(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0001898
(43) 공개일자 2024년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 3/105 (2006.01) *B22F 1/054* (2022.01)
B22F 1/103 (2022.01)
(52) CPC특허분류
B22F 3/105 (2013.01)
B22F 1/054 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2022-0078773
(22) 출원일자 2022년06월28일
심사청구일자 2022년06월28일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
정선호
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 공학실험동 111호(서천동)
조예진
경기도 안양시 동안구 동안로 11, 710동 1701호(호계동, 무궁화코오롱,건영아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김연권

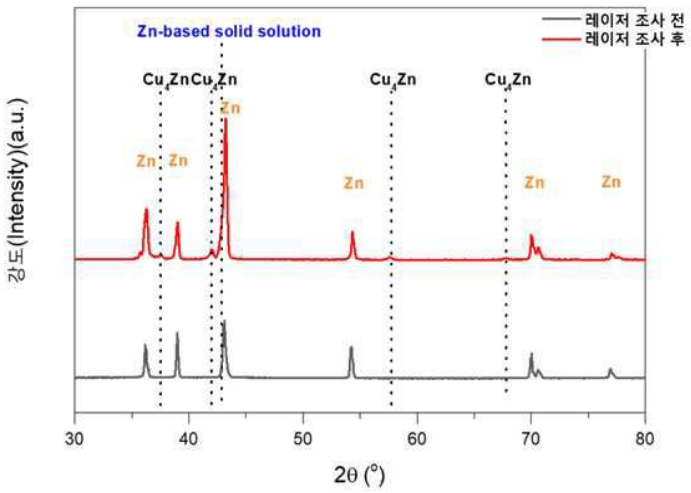
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **표면 기능화된 금속 포일 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 표면 기능화된 금속 포일 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 표면 기능화된 금속 포일은 금속 나노입자를 금속 기판 상에 단일층으로 흡착한 후, 광조사하여 금속 나노입자가 표면 기능층이 된다.

대 표 도 - 도1e



(52) CPC특허분류
B22F 1/103 (2023.08)
B22F 2003/1052 (2013.01)
(72) 발명자
배상혁
경기도 용인시 수지구 동천로113번길 10, 1205동 601호(동천동, 한빛마을 래미안 이스트팰리스 2단지)
이영제
전라북도 전주시 덕진구 만성로 150, 105동 1002호(만성동, 중흥에스클래스더퍼스트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711163667
과제번호 2020R1A2C2010067
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 (혁신법)이공분야기초연구사업/중견연구자지원사업/(유형1-2)중견연구
연구과제명 [중견연구 유형1-2] 3차원 프린터블 core/shell 금속/합금 나노 소재를 이용한 전원 독립형 3차원 전자 회로 개발(2/3)
기 여 율 1/1
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2020.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 표면 개질제를 사용하여 표면 개질된 금속 기판을 제조하는 단계;

제2 표면 개질제를 사용하여 표면 개질된 금속 나노입자를 제조하는 단계;

상기 표면 개질된 금속 나노입자가 포함된 용액에 상기 표면 개질된 금속 기판을 담지하여 상기 금속 나노입자를 상기 금속 기판에 단일층으로 흡착시키는 단계;및

상기 금속 나노입자가 흡착된 금속 기판을 건조 후, 상기 금속 나노입자를 광소성하여 표면 기능층을 형성하는 단계;를 포함하는 표면 기능화된 금속 포일의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 상기 금속 기판의 전체 면적 대비 10% 내지 95% 비율로 흡착되는 것을 특징으로 하는 표면 기능화된 금속 포일의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 직경이 10nm 내지 200nm인 것을 특징으로 하는 표면 기능화된 금속 포일의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 금, 은, 구리, 니켈, 주석 및 이들의 합금 조성물 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 표면 기능화된 금속 포일의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 기판은 아연(Zn), 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 스테인레스 스틸(stainless steel), 타이타늄(Ti), 몰리브데늄(Mo), 금(Au) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 표면 기능화된 금속 포일의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 표면 개질제는 카르복실기(carboxyl group), 아민기(amine group), 이민기(imine group), 하이드록실기(hydroxyl group) 및 카르보닐기(carbonyl group) 로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 가지는 유기분자이거나,

카르복실기(carboxyl group), 아민기(amine group), 이민기(imine group), 하이드록실기(hydroxyl group) 및 카르보닐기(carbonyl group)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 가지는 고분자인 것을 특징으로 하는 표면 기능화된 금속 포일의 제조방법의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2 표면 개질제는 카르복실기(carboxyl group), 아민기(amine group), 이민기(imine group), 하이드록실기(hydroxyl group) 및 카르보닐기(carbonyl group) 로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 가지는 유기분자이거나,

카르복실기(carboxyl group), 아민기(amine group), 이민기(imine group), 하이드록실기(hydroxyl group) 및 카르보닐기(carbonyl group)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 가지는 고분자인 것을 특징으로 하는 표면 기능화된 금속 포일의 제조방법의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자를 상기 금속 기판에 단일층으로 흡착시키는 단계에서,

상기 표면 개질된 금속 나노입자가 포함된 용액에 상기 표면 개질된 금속 기판을 10 분 내지 12 시간 담지하는 것을 특징으로 하는 표면 기능화된 금속 포일의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 광소성은 일반 대기 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 표면 기능화된 금속 포일의 제조방법.

청구항 10

금속 기판; 및

상기 금속 기판의 상의 표면 기능층;을 포함하고,

상기 표면 기능층은 상기 금속 기판 상에 단일층으로 흡착된 금속 나노입자가 광소성되어 형성되는 것을 특징으로 하는 표면 기능화된 금속 포일.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 나노입자를 흡착한 후, 광소성하여 표면 기능화시킨 금속 포일 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 합금을 형성하기 위해서는 일반적으로 열을 가하여 두 금속을 녹인 후 식히는 공정을 거친다. 하지만, 열처리 공정은 금속을 승온시키고 냉각시키는 데 많은 시간과 그에 따른 비용이 소모되어 생산성이 떨어진다. 또한, 긴

시간의 열처리 공정을 거치는 동안 금속이 산화되어 기존 금속 소재의 특성을 잃을 수 있다는 문제점이 있다. 이에 본 발명에서는 금속 기판에 금속 나노입자를 이용한 광소성을 통해 열처리를 하지 않고도 열처리한 것과 같은 효과를 얻을 수 있고, 이를 통해 이종의 합금이 형성됨으로써 금속 기판에 기능성을 부여할 수 있는 기술을 제시한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2012-0132111호, " 전도성 은 나노잉크의 광소결 방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 금속 나노입자가 기판 상에 단일층으로 흡착된 금속 피막의 표면 기능화를 유도하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따른 표면 기능화된 금속 포일의 제조방법은 제1 표면 개질제를 사용하여 표면 개질된 금속 기판을 제조하는 단계, 제2 표면 개질제를 사용하여 표면 개질된 금속 나노입자를 제조하는 단계, 표면 개질된 금속 나노입자가 포함된 용액에 표면 개질된 금속 기판을 담지하여 금속 나노입자를 금속 기판에 단일층으로 흡착시키는 단계 및 금속 나노입자가 흡착된 금속 기판을 건조 후, 금속 나노입자를 광소성하여 표면 기능층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0009] 일 실시형태에 따라서는 금속 나노입자는 금속 기판의 전체 면적 대비 10% 내지 95% 비율로 흡착될 수 있다.

[0010] 일 실시형태에 따라서는 금속 나노입자는 직경이 10nm 내지 200nm일 수 있다.

[0011] 일 실시형태에 따라서는 금속 나노입자는 금, 은, 구리, 니켈, 주석 및 이들의 합금 조성물 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0012] 일 실시형태에 따라서는 금속 기판은 아연(Zn), 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 스테인레스 스틸(stainless steel), 타이타늄(Ti), 몰리브데늄(Mo), 금(Au) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0013] 일 실시형태에 따라서는 제1 표면 개질제는 카르복실기(carboxyl group), 아민기(amine group), 이민기(imine group), 하이드록실기(hydroxyl group) 및 카르보닐기(carbonyl group) 로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 가지는 유기분자이거나, 카르복실기(carboxyl group), 아민기(amine group), 이민기(imine group), 하이드록실기(hydroxyl group) 및 카르보닐기(carbonyl group)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 가지는 고분자일 수 있다.

[0014] 일 실시형태에 따라서는 제2 표면 개질제는 카르복실기(carboxyl group), 아민기(amine group), 이민기(imine group), 하이드록실기(hydroxyl group) 및 카르보닐기(carbonyl group) 로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 가지는 유기분자이거나, 카르복실기(carboxyl group), 아민기(amine group), 이민기(imine group), 하이드록실기(hydroxyl group) 및 카르보닐기(carbonyl group)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 가지는 고분자일 수 있다.

[0015] 일 실시형태에 따라서는 금속 나노입자를 금속 기판에 단일층으로 흡착시키는 단계에서, 표면 개질된 금속 나노입자가 포함된 용액에 표면 개질된 금속 기판을 10 분 내지 12시간 담지시킬 수 있다.

[0016] 일 실시형태에 따라서는 광소성은 일반 대기 하에서 수행할 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 표면 기능화된 금속 포일 은 금속 기판 및 금속 기판의 상의 표면 기능층을 포함하고, 표면 기

능층은 금속 기판 상에 단일층으로 흡착된 금속 나노입자가 광소성되어 형성된다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속 나노입자 단일층을 이용한 광소성을 통해 단시간에 열처리와 같은 효과를 나타낼 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속 나노입자는 맞닿는 금속 기판의 일부와 합금을 형성하여 금속 기판에 기능성을 부여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1a 및 도 1b는 각각 실시예 1에서 레이저를 조사하기 전과 후의 SEM(주사전자현미경) 이미지이다.

도 1c 및 도 1d는 실시예 1에 레이저를 조사한 후의 에너지 분산 X선 분광법(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 이미지이다.

도 1e는 실시예 1의 그레이징 입사 X선 회절(Grazing incidence x-ray diffraction, GIXRD) 그래프이다.

도 2a 및 도 2b는 각각 실시예 2에서 레이저를 조사하기 전과 후의 SEM(주사전자현미경) 이미지이다.

도 2c 및 도 2d는 실시예 2에 레이저를 조사한 후의 에너지 분산 X선 분광법(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 이미지이다.

도 3a 및 도 3b는 각각 실시예 3에서 레이저를 조사하기 전과 후의 SEM(주사전자현미경) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0024] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0025] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0026] 또한, '또는' 이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0027] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0028] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0029] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하기로 한다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 기능화된 금속 포일의 제조방법은 제1 표면 개질제를 사용하여 표면 개질된 금속 기판을 제조하는 단계, 제2 표면 개질제를 사용하여 표면 개질된 금속 나노입자를 제조하는 단계, 표면 개질된 금속 나노입자가 포함된 용액에 상기 표면 개질된 금속 기판을 담지하여 금속 나노입자를 금속 기판에 단일층으로 흡착시키는 단계 및 금속 나노입자가 흡착된 금속 기판을 건조 후, 금속 나노입자를 광소성하여 표면

기능층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0033] 본 발명에서는 금속 나노입자를 이용하여 이종의 금속으로 기능층을 형성함으로써 금속 포일에 기능성을 부여할 수 있는 기술을 제공한다.

[0034] 본 발명에서는 포일(foil)을 기판 상에 금속 나노입자를 흡착시키고, 에너지를 가하여 표면 기능화시킨 기판의 의미로 사용하였다.

[0035] 본 발명에서 '기능화' 및 '기능층'은 전기 전도성 또는 전기화학적 안정성을 갖게 만드는 것 및 전기 전도성 또는 전기화학적 안정성을 갖는 층을 의미한다. 또한, 본 발명에서 기능층은 이종 금속의 간의 합금화를 통해 형성된다.

[0037] 실시예에 따르면, 금속 나노입자는 금속 기판에 물리적 결합으로 흡착될 수 있다. 앞서 서술하였듯이 금속 나노입자가 금속 기판 상에 단일층으로 흡착되는 것은 중요한 특징이며, 이를 구현하기 위해 표면개질제를 이용하여 흡착을 진행하였다.

[0039] 금속 기판에 단일층으로 흡착시킨 금속 나노입자는 특정한 파장의 광자에 대한 흡수율이 매우 높다. 금속 나노입자는 광조사 공정 시 광에너지를 흡수하고 이를 열에너지로 전환시키는 역할을 한다. 전환된 열에너지는 금속 기판 표면에서 합금 반응을 유도하여 표면 기능화된 금속 포일의 제조를 가능케 한다. 금속 기판의 표면에서 이종 금속 소재의 융착 및 합금화 반응을 유도하여 금속 포일 표면에 새로운 기능성을 부여할 수 있다.

[0040] 금속 나노입자에 의해 흡수된 광 에너지는 일부 열 에너지로 전환된다. 금속 나노입자는 부분적으로 녹는 융착 반응을 통해 금속 기판에 퍼지면서 금속 기판과 상호 확산 반응을 거친다. 금속 나노입자의 원소는 금속 기판으로 이동하고, 금속 기판의 원소는 금속 나노입자로 이동한다. 즉, 금속 나노입자에는 금속 기판의 원소가 일부 포함된 합금이 형성되며, 금속 기판에서는 금속 나노입자의 원소가 일부 포함된 합금이 형성된다. 광 에너지를 더 강하게 오랜 시간동안 조사함에 따라 금속 나노입자의 원소가 금속 기판으로 전체적으로 확산하면서 금속 나노입자의 원소가 일부 포함된 금속 합금이 형성됨으로써 기능성 포일이 제조된다.

[0042] 소성 공정을 진행할 때, 전이금속 나노입자에 직접적으로 열을 가하면 열처리하는 시간 동안 전이금속 나노입자들이 산화되어 금속 원소의 확산이 억제된다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 열처리 시 비활성 분위기가 조성되어야 한다. 반면, 광소성의 경우 1 msec 내외로 매우 짧게 광조사를 하여도 열처리를 한 것과 유사한 효과를 나타내기 때문에 일반 대기 조건에서도 전이금속의 산화에 대한 우려 없이 공정을 진행할 수 있다.

[0044] 실시예에 따르면, 금속 나노입자는 금속 기판과의 접촉 면적을 최대화하기 위해 흡착 시 금속 나노입자를 단일층으로 형성할 수 있다. 금속 나노입자는 금속 기판의 전체 면적 대비 10% 내지 95% 비율로 흡착될 수 있다. 이는 금속 기판의 전체 면적을 기준으로 보았을 때, 이 중 금속 나노입자가 접촉된 면적을 백분율로 나타낸 것이다.

[0045] 금속 나노입자의 흡착층이 다층으로 형성되는 경우, 발생된 열에너지가 금속 기판의 표면으로 직접적으로 전달되지 못하므로 열전달 효율이 낮다는 한계점이 있다.

[0047] 실시예에 따라서는, 금속 나노입자는 직경이 10nm 내지 200nm일 수 있다. 바람직하게는 20nm 내지 150nm의 직경을 갖을 수 있다.

[0048] 금속 나노입자는 이와 같은 직경을 가질 때, 광조사 시 금속 나노입자가 광자를 흡수할 수 있다. 금속 나노입자의 직경이 상기 범위를 초과하면, 흡수할 수 있는 광자의 비율이 감소하고, 이로 인해 금속 기판의 표면이 충분히 기능화될 수 없다. 금속 나노입자의 직경이 상기 범위 미만이면, 금속 나노입자의 비표면적이 증가하여 금속 나노입자의 표면에 산화막이 형성될 수 있고, 이로 인해 융착 및 합금화 반응이 제한될 수 있다.

[0050] 금속 기판은 아연(Zn), 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 스테인레스 스틸(stainless steel), 타이타늄(Ti), 몰리브데늄(Mo), 금(Au) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0052] 실시예에 따라서는, 금속 나노입자는 금, 은, 구리, 니켈, 주석 및 이들의 합금 조성물 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 금속 나노입자는 상기 금속들 중 어느 하나이거나 둘 이상을 합금화한 형태일 수 있다.

[0054] 금속 기판과 금속 나노입자는 서로 다른 물질을 사용한다.

[0055] 금속은 합금의 조성에 따라 상이한 물성 발현이 가능하다. 특히, 금속 기판의 표면에 합금 형태인 기능층이 박막으로 형성되는 금속 포일의 경우, 금속 기판의 전체적인 특성은 유지하면서, 표면 기능층으로 인해 표면 물성을 제어할 수 있다는 장점이 있다. 금속 기판의 표면층에 합금화를 유도함으로써 기존에 발현되지 못한 특성을 확보할 수 있는 포일을 제조할 수 있다.

[0057] 표면 기능화된 금속 포일은 표면의 GIXRD(그레이징 입사 X선 회절) 분석을 통해 합금화가 정상적으로 수행되었는지 확인할 수 있다. 구리와 아연의 합금 피크인 Cu_4Zn 피크의 강도(intensity)를 비교하여 아연-구리 합금의 형성 여부를 확인할 수 있다.

[0059] 광소성을 통한 합금화 과정은 먼저, 금속 나노입자가 흡착된 기판에 광을 조사하고, 금속 나노입자가 광 에너지를 흡수하여 열 에너지로 전환시키고, 전환된 열 에너지로 인해 금속 나노입자와 금속 기판은 이종 금속 간에 합금화가 일어난다.

[0060] 금속 나노입자에 의해 흡수된 광 에너지의 일부는 열 에너지로 전환되는데, 열 에너지가 가해지면 금속 나노입자는 부분적으로 녹으며 금속 기판에 퍼지면서 금속 나노입자의 원소와 금속 기판의 원소는 상호 확산된다. 이를 통해 금속 나노입자가 흡착되어 있는 금속 기판의 표면부터 두 금속이 혼합된 합금이 형성되기 시작한다. 이러한 금속 나노입자가 포함된 합금의 형성을 통해 금속 기판은 금속 나노입자의 새로운 기능성을 부여 받은 금속 포일로 제조될 수 있다. 광원의 전력을 증가시키거나 광조사 시간을 늘릴수록 금속 나노입자는 금속 기판과 더 많은 합금을 형성하게 된다.

[0062] 본 발명의 실시예에 따른 표면 기능화된 금속 포일은 제1 표면 개질제를 사용하여 표면 개질된 금속 기판을 제조하는 단계, 제2 표면 개질제를 사용하여 표면 개질된 금속 나노입자를 제조하는 단계, 표면 개질된 금속 나노입자가 포함된 용액에 표면 개질된 금속 기판을 담지하여 금속 나노입자가 금속 기판에 흡착되는 단계 및 금속 나노입자는 광조사되어 표면 기능층이 되는 단계를 포함하고, 흡착되는 단계에서, 금속 나노입자는 단일층으로 흡착된다.

[0064] 본 명세서에서 제1 표면 개질제 및 제2 표면 개질제는 금속과 결합이 가능한 기능기를 포함하는 유기분자 또는 고분자를 의미한다. 즉, 금속 기판과 제1 표면 개질제를 결합시키고, 금속 나노입자와 제2 표면 개질제를 결합시킨 후 표면 개질된 금속 기판과 표면 개질된 금속 나노입자가 물리적 결합을 통하여 결합하는데, 이때 표면 반응을 통해 금속 나노입자의 단층(monolayer) 흡착이 발생하는 것이다.

[0065] 구체적으로는, 금속 기판을 제1 표면 개질제 및 용매를 혼합한 용액에 담지하여 금속 기판을 표면 개질시키고, 제2 표면 개질제를 사용하여 금속 나노입자를 합성한다. 제1 표면 개질제로 표면 개질된 금속 기판이 담지된 용액에 제2 표면 개질제로 표면 개질된 금속 나노입자를 첨가하여 혼합함으로써 제1 표면 개질제와 제2 표면 개질제가 결합하여 금속 기판에 금속 나노입자가 흡착된다. 표면 개질은 유기분자의 기능기가 표면 개질의 대상이 되는 물질의 기능기와 물리적 결합을 통해 흡착되는 형태 또는 고분자의 기능기가 표면 개질의 대상이 되는 기능기와 물리적 결합을 통해 캡핑되는 형태일 수 있다.

[0067] 실시예에 따라서는, 제1 표면 개질제는 카르복실(carboxyl), 아민(amine), 이민(imine), 하이드록실(hydroxyl) 및 카르보닐(carbonyl) 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 관능기를 가지는 유기분자이거나, 카르복실(carboxyl), 아민(amine), 이민(imine), 하이드록실(hydroxyl) 및 카르보닐(carbonyl)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 관능기를 가지는 고분자일 수 있다.

[0068] 보다 상세하게는, 제1 표면 개질제는 시트르산 (Citric acid, CA), 아미노벤조산(Aminobenzoic acid), 아미노사이클로헥세인카르복실산(Aminocyclohexanecarboxylic acid), 아미노뷰티르산(Aminobutyric acid), 에틸렌다이아민테트라아세트산(Ethylene-diamine-tetraacetic acid), 에틸렌다이아민(Ethylenediamine), 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine) 및 아세틸아세톤(Acetylacetone)으로 이루어진 유기분자 군으로 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0069] 또한, 제1 표면 개질제는 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine), 폴리알릴아민(Polyallyamine), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid), 폴리프로필렌 글리콜(Polypropylene glycol), 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol), 아세토아세트산에틸(Ethylacetoacetate) 및 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP)으로 이루어진 고분자 군으로 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0071] 실시예에 따라서는, 제2 표면 개질제는 카르복실(carboxyl), 아민(amine), 이민(imine), 하이드록실(hydroxyl) 및 카르보닐(carbonyl)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 관능기를 가지는 유기분자이거나, 카르복실(carboxyl), 아민(amine), 이민(imine), 하이드록실(hydroxyl) 및 카르보닐(carbonyl)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 관능기를 가지는 고분자일 수 있다.

[0072] 보다 상세하게는, 제2 표면 개질제는 시트르산 (Citric acid, CA), 아미노벤조산(Aminobenzoic acid), 아미노사이클로헥세인카르복실산(Aminocyclohexanecarboxylic acid), 아미노뷰티르산(Aminobutyric acid), 에틸렌다이아민테트라아세트산(Ethylene-diamine-tetraacetic acid), 에틸렌다이아민(Ethylenediamine), 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine) 및 아세틸아세톤(Acetylacetone)으로 이루어진 유기분자 군으로 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0073] 또한, 제2 표면 개질제는 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine), 폴리알릴아민(Polyallyamine), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid), 폴리프로필렌 글리콜(Polypropylene glycol), 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol), 아세토아세트산에틸(Ethylacetoacetate) 및 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP)으로 이루어진 고분자 군으로 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0074] 제1 표면 개질제와 제2 표면 개질제로 사용 가능한 물질은 동일하다.

[0075] 제1 표면 개질제와 제2 표면 개질제는 같은 물질을 선택하여 사용할 수도 있고, 다른 물질을 선택하여 사용할 수도 있다.

[0077] 금속 나노입자를 금속 기판에 단일층으로 흡착시키는 단계에서, 표면 개질된 금속 나노입자가 포함된 용액에 표면 개질된 금속 기판을 10 분 내지 12 시간 담지시킬 수 있다.

[0078] 담지 시간이 상기 범위를 초과하면, 금속 나노입자가 금속 기판에 지속적으로 흡착되어 다층으로 형성될 수 있다. 다층의 금속 나노입자는 광소성 시, 광 에너지로부터 전환된 열 에너지가 금속 나노입자 및 금속 기판을 합금화시키는 데 사용되지 않고, 다층의 금속 나노입자끼리 연결하는 소결 구조를 형성하는 데 열 에너지가 소모된다. 따라서 금속 기판과 금속 나노입자의 합금이 형성되지 않을 수 있다. 담지 시간이 상기 범위 미만이면, 금속 나노입자가 금속 기판에 흡착되기 위한 충분한 시간을 보장받지 못하여 일부만 흡착될 수 있다.

[0079] 금속 기판에 제2 표면 개질제를 처리하지 않고 금속 나노입자 용액에 담지 하면 금속 기판과 금속 나노입자 간의 표면 반응이 일어나지 않아, 담지 시간을 증가시키더라도 흡착이 되지 않을 수 있다.

[0081] 금속 기판의 표면에 흡착된 금속 나노입자 층에 광을 조사하면, 금속 기판의 표면에서 소성반응이 일어난다. 금속 나노입자가 광에너지를 흡수하는데, 흡수된 광에너지는 열에너지로 변환되며 열처리 효과가 나타난다. 이때

금속 나노입자와 금속 기판 간의 표면반응이 발생하기 위해서는 최대한 많은 계면이 형성되어 있어야 한다. 상기 금속 나노입자가 금속 기판의 표면에 흡착될 때 단일층으로 흡착되어야하는 이유이다. 금속 나노입자가 뭉쳐있는 형태를 띠면 광소성 공정에서 금속 기판에 열에너지가 충분히 도달하지 않아 금속 나노입자가 기능층이 될 수 없기에 바람직하지 않다.

[0083] 실시예에 따라서는, 광조사 공정은 비활성 분위기가 아닌 일반 대기 하에서 수행될 수 있다. 상기 일반 대기는 산소가 21 v/v% 이고, 압력이 1atm인 것을 의미한다.

[0084] 금속 나노입자에 광처리를 하면 광에너지가 열에너지로 전환됨으로써 열처리와 같은 효과를 나타낸다. 다만, 같은 정도의 효과를 나타내기 위해 열조사를 30분 이상 처리하는 것과 달리 광조사는 상기 범위와 같이 단시간 동안만 수행되어도 된다. 일반 대기 조건에서 광이 아닌 열을 1 msec 내외로 조사할 경우에는 표면 기능화가 충분히 일어나지 못한다는 문제가 있다. 따라서 열처리 시에는 상대적으로 긴 시간동안 열에너지가 가해져 금속 나노입자가 산화되어 전기 전도성 등 원하는 금속 소재의 특성을 잃는 것을 방지하고자 비활성 기체 조건에서 열소성 공정을 수행한다. 하지만 광소성 시에는 금속 나노입자에 1 msec 내외의 짧은 시간만 광에너지를 조사하기 때문에 일반 대기 조건에서 공정을 진행해도 금속 나노입자가 산화되지 않는다.

[0086] 실시예에 따라서는, 광조사 단계에서 광원으로 백색광을 사용할 수 있다. 광원으로 백색광을 사용할 경우에는, $0.1J/cm^2$ 내지 $20J/cm^2$의 광에너지밀도 조건에서 0.5 msec 내지 30 msec 동안 단시간 금속 기판을 광조사하여 표면 기능화된 금속 포일을 제조할 수 있다.

[0088] 실시예에 따라서는, 광조사 단계에서 광원으로 가시광선 또는 적외선 파장의 레이저를 사용할 수 있다.

[0089] 광원으로 레이저를 사용할 경우에는, 0.5W 내지 15W의 전력(power) 조건에서 50mm/sec 내지 2,000mm/sec의 스캔 속도(scan rate)로 금속 기판을 처리하여 표면 기능화된 금속 포일을 제조할 수 있다. 2,000mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사함으로써 100mm 길이의 샘플을 50 msec의 짧은 시간동안 광소성할 수 있으며, 100mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사함으로써 100mm 길이의 샘플을 1 sec의 시간동안 광소성할 수 있다. 샘플의 폭은 레이저 빔의 면적에 의해 결정된다. 0.5 msec 이하의 짧은 시간동안 열처리되는 경우 충분한 광에너지가 주입되지 못하므로 광소성 반응이 완료되지 못한다.

[0091] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 기능화된 금속 포일은 금속 기판 및 금속 기판의 상의 표면 기능층을 포함하고, 표면 기능층은 금속 기판 상에 단일층으로 흡착된 금속 나노입자가 광소성되어 형성된다.

[0093] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0095] **[준비예 1] 구리 나노입자 합성**

[0096] 디에틸렌글리콜(Diethyleneglycol) 280 mL에 분자량이 58,000인 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP) 8g을 첨가하고 90℃에서 30분간 교반하여 용해시킨다. 교반한 용액을 상온까지 식히고, 차아인산나트륨 1수화물(Sodium Phosphinate Monohydrate, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) 0.85g을 첨가 후, 교반하며 130℃까지 가열한다. $CuSO_4$ 7g을 투입 후 1시간 동안 130℃에서 교반하며 반응시킨 후, 상온으로 냉각한다. 7000 rpm에서 15분간 동안 원심분리하여 침전물을 얻는다.

[0097] 침전물은 입자 크기가 90nm인 구리 나노입자이다.

[0099] **[준비예 2] 니켈 나노입자 합성**

[0100] 에틸렌글리콜(Ethyleneglycol) 280 mL에 분자량이 58,000인 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP) 8g을 첨가하고 90℃에서 30분간 교반한다. 교반한 용액을 상온까지 식히고, 염화니켈 6수화물(Nickel chloride hexahydrate) 4.65g과 수소화 붕소 나트륨(sodium borohydride, $NaBH_4$) 1.6g을 투입 후 교반하며 150℃까지 가열한다. 1시간 동안 반응시킨 후 상온으로 냉각한다.. 7000 rpm에서 15분간 동안 원심분리하여 침전물을 얻는다.

[0101] 침전물은 입자 크기가 20nm인 니켈 나노입자이다.

[0103] **[준비예 3] 은 나노입자 합성**

[0104] 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) 150 mL에 환원제 역할을 하는 분자량이 10,000인 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP)을 2.13g 첨가 후 80℃에서 교반하여 용해시킨다. 교반한 용액을 상온까지 식히고, 질산은(Ag nitrate) 6.43 g을 첨가한다. 120℃에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온으로 냉각한다. 7000 rpm에서 15분 동안 원심분리하여 침전물을 얻는다.

[0105] 침전물은 입자 크기가 60nm인 은 나노입자이다.

[0107] **[실시예 1]**

[0108] 아연 기판을 2.0M의 염산(Hydrochloric acid, HCl) 수용액 30 g에 넣고 3분간 식각(etching)하여 아연 기판 표면에 존재하는 산화막을 제거하고 순수한 아연 기판을 얻는다. 아연 기판을 5분간 자외선 세정 (UV Ozone clean) 한 후, 시트르산(Citric acid) 0.9 g을 에탄올 21.1 g에 용해시킨 용액에 넣는다. 30분 후, 아연 기판을 꺼내어 준비예 1에서 제조한 구리 나노입자 0.2 g을 에탄올 18.8 g에 분산시킨 용액에 3시간동안 넣어둔다. 에탄올로 세척 및 상온 건조하여 구리 나노입자가 단일층으로 흡착된 아연 기판을 얻는다. 이후, 일반 대기 하에서 15.4 J/cm^2의 에너지 밀도로 레이저를 조사하여 아연-구리 표면 기능층이 형성된 아연 포일을 얻는다.

[0109] 200mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사함으로써 100mm 길이의 샘플을 500 msec의 짧은 시간동안 광소성할 수 있다.

[0111] **[실시예 2]**

[0112] 아연 기판을 2.0M의 염산(Hydrochloric acid, HCl) 수용액 30 g에 넣고 3분간 식각(etching)한다. 아연 기판을 5분간 자외선 세정 (UV Ozone clean) 한 후, 시트르산(Citric acid) 0.9 g을 에탄올 21.1 g에 용해시킨 용액에 넣는다. 30분 후, 기판을 꺼내어 준비예 2에서 제조한 니켈 나노입자 0.2 g을 에탄올 18.8 g에 분산시킨 용액에 30분동안 넣어둔다. 에탄올로 세척 및 상온 건조하여 구리 나노입자가 단일층으로 흡착된 아연 기판을 얻는다. 이후, 일반 대기 하에서 15.4 J/cm^2의 에너지 밀도로 레이저를 조사하여 아연-니켈 표면 기능층이 형성된 아연 포일을 얻는다.

[0113] 200mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사함으로써 100mm 길이의 샘플을 500 msec의 짧은 시간동안 광소성할 수 있다.

[0115] **[실시예 3]**

[0116] 구리 기판을 5분간 자외선 세정 (UV Ozone clean) 한 후, 시트르산(Citric acid) 0.9 g을 에탄올 21.1 g에 용해시킨 용액에 넣는다. 30분 후, 기판을 꺼내어 준비예 3에서 제조한 은 나노입자 0.2 g을 에탄올 18.8 g에 분산시킨 용액에 3시간 동안 넣어둔다. 에탄올로 세척 및 상온 건조하여 은 나노입자가 단일층으로 흡착된 구리 기판을 얻는다. 이후, 일반 대기 하에서 15.4 J/cm^2의 에너지 밀도로 레이저를 조사하여 구리-은 표면 기능층이 형성된 구리 포일을 얻는다.

[0117] 200mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사함으로써 100mm 길이의 샘플을 500 msec의 짧은 시간동안 광소성할 수 있다.

[0119] **[비교예 1]**

[0120] 아연 기판을 2.0M의 염산(Hydrochloric acid, HCl) 수용액 30 g에 넣고 3분간 식각(etching)하여 아연 기판 표면에 존재하는 산화막을 제거하고 순수한 아연 기판을 얻는다. 아연 기판을 5분간 자외선 세정(UV Ozone clean) 한 후, 시트르산(Citric acid) 0.9 g을 에탄올 21.1 g에 용해시킨 용액에 넣는다. 30분 후, 기판을 꺼내어 준비예 1에서 제조한 구리 나노입자 0.2 g을 에탄올 18.8 g에 분산시킨 용액에 3시간 동안 넣어둔다. 에탄올로 세척 및 상온 건조하여 구리 나노입자가 단일층으로 흡착된 아연 기판을 얻는다. 이후, 일반 대기 하에서 250 ℃의 열처리 공정 조건을 1 시간 동안 수행한다.

[0122] 비교예 1은 오랜 시간 가해진 열 에너지로 인해 구리 나노입자가 산화되어 아연 기판과 융착 및 합금화 반응이 일어나지 않아 기능층 형성이 불가하다.

[0124] **[비교예 2]**

[0125] 아연 기판에 금속 나노입자를 흡착하지 않고 일반 대기 하에서 15.4 J/cm^2의 에너지 밀도로 레이저를 조사한다.

[0126] 200mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사함으로써 100mm 길이의 샘플을 500 msec의 짧은 시간동안 광소성할 수 있다.

[0128] 비교예 2는 광 에너지를 흡수할 금속 나노입자가 기판 상에 존재하지 않으며, 합금화시킬 대상도 없으므로 금속 기판에 광처리를 하여도 변화가 없다.

[0130] **[비교예 3]**

[0131] 아연 기판을 2.0M의 염산(Hydrochloric acid, HCl) 수용액 30 g에 넣고 3분간 식각(etching)하여 아연 기판 표면에 존재하는 산화막을 제거하고 순수한 아연 기판을 얻는다. 아연 기판을 5분간 자외선 세정 (UV Ozone clean) 한 후, 시트르산(Citric acid) 0.9 g을 에탄올 21.1 g에 용해시킨 용액에 넣는다. 30분 후, 기판을 꺼내어 준비예 1에서 제조한 구리 나노입자 0.2 g을 에탄올 18.8 g에 분산시킨 용액에 하루동안 동안 넣어둔다. 에탄올로 세척 및 상온 건조하여 구리 나노입자가 다층으로 흡착된 아연 기판을 얻는다. 이후, 일반 대기 하에서 15.4 J/cm^2의 에너지 밀도로 레이저를 조사한다.

[0132] 200mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사함으로써 100mm 길이의 샘플을 500 msec의 짧은 시간동안 광소성할 수 있다.

[0134] 비교예 3은 광 에너지가 다층의 구리 나노입자에 의해 흡수되므로 대부분의 열 에너지가 구리 나노입자가 다층으로 연결되는 소결 구조를 형성하는데 소모되므로, 아연 기판과 구리 나노입자의 합금이 형성되지 않는다.

[0136] 상기 준비예 및 실시예를 정리하여 표로 나타내면 다음과 같다.

표 1

[0138]

	나노입자 종류	금속 기판 종류	흡착 형태	소성 방법	구분
준비예 1	구리	-	-	-	나노입자
준비예 2	니켈	-	-	-	나노입자
준비예 3	은	-	-	-	나노입자
실시예 1	구리	아연	단일층	광조사	포일

실시예 2	니켈	아연	단일층	광조사	포일
실시예 3	은	구리	단일층	광조사	포일
비교예 1	구리	아연	단일층	열처리	포일
비교예 2	-	아연	-	광조사	포일
비교예 3	구리	아연	다층	광조사	포일

[0139] 도 1a 및 도 1b는 각각 실시예 1에서 레이저를 조사하기 전과 후의 SEM(주사전자현미경) 이미지이다. 도 1a를 참고하면, 구리 나노입자가 아연 기판의 표면에 단일층으로 흡착되어 있는 모습을 확인할 수 있다. 이는 표면 개질제인 시트르산이 아연 기판과 구리 나노입자가 서로 결합하도록 매개하는 역할을 하기 때문에 구리 나노입자가 단일층으로 아연 기판에 흡착될 수 있다. 도 1b를 참고하면, 레이저를 조사하면 광 에너지를 흡수한 구리 나노입자 층이 아연 기판의 표면층과 융착 및 합금화 반응이 일어나며, 결과적으로 구리 나노입자가 아연 기판 내부로 확산된다. 이와 같이 표면 기능화된 아연 포일의 표면 기능층이 된 구리 나노입자와 아연 기판의 일부는 SEM 상으로 구분할 수 없게 일체화된다.

[0141] 도 1c 및 도 1d는 실시예 1에 레이저를 조사한 후의 에너지 분산 X선 분광법(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 이미지이다.

[0142] 도 1c는 Zn(아연), 도 1d는 Cu(구리) 원소를 검출한 이미지로 레이저를 조사한 후의 아연 포일에 구리 원소가 검출된 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 도 1c의 SEM 상에서는 기판의 표면에서 구리 나노입자를 구분할 수 없지만, 구리 나노입자가 아연 포일 내부로 확산된 것임을 알 수 있다.

[0144] 도 1e는 실시예 1의 그레이징 입사 X선 회절(Grazing incidence x-ray diffraction, GIXRD) 그래프이다. 도 1e를 참고하면, 아래의 검정색 그래프는 실시예 1에 레이저를 조사하기 전, 위의 빨강색 그래프는 실시예 1에 레이저를 조사한 후이다.

[0145] 도 1e를 참고하면, 레이저 조사 전과 비교하여 레이저 조사 후에는 43.1° 에 위치하는 고체 아연 피크(Zn-based solid solution으로 표시)는 더 낮은 각도(2Θ)쪽으로 넓어졌으며, 이는 아연에 구리가 포함된 고용체가 형성된 것을 의미한다. 또한, 37.5° , 42.0° , 57.6° , 67.8° 에 위치하는 Cu_4Zn 피크는 강도가 강해진 것으로 보아 표면 기능화된 아연 포일의 표면에는 아연-구리 합금이 존재한다는 것을 확인할 수 있다.

[0147] 도 2a 및 도 2b는 각각 실시예 2에서 레이저를 조사하기 전과 후의 SEM(주사전자현미경) 이미지이다. 도 2a를 참고하면, 니켈 나노입자가 아연 기판의 표면에 단일층으로 흡착되어 있는 모습을 확인할 수 있다. 이는 표면 개질제인 시트르산이 아연 기판과 니켈 나노입자가 서로 결합하도록 매개하는 역할을 하기 때문에 구리 나노입자가 단일층으로 아연 기판에 흡착될 수 있는 것이다. 도 2b를 참고하면, 레이저를 조사하면 광 에너지를 흡수한 니켈 나노입자 층이 아연 기판의 표면층과 융착 및 합금화 반응이 일어나며, 결과적으로 니켈 나노입자가 아연 기판 내부로 확산된다. 이와 같이 표면 기능화된 아연 포일의 표면 기능층이 된 니켈 나노입자와 아연 기판의 일부는 SEM 상으로 구분할 수 없게 일체화된다.

[0149] 도 2c 및 도 2d는 실시예 2에 레이저를 조사한 후의 에너지 분산 X선 분광법(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 이미지이다.

[0150] 도 2c는 Zn(아연), 도 2d는 Ni(니켈) 원소를 검출한 이미지로 레이저를 조사한 후의 아연 포일에 니켈 원소가 검출된 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 도 2c의 SEM 상에서는 기판의 표면에서 니켈 나노입자를 구분할 수 없지만, 니켈 나노입자가 아연 포일 내부로 확산된 것임을 알 수 있다.

[0152] 도 3a 및 도 3b는 각각 실시예 3에서 레이저를 조사하기 전과 후의 SEM(주사전자현미경) 이미지이다. 도 3a를 참고하면, 은 나노입자가 구리 기판의 표면에 단일층으로 흡착되어 있는 모습을 확인할 수 있다. 이는 표면 개

질제인 시트르산이 구리 기판과 은 나노입자가 서로 결합하도록 매개하는 역할을 하기 때문에 은 나노입자가 단일층으로 구리 기판에 흡착될 수 있다. 도 3b를 참고하면, 레이저를 조사하면 광 에너지를 흡수한 은 나노입자층이 구리 기판의 표면층과 융착 및 합금화 반응이 일어나며, 결과적으로 구리 나노입자가 구리 기판 내부로 확산된다. 이와 같이 표면 기능화된 구리 포일의 표면 기능층이 된 은 나노입자와 구리 기판의 일부는 실시예 1 및 2 만큼 일체화되지는 않지만 레이저를 조사하기 전보다 기판 표면의 은 나노입자 수가 줄어든 것을 확인할 수 있다.

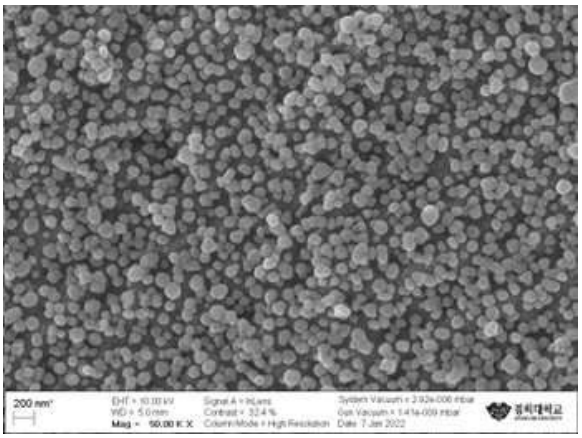
[0154] 도 3c 및 도 3d는 실시예 3에 레이저를 조사한 후의 에너지 분산 X선 분광법(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 이미지이다.

[0155] 도 3c는 Cu(구리), 도 3d는 Ag(은) 원소를 검출한 이미지로 레이저를 조사한 후의 구리 포일에 은 원소가 검출된 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 은 나노입자가 구리 포일 내부로 확산된 것임을 알 수 있다.

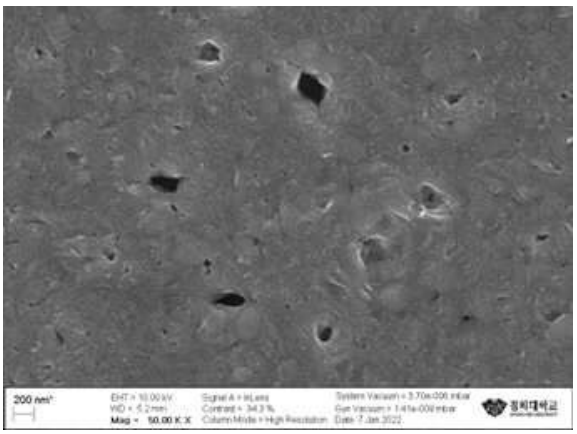
[0157] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

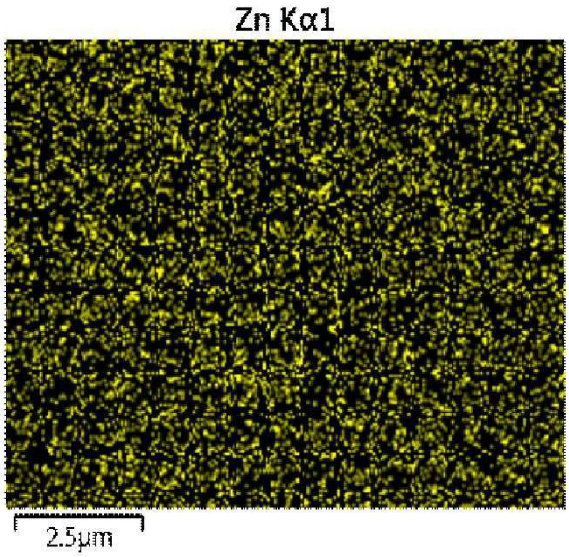
도면1a



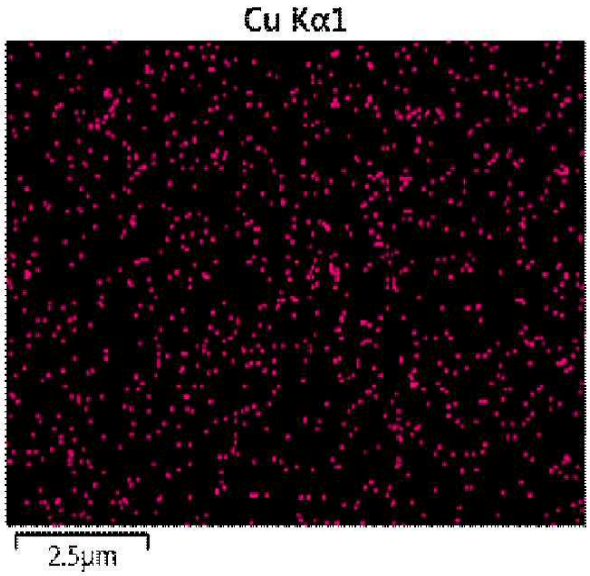
도면1b



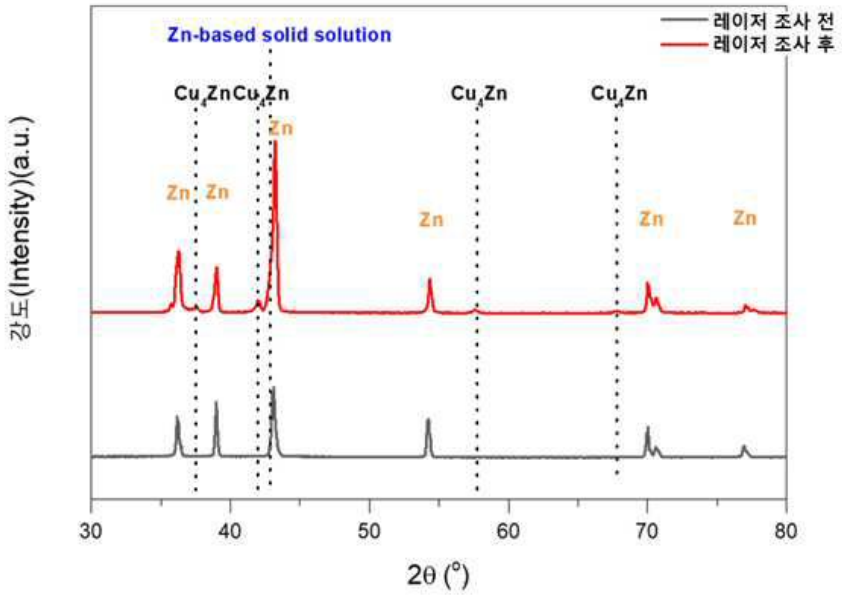
도면1c



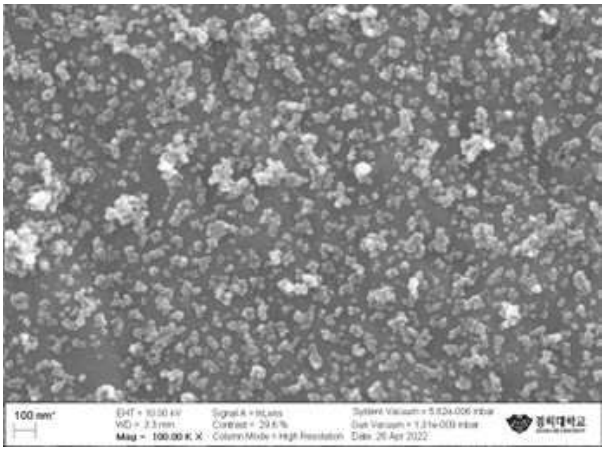
도면1d



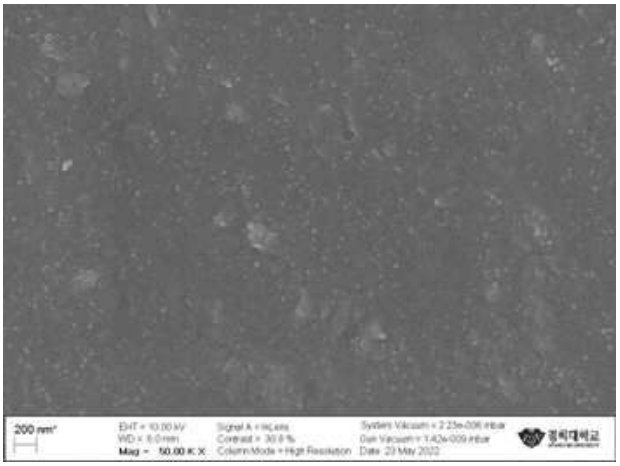
도면1e



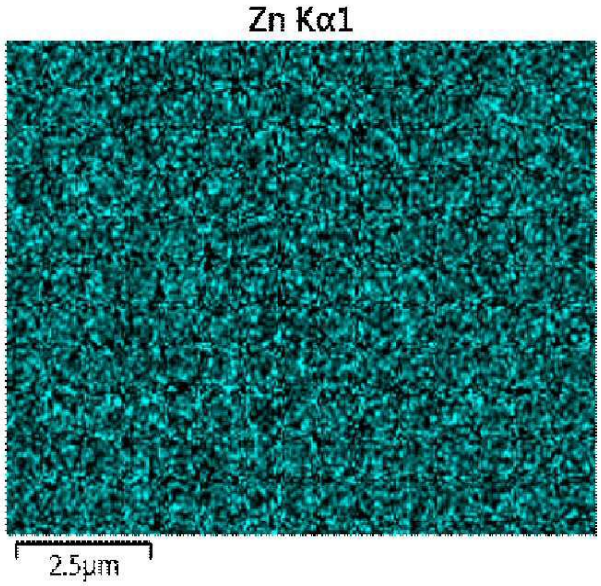
도면2a



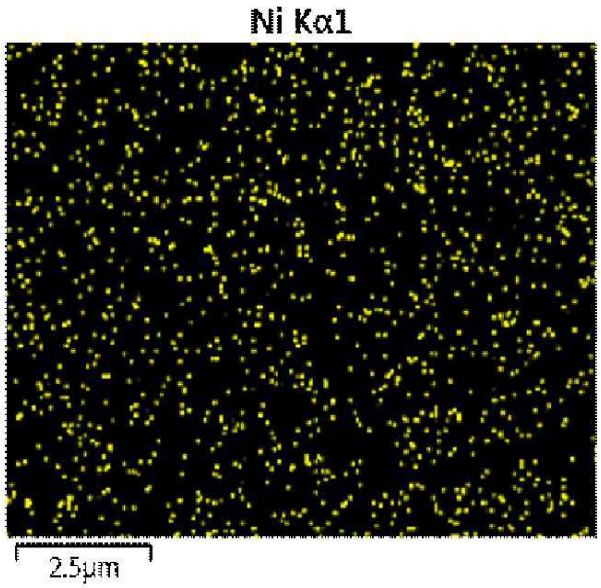
도면2b



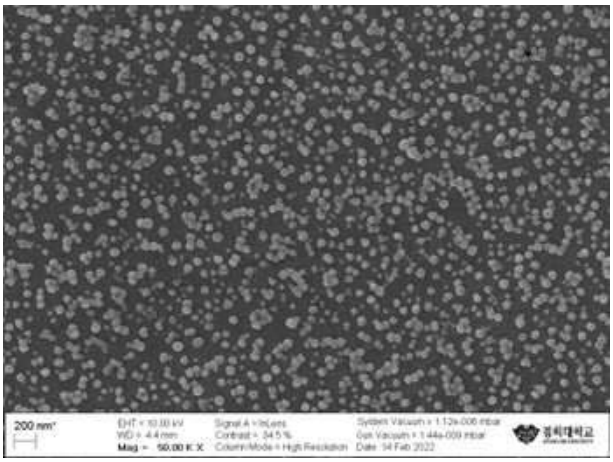
도면2c



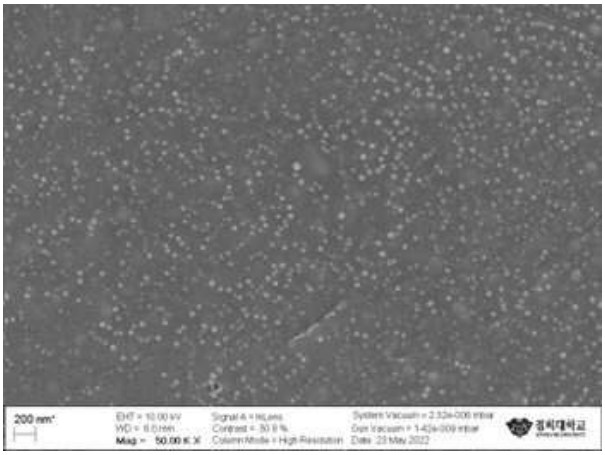
도면2d



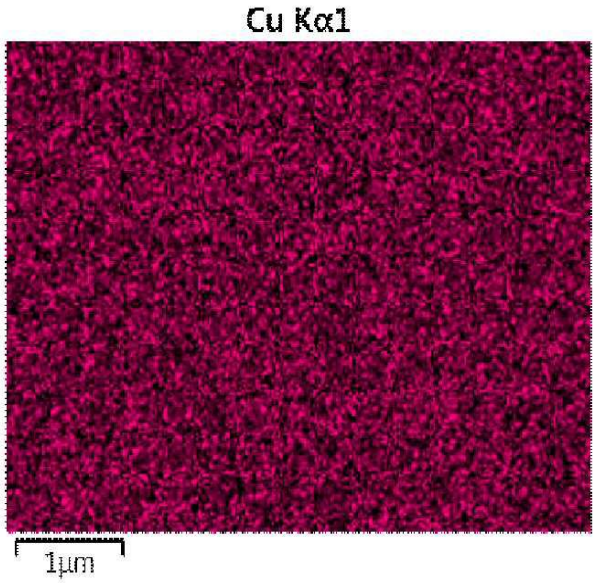
도면3a



도면3b



도면3c



도면3d

