



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월01일
(11) 등록번호 10-1465440
(24) 등록일자 2014년11월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-0091561
- (22) 출원일자 2013년08월01일
심사청구일자 2013년08월01일
- (56) 선행기술조사문헌
Reverse Microemulsion-Mediated Synthesis of Silica-Coated Gold and Silver Nanoparticles, Langmuir, 2008, Vol. 24, 5842-5848.*
Synthesis and catalytic performance of multiple gold nanodots core-mesoporous silica shell nanoparticles, Microporous and Mesoporous Materials, 2014, Vol. 185, pp. 107-112.
Single Quantum Dots in Spherical Silica Particles, Angewante Chemie, 2994, Vol. 43, pp. 5393-5396.
A General Method To Coat Colloidal Particles with Silica, Langmuir, 2003, Vol. 19, pp. 6693-6700.*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
한림대학교 산학협력단
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
- (72) 발명자
유효중
강원도 춘천시 공지로317번길 11, 105동 1105호 (효자동, 내안애양우아파트)
박준성
경기도 구리시 동구릉로 93, 703동 2105호 (인창동, 아름마을일신아파트)
- (74) 대리인
강성혜

전체 청구항 수 : 총 5 항

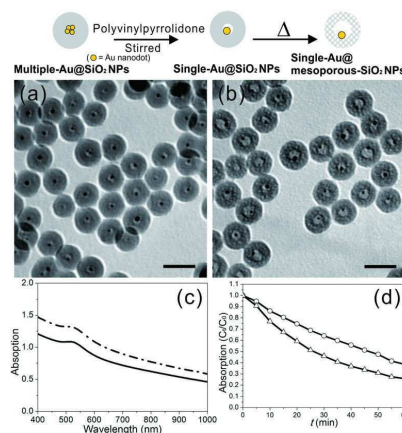
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 **요크-셸 형태의 단일 금 나노입자 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자 및 그 합성 방법**

(57) 요약

본 발명은 요크-셸 형태의 단일 금 나노입자 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자 및 그 합성방법에 관한 것으로서, 다중 금 나노입자 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자를 폴리비닐피롤리돈 수용액에서 고반하여 요크-셸 형태의 단일 금 나노입자 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자를 제조하였으며, 이와 같이 얻은 요크-셸 형태의 단일 금 나노입자 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자를 물 또는 친수성 용액 내에서 가열하여 요크-셸 형태의 단일 금 나노입자 코어와 다공성 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 제조하였다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0008968

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 용액상에서 비등방성 나노구조체와 고휘광의 금속성 나노점의 합성과 응용

기 여 율 1/1

주관기관 한림대학교 산학협력단

연구기간 2011.05.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

다중 금 나노닷 코어가 실리카 외각 내에 들어 있는 나노입자에 폴리비닐피롤리돈 수용액을 가하는 단계;

상기 나노입자가 든 폴리비닐피롤리돈 수용액을 교반하는 단계;를 포함하는 요크-셸 형태의 단일 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 합성하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 교반 단계 이후 세척 및 원심분리 단계가 추가되는 것을 특징으로 하는 요크-셸 형태의 단일 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 합성하는 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2의 방법에 의해 합성된 단일 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 물 또는 친수성 용액에 가하여 50~200 ℃로 열처리하는 단계를 포함하는 요크-셸 형태의 단일 금 나노닷 코어와 다공성 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 합성하는 방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 친수성 용매는 DMSO (dimethylsulfoxide) 또는 DMF (dimethylformamide)임을 특징으로 하는, 요크-셸 형태의 단일 금 나노닷 코어와 다공성 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 제조하는 방법.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항의 방법에 의해 합성된 요크-셸 형태의 단일 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자 또는 요크-셸 형태의 단일 금 나노닷 코어와 다공성 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 환원반응에서 촉매로 이용하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 요크-셸 형태의 단일 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자 및 그 합성방법에 관한 것으로서, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자를 폴리비닐피롤리돈 수용액에서 교반하여 요크-셸 형태의 단일 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자를 제조하였으며, 이와 같이 얻은 요크-셸 형태의 단일 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자를 물 또는 친수성 용액 내에서 가열하여 요크-셸 형태의 단일 금 나노닷 코어와 다공성 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 제조하였다.

배경기술

[0002] 제어된 크기와 형상의 나노입자 조립체 합성에 대한 관심이 증대되고 있는데, 이는 그러한 재료의 특성이 독특하며 잠재적 응용분야가 다양하기 때문이다 (El-Sayed M. A.; *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 257-264, Xia, Y.;

Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60-103, Hu, M.; Chen, J.; Li, Z.-Y.; Au, L.; Hartland, G. V.; Li, X.; Marquez, M.; Xia, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1084-1094.). 콜로이드성 금 나노입자는 가시광선 및 원적외선 스펙트럼에 걸치는 파장에서 복잡한 광학적 및 입체적 특성을 나타낸다. 또한, 이것은 일반적으로 독성이 낮은 것으로 여겨지며 표면이 쉽게 관능기화될 수 있다 (Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1578-1586, Eustis, S.; El-Sayed, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209-217). 특히, 금 나노입자의 특성은 가까이 있는 다른 금속 나노입자의 존재에 의해 현저하게 영향을 받는다 (Huang, H.-Y.; Chen, W.-F.; Kuo, P.-L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24288-24294, Hu, H.; Duan, H.; Yang, J. K. W.; Shen, Z. X. *ACS Nano* **2012**, *6*, 10147-10155). 예컨대, 금 나노입자의 플라스몬 공명 (plasmon resonance)은 입자들이 아주 가까이 있을 때 짝을 이룰 수 있고, 입자들 간의 커플링은 각 입자간의 거리에 매우 의존적이다 (Huang, H.-Y.; Chen, W.-F.; Kuo, P.-L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24288-24294). 다양한 응용분야에서 금 나노입자 간의 짝을 이룬 상호작용을 활용하기 위해, 금 나노입자 간의 작은 간격을 허용하는 조립구조체 구축에 관한 연구가 활발해지고 있다. 그렇지만, 금 나노입자 조립체 구조에서 금 나노입자 간의 거리와 상호작용 제어는 여전히 굉장한 도전거리이다.

[0003]

금 나노입자를 조립하는 한 가지 유용한 기술은 이들을 실리카로 감싸는 것이다 (Liz-Marzan, L. M.; Correa-Duarte, M. A.; Pastoriza-Santos, I.; Mulvaney, P.; Ung, T.; Giersig, M.; Kotov, N. A. *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, (Ed: H. S. Nalwa), Academic Press, San Diego, USA **2001**, Fan, H.; Yang, K.; Boye, D.; Sigmon, M. T.; Malloy, K. J.; Xu, H.; Brinker, C. J. *Science* **2004**, *304*, 567-571). 금 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자는 실리카 외각이 코팅재료로 이용되기 때문에 특히 수용성 용매에서 코어를 이루는 금 나노입자의 안정성을 증대시킬 수 있어서 많은 관심을 끌고 있다 (Guerrero-Martinez, A.; Perez-Juste, J.; Liz-Marzan, L. M. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1182-1195. and references therein). 실리카는 화학적으로 안정적일 뿐만 아니라 광학적으로 불투명하여 내포된 금 나노입자의 광학적 특성에 대해 중대한 효과를 미치지 않는다. 또한, 다공성이고, 생체적합하며, 비독성인 것으로 알려져 있는 실리카 층의 표면은 간단한 기술로 쉽게 변형 가능한데, 이로 말미암아 변형된 실리카 외각을 갖는 나노입자는 다양한 생물학적 응용에 이용할 수 있게 된다 (Avnir, D.; Coradin, T.; Lev, O.; Livage, J. *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 1013-1030). 금 나노입자에 실리카를 직접 코팅하는 몇 가지 합성방법이 개발되었다. 최초의 방법은 Stober 방법으로 미리 합성된 금 나노입자의 표면 상에 실리카 외각을 성장시키기 위해 커플링제 또는 폴리머 안정화제를 이용하는 것이다 (Liz-Marzan, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 4329-4335, Graf, C.; Vossen, D. L. J.; Imhof, A.; van Blaaderen, A. *Langmuir* **2003**, *19*, 6693-6700, Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Liz-Marzan, L. M. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2465-2467, Lu, Y.; Yin, Y.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 785-788, Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Liz-Marzan, L. M. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2465-2467, Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E.; *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62-69). 금 나노입자 상에 실리카를 코팅하는 다른 방법은 역마이크로에멀전 {유중수(W/O) 마이셀 용액}의 이용을 포함하는데, 이것은 작은 금 나노입자 (<20nm)의 실리카 코팅을 가능하게 해준다 (Han, Y.; Jiang, J.; Lee, S. S.; Ying, J. Y. *Langmuir* **2008**, *24*, 5842-5848, Earhart, C.; Jana, N. R.; Erathodiyil, N.; Ying, J. Y. *Langmuir* **2008**, *24*, 6215-6219, Thakur, R.; Gupta, R. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 3086-3090). 마이크로에멀전 상 (phase)에서, 표면 역마이크로에멀전 내에 물방울이 형성된다. 실리온 전구체는 물 속에서 가수분해 및 응축에 의해 금 나노입자의 표면 상에 폴리머화되어 금 코어-실리카 외각 나노입자를 형성할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004]

본 발명은 단일 금 나노입자를 내부에 함유하는 실리카 외각의 나노입자를 합성하는 새로운 방법을 제공하려는 것을 목적으로 한다.

[0005]

또한, 본 발명은 요크-셸 형태의 단일 금 나노입자 코어-실리카 나노입자 합성방법을 제공하려는 것을 목적으로 한다.

[0006]

또한, 본 발명은 나노입자의 표면안정제로 쓰이는 물질을 이용하여 다중 금 나노입자 코어-실리카 나노입자 내의 다중 금 나노입자 사이의 상호작용을 발생시킬 수 있는 방법을 제공하려는 것을 목적으로 한다.

- [0007] 또한, 본 발명은 다공성의 단일 금 나노닷 코어-실리카 나노입자 합성방법을 제공하려는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 뿐만 아니라, 본 발명은 요크-셸 형태의 단일 금 나노닷 코어-실리카 나노입자 와 요크-셸 형태의 단일 금 나노닷 코어-다공성 실리카 나노입자의 반응 촉매로서의 이용가능성을 제공하려는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은
- [0010] 다중 금 나노닷 코어가 실리카 외각 내에 들어 있는 나노입자에 폴리비닐피롤리돈 수용액을 가하는 단계;
- [0011] 상기 나노입자가 든 폴리비닐피롤리돈 수용액을 교반하는 단계;를 포함하는 단일 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 합성하는 방법에 관한 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 교반 단계 이후 세척 및 원심분리 단계가 추가되는 것을 특징으로 하는 단일 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 합성하는 방법에 관한 것이다.
- [0013] 뿐만 아니라, 본 발명은 상기 방법에 의해 합성된 단일 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 물 또는 친수성 용액에 가하여 열처리하는 단계를 포함하는 단일 금 나노닷 코어와 다공성 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 합성하는 방법에 관한 것이다.
- [0014] 뿐만 아니라, 본 발명은 상기 방법에 의해 합성된 요크-셸 형태의 단일 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자 또는 요크-셸 형태의 단일 금 나노닷 코어와 다공성 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 환원 반응에서 촉매로 이용하는 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0015] 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 폴리비닐피롤리돈 용액에 넣고 교반한 결과, 코어의 다중 금 나노닷이 단일 금 나노닷으로 변환되어 단일 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자가 생성되었다.
- [0016] 또한, 이와 같이 얻어진 단일 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 물 또는 친수성 용액에 넣고 열처리한 결과, 단일 금 나노닷 코어와 다공성 실리카 외각으로 이루어진 나노입자가 생성되었다.

[0017]

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 (a) 단일 금@실리카 외각 나노입자 및 (b) 단일 금@다공성 실리카 외각 나노입자의 투과전자현미경 사진이다 (크기 막대: 50 nm); (c) 상기 3a (실선)와 3b (점선)에 해당하는 나노입자의 UV-가시광선 스펙트럼이다. (d)는 단일 금@실리카 외각 나노입자 (○)와 단일 금@다공성 실리카 외각 나노입자 (△)를 촉매로 하는 환원반응에서 반응시간 (t)과 Ct/Cc의 관계를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 아래에서는 실시예를 들어 본 발명의 구성을 좀 더 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 실시예의 기재 범위 내로 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

<단일 금 코어-실리카 외각 나노입자 및 단일 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자 합성>

- [0021] 폴리비닐피롤리돈 (PVP10) 수용액 (조순수 1 mL에 PVP10 0.1 g을 혼합한 혼합물)을 정제된 다중 금 나노닷 코어-실리카 외각 나노입자에 가하고 상온에서 교반하였다. 다중 금 나노닷 코어-실리카 외각 나노입자 합성방법은 종래방법을 응용하였다 [Pak, J.; Yoo, H. Facile synthesis of spherical nanoparticles with a silicashell and multiple Au nanodots as the core. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5408-5413, Yoo, H.; Pak, J. Synthesis

of highly fluorescent silica nanoparticles in a reverse microemulsion through double-layered doping of organic fluorophores. *J. Nanopart. Res.* **2013**, *15*, 1609]. 처음에는 황회색 반응 혼합물이 생성되고 이것은 6시간 동안의 교반 후 연한 적색으로 변하였다. 반응은 12시간 후 종결되었고, 그 결과 얻어지는 나노입자 (단일 금 코어-실리카 외각 나노입자, single-Au@SiO₂ NPs)는 에탄올로 수회 반복 세척한 후 원심분리하여 정제하였다. 단일 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자 (single-Au@mesoporous-SiO₂ NPs) 합성은 상기 정제된 단일 금 코어-실리카 외각 나노입자를 초순수 (1 mL)에 재현탁한 후 90 °C로 12시간 동안 가열하였다. 가열 후 반응 혼합물은 서서히 상온으로 식히고 원심분리하였다 (13,500 rpm, 5분).

[0022] 다중 금 나노입자는 서로 근접하기 때문에 서로 상호작용할 수 있고, 흥미로운 집합적 특성을 나타낸다. 다중 금 나노입자 코어-다공성 실리카 외각 나노입자에서 다중 금 나노입자의 집합적 특성을 이해하기 위해 본 발명자들은 실리카 외각 내에 단일 금 나노입자 코어가 들어 있는 나노입자들 (single-Au@SiO₂ NPs 및 single-Au@mesoporous-SiO₂ NPs)을 제조하였다. 직접적인 비교를 하기 위해 다중 금 나노입자 및 단일 금 나노입자 제조에 사용되는 금의 양은 동일하게 하였다. 한 가지 유용한 합성 전략은 다중 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자의 금 나노입자들을 합병시켜 실리카 매트릭스 내에 단일 금 나노입자를 제조하는 것이다. 그렇지만, 다중 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자는 광 자극 및 온도 자극에 매우 안정적이기 때문에 다중 금 나노입자는 쉽게 응집되지 않는다. 흥미롭게도, 다중 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자를 폴리비닐피롤리돈 수용액 내에서 상온으로 6시간 이상 교반하면, 실리카 매트릭스 내의 다중 금 나노입자가 서로 합병하여 단일 금 나노입자로 바뀐다. 도 1의 (a)는 상온에서 PVP 수용액에 다중 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자로부터 제조된 단일 금 코어-실리카 외각 나노입자의 투과전자현미경 사진이다.

[0023] 각 실리카 나노입자는 단지 하나의 금 나노입자만을 감싸고, 이 단일 금 나노입자는 실리카 매트릭스의 중앙에 위치하였다. 개별 구형 실리카 나노입자의 크기는 다중 금 나노입자가 응집하더라도 크게 달라지지 않았다 (응집 전: 40.79 ± 2.76 nm, 응집 후: 46.23 ± 1.93 nm). 반면, 실리카 매트릭스 내에 있는 금 나노입자의 평균 입경은 5.50 ± 1.25 nm (100 개 이상의 실리카 나노입자를 평가함)였고, 이는 다중 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자 내의 개별 금 나노입자의 직경 (평균 3.60 ± 0.91 nm)보다 약 50% 증가한 것이다. 뿐만 아니라, 각 다중 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자에서 금 나노입자와 실리카 층 사이의 약간 빈 공간이 있는데, 이것은 이 입자를 "요크-셸 (yolk-shell)" 형태로 만들었다 [Liu, J. et al., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12578-12591, Park, J. C.; Song, H. *Nano Res.* **2011**, *4*, 33-49, Yin, Y. et al., *Science* **2004**, *304*, 711-714]. 앞서 폴리비닐피롤리돈이 최외각 실리카층을 보호하여 내측의 선택적 부식을 가능하게 한다고 보고된 바 있었다 [Hu, Y. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 11836-11842, Zhang, Q. et al., *Nano Res.* **2009**, *2*, 583-591, Zhang, Q. et al., *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2867-2871, Zhang, Q. et al., *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2201-2214]. 본 발명자들은 다중 금 나노입자를 둘러싼 내측 실리카 매트릭스 (다중 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자의 중앙 부분)가 외측에 비해 좀더 소프트 (즉, 덜 딱딱하게 응축됨)하며, 따라서, PVP를 표면 보호제로 이용할 때 불균등하게 부식될 수 있는 것으로 판단하고 있다. 특히, 내측 실리카 매트릭스가 먼저 부식된 후 실리카 나노입자 중앙에 비어있는 물 환경이 형성되는 것으로 보인다. 이러한 조건에서, 다중 금 나노입자는 높은 표면 에너지로 인해 빈 실리카 나노입자 내에서 응집하여 단일 금 나노입자를 생성한다. 수중 [Wong, Y. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 11422-11425] 및 산성 조건 [Yu, Q. et al., *Langmuir* **2011**, *27*, 7185-7191]에서 실리카 매트릭스의 불균등한 부식의 유사 사례가 관찰되었다.

[0024] 단일 금 코어-실리카 외각 나노입자는 열처리하여 단일 금 코어-다공성 실리카 나노입자를 생성할 수 있다. 도 1의 (b)는 단일 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자의 TEM 사진인데, 이것은 단일 금 코어-실리카 외각 나노입자를 수용액 상에서 90 °C로 12시간 동안 가열함으로써 제조한 것이며, 실리카 외각의 다공을 용이하게 관찰할 수 있다. 또한, 단일 금 코어-실리카 외각 나노입자 내의 금 나노입자 주위의 빈 공간이 확장되어 뚜렷한 요크-셸 구조를 이룬다. 이것은 또한 금 나노입자를 둘러싼 좀더 부드러운 주변 실리카가 우선적으로 부식됨을 보여주는 증거가 될 수 있다. 요크-셸 구조의 금 코어-실리카 외각 나노입자를 제조하기 위해 다양한 합성 전략이 시도되었지만 [Liu, J. et al., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12578-12591, Park, J. C. et al., *Nano Res.* **2011**, *4*, 33-49, Yin, Y. et al., *Science* **2004**, *304*, 711-714], 실리카 외각 내의 다중 금 나노입자를 처리하여 요크-셸 구조를 제조하는 방법은 지금까지 보고된 바 없었다.

[0025]

도 1의 (c)는 도 1의 (a) (실선) 및 도 1의 (b) (점선)에 해당하는 나노입자의 UV-가시광선 스펙트럼인데, 500~550 nm 범위에서 약한 SPRs가 관찰되었다. 도 1d는 단일 금 코어-실리카 외각 나노입자 및 단일 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자를 촉매로 하는 환원반응에서 반응시간 (t)과 흡광도 (Ct/Cc) 간의 상관관계를 나타낸다. 두 나노입자 모두 4-나이트로페놀 (4-Nitrophenol, 4-NP)을 4-아미노페놀 (4-Aminophenol)로 변환시키는 환원반응에서 훌륭한 촉매 작용성을 보였다. 특히 단일 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자가 단일 금 코어-실리카 외각 나노입자 보다 좋은 촉매작용을 보이는 것으로 관측되었으며 외각의 실리카에 있는 다공성의 구조로 인해 촉매반응물이 촉매작용을 보이는 금 나노입자의 표면에 훨씬 쉽게 확산되어 들어가기 때문으로 여겨진다.

도면

도면1

