

3차원 카이럴 나노구조체의 합성 및 응용

Synthesis of 3D Chiral Nanostructures and Their Applications

정아름 · 김창호 · 황명후 · 염봉준 | Arum Jung · Chang Ho Kim · Myonghoo Hwang · Bongjun Yeom

Department of Chemical Engineering, Myongji University
116, Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17058, Korea
E-mail: byeom@mju.ac.kr

1. 서론

자연에 존재하는 모든 물질은 카이럴리티를 지니고 있다. 특히 아미노산의 경우, 대부분 L-amino acid로 이루어져 있으며, 당류의 경우 D-sugar가 주류를 이루고 있다. 이와 같이 생체유기물들은 항상 한쪽의 카이럴리티(homochirality)를 지니고 있기 때문에 이를 거르는 물질과 생체반응을 하게 될 경우, 유기체에 치명적인 손상이 나타나게 된다. 일례로 1960년대 서유럽에서 임산부들에게 다른 카이럴 이성질체가 섞여 있는 약(thalidomide)을 처방하여 장애가 있는 아이들을 출산한 경우가 있다. 이 후에도 수십 년 동안 연구가 이루어져 왔지만, 아직도 생체 물질들이 왜 한쪽의 카이럴리티를 선호하는지에 대한 근원적 원인은 불명으로 남아 있다.

최근 나노과학기술이 발전하면서 다양한 분야에서 나노물질이 응용되고 있다. 그 중에서도 생체물질이 가진 성질을 나노물질에 전사하여 생체물질이 가지는 기작을 모방하거나 생체-나노 복합체와 같은 새로운 물질의 기능성을 이용하고자 하는 융복합 연구가 널리 진행되고 있다. 그 예로는 효소 억제물질, 셀이나 뉴로 신호 감지, 약물전달 물질이나, 바이오마커 등을 들 수 있다. 이러한 과학기술적 기류에 따라 최근 나노물질에 카이럴리티의 성질을 부여하여 카이럴 나노구조체를 합성하는 연구가 시작되었으며, 유수의 저널들에 연구 성과들이 연이어 발표되면서 새로운 나노소재 분야로 주목받고 있다.

3차원 카이럴 나노구조체란 서로 마주보는 거울상의 형태를 지니는 나노 크기의 물질을 일컫는다. 이 때 거울상의 물질들은 똑같은 조성을 가지므로 일반적인 물리적, 화학적 성질의 구분이 어렵지만, 거울상이라는 독특한 3차원 형태로 인하여 원편광된 전자기장과의 상호작용의 정도가 달라지게 된다. 이를 '광학활성(optical activity)' 혹은 '카이로틱(chiroptical)' 한 성질을 지닌다고 한다. 이와 같이 나노 물질의 형태를 거울상을 지니도록 제조하게 되면 특성 흡수 영역에서 광학활성을 지니도록 제어할 수 있으며, 이러한 특징을 이용하여 다양

Author



정아름

2016 명지대학교 화학공학과 (학사)
2016-현재 명지대학교 화학공학과 (석사)



김창호

2016 명지대학교 화학공학과 (학사)
2016-현재 명지대학교 화학공학과 (석사)



황명후

2012-현재 명지대학교 화학공학과 (학사)



염봉준

2003 서울대학교 응용화학부 (학사)
2009 서울대학교 나노과학기술협동과정 (박사)
2009-2010 서울대학교 반도체공동연구소 연수연구원
2010-2015 University of Michigan, 화학공학 (Post-Doc.)
2015-현재 명지대학교 화학공학과 조교수

한 응용소자를 제작할 수 있다. 제약 관련 연구에서도 카이럴 물질의 분리와 정제가 큰 이슈가 되고 있으며, 카이럴나노구조체와 생체물질 간의 상호작용을 이용한 고감도 바이오센서로 이용되거나, 독특한 광학성질을 이용하여 차세대 광학소자 및 메타물질 개발에 이용될 수 있으리라 기대된다.

2. 본론

2.1 3차원 카이럴나노구조체란?

카이럴리티를 지닌 물질이란 이동이나 회전으로는 서로 마주보는 대칭상 혹은 거울상의 형태와 일치시킬 수 없는 물질을 일컫는다.¹ '카이럴리티(chirality)'의 형태는 대표적으로 왼손과 오른손을 예로 들 수 있으며, 손을 일컫는 그리스어에서 유래된 단어로 handedness로 표현하기도 한다. 카이럴리티를 지닌 두 가지 거울상 이성질체(enantiomer)가 존재할 때, 두 물질들의 조성은 똑같으므로 일반적인 물리, 화학적 성질은 동일하지만 공간에 놓여있는 물체의 3차원 구조가 다르기 때문에 각 이성질체와 편광된 빛과의 상호작용이 달라지게 된다. 그에 따라 통과하는 빛의 편광면을 시계방향으로 회전시키는 이성질체(+)와 반시계방향으로 회전시키는 이성질체(-)로 구분할 수 있다. 이러한 성질을 광학활성(optical activity)이라 부르며 광학활성을 지닌 카이럴 물질을 광학 이성질체(optical isomer)라고 부르기도 한다.

1849년 루이 파스퇴르에 의해 광학활성을 지닌 타르타르산 단결정이 관찰된 후로부터, 생체물질과 유기물질의 카이럴리티에 대한 연구가 집중적으로 진행되어 왔다. 간단한 아미노산으로부터 DNA의 나선형 구조, 단백질의 복잡한 2차 구조들(α -helix, β -sheet, turn 등)에 이르기까지 생체물질들은 항상 특정한 카이럴리티를 지니고 있으며, 주로 탄소 위주의 특성 흡수에 의해 UV 영역에서 광학활성을 지닌다. 광학활성은 빛을 회전시키는 정도를 파장에 따라 나타내는 optical rotation dispersion(ORD)으로 측정이 가능하나, 특성 밴드의 너비나 위치 그리고 분석의 용이성에 따라 일반적으로 circular dichroism을 통해 측정한다. Circular dichroism(CD)은 왼손잡이 원편광(left-handed circularly polarized

light, LCP)과 오른손잡이 원편광(right-handed circularly polarized light, RCP)의 흡광 차이를 파장에 따라 나타내는 것으로서, 이론적으로 모든 흡수영역이 포함되었을 시 K-K(Kramers-Kronig) relation에 따라 ORD와 상호 변환이 가능하다.

$$CD = \epsilon_{LCP} - \epsilon_{RCP}$$

(ϵ_{LCP} : LCP에 대한 흡광계수, ϵ_{RCP} : RCP에 대한 흡광계수)

따라서 CD의 특성 peak를 조사하여 생체물질 고유의 카이럴리티가 보존되는지, 즉 특징적 conformation 구조가 유지되고 있는지 확인이 가능하므로 이를 이용하여 생체 분자들의 구조 분석 및 활성 유무를 확인할 수 있다. 또한, 유기화학의 발달에 따라 카이럴리티를 지니는 액정형 분자나 고분자들의 합성이 용이하게 되었으며, 이를 이용하여 제약관련 합성이나 디스플레이용 액정분자의 개발 등에 이용되어 왔다.

3차원 카이럴 나노구조체란 3차원에서 카이럴리티를 지니도록 제조된 나노크기의 물질을 일컫는다.² 나노물질의 3차원 형태가 카이럴리티를 지니게 되면 LCP와 RCP와의 상호작용이 달라지게 된다. 두 개의 플라즈몬 나노막대가 90도의 각을 지니고 $-z$ 방향으로 시계방향 형태로 배열되어 있는 조립체(D-enantiomer, 그림 2a)와 반시계방향으로 배열되어 있는 조립체(L-enantiomer, 그림 2b)를 대표적인 예로 들면 다음과 같다.³ D-enantiomer의 경우 RCP가 $-z$ direction으로 진행될 경우(점선의 화살표), 그림 2c에 나와 있는 바와 같이, 2개의 나노막대가 동시에 RCP와 상호작용이 가능하게 된다. 또한 이로 인해 나노막대에 유도 여기되는 전자구름의 진동 방향이 서로 같은 방향을 가지게 되어 antisymmetric mode로 총괄 흡수 성질이 나타난다. 반대로 동일한 D-enantiomer에 대하여 LCP가 지나가는 경우(그림 2d), 나노막대의 배열된 방향과 반대 방향으로 LCP가 회전하게 되므로 이로 인해 플라즈몬 나노막대들 간의 여기되는 전자구름의 진동방향(실선의 화살표)이 서로 반대가 되어 symmetric

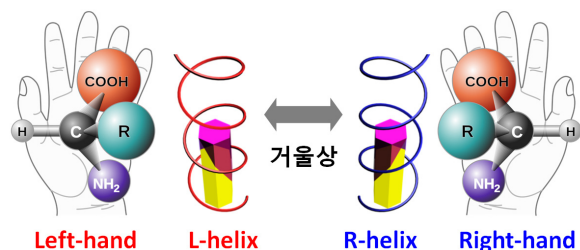


그림 1. 거울상을 지니는 물질의 예시. 대표적인 예로 양 손의 형태와 나선형의 물체 그리고 아미노산을 들 수 있다.

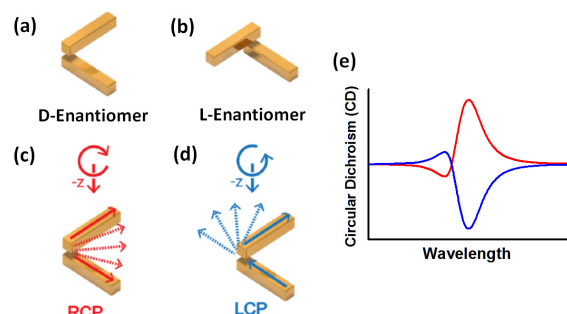


그림 2. 카이럴리티를 지니는 금 나노막대 조립체의 형태 및 광학특성: (a-b) D/L 형태의 금 나노막대 조립체의 예, (c-d) RCP와 LCP에 대한 D-enantiomer의 상호작용 도식도, (e) 카이럴 나노구조체의 대표적인 CD 스펙트럼의 예시.³

mode로 작용하게 된다. 이처럼 3차원 카이럴 나노구조체는 형태에 따라 LCP 또는 RCP 간의 상호작용이 달라지게 되어, 흡광도의 차이 및 흡광파장이 달라지게 된다. 이를 cotton effect라 일컫는다(그림 2e). 그림 2의 D-enantiomer와 거울상을 지니는 L-enantiomer의 경우 각각 원편광에 따라 반대의 상호작용을 지니게 되므로, CD 스펙트럼은 x 축($y=0$)을 기준으로 서로 대칭된 형태를 지니게 된다.

2.2 3차원 카이럴나노구조체의 합성

위에서 소개한 바와 같이 나노구조체가 광학활성을 지니기 위해서는 3차원의 형태를 조절하는 것이 관건이라 할 수 있다. 다음으로는 어떻게 카이럴 나노구조체를 제조할 수 있는지 기존에 보고된 방법으로부터 최근 제시된 방법까지 간략히 소개하고자 한다.

2.2.1 자연유래 물질을 이용한 카이럴 나노입자 합성법

금 나노입자(Au NP)는 양자 크기 효과, 표면 플라즈몬 공명 및 촉매 활성과 같은 많은 물리적 및 화학적 특성을 가지고 있어서 기초과학 뿐만 아니라 기술적 응용에서 많은 관심을 받아왔다. 카이럴 나노입자의 제작방법은 크게 2가지로 나뉜다. 나노입자의 합성을 위한 안정화제로써 카이럴 유기 분자를 사용하거나, 이미 합성된 나노입자 표면의 안정화제를 카이럴 성질을 지니는 유기분자로 치환하는 방법이다.^{4,5,6} 금속 표면은 본래 카이럴 구조를 가질 수 있는 것으로 알려져 있는데 비카이럴 금속 또한 표면에서의 카이럴 분자의 흡착에 의해 광학활성을 부여할 수 있다. 또한 일반적으로 금속 나노입자는 안정화를 위해 계면활성제 또는 안정화제로 코팅되어 있으므로, 이를 자연 유래 카이럴 유기물질로 대체하여 사용한다면 카이럴 성질을 부여할 수 있게 된다. 최근 연구에서는 금 뿐 만 아니라 은이나 팔라듐과 같은 나노입자도 카이럴 형태로 제조하고 있다. 광학 활성을 유도하는 대표적인 자연유래 카이럴 유기 분자들로는 N-acetyl-L/D-cysteine, N-isobutyryl-L/D-cysteine, L/D-cysteine, L/D-cysteine methyl ester, L/D-penicillamine, L/D-glutathione 등이 있다.

금속 나노입자 뿐만 아니라 반도체 나노입자 역시 카이럴 성질을 가지도록 합성하는 연구가 진행되고 있다. 위에서 언

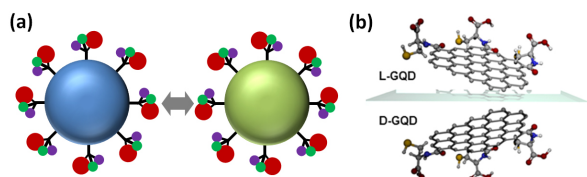


그림 3. 카이럴 유기물질을 안정화제로 사용한 카이럴 나노입자의 모식도: (a) 금속 또는 반도체 나노입자, (b) 그래핀 양자점.⁸

급한 카이럴 유기분자들을 안정화제로 사용하여 나노입자를 합성하는 방법이 일반적으로 사용된다. 그 중 CdTe 나노입자 표면의 원자는 정사면체로 배열되어 있기 때문에 4 개의 원자 위치가 화학적으로 차이가 날 때 카이럴 성질을 가진다.⁷ D/L-cysteine을 카이럴 안정화제로 사용할 경우, O 원자와 추가로 결합된 Cd 원자의 상대적 위치를 변화시킴으로써 CdTe 나노입자가 거울상 이성질체의 성질을 지니게 할 수 있다. 또 다른 반도체 나노입자를 이용한 카이럴 구조는 페니실라민 거울상 이성질체로 캡핑 된 CdS의 나노 결정이 있다. 페니실라민 리간드가 N과 S를 통해 하나의 Cd 표면에 결합하고 카르복실레이트가 인접한 Cd에 추가로 결합됨으로써 카이럴 형태의 표면 원자구조가 된다.

다른 제조 방법으로 그래핀을 이용해 진행된 연구가 있다. 그래핀 양자점(GQD)의 가장자리에 L/D-cysteine의 공유 결합이 나선형 비틀림의 원인이 된다.⁸ 이 연구에서는 유연한 그래핀 시트를 사용하여 나노 스케일의 비틀림을 유도하여 카이럴 GQD의 비대칭 합성을 수행하였다. L-cysteine은 오른쪽 꼬임을 D-cysteine은 왼쪽 꼬임을 나타낸다. 이렇게 제조된 L-GQD와 D-GQD의 CD peak는 210-220 nm peak와 그래핀 기판의 꼬임에 의한 새로운 250-265 nm peak로 구성된다.

2.2.2 DNA와 원편광 빛을 이용한 자기조립 방법

자기조립이란 분자 및 메조, 나노, 마이크로 입자 등의 단위체들이 서로 간의 상호작용을 근간으로 더 큰 형태의 조직체로 자발적으로 조립되는 현상을 일컫는다. 나노 수준의 3차원 형태를 거울상으로 만들기 위하여 이러한 자기조립법이 이용되고 있는데 그 중 대표적인 방법은 DNA의 나선 구조를 이용하는 것이다. 소위 DNA 종이접기법(오리가미)으로 알려진 자기조립 방법은 24-나선형 묶음을 바탕으로 하여 DNA 한 가닥에 직경 10 nm의 플라즈몬 금 나노 입자 9개를 나선형 배열로 붙여 디자인하였다.⁹ 이 방법은 높은 수율로 생산할 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 오른쪽, 왼쪽의 나선방향을 지닌 나노 입자체들의 수율은 77%와 86%에 이른

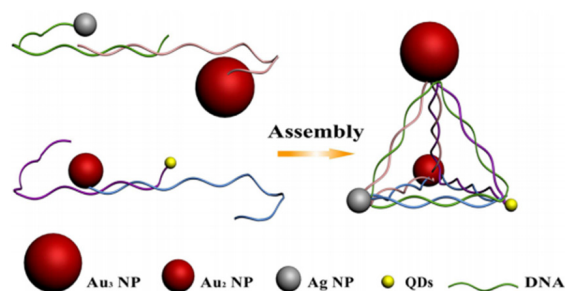


그림 4. 카이럴 나노입자 피라미드의 개략도. 금 나노입자, 은 나노입자, 양자점이 결합한 단일 DNA 가닥들이 자기조립을 통해 피라미드 형태의 사면체를 이룬 것을 볼 수 있다.¹⁰

다. 또한, 금 나노입자 크기에 따른 원편광 이색성을 확인해 보면 입자의 크기가 커질수록 최대 흡수 peak의 파장이 점차 증가하는 것을 알 수 있으며, 강도 또한 커지는 것을 확인할 수 있다.

이와 같은 DNA 종이접기법을 활용하면 다양한 형태의 거울상 구조를 제조할 수 있다. 예를 들면 사면체 형태의 카이럴 피라미드 구조체를 제조할 수 있는데, 상보결합하는 DNA로 하여금 모서리를 이루게 하고 각 모서리에 서로 다른 네 개의 나노입자들을 위치시키게 하면 3차원으로 카이럴 구조를 지니는 형태를 제조할 수 있다.¹⁰ 이 연구에서는 금과 은 나노입자, 그리고 양자점을 이용하였으며, 각 물질의 특성 흡광영역이 다르기 때문에 나노물질의 배열 형태에 따라 서로 다른 광학활성을 지니는 것을 확인할 수 있다.

위와는 다른 자기조립 방법을 이용하는 경우에는 원편광을 활용하는 사례가 있다. 일반적으로 나노입자의 경우 LCP 또는 RCP의 흡수를 선호하는 카이럴 나노입자들이 분별없이 혼합되어 있기 때문에 라세믹(racemic) 혼합물의 형태를 가진다. 이 연구에서는 라세믹 혼합물인 CdTe 나노입자에 LCP 혹은 RCP를 조사하여 선택적인 방향으로 꼬여있는 자기조립체를 유도하였다.¹¹ 원편광된 빛을 나노입자에 일정 시간 동안 조사해 주면 높은 흡광도를 가지는 한쪽의 카이럴 나노입자들만이 활성화되어 자기조립에 참여하게 되는데, 편광된 빛의 방향에 따라 나노리본의 형태가 한 방향으로 꼬이게 된다. 빛을 조사해주는 시간이 길어지면 나노리본의 길이나 두께가 증가하고 카이럴 형태 또한 더욱 두드러지게 나타나는 것을 알 수 있다.

2.2.3 진보된 리소그래피(Lithography) 방법

위와 같이 다양한 카이럴 나노물질의 제조 방법들이 알려져 있지만, 미세한 구조 차이로 나타내는 카이럴 광학특성은 일반적으로 매우 약하게 나타나기 때문에 확인이 어렵다. 따라서 강한 세기의 광학활성을 가지는 3차원 카이럴 플라즈몬 나노구조의 제작은 여전히 어려운 과제로 남아있다.

이를 타개하기 위하여 나노구조의 형태를 매우 정교하게

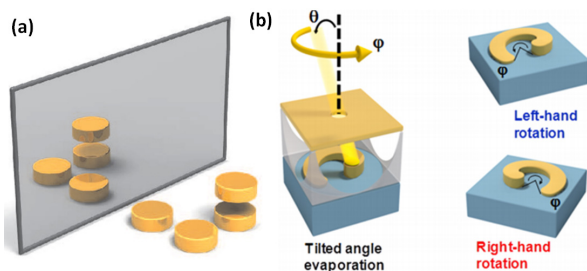


그림 5. (a) 전자빔리소그래피를 다층으로 이용하여 제조한 3차원 카이럴 구조의 모식도.¹² (b) 기울어진 각도에서 회전증착과 홀 리소그래피에 대한 개략도. 얻어진 구조체의 형태는 왼쪽, 오른쪽의 회전체 모양을 가진다.¹³

조절할 수 있는 전자빔리소그래피(e-beam lithography)를 이용하게 되면 보다 정확한 형태의 3차원 카이럴 나노구조체를 제조할 수 있다.¹² 첫 번째 층은 L 모양의 세 개의 입자로 구성하고, 두 번째 층에 네 번째 입자를 올려 3차원의 거울상 구조를 제조할 수 있다.

다른 제조 방법으로는 나노 크기의 구멍을 이용하여 회전 증착하는 홀 리소그래피(hole lithography) 방법이 있다.¹³ 시료 홀더의 회전 방향에 따라 반응물의 증착이 진행되는 방향을 결정할 수 있기 때문에 나선형태의 거울상 구조를 얻을 수 있다. 구조의 높이를 조절하기 위해서 처음에는 시료 홀더가 천천히 회전하여 많은 양의 재료가 홀을 통과하여 기판에 증착되게 만들고, 그 이후 홀더 회전 속도를 서서히 증가시켜 기판에 도달하는 증착물의 양을 감소시켜 구조의 높이를 줄이게 된다. 이렇게 만들어진 거울상 구조의 광학 특성은 100 ~ 400 THz 주파수 영역에서 나타나게 되며 최대 13%의 원편광 이색성 수치를 지닌다.

최근에는 냉각을 이용하여 도포되는 반응물의 움직임을 억제하여 나노시드(nano seed)로부터 나선형 또는 기울어진 나노막대 형태를 제조할 수 있는 연구가 수행되었다.¹⁴ 먼저 금 나노시드를 마이셀 나노리소그래피(micelle nanolithography)를 통해서 기판 위에 제조한다. 이렇게 배열된 나노시드 위에 물리적 기상 입사를 통해 원하는 물질을 증착하는데, 유입되는 증기 플럭스에 대한 기판의 기울기 및 회전을 조작하여 나노구조물의 형태를 제어할 수 있다. 성장 중에 플럭스의 조성을 변화시키게 되면 하이브리드 형태로도 카이럴 구조를 제조할 수 있게 된다. 이 연구에서 제조된 카이럴 나노구조체의 경우 약 34 nm의 피치 및 100 nm의 높이를 가지며 이는 two-photon lithography 등과 비교하였을 때 최대 40배 정도 작은 크기이다.

2.2.4 템플레이트를 이용한 기울임 증착법과 매크로수준의 꼬임 방법을 이용한 제조법

앞서 소개한 카이럴 나노물질의 합성법들은 여러 단점들이 있다. 우선 유기 카이럴 분자를 이용한 합성의 경우 특정 생체유래 물질의 순도가 실험 결과를 좌우하게 되며, 자기조립 방법의 경우 정교하며 복잡한 단계의 실험과정이 선행적으로 요구된다. 또한 진보된 리소그래피 방법의 경우 오래 걸리고 비싸다는 한계가 있다. 이에 따라 적은 비용으로 대면적에서 순도가 높은 카이럴 나노물질을 합성하고자 하는 시도가 이루어지고 있다.

ZnO 나노기둥을 템플레이트로 사용하여 기울임 증착법을 적용하게 되면 회전과 냉각 없이 단순히 두 번의 증착과 정만으로 매우 높은 광학활성 수치를 지니는 카이럴 나노구조체를 제조할 수 있다.¹⁵ 먼저 ZnO 나노입자를 수열반응을 통해서 기판에 수직으로 배열되도록 나노기둥 형태로 합성

한다. 그 후 45° 기울인 후 5 nm 두께의 Au막을 증착 시켜준다. 그 후 반을 자르고 서로 방향이 다르게 한쪽은 +90° 방향, 다른 쪽은 -90° 방향으로 회전하고, 다시 45° 기울여서 10 nm 두께로 Au를 증착한다. 이렇게 두 단계를 거쳐 증착하게 되면 두 번째 회전 방향에 따라 서로 거울상의 형태를 지니는 카이럴 플라즈모닉 나노구조체를 만들 수 있다.

제조된 카이럴 플라즈모닉 나노셀의 광학활성도는 CD 스펙트럼을 분석해서 알 수 있는데 ZnO 종횡비에 따라서 확연히 달라진다. 이 종횡비는 ZnO 나노기둥 성장 시 반응시간에 따라 달라지며, 종횡비 $r=1.1, 1.5, 1.9, 2.7$ 로 조절이 가능하다. 이 때 광학활성도는 $r=2.7$ 일 때 제일 크며 입사하는 빛의 기울인 각도에 따라 달라지는데 이는 45°에서 최대값을 갖는다. 이 경우 카이럴 이방성 인자로 알려진 g -factor 값은 ± 0.15 에 이르며, 이는 지금까지 알려진 카이럴 나노구조체의 광학활성 수치 중에서 가장 큰 값 중의 하나이다.

최근 보고된 논문에서는 진주층 모체의 단면 모습과 유사한 형태를 지니는 미세섬유를 전단 응력에 의해 카이럴 나선형으로 제조하는 방법을 보고하였다.¹⁶ 습윤 상태의 공정과 연신을 통해 얻어진 미세섬유를 트위스터(twister)를 이용하여 한 쪽 방향으로 꼬아진 형태의 미세섬유로 얻을 수 있다. 이렇게 제조된 미세섬유의 경우 기계적 특성(인장 강도 및 연신 등)이 선형 섬유보다 대략 4-10 배 정도 높은 수치를 보이는 것으로 보고되고 있다. 또한, 카이럴 형태를 가짐으로 인해 꼬인 방향에 따라 선택적 원편광 발광 현상(circularly polarized emission)이 나타나는 것을 보고 하였다.

이번에는 매크로 수준의 꼬임을 나노수준으로 전사하여 카이럴 나노구조를 제조할 수 있는 방법에 대해서 소개하고자 한다.¹⁷ 먼저 투명하고 유연한 기판을 서로 반대방향으로

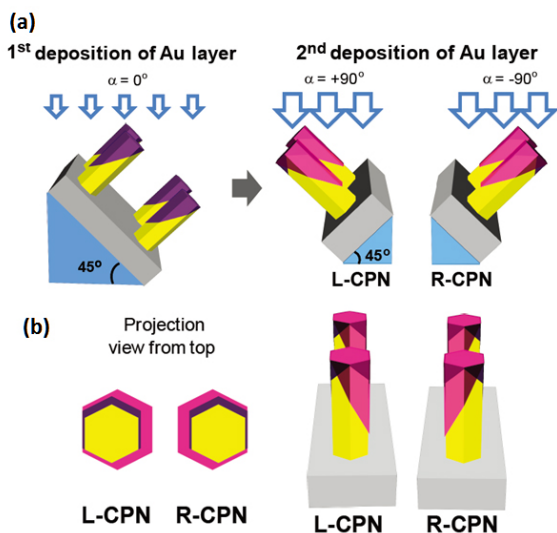


그림 6. (a) 기울임 증착법을 이용해 ZnO 나노기둥에 플라즈모닉 헬을 거울상 이성질체가 되도록 증착시키는 모식도, (b) 제조된 L/R-CPN의 거울상을 나타내는 모식도.¹⁵

비틀어 고정시킨 후 layer-by-layer(LbL) 방법을 통하여 금 나노입자와 폴리우레탄 나노입자를 필름 형태로 코팅한다. 이 후 고정시킨 형태를 평평한 형태로 다시 풀어주어 필름의 표면에 비대칭적 형태의 기계적 응력이 작용하도록 한다. 이 과정에서 금 나노입자들이 S의 형태로 자기조립되는 것을 관측할 수 있으며, 이에 따라 실험 초기의 거시적 꼬임 방향에 따라 광학활성이 대칭적으로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이렇게 제조된 카이럴 플라즈모닉 나노복합체 필름의 경우, 고체 상의 유도된 자기조립에 의하여 플라즈몬 나노입자들의 카이럴리티가 발현되어 공명 파장 주위에 특유의 광학활성이 나타나는 것을 알 수 있다.

2.3 3차원 카이럴 나노구조체의 응용

카이럴 나노구조체의 경우, 대량으로 순도가 높은 물질을 제조할 수 있게 되면 제약 및 바이오 분야 그리고 새로운 광전소자 개발에 이르기까지 새로운 연구 분야를 개척할 수 있는 잠재성이 크다. 다음으로는 크게 2가지 분야에 대하여 소개하고자 한다.

2.3.1 바이오센서의 응용

금과 은과 같은 귀금속을 이용하여 나노물질을 제조하게 되면 지역화된 표면 플라즈몬 현상이 나타나게 되어 나노구조의 특정 위치에 전기장의 크기를 극대화하는 것이 가능하다. 이렇게 만들어진 핫스팟 영역에 카이럴 성질이 강화되는 것을 이용하면 생체물질의 광학활성 변화량이 큰 폭으로 나타나게 된다. 이를 이용하면 새로운 감지 기작을 가진 바이오센서의 제작이 가능하다.

대표적인 예로써 금과 은 두 가지 다른 종류의 나노입자들을 타겟 분자와의 특정 결합을 통하여 연결하면 광학활성이 나타나게 되어 감지가 가능하다.¹⁸ 두 개의 다른 나노입자를 연결하게 되면 입자의 형태 불균일성으로 인하여 비대칭형이 생겨나게 된다. 이에 따라 광학활성이 나타나게 되고 이는 농도에 비례하는 형태로 세기가 변하게 된다. 이를 이용하면

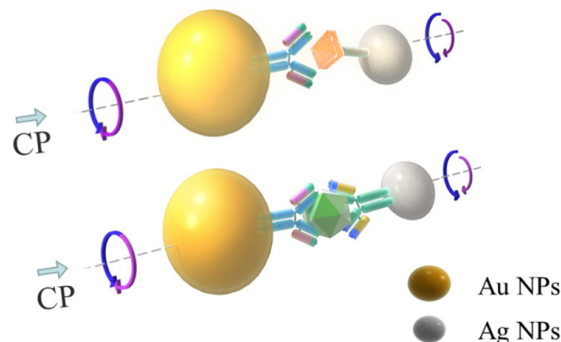


그림 7. 금과 은 나노 입자를 활용하여 타겟분자의 특정결합을 이용하여 감지하는 카이럴 바이오센서의 기작 모식도.¹⁸

타겟 분자의 농도에 따라 특성 peak의 세기 조절이 가능하며 약 10^{-20} M의 농도까지 감지가 가능하다.

이와는 다른 예로 바람개비 형태를 지니는 카이럴 나노구조체에 생체 물질을 흡착하여 특성 peak의 파장 변화를 관측해서 바이오센서로 이용하는 경우도 있다.¹⁹ 이처럼 CD 변화량을 이용하면 기존의 색 변화를 이용한 colorimetric assay 보다 감도가 높은 소자를 제작할 수 있으리라 기대된다.

2.3.2 광학 소자로의 응용

3차원 카이럴 나노물질의 경우, LCP나 RCP에 따라서 서로 다른 광학상수값(굴절율과 감쇠율)을 지닌다. 이는 물질과 3차원 구조에 따라서 그 영향이 증폭되기도 하여 기존의 물질에서는 발견되기 힘든 음의 굴절율을 지닌 메타 물질로 개발이 가능하여 투명망토 기능을 지닌 소자나 완전렌즈와 같이 미래형 광학소자로의 응용 잠재성을 지니고 있다.²⁰⁻²² 제시된 응용분야에서 보고된 기존 소자들은 주로 제조가 상대적으로 용이한 mm나 μ m 수준의 크기로 microwave, MHz나 GHz와 같이 파장대가 상대적으로 큰 영역에서의 연구결과가 주를 이루어 왔다. 하지만 최근 나노기술의 발달에 따라 정교한 나노구조 제작이 가능해지면서, 적외선 구간이나 가시광선 영역에서 독특한 광학 성질을 얻을 수 있도록 하는 시도가 이루어지고 있다.

3. 결론 및 전망

카이럴 나노물질은 거울상을 지니는 3차원 구조체로써 원편광에 대하여 선택적 흡수값을 나타내는 광학활성을 지니고 있다. 본 분야는 나노기술 관련 새로운 연구 테마로써 주목을 받고 있기 때문에 기초연구를 바탕으로 응용 분야로의 새로운 적용이 가능하여 잠재성이 매우 높다고 할 수 있겠다.

참고문헌

1. N. Berova, K. Nakanishi, and R. W. Woody, *Circular Dichroism: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, New York 2000.
2. V. K. Valev, J. J. Baumberg, C. Sibilia, and T. Verbiest, *Adv. Mater.*, **25**, 2517 (2013).
3. X. Yin, M. Schäferling, B. Metzger, and H. Giessen, *Nano Lett.*, **13**, 6238 (2013).
4. C. Gautier and T. Bürgi, *ChemPhysChem*, **10**, 483 (2009).
5. H. Qi and T. Hegmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14201 (2008).
6. S. D. Elliott, M. P. Moloney and Y. K. Gun'ko, *Nano Lett.*, **8**, 2452 (2008).
7. Y. Zhou, M. Yang, K. Sun, Z. Tang, and N. A. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6006 (2010).
8. N. Suzuki, Y. Wang, P. Elvati, Z.-B. Qu, K. Kim, S. Jiang, E. Baumeister, J. Lee, B. Yeom, J. H. Bahng, J. Lee, A. Violi, and N. A. Kotov, *ACS Nano*, **10**, 1744 (2016).
9. A. Kuzyk, R. Schreiber, Z. Fan, G. Pardatscher, E.-M. Roller, A. Högele, F. C. Simmel, A. O. Govorov, and T. Liedl, *Nature*, **483**, 311 (2012).
10. W. Yan, L. Xu, C. Xu, W. Ma, H. Kuang, L. Wang, and N. A. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15114 (2012).
11. J. Yeom, B. Yeom, H. Chan, K. W. Smith, S. Dominguez-Medina, J. H. Bahng, G. Zhao, W.-S. Chang, S.-J. Chang, A. Chuvilin, D. Melnikau, A. L. Rogach, P. Zhang, S. Link, P. Král, and N. A. Kotov, *Nat. Mater.*, **14**, 66 (2015).
12. M. Hentschel, L. Wu, M. Schäferling, P. Bai, E. P. Li, and H. Giessen, *ACS Nano*, **6**, 10355 (2012).
13. B. Frank, X. Yin, M. Schäferling, J. Zhao, S. M. Hein, P. V Braun, and H. Giessen, *ACS Nano*, **7**, 6321 (2013).
14. A. G. Mark, J. G. Gibbs, T.-C. Lee, and P. Fischer, *Nat. Mater.*, **12**, 802 (2013).
15. B. Yeom, H. Zhang, H. Zhang, J. Il Park, K. Kim, A. O. Govorov, and N. A. Kotov, *Nano Lett.*, **13**, 5277 (2013).
16. J. Zhang, W. Feng, H. Zhang, Z. Wang, H. A. Calcaterra, B. Yeom, P. A. Hu, and N. A. Kotov, *Nat. Commun.*, **7** (2016).
17. Y. Kim, B. Yeom, O. Arteaga, S. Jo Yoo, S.-G. Lee, J.-G. Kim, and N. A. Kotov, *Nat. Mater.*, **15**, 461 (2016).
18. X. Wu, L. Xu, L. Liu, W. Ma, H. Yin, H. Kuang, L. Wang, C. Xu, and N. A. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 18629 (2013).
19. E. Hendry, T. Carpy, J. Johnston, M. Popland, R. V. Mikhaylovskiy, A. J. Lapthorn, S. M. Kelly, L. D. Barron, N. Gadegaard, and M. Kadodwala, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 783 (2010).
20. J. B. Pendry, *Science*, **306**, 1353 (2004).
21. S. Zhang, Y.-S. Park, J. Li, X. Lu, W. Zhang, and X. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 23901 (2009).
22. J. K. Gansel, M. Thiel, M. S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. von Freymann, S. Linden, and M. Wegener, *Science*, **325**, 1513 (2009).