



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월18일

(11) 등록번호 10-2112190

(24) 등록일자 2020년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01Q 1/38 (2015.01) B22F 1/02 (2006.01)

C23C 18/44 (2006.01) H01L 29/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01Q 1/38 (2018.05)

B22F 1/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0016126

(22) 출원일자 2019년02월12일

심사청구일자 2019년02월12일

(56) 선행기술조사문헌

JP2016219999 A*

KR101563302 B1*

KR1020180069535 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

오승주

서울특별시 중구 청구로 64, 113동 104호(신당동, 청구 e편한세상)

이우석

서울특별시 용산구 이촌로71길 10, 212동 603호(이촌동, 한가람아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김연권

전체 청구항 수 : 총 8 항

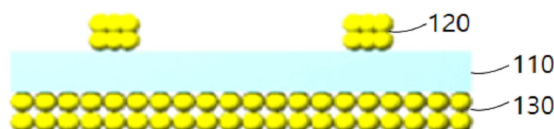
심사관 : 김정석

(54) 발명의 명칭 라디오 주파수 안테나 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 은 나노입자의 표면 화학 조절을 통한 고성능 라디오 주파수 안테나 및 그 제조방법을 제공한다. 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나에 따르면, 은 나노입자의 표면 화학 조절을 통하여 20 GHz 에서 최대 3 nH의 인덕턴스(inductance) 및 2.5 pF의 커패시턴스(capacitance)를 가지는 라디오 주파수 안테나 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 18/44 (2013.01)

H01L 29/0665 (2013.01)

(72) 발명자

이승욱

서울특별시 동대문구 무학로49길 58, 502호(용두동)

오한주

서울특별시 성북구 안암로 145(안암동5가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018029666

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구자지원-신진연구

연구과제명 자기조립 기반 나노결정 초격자를 이용한 신축성 반도체 나노소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관의 일면에 형성되는 제1 전극; 및

상기 기관의 타면에 형성되는 제2 전극

을 포함하고,

상기 제1 전극 및 상기 제2 전극은 은 나노입자에 금(Au)이 코팅된 구조를 가지며,

상기 은 나노입자는 표면 리간드가 짧은 무기 리간드로 치환되어 있는 것이며,

상기 금(Au)의 농도는 1 내지 5 mM인 것이며,

상기 무기 리간드는 테트라 n-부틸암모늄브로마이드(tetra-n-butyl ammonium bromide, TBAB)이며,

상기 은 나노입자 표면은 환원처리된 것을 특징으로 하는 라디오 주파수 안테나.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금(Au)의 농도는 5 mM인 것을 특징으로 하는 라디오 주파수 안테나.

청구항 4

기관의 일면 및 타면에 은 나노입자를 코팅하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계;

상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 은 나노입자의 표면 리간드를 무기 리간드로 치환하는 단계;

상기 표면 리간드가 상기 무기 리간드로 치환된 상기 은 나노입자의 표면에 금(Au)을 코팅하는 단계; 및

상기 은 나노입자 표면을 하이드라진(N_2H_4 , hydrazine) 용액으로 환원처리 하는 단계를 포함하며,

상기 금(Au)의 농도는 1 내지 5 mM인 것이며,

상기 무기 리간드는 테트라 n-부틸암모늄브로마이드(tetra-n-butyl ammonium bromide, TBAB)인 것을 특징으로 하는 라디오 주파수 안테나 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 기관의 일면 및 타면에 은 나노입자를 코팅하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계 중 상기 제1 전극을 형성하는 단계는,

상기 기관의 일면에 포토레지스트를 코팅하는 단계;

상기 포토레지스트를 패터닝 하는 단계;
 상기 패터닝 된 포토레지스트 상에 은 나노입자를 코팅하는 단계; 및
 상기 포토레지스트를 리프트 오프(lift off) 하는 단계
 를 포함하는 라디오 주파수 안테나 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,
 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 나노입자의 표면 리간드를 무기 리간드로 치환하는 단계는,
 상기 제1 은 나노입자 필름 및 상기 제2 은 나노입자 필름의 표면에 상기 무기 리간드가 분산된 용액을 접촉시켜 상기 표면 리간드가 상기 무기 리간드로 치환되는 것을 특징으로 하는 라디오 주파수 안테나 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제4항에 있어서,
 상기 금(Au)의 농도는 5 mM인 것을 특징으로 하는 라디오 주파수 안테나 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,
 상기 표면 리간드가 상기 무기 리간드로 치환된 상기 은 나노입자의 표면에 금(Au)을 코팅하는 단계는,
 상기 표면 리간드가 상기 무기 리간드로 치환된 상기 은 나노입자를 이용한 전극이 형성된 상기 기판을 금(Au) 전구체에 침지하여 형성되는 것을 특징으로 하는 라디오 주파수 안테나 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
 상기 금 전구체는 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 인 것을 특징으로 하는 라디오 주파수 안테나 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 라디오 주파수 안테나 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 은 나노입자의 표면 화학 조절을 통한 고성능 라디오 주파수 안테나 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 들어서, 사물인터넷이 각광 받음에 따라 사물인터넷 소자간의 상호 연결에 대한 관심이 증대되고 있고 다양한 소자들을 연결시키기 위한 라디오 주파수 영역 대의 회로에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.

[0004] 그러나 기존 회로는 구성물질을 합성하는데 높은 비용 및 회로를 디자인하는데 값비싼 공정이 필요해 상용화에

경제적인 어려움이 있다.

[0005] 이에 종래 라디오 주파수 안테나의 문제를 해결하기 위한 방안이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1625674호, "RF 신호처리 회로"

(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-1912044호, "온 칩 안테나와 RF 회로의 공액 정합 설계 방법 및 장치"

(특허문헌 0003) 한국등록특허 제10-1175898호, "RF 안테나 스위치 회로, 고주파 안테나 부품 및 이동통신기기"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 실시예는 은 나노입자의 표면 화학 조절을 통하여 20 GHz 에서 최대 3 nH의 인덕턴스(inductance) 및 2.5 pF의 커패시턴스(capacitance)를 가지는 라디오 주파수 안테나 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나는, 기관; 상기 기관의 일면에 형성되는 제1 전극; 및 상기 기관의 타면에 형성되는 제2 전극을 포함하고, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극은 은 나노입자에 금(Au)이 코팅된 구조를 가지며, 상기 은 나노입자는 표면 리간드가 짧은 무기 리간드 또는 짧은 유기 리간드로 치환되어 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나에서, 상기 무기 리간드는, 염화암모늄(NH_4Cl), 테트라 n-부틸암모늄브로마이드(tetra-n-butyl ammonium bromide, TBAB), 및 티오시아나산암모늄(NH_4SCN) 으로 구성된 군 중에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나에서, 상기 유기 리간드는 MPA 및 EDT로 구성된 군 중에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명의 다른 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나 제조방법은, 기관의 일면 및 타면에 은 나노입자를 코팅하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계; 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 은 나노입자의 표면 리간드를 무기 리간드 또는 유기 리간드로 치환하는 단계; 및 상기 표면 리간드가 상기 무기 리간드로 치환된 상기 은 나노입자의 표면에 금(Au)을 코팅하는 단계; 를 포함한다.

[0014] 본 발명의 다른 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나 제조방법에서, 상기 기관의 일면 및 타면에 은 나노입자를 코팅하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계 중 상기 제1 전극을 형성하는 단계는, 상기 기관의 일면에 포토레지스트를 코팅하는 단계; 상기 포토레지스트를 패터닝 하는 단계; 상기 패터닝 된 포토레지스트 상에 은 나노입자를 코팅하는 단계; 및 상기 포토레지스트를 리프트 오프(lift off) 하는 단계를 포함한다.

[0015] 본 발명의 다른 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나 제조방법에서, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 나노입자의 표면 리간드를 무기 리간드 또는 유기 리간드로 치환하는 단계는, 상기 제1 은 나노입자 필름 및 상기 제2 은 나노입자 필름의 표면에 상기 무기 리간드 또는 상기 유기 리간드가 분산된 용액을 접촉시켜 상기 표면 리간드가 상기 무기 리간드 또는 상기 유기 리간드로 치환되는 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명의 다른 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나 제조방법에서, 상기 무기 리간드는, NH_4Cl , 테트라 n-부틸암모늄브로마이드(tetra-n-butyl ammonium bromide, TBAB), 및 NH_4SCN 으로 구성된 군 중에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명의 다른 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나 제조방법에서, 상기 유기 리간드는 MPA 및 EDT로 구성된 군 중에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명의 다른 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나 제조방법에서, 상기 표면 리간드가 상기 무기 리간드 또는 상기 유기 리간드로 치환된 상기 은 나노입자의 표면에 금(Au)을 코팅하는 단계는, 상기 표면 리간드가 상기 무기 리간드 또는 상기 유기 리간드로 치환된 상기 은 나노입자를 이용한 전극이 형성된 상기 기판을 금(Au) 전구체에 침지하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 다른 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나 제조방법에서, 상기 금 전구체는 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 실시예에 따르면, 라디오 주파수 안테나를 구성하는 은 나노입자의 긴 리간드를 짧은 무기 리간드 또는 짧은 유기 리간드로 치환하여 은 나노입자 간 거리를 감소시켜, 은 나노입자 필름의 비저항을 감소시킴으로써 높은 전도성을 갖게 할 수 있다.

[0022] 본 발명의 실시예에 따르면, 은 나노입자 표면을 금으로 코팅함으로써, 높은 전도성을 구현하여 라디오 주파수 안테나의 특성을 향상시킬 수 있다.

[0023] 본 발명의 실시예에 따르면, 20 GHz 에서 최대 3 nH의 인덕턴스(inductance) 및 2.5 pF의 커패시턴스(capacitance)를 가지는 라디오 주파수 안테나를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나를 도시한 단면도이다.

도 2는 무기 리간드 치환에 따른 은 나노입자 필름의 전도성 변화를 도시한 개략도이다.

도 3a 내지 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 제조방법을 순서대로 도시한 흐름도 및 단면도이다.

도 5a는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노입자 필름의 FTIR 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 5b는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노입자 필름의 UV-vis 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 5c는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노입자 필름의 EDX 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 5d는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노입자 필름의 제조 단계에 따른 은 나노입자 필름의 X선 회절 패턴을 도시한 그래프이다.

도 5e는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노입자 필름의 제조 단계에 따른 은 나노입자 필름의 전류-전압 곡선을 도시한 그래프이다.

도 5f는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노입자 필름의 제조 단계 및 자외선-오존 처리에 따른 XPS 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 6a는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 광학 현미경 이미지 및 HFSS 시뮬레이션을 도시한 것이다.

도 6b는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 제조 단계별 신호 감쇄를 도시한 그래프이다.

도 6c는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 제조 단계별 라인의 두께에 따른 손실을 도시한 그래프이다.

도 6d는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 라인 길이를 달리하여 형성하였을 때의 삽입 손실을 측정한 그래프이다.

도 6e는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 라인 길이를 달리하여 형성하였을 때의 위상을 측정한 그래프이다.

도 7a는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 라인 형태를 2 turn의 사행형, 2.5 turn의 사행형 및 3 turn의 사행형으로 형성하였을 때의 광학 현미경 이미지, 오메가형으로 형성하였을 때의 광학 현미경 이미지 및 4 핑거형, 8 핑거형 및 12 핑거형으로 형성하였을 때의 광학 현미경 이미지를 도시한 것이다.

도 7b는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 라인 형태를 2 turn의 사행형, 2.5 turn의 사행형 및 3 turn의 사행형으로 형성하였을 때의 인덕턴스 및 Q 팩터를 측정한 그래프이다.

도 7c는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 라인 형태를 오메가형으로 형성하였을 때의 인덕턴스 및 Q 팩터를 측정한 그래프이다.

도 7d는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 라인 형태를 4 핑거형, 8 핑거형 및 12 핑거형으로 형성하였을 때의 인덕턴스 및 Q 팩터를 측정한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 패치 안테나의 광학 현미경 이미지 및 반사 손실을 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 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.
- [0028] 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.
- [0029] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0030] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0031] 한편, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되지 않는다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0032] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0033] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0034] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나를 도시한 단면도이다.
- [0037] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나는 기판(110), 기판(110)의 일면에 형성되는 제1 전극(120) 및 기판(110)의 타면에 형성되는 제2 전극(130)을 포함한다.
- [0038] 이때, 본 발명의 일 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나는 CBCPW(Conductor-backed Coplanar Waveguide)로서, 기판의 일면, 즉 상부면에 형성되는 제1 전극(120)은 중앙의 신호라인, 상기 신호라인과 일정 간격으로 평행하게 대칭되도록 형성되는 접지라인으로 구성될 수 있고, 기판의 타면, 즉 하부면에 형성되는 제2 전극(130)은 하부 접지인 구조를 가질 수 있다.

- [0039] 신호라인 및 접지라인으로 패터닝 된 구조를 갖는 제1 전극(120)의 형성을 위하여, 포토레지스트를 이용한 패터닝 공정을 수행할 수 있으며, 이는 후술할 라디오 주파수 안테나의 제조방법에서 보다 상세히 설명하도록 한다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 제1 전극(120) 및 제2 전극(130)은 은 나노입자 필름으로 구성되고, 은 나노입자 필름의 표면 리간드가 짧은 무기 리간드 또는 짧은 유기 리간드로 치환되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 이때, 상기 무기 리간드는 염화암모늄(NH_4Cl), 테트라 n-부틸암모늄브롬화물(tetra-n-butyl ammonium bromide, TBAB), 및 티오시아산암모늄(NH_4SCN) 으로 구성된 군 중에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 유기 리간드는 3-메르캅토프로피온산(3-Mercaptopropionic acid, MPA) 및 1,2-에테인다이티올(1,2-Ethandithiol, EDT)로 구성된 군 중에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0043] 은 나노입자 필름의 표면 리간드 치환은 은 나노입자 간 거리를 감소시키기 위한 목적을 갖는다.
- [0044] 표면 리간드가 치환되지 않은 은 나노입자는 긴 표면 리간드로 인하여 입자 간 거리가 길어서 절연적인 특성을 갖게 된다.
- [0045] 이때, 은 나노입자의 긴 표면 리간드를 짧은 무기 리간드 또는 짧은 유기 리간드로의 치환을 통하여 은 나노입자 필름의 비저항을 감소시킬 수 있다.
- [0046] 은 나노입자 필름의 표면 리간드 치환은 후술할 도 2에서 보다 자세하게 설명하도록 한다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 제1 전극(120) 및 제2 전극(130)은 표면 리간드가 치환된 은 나노입자 필름을 베이스로 하고, 그 표면에 금(Au)이 코팅된 구조를 갖는다.
- [0048] 표면 리간드가 치환된 은 나노입자 필름에 금(Au)을 코팅함으로써 전도도 및 안정성이 향상될 수 있다.
- [0050] 도 2는 무기 리간드 치환에 따른 은 나노입자 필름의 전도성 변화를 도시한 개략도이다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 은 나노입자 필름의 표면 리간드의 치환 공정은 짧은 무기 리간드 또는 짧은 유기 리간드를 포함하는 용액 내에 은 나노입자 필름이 형성된 기판을 침지시킴으로써 수행된다.
- [0052] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 은 나노입자 필름의 표면 리간드 치환 공정은, 짧은 무기 리간드 또는 짧은 유기 리간드를 포함하는 용액 내에 은 나노입자 필름이 형성된 기판을 침지 시킴에 따라, 은 나노입자 필름의 긴 리간드가 짧은 무기 리간드 또는 짧은 유기 리간드로 치환된다.
- [0053] 이러한 치환 공정에 따라 금속 나노 입자 필름의 전기적 특성이 변화될 수 있다.
- [0054] 예를 들어, 은 나노입자 필름에 무기 리간드 치환 공정이 진행되지 않으면, 은 나노입자(10)는 표면에 상대적으로 길이가 긴 리간드(20)를 포함하여 고르게 분포되어 있고, 은 나노입자(10)의 표면에 형성된 길이가 긴 리간드(20)에 의해 은 나노입자(10) 간의 간격이 크므로 전기적으로 절연성을 나타낼 수 있다.
- [0055] 그러나, 은 나노입자에 짧은 무기 리간드 또는 짧은 유기 리간드로의 치환 공정을 진행하면, 은 나노입자(10) 표면의 긴 리간드(20)가 짧은 리간드(미도시)로 치환됨에 따라, 은 나노입자(10) 간의 간격이 가까워져 전도성을 나타내게 된다.
- [0056] 또한 이에 따라, 은 나노입자(10)의 미세 클러스터(11)가 계속 융합되어 은 나노입자 필름의 표면 에너지가 더욱 감소하여 금속성을 나타낼 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 은 나노입자 필름의 표면 리간드 치환은 무기 리간드 치환 처리 시간에 따라, 은 나노입자(10) 표면의 짧은 리간드(미도시)의 비율이 조절되고, 금속 나노 입자(10) 표면의 짧은 리간드(미도시)의 비율에 따라 금속 나노 입자 필름의 전기적 특성이 변화될 수 있다.
- [0059] 도 3a 내지 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 제조방법을 순서대로 도시한 흐름도 및 단면도이다.
- [0060] 도 3a 내지 도 4를 참조하여 본 발명의 다른 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 제조방법을 설명하도록 한다.
- [0061] 도 3a 내지 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나 제조방법은, 기판(110)의 일면 및 타면에 은 나노입자를 코팅하여 제1 전극(120) 및 제2 전극(130)을 형성하는 단계(S110), 제1 전극(120) 및

제2 전극(130)의 은 나노입자의 표면 리간드를 무기 리간드로 치환하는 단계(S120) 및 표면 리간드가 무기 리간드로 치환된 은 나노입자의 표면에 금(Au)을 코팅하는 단계(S130)의 3 단계 공정으로 구성된다.

- [0063] 기관(110)의 일면 및 타면에 은 나노입자를 코팅하여 제1 전극(120a) 및 제2 전극(130a)을 형성하는 단계(S110)는, 구체적으로, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기관이나 폴리이미드(PI) 기관 등과 같은 유연하고 절연 특성을 갖는 기관 상에 은 나노입자를 코팅하는 공정을 포함한다.
- [0064] 제1 전극(120a) 및 제2 전극(130a)의 형성을 위한 은 나노입자의 코팅은 은 나노입자를 유기용매에 분산시켜 스핀코팅하는 방식으로 이루어질 수 있다.
- [0065] 이때, 은 나노입자가 효과적으로 코팅되도록, 스핀코팅 이전에 기관의 일면에 표면 처리를 수행할 수 있다.
- [0066] 예를 들어, 3-머캅토프로필 트리메톡시실란 (3-Mercaptopropyl trimethoxysilane, MPTS)과 톨루엔 용액에, 상기 기관을 침지하여 MPTS 처리를 할 수 있다.
- [0067] 또한, MPTS가 잘 부착 되도록, MPTS 처리 이전에, 아세톤, 이소프로필알콜, 및 탈이온수에 순차적으로 기관을 세척하고, 자외선(UV)-오존 클리닝 처리를 추가적으로 할 수 있다.
- [0068] 이때, 제1 전극(120a)을 형성하는 단계는 세부적으로, 기관(110)의 일면에 포토레지스트(PR)를 코팅하는 단계(S111), 포토레지스트(PR)를 패터닝 하는 단계(S112), 패터닝 된 포토레지스트(PR) 상에 은 나노입자를 코팅하는 단계(S113) 및 포토레지스트를 리프트 오프(lift off) 하는 단계(S114)를 포함하여 패터닝 된 제1 전극(120a)을 형성할 수 있다.
- [0069] 패터닝 된 제1 전극(120a)의 각각의 라인들은 평행하게 대칭되도록 다수 형성될 수 있고, 개별적으로 안테나의 신호라인 또는 접지라인의 역할을 할 수 있다.
- [0071] 제1 전극(120) 및 제2 전극(130)의 은 나노입자의 표면 리간드를 무기 리간드로 치환하는 단계(S120)는, 무기 리간드가 분산된 제1 용액을 은 나노입자 필름 (제1 전극 및 제2 전극)에 분사하거나, 또는 그 제1 용액에 은 나노입자 필름을 침지하여 접촉시키는 방식으로 수행한다.
- [0072] 예를 들어, 메탄올 또는 에탄올에 NH_4Cl , 테트라 n-부틸암모늄브로마이드(tetra-n-butyl ammonium bromide, TBAB), 또는 NH_4SCN 등을 용해시켜 제1 용액을 제조하고, 그 제1 용액에 은 나노입자 필름을 침지함으로써, 각각 Cl^- 리간드, Br^- 리간드, 또는 SCN^- 리간드로 치환할 수 있다.
- [0073] 이때, 소정의 반응시간 경과 후에, 은 나노입자 필름을 메탄올 또는 에탄올 등으로 세척할 수도 있다.
- [0074] 이러한 무기 리간드 치환 공정을 통하여, 표면 리간드가 무기 리간드로 치환된 제1 전극(120b) 및 제2 전극(130b)이 형성되고, 무기 리간드로 치환된 제1 전극 및 제2 전극은 금속성을 나타내므로 전도성이 향상되어 전극의 역할을 할 수 있게 된다.
- [0075] 전술한 바와 같이, 은 나노입자에 짧은 무기 리간드 또는 짧은 유기 리간드로의 치환 공정을 진행하면, 은 나노입자 표면의 긴 리간드가 짧은 리간드로 치환됨에 따라, 은 나노입자 간의 간격이 가까워져 전도성을 나타내게 된다.
- [0076] 또한 이에 따라, 은 나노입자의 미세 클러스터가 계속 융합되어 은 나노입자 필름의 표면 에너지가 더욱 감소하여 금속성을 나타낼 수 있다.
- [0078] 마지막으로, 표면 리간드가 무기 리간드로 치환된 은 나노입자의 표면에 금(Au)을 코팅하는 단계(S130)는 표면 리간드가 무기 리간드로 치환된 제1 전극(120b) 및 제2 전극(130b) 상에 금을 코팅하여 표면에 금이 코팅된 제1 전극(120) 및 제2 전극(130)을 형성하는 단계이다.
- [0079] 표면 리간드가 무기 리간드로 치환된 제1 전극(120b) 및 제2 전극(130b) 상에 금을 코팅하는 공정은 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 처리를 통해 수행된다.
- [0080] 보다 상세하게는, 표면 리간드가 무기 리간드로 치환된 상기 은 나노입자를 이용한 전극이 형성된 기관을 상온 및 상압에서 1 mM 내지 5 mM 농도의 금(Au) 전구체에 5분간 침지하여 제1 전극(120b) 및 제2 전극(130b) 상에 금을 코팅할 수 있다.
- [0081] 또한, 표면 리간드가 무기 리간드로 치환된 은 나노입자의 표면에 금(Au)을 코팅하는 단계(S130) 이후에 환원 공정을 추가적으로 수행할 수 있다.

- [0082] 환원 공정은 금이 코팅된 기판을 1 부피%의 하이드라진(N_2H_4 , hydrazine) 수용액에 15분간 침지하여 금을 은 나노입자의 표면에 환원시키고, 전술한 공정 중 생성된 염화금($AuCl$), 브로민화은($AgBr$) 등의 불순물을 제거하여 1×10^6 내지 3×10^6 S/m의 높은 전도성을 확보할 수 있고, 안전성 또한 확보할 수 있다.
- [0084] 이하에서는, 도 5a 내지 도 8을 참고하여, 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 특성에 대해 설명하기로 한다.
- [0086] **[제조예]**
- [0087] [시약 및 물질]
- [0088] 질화은 (99 %, $AgNO_3$)은 알파 에이사에서 구매하여 사용하였다.
- [0089] 올레산 (90 %), 올레일아민 (70 %), 테트라 n-부틸암모늄브로마이드(tetra-n-butyl ammonium bromide, TBAB) (99.0%), (3-메르kap토프로필)트리메톡시실란((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane) (MPTS; 95%), 골드(III) 클로라이드 트리하이드레이트(gold(III) chloride trihydrate) (99.9%), (3-아미노프로필)트리에톡시실란((3-aminopropyl)triethoxysilane) (99%), 하이드라진 모노하이드레이트 수용액(hydrazine hydrate solution) 및 메탄올 (99.8%)은 시그마-알드리치에서 구매하여 사용하였다.
- [0090] 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름은 SKC에서 구매하여 기판으로 사용하였다.
- [0092] [포토리소그래피]
- [0093] 포토 레지스트를 PET 기판 상에 1000 rpm에서 20초 동안 스핀 코팅 하였다.
- [0094] 포토 레지스트의 소프트 베이킹은 핫 플레이트상에서 110 °C에서 2분 동안 수행되었다.
- [0095] 샘플을 Karl Suss Mark Aligner MJB 3 장치를 사용하여 9초 동안 자외선에 노출시켰다.
- [0096] 노출된 기판을 MIF 300K 기기를 사용하여 150초 동안 현상하고 초순수로 세척 하였다.
- [0097] UV-오존 처리를 180초 동안 수행하고 패터닝된 기판 상에 5 부피%의 3-아미노프로필 트리에톡시실란(3-aminopropyl triethoxysilane)을 스핀 코팅 하였다.
- [0099] [은 나노입자 합성 및 박막 증착]
- [0100] 3구 플라스크에 질화은 1.7 g, 올레산 45 mL 및 올레일아민 5 mL를 첨가하여 자기 교반으로 혼합하였다.
- [0101] 혼합물을 75 °C에서 1.5시간 동안 탈기시키고, 용액의 온도를 분당 1 °C의 가열 속도에서 180 °C까지 증가시켰다.
- [0102] 이후, 용액을 실온으로 냉각시켰다.
- [0103] 합성된 은 나노입자는 톨루엔과 에탄올을 이용하여 원심분리기로 5000 rpm의 속도에서 세척된 뒤 입자를 수득하였으며, 이러한 세척 공정을 동일한 용매를 이용하여 세 번 반복하였다.
- [0104] 세척된 은 나노입자를 200 mg/mL의 농도로 옥탄에 분산하여 은 나노입자 용액을 형성하였다.
- [0105] 이후, 은 나노입자 용액을 기판 상에 1000 rpm의 속도로 스핀 코팅하여 은 나노입자 박막을 형성하였다.
- [0107] [은 나노입자 표면 리간드 치환 공정]
- [0108] 앞서 제조된 은 나노입자가 코팅된 기판을 10 mM의 테트라 n-부틸암모늄브로마이드(tetra-n-butyl ammonium bromide, TBAB) / 메탄올 용액에 침지시키고, 60초 후에 꺼내어 은 나노입자 표면의 리간드를 무기 리간드로 치환하는 리간드 치환 공정을 수행하였다.
- [0110] [금 코팅 및 환원 공정]
- [0111] 리간드 치환 공정 후의 기판을 5 mM $HAuCl_4$ 수용액에 25 °C에서 5분간 침지시켜 은 나노입자 표면에 금(Au)을 코팅하였다.
- [0112] 이후, 금 코팅 공정 후의 기판을 1 부피%의 하이드라진(N_2H_4 , hydrazine) 수용액에 15분간 침지하여 금을 은 나노입자의 표면에 환원시켰다.

- [0114] 도 5a는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노입자 필름의 푸리에 변환 적외분광(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- [0115] 도 5a를 참조하면, 코팅 후 아무 처리도 하지 않은 은 나노입자 필름만 2850 cm^{-1} 내지 3000 cm^{-1} 에서 피크가 발생하는 것을 확인할 수 있다.
- [0116] 이를 통하여 리간드 치환 전의 은 나노입자 필름의 절연적 특성을 확인할 수 있다.
- [0118] 도 5b는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노입자 필름의 자외선-가시광선(UV-vis) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- [0119] 도 5b를 참조하면, 코팅 후 아무 처리도 하지 않은 은 나노입자 필름은 440 nm 에서 국부적인 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmonic resonance, LSPR)을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0120] 또한, 국부적인 표면 플라즈몬 공명은 리간드 치환 공정 이후에 사라지는 것을 확인할 수 있다.
- [0122] 도 5c는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노입자 필름의 에너지 분산 엑스선 분광(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDX) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- [0123] 도 5c를 참조하면, 코팅 후 아무 처리도 하지 않은 은 나노입자 필름은 1.74 keV 에서 Ag 피크만 관찰되는 것을 확인할 수 있다.
- [0124] 이후 리간드 치환 공정 후에 Br 피크가 일부 발생하고, 금 코팅 공정 후에 Au 및 Cl 피크가 발생하며, 환원 공정 후 Br 및 Cl 피크는 대부분 사라지는 것을 확인할 수 있다.
- [0126] 도 5d는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노입자 필름의 제조 단계에 따른 은 나노입자 필름의 X선 회절 패턴을 도시한 그래프이다.
- [0127] 도 5d를 참조하면, 코팅 후 아무 처리도 하지 않은 은 나노입자 필름은 약 38° 에서 넓은 피크를 보였는데, 이것은 은 나노입자의 작은 크기 및 긴 리간드의 존재에 기인한다.
- [0128] 리간드 치환 공정 후 결정성이 크게 향상된 것을 확인할 수 있으며, AgBr (200) 평면에 해당하는 새로운 피크도 관찰되었다.
- [0129] 또한, 금 코팅 공정 후에는 AgCl 및 AuCl의 (110) 및 (200) 평면에 해당하는 28° 및 32° 에서 새로운 피크가 나타난 것을 확인할 수 있다.
- [0130] 환원 공정 이후에는 AgBr, AuCl 및 AgCl 피크가 사라지고 Ag 및 Au에 해당하는 피크만 남는 것을 확인할 수 있다.
- [0132] 도 5e는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노입자 필름의 제조 단계에 따른 은 나노입자 필름의 전류-전압 곡선을 도시한 그래프이다.
- [0133] 도 5e를 참조하면, 환원 공정 이후에 저항이 극적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0134] 이는 Ag^{3+} 이온이 Ag로 환원되어 AgBr, AuCl 및 AgCl을 완전히 제거하고 은 나노입자 사이의 접촉 면적이 더욱 증가했기 때문이다.
- [0136] 도 5f는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노입자 필름의 제조 단계 및 자외선-오존 처리에 따른 엑스선 분광(XPS) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- [0137] 도 5f에서 실선 그래프는 자외선-오존 처리 전의 그래프이며, 점선 그래프는 자외선-오존 처리 후의 그래프이다.
- [0138] 또한, 도 5f에서 y축은 검출된 은의 양을 의미한다.
- [0139] 도 5f를 참조하면, 은나노입자박막에 테트라 n-부틸암모늄브로마이드(tetra-n-butyl ammonium bromide, TBAB) 무기 리간드 처리만 한 시편(검은색)과, 무기 리간드 처리 후 금 코팅 및 환원 처리까지 한 시편(빨간색)을 자외선-오존 처리를 30분 동안 하여 강제적으로 산화(oxidization)시킨 후, 은(Ag)의 양을 검출한 것을 도시한 것으로, 자외선-오존 처리 전 대비 처리 후 피크의 x축이 오른쪽으로, 즉 작은 eV값으로 움직인 것을 확인할 수 있다.
- [0140] 이는, 검출된 은(Ag)이 순수 은(Ag)(368eV)보다 산화은(AgO)(367.6eV) 형태로 많이 존재함을 나타내며, 은 나노

입자 박막의 일부가 산화(oxidization) 되었음을 확인할 수 있다.

- [0141] 이때, 테트라 n-부틸암모늄브롬화물(tetra-n-butyl ammonium bromide, TBAB) 무기 리간드 처리만 한 것 보다 금 코팅 및 환원 처리까지 한 시편의 피크가 오른쪽으로 덜 움직인 것을 볼 수 있고, 이는 은이 보다 적게 산화 되었음을 의미한다.
- [0142] 결론적으로, 금 코팅 및 환원 처리를 통하여 은(Ag) 표면에 형성된 금(Au) 셸(shell)이 은(Ag) 표면의 산화를 성공적으로 방지하였음을 의미한다.
- [0144] 도 6a는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 광학 현미경 이미지 및 HFSS 시뮬레이션을 도시한 것이다.
- [0145] 도 6a를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 CBCPW(Conductor-backed Coplanar Waveguide) 라디오 주파수 안테나는 라인의 폭(gap)과 넓이(width), 두께 (thickness) 에 따라 특성임피던스 (characteristic impedance)가 결정된다.
- [0146] 마이크로웨이브 회로 설계시, 회로 소자간에 혹은 회로 소자와 전송 라인 간에 특성 임피던스가 다르면 추가적인 전파신호 손실이 일어나기 때문에 전체적인 회로와 전송선의 특성 임피던스를 먼저 결정해서 설계해야 한다.
- [0147] 이에, 본 발명의 일 실시예에 따른 CBCPW(Conductor-backed Coplanar Waveguide) 라디오 주파수 안테나 디자인 은 특성 임피던스 50 옴에 맞게 설계되었다.
- [0149] 도 6b는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 제조 단계별 신호 감쇠를 도시한 그래프이다.
- [0150] 도 6b에서 실선은 실제 측정한 데이터를 표시한 것이고, 점선은 시뮬레이션을 통해 얻은 데이터를 표시한 것이다.
- [0151] 도 6b를 참조하면, 리간드 치환 공정 후의 은 나노입자 필름은 20 GHz에서 약 -6.15 dB의 상당히 큰 신호 감쇠를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 이는 전력의 25 %만이 라인을 통하여 전달될 수 있음을 의미한다.
- [0152] 한편, 금 코팅 공정 및 환원 공정 처리 된 박막은 각각 5 mM 및 1 mM Au를 함유하는 조건일 때, 20 GHz 에서 -1.14 dB 및 -1.50 dB의 신호 감쇄 값을 갖는 우수한 전송 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0154] 도 6c는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 제조 단계별 라인의 두께에 따른 손실을 도시한 그래프이다.
- [0155] 도 6c를 참조하면, 각 제조 단계 별로 전도율의 변화가 있어도 위상각, 즉 딜레이는 변화가 없는 것을 확인할 수 있다.
- [0157] 도 6d는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 라인 길이를 달리하여 형성하였을 때의 삽입 손실을 측정한 그래프이다.
- [0158] 도 6d를 참조하면, 라인의 길이가 길어질수록 위상각, 즉 딜레이 역시 비례하여 늘어나는 것을 확인할 수 있다.
- [0160] 도 6e는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 라인 길이를 달리하여 형성하였을 때의 위상을 측정한 그래프이다.
- [0161] 도 6e를 참조하면, 라인의 길이가 길어질수록 위상각, 즉 딜레이 역시 비례하여 늘어나는 것을 확인할 수 있다.
- [0163] 도 7a 내지 7d는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 라인 형태를 여러 형태로 형성하였을 때의 광학 현미경 이미지와 각 형태에 따른 인덕턴스 및 Q 팩터를 측정한 그래프이다.
- [0164] 도 7a는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 라인 형태를 2 turn의 사행형, 2.5 turn의 사행형 및 3 turn의 사행형으로 형성하였을 때의 광학 현미경 이미지, 오메가형으로 형성하였을 때의 광학 현미경 이미지 및 4 핑거형, 8 핑거형 및 12 핑거형으로 형성하였을 때의 광학 현미경 이미지를 도시한 것이다.
- [0166] 도 7b는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 라인 형태를 2 회선의 사행형, 2.5 회선의 사행형 및 3 회선의 사행형으로 형성하였을 때의 인덕턴스 및 Q 팩터를 측정한 그래프이다.
- [0167] 도 7b를 참조하면, 각각 3, 2.5 및 2 회선을 갖는 사행형 라인 형태는 각각 7.5 GHz, 12.5 GHz 및 17 GHz의 SRF 값을 보여 주었고 공진 이전에 최대 인덕턴스 값은 각각 3 nH, 2.5 nH 및 2 nH인 것을 확인할 수 있다.
- [0169] 도 7c는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 라인 형태를 오메가형으로 형성하였을 때의 인덕턴스

및 Q 팩터를 측정한 그래프이다.

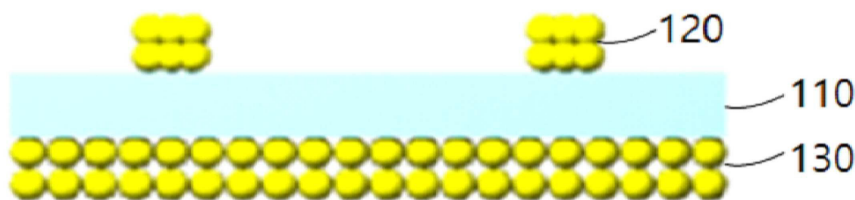
- [0170] 도 7c를 참조하면, 라인 형태를 오메가형으로 형성하였을 때 2nH의 최대 인덕턴스를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0171] 또한, Au 농도를 1 mM 에서 5 mM로 증가 시키면 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 전기적 성능이 크게 향상되는 것을 확인할 수 있다.
- [0173] 도 7d는 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 안테나의 라인 형태를 4 핑거형, 8 핑거형 및 12 핑거형으로 형성하였을 때의 커패시턴스를 측정한 그래프이다.
- [0174] 도 7d를 참조하면, 커패시턴스 값은 핑거 수에 비례하여 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0176] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 패치 안테나의 광학 현미경 이미지 및 반사 손실을 측정한 그래프이다.
- [0177] 도 8에서 실선은 실제 측정한 데이터를 표시한 것이고, 점선은 시뮬레이션을 통해 얻은 데이터를 표시한 것이다.
- [0178] 도 8을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 라디오 주파수 패치 안테나의 반사 손실이 측정 시 -21 dB, 시뮬레이션 시 -19.1 dB로 나타났고, 피크 공진이 측정 시 28.6 GHz, 시뮬레이션 시 29.1 GHz에서 관찰되는 것을 확인할 수 있다.
- [0180] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

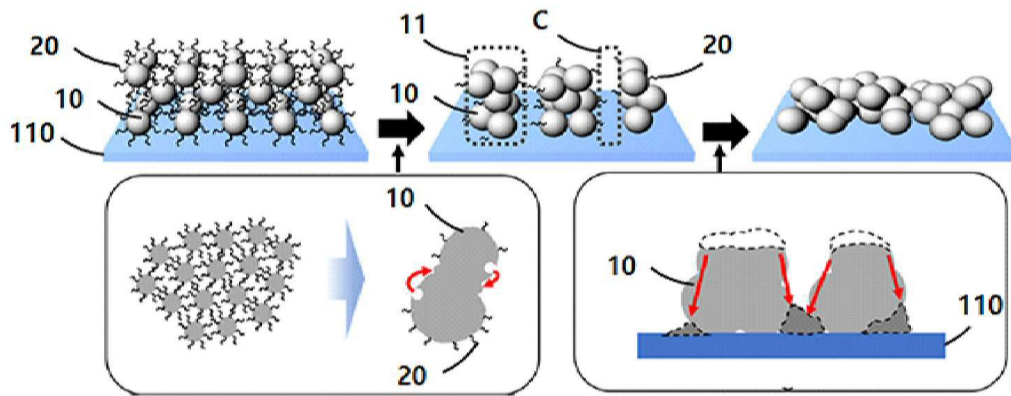
- [0182] 10: 은 나노입자 11: 미세 클러스터
- 20: 긴 리간드 110: 기판
- 120: 제1 전극 130: 제2 전극

도면

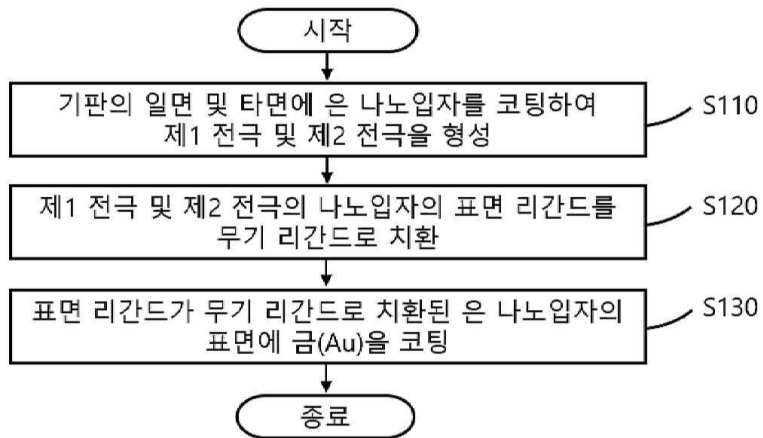
도면1



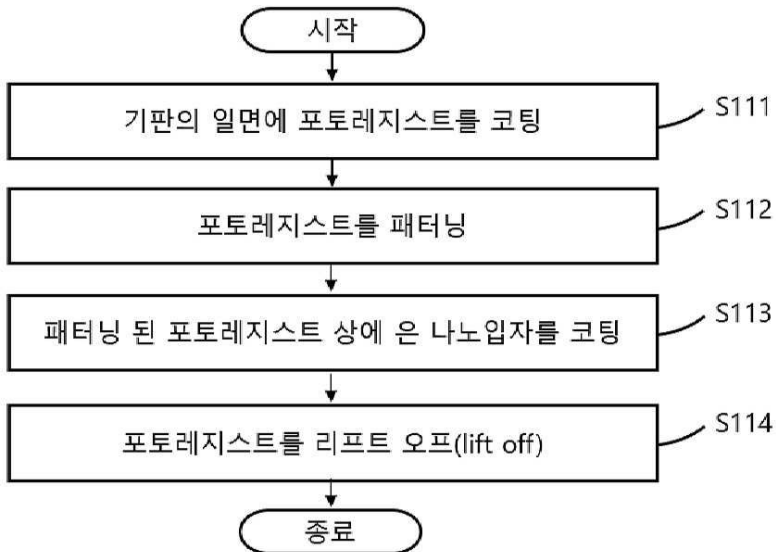
도면2



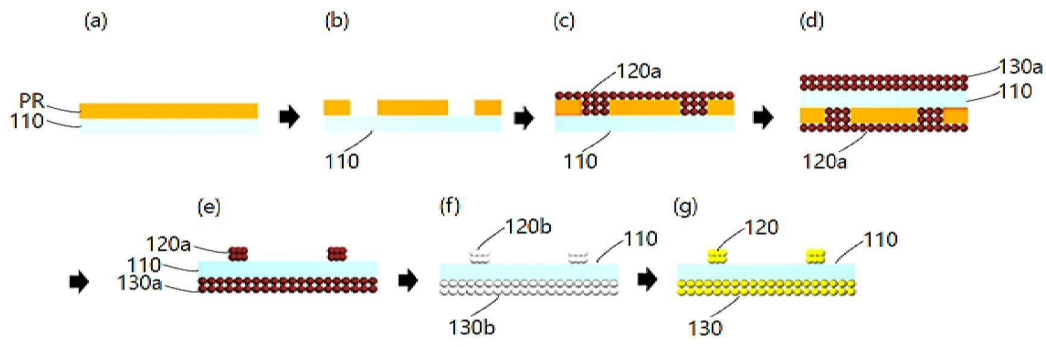
도면3a



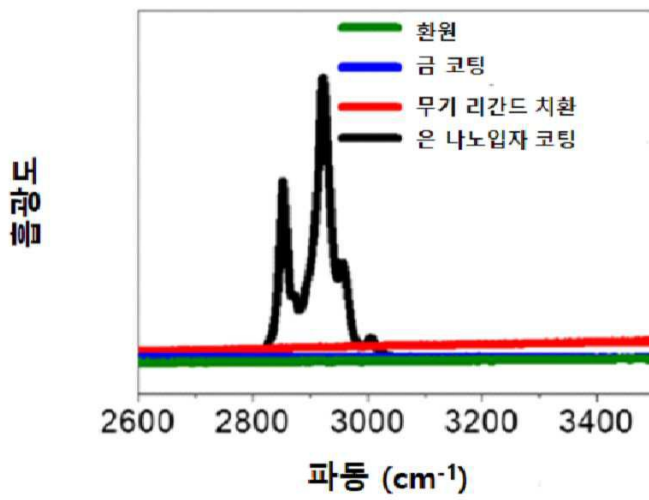
도면3b



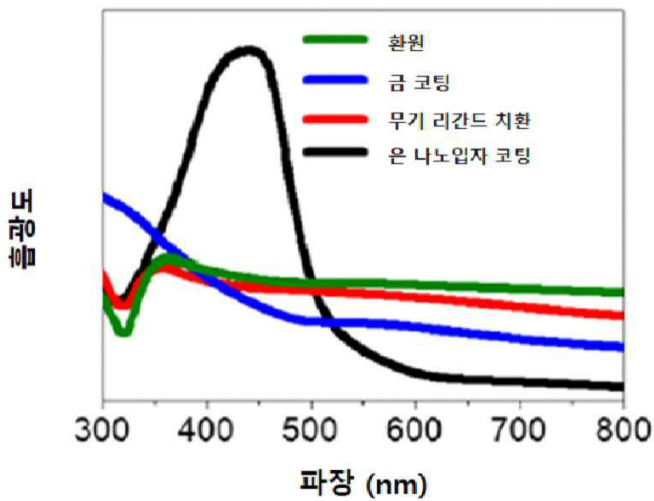
도면4



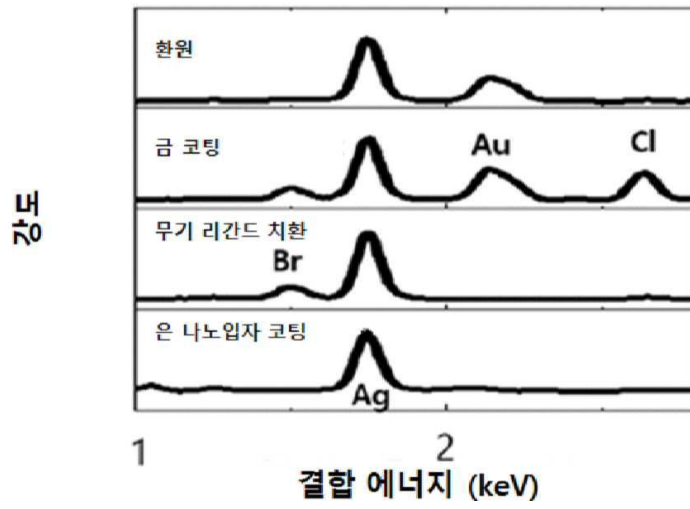
도면5a



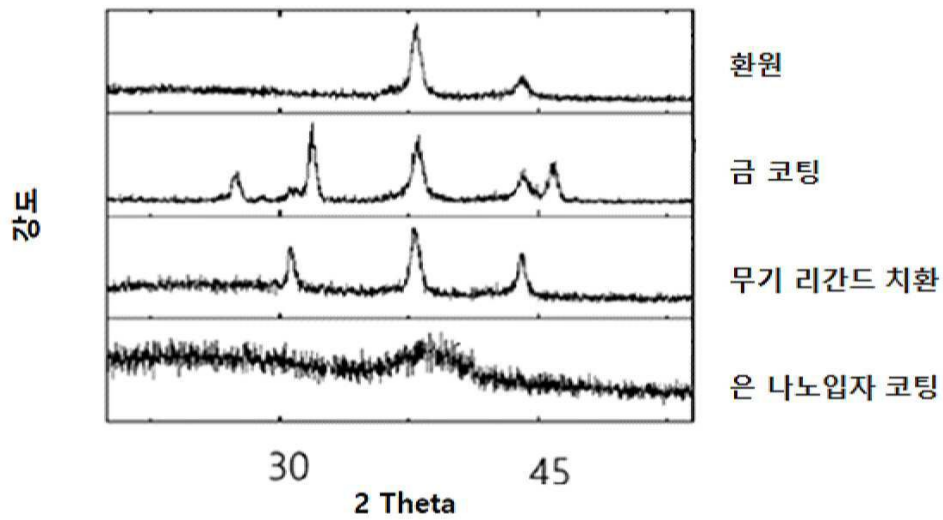
도면5b



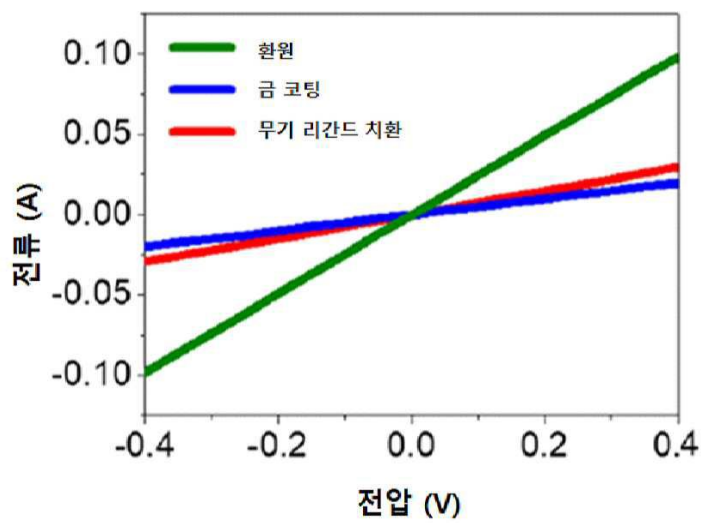
도면5c



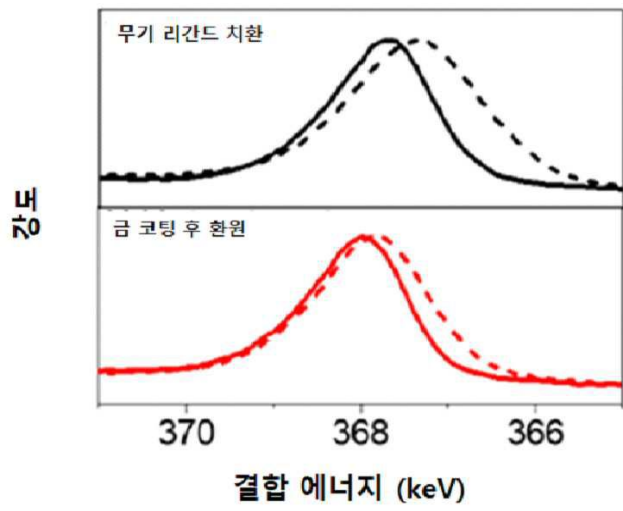
도면5d



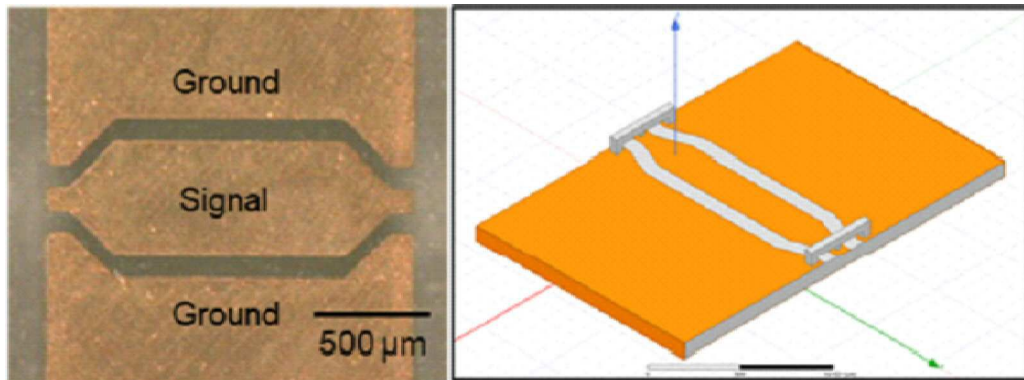
도면5e



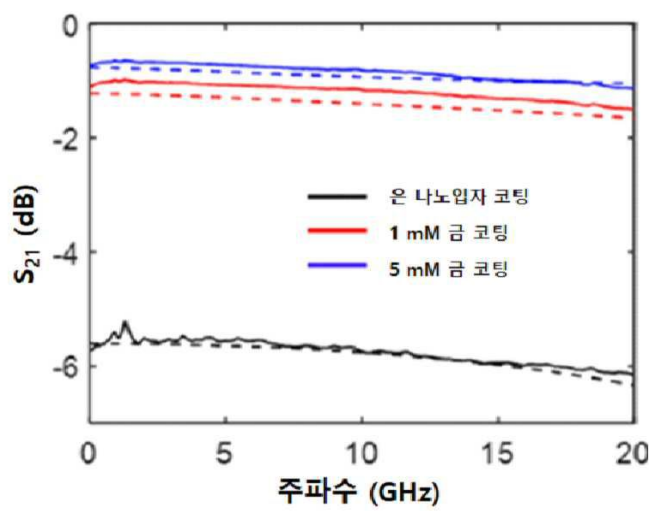
도면5f



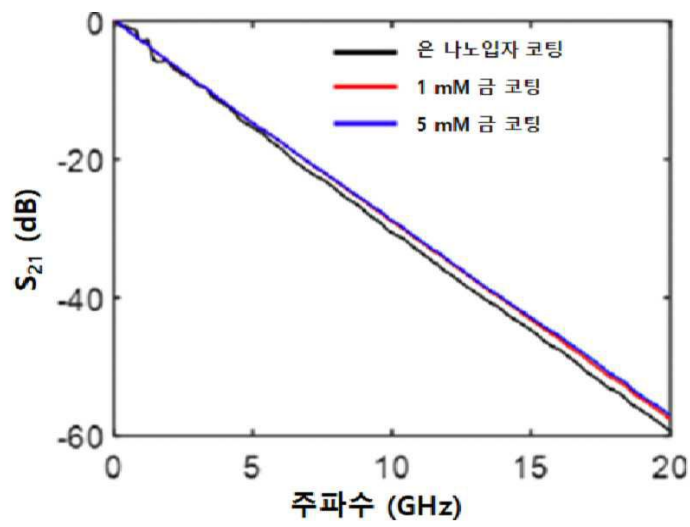
도면6a



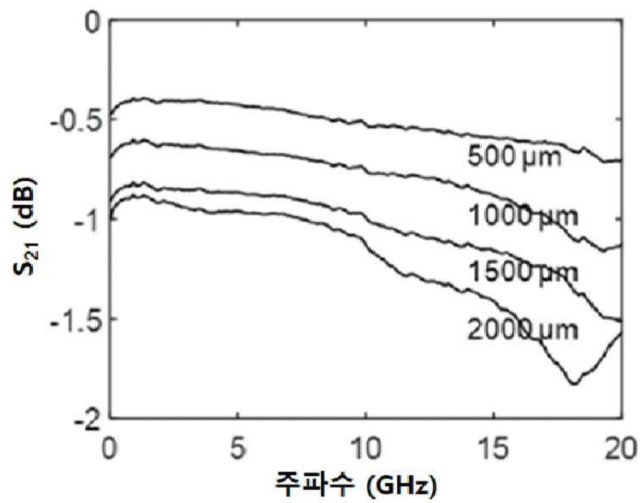
도면6b



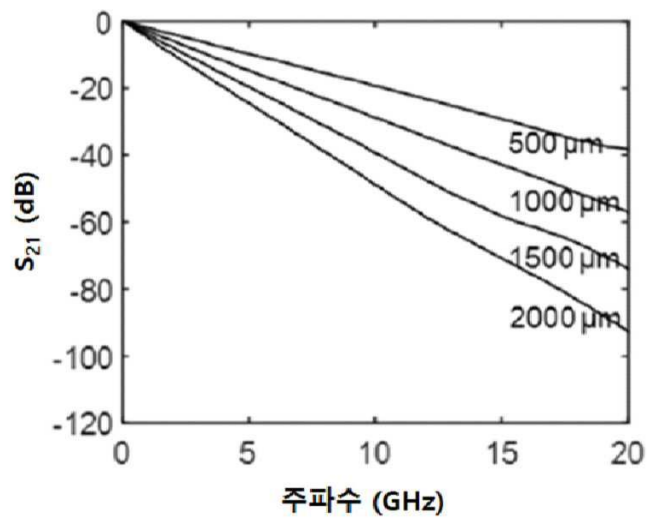
도면6c



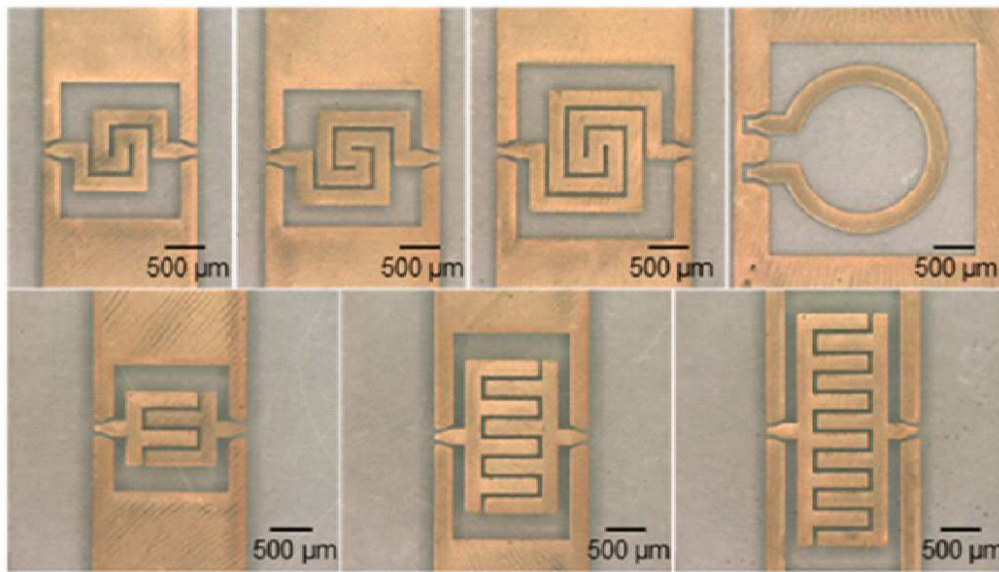
도면6d



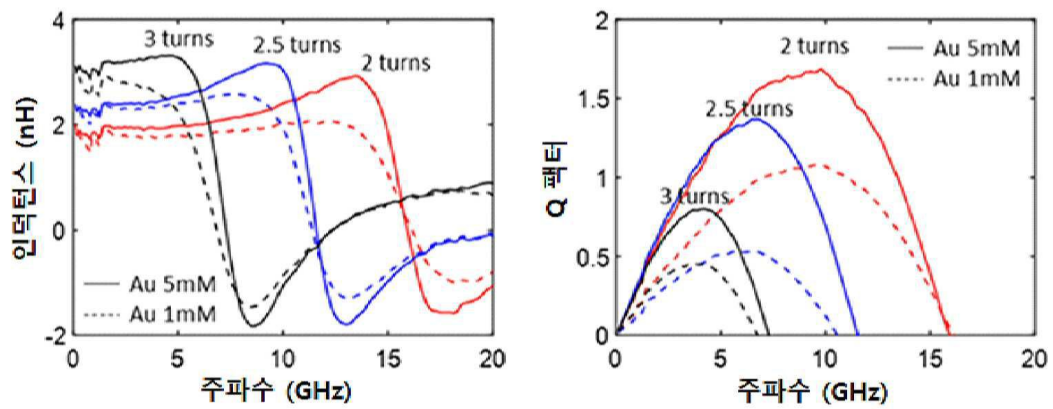
도면6e



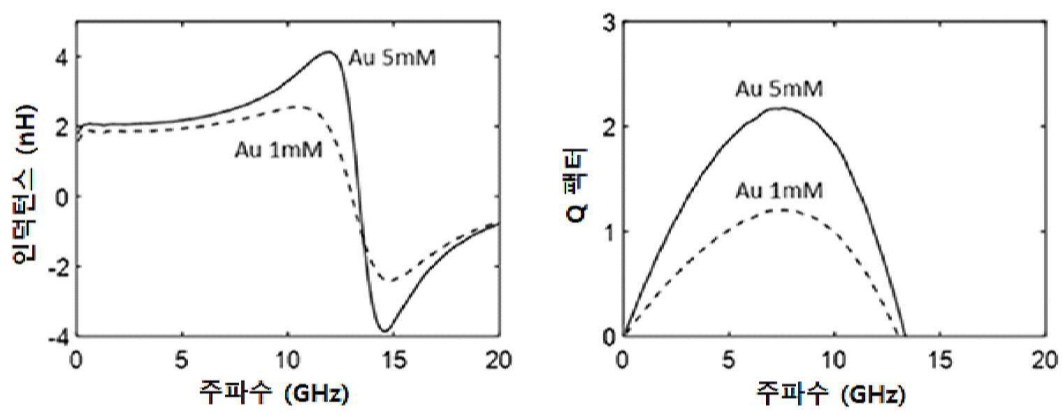
도면7a



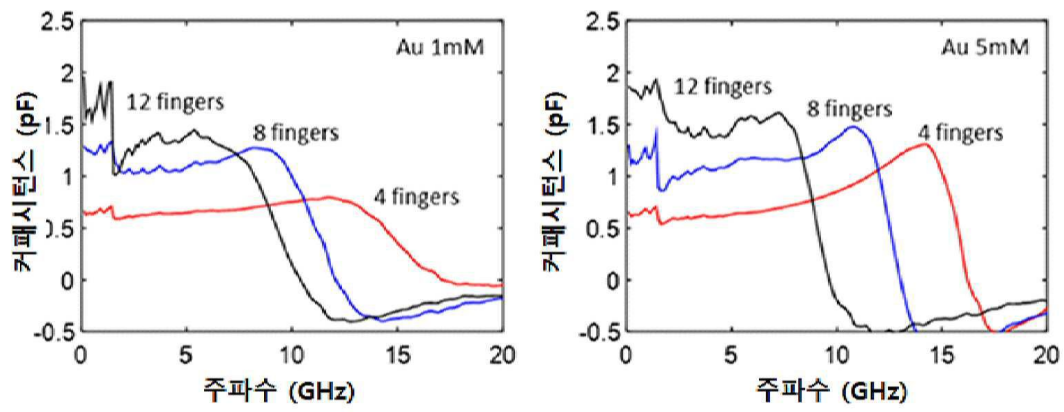
도면7b



도면7c



도면7d



도면8

