

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 3월 7일 (07.03.2024)



(10) 국제공개번호
WO 2024/048971 A1

(51) 국제특허분류:

C01G 49/06 (2006.01) B82Y 15/00 (2011.01)
C01G 51/04 (2006.01) B82Y 20/00 (2011.01)
C01G 37/027 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)
C01G 3/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/009637

(22) 국제출원일: 2023년 7월 7일 (07.07.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0109875 2022년 8월 31일 (31.08.2022) KR

(71) 출원인: 이화여자대학교 산학협력단 (EWha UNIVERSITY-INDUSTRY COLLABORATION FOUNDATION) [KR/KR]; 03760 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교), Seoul (KR).

(72) 발명자: 김동하 (KIM, Dong-Ha); 03031 서울특별시 종로구 자하문로 131-30, 3동 201호 (청운동), Seoul (KR). 김민주 (KIM, Minju); 14706 경기도 부천시 소삼로14번길 22, 202호 (소사본동, 삼성드림빌), Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 엠에이피에스 (MAPS INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06239 서울특별시 강남구 테헤란로8길 37, 8층 (역삼동, 한동빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

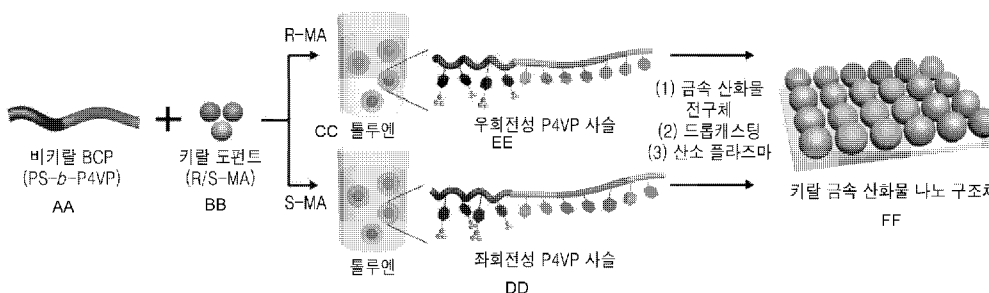
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: CHIRAL METAL OXIDE NANOSTRUCTURE, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: 키랄 금속 산화물 나노 구조체 및 이의 제조 방법



(1) ... Metal oxide precursor
(2) ... Drop casting
(3) ... Oxygen plasma
AA ... Bichiral BCP
BB ... Chiral dopant
CC ... Toluene
DD ... Dextrorotatory P4VP chain
EE ... Levorotatory P4VP chain
FF ... Chiral metal oxide nanostructure

(57) Abstract: The present invention relates to a chiral metal oxide nanostructure and a method for producing same.

(57) 요약서: 본원은 키랄 금속 산화물 나노 구조체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

WO 2024/048971 A1

명세서

발명의 명칭: 키랄 금속 산화물 나노 구조체 및 이의 제조 방법 기술분야

- [1] 본원은 키랄 금속 산화물 나노 구조체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 키랄성(chirality)은 겹치지 않는 거울 이미지를 가진 기하학적 비대칭성을 의미한다. 키랄성 개념에서 확장된 키랄 무기 나노 구조체는 높은 분극성과 강한 카이로광학 반응으로 인해 다양한 분야에서 큰 관심을 받고 있다. 특히, UV-vis 및 근적외선(near infrared; NIR) 영역에서 조정 가능한 카이로광학 반응과 자기장에 의해 변조 가능한 자기-카이로광학 활성(magnetic field-modulated magneto-chiroptic activities)의 흥미로운 특성이 드러나면서, 키랄 금속 산화물 나노 구조체에 대한 연구는 큰 진전을 이루었다. 키랄 금속 산화물 나노 구조체는 센싱, 촉매, 나노포토닉스(nanophotonics), 및 광전자공학(optoelectronics)에 응용될 수 있다.
- [3] 리간드 유도 키랄성(ligand-induced chirality)을 갖는 키랄 금속 산화물 나노 입자(nanoparticle; NP)는 일반적으로 키랄 아미노산을 리간드로서 사용하여 합성되었다. 무기 결정 격자의 키랄 왜곡을 일으키는, 키랄 리간드 및 무기 표면 사이의 오비탈 커플링 및 쿨롱 상호작용(Coulombic interaction)으로 인하여 키랄성이 생성된다. 그러나 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 대량 생산 및 미세하게 조절 가능한 합성은 여전히 도전 과제로 남아 있다. 또한, 종래의 연구들이 용액 기반 성장법(solution-based growth method)을 사용하여 키랄 아미노산에 의해 유도된 키랄성의 진화에 초점을 맞춘 것을 고려할 때, 다양한 유형의 키랄 분자 및 합성 전략을 채택하여 키랄 금속 산화물의 광범위한 라이브러리를 구성하고 키랄 기원에 대한 더 깊은 통찰력을 얻기 위한 과학적 요구가 남아 있다.
- [4] 블록 공중합체(block copolymers; BCPs)는 화학적으로 다른 두 종류 이상의 고분자 사슬이 공유 결합으로 연결된 거대분자로서, 잘 정렬된(well-ordered) 무기 나노 구조체를 생산하기 위한 상향식 지지체(bottom-up scaffold)로서 널리 인식되고 있다. BCP 자기 조립 구조는 분자량, 조성 및 폴리머 블록에 대한 용매의 선택적 친화도에 따라 조정될 수 있으며, 결과적으로 구, 실린더, 자이로이드(gyroids) 및 라멜라(lamellae)와 같은 정렬된 형태가 형성된다. 흥미롭게도, 나선 편향은 아키랄(achiral) BCP와 키랄 첨가제의 공동 조립(co-assembly), 또는 아키랄 블록과 키랄 블록을 모두 포함하는 폴리락티드 기반(poly lactide-based) BCP의 자기 조립에 의해 도입될 수 있다. 최근에는 BCP 나선형 구조를 이용하여 키랄 나선형 Au 나노 구조체가 제작되었다. 그러나 키랄 템플레이트와 무기 나노 구조체 사이의 비효율적인 상호작용으로 인한 약한 키랄 전달성, 및 나선 형상의 불완전한 보존으로 인하여, 약 10^4 의 g-인자를 갖는 낮은 카이로광학적 특성이

관찰되었다. 따라서, 우수한 키랄성을 갖는 키랄 무기 나노 구조체를 제조하기 위하여, 효율적으로 키랄성을 전달할 수 있는 새로운 키랄 BCP 자기조립형 템플레이트를 개발하는 것이 중요한 실정이다.

- [5] 만델산(mandelic acid; MA)은 의약품, 화장품 및 약물 분자의 비대칭 합성에 사용되는 원형 키랄 분자이다. MA는 금속 이온에 대한 높은 킬레이트 능력을 가지고 있지만, 산성, 중성 또는 염기성 매질에서 용이하게 라세미화(racemization)되기 때문에 키랄성이 MA에서 금속 중심으로 이동할 수 없다. 따라서 MA는 지금까지 키랄성을 부여하기 위한 키랄 유도제로서는 사용되지 않았다.

[6] [선행기술문헌]

[7] 대한민국공개특허공보 제10-2019-0134637호.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본원은 키랄 금속 산화물 나노 구조체 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [9] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 본원의 제 1 측면은, 규칙적인 배열을 가지는 금속 산화물 나노 입자를 포함하며, 구형인, 키랄 금속 산화물 나노 구조체를 제공한다.
- [11] 본원의 제 2 측면은, a) 블록 공중합체 및 만델산을 비극성 용매에 첨가하여 블록 공중합체/만델산 복합체를 포함하는 제 1 용액을 제조하는 것; b) 금속 산화물 전구체를 상기 제 1 용액에 첨가하여 제 2 용액을 제조하는 것; 및 c) 상기 제 2 용액을 산소 플라즈마 처리하여 키랄 금속 산화물 나노 구조체를 수득하는 것을 포함하는, 제 1 측면에 따른 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [12] 본원의 구현예들에 따른 키랄 금속 산화물 나노 구조체는 가시광선 및 근적외선 영역에서 최대 4.7×10^{-3} 의 비대칭 인자를 가진 거울 대칭의 키랄 광학 특성을 나타낼 수 있다.
- [13] 본원의 구현예들에 따른 키랄 금속 산화물 나노 구조체는 가시광선 영역에서 키랄 성질을 갖는 철, 코발트, 및 크로뮴 산화물 나노 구조체; 및 적외선 영역에서 광학 성질을 갖는 구리 산화물 나노 구조체로서 사용될 수 있다.
- [14] 본원의 구현예들에 따른 상자성 키랄 금속 산화물 나노 구조체는 외부 자기장의 방향에 따라 키랄 광학 성질이 변조되므로 광전자 및 스핀트로닉 소자의 광학 활성 소재로서 활용될 수 있다.

- [15] 본원의 구현예들에 따른 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법은 만델산의 라세미화(racemization)를 억제하는 동시에, 만델산을 키랄 유도제로서 사용하여 키랄성을 나노 구조체에 전달할 수 있다.
- [16] 본원의 구현예들에 따른 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조방법은 블록 공중합체/만델산 복합체와 금속 이온간의 상호작용에 의하여, 만델산의 분자 키랄성으로부터 블록 공중합체/만델산 복합체의 조분자 키랄성으로, 더 나아가 금속 착물로부터 금속 산화물 나노 구조체로의 효과적인 계층적 키랄성 전달이 가능할 수 있다.
- [17] 본원의 구현예들에 따른 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법은 만델산을 키랄 유도제로서 사용하는 일반화된 제조 방법으로 만델산을 다양한 금속에 킬레이션(chelation)하여 다양한 금속 산화물 나노 구조체를 제조할 수 있다.
- [18] 본원의 구현예들에 따른 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법은 비용이 저렴하고, 공정이 간단하며 대면적화 및 대규모화가 가능하여 키랄 센싱, 키랄 촉매, 키랄 광학 및 자기 소자에 응용될 수 있다.
- [19] 본원의 구현예들에 따른 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법은 분자량, 조성비, 용매 등에 따라 블록 공중합체 자기조립 구조를 제어함으로써, 조정 가능한 모양 및 형태를 가진 키랄 무기 나노 구조체 및 하이브리드 나노 구조체를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법을 나타내는 모식도이다.
- [21] 도 2a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 톨루엔에서 P4VP/R-MA 복합체, P4VP/S-MA 복합체 및 순수한 P4VP의 원편광 이색성(circular dichroism; CD) 및 이에 상응하는 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이며, 도 2b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 이소프로필(isopropyl)에서 R/S-MA의 CD 스펙트럼 및 이에 상응하는 흡수 스펙트럼이며, 도 2c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 톨루엔에서 PS-b-P4VP, PS-b-P4VP/R-MA, 및 PS-b-P4VP/S-MA의 CD 스펙트럼 및 이에 상응하는 흡수 스펙트럼이다.
- [22] 도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, PS-b-P4VP, MA, 및 PS-b-P4VP/MA의 푸리에 변환 적외선 분광 스펙트럼(Fourier transmission infrared; FTIR)이다.
- [23] 도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, P4VP 및 MA의 수소 결합을 통하여 MA에서 P4VP의 피리딘으로의 양성자 이동을 나타내는 화학 반응식이다.
- [24] 도 5a 내지 5c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, PS-b-P4VP, PS-b-P4VP/R-MA, 및 PS-b-P4VP/S-MA의 원자힘 현미경(atomic force microscope; AFM) 이미지이다.
- [25] 도 6a 내지 6d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, FeCl₃, CoCl₂, CrCl₃ 및 CuCl₂을 금속 산화물 전구체로서 PS-b-P4VP/MA 용액에 첨가한 후 관찰되는 블록 공

중합체(block copolymer; BCP)/만델산(MA)/금속 산화물 전구체 복합체의 투과전자 현미경(transmission electron microscopy; TEM) 이미지이다.

- [26] 도 7a 내지 7d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, BCP/R-MA/Fe 및 BCP/S-MA/Fe; BCP/R-MA/Co 및 BCP/S-MA/Co; BCP/R-MA/Cr 및 BCP/S-MA/Cr; 및 BCP/R-MA/Cu 및 BCP/S-MA/Cu의 CD 스펙트럼, 흡광 스펙트럼 및 g-인자를 나타내는 그래프이다.
- [27] 도 8의 (a) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, BCP/MA, BCP/MA/Fe, BCP/MA/Co, BCP/MA/Cr, 및 BCP/MA/Cu의 푸리에 변환 적외선 분광 스펙트럼이다.
- [28] 도 9a 내지 9d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 키랄 Fe_2O_3 나노 입자, 키랄 Co_3O_4 나노 입자, 키랄 CrO_2 나노 입자 및 키랄 CuO 나노 입자의 TEM 이미지이다.
- [29] 도 10a 내지 10d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 키랄 Fe_2O_3 나노 입자, 키랄 Co_3O_4 나노 입자, 키랄 CrO_2 나노 입자 및 키랄 CuO 나노 입자의 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 그래프이다.
- [30] 도 11a 내지 11d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, R- Fe_2O_3 및 S- Fe_2O_3 나노 입자; R- Co_3O_4 및 S- Co_3O_4 나노 입자; R- CrO_2 및 S- CrO_2 나노 입자; 및 R- CuO 및 S- CuO 나노 입자의 CD 스펙트럼, 흡광 스펙트럼 및 g-인자를 나타내는 그래프이다.
- [31] 도 12a 내지 12d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 키랄 Fe_2O_3 나노 입자, 키랄 Co_3O_4 나노 입자, 키랄 CrO_2 나노 입자 및 키랄 CuO 나노 입자의 타우크 플롯(Tauc plot)을 나타내는 그래프이다.
- [32] 도 13a 내지 13d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 키랄 Fe_2O_3 나노 입자, 키랄 Co_3O_4 나노 입자, 키랄 CrO_2 나노 입자 및 키랄 CuO 나노 입자의 X-선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 그래프이다.
- [33] 도 14a 및 14b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, PS-b-P4VP/R-MA 및 PS-b-P4VP/S-MA 역마이셀 템플레이트에서 성장한 키랄 Fe_2O_3 나노 입자의 총 CD 스펙트럼(total CD spectrum)을 나타내는 그래프이며 ("NCD(Nature CD)"는 자기장이 없는 상태에서 원편광된 빛에 대한 흡수 계수의 차이를 의미함), 도 14c 및 14d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, PS-b-P4VP/R-MA 및 PS-b-P4VP/S-MA 역마이셀 템플레이트에서 성장한 키랄 Fe_2O_3 나노 입자의 자기 원편광 이색성(magnetic circular dichroism; MCD) 스펙트럼이다.
- [34] 도 15a 및 15b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, PS-b-P4VP/R-MA 및 PS-b-P4VP/S-MA 역마이셀 템플레이트에서 성장한 키랄 Co_3O_4 나노 입자의 총 CD 스펙트럼을 나타내는 그래프이며, 도 15c 및 15d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, PS-b-P4VP/R-MA 및 PS-b-P4VP/S-MA 역마이셀 템플레이트에서 성장한 키랄 Co_3O_4 나노 입자의 MCD 스펙트럼이다.

- [35] 도 16a 내지 16d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, R-MA/Fe 및 S-MA/Fe; R-MA/Co 및 S-MA/Co; R-MA/Cr 및 S-MA/Cr; 및 R-MA/Cu 및 S-MA/Cu 복합체의 원편광 이색성 및 흡광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- [36] 도 17a 내지 17d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, P4VP/R-MA/Fe 및 P4VP/S-MA/Fe; P4VP/R-MA/Co 및 P4VP/S-MA/Co; P4VP/R-MA/Cr 및 P4VP/S-MA/Cr; 및 P4VP/R-MA/Cu 및 P4VP/S-MA/Cu 복합체의 원편광 이색성 및 흡광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- [37] 도 18은, 본원의 일 실시예에 있어서, 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 과정의 계층적 키랄성 전달 메커니즘을 나타내는 모식도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [38] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [39] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [40] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [41] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [42] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [43] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [44] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

- [45] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [46] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [47] 본원의 제 1 측면은, 규칙적인 배열을 가지는 금속 산화물 나노 입자를 포함하며, 구형인, 키랄 금속 산화물 나노 구조체를 제공한다.
- [48] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 키랄 금속 산화물 나노 구조체에 포함되는 금속은 Fe, Co, Cr, Cu, Ti, V, Mn, Ni, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Ir, Pt, Au, In, Sn, Sb, Pb, 및 Bi에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 구조체에 포함되는 금속은 Fe, Co, Cr, 또는 Cu일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 구조체는 Fe_2O_3 , Co_3O_4 , CrO_2 , 또는 CuO 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [49] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 입자의 결정구조는 입방체(cubic), 사방정계(orthorhombic), 및 단사정계(monoclinic)에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [50] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 입자의 직경은 약 10 nm 내지 약 100 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 입자의 직경은 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 90 nm, 약 10 nm 내지 약 80 nm, 약 10 nm 내지 약 70 nm, 약 15 nm 내지 약 100 nm, 약 15 nm 내지 약 90 nm, 약 15 nm 내지 약 80 nm, 약 15 nm 내지 약 70 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 20 nm 내지 약 90 nm, 약 20 nm 내지 약 80 nm, 또는 약 20 nm 내지 약 70 nm일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 입자의 직경은 약 23 nm, 약 28 nm, 약 55 nm, 또는 약 60 nm일 수 있다.
- [51] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 키랄 금속 산화물 나노 구조체는 카이로광학적 특성을 나타낼 수 있다.
- [52] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 g-인자(g-factor)는 약 4.7×10^{-3} 수준이나 샘플 두께 최적화 등을 통해 대폭 향상될 수 있다.
- [53] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 키랄 금속 산화물 나노 구조체는 키랄 센싱, 키랄 촉매, 키랄 소자, 키랄 재료 및 키랄 광학 분야에 응용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [54] 본원의 제 2 측면은, a) 블록 공중합체 및 만델산을 비극성 용매에 첨가하여 블록 공중합체/만델산 복합체를 포함하는 제 1 용액을 제조하는 것; b) 금속 산화물 전구체를 상기 제 1 용액에 첨가하여 제 2 용액을 제조하는 것; 및 c) 상기 제 2 용액을 산소 플라즈마 처리하여 키랄 금속 산화물 나노 구조체를 수득하는 것을 포함하는, 제 1 측면에 따른 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법을 제공한다.

- [55] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [56] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 블록 공중합체는 비극성 고분자 및 극성 고분자의 조합, 또는 비극성 고분자 및 친수성 고분자의 조합으로 이루어진 것일 수 있다.
- [57] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 블록 공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘) [(polystyrene-block-poly(4-vinyl pyridine); PS-b-P4VP), 폴리스티렌-블록-폴리(메틸메타크릴레이트) [polystyrene-block-poly(methylmethacrylate); PS-b-PMMA], 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드) [polystyrene-block-poly(ethylene oxide); PS-b-PEO], 폴리스티렌-블록-폴리(비닐 피리딘) [polystyrene-block-poly(vinyl pyridine); PS-b-PVP], 폴리스티렌-블록-폴리아크릴산 [polystyrene-block-poly(acrylic acid); PS-b-PAA], 폴리스티렌-블록-폴리이소프렌 [polystyrene-block-polyisoprene; PS-b-PI]; 및 극성 고분자 또는 친수성 고분자를 포함하는 블록 공중합체에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 블록 공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘) [(polystyrene-block-poly(4-vinyl pyridine); PS-b-P4VP)일 수 있다.
- [58] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 만델산은 R-만델산 및 S-만델산에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, R-만델산을 사용하는 경우, 상기 블록 공중합체/만델산 복합체는 우회전성(right-handed)일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, S-만델산을 사용하는 경우, 상기 블록 공중합체/만델산 복합체는 좌회전성(left-handed)일 수 있다.
- [59] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 블록 공중합체로서 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP)를 사용하는 경우, 상기 블록 공중합체/만델산 복합체는 PS-b-P4VP/R-MA 또는 PS-b-P4VP/S-MA일 수 있다.
- [60] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 만델산은 키랄 도판트(chiral dopant)로서 작용할 수 있다.
- [61] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 블록 공중합체 및 상기 만델산의 몰수비(블록 공중합체:만델산)는 약 1:2일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [62] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비극성 용매는 톨루엔, 아세톤, 벤젠, 자일렌, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아마이드 및 이소프로판에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비극성 용매는 톨루엔일 수 있다.
- [63] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 전구체 및 상기 키랄 금속 산화물 나노 구조체에 포함되는 금속은 Fe, Co, Cr, Cu, Ti, V, Mn, Ni, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Ir, Pt, Au, In, Sn, Sb, Pb, 및 Bi에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예

에 있어서, 상기 금속 산화물 전구체 및 상기 금속 산화물 나노 구조체에 포함되는 금속은 Fe, Co, Cr, 또는 Cu일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 전구체를 포함하는 금속염은 FeCl_3 , CoCl_2 , CrCl_3 또는 CuCl_2 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 구조체는 Fe_2O_3 , Co_3O_4 , CrO_2 , 또는 CuO 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [64] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 블록 공중합체 및 상기 금속 산화물 전구체의 몰수비(블록 공중합체:금속 산화물 전구체)는 약 2:1일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [65] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 블록 공중합체/만델산 복합체는 역마이셀 구조일 수 있다.
- [66] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 블록 공중합체/만델산 복합체는 코어-셸(core-shell) 구조일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 블록 공중합체로서 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP)를 사용하는 경우, 상기 코어는 P4VP/만델산일 수 있으며, 상기 셸은 PS일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역마이셀의 크기는 수십 nm 내지 200 nm 이하일 수 있다.
- [67] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 블록 공중합체/만델산 복합체는 상기 블록 공중합체 및 상기 만델산의 복합체화로 인하여 상당한 입체 장애가 생긴 형태일 수 있으며, 상기 입체 장애로 인하여 나선형 블록 공중합체 사슬을 형성할 수 있다.
- [68] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 블록 공중합체로서 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP)를 사용하는 경우, 상기 PS-b-P4VP의 피리딘 및 만델산의 카복실산기의 수소 결합이 발생할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 블록 공중합체로서 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP)를 사용하는 경우, 상기 PS-b-P4VP의 피리딘 및 만델산의 카복실산기의 이온 결합이 발생할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 결합 및 상기 이온 결합으로 인하여 만델산의 분자 키랄성이 P4VP의 초분자 키랄성으로 진화되는 것일 수 있다.
- [69] 본원의 일 구현예에 있어서, b)에서, 상기 금속 산화물 전구체를 디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide)에 첨가하는 것을 포함할 수 있다.
- [70] 본원의 일 구현예에 있어서, b)에서 블록 공중합체(block copolymer; BCP)/만델산(MA)/금속 산화물 복합체가 생성되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 블록 공중합체/만델산/금속 산화물 복합체는 BCP/R-MA/Fe, BCP/S-MA/Fe, BCP/R-MA/Co, BCP/S-MA/Co, BCP/R-MA/Cr, BCP/S-MA/Cr, BCP/R-MA/Cu, 또는 BCP/S-MA/Cu로서 표시되는 복합체에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 BCP/R-MA/Cu 또는 BCP/S-MA/Cu는 나노링(nanoring) 구조일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 BCP/R-MA/Cu 또는 BCP/S-MA/Cu에 포함되는 Cu는 BCP/MA 코어의 가장자리 부분에 선택적으로 분포할 수 있다.

- [71] 본원에 일 구현예에 있어서, b)에서 제조되는 상기 블록 공중합체/만델산/금속 복합체는, 상기 블록 공중합체로서 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP)을 사용하는 경우, PS-b-P4VP/R-MA/Fe, PS-b-P4VP/S-MA/Fe, PS-b-P4VP/R-MA/Co, PS-b-P4VP/S-MA/Co, PS-b-P4VP/R-MA/Cr, PS-b-P4VP/S-MA/Cr, PS-b-P4VP/R-MA/Cu, 및 PS-b-P4VP/S-MA/Cu에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [72] 본원의 일 구현예에 있어서, c)에서, 상기 산소 플라즈마 처리한 상기 제 2 용액을 드롭 캐스팅하고 상기 용매를 증발시켜 상기 키랄 금속 산화물 나노 구조체를 수득하는 것을 추가 포함할 수 있다.
- [73] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법은 블록 공중합체 자기 조립(block copolymers self-assembly)을 이용하는 것일 수 있다.
- [74] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법은 대규모 생산에 적용될 수 있다.
- [75] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[76] [실시예]

[77] 1. 키랄 금속 산화물 나노 구조체 제조 (도 1)

[78] 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐 피리딘)(polystyrene-block-poly(4-vinyl pyridine); PS-b-P4VP, $M_{n,PS} = 41 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_{n,P4VP} = 24 \text{ kg mol}^{-1}$)은 폴리머 소스(Polymer Source)에서 구입하였다. 폴리(4-비닐 피리딘)($M_n = 60 \text{ kg mol}^{-1}$), 염화철(III) 6수화물(ACS 시약, 97%), 염화코발트(II)(97%), 염화크롬(III)(승화에 의해 정제됨, 99%), 염화구리(II) 이수화물(ACS 시약, $\geq 99.0\%$), N,N-디메틸포름아미드(DMF, 무수, 99.8%) 및 톨루엔(무수, 99.8%)은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)에서 구입하였다. (R)-(-)-만델산(R-MA, 98%) 및 (S)-(+)-만델산(S-MA, $\geq 99.0\%$)은 써모사이언티픽 케미칼스(Thermo Scientific Chemicals)에서 구입하였으며, 이소프로필알코올(99.7%)은 대정에서 구입하였다.

[79] 1-1. 블록 공중합체/만델산 복합체(BCP/MA) 제조

[80] 5 mg의 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(polystyrene-block-poly(4-vinyl pyridine; PS-b-P4VP)) ($M_{n,PS} = 41 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_{n,P4VP} = 24 \text{ kg mol}^{-1}$) 및 5 mg의 R/S-만델산(R/S-mandelic acid; R/S-MA)을 1 mL의 톨루엔(toluene)에 넣고 80°C에서 24 시간 동안 교반하여 용해시켰다. 여기서, P4VP와 MA의 몰수비(P4VP:MA)는 1:2였다. PS-b-P4VP와 R/S-MA의 복합체화(complexation)를 통하여, P4VP/MA 코어와 PS 셸로 구성된 팽창된 구형 역마이크셀(reverse micelle)이 형성되었으며, 복합체화로 인한 상당한 입체 장애는 나선형 P4VP사슬을 형성하였다.

[81] **1-2. 블록 공중합체/만델산 복합체에 금속 산화물 전구체를 이용하여 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조(BCP/MA/M)**

[82] FeCl_3 , CoCl_2 , CrCl_3 및 CuCl_2 를 포함하는 금속 산화물 전구체 (P4VP 및 금속 산화물 전구체의 몰수비 = 2:1)를 30 μL 의 디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide; DMF) 용매에 용해시킨 뒤, 상기 1-1의 과정으로 제조된 PS-*b*-P4VP/만델산 혼합 용액에 넣었다. 상기 금속 산화물 전구체가 내부 P4VP/DL-ala 마이셀 코어(micelle core)로 확산할 수 있는 충분한 시간을 제공하기 위하여 3 일 동안 격렬하게 교반하여, 금속 산화물 전구체가 도입된 블록 공중합체/만델산 복합체 용액을 제조하였다. 50°C로 유지되는 핫 플레이트 상에 위치한 25 mm $\times$ 25 mm 석영 기판 위에 상기 용액을 균일하게 드롭 캐스팅(drop-casting)하고, 유리 비커로 덮어 50°C의 톨루엔 증기 하에서 톨루엔을 천천히 증발시켰다. 그 후, 30 분 동안 산소 플라즈마(O_2 plasma)(50 sccm 가스, 100 W)처리하여 금속 산화물 전구체를 금속 산화물 나노 구조체로 전환시키고, 고분자 템플레이트를 제거하여 고도로 정렬된 나노도트(nanodot) 패턴의 키랄 금속 산화물 나노 구조체를 수득하였다.

[83] **2. 블록 공중합체/만델산 복합체(PS-*b*-P4VP/(R or S)-MA) 분석**

[84] 상기 1-1 및 1-2의 과정으로 제조된 블록 공중합체/만델산 복합체, 블록 공중합체/만델산/금속 산화물 전구체 복합체 및 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 분석에 사용된 장치는 다음과 같다: 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy; TEM) 및 원자힘 현미경(atomic force microscopy; AFM) 측정은 각각 JEM-2100Plus(JEOL) 및 디멘션 엣지 AFM(Dimension Edge AFM, Bruker) 시스템을 사용하여 수행되었다. FTIR 스펙트럼은 KBr 펠릿 기술을 사용하여 INVENIO-R FTIR 분광계(Bruker)로 획득하였고, X-선 회절(x-ray diffraction; XRD) 패턴은 니켈(Ni)로 필터링된 $\text{Cu-K}\alpha$ 방사선($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 하에서 SPIN-1200D X-선 회절계(EPLEX)를 사용하여 획득했다. X선 광전자 분광법(XPS)은 듀얼 빔 소스를 사용하여 씨모 사이언티픽 K-알파 XPS(Thermo Scientific K-Alpha XPS)에서 수행되었다. JASCO J-1500 CD 분광기를 사용하여 원편광 이색성(circular dichroism; CD) 및 흡수 스펙트럼을 기록했다. UV-vis-NIR 확산 반사율 연구는 UV-vis-NIR 분광 광도계(Cary 5000, Varian)를 사용하여 수행되었으며, 여기서 밴드갭 에너지는 타우크 플롯(Tauc plot)의 선형 맞춤의 x축 교차점에서 결정되었다. 자기-원편광 이색성(magnetic circular dichroism; MCD) 스펙트럼은 평행 또는 반평행 자기장 하에서 1.6 T(테슬라) 영구 자석 장치가 장착된 J-1700 분광편광계 기기(JASCO)를 사용하여 측정되었다.

[85] **2-1. 원편광 이색성 및 흡광 스펙트럼 (도 2)**

[86] 블록 공중합체/만델산 복합체의 키랄성을 확인하기 위해 UV-vis 흡광 및 원편광 이색성(circular dichroism; CD) 스펙트럼 분석을 수행하였다.

[87] 도 2a를 참조하면, P4VP는 피리딘 고리의 π - π^* 전이에 기인한 262 nm에서 흡수 피크 주변에서 CD 신호를 나타내지 않았다. 그러나 만델산과의 복합체화 후, 분할형 코튼 효과(split-type Cotton effects)로 거울상 CD 스펙트럼이 관찰되었다.

P4VP/R-MA 복합체의 경우, 흡수 피크에서 양(positive)의 코튼 효과가 나타나 P4VP 사슬은 우회전성(right-handed)인 반면, P4VP/S-MA에서는 음(negative)의 코튼 효과로 인하여, 좌회전성(left-handed) P4VP 사슬이 형성되었음을 확인할 수 있다.

- [88] 도 2b로서 나타낸 R/S-MA의 CD 스펙트럼을 참조하면, 230 nm의 강한 코튼 효과는 MA에서 카르복실산의 $n-\pi^*$ 전이에 기인한다. 그러나 P4VP와의 복합체화로 인해, MA의 CD 피크는 224 nm에서 230 nm로 장파장쪽 이동(bathochromic shift)이 일어난다.
- [89] 도 2c를 참조하면, PS-b-P4VP/MA 복합체는 P4VP/MA 복합체와 유사한 거울상 CD 반응을 나타냈다. 제한된 마이셀 환경에서 P4VP와 MA 사이의 강한 복합체화로 인해, 피리딘과 MA의 전이에 해당하는 CD 피크는 각각, 더 낮은 에너지로 이동했다. 이러한 결과는, MA의 분자 키랄성이 복합체화를 통해 P4VP 사슬의 구조적 키랄성으로 진화할 수 있음을 나타낸다.

[90] **2-2. 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR) (도 3 및 4)**

- [91] 블록 공중합체/만델산 복합체의 결합 구조를 분석하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광법(Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)을 수행하였다. 도 3 및 4를 참조하면, P4VP의 피리딘 고리의 진동 모드에 해당하는 1556 cm^{-1} 및 1602 cm^{-1} 의 두 가지 특징적인 흡수 밴드는, 만델산의 존재 하에서 더 넓어졌으며, 각각 더 높은 파수(각각 1561 cm^{-1} 및 1605 cm^{-1}) 쪽으로 이동하였다. C=O 그룹의 신축 진동은 순수 MA일 때 1724 cm^{-1} 에서, PS-b-P4VP/MA 복합체일 때 1730 cm^{-1} 로 이동하여, 만델산의 카르복실산과 피리딘의 비결합 전자(lone pair electrons) 사이에 수소 결합이 발생함을 확인하였다. 또한, PS-b-P4VP/MA 복합체에서 1635 cm^{-1} 에서 관찰된 새로운 흡수 피크는, 수소 결합을 통한 양성자 전달에 의해 생성된 피리딘의 C=NH⁺ 스트레칭 모드(stretching mode)에 기인하며, 이는 도 4에 표시된 대로 피리딘의 질소에 부분적인 양전하가 부여됨을 확인할 수 있다. 따라서, 수소 결합뿐만 아니라 상대적으로 더 강한 이온 결합은 분자에서 초분자 수준으로 키랄성을 전달하는 다리 역할을 할 수 있다.

[92] **2-3. 원자힘 현미경 분석(AFM) (도 5a 내지 5c)**

- [93] 원자힘 현미경(atomic force microscope; AFM)으로 블록 공중합체/만델산 복합체의 모폴로지 분석을 수행하였다.
- [94] 톨루엔(toluene)에 PS-b-P4VP를 용해시키면, PS 셸(shell)과 P4VP 코어(core)로 구성된 직경 60 nm의 구형 역마이셀이 형성되며, 육각형으로 정렬된 상기 역마이셀의 단층은 Si 기판의 스핀 코팅된 필름에서 관찰되었다(도 5a). 이후, R/S-MA를 첨가하여 PS-b-P4VP가 R/S-MA와 복합체화된 후, PS 셸(shell)과 P4VP/MA 코어(core)로 구성된, 상기 역마이셀(PS-b-P4VP) 구조보다 큰 사이즈인 80 nm 크기의 역마이셀이 형성되었다(도 5b 및 5c). 따라서, PS-b-P4VP와 R/S-MA의 복합체화를 통해 부피가 큰 키랄 도펀트(bulky chiral dopant) R/S-MA가 역마이셀 내로

통합(embedded)되어 팽창된 역마이셀 구조가 형성되고, 이는 상당한 입체장애가 유발됨을 알 수 있다.

[95] 3. 블록 공중합체/만델산/금속 산화물 복합체(PS-*b*-P4VP/(R or S)-MA/금속 산화물 전구체) 분석

[96] 여기서, 상기 1-2의 과정 중에 수득되는, 금속 산화물 전구체가 도입된 블록 공중합체/만델산 복합체의 특성을 분석하였다.

[97] 3-1. 투과 전자 현미경 분석(TEM) (도 6a 내지 6d)

[98] PS-*b*-P4VP/MA 역구조 마이셀의 키랄 금속 산화물 나노 구조체 합성을 위한 키랄 템플레이트로서의 능력을 확인하기 위하여, FeCl₃, CoCl₂, CrCl₃를 포함하는 다양한 금속 산화물 전구체가 PS-*b*-P4VP/MA 용액과 혼합되었다. 블록 공중합체/만델산 복합체 용액에 금속 산화물 전구체(FeCl₃, CoCl₂, CrCl₃ 및 CuCl₂)를 넣고, 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy; TEM)으로 구조를 분석하였다. FeCl₃, CoCl₂, 및 CrCl₃의 경우, 금속 산화물 전구체가 P4VP/MA 코어(core)에 선택적으로 분포하여 어두운 마이셀 코어가 관찰되는 반면(도 6a 내지 6c), CuCl₂의 경우, Cu²⁺이 자유 MA와 반응하여 양성자를 생성하고 P4VP의 양성자화(protonation)를 유도하여 입체장애 및 정전기적 반발력으로 인해 P4VP/MA 코어(core)의 가장자리 부분에 선택적으로 분포하는 것을 확인할 수 있다(도 6d). 상기 Cu²⁺ 전구체는 P4VP/MA 도메인에 선택적으로 통합되었으며, 마이셀 코어의 가장자리에 배열되어 내부 및 외부 평균 직경이 각각 30 nm 및 70 nm인 특이한 나노링(nanoring) 패턴을 형성하였다.

[99] 일반적으로 PS-*b*-PVP 자기조립을 이용하여 나노링 구조를 형성하기 위해서는, 용매 유도 표면 재구성(solvent-induced surface reconstruction), 즉 PVP 나노도메인(nanodomain)과 PS 매트릭스로 구성된 블록 공중합체 필름을 PVP 블록의 선택적인 용매인 에탄올에 침지하는 방법이 사용되었다. 이와는 대조적으로, 본 실시예의 나노링 패턴은 비극성 용매에서 PS-*b*-P4VP/MA 역마이셀과 CuCl₂의 상호작용 직후에 생성되었다. 상기 나노링 패턴의 형성 메커니즘은 4 개의 순차적 단계를 포함한다(도 18): (1) 종래의 연구에서 보고된 금속-만델레이트 복합체 중 가장 높은 금속-만델레이트 안정성 상수에 의해 입증된 바와 같이, Cu²⁺ 이온에 대한 만델레이트의 높은 킬레이트화 능력으로 인해 자유 MA로부터 양성자가 해리되며 구리-만델레이트 복합체가 쉽게 형성된다; (2) 내부 P4VP 블록은 양성자를 흡수하여 적극적으로 양성자화된다; (3) 한편, Cu²⁺ 이온은 P4VP/MA 코어의 가장자리에서 강한 배위를 통해 부착된다; (4) 그러나 내부의 양성자화된 P4VP 블록과 Cu²⁺ 이온 사이의 정전기적 반발로 인하여 Cu²⁺ 이온이 마이셀 코어의 중심으로 통합되는 것이 억제된다.

[100] Fe³⁺, Co²⁺ 및 Cr³⁺ 이온을 포함하는 P4VP/MA 코어의 직경은 각각 55 nm, 28 nm, 및 60 nm으로 확인되었다.

[101] 3-2. 원편광 이색성, 흡광 스펙트럼 및 g-인자(비대칭 인자) (도 7a 내지 7d)

- [102] 도 7a 내지 7d는 금속 산화물 전구체가 도입된 블록 공중합체/만델산 복합체의 원편광 이색성(CD), 흡광 스펙트럼 및 g-인자를 나타내었다. 자외선 영역의 분광 측정은 톨루엔의 차단 효과(cut-off effect)로 인해 수행되지 않았다.
- [103] 도 7a를 참조하면, Fe^{3+} 이온을 포함하는 키랄 PS-b-P4VP/MA 역마이셀의 경우, 리간드-금속 전하 이동(ligand to metal charge transfer; LMCT) 전이에 해당하는 380 nm 근처에서 흡수 밴드가 관찰되었다. CD 스펙트럼은 400 nm에서 4.3×10^{-4} 의 g-인자(g-factor)로 나타났다.
- [104] 도 7b를 참조하면, Co^{2+} 이온을 포함하는 키랄 PS-b-P4VP/MA 역마이셀의 경우, 리간드-금속 전하 이동 및 d-d 전이로 인하여, 650 nm 근처에서 흡수 밴드가 나타났다. 550 nm에서 거울 대칭의 원편광 이색성 신호가 관찰되었다. 최대 g-인자는 550 nm에서 3.7×10^{-3} 으로 측정되었다.
- [105] 도 7c를 참조하면, Cr^{3+} 이온을 포함하는 키랄 PS-b-P4VP/MA 역마이셀의 경우, 300 nm 내지 370 nm, 370 nm 내지 510 nm, 및 510 nm 내지 610 nm의 흡수 밴드는, 각각 Cr^{3+} 이온의 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$, ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 및 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ d-d 전이에 해당하며, 610 nm 내지 1000 nm의 범위에서 확인할 수 있는 약한 흡수는 스핀 허용 전이(spin-allowed transition)에 해당한다. CD 스펙트럼은 거울 대칭을 갖는 각 전이 대역에서 강한 코튼 효과를 보여주었으며, 최대 g-인자는 스핀 허용 전이에서 8.1×10^{-3} 로 측정되었다.
- [106] 도 7d를 참조하면, Cu^{2+} 이온을 포함하는 키랄 PS-b-P4VP/MA 역마이셀의 경우, 리간드-금속 전하 이동에 해당하는 300 nm 내지 400 nm에서 뚜렷한 흡수를 나타내었고, Cu^{2+} 이온의 d-d 전이에 해당하는 600 nm 내지 1000 nm의 스펙트럼 범위에 걸쳐 넓은 흡수 대역을 나타내었다. CD 스펙트럼은 vis-NIR 범위를 포함하는 흡수 영역에서 2 개의 강렬한 피크를 나타내었으며, 최대 g-인자는 510 nm에서 4.5×10^{-3} 으로 측정되었다.
- [107] 도 7a 내지 7d의 결과를 통하여, 초분자 키랄성이 P4VP/MA 코어에 통합된 금속 중심으로 성공적으로 전달된 것을 확인할 수 있다.
- [108] **3-3. 푸리에 변환 적외선 분석(Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) 분석 (도 8)**
- [109] FTIR 분광법은 P4VP/MA와 키랄성 전달을 가능하게 하는 금속 이온 간의 비공유 상호작용을 분석하기 위하여 수행되었다. 도 8의 (a)의 O-H 밴드가 도 8의 (b) 내지 (e)에서 더 낮은 파수로 이동하는 것을 통하여, PS-b-P4VP/MA가 O-H 기를 통해 금속 이온에 킬레이트화됨을 확인할 수 있다. PS-b-P4VP/MA에서 피리딘의 특징적인 피크는 더 높은 파수로 이동하였으며, 이는 금속 이온과의 배위를 통해 피리딘의 강성(rigidity)이 증가했음을 나타낸다. 또한, C=O 기의 특징적인 피크는 더 높은 파수로 이동하여 자유 MA 부분이 금속 이온에 대한 킬레이트화에 참여함을 나타낸다.
- [110] **4. 키랄 금속 산화물 나노 입자 배열(NPs arrays) 분석**

- [111] 상기 1-2에서 제조된 키랄 금속 산화물 나노 입자 배열에 대하여, 투과 전자 현미경(TEM), X-선 회절(XRD), 원편광 이색성(CD), UV-vis 스펙트럼, g-인자, 타우크 플롯(Tauc plot), X-선 광전자 분광법(XPS), 및 자기-원편광 이색성(MCD) 분석을 수행하였다. 밴드갭 에너지는 쿠벨카-문크(Kubelka-Munk) 함수와 타우크(Tauc) 함수를 적용하여 측정되었다.
- [112] **4-1. 투과 전자 현미경 분석 (TEM) (도 9a 내지 9d)**
- [113] 도 9a를 참조하여 설명하면, 키랄 Fe_2O_3 산화물 나노 입자의 평균 직경은 50 nm이며, 상기 나노 입자의 중심 간의 거리는 70 nm인 규칙적인 배열을 확인하였다.
- [114] 도 9b를 참조하여 설명하면, 키랄 Co_3O_4 산화물 나노 입자의 평균 직경은 약 40 nm 수준이며, 상기 나노 입자의 중심 간의 거리는 70 nm인 규칙적인 배열을 확인하였다.
- [115] 도 9c를 참조하여 설명하면, 키랄 CrO_2 산화물 나노 입자의 평균 직경은 50 nm이며, 상기 나노 입자의 중심 간의 거리는 70 nm인 규칙적인 배열을 확인하였다.
- [116] 도 9d를 참조하여 설명하면, 키랄 CuO 산화물 나노 입자는 평균 직경 4 nm로 나노링 도메인 내부에 형성되었으며, 나노링 도메인 중심 간의 거리는 70 nm인 규칙적인 배열을 확인하였다.
- [117] **4-2. X-선 회절 분석(X-ray diffraction; XRD) (도 10a 내지 10d)**
- [118] 도 10a를 참조하면, 키랄 Fe_2O_3 나노 입자 배열의 X-선 회절 피크의 위치가 적철광(red iron ore) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상의 피크 특성과 일치하는 것을 확인하였다 (JCPDS card no. 33-0664).
- [119] 도 10b를 참조하면, 키랄 Co_3O_4 나노 입자 배열의 X-선 회절 피크의 위치는 입방체(cubic) Co_3O_4 상의 피크 특성과 일치하는 것을 확인하였다 (JCPDS card no. 43-1003).
- [120] 도 10c를 참조하면, 키랄 CrO_2 나노 입자 배열의 X-선 회절 피크의 위치는 사방정계(orthorhombic) CrO_2 상의 피크 특성과 일치하는 것을 확인하였다 (JCPDS card no. 84-1819).
- [121] 도 10d를 참조하면, 키랄 CuO 나노 입자 배열의 X-선 회절 피크의 위치는 단사정계(monoclinic) CuO 상의 피크 특성과 일치하는 것을 확인하였다 (JCPDS card no. 5-0661).
- [122] **4-3. 원편광 이색성, 흡광 스펙트럼 및 g-인자 (도 11a 내지 11d)**
- [123] 도 11a를 참조하면, 키랄 Fe_2O_3 나노 입자 배열의 경우, 금속-리간드 전하 이동(metal to ligand charge transfer; MLCT) 및 리간드-금속 전하 이동(ligand to metal charge transfer; LMCT) 전이에 해당하는 300 nm와 380 nm에서 거울 대칭의 원편광 이색성 피크가 나타났으며, 잔류 R/S-MA의 특징적인 원편광 이색성 피크도 225 nm에서 관찰되었다. 최대 g-인자는 426 nm에서 4.3×10^4 으로 계산되었다.
- [124] 도 11b를 참조하면, 키랄 Co_3O_4 나노 입자 배열의 경우, 리간드-금속 전하 이동(ligand to metal charge transfer) 및 d-d 전이에 해당하는 500 nm 이상의 약한 광

대역과 함께 입자 내 $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ 전이에 해당하는 UV 영역에서 뚜렷한 흡수 밴드가 나타났으며, CD 스펙트럼은 d-d 전이에서 비롯된 550 nm에서 두드러진 (prominent) 피크와 287 nm에서 약한(weak) 피크를 보였다. 최대 g-인자는 550 nm에서 2.3×10^{-3} 으로 계산되었다.

- [125] 도 11c를 참조하면, 키랄 CrO_2 나노 입자 배열의 경우, 330 nm, 550 nm 및 600 nm 이상의 다른 3 개의 밴드는 Cr^{3+} 이온의 d-d 전이 및 스핀 허용 전이와 관련되어 있다. 250 nm에서의 흡수 밴드는 타우크 플롯(도 12c) 상에서 확인할 수 있는 Cr_2O_3 표면층의 고유 밴드갭(4.4 eV)에 해당한다. CD 스펙트럼은 각각 570 nm 및 645 nm에서 강한 코튼 효과를 보여주었다. 최대 g-인자는 570 nm 및 645 nm에서 4.7×10^{-3} 으로 계산되었다.
- [126] 도 11d를 참조하면, 키랄 CuO 나노 입자 배열의 경우, 400 nm에서 흡수가 시작되는 날카로운 밴드를 확인할 수 있으며, 이는 타우크 플롯(도 12d)에 따라 3.2 eV로 추정되는 CuO 의 직접형 밴드갭(direct bandgap)과 관련되어 있다. 500 nm 이상에서는 d-d 전이에 해당하는 넓은 흡수 대역이 나타난다. CD 스펙트럼은 전체 파장 범위에서 완벽한 거울 대칭을 나타내며, 흡수 기반 CD 신호와 자유 MA의 CD 피크가 관찰되었다. 최대 g-인자는 845 nm에서 4.7×10^{-3} 으로 계산되었다.
- [127] **4.4. 타우크 플롯(Tauc plot) (도 12a 내지 12d)**
- [128] 도 12a를 참조하면, 키랄 Fe_2O_3 나노 입자 배열의 직접형 밴드갭 에너지는 타우크(Tauc) 함수를 사용하여 2.7 eV로 추정되었으며, 양자 크기 효과로 인해 벌크(bulk) Fe_2O_3 에 비해 더 높은 에너지로 이동하였다.
- [129] 도 12b를 참조하면, 키랄 Co_3O_4 나노 입자 배열의 타우크 플롯(Tauc plot)은 각각 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{2+}$ 및 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{3+}$ 전하 이동 전환과 관련된 4.1 eV 및 1.8 eV의 2 개의 직접형 밴드갭을 나타냈다.
- [130] 도 12c를 참조하면, 키랄 CrO_2 나노 입자 배열의 타우크 플롯에서 Cr_2O_3 표면층의 고유 밴드갭(4.4 eV)을 확인할 수 있으며, CrO_2 나노 입자의 밴드갭은 2.9 eV로 추정되었다.
- [131] 도 12d를 참조하면, 키랄 CuO 나노 입자 배열의 타우크 플롯에서, CuO 의 직접형 밴드갭(3.2 eV)를 확인할 수 있다.
- [132] **4.5. X-선 광전자 분광법(XPS) (도 13a 내지 13d)**
- [133] 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 산화 상태를 확인하기 위해 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 분석을 수행하였다.
- [134] 도 13a를 참조하면, 키랄 Fe_2O_3 나노 입자 배열의 Fe 2p 영역은 Fe_2O_3 나노 입자가 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 산화 상태를 모두 포함하고 있음을 보여주며, 이는 상기 나노 입자가 산소 처리 후 부분적으로 환원되었음을 입증한다.
- [135] 도 13b를 참조하면, 키랄 Co_3O_4 나노 입자 배열의 Co 2p 영역은 Co_3O_4 나노 입자에서 Co^{2+} 와 Co^{3+} 산화 상태의 공존을 보여주며, 이는 산소 처리에 의해 Co^{2+} 가 부분적으로 Co^{3+} 로 산화됨을 나타낸다.

- [136] 도 13c를 참조하면, 키랄 CrO_2 나노 입자 배열의 Cr 2p 영역은 Cr_2O_3 의 표준 XPS 데이터와 일치하며, 이는, Cr_2O_3 가 Cr 산화물의 가장 안정적인 상이기 때문에 Cr_2O_3 산화물 층이 CrO_2 표면에 존재함을 시사한다.
- [137] 도 13d를 참조하면, 키랄 CuO 나노 입자 배열의 Cu 2p 영역에서 Cu^{2+} 이온의 셰이크-업 새틀라이트 피크(shake-up satellite peaks)를 확인하였다. 그러나 부분적으로 표면층에 준안정 Cu_4O_3 상을 형성하며, 온화한 조건에서 Cu^{2+} 가 Cu^+ 로 환원될 수 있기 때문에 Cu^+ 피크가 나타남을 확인할 수 있다.
- [138] **4-6. 키랄 자기 광학 활성 측정 (도 14a 내지 15b)**
- [139] 자기 원편광 이색성(magnetic circular dichroism; MCD) 측정을 통하여 키랄 자기 광학 활성을 조사하였다. 상자성 Fe_2O_3 및 Co_3O_4 의 경우 스핀 및 궤도 자기 모멘트는 외부 자기장 방향으로 향할 수 있으므로, 키랄 Fe_2O_3 및 Co_3O_4 나노 입자 배열의 CD 및 MCD는 ± 1.6 T의 평행 및 역평행 자기장 하에서 분석되었다. 도 14a, 14b, 15a 및 15b의 "NCD(Nature CD)"는 자기장이 없는 상태에서 원편광된 빛에 대한 흡수 계수의 차이를 의미한다. 대조적으로, MCD는 외부 자기장 하에서 전자 상태의 자기장 유도 지면 분할(magnetic field-induced Zeeman splitting)에서 발생하였다. MCD 신호는 자기장에서 측정된 총 CD 신호에서 NCD 신호를 제외하여 획득하였다(즉, $\text{MCD} = \text{총 CD} - \text{NCD}(B = 0)$ 임).
- [140] 도 14a 및 14b를 참조하면, 키랄 Fe_2O_3 나노 입자 배열의 총 CD 스펙트럼은 외부 자기장 하에서 기록되었다. 도 14c 및 14d를 참조하면, 적용된 자기장의 방향이 변경되면, MLCT 및 LMCT 전환에 해당하는 총 CD 신호의 부호가 완전히 전환되고 MCD 스펙트럼의 부호는 반전되었다.
- [141] 도 15a 및 15b를 참조하면, 키랄 Co_3O_4 나노 입자 배열의 외부 자기장 하에서 기록된 총 CD 스펙트럼에서 LMCT 및 d-d 전이에서 발생하는 CD 신호는 적용된 자기장의 영향을 크게 받았다. 도 15c 및 15d를 참조하면, MCD 스펙트럼은 540 nm 및 690 nm에서 2 개의 피크를 보여주었으며, 적용된 자기장의 방향을 변경하면 수직으로 반전되었다.
- [142] 따라서 MCD 응답의 자기장 종속 변조(magnetic field-dependant modulation)는 자기장 방향에 대한 상자성 Fe_2O_3 및 Co_3O_4 나노 입자 배열의 스핀 분극(spin polarization) 의존성을 사용하여 가시광선 영역에서 확인되었으며, 이러한 결과는, 본 실시예를 통하여 제조된 키랄 금속 산화물 나노 구조체가 첨단 광전자 및 비선형 소자에 적용할 수 있는 광자기 활성 물질(magneto-optically active materials)로서의 잠재력을 보유함을 의미한다.
- [143] **5. 대조실험**
- [144] **5-1. 금속/만델산 복합체의 키랄성 분석 (도 16a 내지 16d)**
- [145] 키랄 금속 산화물 나노 구조체에서 키랄 진화의 메커니즘을 이해하기 위해 폴리머를 전혀 포함하지 않은, 금속(Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} 및 Cu^{2+})/만델산 복합체의 카이로광학적 특성을 조사하였다. MA는 산성, 중성 또는 염기성 매질에서 쉽게 라세

미화(racemization)될 수 있고, 용매로서 물을 사용하는 경우, 물과 금속 이온이 우선적으로 반응하므로, 매우 약한 산인 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)을 사용하여 복합체화되었다.

[146] 도 16a 내지 16d를 참조하면, 모든 복합체의 CD 스펙트럼의 뚜렷한 CD 반응은 감지되지 않았다. 이는, 금속 중심의 대칭 파괴를 유발하는 키랄성 전달이 손실되었으며, 종래의 연구에서, MA가 무기 물질에 키랄성을 부여하는 키랄 유도제로서 사용되지 않은 이유를 뒷받침한다.

[147] **5-2. P4VP/MA/금속 복합체의 키랄성 분석 (도 17a 내지 17d)**

[148] 키랄성 진화에서 P4VP의 역할을 파악하기 위해 P4VP/MA/금속 복합체의 카이로광학적 반응을 조사하였다. P4VP/MA/금속 복합체는 상기 5-1과 동일한 이유로 매우 약한 산인 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)을 사용하여 복합체화되었다.

[149] 도 17a 내지 17d를 참조하면, P4VP/MA/Fe³⁺ 복합체(도 17a)의 CD 스펙트럼에서 PS-b-P4VP/MA/Fe³⁺ 복합체(도 7a)와 유사한 매우 약한 CD 신호가 관찰되었으며, 이외의 다른 P4VP/MA/금속 복합체는 CD 신호를 나타내지 않았다. 이는, 키랄 금속 산화물 나노 구조체로의 키랄성 전달에서 블록 공중합체 역마이셀 템플레이트가 중요한 역할을 나타낸다.

[150] **6. 계층적 키랄성 전달 메커니즘**

[151] 본 실시예를 기반으로, 계층적 키랄성 전이를 통한 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 키랄성 진화에 대한 메커니즘이 확립되었다 (도 18). 금속/만델산 복합체에서 금속 이온은 팔면체 배위 기하학에 배치된다. P4VP/MA의 물 비율(1:2)을 고려하면, 금속 이온은 2 개의 P4VP/MA 및 2 개의 MA 리간드로 둘러싸여있을 수 있으며, 이는 P4VP/MA가 하이드록실기를 통해 금속 이온에 킬레이트화되고, MA가 두자리 배위 모드(bidentate coordination mode)에서 히드록실기 및 카르복실산을 통해 금속 이온에 킬레이트화됨을 의미한다.

[152] 금속/만델산 복합체의 키랄성 기원에 대한 2 개의 이유가 있을 수 있다: (1) MA의 라세미화는, P4VP와의 강력한 상호 작용 및 PS 셸(shell)에 의해 캡슐화된 제한된 P4VP 마이셀 코어의 금속 이온과의 킬레이트화에 의해 효과적으로 억제될 수 있다; (2) 금속 이온은, MA의 키랄성에 의해 결정되는 부피가 큰 P4VP/MA 리간드의 입체 장애로 인하여 심하게 왜곡된 팔면체 기하학에 배치될 수 있다. 결과적으로, 국부적 환경에서 P4VP/MA와 금속 이온 사이의 축적된 상호작용은 MA의 분자 키랄성에서 P4VP/MA의 초분자 키랄성으로, 그리고 금속 복합체에서 금속 산화물 나노 입자로의 효율적인 계층적 키랄성 전달이 가능하다.

[153] **7. 결과**

[154] 본 실시예에서, 키랄 블록 공중합체와 부피가 큰 키랄 산의 공동 조립(co-assembly)에 의해 얻은 키랄 역마이셀 템플레이트를 기반으로 하여, 보편적이고 쉬운 방법으로 키랄 금속 산화물 나노 구조체를 합성하였다. 국소 마이셀 시스템

에서 P4VP, MA 및 금속 산화물 전구체 간의 강한 상호 작용은 MA의 라세미화를 억제하면서 키랄 금속 산화물 나노 구조체에 효과적으로 계층적 키랄성을 전달하였다. 따라서, MA를 키랄 유도제로서 처음으로 활용하여, 최대 g 인자가 4.7×10^{-3} 인 vis-NIR 영역에서 거울 대칭 카이로광학적 특성을 확인하였다. 또한, 외부 자기장 하에서 카이로광학적 활동을 조절할 수 있다. 본 실시예에 따른 키랄 금속 산화물의 블록 공중합체 기반 나노 제조 방법(BCP-based nanofabrication)은 저렴한 비용으로 대규모 생산을 보장할 수 있을 뿐만 아니라, 블록 공중합체 자기 조립 과정과 관련된 다양한 매개변수를 섬세하게 제어하여 조정 가능한 카이로광학적 특성을 실현할 수 있다.

- [155] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.
- [156] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

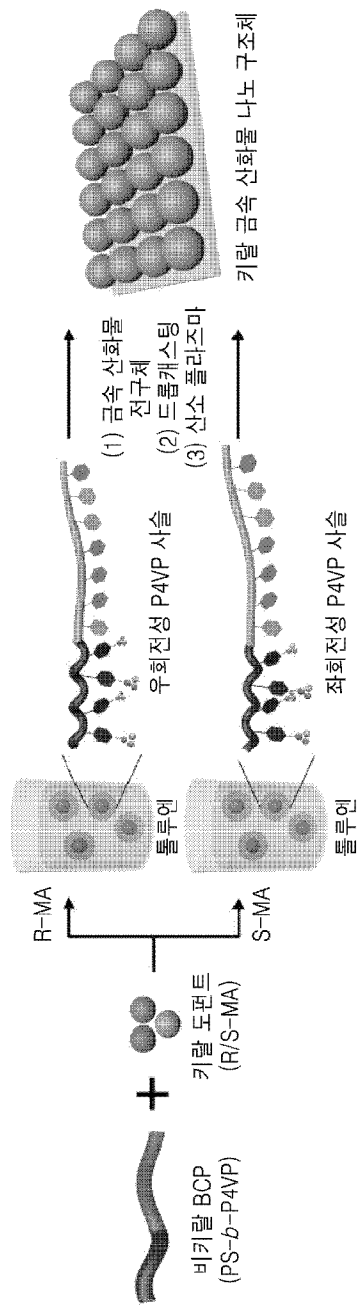
청구범위

- [청구항 1] 규칙적인 배열을 가지는 금속 산화물 나노 입자를 포함하며, 구형인, 키랄 금속 산화물 나노 구조체.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 키랄 금속 산화물 나노 구조체에 포함되는 금속은 Fe, Co, Cr, Cu, Ti, V, Mn, Ni, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Ir, Pt, Au, In, Sn, Sb, Pb, 및 Bi에서 선택되는 하나 이상인 것인, 키랄 금속 산화물 나노 구조체.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 입자의 결정구조는 입방체(cubic), 사방정계(orthorhombic), 및 단사정계(monoclinic)에서 선택되는 것인, 키랄 금속 산화물 나노 구조체.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 입자의 직경은 10 nm 내지 100 nm인 것인, 키랄 금속 산화물 나노 구조체.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 키랄 금속 산화물 나노 구조체는 키랄 센싱, 키랄 촉매, 키랄 소자, 키랄 재료 및 키랄 광학에 응용되는 것인, 키랄 금속 산화물 나노 구조체.
- [청구항 6] a) 블록 공중합체 및 만델산을 비극성 용매에 첨가하여 블록 공중합체/만델산 복합체를 포함하는 제 1 용액을 제조하는 것; b) 금속 산화물 전구체를 상기 제 1 용액에 첨가하여 제 2 용액을 제조하는 것; 및 c) 상기 제 2 용액을 산소 플라즈마 처리하여 키랄 금속 산화물 나노 구조체를 수득하는 것을 포함하는, 제 1 항에 따른 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 비극성 고분자 및 극성 고분자의 조합, 또는 비극성 고분자 및 친수성 고분자의 조합으로 이루어진 것인, 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법.
- [청구항 8] 제 6 항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘) [(polystyrene-block-poly(4-vinyl pyridine); PS-b-P4VP), 폴리스티렌-블록-폴리(메틸메타크릴레이트) [polystyrene-block-poly(methylmethacrylate); PS-b-PMMA], 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드) [polystyrene-block-poly(ethylene oxide); PS-b-PEO], 폴리스티렌-블록폴리(비닐 피리딘) [polystyrene-block-poly(vinyl pyridine); PS-b-PVP], 폴리스티렌-블록-폴리아크릴산

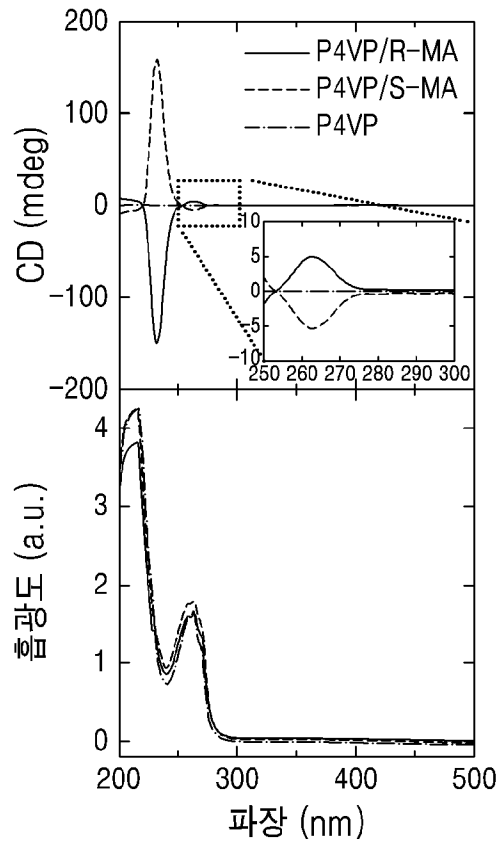
[polystyrene-block-poly(acrylic acid); PS-b-PAA], 및 폴리스티렌-블록-폴리이소프렌 [polystyrene-block-polyisoprene; PS-b-PI]에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법.

- [청구항 9] 제 6 항에 있어서,
상기 만델산은 R-만델산 및 S-만델산에서 선택되는 것인, 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법.
- [청구항 10] 제 6 항에 있어서,
상기 비극성 용매는 톨루엔, 아세톤, 벤젠, 자일렌, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아마이드 및 이소프로판에서 선택되는 하나 이상인 것인, 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법.
- [청구항 11] 제 6 항에 있어서,
상기 금속 산화물 전구체 및 상기 키랄 금속 산화물 나노 구조체에 포함되는 금속은 Fe, Co, Cr, Cu, Ti, V, Mn, Ni, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Ir, Pt, Au, In, Sn, Sb, Pb, 및 Bi에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법.
- [청구항 12] 제 6 항에 있어서,
상기 블록 공중합체/만델산 복합체는 역마이셀 구조인 것인, 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법.
- [청구항 13] 제 6 항에 있어서,
상기 블록 공중합체/만델산 복합체는 코어-셸(core-shell) 구조인 것인, 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법.
- [청구항 14] 제 6 항에 있어서,
b)에서, 상기 금속 산화물 전구체를 디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide)에 첨가하는 것을 포함하는, 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법.
- [청구항 15] 제 6 항에 있어서,
c)에서, 상기 산소 플라즈마 처리한 상기 제 2 용액을 드롭 캐스팅하고 상기 용매를 증발시켜 상기 키랄 금속 산화물 나노 구조체를 수득하는 것을 추가 포함하는, 키랄 금속 산화물 나노 구조체의 제조 방법.

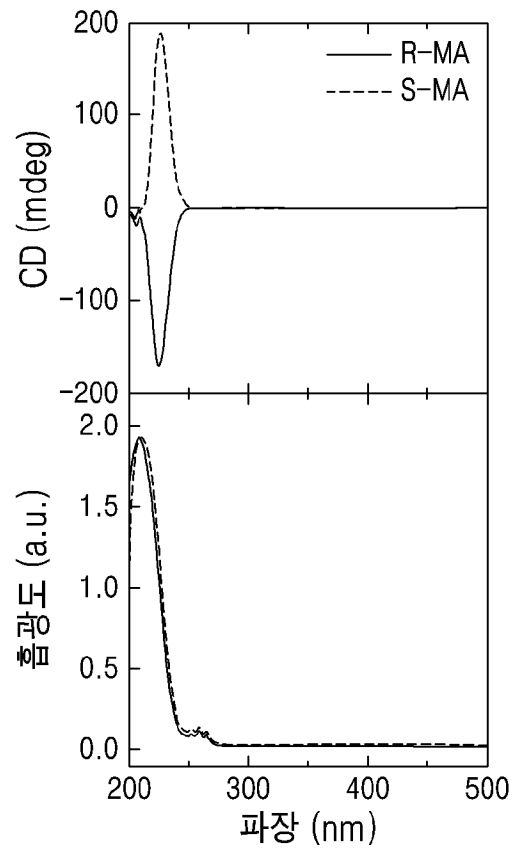
[도 1]



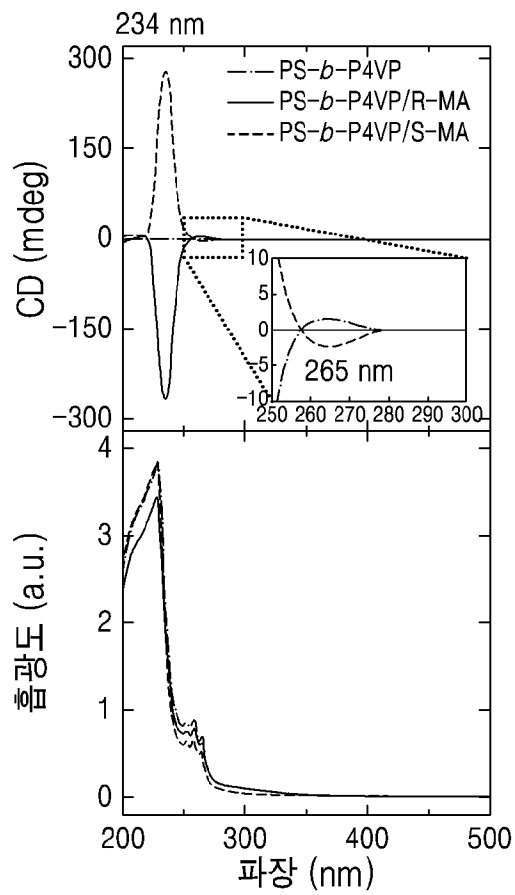
[도2a]



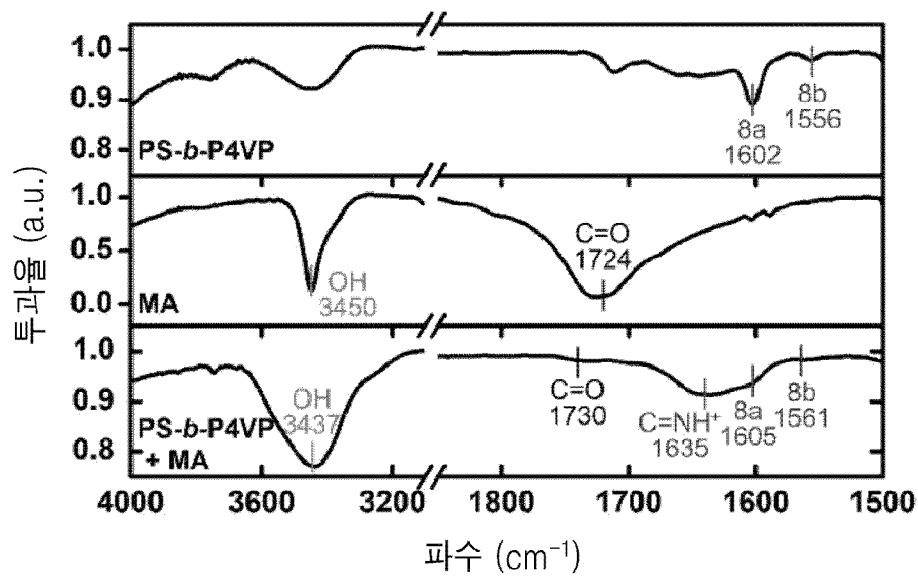
[도2b]



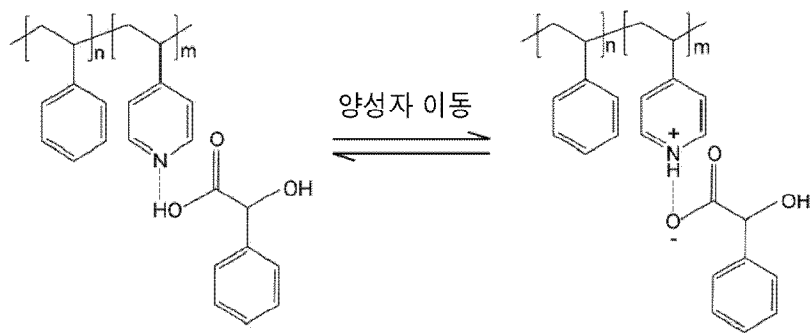
[도2c]



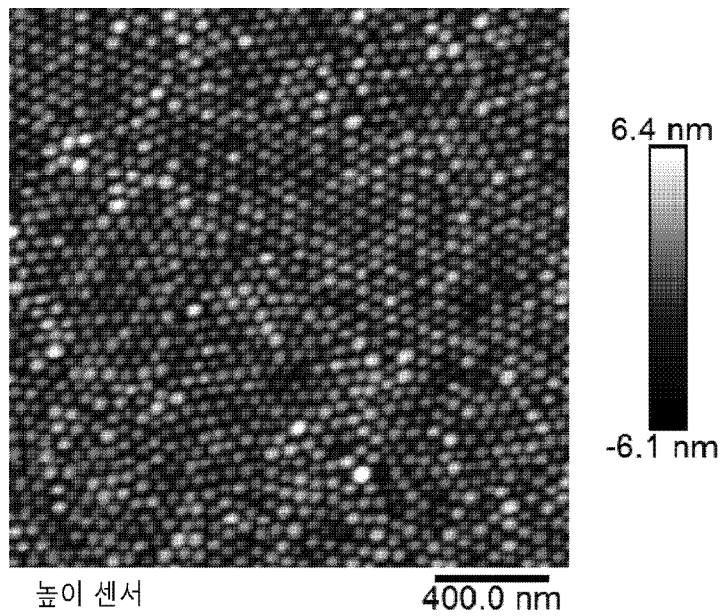
[도3]



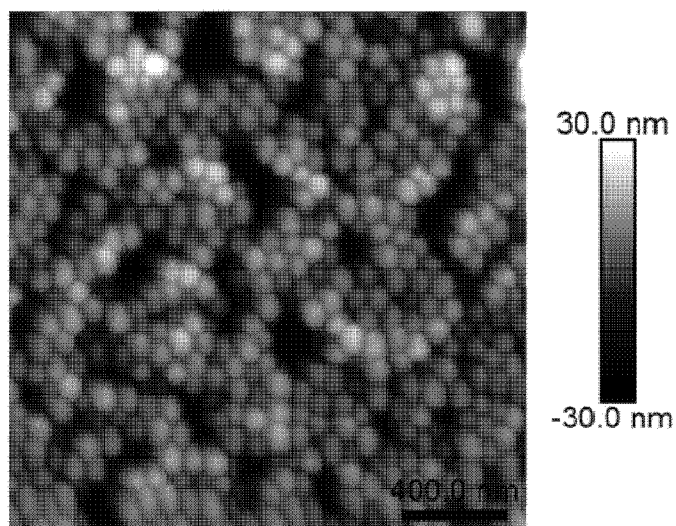
[도4]



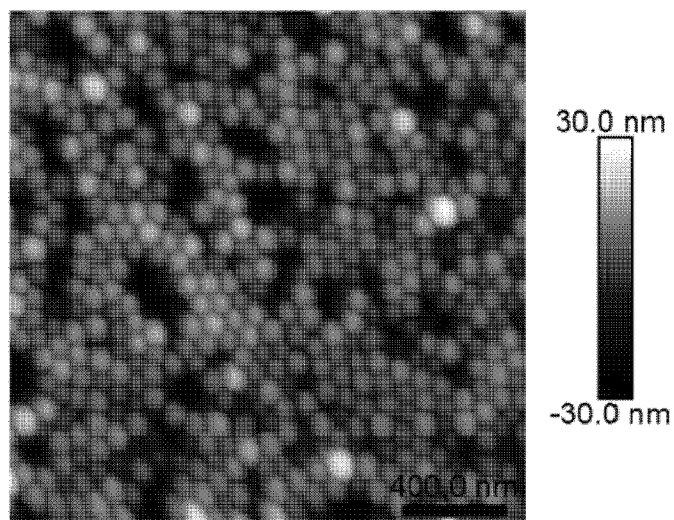
[도5a]



[도5b]

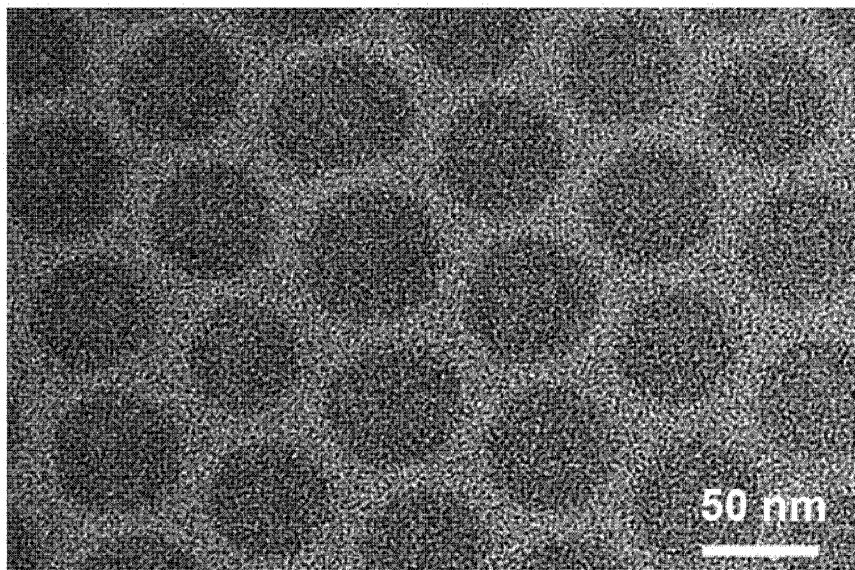
PS-*b*-P4VP/R-MA

[도5c]

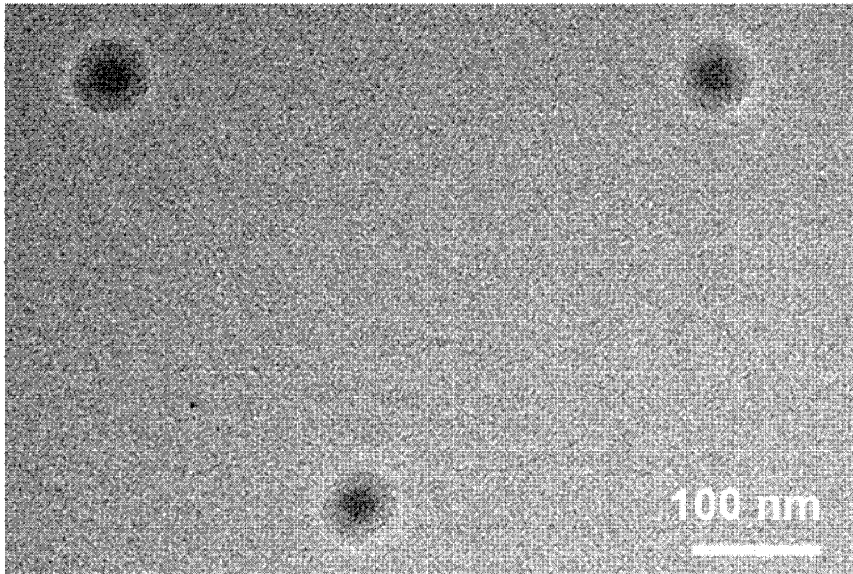
PS-*b*-P4VP/S-MA

높이 센서

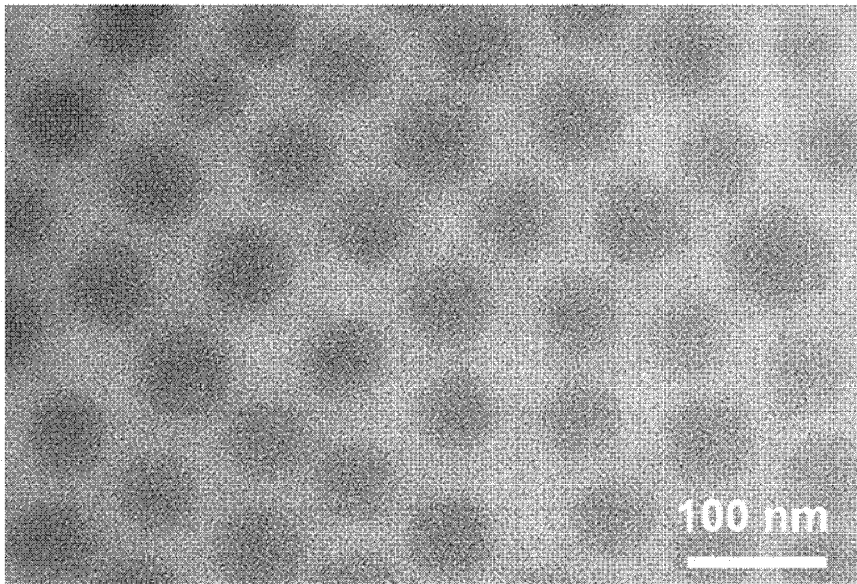
[도6a]

 FeCl_3 

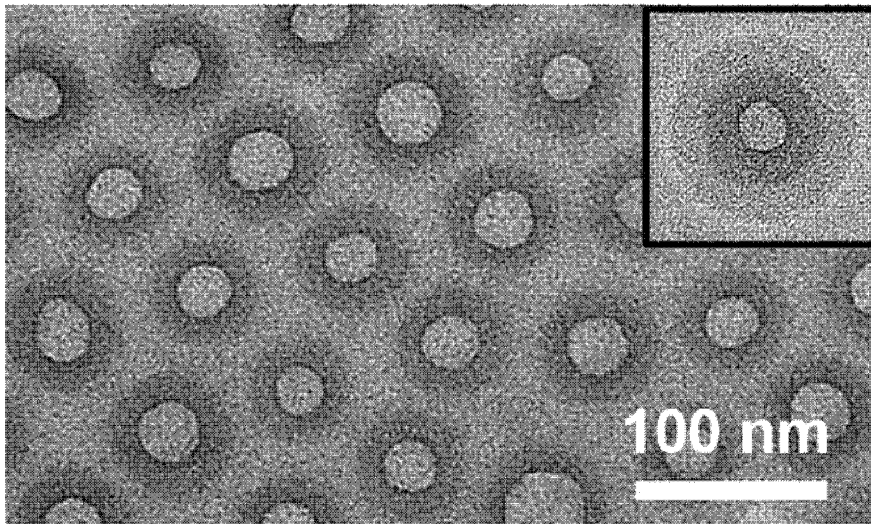
[도6b]



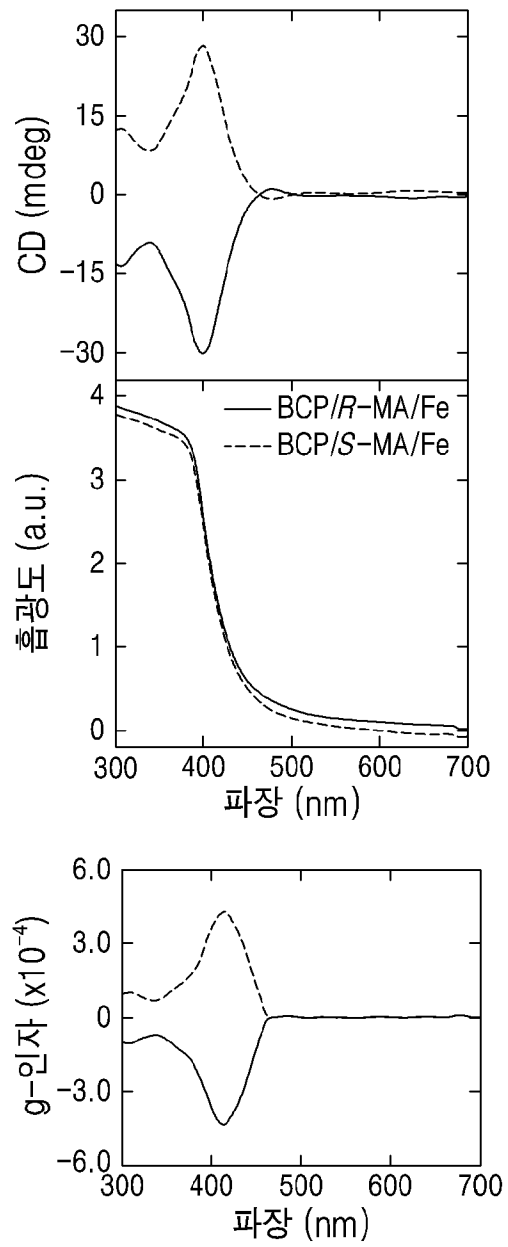
[도6c]



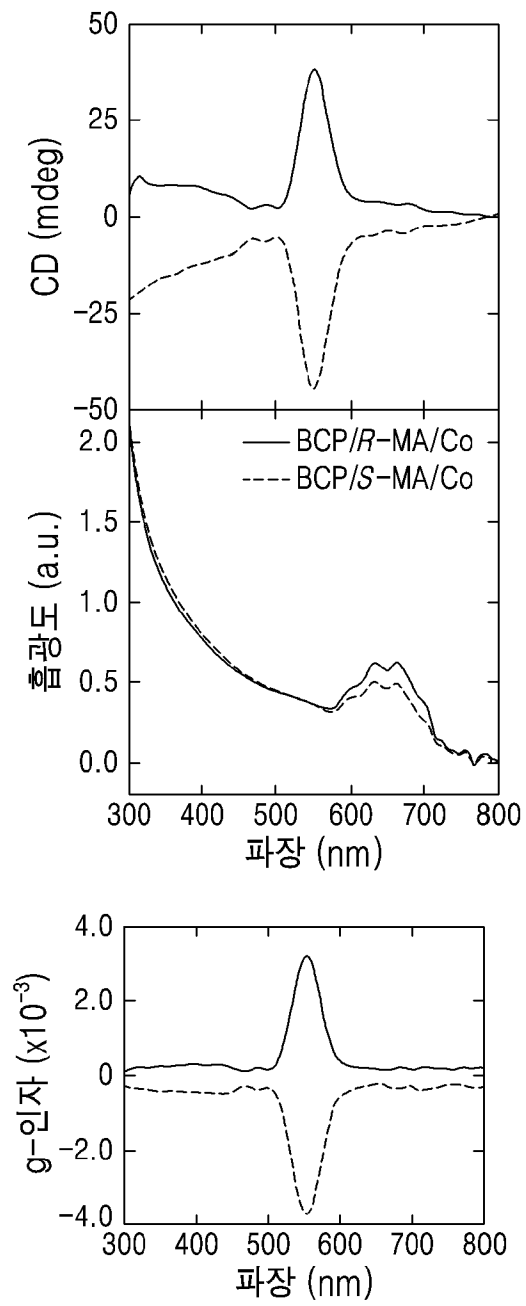
[도6d]



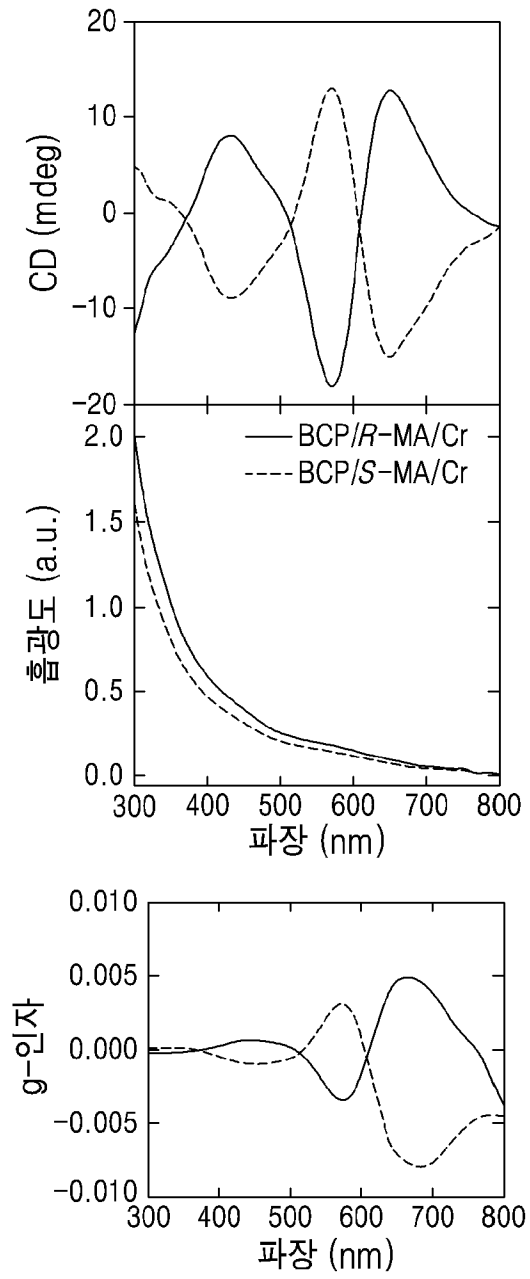
[도7a]



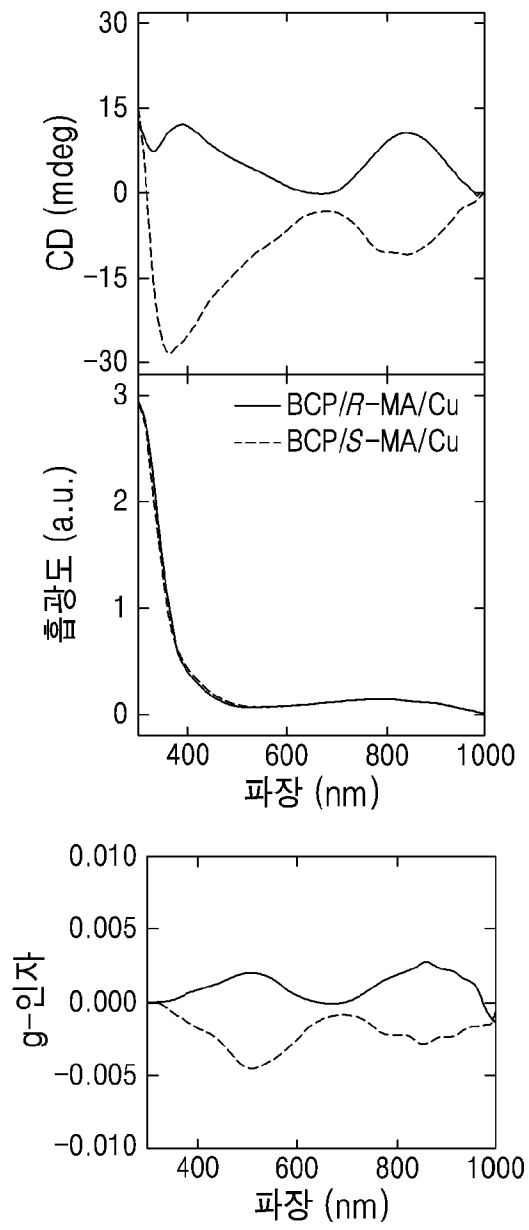
[도7b]



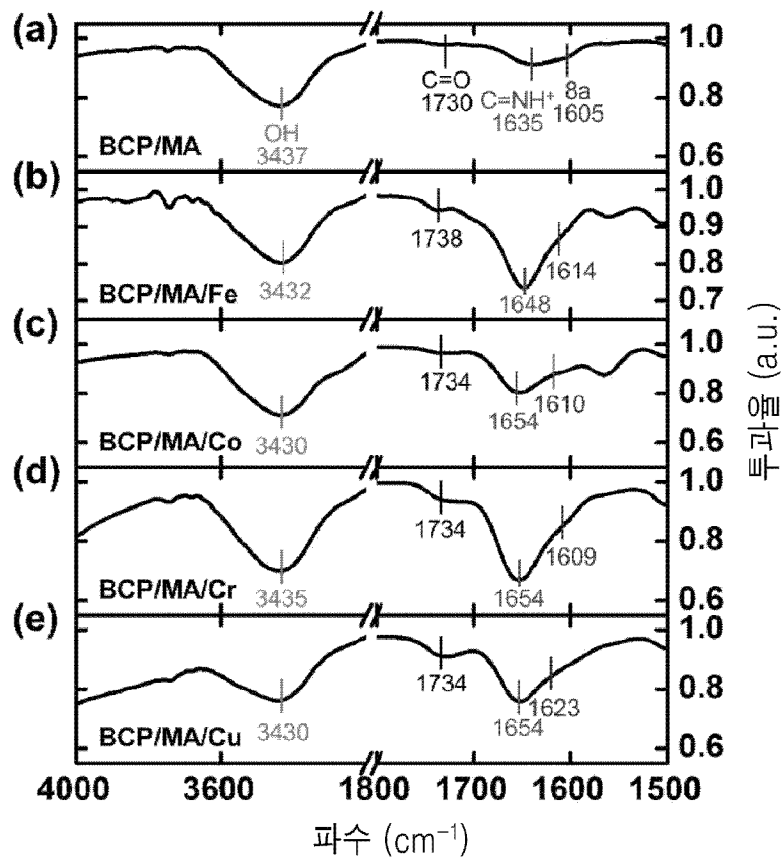
[도7c]



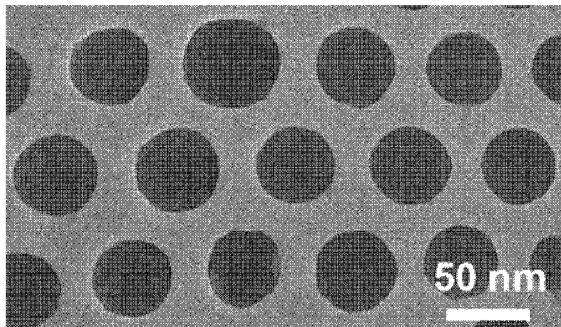
[도7d]



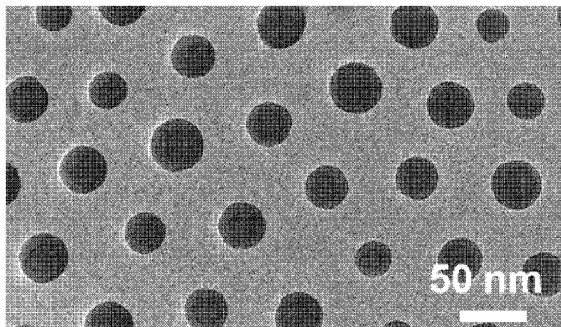
[도8]



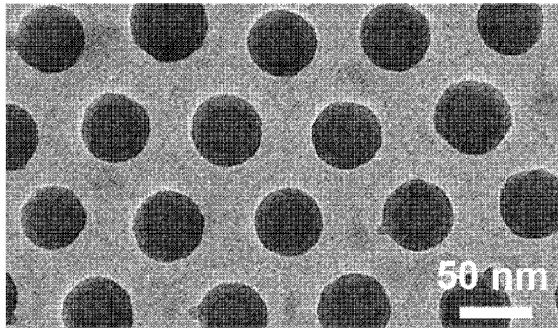
[도9a]



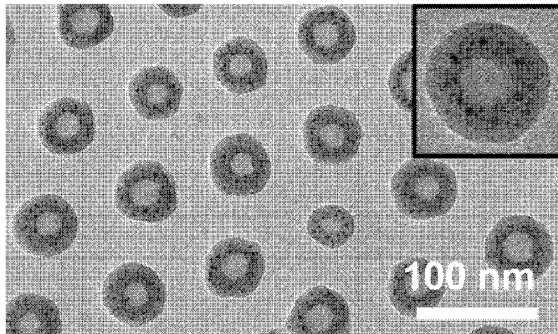
[도9b]



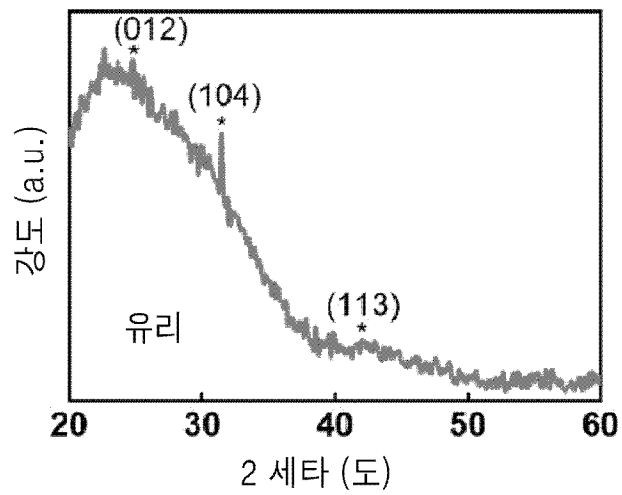
[도9c]



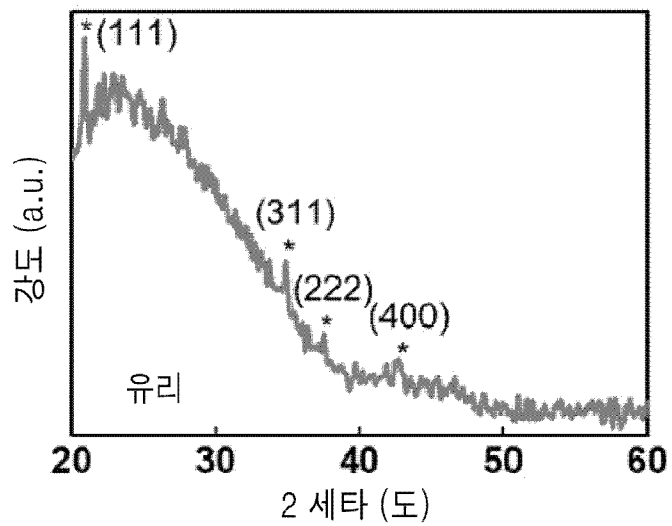
[도9d]



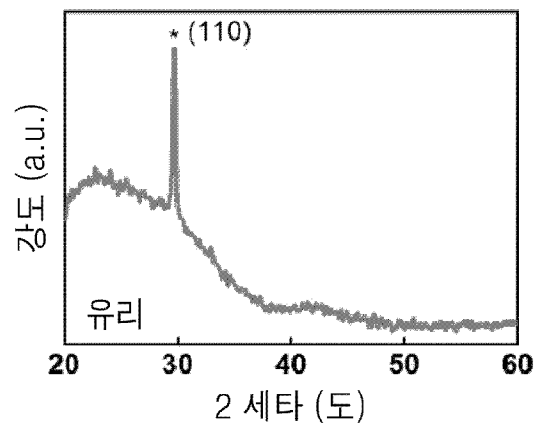
[도10a]



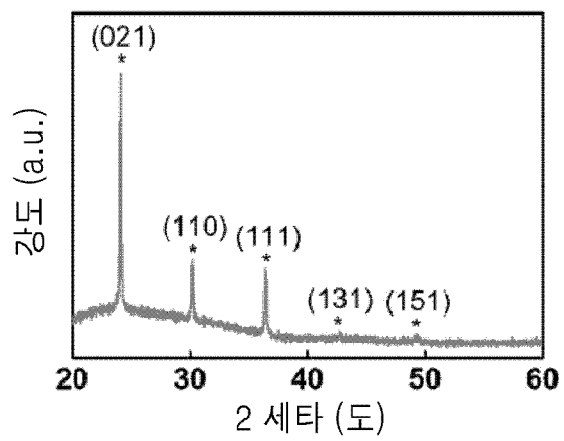
[도10b]



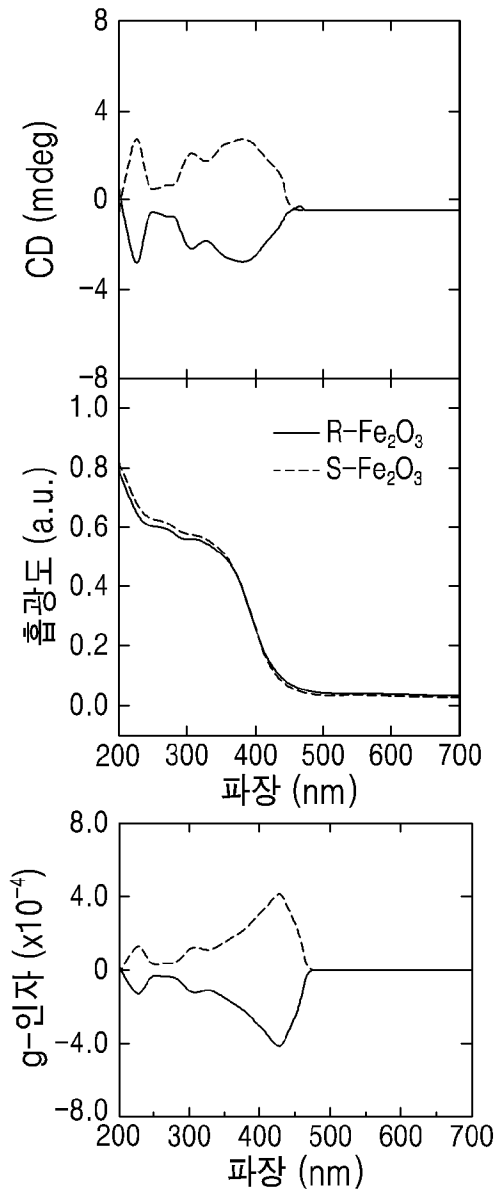
[도 10c]



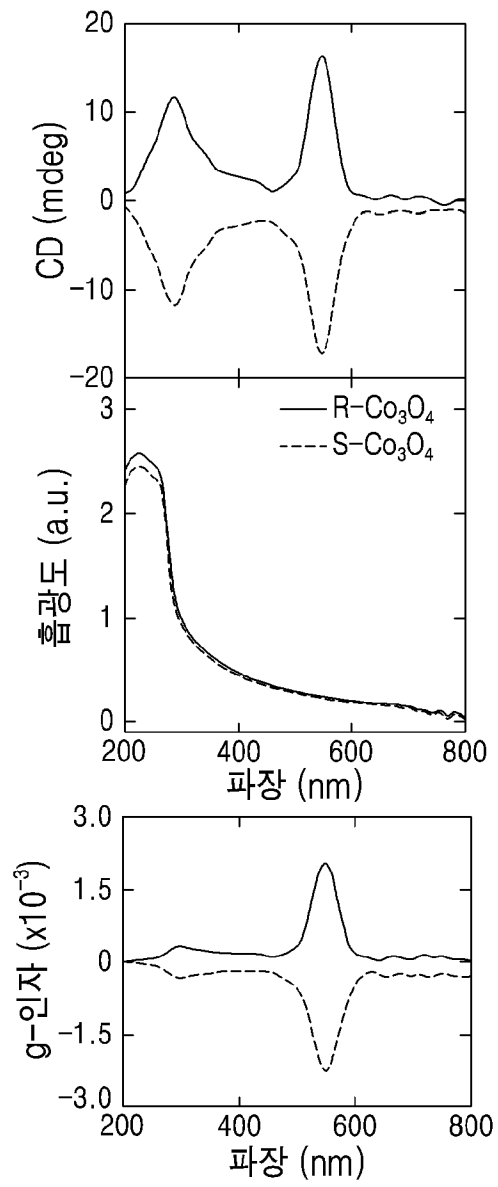
[도 10d]



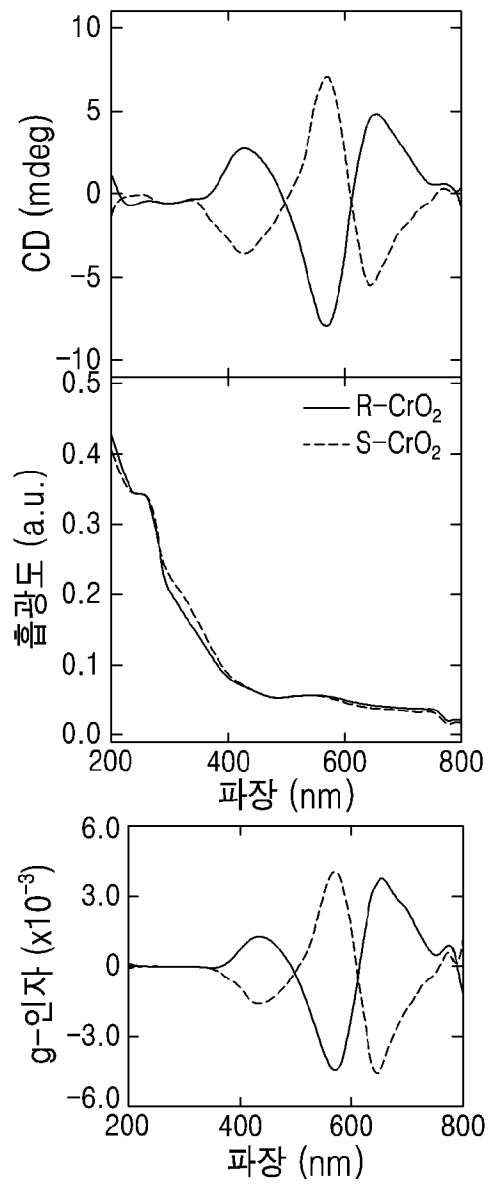
[도11a]



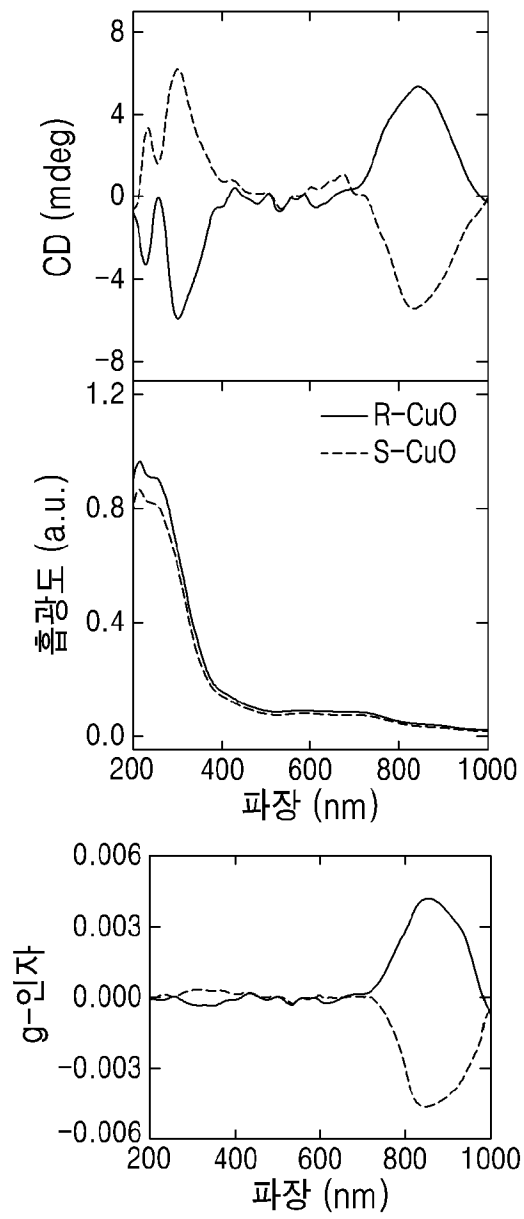
[도11b]



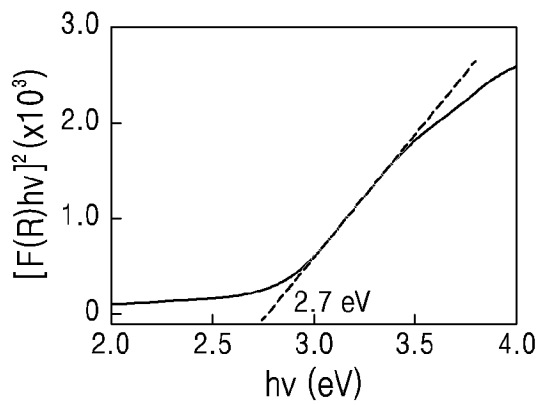
[도11c]



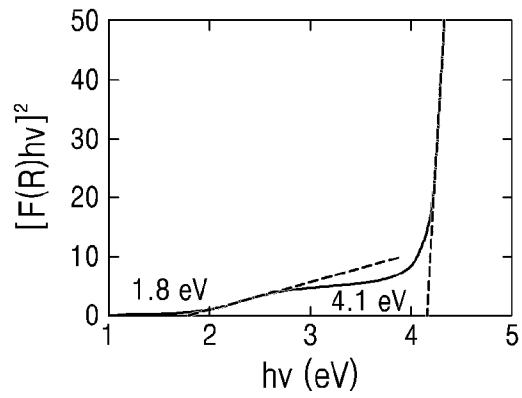
[도11d]



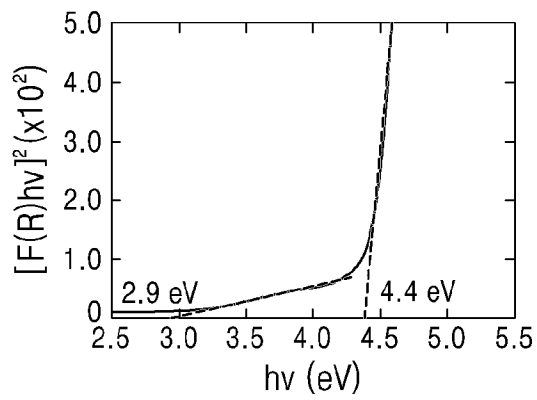
[도12a]



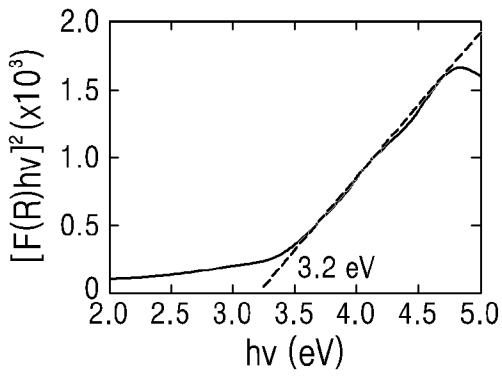
[도12b]



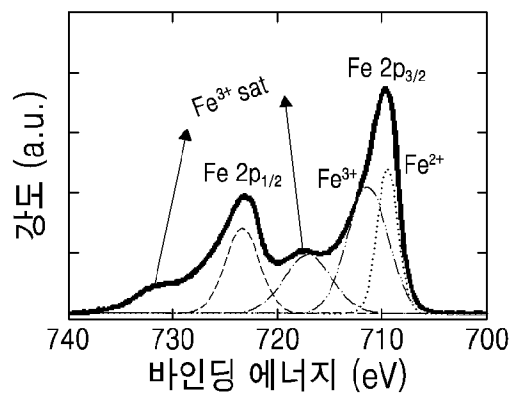
[도12c]



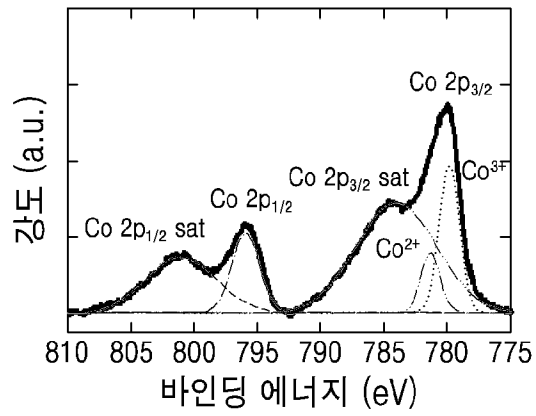
[도12d]



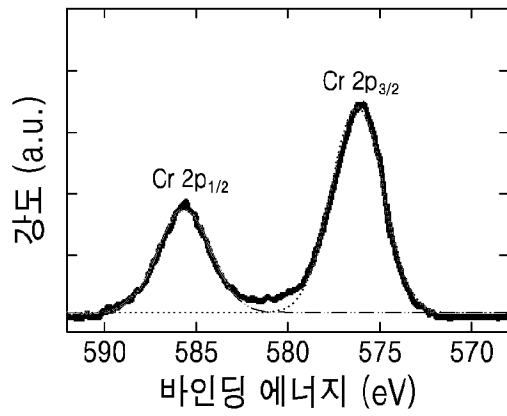
[도13a]



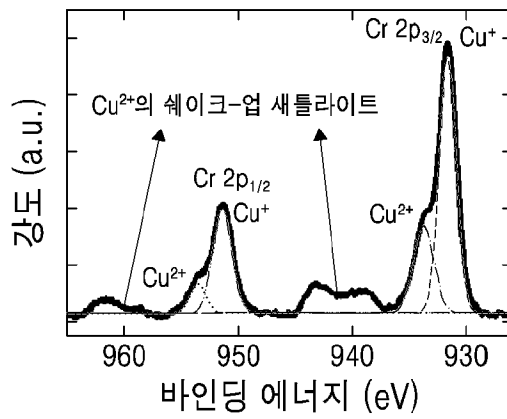
[도13b]



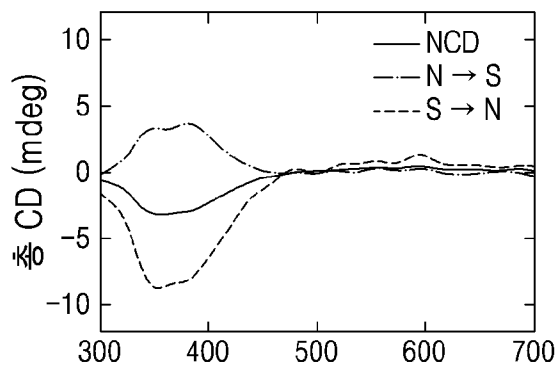
[도13c]



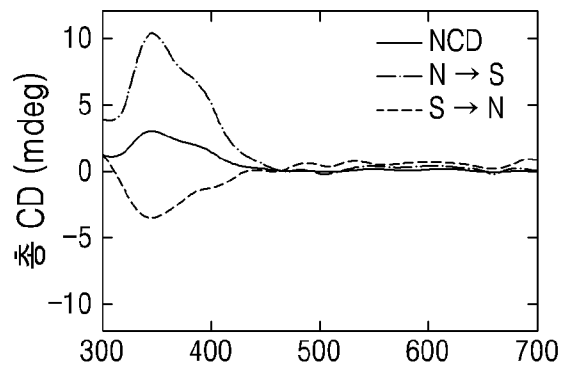
[도13d]



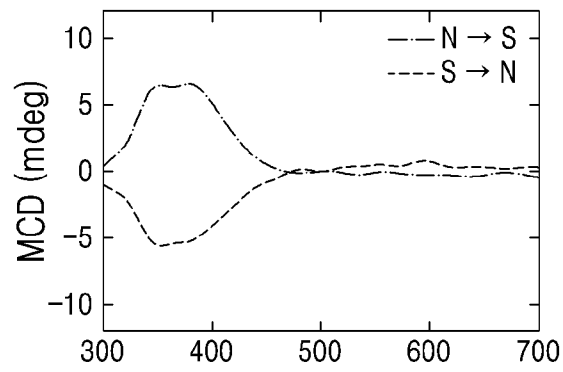
[도14a]



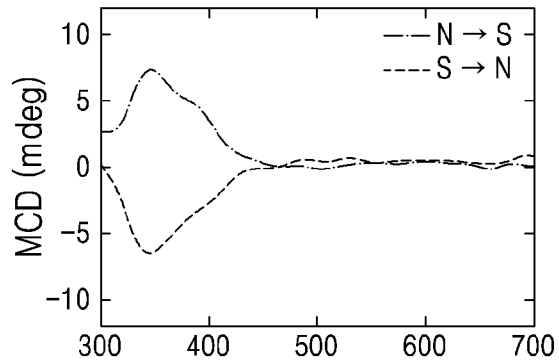
[도 14b]



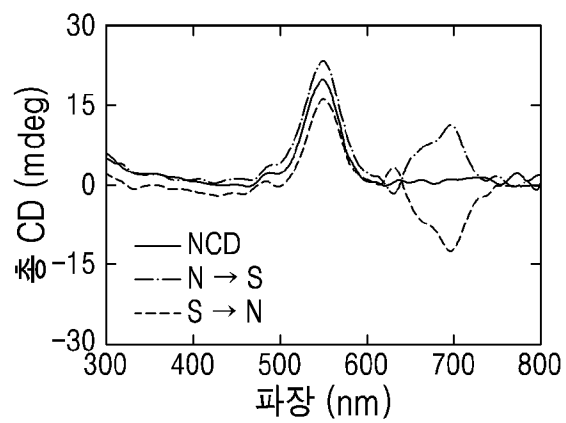
[도 14c]



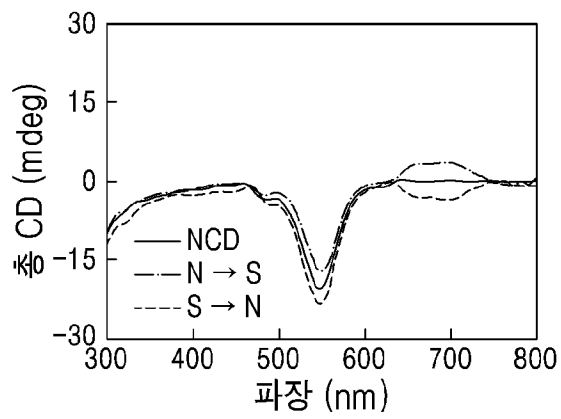
[도 14d]



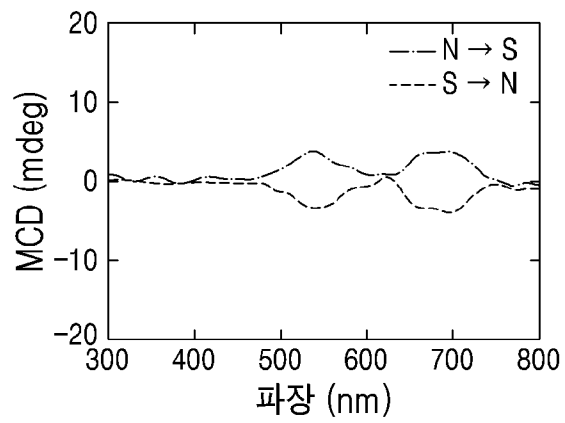
[도 15a]



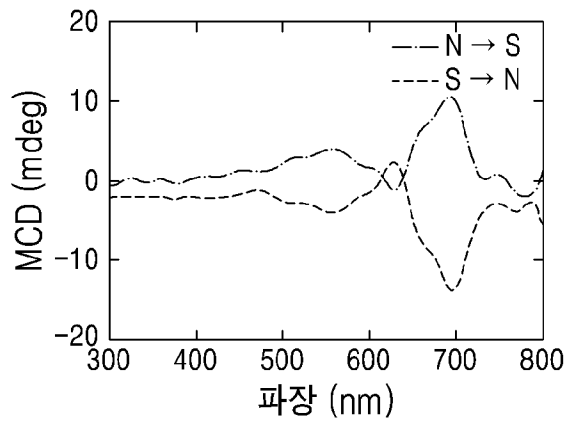
[도15b]



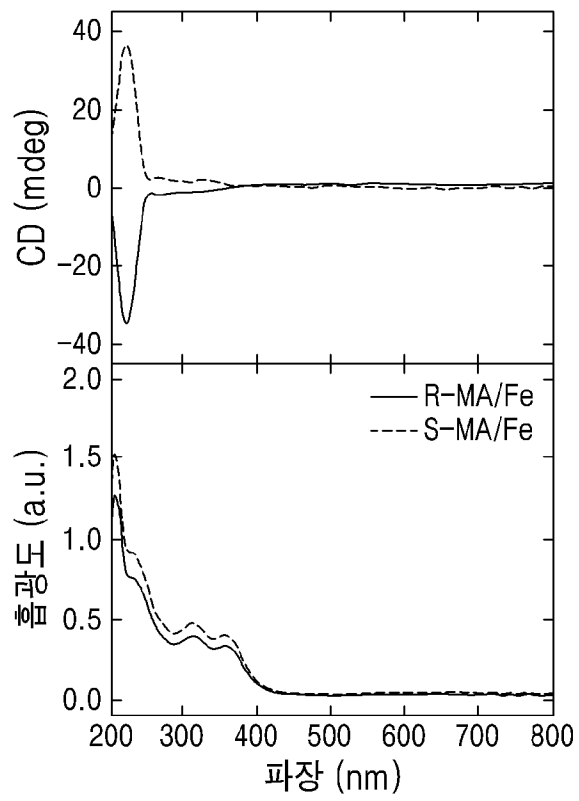
[도15c]



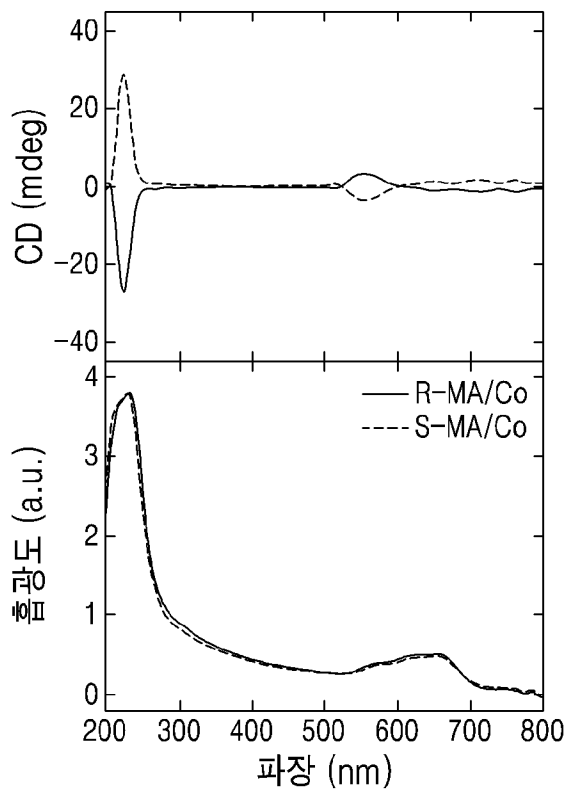
[도15d]



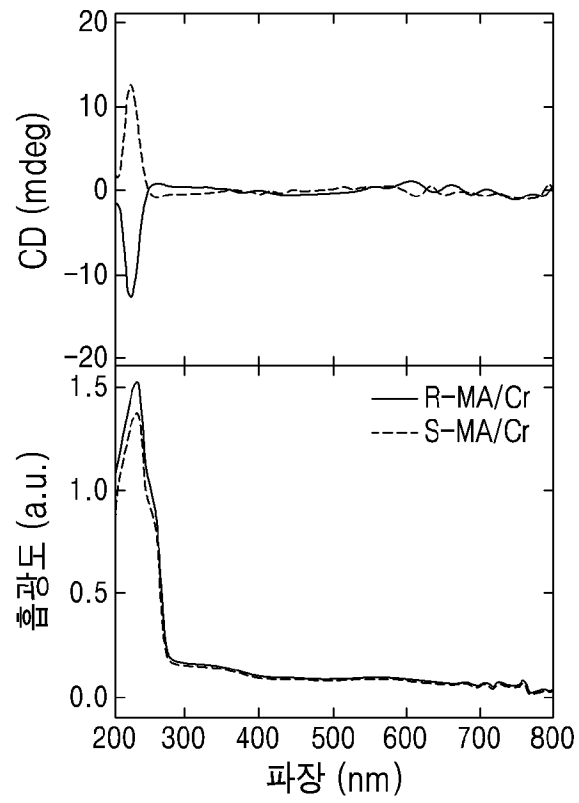
[도16a]



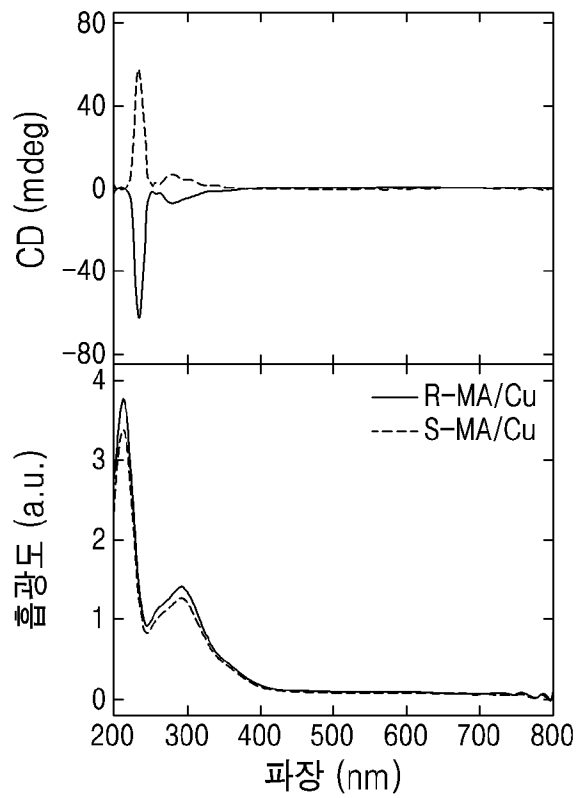
[도16b]



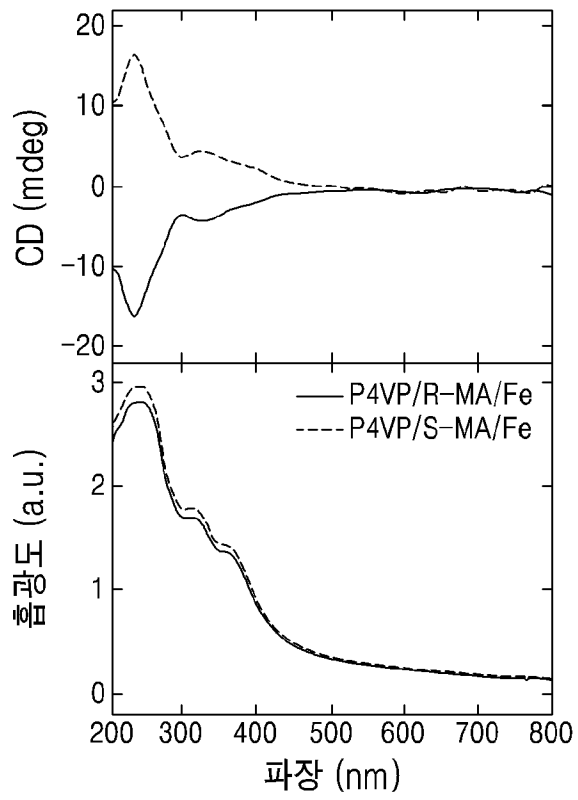
[도16c]



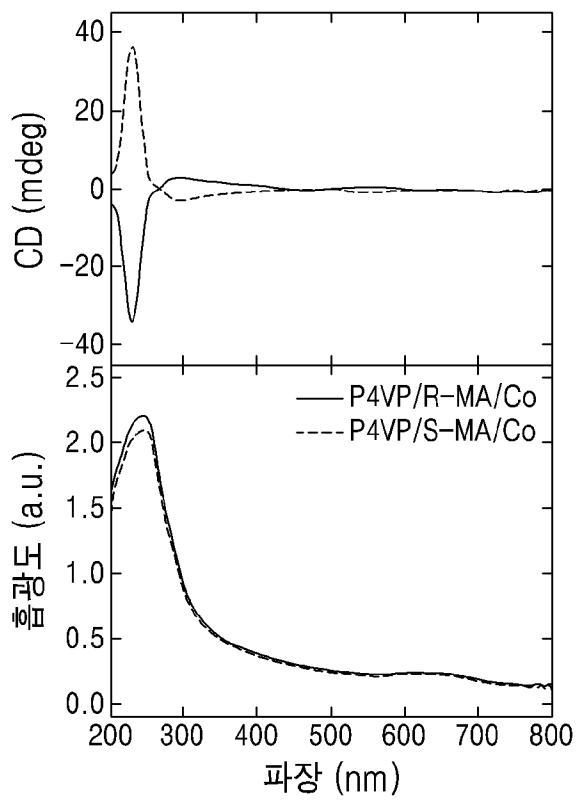
[도16d]



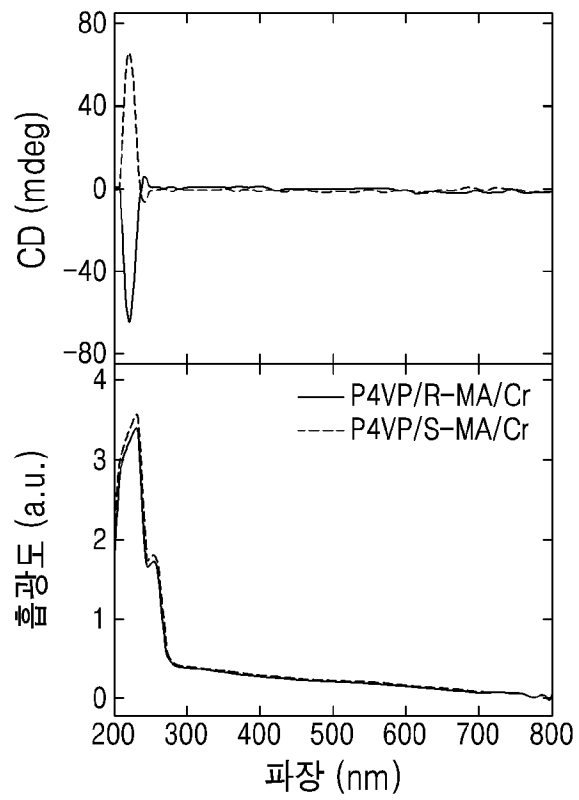
[도17a]



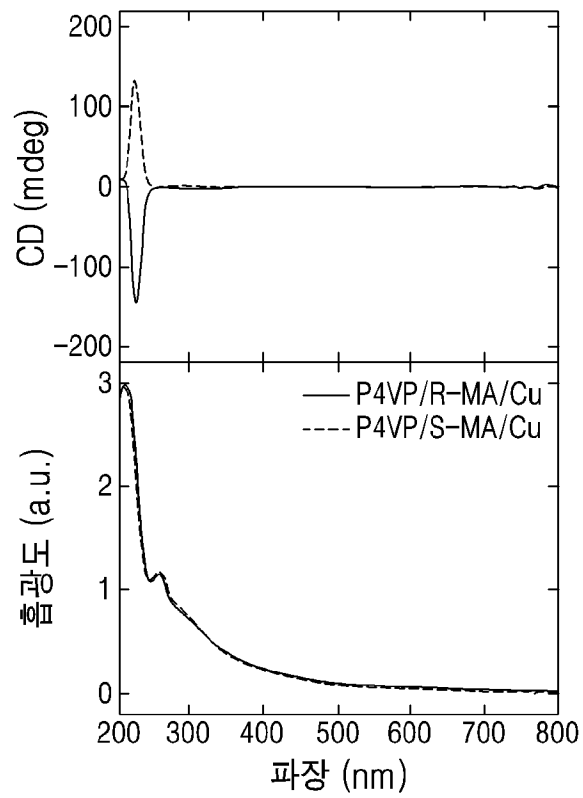
[도17b]



[도17c]



[도17d]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/009637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 49/06(2006.01)i; **C01G 51/04**(2006.01)i; **C01G 37/027**(2006.01)i; **C01G 3/02**(2006.01)i; B82Y 15/00(2011.01)n; B82Y 20/00(2011.01)n; B82Y 40/00(2011.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G 49/06(2006.01); B01J 31/22(2006.01); B82Y 40/00(2011.01); C01B 33/18(2006.01); C01G 23/04(2006.01); C01G 23/053(2006.01); C07C 215/30(2006.01); C07C 59/11(2006.01); C07F 13/00(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 키랄(chiral), 금속 산화물(metal oxide), 나노 구조체(nanostructure), 규칙적인 배열(ordered array), 구형(sphere), 블록 공중합체(block copolymer), 만델산(mandelic acid), 산소 플라즈마(oxygen plasma), 비극성 용매(nonpolar solvent), 센싱(sensing), 촉매(catalyst), 광학(optics)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-109782 A (UNIV KANAGAWA) 02 August 2021 (2021-08-02) See paragraphs [0008], [0024], [0025], [0043], [0055], [0056], [0065], [0066] and [0079]; and claim 1.	1-5
Y		6-15
Y	KR 10-2012-0118587 A (EWHA UNIVERSITY - INDUSTRY COLLABORATION FOUNDATION) 29 October 2012 (2012-10-29) See claims 1, 7 and 9.	6-15
A	JP 2014-133689 A (UNIV KANAGAWA) 24 July 2014 (2014-07-24) See entire document.	1-15
A	JP 2001-519385 A (ELI LILLY AND COMPANY) 23 October 2001 (2001-10-23) See entire document.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 2023

Date of mailing of the international search report

10 October 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/009637

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0134637 A (F. HOFFMANN-LA ROCHE AG) 04 December 2019 (2019-12-04) See entire document.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/009637

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2021-109782	A	02 August 2021	None			
KR	10-2012-0118587	A	29 October 2012	KR	10-1249958	B1	03 April 2013
JP	2014-133689	A	24 July 2014	JP	6004272	B2	05 October 2016
JP	2001-519385	A	23 October 2001	AR	016144	A1	20 June 2001
				AU	1998-96636	A1	03 May 1999
				AU	1998-96636	B2	07 March 2002
				AU	744895	B2	07 March 2002
				AU	9663698	A	03 May 1999
				BR	9813036	A	15 August 2000
				CA	2306768	A1	22 April 1999
				CN	1275077	A	29 November 2000
				CO	4990928	A1	26 December 2000
				EA	200000417	A1	30 October 2000
				EP	0909754	A1	21 April 1999
				HU	0003807	A2	28 April 2001
				ID	24567	A	27 July 2000
				IL	135514	A	20 May 2001
				KR	10-2001-0015746	A	26 February 2001
				NO	20001728	A	04 April 2000
				NO	20001728	D0	04 April 2000
				NO	20001728	L	04 April 2000
				PE	120599	A1	02 December 1999
				PL	339865	A1	15 January 2001
				TR	200000969	T2	21 September 2000
				TW	514634	A	21 December 2002
				TW	514634	B	21 December 2002
				US	06008412	A	28 December 1999
				WO	99-18947	A1	22 April 1999
				ZA	9808635	A	02 May 2000
				ZA	988635	B	02 May 2000
KR	10-2019-0134637	A	04 December 2019	AU	2018-250840	A1	18 October 2018
				AU	2018-250840	B2	24 June 2021
				BR	112019018979	A2	14 April 2020
				BR	112019018979	B1	10 January 2023
				CA	3052387	A1	18 October 2018
				CN	110494412	A	22 November 2019
				EP	3609859	A1	19 February 2020
				EP	3609859	B1	27 April 2022
				IL	269827	A	28 November 2019
				IL	269827	B2	01 April 2023
				JP	2020-516631	A	11 June 2020
				JP	7267932	B2	02 May 2023
				MX	2019012177	A	19 December 2019
				US	11124532	B2	21 September 2021
				US	2020-0040021	A1	06 February 2020
				WO	2018-189060	A1	18 October 2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01G 49/06(2006.01)i; **C01G 51/04**(2006.01)i; **C01G 37/027**(2006.01)i; **C01G 3/02**(2006.01)i; B82Y 15/00(2011.01)n; B82Y 20/00(2011.01)n; B82Y 40/00(2011.01)n

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01G 49/06(2006.01); B01J 31/22(2006.01); B82Y 40/00(2011.01); C01B 33/18(2006.01); C01G 23/04(2006.01); C01G 23/053(2006.01); C07C 215/30(2006.01); C07C 59/11(2006.01); C07F 13/00(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 키랄(chiral), 금속 산화물(metal oxide), 나노 구조체(nanostructure), 규칙적인 배열(ordered array), 구형(sphere), 블록 공중합체(block copolymer), 만델산(mandelic acid), 산소 플라즈마(oxygen plasma), 비극성 용매(nonpolar solvent), 센싱(sensing), 촉매(catalyst), 광학(optics)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2021-109782 A (UNIV KANAGAWA) 2021.08.02 단락 [0008], [0024], [0025], [0043], [0055], [0056], [0065], [0066], [0079]; 및 청구항 1	1-5
Y		6-15
Y	KR 10-2012-0118587 A (이화여자대학교 산학협력단) 2012.10.29 청구항 1, 7, 9	6-15
A	JP 2014-133689 A (UNIV KANAGAWA) 2014.07.24 전체 문헌	1-15
A	JP 2001-519385 A (ELI LILLY AND COMPANY) 2001.10.23 전체 문헌	1-15
A	KR 10-2019-0134637 A (에프. 호프만-라 로슈 아게) 2019.12.04 전체 문헌	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2023년10월10일(10.10.2023)

국제조사보고서 발송일

2023년10월10일(10.10.2023)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동,
정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2021-109782 A	2021/08/02	없음	
KR 10-2012-0118587 A	2012/10/29	KR 10-1249958 B1	2013/04/03
JP 2014-133689 A	2014/07/24	JP 6004272 B2	2016/10/05
JP 2001-519385 A	2001/10/23	AR 016144 A1	2001/06/20
		AU 1998-96636 A1	1999/05/03
		AU 1998-96636 B2	2002/03/07
		AU 744895 B2	2002/03/07
		AU 9663698 A	1999/05/03
		BR 9813036 A	2000/08/15
		CA 2306768 A1	1999/04/22
		CN 1275077 A	2000/11/29
		CO 4990928 A1	2000/12/26
		EA 200000417 A1	2000/10/30
		EP 0909754 A1	1999/04/21
		HU 0003807 A2	2001/04/28
		ID 24567 A	2000/07/27
		IL 135514 A	2001/05/20
		KR 10-2001-0015746 A	2001/02/26
		NO 20001728 A	2000/04/04
		NO 20001728 D0	2000/04/04
		NO 20001728 L	2000/04/04
		PE 120599 A1	1999/12/02
		PL 339865 A1	2001/01/15
		TR 200000969 T2	2000/09/21
		TW 514634 A	2002/12/21
		TW 514634 B	2002/12/21
		US 06008412 A	1999/12/28
		WO 99-18947 A1	1999/04/22
		ZA 9808635 A	2000/05/02
		ZA 988635 B	2000/05/02
KR 10-2019-0134637 A	2019/12/04	AU 2018-250840 A1	2018/10/18
		AU 2018-250840 B2	2021/06/24
		BR 112019018979 A2	2020/04/14
		BR 112019018979 B1	2023/01/10
		CA 3052387 A1	2018/10/18
		CN 110494412 A	2019/11/22
		EP 3609859 A1	2020/02/19
		EP 3609859 B1	2022/04/27
		IL 269827 A	2019/11/28
		IL 269827 B2	2023/04/01
		JP 2020-516631 A	2020/06/11
		JP 7267932 B2	2023/05/02
		MX 2019012177 A	2019/12/19
		US 11124532 B2	2021/09/21
		US 2020-0040021 A1	2020/02/06
		WO 2018-189060 A1	2018/10/18