



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0105929
(43) 공개일자 2017년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08L 89/00 (2006.01) H01L 45/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08J 5/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0029328

(22) 출원일자 2016년03월11일

심사청구일자 2016년09월23일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

조진한

서울특별시 서초구 잠원로 37-48, 206-1004(잠원동, 신반포4차아파트)

정상혁

서울특별시 양천구 목동서로 340 신시가지9단지아파트 908동 301호

(74) 대리인

정은열

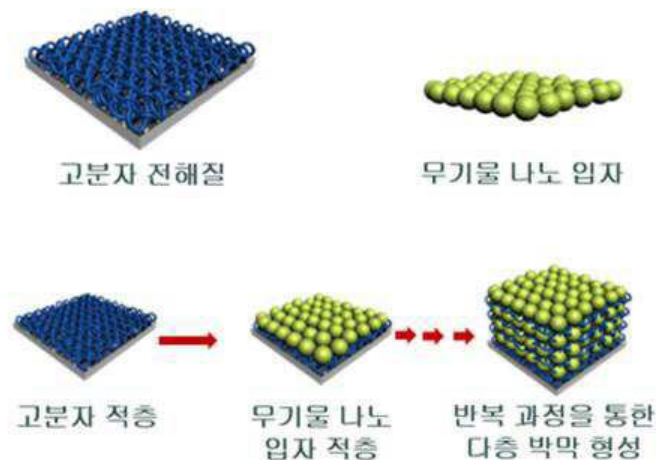
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 양친성 층상 자기조립법을 이용한 나노복합체 필름의 제조방법 및 이로부터 제조된 나노복합체 필름

(57) 요약

본 발명은 극성 용매에 분산되어 있는 다양한 기능기를 가지는 전해질 고분자와, 비극성 용매에 분산되는 금속 또는 전이금속 산화물 나노 입자를 별도의 리간드 치환 과정 없이 직접적으로 교대 적층하는 양친성 층상 자기조립법을 이용한 나노복합체 필름의 제조방법, 상기 방법에 의해 제조된 나노복합체 필름 및 이로부터 제조된 나노복합체 필름에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 3/08 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
C08L 89/00 (2013.01)
H01L 45/14 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2015M3D1A1069234
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	창의소재디스커버리사업
연구과제명	극 초고속 전하분리 현상 기반 비(非) P/N형 다이오드 소재개발
기 여 율	1/2
주관기관	연세대학교
연구기간	2015.12.04 ~ 2016.04.03이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	R1510341
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업 도약(도전)연구
연구과제명	초박막 계면 설계를 통한 충상자기조립형 에너지 저장/하베스팅 및 촉매용 박막
기 여 율	1/2
주관기관	고려대학교
연구기간	2015.05.01 ~ 2018.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 나노복합체 필름의 제조 방법:

- (a) 기관 상에 극성 용매에 분산되어 있는 친수성 기능기를 가지는 고분자를 흡착시키는 단계;
- (b) 상기 고분자가 흡착된 기관을 무기물 나노 입자가 분산되어 있는 비극성 용매에 담지하여 상기 고분자의 기능기와 상기 무기물 나노 입자간의 상호작용을 통해 자기조립을 유도하고 상기 무기물 나노입자를 흡착시키는 단계; 및
- (c) 상기 (a)-(b) 단계 또는 (a)-(b)-(a) 단계를 n 회(n 은 1 내지 1000의 정수) 반복하여 층상 자기조립된 고분자/나노 입자 나노복합체 필름을 수득하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 친수성 기능기는 카복실 기능기, 아민 기능기, 에테르 기능기, 수산화 기능기 및 3차 암모늄 기능기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 나노복합체 필름의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 친수성 기능기를 가지는 고분자는 PAA, PAH, PEO, PVA 및 PDDA로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 나노복합체 필름의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 친수성 기능기를 가지는 고분자는 카복실 기능기와 아민 기능기를 동시에 가지는 생체 단백질인 것을 특징으로 하는 나노복합체 필름의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 생체 단백질은 생체 효소인 것을 특징으로 하는 나노복합체 필름의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 무기물은 금속 또는 금속 산화물인 것을 특징으로 하는 나노복합체 필름의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 금속은 전이 금속인 것을 특징으로 하는 나노복합체 필름의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 금속은 은 백금 철 망간 티타늄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 나노복합체 필름의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따라 제조된 나노복합체 필름.

청구항 10

제9항의 나노복합체 필름을 포함하는 비휘발성 저항변환성 메모리 소자.

발명의 설명**기술 분야**

- [0001] 본 발명은 극성 용매에 분산되어 있는 다양한 기능기를 가지는 전해질 고분자와, 비극성 용매에 분산되는 금속 또는 전이금속 산화물 나노 입자를 별도의 리간드 치환 과정 없이 직접적으로 교대 적층하는 양친성 층상 자기조립법을 이용한 나노복합체 필름의 제조방법, 상기 방법에 의해 제조된 나노복합체 필름 및 이로부터 제조된 나노복합체 필름에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 유기물인 고분자와 무기물 나노 입자로 이루어진 나노 복합체 필름은 블렌딩, 졸겔, 랭뮤어 블라짓 등 다양한 방법을 기반으로 촉매, 전기, 전기화학 분야에서 다양하게 적용될 수 있는 가능성을 보여주었다(G. Decher, Science, 277, 1232(1997); A. C. Balazs et al., Science, 314, 1107(2006); P. Podsiadlo et al., Science, 318, 80(2007); Q. Ji et al., Angew. Chem. Int. Ed., 49, 9737(2010); F. Caruso et al., Science, 282, 1111(1998); S. W. Lee et al., ACS Nano, 4, 3889(2010); J. J. Richardson et al., Angew. Chem. Int. Ed., 52, 6455(2003); M. Suda et al., Angew. Chem. Int. Ed. 48, 1754(2009); J. Y. Ouyang et al., Nat. Mater., 3, 918922(2004); L. C. Hu et al., J. Am. Chem. Soc., 134, 1107211075(2012); B. J. Kim et al., Langmuir, 23, 1269312703(2007); A. K. Boal et al., Nature, 404, 746748(2000)).
- [0003] 그 중 층상자기조립법(Layer-by-Layer assembly method. 이하 LbL법이라 함)은 인접한 구성층 사이의 계면에서 작용기들의 상호작용을 기반으로 견고한 다층 박막을 제작할 수 있으며, 나노 단위의 두께 조절, 화학적 조성 조절을 손쉽게 가능하게 하는 효과적인 방법이다(G. Decher, Science, 277, 1232(1997); P. Podsiadlo et al., Science, 318, 80(2007); Q. Ji et al., Angew. Chem. Int. Ed., 49, 9737(2010), F. Caruso et al., Science, 282, 1111(1998); S. W. Lee et al., ACS Nano, 4, 3889(2010); R. K. Iler, J. Colloid & Inter. Sci., 21, 569(1996)).
- [0004] LbL법으로 제작되는 고분자/무기물 나노 입자 필름의 특성, 성능 및 용도는 적층된 무기 나노 입자의 기능성(예를 들면 자성, 촉매 특성 또는 광학특성), 질적 특성(예를 들면 입자의 크기, 균일한 크기분포, 모양, 또는 결정성), 양, 그리고 고분자의 기능기에 의해 좌우되기 때문에 매우 중요하다(C. Wang et al., Langmuir, 18, 3370(2002); L. Zhai et al., Nano Lett., 4, 1349(2004); B. Lee et al., Angew. Chem. Int. ed., 49, 359(2010); M. Yoon et al., ACS Nano, 5, 5417(2011)).
- [0005] 고전적인 LbL법은 수용액 기반 시스템과 유기 용매 기반 시스템이 철저히 나뉘어져 진행되었다. 먼저, 정전기적 인력을 이용하는 수용액 시스템의 경우 수용액 상에서 합성하여 수용액 상에 분산된 나노 입자의 질적 특성이 좋지 않다는 단점이 있고, 입자의 적층량 또한 적다는 단점이 있다. 높은 질적 특성을 가지는 나노 입자를 얻기 위해서는 수용성 매체보다는 유기 용매에서 합성되어야 한다. 이렇게 합성된 나노 입자를 LbL법을 통해 성공적으로 적층하기 위해서 유기용매에 분산된 고분자를 이용한 유기용매 기반 시스템에 관한 연구가 보고된 바 있다.(B. Lee et al., Angew. Chem. Int. ed. 49, 359(2010); M. Yoon et al., ACS Nano, 5, 5417(2011); F. Zhang et al., Langmuir, 23, 10102(2007); N. Krasteva et al., Nano Lett., 2, 551(2002)).
- [0006] 또한, NH₂ 아민 기능기를 가지며 유기용매에 분산되는 고분자를 이용하여 친핵성 치환 반응, 리간드 교환 반응, 리간드 첨가 반응을 기반으로 LbL법을 통해 고분자와 무기 나노 입자 다층박막 나노 복합체를 제조하는 연구가 보고된 바 있다(B. Lee et al., Angew. Chem. Int. Ed., 49, 359-363(2010); Y. Kim et al., Adv. Mater., 22, 5140-5144(2010); M. Yoon et al., ACS Nano, 5, 5417-5426(2011); Y. Ko et al. ACS Nano, 7, 143-153(2013)). 하지만, 위에 보고된 논문에서 사용된 고분자는 NH₂ 아민 기능기를 가지며 유기용매에 분산되는 특정한 고분자를 이용해야만 하는 한계점이 있었다.

[0007] 이를 해결하기 위해 최근 보고된 논문에서는 NH_2 아민 기능기를 갖는 고분자에서 벗어나 물에 분산된 SO_3^- 설폰산 기능기를 갖는 고분자를 이용하여 물과 유기용매의 극성차를 극복하며 직접적으로 적층되는 LbL법을 보고하였다(M. Park, Y. Kim, Y. Ko et al., J. Am. Chem. Soc., 136, 17213-17223(2014)). 하지만, 이 역시 음 전하를 띄는 설폰산 기능기를 갖는 고분자에만 국한되어 있어 다양한 기능기를 갖는 여러 고분자를 활용할 수 없다는 한계점이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 도출된 것으로, 본 발명의 목적은 극성 용매에 분산된 다양한 기능기를 가지는 전해질 고분자와, 비극성 용매에 분산되는 무기물 나노입자를 별도의 리간드 치환 과정 없이 직접적으로 교대 적층하는 양친성 층상 자기조립법을 이용한 나노 복합체 필름의 제조방법 및 이로부터 제조된 나노복합체 필름을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조된 나노복합체 필름을 포함하는 비휘발성 저항변환성 메모리 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 다음 단계를 포함하는 나노복합체 필름의 제조방법을 제공한다:

[0011] (a) 기판 상에 극성 용매에 분산되어 있는 친수성 기능기를 가지는 고분자를 흡착시키는 단계;

[0012] (b) 상기 고분자가 흡착된 기판을 무기물 나노 입자가 분산되어 있는 비극성 용매에 담지하여 상기 고분자의 기능기와 상기 무기물 나노 입자간의 상호작용을 통해 자기조립을 유도하고 상기 무기물 나노입자를 흡착시키는 단계; 및

[0013] (c) 상기 (a)-(b) 단계 또는 (a)-(b)-(a) 단계를 n 회(n 은 1 내지 1000의 정수) 반복하여 층상 자기조립된 고분자/나노 입자 나노복합체 필름을 수득하는 단계.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 친수성 기능기는 카복실 기능기, 아민 기능기, 에테르 기능기, 수산화 기능기 및 3차 암모늄 기능기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 친수성 기능기를 가지는 고분자는 PAA, PAH, PEO, PVA 및 PDDA로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 친수성 기능기를 가지는 고분자는 카복실 기능기와 아민 기능기를 동시에 가지는 생체 단백질일 수 있다.

[0017] 이때, 상기 생체 단백질은 생체 효소일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 무기물은 금속 또는 금속 산화물일 수 있다.

[0019] 이때, 상기 금속은 전이 금속일 수 있다.

[0020] 또한, 상기 금속은 은 백금 철 망간 티타늄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여 상기 제조방법에 따라 제조된 나노복합체 필름 및 이를 포함하는 비휘발성 저항변환성 메모리 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 수용액에 분산된 카복실 기능기, 아민 기능기, 에테르 기능기, 수산화 기능기, 3차 암모늄 기능기를 갖는 다양한 고분자를 이용하여 양친성 층상 자기조립법으로 기능성 무기 나노 입자를 직접적으로 적층할 수 있으며, 특히 수용액에 분산된 카복실 기능기를 갖는 고분자를 이용할 경우 고분자가 분산되어 있는 수용액의 산성도를 조절함에 따라 그 위에 적층되는 무기 나노 입자의 흡착량을 조절할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명에 따르면, 백금, 은과 같은 금속 나노 입자와 산화 티타늄, 산화망간, 산화철과 같은 전이금속 나노 입자 등 다양한 기능성 무기 나노입자를 본 시스템에 적용할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명에 따르면, 높은 밀도로 나노 입자가 적층되고, 박막 내에서 입자의 쓸림이나 뭉침 현상 없이 입자가 고르게 분포된 나노복합체 필름을 제조할 수 있으며, 나아가 헤모글로빈, 카탈라제, 페리틴과 같은 생체 고분자를 이용할 경우에도 높은 나노 입자 적층량을 갖는 나노 복합체 필름을 제조할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 따라 제조된 나노 복합체 필름을 적용하여 높은 성능과 안정성을 가지는 비휘발성 저항변환성 메모리 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 나노복합체 필름의 제조 공정을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명에 사용된 양친성 층상 자기조립법의 원리 및 이에 따른 나노복합체 필름의 제조 공정을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명에 사용된 무기 나노입자들의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 4는 실시예 1에 따른 다층 박막의 FT-IR 스펙트럼 결과를 나타낸 도면이다.

도 5는 실시예 2 내지 실시예 6에 따른 다층 박막의 UV-vis 스펙트럼 결과를 나타낸 도면이다.

도 6은 실시예 7, 9, 11, 13에 따른 다층 박막의 UV-vis 스펙트럼 결과를 나타낸 도면이다.

도 7은 실시예 8, 10, 12, 14에 따른 다층 박막의 UV-vis 스펙트럼 결과를 나타낸 도면이다.

도 8은 실시예 15, 16에 따른 다층 박막의 UV-vis 스펙트럼 결과를 나타낸 도면이다.

도 9는 산성도에 따라 PAA 층상에 흡착된 OA-TiO₂ 나노 입자의 흡착량을, UV-vis 스펙트럼 및 석영 결정 미량칭을 이용하여 정성 및 정량적으로 분석한 결과를 나타낸 도면이다.

도 10은 단면 SEM 이미지로부터 측정한 산성도 별 (PAA/TiO₂)_n 나노복합체 필름의 총 두께를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0028] 본 발명에서는 물에 분산된 고분자 전해질 물질과 유기용매에 분산된 기능성 금속, 전이금속 산화물 나노 입자가 별도의 리간드 교환 과정 없이도 높은 밀도로 적층되며 나아가 나노 단위의 두께에서 마이크로 단위의 두께를 갖는 나노 복합체 필름을 제작할 수 있음을 확인하였다.

[0029] 즉 본 발명에서는 양친성 LbL법을 통해 고분자층과 나노 입자 층을 적층하고 이를 반복 수행하여 나노 복합체 필름을 제조하고, 이를 비휘발성 저항변환성 메모리소자와 같은 전자소자에 이용할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0030] 또한, 본 발명은 기존에 물에 분산된 설폰산 기능기를 가지는 전해질 고분자와 유기용매에 분산된 무기물 금속 금속 산화물 나노 입자를 직접 적층했던 LbL법을 한 단계 더 발전시켜 카복실 기능기, 아민 기능기, 에테르 기능기, 수산화 기능기, 3차 암모늄 기능기를 가지는 다양한 고분자를 무기물 금속, 금속 산화물 나노 입자와 적층할 수 있음을 확인하였다.

[0031] 특히 수용액의 산성도에 민감한 카복실 기능기를 갖는 고분자를 이용하여 본 방법을 통해 고분자/무기 나노 입자 나노 복합체 필름을 제조할 경우, 고분자가 분산되어 있는 수용액의 산도를 조절함에 따라 그 위에 적층되는 무기 나노 입자의 흡착량을 조절할 수 있음을 확인하였다.

[0032] 구체적으로, 수용액의 산성도를 나타내는 지표인 pH를 이용하여 설명하면, pH가 높아져 수용액의 산성도가 약해질수록 카복실 기능기는 음 전하를 강하게 띄게 되며, 그에 따라 카복실 기능기를 갖는 고분자는 정전기적 반발력 및 구조적인 형태 변화로 인해 흡착량이 감소하게 되는데, 연속적으로 고분자 위에 흡착되어야 할 무기 나노 입자의 흡착량이 감소하게 되는 것을 확인하였는데, 본 발명은 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 고분자가 분산되어 있는 수용액의 산도 조절을 통해 무기 나노 입자의 흡착량을 조절할 수 있음을 확인하였다.

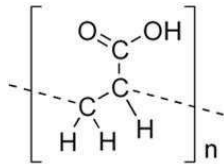
[0034] 따라서, 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 나노 복합체 필름의 제조 방법을 제공한다:

- [0035] (a) 기관 상에 극성 용매에 분산되어 있는 친수성 기능을 가지는 고분자를 흡착시키는 단계;
- [0036] (b) 상기 고분자가 흡착된 기관을 무기물 나노 입자가 분산되어 있는 비극성 용매에 담지하여 상기 고분자의 기능기와 상기 무기물 나노 입자간의 상호작용을 통해 자기조립을 유도하고 상기 무기물 나노입자를 흡착시키는 단계; 및
- [0037] (c) 상기 (a)-(b) 단계 또는 (a)-(b)-(a) 단계를 n회(n은 1 내지 1000의 정수) 반복하여 층상 자기조립된 고분자/나노 입자 나노복합체 필름을 수득하는 단계.
- [0038] 상기에서 n은 1 내지 1000회 실시할 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 500회 실시할 수 있다.

[0040] 본 발명에서 사용하는 고분자가 갖는 친수성 기능기는 카복실 기능기, 아민 기능기, 에테르 기능기, 수산화 기능기, 3차 암모늄 기능기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0041] 상기 친수성 기능을 갖는 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리아크릴산 (Poly acrylic acid, PAA)일 수 있다.

[0042] [화학식 1]

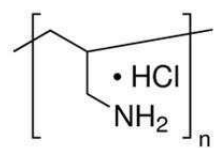


[0043]

[0044] 상기 화학식 1에서 n은 2 내지 5500의 정수이다.

[0046] 또한, 상기 친수성 기능을 갖는 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는, 아민 기능을 갖는 폴리 아릴아민 하이드로클로라이드 (Poly(allylamine hydrochloride) PAH), 하기 화학식 3으로 표시되는, 에테르 기능을 갖는 폴리 에틸렌 옥사이드 (Poly(ethylene oxide) PEO), 하기 화학식 4로 표시되는, 수산화 기능을 갖는 폴리 비닐 알코올 (Poly(vinyl alcohol) PVA), 하기 화학식 5로 표시되는, 3차 암모늄 기능을 갖는 폴리 다이알릴디메틸 암모늄 클로라이드 (Poly(diallyldimethylammonium chloride) PDDA)일 수 있다.

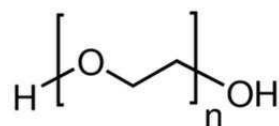
[0047] [화학식 2]



[0048]

[0049] 상기 화학식 2에서 n은 2 내지 5000의 정수이다.

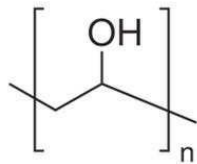
[0050] [화학식 3]



[0051]

[0052] 상기 화학식 3에서 n은 2 내지 5000의 정수이다.

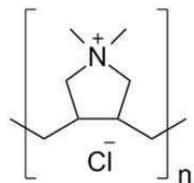
[0054] [화학식 4]



[0055]

[0056] 상기 화학식 4에서 n 은 2 내지 5000의 정수이다.

[0058] [화학식 5]



[0059]

[0060] 상기 화학식 5에서 n 은 2 내지 5000의 정수이다.

[0062] 또한, 상기 무기물은 금속 또는 전이 금속 산화물일 수 있으며, 이때 상기 금속으로는 은 백금 철 망간 티타늄으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0063] 또한, 상기 친수성 기능을 가지는 고분자는 카복실 기능기와 아민 기능을 동시에 가지는 생체 단백질일 수 있으며, 바람직하게는 Catalase, Hemoglobin, Ferritin와 같은 생체 효소일 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 나노복합체 필름에 포함된 나노입자는 50-65%의 높은 충전 밀도를 보이는데, 본 발명에 따르면 나노입자가 높은 밀도로 적층되고, 박막 내에서 입자의 쏠림이나 뭉침 현상 없이 입자가 고르게 분포된 나노복합체 필름을 제공할 수 있다.

[0064] 또한, 수용액의 산성도에 민감한 카복실 기능을 갖는 고분자는 pH가 높아져 수용액의 산성도가 약해질수록 카복실 기능이 강한 음전하를 띄게 되어, 정전기적 반발력 및 구조적인 형태 변화로 인해 흡착량이 감소하게 되고, 결과적으로 연속적으로 흡착되어야 할 무기 나노입자의 흡착량 또한 감소하게 되는데, 본 발명에 따르면, 고분자가 분산되어 있는 수용액의 산도를 조절하여 적층되는 무기 나노 입자의 흡착량을 조절할 수 있다.

[0066] 이하에서는 바람직한 실시예 등을 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예 등은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0068] 제조예 1: 소수성 OA-Pt 나노 입자의 합성

[0069] Chao Wang et al.(A General Approach to the Size- and Shape-Controlled Synthesis of Platinum nanoparticles and Their Catalytic Reduction of Oxygen. Angew. Chem. Int. Ed. 47, 3588-3591,(2008))에 개시된 방법으로 톨루엔에 분산시킨 OA-Pt 나노 입자를 준비하였다. 나노입자 용액의 농도는 5 mg/mL로 조정하였다(도 3b)

[0071] 제조예 2: 소수성 OA-Ag 나노 입자의 합성

[0072] Lin, X. Z. et al.(Direct Synthesis of Narrowly Dispersed Silver Nanoparticles Using a Single-Source Precursor. Langmuir 19, 10081-10085(2003) 2003))에 개시된 방법으로 톨루엔에 분산시킨 OA-Ag 나노 입자를 준비하였다. 나노 입자 용액의 농도는 5 mg/mL 로 조정하였다(도 3a).

- [0074] 제조예 3: 소수성 OA-Fe₃O₄ 나노 입자의 합성
- [0075] S. H. Sun et al.(Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles. J. Am. Chem. Soc., 126, 273279(2004))에 개시된 방법으로 톨루엔에 분산시킨 OA-Fe₃O₄ 나노 입자를 준비하였다. 나노 입자 용액의 농도는 5 mg/mL로 조정하였다 (도 3e).
- [0077] 제조예 4: 소수성 OA-MnO 나노 입자의 합성
- [0078] Na, H. B. et al.(Development of a T1 Contrast Agent for Magnetic Resonance Imaging Using MnO Nanoparticles. Angew. Chem. Int. Ed. 119, 5493-5497(2007))에 개시된 방법으로 톨루엔에 분산시킨 OA-MnO 나노입자를 준비하였다. 나노입자 용액의 농도는 5 mg/mL 로 조정하였다(도 3d)
- [0080] 제조예 5: 소수성 OA-TiO₂ 나노 입자의 합성
- [0081] Pan, D. et al.(Facile Synthesis and Characterization of Luminescent TiO₂ Nanocrystals. Adv. Mater. 17, 1991-1995(2005))에 개시된 방법으로 톨루엔에 분산시킨 OA-TiO₂ 나노입자를 준비하였다. 나노입자 용액의 농도는 5 mg/mL 로 조정하였다(도 3c)
- [0083] 실시예 1: (PAA/TiO₂)_n 다층 박막의 제조
- [0084] 제조예 5에서 합성한 OA-TiO₂ 나노 입자를 5mg/mL 농도로 톨루엔 용액에 준비하고 물에 분산된 1 mg/mL 농도의 PAA 용액 (Mw=130,000, Aldrich) 및 물에 분산된 1 mg/mL 농도의 폴리(아릴아민 하이드로클로라이드)(Poly(allylamine hydrochloride, PAH, Mw = 70,000, Aldrich)를 준비하였다. 또한, PAA 용액은 산성도에 따라 전하 밀도가 변화하기 때문에 그에 따른 경향성을 관찰하기 위해 pH를 3, 5, 7, 9 로 각각 준비하였다.
- [0085] LbL 조립법을 이용한 다중층을 제조하기 위하여 석영 또는 실리콘 기판을 RCA 용액(H₂O/NH₃/H₂O₂ 5:1:1 v/v/v)으로 80도의 온도에서 1차 세척하였다. 그 결과 생성된 음전하를 띤 기판을 양전하를 띤 PAH(Mw = 70,000, Aldrich) 내에 10분 동안 담지시키고, 탈이온수로 2회 세척하여 건조시켰다. PAH로 코팅된 기판을 각각 다른 pH를 가지는 PAA 용액 내에 10분 동안 담지시키고 나서 10분 동안 소수성 나노입자를 흡착시키고, 톨루엔으로 세척하고 건조시켰다. 원하는 다층 수를 얻을 때까지 상기 과정을 반복하였다.
- [0087] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에 따라 약 10 nm 직경의 OA-TiO₂ 나노입자를 유기용매에서 제조하고, 물에 분산된 COOH 카복실 기능기를 가지는 PAA 고분자 물질을 사용하여 LBL 법을 이용하여 고분자/무기물 나노입자 다층박막 나노복합체 필름을 제조하였다.
- [0088] 우선 PAA 고분자의 COOH 카복실 기능기와 OA-TiO₂ 나노 입자의 표면 사이의 상호작용으로 리간드 교환법을 통해 입자가 적층된다는 것을 FT-IR 스펙트로스코피를 이용하여 확인하였다.
- [0089] PAA의 FT-IR 스펙트럼은 COOH 기능기의 C=O 스트레칭 피크(1725cm⁻¹) 진동에서 기인한 두드러진 흡수피크를 보였다. 또한 나노 입자의 안정제로 사용되어 나노 입자 표면에 결합하고 있는 올레산(Olei acid) 리간드는 긴 CH₂ 알킬 사슬을 가지고 있다. 이 긴 알킬 사슬에서 기인하는 CH₂ 스트레칭 피크(2929cm⁻¹ 및 2855cm⁻¹)는 OA 리간드가 TiO₂ 나노입자의 표면에 결합되어 있다는 것을 나타낸다(도 4a).
- [0090] 그러므로 PAA/OA-TiO₂ 나노입자 다층 박막에서 PAA 고분자의 증착 시간의 함수로서 PAA 층이 OA-TiO₂ 나노 입자가 코팅된 필름 상에 더욱 흡수됨에 따라 CH₂ 스트레칭의 흡수 피크 세기는 점차로 감소하고 PAA의 COOH 작용기에서 기인하는 피크 세기는 증가하였다(도 3a). 이들 결과들은 TiO₂ 나노 입자의 표면에 느슨하게 결합된 OA 리간드가 PAA의 COOH 작용기에 의하여 교체된다는 것을 의미한다. 그 결과 PAA 및 OA-TiO₂ 나노 입자가 교대로 적층되는 것은 COOH 및 CH₂ 스트레칭 진동수의 피크 세기가 상반된다는 것을 보였다(도 4b).

- [0092] 실시예 2: (PAA/OA-Pt)_n 다층 박막의 제조
- [0093] 제조예 1에서 합성한 올레인산으로 안정화된 OA-Pt 나노입자 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 (PAA/OA-Pt)_n 다층 박막을 제조하였다(도 5b).
- [0095] 실시예 3: (PAA/OA-Ag)_n 다층 박막의 제조
- [0096] 제조예 2에서 합성한 올레인산으로 안정화된 OA-Ag 나노입자 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 (PSS/OA-Ag)_n 다층 박막을 제조하였다(도 5a).
- [0098] 실시예 4: (PAA/OA-Fe₃O₄)_n 다층 박막의 제조
- [0099] 제조예 3에서 합성한 올레인산으로 안정화된 OA-Fe₃O₄ 나노입자 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 (PAA/OA-Fe₃O₄)_n 다층 박막을 제조하였다(도 5c)
- [0101] 실시예 5: (PAA/OA-MnO)_n 다층 박막의 제조
- [0102] 제조예 4에서 합성한 올레인산으로 안정화된 OA-MnO 나노 입자 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 (PAA/OA-MnO)_n 다층 박막을 제조하였다(도 5d)
- [0104] 실시예 6: (PAA/OA-TiO₂)_n 다층 박막의 제조
- [0105] 제조예 5에서 합성한 올레인산으로 안정화된 OA-TiO₂ 나노입자 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 (PAA/OA-TiO₂)_n 다층 박막을 제조하였다(도 5e)
- [0107] 실시예 7: (PDDA/OA-TiO₂)_n 다층 박막의 제조
- [0108] 제조예 5에서 합성한 OA-TiO₂ 나노입자를 5mg/mL 농도로 톨루엔 용액에 준비하고 물에 분산된 1 mg/mL 농도의 PDDA 용액 (Mw=300,000, Aldrich) 및 물에 분산된 1 mg/mL 농도의 PAH 용액 (Mw = 70,000, Aldrich)를 준비하였다(도6-d).
- [0109] LbL 조립법을 이용한 다중층을 제조하기 위하여 석영 또는 실리콘 기판을 RCA 용액(H₂O/NH₃/H₂O₂ 5:1:1: v/v/v)으로 80도의 온도에서 1차 세척하였다. 그 결과 생성된 음전하를 띤 기판을 양전하를 띤 PDDA 용액 내에 10분 동안 담지시키고 나서 10분 동안 소수성 나노입자를 흡착시키고, 톨루엔으로 세척하고 건조시켰다. 원하는 다중층을 얻을 때까지 상기 과정을 반복하였다.
- [0111] 실시예 8: (PDDA/OA-Pt)_n 다층 박막의 제조
- [0112] 제조예 1에서 합성한 올레인산으로 안정화된 OA-Pt 나노입자 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 실시하여 (PDDA/OA-Pt)_n 다층 박막을 제조하였다(도7-d).
- [0114] 실시예 9: (PVA/OA-TiO₂)_n 다층 박막의 제조
- [0115] 제조예 5에서 합성한 OA-TiO₂ 나노 입자를 5mg/mL 농도로 톨루엔 용액에 준비하고 물에 분산된 1 mg/mL 농도의 PVA 용액 (Mw=70,000, Aldrich) 및 물에 분산된 1 mg/mL 농도의 PAH 용액 (Mw = 70,000, Aldrich)를 준비한다.
- [0116] LbL 조립법을 이용한 다중층을 제조하기 위하여 석영 또는 실리콘 기판을 RCA 용액(H₂O/NH₃/H₂O₂ 5:1:1: v/v/v)으로 80도의 온도에서 1차 세척하였다. 그 결과 생성된 음전하를 띤 기판을 양전하를 띤 PAH(Mw = 70,000, Aldrich) 내에 10분 동안 담지시키고, 탈이온수로 2회 세척하여 건조시켰다. PAH로 코팅된 기판을 PDDA 용액 내에 10분 동안 담지시키고 나서 10분 동안 소수성 나노입자를 흡착시키고, 톨루엔으로 세척하고 건조시켰다. 원

하는 다층 수를 얻을 때까지 상기 과정을 반복하였다(도 6a)

[0118] 실시예 10: (PVA/OA-Pt)_n 다층 박막의 제조

[0119] 제조예 1에서 합성한 올레인산으로 안정화된 OA-Pt 나노입자 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 9과 동일하게 실시하여 (PVA/OA-Pt)_n 다층 박막을 제조하였다(도 7a)

[0121] 실시예 11: (PEO/OA-TiO₂)_n 다층 박막의 제조

[0122] 제조예 5에서 합성한 OA-TiO₂ 나노 입자를 5mg/mL 농도로 톨루엔 용액에 준비하고 물에 분산된 1 mg/mL 농도의 PEO 용액 (Mw=100,000, Aldrich) 및 물에 분산된 1 mg/mL 농도의 PAH 용액 (Mw = 70,000, Aldrich)를 준비하였다.

[0124] LbL 조립법을 이용한 다중층을 제조하기 위하여 석영 또는 실리콘 기판을 RCA 용액(H₂O/NH₃/H₂O₂ 5:1:1: v/v/v)으로 80도의 온도에서 1차 세척하였다. 그 결과 생성된 음전하를 띤 기판을 양전하를 띤 PAH(Mw = 70,000, Aldrich) 내에 10분 동안 담지시키고, 탈이온수로 2회 세척하여 건조시켰다. PAH로 코팅된 기판을 PEO 용액 내에 10분 동안 담지시키고 나서 10분 동안 소수성 나노입자를 흡착시키고, 톨루엔으로 세척하고 건조시켰다. 원하는 다층 수를 얻을 때까지 상기 과정을 반복하였다(도6-b).

[0126] 실시예 12: (PEO/OA-Pt)_n 다층 박막의 제조

[0127] 제조예 1에서 합성한 올레인산으로 안정화된 OA-Pt 나노입자 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일하게 실시하여 (PEO/OA-Pt)_n 다층 박막을 제조하였다(도 7b)

[0129] 실시예 13: (PAH/OA-TiO₂)_n 다층 박막의 제조

[0130] 제조예 5에서 합성한 OA-TiO₂ 나노 입자를 5mg/mL 농도로 톨루엔 용액에 준비하고 물에 분산된 1 mg/mL 농도의 PAH 용액 (Mw = 70,000, Aldrich)를 준비하였다.

[0131] LbL 조립법을 이용한 다중층을 제조하기 위하여 석영 또는 실리콘 기판을 RCA 용액(H₂O/NH₃/H₂O₂ 5:1:1: v/v/v)으로 80도의 온도에서 1차 세척하였다. 그 결과 생성된 음전하를 띤 기판을 양전하를 띤 PAH(Mw = 70,000, Aldrich) 내에 10분 동안 담지시키고, 탈이온수로 2회 세척하여 건조시켰다. PAH로 코팅된 기판에 10분 동안 소수성 나노입자를 흡착시키고, 톨루엔으로 세척하고 건조시켰다. 원하는 다층 수를 얻을 때까지 상기 과정을 반복하였다(도 6c).

[0133] 실시예 14: (PAH/OA-Pt)_n 다층 박막의 제조

[0134] 제조예 1에서 합성한 올레인산으로 안정화된 OA-Pt 나노입자 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 13과 동일하게 실시하여 (PAH/OA-Pt)_n 다층 박막을 제조하였다(도 7c)

[0136] 실시예 15: (CAT/OA-TiO₂)_n 다층 박막의 제조

[0137] 제조예 5에서 합성한 OA-TiO₂ 나노 입자를 5mg/mL 농도로 톨루엔 용액에 준비하고 물에 분산된 1 mg/mL 농도의 CAT 용액 (40,000-60,000 units/mg protein (E1%/405), Aldrich) 및 물에 분산된 1 mg/mL 농도의 PAH 용액 (Mw = 70,000, Aldrich)를 준비한다. CAT 용액은 pH 3과 9, 두 가지를 준비하였다.

[0139] LbL 조립법을 이용한 다중층을 제조하기 위하여 석영 또는 실리콘 기판을 RCA 용액(H₂O/NH₃/H₂O₂ 5:1:1: v/v/v)으로 80도의 온도에서 1차 세척하였다. 그 결과 생성된 음전하를 띤 기판을 양전하를 띤 PAH(Mw = 70,000,

Aldrich) 내에 10분 동안 담지시키고, 탈이온수로 2회 세척하여 건조시켰다. PAH로 코팅된 기판을 CAT 용액 내에 10분 동안 담지시키고 나서 10분 동안 소수성 나노입자를 흡착시키고, 톨루엔으로 세척하고 건조시켰다. 원하는 다층 수를 얻을 때까지 상기 과정을 반복하였다(도 8a)

실시예 16: (CAT/OA-Pt)_n 다층 박막의 제조

제조예 1에서 합성한 올레인산으로 안정화된 OA-Pt 나노입자 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 15과 동일하게 실시하여 (CAT/OA-Pt)_n 다층 박막을 제조하였다.(도8-b)

실험예

UV-vis 스펙트로스코피

석영 글래스 상의 유기물 고분자/무기물 나노입자 다층 박막의 UV-vis 스펙트럼을 Perkin Elmer Lambda 35 UV-vis 스펙트로미터로 분석하였다.

석영 결정 마이크로중량기(Quartz Crystal Microgravimetry, QCM) 측정

각 흡착 단계를 실시한 후에 QCM 장치(QCM200, SRS)를 사용하여 각 층마다 증착된 물질의 질량을 측정하였다.

QCM 전극의 공진주파수(resonance frequency)는 약 5MHz이었다. PAA 고분자 및 무기물 나노 입자의 흡착된 질량 m 은 사우어브레이 방정식을 사용하여 QCM 진동수, F 의 변화량으로부터 계산하였다(Buttry, D. Advances in Electroanalytical Chemistry: Applications of the QCM to Electrochemistry, Marcel Dekker: New York, 1991).

$$\Delta F(Hz) = - \frac{2F_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \times \Delta m$$

여기에서, F_0 (~5MHz)은 결정의 기본 공진 주파수이고, A 는 전극 면적, q (~2.65 gcm⁻²) 및 q (~2.95x10¹¹ gcm⁻²s²)는 각각 전단 탄성률(shear modulus) 및 석영의 밀도를 나타낸다. 이 방정식은 다음과 같이 간단하게 표현할 수 있다.

$$\Delta F(Hz) = - 56.6 \times \Delta m$$

푸리에 변환 적외선 분광학 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR)

진동 스펙트럼을 전달 및 감쇠 전반사(ATR) 모드에서 FTIR 분광학 (iS50 FTIR Thermo Fisher)에 의해 측정하였다. FTIR 측정을 하기 전에, 수증기 및 이산화탄소를 제거하기 위하여, 2시간 동안 N₂ 가스로 표본 챔버를 정화시켰다. Au-코팅된 실리콘 웨이퍼 기판에 (PAA/TiO₂)_n 필름의 ATR-FTIR 스펙트럼을 입사각 80 ° 로 102번 스캔하여 얻었다. 얻어진 미가공 데이터를 기준선 보정 후 그래프를 작성하였고 스펙트럼 분석 소프트웨어(OMNIC, Nicolet)를 이용하여 스펙트럼을 고르게 하였다.

또한 PAA 흡착시간의 함수로서, OA 리간드의 (2929, 2855cm⁻¹에서의) CH₂ 작용기와 PAA의 (1725cm⁻¹에서의) COOH 작용기의 ATR-FTIR 흡착피크면적(absorption peak area)을 비교함으로써 상대변환속도(relative conversion rate)를 계산하였다.

실험예 1: 고분자 수용액의 산성도에 따른 무기물 나노 입자의 흡착량 변화 측정

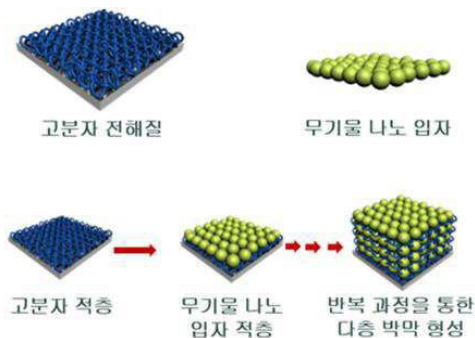
다른 산성도 (pH, H⁺ 이온의 농도)에 따라 제조된 PAA층 상의 OA-TiO₂ 나노 입자의 흡착량은 UV-vis 스펙트로스코피를 이용해 정성적으로, 석영 결정 미량천칭(QCM)을 이용해 정량적으로 관찰하였다(도 9).

[0161] PAA 및 OA- TiO₂ 나노 입자의 적층량은 pH 3 PAA 수용액의 경우 2.06 μg 이었다. 그러나 PAA 수용액의 산성도가 pH 3 에서 pH 9로 증가하였을 때에는 1.08 μg 으로 적층량이 감소하였다. pH 3 PAA 및 OA-TiO₂ 나노 입자를 연속 적으로 적층시킬 경우, 도4-b 에서와 같이 (PAA/OA- TiO₂)_n 다층 박막의 규칙적이고 선형적인 성장이 관찰되었다. 사용된 OA-TiO₂ 나노 입자의 밀도가 약 3.78 gcm⁻³ 인 것을 고려할 때, pH3의 산성도를 띄는 PAA 고분자 층에 흡착된 OA-TiO₂ 나노 입자의 수 밀도(number density)는 약 $8.99 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 로 계산되며, 이는 52%의 충전 밀도에 해당되고, 랜덤하게 근접으로 충전된 입자 층에 대한 최대 충전밀도(64%)에 근접한 값이다.

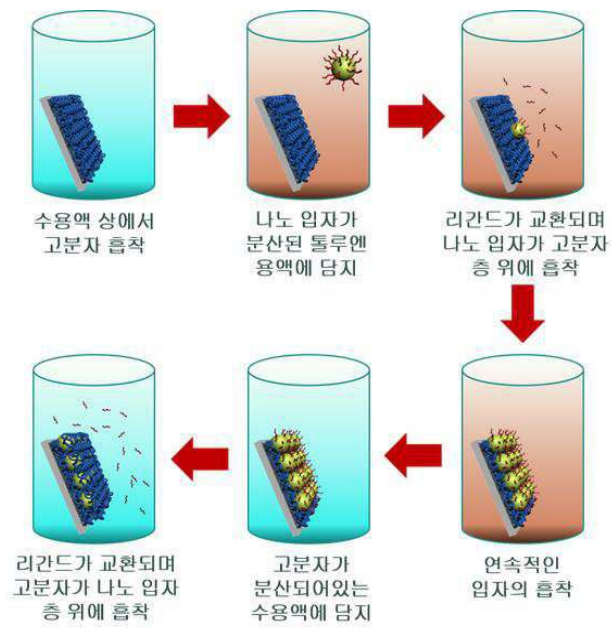
[0162] 상기와 같은 결과는 무 극성 용매에 분산된 무기물 나노 입자의 흡착량이 고정된 전하 밀도를 가진 미리 흡착된 PAA의 흡착상태에 상당히 영향을 받는다는 것을 의미한다. 더욱 상세하게는, 고분자 수용액의 산성도가 감소, 즉 pH가 증가하면서 고분자 전해질 사슬 내의 COOH 기능기의 전하 밀도가 증가하고 그로부터 발생하는 정전기적 반발력의 증가로 인하여 PAA 전해질 고분자의 흡착량이 감소하여 그 위에 연속적으로 적층되는 무기물 나노 입자의 흡착량이 감소하게 된다. 또한 이처럼 강해지는 고분자 전해질 물질의 전하 밀도는 고분자의 구조적 형태를 유연한 루프, 테일 및 영킨 구조에서 단단하고 직선적인 구조로 변화시킨다. 이 또한 그 위에 흡착되는 무기물 나노 입자의 양의 감소시키는 요인이 된다. 예를 들어 설명하면 이불이 깔려있는 폭신한 곳에 구슬을 뿌리면 이불 위에 구슬이 잘 올라가지만 단단한 대리석 바닥에 구슬을 뿌리면 쉽게 떨어지는 것과 맥락을 같이한다. 고분자의 루프, 테일, 영킨 구조는 나노 단위의 시각에서 볼 때 기판 위에서 폭신한 이불과 같은 역할을 해주어 나노 입자가 더 많이 견고하게 흡착될 수 있게 한다.

도면

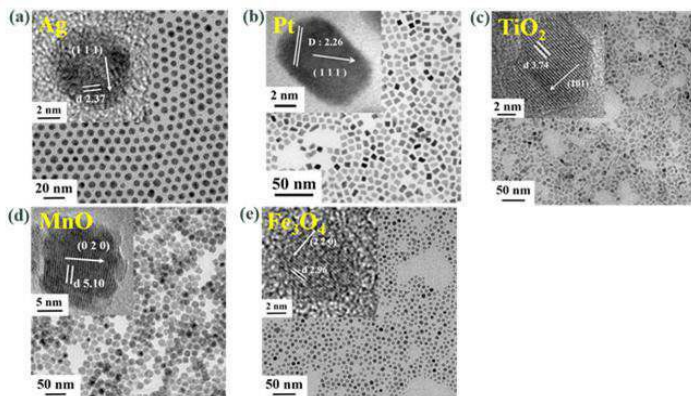
도면1



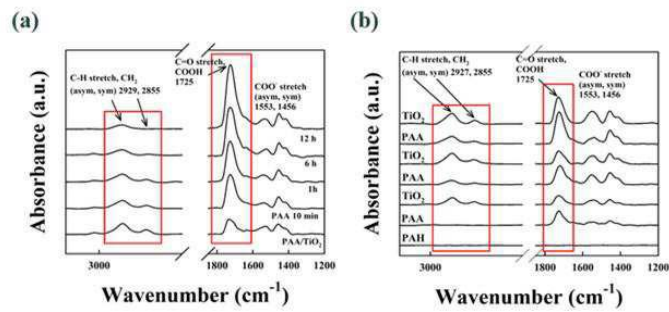
도면2



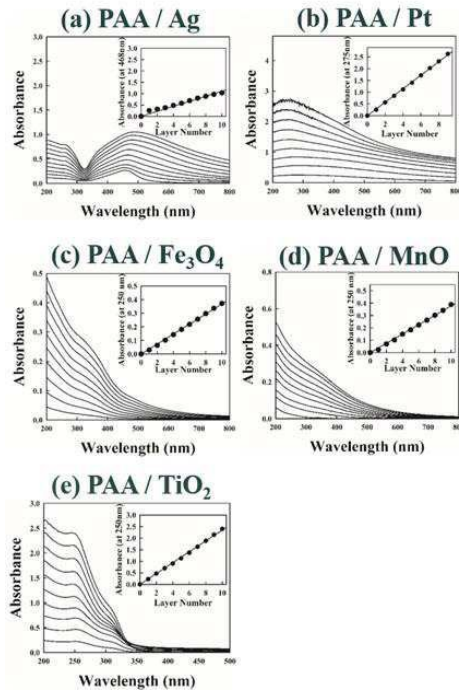
도면3



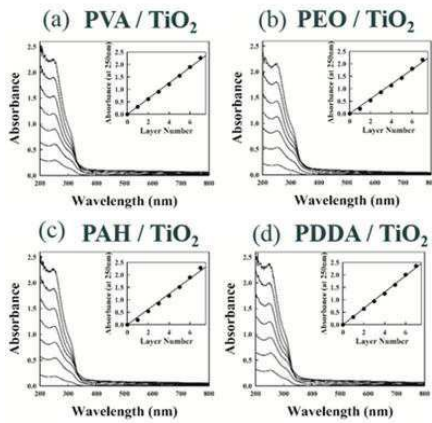
도면4



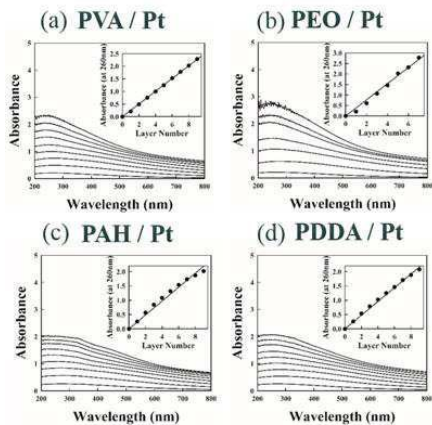
도면5



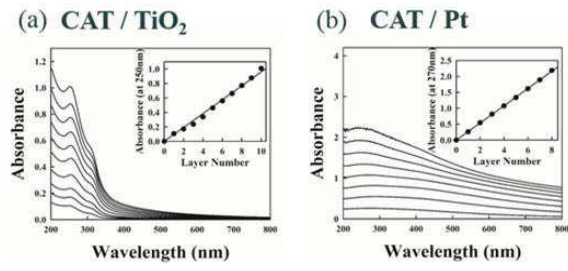
도면6



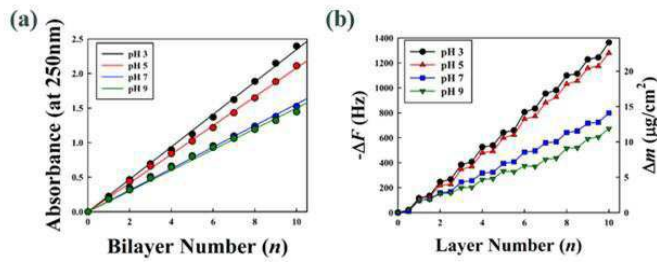
도면7



도면8



도면9



도면10

