



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0094872
(43) 공개일자 2012년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) B22F 9/16 (2006.01)
G01N 21/27 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0016443
(22) 출원일자 2012년02월17일
심사청구일자 2012년02월17일
(30) 우선권주장
1020110014088 2011년02월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김동하
서울특별시 마포구 연남동 246-1번지 노블레스아파트 501호
장윤희
경기도 의정부시 신곡2동 풍림아이원아파트 104동 1802호
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

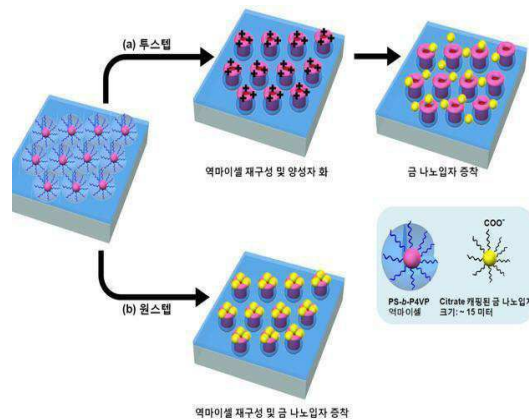
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 국부 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 가지는 금 나노입자 패턴의 제조 방법 및 이에 의한 금 나노입자 패턴

(57) 요약

본원은 특이한 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 띄는 금 나노입자 패턴을 제어할 수 있는 제조 방법, 이에 따라 제조된 금 나노입자 패턴, 상기 금 나노입자 패턴을 포함하는 나노 구조체, 및 상기 나노 구조체를 포함하는 센서에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-00134

부처명 교육과학기술부

연구사업명 국제화기반조성사업

연구과제명 자기조리기법에 의하여 제조한 하이브리드 나노플라즈몬 소재를 이용한 표면 플라즈몬 공명 바이오 센싱

주관기관 이화여자대학교산학협력단

연구기간 2010.05.01 ~ 2012.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 자기조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계;
 - (b) 상기 역마이셀 용액을 고체 기판 상에 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조하는 단계;
 - (c) 상기 역마이셀 박막의 재구성(reconstruction)을 유도하는 단계; 및
 - (d) 상기 재구성된 역마이셀 박막에 시트레이트(citrate) 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착시키는 단계
- 를 포함하는, 금 나노입자 패턴의 제조방법.

청구항 2

- (a) 자기조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계;
 - (b) 상기 역마이셀 용액을 고체 기판 상에 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조하는 단계; 및
 - (c') 상기 역마이셀 박막의 재구성을 유도함과 동시에 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착시키는 단계
- 를 포함하는, 금 나노입자 패턴의 제조방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 자기조립 이중블록 공중합체는 양친성 이중블록 공중합체를 포함하는 것인, 금 나노입자 패턴의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 양친성 이중블록 공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP), 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)(PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리(아크릴릭 애시드)(PS-b-PAA), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 금 나노입자 패턴의 제조방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 용매는 상기 자기조립 이중블록 공중합체의 어느 한쪽 블록만을 선택적으로 용해시키는 것인, 금 나노입자 패턴의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 용매는 클로로포름, 테트라하이드로푸란(THF), 톨루엔, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 금 나노입자 패턴의 제조방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 역마이셀 용액이 상기 자기조립 이중블록 공중합체를 0.1 중량% 내지 1.0 중량% 함유하는 것인, 금 나노입자 패턴의 제조방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 고체 기판은 실리콘 웨이퍼를 포함하는 것인, 금 나노입자 패턴의 제조방법.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 역마이셀 박막의 재구성은 상기 자기조립 이중블록 공중합체의 어느 한쪽 블록만을 선택적으로 용해시키는 용매에 침지함으로써 유도되는 것인, 금 나노입자 패턴의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 용매는 알코올, 물, 산성 용액, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 금 나노입자 패턴의 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 침지 시간은 10 분 내지 24 시간인, 금 나노입자 패턴의 제조방법.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 금 나노입자는 음전하를 띠는 분자에 의하여 개질된 금 나노입자를 포함하는 것인, 금 나노입자 패턴의 제조방법.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항의 방법에 따라 제조되고, 특이한 국부적 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 나타내는 금 나노입자 패턴을 포함하는, 나노 구조체.

청구항 14

제 13 항에 따른 나노 구조체를 포함하는, 센서.

명세서

기술 분야

[0001] 본원은 특이한 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 띄는 금 나노입자 패턴을 제어할 수 있는 제조 방법, 이에 따라 제조된 금 나노입자 패턴, 상기 금 나노입자 패턴을 포함하는 나노 구조체, 및 상기 나노 구조체를 포함하는 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 자기조립 기술은 의료용, 전자/정보, 광학, 센서 등 나노 크기의 디바이스 제작을 위한 도구로서 각광을 받고 있다. 예를 들어, 단분산 나노입자의 2차원 또는 3차원적 조립체는 기능성 코팅제, 무염료 도료, 촉매, 발광 소재 등에 광범위하게 활용되며, 배열된 마이크로 또는 나노 기공성 물질들의 성장을 위한 템플레이트, 광 분할, 광학필터, 광 결정 등 의학광 소재 및 소자 응용에 활용되어 왔다.

[0003] 이중블록 공중합체는 두 개 또는 그 이상의 고분자 사슬이 한쪽 끝을 매개로 공유결합으로 연결된 형태로 두 블록 간의 공유결합 연결점의 제약으로 인해 각 블록을 각각의 도메인으로 상분리시키는 경향을 띄게 된다. 상기와 같은 이중블록 공중합체는 자발적인 상분리에 의하여 10 nm 에서 100 nm 정도의 크기를 갖는 주기적인 나노구조를 형성할 수 있고, 이러한 나노구조의 형태와 크기는 이중블록 공중합체의 분자량, 각 블록의 부피비, 각 블록간의 Flory-Huggins 상호작용계수 등에 의하여 결정되며, 나아가 한 블록에만 선택적인 용매에 용해시키면 자발적으로 나노미터의 크기를 갖는 구형, 원통형 등의 마이셀 또는 역마이셀을 형성할 수 있다.

[0004] 이중블록 공중합체를 한쪽 블록에만 선택적인 용매에 용해시키면 용액 내에서 마이셀 또는 역마이셀을 형성할 수 있다. 이때 상기 용매가 무극성 용매로서 친수성 블록이 외부에 위치하는 형태를 마이셀, 상기 용매가 극성 용매로서 친수성 블록이 내부에 위치하는 형태를 역마이셀로 구분한다. 고체 기판 상에 코팅된 마이셀 또는 역마이셀 박막을 내부 블록에 선택적인 용매에 침지시키면 내부 블록 고분자 사슬의 재배열에 의하여 표면으로 이동, 노출되는 과정을 마이셀 또는 역마이셀의 재구성(reconstruction) 현상이라 정의한다. 구형의 마이셀 또는 역마이셀의 재구성에 의하여 나노 기공(나노 링 형태)을 관찰할 수 있다.

[0005] 또한, 자기조립된 이중블록 공중합체를 주형으로 이용하면, 다양한 반도체 산화물 또는 금속 나노입자 등의 다양한 무기물의 배열을 용이하게 제조할 수 있으며, 그 입자의 크기는 이중블록 공중합체의 나노 구조 내에서 별도의 처리 없이 나노미터 크기로 제한될 수 있고, 그 입자의 배열 또한 나노 구조의 크기와 간격에 의하여 제한되어 입자의 크기와 배열 조절이 가능하다.

[0006] 나노크기의 금 입자는 특이한 국부적 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR) 성질을 나타낸다. 이 현상은 금 나노입자의 크기, 이웃하는 나노입자 사이의 거리 및 금 나노입자의 주변 환경 등에 의하여 영향을 받아 특성 피크의 이동 또는 흡광 증가 현상이 나타내게 된다. 이러한 금 나노입자의 특이한 광학적 성질은 광학소자 및 광학센서 등의 잠재적인 응용으로 인해 관심이 증폭되고 있다.

[0007] 예를 들어, 규칙적으로 정렬된 금 나노입자는 개별적인 금 나노입자의 국소 표면 플라즈몬 공명에 더하여 금 나노입자 사이의 플라즈몬 결합(coupling) 현상에 의한 필드(field)의 증가를 관찰할 수 있으며, 이는 단백질, DNA 등의 센싱에 효과적으로 적용될 수 있다. 반대로, 금 나노입자의 배열이 규칙적이지 않고 나노입자가 서로 클러스터(cluster)를 형성하여 끈 배열을 띄게 된다면 금 나노입자 사이의 플라즈몬 결합이 강하게 유도되어 마치 1차원 나노소재와 같은, 특성 피크의 파장 변화를 관찰할 수 있으며, 이는 발광 색의 변화를 유도하게 되어 광학 디스플레이 소자 등에 응용 가능하다.

[0008] 대한민국 공개특허 제 10-2010-0069105 호는 유기 리간드를 포함하는 나노입자와 용해도 변수가 서로 상이한 블록 반복단위를 포함하는 블록 공중합체를 용매에 넣고 혼합하여, 자기조립에 의해 마이셀을 형성하는 공정을 포함하는 나노입자/블록공중합체의 제조방법을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 이에, 본원은 특이한 국부적 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 띄는 금 나노입자 패턴을 제어할 수 있는 금 나노입자 패턴의 제조방법, 상기의 방법으로 제조된 금 나노입자 패턴을 포함하는 나노 구조체, 및 상기 나노 구조체를 포함하는 센서를 제공하고자 한다.
- [0010] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본원의 제 1 측면에 따른 금 나노입자 패턴의 제조방법은 하기를 포함할 수 있다:
- [0012] (a) 자기조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 역마이셀 용액을 고체 기판 상에 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조하는 단계; (c) 상기 역마이셀 박막의 재구성(restruction)을 유도하는 단계; 및, (d) 상기 재구성된 역마이셀 박막에 시트레이트(citrate) 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착시키는 단계.
- [0013] 본원의 제 2 측면에 따른 금 나노입자 패턴의 제조방법은 하기를 포함할 수 있다:
- [0014] (a) 자기조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 역마이셀 용액을 고체 기판 상에 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조하는 단계; 및, (c') 상기 역마이셀 박막의 재구성을 유도함과 동시에 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착시키는 단계.
- [0015] 본원의 제 3 측면은, 상기 제 1 측면 또는 상기 제 2 측면에 따른 방법에 의해 제조되고, 특이한 국부적 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 나타내는 금 나노입자 패턴을 포함하는 나노 구조체를 제공한다.
- [0016] 본원의 제 4 측면은, 상기 나노 구조체를 포함하는 센서를 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본원에 따르면, 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀의 재구성에 의해서 금 나노입자의 패턴을 제조할 수 있고, 자기조립 공중합체의 분자량, 금 나노입자의 크기 및 금 나노입자의 증착 정도 등을 조절함으로써 금 나노입자 패턴의 형태와 배열을 제어할 수 있으며, 그에 따른 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 조절할 수 있어 다양한 물질의 센싱에 활용할 수 있고, 이와 같은 나노입자 패턴을 포함하는 나노구조체를 필요로 하는 산업분야에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 특이한 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 띄는 금 나노입자 패턴을 제조하는 과정을 나타낸 개략도이다.
- 도 2(a) 및 도 2(b)는 본원의 일 실시예에 따른 금 나노입자 패턴을 제조하는 과정에서의 원자힘현미경(AFM) 이미지이다 {도 2(a): 실시예 1의 단계 (b), 도 2(b): 실시예 1의 단계 (c)}.
- 도 3(a) 내지 도 3(g)는 본원의 일 실시예에 따른 유형 I 방법에 의해 제조된 금 나노입자 패턴의 전계방출 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다 {도 3(a): 실시예 1의 단계 (d), 도 3(b): 실시예 2의 단계 (d), 도 3(c): 실시예 3의 단계 (d), 도 3(d): 실시예 4의 단계 (d), 도 3(e): 실시예 5의 단계 (d), 도 3(f): 실시예 6의 단계 (d), 도 3(g): 실시예 7의 단계 (d)}.
- 도 4는 본원의 일 실시예에 따른 유형 I 방법에 의해 제조된 금 나노입자 패턴의 자외가시분광 광도계 그래프이다.

도 5(a) 내지 도 5(e)는 본원의 일 실시예에 따른 유형 II 방법에 의해 제조된 금 나노입자 패턴의 전개방출 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다 {도 5(a) 실시예 8의 단계 (c'), 도 5(b) 실시예 9의 단계 (c'), 도 5(c) 실시예 10의 단계 (c'), 도 5(d) 실시예 11의 단계 (c'), 도 5(e) 실시예 12의 단계 (c')}.

도 6은 본원의 일 실시예에 따른 유형 II 방법에 의해 제조된 금 나노입자 패턴의 자외가시분광 광도계 그래프이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따른 유형 I 방법에 의해 제조된 금 나노입자 패턴에 흡착한 파라-아미노티오페놀의 표면 증감 라만 산란 그래프이다.

도 8은 본원의 일 실시예에 따른 유형 II 방법에 의해 제조된 금 나노입자 패턴에 흡착한 파라-아미노티오페놀의 표면 증감 라만 산란 그래프이다.

도 9는 본원의 일 구현예에 따른 자기조립 공중합체 주형으로부터 금 나노입자 배열을 제조하는 계략도이다.

도 10은 본원의 일 실시예에 따른 자기조립 공중합체 주형으로부터 제조된 금 나노입자 배열을 단백질을 검출하는 센서로서 이용할 수 있는 센싱 능력을 평가하기 위한 자외가시분광 광도계 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0020] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0026] 본원은 자기조립 특성을 갖는 폴리스티렌-블록-폴리비닐피리딘 이중블록 공중합체[polystyrene-block-poly(vinyl pyridine)] 역마이셀의 재구성 및 금 나노입자의 선택적 흡착에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조방법, 상기 금 나노입자 패턴을 포함하는 나노 구조체, 및 상기 나노 구조체를 포함하는 센서를 제공한다.
- [0027] 본원의 제 1 측면에 따른 금 나노입자 패턴의 제조방법(투스텝 방법, 이하, "유형 I 방법"이라 함)은, (a) 자기조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 역마이셀 용액을 고체 기판 상에 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조하는 단계; (c) 상기 역마이셀 박막의 재구성을 유도하는 단계; 및, (d) 상기 재구성된 역마이셀 박막에 시트레이트(citrate) 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착시키는 단계를 포함한다.

- [0028] 본원의 제 2 측면에 따른 금 나노입자 패턴의 제조 방법(원스텝 방법, 이하, "유형 II 방법" 이라 함)은, (a) 자기조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 역마이셀 용액을 고체 기판 상에 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조하는 단계; 및, (c') 상기 역마이셀 박막의 재구성을 유도함과 동시에 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착시키는 단계를 포함한다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 자기조립 이중블록 공중합체는 양친성 이중블록 공중합체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양친성 이중블록 공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP), 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌옥사이드)(PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리 (아크릴릭애시드)(PS-b-PAA), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 상기 자기조립 이중블록 공중합체의 어느 한쪽 블록만을 선택적으로 용해시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 클로로포름, 테트라하이드로푸란(THF), 톨루엔, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역마이셀 용액이 상기 자기조립 이중블록 공중합체를 약 0.1 중량% 내지 약 1.0 중량% 함유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고체 기판은 실리콘 웨이퍼를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역마이셀 박막의 재구성은 상기 자기조립 이중블록 공중합체의 어느 한쪽 블록만을 선택적으로 용해시키는 용매에 침지함으로써 유도되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 알코올, 물, 산성 용액, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 침지 시간은 약 10 분 내지 약 24 시간일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금 나노입자는 음전하를 띄는 분자에 의하여 개질된 금 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 본원의 제 3 측면은, 상기 제 1 측면 또는 상기 제 2 측면의 방법에 따라 제조되고, 특이한 국부적 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 나타내는 금 나노입자 패턴을 포함하는 나노 구조체를 제공한다.
- [0040] 본원의 제 4 측면은, 상기 나노 구조체를 포함하는 센서를 제공한다.
- [0041] 이하, 본원의 일 구현예에 따른 금 나노입자 패턴의 제조방법을 도 1을 참조하여 설명한다.
- [0042] 먼저, 상기 유형 I 방법에 따른 금 나노입자 패턴의 제조방법을 설명한다.
- [0043] (a) 자기조립 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조한다.
- [0044] 상기 자기조립 공중합체는 양친성 이중블록 공중합체로서 한쪽 블록에만 선택적인 용매에 용해시키면 용액 내에서 역마이셀을 형성할 수 있다. 이중블록 공중합체로서, 예를 들어, 폴리스티렌-블록-폴리비닐피리딘을 사용할 수 있고, 예를 들어, 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP), 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)(PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리(아크릴릭 애시드)(PS-b-PAA), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)과 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)을 사용할 수 있고, 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)을 사용하는 것이 더 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용매는 이중블록 공중합체 중 스티렌 블록에 선택적인 친화성을 갖는 용매를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 톨루엔, 클로로포름, 테트라하이드로푸란(THF) 등을 사용할 수 있고, 이들 중에서 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 역마이셀 용액은 상기 자기조립 공중합체를, 예를 들어, 약 0.1 중량% 내지 약 1.0 중량%로 함유할 수

있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 자기조립 공중합체가 약 0.1 중량% 미만이면 결점이 없는 균일한 단분자막이 생성되지 않는 문제가 있고, 약 1.0 중량%를 초과하면 단분자막이 생성되지 않는 문제가 있다. 상기 역마이셀 용액은 상기 자기조립 공중합체를, 예를 들어, 약 0.1 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.2 중량% 내지 약 0.9 중량%, 약 0.3 중량% 내지 약 0.8 중량%, 약 0.4 중량% 내지 약 0.7 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 0.6 중량%, 약 0.2 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.3 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.4 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.9 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.8 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.7 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.6 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%로 함유할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 이어서, (b) 상기 상기 제조된 역마이셀 용액을 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조한다.

[0047] 상기 역마이셀 용액을 코팅하는 방법은 당업계에 공지된 방법에 의해 수행될 수 있으며, 예를 들어, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥코팅, 플로우 코팅, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 코팅법에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 이어서, (c) 상기 제조된 역마이셀 박막의 재구성을 유도한다.

[0049] 상기 제조된 역마이셀 박막을 P4VP 블록에 선택성을 가지는 용액에 침지함으로써 P4VP 블록 사슬들을 재배열시켜 역마이셀의 개방을 통한 기공의 생성을 유도할 수 있다. 재구성을 유도하기 위한 용액으로는, 예를 들어, 알코올, 물 등의 무극성 용매와 산성 용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 이들 중에서 산성 용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 역마이셀 박막을, 예를 들어, 약 20 분 동안 침지할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다 (실험예 1 참조).

[0050] 이어서, (d) 상기 재구성된 역마이셀 박막에 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 선택적으로 흡착시킨다.

[0051] 상기 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 수용액에 침지함으로써 금 나노입자가 표면에 노출된 P4VP에 선택적으로 결합할 수 있다. 이때, 금 나노입자의 수용액은, 예를 들어, 산성도 6을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 수용액에, 예를 들어, 약 10 분 내지 약 24 시간 동안 침지 할 수 있고, 흡착의 정도를 조절함으로써 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 조절할 수 있다.

[0053] 이어서, 상기 유형 II 방법에 따른 금 나노입자 패턴의 제조방법을 설명한다.

[0054] (a) 자기조립 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조한다.

[0055] 상기 자기조립 공중합체는 양친성 이중블록 공중합체로서 한쪽 블록에만 선택적인 용매에 용해시키면 용액 내에서 역마이셀을 형성할 수 있다. 이중블록 공중합체로서 폴리스티렌-블록-폴리비닐피리딘을 사용할 수 있고, 예를 들어, 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)과 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)를 사용할 수 있으며, 전자를 사용하는 것이 더 바람직하다. 상기 용매는 이중블록 공중합체 중 스티렌 블록에 선택적인 친화성을 갖는 용매를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 톨루엔, 클로로포름, 테트라하이드로푸란(THF) 등을 사용할 수 있고, 이들 중에서 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다.

[0056] 상기 역마이셀 용액은 상기 자기조립 공중합체를, 예를 들어, 약 0.1 중량% 내지 약 1.0 중량%로 함유할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 자기조립 공중합체가 약 0.1 중량% 미만이면 결점이 없는 균일한 단분자막이 생성되지 않는 문제가 있고, 약 1.0 중량%를 초과하면 단분자막이 생성되지 않는 문제가 있다. 상기 역마이셀 용액은 상기 자기조립 공중합체를, 예를 들어, 약 0.1 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.2 중량% 내지 약 0.9 중량%, 약 0.3 중량% 내지 약 0.8 중량%, 약 0.4 중량% 내지 약 0.7 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 0.6 중량%, 약 0.2 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.3 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.4 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.9 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.8 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.7 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 0.6 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%로 함유할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 이어서, (b) 상기 상기 제조된 역마이셀 용액을 코팅하여 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막을 제조

한다.

- [0058] 상기 역마이셀 용액을 코팅하는 방법은 당업계에 공지된 방법에 의해 수행될 수 있으며, 예를 들어, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥코팅, 플로우 코팅, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 코팅법에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 이어서, (c') 상기 제조된 역마이셀 박막의 재구성을 유도함과 동시에 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착시킨다.
- [0060] 상기 제조된 역마이셀 박막을 P4VP 블록에 선택성을 가지는 용액에 침지함으로써 P4VP 블록 사슬들을 재배열시켜 역마이셀의 개방을 통한 기공의 생성을 유도할 수 있다. 재구성을 유도하기 위한 용액으로는, 예를 들어, 알코올, 물 등의 무극성 용매와 산성 용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 이들 중에서 산성 용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 역마이셀 박막을, 예를 들어, 약 20 분 동안 침지할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 상기 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 수용액에 침지함으로써 금 나노입자가 표면에 노출된 P4VP에 선택적으로 결합할 수 있다. 이때, 금 나노입자의 수용액은, 예를 들어, 산성도 6 을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 수용액에, 예를 들어, 약 10 분 내지 약 24 시간 동안 침지 할 수 있고, 흡착의 정도를 조절함으로써 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 조절할 수 있다.
- [0063] 본원은 상기 제조방법에 따라 제조되는 특이한 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 띄는 금 나노입자의 패턴을 제공한다.
- [0064] 본원에 따라 제조된 금 나노입자의 패턴은 상기 이중블록 공중합체의 분자량 또는 블록간 상대적 부피 분율을 변화시킴으로써 금 나노입자 패턴의 형태와 배열을 용이하게 제어할 수 있고, 이에 따른 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 조절할 수 있다.
- [0065] 또한, 본원에 따라 제조된 금 나노입자의 패턴은 금 나노입자의 크기를 변화시킴으로써 금 나노입자 패턴의 형태와 배열을 용이하게 제어할 수 있고, 이에 따른 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 조절할 수 있다.
- [0066] 또한, 본 발명에 따라 제조된 금 나노입자의 패턴은 금 나노입자에 흡착하는 분자의 라만 산란의 강도를 증가시킬 수 있는 표면 증감 라만 산란의 표면으로 응용될 수 있다 (실험예 5 참조).
- [0067] 나아가, 규칙적으로 정렬된 금 나노입자의 배열을 광학적 센싱에 응용할 수 있다 (실험예 6 참조).
- [0068] 구체적으로, 자기조립 공중합체를 주형으로 하여 제조된 금 나노입자의 배열을 단백질 센싱에 응용한 예를 확인할 수 있다 (실험예 5 및 실험예 6 참조).
- [0069] 따라서, 본원의 금 나노입자의 패턴은 서로 다른 분자량을 가지는 이중블록 공중합체를 이용하거나 금 나노입자의 크기를 다양하게 이용함으로써 패턴의 형태 및 배열을 조절할 수 있고, 이에 따라 나타나는 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 확인할 수 있다.

[0070] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] [실시예]

[0072] <실시예 1> "유형 I" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조 1

[0073] 단계 (a): 자기조립 이중 블록 공중합체를 함유하는 역마이셀 용액 제조

- [0074] 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(polystyrene-block-poly(4-vinyl pyridine)(PS-b-P4VP), $M_n^{PS}=41.5$ kg/mol, $M_n^{P4VP}=17.5$ kg/mol, $M_w/M_n=1.07$)을 톨루엔에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하였다.
- [0075] 단계 (b): 자기조립 이중블록 공중합체 역마이셀 박막의 제조
- [0076] 상기 단계 (a)에서 제조된 자기조립 공중합체 역마이셀 용액을 60 초 동안 2000 rpm 으로 스핀 코팅하여 자기조립 공중합체 역마이셀 박막을 제조하였다.
- [0077] 단계 (c): 역마이셀 박막의 재구성
- [0078] 상기 단계 (b)에서 제조된 역마이셀 박막을 0.9 중량%의 염산을 함유하는 수용액에 20 분 동안 침지하여 역마이셀의 재구성을 유도하였다.
- [0079] 단계 (d): 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자의 흡착
- [0080] 상기 단계 (c)에서 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 산성도 6 의 수용액에 10 분 동안 침지하여 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착하였다.
- [0081] **<실시예 2> "유형 I" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조 2**
- [0082] 상기 실시예 1 의 상기 단계 (d)에서 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 산성도 6 의 수용액에 1 시간 동안 침지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일하게 제조하였다.
- [0083] **<실시예 3> "유형 I" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조 3**
- [0084] 상기 실시예 1 의 상기 단계 (d)에서 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 산성도 6 의 수용액에 1.5 시간 동안 침지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일하게 제조하였다.
- [0085] **<실시예 4> "유형 I" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조 4**
- [0086] 상기 실시예 1 의 상기 단계 (d)에서 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 산성도 6 의 수용액에 2 시간 동안 침지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일하게 제조하였다.
- [0087] **<실시예 5> "유형 I" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조 5**
- [0088] 상기 실시예 1 의 상기 단계 (d)에서 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 산성도 6 의 수용액에 3 시간 동안 침지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일하게 제조하였다.
- [0089] **<실시예 6> "유형 I" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조 6**
- [0090] 상기 실시예 1 의 상기 단계 (d)에서 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 산성도 6 의 수용액에 6 시간 동안 침지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일하게 제

조하였다.

[0091] <실시예 7> "유형 I" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조 7

[0092] 상기 실시예 1의 상기 단계 (d)에서 재구성된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 산성도 6의 수용액에 24 시간 동안 침지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0093] <실시예 8> "유형 II" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조 1

[0094] 단계 (a): 자기조립 공중합체를 함유하는 역마이셀 용액 제조

[0095] 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(polystyrene-block-poly(4-vinyl pyridine)(PS-b-P4VP), $M_n^{PS}=41.5$ kg/mol, $M_n^{P4VP}=17.5$ kg/mol, $M_w/M_n=1.07$)을 톨루엔에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하였다.

[0096] 단계 (b): 자기조립 공중합체 역마이셀 박막의 제조

[0097] 상기 단계 (a)에서 제조된 자기조립 공중합체 역마이셀 용액을 60 초 동안 2000 rpm으로 스핀 코팅하여 자기조립 공중합체 역마이셀 박막을 제조하였다.

[0098] 단계 (c'): 역마이셀 박막의 재구성 및 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자의 흡착

[0099] 상기 단계 (b)에서 제조된 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 산성도 6의 수용액에 10 분 동안 침지하여 역마이셀의 재구성을 유도함과 동시에 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 흡착하였다.

[0100] <실시예 9> "유형 II" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조 2

[0101] 상기 실시예 8의 상기 단계 (c')에서 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 산성도 6의 수용액에 30 분 동안 침지한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일하게 제조하였다.

[0102] <실시예 10> "유형 II" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조 3

[0103] 상기 실시예 8의 상기 단계 (c')에서 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 산성도 6의 수용액에 1 시간 동안 침지한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일하게 제조하였다.

[0104] <실시예 11> "유형 II" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조 4

[0105] 상기 실시예 8의 상기 단계 (c')에서 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 산성도 6의 수용액에 3 시간 동안 침지한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일하게 제조하였다.

[0106] <실시예 12> "유형 II" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조 5

[0107] 상기 실시예 8의 상기 단계 (c')에서 역마이셀 박막을 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자를 함유하는 산성도 6의 수용액에 24 시간 동안 침지한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일하게 제조하였다.

[0108] <실험예 1> "유형 I" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조

[0109] "유형 I" 방법에 의해 자기조립 공중합체의 역마이셀이 재구성됨을 밝히고, 금 나노입자가 흡착됨을 밝히기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.

[0110] 상기 실시예 1 에 대하여 박막의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 2 에 나타내었다. 보다 상세하게는, 상기 실시예 1 의 단계 (b)의 박막의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 2(a)에 나타내었고, 상기 실시예 1 의 단계 (c)의 박막의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 2(b)에 나타내었다.

[0111] 도 2(a)에서 알 수 있는 바와 같이, 규칙적으로 정렬된 배열의 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘) 역마이셀을 관찰 할 수 있었다. 또한, 도 2(b)에서 알 수 있는 바와 같이, 재구성된 역마이셀을 관찰 할 수 있었다. 상기 실시예 1 에서 사용된 산성 수용액 성분이 4-비닐피리딘 블록의 사슬을 재배열시켜 역마이셀의 재구성을 유도함으로써 나노 기공이 형성됨을 확인할 수 있었다. 산성 수용액은 4-비닐피리딘 블록에 선택성을 가지며, 역마이셀의 개방과 동시에 4-비닐피리딘 블록을 양성자화 시킴으로써 시트레이트 리간드에 의하여 안정화된 금 나노입자의 흡착을 유도할 수 있었다.

[0112] 상기 실시예 1, 2, 3, 4, 5, 6 및 7에 대하여 박막의 표면을 전계방출 주사 전자 현미경(FESEM)으로 관찰하여 각각 도 3(a) 내지 도 3(g)에 나타내었다. 보다 상세하게는, 상기 실시예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 및 7의 단계 (d)의 표면을 전계방출 주사 전자 현미경(FESEM)으로 관찰하여 도 3(a), 도 3(b), 도 3(c), 도 3(d), 도 3(e), 도 3(f) 및 도 3(g)에 나타내었다.

[0113] 도 3 에서 알 수 있는 바와 같이, 금 나노 입자가 재구성된 역마이셀 박막에 흡착됨을 확인할 수 있었다. 나아가 재구성된 역마이셀 박막의 침지 시간이 길어질수록 흡착된 금 나노입자의 수가 증가함을 확인할 수 있었다. 하지만 도 3 으로부터, "유형 I" 방법에 의한 금 나노입자의 흡착은 규칙성을 갖지 못함을 알 수 있다. 금 나노입자가 재구성된 4-비닐피리딘 뿐 아니라 스티렌 영역에도 부분적으로 증착되는 현상을 보였으며, 침지 시간이 길어질수록 재구성된 역마이셀 박막 표면 전체에 무질서하게 흡착됨을 알 수 있었다. 또한 금 나노입자 사이의 평균적인 거리가 가까워지고, 서로 연결된 무리 형태의 패턴을 보이고 있음을 알 수 있었다.

[0114] <실험예 2> "유형 I" 방법에 의해 제조된 금 나노입자 패턴의 국소 표면 플라스몬 공명 결합 현상

[0115] "유형 I" 방법에 의해 제조된 금 나노입자 패턴의 국소 표면 플라스몬 공명 결합 현상을 알아보기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.

[0116] 상기 실시예 1, 2, 3, 4, 5, 6 및 7 에 대하여 금 나노입자 패턴의 국소 표면 플라스몬 공명 결합 현상을 측정하기 위하여 측정한 자외가시분광 광도계 그래프를 도 4 에 나타내었다.

[0117] 도 4 에서 알 수 있는 바와 같이, 금 나노입자의 국소 표면 플라스몬 공명 피크를 525 nm 파장 주변에서 관찰 할 수 있었다. 뿐만 아니라, 침지 시간이 길어질수록 국소 표면 플라스몬 공명 피크 파장의 위치가 장파장으로 이동하고 있음을 확인할 수 있고, 결합 현상에 의하여 파생된 새로운 피크가 나타나고 있음을 뚜렷하게 확인할 수 있었다. 빨강 표시는 금 나노입자의 국소 표면 플라스몬 피크를 나타내며, 노란색 표시는 새로운 결합 피크를 나타낸다. 이는 침지 시간이 길어짐에 따라 형성되는 무리 형태의 금 나노입자의 간섭으로부터 나타나는 결합 피크임을 알 수 있다. 국소 표면 플라스몬 공명 피크의 장파장으로 이동과 새로운 결합 피크의 생성은 금 나노입자의 형태와 배열이 달라지고 있으며 이에 따른 최종 패턴의 광학적 성질이 변하고 있음을 단적으로 보여주는 현상이며, 도 3 의 전계방출주사전자 현미경(FESEM)의 이미지로부터 알 수 있는 것과 동일한 현상임을 알 수 있다.

[0118] <실험예 3> "유형 II" 방법에 의한 금 나노입자 패턴의 제어 및 제조

[0119] "유형 II" 방법에 의해 자기조립 공중합체의 역마이셀이 재구성됨과 동시에 금 나노입자가 흡착됨을 밝히기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.

[0120] 상기 실시예 8, 9, 10, 11 및 12 에 대하여 박막의 표면을 전계방출 주사 전자 현미경(FESEM)으로 관찰하여 이를 각각 도 5(a) 내지 도 5(e)에 나타내었다. 보다 상세하게는, 상기 실시예 8, 9, 10, 11 및 12 의 단계 (c')의 표면을 전계방출 주사전자현미경(FESEM)으로 관찰하여 도 5(a), 도 5(b), 도 5(c), 도 5(d) 및 도 5(e)에 나타내었다.

- [0121] 도 5 에서 알 수 있는 바와 같이, "유형 II" 방법에 의하여 금 나노 입자가 재구성된 역마이셀 박막에 흡착됨을 확인할 수 있었다. 나아가 역마이셀 박막의 침지 시간이 길어질수록 흡착된 금 나노입자의 수가 증가함을 알 수 있었다. 또한 "유형 I" 방법과 달리 "유형 II" 의한 금 나노입자의 흡착은 규칙성을 가짐을 알 수 있다. 금 나노입자를 함유하는 산성도 6 의 수용액이 역마이셀의 재구성을 유도함과 동시에 금 나노입자가 개방된 4-비닐피리딘에 선택적으로 결합할 수 있다.
- [0122] <실험예 4> "유형 II" 방법에 의해 제조된 금 나노입자 패턴의 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상
- [0123] "유형 II" 방법에 의해 제조된 금 나노입자 패턴의 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 알아보기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.
- [0124] 상기 실시예 8, 9, 10, 11 및 12 에 대하여 금 나노입자 패턴의 국소 표면 플라즈몬 공명 결합 현상을 측정하기 위하여 측정한 자외가시분광 광도계 그래프를 도 6 에 나타내었다.
- [0125] 도 6 에서 알 수 있는 바와 같이, 금 나노입자의 국소 표면 플라즈몬 공명 피크를 525 nm 파장 주변에서 관찰할 수 있었다. 뿐만 아니라, 침지 시간이 길어질수록 국소 표면 플라즈몬 공명 피크 파장의 위치가 미약하게 장파장으로 이동하고 있음을 확인할 수 있고, 새로운 결합 피크도 미약하게 생성되고 있음을 확인할 수 있었다. 빨강 표시는 금 나노입자의 국소 표면 플라즈몬 피크를 나타내며, 노란색 표시는 새로운 결합 피크를 나타낸다. 특기할 것은 "유형 II" 방법에 의해 제조된 금 나노입자의 패턴이 나타내는 국부적 표면 플라즈몬 공명 성질은 "유형 I" 방법에 의해 제조된 금 나노입자 패턴이 나타내는 성질과 다름을 확인할 수 있었다는 사실이다. 즉, 침지 시간이 길어지더라도 금 나노입자는 규칙적인 배열을 따라 4-비닐피리딘에 선택적으로 흡착이 됨을 알 수 있다. 4-비닐피리딘 영역 내에 한정되어 흡착된 각각의 금 나노입자 사이의 간섭이 증가하고, 침지 시간이 길어지더라도 무리를 형성하지 않으므로 새로운 결합 피크의 강도가 "유형 I" 비해 상대적으로 약하며, 반면 흡수 피크의 강도가 증가하는 것으로부터 국소 표면 플라즈몬 공명 피크의 필드가 강하게 나타나는 현상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 국소 표면 플라즈몬 공명 피크의 장파장으로 이동과 필드의 증가는 금 나노입자의 배열이 달라지고 있음을 단적으로 보여주는 현상이며, 도 5의 전계방출주사전자현미경(FESEM)의 이미지로부터 알 수 있는 것과 동일한 현상임을 알 수 있다.
- [0126] <실험예 5> "유형 I" 과 "유형 II" 방법에 의해 각각 제조된 금 나노입자 패턴의 표면 증감 라만 산란 실험
- [0127] "유형 I" 과 "유형 II" 방법에 의해 제조된 금 나노입자 패턴에 흡착하는 분자의 라만 산란의 강도를 증가시키는 표면으로 응용 할 수 있는지 알아보기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.
- [0128] "유형 I" 과 "유형 II" 방법에 의해 제조된 금 나노입자 패턴을 가지는 기판을 1 mM 파라-아미노티오페놀 분자를 함유하는 에탄올용액에 30 분 동안 침지시켜, 금 나노입자 표면에 분자의 흡착을 유도하였고, 흡착되지 않은 분자는 제거 하였다. 632.8 nm 파장을 갖는 마크로 라만 스펙트럼스코피 장치를 이용하여 흡착 분자의 표면 증감 라만 산란정도를 측정하였다.
- [0129] "유형 I" 방법에 의해 제조된 상기 실시예 1, 2, 5 및 7에 대하여 금 나노입자 패턴의 표면 증감 라만 산란 특성을 측정하기 위하여 측정한 표면 증감 라만 산란 그래프를 도 7 에 나타내었다.
- [0130] "유형 II" 방법에 의해 제조된 상기 실시예 8, 10, 11 및 12에 대하여 금 나노입자 패턴의 표면 증감 라만 산란 특성을 측정하기 위하여 측정한 표면 증감 라만 산란 그래프를 도 8 에 나타내었다.
- [0131] 도 7 및 도 8 은 파라-아미노티오페놀 분자의 표면 증감 라만 산란을 나타낸 그래프 이며, y축의 증감도란 파라-아미노티오페놀 분자의 라만 산란의 강도를 나타낸 것으로, 피크의 세기가 커질수록 라만 산란의 강도가 세짐을 나타낸다.
- [0132] 도 7 및 도 8에서 알 수 있는 바와 같이, "유형 I" 과 "유형 II" 방법으로 제조된 금 나노입자 패턴은 표면 증감 라만 산란 특성을 측정하기 위한 표면으로 응용 될 수 있으며, 공통적으로 흡착한 분자의 표면 증감 라만 산란의 증감도가 1100, 1200, 1400, 1500, 및 1600 cm^{-1} 파수에서 침지시간이 길어짐에 따라 점차적으로 증가하고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 침지시간이 길어짐에 따라 표면에 흡착할 수 있는 금 나노입자가 많아지고 결과적으로 금 나노입자 사이의 간섭현상이 증가하게 됨으로 금 나노입자 표면에 흡착한 분자의 표면 증

감 라만 산란의 강도가 점차적으로 증가함을 알 수 있다. 특기할 것은 "유형 I" 방법에 의해 제조된 금 나노입자 패턴의 표면이 "유형 II" 방법에 의해 제조된 금 나노입자 패턴의 표면에 비하여 흡착 분자의 표면 증감 라만 산란의 증감도가 더 크게 증가함을 확인할 수 있었다는 사실이다. 즉, <실험예 2>에서 기술한 바와 같이, 침지 시간이 길어짐에 따라 무리 형태의 금 나노입자를 형성하는 "유형 I" 의 표면에서는 금 나노입자 사이의 간섭이 더 강하게 발생하기 때문에 표면에 흡착한 분자의 라만 산란도가 더 크게 증가함을 알 수 있다.

[0133] <실험예 6> 금 나노입자 배열을 이용한 단백질 센싱

[0134] 자기조립 공중합체 주형으로부터 제조된 금 나노입자 배열을 단백질을 검출하는 센서로서 이용할 수 있는 센싱 능력을 알아보기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.

[0135] 자기조립 공중합체 주형으로부터 금 나노입자 배열을 제조하는 모식도를 도 9(a)에 나타내었다. 산소 플라즈마 처리를 통해 자기조립 공중합체 주형을 제거하고 금 나노입자의 전구체 환원되면서 정렬된 금 나노입자의 배열을 제조할 수 있다.

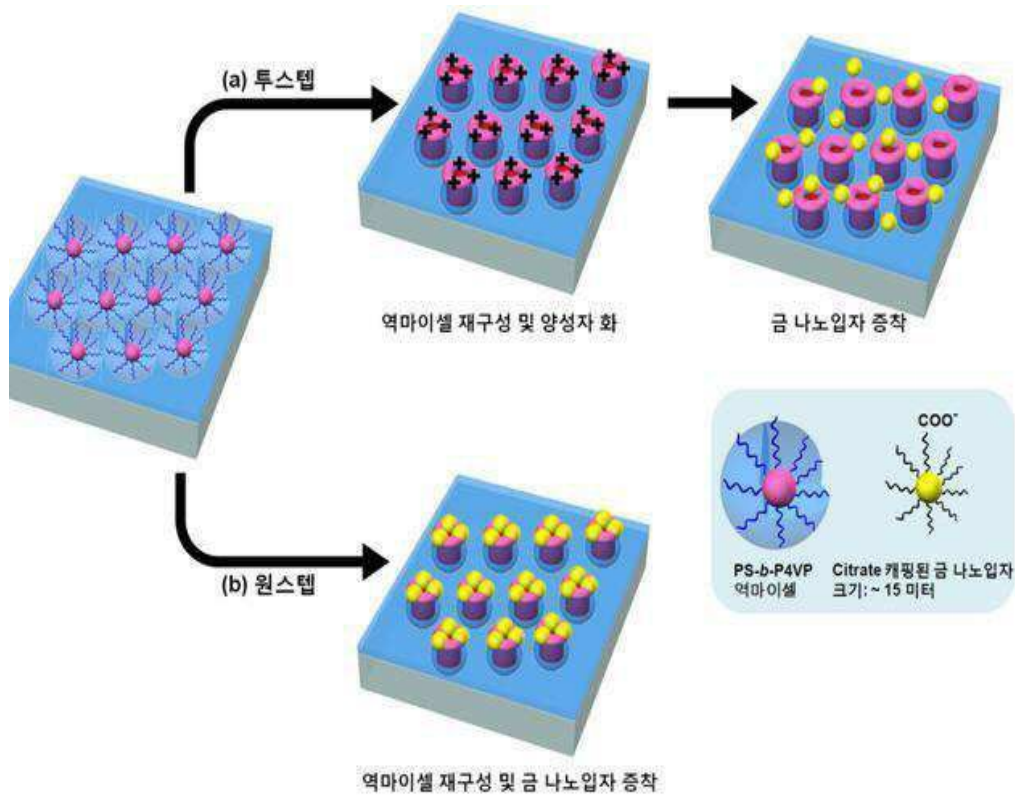
[0136] 자기조립 공중합체 주형으로부터 제조된 금 나노입자 어레이를 단백질을 검출하는 센서로서 이용할 수 있는 사례를 예를 들어 설명하고자 한다. 도 9(b)에 금 나노입자의 배열에 MUA(머캅토운데카노산, mercaptoundecanoic acid) 및 OT(옥테인티올, octanethiol) 층을 증착하고, 바이오틴과 스트렙타비딘의 결합을 나타내는 모식도를 나타내었다. MUA 및 OT는 바이오틴 도입을 위한 자기조립단분자막이다. 도입된 바이오틴은 스트렙타비딘과 선택적으로 결합하므로써 스트렙타비딘을 검출 할 수 있다. 스트렙타비딘의 결합을 금 나노입자의 국소 표면 플라즈몬 공명 피크의 이동으로부터 확인하였다. 도 10 에서 알 수 있는 바와 같이, 금 나노입자의 국소 표면 플라즈몬 공명 피크가 나타나는 파장이 각 단계마다 장파장으로 이동하고 있음을 알 수 있었다. 이는 금 나노입자가 가지는 국소 표면 플라즈몬 공명이 물질의 결합, 즉 주변 환경 변화에 의하여 변화되고 있음을 나타낸다. 금 나노입자의 국소 표면 플라즈몬 공명 피크의 이동으로부터 물질의 결합을 예측할 수 있음을 나타내는 예이다.

[0137] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

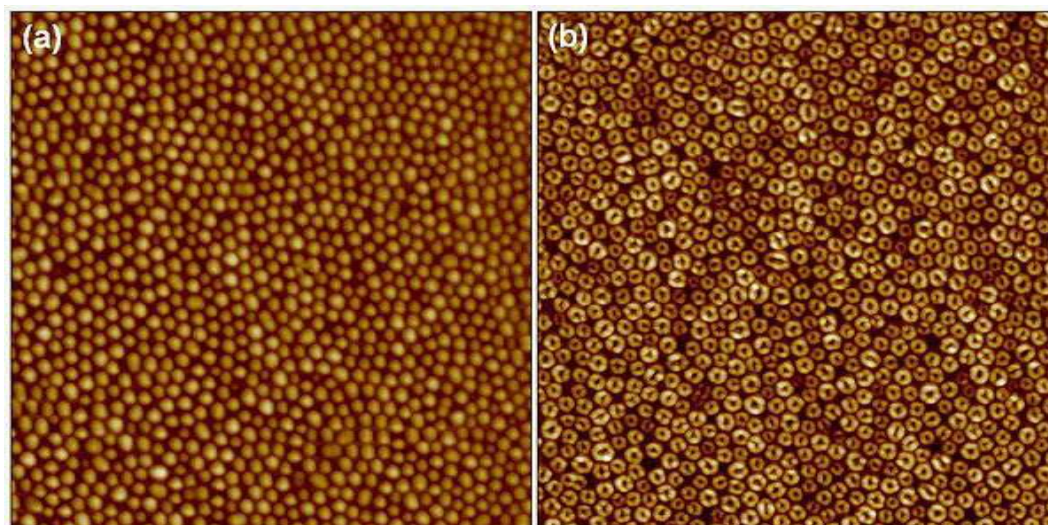
[0138] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

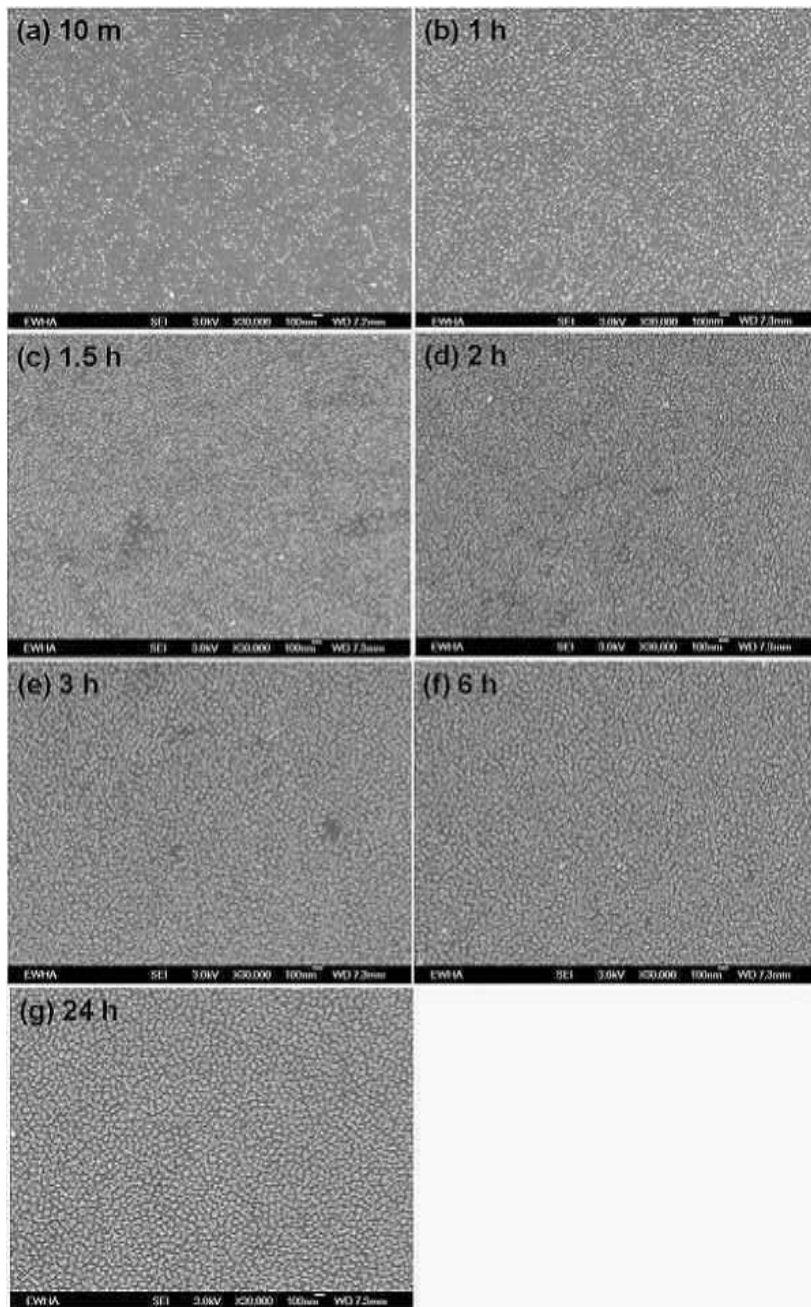
도면1



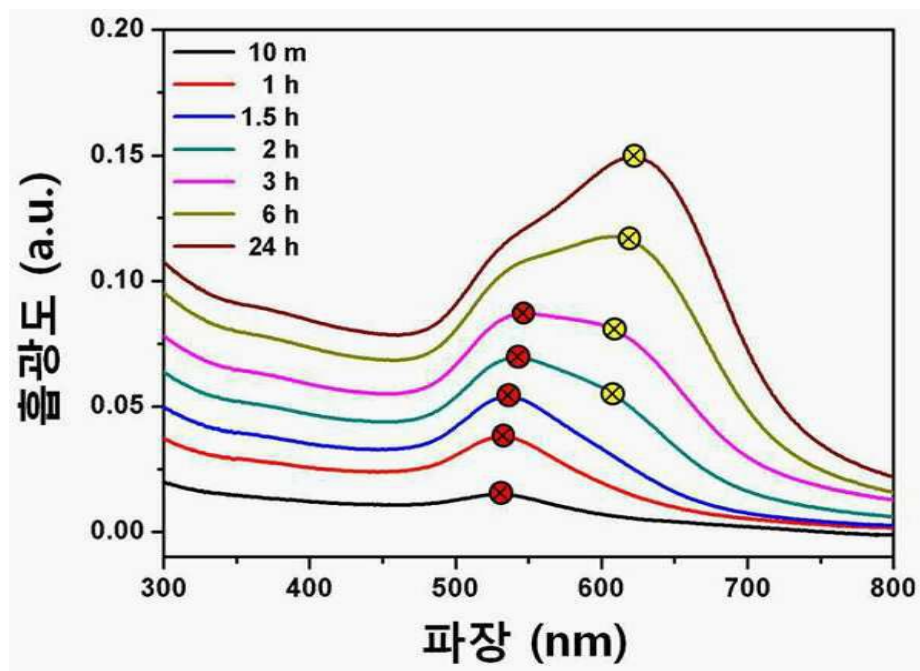
도면2



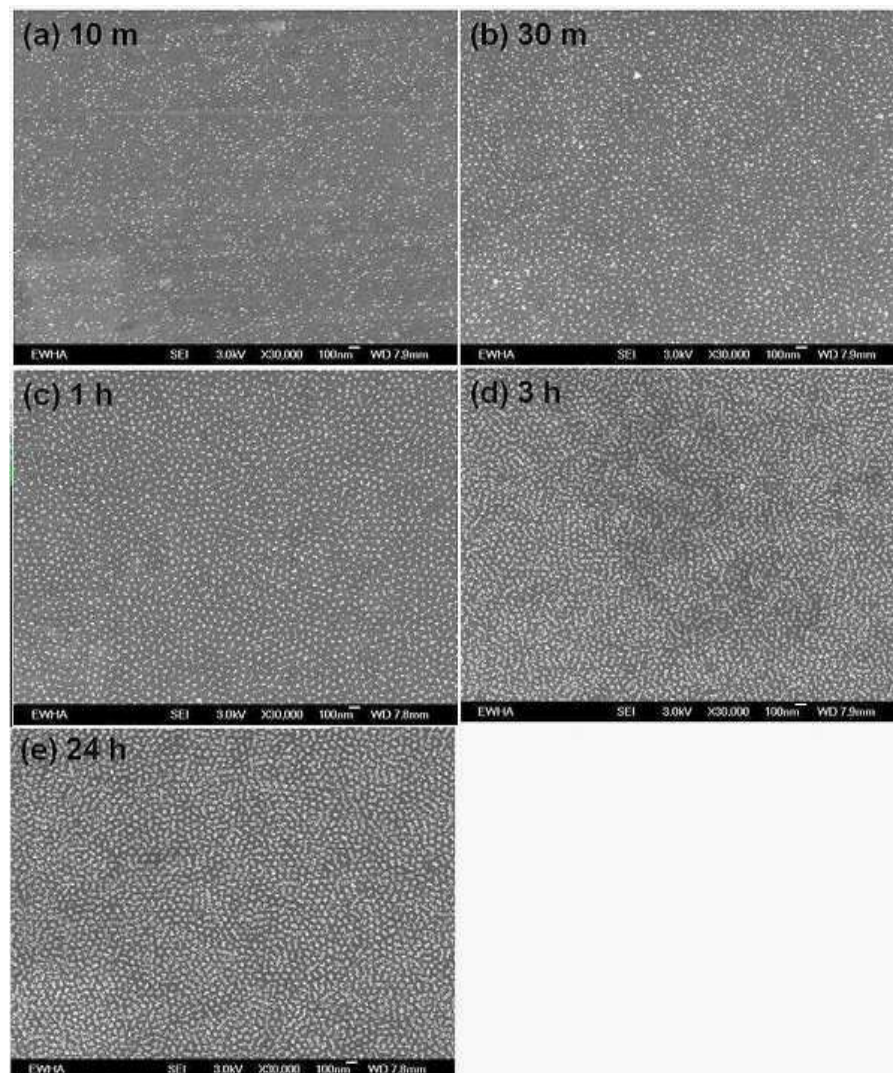
도면3



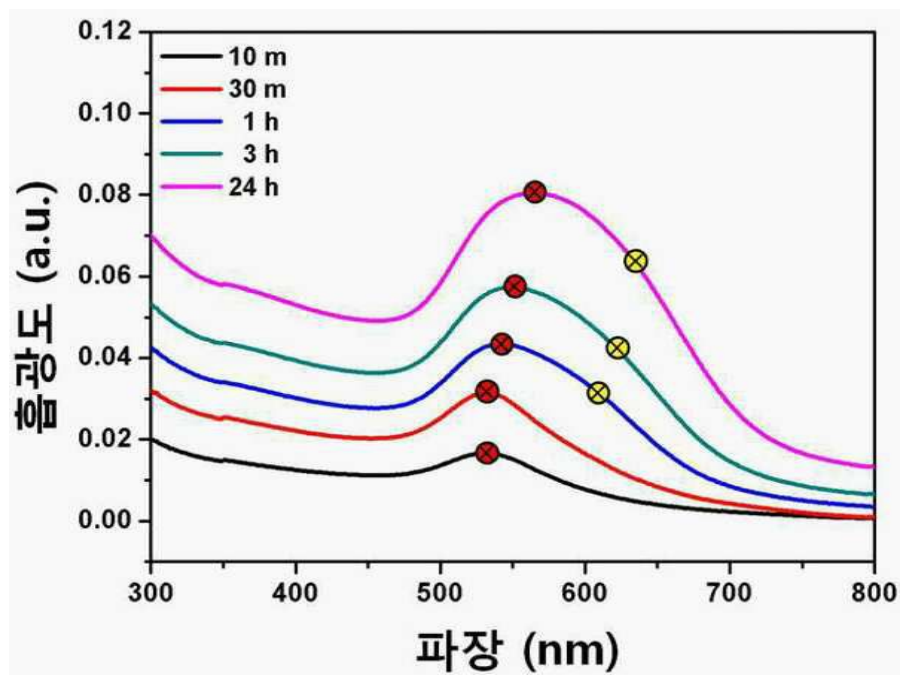
도면4



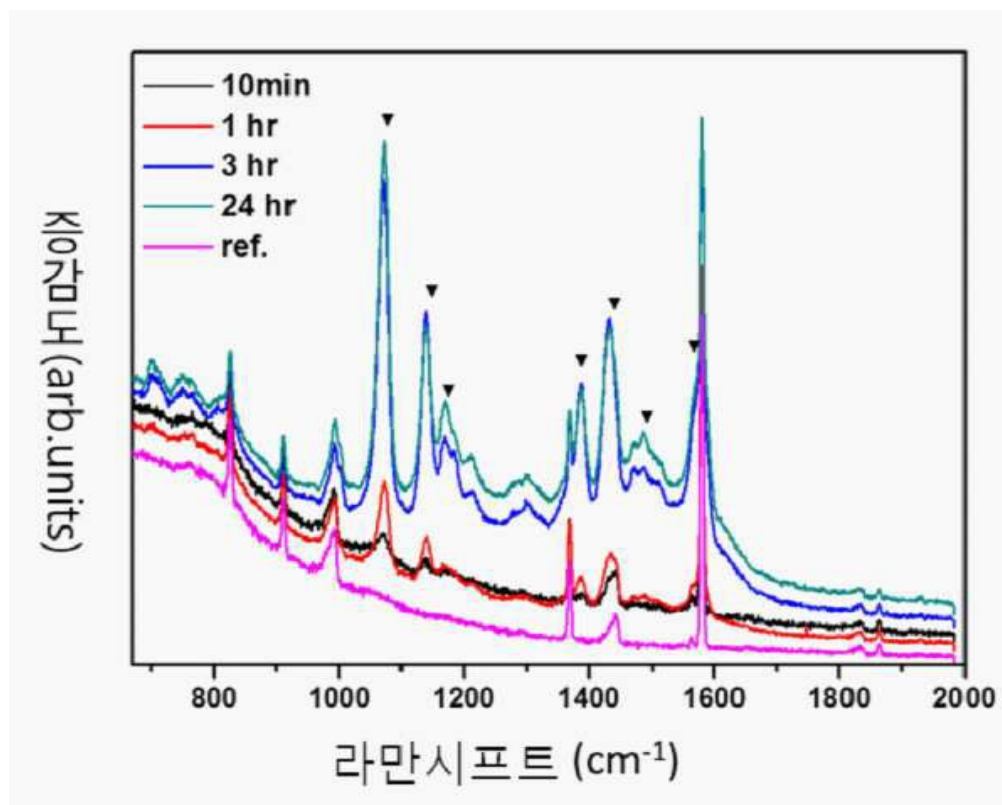
도면5



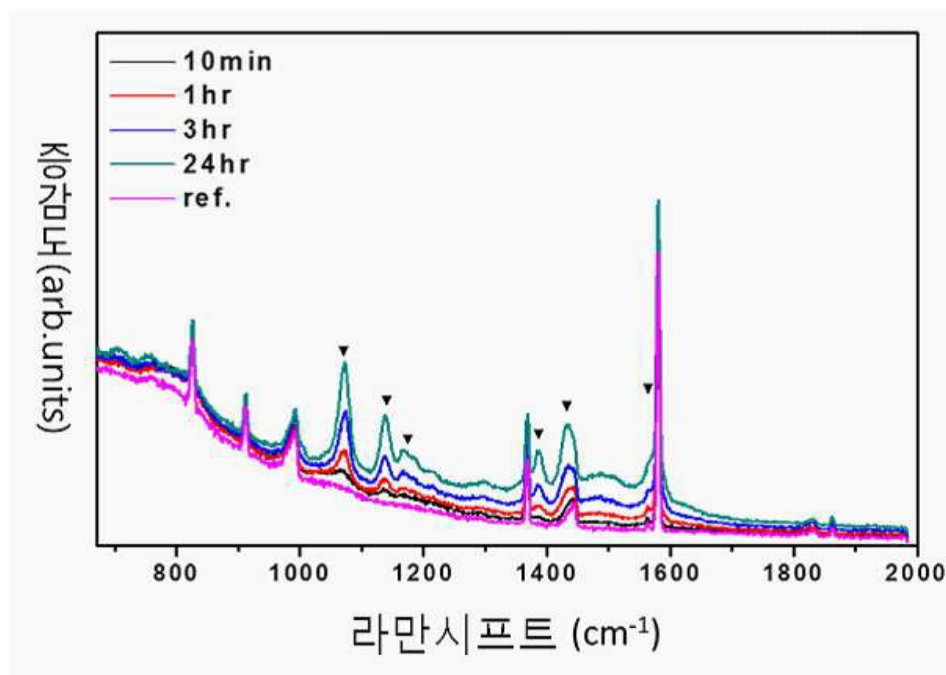
도면6



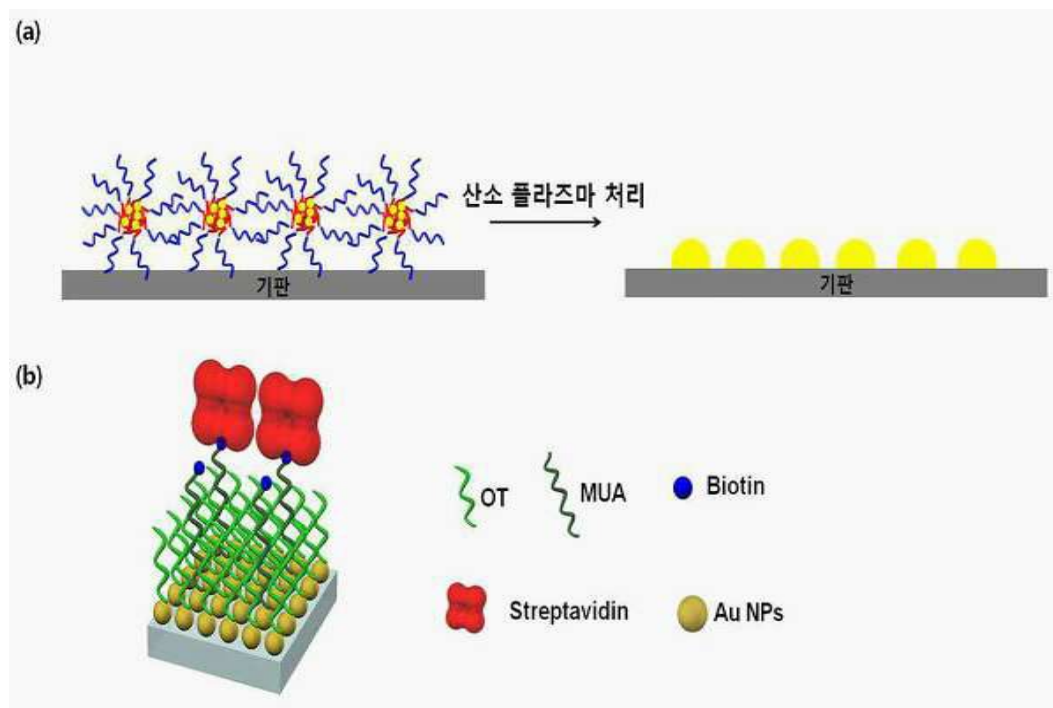
도면7



도면8



도면9



도면10

