

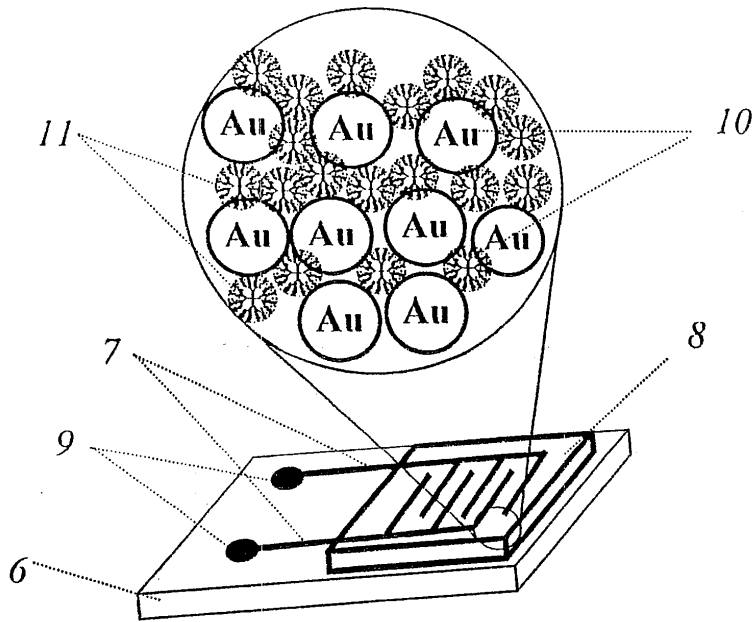
## 외국의 나노기술에 대한 특허분석(1) - 유럽

(12) 공개특허공보(A)	
(51) Int. Cl. <sup>7</sup> G01N 21/77	(11) 공개번호    특2003-0009201 (43) 공개일자    2003년01월29일
(21) 출원번호	10-2002-0042048
(22) 출원일자	2002년07월 18일
(30) 우선권주장	01117463.8    2001년07월 19일    EP(EP)
(71) 출원인	소니 인터내셔널(유로파) 게엠베하 독일, 10785 베를린, 쾰페르플라쯔 1 막스-플랑크-게젤샤프트 슈어 피르더롱 데어 비센샤프텐 에.파우. 독일 뮌헨 데-80539 호프가르텐슈트라쎄 8
(72) 발명자	포쓰메이어토비아스 독일70736뿔바하페스탈로치슈트라쎄98/1 야스다아키오 독일70469슈투트가르트하이데슈트라쎄50 바우어롤란트예. 독일55122마인츠리하르트-쉬르만-슈트라쎄 14, 압타일퉁335 뮐렌클라우스 독일50939뿔른가이스베르크백 139
(74) 대리인	이병호
심사청구 : 없음	
(54) 나노입자/덴드리머 복합재를 포함하는 화학 센서	

### <요약>

본 발명은 나노입자가 관능화된 덴드리머 분자에 의해 연결되어 있는 나노입자 망상 조직으로 형성된 센서 필름을 포함하는 화학 센서에 관한 것이다. 덴드리머는 필름 재료에 의한 분석물 분자의 효율적인 흡수를 도와주어 센서의 감도를 높여준다. 또한, 덴드리머의 화학적 특성은 센서 장치의 화학적 선택성을 크게 결정한다. 감수성 재료의 성분들을 가교결합시킴으로써, 센서는 양호한 기계적 안정성을 나타낸다.

대표도 : 도3은 조립된 화학저항기를 도식적으로 나타낸다.



#### 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 화학 센서, 화학 센서를 수득하는 방법 및 당해 화학 센서를 사용하여 분석물을 검출하는 방법에 관한 것이다.

최근, 후각과 미각을 모방한 장치를 개발하려는 여러 시도들이 이루어지고 있다. 이러한 장치는 통상적으로, 각각 **e-nose (electronic nose)** 및 **e-tongue (electronic tongue)**이라고 불리며, 오락용 로봇, 인식 시스템, 품질 관리 시스템, 환경 모니터링 및 의료 진단과 같은 여러 광범위한 용도에 매우 적합하다. 그러나, 지금까지는 단지 제한된 수치의 e-nose 장치만이 시판되었다. 이러한 장치가 몇몇 '냄새' 샘플을 확인 또는 분류할 수는 있지만, 앞서 언급한 다수의 진보적인 용도를 위한 요구를 충족시키기 위해서는 더욱 개선이 필요하다. 이러한 용도에서는 종종 높은 감도, 높은 식별력, 신속한 반응, 보다 양호한 안정성 및 보다 낮은 전력 소모가 요구된다. 이러한 특성들은 장치에 사용되는 화학 센서의 특성에 크게 의존하기 때문에, 진보된 e-nose 및 e-tongue 용도에 대한 필요요건을 충족시키는 개선된 센서가 강력하게 요구되고 있다.

지난 수년 동안, 유기/무기 복합재를 기본으로 하는 새로운 종류의 화학 센서가 개발되었다. 일반적으로, 이러한 재료는 무기 입상 재료를 포함하는 유기 매트릭스로 이루어진다. 유기 매트릭스가 통상적으로 재료의 화학적 특성을 결정한다. 따라서, 센서 장치의 화학적 선택성은 유기 매트릭스를 적절하게 관능화시킴으로써 제

어할 수 있다. 무기 입상 재료는 몇가지 물리적 특성들을 복합재에 부여하며, 분석물과의 상호작용시 이러한 물리적 특성들이 변하므로 이것이 시그널 변환에 사용될 수 있다.

문헌[참조: M. C. Lonergan et al., Chem. Mater. 1996, 8, 2298-2312]에는 화학적 감수성 카본 블랙 중합체 저항기가 기재되어 있다. 카본 블랙-유기 중합체 복합재는 증기에 노출시에 가역적으로 팽윤된다. 센서를 수득하기 위해, 카본 블랙-유기 중합체 복합재로 이루어진 박막을 2개의 금속 납을 가로질러 부착한다. 증기의 흡수에 의한 필름의 팽윤이 필름의 저항에 변화를 유도하여, 분석물의 존재 여부를 신호한다. 증기를 확인하고 분류하기 위해, 이러한 증기 감지 소자의 어레이를 구성하며, 이때 각 소자는 동일한 카본 블랙 전도 상을 함유하지만 절연 상으로서 상이한 유기 중합체를 함유한다. 센서 어레이의 각종 중합체에 대한 상이한 기체-고체 분배 계수는 증기 및 증기 혼합물을 분류하는 데에 사용할 수 있는 저항 변화 패턴을 산출한다. 이러한 유형의 센서 어레이는 상이한 부류의 분자를 분석(예를 들면, 알콜로부터 방향족 물질)할 뿐만 아니라 하나의 특정한 부류 속에 존재하는 분자를 분석(예를 들면, 톨루엔으로부터 벤젠 및 에탄올로부터 메탄올)함을 포함하여 일반적인 유기 용매를 분석할 수 있다[문헌 참조: B. J. Doleman et al., Anal. Chem. 1998, 70, 4177-4190].

문헌[참조: G. A. Sotzing et al., Chem. Mater. 2000, 12, 593-595]에는 생물기원의 아민을 높은 감도로 검출하고 식별하는 데에 사용할 수 있는 폴리아닐린-카본 블랙 화학저항 검출기가 기재되어 있다. 전기전도성 폴리아닐린은 카본 블랙 폴리아닐린 복합재의 중합체 상으로서 사용된다. 복합재의 중합체 상으로 취기제를 수착시키면 검출기의 직류 전기 저항 반응이 특징적으로 증가한다. 검출기의 반응은 물, 아세톤, 메탄올, 에틸 아세테이트 및 부탄올에 대해서보다 부틸아민에 대해 대략 6배 더 크다.

상기한 센서의 단점은 감지 재료의 중합체 특성과 카본 블랙 입자의 다소 불확실한 분산으로 인해, 분자를 정확하게 측량하면서 재료의 구조적인 특성들을 조절하기가 어렵다는 것이다. 그러나, 입자간 간격, 입자를 기준으로 한 분석물-상호작용 부위의 위치 및 다공성과 같은 구조적 파라미터를 정확하게 조절하는 것이 예를 들면, 화학적 감도 또는 반응 및 회복 시간과 같은 센서의 특성들을 크게 향상시킬 수 있기 때문에 매우 바람직할 수 있다. 또한, 카본 블랙 입자는 응집되는 경향이 있기 때문에, 복합재는 연장된 고전도율 영역과 저전도율 영역을 포함할 수 있다. 이러한 영역의 크기가 장치 소형화의 가능성을 제한한다. 또한, 반응 시간을 단축시키기 하기 위해 바람직할 수 있는 매우 얇은 균질한 필름(<100nm)을 제조하기가 어려울 수 있다.

이러한 단점을 극복하기 위해, 리간드 안정화된 금속 나노입자를 화학저항기 필름을 제조하는 데 사용할 수 있다. 이 경우, 입자의 금속 코어를 둘러싸고 있는 리간드 셸이 입자를 서로 분리시키는 유기 매트릭스를 제공한다. 따라서, 리간드의 크기를 통해 입자간 거리를 정확하게 조절할 수 있다. 또한, 리간드의 분자 구조 및 화학적 관능기를 사용하여 복합 필름의 화학적 특성 뿐만 아니라 전자 운반 특성도 조절할 수 있다. 리간드는 나노입자 표면에 결합되어 있기 때문에, 분석물-상호작용 부위로서 작용하는 화학적 관능기를 나노입자의 표면에 대해 정확하게 위치시킬 수 있다. 또다른 장점은 리간드 안정화된 나노입자는 각종 금속으로부터 습식-화학적 방법에 의해 다양한 크기로 용이하게 제조할 수 있다는 것이다. 이러한 특징은 또한 필름의 물리적 특성과 화학적 특성을 한층 더 조절하는 데 이용될 수 있다.

문헌[참조: S. D. Evans et al., J. Mater. Chem. 2000, 8, 183-188]에서는 파라 치환된 티오페놀 유도체를 사용하여 금 나노입자를 안정화시킨다. 치환체 그룹의 특성은 입자-입자 및 입자-용매 상호작용의 상대 강도를 조절하기 위해 그리고 이에 따라 이들 시스템의 물리적 특성과 화학적 특성을 결정하는 데 중요하다. 입자의 박막은 미소전극 패터닝 표면에서 용매 증발에 의해 형성된다. 필름은 저항 거동을 나타내며, 실온 전도율은  $10^{-6}$  내지  $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 에서 변한다. 각종 화학적 화합물에 노출시에, 박막은 전도율의 변화를 나타낸다. 극성 용매의 증기에 대한 반응은 우수한 반복성을 나타내는 반면, 비극성 유기 분석물에 대한 반응은 덜 재현되는 경향이 있으며 다양한 시간-의존성 거동을 나타낸다.  $\omega$ -관능성 그룹의 특성에 따라, 증기 상에서 분석물에 대해 상이한 전기전도도 및 편광 해석(elipsometric) 반응이 나타난다. Au-나노입자는 링커 분자를 통해 연결되지 않는다.

문헌[참조: H. Wohltjen and A. W. Snow, Anal. Chem., 1998, 70, 2856-2859]에는 단층 안정화된 금속 나노클러스터 변환기 필름을 기본으로 하는 콜로이드성 금속-절연체-금속 합주된 화학저항기 센서가 기재되어 있다. 얇은 변환기 필름은 옥탄티올 단층으로 캡슐화된 2nm 금 클러스터로 이루어지며, 에어-브러시 기술에 의해 서로 맞물려 있는 미소전극 위에 부착된다. 유기 증기에 노출시에, 광범위한 반응이 나타나는데, 이는 가역적이다. 센서는 비극성 화합물, 예를 들면, 톨루엔 및 테트라클로로에틸렌에는 감수성인 반면, 1-프로판올 및 물에 대해서는 반응이 거의 나타나지 않는다.

국제특허공보 제WO 00/00808호에는 유체 중의 분석물을 검출하기 위한 센서 어레이가 기재되어 있다. 이들 어레이는 구성이 상이한 다수의 센서를 포함한다. 센서는 비전도성 재료, 예를 들면, 유기 중합체의 매트릭스에 매봉된 전도성 재료를

포함한다. 전도성 재료로서, 중심 코어에 부착된 리간드 분자에 의해 임의로 안정화된 나노입자를 사용할 수 있다. 리간드 분자는 또한, 다중모노관능화되거나 다중헤테로관능화될 수 있다. 절연체로서 바람직하게는 유기 중합체가 사용된다. 또한, 알킬티올 리간드를 단독 절연 매트릭스로서 사용하는 것도 제안되었다.

유사한 센서 및 센서 어레이가 제WO 00/33062호 및 제WO 99/08105호에 기재되어 있다. 추가의 센서가 프랑스 특허 제2783051호에 기재되어 있다. 센서는, 나노입자가 나노입자 표면에 결합되는 하나 이상의 관능성 단위 및 분석물 분자와 상호작용하는 하나 이상의 관능성 단위를 갖는 리간드 분자에 의해 안정화된 나노입자 필름을 포함한다.

이러한 센서의 감수성 필름은 통상적으로, 리간드 안정화된 나노입자의 용액을 고체 기판에 도포하고 용매를 증발시킴으로써 제조된다. 장치가 유용한 특성들을 나타내기는 하지만, 이러한 방법으로는 필름 두께 전반을 정확하게 조절하면서 균일한 필름을 제조하기가 쉽지 않으며 재현성있는 제조 및 장치의 소형화가 다소 어렵다. 또한, 필름은 기계적 안정성이 부족하고 불량해져 기판으로부터 분리되는 경향이 있으며, 이는 센서 기판을 더욱 가공하고자 하거나 센서를 액체에 사용하거나 가혹한 환경하에서 사용할 경우에 특히 그러하다. 기계적 안정성의 부족은 또한 전반적인 성능, 예를 들면, 베이스라인 및 시그널 안정성을 손상시킨다.

이러한 단점을 극복하기 위해, 금속 나노입자 필름을 사용할 수 있는데, 이는 제WO 96/07487호에 기재되어 있는 단계식 layer-by-layer 기술에 의해 제조된다. 이러한 방법으로 평균 필름 두께 전반을 나노미터 크기로 조절하면서 균일한 다층 필름을 제조할 수 있는 것으로 공지되어 있다. 이러한 방법은 이관능성 또는 다관능성 링커 분자와 나노입자의 교호적 및 반복적 자가-어셈블리를 기본으로 하기 때문에, 생성되는 필름 구조는 매우 향상된 기계적 안정성을 갖는 가교결합된 나노입자 망상 조직을 포함한다.

나노입자 필름의 자체-조직화를 기본으로 하는 센서의 어셈블리가 국제특허공보 제WO 99/27357호에 더욱 상세하게 기재되어 있다. 먼저 기판을 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란으로 관능화시켜 나노입자에 대한 결합 부위를 제공한다. 이어서, 활성화된 기판을 알킬티올의 다층 셀에 의해 안정화된, Au-나노입자를 함유하는 용액에 침지시킨다. 기판 표면의 티올 그룹은 Au-나노입자의 표면에 결합된 알킬티올-리간드의 일부를 치환시키고, 이에 의해 나노입자를 기판의 표면에 부착시킨다. Au-나노입자와 링커 분자의 교호층을 계속해서 부착시켜 박막을 어셈블링한다. 실험 부분에서, 링커 분자로서 1,8-옥탄디티올의 사용이 기재되어 있다. 센서의 감도를 변경하기 위해, 헤테로관능기를 리간드 셀에 도입하는 것이 제안되어 있다. 여기서, 리간드 분자는 이관능성이며, 하나의 관능성 그룹은 금속 코어 표면과 결합하고, 다른 것은 표적 화학종의 수착을 위한 인력 상호작용 부위를 제공한다. 센서의 화학적 선택성은 상이하게 관능화된 나노입자의 사용에 의해 영향

을 받을 수 있는 것으로 나타났다. 또한, 나노입자의 크기 및 리간드 쉘의 두께가 화학적 감도에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 자가-어셈블리에 의해 제조된 센서는 톨루엔에 가장 감수성이지만, 극성 분석물(예를 들면, 프로판올 및 물)에는 덜 감수성인 것으로 밝혀졌다. 이러한 센서를 상대적으로 높은 농도의 톨루엔 증기(약 2200ppm)에 노출시킬 경우, 저항이 8.2%까지 증가하는 것으로 보고되었다. 본 발명가들은 Au-나노입자와 노난디티올로부터 제조된 유사한 화학저항기를 연구하였다. 본 발명가들은 이러한 센서가 통상적으로, 다양한 증기에 노출시킬 경우 다소 약한 저항의 변화를 나타내며 반응함을 관찰하였다. 예를 들면, 저항의 상대적인 변화는, 이러한 센서에 5000ppm 톨루엔 증기를 조사할 경우 3% 미만이다. 단지 5ppm의 톨루엔 증기를 적용할 경우, 시그널은 통상적으로 0.03% 미만이므로 종종 인지하기가 어렵다.

유기 매트릭스 내에 매봉된 나노입자를 기본으로 하는 상기한 화학 센서 이외에, 게스트 분자를 흡수하는 이들의 성능으로 인해 유기 덴드리틱 화합물을 사용하여 물질-감수성 화학 센서를 위한 감수성 피막을 제조하였다.

문헌[참조; M. Wells and R. M. Crooks, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 3988-3989]에는 폴리(아미도아민)(PAMAM) 덴드리머를 표면 음파(SAW) 질량 밸런스에 고정화시키는 것에 대해 기재되어 있다. 덴드리머 상부 구조 내의 공극은 엔도-수용체(endo-receptor)로서 작용하며, 덴드리머의 말단 관능성 그룹은 엑소-수용체(exo-receptor)로서 작용한다. SAW-질량 밸런스를 상이한 관능성 그룹을 갖는 휘발성 유기 화합물에 노출시킬 경우, 도젠트(dosant)에 대한 신속한 반응이 수득되는데, 여기서, 분석물에 대한 반응은 산 > 알콜 > 소수성 도젠트 순서로 감소된다. 문헌[참조; H. Tokuhisa and R. M. Crooks, Langmuir 1997, 13, 5608-5612]에서, 덴드리머의 외부 쉘을 상이한 유기 잔기로 관능화시키면 장치의 화학적 선택성에 영향을 줄 수 있음이 입증되었다.

국제특허공보 제WO 97/39041호에는 덴드리머 단층의 제조방법 및 화학적 감지를 위한 이들의 용도에 대해 기재되어 있다. 유럽 공개특허공보 제0 928 813호에는, 나노구조의 금속/덴드리머 복합체의 제조방법 및 특성화에 대해 기재되어 있다.

문헌[참조; K. Sooklal et al., Adv. Mater. 1998, 10, 1083-1087]에는 PAMAM-덴드리머의 존재하에서 나노미터 크기의 CdS 클러스터의 포집 침전에 의한 CdS/덴드리머 나노복합체의 제조에 대해 기재되어 있다. CdS-클러스터의 광학 특성은 덴드리머 유형, 용매 유형 및 덴드리머와 기타의 용질의 농도를 포함하는 합성 조건에 민감하다. 이러한 CdS/덴드리머 나노복합체로 이루어진 박막은 용액을 급속냉동한 현미경 슬라이드에 캐스팅한 다음 용매를 증발시킴으로써 제조한다. 이러한 박막은 이들의 모 용액의 광학 특성을 거의 보유한다.

문헌[참조; V. Chechik et al., Langmuir 1999, 15, 6364-6369]에는 티올 그룹

으로 일부 또는 전부 관능화된 말단 그룹을 갖는 4번째-세대(세대) PAMAM-덴드리머의 합성에 대해 기재되어 있다. 이러한 티올화된 덴드리머는 평면 Au-기판 상에 안정한 단일층을 형성한다. 부분적으로 관능화된 덴드리머의 단일층에서, 티올 그룹의 대부분은 Au 표면과 직접 상호작용한다. 티올 개질된 덴드리머는 또한 Au-나노입자를 위해 효과적인 안정화제로서 작용한다. 과량의 Au-염의 존재하에서 환원을 수행하더라도, 수득된 입자의 크기는 작다(1 내지 2nm). 이러한 나노복합체는 안정하며, 겔 여과에 의해 순수한 형태로 분리할 수 있다.

문헌[참조; M. E. Garcia, L. A. Baker, R. M. Crooks, Anal. Chem. 1999, 71, 256-258]에는 덴드리머-금 콜로이드성 나노복합체의 제조방법 및 특성화에 대해 기재되어 있다. 2 내지 3nm 크기의 Au 콜로이드는 폴리(아미도아민) (PAMAM) 덴드리머의 존재하에 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>의 동일 반응계내의 환원에 의해 제조할 수 있다. 덴드리머가 콜로이드를 캡슐화하여 수성 콜로이드성 용액에 안정성을 부여한다. 나노복합체는 침전에 의해 분리할 수 있다. 생성된 콜로이드의 크기는 덴드리머 세대에 의해 조절된다; 보다 낮은 세대의 덴드리머가 보다 큰 콜로이드를 야기시킨다.

물질 감수성 화학 센서와 비교하여, 화학저항기의 시그널 변환 및 시그널 판독이 보다 간단하여 보다 용이하게 장치를 소형화 및 일체화시킬 수 있으며, 이는 연장된 센서 어레이를 구조적 회로에 집적시키는 것을 목적으로 할 경우에 특히 그러하다.

## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 표적 분석물에 대한 선택성, 높은 감도, 간단하면서도 확실한 시그널 변환 및 높은 성능 안정성을 갖는 화학 센서를 제공하는 것이다.

이러한 목적을 해결하기 위해, 본 발명은 기판, 기판 위에 형성된 센서 매체 및 센서 매체의 물리적 특성의 변화를 검출하는 검출 수단을 포함하는 화학 센서로서, 센서 매체가 하나 이상의 제2 성분의 입자 및 하나 이상의 제2 성분의 입자 표면에 결합되어 입자들을 연결시키는 링커 단위를 갖는 비선형 중합체 또는 올리고머 분자로 형성된 망상 조직을 포함하는 화학 센서를 제공한다.

비선형 중합체 또는 올리고머 분자로서 별형 중합체, 별집형 중합체, 고분지화 중합체 및 덴드리머를 사용할 수 있다. 별형 중합체는 몇개의 팔이 달린 약간 구체의 형태를 갖는 중합체이다. 코어에 선형 중합체가 연결되어, 이것이 밖으로 향해 방사상으로 뻗어있다. 별집형 중합체는 선형 주쇄를 가지며, 선형 중합체로서 형성된다. 주쇄에 선형 중합체가 연결되어, 이것이 분자 주쇄로부터 옆으로 뻗어나가 측쇄를 형성한다. 고분지화 중합체는, 분자의 코어 또는 주쇄에 연결된 중합체가 분지화되어 있는 것을 제외하고는 상기 중합체와 유사한 구조를 갖는다. 링커 단위가 중합체의 일부를 형성하며, 이는 중합체 쇄의 말단에 위치하는 것이 바람직하다.

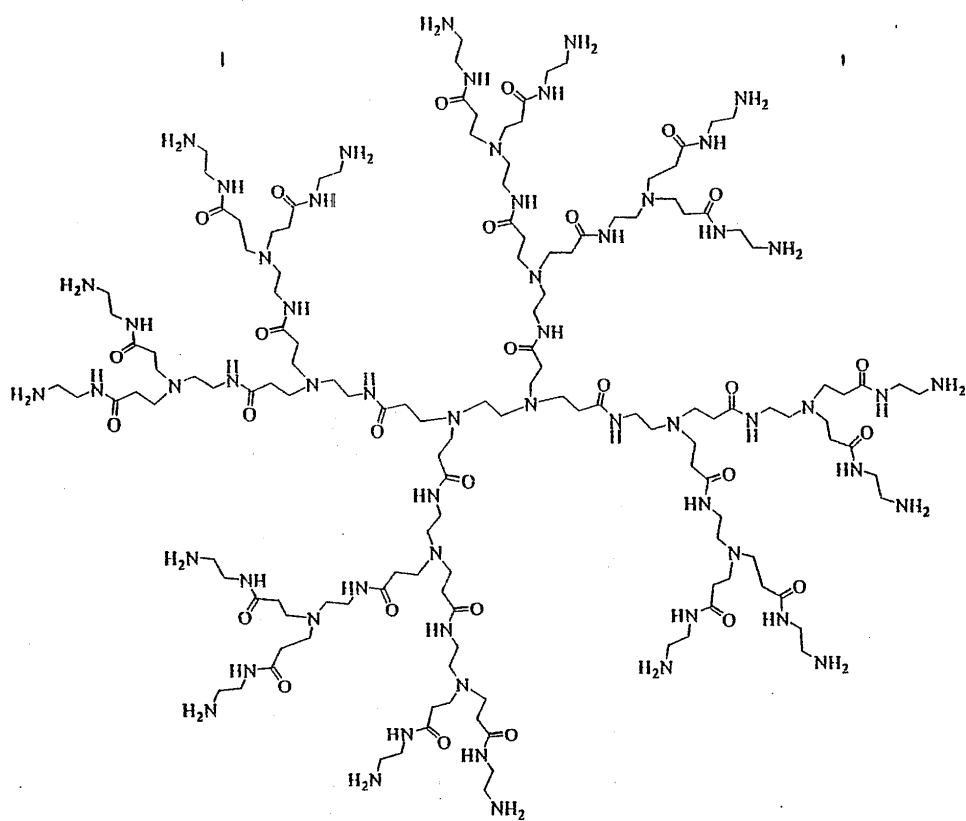
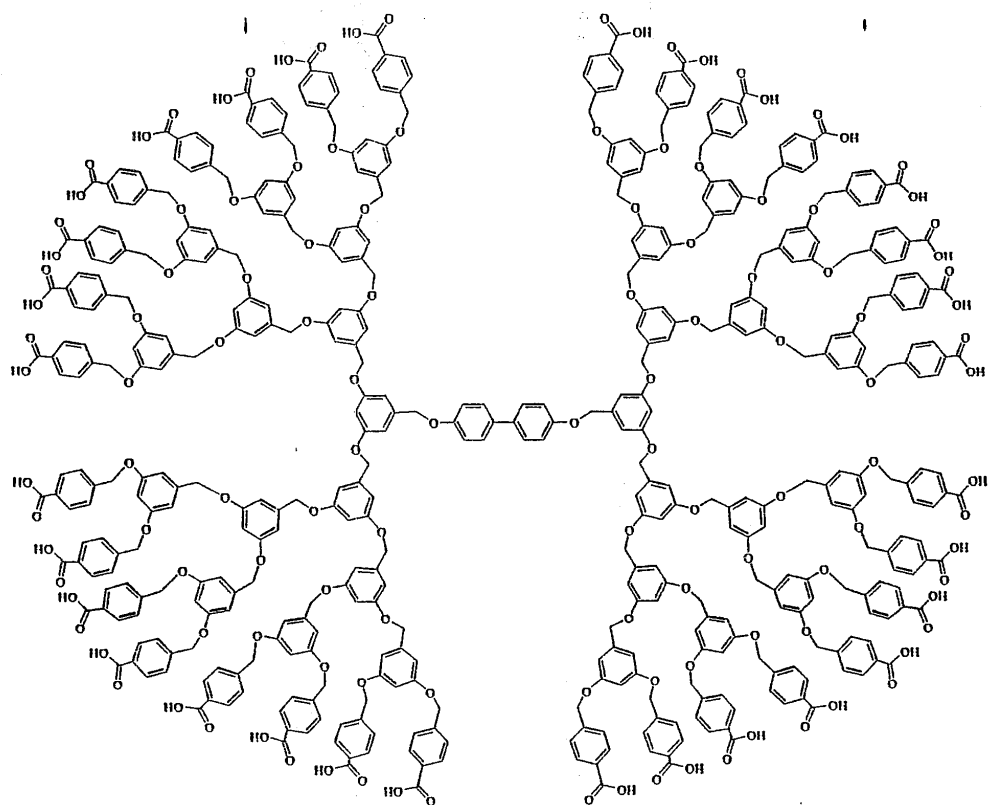
본 발명을 실시하는 데에는 덴드리머 분자가 가장 적합하다. 하기에, 덴드리머 분자에 관하여 더욱 상세하게 논의할 것이다. 그러나, 기타의 상기 비선형 중합체 또는 올리고머를 기본으로 하여 본 발명에 따르는 화학 센서를 조립할 수도 있다.

본 발명에 따르는 화학 센서는, 센서 매체의 성분들을 관능화된 덴드리머와 가교결합시킴으로써 성취되는 높은 감도와 우수한 기계적 안정성을 갖는 센서 장치를 제공한다. 분석물 분자와의 상호 작용 부위를 제공하는 덴드리머를 사용하면, 덴드리머 구조의 적절한 관능화를 통해 화학적 감도를 조정할 수도 있다. 또한, 덴드리머 성분의 크기 및 구조를 이용하여 필름 재료의 다공성을 조절할 수 있다. 센서 매체 성분의 가교결합에 의해, 센서를 제조하는 동안 센서 매체 구성, 예를 들면, 필름 두께 및 입자간 간격을 정확하게 제어할 수 있어 장치 제작의 재현성을 향상시킬 수 있다. 신속한 반응 및 높은 감도를 수득하기 위해서는, 센서 매체를 약 10 나노미터 내지 수 마이크로미터의 두께를 갖는 필름으로서 기판 상에 형성하는 것이 일반적이다.

덴드리머는 내부는 덜 조밀하고 표면은 조밀하게 채워져 있는 윤곽이 뚜렷한 구조의 반구형 유기 중합체 또는 올리고머이며, 이는 특히 보다 높은 세대의 덴드리머의 경우에 그러하다. 덴드리머의 물리화학적 특성과 구조에 대한 일반적인 정보들은 문헌[참조; G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Voegtle, 'Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives', VCH, 1996, Weinheim, Germany]에서 찾아볼 수 있다. 나노입자/덴드리머 복합체의 제조 및 특성화에 대해서는, 예를 들면, 문헌[참조; R. M. Crooks, B. I. Lemon III, L. Sun, I. K. Yeung, M. Zhao, Top. Curr. Chem. 2001, 212, 81-135; M. Zhao, L. Sun, R. M. Crooks, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4877-4878; K. Sooklal, L. H. Hanus, H. J. Ploehn, C. J. Murphy, Adv. Mater. 1998, 10, 1083-1087; G. Bar, S. Rubin, R. W. Cutts, T. N. Taylor, T. A. J. Zawodzinski, Langmuir 1996, 12, 1172-1179; R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, I. K. Yeung, Acc. Chem. Res. 2001, 34, 181-190; M. E. Garcia, L. A. Baker, R. M. Crooks, Anal. Chem. 1999, 71, 256-258; V. Chechik, R. M. Crooks, Langmuir 1999, 15, 6364-6369; K. Esumi, A. Suzuki, N. Aihara, K. Usui, K. Torigoe, Langmuir 1998, 14, 3157-3159] 및 유럽 공개공보 제0 928 813 호에 기재되어 있다.

분자의 구조에 따라, 상이한 유형의 덴드리머, 덴드론 또는 덴트리틱 화합물이 공지되어 있다. 이러한 모든 화합물들을 본 발명에 따르는 화학 센서를 조립하는 데 사용할 수 있으며, 일반적으로 하기에서는 '덴드리머' 또는 '덴드리머 분자'라고 한다.





## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

기관,

기관 위에 형성된 센서 매체 및

센서 매체의 물리적 특성의 변화를 검출하는 검출 수단을 포함하는 화학 센서에 있어서, 센서 매체가 하나 이상의 제2 성분의 입자 및 하나 이상의 제2 성분의 입자 표면에 결합되어 입자들을 연결시키는 링커 단위를 갖는 비선형 중합체 또는 올리고머 분자로 형성된 망상 조직을 포함함을 특징으로 하는 **화학 센서**.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 비선형 중합체 또는 올리고머 분자가 덴드리머 분자인 화학 센서.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 덴드리머 분자가 코어와 측쇄 반복 단위로 이루어진 셸로 형성된 내부 및 링커 단위로 이루어진 외부 셸을 포함하는 화학 센서.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 링커 단위가 극성 그룹에 의해 형성되는 화학 센서.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 링커 단위가 황 함유 그룹을 포함하는 화학 센서.

### 청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 링커 단위가 디설파이드 그룹, 티올 그룹, 티올레이트 그룹, 이소시아네이트 그룹, 티오카바메이트 그룹, 디티오카바메이트 그룹, 설포늄 그룹 및 아미노 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화학 센서.

### 청구항 7

제3항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 코어와 측쇄 반복 단위로 이루어진 셸의 탄소원자의 40% 이상이  $sp^2$  또는  $sp$  하이브리드화 탄소원자인 화학 센서.

### 청구항 8

제3항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 덴드리머 코어 및/또는 측쇄 반복 단위로 이루어진 셸이 아다만탄, 사이클로텍스트린, 크라운 에테르, 포르피린 및 프탈로시아닌으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 구조 단위를 포함하는 화학 센서.

### 청구항 9

제3항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 코어 및/또는 측쇄 반복 단위로 이루어진 셸이 극성 엔도-수용체 부위를 포함하는 화학 센서.

### 청구항 10

제2항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 덴드리머 분자가 폴리아미도아민(PAMAM) 덴드리머인 화학 센서.

청구항 11

제2항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 덴드리머 분자가 폴리(프로필렌 이민)(PPI) 덴드리머인 화학 센서.

청구항 12

제3항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 코어 및/또는 측쇄 반복 단위로 이루어진 셸이 금속 양이온으로 착화된 전자 공여 그룹을 포함하는 화학 센서.

청구항 13

제3항에 있어서, 덴드리머 분자의 내부가 소수성 구조를 갖는 화학 센서.

청구항 14

제13항에 있어서, 소수성 구조가 폴리페닐렌 구조에 의해 형성되거나 페닐렌 단위를 포함하는 화학 센서.

청구항 15

제2항에 있어서, 덴드리머 분자가 메탈로덴드리머인 화학 센서.

청구항 16

제2항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 링커 단위로 이루어진 셸이 스페이서 단위로 이루어진 셸에 의해 측쇄 반복 단위로 이루어진 셸에 연결되어 있는 화학 센서.

청구항 17

제16항에 있어서, 스페이서 단위가 3개 이상의 탄소원자를 포함하는 알킬렌쇄를 포함하는 가요성 구조를 갖는 화학 센서.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중의 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 제2 성분의 입자가 나노입자인 화학 센서.

청구항 19

제18항에 있어서, 나노입자가 금속으로 이루어지는 화학 센서.

청구항 20

제19항에 있어서, 금속이 Au, Ag, Pt, Pd, Co, Cu, Ni, Cr, Mo, Zr, Nb, Fe 또는 이들 금속의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화학 센서.

청구항 21

제18항에 있어서, 나노입자가 반도체 재료로 이루어지는 화학 센서.

청구항 22

제21항에 있어서, 반도체 재료가 II/VI 반도체, III/V 반도체 및 Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화학 센서.

청구항 23

제18항에 있어서, 나노입자가 절연체 재료로 이루어지는 화학 센서.

청구항 24

제1항에 있어서, 하나 이상의 제2 성분의 입자가 전도성 또는 반도체성 올리고머

또는 중합체로 이루어지는 화학 센서.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중의 어느 한 항에 있어서, 화학 감수성 저항기, 화학 감수성 변환기, 화학 감수성 다이오드 또는 화학 감수성 콘덴서로서 형성된 것인 화학 센서.

청구항 26

기판을 제공하는 단계(a) 및

균일한 센서 필름이 수득될 때까지 나노입자로 이루어진 층과 링커 단위를 갖는 비선형 중합체로 이루어진 층을 교호적으로 기판 위에 부착시켜 나노입자에 비선형 중합체를 커플링시키는 단계(b)를 포함하여, 제1항 내지 제25항 중의 어느 한 항에 따르는 화학 센서를 형성하는 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 균일한 센서 필름의 표면층이 링커 단위를 갖는 비선형 중합체로 이루어진 층으로 형성되는 방법.

청구항 28

용매 중의 링커 단위를 갖는 하나 이상의 비선형 중합체와 나노입자와의 혼합물을 기판 표면 위에서 제조하거나 기판 표면에 도포하고 용매를 제거하여 센서 매체로 이루어진 필름을 형성함을 포함하여, 제1항 내지 제25항 중의 어느 한 항에 따르는 화학 센서를 형성하는 방법.

청구항 29

제26항 내지 제28항 중의 어느 한 항에 있어서, 나노입자 및/또는 링커 단위를 갖는 비선형 중합체를 부착하기 전에, 기판 표면을 관능화하여 기판 표면에 링커 그룹을 제공하는 방법.

청구항 30

제1항 내지 제25항 중의 어느 한 항에 따르는 화학 센서를 분석물에 노출시키고 센서 필름의 물리적 특성의 변화를 검출 수단으로 측정함을 포함하여, 분석물을 검출하는 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 물리적 특성의 변화가 전도율, 유전률, 반사율, 발광도, 흡광도, 질량, 용적, 밀도 및/또는 열용량의 변화이거나 이들의 조합인 방법.

청구항 32

제30항에 있어서, 물리적 특성의 변화가 전자 운반 특성의 변화인 방법.

### <검토의견>

이건 출원은 2002년도 출원된 것으로 나노입자가 관능화된 덴드리머 분자에 의해 연결되어 있는 나노입자 망상 조직으로 형성된 센서 필름을 포함하는 화학 센서에 관한 것이다. 한마디로 나노입자와 덴드리머의 절묘한 결합에 의한 화학센서에 관

한 것으로 볼 수 있다. 기존에 알려진 덴드리머를 화학센서에 적용한 예로 보면 된다. 이로부터 얻을 수 있는 장점은 앞서서 기재한 바와 같으며, 주된 청구범위는 2가지로 분석된다. (1)화학센서와 (2)화학센서를 형성하는 방법이다. 이를 구성하고 있는 요소는 나노입자와 덴드리머(정확하게는, 입자들을 연결시키는 링커 단위를 갖는 비선형 중합체 또는 올리고머 분자로 형성된 망상 조직)을 포함함을 특징으로 하고 있다.

현재 심사청구는 아직 되어 있지는 않지만, 출원일로부터 5년이내에 언제든지 가능하므로 앞으로 2007년안에는 심사가 이루어지리라고 사료된다. 혹시 이후에도 심사청구가 이루어지지 않는다면, 이건 특허는 출원인이 권리를 포기한 것과 같다고 생각하여도 되며, 이 기술내용은 누구나 사용가능하다.

또하나, 이 기술은 활용도가 많은 미래지향적 기술로 판단된다. BT관련 진단기기의 발전과 더불어 향후 센서기술은 아주 고도화될 전망으로 여겨진다. 기초기술 또는 활용자료로 이용한다면, 많은 도움이 될 것으로 판단되어 정리해 보았습니다. END.