

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0138543 (43) 공개일자 2014년12월04일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B82B 1/00</i> (2006.01) <i>G01N 27/30</i> (2006.01) <i>H01B 5/14</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-0062449 (22) 출원일자 2014년05월23일 심사청구일자 2014년05월23일 (30) 우선권주장 1020130058738 2013년05월24일 대한민국(KR)	(71) 출원인 경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교) (72) 발명자 김주훈 서울 서초구 남부순환로 2183, 201동 1105호 (방배동, 방배래미안타워) 이순보 충남 당진시 운곡로 197-8, 105동 904호 (채운동, 신당진이안아파트) (뒷면에 계속) (74) 대리인 고영갑, 권정기, 임상엽

전체 청구항 수 : 총 26 항

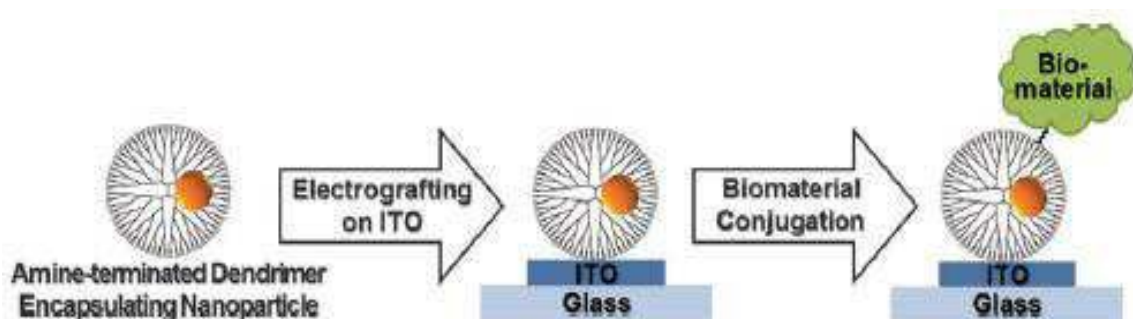
(54) 발명의 명칭 기능화된 표면을 갖는 ITO 전극, 이의 제조방법 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명의 일 측면은 ITO(Indium tin oxide) 층 및 덴드리머로 캡슐화된 나노입자를 포함하고, 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자는 덴드리머의 말단 관능기와 ITO 층 표면 간의 화학적 결합에 의해 고정화된 것을 특징으로 하는 ITO 전극을 제공한다. 본 발명에 따른 ITO(Indium tin oxide) 전극은 그 표면이 덴드리머로 캡슐화된 나노

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



입자(Dendirmer-encapsulated nanoparticles, DENs)와의 화학적 결합에 의해 나노입자 고유의 촉매 활성 등과 같은 기능성을 가지며, 나아가 덴드리머에 결합된 생물학적 활성 물질에 의해 전기화학적 활성과 생화학적 활성을 동시에 가질 수도 있다. 또한, DENs가 전기산화적 결합 공정(electrooxidative grafting process)을 통해 ITO 전극 표면에 고정화되기 때문에 고정화 효율이 매우 높고 ITO 전극 표면을 공간선택적으로 기능화시킬 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 기능화된 표면을 갖는 ITO 전극은 전기화학적 바이오센서, 광학 전자소자, 에너지 변환 또는 촉매 작용이 요구되는 넓은 범위의 분야에 사용될 수 있는 유용한 소재이다.

(72) 발명자

주영원

경기 남양주시 별내면 청학로68번길 23, 304동
1701호 (주공아파트)

김여주

경기 안산시 상록구 평안로1안길 25, 302호 (사동,
사동사르빌빌라)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A1A1014408

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자 지원사업(세부 : 신진 연구 지원사업)

연구과제명 살아있는 세포 내에서 분비되는 활성산소종의 실시간 in situ 분석을 위한 덴드리머-나노입자 복합소재 기반의 다기능성 생체 물질 분석 플랫폼 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

ITO(Indium tin oxide) 층 및 텐드리머로 캡슐화된 나노입자를 포함하고,

상기 텐드리머로 캡슐화된 나노입자는 텐드리머의 말단 관능기와 ITO 층 표면 간의 화학적 결합에 의해 고정화된 것을 특징으로 하는 ITO 전극.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 ITO 층은 투명 기판 위에 형성된 것을 특징으로 하는 ITO 전극.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 투명 기판은 유리 기판, 플라스틱 기판 또는 가요성 기판에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 ITO 전극.

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 ITO 층은 패턴화된 형태로 투명 기판 위에 형성된 것을 특징으로 하는 ITO 전극.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 나노입자는 금속 나노입자 또는 코어-셸 구조의 나노입자인 것을 특징으로 하는 ITO 전극.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 금속 나노입자는 Pt, Au, Pd, Ni, Fe 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 재료로 이루어진 것을 특징으로 하는 ITO 전극.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 텐드리머의 말단 관능기는 아민기인 것을 특징으로 하는 ITO 전극.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 화학적 결합은 공유결합인 것을 특징으로 하는 ITO 전극.

청구항 9

말단 관능기를 가진 텐드리머로 캡슐화된 나노입자를 준비하는 단계; 및

ITO 층을 상기 텐드리머로 캡슐화된 나노입자 및 전해질을 포함하는 용액에 노출시킨 상태에서 전위를 인가하여 텐드리머로 캡슐화된 나노입자를 ITO 층의 표면에 고정화시키는 단계를 포함하는 ITO 전극의 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자를 준비하는 단계는

- (a) 나노입자 전구체과 덴드리머의 혼합 수용액을 교반하여 나노입자 이온이 덴드리머의 내부 관능기와 결합된 상태로 존재하는 복합용액을 제조하는 단계; 및
- (b) 상기 복합혼합용액에 환원제를 첨가하여 나노입자 이온을 환원시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 ITO 전극의 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 덴드리머 내부 관능기는 아민기인 것을 특징으로 하는 ITO 전극의 제조방법.

청구항 12

제 9항에 있어서, 상기 ITO 층은 투명 기판 위에 형성된 것을 특징으로 하는 ITO 전극의 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 투명 기판은 유리 기판, 플라스틱 기판 또는 가요성 기판에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 ITO 전극의 제조방법.

청구항 14

제 12항에 있어서, 상기 ITO 층은 패터닝된 형태로 투명 기판 위에 형성된 것을 특징으로 하는 ITO 전극의 제조방법.

청구항 15

제 9항에 있어서, 상기 나노입자는 금속 나노입자 또는 코어-셸 구조의 나노입자인 것을 특징으로 하는 ITO 전극의 제조방법.

청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 금속 나노입자는 Pt, Au, Pd, Ni, Fe 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 재료로 이루어진 것을 특징으로 하는 ITO 전극의 제조방법.

청구항 17

제 9항에 있어서, 상기 ITO 층에 인가되는 전위 범위는 1.0~2.0 V 인 것을 특징으로 하는 ITO 전극의 제조방법.

청구항 18

제 9항에 있어서, 순환전압전류법(cyclic voltammetry)에 의해 상기 ITO 층에 전위를 인가하는 것을 특징으로 하는 ITO 전극의 제조방법.

청구항 19

제 9항에 있어서, 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자는 덴드리머의 말단 관능기와 ITO 층 표면 간의 화학적 결합에 의해 고정화되는 것을 특징으로 하는 ITO 전극의 제조방법.

청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 덴드리머의 말단 관능기는 아민기인 것을 특징으로 하는 ITO 전극의 제조방법.

청구항 21

제 19항에 있어서, 상기 화학적 결합은 공유결합인 것을 특징으로 하는 ITO 전극의 제조방법.

청구항 22

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 ITO 전극 또는 제 9항 내지 제 21항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 ITO 전극에서 선택되는 어느 하나의 ITO 전극을 포함하는 촉매.

청구항 23

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 ITO 전극 또는 제 9항 내지 제 21항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 ITO 전극에서 선택되는 어느 하나의 ITO 전극 및 생물학적 활성 물질을 포함하고,

상기 생물학적 활성 물질은 덴드리머의 말단 관능기와 화학적으로 결합된 것을 특징으로 하는 바이오센서.

청구항 24

제 23항에 있어서, 상기 생물학적 활성 물질은 효소(enzyme), 항체(antibody), 디옥시리보자임(deoxyribozyme), 리보자임(ribozyme) 및 앵타머(aptamer)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상으로 구성된 것을 특징으로 하는 바이오센서.

청구항 25

제 23항에 있어서, 상기 생물학적 활성 물질은 연결 화합물에 의하여 덴드리머의 말단 관능기와 공유결합된 것을 특징으로 하는 바이오센서.

청구항 26

제 25항에 있어서, 상기 연결 화합물은 N-하이드록시숙신이미드(NHS) 에스테르-비오틴/스트렙타비딘, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노트로필)카보다이미드(EDC)/N-하이드록시숙신이미드(NHS), 글루타르알데히드, 글루타르무수물 및 N,N'-디숙시니미딜카보네이트(N,N'-DSC)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 바이오센서.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기능화된 표면을 갖는 ITO 전극, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것으로서, 더 상세하게는 텐드리머로 캡슐화된 나노입자에 의해 표면이 기능화된 ITO 전극, ITO 전극에 전기산화적 결합방법으로 텐드리머로 캡슐화된 나노입자를 고정화하는 방법 및 기능화된 표면을 갖는 ITO 전극의 다양한 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 인듐 주석 산화물(Indium tin oxide, ITO)은 높은 전기 전도도와 광학적 투명성을 동시에 지니기 때문에 투명 전극 재료로 사용되고 있다. 예를 들어, ITO는 액정 디스플레이, 평판 디스플레이, 플라스마 디스플레이, 터치스크린, 전자 종이 응용, 유기 발광 다이오드, 태양 전지, 정전기방지 코팅, 전자 방해 차폐물 등에서 투명한 전도성 코팅을 만들어주는데 사용된다. 또한, ITO는 다양한 광학적 코팅, 건축물이나 자동차에서 가장 주목되는 적외선 반사 코팅 재료 등으로도 사용되며 가스 센서, 반사방지 코팅, 박셀 (Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser, VCSEL) 레이저에서 확대 반사경 등으로 그 용도가 확대되고 있다.

[0003] 이러한 ITO의 용도 확장에 따라 ITO에 표면에 다양한 기능성을 부여할 필요가 있는데, 일 예로 ITO 표면에 나노입자 또는 텐드리머를 고정화시키는 방법이 있다. 그러나 ITO 표면에 텐드리머 또는 나노입자를 고정화시키는 방법으로는 물리적으로 흡착시키는 방법, 별도의 스페이서를 이용하여 화학적으로 결합하는 방법 등이 주로 이용되고 있고, 전기화학적으로 나노입자 및 텐드리머를 동시에 결합시키는 방법은 거의 시도되지 않고 있는 실정이다. 예를 들어, 대한민국공개특허공보 제2003-0009201호에는 나노입자가 관능화된 텐드리머 분자에 의해 연결되어 있는 나노입자 망상 조직으로 형성된 센서 필름을 포함하는 화학 센서를 개시하고 있으나, 텐드리머 분자를 금속 입자 또는 반도체 입자 표면에 부착하기 위하여 별도의 스페이서 사용이 불가피하다는 문제가 있고, 나노입자의 표면에 텐드리머가 흡착하여 안정된 구조를 가지기 때문에 텐드리머를 전극에 직접 고정화하는 것이 용이하지 않다는 한계가 있다.

[0004] 텐드리머와 같이 아민 말단기를 가진 화합물의 전기화학적 고정화 방법은 아민기를 전기적 산화에 의해 라디칼 형태로 변환하고 이를 기관 표면에 결합하는 것으로 이루어져 있다. 그러한, 전기화학적 고정화 방법에 의해 아민 말단기를 가진 텐드리머를 결합시킬 수 있는 기관 재료는 주로 탄소, 금 또는 백금으로 제한되어 왔고, 현재까지 전기화학적 방법을 사용하여 텐드리머를 만족할 만한 수준으로 ITO 표면에 고정화하는 방법은 시도되지 않고 있다. 일반적으로 텐드리머를 전기화학적 방법에 의해 기관에 고정할 때 전압의 인가가 필수적인 데, ITO 전극은 탄소 전극에 비해 반응 활성이 떨어지기 때문에 텐드리머를 ITO 전극에 결합시키기 위해서는 높은 전압의 인가가 필수적인 것으로 인식되어 왔고, 인가된 높은 전압은 ITO 전극의 크랙 발생, 물리적 구조 변화 또는 물성 저하를 동반할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 이러한 배경하에서 도출된 것으로서, 본 발명의 목적은 우수한 전기화학적 활성 또는 전기화학적 활성 및 생화학적 활성을 동시에 가지도록 표면 개질된 ITO 전극을 제공하는 데에 있다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 ITO 고유의 성질을 해치지 않으면서 우수한 전기화학적 활성 또는 전기화학적 활성 및 생화학적 활성을 동시에 가지도록 표면을 개질할 수 있는 ITO 전극의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 기능화된 표면을 갖는 ITO 전극의 다양한 용도를 제공하는데에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 목적을 해결하기 위하여, 본 발명은 ITO(Indium tin oxide) 층 및 텐드리머로 캡슐화된 나노입자를 포함하고, 상기 텐드리머로 캡슐화된 나노입자는 텐드리머의 말단 관능기와 ITO 층 표면 간의 화학적 결합에 의해 고정화된 것을 특징으로 하는 ITO 전극을 제공한다.

[0009] 본 발명의 다른 목적을 해결하기 위하여, 본 발명은 말단 관능기를 가진 텐드리머로 캡슐화된 나노입자를 준비하는 단계; 및 ITO 층을 상기 텐드리머로 캡슐화된 나노입자 및 전해질을 포함하는 용액에 노출시킨 상태에서 전위를 인가하여 텐드리머로 캡슐화된 나노입자를 ITO 층의 표면에 고정화시키는 단계를 포함하는 ITO 전극의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적을 해결하기 위하여, 본 발명은 기능화된 표면을 갖는 ITO 전극의 일 용도로 전술한 ITO 전극 또는 전술한 제조방법으로 제조된 ITO 전극에서 선택되는 어느 하나의 ITO 전극을 포함하는 촉매를 제공한다

다. 또한, 본 발명은 기능화된 표면을 갖는 ITO 전극의 다른 용도로 전술한 ITO 전극 또는 전술한 제조방법으로 제조된 ITO 전극에서 선택되는 어느 하나의 ITO 전극 및 생물학적 활성 물질을 포함하고, 상기 생물학적 활성 물질은 덴드리머의 말단 관능기와 화학적으로 결합된 것을 특징으로 하는 바이오센서를 제공한다.

발명의 효과

[0011]

본 발명에 따른 ITO(Indium tin oxide) 전극은 그 표면이 덴드리머로 캡슐화된 나노입자(Dendrimer-encapsulated nanoparticles, DENs)와의 화학적 결합에 의해 나노입자 고유의 촉매 활성 등과 같은 기능성을 가지며, 나아가 덴드리머에 결합된 생물학적 활성 물질에 의해 전기화학적 활성과 생화학적 활성을 동시에 가질 수도 있다. 또한, DENs가 전기산화적 결합 공정(electrooxidative grafting process)을 통해 ITO 전극 표면에 고정화되기 때문에 고정화 효율이 매우 높고 ITO 전극 표면을 공간선택적으로 기능화시킬 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 기능화된 표면을 갖는 ITO 전극은 전기화학적 바이오센서, 광학 전자소자, 에너지 변환 또는 촉매 작용이 요구되는 넓은 범위의 분야에 사용될 수 있는 유용한 소재이다.

도면의 간단한 설명

[0012]

도 1은 유리기판 위에 형성된 ITO(Indium tin oxide) 층 표면에 아민 말단기를 가진 덴드리머로 캡슐화된 나노입자(Dendrimer-encapsulated nanoparticles, DENs)를 전기산화적 결합(electrooxidative grafting)을 통해 고정화시키고, 연속해서 덴드리머의 말단 관능기에 생물학적 활성 물질을 결합하는 과정을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 0.1 M LiClO₄를 포함하는 10 μM Pt DENs 수용액 내에서 ITO(Indium tin oxide) 전극에 전위를 3 cycle 반복 인가하였을 때의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)과 0.1 M LiClO₄ 용액 내에서 ITO(Indium tin oxide) 전극에 전위를 1 cycle 인가하였을 때의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 것이다.

도 3은 0.5 M 황산 용액 내에서 Pt DENs가 전기산화적 결합에 의해 표면에 고정화된 ITO 전극 및 순수한 ITO 전극의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 것이다.

도 4는 0.1 M LiClO₄를 포함하는 10 μM Au DENs 수용액 내에서 ITO(Indium tin oxide) 전극에 전위를 3 cycle 반복 인가하였을 때의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)과 0.1 M LiClO₄ 용액 내에서 ITO(Indium tin oxide) 전극에 전위를 1 cycle 인가하였을 때의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 것이다.

도 5는 0.5 M 황산 용액 내에서 Au DENs가 전기산화적 결합에 의해 표면에 고정화된 ITO 전극 및 순수한 ITO 전극의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 것이다.

도 6은 제조예 1에서 제조한 Pt DENs를 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)으로 촬영한 이미지이고, 도 7은 제조예 1에서 제조한 Pt DENs의 입자 크기 분포를 나타낸 것이다.

도 8은 제조예 2에서 제조한 Au DENs를 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 9는 제조예 3에서 제조한 Pt DENs-grafted ITO electrode의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 10은 제조예 4에서 제조한 Au DENs-grafted ITO electrode의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 11은 bare ITO electrode의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 12는 제조예 3에서 제조한 Pt DENs-grafted ITO electrode(실선)와 bare ITO electrode(점선) 각각에 대한 일산화탄소 스트리핑(CO stripping) 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 것이다.

도 13은 비교제조예 3에서 제조한 Dendrimer-grafted ITO electrode의 XPS 스펙트럼(a)과 비교제조예 4에서 제조한 Dendrimer-physisorbed ITO electrode의 XPS 스펙트럼(b)을 나타낸 것이다.

도 14는 촉매 활성을 가진 Au DENs의 전기산화적 결합(electrooxidative grafting)을 통해 ITO 전극 표면을 공간선택적으로 기능화하는 방법과 ITO 전극 표면이 공간선택적으로 기능화되었는지 여부를 확인하는 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 15는 서로 맞물린 어레이(interdigitated array, IDA) 패턴을 가진 ITO(Indium tin oxide) 전극 중 상부 전극에만 전기산화적으로 결합된 Au DENs의 촉매 작용에 의해 은이 상부 전극에만 공간선택적으로 증착된 상태를

나타낸 광학 현미경 사진이다.

도 16은 HRP와 Au DENs의 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극 표면에서 과산화수소 존재시 4-CN(4-chloro-1-naphthol)이 HRP의 생물학적 촉매 작용에 의해 산화되고 침전물 형태로 전환되는 과정을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 17은 HRP와 Au DENs의 화학적 결합 및 Au DENs의 전기화학적 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극 표면상에서 0.1M PBS 버퍼(pH 7.0) 안에 포함된 1.0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 것이다. 도 17에서 실선(solid line)은 HRP와 Au DENs의 화학적 결합 및 Au DENs의 전기화학적 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극 표면을 0.5 M 과산화수소를 포함하는 2.5 mM 4-CN 용액(10 mM PBS, pH 7.4)에 노출하기 전에 순환전압전류법을 수행한 것이고, 점선(dotted line)은 HRP와 Au DENs의 화학적 결합 및 Au DENs의 전기화학적 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극 표면을 0.5 M 과산화수소를 포함하는 2.5 mM 4-CN 용액(10 mM PBS, pH 7.4)에 노출한 후에 순환전압전류법을 수행한 것이다.

도 18은 HRP와 Au DENs의 물리적 흡착 및 Au DENs의 전기화학적 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극 표면상에서 0.1 M PBS 버퍼(pH 7.0) 안에 포함된 1.0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 것이다. 도 18에서 실선(solid line)은 HRP와 Au DENs의 물리적 흡착 및 Au DENs의 전기화학적 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극 표면을 0.5 M 과산화수소를 포함하는 2.5 mM 4-CN 용액(10 mM PBS, pH 7.4)에 노출하기 전에 순환전압전류법을 수행한 것이고, 점선(dotted line)은 HRP와 Au DENs의 물리적 흡착 및 Au DENs의 전기화학적 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극을 0.5 M 과산화수소를 포함하는 2.5 mM 4-CN 용액(10 mM PBS, pH 7.4)에 노출한 후에 순환전압전류법을 수행한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명의 발명자들은 도 1에서 보이는 바와 같이 아민 말단기를 가진 덴드리머 내부로 나노입자를 캡슐화한 후, 이를 ITO(Indium tin oxide) 층 표면에 전기화학적 결합법으로 고정화하였다. 또한, 덴드리머로 캡슐화된 나노입자가 고정화된 ITO 층의 표면에 추가적인 기능성을 부가하기 위해 덴드리머의 이용가능한 말단 아민기에 생물학적 활성 물질을 결합시켰다. 이러한 일련의 과정을 통해 ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 우수한 전기화학적 활성 또는 전기화학적 활성과 생화학적 활성을 동시에 부여할 수 있고, 더 나아가 가질 수도 있다. ITO 전극 표면을 공간선택적으로 기능화시킬 수 있다는 점을 발견하고 본 발명을 완성하였다. 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.
- [0014] 본 발명에서 사용되는 용어인 "전기산화적 결합(electrooxidative grafting)"은 "전기적 결합(electrografting)" 또는 "전기화학적 결합(electrochemical grafting)"과 동일한 의미로 사용되며, 덴드리머의 말단 관능기를 전위의 인가 등과 같은 전기적 방법에 의해 라디칼 형태로 산화시킴으로써 덴드리머가 ITO(Indium tin oxide) 층 표면과 화학적 결합에 의해 고정화된 상태 내지 덴드리머와 ITO(Indium tin oxide) 층 표면 간의 화학적 결합을 유도하여 고정화하는 방법을 모두 포함하는 개념이다.
- [0015] 본 발명의 일 측면은 기능화된 표면을 갖는 ITO 전극에 관한 것이다. 본 발명에 따른 ITO 전극은 ITO(Indium tin oxide) 층 및 덴드리머로 캡슐화된 나노입자를 포함한다. 이때, 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자는 덴드리머의 말단 관능기와 ITO 층 표면 간의 화학적 결합에 의해 ITO 층 표면에 간접적으로 고정화된 것을 특징으로 한다. 이때, 상기 화학적 결합은 공유결합인 것이 바람직하다.
- [0016] 본 발명에서 상기 ITO 층은 기판 위에 형성된 것을 특징으로 하며, 기판 위에 ITO 층을 형성하는 방법으로는 스퍼터링 방법, 스프레이 방법, 침적 등 다양한 공지의 방법을 사용할 수 있다. 또한, 상기 ITO 층이 형성되는 기판은 그 재료나 형상이 크게 제한되지 않으며, 전극으로서의 유용성을 고려할 때 광의 투과가 원활한 투명 기판인 것이 바람직하다. 이때, 상기 투명 기판은 그 종류가 크게 제한되지 않으며, 예를 들어 유리기판, 플라스틱 기판 또는 가요성 기판에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 또한, 상기 ITO 층은 패터닝된 형태로 기판 위에 형성될 수 있다. 예를 들어, ITO 층은 서로 맞물린 어레이(interdigitated array, IDA) 패턴을 가질 수 있으며, 이 경우 ITO 층 중 일부 어레이 표면에만 덴드리머로 캡슐화된 나노입자를 전기산화적 결합(electrooxidative grafting)을 통해 고정화하여 ITO 층 표면을 공간선택적으로 기능화할 수 있다.
- [0017] 본 발명에서 상기 덴드리머란 중심 분자로부터 나뭇가지 모양의 단위구조가 반복적으로 뻗어 나오는 구형에 가

까운 구조를 가진 거대분자 화합물로서, 덴드리머의 최외각에 존재하는 말단기는 덴드리머의 표면성질 및 용해도 등에 중요한 역할을 한다. 일반적으로 덴드리머는 코어 물질로부터 생성되는데, 상기 코어물질과 덴드리머 아암(arm) 전구체를 반응시켜 1세대 덴드리머를 생성하고 상기 1세대 덴드리머는 코어에 부착된 하나 이상의 "가지(branch)"를 가질 수 있다. 2세대 덴드리머는 동일하거나 상이한 덴드리머 아암 전구체를 상기 1세대 덴드리머와 반응시켜 생성할 수 있으며, 유사한 반응 반응을 수행하여 3, 4, 5세대 등을 생성할 수 있다. 또한, 상기 코어물질과 덴드리머 아암 전구체는 링커에 의하여 연결될 수 있다. 일 예로, 상기 링커는 알킬렌기, 에테르기, 방향족기, 펩티드기, 티오에테르기, 또는 이미노기 등에서 선택될 수 있으며, 적어도 하나 이상의 반응성기를 포함할 수 있다. 상기 반응성 기는 덴드리머 아암 전구체 상에 존재하는 관능기와 반응할 때 공유 결합을 형성할 수 있는 기이다. 반응성 기는 각각의 링커 상에서 동일하거나 상이할 수 있으며, 친전자성 기 또는 친핵성 기일 수 있다. 당업계에 공지된 기술을 사용하여 친전자성 기를 친핵성 기로 전환시킬 수 있고, 또한 그 반대로 전환시킬 수 있다. 일 예로, 상기 링커는 히드록실기, 티올기, 또는 치환된 또는 비치환된 아민 등에서 선택되는 하나 이상의 친핵성 기를 포함할 수 있다. 또한, 상기 링커는 하나 이상의 친전자성 기를 포함할 수 있으며, 상기 친전자성 기로는 할로젠, 카르복실기, 에스테르기, 아실 할라이드기, 술포네이트기, 또는 에테르기 등을 포함할 수 있다. 또한, 본 발명에서 사용되는 덴드리머는 말단에 관능기를 가지는데, 상기 관능기는 ITO 층 표면과 전기산화적 결합(electrooxidative grafting)이 가능한 것이라면 그 종류가 제한되지 않으며, 전기산화적 결합(electrooxidative grafting) 효율을 고려할 때, 아민기인 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명에서 상기 나노입자란 직경이 0.1~100 nm 정도의 나노 스케일을 가진 입자로서, 상기 나노입자의 평균 직경은 덴드리머에 의한 원활한 캡슐화 측면을 고려할 때 5 nm 이하인 것이 바람직하고, 예를 들어 1~2nm일 수 있다. 또한, 상기 나노입자는 촉매 활성 등과 같은 전기화학적 활성 또는 생화학적 활성을 가지는 것이라면 그 재료 및 형태가 크게 제한되지 않으며, 예를 들어 단원소 나노입자, 다원소 나노입자 등을 포함할 수 있다. 상기 나노입자는 전기화학적 활성 또는 생화학적 활성 등을 고려할 때, 금속 나노입자 또는 코어-셸 구조의 나노입자인 것이 바람직하다. 또한, 상기 금속 나노입자는 Pt, Au, Pd, Ni, Fe 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 재료로 이루어질 수 있으며, 2종 이상의 재료로 이루어지는 경우 합금 형태를 가진다. 또한, 상기 코어-셸 구조의 나노입자로는 양자점 등이 있다. 한편, 본 발명에 따른 나노입자는 덴드리머에 의해 캡슐화되는데, 이때 캡슐화란 나노입자가 규칙적인 분지구조를 가진 덴드리머의 분지들에 의해 둘러싸인 것을 의미한다. 본 발명은 나노입자 자체 내지 덴드리머로 캡슐화된 나노입자와 관련하여 미국공개특허공보 제2007-0212746호, 미국공개특허공보 제2009-0208580호, 미국등록특허공보 제7371457호, 미국등록특허공보 제7855021호 등에 개시된 내용을 포함한다. 본 발명에서 나노입자가 덴드리머에 의해 캡슐화되는 형태는 다양하게 존재할 수 있으며, 예를 들어 나노입자는 덴드리머의 내부 관능기와 결합하여 캡슐화될 수 있다. 이때, 상기 덴드리머의 내부 관능기는 아민기인 것이 바람직하고, 나노입자와 덴드리머의 내부 관능기와의 결합 형태는 흡착 등과 같은 물리적 결합 또는 배위결합, 공유결합 등과 같은 화학적 결합이 있으며, 이중 화학적 결합인 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명의 다른 측면은 기능화된 표면을 갖는 ITO 전극의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 ITO 전극의 제조방법은 말단 관능기를 가진 덴드리머로 캡슐화된 나노입자를 준비하는 단계; 및 ITO 층을 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자 및 전해질을 포함하는 용액에 노출시킨 상태에서 전위를 인가하여 덴드리머로 캡슐화된 나노입자를 ITO 층의 표면에 고정화시키는 단계를 포함한다. 이하, 본 발명에 따른 ITO 전극의 제조방법을 설명하는 데에 있어서, ITO 전극에서 전술한 내용과 동일한 내용은 설명을 생략한다.

[0020] 본 발명에 따른 ITO 전극의 제조방법 중 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자(Dendirmer-encapsulated nanoparticles, DENs)를 준비하는 단계는 구체적으로 (a) 나노입자 전구체과 덴드리머의 혼합 수용액을 교반하여 나노입자 이온이 덴드리머의 내부 관능기와 결합된 상태로 존재하는 복합용액을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 복합혼합용액에 환원제를 첨가하여 나노입자 이온을 환원시키는 단계를 포함한다. 이때, 나노입자 전구체는 수용액 상에서 이온 형태의 나노입자를 제공할 수 있는 것이라면 그 종류가 제한되지 않는다. 예를 들어, 나노입자가 백금(Pt) 나노입자인 경우 나노입자 전구체는 K_2PtCl_4 이고, 나노입자가 금(Au) 나노입자인 경우 나노입자 전구체는 $HAuCl_4$ 일 수 있다. 또한, 상기 덴드리머 내부 관능기는 나노입자 이온과 흡착 등과 같은 물리적 결합 또는 배위결합, 공유결합 등과 같은 화학적 결합을 할 수 있는 것이라면 그 종류가 크게 제한되지 않으며, 아민기인 것이 바람직하다. 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자를 준비하는 단계의 구체적인 일 예를 설명하면 다음과 같다. 수용액 상에서 나노입자의 전구체에서 유래한 금속이온은 덴드리머의 내부에 존재하는 관능기와 배위결합을 이룬다. 이후, 상기 이온상태의 금속이온이 환원되도록 환원제를 투입하여 나노입자를 덴드리머 내부에 고정시킴으로써 나노입자를 덴드리머로 캡슐화할 수 있다. 특히, 덴드리머는 그 구조적 특징에 기인하여 세대수가

증가할수록 덴드리머 내부에 위치한 관능기의 수가 기하급수적으로 증가할 수 있다. 따라서, 덴드리머의 세대 수나 덴드리머의 관능기 수에 따라 덴드리머:나노입자 금속이온의 당량비를 조절하여 다양한 DENs를 합성하는 것이 가능하다. 예를 들어, 6세대 폴리아미도아민 덴드리머(G6-NH₂ PAMAM dendrimers)를 사용하는 경우, 백금 나노입자가 캡슐화된 Pt DENs의 합성은 덴드리머와 Pt 이온의 당량비가 1 : 210이 되도록 덴드리머 수용액을 준비하여 Pt DENs를 합성할 수 있으며, 금 나노입자가 캡슐화된 Au DENs의 합성은 덴드리머와 Au 이온의 당량비가 1 : 147이 되도록 덴드리머 수용액을 준비하여 Au DENs를 합성할 수 있다. 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자(Dendirmer-encapsulated nanopaticles, DENs)를 준비하는 단계에서 환원제는 금속 이온을 환원시킬 수 있는 것이라면 그 종류가 크게 제한되지 않으며, 예를 들어 N₂H₄, NH₄OH, LiAlBH₄, NaBH₄ 또는 산화에틸렌 등이 있다. 또한, 상기와 같은 과정을 거쳐 합성한 DENs의 평균 직경은 5 nm이하인 것이 바람직하고, 2 nm 이하인 것이 더 바람직하다.

[0021]

본 발명에 따른 ITO 전극의 제조방법 중 덴드리머로 캡슐화된 나노입자를 ITO 층의 표면에 고정화시키는 단계는 ITO 층을 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자 및 전해질을 포함하는 용액에 노출시킨 상태에서 소정의 전위를 인가하는 것으로 구성된다. 내부에 나노입자를 포함하지 않는 공지의 덴드리머를 전기산화적 결합 공정으로 ITO 층 표면에 고정화시키는 경우 고정화 효율은 매우 낮으나, 본 발명에서와 같이 내부에 나노입자를 포함하는 덴드리머를 전기산화적 결합 공정으로 ITO 층 표면에 고정화시키는 경우 나노입자가 전기적 촉매 특성을 발휘하여 고정화 효율을 크게 향상시킨다. 이때, 상기 전해질은 물과 같은 용매에 녹였을 때 이온으로 해리하여 전기 전도성을 나타내는 물질로서 그 종류가 크게 제한되지 않으며, 예를 들어 LiClO₄, LiF, KF, K₂SiF₆, KCl, PBS 버퍼 등이 있다. 또한, 상기 ITO 층에 인가되는 전위 범위는 덴드리머의 말단 관능기를 산화시키면서 동시에 ITO 층에 손상을 주지 않는 범위에서 선택될 수 있다. 예를 들어 덴드리머의 말단 관능기가 아민기인 경우, ITO 층에 인가되는 전위 범위는 ITO 층의 크랙 발생, 물리적 구조의 변화 또는 물성 저하 등을 고려할 때 0.2~2.5 V에서 선택될 수 있고, 덴드리머의 고정화 효율을 고려할 때 1.0~2.0 V 인 것이 바람직하고, 1.2~2.0 V 인 것이 더 바람직하다. ITO 층에 인가되는 전위가 0.2 V 미만인 경우 덴드리머 말단 관능기의 전기적 산화가 거의 이루어지지 않아 고정화 효율이 매우 낮을 염려가 있고, 2.5 V를 초과하는 경우 ITO 층이 손상될 염려가 있다. ITO 층을 덴드리머로 캡슐화된 나노입자 및 전해질을 포함하는 용액에 노출시킨 상태에서 ITO 층에 상기 범위의 전위를 인가하는 경우 덴드리머의 말단 관능기, 특히 아민기는 전기적 산화에 의해 라디칼 형태로 변환되고 ITO 층 표면과 결합한다. 이때, 상기 ITO 층에 전위를 인가하는 방법은 공지의 다양한 방법에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 ITO 층에 일정한 전위를 연속적으로 가하는 방법 또는 순환전압전류법(cyclic voltammetry)과 같이 일정 파형의 전위를 반복적으로 스캔(scan)하는 방법 등에 의해 ITO 층에 전위를 인가할 수 있다. 또한, 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자를 ITO 층의 표면에 고정화시키는 단계에서 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자는 덴드리머의 말단 관능기와 ITO 층 표면 간의 화학적 결합에 의해 고정화된다. 상기 덴드리머의 말단 관능기는 전기산화적 결합(electrooxidative grafting) 공정을 통해 ITO 층 표면과 결합할 수 있는 것이라면 그 종류가 크게 제한되지 않으며, 전기산화적 결합(electrooxidative grafting)에 의한 고정화 효율을 고려할 때, 아민기인 것이 바람직하다. 또한, 상기 덴드리머의 말단 관능기와 ITO 층 표면과의 화학적 결합은 공유결합인 것이 바람직하다.

[0022]

본 발명의 또 다른 측면은 기능화된 표면을 갖는 ITO 전극의 다양한 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 기능화된 표면을 갖는 ITO 전극은 ITO 층에 고정화된 덴드리머로 캡슐화된 나노입자에 의해 촉매 활성을 가지므로, 전기화학적 반응에 대한 촉매로 사용될 수 있다. 본 발명에서 나노입자는 덴드리머로 캡슐화되어 있으나, 외부 물질이 자유롭게 나노입자에 접근할 수 있기 때문에 고유의 촉매 활성을 발휘할 수 있다. 또한, 본 발명의 기능화된 표면을 갖는 ITO 전극은 덴드리머로 캡슐화된 나노입자와 ITO 층간의 전기화학적 연결 상태가 양호하기 때문에 바이오센서로 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 바이오센서는 전술한 기능화된 표면을 갖는 ITO 전극 및 생물학적 활성 물질을 포함한다. 이때, 상기 생물학적 활성 물질은 덴드리머의 말단 관능기와 화학적으로 결합된 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 바이오센서는 덴드리머의 말단 관능기와 결합되는 생물학적 활성 물질의 종류에 따라 질병을 진단하거나, 글루코오스 등과 같은 생체 내 지표 물질의 양을 정량적으로 측정하거나, 환경 호르몬과 같은 다양한 물질의 존재 및 양을 측정하는데에 사용될 수 있다. 상기 생물학적 활성 물질은 바이오센서의 상기 사용 목적을 만족할 수 있는 것이라면 그 종류가 크게 제한되지 않으며, 예를 들어 효소(enzyme), 항체(antibody), 디옥시리보자임(deoxyribozyme), 리보자임(ribozyme) 및 앵타머(aptamer)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상으로 구성될 수 있다. 상기 효소의 구체적인 예로는 글루코오스 옥시다아제(glucose oxidase), 호스래디쉬 퍼옥시다아제(horseradish peroxidase, HPR) 등이 있다. 또한, 상기 생물학적 활

성 물질은 덴드리머의 말단 관능기와 화학적 결합, 특히 공유결합을 통하여 ITO 층에 고정화되는데, 이때, 덴드리머의 말단 관능기와 생물학적 활성 물질이 갖는 관능기의 종류에 따라 특정 연결 화합물을 사용하여 고정화될 수 있다. 상기 연결 화합물에 의해 덴드리머로 캡슐화된 나노입자와 생리학적 활성 물질을 공유결합시키기 위해 아민 커플링 방법, 티올 커플링 방법, 아비딘-비오틴 커플링 방법, 또는 알데히드 커플링 방법 등과 같이 당업계에서 공지된 다양한 방법을 사용할 수 있다. 이 중, 아민 커플링 방법은 덴드리머 말단의 아민기와 1-에틸-3-(3-디메틸아미노트로필)카보다이미드(EDC) 또는 N-히드록시숙신이미드(NHS) 등의 연결 화합물을 커플링 반응시킴으로써 수행될 수 있다. 상기 아민 커플링 방법에 사용되는 연결 화합물로는 N-하이드록시숙신이미드(NHS) 에스테르-비오틴/스트렙타비딘, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노트로필)카보다이미드(EDC)/N-하이드록시숙신이미드(NHS), 글루타르알데히드, 글루타르무수물, N,N'-디숙시니미딜카보네이트(N,N'-DSC) 등이 있으며, 이들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있고, 이들의 염 형태를 사용할 수도 있다.

[0023] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 기술적 특징을 명확하게 예시하기 위한 것 일뿐, 본 발명의 보호범위를 한정하는 것은 아니다.

[0024] 1. 덴드리머로 캡슐화된 나노입자(Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles, DENs)의 합성

[0025] 제조예 1.

[0026] 10 μ M 6세대 폴리아미도아민 덴드리머(Amine-terminated sixth-generation polyamidoamine dendrimers) 수용액에 147 mol 당량에 해당하는 0.1 M K_2PtCl_4 수용액을 첨가하여 백금(Pt) 이온과 덴드리머의 혼합용액을 제조한 후, 76시간 동안 교반하여 Pt 이온을 덴드리머 내부의 아민기와 배위결합시키고 백금(Pt) 이온과 덴드리머의 복합용액을 제조하였다. 이후, 백금(Pt) 이온과 덴드리머의 복합용액을 격렬하게 교반하면서 화학양론적 양보다 약 20배 초과하는 양의 $NaBH_4$ 수용액을 천천히 첨가한 후 24시간 동안 밀폐된 용기에 방치하여 백금(Pt) 이온을 완전히 환원시키고 덴드리머로 캡슐화된 백금(Pt) 나노입자의 용액을 준비하였다. 이후, 덴드리머로 캡슐화된 백금(Pt) 나노입자의 용액을 셀룰로오스 투석 주머니(cellulose dialysis sacks)로 투석하여 불순물을 제거하고 정제된 형태의 덴드리머로 캡슐화된 백금 나노입자(이하, "Pt DENs"으로 표시함)의 용액을 수득하였다.

[0027] 제조예 2.

[0028] 10 μ M 6세대 폴리아미도아민 덴드리머(Amine-terminated sixth-generation polyamidoamine dendrimers) 수용액에 147 mol 당량에 해당하는 10 mM $HAuCl_4$ 수용액을 첨가하여 금(Au) 이온과 덴드리머의 혼합용액을 제조한 후, 약 60 시간 동안 교반하여 금(Au) 이온을 덴드리머 내부의 아민기와 배위결합시키고 금(Au) 이온과 덴드리머의 복합용액을 제조하였다. 이후, 금(Au) 이온과 덴드리머의 복합용액을 격렬하게 교반하면서 화학양론적 양보다 약 5배 초과하는 양의 $NaBH_4$ 용액(용매는 0.3 M NaOH 수용액임)을 천천히 첨가한 후 24시간 동안 밀폐된 용기에 방치하여 금(Au) 이온을 완전히 환원시키고 덴드리머로 캡슐화된 금(Au) 나노입자의 용액을 준비하였다. 금(Au) 이온의 환원 여부는 금(Au) 이온과 덴드리머의 복합용액의 색깔이 옅은 노랑에서 갈색으로 변화하는 것으로 확인하였다. 이후, 덴드리머로 캡슐화된 금(Au) 나노입자의 용액을 셀룰로오스 투석 주머니(cellulose dialysis sacks)로 투석하여 불순물을 제거하고 정제된 형태의 덴드리머로 캡슐화된 금 나노입자(이하, "Au DENs"으로 표시함)의 용액을 수득하였다.

[0029] 2. 덴드리머로 캡슐화된 나노입자의 고정에 의한 ITO 전극 표면의 기능화

[0030] 제조예 3 : Pt DENs-grafted ITO electrode의 제조

[0031] ITO(Indium tin oxide) 전극을 아세트산, 에탄올 및 증류수 내에서 순차적으로 각각 5분 동안 초음파 처리하여 세척한 후 질소 가스로 건조하였다. 이후, ITO 전극을 플라즈마 세척기(PDC-32G, Harrick Scientific, Ossining,

NY)로 약 2분 동안 세척하였다. 이후, ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 제조예 1에서 제조한 Pt DENs를 전기산화적 결합(electrooxidative grafting)을 통해 고정화하였다. 구체적으로, 면적이 0.096 cm^2 인 ITO(Indium tin oxide) 전극을 0.1 M LiClO_4 를 포함하는 $10 \text{ }\mu\text{M}$ Pt DENs 수용액에 넣고 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 통해 $1.20\sim 1.75 \text{ V}$ 사이의 전위를 약 5분 30초 동안 3 cycle 반복 인가하여 덴드리머 말단의 아민기를 ITO 전극의 표면에 전기화학적으로 고정화하였다. 상기 순환전압전류법(cyclic voltammetry)은 퍼텐쇼스탯(Model 440 potentiostat, CH Instruments, USA) 장치를 이용하여 수행하였고, 기준전극(reference electrode)으로는 Ag/AgCl을 사용하였고, 카운터전극(counter electrode)으로는 백금 와이어(Pt wire)를 사용하였으며, 전위의 스캔 속도는 10 mV/s 이었다.

[0032] 도 2는 0.1 M LiClO_4 를 포함하는 $10 \text{ }\mu\text{M}$ Pt DENs 수용액 내에서 ITO(Indium tin oxide) 전극에 전위를 3 cycle 반복 인가하였을 때의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)과 0.1 M LiClO_4 용액 내에서 ITO(Indium tin oxide) 전극에 전위를 1 cycle 인가하였을 때의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 것이다. 도 2에서 전위의 스캔 속도는 10 mV/s 이다. 도 2는 아민기의 전기산화적 결합(electrooxidative grafting)에 대한 특징적인 양상을 잘 보여주고 있다. 첫 번째 스캔(도 2에서 실선)에서 비가역적인 양극 파형은 1.4 V 이상의 전위에서 나타났다. 그러나 양극 전류는 그 이후의 스캔(도 2에서 점선)에서 현저하게 감소하였다. 한편, Pt DENs가 존재하지 않는 전해질 용액 내의 ITO 전극의 경우 첫 번째 스캔(파선)에서 작은 전류만이 관찰되었다. 이러한 결과는 Pt 나노입자를 내포하고 있는 덴드리머의 말단에 존재하는 아민기가 전기화학적으로 산화한 후 ITO 전극 표면상에서 Pt DENs 막이 비가역적으로 형성되었음을 시사한다.

[0033] Pt DENs를 ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 전기화학적으로 고정화한 후, ITO(Indium tin oxide) 전극을 증류수로 세척하고, 증류수 안에서 약 10분 동안 초음파로 처리한 후, 질소 가스로 건조하여 Pt DENs의 고정화에 의해 기능화된 표면을 가진 ITO 전극(Pt DENs-grafted ITO electrode)을 획득하였다.

[0034] 획득한 기능화된 표면을 가진 ITO 전극과 순수한 ITO 전극(bare ITO electrode)에 대해 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 이용하여 표면 특성을 분석하였다. 도 3은 0.5 M 황산 용액 내에서 Pt DENs이 전기산화적 결합에 의해 표면에 고정화된 ITO 전극 및 순수한 ITO 전극의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 것이다. 도 3에서 전위의 스캔 속도는 100 mV/s 이다. 도 3에서 보이는 바와 같이 Pt DENs가 전기산화적 결합에 의해 표면에 고정화된 ITO 전극(실선)의 경우 백금(Pt) 산화환원 피크, 수소 흡착-탈착 피크와 같이 백금(Pt) 표면에서 관찰되는 특징적인 산화환원 파형이 나타났으나 순수한 ITO 전극에서는 그러한 파형이 나타나지 않았다.

[0035] 제조예 4 : Au DENs-grafted ITO electrode의 제조

[0036] ITO(Indium tin oxide) 전극을 아세톤, 에탄올 및 증류수 내에서 순차적으로 각각 5분 동안 초음파 처리하여 세척한 후 질소 가스로 건조하였다. 이후, ITO 전극을 플라즈마 세척기(PDC-32G, Harrick Scientific, Ossining, NY)로 약 2분 동안 세척하였다. 이후, ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 제조예 2에서 제조한 Au DENs를 전기산화적 결합(electrooxidative grafting)을 통해 고정화하였다. 구체적으로, 면적이 0.096 cm^2 인 ITO(Indium tin oxide) 전극을 0.1 M LiClO_4 를 포함하는 $10 \text{ }\mu\text{M}$ Au DENs 수용액에 넣고 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 통해 $1.20\sim 1.75 \text{ V}$ 사이의 전위를 약 5분 30초 동안 3 cycle 반복 인가하여 덴드리머 말단의 아민기를 ITO 전극의 표면에 전기화학적으로 고정화하였다. 상기 순환전압전류법(cyclic voltammetry)은 퍼텐쇼스탯(Model 440 potentiostat, CH Instruments, USA) 장치를 이용하여 수행하였고, 기준전극(reference electrode)으로는 Ag/AgCl을 사용하였고, 카운터전극(counter electrode)으로는 백금 와이어(Pt wire)를 사용하였으며, 전위의 스캔 속도는 10 mV/s 이었다.

[0037] 도 4는 0.1 M LiClO_4 를 포함하는 $10 \text{ }\mu\text{M}$ Au DENs 수용액 내에서 ITO(Indium tin oxide) 전극에 전위를 3 cycle 반복 인가하였을 때의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)과 0.1 M LiClO_4 용액 내에서 ITO(Indium tin oxide) 전극에 전위를 1 cycle 인가하였을 때의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 것이다. 도 4에서 전위의 스캔 속도는 10 mV/s 이다. 도 4는 도 2와 마찬가지로 아민기의 전기산화적 결합(electrooxidative grafting)에 대한 특징적인 양상을 잘 보여주고 있다. 도 4는 Au 나노입자를 내포하면서 말단에 아민기를 가진 덴드리머의 전기산화적 결합(electrooxidative grafting)에 의해 ITO 표면상에서 강건하고 ITO 전극과 전기화학적으로 양호하게 연결된 Au DENs 막이 형성됨을 시사한다.

- [0038] Au DENs를 ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 전기화학적으로 고정화한 후, ITO(Indium tin oxide) 전극을 증류수로 세척하고, 증류수 안에서 약 10분 동안 초음파로 처리한 후, 질소 가스로 건조하여 Au DENs의 고정화에 의해 기능화된 표면을 가진 ITO 전극(Au DENs-grafted ITO electrode)을 수득하였다.
- [0039] 수득한 기능화된 표면을 가진 ITO 전극과 순수한 ITO 전극(bare ITO electrode)에 대해 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 이용하여 표면 특성을 분석하였다. 도 5는 0.5 M 황산 용액 내에서 Au DENs이 전기산화적 결합에 의해 표면에 고정화된 ITO 전극 및 순수한 ITO 전극의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 것이다. 도 5에서 전위의 스캔 속도는 100 mV/s 이다. 도 5에서 보이는 바와 같이 Au DENs가 전기산화적 결합에 의해 표면에 고정화된 ITO 전극(실선)의 경우 금(Au) 표면에서 관찰되는 특징적인 산화환원 파형이 나타났으나 순수한 ITO 전극에서는 그러한 파형이 나타나지 않았다.
- [0040] 제조예 5 : 낮은 전위의 인가를 통한 Pt DENs-grafted ITO electrode의 제조
- [0041] ITO(Indium tin oxide) 전극을 아세톤, 에탄올 및 증류수 내에서 순차적으로 각각 5분 동안 초음파 처리하여 세척한 후 질소 가스로 건조하였다. 이후, ITO 전극을 플라즈마 세척기(PDC-32G, Harrick Scientific, Ossining, NY)로 약 2분 동안 세척하였다. 이후, ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 제조예 1에서 제조한 Pt DENs를 전기산화적 결합(electrooxidative grafting)을 통해 고정화하였다. 구체적으로, 면적이 0.096 cm² 인 ITO(Indium tin oxide) 전극을 0.1 M LiClO₄를 포함하는 10 μM Pt DENs 수용액에 넣고 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 통해 0.50~1.20 V 사이의 전위를 약 7분 동안 3 cycle 반복 인가하여 덴드리머 말단의 아민기를 ITO 전극의 표면에 전기화학적으로 고정화하였다. 상기 순환전압전류법(cyclic voltammetry)은 퍼텐쇼스탯(Model 440 potentiostat, CH Instruments, USA) 장치를 이용하여 수행하였고, 기준전극(reference electrode)으로는 Ag/AgCl을 사용하였고, 카운터전극(counter electrode)으로는 백금 와이어(Pt wire)를 사용하였으며, 전위의 스캔 속도는 10 mV/s 이었다. Pt DENs를 ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 전기화학적으로 고정화한 후, ITO(Indium tin oxide) 전극을 증류수로 세척하고, 증류수 안에서 약 10분 동안 초음파로 처리한 후, 질소 가스로 건조하여 Pt DENs의 고정화에 의해 기능화된 표면을 가진 ITO 전극(Pt DENs-grafted ITO electrode)을 수득하였다.
- [0042] 비교제조예 1 : Pt DENs-physisorbed ITO electrode의 제조
- [0043] ITO(Indium tin oxide) 전극을 아세톤, 에탄올 및 증류수 내에서 순차적으로 각각 5분 동안 초음파 처리하여 세척한 후 질소 가스로 건조하였다. 이후, ITO 전극을 플라즈마 세척기(PDC-32G, Harrick Scientific, Ossining, NY)로 약 2분 동안 세척하였다. 이후, ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 제조예 1에서 제조한 Pt DENs를 물리적으로 흡착시켜 고정화하였다. 구체적으로, 면적이 0.096 cm² 인 ITO(Indium tin oxide) 전극을 10 μM Pt DENs 수용액에 약 5분 30초 동안 담가서 Pt DENs를 ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 물리적으로 흡착시켰다. 이후, ITO(Indium tin oxide) 전극을 증류수로 세척하고, 증류수 안에서 약 10분 동안 초음파로 처리한 후, 질소 가스로 건조하여 Pt DENs의 고정화에 의해 기능화된 표면을 가진 ITO 전극(Pt DENs-physisorbed ITO electrode)을 수득하였다.
- [0044] 비교제조예 2 : Au DENs-physisorbed ITO electrode의 제조
- [0045] ITO(Indium tin oxide) 전극을 아세톤, 에탄올 및 증류수 내에서 순차적으로 각각 5분 동안 초음파 처리하여 세척한 후 질소 가스로 건조하였다. 이후, ITO 전극을 플라즈마 세척기(PDC-32G, Harrick Scientific, Ossining, NY)로 약 2분 동안 세척하였다. 이후, ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 제조예 2에서 제조한 Au DENs를 물리적으로 흡착시켜 고정화하였다. 구체적으로, 면적이 0.096 cm² 인 ITO(Indium tin oxide) 전극을 10 μM Au DENs 수용액에 약 5분 30초 동안 담가서 Au DENs를 ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 물리적으로 흡착시켰다. 이후, ITO(Indium tin oxide) 전극을 증류수로 세척하고, 증류수 안에서 약 10분 동안 초음파로 처리한 후, 질소 가스로 건조하여 Au DENs의 고정화에 의해 기능화된 표면을 가진 ITO 전극(Au DENs-physisorbed ITO electrode)을 수득하였다.

[0046] 비교제조예 3 : Dendrimer-grafted ITO electrode의 제조

[0047] ITO(Indium tin oxide) 전극을 아세톤, 에탄올 및 증류수 내에서 순차적으로 각각 5분 동안 초음파 처리하여 세척한 후 질소 가스로 건조하였다. 이후, ITO 전극을 플라즈마 세척기(PDC-32G, Harrick Scientific, Ossining, NY)로 약 2분 동안 세척하였다. 이후, ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 덴드리머를 전기산화적 결합(electrooxidative grafting)을 통해 고정화하였다. 구체적으로, 면적이 0.096 cm^2 인 ITO(Indium tin oxide) 전극을 0.1 M LiClO_4 를 포함하는 $10 \text{ }\mu\text{M}$ 6세대 폴리아미도아민 덴드리머(Amine-terminated sixth-generation polyamidoamine dendrimers) 수용액에 넣고 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 통해 $1.20\sim 1.75 \text{ V}$ 사이의 전위를 약 5분 30초 동안 3 cycle 반복 인가하여 덴드리머 말단의 아민기를 ITO 전극의 표면에 전기화학적으로 고정화하였다. 상기 순환전압전류법(cyclic voltammetry)은 퍼텐쇼스탯(Model 440 potentiostat, CH Instruments, USA) 장치를 이용하여 수행하였고, 기준전극(reference electrode)으로는 Ag/AgCl을 사용하였고, 카운터전극(counter electrode)으로는 백금 와이어(Pt wire)를 사용하였으며, 전위의 스캔 속도는 10 mV/s 이었다. 덴드리머를 ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 전기화학적으로 고정화한 후, ITO(Indium tin oxide) 전극을 증류수로 세척하고, 증류수 안에서 약 10분 동안 초음파로 처리한 후, 질소 가스로 건조하여 덴드리머의 고정화에 의해 기능화된 표면을 가진 ITO 전극(Dendrimer-grafted ITO electrode)을 수득하였다.

[0048] 비교제조예 4 : Dendrimer-physisorbed ITO electrode의 제조

[0049] ITO(Indium tin oxide) 전극을 아세톤, 에탄올 및 증류수 내에서 순차적으로 각각 5분 동안 초음파 처리하여 세척한 후 질소 가스로 건조하였다. 이후, ITO 전극을 플라즈마 세척기(PDC-32G, Harrick Scientific, Ossining, NY)로 약 2분 동안 세척하였다. 이후, ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 덴드리머를 물리적으로 흡착시켜 고정화하였다. 구체적으로, 면적이 0.096 cm^2 인 ITO(Indium tin oxide) 전극을 $10 \text{ }\mu\text{M}$ 6세대 폴리아미도아민 덴드리머(Amine-terminated sixth-generation polyamidoamine dendrimers) 수용액에 약 5분 30초 동안 담가서 덴드리머를 ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 물리적으로 흡착시켰다. 이후, ITO(Indium tin oxide) 전극을 증류수로 세척하고, 증류수 안에서 약 10분 동안 초음파로 처리한 후, 질소 가스로 건조하여 덴드리머의 고정화에 의해 기능화된 표면을 가진 ITO 전극(Dendrimer-physisorbed ITO electrode)을 수득하였다.

[0050] 3. 덴드리머로 캡슐화된 나노입자 및 이의 전기화학적 결합에 의해 기능화된 ITO 전극 표면의 특성 측정

[0051] (1) 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 촬영

[0052] TEM 이미지는 200 kV 에서 작동하는 Tecnai G2 F30 instrument를 이용하여 수집하였다. TEM 촬영을 위한 시료는 탄소 코팅된 구리 그리드(200 mesh carbon-coated copper grid; Ted Pella Inc., USA) 위에 시료 수용액을 떨어뜨린 후 증발시켜 준비하였다.

[0053] 도 6은 제조예 1에서 제조한 Pt DENs를 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)으로 촬영한 이미지이고, 도 7은 제조예 1에서 제조한 Pt DENs의 입자 크기 분포를 나타낸 것이다. 도 1에서 보이는 바와 같이 제조예 1에서 제조한 Pt DENs는 입자 크기 측면에서 거의 단분산성에 가까웠고 덴드리머의 내부로 캡슐화된 나노입자들의 안정화 때문에 응집하지 않고 균일하게 분산된 형태를 나타내었다. 나노입자 분야에서 단분산성 입자 집단(monodisperse particle population)이란 RMS(root mean square) 직경 편차가 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하인 것을 의미한다. 도 2에서 보이는 바와 같이 제조예 1에서 제조한 Pt DENs의 평균 직경은 $1.67 \pm 0.21 \text{ nm}$ 이었다. 도 8은 제조예 2에서 제조한 Au DENs를 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)으로 촬영한 이미지이다. 도 8에서 보이는 바와 같이 제조예 2에서 제조한 Au DENs는 제조예 1에서 제조한 Pt DENs와 유사한 입자 특성을 보였고, 제조예 2에서 제조한 Au DENs의 평균 직경은 $1.88 \pm 0.18 \text{ nm}$ 이었다.

[0054] (2) X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)에 의한 측정

[0055] XPS 측정은 Al K α radiation($h\nu=1486.6 \text{ eV}$)을 사용하는 PHI 5000 스펙트로미터(Physical Electronics Inc., USA)로 수행하였다. XPS 시료는 실리콘 웨이퍼(Si wafer)에 시료 용액을 떨어뜨리고 상온에서 건조하여 준비하였다. CCD 카메라(CoolSNAP EZ, Photometrics Ltd., USA)가 장착된 형광 현미경을 사용하여 광학 마이크로그래

프를 얻었다.

[0056] 도 9는 제조예 3에서 제조한 Pt DENs-grafted ITO electrode의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 10은 제조예 4에서 제조한 Au DENs-grafted ITO electrode의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 11은 bare ITO electrode의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 9 내지 도 10에서 N(1s) 피크는 ITO 전극 표면에 말단에 아민기를 가진 덴드리머가 존재하는 것을 나타내고, Pt(4p), Pt(4d) 및 Pt(4f) 피크는 덴드리머 내부에 포함된 Pt 나노입자의 존재를 나타내며, Au(4d) 및 Au(4f) 피크는 덴드리머 내부에 포함된 Au 나노입자의 존재를 나타낸다. 반면, bare ITO electrode의 XPS 스펙트럼에서는 특징적인 피크가 관찰되지 않았다.

[0057] (3) ITO 전극 표면에 고정화되고 내부에 나노입자를 포함하는 덴드리머의 표면적 및 표면 점유율(surface coverage) 측정

[0058] ITO 전극 표면 중 내부에 나노입자를 포함하는 덴드리머가 고정화된 표면적은 일산화탄소 스트리핑 순환전압전류법(CO stripping Voltammetry) 등을 이용하여 측정하였다.

[0059] ITO 전극 표면에 전기화학적으로 결합된 Pt DENs의 표면적을 측정하기 위하여 일산화탄소 스트리핑(CO stripping)과 수소 흡착/탈착 분석과 같은 2가지 전기화학적 방법을 사용하였다. 구체적으로, 제조예 3에서 제조한 Pt DENs-grafted ITO electrode(표면적 : 0.096cm^2)을 일산화탄소가 포화된 0.5 M 황산 용액에 넣고 ITO 전극의 전위를 3분 동안 0.1 V(vs. Ag/AgCl)로 유지하여 백금(Pt) 표면에 일산화탄소(CO)를 흡착시켰다. 이후, ITO 전극의 전위를 유지하면서 전해질 용액에 질소 가스를 10분 동안 퍼지하여 전해질 용액 내 용존 일산화탄소 가스를 제거하였다. 이후, 백금(Pt) 표면에 흡착된 일산화탄소를 제거하기 위하여 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 통해 ITO 전극의 전위를 스캔하였다. 흡착된 일산화탄소를 제거한 후에도 일산화탄소의 산화 피크가 나오지 않을 때까지 전위 스캔(potential scan)을 반복하였다. 일산화탄소의 산화 피크는 흡착된 일산화탄소로부터 발생하고, 용존 일산화탄소로부터 발생하는 것이 아님을 확인하였다. 일산화탄소 산화 피크들과 수소-탈착 피크들을 통합하여 총 백금(Pt) 표면적을 평가하였다. 백금(Pt) 단위면적 당 일산화탄소 및 수소를 산화하기 위해 필요한 전하량은 각각 $420\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 $210\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 인 것으로 보고되었고, 이를 이용하여 총 백금(Pt) 표면적을 평가하였다

[0060] 또한, ITO 전극 표면에 전기화학적으로 결합된 Au DENs의 표면적은 0.5 M 황산 용액 안에서 제조예 4에서 제조한 Au DENs-grafted ITO electrode에 대한 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 수행하고, 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)에서 금 산화물(Au oxide)의 환원 피크를 이용하여 평가하였다. 금(Au) 단위면적 당 금 산화물(Au oxide)을 환원하기 위해 필요한 전하량은 각각 $400\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 인 것으로 보고되었고, 이를 이용하여 총 금(Au) 표면적을 평가하였다.

[0061] 또한, ITO 전극 표면에 고정화되고 내부에 나노입자를 포함하는 덴드리머의 표면 점유율(surface coverage)은 X 선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 이용하여 측정하였다.

[0062] 도 12는 제조예 3에서 제조한 Pt DENs-grafted ITO electrode(실선)와 bare ITO electrode(점선) 각각에 대한 일산화탄소 스트리핑(CO stripping) 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 것이다. 도 13은 비교제조예 3에서 제조한 Dendrimer-grafted ITO electrode의 XPS 스펙트럼(a)과 비교제조예 4에서 제조한 Dendrimer-physisorbed ITO electrode의 XPS 스펙트럼(b)을 나타낸 것이다. 하기 표 1은 제조예 3 내지 4 및 비교제조예 1 내지 4에서 제조한 표면이 기능화된 ITO 전극을 대상으로, ITO 전극 표면에 전기화학적 결합 또는 물리적 흡착에 의해 고정화된 덴드리머 또는 내부에 나노입자를 포함하는 덴드리머의 표면적 및 표면 점유율(surface coverage)을 측정한 결과를 요약한 것이다.

표 1

ITO 전극에 고정된 물질		Pt DENs			Au DENs		Dendrimer
평가 항목		Surface area(cm^2)		Surface coverage (Pt/In)	Surface area(cm^2)	Surface coverage (Au/In)	Surface coverage (N/In)
평가 항목 측정방법		CO stripping	H-desorption	XPS	Au oxide reduction	XPS	XPS
고정화 방법	Electrografting	0.113	0.104	2.098	0.034	0.317	0.669
	Physisorption	0.009	0.006	0.203	0.006	0.041	0.628

Ratio(Electrografting/ Physisorption)	12.6	17.3	10.4	5.7	7.8	1.1
--	------	------	------	-----	-----	-----

[0064] 도 12에서 보이는 바와 같이 Pt DENs-grafted ITO electrode에 대한 일산화탄소 스트리핑(CO stripping) 순환 전압전류곡선(cyclic voltammogram)에서는 매우 큰 일산화탄소 산화 피크가 관찰되었으나, bare ITO electrode에 대한 일산화탄소 스트리핑(CO stripping) 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)에서는 일산화탄소 산화 피크가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 전기산화적 결합 공정(electrooxidative grafting process)에 의해 ITO 전극 표면에 Pt DENs가 결합된 상태로 존재하는 점, ITO 전극 표면에 결합된 Pt DENs가 ITO 전극과 전기화학적으로 양호한 연결을 가진다는 점, 그리고 일산화탄소가 텐드리머에 의해 캡슐화된 Pt 나노입자에 자유롭게 접근할 수 있고 Pt 표면에서 흡·탈착 될 수 있다는 점을 나타낸다.

[0065] 표 1에서 보이는 바와 같이 전위를 인가하지 않은 채 ITO 전극을 Pt DENs 용액 또는 Au DENs 용액에 침지하는 경우에도 ITO 전극 표면에 Pt DENs 또는 Au DENs이 고정화되었다. 그러나, 물리적 흡착에 의해 고정화된 Pt DENs 또는 Au DENs의 양 및 이의 표면적은 전기화학적 결합법에 의해 고정화된 Pt DENs 또는 Au DENs의 양 및 이의 표면적에 비해 매우 낮았다. 이러한 차이는 Au DENs 보다 Pt DENs에서 더 크게 나타났다. 한편, 표 1 내지 도 13에서 보이는 바와 같이 내부에 나노입자, 특히 촉매 활성을 가지는 금속 나노입자를 포함하지 않는 텐드리머를 ITO 전극에 전기화학적 결합법으로 고정화하는 경우와 물리적 흡착법으로 고정화하는 경우 표면 점유율(surface coverage)은 양쪽 모두 비슷하였다. 이러한 결과는 단지 말단에 아민기를 가진 텐드리머를 전기화학적 결합에 의해 ITO 표면에 고정화하는 방법은 효과적이지 않음을 시사한다. 또한 상기 결과는 텐드리머에 의해 캡슐화된 나노입자, 특히 촉매 활성을 가지는 금속 나노입자가 말단에 아민기를 가진 텐드리머를 ITO 표면에 전기산화적 방법으로 결합시키는 경우 촉매로서 작용하는 점과 Pt 나노입자가 Au 나노입자보다 텐드리머 말단에 존재하는 아민기를 전기적으로 산화시키고 이를 ITO 표면에 고정화할 때 더 뛰어난 촉매로 작용하는 점을 시사한다. 결론적으로 텐드리머에 의해 캡슐화된 나노입자를 ITO 표면에 전기산화적 결합법으로 고정화시키는 경우 텐드리머의 말단에 존재하는 아민기 및 텐드리머 내부에 포함된 나노입자의 시너지 효과에 의해 고정화 효율이 현저하게 상승한 것으로 판단된다.

[0066] 또한, ITO 전극 표면에 Pt DENs를 전기화학 결합(electrografting)에 의해 고정화시킬 때 인가된 전위의 크기가 Pt DENs의 고정화 정도에 미치는 영향을 알아보기 위해 제조예 3 및 제조예 5에서 제조한 Pt DENs-grafted ITO electrode를 대상으로 일산화탄소 스트리핑(CO stripping)과 수소 흡착/탈착 분석을 다시 수행하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

평가 항목		Pt DENs의 Surface area(cm^2)	
평가 항목 측정 방법		CO stripping	H-desorption
평가 대상	제조예 3에서 제조한 Pt DENs-grafted ITO electrode	0.124	0.103
	제조예 5에서 제조한 Pt DENs-grafted ITO electrode	0.030	0.018
Ratio(제조예 3/제조예 5)		4.1	5.7

[0068] 제조예 3에서는 Pt DENs를 ITO 전극 표면에 전기화학적으로 고정화시킬 때 1.20~1.75 V를 인가하였고, 제조예 5에서는 Pt DENs를 ITO 전극 표면에 전기화학적으로 고정화시킬 때 0.50~1.20 V를 인가하였는데, 상기 표 2에서 보이는 바와 같이 인가 전위를 약 2배 정도 높였을 때 Pt DENs의 고정화 면적은 약 4~6배 정도 증가하여 그 효과가 매우 큰 것으로 나타났다.

[0069] 4. 텐드리머로 캡슐화된 나노입자의 고정에 의한 ITO 전극 표면의 공간선택적 기능화

[0070] 서로 맞물린 어레이(interdigitated array, IDA) 패턴을 가진 ITO(Indium tin oxide) 전극 중 일부 어레이 표면에만 텐드리머로 캡슐화된 나노입자를 전기산화적 결합(electrooxidative grafting)을 통해 고정화하여 ITO 표면을 공간선택적으로 기능화하였다. 서로 맞물린 어레이(interdigitated array, IDA) 패턴을 가진 ITO(Indium tin oxide) 전극은 표준 포토리소그래피(photolithography) 방법을 사용하여 제작하였다. 구체적으로, 유리에 ITO 막이 형성된 기판(이하, ITO 기판이라 함) 표면에 포토레지스트(photoresist; AZ P4330-RS, AZ

Electronic Materials)를 6000 rpm의 속도로 30초 동안 스핀코팅하고 115 °C에서 5분간 가열하여 포토레지스트막을 형성하였다. 이후, 포토레지스트막이 형성된 ITO 기판에 서로 맞물린 어레이(interdigitated array, IDA) 패턴을 가진 포토그래피 필름 마스크를 올려놓고 포토리소그래피 시스템(LABSYS-2, Nextron, Korea)을 이용하여 자외선을 90초 동안 조사하였다. 이후, 포토레지스트막 중 자외선에 노출된 부분을 현상액(AZ 400K developer, AZ Electronic Materials)으로 150초 동안 현상하여 제거하고 증류수로 세척한 후 90 °C에서 5분간 가열하여 포토레지스트막을 포토그래피 필름 마스크와 동일한 패턴으로 패터닝하였다. 이후, 포토레지스트로 패터닝된 ITO 기판을 에칭액(TE-100, Transene Company, Inc., USA)으로 60 °C에서 15분간 식각하고, 아세톤으로 패터닝된 포토레지스트를 제거하여 서로 맞물린 어레이(interdigitated array, IDA) 패턴을 가진 ITO(Indium tin oxide) 전극을 제조하였다. 이때, 어레이 패턴은 약 50 μm 의 폭을 가진 ITO 마이크로전극들이 약 50 μm 의 간격을 가지고 서로 맞물려 교대로 배열된 형태로서, 서로 독립된 상부 ITO 전극과 하부 ITO 전극을 구성한다.

[0071] 도 14는 촉매 활성을 가진 Au DENs의 전기산화적 결합(electrooxidative grafting)을 통해 ITO 전극 표면을 공간선택적으로 기능화하는 방법과 ITO 전극 표면이 공간선택적으로 기능화되었는지 여부를 확인하는 방법을 개략적으로 나타낸 것이다. 서로 맞물린 어레이(interdigitated array, IDA) 패턴을 가진 ITO(Indium tin oxide) 전극을 0.1 M LiClO_4 를 포함하는 10 μM Au DENs(제조예 2에서 제조한 것) 수용액에 넣고 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 통해 1.20~1.75 V 사이의 전위를 상부 ITO 전극에만 3 cycle 반복 인가하여 텐드리머 말단의 아민기를 상부 ITO 전극의 표면에 전기화학적으로 고정화하였다. 상기 순환전압전류법(cyclic voltammetry)은 퍼텐쇼스탯(Model 440 potentiostat, CH Instruments, USA) 장치를 이용하여 수행하였고, 기준 전극(reference electrode)으로는 Ag/AgCl 을 사용하였고, 카운터전극(counter electrode)으로는 백금 와이어(Pt wire)를 사용하였으며, 전위의 스캔 속도는 10 mV/s 이었다. Au DENs를 상부 ITO(Indium tin oxide) 전극 표면에 전기화학적으로 고정화한 후, ITO(Indium tin oxide) 전극을 증류수로 세척하고, 증류수 안에서 약 10분 동안 초음파로 처리한 후, 질소 가스로 건조하여 Au DENs의 고정화에 의해 일부 표면만이 공간선택적으로 기능화된 ITO 전극을 수득하였다. ITO 전극 표면 중 일부만이 Au DENs의 고정화에 의해 공간선택적으로 기능화되었는지 여부를 시각적으로 확인하기 위해 Au-DENs에 의한 은 이온의 촉매적 증착을 이용하였다. 구체적으로 도 14에서 보이는 바와 같이 Au DENs의 촉매 작용에 의해 하이드로퀴논(Hydroquinone)은 1,4-벤조퀴논(1,4-Benzoquinone)으로 산화되고, 은 이온은 은으로 환원되며, 환원된 은은 Au DENs 위에 증착하게 된다. 도 15는 서로 맞물린 어레이(interdigitated array, IDA) 패턴을 가진 ITO(Indium tin oxide) 전극 중 상부 전극에만 전기산화적으로 결합된 Au DENs의 촉매 작용에 의해 은이 상부 전극에만 공간선택적으로 증착된 상태를 나타낸 광학 현미경 사진이다. 도 15에서 보이는 바와 같이 서로 맞물린 어레이(interdigitated array, IDA) 패턴을 가진 ITO(Indium tin oxide) 전극 중 상부 전극과 하부 전극은 매우 대조적인 색상을 보이고 있으며, 이는 전기산화적으로 전위가 인가된 ITO 전극 표면에서만 Au DENs에 의한 촉매적 기능화가 발생한 것을 의미한다. 따라서, ITO 전극 표면의 공간선택적 기능화를 위해 본 발명은 매우 효과적인 수단인 것으로 판단된다.

[0072] 5. 텐드리머로 캡슐화된 나노입자의 고정 및 생물학적 활성 물질의 접합에 의한 ITO 전극 표면의 기능화

[0073] 텐드리머로 캡슐화된 나노입자의 전기화학적 고정화에 의해 기능화된 표면을 가진 ITO 전극에 생물학적 활성 물질을 접합하여 ITO 전극 표면의 기능성을 추가하였다. 이때, 생물학적 활성 물질은 ITO 전극 표면에 전기산화적으로 결합한 텐드리머의 말단에 존재하는 아민기와 접합하게 된다. 구체적으로, 제조예 4에서 제조한 Au DENs의 고정화에 의해 기능화된 표면을 가진 ITO 전극을 10 mM NHS(N-hydroxysuccinimide) 에스테르-바이오틴(biotin) 용액에 노출시켜 텐드리머 말단에 존재하는 아민기를 바이오틴화(biotinylation) 하였다. 이후, 0.1 mg/ml 스트렙타비딘(Streptavidin)-HRP(horseradish peroxidase) 접합체 용액을 바이오틴화된 ITO 전극 표면에 떨어뜨리고 약 2시간 동안 반응시켜 바이오틴과 스트렙타비딘의 결합을 유도하고 HRP(horseradish peroxidase) 효소를 텐드리머에 접합시켰다. 이후, ITO 전극을 PBS 버퍼(pH 7.4)로 세척하고 질소 가스로 건조하여 HRP와 Au DENs의 고정화에 의해 표면이 기능화된 ITO 전극을 수득하였다. HRP와 Au DENs의 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극 표면에서는 과산화수소 존재시 4-CN(4-chloro-1-naphthol)이 HRP의 생물학적 촉매 작용에 의해 산화되고 침전될 것으로 기대된다. 도 16은 HRP와 Au DENs의 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극 표면에서 과산화수소 존재시 4-CN(4-chloro-1-naphthol)이 HRP의 생물학적 촉매 작용에 의해 산화되고 침전물 형태로 전환되는 과정을 개략적으로 나타낸 것이다. 또한, 도 17은 HRP와 Au DENs의 화학적 결합 및 Au DENs의 전기화학적 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극 표면상에서 0.1M PBS 버퍼(pH 7.0) 안에 포함된 1.0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 것이다. 도 17에서 실선(solid line)은 HRP와 Au DENs의 화학적 결합 및 Au DENs의 전

기화학적 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극 표면을 0.5 M 과산화수소를 포함하는 2.5 mM 4-CN 용액(10 mM PBS, pH 7.4)에 노출하기 전에 순환전압전류법을 수행한 것이고, 점선(dotted line)은 HRP와 Au DENs의 화학적 결합 및 Au DENs의 전기화학적 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극 표면을 0.5 M 과산화수소를 포함하는 2.5 mM 4-CN 용액(10 mM PBS, pH 7.4)에 노출한 후에 순환전압전류법을 수행한 것이다. 이때 인가된 전위의 스캔 속도는 100 mV/s 이었다. 도 17에서 보이는 바와 같이 HRP와 Au DENs의 화학적 결합 및 Au DENs의 전기화학적 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극 표면을 0.5M 과산화수소를 포함하는 2.5 mM 4-CN 용액(10 mM PBS, pH 7.4)에 노출하면 HRP의 생물학적 촉매 작용에 의해 불용성 푸른색 침전물인 벤조-4-클로로사이클로헥사다이에논(benzo-4-chlorocyclohexadienone)이 ITO 전극 표면에 증착되고, 그로 인해 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 의 산화환원 반응(redox reaction)이 크게 차단되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 덴드리머로 캡슐화된 나노입자의 전기화학적 고정화에 의해 기능화된 표면을 가진 ITO 전극에서 HRP와 같은 효소를 덴드리머 필름과 화학적 결합에 의해 접합함으로써 ITO 전극에 효소 활성과 같은 기능성을 더 추가할 수 있음을 시사한다.

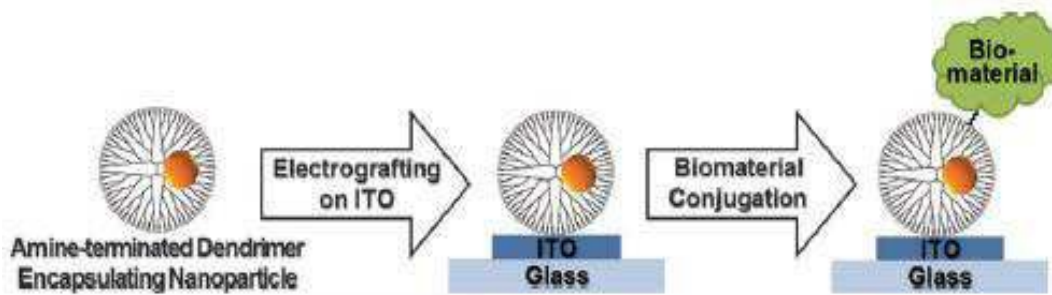
[0074] 또한, HRP의 촉매 작용에 의한 벤조-4-클로로사이클로헥사다이에논(benzo-4-chlorocyclohexadienone)의 증착이 HRP가 바이오틴-스트렙타비딘을 통해 덴드리머의 말단 아민기에 결합한 것에 기인함을 확인하기 위해 비교실험을 수행하였다. 구체적으로, 제조예 4에서 제조한 Au DENs의 고정화에 의해 기능화된 표면을 가진 ITO 전극을 별도의 바이오틴화 과정 없이 0.1 mg/ml 스트렙타비딘(Streptavidin)-HRP(horseradish peroxidase) 접합체 용액에 담그고 일정 시간 동안 방치하여 스트렙타비딘(Streptavidin)-HRP(horseradish peroxidase) 접합체를 덴드리머 필름 상에 물리적으로 흡착시켰다. 도 18은 HRP와 Au DENs의 물리적 흡착 및 Au DENs의 전기화학적 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극 표면상에서 0.1 M PBS 버퍼(pH 7.0) 안에 포함된 1.0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 의 순환전압전류 곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 것이다. 도 18에서 실선(solid line)은 HRP와 Au DENs의 물리적 흡착 및 Au DENs의 전기화학적 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극 표면을 0.5 M 과산화수소를 포함하는 2.5 mM 4-CN 용액(10 mM PBS, pH 7.4)에 노출하기 전에 순환전압전류법을 수행한 것이고, 점선(dotted line)은 HRP와 Au DENs의 물리적 흡착 및 Au DENs의 전기화학적 고정화에 의해 기능화된 ITO 전극을 0.5 M 과산화수소를 포함하는 2.5 mM 4-CN 용액(10 mM PBS, pH 7.4)에 노출한 후에 순환전압전류법을 수행한 것이다. 이때 인가된 전위의 스캔 속도는 100 mV/s 이었다. 도 18에서 보이는 바와 같이 비교실험에서 제조한 ITO 전극은 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 의 산화환원 반응(redox reaction)을 거의 차단하지 못하였고, 이는 HRP의 생물학적 촉매 작용에 의한 불용성 푸른색 침전물인 벤조-4-클로로사이클로헥사다이에논(benzo-4-chlorocyclohexadienone)의 생성이 거의 이루어지지 않았고, 그로 인해 ITO 전극 표면에 침전물이 증착하지 않은 것을 시사한다. 따라서, 이러한 결과로부터 생물촉매반응에 의한 4-CN의 침전은 HRP가 ITO 전극 표면에 화학적으로 결합된 Au DENs에 물리적으로 흡착된 형태가 아닌 공유결합적으로 접합된 형태에 기인한 것을 알 수 있다.

[0075] 상기 실시예는 나노입자를 내포하고 말단에 아민기를 가진 덴드리머를 ITO 전극 표면에 전기화학적으로 결합하는 편리한 방법을 개시하고 있다. 상기 덴드리머를 ITO 전극 표면에 전기산화적 방법으로 결합시키는 경우 촉매 활성을 가지는 나노입자들, 예를 들어 백금(Pt), 금(Au)에 의해 ITO 전극 표면을 빠르게 개질할 수 있고, 이러한 결과는 전기화학적 측정방법과 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)에 의해 확인되었다. 또한, 본 발명에 개시된 방법은 ITO 전극의 표면을 공간선택적으로 기능화시킬 수 있고 기능화된 ITO 전극 표면을 더 개질시킬 수 있다. 따라서, 본 발명은 다양한 촉매 활성을 가지는 나노입자와 생물학적 활성 물질에 의해 ITO 전극의 표면을 공간선택적으로 기능화시킬 수 있는 유일한 수단을 제공하며, 전기화학적 바이오센서, 광학 전자소자, 에너지 변환 또는 촉매 작용이 요구되는 넓은 범위의 분야에서 유용할 것으로 기대된다.

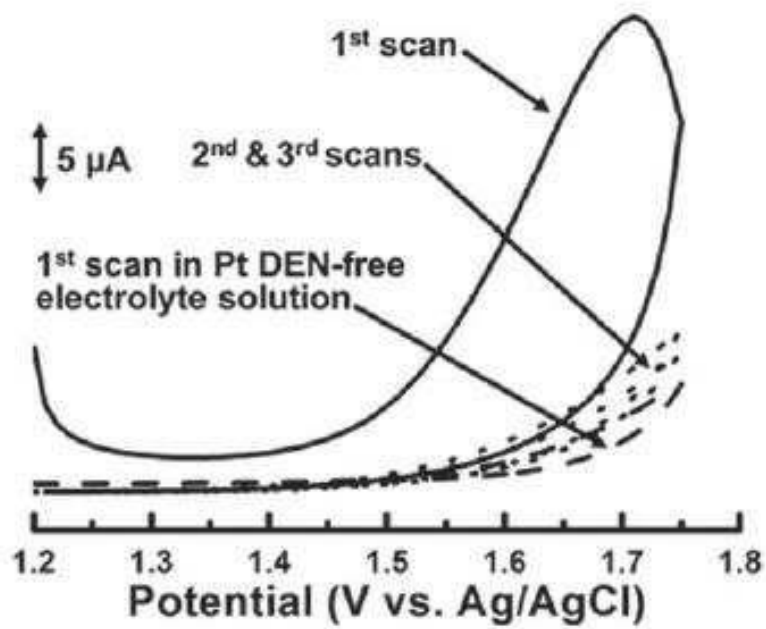
[0076] 이상에서와 같이 본 발명을 상기의 실시예를 통해 설명하였지만 본 발명이 반드시 여기에만 한정되는 것은 아니며 본 발명의 범주와 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변형실시가 가능함은 물론이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 본 발명에 첨부된 특허청구의 범위에 속하는 모든 실시 형태를 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

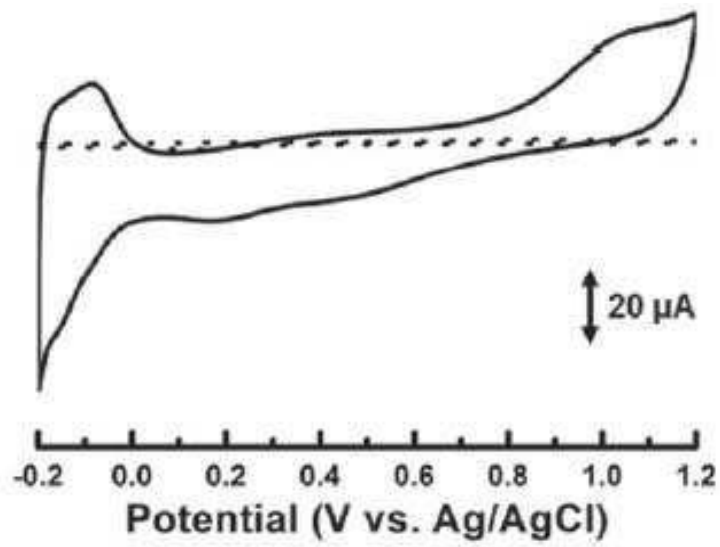
도면1



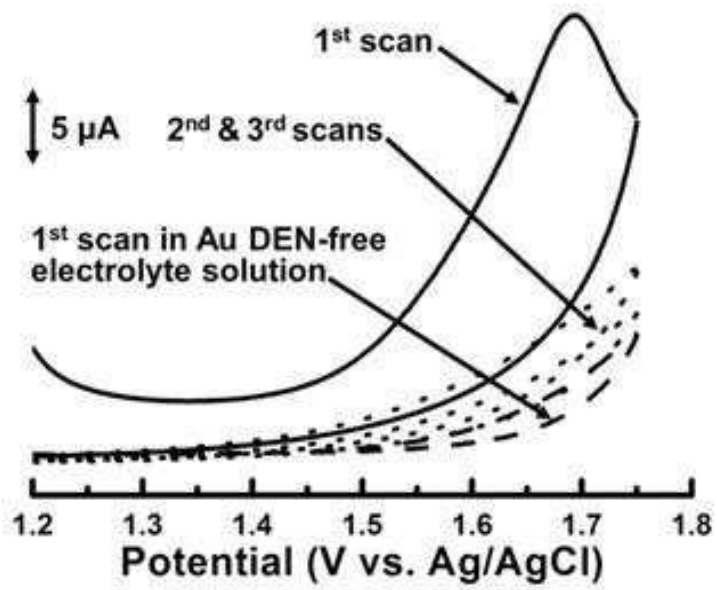
도면2



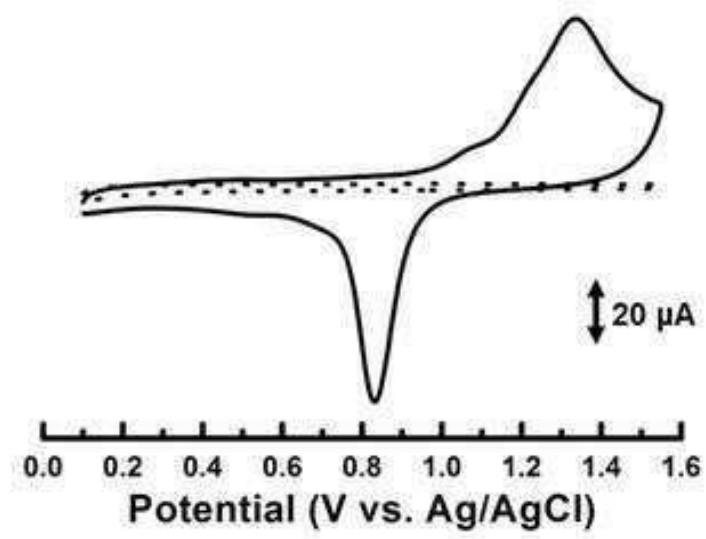
도면3



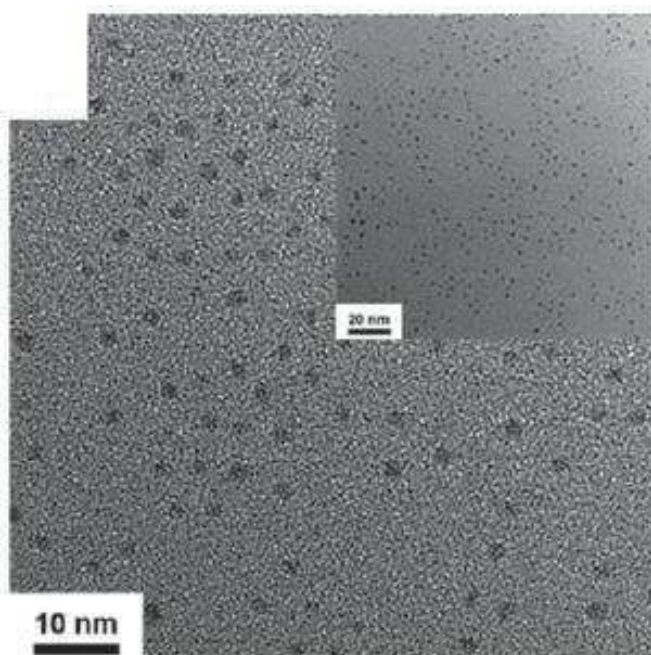
도면4



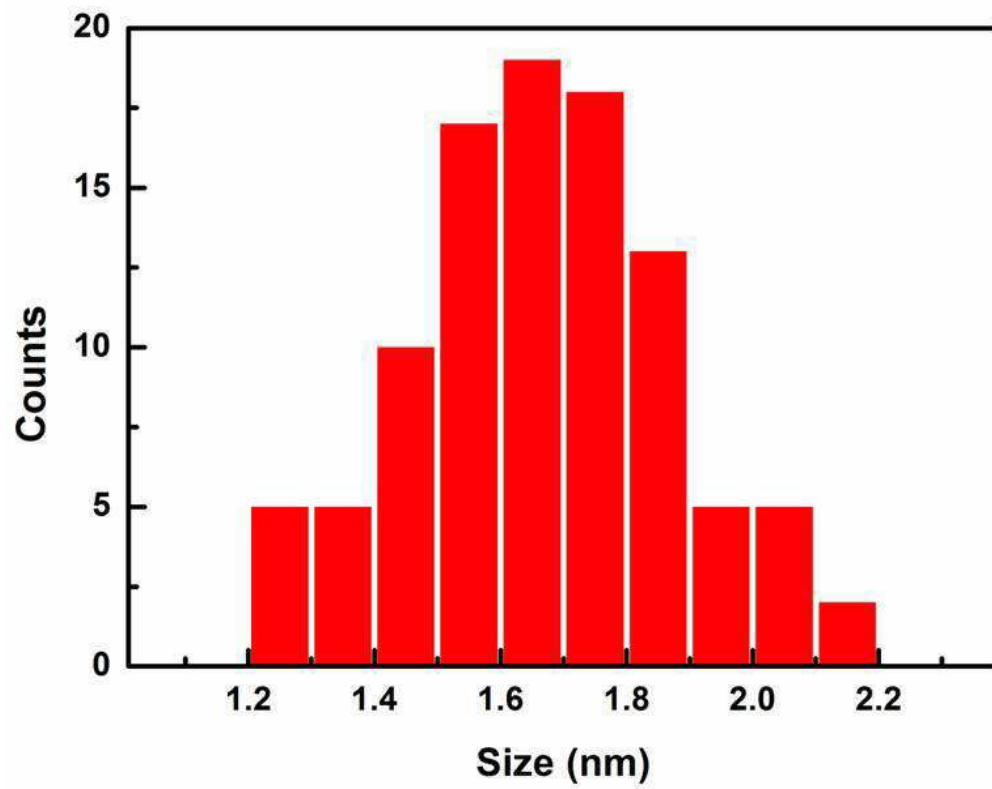
도면5



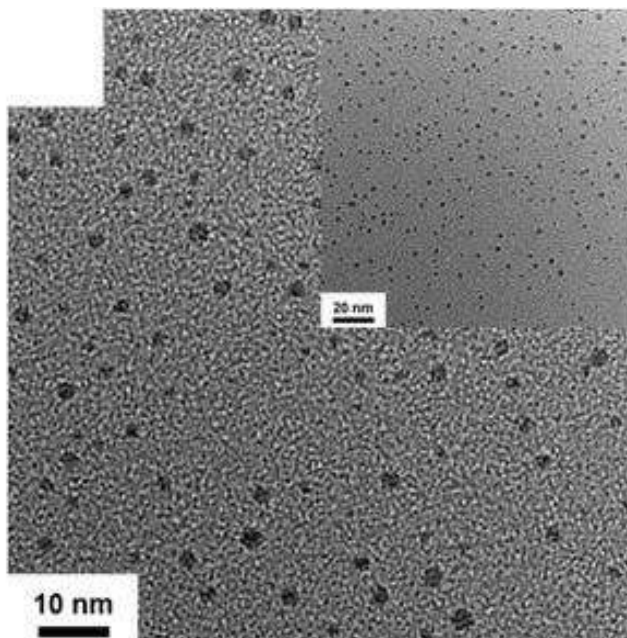
도면6



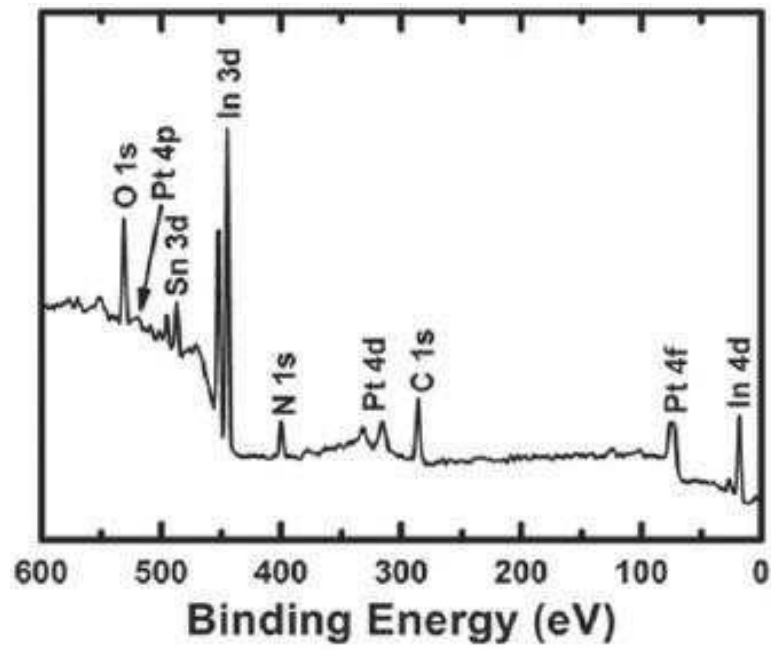
도면7



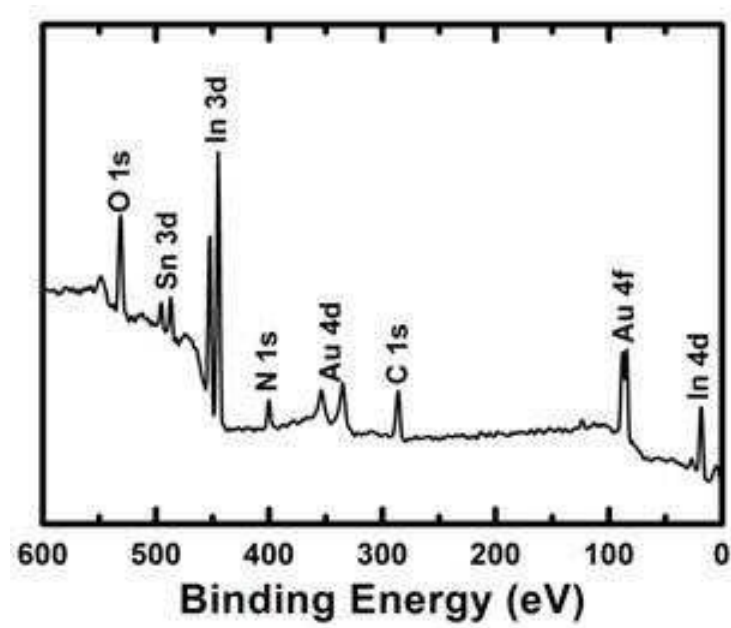
도면8



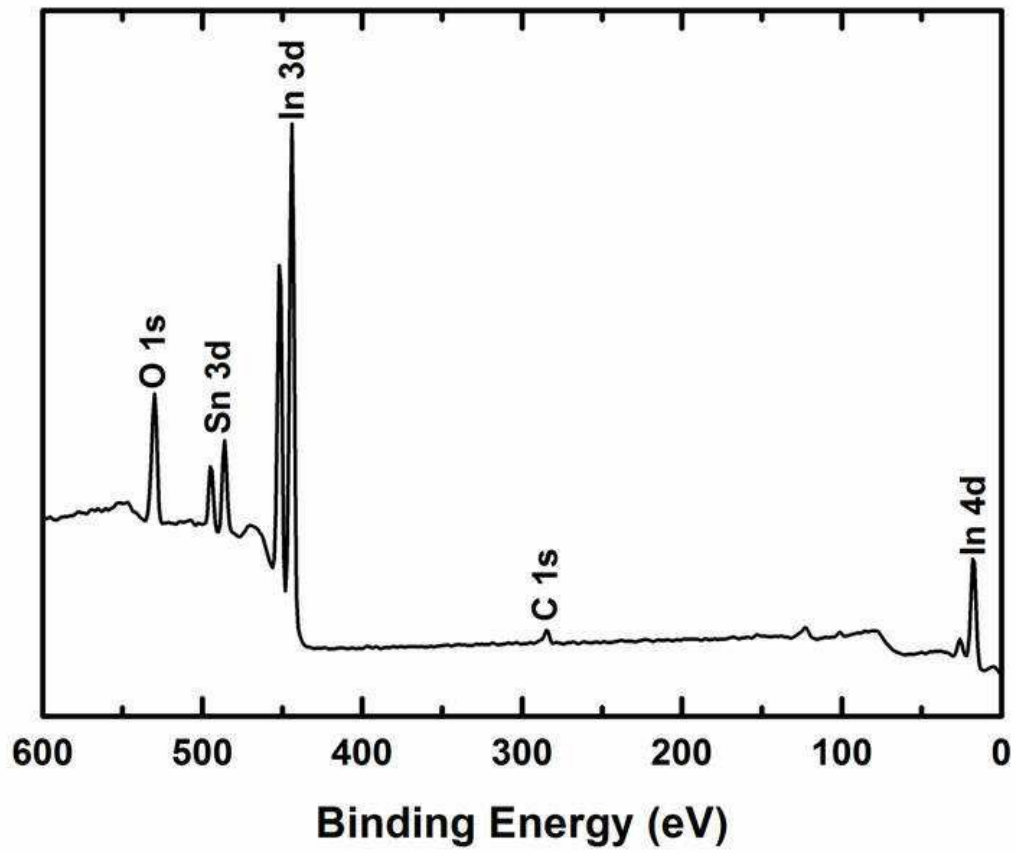
도면9



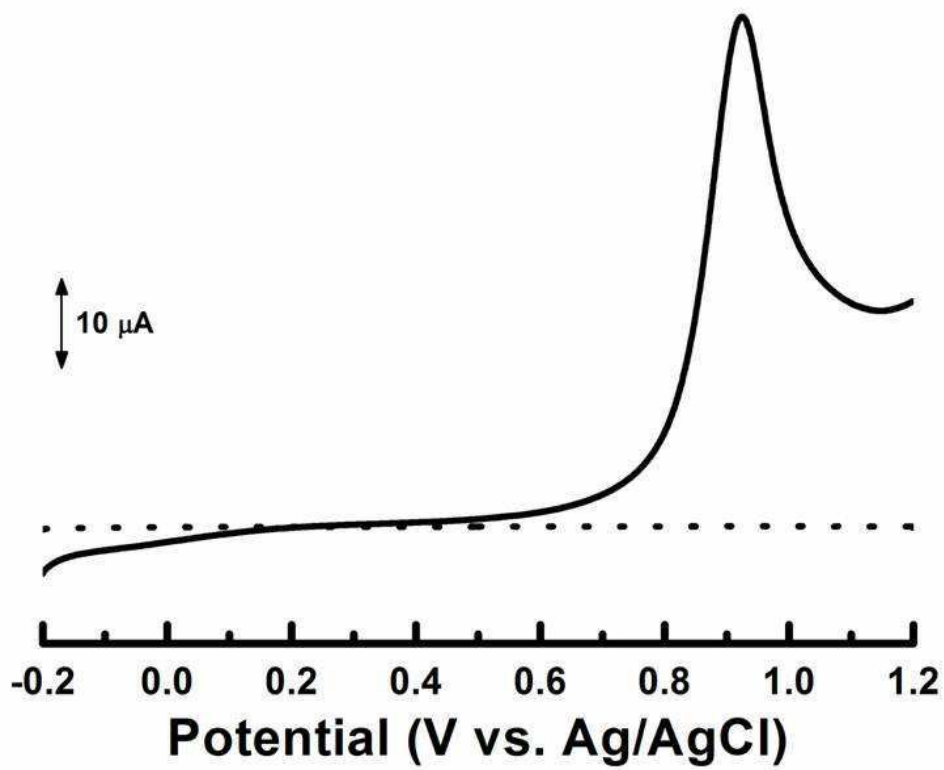
도면10



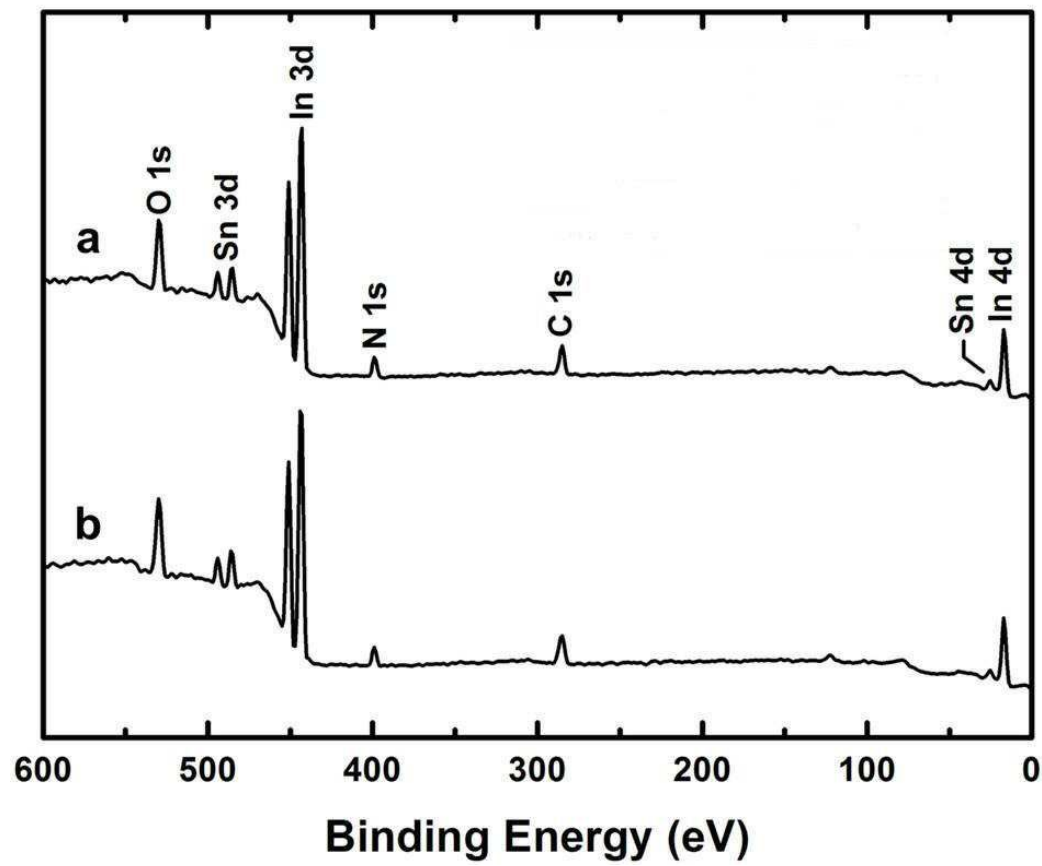
도면11



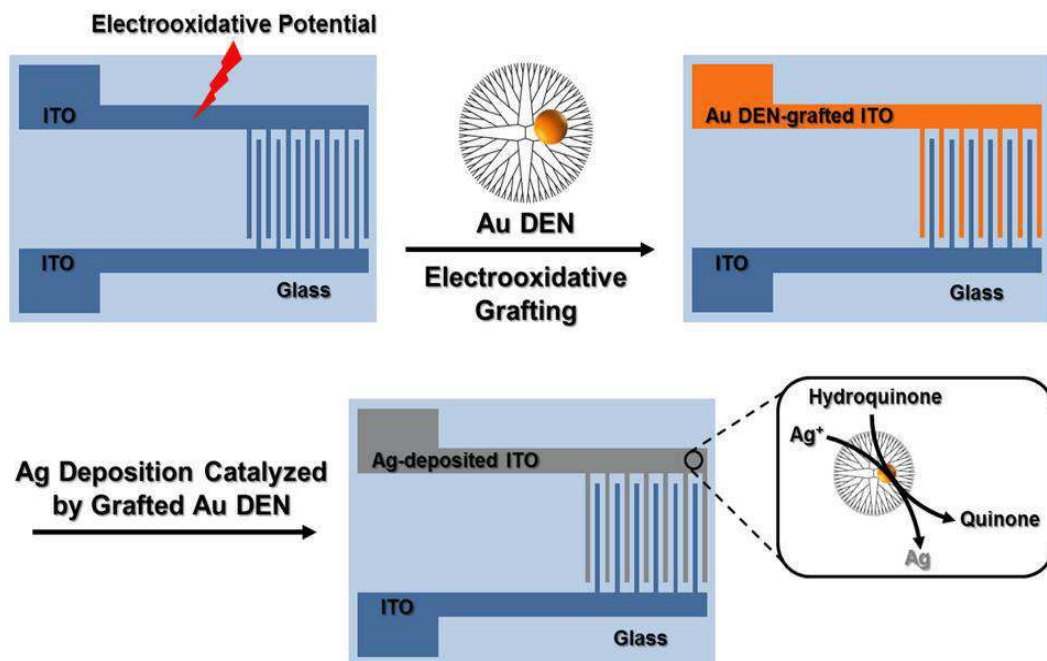
도면12



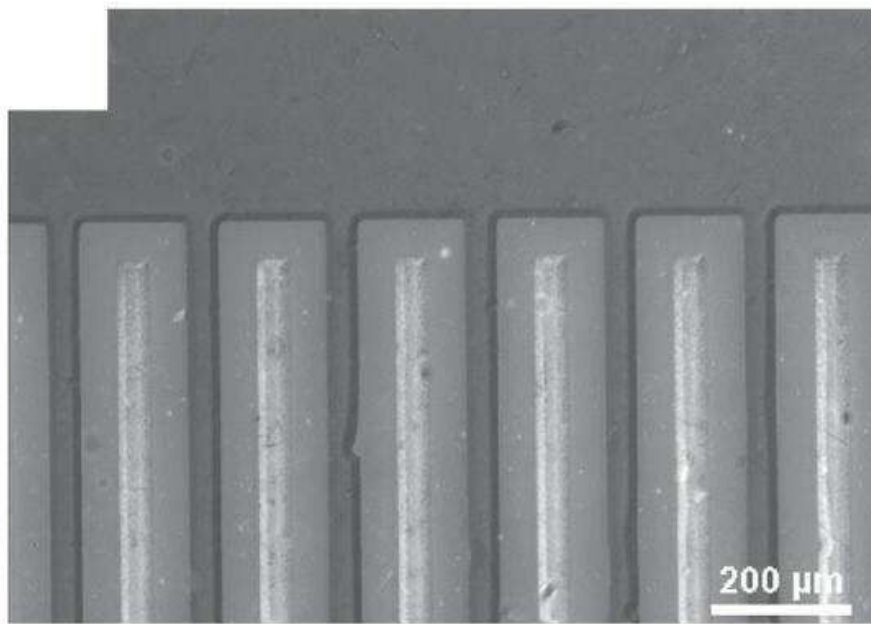
도면13



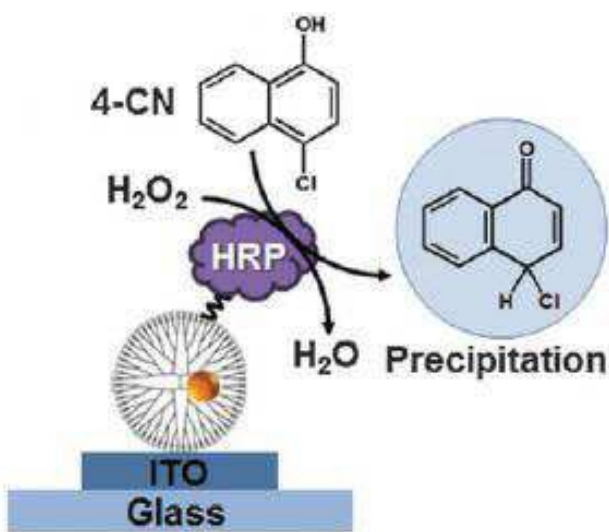
도면14



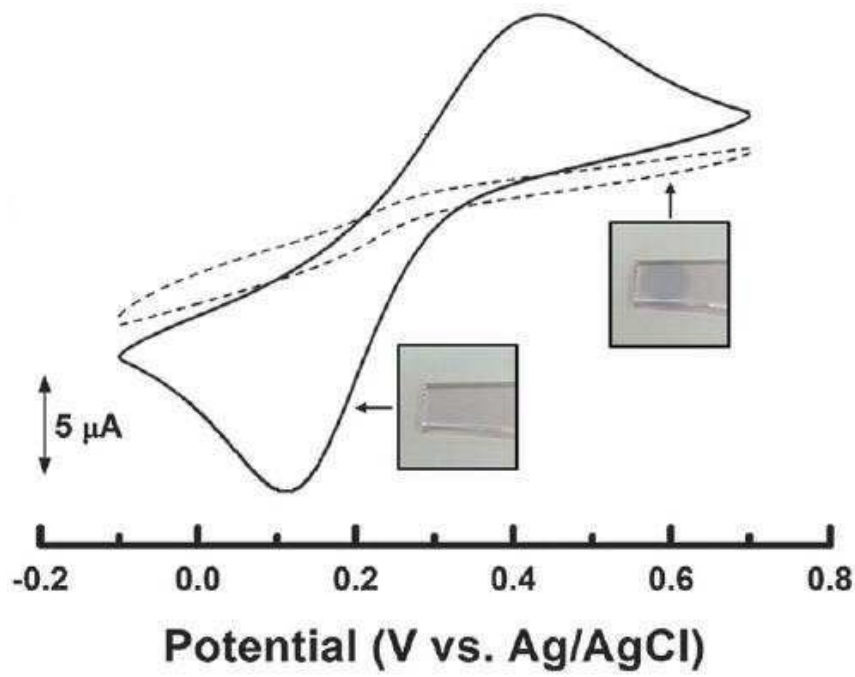
도면15



도면16



도면17



도면18

