

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0021282 (43) 공개일자 2014년02월20일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 21/208 (2006.01) B05D 7/00 (2006.01)	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울시 성북구 안암로 145 (안암동)	
(21) 출원번호 10-2012-0087443	(72) 발명자 조진한 서울 서초구 잠원로 37-48, 206동 1004호 (잠원동, 신반포한신아파트)	
(22) 출원일자 2012년08월09일 심사청구일자 없음	(74) 대리인 특허법인충현	

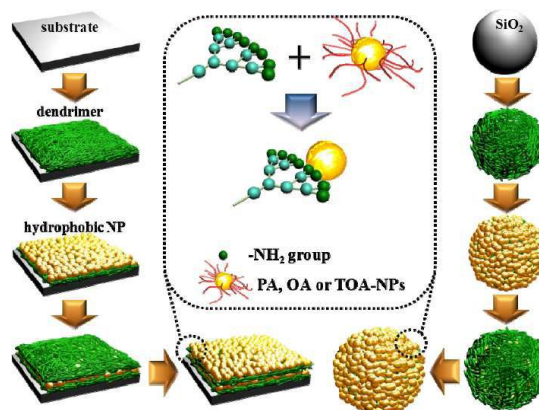
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 레이어-바이-레이어 코팅 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 레이어-바이-레이어 코팅에 관한 것으로서 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층; 및 금속 또는 금속 산화물 층;을 포함하고, 이들이 각각 최소 1 회 이상 교대로 적층된 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따르면 소수성 유기 용매에서도 형성이 가능할 뿐만 아니라 코팅된 입자의 밀도가 현저히 높고 외부 환경에 안정한, 기판 또는 입자 표면 개질 목적의 레이어-바이-레이어 코팅 및 그 제조방법을 이용할 수 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20110029824

부처명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원_도약연구(전략)

연구과제명 층상자기조립 기반 전위감응 나노복합체 제조 및 저항변환성 메모리소자 연구

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.01 ~ 2012.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

기관 또는 입자 표면에,

아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층; 및

금속 또는 금속 산화물 층이 각각 최소 1회 이상 교대로 적층된 레이어-바이-레이어 코팅.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 덴드리머 또는 폴리머 층은 폴리(아민도아민), 폴리(에틸렌아민) 및 그 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 덴드리머 또는 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 레이어-바이-레이어 코팅.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속 또는 금속 산화물 층은 은, 금, 백금, 철, 철 산화물, 망간, 망간 산화물, 바륨, 바륨 산화물, 티타늄, 티타늄 산화물 및 그 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 금속 또는 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 레이어-바이-레이어 코팅.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 덴드리머 또는 폴리머 층과 상기 금속 또는 금속 산화물 층은 서로 공유 결합된 것을 특징으로 하는 레이어-바이-레이어 코팅.

청구항 5

기관 또는 입자를,

(i) 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머로 코팅하는 단계; 및

(ii) 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물을 이용하여 더욱 코팅하는 단계;

를 포함하는 레이어-바이-레이어 코팅의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 소수성 안정화제는 올레산, 팔미트산, 테트라옥틸암모늄 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 레이어-바이-레이어 코팅의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 (i) 단계는 상기 기관 또는 입자를 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머의 용액에 5 내지 15 분에 걸쳐 침지하는 단계; 및 세척하고 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 레이어-바이-레이어 코팅의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 (ii) 단계는 상기 (i) 단계를 거친 기관 또는 입자를 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물의 용액에 25 내지 35 분에 걸쳐 침지하는 단계; 및 세척하고 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 레이어-바이-레이어 코팅의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 (ii) 단계에서는 상기 소수성 안정화제가, 덴드리머 또는 폴리머의 아민기와의 인-시츄 리간드 교환 (In-Situ Ligand Exchange) 반응을 통하여, 상기 덴드리머 또는 폴리머의 아민기에 의해 치환됨으로써, 상기 금속 또는 금속 산화물과 상기 덴드리머 또는 폴리머 사이에 공유 결합이 형성되는 것을 특징으로 하는 레이어-바이-레이어 코팅의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 소수성 안정화제는 카복실기, 카복실산염, 암모늄기, 또는 암모늄염으로부터 선택된 관능기를 갖는 것을 특징으로 하는 레이어-바이-레이어 코팅의 제조방법.

청구항 11

제5항에 있어서, 상기 (i) 내지 (ii) 단계를 1 내지 5000회 반복 시행하는 것을 특징으로 하는 레이어-바이-레이어 코팅의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 반복 시행에 있어서 가장 마지막 반복 시행에 있어서는 상기 (ii) 단계를 생략하는 것을 특징으로 하는 레이어-바이-레이어 코팅의 제조방법.

명세서**기술분야**

[0001]

본 발명은 레이어-바이-레이어 코팅 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 소수성 유기 용매 중에서 형성될 수 있을 뿐만 아니라, 충전밀도가 높고 각종 환경에서 안정한, 물질 표면의 화학적 성질을 개질하는 레이어-바이-레이어 코팅 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

레이어-바이-레이어 (Layer-by-Layer, 이하 LbL) 코팅 기술은 입자 간의 상보적 상호작용을 통해 물질 표면을 개질하는 기술로서, 가장 범용적인 공정으로 물질 표면의 성질 및 두께를 조절할 수 있는 수단을 제공한다. 이러한 코팅 기술은 코팅에 사용되는 입자의 유형과 흡착량에 따라서 비휘발성 메모리 소자, 발광 다이오드, 슈퍼커패시터 및 전기화학 센서 구성 요소의 표면 개질 용도로 이용될 수 있을 뿐만 아니라, 최종적으로 코팅된 박막의 성질에 따라서 적용되는 재료의 친수성, 소수성 및 주화성을 비롯한 화학적 성질을 자유로이 변경 적용시킬 수 있다는 점에서 그 응용의 폭이 매우 넓다 (G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232-1237; F. Caruso, R. A. Caruso, H. Mohwald, *Science* **1998**, *282*, 1111-1114; Y. Ko, Y. Kim, H. Baek, J. Cho, *ACS Nano* **2011**, *5*, 9918-9926; J.-S. Lee, J. Cho, C. Lee, I. Kim, J. Park, Y. Kim, H. Shin, J. Lee, F. Caruso, *Nat. Mater.* **2007**, *2*, 790-795; W. K. Bae, J. Kwak, J. Lim, D. Lee, M. K. Nam, K. Char, C. Lee, S. Lee, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2368-2373; S. W. Lee, J. Kim, S. Chen, P. T. Hammond, Y. S.-Horn, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 3889-3896; A. Yu, Z. Liang, J. Cho, F. Caruso, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1203-1207).

[0003]

대부분의 경우에 있어, 종래의 LbL 코팅 기술은 수성 매질 내에서 연속적으로 증착되는 구성 재료 사이의 정전기적 인력을 통해 이루어져 왔다. 그러나 정전기적 인력을 이용한 재료 간의 결합 및 코팅은 다양한 분야에 적용함에 있어 만족스러운 정도의 강도를 제공하지 못했고, 이를 극복하기 위한 시도로서 최근에는 클릭 화학, 이황화결합, 실란화, 요소 화학, 에스테르 우레탄 또는 아마이드 화학을 기반으로 한, 수소 결합과 공유결합 상호작용을 물이나 알코올을 비롯한 극성 용매에서 이용하는 기술이 개발되었다 (P. Podsiadlo, A. K. Kaushik, E. M. Arruda, A. M. Waas, B. S. Shim, J. Xu, H. Nandivada, B. G. Pumplun, J. Lahann, A. Ramamoorthy, N. A. Kotov, *Science*, **2007**, *318*, 80-83; J. Cho, J. Hong, K. Char, F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9935-9942; D. Wang, A. L. Rogach, F. Caruso, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2724-2729; D. Wang, A. L. Rogach, F. Caruso, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 857; e) M. Braun, C. Burda, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5548-5551; G. Schmid, N. Klein, L. Korste, *Polyhedron*, **1988**, *7*, 605-608; J. Simard, C. Briggs, A. K. Boal, V. M. Rotello, *Chem. Commun.*, **2000**, 1943-1944; D. I. Gittins, F. Caruso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3001-3004).

[0004]

그러나 정전기적 인력 또는 수소 결합을 이용하는 상기 LbL 코팅 기술의 경우, 동일한 전하를 갖는 인접한 코팅 입자 사이에 발생하는 정전기적 척력으로 인해 코팅 과정에서의 입자간 유격이 발생하며, 따라서 코팅 후의 충전밀도가 30 % 미만으로 낮아져 표면 개질 정도가 만족스러운 정도로 이루어지지 못했다. 뿐만 아니라, 이러한 코팅 기술은 친수성 또는 극성 용매를 전제하기 때문에 낮은 수준의 누설전류를 필요로 하는 전자소자 또는 석유화학산업에 있어서 그 적용이 매우 어렵다. 따라서 LbL 코팅 기술이 가장 해결해야 할 문제는 비극성 용매 중에서도 치밀한 구조의 소수성 입자 코팅이 가능하도록 하는 것이다. 이를 위한 종래 기술로서 티올기를 추가

도입하여 각 층 결합간의 가교로 사용하는 기술이 개발되어 있으나, 티올기로 치환된 표면으로 인하여 입자 자체의 성질을 코팅에 이용하기 어렵다는 한계가 있고, 구현 방법으로서 친핵성 치환반응을 전제하기 때문에 이를 통한 코팅물은 산성수 (pH 4 미만)에서 크게 불안정하다는 단점이 있다. 따라서, 잘 형성된 각종 입자를 비극성 용매 중에서 기능성 LbL 나노복합체 필름에 혼입시킬 수 있을 뿐만 아니라, 광범위한 잠재적 응용을 위해 다양한 외부적 환경 중에서 필름 안정성을 확보하기 위한, 보다 일반적이고 용이하면서 범용적인 방법의 개발 필요성이 더욱 대두되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 소수성 유기 용매에서 형성하는 것이 가능하고, 코팅된 입자의 충전 밀도가 높으며, 외부적 환경에 대해 안정한, 기관 또는 입자 표면 개질 목적의 레이어-바이-레이어 코팅을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 특징을 갖는 코팅의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위해서,

[0008] 기관 또는 입자 표면에,

[0009] 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층; 및

[0010] 금속 또는 금속 산화물 층이 각각 최소 1회 이상 교대로 적층된 레이어-바이-레이어 코팅을 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 덴드리머 또는 폴리머 층은 폴리(아민도아민), 폴리(에틸렌아민) 및 그 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 덴드리머 또는 폴리머를 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 금속 또는 금속 산화물 층은 은, 금, 백금, 철, 철 산화물, 망간, 망간 산화물, 바륨, 바륨 산화물, 티타늄, 티타늄 산화물 및 그 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 금속 또는 금속 산화물을 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 덴드리머 또는 폴리머 층과 상기 금속 또는 금속 산화물 층은 서로 공유 결합될 수 있다.

[0014] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 해결하기 위해서,

[0015] 기관 또는 입자를 (i) 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머로 코팅하는 단계; 및 (ii) 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물을 이용하여 더욱 코팅하는 단계를 포함하는 레이어-바이-레이어 코팅의 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 소수성 안정화제는 올레산, 팔미트산, 테트라옥틸암모늄 또는 그 혼합물일 수 있다.

[0017] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 (i) 단계는 상기 기관 또는 입자를 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머의 용액에 5 내지 15 분에 걸쳐 침지하는 단계; 및 세척하고 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 (ii) 단계는 상기 (i) 단계를 거친 기관 또는 입자를 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물의 용액에 25 내지 35 분에 걸쳐 침지하는 단계; 및 세척하고 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 (ii) 단계에서는 상기 소수성 안정화제가, 상기 덴드리머 또는 폴리머의 아민기와 인-시츄 리간드 교환 (In-Situ Ligand Exchange) 반응을 통하여, 상기 덴드리머 또는 폴리머의 아민기에 의해 치환됨으로써, 상기 금속 또는 금속 산화물과 상기 덴드리머 또는 폴리머 사이에 공유 결합이 형성될 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 소수성 안정화제는 카복실기, 카복실산염, 암모늄기, 또는 암모늄염으로부터 선택된 관능기를 가질 수 있다.

[0021] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 (i) 내지 (ii) 단계를 1 내지 5000회 반복 시행할 수 있다.

[0022] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 반복 시행에 있어서 가장 마지막 반복 시행에 있어서는 상기 (ii) 단계를 생략할 수도 있다.

발명의 효과

[0023] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따르면 소수성 유기 용매에서도 형성이 가능할 뿐만 아니라 코팅된 입자의 밀도가 현저히 높고 외부 환경에 안정한, 기관 또는 입자 표면 개질 목적의 레이어-바이-레이어 코팅 및 그 제조 방법을 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 코팅의 입자간 결합을 나타내는 개념도이다.

도 2는 본 발명에 따른 제조방법을 통해 기관 및 입자를 코팅하는 과정을 나타내는 개념도이다.

도 3은 본 발명에 따른 코팅의 입자간 결합 메커니즘을 밝혀내기 위해 시행한 적외선 분광 분석 결과이다.

도 4는 본 발명에 따른 코팅의 바람직한 흡착 시간을 밝혀내기 위해 시행한 수정진동자 마이크로밸런스 분석 결과이다.

도 5는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따라 물질 표면을 중첩 코팅하는 과정을 수정진동자 마이크로밸런스 방법으로 정량 분석하여 도시한 그래프, 본 발명에 따른 중첩 코팅 필름을 전자 현미경으로 촬영한 사진 및 층 수에 따른 두께를 측정하여 도시한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따라 물질 표면을 중첩 코팅하는 과정을 UV-vis 방법으로 정량 분석하여 도시한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 코팅의 각종 용매에 대한 안정성을 측정하여 도시한 수정진동자 마이크로밸런스 질량 분석 결과 그래프 및 추가적인 카탈레이즈 도입에 대한 수정진동자 마이크로밸런스 질량 분석 결과 그래프이다.

도 8은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따라 코팅된 콜로이드 입자 표면을 전자 현미경을 통하여 촬영한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명은 소수성 유기 용매 내에서도 형성이 가능한 레이어-바이-레이어 (Layer-by-Layer, LbL) 코팅을 제공하며, 본 발명에 따르면 자유롭게 목적 물질 표면의 화학적 성질을 개질할 수 있을 뿐만 아니라 코팅된 물질의 충전 밀도가 높고, 이러한 코팅은 외부 환경에 대해 안정하다.

[0027] 본 발명에 따른 레이어-바이-레이어 코팅은 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층; 및 금속 또는 금속 산화물 층;을 포함한다.

[0028] 상기 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층에는 아민기를 포함하는 화합물이라면 자유롭게 선택되어 포함될 수 있으나, 바람직하게는 폴리(아민도아민), 또는 폴리(에틸렌이민)의 덴드리머 또는 폴리머가 선택되어 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리(아민도아민) 또는 폴리(에틸렌이민)의 덴드리머 입자가 포함될 수 있다. 이는 크기가 지나치게 큰 입자를 사용하는 경우에는 입자 사이의 간극이 넓어져 코팅의 목적에 부합하지 않게 될 소지가 있기 때문이다.

[0029] 아울러, 상기 금속 또는 금속 산화물 층은 은, 금, 백금, 철, 철 산화물, 망간, 망간 산화물, 바륨, 바륨 산화물, 티타늄, 및 티타늄 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택된 한 개 이상의 입자를 포함할 수 있다. 그러나 상기 금속 또는 금속 산화물 입자는 어디까지나 예시에 불과한 것으로, 당업자는 목적에 따라 자유롭게 코팅하고자 하는 금속 또는 금속 산화물 입자를 선택 및 포함시킬 수 있으며, 본 발명은 이러한 금속 또는 금속 산화물 입자의 종류에 의해 한정되지 아니한다.

[0030] 또한 본 발명에 따른 레이어-바이-레이어 코팅은 상기 덴드리머 또는 폴리머 층의 아민기와 상기 금속 또는 금

속 산화물 층의 입자가 서로 공유 결합된 것을 특징으로 한다.

- [0031] 이러한 공유 결합은, 먼저 상기 금속 또는 금속 산화물 입자에 올레산, 팔미트산, 테트라옥틸암모늄 및 그 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 소수성 안정화제를 결합시킨 뒤에, 상기 텐드리머 또는 폴리머의 아민기; 및 금속 또는 금속 산화물에 결합된 상기 소수성 안정화제;가 용매 중에서 인-시츄 리간드 교환 (In-Situ Ligand Exchange, 이하 ISLE) 반응하여, 상기 금속 또는 금속 산화물에 결합된 소수성 안정화제가 상기 텐드리머 또는 폴리머의 아민기에 의해 치환됨으로써 형성된 것일 수 있다.
- [0032] 좀 더 상세히 설명하면, 상기 소수성 안정화제는 카복실기, 카복실산염, 암모늄기, 또는 암모늄염인 관능기를 포함할 수 있고, 상기 관능기로 인해 상기 소수성 안정화제는 금속 또는 금속산화물과 약한 결합을 형성하는데, 상기 약한 결합은 텐드리머 또는 폴리머의 아민기에 의해 중간단계 없는 인-시츄 리간드 교환 (In-Situ Ligand Exchange, 이하 ISLE) 반응이 일어나는 원인이 되고, 이에 따라 상기 약한 결합이 텐드리머 또는 폴리머의 아민기와 금속 또는 금속 산화물 사이의 더 강한 결합으로 대체되는 것이다. 따라서, 본 발명에 따른 레이어-바이-레이어 코팅은 매우 강하게 결합되어 있고, 이러한 결합력은 본 발명에 따른 레이어-바이-레이어 코팅이 보이는 외부 환경에 대한 높은 안정성의 원인이기도 하다.
- [0033] 도 1은 본 발명에 따른 레이어-바이-레이어 코팅에서, 입자간 결합을 설명하기 위하여 첨부한 개념도이다. 도 1에 따르면, 금속 또는 금속 산화물에 결합되어 있던 소수성 안정화제는, 금속 또는 금속 산화물과 텐드리머 또는 폴리머의 아민기 사이의 결합이 형성됨으로써 떨어져 나가게 된다.
- [0034] 그러나 도 1은 어디까지나 이해를 돕기 위하여 첨부한 개념도로서, 소수성 안정화제의 치환 및 제거가 언제나 완전히 일어나는 것은 아니고, 각 입자의 양적 비율, 반응 시간, 온도, 당업자의 필요 등에 의해 금속 또는 금속 산화물 층이 텐드리머 또는 폴리머 층과 결합을 형성한 뒤에도 소수성 안정화제가 금속 또는 금속 산화물 입자에 일정량 남아있는 경우도 있을 수 있다.
- [0035] 또한 본 발명은 상기 레이어-바이-레이어 코팅을 구현하기 위한 제조방법을 제공한다.
- [0036] 도 2에는 본 발명에 따른 제조방법을 통해 기관 및 입자를 코팅하는 과정을 나타내는 개념도가 도시되어 있다.
- [0037] 먼저, 기관 또는 입자를 아민기를 포함하는 텐드리머 또는 폴리머로 코팅한다. 이러한 코팅은 기관 또는 입자를 아민기를 포함하는 텐드리머 또는 폴리머의 용액에 5 내지 15 분에 걸쳐 침지한 뒤, 세척하고 건조함으로써 이루어질 수 있다. 상기 용액의 용매는 아민기를 포함하는 텐드리머 또는 폴리머를 용해시킬 수 있는 것이면 극성에 제한없이 이용될 수 있으며, 예를 들어 THF, 에탄올, 클로로포름, 헥산 또는 이소프로필알코올일 수 있다.
- [0038] 상기 침지는 5 내지 15 분 사이에서 이루어질 수 있는데, 5 분 미만으로는 충분한 코팅이 형성되지 않고, 15 분 이상으로는 한 개 층을 적층하는데 있어 추가적인 효과를 보이지 않는다.
- [0039] 다음으로, 상기의 과정을 거친 기관 또는 입자를 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물을 이용하여 더욱 코팅한다. 이는 기관 또는 입자를 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물 용액에 25 내지 35 분에 걸쳐 침지한 뒤, 이를 세척하고 건조함으로써 이루어질 수 있다. 상기 용액의 용매는 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물을 용해시킬 수 있는 것이면 극성에 제한없이 이용될 수 있으며, 예를 들어 THF, 에탄올, 클로로포름, 헥산 또는 이소프로필알코올일 수 있다.
- [0040] 상기 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물 용액에서의 침지는 25 내지 35 분 사이에서 이루어질 수 있는데, 25 분 미만으로는 충분한 코팅이 형성되지 않고, 35 분 이상으로는 한 개 층을 적층하는데 있어 추가적인 효과를 보이지 않는다. 상기 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물 용액에서의 침지 과정에서 전술한 바와 같은 ISLE 반응이 일어나 상기 소수성 안정화제가 분리되고, 텐드리머 또는 폴리머의 아민기와 금속 또는 금속산화물 입자 사이의 강력한 공유 결합이 형성된다.
- [0041] 아울러, 상기 두 단계를 반복함으로써 원하는 만큼의 적층 두께를 얻을 수도 있고, 횟수에 제한되는 것은 아니나, 1 내지 5000회 반복적인 시행을 함으로써 중첩 코팅을 얻는 것이 가능하다. 최외각에 금속 또는 금속 산화물 층을 갖는 것은 입자 또는 필름이 소수성 표면을 갖게 되었다는 것을 의미한다.
- [0042] 상기 반복적인 시행에 있어서 가장 마지막 시행에서 금속 또는 금속 산화물 코팅 형성 단계를 생략할 수도 있는데, 이러한 공정에 따르면 필름 또는 입자는 최종적으로 표면에 텐드리머 또는 폴리머 층을 포함함으로써 친수성을 띠게 된다.

- [0043] 이하, 도면, 제조예, 실시예 및 시험예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 제조예, 실시예 및 시험예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0044] (이하, OA : 올레산, PA : 팔미트산, TOA : 테트라옥틸암모늄, NP : 나노 입자, LbL : 레이어-바이-레이어)
- [0045] **제조예 : 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물의 합성**
- [0046] PA-Ag_{NP}의 합성
- [0047] PA (2.8 g, Aldrich 社)를 트리에틸아민 (40 mL, Aldrich 社)에 용해한 후 AgNO₃ (1.8 g, Aldrich 社)을 첨가하였다. 10 분간 교반한 후, 백색 슬러리로 변한 용액을 80 °C에서 2 시간 동안 환류시켰다. 합성된 Ag_{NP}를 아세톤 (40 mL)을 첨가한 후 3500 rpm에서 5 분 동안 원심분리하여 2 회 정제하였다. 이들 Ag_{NP}를 진공에서 건조하였다.
- [0048] TOA-Au_{NP} 및 TOA-Pd_{NP}의 합성
- [0049] TOA-안정화된 Au_{NP}와 약 6 nm의 Pd_{NP}를 톨루엔 중에서 합성하여 톨루엔 (80 mL, Fluka 社) 중 TOA 브로마이드의 25 mM 용액에 첨가하였다. 수 초 내 톨루엔상으로 금속염의 이동을 분명하게 관찰할 수 있었다. 교반된 혼합물에 갓 제조한 NaBH₄ (25 mL, Aldrich 社)의 0.4 M 용액을 첨가하여 즉각적으로 환원시켰다. 30 분 후에 2개의 상이 분리되었고, 이어서 톨루엔상을 0.1 M H₂SO₄, 0.1 M NaOH와 H₂O로 3번 세척하였다.
- [0050] OA-Fe₃O₄의 합성
- [0051] 약 7 nm의 OA-안정화된 Fe₃O₄를 톨루엔 중에서 합성하였다. Fe(acac)₃ (2 mmol), 1,2-헥사데칸디올 (10 mmol), OA (5 mmol), 올레일아민 (6 mmol)과 벤질 에테르 (20 mL)를 혼합하고 질소를 흘리면서 교반하였다. 이 혼합물을 약 2 시간 동안 200 °C로 가열하고 1 시간 동안 질소 분위기에서 가열 환류 (약 300 °C)하였다. 열원을 제거하여 얻어진 흑색 혼합물을 상온으로 냉각하였다. 상기 혼합물에 에탄올 (40 mL)을 대기 조건에서 첨가하고 침전된 흑색 물질을 원심분리를 통해 분리하였다. 얻어진 흑색 생성물을 OA (0.05 mL)와 올레일아민 (0.05 mL)이 존재하는 헥산 중에 용해하였다. 원심분리 (6000 rpm, 10 분)를 적용하여 분산되지 않은 모든 잔류물을 제거하였다. 7 nm Fe₃O₄ 나노입자의 흑갈색 헥산 분산액을 제조하였다.
- [0052] TOA-MnO₂의 합성
- [0053] TOA-Au_{NP}와 TOA-Pd_{NP} 합성에서 나타난 2-상 추출공정을 이용하여 TOA-MnO₂ 용액을 합성하였다. 먼저, KMnO₄의 수용액 (5 mL, 10 mM, Aldrich 社)과 50 mL의 톨루엔을 100 mL 분별깔때기에서 서로 혼합하였다. 다음, 상-이동 시약인 TOA (Fluka 社) 25 mg를 도입하고 격렬하게 흔들었다. 그 결과, MnO₄⁻가 수상으로부터 유기층으로 이동하여 무색의 수용액이 얻어졌다. 이 유기상에 5 mg의 테트라부틸암모늄 보로하이드라이드 (TBABH₄)를 첨가하고 격렬하게 흔든 후에 보라색 용액이 갈색으로 변하였는데, 이는 톨루엔에 MnO₂ 나노입자가 추출되었음을 의미한다. 30 분 후에 수상을 제거한 다음, pH 5.8 수성 매질에 의해 2회 정제하였다.
- [0054] OA-BaTiO₃의 합성
- [0055] 먼저, OA-BaTiO₃ NP를 위해 바륨 티타늄 글리콜레이트를 제조하였다. 250 mL 둥근 바닥 플라스크에서 78 mmol의 바륨 산화물 미세 분말 (97%, Aldrich 社)을 60 mL 에틸렌글리콜에 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 첨가된 미세 분말이 용해될 때까지 격렬하게 교반한 다음, 80 mL 2-프로판올로 희석하였다. 다음, 상기 반응 혼합물에 티타늄 이소프로폭사이드 (18 mL, 97%, Aldrich 社)를 격렬하게 교반하면서 1 시간 동안 첨가하였다. 용액으로부터 침전된 생성물을 원심분리에 의해 회수하고, 2-프로판올로 세척하여 진공 건조하였다.
- [0056] 다음으로, 바륨 티타늄 글리콜레이트를 합성한 후에 OA-BaTiO₃ NP를 250 mL 3구 플라스크에서 다음과 같이 제조하였다. 50 mL 디페닐 에테르와 5-45 mmol OA의 혼합물을 아르곤 분위기하 120 °C에서 격렬하게 교반하면서 1

시간 동안 건조하였다. 이 혼합물을 100 °C로 냉각한 후에 5 mmol 바륨 티타네이트 글리콜레이트를 첨가하고 첨가된 전구체들이 용해되도록 격렬히 교반하였다. 다음, 상기 혼합물에 30 % 과산화수소를 함유하는 1.8 g의 수용액을 서서히 주입하였다. 상기 혼합물을 100 °C의 폐쇄 시스템에서 유지하고 역 마이셀 조건에서 물과 약하게 환류시키면서 48 시간 동안 교반하였다. 이 반응 혼합물을 상온까지 냉각한 후에 과량의 에탄올을 첨가함으로써 생성물을 쉽게 침전시켰다. 얻어진 침전물을 원심분리에 의해 분리하고 에탄올로 반복 세척하여 상청액 잔류물을 제거하였다.

[0057] 실시예

[0058] 기관 코팅 다층구조의 형성

[0059] 상기 각종 소수성 NP의 톨루엔 또는 hexan 분산액과 폴리(아미도아민) 덴드리머 또는 폴리(에틸렌 이민) 덴드리머 (이하 덴드리머)의 에탄올 분산액을 각각 $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 과 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 의 농도로 준비하였다. LbL 코팅 시행 이전에 석영 또는 실리콘 기관을 RCA 용액 ($\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 5:1:1 v/v/v)으로 세정하였다. 상기 기관을 먼저 10분 동안 덴드리머 용액에 침지한 후 에탄올로 2 번 세척하고 약한 질소 기류로 건조하였다. 덴드리머-코팅된 기관을 30 분 동안 상기 소수성 NP 용액에 침지한 후, 톨루엔으로 세척하고 질소로 건조하였다. 얻어진 기관을 10 분 동안 상기 덴드리머 용액에 재차 침지하였다. 이들 침지 사이클을 원하는 층수가 얻어질 때까지 반복하였다.

[0060] 입자 코팅 다층구조의 형성

[0061] 음이온성 600 nm-SiO₂ 콜로이드의 농축 분산액 (6.4 중량%) 100 μL 을 탈이온수로 0.5 mL까지 희석하였다. 상기 콜로이드 용액을 원심분리한 후 (8000 rpm, 5분), 상청액을 제거한 다음 $1 \text{ mg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ 의 덴드리머 에탄올 용액을 콜로이드에 첨가한 후 초음파 처리하고 충분한 시간 동안 흡착시켰다. 과량의 덴드리머를 3 회 원심분리 (8000 rpm, 5 분)/세척 사이클에 의해 제거하였다. 톨루엔 중 OA-Ag_{NP} (또는 OA-Fe₃O₄) ($5 \text{ mg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$) 0.5 mL를 첨가하여 덴드리머 코팅된-SiO₂ 콜로이드 위에 다층구조를 제조하고, 10 분 동안 증착한 후 과량의 OA-NP를 상술한 바와 같이 3 회 원심분리 단계에 의해 제거하였다. 다음, 톨루엔 (또는 에탄올) 중 덴드리머 ($1 \text{ mg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$) 0.5 mL를 동일한 조건에서 OA-NP-코팅된 콜로이드 위에 증착하였다. 상기 공정을 콜로이드 실리카 위에 원하는 층수가 증착될 때까지 반복하였다.

[0062] 시험예

[0063] 도 3a는 PA-Ag_{NP}와 덴드리머의 감쇠 전반사 (Attenuated Total Reflectance, 이하 ATR) 적외선 분광 (Fourier Transformation Infrared spectroscopy, 이하 FTIR) 스펙트럼으로, 1740 cm^{-1} 에서 나타나는 카르복실산기 카르보닐 (C=O) 신축 진동으로부터 비롯된 흡수 피크, 그리고 1651과 1550 cm^{-1} 에서 나타나는 아민기 (-NH₂) N-H 굽힘 진동의 흡수 피크를 각각 나타낸다. C=O 신축과 -N-H 굽힘에 의한 2개의 뚜렷한 흡수 피크가 덴드리머/PA-Ag_{NP} 필름으로부터 관찰된다. PA-Ag_{NP} 코팅된 필름 위에 덴드리머층을 증착시키는 경우에, 증착 시간에 따라 1740 cm^{-1} 에서 C=O 신축의 흡수 피크 세기는 5 분 동안 크게 감소한 다음, 20 분 후에는 거의 완전히 소멸되었다. 이에 비해 -NH₂기의 피크 세기는 약 20 분의 증착시간까지 증가하였다. 또한, 덴드리머와 PA-Ag_{NP}의 중첩에 따른 C=O 신축과 N-H 굽힘의 피크 세기 변화 역시 같은 양상으로 나타났다 (도 3b). 이들 현상은 Ag_{NP}에 결합된 PA 리간드가 아민-관능화된 덴드리머에 의해 치환되었다는 것을 시사한다.

[0064] 도 4와 같이, 덴드리머층 위의 PA-Ag_{NP} (도 4a)와 PA-Ag_{NP}층 위의 덴드리머 (도 4b) 각각의 흡착 반응속도를 수정진동자 마이크로밸런스 측정법 (Quartz Crystal Microbalance, 이하 QCM)에 의해 조사하였다. 덴드리머층 위의 Ag_{NP}와 Ag_{NP}층 위의 덴드리머 각각의 흡착량은 각각 60 분과 20 분 후에 일정한 값에 도달하였다. 이 흡착 등온곡선 거동은 덴드리머와 PA-Ag_{NP}가 결합 형성 중에 안정한 상태에 있게 되어 추가 덴드리머와 PA-Ag_{NP}의 비특이

적인 흡착에 대해 효과적으로 차단된다는 것을 명백하게 시사하였다. 그렇지 않으면 Ag_{NP} 응집으로 인해 흡착시간이 증가하면서 지속적으로 질량이 증가하였을 것이다. 나아가, 이들 결과를 바탕으로 다층구조의 정량적인 성장을 QCM에 의해 더욱 관찰하였다 (미도시). 이 경우에 덴드리머와 Ag_{NP} 의 적절한 증착 시간은 각각 10 분과 30 분이었다.

[0065] 도 5a는 QCM을 통해, 흡착된 덴드리머와 PA- Ag_{NP} 의 층수 증가에 따른 질량 주파수 변화 $-\Delta F$ 를 나타내고 있다. 덴드리머와 PA- Ag_{NP} 의 교호 증착 결과 각 층 당 각각 22 ± 6 의 $-\Delta F$ ($\sim 402 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 Δm)와 $195 \pm 9 \text{ Hz}$ 의 $-\Delta F$ ($\sim 3446 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 Δm)가 얻어졌다. 사용된 Ag_{NP} 의 직경과 밀도가 각각 5 nm와 $10.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 인 것을 고려하면, 각 Ag_{NP} 층에서 Ag_{NP} 의 밀도는 무질서하게 밀집-충전된 입자 응집체에 대한 최대 충전밀도(약 64 %)에 근접한 충전밀도 60 %에 해당하는 약 $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 로 계산되었다. 이 PA- Ag_{NP} 의 매우 치밀한 충전은 고분해능 투과전자 현미경법 (High-Resolution Transmission Electron Microscopy, 이하 HR-TEM)에 의해서도 입증된다 (도 5b). 도 5c는 층수에 따른 덴드리머/PA- Ag_{NP} 다층구조 박막의 두께를 제시하고 이들에는 선형 관계가 있음을 보이고 있다. 이 경우에 측정된 필름 두께는 이상적인 필름 두께와 거의 부합하였다 (즉, 약 5 nm 크기의 PA- Ag_{NP} 와 덴드리머로 합성된 필름 두께는 2 층 구조 당 약 1 nm).

[0066] OA- Fe_3O_4 (직경 약 7 nm) 과 TOA- Au_{NP} (직경 약 6 nm) 역시 ISLE 방법을 이용하여 아민-관능화된 덴드리머와 결합할 수 있고, 두 경우 모두 상기 덴드리머/PA- Ag_{NP} 다층구조의 ATR-FTIR 스펙트럼에서 나타난 경향과 유사한 결과를 보였다 (미도시). TOA- Au_{NP} 를 이용하여 증착하는 경우에도 Au_{NP} 에 결합하였던 TOA의 암모늄 이온은 덴드리머 아민기에 의해 쉽게 치환된다.

[0067] 본 발명의 범용성을 확인하기 위하여, 도 6과 같이 잘 형성되어 있는 각종 금속 NP (5 nm 크기의 PA- Ag_{NP} (도 6a), 6 nm 크기의 TOA- Au_{NP} (도 6b)와 6 nm 크기의 TOA- Pd_{NP} (도 6c))와 금속 산화물 (7 nm 크기의 OA- Fe_3O_4 (도 6d), 6 nm 크기의 TOA- MnO_2 (도 6e)와 7 nm 크기의 BaTiO₃ (도 6f))를 기제로 하는 LbL 코팅 다층구조의 수직 성장을 정성적으로 조사하였다. 이 경우에 2층 구조의 수 (n)가 증가함에 따른 (덴드리머/소수성 NP)_n 다층구조의 UV-vis 흡수 세기의 선형 증가는 교호 증착과정 중에 PA, OA 또는 TOA로부터 덴드리머로 인-시츄 리간드 교환을 통한 LbL 성장을 입증하였다.

[0068] 따라서 본 발명에 따르면 범용적으로 각종 금속과 금속 산화물 NP가 ISLE 반응을 통해 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머와 결합될 수 있다.

[0069] QCM을 이용해 나타낸 도 7과 같이, ISLE를 이용한 필름은 각종 유기 용액 (도 7a)과 수성 용액 (도 7b) 중에서 높은 안정성을 나타낸다. 이러한 결과는 ISLE 유도 LbL 코팅은 나노복합체 다층구조 필름을 제조하기 위한 종래 기술보다 보다 안정하고 강력한 방법이라는 것을 의미한다. 따라서 pH 9에서 양으로 하전된 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)와 pH 9에서 음으로 하전된 효소 (즉, 카탈레이즈)로 구성된 박막층 역시 본 발명에 따른 코팅 위에 성공적으로 증착될 수 있으며 (도 7c), 나아가 본 발명에 따르면 소수성 및 친수성과 같은 화학적 성질에 상관없이 여타의 추가적인 층들을 필름에 용이하게 적용할 수도 있다.

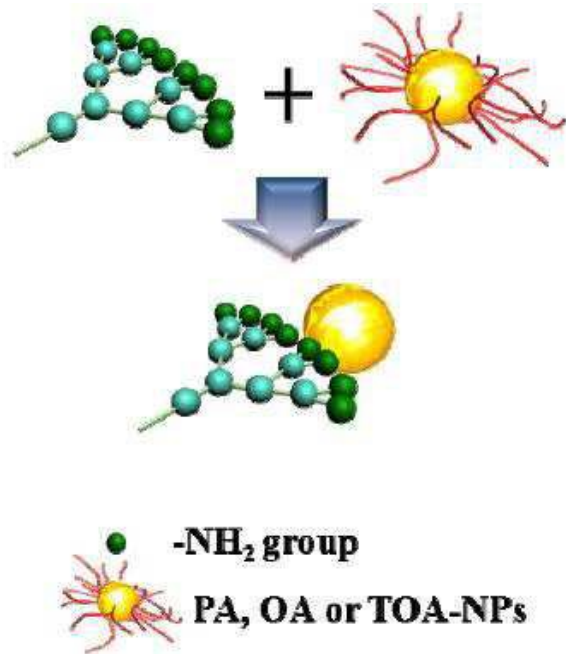
[0070] 아울러, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 코팅 입자의 경우, 도 8에 나타난 바와 같이 유기 매질 중에서 치밀하면서 균일하게 콜로이드의 응집 없이 성공적으로 코팅이 증착되었다는 것을 확인할 수 있다. 이 경우에 (5 nm 크기의 PA- Ag_{NP} /덴드리머)₃ (도 8a)와 (7 nm 크기의 OA- Fe_3O_4 /덴드리머)₄ (도 8b) 다층구조를 가진 기능성 콜로이드의 크기는 각각 약 635와 667 nm이었다. 또한, 본 발명에 따라 코팅된 콜로이드 입자는 톨루엔, 헥산, 클로로포름, 테트라히드로푸란, 알코올과 같은 각종 유기 용매 매질 중에 잘 분산될 수 있다는 것이 확인되었다. 뿐만 아니라, 최외각 층에 덴드리머로 코팅된 콜로이드의 경우에는 콜로이드의 응집 없이 수성 매질 내에서도 잘 분산된다.

[0071] 결론적으로, 본 발명에 따르면 유기 용매 중에서 NP에 느슨하게 결합된 소수성 리간드 (안정화제)와 아민-관능화된 폴리머 사이의 ISLE 반응을 이용하여 각종 소수성 금속 또는 금속 산화물 NP를 기제로 하여 LbL 다층구조 코팅을 성공적으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 금속 (또는 금속 산화물) NP와 덴드리머 사이의 상대적으로 강

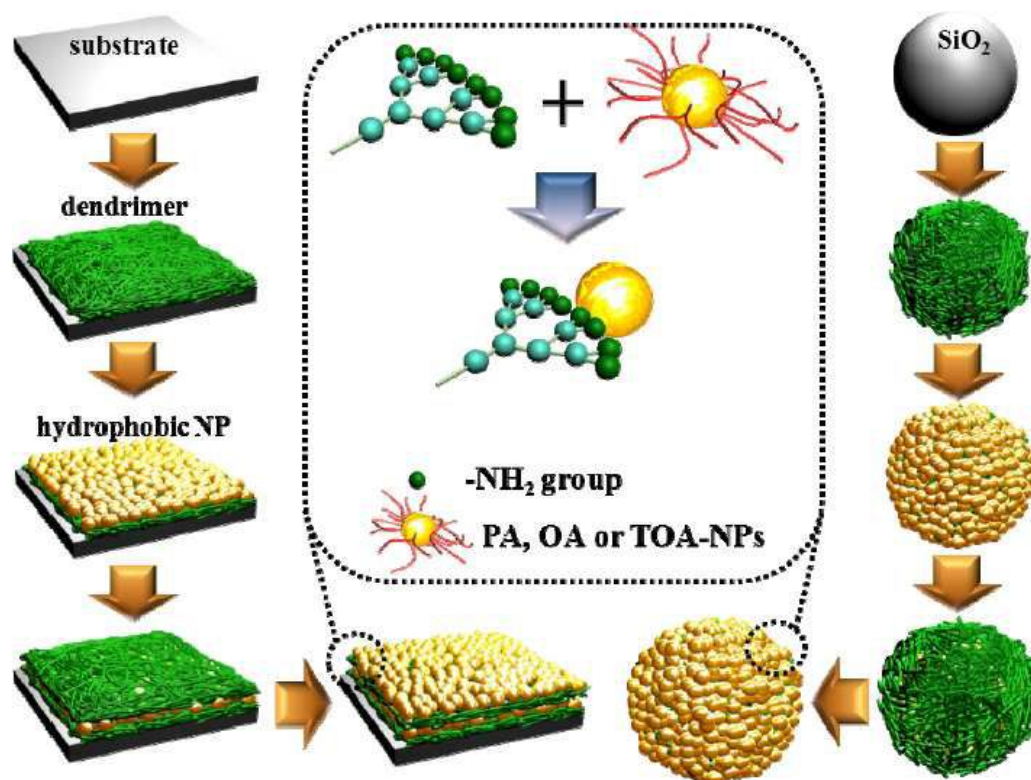
력한 특이적 결합 형성으로 인해 최대 NP 충전밀도 약 60 %와 우수한 용매 안정성을 가진 나노복합체 다층구조 필름을 형성할 수 있다. 또한 본 발명에 따르면, 표면을 더 개질하지 않고도 소수성 NP계 다층구조 위에 효소의 증착을 직접 유도할 수도 있다. 이는 지금까지 소개된 다른 어떠한 방법보다도 소수성 NP계 다층구조를 제조하기 위한 일반적이면서 범용적인 방법이다.

도면

도면1

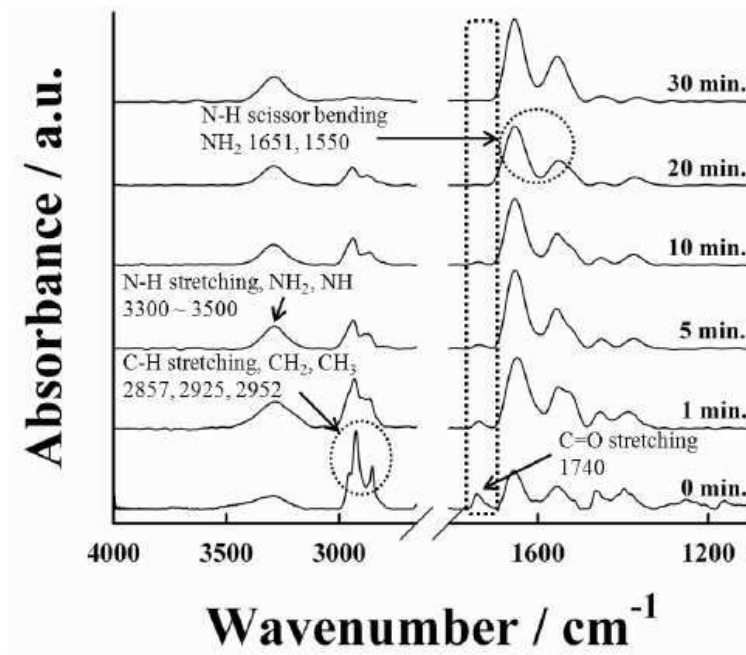


도면2

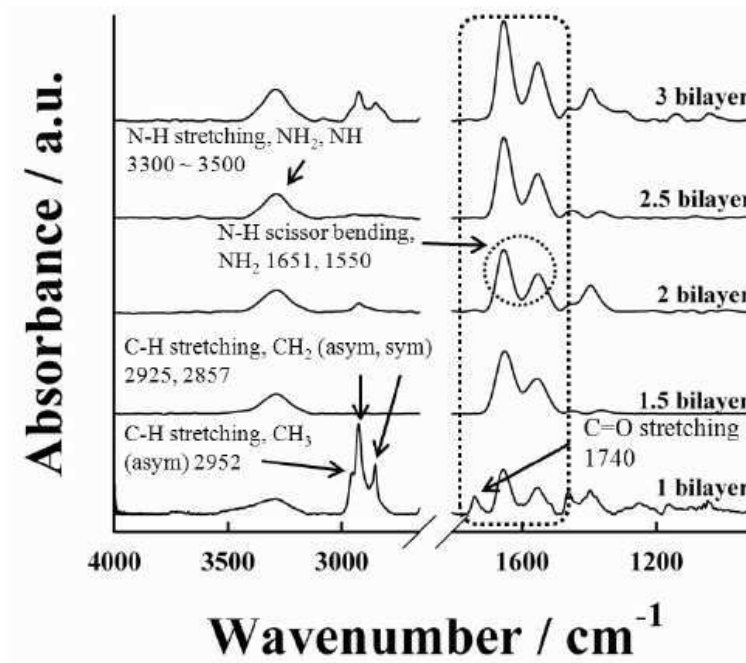


도면3

a)

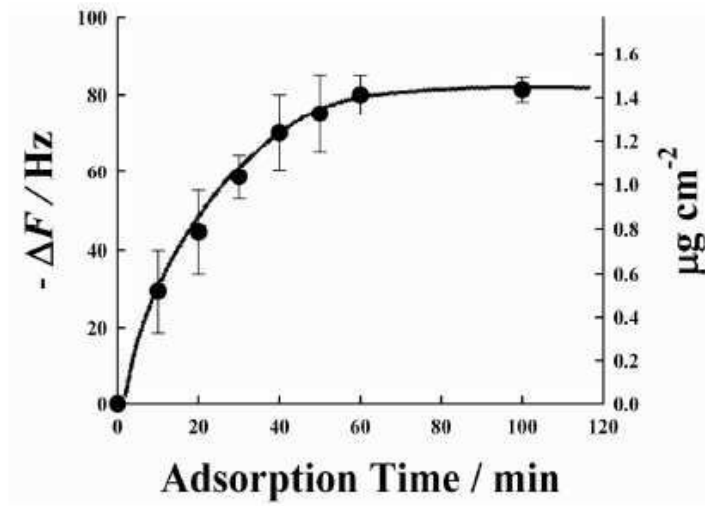


b)

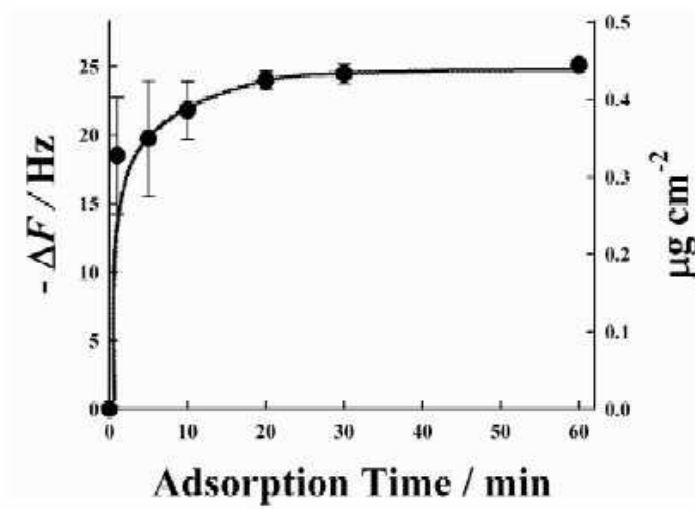


도면4

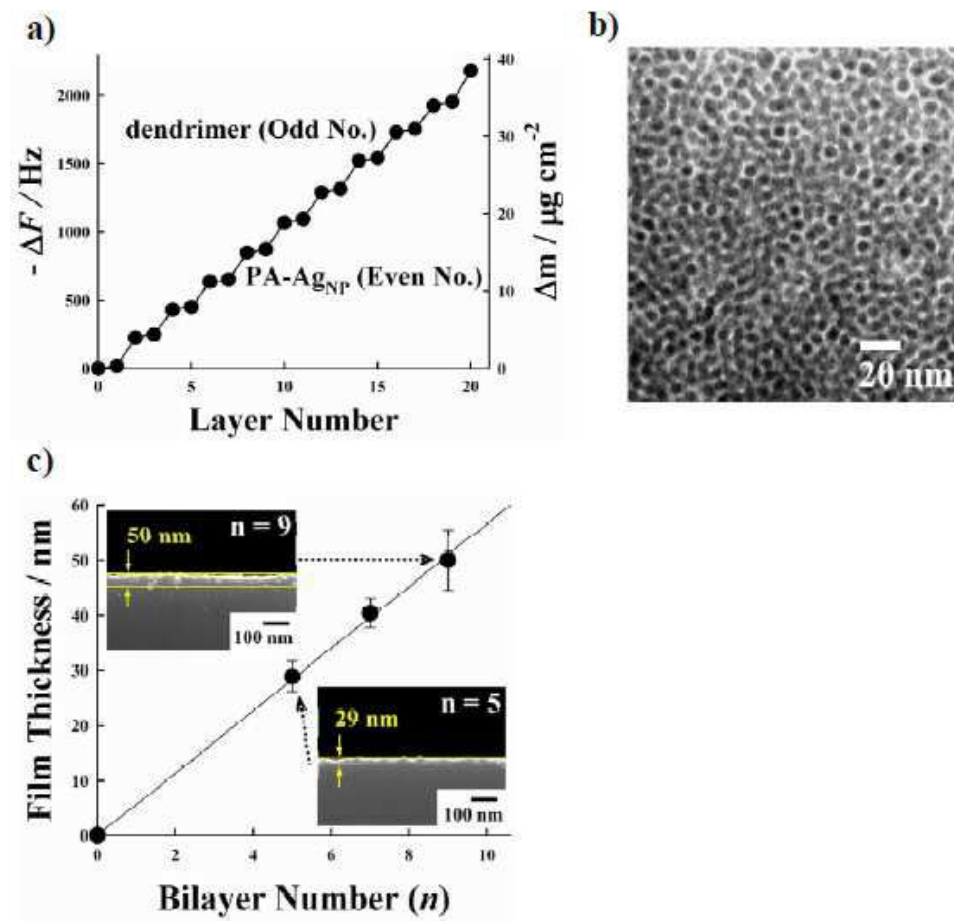
(a)



(b)

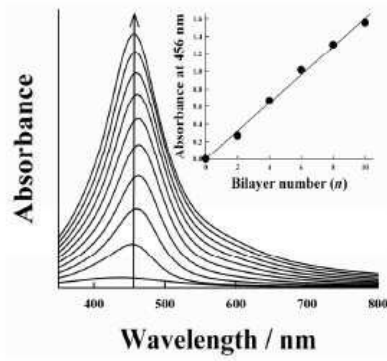


도면5

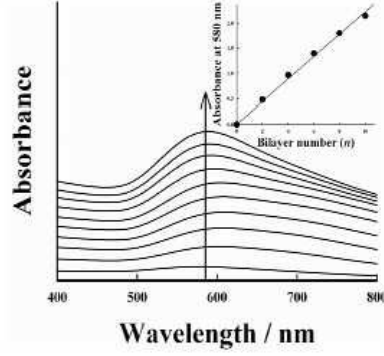


도면6

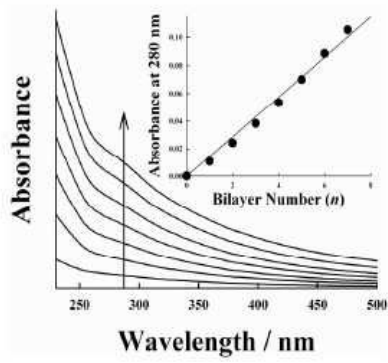
(a)



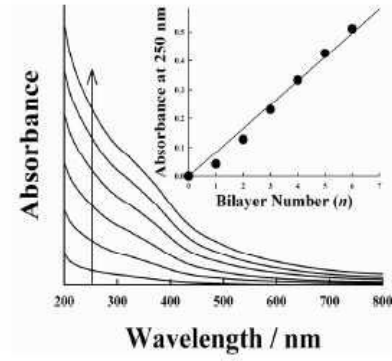
(b)



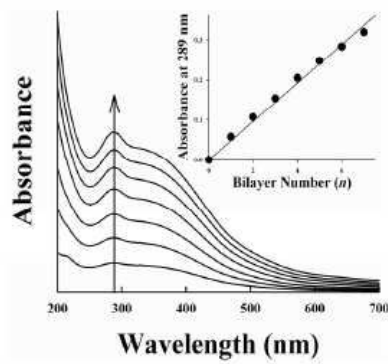
(c)



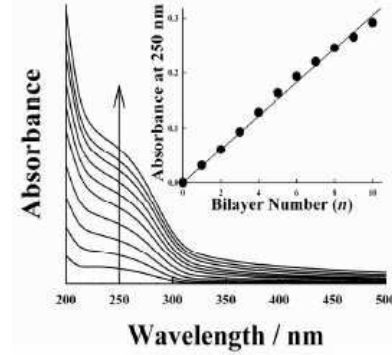
(d)



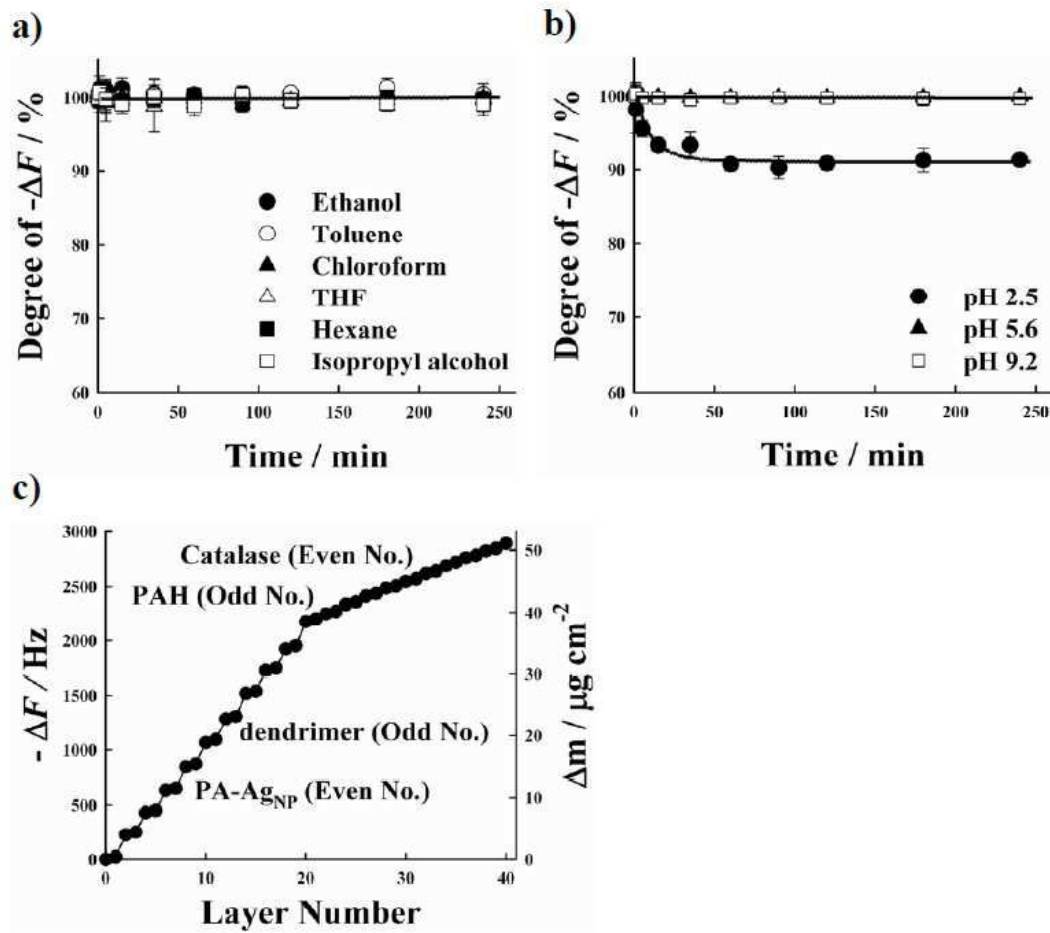
(e)



(f)



도면7



도면8

