

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 5월 10일 (10.05.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/065954 A1

- (51) 국제특허분류:
H01B 13/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/007908
- (22) 국제출원일: 2012년 9월 28일 (28.09.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0114069 2011년 11월 3일 (03.11.2011) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 136-701 서울시 성북구 안암동 5가 1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이상훈 (LEE, Sang Hoon); 425-882 경기도 안산시 단원구 고잔동 호수공원아파트 103-102, Gyeonggi-do (KR). 정기석 (JEONG, Gi-Seok); 712-837 경상북도 경산시 진량읍 신상리 868 우방힐타운 아파트 101-1003, Gyeongsangbuk-do (KR). 백동현 (BAEK, Dong Hyun); 330-110 충청남도 천안시 동남구 다가동 526 서해그랑블 아파트 102-302, Chungcheongnam-do (KR). 정하철 (JUNG, Hachul); 136-100 서울시 성북구 정릉동 670-12, 301-1, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 137-130 서울시 서초구 바우피로 225 한마음빌딩 4층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

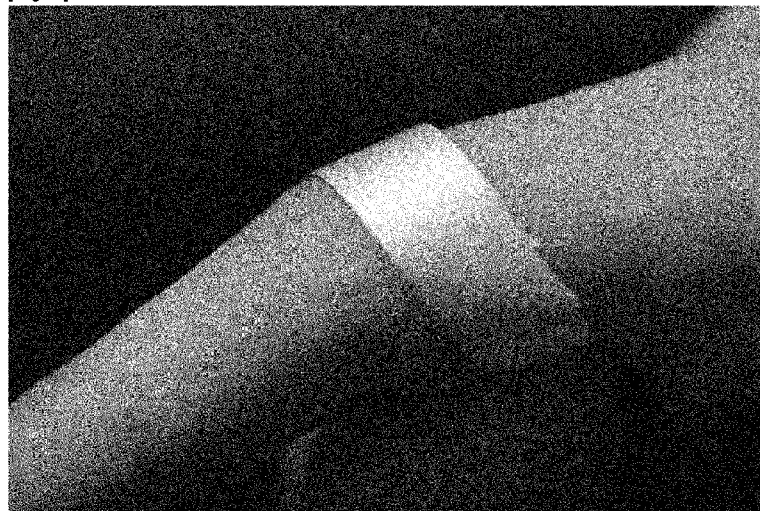
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: SOLDERABLE FLEXIBLE ELECTRODE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 납땀이 가능한 플렉서블 전극 및 그 제조방법

[Fig. 6]



(57) Abstract: The present invention relates to a flexible electrode and to a method for manufacturing same, and more particularly, to a flexible electrode which has good flexibility and biocompatibility, as well as good solderability for attaching conventional electronic parts, and which is widely applicable in fields such as ubiquitous health care monitoring, and to a method for manufacturing same.

(57) 요약서: 본 발명은 플렉서블 전극 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 우수한 유연성 및 생체적합성을 갖는 동시에, 기존의 전자부품들을 부착할 수 있도록 납땀성이 우수하여 유비쿼터스 헬스케어 모니터링과 같은 분야에 광범위하게 적용가능한 플렉서블 전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.



WO 2013/065954 A1

명세서

발명의 명칭: 납땀이 가능한 플렉서블 전극 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 플렉서블 전극 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 우수한 유연성 및 생체적합성을 갖는 동시에, 기존의 전자부품들을 부착할 수 있도록 납땀성이 우수하여 유비쿼터스 헬스케어 모니터링 및 플렉서블 디스플레이용 전기회로와 같은 분야에 광범위하게 적용가능한 플렉서블 전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 통신기술의 발전과 함께 언제 어디서나 피검자의 건강 상태를 용이하게 점검 및 진단할 수 있는 유비쿼터스 헬스-케어 모니터링 (Ubiquitous Health-care Monitoring) 관련 산업이 눈부신 성장세를 보이고 있다. 또한, 이러한 산업분야 이외에도, 인간과 기계간 통신, 즉 인체통신 기술들은 인체부착용 컴퓨터 (wearable computer), 인체부착용 디스플레이 또는 스마트 수술을 위한 촉각센서 등과 같은 장치들의 개발에 핵심이 되는 중요한 기술로서, 최근 그 관심도가 급증하고 있다.
- [3] 인체부착용 또는 통신용 전극에 적합하기 위해서는, 우선 전극이 항상 또는 수시로 인체 피부와 접촉상태를 유지할 수 있도록 우수한 연성, 전성, 굽힘성 또는 접힘성 등의 특성을 가지고 있어야 하며, 땀과 같은 인체 분비물에 의한 전기 저항 특성의 변화에 큰 영향을 받지 않아야 한다. 더욱이, 장시간 전극을 피부에 부착하고 있어도, 염증 또는 괴사 등과 같은 피부 거부반응을 일으키지 않아야 한다.
- [4] 현재까지 개발 또는 상용화된 플렉서블 전극의 경우, 어느 정도의 굽힘성 등을 지니고 있으나, 상술한 특성들을 모두 만족시킬 수 있는 정도의 플렉서블 특성을 갖지는 못한 상태이며, 관련 산업분야에 실질적으로 응용되기에는 다소 한계가 있었다. 이러한 한계점들을 극복하기 위해서, 더욱 플렉서블 특성이 향상된 전극 및 이를 사용한 회로에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 종래에는 주로 폴리디메틸실록산 (PDMS)을 특정한 형태로 제조하여 전극으로 사용하거나, 중합 PDMS 표면에 금속 이온을 주입하여 전극을 제조하거나, 금속과 폴리머를 혼합하여 전극을 제조하는 방법, 또는 카본나노튜브와 폴리머를 혼합하여 전극을 제조하는 방법 등이 개발되었으며, 최근에는 그래핀을 이용한 전극 제조방법도 공지된 바 있다. 관련하여, 대한민국 공개특허공보 제2011-0108194호는 플렉서블한 전극용 집전체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 음극을 개시하고 있으며, 상기 전극용 집전체는, 플렉서블 고분자 기재, 가교 결합이 가능한 고분자층, 및 금속층을 포함하고, 상기 고분자층의 표면이 복수의 산 및 골로 형성된 것을 특징으로 한다. 특히, 상기 복수의 산 및 골은 대응되는

형상을 갖는 PDMS를 사용하여 형성될 수 있음을 개시하고 있다.

- [5] 그러나, 현재까지 개발된 기술들은 비록 어느 정도 플렉서블 특성의 향상을 꾀할 수 있다 하더라도, 여전히 기존에 사용되고 있는 여러 가지 전자부품들을 연결하는데 한계가 있다. 즉, 현재 상용화되어 사용되고 있는 대부분의 전자부품들은 납땜 방법을 이용하여 회로에 부착되는데, 종래기술들은 납땜 방법을 사용하여 플렉서블 전극에 전자부품들을 연결할 수가 없었다. 이는 금속 재질의 전극이 PDMS와 같이 유연한 표면 위에 부착된다 하더라도 그 연결강도가 크지 않아서 납땜의 방법으로 부착할 경우 휘거나 늘리는 플렉서블 전극의 특성이 필요한 경우에 PDMS 표면 위의 전극이 쉽게 떨어지는 문제점에 기인한 것으로서, 따라서 우수한 플렉서블 특성 및 생체적합성을 가지면서도 납땜이 가능하여 현재까지 개발된 전자부품들과 연결성이 우수한 전극의 개발에 대한 요구가 있어 왔다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 우수한 유연성 및 생체적합성을 갖는 동시에, 기존의 전자부품들을 부착할 수 있도록 납땜성이 우수한 플렉서블 전극을 제공하는 것이다.
- [8] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 플렉서블 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위해서,
- [10] 다공성 폴리머 지지층;
- [11] 상기 다공성 폴리머 지지층 상에 적층된 제1 금속 증착층;
- [12] 상기 제1 금속 증착층 상에 적층된 제2 금속 증착층; 및
- [13] 상기 제2 금속 증착층 상에 적층된 금속 도금층을 포함하는 플렉서블 전극을 제공한다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 폴리머 지지층을 구성하는 폴리머는 실리콘 고무이고, 상기 제1 금속 증착층을 구성하는 금속은 티타늄, 크롬 또는 그 합금이며, 상기 제2 금속 증착층을 구성하는 금속은 금, 은 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이고, 상기 금속 도금층을 구성하는 금속은 니켈, 금, 은 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 금속일 수 있다.
- [15] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 폴리머 지지층의 두께는 $100\mu\text{m}$ 내지 $200\mu\text{m}$ 이고, 상기 제1 금속 증착층의 두께는 $200\text{\AA}$ 내지 $500\text{\AA}$ 이며, 상기 제2 금속 증착층의 두께는 $100\text{\AA}$ 내지 $5000\text{\AA}$ 일 수 있다.
- [16] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 다공성 폴리머의 기공은 각각 1 내지 $100\mu\text{m}$ 의 직경 및 깊이를 가질 수 있다.

- [17] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 플렉서블 전극은 상기 금속 도금층 상에 전도성 향상 및 산화 방지층을 더 포함할 수 있다.
- [18] 또한, 본 발명의 상기 두 번째 과제를 달성하기 위해서,
- [19] 기판 상에 폴리머 지지층을 적층하는 단계;
- [20] 상기 폴리머 지지층으로부터 다공성 폴리머 지지층을 형성하는 단계;
- [21] 상기 다공성 폴리머 지지층 상에 제1 금속 증착층을 적층하는 단계;
- [22] 상기 제1 금속 증착층 상에 제2 금속 증착층을 적층하는 단계; 및
- [23] 상기 제2 금속 증착층 상에 금속 도금층을 적층하는 단계를 포함하는 플렉서블 전극의 제조방법을 제공한다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리머 지지층은 스핀코팅법에 의해서 상기 기판 상에 적층될 수 있다.
- [25] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 다공성 폴리머 지지층은 폴리머에 증기를 분사함으로써 형성될 수 있다.
- [26] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 다공성 폴리머 지지층을 구성하는 폴리머는 실리콘 고무이고, 상기 제1 금속 증착층을 구성하는 금속은 티타늄, 크롬 또는 그 합금이며, 상기 제2 금속 증착층을 구성하는 금속은 금, 은 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이고, 상기 금속 도금층을 구성하는 금속은 니켈, 금, 은 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 금속일 수 있다.
- [27] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 플렉서블 전극의 제조방법은 상기 금속 도금층 상에 전도성 향상 및 산화 방지층을 적층하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [28] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 다공성 폴리머 지지층은 패턴을 따라 형성됨으로써 패턴화된 다공성 폴리머 지지층을 형성할 수 있다.
- [29] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 제1 금속층의 증착, 상기 제2 금속층의 증착 또는 상기 금속 도금층의 적층은 패턴을 따라 수행됨으로써, 패턴화된 제1 금속층, 패턴화된 제2 금속층 또는 패턴화된 금속 도금층을 형성할 수 있다.

발명의 효과

- [30] 본 발명에 따르면, 우수한 유연성 및 생체적합성을 갖는 동시에, 기존의 전자부품들을 부착할 수 있도록 납땜성이 우수한 플렉서블 전극 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [31] 도 1a 내지 도 1f는 금속 도금층을 적층하기 위한 도금 과정이 진행됨에 따라서, 다공성 폴리머 지지층과 금속 도금층이 어떠한 기작에 의해서 기계적으로 결합하는지를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [32] 도 2a 내지 2c는 본 발명에 따른 플렉서블 전극에 대한 전자현미경 사진들이다.
- [33] 도 3a 내지 3f는 본 발명에 따른 제조방법 중, 폴리머 지지층 적층 단계로부터

제2 금속층의 적층 단계까지의 과정을 개략적으로 도시한 도면들이다.

- [34] 도 4a 내지 도 4d는 소정 패턴을 갖는 다공성 폴리머 지지층을 형성하고 (도 4a), 여기에 제1 및 제2 금속층을 적층한 다음 (도 4b), 금속 도금층을 적층하여 본 발명에 따른 플렉서블 전극을 완성한 다음 (도 4c), 완성된 플렉서블 전극에 납땜에 의해서 LED 전자부품을 연결하는 과정 (도 4d)을 개략적으로 도시한 도면들이다.
- [35] 도 5a 및 5b는 도 4a 내지 4d에 도시된 방법에 의해서 제작된 완성품 디스플레이 장치를 실제로 늘이는 실험 (5a) 및 굽히는 실험 (5b)을 수행한 사진들을 도시한 도면들이다.
- [36] 도 6은 다공성 PDMS 지지층, 티타늄 블랙층 및 금층이 적층된 전극을 실제 인체의 손가락에 접착시킨 사진을 도시한 도면이다.
- [37] 도 7은 본 발명에 따른 플렉서블 전극을 실제 인체의 손가락에 접착시킨 다음, 여러 차례 반복하여 손가락을 구부리고 펴는 동작을 수행한 사진을 도시한 도면이다.
- [38] 도 8a 내지 8d는, 각각 본 발명에 따른 플렉서블 전극을 피험자에 부착하여 사용하는 사진 (8a), 피험자에 1주일간 전극을 부착한 후의 피부 상태를 도시한 사진 (8b), 피험자가 쉬고 있는 동안 본 발명에 따른 전극을 사용하여 측정한 ECG (8c) 및 통상적으로 시중에 판매되는 전극 (Ag/AgCl) 을 사용하여 측정한 ECG (8d)를 도시한 도면들이다.
- [39] 도 9a 및 9b는 본 발명에 따른 전극 (9a)과 종래의 전극 (Ag/AgCl) (9b)을 사용하여 피험자가 휴식 중인 경우, 도보 중인 경우 및 운동 후 땀을 흘린 경우에 대해서 측정한 ECG를 도시한 도면들이다.
- [40] 도 10은 본 발명에 따른 플렉서블 전극을 1주일 동안 지속적으로 부착하고 생활한 피험자에 대해서 1일째, 3일째, 5일째 및 7일째 되는 날에 측정한 ECG를 도시한 도면들이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [41] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- [42] 본 발명에 따른 플렉서블 전극은, 다공성 폴리머 지지층; 상기 다공성 폴리머 지지층 상에 적층된 제1 금속 증착층; 상기 제1 금속 증착층 상에 적층된 제2 금속 증착층; 및 상기 제2 금속 증착층 상에 적층된 금속 도금층을 포함한다.
- [43] 본 발명에 따른 플렉서블 전극에 있어서, 상기 다공성 폴리머 지지층은 플렉서블 전극에 유연성을 부여하는 기능을 한다. 따라서, 우수한 유연성을 확보할 수 있는 폴리머 재질이라면, 이러한 다공성 폴리머 지지층에 사용될 수 있으며, 폴리디메틸실록산 (PDMS)과 같은 대부분의 실리콘 고무가 사용될 수 있다. 이러한 다공성 폴리머 지지층은 임의의 두께로 적층될 수 있으나, 플렉서블 전극의 기계적 강도를 유지하면서도 적절한 플렉서블 특성을 부여할 수 있도록 10 μ m 내지 1mm의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 상기 다공성 폴리머

지지층의 두께가 $10\mu\text{m}$ 미만인 경우에는 폴리머 표면에 기공을 형성하기 위한 과정을 원활하게 수행할 수 없기 때문에 플렉서블 전극에 요구되는 최소한의 기계적 강도를 가질 수 없다는 문제점이 있으나, 큰 외력이 필요하지 않는 매우 유연한 전극을 제조할 경우에는 $10\mu\text{m}$ 미만의 두께로도 제작가능하다. 한편, 상기 다공성 폴리머 지지층의 두께가 1mm 를 초과하는 경우에는 유연성이 떨어진다는 문제점이 있지만, 이 역시 큰 기계적 강도가 요구되는 전극을 제조할 경우에는 1mm 를 초과하는 두께로도 제작가능하다.

- [44] 본 발명에 따른 플렉서블 전극에 있어서, 상기 제1 금속 증착층 및 제2 금속 증착층에 적층되는 금속으로는 플렉서블 기판 형성에 사용되는 통상적인 전도성 금속들이 사용될 수 있다. 따라서, 이에 제한되는 것은 아니지만, 상기 제1 금속 증착층을 구성하는 금속은 티타늄, 크롬 또는 그 합금이며, 상기 제2 금속 증착층을 구성하는 금속은 금, 은 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 금속일 수 있다. 상기 제1 금속 증착층은 제2 금속 증착층과 다공성 폴리머 지지층 사이의 접착력을 향상시킴으로써 전극이 휘거나 접혀지는 경우에도 전도성 금속층들과 폴리머 지지층이 분리되지 않도록 방지하는 기능을 수행하며, 상기 제2 금속 증착층은 제조된 플렉서블 전극의 전도성 향상에 기여한다.
- [45] 한편, 상기 제1 금속 증착층의 두께는 $200\text{\AA}$ 내지 $500\text{\AA}$ 일 수 있는데, 그 두께가 $200\text{\AA}$ 미만인 경우에는 금속 증착층의 강도가 너무 낮아서 접착력이 떨어지는 문제점이 있으며, $500\text{\AA}$ 을 초과하는 경우에는 유연성이 낮아지는 문제점이 있어서 바람직하지 않다. 또한, 상기 제2 금속 증착층의 두께는 $100\text{\AA}$ 내지 $5000\text{\AA}$ 일 수 있으며, 그 두께가 $100\text{\AA}$ 미만인 경우에는 저항값이 너무 커지는 문제점이 있으며, $5000\text{\AA}$ 을 초과하는 경우에는 마찬가지로 유연성이 낮아지는 문제점이 있어서 바람직하지 않다. 그러나, 전술한 바와 같이, 필요에 따라서는 본 발명에 따른 전극의 사용용도 및 요구되는 유연성 등을 종합적으로 고려하여 상기 범위 이외의 제1 및 제2 증착층을 형성하는 것도 가능하다.
- [46] 또한, 본 발명에 따른 플렉서블 전극은 제2 금속 증착층 상에 적층된 금속 도금층을 포함한다. 상기 금속 도금층은 다공성 폴리머 지지층의 기공 사이 사이에 위치하게 되며, 결과적으로 상기 금속 도금층과 다공성 폴리머 지지층을 기계적으로 결합시키는 기능을 수행하게 되고, 이러한 기계적 결합에 의해서 본 발명에 따른 플렉서블 전극이 우수한 납땜성을 보유하게 된다.
- [47] 도 1a 내지 도 1e에는 금속 도금층을 적층하기 위한 도금 과정이 진행됨에 따라서, 다공성 폴리머 지지층과 금속 도금층이 어떠한 기작에 의해서 기계적으로 결합하는지를 개략적으로 나타낸 도면을 도시하였다. 도면을 참조하면, 패터화된 다공성 폴리머 지지층에 제1 및 제2 금속층을 적층하게 되고, 여기에 다시 도금 과정을 수행하게 되면 도금 과정 초기에는 제1 및 제2 금속층이 적층된 다공성 폴리머의 패턴 상단에만 부분적으로 도금이 이루어지게 되며, 인접 패턴 상단 부위와의 지역적 병합 및 기계적 결합이

발생된다 (도 1c 참조). 이어서, 더욱 도금 과정이 진행되면 다공성 표면의 상단에 패터닝 부분과 다공성 표면의 하단에 패터닝 부분이 도금 과정을 통해서 성장하게 되어 서로 결합되고, 이로 인하여 기공 아래와 위 부분에 모두 금속층이 형성되어 기공 표면의 공극 부분을 채우게 되며, 결과적으로 금속과 다공성 폴리머의 표면이 기계적으로 결합하게 된다 (도 1d 참조). 이러한 방식으로 금속 도금층의 적층이 완료되면 다공성 폴리머 지지층의 패터닝들은 금속 도금층이 패터닝들 사이 사이에 위치하게 됨으로써 다른 인접 패터닝들과의 기계적 결합력이 강화될 뿐만 아니라, 도면에 도시된 바와 같이, 다공성 폴리머 지지층의 패터닝 형상 자체가 금속 도금층이 다공성 폴리머 지지층과 쉽게 분리되지 않도록 고정해주는 고리 형태를 띄게 되므로, 금속 도금층과 다공성 폴리머 지지층 사이의 기계적 결합력도 훨씬 향상된다 (도 1e 참조). 이러한 기계적 결합력의 향상은 도 2a 내지 2c에 도시된 전자 현미경 사진을 통해서도 시각적으로 관찰 가능하다.

- [48] 상기 금속 도금층을 구성하는 금속으로는, 우수한 도금성, 납땜에 용이한 기계적 강도, 및 전술한 바와 같이 폴리머 지지층의 기공 사이 사이로 확장될 수 있는 물성을 지닌 금속이라면 무방하며, 이에 제한되는 것은 아니지만, 니켈, 금, 은 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 금속일 수 있다.
- [49] 또한, 경우에 따라서 본 발명에 따른 플렉서블 전극은 상기 금속 도금층 상에 전극의 전도성을 향상시키고, 산화를 방지하기 위한 전도성 향상 및 산화 방지층을 더 포함할 수도 있다. 이때 적층된 전도성 향상 및 산화 방지층은 하지도금으로 성장된 금속 도금층과의 접촉면 저항을 낮추고, 금속 도금층의 산화를 방지하는 역할을 수행한다. 이에 제한되는 것은 아니지만, 상기 전도성 향상 및 산화 방지층은 금과 같이 전극 산화에 내성을 부여할 수 있고, 납땜성이 용이한 금속이라면 무방하다.
- [50] 한편, 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위해서,
- [51] 기판 상에 폴리머 지지층을 적층하는 단계; 상기 폴리머 지지층으로부터 다공성 폴리머 지지층을 형성하는 단계; 상기 다공성 폴리머 지지층 상에 제1 금속 증착층을 적층하는 단계; 상기 제1 금속 증착층 상에 제2 금속 증착층을 적층하는 단계; 및 상기 제2 금속 증착층 상에 금속 도금층을 적층하는 단계를 포함하는 플렉서블 전극의 제조방법을 제공한다.
- [52] 도 3a 내지 3f에는 본 발명에 따른 제조방법 중, 폴리머 지지층 적층 단계로부터 제2 금속층의 적층 단계까지의 과정을 개략적으로 도시하였으며, 이를 참조하여 본 발명에 따른 플렉서블 전극의 제조방법을 상세히 설명하기로 한다. 한편, 각 층의 구성 물질 및 그 두께는 최종 결과물인 플렉서블 전극에서 전술한 바와 같은 구성 물질 및 그 두께를 유지할 수 있도록 선택된다.
- [53] 도 3a를 참조하면, 먼저 폴리머 지지층을 구성할 물질을 실리콘 웨이퍼 또는 글라스 등과 같은 통상의 기판 상에 도포한다. 또한, 폴리머 지지층의 도포 방법은, 이에 제한되는 것은 아니지만, 통상적으로 널리 사용되는 기판 상

폴리머 코팅방법이 사용될 수 있으며, 예를 들어 스핀코팅 등의 방법이 사용될 수 있다. 스핀코팅에 의해서 도포되는 폴리머의 두께는 완성된 최종 플렉서블 전극에서 다공성 폴리머 지지층의 두께가 10 μ m 내지 1mm가 되도록 조절가능한데, 전술한 바와 같이 전극의 유연성을 유지하기 위해서는 1mm 이하의 두께로 도포되는 것이 바람직하지만, 이 역시 큰 기계적 강도가 요구되는 전극을 제조할 경우에는 1mm를 초과하는 두께로도 제작가능하다.

[54] 도 3b를 참조하면, 상기 폴리머 지지층을 기판 상에 적층한 후에는, 원하는 소정 패턴을 갖는 마스크를 상기 폴리머 지지층 상에 얹고, 다공성 표면을 제작하는 공정을 수행한다. 도 3b에서는 다공성 폴리머 지지층의 제작 공정을 소정 패턴에만 수행하는 방법을 예로 들어 설명하였으나, 본 발명의 방법이 이에만 한정되는 것은 아니며, 도 3b와는 다르게, 폴리머 지지층 전체 표면에 대해서 다공성 폴리머 지지층의 제작 공정을 수행하고, 후속 금속층들의 증착 또는 도금 공정에서 패턴을 형성하는 방법도 가능하다.

[55] 바람직하게는, 상기 다공성 폴리머의 제작 공정은 열경화성 폴리머에 증기를 분사함으로써 수행될 수 있으며, 예를 들어 100 내지 150°C의 온도 및 60 내지 100kPa의 압력을 갖는 증기를 1 내지 10분 동안 분사함으로써 수행될 수 있지만, 증기의 온도 및 압력, 그리고 분사시간은 사용되는 폴리머의 열변형 특성에 따라서 달라질 수 있다. 이러한 증기를 이용한 다공성 폴리머 제작 방법은 매우 용이하고 저렴하게 수행될 수 있을 뿐만 아니라, 최종 형성된 다공성 폴리머의 단면이 도 1a에서 볼 수 있는 바와 같이 버섯과 같은 형태를 갖기 때문에, 금속층과 폴리머층의 매우 강한 기계적 결합을 가능하게 한다.

[56] 이러한 다공성 표면 제작 공정에 의해서 다공성 폴리머 지지층이 완성되면 (도 3c 참조), 제1 금속층 (도 3d 참조) 및 제2 금속층 (도 3e 참조)을 순차적으로 증착시키게 된다. 이때, 제1 금속층 및 제2 금속층을 증착의 방법에 의해서 적층하는 이유는 금속층을 폴리머 표면에 정교하게 패턴하기가 용이하기 때문이다. 전술한 방법에 의해서 다공성 폴리머 지지층, 제1 금속층 및 제2 금속층이 증착된 전극은 기판으로부터 분리된 후 (또는 기판으로부터 분리되기 전이라도), 후속 도금 공정이 수행된다. 전술한 바와 같이, 경우에 따라서는, 전극의 전도성을 향상시키고, 산화를 방지하기 위한 전도성 향상 및 산화 방지층을 더 적층할 수도 있다.

[57] 본 발명에서는 기존 전자부품과의 연결을 더욱 용이하게 하기 위해서 납땜성 향상을 위한 금속 도금층을 상기 제2 금속층 상에 적층하게 되는데, 금속 도금층은 전기도금법 등과 같은 통상적인 도금방법에 의해서 적층가능하다. 도 4a 내지 도 4d에는 소정 패턴을 갖는 다공성 폴리머 지지층을 형성하고 (도 4a), 여기에 제1 및 제2 금속층을 적층한 다음 (도 4b), 금속 도금층을 적층하여 본 발명에 따른 플렉서블 전극을 완성한 다음 (도 4c), 완성된 플렉서블 전극에 납땜에 의해서 LED 전자부품을 연결하는 과정 (도 4d)을 개략적으로 도시하였다. 또한, 도 5a 및 5b에는 이러한 방법에 의해서 제작된 완성품

디스플레이 장치를 실제로 늘이는 실험 (5a) 및 굽히는 실험 (5b)을 수행한 사진들을 도시하였다. 도 5a 및 5b에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 플렉서블 전극은 우수한 플렉서블 특성을 지니면서도, 납땜과 같은 통상적인 전자부품 연결방식이 훌륭하게 적용될 수 있다.

[58]

발명의 실시를 위한 형태

[59] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[60] <실시예>

[61] 실리콘 기판에 SU-8 (50)을 사용하여 1000rpm으로 스핀코팅함으로써 100 μ m의 두께로 마스터 몰드를 제작하였다. 폴리디메틸실록산을 상기 제작된 마스터 몰드에 두께에 맞도록 주입하였다. 이어서, 통상의 압력밥솥으로부터 분사되는 증기를 사용하여 (110°C~120°C, 70~80kPa), 상기 폴리디메틸실록산과 1cm 내로 간격을 유지시킨 후, 1분 동안 분사하였다. 이러한 스팀 처리 후, 수분 제거를 위해서 80°C 오븐 내에서 1시간 동안 건조함으로써 다공성 폴리머 지지체를 제조하였다. 상기 패터닝 다공성 PDMS층 상에 제1 금속 증착층으로 티타늄 (iTASCO)을 (두께 200Å, 증착 속도 0.5Å/초), 제2 금속 증착층으로 금 (태인, 99.99%)을 (두께 3000Å, 증착 속도 1Å/초)을, 일렉트론 빔 (e-beam) (SNT, 공정압력: 6x10⁻⁶ torr)을 사용하여 증착시켰다. 도 6에는 상기 방법에 의해서 제조된 전극을 실제 인체의 손가락에 접촉시킨 사진을 도시하였다. 도 6의 사진으로부터 알 수 있는 바와 같이, 다공성 PDMS 지지층, 티타늄 블랙층 및 금층이 적층된 전극의 경우 우수한 플렉서블 특성을 가지고 손가락에 접촉될 수 있다.

[62] 이어서, 제작된 다공성 PDMS 상에 티타늄 블랙 및 금이 적층되어 형성된 패터닝 부분을 실리콘 웨이퍼로부터 분리한 다음, 전기도금법 (전기도금 기기: Keithly 2400, 니켈도금용액 조성: 황산니켈 300g/l, 염화니켈 57g/l, 붕산 57g/l, 도금욕조 온도: 50 전류밀도: 2A/dcm²)에 의해서 Ni 도금층을 형성하였다.

[63] 도 7에는 상기 방법에 의해서 제조된 본 발명에 따른 플렉서블 전극을 실제 인체의 손가락에 접촉시킨 다음, 여러 차례 반복하여 손가락을 구부리고 펴는 동작을 수행한 사진을 도시하였다. 도 7의 사진으로부터 알 수 있는 바와 같이, 다공성 PDMS 지지층, 티타늄 블랙층, 금층 및 니켈층이 적층된 본 발명에 다른 플렉서블 전극의 경우 우수한 플렉서블 특성을 가지고 손가락에 접촉될 수 있으면서도, 납땜에 의해서 LED와 연결되는 경우, 우수한 전기전도성을 갖는다.

[64] 한편, 본 발명에 따른 전극을 사용하여 인체의 전자신호로서 심전도 (Electrocardiogram, ECG)를 측정하였다. ECG 측정 방법은 오른팔에 기준 전극, 왼쪽팔에 작업 전극, 왼발에 접지전극을 연결하여 수행하였으며, 사용된 기준

전극과 작업 전극으로는 다공성 PDMS층 위에 형성된 전극을, 접지 전극으로는 상용으로 판매되고 있는 Ag/AgCl전극을 사용하였다. 도 8a 내지 8d에는, 각각 본 발명에 따른 플렉서블 전극을 피험자에 부착하여 사용하는 사진 (8a), 피험자에 1주일간 전극을 부착한 후의 피부 상태를 도시한 사진 (8b), 피험자가 쉬고 있는 동안 본 발명에 따른 전극을 사용하여 측정된 ECG (8c) 및 통상적으로 시중에 판매되는 전극 (Ag/AgCl) 을 사용하여 측정된 ECG (8d)를 도시하였다. 도면으로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 전극은 장시간 부착 후에도 전혀 붉은 반점 등과 같은 피부 트러블을 야기하지 않으며 (8b 참조), 상용전극과 비교하여도 우수한 성능으로 ECG를 측정할 수 있다 (8c 및 8d 참조).

- [65] 또한, 도 9a 및 9b에는 본 발명에 따른 전극 (9a)과 종래의 전극 (Ag/AgCl) (9b)을 사용하여 피험자가 휴식 중인 경우, 도보 중인 경우 및 운동 후 땀을 흘린 경우에 대해서 측정된 ECG를 도시하였으며, 도면으로부터, 피험자가 운동 중이거나, 땀을 흘린 경우에도 본 발명에 따른 전극을 사용하여 우수한 성능으로 ECG를 측정할 수 있음을 알 수 있다. 더 나아가, 도 10에는 본 발명에 따른 플렉서블 전극을 1주일 동안 지속적으로 부착하고 생활한 피험자에 대해서 1일째, 3일째, 5일째 및 7일째 되는 날에 측정된 ECG를 도시하였으며, 상기 도면으로부터 본 발명에 따른 플렉서블 전극은 장시간 부착하더라도 안정적인 ECG 데이터를 제공한다는 사실을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

- [66] 본 발명에 따른 플렉서블 전극은 우수한 플렉서블 특성을 지니면서도, 납땜과 같은 통상적인 전자부품 연결방식이 훌륭하게 적용될 수 있다.
- [67]

청구범위

- [청구항 1] 다공성 폴리머 지지층;
상기 다공성 폴리머 지지층 상에 적층된 제1 금속 증착층;
상기 제1 금속 증착층 상에 적층된 제2 금속 증착층; 및
상기 제2 금속 증착층 상에 적층된 금속 도금층을 포함하는
플렉서블 전극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 다공성 폴리머 지지층을 구성하는 폴리머는
실리콘 고무이고, 상기 제1 금속 증착층을 구성하는 금속은
티타늄, 크롬 또는 그 합금이며, 상기 제2 금속 증착층을 구성하는
금속은 금, 은 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이고,
상기 금속 도금층을 구성하는 금속은 니켈, 금, 은 및 구리로
이루어진 군으로부터 선택된 금속인 것을 특징으로 하는 플렉서블
전극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 폴리머 지지층의 두께는 $100\mu\text{m}$ 내지
 $200\mu\text{m}$ 이고, 상기 제1 금속 증착층의 두께는 $200\text{\AA}$ 내지 $500\text{\AA}$ 이며,
상기 제2 금속 증착층의 두께는 $100\text{\AA}$ 내지 $5000\text{\AA}$ 인 것을 특징으로
하는 플렉서블 전극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 다공성 폴리머의 기공은 각각 1 내지
 $100\mu\text{m}$ 의 직경 및 깊이를 갖는 것을 특징으로 하는 플렉서블 전극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 금속 도금층 상에 전도성 향상 및 산화
방지층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 플렉서블 전극.
- [청구항 6] 기관 상에 폴리머 지지층을 적층하는 단계;
상기 폴리머 지지층으로부터 다공성 폴리머 지지층을 형성하는
단계;
상기 다공성 폴리머 지지층 상에 제1 금속 증착층을 적층하는
단계;
상기 제1 금속 증착층 상에 제2 금속 증착층을 적층하는 단계; 및
상기 제2 금속 증착층 상에 금속 도금층을 적층하는 단계를
포함하는 플렉서블 전극의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 폴리머 지지층은 스핀코팅법에 의해서 상기
기관 상에 적층되는 것을 특징으로 하는 플렉서블 전극의
제조방법.
- [청구항 8] 제6항에 있어서, 상기 다공성 폴리머 지지층은 폴리머에 증기를
분사함으로써 형성되는 것을 특징으로 하는 플렉서블 전극의
제조방법.
- [청구항 9] 제6항에 있어서, 상기 다공성 폴리머 지지층을 구성하는 폴리머는
실리콘 고무이고, 상기 제1 금속 증착층을 구성하는 금속은

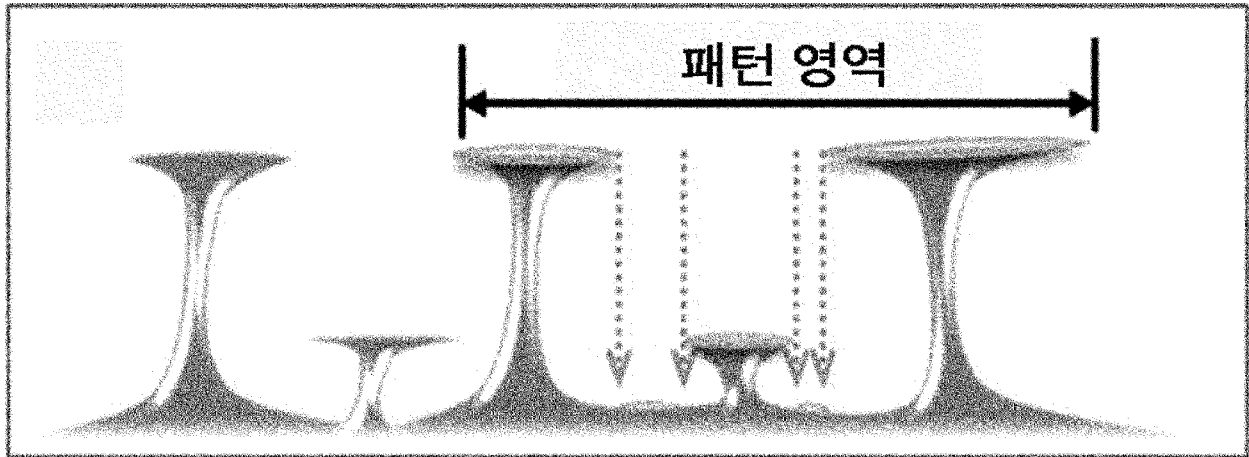
티타늄, 크롬 또는 그 합금이며, 상기 제2 금속 증착층을 구성하는 금속은 금, 은 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이고, 상기 금속 도금층을 구성하는 금속은 니켈, 금, 은 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 금속인 것을 특징으로 하는 플렉서블 전극의 제조방법.

[청구항 10] 제6항에 있어서, 상기 금속 도금층 상에 전도성 향상 및 산화 방지층을 적층하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 플렉서블 전극의 제조방법.

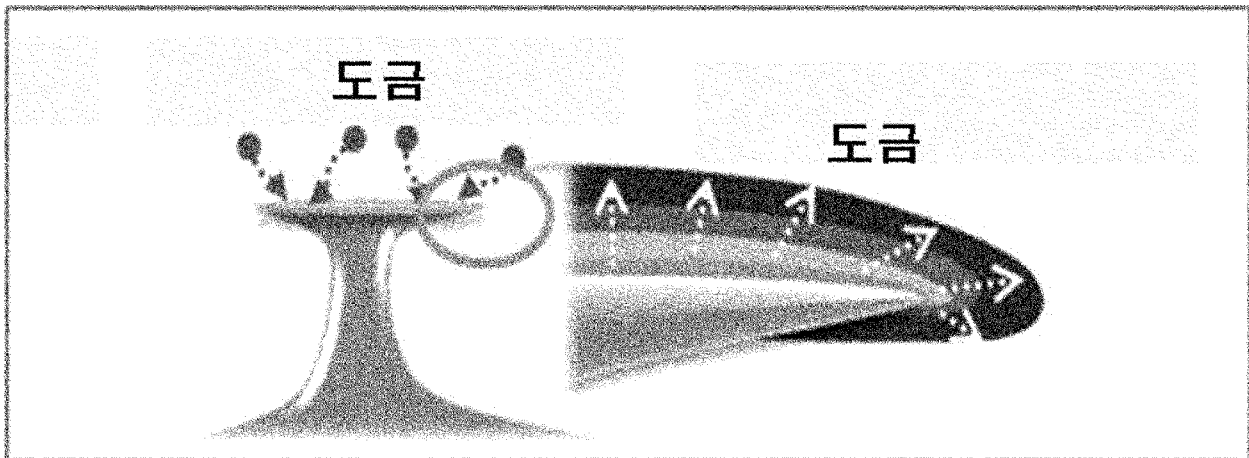
[청구항 11] 제6항에 있어서, 상기 다공성 폴리머 지지층은 패턴을 따라 형성됨으로써 패턴화된 다공성 폴리머 지지층을 형성하는 것을 특징으로 하는 플렉서블 전극의 제조방법.

[청구항 12] 제6항에 있어서, 상기 제1 금속층의 증착, 상기 제2 금속층의 증착 또는 상기 금속 도금층의 적층은 패턴을 따라 수행됨으로써, 패턴화된 제1 금속층, 패턴화된 제2 금속층 또는 패턴화된 금속 도금층을 형성하는 것을 특징으로 하는 플렉서블 전극의 제조방법.

[Fig. 1a]



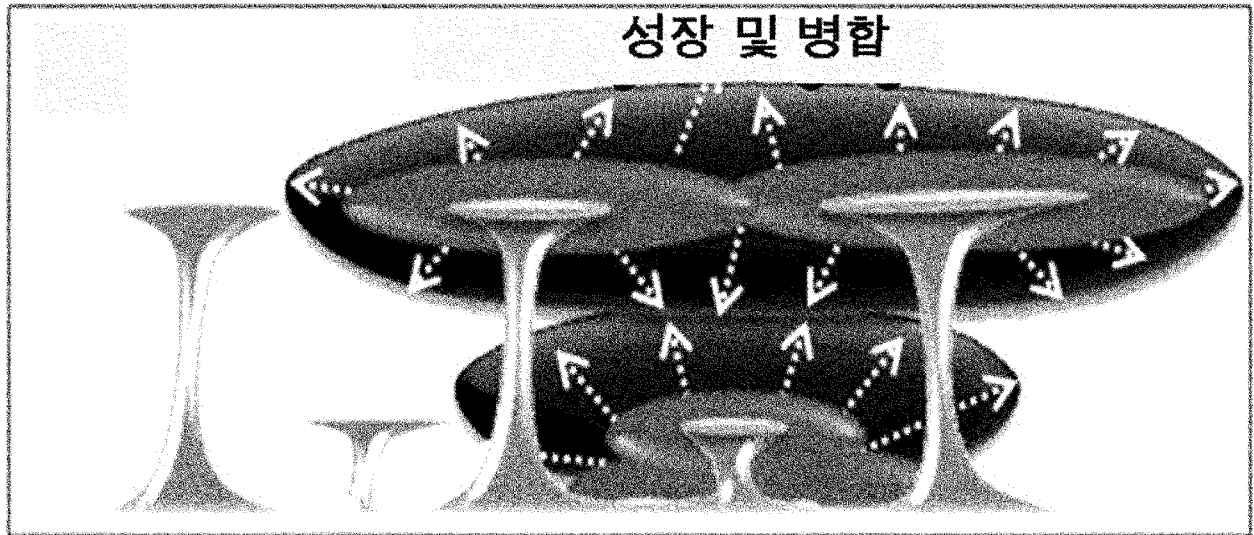
[Fig. 1b]



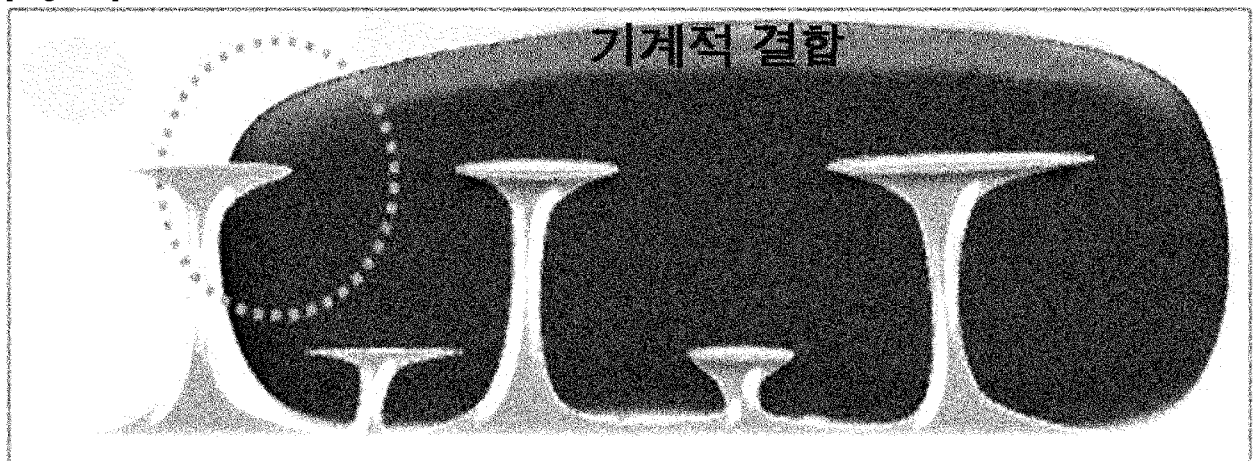
[Fig. 1c]



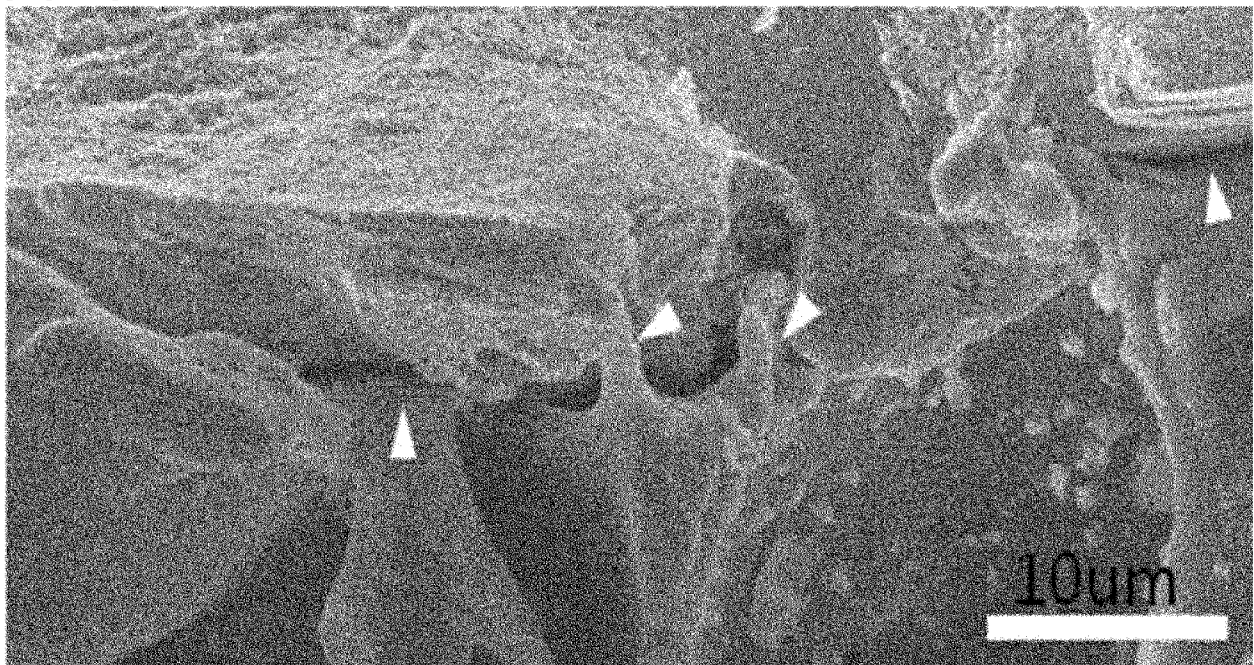
[Fig. 1d]



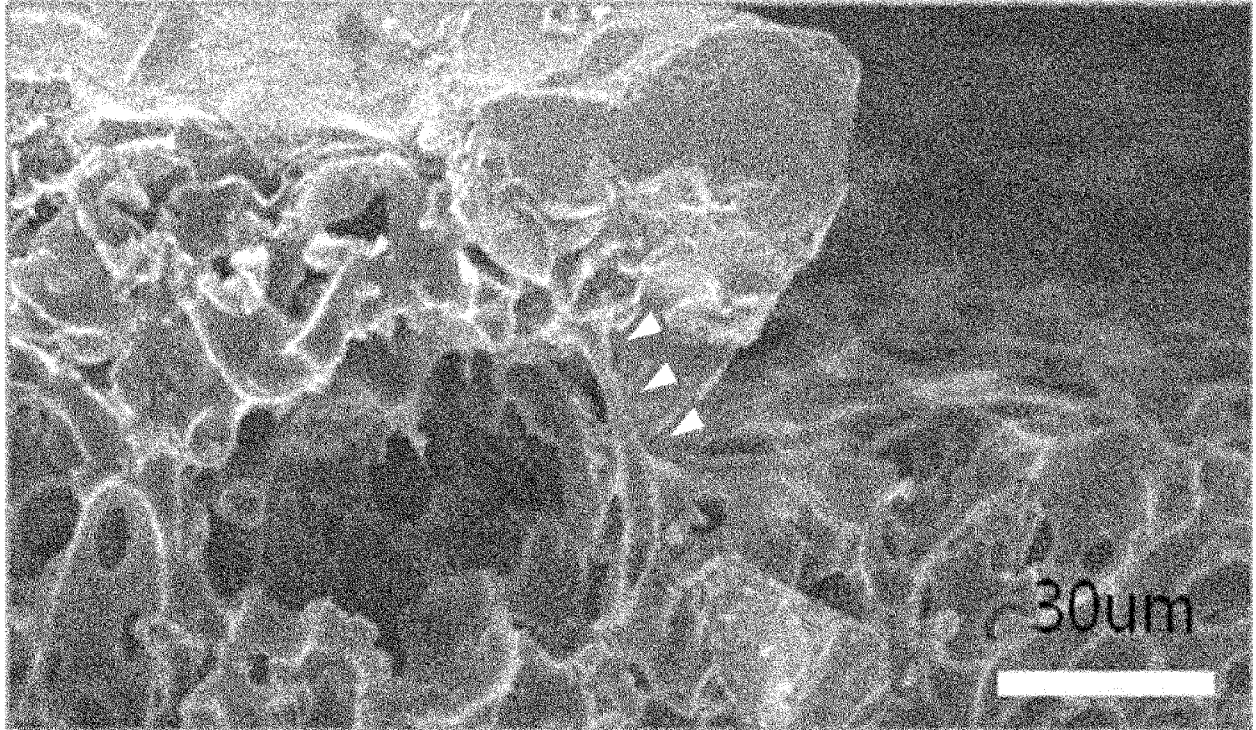
[Fig. 1e]



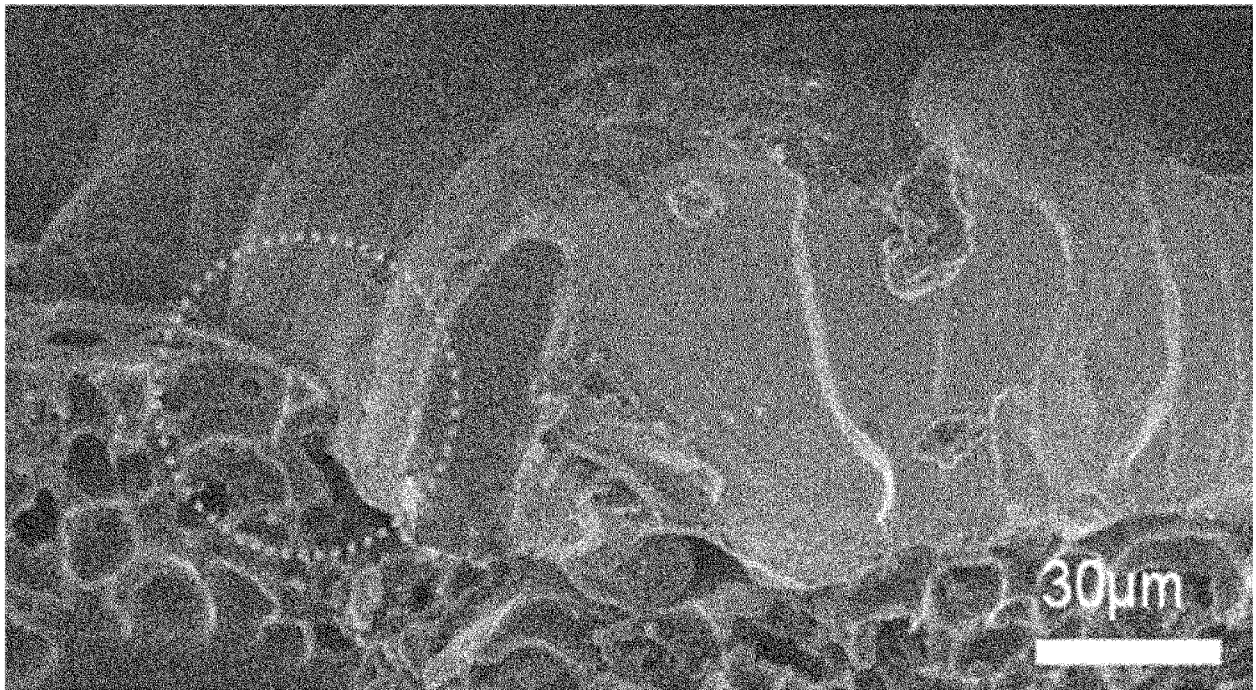
[Fig. 2a]



[Fig. 2b]



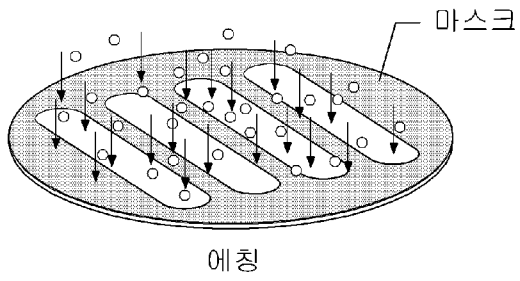
[Fig. 2c]



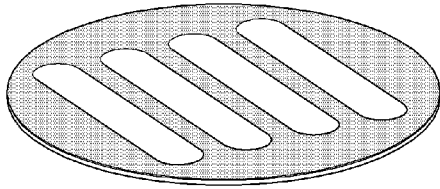
[Fig. 3a]



[Fig. 3b]

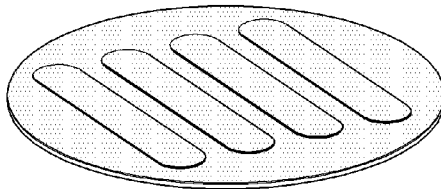


[Fig. 3c]



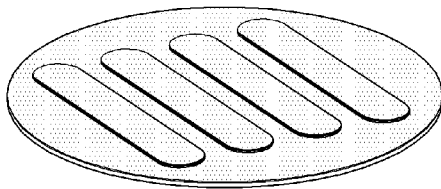
다공성 폴리머 지지체막

[Fig. 3d]



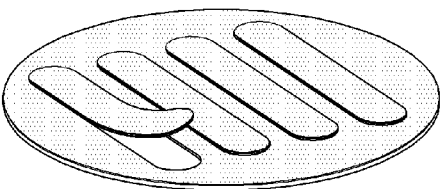
제 1 금속층 적층

[Fig. 3e]



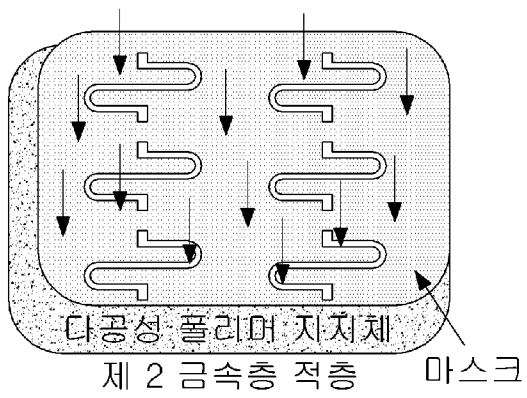
제 2 금속층 적층

[Fig. 3f]

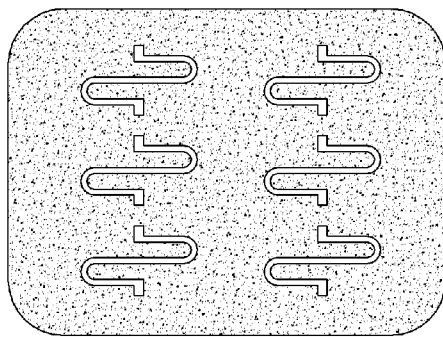


박막층 분리

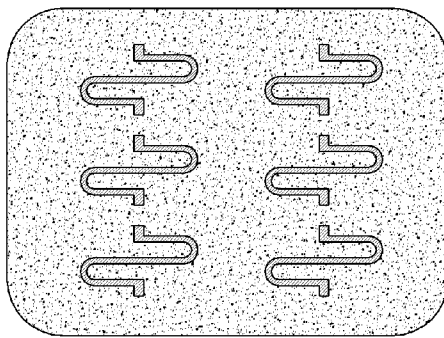
[Fig. 4a]



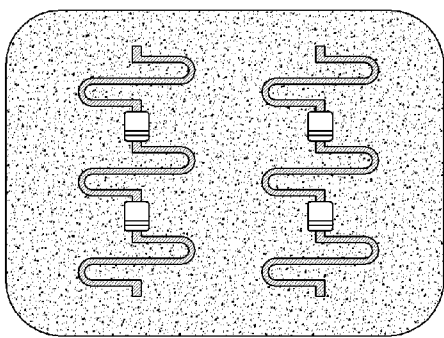
[Fig. 4b]



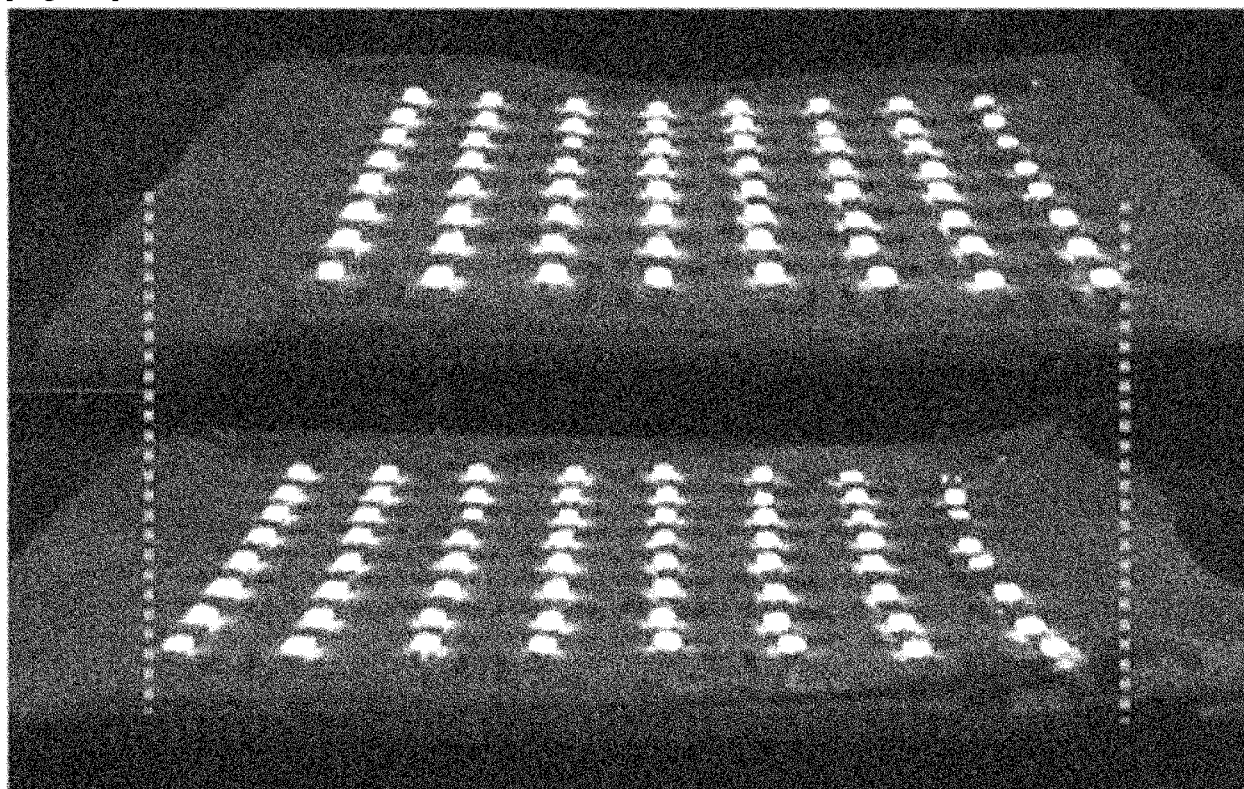
[Fig. 4c]



[Fig. 4d]



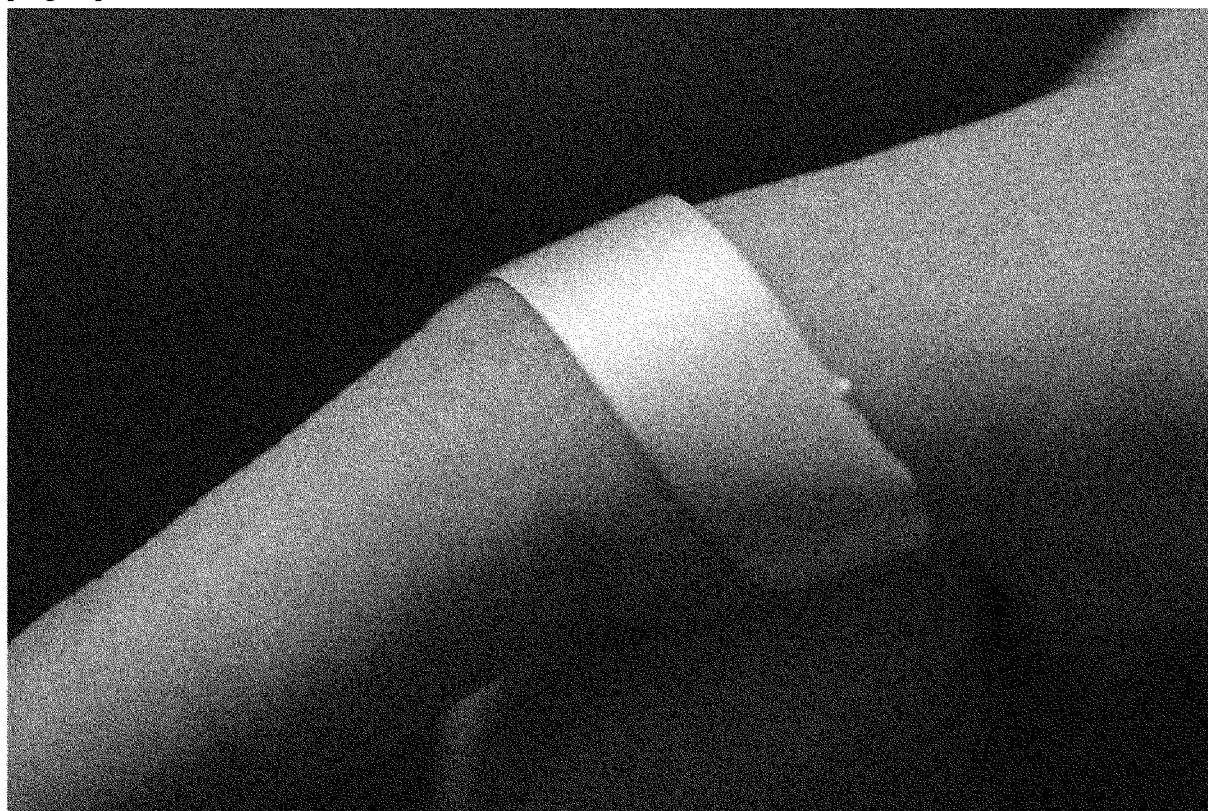
[Fig. 5a]



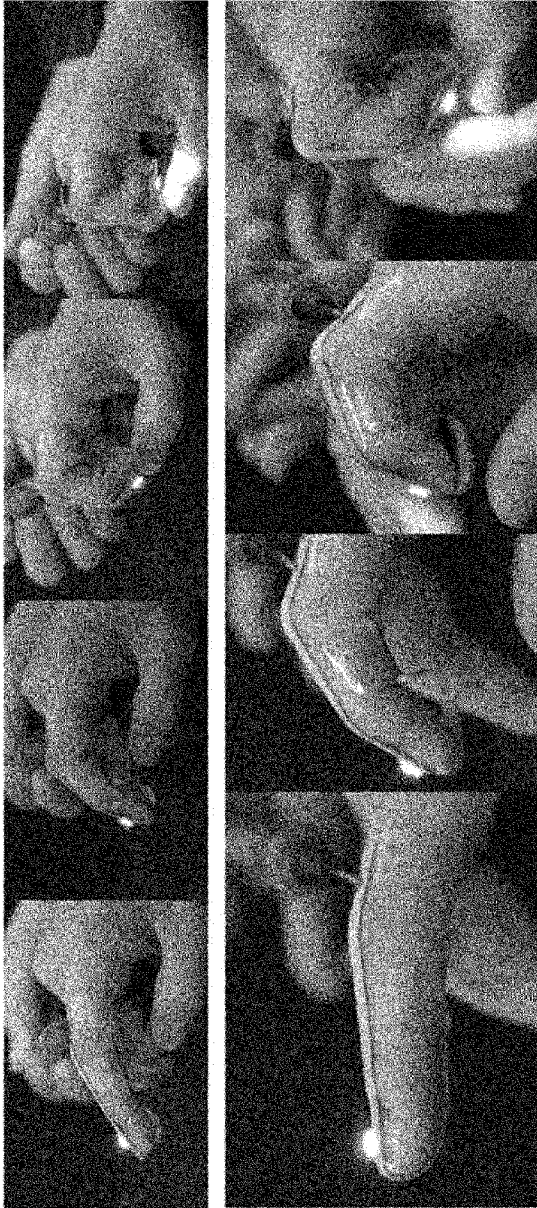
[Fig. 5b]



[Fig. 6]



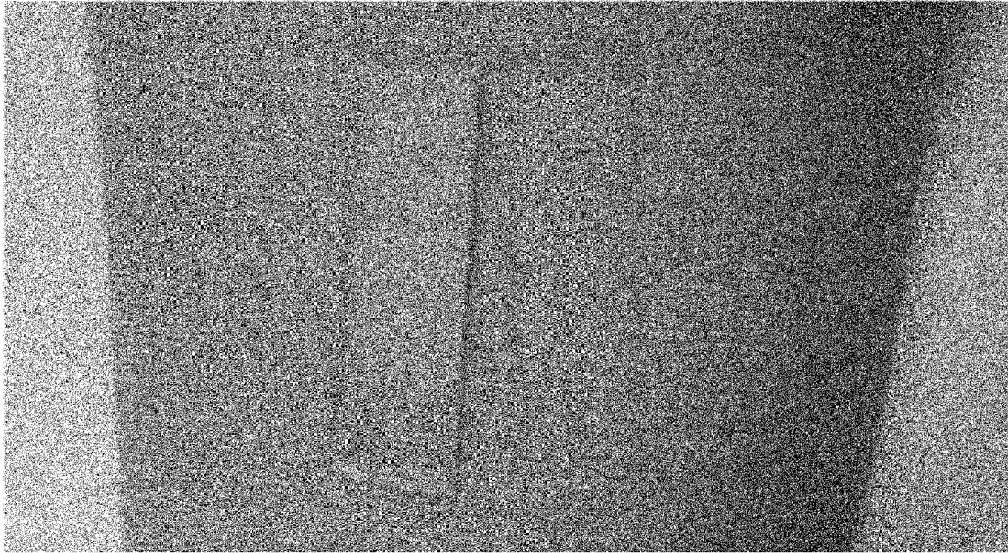
[Fig. 7]



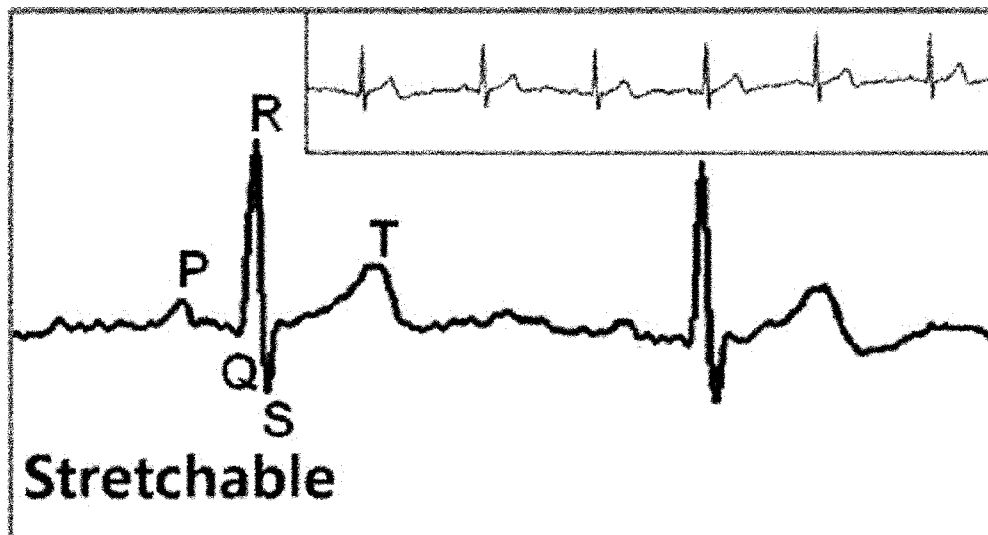
[Fig. 8a]



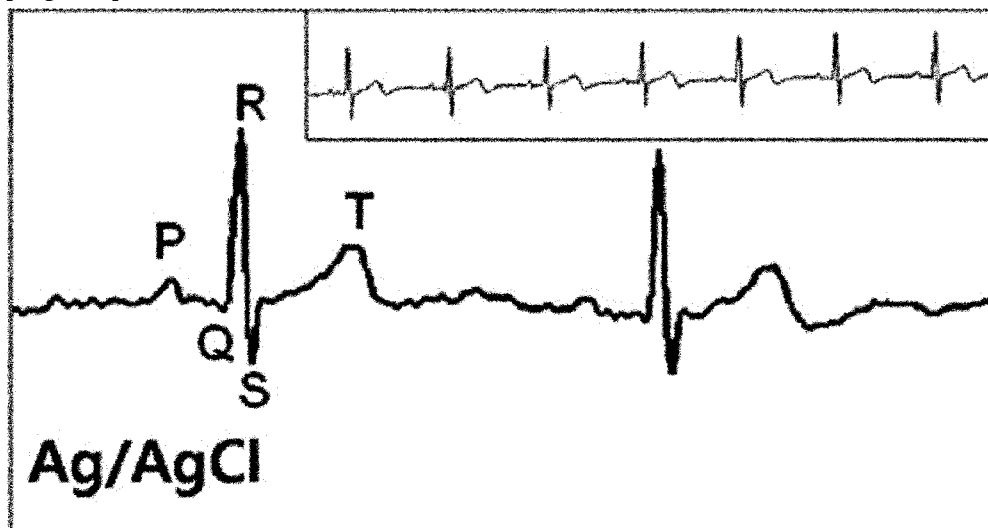
[Fig. 8b]



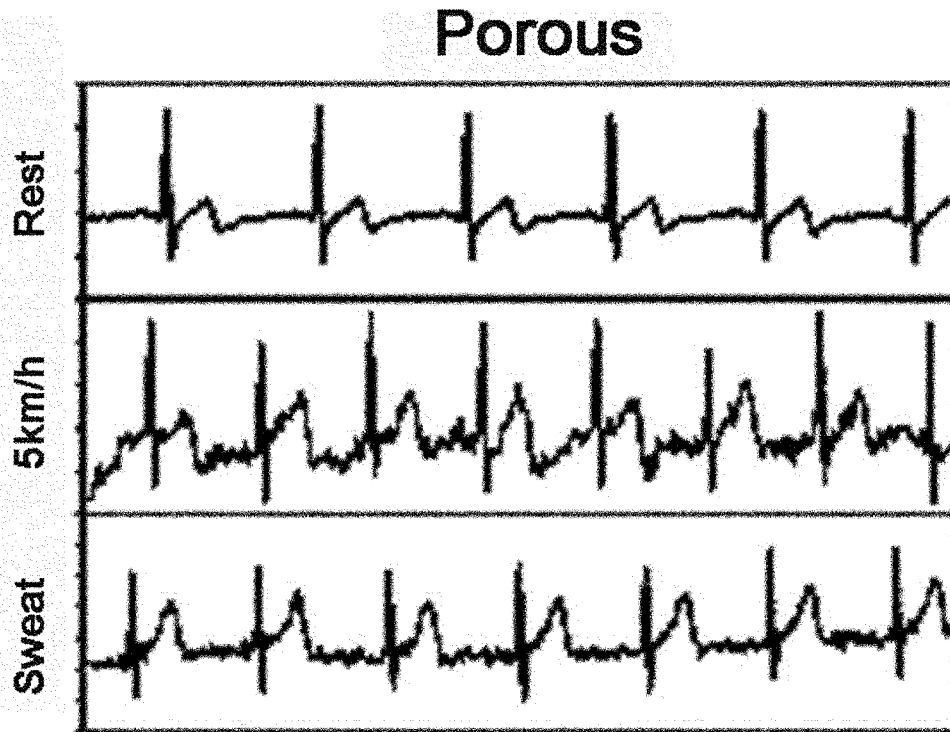
[Fig. 8c]



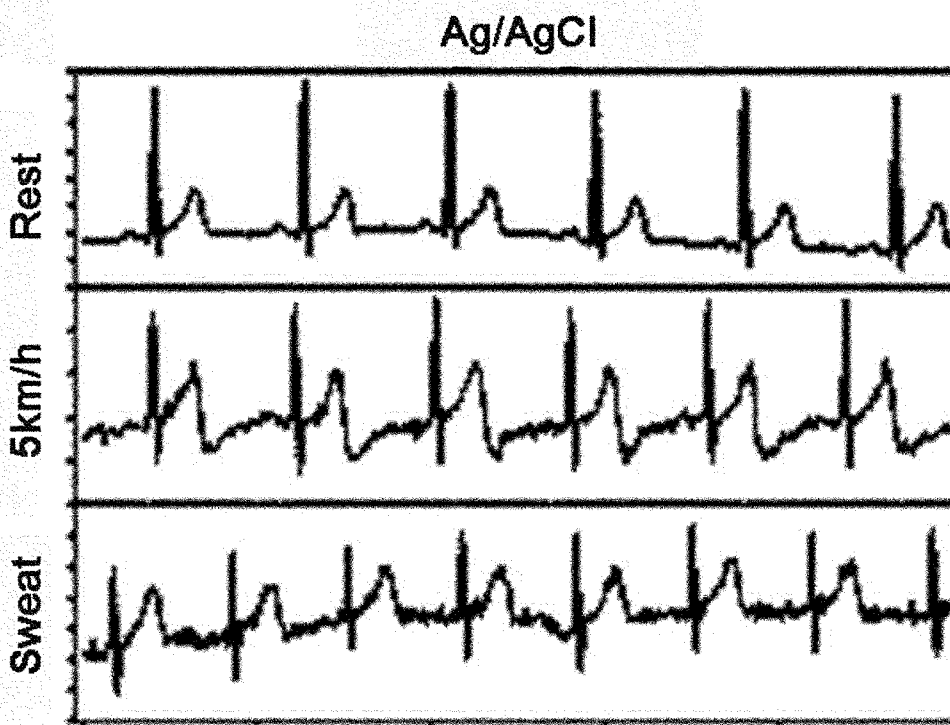
[Fig. 8d]



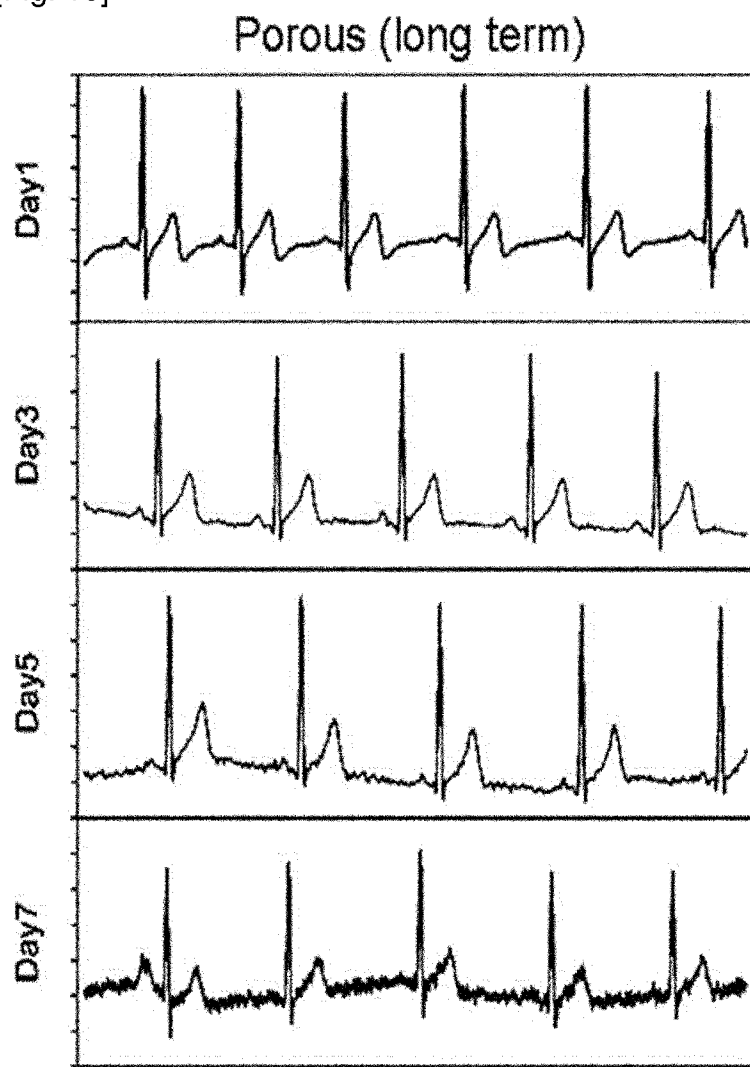
[Fig. 9a]



[Fig. 9b]



[Fig. 10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/007908**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01B 13/00(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B 13/00; A61B 5/0478; A61B 5/0492; B05D 1/38; B32B 27/20; A61N 1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: soldering, flexible, and electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-254902 A (FOUNDATION FOR THE PROMOTION OF INDUSTRIAL SCIENCE) 05 November 2009 See the abstract; figures 1-12; paragraphs [0026]-[0064].	1-12
A	US 2007-0104944 A1 (LUCIEN LAUDE et al.) 10 May 2007 See the abstract; figures 1-12; paragraphs [0034]-[0089].	1-12
A	US 2008-0221653 A1 (AGRAWAL RAJAT et al.) 11 September 2008 See the abstract; figures 1-66; paragraphs [0078]-[0157].	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 JANUARY 2013 (23.01.2013)

Date of mailing of the international search report

24 JANUARY 2013 (24.01.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/007908

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-254902 A	05.11.2009	JP 04-406697 B2	20.11.2009
		JP 04-878633 B2	09.12.2011
		JP 04-878634 B2	09.12.2011
		JP 2004-237077 A	26.08.2004
		JP 2009-254901 A	05.11.2009
		JP 4406697 B2	03.02.2010
		JP 4878633 B2	15.02.2012
		JP 4878634 B2	15.02.2012
US 2007-0104944 A1	10.05.2007	AU 2007-258562 A1	21.12.2007
		EP 1971704 A2	24.09.2008
		EP 2035598 A2	18.03.2009
		US 2007-0104967 A1	10.05.2007
		US 2007-0287784 A1	13.12.2007
		US 2007-0292667 A1	20.12.2007
		US 2008-0044591 A1	21.02.2008
		US 2008-0085376 A1	10.04.2008
		US 7749608 B2	06.07.2010
		US 7750076 B2	06.07.2010
		US 7871707 B2	18.01.2011
		WO 2007-058975 A2	24.05.2007
		WO 2007-058975 A3	24.05.2007
		WO 2007-146082 A2	21.12.2007
		WO 2007-146082 A3	21.12.2007
US 2008-0221653 A1	11.09.2008	EP 2134415 A2	23.12.2009
		WO 2008-109862 A2	12.09.2008
		WO 2008-109862 A3	24.12.2008
		WO 2008-109862 A9	13.11.2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>H01B 13/00(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01B 13/00; A61B 5/0478; A61B 5/0492; B05D 1/38; B32B 27/20; A61N 1/00 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 납땜, 플렉서블, and 전극		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2009-254902 A (FOUNDATION FOR THE PROMOTION OF INDUSTRIAL SCIENCE) 2009.1 1.05 See the abstract; figs. 1-12; paragraphs [0026]-[0064].	1-12
A	US 2007-0104944 A1 (LUCIEN LAUDE 외 1명) 2007.05.10 See the abstract; figs. 1-12; paragraphs [0034]-[0089].	1-12
A	US 2008-0221653 A1 (AGRAWAL RAJAT 외 7명) 2008.09.11 See the abstract; figs. 1-66; paragraphs [0078]-[0157].	1-12
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 01월 23일 (23.01.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 01월 24일 (24.01.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 이상호 전화번호 82-42-481-8221

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-254902 A	2009.11.05	JP 04-406697 B2 JP 04-878633 B2 JP 04-878634 B2 JP 2004-237077 A JP 2009-254901 A JP 4406697 B2 JP 4878633 B2 JP 4878634 B2	2009.11.20 2011.12.09 2011.12.09 2004.08.26 2009.11.05 2010.02.03 2012.02.15 2012.02.15
US 2007-0104944 A1	2007.05.10	AU 2007-258562 A1 EP 1971704 A2 EP 2035598 A2 US 2007-0104967 A1 US 2007-0287784 A1 US 2007-0292667 A1 US 2008-0044591 A1 US 2008-0085376 A1 US 7749608 B2 US 7750076 B2 US 7871707 B2 WO 2007-058975 A2 WO 2007-058975 A3 WO 2007-146082 A2 WO 2007-146082 A3	2007.12.21 2008.09.24 2009.03.18 2007.05.10 2007.12.13 2007.12.20 2008.02.21 2008.04.10 2010.07.06 2010.07.06 2011.01.18 2007.05.24 2007.05.24 2007.12.21 2007.12.21
US 2008-0221653 A1	2008.09.11	EP 2134415 A2 WO 2008-109862 A2 WO 2008-109862 A3 WO 2008-109862 A9	2009.12.23 2008.09.12 2008.12.24 2008.11.13