



- (51) 국제특허분류:
B05D 7/02 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
C23C 24/02 (2006.01) B05C 19/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/003197
- (22) 국제출원일: 2015년 3월 31일 (31.03.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0064652 2014년 5월 28일 (28.05.2014) KR
- (71) 출원인: 아주대학교 산학협력단 (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 443-749 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206(원천동), Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 김재호 (KIM, Jae Ho); 443-270 경기도 수원시 영통구 센트럴파크로 60 래미안아파트 6305동 701호, Gyeonggi-do (KR). 김효섭 (KIM, Hyo Sop); 443-710 경기도 수원시 영통구 권광로 260번길 36, 125동 603호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태웅 (TW INTERNATIONAL PATENT & LAW FIRM); 135-936 서울시 강남구 역삼로 114, 13층, 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).

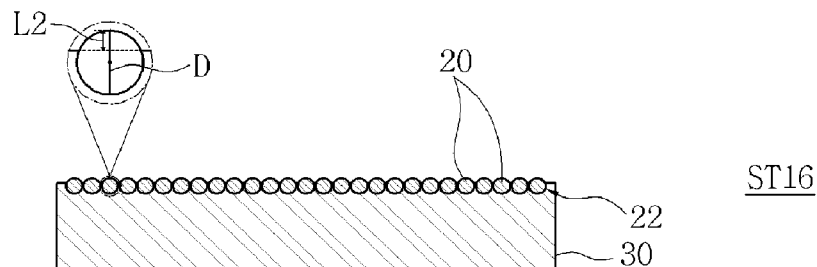
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: SUBSTRATE PARTIALLY EXPOSING PARTICLES AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 입자 부분 노출형 기재 및 그 제조방법

[Fig. 1f]



(57) Abstract: A method for manufacturing a particle-coated substrate, according to one embodiment of the present invention, comprises: a preparation step of preparing a tight adhesion-type polymer substrate; a coating step of coating a plurality of particles on top of the tight adhesion-type polymer substrate; and an exposing step of partially exposing the plurality of particles by removing the tight adhesion-type polymer substrate.

(57) 요약서: 본 실시예에 따른 입자 코팅 기재의 제조방법은, 밀착성 고분자 기판을 준비하는 준비 단계; 상기 밀착성 고분자 기판 위에 복수의 입자를 코팅하는 코팅 단계; 상기 밀착성 고분자 기판 및 상기 복수의 입자 위에 기재를 형성하는 단계; 및 상기 밀착성 고분자 기판을 제거하여 상기 복수의 입자를 부분적으로 노출하는 노출 단계를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 입자 부분 노출형 기재 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 입자 코팅 기재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 나노미터 수준 또는 마이크로미터 수준의 미세 입자를 기판 위에 정렬하여 코팅하는 기술이 다양한 분야에서 요구되어 있다. 일례로, 이러한 코팅 기술은 기억 소자, 선형 및 비선형 광학 소자, 광전기 소자, 포토 마스크, 증착 마스크, 화학적 센서, 생화학적 센서, 의학적 분자 검출용 센서, 염료 감응 태양 전지, 박막 태양 전지, 세포 배양, 임플란트 표면 등에 적용될 수 있다.
- [3] 미세 입자 정렬 코팅 기술에서, 화학적인 결합 없이 안정적으로 기판 표면에 코팅하는 기술이 필요하다. 이때 입자는 표면에 특수한 기능이 부여된 기능성 입자가 사용될 수 있으며 기판 표면에 단층으로 코팅을 하는 것이 생산비용 및 부작용(환경 오염 및 인체 노출), 투명성 등의 관점에서 매우 유리하다. 하지만, 미세한 직경의 입자를 단층으로 제조하는 기법은 랭뮤어-블로드젯(Langmuir-Blodgett, LB) 방법 등 수면 또는 계면 등에서 이루어지거나(국내공개특허 제10-2006-2146호 참고), 용액상 화학반응을 통해 이루어지고, 온도, 습도 등을 정밀하게 조절하여야 하기 때문에 상업적인 이용측면 및 다양한 활용 면에서 제한이 존재한다. 또한, 기판 위에서 입자들의 표면 특성(예를 들어, 소수성, 전하 특성, 표면 거칠기) 등에 의하여 입자 이동에 영향을 미칠 수 있다. 이에 따라 입자가 서로 뭉쳐서 기판 위에 고르게 도포되지 않을 수 있다. 또한, LB 방법에 의하여 코팅되는 입자, 입자가 코팅되는 기판 등의 물질에 한계가 있을 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명은 다양한 기능성 입자를 밀착성 고분자 기판 위에 고르게 도포할 수 있는 입자 정렬을 이용한 코팅 방법을 제공하고, 이 코팅방법의 특수한 특징을 활용하여 입자 코팅 기재를 간편하게 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [5] 이 코팅 방법을 통하여, 용매를 이용하지 않는 드라이 조건에서도, 점착제 등 부가적인 처리 없이도, 다양한 기능성 입자를 밀착성 고분자 기판 표면에 단층 수준으로 정렬할 수 있게 된다. 또한, 정렬 과정에서 입자의 일부가 밀착성 고분자에 소정 비율로 함입되게 된다. 본 발명은 이러한 특징을 이용하여 입자를 다양한 기재로 전사시키되, 밀착성 고분자에 함입된 입자 부위가 기재로부터 노출되는 입자 코팅 기재를 제공하고자 한다.
- [6] 또한, 내구성 및 장수명 특성이 좋은 입자 코팅 기재를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 실시예에 따른 입자 코팅 기재의 제조방법은, 밀착성 고분자 기판을 준비하는 준비 단계; 상기 밀착성 고분자 기판 위에 복수의 입자를 코팅하는 코팅 단계; 상기 밀착성 고분자 기판 및 상기 복수의 입자 위에 기재를 형성하는 단계; 및 상기 밀착성 고분자 기판을 제거하여 상기 복수의 입자를 코팅하는 단계를 포함한다.
- [8] 본 실시예에 따른 입자 코팅 기재는, 기재; 및 상기 기재에 일부분이 함입되어 부분적으로 노출되는 복수의 입자를 포함한다.

발명의 효과

- [9] 본 실시예에 따른 입자 코팅 기재의 제조방법에서 사용될 수 있는 입자 코팅 방법은 용매 또는 부착 보조제를 사용하지 않고 건조 상태의 입자들을 밀착성 고분자 기판 위에서 압력을 가하는 과정을 통해 코팅막을 형성할 수 있다. 이때, 밀착성 고분자 기판에 입자가 접촉하면, 유연성을 지닌 밀착성 고분자 기판의 표면이 표면 장력의 영향으로 입자의 일부를 감싸는 형태로 변형이 된다. 이에 따라 밀착성 고분자 기판의 표면 상에서 입자에 대응하는 오목부가 형성되어 결합 특성이 향상될 수 있다. 밀착성 고분자 기판 표면의 형태 변형의 가역적인 특성은 기판 상에 접촉된 입자들의 이차원적인 움직임을 용이하게 하여 입자의 분포가 쉽게 재배열 될 수 있도록 한다.
- [10] 이러한 형태 변형을 통한 입자 부착성의 향상은 입자 표면 특성 및 고분자 기판의 종류에 따른 의존성을 낮추어 다양한 표면 특성의 입자를 단층으로 코팅할 수 있도록 한다. 따라서 코팅 막 형성 시, 자기조립 및 스핀코팅 시에 요구되는 세밀한 온도, 습도, 입자농도 등의 환경 조절이 필요하지 않으며, 폭 넓은 환경 및 조건에서 다양한 표면 특성을 지닌 입자들을 용이하게 코팅할 수 있다. 입자가 전하성을 띄거나 수소결합이 용이한 물질인 경우뿐만 아니라, 비전하성(즉, 전하적으로 중성에 가까운) 및 소수성인 물질인 경우에도 높은 밀도로 균일하게 단층 입자 코팅이 이루어질 수 있다. 이와 같이 손쉬운 방법에 의하여 밀착성 고분자 기판 위에 단층 수준의 입자 코팅층을 형성할 수 있다.
- [11] 또한, 정렬 과정에서 입자의 일부가 밀착성 고분자에 소정 비율로 함입되는 특징을 이용하여 다양한 기재로 입자를 전사시킬 수 있으며, 상당히 균일하게 입자가 부분적으로 노출된 입자 코팅 기재가 형성될 수 있다.
- [12] 다양한 기능성 입자를 적용함으로써 다양한 용도의 기능성 부재로 사용될 수 있다. 이 기능성 부재는 외부로 노출되지 않아 기능성을 발휘할 수 없는 입자가 거의 존재하지 않을 수 있다. 이로써, 불필요한 입자 손실을 줄이면서 매우 효율적인 기능을 발휘할 수 있다.
- [13] 또한, 외력으로 인해 기재로부터 입자가 떨어지는 것이 현저히 감소되고, 장수명 특성이 좋은 입자 코팅 기재가 제조될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [14] 도 1a 내지 도 1f는 본 발명의 실시예에 따른 입자 코팅 기재의 제조방법을

설명하는 단면도들이다.

- [15] 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 실시예에 따른 입자 정렬을 이용한 코팅 방법에 의하여 형성된 코팅막을 제거한 후의 밀착성 고분자 기판의 다양한 예를 도시한 단면도이다.
- [16] 도 3은 본 발명의 실험예 1에서 SiO_2 입자의 평균 입경을 160nm, 330nm, 740nm, 1480nm, 3020nm, 5590nm 으로 달리하여 형성된 코팅막의 전자 현미경 사진들이다.
- [17] 도 4는 본 발명의 실험예 2에서 폴리스티렌 입자의 평균 입경을 800nm, 2010nm으로 달리하여 형성된 코팅막의 전자 현미경 사진들이다.
- [18] 도 5는 본 발명의 실험예 3에서 밀착성 고분자 기판, SiO_2 코팅막, Ag_3PO_4 코팅막, TiO_2 코팅막의 전자현미경 사진들이다.
- [19] 도 6은 본 발명의 실험예 3에서 밀착성 고분자 기판, SiO_2 코팅막이 형성된 밀착성 고분자 기판, Ag_3PO_4 코팅막이 형성된 밀착성 고분자 기판, TiO_2 코팅막이 형성된 밀착성 고분자 기판을 활자 위에 올려 놓은 후 사진들이다.
- [20] 도 7은 본 발명의 실험예 4에서 유리 기판, 폴리스타이렌 기판 및 밀착성 고분자 기판에 형성된 SiO_2 코팅막을 1000배, 6000배 확대한 공초점 레이저 스캐닝 현미경 (CLSM) 사진들이다.
- [21] 도 8는 본 발명의 실험예 5에서 입자 탈착 부위 및 재코팅에 의하여 형성된 코팅막의 CLSM 사진들이다.
- [22] 도 9은 본 발명의 실험예 6에서 실시예 및 비교예에 따른 제2 SiO_2 코팅막의 CLSM과 전자현미경 사진들이다.
- [23] 도 10은 본 발명의 실험예 7에서 SiO_2 코팅막에서 입자가 제거된 영역의 원자력 현미경(AFM) 이미지이다.
- [24] 도 11은 본 발명의 실험예 8에서 15 cm 직경 페트리 디쉬 기판에 형성된 SiO_2 코팅막의 사진이다.
- [25] 도 12는 본 발명의 실험예 9에서 형성된 코팅막의 정면을 촬영한 전자현미경 사진이다.
- [26] 도 13는 본 발명의 실험예 9에서 형성된 코팅막의 측면을 촬영한 전자현미경 사진이다. 도 14는 본 발명의 실험예 9에서 접착테이프를 이용하여 코팅막의 일부 입자를 탈착시킨 후 촬영한 AFM 이미지와 코팅막에서의 라인 프로파일이다.
- [27] 도 15는 본 발명의 실험예 9에서 유리 기판, 5% PDMS 기판, 10% PDMS 기판, 20% PDMS 기판에 형성된 SiO_2 코팅막 또는 PS 코팅막, 아민(+전하) SiO_2 코팅막의 평균 입자 높이 및 침하율을 나타낸 그래프이다.
- [28] 도 16은 본 발명의 실험예 9에서 유리 기판, 5% PDMS 기판, 10% PDMS 기판, 20% PDMS 기판에 평균 입경이 300 nm인 SiO_2 입자를 이용하여 형성된 코팅막의 평균 입자 높이 및 침하율을 나타낸 그래프이다.
- [29] 도 17은 본 발명의 실험예 9에서 평균 입경이 150, 300, 750, 1500 nm 입자를

- 이용하여 형성된 코팅막의 평균 입자 높이 및 침하율을 나타낸 그래프이다.
- [30] 도 18은 본 발명의 실험예 10에서 7, 10, 20% PDMS 기판에 SiO₂ 코팅막을 형성한 후에 찍은 사진이다.
- [31] 도 19는 본 발명의 실험예 10에 의하여 형성된 SiO₂ 코팅막을 제1 기판(경화제를 7 % 중량부를 포함하여 형성된 PDMS 기판)에 전사한 후에 찍은 사진이다.
- [32] 도 20은 본 발명의 실험예 10에 의하여 형성된 SiO₂ 코팅막을 제2 기판(경화제를 10 % 중량부를 포함하여 형성된 PDMS 기판)에 전사한 후에 찍은 사진이다.
- [33] 도 21은 본 발명의 실험예 10에 의하여 형성된 SiO₂ 코팅막을 제3기판(경화제를 20 % 중량부를 포함하여 형성된 PDMS 기판)에 전사한 후에 찍은 사진이다.
- [34] 도 22는 본 발명의 실험예 11에서 다양한 밀착성 고분자 기판 및 비교예 기판에 SiO₂ 코팅막을 형성한 사진이다.
- [35] 도 23은 실시예 1에서 밀착성 고분자 기판 및 기재 상에 형성된 SiO₂ 코팅막의 사진이다.
- [36] 도 24는 실시예 2에서 밀착성 고분자 기판 및 기재 상에 형성된 SiO₂ 코팅막의 사진이다.
- [37] 도 25는 실시예 3에서 밀착성 고분자 기판 및 기재 상에 형성된 TiO₂ 코팅막의 사진이다.
- [38] 도 26은 실시예 4에서 밀착성 고분자 기판 및 기재 상에 형성된 TiO₂ 코팅막의 사진이다.
- [39] 도 27은 실시예 5에서 밀착성 고분자 기판 및 기재 상에 형성된 TiO₂ 코팅막의 사진이다.
- [40] 도 28은 실시예 6에서 밀착성 고분자 기판 및 기재 상에 형성된 TiO₂ 코팅막의 사진이다.
- [41] 도 29는 아크릴 기판(Acryl), 유리기판(Glass), 실시예 1의 입자 코팅 기재(SiO₂-Acryl), 실시예 4의 입자 코팅 기재(TiO₂-Acryl), 실시예 5의 입자 코팅 기재(TiO₂-Glass)의 광학 투과도 평가 사진이다.
- [42] <도면 부호의 설명>
- [43] 10: 밀착성 고분자 기판
- [44] 10a: 평면
- [45] 12: 오목부
- [46] 20: 입자
- [47] 30: 기재

발명의 실시를 위한 형태

- [48] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명이 이러한 실시예에 한정되는 것은 아니며 다양한 형태로 변형될

수 있음은 물론이다.

- [49] 도면에서는 본 발명을 명확하고 간략하게 설명하기 위하여 설명과 관계 없는 부분의 도시를 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 극히 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 참조부호를 사용한다. 그리고 도면에서는 설명을 좀더 명확하게 하기 위하여 두께, 넓이 등을 확대 또는 축소하여 도시하였는바, 본 발명의 두께, 넓이 등은 도면에 도시된 바에 한정되지 않는다.
- [50] 그리고 명세서 전체에서 어떠한 부분이 다른 부분을 "포함"한다고 할 때, 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 부분을 배제하는 것이 아니며 다른 부분을 더 포함할 수 있다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 다른 부분이 위치하는 경우도 포함한다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 위치하지 않는 것을 의미한다.
- [51] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 입자 코팅 기재의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 입자 코팅 기재를 상세하게 설명한다.
- [52] 본 발명의 일실시예에 따른 입자 코팅 기재는 밀착성 고분자 기판을 준비하는 준비 단계, 상기 밀착성 고분자 기판 위에 복수의 입자를 코팅하는 코팅 단계, 상기 밀착성 고분자 기판 및 상기 복수의 입자 위에 기재를 형성하는 단계, 및 상기 밀착성 고분자 기판을 제거하여 상기 복수의 입자를 부분적으로 노출하는 노출 단계를 포함하여 이루어진다.
- [53] 도 1a 내지 도 1f는 본 발명의 일실시예에 따른 입자 코팅 기재의 제조방법을 설명하는 단면도들이다.
- [54] 먼저, 도 1a에 도시한 바와 같이, 준비 단계(ST10)에서는 밀착성 고분자 기판(10)을 준비한다. 밀착성 고분자 기판은 매끈한 면(smooth surface)(10a)을 가질 수 있다. 즉, 밀착성 고분자 기판(10)의 표면이 특정한 패턴이나 굴곡이 형성되지 않은 상태를 가질 수 있으며, 이 위에서 코팅막(도 1c의 참조부호 22)을 형성하는 입자(도 1b의 참조부호 20)의 이동을 제한하지 않는 수준의 표면 거칠기 및 구조를 가질 수 있다.
- [55] 본 실시예에서 밀착성 고분자 기판(10)은 밀착성이 존재하는 다양한 밀착성 고분자 물질을 포함한다. 밀착성 고분자는 일반적으로 통용되는 점착성을 갖지 않으므로 점착제와는 구별된다. 적어도 밀착성 고분자는 '스카치® 메직™ 테이프'의 (ASTM D 3330 평가) 점착제가 갖는 점착력 약 0.6 kg/inch 보다 낮은 값의 밀착력을 갖는다. 또한, 밀착성 고분자는 별도의 지지체 없이도 상온에서 고체상태(기판 또는 필름 등)의 형상을 유지할 수 있다. 밀착성 고분자 물질로는 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 등의 실리콘 기반 고분자 물질, 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride, PVC) 등을 포함하는 랩, 밀착 또는 밀봉을 목적으로 하는 고분자 물질을 포함하는 보호 필름 등을 사용할 수 있다. 특히, 밀착성 고분자로는 경도조절이 용이하며 다양한 형태로 제조가 용이한 PDMS를 사용할 수 있다. 상기 밀착성 고분자

기관(10)은 베이스 기재에 밀착성 고분자를 코팅하여 제조되거나 시트 또는 필름 형태의 밀착성 고분자가 부착되어 제조될 수 있다. 또한, 상기 밀착성 고분자 기관은 기체나 증기 등이 투과할 수 있는 투기성을 더욱 가질 수 있다. 투기성을 부여하는 하나의 방법으로는 종이, 다공성 필름 또는 다공성 구조체에 밀착성 고분자를 코팅하는 방법을 들 수 있다.

- [56] 여기서, 밀착성 고분자 물질이라 함은 일반적으로 고체 상태의 실리콘을 포함하거나, 가소제 첨가 또는 표면 처리를 통해 밀착 특성이 부여된 유기 고분자 물질을 지칭하는 것이다. 밀착성 고분자 물질은 일반적으로 선형 분자 구조에 의하여 형태의 변형이 용이하며 낮은 표면 장력을 가질 수 있다. 이러한 밀착성 고분자 물질의 우수한 밀착성은 미세 영역에서의 표면 변형이 용이한 부드러운 (유연성) 표면 재질과 낮은 표면 장력 등에 기인한다. 밀착성 고분자 물질의 낮은 표면 장력은 부착하고자 하는 입자(20)에 넓게 활착하려는 특성을 가져오며(용액의 젖음 현상과 유사), 유연성을 지닌 표면은 부착하고자 하는 입자(20)와 빈틈 없는 접촉이 이루어지도록 한다. 이를 통해 상보적인 결합력 없이 가역적으로 고체 표면에 탈부착이 용이한 밀착성 고분자의 특성을 지니게 된다. 대표적인 밀착성 고분자 물질인 PDMS와 같은 실리콘 기반 고분자 물질의 표면 장력은 20 ~ 23 dynes/cm 정도로, 가장 낮은 표면 장력 물질로 알려진 Teflon (18 dynes/cm)에 근접한다. 그리고 PDMS와 같은 실리콘 기반 고분자 물질의 표면 장력은 대부분의 유기 폴리머(35 ~ 50 dynes/cm), 천연재료인 면 (綿, 73 dynes/cm), 금속(일례로, 은(Ag)은 890 dynes/cm, 알루미늄(Al)은 500 dynes/cm), 무기 산화물(일례로, 유리는 1000 dynes/cm, 철 산화물은 1357 dynes/cm)보다 낮은 값을 보인다. 또한 PE, PVC 등을 포함하는 랩과 같은 경우에도 밀착성 향상을 위해 다량의 가소제가 첨가되어 낮은 표면 장력을 지니게 된다.
- [57] 이어서, 도 1b 및 도 1c에 도시한 바와 같이, 코팅 단계(ST12)에서는 복수의 입자(20)를 정렬하여 밀착성 고분자 기관(10) 위에 코팅막(22)을 형성한다. 이를 좀더 상세하게 설명한다.
- [58] 도 1b에 도시한 바와 같이, 밀착성 고분자 기관(10) 위에 건조된 복수의 입자(20)를 올린다. 본 실시예와 달리 용액 상에 분산되어 있는 입자는 밀착성 고분자 표면과 직접적인 접촉이 이루어지기 어려워서 코팅이 잘 이루어 지지 않는다. 따라서, 사용하는 입자의 질량보다 적은 미량의 용액이나 휘발성 용매를 이용한 경우에만 코팅 작업 중 입자가 건조되어 코팅 작업이 가능할 수 있다.
- [59] 본 실시예에서 복수의 입자(20)는 코팅막(도 1c의 참조부호 22, 이하 동일)을 형성하기 위한 다양한 물질을 포함할 수 있다. 즉, 복수의 입자(20)는 고분자, 무기물, 금속, 자성체, 반도체, 생체 물질 등을 포함할 수 있다. 특수 기능성을 갖는 입자일 수 있으며, 기능성 코팅이 이루어진 복합 입자일 수 있다. 또한, 다른 성질을 갖는 입자들을 혼합하여 코팅막을 형성할 수도 있다.
- [60] 고분자로는, 예를 들어, 폴리스티렌 (PS), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리아크릴레이트, 폴리바이닐클로라이드 (PVC), 폴리알파스티렌,

폴리벤질메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트,
폴리다이페닐메타크릴레이트, 폴리사이클로헥실메타크릴레이트,
스틸렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스틸렌-메틸메타크릴레이트 공중합체 등을
사용할 수 있다.

- [61] 무기물로는, 예를 들어, 실리콘 산화물(일례로, SiO_2), 인산염(일례로, Ag_3PO_4), 티타늄 산화물(일례로, TiO_2), 철 산화물 (일례로, Fe_2O_3), 아연 산화물, 세륨 산화물, 주석 산화물, 탈륨 산화물, 바륨 산화물, 알루미늄 산화물, 이트륨 산화물, 지르코늄 산화물, 구리산화물, 니켈 산화물 등을 사용할 수 있다.
- [62] 금속으로는, 예를 들어, 금, 은, 동, 철, 백금, 알루미늄, 백금, 아연, 세륨, 탈륨, 바륨, 이트륨, 지르코늄, 주석, 티타늄, 또는 이들의 합금 등을 사용할 수 있다.
- [63] 반도체로는, 예를 들어, 실리콘, 게르마늄, 또는 화합물 반도체(일례로, AlP , AlAs , AlSb , GaN , GaP , GaAs , GaSb , InP , InAs , InSb 등)을 사용할 수 있다.
- [64] 생체 물질로는, 예를 들어, 단백질, 펩티드, 리보핵산(RNA), 데옥시리보핵산(DNA), 다당류, 올리고당, 지질, 세포 및 이들의 복합체 물질들의 입자 또는 표면에 코팅된 입자, 내부에 포함한 입자 등을 사용할 수 있다. 일례로, protein A라는 항체 결합 단백질이 코팅된 폴리머 입자를 사용할 수 있다.
- [65] 입자(20)는 대칭 형상, 비대칭 형상, 무정형, 다공성의 형상을 가질 수 있다. 일례로, 입자(20)는 구형, 타원형, 반구형, 큐브형, 사면체, 오면체, 육면체, 팔면체, 기둥형, 뿔형 등을 가질 수 있다. 이때, 입자(20)는 구형 또는 타원형을 가지는 것이 바람직하다.
- [66] 이러한 입자(20)는 평균 입경이 10 nm 내지 100 μm 일 수 있다. 평균 입경이 10 nm 미만일 경우에는 밀착성 고분자 기관(10)에 의하여 전체적으로 감싸지는 형태가 될 수 있어 입자(20)를 단층 수준으로 코팅하는 것이 어려워질 수 있다. 또한, 10nm 미만인 경우에는 건조 상태에서도 입자들이 서로 응집하여 문지르는 힘만으로는 입자가 개별적으로 이동하는 것이 어려울 수 있다. 평균 입경이 100 μm 을 초과하는 경우에는 입자의 부착이 약하게 나타날 수 있다. 이때, 평균 입경이 50 nm 내지 10 μm 인 것이 좀더 바람직할 수 있다. 그러나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며 평균 입경은 입자의 구성 물질, 밀착성 고분자 기관(10)의 물질 등에 의하여 달라질 수 있다. 이때, 입자(20)가 구형일 경우에는 입자(20)의 지름이 입경으로 사용할 수 있다. 입자(20)가 구형이 아닐 경우에는 다양한 계측법이 사용될 수 있는데, 일례로, 장축과 단축의 평균값을 입경으로 사용할 수 있다.
- [67] 이어서, 도 1c에 도시한 바와 같이, 복수의 입자(20) 위에서 압력을 가하여 코팅막(22)을 형성한다. 압력을 가하는 방법으로는 라텍스, 스폰지, 손, 고무판, 플라스틱 판, 부드러운 표면을 가지는 재료 등을 이용하여 문지르는(rubbing) 방법을 사용할 수 있다. 그러나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며 다양한 방법에 의하여 입자(20)에 압력을 가할 수 있다.
- [68] 본 실시예에서는 밀착성 고분자 기관(10)의 평면(10a) 위에 입자들(20)을 올린

후에 압력을 가하면 압력이 가해진 부분의 입자들(20)이 밀착성 고분자 기관(10)의 변형을 통해 밀착된다. 이에 의하여 해당 부분에 입자들(20)에 각기 대응하는 오목부(12)가 형성된다. 따라서, 오목부(12)가 입자(20)를 감싼 상태에서 밀착성 고분자 기관(10)에 입자(20)들이 정렬되게 된다. 오목부(12)는 입자와 기관간 상호작용에 의해 형성되는 것으로 가역적이다. 즉 소멸될 수도 있으며, 위치가 이동될 수 있다. 일례로, 문지르는 과정에서 입자가 이동하게 되면 기관의 탄성 복원력에 의해 오목부(12)가 사라지거나 입자의 이동에 따라 오목부(12)도 위치가 변경될 수 있다. 이러한 가역적 작용에 의해 입자가 고르게 정렬될 수 있다(여기서의 "가역적"은 코팅 시 밀착성 고분자 기관 표면의 유연성 및 탄성 복원력에 의해 발생하는 특성이므로, 밀착성 고분자 기관의 복원력이 시간이 지남에 따라 약해지거나 소멸되어 더 이상 가역적이지 않은 경우도 포함되는 넓은 의미이다). 기관과의 결합이 이루어지지 않은 입자들(20)은 문지르는 힘 등에 의하여 입자(20)가 코팅되지 않은 밀착성 고분자 기관(10)의 영역으로 이동하게 되고, 코팅되지 않은 부분에 입자(20)에 의하여 오목부(12)가 형성되고 이 오목부(12)가 입자(20)를 감싼 상태에서 밀착성 고분자 기관(10)과 입자(20)의 결합이 이루어진다. 이러한 과정을 거쳐 밀착성 고분자 기관(10)에 높은 밀도로 단층 수준의 입자 코팅막(22)이 형성된다.

[69] 오목부(12)는 입자(20)의 일부를 감싸도록 입자(20)의 형상에 대응하는 형상을 가질 수 있다. 예를 들어, 입자(20)가 구형인 경우에는 오목부(12)도 라운드한 형상을 가져 오목부(12)가 입자(20)의 일부에 밀착될 수 있다. 그리고 오목부(12)의 깊이(L1)는 밀착성 고분자 기관(10)의 경도, 입자(20)의 형태, 경도, 환경 요인(일례로, 온도) 등에 의하여 달라질 수 있다. 즉, 밀착성 고분자 기관(10)의 경도가 커질수록 오목부(12)의 깊이(L1)가 작아지고, 온도가 증가할수록 오목부(12)의 깊이(L1)가 커질 수 있다.

[70] 이때, 입자(20)의 평균 입경(D)에 대한 오목부(12)의 깊이(L1)의 비율(침하율)($L1/D$)이 0.02~0.98일 수 있다. 상기 비율($L1/D$)이 0.02 미만일 경우에는 입자(20)와 밀착성 고분자 기관(10)과의 결합력이 충분하지 않을 수 있고, 최종적으로 얻어지는 입자 코팅 기재의 입자 노출 정도가 미약할 수 있다.

[71] 본 실시예에서는 탄성 변형에 의하여 생긴 오목부(12)에 의하여 각 입자(20)의 일부를 감싸게 되면, 입자(20)와 밀착성 고분자 기관(10)이 좀더 잘 결합할 수 있도록 한다. 그리고, 밀착성 고분자 기관(10)에 결합된 입자(20)들도 주변의 코팅되지 않은 부분으로 이동이 가능하여 새로운 입자(20)가 밀착성 고분자 기관(10)의 표면의 빈 공간에 부착이 가능하도록 한다. 이러한 재배열 특성에 따라 코팅막(22)이 높은 밀도를 가지도록 단층 수준으로 코팅될 수 있다. 일례로, 입자(20)의 중심들이 육각형의 형상을 이루도록 배치될 수 있다. 한편, 입자(20)가 비구형일 경우(예를 들어, Ag_3PO_4)에는 다양한 방법에 의하여 단층 수준을 정의할 수 있다. 일례로, 입자들(20) 중 상위 10% 입자들(20)(즉, 입경이 10% 이내로 큰 입자들(20))의 평균 입경에 대한 코팅막(22) 두께의 평균값의

비율이 1.9 이하일 경우를 단층 수준으로 코팅된 것으로 볼 수 있다. 그러나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며 입자(20)의 종류, 입경에 따라 코팅막(22)이 다층 구조를 가질 수도 있다. 이 또한 본 발명의 범위에 속한다.

[72] 본 실시예에서는 용매를 사용하지 않고 건조 상태의 입자들(20)이 밀착성 고분자 기판(10) 위에 직접 접촉하도록 한 상태에서 압력을 가하여 코팅막(22)을 형성한다. 이에 따라 코팅막(22) 형성 시, 용매 내에서의 입자들(20)의 자기 조립이 요구되지 않으므로 온도, 습도 등을 정밀하게 조절하지 않아도 되며 입자들(20)의 표면 특성에 큰 영향을 받지 않는다. 즉, 입자(20)가 전하성 물질인 경우뿐만 아니라, 비전하성(즉, 전하적으로 중성에 가까운) 물질인 경우에도 높은 밀도로 균일하게 코팅이 이루어질 수 있다. 또한, 친수성 입자뿐만 아니라, 소수성 입자도 균일하게 코팅이 가능하다. 이와 같이 본 실시예에 따르면 단순한 방법에 의하여 밀착성 고분자 기판(10) 위에 입자들을 고르게 분포시켜 높은 밀도를 가지는 단층 수준의 코팅막(22)을 형성할 수 있다.

[73] 한편, 입자 코팅막(22)은 상기 코팅 단계 이후에 입자의 일부를 제거함으로써 소정의 패턴으로 형성될 수 있다. 밀착성 고분자 기판에 전술한 바와 같이 코팅된 입자들은 보다 높은 밀착성 또는 접착성을 갖는 기판으로 쉽게 전사되는 특징이 있다. 이러한 성질을 이용하여 입자 코팅막의 입자 일부를 전사시켜 제거함으로써 소정의 패턴으로 형성될 수 있다. 결론적으로 소정 패턴으로 입자가 배열되어 노출되는 입자 코팅 기재를 얻을 수 있다. 패턴의 형상은 제한되지 않는다.

[74] 본 실시예에서 탄성 변형에 의하여 밀착성 고분자 기판(10)에 오목부(12)가 형성되므로 그 이후에 코팅막(22)이 제거된 부분에서는, 도 2a에 도시한 바와 같이, 밀착성 고분자 기판(10)의 오목부(12)가 가역적으로 없어지고 매끈한면(10a)으로 복귀된다. 다만, 코팅막(22)이 형성된 다음 오랜 시간이 지난 후에 코팅막(22)이 제거된 경우에는, 도 2b에 도시한 바와 같이, 오목부(12)의 형태의 흔적이 밀착성 고분자 기판(10)의 표면에 남아있을 수도 있다.

[75] 이어서, 밀착성 고분자 기판 및 복수의 입자로 구성된 코팅막 위에 기재를 형성한다. 기재를 형성하는 단계는 바람직하게는, 상기 밀착성 고분자 기판 및 상기 복수의 입자 위에 기재 조성물을 위치시키는 단계, 및 상기 기재 조성물을 경화시켜 기재를 형성하는 경화 단계를 포함할 수 있다. 일례로, 도 1d 및 도 1e에 도시한 바를 들 수 있다. 기재의 재료는 제한되지 않는다. 폴리머 등의 유기 기재일 수 있으며, 실리케이트 등의 무기 기재일 수 있으며, 실리카 유리일 수 있으며, 기타 복합재료로 된 기재일 수 있다. 또한, 기재가 다층으로 이루어질 수 있다. 일례로, 유기 또는 무기 코팅 재료로 입자 위에 도포 후 강도가 충분한 기판과 밀착시키는 방법을 들 수 있다.

[76] 밀착성 고분자 기판(10) 및 복수의 입자(20)로 구성된 코팅막(22) 위에 기재(30) 형성을 위한 조성물을 위치시키는 방법으로는 다양한 방법이 사용될 수 있다. 일례로, 기재 조성물을 밀착성 고분자 기판(10) 및 복수의 입자(20) 위에 도포할

- 수 있다. 또는, 도 1d 및 도 1e에 도시한 바와 같이, 기재 조성물 위에 복수의 입자(20)가 위치하도록 밀착성 고분자 기관(10)을 얹는 방법도 가능하다.
- [77] 폴리머 등의 유기 기재는 복수의 입자(20)를 안정적으로 고정 및 지지할 수 있는 다양한 폴리머를 사용할 수 있다. 그리고 폴리머 기재는 경화 수지를 포함하여 특정 조건에서 경화될 수 있다. 일례로, 본 실시예에서는 폴리머 기재가 자외선 경화 수지를 포함하여 자외선(UV) 등에 의하여 경화될 수 있다. 자외선 경화 수지를 이용하면 자외선 등의 광을 조사하는 것에 의하여 쉽게 경화될 수 있다.
- [78] 자외선 경화 수지는 자외선을 받아 가교, 경화 작용을 일으킬 수 있도록 다양한 물질을 포함할 수 있는데, 일례로, 자외선 경화 수지는 올리고머(베이스 수지), 모노머(반응성 희석제), 광중합 개시제, 각종 첨가제 등을 포함할 수 있다.
- [79] 올리고머는 수지의 물성을 좌우하는 중요한 성분으로, 중합 반응에 의해 고분자 결합을 형성하여 경화가 이루어지게 한다. 골격 분자의 구조에 따라 폴리에스테르계, 에폭시계, 우레탄계, 폴리에테르계, 폴리아크릴계 등의 아크릴레이트 등으로 이루어질 수 있다. 모노머는 올리고머의 희석제로서의 역할을 할 수 있으며, 반응에 참여할 수 있다. 가교를 위해서 가교제를 더 포함할 수 있다. 광중합 개시제는 자외선을 흡수하여 라디칼 혹은 양이온을 생성시켜 중합을 개시시키는 역할을 하며 단독 혹은 둘 이상의 물질이 포함될 수 있다. 첨가제는 용도에 따라 추가적으로 첨가되는 것으로, 용도에 따라 광중합제, 착색제, 증점제, 중합 금지제 등이 있다.
- [80] 이어서, 도 1f에 도시한 바와 같이, 기재 조성물을 경화하고 밀착성 고분자 기관(도 1e의 참조부호 10)을 제거하여 복수의 입자를 부분적으로 노출시켜, 입자 코팅 기재를 제조한다.
- [81] 복수의 입자(20)에서 밀착성 고분자 기관(10)에 감싸졌던 부분이 기재(30) 상에서 노출될 수 있다. 이에 따라 복수의 입자(20)의 평균 입경(D)에 대한 노출된 부분의 높이(L2)의 비율(L2/D)이 0.02~0.98일 수 있다. 상기 비율(L2/D)이 0.02 미만일 경우에는 입자(20)와 밀착성 고분자 기관(10)과의 결합력이 충분하지 않아 밀착성 고분자 기관(10) 상에 복수의 입자(20)에 의한 코팅막(22)이 안정적으로 형성되지 않을 수 있으며, 입자의 노출이 불충분할 수 있다. 상기 비율(L2/D)이 0.50을 초과할 경우에는 입자들(20)이 기재(30)에 의하여 안정적으로 고정되지 않을 수 있다.
- [82] 본 실시예에 따른 입자 코팅 기재는 단층 수준으로 배열되고 노출될 수 있다. 전술한 방법에 의해 제조됨으로써 기재로부터 노출되지 않는 입자는 개수 기준으로 전체 입자에서 10% 이하일 수 있다. 특히, 5% 이하일 수 있으며, 거의 존재하지 않을 수도 있다. 또한, 입자가 허용될 수 있는 이론 밀도치에 근접하게 존재하여 노출될 수 있다. 일례로, 입자의 평균입경을 D라 하고, 노출된 입자 사이의 평균간격(입자 중심부 간의 거리)을 P라 할 때, $D \leq P \leq 1.5D$ 를 만족하면서 노출될 수 있다. 또한, 입자는 전술한 입자 코팅 방법에 의해

- 정밀하게 정렬될 수 있으며, 특히 헥사고날 형태로 정렬되어 노출될 수 있다.
- [83] 또한, 상기 복수의 입자가 비구형일 경우에는, 상기 복수의 입자 중 입경이 상위 10% 입자의 평균 입경에 대한 상기 복수의 입자로 이루어진 코팅층 두께의 평균값의 비율이 1.9 이하로 형성되어 부분 노출될 수 있다.
- [84] 또한, 기체는 단일 재료로 형성될 수 있으며, 다층으로 이루어질 수도 있다. 다층의 일례로서, 입자와 접하는 코팅층과 코팅층과 접하는 지지 기판을 포함하여 구성될 수 있다. 이 구조는 밀착성 기판 및 복수의 입자로 구성된 코팅막 위에 기체 조성물을 코팅하고 그 위에 지지 기판을 부착한 후 경화시키는 방법으로 얻어질 수 있다. 또 다른 다층의 일례로서, 입자와 접하는 코팅층, 상기 코팅층 상에 도포된 점착층 및 점착층에 부착되고 이형될 수 있는 이형필름을 포함하여 이루어질 수 있다. 기능성 부착 시트의 형태로 제조될 수 있으며 이형필름을 제거하면서 피부착물에 부착할 수 있는 형태로 제조될 수 있다.
- [85] 이와 같이 본 실시예에 따르면 다양한 기능을 위한 입자(20)를 기체(30)로부터 상당히 균일하게 부분 노출할 수 있게 되어 기능을 좀더 효율적으로 구현할 수 있다. 예를 들어, 입자(20)가 광 촉매 물질을 포함할 경우에 입자들(20)을 덮고 있는 물질이 있으면, 이러한 물질의 투과도에 의하여 광이 투과되지 않거나 왜곡될 수 있다. 그러면 이에 따라 실제 광에 비하여 광 촉매 반응에 사용되는 광의 양이 줄어들어 광 촉매 효율이 저하될 수 있다. 이에 반해 본 실시예에서는 입자들(20)의 일부를 외부로 노출시켜 광을 모두 사용할 수 있게 하여 광 촉매 효율을 최대화할 수 있다.
- [86]
- [87] 이하, 본 발명의 실험예를 참조하여 본 발명을 좀더 상세하게 설명한다. 이러한 실험예는 본 발명을 상세하게 설명하기 위하여 예시한 것일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [88] <실험예 1>
- [89] 실가드(Sylgard) 184 (미국, 다우코닝)제품 기준 10 % 중량부의 경화제를 포함하여 형성된 PDMS로 이루어진 밀착성 고분자 기판을 준비하였다.
- [90] 밀착성 고분자 기판 위에 SiO_2 입자를 올려 놓은 후 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기판의 표면에 오목부를 형성하면서 SiO_2 입자와 밀착성 고분자 기판을 결합하여 SiO_2 코팅막을 형성하였다.
- [91] 이때, SiO_2 입자의 평균 입경을 160nm, 330nm, 740nm, 1480nm, 3020nm, 5590 nm으로 달리하여 형성된 코팅막의 전자 현미경 사진을 도 3의 (a), (b), (c), (d), (e), (f)에 각기 나타내었다. 도 3을 참조하면, SiO_2 입경들이 높은 밀도를 가지도록 중심들이 헥사고날의 배열을 이루도록 배치된 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따르면 입자들이 높은 밀도의 단층으로 고르게 코팅될 수 있음을 알 수 있다.
- [92]
- [93] <실험예 2>

- [94] Sylgard 184 제품 기준 10 % 중량부의 경화제를 포함하여 형성된 PDMS로 이루어진 밀착성 고분자 기판을 준비하였다.
- [95] 밀착성 고분자 기판 위에 폴리스티렌 입자들을 올려 놓은 후 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기판의 표면에 오목부를 형성하면서 폴리스티렌 입자와 밀착성 고분자 기판을 결합하여 폴리스티렌 코팅막을 형성하였다.
- [96] 이때, 폴리스티렌 입자의 평균 입경을 800nm, 2010nm으로 달리하여 형성된 코팅막의 전자 현미경 사진을 도 4의 (a), (b)에 각기 나타내었다. 도 4를 참조하면, 폴리스티렌 입경들이 높은 밀도를 가지도록 입자의 중심들이 육각형의 배열을 이루도록 배치된 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따르면 비전하성을 가지는 입자들이 높은 밀도로 고르게 코팅될 수 있음을 알 수 있다.
- [97]
- [98] <실험예 3>
- [99] Sylgard 184 제품 기준 10 % 중량부의 경화제를 포함하여 형성된 PDMS로 이루어진 밀착성 고분자 기판을 복수 개 준비하였다.
- [100] 밀착성 고분자 기판 위에 평균 입경이 750nm인 SiO_2 입자를 올려 놓은 후 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기판의 표면에 오목부를 형성하면서 SiO_2 입자와 밀착성 고분자 기판을 결합하여 SiO_2 코팅막을 형성하였다.
- [101] 다른 밀착성 고분자 기판 위에 Ag_3PO_4 입자를 올려 놓은 후 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기판의 표면에 오목부를 형성하면서 Ag_3PO_4 입자와 밀착성 고분자 기판을 결합하여 Ag_3PO_4 코팅막을 형성하였다.
- [102] 또 다른 밀착성 고분자 기판 위에 평균 입경이 40nm인 TiO_2 입자를 올려 놓은 후 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기판의 표면에 오목부를 형성하면서 TiO_2 입자와 밀착성 고분자 기판을 결합하여 TiO_2 코팅막을 형성하였다. 이때 TiO_2 입자는 작은 직경으로 인해 동일 입자간 인력이 강하게 작용하여 문지르는 압력과 에탄올 및 증류수 세척과정에서도 다층 구조가 형성되었다.
- [103] 코팅을 하지 않은 밀착성 고분자 기판, SiO_2 코팅막, Ag_3PO_4 코팅막, TiO_2 코팅막의 전자현미경 사진을 각기 도 5의 (a), (b), (c), (d)에 나타내었다. 도 5의 (b) 내지 (d)를 참조하면, 각 코팅막들이 균일하고 고르게 분포하고 있음을 알 수 있다.
- [104] 밀착성 고분자 기판, SiO_2 코팅막이 형성된 밀착성 고분자 기판, Ag_3PO_4 코팅막이 형성된 밀착성 고분자 기판, TiO_2 코팅막이 형성된 밀착성 고분자 기판을 활자 위에 올려 놓은 후 사진을 도 6의 (a), (b), (c), (d)에 각기 나타내었다. 도 6의 (b) ~ (d)를 참조하면, 각 코팅막들이 우수한 투명도를 가지는 것을 알 수 있다. 즉, 코팅막이 단층 수준으로 코팅되었음을 알 수 있다.

[105]

[106] <실험예 4>

[107] 밀착성 고분자 기판과 다른 기판의 입자 코팅 특성의 차이를 설명하기 위해 실험을 진행하였다. 세척된 일반 유리 기판과 폴리스타이렌(PS) 기판 및 밀착성 고분자 기판을 준비하였다. 이때, 밀착성 고분자 기판은 Sylgard 184 제품 기준 10 % 중량부의 경화제를 포함하여 형성된 PDMS로 이루어진다. 기판 위에 평균 입경이 750nm인 SiO_2 입자를 올려 놓은 후 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 SiO_2 코팅막을 형성하였다.

[108] 유리 기판, PS 기판 및 밀착성 고분자 기판에 형성된 SiO_2 코팅막을 1000배 및 6000배로 확대한 공초점 레이저 스캐닝 현미경(CLSM) 사진을 도 7의 (a), (b) 및 (c)에 각기 나타내었다.

[109] 도 7의 (a) 및 (b)에서와 같이 유리 기판 또는 PS 기판을 사용한 경우에는 입자가 불규칙하게 낮은 밀도로 코팅되는 반면, 도 7의 (c)에서와 같이 PDMS 기판에서는 입자가 높은 밀도로 정렬된 단층 수준의 코팅막이 형성되었음을 알 수 있다.

[110]

[111] <실험예 5>

[112] 밀착성 고분자 기판과 입자의 가역적인 부착성을 보이기 위해 다음과 같은 실험을 진행하였다. Sylgard 184 제품 기준 10 % 중량부의 경화제를 포함하여 형성된 PDMS로 이루어진 밀착성 고분자 기판을 준비하였다. 밀착성 고분자 기판 위에 평균 입경이 750nm인 SiO_2 입자를 올려 놓은 후 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기판의 표면에 오목부를 형성하면서 SiO_2 입자와 밀착성 고분자 기판을 결합하여 SiO_2 코팅막을 형성하였다.

[113] 입자가 코팅된 부분의 일부 영역에 접착테이프(3M 매직 테이프, 미국)를 붙였다 떼는 방법을 이용하여 입자 코팅막의 일부를 도 8의 (a), (b)와 같이 제거하였다. 이후 다시 밀착성 고분자 기판 위에 평균 입경이 750nm인 SiO_2 입자를 올려 놓은 후 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기판의 표면에 오목부를 형성하면서 SiO_2 입자와 밀착성 고분자 기판을 결합하여 SiO_2 코팅막을 형성하였다. 그 결과 도 8의 (c)와 같이 접착테이프가 탈착된 부분에 입자가 높은 밀도로 정렬된 단층 수준의 코팅막이 형성됨을 확인하였다.

[114]

[115] <실험예 6>

[116] 밀착성 고분자 기판에 입자를 코팅하는 방법과 일반적인 자기 조립을 통한 입자 정렬을 이용하는 것의 차이를 보이기 위해 다음과 같은 실험을 진행하였다. Sylgard 184 제품 기준 10 % 중량부의 경화제를 포함하여 형성된 PDMS로 이루어진 밀착성 고분자 기판을 준비하였다. 밀착성 고분자 기판 위에 평균

입경이 750nm인 SiO₂ 입자를 올려 놓은 후 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기관의 표면에 오목부를 형성하면서 SiO₂ 입자와 밀착성 고분자 기관을 결합하여 제1 SiO₂ 코팅막을 형성하였다. 제1 SiO₂ 코팅막의 일부를 접착테이프를 이용하여 제거한 후, 추가적인 입자를 올려 놓지 않고 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기관의 표면에 오목부를 형성하면서 SiO₂ 입자와 밀착성 고분자 기관을 결합하여 실시예에 따른 제2 SiO₂ 코팅막을 형성하였다.

[117] 제2 SiO₂ 코팅막의 CLSM 사진을 도 9의 (a)에 나타내었다. 비교예로 일반적인 LB 방법을 이용하여 코팅막을 형성했을 때의 전자현미경 사진을 도 9의 (b)에 나타내었다.

[118] 도 9의 (a)를 참조하면, 제2 SiO₂ 코팅막 형성을 위한 입자들의 재정렬 과정에서 빈틈 없는 단층 수준의 코팅막을 이루기 위한 입자의 수가 부족하여 입자들의 간격이 서로 벌어지는 것을 알 수 있다. 반면, 도 9의 (b)를 참조하면, LB 방법에 의한 경우에는 입자들이 서로 뭉쳐져서 도메인을 이루면서 커다란 빈 공간을 형성하는 것을 알 수 있다. 이는 밀착성 고분자 기관에 입자가 코팅되는 현상이, 자기 조립 때 이용되는 입자와 입자간 인력이 아닌, 기관 표면과 입자와의 상호작용으로 이루어지기 때문이며, 입자와 기관간 결합이 평면상에서 가역적으로 이루어지기 때문에 입자의 평면상 이동이 자유롭기 때문이기도 하다.

[119]

[120] <실험예 7>

[121] 밀착성 고분자 기관에 입자를 코팅하는 방법에서 밀착성 고분자의 변형 및 복원력(탄성)을 설명하기 위해 다음과 같은 실험을 진행하였다. Sylgard 184 제품 기준 10 % 중량부의 경화제를 포함하여 형성된 PDMS로 이루어진 밀착성 고분자 기관(PDMS 기관)을 준비하였다. 밀착성 고분자 기관 위에 평균 입경이 750nm인 SiO₂ 입자를 올려 놓은 후 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기관의 표면에 오목부를 형성하면서 SiO₂ 입자와 밀착성 고분자 기관을 결합하여 SiO₂ 코팅막을 형성하였다. SiO₂ 코팅막이 형성된 기관을 상온에서 3일간 보관 후, 코팅막의 일부를 접착테이프를 이용하여 제거하였다. 입자가 제거된 영역을 원자력 현미경(AFM)을 이용하여 3차원적으로 관찰하였다. SiO₂ 코팅막에서 입자가 제거된 영역의 AFM 이미지를 도 10에 나타내었다.

[122] 도 10과 같이 입자의 정렬상태와 동일하게 PDMS 기관의 표면의 오목부 형태가 형성된 것으로 나타났다. 오목부의 최대 깊이는 10 nm 이내로 매우 낮게 나타났다. 별도의 측정에 의하여 PDMS 기관에 입자 코팅 시 110 nm라는 높이 감소(입자의 함침 깊이)가 발생한다는 것을 알 수 있었다. 즉, 오목부의 최대 깊이는 입자의 함침 깊이의 10 % 이내의 값이었다. 이는 PDMS 기관의 표면이 입자로 인해 변형되었으나, 90% 이상 본래의 형태로 복원되었다는 것으로

해석된다.

[123]

[124] <실험예 8>

[125] 밀착성 고분자 기판에 입자를 코팅하는 방법이 대면적 상에도 가능하다는 것을 설명하기 위해 다음과 같이 15 cm 직경의 페트리 디쉬상에서 실험을 진행하였다. Sylgard 184 제품 기준 10 % 중량부의 경화제를 포함하여 형성된 PDMS로 이루어진 밀착성 고분자 기판을 디쉬상에 준비하였다. 밀착성 고분자 기판 위에 평균 입경이 750nm인 SiO₂ 입자를 올려 놓은 후 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기판의 표면에 오목부를 형성하면서 SiO₂ 입자와 밀착성 고분자 기판을 결합하여 SiO₂ 코팅막을 형성하였다. 15cm 직경의 페트리 디쉬 기판에 형성된 SiO₂ 코팅막의 사진을 도 11에 나타내었다.

[126] 도 11을 참조하면, SiO₂ 코팅막이 15 cm 직경의 디쉬 전체에 고르게 입자가 코팅되어 간섭색(균일한 구조의 박막에서만 관찰)이 나타나는 것으로 관찰되었다.

[127] <실험예 9>

[128] 밀착성 고분자 기판에 입자를 코팅하는 방법이 다양한 표면특성의 입자에서 가능하다는 것을 설명하기 위해 다음과 같이 실험을 진행하였다. Sylgard 184 제품 기준 5 중량부의 경화제를 포함하여 형성된 PDMS로 이루어진 밀착성 고분자 기판(5% PDMS 기판)을 복수 개 준비하였다. 복수 개의 밀착성 고분자 기판 각각 위에 음전하성인 평균입경이 750nm인 제1 SiO₂ 입자, 소수성인 평균입경이 800 nm인 PS 입자, 양전하성인 평균입경이 750nm인 제2 SiO₂ 입자(아민 개질된 SiO₂)를 각각 올려 놓은 후 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기판의 표면에 오목부를 형성하면서 입자와 밀착성 고분자 기판을 결합하여 SiO₂ 코팅막 또는 PS 코팅막을 형성하였다.

[129] 상술한 바와 같은 방법으로 10 중량부의 경화제를 포함하여 형성된 PDMS로 이루어진 밀착성 고분자 기판(10% PDMS 기판)에 SiO₂ 코팅막 또는 PS 코팅막을 형성하였다. 상술한 바와 같은 방법으로 20 중량부의 경화제를 포함하여 형성된 PDMS로 이루어진 밀착성 고분자 기판(20% PDMS 기판)에 SiO₂ 코팅막 또는 PS 코팅막을 형성하였다.

[130] 제1 SiO₂ 입자, PS 입자 및 제2 SiO₂ 입자를 이용하여 형성된 코팅막의 입자들의 정면을 촬영한 전자 현미경 사진을 각기 도 12의 (a), (b) 및 (c)에 나타내었다. 이때, 가장 윗 줄은 5% PDMS에 형성된 코팅막의 사진이고, 가운데 줄은 10% PDMS 기판에 형성된 코팅막의 사진이며, 가장 아랫 줄은 20% PDMS 기판에 형성된 코팅막의 사진이다.

[131] 제1 SiO₂ 입자, PS 입자 및 제2 SiO₂ 입자를 이용하여 형성된 코팅막의 입자들의 측면을 촬영한 전자 현미경 사진을 각기 도 13의 (a), (b) 및 (c)에 나타내었다. 이때, 가장 윗 줄은 5% PDMS에 형성된 코팅막의 사진이고, 가운데 줄은 10%

PDMS 기판에 형성된 코팅막의 사진이며, 가장 아랫 줄은 20% PDMS 기판에 형성된 코팅막의 사진이다.

[132] 도 12를 참조하면, SiO₂ 코팅막 또는 PS 코팅막은 PDMS 기판의 경화도 및 입자의 전하 특성과 무관하게 높은 밀도로 정렬된 단층 입자 박막으로 나타났다. 도 13을 참조하면, SiO₂ 코팅막 또는 PS 코팅막은 PDMS 기판의 경화도에 따라서 침하되는 정도에 차이가 있음을 알 수 있다. 경화제의 중량부가 5로 경화도가 낮아서 변형이 용이한 PDMS 기판의 경우 입자의 침하 정도가 크고 PDMS 기판이 모세관 현상처럼 입자 하단으로 딸려오는 형태를 보였다. 이러한 현상은 경화도의 중량부가 10, 20으로 증가되어 변형이 용이하지 않고 탄성도가 높은 PDMS 기판에서는 점진적으로 줄어드는 것으로 나타났다. 이와 같이 PDMS 기판이 모세관 현상처럼 입자로 딸려오는 현상은 미세 영역에서의 밀착성 고분자들이 유동성을 가지기 때문에 나타나는 특징이다.

[133] 이러한 입자의 침하 현상이 기판의 경화도(탄성력)에 의해 달라지는 것을 수치화하기 위하여 접착테이프를 이용하여 코팅막의 일부 입자를 탈착시킨 후 촬영한 AFM 이미지와 코팅막이 형성된 부분에서의 라인 프로파일을 도 14에 나타내었다. 유리 기판, 5% PDMS 기판, 10% PDMS 기판, 20% PDMS 기판에 형성된 SiO₂ 코팅막 또는 PS 코팅막에서 평균 입자 높이 및 침하율을 AFM을 이용하여 측정하여 도 15의 (a) 및 (b)에 각기 나타내었다. 도 15를 참조하면, 서로 다른 표면특성(전하, 극성)의 입자들은 공통적으로 표면 변형이 없는 유리 기판 대비 PDMS 기판에서 낮은 입자 높이를 나타내었다. 그 침하율은 경도가 높은 20% PDMS 기판에서 12% 수준이었으며, 경도가 낮아짐에 따라서 증가하였다. 입자의 표면 특성은 기판의 경도 차이에 비하여 영향이 작은 것으로 판단된다.

[134] 추가적으로 상술한 바와 동일한 방법으로 평균 입경이 300nm인 SiO₂ 입자를 코팅하여 측정한 결과를 도 16에 나타내었다. 이 경우에도 PDMS 기판에서 유리 기판 대비 낮은 높이를 보였다. 그 침하율은 경도가 높은 20% PDMS 기판에서 15% 수준이었으며, 경도가 낮아짐에 따라서 증가하였다.

[135] 입자의 크기에 의한 영향을 확인하기 위해 10% PDMS 기판에 평균 입경이 150, 1500nm 인 입자들도 코팅막을 형성하였다. 평균 입경이 150nm, 300nm, 750nm, 1500nm인 입자를 이용하여 형성된 코팅막에서 평균 입자 높이 및 침하율을 도 17의 (a) 및 (b)에 각기 나타내었다. 도 17을 참조하면, 도 15 및 도 16의 결과와 유사한 경향이 나타남을 확인하였다. 입자의 크기에 따른 특별한 경향은 관찰되지 않았으며, 10 ~ 20% 수준의 입자 직경 대비 침하율을 보였다.

[136] <실험예 10>

[137] Sylgard 184 제품 기준 경화제가 각기 7, 10, 20 중량부 포함되어 형성된 PDMS로 이루어진 밀착성 고분자 기판(각기 7% PDMS 기판, 10% PDMS 기판, 20% PDMS 기판)에 각기 평균 입경 750nm의 SiO₂ 입자들을 올려 놓은 후 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기판의 표면에 오목부를 형성하면서 SiO₂ 입자와 밀착성 고분자 기판을

결합하여 SiO_2 코팅막을 형성하였다. 그 사진을 도 18의 (a), (b) 및 (c)에 각기 나타내었다. 이때, (a)가 7% PDMS 기판에 형성된 SiO_2 코팅막의 사진이고(0.7로 표시됨), (b)가 10% PDMS 기판에 형성된 SiO_2 코팅막의 사진이며(1.0로 표시됨), (c)가 20% PDMS 기판에 형성된 SiO_2 코팅막의 사진이다(2.0로 표시됨). 이는 아래의 도 19 내지 21에서도 동일하다.

[138] 상술한 밀착성 고분자 기판에 형성된 SiO_2 코팅막을 제1 기판(경화제를 7 % 중량부를 포함하여 형성된 PDMS 기판)에 전사한 사진을 도 19의 (a), (b) 및 (c)에 각기 나타내었다.

[139] 상술한 밀착성 고분자 기판에 형성된 SiO_2 코팅막을 제2 기판(경화제를 10 % 중량부를 포함하여 형성된 PDMS 기판)에 전사한 사진을 도 20의 (a), (b) 및 (c)에 각기 나타내었다.

[140] 상술한 밀착성 고분자 기판에 형성된 SiO_2 코팅막을 제3 기판(경화제를 20 % 중량부를 포함하여 형성된 PDMS 기판)에 전사한 사진을 도 21의 (a), (b) 및 (c)에 각기 나타내었다.

[141] 도 19를 참조하면, (a)로부터 7%PDMS 기판에 형성된 SiO_2 코팅막은 제1 기판으로 잘 전사되지 않는 것을 알 수 있고, (b) 및 (c)로부터 10% 및 20% PDMS 기판에 형성된 것은 제1 기판에 잘 전사됨을 알 수 있다. 도 20을 참조하면, (a) 및 (b)로부터 7% 및 10 % PDMS 기판에 형성된 SiO_2 코팅막은 제2 기판에 전사가 잘 일어나지 않는 것을 알 수 있고, (c)로부터 20% PDMS 기판에 형성된 SiO_2 코팅막은 제2 기판으로 전사가 잘 일어나는 것을 알 수 있다. 도 21를 참조하면, (a), (b) 및 (c)로부터 7%, 10%, 20 % PDMS 기판에 형성된 SiO_2 코팅막이 제3 기판으로는 전사가 잘 일어나지 않는 것을 알 수 있다.

[142] 즉 밀착성 고분자 기판에 형성된 SiO_2 코팅막은 그 밀착성 고분자 기판보다 작은 정도(높은 유연성)를 가지는 새로운 기판에 대부분의 입자가 전사될 수 있음을 알 수 있다. 이런 현상은 입자와 기판과의 부착이 유연성(탄성)에 의한 것임을 보여주며, 입자와 기판의 결합 경향을 보여준다. 또한, 유연성이 높아서(경도가 낮아서) 밀착성이 높은 기판에 쉽게 전사될 수 있는 특성이 있음을 보여준다.

[143]

[144] <실험예 11>

[145] 다양한 밀착성 고분자 기판에 입자를 코팅하는 것이 가능하다 것을 설명하기 위해 다음과 같이 실험을 진행하였다. 밀착성 고분자 기판으로, Sylgard 184 제품 기준 10 % 중량부의 경화제를 포함하여 형성된 PDMS 기판, 연구용 실리콘 기반의 실링 테이프(sealing tape), 가정용 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low-density polyethylene, LLDPE) 랩, 기판 광택보호용 보호필름, poly vinyl chloride (PVC) 랩을 준비하였다. 비교 예로 밀착성이 없는 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate, PMMA) 기판 및 3M 매직 테이프를 준비하였다. 각각의 밀착성 고분자 기판과, 비교예인 PMMA 기판 및

3M 매직 테이프 위에 평균 입경이 750nm인 SiO_2 입자를 올려 놓은 후 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기판의 표면에 오목부를 형성하면서 SiO_2 입자와 밀착성 고분자 기판을 결합하여 SiO_2 코팅막을 형성하였다.

- [146] 도 22의 (a)에 PDMS 기판에 형성된 SiO_2 코팅막의 사진을 나타내었고, 도 22의 (b)에 연구용 실리콘 기반의 실링 테이프에 형성된 SiO_2 코팅막의 사진을 나타내었고, 도 22의 (c)에 LLDPE 랩에 형성된 SiO_2 코팅막의 사진을 나타내었고, 도 22의 (d)에 기판 광택 보호용 보호 필름에 형성된 SiO_2 코팅막의 사진을 나타내었으며, 도 22의 (e)에 PVC 랩에 형성된 SiO_2 코팅막의 사진을 나타내었다. 그리고 도 22의 (f)에 PMMA 기판에 형성된 SiO_2 코팅막의 사진을 나타내었고, 도 22의 (g)에 3M 매직 테이프 형성된 SiO_2 코팅막의 사진을 나타내었다.
- [147] 도 22의 (a) 내지 (e)를 참조하면 밀착성 고분자 기판들은 입자의 균일한 코팅에 의한 광간섭 색상을 나타내지만, (f) 및 (g)를 참조하면 비교예의 기판은 탁한 흰색을 나타내었다.
- [148] 이와 같이 본 발명에 따르면 별도의 부착 보조제층, 용매 등을 사용하지 않고 밀착성 고분자 기판 위에 건조 상태의 입자가 직접 접촉하여 결합하는 것에 의하여 결합 특성을 향상할 수 있음을 알 수 있다.
- [149]
- [150] 실시예: 입자 코팅 기재의 제조
- [151] <실시예 1>
- [152] Sylgard 184 제품 기준 10 중량부의 경화제를 포함하여 형성된 PDMS로 이루어진 밀착성 고분자 기판(10% PDMS 기판)을 준비하였다.
- [153] 밀착성 고분자 기판 위에 평균 입경이 750nm인 SiO_2 입자를 올려 놓은 후 라텍스 필름으로 감싼 스폰지를 이용하여 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기판의 표면에 오목부를 형성하면서 입자와 밀착성 고분자 기판을 결합하여 SiO_2 코팅막 형성하였다.
- [154] 밀착성 고분자 기판 및 SiO_2 코팅막 상에 아크릴계 자외선 경화 수지를 포함하는 폴리머 기재 조성물을 도포한 후 10분 동안 자외선을 조사하여 폴리머 기재를 경화시켰다. 밀착성 고분자 기판을 제거하여 입자 코팅 기재의 제조를 완료하였다.
- [155] 밀착성 고분자 기판 상에 형성된 SiO_2 코팅막의 사진을 도 23의 (a)에 나타내고, 폴리머 기재 상에 노출된 SiO_2 의 사진을 도 23의 (b)에 나타내었다.
- [156] 도 23의 (a)를 참조하면, 밀착성 고분자 기판 상에 형성된 SiO_2 코팅막에서 입자들의 중심이 육각형의 형상을 가지는 조밀 구조로 배치되어 입자들이 균일하게 도포되어 있음을 알 수 있다. 그리고 도 23의 (b)를 참조하면, SiO_2 코팅막이 폴리머 기재로 잘 전사되었으며 입자들이 부분적으로 노출되어 있음을 알 수 있다.

[157]

[158] <실시예 2>

[159] 밀착성 고분자 기판이 20 중량부의 경화제를 포함한다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 의하여 입자 코팅 기재의 제조를 완료하였다.

[160] 밀착성 고분자 기판 상에 형성된 SiO_2 코팅막의 사진을 도 24의 (a)에 나타내고, 폴리머 기재 상에 형성된 SiO_2 코팅막의 사진을 도 24의 (b)에 나타내었다.

[161] 도 24의 (a)를 참조하면, 밀착성 고분자 기판 상에 형성된 SiO_2 코팅막에서 입자들의 중심이 육각형의 형상을 가지는 조밀 구조로 배치되어 입자들이 균일하게 도포되어 있음을 알 수 있다. 그리고 도 24의 (b)를 참조하면, SiO_2 코팅막이 폴리머 기재로 잘 전사되었으며 입자들이 부분적으로 노출되어 있음을 알 수 있다.

[162] 그리고 도 23 내지 도 24의 (a)의 하부 사진을 참조하면, 밀착성 고분자 기판의 경도가 높아질수록 밀착성 고분자 기판에 의하여 감싸지는 입자의 부분이 줄어들어 있음을 알 수 있다. 이에 따라, 도 23 내지 도 24의 (b)의 하부 사진에 나타난 바와 같이, 밀착성 고분자 기판의 경도가 높아질수록 폴리머 기재 상에서 외부로 노출되는 부분의 높이가 줄어드는 것을 알 수 있다.

[163]

[164] <실시예 3>

[165] Sylgard 184 제품 기준 5 중량부의 경화제를 포함하여 형성된 PDMS로 이루어진 밀착성 고분자 기판(5% PDMS 기판)을 준비하였다.

[166] 밀착성 고분자 기판 위에 평균 입경이 750nm인 TiO_2 입자를 올려 놓은 후 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기판의 표면에 오목부를 형성하면서 TiO_2 입자와 밀착성 고분자 기판을 결합하여 TiO_2 코팅막을 형성하였다.

[167] 밀착성 고분자 기판 및 TiO_2 코팅막 상에 자외선 경화 수지를 포함하는 폴리머 기재를 위치시킨 다음에 10분 동안 자외선을 조사하여 폴리머 기재를 경화시킨다. 밀착성 고분자 기판을 제거하여 입자 코팅 기재의 제조를 완료하였다.

[168] 밀착성 고분자 기판 상에 형성된 TiO_2 코팅막의 사진을 도 25의 (a)에 나타내고, 폴리머 기재 상에 형성된 TiO_2 코팅막의 사진을 도 25의 (b)에 나타내었다.

[169] 도 25의 (a)를 참조하면, 밀착성 고분자 기판 상에 형성된 TiO_2 코팅막에서 입자들의 입자들이 균일하게 도포되어 있음을 알 수 있다. 그리고 도 25의 (b)를 참조하면, TiO_2 코팅막이 폴리머 기재로 잘 전사되었으며 입자들이 부분적으로 노출되어 있음을 알 수 있다. 다만, TiO_2 입자의 불균일한 입자 크기 및 형태에 의하여 일부 부분에서는 다층 구조가 존재하는 것을 알 수 있다.

[170]

[171] <실시예 4>

[172] 밀착성 고분자 기판이 10 중량부의 경화제를 포함한다는 점을 제외하고는

실시에 1과 동일한 방법에 의하여 입자 코팅 기재의 제조를 완료하였다.

[173] 밀착성 고분자 기판 상에 형성된 TiO_2 코팅막의 사진을 도 26의 (a)에 나타내고, 폴리머 기재 상에 형성된 TiO_2 코팅막의 사진을 도 26의 (b)에 나타내었다.

[174] 도 26의 (a)를 참조하면, 밀착성 고분자 기판 상에 형성된 TiO_2 코팅막에서 입자들의 입자들이 균일하게 도포되어 있음을 알 수 있다. 그리고 도 26의 (b)를 참조하면, TiO_2 코팅막이 폴리머 기재로 잘 전사되었으며 입자들이 부분적으로 노출되어 있음을 알 수 있다. 다만, TiO_2 입자의 불균일한 입자 크기 및 형태에 의하여 일부 부분에서는 다층 구조가 존재하는 것을 알 수 있다.

[175]

[176] <실시에 5>

[177] 밀착성 고분자 기판이 20 중량부의 경화제를 포함한다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 의하여 입자 코팅 기재의 제조를 완료하였다.

[178] 밀착성 고분자 기판 상에 형성된 TiO_2 코팅막의 사진을 도 27의 (a)에 나타내고, 폴리머 기재 상에 형성된 TiO_2 코팅막의 사진을 도 27의 (b)에 나타내었다.

[179] 도 27의 (a)를 참조하면, 밀착성 고분자 기판 상에 형성된 TiO_2 코팅막에서 입자들의 입자들이 균일하게 도포되어 있음을 알 수 있다. 그리고 도 27의 (b)를 참조하면, TiO_2 코팅막이 폴리머 기재로 잘 전사되었으며 입자들이 부분적으로 노출되어 있음을 알 수 있다. 다만, TiO_2 입자의 불균일한 입자 크기 및 형태에 의하여 일부 부분에서는 다층 구조가 존재하는 것을 알 수 있다.

[180] 그리고 도 25 내지 도 27의 (a)의 하부 사진을 참조하면, 밀착성 고분자 기판의 경도가 높아질수록 밀착성 고분자 기판에 의하여 감싸지는 입자의 부분이 줄어들어 가는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 도 25 내지 도 27의 (b)의 하부 사진에 나타난 바와 같이, 밀착성 고분자 기판의 경도가 높아질수록 폴리머 기재 상에서 외부로 노출되는 부분의 높이가 줄어들어 가는 것을 알 수 있다.

[181]

[182] <실시에 6>

[183] LLDPE 랩을 밀착성 고분자 기판으로 사용하여 평균 입경이 750nm인 TiO_2 입자를 올려 놓은 후 손으로 압력을 가하면서 문질러서 밀착성 고분자 기판의 표면에 오목부를 형성하면서 TiO_2 입자와 밀착성 고분자 기판을 결합하여 TiO_2 코팅막을 형성하였다.

[184] 밀착성 고분자 기판 및 TiO_2 코팅막 상에 자외선 경화 수지를 포함하는 폴리머 기재를 위치시킨 다음에 아크릴기판을 덮고, 30분 동안 자외선을 조사하여 폴리머 기재를 경화시킨다. 밀착성 고분자 기판을 제거하여 입자 코팅 기재의 제조를 완료하였다. 그 사진을 도 28에 나타내었다.

[185] 도 28을 참조하면, TiO_2 코팅막이 아크릴 기재로 잘 전사되었으며 입자들이 부분적으로 노출되어 있음을 알 수 있다.

[186]

[187] <광학 투과도 평가>

- [188] 아크릴 기판(Acryl 실시예 1의 입자 코팅 기재(SiO_2 -Acryl), 실시예 4의 입자 코팅 기재(TiO_2 -Acryl)의 광학 투과도 평가를 실시하였다. 그 결과를 도 29에 나타내었다. 기재 대비 광투과도 손실이 적은 것을 확인할 수 있다.
- [189] 대체로, 500nm 파장에서 SiO_2 경우 10%이하의 광 손실을 나타냈다. 굴절률이 높은 tio_2 에서도 손실률이 20%수준 이하로 우수하게 나타났다.
- [190]
- [191] 상술한 바에 따른 특징, 구조, 효과 등은 본 발명의 적어도 하나의 실시예에 포함되며, 반드시 하나의 실시예에만 한정되는 것은 아니다. 나아가, 각 실시예에서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다. 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

산업상 이용가능성

- [192] 본 실시예에 따른 입자 부분 노출형 기재 및 그 제조방법은 손쉬운 방법에 의하여 밀착성 고분자 기판 위에 단층 수준의 입자 코팅층을 형성할 수 있으며, 정렬 과정에서 입자의 일부가 밀착성 고분자에 소정 비율로 함입되는 특징을 이용하여 다양한 기재로 입자를 전사시킬 수 있으며, 상당히 균일하게 입자가 부분적으로 노출된 입자 코팅 기재가 형성될 수 있다. 다양한 기능성 입자를 적용함으로써 다양한 용도의 기능성 부재로 사용될 수 있어 산업적으로 유용하다.

청구범위

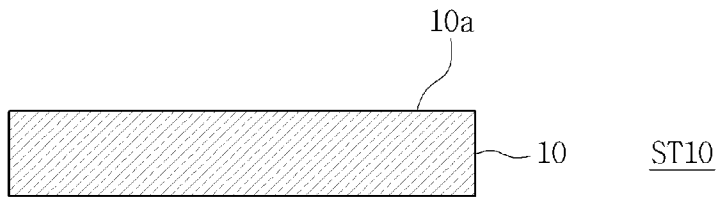
- [청구항 1] 밀착성 고분자 기판을 준비하는 준비 단계;
 상기 밀착성 고분자 기판 위에 복수의 입자를 코팅하는 코팅 단계;
 상기 밀착성 고분자 기판 및 상기 복수의 입자 위에 기재를
 형성하는 단계; 및
 상기 밀착성 고분자 기판을 제거하여 상기 복수의 입자를
 부분적으로 노출하는 노출 단계;
 를 포함하는 입자 코팅 기재의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 기재를 형성하는 단계는,
 상기 밀착성 고분자 기판 및 상기 복수의 입자 위에 기재 조성물을
 위치시키는 단계; 및
 상기 기재 조성물을 경화시켜 기재를 형성하는 경화 단계;를
 포함하는 입자 코팅 기재의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 코팅 단계 이후에 입자의 일부를 선택적으로 제거하여
 패턴을 형성하는 단계를 더 포함하는 입자 코팅 기재의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 코팅 단계는 상기 밀착성 고분자 기판에 상기 복수의 입자에
 각기 대응하고 가역적인 복수의 오목부가 형성되면서 코팅하는
 입자 코팅 기재의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 코팅 단계에서는 상기 복수의 입자를 문질러서 입자를
 고르게 정렬시키는 입자 코팅 기재의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 코팅 단계에서 상기 복수의 입자는 상기 밀착성 고분자
 기판에 단층으로 직접 접촉하는 입자 정렬을 이용한 입자 코팅
 기재의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 복수의 입자가 비구형일 경우에는, 상기 복수의 입자 중
 입경이 상위 10% 입자의 평균 입경에 대한 상기 코팅막 두께의
 평균값의 비율이 1.9 이하인 입자 정렬을 이용한 입자 코팅 기재의
 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 기재는 자외선 경화 수지를 경화시켜 형성되는 입자 코팅
 기재의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,

- 상기 기재는 무기 재료를 포함하여 이루어진 입자 코팅 기재의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 복수의 입자가 기재로부터 노출되는 평균 높이는 입자 평균 입경 대비 0.02~0.98배인 입자 코팅 기재의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 복수의 입자의 평균 입경이 10nm 내지 100 μ m인 입자 코팅 기재의 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 복수의 입자가 구형 또는 반구형의 형상을 가지는 입자 코팅 기재의 제조방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 복수의 입자는 광촉매 입자인 입자 코팅 기재의 제조방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 밀착성 고분자 기관은 폴리메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 및
폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride, PVC)와 같은 고분자 물질, 랩, 표면 보호용 필름 중 하나를 포함하는 입자 코팅 기재의 제조방법.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 밀착성 고분자 기관의 지지체는 한지나 티슈, 골판지, 하드보드지, 또는 다공성 필름과 같은 투기성 재료를 포함하는 입자 코팅 기재의 제조방법.
- [청구항 16] 기재; 및
상기 기재에 일부분이 함입되어 부분적으로 노출되는 복수의 입자;
을 포함하는 입자 코팅 기재.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 복수의 입자가 기재로부터 노출되는 평균 높이는 입자 평균 입경 대비 0.02~0.50배인 입자 코팅 기재.
- [청구항 18] 제16항에 있어서,
입자의 평균입경을 D라 하고, 노출된 입자 사이의 평균간격(입자 중심부 간의 거리)을 P라 할 때, $D \leq P \leq 1.5D$ 를 만족하는 입자 코팅 기재..
- [청구항 19] 제16항에 있어서,
상기 복수의 입자는 단층 수준으로 배열된 입자 코팅 기재.
- [청구항 20] 제16항에 있어서,
상기 복수의 입자가 비구형일 경우에는, 상기 복수의 입자 중

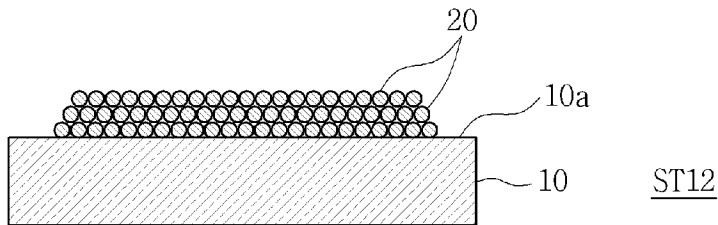
입경이 상위 10% 입자의 평균 입경에 대한 상기 복수의 입자로 이루어진 코팅층 두께의 평균값의 비율이 1.9 이하인 입자 코팅 기재.

- [청구항 21] 제16항에 있어서,
상기 입자가 헥사고날 형태로 정렬되어 노출된 입자 코팅 기재.
- [청구항 22] 제16항에 있어서,
상기 기재는 각각 무기재료, 실리카 유리, 유기재료 중 적어도 하나를 포함한 입자 코팅 기재.
- [청구항 23] 제16항에 있어서,
상기 기재는 입자와 접하는 코팅층과 지지 기판을 포함하여 이루어진 입자 코팅 기재.
- [청구항 24] 제16항에 있어서,
상기 기재는 입자와 접하는 코팅층, 상기 코팅층 상에 도포된 점착층 및 점착층에 부착되고 이형될 수 있는 이형필름을 포함하여 이루어진 입자 코팅 기재.

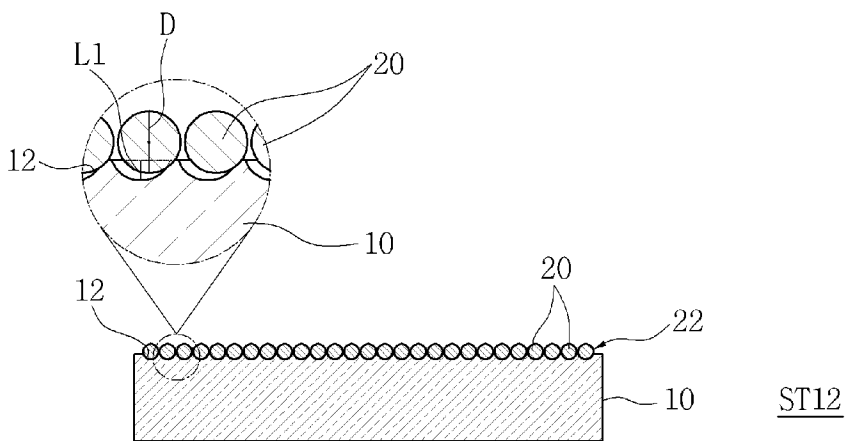
[Fig. 1a]



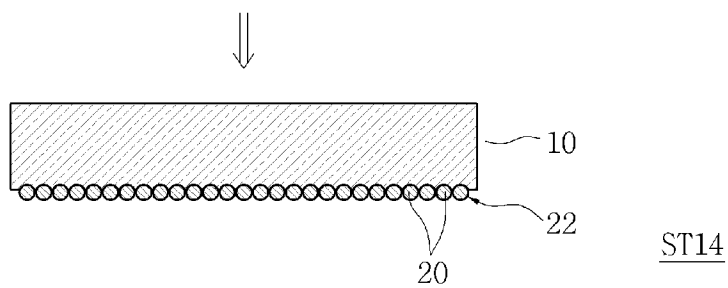
[Fig. 1b]



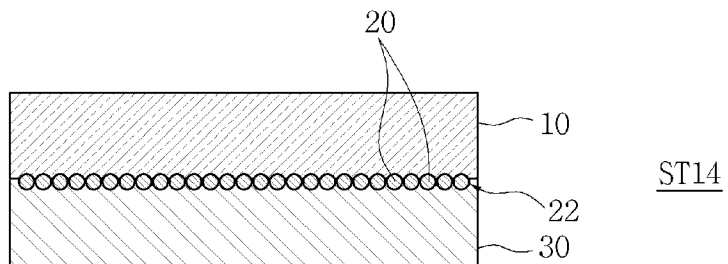
[Fig. 1c]



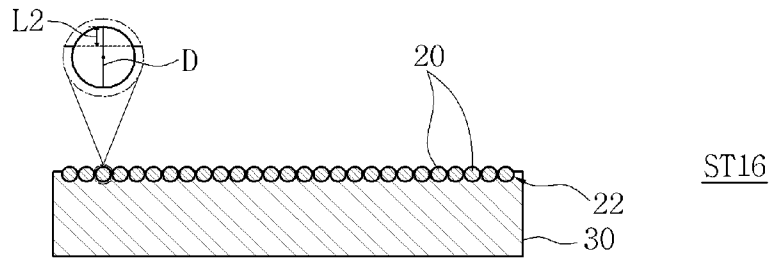
[Fig. 1d]



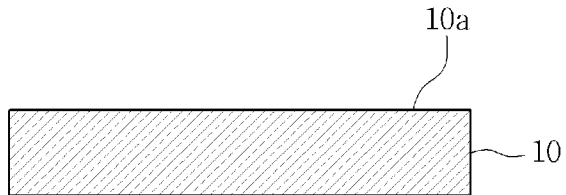
[Fig. 1e]



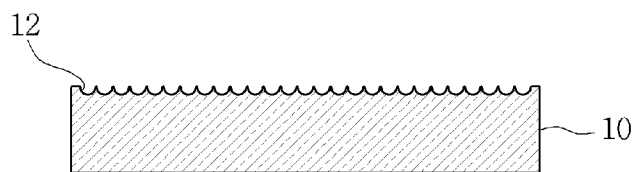
[Fig. 1f]



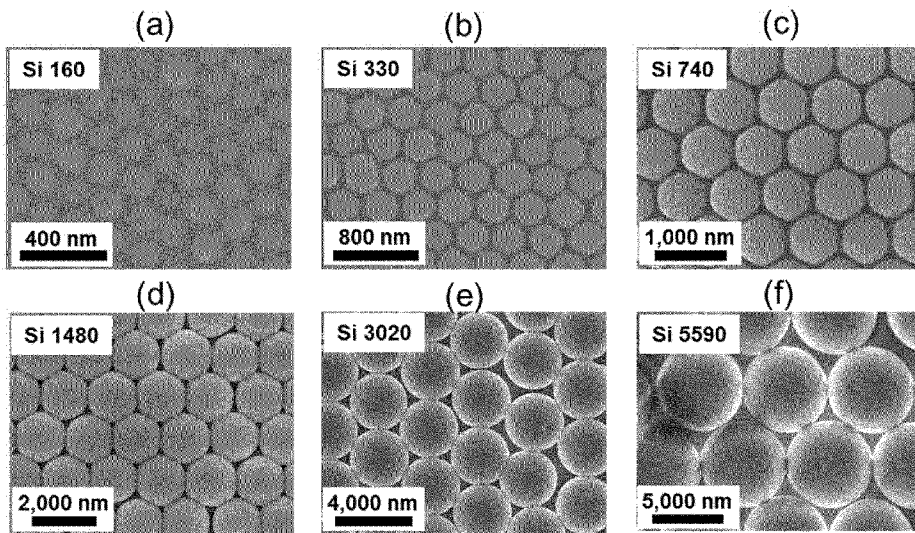
[Fig. 2a]



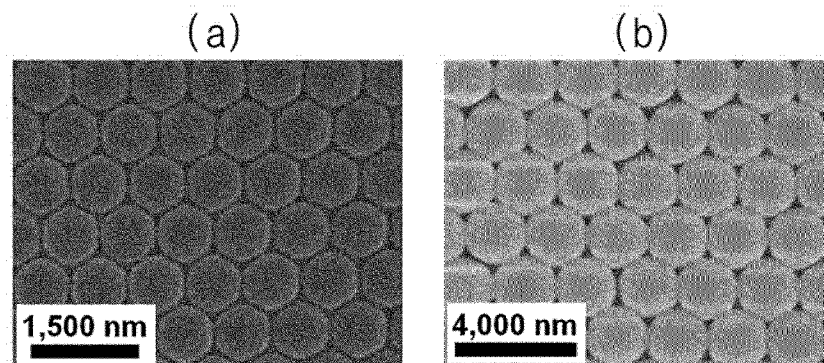
[Fig. 2b]



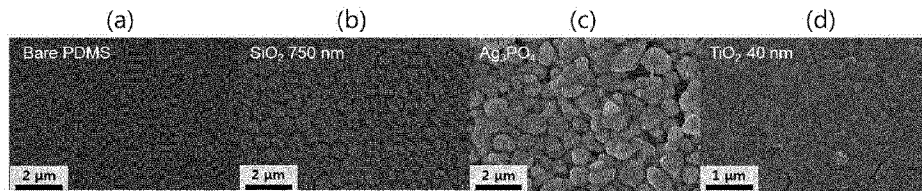
[Fig. 3]



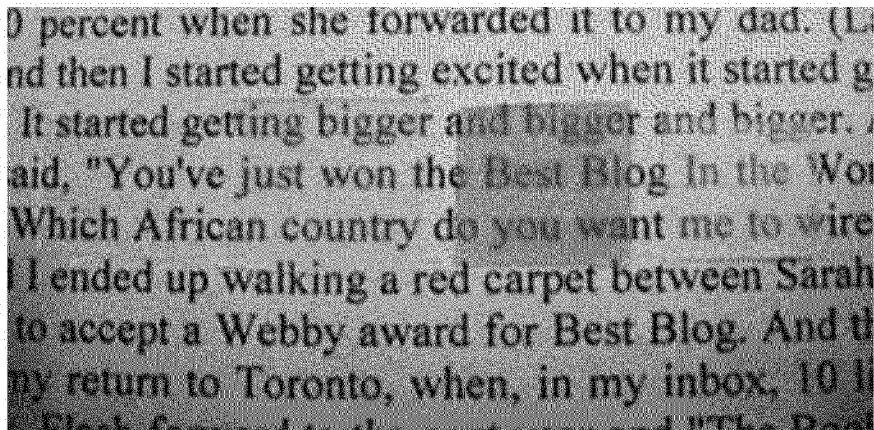
[Fig. 4]



[Fig. 5]

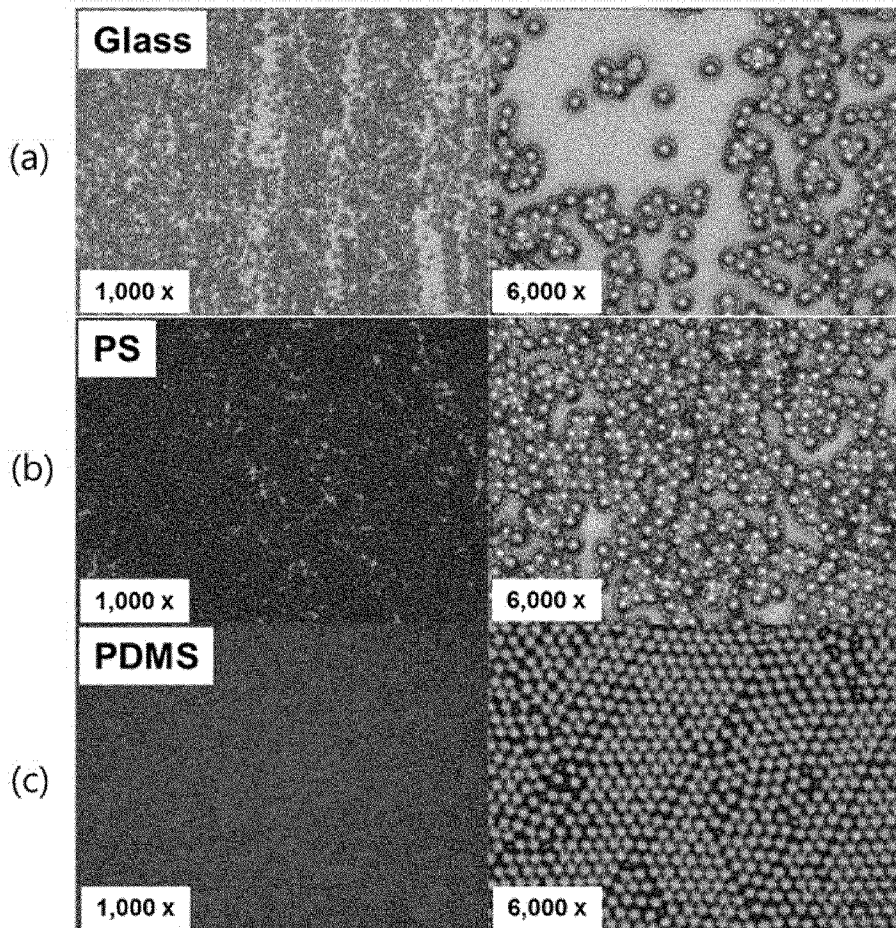


[Fig. 6]

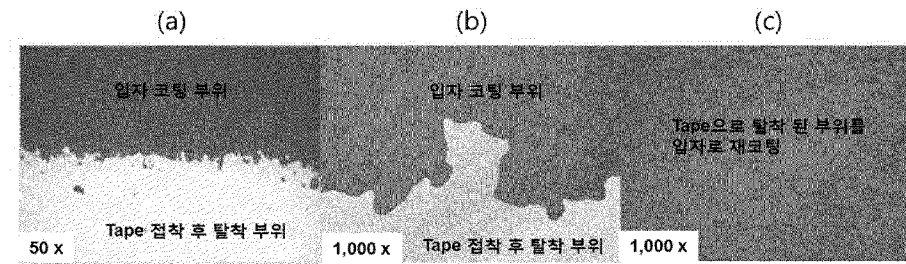


(a) (b) (c) (d)

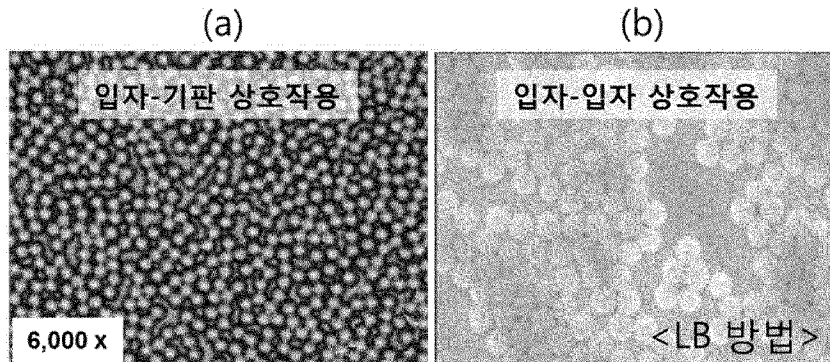
[Fig. 7]



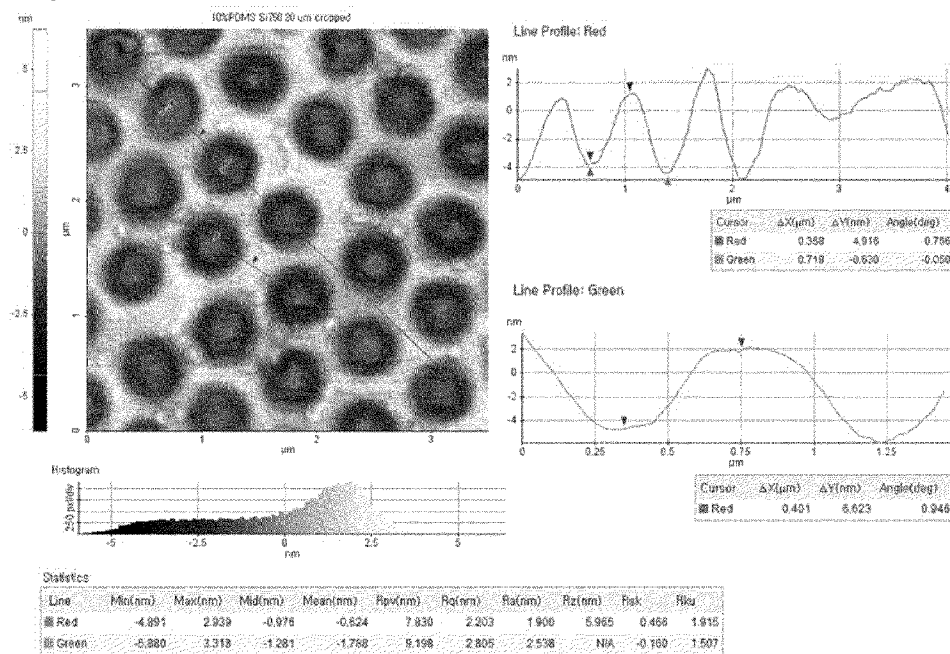
[Fig. 8]



[Fig. 9]



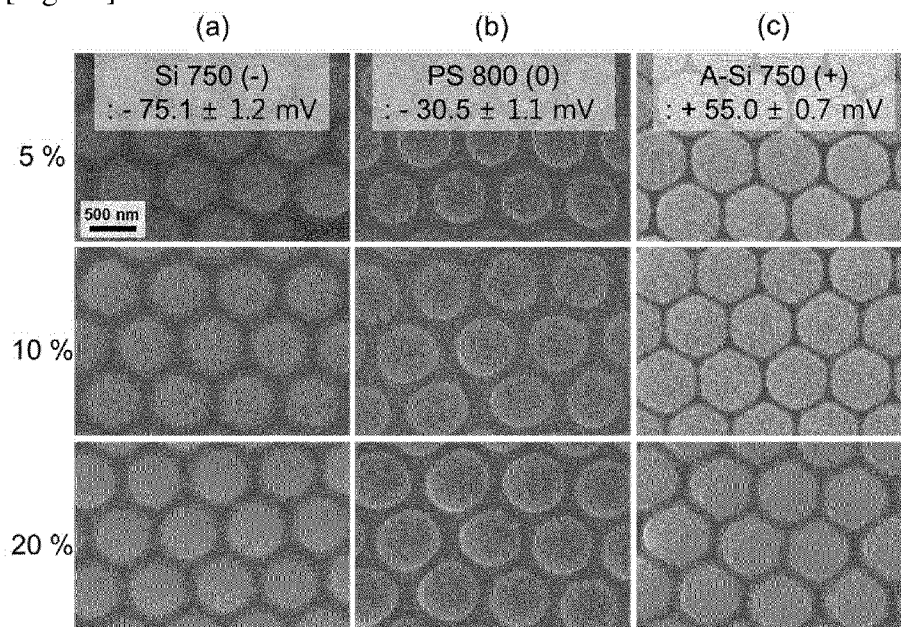
[Fig. 10]



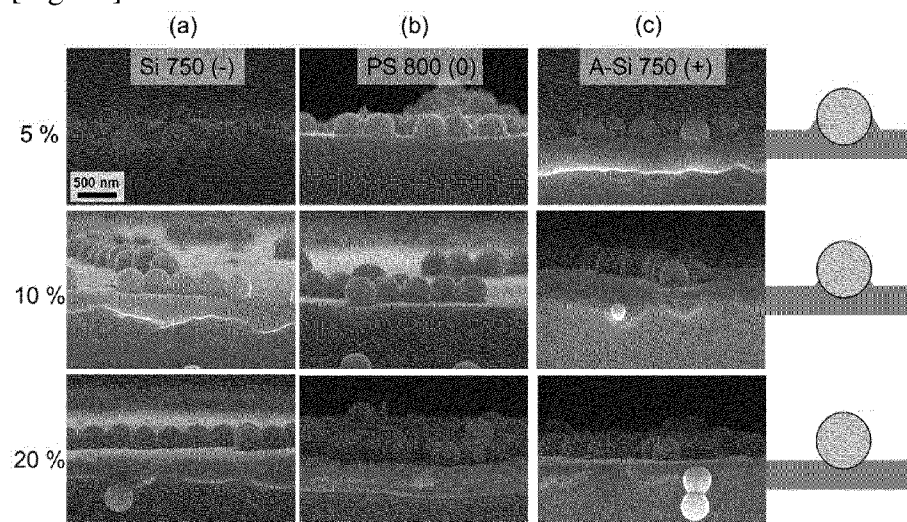
[Fig. 11]



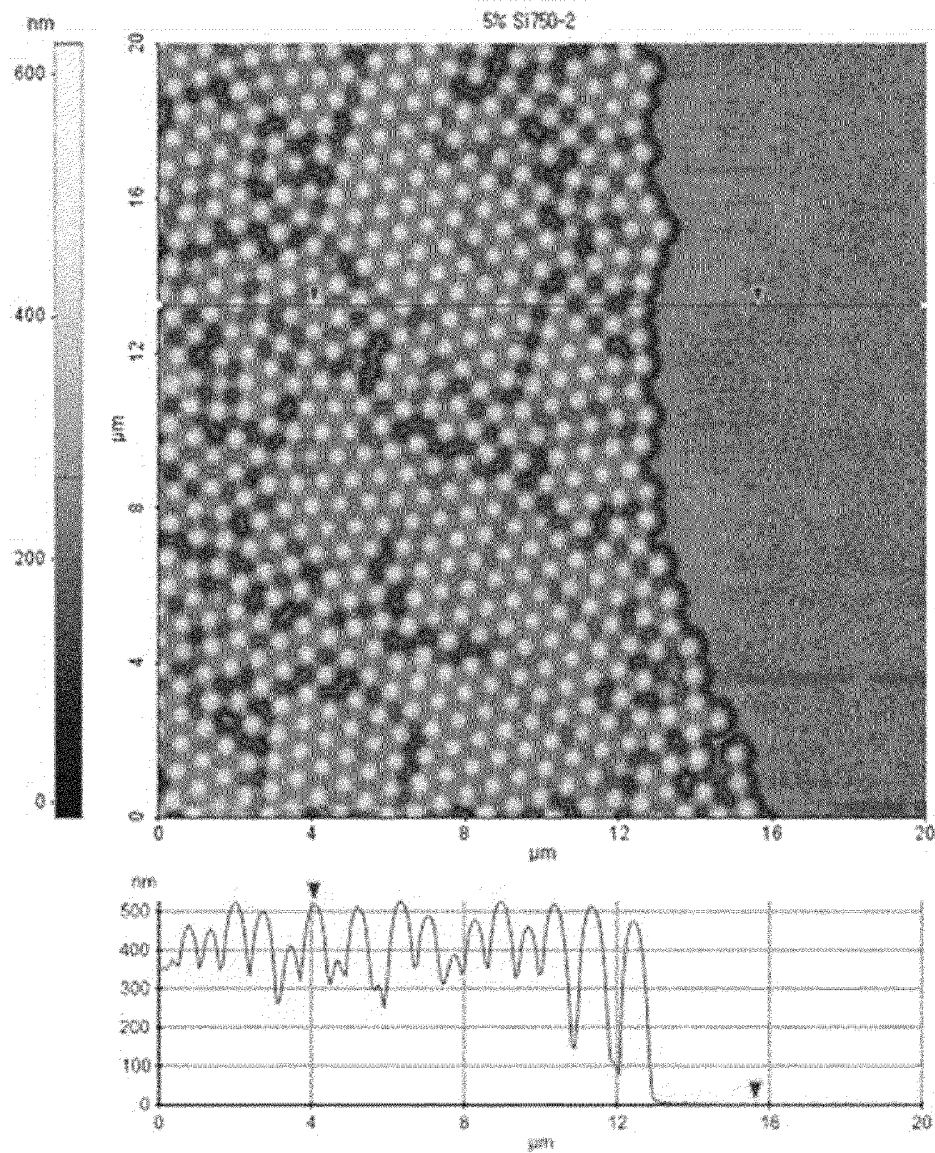
[Fig. 12]



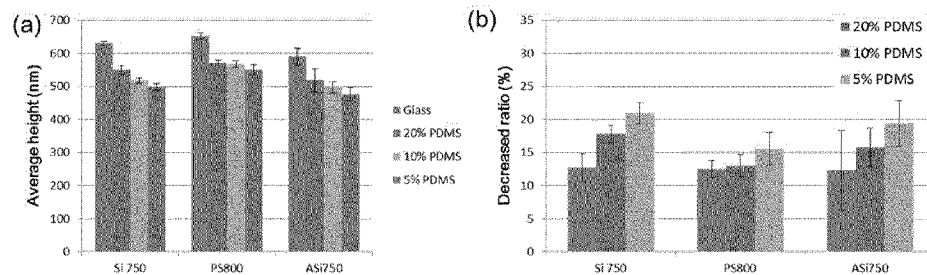
[Fig. 13]



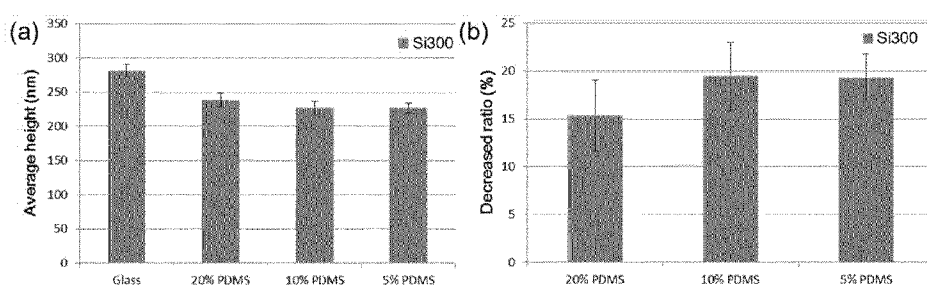
[Fig. 14]



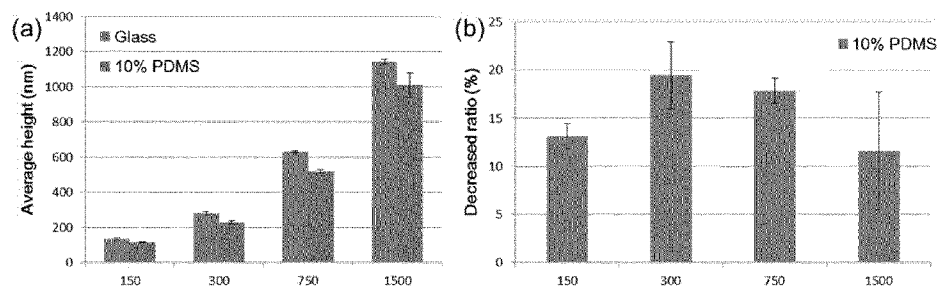
[Fig. 15]



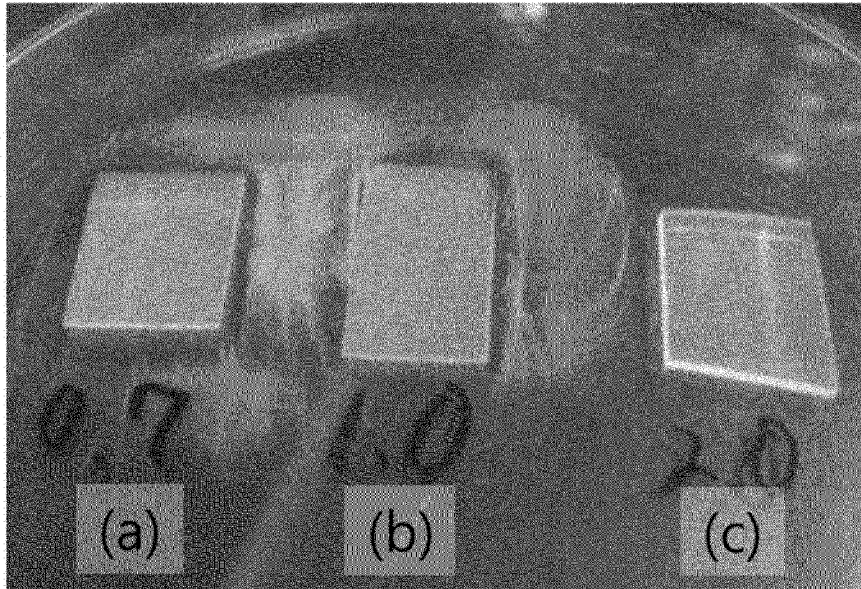
[Fig. 16]



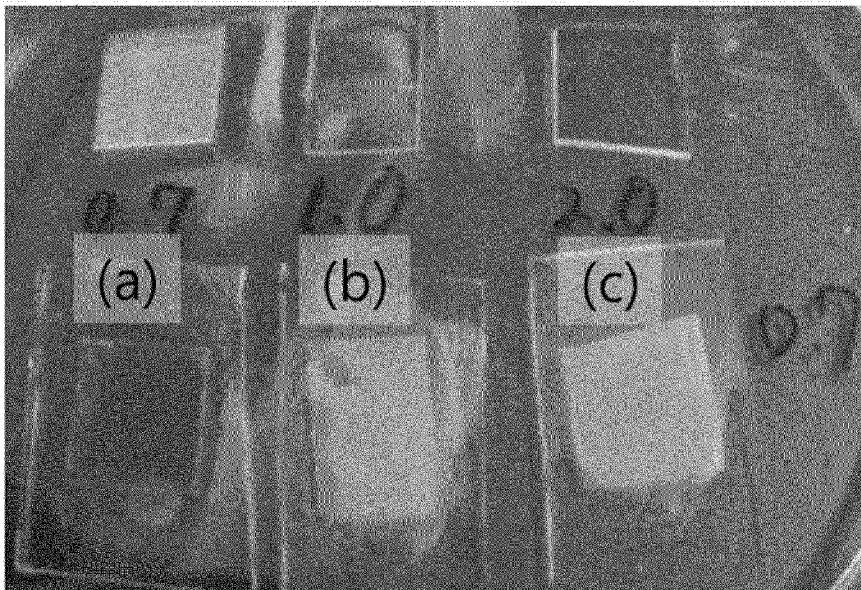
[Fig. 17]



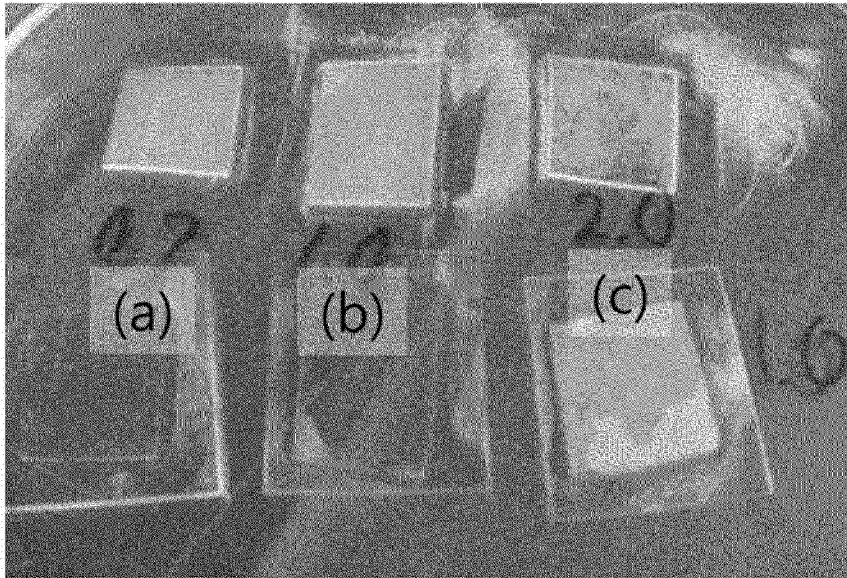
[Fig. 18]



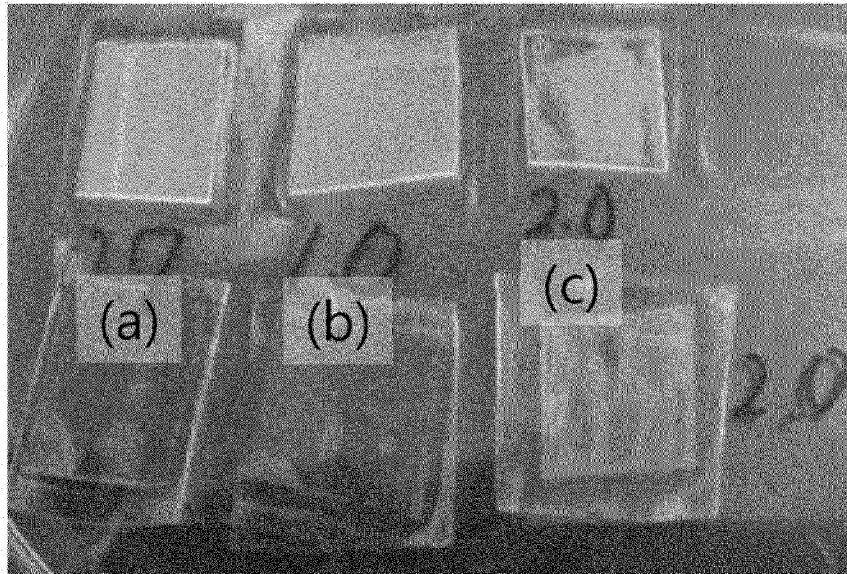
[Fig. 19]



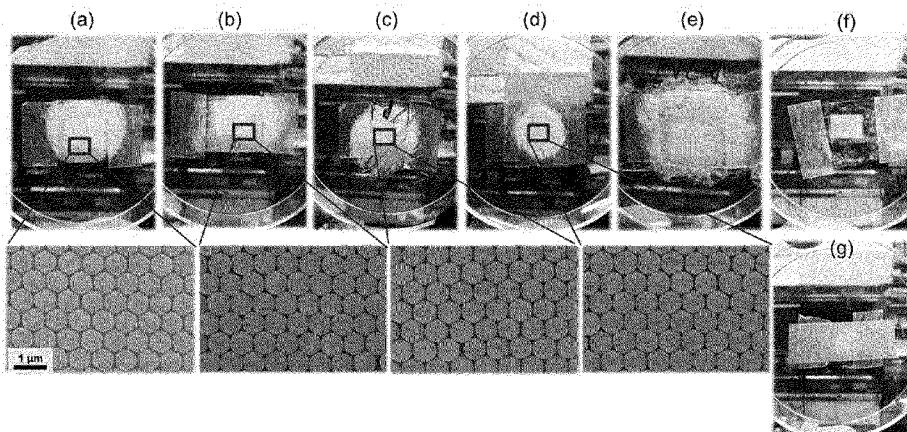
[Fig. 20]



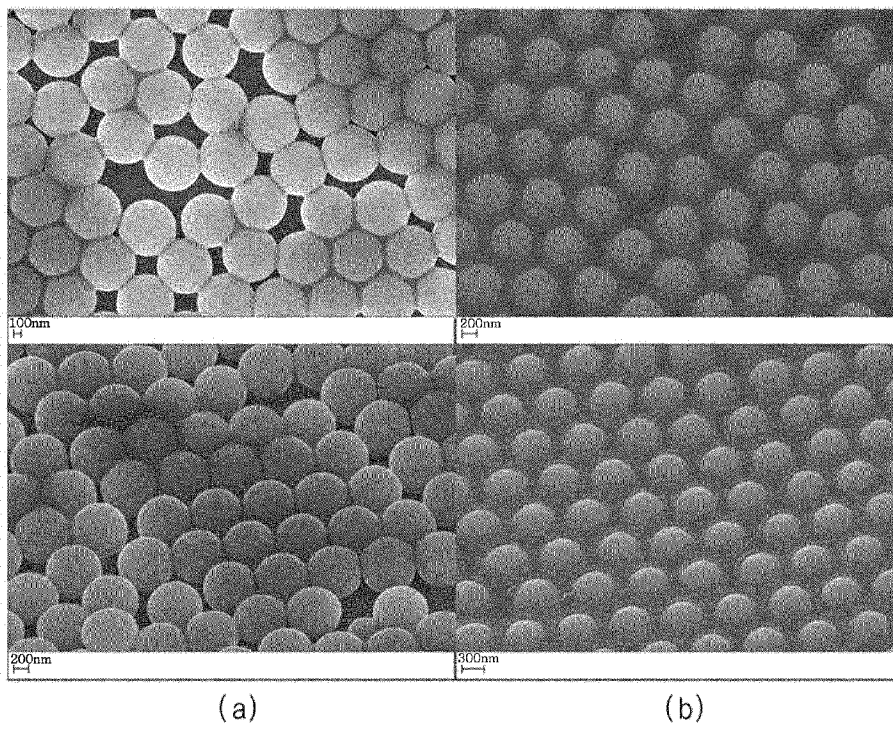
[Fig. 21]



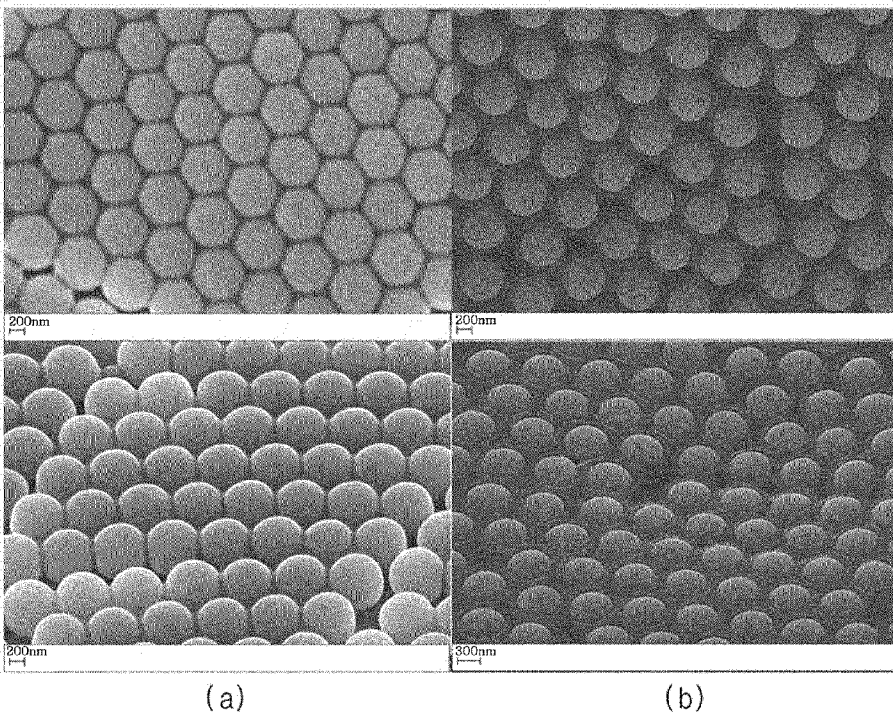
[Fig. 22]



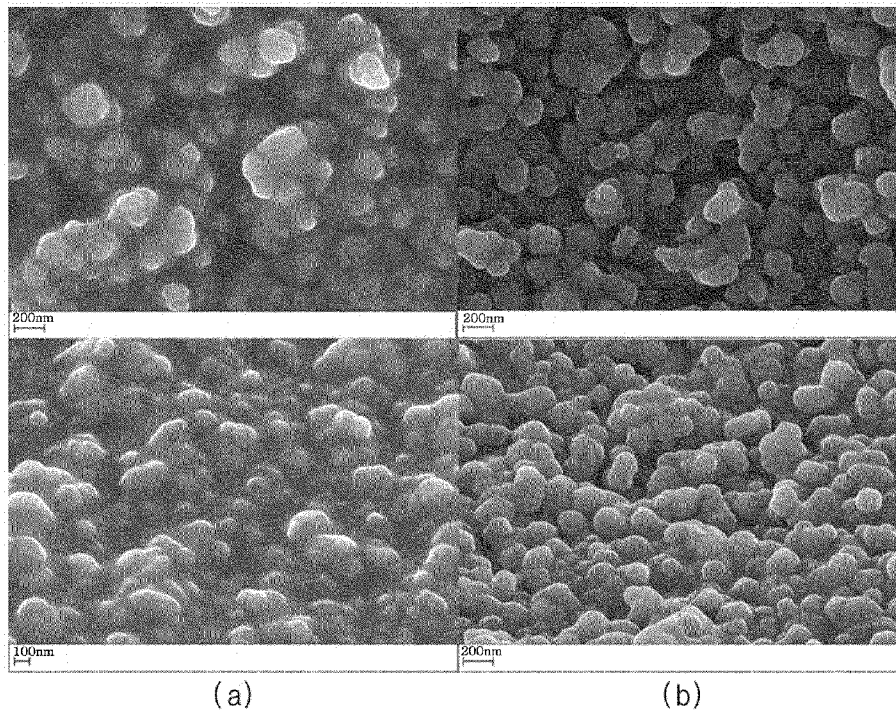
[Fig. 23]



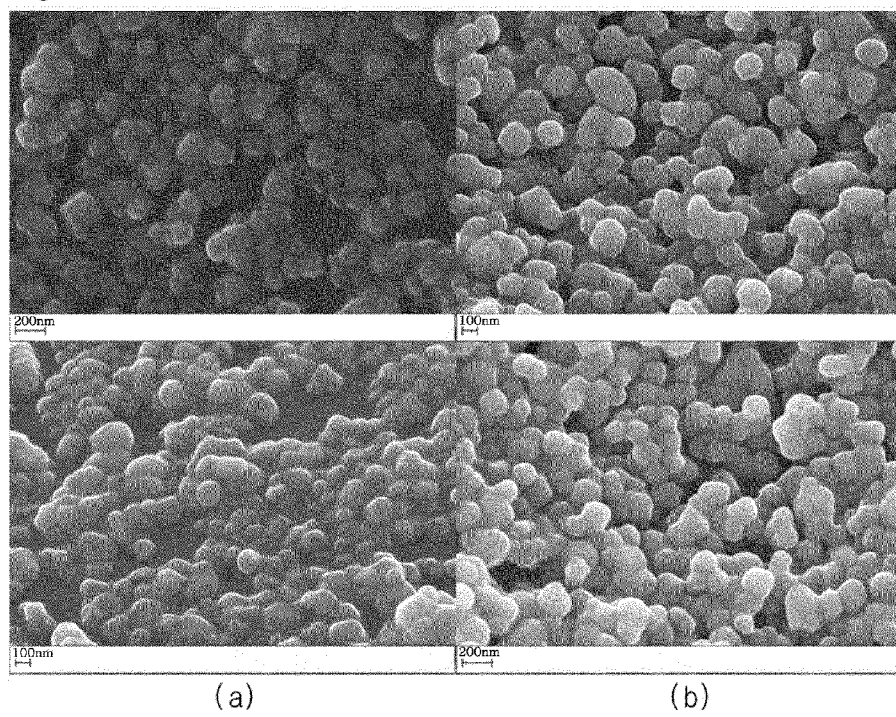
[Fig. 24]



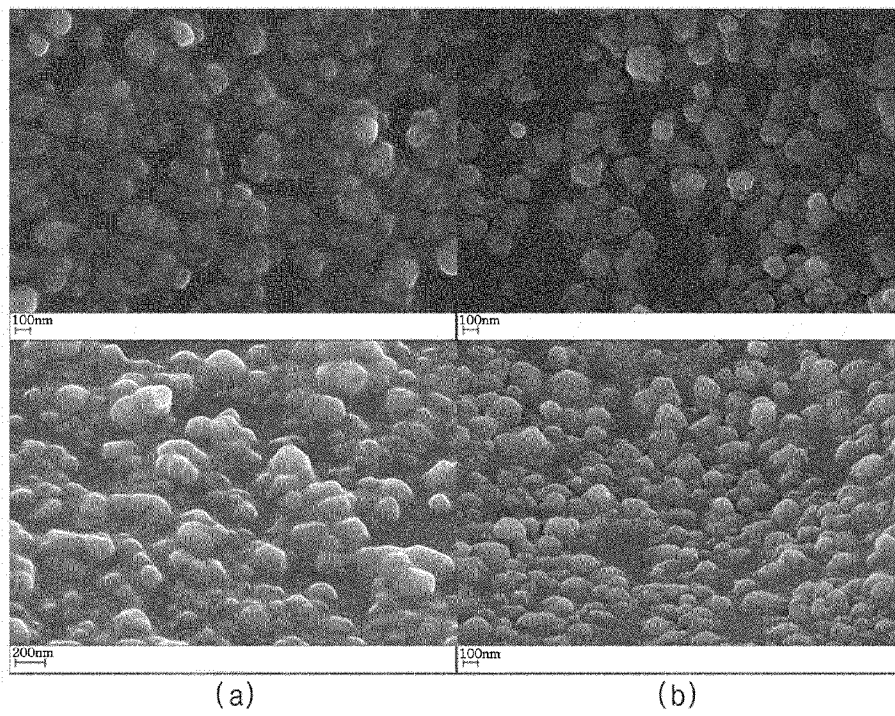
[Fig. 25]



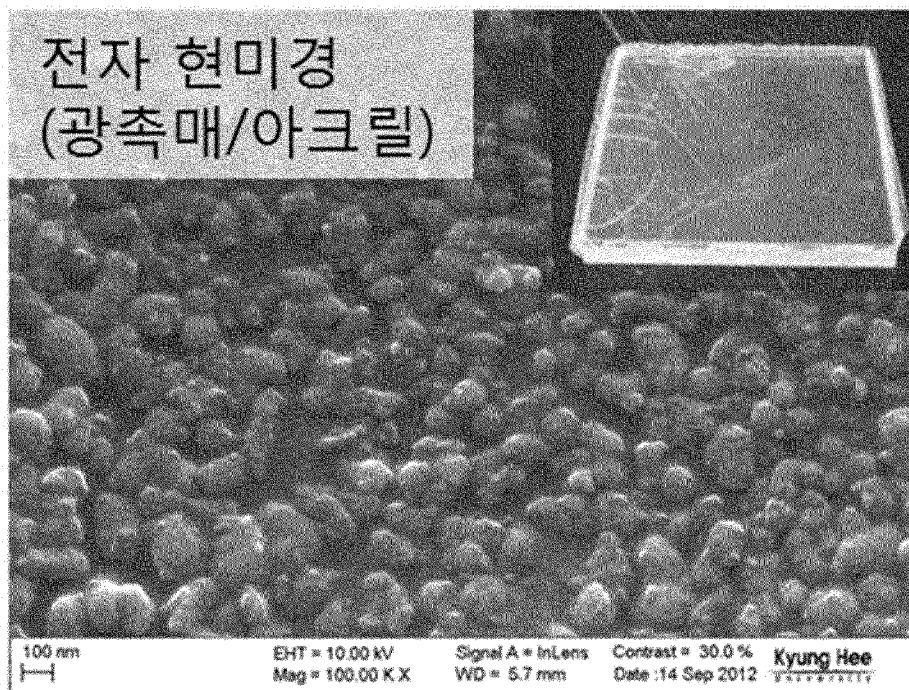
[Fig. 26]



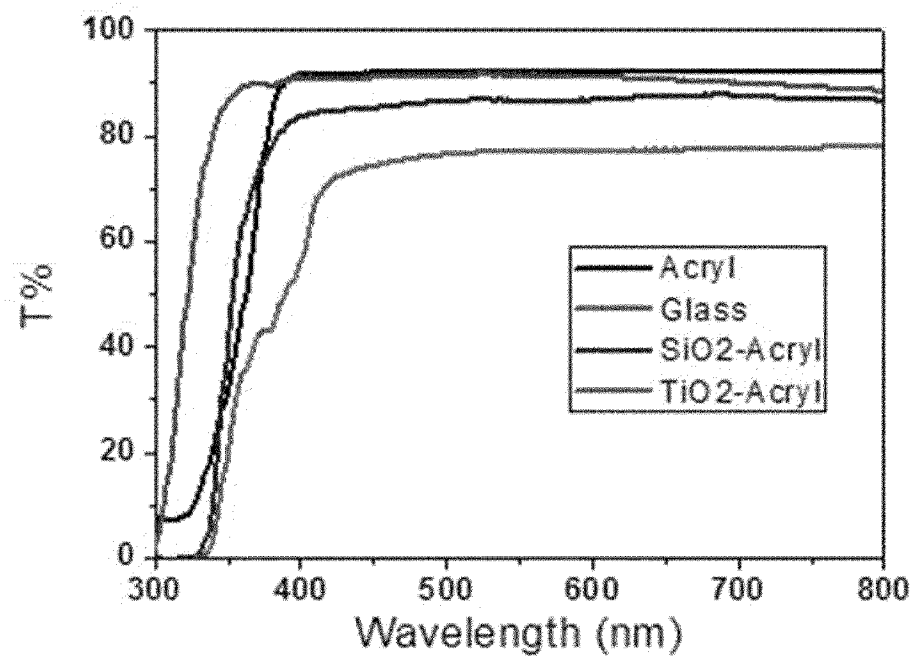
[Fig. 27]



[Fig. 28]



[Fig. 29]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/003197**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B05D 7/02(2006.01)i, C23C 24/02(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i, B05C 19/00(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)

B05D 7/02; B82B 3/00; C09K 3/18; B41M 5/03; C09K 3/00; B24D 11/00; C23C 24/02; B05C 19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: substrate, substrate, particle, coating**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0022876 A (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 12 March 2012 See claims 1 to 3, 5, 16, paragraphs [0018], [0055]-[0063], [0070], [0087]-[0089], figures 1-6.	1,3-7,9-15,19,22
A		2,8
X	KR 10-2000-0016116 A (TOTO LTD.) 25 March 2000 See page 10, lines 3-6, claim 1 and figure 1.	16-18,20-21
Y		1,3-7,9-15,19 ,22-24
Y	JP 09-123065A (KOBATSUKUSU:KK.) 13 May 1997 See abstract, paragraphs [0023]-[0024] and figure 3.	23-24



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

"I" 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

03 JULY 2015 (03.07.2015)

Date of mailing of the international search report

03 JULY 2015 (03.07.2015)

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/KR2015/003197

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0022876 A	12/03/2012	EP 2418169 A2	15/02/2012
		EP 2418170 A2	15/02/2012
		JP 05668052 B2	12/02/2015
		JP 2012-523311 A	04/10/2012
		JP 2012-523323 A	04/10/2012
		KR 10-1341259 B1	13/12/2013
		TW 201103769 A	01/02/2011
		TW I388434 B	11/03/2013
		TW I388435 B	11/03/2013
		US 2012-0100364 A1	26/04/2012
		US 2012-0114920 A1	10/05/2012
		WO 2010-117102 A1	14/10/2010
		WO 2010-117228 A2	14/10/2010
		WO 2010-117228 A3	27/01/2011
		WO 2010-117229 A2	14/10/2010
		WO 2010-117229 A3	27/01/2011
KR 10-2000-0016116 A	25/03/2000	CN 1171966 C	20/10/2004
		CN 1226918 A	25/08/1999
		CN 1303173 C	07/03/2007
		CN 1597818 A	23/03/2005
		CN 1927474 A	14/03/2007
		CN 1927474 C	14/03/2007
		EP 0903389 A1	24/03/1999
		EP 0903389 B1	16/09/2009
		EP 2128214 A1	02/12/2009
		EP 2128214 B1	20/03/2013
		JP 03136612 B2	19/02/2001
		JP 03940983 B2	04/07/2007
		JP 2001-088247 A	03/04/2001
		US 6337129 B1	08/01/2002
		WO 97-45502 A1	04/12/1997
JP 09-123065A	13/05/1997	AU 6572696 A	15/05/1997
		AU 685030 B2	08/01/1998
		CN 1079044 C	13/02/2002
		CN 1154286 A	16/07/1997
		CN 1154286 C	16/07/1997
		DE 69607560 D1	11/05/2000
		DE 69607560 T2	19/10/2000
		EP 0771613 A1	07/05/1997
		EP 0771613 B1	05/04/2000
		JP 02808261 B2	08/10/1998
		KR 10-0235572 B1	01/04/2000
		TW 310293 B	11/07/1997
		US 05928760 A	27/07/1999
		US 6183677 B1	06/02/2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/003197

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		JP 10-046989A	17/02/1998
		JP 10-047890A	20/02/1998
		JP 10-048578A	20/02/1998
		JP 10-050111A	20/02/1998
		JP 10-050118A	20/02/1998
		JP 10-050159A	20/02/1998
		JP 10-051014A	20/02/1998
		JP 10-051214A	20/02/1998
		JP 1043013 A	17/02/1998
		JP 1043019 A	17/02/1998
		JP 1043024 A	17/02/1998
		JP 1043069 A	17/02/1998
		JP 1043078 A	17/02/1998
		JP 1043682 A	17/02/1998
		JP 1044301 A	17/02/1998
		JP 1044302 A	17/02/1998
		JP 1045428 A	17/02/1998
		JP 1045431 A	17/02/1998
		JP 1045432 A	17/02/1998
		JP 1045433 A	17/02/1998
		JP 1046054 A	17/02/1998
		JP 1046522 A	17/02/1998
		JP 1046526 A	17/02/1998
		JP 1046527 A	17/02/1998
		JP 1046530 A	17/02/1998
		JP 1046534 A	17/02/1998
		JP 1046759 A	17/02/1998
		JP 1046952 A	17/02/1998
		JP 1046989 A	17/02/1998
		JP 1047890 A	20/02/1998
		JP 1048578 A	20/02/1998
		JP 1050111 A	20/02/1998
		JP 1050118 A	20/02/1998
		JP 1050159 A	20/02/1998
		JP 1051014 A	20/02/1998
		JP 1051214 A	20/02/1998
		JP 2001-088247A	03/04/2001
		US 6337129 B1	08/01/2002
		WO 97-45502 A1	04/12/1997
		WO 9745502 A1	04/12/1997
JP 09-123065A	13/05/1997	AU 6572696 A	15/05/1997
		AU 685030 B2	08/01/1998
		CN1079044 C	13/02/2002
		CN1154286 A	16/07/1997
		CN1154286 C	16/07/1997
		DE69607560 D1	11/05/2000
		DE69607560 T2	19/10/2000
		EP 0771613 A1	07/05/1997
		EP 0771613 B1	05/04/2000

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B05D 7/02(2006.01)i, C23C 24/02(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i, B05C 19/00(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류 기재) B05D 7/02; B82B 3/00; C09K 3/18; B41M 5/03; C09K 3/00; B24D 11/00; C23C 24/02; B05C 19/00 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 기판, 기재, 입자, 코팅																				
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 10-2012-0022876 A (서강대학교산학협력단) 2012.03.12 청구항 1 내지 3, 5, 16, 단락 [0018], [0055]-[0063], [0070], [0087]-[0089], 도면 1-6 참조.</td> <td>1,3-7,9-15,19,22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2,8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2000-0016116 A (도토기키 가부시카가이샤) 2000.03.25 페이지 10, 라인 3-6, 청구항 1 및 도면 1 참조.</td> <td>16-18,20-21</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1,3-7,9-15,19,22-24</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 09-123065A (KOBATSUKUSU:KK) 1997.05.13 요약, 단락 [0023]-[0024] 및 도면 3 참조.</td> <td>23-24</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	KR 10-2012-0022876 A (서강대학교산학협력단) 2012.03.12 청구항 1 내지 3, 5, 16, 단락 [0018], [0055]-[0063], [0070], [0087]-[0089], 도면 1-6 참조.	1,3-7,9-15,19,22	A		2,8	X	KR 10-2000-0016116 A (도토기키 가부시카가이샤) 2000.03.25 페이지 10, 라인 3-6, 청구항 1 및 도면 1 참조.	16-18,20-21	Y		1,3-7,9-15,19,22-24	Y	JP 09-123065A (KOBATSUKUSU:KK) 1997.05.13 요약, 단락 [0023]-[0024] 및 도면 3 참조.	23-24
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	KR 10-2012-0022876 A (서강대학교산학협력단) 2012.03.12 청구항 1 내지 3, 5, 16, 단락 [0018], [0055]-[0063], [0070], [0087]-[0089], 도면 1-6 참조.	1,3-7,9-15,19,22																		
A		2,8																		
X	KR 10-2000-0016116 A (도토기키 가부시카가이샤) 2000.03.25 페이지 10, 라인 3-6, 청구항 1 및 도면 1 참조.	16-18,20-21																		
Y		1,3-7,9-15,19,22-24																		
Y	JP 09-123065A (KOBATSUKUSU:KK) 1997.05.13 요약, 단락 [0023]-[0024] 및 도면 3 참조.	23-24																		
☐ 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 2015년 07월 03일 (03.07.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 07월 03일 (03.07.2015)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 배여울 전화번호 +82-42-481-8159 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0022876 A	2012/03/12	EP 2418169 A2 EP 2418170 A2 JP 05668052 B2 JP 2012-523311 A JP 2012-523323 A KR 10-1341259 B1 TW 201103769 A TW I388434 B TW I388435 B US 2012-0100364 A1 US 2012-0114920 A1 WO 2010-117102 A1 WO 2010-117228 A2 WO 2010-117228 A3 WO 2010-117229 A2 WO 2010-117229 A3	2012/02/15 2012/02/15 2015/02/12 2012/10/04 2012/10/04 2013/12/13 2011/02/01 2013/03/11 2013/03/11 2012/04/26 2012/05/10 2010/10/14 2010/10/14 2011/01/27 2010/10/14 2011/01/27
KR 10-2000-0016116 A	2000/03/25	CN 1171966 C CN 1226918 A CN 1303173 C CN 1597818 A CN 1927474 A CN 1927474 C EP 0903389 A1 EP 0903389 B1 EP 2128214 A1 EP 2128214 B1 JP 03136612 B2 JP 03940983 B2 JP 2001-088247 A US 6337129 B1 WO 97-45502 A1	2004/10/20 1999/08/25 2007/03/07 2005/03/23 2007/03/14 2007/03/14 1999/03/24 2009/09/16 2009/12/02 2013/03/20 2001/02/19 2007/07/04 2001/04/03 2002/01/08 1997/12/04
JP 09-123065A	1997/05/13	AU 6572696 A AU 685030 B2 CN 1079044 C CN 1154286 A CN 1154286 C DE 69607560 D1 DE 69607560 T2 EP 0771613 A1 EP 0771613 B1 JP 02808261 B2 KR 10-0235572 B1 TW 310293 B US 05928760 A US 6183677 B1	1997/05/15 1998/01/08 2002/02/13 1997/07/16 1997/07/16 2000/05/11 2000/10/19 1997/05/07 2000/04/05 1998/10/08 2000/04/01 1997/07/11 1999/07/27 2001/02/06

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		JP 10-046989A	1998/02/17
		JP 10-047890A	1998/02/20
		JP 10-048578A	1998/02/20
		JP 10-050111A	1998/02/20
		JP 10-050118A	1998/02/20
		JP 10-050159A	1998/02/20
		JP 10-051014A	1998/02/20
		JP 10-051214A	1998/02/20
		JP 1043013 A	1998/02/17
		JP 1043019 A	1998/02/17
		JP 1043024 A	1998/02/17
		JP 1043069 A	1998/02/17
		JP 1043078 A	1998/02/17
		JP 1043682 A	1998/02/17
		JP 1044301 A	1998/02/17
		JP 1044302 A	1998/02/17
		JP 1045428 A	1998/02/17
		JP 1045431 A	1998/02/17
		JP 1045432 A	1998/02/17
		JP 1045433 A	1998/02/17
		JP 1046054 A	1998/02/17
		JP 1046522 A	1998/02/17
		JP 1046526 A	1998/02/17
		JP 1046527 A	1998/02/17
		JP 1046530 A	1998/02/17
		JP 1046534 A	1998/02/17
		JP 1046759 A	1998/02/17
		JP 1046952 A	1998/02/17
		JP 1046989 A	1998/02/17
		JP 1047890 A	1998/02/20
		JP 1048578 A	1998/02/20
		JP 1050111 A	1998/02/20
		JP 1050118 A	1998/02/20
		JP 1050159 A	1998/02/20
		JP 1051014 A	1998/02/20
		JP 1051214 A	1998/02/20
		JP 2001-088247A	2001/04/03
		US 6337129 B1	2002/01/08
		WO 97-45502 A1	1997/12/04
		WO 9745502 A1	1997/12/04
JP 09-123065A	1997/05/13	AU 6572696 A	1997/05/15
		AU 685030 B2	1998/01/08
		CN1079044 C	2002/02/13
		CN1154286 A	1997/07/16
		CN1154286 C	1997/07/16
		DE69607560 D1	2000/05/11
		DE69607560 T2	2000/10/19
		EP 0771613 A1	1997/05/07
		EP 0771613 B1	2000/04/05