



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월16일

(11) 등록번호 10-2179308

(24) 등록일자 2020년11월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 238/02 (2006.01) C08F 2/48 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 238/02 (2013.01)
C08F 2/48 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0101814

(22) 출원일자 2019년08월20일

심사청구일자 2019년08월20일

(56) 선행기술조사문헌

JP2010093065 A*

KR100830561 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

이지석

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

오종원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 4 항

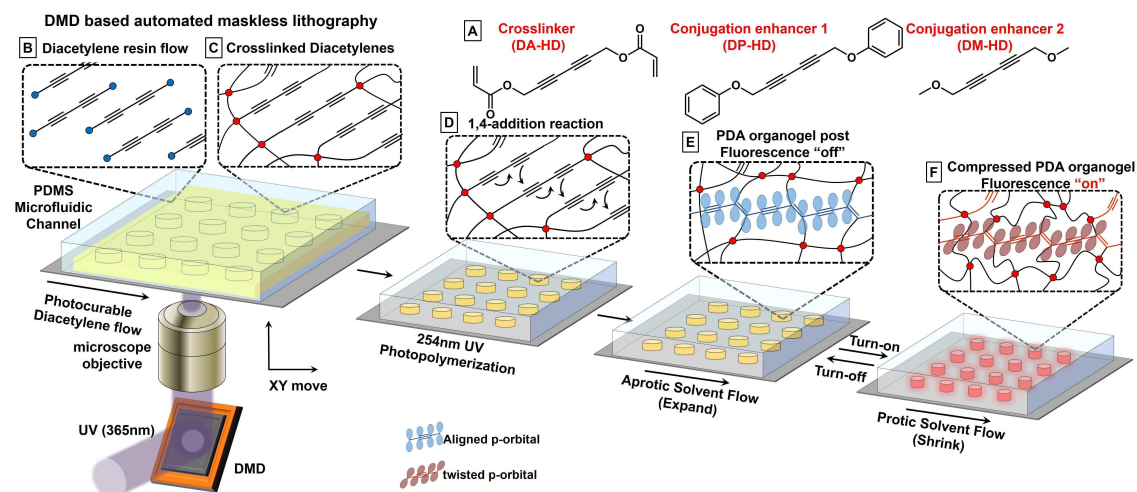
심사관 : 민병욱

(54) 발명의 명칭 광경화성 조성물, 미세 구조체의 제조방법 및 그에 의해 제조된 미세 구조체

(57) 요약

본 발명은, 광경화성 조성물, 미세 구조체의 제조방법 및 그에 의해 제조된 미세 구조체에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 광경화성 조성물은, 상이한 자외선 파장에 각각 반응하는 2 종 이상의 광경화 물질; 및 용매;를 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

C08F 220/18 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415162282
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	웨어러블 디바이스 적용을 위한 높이 3mm 이하 슬림구조의 전기화학식 가스센서 및
복합	가스 환경 내 가스 분별 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	(주)센코
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711094826
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발(R&D)
연구과제명	전기화학식 가스 센서용 반고형 전해질 합성, 프린팅 공정 및 센서 성능 평가 시스
템 구축	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.04.29 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

상기한 자외선 파장에 각각 반응하는 2 종 이상의 광경화 물질 및 용매를 포함하는 광경화성 조성물에 제1 자외선을 조사하는 단계; 및

상기 제1 자외선이 조사된 상기 광경화성 조성물에 제2 자외선을 조사하는 단계;

를 포함하는 미세 구조체의 제조방법으로서,

상기 광경화 물질은, 상기 광경화성 조성물 중 85 중량% 내지 95 중량%이고,

상기 용매는, 비양자성 용매(aprotic solvent), 양자성 용매(protic solvent) 또는 이 둘을 포함하고,

상기 용매는, 상기 광경화성 조성물 중 5 중량% 내지 15 중량%인 것이고,

상기 광경화 물질은, 다이아세틸렌기(diacetylene group)를 포함하는 화합물 및 아크릴레이트기(acrylate group)를 포함하는 화합물을 포함하고,

상기 광경화 물질은, DA-HD(2,4-hexadiyn-1,6-diacrylate), 컨쥬게이션 개선제 1(conjugation enhancer 1) 및 컨쥬게이션 개선제 2(conjugation enhancer 2)를 포함하고,

상기 컨쥬게이션 개선제 1은 HD-DP(2,4-hexadiyn-1,6-diphenoxy)이고, 상기 컨쥬게이션 개선제 2는 HD-DM(2,4-

hexadiyn-dimethoxy)이고,

상기 DA-HD: HD-DP의 비율은 9:1 이고,

상기 DA-HD: HD-DM의 비율은 18:1이고,

상기 다이아세틸렌은, 상기 제1 자외선 조사에 의해 액체 상태를 고체 상태로 형성하고, 제2 자외선 조사에 의해 광중합(photopolymerization)되어 폴리다이아세틸렌을 형성하는 것이고,

상기 광중합에 의해 구조체 내부에 공액 사슬이 형성되는 것인,

상기 공액 사슬의 뒤틀림은 구조체의 팽창(expand) 및 수축(shrink)에 의하여 발생하는 것이고,

상기 미세 구조체의 수축 시 형광 발현이 팽창 시 형광 발현보다 강하게 일어나는 것이고,

상기 용매에 따라 상기 미세 구조체의 팽창 및 수축이 가역적으로 변하는 것이고,

상기 미세 구조체의 수축에 의해 미세 구조체 내부의 공액 사슬이 뒤틀리고,

상기 미세 구조체의 팽창에 의해 미세 구조체 내부의 공액 사슬이 재배치되는 것이고,

상기 미세 구조체의 수축 및 팽창에 의해 형광 세기가 변하는 구조체가 형성되는 것인,

미세 구조체의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제1 자외선의 파장은 365 nm의 자외선 파장을 포함하고,

상기 제2 자외선의 파장에 254 nm의 자외선 파장을 포함하는 것인,

미세 구조체의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

제10항에 있어서,

상기 제1 자외선을 조사하는 단계는 DMD기반 유동 Maskless 리소그래피 방법을 이용하는 것인,

미세 구조체의 제조방법.

청구항 20

제10항, 제11항 및 제19항 중 어느 한 항의 미세 구조체의 제조방법에 의해 제조된 미세 구조체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광경화성 조성물, 미세 구조체의 제조방법 및 그에 의해 제조된 미세 구조체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 과학 기술의 발전에 따라, 각종 분야에서 미세 구조체에 대한 강한 요구가 있어 왔고, 마이크로 액츄에이터, 전자 장치 및 광학 장치 등의 장치에 대한 관련 연구가 활발히 행해지고 있다. 예를 들어, 각종 소형 센서, 마이크로프로브, 박막 자기 헤드, 잉크젯 헤드 등에서는 실용화가 진전되고 있다. 이러한 미세 구조체의 제조 방법으로는, 스탬퍼, 건식 에칭 및 포토리소그래피 등의 각종 방법이 이용되고 있으며, 그 중에서도 감광성 수지 재료를 사용한 포토리소그래피에 의한 패턴의 형성은 높은 중형비를 갖는 원하는 형상이 높은 정밀도로 용이하게 얻어진다는 점에서 이점을 갖는다.

[0003] 미세 구조체 모양을 제어하기 위해 유동 리소그래피와 같은 새로운 미세 구조체 방법을 개발하였다. 이 방법을 이용하면 기존의 방법과 비교하여 미세 구조체의 모양을 투명마스크를 이용하여 원하는 대로 다양하게 설계할 수 있다. 이를 위해 미세 유동 장치 내부에서 유동유체의 흐름을 제어하고 마스크를 통한 빛의 모양 및 조사량을 조절한다. 유동 리소그래피를 이용하여 미세 구조체를 제조하는 방법 중 연속 유동 리소그래피(cont inuous flow lithography; CFL) 및 중단 유동 리소그래피(stop flow lithography; SFL)의 방법이 있다.

[0004] 한편, 포토리소그래피에 사용되는 레지스트는 크게 네거티브형 레지스트 및 포지티브형 레지스트로 분류되며, 특히, 기판 상에 부품으로서 사용되는 것과 같은 구조체를 형성하는 경우에는, 주로 네거티브형 레지스트가 바람직하게 사용된다. 또한, 사용 목적의 관점에서, 미세 구조체에 내약품성이 요구되는 경우, 및 미세 구조체를 수 μm 내지 수십 μm 범위의 비교적 두꺼운 막 두께로 사용할 필요가 있는 경우에는, 기재로서 에폭시 수지, 비닐에테르 화합물 등을 사용한 양이온 중합성 수지 재료가 사용된다.

[0005] 에폭시계의 감광성 수지 재료를 사용하여 미세 구조체를 형성하는 경우에는, 양이온 중합성 에폭시 수지 또는 에폭시 올리고머, 또는 광산 발생제 등의 양이온 광중합 개시제부터 제조된 양이온 광중합성 에폭시 수지 조성물이 사용된다. 이러한 양이온 광중합성 에폭시 수지 조성물에서는, 노광에 의해 산이 발생되고, 노광 후 가열 처리(PEB)에 의해 산을 촉매로서 사용하여 에폭시기의 개환 중합이 진행된다. 이 경우, 산의 미노광부로의 확산, 공기 중의 염기 성분, 및 수지가 접촉하고 있는 면의 상태 등의 각종 환경 인자에 의해 패턴화 특성이 불리하게 영향받는 경향이 있다. 이 때문에, 추가의 미세 패턴을 형성하려는 시도에서, 해상성 및 치수 제어성의 열화가 발생하는 경향이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 미세 구조체를 정밀하고 효과적으로 패턴화하고, 형광을 발현할 수 있는 광경화성 조성물, 미세 구조체의 제조방법 및 그에 의해 제조된 미세 구조체를 제공하는 것이다.

[0007] 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.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 측면에 따른 광경화성 조성물은, 상이한 자외선 파장에 각각 반응하는 2 종 이상의 광경화 물질; 및 용매;를 포함한다.
- [0009] 일 실시형태에 있어서, 상기 광경화 물질이 반응하는 자외선 파장은, 254 nm 및 365 nm를 포함하는 것일 수 있다.
- [0010] 일 실시형태에 있어서, 상기 광경화 물질은, 다이아세틸렌기(diacetylene group)를 포함하는 화합물 및 아크릴레이트기(acrylate group)를 포함하는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0011] 일 실시형태에 있어서, 상기 다이아세틸렌기는, 254 nm 자외선 파장 조사 시 켈주게이션(conjugation)이 형성되는 것일 수 있다.
- [0012] 일 실시형태에 있어서, 상기 광경화 물질은, DA-HD(2,4-hexadiyn-1,6-diacrylate)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 일 실시형태에 있어서, 상기 광경화 물질은, 상기 광경화성 조성물 중 85 중량% 내지 95 중량%인 것일 수 있다.
- [0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 용매는, 비양자성 용매(aprotic solvent), 양자성 용매(protic solvent) 또는 이들을 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 비양자성 용매는, 디메틸설폭시드(DMSO), 디메틸폼아미드(DMF), 테트라히드로푸란(THF), 에틸 아세테이트(EtOAc) 및 아세토니트릴(ACN)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 양자성 용매는, 물, 에탄올, 메탄올, 이소프로필알콜 및 n-부탄올로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 측면에 따른 미세 구조체의 제조방법은, 상이한 자외선 파장에 각각 반응하는 2 종 이상의 광경화 물질 및 용매를 포함하는 광경화성 조성물에 제1 자외선을 조사하는 단계; 및 상기 제1 자외선이 조사된 상기 광경화성 조성물에 제2 자외선을 조사하는 단계;를 포함한다.
- [0018] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 자외선의 파장은 365 nm의 자외선 파장을 포함하고, 상기 제2 자외선의 파장에 254 nm의 자외선 파장을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 광경화 물질은 다이아세틸렌기(diacetylene group)를 포함하는 화합물 및 아크릴레이트기(acrylate group)를 포함하는 화합물을 포함하고, 상기 다이아세틸렌은, 상기 제1 자외선 조사에 의해 액체 상태를 고체 상태로 형성하고, 제2 자외선 조사에 의해 광중합(photopolymerization)되어 폴리다이아세틸렌을 형성하는 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 있어서, 상기 광중합에 의해 구조체 내부에 공액 사슬이 형성되는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 있어서, 상기 공액 사슬의 뒤틀림은 구조체의 팽창(expand) 및 수축(shrink)에 의하여 발생하는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 있어서, 미세 구조체가 수축 시 형광 발현이 팽창 시 형광 발현보다 강하게 일어나는 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 있어서, 상기 용매는, 비양자성 용매(aprotic solvent), 양자성 용매(protic solvent) 또는 이들을 포함하고, 상기 용매에 따라 미세 구조체의 팽창 및 수축이 가역적으로 변하는 것일 수 있다.
- [0024] 일 실시형태에 있어서, 상기 미세 구조체의 수축에 의해 미세 구조체 내부의 공액 사슬이 뒤틀리고, 상기 미세 구조체의 팽창에 의해 미세 구조체 내부의 공액 사슬이 재배치되는 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 있어서, 상기 미세 구조체의 수축 및 팽창에 의해 형광의 발현이 결정되는 3차원 구조체가 형성되는 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 자외선을 조사하는 단계는 DMD기반 Maskless 리소그래피 방법을 이용하는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 미세 구조체는, 상기 미세 구조체의 제조방법에 의해 제조된다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 광경화성 조성물은 장파(365 nm) 및 단파(254 nm)의 UV에서 감응하는 물질을 포함하고 있어 경화 소재 자체가 광학 특성을 지닌다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 미세 구조체의 제조방법에 의하여, 미세 구조체를 정밀하고 효과적으로 패턴화하여 대량생산할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 미세 구조체는 외부 용매 조건에 따라 가역적 형광을 발현할 수 있다. 이러한 미세 구조체는 소프트 로보틱스, 배터리, 나노 멤브레인 및 다수의 신축성 소재 등에 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 DMD기반 Maskless 유동 리소그래피를 이용한 미세 구조체의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 DA-HD 기반 미세 구조체의 광학 이미지 및 주사전자현미경 사진이다.

도 3은 본 발명의 공액 고분자 중 하나인 폴리다이아세틸렌(PDA)의 외부자극에 의한 공액 주쇄가 뒤틀리면서 형광이 발현되는 현상을 나타낸 이미지이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 DA-HD 기반 미세 구조체의 용매 종류에 따른 형광발현을 나타낸 이미지이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 DA-HD 기반 미세 구조체의 (a) 용매 종류에 따른 형광발현을 나타낸 이미지, (b) HDDA 가교제의 화학 구조식, (c) DA-HD 가교제에 따른 형광 강도 그래프 및 (d) HDDA 가교제의 경화 밀도에 따른 용매교환 시 형광 변화 정도 (메탄올/아세토니트릴) 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 DA-HD 기반 미세 구조체의 (a) 외부 용매에 노출되었을 때의 광학 이미지, (b) 유기겔의 형광 이미지, (c) 공초점 현미경을 이용한 형광 이미지, (d) 두 가지 분자를 합성하여 혼합 후 광경화 처리를 통하여 제조한 유기겔 이미지, (e) 용매에 따른 PDA 유기겔의 직경 및 형광 강도 비율에 대한 그래프, (f) 용매에 따른 수소 결합능 및 부피에 대한 그래프, (g) PDA 유기겔 미세 구조체에 대한 형광 전이 비율 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] 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.

[0035] 이하, 본 발명의 광경화성 조성물, 미세 구조체의 제조방법 및 그에 의해 제조된 미세 구조체에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 본 발명의 일 측면에 따른 광경화성 조성물은, 상이한 자외선 파장에 각각 반응하는 2 종 이상의 광경화 물질; 및 용매;를 포함한다.

[0037] 다른 예로는, 상이한 자외선 파장에 모두 반응하는 2종 이상의 광경화 물질 및 254 nm 파장의 자외선에 반응하며 공액효율증대를 가능하게 하는 2종의 광중합 물질을 포함하는 것일 수 있다.

- [0038] 일 실시형태에 있어서, 상기 광경화 물질이 반응하는 자외선 파장은, 254 nm 및 365 nm를 포함하는 것일 수 있다.
- [0039] 일 실시형태에 있어서, 상기 광경화 물질은 365 nm 자외선 조사 후, 254 nm 자외선 조사시 적색 또는 오렌지색 발광 효과가 나타나는 것일 수 있다.
- [0040] 일 실시형태에 있어서, 상기 광경화 물질은, 다이아세틸렌기(diacetylene group)를 포함하는 화합물 및 아크릴레이트기(acrylate group)를 포함하는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0041] 일 실시형태에 있어서, 상기 다이아세틸렌기는, 254 nm 자외선 파장 조사 시 컨쥬게이션(conjugation)이 형성되는 것일 수 있다.
- [0042] 일 실시형태에 있어서, 상기 광경화 물질은, DA-HD(2,4-hexadiyn-1,6-diacrylate)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0043] 일 실시형태에 있어서, 상기 광경화 물질은, 상기 광경화성 조성물 중 85 중량% 내지 95 중량%인 것일 수 있다. 상기 광경화 물질이 상기 광경화성 조성물 중 85 중량% 미만으로 사용하는 경우에는 장파(365 nm) 자외선 조사시 적색 발광 효과가 미흡하게 나타날 수 있고, 95 중량%를 초과하는 경우에는 비가시 단파 형광물질이 단파(254 nm) 자외선 조사시 적색 발광효과가 미흡하게 나타날 수 있다.
- [0044] 일 실시형태에 있어서, 상기 광경화 물질은 90 중량%, 광개시제 10 중량%인 것일 수 있다. 컨쥬게이션 개선제 미포함 시 광경화 물질과 광개시제 9 : 1 비율로 혼합하는 것일 수 있다. 또한, 컨쥬게이션 개선제를 포함 시, 광개시제의 비율은 10 중량%로 고정한 채, 컨쥬게이션 개선제 1의 경우 광경화 물질 9이고, 개시제가 1의 비율로 혼합 (DA-HD: HD-DP=9:1)하는 것일 수 있다. 컨쥬게이션 개선제 2의 경우 광경화 물질 18이고, 개선제 1의 비율로 혼합하는 것일 수 있다 (DA-HD: HD-DM=18:1). 컨쥬게이션 개선제의 비율이 높아질 때, 254 nm UV에 의하여 형성되는 내부의 컨쥬게이션의 양이 줄어들어, 용매 교환 시 발광효과가 미흡하게 나타날 수 있으며, 컨쥬게이션 개선제의 비율이 높아질 시 365 nm UV에 감응하는 경화 물질의 양이 줄어들어 경화밀도가 달라지기 때문에 수축되는 정도가 줄어들어 발광효과가 미흡하게 나타날 수 있다.
- [0045] 일 실시형태에 있어서, 상기 용매는, 비양자성 용매(aprotic solvent), 양자성 용매(protic solvent) 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0046] 일 실시형태에 있어서, 상기 용매를 도입하여 경화성 물질의 극성, 전도성, 점도 등의 성질 변화를 유도하여 미세 구조체의 형광 특성 변화를 유도하는 것일 수 있다.
- [0047] 일 실시형태에 있어서, 상기 비양자성 용매는, 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸폼아미드(DMF), 테트라히드로퓨란(THF), 에틸 아세테이트(EtOAc) 및 아세토니트릴(ACN)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0048] 일 실시형태에 있어서, 상기 양자성 용매는, 물, 에탄올, 메탄올, 이소프로필알콜 및 n-부탄올로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0049] 일 실시형태에 있어서, 상기 광경화성 조성물은 광개시제를 더 포함할 수 있다. 상기 광개시제는, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥시드 [Irgacure 819], 아실포스핀 옥시드 [Irgacure 2100], 벤조페논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]2-모폴린프로판온-1, 디페닐케톤벤질디메틸케탈, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-온, 4-히드록시시클로페닐케톤, 디메톡시-2-페닐아테토펜, 안트라퀴논, 플루오렌, 트리페닐아민, 카바졸, 3-메틸아세토펜, 4-크놀로아세토펜, 4,4-디메톡시아세토펜, 4,4-디아미노벤조페논 및 1-히드록시시클로헥실페닐케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥시드 [Irgacure 819]와 아실포스핀 옥시드 혼합물 [Irgacure 2100]은 370 nm에 감응하는 것일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 광경화성 조성물은 장파(365 nm) 및 단파(254 nm)의 UV에서 감응하는 물질을 포함하고 있어 경화 소재 자체가 광학 특성을 지닌다.
- [0051] 본 발명의 다른 측면에 따른 미세 구조체의 제조방법은, 상이한 자외선 파장에 각각 반응하는 2 종 이상의 광경화 물질 및 용매를 포함하는 광경화성 조성물에 제1 자외선을 조사하는 단계; 및 상기 제1 자외선이 조사된 상기 광경화성 조성물에 제2 자외선을 조사하는 단계;를 포함한다.
- [0052] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 자외선의 파장은 365 nm의 자외선 파장을 포함하고, 상기 제2 자외선의 파장에

254 nm의 자외선 파장을 포함하는 것일 수 있다.

- [0053] 일 실시형태에 있어서, 상기 광경화 물질은 365 nm 자외선 조사 후, 254 nm 자외선 조사시 적색 또는 오렌지색 발광 효과가 나타나는 것일 수 있다.
- [0054] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 자외선의 파장의 조사 시간이 길어질수록 미세 구조체의 아크릴레이트기가 가교결합(cross-linking)되어 미세 구조체의 모서리 부분이 더욱 샤프한 구조체가 제조되는 것일 수 있다.
- [0055] 일 실시형태에 있어서, 상기 광경화 물질은 다이아세틸렌기(diacetylene group)를 포함하는 화합물 및 아크릴레이트기(acrylate group)를 포함하는 화합물을 포함하고, 상기 다이아세틸렌은, 상기 제1 자외선 조사에 의해 액체 상태를 고체 상태로 형성하고, 제2 자외선 조사에 의해 광중합(photopolymerization)되어 폴리다이아세틸렌을 형성하는 것일 수 있다.
- [0056] 일반적으로 다이아세틸렌을 자기조립(self-assembly)하고 254 nm 광중합을 하여 폴리다이아세틸렌(polydiacetylene)을 만든다. 폴리다이아세틸렌(polydiacetylene)은 광중합시 색상은 푸른색이 나오고 자극을 받으면 붉은색으로 변하면 이 상태에서 붉은색 형광도 나온다. 일반적으로 푸른색에서 붉은색으로 변하면 다시 돌아오지 않는다고 알려져 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 다이아세틸렌은 자기조립이 필요없고 365 nm 빛으로 광경화를 통해 액체 상태의 다이아세틸렌 레진을 고체 상태로 만들 수 있다. 이때 내부에서는 어느 정도 정렬된 다이아세틸렌 기능기가 존재하게 되고 내부에 존재하는 다이아세틸렌들을 254 nm 빛으로 광중합한다. 이는, 일반적인 폴리다이아세틸렌 제조 방법과는 다른 메커니즘이다.
- [0058] 일 실시형태에 있어서, 상기 광중합에 의해 구조체 내부에 공액 사슬이 형성되는 것일 수 있다.
- [0059] 일 실시형태에 있어서, 상기 공액 사슬의 뒤틀림은 구조체의 팽창(expand) 및 수축(shrink)에 의하여 발생하는 것일 수 있다.
- [0060] 일 실시형태에 있어서, 상기 광경화 물질에서 다이아세틸렌기는, 254 nm 자외선 파장 조사 시 켄주게이션(conjugation)이 형성되는 것일 수 있다. 켄주게이션된 유기겔(conjugated organogel)이 용매에 따라 가역적으로 매우 빠르게 수축과 팽창을 할 수 있다. 이 현상은 고분자의 고유의 성질로서, 본 발명에서는 이 때 발생된 팽창 및 수축의 기계적 자극을 공액 사슬 뒤틀림에 이용한 것일 수 있다. 빠른 수축과 팽창이 가역적이기 때문에 공액 사슬의 뒤틀림도 빠르게 가역적으로 일어날 수 있다. 따라서, 제조된 미세 구조체는 가역적으로 형광 발현을 매우 빠르게 구현할 수 있다.
- [0061] 일 실시형태에 있어서, 상기 미세 구조체의 수축 시 형광 발현이 팽창 시 형광 발현보다 강하게 일어나는 것일 수 있다.
- [0062] 일 실시형태에 있어서, 상기 용매는, 비양자성 용매(aprotic solvent), 양자성 용매(protic solvent) 또는 이 둘을 포함하고, 상기 용매에 따라 상기 미세 구조체의 팽창 및 수축이 가역적으로 변하는 것일 수 있다.
- [0063] 일 실시형태에 있어서, 상기 미세 구조체의 수축에 의해 미세 구조체 내부의 공액 사슬이 뒤틀리고, 상기 미세 구조체의 팽창에 의해 미세 구조체 내부의 공액 사슬이 재배치되는 것일 수 있다.
- [0064] 본 발명의 장파(365 nm) 및 단파(254 nm)의 UV 광원을 이용하여 제조된 DA-HD 기반의 미세 구조체는 외부 용매 환경에 감응하여 미세 구조체가 가역적으로 수축 및 팽창되는 것일 수 있다. 이러한 형광 발현은 외부 용매 교환에 따라 가역적으로 조절되는 것일 수 있다. 형광 발현이 가역적으로 일어나는 이유는 변형(수축)에 의하여 구조체 내부의 공액 주쇄들이 뒤틀리고, 다시 팽창 시 공액 주쇄들이 재배치기 때문이다.
- [0065] 일 실시형태에 있어서, 상기 미세 구조체의 수축 및 팽창에 의해 형광 세기가 변하는 구조체가 형성된 것일 수 있다. 이러한 특징은 소프트 로보틱스 분야의 적용이 기대되고, 특히 광경화하여 구조체를 제작하였을때 외부조건에 따라 움직이면서 가역적 발광현상을 가지는 소재로서 활용성이 매우 높다. 이러한 특징은 기존의 방법과 전혀 상이한 폴리다이아세틸렌의 제조과정이고 가역적으로 형광을 매우 빠르게 구현하는 효과를 나타낸다.
- [0066] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 자외선을 조사하는 단계는 DMD기반 Maskless 유동 리소그래피 방법을 이용하는 것일 수 있다.
- [0067] 일 실시형태에 있어서, DMD기반 Maskless 유동 리소그래피를 이용하여 원하는 크기와 모양의 구조체를 정밀하게 형성하는 것일 수 있다. 실시형태에 있어서, 상기 DMD 기반 Maskless 리소그래피는 미세 구조체의 광중합 반

응이 유체의 흐름이 멈춘 뒤에 일어나게 되어. 매우 높은 정밀도를 보이는 미세 구조체들을 빠른 시간에 대량으로 제조할 수 있다

[0068] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 DMD기반 Maskless 유동 리소그래피를 이용한 미세 구조체의 제조방법을 나타낸 모식도이다. 도 1의 (A)는 광경화 기능기인 아크릴레이트와 다이아세틸렌(hexadiyn)이 결합된 새로운 공액 기능 가교제(crosslinker) DA-HD(2,4-hexadiyn-1,6-diacrylate), 컨쥬게이션 개선제 1(conjugation enhancer 1)로서 HD-DP, 컨쥬게이션 개선제 2(conjugation enhancer 2)로서 HD-DM을 나타낸다. 도 1의 (B)는 365 nm UV 광 조사 없는 가교결합되지 않은 DA-HD 모노머이고, 도 1의 (C)는 DMD 기반 자동화된 Maskless 리소그래피를 통해 PDMS 미세 유체 채널 장치에서, 다이아세틸렌 수지인 DA-HD 모노머, 컨쥬게이션 개선제 HD-DP 및 광개시제의 혼합물을 가교 결합시킨 것을 나타낸다. 도 1의 (D)는 254 nm UV 조사 하에서 가교결합된 다이아세틸렌 유기겔(organogel) 미세 구조체의 광증합을 나타낸다. 도 1의 (E)는 비양자성 용매 흐름 하에서 배열된 p-오비탈로 팽창(Expand)된 폴리디메틸아세틸렌(PDA)의 미세 구조체를 나타낸다. 도 1의 (F)는 양자성 용매의 흐름 하에서 뒤틀린 p-오비탈로 수축(Shrink)된 폴리디메틸아세틸렌의 미세 구조체의 가역적 형광 발현(Fluorescence expression)을 나타낸다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 미세 구조체의 제조방법에 의하여, 미세 구조체를 정밀하고 효과적으로 패턴화하여 대량 생산할 수 있다.

[0070] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 미세 구조체는, 상기 미세 구조체의 제조방법에 의해 제조된다.

[0071] 본 발명의 일 실시예에 따른 미세 구조체는 외부 용매 조건에 따라 가역적 형광을 발현할 수 있다. 이러한 미세 구조체는 소프트 로보틱스, 배터리, 나노 멤브레인 및 다수의 신축성 소재 등에 응용할 수 있다.

[0072] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0074] 아크릴로일 클로라이드와 2,4-헥사딘-1,6-디올(2,4-hexadiyn-1,6-diol) 두 분자를 반응시켜 새로운 2,4-헥사딘-1,6-디아크릴레이트(2,4-hexadiyn-1,6-diacrylate; DA-HD) 분자를 합성하였다.

[0075] DA-HD분자는 365 nm UV에 의해서 고체상으로 광경화가 일어나고, 254 nm UV에 의해서 공액사슬이 형성되는 방식으로 감응하였다.

[0076] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 DA-HD 기반 미세 구조체의 광학 이미지 및 주사전자현미경 사진이다. 도 2의 (a)는 365 nm 조사에 의해 가교결합된 다이아세틸렌 미세 구조체의 명시야 현미경(Bright field microscopy) 이미지이고, 도 2의 (b) 및 (c)는 다이아세틸렌 미세 구조체의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

[0077] 도 3은 본 발명의 공액 고분자 중 하나인 폴리다이아세틸렌(PDA)의 외부자극에 의한 공액 주쇄가 뒤틀리면서 형광이 발현되는 현상을 나타낸 이미지이다. 도 3의 (a)는 2,4-헥사딘-1,6-디아크릴레이트(2,4-hexadiyn-1,6-diacrylate; DA-HD) 미세 구조체의 명시야 현미경 이미지이다. 도 3의 (b) 및 (c)는 254 nm UV 조사 유무에 따른 구조체의 형광 변화정도를 나타낸 이미지이다. 도 3의 (b)에서 미세 구조체를 제조 후 254 nm UV를 조사하지 않았기 때문에 내부에 공액 주쇄가 형성되지않으며, 그에 따라 온도를 높여도, 형광 발현이 되지않는 것을 알 수 있다 (비교예). 도 3의 (c)에서는 미세 구조체 제조 후 254 nm UV를 조사하였기 때문에 내부에 공액 주쇄가 형성되었고, 온도를 높일 때, 공액 주쇄가 뒤틀리면서 형광이 발현되는 것을 알 수 있다.

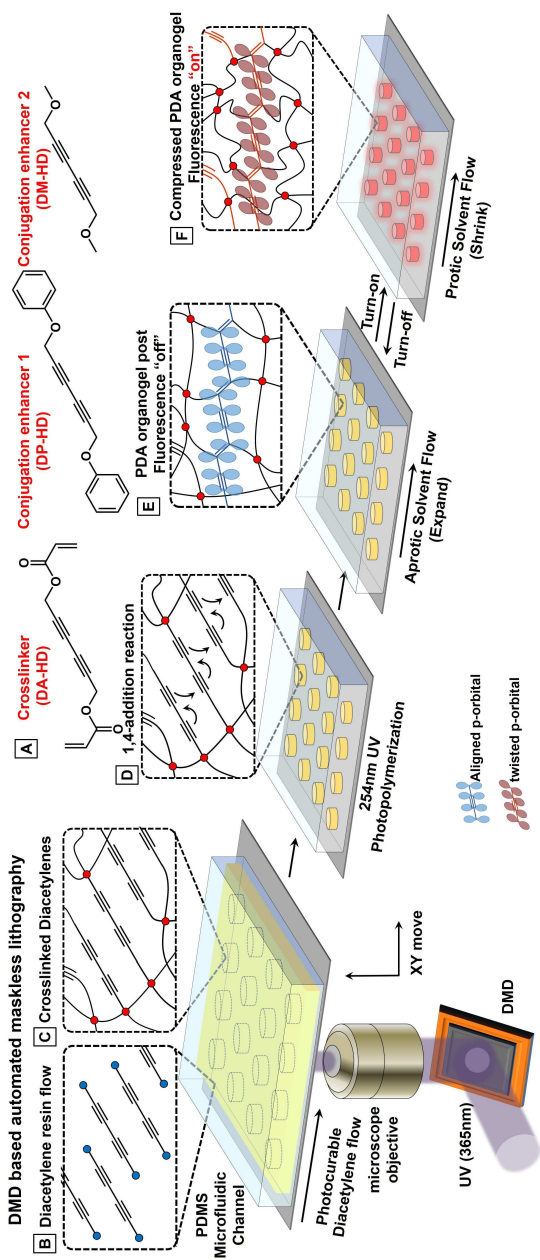
[0078] 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 DA-HD 기반 미세 구조체의 용매 종류에 따른 형광발현을 나타낸 이미지이다. 도 4를 참조하면, 254 nm 및 365 nm의 UV 광원을 이용하여 제작된 DA-HD 기반 미세 구조체는 외부 용매 환경에 감응하여 미세 구조체가 가역적으로 수축 및 팽창 되고, 수축 시 형광 발현이 강하게 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 형광 발현은 외부 용매 교환에 따라 가역적으로 조절된다. 형광 발현이 가역적으로 일어나는 이유는 변형(수축)에 의하여 구조체 내부의 공액 주쇄들이 뒤틀리고, 다시 팽창 시 공액 주쇄들이 재배치되기 때문인 것으로 확인되었다.

[0079] DA-HD 기반의 미세구조체의 형광 변화 원인은 용매와 공액주쇄의 직접적인 반응이 아닌 i) 용매와 미세 구조체 간의 상호작용에 의한 구조체의 변형 ii) 미세 구조체의 변형에 따른 공액 주쇄의 뒤틀림 때문이다. 이를 확인하기 위하여, DA-HD와 알킬 사슬 길이(Alkyl chain length)가 같은 경화 소재인 HDDA(1,6-hexanediol diacrylate)를 함께 이용하여 구조체를 제조하였다.

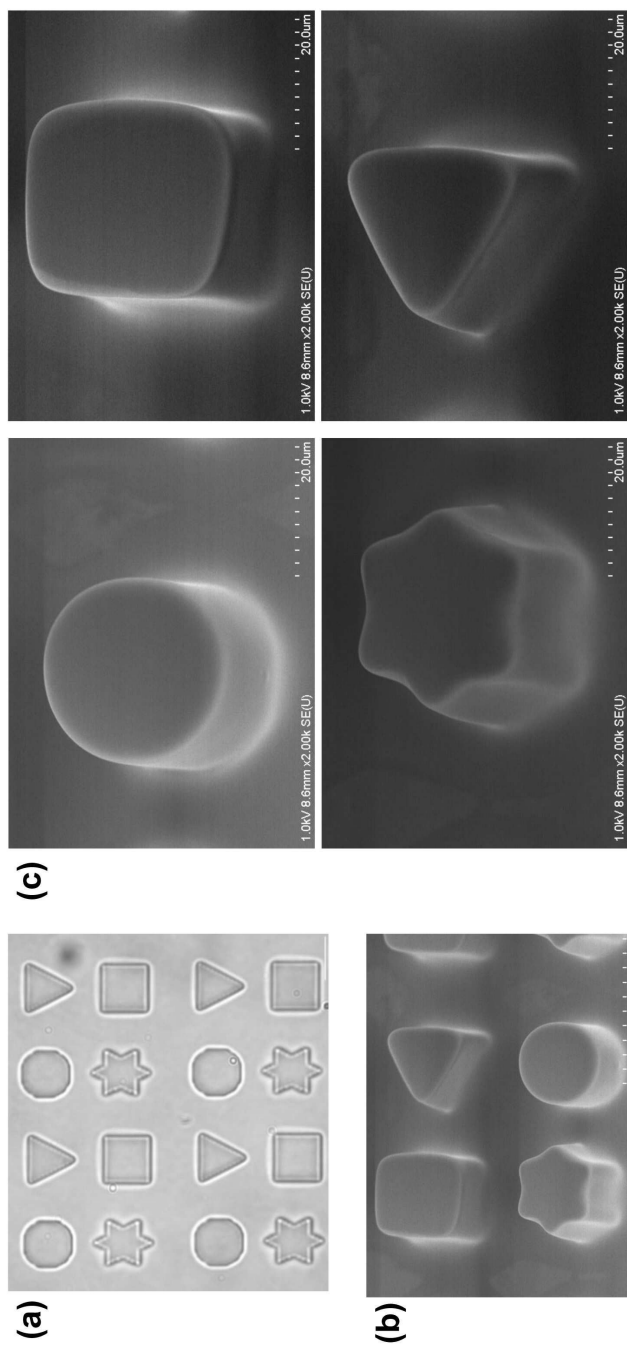
- [0080] 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 DA-HD 기반 미세 구조체의 (a) 용매 종류에 따른 형광발현을 나타낸 이미지, (b) HDDA 가교제의 화학 구조식, (c) DA-HD 가교제에 따른 형광 강도 그래프 및 (d) HDDA의 경화밀도에 따른 형광 변화 정도 (메탄올/아세트니트릴) 그래프이다. 도 5를 참조하면, 상기 DA-HD 기반 미세 구조체 및 HDDA 미세 구조체들은 각각 다른 강직도(rigidity)를 지니므로 용매 교환 시 변형정도가 상이하며, 변형 정도에 의한 공액 주쇄의 뒤틀림을 확인할 수 있다.
- [0081] 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 DA-HD 기반 미세 구조체의 (a) 외부 용매에 노출되었을 때의 광학 이미지, (b) 유기젤의 형광 이미지, (c) 공초점 현미경을 이용한 형광 이미지, (d) 두 가지 분자를 합성하여 혼합 후 광경화를 통해 제조한 유기젤 이미지, (e) 용매에 따른 PDA 유기젤의 직경 및 형광 강도 비율에 대한 그래프, (f) 용매에 따른 수소 결합능 및 부피에 대한 그래프, (g) PDA 유기젤 미세 구조체에 대한 형광 전이 비율 그래프이다.
- [0082] DA-HD 유기젤 구조체와 외부 용매환경의 1) 친화도 2) 수소결합 정도에 의하여 변형 정도가 결정되고, 변형 정도에 따라 형광 변화 정도가 달라진다.
- [0083] 도 6의 (a)를 참조하면, 유기젤의 각각 외부 용매에 노출되었을 때의 광학 이미지이다. 비양자성 용매에서 팽창된 상태를 유지하며, PEG 200, 메탄올, 물로 갈수록 더욱 변형(수축)되는 것을 알 수 있다.
- [0084] 도 6의 (b)를 참조하면, 유기젤의 형광 이미지를 확인할 수 있다.
- [0085] 도 6의 (c)를 참조하면, 공초점 현미경을 이용하여 형광 이미지를 측정한 후, 유기젤을 재구성한 이미지를 확인할 수 있다. 각각 용매 환경에 따른 유기젤의 부피 변화를 확인할 수 있음. DA-HD 분자 이외에, 공액 효율 증가 목적으로 두가지 분자를 합성하여 혼합 후 유기젤을 제조하였다.
- [0086] 도 6의 (d)를 참조하면, HD-DM 분자의 도입을 통하여 공액 효율을 높여, 용매 교환에 의한 변형 시, 유기젤의 형광이 더욱 증가하는 것을 알 수 있다. HD-DM 분자는 다이아세틸렌 작용기는 가지고 있지만 아크릴레이트 기를 가지고 있지 않으며, 대신에 메톡시 기를 말단부에 가지고 있다. 이러한 분자특성에 기반하여 DA-HD와 함께 공액 주쇄를 형성 함으로써 변형에 따른 형광변화를 극대화할 수 있다.
- [0087] 도 6의 (e)를 참조하면, 용매에 따른 PDA 유기젤의 직경이 PEG 200, 메탄올, 물로 갈수록 작아지는 것을 알 수 있고, 형광 강도 비율은 커지는 것을 알 수 있다.
- [0088] 도 6의 (f)를 참조하면, 용매에 따른 수소 결합능은 PEG 200, 메탄올, 물로 갈수록 커지고 부피는 작아지는 것을 알 수 있다.
- [0089] 도 6의 (g)를 참조하면, PDA 유기젤 미세 구조체에 대한 형광 전이 비율은 오직 가교제만 있을 때 형광강도 (물/아세트니트릴)가 가장 낮고, enhancer 1가 있을 때 가장 높은 것을 확인할 수 있다.
- [0090] 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.

도면

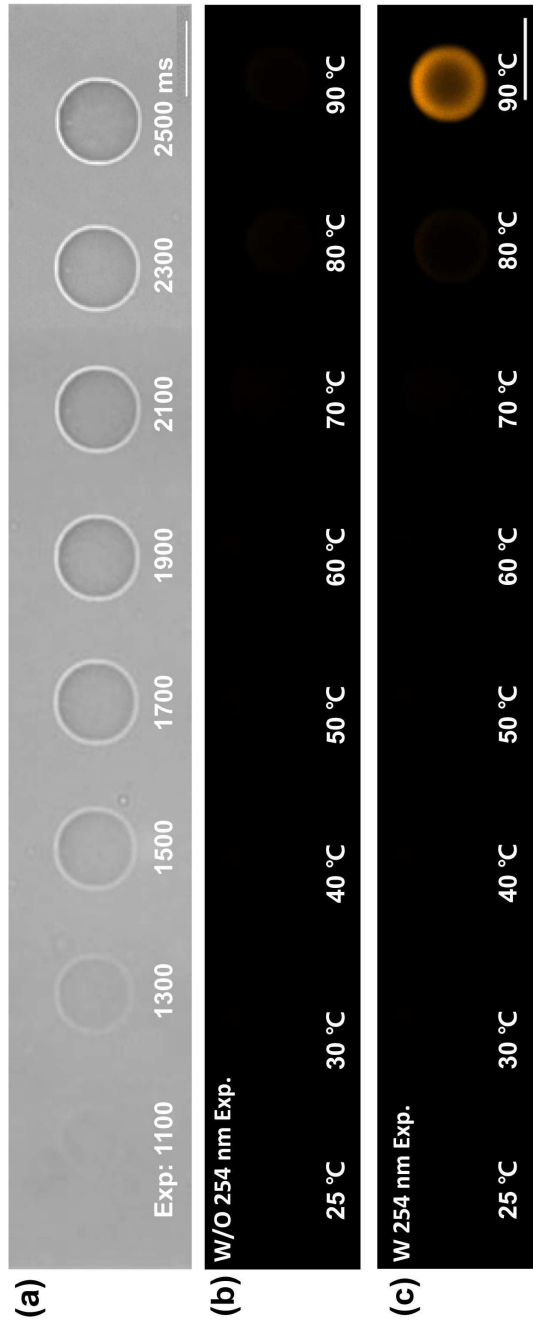
도면1



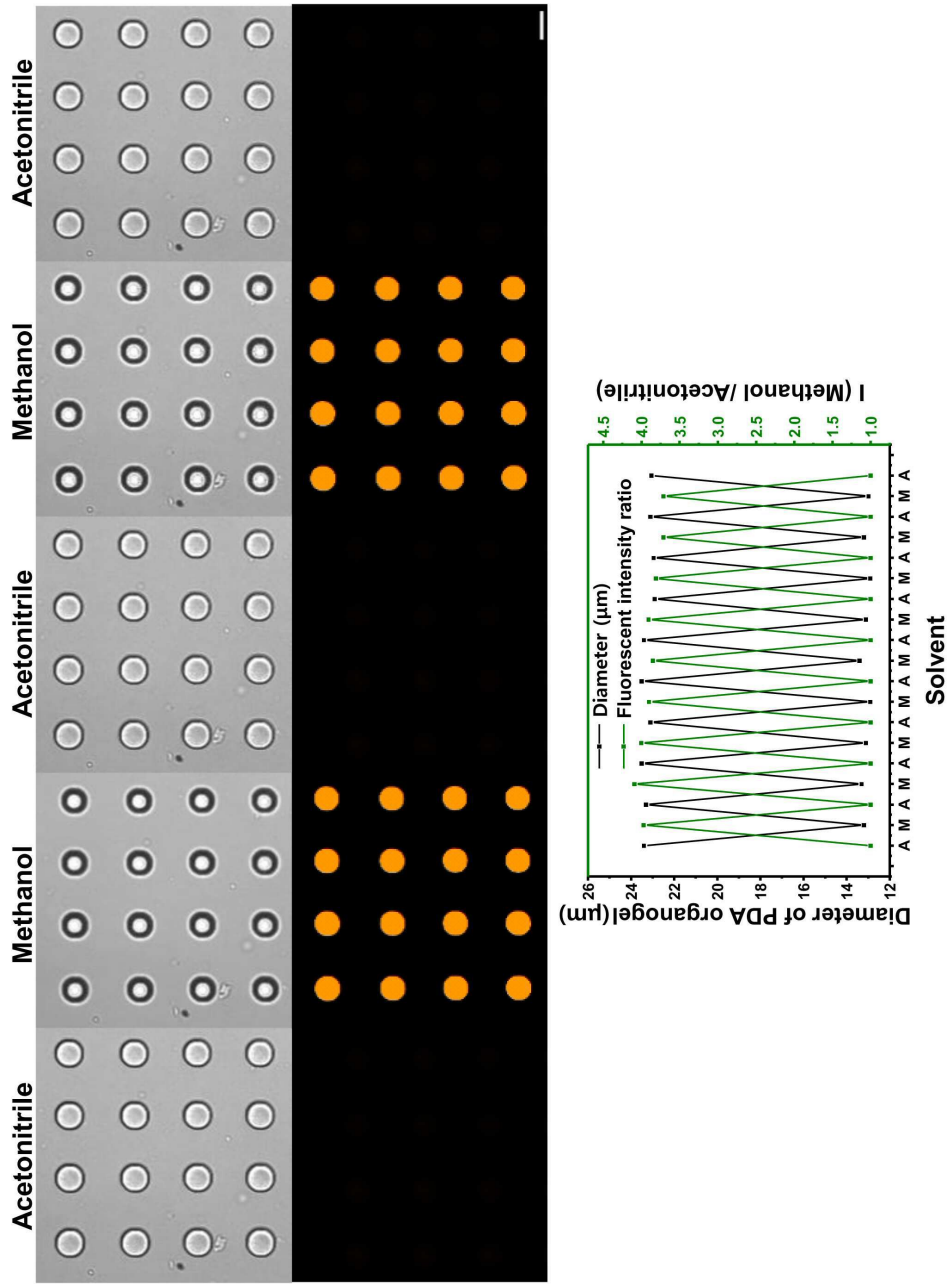
도면2



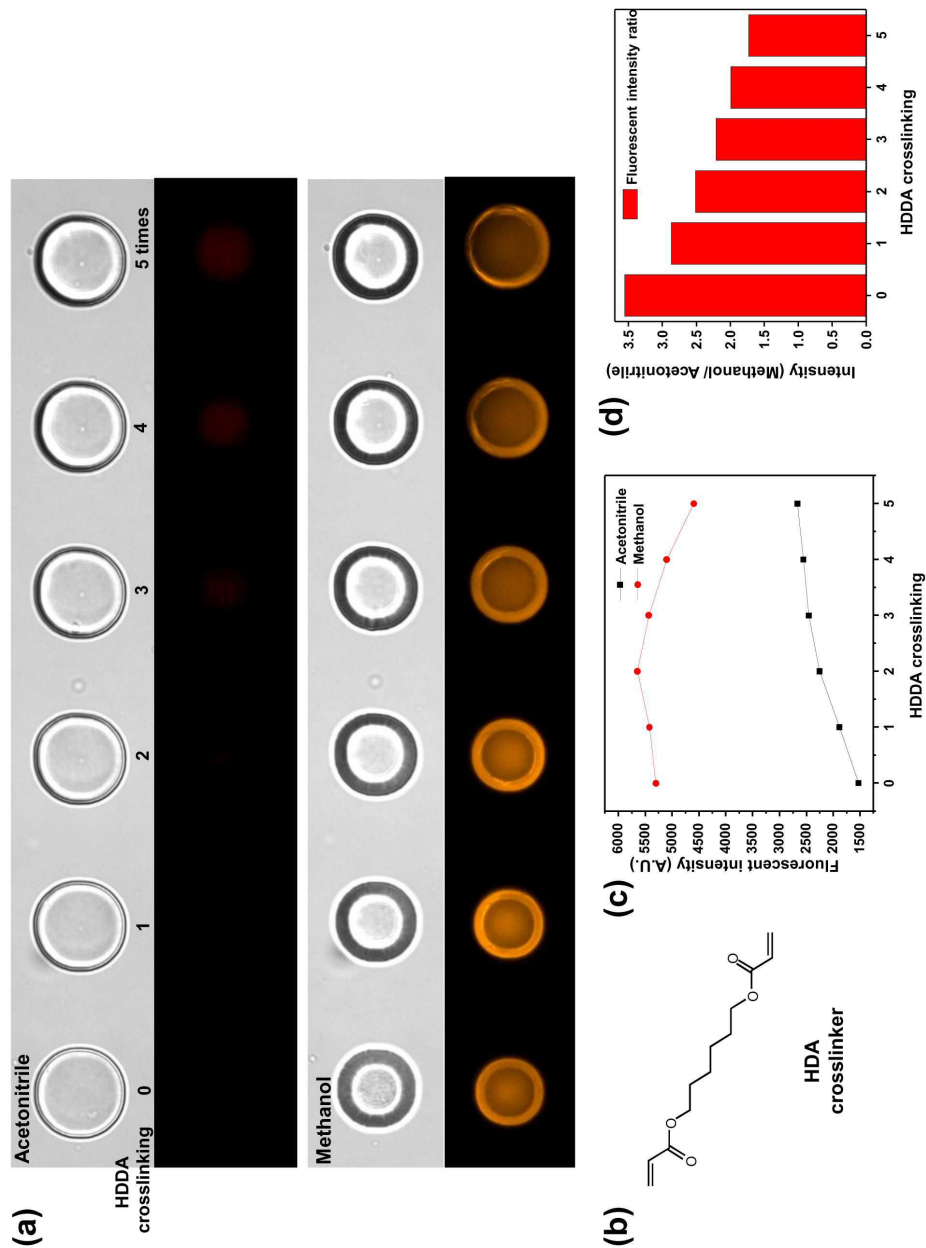
도면3



도면4



도면5



도면6

