(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023 년 11 월 16 일 (16.11.2023)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2023/219435 A1

(51) 국제특허분류:
C08J 7/12 (2006.01) *C03C 17/245* (2006.01)
C08J 9/36 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
C08J 5/12 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
C03C 17/23 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/006395

(22) 국제출원일: 2023 년 5 월 11 일 (11.05.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0057971 2022 년 5 월 11 일 (11.05.2022) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (**KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION**) [KR/KR]; 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이규백 (**LEE, Kyu Back**); 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR). 박용기차 (**PARK, Yong Gi Cha**); 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR). 주지인 (**JU, Ji In**); 12907 경기도 하남시 풍산로 270, Gyeonggi-do (KR).

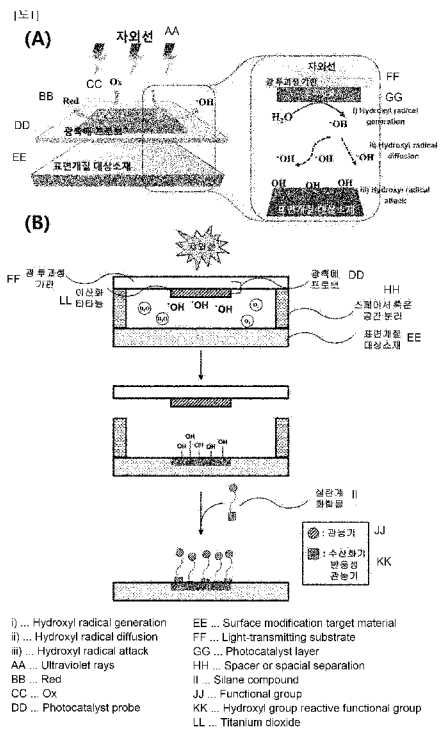
(74) 대리인: 정은열 등 (**JUNG, Eun Youl** et al.); 06149 서울특별시 강남구 테헤란로55길 21, 402호 (정앤김 특허법률사무소), Seoul (KR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** DEVICE AND METHOD FOR PROVIDING FUNCTIONAL GROUP ON SURFACE OF MATERIAL

(54) **발명의 명칭:** 소재 표면에 관능기를 생성하는 장치 및 방법



i) ... Hydroxyl radical generation
ii) ... Hydroxyl radical diffusion
iii) ... Hydroxyl radical attack
AA ... Ultraviolet rays
BB ... Red
CC ... Ox
DD ... Photocatalyst probe
EE ... Surface modification target material
FF ... Light-transmitting substrate
GG ... Photocatalyst layer
HH ... Spacer or spacial separation
II ... Silane compound
JJ ... Functional group
KK ... Hydroxyl group reactive functional group
LL ... Titanium dioxide

(57) **Abstract:** The present invention pertains to a device and a method for providing a functional group on the surface of a material. The present invention provides a device and a method for effectively providing a functional group on the surface of a surface modification target material (polymer) by using moisture, a photocatalyst layer obtained by coating a light-transmitting substrate with a photocatalyst, and light energy.

(57) **요약서:** 본 발명은 소재 표면에 관능기를 생성하는 장치 및 방법에 관한 것으로, 수분, 광투과성 기재에 광촉매가 코팅된 광촉매층, 광 에너지를 이용하여 표면 개질 대상 소재(고분자) 의 표면에 효율적으로 관능기를 부여하는 장치 및 방법을 제공한다.

WO 2023/219435 A1

[다음 쪽 계속]

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 소재 표면에 관능기를 생성하는 장치 및 방법

기술분야

[1] 본 발명은 소재 표면에 관능기를 생성하는 장치 및 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 소재 표면에 관능기를 부여하여 표면을 개질하는 기술에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 고분자 물질 등 소재의 표면특성을 활용한 최근의 연구들은 매우 폭넓고 빠르게 진행되고 있다. 예를 들어 줄기세포의 미분화능과 분화를 제어하기 위한 배양용기 표면 관능기에 대한 연구가 진행되고 있는데, 의학 분야뿐 만 아니라 산업 분야 전반에 걸쳐 영향력을 가지는 연구이므로 큰 관심을 받고 있다. 또한, 체내 이식용 고분자에 대하여 표면 개질을 통해 생체 적합성을 높이는 연구나 고분자 또는 세라믹 기판을 생체 물질 센서로써 이용하는 연구도 진행되고 있다. 이러한 연구 분야 들에서 소재 표면은 바깥 계(system)와 계면을 이루는 부분으로써 특히 주목받는데, 소재 표면특성을 제어하고 그 영향력을 연구하며 더 나아가 최적 표면특성을 찾으려는 시도가 이어지고 있다. 따라서 최적 표면특성을 형성하고 탐색하기 위한 도구의 개발이 소재 표면특성을 활용한 최근의 연구들에 있어서 큰 관심사 중 하나로 볼 수 있다.

[4] 에틸렌 수지, 프로필렌 수지, 아크릴 수지, 스티렌 수지 등 산업적으로 흔히 사용되는 많은 합성고분자 물질들은 그 표면에 활성이 있는 화학적 관능기가 존재하지 않으며 화학적 관능기를 새롭게 형성하기도 쉽지 않다. 합성고분자 물질이 개발된 이후 합성고분자 소재의 표면에 새롭게 화학적 관능기를 형성하기 위한 많은 연구가 진행되었으며 다양한 방법들이 개발된 상태이다.

[5] 일차 표면처리 방법으로는 플라즈마, 화학용액, 반응성 기체, 고에너지 입자 빔을 이용한 화학적 관능기 형성 방법이 있고, 이차 표면처리 방법으로는 그래프트 고분자 반응, 박막 코팅을 이용한 표면 개질 방법이 있다. 일차 표면처리 방법들은 반응성이 없는 합성고분자 물품의 표면에 활성이 있는 화학적 관능기를 형성하는 방법들로 표면에 형성된 활성 관능기는 그 자체로 이용되거나 이차 표면처리에 활용된다. 이차 표면처리 방법은 활성 관능기를 형성시키는 일차 표면처리 방법과 달리 합성고분자 표면의 물성 자체를 변화시키기 위하여 주로 사용된다.

[6] 플라즈마 표면처리를 이용한 화학적 관능기 형성 방법은 플라즈마의 라디칼이 합성고분자 소재의 표면을 공격하게 함으로써 표면에 관능기를 유도하는 방법으로서, 플라즈마 장치가 비교적 고가인 경우가 많고 진공 조건을 요구하는 경우가 대부분이므로 산업적으로 단시간에 많은 물품의 표면을 처리하기에 쉽지 않고, 플라즈마 장치를 이용하여 관능기 패턴을 형성하기 위해서는 감광성수지 패턴이 표면에 존재하거나 shadow mask가 필요하고 연속적 관능기 구배 패턴을 형

성하기 위해서는 플라즈마에 노출되는 시간을 조절하기 위하여 진공 조건 및 플라즈마 노출에 견딜 수 있는 특수한 장비가 추가적으로 필요하다.

[7] 화학 용액을 이용한 화학적 표면 관능기 형성 방법은 가장 간단하고 범용적인 방법의 하나로, 단순한 형상의 소재 표면처리에 흔히 사용되지만, 사용되는 화학 용액이 대부분 반응성이 강하기 때문에 인체에 유해하여 화학 용액 자체 또는 증발 기체가 인체에 노출되지 않도록 하는 적절한 시설이 필요하며 표면처리에 사용된 화학 용액은 특별한 절차를 거쳐 폐기하여야 하는 등의 문제가 있다.

[8] 반응성 기체 표면처리를 이용한 화학적 관능기 형성 방법은 소재와 반응성이 있는 기체에 소재를 노출함으로써 그 표면에 화학적 관능기를 형성하는 방법이며 가장 흔히 쓰이는 기체는 오존기체이다. 그러나 이 방법은 오존기체가 인체에 유해하며 대기 오염을 유발하기 때문에 사용에 한계를 가지며 반응성 기체만을 사용할 때는 표면에 형성되는 관능기의 농도가 다소 낮은 단점을 가진다.

[9] 고에너지 입자빔을 이용한 화학적 관능기 형성 방법은 전자빔이나 이온빔과 같은 고에너지 입자빔을 고분자 소재의 표면에 조사하여 합성고분자 주쇄를 끊음으로써 라디칼을 형성시키는 방법이다. 그러나 이 방법은 고에너지 입자빔이 고분자 소재의 표면 및 내부를 손상시키게 되므로 범용적으로 사용되지는 않으며 대표적인 이차 표면처리 방법인 그래프트 고분자 반응의 개시를 위하여 사용되는 경우가 대부분이다.

[10] 이에 종래 고분자 소재의 표면에 화학적 관능기를 형성하는 방법의 문제점을 해결하기 위한 방안이 절실히 요구되고 있다.

[11] 고분자 소재 이외에의 소재 즉 세라믹 소재, 메탈 소재, 복합소재의 경우에도 표면에 관능기가 존재하지 않는 경우가 대부분이므로, 세라믹 소재, 메탈 소재, 복합 소재의 표면에 관능기를 유도하는 방법 또한 필요한 상황이다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 수분, 광투과성 기재에 코팅된 광촉매, 광 에너지를 이용하여 표면 개질 대상 소재(고분자, 세라믹, 금속, 복합체)의 표면에 효율적으로 관능기를 부여하는 장치 및 방법을 제공하는 데 있다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 본 발명의 실시예에 따른, 소재 표면에 관능기를 생성하는 장치는 표면 개질 대상 소재의 표면에 관능기를 생성하는 관능기 생성장치에 있어서, 광(light)이 투과되는 광투과성 기재, 및 상기 광투과성 기재의 표면에 코팅되고, 수분을 광분해하여 수산화 라디칼(hydroxyl radical)을 생성하는 광촉매층을 포함하고, 상기

광촉매층에서 생성된 상기 수산화 라디칼에 의하여 수산화기(hydroxyl group)이 상기 대상 소재의 표면에 도입된다.

[16]

[17] 한편, 본 발명의 실시예에 따른, 소재 표면에 관능기를 생성하는 방법은 표면 개질 대상소재의 표면에 관능기를 생성하는 관능기 생성방법에 있어서, 광(light)이 투과되는 광투과성 기재의 표면에 코팅되고, 수분을 광분해하여 수산화 라디칼(hydroxyl radical)을 생성하는 광촉매층을 상기 대상 소재에 대해 배치하는 단계; 및 상기 대상 소재의 표면에 상기 수산화기(hydroxyl group)가 도입되도록, 상기 광을 상기 광촉매층에 조사하는 단계;를 포함한다.

[18] 또한, 본 발명의 실시예에 따른, 소재 표면에 관능기를 생성하는 방법은 상기 표면 개질 대상 소재가 고분자 소재 또는 고분자를 포함하는 복합소재인 경우에 소재 표면에 수분을 제공하기 위하여 수분 환경에서 전처리 하는 단계, 또는 상기 표면 개질 대상 소재가 금속, 세라믹, 고분자를 포함하지 않는 복합소재인 경우에 일정 농도의 수분이 소재 표면에 존재하도록 환경을 조절하는 단계; 를 더 포함할 수 있다.

[19]

[20] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[21] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[22]

발명의 효과

[23] 본 발명은 광에너지가 투과할 수 있는 투명한 소재에 이산화 티타늄 등의 광촉매가 코팅된 형태의 광촉매층을, 일정양의 수분이 기질 내에 내포하도록 전처리된 소재, 또는 환경 조절에 의하여 소재 표면 외부에 일정양의 수분이 존재하는 소재 표면에 위치시키고, 광에너지를 조사함으로써 소재 표면에 매우 효율적으로 고농도의 수산화 관능기를 형성시킬 수 있다. 이와 같이 소재 표면에 유도된 고농도의 수산화기를, 실란계 화합물과 반응시키거나 화학적으로 직접 전환함으로써 수산화기 뿐만 아니라 아민기, 카르복실기 등 다양한 종류의 관능기를 소재 표면에 유도할 수 있다.

[24] 종래 기술들은 고비용, 대형 장비, 화학 시약 등이 필요하지만, 본 발명에서는 이산화 티타늄 등이 코팅된 광촉매층, 고분자 기질 내의 수분 또는 수분이 제공된 환경, 그리고 광에너지를 이용함으로써 복잡한 장비와 시약 없이 소재 표면에 수산화기를 직접적이고 효율적으로 유도할 수 있고 추가 표면처리를 통하여 수

산화기 이외의 다른 관능기들을 포함한 다양한 활성을 소재 표면에 부여할 수 있다.

[25] 본 발명에 따르면,

[26] 첫째, 비교적 간단하고 저렴한 장비들(가습챔버, 광조사 장치)과 광에너지가 투과할 수 있는 투명한 소재에 광촉매가 코팅된 형태의 광촉매층을 사용하여 소재 표면의 선택적 위치에 원하는 표면농도의 수산화기를 신속하고 효율적으로 형성할 수 있다.

[27] 둘째, 표면에 형성된 수산화 관능기와 실란계 화합물로 대표되는 수산화 관능기 반응성 화합물과 반응시킴으로써 아민기, 카르복실기 등 다른 관능기들을 포함한 다양한 활성을 소재 표면에 부여할 수 있다.

[28] 셋째, 수산화 라디칼의 강력한 반응성으로 인하여 소재의 종류에 따른 표면 개질 제한을 거의 받지 않는다.

[29] 넷째, 소재 표면 개질 과정에서, 광촉매층은 수산화 라디칼을 형성하는 반응에 직접 참여하지 않고 촉매로서 작용하므로 반영구적으로 재사용이 가능하고, 고분자 기질 내의 수분 (또는 환경 조절에 의하여 제공되는 수분)과 광조사와 같이 최소한의 비용만 소요되는 방법이 사용되므로, 기존의 타 방법에 비하여 매우 깨끗하고 경제적이다.

[30] 다섯째, 광촉매 반응으로 생성되는 수산화 라디칼은 확산 또는 대류에 의하여 이동이 가능하므로 2차원 구조뿐만 아니라 3차원 구조의 소재 표면 개질에 응용할 수 있다.

[31] 여섯째, 광에너지 조사 시간을 이용하여 광촉매 반응으로 생성되는 수산화 라디칼의 양을 조절할 수 있으므로, 소재 표면에 형성되는 관능기의 농도를 정밀하게 조절할 수 있으며, 또한 소재 단일 표면에 화학적 관능기의 농도 구배 또는 소재 표면 활성 구배를 형성할 수 있다.

[32] 일곱째, 패턴 형태의 광촉매층을, 광촉매에 의하여 표면에서 생성되는 수산화 라디칼의 확산을 제한하기 위하여, 소재 표면에 밀착시킴으로써, 소재 표면에 임의의 형태로 관능기 패턴 또는 표면 활성 패턴을 형성할 수 있다. 여기에서, 표면 활성은 금속, 무기물, 고분자, 생화학물질, 생물학 물질 등에 의한 활성을 의미한다.

[33] 여덟째, 수산화 라디칼이 포함된 기체를 만들어 원거리에 존재하는 소재 표면에 효과적으로 수산화기를 형성할 수 있다. 이때, 구성 요소가 간단하고 구조가 단순하며 메커니즘이 복잡하지 않으므로 유지, 보수가 쉽고 소모되는 가스가 수증기와 압축 공기이므로 상대적으로 비용이 매우 저렴하다.

[34]

도면의 간단한 설명

[35] 도 1은 본 발명에 따른 소재 표면에 관능기를 생성하는 장치의 작동 메커니즘(A), 및 이에 의한 표면 개질 대상소재 수산화 반응 과정(B)을 설명하는 도면이다.

[36] 도 2는 대상 소재에 대한 전처리 과정을 도시한 도면이다.

[37] 도 3은 졸-겔법으로 이산화 티타늄 광촉매층을 제작하는 과정을 도시한 순서도이다.

[38] 도 4는 도 3의 방법으로 borosilicate glass 위에 코팅된 이산화 티타늄을 분석한 결과로서, 주사전자현미경 이미지(A), EDX(B) 및 XRD(C) 그래프이다.

[39] 도 5는 E-beam evaporation 방법으로 quartz glass 위에 코팅된 4nm 두께의 이산화 티타늄을 분석한 결과로서, ATR-FTIR(A) 및 XRD(B) 그래프이다.

[40] 도 6은 고분자 표면 수산화기 형성 반응 시 주변 상대 습도에 따라 폴리스티렌 표면의 수산화 효율 차이를 보여주는 그래프이다.

[41] 도 7은 고분자 표면 수산화기 형성 반응 시 주변 습도와 산소 농도에 따라 폴리스티렌 표면의 수산화 효율 차이를 보여주는 그래프이다.

[42] 도 8은 고분자 표면 수산화기 형성 반응 시 주변 상대 습도 및 수증기 전처리된 폴리스티렌 조건에 따라 폴리스티렌 표면의 수산화 효율 차이를 보여주는 그래프이다.

[43] 도 9는 고분자 표면 수산화기 형성 반응을 다양한 고분자 표면에 수행하고 수산화 효율을 형광 세기 분석법으로 비교한 그래프이다.

[44] 도 10은 borosilicate glass 위에 이산화 티타늄을 코팅한 광촉매층의 모식도(A), platinum 사전 코팅 후 이산화 티타늄을 코팅한 광촉매층의 모식도(B) 및 이를 이용한 고분자 수산화 반응 결과로서 폴리스티렌 표면에 대한 수산화 효율 차이 및 추이를 보여주는 그래프(C)이다.

[45] 도 11은 고분자 표면 수산화기 형성 반응의 실시예로, 산소 플라즈마를 비교예로 하여 폴리스티렌 표면의 수산화기 형성 효율을 반응 시간에 따라 형광 세기로 보여주는 그래프로서, (A)는 반응 시간이 0 ~ 4800sec일 때의 결과 그래프이고, (B)는 반응 시간이 0 ~ 180sec일 때의 결과 그래프이다.

[46] 도 12는 고분자 표면 수산화기 형성 반응의 실시예로, 산소 플라즈마를 비교예로 하여 폴리스티렌 표면의 수산화 효율을 접촉각과 형광 세기로 보여주는 그래프이다.

[47] 도 13은 고분자 표면 수산화기 형성 반응의 실시예로, 산소 플라즈마를 비교예으로 하여 폴리스티렌 표면의 수산화 효율을 angle-resolved XPS로 보여주는 그래프로서, (A)는 실시예, (B)는 비교예, (C)는 실시예:비교예의 산소 분율 비율을 각각 나타낸다.

[48] 도 14a 내지 도 14b는 고분자 표면 수산화기 형성 반응의 실시예로, 산소 플라즈마를 비교예로 하여 폴리스티렌 표면의 수산화 효율을 Narrow scan XPS로 보여주는 그래프로서, 도 14a의 (A)는 실시예의 Oxygen peak, (B)는 비교예의 Oxygen

peak, (C)는 Oxygen peak의 정량화를 나타내고, 도 14b의 (A)는 실시예의 Carbon peak, (B)는 비교예의 Carbon peak, (C)는 Carbon peak 정량화를 나타낸다.

[49] 도 15는 광촉매층과 폴리스티렌 표면 사이 거리 간격 구배를 형성하는 방법에 대한 모식도(A), 도 2에 따라 수분으로 전처리된 폴리스티렌 기판에 대하여 수산화기를 형성한 결과를 2차원 컬러 등고선으로 보여주는 그래프(B), 및 수분으로 전처리하지 않은 폴리스티렌 기판에 대하여 수산화기를 형성한 결과를 2차원 컬러 등고선으로 보여주는 그래프(C)이다.

[50] 도 16은 광에너지 노출 시간 조절을 이용한 고분자 표면 관능기 농도 조절방법에 대한 모식도(A), 및 이에 따른 결과를 2차원 컬러 등고선 및 선형 그래프로 보여주는 그래프(B)이다.

[51] 도 17은 광에너지 노출 시간 조절을 이용해 고분자 표면에 축을 달리하여 관능기 농도 구배를 형성하는 방법에 대한 모식도(A), 및 이에 따른 결과를 2차원 컬러 등고선 및 선형 그래프로 보여주는 그래프(B)이다.

[52] 도 18은 마이크로 렌즈 어레이를 이용해 자외선을 패터닝하여 고분자 표면에 수산화기를 형성한 반응으로 폴리스티렌 표면을 수산화하는 모식도(A), 및 이에 따른 반응 결과를 보여주는 그래프(B)이다.

[53] 도 19는 Anatase 상의 이산화 티타늄 나노입자로 제조된 광촉매층의 전자현미경 이미지(A), 및 이를 이용한 고분자 표면 수산화기 형성 반응을 통해 폴리스티렌 표면에 유도된 관능기를 보여주는 형광 이미지(B)이다.

[54] 도 20은 자외선 레이저를 이용해 고분자 표면 수산화기 형성 반응으로 폴리스티렌 표면에 수산화기를 형성하는 모식도(A), 자외선 레이저 레터링 이미지(B), 및 폴리스티렌 표면에 수산화기가 형성된 결과를 보여주는 그래프(C)이다.

[55] 도 21은 borosilicate glass 표면에 코팅된 이산화 티타늄 광촉매층을 3D 프린팅된 다공성 폴리 젖산 구조물에 적용하여 표면에 수산화기를 형성하는 모식도(A), 및 이에 따른 실제 이미지(B)이다.

[56] 도 22는 도 20에 따라 표면 수산화기가 형성된 3D 프린팅 3차원 다공성 폴리 젖산 구조물을 공초점 현미경으로 확인한 결과로서, 구조물의 층방향에 따른 Z 스캔 방향 및 결과 이미지(A, C), 구조물의 층방향과 직교하는 Z 스캔 방향 및 결과 이미지(B, D), A ~ D 결과를 바탕으로 폴리 젖산 구조물 각 층별 형광 세기를 정량화한 결과 그래프(E)이다.

[57] 도 23은 borosilicate glass 마이크로 로드 어레이 표면에 코팅된 이산화 티타늄 광촉매층과 수증기를 이용해 원거리에 존재하는 폴리스티렌 표면에 수산화기를 형성하는 모식도(A), 및 이를 이용한 폴리스티렌 표면 조건별 형광 분석 결과 그래프(B)이다.

[58] 도 24는 수산화기가 형성된 두가지 소재를 서로 접착시키는 모식도(A), 접착 세기 측정 모식도(B), 및 접착된 결과를 보여주는 실제 이미지(C)이다.

[59] 도 25는 고분자 표면 수산화기 형성 반응에 따라 폴리스티렌 기판 표면에 수식된 수산화기를 산화반응을 통해 카복시기로 변환한 결과로서, (A)는 접촉각, (B)는 형광 세기를 정량화 결과이다.

[60] 도 26은 혈액 단백질 흡착 최소화 표면 코팅 조건 탐색을 위해 제작된 표면으로서, (A)는 polyethylene glycol (PEG) brush를 이용한 3D 삼중 구배 (short PEG = 2k PEG), (B)는 zwitterion polymer (carboxybetanine methacrylate (CBMA), sulfobetaine methacrylate (SBMA))를 이용한 3D 사중 구배를 나타낸다.

[61] 도 27은 도 26의 방법으로 폴리스티렌 표면에 생성된 브러시의 모식도로서, (A)는 polyethylene glycol (PEG) brush를 이용한 3D 삼중 구배 (short PEG = 2k PEG), (B)는 zwitterion polymer (carboxybetanine methacrylate (CBMA), sulfobetaine methacrylate (SBMA))를 이용한 3D 사중 구배를 나타낸다.

[62] 도 28은 도 26의 방법으로 폴리스티렌 기판 표면에 수식된 수화젤 고분자 브러쉬의 연속적 길이 변화 그래프로서, (A)는 poly (polyethyleneglycol methacrylate (PEGMA, n=12)), (B)는 poly CBMA, (C)는 poly SBMA의 그래프이다.

[63] 도 29는 도 28의 (A)와 같이 제작된 기판의 혈액 단백질 흡착 결과 및 2단계 구간 좁힘 과정을 통한 단백질 흡착 최적화 스크리닝 결과 (대조군 대비 흡착량 퍼센트, 대조군 = 아무 처리하지 않은 폴리스티렌 기판)이다.

[64] 도 30은 도 28의 (B)와 같이 만들어진 기판의 혈액 단백질 흡착 결과 및 2단계 구간 좁힘 과정을 통한 단백질 흡착 최적화 스크리닝 결과 (대조군 대비 흡착량 퍼센트, 대조군 = 아무 처리하지 않은 폴리스티렌 기판)이다.

[65] 도 31은 도 29 및 도 30의 방법으로 얻은 혈액 단백질 흡착 최적화 조건으로 코팅된 폴리스티렌 기판의 분석 방법 별 혈액 단백질 흡착 결과로서, (A)는 BCA assay를 이용한 spectroscopy 방법, (B)는 1st, 2nd 항체를 이용한 indirect immunofluorescence labelling 방법 (대조군 대비 흡착량 퍼센트, 대조군 = 아무 처리하지 않은 폴리스티렌 기판)에 따른 결과이다.

[66] 도 32는 도 29 및 도 30의 방법으로 얻은 혈액 단백질 흡착 최적화 조건으로 코팅된 폴리스티렌 기판의 혈액 단백질 흡착량 변화를 시간별, pH 별로 분석한 가속 노화 실험 결과로서, (A)는 pH 0.4, 65℃(B)는 pH 7.1, 65℃(C)는 pH 13.7, 65℃(대조군 대비 흡착량 퍼센트, 대조군 = 아무 처리하지 않은 폴리스티렌 기판) 조건에 따른 결과이다.

[67]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[68] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[69]

[70] 도 1은 본 발명에 따른 소재 표면에 관능기를 생성하는 장치의 작동 메커니즘(A), 및 이에 의한 표면 개질 대상소재 수산화 반응 과정(B)을 설명하는 도면이다.

[71] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명은 소재 표면에 관능기를 생성하는 장치 및 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 장치는 표면 개질 대상 소재의 표면에 관능기를 생성하는 관능기 생성장치로서, 광(light)이 투과되는 광투과성 기재, 및 광투과성 기재의 표면에 코팅되고, 수분을 광분해하여 수산화 라디칼(hydroxl radical)을 생성하는 광촉매층을 포함한다. 여기서, 수산화 라디칼의 생성 원료로서 이용되는 수분은 전처리를 통해 표면 개질 대상 소재의 내부에 함유되거나, 또는 표면 개질 대상 소재의 표면 인접 부위에 공급되는 것일 수 있다.

[72] 광투과성 기재는 광이 투과될 수 있는 유리를 포함하는 세라믹 소재, 고분자, 메탈로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있다. 유리 소재로는 quartz glass, eagleXG glass, borosilicate glass 일 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 세라믹 소재의 예로는 인듐 주석 산화물(Indium Tin Oxide), 알루미늄 옥사이드 (사파이어) 등 일 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 고분자 소재로는 폴리카보네이트 (polycarbonate), 환형 올레핀 공중합체 (cyclic olefin copolymer), 폴리메틸 메타크릴레이트 (polymethyl methacrylate)일 수 있으나 이에 한정되어야 하는 것은 아니다. 메탈은 알루미늄(Aluminum), 스테인레스 스틸(stainless steel), 티타늄(titanium), 구리(Copper) 등을 들 수 있지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 광투과성 기재는 판(plate) 형태로 형성될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니고 로드(rod), 원통 등 다양한 형태로 형성되어도 무방하다.

[73] 광촉매층은 광촉매 소재가 광투과성 기재의 표면에 코팅되어 형성된다. 여기서, 광촉매 소재를 직접 광투과성 기재의 표면에 코팅할 수 있고, 이때 증착법(evaporation), 스퍼터링법(sputtering), 나노입자, 원자층 증착법(Atom layer deposition)을 사용할 수 있으나, 그 방법에 특별한 한정은 없다. 또한, 광촉매 전구체로 이루어진 졸 용액으로 코팅하거나 진공 증착 (E-beam evaporation)으로 광투과성 기재의 표면에 코팅한 후 열처리를 함으로써 광촉매층을 생성할 수 있다. 다만, 광촉매 소재를 광투과성 기재의 표면에 코팅하는 방법이라면 그 코팅 방법에 특별한 한정은 없다. 일례로, 상기 졸 용액은 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide)를 전구체로 HCl, water를 첨가해 만들어진 가수분해형 졸-겔 반응 (hydrolytic sol-gel)으로서 광투과성 기재 표면에 스핀 코팅 혹은 딥 코팅함으로써 광촉매층에 응용될 수 있으며, 광촉매 전구체를 이용하는 방법이라면 이에 한정하지 않는다. 스핀 코팅은 3000rpm의 회전 속도, 30sec 유지시간 조건으로 수행할 수 있고, 1000rpm에서 7000rpm의 속도 그리고 10sec ~ 60sec의 속도로 수행할 수 있으나, 이에 한정하지 않는다. 딥코팅은 광투과성 소재를 졸 용액에 담궜다가 리니어 모터를 이용해 빼내면서 1회 수행할 수 있다. 상기 딥코팅 시 속도는 0.02mm/sec의 속도일 수 있지만, 코팅이 균일하게 될 수 있다면 이에 한정하

지 않는다. 이때, 주변 환경은 25℃50%RH(상대습도)일 수 있으나, 증착 시 용매가 균일하게 증발될 수 있는 조건이라면 이에 한정하지 않는다. 상기 진공 증착법은 4nm 두께의 티타늄을 증착하는 조건으로 수행할 수 있고, 1nm ~ 25nm 두께로 증착될 수 있으나, 이에 한정하지 않는다. 다음으로 열처리는 이산화 티타늄을 만들기 위해 수행되었고, 졸 용액의 경우 500℃온도에서 30분간, 진공 증착의 경우 600℃온도에서 30분간 수행할 수 있으나, 이에 한정하지 않는다. 이때 열처리는 분당 2℃속도로 온도를 올리고, 온도를 내릴 때는 별도의 전원 없이 자연적으로 일어나게 할 수 있으나, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다. 상기 열처리를 포함해 광촉매층의 반응 효율을 높이기 위한 일련의 물리/화학적 반응을 위한 방법이라면 이에 한정하지 않는다.

[74] 광촉매층은 소정의 패턴을 갖는 2차원 또는 3차원 구조로 형성될 수 있다. 여기서, 광촉매층은 그 자체로 2차원 또는 3차원 구조를 가지거나, 또는 광촉매 소재가 코팅되는 광투과성 기재의 표면에 2차원 또는 3차원 구조체가 형성되고, 그 구조체 상에 광촉매 소재가 코팅되어 광촉매층이 2차원 또는 3차원 구조로 형성될 수 있다. 여기서, 3차원 구조는 굴곡, 경사면, 구멍, 벽 등과 같은 형태를 포함할 수 있다. 광투과성 기재 상의 광촉매층은 서로 다른 위치에 코팅될 수 있다. 예를 들어, 리소그라피(Lithography), 나노입자(nanoparticle), 마이크로입자(microparticle), 쉐도우 마스크(shadow mask)를 이용하여 광투과성 기재 표면의 다른 영역에 광촉매층을 형성할 수 있으나, 광촉매층을 위치적으로 다르게 코팅할 수 있는 방법이기만 하면 상기와 다른 방법을 사용해도 무방하다.

[75] 광촉매 소재는 밴드갭 이상의 에너지를 갖는 빛을 받아 광자에 의해 가전자대(valence band)로부터 전도대(conduction band)로 전자를 여기 시키고 가전자대에 정공을 남긴다. 이때 전자와 정공은 주변 유기물, 산소, 수분과 반응해 산화-환원 반응을 일으킴으로써 슈퍼 옥사이드 음이온(superoxide anion), 수산화 라디칼(hyrxoyl radical), 과산화수소(hydrogen peroxide) 등의 활성종을 만든다. 이때 만들어지는 수산화 라디칼(hyrxoyl radical)은 현재까지 알려진 가장 반응성이 강한 라디칼 분자로서, 불소를 제외한 모든 물질의 standard oxidation-reduction potential 보다 높으므로 거의 모든 유기 및 무기 분자와 강하게 반응할 수 있다. 수산화 라디칼의 반응 에너지는 약 120kcal/mol (=502 kJ/mol) 로서 C-C(83kcal/mol), C-H(99kcal/mol), C-N(73kcal/mol), C-O(84kcal/mol), O-H(111kcal/mol), N-O(93kcal/mol), Si-O(101kcal/mol)와 비교해 큰 값으로, 표면 개질 시, 이들의 결합을 끊고 새로운 결합을 생성할 수 있다.

[76] 아래는 다양한 단일 결합의 결합에너지를 표로 보여준다.

[77]

Average Bond Enthalpies (kJ/mol)

Single Bonds

C—H	413	N—H	391	O—H	463	F—F	155
C—C	348	N—N	163	O—O	146		
C—N	293	N—O	201	O—F	190	Cl—F	253
C—O	358	N—F	272	O—Cl	203	Cl—Cl	242
C—F	485	N—Cl	200	O—I	234		
C—Cl	328	N—Br	243			Br—F	237
C—Br	276			S—H	339	Br—Cl	218
C—I	240	H—H	436	S—F	327	Br—Br	193
C—S	259	H—F	567	S—Cl	253		
		H—Cl	431	S—Br	218	I—Cl	208
Si—H	323	H—Br	366	S—S	266	I—Br	175
Si—Si	226	H—I	299			I—I	151
Si—C	301						
Si—O	368						

[78]

[79] 따라서 광촉매 소재는 밴드갭이 수산화 라디칼을 만들 수 있어야 하고 표면 개질 대상 소재는 수산화 라디칼로 끊어질 수 있는 결합을 갖고 있는 물질을 선택해야 한다. 이러한 광촉매 소재는 이산화티타늄(TiO_2), 산화구리(CuO), 이산화구리(CuO_2), 산화철(II)(Fe_2O_3), 산화철(III)(Fe_3O_4), 산화아연(ZnO), 및 그래피틱 카본 나이트라이드(graphitic carbon nitride)로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 다만, 수산화 라디칼을 생성할 수 있는 밴드갭을 갖는 광촉매 소재라면 반드시 상기에 한정되는 것은 아니다.

[80]

[81] 한편, 본 발명에 따른 장치는 광투과성 기재의 표면과 광촉매층 사이에 배치되는 금속층을 더 포함할 수 있다(도 10의 (B) 참조). 광촉매층이 코팅되기 전에, 광투과성 기재의 표면에 백금(Platinum) 등과 같은 금속 소재를 사전 코팅함으로써, 금속층을 형성할 수 있다. 일례로, 백금(platinum) 사전 코팅은 마그네트론 스퍼터 (magnetron sputter)를 이용해 10^{-2} torr 진공도, 20mA 전류 조건으로 90초간 코팅될 수 있지만, 고르게 코팅할 수 있는 조건이라면 이에 한정하지 않는다. 백금과 같은 금속은 광촉매와 같이 사용되어 광촉매의 수산화 라디칼 생성 반응 효율을 높이거나 광부식 반응을 줄일 수 있다. 사용하는 금속의 에너지대가 광촉매의 가전자대와 전도대 사이에 위치하면서 재구성되는 밴드갭의 크기가 수산화 라디칼을 생성할 수 있는 에너지보다 클 경우 수산화 라디칼을 높은 효율로 만든다. 또한, 사용하는 금속의 에너지대가 광촉매의 전도대와 가까울 경우, 광촉매 반응으로 생성된 전자가 금속으로 이동하여 광촉매로부터 분리시킴으로써 전자에 의한 광촉매의 광부식 반응을 억제할 수 있다. 따라서 광촉매와 같이 사용되는 금속 소재는 에너지대가 광촉매의 가전자대 근처에 위치하고 재구성된 밴드갭이 수산화 라디칼을 생성하는 에너지보다 큰 것을 선택해야 한다. 이러한 금속 소재로는 백금(Platinum), 금(gold), 구리(copper), 몰리브덴(molybdenum), 및 텅스텐(tungsten)으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함할

수 있지만, 광촉매 반응을 보조할 수 있는 소재이기만 하면 상기와 다른 금속을 사용해도 무방하다.

[82]

[83] 이하에서는 본 발명에 따른 대상 소재 표면의 수산화기 형성 과정에 대해 설명한다.

[84] 대상 소재 표면의 인접 부위에 광촉매층이 배치되거나 광촉매층이 접촉된 상태로, 광촉매층에 광이 조사되면, 주변의 산소, 수분 등과 반응해 수산화 라디칼이 생성되고, 생성된 수산화 라디칼이 확산되어 대상 소재의 표면에 수산화기가 도입된다.

[85] 대상 소재는 본 발명에 따라 형성된 수산화 라디칼에 반응하여, 주쇄 또는 주쇄를 형성하는 탄소 또는 질소와 형성하는 C-H 또는 N-H 결합이 끊어지고, 끊어진 위치에 수산화기가 결합될 수 있는, C-C 결합, C-O 결합, C-N 결합, C-S 결합, N-O 결합, Si-O 결합이 단독 또는 혼합된 형태로 주쇄를 형성하는 모든 고분자 소재 또는 고분자를 포함하는 복합소재를 포함한다. 또한, 본 발명에 따라 형성된 수산화 라디칼에 반응하여, 표면에 수산화기를 형성하는 모든 세라믹 소재 및 메탈 소재를 포함할 수도 있다.

[86] 일례로, 대상 소재는 고분자 소재로서, 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride), 폴리디메틸실록산(Polydimethyl siloxane), 폴리에틸렌(polyethylene), 환형 올레핀 공중합체(cyclic olefin copolymer), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate), 플루오르화 폴리비닐리덴(Polyvinylidene fluoride), 및 폴리프로필렌(polypropylene)으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 수산기로 끊어질 수 있는 결합을 갖고 있는 소재라면 특별한 제한은 없다.

[87] 대상 소재는 납작한 (flat) 형태 또는 3차원 다공성 구조(도 21의 (A) 참조)를 가질 수 있지만, 소재적으로 수산화될 수 있다면 이에 한정되지 않는다.

[88]

[89] 광촉매층은 대상 소재에 밀착되거나, 또는 소정의 거리만큼 이격되게 배치될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 장치는 스페이서를 더 포함할 수 있다. 스페이서는 광촉매층과 대상 소재 사이의 거리를 일정하게 조절한다. 이러한 스페이서는 광촉매층 또는 광투과성 기재의 적어도 양측단을 지지함으로써, 광촉매층과 그 아래에 배치된 대상 소재와의 사이에 공간을 제공할 수 있다. 또한, 스페이서는 대상 소재에 대해 소정의 각도로 기울어지도록 광촉매층을 배치시킬 수도 있는데, 그 일례로 광촉매층 또는 광투과성 기재의 일단을 받치는 높이 맞춤용 턱을 사용할 수 있다(도 15의 (A) 참조). 다만, 스페이서가 대상 소재와 광촉매층 사이의 거리를 조절할 수 있기만 하면, 그 형태가 어떠하든 무방하다.

[90]

[91] 한편, 본 발명에 따른 장치는 대상 소재의 표면 영역별 광 조사량 내지 시간이 달라지도록, 가림막 및 구동부를 더 포함할 수 있다(도 16의 (A) 참조). 가림막은

광투과성 기재의 표면을 커버하는 부재로서, 광투과성 기재로 입사되는 광을 차단한다. 구동부는 광투과성 기재의 표면 중 소정의 영역이 노출되도록, 가림막을 이동시킨다. 이러한 구동부는 모터와 팔 등으로 구현될 수 있다. 가림막이 구동부에 의해 이동하면서 광투과성 기재의 일부 표면만을 노출하게 되면, 그 노출된 영역에 대응되는 대상 소재의 표면 영역에 수산화기가 도입될 수 있다. 결국, 대상 소재의 표면 부위별 광에너지 조사양을 달리하여 그 표면에 형성되는 수산화 라디칼의 농도를 부위별로 다르게 하거나, 연속적인 수산화 라디칼 표면 농도 구배를 형성할 수 있다.

[92]

[93] 본 발명에 따른 장치는 산소(또는 공기) 농도와 습도를 제어하여, 대상 소재 표면에 도입되는 수산화 라디칼 형성을 조절할 수 있다.

[94] 상기 산소는 산소 농도로 표현할 때에 15 ~ 30%, 바람직하게는 21%가 적절하지만, 수산화 라디칼을 만드는 광촉매 반응을 할 수 있다면 이에 한정하지 않는다. 한편, 본 발명에 따른 장치는 광촉매층 및 대상 소재의 주변 영역의 산소 농도를 조절하는 산소농도 제어부를 더 포함할 수 있다. 일례로, 산소 농도 제어부는 아르곤 가스를 상기 주변 영역에 공급하는 장치로 구현될 수 있으나, 어떠한 방식으로든 주변 영역의 산소 농도를 조절하기만 하면 그 구성에 특별한 한정은 없다.

[95]

[96] 광촉매층 및 대상 소재의 주변 영역에서의 수분은 대상 소재 표면의 수산화에 영향을 미칠 수 있다. 여기서, 습도는 주변 환경의 정적인 습도 뿐만 아니라, 동적인 습도, 수증기 유체 흐름을 포함할 수 있다. 본 발명은 수산화 라디칼의 형성 원료로서 수분을 이용하기 위하여, 표면 개질 대상 소재 내부에 수분을 내포시기기 위한 전처리를 하거나, 표면 개질 대상소재 표면 인접 부위의 수분 농도를 높이도록 환경을 조절할 수 있다.

[97] 수산화 라디칼(hydroxyl radical) 생성에 필요한 수분은 대상 소재의 내부에 함유된 것일 수 있다. 도 2는 대상 소재에 대한 전처리 과정을 도시한 도면으로, 이와 같이 전처리 공정을 통해 대상 소재에 수분을 침투시킬 수 있다. 일례로, 온도 및 습도 조절이 가능한 챔버에 대상 소재를 일정 시간 동안 보관하면, 챔버에 있는 수분이 대상 소재 내로 확산될 수 있다. 공기 또는 산소가 희박하거나 없는 상태에서, 대상 소재 내의 수분만을 사용하여, 광촉매 반응에 의해 대상 소재의 표면에 수산화 라디칼을 형성할 수 있다.

[98] 다만, 상기 수분이 반드시 대상 소재에 함유되어야 하는 것은 아니므로, 본 발명에 따른 장치는 습도 조절기를 더 포함하여, 주변의 수분을 제어할 수 있다. 습도 조절기는 광촉매층과 대상 소재가 위치한 주변 영역에 수분을 공급하거나 제거할 수 있다. 일례로, 습도 조절기는 수증기를 생성하는 버블러를 포함할 수 있으나, 수분 공급 또는 제거가 가능하면 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[99] 또한, 습도 조절기는 수증기를 생성하고 상기 주변 영역에 수증기를 공급하여 수증기 흐름을 유도할 수도 있다. 다만, 수증기 흐름이 반드시 습도 조절기에 의해 유도되어야 하는 것은 아니므로, 본 발명에 따른 장치는 별도의 하우징, 및 수증기 공급부를 더 포함할 수 있다(도 23의 (A) 참조). 하우징은 광촉매층을 내부에 수용하고, 외부에서 조사되는 광이 내부로 투과되며, 수증기가 유입되는 유입구, 및 내부에서 생성된 수산화 라디칼이 배출되는 배출구를 구비한다. 수증기 공급부는 수증기를 생성하고, 생성된 수증기를 소정의 속도로 하우징의 유입구에 공급함으로써, 수증기 흐름을 생성할 수 있다. 수증기 공급부는 수증기를 생성하여 공급할 수 있는 수단이기만 하면 특별한 제한은 없다.

[100] 수증기 흐름이 유도되는 경우, 광촉매층 및 광에 의해 생성된 수산화 라디칼을 포함하는 기체는 원거리로 확산 내지 이동되므로, 원거리에 있는 대상 소재의 표면에 수산화기를 형성할 수 있다.

[101] 주변의 수분은 습도로 표현되어 50%RH(상대습도) 이상이 바람직하지만, 광촉매 반응으로 수산화 라디칼을 만들 수 있다면 이에 한정하지 않는다. 또한, 수분을 갖는 기체의 흐름인 수증기 흐름이 있는 조건에서 광촉매 반응이 수행되는 경우, 수증기 흐름의 속도는 15 ~ 40sccm, 바람직하게는 25sccm이 적절하지만 이에 한정하지 않는다.

[102]

[103] 광촉매층과 대상 소재와의 거리는 수증기 흐름이 없을 경우 30 ~ 70um, 바람직하게는 50um, 수증기 흐름이 있을 경우 1 ~ 3mm, 바람직하게는 2mm일 수 있지만, 광촉매에 의해 생성된 수산화 라디칼이 확산되고 대상 소재 표면에 닿아 반응할 수 있다면 이에 한정하지 않는다.

[104]

[105] 본 발명에 따른 장치는 촉매층을 향해 광을 조사하는 광조사부를 더 포함할 수 있다. 광조사부는 자외선을 생성하는 광원을 사용할 수 있다. 일례로, 자외선은 365nm 파장의 단파장 광원을 사용할 수 있으나, 사용한 광촉매의 밴드갭 이상의 에너지를 갖는 광원이라면 이에 한정하지 않는다. 또한, 광 조사 시간은 10 ~ 4800sec 사이로 수행될 수 있다. 과도한 빛 조사 시간은 광촉매에 의한 대상 소재 표면의 분해 및 손상을 야기할 수 있으므로, 대상 소재가 손상되지 않는 범위에서 광 조사 시간을 정할 수 있는 바, 상기 시간에 한정하지 않는다.

[106] 또한, 조사되는 광의 방향은 광투과성 기재를 관통하여 대상 소재 표면에 닿는 것이 바람직하지만, 광촉매 반응으로 수산화 라디칼이 만들어질 수 있는 조건이라면 이에 한정하지 않는다.

[107] 나아가, 조사되는 광은 광촉매층 전 영역에 조사되는 것이 바람직하나, 대상 소재 표면에 위치 선택적인 수산화기 유도를 위해 패터닝된 광 또는 작은 스팟으로 집속된 형태의 광원의 스캐닝 방식을 이용할 수 있다. 즉, 광촉매층의 표면에, 소정의 패턴으로 광을 패터닝하여 조사하거나, 또는 광을 스폿(spot) 형태로 집속시킬 수 있다. 여기서, 광을 소정의 패턴으로 패터닝하기 위해서, 마이크로 렌즈

어레이(Micro lens array, 도 18의 (A) 참조), 간섭계(interferometer), 디지털 미소 반사 표시기 (digital micromirror device) 등을 이용하는 것이 바람직하나, 광원을 원하는 형태로 조절할 수 있는 방법이라면 이에 한정하지 않는다. 또한, 작은 스팟으로 집속시키기 위해서, LED 레이저 스캐너 (LED laser scanner)를 이용(도 20의 (A) 참조)할 수 있으나, 광원을 원하는 형태로 집속하여 스캐닝하는 방식이라면 이에 한정하지 않는다.

[108]

[109] 이하에서는 본 발명에 따른 소재 표면에 관능기를 생성하는 방법에 대해 설명한다. 본 발명에 따른 방법은 전술한 본 발명에 따른 장치를 사용하는 바, 전술한 내용과 중복되는 사항에 대해서는 설명을 생략하거나 간략하게만 기술한다.

[110] 본 발명에 따른 방법은 표면 개질 대상 소재의 표면에 관능기를 생성하는 관능기 생성방법에 있어서, 광(light)이 투과되는 광투과성 기재의 표면에 코팅되고, 수분을 광분해하여 수산화 라디칼(hydroxl radical)을 생성하는 광촉매층을 상기 표면 개질 대상 소재에 대해 배치하는 단계, 및 광촉매층에서 생성된 수산화 라디칼이 표면 개질 대상 소재의 표면에 수산화기로 도입되도록, 광을 광촉매층에 조사하는 단계를 포함한다. 즉, 본 발명에 따른 방법은 광촉매층 배치단계, 및 광조사 단계를 포함한다. 또한, 광조사 단계 전 또는 그 단계 진행 중에, 표면 개질 대상 소재를 일정한 습도 환경에 일정시간 노출하여 전처리하거나 습도 조절기를 이용하여 습도를 일정하게 유지하는 환경 형성 단계를 더 포함할 수 있다.

[111]

[112] 광촉매층 배치 단계에서는 광촉매층을 대상 소재에 대해 배치하는데, 광촉매층은 광투과성 기재의 표면에 광촉매가 코팅된 것으로, 광투과성 기재와 광촉매층 사이에 금속층이 삽입될 수 있다. 여기서, 광촉매가 광촉매층의 표면에 고르게 코팅되거나, 또는 위치별로 다르게 코팅될 수 있다. 이러한 광촉매층은 대상 소재의 표면에 밀착되거나, 또는 이격되도록 배치될 수 있다. 광촉매층을 이격시키기 위해서, 광촉매층과 대상 소재 사이에 스페이서를 삽입할 수 있다. 여기서, 내부에 수분을 함유하도록 전처리된 대상 소재를 사용할 수도 있다. 또한, 대상 소재 표면 부위별 광에너지 조사량을 달리하기 위해서, 광촉매층에 가림막을 배치하고, 후술하는 광조사 단계에서 그 가림막을 이동시킬 수도 있다.

[113]

[114] 광조사 단계에서는 광촉매층을 향해 광을 조사한다. 이때, 광원은 자외선일 수 있고, 대상 소재의 표면에 조사되는 광의 위치를 소정의 패턴으로 패터닝하여 조사하거나, 스폿 형태로 집속시킬 수 있다. 또한, 광촉매층과 대상 소재가 위치한 주변 영역의 산소와 수분(습도)을 조절하여 대상 소재 표면 인접 부위의 수산화 라디칼을 형성함으로써, 그 표면에 도입되는 수산화기의 농도를 제어할 수 있다.

[115]

[116] 이렇게 대상 소재의 표면에 수산화기가 도입되면, 도입된 표면 개질 대상 소재 표면의 수산화기를 직접적인 화학 반응을 통하여 다른 화학 관능기로 전환할 수 있다.

[117] 대상 소재의 표면을 실란계 화합물과 반응시켜, 수산화기와 다른 관능기를 대상 소재의 표면에 도입시킬 수도 있다. 이때, 사용되는 실란계 화합물은 n-octadecyltrichlorosilane, 11-bromo undecyltrichlorosilane, 1H,1H,2H,2H-perfluoro-decyltrichlorosilane, N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-ethylenediamine, (3-aminopropyl)trimethoxysilane (3-aminopropyl)triethoxysilane, (3-mercaptpropyl)trimethoxysilane, PEG silane, N-(6-aminohexyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, phenyltrichlorosilane, benzyltrichlorosilane, n-Octadecyltrimethoxysilane, heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydro-decyl-1-trimethoxy-silane, 3,3,3-trifluoropropyltrimethoxysilane, (4-chloromethyl)phenyltrimethoxysilane, 18-nonadecenyltrichlorosilane, 및 2,2,2-Trifluoroethyl undec-10-enoate로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는데, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[118] 또한, 표면 개질 대상 소재 표면에 도입된 수산화기를 직접적인 화학 반응을 통하여 다른 화학 관능기로 전환할 수 있다. 일례로, 표면 개질 대상 소재의 표면에 도입된 수산화기를, $-O^-Na^+$, alkyl ether, halogenated alcohol, aldehyde, ketone, carboxylic acid, acid anhydride, carboxylate ester, sulfonyl chloride, 및 sulfonate ester로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 전환하거나, halogen 원소로 치환한 후 -CN 관능기로 치환하거나, 또는 mesylate, tosylate, brosylate, trifylate, phophites ester, 및 cholorosulfite로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 전환한 후 다른 화학물질과의 결합을 유도하여, 표면 개질 대상 소재의 표면에 다른 기능성을 부여할 수 있다.

[119]

[120] 한편, 표면에 수산화기가 형성된 대상 소재는 다른 기재와 압력을 통해 화학적 결합을 형성할 수 있다. 이때, 대상 소재와 접착되는 기재는 폴리디메틸실록산(Poly dimethyl siloxane), glass, silica, quartz 등 -Si-O- 결합을 포함하는 소재를 포함하지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리스티렌 polystyrene), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride), 폴리디메틸실록산(Polydimethyl siloxane), 폴리에틸렌(polyethylene), 환형 올레핀 공중합체(cyclic olefin copolymer), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate), 플루오르화 폴리비닐리덴(Polyvinylidene fluoride), 폴리프로필렌(polypropylene) 등 플라스틱류를 포함하나 이에 한정하지 않는다.

[121]

[122] 상술한 바와 같이, 본 발명은 고분자를 포함한 다양한 소재 표면의 화학적 개질에 관하여 상기 종래기술들의 문제점과 한계점을 해결할 수 있는 효과적인 기술로서, 소재 내 또는 소재 인접 부위의 수분, 광촉매층, 광 에너지를 동시에 이용하

여 소재 표면에 효율적으로 관능기를 부여할 수 있다. 지금까지 광촉매를 응용한 방법의 대부분은 활성화된 광촉매에 의한 산화환원반응을 직접 이용하는 형태였고, 일부 제약 분야 및 환경 분야에서는 라디칼, 음이온과 같은 광촉매 반응의 중간체를 이용하기도 하였다. 또한, 대부분의 광촉매는 용액 상 혹은 응용하고자 하는 대상 표면에 직접 코팅된 형태로 적용되어 사용되었다. 따라서 본 발명의 목적은 광촉매를 응용함에 있어 광에너지가 투과할 수 있는 투명한 소재에 광촉매가 코팅된 형태의 광촉매층을 소재 표면의 밀착 또는 근접한 곳에 위치시켜 광조사에 의하여 생성되는 주요 산물인 수산화 라디칼(수산화 라디칼)를 소재 표면 개질에 직접 이용하거나 광조사를 받는 광촉매 표면을 수증기 흐름이 지나가며 생기는 수산화 라디칼이 포함된 기체를 소재 표면 개질에 이용하는 방법을 제시한다. 또한, 광촉매 반응에 의하여 생성되는 수산화 라디칼의 양을 효과적으로 증가시키는 방법을 제시한다.

[123] 종래의 고분자 표면처리 방법들은 고가의 장비가 필요하거나 제어 가능성이 낮아, 고분자 표면에 광반응성 레진을 도포한 후 특정 부위를 가리기 위한 쉐도우 마스크(shadow mask)를 형성하는 리소그래피 방법을 사용하지 않고는, 고분자 표면의 특정한 위치에 선택적으로 관능기를 형성하는 '관능기 패터닝'이 거의 불가능하였지만, 본 발명은 고분자 표면에 밀착된 광촉매층의 위치와 소재 기질 내의 수분양 그리고 광에너지 조사양 및 시간을 조절함으로써 그 결과로서 형성되는 수산화 라디칼의 양을 조절하고 확산을 제한하여 소재 표면의 선택적 위치에 특정한 농도의 수산화 관능기를 형성할 수 있다. 소재 표면에 형성된 수산화 관능기는 실란화합물 단분자막 형성 기술에 응용하여 수산화기 이외의 화학적 관능기를 포함한 다양한 활성을 수산화 관능기의 표면 농도에 비례하여 고분자 표면에 부여할 수 있다.

[124] 종래의 고분자 표면처리 방법들은 제한된 수준에서 표면 개질이 가능하여 '관능기 표면 농도 구배' 구현이나 '3차원 구조물의 표면 개질'이 매우 어려운 난제였다. 하지만 본 발명은 소재 표면으로부터 떨어진 광촉매층과 소재 기질 내의 수분양 또는 소재 인접 부위의 수분양 그리고 광에너지 조사양 및 시간을 조절함으로써 광반응에 의하여 발생하는 수산화 라디칼의 양을 조절하고 확산을 통해 이동하게 함으로써 상기의 난제들을 해결할 수 있다. '관능기 표면 농도 구배'는 소재 표면과 광촉매층 사이의 거리를 점진적으로 변하게 하거나 또는 소재 표면의 위치에 따라 광에너지 조사양을 점진적으로 변하게 함으로써 형성하며, '3차원 구조물의 표면 개질'은 광반응에 의하여 형성된 수산화 라디칼을 3차원 구조물의 표면을 따라 확산 또는 대류하게 함으로써 구현이 가능하다.

[125] 종래의 원거리(혹은 제트형) 소재 표면처리 방법들은 고가의 장비가 필요하거나 구조가 복잡해 플라즈마 제트의 경우 세라믹 전극, 파워 서플라이, MFC 등을 하나의 장비에 집속한 장비가 필요했다. 이 방법은 고순도의 아르곤, 헬륨 등의 가스가 필요하고 전극과 파워 서플라이의 유지, 보수가 어려운 단점이 있었다.

이에 반해, 본 발명은 원거리에 떨어진 소재 표면의 수산화를 위해 수증기, 광촉매, 광원의 저렴한 구성요소를 이용하므로 매우 경제적이다.

[126] 종래의 소재 표면처리 방법들은 본 공정을 위한 사전 공정으로서 주로 사용되었다. 이는 기 개발된 기술의 응용예 중 하나로서 소재 표면처리를 선택하였거나 표면처리 공정이 크고 복잡하여 응용 가능성을 제한 받았기 때문이다. 반면, 본 발명은 기존에 널리 연구되지 못했던 소재 표면처리 기술의 적용예를 발굴하고 본 기술을 접목함으로써 소재 표면 표면처리 기술을 발전시킬 수 있다. 특히, 이종 소재간 접착제를 사용하지 않는 접착 기술, 고분자 표면에 수식된 수산화기를 다른 관능기로 직접 변환하는 기술, 혈액 단백질 흡착을 최소화할 수 있는 수화젤 고분자 브러쉬 코팅 조건 탐색 등을 제시할 수 있다.

[127] 종합하여 정리하면, 본 발명에서는 광에너지가 투과할 수 있는 투명한 소재에, 특정한 패턴이 있거나 없는 형태로 화학/물리적 방법을 사용하여 광촉매를 직접 코팅하거나 티타늄과 같은 광촉매 전구물질을 코팅하고, 고온에서 산화시키는 과정, 광촉매층에 의해 생성되는 수산화 라디칼의 발생을 극대화하기 위하여 소재 특히 고분자 기질 내로 수분이 침투할 수 있도록 전처리하는 과정 또는 습도조절기를 이용하여 습도를 일정한 농도로 조절하는 과정, 광조사 양과 시간을 조절하여 수산화 라디칼이 형성되는 양을 조절하는 과정, 광촉매층과 소재 사이 간격을 조절하여 수산화 라디칼이 소재 표면과 반응할 확률을 조절하는 과정 등을 포함하고 있으며, 이를 통해 광범위한 종류의 소재 표면에 수산화기를 형성하고 수산화기와 실란화합물의 반응을 통한 단분자막 형성을 응용하여 소재 표면에 다양한 활성을 부여할 수 있도록 한다.

[128]

발명의 실시를 위한 형태

[129] 이하에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[130]

[131] [실시예 1] 고분자 표면 및 내부 전 처리 단계

[132] 1) 고분자 기판을 적당한 크기로 재단한 후, 순수 에탄올 용액을 이용해 표면 불순물을 충분히 제거한 후 건조오븐에서 충분한 시간 동안 완전히 건조한다.

[133] 2) 온도와 습도를 각각 조절 가능한 챔버에 고분자 기판을 일정한 시간동안 보관함으로써 챔버 내부의 수분이 고분자 기질 내로 확산될 수 있도록 전처리한다 (도 2 참조).

[134]

[135] [실시예 2] 이산화 티타늄 광촉매층 제작

[136] [실시예 2-1] 졸-겔법 및 스핀 코팅을 이용한 이산화 티타늄 광촉매층 제작

[137] 도 3은 졸-겔법으로 이산화 티타늄 광촉매층을 제작하는 과정을 도시한 순서도로서, 이를 참고로 아래의 과정을 통해 이산화 티타늄 광촉매층을 제작할 수 있다.

[138] 1) 99.9% 순도의 Titanium isopropoxide (TTIP) 6.7ml와 99.9% 순도의 isopropyl alcohol (IPA) 15ml를 상온에서 2시간 섞어준다.

[139] 2) IPA 17.5ml, 35% 순도의 HCl 0.116ml, DI water 0.45ml를 10분간 섞어 준다.

[140] 3) 1)번 용액을 2번 용액에 천천히 넣어 주면서 20℃에서 교반하며 aging 한다.

[141] 4) 광촉매층 기판은 borosilicate glass로 Acetone, IPA, DI water로 클리닝해 사용하고, Platinum sputtering (magnetron sputter, 20mA, 90sec)된 것을 사용한다.

[142] 5) spin coating으로 borosilicate glass 기판에 3000rpm, 30초간 코팅한다.

[143] 6) 적절한 조건에서 (상온 진공, 냉장, 50℃오븐) 12시간 이상 dry aging 한다.

[144] 7) muffle furnace에서 500℃30min 동안 열처리한다.

[145] 도 4는 도 3의 방법으로 borosilicate glass 위에 코팅된 이산화 티타늄을 분석한 결과로서, 주사전자현미경 이미지(A), EDX(B) 및 XRD(C) 그래프이다. 전자현미경(SEM) 분석은 JSM 7001F (일본 소재의 JEOL로부터 입수) 장비를 이용해 10kV, 10mA로 측정하였고, EDX 분석은 JSM 7001F (일본 소재의 JEOL로부터 입수) 장비를 이용해 20kV, 10mA로 측정하였으며, XRD 분석은 SmartLab (일본 소재의 Rigaku로부터 입수) 장비를 이용해 2-theta 10~80°범위로 측정하였다. 이를 참고하면, 졸-겔법에 의해 borosilicate glass 위에 이산화 티타늄이 효과적으로 코팅되었음을 알 수 있다.

[146]

[147] [실시예 2-2] 졸-겔법 및 딥 코팅을 이용한 이산화 티타늄 광촉매층 제작

[148] 1) 99.9% 순도의TTIP 6.7ml와 99.9% 순도의 IPA 15ml를 상온에서 2시간 섞어준다.

[149] 2) IPA 17.5ml, 35% 순도의 HCl 0.116ml, DI water 0.45ml를 10분간 섞어 준다.

[150] 3) 1)번 용액을 2번 용액에 천천히 넣어 주면서 20℃에서 교반하며 aging 한다.

[151] 4) dip coating으로 0.02mm/sec의 속도로 borosilicate micro rod에 코팅한다.

[152] 5) 적절한 조건에서 (상온 진공, 냉장, 50℃오븐) 12시간 이상 dry aging 한다.

[153] 6) muffle furnace에서 500℃30min 동안 열처리한다.

[154]

[155] [실시예 2-3] E-beam evaporation을 이용한 이산화 티타늄 광촉매층 제작.

[156] 1) 500㎛ 두께의 석영(quartz glass) 웨이퍼를 아세톤, 아이소프로판올, 증류수 순으로 세척한 뒤, 피라냐 용액(H2SO4:H2O2=7:3(v/v))에서 20초간 반응시킨다.

[157] 2) E-beam evaporator(ZZS550-2/D, 마에스텍)를 이용해 4nm 두께의 티타늄을 증착한다.

[158] 3) muffle furnace에서 600℃30min 동안 열처리한다.

[159] 도 5는 E-beam evaporation 방법으로 quartz glass 위에 코팅된 4nm 두께의 이산화 티타늄을 분석한 결과로서, ATR-FTIR(A) 및 XRD(B) 그래프이다. 여기서, XRD 분석은 SmartLab (일본 소재의 Rigaku로부터 입수) 장비를 이용해 2-theta 10~80°범위로 측정하였고, ATR-FTIR 분석은 SPECTRUM 100 (미국 소재의 Perkin Elmer로부터 입수) 장비로 4회 스캔, 4cm^{-1} 해상도로 측정하였다. 이를 참

고로, E-beam evaporation 방법에 의해서도 quartz glass 위에 이산화 티타늄이 코팅됨을 알 수 있다.

[160]

[161] [실시예 3] 주변 상대습도와 고분자 수증기 전처리에 따른 고분자 표면 수산화 효율 변화 실험

[162] [실시예 3-1] 주변 상대 습도 변화

[163] 1) 폴리스티렌 기판(영국 소재의 굿펠로우 (Goodfellow))을 세로 2cm, 가로 2cm 크기로 재단한 뒤, [실시예 1]과 같이 25℃50%RH에서 60분간 수증기로 전처리한다.

[164] 2) [실시예 2-1]과 같이 2cm×2cm×0.15T borosilicate glass에 platinum sputtering하여 spin coating된 이산화 티타늄 광촉매층을 제작하고, 고분자 기판과 밀착하여 위치시킨다.

[165] 3) A 영역 자외선(PLS-0365-030-48-S, 캐나다 소재의 Mightex Systems) LED와 폴리스티렌 기판의 거리를 8cm로 유지하고 5분간 광에너지를 조사한다. 이때 주변 습도는 버블러를 이용해 High (80%RH 이상), Medium (40~50%RH), Low(<10%RH) 각 조건으로 조절한다.

[166] 도 6은 고분자 표면 수산화기 형성 반응 시 주변 상대 습도에 따라 폴리스티렌 표면의 수산화 효율 차이를 보여주는 그래프로서, 주변 상대 습도에 따라 폴리스티렌 표면의 수산화 효율에 차이가 있는바, 주변 상대 습도를 조절함으로써 고분자 표면에 형성되는 수산화 라디칼 농도가 제어됨을 알 수 있다.

[167]

[168] [실시예 3-2] 주변 습도와 산소 농도 변화

[169] 1) 폴리스티렌 기판(영국 소재의 굿펠로우 (Goodfellow))을 세로 2cm, 가로 2cm 크기로 재단한 뒤, [실시예 1]과 같이 25℃50%RH에서 60분간 수증기로 전처리한다.

[170] 2) [실시예 2-1]과 같이 2cm×2cm×0.15T borosilicate glass에 platinum sputtering하여 spin coating된 이산화 티타늄 광촉매층을 제작하고, 고분자 기판과 밀착하여 위치 시킨다.

[171] 3) A 영역 자외선(PLS-0365-030-48-S, 캐나다 소재의 Mightex Systems) LED와 폴리스티렌 기판의 거리를 8cm로 유지하고 5분간 광에너지를 조사한다. 이때 주변 습도는 버블러를 이용해 High (50%RH), Low(<10%RH) 각 조건으로 조절하고, 주변 산소 농도는 아르곤 가스를 이용해 조절한다.

[172] 도 7은 고분자 표면 수산화기 형성 반응시 주변 습도와 산소 농도에 따라 폴리스티렌 표면의 수산화 효율 차이를 보여주는 그래프이다. 이를 참고하면, 주변 습도와 산소 농도에 따라 폴리스티렌 표면의 수산화 효율에 차이가 있는바, 주변 습도와 산소 농도를 조절함으로써 고분자 표면에 형성되는 수산화 라디칼 농도가 제어됨을 알 수 있다.

[173]

[174] [실시예 3-3] 주변 상대 습도와 폴리스티렌의 수증기 전처리 조건 변화

[175] 1) 다양한 고분자 기판(영국 소재의 굿펠로우 (Goodfellow))을 세로 2cm, 가로 2cm 크기로 재단한 뒤, [실시예 1]과 같이 전처리하지 않거나, 75℃75%RH에서 60분간 수증기로 전처리한다.

[176] 2) [실시예 2-1]과 같이 2cm×2cm×0.15T borosilicate glass에 platinum sputtering하여 spin coating된 이산화 티타늄 광촉매층을 제작하고, 고분자 기판과 밀착하여 위치시킨다.

[177] 3) A 영역 자외선(PLS-0365-030-48-S, 캐나다 소재의 Mightex Systems) LED와 폴리스티렌 기판의 거리를 8cm로 유지하고 5분간 광에너지를 조사한다. 이때 주변 습도는 버블러를 이용해 High (90%RH), Low(30%RH) 각 조건으로 조절한다.

[178] 4) 폴리스티렌 기판을 0.095% APTES 메탄올 용액에 30분 동안 담가 둔다.

[179] 5) 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다.

[180] 6) 50℃대류 오븐을 이용해 1시간 동안 잔여 용매를 제거한다.

[181] 7) 표면에 유도된 아민기 확인: 표면처리된 건조 기판을 0.5M 농도의 pH9 탄산염 완충용액을 이용하여 만들어진 50ug/ml 농도의 FITC 용액에 120분간 담그어 둔다.

[182] 8) 초순수와 초음파를 이용한 세척을 1분간 진행한다.

[183] 9) 초순수를 이용해 여러 차례 충분히 세척한다.

[184] 10) 순수 질소를 이용해 표면을 완전히 건조시킨다.

[185] 형광현미경으로 위치별 형광을 확인하고 프로그램(예를 들어 ImageJ)을 이용해 단위 면적당 형광세기를 정량화하고, 그 결과를 도 8에 도시하였다. 도 8은 고분자 표면 수산화기 형성 반응시 주변 상대 습도 및 수증기 전처리된 폴리스티렌 조건에 따라 폴리스티렌 표면의 수산화 효율 차이를 보여주는 그래프이다. 이를 참고하면, 주변 상대 습도 및 수증기 전처리 조건에 따라 수산화 효율에 차이가 있고, 특히 수증기 전처리 조건하에 더 높은 농도로 수산화 라디칼이 소재 표면에 형성되는 것을 알 수 있다.

[186]

[187] [실시예 4] 고분자 소재별 수산화 효율 변화 확인에의 적용

[188] 1) 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리스티렌 (polystyrene), 폴리염화비닐 (polyvinyl chloride), 폴리디메틸실록산 (Polydimethyl siloxane), 폴리에틸렌 (polyethylene), 환형 올레핀 공중합체 (cyclic olefin copolymer), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (Polyethylene terephthalate), 플루오르화 폴리비닐리덴 (Polyvinylidene fluoride), 폴리프로필렌 (polypropylene) 등 고분자 기판(영국 소재의 굿펠로우 (Goodfellow))을 세로 2cm, 가로 2cm 크기로 재단한 뒤, [실시예 1]과 같이 25℃50%RH에서 60분간 수증기로 전처리한다.

[189] 2) [실시예 2-1]와 같이 2cmx2cmx0.15T borosilicate glass에 platinum sputtering하여 spin coating된 이산화 티타늄 광촉매층을 제작하고, 고분자 기판과 밀착하여 위치시킨다.

[190] 3) A 영역 자외선(PLS-0365-030-48-S, 캐나다 소재의 Mightex Systems) LED와 폴리스티렌 기판의 거리를 8cm로 유지하고 5분간 광에너지를 조사한다.

[191] 4) 폴리스티렌 기판을 0.095% APTES 메탄올 용액에 30분 동안 담가 둔다.

[192] 5) 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다.

[193] 6) 50℃대류 오븐을 이용해 1시간 동안 잔여 용매를 제거한다.

[194] 7) 표면에 유도된 아민기 확인: 표면처리된 건조 기판을 0.5M 농도의 pH9 탄산염 완충용액을 이용하여 만들어진 50ug/ml 농도의 Fluorescein isothiocyanate (FITC) 용액에 120분간 담그어 둔다.

[195] 8) 초순수와 초음파를 이용한 세척을 1분간 진행한다.

[196] 9) 초순수를 이용해 여러 차례 충분히 세척한다.

[197] 10) 순수 질소를 이용해 표면을 완전히 건조시킨다.

[198] 형광현미경으로 위치별 형광을 확인하고 프로그램(예를 들어 ImageJ)을 이용해 도 9와 같이 단위 면적당 형광세기를 정량화하였다. 도 9는 고분자 표면 수산화기 형성 반응을 다양한 고분자 표면에 수행하고 수산화 효율을 형광 세기 분석법으로 비교한 그래프이다. 이를 참고로, 본 발명에 따른 수산화 반응을 통해 다양한 고분자의 표면을 수산화시킬 수 있음을 알 수 있다.

[199]

[200] [실시예 5] 졸-겔 반응을 이용해 만들어진 이산화 티타늄 광촉매층의 platinum layer에 따른 고분자 표면 수산화 효율 변화 및 조절

[201] 도 10은 borosilicate glass 위에 이산화 티타늄을 코팅한 광촉매층의 모식도(A), platinum 사전 코팅 후 이산화 티타늄을 코팅한 광촉매층의 모식도(B) 및 이를 이용한 고분자 표면 수산화기 형성 반응 결과로서 폴리스티렌 표면에 대한 수산화 효율 차이 및 추이를 보여주는 그래프(C)이다.

[202] 1) 폴리스티렌 기판(영국 소재의 굿펠로우 (Goodfellow))을 세로 2cm, 가로 2cm 크기로 재단한 뒤, [실시예 1]과 같이 25℃50%RH에서 60분간 수증기로 전처리한다.

[203] 2) [실시예 2-1]과 같이 2cm×2cm×0.15T borosilicate glass에 platinum sputtering 유무에 따라 spin coating된 이산화 티타늄 광촉매층을 제작하고, 고분자 기판과 밀착하여 위치시킨다.

[204] 3) A 영역 자외선(PLS-0365-030-48-S, 캐나다 소재의 Mightex Systems) LED와 폴리스티렌 기판의 거리를 8cm로 유지하고 5분간 광에너지를 조사한다.

[205] 4) 폴리스티렌 기판 14개 각각에 대해 반복시행한다.

[206] 5) 폴리스티렌 기판을 0.095% APTES 메탄올 용액에 30분 동안 담가 둔다.

[207] 6) 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다.

[208] 7) 50℃대류 오븐을 이용해 1시간 동안 잔여 용매를 제거한다.

[209] 8) 표면에 유도된 아민기 확인: 표면처리된 건조 기판을 0.5M 농도의 pH9 탄산염 완충용액을 이용하여 만들어진 50ug/ml 농도의 FITC 용액에 120분간 담가 둔다.

[210] 9) 초순수와 초음파를 이용한 세척을 1분간 진행한다.

[211] 10) 초순수를 이용해 여러 차례 충분히 세척한다.

[212] 11) 순수 질소를 이용해 표면을 완전히 건조시킨다.

[213] 형광현미경으로 위치별 형광을 확인하고 프로그램(예를 들어 ImageJ)을 이용해 도 10과 같이 단위 면적당 형광세기를 정량화하였다. 도 10의 (C)를 참고로, platinum 사전 코팅 후 이산화 티타늄을 코팅한 광촉매층을 사용하는 경우에 상대적으로 고르고 높은 수산화 효율을 달성할 수 있다.

[214]

[215] [실시예 6] RF 산소 플라즈마 표면 개질 방법과의 비교 실험

[216] [실시예 6-1] 시간별 수산화 효율 비교

[217] 1) 폴리스티렌 기판(영국 소재의 굿펠로우 (Goodfellow))을 세로 2cm, 가로 2cm 크기로 재단한 뒤, [실시예 1]과 같이 25℃50%RH에서 60분간 수증기로 전처리한다.

[218] 2) [실시예 2-1]과 같이 2cm×2cm×0.15T borosilicate glass에 spin coating된 이산화 티타늄 광촉매층을 제작하고, 고분자 기판과 밀착하여 위치시킨다.

[219] 3) A 영역 자외선(PLS-0365-030-48-S, 캐나다 소재의 Mightex Systems) LED와 폴리스티렌 기판의 거리를 8cm로 유지하고 시간별로 광에너지를 조사한다.

[220] 4) 플라즈마 표면 개질을 위해 진공 산소 플라즈마 표면 개질 장비(COVANCE, 대한민국 소재의 Femto Science로부터 입수)로 50W, O_2 50 sccm, $5x10^{-2}$ torr, 50kHz frequency 조건으로 시간별로 처리한다.

[221] 5) 폴리스티렌 기판을 0.095% APTES 메탄올 용액에 30분 동안 담가 둔다.

[222] 6) 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다.

[223] 7) 50℃대류 오븐을 이용해 1시간 동안 잔여 용매를 제거한다.

[224] 8) 표면에 유도된 아민기 확인: 표면처리된 건조 기판을 0.5M 농도의 pH9 탄산염 완충용액을 이용하여 만들어진 50ug/ml 농도의 FITC 용액에 120분간 담그어 둔다.

[225] 9) 초순수와 초음파를 이용한 세척을 1분간 진행한다.

[226] 10) 초순수를 이용해 여러 차례 충분히 세척한다.

[227] 11) 순수 질소를 이용해 표면을 완전히 건조시킨다.

[228] 형광현미경으로 위치별 형광을 확인하고 프로그램(예를 들어 ImageJ)을 이용해 도 11과 같이 단위 면적당 형광세기를 정량화였다. 도 11은 고분자 표면 수산화기 형성 반응을 실시예로, 산소 플라즈마를 비교예로 하여 폴리스티렌 표면의 수산화 효율을 반응 시간에 따라 형광 세기로 보여주는 그래프로서, (A)는 반응 시간이 0 ~ 4800sec일 때의 결과 그래프이고, (B)는 반응 시간이 0 ~ 180sec일 때의 결과 그래프이다. 도 11을 참고로, 본 발명에 따른 고분자 수산화 반응의 경우, 산소 플라즈마에 비해 고농도로 고분자 소재 표면에 수산화 라디칼을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

[229]

[230] [실시예 6-2] 접촉각, 형광, ARXPS, XPS를 이용한 분석

[231] 1) 폴리스티렌 기판(영국 소재의 굿펠로우 (Goodfellow))을 세로 2cm, 가로 2cm 크기로 재단한 뒤, [실시예 1]과 같이 25℃50%RH에서 60분간 수증기로 전처리한다.

[232] 2) [실시예 2-1]과 같이 2cm×2cm×0.15T borosilicate glass에 spin coating된 이산화 티타늄 광촉매층을 제작하고, 고분자 기판과 밀착하여 위치시킨다.

[233] 3) A 영역 자외선(PLS-0365-030-48-S, 캐나다 소재의 Mightex Systems) LED와 폴리스티렌 기판의 거리를 8cm로 유지하고 12분간 광에너지를 조사한다.

[234] 4) 플라즈마 표면 개질을 위해 진공 산소 플라즈마 표면 개질 장비로 30초간 처리한다.

[235] 5) 폴리스티렌 기판을 0.095% APTES 메탄올 용액에 30분 동안 담가 둔다.

[236] 6) 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다.

[237] 7) 50℃대류 오븐을 이용해 1시간 동안 잔여 용매를 제거한다.

[238] 8) 표면에 유도된 아민기 확인: 표면처리된 건조 기판을 0.5M 농도의 pH9 탄산염 완충용액을 이용하여 만들어진 50ug/ml 농도의 FITC 용액에 120분간 담가 둔다.

[239] 9) 초순수와 초음파를 이용한 세척을 1분간 진행한다.

[240] 10) 초순수를 이용해 여러 차례 충분히 세척한다.

[241] 11) 순수 질소를 이용해 표면을 완전히 건조시킨다.

[242] 도 12는 고분자 수산화 반응을 실시예로, 산소 플라즈마를 비교예로 하여 폴리스티렌 표면의 수산화 효율을 접촉각과 형광 세기로 보여주는 그래프이고, 도 13은 고분자 표면 수산화기 형성 반응을 실시예로, 산소 플라즈마를 비교예로 하여 폴리스티렌 표면의 수산화 효율을 angle-resolved XPS로 보여주는 그래프로서, (A)는 실시예, (B)는 비교예, (C)는 실시예:비교예의 산소 분율 비율을 각각 나타낸다. 도 14는 고분자 표면 수산화기 형성 반응을 실시예로, 산소 플라즈마를 비교예로 하여 폴리스티렌 표면의 수산화 효율을 Narrow scan XPS로 보여주는 그래프로서, (A)는 실시예의 Oxygen peak, (B)는 비교예의 Oxygen peak, (C)는 Oxygen peak의 정량화를 나타내고, (D)는 실시예의 Carbon peak, (E)는 비교예의 Carbon peak, (F)는 Carbon peak 정량화를 나타낸다. 여기서, 접촉각 분석은 DSA 100 (독일 소재의 KRUSS로부터 입수) 장비를 이용해 2.5ul의 DI water를 올린 후 5초 뒤에 측정하였고, 형광 분석은 형광현미경으로 위치별 형광을 확인하고 프로그램(예를 들어 ImageJ)을 이용해 단위 면적당 형광세기를 정량화하였다. ARXPS은 AXIS SUPRA (영국 소재의 Kratos로부터 입수) 장비를 이용해 0, 36, 59, 70°의 take off angle로 각각 측정하였고, XPS는 70°의 take off angle로 산소와 탄소의 narrow peak에 대해 각각 측정하였으며, CASAXPS 소프트웨어로 peak 분석 및 정량화 분석하였다. 도 12 내지 도 14의 결과를 통해서도, 본 발명에 따른 고분자 수산화 반응의 경우, 산소 플라즈마에 비해 고농도로 고분자 소재 표면에 수산화기가 형성되었다.

[243]

[244] [실시예 7] 전처리가 되지 않은 폴리스티렌을 대상으로 한, 광촉매층과 폴리스티렌 표면 사이의 거리 간격 구배를 이용한 폴리스티렌 표면의 화학적 관능기 구배 형성

[245] 도 15는 광촉매층과 폴리스티렌 표면 사이 거리 간격 구배를 형성하는 방법에 대한 모식도(A), 도 2에 따라 수분으로 전처리된 폴리스티렌 기판에 대하여 수산화한 결과를 2차원 컬러 등고선으로 보여주는 그래프(B), 및 수분으로 전처리하지 않은 폴리스티렌 기판에 대하여 수산화한 결과를 2차원 컬러 등고선으로 보여주는 그래프(C)이다.

[246] 1) 폴리스티렌 기판(영국 소재의 굿펠로우(Goodfellow)로부터 입수)을 세로 5cm, 가로 2.5cm 크기로 재단한 뒤, 62℃대류 오븐에서 12시간 동안 보관하여 완전 건조한다.

[247] 2) 이때, 폴리스티렌은 [실시예 1]과 같이 75℃에서 90분간 수증기로 전처리된 것과 완전 건조된 것을 비교한다.

[248] 3) 세척된 500㎛ 두께 석영 웨이퍼에 [실시예 2-3]과 같이 이산화 티타늄이 증착된 광촉매층을 제작한다.

[249] 4) 도 15의 (A)와 같이 폴리스티렌 세로 18mm 위치에 100um 높이의 높이 맞춤용 턱을 위치시키고 광촉매층 한쪽 끝은 폴리스티렌 세로 0mm 위치에, 한쪽 끝은 폴리스티렌 세로 18mm 위치의 높이 맞춤용 턱에 걸친다.

[250] 5) 자외선 (F15T8E, 일본 소재의 산쿄-덴키(SANKYO-DENKI)로부터 입수)와 거리를 2cm로 유지한 채 40분간 광에너지를 조사한다.

[251] 6) 표면 수산화기 정량을 위해 폴리스티렌 기판을 5% APTES 메탄올 용액에 60분 동안 담그어 둠으로써, 수산화기를 일차 아민기로 전환한다.

[252] 7) 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다.

[253] 8) 62℃대류 오븐을 이용해 1시간 동안 잔여 용매를 제거한다.

[254] 9) 표면에 유도된 아민기 확인: 표면처리된 건조 기판을 0.5M 농도의 pH9 탄산염 완충용액을 이용하여 만들어진 50ug/ml 농도의 FITC 용액에 120분간 담가 둔다.

[255] 10) 초순수와 초음파를 이용한 세척을 1분간 진행한다.

[256] 11) 초순수를 이용해 여러 차례 충분히 세척한다.

[257] 12) 순수 질소를 이용해 표면을 완전히 건조시킨다.

[258] 형광현미경으로 위치별 형광을 확인하고 프로그램(예를 들어 ImageJ)을 이용해 도 15의 (B) 및 (C)와 같이 단위 면적당 형광세기를 정량화하였다. 그 결과, 수분 전처리 여부에 따라 고분자 기판의 표면에 다른 패턴으로 수산화기가 형성됨을 알 수 있다.

[259]

[260] [실시예 8] 광에너지 노출 시간 조절을 이용한 고분자 표면 관능기 농도 조절 방법

[261] 도 16은 광에너지 노출 시간 조절을 이용한 고분자 표면 관능기 농도 조절방법에 대한 모식도(A), 및 이에 따른 결과를 2차원 컬러 등고선 및 선형 그래프로 보여주는 그래프(B)이다.

[262] 1) 폴리스티렌 기판(영국 소재의 굿펠로우(Goodfellow)로부터 입수)을 세로 1cm, 가로 1.35cm 크기로 재단한 뒤, [실시예 1]과 같이 75℃에서 90분간 수증기로 전처리한다.

[263] 2) 세척된 500㎛ 두께 석영 웨이퍼에 [실시예 2-3]과 같이 이산화 티타늄이 증착된 광촉매층을 제작한다.

[264] 3) 자외선 (F15T8E, 일본 소재의 산쿄-덴키(SANKYO-DENKI)로부터 입수) 램프와 폴리스티렌 기판의 거리를 2cm로 유지하며, 도 16의 (A)와 같이 폴리스티렌 기판을 덮을 수 있는 충분한 크기의 실리콘 가림막과 선형모터를 이용해 약 5.56um/s의 속도로 실리콘 가림막을 당기며 30분간 광에너지를 조사한다

[265] 4) 폴리스티렌 기판을 5% APTES 메탄올 용액에 60분 동안 담가 둔다.

[266] 5) 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다.

[267] 6) 62℃대류 오븐을 이용해 24시간 동안 잔여 수분을 제거한다.

[268] 7) 표면에 유도된 아민기 확인: 표면처리된 건조 기판을 0.5M 농도의 pH9 탄산염 완충용액을 이용하여 만들어진 50ug/ml 농도의 FITC 용액에 120분간 담가 둔다.

[269] 8) 초순수와 초음파를 이용한 세척을 1분간 진행한다.

[270] 9) 초순수를 이용해 여러 차례 충분히 세척한다.

[271] 10) 순수 질소를 이용해 표면을 완전히 건조한다.

[272] 형광현미경으로 위치별 형광을 확인하고 프로그램(예를 들어 ImageJ)을 이용해 도 16의 (B)와 같이 단위 면적당 형광세기를 정량화하였다. 이를 참고로, 광에너지 노출시간 조절을 통해 연속적인 수산화기 농도 구배가 형성됨을 알 수 있다.

[273]

[274] [실시예 9] 광에너지 노출 시간 조절을 이용해 축을 달리해 고분자 표면 관능기 농도 이중 구배 형성 방법

[275] 도 17은 광에너지 노출 시간 조절을 이용해 고분자 표면에 축을 달리하여 관능기 농도 구배를 형성하는 방법에 대한 모식도(A), 및 이에 따른 결과를 2차원 컬러 등고선 및 선형 그래프로 보여주는 그래프(B)이다.

[276] 1) 폴리스티렌 기판(영국 소재의 굿펠로우(Goodfellow)로부터 입수)을 세로 1cm, 가로 1.35cm 크기로 재단한 뒤, [실시예 1]과 같이 75℃에서 90분간 수증기로 전처리한다.

[277] 2) 세척된 500㎛ 두께 석영 웨이퍼에 [실시예 2-3]와 같이 이산화 티타늄이 증착된 광촉매층을 제작한다.

[278] 3) 자외선 (F15T8E, 일본 소재의 산쿄-덴키(SANKYO-DENKI)로부터 입수) 램프와 폴리스티렌 기판의 거리를 2cm로 유지하며, 도 17의 (A)와 같이 폴리스티

렌 기판을 덮을 수 있는 충분한 크기의 실리콘 가림막과 선형모터를 이용해 약 5.56um/s의 속도로 실리콘 가림막을 당기며 30분간 광에너지를 조사한다.

[279] 4) 폴리스티렌 기판을 5% APTES 메탄올 용액에 60분 동안 담가 둔다.

[280] 5) 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다.

[281] 6) 62℃대류 오븐을 이용해 24시간 동안 잔여 수분을 제거한다.

[282] 7) 3)번 과정과 180도 방향을 바꾸어 같은 조건으로 반복한다.

[283] 8) 폴리스티렌 기판을 5% 3-(Triethoxysilyl)propyl succinic Anhydride 용액에 60분간 담가 둔다.

[284] 9) 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다.

[285] 10) 62℃대류 오븐을 이용해 24시간 동안 잔여 수분을 제거한다.

[286] 11) 표면에 유도된 아민기 확인: 표면처리된 건조 기판을 0.5M 농도의 pH9 탄산염 완충용액을 이용하여 만들어진 50ug/ml 농도의 FITC 용액에 120분간 담가 둔다.

[287] 12) 초순수와 초음파를 이용한 세척을 1분간 진행한다.

[288] 13) 초순수를 이용해 여러 차례 충분히 세척한다.

[289] 14) 순수 질소를 이용해 표면을 완전히 건조한다.

[290] 15) 표면에 유도된 카복시기 확인: 표면처리된 건조 기판을 pH 4.5 MES 완충용액을 이용하여 만들어진 EDC-NHS 용액과 120분간 반응 시킨다.

[291] 16) pH 6.8의 PBS 용액을 이용해 만들어진 50ug/ml 농도의 FTSC 용액에 120분간 담가 둔다.

[292] 17) 초순수와 초음파를 이용한 세척을 1분간 진행한다.

[293] 18) 초순수를 이용해 여러 차례 충분히 세척한다.

[294] 19) 순수 질소를 이용해 표면을 완전히 건조한다.

[295] 형광현미경으로 위치별 형광을 확인하고 프로그램(예를 들어 ImageJ)을 이용해 도 17의 (B)와 같이 단위 면적당 형광세기를 정량화하였다. 이를 참고로, 광에너지 노출 시간 조절을 이용해 고분자 표면에 축을 달리하여 관능기 농도 구배를 형성할 수 있음을 알 수 있다.

[296]

[297] [실시예 10] 마이크로 렌즈 어레이를 이용한 자외선 패터닝 및 고분자 표면 관능기 패터닝 방법

[298] 도 18은 마이크로 렌즈 어레이를 이용해 자외선을 패터닝해 고분자 표면에 수산화기를 형성한 반응으로 폴리스티렌 표면을 수산화하는 모식도(A), 및 이에 따른 반응 결과를 보여주는 그래프(B)이다.

[299] 1) 폴리스티렌 기판(영국 소재의 굿펠로우 (Goodfellow)로부터 입수)을 세로 2cm, 가로 2cm 크기로 재단한 뒤, [실시예 1]과 같이 25℃, 50%RH에서 60분간 수증기로 전처리한다.

[300] 2) [실시예 2-1]과 같이 2cm×2cm×0.15T borosilicate glass에 spin coating된 이산화 티타늄 광촉매층을 제작한다.

[301] 3) 도 18의 (A)와 같이 마이크로 렌즈 어레이 (중심 간격 500um, 반구 형태, 미국 소재의 Edmund optics 로부터 입수)를 통과하여 그 모양대로 패터닝된 빛이 고분자 표면에 조사되도록 마이크로 렌즈 어레이와 광촉매 간격을 2cm 떨어뜨려 위치시킨다.

[302] 4) A 영역 자외선(PLS-0365-030-48-S, 캐나다 소재의 Mightex Systems로부터 입수) LED와 폴리스티렌 기판의 거리를 210cm로 유지하고 5분간 광에너지를 조사한다.

[303] 5) 폴리스티렌 기판을 0.095% APTES 메탄올 용액에 30분 동안 담가 둔다.

[304] 6) 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다.

[305] 7) 50℃대류 오븐을 이용해 1시간 동안 잔여 용매를 제거한다.

[306] 8) 표면에 유도된 아민기 확인: 표면처리된 건조 기판을 0.5M 농도의 pH9 탄산염 완충용액을 이용하여 만들어진 50ug/ml 농도의 FITC 용액에 120분간 담그어 둔다.

[307] 9) 초순수와 초음파를 이용한 세척을 1분간 진행한다.

[308] 10) 초순수를 이용해 여러 차례 충분히 세척한다.

[309] 11) 순수 질소를 이용해 표면을 완전히 건조시킨다.

[310] 형광현미경으로 도 18의 (B)와 같이 형광을 이미지화한 결과, 자외선을 패터닝함으로써 그 패터닝에 대응되는 패턴으로 고분자 기판의 표면에 수산화기를 형성할 수 있음을 알 수 있다.

[311]

[312] [실시예 11] 이산화 티타늄 나노 입자로 만들어진 광촉매층을 이용한 폴리스티렌 표면 선택적 수산화

[313] 1) 폴리스티렌 기판(영국 소재의 굿펠로우 (Goodfellow)로부터 입수)을 세로 2cm, 가로 2cm 크기로 재단한 뒤, [실시예 1]과 같이 25℃50%RH에서 60분간 수증기로 전처리한다.

[314] 2) 10 ~ 30nm 직경의 이산화티타늄 나노 입자 (미국 소재의 SkySpring Nanomaterials로부터 입수)를 순수 메탄올을 이용해 0.025%(w/v)로 제작하여 석영 기판 (가로 10mm, 세로 10mm로 재단)에 200ul를 올린 후 건조시켜 광촉매층을 제작한다.

[315] 3) 자외선 (F15T8E, 일본 소재의 산쿄-덴키(SANKYO-DENKI)로부터 입수) 램프와 거리를 2cm로 유지한 채 40분간 광에너지를 조사한다.

[316] 4) 위 폴리스티렌 기판을 5% APTES 메탄올 용액에 60분 동안 담그어 둔다.

[317] 5) 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다.

[318] 6) 62℃대류 오븐을 이용해 1시간 동안 잔여 수분을 제거한다.

[319] 7) 표면에 유도된 아민기 확인: 표면처리된 건조 기판을 0.5M 농도의 pH9 탄산염 완충용액을 이용하여 만들어진 50ug/ml 농도의 FITC 용액에 120분간 담가 둔다.

[320] 8) 초순수와 초음파를 이용한 세척을 1분간 진행한다.

[321] 9) 초순수를 이용해 여러 차례 충분히 세척한다.

[322] 10) 순수 질소를 이용해 표면을 완전히 건조시킨다.

[323] 광촉매층을 전자현미경을 통해 관찰하고, 형광현미경으로 위치별 형광을 확인한 결과를 도 19에 나타냈다. 도 19는 Anatase 상의 이산화 티타늄 나노입자로 제조된 광촉매층의 전자현미경 이미지(A), 및 이를 이용한 고분자 표면 수산화기 형성 반응을 통해 폴리스티렌 표면에 유도된 관능기를 보여주는 형광 이미지(B)이다. 그 결과를 참고로, 이산화 티타늄 나노입자를 이용해 광촉매층을 제조하여, 고분자 표면에 관능기를 형성할 수 있음을 확인하였다.

[324]

[325] [실시예 12] 레이저 스캐닝을 이용한 자외선 패터닝 및 고분자 표면 관능기 패터닝 방법

[326] 도 20은 자외선 레이저를 이용해 고분자 표면 수산화기 형성 반응으로 폴리스티렌 표면을 수산화하는 모식도(A), 자외선 레이저 레터링 이미지(B), 및 폴리스티렌 표면에 수산화 처리된 결과를 보여주는 그래프(C)이다.

[327] 1) 폴리스티렌 기판(영국 소재의 굿펠로우 (Goodfellow)로부터 입수)을 세로 2cm, 가로 2cm 크기로 재단한 뒤, [실시예 1]과 같이 25℃50%RH에서 60분간 수증기로 전처리한다.

[328] 2) [실시예 2-1]과 같이 2cm×2cm×0.15T borosilicate glass에 spin coating된 이산화 티타늄 광촉매층을 제작하고, 폴리스티렌 기판과 광촉매층을 밀착시킨다.

[329] 3) 도20의 (B)의 레터링 이미지 ('KOREA')와 같이 405nm 파장 자외선 레이저 (NEJE MASTER 2, 중국 소재의 NEJE로부터 입수)를 이용해 폴리스티렌 기판에 스캔하며 빛을 조사한다.

[330] 4) 폴리스티렌 기판을 0.095% APTES 메탄올 용액에 30분 동안 담가 둔다.

[331] 5) 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다.

[332] 6) 50℃대류 오븐을 이용해 1시간 동안 잔여 용매를 제거한다.

[333] 7) 표면에 유도된 아민기 확인: 표면처리된 건조 기판을 0.5M 농도의 pH9 탄산염 완충용액을 이용하여 만들어진 50ug/ml 농도의 FITC 용액에 120분간 담그어 둔다.

[334] 8) 초순수와 초음파를 이용한 세척을 1분간 진행한다.

[335] 9) 초순수를 이용해 여러 차례 충분히 세척한다.

[336] 10) 순수 질소를 이용해 표면을 완전히 건조시킨다.

[337] 형광현미경으로 도 19의 (C)와 같이 형광을 이미지화한 결과, 광을 스폿 형태로 집속시켜 보다 정교하게 고분자 표면에 수산화 라디칼을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

[338]

[339] [실시예 13] 3D 다공성 폴리스티렌 구조물 표면에 대한 관능기 수식하는 방법에의 적용

[340] 도 21은 borosilicate glass 표면에 코팅된 이산화 티타늄 광촉매층을 3D 프린팅된 다공성 폴리 젖산 구조물에 적용하여 표면을 수산화하는 모식도(A), 및 이에 따른 실제 이미지(B)이다. 도 22는 도 20에 따라 표면 수산화된 3D 프린팅 3차원 다공성 폴리 젖산 구조물을 공초점 현미경으로 확인한 결과로서, 구조물의 층방향에 따른 Z 스캔 방향 및 결과 이미지(A, C), 구조물의 층방향과 직교하는 Z 스캔 방향 및 결과 이미지(B, D), A ~ D 결과를 바탕으로 폴리 젖산 구조물 각 층별 형광 세기를 정량화한 결과 그래프(E)이다.

[341] 1) 3D 프린팅(EDISON, 대한민국 소재의 ROKIT으로부터 입수)된 폴리 젖산(Polylactic acid) 다공성 구조물을 [실시예 1]과 같이 25℃50%RH에서 60분간 수증기로 전처리한다. (3D 프린터 nozzle 반지름: 200um, 구멍 크기: 430um×430um)

[342] 2) [실시예 2-1]과 같이 2cm×2cm×0.15T borosilicate glass에 spin coating된 이산화 티타늄 광촉매층을 제작한다.

[343] 3) A 영역 자외선(PLS-0365-030-48-S, 캐나다 소재의 Mightex Systems로부터 입수) LED와 폴리스티렌 기판의 거리를 8cm로 유지하고 5분간 광에너지를 조사한다.

[344] 4) 폴리스티렌 기판을 0.095% APTES 메탄올 용액에 30분 동안 담가 둔다.

[345] 5) 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다.

[346] 6) 50℃대류 오븐을 이용해 1시간 동안 잔여 용매를 제거한다.

[347] 7) 표면에 유도된 아민기 확인: 표면 처리된 건조 기판을 0.5M 농도의 pH9 탄산염 완충용액을 이용하여 만들어진 50ug/ml 농도의 FITC 용액에 120분간 담그어 둔다.

[348] 8) 초순수와 초음파를 이용한 세척을 1분간 진행한다.

[349] 9) 초순수를 이용해 여러 차례 충분히 세척한다.

[350] 10) 순수 질소를 이용해 표면을 완전히 건조시킨다.

[351] 공초점 현미경으로 깊이별 형광을 확인하고 프로그램(예를 들어 ImageJ)을 이용해 도 22의 (E)와 같이 층별 형광세기를 정량화하였다. 그 결과, 본 발명에 따른 고분자 표면 수산화기 형성 반응을 이용해 3차원 고분자 다공성 구조물의 표면에 대해서도 수산화기를 형성할 수 있음을 확인하였다.

[352]

[353] [실시예 14] 수산화 라디칼 제트를 이용해 원거리에 존재하는 폴리스티렌 표면을 수산화 하는 방법에의 적용

[354] 도 23은 borosilicate glass 마이크로 로드 어레이 표면에 코팅된 이산화 티타늄 광촉매층과 수증기를 이용해 원거리에 존재하는 폴리스티렌 표면을 수산화하는 모식도(A), 및 이를 이용한 폴리스티렌 표면 조건별 형광 분석 결과 그래프(B)이다.

[355] 1) 폴리스티렌 기판(영국 소재의 굿펠로우 (Goodfellow)로부터 입수)을 세로 2cm, 가로 2cm 크기로 재단한 뒤, [실시예 1]과 같이 25℃50%RH에서 60분간 수증기로 전처리한다.

[356] 2) [실시예 2-3]과 같이 5cmL×0.5mmD borosilicate capillary (독일 소재의 Witeg 에서 입수)에 0.02mm/sec 속도로 dip coating된 이산화 티타늄 광촉매층을 제작하고, 유리 주사기 (20ml 용량, 대한민국 소재의 한국소재과학에서 입수) 중앙에 광촉매층을 위치시켜 하우징을 만든다.

[357] 3) 도 23의 (A)와 같이 하우징 및 폴리스티렌 기판을 위치시킨다.

[358] 4) 50%RH 습도, 25sccm의 속도로 수증기 흐름을 흘려보내면서, A 영역 자외선 (PLS-0365-030-48-S, 캐나다 소재의 Mightex Systems) LED와 하우징과의 거리를 8cm로 유지하고 5분간 광에너지를 조사한다.

[359] 5) 폴리스티렌 기판을 0.095% APTES 메탄올 용액에 30분 동안 담가 둔다.

[360] 6) 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다.

[361] 7) 50℃대류 오븐을 이용해 1시간 동안 잔여 용매를 제거한다.

[362] 8) 표면에 유도된 아민기 확인: 표면처리된 건조 기판을 0.5M 농도의 pH9 탄산염 완충용액을 이용하여 만들어진 50ug/ml 농도의 FITC 용액에 120분간 담그어 둔다.

[363] 9) 초순수와 초음파를 이용한 세척을 1분간 진행한다.

[364] 10) 초순수를 이용해 여러 차례 충분히 세척한다.

[365] 11) 순수 질소를 이용해 표면을 완전히 건조시킨다.

[366] 형광현미경으로 위치별 형광을 확인하고 프로그램(예를 들어 ImageJ)을 이용해 도 23의 (B)와 같이 단위 면적당 형광세기를 정량화한 결과, 수산화 라디칼 제트를 이용해 원거리에 존재하는 고분자 표면을 수산화할 수 있음을 알 수 있다.

[367]

[368] [실시예 15] PDMS와 서로 다른 기판의 화학적 접착에의 적용

[369] 도 24는 수산화된 두 기판을 서로 접착시키는 모식도(A), 접착 세기 측정 모식도(B), 및 접착된 결과를 보여주는 실제 이미지(C)이다.

[370] 1) PDMS 기판은 Sylgard 184 (Dow corning) Base : curing agent 비율을 10:1 무게비로 섞어 사용해 만들었고, 75℃에서 12시간 동안 반응시켜 만들었으며 5cm×2.5cm×0.5mmT로 잘라 사용하였다.

[371] 2) Glass 기판은 borosilicate 소재의 5x7.5cmx0.3mmT 크기로, COC 기판은 glass 기판 위에 COC 용액 (1mg/ml in toluene)을 1000rpm으로 spin coating하여 만들었다.

[372] 3) [실시예 2-1]과 같이 2cm×2cm×0.15T borosilicate glass에 spin coating된 이산화 티타늄 광촉매층을 제작한다.

[373] 4) A 영역 자외선(PLS-0365-030-48-S, 캐나다 소재의 Mightex Systems) LED와 PDMS, Glass, COC 기판의 거리를 8cm로 유지하고 30분간 광에너지를 조사한다. COC 기판의 경우 0.095% APTES 메탄올 용액에 30분 동안 담가 둔다. 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다. 50℃대류 오븐을 이용해 1시간 동안 잔여 용매를 제거한다.

[374] 5) PDMS와 대상 기판(PDMS, Glass, COC)을 접착하기 위해 도 24의 (A)와 같이 PDMS와 대상 기판을 맞대고 10cm×10cm×5mmT의 유리판을 누름판으로 해 위아래서 눌러주고, 집게로 적절하게 상온에서 눌러준다.

[375] 6) 접착 세기를 측정하기 위해 PDMS와 대상기판의 접착 면적을 3cm^{2}로 하여 접착시킨다.

[376] 도 24의 (B)와 같이 500g 무게추를 이용해 접착 세기를 확인한 결과(도 24의 (C) 참조), 본 발명에 따른 고분자 표면 수산화기 형성 반응을 PDMS와 서로 다른 기판의 화학적 접착에 응용할 수 있음을 확인하였다.

[377]

[378] [실시예 16] 폴리스티렌 표면에 유도된 수산화기의 카복시기로의 전환

[379] 1) 폴리스티렌 기판(영국 소재의 굿펠로우 (Goodfellow)로부터 입수)을 세로 2cm, 가로 2cm 크기로 재단한 뒤, [실시예 1]과 같이 25℃50%RH에서 60분간 수증기로 전처리한다.

[380] 2) [실시예 2-1]과 같이 2cm×2cm×0.15T borosilicate glass에 spin coating된 이산화 티타늄 광촉매층을 제작한다.

[381] 3) A 영역 자외선(PLS-0365-030-48-S, 캐나다 소재의 Mightex Systems) LED와 PDMS, Glass, COC 기판의 거리를 8cm로 유지하고 12분간 광에너지를 조사한다.

[382] 4) 카복시기 전환용 용액 제작: 40ml의 acetonitrile, 30ml의 0.67M sodium phosphate buffer, 17.0266mg AZADOL, 1.828g NaClO2, 8ml water, 212uL 5.25% NaOCl.

[383] - Control: 카복시기 전환하지 않고 카복시기 실란을 고정화한 것: 수산화기 수식된 시편을 3% Carboxyethylsilanetriol (in MeOH) 용액에 담그어 만듦.

[384] 5) 표면에 수산화기 수식된 시편을 카복시기 전환용 용액에 담그어 35℃에서 담그어 반응시킨다.

[385] 6) 반응 후 시편을 꺼내어 증류수로 3회 세척 후 질소 건조한다.

[386] 7) 접촉각 측정: 접촉각 측정기 (독일 소재의 KRUSS, K100)를 이용해 20uL의 증류수 방울로 확인 (25℃25~50%RH).

[387] 8) 표면에 유도된 카복시기 확인: 표면처리된 건조 기판을 EDC-NHS 용액 (0,4mg EDC, 1.15mg NHS, 1ml MES buffer로 구성)에 2시간 동안 담그어 둔다.

[388] 8-1) Fluorescein thiosemicarbazide (FTSC) 용액 (2.7mg FTSC, 50ml PBS buffer)에 120분간 담그어 둔다.

[389] 8-2) 초순수와 초음파를 이용한 세척을 1분간 진행한다.

[390] 8-3) 초순수를 이용해 여러 차례 충분히 세척한다.

[391] 8-4) 순수 질소를 이용해 표면을 완전히 건조시킨다.

[392] 형광현미경으로 위치별 형광을 확인하고 프로그램(예를 들어 ImageJ)을 이용해 단위 면적당 형광세기를 정량화였다. 도 25는 고분자 표면 수산화기 형성 반응에 따라 폴리스티렌 기판 표면에 수식된 수산화기를 산화반응을 통해 카복시기로 변환한 결과로서, (A)는 접촉각, (B)는 형광 세기를 정량화 결과이다. 이를

참고로, 본 발명에 따라 고분자 표면에 유도된 수산화기를 다른 관능기로 전환할 수 있음을 알 수 있다.

[393]

[394] [실시예 17] 수화젤 고분자 브러쉬 3D 사중 구배 표면 제작 및 최소화된 혈액 단백질 흡착에의 적용

[395] 도 26은 혈액 단백질 흡착 최소화 표면 코팅 조건 탐색을 위해 제작된 표면으로서, (A)는 polyethylene glycol (PEG) brush를 이용한 3D 삼중 구배 (short PEG = 2k PEG), (B)는 zwitterion polymer (carboxybetanine methacrylate (CBMA), sulfobetaine methacrylate (SBMA))를 이용한 3D 사중 구배를 나타낸다. 도 27은 도 26의 방법으로 폴리스티렌 표면에 생성된 모식도로서, (A)는 polyethylene glycol (PEG) brush를 이용한 3D 삼중 구배 (short PEG = 2k PEG), (B)는 zwitterion polymer (carboxybetanine methacrylate (CBMA), sulfobetaine methacrylate (SBMA))를 이용한 3D 사중 구배를 나타낸다. 도 28은 도 26의 방법으로 폴리스티렌 기판 표면에 수식된 수화젤 고분자 브러쉬의 연속적 길이 변화 그래프로서, (A)는 poly (polyethyleneglycol methacrylate (PEGMA, n=12)), (B)는 poly CBMA, (C)는 poly SBMA의 그래프이다. 도 29는 도 28의 (A)와 같이 제작된 기판의 혈액 단백질 흡착 결과 및 2단계 구간 좁힘 과정을 통한 단백질 흡착 최적화 스크리닝 결과 (대조군 대비 흡착량 퍼센트, 대조군 = 아무 처리하지 않은 폴리스티렌 기판)이다. 도 30은 도 28의 (B)와 같이 만들어진 기판의 혈액 단백질 흡착 결과 및 2단계 구간 좁힘 과정을 통한 단백질 흡착 최적화 스크리닝 결과 (대조군 대비 흡착량 퍼센트, 대조군 = 아무 처리하지 않은 폴리스티렌 기판)이다. 도 31은 도 29 및 도 30의 방법으로 얻은 혈액 단백질 흡착 최적화 조건으로 코팅된 폴리스티렌 기판의 분석 방법별 혈액 단백질 흡착 결과로서, (A)는 BCA assay를 이용한 spectroscopy 방법, (B)는 1st, 2nd antibody를 이용한 indirenct immunofluorescence labelling 방법 (대조군 대비 흡착량 퍼센트, 대조군 = 아무 처리하지 않은 폴리스티렌 기판)에 따른 결과이다. 도 32는 도 29 및 도 30의 방법으로 얻은 혈액 단백질 흡착 최적화 조건으로 코팅된 폴리스티렌 기판의 혈액 단백질 흡착량 변화를 시간별, pH 별로 분석한 가속 노화 실험 결과로서, (A)는 pH 0.4, 65℃(B)는 pH 7.1, 65℃(C)는 pH 13.7, 65℃(대조군 대비 흡착량 퍼센트, 대조군 = 아무 처리하지 않은 폴리스티렌 기판) 조건에 따른 결과이다.

[396] 1) 폴리스티렌 기판(영국 소재의 굿펠로우(Goodfellow)로부터 입수)을 세로 1cm, 가로 1.35cm 크기로 재단한 뒤, [실시예 1]과 같이 75℃에서 90분간 수증기로 전처리한다.

[397] 2) 세척된 500㎛ 두께 석영 웨이퍼에 [실시예 2-3]과 같이 이산화 티타늄이 증착된 광촉매층을 제작한다.

[398] 3) 3) A 영역 자외선(PLS-0365-030-48-S, 캐나다 소재의 Mightex Systems) LED와 폴리스티렌 기판의 거리를 8cm로 유지하고 12분간 광에너지를 조사한다.

[399] 4) 폴리스티렌 기판을 5% APTES 메탄올 용액에 60분 동안 담가 둔다.

[400] 5) 여러 차례 순수 메탄올 용액을 이용하여 충분히 세척한다.

[401] 6) 62℃대류 오븐을 이용해 24시간 동안 잔여 수분을 제거한다.

[402] 7) atom transfer radical polymerization (ATRP) initiator 용액과 반응시킨다. (160mM a-Bromoisobutyryl bromide, 170mM triethylamine, ethanol 용매)

[403] 8) 도 16의 (A)와 같이 하여 +x 축 방향으로 ATRP initiator 표면 밀도 구배를 만든다.

[404] 9) 상기 4) ~ 6) 과정을 반복하여 -x 축 방향으로 APES 표면 밀도 구배를 만든다.

[405] 10) 상기 3)번 과정의 +90도 방향으로, ATRP 용액에 담그는 시간을 리니어 모터를 이용해 점진적으로 조절하여 표면 수식된 고분자 브러쉬 길이가 연속적으로 변하도록 제작한다.

[406] - polyethylene glycol (PEG) 3D 삼중 구배: [Cu(I)bromide]:[Cu(II)bromide]:[Bipyridyl]:[PEGMA (n=12)] = 1:5:10:110, 용매=물 (도 28의 (A) 참조)

[407] - zwitterion polymer 3D 사중 구배: [Cu(I)bromide]:[Cu(II)bromide]:[Bipyridyl]:[SBMA] = 1:5:10:100, 용매=물 (도 28의 (B) 참조)

[408] 11) 상기 10)번 과정의 +180도 방향으로 고분자 브러쉬를 수식한다.

[409] - polyethylene glycol (PEG) 3D 삼중 구배: 2k PEG 10mg/ml, 용매=에탄올 (도 28의 (C) 참조)

[410] - zwitterion polymer 3D 사중 구배: [Cu(I)bromide]:[Cu(II)bromide]:[Bipyridyl]:[SBMA] = 1:5:10:100, 용매=물

[411] 12) 혈액 단백질 흡착 최적화: 10)번 과정으로 얻은 기판을 9개 영역으로 구분한 뒤 13)번과 같이 흡착량을 분석하고, 최소 흡착량을 보이는 영역의 조건으로 1~10)번 과정을 반복한다. 위 과정을 2번 반복하여 얻은 조건 (이하 최적 조건)으로 코팅된 폴리스티렌 기판을 제작하고 단백질 흡착량을 평가한다. (도 29 내지 도 31 참조)

[412] 13) 분석법: fibrinogen (1mg/ml), human serum (10% in PBS) 용액에 6시간동안 담근 뒤 아래 방법으로 분석한다.

[413] spectroscopy: micro BCA assay kit (thermo) 이용해 흡착되고 남은 단백질의 양을 정량한 뒤 처음 단백질 양에서 뺀다.

[414] immunofluoresence: fibrinogen (blocking protein=goat serum albumin, 1st antibody: rabbit anti huyman fibrinogen, 2nd antibody: goat anti rabbit - alexa fluor 488) human serum (blocking protein = bovine serum albumin, 1st antibody: goat anti huyman whole serum, 2nd antibody: rabbit anti goat - alex fluor 488)

[415] 15) 가속 노화 실험을 통한 수화젤 브러쉬의 장기간 안정성 평가: 65℃95%RH 조건으로 유지되는 항온항습 테스트챔버를 이용해 14)번 과정으로 최적화된 샘플을 pH가 서로 다른 조건에 담근 후 일정 시간마다 꺼내어 단백질 흡착량을 15)번과 같이 분석한다. (도 32 참조)

[416] 위의 결과를 토대로, 본 발명에 따른 고분자 수산화 반응이 수화젤 고분자 브러쉬 3D 사중 구배 표면 제작 및 최소화된 혈액 단백질 흡착에 적용될 수 있음을 확인하였다.

[417]

[418] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

[419] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

[420]

산업상 이용가능성

[421] 본 발명은 수분, 광투과성 기재에 코팅된 광촉매, 광 에너지를 이용하여 표면 개질 대상 소재(고분자, 세라믹, 금속, 복합체)의 표면에 효율적으로 관능기를 부여하는 기술로서 산업상 이용가능성이 인정된다.

청구범위

[청구항 1] 표면 개질 대상 소재의 표면에 관능기를 생성하는 관능기 생성장치에 있어서,
광(light)이 투과되는 광투과성 기재; 및
상기 광투과성 기재의 표면에 코팅되고, 수분을 광분해하여 수산화 라디칼(hydroxl radical)을 생성하는 광촉매층;을 포함하고,
상기 수산화 라디칼의 생성 원료로서 이용되는 상기 수분은 전처리를 통해 상기 표면 개질 대상 소재의 내부에 함유되거나, 또는 상기 표면 개질 대상 소재의 표면 인접 부위에 공급되는 것이며,
상기 광촉매층에서 생성된 상기 수산화 라디칼이 상기 표면 개질 대상 소재의 표면에 수산화기(hydroxyl group)로 도입되는 관능기 생성장치.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 광투과성 기재는,
유리를 비롯한 광투과성 세라믹, 고분자, 및 금속으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 이루어진 관능기 생성장치.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 광촉매층은,
광촉매가 2차원 또는 3차원 구조로 소정의 패턴을 갖는 관능기 생성장치.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 광촉매층은,
이산화티타늄(TiO_2), 산화구리(CuO), 이산화구리(CuO_2), 산화철(II)(Fe_2O_3), 산화철(III)(Fe_3O_4), 산화아연(ZnO), 및 그래피틱 카본 나이트라이드(graphitic carbon nitride)으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 관능기 생성장치.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 표면 개질 대상 소재는,
고분자, 세라믹, 금속, 및 복합소재로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 이루어진 관능기 생성장치.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 광투과성 기재의 표면과, 상기 광촉매층 사이에 배치되는 금속층;을 더 포함하는 관능기 생성장치.

[청구항 7] 청구항 6에 있어서,
상기 금속층은,
백금(Platinum), 금(gold), 구리(copper), 몰리브덴(molybdenum), 및 텅스텐(tungsten)으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 관능기 생성장치.

[청구항 8] 청구항 1에 있어서,

상기 광촉매층과 상기 대상 소재 사이의 거리를 조절하는 스페이서;를 더 포함하는 관능기 생성장치.

[청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 광투과성 기재의 표면을 커버하여, 상기 광투과성 기재로 입사되는 상기 광을 차단하는 가림막; 및
상기 광투과성 기재의 표면 중 소정의 영역이 노출되도록, 상기 가림막을 이동시키는 구동부;를 더 포함하는 관능기 생성장치.

[청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 광촉매 프로브의 표면에, 소정의 패턴으로 상기 광을 패터닝하여 조사하거나, 또는 상기 광을 스폿(spot) 형태로 집속시키는 광조사부;를 더 포함하는 관능기 생성장치.

[청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 광촉매층을 내부에 수용하고, 외부에서 조사되는 상기 광이 내부로 투과되며, 수증기가 유입되는 유입구, 및 내부에서 생성된 상기 수산기가 배출되는 배출구를 구비하는 광투과성 하우징; 및
상기 수증기를 생성하고, 생성된 상기 수증기를 상기 유입구로 공급하는 수증기 공급부;를 더 포함하는 관능기 생성장치.

[청구항 12] 청구항 1에 있어서,
상기 광촉매층 및 상기 표면 개질 대상 소재가 위치한 주변 영역에 상기 수분을 공급하거나 제거하여, 습도를 조절함으로써 상기 표면 개질 대상 소재의 표면에 도입되는 상기 수산화기의 농도를 제어하는 습도 조절기;를 더 포함하는 관능기 생성장치.

[청구항 13] 청구항 1에 있어서,
상기 광촉매층 및 상기 표면 개질 대상 소재가 위치한 주변 영역의 산소 농도를 조절하여, 상기 표면 개질 대상 소재의 표면에 도입되는 상기 수산화기의 농도를 제어하는 산소농도 제어부;를 더 포함하는 관능기 생성장치.

[청구항 14] 표면 개질 대상 소재의 표면에 관능기를 생성하는 관능기 생성방법에 있어서,
(a) 광(light)이 투과되는 광투과성 기재의 표면에 코팅되고, 수분을 광분해하여 수산화 라디칼(hydroxl radical)을 생성하는 광촉매층을 상기 표면 개질 대상 소재에 대해 배치하는 단계; 및
(b) 상기 광촉매층에서 생성된 상기 수산화 라디칼이 상기 표면 개질 대상 소재의 표면에 수산화기로 도입되도록, 상기 광을 상기 광촉매층에 조사하는 단계;를 포함하고,
상기 수산화 라디칼의 생성 원료로서 이용되는 상기 수분은 전처리를 통해 상기 표면 개질 대상 소재의 내부에 함유되거나, 또는 상기 표면 개질 대상 소재의 표면 인접 부위에 공급되는 것인 관능기 생성방법.

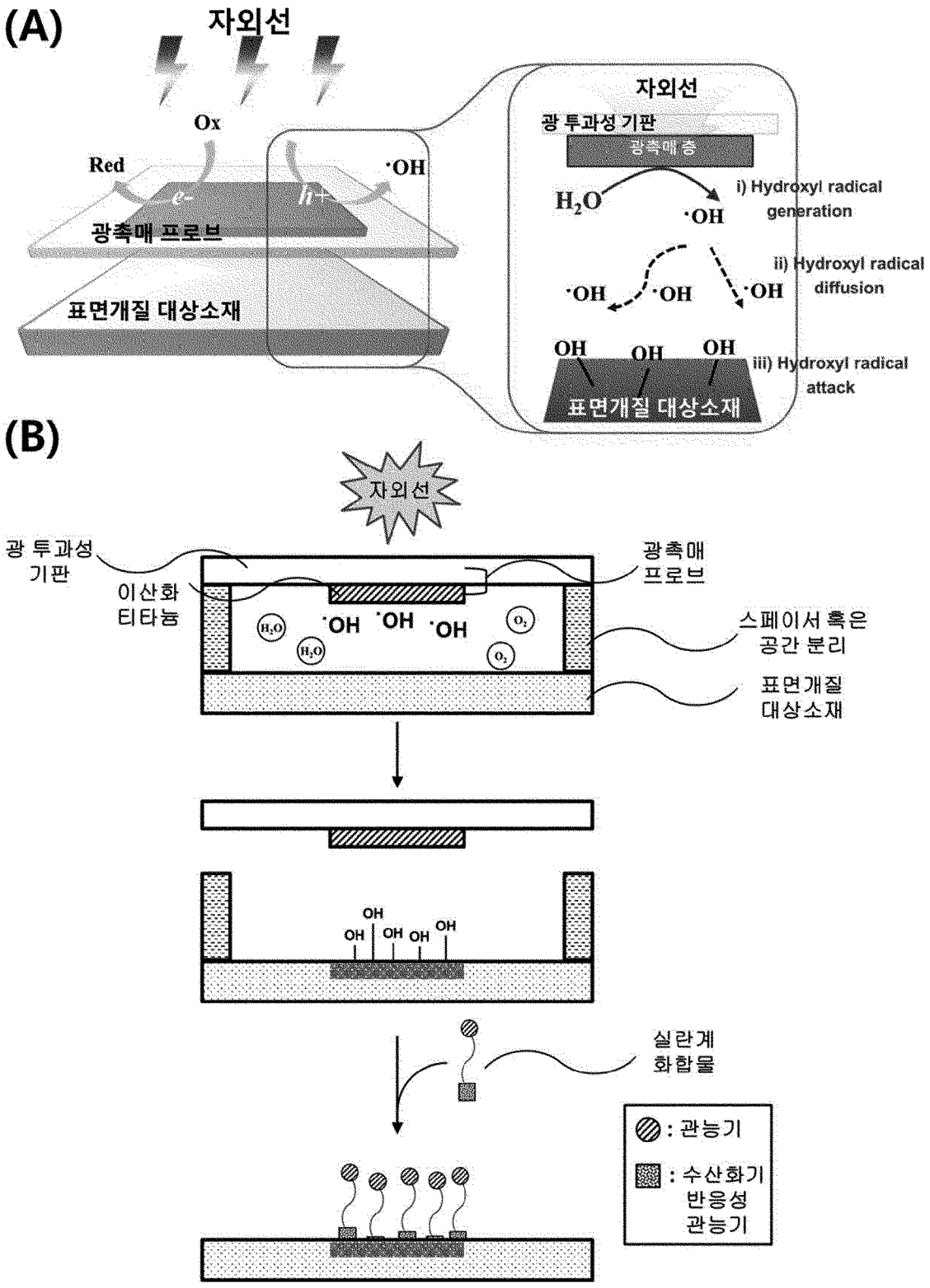
[청구항 15] 청구항 14에 있어서,
상기 수산화기가 도입된 상기 표면 개질 대상 소재의 표면을 실란계 화합물과 반응시켜, 상기 수산화기와 다른 관능기를 상기 표면 개질 대상 소재의 표면에 도입시키는 단계;를 더 포함하는 관능기 생성방법.

[청구항 16] 청구항 15에 있어서,
상기 실란계 화합물은,
n-octadecyltrichlorosilane, 11-bromo undecyltrichlorosilane, 1H,1H,2H,2H-perfluoro-decyltrichlorosilane, N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-ethylenediamine, (3-aminopropyl)trimethoxysilane (3-aminopropyl)triethoxysilane, (3-mercaptpropyl)trimethoxysilane, PEG silane, N-(6-aminohexyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, phenyltrichlorosilane, benzyltrichlorosilane, n-Octadecyltrimethoxysilane, heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydro-decyl-1-trimethoxy-silane, 3,3,3-trifluoropropyltrimethoxysilane, (4-chloromethyl)phenyltrimethoxysilane, 18-nonadecenyltrichlorosilane, 및 2,2,2-Trifluoroethyl undec-10-enoate로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 관능기 생성방법.

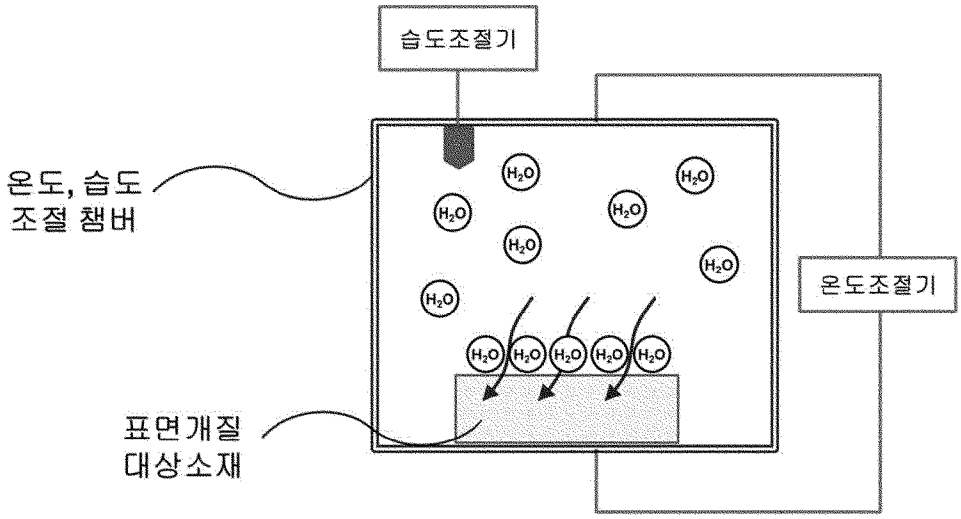
[청구항 17] 청구항 14에 있어서,
상기 표면 개질 대상 소재의 표면에 도입된 상기 수산화기는 직접적인 화학 반응을 통해 다른 화학 관능기로 전환되는 관능기 생성방법.

[청구항 18] 청구항 17에 있어서,
상기 표면 개질 대상 소재의 표면에 도입된 상기 수산화기는,
$-O^-Na^+$, alkyl ether, halogenated alcohol, aldehyde, ketone, carboxylic acid, acid anhydride, carboxylate ester, sulfonyl chloride, 및 sulfonate ester로 구성된 군으로 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 전환되거나, halogen 원소로 치환된 후 -CN 관능기로 치환되거나, 또는 mesylate, tosylate, brosylate, trifylate, phophites ester, 및 cholorosulfite로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 전환된 후 다른 화학물질과의 결합이 유도되어, 상기 표면 개질 대상 소재의 표면에 다른 기능성이 부여되는 관능기 생성방법.

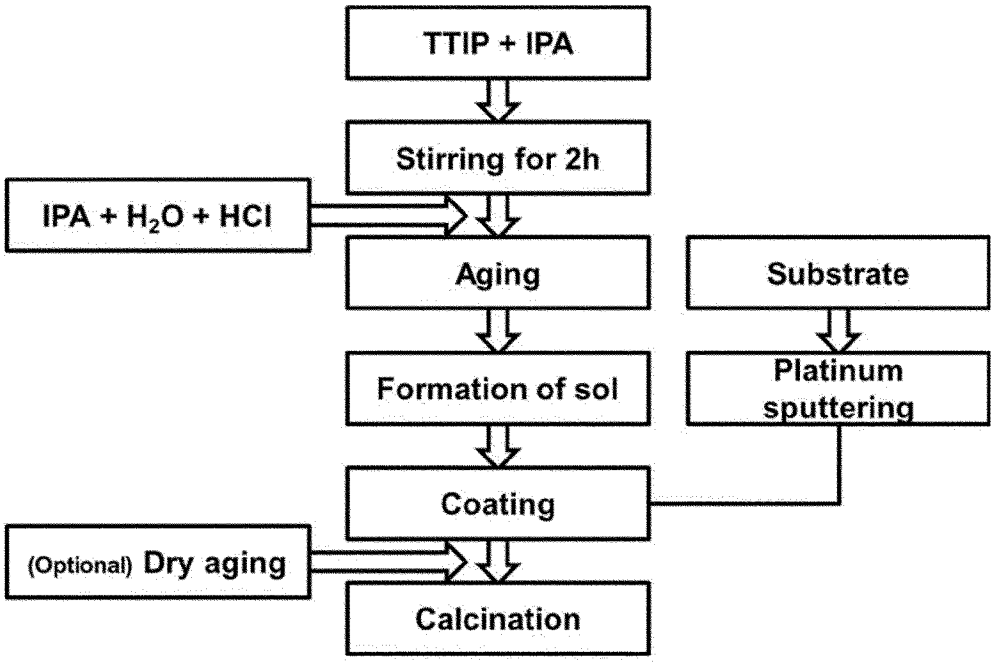
[도1]


(A)
자외선
Ox
Red
·OH
e-
h+
광촉매 프로브
표면개질 대상소재
자외선
광 투과성 기판
광촉매층
H2O
·OH
i) Hydroxyl radical generation
ii) Hydroxyl radical diffusion
iii) Hydroxyl radical attack
표면개질 대상소재
(B)
자외선
광 투과성 기판
이산화 티타늄
광촉매 프로브
스페이서 혹은 공간 분리
표면개질 대상소재
실란계 화합물
: 관능기
: 수산화기 반응성 관능기

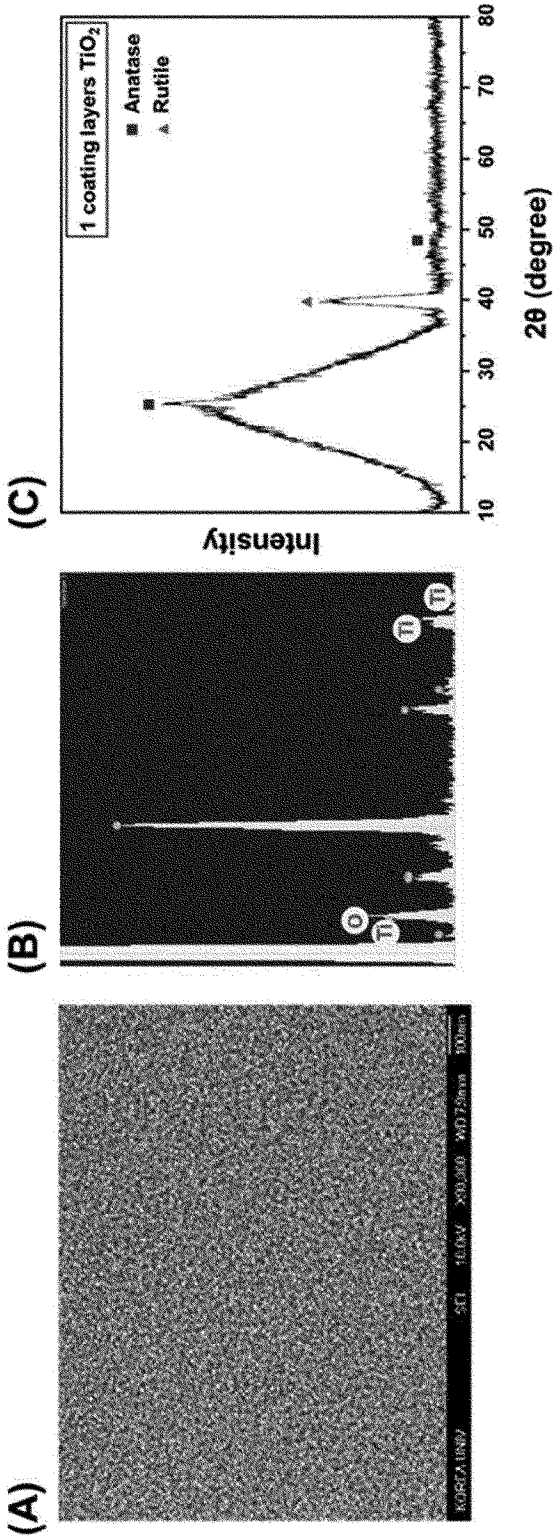
[도2]


습도조절기
온도, 습도
조절 챔버
온도조절기
표면개질
대상소재

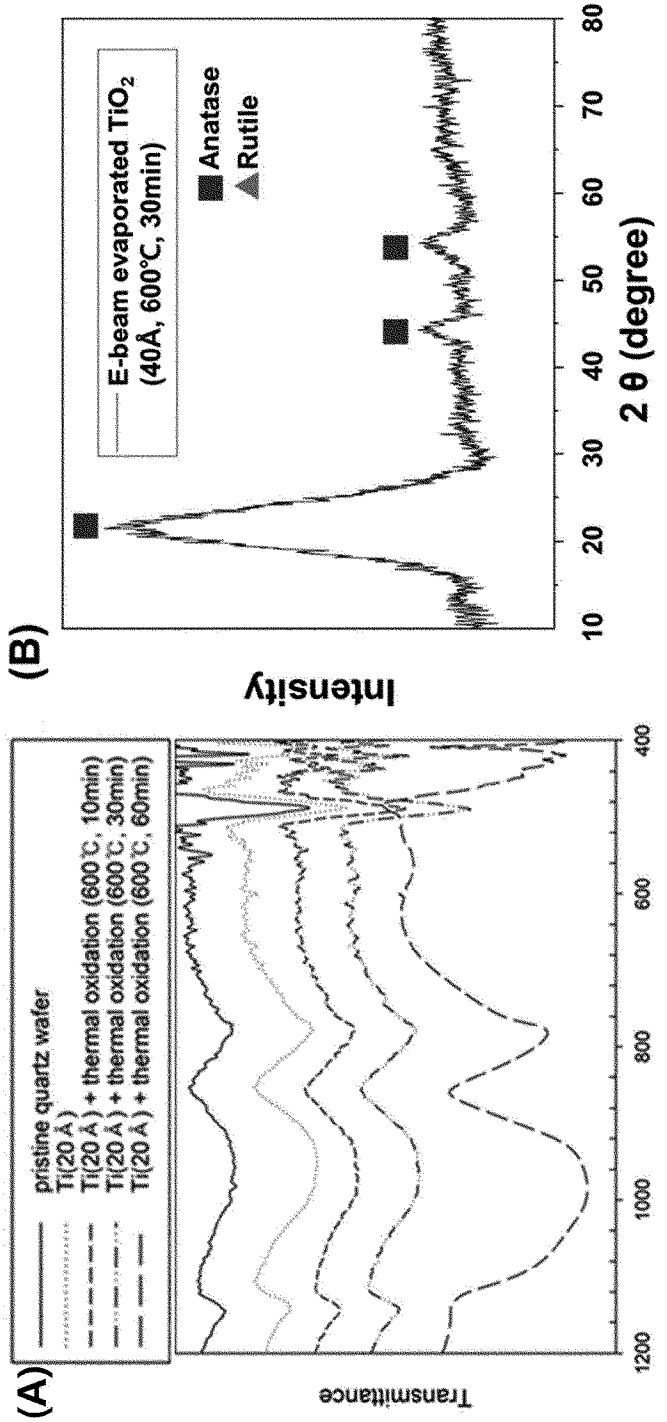
[도3]


TTIP + IPA
Stirring for 2h
IPA + H2O + HCl
Aging
Substrate
Formation of sol
Platinum sputtering
Coating
(Optional) Dry aging
Calcination

[도4]

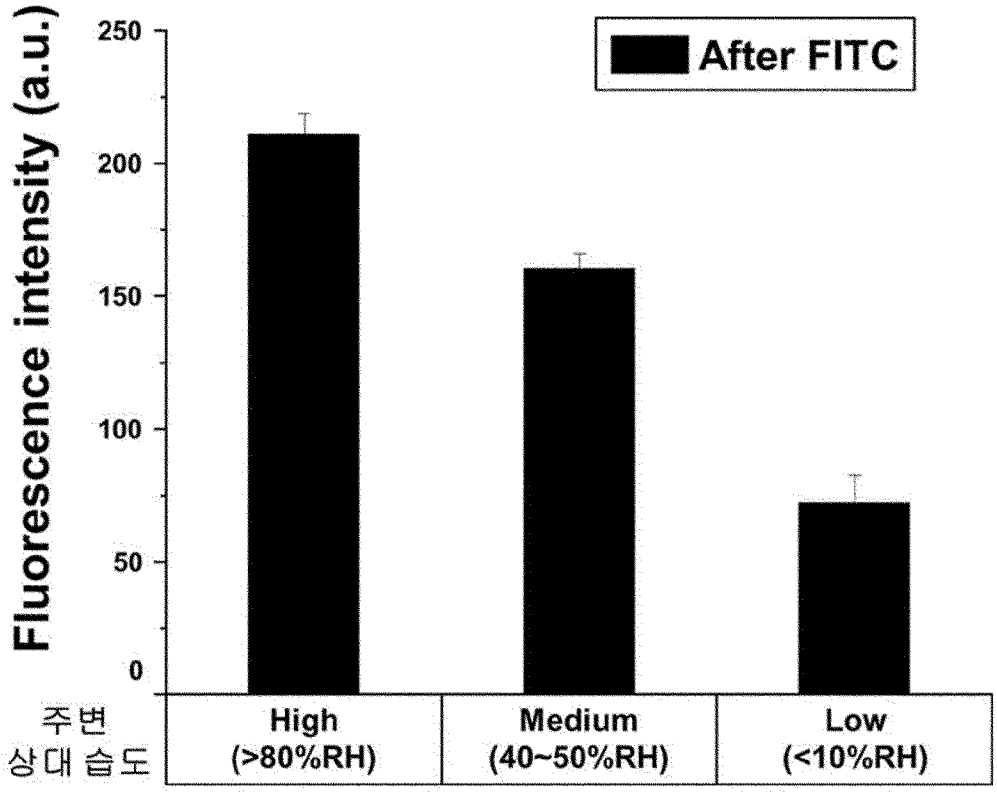

(A)
(B)
(C)
1 coating layers TiO_2
Anatase
Rutile
Intensity
2θ (degree)
10
20
30
40
50
60
70
80

[도5]

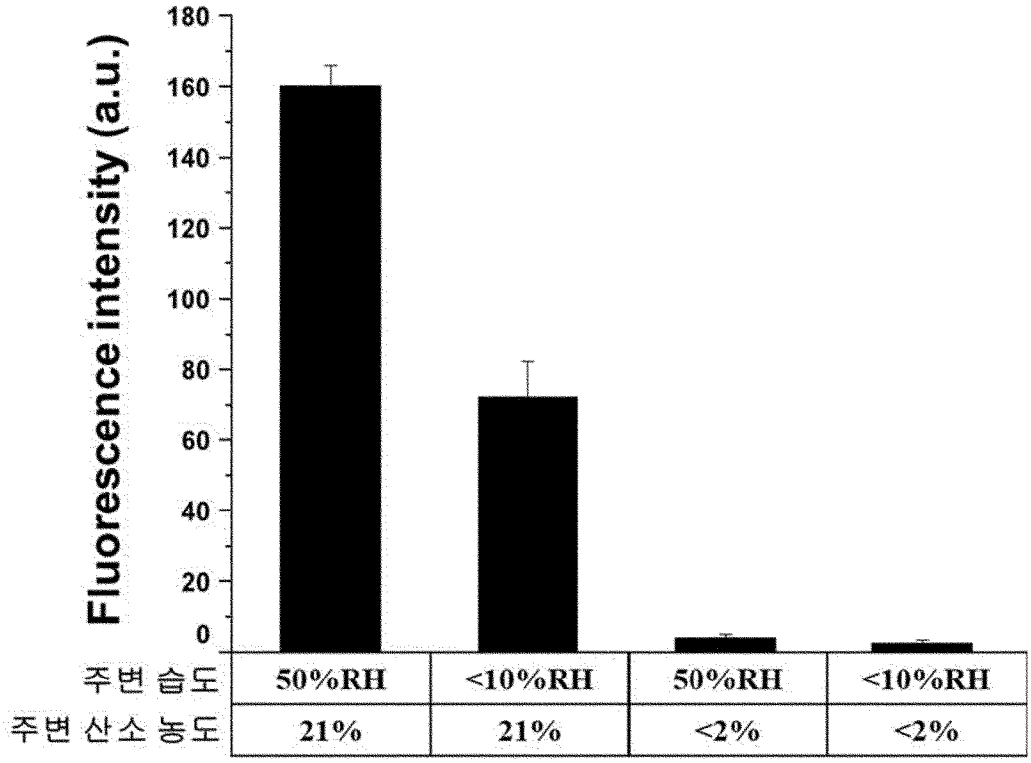


Wavenumber(cm-1)	Description
810, 1100	bending and stretching vibrational modes of SiO_2
664	Ti–Si–O
615	rutile crystalline structure
615	stretching vibrational mode of a rutile crystal Structure
*513	Ti–O anatase crystal structure stretching vibrational mode
485	stretching vibrational mode of a rutile crystal Structure
*480	Ti_2O_3, anatase crystalline structure
430	Si–O rocking vibrational mode

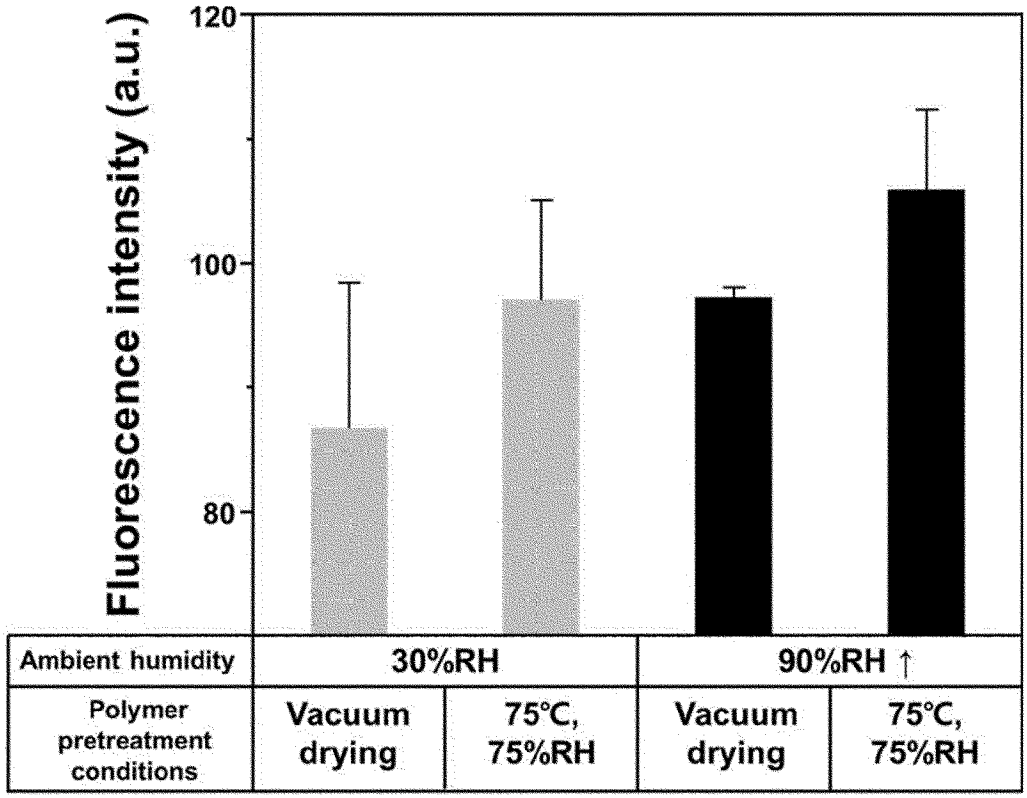
[도6]


Fluorescence intensity (a.u.)
250
200
150
100
50
0
After FITC
주변
상대 습도
High
(>80%RH)
Medium
(40~50%RH)
Low
(<10%RH)

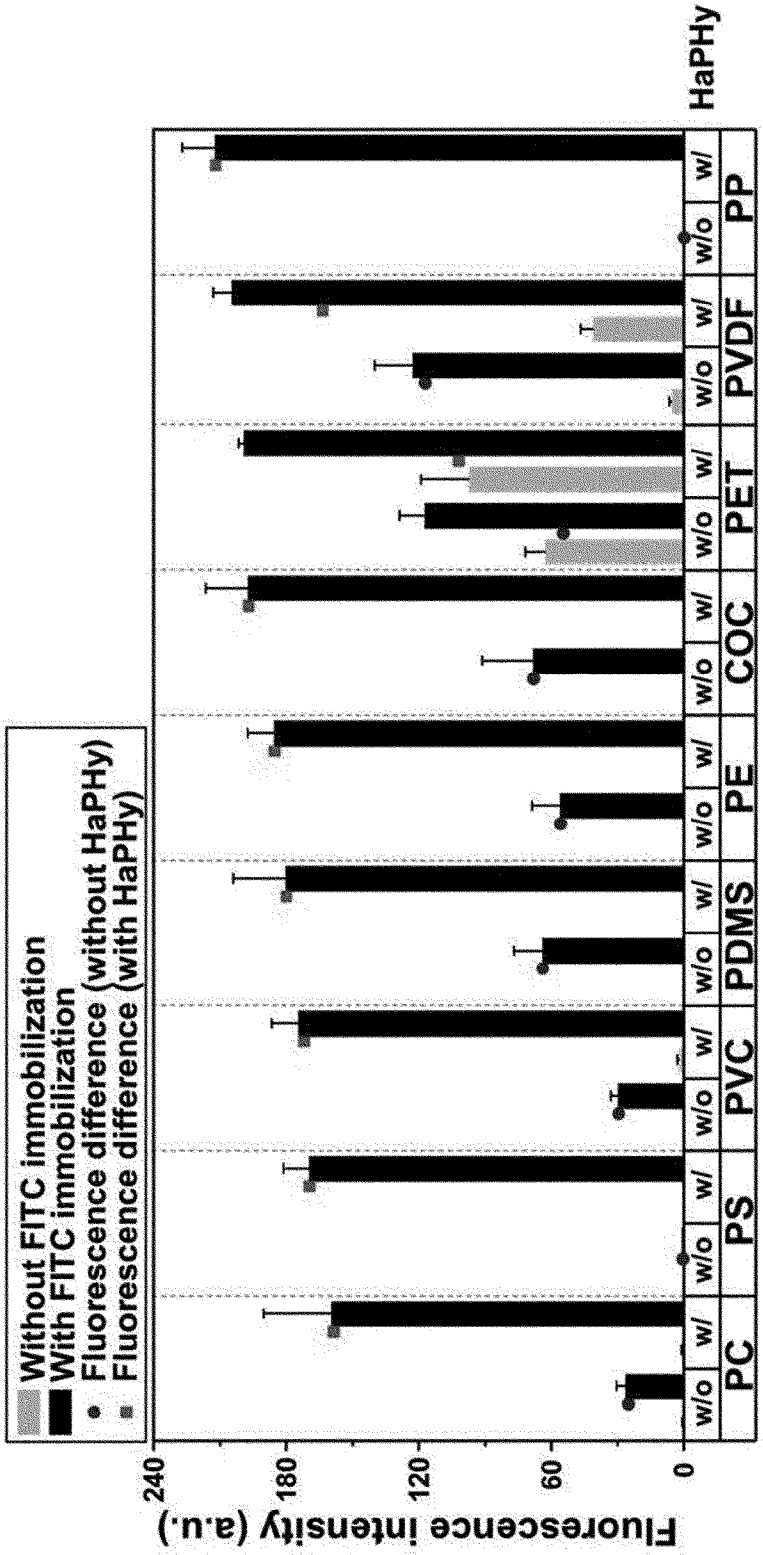
[도7]


Fluorescence intensity (a.u.)
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
주변 습도
50%RH
<10%RH
50%RH
<10%RH
주변 산소 농도
21%
21%
<2%
<2%

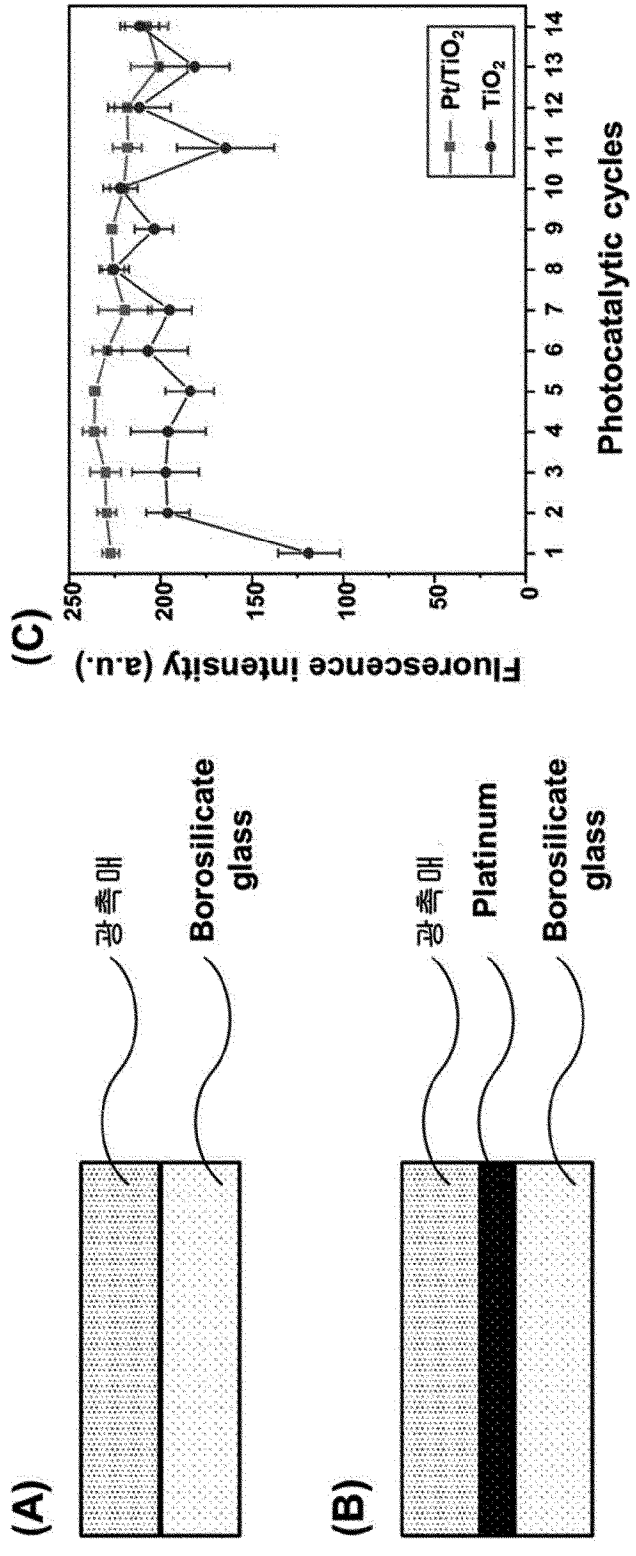
[도8]


Fluorescence intensity (a.u.)
120
100
80
Ambient humidity
30%RH
90%RH ↑
Polymer pretreatment conditions
Vacuum drying
75℃, 75%RH
Vacuum drying
75℃, 75%RH

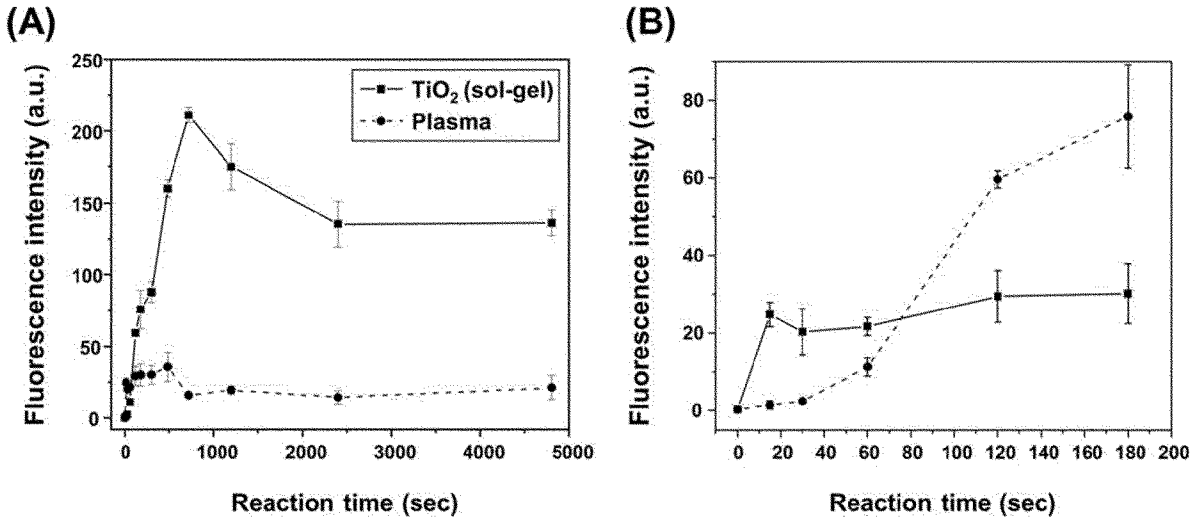
[도9]


HaPHy
Fluorescence intensity (a.u.)
240
180
120
60
0
Without FITC immobilization
With FITC immobilization
Fluorescence difference (without HaPHy)
Fluorescence difference (with HaPHy)
PC
PS
PVC
PDMS
PE
COC
PET
PVDF
PP
w/o
w/

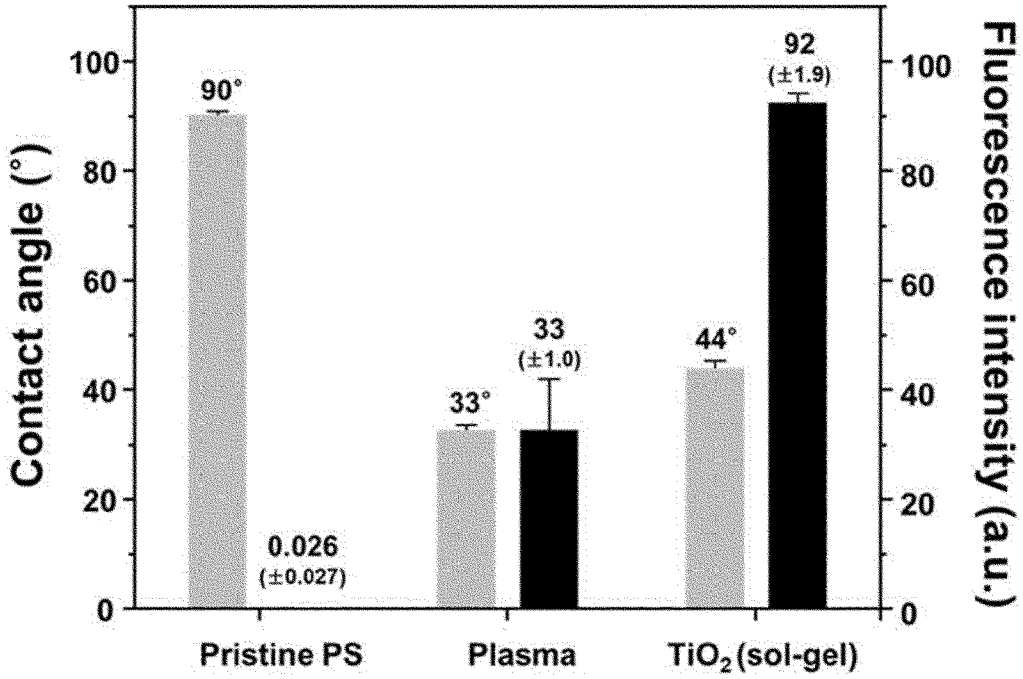
[도10]


(A)
광촉매
Borosilicate glass
(B)
광촉매
Platinum
Borosilicate glass
(C)
Fluorescence intensity (a.u.)
0
50
100
150
200
250
Photocatalytic cycles
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
Pt/TiO2
TiO2

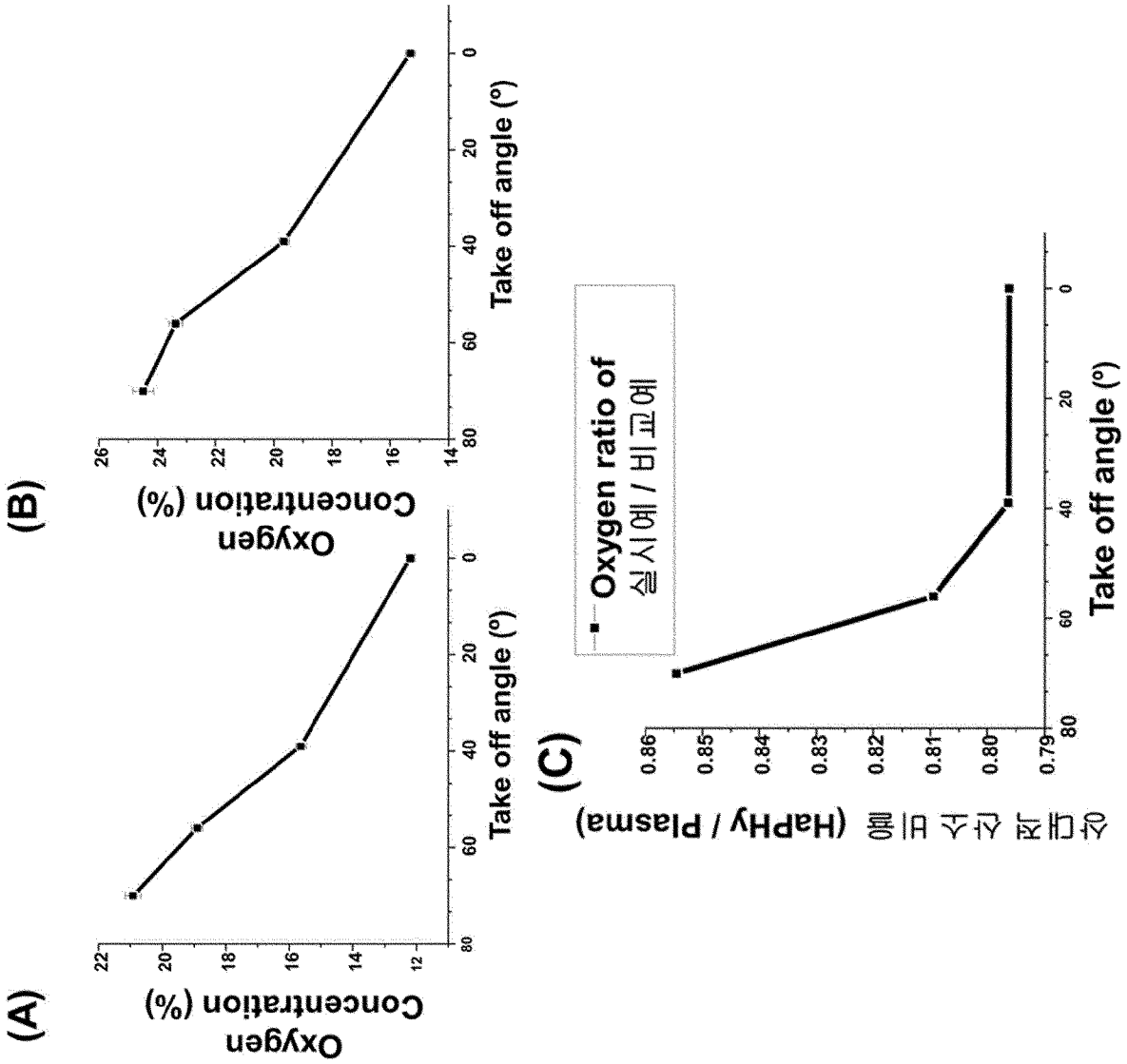
[도11]


(A)
Fluorescence intensity (a.u.)
250
200
150
100
50
0
TiO_2 (sol-gel)
Plasma
0
1000
2000
3000
4000
5000
Reaction time (sec)
(B)
Fluorescence intensity (a.u.)
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
Reaction time (sec)

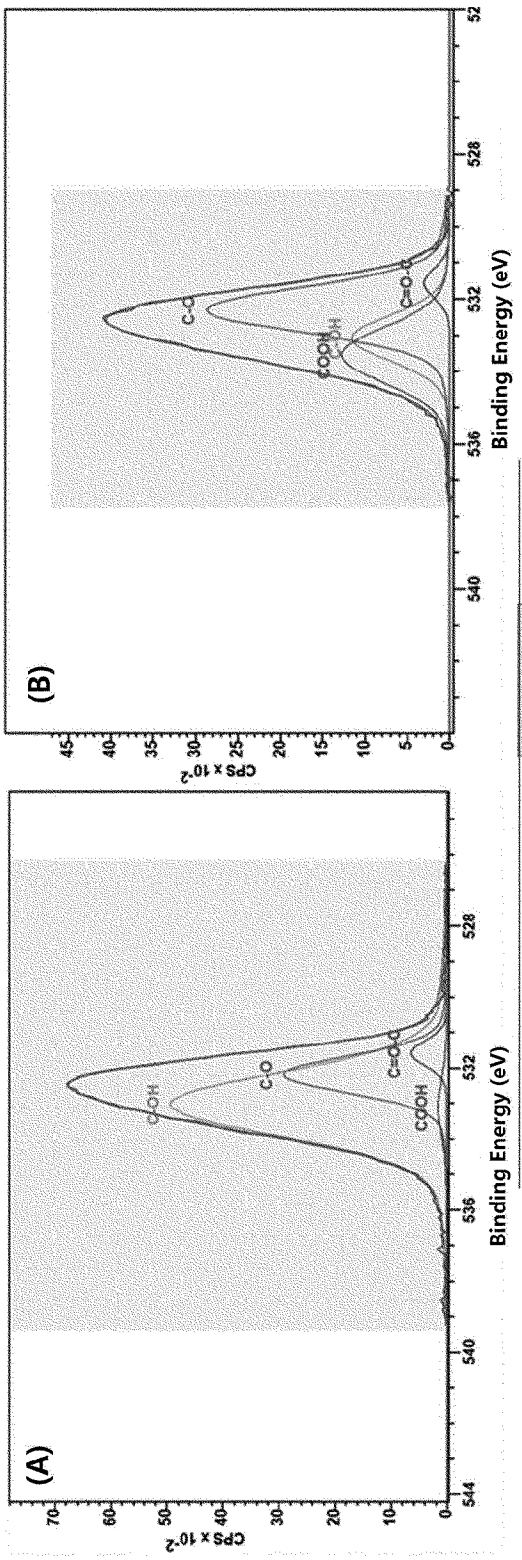
[도12]


Contact angle (°)
Fluorescence intensity (a.u.)
100
80
60
40
20
0
90°
0.026
(±0.027)
33°
33
(±1.0)
44°
92
(±1.9)
Pristine PS
Plasma
TiO_2 (sol-gel)

[도13]


(A)
Oxygen Concentration (%)
Take off angle (°)
(B)
Oxygen Concentration (%)
Take off angle (°)
(C)
Oxygen ratio of 실시예 / 비교예
(HaPHy / Plasma)
Take off angle (°)

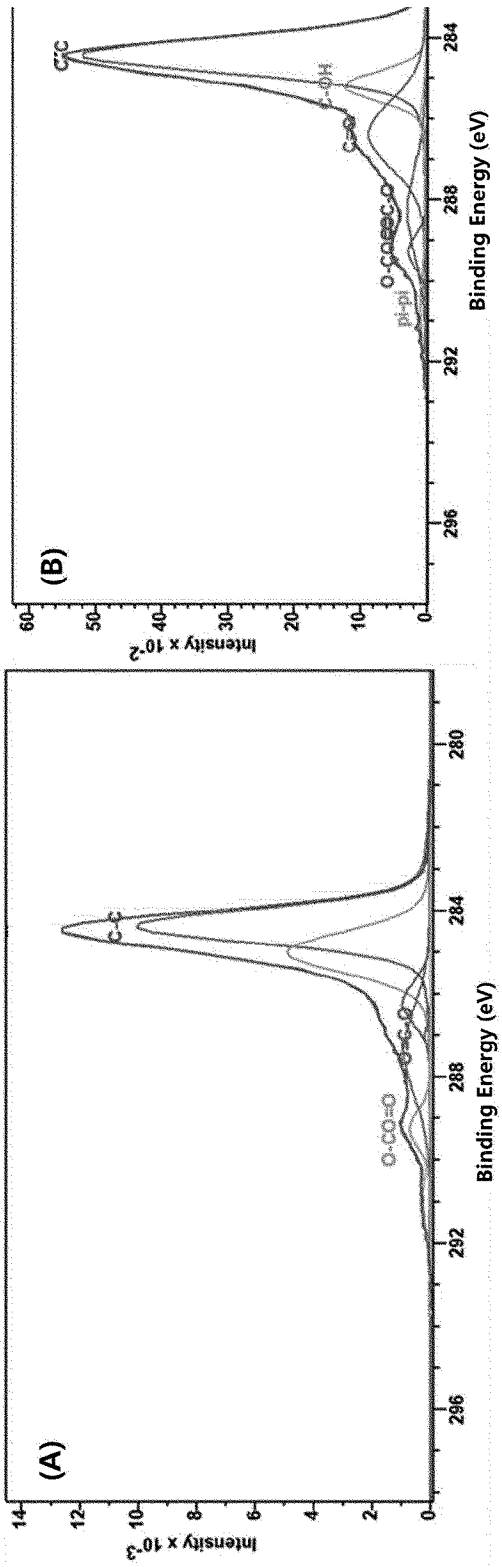
[도14a]



(C)

Functional group (binding energy)	C=O (531.6eV)	C-O (532.2eV)	C-OH (533.1eV)	COOH (533.6eV)
실시예	3.77%	24.05%	70.87%	1.31%
비교예	3.53%	49.15%	20.35%	26.96%

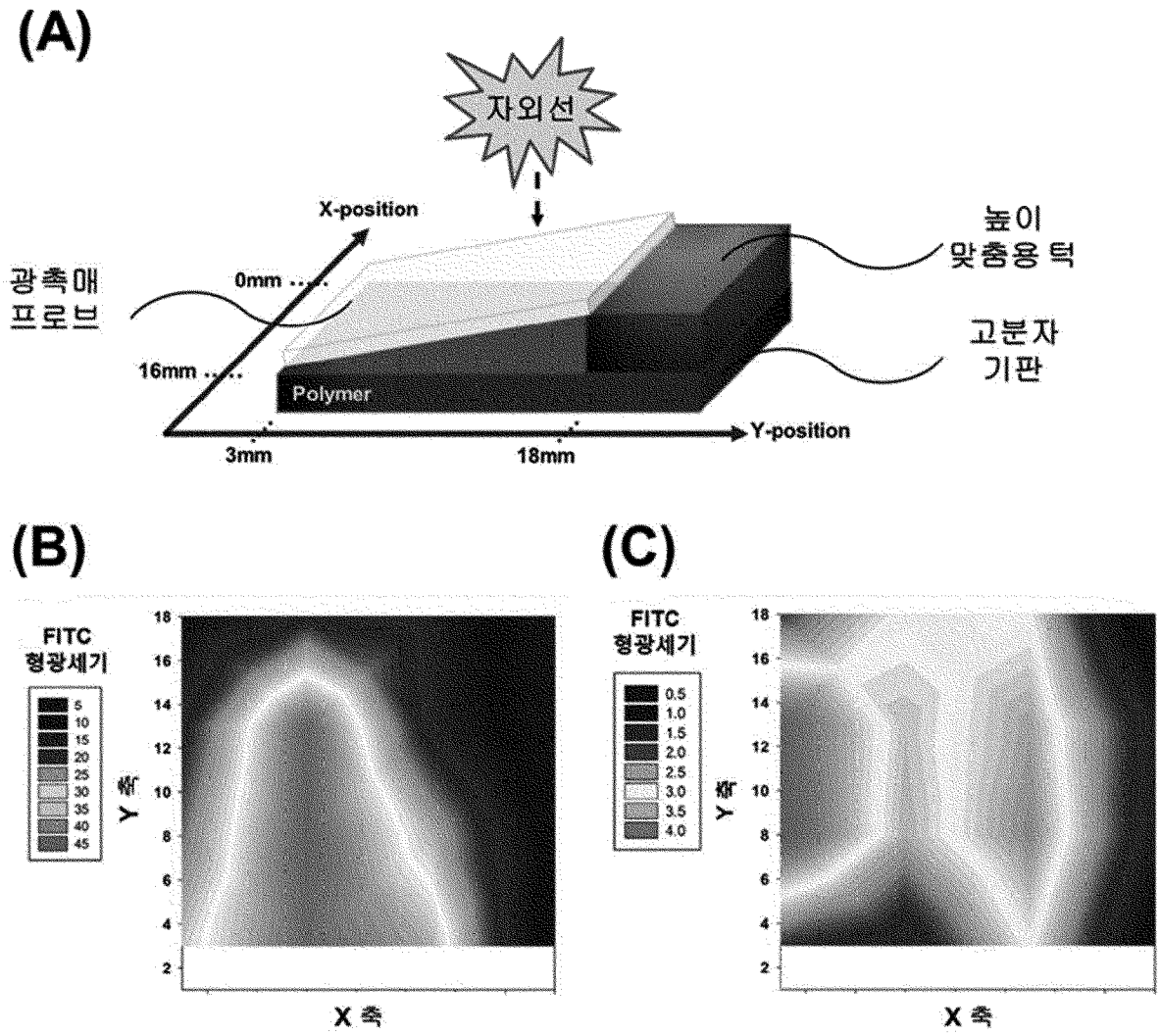
[도14b]



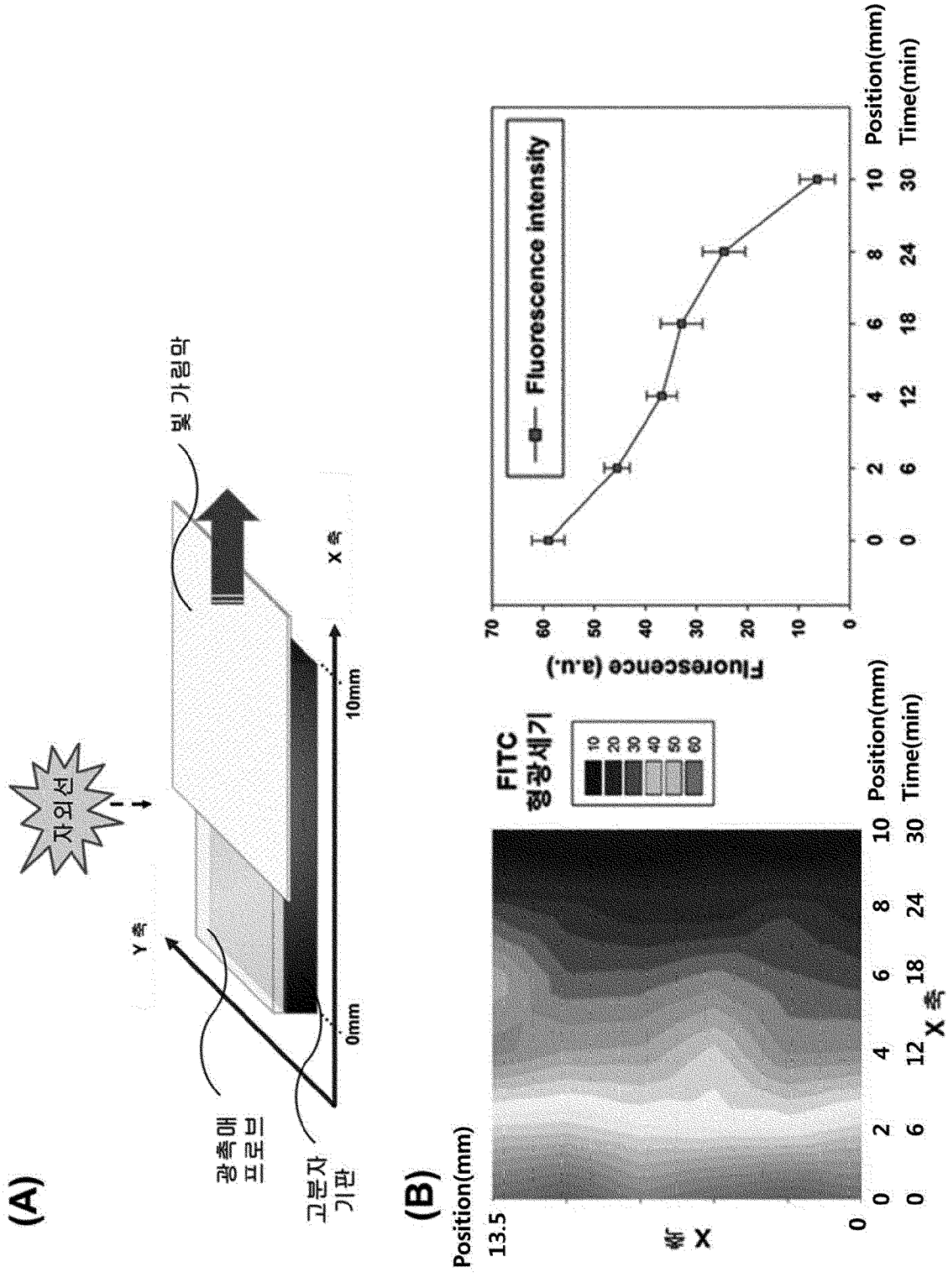
(C)

Functional group (binding energy)	C-OH (285.1 eV)	C-O-C (286.45 eV)	C=O (287.5 eV)	O=C-O (288.1 eV)	O-CO=O (289.3 eV)	pi-pi* (290.9 eV)

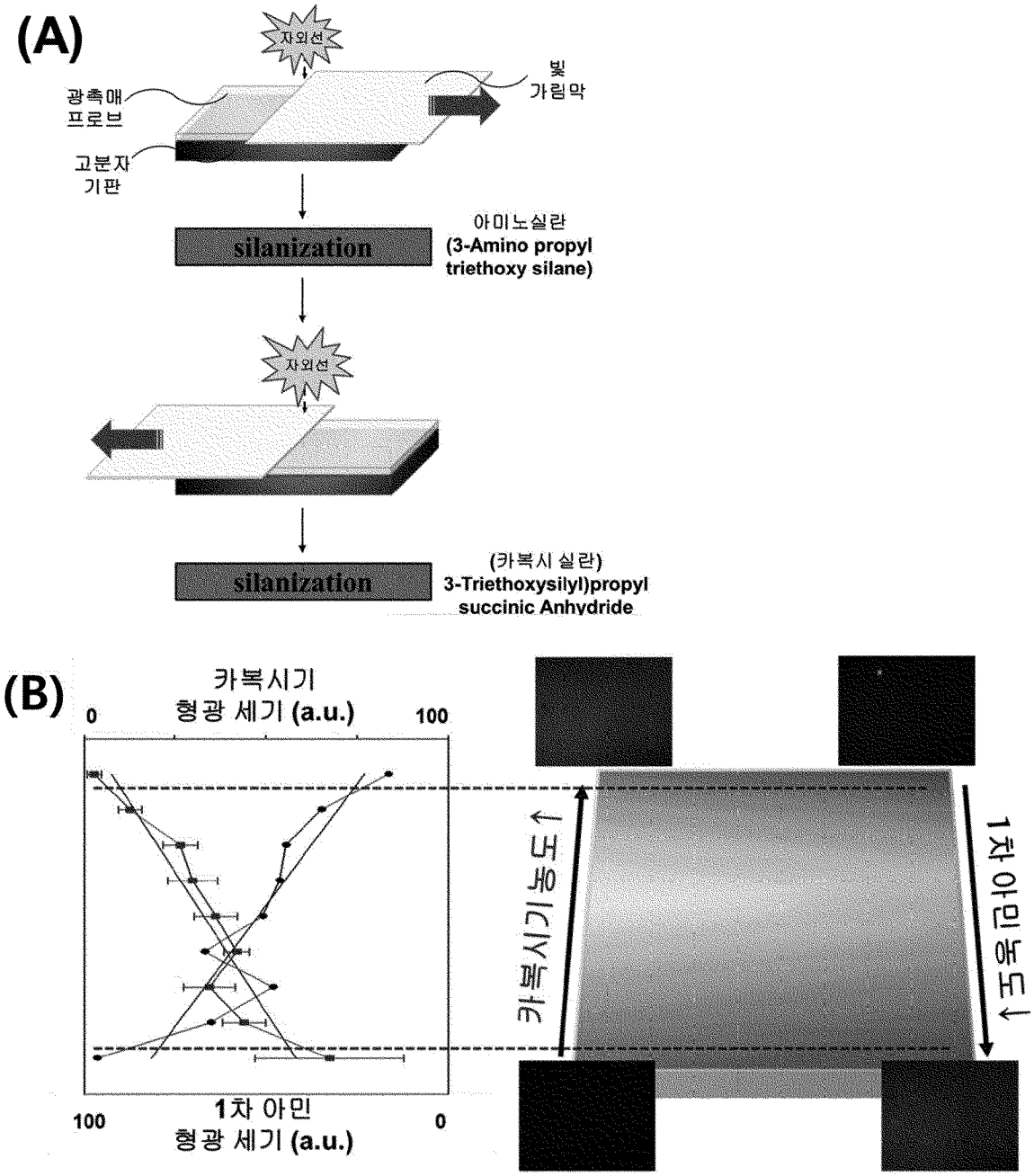
[도15]


(A)
자외선
X-position
광촉매
프로브
0mm
16mm
Polymer
높이
맞춤용 틱
고분자
기판
3mm
18mm
Y-position
(B)
FITC
형광세기
5
10
15
20
25
30
35
40
45
Y 축
X 축
(C)
FITC
형광세기
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
Y 축
X 축

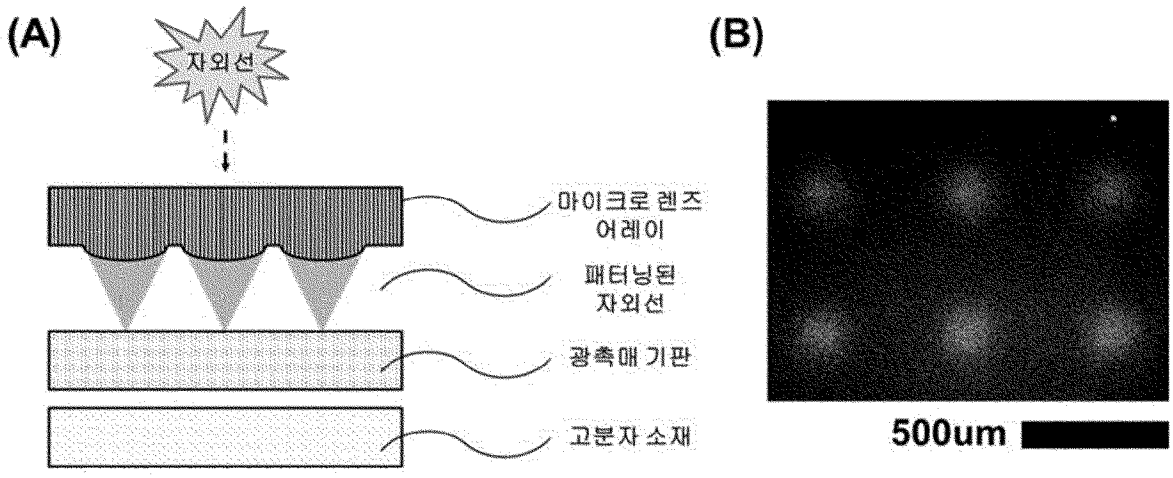
[도16]


(A)
자외선
빛 가림막
Y 축
X 축
광촉매 프로브
고분자 기판
0mm
10mm
(B)
Position(mm)
13.5
0
X 축
0 2 6 12 18 24 30
Time(min)
FITC 형광세기
10 20 30 40 50 60
Fluorescence (a.u.)
70 60 50 40 30 20 10 0
Fluorescence intensity
0 0 2 6 12 4 18 6 24 8 30 10
Time(min)
Position(mm)

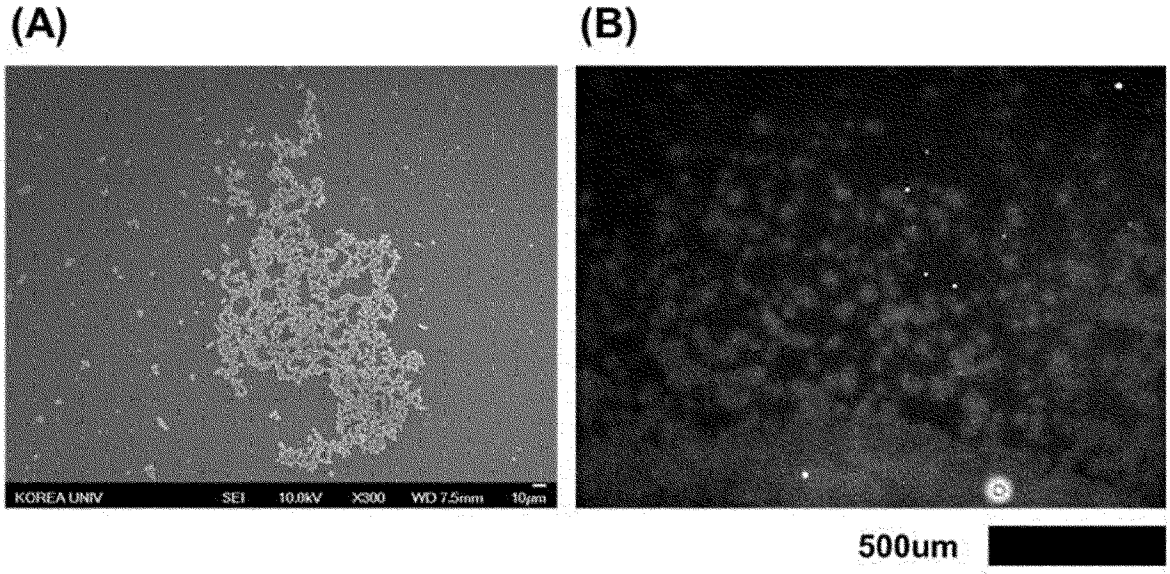
[도17]


(A)
자외선
광촉매 프로브
빛 가림막
고분자 기판
silanization
아미노실란 (3-Amino propyl triethoxy silane)
자외선
silanization
(카복시 실란) 3-Triethoxysilyl)propyl succinic Anhydride
(B)
카복시기
형광 세기 (a.u.)
0
100
100
1차 아민
형광 세기 (a.u.)
0
카복시기 농도
1차 아민 농도

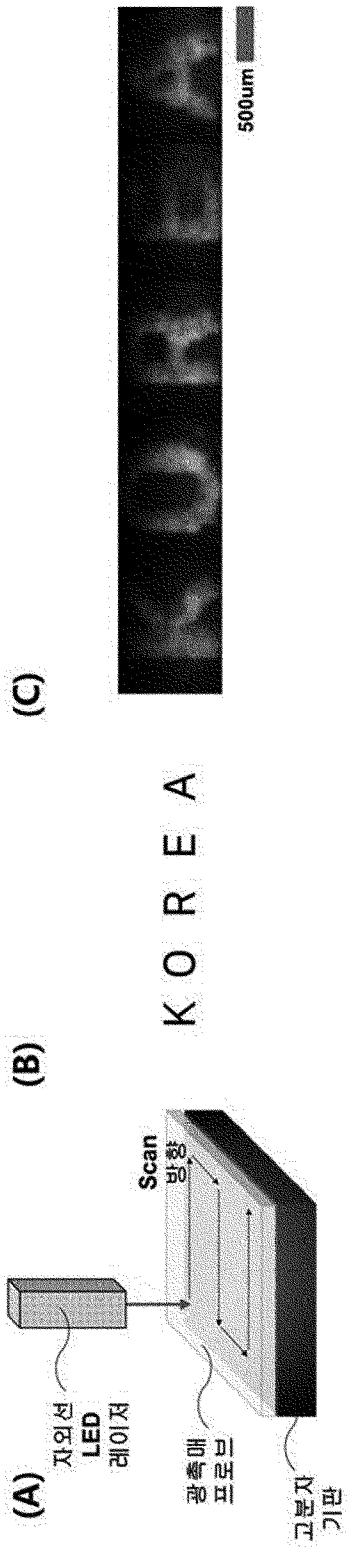
[도18]


(A)
자외선
마이크로 렌즈 어레이
패터닝된 자외선
광촉매 기판
고분자 소재
(B)
500um

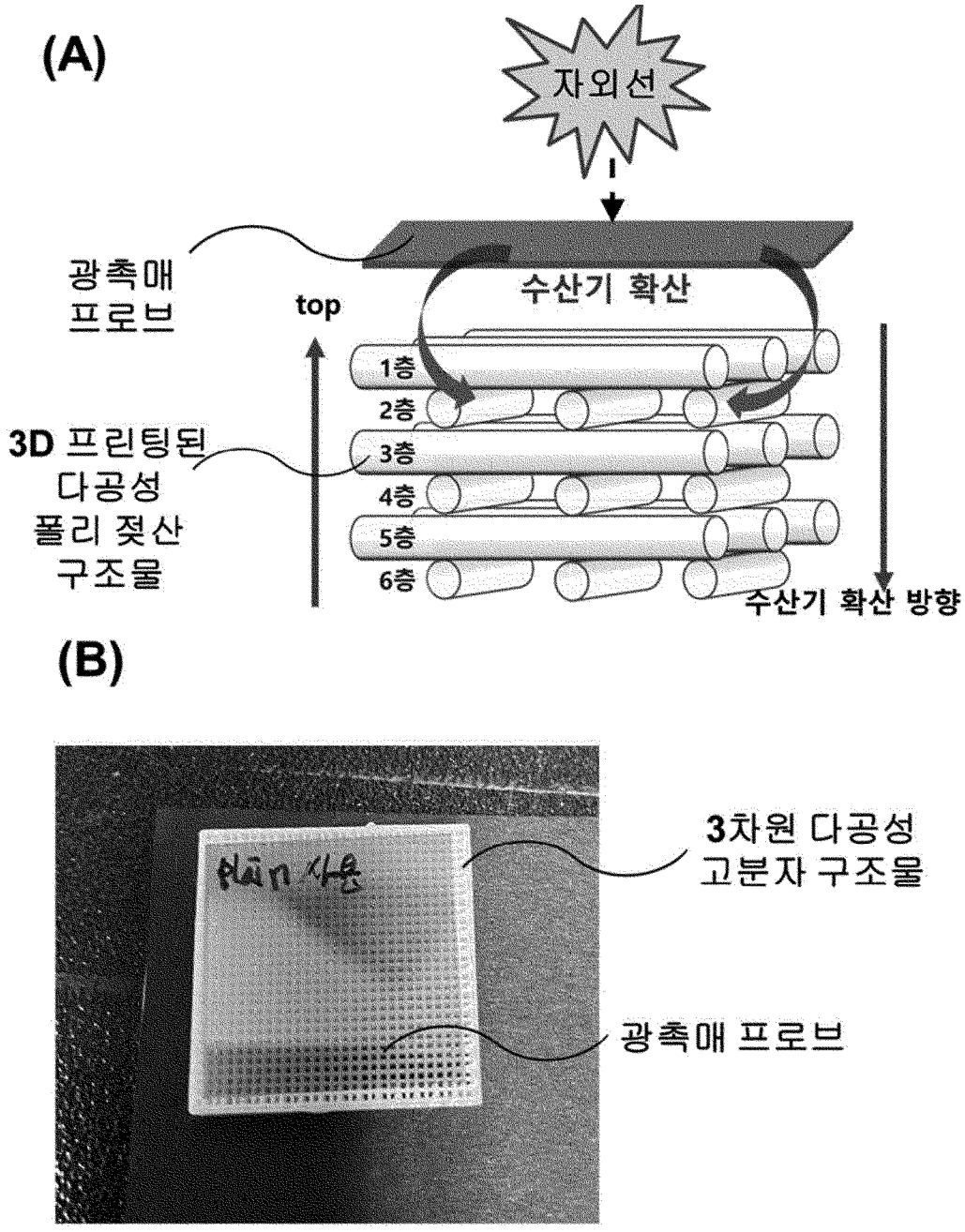
[도19]



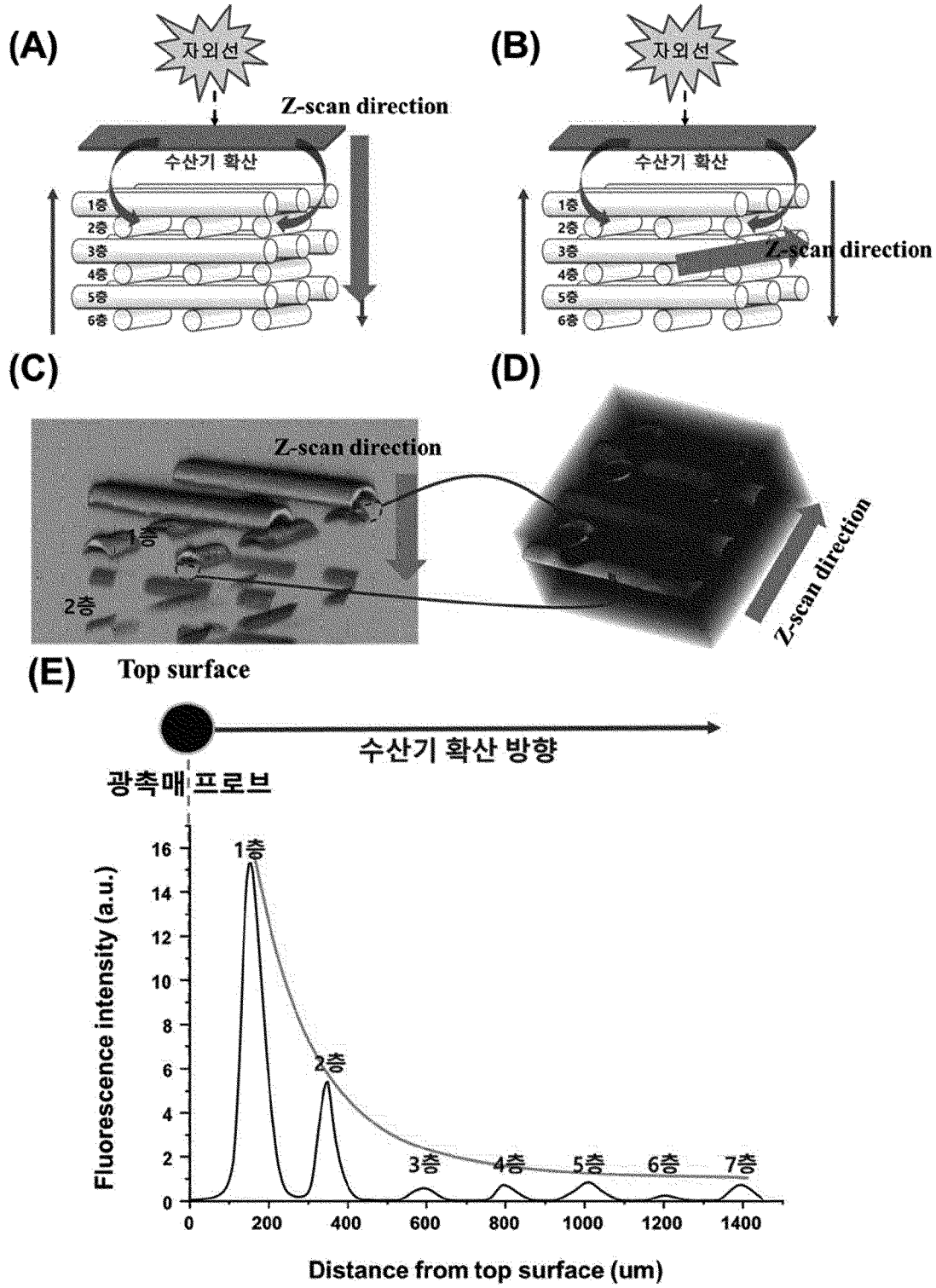
[도20]



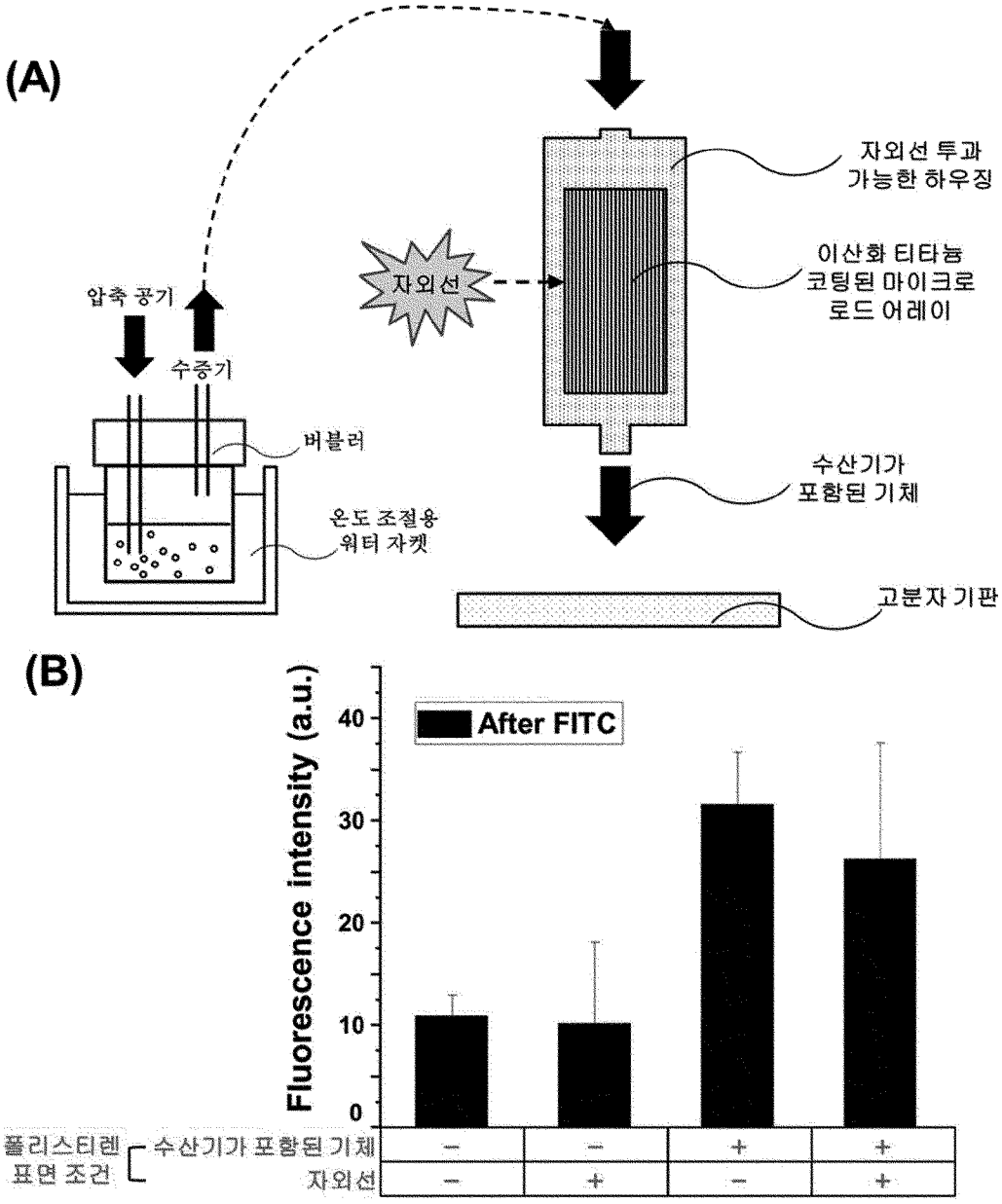
[도21]


(A)
자외선
광촉매
프로브
수산기 확산
top
1층
2층
3층
4층
5층
6층
3D 프린팅된
다공성
폴리 젖산
구조물
수산기 확산 방향
(B)
3차원 다공성
고분자 구조물
광촉매 프로브

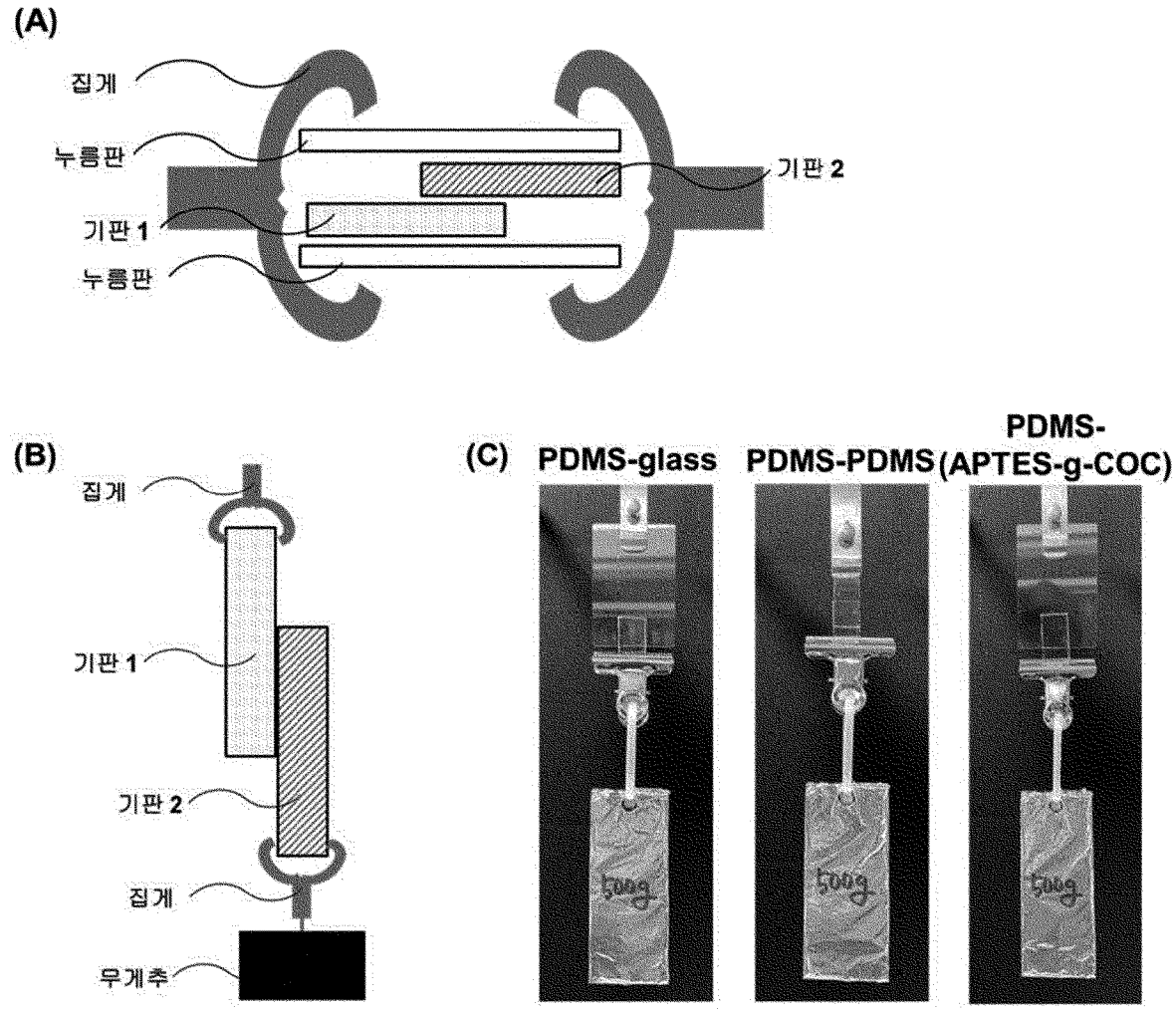
[도22]


(A)
자외선
Z-scan direction
수산기 확산
1층
2층
3층
4층
5층
6층
(B)
자외선
수산기 확산
Z-scan direction
1층
2층
3층
4층
5층
6층
(C)
Z-scan direction
1층
2층
(D)
Z-scan direction
(E)
Top surface
수산기 확산 방향
광촉매 프로브
Fluorescence intensity (a.u.)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
1층
2층
3층
4층
5층
6층
7층
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
Distance from top surface (um)

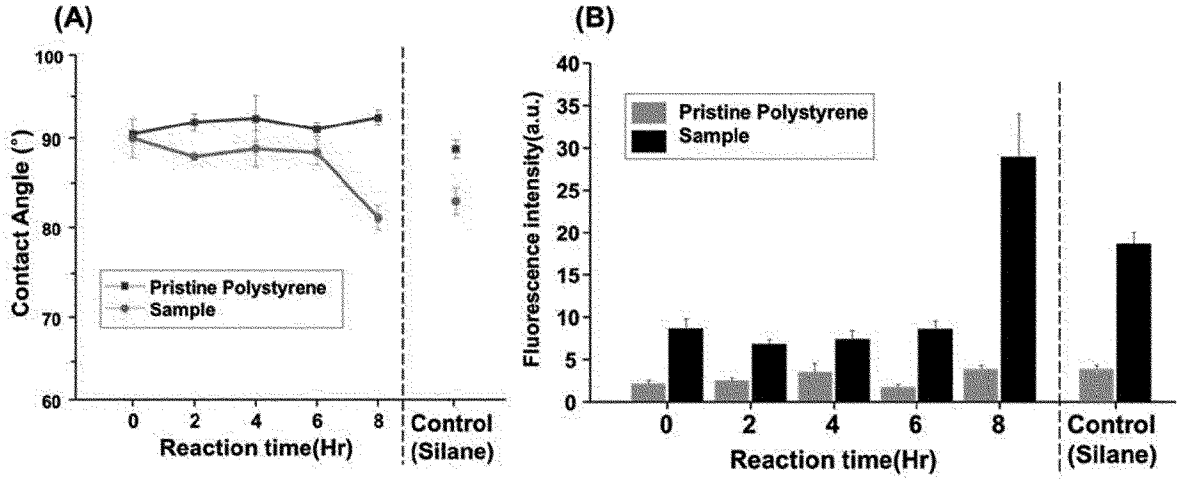
[도23]


(A)
자외선 투과 가능한 하우징
이산화 티타늄 코팅된 마이크로 로드 어레이
자외선
압축 공기
수증기
버블러
온도 조절용 워터 자켓
수산기가 포함된 기체
고분자 기판
(B)
Fluorescence intensity (a.u.)
After FITC
0
10
20
30
40
폴리스티렌 표면 조건
수산기가 포함된 기체
자외선
− − + +
− + − +

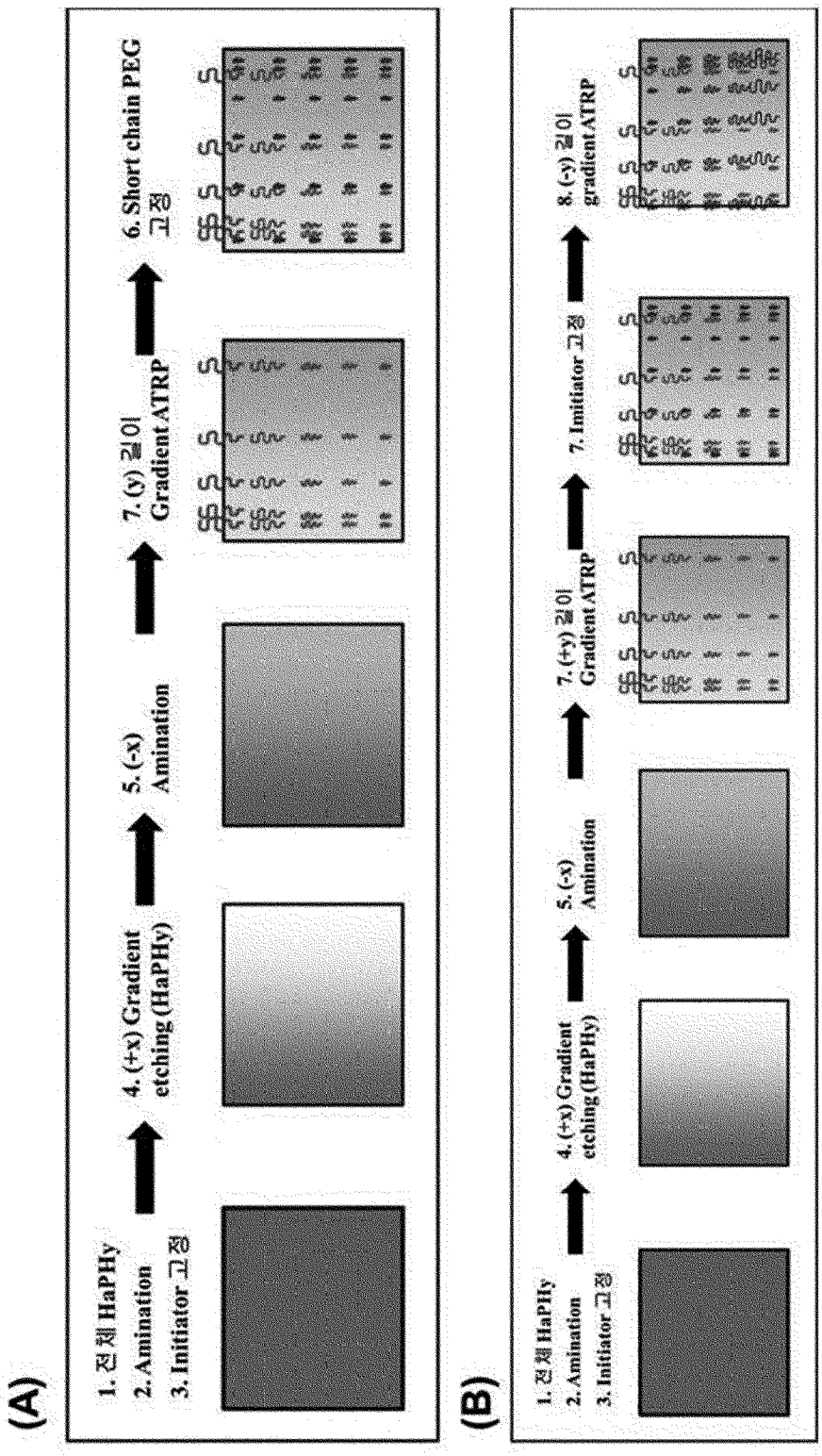
[도24]


(A)
집게
누름판
기판 1
누름판
기판 2
(B)
집게
기판 1
기판 2
집게
무게추
(C)
PDMS-glass
PDMS-PDMS
PDMS-(APTES-g-COC)

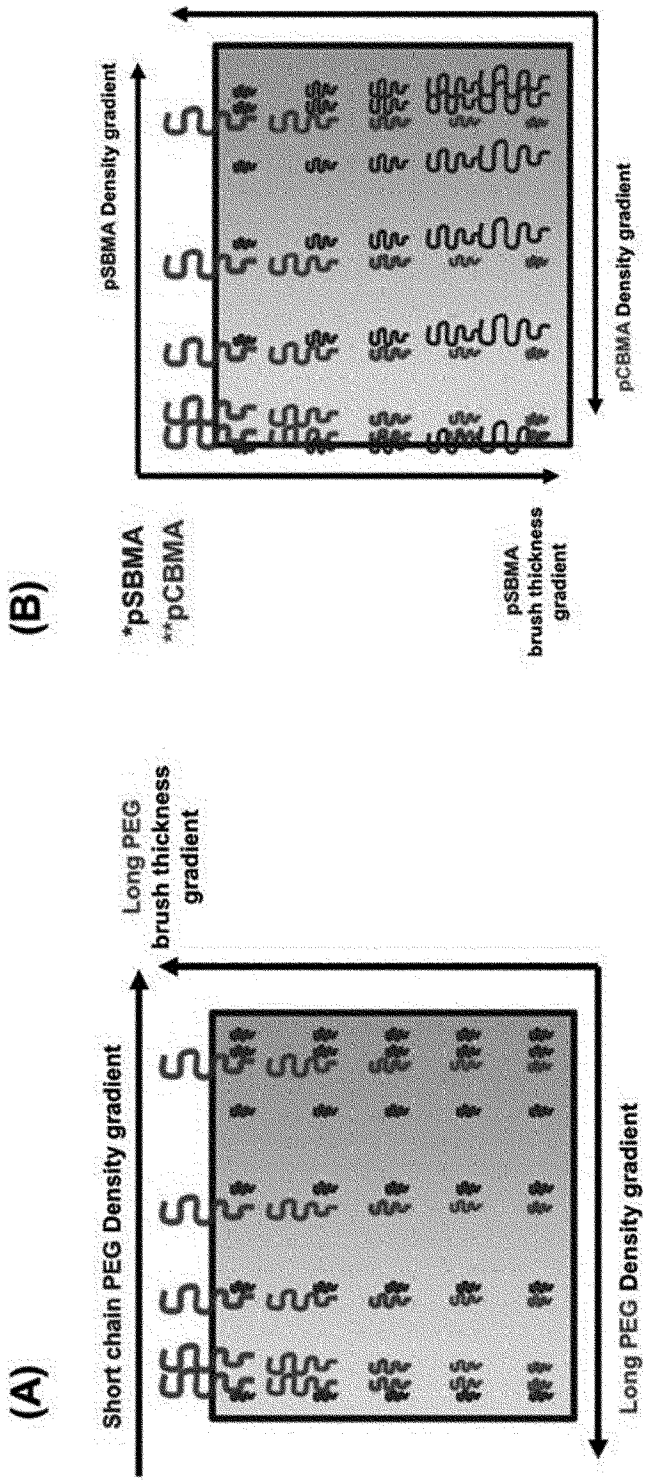
[도25]


(A)
Contact Angle (°)
Pristine Polystyrene
Sample
Reaction time(Hr)
Control (Silane)
(B)
Fluorescence intensity(a.u.)
Pristine Polystyrene
Sample
Reaction time(Hr)
Control (Silane)

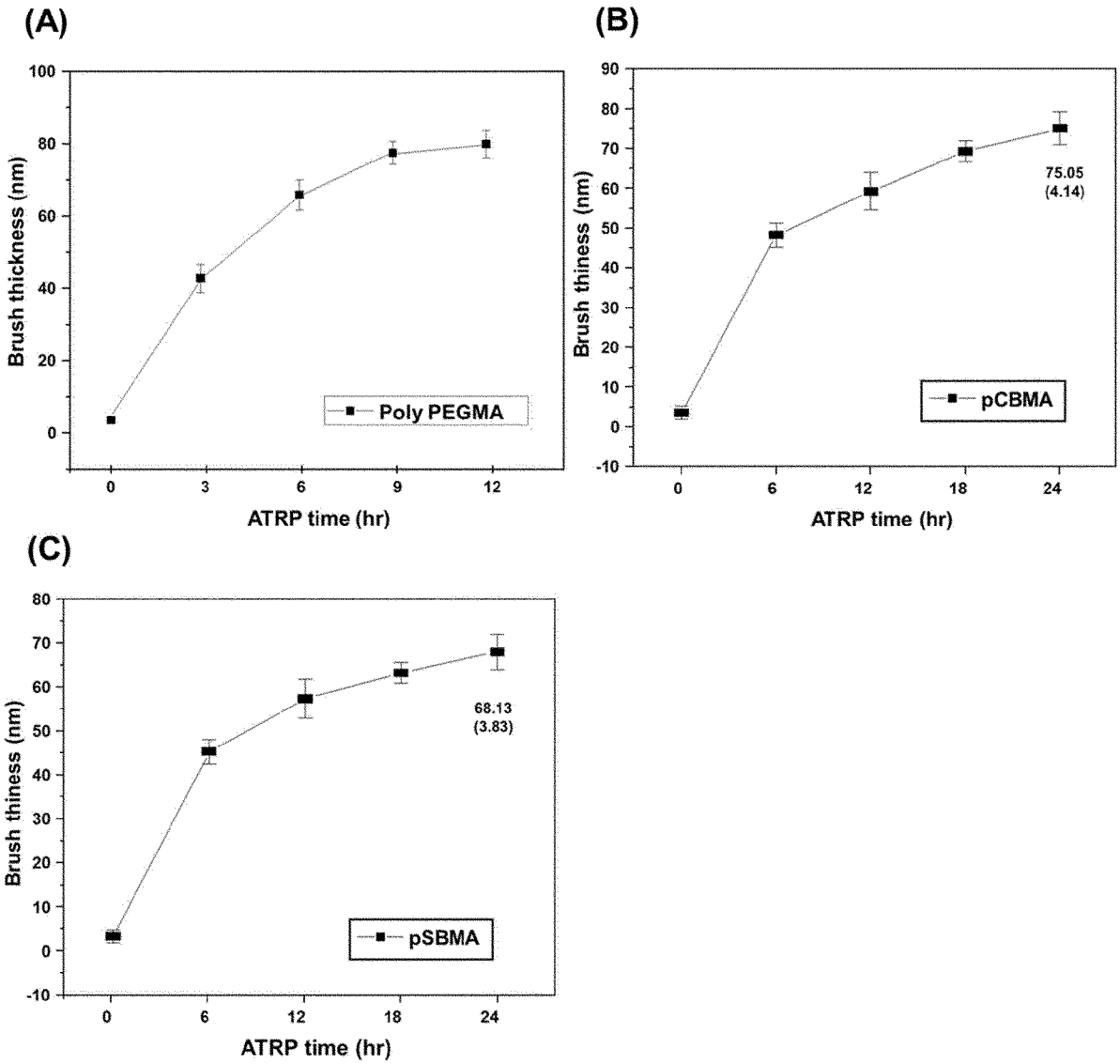
[도26]


(A)
1. 전체 HaPHy
2. Amination
3. Initiator 고정
4. (+x) Gradient etching (HaPHy)
5. (-x) Amination
7. (y) 길이 Gradient ATRP
6. Short chain PEG 고정
(B)
1. 전체 HaPHy
2. Amination
3. Initiator 고정
4. (+x) Gradient etching (HaPHy)
5. (-x) Amination
7. (+y) 길이 Gradient ATRP
7. Initiator 고정
8. (-y) 길이 gradient ATRP

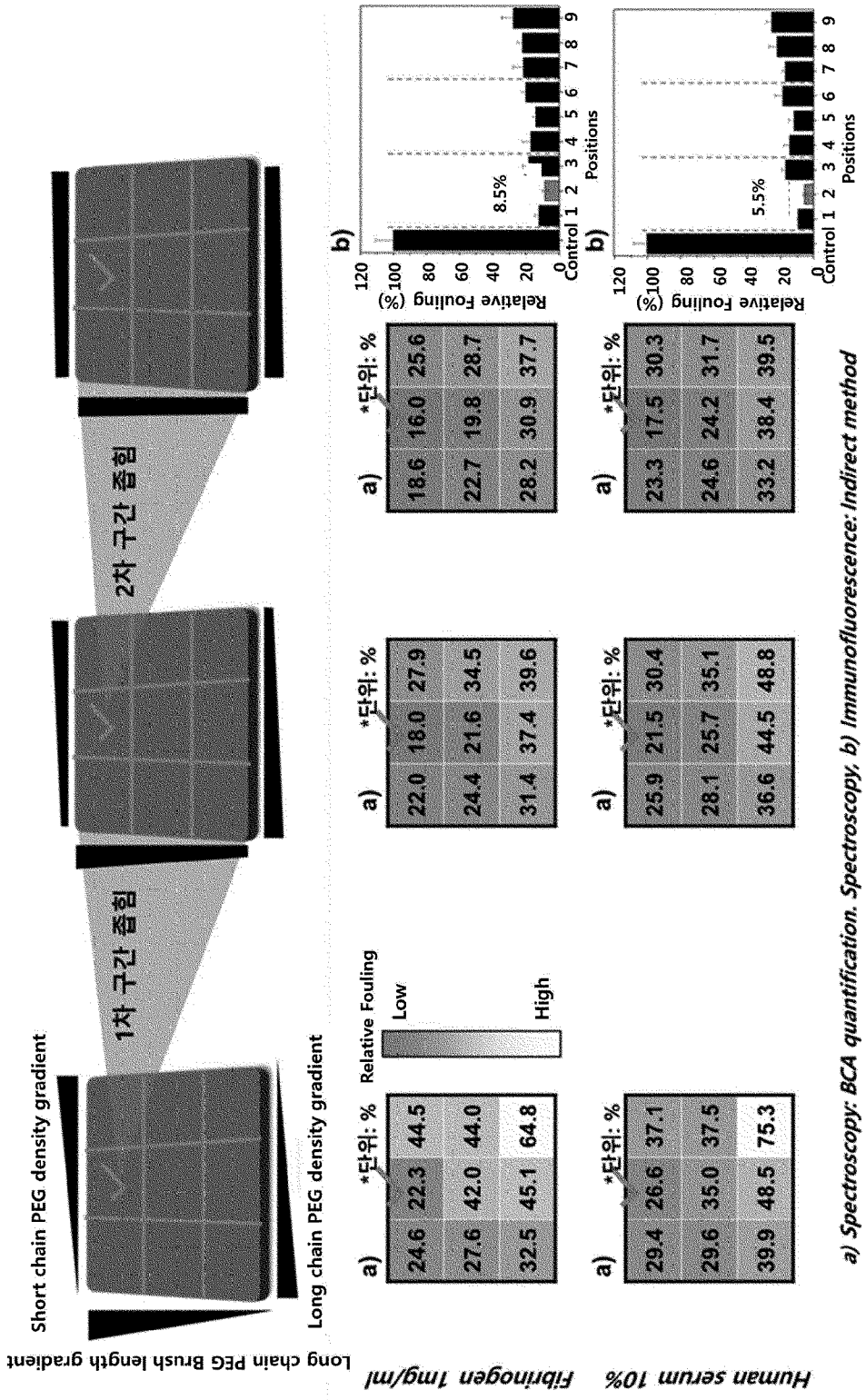
[도27]


(A)
Short chain PEG Density gradient
Long PEG brush thickness gradient
Long PEG Density gradient
(B)
pSBMA Density gradient
pCBMA Density gradient
*pSBMA
**pCBMA
pSBMA brush thickness gradient

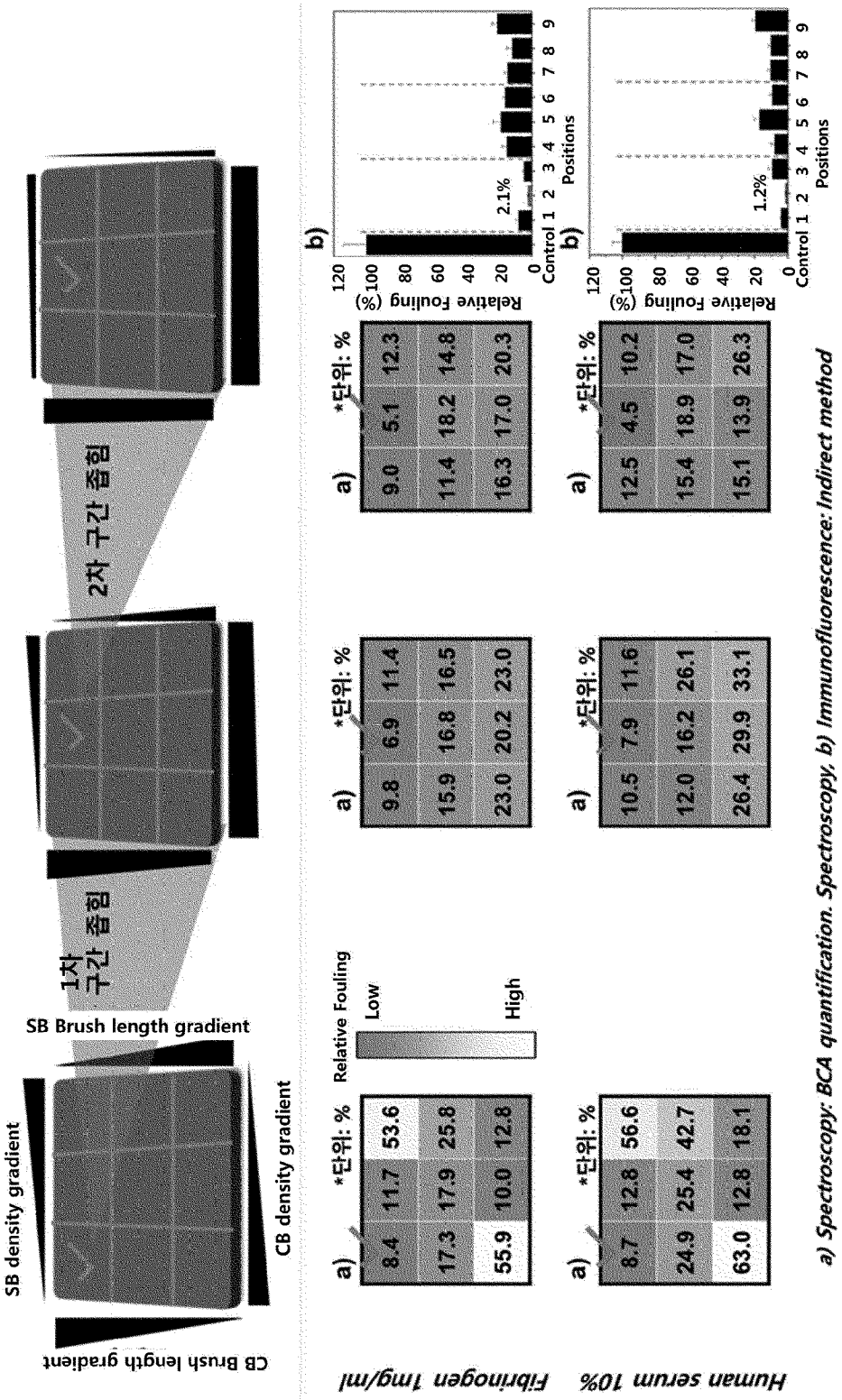
[도28]


(A)
Brush thickness (nm)
ATRP time (hr)
Poly PEGMA
(B)
Brush thiness (nm)
ATRP time (hr)
75.05
(4.14)
pCBMA
(C)
Brush thiness (nm)
ATRP time (hr)
68.13
(3.83)
pSBMA

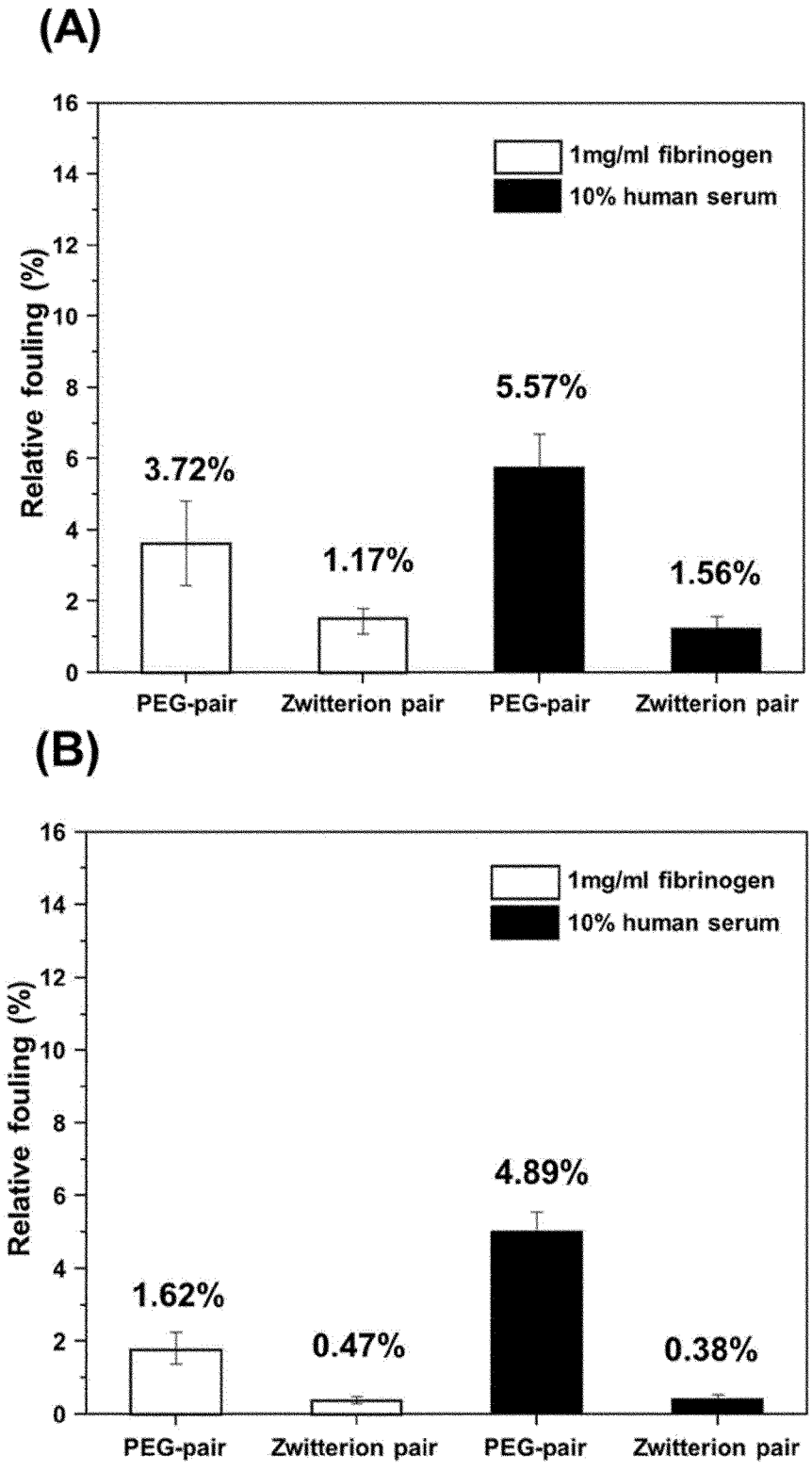
[도29]


Long chain PEG Brush length gradient
Short chain PEG density gradient
Long chain PEG density gradient
1차 구간 좁힘
2차 구간 좁힘
Relative Fouling
Low
High
Fibrinogen 1mg/ml
Human serum 10%
a) Spectroscopy: BCA quantification. Spectroscopy, b) Immunofluorescence: Indirect method
a) *단위: %
24.6 22.3 44.5
27.6 42.0 44.0
32.5 45.1 64.8
22.0 18.0 27.9
24.4 21.6 34.5
31.4 37.4 39.6
18.6 16.0 25.6
22.7 19.8 28.7
28.2 30.9 37.7
29.4 26.6 37.1
29.6 35.0 37.5
39.9 48.5 75.3
25.9 21.5 30.4
28.1 25.7 35.1
36.6 44.5 48.8
23.3 17.5 30.3
24.6 24.2 31.7
33.2 38.4 39.5
b) Relative Fouling (%)
Control 1 2 3 4 5 6 7 8 9
Positions
8.5%
5.5%

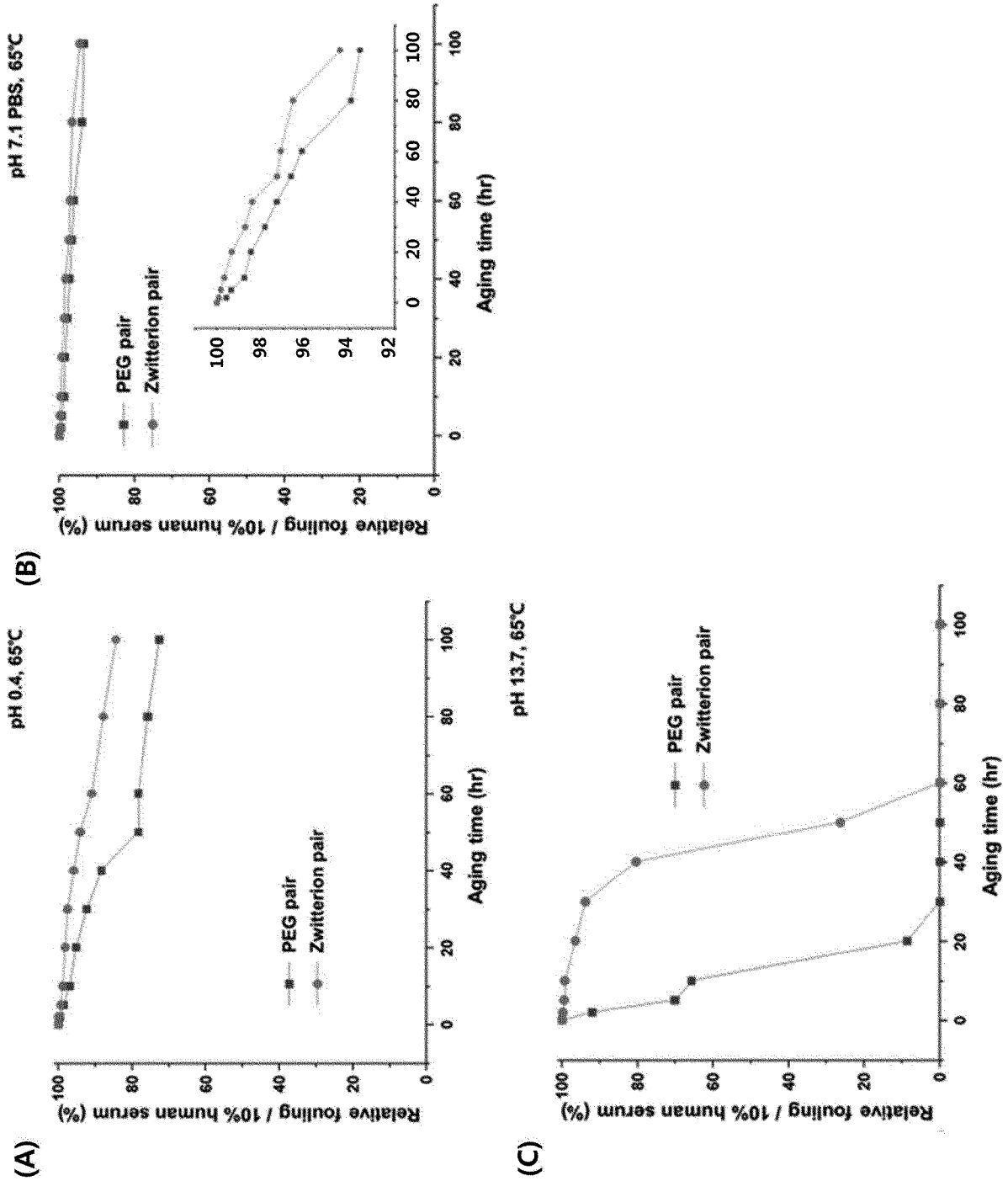
[도30]


CB Brush length gradient
SB density gradient
CB density gradient
SB Brush length gradient
1차 구간 좁힘
2차 구간 좁힘
Relative Fouling
Low
High
Human serum 10%
Fibrinogen 1mg/ml
a)
*단위: %
8.4 11.7 53.6
17.3 17.9 25.8
55.9 10.0 12.8
9.8 6.9 11.4
15.9 16.8 16.5
23.0 20.2 23.0
8.7 12.8 56.6
24.9 25.4 42.7
63.0 12.8 18.1
10.5 7.9 11.6
12.0 16.2 26.1
26.4 29.9 33.1
9.0 5.1 12.3
11.4 18.2 14.8
16.3 17.0 20.3
12.5 4.5 10.2
15.4 18.9 17.0
15.1 13.9 26.3
b)
Relative Fouling (%)
120 100 80 60 40 20 0
Control 1 2 3 4 5 6 7 8 9
Positions
2.1%
1.2%
a) Spectroscopy: BCA quantification. Spectroscopy, b) Immunofluorescence: Indirect method

[도31]


(A)
Relative fouling (%)
1mg/ml fibrinogen
10% human serum
3.72%
1.17%
5.57%
1.56%
PEG-pair
Zwitterion pair
PEG-pair
Zwitterion pair
(B)
Relative fouling (%)
1mg/ml fibrinogen
10% human serum
1.62%
0.47%
4.89%
0.38%
PEG-pair
Zwitterion pair
PEG-pair
Zwitterion pair

[도32]


(A)
pH 0.4, 65°C
Relative fouling / 10% human serum (%)
Aging time (hr)
PEG pair
Zwitterion pair
(B)
pH 7.1 PBS, 65°C
Relative fouling / 10% human serum (%)
Aging time (hr)
PEG pair
Zwitterion pair
(C)
pH 13.7, 65°C
Relative fouling / 10% human serum (%)
Aging time (hr)
PEG pair
Zwitterion pair

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/006395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 7/12(2006.01)i; **C08J 9/36**(2006.01)i; **C08J 5/12**(2006.01)i; **C03C 17/23**(2006.01)i; **C03C 17/245**(2006.01)i; **B01J 35/00**(2006.01)i; **B01J 21/06**(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)

C08J 7/12(2006.01); B01J 35/02(2006.01); B05D 1/04(2006.01); C08J 7/18(2006.01); D06M 11/46(2006.01); H01L 21/304(2006.01)

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: 관능기(functional group), 수산화기(hydroxyl group), 광촉매(photocatalytic), 표면(surface), 개질(modification)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-129733 A (SUMITOMO PRECISION PROD. CO., LTD.) 19 May 2005 (2005-05-19) See paragraphs [0014]-[0028], [0040]-[0049] and [0073]; claims 1-17; and figures 1 and 4.	1-18
Y	JP 2004-052215 A (NATEC CO., LTD.) 19 February 2004 (2004-02-19) See paragraph [0012].	1-18
Y	WO 2008-060522 A2 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 22 May 2008 (2008-05-22) See paragraphs [0013] and [0067].	15-16
Y	KR 10-2008-0070819 A (ALCHIMER) 31 July 2008 (2008-07-31) See paragraphs [0103]-[0104].	17-18
A	KR 10-0752245 B1 (KANAZAWA, Hitoshi) 29 August 2007 (2007-08-29) See entire document.	1-18

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
01 September 2023	**01 September 2023**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/006395

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2005-129733 A	19 May 2005	None	
JP 2004-052215 A	19 February 2004	None	
WO 2008-060522 A2	22 May 2008	AR 066534 A1	26 August 2009
		CA 2668925 A1	22 May 2008
		CL 2008001401 A1	09 January 2009
		EP 2092590 A2	26 August 2009
		EP 2092590 A4	12 January 2011
		JP 2010-509445 A	25 March 2010
		KR 10-2009-0118907 A	18 November 2009
		PE 20091123 A1	25 July 2009
		TW 200920502 A	16 May 2009
		US 2010-0035074 A1	11 February 2010
		US 9144824 B2	29 September 2015
		WO 2008-060522 A3	10 July 2008
KR 10-2008-0070819 A	31 July 2008	CN 101326224 A	17 December 2008
		CN 101326224 B	30 May 2012
		EP 1937758 A1	02 July 2008
		EP 1937758 B1	23 December 2015
		ES 2566227 T3	11 April 2016
		FR 2891834 A1	13 April 2007
		FR 2891834 B1	14 December 2007
		JP 2009-511695 A	19 March 2009
		KR 10-1367772 B1	14 March 2014
		US 2008-0269423 A1	30 October 2008
		US 7956099 B2	07 June 2011
		WO 2007-042658 A1	19 April 2007
KR 10-0752245 B1	29 August 2007	CN 100197901 C	20 April 2005
		CN 100346380 A	24 April 2002
		DE 3016 T2	30 August 2007
		DE 60033016 D1	08 March 2007
		DE 60033016 T2	30 August 2007
		EP 1164157 A1	19 December 2001
		EP 1164157 A4	02 July 2003
		EP 1164157 B1	17 January 2007
		JP 3729130 B2	21 December 2005
		KR 10-2001-0102345 A	15 November 2001
		US 2003-0087982 A1	08 May 2003
		US 6830782 B2	14 December 2004
		WO 01-48065 A1	05 July 2001

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/006395

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 7/12(2006.01)i; **C08J 9/36**(2006.01)i; **C08J 5/12**(2006.01)i; **C03C 17/23**(2006.01)i; **C03C 17/245**(2006.01)i; **B01J 35/00**(2006.01)i; **B01J 21/06**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 7/12(2006.01); B01J 35/02(2006.01); B05D 1/04(2006.01); C08J 7/18(2006.01); D06M 11/46(2006.01); H01L 21/304(2006.01)

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: 관능기(functional group), 수산화기(hydroxyl group), 광촉매(photocatalytic), 표면(surface), 개질(modification)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2005-129733 A (SUMITOMO PRECISION PROD. CO., LTD.) 2005.05.19 단락 [0014]-[0028], [0040]-[0049], [0073]; 청구항 1-17; 도면 1, 4	1-18
Y	JP 2004-052215 A (NATEC CO., LTD.) 2004.02.19 단락 [0012]	1-18
Y	WO 2008-060522 A2 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 2008.05.22 단락 [0013], [0067]	15-16
Y	KR 10-2008-0070819 A (알쉬베) 2008.07.31 단락 [0103]-[0104]	17-18
A	KR 10-0752245 B1 (카나자와 히토시) 2007.08.29 전체문헌	1-18

☐ 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
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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	국제조사보고서 발송일
2023년09월01일(01.09.2023)	**2023년09월01일(01.09.2023)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/006395

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-129733 A	2005/05/19	없음	
JP 2004-052215 A	2004/02/19	없음	
WO 2008-060522 A2	2008/05/22	AR 066534 A1	2009/08/26
		CA 2668925 A1	2008/05/22
		CL 2008001401 A1	2009/01/09
		EP 2092590 A2	2009/08/26
		EP 2092590 A4	2011/01/12
		JP 2010-509445 A	2010/03/25
		KR 10-2009-0118907 A	2009/11/18
		PE 20091123 A1	2009/07/25
		TW 200920502 A	2009/05/16
		US 2010-0035074 A1	2010/02/11
		US 9144824 B2	2015/09/29
		WO 2008-060522 A3	2008/07/10
KR 10-2008-0070819 A	2008/07/31	CN 101326224 A	2008/12/17
		CN 101326224 B	2012/05/30
		EP 1937758 A1	2008/07/02
		EP 1937758 B1	2015/12/23
		ES 2566227 T3	2016/04/11
		FR 2891834 A1	2007/04/13
		FR 2891834 B1	2007/12/14
		JP 2009-511695 A	2009/03/19
		KR 10-1367772 B1	2014/03/14
		US 2008-0269423 A1	2008/10/30
		US 7956099 B2	2011/06/07
		WO 2007-042658 A1	2007/04/19
KR 10-0752245 B1	2007/08/29	CN 100197901 C	2005/04/20
		CN 100346380 A	2002/04/24
		DE 3016 T2	2007/08/30
		DE 60033016 D1	2007/03/08
		DE 60033016 T2	2007/08/30
		EP 1164157 A1	2001/12/19
		EP 1164157 A4	2003/07/02
		EP 1164157 B1	2007/01/17
		JP 3729130 B2	2005/12/21
		KR 10-2001-0102345 A	2001/11/15
		US 2003-0087982 A1	2003/05/08
		US 6830782 B2	2004/12/14
		WO 01-48065 A1	2001/07/05