



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0082234
(43) 공개일자 2012년07월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) B32B 7/06 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) C09K 9/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0003613
(22) 출원일자 2011년01월13일
심사청구일자 2012년07월03일
기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지
도

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 11호 12 (송
도동)
(72) 발명자
홍종달
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 11호 12 내
(송도동, 인천대학교)
(74) 대리인
특허법인 충정

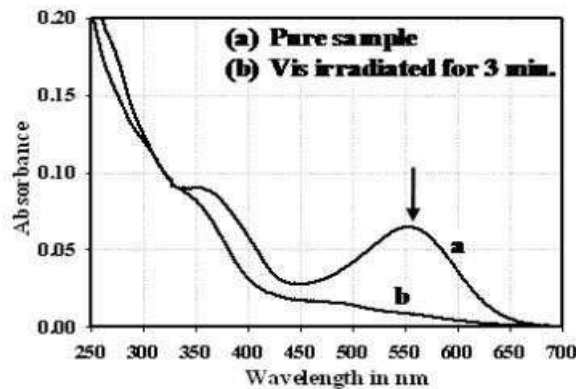
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 광에 의해 분리되는 희생층을 포함하는 광응답성 다중층 어셈블리

(57) 요약

본 발명은 레이어-바이-레이어(Layer-by-layer, LbL) 조립에 의한 다중층 박막의 제조에 이용될 수 있는 광응답성 다중층 어셈블리에 관한 것으로서, 지지체, 상기 지지체 상에 형성된 희생층 및 상기 희생층 상에 형성된 박막을 포함하고, 상기 희생층은 광조사에 의해 극성에서 비극성으로 스위칭되거나 강한 극성에서 약한 극성으로 스위칭되는 광변색성 물질을 포함한다. 이에 광 조사에 의한 스위칭 특성을 이용하여 비접촉 방식으로 상부 박막을 박리시킬 수 있는 바, 박막층의 손상을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, pH 변화나 온도변화에 민감한 물질을 박막에 포함시킬 수 있다는 장점이 있다. 또한, 자기조립박막을 분리한 후에 불필요한 물질이 계내에 남지 않으며, 원거리에서 광을 조사하여 박막을 분리시킬 수 있기 때문에 인체 내부와 같은 원거리에도 활용가능하다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업	
과제고유번호	KRF-2008-521-D00121
부처명	한국연구재단
연구사업명	2008년도 지역대학 우수과학자 지원사업
연구과제명	다층 폴리 전해질 멤브레인내에 설치된 나노초 범위에서 작동하는 광학 이온 채널의 제작
및 특성규명 연구	
주관기관	한국연구재단
연구기간	2008.07.01 ~ 2011.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2010-0021839
부처명	한국연구재단
연구사업명	기초연구/일반연구자지원사업
연구과제명	폴리 전해질 다층 초박막 내의 이온 종류와 전하밀도의 광학적 조절
주관기관	한국연구재단
연구기간	2010.09.01 ~ 2013.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

지지체;

상기 지지체 상에 형성된 희생층; 및

상기 희생층 상에 형성된 박막을 포함하고,

상기 희생층은 광조사에 의해 전하 간 스위칭되거나, 극성에서 비극성으로 스위칭되거나 강한 극성에서 약한 극성으로 스위칭되는 광변색성 물질을 포함하는, 광응답성 다중층 어셈블리.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 희생층에 광을 조사함으로써 박막을 분리시키는 것을 특징으로 하는 광응답성 다중층 어셈블리.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 희생층은 정전기적 상호 작용에 의해 구축되는 다중층 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 광응답성 다중층 어셈블리.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 희생층은

극성을 갖는 광변색성 물질을 포함하는 광변색층; 및

상기 광변색성 물질과 반대 극성을 갖는 고분자를 포함하는 이온성 고분자층

으로 된 이중층 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 광응답성 다중층 어셈블리.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 극성을 갖는 광변색성 물질은 메로시아닌형의 폴리(스피로피란)이고, 상기 이온성 고분자는 폴리(디알릴 디메틸암모늄 클로라이드)인 것을 특징으로 하는 광응답성 다중층 어셈블리.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 희생층은 상기 이중층 구조가 3개 내지 10개 적층된 구조인 것을 특징으로 하는 광응답성 다중층 어셈블리.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 이중층의 평균 두께는 5 내지 10nm 이고, 상기 희생층의 총 두께는 적어도 30nm 이상인 것을 특징으로 하는 광응답성 다중층 어셈블리.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 박막은 고분자 전해질로 이루어지는 폴리양이온과 폴리음이온의 교대 적층막을 포함하는 것을 특징으로

하는 광응답성 다중층 어셈블리.

청구항 9

제1항에 따른 광응답성 다중층 어셈블리로부터 얻어지는 자기조립 박막.

청구항 10

제1항에 따른 광응답성 다중층 어셈블리에 가시광을 조사하여 희생층을 용출시킴으로써 지지체로부터 박리된 자기조립 박막을 얻는 자기조립 박막의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 광에 의해 분리되는 희생층을 포함하는 광응답성 다중층 어셈블리, 및 상기 다중층 어셈블리로부터 분리된 자기조립박막, 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 메디컬 디바이스, 전자재료, 광학재료, 센서 등 다양한 디바이스의 개발에 있어서, 고기능화, 다기능화 및 집적화를 위하여 고도로 제어된 박막의 개발이 강하게 요구되고 있다.

[0003] 용액담금 정전기적 자기조립법(Solution-dip Electrostatic Self-Assembly SDESA) 및 스핀코팅을 활용하는 정전기적 자기조립법(Spin-Coating Electrostatic Self-Assembly, SCESA)은 다중층 박막 필름을 나노 스케일로 제조하는 방법으로 가장 잘 알려져 있으며, 양이온과 음이온으로 하전된 물질의 수용액을 이용해서 임의의 크기와 형태를 갖는 기관 상에서 연속적으로 흡착 혹은 적층시키는 방법이다(Hong, Jong-Dal; Char, Kook-Heon; Cho, Jin-Han., -. Korean Patent Application Nr.: KR2001-41773(2001.07.11) "Manufacturing of Multilayer Thin Film using Spin-Coating Method" -. US patent No. 2003026898, Application Nr.: US 2002-50599(02.01.18). "Process for fabricating monolayer/multilayer ultrathin films."). 그 이외에도 폴리 전해질 용액을 spray로 교대반복적으로 뿌려서 흡착하는 방법을 사용할 수 있다.

[0004] 구체적으로 교대 흡착법은 양으로 하전된 전해질 폴리머(양이온)의 수용액과, 음으로 하전된 전해질 폴리머(음이온)의 수용액을 준비하고, 원하는 지지체를 양쪽 용액에 교대로 침지함으로써 지지체 표면 위에 다층구조를 갖는 교대 적층막을 얻는 방법이다(J. -D. Hong and G. Decher, European patent, Nr.: 0 472 990 A2.; US patent, Nr.: 5,208,111. "One- or multi-layered layer elements applied to supports and their production."). 그 이외에도 폴리전해질 다층 박막을 형성하는 방법으로서 스핀코팅, 혹은 스페레이(spray) 방법을 활용할 수 있다.

[0005] 이러한 교대 증착법 이외에도 예를 들어, 진공증착법, 분자선 에피택시, 용액 캐스트법, 스핀 코팅법, 랑뮤어-브로제트(Langmuir-Blodgett)법 등이 알려져 있다. 또한 다양한 구동력, 예를 들어, 수소 결합, 전하 이동, 호스트 게스트 상호작용 등에 기반한 다중층의 증착 시스템이 연구되어 왔다. 일반적으로, 상술한 제법에서 얻어진 박막은 통상 지지체와 함께 사용되는 경우가 많다. 지지체로부터 분리된 박막 어셈블리, 즉 자기조립막의 상태에서 사용할 수 있으면, 실용 범위가 더욱 넓어지게 될 것으로 기대되는 바, 지지체로부터 박막을 박리하는 기술의 확립이 요구되고 있다.

[0006] 지지체 표면을 예를 들어, pH, 염의 농도조절, 온도변화, 광 등의 외부자극 응답재료로 피복하고, 그 표면상에 원하는 박막을 제작 후, 외부자극에 의해 외부자극 응답재료의 물성을 변화시켜 원하는 박막을 박리하는 방법이 보고되어 있다.

[0007] 상기 외부자극 응답재료로서, 온도응답성의 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)가 개시되어 있다 (국제공개 제 02/08387호 유럽특허출원 공개 제1264877호). 이에 따르면, 전자선을 이용하여 시판의 배양 접시 표면에 온도응답성의 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)를 표면 그래프트하면, 배양 온도(37℃)에서는 그 표면이 소수성으로 되기 때문에 세포가 접착하는 반면에, 저온(32℃)에서는 고도로 친수화하기 때문에 세포가 배양 접시 표면으로부터 그 구조와 기능을 손상하지 않고 자발적으로 탈리하는 특징을 나타낸다. 이 기술은, 트립신 등의 단백 분해효소를 이용한 기존의 세포회수 방법에서는 불가능하고, 저손상된 상태로 세포를 회수하는 것을 가능하게 한 획기적인 방법이다. 그러나 온도변화에 불안정한 물질에는 응용되기 어렵고 다중으로 적층하는 것

이 곤란하다는 제한이 있다.

[0008] 또 다른 외부자극 응답재료의 예로서, 유기용제에 가용인 아세틸·셀룰로오스가 개시되어 있다(미국특허출원 공개 제2001/0046564호 Kotov 등, Nature Materials, 2,413, 2003). 이에 따르면, 아세틸·셀룰로오스를 피복한 지지체 위에, 수용성 고분자와 점토광물로 구성되는 교대 적층막을 제막하고, 그 후 아세톤 용액에 침지하면 아세틸·셀룰로오스만이 용출하여 교대 적층막을 얻을 수 있다. 그러나 이 방법은 유기용제에 대하여 불안정한 물질을 포함하는 박막의 회수에는 적합하지 않다는 제한이 있다.

[0009] 즉, 종래 기술에서는 지지체로부터 박막을 분리하는 과정에서 막에 손상을 줄 가능성이 높고, 온도변화나 유기용제에 대하여 불안정한 물질을 포함하는 자기조립막을 얻는 것이 어렵다는 한계가 있다.

[0010] 최근 pH6 이상에서 용출하는, 교대 적층막(폴리아크릴산-폴리디아릴디메틸암모늄 공중합체와 폴리스티렌 설푼산 사이의 정전 상호작용을 이용하여 구축되는 교대 적층막)을 이용한 기술이 개시되었다(국제공개 제 02/085500호 Schlenoff 등, J. Am. Chem. Soc., 123, 5368, 2001). 그러나 상기 기술에서는 용출막의 구성성분의 생체 적합성이 낮기 때문에, 생체 재료 분야에서의 사용은 부적합하다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서 본 발명의 목적은 지지체로부터 박막을 분리하는 과정에서 막 구성 성분에 손상을 최소화하면서 박막을 효과적으로 분리할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명은 광조사에 의해 전하 간 스위칭되거나, 극성에서 비극성 혹은 강한 극성에서 약한 극성으로 스위칭되는 광변색성 물질을 포함하는 회생층과 같은 광응답성 다중층 어셈블리의 활용에 관한 것이다.

[0013] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 광응답성 다중층 어셈블리로부터 얻어지는 자기조립 박막을 제공하는 것이다.

[0014] 또한, 본 발명의 다른 목적은 자기조립 박막의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 광 조사에 의해 자립 박막을 분리시킬 수 있는 광응답성 다중층 어셈블리를 제공한다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서 광응답성 다중층 어셈블리는 지지체 상기 지지체 상에 형성된 회생층 및 상기 회생층 상에 형성된 박막을 포함하고, 상기 회생층은 광조사에 의해 전하 간 스위칭되거나, 극성에서 비극성으로 스위칭되거나 강한 극성에서 약한 극성으로 스위칭되는 광변색성 물질을 포함한다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서 상기 회생층에 광변색성 물질의 성질에 따라 UV, 적외선, 가시광선 등의 광을 조사함으로써 박막을 분리시킬 수 있다.

[0018] 상기 회생층은 광조사 과정에서 극성 혹은 전기적 전하의 변화가 가능한 광변색성 물질을 포함하고, 회생층과 박막 사이의 계면은 정전기적 인력 혹은 극성 차이에 의해서 형성된다.

[0019] 일 예에서, 상기 회생층은 (a) 극성을 갖는 광변색성 물질을 포함하는 광변색층 및 (b) 상기 광변색성 물질과 반대 극성을 갖는 고분자를 포함하는 이온성 고분자층으로 된 이중층 구조를 포함할 수 있다.

[0020] 이러한 이중층 구조에서는 이온성 고분자층과 광변색층이 서로 다른 극성을 가짐으로써 이들 사이의 정전기적 상호작용으로 광변색성 물질이 안정화되고 열적 안정성이 높다.

[0021] 본 발명의 실시예에서는 상기 극성을 갖는 광변색성 물질로서 메로시아닌형의 폴리(스피로피란) (PSP)과 상기 이온성 고분자로서 폴리양이온인 폴리(디아릴디메틸암모늄 클로라이드) (PDADMAC)의 다중층을 "회생층"으로 포함하고 있다.

[0022] 상기 이중층 구조는 1개 이상 적층되어 다중층을 형성할 수 있는 바, 상기 회생층은 상기 이중층 구조가 1개 내지 10개, 바람직하게는 3개 내지 10개, 더욱 바람직하게는 4개 내지 5개, 특별한 목적으로는 100층 이상으로 적층된 다중층일 수 있다. 또한 회생층은 층과 층으로 적층하는 것 이외에 이온형 PSP 용액과 PDADMAC 용액을 혼합해서 스핀코팅, 용액담금법, spray 방법, 용액흐름코팅 등의 방법을 사용해서 단일층으로 코팅될 수

있다.

- [0023] 또한, 상기 이중층의 평균 두께는 5 내지 10nm 일 수 있으며, 상기 희생층의 총 두께는 적어도 30nm 이상인 것이 바람직하다. 희생층의 두께가 30nm 미만인 경우에는 상층에 위치한 박막이 희생층을 뚫고 하부 지지체로 침투하여 정전기적으로 결합될 수 있기 때문이다. 이 경우 박막의 박리가 순조롭게 이루어지지 못하게 된다.
- [0024] 상기 박막은 예를 들어 고분자 전해질 다중층 박막일 수 있는 바, 폴리양이온과 폴리음이온의 교대 적층막을 포함한다. 본 발명의 실시에서는 박막으로써 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) (PDADMAC) 및 폴리(스티렌 설포네이트) (PSS) 의 교대 적층막이 고분자전해질 다중층으로 형성된다.
- [0025] 본 발명의 다른 관점에 따르면, 상기 광응답성 다중층 어셈블리로부터 얻어지는 자기조립 박막을 제공한다. 구체적으로 상기 광응답성 다중층 어셈블리에 광을 조사하면 희생층의 광변색성 물질이 스위칭되면서 박막이 박리되어 자기조립 박막을 형성한다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 상기 광응답성 다중층 어셈블리에 가시광을 조사하여 희생층을 용출시킴으로써 지지체로부터 박리된 자립 박막을 얻는 자기조립 박막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따른 광응답성 다중층 어셈블리는 광 조사에 의한 희생층의 광변색성을 이용하여 자기조립막을 분리시킨다. 이러한 광 조사에 의한 분리방법은 비접촉성 방법으로서 희생층이나 박막층의 손상을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, pH 변화나 온도변화에 민감한 물질을 박막에 포함시킬 수 있다는 장점이 있다. 또한, 자기조립 박막을 분리한 후에 불필요한 물질이 계 내에 남지 않으며, 원거리에서 광을 조사하여 박막을 분리시킬 수 있기 때문에 인체 내부와 같은 원거리에도 활용가능하다. 본 발명의 광응답성 다중층 어셈블리를 이용하여 분리된 자립 박막은 메디컬 디바이스, 전자재료, 광학재료, 센서 등 다기능 디바이스의 고기능화, 다기능화, 집적화에 바람직하게 이용될 수 있다. 그 이외에도 본 발명에서 소개하고 있는 PSP/PDADMAC과 같은 광응답성 희생막으로된 캡슐 내에 약물, DNA와 같은 유전물질, 단백질, 염료, 촉매 등을 포장하였을 경우에 광조사에 의해서 희생막이 서로 분리 및 해리되는 과정을 이용해서 내부물질의 이동과정을 정교하게 조절할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 폴리(스피로피란) (PSP), 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) (PDADMAC) 및 폴리(스티렌 설포네이트)(PSS)의 분자구조이다.
- 도 2는 PDADMAC/PSP (증착 전 UV 조사함) 다중층 시스템의 증착 횟수에 따른 UV-vis 흡광도이다(360 nm 와 560 nm에서 각 층의 최대 흡광도와 이중층의 개수의 플롯).
- 도 3은 5 mM PDADMAC과 4 mM PSP(증착 전 UV 조사)를 실리콘 기판 상에 스핀 코팅하여 증착된 PDADMAC/PSP 이중층의 개수에 대한 ellipsometric 두께를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 PDADMAC/PSP(증착 전 UV 조사함)의 이중층의 UV-vis 흡광도(a)와 3분간 가시광을 조사한 후의 UV-vis 흡광도이다.
- 도 5 및 6은 고체 기판 상에 (PDADMAC/PSP)₁₋₅/ (PDADMAC/PSS)₁₀ 적층구조로 이루어진 하이브리드 필름의 박리 특성을 UV-vis absorption spectroscopy로 측정한 그래프(a)와 광학 엘립소메터로 측정한 그래프(b)를 나타낸다.
- 도 7은 (PDADMAC/PSP)₅ 로 이루어진 PEM의 지형단면적 2D AFM 이미지 (a), 실리콘 기판 상의 (PDADMAC/PSP)₅/(PDADMAC/PSS)₁₀ 에 대해 가시광 조사와 milli-Q 초순수에서 3분간 침지 처리를 하기 전 (b)과 처리 후의 지형단면적 2D AFM 이미지 (c)이다.
- 도 8은 광응답성 희생층인 (PDADMAC/PSP)₅로부터 박리된 정전기적 자립 고분자 전해질 박막 (PDADMAC/PSS)₁₀₀ 으로서 초순수 milli-Q water 중에서 자기-부유하는 사진(a)과 건조 후 공기 중에서의 사진 (b)이다.
- 도 9는 70℃에서 DMSO-d₆ 중 PSP 의 500 MHz ¹H NMR 스펙트럼이다(내부의 확장된 스펙트럼은 δ (ppm) 6.0 8.5 사이이다).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

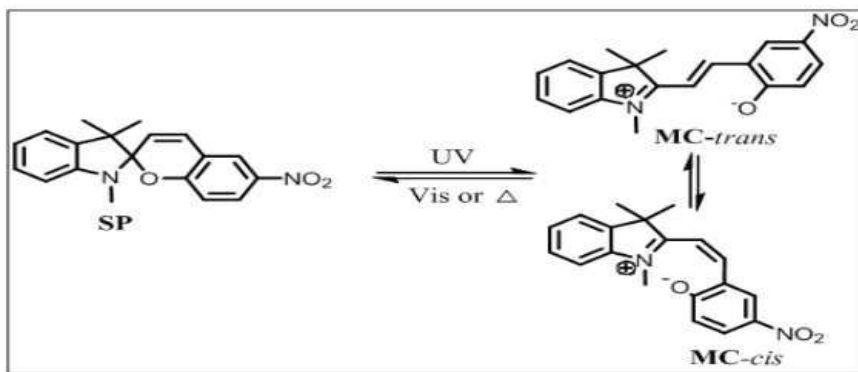
- [0029] 이하, 본 발명의 이점들과 특징들 및 이를 수행하는 방법들이 하기 실시예들에 대한 상세한 설명을 참조하여 더욱 용이하게 이해될 수 있을 것이다. 그러나 본 발명은 많은 다양한 형태로 실시될 수 있으며, 여기서 언급한 실시예들로만 한정되어 구성되는 것은 아니다.
- [0030] 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는, 달리 정의되지 않는 이상, 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미로 사용된다. 또한 본 명세서에는 바람직한 방법이나 시료가 기재되나, 이와 유사하거나 동등한 것들도 본 발명의 범주에 포함된다. 본 명세서에 참고문헌으로 기재되는 모든 간행물의 내용은 본 발명에 도입된다.
- [0031] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0032] 본 발명의 광응답성 다중층 어셈블리는 지지체 상에 형성된 희생층 및 상에 형성된 박막을 포함하고, 상에 형성된 박막은 광조사에 의해 양극-음극의 전하 간 스위칭되거나, 극성에서 비극성으로 스위칭되거나 강한 극성에서 약한 극성으로 스위칭되는 광변색성 물질을 포함한다.
- [0033] 이러한 광응답성 다중층 어셈블리에 광을 조사하면 희생층 내 광변색성 물질이 비극성 또는 약한 극성으로 되면서 어셈블리로부터 이탈하게 되고, 그 결과 상층에 위치한 박막을 손상없이 박리시킬 수 있다.
- [0034] 지지체
- [0035] 상기 지지체의 재질은 특별히 제한되지 않으며, 석영, 유리, 실리콘 웨이퍼 등이 이용될 수 있다. 또한 지지체의 형태 역시 특별히 제한되지 않는 바, 예를 들어, 평탄면, 구형, 기둥형 등을 들 수 있다. 또한 희생층을 구성하는 물질 중 적어도 하나로 이루어지는 입자를 지지체로 하여, 희생층으로 피복후, 정전기적 상호작용을 통하여 구축되는 교대 적층막을 적층하고, 희생층을 용출시키면, 캡슐상의 자기조립 박막을 제작할 수 있다.
- [0036] 희생층
- [0037] 상기 지지체 상에 형성되는 희생층은 다층 자기조립 박막 혹은 단일 박막의 분리를 위한 목적으로 증착되는 것으로서 그 자체로는 별도의 기능을 갖지 않으며 어셈블리로부터 이탈 후 제거되어도 좋다.
- [0038] 본 발명에서 희생층은 광조사에 의해 극성 혹은 전하 변화가 가능한 물질을 포함한다. 이러한 물질로서는 크로멘스(chromenes), 스피로피란(spiropyran), 스피록사진(spiroxazine), 펄자이드(fulgides) 등이 있다 [Mennig, M., Fries, K., Lindenstruth, M. and Schmidt, H., *Thin Solid Films*, 351, 230-234(1999)].
- [0039] 최근의 연구에 따르면 광 변색 물질을 이용하여 광에 의해 박리되는 다중층 박막이 개시되어 있다(참조: Wang, Y.; Han, P.; Wu, G.; Xu, H.; Wang, Z.; Zhang, X. *Langmir* **2010**, 97369741. ‘Selectively Erasable Multilayer Thin Film by Photoinduced Disassembly’). 이에 따르면, 폴리(아크릴산)과 아조벤젠을 함유한 계면활성제 (AzoTEA)를 이용한다. AzoTEA에서 아조벤젠 모이어티의 광이성질체화로 AzoTEA의 응집 거동에 영향을 미치는 바, 광조사에 의한 AzoTEA의 이탈은 전체 다중층 박막 전체의 이탈을 유도할 수 있다. 그러나 이 경우에는 다중층 박막의 박리과정에 물질의 극성 혹은 전하종류의 변화가 전혀 관여되어 있지 않으며 본 발명과는 근본적인 차이가 있다.
- [0040] 본 발명은 특히 광조사에 의해 양극과 음극 간 전하가 스위칭되거나, 극성에서 비극성으로 스위칭되거나, 강한 극성에서 약한 극성으로 스위칭되는 물질의 이용에 관한 것으로서 그 한 예로서 광변색성 물질을 이용한다. 일 예에서 스피로피란은 광 조사에 의해 비극성의 중성 형태와 쌍성 이온성의 극성 형태 사이에 가역적으로 변화되는 물질이다. 또한 스피로피란계 화합물은 또한 뛰어난 안정성, 빠른 응답속도, 강한 색변화를 나타내는 장점이 있다.
- [0041] [스피로피란의 광변색성]
- [0042] 스피로피란(Spiropyran)은 유기 광변색성 화합물로서, Fisher and Hirshberg에 의해 1952년에 광변색 거동이 최초로 연구되었다(참조: Fischer, E.; Hirshberg, Y. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4525). 스피로피란은 하기 반응식 1에 도시한 바와 같이 보통상태에서는 안정한 닫힌 형태로 존재하는데 UV 광에 노출되면 빛을 흡수하여 전

자 들뜬 상태를 거친 후 이성질화 반응에 의해 C-O 결합이 깨어지면서 메로시아닌형(merocyanine, MC form)이 형성된다.

[0043] 구체적으로 스피로피란의 광변색성은 피란 링 구조에서 일어나는 전자회전(electrocyclization)에 기반하고 있다. UV 광을 조사함에 따라, 전자고리화 개환 반응이 일어난다 (반응식 1). 인접한 벤젠 고리의 de-aromatization 결과 피란환의 산소와 스피로-카본 사이의 결합 및 이중 결합이 변화된다. 그 결과 퀴논형은 시스 또는 트랜스 이성질체로 존재할 수 있다 여기서 시스 이성질체 내에 공간적인 스트레스 때문에 트랜스 형이 더 안정적으로 존재한다. 결과적으로 안정적 이성질체는 양성이온성 유색 메로시아닌(MC)형이다. 벤조 피란과 인돌린 부분이 수직으로 배열된 SP 형과는 달리, 메로시아닌 MC-*trans/cis* 는 평면 구조이고, 이에 따라 유색 응답성의 공역계를 형성한다. 이러한 스피로피란의 스위칭 특성은 기하학적 구조의 변화 뿐만 아니라 화합물을 극성에 있어서 두드러진 변화를 유발한다. 즉 약한 극성의 스피로피란 (SP) 은 강한 극성의 메로시아닌 (MC)으로 변화된다.

[0044] <반응식 1>

SP형과 메로시아닌형 (MC-*cis/trans*) 스피로피란의 광이성질체화



[0045]

[0046] 이러한 폴리스피로피란의 예외적인 특성은 고체 기관으로부터 다중층 박막을 제어가능하게 분리하는 데 적용될 수 있다. 즉, 이러한 폴리스피로피란의 특성은, 개환된 MC 형이 폴리음이온으로 사용될 수 있어서 폴리양이온과 LbL 증착될 수 있고, 닫힌 형태의 SP 형에서는 다중층 박막으로부터 이탈될 수 있다는 것이다.

[0047] 다만, 메로시아닌 (MC) 형은 가시광을 조사하거나 열을 가함으로써 다시 안정한 닫힌 형으로 되돌아간다. 메로시아닌 (MC) 형의 이러한 열적 불안정성은 광변색성 스위치 특성을 나타내는 스피로피란계 화합물의 주요한 단점으로 지적되어 왔다.

[0048] 이에 본 발명의 일 예에서는 극성을 갖는 광변색성 물질을 포함하는 광변색층 및 상기 광변색성 물질과 반대 극성을 갖는 고분자를 포함하는 이온성 고분자층 으로 된 이중층 구조를 포함할 수 있다. 이와 같이 폴리양이온과 폴리음이온이 LbL 증착된 상태에서는 이들 사이의 정전기적 인력으로 인해 열적 안정성을 확보할 수 있다는 장점이 있다.

[0049] 예를 들어, 메로시아닌 (MC) 형의 스피로피란을 폴리음이온으로 하고 폴리양이온 물질로서 폴리(디알릴디메틸 암모늄 클로라이드)과 교대 증착을 통해 희생층을 형성할 수 있다. 이 때, 정전기적 인력으로 인해 메로시아닌 (MC) 형의 스피로피란은 열적 안정성을 발휘할 수 있다. 그리고 나서, 메로시아닌 (MC) 형에 가시광을 연속적으로 조사하면 닫힌 구조인 중성 스피로피란 (SP) 형태로 변화된다. 이 경우 폴리양이온과의 정전기적 결합이 유지되지 못하여 어셈블리로부터 희생층이 이탈하게 되고, 결과적으로 다중층 박막이 손상없이 분리된다.

[0050] 한편, 본 발명자들이 실험한 바에 따르면, 상기 다중층 박막의 박리는 광응답성 희생층의 층 개수에 따른 희생층의 두께에 의해 제어된다는 것을 확인했다. 즉, 희생층의 개수 및 두께에 따라 박막의 박리량이 달라진다. 또한, 박막의 박리능은 희생층에만 전적으로 의존적이며 상부 박막의 개수나 두께에는 무관하다.

[0051] 이러한 두께 의존성은 Kellog et al 에 의한 정전기적으로 조립된 고분자 다중층 연구에서 LbL 막의 내층 혼

합(interlayer mixing)으로 설명될 수 있다 (참조: Kellog, G. J.; Mayes, A. M.; Stockton, W. B.; Ferreira, M.; Rubner, M. F.; Satija, S. K. *Langmuir* **1996**, *12*, 51095113). 구체적으로, 희생층의 두께가 지나치게 얇은 경우($n = 1$ 또는 2 이내), 상층이 바닥층으로 침투하고 이에 따라 상부 박막층과 기판이 직접적으로 결합하게 되어 결과적으로 박막층의 박리가 저지된다. 이에, 상기 희생층은 상기 이중층 구조가 1개 내지 10개, 바람직하게는 3개 내지 10개, 더욱 바람직하게는 4개 내지 5개 적층된 다중층일 수 있다. 특별한 목적으로는 100층 이상으로 적층된 다중층일 수 있다. 또한 희생층은 층과 층으로 적층하는 것 이외에 이온형 PSP용액과 PDADMAC 용액을 혼합해서 스핀코팅, 용액담금법, spray 방법, 용액흐름코팅 등의 방법을 사용해서 단일층으로 코팅될 수 있다.

[0052] 또한, 상기 이중층의 평균 두께는 예를 들어 1 내지 500 μm , 바람직하게는 5 내지 10nm 일 수 있다. 또한, 상기 희생층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 상기 적층체로부터 상층의 박막을 자기조립막으로서 분리하기 위해서는 지지체와 박막이 충분히 분리되어야 한다. 즉, 지지체와 박막 사이에 정전기적 상호작용 등에 의한 내층 혼합이 발생하지 않을 정도로 분리되는 것이 바람직하다. 이에, 상층의 박막을 박리하는데 필요한 광응답성 희생층의 임계 두께는 약 30 nm로 나타났다. 일 예에서, 상기 희생층의 두께는 30 nm $\sim$ 10 μm , 바람직하게는 30 nm $\sim$ 1.0 μm , 보다 바람직하게는 30 nm $\sim$ 0.5 μm 이다. 희생층의 두께가 30nm 미만인 경우에는 상층에 위치한 박막이 희생층을 뚫고 하부 지지체로 침투하여 정전기적으로 결합될 수 있다. 이 경우 박막의 박리가 순조롭게 이루어지지 못하게 된다.

[0053] 박막층

[0054] 상기 희생층 상에 형성되는 박막은 광 조사에 안정하고, 자기조립막으로서 유용성을 갖는 것이라면 특별히 제한되지 않는 바, 예를 들어, 유기분자, 무기 고분자, 무기 분자, 무기 고분자, 유기무기복합물, 금속, 금속산화물 및 이들의 혼합물 또는 복합체 중 1종 이상을 들 수 있다. 또한, 상기 박막은 복수 층으로 이루어지는 다층구조를 형성할 수도 있다. 또한 그 일부 또는 전체 영역이 다층막이어도 좋다. 그 중에서도 교대 적층막이 바람직하다.

[0055] 이와 같은 교대 적층막을 구성하는 물질로는, 반대의 전하를 갖는 2 종 이상의 물질이면 이용할 수 있고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 전해질 폴리머, 단백질, 콜로이드 입자(금속 콜로이드, 산화물 콜로이드, 라텍스 콜로이드), 점토광물, 반도체 미립자, 헤테로폴리산, 색소 등이 이용된다. 목적, 용도, 소망하는 특성(생물학적, 전자적, 자기적, 광학적인 특성), 사용 환경 등을 감안하여 임의로 선택할 수 있다.

[0056] 바람직한 예에서, 고분자 전해질일 수 있는 바, 전하를 갖는 관능기를 주쇄 또는 측쇄에도 갖는 고분자이며, 폴리음이온, 폴리양이온의 어느 것도 적용할 수 있다.

[0057] 폴리음이온으로서 일반적으로, 설펡산 혹은 그의 염, 황산 혹은 그의 염, 카본산 혹은 그의 염, 인산 혹은 그의 염, 질산 혹은 그의 염, 알콜 혹은 그의 염 등 마이너스 전하를 띠 수 있는 관능기를 갖는 것, 예컨대, 폴리스티렌설펡산(PSS), 폴리비닐황산(PVS), 텍스트란산황산, 콘드로이친황산, 히알론산, 폴리아크릴산(PAA), 폴리메타크릴산(PMA), 폴리말레인산, 폴리푸마르산, 폴리(1-(4-(3-카르복시-4-히드록시페닐아조)벤젠설펡아미도)-1,2-에탄디일(PAZO), 폴리(아닐린프로판설펡산)(PAPSA), 설펡화 폴리아닐린(SPAN), 폴리(티오펡-3-아세트산)(PTAA), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설펡산)(PAMPSA), 폴리티오펡이나 폴리아닐린 등의 도전성 고분자, 발색단을 갖는 고분자, 액정형 폴리머, DNA 등의 생체 고분자가 이용되고, 바람직하게는, 폴리스티렌설펡산(PSS) 이 이용된다.

[0058] 폴리양이온으로서 일반적으로, 4급 암모늄기, 아미노기 등의 플러스 하전(荷電)을 띠 수 있는 관능기를 갖는 것, 예컨대, 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) (PDADMAC), 폴리에틸렌아민(PEI), 폴리아릴아민염산염(PAH), 폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드(PDDA), 폴리비닐피리딘(PVP), 폴리리신, 폴리스티렌메틸렌디에틸메틸아민(PSMDEMA), 폴리(페닐렌 비닐렌의 전구체(Pre-PPV), 폴리메틸피리딘비닐(PMPyV), 양자화 폴리(p-피리딘 비닐렌)(R-PHPyV), 바람직하게는, 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) (PDADMAC)을 이용할 수 있다.

[0059] 희생층 및 박막의 형성방법

[0060] 본 발명의 광응답성 다중층 어셈블리의 제조시 희생층, 박막의 증착 방법은 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는 어느 층도 2종류 이상의 용액을 기판 표면에 교대로 접촉시키는 교대 흡착법에 의해 형성할 수 있다. 예컨대, 용액담금 정전기적 자기조립법(Solution-dip Electrostatic Self-Assembly SDESA)(참조: J. -D. Hong and G. Decher, European patent, Nr.: 0 472 990 A2.; US patent, Nr.: 5,208,111. "One- or multi-layered layer elements applied to supports and their production.") 및 스핀코팅을 활용하는 정전기적 자기조립법

(Spin-Coating Electrostatic Self-Assembly, SCESA)이 이용될 수 있다(참조: Hong, Jong-Dal; Char, Kook-Heon; Cho, Jin-Han., -. Korean Patent Application Nr.: KR2001-41773(2001.07.11) "Manufacturing of Multilayer Thin Film using Spin-Coating Method" -. US patent No. 2003026898, Application Nr.: US 2002-50599(02.01.18). "Process for fabricating monolayer/multilayer ultrathin films.") 그 이외에도 폴리전해질 용액을 spray로 교대반복적으로 뿌려서 흡착하는 방법을 사용할 수 있다.

[0061] 이러한 교대 흡착법은 특수한 장치나 환경제어가 불필요하다. 또한, 지지체의 재질이나 형태를 막론하고, 대면적의 박막의 제조가 가능하다는 이점을 갖고 있다. 또한, 전하를 갖는 광범위한 물질군, 예컨대, 단백질, 점토광물, 반도체 미립자, 헥테로폴리산, 색소 등에 적용할 수 있다. 더욱이, 사용하는 재료에 따라 여러 기능을 부여할 수 있는 교대 적층막만을 지지체로부터 추출할 수 있으면, 지지체에 의한 제한을 받지 않고 부여한 기능을 이용할 수 있는 가능성을 갖고 있다.

[0062] 자기조립 박막의 제조

[0063] 상기 광응답성 다중층 어셈블리를 이용하여 자기조립 박막을 얻을 수 있다. 상기 다중층 어셈블리에 광을 수 초 내지 수 분간 조사하고 수 중에 수 분 내지 수 시간 동안 침지시키면 희생층이 용출하고, 정전기적 상호작용을 통하여 구축되는 박막이 수 중에 방출된다. 침지로부터 박막의 방출에 걸리는 시간은, 통상 5초~24시간, 바람직하게는 1분~1시간, 보다 바람직하게는 1~3 분이다. 희생층을 구성하는 물질이 전부 생체 적합성, 생분해성인 경우, 생리적 안전성의 면에서 유리하여, 생체재료 등의 분야에서 적합하게 이용된다. 앞서 살펴본 바와 같이, 희생층이나 박막의 적층 회수를 각각 바꾸는 것에 의해, 희생층의 이탈 속도, 즉 자기조립 박막의 박리 정도를 제어할 수 있다.

[0064] 상기 광응답성 다중층 어셈블리로부터 얻어지는 자기조립 박막은, 산업적으로 사용가능한 사이즈, 구체적으로는, 센티미터 사이즈의 박막으로서 얻을 수 있다. 또한, 막 두께는, 수 나노미터로부터 수마이크로미터의 범위에서 오차범위 약 10% 이내로 조절할 수 있다.

[0065] 응용

[0066] 본 발명의 광응답성 다중층 어셈블리는 넓은 분야에 응용될 수 있는 바, 예를 들어, 세포배양용 박막, 서방성 약물 캡슐 등의 제조에 이용할 수 있다. 구체적인 예에서 세포배양용 박막의 제조에 이용하는 경우에는, 희생층의 최외 표면 위에서, 통상의 방법에 따라 세포배양을 행한 후, 광 조사를 수행하는 것만으로 세포를 배양한 박막만이 자발적으로 분리될 수 있다. 따라서 세포가 그 구조와 기능을 손상하지 않고 박막 시트로서 회수할 수 있다.

[0067] 또한, 본 발명의 자기조립 박막은 분리막, 센서, 촉매반응용 디바이스, 마이크로 기계장치, 상처 드레싱, 또는 인공 기관(artificial organ), 투과형 측정용 시료박편 등의 제조에 이용할 수 있다. 이 경우, 이용하는 고분자의 종류나 도입하는 물질의 종류를 선택하여 분리막이나 촉매반응기로서 이용할 수 있다. 예컨대, 양이나 음의 전해질 폴리머를 선택하면, 하전입자를 쿨롱힘에 의해 흡착한다. 그 밖에, 특정한 가스를 흡착하는 물질을, 적층막 구성 요소로서 선택하면, 흡착하지 않는 물질만 투과하고, 분리막으로서 이용할 수 있다. 적층막 구성 요소로서 단백질을 선택한 경우는, 단백질을 적층막 내에 분산 고정할 수 있기 때문에 효소 촉매반응기로서 이용할 수 있다. 특히 얻어진 자기조립 박막은 지지체를 필요로 하지 않으므로, 분리전의 혼합물과 분리후의 생성물, 혹은 반응물과 생성물에 제한이 없다. 또한 종래, 교대 흡착법에서 얻어진 박막은 지지체로부터 벗기는 것이 불가능했기 때문에 투과형의 분석을 할 수 없었지만, 본 발명에 의해 교대 적층막의 투과형 전자현미경, 분광법(자외선, 가시광선, 적외선) 분석이 가능하게 되었다.

[0068] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0069] 특히, 하기 실시예에서는 본 발명에 따른 광응답성 다중층 어셈블리를 제조하기 위해 특정 광변색성 물질과 고분자 전해질 만을 예시하였으나, 다른 종류의 광변색성 물질 및 고분자 전해질을 사용하는 것 역시 당업자에게 자명한 사항이라 할 것이다.

[0070] <실시예 1>

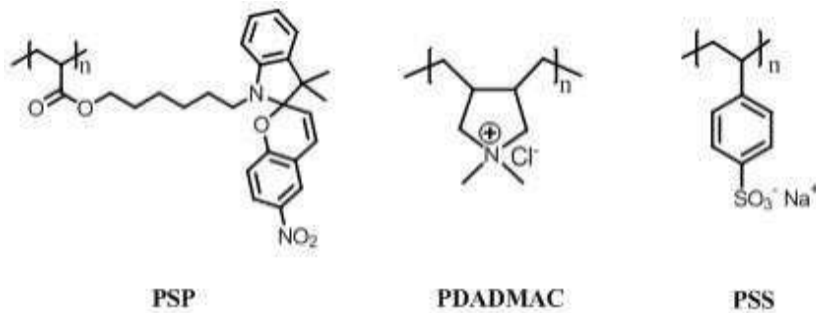
[0071] <1-1> 재료의 준비 및 다중층 증착 방법

[0072] 모든 실험과 세척 공정에 초순수 (Milli-Q, Millipore GmbH, $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) 를 사용하였다. 고분자 전해질 다중층 제조를 위해 선택한 기판은 석영 유리 ($12 \times 45 \text{ mm}^2$) 또는 실리콘 기판 ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) 이다. 기판을 피라냐 용액 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 7:3$) 중에서 80°C 로 1 시간 동안 초음파 세척한 후, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$ ($5:1:1$) 혼합물로 80°C 에서 1 시간 동안 세척하였다. 2 단계의 세척 후 기판을 초순수로 철저히 세척한다.

[0073] 세척된 기판(석영 유리 또는 혼합된 실리카 슬라이드) 상에 고분자 전해질의 레이어-바이-레이어 증착을 시작했다. 슬라이드를 20 분 동안 PDADMAC (5 unit mM, pH 6.4)의 수용액으로 스핀 코팅했다(3000 rpm, 20 초). 느슨하게 흡착된 물질을 탈이온수로 세척하였다. 그런 다음 음이온성 고분자 전해질층을 UV(= 360 nm, $P = 2 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 2 분)를 조사한 PSP의 2 vol % DMSO/ H_2O 용액 (4 unit mM, pH 6.4) 또는 PSS 수용액(5 unit mM, pH 6.5)으로 스핀코팅하여 연속적인 다중층 증착을 한다. 흡착 공정 후, 막 표면을 온화한 질소 가스 증기 하에서 완전히 건조한다. 각 단계에서 증착된 물질의 양을 Perkin-Elmer UV-vis spectrophotometer (Lambda 40)와 광학 엘립소메트리의 흡광도로 측정하였다.

[0074] 박리 실험을 위해, LbL으로 제조된 샘플에 가시광 ($\lambda = 450 \text{ nm}$, $P = 100 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 3 분)을 조사하고 탈이온수 (pH 7.0)에 1분 내지 수 시간 동안 침지하였다. 온화한 질소 증기로 완전히 건조한 후 UV-vis 흡광도 및 광학 엘립소미터로 특정한 시간 간격으로 측정하였다.

[0075] 실시예에 사용된 폴리(스피로피란) (PSP), 폴리(디아릴디메틸암모늄 클로라이드) (PDADMAC) 및 폴리(스티렌 설포네이트)(PSS) 의 분자구조는 하기 기재된 바와 같다.



[0076]

[0077] <1-2 > 분석방법

[0078] 핵자기공명 스펙트럼은 Bruker (400MHz) 분광계로 기록하였다. UV-visible 흡수 스펙트럼은 분광계(Perkin-Elmer, Lambda 40)로 측정하였다. IR 스펙트럼은 적외선 분광기(Nicolet, Magnem IR 500)로 수행하였다.

[0079] 실리콘 기판 상에 탑재된 다중층 박막의 두께를 실시간 분광 엘립소미터 (Ellipso Technology, Elli-SE-F) 를 사용하여 측정하였다. 자가 제작 컴퓨터 프로그램을 채용하여, 타원형 애저머스(azimuth)와 위상각을 세척된 기준 기판(reference substrate)과 다중층 박막 양자에 대해 계산하였다. 이러한 실험 값을 대응하는 필름 두께를 계산하는 데 사용하였다. 적어도 35 의 표본점을 측정하여 평균 두께를 측정하였다.

[0080] AFM 측정을 공기 중 실온에서 Nanoscope IV multimode microscope (Veeco)를 사용하여 Si 웨이퍼 상에서 수행하였다. $125 \mu\text{m}$ 길이, 10 nm 이하의 tip 반경, 및 힘의 상수 42 N/m의 320 kHz (Nanoworld) 의 공진 주파수를 갖는 Si 칸틸레버를 사용하여, 지형학적 이미지를 0.854 Hz의 스캔 속도에서 태핑 모드 ($1 \times 1 \text{ size}$) 로 기록하였다. 데이터를 Nanoscope IV software 로 조작하였다.

[0081] <합성예 1>

[0082] 폴리[6-(3',3'-디메틸 -6-니트로스피로 [크로멘-2,2'-인돌린]-1'-일)헥실 아크릴레이트], PSP의 합성

[0083] PSP의 합성 과정이 하기 반응식 2에 도시되어 있다. 아크릴로일 클로라이드와 Galvin et al에 개시된 방법으로 얻은 스피로피란 (SP)의 반응으로 Acryloyl bearing 스피로피란 (SPACR)을 합성하였다(참조: Galvin, J.

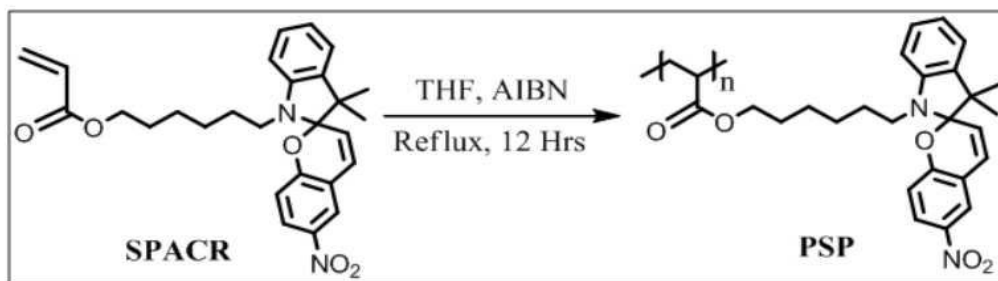
M.; Schuster, G. B. *Supramolecular Science* **1998**, 5(12), 89100). 개시제 AIBN 를 이용하여 모노머 SPACR 를 라디칼 단일중합(homopolymerization)하여 고분자 PSP를 얻었다. Acryloyl bearing 스피로피란 (SPACR) (1.24 g, 2.6 mmol) 를 50 mL 건조 THF에 용해하였다. AIBN (100 mg)을 반응 혼합물에 첨가하고, 60℃로 승온하였으며, 12 시간 동안 교반하였다.

[0084] 중합 반응이 완료된 후, 증기로 압축된 반응 혼합물을 차가운 디에틸 에테르에 적가하여 고분자를 침전시켰다. 분리된 crude 고분자 PSP를 THF에 용해하고, 차가운 디에틸 에테르에 적가하여 불순물을 제거하였다. 이 과정을 세 번 반복하고 디에틸 에테르로부터 필터링하여 순수 고분자 PSP가 얻은 노란색 분말로 얻어졌다. 수율은 1.02 g, 82.3%였다.

[0085] ^1H NMR (DMSO- d_6 , 70 °C, 500 MHz) δ 1.18 (3H, s, CH_3), 1.22-1.33 (6H, m, CH_3 , CH_2 , CH), 1.4-1.1.54 (2H, m, CH_2), 2.97-3.32 (7H, m, CH_2 , CH), 3.90-4.13 (2H, m, CH_2), 6.45-6.53 (1H, m, CH), 6.67-6.80 (3H, m, CH), 6.98-7.12 (3H, m, CH), 7.90-8.10 (2H, m, CH). FTIR: (cm^{-1}): 3070, 1600 (Aromatic -CH stretch), 2920, 2880 (-CH stretch), 1708 (-C=O), 1360, 1605 ($-\text{NO}_2$), 1485 (-CH bend), 1335 ($-\text{CH}_3$ bend), 1274 (-CN), 1065 (-C-O), 784 ($-\text{CH}_2$).

[0086] <반응식 2>

poly[6-(3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[chromene-2,2'-indoline]-1'-yl)hexyl acrylate], PSP의 합성 과정



[0087]

[0088] 제조된 폴리스피로피란 (PSP) 의 분자 구조를 ^1H NMR spectroscopy 및 FTIR spectroscopy 로 확인하였다. PSP 의 ^1H NMR 스펙트럼을 도 9에 나타내었다. PSP는 DMSO, THF, DMF 및 아세톤에는 용해성을 나타내지만 물에는 불용성이다 그러나, PSP 는 DMSO 를 물로 희석시켜 제조된 2 vol % DMSO/ H_2O 에서 안정적으로 용해되어 남아 있었다.

[0089] <제조예 1>

[0090] 희생층의 제작

[0091] 석영 유리 또는 실리콘 기판 상에 형성된 희생층은 전형적으로 PDADMAC 과 PSP의 교대 스핀 코팅 (alternating spin coating) 방법으로 제조한다. 증착에 앞서, PSP에 UV 광(= 360 nm, $P = 2 \text{ mW/cm}^2$)을 2분 간 조사하여 개환된 양성이온성 MC 형 PSP를 얻는다. 이는, MC 형 PSP는 양극으로 하전된 다중 박막을 형성하기 위한 고분자 전해질과 증착하는 것이 가능하기 때문이다. 중성의 SP 형태에서는 폴리양이온인 PDADMAC 과 함께 증착할 수 없다.

[0092] 상기 MC 형태의 PSP는 360 nm과 560 nm 에서 두 개의 흡수 밴드를 나타낸다. 다중층을 형성하기 위한 PDADMAC/PSP의 균일한 증착을 UV-vis spectroscopy를 이용하여 360 nm에서의 최대 흡광도로 PSP를 모니터링함으로써 확인하였다.

[0093] 증착 사이클의 횟수에 대한 360 nm 에서 PSP 층의 최대 흡광도 플롯은 증착이 균일하다는 것을 나타낸다. 다시 말해, 도 2에 나타난 바와 같이, 흡광도의 선형적 증가는 증착 과정이 일정하게 진행되고 있음을 나타낸

다. 이 데이터로부터 360 nm 에서 PSP 층 당 평균 흡광도가 $(8.38 \pm 1.10) \times 10^3$ 임을 알 수 있다.

[0094] PDADMAC/PSP 이중층의 일정한 증가는 광학 에립소메트리로 확인하였다. 도 3에 도시된 바와 같이 PDADMAC/PSP 이중층의 두께는 흡착 사이클의 수에 대해 선형적으로 증가하였다. PDADMAC/PSP 이중층의 평균 두께는 6.92 ± 0.51 nm였다. 막 두께에 대한 광학 에립소메트리 데이터가 도 3에 나타나 있다.

[0095] <실험예 1>

[0096] 다중층 어셈블리 내에서 PSP의 광이성질체화 특성

[0097] 스피로피란 유도체의 광변색성 거동은 많이 연구되어 왔다. 이에, 앞서 살펴본 바와 같이 스피로피란이 반응식 1에서와 같은 광변색성을 나타낸다고 잘 알려져 있다. PDADMAC/PSP의 LbL 층 내에서 PSP의 광이성질체화를 UV-vis spectroscopy로 모니터링하였고 그 결과를 도 4에 나타내었다. 앞서 설명한 바와 같이, 닫힌 구조의 SP 형 폴리스피로피란 PSP는 중성 분자이기 때문에 PDADMAC과 어떠한 상호작용도 할 수 없기 때문에 다중층을 형성할 수 없다. 다만, 중성 SP 형 PSP도 폴리음이온으로서 폴리아이온으로서 PAH와 다중층을 형성할 수는 있다. 이 경우 PSP와 PAH 사이의 수소 결합이 형성될 수 있다. UV 조사는 폴리스피로피란의 스피로피란 모이어티를 MC 형으로 이성질체화한다. zwitterionic MC 형 PSP는 폴리음이온으로서 PDADMAC과 다중층을 형성할 수 있게 된다.

[0098] 도 4에서 스펙트럼 (a)는 폴리아이온으로서 PDADMAC과 폴리음이온으로서 MC형 PSP로 된 이중층 10개를 포함하는 고분자 전해질 다중층 박막의 UV-vis 흡광도를 나타낸다. 이는 360 nm와 560 nm 에서 두 개의 흡수 피크를 나타내고 있다. 상기 360 nm에서의 흡수 피크는 폴리스피로피란의 피라노피리니딘(pyranyopyridine) 환의 $\pi-\pi^*$ 전이를 나타내고, 560 nm에서의 흡수 피크는 MC 형의 $\pi-\pi^*$ 전이에 대응한다. 따라서 스피로 카본에 의해 연결된 직교 평면 내에 포함된 오리지널 스피로피란의 nonplanar 구조에 비교할 때 개환 형태에서 공액계의 연장으로 설명될 수 있다. 상기 필름에 가시광을 비추면, MC형의 PSP가 다시 중성 SP 형으로 전환되고, 이러한 변환은 탈색을 일으켜 도 4의 (b)에 나타난 바와 같이 560 nm에서의 흡수피크가 없어지게 한다.

[0099] 이러한 스펙트럼의 변화는 폴리스피로피란의 스피로피란 모이어티가 다중층 내에서 정상적인 광변색성을 나타냄을 의미한다. 여기서, 개환된 zwitterionic 형의 폴리스피로피란은 다중층 상에서 PDADMAC와의 정전기적 인력으로 인해 열적으로 안정되게 나타났음이 매우 중요하다.

[0100] <제조예 2>

[0101] 고분자 전해질 다중층 박막의 증착

[0102] 고분자 전해질 박막의 하이브리드 어셈블리를 제조하기 위해, 교대 스핀 코팅법으로 상층의 박막을 제조한다. 폴리아이온으로서 5 mM PDADMAC와 폴리음이온으로서 5 mM PSS의 수용액을 교대 스핀 코팅법으로 코팅하여 박막을 상기 광응답성 희생층 상에 제조한다. (PDADMAC/PSP)₅의 광응답성 희생층 상에 PDADMAC/PSP 이중층 10개를 형성한다.

[0103] 광학 에립소메트리로 측정한 PDADMAC/PSS 이중층 10개의 총 두께는 23.21 ± 1.15 nm로 나타났고, 이는 PDADMAC/PSS 이중층의 평균 두께가 2.32 ± 0.12 nm임을 나타낸다. 이 값은 실리콘 웨이퍼 상이 아니라 희생층 PDADMAC/PSP 상의 고분자전해질 다중층 박막 PDADMAC/PSS의 두께에 대응한다. 그러나, 자기조립 고분자 전해질 다중층 박막을 얻기 위해서는, 제2 층의 PDADMAC/PSS 수가 100으로 증가되어야 한다. 이에, 적층체 전체 구조는 (PDADMAC/PSP)₅ (PDADMAC/PSS)₁₀₀가 된다. 박막의 박리능은 PDADMAC/PSP의 희생층에만 전적으로 의존적이며 상부 박막의 개수나 두께에는 무관하다는 점이 중요하다.

[0104] <실험예 2>

[0105] 광 유도된 희생층의 해체에 의한 고분자 전해질 다중층 박막의 박리

[0106] 본 발명의 일 구체예에서 제어가능하게 분리될 수 있는 다중층 어셈블리를 만들기 위해서는, 두 개의 요소를 포함한다. 제1 요소인 희생층은 (PDADMAC/PSP)_n로 구성되고(여기서, n은 1 내지 5의 상수이다), 상기 제1

요소 상에 형성되는 제2 요소인 박막층은 (PDADMAC/PSS)₁₀ 로 이루어진다. (PDADMAC/PSP)₁₀ 의 희생층으로부터의 박리를 UV-vis spectroscopy 및 광학 엘립소메트리로 관찰하였다.

[0107] 먼저, 기관 상에 (PDADMAC/PSP)₁₋₅/(PDADMAC/PSS)₁₀ 의 하이브리드 적층체에 가시광 ($\lambda = 450 \text{ nm}$, $P = 100 \text{ mW/cm}^2$, 3 분)을 조사하고, 초순수 milli-Q (pH 7.0)에 7 시간 동안 침지하였다. UV-vis 흡광도를 PSS의 흡수 피크에 대응하는 225 nm 에서 측정하여 방출된 고분자전해질 박막의 양을 시험하였다. 광응답성 희생층의 층 개수에 따른 희생층의 두께는 상부의 고체전해질 박막의 박리를 제어한다는 것을 확인할 수 있다.

[0108] 희생층의 개수 n 이 1, 2 및 3인 경우에는 수시간이 경과한 후에도 상부의 고체 전해질이 부분적으로만 박리되는 것으로 나타났다. 희생층의 개수 $n = 1, 2$ 및 3일 때 박리량은 각각 9.03, 10.86 및 26.72%로 나타났다. 또한, $n = 1$ and 2에 대해서는 60분 정도에서 최대 박리량을 나타냈고, $n = 3$ 일 때에는 약 40 분 정도에서 최대 박리량을 나타내며, 수 시간 동안 물에 침지하여도 추가적인 박리가 일어나지는 않았다.

[0109] 그러나, 놀랍게도 $n = 4$ 및 5인 경우 상부의 고분자전해질이 3분 내에 완전히 박리되었다. 상부 고분자전해질의 PSS 층에 대응하는 225 nm 에서의 흡수 피크가 0으로 감소되어 기관으로부터 완전히 떨어져나갔음이 명백하게 나타났다. 나아가, 필름의 두께 역시 이러한 결과를 잘 뒷받침하는 것으로 나타났다. 고분자전해질 다중층 박막의 박리량은 $n = 1, 2$ 및 3일 때, 각각 10.70, 12.66, 및 28.58 % 로 나타났고, $n = 4$ 및 5일 때에는 100 %로 나타났다. 도 5 및 6은 희생층의 개수에 따른 하이브리드 필름의 박리 특성을 UV-vis spectroscopy (도 5) 및 광학 엘립소메트리 (도 6)로 분석한 결과를 나타낸다.

[0110] 도 5 및 6을 참조하면, 고분자전해질 다중층이 박리되는 양과 박리되는 데 필요한 시간이 희생층 PDADMAC/PSP의 두께와 그에 따른 층 개수에 매우 의존적임을 알 수 있다.

[0111] <실험예 3>

[0112] 가시광 조사에 의한 박막 분리

[0113] 가시광을 조사하고 물에 침지함으로써 희생층으로부터 상부층의 분리되는지를 명백하게 확인하기 위해, 처리 전후의 실리콘 기관 상에 형성된 (PDADMAC/PSP)₅ 과 (PDADMAC/PSP)₅/(PDADMAC/PSS)₁₀ 의 AFM 이미지를 기록하였고 그 결과를 도 7a, b 및 c에 각각 나타내었다.

[0114] AFM 이미지에서 밝은 부분은 높은 영역을 의미하고 어두운 부분은 낮은 영역을 나타낸다. 실리콘 상의 PEM의 표면 모폴로지는 기관 표면 상의 발색단(chromophore) 함유 고분자전해질을 포함하는 다중층 박막의 전형적인 이미지와 거의 동일하고, 이는 선행문헌들에서 미립자 구조를 나타내는 것으로 알려져 있다(참조: (a) Hong, J.-D.; Jung, B.-D.; Kim, C. H.; Kim, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 79057911. (b) Advincula, R.; Park, M.-K.; Baba, A.; Kaneko, F. *Langmuir* **2003**, *19*, 65466, (c) Kumar, S. K.; Hong, J.-D. *Langmuir* 2008, *24*, 41904193).

[0115] (PDADMAC/PSP)₅ 희생층에 대한 도 7a에 따르면, 고분자 전해질 다중층막의 root-mean-squared (rms) 표면 거칠기가 6.73 nm로 나타났다. 이와 같이 큰 값의 표면 거칠기는 PDADMAC/PSP 이중층 몇 개를 통과하여 상부층의 내부침투가 가능한 정도의 값이다(참조: Galvin, J. M.; Schuster, G. B. *Supramolecular Science* **1998**, *5*(12), 89100). 이에 n 값이 1 또는 2 정도로 작은 경우에는 상부층과 기관 사이에서 직접적 결합이 일어나 박리를 방해하게 된다. 비교를 위해, (PDADMAC/PSP)₅/(PDADMAC/PSS)₁₀의 처리 (가시광 조사 및 초순수 milli-Q 에 침지) 전과 후의 결과가 도 7b 및 7c에 각각 나타나 있다. 도 7c에 따르면, 고분자 전해질 다중층 박막의 박리로 인해 평활면이 얻어졌다. 박리 이후의 샘플의 rms 거칠기는 원래 6.71 nm 에서 0.19 nm로 감소하였다.

[0116] 자기조립 고분자 전해질 박막을 얻기 위해 (PDADMAC/PSP)₅/(PDADMAC/PSS)₁₀₀ 구조의 하이브리드 다중층 적층체를 제조하였다. 증가된 두께로 인해 고체기관으로부터 분리된 이후의 자기조립 박막의 핸들링이 쉬워졌다. 이러한 하이브리드 적층체에 가시광을 3분간 조사하고 초순수 milli-Q 에 3분간 침지하였다. 단시간(1-3 분) 내에 다중층이 수중에서 자유롭게 부유하는 것을 발견하였다.

[0117] 도 8a는 초순수 milli-Q 내에서 석영 유리로부터 박리된 다중층의 예가 나타나 있다. 도 8a에 나타난 자기-부유 필름의 크기는 약 $18 \times 7 \text{ mm}^2$ 였다. 이러한 박막은 milli-Q 내에서 약 7일간 안정적으로 존재하며, 어떠

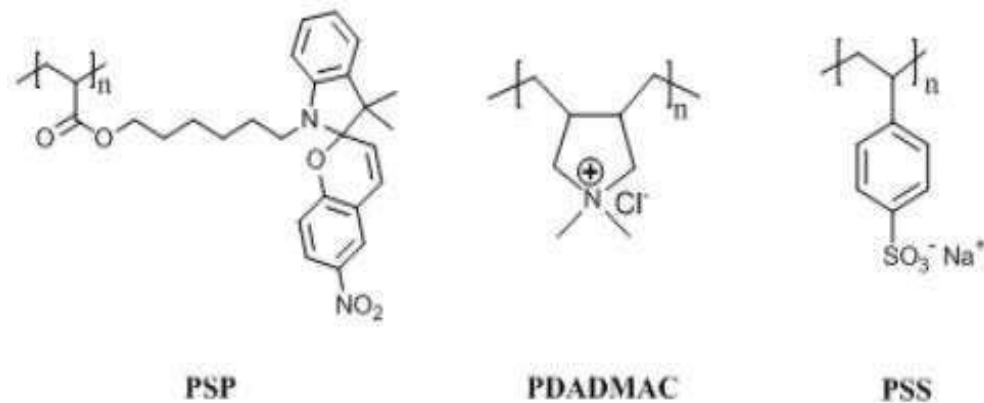
한 손상도 관찰되지 않았다. 상기 자기-부유 다중층 박막을 트위저(tweezer)를 이용하여 milli-Q 로부터 조심스럽게 꺼내고 진공 중에서 건조하여 자기조립 다중층 박막을 얻었다(건조 후 박막 가장자리의 약간의 구부러짐이 관찰됨). 상기 PDADMAC 와 PSS로 이루어진 자기조립 박막은 투명했다. 도 8b는 공기 중의 자기조립 다중층 박막의 예를 나타내고 그 크기는 대략 $22 \times 8 \text{ mm}^2$ 였다.

[0118]

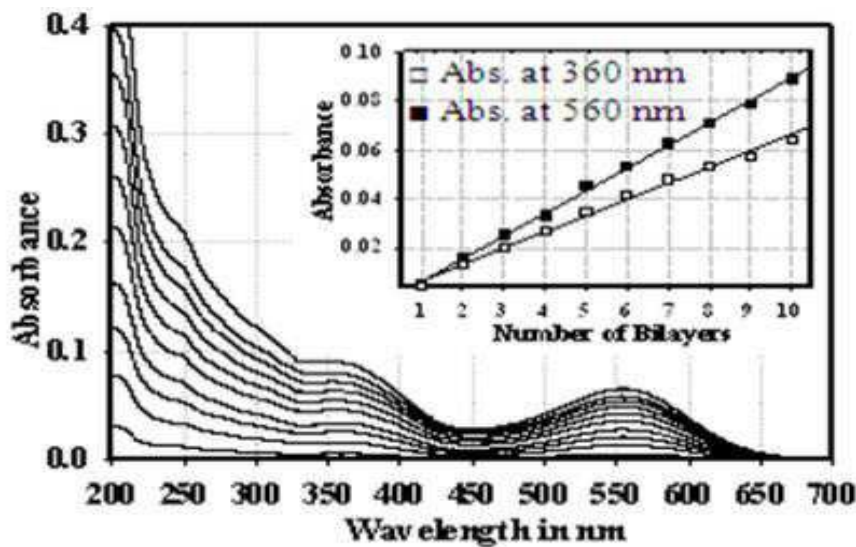
[0119] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

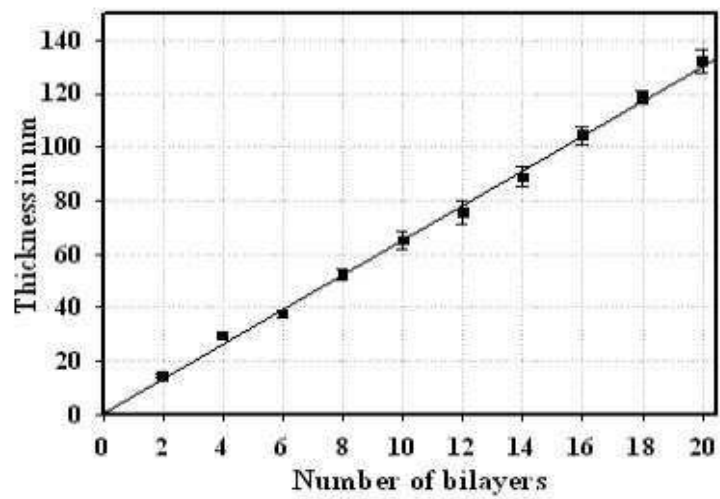
도면1



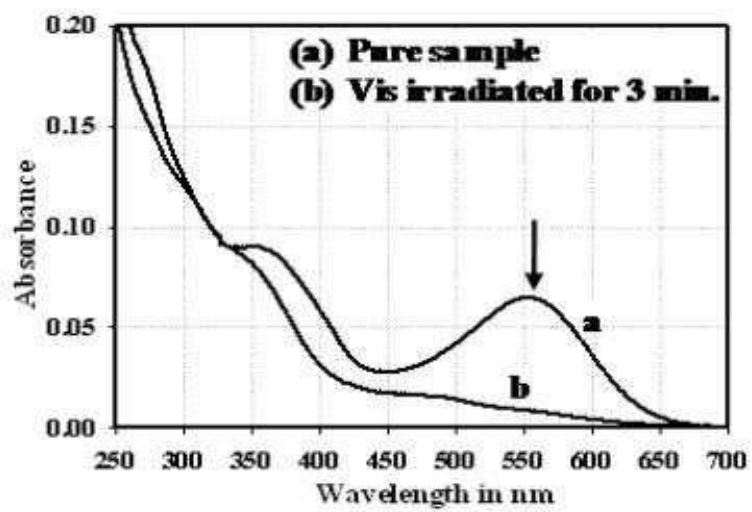
도면2



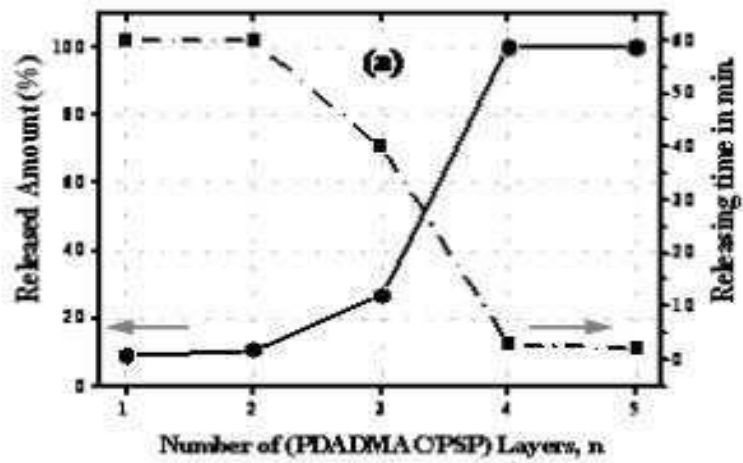
도면3



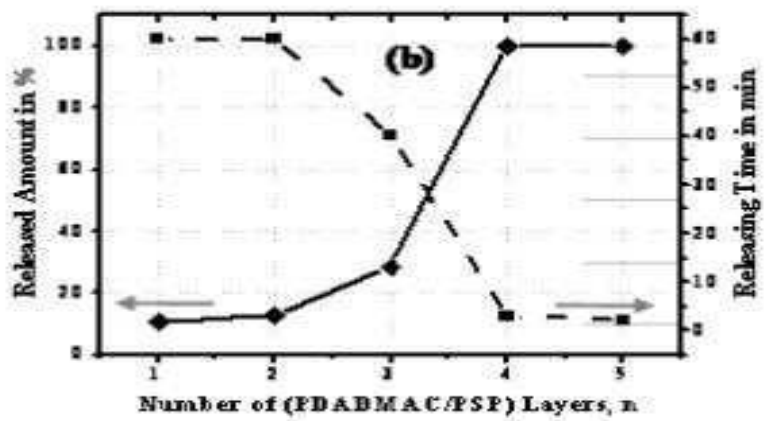
도면4



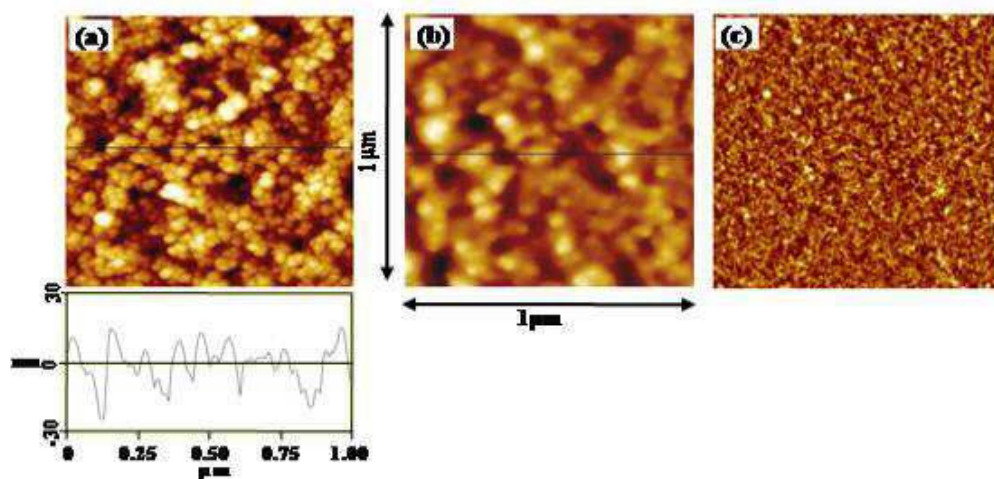
도면5



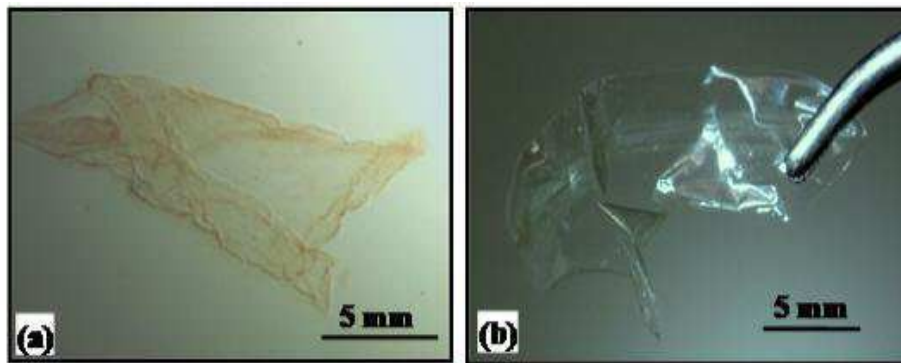
도면6



도면7



도면8



도면9

