(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0068453
(43) 공개일자 2022년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/78 (2006.01) *G01N 21/29* (2006.01)
G01N 21/77 (2006.01) *G01N 33/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/783 (2013.01)
G01N 21/29 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0155246
(22) 출원일자 2020년11월19일
심사청구일자 2021년06월30일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
박정열
서울특별시 성동구 왕십리로 241 서울숲더샵 101동 3504호
김정욱
서울특별시 동작구 상도로53길 8(상도동, 래미안상도3차아파트) 323동 101호
장형관
경기도 안양시 동안구 갈산로 31 호계동동원베네스트 1203호
(74) 대리인
지현조

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **광결정 구조물을 이용한 식별 표지 구조**

(57) 요 약

광결정 복합 구조체를 이용한 식별 표시 구조는 콜로이드 결정 구조물 및 콜로이드 결정 구조물 사이에 매립되며 특정 물질의 흡수량에 따라 부피 변화하는 대상 흡수층을 포함하는 광학 구조물 및 광학 구조물 상에 형성되며 적어도 2개 이상의 식별 영역에서 특정 물질의 통과 특성을 달리하도록 형성된 부가 커버층을 포함하며, 부가 커버층이 특정 물질에 노출되었을 때, 식별 영역 별로 대상 흡수층의 부피 변화가 다르다는 특성을 이용하여 광학적 차이점을 표현할 수 있다.

(52) CPC특허분류
G01N 33/0036 (2013.01)
G01N 2021/7723 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485016769
과제번호	ARQ201901162002
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	생태모방기반환경오염관리기술개발(R&D)
연구과제명	생물의 멀티스케일 계층적 구조색을 모사한 실내공기오염물질(VOCs) 검출용 무전원 색변화 감지 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서강대학교 산학협력단
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

콜로이드 결정 구조물 및 상기 콜로이드 결정 구조물 사이에 매립되며 특정 물질의 흡수량에 따라 부피 변화하는 대상 흡수층을 포함하는 광학 구조물; 및

상기 광학 구조물 상에 형성되며, 적어도 2개 이상의 식별 영역에서 상기 특정 물질의 통과 특성을 달리하도록 형성된 부가 커버층;을 포함하며,

상기 부가 커버층이 상기 특정 물질에 노출되었을 때, 상기 식별 영역 별로 상기 대상 흡수층의 부피 변화가 다르다는 특성을 이용하여 식별에 사용하는 식별 표시 구조.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 식별 표시 구조는 상기 식별 영역 별로 다르게 나타나는 반사광 또는 기타 광학적 특성을 이용한 것을 특징으로 하는 식별 표시 구조.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 부가 커버층은 상기 식별 영역 별로 두께, 재질 또는 이들의 결합을 이용하여 상기 특정 물질의 통과 특성을 달리하는 것을 특징으로 하는 식별 표시 구조.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 부가 커버층은 상기 식별 영역 별로 상기 특정 물질이 통과하는 시간, 팽윤 변화, 또는 이들의 결합을 이용하여 상기 특정 물질의 통과 특성을 달리하는 것을 특징으로 하는 식별 표시 구조.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 부가 커버층은 상기 식별 영역 별로 다른 물질로 형성된 부가 커버 패턴을 포함하며, 상기 부가 커버 패턴은 특정 물질에 따라 각각 다른 통과 특성을 제공하는 것을 특징으로 하는 식별 표시 구조.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 콜로이드 결정 구조물 위를 덮는 상부층이 벗겨진 상태에서 상기 부가 커버층이 형성된 것을 특징으로 하는 식별 표시 구조.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 대상 흡수층의 파단 강도를 상기 콜로이드 결정 구조물를 구성하는 입자 간의 반데르발스 힘보다 작게 설계된 것을 특징으로 하는 식별 표시 구조.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광결정 구조를 이용하여 특정 물질에 반응하는 식별 표지 구조에 관한 것으로서, 보다 자세하게는,

특정 물질에 반응하여 광학적 성질이 변화하는 특정을 이용하여 보안, 진위 식별, 센싱, 기타 디스플레이 등에 활용할 수 있는 식별 표지 구조에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 휘발성 유기 화합물(VOC)은 증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 증발되는 액체 또는 기체상의 유기 화합물의 의미하며, 이는 도료나 용제 등에 포함되어 있다. VOC 화합물이 대기 중에서 질소산화물과 공존하면 햇빛의 작용으로 광화학반응을 일으켜 오존 및 팬 등 광화학 산화성 물질을 생성시키게 되고, 이때 광화학 스모그를 유발하는 물질을 생성할 수가 있다.

[0003] VOC 화합물을 검출하는 가장 일반적인 방법으로 질량 분석법(mass spectrometry)와 가스 크로마토그래피(gas chromatography)가 있다. 그러나 이 종래 분석 방법들은 정확한 방법일 수는 있지만, 측정 시간이 상당히 길고, 대용량의 물질을 필요로 하고(bulky size), 고비용(high cost)이어서 실시간 분석이 어렵다는 단점이 있다.

[0004] 또한, 한국공개특허 제10-2016-0001369호는 "가스 또는 휘발성 유기 화합물(VOC)을 검출하기 위한 복수의 가스 센서들로 각각 구성된 복수의 센서 어레이"에 관한 것으로서, 상기 센서 어레이는 벌크 음향파 공진기(bulk acoustic wave resonator: BAW), 표면 음향파 공진기(surface acoustic wave resonator: SAW). 박막형 벌크 음향파 공진기(film bulk acoustic resonator: FBAR), 및 고상 적층 공진기(solidly mounted resonator: SMR) 중 선택된 하나에 기반하며, 가스감지층을 포함하며, 상기 가스감지층의 리셉터(감응물질)가 탄소나노튜브인 복수 개의 센서들과 리셉터가 중합체인 복수 개의 센서들이 하나의 단일한 칩 상에 배열된 것을 특징으로 하는 가스 또는 휘발성 유기 화합물(VOC) 검출용 복합 센서 어레이를 개시하고 있다.

[0005] 또한, 한국등록특허 제10-1422625호는 "포피린으로 기능화 처리한 그래핀 기반의 VOC 센서 및 그 제작방법"에 관한 것으로서, 기판에 그래핀을 전사하는 그래핀전사단계, 그래핀이 전사된 기판에 전극을 형성하는 전극형성단계 및 그래핀에 포피린을 코팅하는 기능화처리단계를 포함하는 포피린으로 기능화 처리한 그래핀 기반의 VOC 센서 제작 방법을 제공하고 있다.

[0006] 이런 방법 외에도 VOC와 같은 특정 물질을 이용하여 식별 표지 등에 응용할 수 있는 다양한 응용을 고려할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 휘발성 유기 화합물(VOC)이나 기타 화학 물질을 이용하여, 고속으로 응답하면서도 색 변화를 극대화할 수 있으며, 다른 색 변화 또는 시간 차를 이용할 수 있는 식별 표지 구조를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 광결정 복합 구조체를 이용한 식별 표시 구조는 콜로이드 결정 구조물 및 콜로이드 결정 구조물 사이에 매립되며 특정 물질의 흡수량에 따라 부피 변화하는 대상 흡수층을 포함하는 광학 구조물 및 광학 구조물 상에 형성되며 적어도 2개 이상의 식별 영역에서 특정 물질의 통과 특성을 달리하도록 형성된 부가 커버층을 포함하며, 부가 커버층이 특정 물질에 노출되었을 때, 식별 영역 별로 대상 흡수층의 부피 변화가 다르다는 특성을 이용하여 광학적 차이점을 표현할 수 있다.

[0009] 여기서 통과 특성이라고 함은, 특정 물질에 대한 통과 변수나 통과 과정에서의 변화 등에 기인한 것으로서, 특정 물질에 대한 통과, 흡수, 팽윤 또는 이들을 조합하여 나타나는 특성이라 할 수 있다.

[0010] 식별 표시 구조는 식별 영역 별로 다르게 나타나는 반사광 또는 기타 광학적 특성을 이용할 수 있다.

[0011] 부가 커버층은 식별 영역 별로 두께, 재질 또는 이들의 결합을 이용하여 특정 물질의 통과 특성을 달리할 수 있다.

[0012] 부가 커버층은 식별 영역 별로 특정 물질이 통과하는 시간, 식별 영역에서의 팽윤 변화, 또는 이들의 결합을 이용하여 특정 물질의 통과 특성을 달리할 수 있다.

[0013] 부가 커버층은 식별 영역 별로 다른 물질로 형성된 부가 커버 패턴을 포함하며, 부가 커버 패턴은 특정 물질에 따라 각각 다른 통과 특성을 제공할 수 있다.

[0014] 콜로이드 결정 구조물 위를 덮는 상부층이 벗겨진 상태에서 부가 커버층이 형성될 수 있으며, 이를 위해 NET(Nanoscale easy tear) 공정이 이용될 수 있다.

[0015] 대상 흡수층의 파단 강도를 콜로이드 결정 구조물를 구성하는 입자 간의 반데르발스 힘보다 작게 설계될 수 있다.

[0016] 대상 흡수층 등은 폴리디메틸실록산(PDMS)을 이용할 수 있으며, 그 밖의 내용은 한국등록특허 제10-2004491호의 내용을 참조할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명은 에탄올, 아세톤 등의 특성 물질을 이용할 수 있으며, 휘발성 유기 화합물(VOC) 등을 특정 물질로도 사용할 수 있다. 이런 물질들은 광결정 구조체에 흡수되어 색채 변화를 제공하고, 고속으로 응답하면서도 색 변화를 극대화할 수 있고, 이들의 변화를 이용하여 지폐의 식별 표지, 보안 카드, 진위 판결 기능, VOC 반응 센서 등에 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 부가 커버층의 존재로 광결 및 PDMS 복합 센서에서 색의 변화를 설명하는 도면이다.

도 2는 NET 공정에 따른 복합센서와 부가 커버층을 포함하는 복합 센서의 색 변화를 비교하기 위한 도면이다.

도 3은 부가 커버층의 유무에 따른 색 변화의 예시를 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 광결정 구조체를 형성하는 과정을 설명하기 위한 도면이다.

도 5는 경사진 PDMS 커버층을 포함하는 식별 표지 구조의 시간에 따른 색 변화를 설명하는 도면이다.

도 6은 줄무늬 패턴의 PDMS 커버층을 포함하는 식별 표지 구조에서 시간에 따른 색 변화를 설명하는 도면이다.

도 7은 식별 영역 별로 부가 커버층의 두께를 달리한 다양한 실시예를 설명하기 위한 도면이다.

도 8은 식별 영역 별로 부가 커버층의 두께를 달리한 경우의 팽창과정 및 이 응용을 설명하기 위한 도면이다.

도 9는 식별 영역 별로 부가 커버 패턴의 재질을 달리한 경우의 팽창과정을 설명하기 위한 도면이다.

도 10은 식별 영역을 세분화하여 식별 표지로 이용할 수 있는 응용을 설명하기 위한 도면이다.

도 11은 특정 물질을 달리하여 이를 구분할 수 있는 응용을 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 1. 서 론

[0021] PDMS는 성형가공성이 좋고 생체적합성이 뛰어나며 투명하여 관찰의 용이함 등등 많은 장점을 가지고 있어 미세유체 분야에서 널리 사용될 가능성이 발견될 수 있다. 휘발성유기화합물을 흡수하면서 팽윤하는 성질은 미세 유체 분야에서 단점이었지만 이를 이용하면 VOC 모니터링에 적용할 수 있다. 도 1과 같이, 광결정은 구조에 따라서 반사하는 빛의 파장이 변하기 때문에 PDMS의 팽윤을 색으로 나타낼 수 있어 광결정-PDMS 복합체로 제작하여 색변화 센서로 활용이 가능하다. 그리고 부가 커버층의 존재에 따라 그 통과 특성이나 팽윤 특성이 달라질 수 있다.

[0022] 다만, 광결정-PDMS의 복합체는 느린 반응속도를 보일 수 있는데, 이러한 단점을 nanoscale easy tearing(NET) 공정을 제안함으로써 휘발성 유기 화합물에 노출되는 즉시 색이 변할 수 있음을 응용할 수 있다.

[0023] 본 발명의 광결정 복합 구조체(110)는 주변 환경으로 특정 화학물의 접근을 용이하게 하여 PDMS에 유기화합물의 흡착과 탈착이 빠르게 평형 상태에 도달할 수 있다. 이와는 대조적으로, 광결정-PDMS 복합체에 PDMS로 이루어진 추가 박막층(130)이 존재하면 흡착과 탈착의 속도의 차이로 인하여 탈착된 화학물질의 확산은 억제되기 때문에 상대적으로 더 많은 화학물질을 흡수하게 될 것으로 예측된다.

[0024] 도 2는 NET 공정이 진행된 광결정-PDMS 복합체에 추가로 제작된 박막층의 유무로 나타내는 색 변화 결과를 보여준다. 초기 광결정-PDMS 복합체는 530 nm 파장의 초록색을 가지게 되고 에탄올에 노출됨에 따라 흡수층인 PDMS

가 팽윤되어 색이 변하게 된다. NET 공정이 진행된 장치의 경우 530 nm에서 570 nm로 파장이 변화하며 약 40 nm의 변화를 보였다. 하지만 추가로 제작된 경사진 부가 커버층을 가지는 경우에는 570nm를 넘어서 615 nm까지 파장이 변하여 약 85 nm의 변화를 보였다.

[0025] 이는 화학물질의 흡착이 평형을 이루는데 걸리는 시간이 길어지지만, 상대적으로 느린 탈착 반응으로 에탄올이 광결정 복합체로 더 많이 확산된 결과로 예상될 수 있다.

[0026] 도 3의 (a)는 광결정 복합 구조체(110)가 바로 노출된 것으로서, 에탄올 등을 흡수하면서 흡수층(125)이 팽창하고, 그에 따라 반사광이 변화는 것을 확인할 수 있다. 도 3의 (b)는 광결정 복합 구조체(110)의 상부로 추가 박막층(130)이 형성된 것으로서, 상대적으로 많은 에탄올을 흡수할 수 있어 흡수층(125)의 변화가 상대적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0027] 결과적으로 흡착된 화학 물질이 추가 박막층(130)을 통과하면서 다른 시간 또는 다른 양상으로 광결정 복합체로 전달될 수 있기 때문에 더 큰 팽윤이 일어날 수 있다. 이러한 성질을 이용하여 두께의 차이가 있는 기울어진 형태나 줄무늬 형태, 다른 두께의 PDMS 박막층이 형성된 광결정 기반의 센서를 제작하여 색 변화 성능향상의 가능성을 보일 수 있다. 또한, PDMS 박막층을 다른 재질 또는 다른 화학적 특성을 갖게 하여 식별하게 할 수 있다.

[0029] 2. 형성방법

[0030] 도 4를 보면, 베이스(10) 상에 광결정-PDMS 복합체(110)를 형성하기 위해서, 광결정(120)은 완충용액에 분산되어 있는 나노 입자가 용액이 증발함에 따라 유체의 계면에서 자가 조립되는 성질을 이용할 수 있다. 구체적으로, 닥터 블레이드(doctor blade)를 이용하여 계면을 이동시켜 광결정을 성장시킬 수 있다(a).

[0031] 제작된 광결정에 미리 준비한 PDMS 혼합물을 (base: curing agent = 10:1) 부어 나노입자 사이의 빈공간을 채우고 95도 핫플레이트에 1시간 경화시키면서 대상 흡수층(125)을 형성할 수 있다(b). 제작된 광결정-PDMS의 복합체(110)의 상부 여분의 PDMS 층(125-1)을 조심스럽게 박리하여 NET(Nanoscale Easy Tear) 공정을 진행하여 응답속도가 빠른 센서의 제작이 가능하다.

[0032] NET 공정이 진행된 시편에 일정한 두께의 추가 박막층 또는 부가 커버층을 제작하기 위해 PDMS를 스핀코팅하여 경화할 수 있다.

[0034] 3. 응용 실시예 1 및 2

[0035] 경사진 두께를 가지는 박막층은 약 190㎛ 두께를 가지는 폴리이미드 필름을 오른쪽에 두고 octadecyltrichlorosilane(OTS)로 소수성 표면처리가 된 유리 기판을 덮어 기울어진 공간을 만든 후에 PDMS를 채워 경화할 수 있다.

[0036] 경화 후에는 소수성 처리된 유리 기판을 분리하여 경사진 추가 박막층을 가지는 시편의 제작이 가능하다.

[0037] 또한, 줄무늬 패턴의 PDMS 박막층을 제작하기 위하여 마스킹 테이프를 NET 공정이 진행된 시편위에 붙이고 PDMS를 스핀 코팅할 수 있다. 핫플레이트에 10분간 경화를 하여 완전히 경화되지 않은 상태에서 마스킹 테이프를 제거하고 나머지 경화를 진행함으로써 줄무늬 패턴을 제작할 수 있다.

[0038] 도 5와 같이, 식별 표지 구조가 에탄올에 노출됨에 따라 NET 공정이 진행된 장치의 오른쪽은 즉시 노란색으로 색변화를 보이게 된다. 경사진 두께의 박막층이 형성된 부분에서는 두께가 얇은 왼쪽에서부터 85 nm의 파장이 이동되는 색 변화를 보였다. 시간이 소요됨에 따라서 색변화는 두꺼운 부분으로 확장되다가 35분에는 NET 공정이 진행된 부분을 제외하고 모두 붉은색으로 변하였다.

[0039] 도 6을 보면, 줄무늬 패턴을 가지는 장치의 경우에는 NET공정이 진행된 부분과 추가로 제작된 박막층을 가지는 부분이 반복적으로 나타나 있다. 마찬가지로 에탄올에 노출되는 즉시 NET 공정이 진행된 부분은 노란색으로 색변화를 보였고 추가로 제작된 박막층을 가지는 부분은 서서히 빨간색으로 변하였다. 에탄올을 제거하는 순간에는 NET 공정이 진행된 부분은 빠르게 초기 상태로 돌아오는 반면에 추가로 제작된 박막층을 가지는 부분은 더 많은 시간이 소요되었다.

[0040] 이러한 특성을 이용하여, 식별 표시 구조의 빠른 반응 및 시간에 따른 차별적인 변화를 동시에 구현하는 것도 가능하다.

[0041] 따라서, 식별 표지 구조의 제조에 있어서, 콜로이드 결정 구조물을 형성하고 그 콜로이드 결정 구조물 사이로 목적 대상을 흡수할 수 있는 흡수층을 형성할 수 있으며, 그 위로 식별 영역에 따라 다른 통과 특성을 갖는 부가 커버층 또는 부가 커버 패턴을 형성하여 다양한 응용이 가능할 수 있다.

[0042] NET 공정을 통해서, 결정 구조물의 상면을 외부로 노출시키면 고속 응답성을 가지는 색 변화의 복합 센서를 얻을 수 있다. NET 공정을 이용하지 않으면 상대적으로 느린 응답성을 이용할 수 있으며, 이를 다양하게 조합하는 것도 가능하다.

[0043] 하지만, PDMS를 이용하여 일정 두께의 부가 커버층을 형성하면, 상면이 바로 노출된 경우보다 동일 조건 하에서 색의 변화가 잘 일어나는 것을 확인할 수 있다.

[0044] 따라서, NET 공정과 부가 커버층 간의 적절한 조합을 통해서 반응 속도도 빠르고, 색 변화도 극적으로 일어나게 할 수 있는 최적의 복합 센서를 기대할 수 있다.

[0046] 4. 응용 실시예 3

[0047] 도 7은 식별 영역 별로 부가 커버층의 두께를 달리한 다양한 실시예를 설명하기 위한 도면이며, 도 8은 식별 영역 별로 부가 커버층의 두께를 달리한 경우의 팽창과정 및 이 응용을 설명하기 위한 도면이다.

[0048] 도 7의 (a)에는 균일한 두께의 부가 커버층(230)을 형성하지만, 도 7의 (b)에는 식별 영역 별로 다른 두께의 부가 커버층(231)을 형성할 수 있다. 도면에는 순차적인 두께를 가지며, 이는 전술한 경사진 부가 커버층과 유사한 기능을 할 수 있지만, 불규칙한 분포의 두께를 다양하게 배치하는 것도 가능하다.

[0049] 또한, 도 7의 (c)와 같이, 다른 부가 커버층(235)을 더 형성할 수 있으며, 두께가 다른 2 종류의 부가 커버층을 조합하여 더 다양한 통과 특성을 갖도록 할 수가 있다.

[0050] 이 외에도 다른 부가 커버층(235)을 투명 코팅층으로 형성할 수 있는데, 이때 투명 코팅층은 특정 물질에 대해 전반적으로 양호한 통과 특성을 갖도록 할 수 있으며, 식별 영역에 따른 통과가 모두 빠르게 통과시킬 수 있다. 이렇게 하면 부가 커버층이 보안의 목적으로 사용될 때 외형적으로 그 차이가 드러나지 않도록 할 수도 있다.

[0051] 도 8을 보면, 두께가 다른 부가 커버층(231)을 이용하여 시간에 따라 외부로 가시화되는 정보가 시차를 두고 나타나게 할 수 있다. 본 실시예에서는 좌측에서부터 숫자가 차례로 나타나게 할 수 있다.

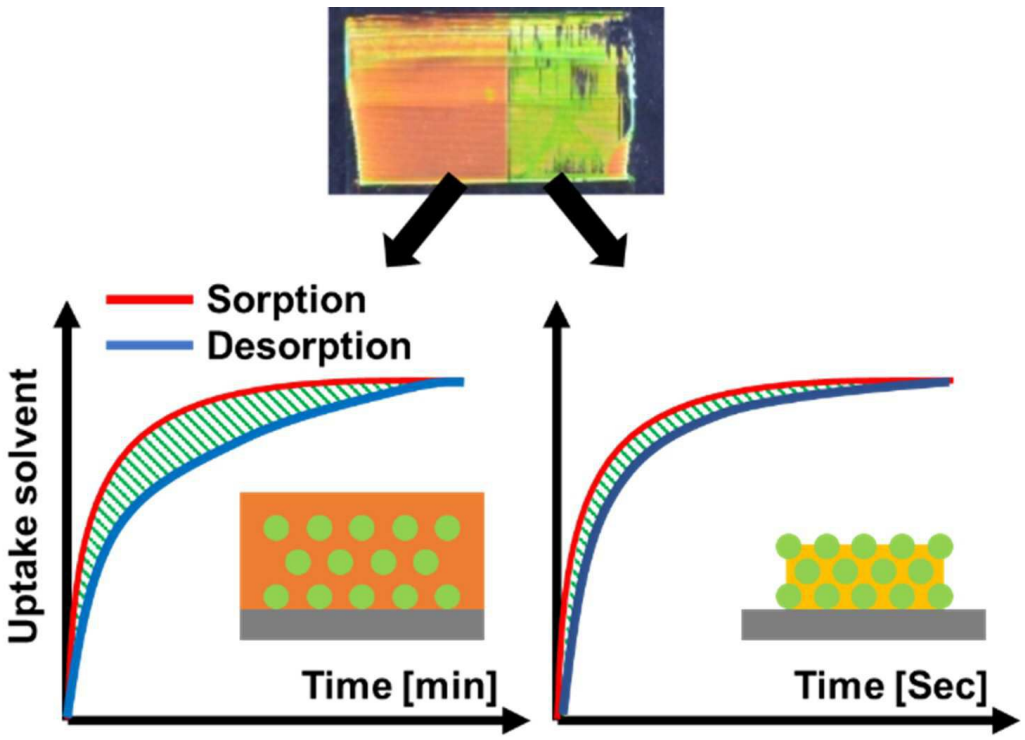
[0053] 5. 응용 실시예 4

[0054] 도 9는 식별 영역에 따른 다른 종류의 부가 커버 패턴(231~234)을 사용하는 경우가 도시된다. 따라서 같은 특정 물질이라도 통과하는 양이나 시간이 달라질 수 있으며, 그에 따른 흡수층의 팽윤 속도나 변화량을 달리 할 수 있다. 이러한 특성을 이용한다면, 도 10과 같이, 다수의 식별 영역에 따라 다양한 색깔이 나타나게 할 수 있으며, 이러한 변화를 육안이나 카메라 등이 인식하게 하여 식별 표지 또는 식별 표지가 부착된 대상의 진위 여부 판단에도 이용할 수 있다.

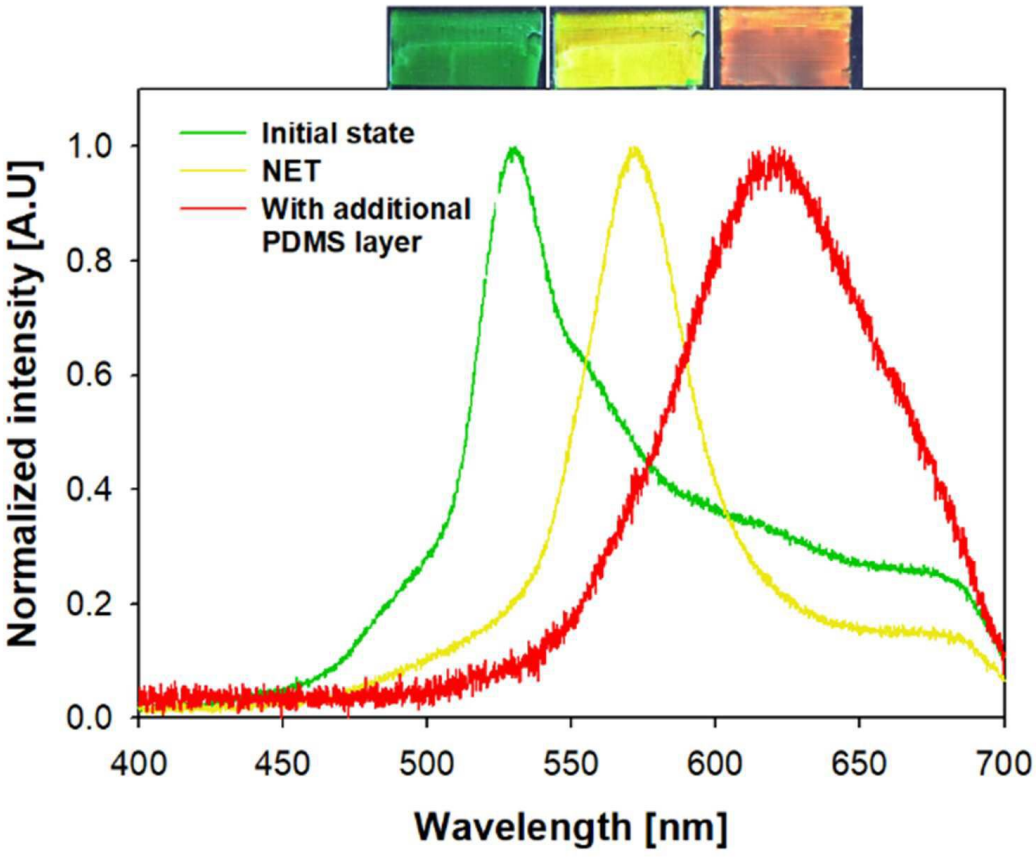
[0055] 도 11을 보면, 다른 종류의 부가 커버 패턴은 2종 이상의 물질에 따라 다른 통과 특성을 갖도록 할 수 있다. 따라서, 부가 커버 패턴을 이용한 일종의 필터링을 이용하여 식별 표지가 노출된 물질이 에탄올인지 아세톤인지 등을 구별하게 할 수 있다.

도면

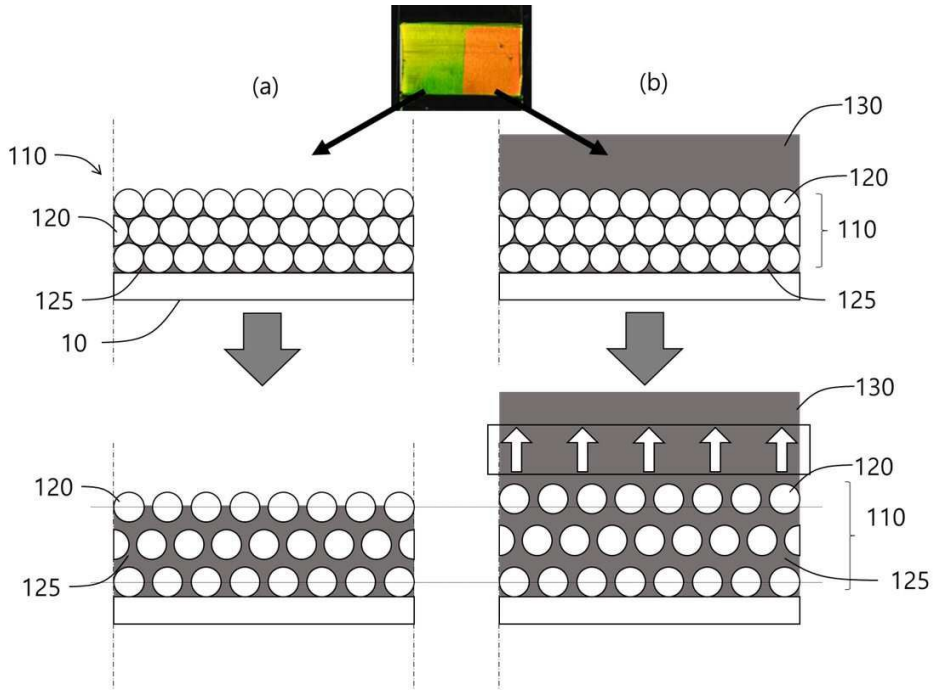
도면1


Sorption
Desorption
Uptake solvent
Time [min]
Time [Sec]

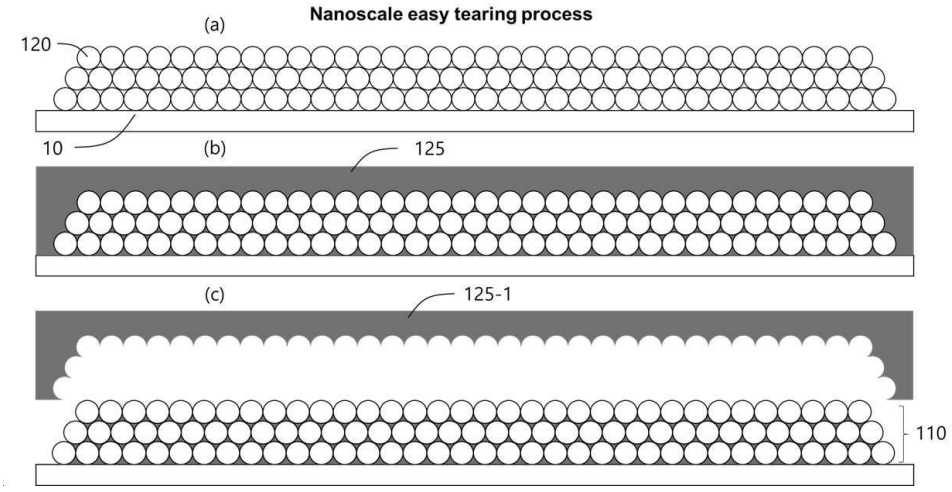
도면2


Initial state
NET
With additional
PDMS layer
Normalized intensity [A.U]
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
450
500
550
600
650
700
Wavelength [nm]

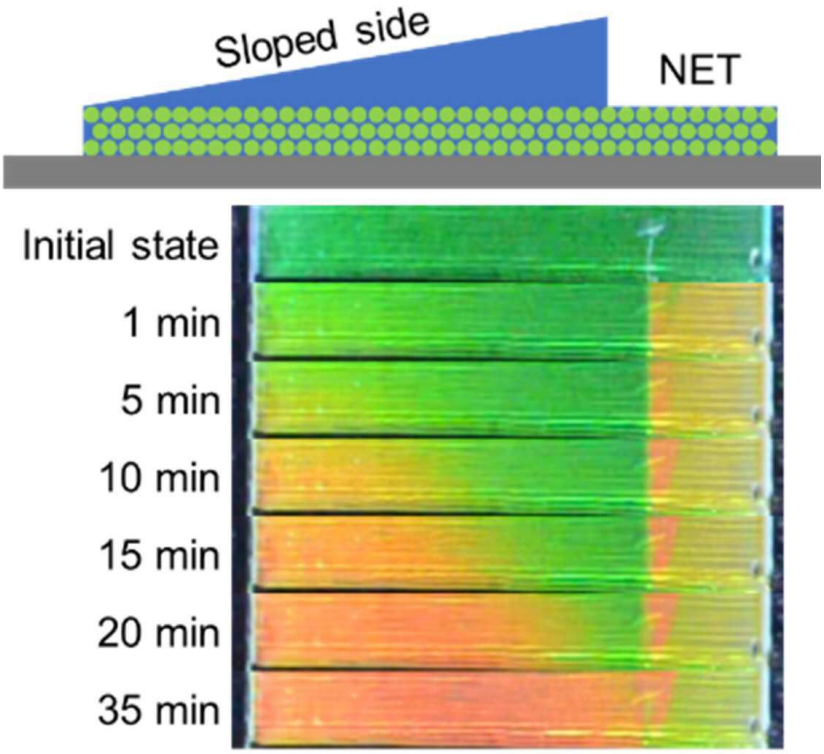
도면3


(a)
(b)
110
120
125
10
130
120
110
125
130
120
110
120
125
125

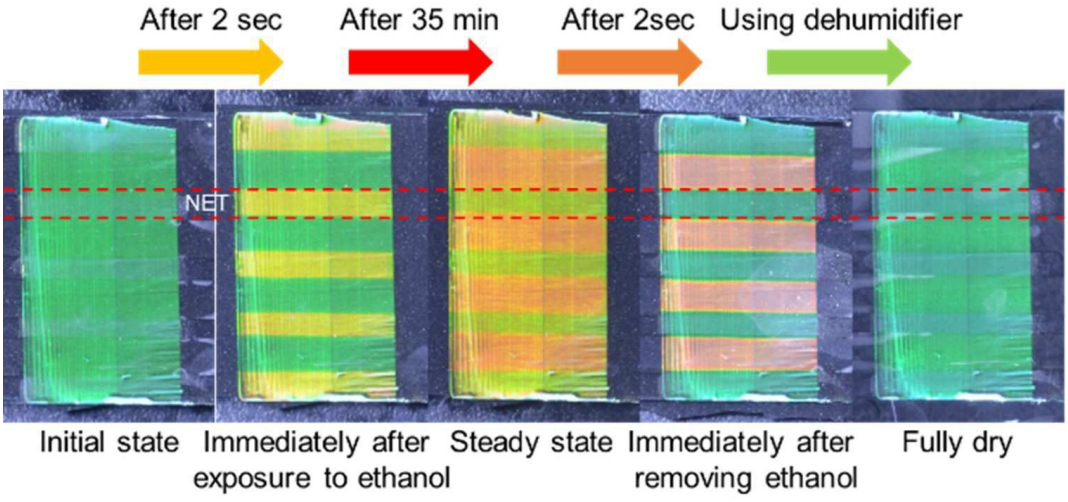
도면4


Nanoscale easy tearing process
(a)
120
10
(b)
125
(c)
125-1
110

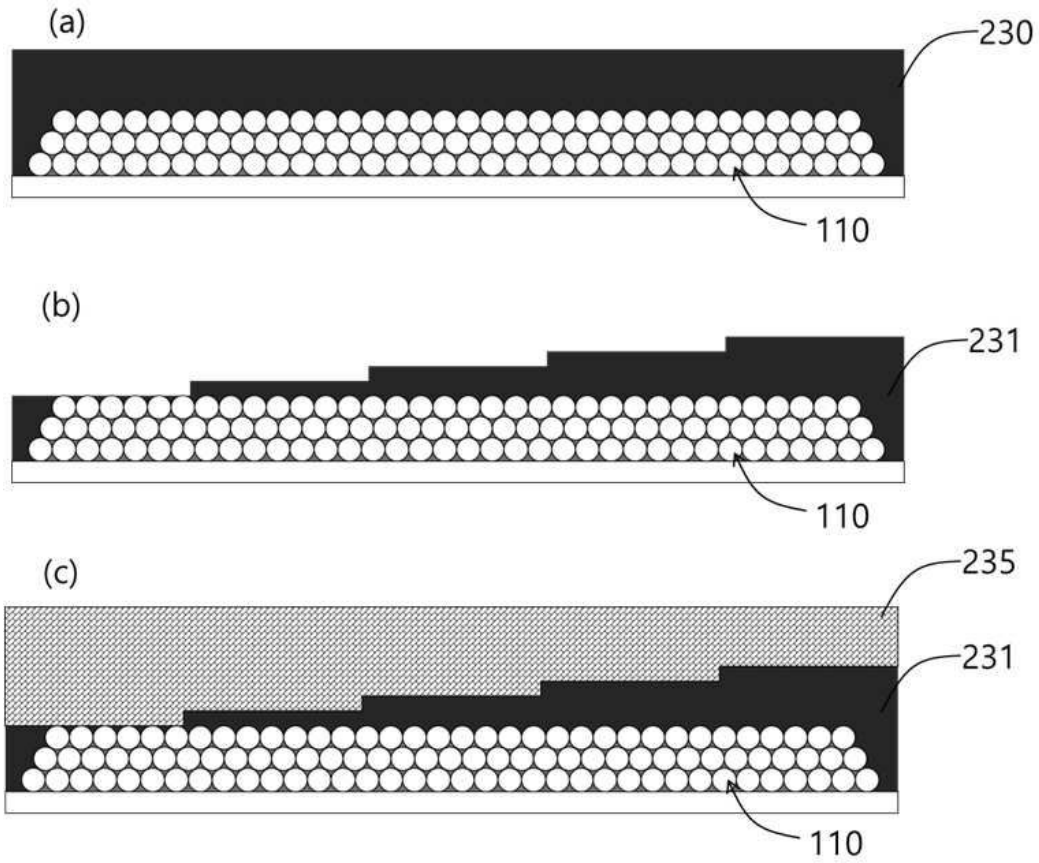
도면5


Sloped side
NET
Initial state
1 min
5 min
10 min
15 min
20 min
35 min

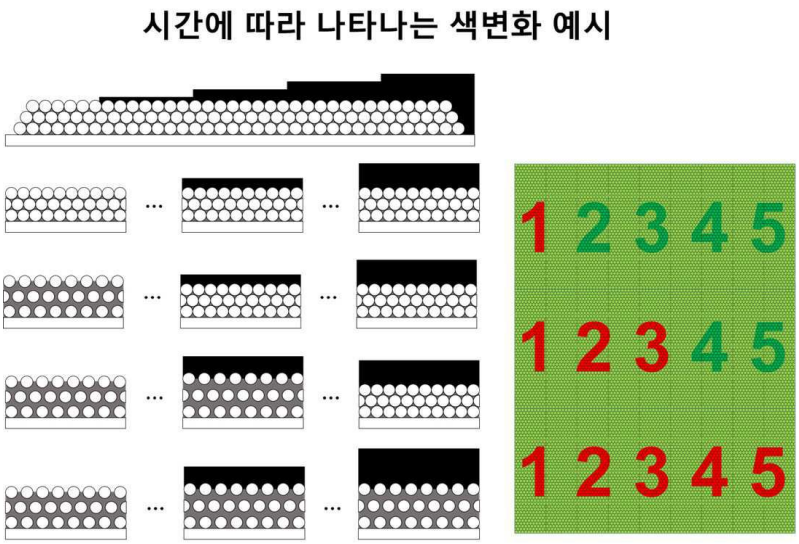
도면6


After 2 sec
After 35 min
After 2sec
Using dehumidifier
NET
Initial state
Immediately after exposure to ethanol
Steady state
Immediately after removing ethanol
Fully dry

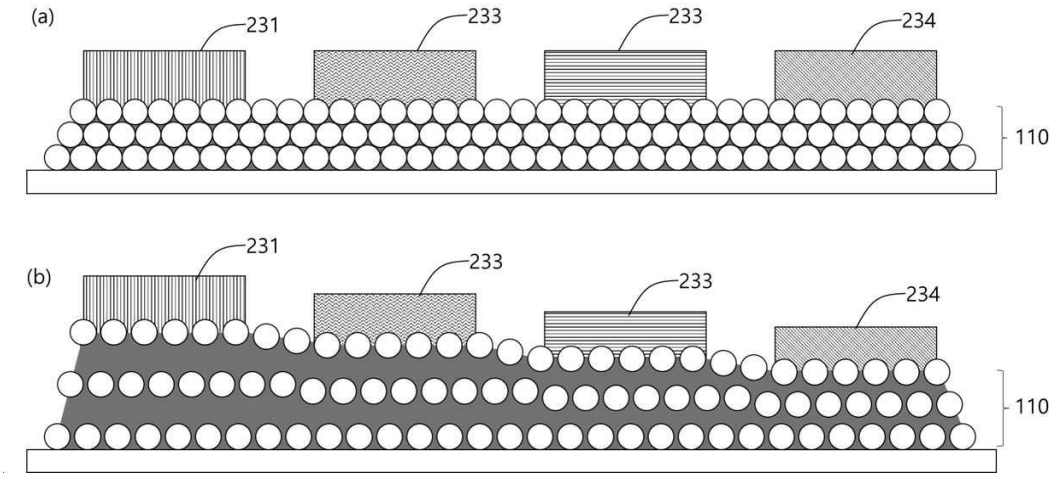
도면7


(a)
230
110
(b)
231
110
(c)
235
231
110

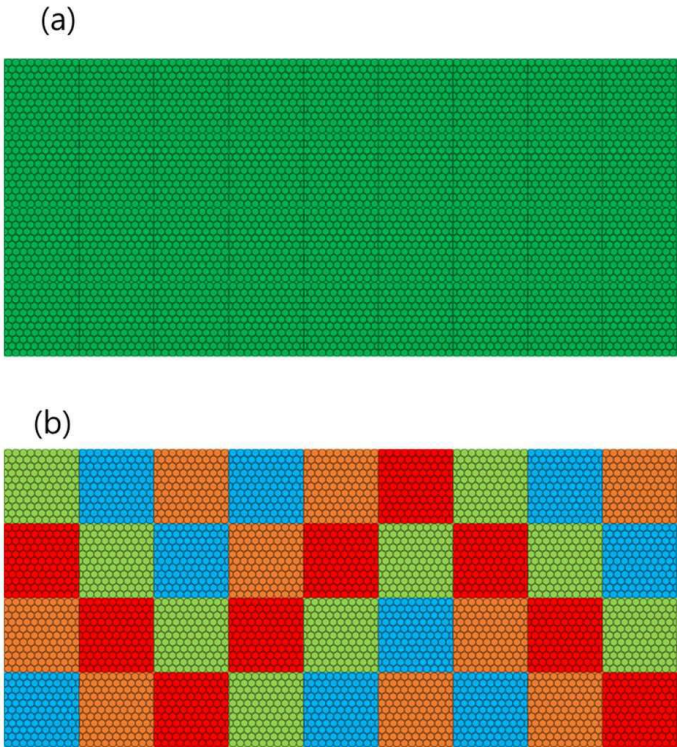
도면8


시간에 따라 나타나는 색변화 예시
1 2 3 4 5
1 2 3 4 5
1 2 3 4 5

도면9



도면10



도면11

