

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 1월 28일 (28.01.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/013796 A1

- (51) 국제특허분류:
C01B 31/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/007329
- (22) 국제출원일: 2015년 7월 15일 (15.07.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0092057 2014년 7월 21일 (21.07.2014) KR
- (71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) [KR/KR]; 133-791 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박호범 (PARK, Ho Bum); 133-769 서울시 성동구 고산자로 160, 114 동 1802 호, Seoul (KR). 김효원 (KIM, Hyo Won); 143-891 서울시 광진구 천호대로 115길 33, 202 호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 137-130 서울시 서초구 바우피로 225 한마음빌딩 4층, Seoul (KR).

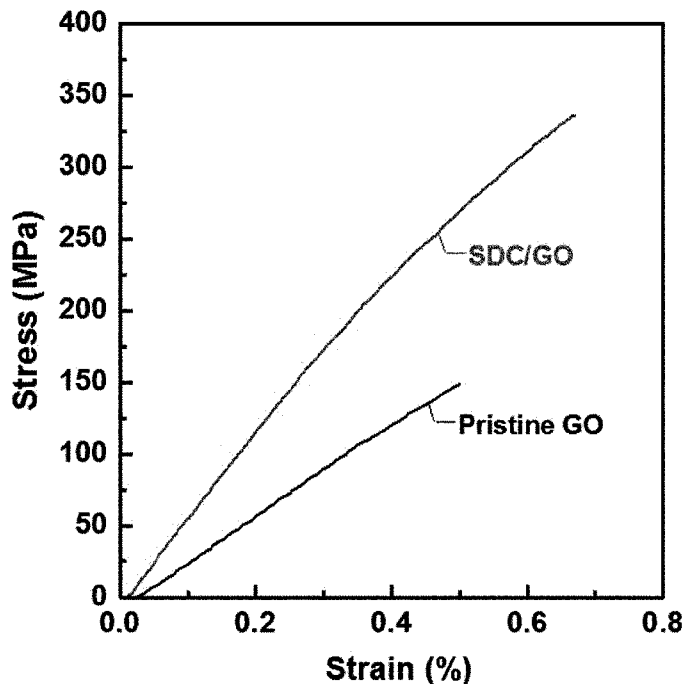
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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 제 21 조(3))

(54) Title: GRAPHENE OXIDE FILM COATED WITH BILE ACID OR BILE SALT, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to: a graphene oxide film, coated with bile acid or bile salt, which is physiochemically stable and has excellent mechanical strength, by forming a coating layer containing bile acid or bile salt on a graphene oxide; and a method for manufacturing the same. The graphene oxide film coated with bile acid or bile salt, according to the present invention, has a stable, stacked structure having a very high mechanical strength and is physiochemically stable even against external stimuli such as a reductant, ultraviolet rays and a pressurized gas, and thus the graphene oxide film coated with bile acid or bile salt can be applied to a display element, a semiconductor element, a separation film, a sensor, a fuel cell, a solar cell, a lithium secondary battery and the like.

(57) 요약서: 본 발명은 그래핀 옥사이드에 담즙산 또는 담즙산염 함유하는 코팅층을 형성시켜 물리화학적으로 안정하고 기계적 강도가 우수한 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름은 기계적 강도가 매우 높고 안정한 적층 구조를 형성하며, 환원제, 자외선, 가압 기계 등과 같은 외부 자극에 대해서도 물리화학적으로 안정하므로, 디스플레이 소자, 반도체 소자, 분리막, 센서, 연료전지, 태양전지, 리튬이차전지 등에 적용 가능하다.

명세서

발명의 명칭: 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 그래핀 옥사이드에 담즙산 또는 담즙산염을 함유하는 코팅층을 형성시켜 물리화학적으로 안정하고 기계적 강도가 우수한 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 그래핀은 육각형 벌집 모양의 단일 탄소원자 층으로 구성된 물질로서, 2차원 나노판상구조라는 구조적 특이성으로 인하여 매우 흥미롭고 우수한 물리화학적 성질을 나타내기 때문에 2004년 발견된 이후 산·학계에서 가장 주목 받는 소재 중의 하나가 되었다. 특히, 그래핀의 산화물인 그래핀 옥사이드는 그 뛰어난 전기적, 기계적, 열적 특성으로 인하여 고분자 복합체, 에너지 관련 소재, 각종 센서, 유사 종이 물질(paper-like materials), 전계 효과 트랜지스터(field-effect transistor) 및 생체재료 등 다양한 분야에 응용되고 있다(특허문헌 1, 2).
- [3] 그러나 그래핀 옥사이드 자체는 그 고유의 이방성 구조, 이웃하는 그래핀 옥사이드 사이의 정전기적 반발, 및 소위 벽돌-모르타르(brick-and-mortar) 적층 구조의 모델에서 고착제인 모르타르의 부재 때문에 안정성이 떨어지는 것과 같은 특성 및 불안정한 적층성 등의 일부 기술적인 문제를 갖고 있다. 더구나 그 불안정한 적층성이 각각의 그래핀 옥사이드 시트의 실질적인 응용을 제한하는 커다란 장애가 되고 있으며, 그 예로서 그래핀 옥사이드로부터 환원된 그래핀 옥사이드 박막을 히드라진에 기초한 강력한 환원법으로 대량 생산할 수 있으나, 그 과정에서 적층 구조의 변형 때문에 그러한 응용이 제한적일 수밖에 없다.
- [4] 최근에 가고 및 관능화를 비롯한 화학적 처리를 통하여 상기 문제점을 극복하고자 하는 여러 연구가 시도된바 있는데, 그래핀 옥사이드의 적층 구조를 안정하게 개선할 수는 있었으나, 분산성, 관능화 및 반응성에 심각한 변화를 가져왔고, 게다가 그 연구들은 두꺼운 종이에만 적용될 수 있는 단점이 있었다(비특허문헌 1).
- [5] 또한, 본 발명자들도 적층된 그래핀과 그래핀 옥사이드 멤브레인을 통한 선택적 기체 투과성능에 대하여 연구한바 있는데, 기재 상에 적층된 그래핀 옥사이드 박막은 젖음/비젖음(wetting/dewetting) 및 환원 과정 동안에, 또는 그래핀 옥사이드에 삽입된 분자들에 의하여 구조적인 변형이 일어날 수 있다(비특허문헌 2).
- [6] 따라서 본 발명자들은 소위 벽돌-모르타르(brick-and-mortar) 적층 구조의

모델에서 착안하여 벽돌의 기능을 수행하는 그래핀 옥사이드에 모르타르의 기능을 수행할 수 있도록 그래핀 옥사이드와 구조적으로 유사한 물질로서 담즙산 또는 담즙산염을 도입할 수 있으면, 그래핀 옥사이드 시트 사이의 접착력을 강화시킴으로써 기계적 강도가 매우 높고 안정한 적층 구조를 형성하며, 환원제, 자외선, 가압 기체 등과 같은 외부 자극에 대해서도 물리화학적으로 안정한 그래핀 옥사이드 필름을 제조할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- [7] [선행기술문헌]
- [8] [특허문헌]
- [9] 특허문헌 1. 한국공개특허 제10-2014-0015926호
- [10] 특허문헌 2. 국제공개특허 제2011-066332호
- [11] [비특허문헌]
- [12] 비특허문헌 1. Dreyer, D.R. et al., *Chem. Soc. Rev.* **39**, 228-240 (2010)
- [13] 비특허문헌 2. Kim H. W. et al., *Science***342**, 91-95 (2013)
- [14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 기계적 강도가 매우 높고 안정한 적층 구조를 형성하며, 환원제, 자외선, 가압 기체 등과 같은 외부 자극에 대해서도 물리화학적으로 안정한, 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제 해결 수단

- [16] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 제공한다.
- [17] 상기 담즙산 또는 담즙산염은 콜린산, 글리코콜린산, 타우로콜린산, 리토콜린산, 테옥시콜린산, 케노테옥시콜린산, 글리코케노테옥시콜린산, 타우로케노테옥시콜린산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 그의 나트륨 염인 것을 특징으로 한다.
- [18] 상기 그래핀 옥사이드는 그래핀 옥사이드에 존재하는 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기, 또는 에폭시기가 에스테르기, 에테르기, 아미드기, 또는 아미노기로 전환된 관능화 그래핀 옥사이드인 것을 특징으로 한다.
- [19] 또한, 본 발명은 i) 그래핀 옥사이드를 증류수에 분산시킨 분산용액을 얻는 단계; ii) 상기 분산용액을 초음파 분쇄기로 0.1~6 시간 처리하는 단계; iii) 상기 ii) 단계의 초음파 처리된 분산용액에 담즙산 또는 담즙산염을 첨가한 후, 25~60°C에서 30분 이상 교반하여 혼합용액을 얻는 단계; 및 iv) 상기 iii) 단계의 혼합용액을 진공여과 하여 그래핀 옥사이드에 담즙산 또는 담즙산염 코팅층을

형성하는 단계;를 포함하는 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법을 제공한다.

- [20] 상기 담즙산 또는 담즙산염은 콜린산, 글리코콜린산, 타우로콜린산, 리토콜린산, 데옥시콜린산, 케노데옥시콜린산, 글리코케노데옥시콜린산, 타우로케노데옥시콜린산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 그의 나트륨 염인 것을 특징으로 한다.
- [21] 상기 그래핀 옥사이드는 그래핀 옥사이드에 존재하는 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기, 또는 에폭시기가 에스테르기, 에테르기, 아미드기, 또는 아미노기로 전환된 관능화 그래핀 옥사이드인 것을 특징으로 한다.
- [22] 상기 분산용액은 1M 수산화나트륨 수용액을 사용하여 pH를 2.0~12.0으로 조절한 0.01~0.5 중량%의 그래핀 옥사이드 수용액인 것을 특징으로 한다.
- [23] 상기 혼합용액에서 담즙산 또는 담즙산염은 그 농도가 0.01~2.5 중량%인 것을 특징으로 한다.
- [24] 또한, 본 발명은 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 환원 그래핀 옥사이드 필름을 제공한다.
- [25] 또한, 본 발명은 상기 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 포함하는 디스플레이 소자를 제공한다.
- [26] 또한, 본 발명은 상기 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 포함하는 반도체 소자를 제공한다.
- [27] 또한, 본 발명은 상기 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 포함하는 분리막을 제공한다.
- [28] 또한, 본 발명은 상기 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 포함하는 센서를 제공한다.
- [29] 또한, 본 발명은 상기 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 포함하는 연료전지를 제공한다.
- [30] 또한, 본 발명은 상기 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 포함하는 태양전지를 제공한다.
- [31] 또한, 본 발명은 상기 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

[32]

발명의 효과

- [33] 본 발명의 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름은 기계적 강도가 매우 높고 안정한 적층 구조를 형성하며, 환원제, 자외선, 가압 기체 등과 같은 외부 자극에 대해서도 물리화학적으로 안정하므로, 디스플레이 소자, 반도체 소자, 분리막, 센서, 연료전지, 태양전지, 리튬이차전지 등에 적용 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [34] 도 1은 그래핀 옥사이드(GO)의 구조.
- [35] 도 2는 테옥시콜린산 나트륨염(SDC)의 평면 및 입체 화학구조.
- [36] 도 3은 본 발명에 따른 테옥시콜린산 나트륨염 미셀(SDC micelle)과 그래핀 옥사이드의 결합구조.
- [37] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 SDC/GO 혼합용액의 pH에 따른 제타 포텐셜 변화 그래프.
- [38] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 SDC/GO 혼합용액의 농도에 따른 자외선-가시광선 흡수분광(UV-VIS spectroscopy) 그래프.
- [39] 도 6은 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름의 투과전자현미경(TEM) 표면 사진.
- [40] 도 7은 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름의 주사투과전자현미경(STEM) 표면 사진.
- [41] 도 8은 2차원 평면구조를 갖는 그래핀 옥사이드 필름의 투과전자현미경(TEM) 표면 사진.
- [42] 도 9는 그래핀 옥사이드 필름 (a) 및 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름 (b) 측면의 주사전자현미경(SEM) 사진.
- [43] 도 10은 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름(SDC 농도 0.1 중량%)과 종래의 그래핀 옥사이드 필름(pristine GO film)의 기계적 강도 그래프.
- [44] 도 11은 통상의 그래핀 옥사이드 필름 (a) 및 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름 (b)의 가소화 기체에 따른 구조변화를 나타낸 X-선 회절(XRD) 패턴.
- [45] 도 12는 통상의 그래핀 옥사이드 필름 (a) 및 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름 (b)을 환원제에 노출했을 때 적층 구조를 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진.
- [46] 도 13은 통상의 그래핀 옥사이드 필름 및 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름을 UV에 노출했을 때 적층 구조를 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진.
- [47] 도 14는 통상의 그래핀 옥사이드 필름 및 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름의 수분 건조 전후 구조변화를 나타낸 X-선 회절(XRD) 패턴.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [48] 이하에서는 본 발명에 따른 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름 및 그 제조방법에 관하여 실시예 및 첨부된 도면과 함께 상세히 설명하기로 한다.
- [49] 종래 개발된 그래핀 옥사이드 필름의 구조적 안정성을 향상시키는 기술은 주로 통상의 가교법에 근거한 것으로 그래핀 옥사이드의 기본적인 물성 변화를 초래하는 문제점을 야기하였고, 그마저도 실험실 규모의 작은 범위에서 적용이 가능하였다.

- [50] 그러나 본 발명에 따른 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름의 경우에는 화학적 결합과 같은 1차 결합력이 아닌 그래핀 옥사이드와 담즙산 또는 담즙산염 사이의 구조적 유사성에 기인하는 수소결합 및 반데르발스 인력 등 2차 결합력을 통해 용이한 방법으로 대면적의 필름을 제조할 수 있으며, 도 1에 나타낸 그래핀 옥사이드의 기본적 구조 및 특성에 큰 변화를 주지 않으면서 기계적 물성의 향상을 도모할 수 있다.
- [51] 즉, 본 발명은 소위 벽돌-모르타르(brick-and-mortar) 적층 구조의 모델에서 착안하여 그래핀 옥사이드(벽돌의 기능을 수행)에 생체유래물질인 담즙산 또는 담즙산염 코팅층(모르타르의 기능 수행)을 도입함으로써 기계적 물성 및 구조적 안정성이 향상된 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 제공한다.
- [52] 상기 담즙산 또는 담즙산염은 콜린산, 글리코콜린산, 타우로콜린산, 리토콜린산, 데옥시콜린산, 케노데옥시콜린산, 글리코케노데옥시콜린산, 타우로케노데옥시콜린산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 그의 나트륨 염일 수 있다.
- [53] 특히, 도 2에 나타낸 데옥시콜린산 나트륨염(sodium deoxycholate, SDC)은 중요한 생체계면활성제(bio-surfactant)이고 단단한 스테로이드 골격을 갖는다. 또한, 데옥시콜린산 나트륨염은 오목한 알파-면(α -face) 위에 극성의 히드록실기 및 볼록한 베타-면(β -face) 위에 소수성의 메틸기로 이루어진 특이한 구조를 나타낸다. 이러한 이중적인(Janus-like) 구조 특성으로 인하여 선형의 탄화수소 사슬을 갖는 통상의 계면활성제에 비하여 특이한 물리화학적 특성을 갖는다.
- [54] 예를 들어, 데옥시콜린산 나트륨염의 응집 농도[임계미셀농도(critical micelle concentration), CMC]는 용액의 농도가 증가할수록 CMC도 단계적으로 증가하는 상대적으로 넓은 농도 범위의 것인 반면, 통상적인 계면활성제의 CMC는 좁은 농도 범위를 나타낸다. 또한, 통상의 계면활성제는 유연한 원통형의 구조를 포함하며 구형 또는 타원형 미셀로 응집한다.
- [55] 그러나 생체계면활성제인 데옥시콜린산 나트륨염의 경우에는 도 3에 도시한 바와 같이 소수성 및 친수성기의 독특한 공간 배치가 특이한 미셀 형태를 갖게 되어 편평한 디스크 모양 또는 편평한 구형상의 응집체를 나타낸다. 흥미롭게도 이러한 데옥시콜린산 나트륨염 분자들은 육각형 고리와 같은 소수성 주쇄 및 히드록실기와 카르복실산과 같은 친수성기로 이루어진 그래핀 옥사이드 시트(GO sheet)와 유사한 구조를 갖는다.
- [56] 상술한 그래핀 옥사이드 시트와 데옥시콜린산 나트륨염 분자들 사이의 구조적 유사성으로 인하여 데옥시콜린산 나트륨염/그래핀 옥사이드(SDC/GO) 혼합용액은 어떠한 상분리 거동도 없이 균일한 콜로이드상 현탁액으로 얻어질 수 있다.
- [57] 본 발명에 사용되는 그래핀 옥사이드는 산화제를 이용하여 그래파이트를 산화시킴으로써 대량으로 제조할 수 있는 것으로, 히드록실기, 카르복실기,

카르보닐기, 또는 에폭시기와 같은 친수성 작용기를 포함하고 있다. 현재 그래핀 옥사이드는 대부분 Hummers method[Hummers, W.S. & Offeman, R.E. Preparation of graphite oxide. *J. Am. Chem. Soc.***80**. 1339(1958)]에 의해 제조되거나 일부 변형된 Hummers method에 의해 제조되고 있는바, 본 발명에서도 Hummers method에 따라 그래핀 옥사이드를 얻었다.

- [58] 또한, 본 발명에서는 상기 그래핀 옥사이드에 존재하는 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기, 또는 에폭시기와 같은 친수성 작용기가 다른 화합물과 화학적으로 반응하여 에스테르기, 에테르기, 아미드기, 또는 아미노기로 전환된 관능화 그래핀 옥사이드를 사용할 수도 있다. 예를 들면, 그래핀 옥사이드의 카르복실기가 알코올과 반응하여 에스테르기로 전환된 것, 그래핀 옥사이드의 히드록실기가 알킬 할라이드와 반응하여 에테르기로 전환된 것, 그래핀 옥사이드의 카르복실기가 알킬 아민과 반응하여 아미드기로 전환된 것, 또는 그래핀 옥사이드의 에폭시기가 알킬 아민과 개환반응에 의하여 아미노기로 전환된 것 등이 있다.
- [59] 또한, 본 발명은 i) 그래핀 옥사이드를 증류수에 분산시킨 분산용액을 얻는 단계; ii) 상기 분산용액을 초음파 분쇄기로 0.1~6 시간 처리하는 단계; iii) 상기 ii) 단계의 초음파 처리된 분산용액에 담즙산 또는 담즙산염을 첨가한 후, 25~60°C에서 30분 이상 교반하여 혼합용액을 얻는 단계; 및 iv) 상기 iii) 단계의 혼합용액을 진공여과 하여 그래핀 옥사이드에 담즙산 또는 담즙산염 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법을 제공한다.
- [60] 상기 i) 단계의 그래핀 옥사이드는 상기 그래핀 옥사이드에 존재하는 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기, 또는 에폭시기와 같은 친수성 작용기가 다른 화합물과 화학적으로 반응하여 에스테르기, 에테르기, 아미드기, 또는 아미노기로 전환된 관능화 그래핀 옥사이드일 수도 있다.
- [61] 또한, 상기 i) 단계의 분산용액은 1M 수산화나트륨 수용액을 사용하여 pH를 2.0~12.0으로 조절한 0.01~0.5 중량%의 그래핀 옥사이드 수용액으로서, 상기 농도 범위 밖에서는 모폴로지가 일정한 필름을 얻기 어려우므로, 그래핀 옥사이드 수용액의 농도는 0.01~0.5 중량%가 바람직하다.
- [62] 그리고 상기 ii) 단계에서는 그래핀 옥사이드 분산용액을 초음파 분쇄기로 0.1~6 시간 처리함으로써 그래핀 옥사이드의 분산성을 향상시킴과 아울러 그래핀 옥사이드 시트의 크기를 줄여 뒤틀림을 감소시킬 수 있다.
- [63] 상기 iii) 단계의 담즙산 또는 담즙산염은 콜린산, 글리코콜린산, 타우로콜린산, 리토콜린산, 데옥시콜린산, 케노데옥시콜린산, 글리코케노데옥시콜린산, 타우로케노데옥시콜린산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 그의 나트륨 염일 수 있다.
- [64] 그리고 상기 iii) 단계의 혼합용액에서 담즙산 또는 담즙산염은 그 농도가 0.01~2.5 중량%인 것이 바람직한데, 담즙산 또는 담즙산염의 농도가 0.01 중량%

미만이면 그래핀 옥사이드에 균일한 코팅층이 형성되지 않으며, 그 농도가 2.5 중량%를 초과하면 혼합용액이 안정하고 균일한 분산상을 유지하기 어렵다.

- [65] 마지막으로, 상기 iii) 단계의 혼합용액을 진공여과 하여 그래핀 옥사이드에 담즙산 또는 담즙산염 코팅층을 형성함으로써 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 제조한다.

[66]

발명의 실시를 위한 형태

- [67] 이하 구체적인 실시예를 첨부된 도면과 함께 상세히 설명한다.

[68] (실시예)

- [69] Hummers method에 의하여 얻어진 그래핀 옥사이드(GO)로부터 0.1 중량% 농도로 1M 수산화나트륨 수용액을 사용하여 pH를 10.0으로 조절한 그래핀 옥사이드 분산용액을 얻었다. 상기 그래핀 옥사이드 분산용액을 초음파 분쇄기로 6시간 처리 후, 상기 초음파 처리된 분산용액에 0.1 중량% 농도의 테옥시콜린산 나트륨염(SDC)을 첨가한 후, 40°C에서 6시간 동안 교반하여 균일한 SDC/GO 혼합용액을 얻었다. 상기 SDC/GO 혼합용액을 Whatman Anodisc filter(직경 47 mm, 기공 0.2 μm)를 사용하여 진공여과 함으로써 SDC/GO 필름을 제조하였다.

- [70] 또한, 상기 혼합용액에서 SDC의 농도를 0.5, 1, 1.5 및 2.5 중량%로 달리한 것으로부터도 위와 동일한 방법으로 SDC/GO 필름을 제조하였다.

- [71] 도 4에는 본 발명의 실시예에 따른 SDC/GO 혼합용액의 균일한 분산상을 확인하기 위하여 SDC/GO 혼합용액의 pH에 따른 제타 포텐셜 변화를 나타내었다. 도 4에서 보는 바와 같이, SDC/GO 혼합용액의 제타 포텐셜은 -30 mV보다 더 작은 음수 값을 갖는바, 이는 수계에서 균일한 분산상을 형성하는 것을 의미한다. 비록 SDC/GO 혼합용액의 제타 포텐셜 값이 SDC 농도가 1.5 중량%일 때 -50 mV까지 증가하지만, 본 발명의 실시예에 따른 SDC/GO 혼합용액은 SDC 농도가 0.1~2.5 중량%의 다양한 범위에서 안정하고 균일한 분산상을 나타냄을 확인할 수 있다.

- [72] 또한, 도 5에는 본 발명의 실시예에 따른 SDC/GO 혼합용액의 농도에 따른 자외선-가시광선 흡수분광(UV-VIS spectroscopy) 변화를 나타내었는데, UV-VIS 흡수 분광법으로부터 비어 법칙(Beer's law)에 따라 계산된 소멸계수(extinction coefficient)는 300 nm에서 R 값이 0.998인 2,902 $\text{Lg}^{-1}\text{m}^{-1}$ 로서 농도에 따라 선형 관계를 갖는 것으로 조사되었으며, 이러한 흡광도와 농도 사이의 선형 관계로부터 SDC/GO 혼합용액이 균일한 분산상을 나타내는 것임을 확인할 수 있다.

- [73] 또한, 도 6에 도시된 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름의 투과전자현미경(TEM) 표면 사진 및 도 7의 주사투과전자현미경(STEM) 표면 사진으로부터는 SDC가 2차원 그래핀 옥사이드(GO)에 균일하게 코팅되어 있는

것을 확인할 수 있었다.

[74] 한편, 도 8에 나타낸 2차원 평면구조를 갖는 그래핀 옥사이드 필름(pristine GO film)의 투과전자현미경(TEM) 표면 사진으로부터 알 수 있는 것처럼, 종래의 그래핀 옥사이드 필름은 2차원 평면구조의 특이성, 불균일한 관능기 및 관능기들의 전자 반발력으로 구겨짐 및 주름이 생기는데 비하여, 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름은 SDC가 그래핀 옥사이드(GO) 표면에 균일하게 코팅됨으로써 구겨짐 및 주름이 현저하게 줄어드는 것도 확인할 수 있었다(도 6, 7 참조).

[75] 또한, 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름의 적층 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과, 도 9에 나타낸 바와 같이 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름 (b)은 그래핀 옥사이드 필름 (a)의 적층 구조와 유사한 구조를 갖는 것을 확인하였다.

[76] 또한, 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름(SDC 농도 0.1 중량%)의 기계적 강도를 측정한 결과, 도 10의 응력-변형(stress-strain) 곡선에서 보는 바와 같이 SDC 농도가 0.1 중량%인 SDC/GO 필름의 인장응력(tensile stress)은 종래의 그래핀 옥사이드 필름(pristine GO film)보다 약 250% 이상이나 높고, 인장변형(tensile strain)은 다소 향상되었음을 알 수 있다. 이러한 인장응력 및 인장변형의 향상은 그래핀 옥사이드 시트(GO sheet)의 슬라이딩에 따른 나노스케일 표면돌기(nano-asperities) 때문에 마찰저항이 증가하여 나타나는 결과로 해석할 수 있다. 즉, SDC/GO 필름에서 인접한 시트의 슬라이딩은 상호작용의 단절과 통상의 그래핀 옥사이드 필름과 비교되는 부차적인 마찰 저항을 요구하며, 이는 SDC/GO 필름이 SDC/GO 시트 층간 사이의 접착력을 향상시킴으로써 영률(Young's modulus)을 비롯하여 응력과 변형을 모두 증가시키는 결과를 낳는 것으로 보인다. 게다가 종래 그래핀 옥사이드 필름에서 응력-변형 곡선의 기울기는 선형인 반면, SDC/GO 필름에서 응력-변형 곡선의 기울기는 어느 한 점(예를 들어, 0.3%의 변형) 이후 미세한 변화가 있음을 알 수 있는데, 이처럼 SDC/GO 필름에서 응력-변형 곡선의 기울기가 초기 기울기에 비하여 미세하게 작아지고 종래 그래핀 옥사이드 필름에서의 기울기와 유사한 경향을 보이는 것은 SDC/GO 시트 사이의 계면에는 GO 시트 사이의 계면과 비교하여 또 다른 접착력이 존재하는 것을 의미한다. 일반적으로, SDC와 같은 담즙산염은 미셀 구조를 형성하여 안정하게 되는 경향이 있는바, GO 시트 상의 SDC는 인접한 SDC/GO 시트와 경쟁하여 다른 미셀을 형성함으로써 SDC/GO 필름의 계면에 작용하는 힘을 향상시키는 것이다.

[77] 또한, 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름의 외부 자극에 대한 구조적 안정성을 통상의 그래핀 옥사이드 필름과 비교평가하기 위하여, 먼저 CO₂ 및 N₂와 같은 가압 기체에 노출한지 24시간 후 필름의 변형 유무를 X-선 회절(XRD) 패턴으로 d-spacing을 측정하여 조사하였다.

[78] 즉, 도 11의 (a)에서 보는 바와 같이 통상의 그래핀 옥사이드 필름은 가압

기체인 CO₂에 노출했을 때 d-spacing이 변하는데 비하여, N₂에 대해서는 60 bar까지 가압하여도 라멜라 구조(lamellar structure)가 유지됨을 알 수 있다. 한편, 도 11의 (b)로부터는 SDC/GO 필름의 경우, 고압에서조차도 CO₂ 및 N₂ 모두에 대해서 필름의 형상이 유지됨을 확인할 수 있어, 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름은 외부 자극의 일종인 가압 기체에 노출하여도 구조적으로 안정함을 알 수 있다.

[79] 또한, 또 다른 외부 자극으로서 환원제 및 UV에 노출되었을 때 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름의 구조적 안정성을 평가하였는바, 도 12에서 보는 바와 같이 25°C에서 환원제인 히드라진 용액으로 처리하면, 통상의 그래핀 옥사이드 필름(a)은 그 적층 구조가 변형되어 환원된 그래핀 옥사이드 필름(reduced GO film)으로 전환되는 반면, 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름(b)의 경우에는 그 적층 구조를 그대로 유지하고 있음을 확인할 수 있어, 본 발명에 따른 SDC/GO 필름은 환원제에 노출하여도 구조적으로 안정함을 알 수 있다.

[80] 그러므로 본 발명에서는, SDC와 같은 담즙산 또는 담즙산염이 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 공지의 방법으로 환원시켜도 그 적층 구조가 변하지 않는 환원된 형태의 담즙산 또는 담즙산염이 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 제공할 수 있다.

[81] 또한, 도 13에서 보는 것처럼 통상의 그래핀 옥사이드 필름과 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름은 UV에 노출되어도 환원제에 노출한 것과 구조적으로 동일한 결과를 나타냄을 알 수 있는데, 이는 본 발명에 따른 SDC/GO 필름에서 GO 시트 상에 코팅된 SDC가 구조적 안정성을 향상시킴으로써 구조의 변형을 방지한다는 사실을 입증하는 것이라 볼 수 있다.

[82] 또한, 도 14에는 통상의 그래핀 옥사이드 필름 및 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름의 수분 건조 전후 구조변화를 X-선 회절(XRD) 패턴으로 나타내었는바, 통상의 그래핀 옥사이드 필름(GO film)은 건조 전후의 d-spacing이 크게 변하지만, 본 발명의 실시예로부터 제조되는 SDC/GO 필름의 d-spacing은 건조 전후에도 거의 일정한 값을 나타내므로, 그 적층 구조가 매우 안정함을 알 수 있다.

[83]

산업상 이용가능성

[84] 따라서 본 발명으로부터 제조되는 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름은 기계적 강도가 매우 높고 안정한 적층 구조를 형성하며, 환원제, 자외선, 가압 기체 등과 같은 외부 자극에 대해서도 물리화학적으로 안정하므로, 디스플레이 소자, 반도체 소자, 분리막, 센서, 연료전지, 태양전지, 리튬이차전지 등에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

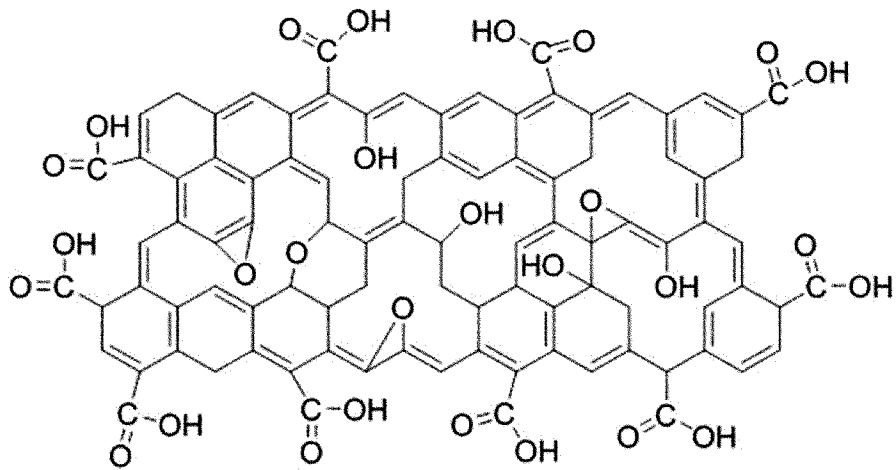
[85]

청구범위

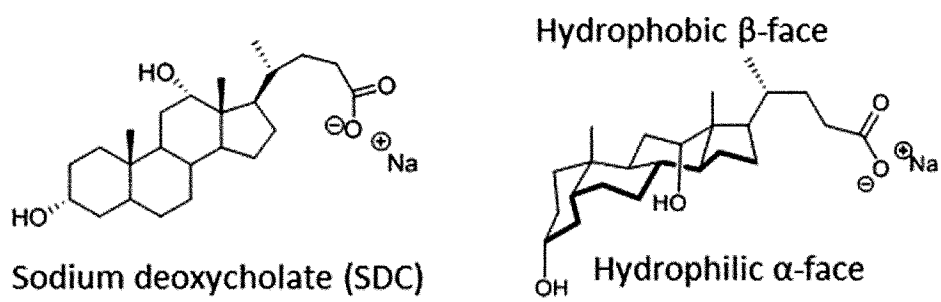
- [청구항 1] 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 담즙산 또는 담즙산염은 콜린산, 글리코콜린산, 타уро콜린산, 리토콜린산, 데옥시콜린산, 케노데옥시콜린산, 글리코케노데옥시콜린산, 타уро케노데옥시콜린산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 그의 나트륨 염인 것을 특징으로 하는 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 그래핀 옥사이드는 그래핀 옥사이드에 존재하는 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기, 또는 에폭시기가 에스테르기, 에테르기, 아미드기, 또는 아미노기로 전환된 관능화 그래핀 옥사이드인 것을 특징으로 하는 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름.
- [청구항 4] i) 그래핀 옥사이드를 중류수에 분산시킨 분산용액을 얻는 단계;
ii) 상기 분산용액을 초음파 분쇄기로 0.1~6 시간 처리하는 단계;
iii) 상기 ii) 단계의 초음파 처리된 분산용액에 담즙산 또는 담즙산염을 첨가한 후, 25~60°C에서 30분 이상 교반하여 혼합용액을 얻는 단계; 및
iv) 상기 iii) 단계의 혼합용액을 진공여과 하여 그래핀 옥사이드에 담즙산 또는 담즙산염 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 담즙산 또는 담즙산염은 콜린산, 글리코콜린산, 타уро콜린산, 리토콜린산, 데옥시콜린산, 케노데옥시콜린산, 글리코케노데옥시콜린산, 타уро케노데옥시콜린산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 그의 나트륨 염인 것을 특징으로 하는 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법.
- [청구항 6] 제4항에 있어서, 상기 그래핀 옥사이드는 그래핀 옥사이드에 존재하는 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기, 또는 에폭시기가 에스테르기, 에테르기, 아미드기, 또는 아미노기로 전환된 관능화 그래핀 옥사이드인 것을 특징으로 하는 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법.
- [청구항 7] 제4항에 있어서, 상기 분산용액은 1M 수산화나트륨 수용액을 사용하여 pH를 2.0~12.0으로 조절한 0.01~0.5 중량%의 그래핀

- 옥사이드 수용액인 것을 특징으로 하는 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법.
- [청구항 8] 제4항에 있어서, 상기 혼합용액에서 담즙산 또는 담즙산염은 그 농도가 0.01~2.5 중량%인 것을 특징으로 하는 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 환원시켜 얻어지는 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 환원 그래핀 옥사이드 필름.
- [청구항 10] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 포함하는 디스플레이 소자.
- [청구항 11] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 포함하는 반도체 소자.
- [청구항 12] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 포함하는 분리막.
- [청구항 13] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 포함하는 센서.
- [청구항 14] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 포함하는 연료전지.
- [청구항 15] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 포함하는 태양전지.
- [청구항 16] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 담즙산 또는 담즙산염으로 코팅된 그래핀 옥사이드 필름을 포함하는 리튬이차전지.

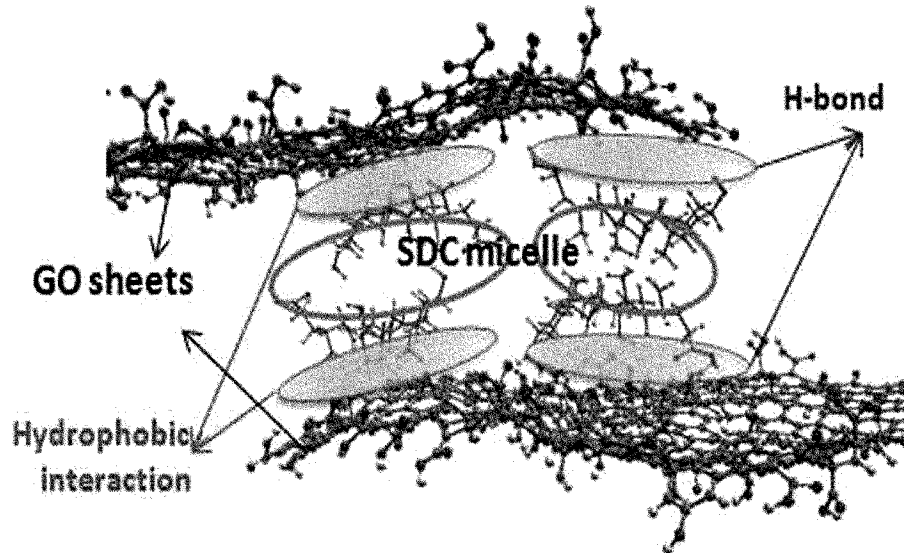
[도1]



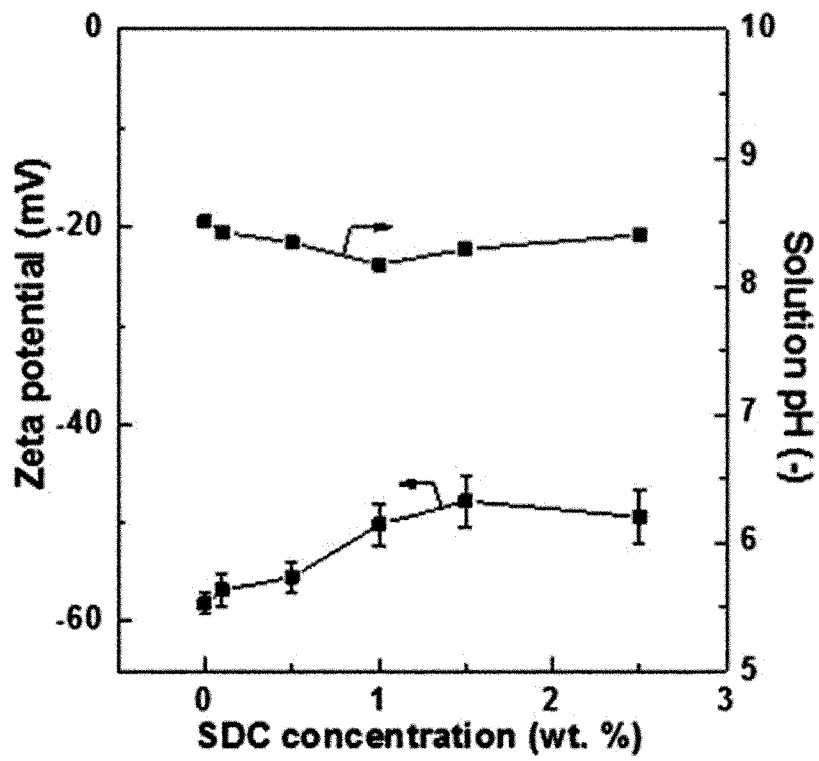
[도2]



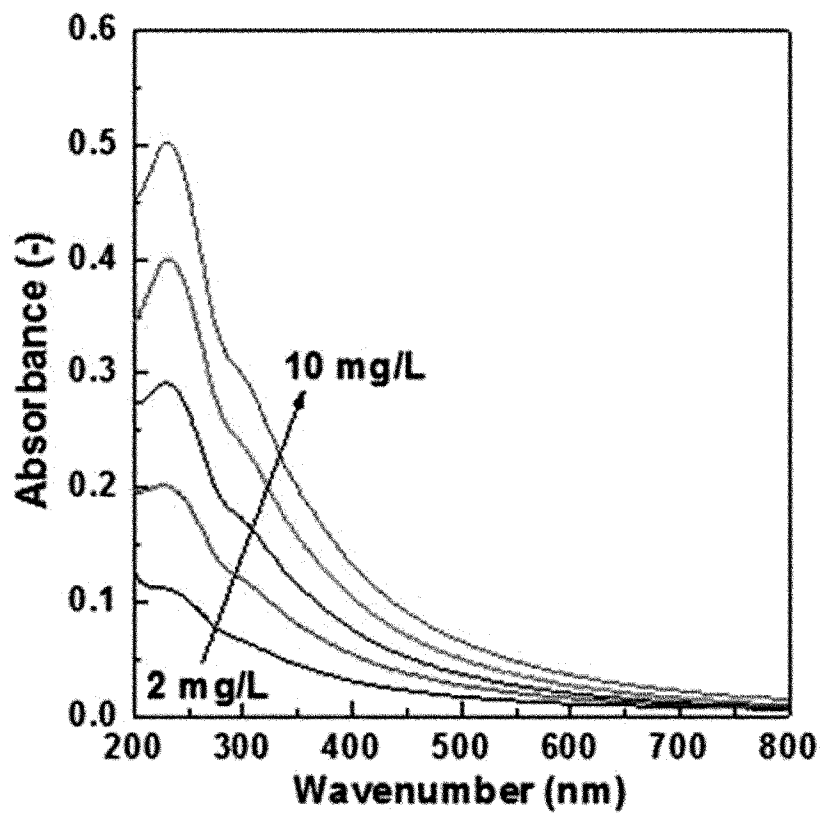
[도3]



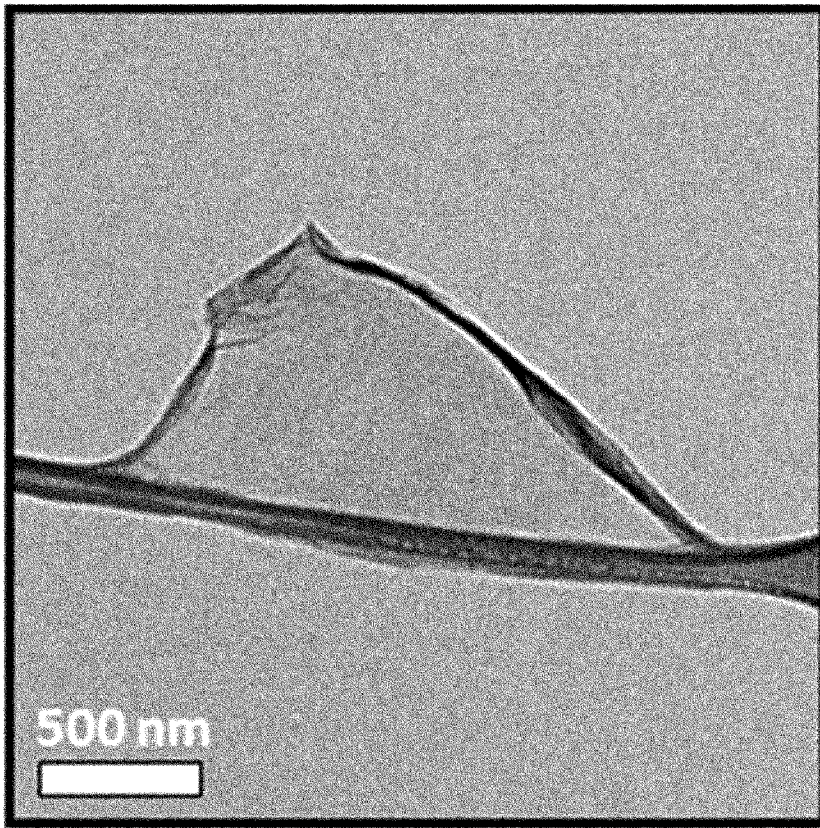
[도4]



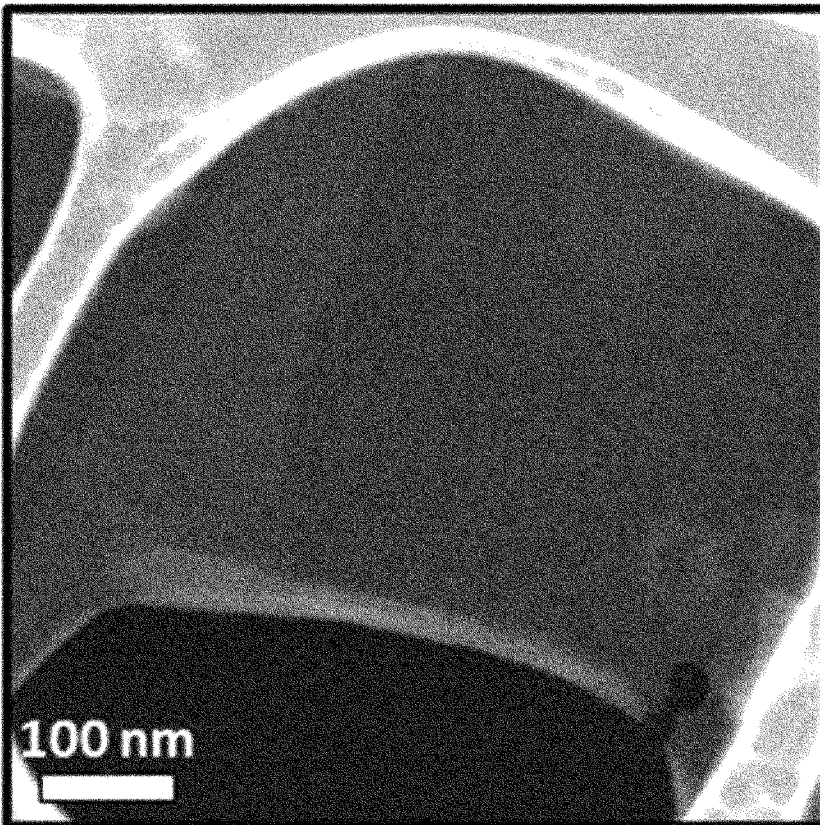
[도5]



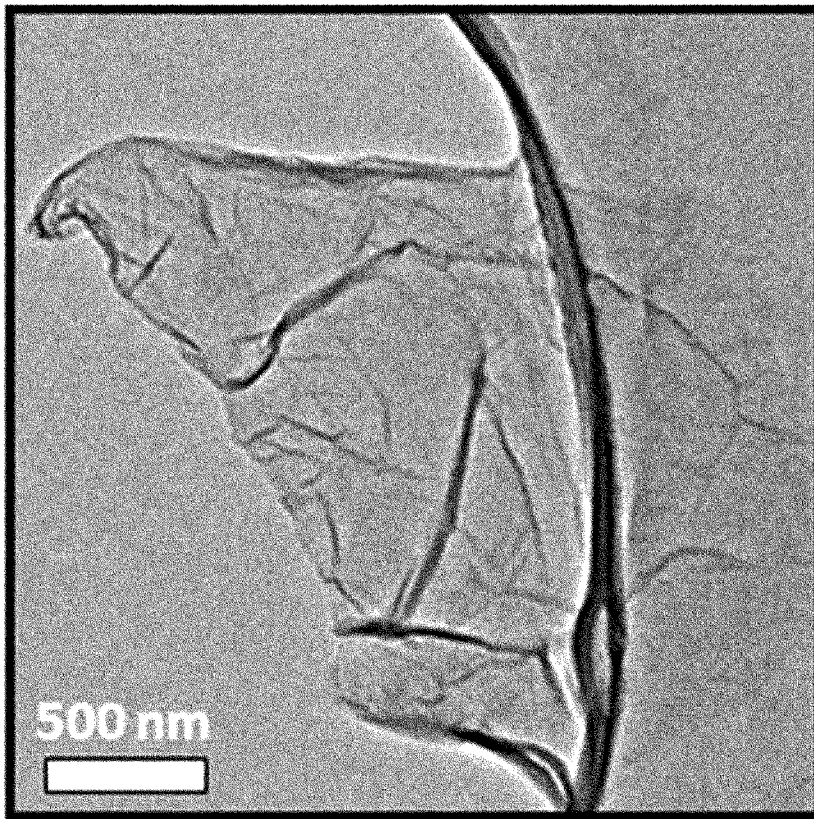
[도6]



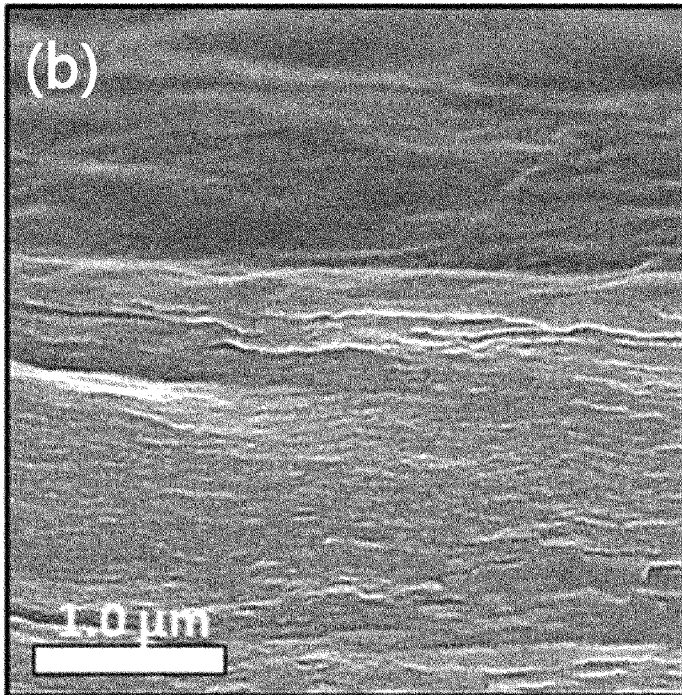
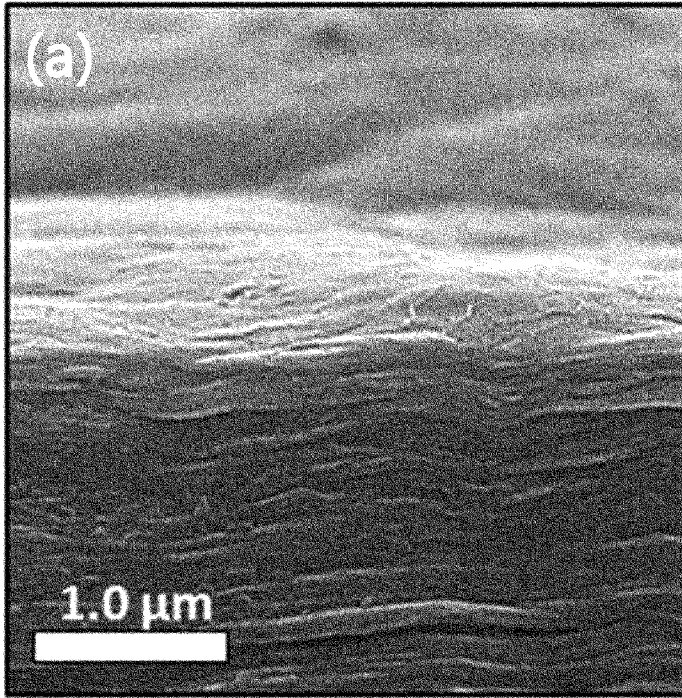
[도7]



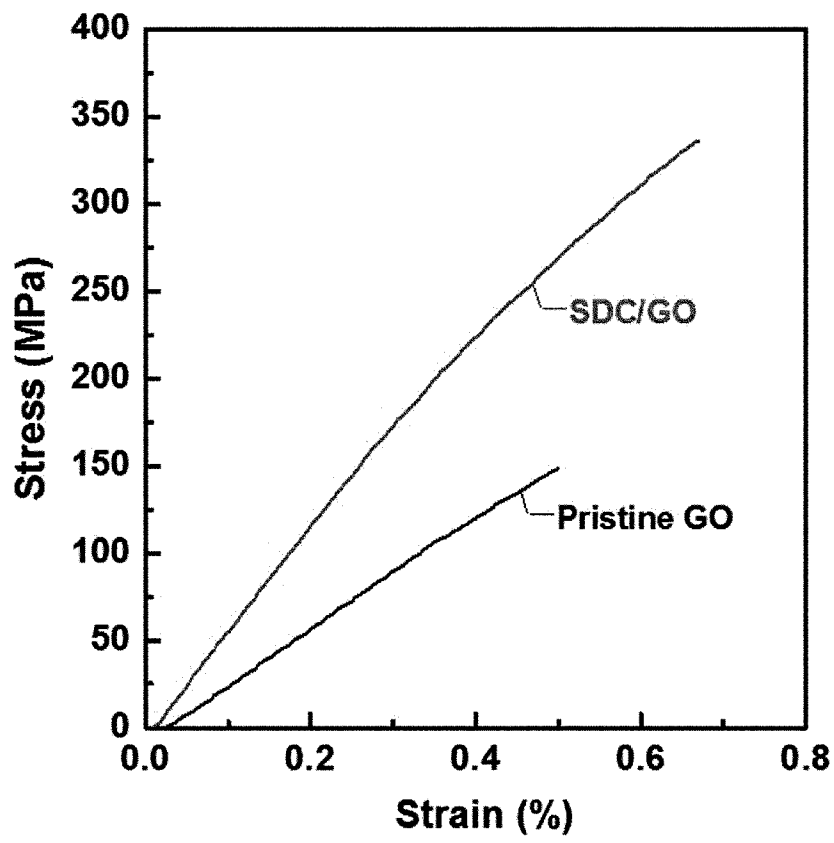
[도8]



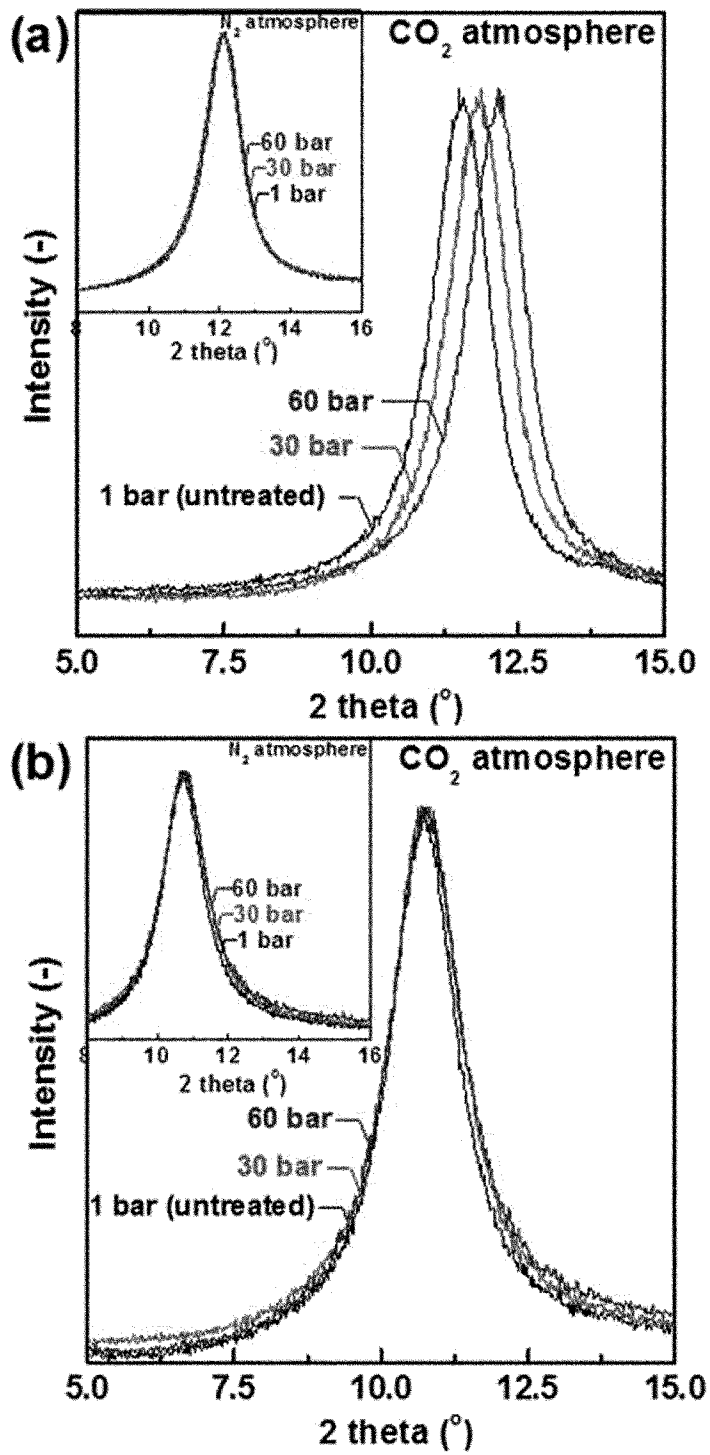
[도9]



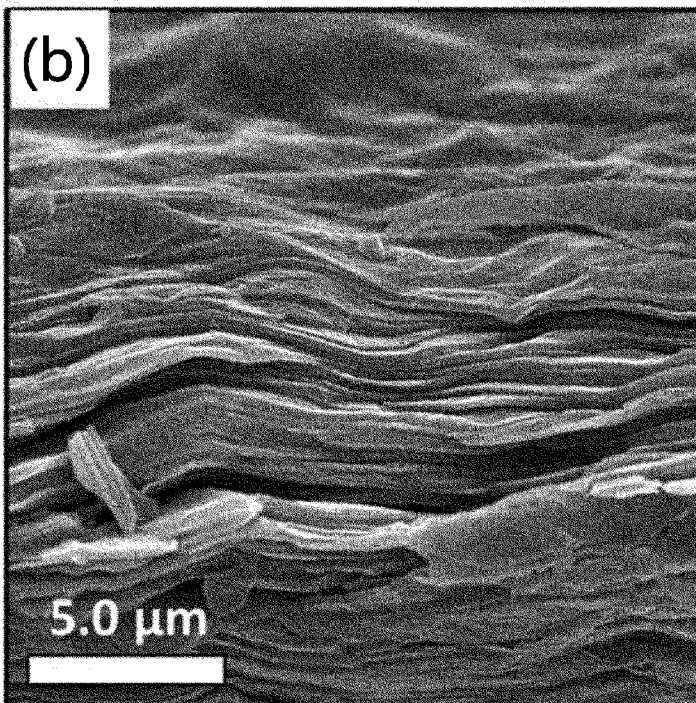
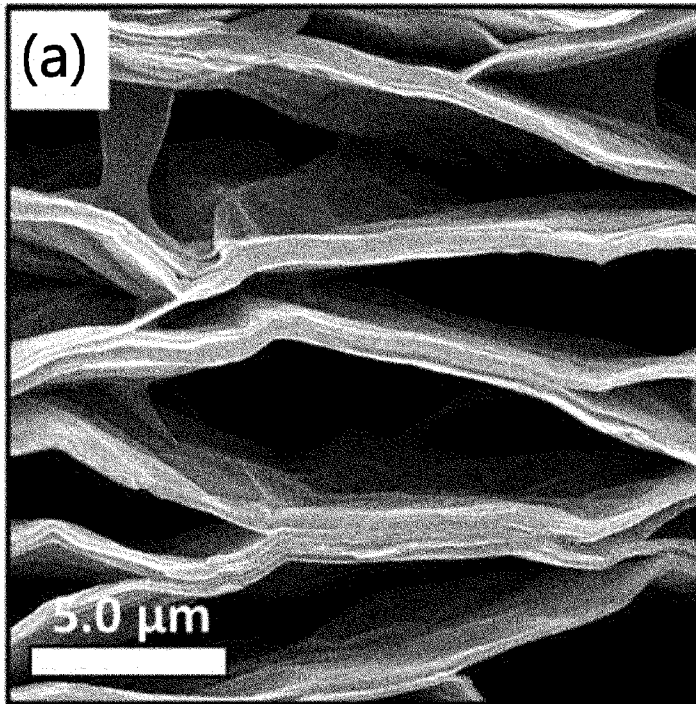
[도10]



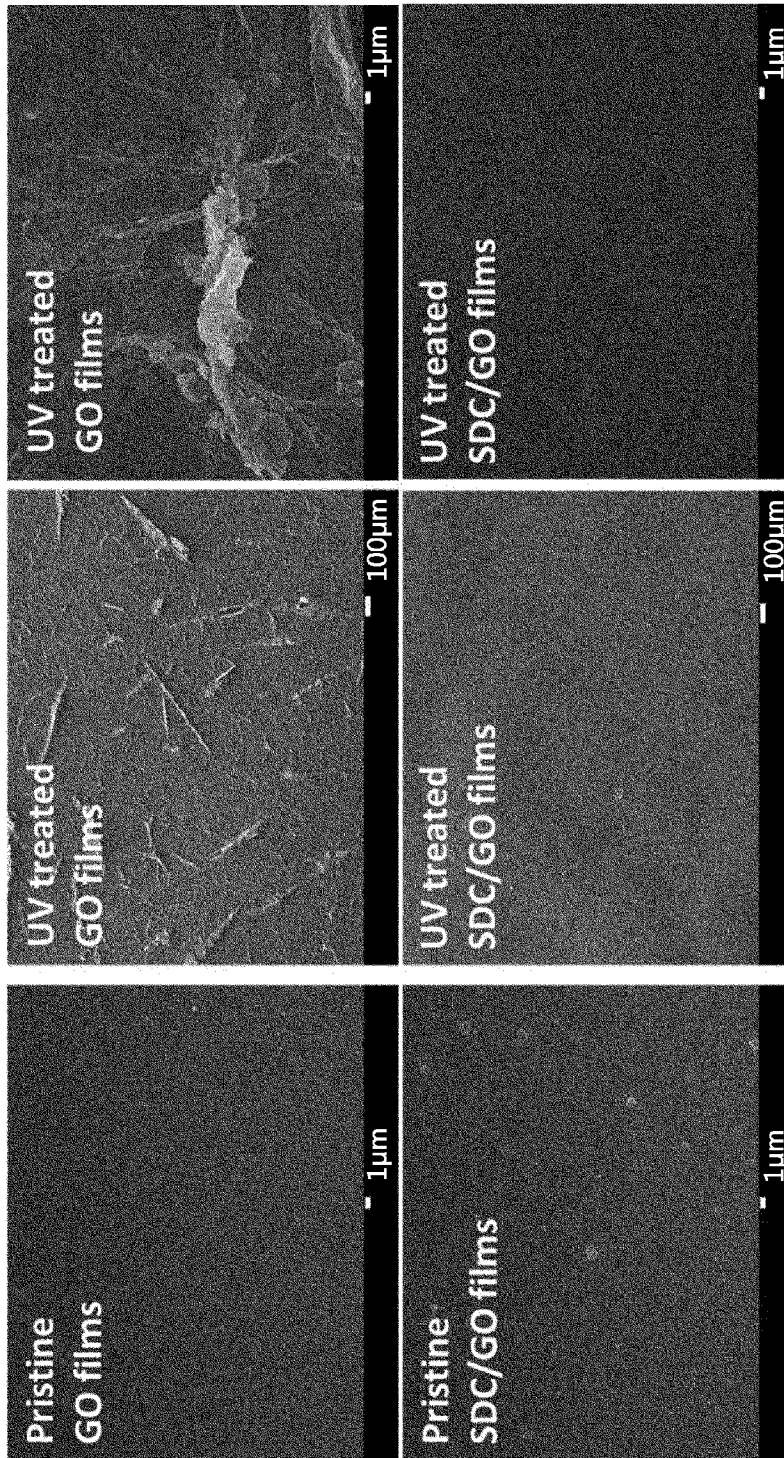
[도11]



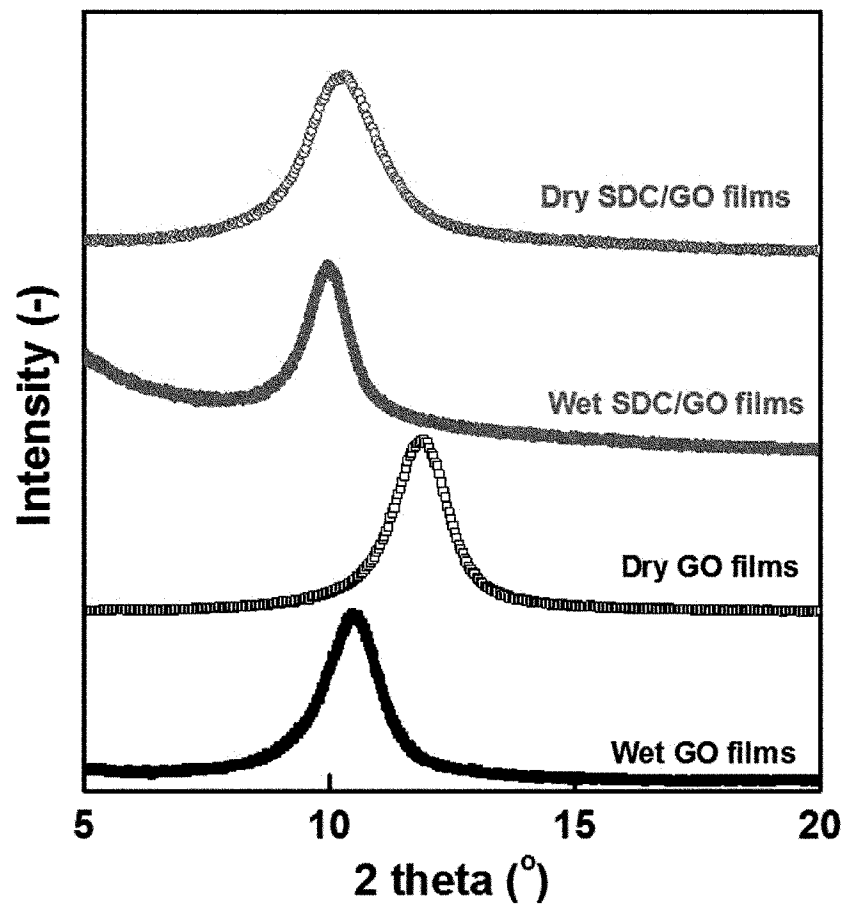
[도12]



[도13]



[도14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/007329**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 31/04(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)

C01B 31/04; B82B 3/00; B03D 3/00; B01D 69/12; C01B 31/02; C02F 1/44; C07C 303/26; B01D 71/00; B01D 67/00; H01B 13/00; B01D 71/02

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: bile acid, bile acid, cholic acid, deoxycholic acid, graphene oxide, graphene oxide, film, dispersion, ultrasonic wave

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0018881 A (INCUBATION ALLIANCE, INC.) 25 February 2013 See abstract; paragraph [0087]; claims 1-7.	1-16
A	US 2013-0197256 A1 (WU, Yi - Suen et al.) 01 August 2013 See abstract; and claims 1-4.	1-16
A	WO 2011-020035 A2 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 17 February 2011 See abstract; paragraphs [0043], [0046], [0052], [0061], [0093]; figure 1A.	1-16
A	WO 2011-066332 A2 (RENSSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE) 03 June 2011 See abstract; and claims 1-9.	1-16
A	KR 10-2013-0040738 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 24 April 2013 See abstract; paragraph [0010]; claims 1, 2; and figure 1.	1-16
PX	KR 10-1421974 B1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 24 July 2014 See abstract; paragraphs [0038]-[0052]; claims 1-22; and figures 1-3.	1-16



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

15 SEPTEMBER 2015 (15.09.2015)

Date of mailing of the international search report

16 SEPTEMBER 2015 (16.09.2015)

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/KR2015/007329

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0018881 A	25/02/2013	CN 102906015 A	30/01/2013
		CN 102906015 B	08/04/2015
		EP 2567938 A1	13/03/2013
		EP 2567938 A4	04/03/2015
		KR 10-2014-0146175 A	24/12/2014
		SG 186696 A1	28/02/2013
		TW 201242468 A	16/10/2012
		US 2013-0065034 A1	14/03/2013
		WO 2012-108371 A1	16/08/2012
US 2013-0197256 A1	01/08/2013	US 8771630 B2	08/07/2014
WO 2011-020035 A2	17/02/2011	US 2011-0037033 A1	17/02/2011
		US 8852444 B2	07/10/2014
		WO 2011-020035 A3	07/04/2011
WO 2011-066332 A2	03/06/2011	WO 2011-066332 A3	20/10/2011
KR 10-2013-0040738 A	24/04/2013	KR 10-1441540 B1	17/09/2014
KR 10-1421974 B1	24/07/2014	WO 2014-171599 A1	23/10/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 31/04(2006.01)i																							
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 31/04; B82B 3/00; B03D 3/00; B01D 69/12; C01B 31/02; C02F 1/44; C07C 303/26; B01D 71/00; B01D 67/00; H01B 13/00; B01D 71/02 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: 담즙산, bile acid, cholic acid, deoxycholic acid, 그래핀 옥사이드, graphene oxide, 펄름, 분산, 조음파																							
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 10-2013-0018881 A (가부시키가이샤 인큐베이션 얼라이언스) 2013.02.25. 요약; 단락 [0087]; 청구항 1-7 참조.</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2013-0197256 A1 (WU, YI-SHUEN 등) 2013.08.01 요약; 및 청구항 1-4 참조.</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2011-020035 A2 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 2011.02.17 요약; 단락 [0043], [0046], [0052], [0061], [0093]; 도 1A 참조.</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2011-066332 A2 (RENSSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE) 2011.06.03. 요약; 및 청구항 1-9 참조.</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2013-0040738 A (서울대학교산학협력단) 2013.04.24. 요약; 단락 [0010]; 청구항 1, 2; 및 도면 1 참조.</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>KR 10-1421974 B1 (한양대학교 산학협력단) 2014.07.24. 요약; 단락 [0038]-[0052]; 청구항 1-22; 및 도면 1-3 참조.</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	A	KR 10-2013-0018881 A (가부시키가이샤 인큐베이션 얼라이언스) 2013.02.25. 요약; 단락 [0087]; 청구항 1-7 참조.	1-16	A	US 2013-0197256 A1 (WU, YI-SHUEN 등) 2013.08.01 요약; 및 청구항 1-4 참조.	1-16	A	WO 2011-020035 A2 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 2011.02.17 요약; 단락 [0043], [0046], [0052], [0061], [0093]; 도 1A 참조.	1-16	A	WO 2011-066332 A2 (RENSSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE) 2011.06.03. 요약; 및 청구항 1-9 참조.	1-16	A	KR 10-2013-0040738 A (서울대학교산학협력단) 2013.04.24. 요약; 단락 [0010]; 청구항 1, 2; 및 도면 1 참조.	1-16	PX	KR 10-1421974 B1 (한양대학교 산학협력단) 2014.07.24. 요약; 단락 [0038]-[0052]; 청구항 1-22; 및 도면 1-3 참조.	1-16
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																					
A	KR 10-2013-0018881 A (가부시키가이샤 인큐베이션 얼라이언스) 2013.02.25. 요약; 단락 [0087]; 청구항 1-7 참조.	1-16																					
A	US 2013-0197256 A1 (WU, YI-SHUEN 등) 2013.08.01 요약; 및 청구항 1-4 참조.	1-16																					
A	WO 2011-020035 A2 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 2011.02.17 요약; 단락 [0043], [0046], [0052], [0061], [0093]; 도 1A 참조.	1-16																					
A	WO 2011-066332 A2 (RENSSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE) 2011.06.03. 요약; 및 청구항 1-9 참조.	1-16																					
A	KR 10-2013-0040738 A (서울대학교산학협력단) 2013.04.24. 요약; 단락 [0010]; 청구항 1, 2; 및 도면 1 참조.	1-16																					
PX	KR 10-1421974 B1 (한양대학교 산학협력단) 2014.07.24. 요약; 단락 [0038]-[0052]; 청구항 1-22; 및 도면 1-3 참조.	1-16																					
☐ 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 2015년 09월 15일 (15.09.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 09월 16일 (16.09.2015)																					
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 조한솔 전화번호 +82-42-481-5580 																					

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2015/007329

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0018881 A	2013/02/25	CN 102906015 A CN 102906015 B EP 2567938 A1 EP 2567938 A4 KR 10-2014-0146175 A SG 186696 A1 TW 201242468 A US 2013-0065034 A1 WO 2012-108371 A1	2013/01/30 2015/04/08 2013/03/13 2015/03/04 2014/12/24 2013/02/28 2012/10/16 2013/03/14 2012/08/16
US 2013-0197256 A1	2013/08/01	US 8771630 B2	2014/07/08
WO 2011-020035 A2	2011/02/17	US 2011-0037033 A1 US 8852444 B2 WO 2011-020035 A3	2011/02/17 2014/10/07 2011/04/07
WO 2011-066332 A2	2011/06/03	WO 2011-066332 A3	2011/10/20
KR 10-2013-0040738 A	2013/04/24	KR 10-1441540 B1	2014/09/17
KR 10-1421974 B1	2014/07/24	WO 2014-171599 A1	2014/10/23