(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0048927
(43) 공개일자 2021년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/78 (2006.01) *G01N 21/77* (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/783 (2013.01)
G01N 33/0047 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0133222
(22) 출원일자 2019년10월24일
심사청구일자 2021년01월20일

(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 6 항

(54) 발명의 명칭 **박막층을 이용한 광결정 구조의 복합센서 및 그 제조방법**

(57) 요 약

목적 대상을 검출하기 위한 복합센서의 제조방법은, 콜로이드 결정 구조물을 형성하는 단계; 콜로이드 결정 구조물을 목적 대상을 흡수할 수 있는 유연 성분으로 코팅하는 단계; 및 콜로이드 결정 구조물 상에 부가 커버층을 형성하는 단계;를 포함하며, 콜로이드 결정 구조물 사이에 매립된 대상 흡수층은 목적 대상의 흡수량에 따라 부피 변화가 가능하며, 대상 흡수층의 부피 변화에 따라 콜로이드 결정 구조물에서 입자 간의 거리가 변하여 복합센서는 색채 반응을 보일 수 있다.

(52) CPC특허분류
G01N 2021/7723 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2019002790007
부처명 환경부
과제관리(전문)기관명 한국환경산업기술원
연구사업명 생태모방 기반 환경오염관리 기술개발사업
연구과제명 생물의 멀티스케일 계층적 구조색을 모사한 실내공기오염물질(VOCs) 검출용 무전원 색변화 감지 기술 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 서강대학교
연구기간 2019.04.17 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

목적 대상을 검출하기 위한 복합센서의 제조방법에 있어서,

콜로이드 결정 구조물을 형성하는 단계;

상기 콜로이드 결정 구조물을 상기 목적 대상을 흡수할 수 있는 유연 성분으로 코팅하는 단계; 및

상기 콜로이드 결정 구조물 상에 부가 커버층을 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 콜로이드 결정 구조물 사이에 매립된 대상 흡수층은 상기 목적 대상의 흡수량에 따라 부피 변화가 가능하며, 상기 대상 흡수층의 부피 변화에 따라 상기 콜로이드 결정 구조물에서 입자 간의 거리가 변하여 상기 복합센서는 색채 반응을 보이는 것을 특징으로 하는 복합센서의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 부가 커버층을 형성하기 이전에 상기 콜로이드 결정 구조물 위를 덮는 상부층을 벗겨 내는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합센서의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 부가 커버층을 형성하는 단계는 상기 콜로이드 결정 구조물 위를 덮는 상부층을 소정의 두께만 남기고 일부 벗겨내어 상기 상부층 중 일부를 잔류시키는 것을 특징으로 하는 복합센서의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 콜로이드 결정 구조물은 소수성 또는 친수성을 패턴을 이용하여 기판 상에 형성되는 것을 특징으로 하는 복합센서의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유연 성분의 파단 강도를 상기 콜로이드 결정 구조물를 구성하는 입자 간의 반데르발스 힘보다 작게 설계하여, 상기 콜로이드 결정 구조물의 상면에서 상기 유연 성분의 파열이 전파되도록 하는 것을 특징으로 하는 복합센서의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유연 성분은 폴리디메틸실록산을 이용하는 것을 특징으로 하는 복합센서의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광결정 구조를 이용하여 목적 대상의 검출을 색채로 가시화할 수 있는 센서에 관한 것으로서, 보다 자세하게는, 목적 대상에 노출되었을 때 부피 변화하는 젤의 특성을 이용하여 목적 대상의 신속한 검출을 기대할 수 있는 복합센서 및 그 개선안에 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] 따라서, VOC 화합물은 일종의 대기오염물질이며 발암성을 가진 독성 화학물질로서 광화학 산화물의 전구물질이기도 하다. 또한 지구온난화와 오존층 성층권 파괴의 원인물질이며 악취를 일으키기도 한다.

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] 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.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 발암물질 중 하나인 휘발성 유기 화합물(VOC)를 검출함에 있어서, 색채 변화를 이용하고, 고속으로 응답하면서도 색 변화를 극대화할 수 있는 복합 센서 및 그 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 목적 대상을 검출하기 위한 복합센서의 제조방법은, 콜로이드 결정 구조물을 형성하는 단계; 콜로이드 결정 구조물을 목적 대상을 흡수할 수 있는 유연 성분으로 코팅하는 단계; 및 콜로이드 결정 구조물 상에 부가 커버층을 형성하는 단계;를 포함하며, 콜로이드 결정 구조물 사이에 매립된 대상 흡수층은 목적 대상의 흡수량에 따라 부피 변화가 가능하며, 대상 흡수층의 부피 변화에 따라 콜로이드 결정 구조물에서 입자 간의 거리가 변하여 복합 센서는 색채 반응을 보일 수 있다.

[0009] 부가 커버층을 형성하기 이전에 콜로이드 결정 구조물 위를 덮는 상부층을 벗겨 내는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0010] 이 외에도 부가 커버층을 형성하는 단계는 콜로이드 결정 구조물 위를 덮는 상부층을 소정의 두께만 남기고 일부 벗겨내어 상부층 중 일부를 잔류시킬 수 있다.

[0011] 콜로이드 결정 구조물은 소수성 또는 친수성을 패턴을 이용하여 기판 상에 형성될 수 있다.

[0012] 유연 성분의 파단 강도를 콜로이드 결정 구조물를 구성하는 입자 간의 반데르발스 힘보다 작게 설계하여, 콜로이드 결정 구조물의 상면에서 유연 성분의 파열이 전파되도록 할 수 있다.

[0013] 유연 성분은 폴리디메틸실록산을 이용할 수 있으며, 그 밖의 내용은 한국등록특허 제10-2004491호의 내용을 참조할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명은 발암물질 중 하나인 휘발성 유기 화합물(VOC)를 검출함에 있어서, 색채 변화를 이용하고, 고속으로 응답하면서도 색 변화를 극대화할 수 있는 복합 센서 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 부가 커버층의 효과로 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 경사진 PDMS 커버층을 포함하는 복합 센서에서의 시간에 따른 색 변화를 설명하는 도면이다.

도 4는 줄무늬 패턴의 PDMS 커버층을 포함하는 복합 센서에서의 시간에 따른 색 변화를 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 1. 서론

[0018] PDMS는 성형가공성이 좋고 생체적합성이 뛰어나며 투명하여 관찰의 용이함 등등 많은 장점을 가지고 있어 미세 유체 분야에서 널리 사용되었다. 휘발성유기화합물을 흡수하면서 팽윤하는 성질은 미세 유체 분야에서 단점이었지만 이를 이용하면 VOC 모니터링에 적용할 수 있다. 광결정은 구조에 따라서 반사하는 빛의 파장이 변하기 때문에 PDMS의 팽윤을 색으로 나타낼 수 있어 광결정-PDMS 복합체로 제작하여 색변화 센서로 활용이 가능하다. 이전 연구에서 기존의 광결정-PDMS의 느린 반응속도를 보이는 단점을 nanoscale easy tearing(NET) 공정을 제안함으로써 휘발성 유기 화합물에 노출되는 즉시 색이 변할 수 있음을 증명하였다(1). 제안된 장치는 주변 환경에 직접 노출되기 때문에 PDMS에 유기화합물의 흡착과 탈착이 빠르게 평형 상태에 도달한다. 이와는 대조적으로, 광결정-PDMS 복합체에 PDMS로 이루어진 추가 박막층이 존재하면 흡착과 탈착의 속도의 차이로 인하여(2) 탈착된 화학물질의 확산은 억제되기 때문에 상대적으로 더 많은 화학물질을 흡수하게 될 것으로 예측된다. 결과적으로 흡착된 화학 물질이 광결정 복합체로 전달될 수 있기 때문에 더 큰 팽윤이 일어날 수 있다. 본 연구에서는 이러한 성질을 이용하여 두께의 차이가 있는 기울어진 형태나 줄무늬 형태의 PDMS 박막층이 형성된 광결정 기반의 센서를 제작하여 색 변화 성능향상의 가능성을 보였다.

[0020] 2. 실험방법

[0021] 광결정-PDMS 복합체는 이전의 논문과 동일한 방법으로 제작하였다(1). 광결정은 완충용액에 분산되어 있는 나노입자가 용액이 증발함에 따라 유체의 계면에서 자가 조립되는 성질을 이용하여 제작하고 doctor blade를 이용하여 계면을 이동시켜 광결정을 성장시켰다. 제작된 광결정에 미리 준비한 PDMS 혼합물을 (base: curing agent = 10:1) 부어 나노입자 사이의 빈공간을 채우고 95 _핫플레이트에 1시간 경화시킨다. 제작된 광결정-PDMS의 복합체의 여분의 PDMS 층을 조심스럽게 박리하여 NET(Nanoscale Easy Tear) 공정을 진행하여 응답속도가 빠른 센서의 제작이 가능하다. NET 공정이 진행된 시편에 일정한 두께의 추가 박막층 또는 부가 커버층을 제작하기 위해 PDMS를 스핀코팅하여 경화한다. 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 경화한다. 경화 후에는 소수성 처리된 유리 기판을 분리하여 경사진 추가 박막층을 가지는 시편의 제작이 가능하다. 마지막으로 줄무늬 패턴의 PDMS 박막층을 제작하기 위하여 마스킹 테이프를 NET 공정이 진행된 시편위에 붙이고 PDMS를 스핀 코팅한다. 핫플레이트에 10분간 경화를 하여 완전히 경화되지 않은 상태에서 마스킹 테이프를 제거하고 나머지 경화를 진행함으로써 줄무늬 패턴을 제작할 수 있다.

[0023] 3. 실험결과

[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 PDMS가 팽윤되어 색이 변하게 된다. NET 공정이 진행된 장치의 경우 530 nm에서 570 nm로 파장이 변화하며 이전의 연구결과와 동일하게 40 nm의 변화를 보였다. 하지만 추가로 제작된 박막층을 가지는 경우에는 615 nm까지 파장이 변하여 85 nm의 변화를 보였다. 이는 화학물질의 흡착이 평형을 이루는데 걸리는 시간이 길어지면서 상대적으로 느린 탈착 반응으로 에탄올이 광결정 복합체로 더 많이 확산된 결과로 예상된다.

[0025] 도 3은 경사진 두께를 가지는 박막층이 형성된 장치를 이용하여 박막층의 두께와 색 변화와의 관계를 보여주는 실험결과를 보여준다. 장치가 에탄올에 노출됨에 따라 NET 공정이 진행된 장치의 오른쪽은 즉시 노란색으로 색

변화를 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.

[0026] 도 4를 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 색 변화를 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.

[0027] 따라서, 목적 대상을 검출하기 위한 복합센서의 제조에 있어서, 콜로이드 결정 구조물을 형성하고 그 콜로이드 결정 구조물 사이로 목적 대상을 흡수할 수 있는 유연 성분으로 코팅하여 대상 흡수층을 형성할 수 있다.

[0028] NET 공정을 통해서, 결정 구조물의 상면을 외부로 노출시키면 고속 응답성을 가지는 색 변화의 복합 센서를 얻을 수 있다. 하지만, PDMS를 이용하여 일정 두께의 부가 커버층을 형성하면, 상면이 바로 노출된 경우보다 동일 조건 하에서 색의 변화가 잘 일어나는 것을 확인할 수 있다.

[0029] 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.

[0031] 4. 후기

[0032] 본 연구는 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 환경기술개발사업 및 과학기술정보통신부의 재원으로 한구연구재단의 기초연구실지원사업으로 지원으로 수행되었다. (No. 2019002790007, No. 2017R1A4A1015564)

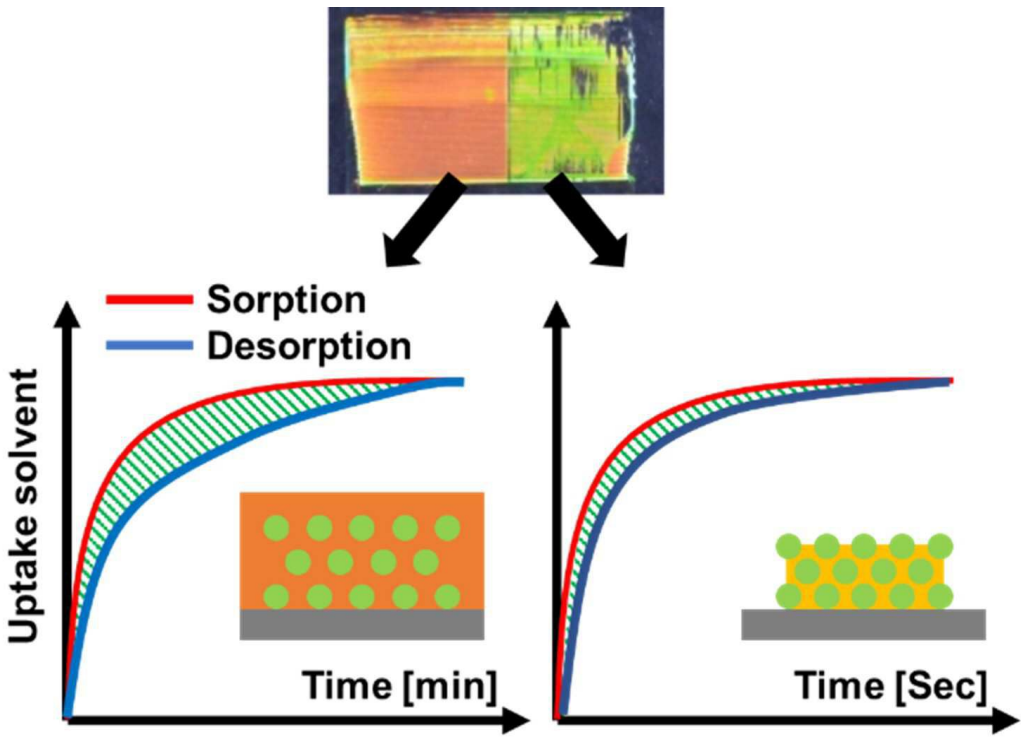
[0034] 참고문헌

[0035] (1) H Chang, H-K., Chang, G., Thokchom, A., Kim, T. and Park, J., 2018, “Ultra-fast responsive colloidal polymer composite- based volatile organic compounds (VOC) sensor using nanoscale easy tear process,” Scientific Reports, Vol. 8, pp. 5291.

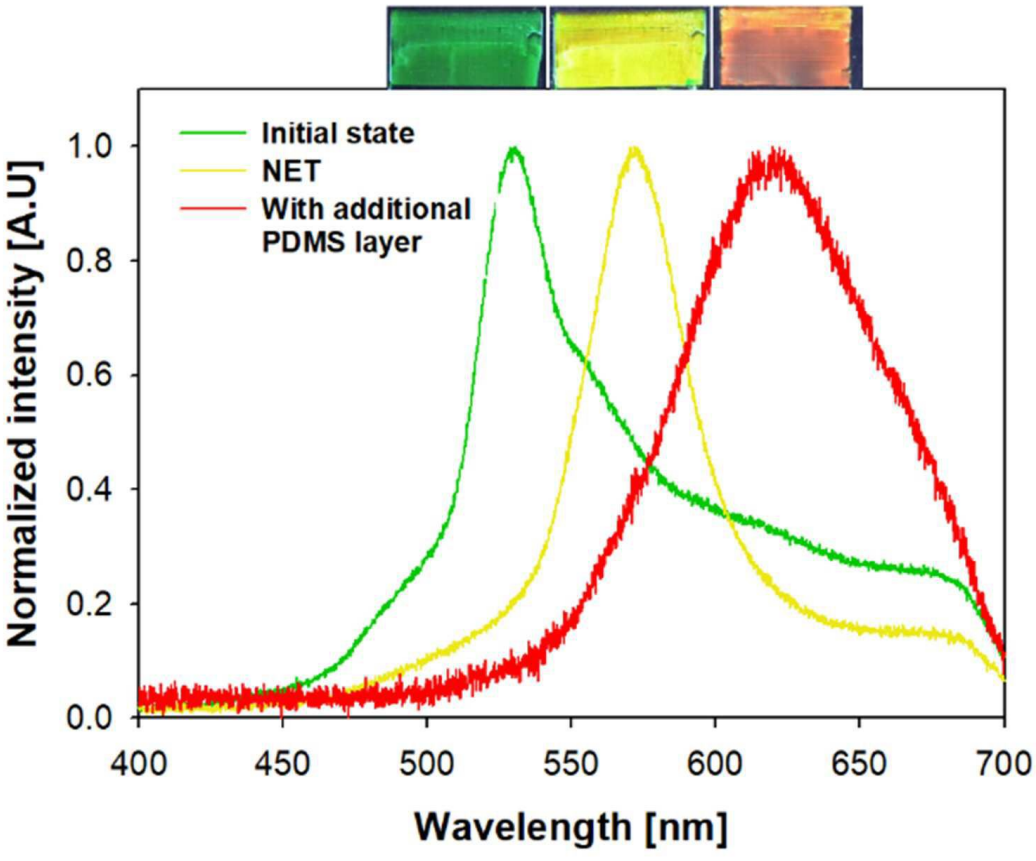
[0036] (2) Zhen, H., Jang, S. and Teo, W. K., 2004 “Sorption Studies of Volatile Organic Compounds in a Divinyl-Terminated Poly(dimethylsiloxane) Oligo Polymer,” Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, pp. 920?927.

도면

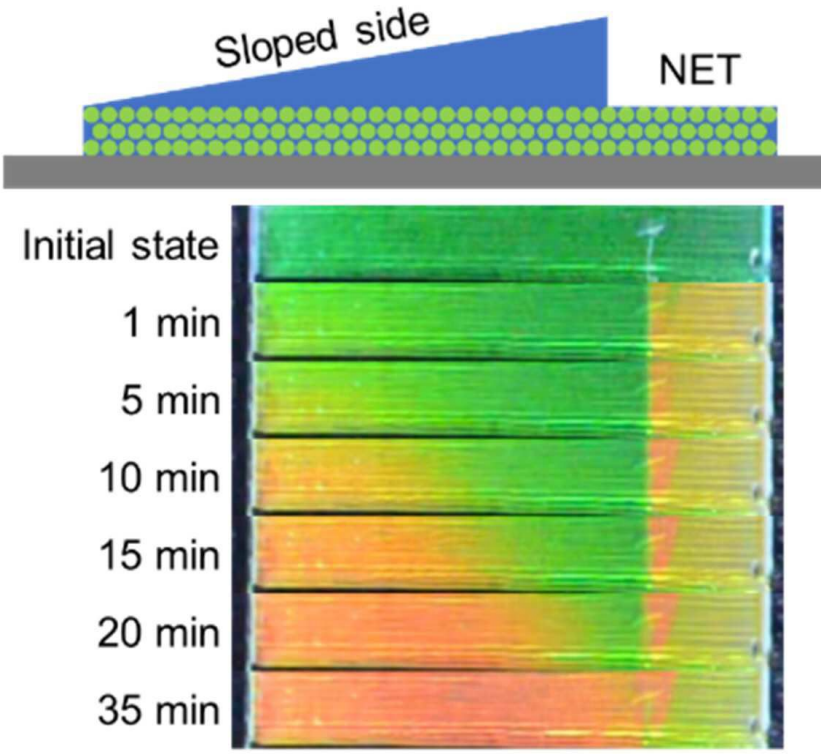
도면1


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

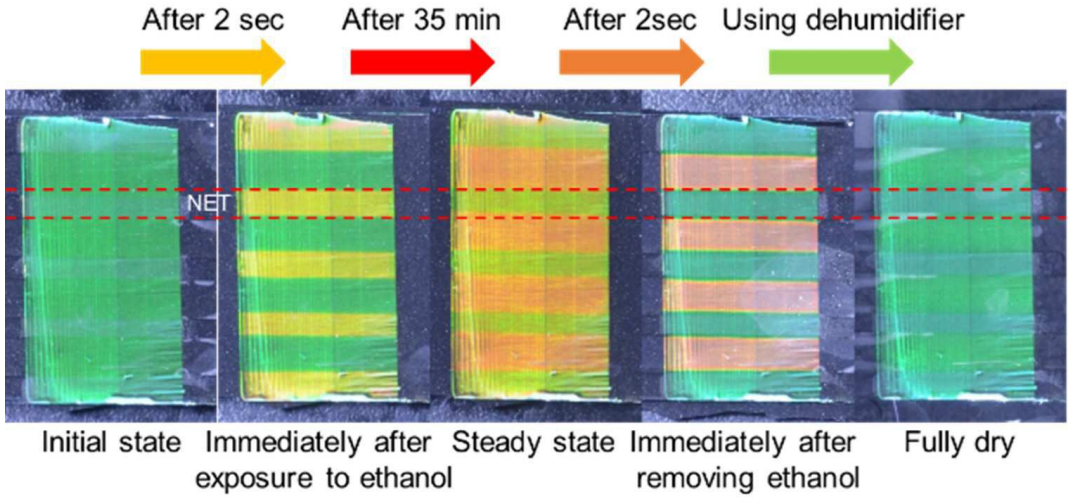
도면2


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


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

도면4


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