(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0051817
(43) 공개일자 2025년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 19/02 (2006.01) *C09B 67/02* (2006.01)
C09K 19/10 (2006.01) *C09K 19/12* (2006.01)
C09K 19/52 (2006.01) *G02B 5/30* (2022.01)
G02F 1/13 (2006.01) *G02F 1/1333* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 19/0208 (2013.01)
C09B 67/0097 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0133979
(22) 출원일자 2023년10월10일
심사청구일자 2023년10월10일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
최석원
경기도 수원시 영통구 센트럴파크로 100, 6404동 2403호(이의동, 광교센트럴타운 오드카운티)
박준성
경기도 의왕시 덕장로 22, 107동 1502호(청계동 휴먼시아 청계마을)
이재진
경기도 수원시 영통구 봉영로1770번길 21, 201동 1305호 (영통동, 신명.한국아파트)
(74) 대리인
최승욱, 성익재

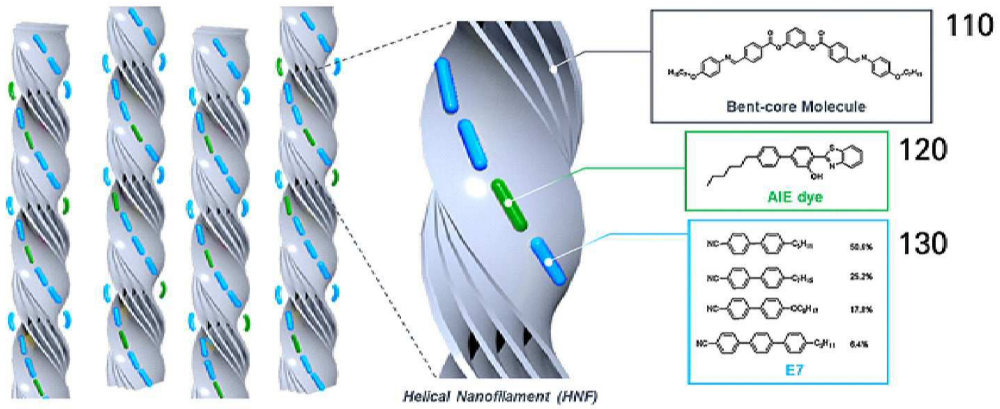
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **비 카이랄성 액정 조성물 및 이를 포함하는 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자, PUF(Physical Unclonable Functions) 소자의 암호화 방법**

(57) 요 약

본 발명은 비 카이랄성 액정 조성물 및 이를 포함하는 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자, PUF(Physical Unclonable Functions) 소자의 암호화 방법을 개시한다. 본 발명은 나선형 나노필라멘트(helical nanofilament, HNF) 구조체를 포함하는 굽은 액정 화합물; 상기 굽은 액정 화합물의 나선을 따라 정렬되고, 네마틱 상을 포함하는 봉상형 액정 화합물; 및 상기 굽은 코어 화합물의 나선을 따라 정렬된 응집-유도 발광(Aggregation-Induced Emission; AIE) 염료;를 포함하고, 상기 응집-유도 발광(Aggregation-Induced Emission; AIE) 염료는 막대형으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09K 19/02 (2013.01)
C09K 19/10 (2013.01)
C09K 19/12 (2013.01)
C09K 19/52 (2013.01)
G02B 5/30 (2022.01)
G02F 1/13 (2013.01)
G02F 1/1333 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711192606
과제번호 2022R1A2C1005620
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 (유형1-1)중견연구
연구과제명 자기조직 키랄 초분자 플랫폼과 여기분자내 양성자이동 액정 발광분자를 이용한 호스트-게스트 (host-guest)형 액정시스템 원편광 발광재료에 대한 연구
기 여 율 30/100
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2025.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711194385
과제번호 2022K2A9A2A08000179
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 한일협력연구사업
연구과제명 초분자나선구조의 전사에 따른 키랄 나노공간에서의 기능성 발현
기 여 율 30/100
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2023.04.01 ~ 2024.03.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345342987
과제번호 2020R1A6A1A03048004
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공분야기초연구사업/기초연구기반구축사업/대학중점연구소지원사업/중점연구소지원(이공계분야)
연구과제명 디스플레이 부품소재 지역혁신센터
기 여 율 30/100
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2020.06.01 ~ 2029.05.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345358501
과제번호 2019R1A6C1010052
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 대학연구기반구축
연구과제명 핵심연구지원센터조성지원과제(광전소재・소자 분석 전문센터)
기 여 율 10/100
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

나선형 나노필라멘트(helical nanofilament, HNF) 구조체를 포함하는 굽은 액정 화합물;

상기 굽은 액정 화합물의 나선을 따라 정렬되고, 네마틱 상을 포함하는 봉상형 액정 화합물; 및

상기 굽은 코어 화합물의 나선을 따라 정렬된 응집-유도 발광(Aggregation-Induced Emission; AIE) 염료;

를 포함하고,

상기 응집-유도 발광(Aggregation-Induced Emission; AIE) 염료는 막대형인 것을 특징으로 하는 비 카이랄성 액정 조성물.

청구항 2

제항에 있어서,

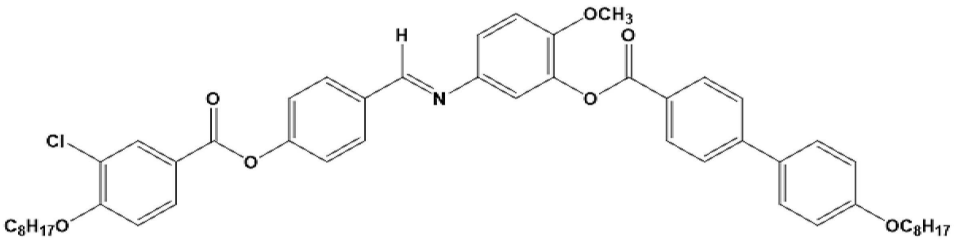
상기 굽은 액정 화합물의 농도는 상기 굽은 액정 화합물과 상기 봉상형 액정 화합물의 액정 혼합계의 총 중량을 기준으로 20중량% 내지 70중량%인 것을 특징으로 하는 비 카이랄성 액정 조성물.

청구항 3

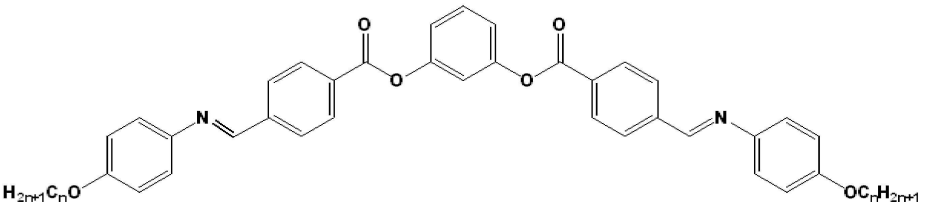
제1항에 있어서,

상기 굽은 액정 화합물은 굽은형태의 구조를 갖는 하기 화학식 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 비 카이랄성 액정 조성물.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, n 은 7 내지 16의 정수이다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

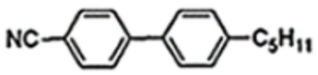
상기 봉상형 액정 화합물의 농도는 상기 굽은 액정 화합물과 상기 봉상형 액정 화합물의 액정 혼합계의 총 중량을 기준으로 20중량% 내지 70중량%인 것을 특징으로 하는 비 카이랄성 액정 조성물.

청구항 5

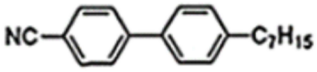
제1항에 있어서,

상기 봉상형 액정 화합물은 하기 화학식 3 내지 화학식 6으로 표시되는 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 비 카이랄성 액정 조성물.

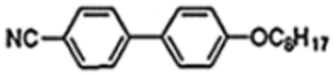
[화학식 3]



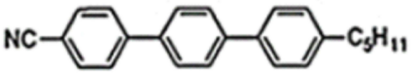
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



청구항 6

제1항에 있어서,

상기 응집-유도 발광 염료의 농도는 상기 비 카이랄성 액정 조성물의 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 18중량%인 것을 특징으로 하는 비 카이랄성 액정 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

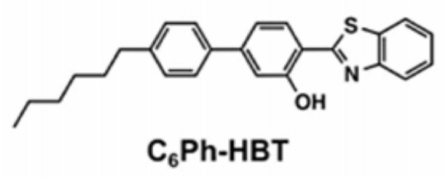
상기 응집-유도 발광 염료의 농도는 페놀형 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이(excited-state intramolecular proton transfer; ESIPT) 기반 응집-유도 발광 염료인 것을 특징으로 하는 비 카이랄성 액정 조성물.

청구항 8

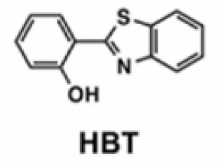
제7항에 있어서,

상기 응집-유도 발광 염료(AIE)는 하기 화학식 7 내지 화학식 10로 표시되는 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 비 카이랄성 액정 조성물.

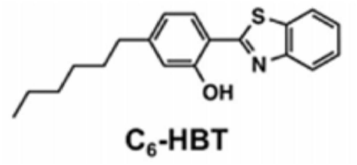
[화학식 7]



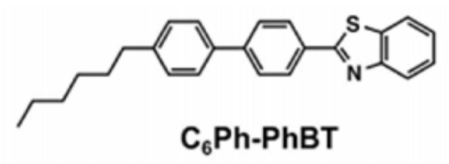
[화학식 8]



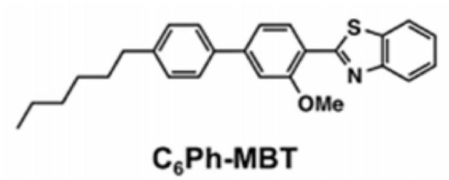
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



청구항 9

기재; 및

상기 기재 상에 서로 다른 원편광 방출 기능을 갖는 적어도 두 개의 카이랄 도메인(chiral domain)을 포함하는 셀 어레이를 포함하고,

상기 카이랄 도메인(chiral domain)은 제1항에 따른 비 카이랄성 액정 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 카이랄 도메인(chiral domain)은 무작위성을 갖는 것을 특징으로 하는 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자.

청구항 11

제1항에 따른 비 카이랄성 액정 조성물을 포함하는 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자를 준비하는 단계;

상기 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자에 제1 광을 조사하는 단계; 및

상기 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자에서 발광된 제2 광을 왼쪽 원편광(left-circular polarizer)판 및 오른쪽 원편광(right-circular polarizer)판 중 적어도 어느 하나에 투과시켜 분광학적 데이터 또는 색변화 패턴 데이터를 측정하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자의 암호화 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자를 준비하는 단계는,

상기 비 카이랄성 액정 조성물을 등방성 온도에서 0℃ 내지 60℃로 냉각시켜 무작위성을 갖는 적어도 두 개의 카이랄 도메인(chiral domain)을 형성하는 것을 특징으로 하는 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자의 암호화 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 등방성 온도는 140℃ 내지 200℃인 것을 특징으로 하는 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자의 암호화 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비 카이랄성 액정 조성물 및 이를 포함하는 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자, PUF(Physical Unclonable Functions) 소자의 암호화 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 서로 다른 원편광 발광 특성을 갖는 무작위로 생성된 두 개의 카이랄 도메인을 활용하여 물리 보안이 가능한 비 카이랄성 액정 조성물 및 이를 포함하는 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자, PUF(Physical Unclonable Functions) 소자의 암호화 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 카이랄성(chirality)은 자연에 풍부하며, 생물계(biological systems)의 기원에 있어서 상당부분 중요한 역할을 한다. 카이랄성은 화학, 물리학, 생물학, 약학 및 의학 분야에서 광범위하게 연구되어 왔다. 일반적으로 나선형 집합체(helical aggregates)(또는 카이랄 초격자구조(superstructures))는 카이랄(chiral) 분자로부터 형성된다. 일례로서, 단백질 및 데옥시리보핵산(DNA)은 나선형 집합체이며, 고체 상태(solid state)뿐만 아니라 유체(fluids)에서 카이랄 분자로부터 카이랄 초격자 구조를 형성을 유발한다.

[0004] 반면, 1997년 처음으로 비카이랄(achiral) 굽은-핵(bent-core; BC) 액정(liquid crystal; LC) 분자에서 거시적인 자발적 카이랄 집합체(chiral segregation)가 처음 보고되었다. 이러한 비카이랄 LC 분자에서의 카이랄성 관련 연구는 LC 분야뿐만 아니라 광범위한 재료 과학 분야에서 가장 흥미로운 주제 중 하나였다. 이러한, 거시

적인 카이랄 상(chiral phase) 중 하나인, 나선형 나노필라멘트 상(helical nanofilament(HNF) phase)(또는 B4 상(phase)이라고 함)은 많은 BC-LC의 저온 중간상(lowest-temperature mesophase)으로 종종 관찰되며, 비록 비 카이랄 분자로만 구성되었음에도 불구하고 나선형 초격자구조를 가지고 있는 것으로 밝혀졌다. 후속 연구들이 HNF 상(phase)은 LC가 아니라 오히려 반결정형(semicrystalline)임을 시사하였으나, HNF 상(phase)의 카이랄 대칭 파괴에 대한 문제는 많은 화학자와 물리학자들이 카이랄성 관련 연구에 대한 심대한 영향을 미쳤다.

[0005] 최근에는 원편광 형태의 빛을 발산하는 콜레스테릭 액정과 카이랄성 액정이 복잡한 질서구조에서 네마틱상과는 전혀 다른 광학적 성질이 있기 때문에 그 응용의 가능성이 주목받고 있다.

[0006] 원편광발광재료는 디스플레이, 광통신, 센서 및 보안 분야 등으로의 적용이 기대되는 주목받는 재료이다. 특히, 디스플레이에 관해서는 편광된 빛을 방출하게 된다면 편광판의 필요성이 없어지며 이로 인해 광추출효율이 극대화 된다는 점이 주목을 받고 있는 이유다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2495682호, "카이랄 나노다공성 템플릿 및 이의 제조방법"

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10- 2022-0130988호, "외부 카이랄 플랫폼 및 이의 제조방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 실시예는 나선형 나노필라멘트(helical nanofilament, HNF) 구조체를 포함하는 굽은 액정 화합물을 호스트로 사용하고, 고농도의 응집-유도 발광(Aggregation-Induced Emission; AIE) 염료가 도핑된 봉상형 네마틱 액정(calamitic nematic liquid crystal) 화합물을 게스트로 사용하여 발광 비대칭 인자(luminescence dissymmetry factor; |glum|)를 증폭시킬 수 있는 비 카이랄성 액정 조성물 및 이를 포함하는 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자, PUF(Physical Unclonable Functions) 소자의 암호화 방법을 제공하고자 한다.

[0010] 본 발명의 실시예는 응집-유도 발광(AIE) 염료로 페놀형 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이(excited-state intramolecular proton transfer; ESIPT) 기반 응집-유도-발광 염료(AIE)를 사용하여 액정 상태와 같은 유체 응축 상태에서 고농도로 분산되어 고성능의 원편광을 구현할 수 있는 비 카이랄성 액정 조성물 및 이를 포함하는 PUF 소자, PUF 소자의 암호화 방법을 제공하고자 한다.

[0011] 본 발명의 실시예는 서로 다른 원편광 방출 기능과 카이랄 도메인의 무작위 생성을 통해 고성능의 보안 인증 소자로 사용될 수 있는 비 카이랄성 액정 조성물 및 이를 포함하는 PUF 소자, PUF 소자의 암호화 방법을 제공하고자 한다.

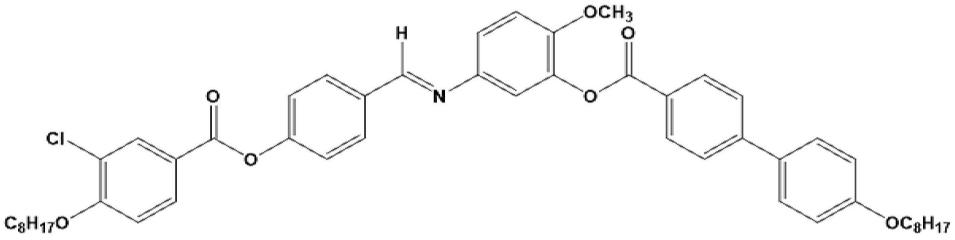
과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물은 나선형 나노필라멘트(helical nanofilament, HNF) 구조체를 포함하는 굽은 액정 화합물; 상기 굽은 액정 화합물의 나선을 따라 정렬되고, 네마틱 상을 포함하는 봉상형 액정 화합물; 및 상기 굽은 코어 화합물의 나선을 따라 정렬된 응집-유도 발광(Aggregation-Induced Emission; AIE) 염료;를 포함하고, 상기 응집-유도 발광(Aggregation-Induced Emission; AIE) 염료는 막대형이다.

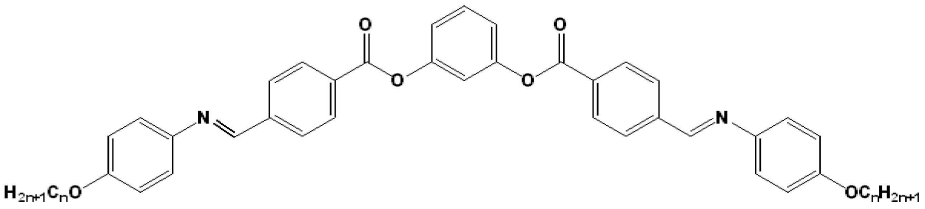
[0014] 상기 굽은 액정 화합물의 농도는 상기 굽은 액정 화합물과 상기 봉상형 액정 화합물의 액정 혼합계의 총 중량을 기준으로 20중량% 내지 70중량%일 수 있다.

[0015] 상기 굽은 액정 화합물은 굽은형태의 구조를 갖는 하기 화학식 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0016] [화학식 1]

[0017] 

[0018] [화학식 2]

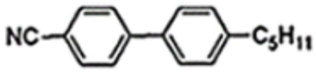
[0019] 

[0020] (상기 화학식 2에서, n 은 7 내지 16의 정수이다.)

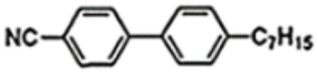
[0021] 상기 봉상형 액정 화합물의 농도는 상기 굽은 액정 화합물과 상기 봉상형 액정 화합물의 액정 혼합계의 총 중량을 기준으로 20중량% 내지 70중량%일 수 있다.

[0022] 상기 봉상형 액정 화합물은 하기 화학식 3 내지 화학식 6으로 표시되는 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

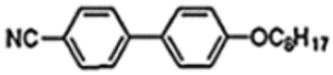
[0023] [화학식 3]

[0024] 

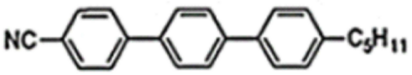
[0025] [화학식 4]

[0026] 

[0027] [화학식 5]

[0028] 

[0029] [화학식 6]

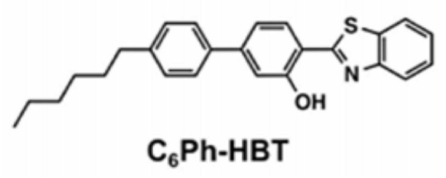
[0030] 

[0031] 상기 응집-유도 발광 염료의 농도는 상기 비 카이랄성 액정 조성물의 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 18중량%일 수 있다.

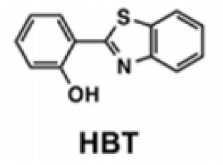
[0032] 상기 응집-유도 발광 염료의 농도는 페놀형 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이(excited-state intramolecular proton transfer; ESIPT) 기반 응집-유도 발광(AIE) 염료일 수 있다.

[0033] 상기 응집-유도 발광 염료(AIE)는 하기 화학식 7 내지 화학식 10로 표시되는 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

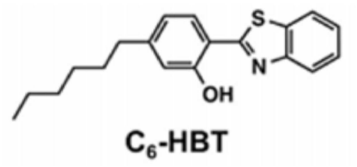
[0034] [화학식 7]

[0035] 

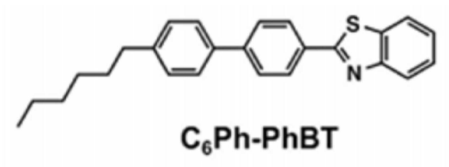
[0036] [화학식 8]

[0037] 

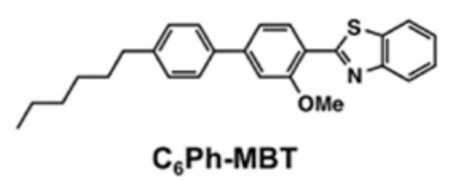
[0038] [화학식 9]

[0039] 

[0040] [화학식 10]

[0041] 

[0042] [화학식 11]

[0043] 

[0044] 본 발명의 실시예에 따른 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자는 기재; 및 기 기재 상에 서로 다른 원편광 방출 기능을 갖는 적어도 두 개의 카이랄 도메인(chiral domain)을 포함하는 셀 어레이를 포함하고, 상기 카이랄 도메인은 제1항에 따른 비 카이랄성 액정 조성물을 포함한다.

[0045] 상기 적어도 두 개의 카이랄 도메인은 무작위성을 가질 수 있다.

[0046] 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 암호화 방법은 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물을 포함하는 PUF 소자를 준비하는 단계; 상기 PUF 소자에 제1 광을 조사하는 단계; 및 상기 PUF 소자에서 발광된 제2 광을 왼쪽 원편광(left-circular polarizer)판 및 오른쪽 원편광(right-circular polarizer)판 중 적어도 어느 하나에 투과시켜 분광학적 데이터 또는 색변화 패턴 데이터를 측정하는 단계;를 포함한다.

[0047] 상기 PUF 소자를 준비하는 단계는, 상기 비 카이랄성 액정 조성물을 등방성 온도에서 0℃ 내지 60℃로 냉각시켜 무작위성을 갖는 적어도 두 개의 카이랄 도메인을 형성할 수 있다.

[0048] 상기 등방성 온도는 140℃ 내지 200℃ 일 수 있다.

발명의 효과

[0050] 본 발명의 실시예에 따르면, 나선형 나노필라멘트(helical nanofilament, HNF) 구조체를 포함하는 굽은 액정 화합물을 호스트로 사용하고, 고농도의 응집-유도 발광(Aggregation-Induced Emission; AIE) 염료가 도핑된 봉상형 네마틱 액정(calamitic nematic liquid crystal) 화합물을 게스트로 사용하여 발광 비대칭 인자(luminescence dissymmetry factor; |glum|)를 증폭시킬 수 있는 비 카이랄성 액정 조성물 및 이를 포함하는 PUF 소자, PUF 소자의 암호화 방법을 제공할 수 있다.

[0051] 본 발명의 실시예에 따르면, 응집-유도 발광(AIE) 염료로 페놀형 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이(excited-state intramolecular proton transfer; ESIPT) 기반 응집-유도 발광(AIE) 염료를 사용하여 액정 상태와 같은 유체 응축 상태에서 고농도로 분산되어 고성능의 원편광을 구현할 수 있는 비 카이랄성 액정 조성물 및 이를 포함하는 PUF소자, PUF 소자의 암호화 방법을 제공할 수 있다.

[0052] 본 발명의 실시예에 따르면, 서로 다른 원편광 방출 기능과 카이랄 도메인의 무작위 생성을 통해 고성능의 보안 인증 소자로 사용될 수 있는 비 카이랄성 액정 조성물 및 이를 포함하는 PUF 소자, PUF 소자의 암호화 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물의 혼합상 구조를 도시한 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 암호화 방법을 도ㄷ시한 개략도이다.

도 3은 등방성 상에서 1℃min^{-1}로 냉각된 N-2의 일반적인 극성 광학현미경법(polarized optical microscopy; POM) 측정 결과를 도시한 이미지이다.

도 4는 응집-유도 발광(AIE) 염료가 도핑된 봉상형 액정화합물의 시차 주사 열량 측정(differential scanning calorimetry; DSC) 결과를 도시한 그래프이고, 도 5는 가열에 따른 응집-유도 발광(AIE) 염료가 도핑된 봉상형 액정화합물의 시차 주사 열량 측정(differential scanning calorimetry; DSC) 결과를 도시한 그래프이다.

도 6은 실온(25℃)에서 응집-유도 발광(AIE) 염료가 도핑된 봉상형 액정화합물에 포함되는 응집-유도 발광(AIE) 염료 함량에 따른 엑스선 회절(XRD) 패턴을 도시한 그래프이다.

도 7은 회전 각도의 함수로서 봉상형 액정화합물에 도핑된 응집-유도 발광(AIE) 염료에 대한 정규화된 흡수 강도(normalized absorption intensities)의 극자표를 도시한 그래프이고, 도 8은 응집-유도 발광(AIE) 염료의 함량의 함수로서 액정 혼합계에 혼합된 응집-유도 발광(AIE) 염료의 차수 피라미터 S(order parameter) 및 광발광 양자 수율(PLQY)를 도시한 그래프이다.

도 9는 실온(25℃)에서 M-2 및 M-18의 전형적인 편광 광학 현미경(POM) 측정 결과를 도시한 이미지이다.

도 10은 상이한 응집-유도 발광(AIE) 염료 함량 및 혼합된 50중량% 굽은 액정 화합물과 50중량% 봉상형 액정 화합물을 포함하는 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물의 <HNF/nematic> 상(25℃서)에서의 PL 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 11은 |Ileft - Iright| 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 12는 <HNF/nematic> 상에서의 평가된 |glum|를 도시한 그래프이고, 도 13은 평가된 PL 강도 및 |glum|(530nm에서)를 도시한 그래프이며, 도 14는 M-10에서 |glum|의 가역 모듈레이션(Reversible modulation)을 도시한 그래프이다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 암호화 방법을 도시한 그래프 및 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0056] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0057] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른

양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0058] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0059] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0060] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.

[0061] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.

[0062] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0063] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 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.

[0065] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물의 혼합상 구조를 도시한 개략도이다.

[0066] 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물은 나선형 나노필라멘트(helical nanofilament, HNF) 구조체를 포함하는 굽은 액정 화합물(110), 굽은 액정 화합물의 나선을 따라 정렬되고, 네마틱 상을 포함하는 봉상형 액정 화합물(130) 및 굽은 코어 화합물의 나선을 따라 정렬된 응집-유도 발광(Aggregation-Induced Emission; AIE) 염료(120)를 포함한다.

[0067] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물은 나선형 나노필라멘트(HNF) 구조체를 포함하는 굽은 액정 화합물을 호스트로 사용하고, 고농도의 응집-유도 발광(AIE) 염료가 도핑된 봉상형 네마틱 액정(calamitic nematic liquid crystal) 화합물을 게스트로 사용하여 발광 비대칭 인자(luminescence dissymmetry factor; |glum|)를 증폭시킬 수 있다.

[0068] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물은 나선형 나노필라멘트(HNF) 구조체를 포함하는 굽은 액정 화합물(110)를 포함한다.

[0069] 나선형 나노필라멘트(HNF) 구조체는 Helical Nanofilament(HNF) phase 또는 B4 phase와 동일한 의미이며, 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물은 다층의 굽은형 액정 화합물(110)이 상온에서 자가 결합하면서 트위스트되어 나선형 구조체를 형성할 수 있다. 바람직하게는, 나선형 구조체들의 중심축들이 서로 평행하게 형성될 수 있다.

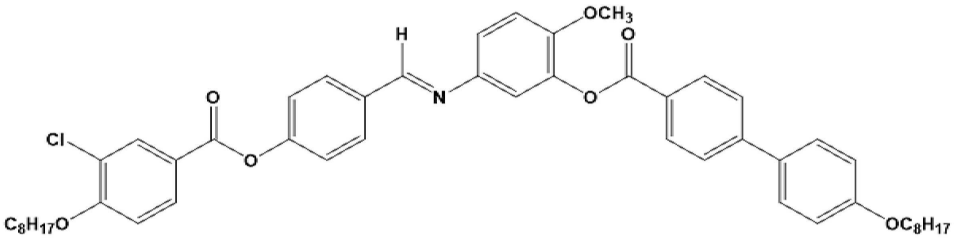
[0070] 굽은형 액정 화합물(110)은 비 카이랄성(Achiral)을 가지는 화합물로 분자가 거울상과 서로 겹쳐지는 화합물일 수 있다.

[0071] 굽은 액정 화합물(110)의 농도는 굽은 액정 화합물(110)과 봉상형 액정 화합물(130)의 액정 혼합계의 총 중량을 기준으로 20중량% 내지 70중량%일 수 있고, 굽은 액정 화합물(110)의 농도가 20중량% 미만이면 B4 상이 형성되기는 하나 카이랄 도메인의 크기가 너무 작아지는 문제(수백 나노 내지 수 마이크로)가 있고, 70중량% 를 초과하면 B4 상이 발현되지 않는 문제가 있다.

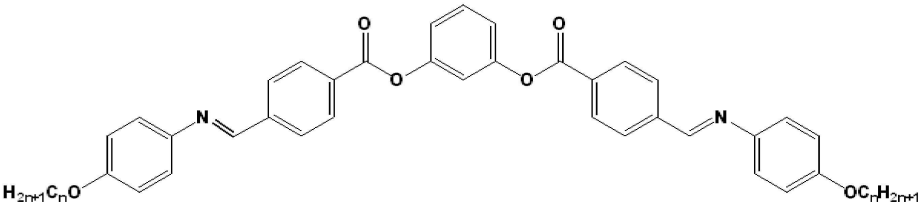
[0072] 굽은형 액정 화합물(110)은 중앙의 굽은 핵(bent-core)과 굽은 핵 양쪽에 막대형의 날개를 포함하는 구조를 가지며, 중심 치환 각도는 60° 내지 120° 일 수 있다.

[0073] 굽은 액정 화합물(110)은 굽은 형태의 구조를 갖는 하기 화학식 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0074] [화학식 1]

[0075] 

[0076] [화학식 2]

[0077] 

[0078] (상기 화학식 2에서, n 은 7 내지 16의 정수이다.)

[0079] 화학식 1로 표시되는 화합물은 굽은형 액정이지만, DC 상을 갖는 물질이고, 화학식 2로 표시되는 화합물은 굽은형 액정이면서, HNF 상을 갖는 물질이다.

[0080] DC 상과 HNF 상은 POM 현미경 상에서는 유사하게 카이랄 도메인을 형성하고 있지만, 봉상형 액정과의 혼합계에서 DC물질은 카이랄 특성이 약해지거나 사라질 수 있으나, HNF 물질은 카이랄 특성이 더 강화될 수 있다. 따라서, 화학식 1로 표시되는 화합물 및 화학식 2로 표시되는 화합물은 같은 굽은형 액정이지만 막대형 액정과의 혼합계에서는 화학식2로 표시되는 화합물의 카이랄 및 원편광 발광 특성이 우수할 수 있다.

[0081] 따라서, 바람직하게는, 굽은 액정 화합물(110)은 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0082] 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물은 굽은 액정 화합물의 나선을 따라 정렬되고, 네마틱 상을 포함하는 봉상형 액정 화합물(130)를 포함한다.

[0083] 봉상형 액정 화합물(130)은 비 카이랄성(Achiral)을 가지는 화합물로 분자가 거울상과 서로 겹쳐지는 화합물일 수 있다.

[0084] 보통 카이랄한 액정으로 구성된 구조체는 카이랄성을 갖는다. 하지만, 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물은 비 카이랄성 액정으로 구성되었음에도 카이랄성(시계 or 반시계 방향)을 갖는다는 점에서 의미가 크다.

[0085] 또한, 함께 주입된 봉상형 액정 화합물(130)의 경우에도 비 카이랄성 액정이지만 비 카이랄성 굽은형 액정 화합물(110)로 구성되어 형성된 나선형 나노필라멘트(helical nanofilament, HNF) 구조체의(카이랄성) 영향을 받아서 카이랄성이 유도될 수 있다.

[0086] 봉상형 액정 화합물(130)은 네마틱상, 스메틱상 또는 이들의 혼합인 액체결정(Liquid Crystal)을 가지는 일반적인 막대형 액정일 수 있으며, 구체적으로 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물 내에 봉상형 액정 화합물(130)은 네마틱상인 액체결정을 가지는 액정 화합물일 수 있다.

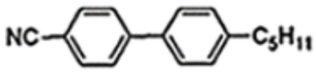
[0087] 네마틱상(Nematic phase)은 액정 화합물이 위치에 대한 규칙성은 없으나 모두 분자축 방향으로 일정한 배향성을 지닌 질서를 가지고 배열 또는 정렬된 구조를 의미하며, 스메틱상(Smectic phase)은 일반적인 막대형 액정 화합물의 액정 분자가 위치에 대해서도 규칙적으로 배열 또는 정렬되어 층을 이를 구조를 의미한다.

[0088] 봉상형 액정 화합물(130)의 농도는 굽은 액정 화합물(130)과 봉상형 액정 화합물(140)의 액정 혼합계의 총 중량

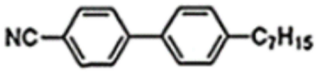
을 기준으로 20중량% 내지 70중량% 일 수 있다.

[0089] 봉상형 액정 화합물(130)은 하기 화학식 3 내지 화학식 6으로 표시되는 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

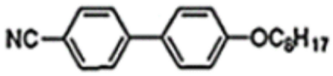
[0090] [화학식 3]

[0091] 

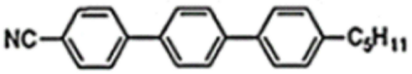
[0092] [화학식 4]

[0093] 

[0094] [화학식 5]

[0095] 

[0096] [화학식 6]

[0097] 

[0098] 실시예에 따라, 봉상형 액정 화합물(130)은 E7 액정 혼합물뿐만 아니라, BYLC-x, MLC-x 또는 HTW(상업용 디스플레이 액정) 등의 네마틱 액정을 포함할 수 있다.

[0099] 그러나, 5PCB 네마틱 물질은 온도 범위가 50℃ 내지 150℃ 이기 때문에, 상온에서 네마틱 상이 아닌 결정(Crystal) 상을 가지는 문제가 있다.

[0100] 바람직하게는, 봉상형 액정 화합물(130)은 하기 화학식 3 내지 화학식 6으로 표시되는 화합물이 혼합된 네마틱 액정 혼합물이 사용될 수 있다.

[0101] 따라서, 네마틱 액정 혼합물은 넓은 온도범위와 함께 상온에서 네마틱 상을 갖고, 빠른 응답속도 및 높은 안정성을 가질 수 있다.

[0102] 또한, 네마틱 액정 혼합물의 액정 혼합 비율에 따라 네마틱 상 온도, 전기적 안정성 또는 열안정성이 조절될 수 있기 때문에, 네마틱 액정 혼합물의 액정 혼합 비율을 최적화하는 것이 중요하다.

[0103] 바람직하게는, 굽은형 액정 화합물과 네마틱 액정 혼합물의 혼합 비율은 50:50일 수 있고, 막대형 액정 화합물과 염료의 혼합 비율은 98:2 내지 82:18일 수 있다.

[0104] 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물은 굽은 코어 화합물의 나선을 따라 정렬된 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)를 포함한다.

[0105] 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)는 봉상형 액정 화합물(130)의 배향에 따라 배치될 수 있고, 이에, 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)는 액정 화합물의 배향성에 영향을 받는 것일 수 있다. 이때, 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)는 봉상형 액정 화합물(130)의 일부가 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)로 치환되거나 봉상형 액정 화합물(130)들 사이에 추가되어 봉상형 액정 화합물(130)의 네마틱상 또는 스메틱상의 구조에 따라 정렬 또는 배열될 수 있다.

[0106] 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)가 배향에 따라 배치된다는 의미는 동일하게 배향될 수 있고, 또는 유사하게 배향될 수 있다는 의미이며, 구체적으로는 네마틱상 구조의 배향을 따라 잘 이동하는 비 카이랄성(Achiral) 또는 카이랄성(Achiral)일 수 있다.

[0107] 종래의 유기 발광 염료는 응집 상태에서 응집 유도 소광을 나타내어 광발광 양자 수율이 낮아지나, 응집 상태에서 내부 회전 운동이 감소된 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)는 용액보다 응축 상태에서 더 큰 광발광 양자 수율을 나타낼 수 있다.

[0108] 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물에 포함되는 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)는 액정상을 가질 수 있다.

[0109] 종래에 사용되는 염료는 함량이 증가될 때 뭉쳐 농도 소광 등 발광 특성이 저하되는 문제가 있으나, 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)는 액정상을 가짐으로써 액정과 혼합되었을 때 뭉치지 않고, 종래 대비 더 많은 함량을 추가하여도 우수한 발광 특성을 나타낼 수 있다.

[0110] 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물에 포함되는 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)는 막대형일 수 있다.

[0111] 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물에 포함되는 발광체가 구 형상을 갖는 경우, 염료를 1중량% 이상 첨가하면 염료끼리 응집되어 양자 효율(QY) 값이 감소되는 문제가 있다.

[0112] 반면, 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물에 포함되는 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)는 막대형을 가짐으로써, 액정을 따라 잘 정렬(배향)될 수 있기 때문에 비 카이랄성 액정 조성물 내에 10중량%의 고농도로 첨가하여도 양자 효율 값이 유지될 수 있다.

[0113] 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)의 농도는 비 카이랄성 액정 조성물의 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 18중량%일 수 있고, 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)의 농도가 18중량% 를 초과하면 석출되어 액정의 정렬성(질서)를 흐트려 원편광 발광 특성이 저하될 수 있다. 바람직하게는, 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)의 농도는 비 카이랄성 액정 조성물의 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 10중량% 일 수 있다.

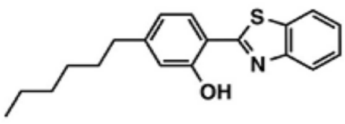
[0114] 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)는 전술한 농도 범위에서 원편광 발광 특성을 발현할 수 있다.

[0115] 응집-유도 발광 염료(120)의 농도는 페놀형 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이(excited-state intramolecular proton transfer; ESIPT) 기반 응집-유도 발광(AIE) 염료일 수 있다.

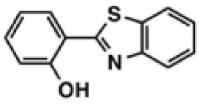
[0116] 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물은 응집-유도 발광(AIE) 염료(120)로 페놀형 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이(excited-state intramolecular proton transfer; ESIPT) 기반 응집-유도 발광 염료를 사용하여 액정 상태와 같은 유체 응축 상태에서 고농도로 분산되어 고성능의 원편광을 구현할 수 있다.

[0117] 응집-유도 발광 염료(AIE)는 하기 화학식 7 내지 화학식 10로 표시되는 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

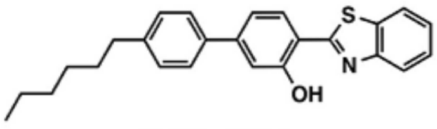
[0118] [화학식 7]

[0119] 

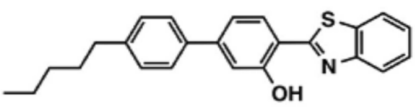
[0120] [화학식 8]

[0121] 

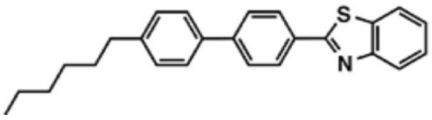
[0122] [화학식 9]

[0123] 

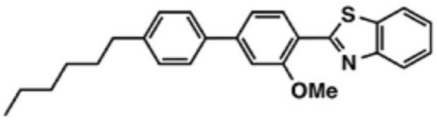
[0124] [화학식 10]

[0125] 

[0126] [화학식 11]

[0127] 

[0128] [화학식 12]

[0129] 

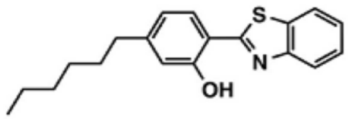
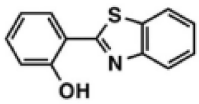
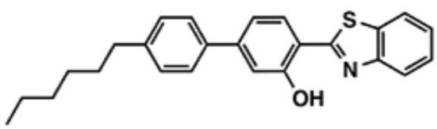
[0130] 종래에는 염료가 고함량에서 서로 뭉치기 때문에 염료가 고농도로 첨가되면 봉상형 액정 화합물과 혼화되지 않아, 농도소광 및 석출되는 문제가 있었으나, 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물은 페놀형 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이(ESIPT) 기반 응집-유도 발광(AIE) 염료를 사용하기 때문에 액정을 따라 잘 정렬되어 10중량%의 고농도로 첨가하여도 굽은 액정 화합물 및 봉상형 액정 화합물과 잘 혼화되어 높은 원편광 발광 특성을 발현할 수 있다.

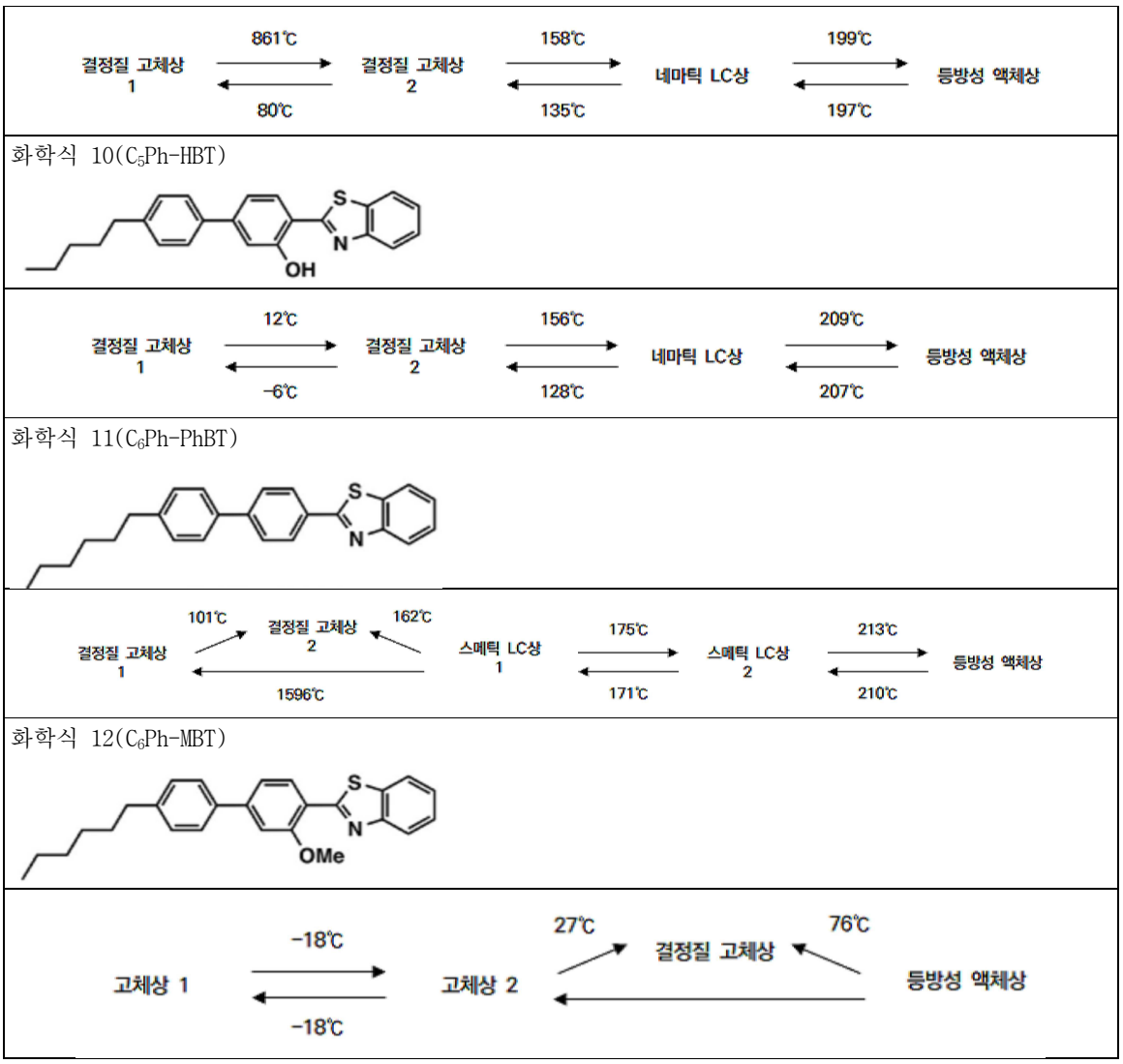
[0131] 페놀형 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이(excited-state intramolecular proton transfer; ESIPT) 기반 응집-유도 발광 염료는 가열 및 냉각 공정에서 단일 상전이가 나타날 수 있고, 상전이는 결정질 고체상(crystalline solid phases), 고체상(solid phases), 네마틱 LC상(nematic LC phases phases), 스멕틱 LC상(smectic LC phases) 및 등방성 액체상(isotropic liquid phases)을 나타낼 수 있다. 페놀형 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이(excited-state intramolecular proton transfer; ESIPT) 기반 응집-유도 발광 염료의 상전이 온도는 0℃ 내지 250℃일 수 있다.

[0132] 화학식 7 내지 11의 상전이 거동은 하기 표 1과 같다.

표 1

[0133]

화학식 7(C_6-HBT) 
59℃ 결정질 고체상 ⇄ 등방성 액체상 6℃
화학식 8(HBT) 
131℃ 결정질 고체상 ⇄ 등방성 액체상 91℃
화학식 9(C_6Ph-HBT) 



[0134] 또한, 페놀형 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이(excited-state intramolecular proton transfer; ESIPT) 기반 응집-유도 발광 염료는 고효율의 형광과 가시적 투명성을 나타낼 수 있다.

[0135] 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물은 서로 다른 원편광 방출 기능과 카이랄 도메인의 무작위 생성을 통해 고성능의 보안 인증 소자에 사용될 수 있다.

[0136] 보안 인증 소자는 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 보안 인증 소자는 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자일 수 있다.

[0137] 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자는 기재 및 기재 상에 서로 다른 원편광 방출 기능을 갖는 적어도 두 개의 카이랄 도메인(chiral domain)을 포함하는 셀 어레이를 포함하고, 카이랄 도메인은 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물을 포함한다.

[0138] 예를 들어, 기재는 서로 대향하는 제1 기재 및 제2 기재를 포함할 수 있고, 제1 기재 및 제2 기재 사이에 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물을 주입하여 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자를 제조할 수 있다.

[0139] 셀 어레이는 적어도 하나의 셀을 포함할 수 있고, 셀은 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물을 포함할 수 있다.

[0140] 적어도 두 개의 카이랄 도메인(chiral domain)은 무작위성을 가질 수 있다. 예를 들어, 두 개의 카이랄 도메인이 나노스케일 단위로 무작위성을 가질 수 있고, 경우의 수는 무한할 수 있다.

[0141] 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자는 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물을 포함하므로 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자는 서로 다른 원편광 방출 기능을 갖는 무작위로 생성된 적어도 두 개의 카이랄 도메

인을 활용하여 광학 PUF를 구현할 수 있다.

[0142] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자는 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물에 의해 서로 다른 원편광 방출 기능과 동시에 적어도 두 개의 카이랄 도메인의 무작위 생성을 통해 고성능의 보안 인증이 가능하다.

[0143] 예를 들어, 굽은 액정 화합물(110)이 굽은 액정 화합물(110)의 등방성 온도에서 냉각(25℃)되는 동안 자발적으로 HNF로 조립될 때, 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물은 분자 내에서 카이랄 편향이 없기 때문에 서로 다른 원편광 방출을 가지는 두개의 카이랄 도메인으로 분리될 수 있다.

[0144] 예를 들어, HNF가 B4 상을 형성하면서 두 개의 카이랄 도메인(R,L)으로 나누어지고, 이 과정은 자발 대칭 깨짐 현상으로 무작위성을 가질 수 있다.

[0145] 따라서, 무작위성을 갖는 카이랄 도메인의 원편광 신호는 오른쪽 편광판 및 왼쪽 편광판을 사용하여 식별되어 인증을 위한 디지털 레이블(digital labels)로 처리될 수 있다.

[0147] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 암호화 방법을 도시한 개략도이다.

[0148] 본 발명의 실시예에 따른 PUF(Physical Unclonable Functions) 소자의 암호화 방법은 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물과 동일한 구성 요소를 포함할 수 있고, 동일한 구성요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[0149] 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 암호화 방법은 본 발명의 실시예에 따른 PUF소자의 암호화 방법은 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물을 포함하는 PUF 소자를 준비하는 단계(S110), PUF 소자에 제1 광을 조사하는 단계(S120) 및 PUF 소자에서 발광된 제2 광을 왼쪽 원편광(left-circular polarizer)판 및 오른쪽 원편광(right-circular polarizer)판 중 적어도 어느 하나에 투과시켜 분광학적 데이터 또는 색변화 패턴 데이터를 측정하는 단계(S130)를 포함한다.

[0150] 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 암호화 방법은 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물을 포함하는 PUF 소자를 준비하는 단계(S110)를 진행한다.

[0151] PUF 소자를 준비하는 단계(S110)는 비 카이랄성 액정 조성물을 등방성 온도에서 0℃ 내지 60℃로 냉각시켜 무작위성을 갖는 적어도 두 개의 카이랄 도메인을 형성할 수 있다.

[0152] 예를 들어, 봉상형 액정 화합물은 온도가 올라가 등방성(Isotropic) 상이 되면 액정이 HNF에 영향을 받지 않게 되어 원편광 발광 신호가 사라지고, 다시 온도를 낮추어 액정이 네마틱(Nematic) 상이 되면 배향/정렬성이 생겨서 원편광 발광 신호가 발생하게될 수 있다.

[0153] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물이 굽은 액정 화합물의 등방성 온도에서 냉각(되는 동안 자발적으로 HNF로 조립될 때, 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물은 분자 내에서 카이랄 편향이 없기 때문에 서로 다른 원편광 방출을 가지는 두개의 카이랄 도메인으로 분리될 수 있다.

[0154] 따라서, PUF 소자는 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물에 의해 서로 다른 원편광 방출 기능과 동시에 적어도 두 개의 카이랄 도메인의 무작위 생성이 가능하다.

[0155] 냉각 온도는 0℃ 내지 60℃ 일 수 있고, 등방성 온도는 140℃ 내지 200℃ 일 수 있다.

[0156] 예를 들어, 봉상형 액정 화합물이 네마틱 상에서 원편광 발광 특성이 발현되고, 그 온도 범위는 E7(20℃ 내지 60℃ 정도일 수 있고, 응집-유도 발광 염료의 함량에 따라 냉각 온도 또는 등방성 온도가 조절될 수 있다.

[0157] 또한, HNF(Helical nanofilament) B4상은 140℃ 온도 정도에서 형성될 수 있지만, 발광 특성은 HNF/N 혼합계에서 강한 원편광 발광 특성이 발현될 수 있다.

[0158] 또한, 등방성 온도가 전술한 범위를 벗어나면 등방성 상태이기 때문에 원편광 발광 특성이 발현되지 않을 수 있다.

[0159] 실시예에 따라, 등방성 온도로 가열하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 핫 스테이지를 이용할 수 있다.

[0160] 또한, 냉각 속도에 따라 카이랄 도메인의 사이즈가 제어될 수 있으므로, 등방성 상에서 HNF를 형성할 때는 2~4

℃/min의 속도로 냉각할 수 있다. 이 때, 카이랄 도메인의 크기는 수백 마이크로미터 내지 수 밀리미터일 수 있고, 바람직하게는, 카이랄 도메인의 크기는 100 ㎛ 내지 10 ㎜ 일 수 있다.

[0161] 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 암호화 방법은 PUF 소자에 제1 광을 조사하는 단계(S120)를 진행한다.

[0162] PUF 소자에 조사에 조사되는 제1 광은 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는, 자외광일 수 있다.

[0163] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 암호화 방법은 PUF 소자에서 발광된 제2 광을 왼쪽 원편광판 및 오른쪽 원편광판 중 적어도 어느 하나에 투과시켜 분광학적 데이터 또는 색변화 패턴 데이터를 측정하는 단계(S130)를 진행한다.

[0164] 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 암호화 방법은 제1 광이 PUF 소자에 조사되면 제1 광은 PUF 소자에 의해 제2 광을 방출되고, 이때, 방출된 제2 광은 왼쪽 원편광판 및 오른쪽 원편광판 중 적어도 어느 하나에 투과되어 서로 다른 원편광 방출을 나타내는 동시에 적어도 두 개의 카이랄 도메인이 무작위로 생성될 수 있다.

[0165] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 암호화 방법은 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 왼쪽 원편광판 및 오른쪽 원편광판에 따른 카이랄 도메인의 패턴 반전을 통한 편광 고유 패턴(polarization-unique pattern)을 이용할 수 있다.

[0166] 편광 고유 패턴의 한 가지 장점은 암호화 키의 엔트로피를 향상시켜 공격자가 시스템의 보안을 예측하고 개선하는 것을 더욱 어렵게 만들고, 이진 표현이 가능한 패턴은 암호화 키의 가능성을 증가시켜 보안 강도를 향상시킬 수 있다.

[0167] 편광 고유 패턴은 물리적 시드(physical seed)를 기반으로 한 암호화 키 생성으로 높은 엔트로피를 보장하고, 이로 인해 공격자가 더욱 예측하기 어려워져 시스템 보안성이 향상될 수 있다.

[0168] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 암호화 방법은 PUF 소자가 이진 표현이 가능한 패턴을 포함하기 때문에 암호화 키의 가능성을 증가시켜 보안 강도를 향상시킬 수 있다.

[0169] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 암호화 방법은 왼쪽 원편광판 및 오른쪽 원편광판 중 적어도 어느 하나에 의해 적어도 두개의 카이랄 도메인의 발광색이 조절되는 것을 알 수 있다.

[0170] 구체적으로, 왼쪽 원편광판 또는 오른쪽 원편광판에 따른 카이랄 도메인은 무작위하게 형성되기 때문에 회전 방향을 명확히 제어할 수 없지만, 카이칼 도메인이 한번 형성된 후에는 각 카이칼 도메인마다 어떠한 방향으로 형성되어 있는지 확인할 수 있다.

[0171] HNF의 카이랄 도메인이 왼쪽 또는 오른쪽 원편광 발광의 차이가 존재하기 때문에, 원편광판의 회전 방향(왼쪽 원편광판 또는 오른쪽 원편광판)을 통해 각각 확인하였을 때 밝기 차이를 확인할 수 있다.

[0173] **제조예**

[0174] 굽은 액정 화합물은 화학식 2로 표시되는 화합물을 사용하였고, 응집-유도 발광 염료는 화학식 7로 표시되는 화합물을 사용하였다.

[0175] 봉상형 액정 화합물은 화학식 3 내지 화학식 6으로 표시되는 화합물을 혼합하여 사용하였으며, 화학식 3 내지 화학식 6으로 표시되는 화합물을 혼합한 봉상형 액정 화합물인 E7은 Merck에서 구입하였다.

[0176] 표 2는 응집-유도 발광(AIE) 염료와 혼합된 E7을 포함하는 봉상형 액정 화합물의 분율(중량%)을 도시한 표이다.

표 2

[0177]

	E7	응집-유도 발광(AIE) 염료
N-2	98	2
N-6	94	6
N-10	90	10
N-14	86	14
N-18	82	18

[0178] 표 3은 응집-유도 발광(AIE) 염료와 혼합되는 나선형 나노필라멘트(helical nanofilament, HNF) 구조체를 포함

하는 굽은 액정 화합물과 굽은 액정 화합물의 나선을 따라 정렬되고, 네마틱 상을 포함하는 봉상형 액정 화합물의 액정 혼합계의 분율(중량%)을 도시한 표이다.

표 3

[0179]

	굽은 액정 화합물(BC)	봉상형 액정 화합물(NLC)
M-2	50	50 (N-2)
M-6	50	50 (N-6)
M-10	50	50 (N-10)
M-14	50	50 (N-14)
M-18	50	50 (N-16)

[0181] 도 3은 등방성 상에서 1℃min^{-1}로 냉각된 N-2의 일반적인 극성 광학현미경법(polarized optical microscopy; POM) 측정 결과를 도시한 이미지이다.

[0182] 도 3에서 화살표는 편광판의 방향을 나타낸다.

[0183] 도 3을 참조하면, 냉각하는 동안 완벽하게 어두운 등방성 상이 슐리렌 텍스쳐(schlieren texture)를 포함하는 액정 상으로 변경되었으며, 이는 일반적으로 편광판이 교차할 때 네마틱 상에서 나타난다.

[0185] 도 4는 응집-유도 발광(AIE) 염료가 도핑된 봉상형 액정화합물의 시차 주사 열량 측정(differential scanning calorimetry; DSC) 결과를 도시한 그래프이고, 도 5는 가열에 따른 응집-유도 발광(AIE) 염료가 도핑된 봉상형 액정화합물의 시차 주사 열량 측정(differential scanning calorimetry; DSC) 결과를 도시한 그래프이다.

[0186] 도 4 및 도 5를 참조하면, 응집-유도 발광(AIE) 염료와 혼합된 모든 공융 액정 혼합물은 실온(25℃)을 포함하는 넓은 온도 범위에서 네마틱상을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0187] 또한, 응집-유도 발광(AIE) 염료의 함량이 증가됨에 따라 전이 온도는 네마틱(등방성)에서 등방성(네마틱) 상으로 점진적으로 증가하였고, 이는 E7과 응집-유도 발광(AIE) 염료가 분자 수준에서 분리되지 않고 E7과 응집-유도 발광(AIE) 염료 사이의 분자 상호작용이 증가하였기 때문이다.

[0189] 도 6은 실온(25℃)에서 응집-유도 발광(AIE) 염료가 도핑된 봉상형 액정화합물에 포함되는 응집-유도 발광(AIE) 염료 함량에 따른 엑스선 회절(XRD) 패턴을 도시한 그래프이다.

[0190] 도 6을 참조하면, 응집-유도 발광(AIE) 염료가 10중량% 미만인 경우 균일한 네마틱 상의 액체와 같은 면내 질서가 관찰되는 것을 알 수 있다.

[0191] 반면, 응집-유도 발광(AIE) 염료가 10중량% 이상인 경우, 과도한 응집-유도 발광(AIE) 염료의 결정 침전으로 인해 날카로운 회절 피크가 관찰되는 것을 알 수 있다.

[0193] 도 7은 회전 각도의 함수로서 봉상형 액정화합물에 도핑된 응집-유도 발광(AIE) 염료에 대한 정규화된 흡수 강도(normalized absorption intensities)의 극자표를 도시한 그래프이고, 도 8은 응집-유도 발광(AIE) 염료의 함량의 함수로서 액정 혼합계에 혼합된 응집-유도 발광(AIE) 염료의 차수 피라미터 S(order parameter) 및 광발광 양자 수율(PLQY)를 도시한 그래프이다.

[0194] 차수 피라미터 S(order parameter)는 하기 식 1과 같다.

[0195]
$$S = \frac{\left(\frac{A_{para}}{A_{perpen}}\right) - 1}{\left(\frac{A_{para}}{A_{perpen}}\right) + 2} \qquad (1)$$

[0196] A_{para} 및 A_{perpen}은 각각 마찰 방향에 때른 평행 및 수직으로 편광된 빛에 대한 염료의 최대 흡수($ë_{max}$ = 530nm)이다.

[0197] 도 8 및 도 9를 참조하면, 응집-유도 발광(AIE) 염료의 차수 피라미터 S는 10중량% 이상의 응집-유도 발광(AIE) 염료를 포함하는 액정 혼합계에서 뚜렷하게 감소하였고, 이는 호스트 E7의 네마틱 정렬의 감소를 나타낸다.

[0198] 도 8 및 도 9를 참조하면, 응집-유도 발광(AIE) 염료의 함량이 10중량%까지 증가되면 응집-유도 발광(AIE) 염료의 S가 점진적으로 감소되고 10중량% 이상에서는 크게 감소되는 것을 알 수 있다.

[0199] 반면, 광발광 양자 수율은 응집-유도 발광(AIE) 염료의 함량에 상관없이 거의 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

[0200] 따라서, S 및 광발광 양자 수율은 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물과 상관관계가 없는 것을 알 수 있다.

[0202] 도 9는 실온(25℃)에서 M-2 및 M-18의 전형적인 편광 광학 현미경(POM) 측정 결과를 도시한 이미지이다.

[0203] 도 9에서 화살표는 편광판의 방향을 나타낸다.

[0204] 도 9를 참조하면, 상부 편광판을 시계 방향으로 약간 회전시켰을 때 최대 수 밀리미터 크기의 서로 다른 색상의 두 도메인이 나타났으며, 반대로 편광판을 시계 반대 방향으로 돌리면 색이 바뀌는 것을 알 수 있다.

[0205] 이 두 가지 색이 다른 도메인은 액정 혼합계가 카이랄 바이어스 없이 카이랄 분자로만 구성되기 때문에 두 카이랄 도메인이 반대 카이랄이고 반대 광학 회전력을 나타낸다.

[0206] 따라서, 반대되는 카이랄성을 나타내는 두 개의 카이랄랄 도메인(수 밀리미터 크기)이 동일한 확률로 생성되었다.

[0207] 액정 온합계에서 관찰되는 상은 나노 분리된(nano-segregated) <HNF/nematic> 상이며, 여기서 BC와 응집-유도 발광(AIE) 염료가 도핑된 봉상형 액정 혼합물은 각각 HNF 및 네마틱 상에 있는 것을 알 수 있다.

[0208] 또한, 응집-유도 발광(AIE) 염료가 10중량% 미만인 경우, 나노 분리된(nano-segregated) <HNF/nematic> 상의 두 카이랄 도메인 사이의 경계가 나타났다.

[0209] 반면, 응집-유도 발광(AIE) 염료가 10중량% 이상인 경우, 네마틱 정렬을 방해하여 나선형 나노 필라멘트 간 나노 공간에서 나선형 나노 필라멘트로부터 분리된 네마틱 상에 의해 생성된 카이랄 상부 구조를 파괴할 수 있다.

[0211] 도 10은 상이한 응집-유도 발광(AIE) 염료 함량 및 혼합된 50중량% 굽은 액정 화합물과 50중량% 봉상형 액정 화합물을 포함하는 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물의 <HNF/nematic> 상(25℃서)에서의 PL 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 11은 |Ileft - Iright| 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 12는 <HNF/nematic> 상에서의 평가된 |glum|를 도시한 그래프이고, 도 13은 평가된 PL 강도 및 |glum|(530nm에서)를 도시한 그래프이며, 도 14는 M-10에서 |glum|의 가역 모듈레이션(Reversible modulation)을 도시한 그래프이다.

[0212] 도 10 내지 도 13을 참조하면, PL 강도는 응집-유도 발광(AIE) 염료의 10중량%까지는 크게 증가된 다음, 침전된 과잉 응집-유도 발광(AIE) 염료에 의한 광산란 증가로 인해 약간 증가되었다.

[0213] |glum|는 응집-유도 발광(AIE) 염료가 10중량%로 포함되는 액정 혼합계의 경우, 최대 강도를 나타냈고, 응집-유도 발광(AIE) 염료가 2중량%로 포함된 액정 혼합계보다 몇배가 향상되었다.

[0214] 특히, 응집-유도 발광(AIE) 염료의 함량이 증가됨에따라 PL 강도가 증가됨으로써 |glum|가 증가되어 카이랄 유기 분자의 일반적인 |glum|를 고려하면 10배 내지 100배 더 높은 값을 얻는 것을 알 수 있다.

[0215] 따라서, 페놀형 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이(ESIPT) 기반 응집-유도 발광 염료가 봉상형 액정 화합물과 혼합되는 발광 염료로 뛰어난 효과를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0216] 반면, 응집-유도 발광(AIE) 염료가 10중량% 이상으로 포함되는 액정 혼합계의 경우, |glum|가 크게 감소되는 것을 알 수 있다.

[0217] 도 14를 참조하면, 첫 번째 데이터 포인트는 실온(25℃)에서 얻었고, 다음 포인트는 가열(응집-유도 발광(AIE) 염료가 도핑된 봉상형 액정 화합물의 가열(실온(25℃)에서 등방성 온도(100℃)로)과 냉각(100℃에서 실온(25℃)로) 후 얻은 것이다.

[0218] 응집-유도 발광(AIE) 염료가 도핑된 봉상형 액정 화합물의 등방성 온도에서 네마틱 정렬이 파괴되기 때문에, |glum| 감소하였고, 반대로, 실온(25℃)에서 네마틱 순서가 증가하면서 |glum| 가 회복되었다.

[0219] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물의 네마틱 정렬이 중요한 역할을 하고, 위조 방지 라벨로 PUF을 생성할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0221] 도 15는 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 암호화 방법을 도시한 그래프 및 이미지이다.

[0222] 도 15(a)를 참조하면, 도 2에서와 같이, 자외선(UV)이 조사된 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물을 포함하는 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자는 녹색 광을 방출하고, 방출된 빛은 오른쪽 원편광판 또는 왼쪽 원편광판을 통과하여 카메라에 의해 이미지가 기록될 수 있다.

[0223] 도 15(b)를 참조하면, 기록된 이미지는 밝기가 다른 두 개의 도메인으로 구성되고, L-도메인으로부터의 광발광은 왼쪽 원편광판을 통한 R-도메인으로부터의 광발광보다 더 중요하다. 대조적으로, 방출된 빛은 오른쪽 원편광판을 통해 그 반대이다. 이는 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물이 반대의 원편광 발광 특성을 가진 두 개의 도메인으로 자발적으로 분리되기 때문이다.

[0224] 도 15(c)를 참조하면, 오른쪽 또는 왼쪽 원편광판을 통과한 본 발명의 실시예에 따른 비 카이랄성 액정 조성물의 여러 텍스처 이미지를 나타내는데, 2개의 카이랄 도메인을 포함하는 패턴은 BC 분자의 등방성 온도(>170℃)에서 실온(25℃)로 냉각하는 동안 항상 무작위로 생성되되고, 카이랄 편향이 없기 때문에 동일한 패턴이 생성되지 않는다,

[0225] 도 15(d) 및 (e)를 참조하면, 무작위 패턴은 이미지 처리 소프트웨어를 사용하여 디지털 패턴으로 전송될 수 있다.

[0226] 이미지는 데이터베이스에 저장하기 위해 2차원 매트릭스 데이터로 처리될 수 있으며, 즉, 이미지를 이진수 시퀀스(0과 1)로 구성된 암호화 키로 디지털화할 수 있다.

[0227] 오른쪽 원편광판을 통과하고 왼쪽 원편광판을 통과한 영상은 항상 흑백이 반전되기 때문에 디지털화된 두 매트릭스 사이의 이진수도 0과 1로 반전되고, 이는 미지의 PUF 라벨을 정품 PUF 데이터베이스와 비교할 때 선별 과정에 적용할 수 있다.

[0228] 오른쪽 및 왼쪽 원편광판을 통해 비교된 두 매트릭스가 데이터베이스의 두 매트릭스와 동일한 경우 PUF 라벨은 '진품'로 결정될 수 있다.

[0229] 분자 자기조립을 통해 얻은 무작위 패턴을 이용하여 PUF를 생성하는 방법은 비발광형이며, 획득한 랜덤 패턴은 항상 패턴을 확대하여 식별해야 하는 문제가 있으나, 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자는 발광과 최대 수 밀리미터까지 무작위 패턴을 성장시킬 수 있기 때문에, 이중 인증 프로세스가 무단 액세스를 효과적으로 억제하고 인증 시스템의 견고성을 강화시킬 수 있다.

[0231] 도 16은 컴퓨터를 통해 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 이미지 픽셀 값을 행과 열로 배열된 2차원 행렬로 인식하고 처리한 개략도이고, 도 17은 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 암호화 방법에서 분광학적 데이터 또는 색변화 패턴 데이터를 분석하는 방법을 도시한 개략도이다.

[0232] 도 16 및 도 17을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자를 컴퓨터가 3차원 매트릭스 형태로 이미지의 픽셀값을 인식하고 표현하는 것을 알 수 있다.

[0233] 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자의 암호화 방법은 스캔한 이미지를 2차원 픽셀 데이터 구조로 처리하고 데이터베이스에 저장하기 위해 1차원 문자열로 직렬화할 수 있다. 이를 위해, 컴퓨터 프로그래밍 언어인 파이썬(Python)과 필로우(Pillow) 및 넘파이(NumPy)와 같은 라이브러리를 사용할 수 있다.

[0234] 두 가지 반전된 색상으로 카이랄 도메인 패턴을 스캔하여 추가 전처리 단계(preprocessing step)를 거친 후 암

호화 키로 사용할 수 있는 기본 데이터 유형인 이진 숫자 0과 1의 시퀀스로 구성된 일반 텍스트 키로 이미지를 인코딩할 수 있다.

[0235] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자는 자연적으로 발생하는 무작위성의 카이랄 도메인을 이용하여 암호화 키 생성의 가장 중요한 요소 중 하나인 높은 엔트로피를 가진 키를 생성할 수 있다.

[0236] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자는 픽셀 레벨에서 스캔되는 광 기반 패턴의 다운 샘플링 과정에서 발생하는 손실 및 보정 요소를 고려하더라도, [1.5cm x 1.5cm] 치수의 초소형 보드에서 판독된 이미지는 대략 [56px x 56px]이고, 각 픽셀 공간 내에서 패턴의 두 가지 색상을 이진수로 표현할 수 있기 때문에 암호 키로 사용할 수 있는 경우의 수는 256 x 56으로 추정할 수 있다.

[0237] 이는, 미국 정부가 기밀문서 암호화에 채택한 대표적인 대칭키 기반 암호화 알고리즘인 AES(Advanced Encryption Standard) 알고리즘인 256비트(2256)를 현재 적용할 수 있는 키의 최대 용량인 256비트(2256)를 크게 웃도는 것으로, 향후 암호 알고리즘을 활용한 보안 및 인증 시스템에 적용될 수 있는 것을 알 수 있다.

[0238] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자는 암호키 생성뿐만 아니라 암호키의 기밀성 유지시키는 능력도 향상될 수 있다.

[0239] 액세스 제어 및 신원 확인에 널리 사용되는 RFID와 같은 기술에 기반한 인증 시스템은 사용자가 물리적인 카드를 보유하고 있더라도 반도체 칩에 저장된 인증 키는 서버측 장치 간에 무선으로 전송되어야 하는 문제가 있으며, 적들에 의한 고급 스니핑 공격에 취약할 수 있다. 이에, RFID 통신 중 적들에 의한 고급 스니핑 공격 시도에 대한 보조적인 대응책을 수립하기 위해 추가적인 연구 및 인프라 투자가 이루어지고 있다.

[0240] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 PUF 소자는 인증에 무선통신 기술을 사용하는 대신, 빛을 비추지 않고 키를 식별하는 것이 불가능하다는 점을 이용하여 기밀성을 향상시킬 수 있다.

[0243] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

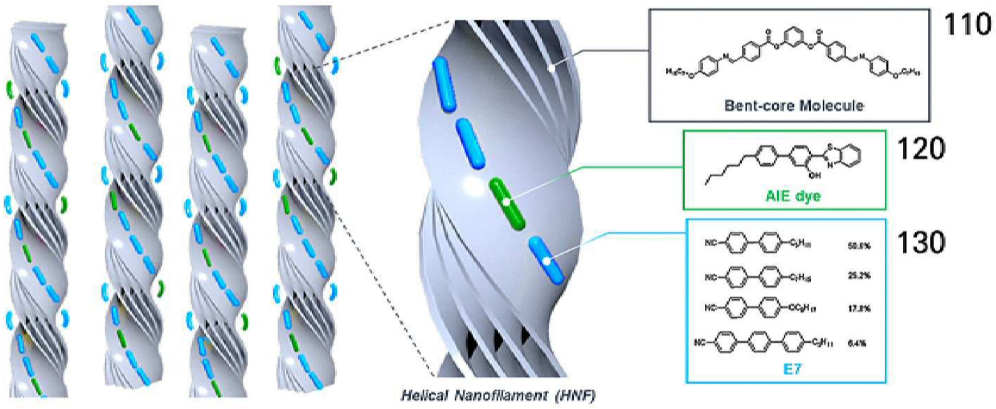
[0245] 110: 굽은 액정 화합물

120: 응집-유도 발광(Aggregation-Induced Emission; AIE) 염료

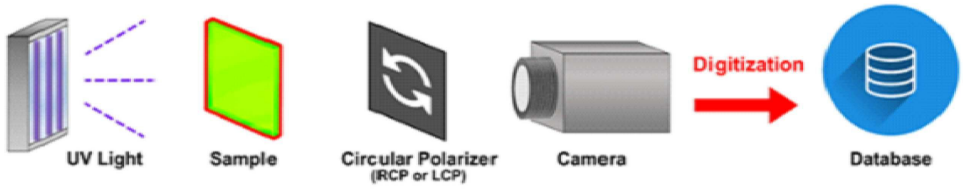
130: 봉상 액정 화합물

도면

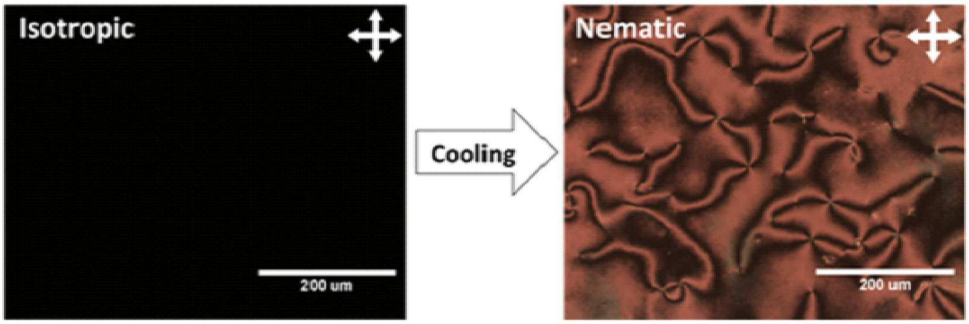
도면1



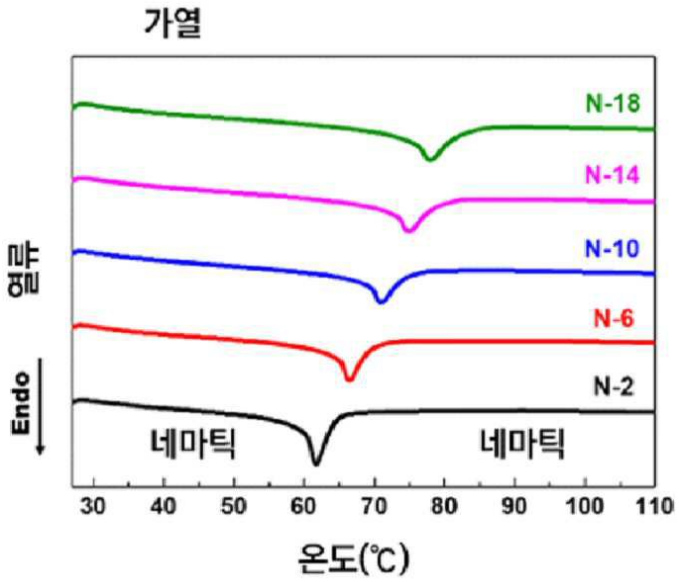
도면2



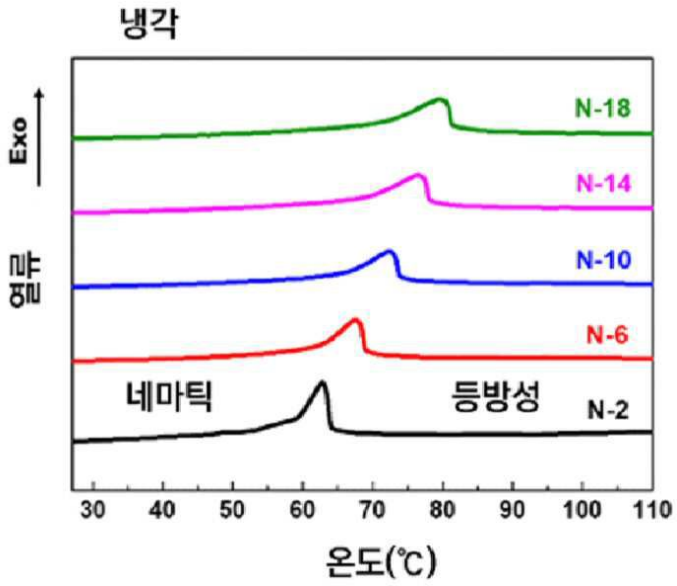
도면3



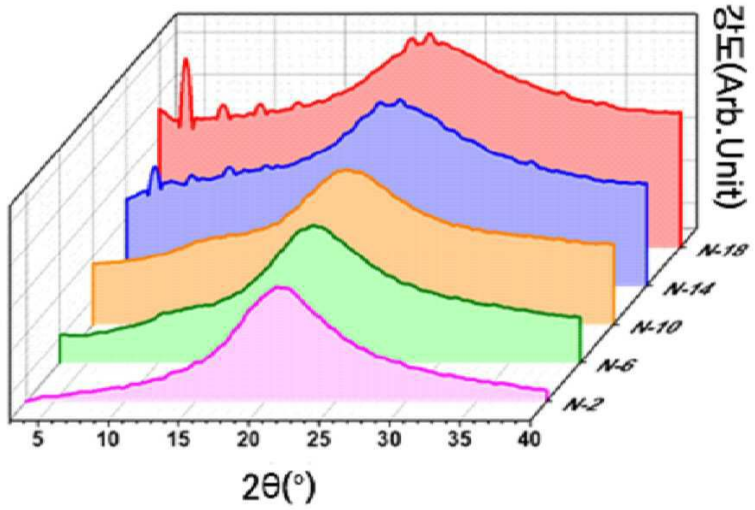
도면4


가열
N-18
N-14
N-10
N-6
N-2
열류
Endo
네마틱
네마틱
30
40
50
60
70
80
90
100
110
온도(℃)

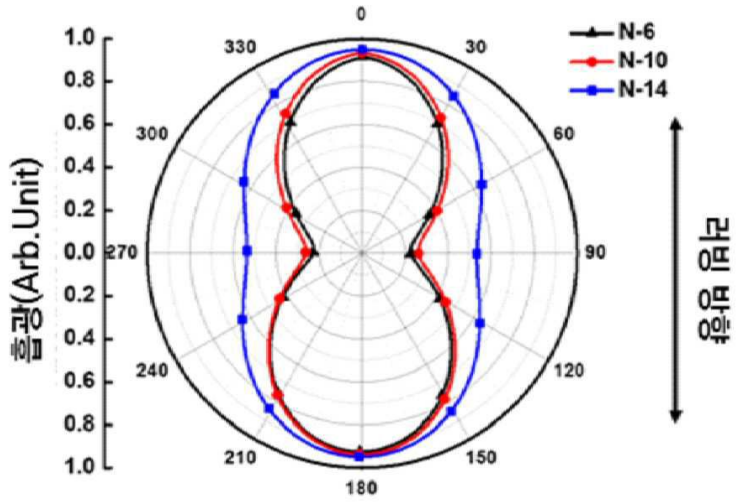
도면5


냉각
Exo
열류
N-18
N-14
N-10
N-6
네마틱
등방성
N-2
30
40
50
60
70
80
90
100
110
온도(℃)

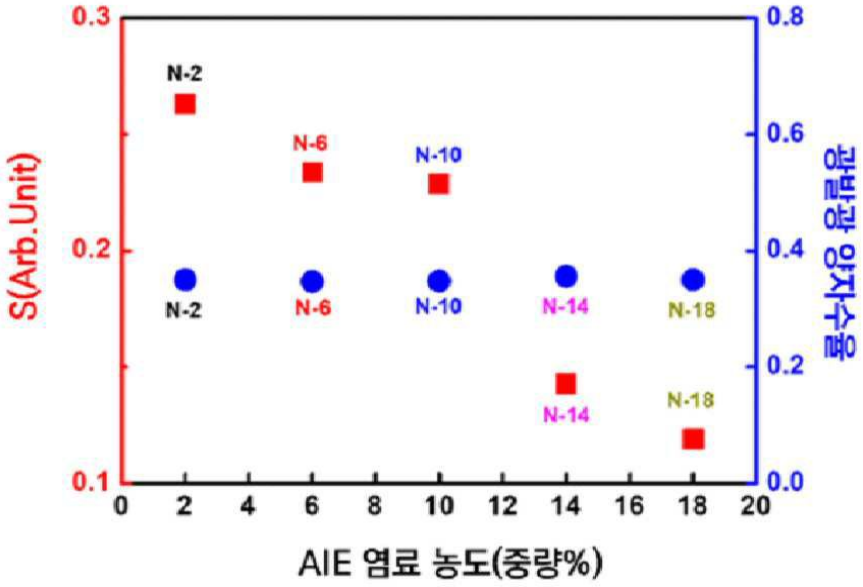
도면6


강도(Arb.Unit)
N-18
N-14
N-10
N-6
N-2
5
10
15
20
25
30
35
40
2θ(°)

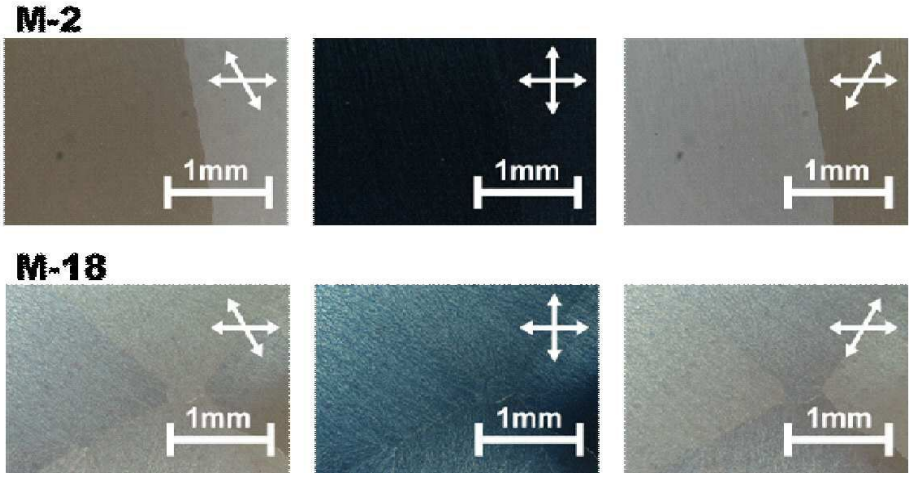
도면7


0
30
60
90
120
150
180
210
240
270
300
330
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
휘광(Arb.Unit)
N-6
N-10
N-14
러빙 방향

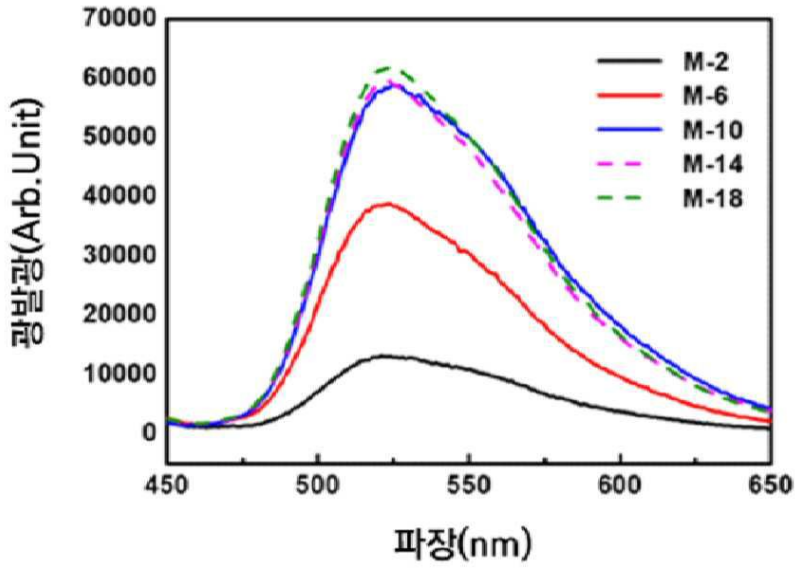
도면8


0.3
0.2
0.1
S(Arb.Unit)
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
광발광 양자수율
N-2
N-6
N-10
N-14
N-18
N-2
N-6
N-10
N-14
N-18
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
AIE 염료 농도(중량%)

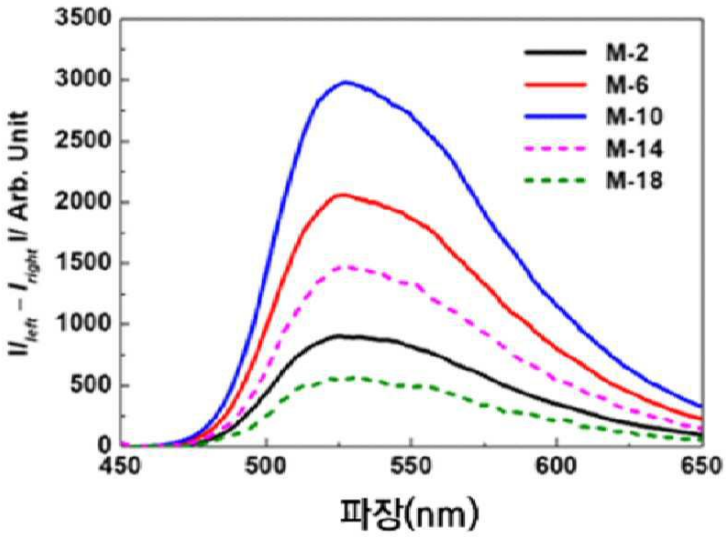
도면9


M-2
1mm
1mm
1mm
M-18
1mm
1mm
1mm

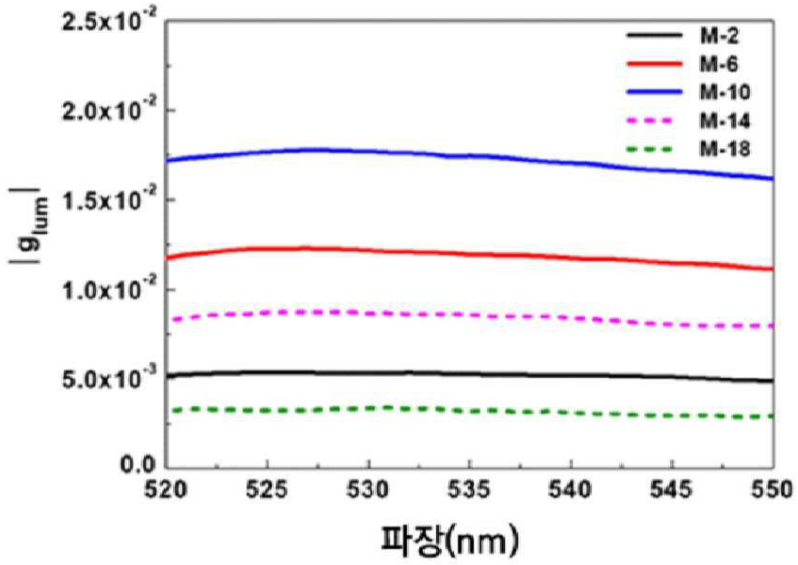
도면10


70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
광발광(Arb.Unit)
450
500
550
600
650
파장(nm)
M-2
M-6
M-10
M-14
M-18

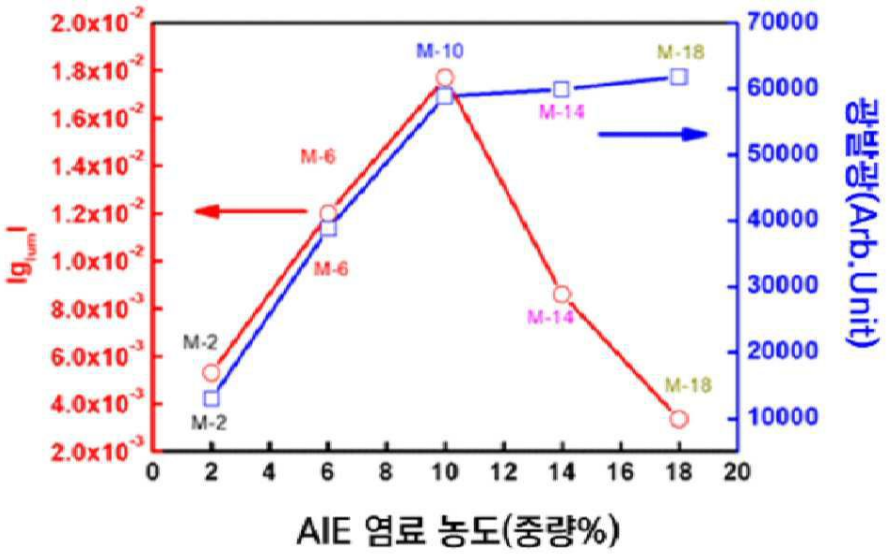
도면11


3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
$I_{left} - I_{right}$ I/ Arb. Unit
450
500
550
600
650
파장(nm)
M-2
M-6
M-10
M-14
M-18

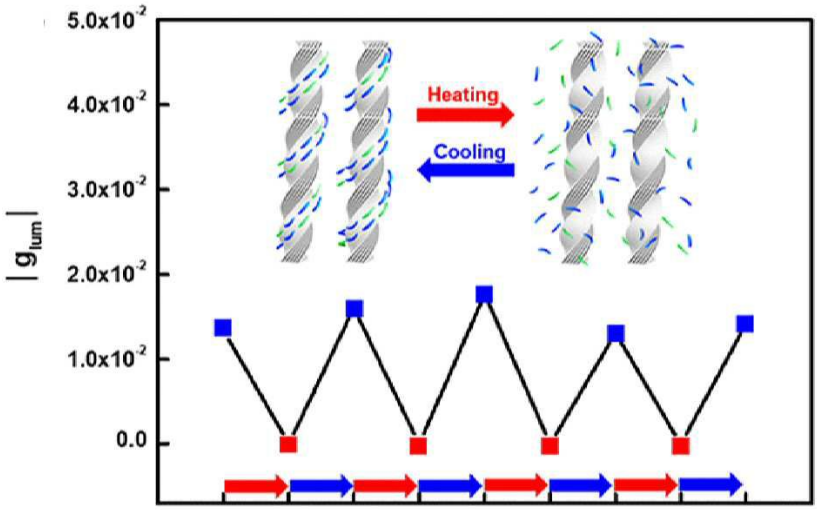
도면12


M-2
M-6
M-10
M-14
M-18
$|g_{lum}|$
파장(nm)

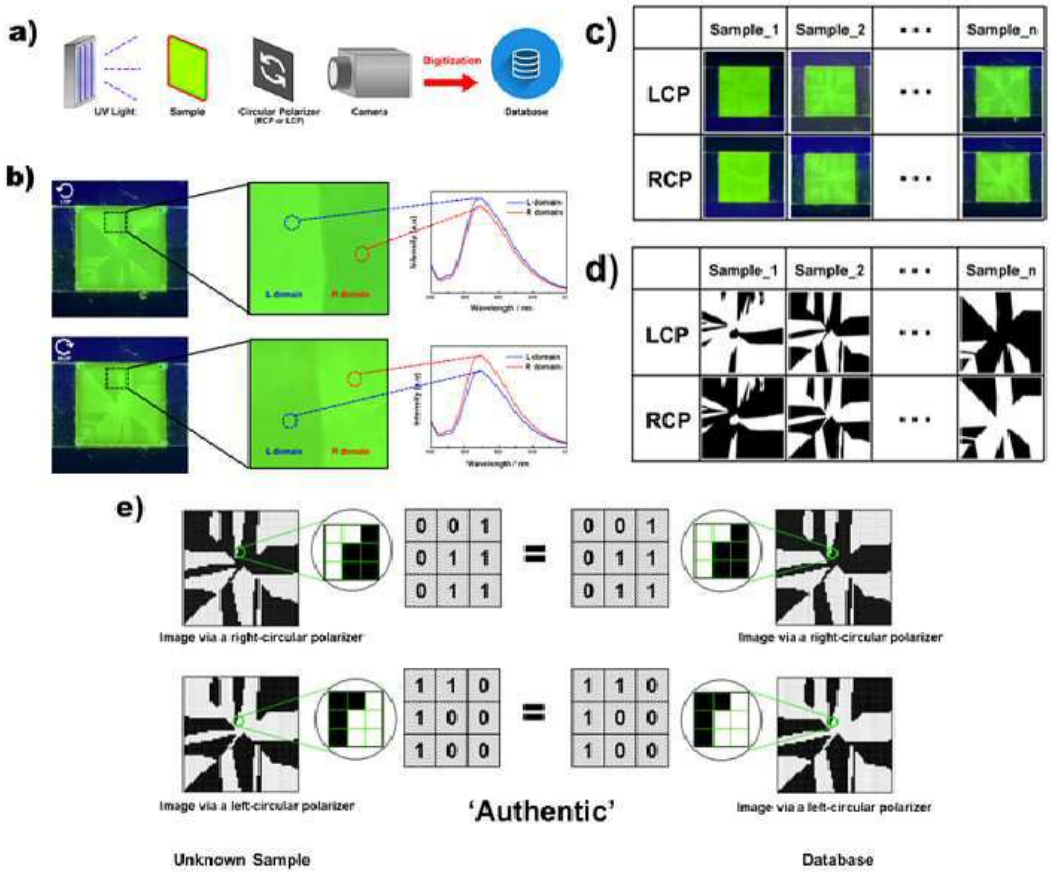
도면13


$|g_{lum}|$
발광량(Arb.Unit)
AIE 염료 농도(중량%)
M-2
M-6
M-10
M-14
M-18

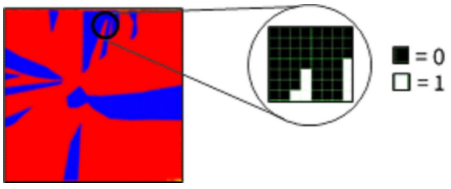
도면14



도면15



도면16



도면17

