수 있는 바, 이때 종횡 비는 약 2 내지 15 범위일 수 있다. 일 예로서 마이크로 로드 형태인 경우에 종횡 비는, 예를 들면 약 3 내지 5 범위일 수 있고, 다른 예에서 마이크로 바 형태인 경우에는 약 5 내지 10 범위의 종횡 비를 나타낼 수 있다.
- [0130] 상술한 바와 같이, 와이어 홀더(402)에 적어도 하나의 미세와이어를 고정한 다음, 레이저를 소정 간격에 따라 단계 별로 조사하는 간단한 조작만으로도 1 이상의 미세와이어를 단시간에 절단할 수 있기 때문에 수득하고자 하는 비구형/비대칭 미립자를 대량 제조할 수 있게 된다. 따라서, 기존의 비구형/비대칭 미립자의 제조 방식에 비하여 현저히 증가된 미립자의 생산성을 달성할 수 있다.
- [0131] 또한, 미세와이어 제조 시 금속 코어 및 글라스 코팅의 치수를 용이하게 조절할 수 있으며, 또한 레이저 가공 중 레이저 조사 간격을 조절하여 원하는 형상 및 사이즈의 비구형/비대칭 미립자를 제조할 수 있다.
- [0132] 한편, 제1 방식에 따라 제조된 글라스-코팅 금속 미세와이어를 도 4에 도시된 가공 장치(레이저 소스: CARBIDE 5W femtosecond laser; 레이저 파장: 1028 nm; Power: 5W; 레이저 펄스 폭: < 290 fs; 스테이지: 500 x 500 mm; 스테이지 스텝: 1 μm resolution)를 이용하여 레이저 절단하여 수득한 마이크로 로드 형상의 비구형/비대칭 미립자에 대한 광학현미경 사진(20배율)을 도 6에 나타내었다. 이때, 수득된 미립자의 길이는 평균 400 μm 이었고, 종횡 비는 5.7.이었다.
- [0133] 또한, 제2 방식에 따라 제조된 글라스-코팅 금속 미세와이어를 도 4에 도시된 가공 장치를 이용하여 레이저 절단하여 수득한 마이크로 로드 형상의 비구형/비대칭 미립자에 대한 광학현미경 사진(각각 4배율 및 20배율)을 도 7a 및 도 7b에 나타내었다. 이때, 수득된 미립자의 길이는 평균 400 μm 이었고, 종횡 비는 5.7.이었다.
- [0134] 이외에도, 제3 방식에 따라 제조된 글라스-코팅 금속 미세와이어를 도 4에 도시된 가공 장치를 이용하여 레이저 절단하여 수득한 마이크로 로드 형상의 다양한 비구형/비대칭 미립자에 대한 광학현미경 사진(4배율)을 도 8에 나타내었다. 이때, 수득된 미립자의 길이는 평균 1,000 μm 이었고, 종횡비는 약 10에서 11까지의 수준이었다.
- [0135] 비구형/비대칭 미립자의 용도
- [0136] 상술한 바와 같이 레이저 절단에 의하여 형성된 비구형/비대칭 미립자는 다양한 분야에서 기존의 구형 미립자를

대체할 수 있다. 이러한 용도의 대표적인 예로서 바이오진단(bioassay) 분야 및 보안(또는 인증) 분야를 들 수 있다.

[0137] **A. 바이오진단 분야로의 용도**

[0138] 비구형/비대칭 미립자를 바이오진단 분야에 적용하는 예시적 구체예에 있어서, 특히 미세와이어 제조 시 코어를 형성하는 금속이 자성을 가질 경우, 다양한 장점을 제공한다. 이와 관련하여, 체외(*in vitro*) 진단 기기의 경우, 시료 내 생체 물질을 농축하는 과정이 수반되는 바, 미립자 내에 자성 성분을 함유할 경우에는 간단한 자석을 이용하여 외부 자기장을 인가함으로써 생체 물질이 고정(결합 또는 부착)된 미립자만을 신속하게 분리할 수 있고, 이를 진단에 활용할 수 있다. 이처럼, 복합 매트릭스에서 특정 표적 분자 또는 세포를 용이하게 분리할 수 있기 때문에 표적 성분 또는 생체 물질의 세척 및 농축에 유리하다.

[0139] 특정 구체예에 있어서, 코어 금속으로 상자성 금속을 사용할 수 있는 바, 이러한 상자성 금속을 함유하는 미립자는 특유의 자성으로 인하여 DNA/RNA, 단백질, 항체, 형광체, 세포 등을 이의 표면에 용이하게 바인딩(또는 결합)하거나 분리할 수 있는 바, 바이오 물질의 분리, MRI 콘트라스트, 표적형 약물전달, 바이오센서 등에 광범위하게 적용될 수 있다.

[0140] 또한, 비구형/비대칭 입자는 글라스 코팅층 또는 글라스-함유 표면으로 인하여 비특이적 바인딩 특성을 안정적으로 나타낼 수 있다. 본 명세서에서, "특이적 반응"은 결합 시약(reagent), 예를 들면 항체의 특이성을 의미하는 것으로, 특정 물질에 우선적으로 반응 또는 결합하는 것을 의미할 수 있다. 따라서, 특이적 반응에서는 시료 내 특정 물질만이 반응 또는 결합하기 때문에, 예를 들면 분자진단용 단백질 검출 시스템 내에서 특이적 바인딩 특성을 가질 경우, 다양한 작용기를 고정시키는데 불리할 수 있다. 그러나, 전술한 비구형/비대칭 미립자의 경우, 표면이 비특이적 바인딩 특성을 나타냄으로써 다양한 작용기 등을 고정시킬 수 있다(표면 처리). 또한, 비구형/비대칭 미립자의 글라스 성분으로 인하여 외부의 생체 분자가 미립자 내부로 흡수되는 현상을 억제할 수 있기 때문에 정확한 진단을 수행할 수 있다.

[0141] 더 나아가, 코어 금속으로 자성 물질을 함유할 경우, 입자 기반의 진단 성능을 효과적으로 개선할 수 있다. 예를 들면, 샌드위치 진단 방식에 있어서, 자성 구동(actuation)을 통하여 그래프트된 입자(예를 들면, 특정 염기 서열의 포획용 DNA 스트랜드로 그래프트된 입자)가 반응 사이트에서 신속하게 농축될 수 있다.

[0142] 이처럼, 비구형/비대칭 미립자는 단백질 정제, 프로테오믹스, 유전학 분야 등에 적용 가능한 자성 매트릭스를 제공할 수 있는 바. 이때 미립자의 표면에는, 예를 들면 질환 표지 물질의 작용기(예를 들면, -COOH, -NH₂, -OH, -SH, -CHO, C₄-C₁₈의 탄화수소기, 토실기 등), 스트렙타비딘(Streptavidin), 단백질 A(Protein A), 단백질 G(Protein G), 항-마우스 IgG(예를 들면 염소 항-마우스(goat anti-mouse) IgG 항체)와 같은 면역진단용 시약의 항체, 및/또는 다른 리간드 특이적 분자(즉, 진단 시약의 검출용 바인더)를 고정하거나 코팅할 수 있다.

[0143] 예시적인 구체예에 따르면, 상기 미립자 표면에 코팅되는 각종 작용기 또는 바인딩 성분은 표지 물질(또는 시그널 생성 물질)을 이용하여 다양한 방식으로 진단 또는 검출하는 것을 가능하게 한다. 예시적인 표지 물질은 금속 나노입자(예를 들면, 금, 은, 구리 나노입자 등), 양자점 나노입자, 자기 나노입자, 효소, 효소 기질, 효소 반응 생성물질, 흡광 물질, 형광 물질 또는 발광 물질일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 표지 물질은 형광 물질일 수 있는 바, 엄벨리페론(umbelliferone), 플루오레신(fluorescein), 플루오레신이소티오시아네이트(fluorescein isothiocyanate; FITC), 로다민(rhodamine), 탐라(TAMRA), 디클로로트리아지닐아민플루오레신(dichlorotriazinylamine fluorescein), 단실클로라이드(dansyl chloride), 양자점(quantum dots), 피코에리스린(phycoerythrin), FAM(fluorecein amidite) 등을 포함하는 플루오세인계(fluorescein), 알렉사플로어제(alexa fluor) 및 Cy3, Cy5, Cy7, 인도시아닌그린을 포함하는 시아닌계(cyanine) 등일 수 있고, 이중 1종 또는 그 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 형광 물질을 함유하는 형광 마이크로 입자 또는 나노 입자 중 1 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 이와 관련하여, 형광 물질은 특정 파장의 광에 의하여 여기된 후, 또 다른 파장의 광을 방출하여 잉여 에너지를 배출하는 바, FITC, 플루오레신 및 Cy3은 각각 550 nm, 520 nm 및 570 nm 파장의 광을 방출한다.

[0144] 이와 관련하여, 도 9a 및 도 9b 각각은 자성 글라스 코팅 미립자(구체적으로 비구형/비대칭 미립자)의 표면을 APTES ((3-Aminopropyl)triethoxysilane) 용액으로 처리한 다음, APTES의 에톡시실란기와 히드록시기(-OH)를 결합시킴으로써 미립자의 표면을 아민(-NH₂)-FITC로 표지한 예를 보여준다. 상기 도면에 따르면, 미립자의 표면을 형광 표지한 결과, 형광 현미경 상에서 녹색으로 발광하는 현상을 관찰할 수 있다.

[0145] 한편, 도 10a 내지 도 10d에서는 자성 글라스 코팅 미립자(구체적으로 비구형/비대칭 미립자)에 대한 항원-항체

반응을 이용한 면역 형광 염색 반응을 수행한 결과를 나타낸다. 구체적으로, 비구형/비대칭 미립자의 표면을 마우스 혈청(1차 항체) 및 염소 항-마우스 면역글로불린 IgG-biotin(2차 항체)을 사용하여 항원-항체 반응시킨 후, 바이오틴(biotin)과 스트렙타비딘(streptavidin)-형광(PE, PE-eFluore 610, alexa 568) 반응(면역형광 염색 반응)시킨다.

[0146] 이때, 스트렙타비딘은 박테리아 *Streptomyces avidinii*로부터 분리된 단백질로서 역시 바이오틴에 대한 친화성이 높은 성분이며, 특히 당단백질에 해당되지 않기 때문에 렉틴과 바인딩되지 않는 특성을 갖는다. 바이오틴은 비타민의 일종으로, 구체적으로 테트라하이드로티오펜 고리와 융합된 우레이도(테트라하이드로이미디잘론) 고리로 이루어지는 B-착체 비타민(hexahydro-2-oxo-1H-thieno[3,4-d]imidazoline-4-valeric acid)으로, 분자량은 약 244 g/mol이며, 테트라하이드로티오펜 고리의 탄소 원자 중 하나에 발레르산 치환기가 부착되어 있다. 바이오틴은 스트렙타비딘과 강한 친화성에 의하여 특이적으로 결합할 수 있는 바, 예를 들면 1개의 스트렙타비딘 분자에 4개의 바이오틴 분자가 결합할 수 있다.

[0147] 도 10a 및 도 10b를 참조하면, 면역형광 염색 반응 결과 형광 현미경 사진 상에서 항원-항체 반응에 따라 PE(phycoerythrin) 형광물질이 발현됨을 확인할 수 있다(goat anti mouse IgG-biotin과 streptavidin-PE(phycoerythrin)).

[0148] 한편, 도 10c 및 도 10d를 참조하면, 마우스 혈청과 염소 항-마우스 면역글로불린의 비-면역반응 결과, 도 10c의 명시야 현미경 사진은 도 10a와 실질적인 차이가 없으나, 형광 현미경 사진(도 10d)으로는 형광물질이 발현되지 않은 상태(비 형광 반응)임을 알 수 있다.

[0149] 도 11은 표면 개질된 비구형/비대칭 미립자의 표면에 2종의 형광 물질 각각을 이용하여 진단(또는 검출)하는 예를 보여준다. 상기 도면에 나타난 바와 같이, 본 구체예에 따른 비구형/비대칭 미립자는 바이오 진단에 적용 가능하다.

[0150] 비구형/비대칭 미립자를 이용한 바이오진단의 예로서 입자 진단을 들 수 있다. 상기 방식의 경우, 항체로 코팅된 입자의 콜로이드 현탁액을 사용하는데, 항원이 시료 내에 함유될 경우에 입자 항체는 항원과 결합하여 2개의 입자 간에 샌드위치 착체를 형성할 수 있다(특이적 응집). 이러한 입자 응집에 의하여 시스템의 광학적 특성이 변화하게 된다. 간단한 진단의 경우, 육안 관찰을 통하여 감지될 수 있고, 보다 높은 감도를 위하여는 입자의 사이즈 또는 농도에 따른 광 산란 또는 혼탁도를 이용할 수 있다(흡수 또는 산란의 변화는 검체와 연결되는 응집 정도에 비례하기 때문임). 즉, 시료 내에 항원의 농도가 높을 경우, 큰 입자 클러스터를 형성하게 될 것이다. 특히, 미립자 내에 자성을 갖는 코어 금속이 함유될 경우, 통상의 입자 등을 사용하는 경우와 비교하면, 자기장의 존재 하에서 입자의 응집 경향이 강화되므로 입자 간 특이적 반응에 요구되는 확산 시간을 현저히 저감할 수 있다.

[0151] 예시적 구체예에 따르면, 전술한 비구형/비대칭 미립자는 신속 정확하며 소량의 시료를 이용하여 검출할 수 있는 현장 진료기기(point of care; POC) 플랫폼, 예를 들면 내분비 성호르몬 테스트 기기에 유리하게 적용될 수 있다. 구체적으로, 테스토스테론은 주된 남성 호르몬, 그리고 에스트라디올은 주된 여성 호르몬이며, 테스토스테론 대 에스트라디올의 비율(T/E2)은 호르몬 균형에 있어서 중요한 요인에 해당된다. 남성의 전립선 암 발병 확률은 테스토스테론이 낮아질 때 높아지는 반면, 테스토스테론을 주입하면 암세포의 성장이 중단되는 바, 이는 테스토스테론이 전립선 암의 발병 및 진전을 억제함을 뒷받침한다.

[0152] 따라서, 제조된 미립자에 성 호르몬 (테스토스테론 및 에스트라디올)에 대한 항체를 바인딩하는 매트릭스 또는 기재로 사용할 수 있다. 상기의 경우, 상업화 가능성을 높이기 위하여, 비구형/비대칭 미립자를 다양한 사이즈 또는 형태를 갖도록 하여 판매 등에 있어서 식별될 수 있도록 제작할 수 있다.

[0153] 특정 구체예에 따르면, 비구형/비대칭 미립자의 글라스 코팅층의 표면을 개질하는 단계를 선택적으로 수행할 수 있다. 이러한 개질 처리에 의하여 표면에 카르복시기 및/또는 아민기를 도입할 수 있는 바, 이러한 선택적으로 도입되는 작용기로 인하여 보다 다양한 생체 물질과 결합 가능하다.

[0154] B. 보안(인증) 분야로의 용도

[0155] 본 개시 내용의 다른 구체예에 따르면, 전술한 방법에 의하여 제조된 비구형/비대칭 미립자는 보안 또는 인증 목적으로 사용될 수 있는 바, 구체적으로 미립자 표면에 색인을 부가하거나 코드화(또는 코드를 삽입 또는 형성함)할 수 있다. 예시적 구체예에 있어서, 상기 미립자에 도입되는 코드는 암호 코드일 수 있으며, 구체적으로 1차원 바코드를 부호화한 것일 수 있다. 이와 같이, 코드화된 미립자는 다양한 기재 또는 재료의 표면 또는 내부에 혼입될 수 있는데, 이러한 기재 또는 재료로서 종이, 종이보드, 포일, 종이 적층체, 플라스틱, 고분자 및

섬유(예를 들면, 얇은, 스프레드, 직물 등)를 예시할 수 있다. 코드화된 미립자, 특히 내부에 자성 성분을 함유하는 미립자를 직물, 종이 등에 혼입함으로써 특수 의복, 보안용 종이 등을 제조할 수 있다.

[0156] 이와 관련하여, 종래에 광섬유 분야에서 사용된 다양한 코드화 기술을 비구형/비대칭 미립자의 글라스 코팅에 적용할 수 있다. 이때, 코드화된 글라스 코팅층에 의하여 각종 정보를 저장할 수 있는 바, 예를 들면 굴절률, 표면 반사도, 투과율, 형광 등을 비롯한 글라스 코팅의 물성 중 적어도 하나를 변형할 수 있다.

[0157] 전술한 비구형/비대칭 미립자를 코드화하기 위하여 광학적 리소그래피 기술을 적용할 수 있는 바, 그 결과 그래픽 코드를 패턴화할 수 있다. 이와 관련하여, 그래픽 코드의 예로서 미립자에 2진법 코드를 삽입하는 방식일 수 있으며, 당업계에서 알려진 광학적 리소그래피를 이용한 패턴화 기술을 적용할 수 있다. 다른 구체예에 따르면, 비구형/비대칭 미립자는 서로 구별되는 다양한 색상의 형광 물질을 미립자에 도입하는 방식으로 코드화될 수 있다. 다양한 형광 물질을 미립자에 도입하기 위하여 당업계에서 알려진 혼입 기술을 이용할 수 있다.

[0158] 예시적 구체예에 따르면, 미립자 중 글라스 코팅은 특정 식별 가능한 색상(고유 색상 또는 광에 의하여 발현하는 형광)을 나타낼 수 있다. 일 예로서, 고유 색상을 이용하는 경우 글라스 코팅의 광학적 특성은 화학 조성에 의하여 결정될 수 있다. 따라서, 특정 기본 색상을 제공하되, 도판트(예를 들면, 희토류)를 혼입하여 색상을 변화시킬 수 있는 바, 도판트와의 조합을 통하여 검출 가능한 특유의 식별 표지를 제공할 수 있다. 다른 예로서, 광에 의하여 발현하는 형광을 이용하는 경우, 특정 파장의 입사광이 글라스 표면에 도입됨에 따라 입사광보다 긴 파장의 방출광이 형성되어 글라스에 형광 특성을 발생시킨다. 따라서, 글라스 조성을 조절하여 원하는 형광을 생성하며, 이는 식별 표지로 활용할 수 있다.

[0159] 또 다른 구체예에 따르면, 미립자의 표면에 멀티-비트 광학 코드(구체적으로 광학적 바코드)를 도입하는 방식으로 코드화할 수 있다. 이러한 광학적 바코드는 당업계에서 공지된 장치(예를 들면 적색 레이저 스캐너 등)를 이용하여 검출할 수 있다. 택일적으로, 특정 광학 주파수를 검출하는 방식도 이용될 수 있는 바, 위변조가 곤란하므로 추가적인 보안 효과를 제공할 수 있다. 전술한 바코드 형성 기술의 예는 하기와 같다: (i) 미립자 상에 잉크를 인쇄하고, 자외선을 조사하거나 가열하여 경화시킴으로써 미립자 표면에 바코드를 형성하는 방식, (ii) 미립자의 표면을 특정 레이저에 노출시켜 조사된 부위의 반사도를 변화시키고, 이러한 변화값의 판독 장치를 함께 사용하거나, 또는 레이저를 이용하여 직접 미립자의 표면에 광학적 바코드 패턴을 형성하는 방식, 그리고 (iii) 미립자의 표면에 균일한 코팅층을 형성하여 경화시키면서 광학적으로 판독 가능한 바코드를 형성하는 방식으로 리소그래피 기술과 조합될 수 있다.

[0160] 이와 관련하여, 도 12는 코드화된(인코딩된) 비구형/비대칭 미립자(마이크로 막대 형상)의 표면을 보여준다. 상기 도면에 나타난 바와 같이, 비구형/비대칭 미립자의 표면에 디지털 바코드가 형성되어 인증 등에 활용될 수 있다.

[0161] 택일적으로, 앞서 기술한 바와 같이, 글라스-코팅 금속 미세와이어의 제조 방식 중 자외선 조사 방식(제3 방식)을 이용할 경우, 패턴화된 자외선 조사를 통하여 별도의 코드화 처리 과정을 생략할 수 있다.

[0162] 본 개시 내용의 구체예들에 따라 글라스-코팅 금속 미세와이어를 제조한 후, 이를 레이저 절단 가공을 통하여 비구형/비대칭 미립자를 제조하는 방법과 종래기술(구체적으로 포토마스크를 이용한 하이드로겔 입자 공정) 간의 예시적인 시간 당 생산량의 비교 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	입자	생산량
포토마스크를 이용한 하이드로겔 입자 공정(종래 기술)	500 μ m 실린더형 (높이: 100 μ m)	54,000개/시간
글라스-코팅 금속 미세와이어의 레이저 절단 연속 자동화 공정	마이크로 막대입자 (직경: 70 μ m, 길이: 400 μ m)	2,500,000개/시간

[0164]

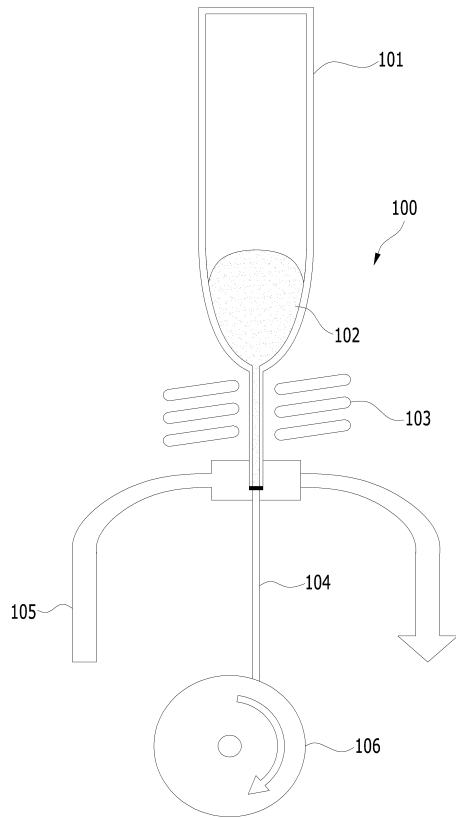
[0165] 상기 표에 나타난 바와 같이, 본 개시 내용에 따라 비구형/비대칭 미립자를 제조할 경우, 종래기술에 비하여 현저한 생산성 증가 효과를 달성할 수 있음을 알 수 있다.

[0166] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로, 본 발명의 구체적인 보호범위는 청구

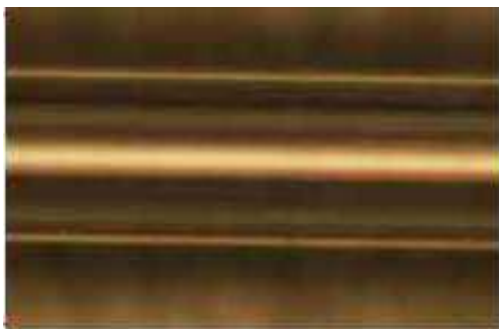
부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

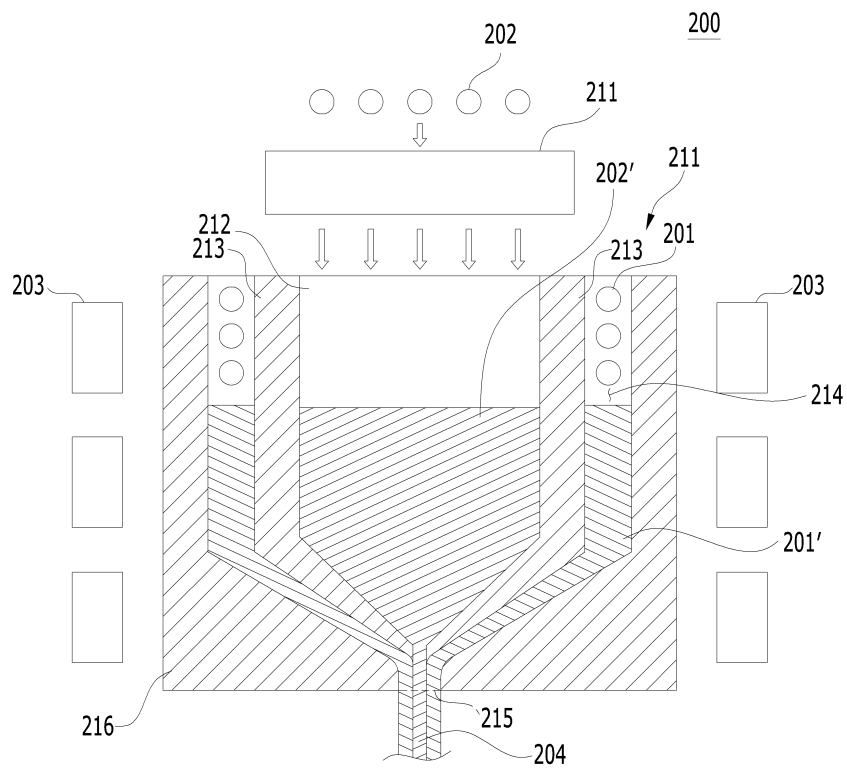
도면1a



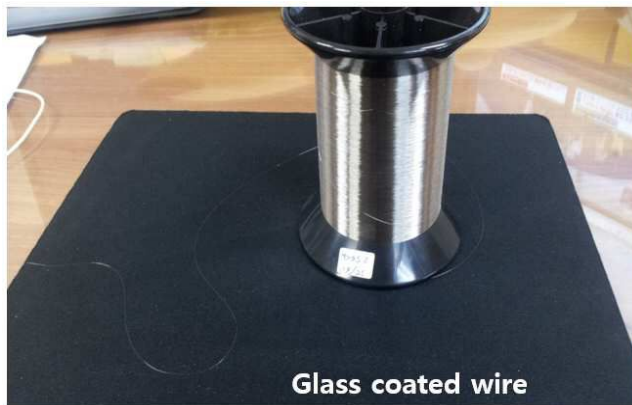
도면1b



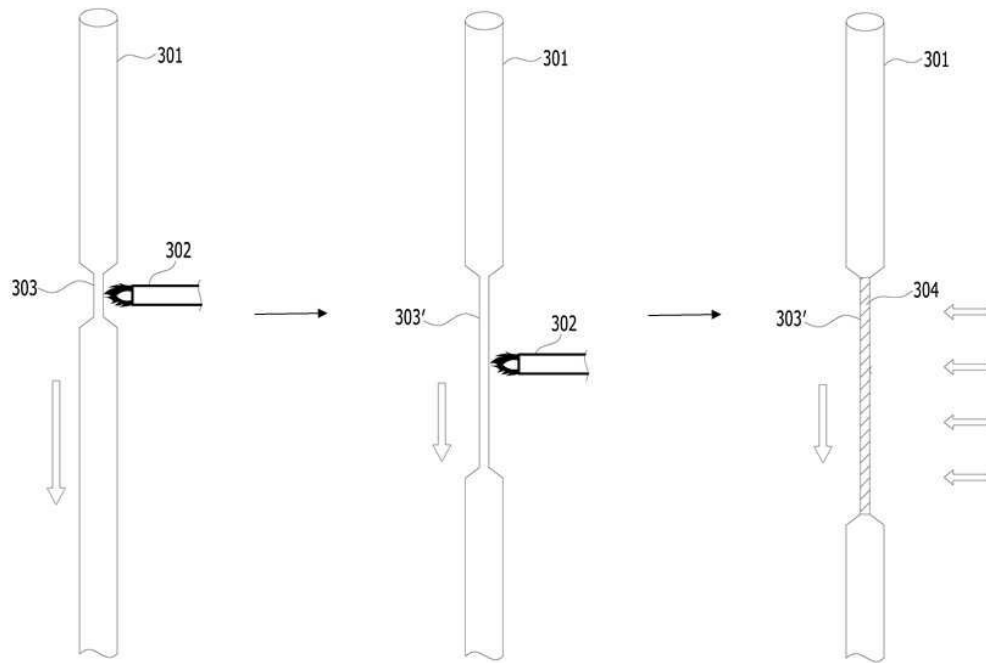
도면2a



도면2b



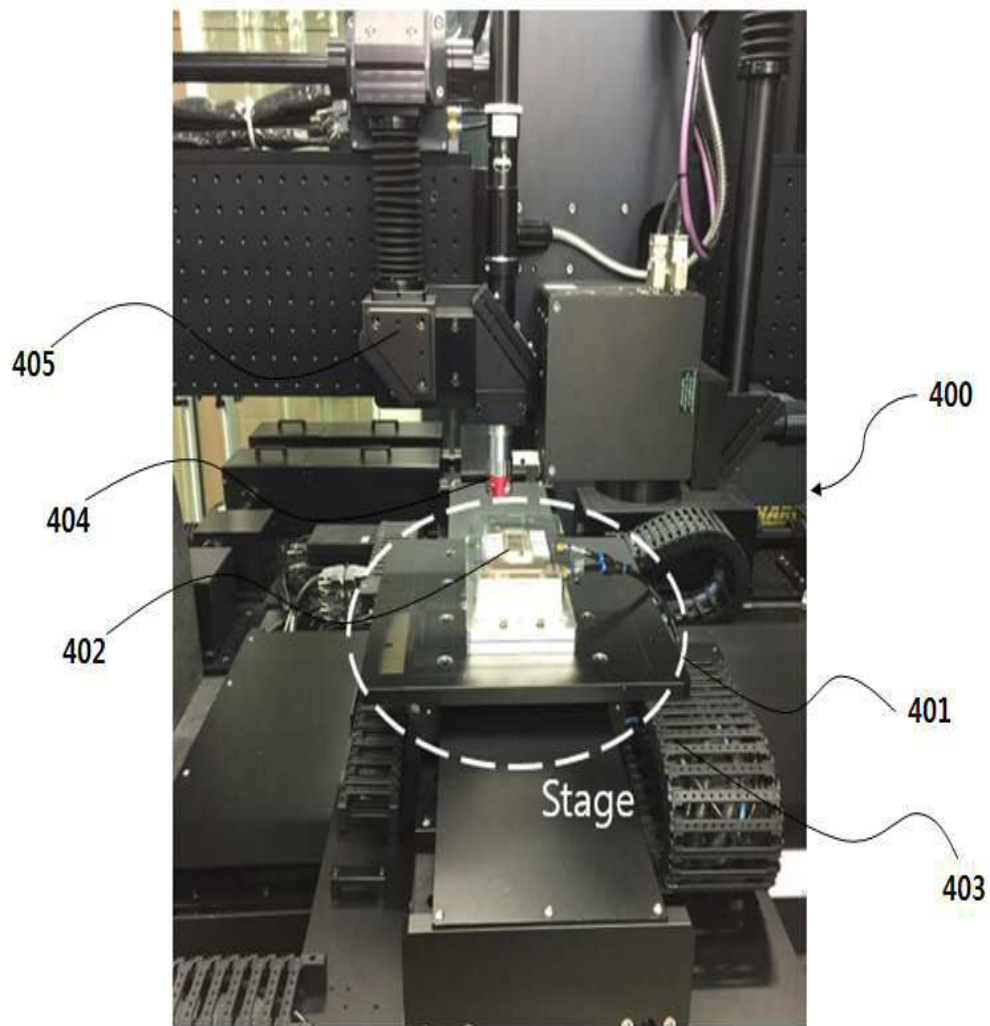
도면3a



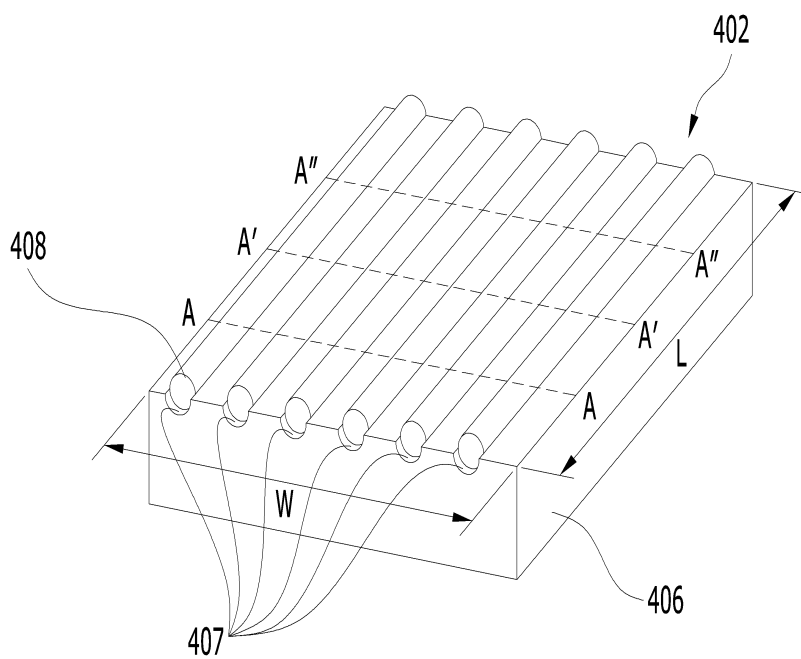
도면3b



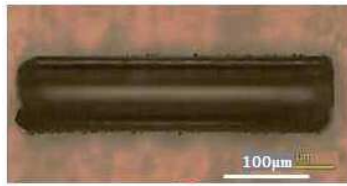
도면4



도면5



도면6



도면7a



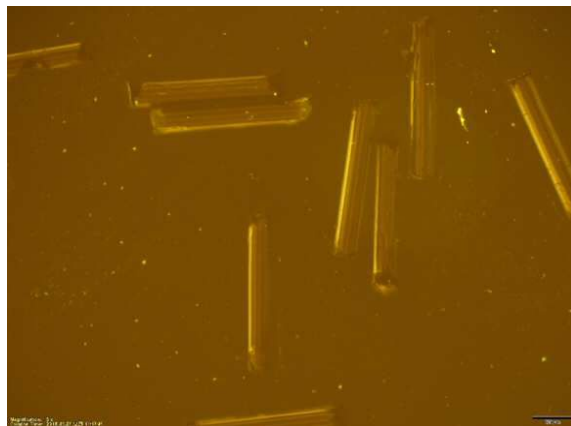
도면7b



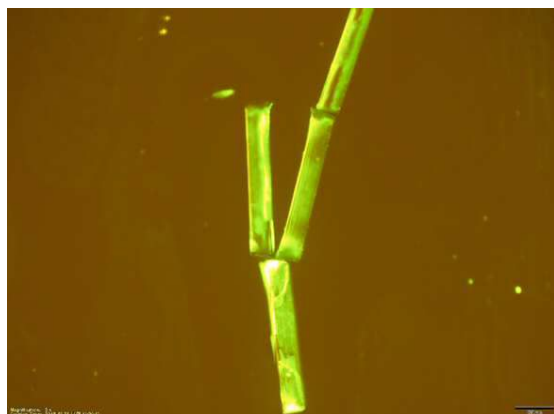
도면8



도면9a



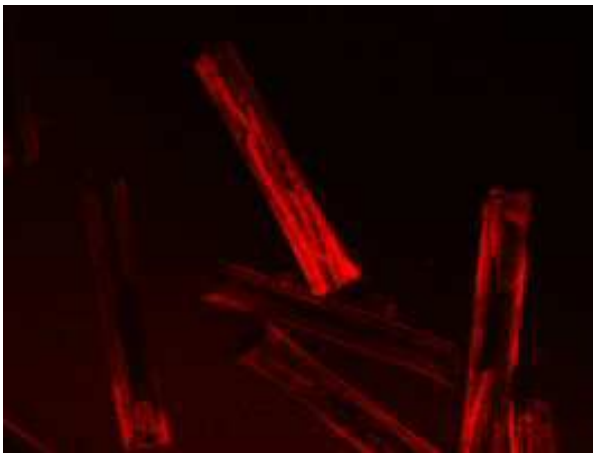
도면9b



도면10a



도면10b



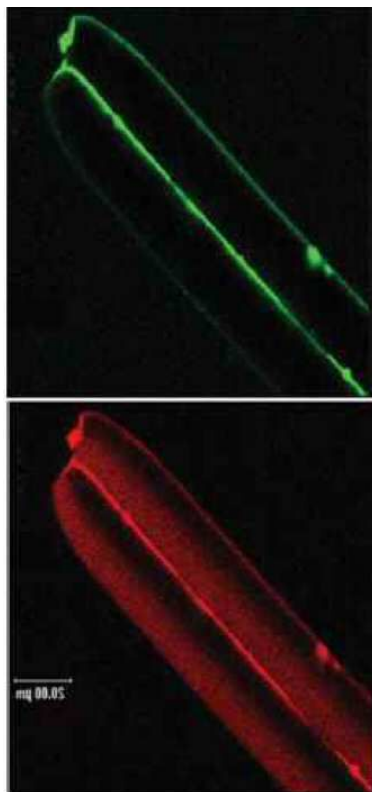
도면10c



도면10d



도면11



도면12

