(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 12 월 21 일 (21.12.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/217628 A1

(51) 국제특허분류:
C08J 5/18 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/000010

(22) 국제출원일: 2017 년 1 월 2 일 (02.01.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0073741 2016 년 6 월 14 일 (14.06.2016) KR

(71) 출원인: **충남대학교산학협력단 (THE INDUSTRY & ACADEMIC COOPERATION IN CHUNGNAM NATIONAL UNIVERSITY (IAC))** [KR/KR]; 34134 대전시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교), Daejeon (KR).

(72) 발명자: **최호석 (CHOI, Ho-Suk)**; 34033 대전시 유성구 배울1로 147 대우푸르지오 하임 APT 203동 403, Daejeon (KR). **트란꺽시 (TRAN, Quoc Chinh)**; 34137 대전시 유성구 대학로141번길 6, 204, Daejeon (KR).

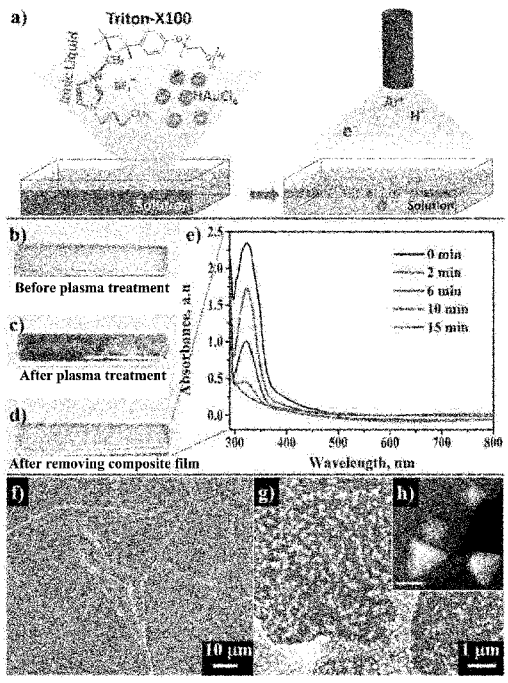
(74) 대리인: **김원준 (KIM, Wonjoon)**; 35203 대전시 서구 둔산대로 117번길 66, 골드벤처타워 205, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING METAL NANOPARTICLE-POLYMER COMPOSITE THIN FILM

(54) **발명의 명칭:** 금속 나노입자-고분자 복합체 박막의 제조방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for producing a metal nanoparticle-polymer composite thin film in which uniformly shaped metal nanoparticles are evenly dispersed in a polymer matrix and, more specifically, to a method for producing a gold nanoparticle-polymer composite thin film, comprising the steps of: (A) preparing a mixture of an ionic liquid and polyethylene oxide; (B) dissolving a precursor of gold nanoparticles in the mixture thereof to prepare a reaction solution; (C) preparing a gold nanoparticle-polymer composite by adding plasma to the interface of the reaction solution; and (D) separating the gold nanoparticle-polymer composite from the reaction solution.

(57) **요약서:** 본 발명은 균일한 형상의 금속 나노입자가 고분자 매트릭스 내에 고르게 분산되어 있는 금속 나노입자-고분자 복합체 박막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 (A) 이온성 액체와 폴리에틸렌옥사이드의 혼합물을 제조하는 단계; (B) 상기 혼합물에 금 나노입자의 전구체를 용해시켜 반응액을 제조하는 단계; (C) 상기 반응액의 계면에 플라즈마를 가하여 금 나노입자-고분자 복합체를 제조하는 단계; 및 (D) 상기 금 나노입자-고분자 복합체를 반응액으로부터 분리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 제조방법에 관한 것이다.

WO 2017/217628 A1

[다음 쪽 계속]

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 금속 나노입자-고분자 복합체 박막의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 균일한 형상의 금속 나노입자가 고분자 매트릭스 내에 고르게 분산되어 있는 금속 나노입자-고분자 복합체 박막의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 금속 나노입자가 고분자 매트릭스 내에 분산되어 있는 금속 나노입자-고분자 복합체는, 서로 다른 물리·화학적 특성을 갖는 금속 나노입자와 고분자의 조합에 의해 각각의 소재가 갖는 장점이 취합된 새로운 기능성 소재로서 광범위한 분야에 적용이 가능하기 때문에 많은 주목을 받아왔다. 예를 들어 금 나노입자는 그 자체로서 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonances), 촉매, 나노의약품, 바이오-센싱과 같은 다양한 분야에서 응용되고 있다. 금 나노입자가 고분자 표면에 흡착되거나, 고분자 매트릭스 내부에 포함된 금 나노입자-고분자 복합체는 금 나노입자 그 자체보다도 오히려 활성이 증가하는 것이 보고되어 있다. 또한 전기/전자/에너지 기술의 급속한 발전과 맞물려 우수한 기능을 갖는 새로운 소재의 필요성이 대두되면서 금속 나노입자-고분자 복합체에 대한 연구 역시 가속화되고 있다.

[4] 종래 기술에 의한 금속 나노입자-고분자 복합체의 제조방법은 크게 ex-situ 방법과 in-situ 방법으로 나눌 수 있다.

[5] ex-situ 방법은 등록특허 10-1519749호와 같이 미리 제조된 금속 나노입자를 고분자와 혼합하여 복합체를 제조하는 것으로, 고분자 매트릭스는 단순히 분산제로 작용을 한다. 이러한 ex-situ 방법은 추가적인 나노입자의 제조 공정을 수반할 뿐 아니라, 점도가 높은 액상의 고분자와의 혼합과정에서 금속 나노입자의 응집 및 침전이 일어나는 문제점을 가지고 있다. 더구나 일단 응집된 나노입자들은 외력을 가한다고 하여도 다시 균일하게 분산시키는 것이 쉽지 않다.

[6] 두 번째 in-situ 방법은 고분자(또는 고분자 용액) 매트릭스 상에서 금속 나노입자의 전구체를 물리적 방법 또는 화학적 방법에 의해 환원시키는 것에 의해 금속 나노입자를 형성시키는 것이다. 고분자 매트릭스에 혼합된 유기금속화합물을 열처리하여 금속 나노입자로 환원시킨 등록특허 10-1295671호, 고분자 표면에 흡착시킨 금속 알콕사이드를 가수분해하여 금속 나노입자를 제조한 일본 등록특허 0415884호, 고분자 표면에 기체상태의 금속 성분 물질을 진공상태에서 플라즈마 방전에 의해 증착시킨 등록특허 10-0811001호가 모두 본 분류에 해당한다. in-situ 방법에 의해 제조된 금속 나노입자-고분자 복합체에서는 금속 나노입자가 응집되지 않고 고르게

분산되어 있다는 장점이 있다. 그러나 금속 나노입자 전구체를 환원시키는 과정에서 고온의 열처리가 필요하거나, 고진공 상태에서의 플라즈마 증착을 위한 설비가 필요하다. 물리적 방법에 의한 환원의 경우에는 층 두께가 불균일하고 흡착력이 낮다는 문제가 있고, 혹은 화학적인 방법에 의해 금속 나노입자의 전구체를 환원시키는 경우에는 복잡한 화학 반응 공정을 거쳐서 이루어지므로 제조 수율이 높지 못하고 제조 단가가 높을 수밖에 없다. 또한 환원제로 사용한 시약의 후처리를 위한 과정이 추가로 필요하고, 잔류된 시약으로 인한 오염의 문제도 발생한다.

[7] 금속 나노입자들을 바이오 센서나 나노의약품과 같은 분야에 적용하는 경우, 금속 나노입자의 형상을 제어하는 것이 중요함은 잘 알려져 있다. 그러나 in-situ 방법에 의해 금 나노입자-고분자 복합체를 제조한 보고들에 의하면 금 나노입자는 구형 또는 불규칙한 형상으로 그 형상이 잘 제어되지 않는다. 복합체 중 금 나노입자의 형상을 제어하기 위해서는 온도, 환원제, 형상 제어를 위한 첨가제 등 다양한 요소를 변화시켜야 하며, 이로 인해 합성에 여러 단계의 공정이 필요하고 예상치 못한 중간체가 생성되어 이를 제거해야 하는 문제가 발생한다.

[8] 무엇보다도 ex-situ와 in-situ 방법 모두는 복잡한 유기 합성과정을 요하는 고분자 제조가 선행되어야 한다는 문제가 있다. 따라서 금속 나노입자의 형상 제어가 용이하면서도, 금속 나노입자의 응집이 없이 균일하게 분포된 금속 나노입자-고분자 복합체를 간단한 방법에 의해 제조할 수 있는 방법의 개발이 필요하다.

[9] 본 발명자들은 액상의 고분자 모노머 계면에 플라즈마를 가하여 중합하는 것에 의해 고분자 박막을 제조할 수 있음을 확인하고, 10-2014-0148118호로 출원한 바 있다. 이에 대한 후속 연구에 의해 상기 고분자 박막의 제조방법을 응용하여 금속 나노입자-고분자의 복합체를 간단한 방법에 의해 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명은 진공장비와 같은 제한된 조건이나 금 나노입자 전구체의 환원을 위한 별도의 시약이 필요로 하지 않는 간단한 방법에 의해 금 나노입자-고분자 복합체 필름을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[12] 본 발명의 또 다른 목적은 고분자 중합과 금 나노입자 전구체의 환원이 동시에 일어나기 때문에 제조 공정이나 후처리 공정이 단순할 뿐 아니라 금 나노입자의 응집이 일어나지 않고 고분자 매트릭스 내에 고르게 분산되어 있는 금 나노입자의 형상과 크기의 제어가 용이한 금 나노입자-고분자 복합체 필름의 제조방법을 제공하는 것이다.

[13]

과제 해결 수단

[14] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 (A) 이온성 액체와 폴리에틸렌옥사이드의 혼합물을 제조하는 단계; (B) 상기 혼합물에 금 나노입자의 전구체를 용해시켜 반응액을 제조하는 단계; (C) 상기 반응액의 계면에 플라즈마를 가하여 금 나노입자-고분자 복합체를 제조하는 단계; 및 (D) 상기 금 나노입자-고분자 복합체를 반응액으로부터 분리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 제조방법에 관한 것이다.

[15] 본 발명자들은 특허출원 10-2014-0148118호에 기-액 계면 플라즈마 중합에 의한 고분자 박막의 제조방법에 대해 게시한 바 있다. 본 발명은 상기 방법에 의해 고분자 박막을 제조하는 경우, 반응액에 금속 나노입자 전구체가 포함되어 있으면 고분자 중합 중 금 나노입자 전구체가 고분자 매트릭스에 분산된 상태로 금 나노입자로 환원이 일어나 금 나노입자-고분자 복합체 박막이 생성되는 것을 확인하고 본 발명을 완성한 것이다. 본 발명에서의 이온성 액체와 폴리에틸렌옥사이드는 특허출원 10-2014-0148118호에 기재된 상압 플라즈마 처리에 의해 고분자 박막을 형성하는 것은 모두 적용이 가능하였다.

[16] 즉, 본 발명에서 상기 이온성 액체는 치환 또는 비치환된 1-R-1-메틸피롤리디움(1-R-1-methylpyrrolidium) 또는 치환 또는 비치환된 1-R-3-메틸이미다졸륨(1-R-3-methylimidazolium)으로, R은 C3~C16인 알킬기이며, 음이온이 $BF4^-$, F^-, Cl^-, Br^- 또는 I^-로 이루어진 염인 것이 바람직하다.

[17] 폴리에틸렌옥사이드(POE)는 에틸렌옥사이드 작용기를 갖는 모노머의 중합체로서, -(CH2CH2O)n-의 반복단위를 갖는 것이다. 상기 폴리에틸렌옥사이드는 상기 이온성 액체와 혼합 가능한 것이라면 어떠한 것이라도 사용 가능하며, 분자량이 200~2,000 사이인 것이 바람직하였다. 분자량이 너무 큰 경우에는 폴리에틸렌옥사이드가 경질 왁스의 성상을 갖기 때문에 이온성 액체와 균질한 혼합이 어려웠다. 상기 폴리에틸렌옥사이드로는 Tween 80, Tween 20과 같은 POE 솔비탄 지방산 에스테르(POE sorbitan fatty acid ester), Triton X-100, POE nonyl phenyl ether, POE tristyrenated phenyl ether와 같은 POE 알킬 페닐 에테르(POE alkyl phenyl ether)와, POE Lauryl ether, POE stearyl ether, POE oleyl ether, POE tridecyl ether와 같은 POE 알킬 에테르(POE alkyl ether), POE lauryl amine, POE oleyl amine, POE stearyl amine과 같은 POE 알킬 아민(POE alkyl amine)을 예로 들 수 있다.

[18] 이온성 액체와 폴리에틸렌옥사이드의 혼합비는 사용되는 이온성 액체와 폴리에틸렌옥사이드의 종류에 따라 그 최적 사용량이 다르기 때문에 수치를 한정하는 것이 무의미하고, 당업자라면 반복 실험에 의해 최적 혼합비를 선택하는 것은 용이할 것이다. 일반적으로는 폴리에틸렌옥사이드의 함량이 많아질수록 박막 형성 속도가 늦고, 박막 중 단일 결합의 비율이 증가하였다.

[19] 본 발명에서 금 나노입자 전구체로는 상기 이온성 액체에 용해되는 것으로서 환원에 의해 금 나노입자를 형성할 수 있는 것이라면 어떤 것이든 사용 가능하며, 종래 기술에서 금 나노입자의 제조 시 사용되는 통상의 전구체를 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는 사염화금산, 삼염화금, 사염화금칼륨, 수산화금, 산화금 또는 황화금을 예로 들 수 있다.

[20] 금 나노입자 전구체의 농도는 전체 반응액 내에서 0.01 ~ 1000 mM인 것이 바람직하며, 0.1~200mM인 것이 더욱 바람직하다. 금 나노입자 전구체의 농도는 금 나노입자-고분자 복합체 박막 중 금 나노입자의 농도에 영향을 미친다. 금 나노입자 전구체의 농도가 높을수록 박막 내 금 나노입자의 농도가 높아짐은 당연하다. 따라서 금 나노입자 전구체의 농도를 조절하는 것에 의해 제조되는 금 나노입자-고분자 복합체 박막에서 금 나노입자의 농도를 제어할 수 있다. 금 나노입자 전구체의 농도가 1000 mM을 초과하는 경우에는 금 나노입자의 응집이 일어날 수 있다.

[21] 본 발명에서 플라즈마 처리는 상압에서 이루어질 수 있다. 그러나 진공 또는 압력이 가해진 상태에서 플라즈마를 가하는 것을 배제하는 것은 아니므로, 다른 여하한 이유로 인해 진공상태 또는 가압상태에서 복합체가 제조되어야만 하는 경우라면 진공 또는 가압상태에서 플라즈마를 처리하여 금 나노입자-고분자 복합체 박막을 제조하여도 무방하다.

[22] 플라즈마 처리 조건 역시 사용하는 조성물의 종류와 농도에 따라 적절히 조절할 수 있음은 당연하며, 플라즈마의 전력이나 처리시간을 조절하는 것에 의해 생성되는 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 두께와 금 나노입자의 농도, 금 나노입자의 크기를 조절할 수 있다. 플라즈마의 전력은 1~500W일 수 있는데, 전력이 이를 초과하면 금 나노입자의 결정이 고르게 성장하지 못하였으며 전력이 너무 낮으면 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 제조에 너무 많은 시간이 소요되었다. 플라즈마 처리시간이 길어질수록, 플라즈마 전력이 증가할수록 생성되는 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 두께는 증가하였으며 소정의 두께에 도달하면 플라즈마 처리시간을 더 연장하여도 더 이상 두께가 증가하지는 않았다. 금 나노입자의 크기 역시 플라즈마 처리시간이 길어질수록 나노입자가 성장하여 크기가 증가하였으며, 플라즈마의 형상 역시 플라즈마 처리시간이 길어질수록 윤곽이 뚜렷한 결정 모양으로 성장하였다. 공정의 최적의 플라즈마 처리시간은 물론 전력의 세기에 따라 달라질 수 있으므로 특정 값으로 제한하는 것은 의미가 없다.

[23] 플라즈마의 운반가스로는 헬륨 이외에도 네온, 아르곤, 크립톤 및 제논의 불활성 기체를 사용할 수 있으며, 이 외에도 상기 운반가스에 산소, 질소, 이산화탄소를 혼합하여 사용할 수 있다.

[24] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 두께는 0.5~10㎛이었으며, 단면을 따라 금 나노입자의 농도 경사가 존재하였다.

[25]

발명의 효과

[26] 이상과 같이 본 발명에 의하면 금 나노입자나 고분자를 미리 제조할 필요가 없이 고분자 중합과 금 나노입자가 동시에 생생되면서 금 나노입자-고분자 복합체 박막이 생성되며, 고진공을 필요로 하지 않고 상온, 상압에서 별도의 환원제나 capping제가 없이도 15분 이내의 짧은 시간에 반응 혼합액의 계면에 플라즈마를 처리하는 것만으로 금 나노입자-고분자 복합체 박막을 간단하게 제조할 수 있으므로 금 나노입자-고분자 박막을 경제적으로 생산할 수 있다.

[27] 또한 본 발명에 의하면 금 나노입자가 응집되지 않고 고분자 매트릭스에 고르게 분산되어 있을 뿐 아니라, 금 나노입자의 크기와 형상이 균일한 금 나노입자-고분자 복합체 박막을 제조할 수 있으며, 박막의 두께와 금 나노입자의 크기 조절이 용이하다.

[28] 본 발명의 방법에 의해 제조된 금 나노입자-고분자 복합체 박막은 전도성 고분자로 전극물질 또는 전자파 차폐물질로 사용되거나 바이오 센서 등 다양한 분야에 응용할 수 있다.

[29]

도면의 간단한 설명

[30] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 반응의 모식도와 반응 진행과정을 보여주는 사진과 반응 결과 제조된 박막의 SEM 이미지 및 TEM 이미지 사진.

[31] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 STEM-EDS 맵핑을 보여주는 이미지.

[32] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 SEM 이미지.

[33] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 단면 SEM 이미지 및 STEM-EDS 맵핑을 보여주는 그래프.

[34] 도 5는 플라즈마 처리시간에 따른 금 나노입자-고분자 복합체 박막 내에서 금 나노입자의 성장을 보여주는 SEM 이미지.

[35] 도 6은 금 나노입자-고분자 복합체 박막 중 오각쌍뿔형 금 나노입자의 고해상도 TEM 이미지와 FFT(Thermo Scientific, USA) 이미지.

[36] 도 7은 용액 중 금 나노입자 전구체의 농도에 따라 형성된 금 나노입자-고분자 복합체 박막을 보여주는 SEM 이미지.

[37] 도 8은 고분자 조성에 따라 형성된 금 나노입자-고분자 복합체 박막을 보여주는 SEM 이미지.

[38] 도 9는 플라즈마 처리시간에 따른 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 두께 변화를 보여주는 SEM 단면 이미지 및 그래프.

[39]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[40] 이하 첨부된 도면과 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나

이러한 도면과 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[41]

[42] **[실시예]**

[43] **실시예 1 : 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 제조**

[44] 1) 반응기에서의 복합체 박막의 제조

[45] [BMIM]BF_4(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, Sigma-Aldrich)에 Triton X-100(Sigma-Aldrich, USA)을 최종농도가 6.0 몰%가 되도록 첨가한 후 볼텍스 믹서(Vortex Mixer-KMC-1300V)를 사용하여 15분간 교반하였다. 상기 혼합용액 2.943 mL에 $HAuCl_4 \cdot xH_2O$(M.W.=339.79, Sigma-Aldrich) 10mg을 첨가한 후 15분간 소니케이션하였다.

[46] 제조된 용액 0.5 ㎖를 테프론 반응기(70mm × 15mm)에 넣고 상압 플라즈마 시스템 (Ar, 150 W, 5 lpm)을 사용하여 10분간 플라즈마 처리하였다. 플라즈마 전극과 액체와의 거리는 2 mm이었다. 플라즈마 처리 후 반응기 내부에 떠있는 필름을 분리하여 물과 에탄올을 사용하여 순차적으로 세척하고, 60℃에서 1시간 건조하였다.

[47] 도 1의 a)는 상기 반응의 모식도이고, b)~d)는 반응 전후의 실제 반응기의 사진이다. 도 1의 b)는 플라즈마 조사 전 금 나노이온의 전구체가 용해된 용액이 담긴 반응액의 사진으로 반응액은 $AuCl_4^-$에 의한 노란색을 나타내었다. 반응액의 표면에 플라즈마를 처리한 후의 사진인 도 1의 c)는 반응액의 계면에 갈색의 박막이 형성된 것을 보여준다. 도 1의 d)는 플라즈마 처리 후 반응액으로부터 박막을 분리하고 남아있는 반응액으로, 반응액의 노란색이 아주 엷어진 것을 알 수 있다. 노란색은 $AuCl_4^-$의 색상에 기인하므로 반응액의 색상 변화는 반응액 중 $AuCl_4^-$의 농도 변화를 반영하는 것으로 볼 수 있다.

[48] 이에 플라즈마 처리시간에 따른 반응액의 UV 스펙트럼의 변화를 관측하고 도 1의 e)에 그 결과를 도시하였다. 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 $AuCl_4^-$의 흡수에 기인한 323nm의 흡수가 점차 감소하였으며, 플라즈마를 15분간 처리한 후에는 323nm의 피크가 완전히 사라져 용액 내에 $AuCl_4^-$가 더 이상 존재하지 않음을 나타내었다. 이에 더하여 금 나노입자의 흡수파장인 550nm에도 흡광 밴드가 존재하지 않는 것으로부터 $AuCl_4^-$가 용액 중에서 금 나노입자로 환원된 것은 아님을 보여준다. 이상의 결과는 용액 중의 $AuCl_4^-$가 플라즈마 처리에 의해 용액 중에서 금 나노입자로 환원된 것이 아니라, 용액으로부터 계면에 형성된 박막으로 이동하여 분산된 뒤 환원되었음을 시사한다.

[49]

[50] 2) 유리 기재 상에서의 복합체 박막의 제조

[51] [BMIM]BF_4(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, Sigma-Aldrich)에

Triton X-100(Sigma-Aldrich, USA)을 최종농도가 1.5 몰%가 되도록 첨가한 후 볼텍스 믹서(Vortex Mixer-KMC-1300V)를 사용하여 15분간 교반하였다. 상기 혼합용액에 $HAuCl_4 \cdot xH_2O$(Sigma-Aldrich) 10mg을 첨가한 후 15분간 소니케이션하였다.

[52] 제조된 용액 0.5 ㎖를 20×20 mm 유리판 위에 떨어뜨린 후 상압 플라즈마 시스템 (Ar, 150 W, 5 lpm)을 사용하여 10분간 플라즈마 처리하였다. 플라즈마 전극과 액체 박막과의 거리는 2 mm이었다. 플라즈마 처리된 유리판은 에탄올에 침지하여 유리판으로부터 박막을 분리하고, 아세톤과 증류수로 순차적으로 세척한 후 60℃에서 1시간 건조하였다.

[53]

[54] **실시예 2 : 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 구조 분석**

[55] 실시예 1의 1)에서 제조한 박막을 저배율 및 고배율의 SEM(JSM-7000F, JEOL, Japan)으로 관측하여 도 1의 f)와 g)에 각각 그 이미지를 나타내었으며, 박막에 포함된 나노입자의 TEM 이미지(JSM-7000F, JEOL, Japan)를 h)에 나타내었다. 도 1의 f)에서 관측되는 주름은 SEM 이미지 관측을 위하여 실리콘 웨이퍼로 전사하는 과정에 형성된 것으로, 도 1의 f)와 g)의 SEM 이미지는 고분자 박막 내에 균일한 크기의 입자가 응집없이 고르게 분산되어 있음을 보여준다. TEM 이미지를 보여주는 도 1의 h)의 스케일 바는 100nm를 표시하는 것으로, Au-NPs는 입자크기가 대략 100nm 정도로 윤곽이 뚜렷한 형상을 가지고 있음을 알 수 있다.

[56] 제조된 박막의 성분을 STEM-EDS(scanning transmission electron microscopy energy dispersive spectrometry)로 분석하였다. 도 2는 STEM-EDS 맵핑을 보여주는 이미지로, Au를 비롯한 C, F, N, O의 모든 원소가 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 제조된 박막이 금 나노입자의 형태로 고분자 매트릭스 내에 분산되어 있는 금 나노입자-고분자 복합체 박막임을 나타낸다.

[57] 도 3의 a)는 실리콘 웨이퍼 상에 전사된 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 SEM 이미지(scale bar 10㎛)이며, b)와 c)는 각각 a)에 표시된 위치의 하면 및 상면의 확대 SEM 이미지이다(scale bar 1㎛). 금 나노입자-고분자 복합체는 3몰%의 Triton X-100 용액을 함유한 $[BMIM]BF_4$에 $HAuCl_4 \cdot xH_2O$를 몰농도가 10mM이 되도록 용해시킨 후, 실시예 1의 2)의 방법에 따라 10분간 플라즈마를 처리하여 제조한 후 분리하였다. 도 3은 상면과 하면에서 금 나노입자의 농도가 서로 다름을 보여준다. 이는 계면에서 Triton X-100과 이온성 액체의 가교반응에 의한 고분자 박막이 먼저 형성되고, 가교반응에 의해 형성된 공극에 용액으로부터 $AuCl_4^-$가 끼어들어온 후 플라즈마에 의해 금 나노입자로 성장되고 고분자 박막은 상면에서 하면 방향으로 박막이 성장되어 금 나노입자-고분자 복합체 박막이 생성됨을 시사한다. 박막의 하면은 $AuCl_4^-$이 용해된 용액과 접해 있으므로 금 나노입자는 약 50nm 정도의 크기로 크기가 작고, 상면으로 갈수록 점점 크기가 증가하여 박막의 중간 정도에서는 그 크기가 100~150nm 정도였다.

[58] 도 4는 상기 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 단면 SEM 이미지 및 단면을 따른 EDS 맵핑으로 복합체 박막의 단면에서의 금 나노입자의 크기와 분포를 보여준다. 도 4의 b)에서 왼쪽(0㎛)은 상면을, 오른쪽은 하면을 의미한다. 도 4는 단면을 따라 금 나노입자의 농도는 차이가 있으나, 동일 두께에서는 금 나노입자 크기의 편차가 적고 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[59]

[60] **실시예 3 : 플라즈마 처리시간에 따른 금 나노입자의 성장 분석**

[61] 고분자 매트릭스 내부에서 금 나노입자의 성장 과정을 확인하기 위하여 플라즈마 처리시간을 2분, 6분, 10분 및 15분으로 변경하면서 금 나노입자-고분자 복합체 박막을 제조하고, 생성된 금 나노입자-고분자 복합체 박막을 SEM과 TEM으로 관측한 후 그 결과를 도 5의 a)~d)에 순차적으로 도시하였다. [BMIM]BF_4에 대한 Triton X-100의 함량은 6 몰%이었으며, 금 나노입자 전구체의 농도는 10 mM이었다.

[62] 플라즈마 조사 2분 후 박막 내에 금 나노입자가 형성된 것이 명확하게 관측되어진다. 금 나노입자의 형상은 불규칙하며, 크기는 대략 20nm 정도로 고분자 박막 내에 균일하게 분산되어 있는 단일쌍입자(single-twinned particle)임을 확인할 수 있다. 6분간 플라즈마를 조사하면 금 나노입자의 크기는 약 60nm로 증가하였으며, 입자의 모양도 삼각쌍뿔형(trigonal bipyramid), 사각쌍뿔형(tetragonal bipyramid), 오각쌍뿔형(pentagonal bipyramid), 절단삼각쌍뿔형(truncated trigonal bipyramid)과 같은 다중쌍입자들로 크게 변하였다. 도 6은 이 중 오각쌍뿔형 나노입자의 고해상도 TEM 이미지와 FFT(Thermo Scientific, USA) 이미지를 보여주는 것으로 노란색 선으로 표시된 하나의 쌍정면(twin plan)을 갖는 단일 결정임을 보여준다. 오각쌍뿔형입자는 (111) 표면을 갖는 5개의 사면체 결정들로 이루어져 있으며, 금 나노입자의 나노결정 성장의 핵이 되는 것으로 알려져 있다. 플라즈마 처리시간이 10분으로 길어지면 $AuCl_4^-$가 용액에서 고분자 박막으로 이동하여 핵 부근으로 이동하면서서히 환원되어 팔면체, 십면체, 십이면체, 절단삼각쌍뿔형(truncated trigonal bipyramid)과 같이 뚜렷한 윤곽을 갖는 약 100㎛ 정도의 균일한 크기의 나노입자가 생성된다. 금 나노입자가 성장할수록 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 아래에 존재하는 용액 중 $AuCl_4^-$의 농도는 점차 감소한다.

[63] 플라즈마 처리시간이 15분으로 더욱 증가하면 금 나노입자의 크기는 약 150nm로 성장하였으며 모서리가 날카로운 측면을 갖게 되었다. 대부분의 나노입자들은 팔면체와 끝이 잘린 맞붙인 삼각뿔 모양이었으며, 이들은 각각 (110)과 (111)면을 갖는 면심입방구조의 단일 결정이었다.

[64] 플라즈마 처리시간과 상관없이 모든 나노입자들은 응집되지 않고 고분자 매트릭스에 잘 분산되어 있었으며, 입자의 크기가 균일하였다. 한편, 플라즈마 처리시간이 길어짐에 따라 박막의 두께는 점차 두꺼워졌다.

[65]

[66] **실시예 4 : 금 나노입자 전구체의 농도에 따른 복합체의 형성 분석**

[67] 용액 중 금 나노입자 전구체의 농도가 복합체 박막의 형성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 금 나노입자 전구체의 농도가 5, 10, 40, 및 80mM인 조건에서 플라즈마를 처리하여 금 나노입자-고분자 복합체 박막을 제조하고, SEM으로 박막의 표면을 관측한 후 그 결과를 도 7의 a)~d)에 순차적으로 도시하였다. [BMIM]BF_4에 대한 Triton X-100의 함량은 6 몰%이었으며, 10분간 상압 플라즈마(Ar, 150 W, 5 lpm)로 처리하였다.

[68] 예상할 수 있는 바와 같이, 용액 중 금 나노입자 전구체의 농도가 증가할수록 복합체 박막 중 금 나노입자의 농도 역시 증가하였으며, 금 나노입자의 응집이 전혀 없이 고르게 분산된 금 나노입자-고분자 복합체가 형성되었다.

[69]

[70] **실시예 5 : 고분자 조성에 따른 복합체의 형성 분석**

[71] 고분자 조성이 복합체 박막의 형성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 Triton X-100의 함량이 1.5, 3, 6 및 12 몰%인 조건에서 플라즈마를 처리하여 금 나노입자-고분자 복합체 박막을 제조하고, SEM으로 박막의 표면을 관측한 후 그 결과를 도 8의 a)~d)에 순차적으로 도시하였다. 금 나노입자 전구체의 농도는 10 mM이었으며, 10분간 상압 플라즈마(Ar, 150 W, 5 lpm)로 처리하였다.

[72] Triton X-100의 함량이 증가할수록 형성된 복합체 박막의 두께는 감소하였으며, Triton X-100의 함량이 1.5 몰% 일 때 최대를 나타내었다. Triton X-100의 함량이 1.5 몰%인 경우에는 금 나노입자의 크기가 매우 작고 결정 형상 역시 명확하지 않았다. 이는 Triton X-100의 함량이 낮은 경우 형성된 고분자 층의 두께가 두꺼워져서 금 나노입자의 성장 역시 지연되기 때문이라고 사료된다. Triton X-100의 농도가 증가할수록 형성된 입자의 크기는 증가하다가 6 몰%에서 최대를 보이고, 이후 감소하는 경향을 보였다.

[73]

[74] **실시예 6 : 복합체 박막의 두께에 대한 금 나노입자 전구체의 영향 평가**

[75] 복합체 박막의 성장에 금 나노입자가 미치는 영향을 평가하기 위하여 금 나노입자 전구체가 있을 때(용액 내 전구체 농도 10 mM)와 없을 때의 고분자 박막의 생성 두께를 비교하였다. 도 9의 a)~e)는 각각 플라즈마를 1분, 2분, 5분, 10분 및 20분 처리하여 제조한 복합체 박막의 SEM 단면 이미지를 보여주는 사진으로 플라즈마 처리에 의해 균일한 두께의 박막이 형성되며 처리시간이 증가함에 따라 점차 그 두께가 증가함을 보여준다. 도 9의 f)는 플라즈마 처리시간에 따라 생성된 박막의 두께를 나타낸 그래프로 붉은색은 10 mM의 금 나노입자 전구체가 첨가된 상태에서 제조된 금 나노입자-고분자 복합체 박막을, 푸른색은 금 나노입자 전구체가 없는 상태의 고분자 박막의 두께를 표시한다.

[76] 금 나노입자 전구체가 없는 경우 생성된 고분자 박막의 두께는 같은 시간동안 플라즈마를 처리한 복합체 박막 두께의 약 1/2 정도로 얇았으며, 금 나노입자 전구체의 유무와 관계없이 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 생성된 박막의

두께는 점차 증가하다가 10~15분 정도에서 그 두께가 더 이상 증가하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] (A) 이온성 액체와 폴리에틸렌옥사이드의 혼합물을 제조하는 단계;
(B) 상기 혼합물에 금 나노입자의 전구체를 용해시켜 반응액을 제조하는 단계;
(C) 상기 반응액의 계면에 플라즈마를 가하여 금 나노입자-고분자 복합체를 제조하는 단계; 및
(D) 상기 금 나노입자-고분자 복합체를 반응액으로부터 분리하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 제조방법.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 이온성 액체는 양이온이 치환 또는 비치환된 1-R-1-메틸피롤리디움(1-R-1-methylpyrrolidium) 또는 치환 또는 비치환된 1-R-3-메틸이미다졸륨(1-R-3-methylimidazolium)으로, R은 C3~C16인 알킬기이며, 음이온이 $BF4^-$, F^-, Cl^-, Br^- 또는 I^-로 이루어진 염인 것을 특징으로 하는 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 제조방법.

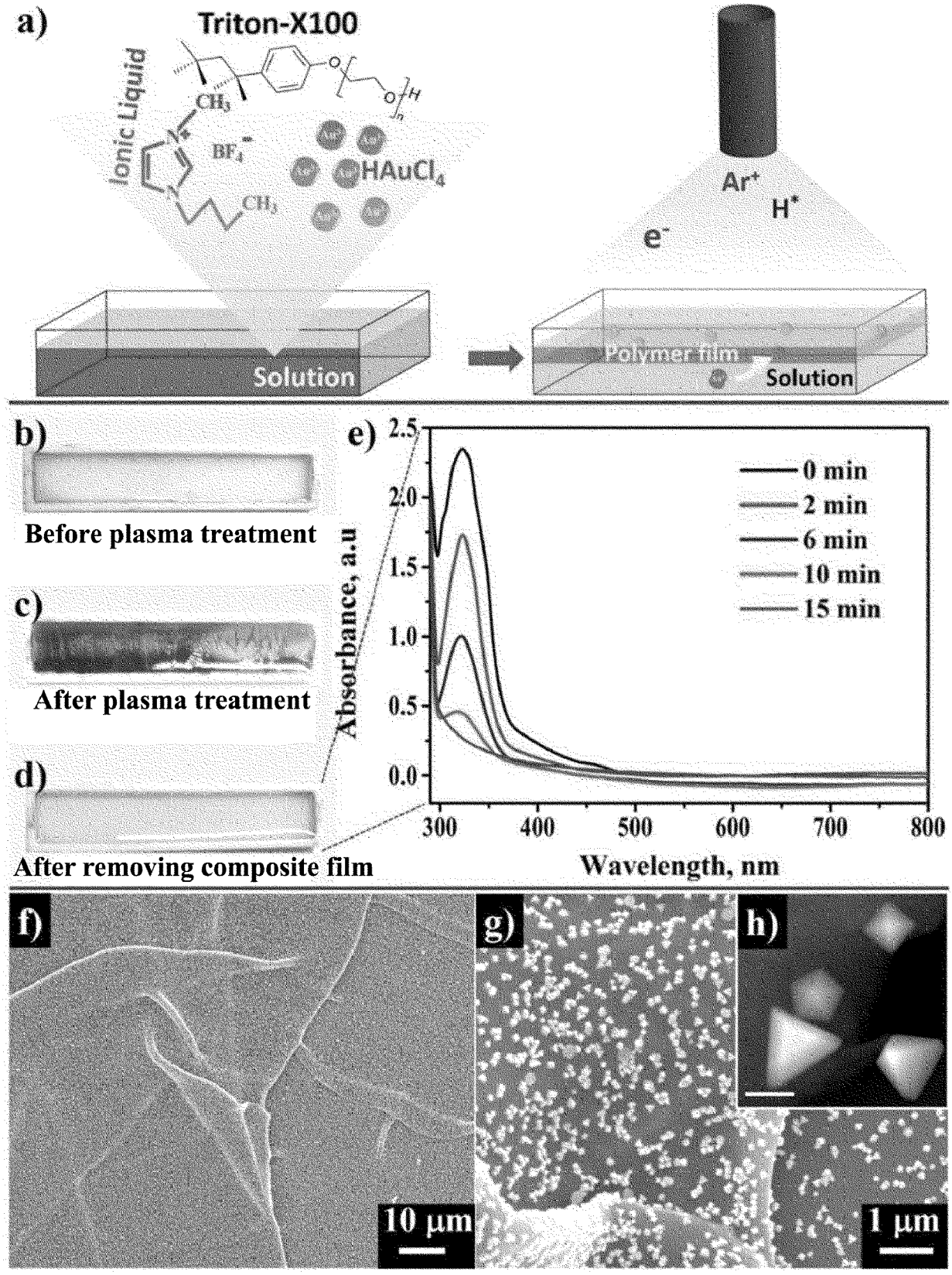
[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 폴리에틸렌옥사이드는 POE sorbitan fatty acid ester, POE alkyl phenyl ether, POE alkyl ether 또는 POE alkyl amine인 것을 특징으로 하는 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 제조방법.

[청구항 4] 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
전체 반응액 중 상기 금 나노입자 전구체의 농도는 0.01 ~ 1000 mM인 것을 특징으로 하는 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 제조방법.

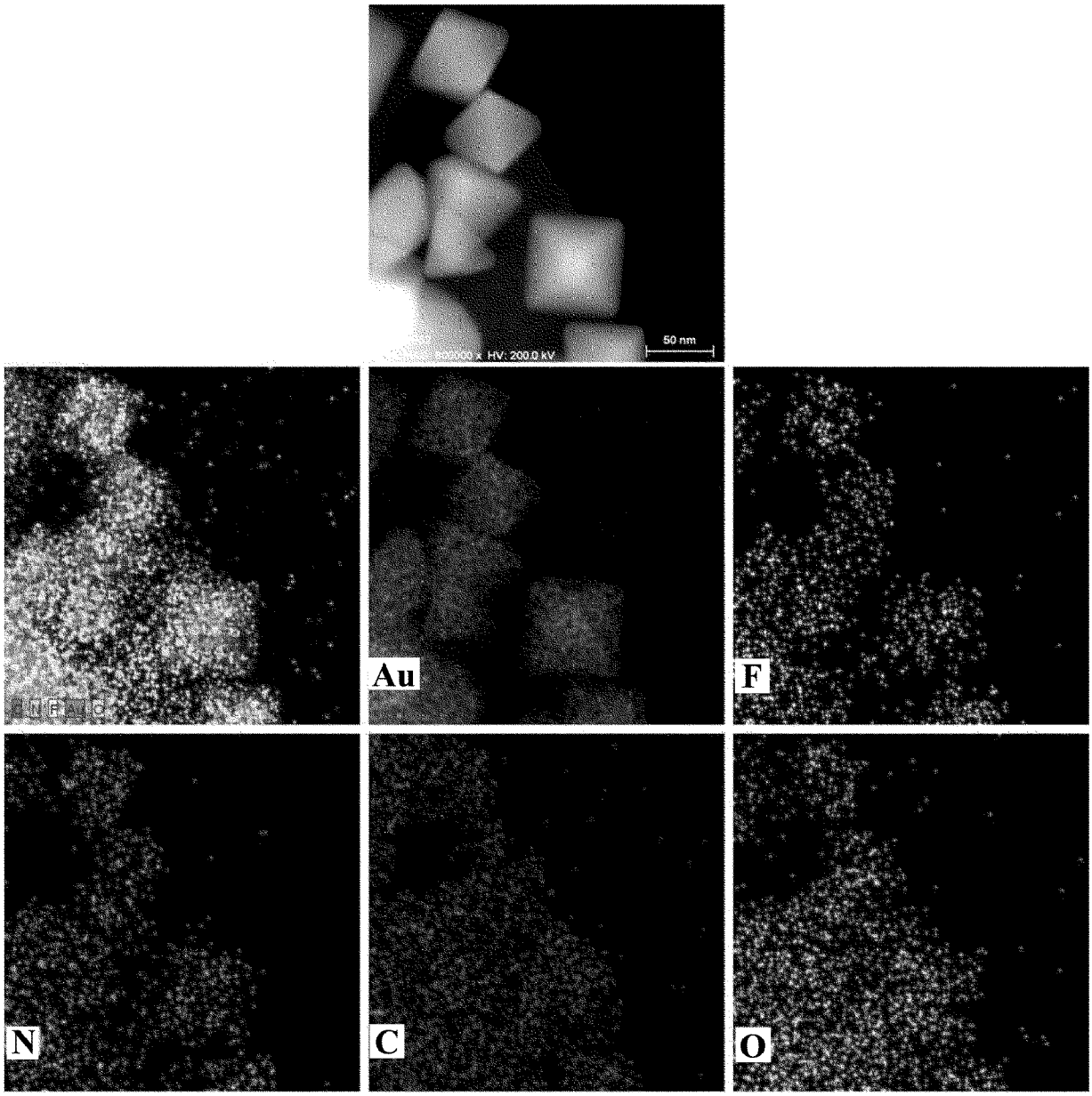
[청구항 5] 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
금 나노입자-고분자 복합체 박막의 두께는 0.5~10㎛인 것을 특징으로 하는 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 제조방법.

[청구항 6] 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 금 나노입자-고분자 복합체 박막은 단면을 따라 금 나노입자의 농도 경사가 존재하는 것을 특징으로 하는 금 나노입자-고분자 복합체 박막의 제조방법.

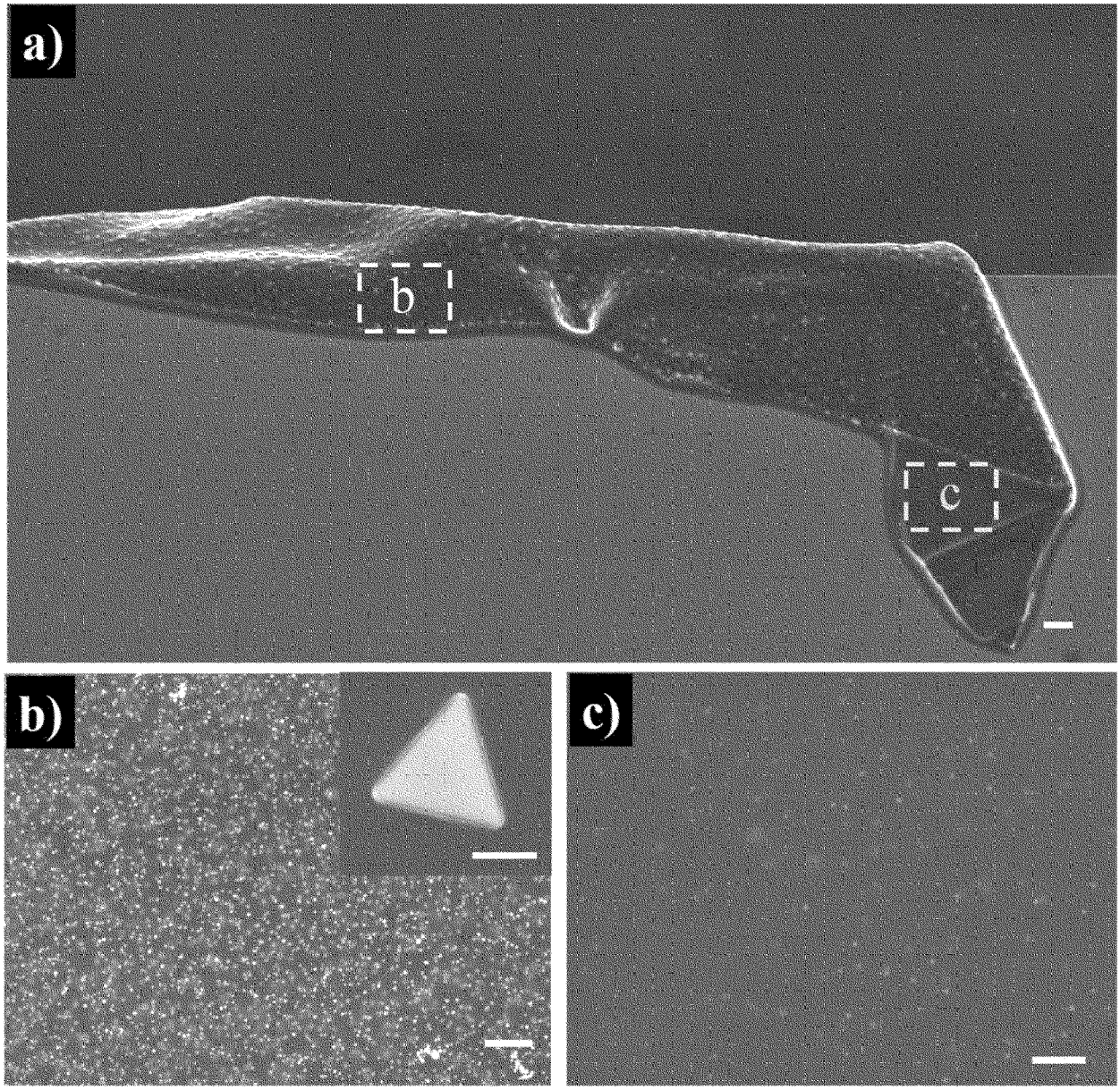
[도1]


a)
Triton-X100
Ionic Liquid
CH_3
BF_4^-
$HAuCl_4$
CH_3
Ar^+
H^*
e^-
Solution
Polymer film
Solution
b)
Before plasma treatment
c)
After plasma treatment
d)
After removing composite film
e)
Absorbance, a.u
Wavelength, nm
0 min
2 min
6 min
10 min
15 min
f)
10 μm
g)
h)
1 μm

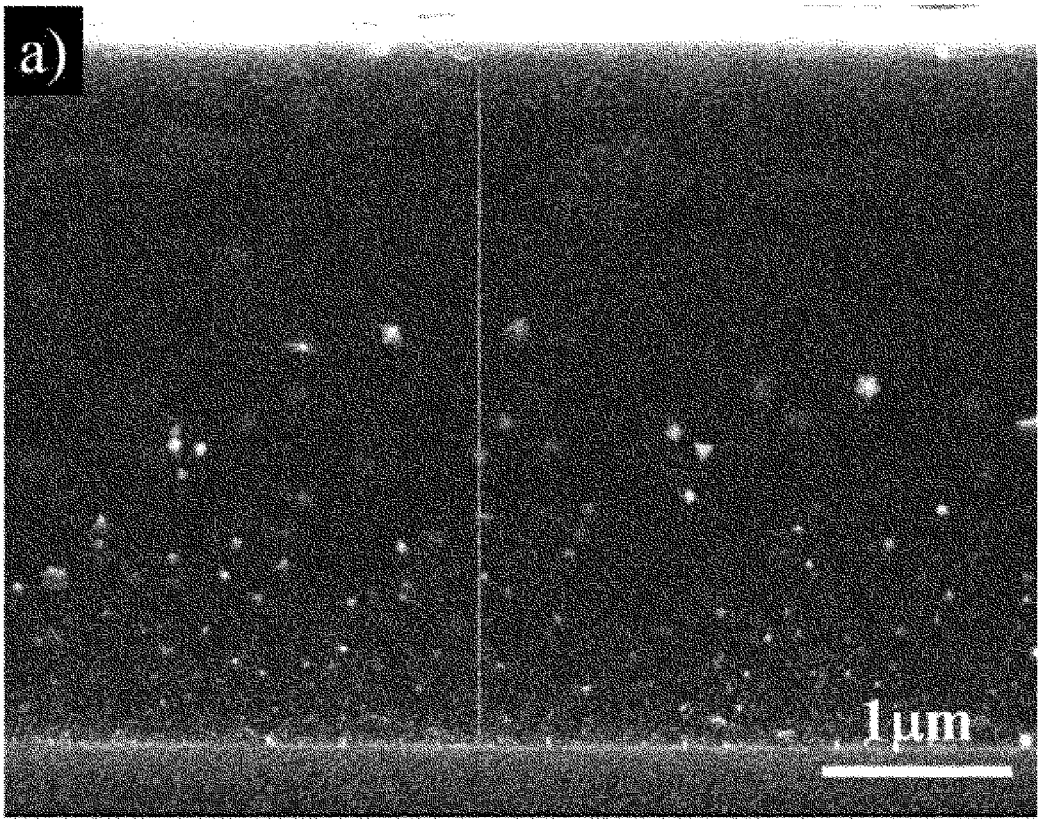
[도2]

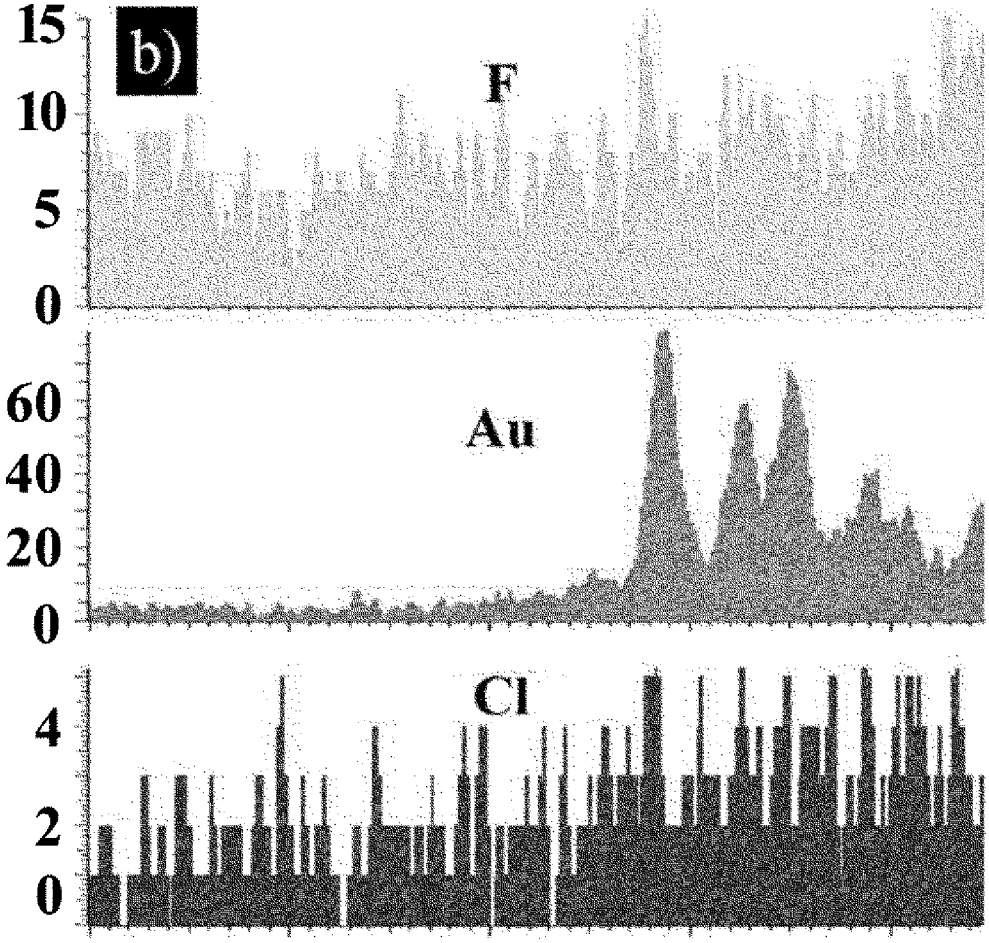


[도3]

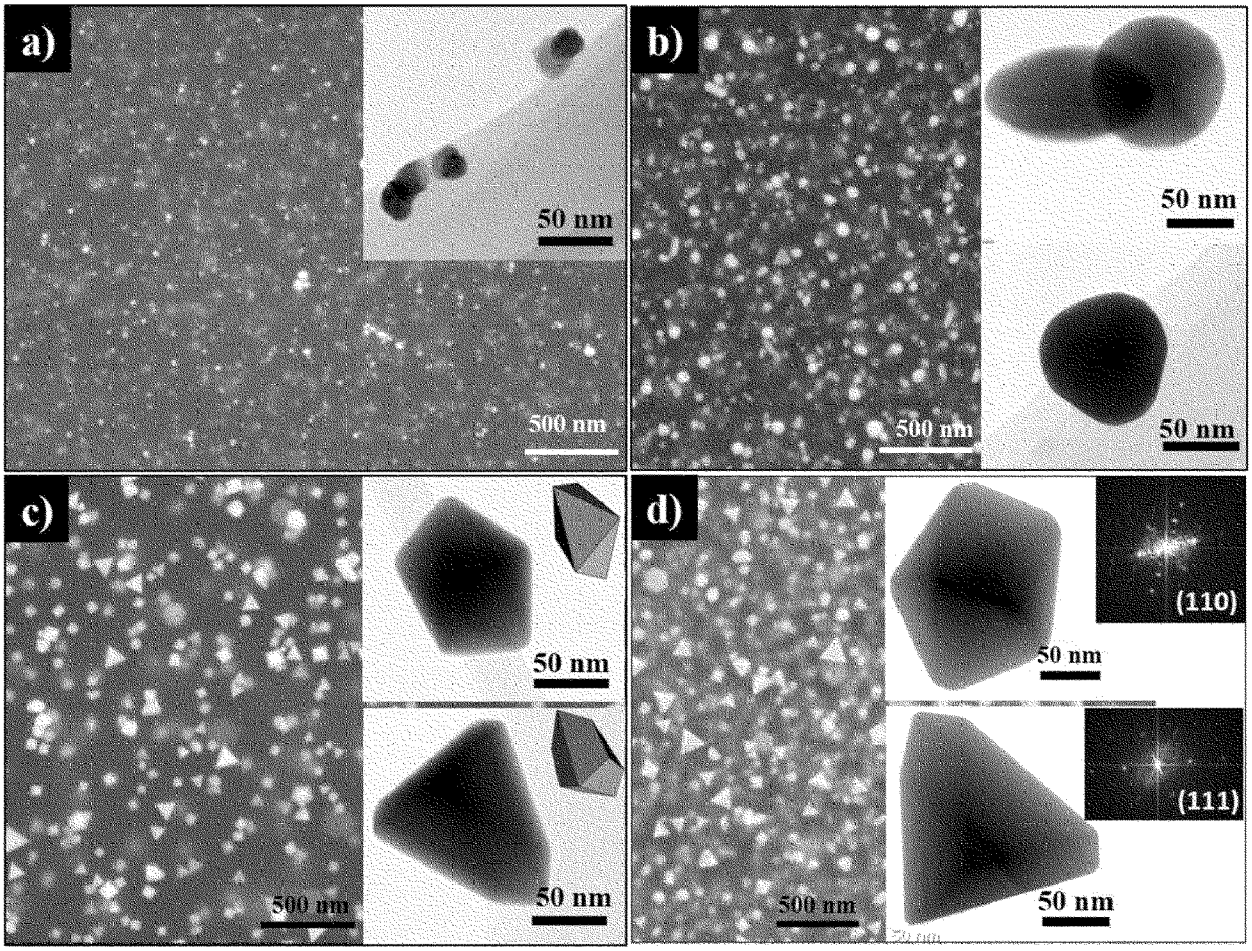


[도4]

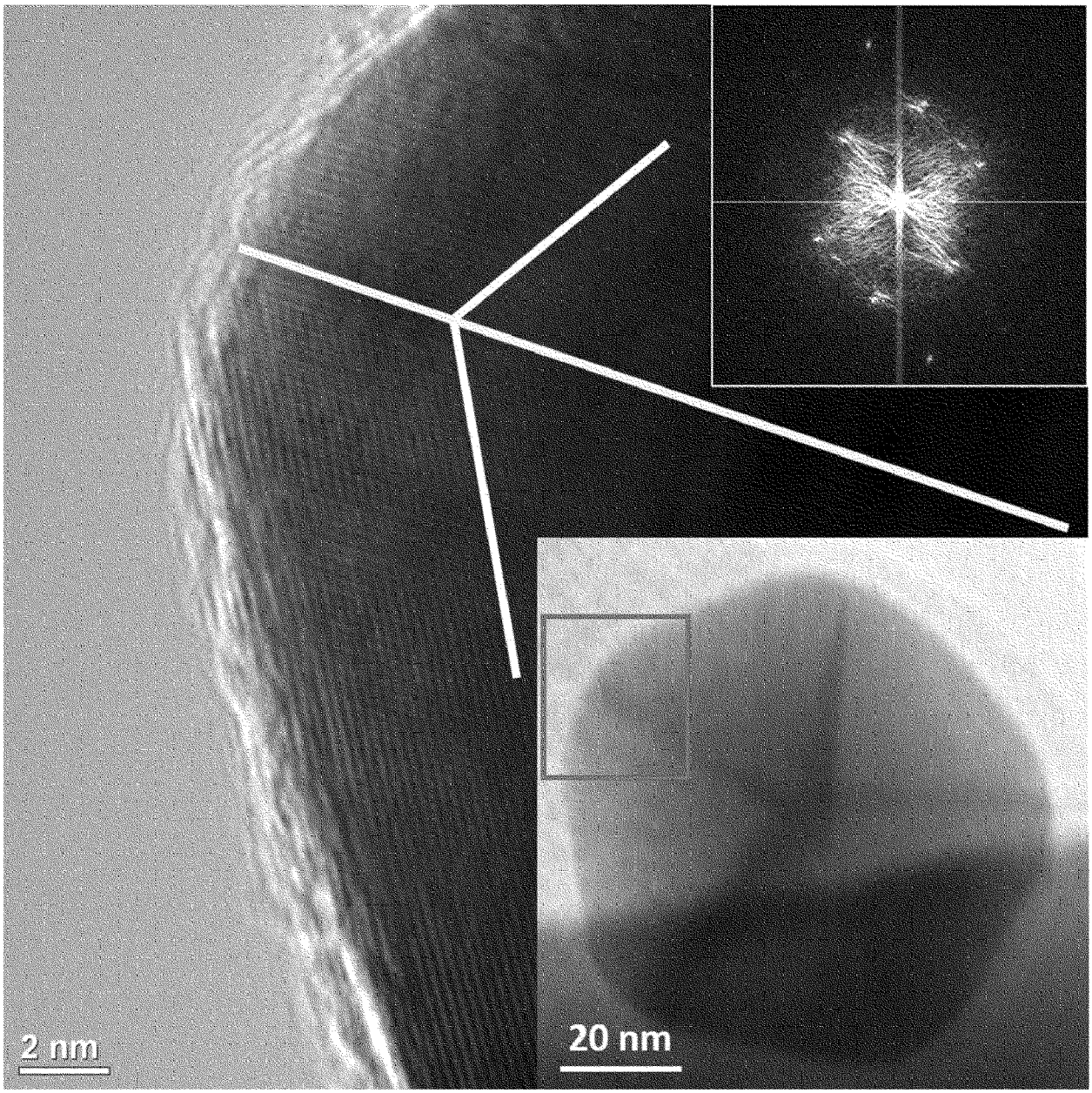




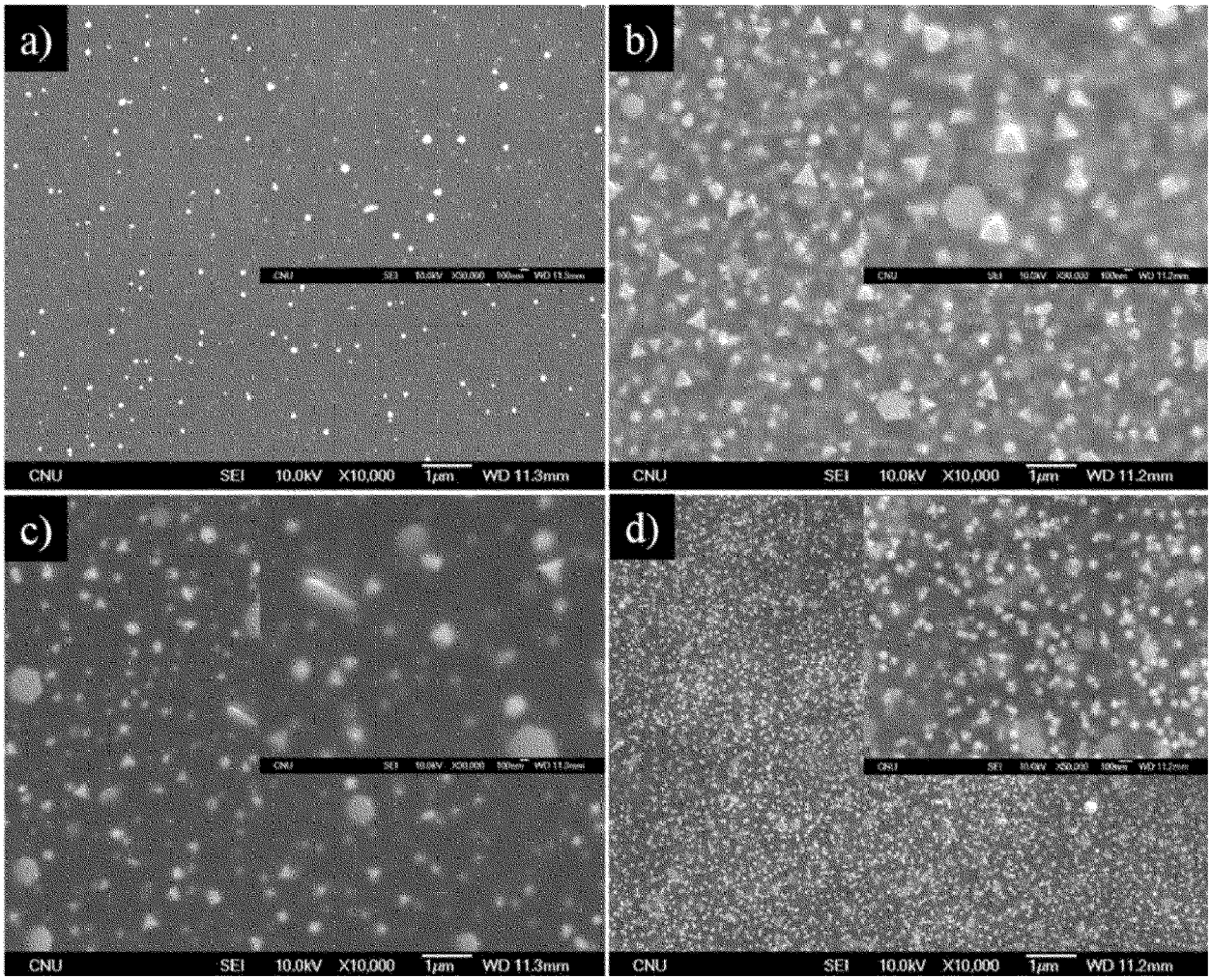
[도5]


a)
50 nm
500 nm
b)
50 nm
500 nm
50 nm
c)
50 nm
500 nm
50 nm
d)
(110)
50 nm
(111)
500 nm
50 nm

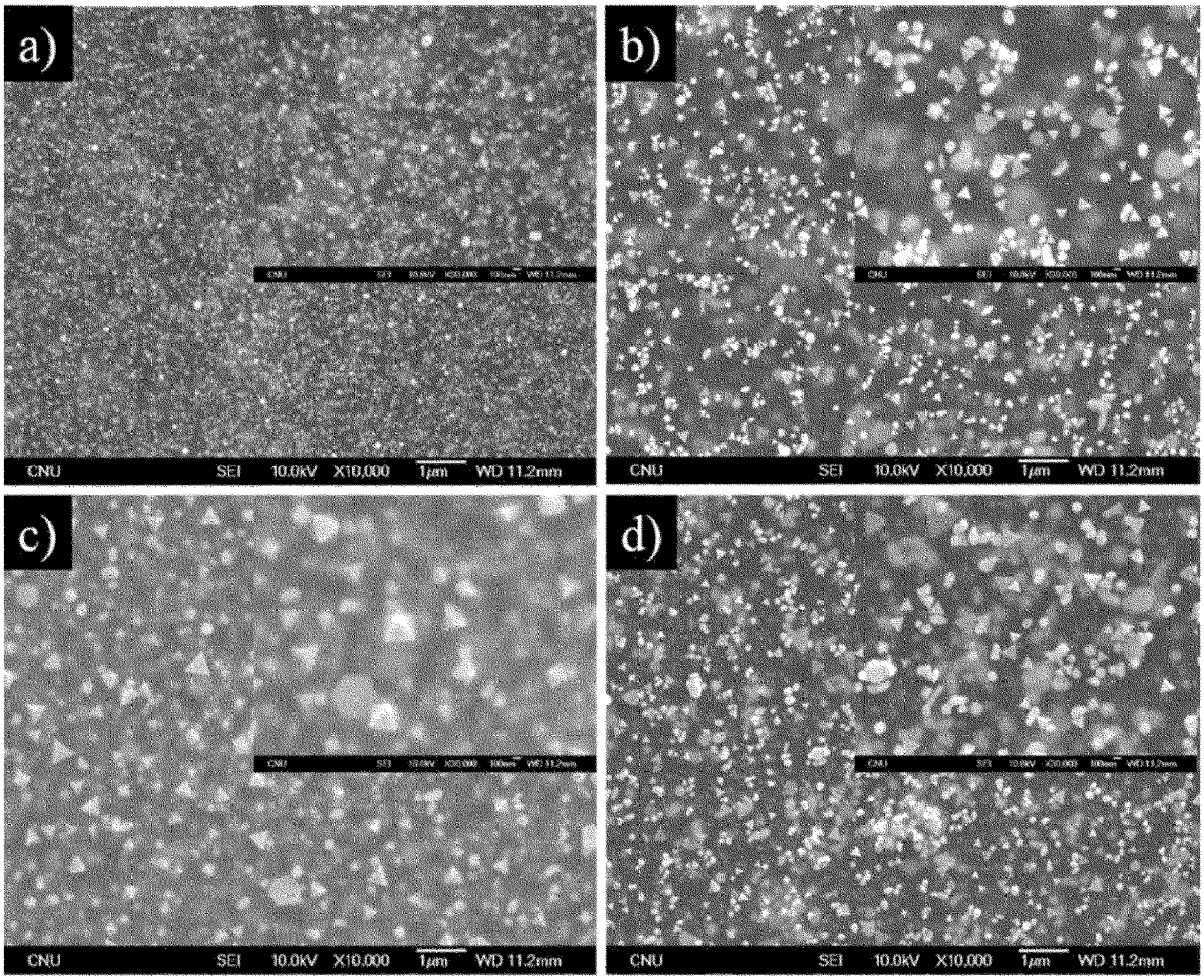
[도6]



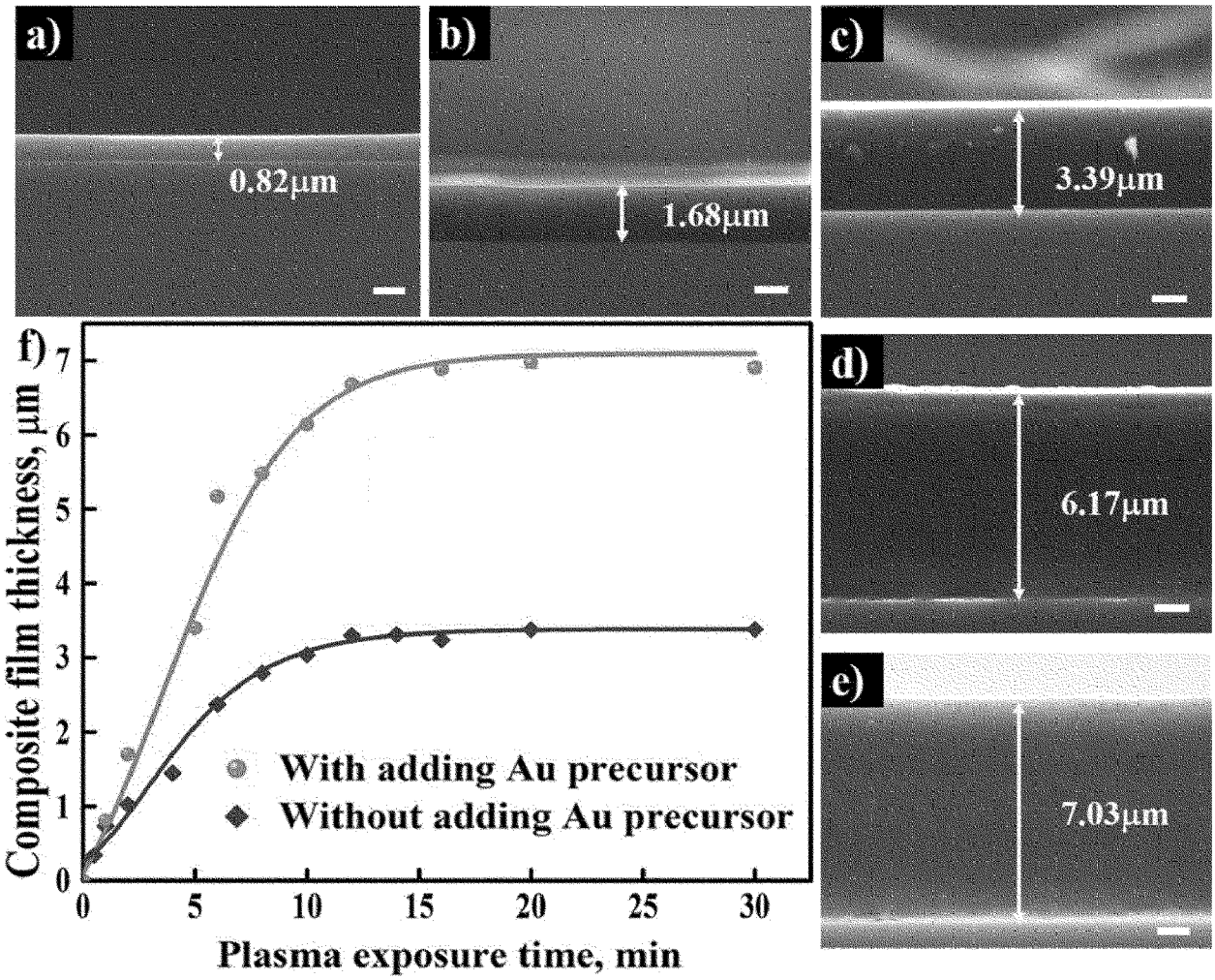
[도7]


a)
CNU SEI 10.0kV X10,000 1μm WD 11.3mm
b)
CNU SEI 10.0kV X10,000 1μm WD 11.2mm
c)
CNU SEI 10.0kV X10,000 1μm WD 11.3mm
d)
CNU SEI 10.0kV X10,000 1μm WD 11.2mm

[도8]


a)
CNU SEI 10.0kV X10,000 1μm WD 11.2mm
b)
CNU SEI 10.0kV X10,000 1μm WD 11.2mm
c)
CNU SEI 10.0kV X10,000 1μm WD 11.2mm
d)
CNU SEI 10.0kV X10,000 1μm WD 11.2mm

[도9]


a)
0.82μm
b)
1.68μm
c)
3.39μm
d)
6.17μm
e)
7.03μm
f)
Composite film thickness, μm
Plasma exposure time, min
With adding Au precursor
Without adding Au precursor
0
1
2
3
4
5
6
7
0
5
10
15
20
25
30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/000010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/18(2006.01)i, B22F 1/00(2006.01)i, C08J 3/28(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i, C08K 3/08(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)

C08J 5/18; H01M 10/0565; B82B 1/00; B82Y 40/00; B82B 3/00; C08F 2/44; B22F 9/24; B22F 9/16; B22F 1/00; C08J 3/28; C08J 5/00; C08K 3/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: ionic liquid, methylpyrrolidinium, methylimidazolium, methylpyrrolidium, methylimidazolium, BF4(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate), polyethylene oxide, PEO, Triton X-100, gold precursor, hydrogen tetrachloroaurate, hydrogen trichloroaurate, potassium tetrachloroaurate, HAuCl4, AuCl4-

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0054058 A (THE INDUSTRY & ACADEMIC COOPERATION IN CHUNGNAM NATIONAL UNIVERSITY (IAC)) 16 May 2016 See claims 1-4; paragraphs [0017], [0018], [0030]-[0032]; figures 2, 4.	1-6
Y	KR 10-1479788 B1 (INSCON TECH CO., LTD. et al.) 06 January 2015 See claims 1, 6-10.	1-6
A	KR 10-2010-0055983 A (SUH, Kwang-Suck) 27 May 2010 See claims 1-9.	1-6
A	JP 2013-049789 A (DIC CORP.) 14 March 2013 See claims 1-12.	1-6
A	US 6929675 B1 (BUNGE, S. D. et al.) 16 August 2005 See claims 1-13.	1-6
A	WO 2009-108125 A1 (AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH) 03 September 2009 See claims 1-21.	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 MAY 2017 (04.05.2017)	**04 MAY 2017 (04.05.2017)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/000010

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0054058 A	16/05/2016	WO 2016-068424 A1	05/06/2016
KR 10-1479788 B1	06/01/2015	CN 102369154 A	07/03/2012
		CN 102369154 B	18/02/2015
		JP 2012-523499 A	04/10/2012
		JP 6041138 B2	07/12/2016
		KR 10-2010-0112049 A	18/10/2010
		TW 201100558 A	01/01/2011
		US 2012-0034129 A1	09/02/2012
		WO 2010-117204 A2	14/10/2010
		WO 2010-117204 A3	20/01/2011
KR 10-2010-0055983 A	27/05/2010	CN 102245499 A	16/11/2011
		CN 102245499 B	18/02/2015
		EP 2360116 A2	24/08/2011
		JP 2012-509396 A	19/04/2012
		JP 5611220 B2	22/10/2014
		KR 10-1089299 B1	02/12/2011
		TW 201028483 A	01/08/2010
		TW I464274 B	11/12/2014
		US 2011-0219913 A1	15/09/2011
		US 9233421 B2	12/01/2016
		WO 2010-058941 A2	27/05/2010
		WO 2010-058941 A3	19/08/2010
JP 2013-049789 A	14/03/2013	JP 5818079 B2	18/11/2015
US 6929675 B1	16/08/2005	NONE	
WO 2009-108125 A1	03/09/2009	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2017/000010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 5/18(2006.01)i, B22F 1/00(2006.01)i, C08J 3/28(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i, C08K 3/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08J 5/18; H01M 10/0565; B82B 1/00; B82Y 40/00; B82B 3/00; C08F 2/44; B22F 9/24; B22F 9/16; B22F 1/00; C08J 3/28; C08J 5/00; C08K 3/08

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: 이온성 액체, 메틸피롤리디움, 메틸이미다졸륨, methylpyrrolidium, methylimidazolium, BF4(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate), 폴리에틸렌 옥사이드, PEO, Triton X-100, 금 전구체, 사염화금산, 삼염화금, 사염화금칼륨, HAuCl4, AuCl4-

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0054058 A (중남대학교산학협력단) 2016.05.16 청구항 1-4; 단락 [0017], [0018], [0030]-[0032]; 도면 2, 4 참조.	1-6
Y	KR 10-1479788 B1 (인스콘테크(주) 등) 2015.01.06 청구항 1, 6-10 참조.	1-6
A	KR 10-2010-0055983 A (서광석) 2010.05.27 청구항 1-9 참조.	1-6
A	JP 2013-049789 A (DIC CORP.) 2013.03.14 청구항 1-12 참조.	1-6
A	US 6929675 B1 (BUNGE, S. D. 등) 2005.08.16 청구항 1-13 참조.	1-6
A	WO 2009-108125 A1 (AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH) 2009.09.03 청구항 1-21 참조.	1-6

☐ 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 신규성 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	국제조사보고서 발송일
2017년 05월 04일 (04.05.2017)	2017년 05월 04일 (04.05.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김선희
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/000010

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0054058 A	2016/05/16	WO 2016-068424 A1	2016/06/05
KR 10-1479788 B1	2015/01/06	CN 102369154 A	2012/03/07
		CN 102369154 B	2015/02/18
		JP 2012-523499 A	2012/10/04
		JP 6041138 B2	2016/12/07
		KR 10-2010-0112049 A	2010/10/18
		TW 201100558 A	2011/01/01
		US 2012-0034129 A1	2012/02/09
		WO 2010-117204 A2	2010/10/14
		WO 2010-117204 A3	2011/01/20
KR 10-2010-0055983 A	2010/05/27	CN 102245499 A	2011/11/16
		CN 102245499 B	2015/02/18
		EP 2360116 A2	2011/08/24
		JP 2012-509396 A	2012/04/19
		JP 5611220 B2	2014/10/22
		KR 10-1089299 B1	2011/12/02
		TW 201028483 A	2010/08/01
		TW I464274 B	2014/12/11
		US 2011-0219913 A1	2011/09/15
		US 9233421 B2	2016/01/12
		WO 2010-058941 A2	2010/05/27
		WO 2010-058941 A3	2010/08/19
JP 2013-049789 A	2013/03/14	JP 5818079 B2	2015/11/18
US 6929675 B1	2005/08/16	없음	
WO 2009-108125 A1	2009/09/03	없음	