



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0136519
(43) 공개일자 2016년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/64 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
C09K 11/02 (2006.01) G01N 21/65 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/64 (2013.01)
B22F 1/0018 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0069816
(22) 출원일자 2015년05월19일
심사청구일자 2015년05월19일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)
(72) 발명자
유성일
부산광역시 남구 오륙도로 85, 108동 201호 (용호
동, 오륙도에스케이뷰아파트)
김현우
부산광역시 남구 용주로14번길 29 (용호동)
조성호
부산시 중구 중구로43번길 20 부평동 1가 15번지
2/5(부평동1가)
(74) 대리인
김대현

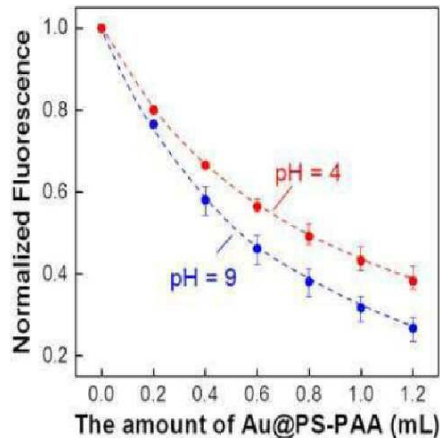
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 블럭공중합체 마이셀을 이용한 피에이치(pH) 센서, 블럭공중합체 마이셀을 이용한 형광센서 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 블럭공중합체 마이셀을 이용한 피에이치(pH) 센서, 블럭공중합체 마이셀을 이용한 형광센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 그 구성 중 센서의 제조방법은, 금속 나노입자를 합성하는 제 1단계와, 블럭공중합체 마이셀의 코어에 상기 금속 나노입자를 도입하는 제 2단계와, 상기 마이셀의 코로나에 형광체를 도입하는 제 3단계를 포함하여 구성될 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류

B22F 1/0048 (2013.01)

C09K 11/02 (2013.01)

G01N 21/6428 (2013.01)

G01N 21/658 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A1A2056167

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 플라즈모닉 마이셀을 이용한 광역학 및 광열 치료용 나노구조체 개발

기 여 율 1/1

주관기관 부경대학교 산학협력단

연구기간 2014.11.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

금속 나노입자를 합성하는 제 1단계;

블록공중합체 마이셀의 코어에 상기 금속 나노입자를 도입하는 제 2단계; 및

상기 마이셀의 코로나에 형광체를 도입하는 제 3단계;를 포함하여 구성되고,

피에이치(pH) 조건에 따라 형광의 세기가 변화되는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 마이셀을 이용한 피에이치(pH) 및 형광감지용 센서 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금속 나노입자는,

금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 백금(Pt) 중 어느 하나 이상의 금속 나노입자로 구성되는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 마이셀을 이용한 피에이치(pH) 및 형광감지용 센서 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 블록공중합체는,

코어는 폴리스타이렌(PS)로 구성되고, 코로나는 폴리아크릴릭엑시드(poly(acrylic acid)), 폴리비닐피리딘(poly(vinyl pyridine)), 폴리에틸렌옥사이드(poly(ethylene oxide)) 중 어느 하나 이상으로 구성되는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 마이셀을 이용한 피에이치(pH) 및 형광감지용 센서 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 형광체는,

유기염료, 반도체 양자점, 형광단백질 중 하나 이상으로 구성되는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 마이셀을 이용한 피에이치(pH) 및 형광감지용 센서 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 형광체는,

로다민 123(rhodamins 123)인 것을 특징으로 하는 블록공중합체 마이셀을 이용한 피에이치(pH) 및 형광감지용 센서 제조방법.

청구항 6

코어부분에는 금속나노입자를 먼저 도입하고, 코로나부분에는 형광체를 결합한 마이셀을 상기 마이셀에서 형광체가 결합 또는 분리된 정도를 측정하여 피에이치(pH)를 검사하는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 마이셀을 이용한 피에이치(pH) 센서.

청구항 7

코어부분에는 금속나노입자를 먼저 도입하고, 피에이치(pH) 조건에 따라서 형광체가 마이셀의 코로나에 결합되는 상대적인 양이 달라짐으로써 그에 따른 형광세기의 변화를 검사하는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 마이

셀을 이용한 형광센서.

청구항 8

마이셀구조에서, 코어부분에는 금속나노입자가 결합되고, 코로나부분에는 형광체가 결합되는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 마이셀을 이용한 피에이치(pH) 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 피에이치(pH)센서 및 형광센서에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 코어 속에 금 나노입자가 도입된 블록공중합체 마이셀과 형광체 간의 상대적인 결합의 정도가 피에이치(pH)에 따라서 변화가 되고 이에 따른 형광체의 형광세기가 조절되는 원리를 이용한 블록공중합체 마이셀을 이용한 피에이치(pH) 센서, 이를 이용한 형광센서 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

배경 기술

[0002] 블록 공중합체를 한 블록에 대해서만 선택적인 용매에 용해시키면 용매에 용해되는 코로나(corona) 블록과 용해되지 않는 코어(core) 블록으로 자발적인 상분리가 진행되어 고분자 마이셀을 형성한다. 마이셀의 형태와 그 크기는 벌크에서와 마찬가지로 공중합체의 분자량, 각 블록의 부피비, 각 블록간의 블록과 용매간의 Flory-Huggins 상호작용 계수 등에 의해서 결정된다. 그 크기는 일반적으로 약 20 내지 200nm 정도이다. 코어-코로나 구조로 이루어진 마이셀 구조는 나노입자를 안정화 시키거나 나노입자를 합성하는데 있어서 매우 유용하게 이용되고 있다. 특히, 금(Au) 나노입자를 합성하는데 있어서 매우 유용하게 이용되고 있다. 특히, 금(Au) 나노입자를 마이셀 코어 속에 도입하는 방법에 대해서는 이미 잘 알려져 있는 상태이다.

[0003] 한편, 금 나노입자는 국부적인 표면 플라즈몬 특성에 의해 입사광(incident light)과 강한 상호작용을 하여 주위의 전자기장을 나노입자 주위로 집중시킬 수가 있다. 따라서, 나노입자 표면 근방에 유기염료, 형광단백질, 반도체 나노입자 등의 형광체가 위치하게 되면 나노입자-형광체 간에 복잡한 상호작용이 발생할 수 있으며 그에 따라 형광체의 발광세기가 비약적으로 증대되거나 감소할 수 있다.

[0004] 이때, 나노입자-형광체의 상호작용은 금속 나노입자의 크기와 모양, 금속 나노입자와 형광체간의 상대적인 거리, 형광체의 흡광/발광 스펙트럼과 금속 나노입자의 소광(extinction) 스펙트럼 간의 중첩에 의해서 결정되어진다. 하지만, 임의의 시스템에서 금속 나노입자와 형광체의 종류가 결정되었다고 하면 이들 간의 상호작용은 기본적으로 나노입자-형광체의 상대적인 거리에 의존한다. 따라서, 나노입자-형광체의 상대적인 거리를 정밀하게 조절하면 형광체의 발광세기를 금속 나노입자에 의해서 조절할 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) 1. Pelaz, B.; Jaber, S.; de Aberasturi, D. J.; Wulf, V.; Aida, T.; de la Fuente, J. M.; Feldmann, J.; Gaub, H. E.; Josephson, L.; Kagan, C. R.; Kotov, N. A.; Liz-Marz[©], L. M.; Mattoussi, H.; Mulvaney, P.; Murray, C. B.; Rogach, A. L.; Weiss, P. S.; Willner, I.; Parak, W. J. The State of Nanoparticle-Based Nanoscience and Biotechnology: Progress, Promises, and Challenges. ACS Nano 2012, 6, 8468-8483.
- (비특허문헌 0002) 2. Buck, M. R.; Schaak, R. E. Emerging Strategies for the Total Synthesis of Inorganic Nanostructures. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 6154-6178.
- (비특허문헌 0003) 3. Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B., Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 60-103.
- (비특허문헌 0004) 4. Klinkova, A.; Choueiri, R. M.; Kumacheva, E. Self-Assembled Plasmonic Nanostructures. Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 3976.
- (비특허문헌 0005) 5. Wang, L.; Xu, L.; Kuang, H.; Xu, C.; Kotov, N. A. Dynamic Nanoparticle Assemblies. Acc. Chem. Res. 2012, 45, 1916-1926.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명에서는 마이셀의 코어 및 코로나를 특성이 다른 소재로 동시에 기능화 시키는 것을 특징으로 한다. 이때, 마이셀의 코어는 금(Au) 나노입자에 의해서 기능화가 되어 있는 상태이며, 마이셀의 코로나에 유기염료가 결합되는 특성을 지닌다. 특히, 용액의 피에이치(pH)에 따라서 유기염료가 마이셀에 결합되는 정도가 달라지게 되는데, 마이셀에 결합되는 유기염료의 형광은 코어속에 위치하는 금 나노입자에 의해서 변화가 된다. 즉 피에이치(pH) 변화에 따른 유기염료의 형광 변화가 검출이 가능하며, 반대로 형광의 변화 정도를 통해 용액의 피에이치(pH)를 검사할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명인 블럭공중합체 마이셀을 이용한 피에이치(pH) 및 형광감지용 센서 제조방법은, 금속 나노입자를 합성하는 제 1단계와, 블럭공중합체 마이셀의 코어에 상기 금속 나노입자를 도입하는 제 2단계와, 상기 마이셀의 코로나에 형광체를 도입하는 제 3단계;를 포함하여 구성되고, 피에이치(pH) 조건에 따라 형광의 세기가 변화되는 것을 특징으로 한다.
- [0008] 상기 금속 나노입자는, 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 백금(Pt) 중 어느 하나 이상의 금속 나노입자로 구성되는 것을 특징으로 한다.
- [0009] 상기 블럭공중합체는, 코어는 폴리스타이렌(PS)로 구성되고, 코로나는 폴리아크릴릭엑시드(poly(acrylic acid)), 폴리비닐피리딘(poly(vinyl pyridine)), 폴리에틸렌옥사이드(poly(ethylene oxide)) 중 어느 하나 이상으로 구성되는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 상기 형광체는, 유기염료, 반도체 양자점, 형광단백질 중 하나 이상으로 구성되는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 상기 형광체는, 로다민 123(rhodamine 123)인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 그리고, 본 발명의 다른 실시예인 블럭공중합체 마이셀을 이용한 피에이치(pH) 센서는, 코어부분에는 금속나노입자를 먼저 도입하고, 코로나부분에는 형광체를 결합한 마이셀을 상기 마이셀에서 형광체가 결합 또는 분리된 정도를 측정하여 피에이치(pH)를 검사하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 그리고, 본 발명의 또 다른 실시예인 블럭공중합체 마이셀을 이용한 형광센서는, 코어부분에는 금속나노입자를 먼저 도입하고, 피에이치(pH) 조건에 따라서 형광체가 마이셀의 코로나에 결합되는 상대적인 양이 달라짐으로써 그에 따른 형광세기의 변화를 검사하는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 그리고, 본 발명의 또 다른 실시예인 블럭공중합체 마이셀을 이용한 피에이치(ph) 센서는 마이셀구조에서, 코어부분에는 금속나노입자가 결합되고, 코로나부분에는 형광체가 결합되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 의한 블럭공중합체 마이셀을 이용한 피에이치(pH) 센서, 이를 이용한 형광센서 및 이의 제조방법은 다음과 같은 효과가 있다.
- [0016] 용액의 피에이치(pH)에 따라서 금 나노입자를 함유하는 마이셀과 유기염료 간의 상대적인 결합의 양을 조절함으로써, 유기염료의 형광세기를 변화시키는 효과가 있다.
- [0017] 또한, 피에이치(pH)에 따라서 유기염료의 형광세기가 조절되기 때문에 피에이치(pH)를 검사할 수 있는 방법을 제공함에 효과가 있다.
- [0018] 한편, 고분자 마이셀은 구조적으로 안정하기 때문에 유기염료 뿐만 아니라 다양한 종류의 이온성 형광체, 예를 들어 형광 단백질 등에 대해서도 같은 원리로 적용할 수 있기 때문에 형광물질을 검출할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1의 (a)는 본 발명을 구성하는 금 나노입자의 투과전자현미경 (TEM) 사진이며, 도 1의 (b)는 본 발명을 구성

하는 폴리스티렌-블록-폴리아크릴릭에시드(polystyrene-block-poly(acrylic acid)) 마이셀의 코어속에 금 나노입자가 도입된(이하 Au@PS-PAA로 표기) 투과전자현미경 사진이다.

도 2의 (a)는 본 발명에 의한 금 나노입자가 도입된 마이셀의 흡광 스펙트럼이며, 도 2의 (b)는 유기염료로 활용되는 로다민 123 (rhodamine 123)의 흡광 (점선) 및 형광(실선) 스펙트럼이다.

도 3은 피에이치(pH) = 4 및 피에이치(pH) = 9 조건에서 로다민 123 수용액에 Au@PS-PAA를 순차적으로 도입해 가면서 측정된 로다민 123의 형광 세기이다.

도 4의 (a)는 마이셀 코어에 도입된 금 나노입자의 흡수 스펙트럼을 상대적인 흡광 횡단면(σ_{abs}) 및 산란 횡단면(σ_{scat})으로 계산한 결과이며, 도 4의 (b)는 피에이치(pH) = 4 및 피에이치(pH) = 9 조건에서 측정된 PAA 고분자의 적외선 분광(FT-IR) 스펙트럼이다.

도 5의 (a)는 본 발명에 의한 피에이치(pH) 4 내지 피에이치(pH) 9 범위에서 유기염료의 형광 세기를 상대적으로 비교한 결과이며, 도 5의 (b)는 HCl 및 NaOH 용액을 교대로 첨가할 때 형광 세기가 가역적으로 변화되는 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하 본 발명에 의한 블럭공중합체 마이셀을 이용한 피에이치(pH) 센서, 이를 이용한 형광센서 및 이의 제조방법의 바람직한 실시예가 첨부된 도면을 참고하여 상세하게 설명한다.
- [0021] 그리고, 본 발명에서, 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭에시드는 PS-PAA로 표기하고, PS-PAA의 코어인 폴리스타이렌에 금 나노입자가 도입된 것을 Au@PS-PAA로 표기한다. 그리고, 폴리스타이렌은 PS로 폴리아크릴릭에시드는 PAA로 표기한다.
- [0022] 본 발명에 의한 피에이치(pH) 및 형광감지용 센서의 제조방법은, 금속 나노입자를 합성하는 제 1단계와, 블럭공중합체 마이셀의 코어에 상기 금속 나노입자를 도입하는 제 2단계와, 상기 마이셀의 코로나에 형광체를 도입하는 제 3단계를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0023] 여기서, 측정하려는 용액의 피에이치(pH) 조건에 따라 형광의 세기가 변화되는 것을 기초로 용액의 피에이치(pH)를 측정할 수 있고, 형광세기 정도를 감지할 수 있다.
- [0024] 상기 금속 나노입자는, 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 백금(Pt) 중 어느 하나 이상의 금속 나노입자로 구성될 수 있다. 본 발명에서는 금 나노입자가 적용된 것을 아래에서 상세하게 설명한다.
- [0025] 그리고, 상기 블럭공중합체는, 코어는 폴리스타이렌(PS)로 구성되고, 코로나는 폴리아크릴릭에시드(poly(acrylic acid)), 폴리비닐피리딘(poly(vinyl pyridine)), 폴리에틸렌옥사이드(poly(ethylene oxide)) 중 어느 하나 이상으로 구성될 수 있다. 본 발명에서는 코어는 폴리스타이렌(PS)가 적용되고, 코로나는 폴리아크릴릭에시드(poly(acrylic acid))가 적용된 것을 아래에서 상세하게 설명한다.
- [0026] 또한, 상기 형광체는, 유기염료, 반도체 양자점, 형광단백질 중 하나 이상으로 구성될 수 있다.
- [0027] 1. 블럭공중합체의 마이셀의 코어에 금 나노입자를 결합하는 단계
- [0028] 금 나노입자를 합성하고 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭에시드(PS-PAA) 마이셀 코어속에 도입하는 방법으로는 2009년 발행된 학술지 Small의 198페이지에 수록된 "Development of Polymer-Encapsulated Metal Nanoparticles as Surface-Enhanced Raman Scattering Probes"를 참조하여 거의 동일한 방법으로 형성하였다.
- [0029] 2. 블럭공중합체의 마이셀의 코로나에 유기염료인 형광물질을 도입하는 단계
- [0030] 우선 유기염료인 로다민 123 (rhodamine 123, 이하 R 123로 표기)을 1×10^{-5} M 농도로 제조한 이후 3 mL의 로다민 수용액에 금 나노입자가 도입된 PS-PAA 마이셀 (이하 Au@PS-PAA로 간략히 기술)을 0.2 mL ~ 1.2 mL 범위에서 순차적으로 도입하면서 로다민 123의 형광을 측정하였다. 이때, Au@PS-PAA의 농도는 자외선-가시광선 분광계(UV-Vis spectroscopy)를 활용하여 흡광도가 1.0 이 되도록 미리 조정하였다. 하지만, 이 농도는 본 발명의 실

시를 돕기 위해 설정하였을 뿐 Au@PS-PAA의 농도에 제한은 없는 것으로 파악되어야 한다. 한편, 로다민 수용액 및 Au@PS-PAA 수용액은 피에이치(pH) = 4 또는 피에이치(pH) = 9로 미리 조절을 한 상태였으며, 용액의 피에이치(pH)는 0.1 M NaOH 수용액 및 0.1M HCl 수용액을 이용하여 조절하였다.

[0031] 3. 형광물질의 피에이치(pH)에 대한 의존도 실험

[0032] 먼저, 하이드로젠테트라클로로아우레이트(HAuCl_4)를 시트르산-환원방법에 의해 금 나노입자(Au NPs)로 합성하였다. 상기 합성된 금 나노입자(Au NPs)는 시트르산 이온에 의해 표면에서 음이온 전하를 가지며, 도 1의 (a)에 도시된 바와 같이, 대략 11 nm의 평균 직경을 가지는 구형을 가진다.

[0033] 상기 합성된 금 나노입자(Au NPs)를 마이셀의 코어속에 도입하기 위해 우선 나노입자의 표면을 소수성인 2-나프탈렌시올(2-naphthalenethiol)에 의해 개질한다. 이어서, 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)에 PS-PAA 공중합체와 금 나노입자를 동시에 혼합하고, 증류수를 첨가한다($\text{H}_2\text{O}/\text{DMF} = \sim 18 \text{ vol}\%$).

[0034] 그 후, 혼합 용액을 2시간 동안 110°C 에서 가열한 뒤 상온으로 서서히 냉각한다. 이때, PS-PAA 공중합체는 110°C 는 마이셀로 응집이 되지 않지만, 냉각 과정시 PS 블록이 코어를 형성하고 PAA 블록이 코로나를 형성하는 마이셀로 응집이 된다. 동시에, 표면 개질된 금 나노입자(Au NPs)는 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 과 접촉을 피하기 위해 소수성인 PS 코어 내부로 도입된다. 그 후, 형성된 용액내의 잔여 화합물을 제거하기 위해 투석(dialysis)와 원심분리를 진행하였다.

[0035]

[0036] 도 1의 (b)는 금 나노입자(Au NP)가 코어 속에 도입된 PS-PAA 마이셀의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 마이셀 코어에는 한 개의 금 나노입자(Au NP)만이 중심에 도입되어진 것을 확인할 수 있으며, PS-PAA 마이셀은 나노입자 주위에 균일한 껍질(shell)을 형성하고 있다.

[0037] 상기의 Au@PS-PAA 구조를 갖는 나노입자-형광물질의 상호작용을 연구하기 위해, 먼저 금 나노입자(Au NPs)와 형광 염료의 광학적 특성을 조사하였다. 도 2의 (a)에서처럼 Au@PS-PAA 마이셀은 대략 520 nm 근방에서 흡광 스펙트럼을 나타낸다. 유기염료는 도 2의 (b)에 분자구조와 흡수/형광 스펙트럼이 도시된 로다민 123을 활용하였다. 이러한 이유는 첫째로, 도 2의 (b)처럼 로다민 123의 흡수/형광 스펙트럼이 Au@PS-PAA 마이셀의 금 나노입자의 흡광과 중첩되어 나노입자-유기염료간에 강한 광학적 커플링이 예상되기 때문이며, 둘째로 로다민 123은 양이온성 염료이기 때문에 음이온을 지니는 Au@PS-PAA 마이셀의 PAA 코로나에 정전기적 인력에 의해서 결합될 수 있는 특성을 지니기 때문이다.

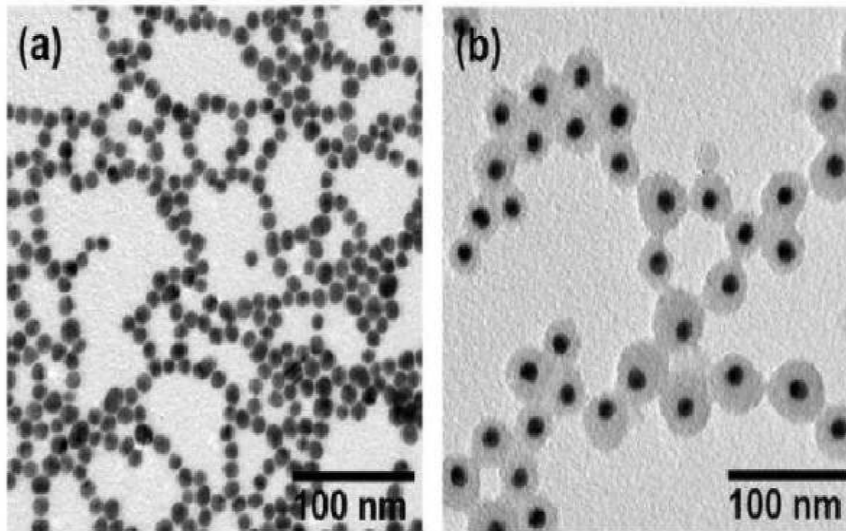
[0038] 우선, 피에이치(pH) 센서로 활용하기 위해서는 피에이치(pH) 따라 달라지는 물리적 특성이 관찰되어야 한다. 이에, 본 발명에서는 3.0 mL의 로다민 123 ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$) 수용액에 Au@PS-PAA 용액을 0.2 mL 씩 순차적으로 도입하면서 형광을 측정하였다. 이때, 용액의 피에이치(pH)를 4.0 및 9.0으로 조절하여 두 조건에 따른 형광 특성의 차이를 관찰하고자 하였다.

[0039] 도 3에서처럼 Au@PS-PAA 용액이 도입됨에 따라서 로다민 123의 형광이 지속적으로 소광(quenching)되는 것이 관찰되었는데, 피에이치(pH)=9.0 조건에서 로다민 123의 형광이 더욱 소광된 것을 확인 할 수 있다. 참고로, 도 3의 형광세기는 로다민 123의 형광 스펙트럼에서 최대 형광이 나타나는 530 nm의 값을 상대적으로 도시한 것이다. 또한, 용액의 피에이치(pH)는 HCl 또는 NaOH 수용액을 이용하여 조절하였다.

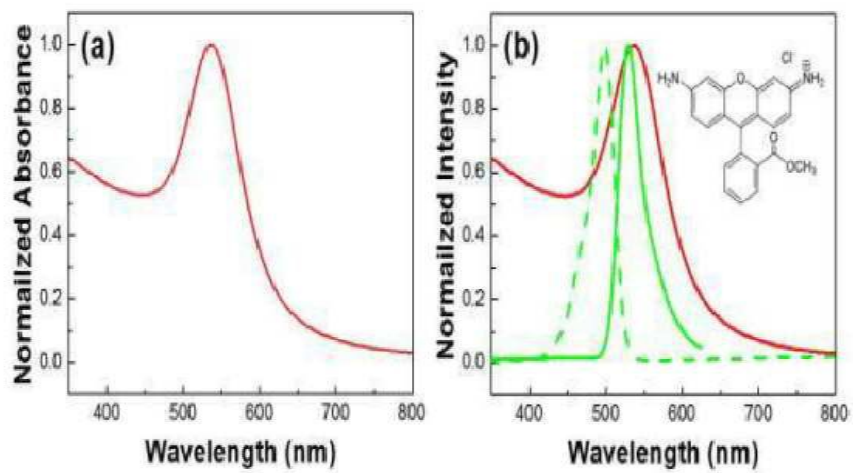
- [0040] 이렇게 용액의 피에이치(pH) 조건에 따라 형광이 소광되는 정도가 바뀌는 현상을 이해하기 위해서는 우선 PAA블록에 존재하는 카르복실산(-COOH)의 이온화 정도가 피에이치(pH) 조건에 의해서 변하는 현상을 확인하였다. 즉, 도 4의 (a)에서와 같이 PAA 고분자의 적외선 분광(FT-IR) 스펙트럼을 측정해보면, 피에이치(pH) = 4.0 인 경우에는 카르복실산은 이온화되지 못하고 1645 cm^{-1} 에서 중성인 COOH의 진동이 관찰된다. 하지만, 피에이치(pH) = 9.0 인 경우에는 카르복실산은 음 이온 형태로 이온화 되어 -COO^- 상태로 존재하게 되어 1550 cm^{-1} 에서 새로운 진동 피크가 관찰되었다. 즉, 피에이치(pH) = 9.0 인 경우에는 Au@PS-PAA 마이셀의 외부구조인 PAA가 음이온 형태로 하전되어 있기 때문에 양이온인 로다민 123과의 결합이 보다 우세하게 진행될 것을 예측할 수 있다.
- [0041] 로다민 123이 Au@PS-PAA 마이셀에 결합이 되면 로다민 123의 형광은 마이셀 코어속에 있는 금 나노입자에 의해서 소광이 된다. 일반적으로 지름이 10 - 20 nm 정도인 금 나노입자는 주위에 있는 형광체의 형광을 소광시키는 것으로 잘 알려져 있다. 이는 금 나노입자의 흡수 (extinction) 스펙트럼을 통해서 이해되는데, 일반적으로 금속 나노입자의 흡수는 산란 (scattering) 및 흡광 (absorption)으로 구성된다. 이때, 산란 특성은 인접한 형광체의 형광을 증폭시키는 역할을 하면 반대로 흡광 특성은 형광을 소광시키게 된다. 이에 도 4의 (b)에서처럼 본 발명에서 사용한 지름이 11 nm 인 금 나노입자의 흡수 스펙트럼(σ_{ext})을 계산을 통해 산란 (σ_{scat}) 및 흡광 (σ_{abs}) 스펙트럼으로 나누어보면 흡광 (σ_{abs}) 항이 매우 우세한 것을 확인할 수 있고 그 결과 인접한 로다민 123의 형광을 소광시킬 것으로 이해된다.
- [0042] 하지만, 금 나노입자의 효과는 매우 인접한 영역에서만 작용하는 근접장 상호작용으로 유기염료의 형광을 변화시키기 위해서는 일반적으로 나노입자-염료의 상대적인 거리가 30nm 미만이어야 한다. 따라서, 이제까지 설명한 것처럼 피에이치(pH) = 9.0 인 조건에서는 로다민 123이 Au@PS-AA 마이셀에 정전기적 인력에 의해서 우세하게 결합되며, 이에 따라 금 나노입자와 로다민 123의 거리가 30 nm 이하로 매우 가까워지게 되고 (도 1(b) 전자현미경 사진 참조) 그 결과 금 나노입자의 흡광 특성에 의해서 로다민 123의 형광이 감소하게 된다.
- [0043] 이러한 원리는 피에이치(pH) 센서로 직접 응용할 수 있다. 이에 본 발명에서 3.0 mL 의 로다민 123 (1×10^{-5} M) 수용액에 Au@PS-PAA 용액을 0.4 mL 도입한 이후 용액의 피에이치(pH)를 9.0 - 4.0 까지 넓은 범위에서 조절하여 형광의 변화를 살펴보았다. 도 5(a)처럼 피에이치(pH) = 9.0 에서 피에이치(pH) = 4.0 으로 실험조건을 변화시키면 로다민 123의 형광이 상대적으로 증대되는 것을 확인할 수 있다. 이는 피에이치(pH) = 9.0 의 조건인 경우 Au@PS-PAA 마이셀의 외부구조인 PAA가 음이온 형태로 존재하여 로다민 123과 강한 결합을 하지만, 피에이치(pH)가 점차 감소할수록 PAA의 이온화 정도가 감소하며 로다민 123의 결합 정도가 약해지는데서 원인을 찾을 수 있다. 즉, 피에이치(pH) 감소에 따라 Au@PS-PAA 마이셀에 결합되는 로다민 123의 양이 감소하고, 이는 앞에서 설명한 금 나노입자에 의한 소광 현상이 억제되기 때문에 전반적으로는 형광이 증대되는 것으로 이해된다. 이때, 도 5의 (a)처럼 pH 에 따른 형광의 변화가 선형의 관계를 지니고 있기 때문에 반대로 상대적인 형광의 세기를 측정하면 용액의 피에이치(pH)를 측정할 수 있는 센서로 활용이 가능하다.
- [0044] 한편, 본 발명이 지속적인 피에이치(pH) 변화를 검출할 수 있는지를 판별하기 위해서 용액의 피에이치(pH)를 4.0과 9.0으로 반복적으로 변화시키면서 형광의 세기를 측정하였다. 도 5(b)에서처럼 형광세기가 피에이치(pH) 조건에 따라서 가역적으로 증대되고 감소되는 것이 관찰되었으며 이는 로다민 123이 Au@PS-PAA에 결합되는 정도가 같은 방식으로 증대되고 감소되는 것을 반복하는 것을 의미한다.
- [0045] 한편, 이제까지 기술한 바에 의하면 유기염료인 로다민 123 대신에 전하를 가지는 다양한 형광체 (예를들어, 형광 단백질, 반도체 양자점 등.) 에 대해서도 같은 방식을 적용하며 피에이치(pH) 변화에 따른 형광체의 신호 세기를 검출할 수 있어 다양한 형태의 형광물질 센싱에 같은 방식을 적용할 수 있다.
- [0046] 그러므로 이상에서 기술한 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌것으로 이해되어야 하고, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타나며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

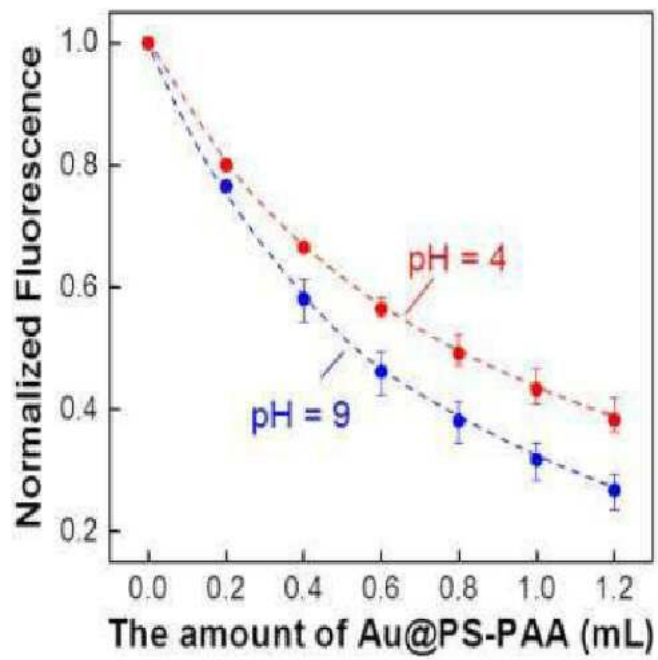
도면1



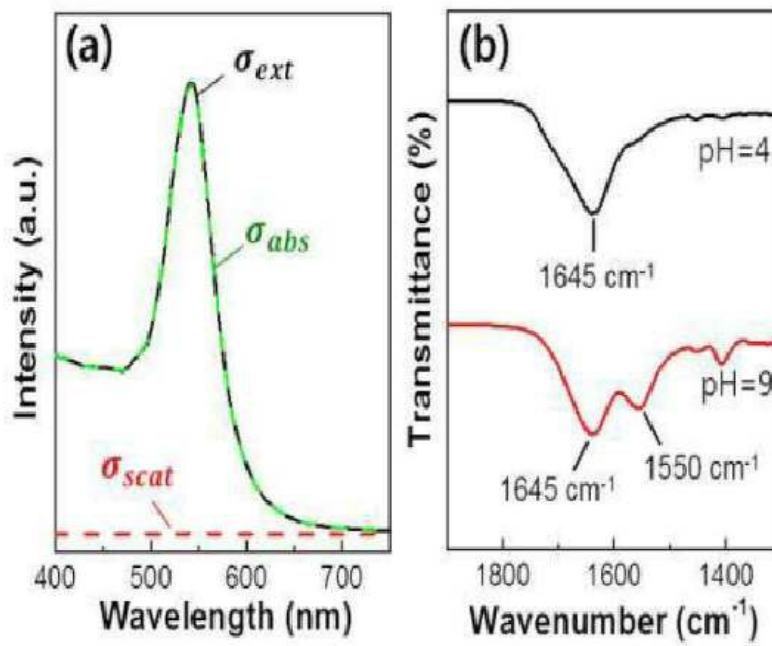
도면2



도면3



도면4



도면5

