

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0049196 (43) 공개일자 2014년04월25일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G01N 21/55 (2014.01) G01N 21/27 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0115008 (22) 출원일자 2012년10월16일 심사청구일자 2012년10월16일		(71) 출원인 이화여자대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교) (72) 발명자 김동하 서울 마포구 성미산로23안길 8, 501호 (연남동, 노블레스아파트) 정경화 경기 부천시 오정구 원종로93번길 51, 201동 805호 (원종동, 동제이지안2차아파트) (74) 대리인 특허법인엠에이피에스

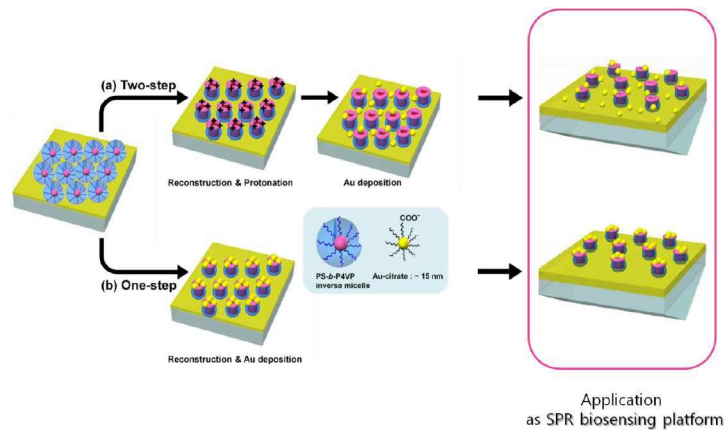
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서 및 이의 제조방법

(57) 요약

본원은 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 자기조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계;
 - (b) 상기 역마이셀 용액을 프리즘을 포함하는 금속 기판 상에 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조하는 단계;
 - (c) 상기 역마이셀 박막의 재구성(reconstruction)을 유도하는 단계; 및
 - (d) 상기 재구성된 역마이셀 박막에 시트레이트(citrate) 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착시켜 금 나노입자 패턴을 형성하는 단계
- 를 포함하는, 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법.

청구항 2

- (a) 자기조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계;
 - (b) 상기 역마이셀 용액을 프리즘을 포함하는 금속 기판 상에 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조하는 단계; 및
 - (c') 상기 역마이셀 박막의 재구성을 유도함과 동시에 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착시켜 금 나노입자 패턴을 형성하는 단계
- 를 포함하는, 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 자기조립 이중블록 공중합체는 양친성 이중블록 공중합체를 포함하는 것인, 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 양친성 이중블록 공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP), 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)(PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리(아크릴릭 애시드)(PS-b-PAA), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 용매는 상기 자기조립 이중블록 공중합체의 어느 한쪽 블록만을 선택적으로 용해시키는 것인, 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 용매는 클로로포름, 테트라하이드로푸란(THF), 톨루엔, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 역마이셀 용액이 상기 자기조립 이중블록 공중합체를 0.1 중량% 내지 1.0 중량% 함유하는 것인, 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 금속 기판은 실리콘 웨이퍼, 또는 금속 박막을 포함하는 것인, 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 역마이셀 박막의 재구성은 상기 자기조립 이중블록 공중합체의 어느 한쪽 블록만을 선택적으로 용해시키는 용매에 침지함으로써 유도되는 것인, 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 용매는 알코올, 물, 산성 용액, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 침지 시간은 10 분 내지 36 시간인, 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 금 나노입자는 음전하를 띄는 분자에 의하여 개질된 금 나노입자를 포함하는 것인, 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 금속 기판은 금 박막을 포함하는 것인, 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 프리즘을 포함하는 금속 기판은 투명기판을 추가 포함하는 것인, 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법.

청구항 15

제 1 항 또는 제 2 항의 방법에 따라 제조되고, 특이한 국부적 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 나타내는 금 나노입자 패턴을 포함하는, 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 자기조립 기술은 의료용, 전자/정보, 광학, 센서 등 나노 크기의 디바이스 제작을 위한 도구로서 각광을 받고 있다. 예를 들어, 단분산 나노입자의 2차원 또는 3차원적 조립체는 기능성 코팅제, 무염료 도료, 촉매, 발광 소재 등에 광범위하게 활용되며, 배열된 마이크로 또는 나노 기공성 물질들의 성장을 위한 템플레이트, 광분할, 광학필터, 광결정 등 의광학 소재 및 소자 응용에 활용되어 왔다.

[0003] 이중블록 공중합체는 두 개 또는 그 이상의 고분자 사슬이 한쪽 끝을 매개로 공유결합으로 연결된 형태로 두 블록 간의 공유결합 연결점의 제약으로 인해 각 블록을 각각의 도메인으로 상분리시키는 경향을 띄게 된다. 상기와 같은 이중블록 공중합체는 자발적인 상분리에 의하여 10 nm 에서 100 nm 정도의 크기를 갖는 주기적인 나노구조를 형성할 수 있고, 이러한 나노구조의 형태와 크기는 이중블록 공중합체의 분자량, 각 블록의 부피비, 각 블록간의 Flory-Huggins 상호작용계수 등에 의하여 결정되며, 나아가 한 블록에만 선택적인 용매에 용해시키면 자발적으로 나노미터의 크기를 갖는 구형, 원통형 등의 마이셀 또는 역마이셀을 형성할 수 있다.

[0004] 이중블록 공중합체를 한쪽 블록에만 선택적인 용매에 용해시키면 용액 내에서 마이셀 또는 역마이셀을 형성할 수 있다. 이때 상기 용매가 무극성 용매로서 친수성 블록이 외부에 위치하는 형태를 마이셀, 상기 용매가 극성 용매로서 친수성 블록이 내부에 위치하는 형태를 역마이셀로 구분한다. 고체 기판 상에 코팅된 마이셀 또는 역마이셀 박막을 내부 블록에 선택적인 용매에 침지시키면 내부 블록 고분자 사슬의 재배열에 의하여 표면으로 이동, 노출되는 과정을 마이셀 또는 역마이셀의 재구성(reconstruction) 현상이라 정의한다. 구형의 마이셀 또는 역마이셀의 재구성에 의하여 나노 기공(나노 링 형태)을 관찰할 수 있다.

[0005] 또한, 자기조립된 이중블록 공중합체를 주형으로 이용하면, 다양한 반도체 산화물 또는 금속 나노입자 등의 다양한 무기물의 배열을 용이하게 제조할 수 있으며, 그 입자의 크기는 이중블록 공중합체의 나노 구조 내에서 별도의 처리 없이 나노미터 크기로 제한될 수 있고, 그 입자의 배열 또한 나노 구조의 크기와 간격에 의하여 제한되어 입자의 크기와 배열 조절이 가능하다.

[0006] 나노크기의 금 입자는 특이한 국부적 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR) 성질을 나타낸다. 이 현상은 금 나노입자의 크기, 이웃하는 나노입자 사이의 거리 및 금 나노입자의 주변 환경 등에 의하여 영향을 받아 특성 피크의 이동 또는 흡광 증가 현상이 나타나게 된다. 이러한 금 나노입자의 특이한 광학적 성질은 광학소자 및 광학센서 등의 잠재적인 응용으로 인해 관심이 증폭되고 있다.

[0007] 예를 들어, 규칙적으로 정렬된 금 나노입자는 개별적인 금 나노입자의 국소 표면 플라즈몬 공명에 더하여 금 나노입자 사이의 플라즈몬 결합(coupling) 현상에 의한 필드(field)의 증가를 관찰할 수 있으며, 이는 단백질, DNA 등의 센싱에 효과적으로 적용될 수 있다. 반대로, 금 나노입자의 배열이 규칙적이지 않고 나노입자가 서로

클러스터(cluster)를 형성하여 끈 배열을 띄게 된다면 금 나노입자 사이의 플라즈몬 결합이 강하게 유도되어 마치 1차원 나노소재와 같은, 특성 피크의 파장 변화를 관찰할 수 있으며, 이는 발광 색의 변화를 유도하게 되어 광학 디스플레이 소자 등에 응용 가능하다.

- [0008] 대한민국 공개특허 제 10-2010-0069105 호는 유기 리간드를 포함하는 나노입자와 용해도 변수가 서로 상이한 블록 반복단위를 포함하는 블록 공중합체를 용매에 넣고 혼합하여, 자기조립에 의해 마이셀을 형성하는 공정을 포함하는 나노입자/블록공중합체의 제조방법을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 이에, 본원은 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0010] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본원의 제 1 측면에 따른 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법은 하기를 포함할 수 있다:
- [0012] (a) 자기조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 역마이셀 용액을 프리즘을 포함하는 기판 상에 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조하는 단계; (c) 상기 역마이셀 박막의 재구성(restruction)을 유도하는 단계; 및 (d) 상기 재구성된 역마이셀 박막에 시트레이트(citrate) 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착시켜 금 나노입자 패턴을 형성하는 단계.
- [0013] 본원의 제 2 측면에 따른 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법은 하기를 포함할 수 있다:
- [0014] (a) 자기조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 역마이셀 용액을 프리즘을 포함하는 금속 기판 상에 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조하는 단계; 및, (c') 상기 역마이셀 박막의 재구성을 유도함과 동시에 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착시켜 금 나노입자 패턴을 형성하는 단계.
- [0015] 본원의 제 3 측면은, 상기 제 1 측면 또는 상기 제 2 측면에 따른 방법에 의해 제조되고, 특이한 국부적 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 나타내는 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서를 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본원에 따르면, 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀의 재구성에 의해서 금 나노입자의 패턴을 제조할 수 있고, 자기조립 공중합체의 분자량, 금 나노입자의 크기 및 금 나노입자의 증착 정도 등을 조절함으로써 금 나노입자 패턴의 형태와 배열을 제어할 수 있으며, 그에 따른 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 조절할 수 있어 다양한 물질의 센싱에 활용할 수 있고, 이와 같은 나노입자 패턴을 포함하는 나노구조체를 필요로 하는 산업 분야에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0017] 또한, 크레슈만 컨피규레이션(kretschmann configuration) 형태를 기반으로 하는 표면 플라즈몬 공명 센서 소자의 금 기판 표면에 금 나노입자 패턴을 집적함으로써, 프로파게이팅 SPR(propagating surface plasmon resonance) 및 국소 SPR(localized surface plasmon resonance)의 커플링 효과를 유도할 수 있어, 센싱의 감도를 약 10 내지 약 1000 배 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 특이한 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 띄는 금 나노입자 패턴을 제조하는 과정을 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 본원의 일 실시예에 따른 금 나노입자 패턴의 SEM 이미지이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 따른 금 나노입자 패턴의 SEM 이미지이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따른 유형 II 방법에서 금 나노입자의 침지 시간에 따른 Image J 입자 분석 이미지이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따른 유형 I 방법에서 금 나노입자의 침지 시간에 따른 Image J 입자 분석 이미지이다.

도 6a 내지 6d는 본원의 일 실시예에 따른 금 나노입자 패턴의 형성 과정에 따른 AFM 이미지이다. (a): 역마이셀 박막, (b) 재구성된 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막, (c) 유형 I에 따른 금 나노입자 패턴, 및 (d) 유형 II에 따른 금 나노입자 패턴.

도 7은 본원의 일 실험예에 따른 SPR 바이오센싱을 도식화한 것이다: (a) 비교예, (b) 실시예 1에 따른 금 나노입자 배열을 이용한 바이오센싱, 및 (c) 실시예 2에 따른 금 나노입자 배열을 이용한 바이오센싱.

도 8a 내지 8c는 본원의 일 실험예에 따른 SPR 바이오센싱의 시간-반사율(time-reflectivity) 그래프 및 공명각-반사율(incident angle-reflectivity)를 나타낸 것이다: (a) 비교예, (b) 실시예 1에 따른 금 나노입자 배열을 이용한 바이오센싱, 및 (c) 실시예 2에 따른 금 나노입자 배열을 이용한 바이오센싱.

도 9는 본원의 일 실험예에 따른 유형 I 방법에 의해 제조된 금 나노패턴 포함하는 SPR 바이오센싱의 공명각-반사율(incident angle-reflectivity) 그래프를 나타낸 것이다.

도 10은 본원의 일 실험예에 따른 유형 II 방법에 의해 제조된 금 나노패턴 포함하는 SPR 바이오센싱의 공명각-반사율(incident angle-reflectivity) 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 상에 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐만 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 이들의 조합(들)의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0024] 이하, 본원에 대하여 도면을 참조하여 구현예와 실시예를 이용하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 본원에 이러한 구현예와 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 본원의 제 1 측면에 따른 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법(투스텝 방법, 이하, "유형 I 방법"이라 함)은, (a) 자기조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 역마이셀 용액을 프리즘을 포함하는 금속 기판 상에 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조하는 단계; (c) 상기 역마이셀 박막의 재구성을 유도하는 단계; 및, (d) 상기 재구성된

역마이셀 박막에 시트레이트(citrate) 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착시켜 금 나노입자 패턴을 형성하는 단계를 포함한다.

- [0026] 본원의 제 2 측면에 따른 금 나노입자 패턴의 제조 방법(원스텝 방법, 이하, "유형 II 방법" 이라 함)은, (a) 자기조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 역마이셀 용액을 프리즘을 포함하는 금속 기판 상에 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조하는 단계; (c') 상기 역마이셀 박막의 재구성을 유도함과 동시에 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착시켜 금 나노입자 패턴을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 자기조립 이중블록 공중합체는 양친성 이중블록 공중합체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양친성 이중블록 공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP), 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌옥사이드)(PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리(아크릴릭에시드)(PS-b-PAA), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 상기 자기조립 이중블록 공중합체의 어느 한쪽 블록만을 선택적으로 용해시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 클로로포름, 테트라하이드로푸란(THF), 톨루엔, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역마이셀 용액이 상기 자기조립 이중블록 공중합체를 약 0.1 중량% 내지 약 1.0 중량% 함유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 기판은 실리콘 웨이퍼 또는 금속 박막을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역마이셀 박막의 재구성은 상기 자기조립 이중블록 공중합체의 어느 한쪽 블록만을 선택적으로 용해시키는 용매에 침지함으로써 유도되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 알코올, 물, 산성 용액, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 침지 시간은 약 10 분 내지 약 36 시간일 수 있으며, 예를 들어, 약 30 분 내지 약 36 시간, 약 1 시간 내지 약 36 시간, 약 5 시간 내지 약 36 시간, 약 10 시간 내지 약 36 시간, 또는 약 15 시간 내지 약 36 시간일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금 나노입자는 음전하를 띠는 분자에 의하여 개질된 금 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 기판은 금 박막을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 프리즘을 통해 조사된 광에 의해 상기 금속 기판에서 플라즈몬 공명이 발생하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 프리즘을 포함하는 금속 기판은 투명기판을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 본원의 제 3 측면은, 상기 제 1 측면 또는 상기 제 2 측면의 방법에 따라 제조되고, 특이한 국부적 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 나타내는 금 나노입자 패턴을 포함하는 고감도 표면 플라즈몬 공명 센서를 제공한다.
- [0040] 이하, 본원의 일 구현예에 따른 금 나노입자 패턴을 포함하는 표면 플라즈몬 공명 센서의 제조방법을 도 1을 참조하여 설명한다.
- [0041] 먼저, 상기 유형 I 방법에 따른 금 나노입자 패턴의 제조방법을 설명한다.
- [0042] (a) 자기조립 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조한다.

- [0043] 상기 자기조립 공중합체는 양친성 이중블록 공중합체로서 한쪽 블록에만 선택적인 용매에 용해시키면 용액 내에서 역마이셀을 형성할 수 있다. 이중블록 공중합체로서, 예를 들어, 폴리스티렌-블록-폴리비닐피리딘을 사용할 수 있고, 예를 들어, 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP), 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)(PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리(아크릴릭 애시드)(PS-b-PAA), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)과 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)를 사용할 수 있고, 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)를 사용하는 것이 더 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용매는 이중블록 공중합체 중 스티렌 블록에 선택적인 친화성을 갖는 용매를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 톨루엔, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란(THF) 등을 사용할 수 있고, 이들 중에서 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0044] 상기 역마이셀 용액은 상기 자기조립 공중합체를, 예를 들어, 약 0.1 중량% 내지 약 1.0 중량%로 함유할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 자기조립 공중합체가 약 0.1 중량% 미만이면 결점이 없는 균일한 단분자막이 생성되지 않는 문제가 있고, 약 1.0 중량%를 초과하면 단분자막이 생성되지 않는 문제가 있다. 상기 역마이셀 용액은 상기 자기조립 공중합체를, 예를 들어, 약 0.1 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.2 중량% 내지 약 0.9 중량%, 약 0.3 중량% 내지 약 0.8 중량%, 약 0.4 중량% 내지 약 0.7 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 0.6 중량%, 약 0.2 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.3 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.4 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.9 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.8 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.7 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.6 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%로 함유할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 이어서, (b) 상기 자기조립된 역마이셀 용액을 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조한다.
- [0046] 상기 역마이셀 용액을 코팅하는 방법은 당업계에 공지된 방법에 의해 수행될 수 있으며, 예를 들어, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥코팅, 플로우 코팅, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 코팅법에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 이어서, (c) 상기 제조된 역마이셀 박막의 재구성을 유도한다.
- [0048] 상기 제조된 역마이셀 박막을 P2VP 블록에 선택성을 가지는 용액에 침지함으로써 P2VP 블록 사슬들을 재배열시켜 역마이셀의 개방을 통한 기공의 생성을 유도할 수 있다. 재구성을 유도하기 위한 용액으로는, 예를 들어, 알코올, 물 등의 무극성 용매와 산성 용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 이들 중에서 산성 용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 역마이셀 박막을, 예를 들어, 약 20 분 동안 침지할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 이어서, (d) 상기 재구성된 역마이셀 박막에 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 선택적으로 흡착시켜 금 나노입자 패턴을 형성한다.
- [0050] 상기 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 수용액에 침지함으로써 금 나노입자가 표면에 노출된 P2VP에 선택적으로 결합할 수 있다. 이때, 금 나노입자의 수용액은, 예를 들어, 산성도 6을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 수용액에, 예를 들어, 약 10 분 내지 약 36 시간 동안 침지 할 수 있고, 흡착의 정도를 조절함으로써 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 조절할 수 있다.
- [0052] 이어서, 상기 유형 II 방법에 따른 금 나노입자 패턴의 제조방법을 설명한다.
- [0053] (a) 자기조립 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조한다.
- [0054] 상기 자기조립 공중합체는 양친성 이중블록 공중합체로서 한쪽 블록에만 선택적인 용매에 용해시키면 용액 내에서 역마이셀을 형성할 수 있다. 이중블록 공중합체로서 폴리스티렌-블록-폴리비닐피리딘을 사용할 수 있고, 예를 들어, 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)과 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)를 사용할 수 있으며, 전자를 사용하는 것이 더 바람직하다. 상기 용매는 이중블록 공중합체 중 스티렌 블록에 선택적인 친화성을 갖는 용매를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 톨루엔, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란(THF) 등을 사용할 수 있고, 이

들 중에서 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0055] 상기 역마이셀 용액은 상기 자기조립 공중합체를, 예를 들어, 약 0.1 중량% 내지 약 1.0 중량%로 함유할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 자기조립 공중합체가 약 0.1 중량% 미만이면 결점이 없는 균일한 단분자막이 생성되지 않는 문제가 있고, 약 1.0 중량%를 초과하면 단분자막이 생성되지 않는 문제가 있다. 상기 역마이셀 용액은 상기 자기조립 공중합체를, 예를 들어, 약 0.1 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.2 중량% 내지 약 0.9 중량%, 약 0.3 중량% 내지 약 0.8 중량%, 약 0.4 중량% 내지 약 0.7 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 0.6 중량%, 약 0.2 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.3 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.4 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.9 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.8 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.7 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.6 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%로 함유할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 이어서, (b) 상기 상기 제조된 역마이셀 용액을 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조한다.
- [0057] 상기 역마이셀 용액을 코팅하는 방법은 당업계에 공지된 방법에 의해 수행될 수 있으며, 예를 들어, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥코팅, 플로우 코팅, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 코팅법에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 이어서, (c') 상기 제조된 역마이셀 박막의 재구성을 유도함과 동시에 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착시켜 금 나노입자 패턴을 형성한다.
- [0059] 상기 제조된 역마이셀 박막을 P2VP 블록에 선택성을 가지는 용액에 침지함으로써 P2VP 블록 사슬들을 재배열시켜 역마이셀의 개방을 통한 기공의 생성을 유도할 수 있다. 재구성을 유도하기 위한 용액으로는, 예를 들어, 알코올, 물 등의 무극성 용매와 산성 용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 이들 중에서 산성 용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 역마이셀 박막을, 예를 들어, 약 20 분 동안 침지할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 수용액에 침지함으로써 금 나노입자가 표면에 노출된 P2VP에 선택적으로 결합할 수 있다. 이때, 금 나노입자의 수용액은, 예를 들어, 산성도 6 을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 수용액에, 예를 들어, 약 10 분 내지 약 24 시간 동안 침지 할 수 있고, 흡착의 정도를 조절함으로써 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 조절할 수 있다.
- [0062] 본원은 상기 제조방법에 따라 제조되는 특이한 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 띄는 금 나노입자의 패턴을 제공한다.
- [0063] 본원에 따라 제조된 금 나노입자의 패턴은 상기 이중블록 공중합체의 분자량 또는 블록간 상대적 부피 분율을 변화시킴으로써 금 나노입자 패턴의 형태와 배열을 용이하게 제어할 수 있고, 이에 따른 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 조절할 수 있다.
- [0064] 또한, 본원에 따라 제조된 금 나노입자의 패턴은 금 나노입자의 크기를 변화시킴으로써 금 나노입자 패턴의 형태와 배열을 용이하게 제어할 수 있고, 이에 따른 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 조절할 수 있다.
- [0065] 또한, 본 발명에 따라 제조된 금 나노입자의 패턴은 금 나노입자에 흡착하는 분자의 라만 산란의 강도를 증가시킬 수 있는 표면 증감 라만 산란의 표면으로 응용될 수 있다.
- [0066] 나아가, 규칙적으로 정렬된 금 나노입자의 배열을 광학적 센싱에 응용할 수 있다.
- [0067] 구체적으로, 자기조립 공중합체를 주형으로 하여 제조된 금 나노입자의 배열을 단백질 센싱에 응용한 예를 확인할 수 있다 (실험예 2 및 3 참조).
- [0068] 따라서, 본원의 금 나노입자의 패턴은 서로 다른 분자량을 가지는 이중블록 공중합체를 이용하거나 금 나노입자의 크기를 다양하게 이용함으로써 패턴의 형태 및 배열을 조절할 수 있고, 이에 따라 나타나는 국소 표면 플라

즈몬 공명 결합 현상을 확인할 수 있으며, 또한, 표면 플라즈몬 공명 센서의 금 박막 기판의 프로파게이팅 표면 플라즈몬 공명 현상과의 커플링 현상을 유도할 수 있어 센싱 감도를 향상시킬 수 있다.

[0069] 이하, 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0070] **[실시예]**

[0071] **실시예 1: "유형 I" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조**

[0072] 단계 (a): 자기조립 이중 블록 공중합체를 함유하는 역마이셀 용액 제조

[0073] 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(polystyrene-block-poly(4-vinyl pyridine)(PS-b-P2VP), $M_n^{PS}=172$ kg/mol, $M_n^{P2VP}=42$ kg/mol, $M_w/M_n=1.07$)을 톨루엔에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하였다.

[0074] 단계 (b): 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막의 제조

[0075] 상기 단계 (a)에서 제조된 자기조립 공중합체 역마이셀 용액을 금속 박막 상에 60 초 동안 2000 rpm 으로 스핀 코팅하여 자기조립 공중합체 역마이셀 박막을 제조한 후 실온에서 밤새 건조하였다.

[0076] 단계 (c): 역마이셀 박막의 재구성

[0077] 상기 단계 (b)에서 제조된 역마이셀 박막을 0.9 중량%의 염산을 함유하는 수용액에 20 분 동안 침지하여 역마이셀의 재구성을 유도하였다.

[0078] 단계 (d): 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자의 흡착

[0079] 148.5 mL의 탈이온수 및 1.5 mL의 25.4 mM $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 용액을 250 mL 엘렌마이어 플라스크에 첨가한 후 용액을 교반하면서 핫 플레이트 상에서 가열하여 130℃까지의 온도로 끓였다. 그런 다음 0.9 mL의 시트르산 나트륨 수용액(50 mg/ml)를 신속하게 첨가한 후 용액을 교반하면서 20 분간 더 끓였다. 용액의 색이 붉은색으로 변하게 되면 14 nm 내지 16 nm 범위의 직경을 갖는 금 나노입자들을 수득하였다.

[0080] 상기 단계 (c)에서 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 상기 금 나노입자를 함유하는 산성도 6 의 수용액에 10 분, 30 분, 1 시간 및 24 시간 동안 침지하여 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착하였다.

[0081] **실시예 2: "유형 II" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조**

[0082] 단계 (a): 자기조립 공중합체를 함유하는 역마이셀 용액 제조

[0083] 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(polystyrene-block-poly(4-vinyl pyridine)(PS-b-P2VP), $M_n^{PS}=172$ kg/mol, $M_n^{P2VP}=42$ kg/mol, $M_w/M_n=1.07$)을 톨루엔에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하였다.

[0084] 단계 (b): 자기조립 공중합체 역마이셀 박막의 제조

[0085] 상기 단계 (a)에서 제조된 자기조립 공중합체 역마이셀 용액을 금 박막 상에 60 초 동안 2000 rpm으로 스핀 코팅하여 자기조립 공중합체 역마이셀 박막을 제조하였다.

[0086] 단계 (c'): 역마이셀 박막의 재구성 및 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자의 흡착

[0087] 상기 단계 (b)에서 제조된 역마이셀 박막을 상기 실시예 1에서와 같이 제조된 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 산성도 6 의 수용액에 1 시간, 3 시간, 10 시간 및 24 시간 동안 침지하여 역마이셀의 재구성을 유도함과 동시에 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착하였다.

[0088] <결과>

[0089] 도 2는 상기 실시예 1에 따른 금 나노입자 패턴의 SEM 이미지이다. 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 블록 공중합체가 일차적으로 양성자화되고, 음전하를 띄는 금 나노입자가 흡착하게 되면 정전기적 인력이 작용하여 금 나노입자가 기판 위에 전반적으로 무질서하게 위치하게 됨을 확인할 수 있다.

[0090] 도 3은 상기 실시예 2에 따른 금 나노입자 패턴의 SEM 이미지이다. 금 나노입자 용액에 블록 공중합체 역마이셀 필름을 담지하면, 코어 부분의 PVP가 양성자화되면서 동시에 음전하를 띄는 금 나노입자와 정전기적 인력을 통해 상호작용을 함으로써 특정 위치에만 입자가 위치하는 균일한 분포의 배열을 형성하게 됨을 확인할 수 있다.

[0091] 도 4는 상기 실시예 2의 유형 II 방법에서 금 나노입자의 침지 시간에 따른 image J 분석 결과이다. 도 4 및 하기 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 침지 시간이 길수록 카운트 수(count number)가 줄어드는 것으로서 금 나노입자 클러스터가 형성되는 것을 확인할 수 있다.

표 1

침지시간 입자 분석	1 시간	3 시간	10 시간	24 시간
카운트	1503±169.7	1306±28.3	1327	753
면적 분률 (%) (Area Fraction)	7.95±0.07	8.45±0.6	11.5	12.1

[0092]

[0093] Image J 를 사용하여, 금 나노입자의 침지시간에 따른 입자 개수, 크기, 입자가 차지하는 면적 분율(area fraction) 등을 분석하고 그 결과를 도 5 및 하기 표 2에 나타냈다. 도 5는 금 나노입자의 침지시간에 따른 image J 분석 결과로서, 입자를 카운트한 후의 이미지이다. 도 5 및 하기 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 침지 시간이 길어짐에 따라 카운트 수가 늘어나는 것으로서, 금 나노입자가 개별적으로 무질서하게 분산되어 흡착됨을 알 수 있다.

표 2

침지시간 입자 분석	10 분	30 분	1 시간	24 시간
카운트	1764±85.5	2621±168.3	3027±19.8	3578.5±74.2
면적 분률 (%) (Area Fraction)	9.45±0.07	15.3±0.1	13.7	16.4±0.4

[0094]

[0095] 도 6a 내지 6d는 상기 실시예 1 및 2에 따른 금 나노입자 패턴의 형성 과정에 따른 AFM 이미지이다. 도 6a는 역마이셀 용액, 도 6b는 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막, 도 6c는 유형 I에 따른 금 나노입자 패턴,

및 도 6d는 유형 II에 따른 금 나노입자 패턴의 AFM 이미지를 나타낸 것이다.

실험예 : 금 나노입자 배열을 이용한 단백질 센싱

자기조립 공중합체 주형으로부터 제조된 금 나노입자 배열을 단백질을 검출하는 센서로서 이용할 수 있는 센싱 능력을 알아보기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.

자기조립 공중합체 주형으로부터 제조된 금 나노입자 어레이를 단백질을 검출하는 센서로서 이용할 수 있는 사례를 예를 들어 설명하고자 한다. 도 7에, 금 나노입자가 부착되지 않은 금 박막 SPR 기관(비교예)(a), 실시예 1에 따른 금 나노입자 패턴(유형 I)(b) 및 실시예 2에 따른 금 나노입자 패턴(유형 II)(c)에 각각 티올기를 갖는 바이오틴(thiol-biotin)을 부착시킨 후, 바이오틴과 스트렙타비딘(500 nM)의 결합을 나타내는 모식도를 나타내었다. 도입된 바이오틴은 스트렙타비딘과 선택적으로 결합하므로써 스트렙타비딘을 검출할 수 있다. 실시예 1 과 실시예 2에 따른 금 나노입자 패턴을 갖는 SPR은 면적 분율이 비슷하도록 실시예 1에 따른 금 나노입자 패턴은 30 분 동안 금 나노입자 용액에 침지한 것을 사용하고, 실시예 2에 따른 금 나노입자 패턴은 24 시간 동안 금 나노입자 용액에 침지한 것을 사용하였다.

금 나노입자가 도입되지 않은 SPR 및 금 나노입자 패턴이 도입된 SPR의 스트렙타비딘의 센싱 감도를 비교하여 표 3 및 도 8에 나타냈다: (a) 비교예, (b) 실시예 1에 따른 금 나노입자 배열을 이용한 바이오센싱, 및 (c) 실시예 2에 따른 금 나노입자 배열을 이용한 바이오센싱.

표 3

시료		금 나노입자 면적 분율 (%)	$\Delta \theta_{SPR}$ (deg)
비교예	--	100	0.5261
유형 I에 따른 금 나노입자 패턴	Au NP 0.5 h	11.9	0.610
유형 II에 따른 금 나노입자 패턴	Au NP 24 h	10.2	0.473

상기 표 3에서 볼 수 있는 바와 같이 프로브 물질인 바이오틴을 부착시킬 수 있는 표면이 비교예에서 더 넓은 반면, SPR 각 시프트(angle shift)는 유형 I에 따른 금 나노입자 패턴에서 가장 크게 일어났다.

동일한 시간 동안 금 나노입자 용액에 침지하였을 때 도입되는 금 나노입자 패턴에 의한 SPR 센싱 감도 증가를 비교하기 위해, 금 나노입자 용액에 각각 1 시간 및 24 시간 침지하여 형성한 실시예 1(유형 I) 및 실시예 2(유형 II)에 따른 금 나노입자 패턴의 스트렙타비딘 센싱을 측정하여 그 결과를 표 4 및, 도 9 및 도 10에 각각 나타냈다.

표 4

샘플		$\Delta \theta_{SPR}$
유형 I에 따른 금 나노입자 패턴	Au NP 1H	0.414
	Au NP 1H	0.534
유형 I에 따른 금 나노입자 패턴	Au NP 1H	0.425
	Au NP 1H	0.473

상기 표 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 금 나노입자 용액에 1 시간 침지했을 경우, 유형 II에 따른 금 나노입자

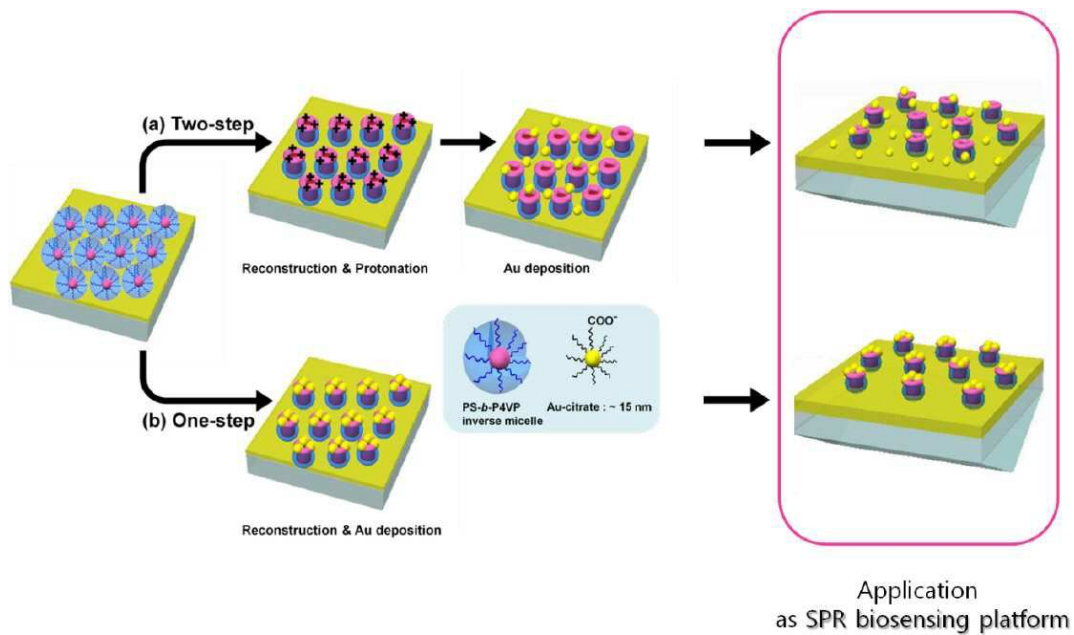
패턴이 더 우수한 감도를 보였고, 24 시간 동안 침지했을 때는 유형 I에 따른 금 나노입자 패턴이 약 29% 더 높은 감도를 나타냈다.

[0105] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

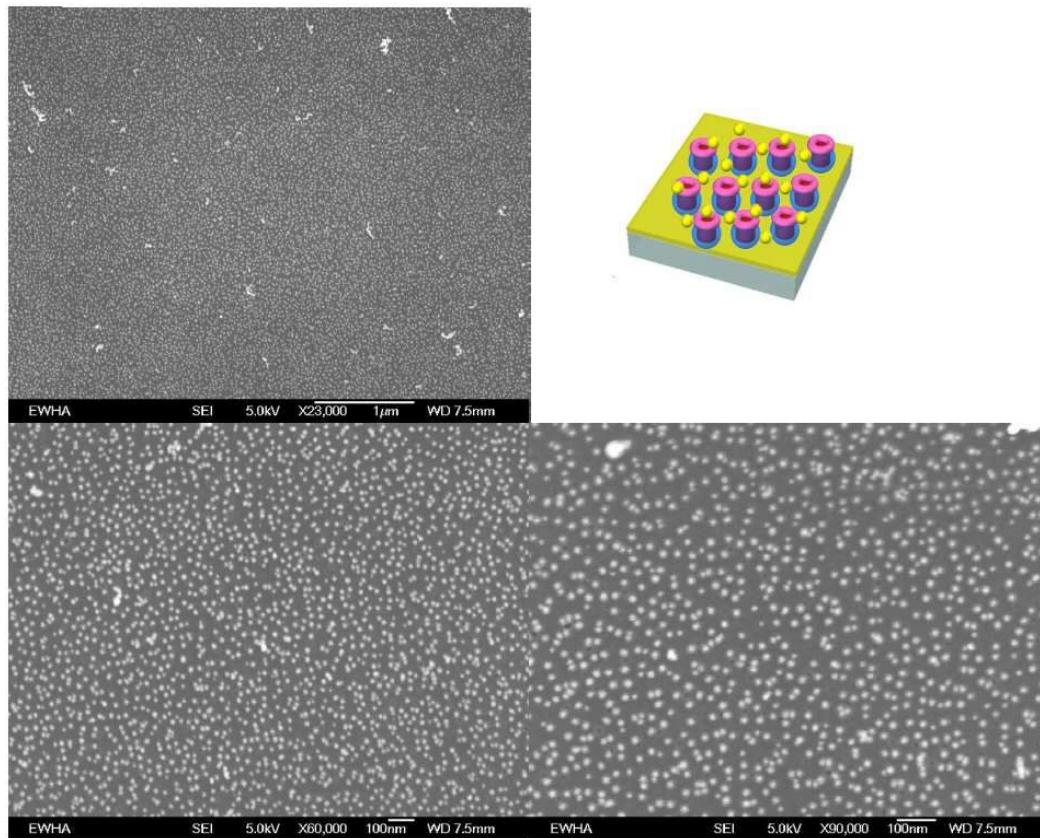
[0106] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

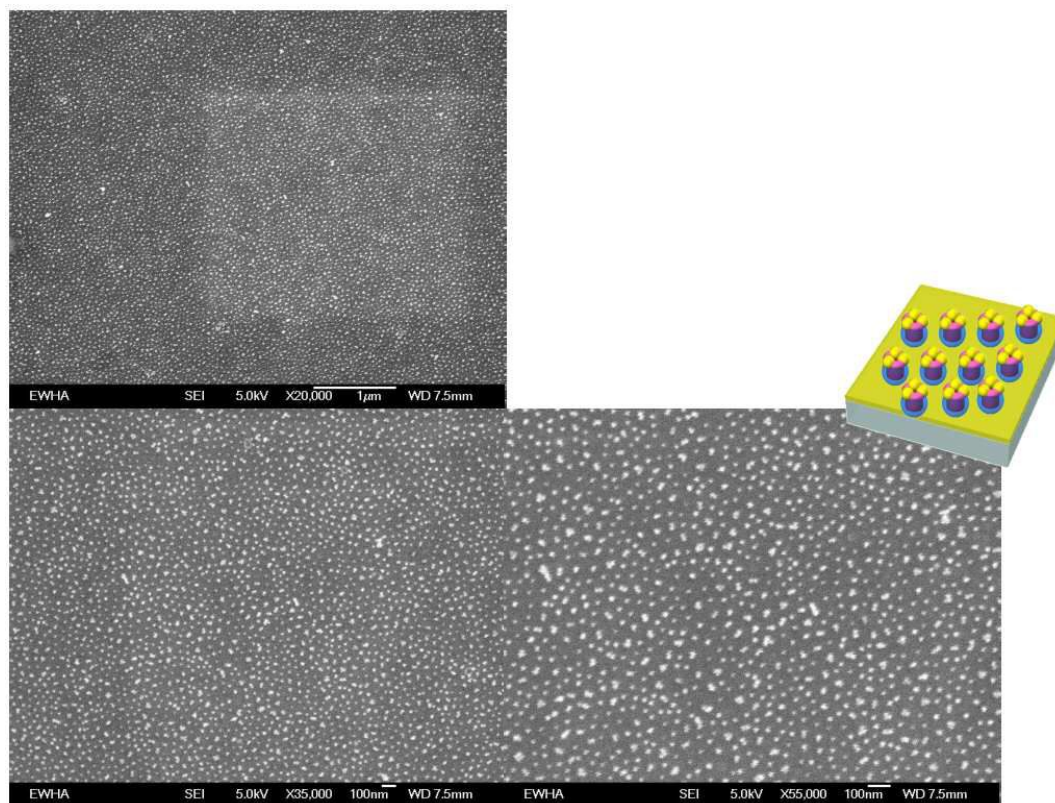
도면1



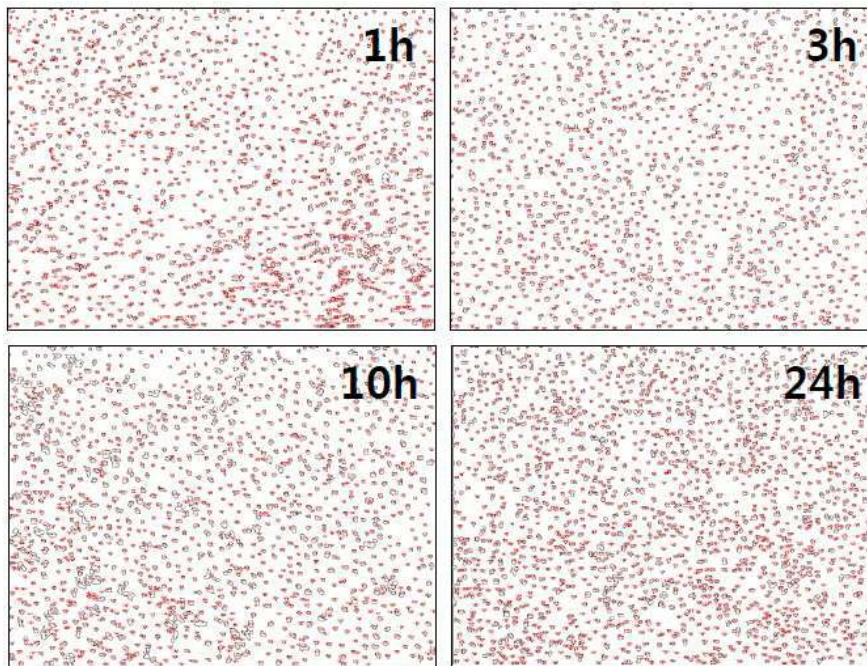
도면2



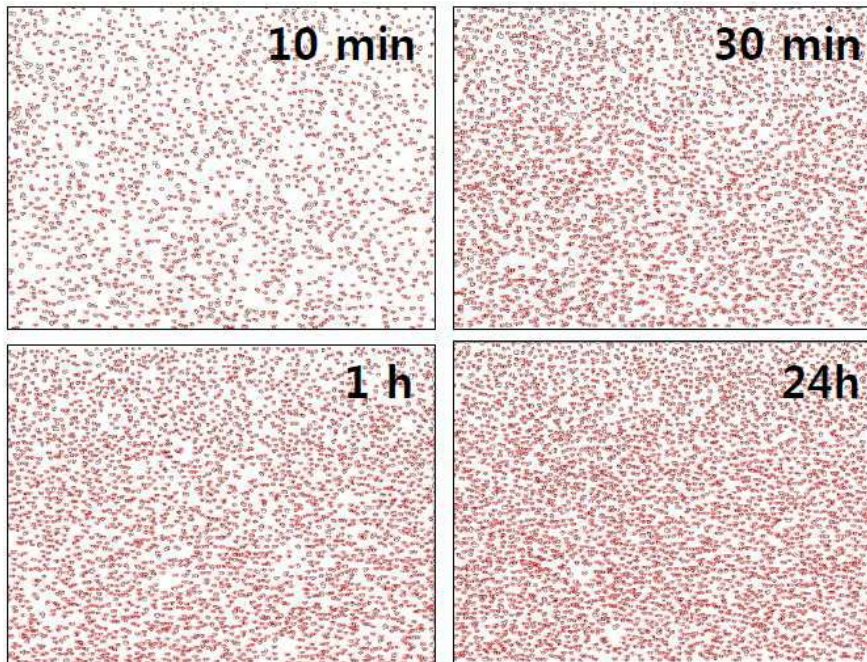
도면3



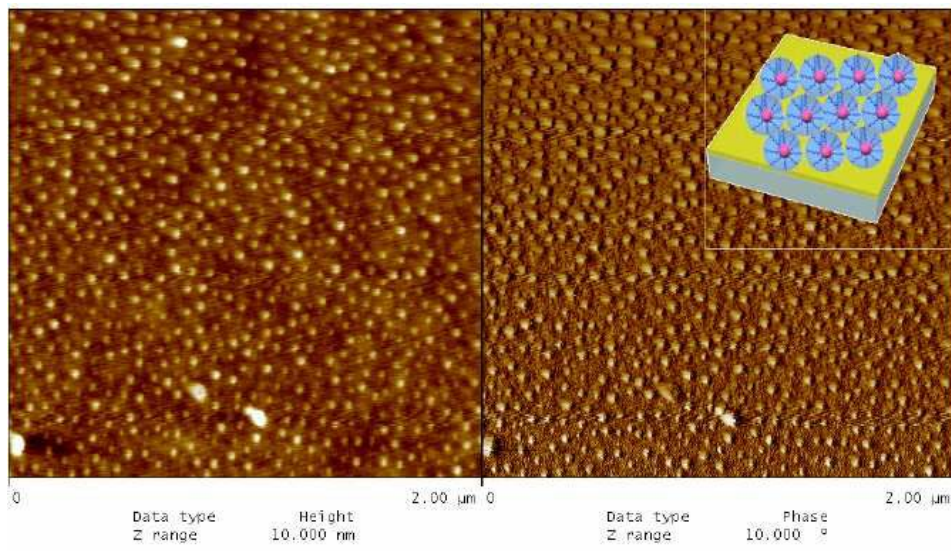
도면4



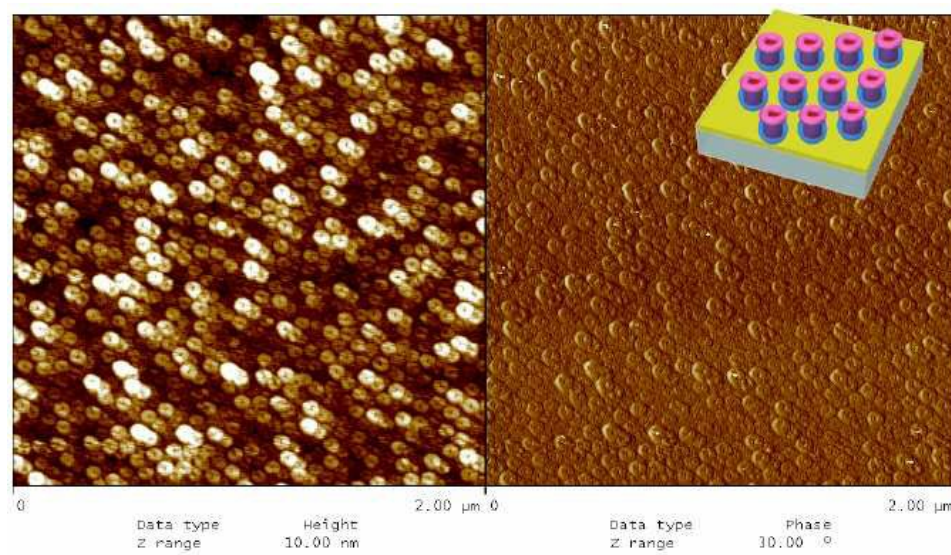
도면5



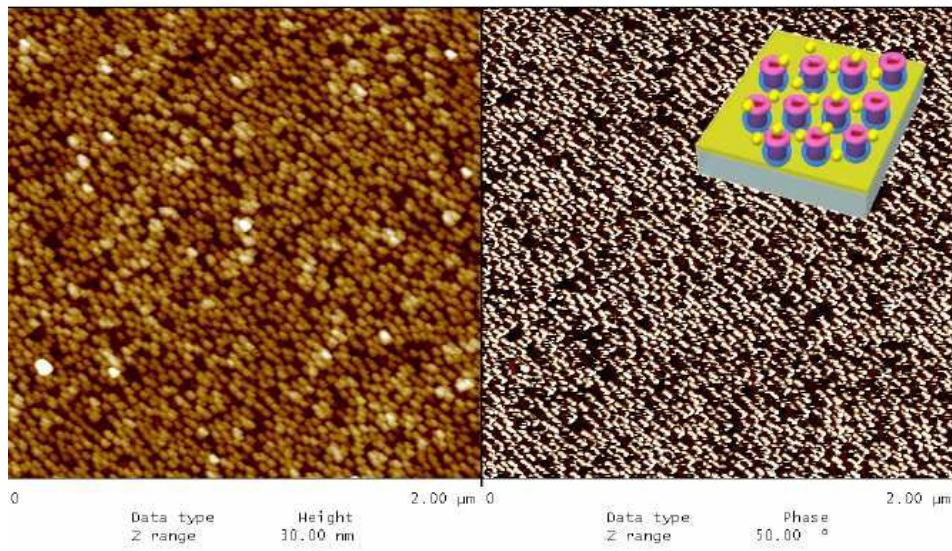
도면6a



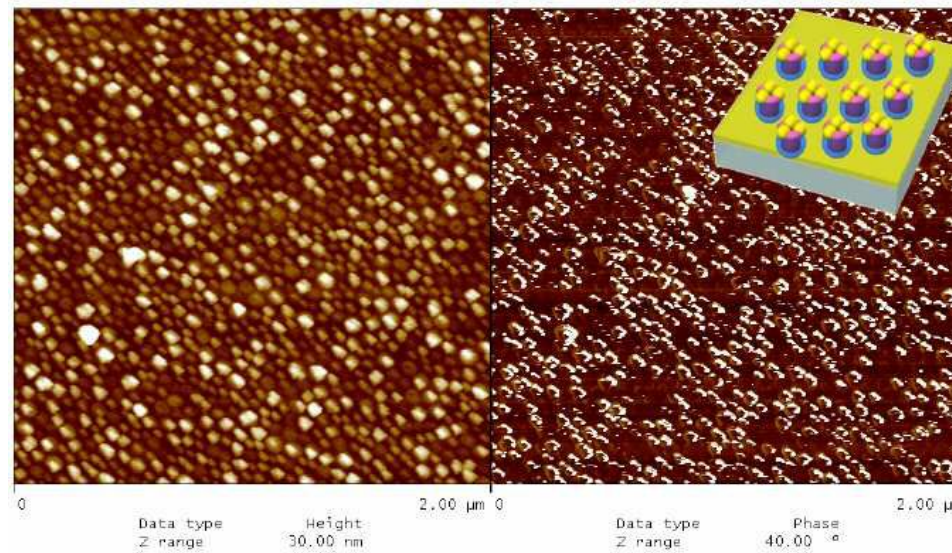
도면6b



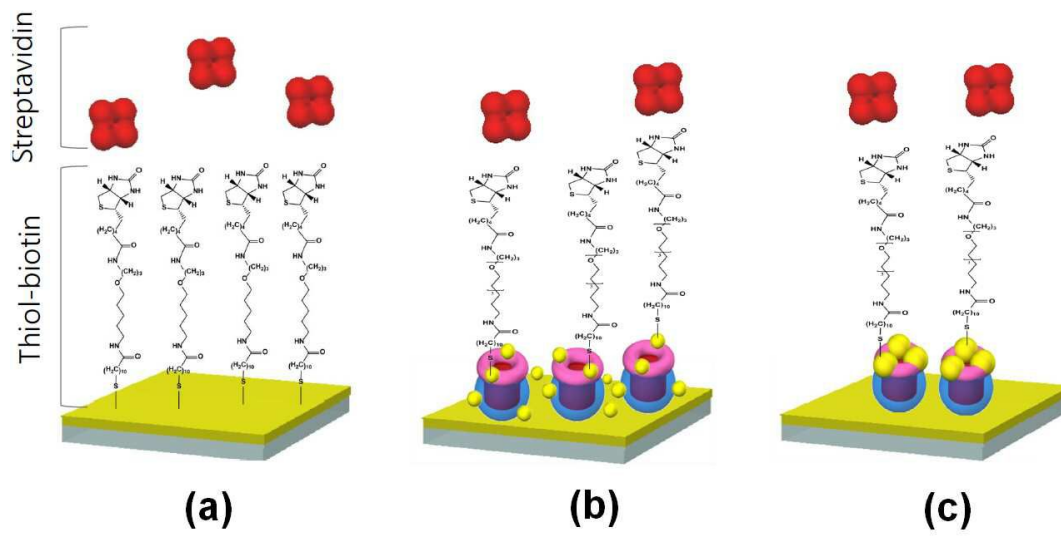
도면6c



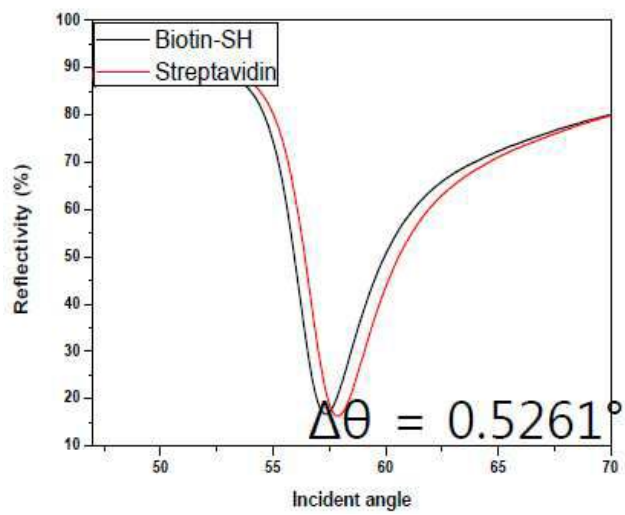
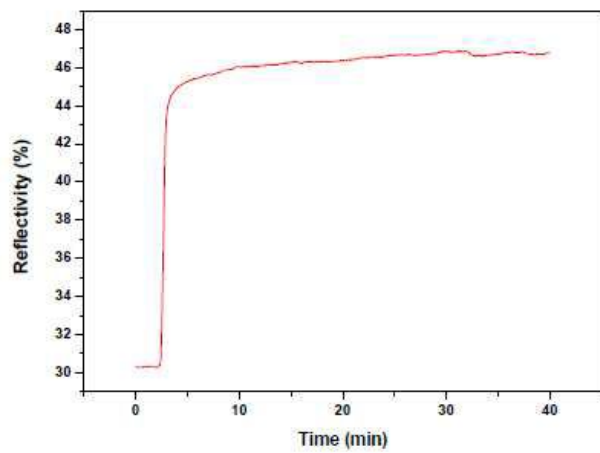
도면6d



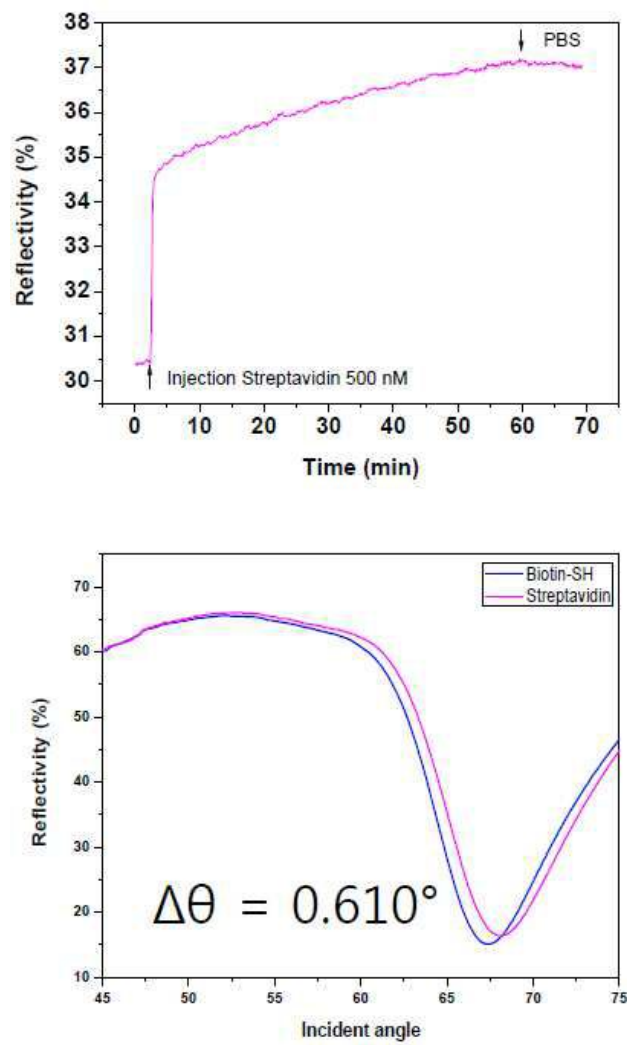
도면7



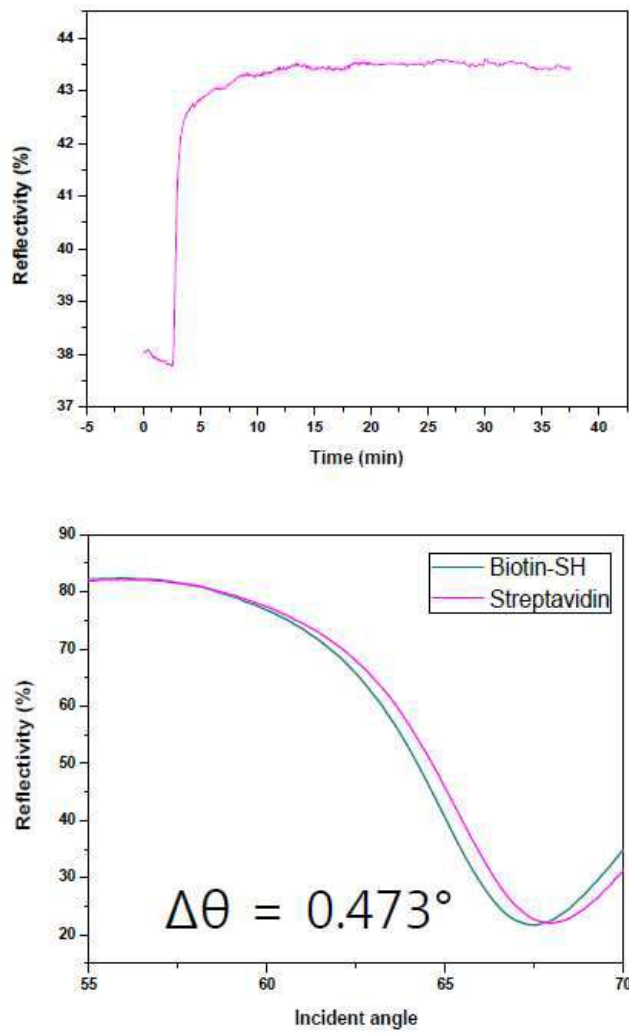
도면8a



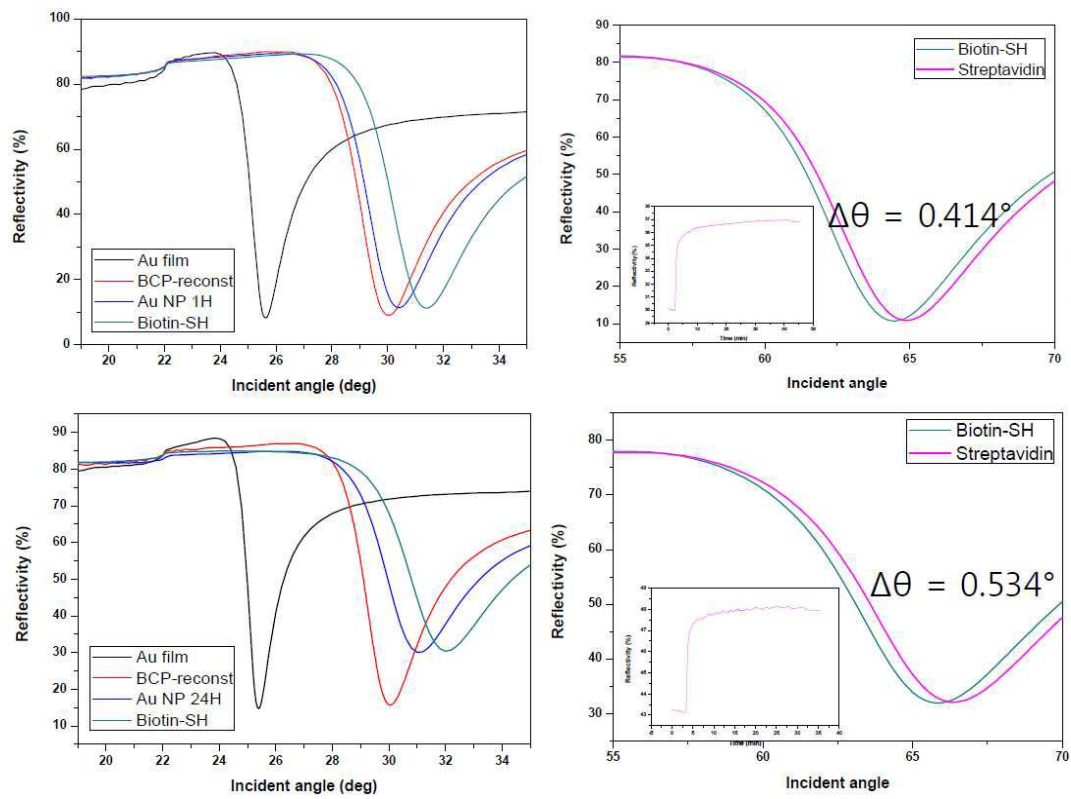
도면8b



도면8c



도면9



도면10

