



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0083814
(43) 공개일자 2015년07월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 49/00 (2006.01) *A61B 5/117* (2006.01)
C07C 41/20 (2006.01) *C08F 38/02* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *G01N 21/78* (2006.01)
G01N 31/22 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 49/00 (2013.01)
A61B 5/117 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0091162(분할)
 (22) 출원일자 2015년06월26일
 심사청구일자 2015년06월26일
- (62) 원출원 특허 10-2014-0005403
 원출원일자 2014년01월16일
 심사청구일자 2014년01월16일
- (30) 우선권주장
 1020130005923 2013년01월18일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
한양대학교 산학협력단
 서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대학교내)
- (72) 발명자
김종만
 서울특별시 강동구 풍성로38길 22, 201동 1905호(성내동, 성내동삼성아파트)
- 이찬우**
 서울특별시 강남구 역삼로 434, 102동 703호(대치동, 풍림아이원아파트)
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 16 항

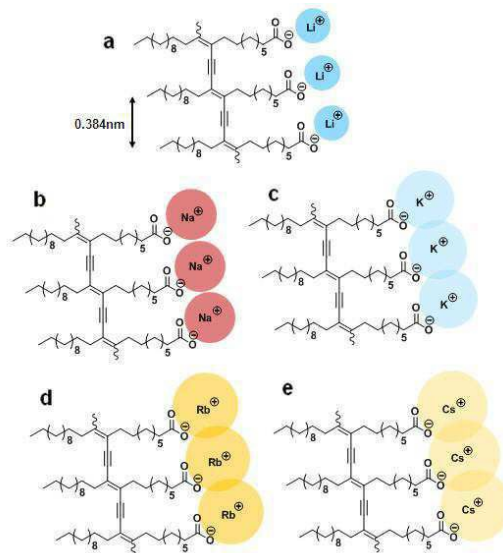
(54) 발명의 명칭 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물, 이를 이용한 수변색 박막필름 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물, 이를 이용한 수변색 박막필름 및 이의 용도에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 수분에 민감하게 반응하는 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물, 이를 이용한 수변색 박막필름을 제공하고 이를 생체 인식 또는 지문 인식에 응용하는 것에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명에 따르면 지문 혹은 피부의 땀구멍으로부터 분비되는 수분을 고감도로 감지할 수 있다. 즉 수분이 흡수 되면 나타나는 선택적인 색 변화 및 형광 변화 패턴을 통해 생체 지문의 고유한 땀구멍 위치를 증폭하여 나타낼 수 있다.

본 발명에 따르면 지문의 용선 패턴뿐만 아니라 용선에 분포하는 땀구멍까지 더욱 세분화하여 인식할 수 있어 극히 일부분의 지문 채취만으로도 땀구멍의 특징점을 비교 분석하여 진위 여부를 판정할 수 있고 지문인식률을 획기적으로 증가시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

- C07C 41/20 (2013.01)
- C08F 38/02 (2013.01)
- C08J 5/18 (2013.01)
- G01N 21/78 (2013.01)
- G01N 31/22 (2013.01)

박동훈

경기도 안산시 상록구 안산천서로5길 27,401호 (월피동)

(72) 발명자

이주섭

서울특별시 성동구 사근동8가길 26 (사근동) 501호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2014R1A2A1A01005862
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	(재)한국연구재단
연구사업명	기초연구사업 / 중견연구자지원사업 / 도약연구지원사업(도약_도전)
연구과제명	3차원 나노구조체를 이용한 공액고분자센서 신호증폭현상 연구
기여율	1/2
주관기관	한양대학교 산학협력단
연구기간	2015.05.01 ~ 2016.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2012R1A6A1029029
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	(재)한국연구재단
연구사업명	이공분야 기초연구사업 / 기초연구기반구축사업 / 대학중점연구소지원사업
연구과제명	생체모방 나노센서시스템 연구
기여율	1/2
주관기관	한양대학교 산학협력단
연구기간	2014.09.01 ~ 2015.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

다이아세틸렌 단량체가 중합된 폴리다이아세틸렌을 포함하여 이루어지고,

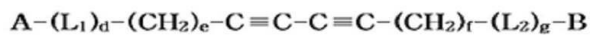
상기 다이아세틸렌 단량체는 알칼리 금속 이온 화합물과 결합되어 다이아세틸렌 복합체로 형성된 것을 특징으로 하는, 팜구멍 맵핑용 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 다이아세틸렌 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

d+g는 0, 1 또는 2이고, e+f는 2 내지 50의 정수이고, e 및 f는 1이상의 정수이며,

A 및 B는 메틸기, 아민기, 카르복실기, 히드록시기, 말레이미드기, 바이오틴기, N-히드록시숙신이미드기, 벤조산기 또는 활성화된 에스테르기이며, 이온화 상태일 수 있다.

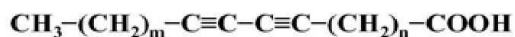
L₁ 및 L₂는 서로 동일하거나 또는 동일하지 않고, 탄소수가 2 이상인 알킬기, 하나 이상의 에틸렌옥시드기, 아민기, 아미드기, 에스테르기 또는 카르보닐기이다.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 다이아세틸렌 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이거나 다이아세틸렌 분자 내에 벤즈아마이드 작용기가 포함된 mBzA 화합물인 것을 특징으로 하는 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서 m+n은 2 내지 50의 정수이다.)

청구항 4

청구항 1에 있어서,

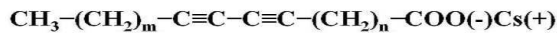
상기 다이아세틸렌 단량체는 PCDA(10,12-pentacosadiynoic acid), TCDA (10,12-tricosadiynoic acid), HCDA (8,10-heneicosadiynoic acid), 다이아세틸렌 분자 내에 벤즈아마이드 작용기가 포함된 PCDA-mBzA, TCDA-mBzA 및 HCDA-mBzA로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함 하는 것을 특징으로 하는 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 다이아세틸렌 복합체는 하기 화학식 3 ~ 화학식 7 로 표기되는 화합물 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 .

[화학식 3]



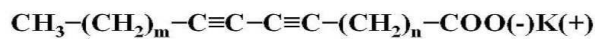
(상기 화학식 3에서 m+n은 2 내지 50의 정수이다.)

[화학식 4]



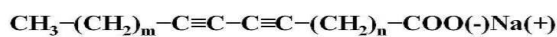
(상기 화학식 4에서 m+n은 2 내지 50의 정수이다.)

[화학식 5]



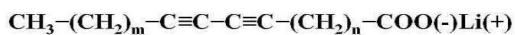
(상기 화학식 5에서 m+n은 2 내지 50의 정수이다.)

[화학식 6]



(상기 화학식 6에서 m+n은 2 내지 50의 정수이다.)

[화학식 7]



(상기 화학식 7에서 m+n은 2 내지 50의 정수이다.)

청구항 6

박막필름 모재; 및

상기 박막필름 모재 상에 형성된 청구항 1에 따른 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물을 포함하는 코팅층을 포함하되,

상기 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물은 다이아세틸렌 단량체가 중합된 폴리다이아세틸렌을 포함하여 이루어지고,

상기 다이아세틸렌 단량체는 알칼리 금속 이온 화합물과 결합되어 다이아세틸렌 복합체로 형성된 것을 특징으로 하는 수변색 박막필름.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 수변색 박막필름은 팜구멍 맵핑용으로 사용되는 것을 특징으로 수변색 박막필름.

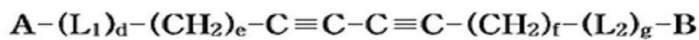
청구항 8

루비듐, 칼륨, 소듐, 리튬 이온 중 어느 하나 이상의 금속 이온을 물에 용해시켜 제1용액을 제조하는 단계;
 다이아세틸렌 단량체를 유기용매에 용해시켜 제2용액을 제조하는 단계; 및
 상기 제1용액을 제2용액에 소량씩 단계적으로 첨가하여 혼합하고 교반하여 다이아세틸렌 복합체를 제조한 다음, 자가조립된 다이아세틸렌 복합체를 광중합하는 단계를 포함하는 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,
 상기 다이아세틸렌 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

d+g는 0,1 또는 2 이고, e+f는 2 내지 50의 정수이고, e 및 f는 1 이상의 정수이며,

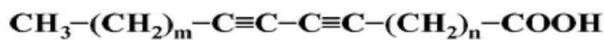
A 및 B는 메틸기, 아민기, 카르복실 기, 히드록시기, 말레이미드기, 바이오틴기, N-히드록시숙신이미드기, 벤조산기 또는 활성화된 에스테르기이며, 이온화 상태일 수 있다.

L₁ 및 L₂는 서로 동일하거나 또는 동일하지 않고, 탄소수가 2 이상인 알킬기, 하나 이상의 에틸렌옥시드기, 아민기, 아미드기, 에스테르기 또는 카르보닐기이다.

청구항 10

청구항 8에 있어서,
 상기 다이아세틸렌 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이거나 다이아세틸렌 분자 내에 벤즈아마이드 작용기가 포함된 mBzA 화합물인 것을 특징으로 하는 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 제조방법.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서 m+n은 2 내지 50의 정수이다.)

청구항 11

청구항 8에 있어서,
 상기 다이아세틸렌 단량체는 PCDA(10,12-pentacosadiynoic acid), TCDA (10,12-tricosadiynoic acid), HCDA (8,10-heneicosadiynoic acid), 다이아세틸렌 분자 내에 벤즈아마이드 작용기가 포함된 PCDA-mBzA, TCDA-mBzA 및 HCDA-mBzA로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 제조방법.

청구항 12

청구항 8에 있어서,

상기 다이아세틸렌 복합체는 하기 화학식 4~화학식 7로 표시되는 화합물 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 제조방법.

[화학식 4]



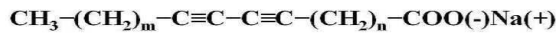
(상기 화학식 4에서 m+n은 2 내지 50의 정수이다.)

[화학식 5]



(상기 화학식 5에서 m+n은 2 내지 50의 정수이다.)

[화학식 6]



(상기 화학식 6에서 m+n은 2 내지 50의 정수이다.)

[화학식 7]



(상기 화학식 7에서 m+n은 2 내지 50의 정수이다.)

청구항 13

루비듐, 칼륨, 소듐 및 리튬 이온 중 어느 하나의 금속 이온 화합물을 물에 용해시켜 제1용액을 제조하는 단계;
 다이아세틸렌 단량체를 유기용매에 용해시켜 제2용액을 제조하는 단계;
 상기 제1용액을 제2용액에 소량씩 단계적으로 첨가하여 혼합하고 교반하여 다이아세틸렌 복합체를 제조하는 단계; 및
 상기 복합체를 모재 상에 코팅한 후 광중합하는 단계;를 포함하는 수변색 박막필름 제조방법.

청구항 14

다이아세틸렌 단량체와 알칼리 금속 이온 화합물의 결합으로 형성된 다이아세틸렌 복합체의 중합으로 형성된 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물을 포함하여 이루어진 땀구멍 맵핑용 센서.

청구항 15

청구항 14에 따른 땀구멍 맵핑용 센서를 이용한 땀구멍을 맵핑하는 방법.

청구항 16

청구항 15에 따른 땀구멍 맵핑 방법을 이용한 지문 인식 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물, 이를 이용한 수변색 박막필름 및 이의 용도에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 수분에 민감하게 반응하는 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물, 이를 이용한 수변색 박막 필름을 제공하고 이를 생체 인식 또는 지문 인식에 응용하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

폴리다이아세틸렌은 다이아세틸렌(diacetylene) 단량체의 중합체로서, 고분자 주쇄에 이중결합과 삼중결합이 분자 내에 교대로 존재하며, 다이아세틸렌 단량체들이 결정 또는 반결정 형태의 구조를 지닐 수 있는 근접거리에 있을 때 자외선 또는 감마선을 조사하여 만들어지는 특징을 갖는 공액고분자(conjugated polymer)이다. 적합한 조건에서 수용액에 분산된 상태이거나 고체기질 위에 박막 형태로 제조된 폴리다이아세틸렌은 약 650 nm에서 최대흡수파장을 나타내는 청색을 띤다. 청색의 폴리다이아세틸렌은 일정 외부환경 (열, 용매, pH, 분자 인식 등)의 변화에 따라 약 550 nm에서 최대흡수파장을 지니는 적색의 용액으로 변화된다. 이러한 특정 조건에서의 색 변화로 인하여 폴리다이아세틸렌을 다양한 종류의 센서로 이용하고자 하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 폴리다이아세틸렌을 이용한 센서와 관련하여 현재 알려진 문헌으로는 대한민국 등록특허 10-1199417호가 있으며, 논문으로는 *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 2648-2655 (2011)이 있다. 이는 폴리다이아세틸렌 (polydiacetylene)을 함유한 폴리머 센서 섬유 및 이를 이용한 유사휘발유 검지방법에 관한 것으로, 지문인식에 응용하는 기술은 아직 알려진 바 없다.

[0005]

용의자가 만진 물체에 남긴 지문이 남는 까닭은 사람의 피부에 에크린 한선, 에포크린 한선, 피지선이 존재하고, 여기에서 분비되는 물질에 의해 용선과 고량의 문양이 남겨지기 때문이다. 이때 분비되는 물질은 대부분의 수분과 함께 염화물이나 금속이온과 같은 소량의 무기물과 아미노산류, 요소, 단백질, 탄수화물, 지방산 등의 유기물질로 구성되어 있는데, 이 분비물들은 무색이기 때문에 육안으로 쉽게 관찰되지 않는다. 본 발명에서는 상기의 문제점을 극복하고 지문인식 기능을 높이기 위해 용선의 땀구멍에서 분출되는 미량의 수분에도 고감도로 반응할 수 있도록 알칼리 금속 이온 화합물을 다이아세틸렌 단량체에 첨가하여 수분에 대한 색 변화 및 형광변화 감도를 대폭 향상시켰다. 따라서 본 발명에 따른 박막필름에 지문찍기를 실시하면 용선 패턴뿐만 아니라 용선에 분포된 땀구멍까지도 쉽게 구분하여 손가락 지문의 땀구멍 분포지도를 이미지화할 수 있다. 특히 용선 패턴은 사람들마다 특유한 구조를 가지고 있을 뿐만 아니라 용선에 분포하는 땀구멍 분포 또한 특유한 구조를 가지고 있으므로, 극히 일부분의 땀구멍 분포지도만으로도 지문제공자의 지문 특징점과 대조하여 진위 여부를 정확하게 판정할 수 있다. 상기 기술한 바와 같이 본 발명에 따라 얻어진 지문 및 땀구멍 분포지도를 이용하면 지문인식률을 100% 가까이 높일 수 있고 지문 위조와 같은 범죄를 예방할 수 있으며, 이는 기존에 알려진 바 없는 원천 기술에 해당한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007]

(특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1199417호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 수분에 민감하게 감응하는 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물, 이를 이용한 수변색 박막필름을 제공하고 이를 생체 인식 또는 지문 인식에 응용하는 기술을 제공한다. 또한 상기 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 제조방법과 수변색 박막필름 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따른 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 제조방법은, 알칼리 금속 이온 화합물을 물에 용해시켜 제1용액을 제조하는 단계(단계 a); 다이아세틸렌 단량체를 유기용매에 용해시켜 제2용액을 제조하는 단계(단계 b); 및 상기 제1용액을 제2용액에 소량씩 단계적으로 첨가하여 혼합하고 교반하여 다이아세틸렌 복합체를 제조한 다음 광중합하는 단계(단계 c)를 포함한다.

[0011] 상기 알칼리 금속은 세슘, 루비듐, 칼륨, 소듐 및 리튬으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다.

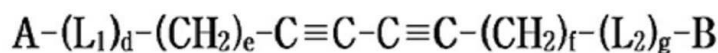
[0013] 본 명세서에서 다이아세틸렌 복합체라 함은 다이아세틸렌 단량체와 알칼리 금속 이온 화합물이 결합되어 형성된 화합물을 의미한다.

[0015] 상기 단계 c에서 광중합하는 단계는 자가조립(self-assembly)된 다이아세틸렌 복합체를 광중합하는 단계일 수 있다.

[0016] 자가조립 상태는 용액의 용해도를 변경하거나 용액을 유리, PET필름, OHP필름 등에 코팅하여 필름 형태로 제조하는 방법 등에 의해 구현될 수 있다.

[0018] 상기 다이아세틸렌 단량체는 알칼리 금속 이온 화합물과 상호작용하여 복합체를 형성할 수 있는 것으로서 카르복시산 등의 작용기 및 소수성의 알킬 사슬이 포함된 다이아세틸렌 단량체 분자일 수 있고, 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] 상기 화학식 1에서,

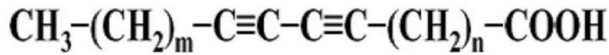
[0023] d+g는 0,1 또는 2이고, e+f는 2 내지 50의 정수이고, e 및 f는 1 이상의 정수이며,

[0024] A 및 B는 메틸기, 아민기, 카르복실기, 히드록시기, 말레이미드기, 바이오틴기, N-히드록시숙신이미드기, 벤조산기 또는 활성화된 에스테르기이며, 이온화 상태일 수 있다.

[0025] L₁ 및 L₂는 서로 동일하거나 또는 동일하지 않고, 탄소수가 2 이상인 알킬기, 하나 이상의 에틸렌옥시드기, 아민기, 아미드기, 에스테르기 또는 카르보닐기이다.

[0027] 상기 다이아세틸렌 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이거나 또는 다이아세틸렌 분자 내에 벤즈아미드 작용기가 포함된 mBzA 화합물일 수 있다. 이들은 각각 비가역적, 가역적 색 변화를 유도할 수 있는 대표적 단량체 분자이다.

[0029] [화학식 2]



[0030]

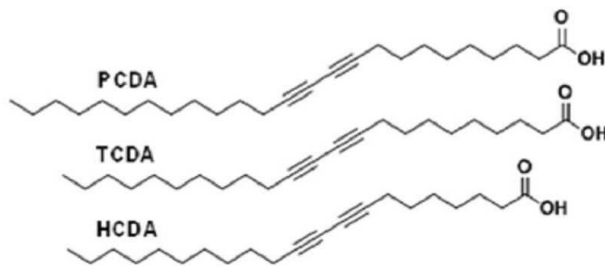
[0031] 상기 화학식 2에서 m+n은 2 내지 50의 정수이다.

[0033] 상기 다이아세틸렌 단량체는 색변화 및 형광 변화가 비가역적으로 일어나는 화합물이지만, 다이아세틸렌 분자 내에 벤젠아마이드 작용기가 추가적으로 포함된 mBzA화합물은 외부의 스트레스에 감응한 후, 스트레스가 해소되면 분자간의 아마이드 작용기의 강한 수소결합 때문에 다시 원래의 상태로 돌아오는 가역적인 변화를 할 수 있는 화합물이다. 따라서 상기 mBzA화합물 사용하는 경우 후술하는 지문인식 과정에서 반복하여 사용할 수 있는 장점이 있다.

[0034] 상기 다이아세틸렌 단량체는 PCDA(10,12-pentacosadiynoic acid), TCDA (10,12-tricosadiynoic acid), HCDA (8,10-heneicosadiynoic acid), 벤즈아마이드 작용기가 포함된 PCDA-mBzA, TCDA-mBzA 및 HCDA-mBzA로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0035] 상기 PCDA, TCDA, HCDA의 구조를 [구조식 1]에 나타내었다.

[0036] [구조식 1]



[0037]

[0038] 상기 다이아세틸렌 복합체 제조에 사용되는 알칼리 금속 이온 화합물은 수분과 상호작용하여 흡습성을 나타내는 특성이 있다. 본 발명에서 사용되는 알칼리 금속 이온 화합물은 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화루비듐, 수산화세슘 중에서 적어도 1종 이상을 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게는 수산화루비듐, 수산화세슘 중에서 적어도 1종 이상을 포함할 수 있다.

표 1

원자직경 비교

[0040]

	원자직경	반데르발스 직경
리튬이온	0.304nm	0.364nm
나트륨이온	0.372nm	0.454nm
칼륨이온	0.454nm	0.496nm
루비듐이온	0.496nm	0.606nm
세슘이온	0.530nm	0.686nm

[0041] 상기 리튬이온부터 세슘이온으로 갈수록 이온 반경이 크기 때문에 다이아세틸렌 단량체에 포함된 카르복시산 작용기와 반응하여 큰 이온성 염이 생성되므로 인근에 위치한 이온성 염들과의 반발이 더 커지게 된다. 이러한 이온성 염은 수분 흡수에 의해 반발이 커지게 되고 다이아세틸렌 작용기의 분자구조를 뒤틀어 색 변화 또는 형광 변화를 일으킬 수 있다. 세슘 이온으로 갈수록 이온반경이 점점 더 커지기 때문에 다이아세틸렌 단량체와 수산화세슘의 결합에 의한 복합체 조성물이 수분흡수에 가장 민감하게 작용할 수 있고, 용도에 따라 수분에 대한 민감도가 덜 요구되는 환경에서는 다른 알칼리 이온 등을 이용할 수 있다. 즉 상기 다이아세틸렌 복합체 조성물

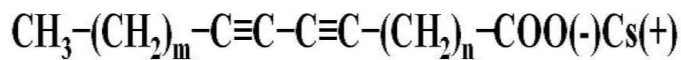
제조시 금속 이온 화합물의 이온 반경 크기와 배합비를 조절하면서 가변적으로 알칼리 금속 이온을 이용할 수 있다.

[0043] 상기 알칼리 금속 이온 화합물은 다이아세틸렌 단량체에 대하여 0.1 내지 3몰의 범위로 혼합할 수 있고 바람직 하계는 0.5 내지 2몰로 혼합하는 것이 좋다. 상기 범위로 혼합하는 경우 상기 복합체 조성물이 수분에 대하여 적절하게 감응할 수 있고 용액에서의 안정성을 높일 수 있다. 0.1 몰 미만으로 혼합하는 경우 수분에 대한 민감도가 떨어질 수 있으며, 3몰 초과시에는 조성물의 이온화도가 커져서 결정이 생길 수 있다.

[0044] 상기에서 설명한 바와 같이 이 때 사용되는 알칼리 금속 이온은 다이아세틸렌 단량체 분자의 카르복시산 등의 작용기와 산-염기 반응하여 이온성 염 복합체를 형성한다.

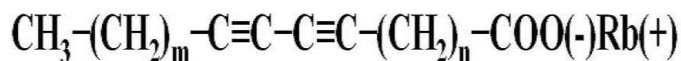
[0045] 상기 다이아세틸렌 복합체는 하기 화학식 3 내지 7 중 어느 하나의 화학식으로 표시될 수 있다. 또한 하기 화학식으로 표시되는 화합물 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0046] [화학식 3]



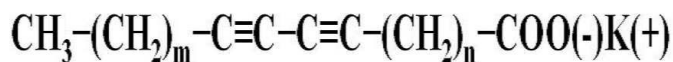
[0047]

[0048] [화학식 4]



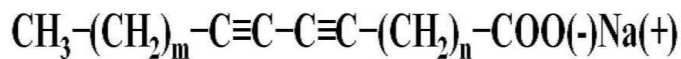
[0049]

[0050] [화학식 5]



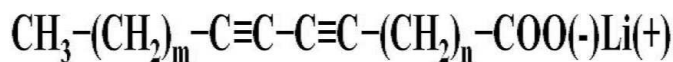
[0051]

[0052] [화학식 6]



[0053]

[0054] [화학식 7]



[0055]

[0056] 상기 화학식 3 내지 화학식 7에서 m+n은 2 내지 50의 정수이다.

[0058] 상기 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물은 다이아세틸렌 단량체들이 결정 또는 반결정 형태의 구조를 지닐 수 있는 근접거리에 있을 때 자외선 또는 감마선을 조사하는 방법으로 만들 수 있다.

[0060] 상기 유기용매는 알코올, 아세톤, 디옥산(dioxane), THF(tetrahydrofuran) 및 DMF(dimethylformamide)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [0062] 본 발명에 따르면, 알칼리 금속 이온 화합물을 물에 용해시켜 제1용액을 제조하는 단계; 다이아세틸렌 단량체를 유기용매에 용해시켜 제2용액을 제조하는 단계; 상기 제1용액을 제2용액에 소량씩 단계적으로 첨가하여 혼합하고 교반하여 다이아세틸렌 복합체를 제조하는 단계; 및 상기 복합체를 모재 상에 코팅한 후 광중합하는 단계;를 포함하는 수변색 박막필름 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0063] 알칼리 금속 이온 화합물, 다이아세틸렌 단량체, 유기용매 등에 대한 내용은 상기에서 설명한 내용과 동일하므로 여기서는 생략한다.
- [0064] 상기 모재는 유리, PET필름 및 OHP필름으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0065] 상기 코팅은 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 닥터브레이드 및 침지-인상법으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0067] 분말 조성물로 스핀 코팅을 하는 경우, 순수한 유기용매에 상기 다이아세틸렌 복합체의 분말을 5 내지 20 중량% 첨가하여 초음파 처리하여 용액 조성물을 제조한 다음 용액 조성물 총 부피기준으로 물을 1 내지 30 부피% 첨가하고 초음파 처리하여 스핀 코팅용 용액 조성물을 제조할 수 있다.
- [0069] 또한 잉크젯 프린팅을 이용하는 경우 전체 수용액 기준 1 내지 70 부피% 범위의 물에 녹는 유기용매가 포함된 수용액에 상기 다이아세틸렌 복합체를 첨가한 후 70℃ 내외의 온도로 가열하여 녹이고 초음파 처리하여 잉크젯 프린팅용 용액 조성물을 얻을 수 있다.
- [0071] 상기 다이아세틸렌 복합체를 이용하여 모재 상에 코팅한 후 자외선 빛을 비추면 고분자화 반응에 의해 광중합되어 수축된 폴리다이아세틸렌 복합체가 만들어 질 수 있다(도 1, 도 2 참조). 즉 다이아세틸렌 단량체들이 결정 또는 반결정 형태의 구조를 지닐 수 있는 근접거리에 있을 때 자외선 또는 감마선을 조사하여 폴리다이아세틸렌을 만들 수 있다.
- [0073] 상기에서 설명한 바와 같이 다이아세틸렌 복합체는 입자크기가 큰 이온성 염을 포함하고 있어 인근에 위치한 이온성 염들과의 반발이 큰 성질을 가지게 되고 수분 흡수에 의해 더욱 반발이 커지게 되는 특성으로 인해 수분에 민감하게 반응하게 된다. 모재 상에 코팅된 다이아세틸렌 복합체에 대한 광중합으로 형성된 폴리다이아세틸렌 복합체는 수분에 더욱 더 민감하게 반응하게 된다. 즉 수분 흡수에 의해서 인근에 위치한 이온성 염들과 반발이 더욱 커지게 되고 다이아세틸렌 작용기의 분자구조를 뒤틀어 색과 형광변화를 일으키게 된다.
- [0074] 상기 폴리다이아세틸렌 복합체의 분자 구조는 도 2에 나타난 바와 같이 친수성 머리부분과 소수성 꼬리가 스스로 자발 배향되어 있는 양친성 폴리다이아세틸렌 구조를 가지고 있으며, 체온과 유사한 온도 환경 하에서 수분을 포함하는 분비물과 직, 간접으로 접촉하면 친수성 머리 부분이 선택적으로 수분을 흡수하게 된다. 이때, 주로 수분 흡수에 의해 팽윤된 머리부분의 공간적 반발이 상대적으로 커져 광중합된 폴리다이아세틸렌의 공액구조를 뒤틀리게 하여 빨간색으로 색이 변하는 수변색(hydrochromic) 현상을 유도하게 되는 것이다(도 4 참조). 즉, 광중합된 폴리다이아세틸렌 공액구조의 사슬간 거리는 0.384 nm 이고 리튬, 나트륨, 칼륨과 같은 일반적인 알칼리 금속의 원자직경은 대략 0.4 nm 이하이다. 따라서 수산화 리튬, 나트륨과 같은 비교적 작은 원자직경을 가진 화합물과의 폴리다이아세틸렌 복합체 화합물에서는 사슬간 거리를 긴장시킬 스트레인(장애)이 적어서 소량의 수분이 흡수되는 경우 즉각적인 색변화가 일어나지 않을 수 있다. 그러나 세슘, 루비듐 또는 칼륨의 경우, 세슘(0.530 nm), 루비듐(0.496 nm), 칼륨(0.454nm)의 커다란 원자직경 때문에 커다란 스트레인(장애)이 발생할 뿐만 아니라, 수분이 친수성 머리 부분에 흡수되면 머리부분의 분자구조가 수화되면서 더 큰 스트레인을 받게 되어 폴리다이아세틸렌 작용기의 오비탈 비틀림 현상이 일어나 즉각적인 색변화가 나타날 수 있다. 특히 세슘 양이온의 경우 알칼리 금속 중 가장 큰 원자 직경을 가지고 있어 수분에 의해 가장 큰 스트레인을 받아 매우 작은 양의 수분에도 빠른 속도로 감응하여 수 변색 현상을 일으키게 할 수 있다. 뿐만 아니라 다이아세틸렌 단량체와 알칼리 금속 이온 화합물의 복합체 제조 시 물 비를 조절하게 되면 수분을 감지하는 감도조절 및pH에 따른 색변화를 비가역적 혹은 가역적으로 조절할 수 있어서 주위 환경에 따라 가변적으로 사용할 수 있는 수변색 박막필름을 제조할 수 있다. 즉 세슘 등 알칼리 금속의 농도를 조절하여 원하는 일정 이상의 수분에서는 반응할 수 있도록 제작 가능하다. 예를 들어 세슘의 농도를 변화시켜 습도가 5%이상 이 되면 변하게 할 수도 있고, 습도가 50% 이상일 때 변하게 할 수도 있으며, 습도가 100%가 되었을 때 변하게 할 수도 있다. 따라서 본원발명에 따른

수변색 박막필름은 수분에 민감하게 반응하는 습도센서로 이용할 수 있다.

- [0076] 상기 광증합으로 인하여 파란색의 불용성 수변색 박막필름이 생성될 수 있다. 이는 수분 감지에 의해 선택적으로 빨간색의 박막 필름으로 변색되고 이는 적색의 형광을 방출한다. 따라서 이러한 특성을 이용하면, 상기 수변색 박막필름을 지문인식과정에 이용할 수 있다. 본 발명에 따르면 선명하게 찍힌 지문뿐만 아니라 미세하게 찍힌 지문이나 일부분의 땀구멍 분포까지도 세분화하여 증폭된 형광패턴으로 이미지화하여 나타낼 수 있다는 점에서 종래의 지문인식 방법과 완전히 상이하다고 할 수 있다. 더욱이 본 발명에 따르면 상기 수변색 박막필름에 찍힌 지문 일부분의 세분화된 땀구멍 형광 패턴 이미지만으로도 진위 여부를 100% 가까이 판정 가능하므로 본 발명은 첨단과학 수사 기법이나 새로운 지문인식 기법 분야를 개척 할 수 있는 원천기술에 해당한다고 할 수 있다.
- [0078] 본 발명에 따르면 다이아세틸렌 단량체가 중합된 폴리다이아세틸렌을 포함하여 이루어지고, 상기 다이아세틸렌 단량체는 세습 이온 화합물과 결합되어 다이아세틸렌 복합체로 형성된 것을 특징으로 하는 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물을 제공할 수 있다.
- [0079] 상기 알칼리 금속은 세습, 루비듐, 칼륨, 소듐 및 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 여기서 사용되는 알칼리 금속 이온 화합물들은 수분과 상호작용하여 흡습성을 나타내는데, 이온 반경이 큰 세습 이온으로 갈수록 다이아세틸렌 단량체에 포함된 카르복시산 등의 작용기와 반응하여 큰 이온성 염을 생성하여 인근에 위치한 이온성 염들과의 반발이 더 커지게 하여 상기 다이아세틸렌 복합체가 수분에 민감하게 감응할 수 있게 한다. 이온 반경이 큰 세습 이온을 사용한 경우 수분에 더욱 민감하게 감응할 수 있으나 용도에 따라 수분에 대한 민감도가 덜 요구되는 환경에서는 다른 알칼리 이온을 사용할 수 있다.
- [0080] 본 발명에서 사용되는 상기 다이아세틸렌 단량체는 알칼리 금속과 상호작용하여 복합체를 형성할 수 있는 카르복시산 등의 작용기 및 소수성의 알킬 사슬이 포함된 다이아세틸렌 단량체 분자일 수 있다. 또한 상기 다이아세틸렌 단량체는 상기 화학식 1~ 화학식 2 중 어느 하나의 화학식으로 표시되는 화합물이거나 다이아세틸렌 분자 내에 벤즈아마이드 작용기가 포함된 mBzA 화합물일 수 있다. 또한 상기 화합물 중 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 또한 상기 다이아세틸렌 단량체는 PCDA(10,12-pentacosadiynoic acid), TCDA (10,12-tricosadiynoic acid), HCDA (8,10-heneicosadiynoic acid), 다이아세틸렌 분자 내에 벤즈아마이드 작용기가 포함된 PCDA-mBzA, TCDA-mBzA 및 HCDA-mBzA로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 다이아세틸렌 복합체는 상기 화학식 3 내지 화학식 7 중 어느 하나로 표기되는 화합물일 수 있다. 또한 상기 화학식 3 내지 화학식 7 중 어느 하나로 표기되는 화합물 중 어느 하나 이상을 포함하는 화합물일 수 있다.
- [0081] 알칼리 금속 이온 화합물, 다이아세틸렌 단량체, 다이아세틸렌 복합체 등에 대한 상세한 설명은 앞에서 다루었는 바, 여기서는 생략한다.
- [0083] 본 발명에 따르면, 박막필름 모재; 및 상기 박막필름 모재 상에 형성된 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물을 포함하는 코팅층을 포함하되, 상기 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물은 다이아세틸렌 단량체가 중합된 폴리다이아세틸렌을 포함하여 이루어지고, 상기 다이아세틸렌 복합체는 다이아세틸렌 단량체와 알칼리 금속 이온 화합물의 결합으로 형성된 것을 특징으로 하는 수변색 박막필름을 제공할 수 있다. 상기 알칼리 금속은 세습, 루비듐, 칼륨, 소듐 및 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 박막필름 모재는 유리, PET필름 및 OHP필름으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 알칼리 금속 이온 화합물, 다이아세틸렌 단량체, 다이아세틸렌 복합체, 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 등에 대한 상세한 내용은 상기에서 설명한 바와 같으므로 여기서는 생략한다.
- [0085] 상기에서 설명한 바와 같이 본원발명의 일 실시형태에 따른 수변색 박막필름은 수분에 의해 민감하게 감응하여 색 변화 또는 형광변화를 나타내므로 생체 인식용 또는 땀샘 맵핑용으로 사용될 수 있고 또한 지문 인식용으로 사용될 수 있다.
- [0086] 여기서 땀샘 맵핑이란 땀구멍 지도를 현출하는 것을 의미한다. 땀구멍 지도는, 손에 묻어있는 피지 분비물과 기름성분을 깨끗이 닦고 건조시킨 후 상기 수변색 박막 필름 위에 가볍게 눌러 찍으면 땀구멍의 미세한 수분에 의

해 지문이 찍힌 부분만 선택적으로 색 변화가 일어나는 원리를 이용하여 현출 가능하다. 또한 손 뿐만아니라 발바닥, 얼굴, 팔 등 땀구멍이 존재하는 어느 부분에서도 땀구멍 지도의 현출이 가능하다.

[0087] 상기 수변색 박막필름을 이용하면 극히 일부분 채취된 땀구멍의 분포만으로도 지문 인식이 가능해지므로 이는 새로운 첨단과학 수사 기법 및 생체인식 기법에 적용될 수 있다.

[0089] 본 발명에 따르면 다이아세틸렌 단량체와 알칼리 금속 이온 화합물의 결합으로 형성된 다이아세틸렌 복합체가 중합되어 형성된 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물을 포함하여 이루어진 생체인식용 습도센서를 제공할 수 있다. 상기 알칼리 금속은 세슘, 루비듐, 칼륨, 소듐 및 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 생체 인식용 습도센서는 지문 인식용 습도센서로 이용될 수 있다. 또한 본 발명에 따르면 상기 생체 인식용 습도센서를 이용하여 습도를 감지하는 방법을 제공할 수 있다. 습도는 습도가 증가함에 따라 색 변화가 나타나는 현상을 이용하여 감지할 수 있다.

발명의 효과

[0091] 본 발명에 따르면 지문 혹은 피부의 땀구멍으로부터 분비되는 수분을 고감도로 감지할 수 있다. 즉 수분이 흡수 되면 나타나는 선택적인 색 변화 및 형광 변화 패턴을 통해 생체 지문의 고유한 땀구멍 위치를 증폭하여 나타낼 수 있다.

[0092] 본 발명에 따르면 지문의 융선 패턴뿐만 아니라 융선에 분포하는 땀구멍까지 더욱 세분화하여 인식할 수 있어 극히 일부분의 지문 채취만으로도 땀구멍의 특징점을 비교 분석하여 진위 여부를 판정할 수 있고 지문인식률을 획기적으로 증가시킬 수 있다.

[0093] 또한 본 발명에서 제공되는 다이아세틸렌 복합체 조성물 및 이를 이용한 박막필름은 지문에 묻어있는 분비물을 고감도로 감지할 수 있는 기능이 부여되어 있어 미세하게 찍힌 지문 및 일 부분의 지문까지도 감식이 가능하여 첨단 과학수사 기법, 위조방지용 생체인식 시스템, 습도센서 등의 분야에 적용이 가능하다. 특히 극히 미량의 수분도 감지할 수 있어 고감도의 생체인식용 습도센서에 적용할 수 있다.

[0094] 또한 본원발명에 따르면 각종 송수관, 미세균열 건축물, 실험장비 등에서 용출되는 수분에 감응하여 나타나는 색 또는 형광 변화를 통하여 용출 위치를 정확히 파악할 수 있어 상업적 용도로 광범위하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0096] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따라 다이아세틸렌 복합체가 광중합된 구조의 모식도이다. a는 리튬과 다이아세틸렌이 결합된 복합체가 광중합된 모식도이다. b는 소듐과 다이아세틸렌이 결합된 복합체가 광중합된 모식도이다. c는 칼륨과 다이아세틸렌이 결합된 복합체가 광중합된 모식도이다. d는 루비듐과 다이아세틸렌이 결합된 복합체가 광중합된 모식도이다. e는 세슘과 다이아세틸렌이 결합된 복합체가 광중합된 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따라 다이아세틸렌 복합체가 광중합 되는 과정을 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시형태에 따른 수변색 박막필름이 수분에 반응하는 과정을 나타낸 것이다.

도 4a ~ 4c는 본 발명의 일 실시형태에 따른 수변색 박막필름이 수분에 반응하였을 때 나타나는 구조의 변화를 분석한 것이다 (a. SEM이미지, b. XRD 분석결과, c. 수분을 가하였을 때 구조가 변하는 모식도).

도 5는 본 발명의 일 실시형태에 따른 수변색 박막필름에 수분을 가하였을 때 색 변화를 나타내는 사진이다.

도6은 본 발명의 일 실시형태에 따른 수변색 박막필름의 특성을 분석한 그래프이다. a는 박막필름에 물방울을 떨어뜨린 시간에 따른 색변화를 분석한 그래프이다. b는 PCDA와 Cs이온의 농도를 조절하여 수변색 특성을 분석한 그래프이다. c는 수분을 가하기 전과 후의 UV-Vis그래프이다. d는 수분을 가하기 전과 후의 상태를 이미션 분광기로(emission spectroscopy)로 분석한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시형태에 따른 수변색 박막필름이 상대 습도 증가에 따라 색 변화를 나타내는 사진이다.

도8a는 본 발명의 일 실시형태에 따른 수변색 박막필름의 습도감지 실험 결과를 나타낸 것이다.

도8b는 본 발명의 일 실시형태에 따른 수변색 박막필름의 습도감지에 따른 색 변화를 그래프로 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시형태에 따른 수변색 박막필름을 이용한 땀구멍 지도 현출과정을 나타낸 것이다.

도 10 ~ 도 12는 본 발명의 일 실시형태에 따른 수변색 박막필름을 이용하여 현출한 땀구멍 지도 분석에 관한 것이다.

도 13은 본 발명의 일 실시형태에 따른 박막필름에 현출된 땀구멍 지도를 형광 현미경으로 분석한 사진이다.

도 14는 본 발명의 일 실시형태에 따른 박막필름을 이용하여 습도에 따른 땀구멍 지도 현출 결과를 형광 현미경으로 분석한 사진이다.

도 15는 본 발명의 일 실시형태에 따른 박막 필름에 지문이 현출 되는 과정을 나타낸 것이다.

도 16은 지문인식기와 지문인식 소프트웨어 프로그램을 이용하여 잠재지문을 분석한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0097] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0099] **<실시예 1> 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 제조**

[0100] 실시예 1-1: PCDA-Cs 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 제조

[0101] CsOH 0.750g을 Di-워터(deionized water)에 녹인 다음, PCDA (10,12-pentacosadiynoic acid) 1.87g을 9.6mL의 THF(tetrahydrofuran, 테트라히드로푸란) 용매에 녹인 후 위의 CsOH용액을 PCDA용액에 한 방울씩 떨어뜨려 섞었다. 골고루 섞이도록 1시간 동안 교반한 다음 자가조립(self-assembly) 상태로 만든 후에 254 nm자외선 램프로 빛을 조사함으로써 광중합하여 복합체 조성물을 제조하였다.

[0103] 실시예 1-2: TCDA-Cs 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 제조

[0104] 실시예 1-1의 PCDA 대신에 TCDA (10,12-tricosadiynoic acid)를 사용하였고 나머지 조건은 실시예 1-1과 동일하게 하여 복합체 조성물을 제조하였다.

[0106] 실시예 1-3: PCDA-Rb 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 제조

[0107] 실시예 1-1의 CsOH 대신에 RbOH를 사용하였고, 나머지 조건은 실시예 1-1과 동일하게 하여 복합체 조성물을 제조하였다.

[0109] 실시예 1-4: HCDA-K 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 제조

[0110] 실시예 1-1의 CsOH 대신에 K를, PCDA 대신에 HCDA (8,10-heneicosadiynoic acid)를 사용하였고, 나머지 조건은 실시예 1-1과 동일하게 하여 복합체 조성물을 제조하였다.

[0112] 실시예 1-5: TCDA-K 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 제조

[0113] 실시예 1-1의 CsOH 대신에 K를, PCDA 대신에 TCDA (10,12-tricosadiynoic acid)를 사용하였고, 나머지 조건은 실시예 1-1과 동일하게 하여 복합체 조성물을 제조하였다.

[0115] 실시예 1-6: TCDA-Rb 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 제조

[0116] 실시예 1-1의 CsOH 대신에 RbOH, PCDA 대신에 TCDA를 사용하였고, 나머지 조건은 실시예 1-1과 동일하게 하여

복합체 조성물을 제조하였다.

- [0118] 실시예 1-7: HCDA-Na 폴리다이아세틸렌 복합체 조성물 제조
- [0119] 실시예 1-1의 CsOH 대신에 Na를, PCDA 대신에 HCDA 를 사용하였고, 나머지 조건은 실시예 1-1과 동일하게 하여 복합체 조성물을 제조하였다.
- [0121] **<실시예 2> 박막필름 제조 1**
- [0122] 실시예 2-1: PCDA-Cs 박막필름 제조
- [0123] CsOH 0.750g을 Di-워터(deionized water)에 녹인 다음, PCDA (10,12-pentacosadiynoic acid) 1.87g을 9.6mL의 THF(tetrahydrofuran, 테트라히드로푸란) 용매에 녹인 후 위의 CsOH용액을 PCDA용액에 한 방울씩 떨어뜨려 섞었다. 골고루 섞이도록1시간동안 교반하여 얻어진 용액 조성물을 PET 필름 위에서 스핀코팅기를 이용 1 분 동안 2000 rpm으로 회전 도포하여 0.5 μ m 두께의 박막 필름을 얻었다. 상기 박막필름을 70℃에서 1분 건조시켜 광변색 또는 광중합이 가능한 초분자체 필름을 제조한 다음 254 nm자외선 램프로 빛 조사하여 파란색의 박막 필름을 얻었다.
- [0125] 실시예 2-2: TCDA-Cs 박막필름 제조
- [0126] 실시예 2-1의 PCDA 대신에 TCDA (10,12-tricosadiynoic acid)를 사용하였고 나머지 조건은 실시예 1-1과 동일하게 하여 파란색의 박막 필름을 얻었다.
- [0128] 실시예 2-3: PCDA-Rb 박막필름 제조
- [0129] 실시예 2-1의 CsOH 대신에 RbOH를 사용하였고, 나머지 조건은 실시예 2-1과 동일한 조건으로 파란색의 박막 필름을 얻었다.
- [0131] 실시예 2-4: HCDA-K 박막필름 제조
- [0132] 실시예 2-1의 CsOH 대신에 K를, PCDA 대신에 HCDA (8,10-heneicosadiynoic acid)를 사용하였고, 나머지 조건은 실시예 2-1과 동일한 조건으로 파란색의 박막 필름을 얻었다.
- [0134] 실시예 2-5: TCDA-K 박막필름 제조
- [0135] 실시예 2-1의 CsOH 대신에 K를, PCDA 대신에 TCDA (10,12-tricosadiynoic acid)를 사용하였고, 나머지 조건은 실시예 2-1과 동일한 조건으로 파란색의 박막 필름을 얻었다.
- [0137] 실시예 2-6: TCDA-Rb 박막필름 제조
- [0138] 실시예 2-1의 CsOH 대신에 RbOH, PCDA 대신에 TCDA를 사용하였고, 나머지 조건은 실시예 2-1과 동일한 조건으로 파란색의 박막 필름을 얻었다.
- [0140] 실시예 2-7: HCDA-Na 박막필름 제조
- [0141] 실시예 2-1의 CsOH 대신에 Na를, PCDA 대신에 HCDA 를 사용하였고, 나머지 조건은 실시예 2-1과 동일한 조건으로 파란색의 박막 필름을 얻었다.

[0143]

<실시예 3> 박막필름의 제조 2

[0144]

CsOH 0.750g을 Di-워터(deionized water)에 녹인 다음, PCDA (10,12-pentacosadiynoic acid) 1.87g을 9.6mL의 THF(tetrahydrofuran, 테트라히드로푸란) 용매에 녹인 후 위의 CsOH용액을 PCDA용액에 한 방울씩 떨어뜨려 섞었다. 골고루 섞이도록 1시간동안 교반하여 얻어진 용액을 용매(Dioxane/Water 40% v/v)를 이용하여 1/20의 농도로 희석 시킨 다음, 희석된 용액을 잉크젯 카트리지에 넣어 사무용 잉크젯 프린터를 이용하여 PET 필름 위에 인쇄한 다음, 254 nm자외선 램프로 빛 조사하여 박막 필름을 얻었다.

[0146]

<실험예 1> 박막필름 특성 분석1

[0147]

도 3에 나타난 바와 같이 실시예 2-1에 따른 파란색의 박막필름을 조심스럽게 핀셋으로 잡은 다음 입을 크게 벌리고 입김 (체온에 가까운 온도)을 불어주거나 손가락을 0.3 mm 간격으로 이격시켜 접근시켜 1초 이내에 파란색에서 빨간색으로 색 변화된 박막필름이 얻었다. 그러나 파란색의 박막필름에 입을 작게 벌리고 입김을 강하게 불거나 (단열 팽창에 의한 체온 보다 낮은 온도), 가정용 랩이나 투명 테이프로 봉한 다음 입김을 불거나 손가락을 강하게 눌러도 색 변화가 관찰되지 않음을 확인하였다.

[0149]

<실험예 2> SEM 이미지 분석 및 XRD 스펙트라 분석

[0150]

실시예 2-1에 따른 박막필름의 SEM이미지 분석결과 및 XRD 분석결과를 도 4에 나타내었다. 도 4a는 수분을 가하기 전(위)과 후(아래)의 폴리다이아세틸렌 박막 필름 표면을 SEM으로 얻은 이미지이며, 도 4b는 수분을 가하기 전(위)과 후(아래)의 각각의 표면을 XRD를 이용하여 측정한 결과이다. 도 4c는 수분을 가하였을 때 구조가 변하는 모식도이다. 도 4에서 나타내듯이 수분이 가해지면 구조가 변화면서 파란색에서 빨간색으로 변하게 된다.

[0152]

<실험예 3> 박막필름 특성 분석 2

[0153]

실시예 2-1 및 실시예 3에 따른 박막필름의 특성을 분석하여 도 5 및 도 6에 나타내었다. 도 5a는 실시예 2-1에 따른 박막필름에 수분을 가하였을 때 파란색에서 빨간색으로 색이 변하는 모습이고, 도 5b는 실시예 3에 따른 박막필름에 수분을 가하였을 때 색 변화를 나타내는 모습이다. 도 5c는 실시예 2-1에 따른 박막필름 상에 수성 볼펜으로 글씨를 기재하였을 때 글씨모양으로 나타나는 색변화를 나타낸 것이다. 상기 박막필름의 경우 수분에 반응하는 속도가 매우 빠르게 나타났다. 일반적인 수변색 물질은 수분에 반응하는 속도가 보통 수초 내지 몇 시간에 이르는데 본 발명에 사용된 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체의 경우 반응 속도가 10m/s에 이를 정도로 매우 빠르게 나타났다. 도 6a는 실시예 2-1에 따른 박막필름에 물방울을 떨어뜨려 초고속카메라로 촬영한 후 물에 닿는 부분의 색을 추출하여 그래프로 나타낸 결과이다. 도 6b는 수변색 폴리다이아세틸렌 복합체 제조에 사용된 PCDA와 Cs이온의 농도를 조절하여 수변색 특성을 실험한 결과이다(도 6b에서 CR은 colorimetric response). PCDA에 대한 Cs이온의 몰당량을 조절하여 분석하였는 바, 그래프에서 나타난 바와 같이, PCDA와 Cs이온의 농도 1:0.8이상이 바람직하고, 1:1비율이 가장 적합함을 알 수 있다. 도 6c는 수분을 가하기 전과 후의 UV-Vis그래프이며, 도 6d는 이미션 분광기로(emission spectroscopy)로 분석한 그래프이다. 수분을 가한 후 색 변화가 나타남을 확인할 수 있다.

[0155]

<실험예 4> 박막필름 특성 분석 2

[0156]

실시예 2-1 내지 실시예 2-7에 따른 박막필름이 습도를 감지하는 특성을 분석하여 도 7, 도 8에 나타내었다. 도 7은 상대습도 변화(25%에서 100%로 상대습도 변화)에 따른 박막필름의 색변화를 나타낸 것이다. 도8a는 상기 박막필름의 습도감지 실험 결과이다. 8b는 습도감지에 따른 색 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 도 8 에서 나타난 바와 같이 다이아세틸렌 복합체의 구조에 따라 50% ~ 100% 습도를 감지할 수 있는 바, 구조의 제어에 의해 감도를 조절할 수 있음을 알 수 있다. 또한 상기 분석 결과에서 본 발명의 박막필름은 일정한 습도 이상에서만 민감하게 감응하는 습도센서로 작동됨을 알 수 있다.

[0158]

<실험예 5> 수변색 박막필름을 이용한 땀구멍 지도 현출방법

[0159] 손에 묻어있는 피지 분비물과 기름성분을 깨끗이 닦고 건조시킨 후 실시예 2-1에 따른 필름 위에 가볍게 눌러 찍으면 도 9에 나타낸 바와 같이 땀구멍의 미세한 수분에 의해 지문이 찍힌 부분만 선택적으로 색 변화가 일어나서 세분화된 땀구멍 지도를 얻을 수 있고 이를 확대경 혹은 현미경으로 관찰할 수 있다. 이러한 땀구멍 이미지를 형광 현미경으로 관찰하면 더욱 명확히 세분화된 땀구멍의 분포를 나타내는 이미지를 현출할 수 있어 비교 분석하기에 매우 적합하다. 땀구멍의 분포를 확인하기 위하여 실시예 2-1에 따라 제조된 2 장의 파란색의 박막 필름 위에 가볍게 지문을 각각 찍은 후, 현미경으로 관찰하고 그 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9a는 땀구멍의 미세한 수분에 의해 변화된 다이아세틸렌 복합체를 이용한 수변색 박막 필름 사진이고, 도 9b는 현미경으로, 도 9c는 형광 현미경으로 관찰한 사진이다. 도 9d는 상기 현미경으로 관찰한 사진에 대한 라만(Raman) 스펙트럼 분석 결과이다. 수분에 의한 다이아세틸렌 복합체의 구조적 변화에 의해 색 변화가 나타났음을 알 수 있다. 도 9e는 지문 및 땀샘을 관찰 할 수 있는 지문감식 프리즘으로 얻은 이미지와 위에서 얻은 필름의 형광 이미지(9c)를 오버랩한 결과이다. 도 9f는 도 9e의 결과를 확대한 이미지이다. 도 9f에서 보면 땀구멍과 필름에서 얻은 형광의 결과가 일치함을 확인할 수 있다. 일부 색변화가 나타나지 않는 부분(원모양으로 표시한 부분)이 관찰되었고, 이를 통해 땀구멍은 존재하지만 수분이 나오지 않는 부분도 있을 수 있음을 알 수 있다. 이를 이용하여 지문인식 자료에 활용할 수 있고, 땀구멍에서 땀이 나오는 지의 여부를 알 수 있어 의학적인 자료로도 활용할 수 있음을 보여준다.

[0161] <실험예 6> 수변색 박막필름을 이용한 땀구멍 지도 분석 1

[0162] 도 10a는 실시예 2-1에 따른 필름 위에 가볍게 지문을 눌러 찍은 다음 포지션 트래킹(Position Tracking) 방법을 이용하여 땀구멍만을 현출한 트레솔드(threshold) 이미지이고 도 10b는 닐하이드린(Ninhydrin)을 이용하여 얻은 동일인의 지문 이미지를 포지션 트래킹(Position Tracking) 방법을 이용하여 땀구멍 만을 현출한 것이다. 도 10c(도 10a의 형광 이미지) 와 도 10d는 컴퓨터 프로그램을 이용하여 도 10a와 도 10b가 일치하는 지를 비교 분석한 결과이다. 도 10e는 도 10c에서 특정 부분을 확대한 이미지이며, 도 10f는 도 10d에서 특정 부분을 확대한 이미지이다. 도 10g는 도 10e의 형광부분과 도 10f의 이미지를 오버랩한 결과이다. 땀구멍의 위치가 이미지 상으로도 일치함을 확인할 수 있다.

[0163] 추가적인 검증을 위해 지문제공자를 5명으로 하여 동일한 실험을 수행하였으며 상기와 같은 결과를 확인하였다. 10개의 지문 데이터 베이스를 두고, 1개의 잠재지문으로부터 지문제공자가 누구인지 찾아내는 실험도 성공하였다. 또한 왜곡된 잠재지문, 전체가 아닌 일부분의 잠재지문으로부터 지문제공자를 찾아내는 실험도 성공하였는 바, 본 발명의 일 실시예에 따르면 매우 정확한 지문 분석이 가능함을 알 수 있다.

[0165] <실험예 7> 수변색 박막필름을 이용한 땀구멍 지도 분석 2

[0166] 실시예 2-1에 따른 박막 필름을 3장 준비하고 각각의 필름에 시간차를 두어 지문을 찍은 다음 현출된 땀구멍 지도를 형광현미경을 이용하여 분석하고 그 결과를 도 11에 나타내었다. 도 11a-c는 각각 다른 시간대에 찍은 지문에 대한 땀구멍 지도이며, 도 11d는 이를 오버랩한 결과이며, 도 11e-f는 도 11d를 확대한 이미지이다. 도 11에서 나타내는 바와 같이, 3개의 이미지가 서로 일치하는 것을 확인할 수 있다.

[0168] <실험예 8> 수변색 박막필름을 이용한 땀구멍 지도 분석 3

[0169] 실시예 2-1에 따른 박막 필름을 5장 준비하고 각각의 필름에 시간차를 두어 지문을 찍은 다음 현출된 땀구멍 지도를 현미경을 이용하여 분석하고 그 결과를 도 12에 나타내었다. 도 12a-e는 각각 다른 시간대에 찍은 지문에 대한 땀구멍 지도 땀구멍 지도이며(도 12a-e에서 활성화되어 있는 땀구멍은 붉은 색 원모양, 불활성화되어 있는 땀구멍은 파란색 원모양으로 나타냄), 도 12f는 a-e의 결과를 분석한 것이다. 도 12f에서 항상 활성화되어 있는 땀구멍은 붉은 색 원모양으로, 부분적으로 활성화되어 있는 땀구멍은 노란색 삼각형 모양으로, 항상 불활성화되어 있는 땀구멍은 파란색 원모양으로 나타내었다. 일반적으로 사람은 매우 많은 땀구멍을 가지고 있으나 나이를 먹게 됨에 따라 활성을 잃게 된다. 즉 땀구멍은 존재하나 땀이 나오지 않는 것을 뜻하며, 이는 각 땀구멍마다 활성을 잃게 되는 정도가 다르다. 본 발명에 따르면 땀구멍의 활성 여부를 확인할 수 있는 바, 의학적인 자료로도 이용될 수 있다고 할 것이다. 또한 추가실험을 통하여 지문뿐만 아니라, 발바닥, 얼굴, 팔 등 땀구멍이 존재하는 어느 부분에서도 땀구멍 지도를 얻을 수 있음을 실험을 통하여 확인하였다.

[0171] <실험예 9> 수변색 박막필름을 이용한 땀구멍 지도 분석 4

[0172] 손에 묻어있는 피지 분비물과 기름성분을 깨끗이 닦고 건조시킨 후 실시예 2-3 및 2-5에 따른 필름 위에 지문을 가볍게 눌러 찍은 이미지를 형광 현미경으로 분석한 결과를 도 13에 나타내었다. 도 13에 나타낸 바와 같이 땀구멍의 미세한 수분에 의해 지문이 찍힌 부분만 선택적으로 색 변화가 일어나서 세분화된 땀구멍 지도를 얻을 수 있음을 확인하였는 바, 실시예 2-3 (PCDA-Rb), 실시예 2-5 (TCDA-K)에 따른 수변색 박막필름으로 땀구멍 지도 현출이 가능함을 알 수 있다.

[0173] 또한 실시예 2-5(TCDA-K)에 따른 수변색 박막필름을 이용하여 습도에 따른 땀구멍 지도 현출 결과를 형광 현미경으로 분석하여, 그 결과를 도 14에 나타내었다. 도 14에서 보는 바와 같이, 특히 매우 높은 습도에도 안전성을 나타내었는 바, 상대습도90% 이상에서도 땀구멍 지도 현출이 가능함을 알 수 있다.

[0175] <실험예10> 지문 현출 및 분석

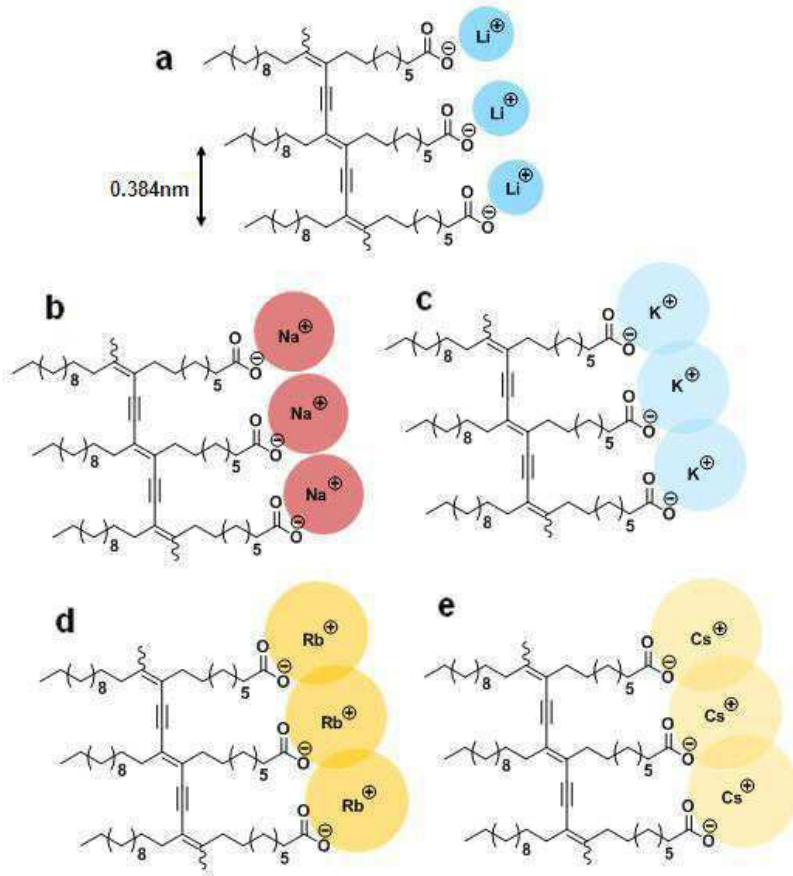
[0176] PET 필름 위에 제조된 파란색 박막 필름 위에 지문을 강하게 눌러 찍으면 도 15에 나타낸 바와 같이, 육안으로는 쉽게 구분되지 않지만 수분과 기름 성분의 분비물이 함께 용선에 고무 퍼져 있게 되며 입김으로 불어주면 분비물이 수분침투를 방해하는 보호층으로 작용하여 파란색으로 남게 되고 나머지 부분이 빨간색으로 변하게 됨으로써 지문이 현출된다.

[0177] 상기 현출된 지문을 지문 제공자의 지문자료와 비교 분석하였다. 상기 현출된 지문의 특징점(코어, 델타, 끝점, 분기점 등)을 상업적으로 판매되는 지문인식 소프트웨어 프로그램을 이용하여 분석한 결과(a)와 지문제공자의 지문자료를 상업적으로 판매되는 지문인식기를 이용하여 얻은 결과(b)를 도 16에 나타내었다. 도 16에 나타난 바와 같이 그 결과가 정확히 일치함을 확인할 수 있다.

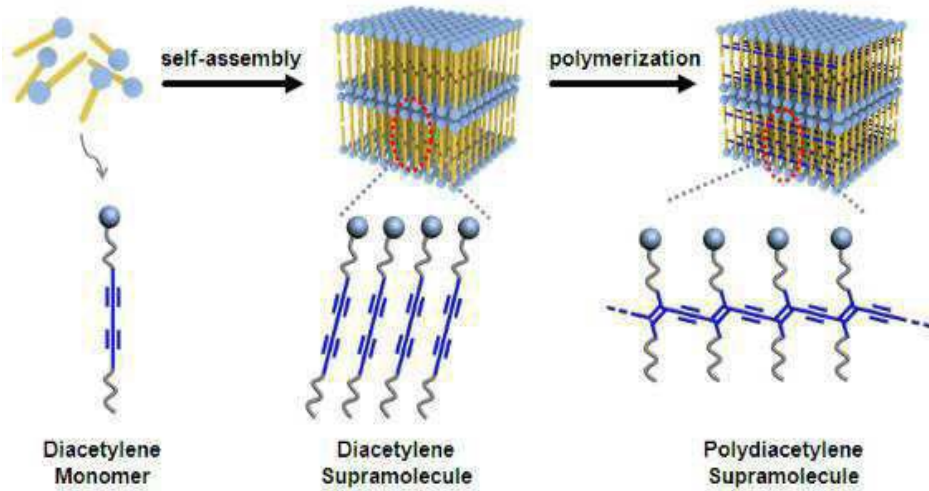
[0179] 본 발명에 따르면 선명하게 찍힌 지문뿐만 아니라 미세하게 찍힌 지문이나 일부분의 땀구멍 분포까지도 세분화하여 증폭된 형광패턴으로 이미지화할 수 있으므로 지문인식률을 100% 가까이 증가시킬 수 있다. 즉 특정 땀구멍 지도에서 얻어지는 분포는 사람마다 고유한 특징을 가지므로 극히 일부분만의 땀구멍 분포만으로도 진위 여부를 판정할 수 있다. 다시 말해 지문인식기를 이용하여 지문 제공자의 지문 원본의 땀구멍 특징을 분석한 결과와 지문인식 소프트웨어 프로그램을 이용하여 지문의 세분화된 땀구멍 형광패턴 이미지를 분석한 결과를 비교하면 진위여부를 100%가까이 판정할 수 있으므로 첨단과학 수사 기법이나 새로운 지문인식 기법 분야를 개척할 수 있다. 또한 지문 일부분의 땀구멍 형광 패턴 이미지만으로 분석이 가능한 점에서 매우 유용하다.

도면

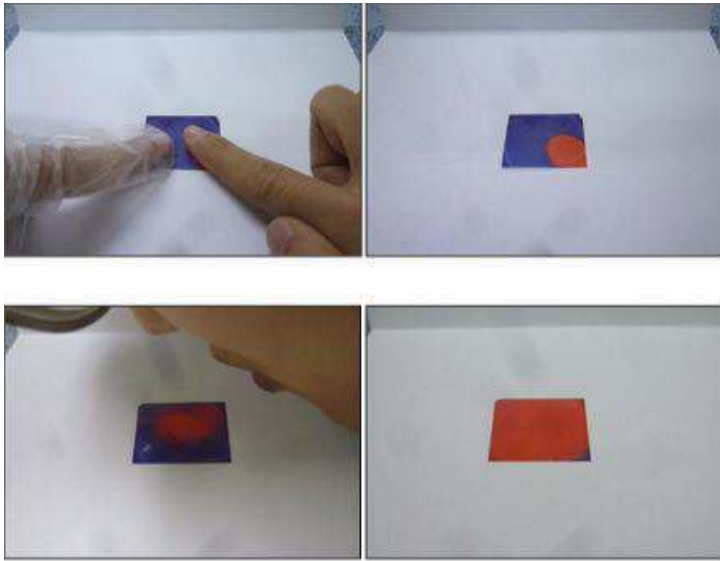
도면1



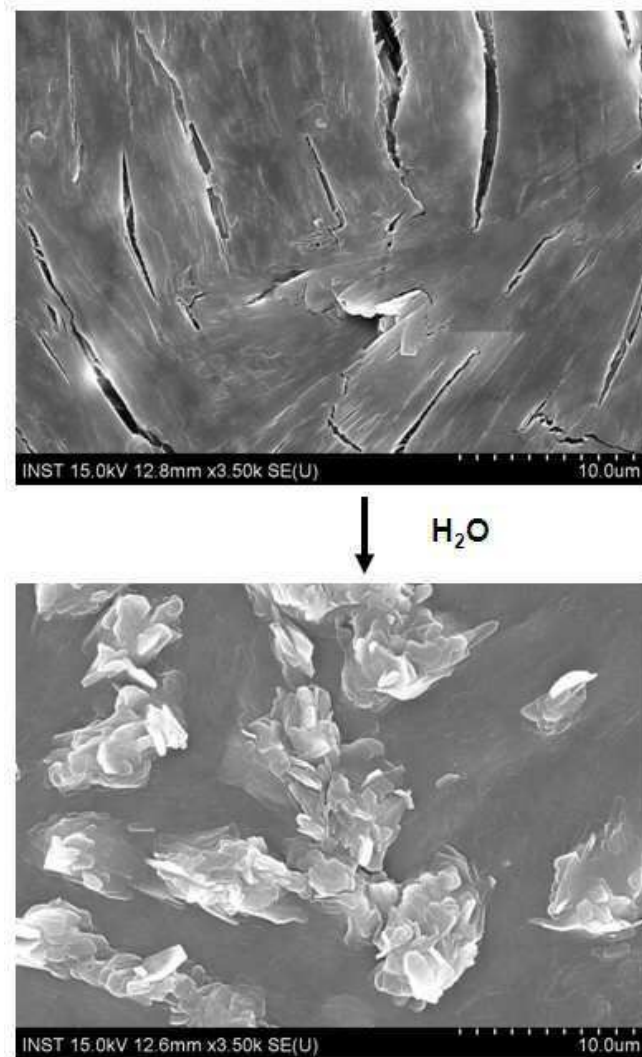
도면2



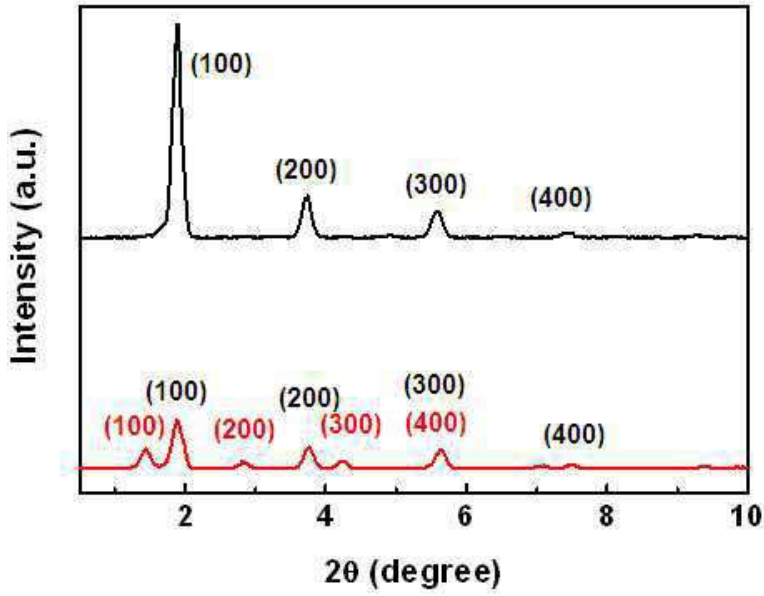
도면3



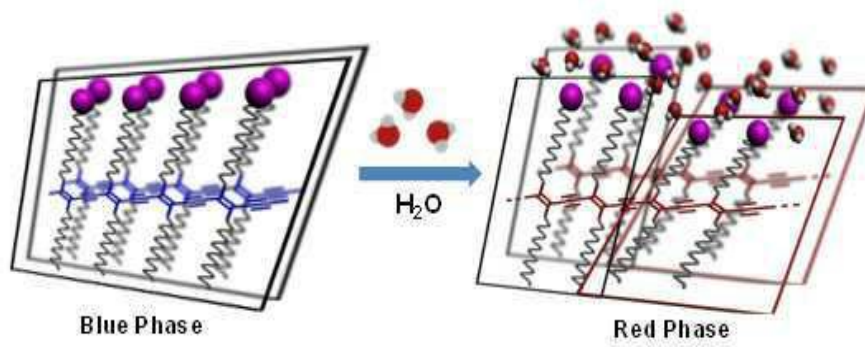
도면4a



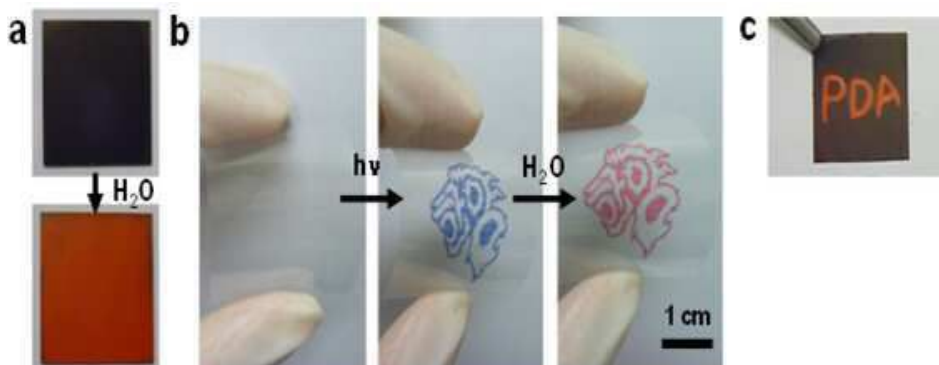
도면4b



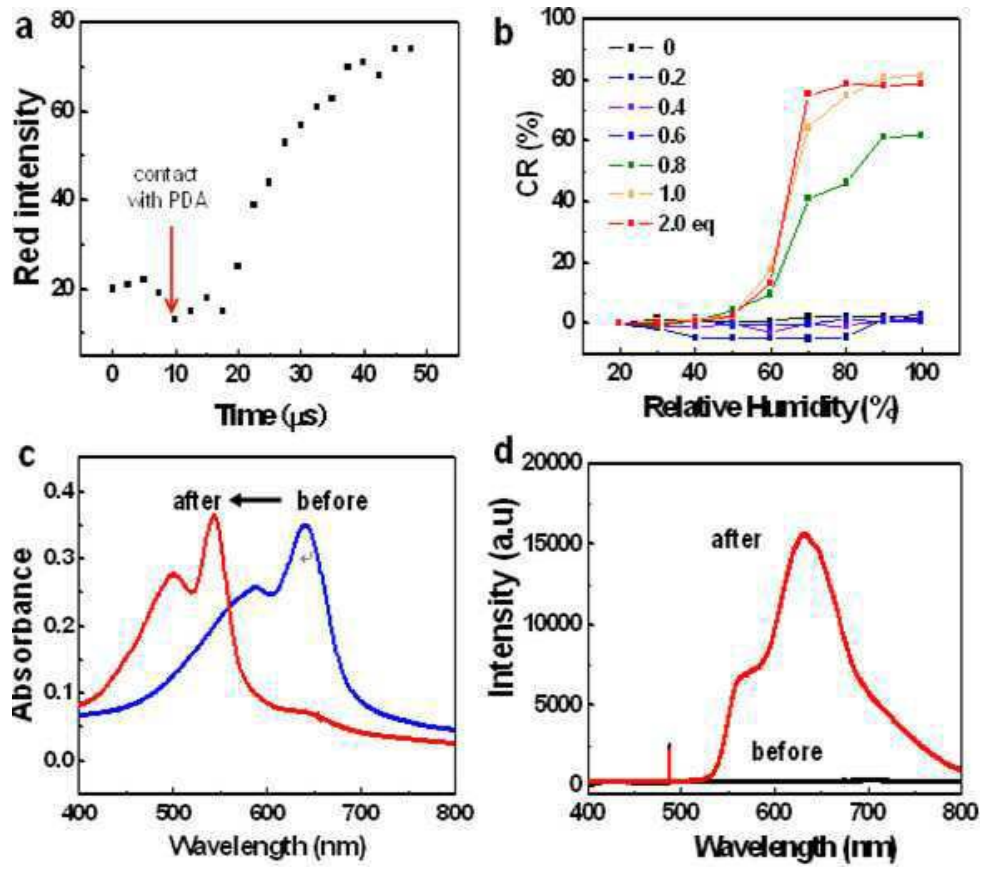
도면4c



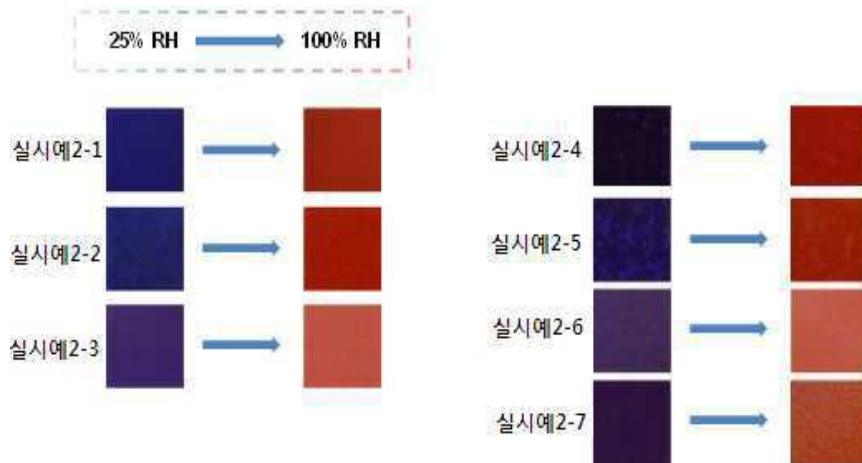
도면5



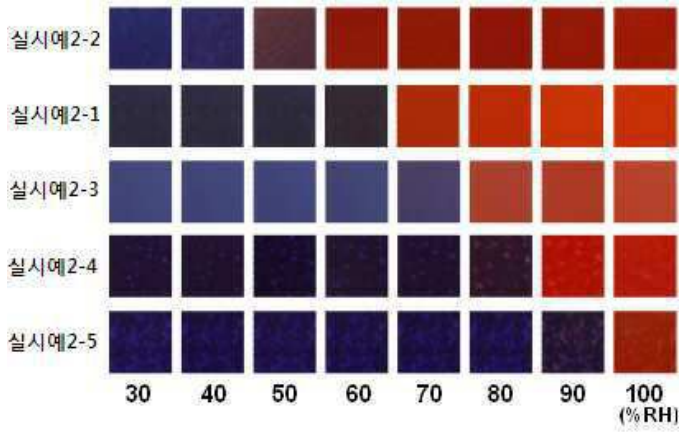
도면6



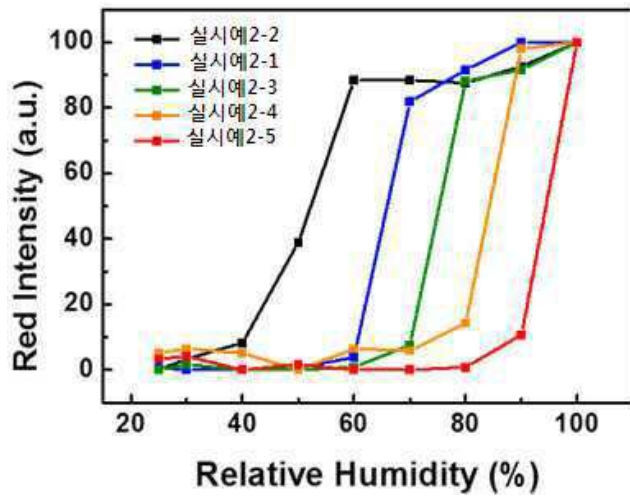
도면7



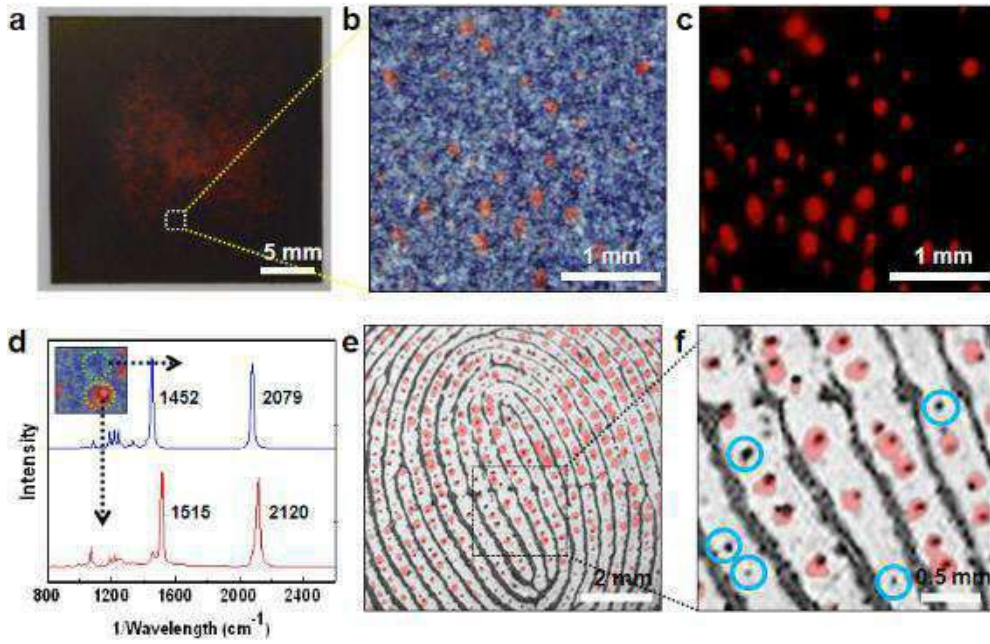
도면8a



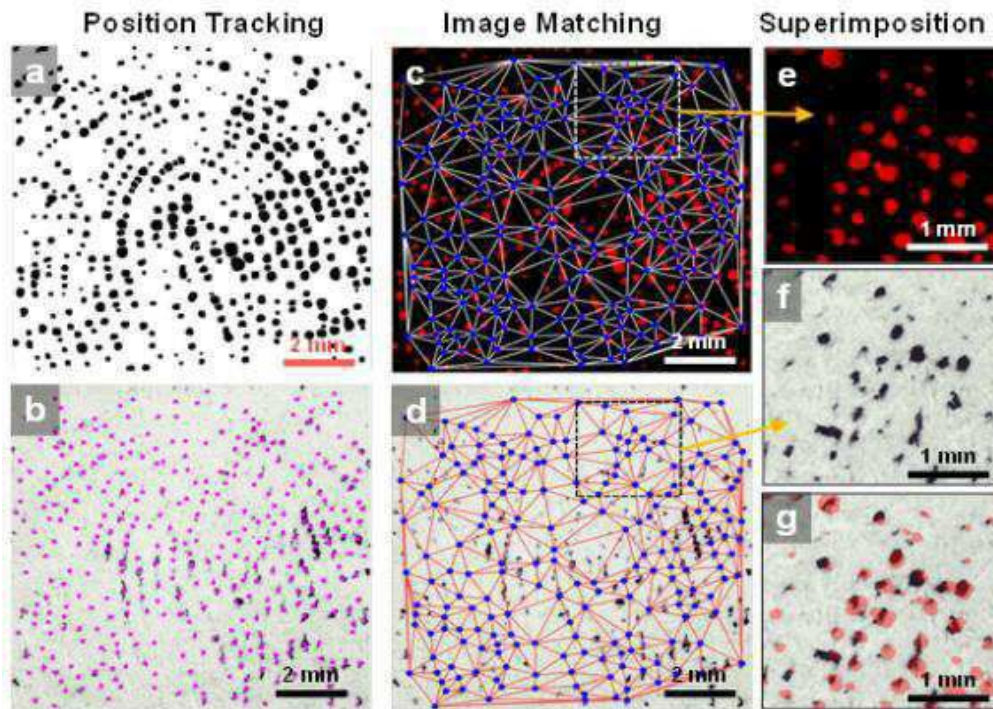
도면8b



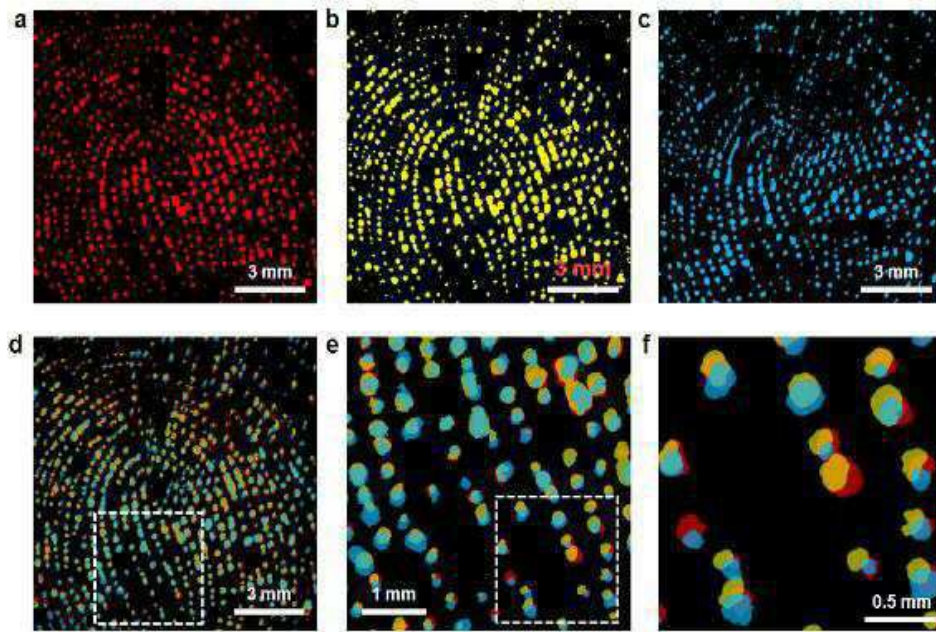
도면9



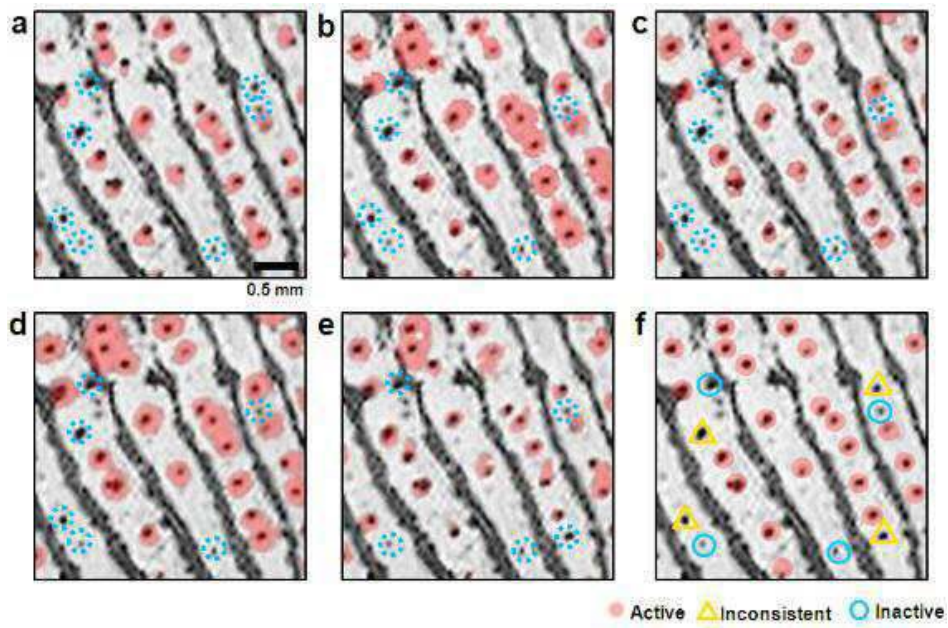
도면10



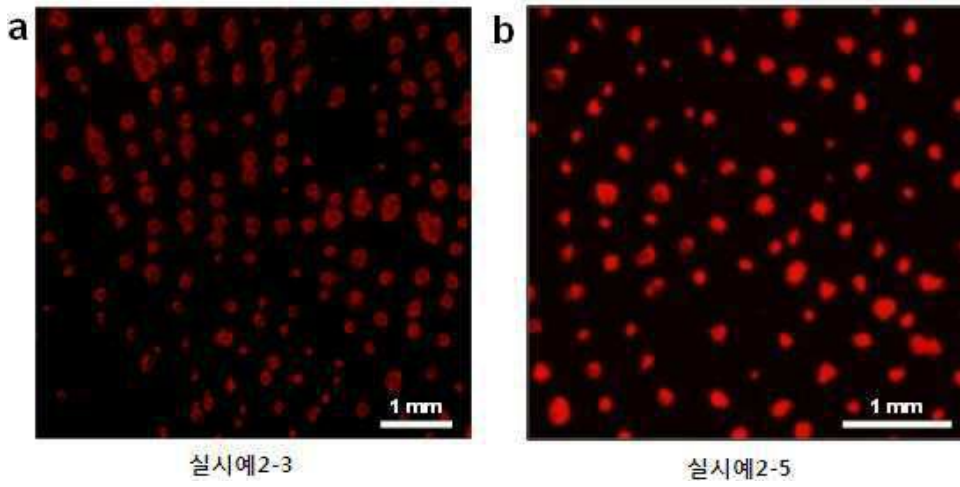
도면11



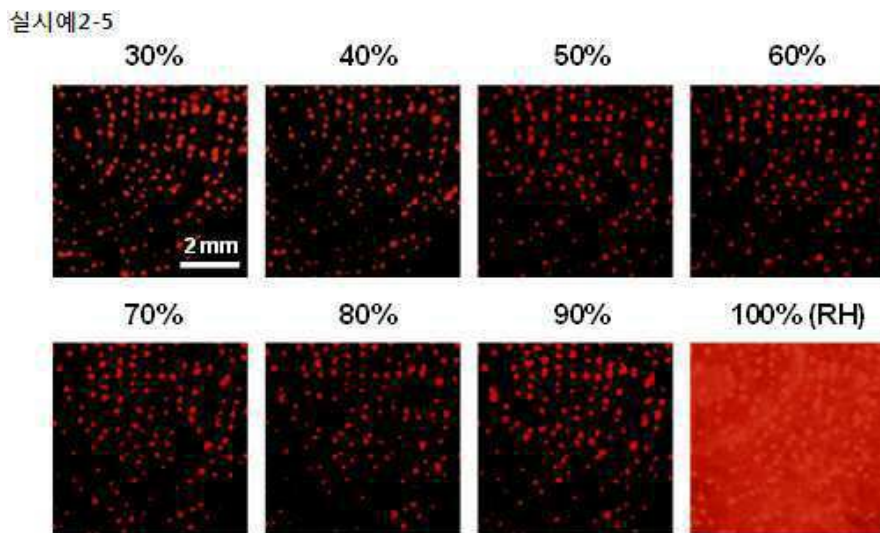
도면12



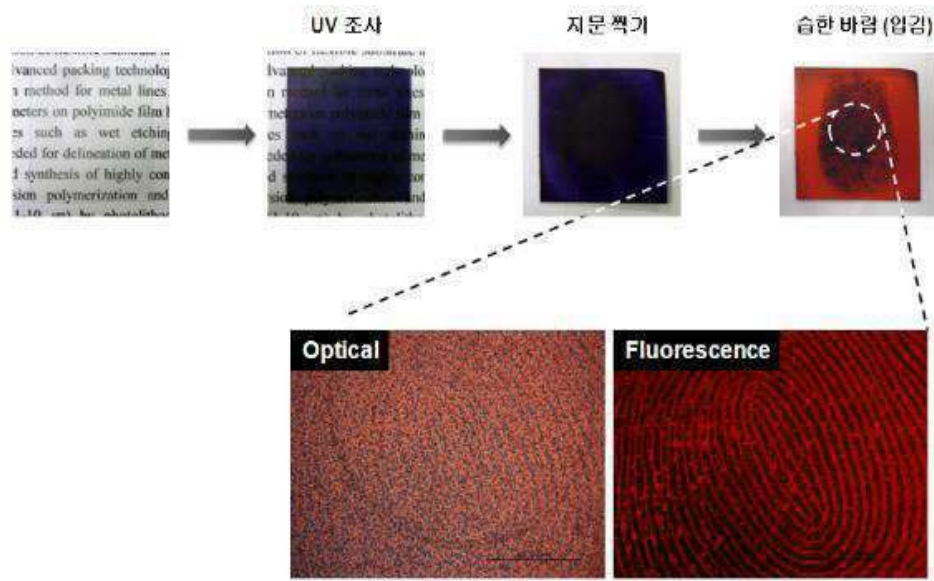
도면13



도면14



도면15



도면16

