



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월18일
(11) 등록번호 10-1758353
(24) 등록일자 2017년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 1/28 (2006.01) G01N 1/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 1/2813 (2013.01)
G01N 1/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0101020
(22) 출원일자 2016년08월09일
심사청구일자 2016년08월09일
(56) 선행기술조사문헌
KR101583980 B1*
KR1020100053260 A*
KR1020120091345 A
JP2013508156 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
서울시립대학교 산학협력단
서울특별시 동대문구 서울시립대로 163 (전농동, 서울시립대학교내)
(72) 발명자
최인희
서울특별시 동작구 사당로17길 52 13동 407호 (사당동, 대림아파트)
강대욱
서울특별시 양천구 목동중앙로 143 101동 406호
루우크피.리
미국, 캘리포니아 94720, 버클리, 스탠리홀 408, 캘리포니아 대학교, 버클리
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 13 항

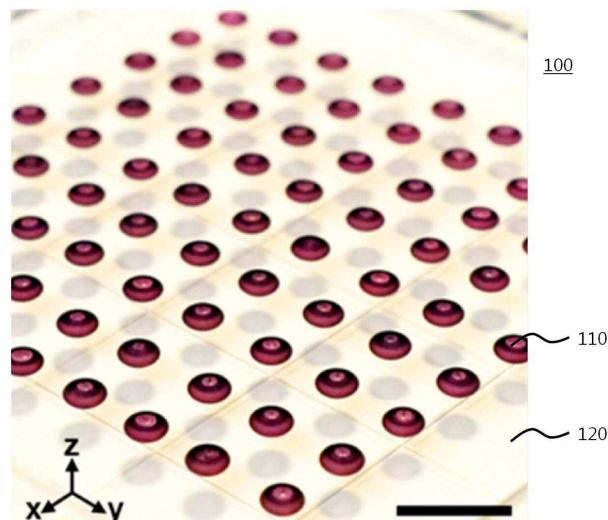
심사관 : 전형태

(54) 발명의 명칭 광학 구조체, 광학 구조체를 포함하는 분석 키트, 광학 구조체의 제조 방법 및 광학 구조체를 포함하는 분석 키트의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 광학 구조체, 광학 구조체를 포함하는 분석 키트, 광학 구조체의 제조 방법 및 광학 구조체를 포함하는 분석 키트의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체의 제조 방법은, 고분자 물질을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계; 및 상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 1/4044 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A1A1038069

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 연구재단

연구사업명 일반(신진)연구자 지원사업

연구과제명 새로운 물 기반 식각 방식을 이용한 계층적인 계면 구조체의 미전통적 형성 및 나노바이오
광학기반 분자 검출과 손쉬운 표면 코팅기술에의 응용

기 여 율 50/100

주관기관 서울시립대학교

연구기간 2016.07.01 ~ 2017.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013K1A3A1A32035444

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 국가간협력기반조성사업/미공군 협력사업

연구과제명 생체모사에 기반한 나노계면 상 특이적 구조의 플라스모닉 나노안테나의 합성, 능동제어
및 응용

기 여 율 50/100

주관기관 서강대학교

연구기간 2013.07.01 ~ 2016.06.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 물질을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계; 및

상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계;를 포함하는 광학 구조체의 제조 방법에 있어서,

상기 제1 용액에 투입된 제2 용액 방울은 상기 제1 용액의 수면에 접하여 배치되는 것을 특징으로 하는 광학 구조체의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 용액 방울의 지름은 10 마이크로미터 내지 10 밀리미터인 광학 구조체의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계는, 상기 제1 용액 및 제2 용액의 계면에 상기 전구체가 배치되는 단계를 포함하는 광학 구조체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계는, 상기 전구체가 상기 제1 용액 및 제2 용액의 계면에서 환원되는 단계를 포함하는 광학 구조체의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 용액은 폴리다이메틸실록산인 광학 구조체의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전구체는 금속염을 포함하는 광학 구조체의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 금속염의 함량은 상기 제2 용액에 대하여 1 mM 이상인 광학 구조체의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1 용액의 밀도가 상기 제2 용액의 밀도보다 크거나 같은 광학 구조체의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제1 용액의 표면 장력이 상기 제2 용액의 표면 장력보다 작은 광학 구조체의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계 다음에, 상기 제1 용액이 경화되는 단계를 더 포함하는 광학 구조체의 제조 방법.

청구항 12

고분자 물질을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계 및 상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계를 포함하여 광학 구조체를 제조하는 단계; 및

상기 광학 구조체를 기관 상에 배치하는 단계;를 포함하는 분석 키트의 제조 방법에 있어서,

상기 제1 용액에 투입된 제2 용액 방울은 상기 제1 용액의 수면에 접하여 배치되는 것을 특징으로 하는 분석 키트의 제조 방법.

청구항 13

고분자 물질을 포함하는 기지체; 및

상기 기지체 표면에 형성된 홈을 포함하고, 상기 홈은 구형의 일부이며, 상기 홈의 표면에 금속 입자가 부착되어 있는 광학 구조체.

청구항 14

기관; 및

제13항의 광학 구조체를 포함하는 분석 키트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광학 구조체, 광학 구조체를 포함하는 분석 키트, 광학 구조체의 제조 방법 및 광학 구조체를 포함하는 분석 키트의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 질병의 조기 진단, 환경 유해 물질의 검출에 대한 요구가 급증함에 따라 분석 키트에 대한 수요가 전 세계적으로 늘어나고 있다.
- [0005] 플라즈몬 광학 구조체는 바이오, 화학 분석 키트 등에 사용되며, 대상 시료의 형광, 흡광 등의 광학적 특성을 측정하는 방식을 이용한다. 이러한 플라즈몬 광학 구조체는 해당 분야의 분석을 위해 널리 사용되며 연구소, 대학, 병원 등에서 수요가 높고, 분석 시장에서 차지하는 비중이 높다.
- [0007] 다만, 플라즈몬 광학 구조체를 이용한 분석 방법은 구조상 한계로 인하여 분석 정밀도가 시장의 요구에 부응할 정도로 높지 못하다.
- [0009] 또한, 플라즈몬 광학 구조체를 제조하는 방법은 탑-다운(Top-down) 방식 또는 바텀-업(Bottom-up) 방식을 사용하기 때문에 공정이 복잡하고, 청정실을 요구하며, 리소그래피 공정 및 식각 공정 등을 요구하는 바 제조 비용이 상당히 높다.
- [0011] 아래의 선행기술문헌은 표면 플라즈몬 공명 센서 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 금속성 탄소나노구조체 층을 포함하고 있다. 또한, 표면 플라즈몬 공명 센서 제조를 위해 리소그래피 공정 및 식각 공정을 수행하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2011-0138186호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명은 미세한 광학 구조체를 정확하게 제조할 수 있고, 광학 구조체의 광 특성을 향상시킬 수 있는 광학 구조체 및 그 제조 방법을 제공함을 목적으로 한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 분석 시료를 정확하게 분석할 수 있는 광학 구조체를 포함하는 분석 키트 및 그 제조 방법을 제공함을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체의 제조 방법은, 고분자 물질을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계; 및 상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계;를 포함한다.
- [0020] 또한, 상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계에서, 상기 제1 용액에 투입된 제2 용액은 상기 제1 용액의 수면에 접하여 배치될 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 제2 용액 방울의 지름은 10 마이크로미터 내지 10 밀리미터일 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계는, 상기 제1 용액 및 제2 용액의 계면에 상기 전구체가 배치되는 단계를 포함할 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계는, 상기 전구체가 상기 제1 용액 및 제2 용액의 계면에서 환원되는 단계를 포함할 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 제1 용액은 폴리다이메틸실록산일 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 전구체는 금속을 포함할 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 금속의 함량은 상기 제2 용액에 대하여 1 mM 이상일 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 제1 용액의 밀도가 상기 제2 용액의 밀도보다 크거나 같을 수 있다.

- [0036] 또한, 상기 제1 용액의 표면 장력이 상기 제2 용액의 표면 장력보다 작을 수 있다.
- [0038] 또한, 상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계 다음에, 상기 제1 용액이 경화되는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 분석 키트의 제조 방법은, 고분자 물질을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계 및 상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계를 포함하여 광학 구조체를 제조하는 단계; 및 상기 광학 구조체를 기판 상에 배치하는 단계;를 포함한다.
- [0042] 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 광학 구조체는, 고분자 물질을 포함하는 기지체; 및 상기 기지체의 표면으로 일부가 도출되고, 금속 입자를 포함하고, 구형인 광학체;를 포함한다.
- [0044] 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 분석 키트는, 기판; 및 상기 기판 상에 배치된 광학 구조체;를 포함하고, 상기 광학 구조체는 고분자 물질을 포함하는 기지체 및 상기 기지체의 표면으로 일부가 도출되고, 금속을 포함하고, 구형인 광학체를 포함한다.

발명의 효과

- [0046] 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체 및 그 제조 방법은 미세한 광학 구조체를 정확하게 제조할 수 있고, 광학 구조체의 형광, 흡광 및 산란 등의 광 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 간단한 방법으로 광학 구조체를 제조할 수 있으며, 제조 비용을 줄일 수 있다.
- [0048] 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체를 포함하는 분석 키트 및 그 제조 방법은 분석 시료를 정확하게 분석할 수 있다. 또한, 다양한 분야에 적용 가능하고 분석 키트의 제조 비용을 줄일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0050] 도 1은 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체를 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 광학 구조체를 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체의 제조 방법을 도시한 것이다.
- 도 4는 제1 용액에 투입된 제2 용액을 도시한 것이다.
- 도 5는 제2 용액의 특성에 따른 거동을 도시한 것이다.
- 도 6은 시간에 따른 제2 용액 방울의 형태변화를 도시한 것이다.
- 도 7은 제2 용액 방울의 가로 지름 및 세로 지름의 관계를 도시한 것이다.
- 도 8은 시간에 따른 제2 용액의 금속 전구체가 제1 용액과의 계면에서 환원됨에 따른 계면의 색상 변화를 도시한 것이다.
- 도 9는 제2 용액에 포함된 전구체 농도에 따른 광학체의 단면의 다크필드 스캐터링 이미지를 도시한 것이다.
- 도 10은 제2 용액에 포함된 전구체 농도에 따른 광학체 바닥의 표면의 다크필드 스캐터링 이미지를 도시한 것이다.
- 도 11은 Au를 포함하는 광학체의 파장에 따른 산란 강도를 도시한 것이다.
- 도 12는 Ag를 포함하는 광학체의 파장에 따른 산란 강도를 도시한 것이다.
- 도 13은 광학체 표면의 입자 크기 분포를 도시한 것이다.
- 도 14는 전구체 함량에 따른 광학체 표면의 금속 나노 입자의 전자 현미경 사진이다.
- 도 15는 평면 PDMS 및 광학체에서 빛의 경로(위 그림) 및 축적된 빛의 강도(아래 그림)를 도시한 것이다.
- 도 16은 평면 PDMS 및 PDMS 광학체, Ag 광학체 및 Au 광학체에서 광학체의 바닥 부분에서 축적된 빛의 강도를 도시한 것이다.
- 도 17은 광학체에 포함된 금속 나노 입자 사이의 전기장을 도시한 것이다.
- 도 18은 나노 입자 사이의 거리에 따른 전기장의 세기를 도시한 것이다.

도 19는 형광 시료를 담지하고 있는 광학체의 공초점(connnnfocal) 이미지를 도시한 것이다.

도 20은 평면 PDMS 및 각기 다른 Ag 전구체 농도에서 제조된 광학체의 초점 위치에 따른 형광 이미지를 도시한 것이다.

도 21은 도 20의 형광 강도를 표로 도시한 것이다.

도 22는 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체를 포함하는 분석 키트를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0051] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면 상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0053] **광학 구조체 및 그 제조 방법**
- [0055] 도 1은 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체를 도시한 것이고, 도 2는 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 광학 구조체를 도시한 것이다.
- [0057] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체는, 고분자 물질을 포함하는 기지체; 및 상기 기지체의 표면으로 일부가 도출되고, 금속 입자를 포함하고, 구형인 광학체;를 포함한다.
- [0059] 상기 기지체는 고분자 물질을 포함한다. 상기 고분자 물질은 상기 광학체를 지지하는 역할을 하며, 상기 광학체의 적어도 일부를 감싸도록 형성될 수 있다.
- [0061] 상기 기지체는 성형성을 갖는 고분자 물질을 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 기지체는 폴리다이메틸실록산(PDMS: Polydimethylsiloxane), 폴리우레탄 아크릴레이트(PUA: Polyurethane acrylate), 퍼플루오르폴리에터(PFPE: Perfluoropolyether), 폴리에스테르 아크릴레이트(Polyester acrylate), (PCL: Polycaprolactone), 폴리락트산(PLA: Polylactic acid), 에틸셀룰로스(EC: Ethylcellulose), 폴리스티렌(PS: Polystyrene), 폴리테트라 플루오로에틸렌(PTFE: Polytetrafluoroethylene), 폴리프로필렌-에폭시(PP-epoxy), 폴리 알콕시실란 오르가노겔(Poly(alkoxysilane) organogels)을 포함할 수 있다.
- [0063] 상기 광학체에 포함된 금속은 금속 나노 입자의 형태로 포함될 수 있으며, 외부에서 유입되는 빛의 흡수 또는 집중이 가능토록 하는 플라즈몬(Plasmon) 입자일 수 있다. 또한, 상기 광학체는 플라즈몬 박막을 포함할 수 있으며, 플라즈몬 박막에 의해 구형으로 형성된 구조체일 수 있다. 상기 광학체는 플라즈몬 나노 입자를 포함함으로써 바이오 분야, 환경 분야 등의 시료 분석을 위해 사용될 수 있다.
- [0065] 상기 광학체는 상기 기지체 표면으로 일부가 도출되도록 배치되고 금속을 포함한다. 상기 광학체가 상기 기지체 표면으로 일부가 도출됨으로써 시료를 받아들이기 용이하고, 상기 시료의 광학 특성을 분석하기에 용이하다.
- [0067] 상기 광학체의 상부는 개구부가 배치될 수 있다. 상기 개구부를 통해 시료가 유입될 수 있으며 빛이 광학체의 내부로 유입되는 경로 역할을 할 수 있다. 이로써, 광학체의 플라즈몬 3차원 구조에 의해 상기 시료의 광학 특성이 관찰될 수 있기 때문에 상기 시료를 용이하게 분석할 수 있다.
- [0069] 도 3은 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체의 제조 방법을 도시한 것이다.
- [0071] 도 3을 참조하면, 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체의 제조 방법은, 고분자 물질을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계; 및 상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0073] 상기 고분자 물질을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계에서, 상기 제1 용액은 성형성을 갖는 고분자 물질을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 제1 용액은 제2 용액과 섞이지 않고 표면에너지가 낮은 고분자 물질일 수 있으며, 폴리다이메틸실록산(PDMS: Polydimethylsiloxane), 폴리우레탄 아크릴레이트(PUA: Polyurethane acrylate), 퍼플루오르폴리에터(PFPE: Perfluoropolyether), 폴리에스테르 아크릴레이트(Polyester acrylate), (PCL: Polycaprolactone), 폴리락트산(PLA: Polylactic acid), 에틸셀룰로스(EC:

Ethylcellulose), 폴리스티렌 (PS: Polystyrene), 폴리테트라 플루오로에틸렌 (PTFE: Polytetrafluoroethylene), 폴리프로필렌-에폭시(PP-epoxy), 폴리 알콕시실란 오르가노겔(Poly(alkoxysilane) organogels)을 포함할 수 있다.

[0075] 상기 제1 용액은 성형 가능하고 경화 가능한 고분자 물질을 포함할 수 있으며, 성형성 및 경화성을 조절하기 위해 첨가제를 더 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 첨가제는 경화제 또는 환원제 동일 수 있다.

[0077] 상기 경화제는 상기 제1 용액을 경화시키는 역할을 하는 것으로, 디메틸 메틸하이드로젠 실록산(Dimethyl, methylhydrogen siloxane)일 수 있다. 폴리다이메틸실록산과 경화제를 5:1 내지 20:1의 비율로 혼합할 수 있다. 또한, 상기 경화제는 제2 용액의 전구체와의 반응에서, 상기 전구체를 환원시키는 환원제로서의 역할을 동시에 수행할 수 있다.

[0079] 상기 환원제는 제2 용액의 금속을 환원하는 역할을 할 수 있다. 상기 환원제는 특별히 제한되지 않으나 소듐 포름알데히드 술폰실레이트, 소듐에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 텍스트로즈, 피롤린산나트륨, 및 아황산나트륨일 수 있다.

[0081] 상기 제2 용액은 특별히 제한되지 않으나 물을 포함할 수 있다. 또한, 제2 용액은 전구체를 포함하며, 상기 전구체는 상기 제2 용액이 상기 제1 용액에 투입된 후 광학체를 형성할 수 있다. 상기 전구체는 금속 또는 금속 이온을 포함할 수 있다. 상기 금속은 Au 또는 Ag일 수 있다. 상기 광학체를 형성하는 금속은 외부에서 유입되는 빛의 흡수 또는 집중에 가능토록 하는 플라즈몬(Plasmon) 나노 입자일 수 있다. 상기 금속은 AgNO₃, HAuCl₄ 등의 금속염 상태로 상기 제2 용액에 포함될 수 있다. 상기 제2 용액은 제1 용액과 섞이지 않는 액체로서 표면 장력이 큰 물질일 수 있고, 보다 구체적으로 에탄올, 에틸렌글리콜 등을 포함할 수 있다.

[0083] 상기 금속의 함량(또는 금속염의 함량)은 상기 제2 용액에 대하여 1 mM 이상일 수 있고, 바람직하게는 2 mM 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는 5 mM 이상일 수 있다. 상기 금속의 함량이 상기 함량 이하인 경우에는 광학체가 포함하는 금속의 함량이 적기 때문에 광학 구조체의 광학 특성, 특히 스캐터링 강도 또는 형광 강도(Fluorescence Intensity)가 낮아 시료를 분석하는 데 적당하지 않다.

[0085] 본 발명의 실시 예에서, 제1 용액에 투입된 제2 용액 방울이 상기 제1 용액에 투입된 상태에서 구형을 유지하도록 하는 것이 바람직하다. 또한, 제2 용액 방울이 제1 용액의 수면에 접하도록 배치되어 제2 용액방울의 일부가 수면 밖으로 노출되도록 배치되는 것이 바람직하다.

[0087] 상기 제2 용액에 포함된 전구체는 광학 구조체의 광학체를 형성하는 역할을 하므로, 상기 제2 용액 방울의 형상을 따라 광학체의 형상이 형성될 수 있다. 이와 같이 제2 용액 방울의 형상을 구형으로 유지하기 위해 제1 용액 및 제2 용액의 밀도, 표면 장력 등을 한정할 수 있다. 구체적으로, 제1 용액의 밀도가 제2 용액의 밀도보다 크거나 같을 수 있고, 보다 바람직하게는 제1 용액의 밀도가 제2 용액의 밀도보다 클 수 있다. 또한, 제1 용액의 표면 장력이 제2 용액의 표면 장력보다 작을 수 있다. 이하 도 4 내지 도 7을 참조하여 이에 대하여 설명한다.

[0089] 도 4는 제1 용액에 투입된 제2 용액을 도시한 것이고, 도 5는 제2 용액의 특성에 따른 거동을 도시한 것이고, 도 6은 시간에 따른 제2 용액 방울의 형태변화를 도시한 것이고, 도 7은 제2 용액 방울의 가로 지름 및 세로 지름의 관계를 도시한 것이다.

[0091] 도 4를 참조하면, 제1 용액에 투입된 제2 용액은 중력(F_g), 부력(F_b), 제1 용액의 표면 장력($\gamma_{liq, PDMS}$) 및 제2 용액의 표면 장력($\gamma_{droplet}$)의 영향을 받아 형태를 유지하게 된다. 이 경우 제1 용액 및 제2 용액 방울로 이루어진 시스템의 에너지(G)는 제1 용액 및 제2 용액 방울의 벌크 자유 에너지(G_{bulk}), 제1 용액 및 제2 용액의 표면 에너지($G_{surface}$), 제1 용액 및 제2 용액의 계면 상의 에너지($G_{interface}$), 중력에 의한 에너지($G_{gravity}$) 및 밀도 차에 의한 부력에 의한 에너지($G_{buoyancy}$)로 표현될 수 있으며, 아래와 같이 표현될 수 있다.

[0092] [수학식1]

$$G = G_{bulk} + G_{surface} + G_{interface} + G_{gravity} + G_{buoyancy}$$

[0093]

[0094] [수학식2]

[0095]

$$G = \int_V \left\{ f(c_1, c_2) + h_{11}(\nabla c_1)^2 + h_{22}(\nabla c_2)^2 + h_{12}(\nabla c_1 \nabla c_2) + (\rho_1 - \rho_2)c_1 g H_1 + \rho_2 c_2 g H_2 \right\} dV$$

[0097]

상기 수학식2에서 c_1 , c_2 및 c_3 는 각각 제2 용액, 제1 용액 및 공기의 농도를 의미하며, 제1 용액 및 제2 용액으로 형성된 시스템에서의 상호 부피비에 의해 정의된다. c_3 는 $1 - c_1 - c_2$ 이다. 수학식2에서 첫 번째 항목은 벌크 자유 에너지(G_{bulk} , bulk free energy)를 나타낸다. 두 번째 내지 네 번째 항목은 표면 에너지(G_{surface} , surface energy)를 나타낸다. 이 때, h_{11} , h_{12} 및 h_{22} 는 각각 제2 용액, 제1 용액 및 제1 용액과 제2 용액에서의 상 계면 에너지를 나타낸다. 다섯 번째 항목 및 여섯 번째 항목은 각각 중력에 의한 에너지(G_{gravity}) 및 밀도 차에 의한 부력에 의한 에너지(G_{buoyancy})를 나타낸다. ρ_1 및 ρ_2 는 각각 제2 용액 및 제1 용액의 밀도를 나타내고, g 는 중력 가속도를 나타내며, H_1 및 H_2 는 각각 제2 용액 및 제1 용액의 높이를 나타낸다. 상기 수학식2를 기초로 제1 용액 및 제2 용액의 거동을 분석할 수 있으며, 도 5 내지 도 7에 결과를 도시하였다.

[0099]

도 5의 우측에 배치된 그림 중 상부에 배치된 그림(Case 1)은 액상의 폴리다이메틸실록산(PDMS)을 포함하는 제1 용액에 에틸렌글리콜(Ethylene glycol)을 포함하는 제2 용액을 투입한 경우, 제2 용액 방울의 거동을 도시하고 있다. 이와 같이, 제1 용액의 밀도가 제2 용액의 밀도에 비하여 작은 경우에는 제1 용액에 투입된 제2 용액 방울이 제1 용액의 수면에 머무르지 않고 아래로 가라앉게 된다. 이 경우, 광학체가 제1 용액의 아래, 즉 기지체의 하부에 배치되기 때문에 시료를 흡수하거나 빛을 흡수하기가 어렵다.

[0101]

도 5의 우측에 배치된 그림 중 아래에 배치된 그림(Case 3)은 액상의 폴리다이메틸실록산(PDMS)을 포함하는 제1 용액에 물(water)을 포함하는 제2 용액을 투입한 경우, 제2 용액 방울의 거동을 도시하고 있다. 이와 같이 제1 용액의 밀도가 제2 용액의 밀도보다 크거나 같은 경우 제1 용액에 투입된 제2 용액이 제1 용액의 표면에 배치될 수 있다. 이 경우, 광학체가 제2 용액 방울의 배치에 따라 기지체의 표면에 일부가 도출되도록 배치됨으로써 시료 유입 및 빛 유입이 용이하도록 형성될 수 있다.

[0103]

따라서, 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체의 제조 방법에서, 제1 용액의 밀도가 제2 용액의 밀도보다 크거나 같을 수 있으며, 보다 바람직하게는 제1 용액의 밀도가 제2 용액의 밀도보다 클 수 있다.

[0105]

도 5의 우측에 배치된 그림 중 가운데에 배치된 그림(Case 2)은 액상의 폴리다이메틸실록산(PDMS)을 포함하는 제1 용액에 에탄올(Ethanol)을 포함하는 제2 용액을 투입한 경우, 제2 용액 방울의 거동을 도시하고 있다. 제1 용액의 표면 장력이 제2 용액의 표면 장력보다 큰 경우, 제1 용액의 밀도가 제2 용액의 밀도보다 크더라도 제1 용액의 표면 장력에 의하여, 상기 제1 용액의 수면에 접하여 배치된 제2 용액 방울이 구형이 아닌, 타원형을 갖게 된다. 이와 같이 제조된 광학체는 상기 제2 용액 방울의 형상과 같이 타원형을 갖게 되어 빛 흡수 또는 빛 집중 등의 광학 특성이 감소하여 시료 분석에 적합하지 않을 수 있다.

[0107]

도 5의 우측에 배치된 그림 중 아래에 배치된 그림(Case 3)은 액상의 폴리다이메틸실록산(PDMS)을 포함하는 제1 용액에 물(water)을 포함하는 제2 용액을 투입한 경우, 제2 용액 방울의 거동을 도시하고 있다. 폴리다이메틸실록산을 포함하는 제1 용액의 표면 장력은 22 내지 25 mN/m일 수 있으며, 물을 포함하는 제2 용액의 표면 장력은 72.8 mN/m일 수 있다. 이와 같이, 제1 용액의 표면 장력이 제2 용액의 표면 장력보다 작은 경우, 제2 용액 방울이 제1 용액의 수면에 접하여 배치되더라도 제2 용액 방울이 구형을 유지할 수 있다.

[0109]

이와 같은 현상을 수학식2를 참조하여 설명하면, Case 3의 경우, 제1 용액 및 제2 용액은 높은 표면 에너지를 가지고 있기 때문에 제2 용액 방울이 구형을 형성함으로써 가장 작은 표면적을 유지할 수 있게 되고 시스템(제1 용액 및 제2 용액에 의해 이루어진 시스템)의 전체 에너지를 가장 낮게 유지할 수 있게 된다. 이와 달리 Case 2의 경우 제1 용액 및 제2 용액의 표면 에너지가 낮기 때문에 제2 용액 방울이 타원형을 형성함으로써 보다 넓은 표면적을 유지할 수 있게 되고 시스템(제1 용액 및 제2 용액에 의해 이루어진 시스템)의 전체 에너지를 가장 낮게 유지할 수 있게 된다.

[0111]

도 6을 참조하면, 제1 용액에 투입된 제2 용액은 수 초만에 제1 용액의 수면에 접하도록 구형으로 배치됨을 알 수 있다. 또한, 도 7을 참조하면, 제2 용액 방울의 지름이 수 mm인 경우에도 구형이 유지됨을 알 수 있다.

[0113]

이와 같이 제조된 광학체는 상기 제2 용액 방울의 형상과 같이 구형을 갖게 되어 빛 흡수 또는 빛 집중 등의 광

학 특성이 향상되어 시료 분석에 적합하다.

- [0115] 따라서, 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체의 제조 방법에서, 제1 용액의 표면 장력이 제2 용액의 표면 장력보다 작을 수 있다.
- [0117] 또한, 상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계에서, 상기 제1 용액에 투입된 제2 용액은 상기 제1 용액의 수면에 접하여 배치될 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 제1 용액의 밀도가 제2 용액의 밀도에 비하여 크도록 설정함으로써 제2 용액 방울이 제1 용액의 수면에 일부가 노출되도록 배치될 수 있다.
- [0119] 이 때, 상기 제2 용액 방울의 지름은 10 마이크로미터 내지 10 밀리미터일 수 있다. 상기 제2 용액 방울의 지름은 본 발명의 실시 예에서 제조하고자 하는 광학 구조체에 포함되는 광학체의 지름에 해당한다. 따라서, 상기 제2 용액 방울의 지름을 10 마이크로미터 내지 10 밀리미터로 설정함으로써 시료 유입 및 광 특성 분석에 최적화된 광학체를 형성할 수 있다.
- [0121] 상기 제2 용액을 방울 형태로 투입하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 선행 모터로 제어되는 주사기에 의해 일정량이 투입되도록 조절될 수 있다. 또한, 스프레이 방식을 통해 제1 용액으로 다수의 제2 용액 방울이 투입될 수 있다.
- [0123] 상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계는, 상기 제1 용액 및 제2 용액의 계면에 상기 전구체가 배치되는 단계를 포함할 수 있다. 상기 전구체가 제1 용액 및 제2 용액의 계면에 배치됨으로써 생성되는 광학체의 형상이 상기 제2 용액의 형상을 따를 수 있다.
- [0125] 도 8은 시간에 따른 제2 용액 방울의 색상 변화를 도시한 것이다. 도 8에서 제2 용액은 AgNO_3 를 전구체로 포함하고 있다. 도 8에서 시간이 흐름에 따라 제2 용액의 형상은 유지되지만 제1 용액과 제2 용액의 계면의 색상이 변하는 것을 알 수 있다. 이는 제2 용액의 전구체에 포함된 금속(Ag)이 제1 용액에 포함된 경화제 또는 환원제와 반응하여 환원되기 때문일 수 있다.
- [0127] 이와 같이, 상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계는, 상기 전구체가 상기 제1 용액 및 제2 용액의 계면에서 환원되는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체의 제조 방법은, 상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계 다음에, 상기 제1 용액이 경화되는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0129] 상기 제1 용액은 경화제(curing agent)를 포함할 수 있다. 상기 제1 용액의 경화제는 Si-H기를 포함할 수 있는데, 상기 Si-H기에 의하여 제2 용액의 전구체에 포함된 금속 이온이 환원됨으로써 금속 나노 입자가 형성될 수 있다. 이 때, 상기 금속 이온이 제1 용액으로 일부 확산될 수 있으며, 제1 용액에 포함된 경화제의 Si-H기와 금속 이온이 반응함으로써 상기 금속 이온이 환원될 수 있다. 이와 같이, 제1 용액이 경화됨에 따라 금속 이온은 자연적으로 환원되어 나노 입자로 형성될 수 있고, 결과적으로 금속 나노 입자에 의해 플라즈몬 박막이 형성되고 상기 플라즈몬 박막으로 이루어진 구형의 광학체가 형성될 수 있다.
- [0131] 상기 제1 용액을 경화하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 상기 제2 용액이 제1 투입된 용액을 상온에서 수 일 동안 유지함으로써 경화할 수 있고, 50 내지 80 도의 온도에서 1 내지 3시간 동안 가열하여 경화할 수 있다. 또한, 제1 용액에 포함된 고분자의 종류에 따라 자외선, 가시광선 또는 전자빔을 조사하여 경화할 수 있다.
- [0133] 도 9는 제2 용액에 포함된 전구체 농도에 따른 광학체의 단면의 다크필드 스캐터링 이미지를 도시한 것이다.
- [0135] 도 9에서 다크필드 스캐터링 이미지는 초분광 이미지 분광광도계(CytoVivaHyperspectral Imaging System (HSI))를 포함하는 다크필드 변환 광학 현미경(Olympus BX43)을 사용하였다. 10 nm 스캔 사이즈 및 25 nm 픽셀 사이즈를 갖는 1.5 nm 해상도에서 가시광선 및 근적외선(400 내지 1000 nm)에서 고화질 스펙트럼을 얻을 수 있다. 또한, 이머전 다크필드 콘덴서(immersion darkfield condenser) 및 트루컬러 카메라(truecolor camera)를 상ㅇ하여 이미지를 얻었다. 측정대상인 광학체의 10개 이상의 지점에서 스캐터링 스펙트럼을 수집하여 평균하였다.
- [0137] 도 9를 참조하면 제2 용액에 포함된 전구체 농도에 따라 광학체의 플라즈몬 박막의 두께가 제어되고, 이에 따른 광학적 특성이 제어될 수 있음을 알 수 있다. 또한, 도 10을 참조하면 제2 용액에 포함된 전구체 농도에 따라 광학체의 플라즈몬 밀도 및 스캐터링 강도를 제어할 수 있음을 알 수 있다.
- [0139] 도 10은 제2 용액에 포함된 전구체 농도에 따른 광학체의 표면의 다크필드 스캐터링 이미지를 도시한 것이고, 도 11은 Au를 포함하는 광학체의 파장에 따른 산란 강도를 도시한 것이고, 도 12는 Ag를 포함하는 광학체의 파

장에 따른 산란 강도를 도시한 것이다. 도 10은 도 9에서 설명한 장치 및 방법에 의해 관찰한 것이다.

[0141] 도 10 내지 도 12를 참조하면, Au를 포함하는 광학체의 적색 편이(red shift, 700 nm 근방)가 Ag를 포함하는 광학체의 적색 편이에 비하여 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. 또한, 스캐터링 스팟(scattering spot)의 밀도는 광학체의 표면에 배치된 금속 나노 입자의 수와 관련된 것으로 이해할 수 있다.

[0143] 기지체 및 광학체의 계면에 배치된 금속 나노 입자를 전자 현미경(TEM)을 통해 분석하였으며, Ag를 포함하는 광학체 및 Au를 포함하는 광학체에서 각각 70개의 입자의 크기를 측정하여 도 13에 도시하였다. 도 14는 전구체 함량에 따른 광학체 표면의 금속 나노 입자의 전자 현미경 사진이다. 도 13을 참조하면, 제2 용액에 함유된 전구체의 농도에 따라 광학체에 포함된 금속 나노 입자의 평균 크기(지름) 및 입자 크기의 분포가 대체로 증가함으로 알 수 있다. Ag를 포함하는 광학체의 경우 20.0 ± 8.1 nm 내지 154.0 ± 63.5 nm의 크기를 보이며, Au를 포함하는 광학체의 경우 26.0 ± 8.4 nm 내지 90.0 ± 52.9 nm의 크기를 보였다. 광학체에 포함된 금속 나노 입자의 크기 및 크기의 분포는 도 10 및 도 11에 도시된 적색 편이와 관련되어 있음을 알 수 있다.

[0145] 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체의 제조 방법에 의해 제조된 광학 구조체에 포함된 광학체의 광학적 특성을 분석하기 위해 컴솔 사(Comsol, Inc.)의 COMSOL Multiphysics 5.0을 이용하였다. 이 때, 상기 도 10 내지 12의 결과를 바탕으로 광학체의 표면을 따라 금속 나노 입자가 배치되는 것으로 가정하였다. 도 15는 상기 COMSOL Multiphysics 5.0을 이용하여 도시한 것으로, 평면 PDMS 및 광학체에서 빛의 경로(위 그림) 및 축적된 빛의 강도(아래 그림)를 도시한 것이고, 도 16은 평면 PDMS 및 PDMS 광학체, Ag 광학체 및 Au 광학체에서 광학체의 바닥 부분에서 축적된 빛의 강도를 도시한 것이다.

[0147] 도 15를 참조하면, 광학체로 입사된 빛은 광학체의 바닥 부분에서 최대로 축적됨을 알 수 있다. 또한, 도 16을 참조하면 Ag 광학체 및 Au 광학체에서 입사된 빛의 축적이 가장 잘 발생하고, 특히 입사광선이 543 nm 인 경우 Ag 광학체에서 Au 광학체에 비하여 높은 빛의 축적이 발생함을 알 수 있다. 이를 통해 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체는 빛을 흡수하고 축적하는 성능이 우수함을 알 수 있다.

[0149] 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체의 제조 방법에 의해 제조된 광학 구조체에 포함된 광학체의 근접장 향상을 분석하기 위해 전자기 시뮬레이션을 수행하였다. 도 17은 광학체에 포함된 금속 나노 입자 사이의 전기장을 도시한 것이고, 도 18은 나노 입자 사이의 거리에 따른 전기장의 세기를 도시한 것이다. 도 17 및 도 18에서 154 nm 지름의 Ag 광학체가 1 nm, 5 nm 및 10 nm 간격으로 배치된 경우의 전기장을 도시하였다. 도 18에서 a 및 d는 간격이 1 nm, b 및 e는 5 nm, c 및 f는 10 nm 인 경우이다. 도 17 및 도 18을 참조하면, 기지체 상에 Ag를 포함하는 광학체를 포함함으로써 전기장이 현저하게 상승하는 것을 알 수 있다.

[0151] 도 19는 광학체의 공초점(confocal) 이미지를 도시한 것이다. 도 19에서 Ag를 플라즈몬으로 포함하는 광학체를 사용하고, 상기 광학체에 담지된 형광 시료로 프로피디움 요오드화물(propidium iodide)를 사용하였으며, 공초점 이미지 측정을 위해 공초점 주사 레이저 현미경을 사용하였다. 공초점 주사 레이저는 Carl Zeiss의 LSM510를 사용하였다. 레이저 광원은 543 nm이다. 도 19의 스케일 바의 길이는 200 마이크로미터이다. Z_0 는 광학체의 바닥에서의 수평방향 단면의 공초점 이미지를 의미하고, $Z_{10 \mu m}$ 는 광학체의 바닥에서부터 10 μm 높이의 단면의 공초점 이미지를 의미한다.

[0153] 도 19를 참조하면, 형광 강도가 가장 높은 곳은 광학체의 바닥면 부근임을 알 수 있다. 이를 통해 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체의 형광신호 증폭 성능이 우수함을 알 수 있다.

[0155] 도 20은 평면 PDMS 및 제2 용액에 함유된 전구체의 농도를 달리하여 제조된 광학체의 형광 이미지를 도시한 것이고, 도 21은 도 20의 형광 강도를 표로 도시한 것이다. 도 20은 도 19의 조건에 따라 측정되었으며, 도 20의 위 그림 및 도 21의 i는 광학체의 바닥에서의 수평방향 단면의 공초점 이미지이고, 도 20의 아래 그림 및 도 21의 ii는 광학체의 중앙에서의 수평방향 단면의 공초점 이미지이다.

[0157] 도 20 및 도 21을 참조하면, 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체의 제조 방법에 따라 제조된 광학 구조체의 광학체는 제2 용액에 포함된 전구체, 구체적으로 금속염의 함량이 증가할수록 형광 강도가 현저하게 개선됨을 알 수 있다. 또한, 제2 용액에 포함되는 전구체, 구체적으로 금속염의 함량이 5 mM 이상인 경우 광학체의 광학 특성이 현저하게 상승함을 알 수 있다.

[0159] **실시 예1: Au를 포함하는 광학 구조체의 제조**

[0160] **제1 용액 준비**

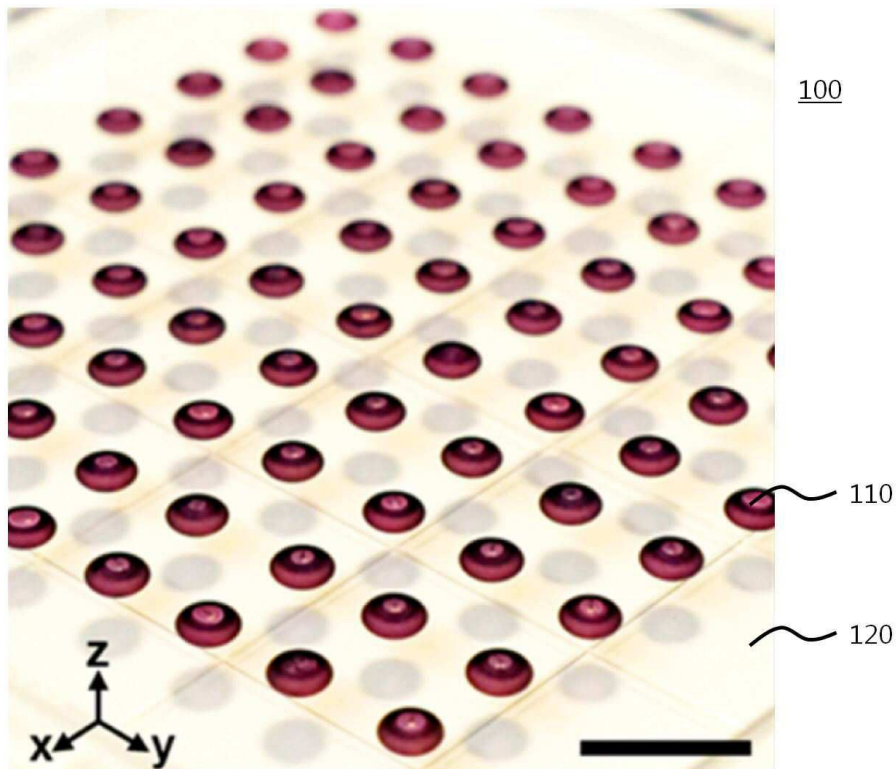
- [0161] 제1 용액은 PDMS 모너머 및 경화제를 포함하는 Dow 사의 Sylgard 184를 40 ml 준비하였다. 상기 경화제는 PDMS에 대하여 10 중량% 함유하였다. 상기 제1 용액을 1시간 동안 교반하여 가스를 제거하는 디가싱(Degassing)을 수행하였다.
- [0163] **제2 용액 준비**
- [0164] 물 50 ml에 전구체로서 금속염 HAuCl_4 의 농도가 100 mM 되도록 저장용액(stock solution)을 제조한 후, 0.1, 0.5, 1, 2, 5 mM이 되도록 희석하여 제조하였다.
- [0166] **제1 용액에 제2 용액 방울 투입**
- [0167] 디가싱된 제1 용액에 제2 용액 방울을 마이크로피펫을 이용하여 투입하였다.
- [0169] **혼합 용액의 경화**
- [0170] 제2 용액 방울이 투입된 제1 용액을 상온에서 24 시간 동안 유지하여 경화시켰다.
- [0172] **실시 예2: Ag를 포함하는 광학 구조체의 제조**
- [0173] **제1 용액 준비**
- [0174] 제1 용액은 PDMS 모너머 및 경화제를 포함하는 Dow 사의 Sylgard 184를 40 ml 준비하였다. 상기 경화제는 PDMS에 대하여 10 중량% 함유하였다. 상기 제1 용액을 1시간 동안 교반하여 가스를 제거하는 디가싱(Degassing)을 수행하였다.
- [0176] **제2 용액 준비**
- [0177] 물 50 ml에 전구체로서 금속염 AgNO_3 의 농도가 100 mM 되도록 저장용액(stock solution)을 제조한 후, 0.1, 0.5, 1, 2, 5 mM이 되도록 희석하여 제조하였다.
- [0179] **제1 용액에 제2 용액 방울 투입**
- [0180] 디가싱된 제1 용액에 제2 용액 방울을 마이크로피펫을 이용하여 투입하였다.
- [0182] **혼합 용액의 경화**
- [0183] 제2 용액 방울이 투입된 제1 용액을 상온에서 24 시간 동안 유지하여 경화시켰다.
- [0185] **광학 구조체를 포함하는 분석 키트 및 그 제조 방법**
- [0187] 도 22는 본 발명의 실시 예를 따르는 광학 구조체를 포함하는 분석 키트(1000)를 도시한 것이다.
- [0189] 도 22를 참조하면, 본 발명의 실시 예를 따르는 분석 키트는(1000) 기관(1200) 및
- [0190] 상기 기관(1200) 상에 배치된 광학 구조체(1100);를 포함하고, 상기 광학 구조체(1100)는 고분자 물질을 포함하는 지지체(1120) 및 상기 지지체(1120)의 표면으로 일부가 도출되고, 금속을 포함하고, 구형인 광학체(1110)를 포함할 수 있다.
- [0192] 또한, 본 발명의 실시 예를 따르는 분석 키트의 제조 방법은, 고분자 물질을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계 및 상기 제1 용액에 전구체를 포함하는 제2 용액 방울을 투입하는 단계를 포함하여 광학 구조체를 제조하는 단계; 및 상기 광학 구조체를 기관 상에 배치하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0194] 상기 기관은 특별히 제한되지 않으며, 폴리머, 플라스틱, 금속 등 분석 키트 용 기관으로 일반적으로 사용되는 물질로 이루어진 것일 수 있다.
- [0196] 상기 분석 키트 및 분석 키트의 제조 방법에서 광학 구조체 및 광학 구조체의 제조 방법은 앞서 설명한 내용과 일치하므로, 중복 설명을 피하기 위해 기재를 생략한다.
- [0198] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

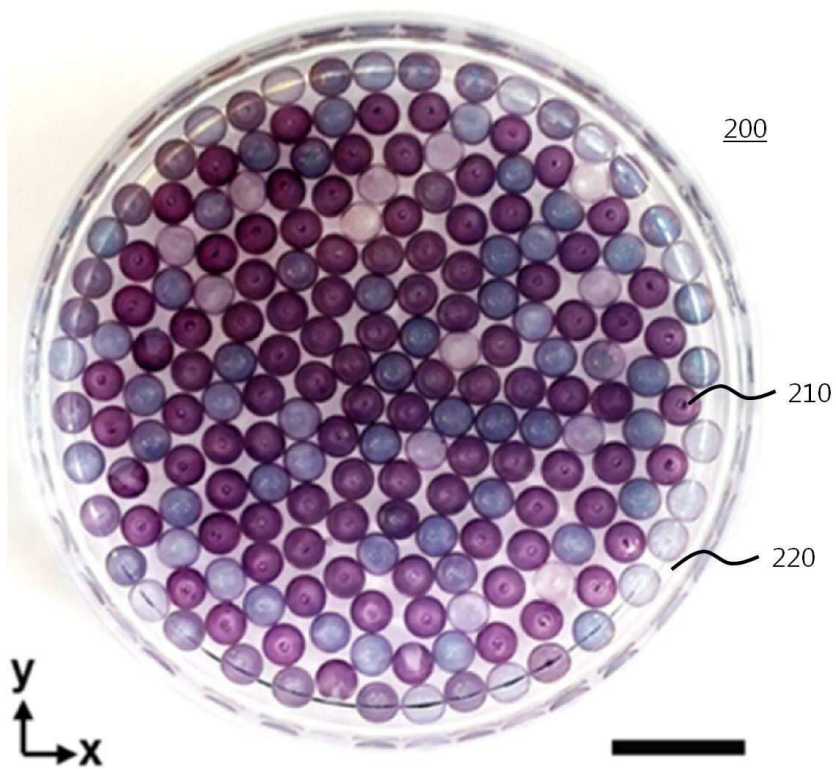
- [0200]
- 100, 200: 광학 구조체
 - 110, 210: 광학체
 - 120, 220: 기지체
 - 1000: 분석 키트
 - 1100: 광학 구조체
 - 1110: 광학체
 - 1120: 기지체
 - 1200: 기판

도면

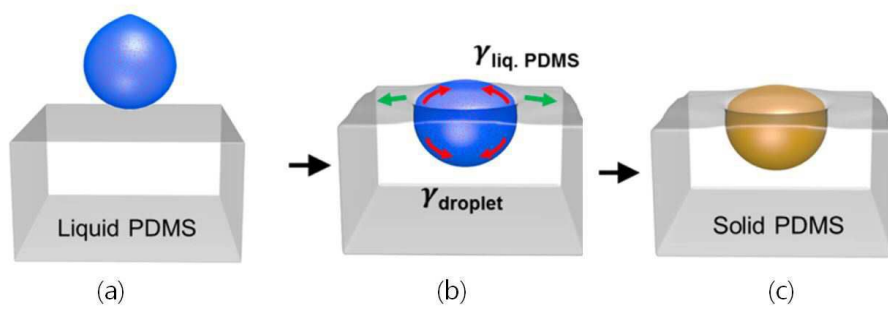
도면1



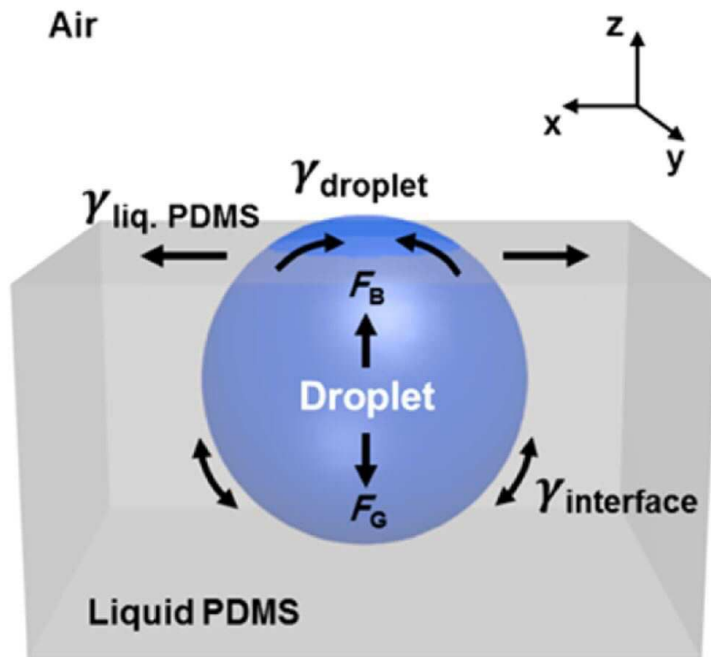
도면2



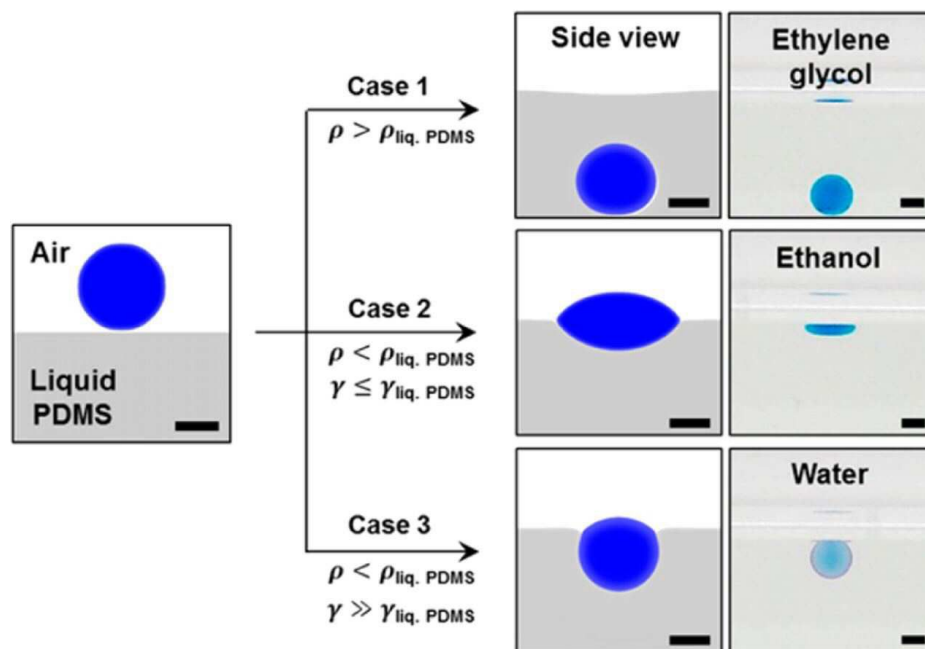
도면3



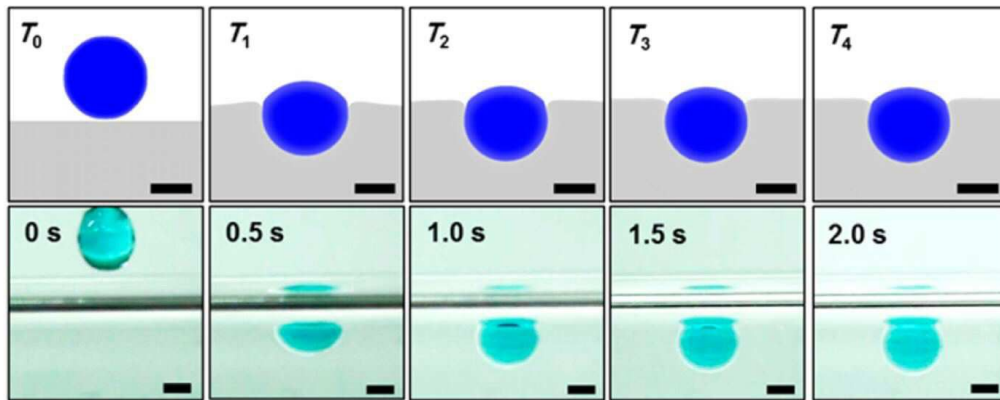
도면4



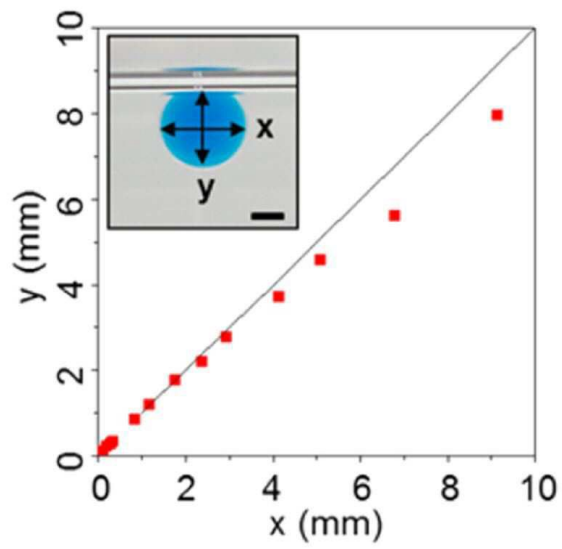
도면5



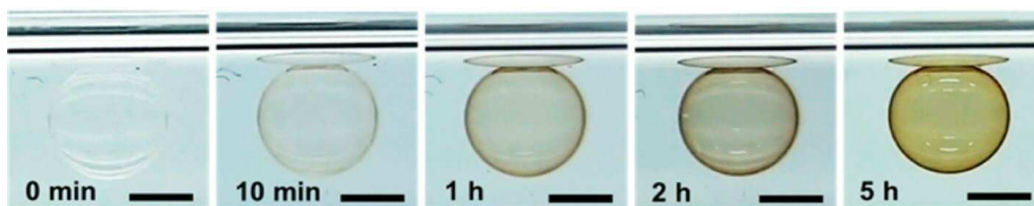
도면6



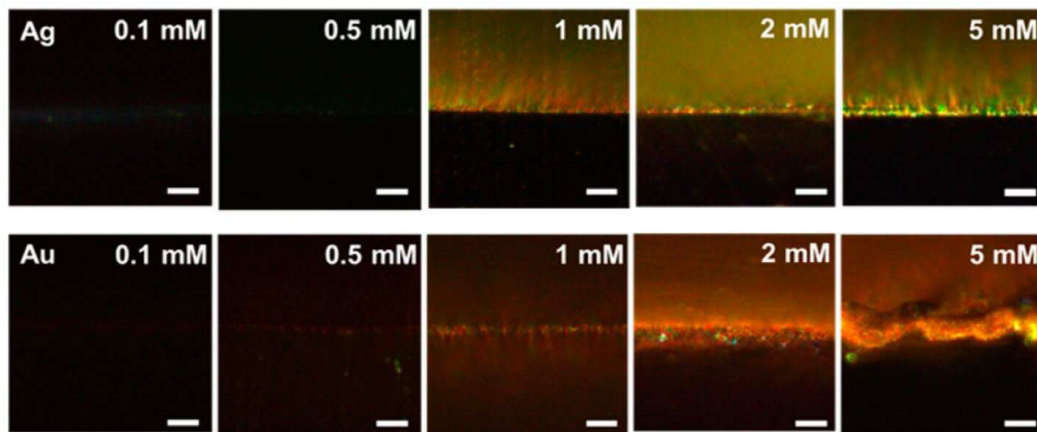
도면7



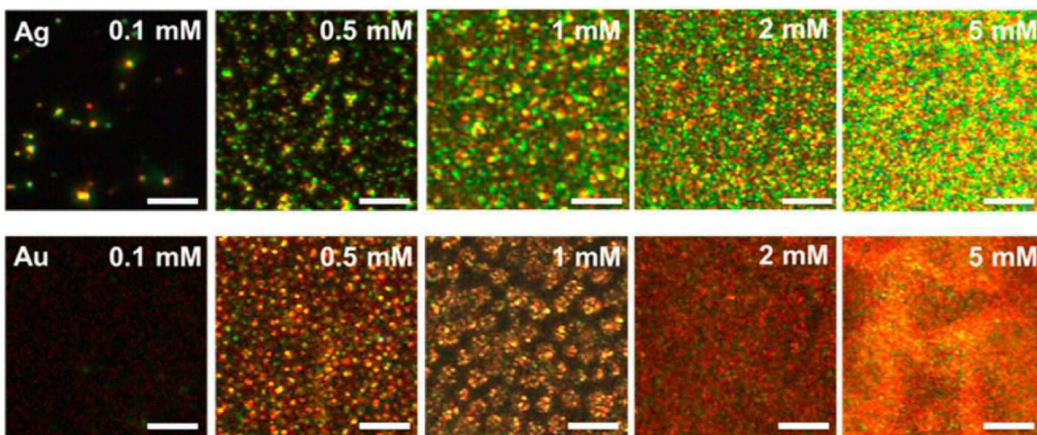
도면8



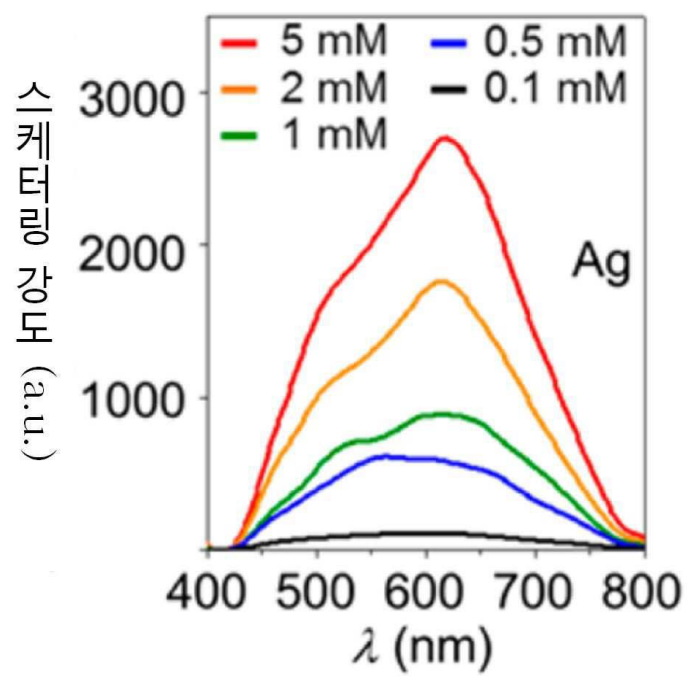
도면9



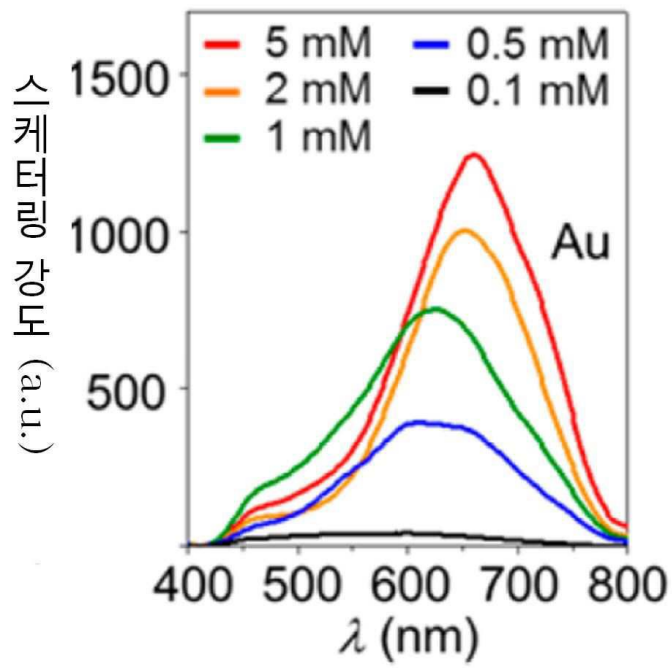
도면10



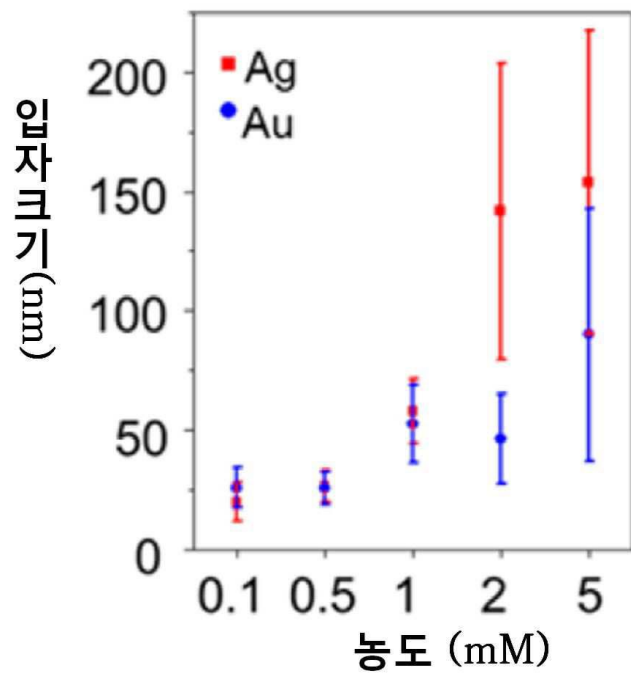
도면11



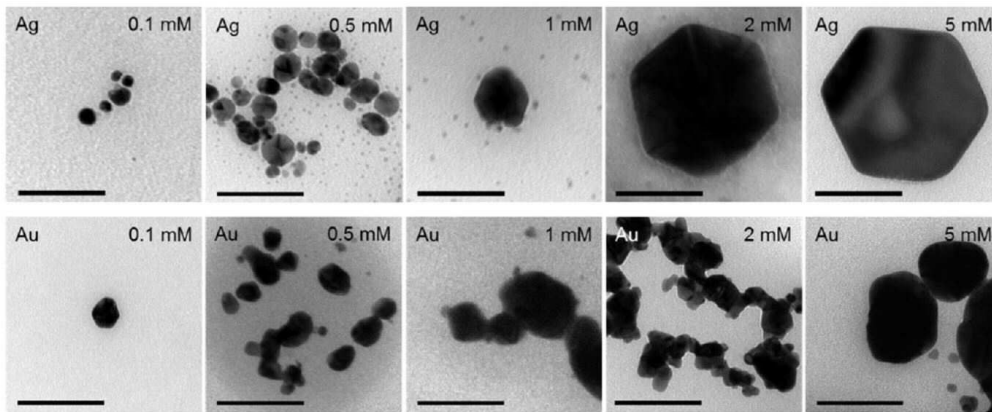
도면12



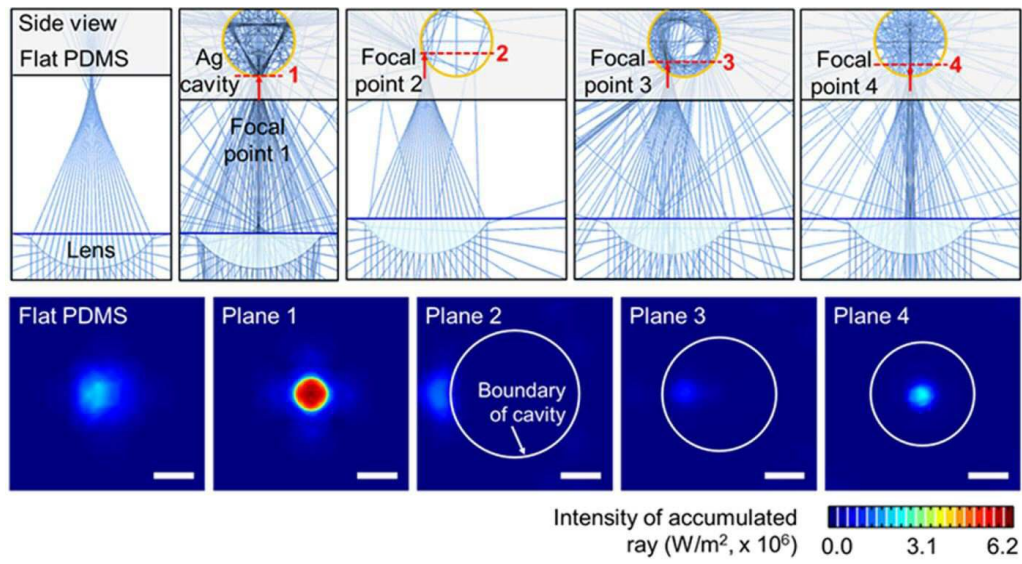
도면13



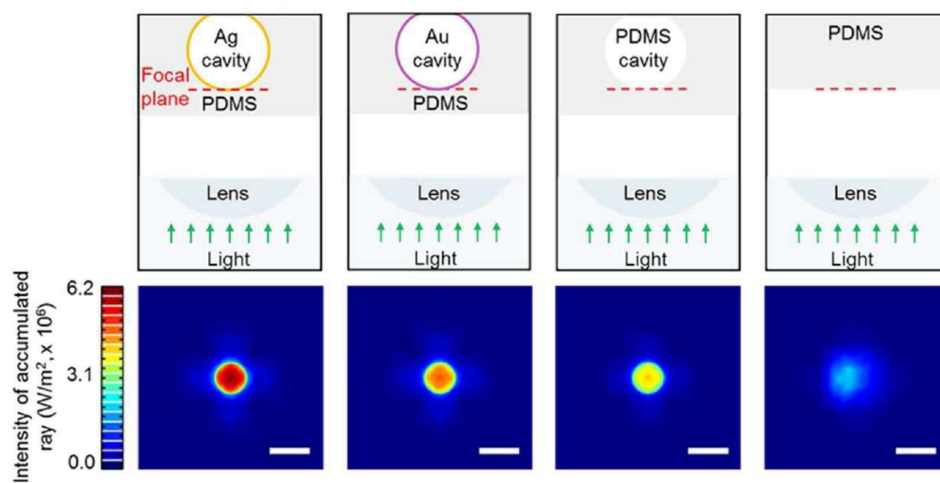
도면14



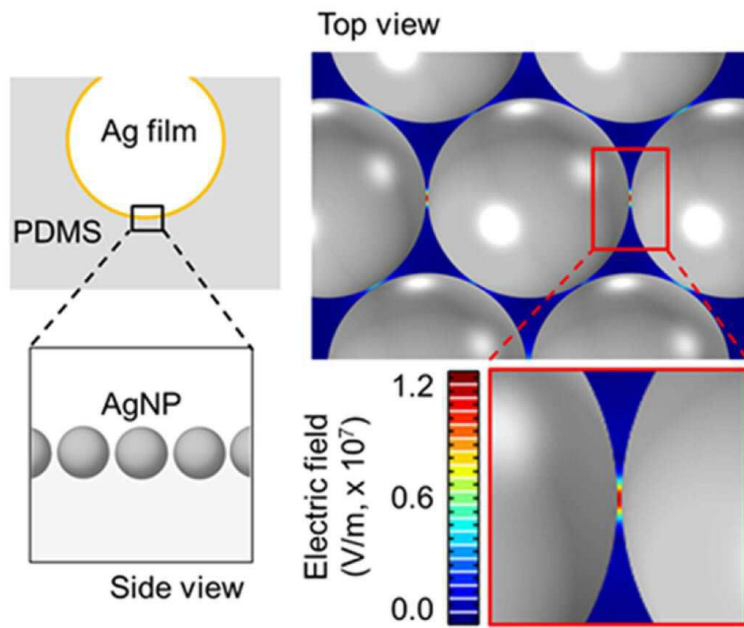
도면15



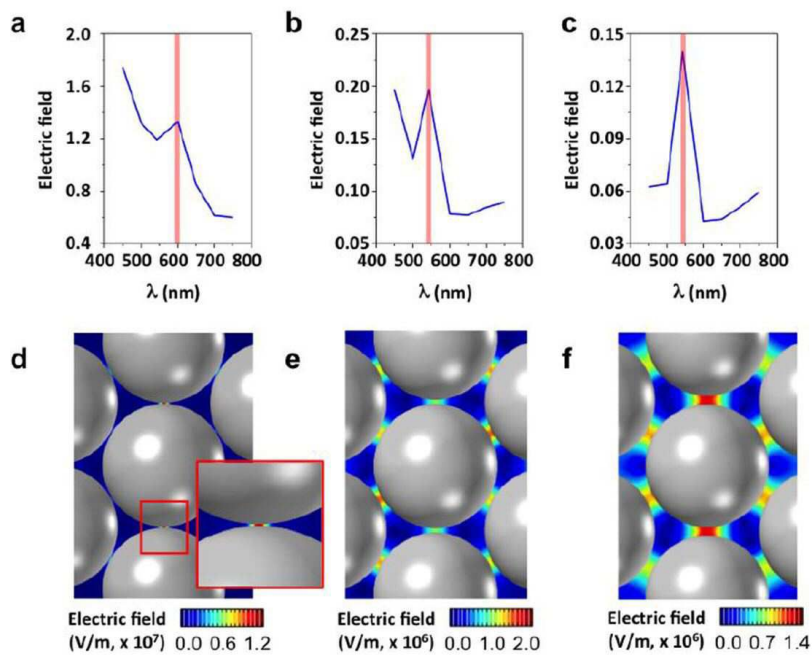
도면16



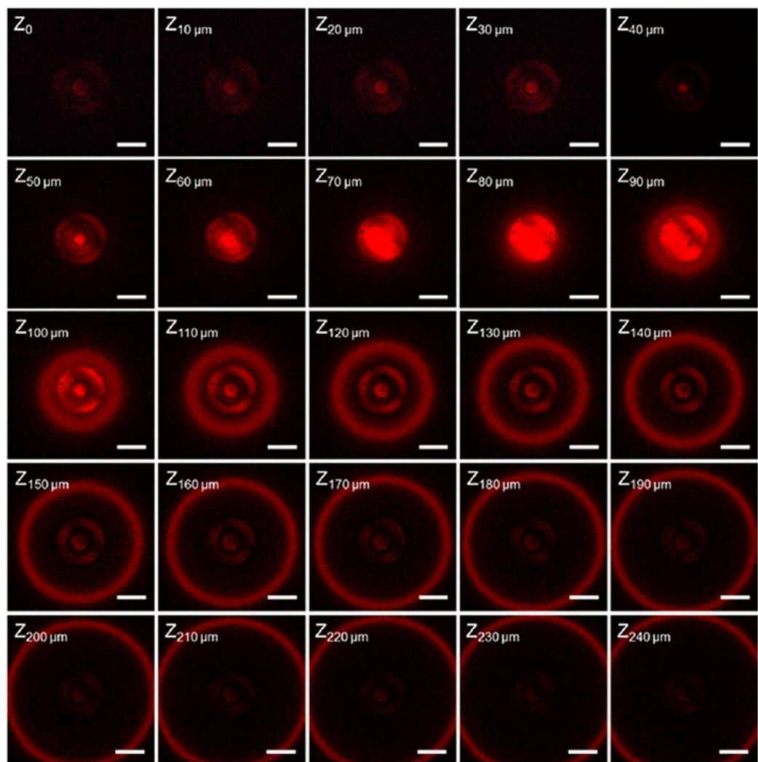
도면17



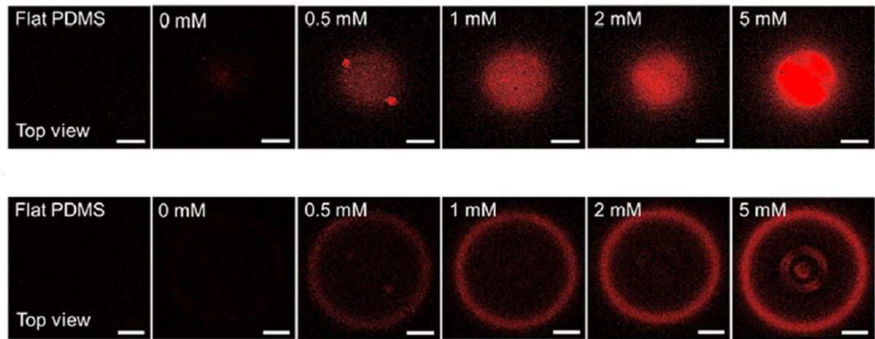
도면18



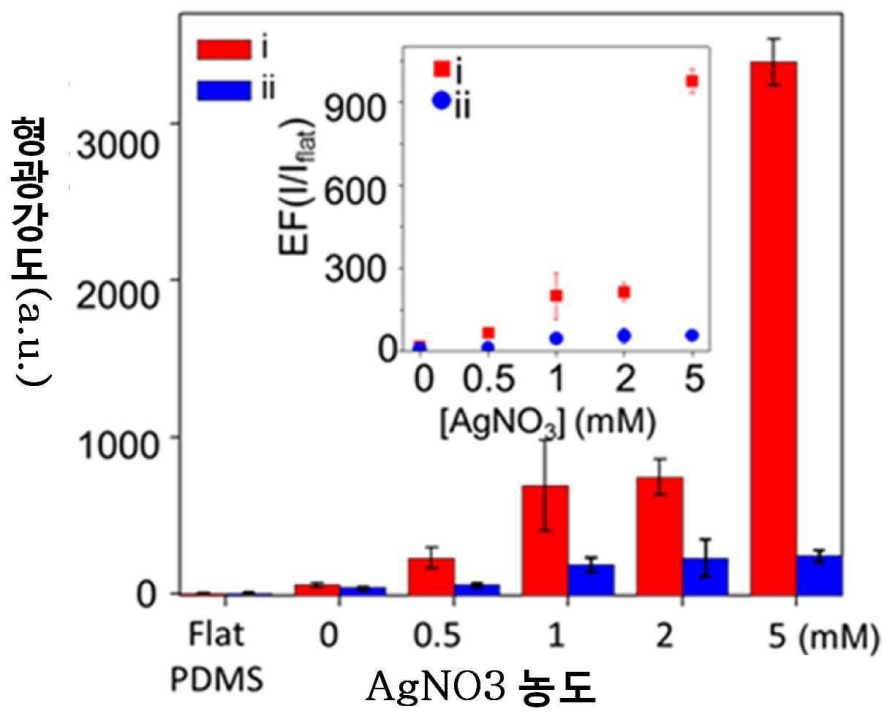
도면19



도면20



도면21



도면22

