

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2014-0097896 2014년08월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01L 21/027</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-0010610 (22) 출원일자 2013년01월30일 심사청구일자 2013년01월30일		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가) (72) 발명자 조진한 서울 서초구 잠원로 37-48, 206동 1004호 (잠원동, 신반포한신아파트) 윤미선 서울 성북구 안암로 145, 제2공학관 232호 (안암동5가, 고려대학교이과대학) (74) 대리인 특허법인충현	

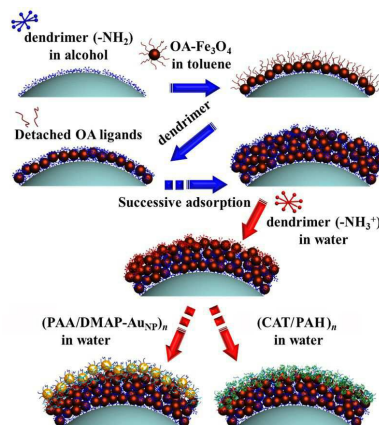
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질 및 이의 제조방법에 관한 것으로 기관 또는 입자 형태인 물질 표면에 1층 이상의 층이 적층되되 최외곽층이 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층; 또는 금속 또는 금속 산화물 층;인 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따르면 유기 용매 및 수용액까지 높은 분산력을 가질 뿐만 아니라 코팅된 입자의 밀도가 현저히 높고 외부 환경에 안정하다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20120008690

부처명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원_도약연구(전략)

연구과제명 층상자기조립 기반 전위감응 나노복합체 제조 및 저항변환성 메모리소자 연구

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

기관 또는 입자 형태인 물질 표면에 1층 이상의 층이 적층되되,

최외곽층이 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층; 또는

유기용매에서 합성된 금속 또는 금속 산화물 층인 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 아민그룹을 갖는 물질과 결합이 가능한 다기능성 물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기관 또는 입자 형태인 물질 표면에

아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층; 및

금속 또는 금속 산화물 층이 각각 최소 1회 이상 교대로 적층되는 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 기관 또는 입자 형태인 물질 표면에

아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층; 및

금속 또는 금속 산화물 층이 각각 최소 1회 이상 교대로 적층되고,

상기 적층된 금속 또는 금속 산화물 층 상면에 최외곽층으로 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층이 적층되는 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 덴드리머 또는 폴리머 층은 폴리(아미도아민), 폴리(에틸렌아민) 및 그 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 덴드리머 또는 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 금속 또는 금속 산화물 층은 은, 금, 백금, 철, 철 산화물, 망간, 망간 산화물, 바륨, 바륨 산화물, 티타늄, 티타늄 산화물 및 그 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 금속 또는 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다기능성 물질의 최외곽층이 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층인 경우에는 덴드리머 또는 폴리머 층 상면에 정전식 다층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 정전식 다층은 음전하 CAT효소 층과 양전하 폴리머 층이 각각 최소 1회 이상 교대로 적층된 다층인 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 정전식 다층은 음전하 폴리머 층과 양전하 귀금속 층이 각각 최소 1회 이상 교대로 적층된 다층인 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 양전하 폴리머 층은 폴리(알릴아민하이드로클로라이드)(PAH), 폴리에틸렌아민(PEI) 및 폴리디알릴디메틸암모늄클로라이드(PDADMAC)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 음전하 폴리머 층은 폴리(아크릴릭 엑시드)(PAA)인 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 귀금속은 은, 금, 백금 및 그 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질.

청구항 12

기관 또는 입자 형태인 물질 표면에 하기 물질이 1회 이상 코팅되되,

아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머로 코팅; 또는

소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물로 코팅;을 마지막에 수행하는 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 소수성 안정화제는 올레산, 올레일아민, 팔미트산, 테트라옥틸암모늄브로마이드 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 소수성 안정화제는 카복실기, 카복실산염, 암모늄기, 또는 암모늄염으로부터 선택된 관능기를 갖는 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 덴드리머 또는 폴리머로 코팅; 및 금속 또는 금속 산화물로 코팅을 교대로 1 내지 10회 반복 시행하는 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 덴드리머 또는 폴리머로의 코팅이 마지막으로 수행되는 경우에는, 덴드리머 또는 폴리머 코팅 단계 이후에 정전식 다층을 코팅하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 정전식 다층은 음전하 CAT효소 코팅과 양전하 폴리머 코팅이 각각 최소 1회 이상 교대로 코팅된 다층인 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질의 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 정전식 다층은 음전하 폴리머 코팅과 양전하 귀금속 코팅이 각각 최소 1회 이상 교대로 코팅된 다층인 것을 특징으로 하는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질의 제조방법.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 유기 용매 및 수용액까지 다양한 용매에서 높은 분산력을 가질 뿐만 아니라 코팅된 입자의 밀도가 현저히 높아 다양한 기능성을 보이는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 층상자기조립(layer-by-layer assembly) 기술은 입자 간의 상보적 상호작용을 통해 물질 표면을 개질하는 기술로서, 가장 범용적인 공정으로 물질 표면의 성질 및 두께를 조절할 수 있는 수단을 제공한다. 이러한 기술은 코팅에 사용되는 입자의 유형과 흡착량에 따라서 비휘발성 메모리 소자, 발광 다이오드, 슈퍼커패시터 및 전기화학 센서 구성 요소의 표면 개질 용도로 이용될 수 있을 뿐만 아니라, 최종적으로 코팅된 박막의 성질에 따라서 적용되는 재료의 친수성, 소수성 및 주화성을 비롯한 화학적 성질을 자유로이 변경 적용시킬 수 있다는 점에서 그 응용의 폭이 매우 넓다(G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232-1237; F. Caruso, R. A. Caruso, H. Mohwald, *Science* **1998**, *282*, 1111-1114; Y. Ko, Y. Kim, H. Baek, J. Cho, *ACS Nano* **2011**, *5*, 9918-9926; J.-S. Lee, J. Cho, C. Lee, I. Kim, J. Park, Y. Kim, H. Shin, J. Lee, F. Caruso, *Nat. Mater.* **2007**, *2*, 790-795; W. K. Bae, J. Kwak, J. Lim, D. Lee, M. K. Nam, K. Char, C. Lee, S. Lee, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2368-2373; S. W. Lee, J. Kim, S. Chen, P. T. Hammond, Y. S.-Horn, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 3889-3896; A. Yu, Z. Liang, J. Cho, F. Caruso, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1203-1207).
- [0003] 대부분의 경우에 있어, 종래의 층상자기조립 기술은 수성 매질 내에서 연속적으로 증착되는 구성 재료 사이의 정전기적 인력을 통해 이루어져 왔다. 그러나 정전기적 인력을 이용한 재료 간의 결합 및 코팅은 다양한 분야에 적용함에 있어 만족스러운 정도의 강도를 제공하지 못했고, 이를 극복하기 위한 시도로서 최근에는 클릭 화학, 이황화결합, 실란화, 요소 화학, 에스테르 우레탄 또는 아미드 화학을 기반으로 한, 수소 결합과 공유결합 상호작용을 물이나 알코올을 비롯한 극성 용매에서 이용하는 기술이 개발되었다(P. Podsiadlo, A. K. Kaushik, E. M. Arruda, A. M. Waas, B. S. Shim, J. Xu, H. Nandivada, B. G. Pumplin, J. Lahann, A. Ramamoorthy, N. A. Kotov, *Science*, **2007**, *318*, 80-83; J. Cho, J. Hong, K. Char, F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9935-9942; D. Wang, A. L. Rogach, F. Caruso, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2724-2729; D. Wang, A. L. Rogach, F. Caruso, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 857; e) M. Braun, C. Burda, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 5548-5551; G. Schmid, N. Klein, L. Korste, *Polyhedron*, **1988**, *7*, 605-608; J. Simard, C. Briggs, A. K. Boal, V. M. Rotello, *Chem. Commun.*, **2000**, 1943-1944; D. I. Gittins, F. Caruso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3001-3004).
- [0004] 그러나 정전기적 인력 또는 수소 결합을 이용하는 상기 층상자기조립 기술의 경우, 동일한 전하를 갖는 인접한 코팅 입자 사이에 발생하는 정전기적 척력으로 인해 코팅 과정에서의 입자간 유격이 발생하며, 따라서 코팅 후의 충전밀도가 30 % 미만으로 낮아져 표면 개질 정도가 만족스러운 정도로 이루어지지 못했다. 뿐만 아니라, 이러한 코팅 기술은 친수성 또는 극성 용매를 전제하기 때문에 낮은 수준의 누설전류를 필요로 하는 전자소자 또는 석유화학산업에 있어서 그 적용이 매우 어렵다.
- [0005] 따라서 유기 용매에서 수용액에 이르기까지 다양한 용매에서 분산이 가능하며, 치밀한 구조로 코팅되어 다기능성을 갖는 층상자기조립 기술이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 유기 용매 및 수용액까지 다양한 용매에서 높은 분산력을 가질 뿐만 아니라 다양한 기능성을 보이는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질을 제공하는데 있다.
- [0007] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 가역적인 상이동이 가능한 다기능성 물질을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적인 상이동이 가능한 다기능성 물질은 기관 또는 입자 형태인 물질 표면에 1층 이상의 층이 적층되,

- [0009] 최외곽층이 아민기를 포함하는 텐드리머 또는 폴리머 층; 또는
- [0010] 유기용매에서 합성된 금속 또는 금속 산화물 층;일 수 있다.
- [0011] 상기 판 또는 입자 형태인 물질 표면과 최외곽층 사이에 아민기를 포함하는 텐드리머 또는 폴리머 층; 및
- [0012] 금속 또는 금속 산화물 층이 각각 최소 1회 이상 교대로 적층될 수 있다.
- [0013] 또한, 상기 기관 또는 입자 형태인 물질 표면에 아민기를 포함하는 텐드리머 또는 폴리머 층; 및
- [0014] 금속 또는 금속 산화물 층이 각각 최소 1회 이상 교대로 적층되고,
- [0015] 상기 적층된 금속 또는 금속 산화물 층 상면에 최외곽층으로 아민기를 포함하는 텐드리머 또는 폴리머 층이 적층될 수 있다.
- [0016] 상기 입자는 콜로이드 입자 또는 탄소나노튜브일 수 있다.
- [0017] 상기 기관은 아민그룹이 코팅될 수 있는 콜로이드 입자일 수 있다.
- [0018] 상기 텐드리머 또는 폴리머 층은 폴리(아미도아민), 폴리(에틸렌아민) 및 그 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 텐드리머 또는 폴리머를 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 금속 또는 금속 산화물 층은 은, 금, 백금, 철, 철 산화물, 망간, 망간 산화물, 바륨, 바륨 산화물, 티타늄, 티타늄 산화물 및 그 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 금속 또는 금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 텐드리머 또는 폴리머 층과 상기 금속 또는 금속 산화물 층은 서로 공유 결합된 것일 수 있다.
- [0021] 상기 다기능성 물질의 최외곽층이 아민기를 포함하는 텐드리머 또는 폴리머 층인 경우에는 텐드리머 또는 폴리머 층 상면에 정전식 다층을 더 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 정전식 다층은 음전하 CAT효소 층과 아민기를 포함하는 양전하 폴리머 층이 각각 최소 1회 이상 교대로 적층된 다층; 또는 음전하 폴리머 층과 양전하 귀금속 층이 각각 최소 1회 이상 교대로 적층된 다층;일 수 있다.
- [0023] 상기 정전식 다층에서 양전하 폴리머 층은 폴리(알릴아민하이드로클로라이드)(PAH), 폴리에틸렌아민(PEI) 및 폴리디알릴디메틸암모늄클로라이드 (poly(diallyl dimethyl ammonium chloride)(PDADMAC))로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 음전하 폴리머 층은 폴리(아크릴릭 엑시드)(PAA)일 수 있다.
- [0024] 상기 양전하 귀금속은 은, 금, 백금 및 그 혼합물로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다.
- [0025] 또한, 상기한 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 층상자기조립을 이용하여 가역적인 상이동이 가능한 다기능성 물질의 제조방법은 기관 또는 입자 형태인 물질 표면에 하기 물질이 1회 이상 코팅되되,
- [0026] 아민기를 포함하는 텐드리머 또는 폴리머로 코팅; 또는
- [0027] 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물로 코팅;을 마지막으로 수행할 수 있다.
- [0028] 상기 소수성 안정화제는 올레산, 올레일아민, 팔미트산, 테트라옥틸암모늄브로마이드 및 그 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0029] 상기 텐드리머 또는 폴리머와, 금속 또는 금속 산화물의 코팅 시, 상기 소수성 안정화제가 텐드리머 또는 폴리머의 아민기와 인-시츄 리간드 교환(In-Situ Ligand Exchange) 반응을 통하여, 상기 텐드리머 또는 폴리머의 아민기에 의해 치환됨으로써, 상기 금속 또는 금속 산화물과 상기 텐드리머 또는 폴리머 사이에 공유 결합이 형성될 수 있다.
- [0030] 상기 소수성 안정화제는 카복실기, 카복실산염, 암모늄기 및 암모늄염으로 이루어진 군에서 선택된 관능기를 가질 수 있다.
- [0031] 상기 텐드리머 또는 폴리머로 코팅; 및 금속 또는 금속 산화물로 코팅을 교대로 1 내지 10회 반복 시행할 수 있다.
- [0032] 상기 텐드리머 또는 폴리머로 코팅이 마지막으로 수행되는 경우에는, 텐드리머 또는 폴리머 코팅 단계 이후에 정전식 다층을 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 정전식 다층은 음전하 CAT효소 코팅과 아민기를 포함하는 양전하 폴리머 코팅이 각각 최소 1회 이상 교대로 코팅된 다층; 또는 음전하 폴리머 코팅과 양전하 귀금속 코팅이 각각 최소 1회 이상 교대로 코팅된 다층;일

수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 층상자기조립을 이용하여 가역적인 상이동이 가능한 다기능성 물질은 유기 용매에서 수용액까지 다양한 용매에서 높은 분산력을 가지며, 코팅된 입자의 밀도가 현저히 높아 다양한 기능성(증착되는 코팅 물질에 따라 서로 다른 기능성을 가지므로 다층으로 형성 시 다양한 기능성을 보임)을 보일 뿐만 아니라, 외부 환경에 안정하다. 코팅입자의 밀도가 낮으면 다양한 코팅 물질이 증착되더라도 다양한 기능성을 갖지 못한다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 입자를 코팅하는 과정을 나타내는 개념도이다.

도 2는 본 발명에 따라 톨루엔에서 합성된 $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$ 의 HR-TEM이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 ISLE 반응을 이용한 (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)_n 다층의 ATR-FTIR 스펙트럼이다.

도 4a는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 (덴드리머/ OAAg_{NPs})_n 다층의 ATR-FTIR 스펙트럼이다.

도 4b는 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 제조된 (덴드리머/ $\text{TOABrAu}_{\text{NPs}}$)_n 다층의 ATR-FTIR 스펙트럼이다.

도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)_n 다층 코팅된 SiO_2 콜로이드의 증가하는 이중층 수(n)와 입자크기에 대한 그래프이다.

도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)₉ 다층 코팅된 SiO_2 콜로이드의 HR-TEM 이미지이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)_n 다층의 QCM데이터이다.

도 7a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)_n 다층 코팅된 SiO_2 콜로이드를 298K에서 측정 한 자성곡선이다.

도 7b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)_n 다층 코팅된 SiO_2 콜로이드를 5K에서 측정 한 자성곡선이다.

도 7c는 150 Oe에서 측정된 ZFC 및 FC 자화 온도 변화를 나타낸 그래프이다.

도 8a는 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 수용액에서 제조된 음이온 $\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$ 의 HR-TEM이미지이다.

도 8b는 150 Oe에서 측정된 음이온 $\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$ 의 ZFC 및 FC 자화 온도 변화를 나타낸 그래프이다.

도 9a는 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 제조된 (PAH/음이온 $\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)₁ 다층이 코팅된 SiO_2 콜로이드의 SEM이미지이다.

도 9b는 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 제조된 (PAH/음이온 $\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)₃ 다층이 코팅된 SiO_2 콜로이드의 SEM이미지이다.

도 10a는 최외곽이 덴드리머인 층인 (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)_{4.5}/덴드리머 다층 코팅된 SiO_2 콜로이드에서 음이온 효소(CAT)와 양이온 PAH의 교호 증착으로 발생하는 제타-포텐셜 값의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 10b는 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 제조된 (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)_{4.5}/(CAT/PAH)_n 다층 코팅된 콜로이드 (n=1, 2, 3, 4)의 SEM이미지이다.

도 10c는 (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)₄다층 코팅된 콜로이드에 (CAT/PAH)₃ 다층 증착 후 톨루엔에서 수용액으로의 콜로이드 상이동과, 자성 응답 특성을 표시하는 (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)₄/덴드리머/(CAT/PAH)₃ 다층 코팅된 콜로이드의 사진이미지이다.

도 10d는 스캔 속도의 함수로 15 mM H_2O_2 을 포함하는 pH 7.0 PBS에서 (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)₄/덴드리머/(CAT/PAH)₃

다층 코팅된 콜로이드로 개질된 ITO 전극의 순환전압전류(Cyclic voltammograms) 그래프이다.

도 11은 최외곽이 덴드리머인 층인 (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)_{4.5}/덴드리머 다층 코팅된 SiO_2 콜로이드에서 음이온 PAA와 양이온 $\text{DMPAu}_{\text{NPs}}$ 의 교호 증착으로 발생하는 제타-포텐셜 값의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 12a는 SiO_2 콜로이드/(덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)₄(왼쪽) 및 SiO_2 콜로이드/(덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)₄/덴드리머/(PAA/DMPAu_{NPs})₅(오른쪽)의 SEM이미지이다.

도 12b는 1에서 5로 이중층 수(n)가 증가한 SiO_2 콜로이드/(덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)_{4.5}/(PAA/DMPAu_{NPs})_n의 표면 플라즈몬 공명 스펙트럼이다. 점선은 수용액에서 $\text{DMPAu}_{\text{NPs}}$ 의 표면 플라즈몬 공명 스펙트럼이다.

도 12c는 자성 응답 물질로 코팅된 (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)_{4.5}/덴드리머/(PAA/DMPAu_{NPs})_n 다층 코팅된 콜로이드의 사진 이미지이다.

도 12d는 (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)₂, (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)₂/덴드리머, (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)₄/덴드리머/(PAA/DMPAu_{NPs})₂, (덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)₄/덴드리머/(PAA/DMPAu_{NPs})₂/(덴드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)₂ 다층 코팅된 콜로이드의 사진 이미지이다(왼쪽에서 오른쪽으로).

도 13은 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 제조된 (덴드리머/ $\text{TOAAu}_{\text{NPs}}$)_n 다층 코팅된 콜로이드의 SEM이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 발명은 유기 용매에서 수용액까지 다양한 용매에서 높은 분산력을 가질 뿐만 아니라 코팅된 입자의 밀도가 현저히 높아 다양한 기능성을 보이는 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0037] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0038] 본 발명의 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질은 기관 또는 입자 형태인 물질 표면에 1층 이상의 층이 적층되되,
- [0039] 최외곽층이 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층; 또는
- [0040] 금속 또는 금속 산화물 층;일 수 있다.
- [0041] 최외곽층이 상기 덴드리머 또는 폴리머 층; 또는 금속(또는 금속 산화물) 층이라면 최외곽층 아래의 중간층은 어느 것이나 상관없지만, 덴드리머 또는 폴리머 층; 또는 금속(또는 금속 산화물) 층인 것이 바람직하다. 구체적으로, 덴드리머 또는 폴리머 층; 또는 금속(또는 금속 산화물) 층이 각각 최소 1회 이상 교대로 적층되는 것이 바람직하다.
- [0042] 상기 입자 및 기관은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게 상기 입자는 콜로이드 입자 또는 탄소나노튜브로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있으며, 기관은 아민그룹이 코팅될 수 있는 콜로이드 입자로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다.
- [0043] 상기 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층에는 아민기를 포함하는 화합물이라면 자유롭게 선택되어 포함될 수 있으나, 바람직하게는 폴리(아미도아민), 폴리(에틸렌아민)의 덴드리머 또는 폴리머가 선택되어 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리(아미도아민) 또는 폴리(에틸렌아민)의 덴드리머 입자가 포함될 수 있다. 이는 크기가 지나치게 큰 입자를 사용하는 경우에는 입자 사이의 간극이 넓어져 코팅의 목적에 부합하지 않게 될 소지가 있기 때문이다.
- [0044] 또한, 상기 금속 또는 금속 산화물 층은 은, 금, 백금, 철, 철 산화물, 망간, 망간 산화물, 바륨, 바륨 산화물, 티타늄, 및 티타늄 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 입자를 포함할 수 있다. 그러나 상기 금속 또는 금속 산화물 입자는 어디까지나 예시에 불과한 것으로, 당업자는 목적에 따라 자유롭게 코팅하고자 하는 금속 또는 금속 산화물 입자를 선택 및 포함시킬 수 있으며, 본 발명은 이러한 금속 또는 금속 산화물 입자의 종류에 의해 한정되지 아니한다. 상기 금속 또는 금속 산화물 층은 본 발명에 따른 가역적인 상이동이 가

능한 다기능성 물질에 자성을 부여할 수 있다.

- [0045] 또한 본 발명에 따른 가역적인 상이동이 가능한 다기능성 물질은 상기 덴드리머 또는 폴리머 층의 아민기와 상기 금속 또는 금속 산화물 층의 입자가 서로 공유 결합된 것을 특징으로 한다.
- [0046] 이러한 공유 결합은, 먼저 상기 금속 또는 금속 산화물 입자에 올레산, 올레일아민, 팔미트산, 테트라옥틸암모늄브로마이드 및 그 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 소수성 안정화제를 결합시킨 뒤에, 상기 덴드리머 또는 폴리머의 아민기; 및 금속 또는 금속 산화물에 결합된 상기 소수성 안정화제;가 용매 중에서 인-시츄 리간드 교환(In-Situ Ligand Exchange, 이하 ISLE) 반응하여, 상기 금속 또는 금속 산화물에 결합된 소수성 안정화제가 상기 덴드리머 또는 폴리머의 아민기에 의해 치환됨으로써 형성된 것이다. 이에 의하여 밀도가 조밀하게 금속 또는 금속 산화물 입자가 패키징된 금속 또는 금속 산화물 층이 형성된다.
- [0047] 좀 더 상세히 설명하면, 상기 소수성 안정화제는 카복실기, 카복실산염, 암모늄기, 또는 암모늄염인 관능기를 포함할 수 있고, 상기 관능기로 인해 상기 소수성 안정화제는 금속 또는 금속산화물과 약한 결합을 형성하는데, 상기 약한 결합은 덴드리머 또는 폴리머의 아민기에 의해 중간단계 없는 ISLE 반응이 일어나는 원인이 되고, 이에 따라 상기 약한 결합이 덴드리머 또는 폴리머의 아민기와 금속 또는 금속 산화물 사이의 더 강한 결합으로 대체되는 것이다. 따라서 본 발명에 따른 가역적인 상이동이 가능한 다기능성 물질은 매우 강하게 결합되어 있고, 이러한 결합력은 본 발명에 따른 가역적인 상이동이 가능한 다기능성 물질이 보이는 외부 환경에 대한 높은 안정성의 원인이기도 하다.
- [0048] 본 발명에 따르면, 가역적인 상이동이 가능한 다기능성 물질의 최외곽층이 덴드리머 또는 폴리머 층인 경우에는 상기 덴드리머 또는 폴리머 층 위에 정전식 다층을 더 포함하여 정전기적 층상자기조립을 이용하여 제조되며, 더욱 다양한 기능성을 부여할 수 있다.
- [0049] 상기 정전식 다층은 음전하 CAT효소 층과 아민기를 포함하는 양전하 폴리머 층이 각각 최소 1회 이상 교대로 적층된 다층이거나, 음전하 폴리머 층과 양전하 귀금속 층이 각각 최소 1회 이상 교대로 적층된 다층일 수 있다. 예컨대, 상기 음전하 CAT효소 층과 아민기를 포함하는 양전하 폴리머 층이 각각 최소 1회 이상 교대로 적층된 다층은 정전기적 기능성, 촉매로서의 기능성을 더 부여할 수 있으며, 음전하 폴리머 층과 양전하 귀금속 층이 각각 최소 1회 이상 교대로 적층된 다층은 촉매로서의 기능성을 더 부여할 수 있다.
- [0050] 상기 정전식 다층에 사용된 아민기를 포함하는 양전하 폴리머 층은 폴리(알릴아민하이드로클로라이드)(PAH), 폴리에틸렌아민(PEI) 및 폴리디알릴디메틸암모늄클로라이드(poly(diallyl dimethyl ammonium chloride)(PDADMAC))로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 음전하 폴리머 층은 폴리(아크릴릭 엑시드)(PAA)일 수 있고, 양전하 귀금속은 은, 금 및 백금으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따른 가역적인 상이동이 가능한 다기능성 물질의 최외곽층이 덴드리머 또는 폴리머층(친수성 층)인 경우에는 수용액에서 안정하게 분산되며, 최외곽층이 금속 또는 금속 산화물 층(소수성 층)인 경우에는 유기용매에서 안정하게 분산되며, 최외곽층이 정전식 다층(친수성 층)인 경우에는 수용액에서 안정하게 분산되므로 최외곽층의 성분에 따라 유기용매에서 수용액까지 다양한 용매에서 가역적인 상이동이 가능하다.
- [0052] 또한, 본 발명은 층상자기조립을 이용하여 제조된 가역적 상이동이 가능한 다기능성 물질을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0053] 본 발명의 다기능성 물질의 제조방법은 기판 또는 입자 형태인 물질 표면에 하기 물질을 1회 이상 코팅하되, 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머로 코팅; 또는 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물로 코팅;을 마지막에 수행한다. 상기 덴드리머 또는 폴리머로 코팅; 및 금속 또는 금속 산화물로 코팅을 순서에 상관없이 교대로 1 내지 10회 반복 시행할 수 있다.
- [0054] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 입자를 코팅하는 과정을 나타내는 개념도이며, 도 1을 참조하여 구체적으로 설명한다.
- [0055] 먼저, 입자를 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머로 코팅한다. 이러한 코팅은 입자를 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 용액에 5 내지 15분 동안 침지시킨 후, 원심분리기로 침전을 잡고 잔류 용액을 제거하고 다시 같은 용매를 침지시킴으로써 약하게 흡착된 덴드리머 또는 폴리머를 세척한다. 이후, 다시 원심분리기로 침전하고 잔류 용액을 제거함으로써 수행된다. 상기 용액의 용매로는 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머를 용해시킬 수 있는 알코올 또는 수용액을 들 수 있다. 예를 들어, 알코올로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로

필알코올을 들 수 있다.

- [0056] 상기 침지시간이 5분 미만인 경우에는 충분한 코팅이 이루어지지 않을 수 있으며, 15분 초과인 경우에는 한 개의 층을 적층하는데 있어 추가적인 효과를 보이지 않는다.
- [0057] 다음으로, 상기 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머로 코팅된 입자를 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물을 이용하여 코팅한다. 이는 입자를 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물 용액에 25 내지 35 분에 걸쳐 침지한 뒤, 이를 세척하고 건조함으로써 이루어질 수 있다. 상기 용액의 용매는 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물을 용해시킬 수 있는 유기 용매라면 제한없이 이용될 수 있으며, 예를 들어 톨루엔, THF, 클로로포름 또는 헥산일 수 있다.
- [0058] 상기 침지시간이 25분 미만인 경우에는 충분한 코팅이 형성되지 않을 수 있으며, 35분 초과인 경우에는 한 개의 층을 적층하는데 있어 추가적인 효과를 보이지 않는다. 상기 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물 용액에서의 침지 과정에서 전술한 바와 같은 ISLE 반응이 일어나 상기 소수성 안정화제가 분리되고, 덴드리머 또는 폴리머의 아민기와 금속 또는 금속산화물 입자 사이의 강력한 공유 결합이 형성된다.
- [0059] 상기 두 단계를 반복함으로써 원하는 만큼의 적층 두께를 얻을 수도 있고, 횟수에 제한되는 것은 아니나, 1 내지 10회 반복적인 시행을 함으로써 중첩 코팅을 얻는 것이 가능하다.
- [0060] 다음으로, 상기 교대로 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 코팅 및 금속 또는 금속 산화물로 코팅된 표면 위에 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머로 다시 코팅한다. 이 코팅 조건은 상기 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머로 코팅하는 조건과 동일하다.
- [0061] 여기까지 형성된 구조는 ‘입자/(아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층/금속 또는 금속 산화물 층)₁₋₁₀/아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층’ 으로 표현될 수 있다.
- [0062] 다음으로, 상기 아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머로 다시 코팅된 표면 위에 정전식 다층을 코팅한다. 이러한 코팅은 입자를 정전식 다층 용액에 1 내지 15분 동안 침지시킨 후, 세척하고 건조함으로써 수행된다. 상기 용액의 용매는 정전식 다층을 용해시킬 수 있는 알코올 또는 수용액일 수 있다. 예를 들어, 알코올로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로필알코올을 들 수 있다.
- [0063] 상기 침지시간이 30초 미만인 경우에는 다층이 충분히 코팅되지 않을 수 있으며, 15 초과인 경우에는 한 개의 층을 적층하는데 있어 추가적인 효과를 보이지 않는다.
- [0064] 상기 정전식 다층은 음전하 CAT효소 코팅과 아민기를 포함하는 양전하 폴리머 코팅이 각각 최소 1회 이상 교대로 코팅된 다층; 또는 음전하 폴리머 코팅과 양전하 귀금속 코팅이 각각 최소 1회 이상 교대로 코팅된 다층일 수 있다. 상기 코팅 단계를 반복함으로써 원하는 만큼의 적층 두께를 얻을 수도 있고, 횟수에 제한되는 것은 아니나, 1 내지 10회 반복적인 시행을 함으로써 중첩 코팅을 얻는 것이 가능하다.
- [0065] 여기까지 형성된 구조는 ‘입자/(아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층/금속 또는 금속 산화물 층)₁₋₁₀/아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층/(CAT 층/아민기를 포함하는 폴리머 층)₁₋₁₀’ 또는 ‘입자/(아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층/금속 또는 금속 산화물 층)₁₋₁₀/아민기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리머 층/(폴리아크릴산 층/귀금속 입자 층)₁₋₁₀’ 으로 표현될 수 있다.
- [0066] 동일한 구조(예, (폴리머/금속)_n)일 때, 본 발명과 같이 자기조립으로 제조된 경우는 자기조립으로 제조되지 않는 단일층 박막의 경우에 비하여 보다 다층구조에서 밀집된 형태의 나노입자의 코팅이 가능하다.
- [0067] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0068] **제조예 1: 소수성 안정화제와 결합한 금속 또는 금속 산화물의 합성**
- [0069] OA-Fe₃O₄NP₈의 합성
- [0070] 직경이 약 5 nm의 OA-안정화된 Fe₃O₄를 톨루엔 중에서 합성하였다. Fe(acac)₃(2 mmol, Aldrich 社), 1,2-헥사

테칸디올(1,2- hexadecanediol, 10 mmol, Aldrich 社), OA(올레산, 5 mmol, Aldrich 社), 올레일아민(oleylamine, 6 mmol, Aldrich 社)과 벤질 에테르(benzyl ether, 20 mL, Aldrich 社)를 혼합하고 질소를 흘리면서 교반하였다. 이 혼합물을 약 2 시간 동안 200 °C로 가열하고 1 시간 동안 질소 분위기에서 가열 환류(약 300 °C)하였다. 열원을 제거하여 얻어진 흑색 혼합물을 상온으로 냉각하였다. 상기 혼합물에 에탄올(40 mL)을 대기 조건에서 첨가하고 흑색 물질을 원심분리를 통해 분리하였다. 얻어진 흑색 생성물을 OA(0.05 mL)와 올레일아민(0.05 mL)이 존재하는 헥산 또는 톨루엔 중에 용해하였다. 원심분리 (6000 rpm, 10 분)를 적용하여 분산되지 않은 모든 잔류물을 제거하였다. 5.1 nm Fe_3O_4 나노입자의 흑갈색 톨루엔 분산액을 제조하였으며, 그 농도는 0.5 중량%이다.

[0071] DMAP-Au_{NPs}의 합성

[0072] 30 mM 수용액 HAuCl_4 (염화금산, 30mL)을 톨루엔(80 mL)에 용해된 TOAB(tetraoctylammonium bromide) 25 mM 용액에 첨가하였다. 수 초 내 톨루엔 상에서 HAuCl_4 의 이동을 분명하게 관찰할 수 있었다. 상기 혼합물에 0.4 M NaBH_4 수용액 25 mL를 첨가한 다음 10분 후, 분리된 수용성 상은 제거하고, Au_{NPs}을 포함한 톨루엔 상은 0.1 M H_2SO_4 , 0.1M NaOH 및 H_2O 로 세척하였다. 톨루엔에서 수용액으로 상 이동을 위해, 수용액 0.1 M DMAP(80 mL)를 TOA-안정화된 Au_{NPs}을 포함한 톨루엔 용액(80 mL)에 첨가하였다. 24시간 후, 톨루엔에 분산된 Au_{NPs}은 수용액 상으로 완전히 상이동되었으며, 분리된 톨루엔 상은 제거되었다.

[0073] 이 결과로 초래된 수용액 상에서 분산된 Au_{NPs}은 DMAP리간드에 의해 안정화되었다.

[0074] 제조예 2: 음이온 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 의 합성

[0075] 2 M HCl하에서 1M FeCl_3 20mL 및 FeSO_4 5mL를 1시간 동안 기계 교반과 함께 0.7 M NH_4OH 250mL에 첨가하였다. 검은색 고체 파우더는 자석의 도움으로 분리된다.

[0076] 이 생성물은 수용액에서 제유화형된 다음, 1M 테트라메틸암모늄 하이드록시드 용액10 mL를 첨가하였다. 이 생성물의 농도는 0.5 중량%이다.

[0077] 실시예 1. 콜로이드 입자/(덴드리머/OA- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$)_n/덴드리머의 형성

[0078] 음이온성 585 nm- SiO_2 콜로이드의 농축 분산액(6.4 중량%) 100 μL 을 탈이온수로 0.5 mL까지 희석하였다. 상기 콜로이드 용액을 원심분리한 후(8000 rpm, 5분), 상층액을 제거하고 1 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 의 덴드리머 에탄올 용액 0.5mL를 콜로이드에 첨가한 후 초음파 처리하고 충분한 시간 동안 흡착시켰다. 과량의 덴드리머를 3 회 원심분리(8000 rpm, 5 분)/세척 사이클에 의해 제거하였다. 톨루엔 중 OA- Fe_3O_4 (5 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 0.5 mL를 첨가하여 덴드리머 코팅된- SiO_2 콜로이드 위에 다층구조를 제조하고, 10 분 동안 증착한 후 과량의 OA- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 를 상술한 바와 같이 3 회 원심분리 단계에 의해 제거하였다. 다음으로, 톨루엔(또는 에탄올) 중 덴드리머(1 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 0.5 mL를 동일한 조건에서 OA- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 코팅된 콜로이드 위에 증착하였다. 상기 공정을 콜로이드 실리카 위에 원하는 층수가 증착될 때까지 반복하였다.

[0079] 실시예 2. 콜로이드 입자/(덴드리머/OA- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$)_n/덴드리머/(CAT/PAH)의 형성

[0080] 실시예 1에서 제조된 (덴드리머/OA- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$)_n/덴드리머 다층 코팅된 SiO_2 콜로이드에 정전식 다층인 CAT/PAH가 수용액에서 증착된다. 이 방법의 경우 CAT 및 PAH의 농도는 1 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 이다. 상기 CAT는 소의 간에서 얻었다.

[0081] 실시예 3. 콜로이드 입자/(덴드리머/OA-Fe₃O₄NP_s)_n/덴드리머/(PAA/DMAP-AuNP_s)의 형성

[0082] 실시예 1에서 제조된 (덴드리머/OA-Fe₃O₄NP_s)_n/덴드리머 다층 코팅된 SiO₂콜로이드에 정전식 다층인 PAA/DMAP-AuNP_s가 수용액에서 증착된다. 이 방법의 경우 PAA의 농도는 1 mg · mL⁻¹이다.

[0083] 시험예.

[0084] 측정방법

[0085] QCM장치(QCM200, SRS)는 각 흡착 단계 후에 증착된 물질의 질량을 실험하는데 사용된다. QCM 전극의 공명 주파수는 약 5 MHz이다. 덴드리머 및 OA-Fe₃O₄NP_s, Δm의 흡착된 양은 Sauerbrey방정식을 사용하여 QCM 주파수, ΔF의 변화로부터 계산된다:

[0086] [수학식 1]

$$\Delta F(Hz) = - \frac{2F_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \cdot \Delta m$$

[0087]

[0088] 여기서, F₀(~5MHz)은 크리스탈의 기본 공진 주파수이며, A는 전극면적이고, ρ_q, (~2.65g×cm⁻²) 및 m_q(~ 2.95 x 10¹¹ g×cm⁻²×s⁻²)은 각각 석영의 전단계수 및 밀도이다.

[0089] 상기 수학식은 다음과 같이 단순화될 수 있다;

[0090] [수학식 2]

$$\Delta F(Hz)=56.6x \Delta m_A$$

[0092] 여기서, Δm_A은 mg×cm²의 수정진동자 마이크로밸런스 단위 면적 당 질량 변화이다.

[0093] Au-코팅된 Si 기판의 진동 분광기 특성(Vibrational spectroscopic characterization)은 ATR모드에서 ATR-FTIR 분광법(Spectrum 400, Perkin Elmer)을 사용하여 실시되었다.

[0094] (덴드리머/OA-Fe₃O₄NP_s)_n다층 코팅된 콜로이드의 자성은 SQUID 자기계(MPMS5)를 사용하여 측정된다.

[0095] 시험예 1. ISLE 반응의 화학적 분석

[0096] 톨루엔에서 제조된 지름이 약 5.1 ± 0.5 nm(도 2)인 OA-Fe₃O₄NP_s는 폴리(아미도아민)덴드리머로 코팅된 기판에 증착되었다. Fe₃O₄NP_s의 표면에 느슨하게 경계한 OA리간드는 Fe₃O₄NP_s 및 덴드리머의 아민기 사이의 높은 친화력 때문에 ISLE 반응을 통해 덴드리머에 의해 쉽게 치환된다. 그러나 -COO⁻그룹은 두 O원자를 통해 Fe에 결합된 킬레이트 리간드 또는 하나의 O원자를 통해 Fe에 링크된 한자리 리간드로서 역할한다.

[0097] OA리간드와 덴드리머 사이의 ISLE 반응은 감쇠 전반사(Attenuated Total Reflectance, 이하 ATR) 적외선 분광(Fourier Transformation Infrared spectroscopy, 이하 FTIR)을 이용하여 확인된다(도 3). 아민 그룹의 N-H 신축진동(3300 cm⁻¹)과 N-H 굽힘진동(1550 및 1650 cm⁻¹), 카르복실산 그룹 및 긴 지방족 체인을 포함한 OA리간드의 C=O 신축진동(1740 cm⁻¹) 및 C-H 신축진동(2850 및 2927 cm⁻¹)은 OA-Fe₃O₄NP_s 및 덴드리머에 의해 관찰된다. 따라서 C=O 신축 및 N-H 굽힘이 원인인 두 개의 흡수 피크는 기판/(덴드리머/OAFe₃O₄NP_s)₁에 기인한다.

[0098] OA-Fe₃O₄NP_s가 코팅된 필름 위에 덴드리머층을 증착하는 경우, OA리간드에 기인하는 C=O 신축(1740 cm⁻¹) 및 C-H

신축(2850 및 2927 cm^{-1})의 흡수 피크 강도는 증착하는 동안 상당히 감소된다. 이 현상은 외곽층이 순차적인 흡수 과정을 통해 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ 에서 텐드리머층으로 교환될 때 상단 Fe_3O_4 층의 표면에 OA리간드가 텐드리머 층에 의해 교체되는 것을 의미한다. 다음으로, 외곽층이 텐드리머에서 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ 로 교환될 때 OA리간드(예컨대, C=O 신축 및 C-H 신축)에서 발생된 흡수 피크는 다시 관찰된다.

[0099] 아민기를 포함하는 텐드리머층의 흡수 때문에 증가된 N-H 굽힘(1550 및 1650 cm^{-1}) 및 N-H 신축(3300 cm^{-1})에 대한 흡수피크 강도의 결과로 ISLE 반응이 텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 의 자기조립에 원동력으로 추측된다. 따라서 FTIR 스펙트럼은 텐드리머와 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 사이의 원동력이 OA와 NH_2 기 사이의 ISLE 반응으로 발생된 것을 입증한다. 또한, OA-AgNPs 및 TOA-AuNPs 은 ISLE 반응을 사용한 아민기를 포함하는 폴리머와 층상자기조립(LbL assembled)될 수 있다(도 4).

[0100] 이러한 결과를 바탕으로, 5.1 nm $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 는 직경이 $585 \pm 5\text{ nm}$ 인 텐드리머가 코팅된 SiO_2 콜로이드에 증착되며, 텐드리머는 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 가 코팅된 콜로이드에 흡수된다.

[0101] 도 5a는 증가하는 이중층 수(n)와 (텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$) $_n$ 다층 코팅된 SiO_2 콜로이드의 입자크기 그래프 및 SEM 이미지($n=1$ 및 9)로서, (텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$) $_n$ 다층 코팅된 콜로이드는 이중층 수(n)가 0에서 9로 증가될 때 콜로이드 응집없이 직경이 약 $585 \pm 5\text{ nm}$ 에서 $691 \pm 6\text{ nm}$ 로 증가된다.

[0102] 도 5b는 (텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$) $_9$ 다층 코팅된 SiO_2 콜로이드의 HR-TEM 이미지로서, 나노복합재료 다층(예컨대, (텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$) $_9$ 다층)의 균일하고 조밀한 코팅은 고해상도 투과전자현미경(high-resolution transmission electron microscopy, HR-TEM)을 사용하여 확인하였다. 5b의 B는 A를 확대한 이미지로서 SiO_2 콜로이드 상에 조밀하게 코팅되었음을 나타낸다.

[0103] 콜로이드 기관에 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 의 양적 밀도는 정확하게 알아낼 수 없지만, 평평한 Au전극과 수정진동자 마이크로밸런스 측정법(Quartz Crystal Microbalance, 이하 QCM)에서 주파수 변화가 약 $1.08 \times 10^{-8}\text{ cm}^2$ 의 표면 영역을 갖는 585nm 콜로이드에 흡착된 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 양을 평가할 수 있다.

[0104] QCM 주파수 변화를 이용하여 계산된 흡수된 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 평균 양은 약 $1307\text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이다. 5.1 nm $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 의 밀도와 볼륨이 각각 $5.17\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 및 $6.95 \times 10^{-20}\text{ cm}^3$ 인 것을 감안할 때, 하나의 NPs 양은 약 $3.59 \times 10^{-10}\text{ ng}$ 이다. 따라서 $1.08 \times 10^{-8}\text{ cm}^2$ 의 표면 영역과 콜로이드 위에 흡착된 단일층에서 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 수는 약 $38,900\text{ NPs/SiO}_2$ 콜로이드이다.

[0105] 도 6은 평평한 Au전극에 증착된 (텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$) $_n$ 다층의 QCM테이터로서, QCM을 통해 흡착된 텐드리머와 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 의 층수 증가에 따른 질량 주파수 변화 $-\Delta F$ 를 나타내고 있다. 텐드리머와 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 의 교호 증착 결과 각 층 당 각각 13 Hz 의 $-\Delta F$ ($\sim 230\text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 Δm)와 74 Hz 의 $-\Delta F$ ($\sim 1307\text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 Δm)가 얻어졌다.

[0106] 시험예 2. 철 산화물 기반 콜로이드의 자성 특성

[0107] (텐드리머/ $\text{OAFe}_3\text{O}_4\text{NPs}$) $_4$ 다층이 코팅된 콜로이드의 자성은 초전도 양자간섭 장치(superconducting quantum interference device, SQUID) 자력측정을 사용하여 조사되었다.

[0108] 상온($T=298\text{K}$)에서 측정된 다층 필름의 자성 곡선은 전형적인 초상자성 행동을 제안하는 보자성, 잔류 자기 또는 자기이력 현상을 보이지 않았으며, 가역적이다(도 7a). 액상의 헬륨 온도($T=5\text{K}$)에서, 자성 곡선은 방해된 초상자성 특성과 강자성체의 자석에 대해 일반적으로 관찰된 두 광범위한 방향에서 분명한 자기이력 현상과 루프 형태가 드러났다(도 7b). 또한 150 Oe 의 응용된 자기장을 이용하여 300 K 에서 5 K 로 텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 다층 코팅된 콜로이드의 자화 온도 변화를 조사하였다(도 7c). 방해온도에서, 제로-필드-쿨(zero-field-cooled, ZFC)

및 필드-쿨(FC) 자화 사이의 편차는 약 5 nm OA-Fe₃O₄NP_s로 코팅된 나노복합재료 다층에 대하여 약 30K이다. 직경 5 nm로 단절된 Fe₃O₄NP_s의 방해온도는 약 30K이다. Fe₃O₄NP_s 집합체의 방해온도는 단절 집합체가 독립 입자의 자기 모멘트 사이의 비교적 강한 쌍극자 상호작용 때문에 3D NP_s 집합체로 변경될 때 상당히 높은 온도로 이동한다.

[0109] 이러한 이전 결과에 따라, 덴드리머/OA-Fe₃O₄NP_s 다층은 삽입된 덴드리머 층이 NP_s를 분리하기 때문에 단절된 NP_s의 고유한 자성 특성을 보호할 수 있으며, 따라서 효과적으로 자성 NP_s 사이의 쌍극자 상호작용을 방해한다.

[0110] 수용액과 양이온 폴리(알릴아민하이드로클로라이드)(PAH)으로 합성된 약 8.4±2.6 nm 음이온 Fe₃O₄NP_s(도 8a)의 교호 층으로 코팅되는 콜로이드의 경우, 음이온 Fe₃O₄NP_s의 패킹밀도는 같은 차지(charge)에서 수용성 NP_s 사이의 정전식 반발 때문에 매우 낮다(도 9). 결과적으로, 이러한 콜로이드 입자에 대한 중요한 자화 곡선을 얻을 수 없다.

[0111] 도 8b와 도 9에 대하여 보다 구체적으로 설명하면, 도 8b는 150 Oe에서 측정된 음이온 Fe₃O₄NP_s의 제로-필드-쿨(ZFC) 및 필드-쿨(FC) 자화 사이의 온도 상관성을 나타낸 그래프로서, 큰 크기의 음이온 Fe₃O₄NP_s 분포에 의하여 명백한 차단 온도가 관찰되지 않는다.

[0112] 또한, 도 9a는 (PAH/음이온 Fe₃O₄NP_s)₁ 다층이 코팅된 SiO₂콜로이드의 SEM이미지이고, 도 9b는 (PAH/음이온 Fe₃O₄NP_s)₃ 다층이 코팅된 SiO₂콜로이드의 SEM이미지이다. 콜로이드에 자기조립된 (PAH/음이온 Fe₃O₄NP_s)_n 다층은 0.2 M NaCl 및 2 mg · mL⁻¹ 음이온 Fe₃O₄수용액을 포함하는 1 mg · mL⁻¹ PAH 수용액으로부터 제조된다. 도 9b에 도시된 바와 같이, 다층구조로 적층해도 음전하 나노입자사이의 정전기적 반발력에 의해 조밀하게 증착되지 못하는 것을 알 수 있다.

[0113] 시험예 3. 소수성 철 산화물 나노입자(NPs)층과 수화 효소 콜로이드

[0114] 상기 결과를 기반으로, 유기 용매 및 수용액에서 우수한 분산과 다기능성 콜로이드(예컨대, 자석으로 유도할 수 있는 효소 또는 금속 콜로이드)가 준비된다. ISLE 다층 코팅된 콜로이드는 유기 용매에서 OA-Fe₃O₄NP_s(톨루엔 하) 및 덴드리머(알코올 하)의 교호증착(alternating deposition)을 통해 준비되지만, 외곽 덴드리머 층[예컨대, SiO₂/(덴드리머/OA-Fe₃O₄NP_s)_n/덴드리머]로 코팅된 콜로이드는 콜로이드 응집 없이 수용액(예컨대, pH 3~10)에서 분산될 수 있다. 이 현상은 수용액에서 인접하게 차지(chang)된 콜로이드 사이의 정전기적 반발을 유도하는 덴드리머의 아민 양성자 첨가(protonation) 때문이다.

[0115] 또한, 정전식 다층은 ISLE 다층 코팅된 콜로이드에 증착될 수 있으며, 이는 수용액에서 분산된다.

[0116] 이를 확인하기 위하여, 음전하 카탈라제 효소(CAT) 및 양전하 PAH는 외곽이 덴드리머 층인[예컨대, SiO₂/(덴드리머/OAFe₃O₄NP_s)₄/덴드리머]로 코팅된 콜로이드에 정전식 다층의 흡착을 위하여 pH 9 수용액에서 사용된다. 5.6 등전점(isoelectric point)을 갖는 CAT는 전반적으로 pH > 5.6에서 음전하 및 pH < 5.6에서 양전하를 갖는 것으로 알려져 있다.

[0117] 먼저, 전기영동 실험은 제타(ζ) 포텐셜이 정전식 다층 필름에 대한 안정적인 성장의 지표로 표시되었기 때문에 ISLE 다층 코팅된 콜로이드에 CAT/PAH 다층 성장을 모니터링하기 위해 수행되었다(도 10a). 유기 용매에서 제조된 외곽이 덴드리머 층인 콜로이드는 pH 9.0 수용액에 분산될 때, 콜로이드의 초기 제타 포텐셜이 약 + 29.2±0.7 mV이다. 그러나 CAT 및 PAH는 외곽이 덴드리머 층인 콜로이드에 번갈아 흡착될 때, 음이온 CAT 및 양이온 PAH의 제타 포텐셜이 안정적으로 정전식 다층 성장을 나타내는 - 37.3±1.1 mV에서 + 23.5±1.4 mV으로 정기적이고 균일하게 오고갔다. ISLE 다층 코팅된 콜로이드에 (CAT/PAH)_{n=1~4} 다층의 균일한 흡착은 SEM에 의해 확인되었다(도 10b).

[0118] CAT/PAH 다층의 안정적인 성장을 바탕으로, ISLE 다층 및 정전식 다층으로 코팅된 콜로이드의 기능을 조사하였다. 도 10c에 도시된 바와 같이, 정전식 CAT/PAH 다층의 연속 흡착 때문에 수용액으로 상이동된 ISLE 다층 코팅된 콜로이드는 플라스틱 튜브 근처에 배치된 휴대용 자석 근처에 모인다. 자석에 반응하는 콜로이드는 철을 포함하는 헴 그룹(heme groups)을 갖는 CAT가 H₂O₂에 대하여 효율적인 촉매이므로 H₂O₂로 전기촉매 작용

(electrocatalytic) 반응이 발생할 것으로 예상된다.

[0119] 도 10d는 0 내지 - 0.8 V의 포텐셜 범위 내에서 $50 \text{ mV} \times \text{s}^{-1}$ 에서 $250 \text{ mV} \times \text{s}^{-1}$ 로 증가된 스캔 속도에 대하여 pH 7.0 인산완충식염수에서 ISLE다층 코팅된 콜로이드/(CAT/PAH)₃와 개질된 인듐 틴 산화물(ITO) 전극의 촉매 반응을 보여준다. 촉매 전류는 전기촉매작용 퇴화(electrocatalytic reduction) 공정의 특징인 증가하는 스캔 속도로 크게 증가되었다. ITO 전극은 포텐셜 범위 내에서 전류 응답을 보이지 않았다.

[0120] 철 헴(heme) CAT(예컨대, $\text{CAT-Fe}^{\text{III}}$)은 헴 포르핀[($\text{CAT-Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$)]에 양이온 라디칼을 포함하는 H_2O_2 와 반응성 산화제로부터 보고되었다. 다음으로 ($\text{CATFe}^{\text{IV}}=\text{O}$)[·]은 H_2O_2 의 산화가 발생한 난라디칼 화합물[($\text{CATFe}^{\text{IV}}=\text{O}$)][·] 형태로 H_2O_2 에서 전자를 받는다. 난라디칼 화합물은 철 헴 CAT를 재건하여 2차 전자를 받아들일 수 있다. 촉매 H_2O_2 전류는 ($\text{CATFe}^{\text{IV}}=\text{O}$)[·]의 감소에 따라 결정된다. 그러나 자성 콜로이드에 증착된 모든 CAT/PAH 다층 도메인은 CAT 분자와 전극 표면 사이의 제한된 전자 이송 거리 때문에 전기촉매작용으로 활성화되지 못한다. 따라서 효소 및 자성 콜로이드의 전기촉매작용 반응은 전극 근처에 있는 CAT다층에 의한 것으로 결론을 내렸다. 이러한 결과는 다른 기능과 소수성 및 친수성 다층의 조합이 바람직한 다기능성과 콜로이드의 디자인을 위한 계획을 제공할 수 있다는 것을 보여준다.

[0121] 시험예 4. 자성과 플라스몬 공명 특성을 가진 수화 콜로이드

[0122] 유기 용매 및 수용액 사이에서, 가역적인 상이동을 할 수 있는 자성 반응을 보이는 귀금속 NPs가 코팅된 콜로이드로 확대하였다.

[0123] 520 nm에서 표면 플라스몬(plasmon) 흡수 피크를 표시하는 4-디메틸아미노피리딘(DMAP)리간드에 의해 안정화된 양이온 Au_{NPs} ($\text{DMAPAu}_{\text{NPs}}$)은 외곽이 텐드리머 층[*i.e.*, $\text{SiO}_2/(\text{텐드리머/OA-Fe}_3\text{O}_{4\text{NPs}})_{4.5}/\text{텐드리머}$]로 코팅된 콜로이드에서 pH 4의 음이온 폴리(아크릴릭 엑시드)(PAA)와 교대로 층상자기조립한다. 도 10a에 도시된 (CAT/PAH)_n 다층 코팅된 콜로이드와 마찬가지로, 이 콜로이드는 PAA 및 $\text{DMAP-Au}_{\text{NPs}}$ 가 - $15.2 \pm 1.1 \text{ mV}$ 에서 + $32.9 \pm 1.8 \text{ mV}$ 로 정기적으로 변화된 제타 포텐셜을 보이며, $\text{DMAP-Au}_{\text{NPs}}$ 는 텐드리머 코팅된 콜로이드에 교대로 증착된다(도 11).

[0124] 정전식 PAA/ $\text{DMAP-Au}_{\text{NPs}}$ 다층이 (텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$)_{4.5}/텐드리머 코팅된 콜로이드에 증착된 방법은 콜로이드 응집을 유도하지 않고 보다 견고한 구조를 생산한다(도 12a). 또한 1에서 5로 PAA/ $\text{DMAP-Au}_{\text{NPs}}$ 이중층의 수가 증가하여, $\text{DMAP-Au}_{\text{NPs}}$ 때문에 표면 플라스몬 흡수 피크가 더 분명하게 되었으며, 특히 590 nm에서 적색 이동되었다(도 12b). 뿐만 아니라, 그 결과로 생긴 콜로이드는 $\text{DMAP-Au}_{\text{NPs}}$ 다층 아래의 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$ 층 때문에 외부 자기장에 의해 강한 영향을 받는다(도 12c).

[0125] 또한, 유기 상으로 돌아간 자성 및 금속 특성을 가진 수화 콜로이드에서 상이동의 가능성을 조사하였다. 텐드리머층은 에탄올 용매에서 외곽이 $\text{DMAP-Au}_{\text{NPs}}$ 층으로 코팅된 콜로이드에 흡착된다. 다음으로, $\text{OA-Fe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$ 는 톨루엔 용매에서 ISLE 유도된 층상자기조립을 이용하여 상기 텐드리머가 증착된 콜로이드에 연속적으로 증착되었다. 이 결과로 형성된 콜로이드는 톨루엔에서 다기능성 콜로이드의 높은 분산 안정성을 보였다(도 12d).

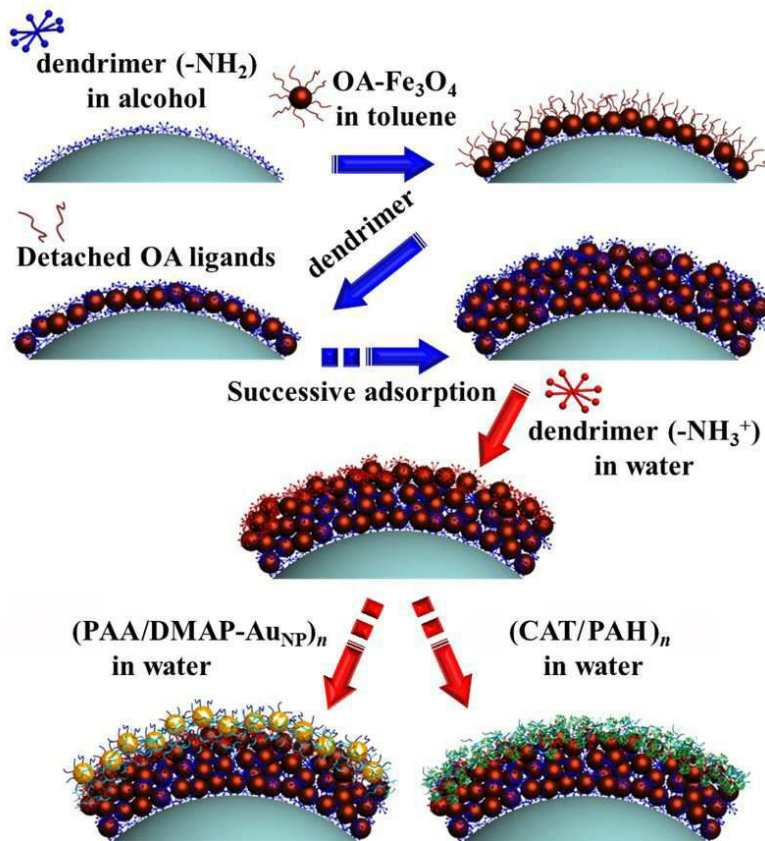
[0126] 특히, $\text{OA-Fe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$ 와 같은 OA-안정화된 전이금속 산화물, 및 OA- 또는 TOA-안정화된 금속 NPs를 포함하는 다양한 소수성 NPs가 효율적으로 적용될 수 있다. 톨루엔에서 분산된 TOA-금속 NPs는 텐드리머 및 $\text{OA-Fe}_3\text{O}_{4\text{NPs}}$ 사이의 ISLE반응과 유사한 프라이머리(primary) 아민기와 금속 NPs 사이의 높은 바인딩 에너지 때문에 텐드리머 코팅된 콜로이드에 증착될 수 있다. (텐드리머/ $\text{TOAAu}_{\text{NPs}}$)_n다층 코팅된 콜로이드의 경우, 이 콜로이드는 이중층의 수(n)가 1에서 7로 증가 시 $\text{TOA-Au}_{\text{NPs}}$ 층의 조밀한 표면 범위를 이끈 높은 돌출 표면 구조를 보인다(도 13).

[0127] 또한 앞에서 언급한 바와 같이, 콜로이드가 외곽에 텐드리머 층이 코팅된 경우일 때 수용액에서 잘 분산될 수 있다. 소수성과 친수성 다층의 쉬운 통합을 통해 기능성이 통합된 콜로이드의 가역적인 상이동을 할 수 있으며 그들의 잠재적인 응용의 범위를 확대하는 콜로이드의 기능을 상당히 개선하는데 사용될 수 있다는 것을 입증한다.

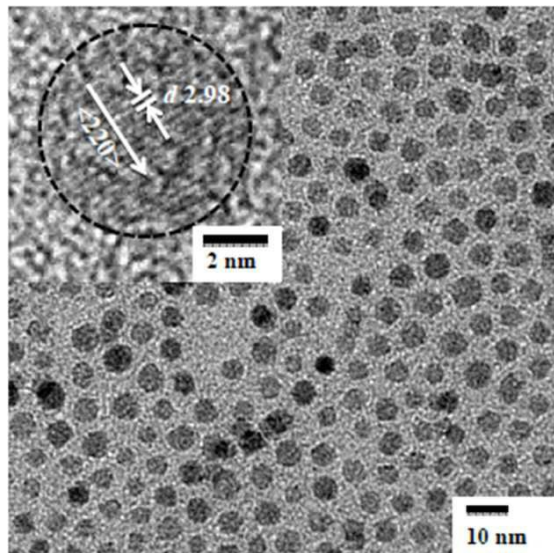
[0128] 결론적으로, 우리는 소수성 다층[예컨대, (덴드리머/OA-Fe₃O₄NP_s)_n] 및 정전식 다층[예컨대, (CAT/PAH)_n또는 (PAH/DMAP-AuNP_s)_n]으로 코팅된 다기능성 콜로이드가 ISLE 유도된 정전식 층상자기조립 방법을 사용하여 성공적으로 준비할 수 있다는 것을 입증하였다. 중요한 점은 콜로이드의 기능이 소수성(예컨대, ISLE-유발) 및 친수성(예컨대, 정전식)층상자기조립의 장점을 이용하여 쉽게 만들고 통합될 수 있다는 것이다. 이는 다른 연구 그룹에 의해 보고된 종래 방식보다 가벼운 환경에서 가역적인 상이동을 할 수 있으며, 기능성 콜로이드의 준비에 효과적인 것을 입증된다. 이러한 다기능성 콜로이드는 용매의 종류에 상관없이 촉매, 센서 및 광학 가이드와 같이 많은 응용에 폭넓게 사용할 수 있다.

도면

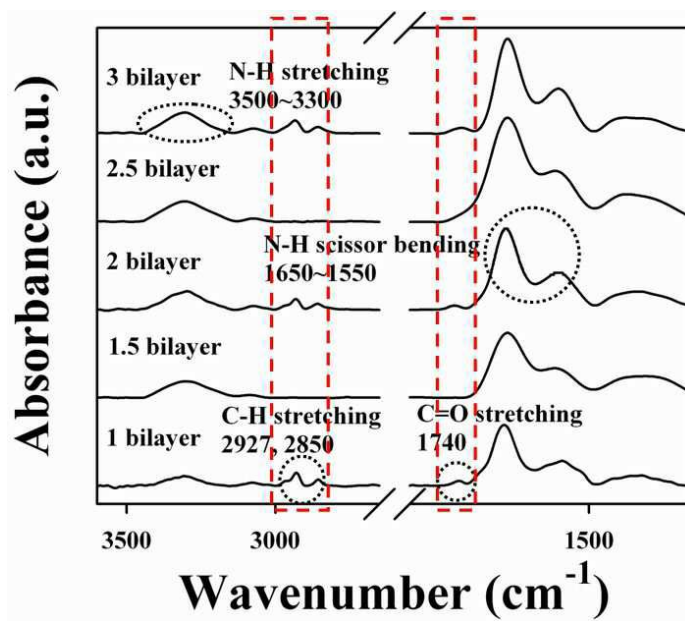
도면1



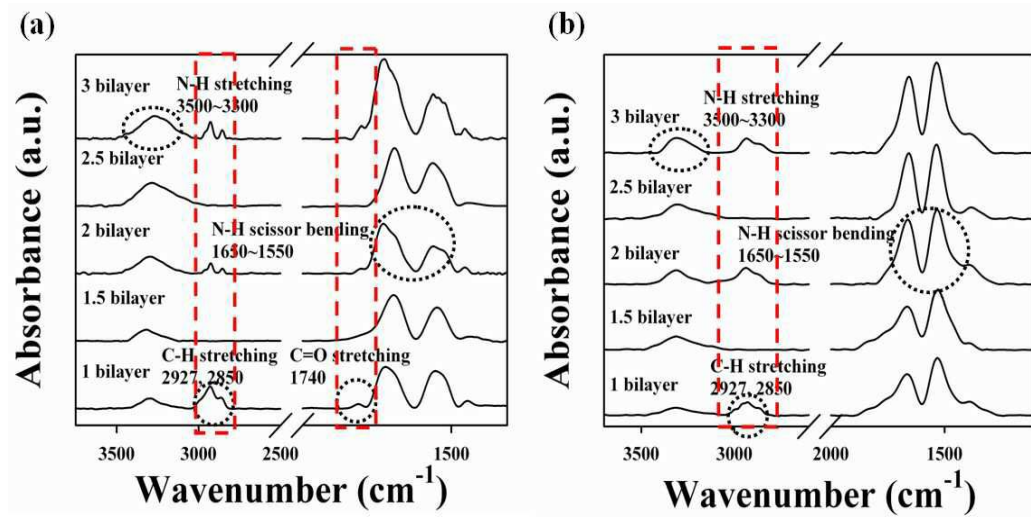
도면2



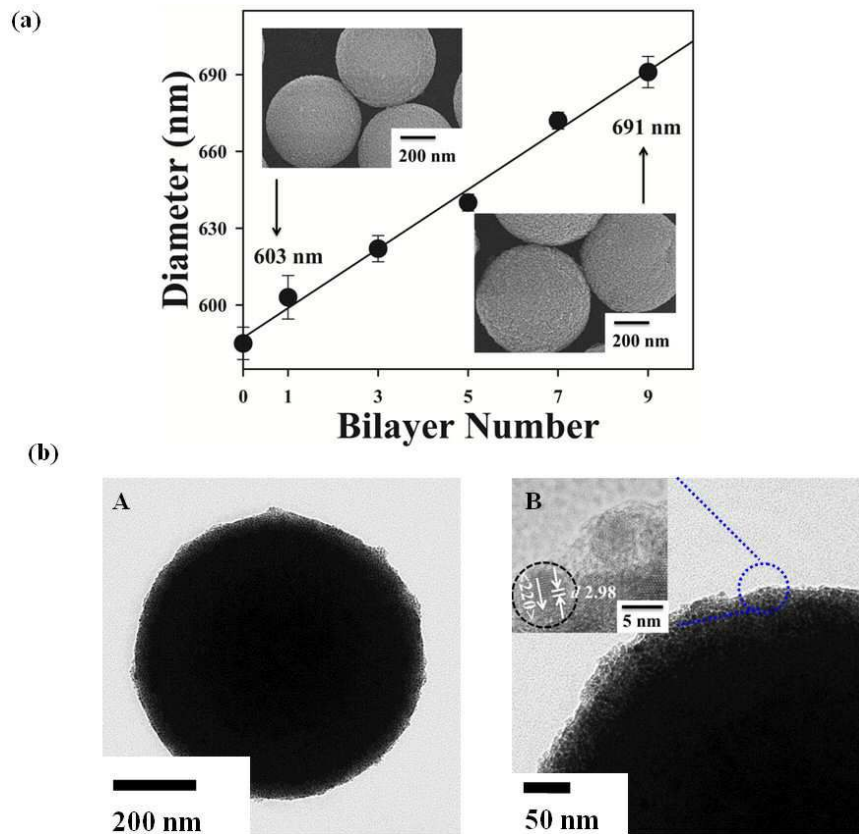
도면3



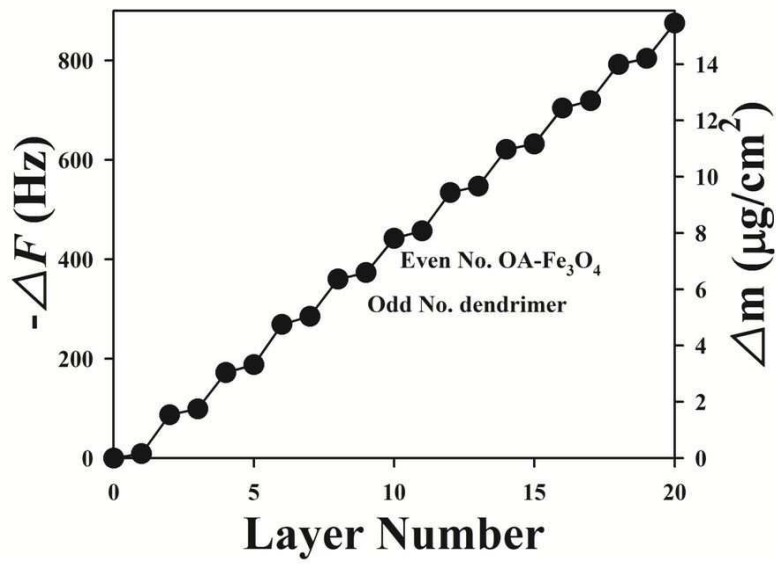
도면4



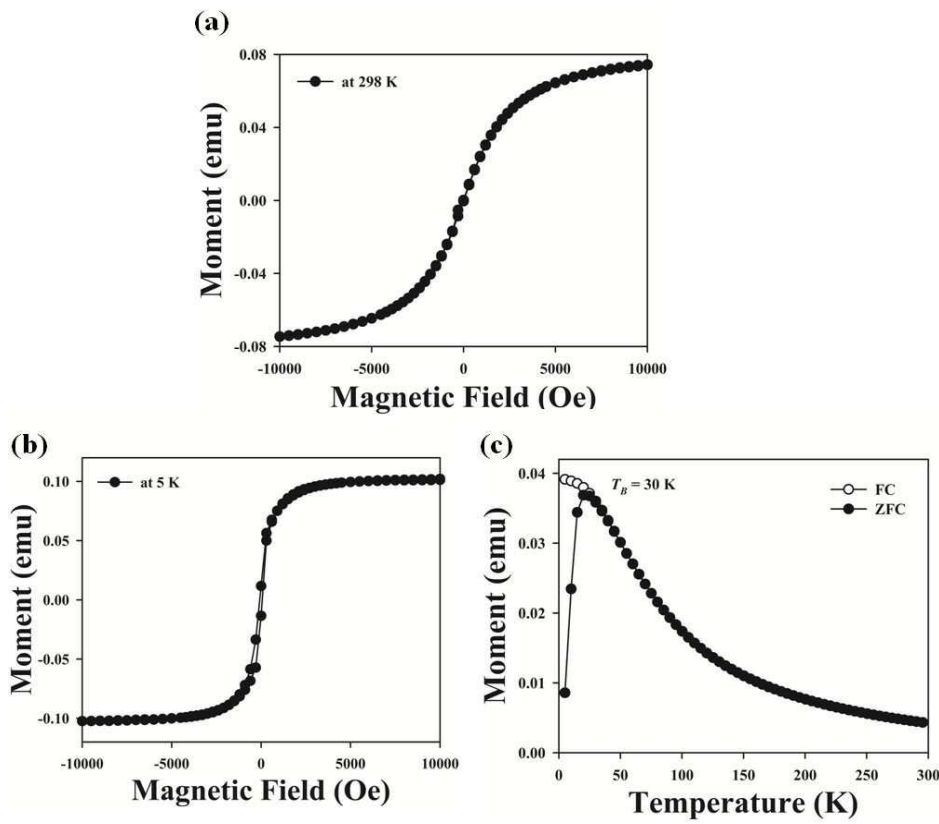
도면5



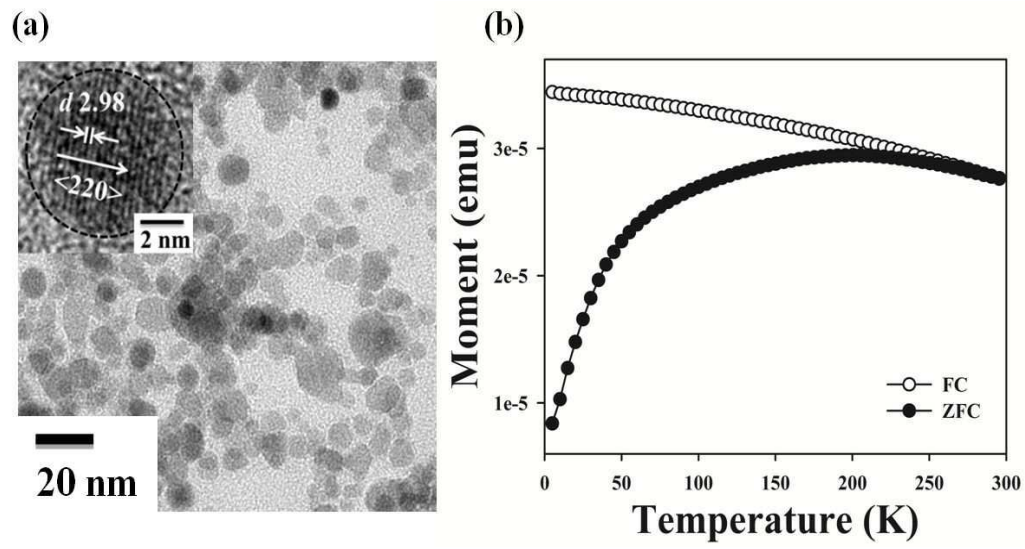
도면6



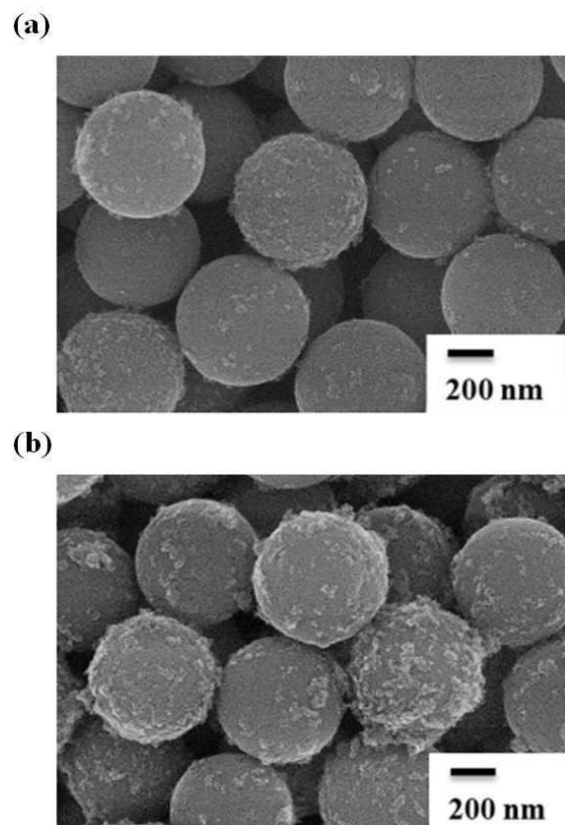
도면7



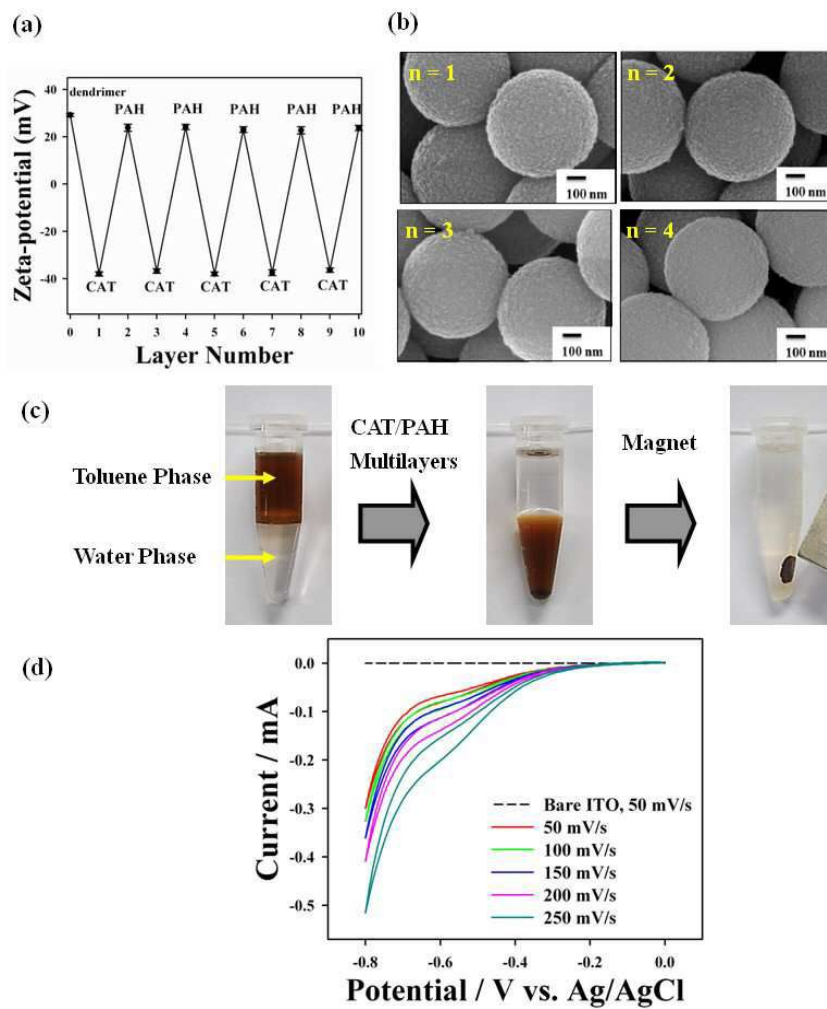
도면8



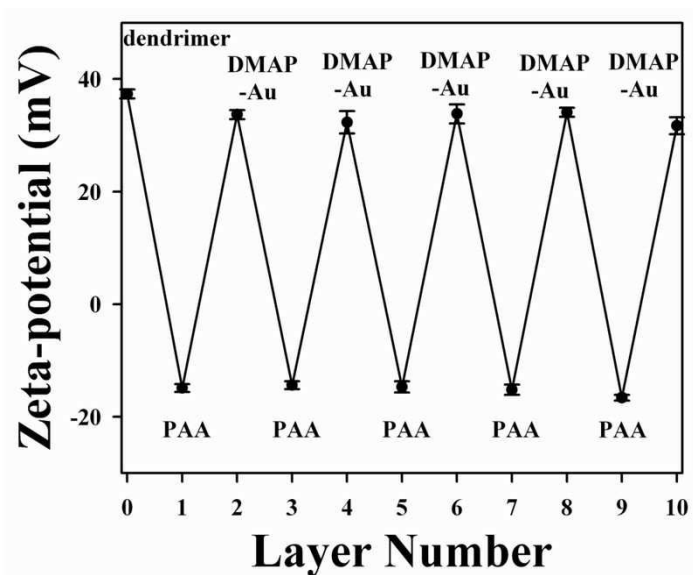
도면9



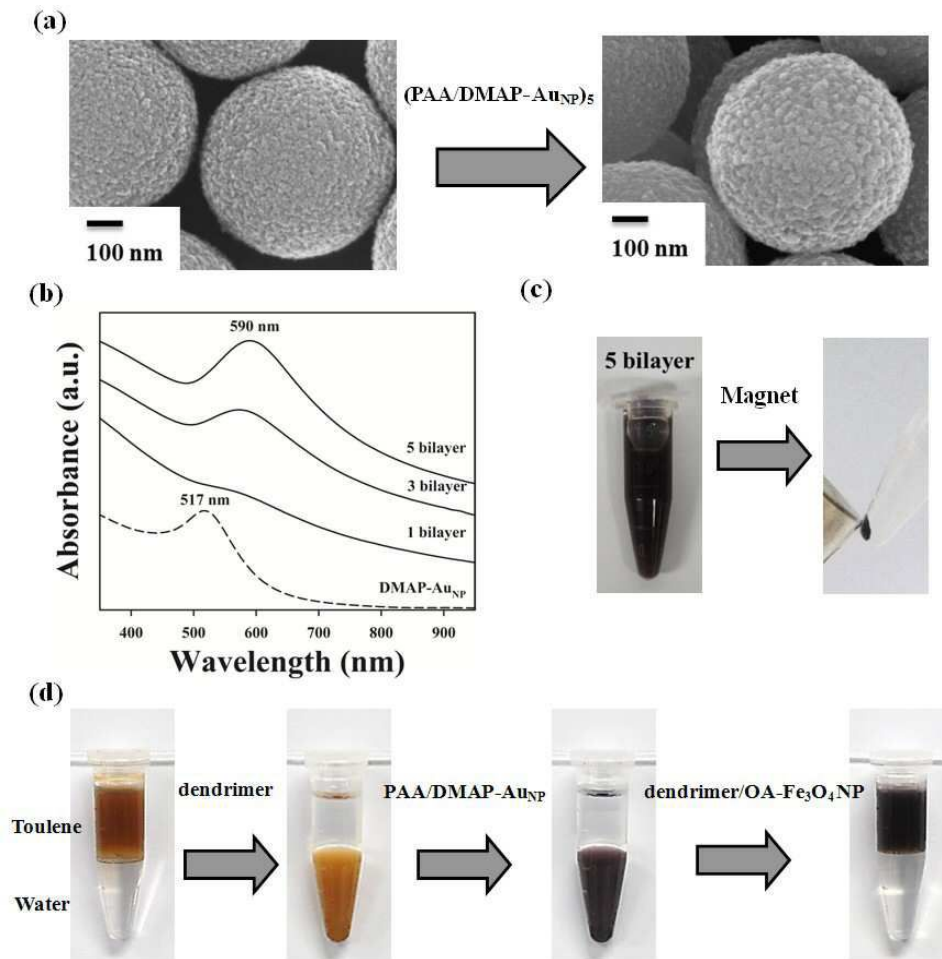
도면10



도면11



도면12



도면13

