

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 6월 22일 (22.06.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/105136 A1

- (51) 국제특허분류:
H01F 41/02 (2006.01) H01F 1/42 (2006.01)
H01F 1/057 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/014818
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 16일 (16.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0181699 2015년 12월 18일 (18.12.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 권순재 (KWON, Soon Jae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 인준호 (IN, Juneho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 임병규 (LIM, Byungkyu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박범석 (PARK, Pumsuk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KW, 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.

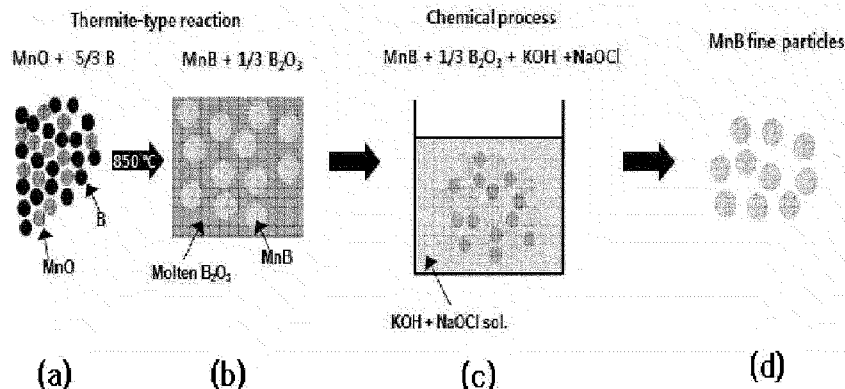
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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: MAGNETIC MATERIAL AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 자성 물질 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present application relates to a method for preparing an MnB-based magnetic material, an MnB-based magnetic material prepared thereby, and an electromagnetic wave absorbing or shielding material, semiconductor device, electronic device, communication device, or display device comprising the same, the method comprising the steps of: providing a mixture comprising a manganese oxide and boron; and heat-treating the mixture under an inert atmosphere.

(57) 요약서: 본 출원은 망간 산화물 및 붕소를 포함하는 혼합물을 준비하는 단계; 및 상기 혼합물을 불활성 분위기하에서 열처리하는 단계를 포함하는 MnB 계 자성 물질의 제조방법, 이에 의하여 제조된 MnB 계 자성 물질, 이를 포함하는 전자 기판 흡수 또는 차폐 소재, 반도체, 전자, 통신, 또는 디스플레이 장치에 관한 것이다.

WO 2017/105136 A1

명세서

발명의 명칭: 자성 물질 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 명세서는 2015년 12월 18일 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2015-0181699호의 출원일 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 출원은 자성 물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 출원은 MnB계 자성 물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 출원은 MnB계 자성 물질을 포함하는 전자기파 흡수 또는 차폐 소재 및 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 종래에는, Mn과 B를 포함하는 자성 물질은, Mn 금속과 B 금속을 아크 용융(Arc-melt) 장비 또는 인덕션 용융(Induction melt) 장비 등을 이용한 고온 용융 방법을 통하여 제조하거나, Mn 금속 분말 및 B 금속 분말을 고압압착한 후 장시간 열처리를 하는 방법을 통하여 제조하였다.
- [4] 그러나, 상기와 같은 종래 방법은 아크 용융이나 인덕션 용융을 위한 특수 장비가 필요하거나, MnB계 자성 물질의 입자 크기나 형상 제어가 어려웠다. 또한, 자기 손실(hysteresis loss) 유도를 통한 전자기파 흡수 또는 차폐를 위한 물성 제어의 한계가 존재했다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 출원은 MnB계 자성 물질의 제조방법, 이 방법에 의하여 제조된 MnB계 자성 물질, 및 이를 포함하는 전자기파 흡수 또는 차폐 소재 및 장치를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [6] 본 출원의 일 실시상태는
- [7] 망간 산화물 및 붕소를 포함하는 혼합물을 준비하는 단계; 및
- [8] 상기 혼합물을 불활성 분위기하에서 열처리하는 단계
- [9] 를 포함하는 MnB계 자성 물질의 제조방법을 제공한다.
- [10] 본 출원의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 혼합물은 칼슘 산화물을 더 포함한다.
- [11] 본 출원의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 혼합물은 전이금속 또는 란타늄 금속 산화물을 더 포함한다.
- [12] 본 출원의 또 하나의 실시상태는 전술한 제조방법에 의하여 제조된 MnB계 자성 물질을 제공한다.
- [13] 본 출원의 또 하나의 실시상태에 따르면 상기 MnB계 자성 물질은 하기 화학식

1 또는 2로 표시된다.

[14] [화학식 1]

[15] Mn_aB_b

[16] 화학식 1에 있어서, a 및 b는 각각 Mn 및 B의 원자비율을 나타내기 위한 실수로서 a:b는 1:0.5~1:1.5이다.

[17] [화학식 2]

[18] $Mn_cM_dB_e$

[19] 화학식 2에 있어서, M은 전이금속 또는 란탄족 금속, 예컨대 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni) 등의 3d 전이금속, 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo) 등의 4d 전이금속, 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 어븀(Er), 이터븀(Yb) 등의 란탄족 금속이고,

[20] c, d 및 e는 각각 Mn, M 및 B의 원자비율을 나타내기 위한 실수로서,

[21] $d/(c+d)$ 는 0.05 내지 0.2이고, $(c+d):e=1:0.8\sim 1:1.2$ 이다.

[22] 본 출원의 또 하나의 실시상태는 전술한 제조방법에 의하여 제조된 MnB계 자성 물질을 포함하는 전자기와 흡수 또는 차폐 소재를 제공한다.

[23] 본 출원의 또 하나의 실시상태는 상기 전자기와 흡수 또는 차폐 소재를 포함하는 반도체, 전자, 통신, 또는 디스플레이 장치를 제공한다.

발명의 효과

[24] 본 출원의 실시상태들에 따른 방법에 따르면, 종래의 고온용융 방법이나 고압압착 후 장시간의 열처리를 이용하는 방법을 이용하지 않고도, 단일 단계(single-step)의 고체화학반응에 의하여 MnB계 자성 물질을 제조할 수 있으므로, 에너지 절약 및 제조시간 단축에 의하여 효율적이고 경제적으로 MnB계 자성 물질을 얻을 수 있다. 또한, 본 출원의 실시상태들에 따르면 입자크기가 마이크로미터 수준으로 제어된 MnB계 자성 물질을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 종래의 방법에 비하여 MnB계 자성 물질을 대량으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[25] 도 1은 본 출원의 일 실시상태에 따른 공정의 순서를 도식화한 것이다.

[26] 도 2는 실시예 1에서 제조된 MnB 입자의 SEM 사진이다.

[27] 도 3은 실시예 1에서 제조된 MnB 입자의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

[28] 도 4는 실시예 2에서 제조된 MnB 입자의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

[29] 도 5는 비교예 1에서 제조된 MnB 입자의 SEM 사진이다.

[30] 도 6은 비교예 1에서 제조된 MnB 입자의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

[31] 도 7은 비교예 2에서 제조된 MnB 입자의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

[32] 도 8은 비교예 3에서 제조된 MnB 입자의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

[33] 도 9는 비교예 4에서 제조된 MnB 입자의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

[34] 도 10은 MnB 입자의 자화(Magnetization) 이미지를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[35] 본 출원의 일 실시상태는 MnB계 자성 물질의 제조방법에 관한 것으로서, 망간 산화물 및 붕소를 포함하는 혼합물을 준비하는 단계; 및 상기 혼합물을 불활성 분위기하에서 열처리하는 단계를 포함한다.

[36] 상기 실시상태에 따르면, MnB계 자성 물질을 제조시 출발물질로서 망간 산화물과 붕소를 이용하여, 불활성 분위기하에서 열처리함으로써 고체화학반응에 의하여 MnB계 자성 물질을 제조할 수 있다. 이에 의하여, 종래의 고온 용융 방법이나, 고온압착후 장시간 열처리하는 방법에 비하여 공정 조건을 더 쉽게 제어할 수 있을 뿐만 아니라, 대량의 MnB계 자성 물질을 효율적으로 제조할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 실시상태에 따르면 MnB계 자성 물질의 크기와 형상을 제어하는 것이 용이하므로, 입자크기가 마이크로미터 수준으로 제어된 MnB계 물질을 제조할 수 있다.

[37] 일 실시상태에 따르면, 상기 망간 산화물로는 MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂, MnO₃ 등을 사용할 수 있으며, MnO를 사용하는 것이 반응의 효율성을 위하여 바람직하다. 망간 산화물로는 입자 형태를 갖는 것을 사용할 수 있으며, 이 때 입자의 입경은 수마이크로미터 내지 수백마이크로미터 크기의 것을 사용할 수 있다. 일 예에 따르면, 입경이 5 내지 500 마이크로미터, 구체적으로 30 내지 300 마이크로미터의 MnO 입자를 사용할 수 있다. 상기 예시한 망간 산화물은 시판되는 것들로부터 입수할 수 있으며, 예컨대 시그마 알드리치(Sigma-aldrich)나 알파(Alfa)에서 시판하는 것들이 사용될 수 있다.

[38] 일 실시상태에 따르면, 상기 붕소로는 비정질의 붕소 입자를 사용할 수 있다. 상기 붕소 입자로는 마이크로미터 이하의 크기에서 수마이크로미터 수준의 입경을 갖는 입자가 사용될 수 있다. 일 예에 따르면, 입경이 5 내지 500 마이크로미터, 구체적으로 30 내지 300 마이크로미터의 붕소 입자를 사용할 수 있다. 상기 붕소 입자는 시판되는 것들로부터 입수할 수 있으며, 예컨대 시그마 알드리치(Sigma-aldrich)에서 시판하는 것들이 사용될 수 있다.

[39] 일 실시상태에 따르면, 상기 망간 산화물과 붕소를 포함하는 혼합물은 망간 산화물과 붕소를 망간에 대한 붕소의 원자비가 1 이상, 바람직하게는 5/3 이상, 예컨대 5/3 내지 2, 더욱 바람직하게는 5/3이상 2 미만이 되도록 하는 함량으로 포함한다. 상기와 같은 원자비 내에서 붕소가 반응물 역할과 환원제 역할을 동시에 할 수 있다.

[40] 또한, 환원제 역할을 하는 물질이 충분하지 않은 경우, 본 발명의 MnB 자성 분말이 제조되기 어렵거나 Mn rich boride 상과 같이 제조되는 문제가 있다.

[41] 상기 망간 산화물과 붕소를 포함하는 혼합물을 준비하는 단계는 망간 산화물과 붕소를 혼합하는 방법으로 수행될 수 있다. 혼합하는 방법은 당 기술분야에 알려져 있는 방법이 사용될 수 있으며, 예컨대 망간 산화물과 붕소 입자를

모르타르로 15분 이상 혼합하거나 적절한 지르코니아 볼을 넣어 200 rpm으로 밤샘 밀링(overnight milling)에 의하여 혼합할 수 있다.

- [42] 본 출원의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 혼합물은 망간 산화물과 붕소 이외에 칼슘 산화물을 더 포함한다. 칼슘 산화물은 MnB계 자성물질의 입자크기 및 응집을 제어하는 역할을 수행할 수 있다. 또한, 망간(Mn)의 일부가 반응 부산물인 붕소산화물(boron oxide)로 확산됨으로 인하여 MnB계 자성물질 형성시 미세한 Mn 부족이 발생할 수 있으나, 칼슘 산화물이 존재하는 경우 이러한 문제를 방지할 수 있다. 또한, 칼슘 산화물은 반응 부산물을 NaOH 및/또는 아세트산으로 쉽게 제거할 수 있도록 도울 수 있다. 칼슘 산화물은 상기 혼합물 중의 망간 산화물과 칼슘 산화물의 당량비가 1:0.1 내지 1:2의 범위 내가 되도록 하는 양으로 사용될 수 있다. 상기 칼슘 산화물로는 입자 형태의 것을 사용할 수 있으며, 예컨대 미세 입자 분말의 형태의 것을 사용할 수 있다. 상기 칼슘 산화물로는 시판되는 것들을 사용할 수 있으며, 상기 칼슘 산화물 입자의 입경은 대략 수 마이크로미터 이하의 것들이 사용될 수 있다.
- [43] 본 출원의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 혼합물은 전이금속 산화물 또는 란탄족 산화물을 더 포함할 수 있다. 상기 전이금속 산화물 또는 란탄족 산화물로는 예컨대 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni) 등의 3d 전이금속, 니오븀(Nb), 몰리브데넘(Mo) 등의 4d 전이금속, 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 어븀(Er), 이터븀(Yb) 등의 란탄족 금속 중 적어도 하나를 포함하는 산화물이 사용될 수 있다. 상기 전이금속 산화물 또는 란탄족 산화물은 MnB계 자성물질 내에 도핑되는 금속을 제공하는 역할을 수행할 수 있다. 상기 전이금속 산화물 또는 란탄족 산화물은 상기 혼합물 중의 망간 대 전이금속 또는 란탄족 금속의 원자비가 4:1 내지 19:1, 일 예로서 8:1 내지 9:1이 되도록 하는 양으로 사용될 수 있다.
- [44] 예컨대, 전이금속 산화물로는 크롬(Cr) 산화물, 철(Fe) 산화물, 코발트(Co) 산화물, 니켈(Ni), 니오븀(Nb), 몰리브데넘(Mo) 산화물이 사용될 수 있다.
- [45] 예컨대, 란탄족 금속 산화물로는 Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 등을 사용할 수 있다.
- [46] 상기 전이금속 산화물 또는 란탄족 금속 산화물로는 입자 상태의 것을 사용할 수 있으며, 예컨대 시그마 알드리치사에서 판매하는 것으로부터 입수한 것을 사용할 수 있다. 예컨대, 상기 전이금속 산화물 또는 란탄족 금속 산화물로서 입경이 100 nm 내지 수 마이크로미터 수준의 입자를 사용할 수 있다.
- [47] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합물을 잘 혼합한 후 압축하는 단계를 수행할 수 있다. 상기 압축의 정도는 필요에 따라 결정될 수 있으며, 예컨대 상온에서 2,000 기압 이상의 조건에서 수행될 수 있다. 상기 압축에 의하여 상기 혼합물은 특정 형태, 예컨대 실린더 모양으로 성형될 수 있다. 상기와 같이 압축하는 경우 고상합성법 중 연소 합성법에 유리하다. 구체적으로, 상기와 같이

압축된 혼합물에 적절한 온도를 가함으로써 반응물인 망간 산화물과 환원제 역할을 하는 붕소의 연소 반응을 유도할 수 있다. 이 때, 반응 과정 중에 나오는 열이 반응물인 망간 산화물과 환원제 역할을 하는 붕소의 반응을 연쇄적으로 진행시킬 정도로 상당하기 때문에 에너지를 절감하면서도 빠른 시간 내에 양질의 생성물을 얻을 수 있다.

[48] 이어서, 전술한 실시상태들에 따라 제조된 혼합물을 불활성 분위기하에서 열처리하는 단계를 수행한다.

[49] 상기 열처리하는 망간 산화물과 붕소가 고체화학반응을 하는데 필요한 온도 조건에서 수행된다. 전술한 망간 산화물과 붕소를 포함하는 혼합물은 불활성 분위기하에서 열처리를 수행함으로써 자발적인 발열반응이 진행된다. 예컨대, 상기 열처리하는 750 °C 내지 1,000 °C의 범위 내에서 수행될 수 있다.

[50] 상기 열처리하는 망간 산화물과 붕소가 자발적 발열반응 하에서 산화. 환원 반응이 이루어져 MnB계 자성 물질이 생성될 때까지 진행될 수 있다. 즉, 망간산화물은 환원되어 망간 금속이 되며, 붕소는 산화되어 붕소산화물(B_2O_3)이 생성되며, 산화 반응에 참여하지 않는 붕소는 반응물로 작용하여 MnB를 형성하게 된다. 열처리시간은 출발 물질의 양, 반응 조건에 따라 상이할 수 있으나, 예컨대 3분 내지 120분간 진행될 수 있다. 상기 열처리하는 불활성 분위기 하에서 수행된다. 불활성 분위기는 화학공정분야에 알려져 있는 불활성 가스를 이용하여 조성할 수 있으며, 예컨대 Ar, He 등의 가스 분위기 하에서 수행할 수 있다. 예컨대 5N 수준의 Ar 분위기에서 열처리가 수행될 수 있다. 수분은 ppm 수준 이하로 포함되는 것이 바람직하다. 상기와 같이 불활성 분위기하에서 열처리를 하는 경우 생성물의 수득률 및 순도를 높일 수 있다.

[51] 본 출원의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 열처리 이후에 반응물을 상온으로 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이는 이후 반응물을 수거하거나 후처리 하기 용이하기 위함이다.

[52] 본 출원의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 열처리 이후에 반응물을 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이와 같은 분쇄 단계를 거치는 경우, 후술하는 부산물 분리에 유리하다.

[53] 본 출원의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 열처리 이후에 반응 부산물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 냉각 단계 또는 분쇄 단계가 수행되는 경우, 냉각 단계 또는 분쇄 단계 이후에 반응 부산물을 제거할 수 있다. 반응 부산물은 반응물의 종류에 따라 상이하며, 예컨대 망간 산화물과 붕소를 포함하는 혼합물을 이용하여 반응을 진행하는 경우 B_2O_3 가 반응 부산물로 발생하고, 상기 혼합물에 칼슘 산화물이 첨가되는 경우 $Ca_3(BO_3)_2$ 가 반응 부산물로 발생할 수 있다. 반응 부산물은 반응과정에서 용융된 상태로 존재할 수 있다.

[54] 상기 반응 부산물의 제거는 반응 부산물이 용해될 수 있는 용액을 이용하여 수행할 수 있다. 상기 반응 부산물 제거를 위한 용액로는 표백(bleaching) 역할을

하는 용질이 포함된 염기성 수용액 또는 아세트산과 같은 유기산이 포함된 용액을 사용할 수 있으며, 예컨대 NaOCl 및 KOH를 포함하는 수용액, NaOH 수용액, 아세트산 수용액 등이 사용될 수 있다.

[55] 본 출원의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 반응 부산물 제거 이후 MnB계 자성 물질을 세척하는 단계를 추가로 수행할 수 있다. 세척은 증류수나 아세톤과 같은 용매로 수행할 수 있다. 상기 세척하는 단계는 사용되는 용매의 종류에 따라 건조하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[56] 도 1에 후술하는 실시예 1에 따른 본 출원의 MnB계 자성 물질의 제조방법의 공정 모식도를 도시하였다. 도 1의 (a)는 출발물질을 나타내고, (b)는 열처리 후 반응 부산물과 생성물(MnB계 자성 물질)이 혼합되어 있는 상태를 나타낸다. (c)는 KOH 및 NaOCl을 이용하여 반응 부산물을 제거하는 단계를 나타낸 것이고, (d)는 MnB계 자성 입자가 최종적으로 얻어진 상태를 나타낸다.

[57] 본 출원의 또 하나의 실시상태는 전술한 제조방법에 의하여 제조된 MnB계 자성 물질을 제공한다. 상기 MnB계 자성 물질은 자기 손실을 유도하여 전자기파 흡수 또는 차폐 기능을 유도하는 보자력(Hc)을 제어하고, 저항손실을 유도하여 자기손실 및 저항손실 특성을 모두 갖는 전자기파 차폐 물질로 활용될 수 있다. 구체적으로 MnB는 비저항값이 $0.31569 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 으로서, 페라이트($10^7 \text{ m}\Omega\text{cm}$), FEI alloy 50($49 \text{ m}\Omega\text{cm}$), Finemet(FT-3M)($0.12 \text{ m}\Omega\text{cm}$), 은($1.59 \times 10^{-7} \text{ m}\Omega\text{cm}$)과 비교될 수 있다.

[58] 종래 방법에서는 칩(chip) 덩어리를 고온에서 용융시켜 합성하는 반면에, 전술한 본 출원의 실시상태들에 따르면 입자 크기를 수 마이크로미터, 예컨대 1 내지 10 마이크로미터 범위에서 균일하게 제어할 수 있다. 본 출원의 실시상태들에 따르면 MnB계 자성 물질은 구형 형태의 입자일 수 있다.

[59] 본 출원의 또 하나의 실시상태에 따르면 상기 MnB계 자성 물질은 하기 화학식 1 또는 2로 표시된다.

[60] [화학식 1]

[61] Mn_aB_b

[62] 화학식 1에 있어서, a 및 b는 각각 Mn 및 B의 원자비율을 나타내기 위한 실수로서 a:b는 1:0.5~1:1.5이다.

[63] 일 예에 따르면, 상기 화학식 1의 a:b는 1:0.8~1:1.2이다.

[64] [화학식 2]

[65] $\text{Mn}_c\text{M}_d\text{B}_e$

[66] 화학식 2에 있어서,

[67] M은 전이금속 또는 란탄족 금속, 예컨대 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni) 등의 3d 전이금속, 니오븀(Nb), 몰리브데넘(Mo) 등의 4d 전이금속, 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 어븀(Er), 이터븀(Yb) 등의 란탄족 금속이고,

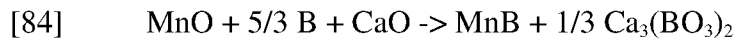
[68] c, d 및 e는 각각 Mn, M 및 B의 원자비율을 나타내기 위한 실수로서,

- [69] $d/(c+d)$ 는 0.05 내지 0.2이고, $(c+d):e=1:0.8\sim 1:1.2$ 이다.
- [70] 일 예에 따르면, 상기 화학식 1의 M은 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 또는 네오디뮴(Nd)이다.
- [71] 일 예에 따르면, 상기 화학식 1의 M은 네오디뮴(Nd)이다.
- [72] 본 출원의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 MnB계 물질은 에폭시 수지(Expoxy-resin)와 같은 고분자 또는 고무와의 복합체 형태를 가질 수 있다.
- [73] 본 출원의 또 하나의 실시상태는 전술한 제조방법에 의하여 제조된 MnB계 자성 물질을 포함하는 전자기와 흡수 또는 차폐 소재를 제공한다.
- [74] 전자기와 흡수 또는 차폐 소재는 당기술 분야에 알려져 있는 구조를 가질 수 있다. 예컨대 상기 전자기와 흡수 또는 차폐 소재는 기재 상에 전술한 MnB계 자성 물질을 포함하는 메쉬 패턴이 구비된 구조를 가질 수 있다. 여기서, 메쉬 패턴의 눈들의 크기는 서로 동일할 수도 있으나, 크기나 형태가 상이한 2종 이상의 눈들로 이루어진 메쉬 패턴이 사용될 수도 있다. 메쉬 패턴의 선포, 선간격, 선고 등은 당기술분야에 알려져 있는 범위로 구성될 수 있다.
- [75] 본 출원의 또 하나의 실시상태는 상기 전자기와 흡수 또는 차폐 소재를 포함하는 반도체, 전자, 통신, 또는 디스플레이 장치를 제공한다. 상기 전자기와 흡수 또는 차폐 소재는 전자기와 흡수 또는 차폐가 필요한 모든 장치에 적용될 수 있다. 예컨대, 상기 전자와 흡수 또는 차폐 소재는 전자와 차폐 도료, 반도체 패키징 소재, 무선 충전 시스템, 전자·통신 장비, 휴대폰, 디스플레이 장치 등에 적용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [76] 이하에서 실시예를 통하여, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 이하의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위를 한정하기 위한 것은 아니다.
- [77] 실시예 1 (MnO + B)
- [78] MnO 5.3947 g(0.0760 mol), B 1.3701 g (0.1267 mol)을 균일하게 혼합한 후, 지름 1cm의 실린더 모양으로 성형하였다. 성형된 혼합물을 불활성 가스(Ar, He) 분위기에서 850°C에서 10분간 열처리하였다. 이 과정에서 자발적인 발열 반응이 진행되었다.
- [79] $MnO + 5/3 B \rightarrow MnB + 1/3 B_2O_3$
- [80] 반응 후 상온에서 냉각된 반응물을 분쇄하고 6wt% NaOCl과 20wt% KOH 혼합 수용액으로 세척하여 반응 부산물인 B_2O_3 를 제거하였다. 이어서 증류수로 3회 세척하고, 아세톤으로 1회 세척한 후 건조하였다. 실시예 1에서 제조된 MnB의 SEM 사진과 XRD 측정 결과를 각각 도 2 및 도 3에 나타내었다.
- [81]
- [82] 실시예 2 (MnO + B + CaO)
- [83] MnO 5.3947 g(0.0760 mol), B 1.3701 g (0.1267 mol), CaO 4.3176 g(0.0760 mol)을

균일하게 혼합한 후, 지름 1cm의 실린더 모양으로 성형하였다. 성형된 혼합물을 불활성 가스(Ar, He) 분위기에서 850°C에서 10분간 열처리하였다. 이 과정에서 자발적인 발열 반응이 진행되었다.

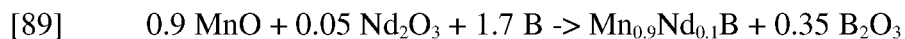


[85] 반응 후 상온에서 냉각된 반응물을 분쇄하고 20wt% NaOH 수용액 및 2% 아세트산 수용액으로 순차적으로 세척하여 반응 부산물인 $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ 를 제거하였다. 이어서 증류수로 3회 세척하고, 아세톤으로 1회 세척한 후 건조하였다. 실시예 2에서 제조된 MnB의 XRD 측정 결과를 각각 도 4에 나타내었다.

[86]

[87] 실시예 3 ($\text{MnO} + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{B}$)

[88] MnO 4.27476 g(0.06026 mol), Nd_2O_3 1.1264 g(0.003348 mol), B 1.3534 g (0.1138 mol)을 균일하게 혼합한 후, 지름 1cm의 실린더 모양으로 성형하였다. 성형된 혼합물을 불활성 가스(Ar, He) 분위기에서 850°C에서 10분간 열처리하였다. 이 과정에서 자발적인 발열 반응이 진행되었다.

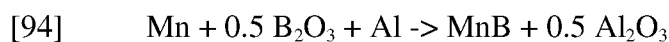


[90] 반응 후 상온에서 냉각된 반응물을 분쇄하고 6wt% NaOCl과 20wt% KOH 혼합 수용액으로 세척하여 반응 부산물인 B_2O_3 를 제거하였다. 이어서 증류수로 3회 세척하고, 아세톤으로 1회 세척한 후 건조하였다.

[91]

[92] 비교예 1 ($\text{Mn} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}$)

[93] Mn 8.3558 g(0.1521 mol), B_2O_3 5.2946 g(0.07605 mol), Al 4.3092 g (0.1521 mol)을 균일하게 혼합한 후, 지름 1cm의 실린더 모양으로 성형하였다. 성형된 혼합물을 불활성 가스(Ar, He) 분위기에서 850°C에서 10분간 열처리하였다.

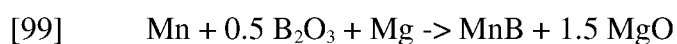


[95] Mn, B_2O_3 , Al을 반응물질로 사용할 경우 MnB 결정이 생성되나, 반응생성물인 Al_2O_3 를 선택적으로 제거하기가 어려워 순수한 MnB를 얻을 수 없었다. 비교예 1에서 제조된 MnB의 SEM 사진과 XRD 측정 결과를 각각 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[96]

[97] 비교예 2 ($\text{Mn} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Mg}$)

[98] Mn 4.1779 g (0.07605 mol), B_2O_3 2.6472 g(0.0380 mol), Mg 2.7725 g (0.1141 mol)을 균일하게 혼합한 후, 지름 1cm의 실린더 모양으로 성형하였다. 성형된 혼합물을 불활성 가스(Ar, He) 분위기에서 850°C에서 10분간 열처리하였다.



[100] Mn, B_2O_3 , Mg를 반응물질로 사용할 경우 MnB 결정이 생성되나, 반응생성물인 MgO를 선택적으로 제거하기가 어려워 순수한 MnB를 얻을 수 없었다. 비교예 2에서 제조된 MnB의 XRD 측정 결과를 도 7에 나타내었다.

[101]

[102] 비교예 3 MnO:B = 1:1

[103] MnO 5.3947 g (0.0760 mol), B 0.8221 g (0.0760 mol)을 균일하게 혼합한 후, 지름 1cm의 실린더 모양으로 성형하였다. 성형된 혼합물을 불활성 가스(Ar, He) 분위기에서 850°C에서 10분간 열처리하였다. 실시예 1에서 사용한 6wt% NaOCl과 20wt% KOH 혼합 수용액 대신 증류수로만 3회 세척하고, 아세톤으로 1회 세척한 후 건조하였다. 비교예 3에서 제조된 MnB의 XRD 측정 결과를 도 8에 나타내었다.

[104]

[105] 비교예 4 MnO:B = 1:4

[106] MnO 5.3947 g (0.0760 mol), B 3.2886 g (0.3042 mol)을 균일하게 혼합한 후, 지름 1cm의 실린더 모양으로 성형하였다. 성형된 혼합물을 불활성 가스(Ar, He) 분위기에서 850°C에서 10분간 열처리하였다. 실시예 1에서 사용한 6wt% NaOCl과 20wt% KOH 혼합 수용액 대신 증류수로만 3회 세척하고, 아세톤으로 1회 세척한 후 건조하였다. 비교예 4에서 제조된 MnB의 XRD 측정 결과를 도 9에 나타내었다.

[107]

[108] 실시예 1에서 제조된 MnB의 자화 특성 그래프를 도 10에 나타내었다. 실시예 1 내지 3에서 제조된 MnB계 자성물질은 유사한 수준의 보자력과 전기전도도를 갖는 구형 입자로 얻어졌다. 반면, 비교예 1 및 2에서 제조된 물질은 실시예에서 제조된 것들에 비하여 보자력은 비슷한 수준으로 관찰된 반면에 전기전도도는 현저히 감소하는 결과를 보였다. 이것은 MnB 입자들 사이에 부산물로 생성된 Al_2O_3 또는 MgO가 전자 이동을 방해하는 부도체로 작용하여 나타나는 현상으로 해석된다.

[109]

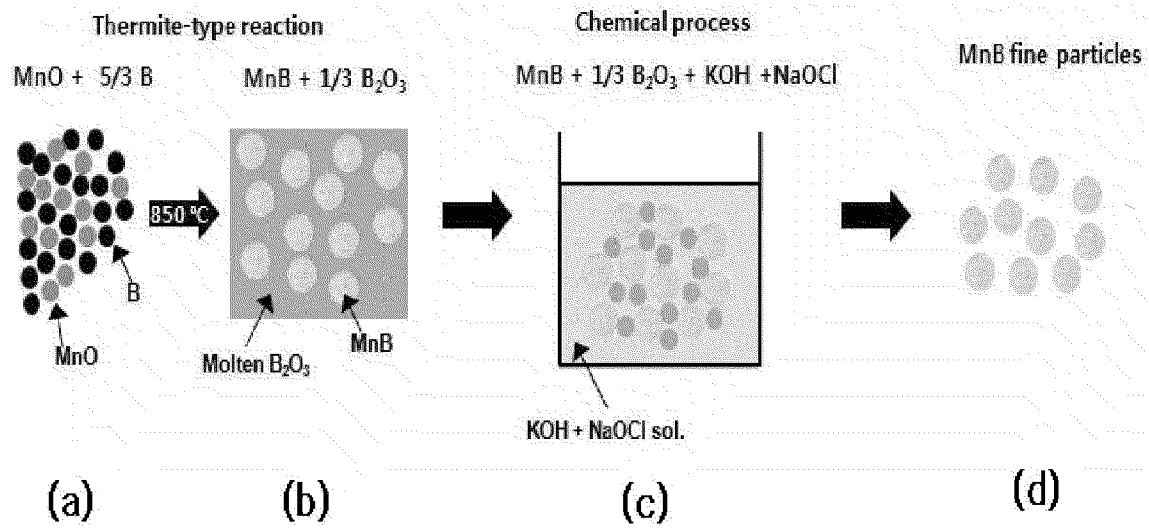
[110] 비교예 3 및 4와 같이, Mn과 B의 원자비가 1:1 또는 1:4가 되도록 하여 반응시킨 경우, 합성된 MnB 이외에 미반응된 MnO나 B가 세척 과정 중에 씻겨 나갔으며, 6wt% NaOCl과 20wt% KOH 혼합 수용액으로 세척하지 않아서 부산물 $Mn_3(BO_3)_2$ 가 남아 있음을 도 8 및 9로부터 확인할 수 있다.

청구범위

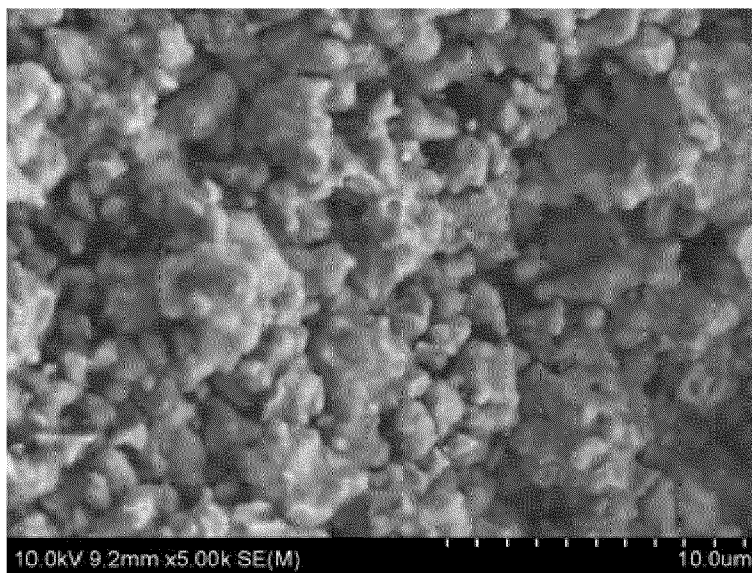
- [청구항 1] 망간 산화물 및 붕소를 포함하는 혼합물을 준비하는 단계; 및 상기 혼합물을 불활성 분위기하에서 열처리하는 단계를 포함하는 MnB계 자성 물질의 제조방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 혼합물은 망간 산화물과 붕소를 망간에 대한 붕소의 원자비가 5/3 내지 2가 되도록 포함하는 것인 MnB계 자성 물질의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 혼합물은 칼슘 산화물을 더 포함하는 것인 MnB계 자성 물질의 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서, 상기 혼합물 중 망간 산화물과 칼슘 산화물의 당량비가 1:0.1 내지 1:2의 범위 내인 것인 MnB계 자성 물질의 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 혼합물은 전이금속 또는 란탄족 금속 산화물을 더 포함하는 것인 MnB계 자성 물질의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서, 상기 전이금속 또는 란탄족 금속 산화물은 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 니오븀(Nb), 몰리브데넘(Mo), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 어븀(Er), 이터븀(Yb) 중 적어도 하나를 포함하는 산화물을 포함하는 것인 MnB계 자성 물질의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서, 상기 전이금속 또는 란탄족 금속 산화물은 Nd_2O_3 을 포함하는 것인 MnB계 자성 물질의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 5에 있어서, 상기 혼합물 중의 망간 대 전이금속 또는 란탄족 금속의 원자비가 8:1 내지 9:1인 것인 MnB계 자성 물질의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서, 상기 혼합물을 압축하는 단계를 더 수행하는 것인 MnB계 자성 물질의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서, 상기 열처리는 750 °C 내지 1,000 °C의 범위 내에서 수행되는 것인 MnB계 자성 물질의 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서, 상기 열처리 이후에 반응물을 냉각하는 단계, 반응물을 분쇄하는 단계, 반응 부산물을 제거하는 단계, 및 반응물을 세척하는 단계 중 적어도 한 단계를 더 포함하는 MnB계 자성 물질의 제조방법.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서, 반응 부산물을 제거하는 단계는 염기성 수용액 또는 유기산이 포함된 용액에 반응 부산물을 용해하는 단계를 포함하는 것인 MnB계 자성 물질의 제조방법.
- [청구항 13] 청구항 1 내지 12 중 어느 하나의 항에 따른 제조방법에 의하여 제조된 MnB계 자성 물질.
- [청구항 14] 청구항 13에 있어서, MnB계 자성물질의 입자 크기가 1 내지 10 마이크로미터 범위 내인 것인 MnB계 자성 물질.

- [청구항 15] 청구항 13에 있어서, 상기 MnB계 자성 물질은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 것인 MnB계 자성 물질:
[화학식 1]
 Mn_aB_b
화학식 1에 있어서, a 및 b는 각각 Mn 및 B의 원자비율을 나타내기 위한 실수로서 a:b는 1:0.5~1:1.5이다.
[화학식 2]
 $Mn_cM_dB_e$
화학식 2에 있어서, M은 전이금속 또는 란탄족 금속이고,
c, d 및 e는 각각 Mn, M 및 B의 원자비율을 나타내기 위한 실수로서,
 $d/(c+d)$ 는 0.05 내지 0.2이고, $(c+d):e=1:0.8\sim 1:1.2$ 이다.
- [청구항 16] 청구항 15에 있어서, 상기 전이금속 또는 란탄족 금속은 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 니오븀(Nb), 몰리브데넘(Mo), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 어븀(Er), 이터븀(Yb) 중 적어도 하나를 포함하는 것인 MnB계 자성 물질.
- [청구항 17] 청구항 13에 있어서, 고분자 또는 고무와의 복합체 형태인 것인 MnB계 자성 물질.
- [청구항 18] 청구항 13에 따른 MnB계 자성 물질을 포함하는 전자기와 흡수 또는 차폐 소재.
- [청구항 19] 청구항 18에 따른 전자기와 흡수 또는 차폐 소재를 포함하는 반도체, 전자, 통신, 또는 디스플레이 장치.

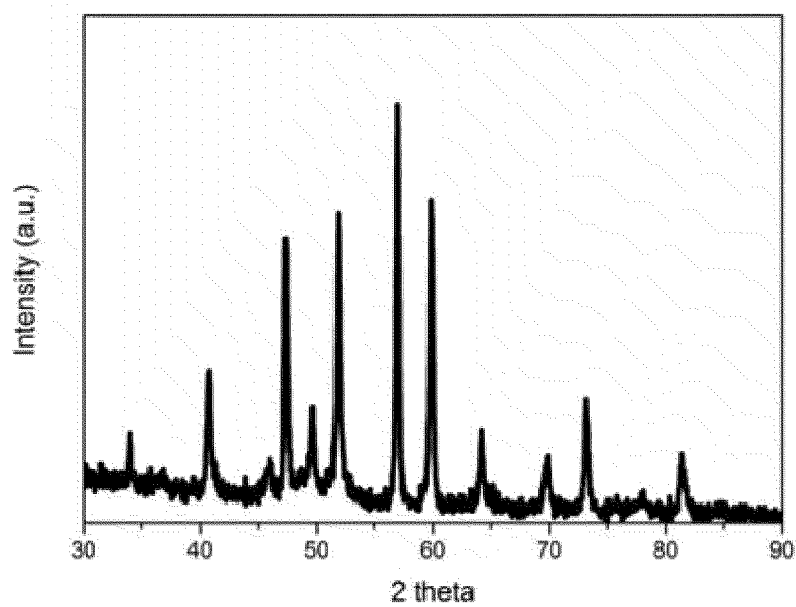
[도1]



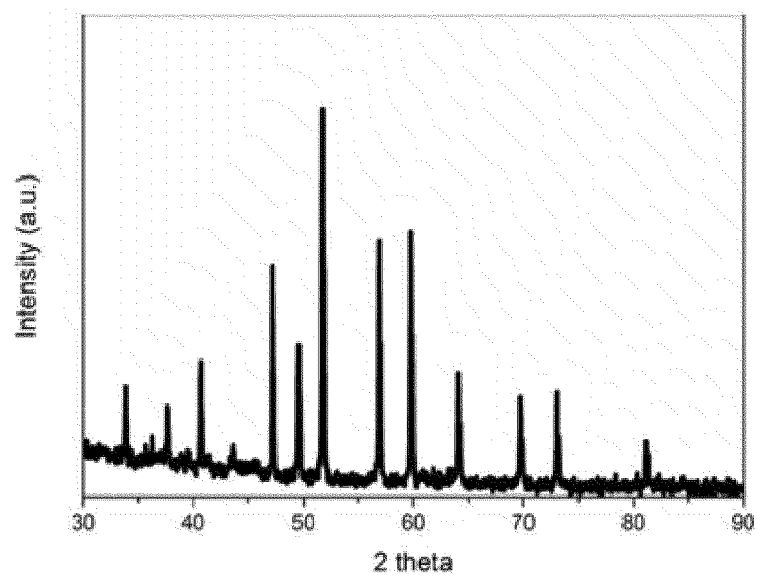
[도2]



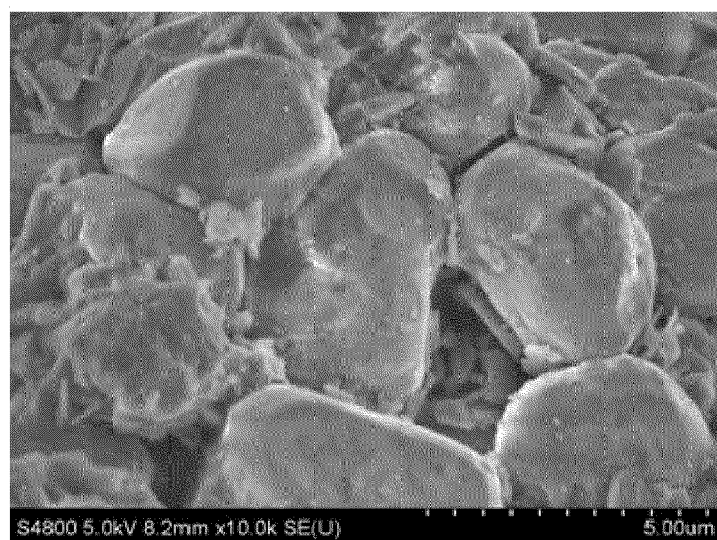
[도3]



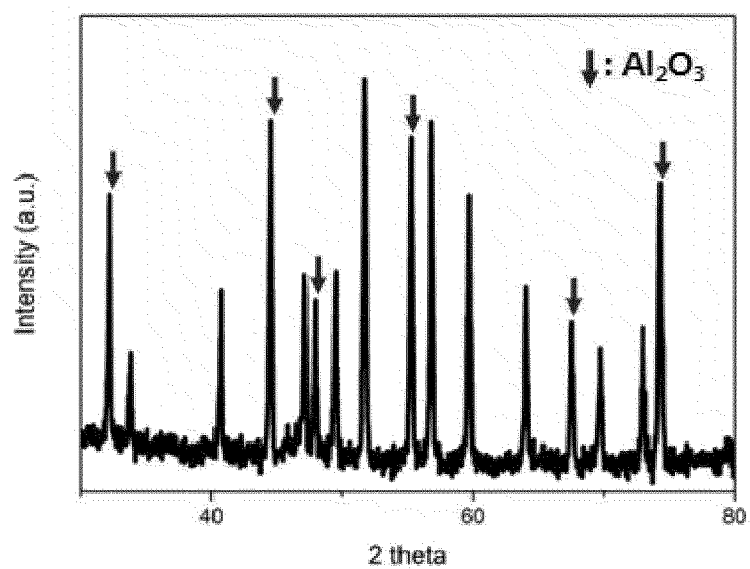
[도4]



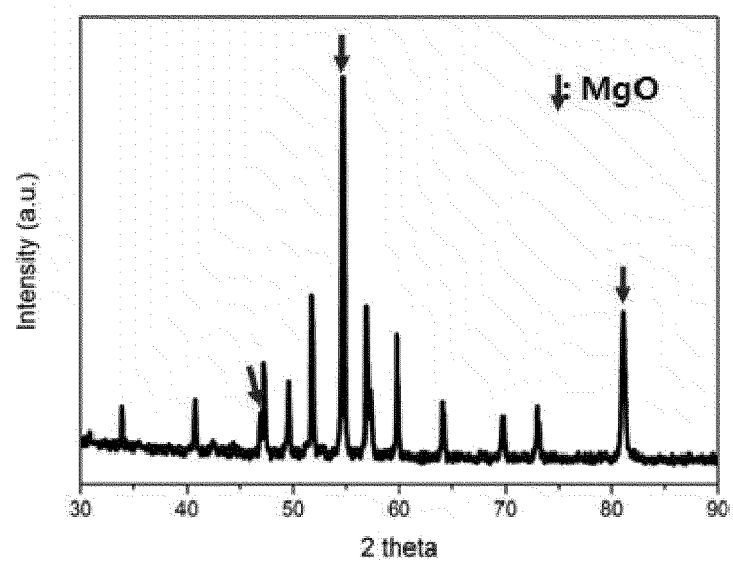
[도5]



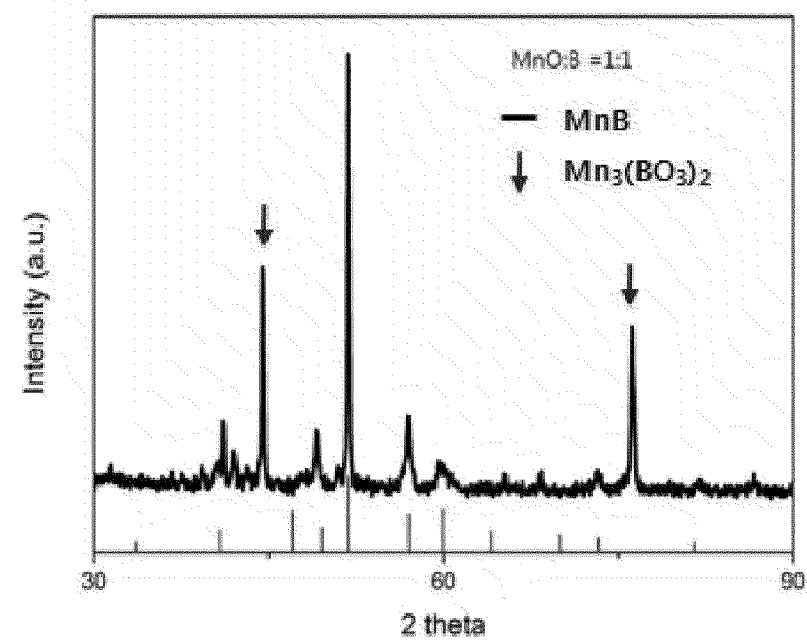
[도6]



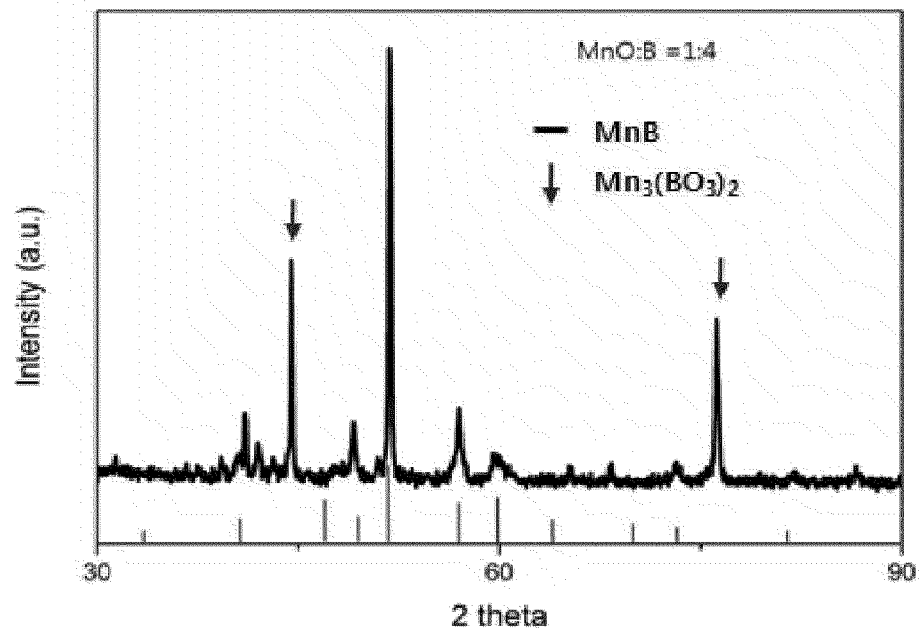
[도7]



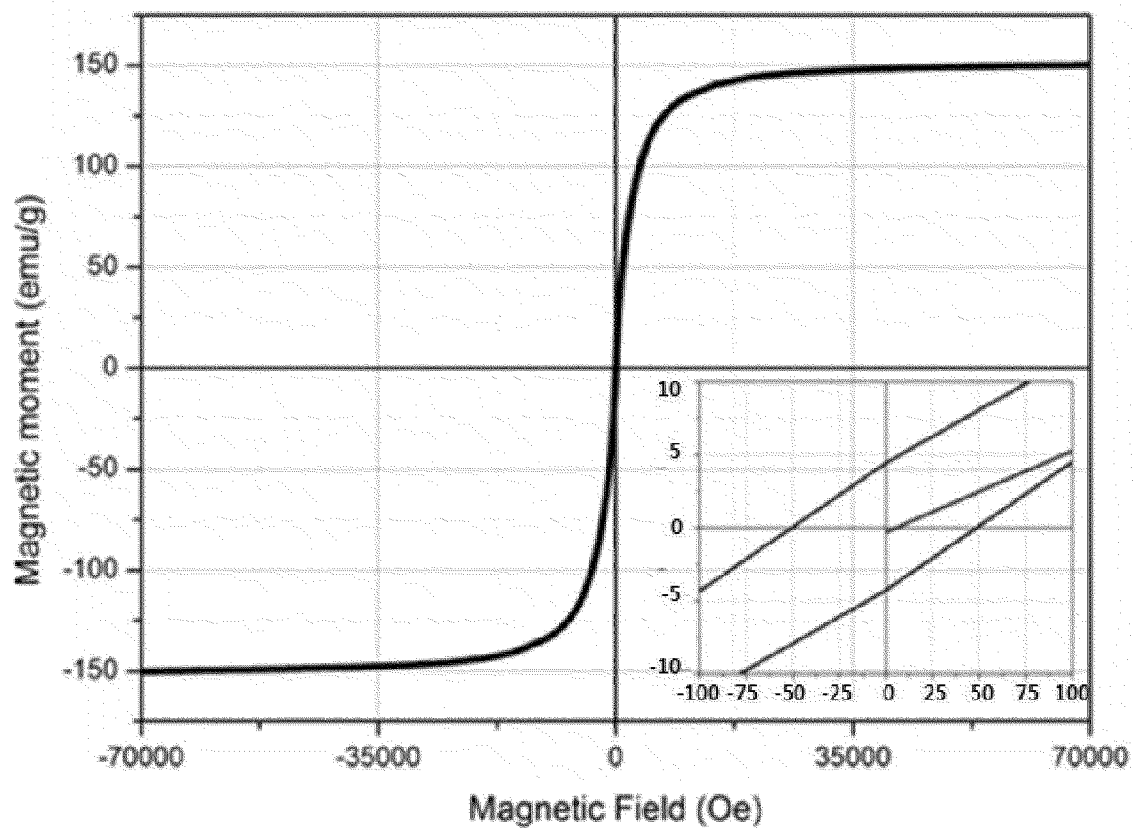
[도8]



[도9]



[도10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/014818**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01F 41/02(2006.01)i, H01F 1/057(2006.01)i, H01F 1/42(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)

H01F 41/02; C21D 6/00; C01B 35/04; H01F 10/08; H01F 1/34; H01F 1/04; H01F 1/00; H01F 1/032; B22F 1/00; C22C 45/02; H01F 1/057; H01F 1/42

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: manganese, boron, magnetic, magnet, inactivation, heat treatment

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 05-029125 A (TOKIN CORP.) 05 February 1993 See paragraph [0005], claim 1 and figure 1.	1-19
Y	JP 2001-217109 A (TDK CORP.) 10 August 2001 See paragraphs [0016]-[0022].	1-19
A	KR 10-2015-0090242 A (JAPAN SCIENCE & TECH. AGENCY) 05 August 2015 See claims 1-9 and figure 5.	1-19
A	KR 10-2014-0131071 A (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 12 November 2014 See claims 1-13 and figure 3.	1-19
A	KR 10-2013-0122452 A (LG INNOTEK CO., LTD.) 07 November 2013 See claims 1-9 and figure 4.	1-19



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

20 MARCH 2017 (20.03.2017)

Date of mailing of the international search report

20 MARCH 2017 (20.03.2017)

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/KR2016/014818

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 05-029125 A	05/02/1993	NONE	
JP 2001-217109 A	10/08/2001	NONE	
KR 10-2015-0090242 A	05/08/2015	CN 104919545 A	16/09/2015
		EP 2947664 A1	25/11/2015
		JP 5681839 B2	11/03/2015
		KR 10-1676331 B1	15/11/2016
		US 2015-0348684 A1	03/12/2015
		WO 2014-112406 A1	24/07/2014
KR 10-2014-0131071 A	12/11/2014	KR 10-1562830 B1	26/10/2015
KR 10-2013-0122452 A	07/11/2013	CN 104335297 A	04/02/2015
		EP 2845204 A1	11/03/2015
		TW 201351452 A	16/12/2013
		US 2015-0123605 A1	07/05/2015
		WO 2013-165167 A1	07/11/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01F 41/02(2006.01)i, H01F 1/057(2006.01)i, H01F 1/42(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01F 41/02; C21D 6/00; C01B 35/04; H01F 10/08; H01F 1/34; H01F 1/04; H01F 1/00; H01F 1/032; B22F 1/00; C22C 45/02; H01F 1/057; H01F 1/42

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: 망간, 붕소, 자성, 마그네트, 불활성, 열처리

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 05-029125 A (TOKIN CORP.) 1993.02.05 단락 [0005], 청구항 1 및 도면 1 참조.	1-19
Y	JP 2001-217109 A (TDK CORP.) 2001.08.10 단락 [0016]-[0022] 참조.	1-19
A	KR 10-2015-0090242 A (고쿠리츠켄큐카이하츠호진 카가쿠기쥬츠신코키코) 2015.08.05 청구항 1-9 및 도면 5 참조.	1-19
A	KR 10-2014-0131071 A (경북대학교 산학협력단) 2014.11.12 청구항 1-13 및 도면 3 참조.	1-19
A	KR 10-2013-0122452 A (엘지이노텍 주식회사) 2013.11.07 청구항 1-9 및 도면 4 참조.	1-19

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 03월 20일 (20.03.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 03월 20일 (20.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

장기정

전화번호 +82-42-481-8364



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 05-029125 A	1993/02/05	없음	
JP 2001-217109 A	2001/08/10	없음	
KR 10-2015-0090242 A	2015/08/05	CN 104919545 A EP 2947664 A1 JP 5681839 B2 KR 10-1676331 B1 US 2015-0348684 A1 WO 2014-112406 A1	2015/09/16 2015/11/25 2015/03/11 2016/11/15 2015/12/03 2014/07/24
KR 10-2014-0131071 A	2014/11/12	KR 10-1562830 B1	2015/10/26
KR 10-2013-0122452 A	2013/11/07	CN 104335297 A EP 2845204 A1 TW 201351452 A US 2015-0123605 A1 WO 2013-165167 A1	2015/02/04 2015/03/11 2013/12/16 2015/05/07 2013/11/07