

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 1월 25일 (25.01.2018)



(10) 국제공개번호

WO 2018/016772 A1

(51) 국제특허분류:

C23C 28/02 (2006.01) C25D 3/50 (2006.01)
C23C 18/16 (2006.01) C23C 18/12 (2006.01)
C23C 18/08 (2006.01) A61C 8/00 (2006.01)
C25D 5/38 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/007076

(22) 국제출원일: 2017년 7월 4일 (04.07.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0091321 2016년 7월 19일 (19.07.2016) KR

(71) 출원인: 전남대학교산학협력단 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 61186 광주광역시 북구 용봉로 77, Gwangju (KR).

(72) 발명자: 한중수 (HAN, Chong Soo); 61160 광주광역시 북구 삼정로87번길 33 16동 103호, Gwangju (KR). 오중훈 (OH, Jong Hoon); 61031 광주광역시 북구 우치로537번길 10 101동 2203호, Gwangju (KR). 이원준 (LEE, Won Jun); 61952 광주광역시 서구 치평로 77 114동 1306호, Gwangju (KR).

(74) 대리인: 김태선 (KIM, Tae Sun); 06748 서울시 서초구 강남대로 148 4층, 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, 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, JO, 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.

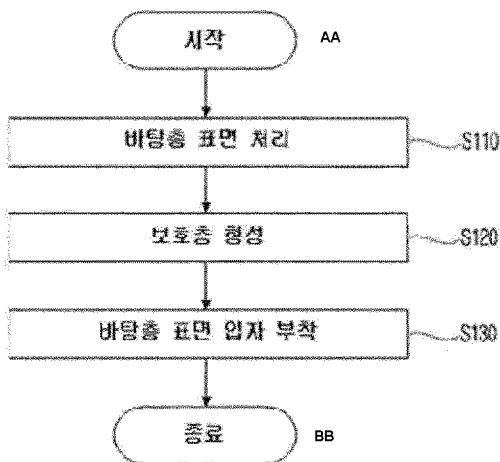
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING MULTILAYER-STRUCTURE METAL BY USING COMPOSITE SURFACE TREATMENT METHOD AND MULTILAYER-STRUCTURE METAL MANUFACTURED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법 및 이에 의하여 제조된 다층구조 금속



S110 ... Treat surface of base layer
S120 ... Form protective layer
S130 ... Attach particle to surface of base layer
AA ... Start
BB ... End

(57) Abstract: The present invention relates to a multilayer-structure metal manufacturing method using a composite surface treatment method. A multilayer-structure metal manufacturing method using a composite surface treatment method according to the present invention comprises the steps of: treating a surface of a base layer; forming a protective layer on the surface of the surface-treated base layer; and attaching a solid particle to a surface of the protective layer.

(57) 요약서: 본 발명은 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법은 바탕층의 표면을 처리하는 단계; 표면 처리된 상기 바탕층의 표면 상에 보호층을 형성하는 단계; 및 상기 보호층의 표면 상에 고체 입자를 부착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.



WO 2018/016772 A1

명세서

발명의 명칭: 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법 및 이에 의하여 제조된 다층구조 금속

기술분야

- [1] 본 발명은 다층구조 금속 제조방법 및 이에 의하여 제조된 다층 구조 금속에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 바탕층 표면의 마찰 저항 개선을 위한 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법 및 이에 의하여 제조된 다층 구조 금속에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 티타늄 표면은 그 자체의 성분이나 또는 표면의 화학적 활성 때문에 표면층을 형성한다. 생성된 표면층의 물 부피가 원 바탕 표면의 물 부피보다 크거나 적으면 생성된 표면층에 균열이 발생하며 표면 반응이 계속된다. 반면에, 생성된 표면층의 물 부피가 원 바탕 표면의 물 부피와 유사할 때는 표면에 얇은 막이 형성되는 정도에서 변화가 정지된다. 이러한 표면 반응은 바탕 고체 표면과 주위 화학물질의 단순한 화학 반응뿐만 아니라 전기화학 반응, 에너지를 가진 화학종들의 강제 충돌 등에서도 일어날 수 있다.
- [4] 티타늄 표면과 티타늄 표면이 서로 접촉할 때 마찰(friction)을 통하여 접촉 시 가하는 운동에너지가 열에너지로 바뀌고 그 두 표면은 접촉에 의해 마모된다. 마찰은 표면 자신의 성질이라기보다는 접촉하고 있는 두 면의 원자 분자간의 힘에서 나오지만 물리적으로 유추하여 이론을 세우기 불가능하므로 보통 실험 결과식을 만들고 그 식을 해석하는 방향으로 연구되고 있다.
- [5] 이러한 티타늄 표면의 마찰은 소위 건조 마찰 법칙(Law of dry friction)으로 표현된다. 15-18 세기에 얻어진 실험법칙은, 마찰력은 가해진 하중에 비례한다는 아몽통(Amontons)의 1법칙, 마찰력은 접촉하는 겉보기 면적에 관련되지 않는다는 아몽통의 2 법칙, 및 운동 마찰력은 미끄러지는 속도의 함수가 아니라는 쿨롱(Coulomb)의 법칙으로 정리된다.
- [6] 미시적으로 마찰은 접촉하는 표면들의 기계적 맞물림과 두 표면 원자들 간의 물리적 인력(예, 반 데르 발스(van der Waals) 힘)에 기인한다고 할 수 있고, 이는 각각 기계적 마찰 및 물리적 마찰이라고 일컫는다. 이상적으로 표면 분자간의 인력은 표면 원자 간의 상호작용과 접촉하는 표면 원자의 수에 비례하여 접촉 면적에 비례할 것이고, 기계적 맞물림에 의한 저항은 하중에 의해 맞물림의 정도가 증가하여 접촉면의 넓이와 관계없이 거시적으로 관찰되는 아몽통의 1,2 법칙과 같은 실험 결과로 표현될 수 있다. 기계적 마찰은 표면의 굴곡도와 관계될 것이며, 일반적으로 굴곡도가 증가하면 마찰 계수는 커지므로 마찰을 줄이기 위해 표면 굴곡을 낮춘다. 통상 표면의 굴곡 높이는 μm 영역까지는

경도가 높은 일반적인 연마제를 사용하여 낮출 수 있다. 그러나, 굴곡의 높이가 1~1000nm 영역이 되면 기계적 연마와 화학적 반응이 수반하는 연마가 필요하다.

- [7] 큰 크기의 부품에서 마찰을 줄이는 방법은 볼 베어링(ball bearing), 롤러 베어링(roller bearing), 공기쿠션 등 유체 베어링을 사용하는 것이다. 이 경우 나일론, 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene; HDPE), 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE)와 같은 많은 플라스틱류 재료가 사용된다. 보다 작고 베어링을 사용하지 못하는 부품의 경우 마찰을 줄이는 보통의 방법은 기름이나 물, 그리스(grease), 층상 구조 고체 등을 두 표면 사이에 넣는 윤활제를 이용하는 것이다.
- [8] 그러나, 윤활제를 이용하는 방법은 접촉하는 두 표면 사이에 표면 성분과 다른 물질을 넣고 그 농도가 어느 정도 유지되어야 하는 단점이 있다. 그리고 접합 면적이 mm 단위일 때 표면과 윤활제에 포함된 분자와의 상호작용에 의해 다른 층이 형성되므로 그 작용 양상은 확실하지 않다. 특히, 여러 원인에 의해 윤활제를 사용할 수 없는 경우 마땅히 마찰을 낮출 수 있는 방법이 없다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 작은 크기의 부품에서 기존과 달리 윤활제의 사용 없이 바탕층 표면의 마찰 저항을 줄일 수 있는 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[11]

과제 해결 수단

- [12] 본 발명은, 바탕층의 표면을 처리하는 단계; 표면 처리된 상기 바탕층의 표면에 보호층을 형성하는 단계; 및
- [13] 상기 보호층의 표면에 고체 입자를 부착시키는 단계;를 포함하는 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법이 제공됨에 의해서 달성된다.
- [14] 상기에서, 고체 입자는 직경 10nm~10 μ m 범위의 크기를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [15] 고체 입자는 금속으로 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [16] 고체 입자는 균일한 크기의 구형인 것을 특징으로 한다.
- [17] 보호층의 표면에 고체 입자를 부착시키는 단계는, 보호층의 표면에서 직접 고체 입자를 생성시키는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [18] 보호층의 표면에서 직접 고체 입자를 생성시키는 방법은 무전해 도금 방법을 이용하는 것을 특징으로 한다.
- [19] 보호층의 표면에 고체 입자를 부착시키는 단계는, 고체 입자를 먼저 생성한 후, 생성된 고체 입자를 보호층의 표면에 연결시키는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 한다.

- [20] 보호층의 표면 상에 고체 입자를 부착시키는 단계는, 다리 역할을 하는 화합물의 양쪽 끝에 보호층의 표면 및 고체 입자의 표면과 친화력이 있는 기능기를 갖도록 하여 물리적 또는 화학적 결합을 하는 것을 특징으로 한다.
- [21] 바탕층의 표면을 처리하는 단계는, 표면 굴곡도가 10nm~10 μ m가 되도록 물리적 연마를 이용하여 바탕층을 연마하는 단계와, 연마된 바탕층의 표면을 화학 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [22] 연마된 바탕층의 표면을 화학 처리하는 단계는 산, 염기 및 유기 용매의 혼합용액 중에서 선택되는 어느 하나로 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [23] 연마된 바탕층 표면의 화학 처리 시, 바탕층 표면 상에 형성되어 있는 화합물층이 제거되는 것을 특징으로 한다.
- [24] 바탕층 또는 보호층은 금속으로 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [25] 바탕층의 금속은 티타늄인 것을 특징으로 한다.
- [26]

발명의 효과

- [27] 본 발명에 따른 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법은 표면에 부착된 고체 입자가 볼 베어링(ball bearing) 역할을 하여 표면 마찰을 감소시킬 수 있고, 이를 통해 면 접촉 시 주로 조임 토크를 감소시켜 미세 스크류(screw)의 조임을 향상시키고, 두 면의 접합 시 면 사이의 부착성 및 기밀성을 향상시킬 수 있다.
- [28]

도면의 간단한 설명

- [29] 도 1은 본 발명에 따른 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법을 도시한 순서도이다.
- [30] 도 2는 본 발명에 사용된 Ti 시편 표면의 현미경 사진 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [31] 도 3은 본 발명에 사용된 Pt/Ti 시편의 전자현미경 사진이다. (x 5,000)
- [32] 도 4는 본 발명에 사용된 Pt/Ti 시편의 전자현미경 사진이다. (x 200,000)
- [33] 도 5는 본 발명에 사용된 Pt/Ti 시편 표면의 AFM 영상이다.
- [34] 도 6은 본 발명에 사용된 Pt/Ti 시편 표면의 R-LFM 영상이다.
- [35] 도 7은 본 발명에 사용된 Pt/Ti 시편 표면의 L-LFM 영상이다.
- [36] 도 8는 본 발명의 실시예1에 따른 연결 분자 용액 속에서 생성된 Au 나노입자의 주사전자현미경 사진이다.
- [37] 도 9는 본 발명의 실시예1에 따른 Au/Pt/Ti 시편의 주사전자현미경 사진이다.
- [38] 도 10은 본 발명의 실시예1에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 AFM 영상이다.
- [39] 도 11는 본 발명의 실시예1에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 R-LFM 영상이다.
- [40] 도 12은 본 발명의 실시예1에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 L-LFM 영상이다.
- [41] 도 13는 본 발명의 실시예2에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 전자현미경 사진이다.

- [42] 도 14은 본 발명의 실시예2에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 EDX 측정 결과를 나타낸 것이다.
- [43] 도 15은 본 발명의 실시예2에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 ESCA 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 도 16은 본 발명의 실시예2에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 AFM 영상이다.
- [44] 도 17은 본 발명의 실시예2에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 L-LFM 영상이다.
- [45] 도 18은 본 발명의 실시예2에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 R-LFM 영상이다.
- [46] 도 19는 본 발명의 실시예3에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 주사전자현미경 사진이다. (x10,000)
- [47] 도 20은 본 발명의 실시예3에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 주사전자현미경 사진이다. (x50,000)
- [48] 도 21은 본 발명의 실시예3에 따른 Au/Pt/Ti 시편의 AFM 영상이다. (20 μ m x 20 μ m)
- [49] 도 22는 본 발명의 실시예3에 따른 Au/Pt/Ti 시편의 L-LFM 영상이다.
- [50] 도 23은 본 발명의 실시예3에 따른 Au/Pt/Ti 시편의 R-LFM 영상이다.
- [51]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [52] 보호층의 표면 상에 부착되는 고체 입자의 크기는 직경 마이크로(μ m) 또는 나노(nm) 범위, 바람직하게 직경 10nm~10 μ m 범위일 수 있다. 이 범위에서 표면 마찰 저항 개선 효과가 우수하고, 이 범위를 벗어나면 충분한 마찰 저항 개선 효과를 기대할 수 없다.
- [53] 표면 마찰 저항 개선 관점에서, 고체 입자는 구형인 것이 바람직하고, 그 크기가 균일한 것이 더욱 바람직하다.
- [54] 고체 입자의 크기가 균일한 경우 표면의 요철에 영향을 받지 않고 균일한 막의 성질을 대신할 수 있다.
- [55] 이러한 고체 입자는 금속으로 형성할 수 있고, 바람직하게는 부착성(접합성)이 우수한 금(Au)으로 형성할 수 있다.
- [56] 또한, 고체 입자는 무른 재료를 사용하여 형성할 수 있으며, 이 경우 두 표면 고정 시 변형되어 기밀성을 높일 수 있다.
- [57] 이와 같은 구성의 복합 표면 처리방법에 의해 만들어진 다층구조 금속의 표면은 작은 크기의 부품에서 먼 접촉 시 보호층 표면에 부착된 입자가 볼 베어링과 같은 역할을 하여 마찰을 줄인다. 이러한 표면 마찰 저항의 감소는, 특히 티타늄 재질의 바탕층이 나사 형태의 부품일 때 나사의 조임 토크를 감소시켜 미세 스크류(screw), 즉 수나사와 암나사의 조임을 향상시킬 수 있고, 사용되는 표면의 감촉을 향상시킬 수 있다.
- [58] 또한, 이와 같은 구성의 복합 표면 처리방법에 의해 만들어진 다층구조 금속의 표면은 두 면이 접합되었을 때 된 면 사이의 부착성 및 기밀성이 향상된다.

[59]

발명의 실시를 위한 형태

[60] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면들과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[61]

[62] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[63]

[64] 도 1은 본 발명에 따른 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법을 도시한 순서도이다.

[65] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법은, 바탕층 표면 처리 단계(S110), 보호층 형성 단계(S120) 및 보호층 표면 입자 부착 단계(S130)를 포함한다.

[66] 바탕층 표면 처리 단계(S110)는 바탕층의 표면을 연마한 후 적절한 화학 처리로 바탕층 표면 상에 형성된 화합물층을 제거하여 바탕층 표면을 화학적으로 활성화시킨다.

[67] 바탕층은 금속으로 형성될 수 있으며, 바람직하게는 생체 접합성이 가볍고 강한 티타늄(Titanium, Ti)으로 형성될 수 있다. 이때, 바탕층은 대략 1~1000nm의 굴곡 높이를 가진다.

[68] 이러한 바탕층의 표면 연마는 물리적 연마 또는 화학적 연마 중 적어도 어느 하나의 방법을 사용하여 수행할 수 있고, 이를 통해 바탕층 표면의 굴곡도를 낮춘다.

[69] 바탕층 표면의 굴곡도를 낮추는 물리적 연마는 통상 연마제를 사용하는 기계적 연마를 이용하여 바탕층 표면의 굴곡도가 10nm~10 μ m가 되도록 실시할 수 있다. 이때, 바탕층 표면의 굴곡도가 10nm 미만이면 공정 구현이 어려울 수 있고, 10 μ m를 초과하면 접촉하는 두 면 사이에서의 충분한 면 부착성 또는 기밀성을 기대하기 어려울 수 있다.

[70] 연마제의 크기는 μ m의 크기이며, 특별한 경우 수십 nm 크기의 입자를 사용할 수 있다. 연마 입자의 종류는 바탕층 표면의 기계적 강도에 따라 결정한다.

[71] 바탕층 표면 연마 과정에서는 바탕층 표면 상에 형성되어 있는 화합물층, 예컨대 산화층이 일부 제거된다.

[72] 티타늄은 공기 중에서 산소와 쉽게 반응하여 표면에 수 나노미터(nm)의 산화티타늄(TiO₂)막을 형성하는데, 이 산화티타늄막은 티타늄 표면 상에 다른

물질을 코팅할 경우 밀착력 저하 문제를 야기한다.

[73] 본 발명에 따르면 바탕층 표면 연마 과정에서 바탕층 표면 상의 산화층이 일부 제거되므로, 바탕층이 티타늄으로 형성되더라도 바탕층의 코팅에 따른 밀착력 저하를 방지할 수 있다.

[74] 연마된 바탕층 표면은 증류수나 유기 용매로 수회 세척하고, 이후 바탕층의 재질을 고려하여 산(Acid), 염기(Base) 또는 유기 용매의 혼합용액으로 화학 처리를 실시한다. 대부분의 바탕층 표면은 적절한 화합물로 화학 처리하면 표면의 활성화를 가져온다.

[75]

[76] 보호층 형성 단계(S120)는 표면 처리된 바탕층 표면 상에 건식 또는 습식으로 바탕층 표면을 보호하고 입자를 결합할 수 있는 보호층을 형성한다.

[77] 보호층은 화학적으로 활성이 낮은 금속으로 형성할 수 있다.

[78] 보호층은 물리적, 화학적, 전기화학적 방법 등에서 선택된 어느 하나를 사용하여 형성할 수 있다. 예를 들어, 물리적 방법은 진공 증착을 들 수 있고, 전기화학적 방법은 전해도금(electroplating)을 들 수 있으나, 특별히 이에 한정되지는 않는다.

[79] 일례로, 보호층은 반응성이 낮은 백금(Pt)을 통상의 전해도금 방법으로 코팅한 백금 도금층으로 형성할 수 있다. 이 경우, 백금 도금은 통상의 H_2PtCl_6 도금용액을 사용하여 수행할 수 있다.

[80]

[81] 보호층 표면 입자 부착 단계(S130)는 보호층의 표면 상에 일정 크기의 고체 입자를 부착한다.

[82] 본 발명의 입자 부착 방법은 기존의 고체 윤활 물질을 보호층 표면에 막으로 형성하는 것과 달리, 규정된 크기의 입자 윤활 물질, 즉 고체 입자를 보호층 표면에 부착시키는 것을 특징으로 한다.

[83] 이 경우, 보호층 표면 상에 부착된 입자가 면 접촉시 볼 베어링(ball bearing)과 같은 역할을 하여 바탕층 표면의 접촉 마찰력을 줄인다. 이는 처리전의 표면에 비하여 돌기와 돌기의 맞물림에 기인한 기계적 마찰과 표면 원자들의 물리적 인력에 기인한 물리적 마찰이 감소되기 때문이다.

[84] 구체적으로, 본 발명의 입자 부착 방법은 보호층의 표면에서 직접 고체 입자를 생성시키는 방법이거나, 혹은 필요한 크기의 입자를 먼저 생성한 후 생성된 입자를 보호층의 표면에 부착시키는 방법일 수 있다.

[85] 이들 입자 부착 방법은 다리 역할을 하는 화합물의 양쪽 끝에 보호층 표면 및 입자 표면과 친화력이 있는 기능기를 갖도록 하여 물리적 또는 화학적 결합을 하는 것이다.

[86] 일례로, 전자의 입자 부착 방법은, 보호층 표면에서 고체 입자를 성장시키는 동시에 보호층 표면에 고체 입자를 결합시키는 방법이다.

[87] 이러한 전자의 입자 부착 방법은, 연결 분자 결합 공정, 세척 공정, 및 고체 입자

성장 및 연결 공정으로 구성될 수 있다.

- [88] 연결 분자 결합 공정은 연결 분자 리간드 용액에 보호층 표면을 가진 바탕층을 침적하여 보호층 표면과 연결 분자를 결합시킨다. 이때, 연결 분자 리간드 용액은 보호층 표면 및 입자 표면과 친화력이 있는 기능기를 갖는 유기분자를 포함하는 리간드 용액이다.
- [89] 세척 공정은 보호층 표면에 연결 분자가 결합된 바탕층을 세척하여 보호층 표면에 결합하지 못한 연결 분자를 제거하며, 에컨대 증류수와 에탄올을 이용한 초음파 세척으로 수행될 수 있다.
- [90] 고체 입자 성장 및 연결 공정은, 고체 입자 전구체 화합물-리간드 용액에 세척된 연결 분자 결합 바탕층을 침적 후 환원제를 가하고 선택적으로 교반하여 보호층 표면에서 고체 입자를 성장시킨다. 이 과정에서, 성장된 고체 입자가 보호층 표면과 결합된 연결 분자와 결합되면서, 결과적으로 보호층 표면에 고체 입자가 연결(결합, 부착 또는 접합)되게 된다.
- [91] 이때, 고체 입자 전구체 화합물-리간드 수용액은 고체 입자 전구체 화합물 용액과 상기 연결 분자 리간드 용액을 일정한 몰 비율로 혼합 후 상온에서 일정 시간 동안 교반하여 제조한 것일 수 있다.
- [92] 전자의 입자 부착 방법의 다른 일례는, 무전해 용액을 이용하는 무전해 도금(Electrolessplating) 방법이다. 이 방법은 고체 기질 표면에 금속 나노입자를 형성시키는데 유용하다. 이 방법은 보호층 표면과 생성된 나노입자가 화학적으로 연결된 것이 아니므로 그 결합력은 약하고, 부착된 입자의 크기 또한 미시적으로 보면 불규칙하며, 도금 용액이 인체에 유독한 경우가 있다. 그러나, 이 방법은 부착 입자의 크기가 수 백 nm에서 수 십 μm 일 때 유용하고 정밀한 제어가 필요하지 않다.
- [93] 후자의 입자 부착 방법은, 연결 분자 용액에 환원제를 가하여 연결 분자 용액 중에 먼저 고체 입자를 생성시킨 후, 보호층 표면을 가진 바탕층을 생성된 고체 입자를 함유한 연결 분자 용액에 침적시키고 선택적으로 교반하여 보호층 표면에 고체 입자를 연결(결합, 부착 또는 접합)한다.
- [94] 이때, 연결 분자 용액은 상기 연결 분자 리간드 용액과 고체 입자 함유 수용액을 일정한 몰 비율로 혼합한 것일 수 있다.
- [95] 한편, 연결 분자 용액, 리간드 용액 등은 보호층 및 고체 입자의 제질에 따라 적절히 선택될 수 있고, 통상의 공지된 물질이 제한 없이 이용될 수 있다.
- [96] 보호층의 표면 상에 부착되는 고체 입자의 크기는 직경 마이크로(μm) 또는 나노(nm) 범위, 바람직하게 직경 10nm~10 μm 범위일 수 있다. 이 범위에서 표면 마찰 저항 개선 효과가 우수하고, 이 범위를 벗어나면 충분한 마찰 저항 개선 효과를 기대할 수 없다.
- [97] 표면 마찰 저항 개선 관점에서, 고체 입자는 구형인 것이 바람직하고, 그 크기가 균일한 것이 더욱 바람직하다.
- [98] 고체 입자의 크기가 균일한 경우 표면의 요철에 영향을 받지 않고 균일한 막의

성질을 대신할 수 있다.

- [99] 이러한 고체 입자는 금속으로 형성할 수 있고, 바람직하게는 부착성(접합성)이 우수한 금(Au)으로 형성할 수 있다.
- [100] 또한, 고체 입자는 무른 재료를 사용하여 형성할 수 있으며, 이 경우 두 표면 고정 시 변형되어 기밀성을 높일 수 있다.
- [101] 이와 같은 구성의 복합 표면 처리방법에 의해 만들어진 다층구조 금속의 표면은 작은 크기의 부품에서 면 접촉 시 보호층 표면에 부착된 입자가 볼 베어링과 같은 역할을 하여 마찰을 줄인다. 이러한 표면 마찰 저항의 감소는, 특히 티타늄 재질의 바탕층이 나사 형태의 부품일 때 나사의 조임 토크를 감소시켜 미세 스크류(screw), 즉 수나사와 암나사의 조임을 향상시킬 수 있고, 사용되는 표면의 감축을 향상시킬 수 있다.
- [102] 또한, 이와 같은 구성의 복합 표면 처리방법에 의해 만들어진 다층구조 금속의 표면은 두 면이 접합되었을 때 된 면 사이의 부착성 및 기밀성이 향상된다.
- [103] 한편, 고체 입자가 무른 재질일 경우, 두 면의 기계적인 접합 또는 고정 시 변형되어 일종의 개스킷(gasket) 역할을 하여 두 표면 간의 기밀성을 높인다.
- [104] 본 발명의 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속의 가장 적합한 예는 치과에서 쓰이는 임플란트, 외과에서 쓰이는 금속 고정 시스템이고, 무른 입자를 사용하여 기밀성을 향상하는 개스킷 등에도 사용 가능하다.
- [105] 도시하지는 않았지만, 본 발명의 복합 표면 처리방법에 의해 제조된 다층구조 금속은, 표면 처리된 바탕층, 바탕층 표면 상에 형성된 보호층 및 보호층의 표면 상에 부착된 고체 입자를 포함하여 구성된다.
- [106] 이때, 고체 입자는 직경 10nm~10 μ m 범위의 크기를 가지며, 연결 분자에 의해 보호층 표면에 결합될 수 있다. 나머지 구성은 전술한 바와 동일하므로 생략하기로 한다.

[107]

[108] 실시예

- [109] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.
- [110] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[111]

[112] 1. 시편의 제조

[113]

[114] 본 실시예에 사용된 Ti 시편

- [115] 바탕층의 금속으로 생체 접합성이 가볍고 강한 Ti을 사용하였다.
- [116] 먼저, Ti 금속 표면의 굴곡도를 낮추기 위하여 샌드페이퍼(sandpaper)(#100, #200, #400, #800, #1000, #2000)와 파우더(1 μ m, 3 μ m)로 표면을 연마하였다.

[117] 이어서, 표면 연마가 완료된 Ti 금속을 10% 염산에 침적하여 Ti 표면에 부착되어 있는 다양한 불순물을 제거한 후 초음파를 사용하여 세척하였다.

[118] 이후, 세척이 완료된 Ti 금속을 부피 비율로 20% 질산과 2% 불산의 혼합 수용액에 30초 동안 침적한 후 세척하여 Ti 편을 얻었다.

[119] 이 Ti 시편 표면의 광학 현미경 사진 분석 결과를 도 2에 도시하였으며, 도 2에서 보는 바와 같이 Ti 시편 표면의 거칠기가 100nm 정도였다.

[120]

[121] 보호층으로서의 Pt 층 형성 시편

[122] 산화막이 제거된 Ti 표면은 반응성이 높아 불안정하므로, 상기 Ti 시편의 표면에 보호층을 형성하기 위해 전해도금으로 Pt를 코팅하여 Pt/Ti 시편을 얻었다.

[123] Pt 도금은 0.05 mol/L H_2PtCl_6 도금용액을 사용하였다. 전해도금 조건은 0.1Adm^{-2} , 318K, pH 1.5, 도금 속도는 $0.05\mu\text{mmin}^{-1}$ 이었다.

[124]

[125] <실험예> SEM 사진 측정

[126] 제조된 Pt/Ti 시편의 주사전자현미경 사진을 도 3, 4에 도시하였다.

[127]

[128] <실험예> AFM 영상 측정

[129] 마찰 저항은 접촉면에 비례하는 것으로 표현되나 Au 입자가 화학적으로 Pt/Ti 표면에 부착된 시료에서는 시료의 원 굴곡도가 100 nm 정도이고 부착된 입자의 크기가 수십 nm 이므로 1 회의 측정 면적은 수십 nm 이하여야 한다.

[130] 이러한 조건을 만족하는 측정법으로서, AFM에서 주사기 탐침과 표면의 마찰에 의해 휘어지는 정도를 측정하는 LFM이 있다. 어떤 표면의 LFM 측정 결과는 표면의 굴곡을 표시하는 AFM 영상과 탐침의 진행 방향에 따른 마찰력 즉 탐침의 휘어짐의 정도를 표시하는 두 장의 LFM 영상으로 구성된다.

[131] 도 5 내지 도 7은 상기 제조된 Pt/Ti 시편 표면의 AFM 영상, R-LFM 영상 및 L-LFM 영상을 나타낸다.

[132]

[133] 실시예 1

[134] 연결 분자 용액 중에 먼저 Au 나노입자를 형성시킨 후, Pt/Ti 시편을 생성된 Au 나노입자를 함유한 연결 분자 용액에 침적시켜 Pt 표면에 Au나노입자를 연결하였다. 방법은 다음과 같다.

[135] 먼저, $C_3H_6O_2S$ 리간드 용액과 Au 수용액을 물 비율로 혼합한 실시예 1의 Au금 화합물-리간드 수용액에 환원제를 넣어 먼저 Au 나노입자를 생성시켰다.

[136] 이어서, 생성된 Au 나노입자를 함유한 Au 화합물-리간드 수용액에 상기 Pt/Ti 시편을 침적시킨 후 온도를 95°C 로 유지한 상태에서 1시간 동안 교반하여, Pt 표면에 Au 나노입자가 부착된 Au/Pt/Ti 시편을 얻었다.

[137]

[138] <실험예> SEM 사진 측정

[139] 도 8는 본 발명의 실시예1에 따른 용액 속에서 생성된 Au 나노입자의 주사전자현미경 사진이고, 도 9 는 본 발명의 실시예1에 따른 Au/Pt/Ti 시편의 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

[140]

[141] <실험예> AFM 영상 측정

[142] 도 10 내지 도 12 각각은 실시예1에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 AFM 영상, R-LFM 영상 및 L-LFM 영상이다.

[143] 도 10에서는 실시예 1에 따른 Au/Pt/Ti 시편의 Pt 표면에 수십 나노 입자가 존재함을 AFM 에서 볼 수 있었고, 이를 도 11 및 도 12에 도시된 두 LFM 영상에 의해 다시 확인할 수 있었다.

[144] 도 11의 마찰 저항의 퍼짐 정도는 피이크 반쪽 높이에서 200mV 이다. 반면에, Au 나노입자가 부착되지 않은 도 6의 LFM 영상에서 피이크 반쪽 높이에서 퍼진 정도는 500mV 정도이다.

[145] Au 나노입자가 백금 표면에 부착될 때 마찰저항의 변화는 처리 전 후에 같은 표면을 찾아낸다는 것은 불가능한 일이므로, Pt 표면의 LFM 영상(도 5 내지 도 7)과 Au 입자가 표면에 결합된 Pt/Ti 표면의 LFM(도 10 내지 도 12)을 비교하였다. 도 5 내지 도 7과 대비하여 볼때, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 Au/Pt/Ti 시편은 Au 나노입자의 부착에 의해 전반적으로 마찰력이 감소함을 알 수 있었다.

[146]

[147] 실시예 2

[148] 보호층인 Pt 표면에서 Au 나노입자를 성장시키는 동시에 Pt 표면에 Au을 연결하기 위하여 황(S)을 포함하는 유기분자 $C_3H_6O_2S$ [3-Mercaptopropionic acid, ALDRICH](리간드)를 사용하였다. 방법은 다음과 같다.

[149] 우선, 상기 Pt/Ti 시편을 $C_3H_6O_2S$ [3-Mercaptopropionic acid] 리간드 수용액에 침적시켜 Pt 표면과 유기분자를 결합시켰다. 이후, 증류수와 에탄올로 초음파 세척하여 Pt 표면에 결합하지 못한 유기분자를 제거하였다.

[150] 이어서, 세척된 유기분자 결합 Pt/Ti 시편을 Au 화합물-리간드 수용액에 침적하면서 환원제로서 880 mM $NaBH_4$ [Sodium borohydride] 72ml를 첨가하여 Pt 표면에서 Au 입자를 성장시켜, Pt 표면에 Au 입자가 부착된 Au/Pt/Ti 시편을 얻었다.

[151] 여기서, Au 화합물-리간드 수용액은 $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ [Gold (III) chloride trihydrate] 20.3 mM(5.08×10^{-4} mol)와 $C_3H_6O_2S$ 용액과 혼합한 것이며, $C_3H_6O_2S$ 와 $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 의 몰 비는 1:25,000였고, 두 용액을 혼합 후 상온에서 1 시간 동안 교반하였다.

[152]

[153] <실험예> SEM 사진 측정

[154] 실시예 2에 따라 제조된 Au/Pt/Ti 시편 표면의 주사전자현미경(SEM) 사진을

측정하고 그 결과를 도 13에 나타내었다.

[155] 도 13을 참조하면, Pt 표면에서 Au 입자를 성장시킨 후 부착한 실시예 2의 Au/Pt/Ti 시편에 부착된 Au 입자의 크기는 ~50nm 정도였다.

[156]

[157] **<실험예> EDX 측정**

[158] 아래 표 1 및 도 14는 본 발명의 실시예 2에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 EDX 측정 결과를 나타낸 것이다.

[159] [표1]

구분	원소	무게%	원자%
실시예1	C	9.36	60.81
	Ti	2.49	4.06
	Pt	53.28	21.31
	Au	34.87	13.82
	합계	100.00	100.00

[160]

[161] 표 1 및 도 14를 참조하면, 실시예 2의 Au/Pt/Ti 시편은 EDX 분석 결과, Ti, Pt, Au, C가 원자 백분율로 각각 약 4%, 21%, 14% 및 61%로 구성됨을 확인할 수 있었다.

[162]

[163] **<실험예> ESCA 측정**

[164] 표 2 및 도 15는 본 발명의 실시예2에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 ESCA 측정 결과를 나타낸 것이다.

[165] [표2]

구분	피크 이름	Pt4f7	Au4f	S2p	C1s	O1s
실시예 1	결합에너지(eV)	73.91	84.32	162.97	284.99	532.05
	피크 면적(N)	3748.66	14660.05	6095.08	59276.11	21914.33
	원자 %	3.55	13.87	5.77	56.08	20.73

[166]

[167] 표 2 및 도 15를 참조하면, 실시예 2의 Au/Pt/Ti 시편은 ESCA 분석 결과, Ti, Pt, Au, C가 원자 백분율로 각각 약 0%, 4%, 14%, 56% 그리고 황과 산소가 각각 약 6%와 21%로 구성됨을 확인할 수 있었다.

[168] 여기서, EDX에서 보이던 Ti이 ESCA에서 보이지 않거나 Pt이 줄어드는 것은

EDX의 분석 침투 깊이가 수 백 nm인 반면 ESCA는 수 nm이기 때문이다.

[169] 이를 종합해 볼 때, 실시예 2의 Au/Pt/Ti 시편의 경우, Ti은 Pt에 의해 거의 덮여지고, Au 나노입자는 Pt의 일부 표면에 존재한다고 볼 수 있다.

[170] 한편, EDX에서 나타나지 않던 산소와 황이 ESCA에서 분석되는 것은 산소 및 황으로 이루어진 분자가 Pt 표면과 Au나노입자를 연결하고 있는 것으로 해석된다.

[171]

[172] <실험예>AFM 영상 측정

[173] 도 16 내지 도 18은 상기 실시예 2에서 제조된 Au/Pt/Ti 시편의 AFM 영상, L-LFM 영상 및 R-LFM 영상이다.

[174] 도 16에서는 도 14의 SEM 사진에서 보는 바와 같은 실시예 2에 따른 Au/Pt/Ti 시편의 Pt 표면에 수십 나노 입자가 존재함을 AFM에서 볼 수 있었고, 이를 도 17 및 도 18에 도시된 L-LFM 영상 및 R-LFM 영상에 의해 다시 확인할 수 있었다.

[175]

[176] 실시예 3

[177] Au 도금 용액에 상기 Pt/Ti 시편을 침적시키고 95°C, 수소이온 농도 4.6을 유지하면서 무전해 Au도금 공정을 수행하였다.

[178] 이어서, 무전해 Au도금 공정이 완료된 Pt/Ti 시편을 순수로 3번 세척하고, 이후 에틸알코올($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)로 세척한 다음 80°C에서 건조하여, Pt 표면에 Au입자가 부착된 Au/Pt/Ti 시편을 얻었다.

[179] 여기서, Au 도금 용액은 Au의 공급원인 시안화금칼륨($\text{KAu}(\text{CN})_2$)을 함유하고 있었으며, Au 도금 용액 중에 Au의 농도는 2.5g/l이었다.

[180]

[181] <실험예>SEM 사진 측정

[182] 도 19및 도 20 각각은 본 발명의 실시예3에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 x10,000, x50,000 배율에서의 주사전자현미경 사진이다.

[183] 도 19 및 도 20을 참조하면, 실시예 3에 따른 Au/Pt/Ti 시편의 백금 표면에는 60nm 정도의 입자들과 이들로 이루어진 1 μm 범위의 클러스터가 발견되었다. 이는 Pt 표면에 리간드를 통하여 나노 입자를 결합시킨 실시예 1, 2의 SEM 사진에서 볼 수 있는 분리된 나노 입자들의 형태와 다르다.

[184]

[185] <실험예>EDX 측정

[186] 표 3은 본 발명의 실시예 3에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 EDX 측정 결과를 나타낸다.

[187] [표3]

	원소	질량%	원자 %
실시예 3	Cu	6.68	18.08
	Pt	52.44	46.23
	Au	40.88	35.70
	합계	100.00	100.00

[188]

[189] 표 3을 참조하면, 실시예 3의 Au/Pt/Ti 시편은 EDX 분석 결과 Ti의 피이크를 보이지 않았는데, 이는 실시예 3이 실시예 1, 2에 비해 평균적인 Au층이 두껍다는 것을 의미한다.

[190] 또한, 실시예 3의 Au/Pt/Ti 시편은 구리의 피이크를 보이고 있는데, 이는 무전해 도금액에 들어있는 Cu도 석출되었음을 나타낸다.

[191]

[192] <실험예> AFM 사진 측정

[193] 본 발명의 실시예 3에 따른 Au/Pt/Ti 시편 표면의 AFM 사진을 측정한 결과를
[194] 도 21 내지 도 23을 참조하면, 피이크 반쪽 높이 퍼짐이 ~200mV 정도로서 도 6의 Au 입자가 부착되지 않은 표면보다 그 퍼짐 정도가 작아지는 것을 볼 수 있다.

[195] 이를 종합해 볼때, 무전해 도금법에 의한 입자 생성법은 리간드에 의한 나노 입자 결합법에 비해 입자층이 두껍고, 도금 용액의 불순물이 석출되지만, 리간드에 의한 나노 입자 결합법과 유사한 마찰력의 감소를 가져옴을 알 수 있다.

[196]

[197] 이상에서 설명한 본 발명의 바람직한 실시예들은 예시의 목적을 위해 개시된 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러가지 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이나, 이러한 치환, 변경 등은 이하의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

[198]

산업상 이용가능성

[199] 본 발명에 따른 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법은 표면에 부착된 고체 입자가 볼 베어링(ball bearing) 역할을 하여 표면 마찰을 감소시킬 수 있고, 이를 통해 면 접촉 시 주로 조임 토크를 감소시켜 미세 스크류(screw)의 조임을 향상시키고, 두 면의 접합 시 면 사이의 부착성 및 기밀성을 향상시킬 수 있다.

[200]

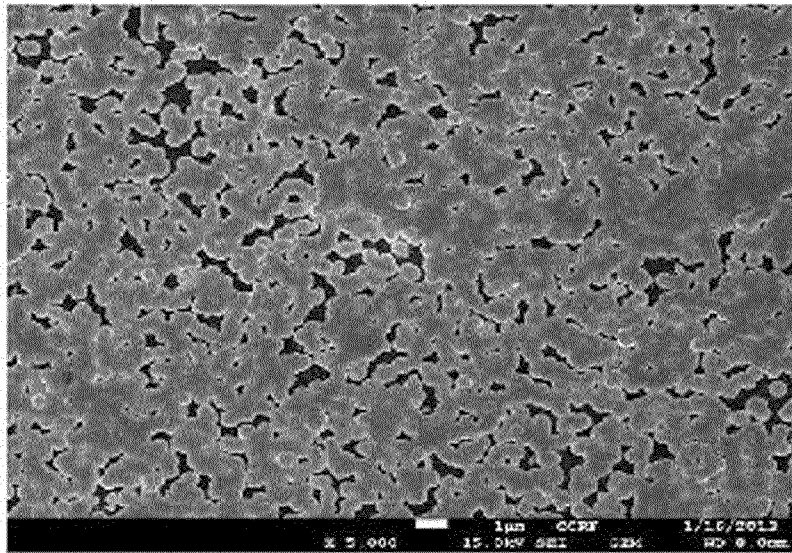
청구범위

- [청구항 1] 바탕층의 표면을 처리하는 단계;
표면 처리된 상기 바탕층의 표면 상에 보호층을 형성하는 단계; 및
상기 보호층의 표면 상에 고체 입자를 부착시키는 단계;를 포함하는 복합
표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 고체 입자는
직경 10nm~10 μ m 범위의 크기를 가지는 복합 표면 처리방법을 이용한
다층구조 금속 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 보호층의 표면 상에 고체 입자를 부착시키는 단계는,
상기 보호층의 표면에서 직접 상기 고체 입자를 생성시키는 방법으로
수행되는 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 보호층의 표면 상에 고체 입자를 부착시키는 단계는,
상기 고체 입자를 먼저 생성한 후, 생성된 상기 고체 입자를 상기
보호층의 표면에 연결시키는 방법으로 수행되는 복합 표면 처리방법을
이용한 다층구조 금속 제조방법.
- [청구항 5] 제3항 또는 제4항에 있어서,
상기 보호층의 표면 상에 고체 입자를 부착시키는 단계는,
다리 역할을 하는 화합물의 양쪽 끝에 상기 보호층의 표면 및 상기 고체
입자의 표면과 친화력이 있는 기능기를 갖도록 하여 물리적 또는 화학적
결합을 하는 것인 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법.
- [청구항 6] 제3항에 있어서,
상기 보호층의 표면에서 직접 상기 고체 입자를 생성시키는 방법은
무전해 도금 방법을 이용하는 것인 복합 표면 처리방법을 이용한
다층구조 금속 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 고체 입자는
금속으로 형성하는 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속
제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 고체 입자는
균일한 크기의 구형인 것인 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속
제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 바탕층의 표면을 처리하는 단계는

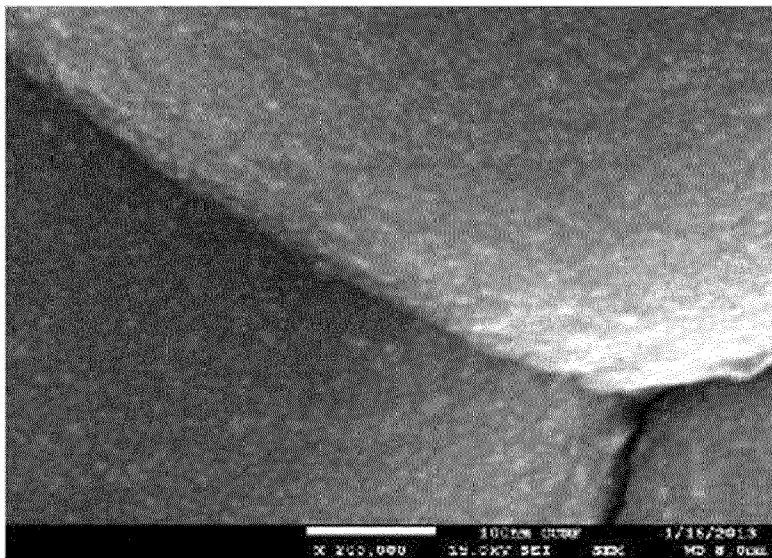
표면 굴곡도가 10 nm ~ 10 μ m가 되도록 물리적 연마를 이용하여 상기 바탕층을 연마하는 단계와,
연마된 상기 바탕층의 표면을 화학 처리하는 단계를 포함하는 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법.

- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 연마된 바탕층의 표면을 화학 처리하는 단계는
산, 염기 및 유기 용매의 혼합용액 중에서 선택되는 어느 하나로 수행되는
복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 연마된 바탕층 표면의 화학 처리 시,
상기 바탕층 표면 상에 형성되어 있는 화합물층이 제거되는 복합 표면
처리 방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 바탕층은
금속으로 형성하는 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속
제조방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 바탕층의 금속은
티타늄인 것인 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속 제조방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 보호층은
금속으로 형성하는 복합 표면 처리방법을 이용한 다층구조 금속
제조방법.

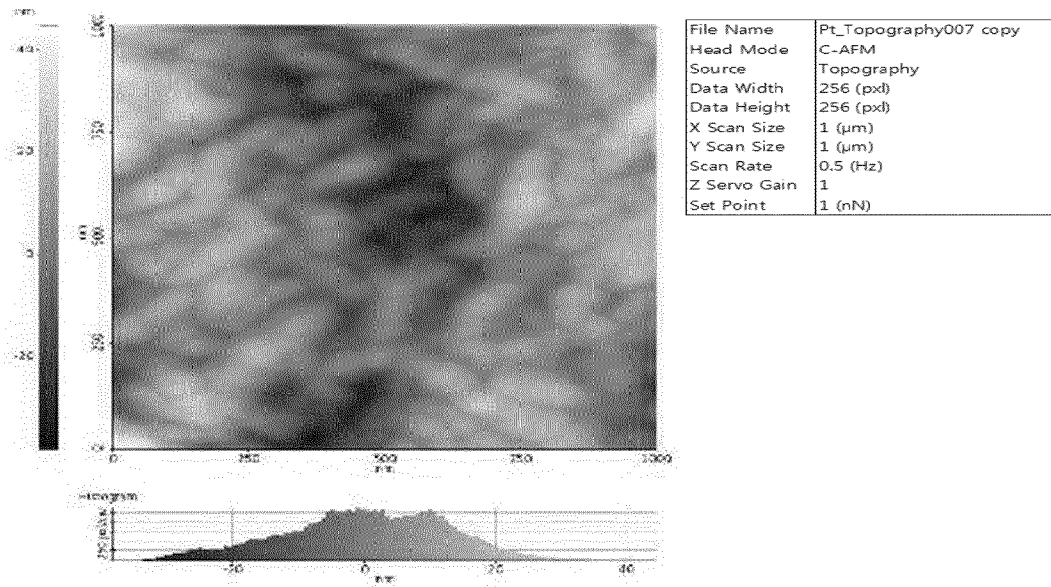
[도3]



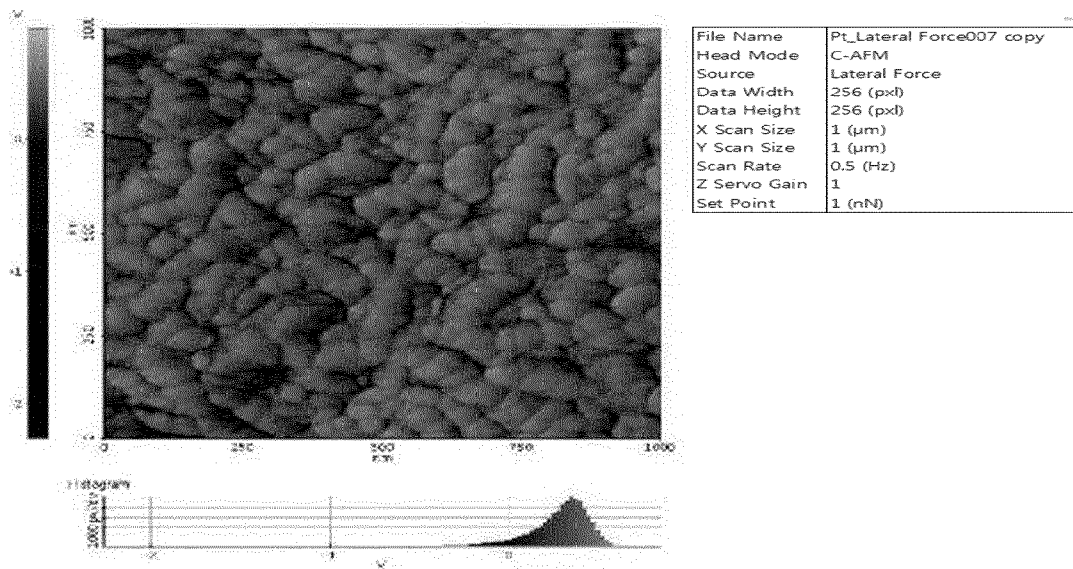
[도4]



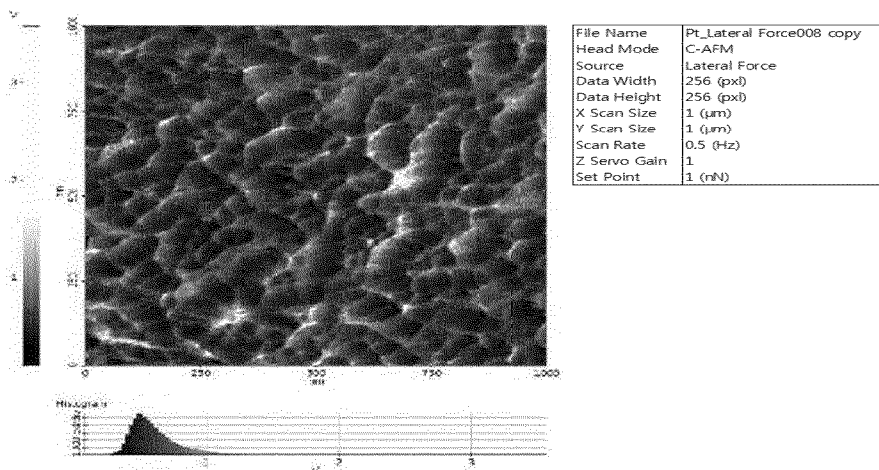
[도5]



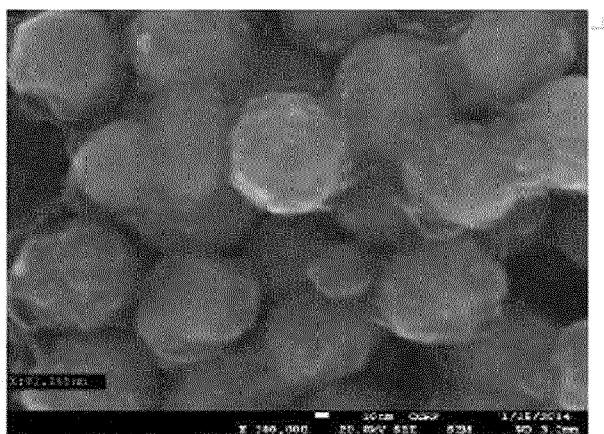
[도6]



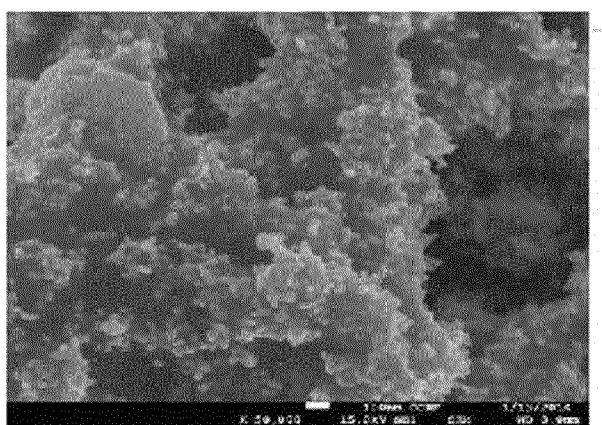
[도7]



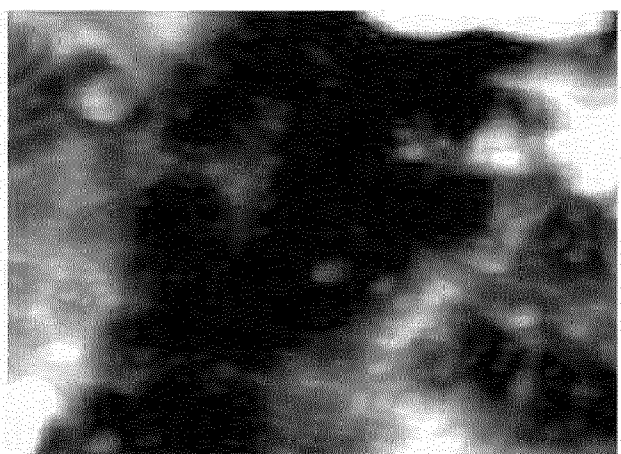
[도8]



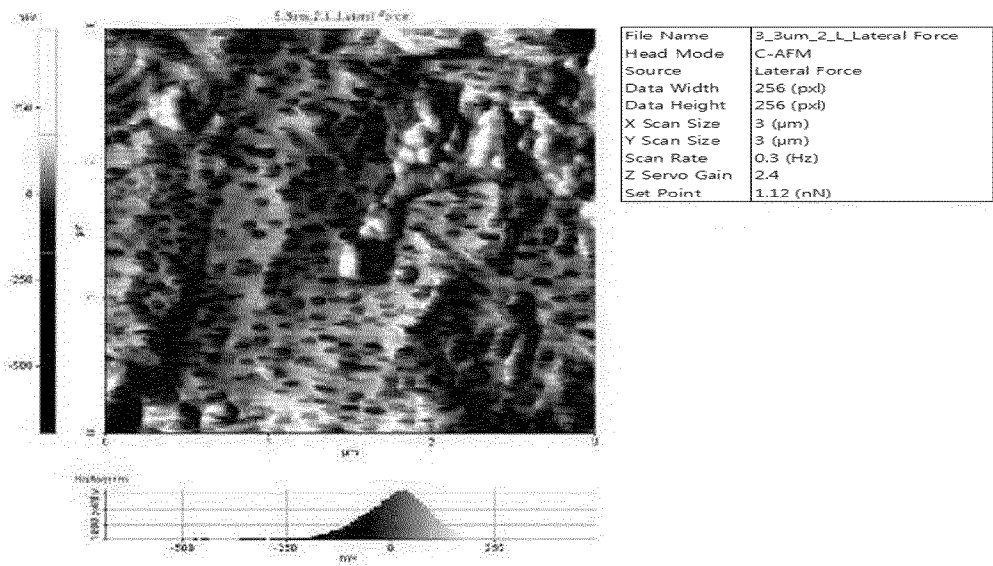
[도9]



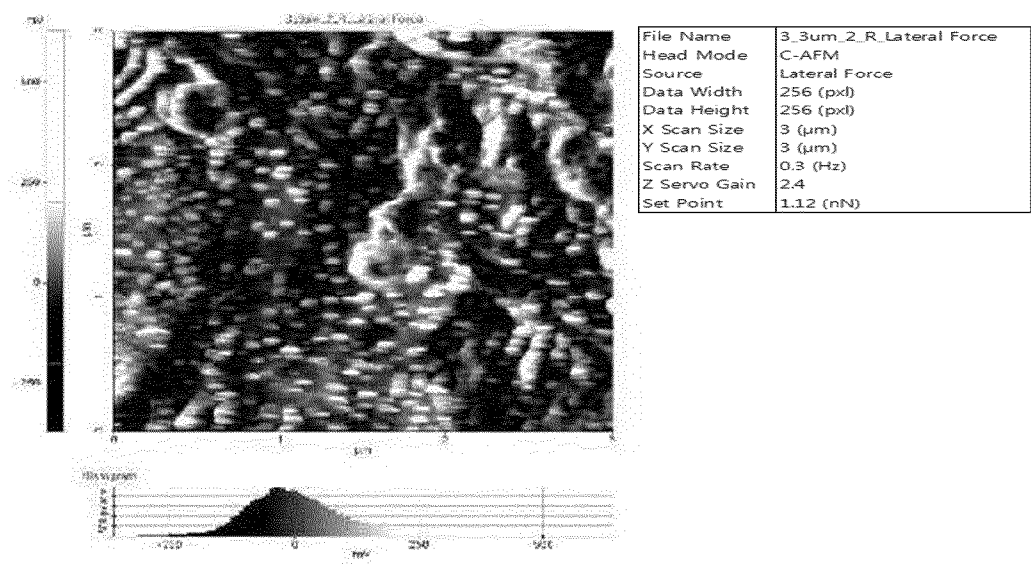
[도10]



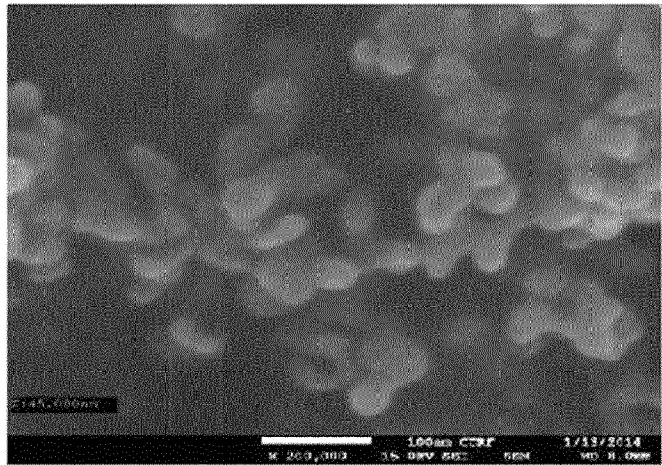
[도11]



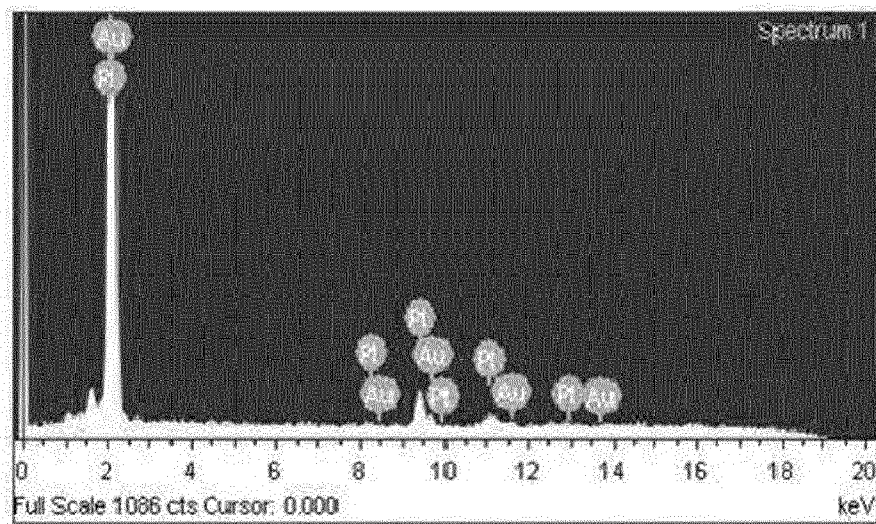
[도12]



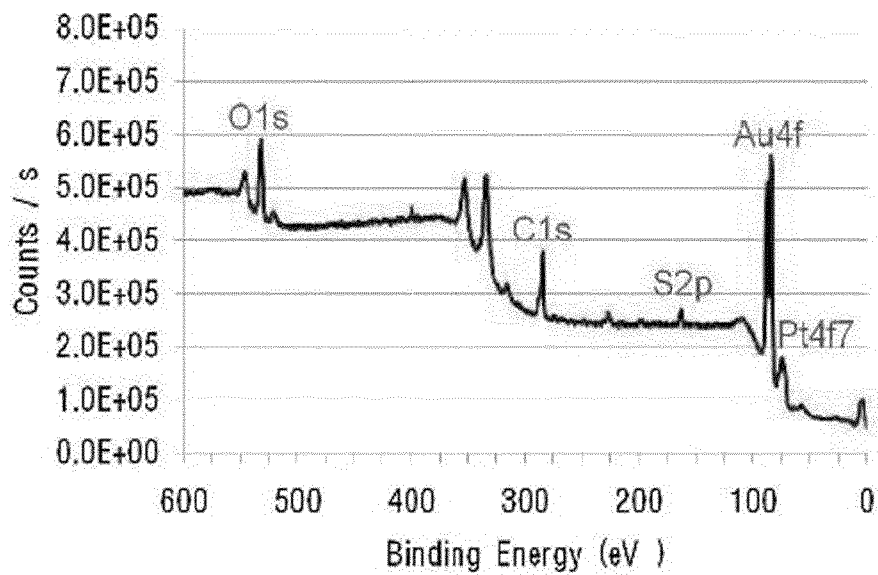
[도13]



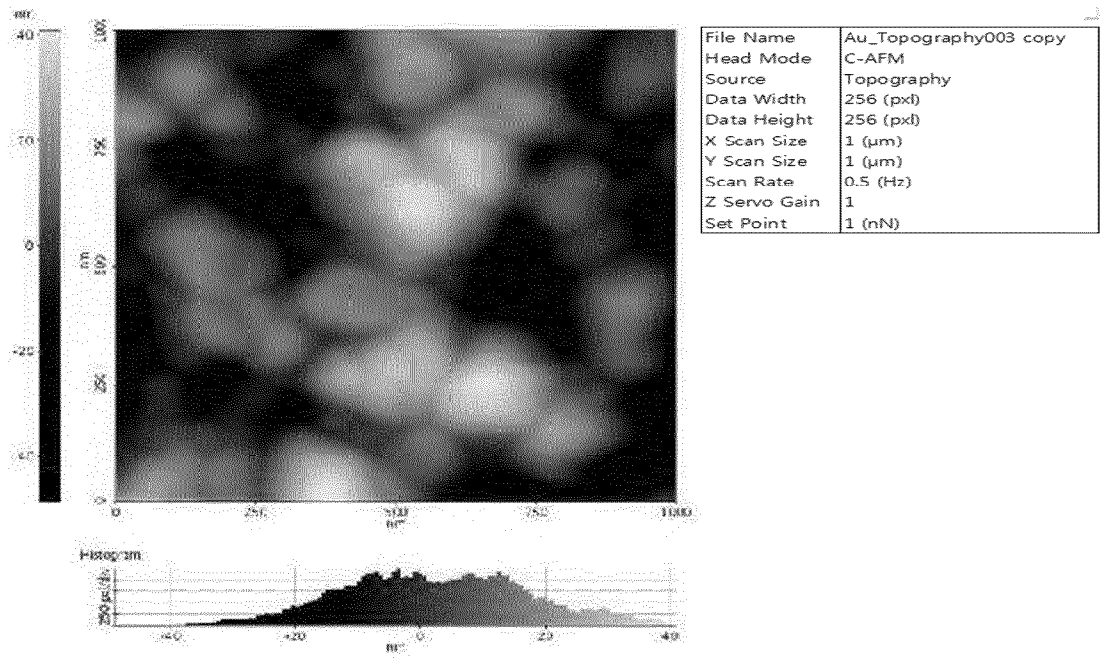
[도14]



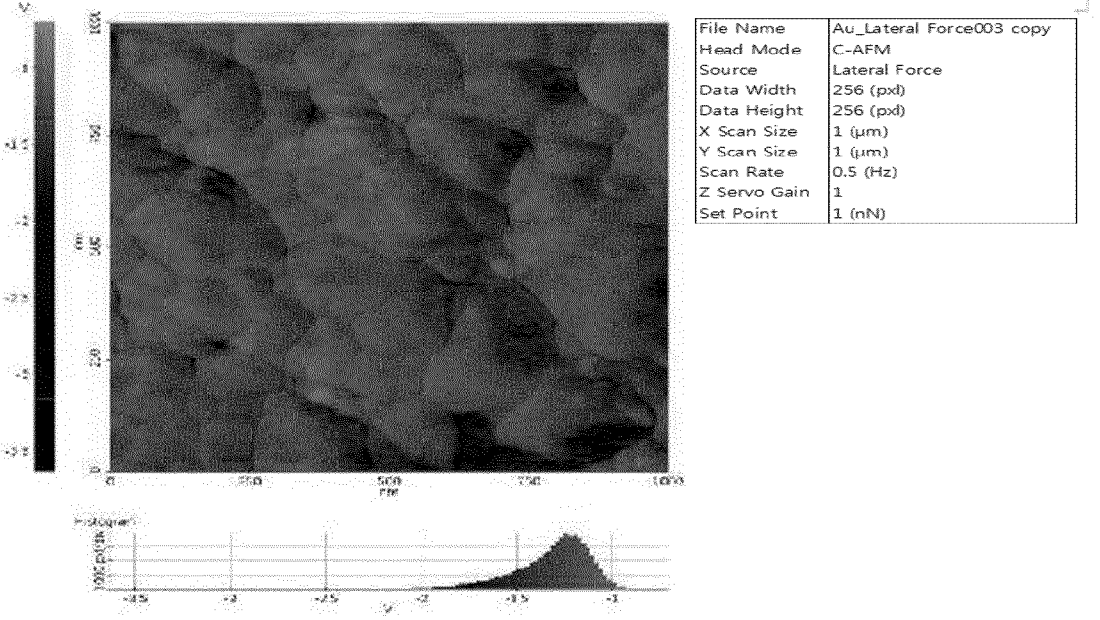
[도15]



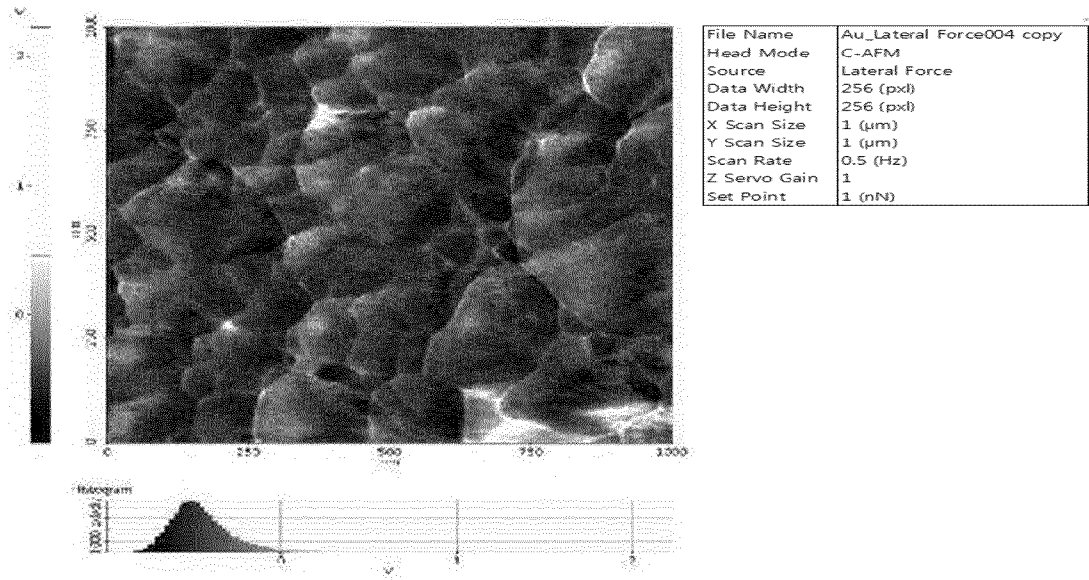
[도16]



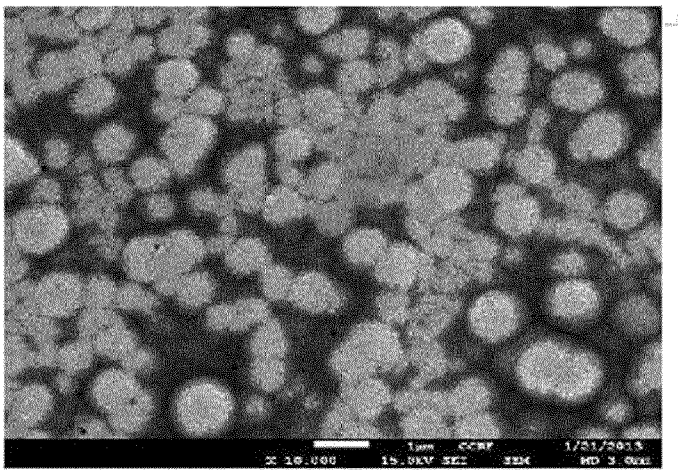
[도17]



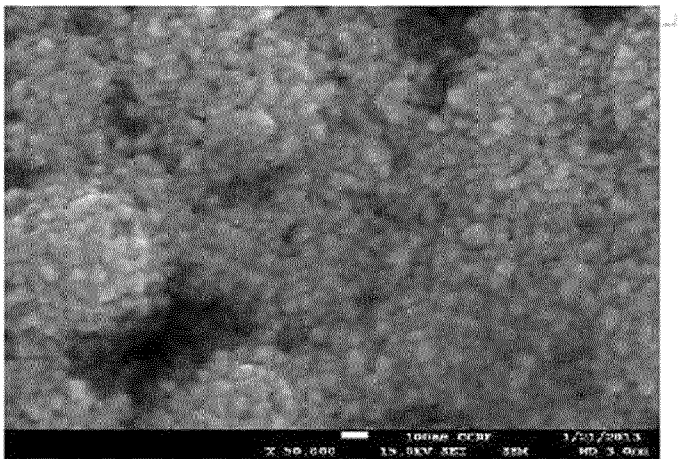
[도18]



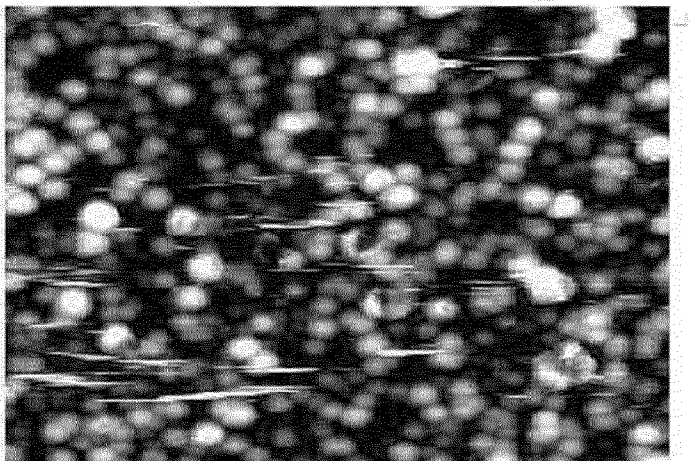
[도19]



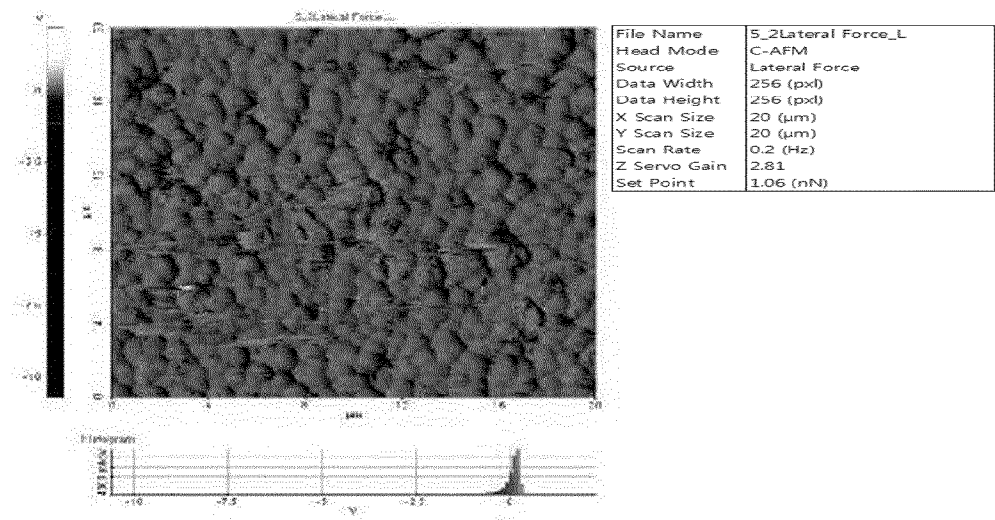
[도20]



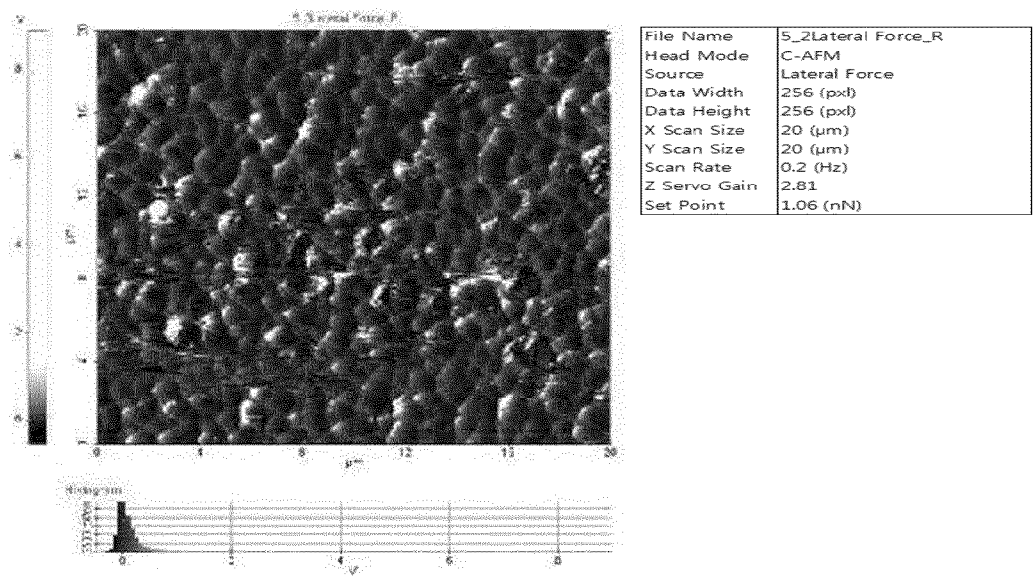
[도21]



[도22]



[도23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/007076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 28/02(2006.01)i, C23C 18/16(2006.01)i, C23C 18/08(2006.01)i, C25D 5/38(2006.01)i, C25D 3/50(2006.01)i, C23C 18/12(2006.01)i, A61C 8/00(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)

C23C 28/02; C23C 24/04; C23C 18/34; C25D 7/06; C23C 26/00; C23C 28/00; C23C 22/36; C23C 18/32; C23C 14/58; C23C 18/16; C23C 18/18; C23C 18/08; C25D 5/38; C25D 3/50; C23C 18/12; A61C 8/00

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: metal, titanium, surface-treatment, polishing, gold, platinum, coating, plating

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-102676 A (JAPAN CARLIT CO., LTD.) 14 May 2009 See paragraphs [0054], [0063]-[0065] and claims 1, 2, 6.	1-14
X	KR 10-2008-0110574 A (ROPAL AG.) 18 December 2008 See paragraphs [0017]-[0020], [0027] and claims 1, 4-7, 26.	1-14
A	JP 06-248463 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 06 September 1994 See paragraph [0005] and claim 3.	1-14
A	KR 10-2009-0112657 A (LTT BIO-PHARMA CO., LTD. et al.) 28 October 2009 See paragraphs [0163]-[0168], claims 1-3, 8 and figure 8.	1-14
A	KR 10-2013-0011087 A (LUMINANO CO., LTD.) 30 January 2013 See paragraph [0095] and claims 1, 6, 8.	1-14



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

28 SEPTEMBER 2017 (28.09.2017)

Date of mailing of the international search report

29 SEPTEMBER 2017 (29.09.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/007076

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-102676 A	14/05/2009	NONE	
KR 10-2008-0110574 A	18/12/2008	AT 398688 T	15/07/2008
		AU 2007-241409 A1	01/11/2007
		BR P10707130 A2	19/04/2011
		CA 2635713 A1	01/11/2007
		CA 2635713 C	29/07/2014
		CN 101370961 A	18/02/2009
		CN 101370961 B	13/03/2013
		EP 1870489 A1	26/12/2007
		EP 1870489 B1	18/06/2008
		EP 1870489 B2	17/10/2012
		ES 2309855 T3	16/12/2008
		ES 2309855 T5	11/03/2013
		JP 05693002 B2	01/04/2015
		JP 2009-534522 A	24/09/2009
		MX 2008007898 A	06/11/2008
		PT 1870489 E	30/09/2008
		RU 2008145222 A	10/08/2010
		RU 2487190 C2	10/07/2013
		US 2010-0075172 A1	25/03/2010
		US 8993119 B2	31/03/2015
		WO 2007-121898 A1	01/11/2007
		ZA 200808685 A	30/12/2009
JP 06-248463 A	06/09/1994	JP 03321875 B2	09/09/2002
KR 10-2009-0112657 A	28/10/2009	CA 2676647 A1	31/07/2008
		CN 101589174 A	25/11/2009
		EP 2123794 A1	25/11/2009
		US 2009-0314824 A1	24/12/2009
		WO 2008-090662 A1	31/07/2008
KR 10-2013-0011087 A	30/01/2013	KR 10-1309067 B1	16/09/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C23C 28/02(2006.01)i, C23C 18/16(2006.01)i, C23C 18/08(2006.01)i, C25D 5/38(2006.01)i, C25D 3/50(2006.01)i, C23C 18/12(2006.01)i, A61C 8/00(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C23C 28/02; C23C 24/04; C23C 18/34; C25D 7/06; C23C 26/00; C23C 28/00; C23C 22/36; C23C 18/32; C23C 14/58; C23C 18/16; C23C 18/18; C23C 18/08; C25D 5/38; C25D 3/50; C23C 18/12; A61C 8/00 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: 금속, 티타늄, 표면처리, 연마, 금, 백금, 코팅, 도금																				
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>X</td> <td>JP 2009-102676 A (JAPAN CARLIT CO., LTD.) 2009.05.14 단락 [0054], [0063]-[0065] 및 청구항 1, 2, 6 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2008-0110574 A (로팔 아게) 2008.12.18 단락 [0017]-[0020], [0027] 및 청구항 1, 4-7, 26 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 06-248463 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 1994.09.06 단락 [0005] 및 청구항 3 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2009-0112657 A (가부시키키가이샤 엘티티 바이오파마 등) 2009.10.28 단락 [0163]-[0168], 청구항 1-3, 8 및 도면 8 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2013-0011087 A ((주)루미나노) 2013.01.30 단락 [0095] 및 청구항 1, 6, 8 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	JP 2009-102676 A (JAPAN CARLIT CO., LTD.) 2009.05.14 단락 [0054], [0063]-[0065] 및 청구항 1, 2, 6 참조.	1-14	X	KR 10-2008-0110574 A (로팔 아게) 2008.12.18 단락 [0017]-[0020], [0027] 및 청구항 1, 4-7, 26 참조.	1-14	A	JP 06-248463 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 1994.09.06 단락 [0005] 및 청구항 3 참조.	1-14	A	KR 10-2009-0112657 A (가부시키키가이샤 엘티티 바이오파마 등) 2009.10.28 단락 [0163]-[0168], 청구항 1-3, 8 및 도면 8 참조.	1-14	A	KR 10-2013-0011087 A ((주)루미나노) 2013.01.30 단락 [0095] 및 청구항 1, 6, 8 참조.	1-14
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
X	JP 2009-102676 A (JAPAN CARLIT CO., LTD.) 2009.05.14 단락 [0054], [0063]-[0065] 및 청구항 1, 2, 6 참조.	1-14																		
X	KR 10-2008-0110574 A (로팔 아게) 2008.12.18 단락 [0017]-[0020], [0027] 및 청구항 1, 4-7, 26 참조.	1-14																		
A	JP 06-248463 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 1994.09.06 단락 [0005] 및 청구항 3 참조.	1-14																		
A	KR 10-2009-0112657 A (가부시키키가이샤 엘티티 바이오파마 등) 2009.10.28 단락 [0163]-[0168], 청구항 1-3, 8 및 도면 8 참조.	1-14																		
A	KR 10-2013-0011087 A ((주)루미나노) 2013.01.30 단락 [0095] 및 청구항 1, 6, 8 참조.	1-14																		
☐ 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 신구성 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 2017년 09월 28일 (28.09.2017)		국제조사보고서 발송일 2017년 09월 29일 (29.09.2017)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 배근태 전화번호 +82-42-481-3547 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-102676 A	2009/05/14	없음	
KR 10-2008-0110574 A	2008/12/18	AT 398688 T AU 2007-241409 A1 BR PI0707130 A2 CA 2635713 A1 CA 2635713 C CN 101370961 A CN 101370961 B EP 1870489 A1 EP 1870489 B1 EP 1870489 B2 ES 2309855 T3 ES 2309855 T5 JP 05693002 B2 JP 2009-534522 A MX 2008007898 A PT 1870489 E RU 2008145222 A RU 2487190 C2 US 2010-0075172 A1 US 8993119 B2 WO 2007-121898 A1 ZA 200808685 A	2008/07/15 2007/11/01 2011/04/19 2007/11/01 2014/07/29 2009/02/18 2013/03/13 2007/12/26 2008/06/18 2012/10/17 2008/12/16 2013/03/11 2015/04/01 2009/09/24 2008/11/06 2008/09/30 2010/08/10 2013/07/10 2010/03/25 2015/03/31 2007/11/01 2009/12/30
JP 06-248463 A	1994/09/06	JP 03321875 B2	2002/09/09
KR 10-2009-0112657 A	2009/10/28	CA 2676647 A1 CN 101589174 A EP 2123794 A1 US 2009-0314824 A1 WO 2008-090662 A1	2008/07/31 2009/11/25 2009/11/25 2009/12/24 2008/07/31
KR 10-2013-0011087 A	2013/01/30	KR 10-1309067 B1	2013/09/16