



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0168862  
(43) 공개일자 2023년12월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G02B 5/20 (2022.01) B22F 7/04 (2006.01)  
B22F 7/08 (2006.01) B33Y 10/00 (2015.01)  
G02B 1/00 (2022.01) B82Y 30/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

G02B 5/20 (2022.01)  
B22F 7/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0069658

(22) 출원일자 2022년06월08일

심사청구일자 2022년06월08일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이재범

경기도 화성시 동탄순환대로21길 54, 1331-204

찬뎡판

대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 자연과  
학대학4호관 204호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인오암

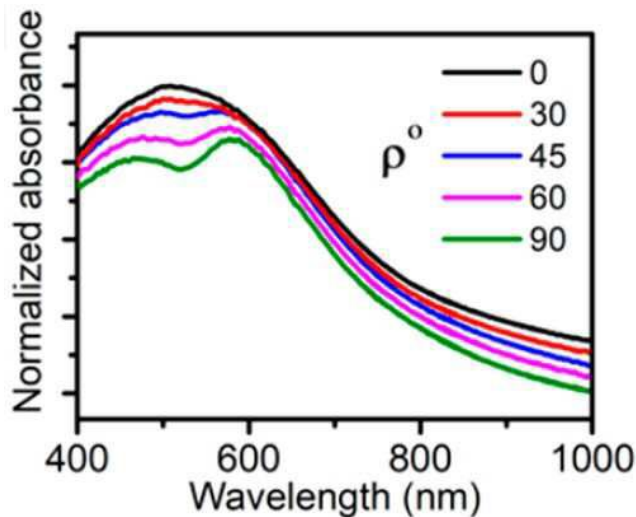
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름과 이를 적층시켜 제조된 메타표면 구조체, 및 이들의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 양이온성 고분자층; 및 상기 양이온성 고분자층 상에 일정한 방향으로 배열된 금-철산화물 코어셸 나노로드;를 포함하는 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름으로, 상기 금-철산화물 코어셸 나노로드는 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함하되, 상기 철산화물은 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 및 산화철(II,III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의 혼합물인 것을 특징으로 하는 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름과 이를 적층시켜 제조된 메타표면 구조체, 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도11



(52) CPC특허분류

**B22F 7/08** (2013.01)  
**B33Y 10/00** (2013.01)  
**G02B 1/002** (2013.01)  
**B82Y 30/00** (2013.01)  
**G02B 2207/101** (2013.01)

**김영미**

대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 자연과학  
 대학4호관 204호

(72) 발명자

**황다정**

충청남도 천안시 동남구 만남로 72, 2008호 (신부  
 동, 삼부르네상스오피스텔)

**원유광**

대전광역시 유성구 유성대로822번길 29, 401호 (장  
 대동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                             |
|-------------|---------------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711166961                                  |
| 과제번호        | 2019R1A2C2007825                            |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                                   |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                                      |
| 연구사업명       | 개인기초연구(과기정통부)                               |
| 연구과제명       | 카이랄성 안정제에 따른 나노구조체의 카이랄성 변동 연구 및 물리/진단센서 응용 |
| 기 여 율       | 1/3                                         |
| 과제수행기관명     | 충남대학교 산학협력단                                 |
| 연구기간        | 2022.03.01 ~ 2023.02.28                     |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호      | 1711149678              |
| 과제번호        | 2019K1A3A1A18116066     |
| 부처명         | 과학기술정보통신부               |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명       | 국가간협력기반조성(R&D)          |
| 연구과제명       | 무질서한 광-자기 구조에 관한 연구     |
| 기 여 율       | 1/3                     |
| 과제수행기관명     | 충남대학교 산학협력단             |
| 연구기간        | 2021.08.01 ~ 2022.07.31 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                              |
|-------------|------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711158538                   |
| 과제번호        | 2021K1A3A1A16096990          |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                    |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                       |
| 연구사업명       | 국가간협력기반조성                    |
| 연구과제명       | 한-영국 지역환경에 특화된 수소에너지 기술 공동개발 |
| 기 여 율       | 1/3                          |
| 과제수행기관명     | 충남대학교 산학협력단                  |
| 연구기간        | 2022.10.01 ~ 2023.03.31      |

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

양이온성 고분자층; 및 상기 양이온성 고분자층 상에 일정한 방향으로 배열된 금-철산화물 코어셸 나노로드;를 포함하는 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름으로,

상기 금-철산화물 코어셸 나노로드는 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함하되, 상기 철산화물은 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 및 산화철(II,III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) : 산화철(II,III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의 중량비는 10:90 내지 90:10인, 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름.

#### 청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 금 나노로드 코어:철산화물 셸의 평균 두께비는 1 : 1 내지 3인, 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름.

#### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 금 나노로드 코어의 평균 두께는 40 내지 60 nm이고, 철산화물 셸의 평균 두께는 70 내지 100 nm인, 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름.

#### 청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 금-철산화물 코어셸 나노로드의 평균 종횡비(average aspect ratio)는 10 내지 30인, 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름.

#### 청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 양이온성 고분자층은 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드(PDDA), 폴리에틸렌이민(PEI), 폴리아미도아민, 키토산 및 젤라틴에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인, 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름.

#### 청구항 7

a) 기판 상에 양이온성 고분자층을 형성하는 단계;

b) 상기 양이온성 고분자층 상에 금-철산화물 코어셸 나노로드 분산액을 도포하는 단계; 및

c) 외력을 인가하여 금-철산화물 코어셸 나노로드를 일정한 방향으로 배열시키는 단계;를 포함하며,

상기 금-철산화물 코어셸 나노로드는 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함하되, 상기 철산화물은 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 및 산화철(II,III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름의 제조 방법.

#### 청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 외력은 자기장 또는 전기장인, 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름의 제조 방법.

#### 청구항 9

제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항의 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름이 둘 이상 적층된 메타표면 구조체로, 상기 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름은 양이온성 고분자층; 및 상기 양이온성 고분자층 상에 일정한 방향으로 배열된 금-철산화물 코어셸 나노로드;를 포함하는 것인, 메타표면 구조체.

#### 청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 메타표면 구조체는 금-철산화물 코어셸 나노로드가 나선형 구조를 가지도록 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름이 적층된 것인, 메타표면 구조체.

#### 청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 나선형 구조는 5 내지 50° 의 피치 각도를 가지는 것인, 메타표면 구조체.

#### 청구항 12

A) 기판 상에 양이온성 고분자층을 형성하는 단계;

B) 상기 양이온성 고분자층 상에 금-철산화물 코어셸 나노로드 분산액을 도포하는 단계;

C) 외력을 인가하여 금-철산화물 코어셸 나노로드를 일정한 방향으로 배열시키는 단계;

D) 상기 금-철산화물 코어셸 나노로드가 양이온성 고분자층 상에 일정한 방향으로 배열된 기판을 음이온성 고분자 용액에 침지하여 제1필름층을 형성하는 단계;

E) 상기 제1필름층 상에 양이온성 고분자층을 형성하는 단계; 및

F) B) 내지 E)단계를  $n$ ( $n$ 은 1 이상의 실수)회 이상 반복 수행하여 제( $n+1$ )필름층을 형성하여 메타표면 구조체를 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 금-철산화물 코어셸 나노로드는 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함하되, 상기 철산화물은 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 및 산화철(II,III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 메타표면 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 제조 방법은 금-철산화물 코어셸 나노로드가 나선형 구조를 가지도록 제( $n+1$ )필름층을 형성시킨 것인, 메타표면 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 나선형 구조는 5 내지 50° 의 피치 각도를 가지는 것인, 메타표면 구조체의 제조 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름과 이를 적층시켜 제조된 메타표면 구조체, 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0001]

- [0002] 나노 크기의 마그네토플라즈모닉 나노구조체(magnetoplasmonic nano-material)는 큰 입자들과 다르게 원소 각각의 결합된 기능뿐만 아니라 크기와 모양에 따라 물리화학적으로 달라지는 특이한 성질을 가지기 때문에, 세계적으로 마그네토플라즈모닉 나노구조체의 설계와 합성은 나노분야 과학자들에게 상당한 관심을 받아왔다.
- [0003] 예를 들어, 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 백금(Pt)과 같은 플라즈모닉 나노입자가 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 망간(Mn)과 같은 자성 전이 금속과 결합되면 이미징 응용을 위한 혼합 기능을 할 수 있을 뿐만 아니라, 증강된 촉매 효과와 쉬운 재활용성(recyclability)을 얻게 될 수 있다.
- [0004] 보다 구체적으로, 금이 코팅된 자성 코어-셸 나노 입자 또는 자성 전이 금속이 코팅된 금 코어-셸 나노 입자를 제조하기 위해 산화철과 금을 융합하는 기술에 대한 연구가 진행되고 있다.
- [0005] 코어-셸 철-금(Fe@Au) 나노 입자를 제작하기 위해서 몇 가지 방법들이 이용되었다. 예를 들어, 나트륨(Na)이 1-메틸-2-피롤리딘은 안에 용해된  $\text{FeCl}_3$ 을 환원하고, 계면활성제로 세틸트리메틸암모늄을 이용하는, 역미셀(reverse micelle) 반응을 진행한 다음 다른 용매 안에 용해된  $\text{HAuCl}_4$ 의 환원반응을 통해 금을 코팅하는 방법이 있으며, 그 밖의 다른 용매에서도  $\text{FeCl}_3$ 을 환원하여 철(Fe) 코어를 제작하기도 한다. 산화철-금( $\text{FeOx@Au}$ )의 코어-셸 구조에서는, 철전구체(precursor)를 열분해 한 후, 금 전구체를 산화시켜 제작하는 방법과 공침법(coprecipitation)에 의해  $\text{FeCl}_2$ - $\text{FeCl}_3$ 로부터 핵을 형성한 후,  $\text{HAuCl}_4$ 를 환원하여 금을 코팅하는 방법들이 알려져 있다.
- [0006] 한편, 메타표면(metasurface)은 자연계에는 존재하지 않는 인공의 광학 평면을 구현하는 소자 기술을 뜻하며, 나노미터 급의 작은 크기의 금속, 유전체 물질의 조합을 통해 구현된다.
- [0007] 이러한 메타표면은 빛의 위상, 진폭 및 편광 방향과 같은 광의 특성을 조절할 수 있기 때문에, 기존의 광학 소자들을 대체하는 물질로써, 광학 디바이스를 획기적인 작은 크기로 구현할 수 있다.
- [0008] 이에 대한 유사 선행문헌으로는 대한민국 등록특허공보 제10-1866902호가 제시되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1866902호 (2018.06.05)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 주기적인 광자 배열을 가지며, 편광 모드에서 무지개 빛깔의 구조적 착색을 나타낼 수 있는 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 상기 나노로드 필름을 적층하여 제조된 메타표면 구조체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 다만 상기 목적은 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

### 과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 양이온성 고분자층; 및 상기 양이온성 고분자층 상에 일정한 방향으로 배열된 금-철산화물 코어셸 나노로드;를 포함하는 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름으로,
- [0014] 상기 금-철산화물 코어셸 나노로드는 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함하되, 상기 철산화물은 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 및 산화철(II,III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름에 관한 것이다.
- [0015] 상기 일 양태에 있어, 상기 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) : 산화철(II,III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의 중량비는 10:90 내지 90:10일 수 있다.

- [0016] 상기 일 양태에 있어, 상기 금 나노로드 코어:철산화물 쉘의 평균 두께비는 1 : 1 내지 3일 수 있다.
- [0017] 상기 일 양태에 있어, 상기 금 나노로드 코어의 평균 두께는 40 내지 60 nm이고, 철산화물 쉘의 평균 두께는 70 내지 100 nm일 수 있다.
- [0018] 상기 일 양태에 있어, 상기 금-철산화물 코어셸 나노로드의 평균 종횡비(average aspect ratio)는 10 내지 30일 수 있다.
- [0019] 상기 일 양태에 있어, 상기 양이온성 고분자층은 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드(PDDA), 폴리에틸렌이민(PEI), 폴리아미도아민, 키토산 및 젤라틴에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 a) 기판 상에 양이온성 고분자층을 형성하는 단계; b) 상기 양이온성 고분자층 상에 금-철산화물 코어셸 나노로드 분산액을 도포하는 단계; 및 c) 외력을 인가하여 금-철산화물 코어셸 나노로드를 일정한 방향으로 배열시키는 단계;를 포함하며, 상기 금-철산화물 코어셸 나노로드는 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 쉘을 포함하되, 상기 철산화물은 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 및 산화철(II, III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0021] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 외력은 자기장 또는 전기장일 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 전술한 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름이 둘 이상 적층된 메타표면 구조체로, 상기 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름은 양이온성 고분자층; 및 상기 양이온성 고분자층 상에 일정한 방향으로 배열된 금-철산화물 코어셸 나노로드;를 포함하는 것인, 메타표면 구조체에 관한 것이다.
- [0023] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 메타표면 구조체는 금-철산화물 코어셸 나노로드가 나선형 구조를 가지도록 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름이 적층된 것일 수 있다.
- [0024] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 나선형 구조는 5 내지 50°의 피치 각도를 가지는 것일 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 전술한 메타표면 구조체의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 A) 기판 상에 양이온성 고분자층을 형성하는 단계; B) 상기 양이온성 고분자층 상에 금-철산화물 코어셸 나노로드 분산액을 도포하는 단계; C) 외력을 인가하여 금-철산화물 코어셸 나노로드를 일정한 방향으로 배열시키는 단계; D) 상기 금-철산화물 코어셸 나노로드가 양이온성 고분자층 상에 일정한 방향으로 배열된 기판을 음이온성 고분자 용액에 침지하여 제1필름층을 형성하는 단계; E) 상기 제1필름층 상에 양이온성 고분자층을 형성하는 단계; 및 F) B) 내지 E)단계를 n(n은 1 이상의 실수)회 이상 반복 수행하여 제(n+1)필름층을 형성하여 메타표면 구조체를 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 금-철산화물 코어셸 나노로드는 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 쉘을 포함하되, 상기 철산화물은 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 및 산화철(II, III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 메타표면 구조체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0026] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 제조 방법은 금-철산화물 코어셸 나노로드가 나선형 구조를 가지도록 제(n+1)필름층을 형성시킨 것일 수 있다.
- [0027] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 나선형 구조는 5 내지 50°의 피치 각도를 가지는 것일 수 있다.

### 발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따른 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름은 주기적인 배열 구조를 가져 편광 모드에서 무지개 빛깔의 구조적 착색을 나타낼 수 있으며, 매우 안정적인 구조를 가져 정보 보안 및 진위 확인 장치에 유용하게 활용할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명에 따른 메타표면 구조체는 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름을 적층하여 제조된 것으로 층 수, 나선형 피치 각도 및 층간 간격 거리 등에 따라 원형 이색성을 조절할 수 있으며, 그 제조 방법은 리소그래피나 전기영동 증착과 같은 템플릿 방법에 비해 간단하여 원하는 형태의 조립체를 쉽게 제조할 수 있다는 장점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 제조에 1에 따라 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 주사전자현미경(SEM) 이미지(a)와 투과전자현미경(TEM) 이미지(b 및 c)이다.

도 2는 네오디뮴 영구 자석으로 수성 현탁액에서 금-철산화물 코어셸 나노로드를 수집하는 것을 촬영한 실사진이다.

도 3은 제조예 1에 따라 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 X선 광전자 분광(XPS) 스펙트럼이다.

도 4는 제조예 1에 따라 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 X선 광전자 분광(XPS) 스펙트럼의 일부 영역(결합 에너지 700 내지 740 eV 영역)을 확대한 것이다.

도 5는 외부 자기장 하에서 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름을 제조하는 방법을 간략하게 도시한 개략도이며, 확대도는 일정한 방향으로 배열된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 암시야 광학 현미경 이미지이다.

도 6은 광학 측정 시 광 입사 및 관찰 각도  $\theta$ , 필름 회전 모드  $\phi$  및 편광 모드  $\rho$ 를 나타낸 개략도이다.

도 7은 편광되지 않은 빛으로 해당  $\theta$  및  $\phi$  각도에서 나노로드 필름으로부터 관찰된 색상을 도시한 것이다.

도 8은 균일하게 배열된 나노로드 필름에 의해 생성된 편광에 민감한 구조적 착색을 도시한 것으로, 노란색 선은 나노로드의 배열 방향을 나타내며, TE는 Transverse Electric을, TM은 Transverse Magnetic을 의미한다.

도 9는 다른  $\theta$  및  $\phi$  각도에서 관찰된 색상의 이동을 보여주는 CIE 1931 색도 다이어그램이다,

도 10은  $\theta = 45^\circ$  일 때 다양한 필름 회전 모드  $\phi$ 에서 취한 나노로드 필름의 정반사 스펙트럼이다.

도 12는 다양한 편광 각도( $\rho$ )에서 나노로드 필름의 소광 스펙트럼 변화를 도시한 것이다.

도 12는 메타표면 구조체를 개략적으로 도시한 개략도이다.

도 13은 제작된 메타표면 구조체의 광학 현미경 이미지로, 나노로드 방향에 따라 RGB(red, green, blue) 색상으로 구분된다.

도 14는 나노로드 레이어 수(1~6개 레이어)에 따른 메타표면 구조체의 실사진이다.

도 15는 나노로드 레이어 수(3~6개 레이어)에 따른 메타표면 구조체의 UV-vis 소광 스펙트럼이다.

도 16은 다양한 층 수(3~6개 층)에 따른 나선형 메타표면 구조체의 원형 이색성(CD) 스펙트럼으로, 왼쪽 나선(LH)은 나노로드를 시계 반대 방향으로 적층하여 제작되었고, 오른쪽 나선(RH)은 시계 방향으로 적층하여 제작되었다.

도 17은 다양한 피치 각도( $\psi = 10\text{--}40^\circ$ )를 갖는 나선형 메타표면 구조체의 원형 이색성(CD, circular dichroism) 스펙트럼이다.

도 18은 본 발명에 따른 메타표면 구조체를 사용한 키랄 감지 방법을 간략하게 도시한 개략도이다.

도 19는 대조 샘플(blank)과 비교하여 최상층에 BSA(bovine serum albumin, modal protein)를 추가하여 제작된 나선형 메타표면 구조체의 CD 스펙트럼이다.

도 20은 대조 샘플(blank)과 비교하여 최상층에 BSA(bovine serum albumin, modal protein)를 추가하여 제작된 나선형 메타표면 구조체의 명시야 현미경 이미지이다.

도 21은 BSA의 농도에 따른 나선형 메타표면 구조체의 CD 피크 이동을 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031]

이하 본 발명에 따른 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름과 이를 적층시켜 제조된 메타표면 구조체, 및 이들의 제조 방법에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0032]

본 발명의 일 양태는 양이온성 고분자층; 및 상기 양이온성 고분자층 상에 일정한 방향으로 배열된 금-철산화물 코어셸 나노로드;를 포함하는 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름으로, 상기 금-철산화물 코어셸 나노로드는 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함하되, 상기 철산화물은 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 및 산화철(II, III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의

혼합물인 것을 특징으로 하는, 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름에 관한 것이다.

- [0033] 이와 같이, 본 발명에 따른 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름은 주기적인 배열 구조를 가져 편광 모드에서 무지개 빛깔의 구조적 착색을 나타낼 수 있으며, 매우 안정적인 구조를 가져 정보 보안 및 진위 확인 장치에 유용하게 활용할 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 금-철산화물 코어셸 나노로드는 금 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함함에 따라 금 나노로드에 의한 플라즈모닉 특성과 철산화물에 의한 자기 특성을 모두 가진 마그네토플라즈모닉 특성을 가질 수 있으며, 특히, 철산화물이 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 및 산화철(II,III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의 혼합물로 구성됨에 따라 빠른 자기 회수가 가능한 산화철(II,III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의 특성과 최적의 밴드갭(band gap)으로 인해 가시광 영역에서 광촉매 활성을 제공하는 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )의 특성을 모두 확보할 수 있다는 장점이 있다.
- [0035] 이하, 본 발명의 일 예에 따른 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [0036] 먼저, 본 발명의 일 예에 따른 금-철산화물 코어셸 나노로드는 금 코어 및 철산화물 셸을 포함할 수 있다. 도 1을 참조하면, 상기 금 나노로드 코어:철산화물 셸의 평균 두께비는 1 : 1 내지 3일 수 있으며, 보다 좋게는 1 : 1.5 내지 2일 수 있다. 이와 같은 범위에서 강한 자성 특성 및 플라즈모닉 특성을 모두 가진 마그네토플라즈모닉 특성을 확보할 수 있다. 구체적인 일 예시로, 상기 금 나노로드 코어의 평균 두께는 40 내지 60 nm이고, 철산화물 셸의 평균 두께는 70 내지 100 nm일 수 있으며, 보다 좋게는 금 나노로드 코어의 평균 두께는 45 내지 55 nm이고, 철산화물 셸의 평균 두께는 75 내지 90 nm일 수 있다. 아울러, 상기 금-철산화물 코어셸 나노로드의 평균 종횡비(average aspect ratio)는 10 내지 30일 수 있으며, 보다 좋게는 15 내지 25일 수 있으나, 이는 필요에 따라 달리 조절하여 사용할 수 있음에 따라 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 한편, 전술한 바와 같이, 본 발명의 일 예에 따른 철산화물 셸은 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 및 산화철(II,III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의 혼합물로 구성될 수 있으며, 구체적인 일 예시로, 상기 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) : 산화철(II,III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의 중량비는 10:90 내지 90:10일 수 있으며, 보다 좋게는 30:70 내지 90:10일 수 있고, 더욱 좋게는 50:50 내지 85:15일 수 있으며, 특히 좋게는 70:30 내지 80:20일 수 있다. 이와 같은 범위에서 빠른 자기 회수가 가능한 산화철(II,III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의 특성과 최적의 밴드갭(band gap)으로 인해 가시광 영역에서 광촉매 활성을 제공하는 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )의 특성을 모두 확보할 수 있다는 장점이 있다.
- [0038] 이와 같은 금-철산화물 코어셸 나노로드는 분산 안정성 향상을 위해 시트르산 등의 안정화제로 표면이 개질된 것일 수 있으며, 이처럼, 시트르산에 의해 표면이 개질되어 음전하를 가지게 된 금-철산화물 코어셸 나노로드는 양전하를 가지는 양이온성 고분자층에 보다 잘 결합될 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 예에 따른 양이온성 고분자층은 금-철산화물 코어셸 나노로드가 기관에 잘 결합되도록 하기 위하여 사용되는 것으로, 양전하는 띄는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 상기 양이온성 고분자층은 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드(PDDA), 폴리에틸렌이민(PEI), 폴리아미도아민, 키토산 및 젤라틴 등에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게 a) 기관 상에 양이온성 고분자층을 형성하는 단계; 및 b) 외력 인가 하에 상기 양이온성 고분자층 상에 금-철산화물 코어셸 나노로드 분산액을 도포하여 금-철산화물 코어셸 나노로드를 일정한 방향으로 배열시키는 단계;를 포함하며, 상기 금-철산화물 코어셸 나노로드는 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함하되, 상기 철산화물은 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 및 산화철(II,III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )의 혼합물인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0041] 먼저, a) 기관 상에 양이온성 고분자층을 형성하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 기관은 빛을 투과할 수 있는 투명성을 가진 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 유리 기관을 사용할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 양이온성 고분자층은 양이온성 고분자 및 용매를 포함하는 양이온성 고분자 용액으로 형성된 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 양이온성 고분자는 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드(PDDA), 폴리에틸렌이민(PEI), 폴리아미도아민, 키토산 및 젤라틴 등에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 상기 용매는 양이온성 고분자를 용해시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있고, 구체적으로 예를 들면 물; 에탄올, 이소프로필알코올 등의 알코올계 용매; 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 테트라

히드로푸란, 테트라히드로피란, 디페닐에테르, 아니솔 등의 에테르계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 디에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, 아세토페논 등의 케톤계 용매; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용매; 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 아세트산 벤질 등의 에스테르계 용매; n-펜탄, iso-펜탄, n-헥산, iso-헥산, n-헵탄, iso-헵탄, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 메틸에틸벤젠, n-프로필벤젠, iso-프로필벤젠, 디에틸벤젠, iso-부틸벤젠, 트리에틸벤젠, 디-iso-프로필벤젠, n-아밀나프탈렌 등의 탄화수소계 용매; 등에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0044] 상기 양이온성 고분자 용액의 농도는 0.01 내지 10 중량%일 수 있으며, 보다 좋게는 0.05 내지 5 중량%, 더욱 좋게는 0.1 내지 3 중량%일 수 있으며, 이와 같은 범위에서 양이온성 고분자층의 형성이 용이할 수 있다.

[0045] 상기 양이온성 고분자층의 형성 방법은 특별히 한정하지 않으나, 상기 기판을 양이온성 고분자 용액에 침지함으로써 이루어질 수 있으며, 침지 시간은 특별히 한정하지 않으나 예를 들면 5 내지 60분, 바람직하게는 10 내지 30분일 수 있다.

[0046] 이처럼, 기판이 양전하로 대전되면, 다음으로, b) 외력 인가 하에 상기 양이온성 고분자층 상에 금-철산화물 코어셀 나노로드 분산액을 도포하여 금-철산화물 코어셀 나노로드를 일정한 방향으로 배열시키는 단계;를 수행할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 금-철산화물 코어셀 나노로드 분산액은 금-철산화물 코어셀 나노로드를 분산매에 분산시킨 것일 수 있으며, 이때 분산매는 전술한 용매에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 금-철산화물 코어셀 나노로드의 분산 농도는 0.01 내지 10 mg/ml일 수 있으며, 보다 좋게는 0.1 내지 5 mg/ml일 수 있다.

[0048] 아울러, 상기 분산액은 금-철산화물 코어셀 나노로드의 분산 안정성을 향상시키기 위해 시트르산을 더 포함할 수 있으며, 시트르산에 의해 표면이 개질되어 음전하를 가지게 된 금-철산화물 코어셀 나노로드는 양전하를 가지는 양이온성 고분자층에 보다 잘 결합될 수 있다. 시트르산은 분산액 1 ml에 대하여 0.01 내지 10 mg으로 첨가될 수 있으며, 보다 좋게는 0.1 내지 5 mg으로 첨가될 수 있다. 이와 같은 범위에서 일정한 방향으로 배열된 금-철산화물 코어셀 나노로드가 외력의 변화에 틀어지지 않고 초기 배열을 잘 유지할 수 있다.

[0049] 한편, 상기 외력은 금-철산화물 코어셀 나노로드가 용이하게 조립될 수 있는 것이라면 특별히 한정하지 않으나, 금 나노로드에 의한 플라즈모닉 특성과 철산화물에 의한 자기 특성을 모두 가진 마그네토플라즈모닉 특성을 가진 금-철산화물 코어셀 나노로드는 자기장 또는 전기장에 의해 일정한 방향으로 배열될 수 있다.

[0050] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 금-철산화물 코어셀 나노로드 필름이 둘 이상 적층된 메타표면 구조체에 관한 것으로, 상기 금-철산화물 코어셀 나노로드 필름은 양이온성 고분자층; 및 상기 양이온성 고분자층 상에 일정한 방향으로 배열된 금-철산화물 코어셀 나노로드;를 포함하는 것일 수 있다.

[0051] 보다 구체적으로, 상기 메타표면 구조체는 금-철산화물 코어셀 나노로드가 나선형 구조를 가지도록 금-철산화물 코어셀 나노로드 필름이 적층된 것일 수 있으며, 구체적인 일 예시로 상기 나선형 구조는 5 내지 50°의 피치 각도를 가지는 것일 수 있다. 도 17에 도시된 바와 같이, 피치 각도에 따라 원형 이색성(CD, circular dichroism) 피크 크기가 달라질 수 있다.

[0052] 이와 같은 메타표면 구조체는 A) 기판 상에 양이온성 고분자층을 형성하는 단계; B) 상기 양이온성 고분자층 상에 금-철산화물 코어셀 나노로드 분산액을 도포하는 단계; C) 외력을 인가하여 금-철산화물 코어셀 나노로드를 일정한 방향으로 배열시키는 단계; D) 상기 금-철산화물 코어셀 나노로드가 양이온성 고분자층 상에 일정한 방향으로 배열된 기판을 음이온성 고분자 용액에 침지하여 제1필름층을 형성하는 단계; E) 상기 제1필름층 상에 양이온성 고분자층을 형성하는 단계; 및 F) B) 내지 E)단계를 n(n은 1 이상의 실수)회 이상 반복 수행하여 제(n+1)필름층을 형성하여 메타표면 구조체를 형성하는 단계;를 포함하는 제조 방법에 따라 제조될 수 있으며, 이때 A)~C)단계는 전술한 금-철산화물 코어셀 나노로드 필름의 제조 방법과 동일할 수 있다.

[0053] 이후, 탈이온수 등으로 세척하여 느슨하게 결합된 나노로드 입자를 제거하고, D) 상기 금-철산화물 코어셀 나노로드가 양이온성 고분자층 상에 일정한 방향으로 배열된 기판을 음이온성 고분자 용액에 침지하여 제1필름층을 형성할 수 있다. 상기 음이온성 고분자 용액은 음이온성 고분자 및 용매를 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로, 상기 음이온성 고분자는 히알루론산, 폴리아크릴산, 알긴산, 카라기난, 카르복시메틸셀룰로스, 셀룰로오스 설페이트 및 텍스트란 설페이트 등에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 상기 용매는 전술한 용매에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [0054] 또한, 상기 음이온성 고분자 용액의 농도는 0.01 내지 10 중량%일 수 있으며, 보다 좋게는 0.05 내지 5 중량%, 더욱 좋게는 0.1 내지 3 중량%일 수 있으며, 이와 같은 범위에서 음이온성 고분자층의 형성이 용이할 수 있다. 또한, 침지 시간은 특별히 한정하지 않으나 예를 들면 5 내지 60분, 바람직하게는 10 내지 30분일 수 있다.
- [0055] 다음으로, E) 상기 제1필름층 상에 양이온성 고분자층을 형성하는 단계를 수행할 수 있으며, 이때, 상기 E)단계는 전술한 A)단계와 동일한 방법을 통해 수행될 수 있다. 이를 통해 제1필름층상에 다시 양이온성 고분자층이 형성되면 F) B) 내지 E)단계를  $n$ ( $n$ 은 1 이상의 실수)회 이상 반복 수행하여 제( $n+1$ )필름층을 형성함으로써 메타표면 구조체를 형성할 수 있다.
- [0056] 이때 나노로드가 배열되는 각도(피치 각도)를 조절하여 메타표면 구조체의 구조를 달리할 수 있으며, 보다 구체적으로, 상기 제조 방법은 금-철산화물 코어셸 나노로드가 나선형 구조를 가지도록 제( $n+1$ )필름층을 형성시킬 수 있으며, 구체적인 일 예시로 상기 나선형 구조는 5 내지  $50^\circ$ 의 피치 각도를 가지는 것일 수 있다.
- [0058] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름과 이를 적층시켜 제조된 메타표면 구조체, 및 이들의 제조 방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0059] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0060] **[제조예 1]**
- [0061] 에틸렌글리콜(EG)과 디에틸렌글리콜(DEG)(1:1 v/v)의 혼합용매 40 mL에  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4 mmol)를 녹여 투명한 노란색의 제1용액을 제조하였다. 상기 제1용액을 격렬하게 교반하면서 아세트산나트륨(35 mmol)과  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.59 mmol)를 첨가하여 제2용액을 제조한 후, 실온(약  $25^\circ\text{C}$ )에서 2시간가량 충분히 교반하여 철 씨드 및 금 씨드가 생성된 제3용액(어두운 주황색)을 제조하였다.
- [0062] 다음으로, 상기 제3용액을 오토클레이브(autoclave)로 옮기고,  $210^\circ\text{C}$ 에서 8시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 반응용액을 실온으로 냉각하고, 생성물을 증류수와 에탄올로 여러 번 세척한 다음  $60^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 건조시켜 금-철산화물 코어셸 나노로드를 제조하였다.
- [0063] 상기 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드를 시트르산 용액 50 mL( $0.6 \text{ mg/mL}$  in 탈이온수)에 분산하여 안정화시켰다.
- [0064] 도 1은 제조예 1에서 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 주사전자현미경(SEM)이미지(a)와 제조예 1에서 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 투과전자현미경(TEM)이미지(b 및 c)로, 금-철산화물 코어셸 나노로드는 평균 길이  $4.2 \pm 1.6 \mu\text{m}$ , 평균 너비  $226 \pm 25 \text{ nm}$ 의 균일한 형태와 크기 분포를 보였으며, 금 코어의 직경은  $51.2 \pm 8.7 \text{ nm}$ 이었고, 중형비는  $19.6 \pm 9.1$ 이었다.
- [0065] 제조예 1에서 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드는 초상 자성 행동을 보였으며, 도 2에 도시된 바와 같이 네오디뮴 영구 자석으로 몇 분의 자화 후 수성 현탁액에서 쉽게 수집될 수 있었다. VSM(Vibrating Sample Magnetometer) 분석에 따르면, 포화자화( $M_s$ )는  $55.0 \text{ emu/g}$ 이었고, 자기 유지력( $M_r$ )는  $3.85 \text{ emu/g}$  및 보자력( $H_c$ )는  $54 \text{ Oe}$ 로 측정되었다.
- [0066] 도 3은 제조예 1에서 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 X선 광전자 분광(XPS) 스펙트럼으로, 금-철산화물 코어셸 나노로드의 XPS 스펙트럼은 각각 710, 531, 285 및 70 eV에서 결합 에너지를 갖는 Fe2p, O1s, C1s 및 Au4f 고유 피크 클러스터의 존재를 보여주었다. 도 4는 상기 도 3의 XPS 스펙트럼의 결합 에너지 700 내지 740 eV 영역을 확대한 것으로, 710 eV에서 Fe2p<sub>3/2</sub> 피크는 Fe(II) 및 Fe(III) 형태의 복잡한 피크와 유사하며, 전체 피크 프로파일은 이전에 보고된  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  및  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 XPS 피크 프로파일과 일치하였다.
- [0067] 아울러, 중량 및 분광 광도법(gravimetric and spectrophotometric methods)을 통해 제조예 1에서 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드 50 mg의 원자 구성을 분석하였으며, 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 총 산화철 중

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  33.0 중량% 및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  67.0 중량%로 구성됨을 확인할 수 있었다.

표 1

|                         |       | 함량 (mg)    | 중량%   |
|-------------------------|-------|------------|-------|
| Au                      |       | 13.30      | 26.60 |
| Fe                      | Fe(Ⅱ) | 2.87       | 5.74  |
|                         | Fe(Ⅲ) | 23.21      | 46.42 |
| O                       |       | 10.62      | 21.24 |
| Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ) 중량비         |       | 8.09 (중량비) | -     |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$ |       | 8.61       | 33.0  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |       | 17.47      | 67.0  |

이처럼, 제조예 1에서 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 철산화물 셸은 마그네타이트  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와 마그헤마이트  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 혼합물로 존재하는 것을 명확하게 확인할 수 있었으며, 둘 다 상대적으로 유사한 광학적, 물리적 및 자기적 특성을 가지고 있다는 결론을 내릴 수 있다.

#### [제조예 2]

제조예 1과 같이, 나노로드 분산액을 제조하였다.

이후, 나노로드의 길이를 제어하기 위하여 90℃에서 3시간 동안 기계적 교반하여 평균 길이 1.3  $\mu\text{m}$ , 평균 너비 226 nm의 금-철산화물 코어셸 나노로드를 제조하고, 이를 다시 탈이온수에 분산시켜 분산액을 제조하였다.

#### [실시예 1] 나노로드 필름 제조 및 특성 분석

도 5에 도시된 바와 같이, 1차원 슬라이딩 샘플 스테이지에 두 개의 네오디뮴 N42 디스크 자석(20 mm ID, 5.0 mm 두께)이 서로 반대 극성으로 배치된 장치를 사용하여 나노로드 필름을 제조하였다. 두 자석의 중간점에서의 활성자속밀도는 두 자석을 8.5 cm 이격했을 때 3.0 mT로 측정되었고 이격거리를 5.2 cm로 줄였을 때 11.67 mT까지 증가하였다.

한편, 유리 기판(20 mm  $\times$  20 mm, 굴절률  $n=1.515$ )을 먼저 탈이온수, 에탄올 및 아세톤을 사용하여 각각 15분 동안 세척한 다음, 질소( $\text{N}_2$ )로 블로우-드라이하고, 산소( $\text{O}_2$ ) 플라즈마로 처리하였다.

이후, 유리 기판을 PDDA(0.2 중량% in 탈이온수) 용액에 15분 동안 침지하여 양전하로 대전된 고분자층을 형성하였다. 도 5에 도시된 바와 같이, 고분자층이 형성된 기판을 상기 장치의 중앙에 배치하고, 제조예 1 또는 제조예 2의 나노로드 분산액(0.25 또는 2.5 mg/ml)을 고분자층 상에 드롭 캐스팅하여 도포하고 대기 조건에서 건조시켜 금-철산화물 코어셸 나노로드가 일정한 방향으로 배열된 나노로드 필름을 제조하였다.

도 5의 확대도는 나노로드 필름의 암시야 광학 현미경 이미지로, 외부 자기장이 있는 상태에서 나노로드가 잘 정렬 배열된 것을 확인할 수 있었다. 낮은 콜로이드 농도(0.25 mg/ml, 제조예 1)에서 나노로드는 길이가 밀리미터 이하 규모이고 두께가 10  $\mu\text{m}$  미만인 매우 긴 사슬로 정렬되었다. 농도를 증가시킬 경우 단방향으로 정렬된 나노로드에 의해 필름의 표면이 완전히 덮였다. 이와 같은 정렬은 개별 나노로드 간의 이방성 상호 작용이 다른 방향의 위치 순서 없이 특정 방향의 장거리 방향을 보조하는 네마틱 중간상(nematic mesophase)의 액정의 정렬과 유사하다.

도 6은 광학 측정 시 광 입사 및 관찰 각도  $\theta$ , 필름 회전 모드  $\phi$  및 편광 모드  $\rho$ 를 나타낸 개략도로, 입사각 및 관찰 각도( $\theta$ ), 필름 회전 각도( $\phi$ ) 및 선형 편광 모드( $\rho$ )를 달리하여 광학 측정된 결과를 도 7 및 8에 도시하였다. 여기서 0° ( $\alpha$ )는 횡방향 전기(TE, transverse electric)를 나타내고 90° ( $\beta$ )는 입사광의 횡방향 자기(TM, transverse magnetic) 편광 모드와 일치한다.

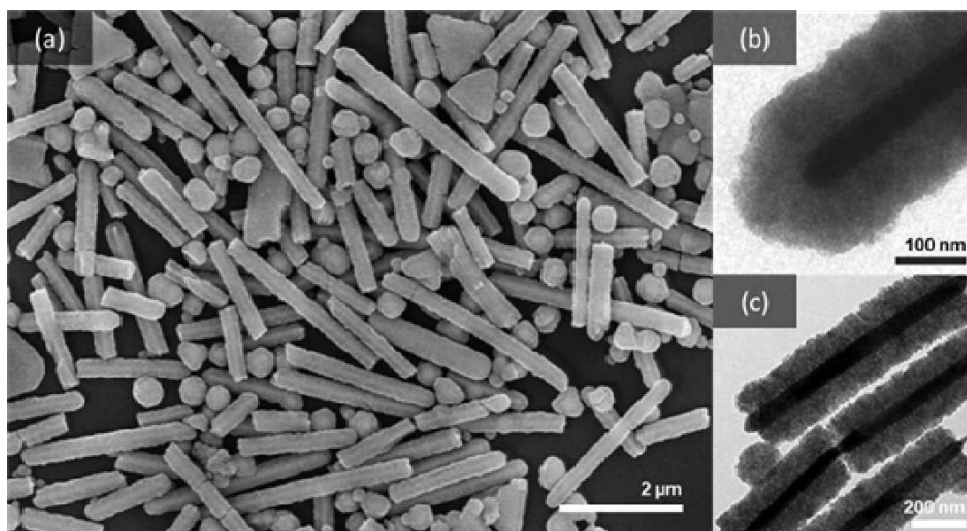
도 7에 및 8에 나타난 바와 같이, 가장 생생한 착색은 특히 선형 편광판에서 높은 입사각( $\theta=45\text{--}60^\circ$ )에서 생성되었다. 홍채화 시 관찰된 구조적 색상에서 연속적인 변화가 CIE 1931 색도 다이어그램(도 9)에서 뚜렷하게 관찰되었으며, 적색과 청색 영역의 중간 영역을 포함한다.

- [0081] 또한 나노로드 조립의 방향 효과는 도 10과 같이  $\theta$ 가  $45^\circ$ 로 고정되었을 때 다양한 필름 회전 각도( $\phi$ )에서 정 반사 스펙트럼을 측정하여 평가되었다. 나노로드 조립 방향( $\phi = 0^\circ$ )에 직접 평행한 입사면에서 스펙트럼을 측정했을 때 510 및 730 nm에서 주요 반사 피크가 관찰되었다. 나노로드 필름을 입사광과 반사광 방향에 수직인 방향으로 회전시켰을 때( $\phi$ 가  $90^\circ$ 까지 증가함), 510 nm에서 반사율 피크가 크게 적색 편이된 반면, 730 nm에서 후자의 넓은 피크의 강도는 급격히 감소했다. 실제로, 반사 스펙트럼의 차이는 관찰된 무지개 빛깔의 색상에 따라 높게 나타났습니다. 조립된 필름의 밀집된 반복 표면은 반사 회절 격자 패턴을 나타낸다. 특히  $\phi = 0^\circ$ 에서 표면의 평행한 홈은 입사각에 따라 다른 회절 패턴을 생성했으며, 이는 다양한 관찰 각도에서 필름 색상의 전환을 초래하였다.
- [0082] 또한,  $\rho$ 를 변화시키면서 조립된 나노로드 필름의 소광 스펙트럼을 측정하여 선형 편광과의 선택적 광학 상호 작용을 분석하였다(도 11). 입사광의 전기장 벡터가 나노로드 필름에 수직으로 편광될 때 570-600 nm에서 전형적인 소광 피크가 관찰되었다( $\rho = 90^\circ$ ). 이 피크는 개별 등방성 나노로드의 신호 쌍극자로 SPR(surface plasmon resonance) 피크에 해당한다. 그 강도는  $\rho$ 를 낮추면서 크게 감소했고 전기장 벡터가 나노로드 방향과 평행해짐에 따라 인식할 수 없게 되었다. 반면에, 이러한 이동 효과는 무작위로 배향된 필름이나 수직으로 적층된 2층 표면 모두에서 관찰되지 않았다.
- [0084] **[실시예 2] 메타표면 구조체 제조 및 특성 분석**
- [0085] 첫 번째 나노로드 필름층(제조예 2의 나노로드 분산액)은 실시예 1에 따라 준비되었다.
- [0086] 이후 탈이온수로 세척하여 느슨하게 결합된 나노로드 입자를 제거한 후, 기판을 음전하를 띤 고분자 폴리아크릴산(PAA, 0.2 중량% in 탈이온수) 용액에 15분 간 담가 미세 사슬 사이의 빈 공간을 채운 다음, 다시 PDPA(0.2 중량% in 탈이온수) 용액에 침지하여 제2양이온성 고분자층을 형성하였다. 이때 PDPA/PAA층의 굴절률  $n$ 은 1.38이었다. 다음으로, 의도한 나선형 피치 각도( $10^\circ \sim 40^\circ$ )에 따라 기판의 각도를 제어하여 제조예 2의 나노로드 분산액을 드롭 캐스팅하였다. 이 과정을 수회 반복하여 메타표면 구조체를 제조하였다.
- [0087] 이때, 도 12에 도시된 바와 같이, 왼쪽 나선(LH)은 나노필름 레이어를 시계 반대 방향으로 적층하여 제작하고, 오른쪽 나선(RH)은 시계 방향으로 적층하여 제작하였다. 제작된 메타표면 구조체는 CD 스펙트럼의 측정을 위해 빛의 조사 방향에 수직으로 배치되었다.
- [0088] 도 13은 제작된 메타표면 구조체의 광학 현미경 이미지로, 나노로드 방향에 따라 RGB(red, green, blue) 색상으로 구분된다. 각 나노로드 필름층은 상당한 이동이나 결합 없이 원하는 각도로 정렬되었음을 알 수 있다.
- [0089] 도 14는 나노로드 레이어 수(1~6개 레이어)에 따른 메타표면 구조체의 실사진이며, 도 15는 나노로드 레이어 수(3~6개 레이어)에 따른 메타표면 구조체의 UV-vis 소광 스펙트럼으로, 적층된 수에 따라 광학 소광 정도가 달라지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0090] 도 16은 다양한 층 수(3~6개 층)에 따른 나선형 메타표면 구조체의 원형 이색성(CD) 스펙트럼으로, 대표적인 CD 스펙트럼과 다양한 레이어의 효과를 확인할 수 있다. CD 스펙트럼에서  $\lambda_A(420 \text{ nm})$ ,  $\lambda_B(512 \text{ nm})$ ,  $\lambda_C(565 \text{ nm})$  및  $\lambda_D(715 \text{ nm})$ 를 포함한 4개의 활성 피크와 614 nm에서 스펙트럼 딥 위치( $\lambda_{\text{dip}}$ )가 확인되었다. LH와 RH 형태 사이의 CD 강도의 차이로 정의되는 상대 이색비는 평균 0.72로, 본 발명에 따른 방법을 사용하여 높은 정도의 거울 대칭이 달성되었음을 보여주었다. 특정 피치 회전 각도( $\psi$ )에서 선형으로 조립된 나노로드 체인을 적층함으로써 기하학적 비대칭은 광자 효과(흡수/산란)와 SPR을 모두 포함하는 원형 편광 중속 광 상호 작용을 생성한다.
- [0091] 도 17은 다양한 피치 각도( $\psi = 10\sim 40^\circ$ )를 갖는 나선형 메타표면 구조체의 원형 이색성(CD, circular dichroism) 스펙트럼으로, 5층 필름에서  $\psi$  각도를  $40^\circ$ 에서  $20^\circ$ 로 감소시키면 CD 신호가 최대화되었다.  $\psi$  각도가 넓을수록 레이어 간의 플라즈몬 상호 작용이 낮아져 정렬된 나노로드 필름과의 원형 광 상호 작용이 줄어든다. 다른 한편으로,  $\psi$ 의 추가 감소는 거울 대칭성을 제거하여 거울상 이성질체 사이의 이색성을 억제할 수 있다.
- [0092] 한편, 조립된 키랄 구조의 CD 응답은 빛과 물질의 상호 작용에 의존하기 때문에 주변 필드의 편광과 입자 간 거리의 변화는 플라즈몬 공명 에너지와 스펙트럼 피크 위치를 이동시킬 수 있다. 이 방법론은 나선형 메타표면 구조체를 사용한 단백질 감지 응용에 대한 개념 증명을 확립하기 위해 구현되었다.

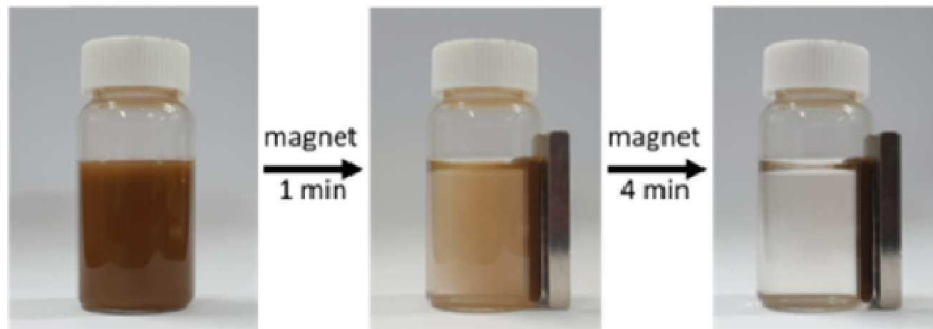
- [0093] 도 18에 도시된 바와 같이, 모달 단백질(bovine serum albumin, BSA)은 용액에서 나노로드에 접합되었고, 3층 구조의 메타표면 구조체 상에 상기 접합된 복합체를 사용하여 나노로드 필름을 적층하였다.
- [0094] 도 19는 대조 샘플(blank, 4층 메타표면 구조체)과 4층에 BSA를 추가하여 제작된 나선형 메타표면 구조체의 CD 스펙트럼으로, 4층에 BSA를 추가하여 제작된 나선형 메타표면 구조체는 대조 샘플 대비 CD 스펙트럼 상 피크 및 딥 위치가 더 높은 파장으로 상당한 적색 이동을 보여주었다.
- [0095] 측정 지점에서 750 fmol/㎠의 BSA 추정 농도에서  $\lambda_B$  및  $\lambda_C$  피크에서 +15 nm에서 +17 nm의 평균 이동이 관찰되었으며  $\lambda_D$  피크에서 +30 nm 이동이 관찰되었으며 스펙트럼 딥 위치  $\lambda_{dip}$ 에서 +23 nm 이동이 관찰되었다. 한편, CD 피크의 세기는 시료에 첨가된 BSA의 농도와 유의한 상관관계를 나타내지는 않았다.
- [0096] 또한, 매우 흥미롭게도 광학 현미경 이미지(도 20)에서 조립된 필름의 표면 형태는 BSA 접합에 따라 달라졌다. 마이크로체인의 두께와 분지화는 BSA의 존재 하에 증가하였다. 낮은 pH 용액에서 BSA 분자는 일반적으로 음으로 하전된 나노로드와 쉽게 결합할 수 있는 양전하(pI = 4.7)를 나타내어 입자간 전하 반발 및 입자 분산을 감소시킨다. 이러한 반발력이 없으면 용액과 기질 모두에서 나노로드 입자의 덩어리가 큰 입자 클러스터의 존재를 증가시킬 수 있다. 입자간 거리와 굴절률의 이러한 변화는 각 플라즈몬 결합 모드의 공명 파장의 조정을 촉발하여 CD 피크 파장의 이동을 초래한다.
- [0097] 이 효과의 거동과 크기는 4층의 BSA 농도에 비례하는 것으로 나타났으며, 25 fmol/㎠의 낮은 BSA 농도에서 상당한 변화를 얻을 수 있었다(도 21). 따라서 우리는 나노로드가 조립된 메타표면 구조체가 CD 분광법을 사용하는 플라즈몬 감지 장치로 개발될 수 있음을 분명히 확인할 수 있었다.
- [0098] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0099] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 도면

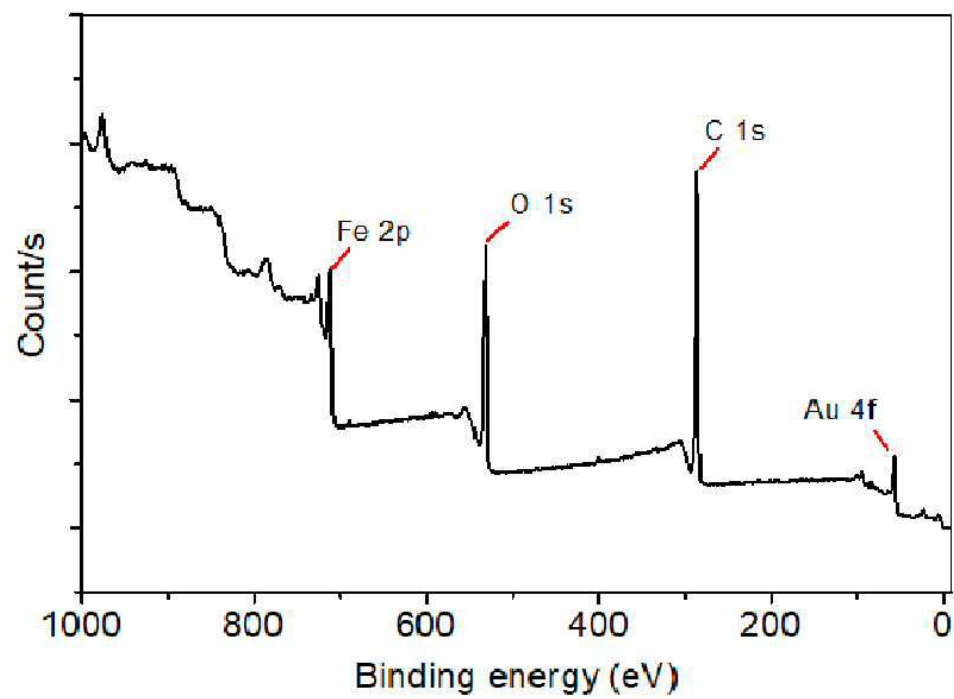
### 도면1



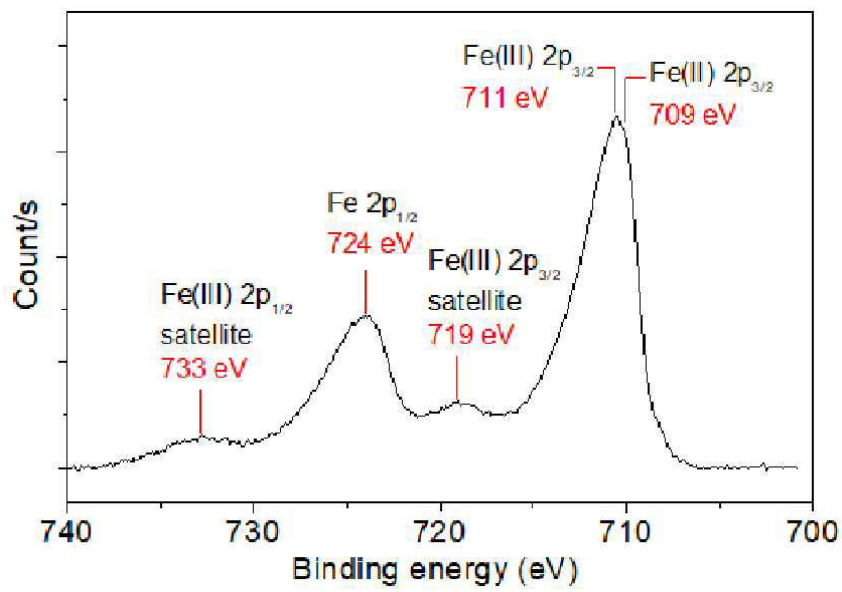
도면2



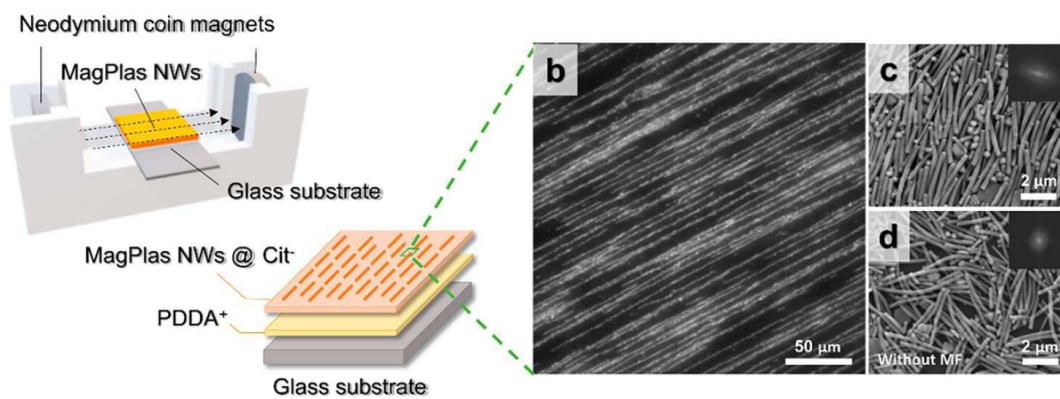
도면3



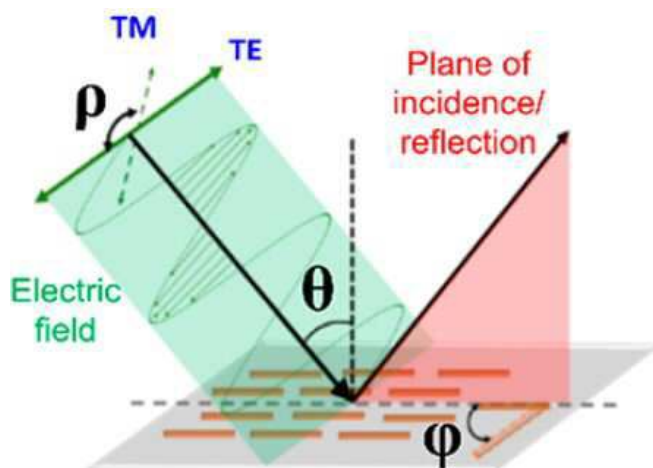
도면4



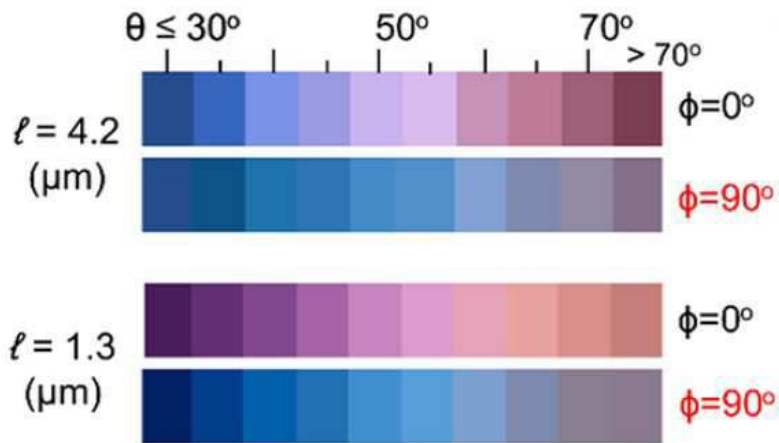
도면5



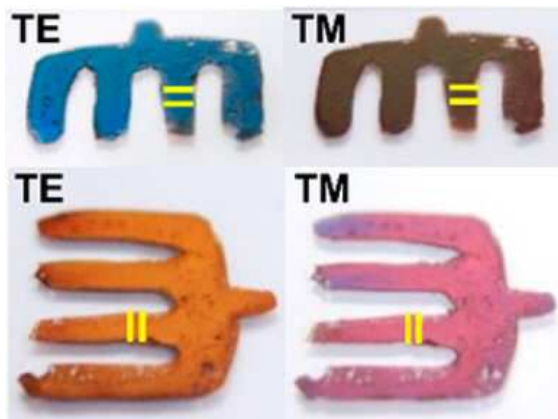
도면6



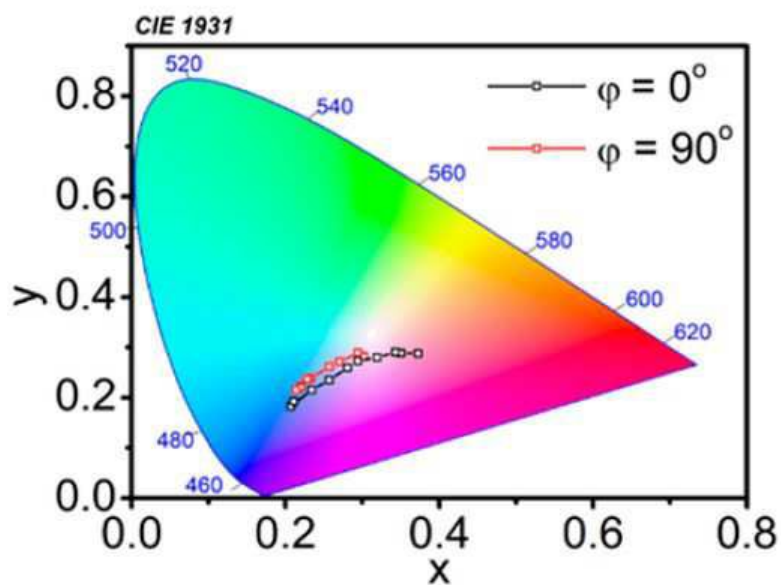
도면7



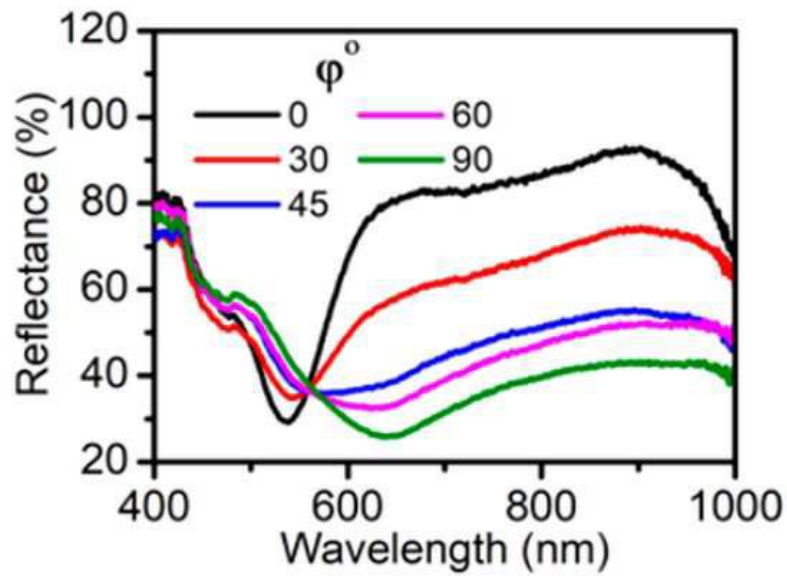
도면8



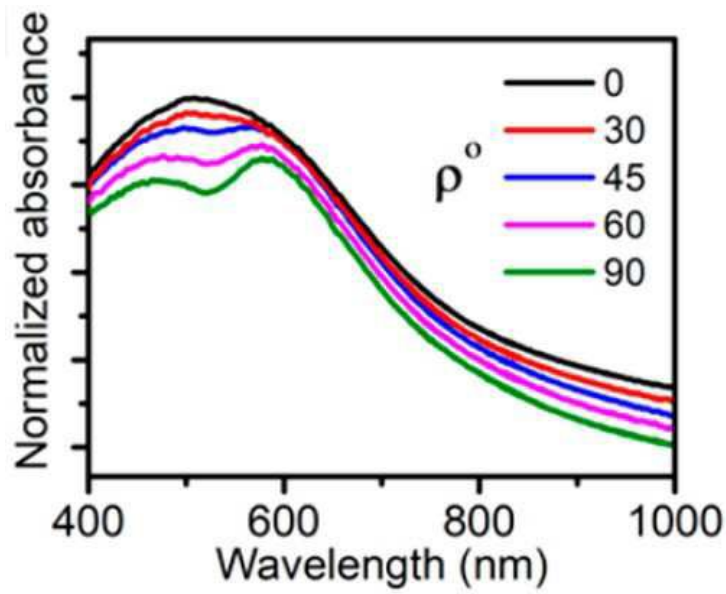
도면9



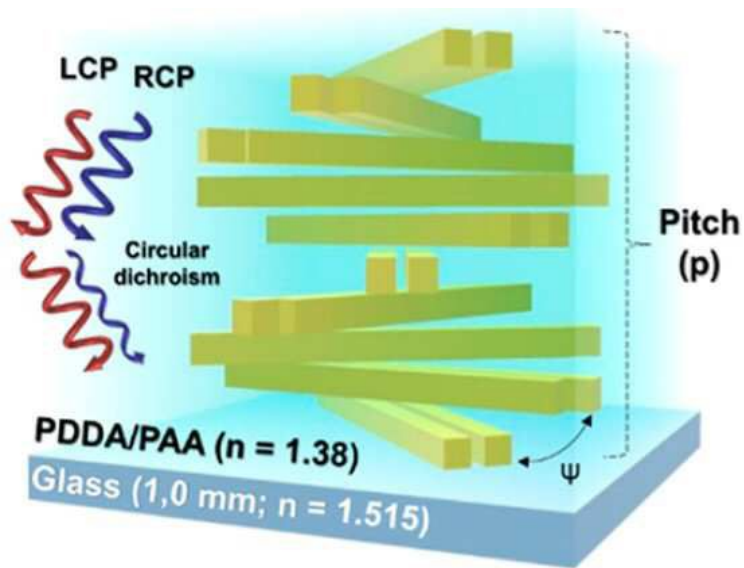
도면10



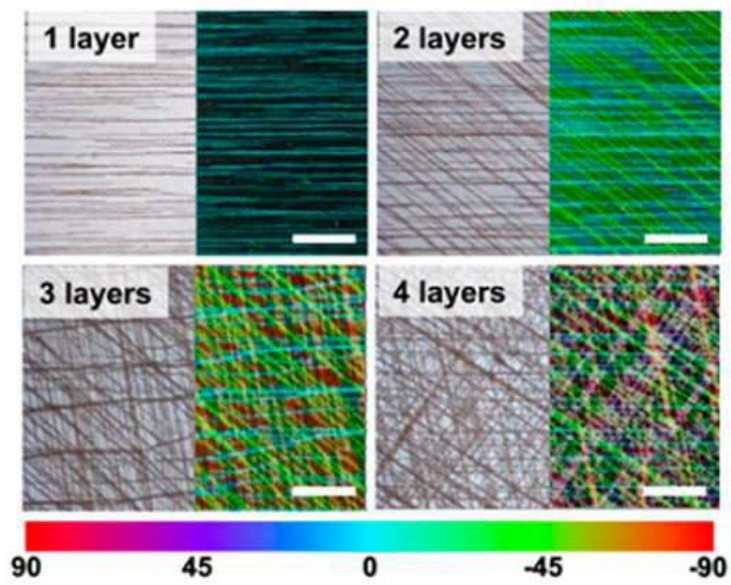
도면11



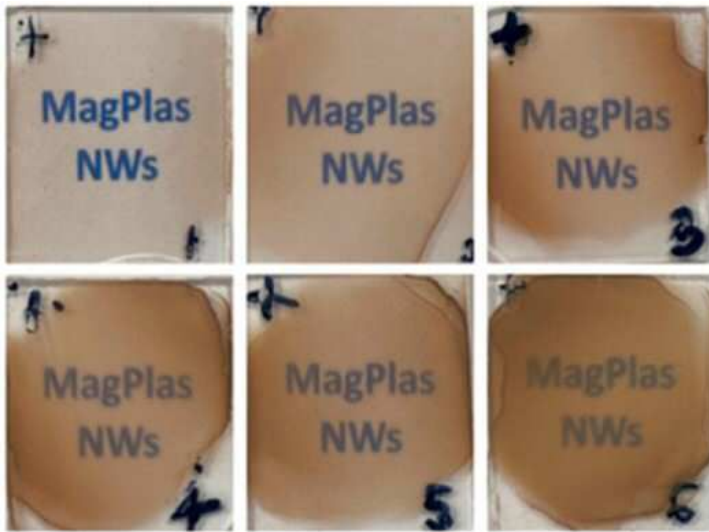
도면12



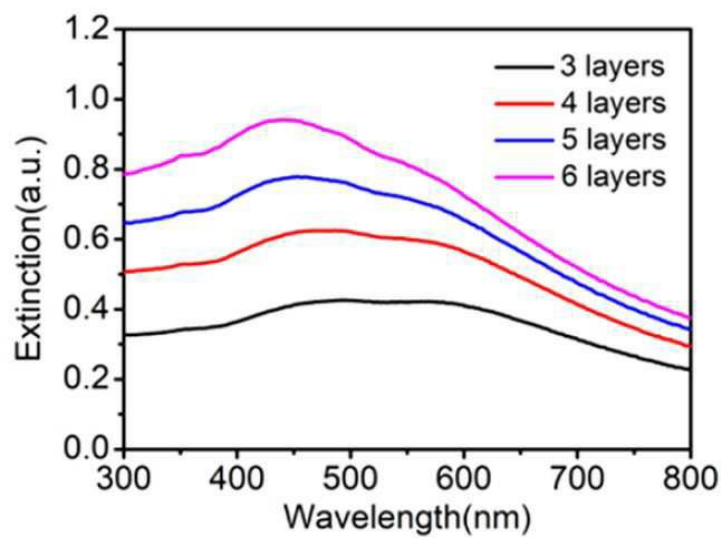
도면13



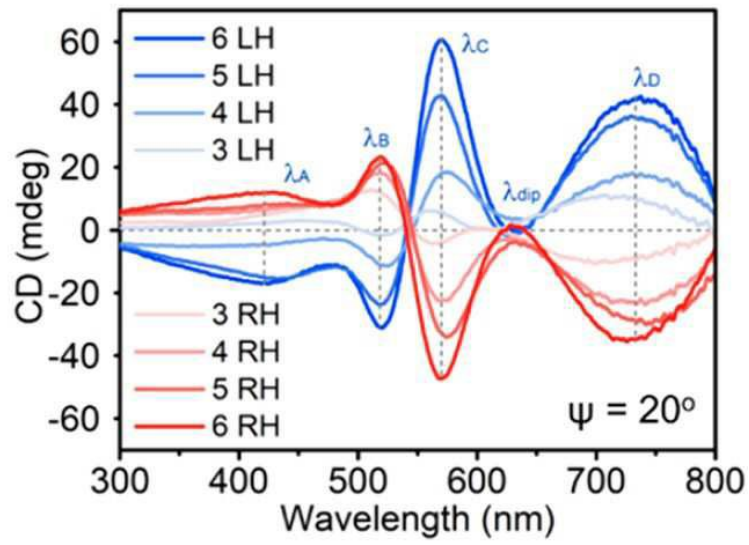
도면14



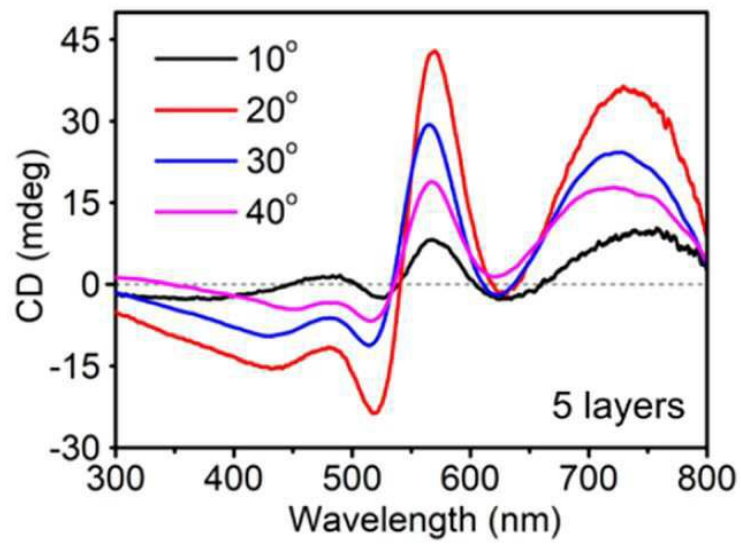
도면15



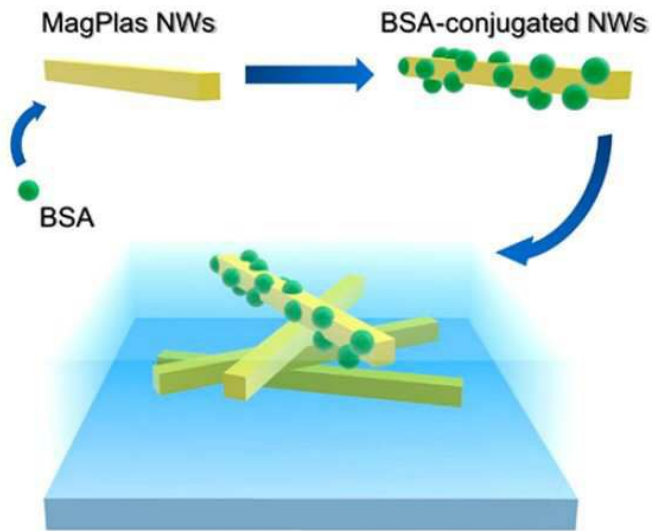
도면16



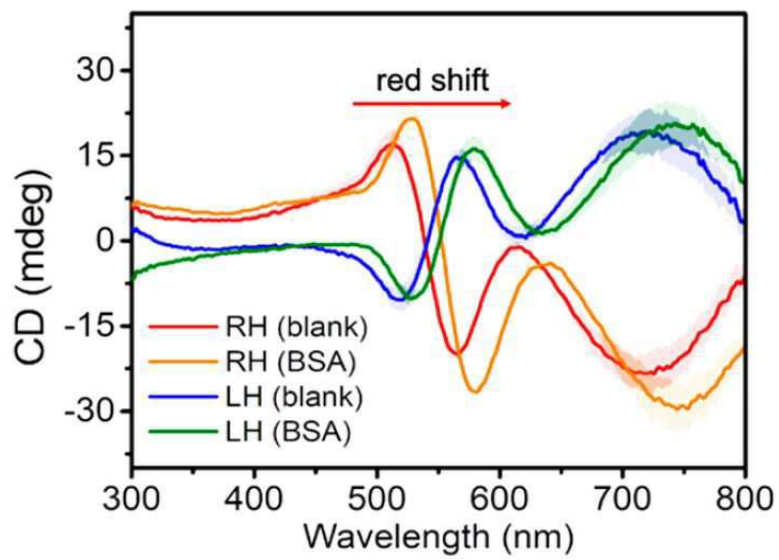
도면17



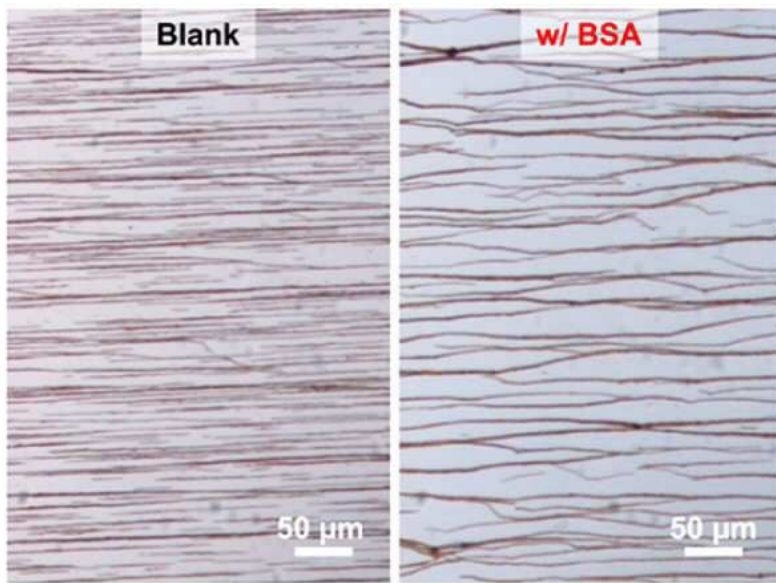
도면18



도면19



도면20



도면21

