

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 1월 29일 (29.01.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/012442 A1

- (51) 국제특허분류:
B22F 9/24 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/010568
- (22) 국제출원일: 2013년 11월 20일 (20.11.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0087023 2013년 7월 23일 (23.07.2013) KR
- (71) 출원인: 서강대학교산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION SOGANG UNIVERSITY) [KR/KR]; 121-742 서울시 마포구 신수동 1-1 서강대학교, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 강태욱 (KANG, Taewook); 121-892 서울시 마포구 창전동 서강한화오벨리스크스위트 103동 1502호, Seoul (KR). 정선일 (JEONG, Sunil); 121-856 서울시 마포구 신수동 세양청마루아파트 104동 1103호, Seoul (KR). 이치원 (LEE, Chi Won); 122-836 서울특별시 은평구 녹번동 278-1 현대 2차아파트 201동 1602호, Seoul (KR). 신용희 (SHIN, Yong Hee); 621-070 경상남도

도 김해시 삼계동 1434-15번지 3층, Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: 김순영 (KIM, Sun-young); 110-727 서울시 중구 수송동 80-6 석탄회관빌딩 10층, Seoul (KR).

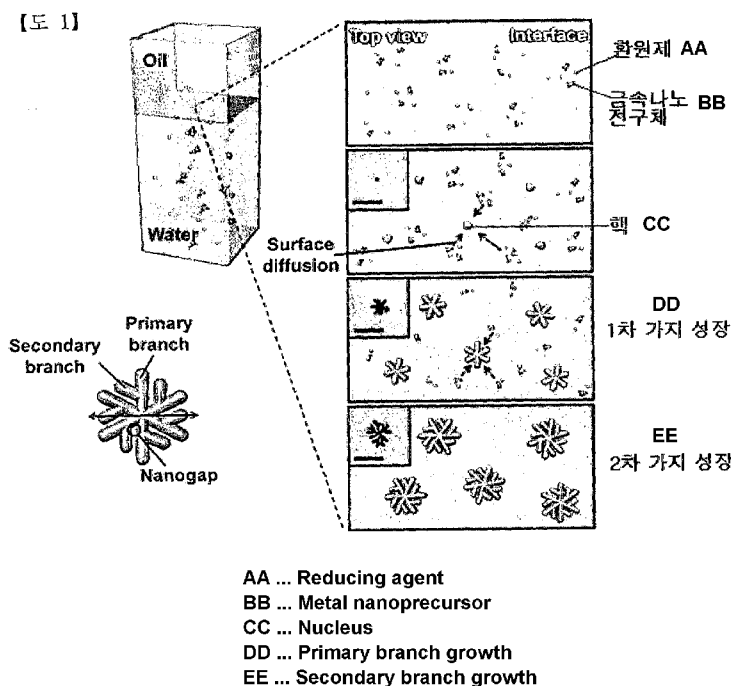
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, 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),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A DENDRIMER TYPE OR DENDRIMER-DERIVED METAL NANOSTRUCTURE IN LIQUID-LIQUID INTERFACE AND DENDRIMER TYPE OR DENDRIMER-DERIVED METAL NANOSTRUCTURE PREPARED BY SAME

(54) 발명의 명칭: 액상과 액상 계면에서 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체를 제조하는 방법 및 이에 따라 제조된 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체



(57) Abstract: A dendrimer type or dendrimer-derived metal nanostructure can be very easily obtained from a metal precursor and a reducing agent in a liquid-liquid interface between different kinds of liquids which form the interface. The metal nanostructure may have, particularly, a low-dimensional structure. In addition, a plurality of nanogaps may be formed between main subbranches.

(57) 요약서: 계면을 형성하는 서로 다른 액체의 액상과 액상 계면에서, 금속 전구체와 환원제로부터, 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체를 매우 용이하게 얻을 수 있다. 해당 금속 나노 구조체는 특히 저차원 구조를 가질 수 있다. 또한 많은 수의 잔 가지 사이에 다수의 나노 갭이 형성될 수 있다.



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, **공개:**
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】**【발명의 명칭】**

액상과 액상 계면에서 텐드리머 형태 또는 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체를 제조하는 방법 및 이에 따라 제조된 텐드리머 형태 또는 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체

【기술분야】

<1> 본 발명은 액상과 액상 계면에서 텐드리머 형태 또는 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체를 제조하는 방법 및 이에 따라 제조된 텐드리머 형태 또는 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체에 관한 것이다. 본 발명의 기술은 분자 탐지, 촉매제, 약물 전달체, 광열 효과를 이용한 세포 및 분자 수준에서의 맞춤 치료 등의 생체의학 응용, 투명 망토 등의 제작을 위한 메타 물질에의 응용, 태양 에너지 집광 장치 등 환경, 생물, 에너지, 의학 등 광범위한 분야에서 활용될 수 있다.

<2>

【배경기술】

<3> 금속 나노 입자에 수 나노미터 크기의 나노 갭(nanogap)을 형성시키는 것이 연구되어 왔다. 이는 외부 입사 광선을 집광시켜 입자 주위에 전자기장을 발생시킬 수 있는 전도 유망한 나노 입자 구조 미세 제어 기술이다.

<4> 기존의 나노 갭 형성 기술의 대표적인 예로는 DNA 등의 생체 분자 등으로 연결된 앙상블 나노 구조체(아령 형태, 코어-셸 형태 등), 입체 장애 효과를 이용한 비대칭 나노 구조체(세마이셀), 갈바닉 부식 효과를 이용한 복잡 나노 구조체 등이 있다.

<5> 그러나, 본 발명자들의 연구 결과에 따르면, 종래의 금속 나노 구조체 들은 구조적인 형태가 단일 금속 나노 입자 한 개 당 제한된 수의 나노 갭(틈)이 형성되어 있을 수 밖에 없으며, 결과적으로 단일 금속 나노 입자 내 넓은 범위에서의 국소적 전자기장 강화 효과를 이끌어 내는데 있어서 한계를 보여 왔다.

<6> 구체적으로 예컨대, 코어 물질과 셸 물질 사이에 나노 갭이 형성된 단일 나노 입자 및 이의 제조 방법이 알려져 있다(WO 2012/070893).

<7> 그러나, 본 발명자들의 연구에 따르면, 해당 기술은 나노 갭을 형성하기 위하여 코어 물질과 셸 물질을 각각 DNA와 같은 연결 물질을 이용하여 연결해주는 복잡한 과정이 요구되고, 나노 갭의 형성도 제한적이다.

<8> 또한, 온 와이어(on-wire) 식각 공정을 이용하여 5nm 크기의 나노 갭을 형성

하는 금 나노 로드 이합체(gold nanorod dimer)를 합성한 것이 보고된 바 있다 (Dispersible Gold Nanorod Dimer with Sub-5nm Gaps Local Amplifiers for Surface-Enhanced Raman Scattering, Nano letters, Chad a. Mirkin et al. 2012, 2828-3832).

<9> 그러나, 본 발명자들의 연구에 따르면, 해당 기술 역시 나노 로드 나노 갭을 형성하는 것으로서 형성되는 나노 갭의 위치가 한정적이고 이에 따라 전자기장 강화 효과 범위 또한 제한적이다.

<10>

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

<11> 본 발명의 구현예들에서는, 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체를 극히 용이하게 제조하는 방법 및 이로부터 제조된 특히 저차원의 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체를 제공하고자 한다.

<12> 구체적으로, 본 발명의 구현예들에서는 덴드리머 형태(수지상, 가지상)의 잔가지 구조를 가지거나 또는 해당 덴드리머로부터 가지가 계속 자란 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체를 매우 간편하고 용이하게 제조할 수 있는 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 입자 구조체를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

<13> 본 발명의 구현예들에서는 또한, 특히 저차원의 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체를 제공하고자 한다. 특히 저차원의 덴드리머 형태(수지상, 가지상)의 잔가지 구조를 가지는 금속 나노 구조체를 제공함으로써 나노 갭의 형성 위치가 다양하고 다수의 나노 갭이 형성되기 용이하도록 할 수 있으며, 동일 체적 대비 표면적이 매우 넓고, 단일 금속 나노 구조체 내에서도 넓은 범위의 국소적 전자기장 강화 효과를 얻어낼 수 있다. 또한 상기 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체는 검출 분자 및 약물이 자유롭게 이동할 수 있는 이동로를 제공할 수 있으며, 생물학적으로 투명한 근적외선 영역에서의 광학 성질을 활성화할 수 있는 등 유용한 특성을 가질 수 있다.

<14>

【기술적 해결방법】

<15> 본 발명의 구현예들에서는, 계면을 형성하는 서로 다른 액체의 액상과 액상 계면에서, 금속 전구체와 상기 금속 전구체를 환원시킬 수 있는 환원제로부터, 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체를 얻는 것을 특징으로 하는 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체 제조 방법을 제공한다.

- <16> 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은, 계면을 형성하는 서로 다른 액체의 액상과 액상 계면에 금속 전구체와 상기 금속 전구체를 환원시킬 수 있는 환원제가 위치하도록 하는 단계; 및 계면으로부터 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체를 채집하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체 제조 방법을 제공한다.
- <17> 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은, 계면 외에 액상에서의 금속 전구체의 환원을 억제하는 것을 특징으로 하는 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체 제조 방법을 제공한다.
- <18> 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은, 계면에서 금속 나노 입자 핵으로부터 가로 및 세로 방향으로 비등방적 성장에 의하여 복수 개의 가지가 성장하는 것을 특징으로 하는 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체 제조 방법을 제공한다. 여기서, 상기 금속 나노 입자 핵으로부터 1차 가지가 성장하고, 상기 1차 가지로부터 n 차(n 은 2이상의 정수) 가지가 성장할 수 있다. 이에 따라 얻어지는 금속 나노 구조체는 후술하는 바와 같은 다수의 가지 사이에 나노 갭을 가지는 저차원의 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체이거나, 이로부터 가지가 더 성장한 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체일 수 있다. 예시적인 구현예에서, 상기 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체는 복수개의 가지가 형성되어 있고, 가지와 가지 사이에 나노 갭이 존재하며, 2차원 또는 1차원의 구조일 수 있다. 이러한 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체에 대하여는 아래에서 보다 상세히 설명한다.
- <19> 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은 서로 다른 액체 중 어느 하나의 액체가 다른 액체 중에서 드로플릿을 형성함으로써 계면을 제공할 수 있다.
- <20> 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은, 제 1 액체(예컨대 물)와 제 2 액체(예컨대 기름)를 제공하여 계면을 형성하는 단계; 및 상기 계면에 금속 전구체와 환원제를 제공하는 단계를 포함할 수 있다.
- <21> 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은, 제 1 액체(예컨대 물)에 상기 금속 전구체와 환원제를 제공하여 용해하는 단계; 및 상기 금속 전구체와 환원제가 용해된 제 1 액체에 제 2 액체(예컨대 기름)를 제공하여 계면을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- <22> 상기 제 1 액체는 물을 포함하거나 물일 수 있고, 상기 제 2 액체는 기름(oil)을 포함하거나 기름일 수 있다. 여기서, 상기 기름은 예컨대 인지질계일 수 있다. 또한, 보다 구체적으로는 예컨대 올리브 오일, 올레산(oleic acid), 리놀레산(Linoleic acid) 일 수 있다.

- <23> 앞서 설명한 것처럼, 예시적인 구현예에서 드로플릿을 형성함으로써 계면을 제공할 수 있다. 즉, 물과 기름을 사용하는 경우, 물 중에서 기름이 드로플릿을 형성하여 계면을 제공하도록 할 수 있다. 또는, 기름 중에서 물이 드로플릿을 형성하여 계면을 제공하도록 할 수 있다.
- <24> 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은 상기 금속 전구체와 환원제가 용해된 물의 pH 범위를 3~4로 조절할 수 있다.
- <25> 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은, 기름의 녹는점 이상 30℃ 이하에서 수행될 수 있다. 예컨대 올레산을 사용하는 경우 16℃ 이상 30℃ 이하의 범위에서 수행될 수 있다.
- <26> 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 구조체의 금속은 전이 금속일 수 있다. 또한, 상기 금속 나노 구조체의 금속은 예컨대, Ag, Au, Cu, Pt, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, 및 Pd 로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속일 수 있고, Au 일 수 있다. 또한, 금속 전구체의 금속이 특히 Au 일 수 있다.
- <27> 예시적인 구현예에서, 상기 금속 전구체로서 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하고, 상기 환원제로서 Hydroxylamine Hydrochloride ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)을 사용할 수 있다.
- <28> 본 발명의 구현예들에서는 또한, 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체로서, 상기 금속 나노 구조체는 2차원 구조 또는 1차원 구조인 금속 나노 구조체를 제공한다.
- <29> 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 구조체는 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체로서, 상기 금속 나노 구조체에는 복수개의 가지가 형성되어 있고, 가지와 가지 사이에 나노 갭이 존재하고, 상기 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체는 2차원 구조 또는 1차원 구조인 것을 특징으로 하는 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체를 제공한다.
- <30> 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 구조체는 가로 및 세로 크기가 10nm 이상 100nm 이하, 두께가 1~10nm인 2차원 구조이거나, 또는 가로 또는 세로 중 어느 하나의 크기가 10nm 이상 100nm 이하이고, 세로 또는 가로 크기 및 두께가 각각 1~10nm인 1차원의 구조일 수 있다.
- <31> 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 구조체는 금속 나노 입자 핵으로부터 성장한 1차 가지, 상기 1차 가지로부터 성장한 n차(n은 2이상의 정수) 가지를 가질 수 있고, 상기 1차 가지와 n차 가지 사이 및/또는 상기 n 차 가지 사이에 나노 갭이 존재할 수 있다.
- <32> 예컨대, n=2라고 하면, 상기 금속 나노 구조체는 금속 나노 입자 핵으로부터

성장한 1차 가지, 상기 1차 가지로부터 성장한 2차 가지를 포함하고, 1차 가지와 2차 가지 사이에 나노 갭이 존재할 수 있다.

<33> 또한, 예컨대, $n=3$ 이상이라고 하면, 상기 금속 나노 구조체는 1차 가지로부터 성장한 2차 가지와, 상기 2차 가지로부터 성장한 n 차(n 은 3이상의 정수) 가지가 더 형성될 수 있다.

<34> 즉, n 차 가지는 1차 가지로부터 성장한 2차 가지($n=2$), 2차 가지로부터 성장한 3차 가지($n=3$), 3차 가지(2차 가지에서 성장한 3차 가지)로부터 성장한 4차 가지($n=4$), 4차 가지(3차 가지에서 성장한 4차 가지)로부터 성장한 5차 가지($n=5$), ... $n-1$ 차 가지($n-2$ 차 가지로부터 성장한 $n-1$ 차 가지)로부터 성장한 n 차 가지이다. 1차 가지와 n 차 가지 사이 및/또는 상기 n 차 가지 사이에 다수의 나노 갭이 형성될 수 있다.

<35> 예시적인 구현예에서, 상기 제1차 가지 이상의 각 차수에 해당하는 가지 개수는 각 차수 당 2개 이상일 수 있다.

<36> 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 구조체는 가로 및 세로 크기가 각각 바람직하게는 50-60nm이고, 두께가 4-5nm일 수 있다.

<37> 예시적인 구현예에서, 상기 나노 갭의 크기는 10nm 이하이고 사용된 금속 원자의 격자 간 거리 이상일 수 있다. 또한, 1-10nm, 또는 2-8nm일 수 있다.

<38> 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 구조체는 표면적이 동일한 체적의 구형 입자에 비하여 2-3배 또는 2.5-3배일 수 있다.

<39> 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 구조체의 금속은 전이 금속일 수 있다. 예컨대, Ag, Au, Cu, Pt, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, 및 Pd 로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으며, Au일 수 있다.

<40>

【유리한 효과】

<41> 본 발명의 구현예들의 제조 방법에 따르면 액체/액체 계면에서 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체를 극히 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 구현예들에서는 종래와 달리 특히 저차원의 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체를 제공할 수 있다. 이에 따라 저차원 구조에서 잔가지의 형성이 가능하고, 이러한 잔가지 구조로 동일 체적 대비 높은 표면적 비율을 가질 수 있다. 또한, 해당 저차원의 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체의 잔가지 사이 사이에 존재하는 나노 갭에서는 강하고 넓은 범위의 전자기장 효과를 가질 수 있다. 또한, 해당 저차원의 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구

조체 주변으로 검출 분자 및 약물이 자유롭게 이동할 수 있고, 생물학적으로 투명한 근적외선 영역에서의 광학 성질이 활성화될 수 있는 등 유용한 특성을 가질 수 있다.

<42> 본 발명의 구현예들에 따른 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체는 분자 탐지, 촉매제, 약물 전달체, 광열 효과를 이용한 세포 및 분자 수준에서의 맞춤 치료 등의 생체의학 응용, 투명 망토 등의 제작을 위한 메타 물질에의 응용, 태양 에너지 집광 장치 등 환경, 생물, 에너지, 의학 등 광범위한 분야에서 활용될 수 있다.

<43>

【도면의 간단한 설명】

<44> 도 1은 본 발명의 구현예들에 따른 제조 방법의 개념을 설명하는 개략적인 개념도이다.

<45> 도 2는 본 발명의 예시적인 구현예에서 드로플릿 형태의 액체 계면에서 덴드리머 형태의 금속(예컨대 금) 나노 구조체가 얻어지는 것을 보여주는 사진 및 개략도이다.

<46> 도 3은 본 발명의 구현예들에 따른 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체의 전자기장 효과를 나타내는 전사모사 결과이다.

<47> 도 4 및 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체의 사진으로, 도 4는 TEM 사진, 도 5는 AFM 사진이다.

<48> 도 6은 본 발명의 실시예 2(드로플릿 형태의 계면 형성 방법)에서 얻어진 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체의 TEM 사진이다.

<49> 도 7은 본 발명의 실시예 2에서 얻어진 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체를 이용한 라만 신호 활성화를 보여주는 그래프이다.

<50> 도 8 및 9는 본 발명의 실시예 3에서 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체를 계속 성장시킨 금속 나노 구조체의 사진으로서, 도 8은 TEM 사진, 도 9는 AFM 사진이다.

<51> 도 10 및 11은 본 발명의 실시예 4에서 얻어진 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체의 사진으로서, 도 10은 TEM 사진, 도 11은 AFM 사진이다.

<52>

【발명의 실시를 위한 형태】

<53> 본 명세서에서 금속 나노 입자 또는 금속 나노 구조체라는 용어에서의 '나노' 사이즈는 해당 나노 입자 또는 나노 구조체의 크기(가로 크기, 세로 크기, 두

게 또는 입경 등)가 1마이크로미터 즉, 1000nm 미만인 것을 의미한다. 단, '나노 갭'은 10nm 이하의 갭을 의미한다.

<54> 본 명세서에서 '덴드리머'란 수지상(가지상)을 의미하며, 다수의 가지를 가지고 있는 형태 뿐만 아니라, 가지의 성장이 지속되어 주변부에만 가지가 일부 남아 있는 것도 역시 포함한다.

<55> 본 명세서에서 '덴드리머 유래'란 덴드리머 형태의 구조체로부터 유래된 구조체라는 의미로서, 덴드리머로부터 가지의 성장이 지속되어 가지 부분이 거의 사라진 구조체와 같이 최종적으로는 가지의 형상이 발견되지 않아 덴드리머 형태라고 하기 어렵더라도 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체로부터 유래된 것을 의미한다. 즉, 본 발명의 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체로부터 유래된 금속 나노 구조체로서, 가지가 계속 성장하여 덴드리머 형태를 더 이상 띄지 않더라도 본 발명의 기술적 사상의 범주 내에 포함되어야 한다는 것이 이해될 것이다.

<56> 본 명세서에서 액상과 액상의 계면(interface)은 엄밀한 계면 그 자체 뿐만 아니라, 계면의 주위도 포함할 수 있다.

<57> 본 명세서에서 금속 나노 입자 핵이란 금속 나노 전구체가 환원되어 이루어진 가지 성장 전의 입자를 의미한다.

<58> 본 명세서에서 저차원이란 3차원 미만인 2차원 또는 1차원을 의미한다.

<59> 본 명세서에서 3차원이란 구조체의 가로 크기, 세로 크기, 두께 사이에 1오더(order) 이상의 차이(one order of magnitude difference)가 나지 않는 것을 말한다. 즉, 가로 크기, 세로 크기, 두께가 1오더 이상의 차이가 나지 않을 정도로 유사한 크기 범위 내에 있는 것을 3차원 구조체라고 한다.

<60> 본 명세서에서 2차원이란 구조체의 가로 크기와 세로 크기 사이에는 1오더(order) 이상의 차이(at least one order of magnitude difference)가 나지 않지만, 가로 크기와 두께 및 세로 크기와 두께 사이에 1오더(order) 이상의 차이(at least one order of magnitude difference)가 나는 것을 의미한다. 즉, 가로 크기와 세로 크기는 1오더 이상 차이가 나지 않을 정도로 유사한 크기 범위 내에 있지만, 두께는 가로 크기 및 세로 크기 보다 1오더 이상 차이가 나는 작은 크기를 가지는 것을 2차원 구조체(예컨대 판형이라고 부를 수 있다)라고 한다.

<61> 본 명세서에서 1차원이란 구조체의 가로 크기와 세로 크기 사이에 1오더(order) 이상 차이(at least one order of magnitude difference)가 나고, 가로 크기와 두께 또는 세로 크기와 두께 사이에 1오더(order) 이상 차이(at least one order of magnitude difference)가 나는 것을 의미한다. 예컨대, 가로(또는 세로)

로 길쭉하여 세로(또는 가로) 크기는 가로(또는 세로) 크기와 1오더 이상 차이가 나는 작은 크기이고 두께도 가로(또는 세로) 크기와 1오더 이상 차이가 나는 작은 크기이면 1차원 구조체(예컨대 막대 형이라고 부를 수 있다)라고 한다.

<62> 참고로, A와 B의 크기 사이에 1오더(order) 이상 차이가 난다는 것은 당해 분야에 흔히 사용되는 표현으로서 A와 B의 크기가 적어도 10배 이상 차이가 나는 것을 의미한다.

<63> 본 발명의 구현예들에서는, 계면을 형성하는 두 가지 이상의 서로 다른 액체의 액상과 액상 계면에서, 금속 전구체와 상기 금속 전구체를 환원시킬 수 있는 환원제로부터, 텐드리머 형태 또는 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체를 얻을 수 있다.

<64> 액상/액상 사이의 계면에서 금속 전구체와 환원제간의 산화-환원 반응이 일어나 입자의 핵이 형성되고, 이때, 표면 확산 반응 조절 메커니즘으로 인해 핵으로부터 입자의 특이적 성장이 이루어져 가지가 형성된다. 여기서, 금속 나노 구조체의 가지는 가로 또는 세로 방향으로 비등방적인 성장을 하게 된다. 제조된 금속 나노 구조체는 많은 수의 잔가지 구조를 가지는 예컨대 판형이나 막대형 등의 저차원의 텐드리머(수지상) 구조 또는 나아가 텐드리머 유래의 구조를 나타낼 수 있다.

<65> 도 1은 본 발명의 구현예들에 따른 제조 방법의 개념을 설명하는 개략적인 개념도이다. 참고로, 도 1에서는 개략적으로 금속 나노 구조체의 형상을 도식화하였지만, 도 1에 도식화된 형상은 예시일 뿐이며, 반드시 도 1에서 도시된 형상이나 방법에 따른 금속 나노 구조체가 형성되는 것은 아니라는 점이 이해될 것이다.

<66> 도 1을 참조하면, 본 발명의 구현예들에서는 액상(도 1은 물을 예시)/액상(도 1은 기름을 예시) 계면(interface)에서 발생하는 표면 확산(surface diffusion) 조절 반응 메커니즘을 이용하여, 액상/액상 계면에서 다수의 가지를 가지는 텐드리머 형태 또는 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체를 용이하게 제조할 수 있다. 이러한 제조 방법은 특히 물이나 기름처럼 범용적으로 사용되는 서로 섞이지 않는 액체들로부터 간단하게 텐드리머 형태 또는 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체 특히 저차원의 금속 나노 구조체를 얻는다는 점에서 제조 수율, 공정 효율적 측면에서 상당한 이점을 제공한다.

<67> 구체적으로, 계면을 형성하는 섞이지 않는 서로 다른 액체에서 액상/액상의 계면에 금속 전구체와 이를 환원할 수 있는 환원제가 존재하는 경우 금속 전구체와 환원제 간의 산화-환원 반응에 의해 입자의 핵이 형성되며, 해당 핵 주위에 있는 금속 원자들의 확산 속도가 조절되어 입자 핵으로부터 수지상(가지상) 형태 즉, 텐

드리머 형태로 가지 성장이 일어난다.

<68> 즉, 액상/액상 계면을 따라 성장하는 금속 나노 입자는 액상과 계면에서의 확산 속도 차이(금속 전구체의 계면에서의 표면 확산 속도는 용액 상에서보다 매우 느리다)에 의하여 측면적인 성장이 주를 이루며, 두께 방향이 아닌 입자의 가로 및 세로 방향으로 비등방적인 성장이 일어나서 복수(다수)의 가지가 성장하면서 저차원의 형태로 될 수 있다(도면 1 참조). 후술하지만, 이러한 복수(다수)의 가지와 가지 사이에 다수의 나노 갭이 형성된다.

<69> 한편, 이러한 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체에서 가지가 더욱 많이 형성되는 경우 입자의 주변부에만 가지가 남아 있는 형태(예컨대, 성게 형상)의 구조로 될 수 있다. 또한, 필요에 따라 해당 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체로부터 가지 성장을 더욱 계속하도록 하는 경우에는 주변부에 존재하던 가지 부분도 거의 사라지게 될 수 있다(예컨대 두께가 일정한 판 형상). 이와 같이 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체에서 가지가 거의 사라지게 된 경우 이는 더 이상 가지상으로 볼 수 없지만 덴드리머로부터 유래된 것이므로, 이를 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체로 부른다.

<70> 이와 같이 많은 수의 잔 가지가 성장된 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체가 형성되면 이를 채집하여 금속 나노 입자를 얻을 수 있다. 예컨대, 계면 부근의 용액을 채집한 후 원심 분리 등의 후처리 과정을 거쳐 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 나노 구조체를 얻을 수 있다.

<71> 한편, 액상의 경우 금속 전구체가 금속 나노 구조체로 환원되어 핵을 형성하는 양이 계면 보다 작도록 액상에서의 금속 전구체의 환원을 억제하도록 하여야 한다. 후술하듯이, 예시적인 구현예들에서는, 액상에서의 금속 전구체의 환원 반응을 가급적 억제하고 가급적 계면에서 환원이 일어나 금속 나노 구조체가 얻어질 수 있도록 금속 전구체와 환원제가 용해된 용액의 pH를 예컨대 3~4로 조절할 수 있다.

<72> 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은, 사용된 기름의 녹는점 이상(고상화되지 않는 온도)에서 30℃의 범위에서 수행될 수 있고, 예컨대 올레산을 사용하는 경우 16 내지 30℃의 범위에서 수행될 수 있다. 올레산은 녹는점이 16℃ 이므로 제조 시 온도가 15℃ 또는 그 이하로 너무 낮은 경우에는 사용된 기름의 고상화가 진행되어 액상 계면 형성이 어렵게 될 수 있다. 또한, 일측면에서, 온도가 30℃를 넘어 너무 높으면 금속 전구체 또는 환원제의 확산 속도가 너무 빨라서 계면에서 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체 형성을 위한 확산 제한 조절 메커니즘(diffusion-limited mechanism)이 작용하지 못할 수 있다.

- <73> 예시적인 구현예에서, 서로 섞이지 않고 계면을 형성하는 제 1 액체 및 제 2 액체의 두 가지 액체를 사용할 수 있다. 또한, 상기 제 1 액체는 물을 포함하는 수계일 수 있다. 또한, 제 1 액체는 물을 포함하는 수계이고, 상기 제 2 액체는 기름(oil)을 포함할 수 있다. 비제한적인 예시에서, 제 1 액체는 물이고, 제 2 액체는 기름일 수 있다. 여기서, 상기 기름은 예컨대 올리브 오일, 올레산(oleic acid), 리놀레산(Linoleic acid) 등일 수 있다.
- <74> 비제한적인 예시로서, 제 1 액체(예컨대 물)에 금속 전구체와 환원제를 제공하고, 상기 금속 전구체와 환원제가 용해된 제 1 액체(예컨대 물)에 제 2 액체(예컨대 기름)를 제공하여 계면을 형성할 수 있다. 여기서, 사용되는 제 1 액체 또는 제 2 액체에는 금속 전구체와 환원제가 용해되도록 한다. 예컨대, 물과 기름을 사용하는 경우 물에 금속 전구체와 환원제가 용해된다.
- <75> 비제한적인 예시에서, 제 1 액체 및 제 2 액체가 계면을 형성하도록 한 후, 해당 계면 부위에 금속 전구체와 환원제를 제공하도록 할 수도 있다. 이를 위하여 예컨대, 주사기 등을 이용하여 금속 전구체와 환원제를 해당 계면에 주입(제공)하는 것을 생각할 수 있다.
- <76> 한편, 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은, 어느 한 액체가 다른 액체 중에서 드로플릿을 형성함으로써 계면을 형성하는 것일 수 있다.
- <77> 도 2는 본 발명의 예시적인 구현예에서 드로플릿 형태의 액체 계면에서 텐드리머 형태의 금속(예컨대 금) 나노 구조체가 얻어지는 것을 보여주는 사진 및 개략도이다.
- <78> 도 2에 도시된 바와 같이, 금속 전구체와 환원제가 제공된 제 1 액체(예컨대 물)를 교반하면서, 제 2 액체(예컨대 올레산)을 빠르게 주입하면 드로플릿(방울)이 다수 생기도록 할 수 있다.
- <79> 여기서 각 드로플릿마다 계면이 존재하게 되고, 이 계면에서 전술한 것처럼 금속 전구체와 환원제의 환원, 핵 형성, 표면 확산 반응 조절에 따른 비등방성 가지 성장 등에 따라 텐드리머 형태의 금속 나노 구조체 또는 나아가 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체가 얻어질 수 있다. 이와 같이 드로플릿을 형성하게 되면, 각 드로플릿마다의 계면으로부터 금속 나노 구조체를 얻게 되는 것이므로, 수득률을 높여 텐드리머 형태 또는 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체를 손쉽게 대량으로 얻을 수 있다.
- <80> 도 2에서는 물에 기름(예컨대 올레산)을 넣어 기름의 드로플릿을 형성하는 것을 예시하지만, 변형 실시예로서 물의 양을 상대적으로 작게 하고 기름의 양을

상대적으로 많이 사용함으로써 기름 중에서 물의 드로플릿을 형성하는 것도 물론 가능하다. 이와 같이 기름 중에 물의 드로플릿을 형성하는 경우 드로플릿 내에 금속 전구체와 환원제가 용해한 상태가 된다.

<81> 예시적인 구현예에서, 상기 금속 전구체의 금속은 전이 금속일 수 있다. 또한, 상기 금속 전구체의 금속은 예컨대, Ag, Au, Cu, Pt, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, 및 Pd 로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있고, Au가 바람직하다.

<82> 비제한적인 예시에서, 상기 금속 전구체의 금속은 금(Au)일 수 있다. 여기서, 예컨대 상기 금속 전구체로서 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 상기 환원제로서 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 를 사용할 수 있다. 물에 상기 전구체와 환원제를 넣고 pH는 3~4가 되도록 한다. 즉, 물에 적절 농도의 상기 전구체를 넣으면 (예를 들어 1mg/ml), 물의 pH는 3~4가 되고 이에 따라 상기 환원제의 환원력을 감소시켜 액상에서의 환원을 최소화 혹은 억제(방지)할 수 있다.

<83> 이와 같이 물에 금속 전구체와 환원제를 혼합한 혼합 용액에 기름을 주입하여 액체/액체의 평면 계면 또는 드로플릿 형태의 액체/액체 계면을 형성하도록 한다. 드로플릿 형태의 계면을 형성하기 위하여는 상기 혼합 용액을 교반하는 상태에서 기름을 빠른 속도로 주입하도록 하면 된다. 전체 과정의 온도는 물과 함께 사용되는 기름의 고상화 온도 이상 및 30°C 이하의 범위(대개 상온)가 되도록 하면 된다. 이와 같은 간단한 공정에 의하여 전술한 것처럼 액상에서의 환원을 억제하고 계면에서 환원 되도록 하여, 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체를 극히 용이하게 얻을 수 있다.

<84> 이하에서는 본 발명의 구현예들의 제조 방법으로 제조된 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체에 대하여 상술한다.

<85> 본 발명의 구현예들에서는, 1마이크로 미터 미만의 나노 크기 예컨대 300nm 이하, 또는 200nm 이하, 특히 100nm 또는 그 미만의 크기를 가지는 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체로서, 상기 금속 나노 구조체에는 복수개의 가지가 형성되어 있고, 가지와 가지 사이에 10nm 이하의 크기의 나노 갭이 존재하는 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체, 특히 저차원의 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체를 제공할 수 있다. 전술한 제조 방법에 의하여 다수의 가지를 가지는 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체가 형성되고 이러한 가지와 가지 사이의 틈에서 다수의 나노 갭을 형성하게 된다.

<86> 도 1을 다시 참조하면, 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 구조체는 금속 나노 입자 핵으로부터 성장한 1차 가지(primary branch), 상기 1차 가지로부터 성

장한 2차 가지(secondary branch)를 포함하고, 가지와 가지 사이(예컨대, 2차 가지와 1차 가지 사이)에 10nm 이하의 크기의 나노 갭이 복수 개로 다수 존재하게 된다. 참고로, 도 1은 2차 가지(secondary branch)가 형성된 것을 예시하지만 2차 가지로부터 추가로 3차 가지, 3차 가지로부터 추가로 4차 가지 등이 더 형성될 수 있음은 물론이다. 즉, 본 발명의 예시적인 구현예들에서 얻어지는 금속 나노 구조체는 1차 가지로부터 성장한 n 차(n 은 2이상의 정수) 가지가 더 형성될 수 있다. 여기서, n 차 가지란 1차 가지로부터 성장한 2차 가지($n=2$), 상기 2차 가지로부터 성장한 3차 가지($n=3$), 상기 3차 가지(2차 가지에서 성장한 3차 가지)로부터 성장된 4차 가지($n=4$), 상기 4차 가지(3차 가지에서 성장한 4차 가지)로부터 성장한 5차 가지($n=5$), ... $n-1$ 차 가지($n-2$ 차 가지로부터 성장한 $n-1$ 차 가지)로부터 성장한 n 차 가지를 말한다. 또한, 예시적인 구현예에서, 상기 제1차 가지 이상의 각 차수에 해당하는 가지 개수는 각 차수 당 2개 이상일 수 있다.

<87>

한편, 본 발명의 구현예들에서는, 1마이크로 미터 미만의 나노 크기 예컨대 300nm 이하, 또는 200nm 이하, 특히 100nm 또는 그 미만의 크기를 가지는 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체를 제공할 수 있다. 상기 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체 역시 특히 저차원 구조체일 수 있다. 이러한 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체는 가지가 있는 텐드리머 형태와 비교할 때, 거의 모든 위치에서 두께가 일정할 수 있다.

<88>

이러한 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체는 플라즈모닉 나노 입자가 가지는 특징을 유지할 수 있다. 또한 특히 저차원 구조의 경우 자유 전자들이 공간적으로 제한되어 독특한 광학적, 전기적 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 텐드리머 유래의 구조체에서는 비록 가지 구조가 사라졌다고 하더라도 모든 위치에서 거의 일정한 두께를 구현할 수 있기 때문에 구조체의 모든 위치에서 일정한 광학적 신호의 높은 재현성을 기대할 수 있다. 이러한 특성들을 이용하여 기능성 디바이스 제작, 생체 의학적 센싱 및 이미징, 촉매 반응 모니터링 등 광범위한 범위에서 유용하게 사용될 수 있다.

<89>

본 발명의 구현예들에서는 텐드리머 형태 또는 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체는 2차원 또는 1차원의 저 차원 구조를 제공할 수 있다. 즉, 텐드리머 형태 또는 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체는 두께가 가로 크기 및 세로 크기에 비하여 1오더 이상 차이가 나는 2차원 구조이거나, 또는, 예를 든다면 가로가 길쭉하고 세로 크기와 두께는 가로 크기에 비하여 1오더 이상 차이가 나는 1차원 구조일 수 있다.

- <90> 특히 이러한 저차원의 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체에서 가지와 가지 사이에 존재하는 나노 갭은 넓은 비표면적(동일 체적 대비 표면적이 넓음)을 제공할 뿐만 아니라 강하고 넓은 범위의 전자기장 효과를 가져온다.
- <91> 도 3은 본 발명의 구현예들에 따른 저차원의 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체의 전자기장 효과를 나타내는 전사모사 결과이다(도 3은 2차원 구조를 예시한다).
- <92> 도 3의 전산 모사 결과로부터 확인할 수 있듯이, 상기 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체는 가지들 사이에 형성된 나노 갭에서 강한 전자기장 강화 효과를 보인다. 이러한 효과는 해당 구조에서 2차 가지 이상의 잔가지의 수가 많을수록 더 작은 사이즈의 나노 갭이 더 많이 형성될 수 있으므로 그 효과가 더욱 커지게 된다.
- <93> 또한, 이러한 저차원 구조의 덴드리머 형상을 가지는 금속 나노 구조체는 동일한 구형 입자와 대비하여 표면적이 훨씬 넓어지게 될 수 있다. 또한 특히 생물학적으로 투명한 근적외선 영역에서의 광학 성질이 더욱 활성화될 수 있다(도 7 참조).
- <94> 예시적인 구현예에서, 상기 나노 갭의 크기는 10nm 이하이고 사용된 금속 원자의 격자 간 거리 이상일 수 있다. 또한, 1~10nm, 또는 2~8nm일 수 있다.
- <95> 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 구조체(덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체)는 가로 및/또는 세로 크기가 나노 크기로서 예컨대 300nm 이하, 또는 200nm 이하, 또는 100nm 또는 그 미만일 수 있다. 보다 구체적으로 10~100nm, 20~90nm, 30~80nm, 40~60nm, 40~50nm 또는 50~60nm일 수 있다.
- <96> 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 구조체(덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체)는 두께가 약 1~10nm, 2~9nm, 3~8nm, 4~6nm, 4~5nm, 또는 5~6nm일 수 있다.
- <97> 비제한적인 예시에서, 상기 덴드리머 형태의 금속 나노 입자는 측면 방향으로 약 50 nm, 수직 방향으로 약 4 nm의 크기를 나타내며, 잔가지들 사이에 2~8 nm 크기의 나노 갭이 형성되는 것일 수 있다(참고로, 이상에서의 가로 크기, 세로 크기, 두께의 각 측정과 관련하여는 예컨대 도 3, 도 4, 5, 8 내지 11에서와 같이 TEM, AFM을 사용할 수 있다.)
- <98> 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 구조체는 동일한 체적의 구형 입자에 비하여 표면적이 2~3배 또는 2.5~3배일 수 있다.
- <99> 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 구조체의 금속은 전이 금속일 수 있다. 예컨대, Ag, Au, Cu, Pt, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, 및 Pd 로 구성되는 군으로부터

선택되는 하나 이상일 수 있으며, Au가 바람직하다. 금(Au) 나노 구조체의 경우 특히 세포·분자 수준에서의 맞춤 치료 등의 생체 의학적 활용도가 높을 것으로 예상된다.

<100> 본 발명의 구현예들에 따른 저차원의 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체는 독특한 구조적, 광학적 특징 등을 가지게 된다.

<101> 즉, 본 발명의 구현예들에서 얻어지는 저차원의 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체는 저차원의 잔가지 구조이므로 동일 체적 대비 표면적 비율이 높다. 또한, 잔가지 사이 사이에 존재하는 나노 갭에서의 강하고 넓은 범위의 전자기장 효과를 가진다. 또한, 해당 저차원의 덴드리머 형태의 금속 나노 입자 주변으로 검출 분자 및 약물 이동의 자유로움게 되며, 또한 생물학적으로 투명한 근적외선 영역에서의 광학 성질이 활성화될 수 있다.

<102> 이러한 점들로 해당 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체는 다수의 나노 갭들 사이에서 발생하는 국소적 전자기장 효과를 이용해 환경·생물학적으로 중요한 분자들을 높은 민감도로 검출하는데 필요한 탐침체로서 사용될 수 있고, 또한 태양 에너지 등의 집광 장치로서도 활용 가능하다.

<103> 한편, 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체의 경우 가지가 거의 사라지지더라도 플라즈모닉 나노 입자의 특성은 그대로 유지될 수 있고, 특히 저차원 구조(예컨대, 판형의 2차원 구조)에서는 자유 전자들이 공간적으로 제한되어 독특한 광학적, 전기적 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 구조적으로는 모든 위치에서 거의 일정한 두께를 가질 수 있으므로, 구조체의 모든 위치에서 일정한 광학적 신호를 얻을 수 있도록 할 수 있다.

<104> 해당 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체는 인체 내에 직접 사용될 수 있는 크기인 예컨대 100 나노미터 또는 그 미만의 크기에서도 해당 저차원의 구조를 가지는 것이기 때문에 약물의 전달, 광열 효과를 이용한 세포·분자 수준에서의 맞춤 치료 등 다양한 범위의 생체 의학 응용에 활용될 수 있다.

<105> 또한, 해당 구조체는 2차원 또는 1차원의 저차원 구조에 의한 독특한 광학적 성질(즉, 예컨대 생물학적으로 투명한 근적외선 영역에서의 광학특성 활성화 가능 등)을 활용하여 인체 내부에서의 활용 뿐만 아니라 군사적으로 중요한 투명 망도 제작 등과 관련된 메타 물질(파장 보다 매우 작은 크기로 만든 금속 물질)로서의 활용 등 광범위한 분야에서 활용이 가능하다.

<106> 이하, 본 발명의 구현예들에 따른 구체적인 실시예를 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니며 첨부된 특허청구범위

내에서 다양한 형태의 실시예들이 구현될 수 있고, 단지 하기 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 함과 동시에 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 실시를 용이하게 하고자 하는 것임이 이해될 것이다.

<107> 예컨대, 아래의 실시예들에서는 올레산을 사용하였지만, 올레산이 아닌 다른 오일 예컨대 흔히 구할 수 있는 올리브 오일을 동일한 과정으로 사용하여 저차원의 텐드리머 형태 또는 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체를 얻을 수 있다.

<108> 또한, 아래의 실시예들에서는 금속 전구체로서 금 나노 입자 전구체를 사용하였지만, 금 외에 다른 금속의 전구체를 사용하여 동일한 과정으로 저차원의 텐드리머 형태 또는 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체를 얻을 수 있다.

<109> [실시예 1]

<110> 실시예 1은 액체/액체의 평면 계면을 형성한 실시예이다. 30 ml 유리 용기에 증류수 12.8 ml와 1mg/1ml의 농도를 가지는 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 용액 0.850 ml를 혼합한 다음 0.003475mg/1ml의 농도를 가지는 환원제 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 37.5 μl 를 다시 추가하여 균일한 상태가 되도록 잘 섞어주었다. 그 후 올레산 2.8 ml를 두 액체간 계면이 형성될 수 있도록 천천히 상기 혼합 용액에 도입하였다. 계면이 형성되고 수 분 이내에 계면과 계면 바로 아래 부분에서 분홍색이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 계면 부근의 용액 1 ml를 채집한 후 원심 분리 과정을 거쳐 텐드리머 나노 구조체를 얻었다. 상기의 과정은 모두 15°C에서 진행하였다. 얻어진 텐드리머 형태의 금속 나노 구조체는 물 또는 유기 용매에 재 분산하여 사용할 수 있다.

<111> 도 4 및 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 텐드리머 형태의 금속 나노 구조체의 사진으로, 도 4는 TEM 사진, 도 5는 AFM 사진이다.

<112> [실시예 2]

<113> 실시예 2는 드로플릿 형태로 액체/액체 계면을 형성한 실시예이다. 30 ml 유리 용기에 증류수 13.225 ml와 1mg/1ml의 농도를 가지는 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 용액 0.425 ml를 혼합하고 추가적으로 0.003475mg/1ml의 농도를 가지는 환원제 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 37.5 μl 를 넣고 균일한 상태로 섞어주었다. 혼합용액이 일정한 속도로 교반 중인 상태에서 드로플릿 형태의 액체 계면을 형성하기 위하여 올레산 2.8 ml를 빠르게 혼합 용액에 주입한다. 드로플릿 형태의 액체 계면을 형성을 확인한 후 10분간 반응시킨 다음 교반을 멈춘다. 교반이 멈춘 후 30초 이내에 혼합용액이 수용액과 드로플릿 형태의 올레산으로 분리되는 것을 확인할 수 있으며(도 2 참조), 텐드리머 나노 구조체가 포함되어있는 수용액만을 채집하여 원심분리 과정을 거쳐 텐드리머 나노 구

조체를 얻었다. 이 후 이 덴드리머 나노 구조체는 물 또는 유기 용매에 재분산하여 사용할 수 있다.

<114> 도 6은 본 발명의 실시예 2(드로플릿 형태의 계면 형성 방법)에서 얻어진 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체의 TEM 사진이다.

<115> 실시예 2에서 얻어진 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체를 이용하여 광학 성질의 활성화 여부를 확인하였다. 도 7은 본 발명의 실시예 2에서 얻어진 금속 나노 구조체를 이용한 라만 신호 활성화를 보여주는 그래프이다.

<116> 참고로, 분자는 빛과 반응을 통하여 광학적 신호인 라만 신호를 나타낸다. 이 라만 신호는 분자가 가지는 고유한 구조에 따라 각각 다른 신호를 나타내게 되며 이는 특정 분자를 검출하는데 유용하게 이용할 수 있다. 그리고 이러한 라만 신호는 분자 주변에 독특한 형태의 금속 나노 구조체가 존재하게 되면 매우 강하게 증폭되어 나타난다. 도 7에서는 본 발명의 실시예에 따른 덴드리머 형태의 금 나노 구조체를 사용하여 라만 신호를 강화시켜 특정 분자인 chlorobenzenethiol(CBT)를 검출하는 예를 보여준다. 도 7에서 첫 번째 그래프(맨 위 그래프)는 chlorobenzenethiol이 가지는 특유의 라만 신호를 나타낸다. 위에서 세 번째 그래프는 chlorobenzenethiol가 용액(용매는 에탄올) 내에서 낮은 농도로 존재하게 되면 특정 라만 신호가 나타나지 않는 것을 보여준다. 위에서 두 번째 그래프는 라만 신호가 나타나지 않는 낮은 농도의 chlorobenzenethiol에 덴드리머 형태의 금 나노 구조체(GND; Gold nanodendrimer)를 사용하여 라만 신호(광학 신호)를 강화시켜 보이지 않던 분자의 특정 신호를 다시 활성화시키는 것을 보여준다. 이와 같이, 특정 분자(CBT)의 라만 신호(광학신호)가 본 발명의 실시예의 덴드리머 형태의 금 나노 구조체(GND: Gold nanodendrimer)가 존재하지 않을 때에는 나타나지 않다가 해당 덴드리머 금 나노 구조체가 존재하게 되면 광학성질을 활성화시켜 라만 신호(광학 신호)가 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있다.

<117> [실시예 3]

<118> 실시예 1과 동일하게 실시하되, 실시예 1에서보다 가지 성장을 더욱 오래 수행하였다. 참고로, 실시예 1의 경우는 계면이 형성되고 약 4분 정도 후에 채집한 입자이고, 실시예 3의 경우는 실시예 1보다 약 1-2분 정도의 시간을 더 가지 성장시킨 후 채집한 것이다.

<119> 도 8 및 9는 본 발명의 실시예 3에서 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체를 계속 성장시킨 금속 나노 구조체의 사진으로서, 도 8은 TEM 사진, 도 9는 AFM 사진이다.

<120> 실시예 1에서와 같이, 계면에서 일어나는 반응에서 덴드리머 형태의 금 나노 구조체가 시간이 지나 더욱 성장이 이루어진 형태 즉, 수많은 가지 구조를 가진 형태에서 입자의 주변부에만 가지 구조가 남아있는 형태로 (비유하자면 성게 모양과 유사한 구조) 금 나노 구조체가 얻어진 것을 알 수 있다(도 8 및 9 참조). 이 구조체 역시 가로 및 세로의 길이에 비해 두께가 한 오더 이상 작은 저차원 구조체이며, 주변부에 존재하는 가지 구조에서 나노갭이 다수 존재한다. 세로 및 가로의 길이는 평균적으로 100-120 nm 이고 두께는 약 5 nm 정도이다(도 9 참조). 이러한 구조체 역시 덴드리머 형태로서 실시예 1에서 얻어진 나노 구조체와 같이 유용하게 사용될 수 있다.

<121> [실시예 4]

<122> 실시예 3과 동일하게 실시하되, 실시예 3에서보다 가지 성장을 더욱 오래 수행하였다. 실시예 4의 경우 실시예 3보다 약 2분 정도의 시간을 더 가지 성장시켜 얻은 결과이다.

<123> 도 10 및 11은 본 발명의 실시예 4에서 얻어진 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체의 사진으로서, 도 10은 TEM 사진, 도 11은 AFM 사진이다.

<124> 실시예 4의 구조체는 실시예 3에서 얻어진 이른바 성게 모양의 금속 나노 구조체에서 시간이 지나 더욱 성장이 일어난 구조체이며 주변부에 존재하던 가지 부분이 거의 사라지고 두께가 거의 일정한 형상(즉, 두께가 거의 일정하고 가지가 없는 판 형상)을 나타낸다(도 10 및 11 참조). 이 구조체 역시 가로 및 세로의 길이에 비해 두께가 한 오더 이상 작은 저차원 구조체이다. 세로 및 가로의 길이는 약 200 nm 이며 두께는 평균적으로 약 17 nm 정도이다(도 11 참조). 위에서 살펴한 가지가 있는 구조체와 비교하였을 때 거의 모든 위치에서 두께가 일정하다. 이러한 구조체 역시 전술한 바와 같이 센싱이나 이미징이 필요한 바이오 센서와 촉매반응 등에 폭 넓게 이용될 수 있다.

<125>

【산업상 이용가능성】

<126> 본 발명의 기술은 분자 탐지, 촉매제, 약물 전달체, 광열 효과를 이용한 세포 및 분자 수준에서의 맞춤 치료 등의 생체의학 응용, 투명 망토 등의 제작을 위한 메타 물질에의 응용, 태양 에너지 집광 장치 등 환경, 생물, 에너지, 의학 등 광범위한 분야에서 활용될 수 있다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

계면을 형성하는 서로 다른 액체의 액상과 액상 계면에서,

금속 전구체와 상기 금속 전구체를 환원시킬 수 있는 환원제로부터, 텐드리머 형태 또는 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체를 얻는 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 제조 방법은, 계면을 형성하는 서로 다른 액체의 액상과 액상 계면에 금속 전구체와 상기 금속 전구체를 환원시킬 수 있는 환원제가 위치하도록 하는 단계; 및 계면으로부터 텐드리머 형태 또는 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체를 채집하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 제조 방법은, 계면 외에 액상에서의 금속 전구체의 환원을 억제하는 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 제조 방법은, 계면에서 금속 나노 입자 핵으로부터 가로 및 세로 방향으로 비등방적 성장에 의하여 복수 개의 가지가 성장하는 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서,

상기 제조 방법은, 상기 금속 나노 입자 핵으로부터 1차 가지가 성장하고, 상기 1차 가지로부터 n 차(n 은 2이상의 정수) 가지가 성장하는 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 텐드리머 형태의 금속 나노 구조체는 복수개의 가지가 형성되어 있고, 가지와 가지 사이에 나노 갭이 존재하며, 2차원 또는 1차원의 구조이고,

상기 텐드리머 유래의 금속 나노 구조체는 2차원 또는 1차원 구조인 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 제조 방법은 서로 다른 액체 중 어느 하나의 액체가 다른 액체 중에서 드로플릿을 형성함으로써 계면을 제공하는 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 금속 나노 구조체의 금속은 Ag, Au, Cu, Pt, Fe, Co, Ni, Ru, Rh 및 Pd 로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속인 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 9】

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제조 방법은, 물 및 기름을 제공하여 계면을 형성하는 단계; 및 상기 계면에 금속 전구체와 환원제를 제공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 10】

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제조 방법은, 물에 금속 전구체와 환원제를 제공하여 용해하는 단계; 및 상기 금속 전구체와 환원제가 용해된 물에 기름을 제공하여 계면을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 11】

제 10 항에 있어서,

상기 제조 방법은, 물 중에서 기름이 드로플릿을 형성하여 계면을 제공하는 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 12】

제 10 항에 있어서,

상기 제조 방법은, 기름 중에서 물이 드로플릿을 형성하여 계면을 제공하는 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 13】

제 10 항에 있어서,

상기 기름은 올리브 오일, 올레산 또는 리놀레산인 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 14】

제 10 항에 있어서,

상기 제조 방법은 금속 전구체와 환원제가 용해된 물의 pH 범위를 3~4로 조절하는 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 15】

제 14 항에 있어서,

상기 제조 방법은, 기름의 녹는 점 이상 30℃ 이하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 16】

제 15 항에 있어서,

상기 제조 방법은, 금속 전구체로 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하고, 환원제로 Hydroxylamine Hydrochloride ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)을 사용하는 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체 제조 방법.

【청구항 17】

덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체로서,

상기 금속 나노 구조체는 2차원 구조 또는 1차원 구조인 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

【청구항 18】

제 17 항에 있어서,

상기 금속 나노 구조체는 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체이고,

상기 금속 나노 구조체에는 복수개의 가지가 형성되어 있고, 가지와 가지 사이에 나노 갭이 존재하며,

상기 덴드리머 형태의 금속 나노 구조체는 2차원 구조 또는 1차원 구조인 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

【청구항 19】

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

상기 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체는 가로 및 세로의 크기가 각각 10nm 이상 100nm 이하이고, 두께가 1~10nm인 2차원 구조이거나, 또는

상기 덴드리머 형태 또는 덴드리머 유래의 금속 나노 구조체는 가로 또는 세로 중 어느 하나의 크기가 10nm 이상 100nm 이하이고, 세로 또는 가로의 크기 및 두께가 각각 1~10nm인 1차원 구조인 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

【청구항 20】

제 18 항에 있어서,

상기 금속 나노 구조체는 금속 나노 입자 핵으로부터 성장한 1차 가지 및 상기 1차 가지로부터 성장한 n 차(n 은 2이상의 정수) 가지를 가지며, 상기 1차 가지와 n 차 가지 사이; n 차 가지 사이; 또는 1차 가지와 n 차 가지 사이 및 n 차 가지 사이에 나노 갭이 존재하는 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

【청구항 21】

제 20 항에 있어서,

상기 금속 나노 구조체는 가로 및 세로 크기가 각각 50~60nm이고, 두께가 4~5nm인 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

【청구항 22】

제 20 항에 있어서,

상기 나노 갭의 크기는 2~8nm인 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

【청구항 23】

제 20 항에 있어서,

상기 금속 나노 구조체는 표면적이 동일한 체적의 구형 입자에 비하여 2~3배인 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

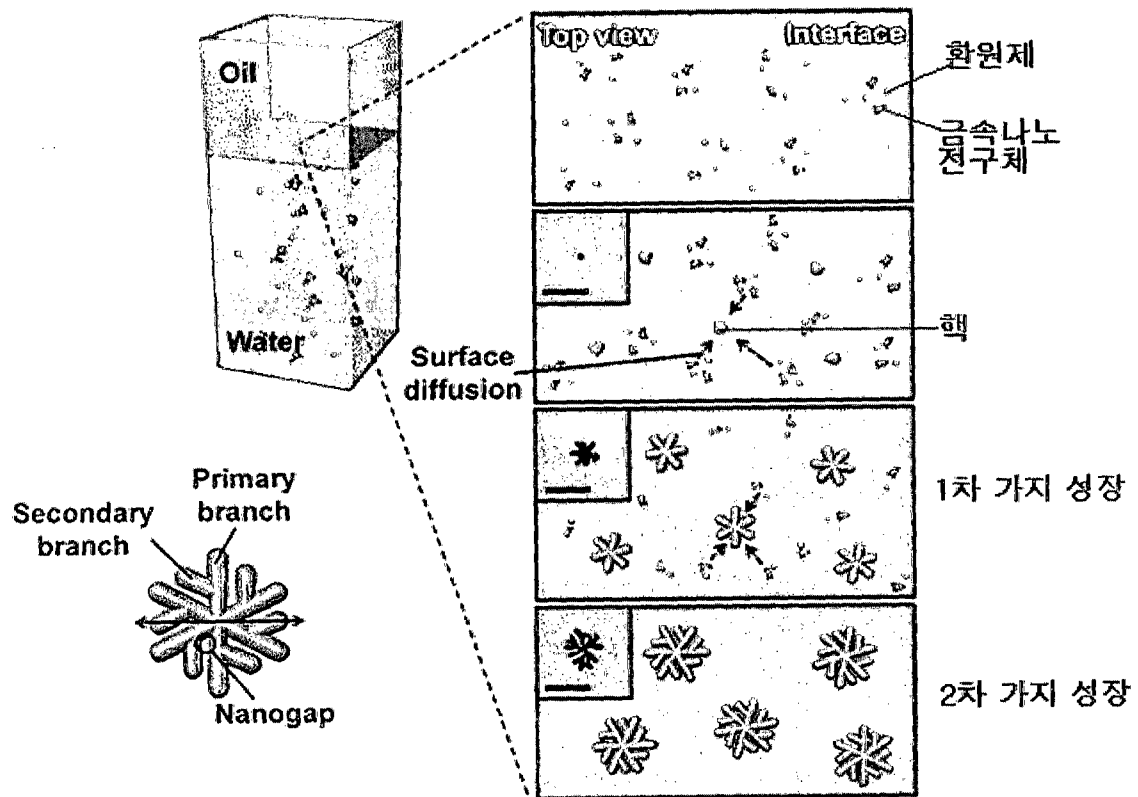
【청구항 24】

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

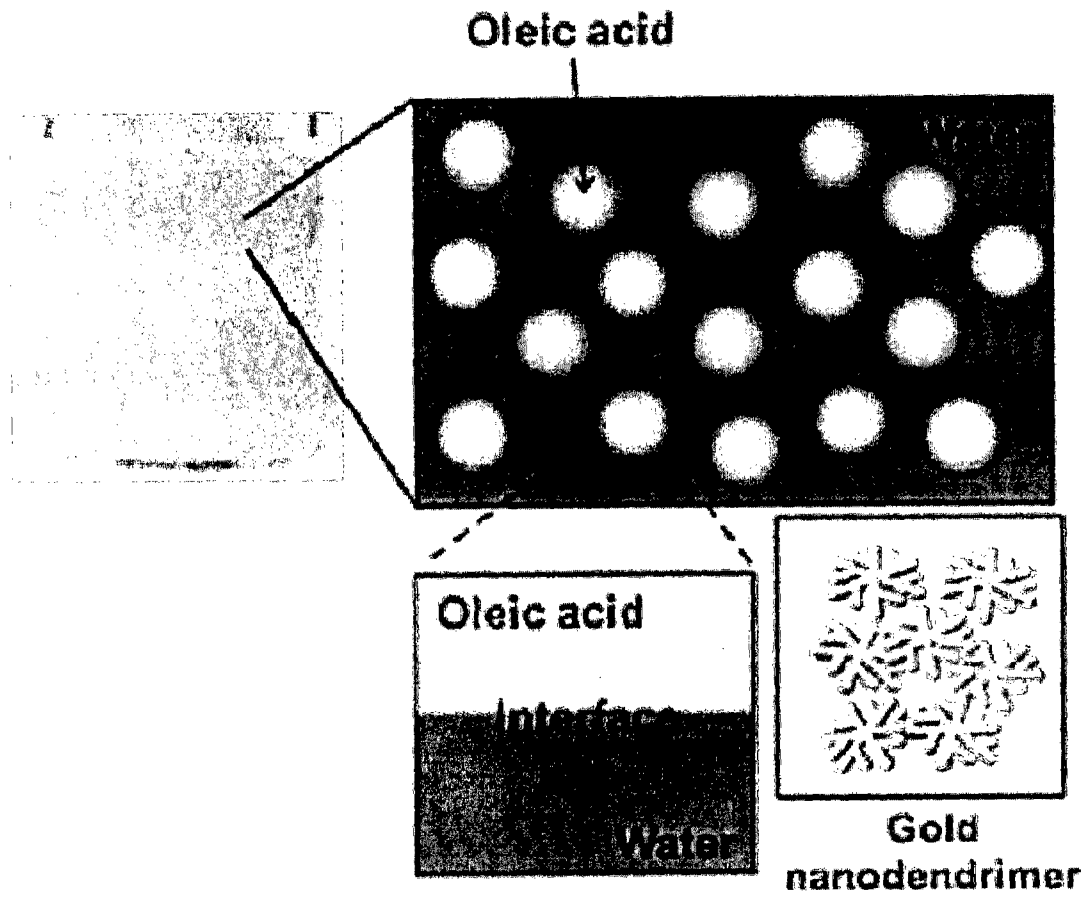
상기 금속은 Ag, Au, Cu, Pt, Fe, Co, Ni, Ru, Rh 및 Pd 로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속인 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

【도면】

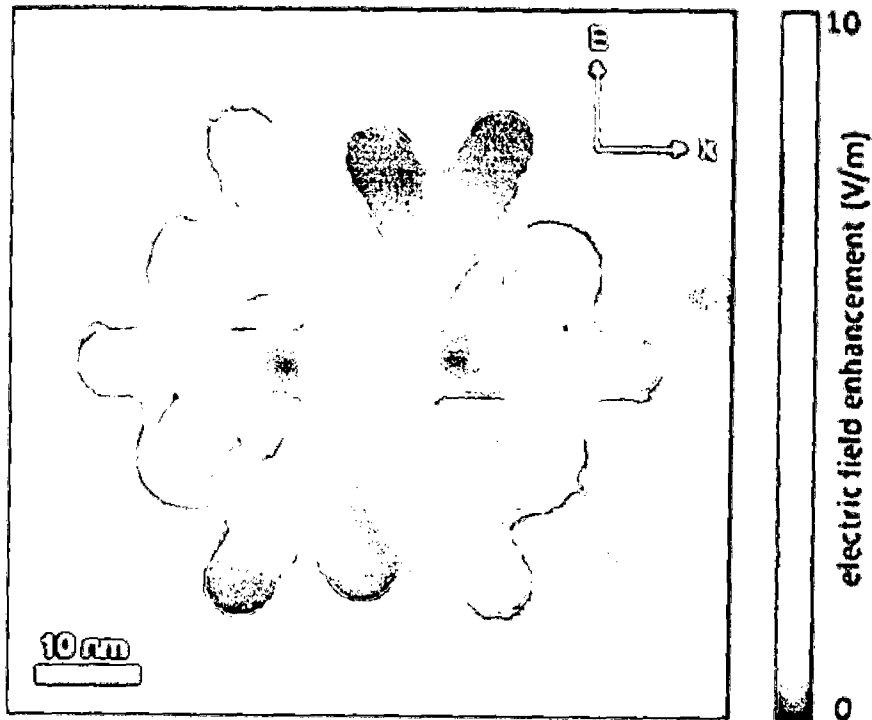
【도 1】



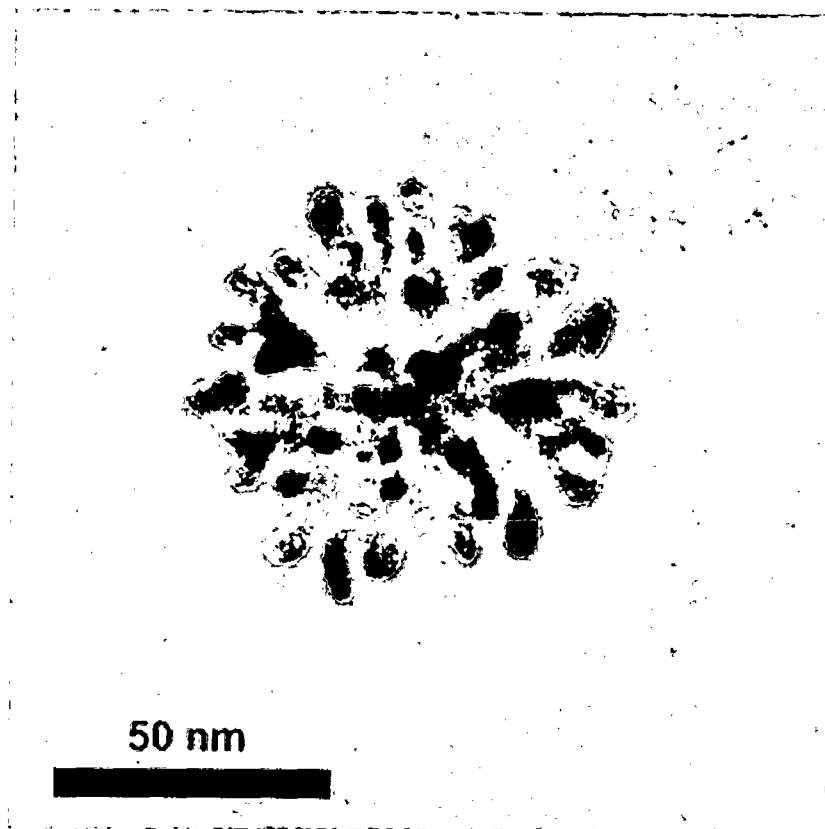
【도 2】



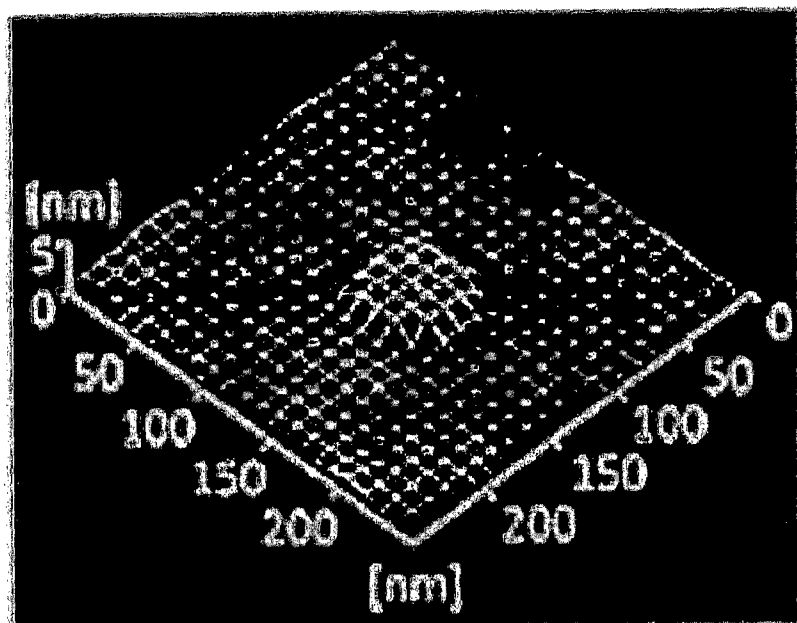
【도 3】



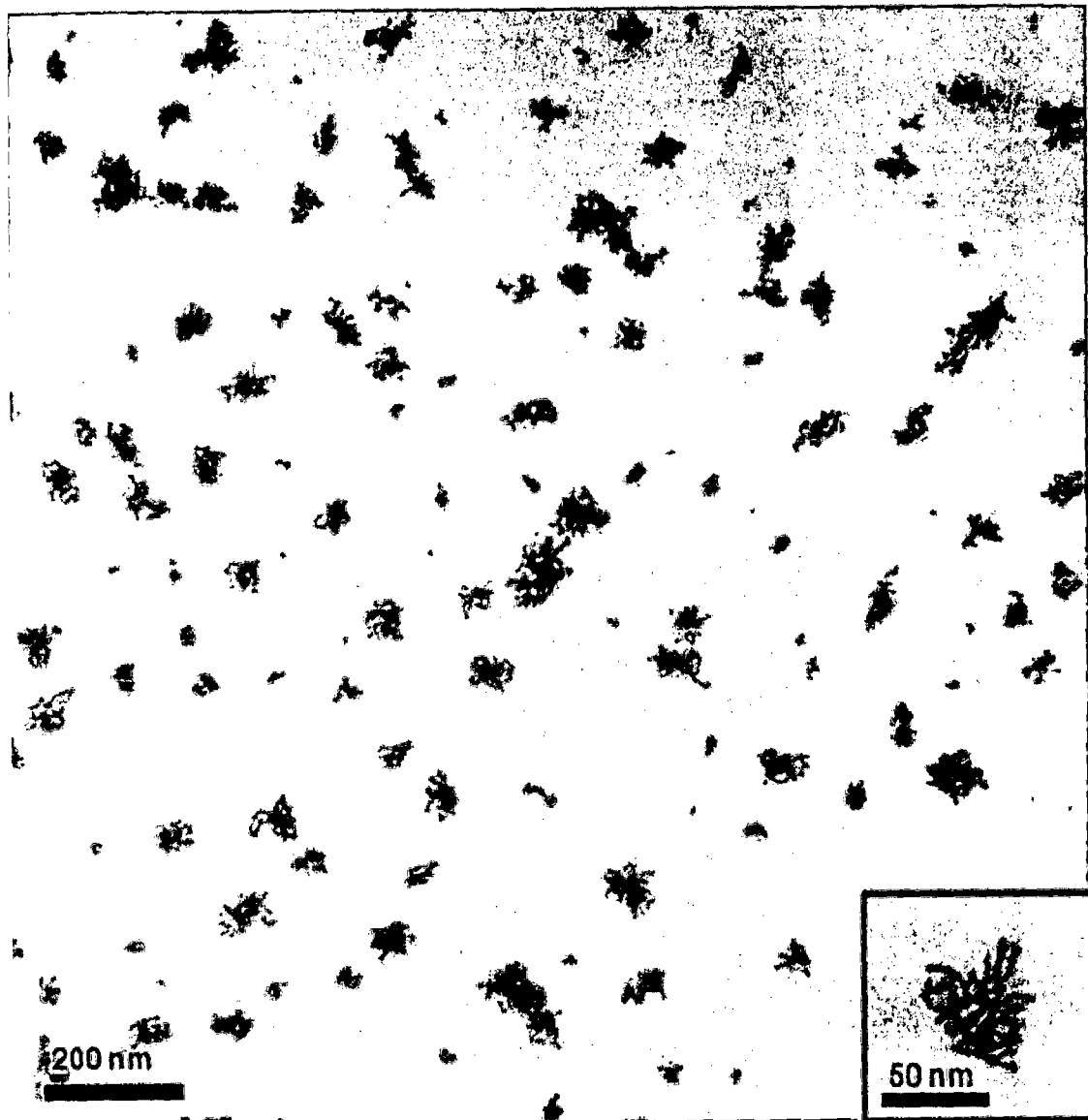
【도 4】



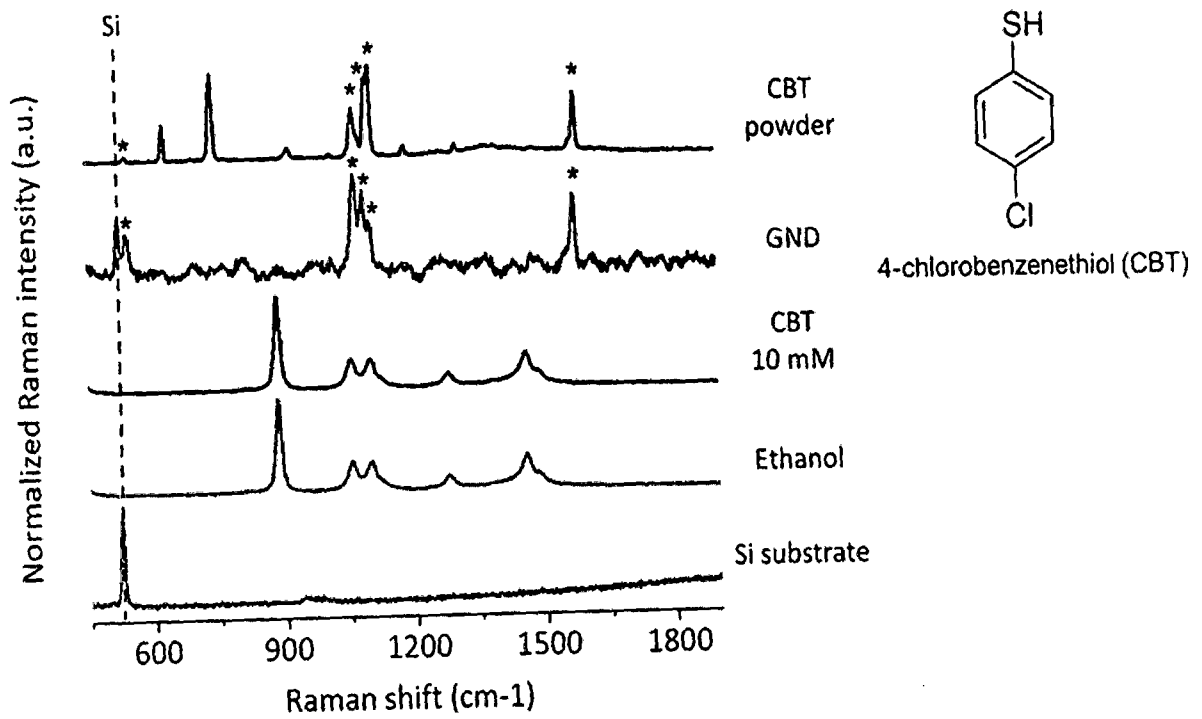
【도 5】



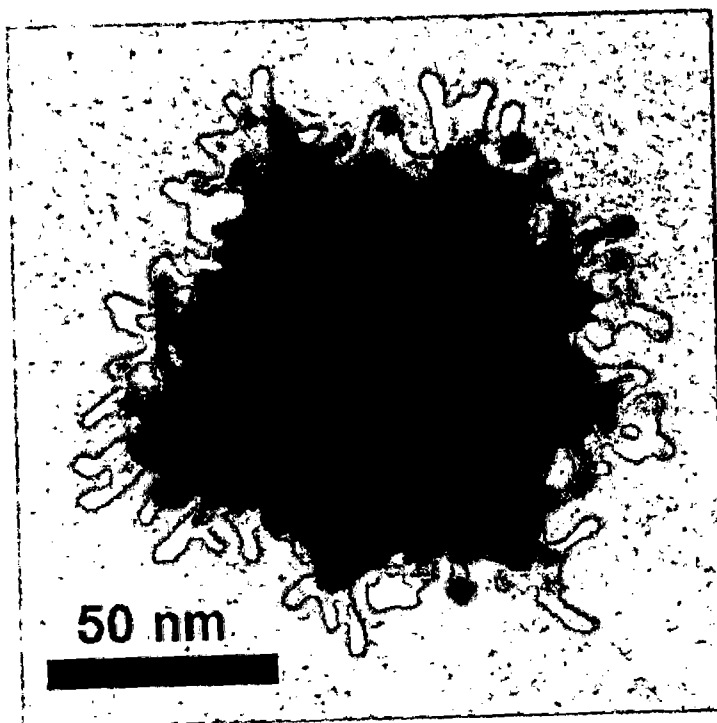
【도 6】



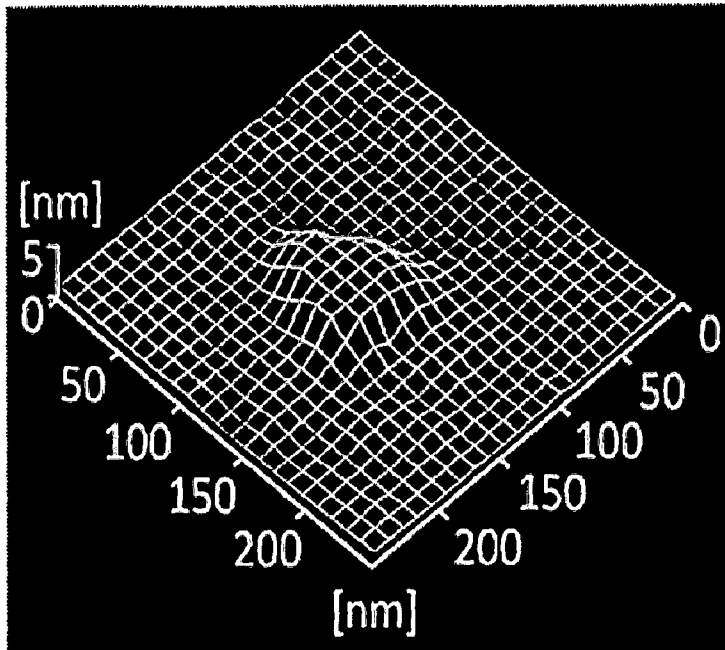
【도 7】



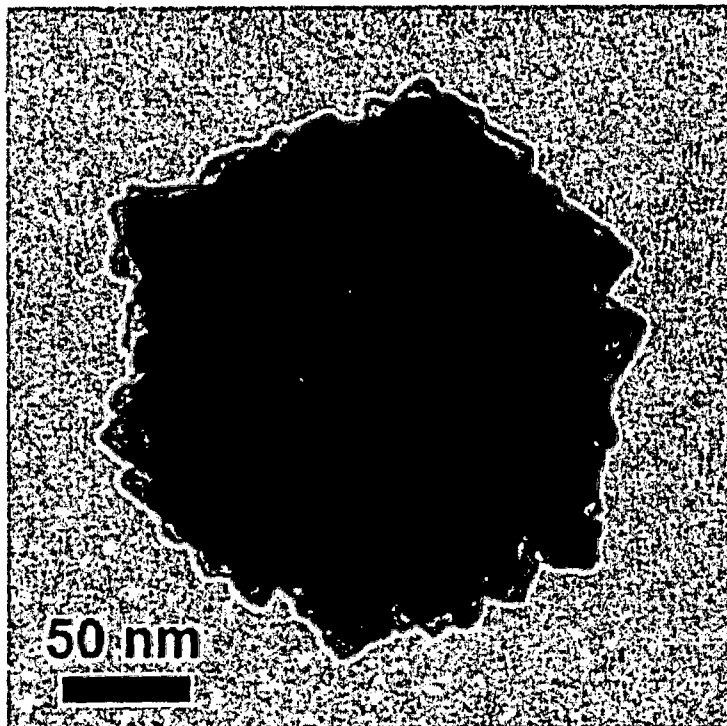
【도 8】



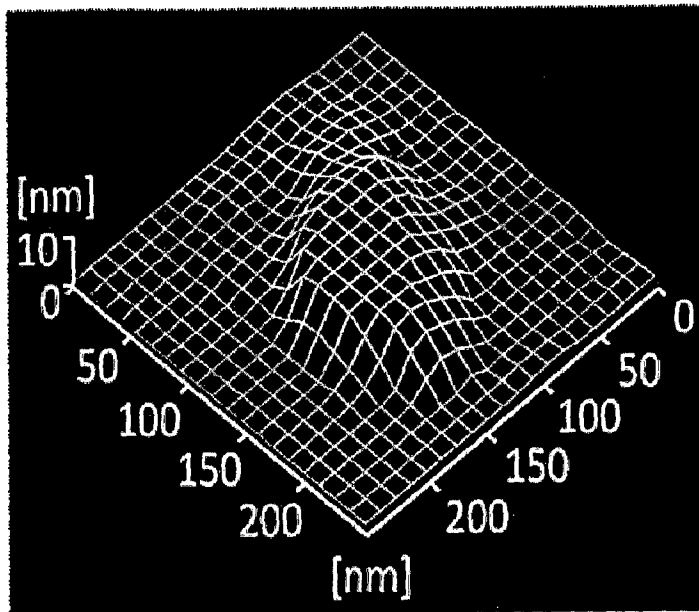
【도 9】



【도 10】



【도 11】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/010568**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B22F 9/24(2006.01)i, B22F 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(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)

B22F 9/24; B82B 1/00; B82B 3/00; H01M 8/10; B22F 1/00; H01M 4/92; B01J 23/42; H01M 4/86

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 nano, gap, surface, dendrimer, dendrite, branch type, precursor, reducing agent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-026665 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 10 February 2011	1,4-8,17-24
A	See abstract; paragraphs [0008], [0010], [0014], [0017], [0026]; claims 1, 2, 5, 8; and figures 3, 11-13.	2,3,9-16
A	KR 10-2010-0135423 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 27 December 2010 See abstract; paragraphs [0020]-[0026]; claims 1-5; and figures 1(a), 1(b).	1-24
A	KR 10-2007-0024653 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 02 March 2007 See abstract; pages 5, 6; claims 2-5; and figures 2, 7, 9.	1-24
A	KR 10-2006-0050750 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 19 May 2006 See abstract; pages 4, 5; claims 2, 4, 5; and figures 1, 2.	1-24
A	US 2007-0231674 A1 (SHELNUTT et al.) 04 October 2007 See abstract; paragraph [0037]; claim 1; and figure 2.	1-24

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search

21 APRIL 2014 (21.04.2014)

Date of mailing of the international search report

22 APRIL 2014 (22.04.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/010568

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2011-026665 A	10/02/2011	NONE	
KR 10-2010-0135423 A	27/12/2010	NONE	
KR 10-2007-0024653 A	02/03/2007	CA 2570317 A1	12/01/2006
		CA 2570317 C	27/11/2012
		CN 1977410 A	06/06/2007
		CN 1977410 B	12/10/2011
		EP 1769550 A1	04/04/2007
		JP 04908778 B2	04/04/2012
		JP 2006-049278 A	16/02/2006
		RU 2331953 C1	20/08/2008
		US 2007-0212591 A1	13/09/2007
		US 8603697 B2	10/12/2013
		WO 2006-004023 A1	12/01/2006
KR 10-2006-0050750 A	19/05/2006	EP 1666562 A2	07/06/2006
		EP 1666562 A3	13/06/2007
		EP 2292718 A2	09/03/2011
		EP 2292718 A3	22/06/2011
		JP 04800006 B2	26/10/2011
		JP 2006-186317 A	13/07/2006
		JP 2011-256106 A	22/12/2011
		KR 10-0722086 B1	25/05/2007
		US 2006-0236918 A1	26/10/2006
		US 2008-0029760 A1	07/02/2008
		US 8247795 B2	21/08/2012
US 2007-0231674 A1	04/10/2007	CA 2647852 A1	02/05/2008
		CN 101496202 A	29/07/2009
		EP 2013932 A2	14/01/2009
		EP 2013932 A4	18/04/2012
		JP 2009-532828 A	10/09/2009
		US 2013-0302721 A9	14/11/2013
		US 8574789 B2	05/11/2013
		WO 2008-051284 A2	02/05/2008
		WO 2008-051284 A3	02/04/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B22F 9/24(2006.01)i, B22F 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B22F 9/24; B82B 1/00; B82B 3/00; H01M 8/10; B22F 1/00; H01M 4/92; B01J 23/42; H01M 4/86

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 나노, 겹, 계면, 텐드리머, 수지상, 가지상, 전구체, 환원제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2011-026665 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 2011.02.10 요약; 단락 [0008],[0010],[0014],[0017],[0026]; 청구항 1,2,5,8; 및 도면 3,11-13 참조.	1,4-8,17-24
A		2,3,9-16
A	KR 10-2010-0135423 A (연세대학교 산학협력단) 2010.12.27 요약; 단락 [0020]-[0026]; 청구항 1-5; 및 도면 1(a),1(b) 참조.	1-24
A	KR 10-2007-0024653 A (캐논 가부시끼가이샤) 2007.03.02 요약; 페이지 5,6; 청구항 2-5; 및 도면 2,7,9 참조.	1-24
A	KR 10-2006-0050750 A (삼성전자주식회사) 2006.05.19 요약; 페이지 4,5; 청구항 2,4,5; 및 도면 1,2 참조.	1-24
A	US 2007-0231674 A1 (SHELNUTT 외) 2007.10.04 요약; 단락 [0037]; 청구항 1; 및 도면 2 참조.	1-24



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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 04월 21일 (21.04.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 04월 22일 (22.04.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

황찬운

전화번호 +82-42-481-3347



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2011-026665 A	2011/02/10	없음	
KR 10-2010-0135423 A	2010/12/27	없음	
KR 10-2007-0024653 A	2007/03/02	CA 2570317 A1 CA 2570317 C CN 1977410 A CN 1977410 B EP 1769550 A1 JP 04908778 B2 JP 2006-049278 A RU 2331953 C1 US 2007-0212591 A1 US 8603697 B2 WO 2006-004023 A1	2006/01/12 2012/11/27 2007/06/06 2011/10/12 2007/04/04 2012/04/04 2006/02/16 2008/08/20 2007/09/13 2013/12/10 2006/01/12
KR 10-2006-0050750 A	2006/05/19	EP 1666562 A2 EP 1666562 A3 EP 2292718 A2 EP 2292718 A3 JP 04800006 B2 JP 2006-186317 A JP 2011-256106 A KR 10-0722086 B1 US 2006-0236918 A1 US 2008-0029760 A1 US 8247795 B2	2006/06/07 2007/06/13 2011/03/09 2011/06/22 2011/10/26 2006/07/13 2011/12/22 2007/05/25 2006/10/26 2008/02/07 2012/08/21
US 2007-0231674 A1	2007/10/04	CA 2647852 A1 CN 101496202 A EP 2013932 A2 EP 2013932 A4 JP 2009-532828 A US 2013-0302721 A9 US 8574789 B2 WO 2008-051284 A2 WO 2008-051284 A3	2008/05/02 2009/07/29 2009/01/14 2012/04/18 2009/09/10 2013/11/14 2013/11/05 2008/05/02 2009/04/02