



- (51) 국제특허분류:
B01D 67/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/000460
- (22) 국제출원일: 2016년 1월 15일 (15.01.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0007722 2015년 1월 16일 (16.01.2015) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김영근 (KIM, Young Keun); 06009 서울시 강남구 압구정로 61길 37, 72동 1109호, Seoul (KR). 안부현 (AN, Boo Hyun); 10268 경기도 고양시 덕양구 호국로 1907번길 84-22, Gyeonggi-do (KR). 조현아 (CHO, Hyun Ah); 02578 서울시 동대문구 무학로 49길 46, 504호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 06779 서울시 서초구 동산로 23 베셀회관 8층, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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.

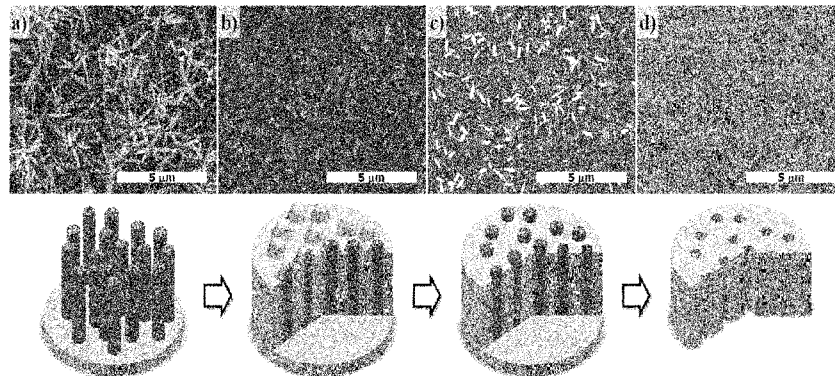
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: NANOPOROUS POLYMER MEMBRANE AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : 나노다공성 고분자 멤브레인 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a technique for preparing a nanoporous polymer membrane by forming a nanowire array from a nanoparticle seed through hydrothermal synthesis, applying and curing a polymer layer, and then etching the nanowire. The nanoporous polymer membrane according to the present invention can have a variety of pore densities and a plate-shaped or cylinder-shaped structure, and thus can be applied to the biomedical field such as an ion channel, a biomolecule channel and the like including tissue engineering and cell growth, and to the environmental field such as a water treatment filter, chemical molecules and the like. In addition, the preparation method according to the present invention enables preparation of a nanoporous polymer membrane by a simple reaction of forming a polymer layer on a substrate on which a zinc oxide nanowire has been grown on the basis of hydrothermal synthesis at a low processing temperature and then etching the zinc oxide nanowire.

(57) 요약서: 본 발명은 수열합성법을 통하여 나노입자 시드로부터 나노선 어레이를 형성시킨 후, 고분자 층을 도포 및 경화한 다음 나노선을 식각함으로써 나노다공성 고분자 멤브레인을 제조하는 기술에 관한 것이다. 본 발명의 나노다공성 고분자 멤브레인은 다양한 기공의 밀도를 가지면서 판형 또는 원통형 구조가 가능하여 세포성장, 조직공학을 비롯한 생체분자채널, 이온채널 등 바이오메디컬 분야와 화학분자, 수처리 필터 등 환경 분야에 적용할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법에 따르면, 낮은 공정온도에서 수열합성법에 근거하여 산화아연 나노선을 성장시킨 기판 위에 고분자 층을 형성한 후, 산화아연 나노선을 식각하는 간단한 반응으로 나노다공성 고분자 멤브레인을 제조할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 나노다공성 고분자 멤브레인 및 그 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 나노다공성 고분자 멤브레인 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 수열합성법을 통하여 나노입자 시드로부터 나노선 어레이를 형성시킨 후, 고분자 층을 도포 및 경화한 다음 나노선을 식각함으로써 나노다공성 고분자 멤브레인을 제조하고, 이를 바이오메디컬 및 에너지환경 분야에 응용하는 기술에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근 나노다공성 멤브레인은 바이오센서, 바이오소팅, 면역차단 및 약물전달 등의 바이오 분야에서 생체 내 (in vivo) 또는 생체 외 (in vitro) 멤브레인으로서 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 기공의 형태와 밀도, 멤브레인의 두께, 표면 특성과 개질의 특성 조절을 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이러한 나노다공성 멤브레인은 양극 산화, 소결, 리소그래피 또는 화학기상증착법 등 다양한 방법으로 제조되고 있다.
- [4] 상기 나노다공성 멤브레인의 제조와 관련하여, 나노 그리드의 돌출부상에 희생층 및 나노선(nanowire)을 순차적으로 형성하고, 상기 나노선 상에 마이크로 크기의 구멍을 갖는 지지층을 형성한 후, 상기 희생층을 제거함으로써 저가 및 저온 공정에서 나노다공성 멤브레인을 제조할 수 있는 기술이 공지되어 있으나, 핵심적인 기술구성요소로서 나노선 및 멤브레인의 소재에 관해서는 구체적으로 개시된바 없다(특허문헌 1: 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0138395호).
- [5] 또한, 폴리디메틸실록산(PDMS) 기판 상에 이산화규소(SiO_2) 입자의 정렬층을 형성한 후, 이를 유리기판 위에 전사하고 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 코팅을 한 다음, 이산화규소 입자를 제거함으로써 기공을 갖는 다공성 폴리메틸메타크릴레이트 멤브레인을 제조하는 기술도 알려져 있으나, 나노입자를 시드로 이용하여 수열합성법(hydrothermal method)에 의해 나노선을 합성하는 공정을 포함하여 다양한 기공의 밀도를 갖는 나노다공성 멤브레인의 형성에 관해서는 구체적으로 공지된바 없다(특허문헌 2: 대한민국 공개특허공보 제10-2012-0115849호).
- [6] 한편, 나노선은 전자공학, 센서, 액추에이터 및 의생명과학 등을 중심으로 다양한 응용 분야에서 각광을 받고 있는바, 그 중에서도 산화아연 나노선 합성법이 주목을 받고 있는데, 종래 산화아연 합성법으로는 450°C 보다 높은 온도에서 기상 기반의 공정이 이용되었으나, 최근에는 수열합성법을 이용하여 95°C 에서 산화아연 나노막대 (nanorod)를 제조하는 방법이 제안된바 있다(특허문헌 3: 대한민국 공개특허공보 제10-2011-0077667호).

- [7] 따라서 본 발명자들은 액상 기반의 수열합성법을 통하여 산화아연 나노입자 시드로부터 산화아연 나노선 어레이를 형성시킨 후, 고분자 층을 도포 및 경화한 다음, 나노선을 식각하면 나노다공성 고분자 멤브레인을 낮은 공정 온도에서 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 다양한 대규모 기판에도 적용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 산화아연 나노선을 성장시킨 기판 위에 고분자 층을 형성한 후, 산화아연 나노선을 식각하는 간단한 반응으로 다양한 기공의 밀도를 갖는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법 및 그에 의하여 제조되는 나노다공성 고분자 멤브레인을 제공하고자 하는 것이다.

[10]

과제 해결 수단

- [11] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, I) 기판을 준비하는 단계; II) 산화아연 나노입자 시드를 합성하는 단계; III) 상기 준비된 기판 위에 상기 합성된 산화아연 나노입자 시드를 적가하고 시드층을 형성하여 산화아연 나노선을 성장시키는 단계; IV) 상기 산화아연 나노선을 성장시킨 기판 위에 고분자 층을 형성하는 단계; 및 V) 상기 IV) 단계의 산화아연 나노선과 기판을 각각 식각하는 단계;를 포함하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법을 제공한다.
- [12] 상기 기판은 유리 기판, 실리콘계 기판, 금속 산화물계 기판, 세라믹 기판 및 플라스틱 기판으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.
- [13] 상기 I) 단계는 기판의 표면을 개질하는 단계 I)-a;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [14] 상기 II) 단계는 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 및 에탄올의 반응용액에 수산화나트륨 수용액을 혼합한 혼합용액을 50~70°C에서 1~2시간 동안 반응시켜 산화아연 나노입자 시드를 합성하는 것을 특징으로 한다.
- [15] 상기 III) 단계는 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 헥사메틸렌테트라아민, 폴리에틸렌이민 및 증류수의 혼합용액에 시드층이 형성된 기판을 침지한 후, 90~95°C에서 4~10 시간 동안 정치하여 산화아연 나노선을 성장시키는 것을 특징으로 한다.
- [16] 상기 IV) 단계의 고분자 층은 산화아연 나노선이 성장된 기판 위에 고분자를 코팅함으로써 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [17] 상기 고분자 층은 폴리이미드인 것을 특징으로 한다.
- [18] 상기 고분자 층은 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 및

폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜, PEDOT)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.

[19] 상기 코팅은 스핀 코팅인 것을 특징으로 한다.

[20] 상기 V) 단계는 산화아연 나노선을 6M 수산화나트륨 수용액으로, 기판을 10 중량% 불화수소로 각각 식각하는 것을 특징으로 한다.

[21] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조된 나노다공성 고분자 멤브레인을 제공한다.

[22] 상기 나노다공성 고분자 멤브레인은 판형 또는 원통형인 것을 특징으로 한다.

[23]

발명의 효과

[24] 본 발명의 나노다공성 고분자 멤브레인은 다양한 기공의 밀도를 가지면서 판형 또는 원통형 구조가 가능하여 세포성장, 조직공학을 비롯한 생체분자채널, 이온채널 등 바이오메디컬 분야와 화학분자, 수처리 필터 등 환경 분야에 적용할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법에 따르면, 낮은 공정온도에서 수열합성법에 근거하여 산화아연 나노선을 성장시킨 기판 위에 고분자 층을 형성한 후, 산화아연 나노선을 식각하는 간단한 반응으로 나노다공성 고분자 멤브레인을 제조할 수 있다.

[25]

도면의 간단한 설명

[26] 도 1은 본 발명에 따른 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조과정을 나타낸 개념도.

[27] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 나노다공성 폴리이미드 멤브레인의 제조공정도.

[28] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 산화아연 나노입자 시드의 농도별 성장한 산화아연 나노선의 주사전자현미경(SEM) 사진[(a) : 나노입자 시드의 농도 25mM, (b) : 나노입자 시드의 농도 50mM, (c) : 나노입자 시드의 농도 100mM]

[29] 도 4는 산화아연 나노입자 시드의 개수밀도에 따른 산화아연 나노선의 높이와 직경을 나타낸 그래프[높이(■), 직경(▲)].

[30] 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 나노선이 식각되기 전과 후 나노기공이 형성된 다공성 고분자 멤브레인의 주사전자현미경(SEM) 사진[(a) 나노선이 식각되기 전, (b) 나노선이 식각된 후].

[31]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[32] 이하에서는 본 발명에 따른 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법 및 그에 의하여 제조되는 나노다공성 고분자 멤브레인에 관하여 첨부된 도면과 함께 상세히 설명하기로 한다. 도 1에 본 발명에 따른 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조과정을 나타낸 개념도를 나타내었다.

- [33] 먼저, 본 발명은 I) 기판을 준비하는 단계; II) 산화아연 나노입자 시드를 합성하는 단계; III) 상기 준비된 기판 위에 상기 합성된 산화아연 나노입자 시드를 적가하고 시드층을 형성하여 산화아연 나노선을 성장시키는 단계; IV) 상기 산화아연 나노선을 성장시킨 기판 위에 고분자 층을 형성하는 단계; 및 V) 상기 IV) 단계의 산화아연 나노선과 기판을 각각 식각하는 단계;를 포함하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법을 제공한다.
- [34] 상기 기판은 그 기판 위에 산화아연 나노입자 시드가 성장할 수 있는 것이라면 특별한 제한은 없으나, 유리 기판, 실리콘계 기판, 금속 산화물계 기판, 세라믹 기판 및 플라스틱 기판으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 사용할 수 있고, 특히 유리 기판을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [35] 또한, 상기 기판의 표면을 커플링제인 아미노프로필트리에톡시실란과 같은 유기 실란으로 처리하여 표면을 개질함으로써 기판의 표면과 산화아연 나노입자 시드의 접착력을 향상시킬 수도 있는바, 유리 기판의 경우에는 30~40°C에서 1~2 시간 동안 아미노프로필트리에톡시실란과 톨루엔의 혼합용액으로 처리한 후, 유리 기판을 톨루엔, 에탄올과 톨루엔 1:1 혼합용액 및 무수 에탄올 순으로 순차적으로 세척 및 건조하여 그 표면을 개질한다.
- [36] 한편으로, 상기 II) 단계에서는 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 및 에탄올의 반응용액에 수산화나트륨 수용액을 혼합한 혼합용액을 50~70°C에서 1~2시간 동안 반응시켜 산화아연 나노입자 시드를 합성한다. 이어서, 합성용액을 초음파 세척기를 이용하여 에탄올로 세척한 후, 원심분리를 통하여 미반응 물질들과 합성된 나노입자를 분리하고, 합성된 나노입자는 에탄올에 분산시킨 형태로 추후 기판 위에 적가하는 방식으로 산화아연 나노입자 시드층을 형성시킨다.
- [37] 다음으로, 상기 III) 단계에서는 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 헥사메틸렌테트라아민, 폴리에틸렌이민 및 증류수의 혼합용액에 시드층이 형성된 기판을 침지한 후, 90~95°C에서 4~10 시간 동안 정치하여 산화아연 나노선을 성장시키는바, 이는 종래 기상 기반의 고온에서 산화아연 나노입자를 제조하는 것과는 달리, 수열합성법에 근거하여 상대적으로 낮은 공정온도에서 산화아연 나노선을 성장시키는 것에 기술적 특징이 있다. 이때, 상기 혼합용액은 매 2시간마다 새로 채워주는 것이 더욱 바람직하다.
- [38] 또한, 상기 IV) 단계의 고분자 층은 산화아연 나노선이 성장된 기판 위에 고분자를 코팅함으로써 형성되는 것인데, 상기 고분자 층을 형성하는 고분자소재로서는 열적, 기계적, 화학적 특성이 우수한 폴리이미드가 바람직하며, 그 밖에 본 발명의 나노다공성 멤브레인을 바이오센서 등에 응용할 수 있음을 고려하면, 전도성 고분자로서 대표적인 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜, PEDOT)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 사용하여도 무방하다.
- [39] 아울러 상기 산화아연 나노선이 성장된 기판 위에 고분자를 코팅하는

공정으로서는 고분자를 코팅하기 위한 공지의 코팅법이라면 어느 것이나 제한 없이 이용할 수 있으나, 직접증발법, 전사법, 스핀 코팅법, 및 스프레이 코팅법으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 방법으로 수행하는 것이 바람직하며, 그 중에서도 스핀 코팅법이 간편하게 균일한 코팅층을 얻을 수 있어 더욱 바람직하다.

[40] 마지막으로, 상기 IV) 단계의 산화아연 나노선과 기판을 각각 식각함으로써 본 발명에 따른 나노다공성 고분자 멤브레인을 제조하는바, 산화아연 나노선은 6M 수산화나트륨 수용액으로, 기판은 10 중량% 불화수소로 각각 식각할 수 있다.

[41] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조된 나노다공성 고분자 멤브레인을 제공하는데, 상기 나노다공성 고분자 멤브레인은 다양한 기공의 밀도를 가지면서도 판형 또는 원통형으로 구조가 가능하여 바이오센서 등 BT 분야에 적용할 수 있다.

[42]

발명의 실시를 위한 형태

[43] 이하 구체적인 실시예를 상세히 설명한다. 도 2에 나노다공성 폴리이미드 멤브레인의 제조공정도를 간략히 나타내었다.

[44]

[45] (실시예) 나노다공성 폴리이미드 멤브레인의 제조

[46] 유리 기판을 준비하고, 톨루엔과 부피비 2.5%의

아미노프로필트리에톡시실란의 혼합용액으로 37°C에서 1시간 동안 처리한 후에 유리 기판을 톨루엔, 에탄올과 톨루엔의 1:1 혼합용액 및 무수 에탄올 순으로 세척 및 건조하여 유리 기판의 표면을 개질하였다. 한편으로, 50 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 12 mM 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 및 에탄올의 반응용액에 수산화나트륨 수용액을 혼합한 혼합용액을 70°C에서 1시간 동안 반응시켜 산화아연 나노입자 시드를 합성하고, 상기 합성용액을 초음파 세척기를 이용하여 에탄올로 세척한 후, 원심분리를 통하여 미반응 물질들과 합성된 나노입자를 분리시켰으며, 합성된 나노입자는 에탄올에 분산시켰다.

[47] 이어서, 상기 합성된 산화아연 나노입자를 유리 기판 위에 적가하여 산화아연 나노선이 성장하는 시드층을 형성시켰고, 25mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25 mM 헥사메틸렌테트라아민, 5 mM 폴리에틸렌이민 및 증류수의 혼합용액에 시드층이 형성된 유리 기판을 침지한 후, 90°C에서 5시간 동안 정치하여 산화아연 나노선을 성장시켰으며, 이때, 나노입자 시드의 농도를 2배, 4배로도 변화시키면서 나노선을 성장시켰다. 다음으로, 산화아연 나노선이 성장된 유리 기판 위에 폴리이미드 용액을 600 rpm으로 스핀 코팅한 후, 질소 분위기로 200°C에서 30분 동안 경화시켜 폴리이미드 층을 형성하였다. 마지막으로, 산화아연 나노선과 유리 기판을 6 M 수산화나트륨 수용액과 10 중량% 불화수소를 이용하여 각각 식각함으로써 나노다공성 폴리이미드 멤브레인을

제조하였다.

[48]

[49] 또한, 도 3에는 본 발명의 실시예에 따른 산화아연 나노입자 시드의 농도별 성장한 산화아연 나노선의 주사전자현미경(SEM) 사진[(a) : 나노입자 시드의 농도 25 mM, (b) : 나노입자 시드의 농도 50 mM, (c) : 나노입자 시드의 농도 100 mM]을, 도 4에는 산화아연 나노입자 시드의 개수밀도에 따른 산화아연 나노선의 높이와 직경을 나타낸 그래프[높이(■), 직경(▲)]를, 도 5에는 본 발명의 실시예에 따라 나노선이 식각되기 전과 후 나노기공이 형성된 다공성 폴리이미드 멤브레인의 주사전자현미경(SEM) 사진[(a) 나노선이 식각되기 전, (b) 나노선이 식각된 후]을 나타내었는바, 이를 통하여 폴리이미드 층과 나노선 사이에 높은 식각 선택성이 있는 것을 알 수 있다.

[50]

[51] 따라서 본 발명의 나노다공성 고분자 멤브레인은 다양한 기공의 밀도를 가지면서 판형 또는 원통형 구조가 가능하여 세포성장, 조직공학을 비롯한 생체분자채널, 이온채널 등 바이오메디컬 분야와 화학분자, 수처리 필터 등 환경 분야에 적용할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법에 따르면, 낮은 공정온도에서 수열합성법에 근거하여 산화아연 나노선을 성장시킨 기판 위에 고분자 층을 형성한 후, 산화아연 나노선을 식각하는 간단한 반응으로 나노다공성 고분자 멤브레인을 제조할 수 있다.

[52]

[53]

청구범위

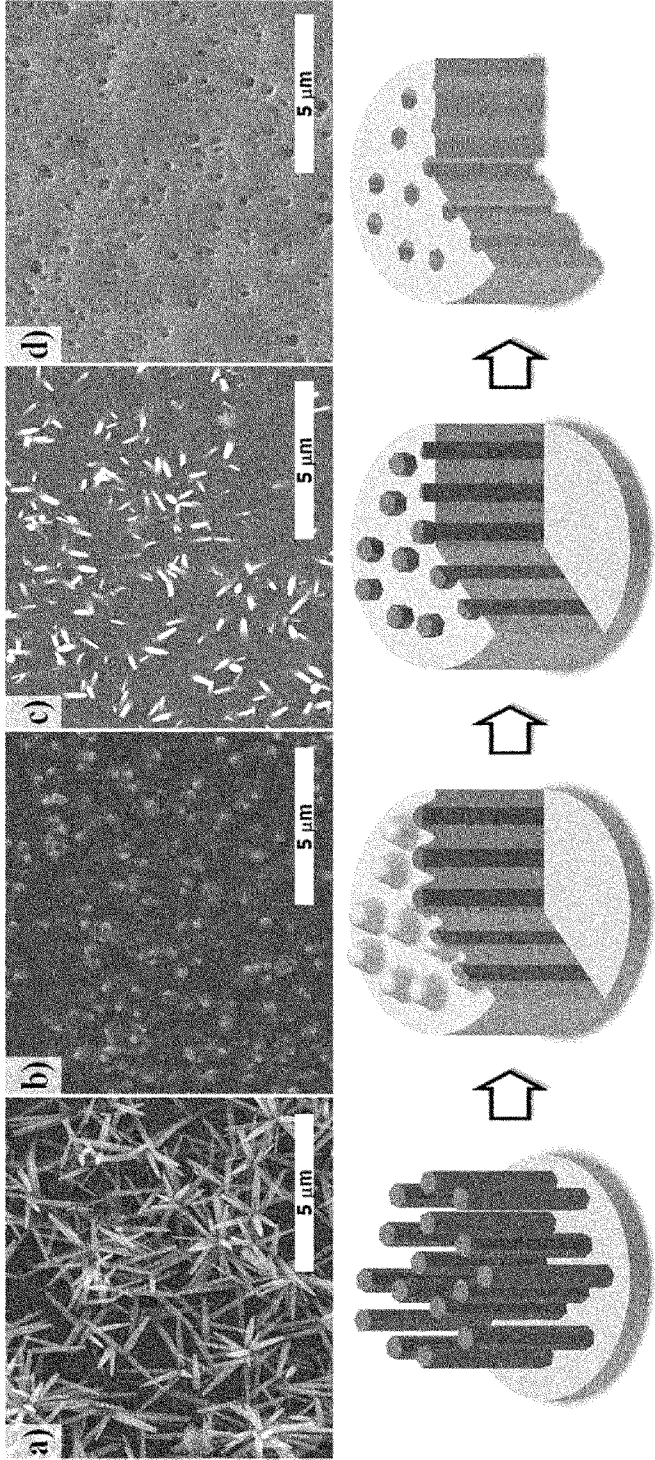
- [청구항 1] I) 기관을 준비하는 단계;
II) 산화아연 나노입자 시드를 합성하는 단계;
III) 상기 준비된 기관 위에 상기 합성된 산화아연 나노입자 시드를 적가하고 시드층을 형성하여 산화아연 나노선을 성장시키는 단계;
IV) 상기 산화아연 나노선을 성장시킨 기관 위에 고분자 층을 형성하는 단계; 및
V) 상기 IV) 단계의 산화아연 나노선과 기관을 각각 식각하는 단계;를 포함하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 기관은 유리 기관, 실리콘계 기관, 금속 산화물계 기관, 세라믹 기관 및 플라스틱 기관으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 I) 단계는 기관의 표면을 개질하는 단계 I)-a;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 II) 단계는 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 및 에탄올의 반응용액에 수산화나트륨 수용액을 혼합한 혼합용액을 50~70°C에서 1~2시간 동안 반응시켜 산화아연 나노입자 시드를 합성하는 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 III) 단계는 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 헥사메틸렌테트라아민, 폴리에틸렌이민 및 증류수의 혼합용액에 시드층이 형성된 기관을 침지한 후, 90~95°C에서 4~10 시간 동안 정치하여 산화아연 나노선을 성장시키는 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 IV) 단계의 고분자 층은 산화아연 나노선이 성장된 기관 위에 고분자를 코팅함으로써 형성되는 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 고분자 층은 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.
- [청구항 8] 제6항에 있어서, 상기 고분자 층은 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜, PEDOT)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.
- [청구항 9] 제6항에 있어서, 상기 코팅은 스핀 코팅인 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 V) 단계는 산화아연 나노선을 6M 수산화나트륨

수용액으로, 기판을 10 중량% 불화수소로 각각 식각하는 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.

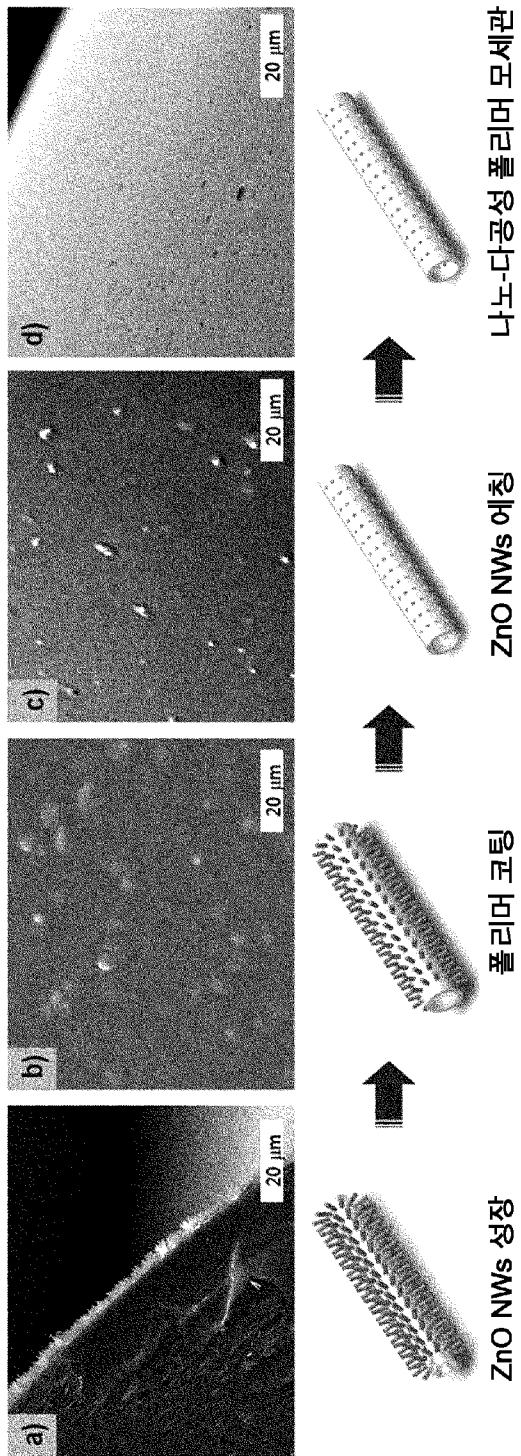
[청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 나노다공성 고분자 멤브레인.

[청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 나노다공성 고분자 멤브레인은 판형 또는 원통형인 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인.

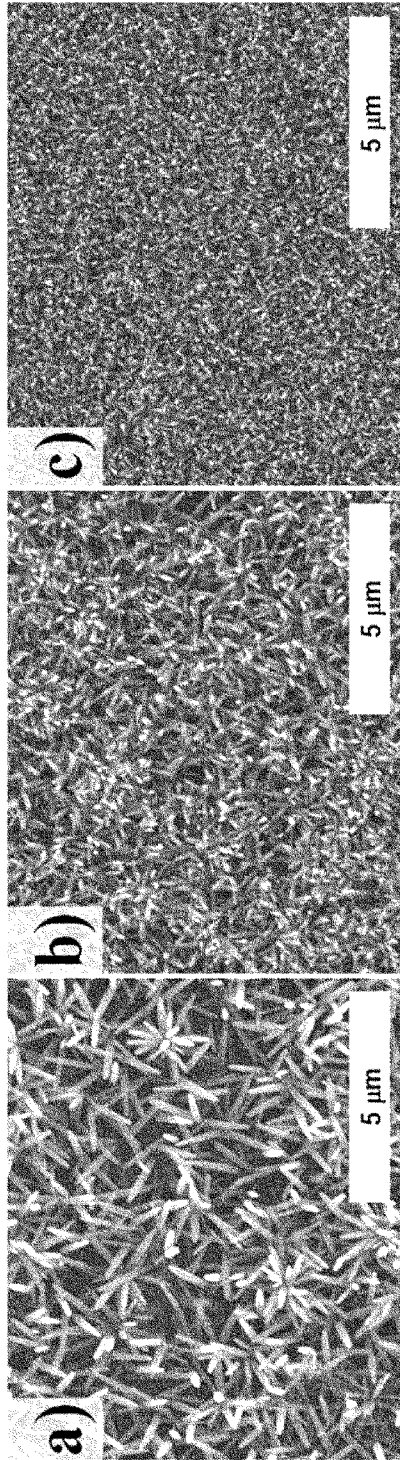
[도1]



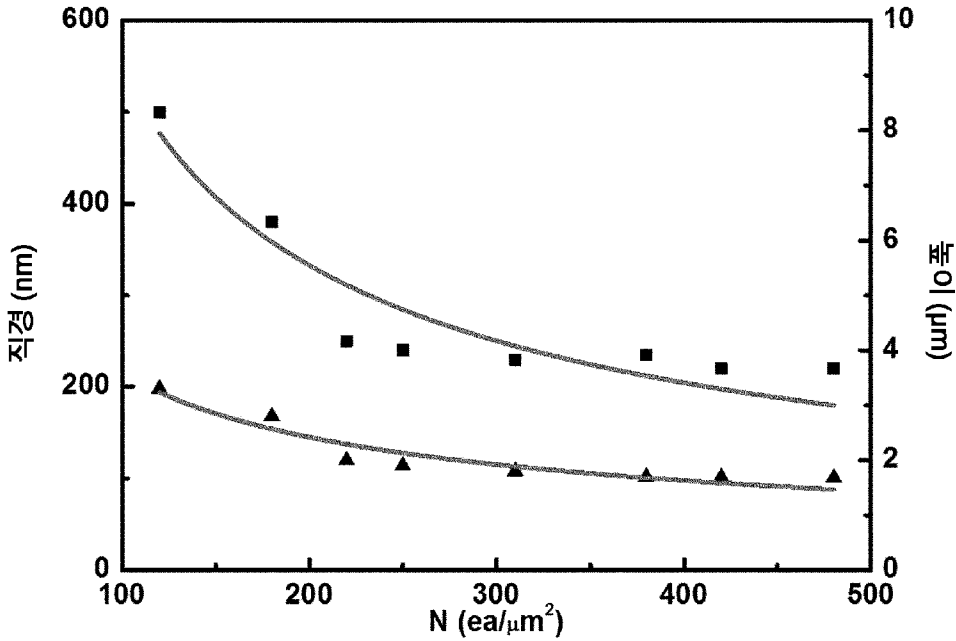
[도2]



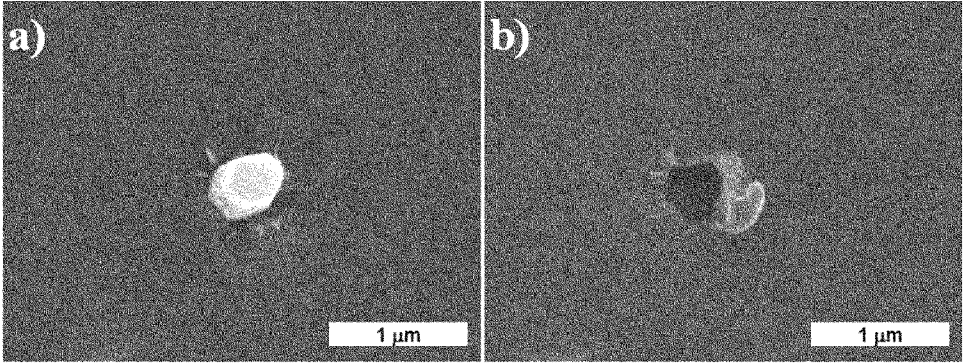
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/000460**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B01D 67/00(2006.01)i, B01D 69/02(2006.01)i, B82B 3/00(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)

B01D 67/00; B82Y 40/00; B82B 3/00; C01G 9/02; B01D 71/64; B01D 69/00; B01D 69/02

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: zinc oxide, nano particle, nanowire, nanoporous polymer membrane, Zn(NO₃)-6H₂O, cetyltrimethylammonium bromide, Hexamethylene tertamine**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1091778 B1 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 12 December 2011 See claims 1, 7, 10-12; and figure 1.	1-12
Y	GREENE, Lori E. et al., "Solution-grown Zinc Oxide Nanowires", Inorganic Chemistry, 2006, vol. 45, no. 19, pages 7535-7543 See pages 7536-7538, 7541-7542; and figure 7.	1-12
Y	CN 103359773 A (SHANGHAI NANOTECHNOLOGY AND APPLICATION NATIONAL ENGINEERING RESEARCH CENTER CO., LTD.) 23 October 2013 See paragraphs [0005]-[0006].	4
A	KR 10-2010-0104233 A (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 29 September 2010 See abstract; and claims 1-2.	1-12
A	KR 10-1248837 B1 (INJE UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 29 March 2013 See abstract; and claims 1, 3-5, 7.	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

25 APRIL 2016 (25.04.2016)

Date of mailing of the international search report

27 APRIL 2016 (27.04.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 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/KR2016/000460

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1091778 B1	12/12/2011	KR 10-2010-0123290 A	24/11/2010
CN 103359773 A	23/10/2013	CN 103359773 B	26/08/2015
KR 10-2010-0104233 A	29/09/2010	KR 10-1067408 B1	27/09/2011
KR 10-1248837 B1	29/03/2013	KR 10-2012-0010388 A	03/02/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01D 67/00(2006.01)i, B01D 69/02(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01D 67/00; B82Y 40/00; B82B 3/00; C01G 9/02; B01D 71/64; B01D 69/00; B01D 69/02 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: 산화아연, 나노입자, 나노와이어, 나노다공성 고분자 멤브레인, Zn(NO ₃)·6H ₂ O, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드, 헥사메틸렌테트라아민																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-1091778 B1 (고려대학교 산학협력단) 2011.12.12 청구항 1, 7, 10-12; 및 도면 1 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>GREENE, LORI E. 등, "Solution-grown zinc oxide nanowires", Inorganic Chemistry, 2006년, 45권, 19호, 페이지 7535-7543 페이지 7536-7538, 7541-7542; 및 도면 7 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103359773 A (SHANGHAI NANOTECHNOLOGY AND APPLICATION NATIONAL ENGINEERING RESEARCH CENTER CO., LTD.) 2013.10.23 단락 [0005]-[0006] 참조.</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2010-0104233 A (부산대학교 산학협력단) 2010.09.29 요약; 및 청구항 1-2 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-1248837 B1 (인제대학교 산학협력단) 2013.03.29 요약; 및 청구항 1, 3-5, 7 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	KR 10-1091778 B1 (고려대학교 산학협력단) 2011.12.12 청구항 1, 7, 10-12; 및 도면 1 참조.	1-12	Y	GREENE, LORI E. 등, "Solution-grown zinc oxide nanowires", Inorganic Chemistry, 2006년, 45권, 19호, 페이지 7535-7543 페이지 7536-7538, 7541-7542; 및 도면 7 참조.	1-12	Y	CN 103359773 A (SHANGHAI NANOTECHNOLOGY AND APPLICATION NATIONAL ENGINEERING RESEARCH CENTER CO., LTD.) 2013.10.23 단락 [0005]-[0006] 참조.	4	A	KR 10-2010-0104233 A (부산대학교 산학협력단) 2010.09.29 요약; 및 청구항 1-2 참조.	1-12	A	KR 10-1248837 B1 (인제대학교 산학협력단) 2013.03.29 요약; 및 청구항 1, 3-5, 7 참조.	1-12
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	KR 10-1091778 B1 (고려대학교 산학협력단) 2011.12.12 청구항 1, 7, 10-12; 및 도면 1 참조.	1-12																		
Y	GREENE, LORI E. 등, "Solution-grown zinc oxide nanowires", Inorganic Chemistry, 2006년, 45권, 19호, 페이지 7535-7543 페이지 7536-7538, 7541-7542; 및 도면 7 참조.	1-12																		
Y	CN 103359773 A (SHANGHAI NANOTECHNOLOGY AND APPLICATION NATIONAL ENGINEERING RESEARCH CENTER CO., LTD.) 2013.10.23 단락 [0005]-[0006] 참조.	4																		
A	KR 10-2010-0104233 A (부산대학교 산학협력단) 2010.09.29 요약; 및 청구항 1-2 참조.	1-12																		
A	KR 10-1248837 B1 (인제대학교 산학협력단) 2013.03.29 요약; 및 청구항 1, 3-5, 7 참조.	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 신구성 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 2016년 04월 25일 (25.04.2016)		국제조사보고서 발송일 2016년 04월 27일 (27.04.2016)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 민인규 전화번호 +82-42-481-3326 																		

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/000460

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1091778 B1	2011/12/12	KR 10-2010-0123290 A	2010/11/24
CN 103359773 A	2013/10/23	CN 103359773 B	2015/08/26
KR 10-2010-0104233 A	2010/09/29	KR 10-1067408 B1	2011/09/27
KR 10-1248837 B1	2013/03/29	KR 10-2012-0010388 A	2012/02/03