

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2025-0075133

(43) 공개일자 2025년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*B22F 9/16* (2006.01) *B22F 1/054* (2022.01)*B22F 1/107* (2022.01) *B82Y 40/00* (2017.01)

(52) CPC특허분류

*B22F 9/16* (2013.01)*B22F 1/054* (2023.08)

(21) 출원번호 10-2023-0162285

(22) 출원일자 2023년11월21일

심사청구일자 2023년11월21일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김주영

경남 진주시 진주역로73번길 33

이재덕

경남 진주시 진주대로404번길 5-1

남상용

경남 사천시 정동면 반룡1로 52

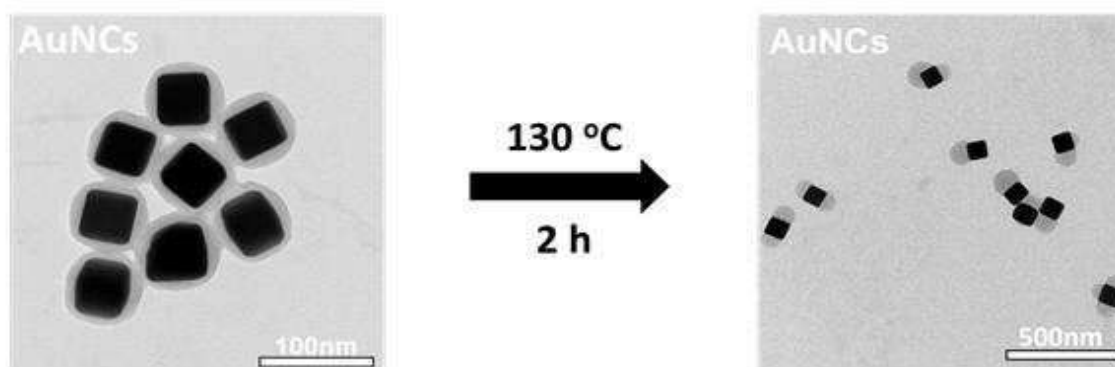
(74) 대리인

김중석

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **저곡률 표면에 선택적으로 고분자 패치가 형성된 금속 나노 입자 및 이의 제조방법****(57) 요약**

본 발명은 코어-셸 구조 고분자 기능화된 금 나노입자의 패치 나노입자로의 단일단계 전이 및 패치의 저곡률 표면 선택적 형성 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 금 전구체를 함유한 수용액 및 양이온성 계면활성제의 혼합물에 환원제를 첨가하여 금 나노막대 씨앗용액을 제조한 후, 성장용액(A)에 첨가하여 금 나노막 (뒷면에 계속)

**대표도**

대를 제조하는 단계; 상기 제조된 금 나노막대를 식각하여 금 씨앗입자를 제조하는 단계; 상기 제조된 금 씨앗입자를 성장용액(B)에 첨가하여 다면체의 이방성 금 나노입자를 제조하는 단계; 상기 이방성 금 나노입자를 표면 개질 용액(C)에 첨가하여 고분자로 기능화하는 단계; 및 상기 고분자 기능화된 금 나노입자를 고분자 패치 나노입자로 전이하는 단계를 포함하는 저극률 표면 선택적 고분자 패치 형성 방법 및 고분자 패치 금 나노입자를 제공한다.

본 발명에 따른 고온으로 유발된 전이 방법을 통해 저극률 표면에 선택적으로 형성되는 고분자 패치를 포함하는 고분자 패치 나노입자를 효과적으로 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

**B22F 1/107** (2023.08)

**B22F 2301/255** (2013.01)

**B82Y 30/00** (2013.01)

**B82Y 40/00** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                            |
|-------------|----------------------------|
| 과제고유번호      | 1711166206                 |
| 과제번호        | 2020R1C1C1007568           |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                  |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                     |
| 연구사업명       | 개인기초연구(과기정통부)              |
| 연구과제명       | 배위결합 기반의 무기소재 자기조립체 개발과 응용 |
| 기 여 율       | 20/100                     |
| 과제수행기관명     | 경상국립대학교                    |
| 연구기간        | 2023.03.01 ~ 2024.02.29    |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                 |
|-------------|---------------------------------|
| 과제고유번호      | 1415177480                      |
| 과제번호        | P0017310                        |
| 부처명         | 산업통상자원부                         |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국산업기술진흥원                       |
| 연구사업명       | 산업혁신인재성장지원(R&D)                 |
| 연구과제명       | 동남권 첨단소재산업 발전을 위한 글로벌 E4인력 육성사업 |
| 기 여 율       | 50/100                          |
| 과제수행기관명     | 경상대학                            |
| 연구기간        | 2021.03.01 ~ 2021.12.31         |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                      |
|-------------|--------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1345374117                           |
| 과제번호        | 2019R1A6C1010042                     |
| 부처명         | 교육부                                  |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국기초과학지원연구원                          |
| 연구사업명       | 이공학학술연구기반구축                          |
| 연구과제명       | 핵심연구지원센터조성지원과제(광화학 나노소재 전문 핵심연구지원센터) |
| 기 여 율       | 15/100                               |
| 과제수행기관명     | 경상국립대학교 산학협력단                        |
| 연구기간        | 2023.03.01 ~ 2024.02.29              |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호      | 1711180017              |
| 과제번호        | 2022R1A4A1022252        |
| 부처명         | 과학기술정보통신부               |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명       | 집단연구지원                  |
| 연구과제명       | 원편광 발광성 금속 초분자 나노구조체    |
| 기 여 율       | 15/100                  |
| 과제수행기관명     | 경상국립대학교                 |
| 연구기간        | 2023.03.01 ~ 2024.02.29 |

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

금 전구체를 함유한 수용액 및 양이온성 계면활성제의 혼합물에 환원제를 첨가하여 금 나노막대 씨앗용액을 제조한 후, 성장용액(A)에 첨가하여 금 나노막대를 제조하는 단계;

상기 제조된 금 나노막대를 식각하여 구형의 금 씨앗입자를 제조하는 단계;

상기 제조된 구형의 금 씨앗입자를 성장용액(B)에 첨가하여 다면체 금 나노입자를 제조하는 단계;

상기 다면체 금 나노입자를 표면 개질 용액(C)에 첨가하여 고분자로 기능화하는 단계; 및

상기 고분자 기능화된 금 나노입자를 고분자 패치 나노입자로 전이하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 성장용액은 상기 양이온성 계면활성제에 금속 전구체를 함유한 수용액, 할로젠화 알칼리, 산성 용액, 상기 환원제 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이 혼합되는 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 표면 개질 용액은 극성 용매에 황 말단 고분자가 혼합되는 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 금속 전구체는 상기 금 전구체 또는 은 전구체인 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 금 전구체는  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{KAuCl}_4$ ,  $\text{NaAuCl}_4$ , 및  $\text{NaAuBr}_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 은 전구체는  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$ , 및  $\text{AgPF}_6$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 수용성 은염인 것을 특징으로

로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 양이온성 계면활성제는 브롬화세틸트리메틸암모늄 (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB), 염화세틸트리메틸암모늄 (cetyltrimethylammonium chloride, CTAC) 및 염화세틸피리디늄 (cetylpyridinium chloride, CPC) 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 환원제는 수소화붕소나트륨 ( $\text{NaBH}_4$ ) 및 아스코르브산 (ascorbic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 9

제 3항에 있어서,

상기 극성 용매는 물( $\text{H}_2\text{O}$ ), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 다이메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF), 아세톤(acetone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 10

제 3항에 있어서,

상기 황 말단 고분자는 폴리스티렌(PS), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리에틸렌옥사이드(PEO)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 성장용액(A)는 상기 양이온성 계면활성제에 상기 금 전구체, 상기 은 전구체 및 상기 환원제가 1 : (0.1 내지 0.3) : (0.9 내지 1.3)의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 금 나노막대 씨앗용액은 상기 성장용액(A) 전체 100 부피부에 대하여 0.1 내지 0.2 부피부 첨가하는 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 구형의 금 씨앗입자를 제조하는 단계는,

상기 제조된 금 나노막대를 흡광도 1 내지 3의 금 나노막대 용액으로 제조하는 단계;

상기 금 나노막대 용액에 상기 금 전구체를 함유한 수용액을 첨가하여 반응시킨 후 원심분리하는 단계; 및

상기 원심분리하여 수득한 금 씨앗입자를 상기 양이온성 계면활성제에 분산시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 금 씨앗입자는 상기 성장용액(B) 전체 100 부피부에 대하여 0.1 내지 1.0 부피부 첨가하는 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 다면체 금 나노입자 형태는 입방체, 오목 입방체 및 팔면체으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 16

제 1항에 있어서,

상기 표면 개질 용액(C)는 상기 극성 용매 1 L 에 대하여 상기 황 말단 고분자가 0.01 내지 1 g 혼합되는 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 17

제 1항에 있어서,

상기 고분자 기능화된 금 나노입자를 고분자 패치 나노입자로 전이하는 단계는,

상기 고분자 기능화된 금 나노입자를 상기 극성 용매에 분산시킨 후 70 내지 150 °C 에서 1 내지 3 시간 동안 가열하는 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법

#### 청구항 18

제 1 내지 제 17항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 고분자 패치가 형성된 다면체의 금 나노입자

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 금 나노입자의 표면 개질 방법에 관한 것으로, 저극률 표면에 선택적으로 고분자 패치가 형성된 금 나노입자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 금 나노입자는 향상된 분자 감지, 촉매 및 표면 증강 라만 산란 효과 등을 나타낼 뿐만 아니라, 쉽게 크기나 형

태를 변형시켜 특성을 제어할 수 있고, 인체에 독성이 없다는 장점으로 산업에서 활용하기 위해 활발히 연구되고 있다.

[0004] 금 나노입자를 활용하기 위해서는 사용처에 맞는 적절한 표면 개질이 필수적인데, 이러한 표면 개질은 입자를 안정시킬 뿐만 아니라 새로운 기능성을 도입하거나 특성을 강화할 수 있다. 예를 들어, 수성에 안정하며 세포와 결합할 수 있는 DNA도입된 금 나노입자는 생체 내의 암세포와 결합해 신호를 증강시켜 외부 이미징을 통해 위치를 확인하거나 광열 효과를 이용한 암세포 제거에 활용될 수 있다.

[0005] 나노입자 표면의 부분적인 영역을 다른 물질이 점유하는, 소위 ‘패치’ 나노입자는 나노입자의 특성과 표면 개질 물질의 특성을 보장하고 다양화하는 대안 중 하나이다. 입자의 표면에 위치한 분자는 플라즈모닉 특성의 저하를 야기할 수 있지만 패치 나노입자는 부분적으로 리간드의 특성과 플라즈모닉 특성을 모두 나타낼 수 있어 많은 관심을 받고 있다. 그중에서도 고분자는 변화하는 외부 조건에 의존해 형태가 변형될 수 있어 외부 자극 반응성 패치 나노입자에 사용된다.

[0006] 그러나 지금까지 보고된 결과에 따르면 고분자 패치 나노입자는 좋은 특성을 나타내는 고극률 영역에만 선택적으로 패치가 형성되고, 패치의 위치를 제어하는 방법은 보고되지 않았을 뿐만 아니라 크기나 수를 제어하는 방법도 많지 않다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1409395호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-2434781호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 고극률 표면 노출 고분자 패치를 선택적으로 형성하는 간단하고 효과적인 방법 및 이에 따라 제조된 고극률 표면 노출 고분자 패치 금 나노입자를 제공하는 데에 있다.

[0010] 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 금 전구체를 함유한 수용액 및 양이온성 계면활성제의 혼합물에 환원제를 첨가하여 금 나노막대 씨앗용액을 제조한 후, 성장용액(A)에 첨가하여 금 나노막대를 제조하는 단계; 상기 제조된 금 나노막대를 식각하여 구형의 금 씨앗입자를 제조하는 단계; 상기 제조된 구형의 금 씨앗입자를 성장용액(B)에 첨가하여 다면체 금 나노입자를 제조하는 단계; 상기 다면체 금 나노입자를 표면 개질 용액(C)에 첨가하여 고분자로 기능화하는 단계; 및 상기 고분자 기능화된 금 나노입자를 고분자 패치 나노입자로 전이하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0013] 상기 성장용액은 상기 양이온성 계면활성제에 금속 전구체를 함유한 수용액, 할로젠화 알칼리, 산성 용액, 상기 환원제 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이 혼합될 수 있다.

[0014] 상기 표면 개질 용액은 극성 용매에 황 말단 고분자가 혼합될 수 있다.

[0015] 상기 금속 전구체는 상기 금 전구체 또는 은 전구체일 수 있다.

[0016] 상기 금 전구체는  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{KAuCl}_4$ ,  $\text{NaAuCl}_4$ , 및  $\text{NaAuBr}_4$ 로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

- [0017] 상기 은 전구체는  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$ , 및  $\text{AgPF}_6$ 로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0018] 상기 양이온성 계면활성제는 브롬화세틸트리메틸암모늄 (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB), 염화세틸트리메틸암모늄 (cetyltrimethylammonium chloride, CTAC) 및 염화세틸피리디늄(cetylpyridinium chloride, CPC)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0019] 상기 환원제는 수소화붕소나트륨( $\text{NaBH}_4$ ) 및 아스코르브산 (ascorbic acid)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0020] 상기 극성 용매는 물( $\text{H}_2\text{O}$ ), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 다이메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF), 아세톤(acetone)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0021] 상기 황 말단 고분자는 폴리스티렌(PS), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리에틸렌옥사이드(PEO)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0022] 상기 성장용액(A)는 상기 양이온성 계면활성제에 상기 금 전구체, 상기 은 전구체 및 상기 환원제가 1 : (0.1 내지 0.3) : (0.9 내지 1.3)의 몰비로 혼합될 수 있다.
- [0023] 상기 금 나노막대 씨앗용액은 상기 성장용액(A) 전체 100 부피부에 대하여 0.1 내지 0.2 부피부 첨가할 수 있다.
- [0024] 상기 구형의 금 씨앗입자를 제조하는 단계는, 상기 제조된 금 나노막대를 흡광도 1 내지 3의 금 나노막대 용액으로 제조하는 단계; 상기 금 나노막대 용액에 상기 금 전구체를 함유한 수용액을 첨가하여 반응시킨 후 원심분리하는 단계; 및 상기 원심분리하여 수득한 금 씨앗입자를 상기 양이온성 계면활성제에 분산시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 금 씨앗입자는 상기 성장용액(B) 전체 100 부피부에 대하여 0.1 내지 1.0 부피부 첨가할 수 있다.
- [0026] 상기 다면체 금 나노입자 형태는 입방체, 오목 입방체 및 팔면체으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0027] 상기 표면 개질 용액(C)는 상기 극성 용매 1 L에 대하여 상기 황 말단 고분자가 0.01 내지 1 g 혼합될 수 있다.
- [0028] 상기 고분자 기능화된 금 나노입자를 고분자 패치 나노입자로 전이하는 단계는, 상기 고분자 기능화된 금 나노입자를 상기 극성 용매에 분산시킨 후 70 내지 150  $^{\circ}\text{C}$  에서 1 내지 3시간 동안 가열할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명은 상기 어느 한 항의 방법으로 제조된 고분자 패치가 형성된 다면체의 금 나노입자를 제공한다.

### 발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따른 패치 나노입자 제조방법은 기존에 보고된 바 없는 고분자 패치가 저극률 표면에 선택적으로 형성됨에 따른 고극률 표면이 노출된 고분자 패치 금 나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 용액의 온도를 증가시켜 고극률 표면의 황 말단 고분자와 금 사이 Au-S결합의 우선적인 붕괴를 유도해 저극률 표면에만 패치가 형성되는 고극률 표면 노출된 고분자 패치 금 나노입자를 효과적으로 제조할 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따라 제조된 증강된 특성을 나타내는 고극률 표면이 노출된 고분자 패치 금 나노입자는 기존에 보고된 패치 금 나노입자에 비해 뛰어난 특성을 나타낼 수 있어, 촉매, 센서, 생체 응용 등 그 특성에 따라 다양한 분야에 활용될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 금 나노막대의 흡수 스펙트럼이다.
- 도 2는 도 1의 금 나노막대로 제조된 금 씨앗입자의 흡수 스펙트럼이다.
- 도 3은 도 2의 금 씨앗입자를 매개로 합성된 금 입방체 나노입자와 고분자 기능화된 금 입방체 나노입자의 흡수

스펙트럼이다.

도 4는 도 3의 금 입방체 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

도 5는 도 3의 고분자 기능화된 금 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

도 6는 본 발명의 실시예에 따라 고온에서 전이된 저곡률 표면 선택적 패치 형성된 고분자 패치 금 입방체 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이다.

도 7는 본 발명의 실시예에 따라 고온에서 전이된 저곡률 표면 선택적 패치 형성된 고분자 패치 금 오탁 입방체 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이다.

도 8는 본 발명의 실시예에 따라 고온에서 전이된 저곡률 표면 선택적 패치 형성된 고분자 패치 금 팔면체 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따라 고온에서 전이된 저곡률 표면 선택적 패치 형성된 고분자 패치 금 나노막대 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0037] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0038] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0039] 아래에서는 첨부한 도면을 참고하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0041] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

[0043] 본 발명은 금 전구체를 함유한 수용액 및 양이온성 계면활성제의 혼합물에 환원제를 첨가하여 금 나노막대 씨앗 용액을 제조한 후, 성장용액(A)에 첨가하여 금 나노막대를 제조하는 단계; 상기 제조된 금 나노막대를 식각하여 구형의 금 씨앗입자를 제조하는 단계; 상기 제조된 구형의 금 씨앗입자를 성장용액(B)에 첨가하여 다면체 금 나노입자를 제조하는 단계; 상기 다면체 금 나노입자를 표면 개질 용액(C)에 첨가하여 고분자로 기능화하는 단계; 및 상기 고분자 기능화된 금 나노입자를 고분자 패치 나노입자로 전이하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 패치가 형성된 금 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0044] 상기 성장용액은 상기 양이온성 계면활성제에 금속 전구체를 함유한 수용액, 할로젠화 알칼리, 산성 용액, 상기 환원제 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이 혼합된 것으로, 각 단계의 필요에 따라 그 구성 물질 및 함량이 달라질 수 있다.

[0045] 상기 표면 개질 용액은 극성 용매에 황 말단 고분자가 혼합될 수 있다.

[0046] 상기 금속 전구체는 상기 금 전구체 또는 은 전구체일 수 있다.

[0047] 상기 금 전구체는  $MAuX_3$ 의 형태로 나타낼 수 있고, 여기서 M은 수소 또는 알칼리 금속, X는 할로겐 원소에서 선

택될 수 있다. 바람직하게는,  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{KAuCl}_4$ ,  $\text{NaAuCl}_4$ , 및  $\text{NaAuBr}_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0048] 상기 은 전구체는  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$ , 및  $\text{AgPF}_6$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 수용성 은염일 수 있다.

[0049] 상기 양이온성 계면활성제는 금 전구체에 의해 성장되는 금 나노입자들이 서로 뭉치지 않도록 하는 보호제의 역할, 금 나노입자의 형태를 지시하는 역할, 및 금 나노입자가 제조된 후 안정화시키는 역할을 하는 물질로서, 브롬화세틸트리메틸암모늄(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB), 염화세틸트리메틸암모늄(cetyltrimethylammonium chloride, CTAC), 염화세틸피리디늄(cetylpyridinium chloride, CPC) 또는 긴 사슬의 알킬기를 지닌 양이온성 계면활성제에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 상기 환원제는 금 이온을 환원시켜줌으로써 금 나노입자로 성장시킬 수 있는 물질로, 수소화붕소나트륨( $\text{NaBH}_4$ ) 또는 아스코르브산(ascorbic acid)에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 상기 금 나노막대를 제조하는 단계에서, 상기 성장용액(A)는 상기 양이온성 계면활성제에 상기 금 전구체를 함유한 수용액, 상기 은 전구체를 함유한 수용액 및 환원제가 혼합된 것일 수 있다.

[0053] 상기 성장용액(A)에 상기 할로젠화 알칼리 또는 산성 용액의 첨가로 금 나노입자의 결정 성장 방향을 결정할 수 있다.

[0054] 상기 성장용액(A)의 양이온성 계면활성제는 브롬화세틸트리메틸암모늄(CTAB), 염화세틸트리메틸암모늄(CTAC), 또는 염화세틸피리디늄(CPC)에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는 CTAB일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 상기 성장용액(A)의 금 전구체는  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{KAuCl}_4$ ,  $\text{NaAuCl}_4$ , 및  $\text{NaAuBr}_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는  $\text{HAuCl}_4$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 상기 성장용액(A)의 은 전구체는  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$ , 및  $\text{AgPF}_6$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 수용성 은염일 수 있고, 바람직하게는  $\text{AgNO}_3$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 상기 성장용액(A)의 환원제는 수소화붕소나트륨( $\text{NaBH}_4$ ) 또는 아스코르브산(ascorbic acid)에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 아스코르브산일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 바람직하게는, 상기 성장용액(A)는 상기 양이온성 계면활성제에 상기 금 전구체, 상기 은 전구체 및 상기 환원제가 1 : (0.1 내지 0.3) : (0.9 내지 1.3)의 몰비로 혼합될 수 있으며, 보다 바람직하게는 브롬화세틸트리메틸암모늄(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)에  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$  및 아스코르브산이 1 : (0.1 내지 0.3) : (0.9 내지 1.3)의 몰비로 혼합된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 상기 금 나노막대 씨앗용액은 상기 성장용액(A) 전체 100 부피부에 대하여, 0.1 내지 0.2 부피부 첨가될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 상기 금 나노막대는 상기 금 나노막대 씨앗용액을 상기 성장용액(A)에 첨가한 후, 25 내지 35℃에서 1 내지 3시간 동안 유지한 다음 원심분리 후, 상기 양이온성 계면활성제 수용액에 분산시킴으로써 제조할 수 있다.

[0062] 본 발명에 있어서, 상기 구형의 금 씨앗입자를 제조하는 단계는 상기 제조된 금 나노막대를 식각함으로써 수행될 수 있다.

[0063] 상기 구형의 금 씨앗입자를 제조하는 단계는, 상기 제조된 금 나노막대를 흡광도 1 내지 3의 금 나노막대 용액으로 제조하는 단계; 상기 제조된 금 나노막대 용액에 상기 금 전구체를 함유한 수용액을 첨가하여 반응시킨 후 원심분리하는 단계; 및 상기 원심분리하여 수득한 금 씨앗입자를 상기 양이온성 계면활성제에 분산시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0064] 상기 금 나노막대 용액 전체 100 부피부에 대하여, 상기 금 전구체를 함유한 수용액은 0.5 내지 1 부피부 첨가되어, 35 내지 45℃에서 3 내지 5시간 동안 반응이 수행될 수 있다.

- [0066] 상기 구형의 금 씨앗입자를 제조하는 단계는, 상기 원심분리하여 수득한 금 씨앗입자를 상기 양이온성 계면활성제에 분산시키는 단계 이후에, 상기 양이온성 계면활성제에 분산된 금 씨앗입자를 재성장용액에 첨가하여 재성장하는 단계; 및 상기 재성장된 금 씨앗입자를 재식각하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 재성장용액은 상기 양이온성 계면활성제에 상기 금 전구체를 함유한 수용액, 상기 환원제 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 이에 상응하는 특징들은 상술된 부분에서 대신할 수 있다.
- [0068] 바람직하게는, 상기 재성장용액은 상기 양이온성 계면활성제, 상기 금 전구체 및 상기 환원제가 1 : (0.01 내지 0.02) : (2 내지 3)의 몰비로 혼합된 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 염화세틸피리디늄 (cetylpyridinium chloride, CPC)에  $\text{HAuCl}_4$  및 아스코르브산이 1 : (0.01 내지 0.02) : (2 내지 3)의 몰비로 혼합된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 상기 양이온성 계면활성제에 분산된 금 씨앗입자는 상기 재성장용액 전체 100 부피부에 대하여, 20 내지 30 부피부 첨가될 수 있다.
- [0070] 상기 양이온성 계면활성제에 분산된 금 씨앗입자가 혼합된 재성장용액을 원심분리 후, 상기 양이온성 계면활성제 수용액에 분산시킴으로써 상기 재성장된 금 씨앗입자를 제조할 수 있다.
- [0071] 상기 재성장된 금 씨앗입자를 재식각 시키는 단계는, 상기 재성장된 금 씨앗입자 용액에 상기 금 전구체를 함유한 수용액을 첨가하여 반응시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0072] 상기 재성장 및 재식각 단계는 35 내지 45℃에서 수행될 수 있다.
- [0073] 상기 재식각을 위한 금 전구체를 함유한 수용액은 상기 재성장된 금 씨앗입자 용액 전체 100 부피부에 대하여 0.5 내지 0.7 부피부 첨가되어 반응시킬 수 있다.
- [0074] 상기 반응 후, 원심분리하여 양이온성 계면활성제 수용액에 분산시킴으로써 재식각된 금 씨앗입자를 수득할 수 있다.
- [0075] 상기 재성장 및 재식각을 통해 금 씨앗입자의 형태의 균일성을 향상시킬 수 있다.
- [0077] 본 발명에 있어서, 상기 구형의 금 씨앗입자를 다면체 금 나노입자로 성장시키는 단계는, 상기 구형의 금 씨앗입자를 상기 성장용액(B)에 첨가하여 상온에서 반응시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0078] 상기 다면체 금 나노입자의 형태는 입방체, 오탁 입방체 및 팔면체로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0079] 상기 성장용액(B)은 상기 양이온성 계면활성제에 상기 금 전구체, 상기 할로젠화 알칼리 및 상기 환원제가 1 : (45 내지 55) : (10 내지 20) 몰비로 혼합된 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 염화세틸피리디늄 (cetylpyridinium chloride, CPC)에  $\text{HAuCl}_4$ , KBr 및 아스코르브산이 1 : (45 내지 55) : (10 내지 20) 몰비로 혼합된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0080] 상기 구형의 금 씨앗입자는 상기 성장용액(B) 전체 100 부피부에 대하여 0.1 내지 1.0 부피부 첨가될 수 있고, 바람직하게는 0.4 내지 0.7 부피부 첨가될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0081] 이에 따라 상기 구형의 금 씨앗입자는 입방체 금 나노입자로 합성될 수 있다.
- [0082] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 성장용액(B)은 상기 양이온성 계면활성제에 상기 금 전구체, 상기 은 전구체, 상기 산성 용액 및 상기 환원제가 1 : (0.1 내지 0.3) : (0.1 내지 0.5) : (10 내지 20)의 몰 비로 혼합된 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 염화세틸피리디늄 (cetylpyridinium chloride, CPC)에  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ , HCl 및 아스코르브산이 1 : (0.1 내지 0.3) : (0.1 내지 0.5) : (10 내지 20)의 몰 비로 혼합된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0083] 상기 구형의 금 씨앗입자는 상기 성장용액(B) 전체 100 부피부에 대하여 0.1 내지 1.0 부피부 첨가될 수 있고, 바람직하게는 0.4 내지 0.7 부피부 첨가될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0084] 이에 따라 상기 구형의 금 씨앗입자는 오탁 입방체 금 나노입자로 합성될 수 있다.

- [0085] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 성장용액(B)는 상기 양이온성 계면활성제에 상기 금 전구체 및 상기 환원제가 1 : (10 내지 20)의 몰비로 혼합된 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 염화세틸피리디늄(cetylpyridinium chloride, CPC)에  $\text{HAuCl}_4$  및 아스코르브산이 1 : (10 내지 20)의 몰비로 혼합된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0086] 상기 구형의 금 씨앗입자는 상기 성장용액(B) 전체 100 부피부에 대하여 0.1 내지 1.0 부피부 첨가될 수 있고, 바람직하게는 0.4 내지 0.7 부피부 첨가될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0087] 이에 따라 상기 구형의 금 씨앗입자는 팔면체 금 나노입자로 합성될 수 있다.
- [0089] 본 발명에 있어서, 상기 금 나노입자를 고분자로 기능화하는 단계는, 상기 표면 개질 용액(C)를 초음파로 가해주는 동안 상기 금 나노입자를 빠르게 첨가함으로써 달성될 수 있다.
- [0090] 상기 표면 개질 용액(C)는 상기 황 말단 고분자와 상기 극성 용매가 혼합된 것일 수 있다.
- [0091] 상기 극성 용매는 물( $\text{H}_2\text{O}$ ), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 다이메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF), 아세톤(acetone)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0092] 상기 황 말단 고분자는 황 말단 그룹(-SH, thiol)을 포함하는 고분자로, 바람직하게는 폴리스티렌(PS), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0093] 상기 황 말단 고분자는 고분자 중량평균분자량( $M_w$ )이 1000 내지 200,000일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0094] 상기 표면 개질 용액(C)는 상기 극성 용매 1 L에 대하여 상기 황 말단 고분자가 0.01 내지 10 g 혼합된 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 DMF 1 L에 대하여  $\omega$ -thiol-terminated poly(styrene) ( $M_w$  53,000)이 0.01 내지 10 g로 혼합된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0096] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 기능화된 금 나노입자를 고분자 패치 나노입자로 전이하는 단계는, 상기 고분자 기능화된 금 나노입자를 상기 극성용매에 분산시킨 후 70 내지 150  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 내지 3시간 동안 가열하는 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 90 내지 130  $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 가열하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0098] 또한, 본 발명은 상기의 방법으로 제조된 고분자 패치가 형성된 다면체의 금 나노입자를 제공한다.
- [0100] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명 하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0102] **<실시예 1> 금 나노입자의 합성**
- [0103] 시약
- [0104] 사용한 시약은 다음과 같으며, 모든 시약은 구입 후 정제없이 사용하였다:
- [0105] 수소화붕소나트륨(sodium borohydride, 99%,  $\text{NaBH}_4$ , Sigma-Aldrich), 아스코르브산(ascorbic acid, BioXtra, 99%,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , Sigma-Aldrich), 염화 금(III) 삼수화물(gold(III) chloride trihydrate, 99.9%,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich), 질산은(silver nitrate, 99.0%,  $\text{AgNO}_3$ , Sigma-Aldrich), 브롬화세틸트리메틸암모늄(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB, 99.9%,  $\text{C}_{19}\text{HSBrN}$ , Sigma-Aldrich), 염화세틸피리디늄 모노수화물

(cetylpyridinium chloride monohydrate, 98%,  $C_{21}H_{38}ClN \cdot H_2O$ , TCI), 브롬화칼륨(potassium bromide, 99%, KBr, Sigma-Aldrich), 염산(hydrochloric acid, 99.999%, HCl, Alfa Aesar), 다이메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF, 99.5%,  $C_3H_7NO$ , Samchun), 황 말단 폴리스티렌( $\omega$ -thiol-terminated poly(styrene), Mw = 53,000 g/mol,  $CH_3(C_6H_8)_nCH_2CH_2SH$ , Polymer Source)

[0107] 1-1. 금 나노막대의 합성

[0108]  $HAuCl_4$  용액 125  $\mu$ L를 5 mL의 100 mM 브롬화세틸트리메틸암모늄 (CTAB)에 넣은 후, 0.3 mL의 10 mM  $NaBH_4$  수용액을 빠르게 첨가하여 금 씨앗 용액을 제조하였다. 금 나노막대의 성장을 위하여  $HAuCl_4$  (10 mM, 10 mL),  $AgNO_3$  (10 mM, 1.8 mL) 및 아스코르브산 (100 mM, 1.14 mL)을 30  $^{\circ}C$ 로 설정된 100 mM CTAB 200 mL에 첨가하였다. 상기 제조된 금 씨앗 용액 0.24 mL을 교반 중인 혼합 용액에 빠르게 주입한 뒤, 교반을 멈추고 30  $^{\circ}C$ 에서 2 시간 동안 그대로 두었다. 반응 후 용액을 2회 원심분리 후, 50 mM CTAB 수용액에 분산시켰다.

[0110] 1-2. 금 씨앗입자의 합성

[0111] 구형의 금 씨앗입자는 상기 실시예 1-1에서 합성된 금 나노막대를 식각하여 제조하였다. 흡광도 2로 농도 최적화한 금 나노막대 입자 용액 4.7 mL를 40  $^{\circ}C$ 에서 교반하면서 10 mM  $HAuCl_4$  수용액 0.77 mL를 첨가한 뒤 4 시간 반응시켰다. 반응 종료 후 용액을 2회 원심분리하고 금 씨앗입자를 수집해 100 mM 염화세틸피리디늄 (cetylpyridinium chloride, CPC)에 분산시켰다.

[0112] 형태의 균일성을 향상시키기 위해 재성장 및 재식각하였다.

[0113] 재성장을 위해 40  $^{\circ}C$ 에서 33.33 mL의 10 mM CPC 수용액을 교반하면서  $HAuCl_4$  (10 mM, 0.58 mL), 아스코르브산 (100 mM, 7.5 mL), 금 씨앗입자 (10 mL)를 넣었다. 15 분 방치한 뒤, 2 회 원심분리 후 50 mM CTAB에 분산시켰다.

[0114] 재식각을 위해 40 $^{\circ}C$ 에서 금 씨앗입자 용액 34.5 mL에  $HAuCl_4$  수용액 0.21 mL를 넣어 반응시켰다. 6회 원심분리 후 100 mM CPC에 분산시켰다.

[0116] 1-3. 금 입방체 나노입자의 합성

[0117] 금 입방체 나노입자는 상기 실시예 1-2에서 합성된 금 씨앗입자를 사용하여 씨앗매개 성장법으로 합성하였다. 100 mM CPC 수용액 5 mL에 KBr (100 mM, 0.5 mL),  $HAuCl_4$  (10 mM, 0.1 mL), 아스코르브산 (100 mM, 0.15 mL), 금 씨앗입자 (35  $\mu$ L)를 섞어주며 첨가하였다. 혼합물은 상온에서 1 시간 방치된 후 2회 원심분리해 50 mM CTAB에 분산시켰다.

[0119] 1-4. 금 오목 입방체 나노입자의 합성

[0120] 금 오목 입방체 나노입자는 상기 실시예 1-2에서 합성된 금 씨앗입자를 사용하여 씨앗매개 성장법으로 합성하였다. 100 mM CPC 수용액 5 mL에 HCl (1 M, 0.25 mL),  $HAuCl_4$  (10 mM, 0.25 mL),  $AgNO_3$  (10 mM, 62.5  $\mu$ L), 아스코르브산 (100 mM, 47.5  $\mu$ L), 금 씨앗입자 (35  $\mu$ L)를 섞어주며 첨가하였다. 상온에서 2시간 방치된 후, 2회 원심분리해 50 mM CTAB에 분산시켰다.

[0122] 1-5. 금 팔면체 나노입자의 합성

[0123] 금 팔면체 나노입자는 상기 실시예 1-2에서 합성된 금 씨앗입자를 사용하여 씨앗매개 성장법으로 합성하였다. 100 mM CPC 수용액 5 mL에  $HAuCl_4$  (10 mM, 0.1 mL), 아스코르브산 (100 mM, 13  $\mu$ L), 금 씨앗입자 (35  $\mu$ L)를 섞어주며 첨가하였다. 상온에서 2시간 방치된 후, 2회 원심분리해 50 mM CTAB에 분산시켰다.

[0125] <실시예 2> 황 말단 고분자 기능화된 금 나노입자의 합성

[0126] 2-1. 황 말단 고분자 기능화된 다면체 금 나노입자의 합성

[0127] 황 말단 고분자 기능화된 다면체 금 나노입자는 상기 실시예 1-3, 1-4, 1-5에서 합성된 금 다면체 나노입자를 사용하여 초음파 방법으로 합성하였다. 약 0.1 mM CTAB에 흡광도가 1.3으로 조정된 금 나노입자 0.5 mL를 DMF에  $\omega$ -thiol-terminated poly(styrene) (Mw 53,000)이 0.1 g/L 질량부로 준비된 용액에 빠르게 첨가하고 약 3 분 초음파 처리하였다. 반응 후, 상온에서 30 분 방치한 뒤 6 회 원심분리하고 DMF에 분산시켰다. 준비된 황 말단 고분자 기능화된 금 나노입자는 적절한 패치 전이를 위해 0.1 내지 10의 흡광도를 갖도록 조정될 수 있다.

[0129] <실시예 3> 고온을 이용한 패치 나노입자로의 전이

[0130] 3-1. 고극률 표면 노출된 고분자 패치 금 나노입자의 합성

[0131] 저극률 표면 선택적 고분자 패치 형성된 금 나노입자는 상기 실시예 2-1에서 합성된 고분자 기능화된 금 나노입자를 사용하여 고온을 통한 Au-S결합 붕괴 방법으로 합성하였다. 0.1 내지 10의 흡광도를 갖는 고분자 기능화된 금 나노입자가 DMF에 분산된 용액은 90 내지 130 °C로 준비된 오븐에서 2시간 가열되었다.

[0133] <실험예> 금 나노막대, 금 씨앗입자, 금 입방체 나노입자, 금 오목 입방체, 금 팔면체 나노입자의 UV-가시광 스펙트럼

[0134] 도 1을 참조하면, 수득한 금 나노막대의 UV-가시광 스펙트럼은 682 nm에서 가장 높은 피크를 가지며 약 1.5의 흡광도를 나타내었다.

[0135] 도 2를 참조하면, 수득한 금 씨앗입자의 UV-가시광 스펙트럼은 524 nm에서 가장 높은 피크를 가지며 약 1의 흡광도를 나타내었다.

[0136] 도 3을 참조하면, 수득한 금 입방체 나노입자의 UV-가시광 스펙트럼은 595 nm에서 가장 높은 피크를 가지며 약 1.3의 흡광도를 나타내었다.

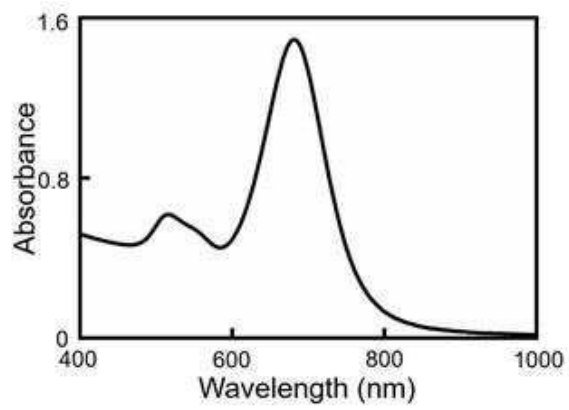
[0137] 수득한 금 오목 입방체 나노입자의 UV-가시광 스펙트럼은 667 nm에서 가장 높은 피크를 가지며 약 1.1의 흡광도를 나타내었다.

[0138] 수득한 금 팔면체 나노입자의 UV-가시광 스펙트럼은 615 nm에서 가장 높은 피크를 가지며 약 1.1의 흡광도를 나타내었다.

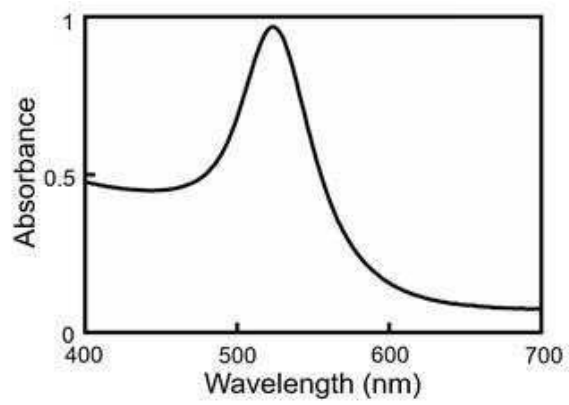
[0140] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

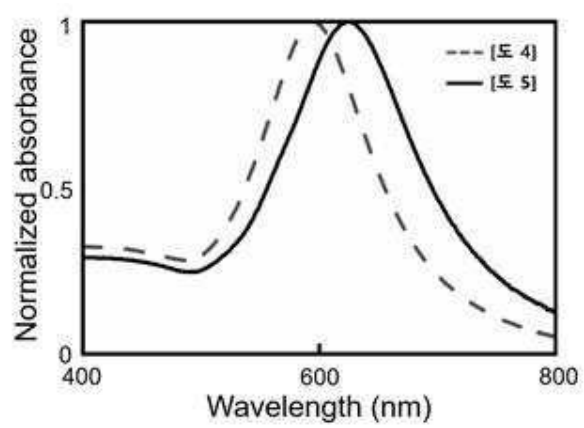
도면1



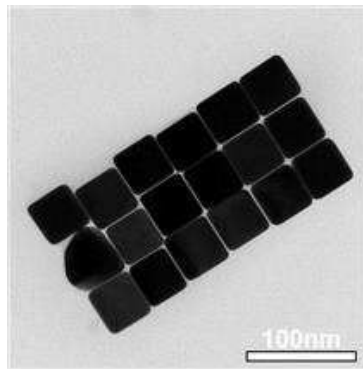
도면2



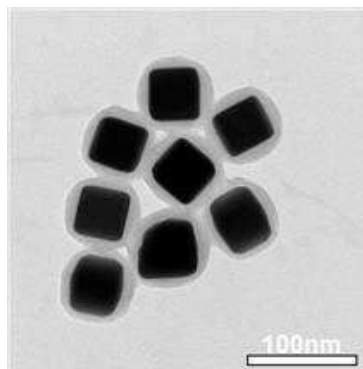
도면3



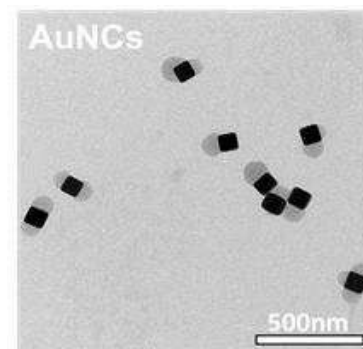
도면4



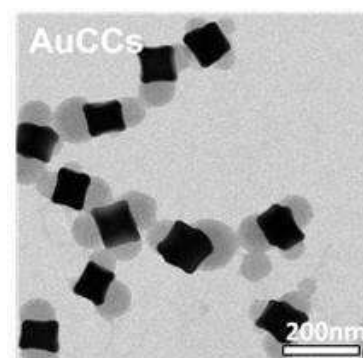
도면5



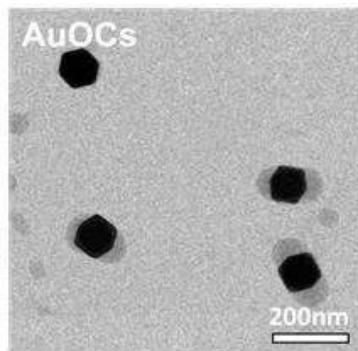
도면6



도면7



도면8



도면9

