(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0037452
(43) 공개일자 2013년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 33/48 (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0101857
(22) 출원일자 2011년10월06일
심사청구일자 2011년10월06일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
양성윤
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 203동 804호 (전민동, 엑스포아파트)
신나현
대전광역시 유성구 유성대로828번길 52, 초산빌딩 503호 (장대동)
(74) 대리인
특허법인 천지

전체 청구항 수 : 총 15 항

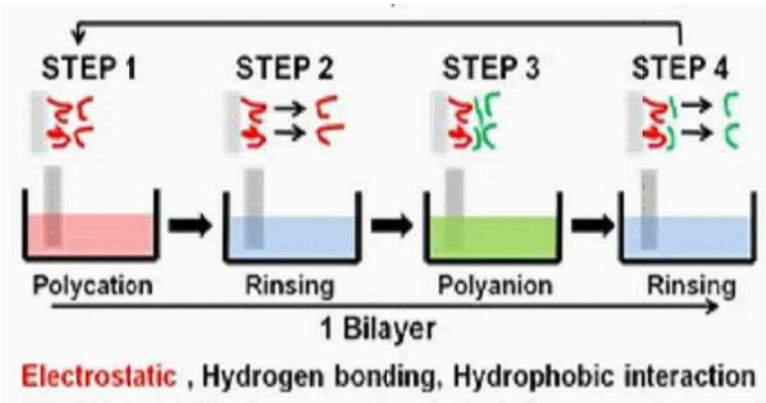
(54) 발명의 명칭 **고분자 전해질 다층막의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조한 고분자 전해질 다층막**

(57) 요 약

본 발명은 고분자 전해질 다층막의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조한 고분자 전해질 다층막에 관한 것으로서, 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하여 교대 적층 구조를 형성하는 단계, 그리고 상기 교대 적층 구조에 백금 입자를 포함시키는 단계를 포함한다.

상기 고분자 전해질 다층막은 세포의 흡착성이 향상되고, 고분자 전해질 다층막 내부에 특정 물질을 흡착할 수 있으며, 특정 물질의 광학활성을 향상시킬 수 있으므로, 생체감응장치(Biosensor)를 포함한 다양한 용도로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 생체조직과 결합하여 실험 또는 진단용, 의료용이나 질병 치료용으로도 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-0013583
부처명	교육과학기술부
연구사업명	일반연구자 지원사업 (여성과학자)
연구과제명	다기능성 미세유체소자개발을 위한 고분자 코팅 및 분리막소재 연구
주관기관	충남대학교
연구기간	2011.05.01 ~ 2012.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	R01-2007-050-03003-0
부처명	교육과학기술부
연구사업명	선도연구센터(ACE) 육성사업(패턴집적형 능동형 폴리머 연구센터(ERC))
연구과제명	바이오활성 표면제어 패턴 소재
주관기관	연세대학교
연구기간	2011.03.01 ~ 2012.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하여 교대 적층 구조를 형성하는 단계, 그리고

상기 교대 적층 구조에 백금 입자를 포함시키는 단계

를 포함하는 고분자 전해질 다층막의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하여 교대 적층 구조를 형성하는 단계는 기질을 음이온성 고분자 전해질을 포함하는 음이온성 고분자 전해질 용액과 양이온성 고분자 전해질을 포함하는 양이온성 고분자 전해질 용액에 교대로 침지시키는 방법으로 수행되는 것인 고분자 전해질 다층막의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 음이온성 고분자 전해질 용액, 상기 양이온성 고분자 전해질 용액 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 고분자 전해질 용액의 pH는 5 미만인 것인 고분자 전해질 다층막의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 교대 적층 구조에 백금을 포함시키는 단계는

상기 교대 적층 구조를 백금 전구체 용액에 침지시키는 단계, 및

상기 백금 전구체를 환원시켜 백금 입자를 형성하는 단계

를 포함하는 것인 고분자 전해질 다층막의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 백금 전구체는 H_2PtCl_6, $H_6Cl_2N_2Pt$, $PtCl_2$, $PtBr_2$, $K_2[PtCl_4]$, $H_2Pt(OH)_6$, $Pt(NO_3)_2$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$, $[Pt(NH_3)_4](OAc)_2$, $(NH_4)_2PtBr_6$, $(NH_3)_2PtCl_6$, 플래티늄 아세틸아세토네이트(platinum acetylacetonate), 이들의 수화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 고분자 전해질 다층막의 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 백금 전구체를 환원시켜 백금 입자를 합성하는 단계는 환원제를 포함하는 환원 용액에 상기 교대 적층 구조를 침지시키는 것인 고분자 전해질 다층막의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 환원제는 $NaBH_4$, H_2SO_3, $LiAlH_4$, 하이드라진, 에틸렌 글리콜 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는

어느 하나인 것인 고분자 전해질 다층막의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 교대 적층 구조를 상기 환원 용액에 침지시키는 시간은 5 내지 25분인 것인 고분자 전해질 다층막의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 환원 용액의 pH는 4 이상인 것인 고분자 전해질 다층막의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하여 교대 적층 구조를 형성하는 단계와 상기 교대 적층 구조에 백금 입자를 포함시키는 단계 사이에 상기 교대 적층 구조를 산성 용액으로 처리하는 단계를 더 포함하는 것인 고분자 전해질 다층막의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 산성 용액은 pH가 1 내지 3인 것인 고분자 전해질 다층막의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 산성 용액은 HCl, H_2SO_4, HNO_3 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 수용액인 것인 고분자 전해질 다층막의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하여 교대 적층 구조를 형성하는 단계와 상기 교대 적층 구조에 백금 입자를 포함시키는 단계 사이에 상기 교대 적층 구조를 100℃ 미만의 온도에서 열처리하여 고분자 전해질 간에 가교반응을 일으키는 단계를 더 포함하는 것인 고분자 전해질 다층막의 제조 방법.

청구항 14

상기 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 고분자 전해질 다층막의 제조 방법에 의하여 제조되며,

음이온성 고분자 전해질층과 양이온성 고분자 전해질층의 교대 적층 구조, 및

상기 교대 적층 구조 내에 백금 입자를 포함하는 고분자 전해질 다층막.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 백금 입자는 평균 입경이 2 내지 30 nm인 것인 고분자 전해질 다층막.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 고분자 전해질 다층막은 생체감응장치(Biosensor)를 포함한 다양한 용도로 사용될 수 있을 뿐만 아니

라, 생체조직과 결합하여 실험 또는 진단용, 의료용이나 질병 치료용으로도 사용될 수 있다.

배 경 기 술

[0002] 의학 기술의 발전과 고도의 문화 생활을 갖추어 감에 따라 인류는 점차 고령화 되고 있다. 현재 이미 상당한 고령화 사회에 들어서 있는 상태이며 따라서 인간의 삶의 질을 향상시키기 위한 많은 연구가 한창이다. 특히, 인간 사회의 고령화에 따른 신체 약화, 성인병 등의 각종 질병에 대처하고자 하는 많은 의학적 연구가 활발한데, 인간의 장기나 피부 등 신체 조직의 질병과 결함에 대한 장기 이식이나 치료는 그 수요가 점차 증가하는 것에 비해 공급의 양은 한정적이어서 이를 대처하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 인간의 질병과 결함에 대처하기 위해 많은 재료들을 이용하여 다양한 의공학적인 응용을 시도하고 있다. 주로 사용되는 재료로는 무기 재료와 유기 재료, 더 세분화 하여 말하자면 금속과 세라믹, 고분자 물질이 있으며 또한 이들의 장점과 단점을 보완하고자 두 가지 이상의 재료를 함께 이용한 복합 재료를 예로 들 수 있다.

[0004] 금속의 경우, 1565년 금을 의학적 치료에 사용한 것을 시작으로 꾸준히 의료용 재료로써 사용되어 왔다. 금속 재료는 일단 가공하기가 쉬우며 가공 후 각종 기계적 물성이 다른 재료에 비해 상당히 뛰어나다. 하지만, 일단 재료 자체의 무게가 상당하며 가공 후에는 강한 기계적 강도로 인해 유연성이 떨어지는 문제점이 있다. 또한 생체 내부에 미량으로 존재할 경우에는 독성을 나타내지 않지만, 다량으로 유입 되는 경우 심각한 신체 부작용을 나타내는 등 생체 적합성이 낮으며 또한 체내에 이식한 후 부식되어 부식된 금속이 떨어져 나가 추가적으로 독성이나 부작용을 나타내어 문제가 되었다.

[0005] 이 후 금속 재료의 부작용이나 단점을 보완하고자 다른 재료를 치료의 목적으로 이용하기 시작하였는데, 세라믹 재료의 경우 생체 내의 물질과 화학적 상호 작용을 하지 않는 생체 불활성을 가지고 있으며 체내에서 어떠한 독성이나 부작용을 일으키지 않아 대체물로 적합하다. 하지만, 깨짐성이 높고 가공하기가 힘들어 강한 힘을 받지 않는 소수의 부위에 한정적으로 사용된다. 고분자 재료는 세라믹 재료에 비해서 가공하기가 용이하다는 장점을 가지고 있으며 이 뿐만 아니라 가볍고 우수한 생체 친화성, 고분자 사슬 자체가 가지는 유연성 등이 이전의 재료를 대체할만한 의료용 재료로 인식된다. 하지만 고분자 재료는 세라믹재료나 금속재료에 훨씬 못 미치는 기계적 강도를 가지며, 이로 인해 시간이 지남에 따라 가공된 재료가 체내에서 변형이 되는 등의 문제점을 가지고 있다. 또한 천연 고분자 재료의 경우 우수한 생체 친화성이 오히려 체내의 여러 조직들의 반응을 유발하여 원치 않는 결과를 가져오는 등 역시나 많은 문제점을 가지고 있다.

[0006] 단일 재료들의 이러한 단점들을 보완하고 장점만을 취하고자 최근에는 각종 재료들을 복합적인 형태로 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 복합 재료는 금속재료와 금속재료의 합금 형태, 고분자 재료와 고분자 재료의 블렌드 형태, 여러 가지 재료들의 박막 형태 등 다양한 형태로 응용되고 있으며, 이 중 유기 재료의 생체 친화성과 유연성, 무기 재료의 기계적 강도를 얻고자 하는 유기/무기 복합 재료는 상당한 관심을 받고 있다.

[0007] 고분자 전해질이란 사슬에 전하를 띠는 화학 그룹이 결합되어 있어 물에 녹았을 때 양전하, 혹은 음전하를 띠는 고분자이다. 고분자 전해질의 종류는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 물에 녹아 띠는 전하에 따라 양전해질 고분자(Polycation)와 음전해질 고분자(Polyanion)로 나눌 수 있다. 또한, 수용액의 pH에 따른 이온화 정도에 따라 강전해질 고분자와 약전해질 고분자로 분류할 수 있다.

[0008] 하기 특허문헌 1 내지 6은 고분자 전해질에 대한 것으로서, 상기 서로 상대되는 전하를 가진 고분자 전해질의 상호작용을 이용하는 “Layer-by-layer(LbL)” 공정을 이용하여 초미세 박막을 제작한 후 이를 생체감응장치(Biosensor) 또는 생체조직과 결합하여 실험 또는 진단용, 의료용이나 질병 치료용으로도 사용하는 것에 대하여 기재하고 있다.

[0009] 한편, 백금은 에틸렌, 벤젠 등 유기 화합물의 수소화, 각종 화합물의 전기 분해를 위한 전극 등 많은 용도에서 촉매로서 널리 사용되어 왔으며, 최근에는 입자의 형태로 사용하여 백금의 촉매성과 표면적의 극대화를 동시에 이루어 많은 연구를 진행하고 있다. 백금 입자의 뛰어난 촉매성능을 이용하여 고분자 전해질 연료 전지 등 전지의 전극 촉매로서도 활발히 사용되고 있다. 한편, 인체 내에서는 세포의 호흡, 에너지 생산 등의 여러 작용에 의해 산소가 소모되어 물과 이산화탄소로 분해 되는데 그 과정에서 소량의 활성 산소가 발생하여 생체 조직 및 세포를 공격, 노화시키며 각종 성인병의 원인으로 집중 되고 있다. 백금 입자는 이러한 활성 산소의 제거에 효과적으로 기여함으로써 여러 식품 및 의약부외 품 분야에서 연구 및 응용되고 있다.

[0010] 백금 착화물은 의료 분야에서 항암제로 이용되어 왔는데, 미국 미시간 주립대의 제 1세대 항암제인 시스플라틴 [Cis-$Pt(NH_3)_2Cl_2$]은 암 세포의 DNA 결합에 관여하여 암 세포의 분열이 일어나는 것을 막고 암 세포의 크기를 줄

이는 등 효과가 뛰어나며 많은 종류의 암에 대해 유효성을 나타내어 널리 이용되어 왔다가 강한 독성과 여러 부작용으로 인해 사용이 제한되었다. 이 후 카보플라틴, 테트라플라틴, 오르미플라틴 등 제1세대 항암제에 비해 독성은 약하되 암세포의 내성이나 항암효과는 강한 제2, 제3세대 항암제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개 제2010-0122874호(공개일: 2010년 11월 23일)

(특허문헌 0002) 대한민국 특허공개 제2010-0122878호(공개일: 2010년 11월 23일)

(특허문헌 0003) 대한민국 특허공개 제2010-0122879호(공개일: 2010년 11월 23일)

(특허문헌 0004) 대한민국 특허공개 제2010-0122880호(공개일: 2010년 11월 23일)

(특허문헌 0005) 대한민국 특허공개 제2010-0122881호(공개일: 2010년 11월 23일)

(특허문헌 0006) 대한민국 특허공개 제2010-0122882호(공개일: 2010년 11월 23일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 세포의 흡착성이 향상되고, 그 내부에 특정 물질을 흡착할 수 있으며, 특정 물질의 광학활성을 향상시킬 수 있는 고분자 전해질 다층막의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 고분자 전해질 다층막의 제조 방법을 이용하여 제조된 고분자 전해질 다층막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하여 교대 적층 구조를 형성하는 단계, 그리고 상기 교대 적층 구조에 백금 입자를 포함시키는 단계를 포함하는 고분자 전해질 다층막의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 상기 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하여 교대 적층 구조를 형성하는 단계는 기질을 음이온성 고분자 전해질을 포함하는 음이온성 고분자 전해질 용액과 양이온성 고분자 전해질을 포함하는 양이온성 고분자 전해질 용액에 교대로 침지시키는 방법으로 수행될 수 있다.

[0016] 상기 음이온성 고분자 전해질 용액, 상기 양이온성 고분자 전해질 용액 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 고분자 전해질 용액의 pH는 5 미만일 수 있다.

[0017] 상기 교대 적층 구조에 백금을 포함시키는 단계는 상기 교대 적층 구조를 백금 전구체 용액에 침지시키는 단계, 및 상기 백금 전구체를 환원시켜 백금 입자를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 백금 전구체는 H_2PtCl_6, $H_6Cl_2N_2Pt$, $PtCl_2$, $PtBr_2$, $K_2[PtCl_4]$, $H_2Pt(OH)_6$, $Pt(NO_3)_2$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$, $[Pt(NH_3)_4](OAc)_2$, $(NH_4)_2PtBr_6$, $(NH_3)_2PtCl_6$, 플래티늄 아세틸아세토네이트(platinum acetylacetonate), 이들의 수화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0019] 상기 백금 전구체를 환원시켜 백금 입자를 합성하는 단계는 환원제를 포함하는 환원 용액에 상기 교대 적층 구조를 침지시키는 것일 수 있다.

[0020] 상기 환원제는 $NaBH_4$, H_2SO_3, $LiAlH_4$, 하이드라진, 에틸렌 글리콜 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0021] 상기 교대 적층 구조를 상기 환원 용액에 침지시키는 시간은 5 내지 25분일 수 있다. 상기 환원 용액의 pH는 4 이상일 수 있다.

[0022] 상기 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하여 교대 적층 구조를 형성하는 단계와 상기 교대 적층 구조에 백금 입자를 포함시키는 단계 사이에 상기 교대 적층 구조를 산성 용액으로 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0023] 상기 산성 용액은 pH가 1 내지 3 일 수 있다. 상기 산성 용액은 HCl, H_2SO_4, HNO_3 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 수용액일 수 있다.

[0024] 상기 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하여 교대 적층 구조를 형성하는 단계와 상기 교대 적층 구조에 백금 입자를 포함시키는 단계 사이에 상기 교대 적층 구조를 100℃ 미만의 온도에서 열처리하여 고분자 전해질 간에 가교반응을 일으키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 고분자 전해질 다층막의 제조 방법에 의하여 제조되며, 음이온성 고분자 전해질층과 양이온성 고분자 전해질층의 교대 적층 구조, 및 상기 교대 적층 구조 내에 백금 입자를 포함하는 고분자 전해질 다층막을 제공한다.

[0026] 상기 백금 입자는 평균 입경이 2 내지 30 ㎚일 수 있다.

[0027] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0028] 본 명세서에 있어서, 고분자 전해질(Polyelectrolyte)은 용매에 녹아 해리할 수 있는 고분자, 구체적으로 물에 용해되어 양전하 또는 음전화를 띨 수 있는 고분자를 의미하며, 상기 고분자 전해질에는 양이온성 고분자 전해질(polyanion)과 음이온성 고분자 전해질(polycation)이 포함될 수 있다.

[0029] 상기 양이온성 고분자 전해질은 수용액 상태에서 고분자 사슬의 화학적 작용기가 음이온을 잃거나 수소이온을 얻어서 양전하를 띨 수 있는 고분자 전해질을 의미할 수 있고, 주위환경의 산도 또는 염기도의 영향을 받아 이온화의 정도가 다양하게 나타나는 약전해질 양이온성 고분자뿐만 아니라, 중성 수용성 고분자 중 일반적인 물의 pH 범위에서는 이온화가 잘 되지 않고, 주변의 산도가 매우 높아진 경우에 양전하를 띠는 폴리아크릴 아미드와 같은 중성 수용성 고분자도 포함된다.

[0030] 상기 음이온성 고분자 전해질은 고분자 사슬의 화학적 작용기가 양이온을 잃거나 수소 이온을 잃어서 음전하를 띨 수 있는 고분자 전해질을 의미할 수 있고, 주위환경의 산도 또는 염기도의 영향을 받아 이온화의 정도가 다양하게 나타나는 약전해질 음이온성 고분자가 포함된다.

[0031] 본 명세서에 있어서, 1bilayer는 종류가 상이한 두 고분자 전해질층 각 1층이 적층된 다층막을 의미한다. 일 예로, 3bilayer는 음이온성 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질 용액과 양이온성 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질 용액에 교대로 침지시키는 단계를 3회 반복하여, 음이온성 고분자 전해질층과 양이온성 고분자 전해질층이 각 1층씩 적층된 이중막이 3개 적층된 다층막을 의미한다.

[0032] 본 발명의 한 측면에 있어서, 본 발명은 고분자 전해질 다층막에 관한 것이다. 구체적으로 상기 고준자 전해질 다층막은 음이온성 고분자 전해질층과 양이온성 고분자 전해질층의 교대 적층 구조를 포함하는 다층막일 수 있으며, 바람직하게는 상기 음이온성 고분자 전해질층과 양이온성 고분자 전해질층의 교대 적층 구조를 포함하고, 상기 교대 적층 구조에 백금 입자를 포함하는 고분자 전해질 다층막일 수 있다.

[0033] 상기 음이온성 고분자 전해질층은 바람직하게는 폴리메타크릴산(poly methacrylic acid, PMA), 폴리아크릴산(poly acrylacid, PAA), 폴리스티렌설포네이트(poly styrene sulfonate, PSS) 및 히알루론산(hyaluronic acid, HA)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나로 이루어진 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리메타크릴산 또는 폴리아크릴산으로 이루어진 것일 수 있으며, 상기 양이온성 고분자 전해질층은 바람직하게는 폴리알릴아민하이드로클로라이드(poly(allylamine hydrochloride), PAH), 폴리아크릴아미드(poly acrylamide, PAAm) 및 폴리4-비닐벤질트리메틸암모늄 클로라이드(poly(4-vinylbenzlytrimethyl ammonium chloride, PVTAC)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나로 이루어진 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리알릴아민하이드로클로라이드 또는 폴리4-비닐벤질트리메틸암모늄 클로라이드로 이루어진 것일 수 있다.

[0034] 상기 폴리메타크릴산, 폴리아크릴산, 폴리스티렌 설포네이트 및 히알루론산으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 음이온성 고분자 전해질과 폴리알릴아민하이드로클로라이드, 폴리아크릴아미드 및 폴리4-비닐벤질트리메틸암모늄 클로라이드로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 양이온성 고분자 전해질은 모두 pH에 따른 전하밀도가 민감하게 변화하는 고분자 약전해질(weak polyelectrolyte)로, 상기 고분자 전해질의 pH 변화는 상기 고분

자 전해질의 사슬구조에 직접적인 영향을 주게 된다. 상기 사슬구조의 변화는 고분자 전해질의 다층막의 구조 또는 형태(morphology)나 젖음성 등의 다양한 성질에 영향을 미치게 된다. 따라서, 상기 고분자 약전해질에 해당하는 음이온성 고분자 전해질층 및 양이온성 고분자 전해질층은 pH를 조절함으로써, 전해질층의 구조를 용이하게 변형시킬 수 있어, 원하는 구조의 다층막을 형성하거나, 다층막에 원하는 물질의 흡착 등이 용이하다는 장점을 갖는다.

[0035] 상기 폴리메타크릴산은 폴리메타크릴산 그 자체뿐만 아니라 그것의 염을 모두 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리메타크릴산, 폴리메타크릴산 염, 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 폴리메타크릴산의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 10,000 내지 200,000 또는 50,000 내지 150,000일 수 있다.

[0036] 상기 폴리아크릴산은 폴리아크릴산 그 자체뿐만 아니라 그것의 염을 모두 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리아크릴산, 폴리아크릴산 염, 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 폴리아크릴산의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 10,000 내지 100,000 또는 30,000 내지 90,000일 수 있다.

[0037] 상기 히알루론산은 D-글루쿠론산과 N-아세틸글로코사민이 β(1→3) 글리코시드 결합에 의해 연결된 이당 유니트로 이루어지는 글루코사미드글리칸의 일종으로, 상기 히알루론산은 그 화학적, 물리적 구조에 종 차이가 없고, 인간도 대사계를 가지고 있으며, 면역성 및 독성의 면에서도 가장 안전한 생체 재료이다.

[0038] 상기 히알루론산은 히알루론산 그 자체뿐만 아니라 그것의 염을 모두 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 히알루론산은 히알루론산, 히알루론산 염 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 히알루론산 염은 히알루론산 나트륨, 히알루론산 마그네슘, 히알루론산 아연, 히알루론산 코발트 등과 같은 무기염과 히알루론산 테트라부틸암모늄 등과 같은 유기염을 모두 포함한다. 상기 히알루론산의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 100,000 내지 10,000,000일 수 있다.

[0039] 상기 폴리알릴아민하이드로클로라이드는 히알루론산이나 폴리아크릴산과 화학적으로 결합할 수 있으며, 상기 폴리알릴아민하이드로클로라이드의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 10,000 내지 100,000 또는 30,000 내지 80,000일 수 있다.

[0040] 상기 폴리아크릴아미드는 히알루론산이나 폴리아크릴 산과 화학적으로 결합할 수 있으며, 상기 폴리아크릴아미드의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 100,000 내지 10,000,000일 수 있다.

[0041] 상기 고분자 전해질 다층막은 양이온성 고분자 전해질이 폴리아크릴아미드인 경우에는, 생체적 환경에 대한 안정성을 부여하기 위하여, 고분자 전해질 간에 가교반응을 수행하여 가교결합(cross-linking)이 형성된 것일 수 있다. 상기 가교반응은 일 예로 EDAC을 통한 화학반응 또는 열처리에 의해 수행될 수 있다.

[0042] 상기 고분자 전해질 다층막은 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층이 각 1층 이상인 고분자 전해질 다층막일 수 있다. 일 예로, 상기 다층막은 1bilayer이거나 그 이상일 수 있으며, 각각 2층 이상일 수 있다.

[0043] 본 발명에 있어서, Layer-by-Layer(LBL)이란 상대전하를 띠는 고분자 전해질이 기판 표면에 흡착되도록 하는 방법으로 원하는 만큼 반복을 함으로써 고분자 전해질 다층막 또는 필름의 두께를 조절할 수 있는 방법을 의미한다.

[0044] 또한, 상기 양이온성 고분자 전해질층 또는 음이온성 고분자 전해질층이 2 이상인 경우에는, 상기 전해질층은 각각 동일한 고분자 전해질층 또는 상이한 고분자 전해질층이 적층될 수 있다. 구체적으로 음이온성 고분자 전해질층이 2층 이상인 경우, 특정 음이온성 고분자 전해질층이 양이온성 고분자 전해질층과 교대로 적층되거나, 종류가 상이한 음이온성 고분자 전해질층이 양이온성 고분자 전해질층과 교대로 적층될 수 있다. 양이온성 고분자 전해질층의 경우에도 상기와 같을 수 있다.

[0045] 본 발명의 고분자 전해질 다층막은 상기 고분자 전해질층의 교대 적층 구조를 포함하는 다층막에 백금 입자가 포함 또는 흡착된 것일 수 있다. 상기 백금 입자를 포함하는 고분자 전해질 다층막은 백금 입자의 뛰어난 촉매 성능을 이용하여 고분자 전해질 연료 전지로 사용될 수 있고, 상기 백금 입자는 활성 산소의 제거에 효과적으로 기여함에 따라 상기 백금 입자를 포함하는 고분자 전해질 다층막은 여러 식품 및 의약부외 품 분야에서도 응용될 수 있다.

[0046] 상기 백금 입자는 평균 입경이 2 내지 30nm, 바람직하게는 2 내지 10nm, 더욱 바람직하게는 2 내지 5nm일 수 있

다. 상기 백금 입자의 평균 입경이 상기 범위 내인 경우 상기 백금 입자의 촉매 활성이 더욱 향상되고, 세포의 흡착 능력도 향상될 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명의 한 측면에 있어서, 본 발명은 상기 고분자 전해질 다층막의 제조 방법에 관한 것이다.

[0048] 본 발명의 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층의 교대 적층 구조에 백금 입자를 포함하는 고분자 전해질 다층막의 제조 방법은 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하여 교대 적층 구조를 형성하는 단계, 그리고 상기 교대 적층 구조에 백금 입자를 포함시키는 단계를 포함한다.

[0049] 상기 교대 적층 구조를 형성하는 단계는 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하는 방법으로 수행할 수 있다.

[0050] 상기 음이온성 고분자 전해질층과 양이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하는 방법은 일 예로 Layer-by-Layer(LBL) 증착기술로 수행할 수 있다. 상기 Layer-by-Layer(LBL) 증착기술은 도 1과 같은 방법으로 수행할 수 있다. 상기 Layer-by-Layer(LBL) 증착기술은 상대전하를 띠는 고분자 전해질을 교대로 흡착시키면서 원하는 만큼 흡착 단계를 반복하여, 고분자 전해질층의 두께 즉, 다층막 또는 필름의 두께를 조절할 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0051] 일 예로, 상기 교대 적층 구조를 형성하는 단계는 도 1에 기재된 방법과 같이 전하를 갖는 콜로이드(일 예로, 음전하를 갖는 콜로이드) 또는 기판(일 예로, 음전하를 갖는 기판)과 같은 기질을 상대전하를 갖는 고분자 전해질 용액(양전하 고분자 전해질 용액)에 담가, 고분자 전해질을 기판에 흡착시켜 고분자 전해질층을 형성시키는 과정 및 상기 고분자 전해질층이 형성된 기판을 상기 고분자 전해질 용액의 고분자 전해질과 상대전하를 갖는 고분자 전해질 용액(음전하 고분자 전해질 용액)에 담가, 상기 고분자 전해질을 상기 고분자 전해질층이 형성된 콜로이드 또는 기판에 흡착시켜 상기 고분자 전해질층 위에 또 하나의 고분자 전해질층을 형성시키는 과정을 포함하는 방법으로 수행하거나, 상기 고분자 전해질층을 형성시키는 과정 및 또 하나의 고분자 전해질층을 형성시키는 과정을 반복하는 방법으로 수행할 수 있다.

[0052] 상기 고분자 전해질층을 형성시키는 과정 및 또 하나의 고분자 전해질층을 형성시키는 과정은 각 과정을 수행한 후 전해질층이 형성된 기판을 세척하는 과정을 추가로 포함할 수 있다.

[0053] 상기 교대 적층 구조를 형성하는 단계는 일 예로, 콜로이드 또는 기판 위에 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하는 방법으로 수행할 수 있다.

[0054] 상기 콜로이드는 콜로이드 입자를 의미하며, 상기 콜로이드 입자는 표면에 카르복실산 작용기를 가진 입자, 일 예로 카르복실산 작용기를 가진 폴리스티렌 입자 또는 자성입자, 일 예로 Fe_3O_4일 수 있다.

[0055] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 콜로이드 입자에 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하는 방법을 나타낸 공정도이다.

[0056] 상기 콜로이드 입자에 상기 고분자 전해질 다층막을 형성시키는 과정은 상기 도 2와 같이, 전하를 띄는 콜로이드 입자에 반대 전화를 띄는 고분자 전해질층을 적층시키고, 이후 상기 고분자 전해질층이 상대 전하를 갖는 고분자 전해질층을 적층시키는 방법 또는 상기 1bilayer의 다층막을 반복하여 적층하는 방법으로 수행할 수 있다.

[0057] 상기 기판은 그 재질이 특별히 한정되지 않으나, 일 예로 유리로 제조된 기판(glass slide), 실리콘(silicon)이나 금(gold) 등으로 제조된 금속기판, 폴리 스티렌으로 제조된 기판일 수 있다. 구체적으로, 상기 기판은 mica와 같이 양전하 경향을 띄는 기판일 수 있고, 유리(glass), 실리콘(silicon), 금(gold), 철(steel) 등의 금속기판과 같이 음전하 경향을 띄는 기판일 수 있으며, 플라스틱류(폴리스티렌, 아크릴, 테프론 등)와 같은 전하를 띄지 않는 유기질 기판일 수 있다.

[0058] 상기 전하를 띄는 기판의 경우, 반대전하의 고분자 전해질을 이용하여 고분자 전해질층을 형성시킬 수 있고, 상기 전하를 띄지 않는 유기질 기판의 경우, 고분자 물질간의 소수성(hydrophobic) 흡착성을 이용하여 고분자 전해질층을 형성시킬 수 있다.

[0059] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른, 음이온성 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질 용액과 양이온성 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질 용액에 교대로 침지시키는 방법을 나타낸 공정도이다.

[0060] 상기 음이온성 고분자 전해질층과 양이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하는 단계는 상기 도 3과 같이, 음이온성 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질 용액과 양이온성 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질 용액

에 교대로 침지시키는 방법으로 수행할 수 있다.

[0061] 상기 전해질층을 형성하는 단계에 사용되는 상기 음이온성 고분자 전해질 용액, 상기 양이온성 고분자 전해질 용액 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 고분자 전해질 용액의 pH는 5 미만, 바람직하게 pH는 2.0 내지 4.5일 수 있다.

[0062] 상기 pH의 음이온성 고분자 전해질 용액 및 상기 pH의 양이온성 고분자 전해질 용액을 이용하여 적층하는 경우, 상기 백금 입자를 상기 고분자 전해질 다층막 내에 효과적으로 흡착 또는 포함시킬 수 있으므로, 상기 각 고분자 전해질 용액의 pH는 상기 pH 범위가 바람직하다.

[0063] 상기 양이온성 고분자 전해질이 폴리아크릴아미드인 경우에는 상기 기판, 특히 표면접착력이 약한 실리콘 기판 등의 경우에는 양전하를 띤 고분자 전해질인 폴리알릴아민하이드로클로라이드를 포함하는 고분자 전해질 용액에 담가 폴리 알릴아민하이드로클로라이드 층을 형성시킨 후에, 상기 음이온성 고분자 전해질 용액 및 폴리아크릴아미드 용액을 이용하여 교대 적층 구조를 형성할 수 있다.

[0064] 상기 교대 적층 구조를 형성하는 단계는 양이온성 고분자 전해질이 폴리아크릴아미드인 경우에는, 생체적 환경에 대한 안정성을 부여하기 위하여, 고분자 전해질 간에 가교반응을 수행하여 가교결합(cross-linking)을 형성시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 가교결합을 형성시키는 단계는 EDAC를 통한 화학반응 또는 열처리를 통해 가교반응을 형성하는 방법으로 수행할 수 있다.

[0065] 상기 열처리는 100℃ 미만, 바람직하게는 70℃ 내지 90℃, 더욱 바람직하게는 80℃에서 8 내지 12시간, 바람직하게는 10시간 동안 가열하는 방법으로 수행할 수 있고, 상기 반응 시간이나 온도는 진공오븐을 이용하는 경우 감축하는 경향으로 조절할 수 있다. 상기 열처리 온도 및 시간이 상기 범위를 벗어나는 경우 백금 입자의 합성량이 줄어들 수 있고, 백금 입자가 상기 고분자 전해질 다층막에서 벗겨질 수 있다.

[0066] 상기 교대 적층 구조에 백금 입자를 포함시키는 단계는 상기 교대 적층 구조를 백금 전구체 용액에 침지시키는 단계, 및 상기 백금 전구체를 환원시켜 백금 입자를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0067] 상기 교대 적층 구조 또는 상기 교대 적층 구조가 형성된 기판을 상기 백금 전구체 용액에 침지시키는 경우, 상기 교대 적층 구조 즉, 상기 전해질층이 적층된 다층막에 상기 백금 전구체가 흡착 또는 포함되고, 상기 백금 전구체를 환원시키면 백금 입자를 포함하는 고분자 전해질 다층막이 제조될 수 있다. 상기 백금 전구체를 환원시켜 백금 입자를 합성하는 단계는 환원제를 포함하는 환원 용액에 상기 교대 적층 구조를 침지시켜 수행할 수 있다.

[0068] 상기 백금 전구체는 H_2PtCl_6, $H_6Cl_2N_2Pt$, $PtCl_2$, $PtBr_2$, $K_2[PtCl_4]$, $H_2Pt(OH)_6$, $Pt(NO_3)_2$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$, $[Pt(NH_3)_4](OAc)_2$, $(NH_4)_2PtBr_6$, $(NH_3)_2PtCl_6$, 플래티늄 아세틸아세토네이트(platinum acetylacetonate), 이들의 수화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 환원제는 $NaBH_4$, H_2SO_3, $LiAlH_4$, 하이드라진, 에틸렌 글리콜 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0069] 상기 교대 적층 구조를 상기 환원 용액에 침지시키는 시간은 5 내지 25분, 바람직하게는 15 내지 20분일 수 있다. 상기 교대 적층 구조를 상기 환원 용액에 침지시키는 시간이 상기 범위 내인 경우 합성되는 백금 입자의 함량이 증가하며, 박막의 형태도 안정될 수 있고, 환원 용액에 너무 오래 침지시키는 경우 고분자 전해질 박막층이 수분에 의하여 부풀게 되어 매끄러운 기판 표면에서 벗겨져 나올 수 있다.

[0070] 상기 환원 용액의 pH는 4 이상, 바람직하게는 7 이상, 더욱 바람직하게는 8 이상일 수 있다. 상기 환원 용액의 pH가 클수록 합성되는 백금 입자의 함량이 증가하는 경향이 있으며, 상기 환원 용액의 pH가 4 미만인 경우 백금 전구체의 환원 반응이 잘 진행되지 않을 수 있다.

[0071] 상기 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하여 교대 적층 구조를 형성하는 단계와 상기 교대 적층 구조에 백금 입자를 포함시키는 단계 사이에 상기 교대 적층 구조를 산성 용액으로 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0072] 상기 산성 용액은 HCl, H_2SO_4, HNO_3 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 수용액일 수 있고, 상기 산성 용액은 pH가 1 내지 3, 바람직하게 pH는 1.5 내지 2.5일 수 있다. 상기 산성 용액의 pH가 상기 범위 내인 경우 백금 입자의 합성량이 증가하며, 상기 범위를 벗어나는 경우 고분자 전해질 박막층이 극심한 조건 변화를 거치게 됨에 따라 표면 거칠기가 증가하여 기판으로부터 고분자 전해질 박막층이 떨어지거나 벗겨질

수 있다. 상기 산성 용액으로 처리하는 단계의 조건은 기판의 종류에 따라 적절하게 변경될 수 있다.

[0073] 상기 고분자 전해질 다층막은 조직공학적 재료, 일 예로 세포를 키우기 위한 지지체의 재료로 사용될 수 있고, 생체감응장치나 화학센서(chemical sensor)와 같은 화학감응장치를 포함하는 다양한 고분자 전해질 다층막이 요구되는 장치 또는 기구에 응용될 수 있다.

[0074] 일 예로, 본 발명은 상기 고분자 전해질 다층막을 포함하는 생체감응장치를 제공한다.

[0075] 또한, 상기 고분자 전해질 다층막의 경우는 세포의 선택적 흡착 등과 같은 목적 또는 생체감응장치의 응용을 위하여 상기 고분자 전해질을 패터닝할 수 있다. 상기 고분자 전해질 다층막은 바람직하게는 최외각층의 1 이상이 음이온성 고분자 전해질층일 수 있다.

[0076] 상기 생체감응장치에 포함되는 고분자 전해질 다층막이 음전하를 갖는 콜로이드 또는 음전하를 갖는 기판 위에 적층되는 경우, 상기 콜로이드 또는 기판에 접촉되는 고분자 전해질층은 양이온성 고분자 전해질층이어야 하며, 이러한 경우에 외부로 노출되는 다른 최외각층은 바람직하게는 음이온성 고분자 전해질층일 수 있다.

[0077] 이러한 측면에서, 본 발명의 생체감응장치는 음전하를 갖는 콜로이드 또는 음전하를 갖는 기판 및 상기 고분저 전해질 다층막을 포함하는 것일 수 있다.

[0078] 상기 패터닝을 통하여 형성되는 상기 고분자 전해질 다층막 패턴층에는 생체물질고정용 물질이 결합될 수 있다. 상기 생체물질은 일예로 세포, 단당류, 이당류, 올리고사카라이드, 지방산, 폴리펩타이드 또는 단백질 및 폴리뉴클 레오티드로 이루어진 군 중에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 세포일 수 있다.

[0079] 상기 세포는 원핵세포 및 진핵세포를 포함한 모든 세포일 수 있고, 일 예로 섬유세포, 간세포(hepatocyte), 신경세포(ne urons), 암세포(cancer cell, 예를 들면 HeLa cell), B cell, 백혈구세포(white blood cell, 예를 들면 Raw 264.7) 등을 포함한 면역세포 및 배아세포 등일 수 있다.

[0080] 상기 생체물질 고정용 물질은 바람직하게는 생체물질 고정용 생체물질일 수 있다. 상기 생체물질 고정용 생체물질은 아미노산 서열이 RGD인 올리고펩타이드 서열을 포함한 모든 올리고펩타이드 및 상기 올리고펩타이드를 포함하는 단백질과 기타 수용체 펩타이드를 가진 단백질일 수 있으며, 상기 올리고펩타이드를 포함하는 단백질은 피브로넥틴(fibronectin) 또는 피브린(fibrin) 등일 수 있고, 상기 수용체 펩타이드를 가진 단백질은 라미닌(lamin) 또는 콜라겐(collagen) 등 일 수 있다.

[0081] 또한, 상기 고분자 전해질 다층막은 상기 패턴층 위에 박막을 추가로 포함하는 것일 수 있고, 상기 박막은 상기 생체물질, 바람직하게는 세포를 포함하는 것일 수 있고, 상기 생체물질은 상기 생체물질 고정용 생체물질, 바람직하게는 아미노산 서열이 RGD인 올리고펩타이드 서열을 포함한 폴리펩타이드일 수 있다. 상기 박막은 고분자 전해질 또는 백금 입자를 포함하는 고분자 전해질 패턴층에 부착된 것일 수 있고, 바람직하게는 상기 박막에 포함된 세포가 세포정용 생체물질이 결합된 고분자 전해질 또는 백금 입자를 포함하는 패턴층에 부착된 것일 수 있다.

[0082] 상기 고분자 전해질 다층막이 DNA 칩(DN A chip), 단백질 칩(Protein chip) 또는 세포계 바이오센서(cell-based biosensor) 등에 사용되는 경우, 상기 패턴층을 포함하지 아니한 최외곽층은 기판에 접합하는 기판 접착층일 수 있고, 상기 고분자 전해질 다층막이 유도 조직 재생술에 사용되거나, 피부 또는 점막 조직의 드레싱 소재 등으로 사용되는 등 조직 재생 유도 기능을 위해 손상 조직과 마주하는 면으로 사용되는 경우, 상기 패턴층을 포함하지 아니한 최외각층은 생체 조직에 접합하는 조직 접착층일 수 있다.

[0083] 본 발명의 또 다른 측면에 있어서, 본 발명은 생체반응장치에 관한 것이다.

[0084] 상기 생체반응장치는 상기 고분자 전해질 다층막을 포함하는 생체감응장치일 수 있다.

[0085] 구체적으로, 상기 생체반응장치는 기판 및 상기 음이온성 고분자 전해질층과 양이온성 고분자 전해질층의 교대적층구조에 백금 입자를 포함하는 고분자 전해질 다층막을 포함하는 생체감응장치일 수 있다.

[0086] 상기 생체감응장치는 세포고정용 생체물질이 아미드기를 포함하는 양전하성 고분자 전해질과 결합되어 있어서, 화학적 안정성이 우수하고, 세포 배양에 적합한 조건을 제공할 수 있으므로, 세포계 생체감응장치에 응용될 수 있다.

[0087] 상기 생체감응장치는 일 예로 biosensor일 수 있다.

[0088] 상기 기판은 생체감응장치에 응용될 수 있는 기판으로, 그 재질이 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 유리로

제조된 것(glass slide) 또는 실리콘(silicon)이나 금(gold) 등의 금속기판으로 제조된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 기판은 mica와 같이 양전하 경향을 띄는 기판일 수 있고, 유리(glass), 실리콘(silicon), 금(gold), 철(steel) 등의 금속기판과 같이 음전하 경향을 띄는 기판일 수 있으며, 플라스틱류(폴리스티렌, 아크릴, 테프론 등)와 같은 전하를 띄지 않는 유기질 기판일 수 있다.

[0089] 상기 전하를 띄는 기판의 경우, 반대전하의 고분자 전해질을 이용하여 다층막을 코팅할 수 있고, 상기 전하를 띄지 않는 유기질 기판의 경우, 고분자물질간의 소수성(hydrophobic) 흡착성을 이용하여 다층막을 코팅할 수 있다.

[0090] 상기 고분자 전해질 다층막은 음이온성 고분자 전해질층과 양이온성 고분자 전해질층이 layer-by-layer(LBL) 증착기술을 이용하여 제조된 것일 수 있고, 백금 입자가 포함된 것일 수 있다.

[0091] 상기 고분자 전해질 다층막은 바람직하게는 상기 기판에 접촉되는 고분자 전해질층이 양이온성 고분자 전해질층이어야 하므로, 상기 기판의 반대방향의 최외각층은 바람직하게는 음이온성 고분자 전해질층일 수 있다.

[0092] 또한, 상기 고분자 전해질 다층막은 화학감응장치를 포함하는 다양한 고분자 전해질 다층막이 요구되는 장치 또는 기구에 응용될 수 있다.

[0093] 본 발명의 또 다른 측면에 있어서, 본 발명은 화학감응장치에 관한 것이다. 일 예로, 본 발명은 상기 고분자 전해질 다층막을 포함하는 화학감응장치일 수 있다.

발명의 효과

[0094] 본 발명의 고분자 전해질 다층막은 기존 양이온성 고분자층 및 음이온성 고분자층이 교대로 적층된 적층구조에 백금 입자가 포함되거나 흡착되어, 상기 교대 적층 구조에 포함된 백금 입자로 인하여 세포의 흡착성이 향상되고, 고분자 전해질 다층막 내부에 특정 물질을 흡착할 수 있으며, 특정 물질의 광학활성을 향상시킬 수 있으므로, 생체감응장치(Biosensor)를 포함한 다양한 용도로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 생체조직과 결합하여 실험 또는 진단용, 의료용이나 질병 치료용으로도 사용될 수 있어, 그 산업적 효과가 매우 크다.

도면의 간단한 설명

[0095] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, Layer-by-Layer(LBL) 증착기술로 음이온성 고분자 전해질층과 양이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하는 방법을 나타낸 공정도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 콜로이드 입자에 양이온성 고분자 전해질층과 음이온성 고분자 전해질층을 교대로 적층하는 방법을 나타낸 공정도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른, 음이온성 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질 용액과 양이온성 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질 용액에 교대로 침지시키는 방법을 나타낸 공정도이다.

도 4a는 1.5bilayer, 3.5bilayer, 5.5bilayer, 7.5bilayer 및 9.5bilayer인 경우의 고분자 전해질 다층막의 광학적 특성의 차이를 나타내는 그래프이고, 도 4b는 1bilayer, 3bilayer, 5bilayer, 7bilayer 및 9bilayer인 경우의 고분자 전해질 다층막의 광학적 특성의 차이를 나타내는 그래프이다.

도 5a는 1.5bilayer, 3.5bilayer, 5.5bilayer, 7.5bilayer 및 9.5bilayer인 경우의 백금 입자를 포함하는 고분자 전해질 다층막의 광학적 특성의 차이를 나타내는 그래프이고, 도 5b는 1bilayer, 3bilayer, 5bilayer, 7bilayer 및 9bilayer인 경우의 백금 입자를 포함하는 고분자 전해질 다층막의 광학적 특성의 차이를 나타내는 그래프이다.

도 5c는 최외각 표면에 PAH가 있는 고분자 전해질 다층막에 백금 입자가 합성된 상태의 사진이고, 도 5d는 최외각 표면에 PAA가 있는 고분자 전해질 다층막에 백금 입자가 합성된 상태의 사진이다.

도 6a 및 도 6b는 각각 10.5bilayer 및 10bilayer의 고분자 전해질 다층막을 환원 용액에 침지시키는 시간을 각각 5분, 10분, 15분, 20분 및 25분으로 조절하여 환원 용액 침지 시간에 따른 광학적 특성 변화를 관찰한 그래프이다.

도 7a 및 도 7b는 각각 환원 용액의 pH가 4일 때, (a) 10.5bilayer 고분자 전해질 다층막과 (b) 10bilayer 고분자 전해질 다층막의 백금 입자의 흡광도 차이를 나타내는 그래프이고, 도 7c 및 도 7d는 각각 환원 용액의 pH가 7일 때, (c) 10.5bilayer 고분자 전해질 다층막과 (d) 10bilayer 고분자 전해질 다층막의 백금 입자의 흡광

도 차이를 나타내는 그래프이고, 도 7e 및 도 7f는 각각 환원 용액의 pH가 8.5일 때, (e) 10.5bilayer 고분자 전해질 다층막과 (f) 10bilayer 고분자 전해질 다층막의 백금 입자의 흡광도 차이를 나타내는 그래프이다. 상기 도 7a 내지 도 7f에서 Pt1, Pt2 및 Pt3는 각각 백금 입자를 1회, 3회 및 5회 합성한 것을 나타낸다.

도 8a 및 도 8b는 각각 (a) 10.5bilayer 고분자 전해질 다층막과 (b) 10bilayer 고분자 전해질 다층막을 pH가 낮은 산성 용액에 담가 변형을 유도한 뒤 백금 입자를 합성한 후 얻은 흡광도 스펙트럼이다. 상기 도 8a 및 도 8b에서 Pt1, Pt2 및 Pt3는 각각 백금 입자를 1회, 3회 및 5회 합성한 것을 나타낸다.

도 9a 및 도 9b는 각각 PAH의 pH를 4.5에서 7.5로 바꾸어 제조한 (a) 10.5bilayer 고분자 전해질 다층막과 (b) 10bilayer 고분자 전해질 다층막에 백금 입자를 합성한 후 얻은 흡광도 스펙트럼이다. 상기 도 9a 및 도 9b에서 Pt1, Pt2 및 Pt3는 각각 백금 입자를 1회, 3회 및 5회 합성한 것을 나타낸다.

도 10a 및 10b는 (a) 10.5bilayer 고분자 전해질 다층막과 (b) 10bilayer 고분자 전해질 다층막을 진공건조기에 넣고 80℃로 가열하는 한 후에 백금 입자를 합성하는 경우 상기 가열 시간에 따른 흡광도 스펙트럼이다.

도 11a 내지 도 11c는 PAH(4.5)/PAA(3.0) 10bilayer 고분자 전해질 다층막에서 백금 입자를 1회 합성 후 투과전자 현미경으로 관찰한 사진이다. 도 11a는 상기 고분자 전해질 다층막을 전반적으로 관찰한 이미지이고, 도 11b는 도 11a에서 붉은 원 지점을 확대 관찰한 이미지이고, 도 11c는 도 11a에서 붉은 원 지점의 EDS 분석 데이터이다.

도 12는 PAH(4.5)/PAA(3.0) 고분자 전해질 다층막에 백금 입자의 합성 여부에 따른 세포 흡착 정도의 차이를 3일 동안 관찰한 현미경 사진이다.

도 13은 PAH(4.5)/PAA(3.0) 10bilayer 고분자 전해질 다층막에서 백금 입자의 합성 유무에 따른 HeLa Cell의 흡착성 차이(X40 Scale bar: 200um, X100 Scale bar: 50um)를 관찰한 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0096] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0097] **[제조예 1: 고분자 전해질 다층막의 제조]**

[0098] **1. 실험 재료 및 시약**

[0099] 실험에서 사용된 모든 수용액은 탈이온수(Deionized water, 10 내지 15MΩcm Elix®iOs™)를 사용하여 제조하였으며, Layer-by-layer 박막 제조 방식에서 양전해질 물질로 사용된 폴리알릴아민하이드로클로라이드[PAH, Mw = 120,000~200,000)]은 Polysciences사의 제품을 사용하였으며, 음전해질 물질인 폴리아크릴산[PAA, Mw=100,000]은 Sigma-Aldrich사의 제품을 사용하였다.

[0100] 박막을 염색하기 위한 염료로는 Polyscieneces사의 메틸렌 블루(Methylene Blue)를 사용하였다.

[0101] 고분자 전해질 수용액의 pH 조절은 1N HCl과 10% HCl, NaOH 수용액을 사용하여 조절하였다.

[0102] **2. 제조 방법**

[0103] PAH와 PAA는 각각 0.01M의 농도에 맞게 탈이온수에 12시간 이상 교반시켰다. 이 후 실험에 사용할 때에는 PAH와 PAA의 pH를 조정하여 이온화 상태를 알맞게 조절하였으며, 본 실험에서는 PAH는 pH 4.5, PAA는 pH 3.0으로 각각 pH를 맞추어 사용하였다. 실험에 사용할 기판(Glass slide, silicon wafer)은 세척용기에 담아 세제와 함께 초음파 세척기를 이용하여 15분간 세척하였고 탈이온수를 넣은 세척용기에 옮겨 담아 3차례 추가적으로 세척하였다. 세척 후 기판에 남아있는 물기는 질소 가스를 이용하여 제거하였다. 사용된 기판은 표면에 약한 음전기를 가진 기판으로 처음에 양전하를 띤 PAH 용액에 20분간 담금으로써 기판과 고분자 간의 결합이 충분히 이루어 질 수 있도록 하였다. 20분이 지난 뒤 2분간 2회 탈이온수로 헹구어 주었으며, 이 후 반대전하(음전하)를 가진 PAA 용액에 15분간 담갔으며 이 과정 후에도 2분간 2회 탈이온수로 헹구어 주었다. 이 과정을 1bilayer라 하며 원하는 만큼 과정을 반복하여 실험에 사용할 고분자 전해질 다층막을 얻을 수 있다.

[0104] 또한, LbL방식을 이용해 제작한 고분자 전해질 다층막의 광학적 특성을 분석하기 위해서 메틸렌 블루를 이용해

박막을 염색하였다. 메틸렌 블루는 탈이온수에 12시간 동안 교반시킨 후, 0.45um 포아 필터를 이용하여 불순물을 제거하였다. 그 후 사용하기 전 pH 7.3 내지 7.4로 맞춘 뒤 준비된 고분자 전해질 다층막을 5분간 담갔다. 이 후 2분간 2번 정도 세척하여 결합이 이루어지지 않은 염료를 제거해주었다. 염색을 마친 고분자 전해질 다층막은 질소를 불어주어 건조시킨 뒤 UV-Vis. Spectroscopy를 이용하여 특성을 분석하였다.

[0105] **[제조예 2: 고분자 전해질 다층막을 이용한 백금 입자 합성]**

[0106] **1. 실험 재료 및 시약**

[0107] 고분자 전해질 다층막 형성 후 백금 입자를 합성하기 위해 백금 전구체로는 Tetraammine platinum(Ⅱ) chloride hydrate[$Pt(NH_3)_4Cl \cdot H_2O$, 98%]를 사용하였으며, 환원제로는 Sodium borohydride[$NaBH_4$, 99%]를 사용하였다. 두 시약 모두 Sigma-Aldrich 사의 제품을 사용하였다.

[0108] 백금 수용액과 환원 용액의 pH는 10% HCl, 10% NaOH 수용액을 사용하여 조절하였다.

[0109] **2. 제조 방법**

[0110] 백금 수용액은 1mM의 농도로 탈이온수에 12시간 이상 교반 시켰으며, 백금 입자를 환원시키기 위하여 $NaBH_4$를 실험 시작 2시간 전에 5mM의 농도에 맞게 탈이온수에서 2시간 교반시켜 사용하였다. 본 실험에서는 백금 수용액과 환원 용액 모두 별도의 pH 조절은 하지 않았지만, 원하는 조건에 맞추어 pH를 조절하여 사용할 수도 있다.

[0111] LbL 방식을 이용하여 얻은 고분자 전해질 다층막을 백금 수용액에 10분간 담갔다. 10분 후 2분간 2회 탈이온수로 헹구어 준 뒤, 환원 용액에 15분간 담가 고분자 전해질 다층막에 결합된 백금을 환원시켰다. 환원 용액에서 꺼낸 뒤에는 다시 2분간 2회 탈이온수를 이용하여 헹구어 주는데, 이 일련의 과정을 1회 합성 과정이라 하며, 원하는 합성 횟수만큼 과정을 반복하여 샘플을 얻는다. 본 실험에서는 Pt를 1회, 3회, 5회 합성하여 사용하였다.

[0112] **[제조예 3: 고분자 전해질 다층막에 세포 흡착]**

[0113] **1. 실험 재료 및 시약**

[0114] 세포 실험을 위해 미리 배양된 세포를 준비하는데, Sigma-Aldirich 사의 Sodium bicarbonate[$NaHCO_3$]와 Gibco사의 HEPES[Buffer Solution, 1M], Dulbecco's modified eagle medium(DMEM)을 사용하여 기본 세포 배양 배지를 만들었다. 기본 세포 배양 배지에 세포 배양에 필요한 영양분 공급을 위해 추가적으로 Fetal Bovine Serum(FBS)을 넣어 주었으며, 배양 배지 내의 오염을 막기 위해 Antibiotic-Antimycotic을 넣어 주었다. 두 제품 모두 Gibco 사의 제품을 사용하였다. 세포 실험 시에 세척을 위해 Dulbecco's Phosphate Buffered Saline(DPBS)과 부착된 세포를 떼어내는 역할을 하는 0.25% Tripsin-EDTA를 사용하였으며, 두 시약 모두 Gibco사의 제품을 사용하였다. 세포 실험에 사용된 모든 용액들은 3차 탈이온수(Deionized water ; >18 MΩ · cm, Millipore Milli-Q)를 사용하여 제조하였다.

[0115] **2. 제조 방법**

[0116] 백금 입자의 합성 여부에 따른 세포 흡착성 비교 실험에는 HEK 293cell(15G)을 이용하였다. 세포 실험을 위해 미리 배양된 세포를 준비하는데, 세포를 배양하는데 필요한 세포 배양 배지를 만들기 위해, $NaHCO_3$ 와 HEPES, Dulbecco's modified eagle medium(DMEM)을 3차 탈이온수에 일정량을 녹여 4시간 교반 시킨 뒤, pH 7.2로 맞춘 후 0.22um filter로 여과 시켜 주었다. 이 후 추가적으로 FBS를 배지 전체에 10%가 되는 양을 넣고, Antibiotic-Antimycotic을 전체의 1%가 되게 넣어 주었다.

[0117] 실험을 진행하기 전에 먼저 백금 입자 합성을 마친 TCPS 내부를 70%의 Ethyl alcohol을 이용하여 세척한 후 충분히 건조 시켰으며, 사용될 DMEM은 37℃로 예열된 항온조에서 15분간 담가 세포에 적당한 온도로 맞추었다. 항온조의 DMEM이 충분히 데워지는 동안 실험에 사용될 세포를 배양하던 TCPS에 있던 DMEM을 제거한 뒤 DPBS를 1ml씩 2회 세척하였으며, Trypsin-EDTA를 350ul 취하여 세포를 TCPS 바닥에서 떼어냈다. 세포의 안정화를 위해 Trypsin-EDTA 제거 후 5분간 incubation을 해주었으며, 이 후 DMEM 2ml을 넣어 세포들을 배지 상에 잘 분산 시켰다. 앞서 Ethyl alcohol처리를 한 후 건조시켰던 TCPS에 4ml의 DMEM media를 넣은 후, 2ml DMEM에 잘 분산시

킨 세포 중 200ul를 취해 Pt가 합성된 TCPS에 분주 후 한 지점에 뭉쳐지지 않도록 수평으로 약하게 흔들면서 잘 분산시켜 주었다. 세포를 넣어 준 TCPS를 처음 24시간 동안은 12시간 간격으로 관찰 하였으며, 이 후 이틀 간격으로 총 10일간 관찰하였다.

[0118] **[실험예 1: 고분자 전해질 다층막의 합성 확인]**

[0119] 상기한 바와 같이, 서로 다른 전하의 고분자 전해질 수용액에 기판을 담그는 과정을 통해 고분자 전해질 다층막을 형성하면서, 과정을 반복함에 따른 고분자 전해질 다층막의 광학적 특성의 차이를 UV-Vis. Spectroscopy를 이용하여 비교 분석하였고, 그 결과를 도 4a 및 도 4b에 나타내었다.

[0120] 도 4a는 1.5bilayer, 3.5bilayer, 5.5bilayer, 7.5bilayer 및 9.5bilayer인 경우의 고분자 전해질 다층막의 광학적 특성의 차이를 나타내는 그래프이고, 도 4b는 1bilayer, 3bilayer, 5bilayer, 7bilayer 및 9bilayer인 경우의 고분자 전해질 다층막의 광학적 특성의 차이를 나타내는 그래프이다.

[0121] 분석에 앞서 제작된 고분자 전해질 다층막을 메틸렌 블루 수용액에 담금으로써 박막을 염색시켰다. 박막 내의 고분자 사슬에 존재하는 카복실기와 메틸렌 블루 분자가 결합하면서 박막의 염색이 이루어지는 것인데, LbL과정을 반복함에 따라 박막 내에 존재하는 카복실기의 양이 증가하며 따라서 카복실기와 결합하는 메틸렌 블루의 양도 증가하게 된다.

[0122] 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 형성된 박막과 결합을 이룬 메틸렌 블루의 흡광도는 600nm 부근에서 가장 높은 값을 가졌으며, LbL 과정을 반복할수록 증가하는 것을 확인하였다. 흡광도의 증가는 박막 내의 기능기에 결합된 메틸렌 블루의 증가를 의미하며, 이를 통해 박막의 두께가 증가한다는 것을 알 수 있었다.

[0123] **[실험예 2: 고분자 전해질 다층막에 합성된 백금 입자의 관찰 및 분석]**

[0124] LbL방식을 이용하여 제작한 고분자 전해질 다층막에 백금 입자를 1회 합성한 뒤 그 차이를 비교해 보았다. 고분자 전해질 다층막은 LbL의 횟수를 다르게 하였으며 비교를 위해서 UV-Vis. Spectroscopy를 활용하였고, 그 결과를 도 5a 및 도 5b에 나타내었다.

[0125] 도 5a는 1.5bilayer, 3.5bilayer, 5.5bilayer, 7.5bilayer 및 9.5bilayer인 경우의 백금 입자를 포함하는 고분자 전해질 다층막의 광학적 특성의 차이를 나타내는 그래프이고, 도 5b는 1bilayer, 3bilayer, 5bilayer, 7bilayer 및 9bilayer인 경우의 백금 입자를 포함하는 고분자 전해질 다층막의 광학적 특성의 차이를 나타내는 그래프이다.

[0126] 또한, 제조된 고분자 전해질 다층막의 표면을 육안으로 관찰하였고, 그 결과를 도 5c 및 도 5d에 나타내었다. 도 5c는 최외각 표면에 PAH가 있는 고분자 전해질 다층막에 백금 입자가 합성된 상태의 사진이고, 도 5d는 최외각 표면에 PAA가 있는 고분자 전해질 다층막에 백금 입자가 합성된 상태의 사진이다.

[0127] 상기 도 5a 내지 5d를 참조하면, 흡광도 스펙트럼을 확인하였을 때, LbL의 횟수가 증가할수록 흡광도가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 메틸렌 블루의 경우와 비교하여 보았을 때, 흡광도의 증가를 통해 고분자 전해질 다층막에서의 합성된 백금 입자의 양이 증가하는 것을 알 수 있다.

[0128] **[실험예 3: 환원 용액의 조건 변화에 따른 실험]**

[0129] 환원 용액의 조건들을 변화 시켜 줌에 따라서 상기 고분자 전해질 다층막에 형성되는 백금 입자의 합성 변화를 관찰하기 위하여, 각각 10.5bilayer 및 10bilayer의 고분자 전해질 다층막을 환원 용액에 침지시키는 시간을 각각 5, 10, 15, 20 및 25분으로 조절하여 환원 용액 침지 시간에 따른 광학적 특성 변화를 관찰하였고, 그 결과를 각각 도 6a 및 도 6b에 나타내었다. 상기 광학적 특성 변화는 UV-Vis. Spectroscopy를 이용하여 측정하였다.

[0130] 상기 도 6a 및 도 6b를 참조하면, 백금 이온이 고분자 전해질 다층막에 결합한 후에 환원 용액에 침지시키는 시간이 길어짐에 따라 합성된 백금 입자의 양이 증가하고, 고분자 전해질 다층막의 형태도 좀 더 안정됨을 확인할 수 있다.

[0131] 그러나, 환원 용액에 상기 고분자 전해질 다층막을 너무 오래 침지시키는 경우 고분자 전해질 다층막이 수분에 의해 부풀게 되면 매끄러운 유리 기판 표면에서 벗겨져 나올 수도 있기 때문에 가장 바람직한 처리 시간은 15

내지 20분인 것을 알 수 있다.

[0132] 또한, 환원 용액의 pH를 조절함에 따른 광학적 특성 변화를 관찰하였고, 그 결과를 각각 도 7a 내지 도 7f에 나타내었다. 상기 광학적 특성 변화는 UV-Vis. Spectroscopy를 이용하여 측정하였다.

[0133] 상기 도 7a 및 도 7b는 각각 환원 용액의 pH가 4일 때, (a) 10.5bilayer 고분자 전해질 다층막과 (b) 10bilayer 고분자 전해질 다층막의 백금 입자의 흡광도 차이를 나타내는 그래프이고, 도 7c 및 도 7d는 각각 환원 용액의 pH가 7일 때, (c) 10.5bilayer 고분자 전해질 다층막과 (d) 10bilayer 고분자 전해질 다층막의 백금 입자의 흡광도 차이를 나타내는 그래프이고, 도 7e 및 도 7f는 각각 환원 용액의 pH가 8.5일 때, (e) 10.5bilayer 고분자 전해질 다층막과 (f) 10bilayer 고분자 전해질 다층막의 백금 입자의 흡광도 차이를 나타내는 그래프이다.

[0134] 상기 도 7a 내지 도 7f에서 Pt1, Pt2 및 Pt3는 각각 백금 입자를 1회, 3회 및 5회 합성한 것을 나타낸다.

[0135] 일반적으로 환원제를 탈이온수로 수용액으로 만들었을 때의 pH가 10 근방으로 높은 편이므로 pH를 조절한 결과, 상기 도 7a 내지 도 7f를 참조하면, pH를 많이 낮추면 합성되는 양이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 환원 용액의 pH는 8 이상인 것이 가장 바람직함을 알 수 있다.

[0136] **[실험예 4: 산성 용액 처리 실험]**

[0137] 산성 용액을 처리한 고분자 전해질 다층막에 백금 입자를 합성한 뒤 UV-Vis. Spectroscopy를 이용해 흡광도를 분석하였고, 그 결과를 도 8a 및 도 8b에 나타내었다. 상기 산성 용액은 pH가 2 이고, HCl의 수용액이다.

[0138] 상기 도 8a 및 도 8b는 각각 (a) 10.5bilayer 고분자 전해질 다층막과 (b) 10bilayer 고분자 전해질 다층막을 pH가 낮은 산성 용액에 담가 변형을 유도한 뒤 백금 입자를 합성한 후 얻은 흡광도 스펙트럼이다. 상기 도 8a 및 도 8b에서 Pt1, Pt2 및 Pt3는 각각 백금 입자를 1회, 3회 및 5회 합성한 것을 나타낸다.

[0139] 상기 도 8a 및 도 8b를 참조하면, 10bilayer에 백금 입자를 합성한 흡광도 스펙트럼은 산성으로 처리한 경우가 처리 전보다 백금 입자의 합성량이 증가한 것으로 나타났다. 이는 고분자 전해질 다층막을 산성 용액으로 처리하게 되면 PAA의 카르복실레이트(COO^-)가 카르복실산(COOH)으로 되면서 금속 이온이 결합할 수 있는 반응기가 더 풍부해지기 때문이다.

[0140] 그러나, 고분자 전해질 다층막이 극심한 조건 변화를 거치게 됨에 따라 필름 표면의 거칠기가 증가하여 기판으로부터 박막이 떨어지거나 벗겨질 수 있으므로 산성 용액 처리 시에는 반응시키는 기판에 따라 방법이 제한될 수 있다.

[0141] **[실험예 5: 백금 입자의 합성이 가능한 고분자 전해질 다층막의 제조 조건에 대한 실험]**

[0142] PAA나 PAH와 같이 약전해질 고분자의 경우 pH에 따라 사슬의 이온화 상태가 변하게 되며 이러한 변화 때문에 pH 조건에 따라 형성되는 고분자 전해질 다층막의 특성도 조금씩 다르다. 고분자 전해질 다층막의 차이에 따른 백금 입자 합성의 차이를 보고자 PAH의 pH를 4.5에서 7.5로 바꾸어 고분자 전해질 다층막을 제조한 후 백금 입자를 합성하여 UV-Vis. Spectroscopy를 이용해 흡광도를 분석하였고, 그 결과를 도 9a 및 도 9b에 나타내었다.

[0143] 상기 도 9a 및 도 9b는 각각 PAH의 pH를 4.5에서 7.5로 바꾸어 제조한 (a) 10.5bilayer 고분자 전해질 다층막과 (b) 10bilayer 고분자 전해질 다층막에 백금 입자를 합성한 후 얻은 흡광도 스펙트럼이다. 상기 도 9a 및 도 9b에서 Pt1, Pt2 및 Pt3는 각각 백금 입자를 1회, 3회 및 5회 합성한 것을 나타낸다.

[0144] 상기 도 9a 및 도 9b를 참조하면, PAH의 pH를 4.5에서 7.5로 변화를 준 뒤 고분자 전해질 다층막을 합성했을 경우 박막의 두께가 상대적으로 두꺼워졌으며 표면의 거칠기도 증가하여 육안으로 관찰했을 때 필름의 투과도가 떨어져 보였다. 이러한 변화는 백금 입자를 합성하는 실험 후의 시편의 UV 스펙트럼을 측정했을 때에도 백금 나노 입자의 특징적인 피크는 거의 나타나지 않았고, 전체적으로 baseline이 증가하게 하여 필름의 혼탁도(turbidity)만 높아진 것으로 보인다. 이와 같이 동일 고분자이지만 PAA와 PAH를 적층하는 pH조건이 각 고분자의 화학적 기능기이와 같이 고분자박막의 형성 조건이 PAH, PAA 모두 중성보다 비교적 낮은 pH 4 미만일 때가

백금입자 합성에 가장 적합한 것으로 나타났다.

[0145] **[실험예 6: 고분자 전해질 다층막의 열처리에 따른 백금 입자의 합성 실험]**

[0146] PAH(4.5)/PAA(3.0) 조건에서 제작되는 박막의 기판에 따른 안정도 문제를 완화하고자, 박막의 특성을 조절하는 방법에 있어서 가장 널리 이용되는 방법 중에 하나인 열처리를 통해 박막의 벗겨짐 현상 및 다른 변화를 확인해 보았다.

[0147] LbL 방식으로 제작된 고분자 전해질 다층막을 진공건조기에 넣고 일정한 온도로 일정 시간 가열한 후에 백금 입자를 합성하는 방법으로 실험을 진행하였으며 우선 고온에 약한 고분자의 특성을 고려하여 80℃의 비교적 낮은 환경에서 시간에 따른 백금입자가 합성된 고분자 전해질 다층막의 변화를 관찰하였고, 그 결과를 각각 도 10a 및 10b에 나타내었다.

[0148] 상기 도 10a 및 10b를 참조하면, 진공 건조 처리 후의 고분자 전해질 다층막에서 백금 입자의 흡광도는 처리를 하지 않았을 때보다 낮아지는 것을 확인하였으며, 처리한 시간에 따라 약간의 차이가 있지만 80℃의 온도에서는 8시간 이상의 열처리를 할 경우 합성의 양은 줄어들고 박막의 안정화에는 크게 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 6시간 열처리를 하는 경우, 합성량의 많이 줄어들지 않고 기판에서 벗겨지는 현상은 완화되는 것을 관찰할 수 있었다. 100℃ 또는 이보다 더 높은 온도를 고분자 전해질 다층막에 가할 경우는 고분자 전해질 박막 내의 수분 증발과 더불어 내부 구조의 변화가 일어날 것으로 예상된다. 따라서, 필름의 강도나 기판에의 접착성을 높이기 위해 가교를 해야한다면 100℃ 미만으로 하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0149] **[실험예 7: 백금 입자 합성에 대한 확인 실험]**

[0150] 도 11a 내지 도 11c는 PAH(4.5)/PAA(3.0) 10bilayer 고분자 전해질 다층막에서 백금 입자를 1회 합성 후 투과전자 현미경으로 관찰한 사진이다. 도 11a는 고분자 전해질 다층막을 전반적으로 관찰한 이미지이고, 도 11b는 도 11a에서 붉은 원 지점을 확대 관찰한 이미지이고, 도 11c는 도 11a에서 붉은 원 지점의 EDS 분석 데이터이다.

[0151] 상기 도 11a 내지 도 11c를 참조하면, 투과 전자 현미경(TEM)과 EDS 성분 분석을 통해 고분자 전해질 다층막 내에 백금 입자가 합성되어 있음을 확인할 수 있고, 분석 이미지를 통해 합성된 백금 입자의 크기가 대략적으로 2 내지 5nm 내외인 것을 확인할 수 있었다.

[0152] **[실험예 8: 백금 입자를 포함하는 고분자 전해질 다층막의 세포 흡착 실험]**

[0153] 세포 흡착 실험에서는 HEK293 세포를 사용하였는데, 이는 유산된 태아(Fetus)의 신장으로부터 적출한 세포를 형질전환 시킨 세포종이다. 이 세포 종은 증식이 빠르며, 배양이 간단하여 다양한 생화학적인 연구분야에서 사용되고 있다.

[0154] 본 실험은 HEK293 세포의 흡착의 정도, 모양 등을 확인하여 고분자 전해질 다층막에 백금 입자를 합성했을 때와 합성하지 않았을 때의 차이를 확인하기 위한 것이다. 동시에 같은 조건에서의 관찰을 위해 지름 60㎜ TCPS의 전체에 LbL 방식으로 고분자 박막을 형성시킨 뒤, 전체표면의 1/2 부분만 백금 입자를 합성하여 백금 입자가 존재하는 부분과 백금 입자가 존재하지 않는 부분의 세포 흡착의 차이를 확인하였고, 그 결과를 도 12에 나타내었다.

[0155] 도 12는 PAH(4.5)/PAA(3.0) 고분자 전해질 다층막에 백금 입자의 합성 여부에 따른 세포 흡착 정도의 차이를 3일 동안 관찰한 현미경 사진이다. 이때, 상기 도 12에서 사진의 왼쪽 절반은 백금 입자가 합성되지 않은 고분자 전해질 다층막의 표면이고, 사진의 오른쪽 절반은 백금 입자가 1회 합성된 고분자 전해질 다층막의 표면이다.

[0156] 상기 도 12를 참조하면, 백금 입자가 존재하는 부분과 백금 입자가 존재하지 않는 부분의 경계면이 확연히 나타나는데, 백금 입자가 존재하는 부분에서 세포 흡착이 주로 이루어지며, 백금 입자가 존재하는 부분에서의 세포 성장 속도가 백금 입자가 존재하지 않는 부분에서의 성장 속도에 비하여 월등히 빨라 3일차에는 이미 90%이상의 공간이 세포들에 의해 덮여있는 것을 확인하였다.

[0157] 또한, 세포의 종류에 따라 흡착의 형태와 속도, 움직임 등이 다르게 나타나기 때문에 자궁암 세포인 HeLa Cell

을 사용하여 HEK293에서의 실험과 같은 과정으로 실험을 진행 하였고, 그 결과를 도 13에 나타내었다.

[0158] 도 13은 PAH(4.5)/PAA(3.0) 10bilayer 고분자 전해질 다층막에서 백금 입자의 합성 유무에 따른 HeLa Cell의 흡착성 차이(X40 Scale bar: 200um, X100 Scale bar: 50um)를 관찰한 현미경 사진이다.

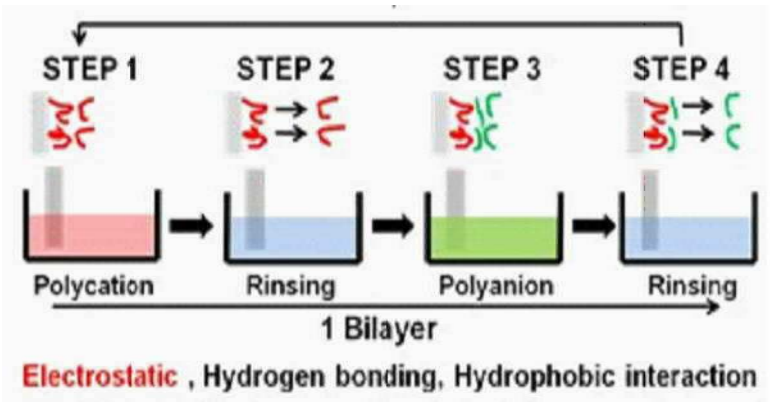
[0159] 상기 도 13을 참조하면, HeLa Cell 의 경우도 백금 입자가 합성된 표면 쪽에서 세포의 성장 속도나 흡착 속도가 더 빠르게 나타나는 것으로 관찰되었다.

[0160] 이와 같이 백금 입자를 포함하고 있는 고분자 전해질 다층막은 세포와 강한 상호작용을 나타냄을 알 수 있다. 또한, 상기 고분자 전해질 다층막의 제조 방법은 실험 조건에 따라 백금 입자의 함유량을 조절할 수 있고 고분자 전해질 다층막으로부터 백금 입자의 노출과 방출을 조절할 수 있다. 이에 따라, 고분자 전해질 다층막에의 세포의 흡착력, 성장 속도 및 분열 속도의 조절이 가능하다.

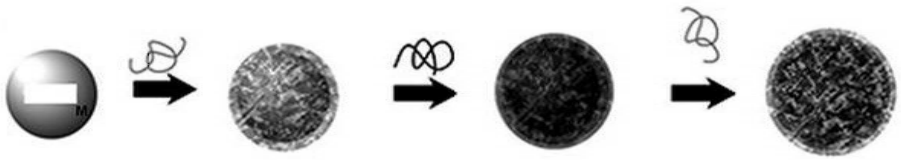
[0161] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

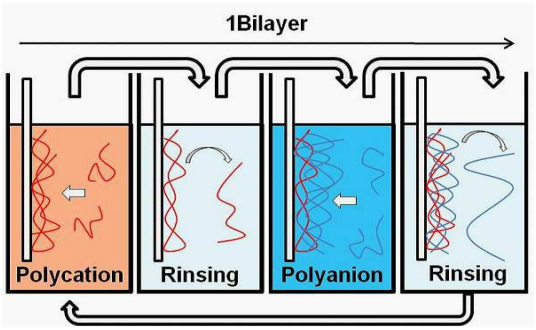
도면1



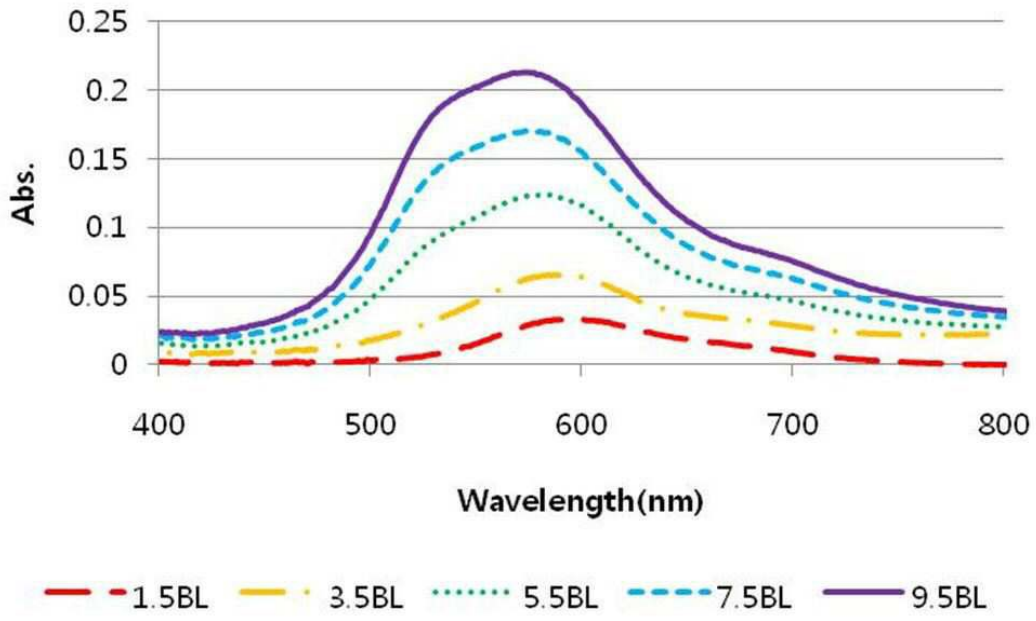
도면2



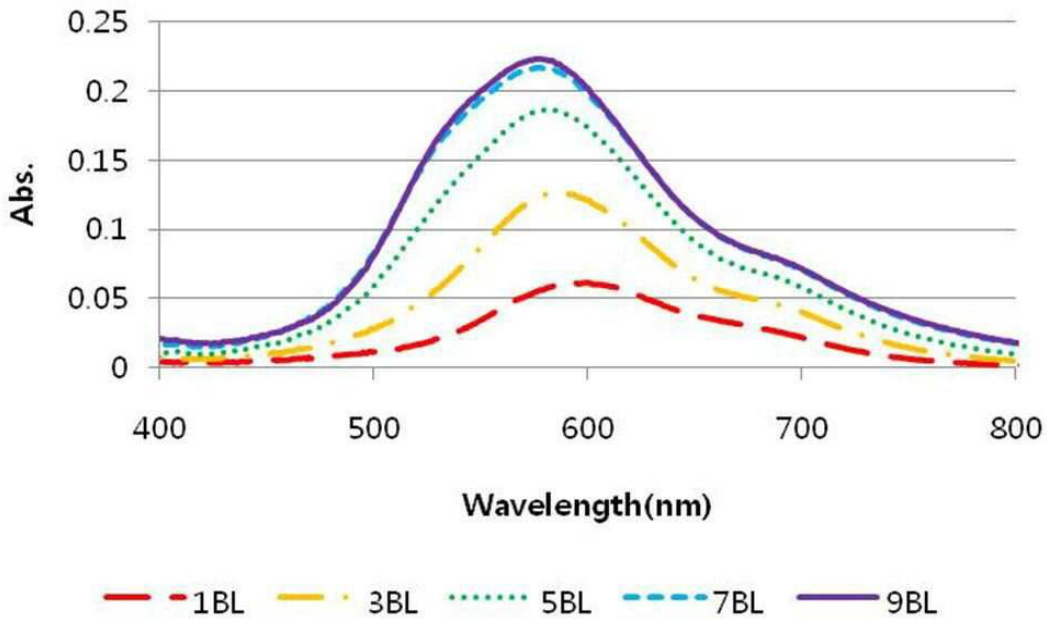
도면3



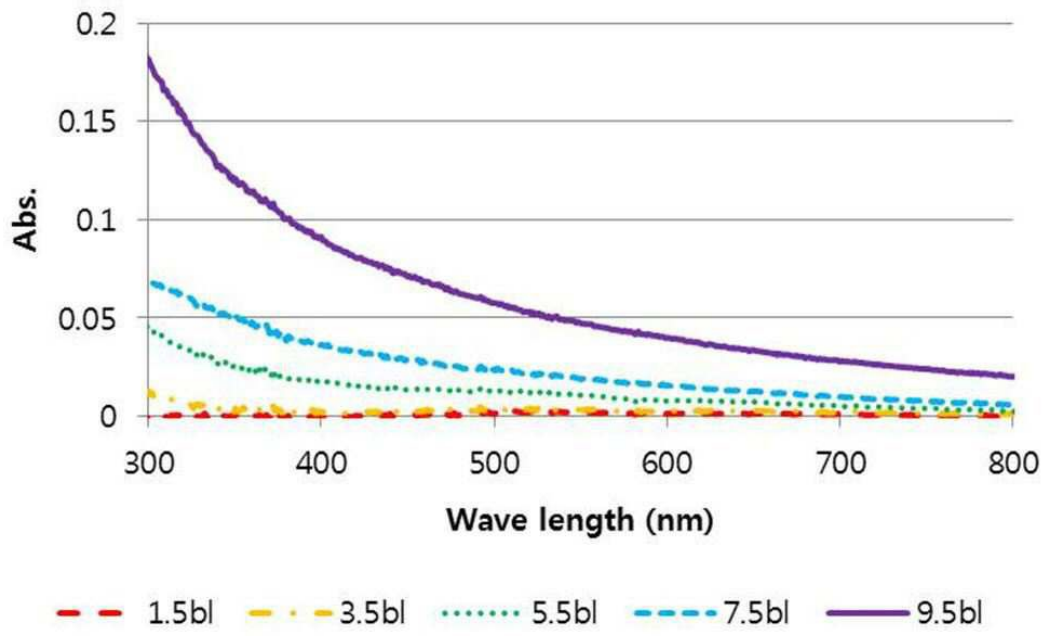
도면4a


0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
Abs.
400
500
600
700
800
Wavelength(nm)
1.5BL
3.5BL
5.5BL
7.5BL
9.5BL

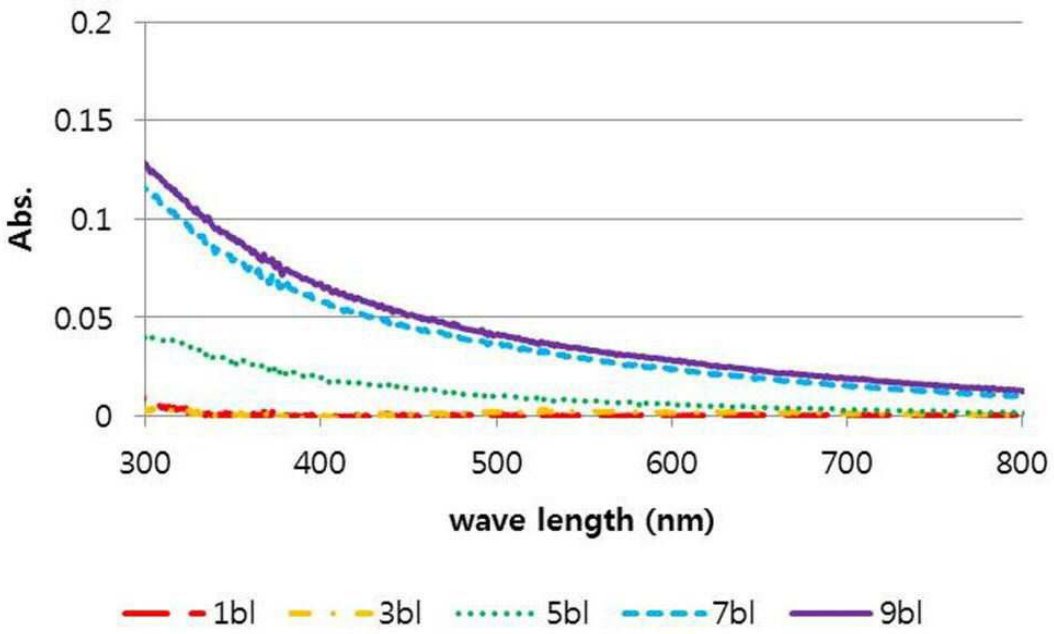
도면4b


0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
Abs.
400
500
600
700
800
Wavelength(nm)
1BL
3BL
5BL
7BL
9BL

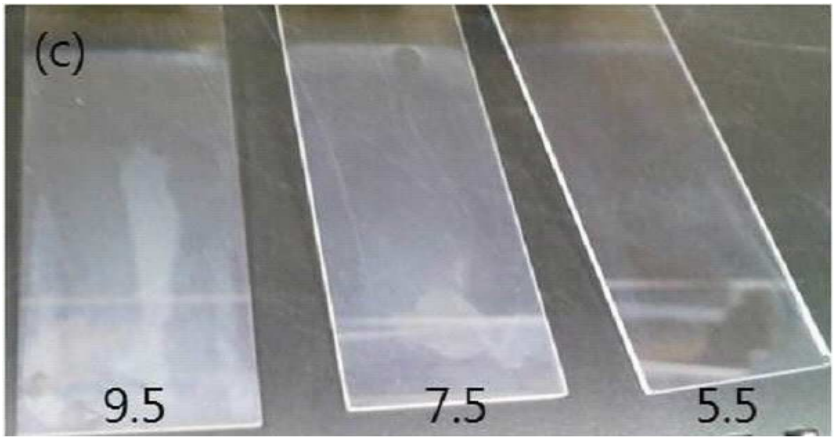
도면5a


0.2
0.15
0.1
0.05
0
Abs.
300
400
500
600
700
800
Wave length (nm)
1.5bl
3.5bl
5.5bl
7.5bl
9.5bl

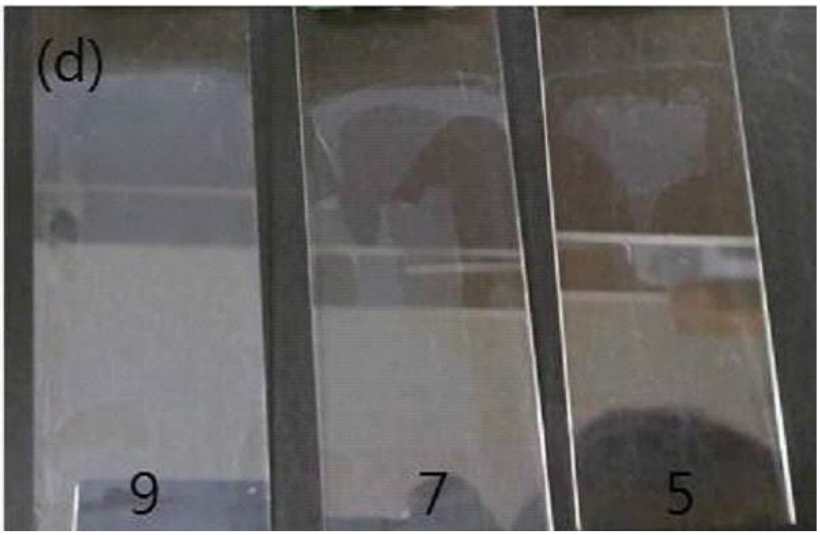
도면5b


0.2
0.15
0.1
0.05
0
Abs.
300
400
500
600
700
800
wave length (nm)
1bl
3bl
5bl
7bl
9bl

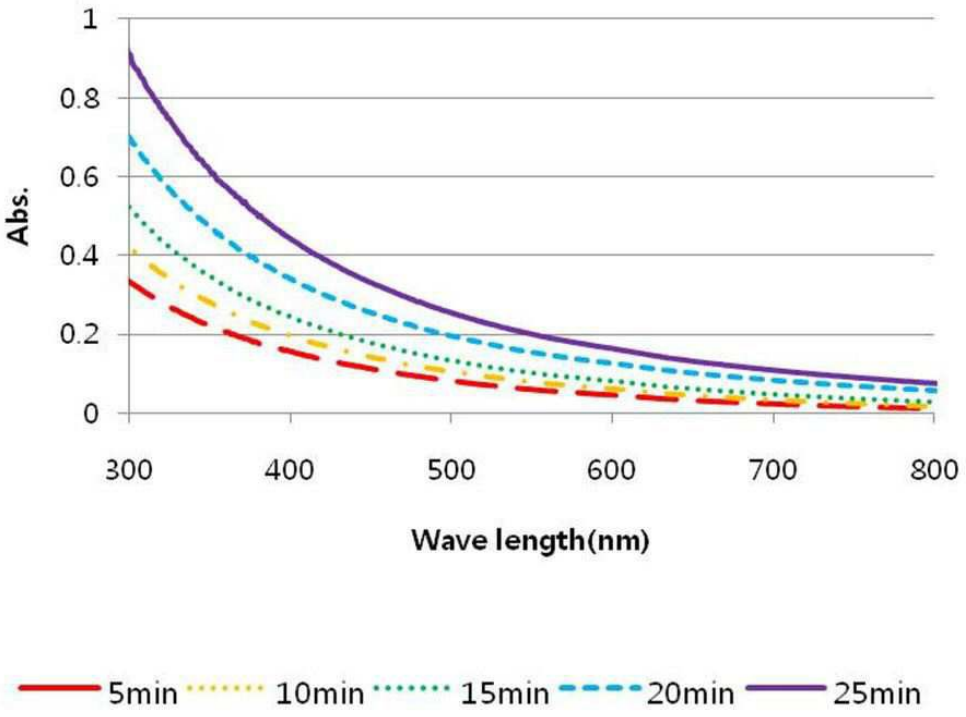
도면5c



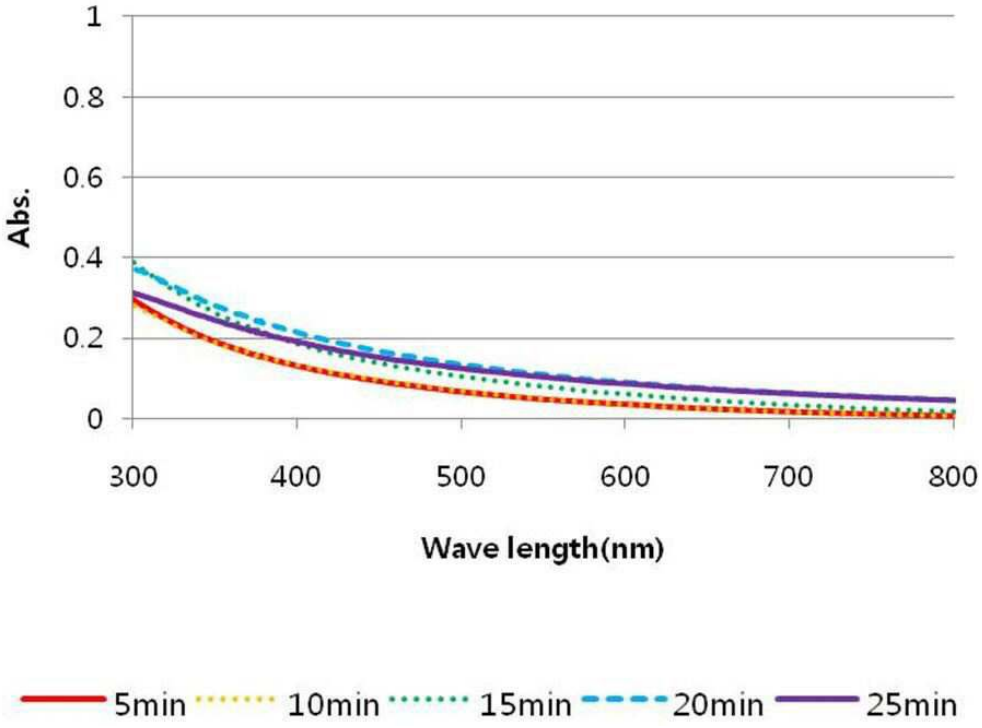
도면5d



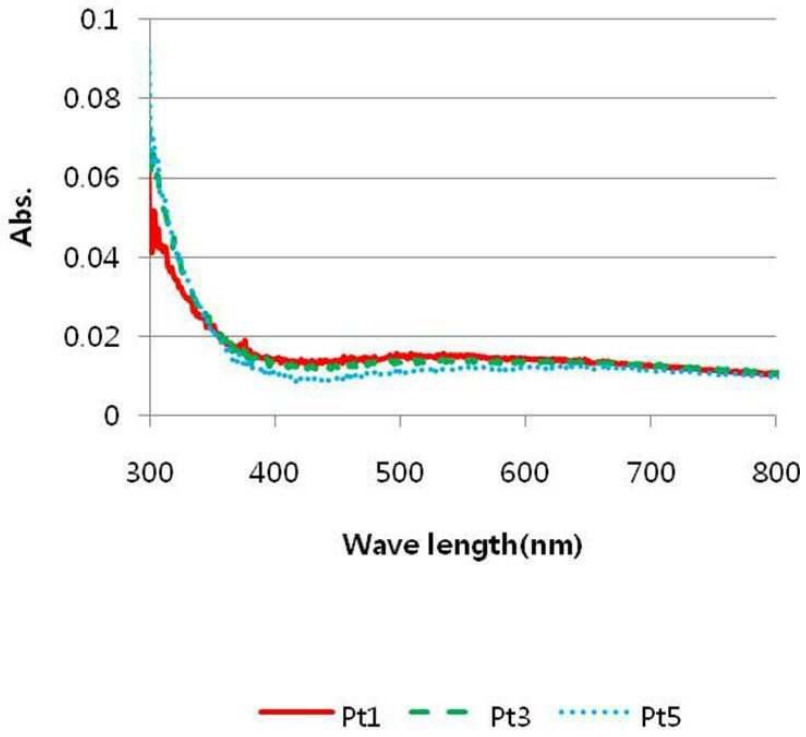
도면6a


1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
Abs.
300
400
500
600
700
800
Wave length(nm)
5min
10min
15min
20min
25min

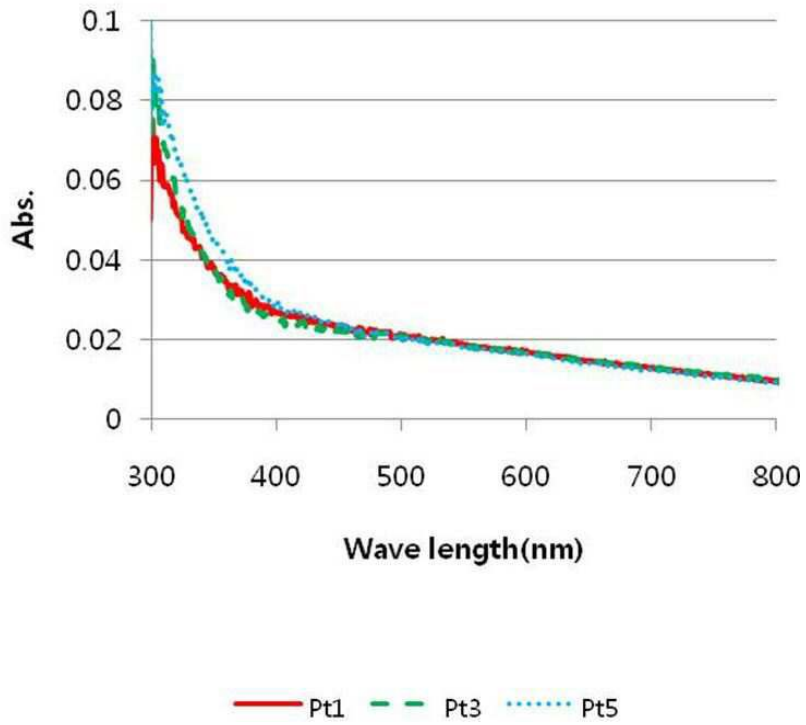
도면6b


1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
Abs.
300
400
500
600
700
800
Wave length(nm)
5min
10min
15min
20min
25min

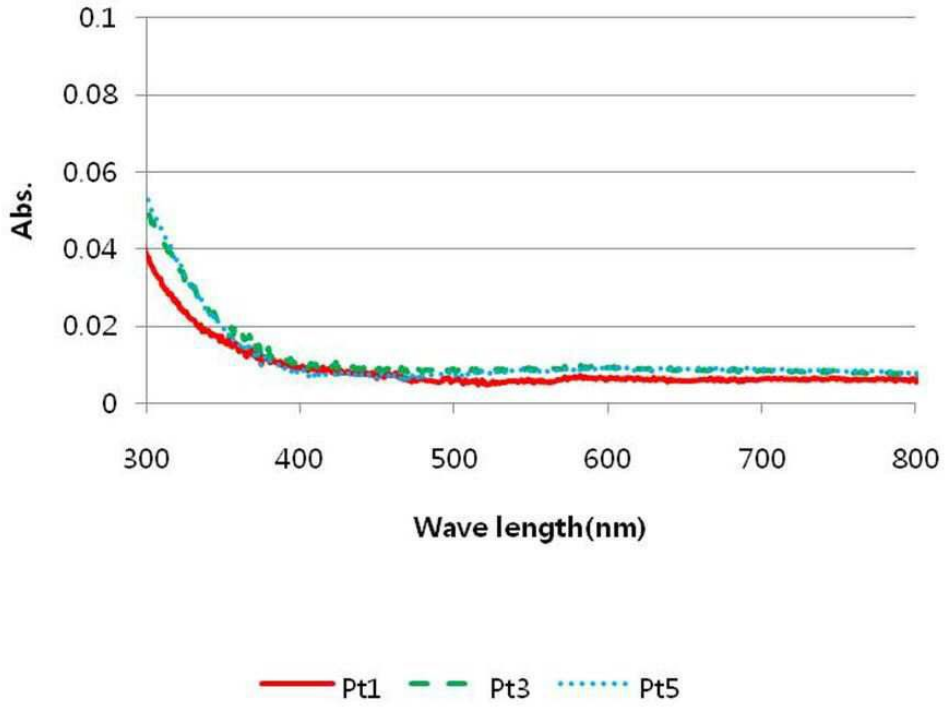
도면7a


0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
Abs.
300
400
500
600
700
800
Wave length(nm)
Pt1
Pt3
Pt5

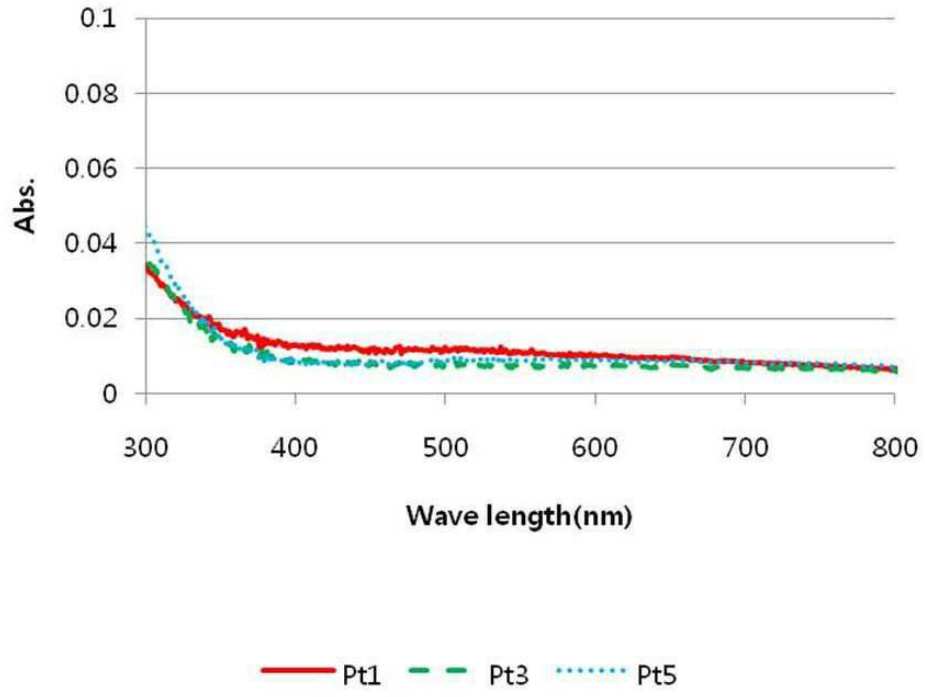
도면7b


0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
Abs.
300
400
500
600
700
800
Wave length(nm)
Pt1
Pt3
Pt5

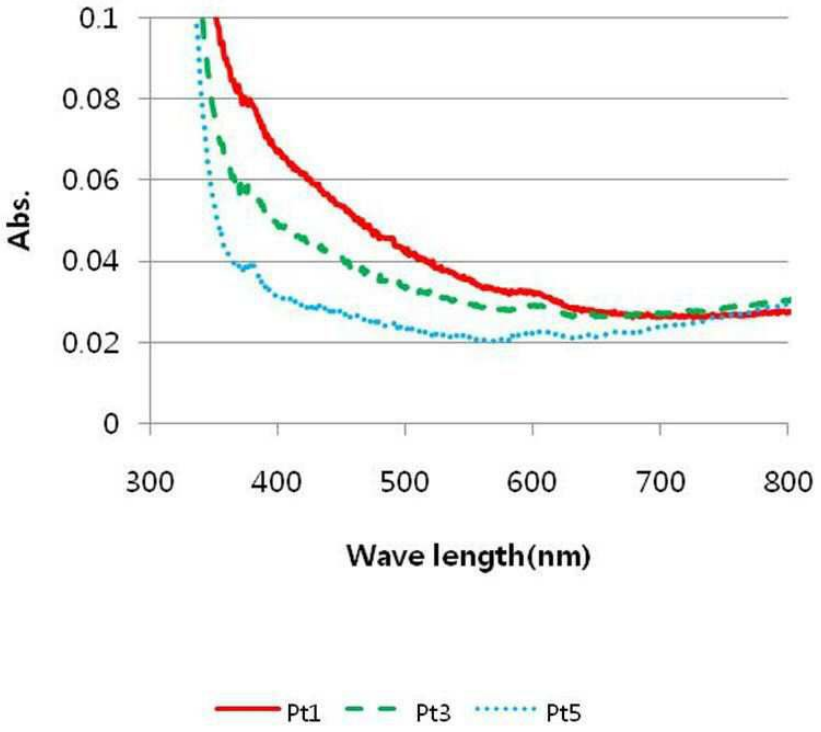
도면7c


0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
Abs.
300
400
500
600
700
800
Wave length(nm)
Pt1
Pt3
Pt5

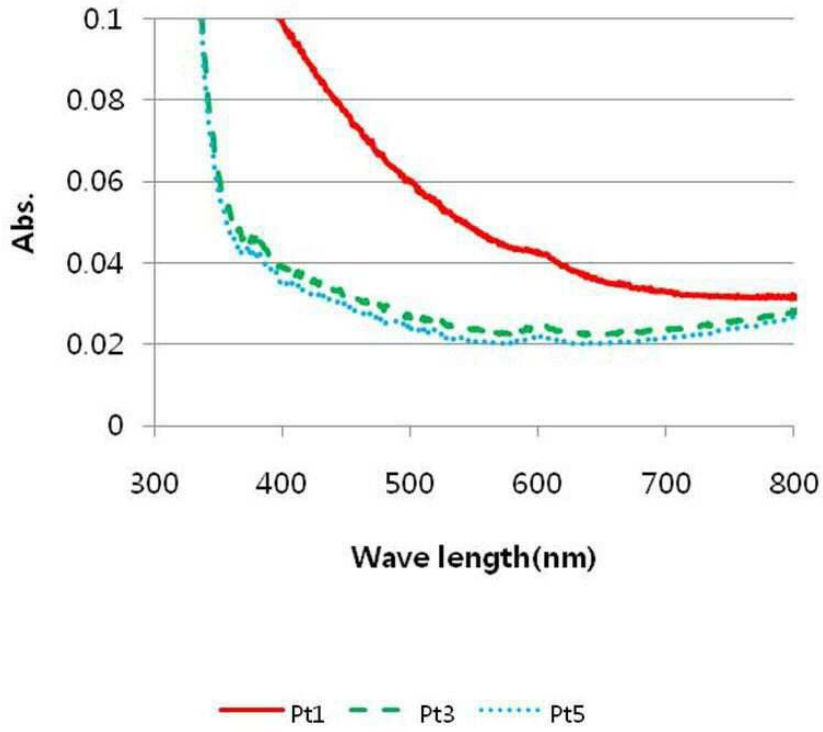
도면7d


0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
Abs.
300
400
500
600
700
800
Wave length(nm)
Pt1
Pt3
Pt5

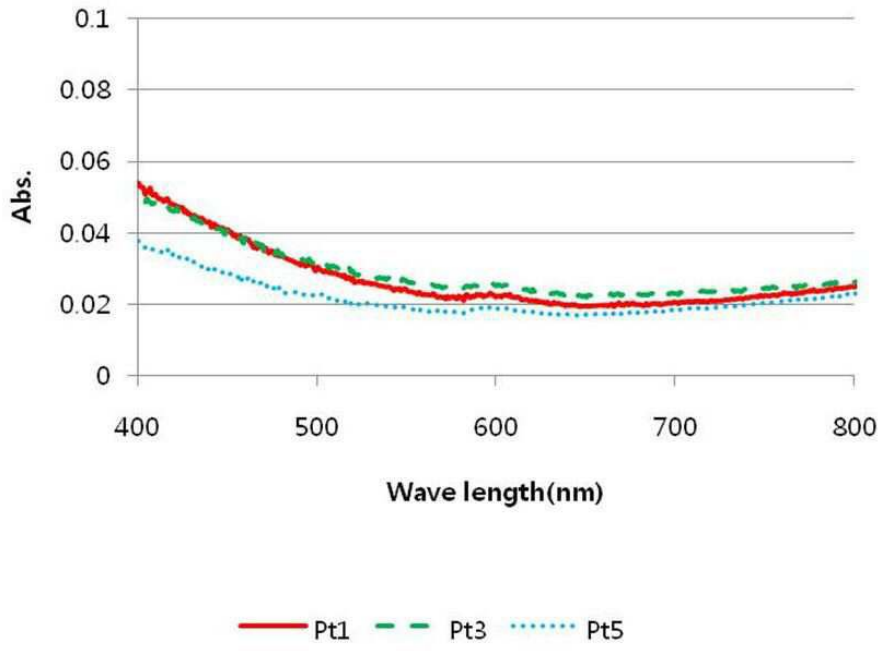
도면7e


0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
Abs.
300
400
500
600
700
800
Wave length(nm)
Pt1
Pt3
Pt5

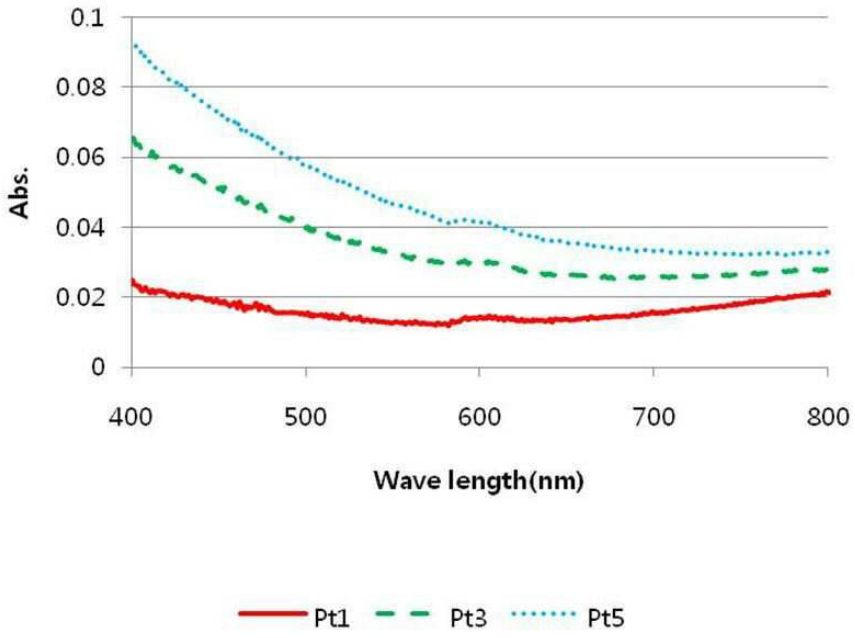
도면7f


0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
Abs.
300
400
500
600
700
800
Wave length(nm)
Pt1
Pt3
Pt5

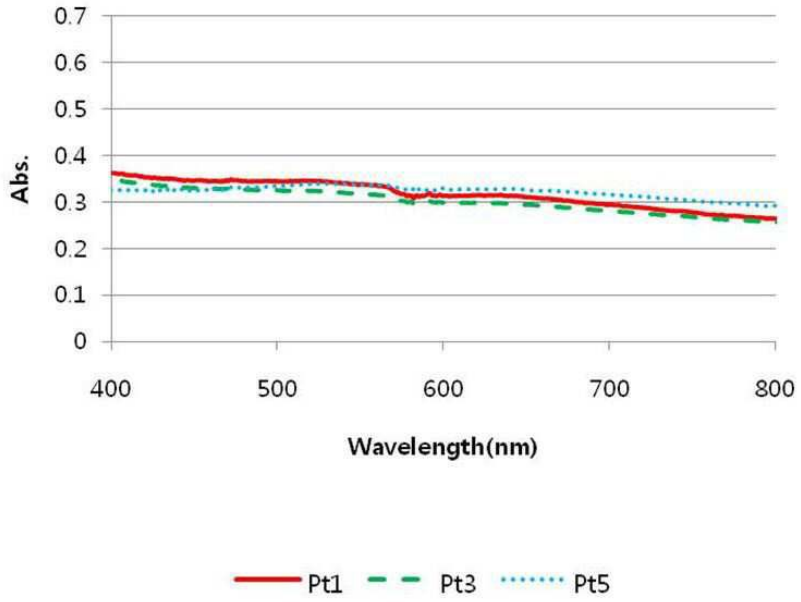
도면8a


0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
Abs.
400
500
600
700
800
Wave length(nm)
Pt1
Pt3
Pt5

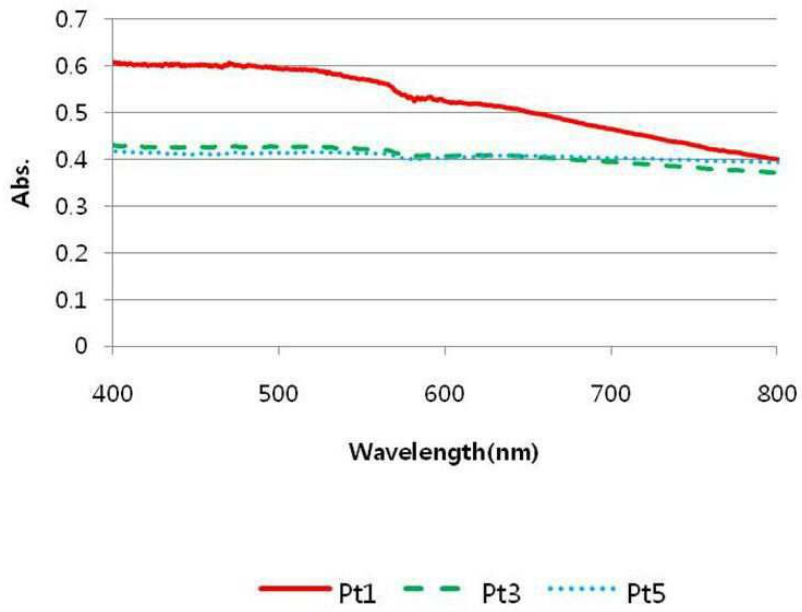
도면8b


0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
Abs.
400
500
600
700
800
Wave length(nm)
Pt1
Pt3
Pt5

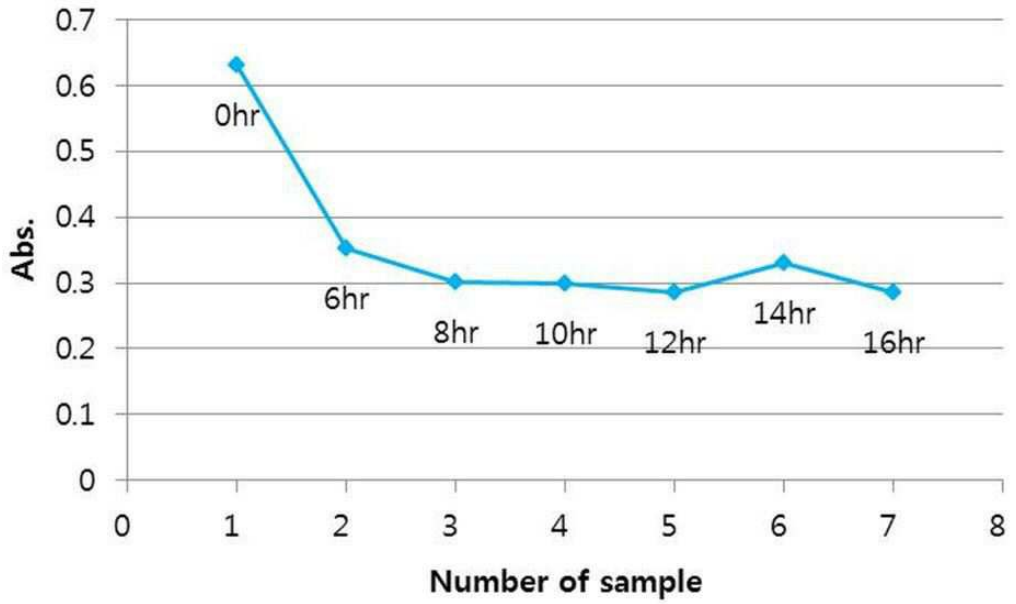
도면9a


0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
Abs.
400
500
600
700
800
Wavelength(nm)
Pt1
Pt3
Pt5

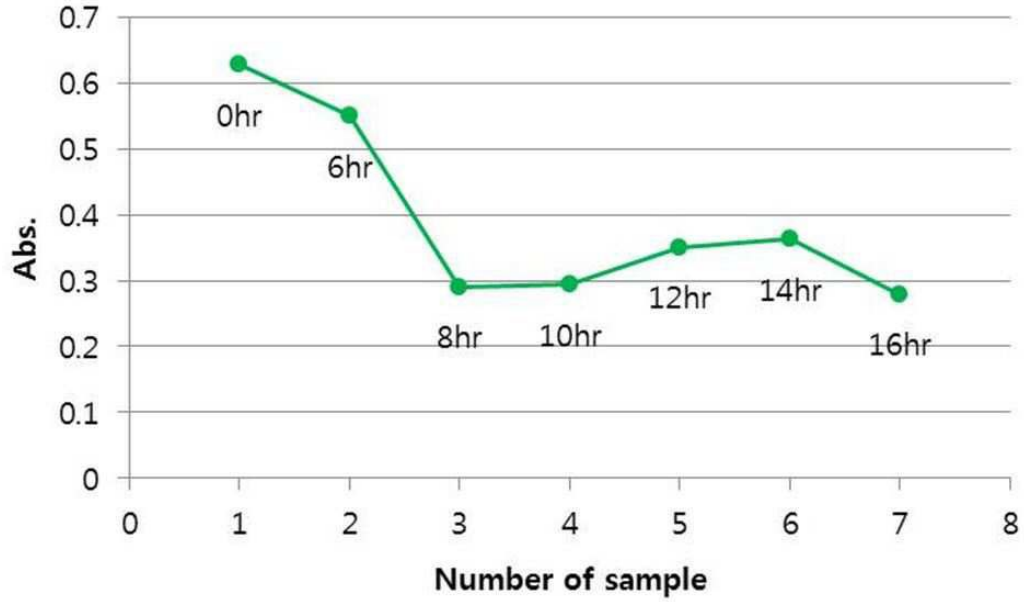
도면9b


0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
Abs.
400
500
600
700
800
Wavelength(nm)
Pt1
Pt3
Pt5

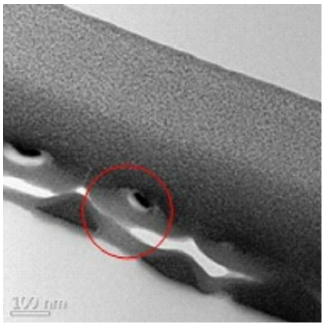
도면10a



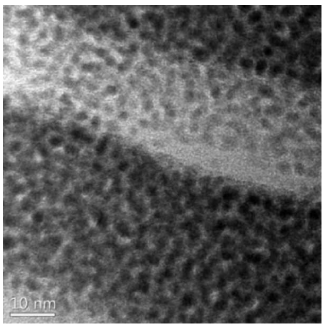
도면10b



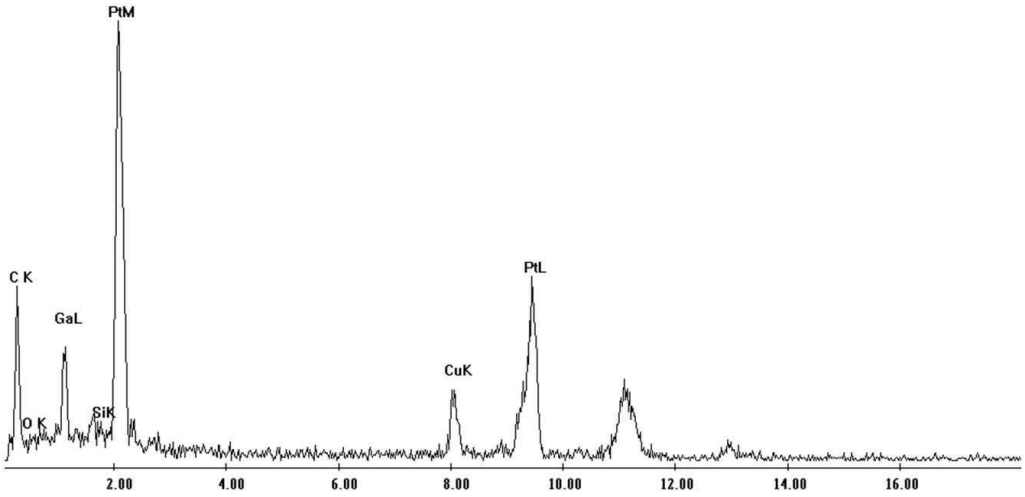
도면11a



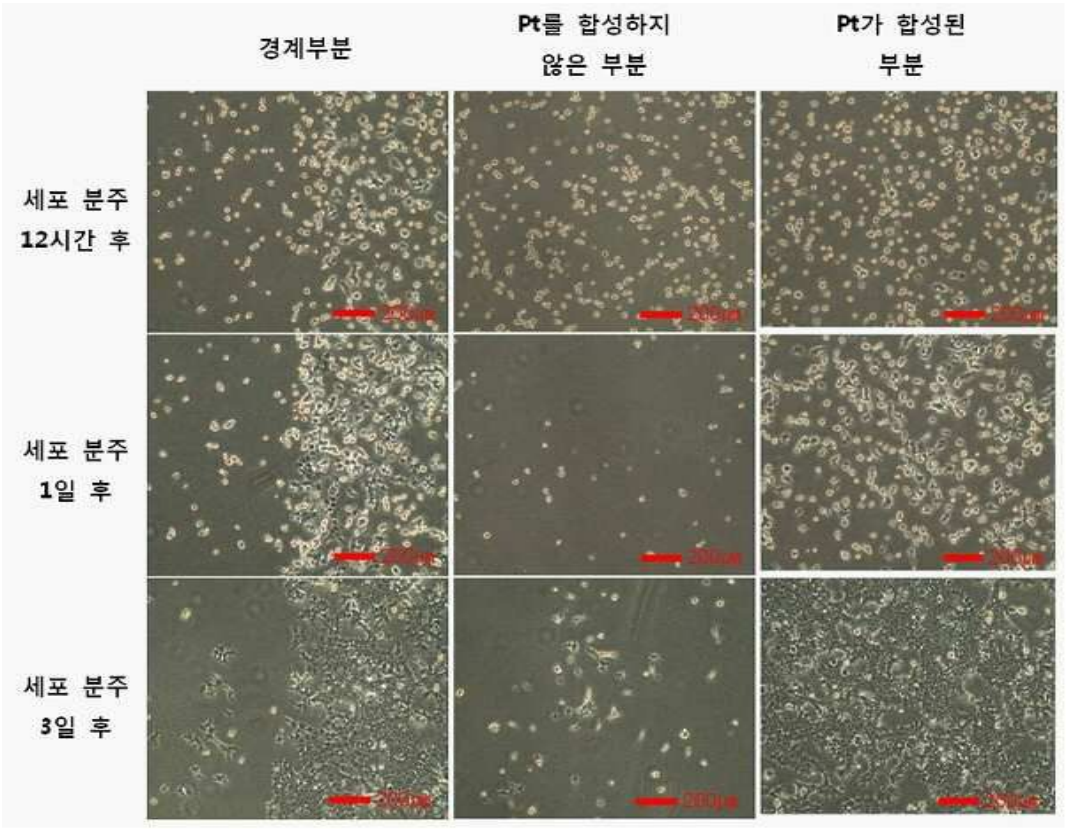
도면11b


10 nm

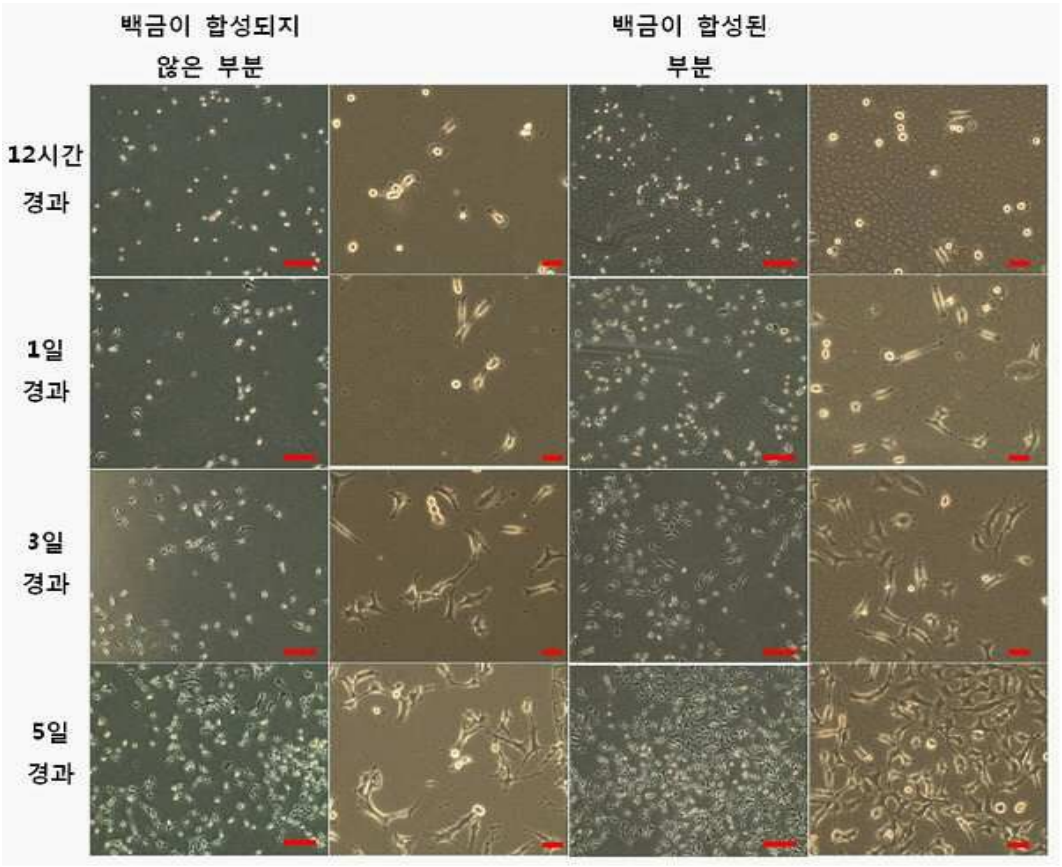
도면11c


PtM
C K
GaL
O K
SiK
CuK
PtL
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00
12.00
14.00
16.00

도면12


경계부분
Pt를 합성하지 않은 부분
Pt가 합성된 부분
세포 분주 12시간 후
세포 분주 1일 후
세포 분주 3일 후

도면13


백금이 합성되지 않은 부분
백금이 합성된 부분
12시간 경과
1일 경과
3일 경과
5일 경과