

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 3월 17일 (17.03.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/030950 A1

- (51) 국제특허분류:
C08J 7/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/005786
- (22) 국제출원일: 2009년 10월 9일 (09.10.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0086327 2009년 9월 14일 (14.09.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한양대학교 산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY) [KR/KR]; 서울 성동구 행당동 17번지, 133-791 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 강영종 (KANG, Young-Jong) [KR/KR]; 경기도 안양시 판안구 석수 2동 현대아파트 106동 701호, 430-708 Gyeonggi-do (KR). 강창준 (KANG, Chang-Joon) [KR/KR]; 경기도 성남시 분당구 구미동 무지개마을 건영아파트 310동 103호, 463-708 Gyeonggi-do (KR). 김은주 (KIM, Eun-Joo) [KR/KR]; 서울시 은평구 신사동 200번지 T연립 101호, 122-080 Seoul (KR). 구준모 (KOO, Jun-Mo) [KR/KR]; 서울시 서초구 반포 4동 70-1 한신서래아파트 3-406, 137-768 Seoul (KR). 양정윤 (YANG, Jeong-Yoon) [KR/KR]; 서울시 강남구 도곡1동 963 역삼역 키아파트 102동 1004호, 135-858 Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 이상 (E-SANG PATENT & TRADEMARK LAW FIRM); 서울 서초구 양재동 82-2 우도빌딩 3층, 137-890 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

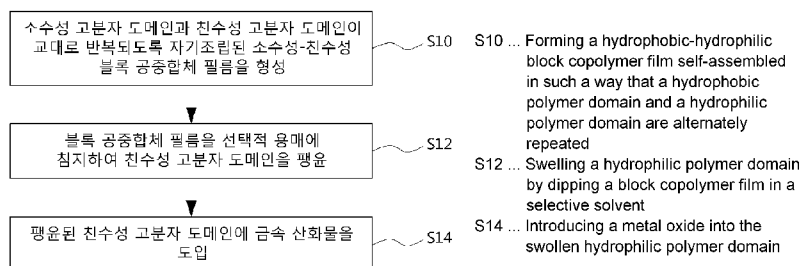
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ORGANIC-INORGANIC HYBRID PHOTONIC CRYSTAL, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 유기-무기 하이브리드 광결정 및 그 제조방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: Provided are an organic-inorganic hybrid photonic crystal, and a preparation method thereof. The photonic crystal comprises a hydrophobic-hydrophilic block copolymer film having an alternate structure of a hydrophobic polymer domain and a hydrophilic polymer domain, and a metal oxide introduced into the hydrophobic polymer domain of the film. The photonic crystal can be formed by forming a hydrophobic-hydrophilic block copolymer film having an alternate structure of a hydrophobic polymer domain and a hydrophilic polymer domain by the self-assembly of a block copolymer having a hydrophobic polymer block and a hydrophilic polymer block, dipping the block copolymer film in a hydrophilic solvent to swell the hydrophilic polymer domain, and introducing a metal oxide into the swollen hydrophilic polymer domain. The photonic crystal having a photonic band gap in a desired band among a wide wavelength band can be prepared by selectively introducing a metal oxide into the hydrophilic polymer domain inside one block copolymer film formed by self-assembly. In addition, the synthesis and control of a copolymer are advantageous since a block copolymer having a relatively low molecular weight can be used.

(57) 요약서: 유무기 하이브리드 광결정 및 그 제조방법을 제공한다. 상기 광결정은 소수성

[다음 쪽 계속]

WO 2011/030950 A1



고분자 도메인과 친수성 고분자 도메인이 교대로 반복된 구조를 갖는 소수성-친수성 블록 공중합체 필름과 상기 필름의 친수성 고분자 도메인에 도입된 금속 산화물을 구비한다. 이러한 광결정은 소수성 고분자 블록과 친수성 고분자 블록을 갖는 블록 공중합체를 자기조립시켜 소수성 고분자 도메인과 친수성 고분자 도메인이 교대로 반복된 구조를 갖는 소수성-친수성 블록 공중합체 필름을 형성하고, 상기 블록 공중합체 필름을 친수성 용매에 침지하여 상기 친수성 고분자 도메인을 팽윤시킨 후, 상기 팽윤된 친수성 고분자 도메인 내에 금속 산화물을 도입하여 형성할 수 있다. 이와 같이, 자기조립에 의해 형성된 하나의 블록 공중합체 필름 내의 친수성 고분자 도메인 내에 선택적으로 금속 산화물을 도입함으로써, 넓은 파장 대역 중 원하는 대역에서 광밴드갭을 갖는 광결정을 제조할 수 있다. 또한, 비교적 낮은 분자량의 블록 공중합체를 이용할 수 있으므로 공중합체의 합성 및 제어 상의 이점을 가질 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 유기-무기 하이브리드 광결정 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 광결정 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 블록 공중합체 및 금속 산화물을 이용한 유무기 하이브리드 광결정 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 초고속 정보화 사회의 구현을 위해 그 효율과 집적도 면에서 향상된 광전자 소자(photoelectronic device)에 대한 개발의 필요성이 증대되고 있으며, 이에 미시적 공간에서 광자를 제어할 수 있는 광결정(photonic crystal)의 이용에 관심이 집중되고 있다. 광결정은 물질의 굴절률을 주기적으로 변화시켜 특정 파장 대역의 전자기파가 전달되지 않는 광밴드갭(photonic band gap)을 갖는 물질로서 광 필터, 마이크로레이저, 전기발광소자, 광기전소자, 광 스위치, 센서 등 다양한 광전자 소자에의 응용성을 가지고 있다.
- [3] 광결정을 제작하는 방법은 크게 리소그라피(lithography), 이온빔 에칭(ion beam etching) 등 나노 미세 가공기술을 바탕으로 한 탑-다운(top-down) 방법과 콜로이드 입자(colloidal particle)나 고분자 등의 물리적 또는 화학적 자기조립(self-assembly)을 이용하는 바텀-업(bottom-up) 방법으로 나눌 수 있다.
- [4] 그러나, 미세 가공기술은 공정이 복잡하고, 고가의 광학 장비가 필요하며, 많은 비용이 소요된다는 단점이 있다. 반면, 콜로이드 입자 자기조립법의 경우 고가의 부대장비를 필요로 하지 않으므로 저렴하게 광결정을 만들 수 있는 장점이 있다. 하지만, 미세한 콜로이드 입자를 제어하기가 어려운 문제가 있으며, 한 물질이 하나의 저지 대역(stop-band)만을 나타내므로 다양한 광밴드갭을 갖는 광결정 구조체를 형성하기 위해서는 매번 다른 콜로이드 용액에서 광결정을 성장시켜야 하는 불편함이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 한 종류의 블록 공중합체 필름으로부터 광밴드갭이 서로 다른 광결정을 얻을 수 있는 광결정 제조방법 및 이로부터 제조된 광결정을 제공함에 있다.

과제 해결 수단

- [6] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 유무기 하이브리드 광결정을 제공한다. 상기 광결정은 소수성 고분자 도메인과 친수성 고분자 도메인이 교대로 반복된 구조를 갖는 소수성-친수성 블록 공중합체 필름과 상기 필름의 친수성 고분자 도메인에 도입된 금속 산화물을 구비한다.
- [7] 상기 블록 공중합체 필름은

폴리스티렌(polystyrene)-폴리비닐피리딘(poly(vinylpyridine)) 공중합체,
 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트(poly(methylmethacrylate)) 공중합체,
 폴리스티렌-폴리(t-부틸아크릴레이트)(poly(tert-butylacrylate)) 공중합체,
 폴리아이소프렌(polyisoprene)-폴리(에틸렌옥사이드)(poly(ethyleneoxide))
 공중합체, 폴리스티렌-폴리락티드(polylactide) 공중합체,
 폴리사이클로헥실에틸렌(poly(cyclohexylethylene))-폴리락티드 공중합체, 또는
 폴리메틸스티렌(polymethylstyrene)-폴리하이드록시스티렌(polyhydroxystyrene)
 공중합체를 함유할 수 있다. 바람직하게는 상기 블록 공중합체 필름은
 폴리스티렌-폴리비닐피리딘 공중합체 필름일 수 있다.

- [8] 상기 소수성 고분자 도메인과 상기 친수성 고분자 도메인이 교대로 반복된 구조는 라멜라 구조일 수 있다.
- [9] 상기 금속 산화물은 SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 및 ZrO_2 로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [10] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 유무기 하이브리드 광결정의 제조방법을 제공한다. 먼저, 소수성 고분자 블록과 친수성 고분자 블록을 갖는 블록 공중합체를 자기조립시켜 소수성 고분자 도메인과 친수성 고분자 도메인이 교대로 반복된 구조를 갖는 소수성-친수성 블록 공중합체 필름을 형성한다. 상기 블록 공중합체 필름을 친수성 용매에 침지하여 상기 친수성 고분자 도메인을 팽윤시킨다. 상기 팽윤된 친수성 고분자 도메인 내에 금속 산화물을 도입한다.
- [11] 상기 블록 공중합체는 폴리스티렌-폴리비닐피리딘 공중합체, 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 공중합체, 폴리스티렌-폴리(t-부틸아크릴레이트) 공중합체, 폴리아이소프렌-폴리(에틸렌옥사이드) 공중합체, 폴리스티렌-폴리락티드 공중합체, 폴리사이클로헥실에틸렌-폴리락티드 공중합체, 또는 폴리메틸스티렌-폴리하이드록시스티렌 공중합체일 수 있다. 바람직하게는 상기 블록 공중합체는 폴리스티렌-폴리비닐피리딘 공중합체일 수 있다.
- [12] 상기 블록 공중합체 필름은 상기 블록 공중합체를 함유하는 용액을 준비하고, 상기 용액을 기판 상에 도포하여 필름을 형성한 후, 상기 필름을 어닐링하여 형성할 수 있다.
- [13] 상기 친수성 용매 내에 할로알케인(haloalkane)을 추가할 수 있다. 상기 할로알케인은 요오드화 메틸일 수 있다.
- [14] 상기 소수성 고분자 도메인의 유리전이온도는 상기 팽윤 단계가 수행되는 온도에 비해 높을 수 있다.
- [15] 상기 팽윤된 친수성 고분자 도메인 내에 금속 산화물을 도입하는 것은 금속 산화물 전구체를 상기 블록 공중합체 필름이 침지된 친수성 용매 내에 첨가한 후, 상기 첨가된 금속 산화물 전구체를 졸-겔(sol-gel) 반응시켜 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [16] 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 자기조립에 의해 형성된 하나의 블록 공중합체 필름으로부터 자외선-가시광선-적외선의 전 파장 대역 중 원하는 대역에서 광밴드갭을 갖는 광결정을 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한, 비교적 낮은 분자량의 블록 공중합체를 이용할 수 있으므로 높은 분자량의 블록 공중합체를 이용하는 경우에 비해 공중합체의 합성 및 공중합체 제어 상의 이점을 가질 수 있다.
- [17] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 하이브리드 광결정의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.
- [19] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 하이브리드 광결정의 제조방법을 나타낸 개략도이다.
- [20] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 하이브리드 광결정의 단면을 나타낸 단면도이다.
- [21] 도 4는 상기 제조에 1 내지 제조에 6에 따라 각각 제조된 유무기 하이브리드 광결정의 투과 스펙트럼이다.
- [22] 도 5는 상기 제조에 1 내지 제조에 6에 따라 각각 제조된 유무기 하이브리드 광결정의 숙성시간(τ_a)에 대한 최대반사파장(λ_{max})을 나타낸 그래프이다.
- [23] 도 6은 상기 제조에 1 내지 제조에 6에 따라 각각 제조된 유무기 하이브리드 광결정을 백색광 하에서 촬영한 사진이다.
- [24] 도 7은 금속 산화물을 도입하기 전의 블록 공중합체 필름의 SEM 이미지이다.
- [25] 도 8, 9 및 10은 각각 상기 제조에 1, 제조에 3 및 제조에 6에 따라 제조된 유무기 하이브리드 광결정의 SEM 이미지이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [26] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면들에 있어서, 층 및 대역들의 두께는 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다.
- [27]
- [28] 도 1 및 도 2는 각각 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 하이브리드 광결정의 제조방법을 나타낸 플로우 차트 및 개략도이다.
- [29] 도 1 및 도 2를 참조하면, 소수성 고분자 블록과 친수성 고분자 블록을 구비하는

블록 공중합체를 자기조립시켜 소수성 고분자 도메인(P_a)과 친수성 고분자 도메인(P_b)이 교대로 반복되는 구조를 갖는 블록 공중합체 필름(BF)을 형성한다(S10). 상기 소수성 고분자 도메인(P_a) 및 상기 친수성 고분자 도메인(P_b)은 각각 소수성 고분자와 친수성 고분자로 우세하게 점유된 영역을 의미한다.

- [30] 상기 블록 공중합체는 예를 들어,
폴리스티렌(polystyrene)-폴리비닐피리딘(poly(vinylpyridine)) 공중합체,
폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트(poly(methylmethacrylate)) 공중합체,
폴리스티렌-폴리(*t*-부틸아크릴레이트)(poly(*tert*-butylacrylate)) 공중합체,
폴리아이소프렌(polyisoprene)-폴리(에틸렌옥사이드)(poly(ethyleneoxide))
공중합체, 폴리스티렌-폴리락티드(polylactide) 공중합체,
폴리사이클로헥실에틸렌(poly(cyclohexylethylene))-폴리락티드 공중합체, 또는
폴리메틸스티렌(polymethylstyrene)-폴리하이드록시스티렌(polyhydroxystyrene)
공중합체일 수 있다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니다. 여기서, 폴리스티렌,
폴리아이소프렌, 폴리사이클로헥실에틸렌, 및 폴리메틸스티렌은 소수성
고분자에 해당하고, 폴리비닐피리딘, 폴리메틸메타크릴레이트,
폴리(*t*-부틸아크릴레이트), 폴리(에틸렌옥사이드), 폴리락티드,
폴리하이드록시스티렌은 친수성 고분자에 해당할 수 있다.
- [31] 상기 블록 공중합체 필름(BF)을 형성하는 것은 구체적으로, 소수성-친수성
블록 공중합체와 용매를 함유한 블록 공중합체 용액을 준비하고, 상기 블록
공중합체 용액을 기판 상에 도포하여 블록 공중합체 필름을 형성한 후, 상기
필름을 어닐링(annealing)하여 수행할 수 있다.
- [32] 여기서, 상기 블록 공중합체 용액 내의 용매는 상기 블록 공중합체 용액의
점성과 자기조립 과정 중의 이동도 등을 고려하여 적절하게 선택할 수 있다. 일
예로, 상기 용매는 부티로락톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논,
디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, *N*-메틸 피롤리돈,
테트라히드로피루랄 알코올, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME),
프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 에틸락테이트 또는
이들의 혼합물일 수 있다.
- [33] 상기 블록 공중합체 용액을 기판 상에 도포하는 방법은 스핀 코팅(spin
coating)법, 딥 코팅(dip coating)법, 잉크젯 프린팅(ink-jet printing)법, 스프레이
코팅(spray coating)법, 스크린 프린팅(screen printing)법, 드롭 캐스팅(drop
casting)법 또는 닥터 블레이드(doctor blade)법일 수 있다.
- [34] 상기 필름을 어닐링하는 것은 열 어닐링(thermal annealing)법 또는 용매
어닐링(solvent annealing)법을 사용하여 수행할 수 있다. 상기 어닐링 과정에서
상기 블록 공중합체 필름 내의 소수성 고분자 도메인과 친수성 고분자 도메인의
반복 정렬 정도는 크게 향상될 수 있다.
- [35] 한편, 상기 블록 공중합체 필름(BF) 내의 소수성 고분자 도메인(P_a)과 친수성
고분자 도메인(P_b)의 반복 정렬 구조는 블록 공중합체 내에 함유된 소수성

고분자 블록과 친수성 고분자 블록의 부피 분율에 따라 라멜라 구조, 실린더 구조 또는 구형 구조를 가질 수 있다. 도면에는 반복 정렬 구조로서 라멜라 구조가 도시되었으나 이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 소수성 고분자 블록과 친수성 고분자 블록이 서로 비슷한 부피 분율을 갖는 경우에, 상기 블록 공중합체 필름(BF) 내의 소수성 고분자 도메인(P_a)과 친수성 고분자 도메인(P_b)은 라멜라 구조로 반복 정렬될 수 있다.

- [36] 이 후, 상기 블록 공중합체 필름(BF)을 선택적 용매에 침지하여 상기 고분자 도메인들 중 어느 한 도메인을 선택적으로 팽윤시키되, 상기 선택적 용매가 친수성 용매인 경우에 상기 친수성 고분자 도메인(P_b)이 선택적으로 팽윤된다(S12).
- [37] 상기 친수성 용매는 물 또는 친수성 유기용매일 수 있으며, 상기 친수성 유기용매는 알코올일 수 있다.
- [38] 이에 더하여, 상기 친수성 고분자 도메인(P_b) 내로 상기 친수성 용매를 선택적으로 침투시키는 것을 용이하게 하기 위하여, 상기 친수성 용매 내에 적절한 첨가제를 추가할 수도 있다. 예를 들어, 상기 친수성 고분자 도메인(P_b) 내의 상기 친수성 고분자 블록이 폴리(2-비닐피리딘)인 경우 할로알케인(haloalkane) 등을 첨가제로 사용하여, 피리딘의 질소와 할로알케인 사이의 친핵성 치환반응을 통해 피리딘을 피리디늄으로 4가화(quaternization)시킴으로써, 상기 친수성 용매의 침투를 용이하게 할 수 있다. 이 경우, 상기 친수성 용매는 물일 수 있다. 또한, 상기 할로알케인은 요오드화 메틸(CH_3I)일 수 있다.
- [39] 상기 친수성 용매에 의해 상기 친수성 고분자 도메인(P_b)이 팽윤됨에 따라, 상기 친수성 고분자 도메인(P_b) 내에는 친수성 고분자로 점유되지 않는 상당한 부피의 영역이 형성될 수 있다.
- [40] 상기 친수성 고분자 도메인(P_b)은 상기 블록 공중합체 필름(BF)에 대한 법선 방향 즉, Z축 방향으로 선택적으로 팽윤될 수 있다. 이를 위해, 상기 소수성 고분자 도메인(P_a)의 유리전이온도를 상기 팽윤 과정이 수행되는 환경의 온도에 비해 높게 하여, 상기 팽윤 과정 동안 상기 소수성 고분자 도메인(P_a)을 탄성이 거의 없는 유리 상태(glass state)로 유지시킬 수 있다.
- [41] 그 후, 상기 팽윤된 친수성 고분자 도메인(P_b) 내에 금속 산화물(MO)을 도입하여(S14), 유기 하이브리드 광결정(PC)를 형성한다. 구체적으로, 상기 팽윤된 친수성 고분자 도메인(P_b) 내에서 친수성 고분자 블록으로 점유되지 않는 영역 내에 상기 금속 산화물(MO)이 도입될 수 있다. 상기 금속 산화물(MO)은 SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 및 ZrO_2 로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [42] 상기 금속 산화물을 도입하는 것은, 구체적으로 상기 블록 공중합체 필름(BF)을 상기 친수성 용매에 침지시킨 상태에서 상기 친수성 용매 내에 상기 금속 산화물의 전구체를 첨가하여 수행할 수 있다. 이 때, 상기 첨가된 금속

산화물 전구체는 상기 팽윤된 친수성 고분자 도메인(P_b) 내로 선택적으로 도입되고, 그 후 졸-겔(sol-gel) 반응을 통해 상기 친수성 고분자 도메인(P_b) 내에서 금속 산화물 나노 입자들(MO)을 형성할 수 있다.

- [43] 상기 졸-겔 반응 과정에서 형성된 금속 산화물 나노입자들(MO)은 성장과 응집에 의해 연속적인 네트워크를 형성할 수 있다. 이에 따라, 상기 블록 공중합체 필름(BF)을 상기 용매로부터 꺼내고 또한 건조시킨 후에도, 팽윤된 친수성 고분자 도메인(P_b)은 완전하게 수축되지 않고 또한 상기 금속 산화물(MO)의 도입 정도에 비례하여 일정하게 증가된 두께(팽윤 전 친수성 고분자 도메인의 두께보다 증가된 두께를 의미함)를 유지할 수 있게 된다. 이에, 본 명세서 상에서는 상기 친수성 고분자 도메인(P_b)의 선택적 팽윤과 금속 산화물(MO)의 도입에 의한 일정한 두께로의 고정이라는 프로세스에 착안하여 이를 팽윤-고정(swelling-freezing)법이라고 명명하였다. 한편, 상기 금속 산화물(MO)이 도입되는 양 및 상기 친수성 고분자 도메인(P_b)의 두께 증가정도는 졸-겔 반응시간을 조절함으로써 조절 가능하다.

- [44] 상기 졸-겔 반응이 일어나는 용액의 pH는 금속 산화물이 오버코팅(over coating)되지 않고, 적당한 속도로 겔화(gelation)될 수 있도록 적절히 조절할 필요가 있다. 일 예로, 상기 금속 산화물 전구체가 TEOS(tetraethoxysilane)이고, 이로부터 생성된 금속 산화물이 SiO_2 인 경우에, 산 조건하에서는 투명한 모놀리스 겔(monolith gel)이 만들어지며 빠른 겔화(gelation)가 일어나는 반면, 염기 조건하에서는 분말(powder) 형태의 네트워크 겔(network gel)이 만들어진다. 따라서, 염기 조건하에서만 반응을 진행하는 경우 분말 형태의 겔의 오버코팅(over coating) 현상으로 인해 반사파장의 산란 등에 의한 색의 선명도가 감소되는 등 제조된 광결정의 광특성이 떨어질 수 있다. 반면, 산 조건하에서만 반응을 진행하는 경우 빠른 겔화에 의해 충분한 양의 SiO_2 가 친수성 고분자 도메인 내에 도입되기 전에 굳어버리는 현상이 발생한다. 그러므로, 초기에는 염기 조건 하에서 반응을 진행시켜 적당량의 SiO_2 나노입자를 형성시킨 후, 산의 첨가에 따라 pH를 살짝 낮춤으로써 SiO_2 가 친수성 고분자 도메인 내에 적절히 응집(aggregation)되며 고정되도록 할 필요가 있다.

[45]

- [46] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 하이브리드 광결정의 단면을 나타낸 단면도이다.

- [47] 도 3을 참조하면, 금속 산화물(MO)이 도입됨에 따라 친수성 고분자 도메인(P_b)의 굴절율(n_2')은 순수한 친수성 고분자 도메인의 굴절율과는 달라질 수 있으며, 이는 로렌츠-로렌츠 혼합 규칙(Lorentz- Lorenz mixing rule)에 의해 계산될 수 있다. 일 예로서, 상기 친수성 고분자 도메인(P_b)이 굴절율이 약 1.62인 폴리비닐피리딘 도메인이고 상기 소수성 고분자 도메인(P_a)이 굴절율이 약 1.62인 폴리스티렌 도메인이고 상기 금속 산화물이 굴절율이 약 1.25 ~ 1.34인 SiO_2 인 경우에, 로렌츠-로렌츠 혼합 규칙에 따르면 상기 SiO_2 가 도입된

폴리비닐피리딘 도메인의 굴절율은 폴리비닐피리딘 도메인의 굴절율과 SiO_2 의 굴절율 사이의 값을 나타낼 수 있다. 이에 따라, SiO_2 가 도입된 폴리비닐피리딘 도메인의 굴절률(n_2')은 폴리스티렌 도메인의 굴절율(n_1)에 비해 작아질 수 있다. 이와 같이, 금속 산화물(MO)을 도입하여 친수성 고분자 도메인(P_b)의 굴절율(n_2')을 조절할 수 있다.

[48] 상기 친수성 고분자 도메인(P_b)과 상기 소수성 고분자 도메인(P_a)의 굴절율의 차이로 인해, 상기 광결정(PC)으로 입사된 광(L)은 그 진행방향에 따라 상기 두 도메인들(P_b , P_a) 사이의 면들 중 어느 한 면에서 전반사될 수 있다.

[49] 이 때, 상기 광결정(PC)으로 입사된 광(L)의 여러 파장대역 중 하기 수학식 1을 만족하는 파장(λ)은 선택적으로 반사될 수 있다.

[50] [수학식 1]

[51] $2d\sin\theta = n\lambda$

[52] 상기 식에서, θ 는 입사광과 전반사면이 이루는 각도이고, d 는 전반사면들 (TR) 사이의 거리이고, n 은 양의 정수이다.

[53] 상기 수학식 1을 참고하면, 선택적으로 반사되는 파장(λ)은 상기 전반사면들(TR) 사이의 간격(d)에 의존하는데, 상기 전반사면들 사이의 간격(d)은 앞서 설명한 바와 같이 금속 산화물의 도입에 따른 친수성 고분자 도메인(P_b)의 두께 증가 정도를 조절함으로써 조절할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 이러한 친수성 고분자 도메인(P_b)의 두께 조절은 친수성 고분자 도메인(P_b) 내에 선택적으로 도입되는 금속 산화물의 양을 조절함으로써 수행할 수 있다.

[54] 이와 같이, 친수성 고분자 도메인(P_b) 내에 선택적으로 금속 산화물(MO)이 도입된 블록 공중합체 필름은 특정 파장을 반사하는 광결정으로서의 역할을 할 수 있다. 또한, 상기 친수성 고분자 도메인(P_b)의 두께를 조절함으로써, 반사광의 파장(λ)을 가변할 수 있다. 상기 선택적으로 반사되는 파장(λ)을 광밴드갭이라고 하며, 이러한 광밴드갭은 친수성 고분자 도메인(P_b)의 두께 조절을 통해 자외선-가시광선-적외선의 전 파장 대역 중 원하는 대역으로 용이하게 설정할 수 있다.

[55] 한편, 블록 공중합체를 사용하여 광결정을 형성함에 있어, 고분자 도메인의 두께 증가는 고분자의 분자량을 증가시켜(>1Mg/mol) 수행할 수도 있다. 그러나, 분자량을 증가시킬수록 고분자의 점성도가 증가되어 자기 조립이 어렵고 이에 따라 도메인들을 규칙적으로 배열시키기 매우 어려울 수 있다. 이에 반해, 본 실시예에서는 비교적 낮은 분자량을 갖는 고분자 블록들을 갖는 블록 공중합체를 사용하여 광결정을 형성할 수 있다. 다시 말해서, 블록 공중합체 광결정에 있어 광밴드갭을 갖기 위해 이론적으로 요구되던 분자량(~10⁶g/mol)에 비해 비교적 낮은 분자량의 블록 공중합체를 이용할 수 있다. 따라서, 블록 공중합체의 합성 면에서 이점을 가질 수 있을 뿐만 아니라, 자기조립 과정에서 점성을 낮추고 이동도를 증가시켜 소수성 고분자 도메인과 친수성 고분자 도메인의 정렬도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[56]

[57] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[58]

[59] 유무기 하이브리드 광결정의 제조

[60] <제조예 1>

[61] 폴리스티렌-*b*-폴리(2-비닐피리딘) 공중합체(polystyrene-*b*-poly(2-vinyl pyridine copolymer, PS-*b*-P2VP)인 PS₁₉₀-*b*-P2VP₁₉₀ ($M_n \times 10^3 = 190/190$, PDI = 1.10, Polymer Source Inc, Dorval, Canada로부터 구매)를 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA)에 5wt%로 녹여 소수성-친수성 블록 공중합체를 함유한 유기 용액을 준비하였다. 이 유기 용액을 슬라이드 글라스(slide glass)에 1분간 600rpm으로 스핀 코팅하였다. 슬라이드 글라스에 코팅된 필름을 7일 동안 50°C에서 클로로포름 증기(chloroform vapor)로 용매 어닐링(solvent annealing)시켜 층상구조로 잘 배열된 블록 공중합체 필름을 제조하였다.

[62] 상기 제조된 블록 공중합체 필름을 메탄올(50ml)이 담긴 용기(100ml)에 넣은 후, 약 600rpm으로 교반하면서 TEOS(tetraethoxysilane)(5ml)와 NH₄OH(1ml)를 서서히 첨가하였다. 약 20분간 교반한 뒤 HCl(0.2ml)을 추가로 넣어준 다음, 일정 시간 경과 후에 블록 공중합체 필름을 용기에서 꺼내어 건조시켰다.

[63] 여기서, HCl의 첨가로부터 블록 공중합체 필름을 꺼내는데 까지 걸리는 시간 즉, 숙성시간(aging time, τ_a)을 15분으로 설정하였다.

[64]

[65] <제조예 2>

[66] $\tau_a = 30$ 분으로 설정한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유무기 하이브리드 광결정을 제조하였다.

[67]

[68] <제조예 3>

[69] $\tau_a = 40$ 분으로 설정한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유무기 하이브리드 광결정을 제조하였다.

[70]

[71] <제조예 4>

[72] $\tau_a = 60$ 분으로 설정한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유무기 하이브리드 광결정을 제조하였다.

[73]

[74] <제조예 5>

[75] $\tau_a = 90$ 분으로 설정한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유무기 하이브리드 광결정을 제조하였다.

[76]

[77] <제조예 6>

[78] $\tau_a = 120$ 분으로 설정한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유무기 하이브리드 광결정을 제조하였다.

[79]

[80] 도 4는 상기 제조예 1 내지 제조예 6에 따라 각각 제조된 유무기 하이브리드 광결정의 투과 스펙트럼이고, 도 5는 상기 제조예 1 내지 제조예 6에 따라 각각 제조된 유무기 하이브리드 광결정의 숙성시간(τ_a)에 대한 최대반사파장(λ_{max})을 나타낸 그래프이고, 도 6은 상기 제조예 1 내지 제조예 6에 따라 각각 제조된 유무기 하이브리드 광결정을 백색광 하에서 촬영한 사진이다. 도 4에서 아래로 향한 피크는 광결정에 의해 반사가 일어나는 파장 대역을 나타낸다[81] 도 4, 도 5 및 도 6을 참조하면, 유무기 하이브리드 광결정은 숙성시간(τ_a)이 증가함에 따라 반사가 일어나는 파장 또한 증가함을 알 수 있다. 이로부터, 숙성시간(τ_a)이 증가함에 따라 친수성 고분자 도메인의 두께가 증가된 것을 알 수 있으며, 이러한 친수성 고분자 도메인의 두께 증가는 친수성 고분자 도메인 내에 도입된 금속 산화물의 양의 증가에 기인하는 것으로 사료된다.

[82]

[83] 도 7은 금속 산화물을 도입하기 전의 블록 공중합체 필름의 SEM 이미지이고, 도 8, 9 및 10은 각각 상기 제조예 1, 제조예 3 및 제조예 6에 따라 제조된 유무기 하이브리드 광결정의 SEM 이미지이다.

[84] 도 7 내지 10을 참조하면, 금속 산화물을 도입하기 전의 블록 공중합체 필름에 비해 금속 산화물(SiO_2)을 도입한 후에는 P2VP 도메인의 두께가 선택적으로 증가되었음을 알 수 있다. 또한, P2VP 도메인의 두께는 SiO_2 의 도입량이 많을수록 증가됨을 확인할 수 있다. 이로써, 금속 산화물이 도입되는 양에 따라 친수성 고분자 도메인의 두께를 조절함으로써, 유무기 하이브리드 광결정이 특정 대역의 광밴드갭을 갖도록 조절할 수 있음을 알 수 있다.

[85] 특히, 도 10의 경우, 원래 서로 얹혀있던 P2VP 사슬들이 두 영역으로 갈라져 상기 두 영역 사이에 빈 공간이 형성되고, 상기 두 영역이 실리카 다리에 의해 연결되어 있는 독특한 구조가 나타나고 있다.

[86]

[87] 상기 제조예에서는 가시광선 영역에서 광밴드갭을 갖는 광결정만을 제조하였으나, 이는 시각적인 검증을 통해 쉽게 발명의 완성을 확인할 수 있도록 하기 위함일 뿐이다. 그 외에도, 친수성 고분자 영역의 두께를 변화시킴으로써 가시광선 영역뿐만 아니라, 자외선 및 적외선 영역에서도 광밴드갭을 갖는 유무기 하이브리드 광결정을 제조할 수 있음은 자명하다.

[88]

[89] 상기 살펴본 바와 같이 본 발명에 따르면, 하나의 자기조립된 블록 공중합체 필름으로부터 팽윤-고정법을 이용하여 자외선-가시광선-자외선의 넓은 파장

대역 중 원하는 파장 대역의 광밴드갭을 갖는 유무기 하이브리드 광결정을 손쉽게 제조할 수 있다.

[90]

[91] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형 및 변경이 가능하다.

청구범위

- [청구항 1] 소수성 고분자 도메인과 친수성 고분자 도메인이 교대로 반복된 구조를 갖는 소수성-친수성 블록 공중합체 필름; 및 상기 필름의 친수성 고분자 도메인에 도입된 금속 산화물을 포함하는 유무기 하이브리드 광결정.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 블록 공중합체 필름은
폴리스티렌(polystyrene)-폴리비닐피리딘(poly(vinylpyridine)) 공중합체,
폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트(poly(methylmethacrylate)) 공중합체,
폴리스티렌-폴리(t-부틸아크릴레이트)(poly(tert-butylacrylate)) 공중합체,
폴리아이소프렌(polyisoprene)-폴리(에틸렌옥사이드)(poly(ethylene oxide)) 공중합체, 폴리스티렌-폴리락티드(polylactide) 공중합체, 폴리사이클로헥실에틸렌(poly(cyclohexylethylene))-폴리락티드 공중합체, 또는
폴리메틸스티렌(polymethylstyrene)-폴리하이드록시스티렌(polyhydroxystyrene) 공중합체를 함유하는 유무기 하이브리드 광결정.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 블록 공중합체 필름은 폴리스티렌-폴리비닐피리딘 공중합체 필름인 유무기 하이브리드 광결정.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 소수성 고분자 도메인과 상기 친수성 고분자 도메인이 교대로 반복된 구조는 라멜라 구조인 유무기 하이브리드 광결정.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물은 SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 및 ZrO_2 로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나인 유무기 하이브리드 광결정.
- [청구항 6] 소수성 고분자 블록과 친수성 고분자 블록을 갖는 블록 공중합체를 자기조립시켜 소수성 고분자 도메인과 친수성 고분자 도메인이 교대로 반복된 구조를 갖는 소수성-친수성 블록 공중합체 필름을 형성하는 단계;
상기 블록 공중합체 필름을 친수성 용매에 침지하여 상기 친수성 고분자 도메인을 팽윤시키는 단계; 및
상기 팽윤된 친수성 고분자 도메인 내에 금속 산화물을 도입하는 단계를 포함하는 유무기 하이브리드 광결정 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,

상기 블록 공중합체는 폴리스티렌-폴리비닐피리딘 공중합체,
 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 공중합체,
 폴리스티렌-폴리(t-부틸아크릴레이트) 공중합체,
 폴리아이소프렌-폴리(에틸렌옥사이드) 공중합체,
 폴리스티렌-폴리락티드 공중합체,
 폴리사이클로헥실에틸렌-폴리락티드 공중합체, 또는
 폴리메틸스티렌-폴리하이드록시스티렌 공중합체인 유무기
 하이브리드 광결정 제조방법.

[청구항 8]

제6항에 있어서,
 상기 블록 공중합체는 폴리스티렌-폴리비닐피리딘 공중합체인
 유무기 하이브리드 광결정 제조방법.

[청구항 9]

제6항에 있어서,
 상기 소수성 고분자 도메인과 상기 친수성 고분자 도메인이
 교대로 반복된 구조는 라멜라 구조인 유무기 하이브리드 광결정
 제조방법.

[청구항 10]

제6항에 있어서, 상기 블록 공중합체 필름을 형성하는 단계는,
 상기 블록 공중합체를 함유하는 용액을 준비하는 단계;
 상기 용액을 기판 상에 도포하여 필름을 형성하는 단계; 및
 상기 필름을 어닐링하는 단계를 포함하는 유무기 하이브리드
 광결정 제조방법.

[청구항 11]

제6항에 있어서,
 상기 친수성 용매 내에 할로알케인(haloalkane)을 추가하는 유무기
 하이브리드 광결정 제조방법.

[청구항 12]

제11항에 있어서,
 상기 할로알케인은 요오드화 메틸인 유무기 하이브리드 광결정
 제조방법.

[청구항 13]

제6항에 있어서,
 상기 소수성 고분자 도메인의 유리전이온도는 상기 팽윤 단계가
 수행되는 온도에 비해 높은 유무기 하이브리드 광결정 제조방법.

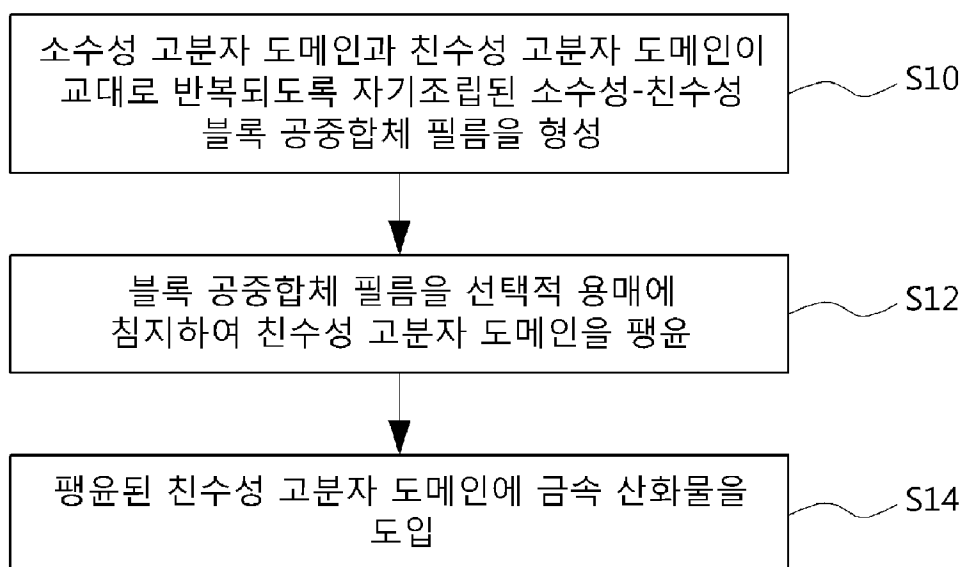
[청구항 14]

제6항에 있어서,
 상기 금속 산화물은 SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 및 ZrO_2 로 이루어지는
 군에서 선택되는 어느 하나인 유무기 하이브리드 광결정
 제조방법.

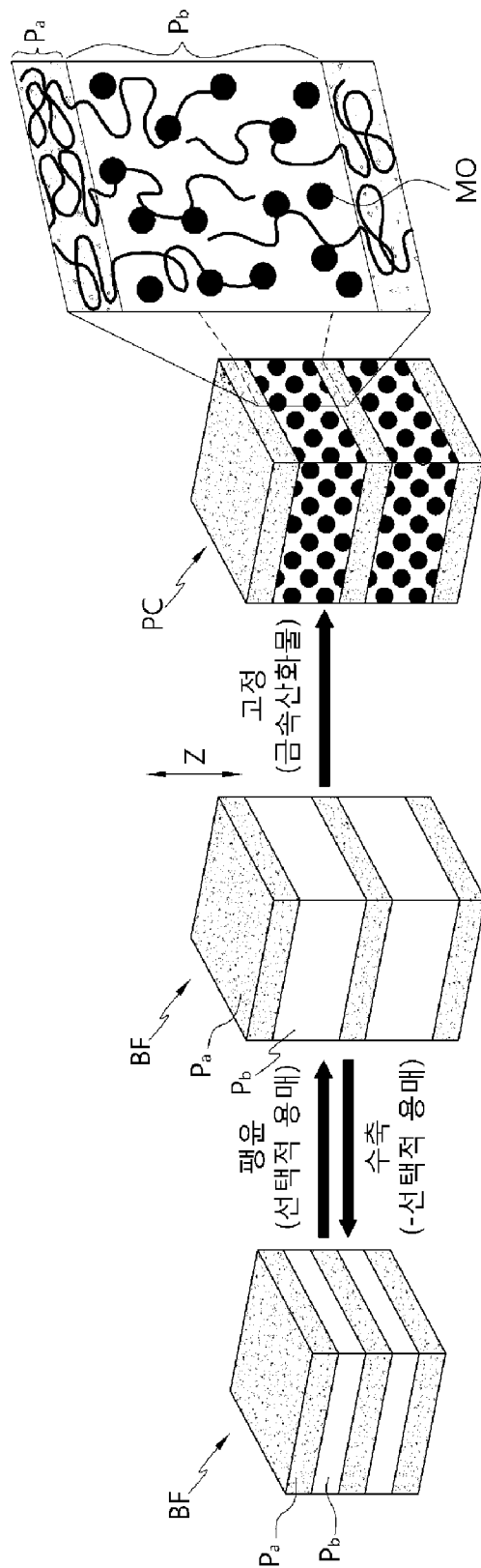
[청구항 15]

제6항에 있어서, 상기 금속 산화물을 도입하는 단계는,
 금속 산화물 전구체를 상기 블록 공중합체 필름이 침지된 친수성
 용매 내에 첨가하는 단계; 및
 상기 첨가된 금속 산화물 전구체를 졸-겔(sol-gel) 반응시키는
 단계를 포함하는 것인 유무기 하이브리드 광결정 제조방법.

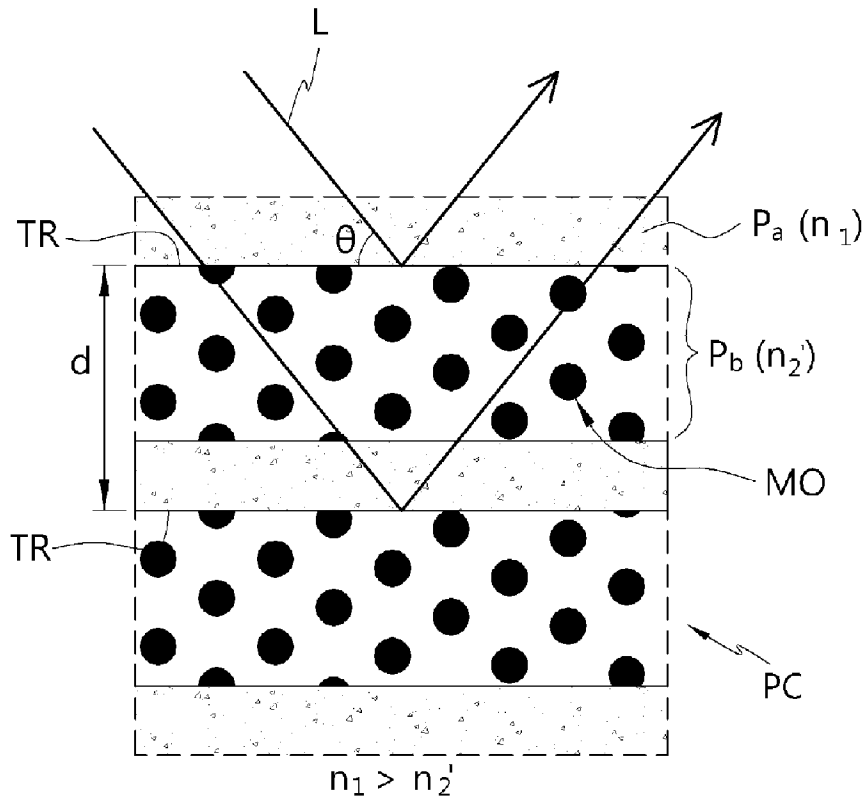
[Fig. 1]



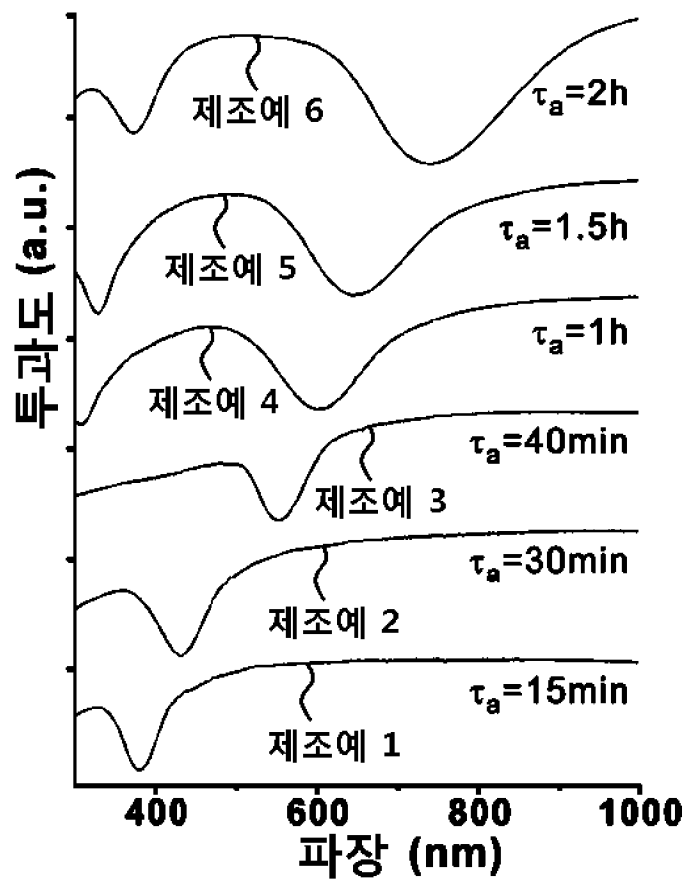
[Fig. 2]



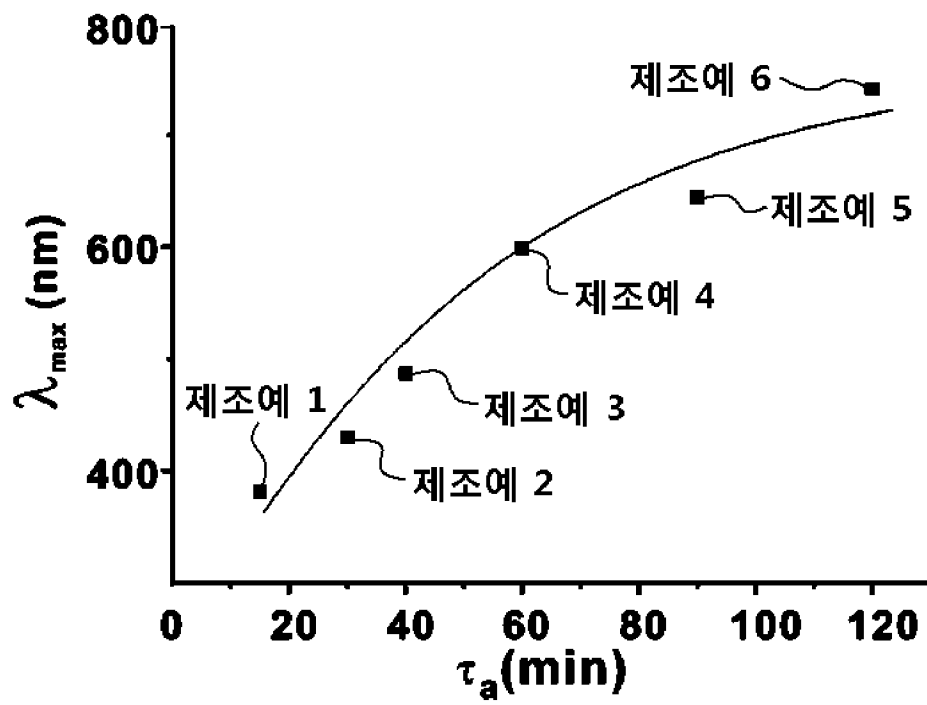
[Fig. 3]



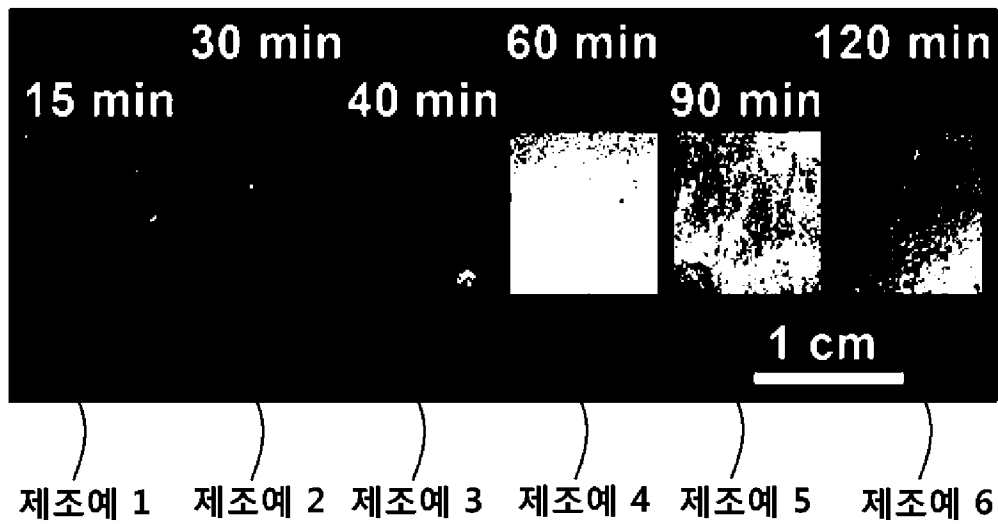
[Fig. 4]



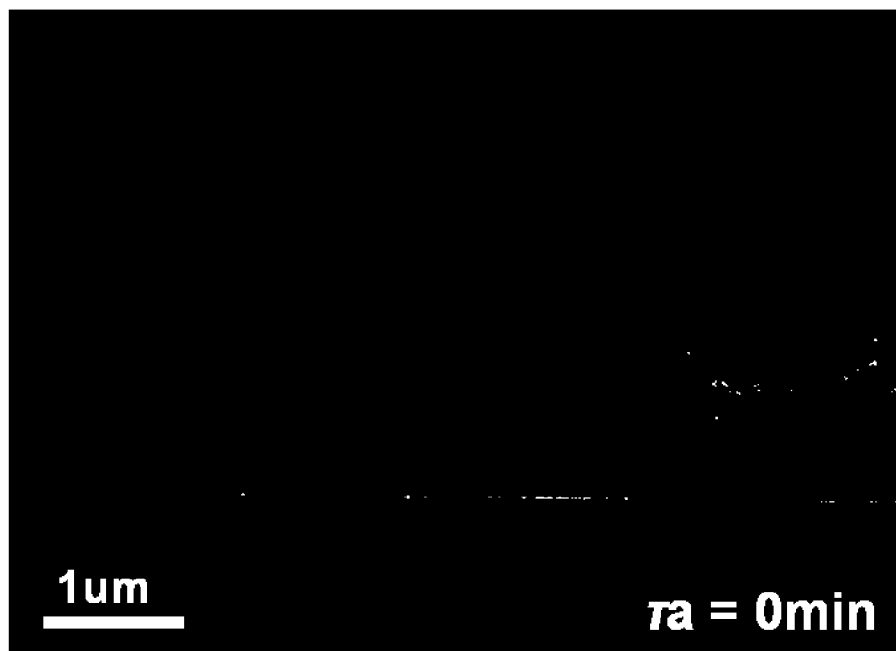
[Fig. 5]



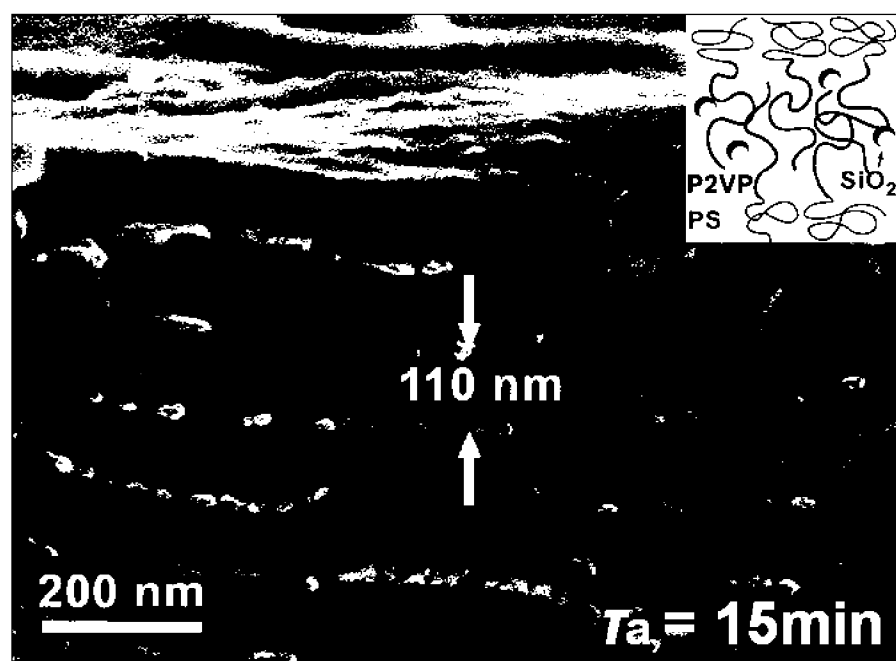
[Fig. 6]



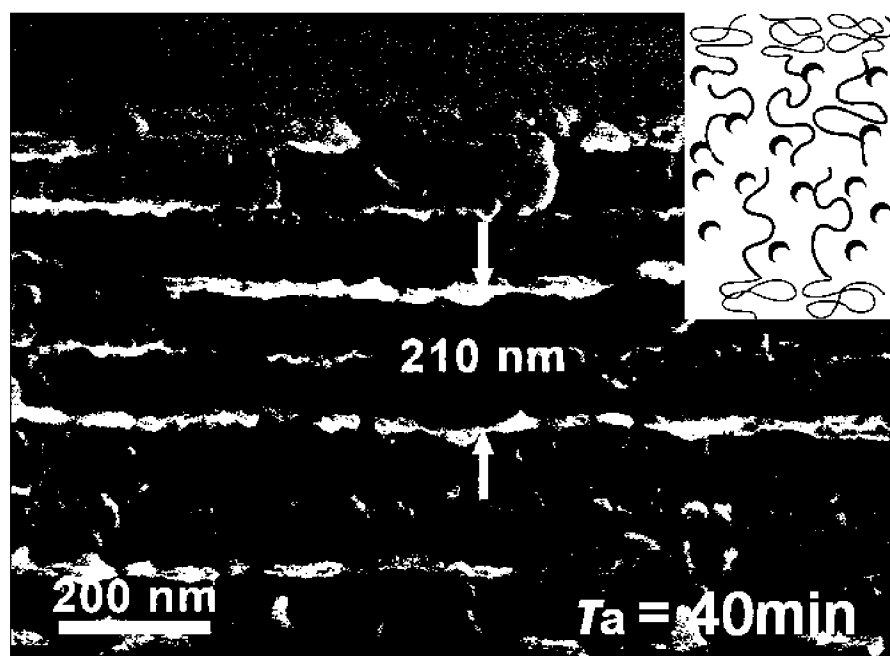
[Fig. 7]



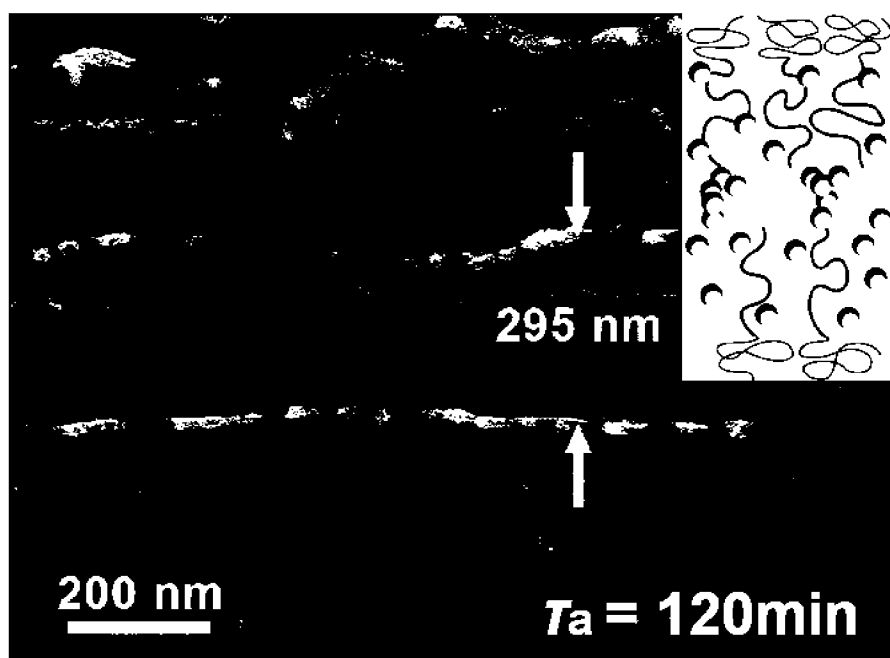
[Fig. 8]



[Fig. 9]



[Fig. 10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2009/005786**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08J 7/12(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 7/12; B01J 13/02; C03B 19/12; G02B 1/02; G02B; B01J 2/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: hydrophobic property, hydrophile property, block copolymer, hybrid, photonic crystal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-0863489 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 October 2008 See the entire document	1-15
A	KR 10-2006-0100147 A (LG CHEM. LTD. et al.) 20 September 2006 See the entire document	1-15
A	WO 03-058289 A2 (SURFACE LOGIX, INC. et al.) 17 July 2003 See the entire document	1-15
A	US 2004-0172973 A1 (GANG CHEN et al.) 09 September 2004 See the entire document	1-15



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

20 SEPTEMBER 2010 (20.09.2010)

Date of mailing of the international search report

27 SEPTEMBER 2010 (27.09.2010)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

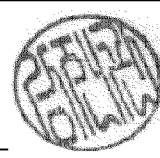
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2009/005786

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0863489 B1	15.10.2008	NONE	
KR 10-2006-0100147 A	20.09.2006	NONE	
WO 03-058289 A2	17.07.2003	AU 2003-235731 A1	24.07.2003
		AU 2003-235731 A8	24.07.2003
		WO 03-058289 A3	17.07.2003
US 2004-0172973 A1	09.09.2004	US 2007-0074540 A1	05.04.2007
		US 7168266 B2	30.01.2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08J 7/12(2006.01)i																	
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08J 7/12; B01J 13/02; C03B 19/12; G02B 1/02; G02B; B01J 2/02 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 소수성, 친수성, 블록공중합체, 하이브리드, 광결정																	
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>A</td> <td>KR 10-0863489 B1 (한국과학기술원) 2008.10.15 문헌전체 참조</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2006-0100147 A (주식회사 엘지화학 외 1명) 2006.09.20 문헌전체 참조</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 03-058289 A2 (SURFACE LOGIX, INC. 외 2명) 2003.07.17 문헌전체 참조</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2004-0172973 A1 (GANG CHEN 외 3명) 2004.09.09 문헌전체 참조</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	A	KR 10-0863489 B1 (한국과학기술원) 2008.10.15 문헌전체 참조	1-15	A	KR 10-2006-0100147 A (주식회사 엘지화학 외 1명) 2006.09.20 문헌전체 참조	1-15	A	WO 03-058289 A2 (SURFACE LOGIX, INC. 외 2명) 2003.07.17 문헌전체 참조	1-15	A	US 2004-0172973 A1 (GANG CHEN 외 3명) 2004.09.09 문헌전체 참조	1-15
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항															
A	KR 10-0863489 B1 (한국과학기술원) 2008.10.15 문헌전체 참조	1-15															
A	KR 10-2006-0100147 A (주식회사 엘지화학 외 1명) 2006.09.20 문헌전체 참조	1-15															
A	WO 03-058289 A2 (SURFACE LOGIX, INC. 외 2명) 2003.07.17 문헌전체 참조	1-15															
A	US 2004-0172973 A1 (GANG CHEN 외 3명) 2004.09.09 문헌전체 참조	1-15															
☐ 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 2010년 09월 20일 (20.09.2010)		국제조사보고서 발송일 2010년 09월 27일 (27.09.2010)															
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 선사로 139, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 강전관 전화번호 82-42-481-5597 															

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0863489 B1	2008.10.15	없음	
KR 10-2006-0100147 A	2006.09.20	없음	
WO 03-058289 A2	2003.07.17	AU 2003-235731 A1	2003.07.24
		AU 2003-235731 A8	2003.07.24
		WO 03-058289 A3	2003.07.17
US 2004-0172973 A1	2004.09.09	US 2007-0074540 A1	2007.04.05
		US 7168266 B2	2007.01.30