creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

Poly(4-vinylpyridine) 박막의 특성 연구 및 응용

2010년 2월

부경대학교 대학원

이미지시스템공학과

김 민 성

공학석사 학위논문

Poly(4-vinylpyridine) 박막의 특성 연구 및 응용

지도교수 정 연 태

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2010년 2월

부경대학교 대학원

이미지시스템공학과

김 민 성

김민성의 공학석사 학위논문을 인준함

2010년 2월

주　　심　공학박사　임 권 택　인

위　　원　공학박사　정 용 석　인

위　　원　공학박사　정 연 태　인

목 차

목 차 ——— i
List of Figures ——— iii
Abstract ——— v

Ⅰ. 서 론 ——— 1

Ⅱ. 이론적 배경 ——— 3
1. 고분자 박막 기술의 발전 ——— 3
2. poly vinylpyridine ——— 3

Ⅲ. 실험 방법 ——— 5
1. 시약 및 분석기기 ——— 5
2. 실리콘 웨이퍼와 quartz의 세정 ——— 6
3. P4VP 고분자 박막의 형성 ——— 6
4. 금 콜로이드 수용액의 준비 ——— 7
5. 고분자 박막에 금 나노입자의 고정화 ——— 7
6. 수용액 pH 변화에 따른 가교된 P4VP 박막의 팽창/수축화 ——— 8
7. P4VP 박막에 PMMA의 고정화 ——— 8

Ⅳ. 결과 및 고찰 ——— 10
1. P4VP 박막에 Bimodal 금 나노입자의 고정화 ——— 10
가. 금 나노입자의 광학적 특성 ——— 10
나. 금 나노입자가 고정화된 P4VP 박막의 확인 ——— 14
다. Bimodal 금 나노입자 형성의 확인 ——— 17
라. FE-SEM / AFM 분석 ——— 18
2. 수용액 pH 변화에 따른 가교된 P4VP 박막의 팽창/수축화 ——— 21
가. 고정된 AuNPs의 크기가 pH 응답성에 미치는 영향 ——— 21
나. 광 가교된 P4VP 박막에 고정된 금 나노입자의 pH 응답 영역 ——— 23
다. pH 값의 주기적인 변화에 대한 재현성 실험 ——— 24
3. P4VP 박막에 PMMA의 고정화 ——— 26
가. PMMA/toluene의 농도에 따른 고정된 PMMA의 두께 변화 ——— 26
나. PMMA의 분자량에 따른 고정된 PMMA의 두께 변화 ——— 28
다. P4VP 박막에 고정화된 PMMA의 확인 ——— 30
마. Micropattern으로 고정화된 PMMA의 AFM 측정 결과 ——— 33

Ⅴ. 결 론 ——— 35

Ⅵ. 참고문헌 ——— 37

List of Figures

Figure 1. UV-vis spectra of the 20 nm, 40 nm and 70 nm diameter Gold colloidal solution ---- 12

Figure 2. UV-vis spectra of gold nanoparticles of 20 nm, 40 nm and 70 nm diameter immobilized on quartz substrate ---- 13

Figure 3. FE-SEM image of 70 nm gold naoparticles immobilized onto the P4VP thin films. ---- 15

Figure 4. EDX result of P4VP thin films ---- 16

Figure 5. EDX result of AuNPs immobilized onto P4VP thin films ---- 16

Figure 6. UV visible absorption spectra of immobilized gold nanoapaticles ---- 17

Figure 7. FE-SEM images of 70 nm immobilized gold nanoprticles ---- 19

Figure 8. FE-SEM images of bimodal structures Insets are magnification images of respective films. ---- 19

Figure 9. AFM image of bimodal structures immobilized on P4VP thin films ---- 20

Figure 10. (A) UV-vis spectra of P4VP immobilized with 20 nm diameter AuNPs, in the fully stretched (pH 2 water) and fully collapsed (pH 7 water) state. (B) UV-vis spectra of P4VP immobilized with 40 nm diameter AuNPs in same condition. ---- 22

Figure 11. Shift in UV-vis absorption peak maxima of P4VP immobilized 20 nm diameter AuNPs as a function of the pH of surrounding media. ---- 23

Figure 12. Shift in UV-vis absorption peak maxima of immobilized different diameter AuNPs (20 nm, 40 nm) as the solution pH was cycled. ——— 25

Figure 13. The experiments were carried out by spin coating a 10 mg/mL PMMA/toluene solution at 2000 rpm on P4VP thin films(A). The film which was formed by UV irradiation was then extracted with toluene for 5 min(B). ——— 27

Figure 14. The experiments were carried out by spin coating a 10 mg/mL PMMA/toluene solution at 2000 rpm on P4VP thin films(A). The film which was formed by UV irradiation was then extracted with toluene for 5 min(B) ——— 29

Figure 15. FE-SEM images of immobilized PMMA on P4VP thin films. Insets are magnification images of respective films. ——— 31

Figure 16. FT-IR image of P4VP thin films(A) and immobilized PMMA on P4VP thin films(B) ---------- 32

Figure 17. Micropatterned PMMA, Mw 173,000. (scan area is 30 X 30 μm^2) ---------- 34

Characterization and Applications of Poly(4-vinylpyridine) Thin films

Min Sung Kim

Department of Image System Science & Engineering,
The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

Polymer immobilization on solid substrates is a fast and intensively developing technique for several applications that include imaging and semi-conductor industries. Immobilized polymers exhibit a variety of properties useful for such applications. In this regards, a variety of polymer molecules have been studied. Amongst the polymers studied, poly(4-vinylpyridine) (P4VP) is a chiefly studied polymer because of its outstanding properties and its use as a universal surface modifier.

In the present study, UV cross-linked P4VP has been utilized in studying the patterning of immobilized polymer thin films by photo-lithographic technique as well as these immobilized films were used as model templates to further modification with various metal nanoparticles, especially gold owing to its biological importance. Also, bimodal metal nanoparticles substrates were prepared using a bifunctional cross-linker namely 1,6-hexanedithiol.

Studies on pH responsive P4VP polymer films were done. The preliminary results indicate that this methodology is useful in

preparing pH nanosensors. The variation of SPR of the immobilized nanoparticles with a change in interparticles distances are caused by the swelling/de-swelling behaviour of the pH responsive polymer films.

The prepared samples in all the above cases were analytically well characterized. Several microscopic techniques, such as force microscopy and field-emission scanning electron microscopy were employed for analyzing the morphologies of the samples.

Ⅰ. 서 론

최근 고분자 박막 기술의 발전으로 나노미터 수준의 두께를 갖는 초박막 제조 기술을 이용하여 chemical sensors[1], optical surfaces[2], detection systems[3-5] 등 다양한 응용에 대한 관심이 높아지고 있다.

이러한 고분자 박막을 표면 개질하여 크기에 비해 넓은 표면적으로 인한 독특한 성질을 가진 금속 나노입자의 고정에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 특히, 금 나노입자의 경우 가시영역에서 뚜렷한 표면 플라즈몬 공명 대역을 가지고[6-8] 우수한 표면 안정성 때문에 나노센서[9], 광전자 탐지 시스템[10-12] 그리고 약물전달 시스템[13] 등의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

지금까지 나노입자의 응용에 있어서 문제점은 나노입자들의 표면 에너지가 너무 높아서 aggregation 현상이 쉽게 일어난다는 점이다. 나노입자의 광학적 성질을 여러 응용 분야에서 효과적으로 활용하기 위해서는 나노입자가 용액이나 matrix 상태에서 aggregation되지 않고 균일하게 분산된 상태를 안정하게 유지하는 것이 필요하다[14,15]. 나노입자의 안정한 분산을 얻기 위하여 고분자를 matrix로 이용하여 나노입자들의 aggregation을 최소화하는 연구가 수행되었다[16]. 한 예로 Malynych[17] 그룹은 poly(vinylpyridine) 고분자를 이용하여 다양한 종류의 나노입자를 분산시켰다. 그러나 이러한 나노입자를 분산시킨 고분자를 실리콘 웨이퍼나 quartz 등의 기판위에 박막으로 만들었을 때, 나노입자의 균일한 분산 상태는 얻을 수 있지만 고분자 박막의 기판에 대한 접착력 부족으로 용액 속에서 탈착이 일어나므로 응용에 대한 제약을 준다. 최근에 본 연구 그룹에서 광 가교된 P4VP 박막을 이용하여 금 나노입자를 고정시켜 금 나노입자의

micropatterning을 만드는 연구 결과를 보고하였다[18].

본 연구에서는 스핀 코팅을 이용하여 형성한 poly(4-vinylpyridine) (P4VP) 고분자 박막에 UV 노광을 통하여 광 가교를 시켜 고정한 금 나노입자에 thiol group을 사용하여 다른 크기의 금 나노입자를 결합시켜 bilayered 구조의 금 나노입자를 구성하는 방법을 제시하였다.

그리고 P4VP 고분자 박막의 성질을 이용하여 pH 나노센서로 응용될 수 있는 가능성을 제시하였다. 수용액의 pH 변화로 P4VP 박막이 팽창/수축하는 현상에 의하여 P4VP 박막 위에 고정시킨 금 나노입자의 입자간 거리가 변하여 일어나는 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동으로 수용액의 pH 변화에 따른 팽창/수축 정도를 측정하였다.

또한, UV 노광으로 실리콘 웨이퍼에 고정되어지는 P4VP 고분자를 사용하여 실리콘 웨이퍼 표면에 직접적으로 고정되어지지 않은 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 P4VP 박막 위에 UV 노광을 이용하여 고정시키고자 하였다. 또한 전기적 장치나 광전자 장치로 응용하기 위해 P4VP 박막에 스핀 코팅으로 생성된 PMMA에 photolithography 방법을 이용하여 마이크론 단위의 패턴을 제작하였다.

Ⅱ. 이론적 배경

1. 고분자 박막 기술의 발전

기능성 유기 고분자 박막 제조 공정에는 스핀 코팅법(spin coating), 열증착법(thermal deposition), Languir-Blodgett(LB)[19-20] 막 제조법 등 여러 방법이 연구되어왔다. 이중 LB법은 양친성 단분자막을 고체 기판의 표면으로 이전시켜 박막을 형성시키는 방법으로 매우 규칙적인 분자 배열과 균일한 두께의 조절이 가능하여 많은 연구가 있어왔다.[21,22] 하지만 LB막 제조에 사용가능한 기판의 제한성과 용매 및 열적 처리에 대한 안정성에 한계가 있다. LB막의 안정성과 제작방법을 개선할 목적으로 thiol 또는 silane계 화합물을 이용한 실리콘 또는 금 표면에 화학적 반응으로 단분자막 또는 다층초박막을 형성시키는 방법이 있다. 이 방법에서 단층막 제조는 2-5 nm 두께의 자기 조립은 가능하지만 더 두꺼운 박막 제조에의 응용이 어렵다.[23-25] 반면에 스핀 코팅법은 화학 반응에 의한 자기 조립법이나 LB 방법과는 달리 적층할 수 있는 층수에 제한이 없어 원하는 두께의 박막을 얻을 수 있고, 서로 다른 기능을 갖는 여러 가지 고분자들을 하나의 다층박막으로 형성시킬 수 있다. 그리고 용액의 점도와 기판의 회전속도를 조절함으로써 간단하게 막의 두께를 조절할 수 있다.

2. poly vinylpyridine

PVP 는 다공성 고분자 물질로써, 상호작용 능력이 크며 고분자 전해질(polyelectrolyte)로 사용할 수 있을 뿐 아니라 염기성을 지닌 질소 원자가

complex를 이룰 수 있으므로 많은 응용 가능성을 지니고 있다. 염기성 질소 원자를 가지고 있으므로 PVP는 염기성 촉매로 사용할 수 있으며 pyridyl 그룹과 metal ions이나 nanoparticles의 강한 친화력(affinity)을 이용하여 metal이나 nanoparticles를 고분자 박막에 고정화 시킬 수 있다. 그리고 pH에 따라 전하밀도가 민감하게 변하는 고분자 전해질로써 응용할 경우 주변의 pH 조건 및 이온농도를 조절함으로써 고분자 박막의 두께 및 표면 morphology를 조절할 수 있는 고분자 전해질 박막을 디자인할 수 있다.

최근 실리콘 웨이퍼 표면에 Graft 중합에 의하여 얻은 Brush 형태의 P2VP 고분자의 특징으로 고분자 사슬이 온도, 용매의 극성, pH 수용액에 응답하여 가역적인 팽창/수축을 진행하므로 다양한 곳에 활용될 수 있음이 보고되었다[26]. 특히 Brush 형태의 P2VP 고분자는 수용액의 pH 값이 낮을 때에는 고분자 사슬을 따라 존재하는 피리딜(pyridyl) 기들이 양성자와 결합하여 고분자 사슬은 양전하를 띠게 된다. 이로 말미암아 고분자 분절(segment) 에 축적된 양전하들 사이에 반발력에 의하여 고분자가 팽창된다. 반대로 수용액의 pH 값이 높을 때에는 피리딜기의 양성자가 제거되어 고분자 분절들이 중성이 되므로 Brush 형태의 고분자는 수축하게 된다[27]. 이러한 수용액의 pH 값의 변화에 응답하는 Brush 형태의 P2VP 고분자를 pH 나노센서에 응용하고자 하는 연구가 행하여졌다[28,29].

Graft 중합에 의하여 한 쪽 끝을 기판에 고정시키는 방법보다 훨씬 쉬운 방법으로 spin-coating에 의하여 기판에 poly(4-vinylpyridine) (P4VP) 고분자 박막을 형성한 다음에 UV radiation을 조사하여 얻은 가교된 P4VP 박막이 용액 속에서 매우 안정할 뿐 만 아니라 수용액의 pH 변화에 응답하여 팽창/수축 하는 것을 Yan[30] 그룹이 보고하였다.

Ⅲ. 실험방법

1. 시약 및 분석기기

실험에 사용된 시약 poly(4-vinylpyridine) (Mw = 160,000 g/mol), sodium borohydride, sodium citrate tribasic dihydrate (99%), hydrogen tetrachloroaurate(Ⅲ) 30w% solution in dilute hydrochloric acid (99.99%), 1,6-Hexanedithiol (96%) 는 Aldrich 사, PMMA는 Manufactured for Waters Corporation Polymer Standards Service Gmbh. INC(U.S.A.) 사에서 구입하였고 용매로 사용된 2-butanol과 toluene은 Junsei 사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 실리콘 웨이퍼를 세정하기 위해 사용된 sulfuric acid 와 30wt% hydrogen peroxide 는 각각 PFP 사와 Junsei 사에서 구입하여 정제 없이 사용하였고, 사용된 증류수는 탈이온수(DIW, deionized water) 와 증류수(DDW, double distilled water) 를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼에 고분자 박막을 형성시키기 위해 JD TECH 사의 모델 JSP-4A spin coater를 사용하였고, 스핀 코팅 된 고분자 박막의 두께는 Gaertner 사의 모델 L2W16E 의 ellipsometer 로 He/Ne 레이저를 사용하여 입사각 70° 으로 측정하였다. UV 노광기는 low-pressure Hg lamp (10 Watt) 를 사용하였고, 시료와 광원 사이의 거리는 4 ㎝로 하였다. 표면의 water contact angle 은 SEO 사의 모델 300s 로 실온에서 1 ㎕의 증류수를 떨어뜨린 직후 측정하였다. 금 콜로이드 수용액의 흡수영역과 수용액 pH 변화에 따라 가교된 P4VP의 팽창/수축에 의하여 그 위에 고정된 금 나노입자 간의 간격 변화는 Perkin Elmer LB 40 모델의

UV-vis absorption spectrometer (PERKIN ELMER사의 Lambda 40)로 측정하였다. 나노입자가 고정된 표면의 형태와 패턴 이미지를 보기 위해 Atomic force microscopy (AFM) (Digital Instruments (USA), multimode TM SPM) 와 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) (Jeol (Japan), JSM-6700F), Fourier Transform Infra Red Spectrometer (FT-IR) (Bruker(Germany), IFS88 / Perkin Elmer(USA), Spectrum GX), EDX를 사용하였다.

2. 실리콘 웨이퍼와 quartz의 세정

1 x 1 ㎠ 크기의 실리콘 웨이퍼와 quartz를 80 ~ 90 ℃로 가열된 piranha 용액 (7:3 v/v H_2SO_4/ 35wt% H_2O_2)으로 1 시간동안 세정하고, 그 다음 90 ℃의 deionized water에 1 시간 동안 세정한 후 질소 가스로 불어서 건조하여 준비하였다.

3. P4VP 고분자 박막의 형성

고분자를 이용하여 박막을 만들기 위해서 spin casting 방법을 이용하였다. spin casting을 이용하여 제조한 모든 고분자 박막의 스핀 코팅은 1800 rpm에서 15 초(1 step) 동안 가한 후 연속적으로 2000 rpm에서 45 초(2 step) 동안 행해졌다. 이러한 spin casting을 통하여 기판위에 직접 용액을 떨어뜨려서 고분자 박막을 제조하였다. 10 ㎎/㎖로 2-butanol에 녹아 있는 P4VP 용액을 스핀 코팅하여 고분자 박막을 형성시킨 후 스핀 코팅 된 고분자 박막에 low-pressure Hg lamp(10 Watt)를 4 ㎝의 일정한 높이에서 2 분 동안 UV 노광을 주어 광 가교된 P4VP 박막을 형성하

였다[31]. 이렇게 형성 된 P4VP 박막의 두께는 40 nm 정도로 ellipsometer 측정 결과로 확인하였다.

4. 금 콜리이드 수용액의 준비

M.Wang의 방법[32](Biosinsors and Bioelectronics 19 (2004) 575-582)으로 $NaBH_4$/Citrate 환원법을 이용하여 20 nm 크기의 금 콜로이드 수용액을 제조하였다. 먼저 플라스크에 100 ml 의 증류수를 넣고 1 %의 $HAuCl_4$ 용액 0.5 ml 를 첨가한 후 강하게 교반한다. 1 분 후에 1 % trisodium citrate 수용액 0.275 ml 를 첨가하고, 5 분 후 0.075 %의 sodium borohydride (1 % trisodium citrate 수용액) 0.75 ml 를 첨가하여 상온에서 진홍색이 나올 때까지 500 rpm 으로 5 시간 동안 교반하였다. 40 nm와 70 nm 크기의 금 콜로이드 수용액은 Frens's method[32]을 이용하여 trisodum citrate 수용액과 $HAuCl_4$ 용액의 양을 조절하여 제조하였다[18]. 만들어진 금 콜로이드 수용액은 즉시 사용하거나 갈색 병에 넣어 냉장고에 보관하였다.

5. 고분자 박막에 금 나노입자의 고정화

Adsorption 법으로 광 가교된 P4VP 박막을 기존에 제조하였던 70 nm 크기의 금 콜로이드 수용액에 15 분 동안 함침 시킨 다음 증류수로 1 분 동안 헹구어 70 nm 크기의 금 나노입자를 P4VP 박막에 고정하였다.

Bilayered 금 나노입자 형상을 만들기 위해 먼저 thiol 그룹 말단기를 가지도록 70 nm 크기의 금 나노입자가 고정된 P4VP 박막 시료를 5 mM 1,6-Hexanedithiol/ether 용액에 2 시간 동안 반응을 시켜주었다. 반응이

끝난 시료는 ether 용액으로 충분히 헹구어 주었고, 미리 준비된 20 nm 크기의 금 콜로이드 수용액에 4 시간 동안 함침 시킨 다음 질소 가스로 불어 건조시켰다.

6. 수용액 pH 변화에 따른 가교된 P4VP 박막의 팽창/수축화

세정된 quartz 기판에 준비한 20 nm, 40 nm와 70 nm 크기의 금 콜로이드 수용액으로 이용하여 금 나노입자를 광 가교된 P4VP 고분자 박막에 고정하였다.

가교된 P4VP 고분자 박막 위에 고정한 금 나노입자를 갖는 quartz 기판을 pH 2 수용액으로 채워진 깨끗한 cuvette에 담그고 금 나노입자 크기에 따른 광학적 성질을 UV-visible absorption spectroscopy를 사용하여 용액 상태와 quartz 기판에 고정되어 있는 금 나노입자의 SPR band를 측정하여 관찰하였다.

7. P4VP 박막에 PMMA의 고정화

세정된 실리콘 웨이퍼 기판에 P4VP 박막을 스핀 코팅하고 연속적으로 PMMA를 스핀 코팅하여 다중막 고분자 표면을 형성시킨 후 2 분 동안 UV 노광을 주어 광 가교를 시켜 P4VP 박막에 PMMA를 고정화시켰다. 이렇게 형성된 PMMA의 두께는 67 nm 정도로 Ellipsometer 측정을 통해 확인하였다. PMMA가 고정되어 있는 것은 Ellipsometer, FT-IR, FE-SEM과 AFM 측정으로 확인하였다.

그리고 PMMA를 패턴 형성시키기 위해 위와 같은 방법으로 P4VP 박막에 PMMA를 스핀 코팅 후 quartz crystal photo-mask를 이용하여 UV 노

광을 주어 광 가교를 시키고 가교되지 않은 부분은 용매 toluene으로 제거하여 패턴이 형성된 PMMA의 마이크로패턴은 AFM 측정으로 확인하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Ⅳ. 결과 및 고찰

1. P4VP 박막에 Bimodal 금 나노입자의 고정화

가. 금 나노입자의 광학적 특성

금 나노입자의 크기와 형태는 trisodium citrate의 농도에 좌우한다고 알려져 있다. trisodium citrate의 농도가 높을수록 용액의 청색을 띄고 입자의 크기는 작아지며 농도가 낮을수록 적색을 띄고 입자의 크기는 커지게 된다. 본 연구에서 준비한 금 콜로이드 수용액의 색이 입자가 작을수록 주황색을 띄고, 입자가 커질수록 보라색을 띄어 간단하게 금 나노입자의 크기를 확인할 수 있었다. 20 nm, 40 nm와 70 nm 크기의 금 콜로이드 수용액을 광 가교된 P4VP 고분자 박막 위에 고정화 후, 금 나노입자 크기에 따른 광학적 성질을 UV-visible absorption spectroscopy를 사용하여 용액 상태와 quartz 기판에 고정화되어 있는 금 나노입자의 UV-vis. 흡수 peak를 측정하여 나노입자의 크기를 확인하였다.

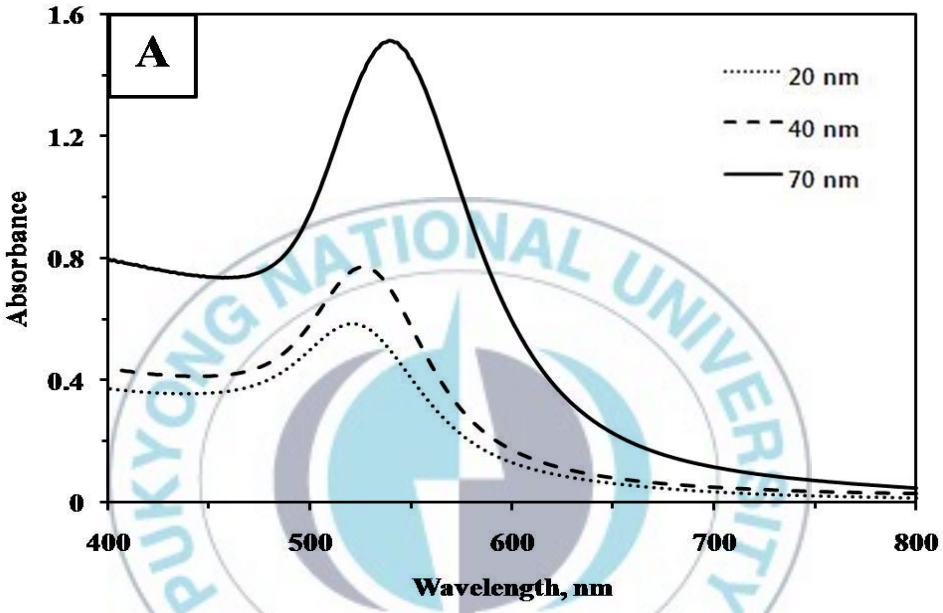
Figure 1에서 보는 것과 같이 금 콜로이드 수용액의 경우 입자 크기에 따라서 UV-vis. 흡수 peak가 입자의 크기가 작을수록 흡수 peak가 단파장 쪽으로, 입자의 크기가 클수록 장파장 쪽으로 이동하는 결과로 문헌에 보고된 금 나노입자의 크기에 따른 SPR band peak(λmax) intensity와 흡수파장이 잘 일치함을 확인하였다[33,34].

그리고 quartz 기판을 사용하여 금 나노입자를 가교된 P4VP 박막에 고정화시켰을 때의 UV-vis. 흡수 peak는 각 584 nm, 544 nm, 529 nm에서

나타났다.(Figure 2)

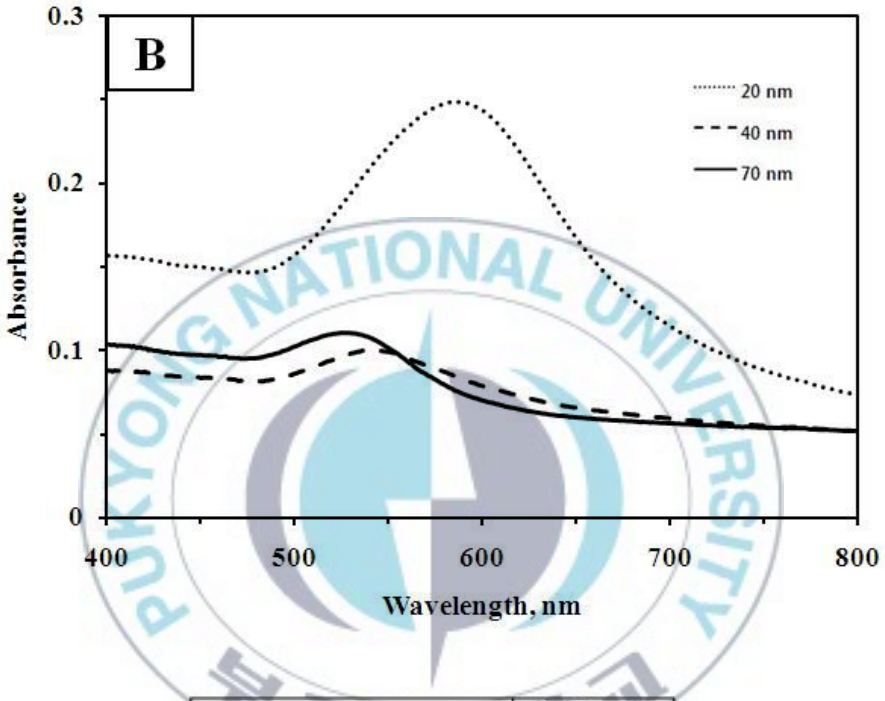
20 nm 크기의 금 나노입자를 고정화시킨 P4VP 고분자 박막의 경우 SPR band가 큰 폭으로 장파장 쪽으로 이동하였고 peak 모양이 넓게 퍼졌으며 흡수 강도 역시 약하게 나타났다. 흡수 강도의 그래프 차이는 용액 상태일 때의 금 나노입자 수와 박막에 고정된 나노입자 수의 차이에서 나타나는 흡수 강도 차이라고 생각할 수 있다. 흡수 peak가 넓게 퍼지고 장파장 쪽으로의 이동이 나타난 것은 고분자 박막에 금 나노입자가 고정화되어 있기 때문에 인접한 주변의 다른 금 나노입자에 의한 surface plasmon resonance effect가 나타났기 때문이다. SPR effect는 금속입자들에 강한 빛이 가해졌을 때에 입자표면에 존재하는 surface plasmon이 여기 되어 주위의 다른 plasmon과 공명을 일으키는 현상을 말한다. 이 때, 떨어져있는 각각의 금속입자가 SPR 현상으로 인해 하나의 큰 덩어리와 같은 효과가 나타난다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교



	SPR band peak(λ_{max})
70nm Au colloidal solution	539 nm
40nm Au colloidal solution	528 nm
20nm Au colloidal solution	521 nm

Figure 1. UV-vis spectra of the 20 nm, 40 nm and 70 nm diameter Gold colloidal solution



	SPR band peak(λ_{max})
70nm AuNPs on quartz	529 nm
40nm AuNPs on quartz	544 nm
20nm AuNPs on quartz	584 nm

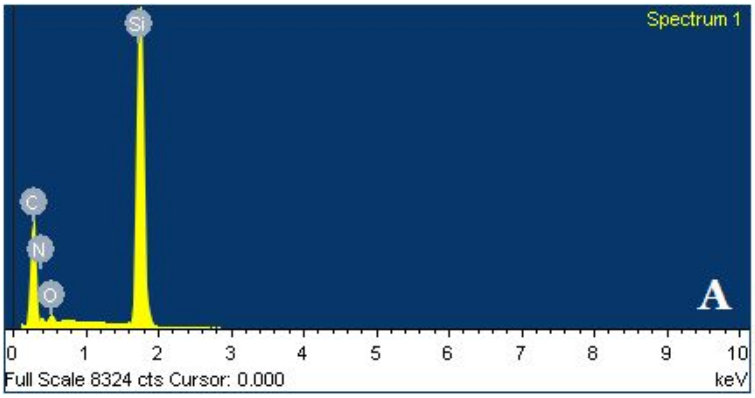
Figure 2. UV-vis spectra of gold nanoparticles of 20 nm, 40 nm and 70 nm diameter immobilized on quartz substrate

나. 금 나노입자가 고정화된 P4VP 박막의 확인

먼저 광 가교된 P4VP 박막을 70 nm 크기의 금 콜로이드 수용액에 함침 시켜 금 나노입자가 고정화된 P4VP 박막을 형성하였다. 고분자 박막에 70 nm 크기의 금 나노입자가 고정화된 것을 확인하기 위해 FE-SEM으로 박막의 표면을 측정하였다. Figure 3에 FE-SEM 측정 결과를 나타내었다. FE-SEM 이미지를 측정하기 위해 모든 박막들은 전처리로 금 코팅을 하였고, 가속 전압은 15 kV로 측정하였다. Figure 3의 측정결과를 통해 광 가교된 P4VP 박막의 표면에 금 나노입자로 추정되어 지는 작은 점들이 고정화되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. FE-SEM 측정 결과로 얻은 결론에 더 확실한 자료를 얻기 위해 EDX 측정을 하였다. Figure 5에는 금 나노입자가 고정화된 P4VP 박막의 EDX 결과를 나타내었다. Figure 5에는 Figure 4에서 검출되지 않았던 금 입자의 peak가 나타났다. 이로써, FE-SEM 결과에서 P4VP 박막에 붙어있던 작은 입자들이 금 입자라는 것을 확신할 수 있게 되었다.

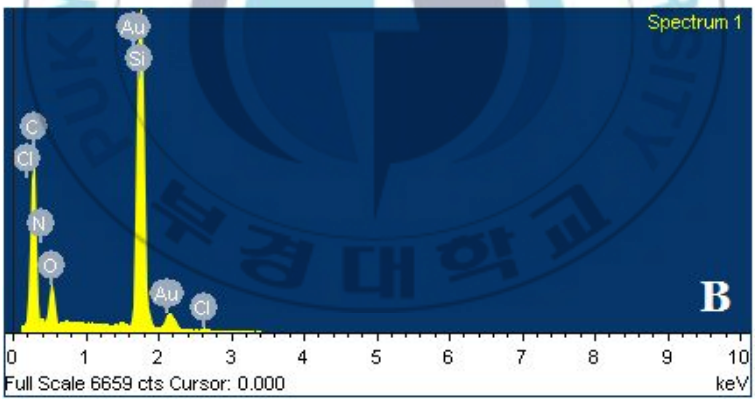
PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Figure 3. FE-SEM image of 70 nm gold naoparticles immobilized onto the P4VP thin films.



Element	Weight%	Atomic%
C K	24.84	42.80
N K	1.39	2.05
O K	1.41	1.83
Si K	72.36	53.32
Totals	100.00	

Figure 4. EDX result of P4VP thin films



Element	Weight%	Atomic%
C K	25.05	46.99
N K	1.30	2.09
O K	4.38	6.17
Si K	52.52	42.14
Cl K	1.34	0.85
Au M	15.41	1.76
Totals	100.00	

Figure 5. EDX result of AuNPs immobilized onto P4VP thin films

다. Bimodal 금 나노입자 형성의 확인

Bimodal 구조의 금 나노입자가 형성된 것을 확인하기 위해 먼저 UV-vis 흡수 peak를 측정하였다. Figure 6에는 quartz 기판을 이용하여 가교된 P4VP 박막에 각 20 nm, 70 nm 크기의 금 나노입자가 고정된 흡수 peak와 70 nm 와 20 nm 크기의 금 나노입자로 형성된 bimodal 구조의 흡수 peak를 나타내었다. Bimodal 구조로 형성된 금 나노입자의 흡수 peak가 장파장 쪽으로 약간 이동하였고 peak 모양이 넓게 퍼졌으며 흡수 강도 역시 약하게 나타났다. 이것은 입자간의 간격이 그 입자들의 반경의 합보다 작아지게 되면 SPR band가 장파장 쪽으로 이동하며, broad해지면서 intensity가 감소한다는 Mie theory[35] 으로 설명되어 질 수 있다.

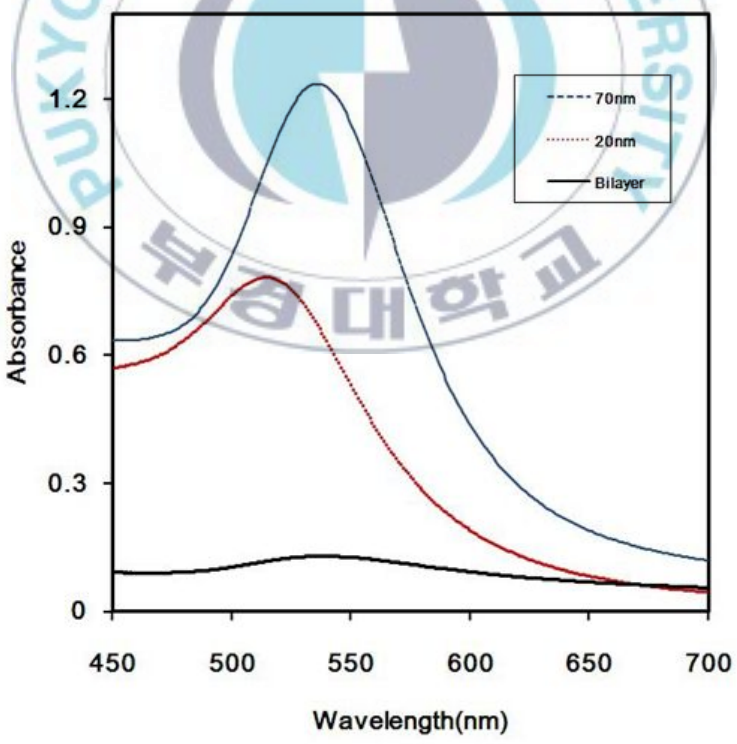


Figure 6. UV visible absorption spectra of immobilized gold nanoaprticles

라. FE-SEM / AFM 분석

Bimodal 형상의 금 나노입자의 morphology를 알아보기 위하여 FE-SEM 과 AFM 측정을 하였다. 먼저 Figure 7에서 70 nm 크기의 금 나노입자가 고정된 P4VP 박막의 FE-SEM 측정 결과를 나타내었다. Figure 7의 측정결과를 통해 P4VP 박막에 금 나노입자의 형태가 타원형으로 응집되지 않고 적절히 분산되어 형성된 것을 확인할 수 있었다. Figure 8에는 70 nm와 20 nm 크기의 입자로 구성된 bimodal 형상의 금 나노입자가 고정화된 P4VP 박막의 측정 결과를 나타내었다. Figure 8의 측정 결과를 통해 전체적으로 figure 7의 이미지보다 나노입자의 고정화의 분포가 많은 것을 나타난 것으로 20 nm 크기의 금 나노입자가 고정되어진 것을 확인할 수 있다. 50k 배로 확대한 이미지에서 bimodal 형상의 금 나노입자 형태는 figure 7의 70 nm 크기의 금 나노입자 표면에 20 nm 크기의 금 나노입자가 붙어있는 것으로 확인되어 진다.

Figure 9에서 bimodal 형상의 금 나노입자가 고정화된 P4VP 박막을 AFM 측정 결과를 나타내었다. 5 × 5 μm^2 크기의 이미지를 나타내며 AFM 측정시 scan 속도는 1.0 으로 천천히 측정하였으며 Tapping mode 로 하여 시료에 무리가 가지 않도록 하였다. 이러한 FE-SEM 과 AFM 의 결과로 P4VP 박막에 bimodal 형상의 금 나노입자가 고정화되었다는 것을 보여준다.

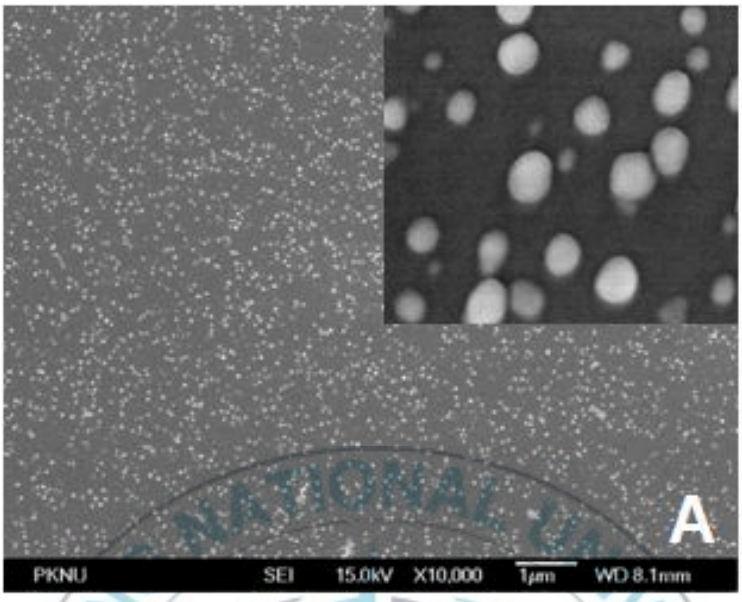


Figure 7. FE-SEM images of 70 nm gold nanoparticles immobilized onto the P4VP thin films

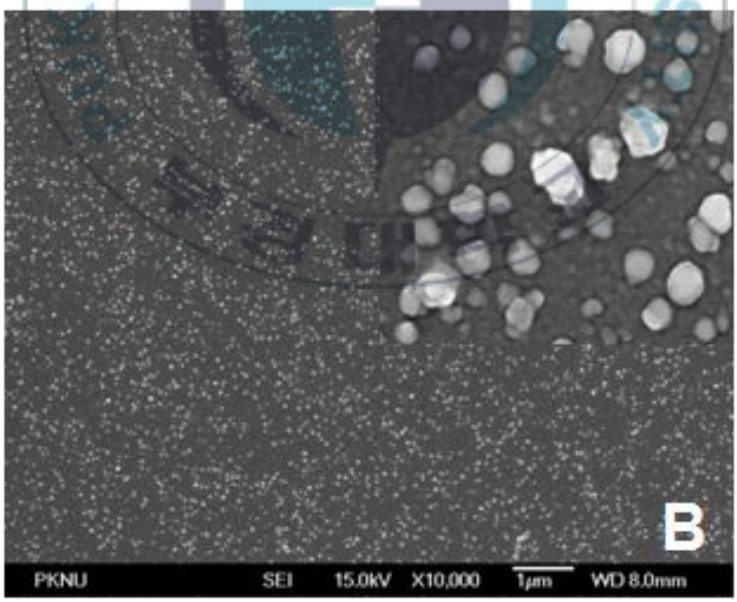


Figure 8. FE-SEM images of bimodal structures. Insets are magnification images of respective films.

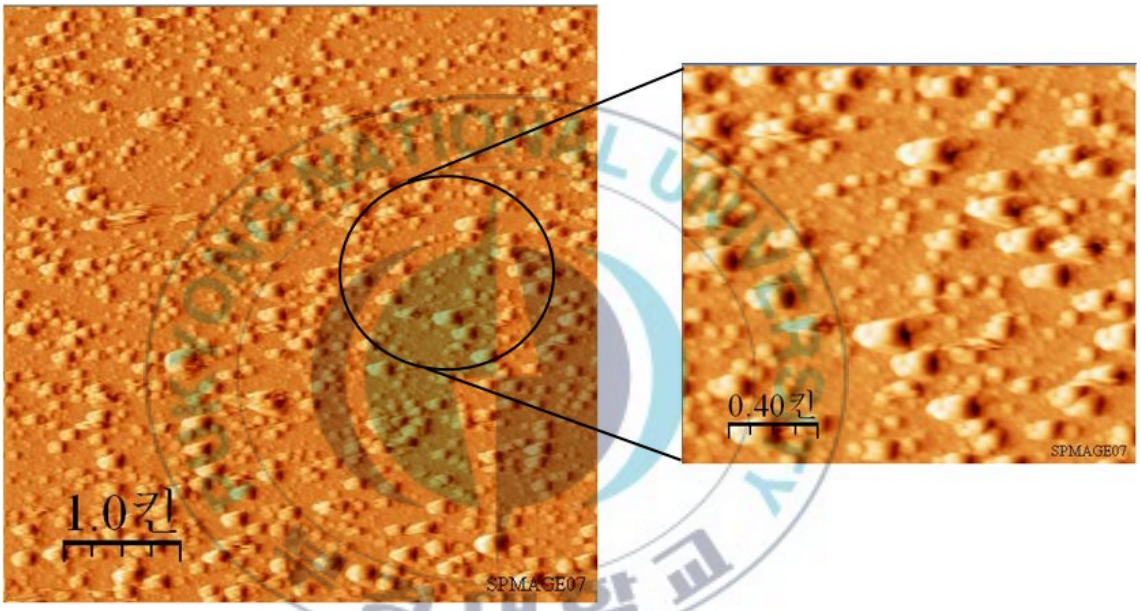


Figure 9. AFM image of bimodal structures immobilized on P4VP thin films

2. 수용액 pH 변화에 따른 가교된 P4VP 박막의 팽창/수축화

가. 고정된 AuNPs의 크기가 pH 응답성에 미치는 영향

광 가교된 P4VP 박막 위에 고정된 금 나노입자의 크기가 수용액 pH 변화에 대한 응답성에 나타내는 효과를 확인하는 실험을 수행하였다. 광 가교된 P4VP 고분자 박막에 고정된 20 nm 와 40 nm의 금 나노입자를 수용액 pH가 7 과 2인 수용액에 담근 10 초 후에 UV-vis absorption spectroscopy를 이용하여 SPR band peak의 이동을 측정하여 금 나노입자 크기가 수용액 pH 응답성에 미치는 영향을 결정하였다(figure 10).

20 nm 크기의 금 나노입자인 경우 figure 10A에서 보듯이 pH 2 수용액에서 48 nm 만큼 SPR band peak(λmax)가 단파장 쪽으로 이동하는 것을 확인하였다. 이것은 pH 값이 낮을 때, P4VP 고분자 박막이 팽창하여 P4VP 고분자 박막에 고정되어 있는 금 나노입자 사이의 거리가 증가하여 SPR band가 이동하는 것으로 추정된다. 40 nm 크기의 금 나노입자를 P4VP 고분자 박막에 고정하여 SPR band peak(λmax)의 이동을 확인하였다. Figure 10B에서 보면 pH 수용액을 7에서 2로 변화를 주었을 때 SPR band peak(λmax)이 7 nm 만큼 단파장 쪽으로 이동한 것을 확인 할 수 있었다. 이 결과로부터 pH 수용액 값이 낮을 때 광 가교된 P4VP 고분자 박막이 팽창하는 것을 SPR band의 이동으로 알 수 있었고, 고분자 박막에 고정되어 있는 금 나노입자의 크기가 P4VP 박막의 팽창에 따른 SPR band의 이동에 영향을 주는 것을 확인하였다.

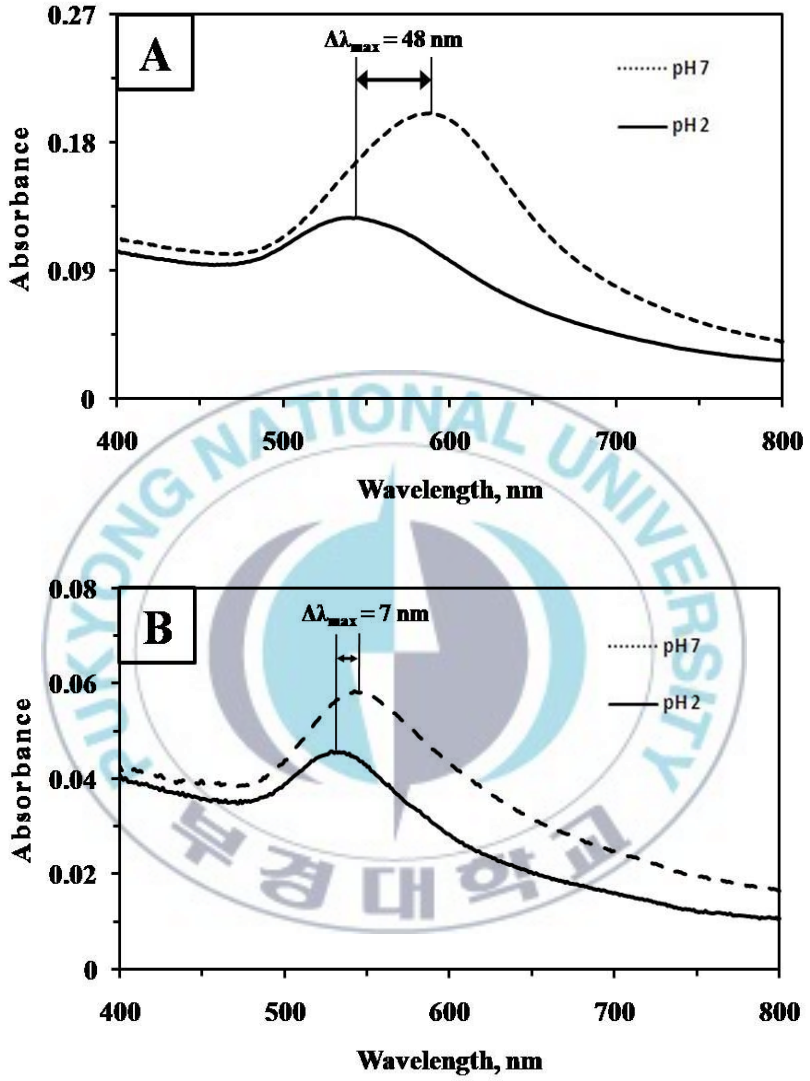


Figure 10. (A) UV-vis spectra of P4VP immobilized with 20 nm diameter AuNPs, in the fully stretched (pH 2 water) and fully collapsed (pH 7 water) state. (B) UV-vis spectra of P4VP immobilized with 40 nm diameter AuNPs in same condition.

나. 광 가교된 P4VP 박막에 고정된 금 나노입자의 pH 응답 영역

수용액 pH 변화에 SPR band의 이동으로 응답하는 광 가교된 P4VP 박막에 고정한 금 나노입자의 특징을 세밀하게 관찰하기 위하여 수용액의 pH를 2에서 7까지 단계별로 변화시키면서 UV-vis 흡수 spectroscopy를 이용하여 SPR band peak를 측정하여 응답이 일어나는 pH 영역을 결정였다. 20 nm 크기의 금 나노입자가 고정되어 있는 P4VP 고분자 박막을 각각의 pH 값을 갖는 수용액에 담근 10 초 후에 SPR band peak(λmax)를 측정한 결과를 figure 11에 나타내었다. 측정 결과를 통해 SPR band가 pH 2와 pH 3의 값을 갖는 수용액 사이에서 급격한 변화를 일으키는 것을 확인하였다. 이 결과로부터 금 나노입자가 고정된 광 가교된 P4VP 고분자 박막이 특징적으로 pH 3과 2 사이의 수용액에 대하여 민감하게 응답하는 것을 알 수 있었다

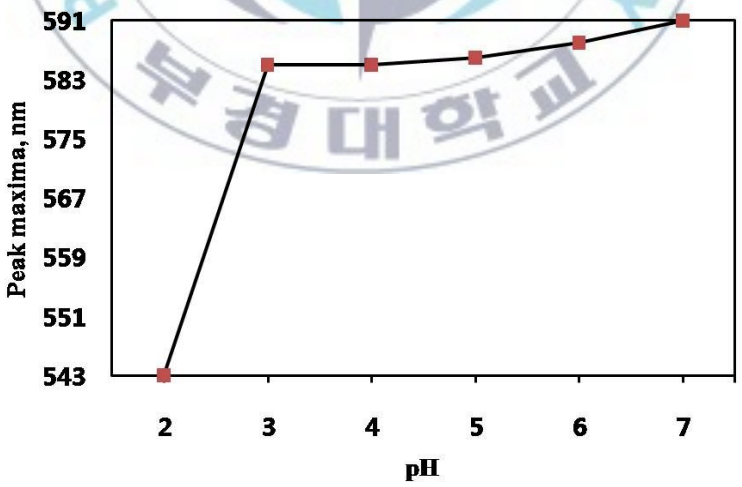


Figure 11. Shift in UV-vis absorption peak maxima of P4VP immobilized 20 nm diameter AuNPs as a function of the pH of surrounding media.

다. pH 값의 주기적인 변화에 대한 재현성 실험

광 가교된 P4VP 고분자 박막에 고정한 금 나노입자가 수용액의 pH가 3과 2사이에서 UV-vis absorption spectrum의 SPR band에서 급격한 변화로 응답하는 것을 확인하였으며, 이 현상을 이용하여 가교된 P4VP 박막에 고정시킨 금 나노입자를 pH 3 미만의 산 수용액을 감지하는 pH 나노센서로 응용될 수 있는 가능성을 확인하였다. 이러한 pH 나노센서로 활용되기 위해서는 금 나노입자를 고정한 P4VP 박막이 pH 수용액이 반복적으로 염기성과 산성으로 바뀌어도 안정하게 응답하는 재현성이 중요하다. 이 재현성을 확인하기 위하여 금 나노입자를 고정한 광 가교된 P4VP 박막이 형성된 quartz 기판을 pH가 10인 수용액에 담그고 10 초 후에 SPR band peak(λmax)를 측정하고 난 후, 이 기판을 꺼내어 pH가 2인 수용액에 담그고 10 초 후에 다시 SPR band peak(λmax)를 측정하였다. 이 과정을 반복한 결과를 figure 12에 나타내었다. 20 nm 크기의 금 나노입자가 고정되어 있는 P4VP 고분자 박막의 경우 figure 12에서 나타나듯이 수용액의 pH가 10에서 2로 변하면 최대흡수파장(λmax)이 591 nm에서 545 nm로 큰 폭으로 이동하였으며, 수용액의 pH 값을 2와 10으로 반복적으로 바꾸는 횟수가 증가할수록 SPR band가 이동하는 폭이 커져 pH 수용액의 변화에 대한 P4VP 박막의 응답영역이 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나 반복되는 횟수가 7회가 경과하였을 때부터 고분자 박막에 손상이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 40 nm 크기의 금 나노입자가 고정되어 있는 P4VP 고분자 박막의 경우 수용액의 pH 값을 10과 2를 번갈아 바꾸는 횟수를 늘려가며 측정한 최대흡수파장(λmax)이 figure 12에서 알 수 있듯이 541 nm와 535 nm 사이에서 SPR band의 이동이 6 nm 정도로 반복되어 응답영역이 안정하게 나타났다. 또한, 70 nm 크기일 때와 마찬가지로 반

복적인 pH 수용액의 변화에 따른 P4VP 고분자 박막의 손상은 일어나지 않았다. 이 결과로부터 pH 수용액 값이 높게 변하면 광 가교된 P4VP 고분자 박막이 수축하는 것을 SPR band의 이동으로 알 수 있었고, 가교된 P4VP 고분자 박막도 Brush 형태의 고분자일 때와 같이 pH 수용액의 변화에 가역적으로 팽창/수축하는 것을 확인하였다[36]. 그리고 P4VP 고분자 박막 위에 고정되어 있는 금 나노입자의 크기가 작을수록 pH 수용액의 변화에 응답하는 영역이 증가하며, 금 나노입자의 크기가 클수록 pH 수용액의 변화에 안정하게 응답하는 것을 확인할 수 있었다.

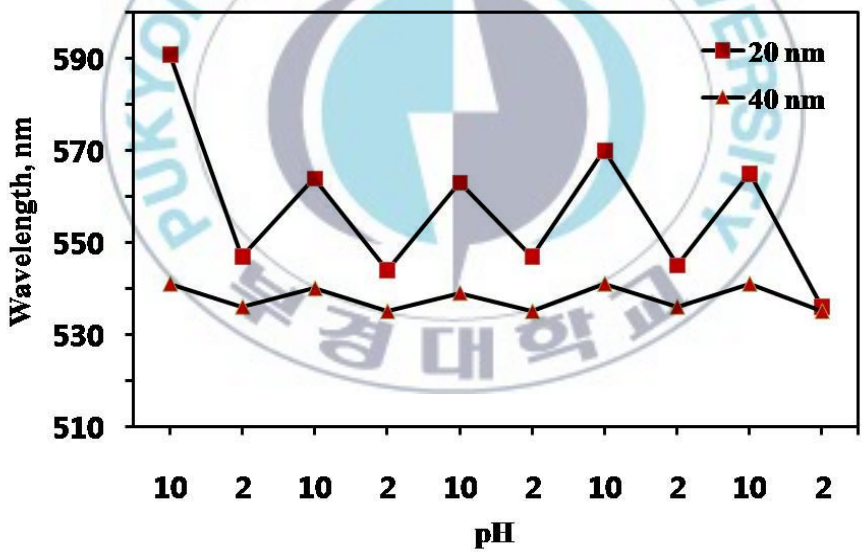
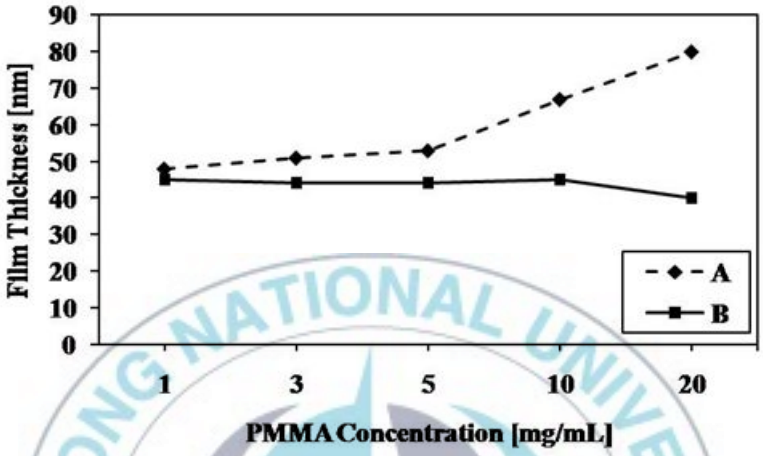


Figure 12. Shift in UV-vis absorption peak maxima of immobilized different diameter AuNPs(20 nm, 40 nm) as the solution pH was cycled.

3. P4VP 박막에 PMMA의 고정화

가. PMMA/toluene의 농도에 따른 고정화된 PMMA의 두께 변화

PMMA를 P4VP 박막에 광 가교를 통해 고정화되어지는 적당한 용액 농도를 찾기 위하여 분자량 173,000의 PMMA를 사용하여 1 ㎖의 toluene 용액에 1, 3, 5, 10, 20 mg의 서로 다른 농도의 PMMA으로 녹인 후 P4VP 박막에 PMMA를 스핀 코팅하여 고정화시켰다. 각 농도별로 스핀 코팅한 PMMA의 두께변화를 ellipsometer로 측정하여 figure 13(A)에 나타내었다. 그리고 UV 노광을 사용하여 고정화된 PMMA의 두께변화도 측정하기 위하여 스핀 코팅된 PMMA에 UV 노광을 주어 광 가교를 시킨 후, toluene 용액으로 미노광 부분을 추출하여 남은 박막의 두께 변화를 figure 13(B)에 나타내었다. 측정 결과를 통해 서로 다른 농도의 PMMA 용액을 P4VP 박막이 형성된 기판에 스핀 코팅하였을 때, PMMA 용액의 농도가 증가할수록 P4VP 박막에 스핀 코팅된 PMMA의 두께도 증가하는 것을 figure 13(A)의 그래프로 알 수 있다. 하지만 광 가교를 시키고 toluene으로 추출하여 최종 고정화된 PMMA의 두께 변화의 결과를 보면 1～10 mg/ml 용액 농도로 고정화된 PMMA 두께는 44 nm로 거의 일정하게 유지되는 것을 figure 13(B)의 그래프로 확인된다. 이 결과로부터 PMMA 용액이 일정 농도까지는 UV 노광 후 분자량 173,000인 PMMA의 단층만 P4VP 박막에 부착되는 것을 알 수 있었고, 20 mg/㎖ 농도의 PMMA 용액의 경우에는 증가된 두께에 의해 UV 노광이 P4VP 박막까지 도달하지 못하여 PMMA가 P4VP 박막에 고정화되지 않은 것으로 추정된다. 이 결과로부터 PMMA 용액의 농도가 P4VP 박막에 UV 노광에 의한 PMMA의 고정화에 영향을 주는 것을 확인하였다.

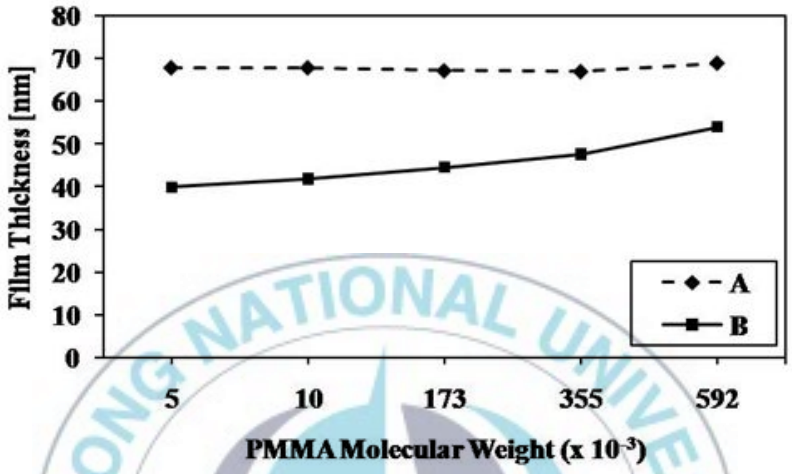


PMMA (concentration)	PMMA	UV Irradiation
1 mg/mL	48	44
3 mg/mL	51	45
5 mg/mL	53	44
10 mg/mL	63	45
20 mg/mL	80	40

Figure 13. The experiments were carried out by spin coating a 10 mg/mL PMMA/toluene solution at 2000 rpm on P4VP thin films(A). The film which was formed by UV irradiation was then extracted with toluene for 5 min(B).

나. PMMA의 분자량에 따른 고정화된 PMMA의 두께 변화

PMMA를 P4VP 박막에 고정화하여 최종적으로 형성되는 PMMA 고분자의 두께에 대한 고분자 분자량의 영향을 알아보고자 하였다. 이 실험은 다양한 분자량의 PMMA (Mw 5,050, 10,600, 173,000, 355,000, 592,000)를 사용하여 수행하였다. P4VP 박막이 형성된 실리콘 웨이퍼에 10 mg/mL의 각 분자량에 따른 PMMA/toluene 용액을 스핀 코팅하여 PMMA를 형성하여 ellipsometer로 두께 변화를 측정하였다. 이 결과는 figure 14(A)의 그래프에 나타내었다. 그리고 UV 노광을 광 가교를 시키고 toluene 용액으로 미노광 부분을 제거한 P4VP 박막에 고정화된 PMMA의 두께 변화도 측정하였다. 이 결과는 figure 14(B)의 그래프에 나타내었다. Figure 14에 나타난 결과를 보면 광 가교를 주기전의 P4VP 박막위에 스핀 코팅된 PMMA의 두께는 1 ㎖에 녹아 있는 입자 수와 크기에 의해 분자량이 다르더라도 PMMA의 두께가 거의 일정하게 형성된 것을 알 수 있었고, 광 가교 후 고정화 된 PMMA의 두께는 분자량이 증가함에 따라 최종적으로 고정화되는 PMMA의 두께가 두꺼워지는 것을 나타내고 있다. 낮은 분자량(5,050)에서 약 45 nm으로 고정되는 반면 높은 분자량(592,000)에서는 더욱 두꺼운 약 59 nm으로 고정되었다. 이러한 결과는 고분자의 분자량과 함께 증가하는 고분자 coil의 gyration 반경(Rg)에 관련된 것이다[37]. 고분자의 분자량이 높아질수록, gyration 반경도 커지고 그에 따라 고정화되어진 PMMA의 두께가 두꺼워지는 것이다. 따라서 고분자의 분자량이 증가함에 따라 형성되는 고분자 박막의 두께도 함께 두꺼워지는 것이다.



PMMA (Mw)	PMMA	UV Irradiation
5,050	67.9	45
10,600	67.9	47
173,000	67.2	49
355,000	67	52
592,000	69	59

Figure 14. The experiments were carried out by spin coating a 10 mg/mL PMMA/toluene solution at 2000 rpm on P4VP thin films(A). The film which was formed by UV irradiation was then extracted with toluene for 5 min(B)

다. P4VP 박막에 고정화된 PMMA의 확인

Figure 15에는 P4VP 박막에 고정화된 PMMA의 morphology를 FE-SEM으로 측정하여 나타내었다. 뚜렷한 이미지는 아니지만 이 결과를 통하여 광 가교를 이용하여 PMMA를 P4VP 박막에 고정화할 수 있는 것을 알 수 있다. FE-SEM 측정을 통해 보이는 고정화된 입자들이 PMMA인 것을 확인하기 위해서 FT-IR spectrophotometer 측정하였다. Figure 16A는 PMMA가 고정화되기 전인 P4VP 박막의 FT-IR spectra를 나타내고, figure 16B는 PMMA가 광 가교를 이용하여 P4VP 박막에 고정화된 spectra를 나타내고 있다. 전체적으로는 P4VP 박막과 PMMA가 고정화된 P4VP 박막의 그래프가 비슷하게 나타났다. 하지만 PMMA가 고정화된 figure 16B의 그래프에서는 P4VP 박막으로만 형성된 spectra에서는 나타나지 않았던 1732 cm^{-1} 파장 영역에서의 흡수 피크가 나타나는데, 이것은 PMMA의 carboxylic acid group에 기인한 것으로, 이 결과로부터 PMMA가 P4VP 박막에 고정화되었음을 알 수 있다.

그리고 PMMA를 P4VP 박막에 광 가교를 시켜 고정화되어 있는 표면의 강도를 측정해 보았다. 먼저 시료를 toluene 용매의 끓는점에서 10 분 동안 담근 후 ellipsometer로 두께를 측정한 두께 변화를 보면 10 분 후에도 P4VP 박막에 고정화되어 있는 PMMA의 두께가 감소되지 않은 것을 결과로 확인하였다. 또한, sonication을 사용하여 표면의 강도를 측정해 보았다. 10 분 동안 toluene 용매에 시료를 넣고 sonication 하였을 때에도 마찬가지로 광 가교를 시킨 시료는 sonication 후에도 고정화되어 있는 PMMA의 두께 변화가 없는 것을 알 수 있었다. 이로부터 UV 노광으로 인해 P4VP 박막에 고정화되어 있는 PMMA가 강하게 고정화되어 있는 것을 알 수 있다.

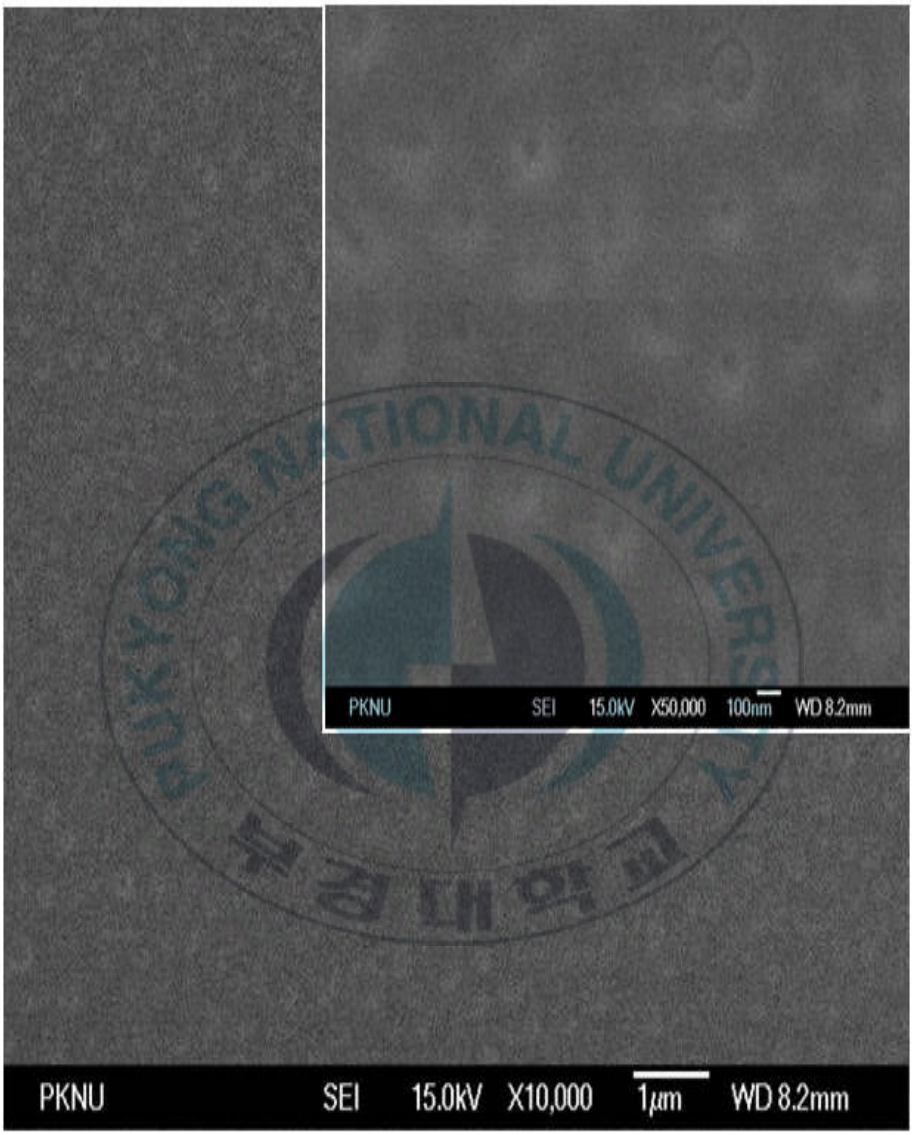


Figure 15. FE-SEM images of immobilized PMMA on P4VP thin films. Insets are magnification images of respective films.

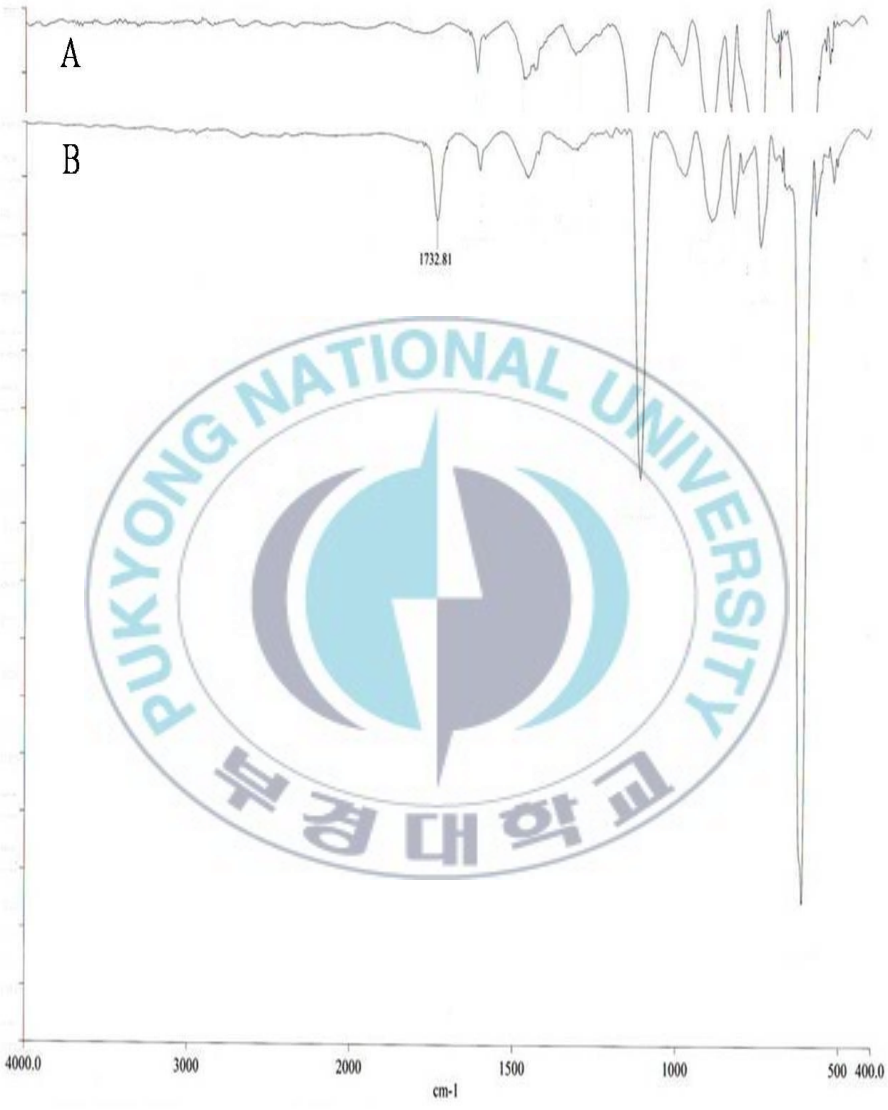


Figure 16. FT-IR image of P4VP thin films(A) and immobilized PMMA on P4VP thin films(B)

마. Micropattern으로 고정화된 PMMA의 AFM 측정 결과

광 가교에 의해 PMMA가 P4VP 박막에 고정화되었기 때문에 photolithography로의 응용이 가능할 것으로 생각되어 photo mask (10 × 10 μm^2)를 스핀 코팅 된 PMMA 위에 올리고 UV 노광을 주었다. UV 노광 받은 부분은 짧은 시간에도 쉽게 광 가교가 일어나 PMMA가 고정화되어 졌으며, UV 노광을 받지 않은 부분은 toluene 용액에 쉽게 제거되어졌다. 이로써 간단한 방법으로 마이크로패턴으로 형성된 PMMA를 만들 수 있었다. Figure 17에 PMMA가 P4VP 박막에 고정화 되어 있는 패턴 형성된 AFM 이미지를 나타내었다. Figure 17A의 이미지는 2D의 AFM 결과로써 패턴이 형성된 PMMA가 명확히 보이지 않지만 3D의 AFM 이미지로 변환하였을 때에는 10 μm 간격으로 광 가교가 일어난 PMMA와 미노광 부분의 형태가 뚜렷이 확인되어 마이크론패턴이 형성되어 있는 것을 확인 할 수 있었다(Figure 17B). 이 결과로부터 이용목적에 따른 패턴의 형상으로 PMMA를 P4VP 박막에 광 가교를 이용하여 고정화하여 다양한 응용 가능성이 예상되어 진다.

Figure 17. Micropatterned PMMA, Mw 173,000. (scan area is 30 X 30 ㎛2)

V. 결 론

고체 표면 성질을 변경하는 방법으로 고분자 박막을 고체 표면에 형성시키는 방법이 많이 사용되어져 왔다. 본 논문에서는 고체의 표면 성질을 바꾸기 위하여 실리콘 웨이퍼 기판 위에 P4VP 용액을 스핀 코팅한 후, UV 노광을 주어 가교를 통하여 기판 위에 고분자 박막을 형성시켜 간단하고 효과적으로 표면개질을 하는 방법을 사용하였다. 광 가교된 P4VP 박막에 thiol 그룹을 이용하여 bimodal 형상의 금 나노입자를 고정화 시킬 수 있었다. 이것은 P4VP가 가지는 피리딜 그룹의 비공유 전자쌍이 금속 이온이나 입자와의 강한 친화력으로 인해 금 나노입자를 고분자 박막에 고정화 시킬 수 있었다.

그리고 P4VP 박막은 다공성 고분자 물질로써, 상호작용 능력이 크며 고분자 전해질로의 사용이 가능하기에 수용액 pH의 변화에 따른 가교된 P4VP 박막의 팽창/수축화 현상에 대해 기술하였다. 금 나노입자가 고정화된 광 가교된 P4VP 고분자 박막이 특징적으로 pH 3과 2 사이의 수용액에 대하여 민감하게 응답하는 것을 SPR band peak 이동으로 알 수 있었고, 위 실험 결과에 근거하여 금 나노입자가 고정화된 광 가교된 P4VP 고분자 박막을 pH 나노센서에 적용시키면 pH 2값의 threshold를 측정하거나 수용액 pH 변화를 감지할 수 있을 것을 확인하였다.

또한, 광반응성이 있는 P4VP 고분자를 이용하여 PMMA를 실리콘 웨이퍼에 형성된 P4VP 박막에 스핀 코팅하여 UV 노광을 통해 고정화시켜 간단하게 표면 성질을 변경하는 방법에 대해 알아보았다. PMMA/toluene의 농도에 따라 고정화되어진 PMMA의 두께변화를 보면 10mg/ml 농도까지는 P4VP 박막에 PMMA가 단층으로 고정화되지만, 20mg/ml의 농도에서는 증가된 두께에 의해 UV 가교가 일어나지 않아 PMMA가 P4VP 박막에 고정

화되지 않는 것을 알 수 있었다. 그리고 PMMA의 분자량이 커질수록 UV 가교에 의해 PMMA가 P4VP 박막에 고정화되어지는 두께도 같이 증가되어 PMMA의 분자량으로 두께 조절이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 광 가교에 의해 PMMA가 P4VP 박막에 고정화가 이루어지므로, 실리콘 기판 위에 스핀 코팅된 P4VP 박막에 PMMA를 얹혀 photomask를 사용하여 photolithography 방법으로 마이크론 패턴형성을 간단하게 얻을 수 있어 다양한 응용 가능성을 확인하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Ⅵ. 참고문헌

[1] M. H. Keefe, R. V. Slone, J. T. Hupp, K. F. Czaplewski, R. Q. Snurr, C. L. Stern, [2000]. Langmuir, 16, 3964

[2] Y. P. Feng, S. K. Sinha, H. W. Edckman, J. B. Hastings, D. P. Siddons, Phys. Rev.. [1993]. Lett, 71, 537

[3] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, and J. J. Storhoff, [1996]. Nature, 382, 607

[4] J. J. Storhoff and C. A. Mirkin, [1999.] Chem. Rev. 99, 1849

[5] E. Katz and I. Willner, [2004]. Angew. Chem. Int. Ed. 43, 6042

[6] R. Bukasov, and J. S. Shumaker-Parry, [2007]. "Highly Tunable Infrared Extinction Properties of Gold Nanocrescents", Nano Lett., Vol. 7, No. 5, p. 1113-1118

[7] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayde, [2005]. "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes" Chem. Rev., Vol. 105, No. 4, p. 1025-1102

[8] H. Wang, D. W. Bran, F. Le, P. Nordlander, and N. J. Halas, [2006]. "Nanorice: A Hybrid Plasmonic Nanostructure" Nano Lett., Vol. 6, No. 4, p. 827-832

[9] (a) T. A. Taton, C. A. Mirkin and R. L. Letsinger, [2000]. "Scanometric DNA Array Detection with Nanoparticle Probes" Science, Vol. 289, p. 1757 (b) X. G. Peng and M. Xiao, [2003]. "Photoactivated CdSe Nanocrystals as Nanosensors for Gases" Nano Lett., Vol. 3, No. 6, p. 819 (c) A. N. Shipway, E. Katz, and J. Willner, [2000]. "Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic,

Optical, and Sensor Applications" ChemPhysChem, Vol. 1, No. 1, p. 18

[10] R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger and C. A. Mirkin, [1997]. "Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance-Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles" Science, Vol. 277, p. 1078-1081

[11] L. He, M. D. Musick, S. R. Nicewarner, F. G. Salinas, S. J. Benkovic, M. J. Natan and C. D. Keating, [2000]. "Colloidal Au-Enhanced Surface Plasmon Resonance for Ultrasensitive Detection of DNA Hybridization" J. Am. Chem. Soc., Vol. 122, No. 38, p. 9071-9077

[12] E. Katz and I. Willner, [2004]. "Integrated Nanoparticle-Biomolecule Hybrid Systems: Synthesis, Properties, and Applications" Angew. Chem., Int. Ed., Vol. 43, No. 45, p. 6042-6108

[13] E. S. Gil and S. M. Hudson, [2004]. Prog. Polym. Sci., Vol. 29, p. 1179-1222

[14] M. E. Mackay, A. Tuteja, P. M. Duxbury, C. J. Hawker, B. Van Horn, Z. Guan, G. Chen and R. S. Krishnan, [2006]. "General Strategies for Nanoparticle Dispersion" Science, Vol. 311, p. 1740 - 1743

[15] S. Tyagi, J. Y. Lee, G. A. Buxton and A. C. Balazs, [2004]. "Using Nanocomposite Coatings To Heal Surface Defects" Macromolecules, Vol. 37, No. 24, p. 9160 - 9168

[16] G. Smrati, U. Petra, A. Mukesh, C. Severine, O. Ulrich, and S. Manfred, [2008]. "Immobilization of Silver Nanoparticles on Responsive Polymer Brushes" Macromolecules, Vol. 41, No. 8, p.

2874-2879,

[17] S. Malynych, I. Luzinov and G. Chumanov, [2002]. “Poly(Vinyl Pyridine) as a Universal Surface Modifier for Immobilization of Nanoparticles” J. Phys. Chem. B., Vol. 106, No. 6, p. 1280 - 1285

[18] M. S. Kim, A. K. Nanjundan, J. S. Kim, B. G. Cho and Y. T. Jeong, [2009]. "Architectures of Bilayered Gold Nanoparticles on UV Cross-Linked Poly(4-vinylpyridine) Thin Films", J. Nanosci. Nanotechnol. Vol 9, p. 7025

[19] I. Langmuir, [1917]. J. Am. Chem. Soc, 39, 1848

[20] K. B. Blodgett, [1917]. J. Am. Chem, Soc., 57, 1007

[21] A. Ulman, [1991]. An Introduction to Ultrathin Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, Boston

[22] O. Albrecht, A Laschewsky, and H Ringsdorf, [1984]. Macromolecules, 17, 937

[23] J. Sagiv, [1980]. J. Am. Chem. Soc., 102, 82

[24] R. G. Nuzzo and D. L. Allara, [1983]. K. Am. Chem. Soc., 105, 4481

[25] H. Lee, L. J. Kepley, H. G. Hong, and T. E. Mallouk, [1988]. J. Am. Chem. Soc., 110, 618

[26] I .Luzinov, S. Minko, and V. V. Tsukruk, [2004]. Prog. Polym. Sci., Vol. 29, p. 635-698

[27] M. Biesalski and J. Ruhe, [1999]. “Preparation and Characterization of a Polyelectrolyte Monolayer Covalently Attached to a Planar Solid Surface” Macromolecules, Vol. 32, No. 7, p. 2309

[28] L. Ionov, S. Sapra, A. Synytska, A. L. Rogach, M. Stamm, and S. Diez, [2006]. “Fast and Spatially Resolved Environmental Probing

Using Stimuli-Responsive Polymer Layers and Fluorescent Nanocrystals" AdV. Mater., Vol. 18, No. 11, p. 1453 - 1457

[29] I. Tokareva, S. Minko, J. H. Fendler, and E. Hutter, [2004] ."Nanosensors Based on Responsive Polymer Brushes and Gold Nanoparticle Enhanced Transmission Surface Plasmon Resonance Spectroscopy" J. Am. Chem. Soc., Vol. 126, No. 49, p. 15950

[30] M. Yan, and B. Harnish, [2003]. "A Simple Method for the Attachment of Polymer Films on Solid Substrates", Adv. Mater. Vol. 15, No. 3, p. 244-248

[31] M. Wang, [2004]. Biosensors and Bioelectronics, 19, 575

[32] G. Frens, [1973]. Nature, Vol. 241, p. 20-22

[33] U. Kreibig, L. Genzel, [1985]. Surf. Sci., Vol. 107, p. 156

[34] A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray, P. Mulvaney, [2000]. "Solvent Refractive Index and Core Charge Influences on the Surface Plasmon Absorbance of Alkanethiolate Monolayer-Protected Gold Clusters" J. Phys. Chem. B., Vol. 104, No. 3, p. 564

[35] G. Mie, [1908]. Ann. Phys., Vol. 25, p. 377-445

[36] N. Houbenov, S. Minko, and M. Stamm, [2003]. "Mixed Polyelectrolyte Brush from Oppositely Charged Polymers for Switching of Surface Charge and Composition in Aqueous Environment" Macromolecules, Vol. 36, no. 16, p. 5897 - 590

[37] D. G. H. Ballard, G. D. Wignall, J. Schelten, [1973]. "Measurement of molecular dimensions of polystyrene chains in the bulk polymer by low angle neutron diffraction" Eur. Polym. J., Vol. 9, p. 965-969.