



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0089986
(43) 공개일자 2020년07월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/65 (2006.01) G01J 3/44 (2006.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/658 (2013.01)
G01J 3/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0006973
(22) 출원일자 2019년01월18일
심사청구일자 2019년01월18일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
유정목
경기도 용인시 수지구 성북1로164번길 20, 105동 703호(성북동, 버들치마을 성북자이1차)
김다범
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 우정원 2673호(서천동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김연권

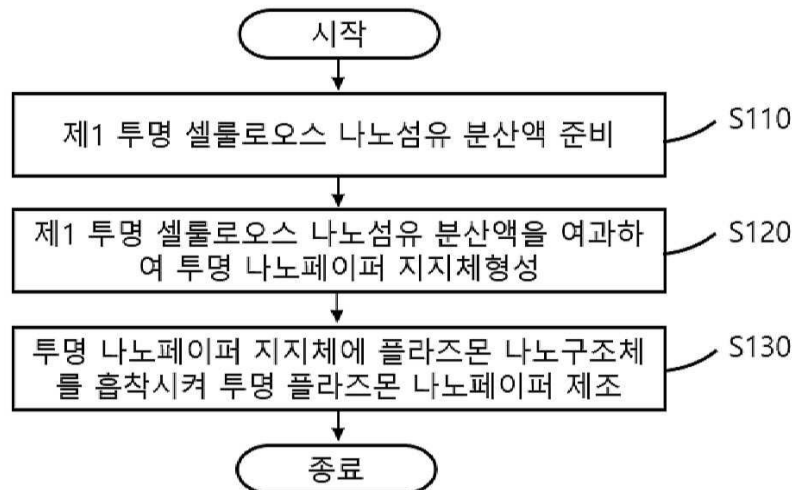
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 표면증강라만산란용 투명 기관 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 플라즈몬 나노구조체가 균일하게 흡착되어 있는 투명 플라즈몬 나노페이퍼를 이용한 표면증강라만산란용 투명 기관 및 이의 제조방법을 개시한다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 80 % 내지 90 %의 높은 투명도를 가져 기관의 양 면에서 표면증강라만산란 분석이 가능한 표면증강라만산란용 투명 기관을 제공할 수 있고, 낮은 공정 비용 및 빠른 공정 시간을 가질 수 있는 표면증강라만산란용 기관 제조 방법을 제공할 수 있으며, 높은 반복 재현성과 우수한 물질의 검출 감도를 갖는 표면증강라만산란용 기관을 제공할 수 있고, 가볍고 유연한 특성으로 분석의 편의성과 효율성을 높일 수 있으며, 투명 기관의 특성을 이용해 기관 양 면에서의 분석이 가능한 표면증강라만산란용 기관을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B82Y 40/00 (2013.01)

(72) 발명자

고영상

경기도 용인시 기흥구 서천동로43번길 11-11, 204호(서천동)

권구민

경기도 용인시 기흥구 예현로 15, 102동 103호(서천동, 서그내마을에스케이아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 PJ012797

부처명 농촌진흥청

연구관리전문기관 국립농업과학원

연구사업명 신진연구자지원사업_농업첨단핵심기술개발_핵심전략기술개발

연구과제명 농약성분 고감도, 신속 검사용 라만증강 셀룰로오스 기관 개발

기 여 율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018R1D1A1B07047874

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업 이공학 개인기초연구지원사업

연구과제명 3차원 다공성 플라즈몬 나노복합소재 개발 및 나노광센서 응용

기 여 율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2018.06.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

제1 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 준비하는 단계;

상기 제1 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 여과하여 투명 나노페이퍼 지지체를 형성하는 단계; 및

상기 투명 나노페이퍼 지지체에 플라즈몬 나노구조체를 흡착시켜 투명 플라즈몬 나노페이퍼를 제조하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 표면증강라만산란(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)용 투명 기관 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액은 템포-산화(TEMPO oxidized) 처리된 셀룰로오스 나노섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 투명 나노페이퍼 지지체에 플라즈몬 나노구조체를 흡착시켜 플라즈몬 나노페이퍼를 제조하는 단계는,

상기 플라즈몬 나노구조체와 제2 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 혼합물을 상기 투명 나노페이퍼 지지체에 흡착시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 제2 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액은 템포-산화(TEMPO oxidized) 처리된 셀룰로오스 나노섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 투명 셀룰로오스 나노섬유는 10 nm 내지 40 nm의 평균 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 투명 셀룰로오스 나노섬유는 50 nm 내지 250 nm의 평균 길이를 가는 것을 특징으로 하는 표면증강라만산란

용 투명 기관 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 플라즈몬 나노구조체는 5 nm 내지 100 nm의 평균 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 플라즈몬 나노구조체는 금(gold), 은(silver) 및 구리(copper)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 플라즈몬 나노구조체는 구(sphere) 형태, 로드(rod) 형태, 스타(star) 형태 및 케이지(cage) 형태로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 투명 나노페이퍼 지지체에 플라즈몬 나노구조체를 흡착시켜 투명 플라즈몬 나노페이퍼를 제조하는 단계 이후에,

상기 투명 플라즈몬 나노페이퍼를 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법.

청구항 11

나노 스케일의 공극을 갖는 투명 나노페이퍼 지지체; 및

상기 투명 나노페이퍼 지지체의 공극 내에 형성된 플라즈몬 나노구조체를 포함하는 투명 플라즈몬 나노페이퍼인 표면증강라만산란용 투명 기관.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 표면증강라만산란용 투명 기관은 80 % 내지 90 %의 투명도를 갖는 것을 특징으로 하는 표면증강라만산란용 투명 기관.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 표면증강라만산란용 투명 기관은,

상기 플라즈몬 나노구조체가 형성된 제1 표면 및

상기 제1 표면에 대향되는 제2 표면을 포함하고,

상기 제1 표면 및 상기 제2 표면에서 표면증강라만산란 분석이 가능한 것을 특징으로 하는 표면증강라만산란용 투명 기관.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 투명 나노페이퍼 지지체는 10 nm 내지 40 nm의 평균 직경 및 50 nm 내지 250 nm의 평균 길이를 갖는 투명 셀룰로오스 나노섬유로 형성된 것을 특징으로 하는 표면증강라만산란용 투명 기관.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 플라즈몬 나노구조체는 5 nm 내지 100 nm의 평균 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 표면증강라만산란용 투명 기관.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면증강라만산란(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)용 투명 기관 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 80 % 이상의 투명도를 가져, 양 방향으로부터 분석이 가능한 표면증강라만산란용 투명 기관 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 라만 분광법은 생물학적 및 화학적 시료에 대한 분자 특이적 정보를 제공하는 기술이다. 그러나, 라만 신호는 내재적으로 매우 약하므로, 이를 증강시키기 위한 다양한 연구가 수행되고 있다.

[0004] 표면증강라만산란(SERS) 활성은 표면에서 흡수 에너지에 의해 라만 스펙트럼의 세기를 현저히 향상시킬 수 있다. SERS 규모의 척도로 사용되는 증강인자(enhancement factor; EF)는 보통 10^4 내지 10^8 이며, 이는 기관 표면의 소재 및 나노구조 패턴을 통해 결정되므로, 고감도 활성 기관을 제조하는 것이 표면증강라만산란 분석 기술의 핵심이다.

[0005] 표면증강라만산란용 기관을 제조하기 위해 현재 가장 많이 사용되는 기술로는 기계적 강도가 우수한 실리콘이나 유리 기관에 반도체 공정을 이용한 에칭 방법을 통하여 플라즈몬 나노구조박막을 형성하는 것이다.

[0006] 그러나, 반도체 공정을 통한 에칭 방법은 공정 단계가 복잡하고 제조 단가가 높기 때문에 경제성이 떨어지는 문제점과 함께 높은 온도와 함께 독성이 있는 에칭 용액을 사용해야 하기 때문에 기계적 강도가 높지만, 무거우며 딱딱한 실리콘이나 유리 기관을 반드시 사용해야 하는 문제점이 있다.

[0007] 이러한 문제점을 해결하고자 유연하며 다공성 구조를 갖는 종이기관을 사용하여 이에 플라즈몬 나노구조체를 흡착시키는 표면증강라만산란 분광용 기관 제조 기술이 소개되었다.

[0008] 하지만, 일반적인 종이기관은 표면 거칠기와 함께 다공성 크기가 마이크로 스케일을 가지고 있기 때문에 나노 스케일을 가지고 있는 플라즈몬 나노구조체의 흡착에 있어서 나노 구조체의 응집 문제와 분포의 불균일성으로

분석결과의 반복 재현성이 현저히 떨어지는 문제점이 있다.

- [0009] 또한, 일반적인 종이기관은 불투명하여, 플라즈몬 나노 구조체가 도입되어 나노갭이 형성되는 일 방향에서만 분석이 가능하다는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1933759호, "삼차원 복합 구조체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 SERS 기관"
- (특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-1932195호, "표면강화 라만 분광용 기관의 제조방법"
- (특허문헌 0003) 한국공개특허 제10-2017-0094926호, "플라즈몬 나노입자와 수화젤 입자로 구성된 나노입자 복합체의 패턴화 및 패턴화된 나노구조체의 제조, 이를 통한 광학적 신호 및 SERS 신호의 조절"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 투명 나노페이퍼 지지체에 플라즈몬 나노구조체가 균일하게 흡착되어 양 방향에서 분석이 가능한 표면증강라만산란용 투명 기관 및 이의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법은, 제1 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 준비하는 단계; 상기 제1 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 여과하여 투명 나노페이퍼 지지체를 형성하는 단계; 및 상기 투명 나노페이퍼 지지체에 플라즈몬 나노구조체를 흡착시켜 투명 플라즈몬 나노페이퍼를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법에서, 상기 제1 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액은 템포-산화(TEMPO oxidized) 처리된 셀룰로오스 나노섬유를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법에서, 상기 투명 나노페이퍼 지지체에 플라즈몬 나노구조체를 흡착시켜 플라즈몬 나노페이퍼를 제조하는 단계는, 상기 플라즈몬 나노구조체와 제2 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 상기 나노페이퍼 지지체에 흡착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법에서, 상기 제2 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액은 템포-산화(TEMPO oxidized) 처리된 셀룰로오스 나노섬유를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법에서, 상기 투명 셀룰로오스 나노섬유는 10 nm 내지 40 nm의 평균 직경을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법에서, 상기 투명 셀룰로오스 나노섬유는 50 nm 내지 250 nm의 평균 길이를 가는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법에서, 상기 플라즈몬 나노구조체는 5 nm 내지 100 nm의 평균 크기를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법에서, 상기 플라즈몬 나노구조체는 금(gold), 은(silver) 및 구리(copper)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법에서, 상기 플라즈몬 나노구조체는 구

(sphere) 형태, 로드(rod) 형태, 스타(star) 형태 및 케이지(cage) 형태로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 형태를 갖는 것을 특징으로 한다.

- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법에서, 상기 투명 나노페이퍼 지지체에 플라즈몬 나노구조체를 흡착시켜 투명 플라즈몬 나노페이퍼를 제조하는 단계 이후에, 상기 투명 플라즈몬 나노페이퍼를 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명의 다른 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관은, 나노 스케일의 공극을 갖는 투명 나노페이퍼 지지체; 및 상기 투명 나노페이퍼 지지체의 공극 내에 형성된 플라즈몬 나노구조체를 포함하는 투명 플라즈몬 나노페이퍼 이다.
- [0025] 본 발명의 다른 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관에서, 상기 표면증강라만산란용 투명 기관은 80 % 내지 90 %의 투명도를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 본 발명의 다른 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관에서, 상기 표면증강라만산란용 투명 기관은, 상기 플라즈몬 나노구조체가 형성된 제1 표면 및 상기 제1 표면에 대향되며 상기 플라즈몬 나노구조체가 형성되지 않은 제2 표면을 포함하고, 상기 제1 표면의 방향 및 상기 제2 표면의 방향에서 표면증강라만산란 분석이 가능한 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명의 다른 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관에서, 상기 투명 나노페이퍼 지지체는 10 nm 내지 40 nm의 평균 직경 및 50 nm 내지 250 nm의 평균 길이를 갖는 투명 셀룰로오스 나노섬유로 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명의 다른 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관에서, 상기 플라즈몬 나노구조체는 5 nm 내지 100 nm의 평균 입경을 갖는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 80 % 내지 90 %의 높은 투명도를 가져 기관의 양 면에서 표면증강라만산란 분석이 가능한 표면증강라만산란용 투명 기관을 제공할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면 낮은 공정 비용 및 빠른 공정 시간을 가질 수 있는 표면증강라만산란용 투명 기관 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따르면 높은 반복 재현성과 우수한 물질의 검출 감도를 갖는 표면증강라만산란용 투명 기관을 제공할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면 가볍고 유연한 특성으로 분석의 편의성과 효율성을 높일 수 있는 표면증강라만산란용 투명 기관을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법을 순차적으로 도시한 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따른 투명 나노페이퍼 지지체의 투명도에 대한 그래프를 도시한 것이다.
- 도 3a 및 도 3b는 본 발명의 실시예 1에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관을 면봉으로 문지르기 전 및 후의 전자현미경 사진(도 3a)과 표면증강라만산란 분석 결과에 대한 그래프(도 3b)를 도시한 것이고, 도 3c 및 도 3d는 플라즈몬 나노구조체 분산액 단독으로 플라즈몬 나노구조체를 흡착시킨 표면증강라만산란용 투명 기관을 면봉으로 문지르기 전 및 후의 전자현미경 사진(도 3c)과 표면증강라만산란 분석 결과에 대한 그래프(도 3d)를 도시한 것이다.
- 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 실시예 1에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관을 이용한 로다민 6G(Rhodamine 6 G)에 대한 분석 결과(도 4a) 및 기관의 제1 표면 및 제2 표면에서 레이저를 방사하여 측정된 표면증강라만산란 분석 결과를 비교한 그래프(도 4b)를 도시한 것이다.

도 5a 및 도 5b는 본 발명의 실시예 1에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관을 이용하여 실제 사과 표면에 있는 농약성분을 분석한 샘플 사진(도 5a)과 분석 결과(도 5b)에 대한 그래프를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0038] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0039] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0040] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0041] 한편, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되지 않는다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0042] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0043] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0044] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0045] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.
- [0047] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관 제조방법을 순차적으로 도시한 흐름도이다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관의 제조방법은, 제1 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 준비하는 단계(S110), 제1 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 여과하여 투명 나노페이퍼 지지체를 형성하는 단계(S120) 및 투명 나노페이퍼 지지체에 플라즈몬 나노구조체를 흡착시켜 투명 플라즈몬 나노페이퍼를 제조하는 단계(S130)를 포함하는 3 단계 공정으로 표면증강라만산란용 투명 기관을 제조할 수 있다.
- [0049] 제1 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 준비하는 단계(S110)는, 용매 내에 투명 셀룰로오스 나노섬유를 분산시켜 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 제조한다. 여기서, 투명 셀룰로오스 나노섬유는 10 nm 내지 30 nm의 평균 직경과, 500 nm 내지 1500 nm의 평균 길이를 가질 수 있다.
- [0051] 용매는 극성 용매를 포함할 수 있으며 예를 들어, 증류수 및 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올과 같은 알

코올류 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 제1 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액은 템포-산화(TEMPO oxidized) 처리된 셀룰로오스 나노섬유일 수 있다.
- [0053] 템포-산화 처리란, 촉매인 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl radical (TEMPO)을 이용한 산화 반응 처리이다.
- [0054] 템포는 촉매의 한 종류로서, 상업적으로 쉽게 구할 수 있고 수용성이며 안전한 특성을 가진다.
- [0055] 또한 템포는 일정 조건에서 나이트로소늄 이온(nitrosonium ion)으로 산화되어 6번 탄소의 수산기(-OH)와 반응하며, 이 수산기를 카르복실기(-COOH)로 치환하는 특성이 있다.
- [0057] 제1 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 여과하여 투명 나노페이퍼 지지체를 형성하는 단계(S120)는 나노 스케일의 표면 특성을 가지고 있는 투명 나노페이퍼 지지체를 제작하는 단계이다.
- [0058] 종래에는 실리콘 또는 유리 기판에 에칭 공정을 이용하여 실리콘 또는 유리 기판 표면에 나노 스케일의 표면 특성을 부여하였으나, 이러한 공정은 공정 단계가 복잡하고 제조 단가가 높기 때문에 경제성이 떨어지는 문제점이 있었으며, 또한 높은 공정 온도 조건과 함께 독성이 있는 에칭 용액을 사용해야 하는 문제점이 있었다.
- [0059] 그러나, 본 발명의 일 실시예에서는 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 제조한 후 이를 여과하는 용액 공정을 이용하는 것만으로 나노 스케일의 표면 특성을 가지고 있는 나노페이퍼 지지체를 제작할 수 있어 공정 비용의 절감 및 공정 시간 단축의 효과가 있다.
- [0060] 더하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 나노페이퍼 지지체는 종래의 실리콘 또는 유리 기판 대비 가볍고 유연한 페이퍼의 특성을 가질 수 있다.
- [0061] 또한, 본 발명의 투명 나노페이퍼 지지체는 80 % 내지 90 %의 높은 투명도를 가져 기판의 상부 및 하부의 양 방향에서 분석을 수행할 수 있다는 장점이 있다.
- [0062] 본 발명의 투명 나노페이퍼 지지체를 이용한 표면증강라만산란용 투명 기판은 단일분자인 로다민 6G(Rhodamine 6G)의 최저 감지 농도(Detection of Limit)가 10 nM 으로서, 높은 분석 민감도 결과를 나타내었다.
- [0063] 분석 민감도에 대한 보다 상세한 설명은 후술할 도 4a 및 도 4b에서 보다 상세하게 설명하도록 한다.
- [0065] 투명 나노페이퍼 지지체에 플라즈몬 나노구조체를 흡착시켜 투명 플라즈몬 나노페이퍼를 제조하는 단계(S130)는 투명 나노페이퍼 지지체 상에 플라즈몬 나노구조체를 흡착하여 플라즈몬 나노 표면을 갖는 투명 플라즈몬 나노페이퍼를 제조한다.
- [0066] 플라즈몬 나노구조체의 흡착은, 용매에 플라즈몬 나노구조체를 분산시킨 플라즈몬 나노구조체 분산액을 나노페이퍼 지지체 상에 스프레이 코팅, 딥 코팅 및 감압여과 코팅 중 어느 하나의 공정을 이용하여 흡착시킬 수 있다.
- [0067] 스프레이 코팅, 딥 코팅 및 감압여과 코팅 중 어떠한 공정을 이용하더라도 용매에 플라즈몬 나노구조체가 균일하게 분산된 플라즈몬 나노구조체 분산액을 이용하기 때문에, 투명 나노페이퍼 지지체 상에 플라즈몬 나노구조체가 균일하게 흡착이 가능하고, 또한 분산액 내부의 플라즈몬 나노구조체 양 조절이 용이하므로 투명 나노페이퍼 지지체 표면에 흡착되는 플라즈몬 나노구조체의 밀도 조절 또한 용이하다.
- [0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈몬 나노구조체의 재료는 금(gold), 은(silver) 및 구리(copper)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈몬 나노구조체의 형태는 구(sphere) 형태, 로드(rod) 형태, 스타(star) 형태 및 케이지(cage) 형태로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 형태를 가질 수 있다.
- [0070] 이때, 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈몬 나노구조체의 형태가 로드 형태를 갖는 경우, 구 형태 등의 입자 형태와 대비하여 100배 이상의 높은 감도를 나타낸다.
- [0071] 이는 플라즈몬 나노구조체의 특성으로써 둥근 모양의 나노 입자와 다르게 뾰족하거나 얇고 긴 형태의 플라즈몬

나노구조체가 플라즈몬 공명의 세기가 더 강하기 때문에 플라즈몬 발생 효율이 높기 때문이다.

- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈몬 나노구조체의 입경은 5 nm 내지 100 nm의 평균 입경을 가질 수 있으며, 보다 바람직하게는 20 nm 내지 50 nm의 평균 입경을 가질 수 있다.
- [0073] 플라즈몬 나노구조체의 입경이 5 nm 미만이거나 100 nm를 초과하게 되면 플라즈몬 공명 효과가 현저히 줄어들어 SERS 효과가 줄어들게 된다.
- [0074] 또한, 상기 플라즈몬 나노구조체가 균일하게 분산된 플라즈몬 나노구조체 분산액과 제2 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 혼합하여 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 이용하여 상기 플라즈몬 나노구조체를 투명 나노페이퍼 지지체에 흡착시킬 수 있다.
- [0075] 이때, 상기 제2 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액은 용매 내에 투명 셀룰로오스 나노섬유를 분산시켜 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 제조한 것이다.
- [0076] 투명 셀룰로오스 나노섬유는 10 nm 내지 40 nm의 평균 직경과, 50 nm 내지 250 nm의 평균 길이를 가질 수 있다.
- [0077] 또한, 용매는 극성 용매를 포함할 수 있으며 예를 들어, 증류수 및 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올과 같은 알코올류 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 제2 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액은 템포-산화(TEMPO oxidized) 처리된 셀룰로오스 나노섬유일 수 있다.
- [0079] 전술한 것과 같이, 투명 나노페이퍼 지지체에 플라즈몬 나노구조체를 흡착시켜 투명 플라즈몬 나노페이퍼를 제조하는 단계(S130)에서 플라즈몬 나노구조체가 균일하게 분산된 플라즈몬 나노구조체 분산액과 제2 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 혼합하여 제조된 혼합물을 이용하여 상기 플라즈몬 나노구조체를 흡착시키면 제2 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액이 링커(linker) 역할을 하여 플라즈몬 나노구조체의 접착력을 높일 수 있다.
- [0080] 특히, 전술한 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈몬 나노구조체의 형태 중 로드 형태를 갖는 플라즈몬 나노구조체는 구 형태를 갖는 플라즈몬 나노구조체 대비 분석 강도가 높은 장점을 갖는데, 투명 나노페이퍼 지지체에 흡착이 어려운 문제점이 있다.
- [0081] 이때, 플라즈몬 나노구조체가 균일하게 분산된 플라즈몬 나노구조체 분산액과 제2 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 혼합하여 제조된 혼합물을 이용하여 상기 플라즈몬 나노구조체를 흡착시키는 공정을 이용하여 상기 문제점을 해결할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈몬 나노구조체의 흡착 공정은 플라즈몬 나노구조체 분산액 및 혼합물을 이용한 용액공정만으로 나노 스케일의 표면을 갖는 투명 나노페이퍼 지지체 상에 플라즈몬 나노구조체를 흡착시킬 수 있으므로 상술한 투명 나노페이퍼 지지체 형성 공정과 마찬가지로 공정 비용의 절감 및 공정 시간 단축의 효과가 있다.
- [0083] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 나노페이퍼 지지체는 나노 스케일의 표면 특성을 가지므로, 마이크로 스케일의 표면 특성을 갖는 상용의 셀룰로오스 필터에 플라즈몬 나노구조체를 흡착하였을 때와 비교하여 플라즈몬 나노구조체의 응집이 최소화 되고 높은 밀도로 균일하게 분포하여 흡착될 수 있다.
- [0084] 더하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 플라즈몬 나노페이퍼는 표면의 플라즈몬 나노구조체가 높은 밀도로 균일하게 흡착된 구조를 가지므로, 본 발명의 투명 플라즈몬 나노페이퍼를 표면증강라만산란용 기관으로 사용할 시 높은 분석결과와 재현성을 나타낼 수 있다.
- [0085] 다시 말하면, 종래의 마이크로 스케일의 표면 특성을 갖는 상용의 셀룰로오스 필터에 플라즈몬 나노구조체를 흡착 시 플라즈몬 나노구조체의 응집이 일어나고, 균일하지 못하게 흡착되며, 낮은 밀도로 흡착되므로 표면증강라만산란용 기관으로 이용 시 높은 검출 강도를 기대하기 힘들다.
- [0086] 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 나노페이퍼 지지체는 나노 스케일의 표면 특성을 가지므로, 투명 나노페이퍼 지지체에 플라즈몬 나노구조체가 응집 없이 균일하게 높은 밀도로 흡착 된 투명 플라즈몬 나노페이퍼를 제작할 수 있어, 이를 고감도 표면증강라만산란용 기관으로 이용이 가능하다.
- [0087] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 나노페이퍼 지지체의 제작과 플라즈몬 나노페이퍼의 제작은 공히 용액 공정을 통하여 제작되므로, 낮은 공정 비용 및 빠른 공정 시간을 가질 수 있다.
- [0088] 더하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 나노페이퍼 지지체는 가볍고 유연한 페이퍼의 특성을 가지고 있으며

로 고감도 표면증강라만산란용 기판으로 이용 시 분석의 편의성과 효율성을 높일 수 있다.

[0089] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 나노페이퍼 지지체는 80 % 내지 90 %의 높은 투명도를 가져 기판의 상부 및 하부의 양 방향에서 분석을 수행할 수 있다.

[0090] 보다 상세하게, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 나노페이퍼 지지체는 플라즈몬 나노구조체가 형성된 제1 표면 및 상기 제1 표면에 대향되며, 플라즈몬 나노구조체가 형성되지 않은 제2 표면을 포함하고, 상기 제1 표면 및 상기 제2 표면에서 모두 표면증강라만산란 분석이 가능하다.

[0092] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0094] [시약 및 물질]

[0095] 투명 셀룰로오스 나노섬유는 시그마-알드치리사(St. Louis, MO, USA)로부터 셀룰로오스 파우더(제품번호: C6288)를 구매하여 템포-산화 처리를 및 고압 균질 처리를 거쳐 투명 나노섬유를 제조하여 사용하였고, 플라즈몬 나노구조체는 시그마-알드치리사(St. Louis, MO, USA)로부터 HAuCl_4 (제품번호: 520918)를 구매하여 플라즈몬 나노구조체로 합성하여 사용하였다.

[0097] [실시예 1]

[0098] 증류수 1000 ml에 투명 셀룰로오스 나노섬유 5 g를 혼합하여 용액 내에 투명 셀룰로오스 나노섬유가 균일하게 분산된 제1 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 만든다. 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 여과 공정을 통해 투명 나노페이퍼 지지체를 만든다.

[0099] 여과 공정은 상술한 바와 같이 0.2 μm 크기의 공극을 갖는 셀룰로오스 에스터 재료의 멤브레인을 여과 기재로 하고, 여과 기재를 증류수에 적신 상태로 감압 여과기에 올린다. 이후, 6 ml의 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 멤브레인에 상부에 붓고 펌프를 이용하여 진공 분위기를 형성 후 여과를 시작한다. 여과 공정 후 멤브레인 상부에 형성된 막을 분리하여 투명 나노페이퍼 지지체를 형성한다.

[0100] 증류수 50 ml에 플라즈몬 나노구조체를 혼합하여 용액 내에 평균 직경 15 nm, 평균 길이 40 nm 를 갖는 로드 형태의 플라즈몬 나노구조체가 균일하게 분산된 플라즈몬 나노구조체 분산액을 만든다.

[0101] 이때, 로드 형태의 플라즈몬 나노구조체는 골드 나노 로드이다.

[0102] 플라즈몬 나노구조체 분산액 14 ml에 템포-산화 처리 된 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액 0.3 ml를 혼합하여 혼합물을 만든다.

[0103] 투명 나노페이퍼 지지체 상에 감압 여과 공정을 이용하여 혼합물 내의 플라즈몬 나노구조체를 흡착시킨다. 스프레이 코팅 공정 시의 제공되는 혼합물의 양은 6 ml 이다.

[0104] 이후, 플라즈몬 나노구조체가 흡착된 나노페이퍼를 건조하여 플라즈몬 나노페이퍼 표면증강라만산란용 기판을 제조하였다.

[0106] [실시예 2]

[0107] [실시예 2]는 플라즈몬 나노구조체로 골드 나노 입자를 사용한 것을 제외하면 [실시예 1]과 동일한 방법으로 제조되었다.

[0109] [비교예 1]

[0110] [비교예 1]은 기판으로 PET 기판을 사용한 점, 플라즈몬 나노구조체로 실버 나노 입자를 사용한 점 및 플라즈몬 나노구조체의 흡착 공정으로 증기 증착 후 갈바니 치환법을 이용한 것을 제외하면 [실시예 1]과 동일한 방법으

로 제조되었다.

[비교예 2]

[비교예 2]는 기관으로 PDMS 기관을 사용한 점, 플라즈몬 나노구조체로 골드 나노 스타를 사용한 점 및 플라즈몬 나노구조체의 흡착 공정으로 자기 조립화 공정을 이용한 것을 제외하면 [실시에 1]과 동일한 방법으로 제조되었다.

본 발명의 실시예 1 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2를 비교하면 하기의 표 1과 같다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
플라즈몬 나노 구조체	골드 나노 로드	골드 나노 입자	실버 나노 입자	골드 나노 스타
지지체	투명 셀룰로오스 나노 페이퍼	투명 셀룰로오스 나노 페이퍼	고분자 필름 (PET)	실리콘 계열 탄성 고분자 (PDMS)
접합정도	> 90 %	> 90 %	~ 80 %	~ 50 %
기관의 투명도	85 %	85 %	85 %	85 %
플라즈몬 나노구조체 흡착 공정	감압 여과	감압 여과	증기 증착 후 갈바니 치환법	자기 조립화

이하에서는, 도 2 내지 도 5b를 참조하여, 본 발명의 실시예 1에 따른 투명 표면증강라만산란용 기관의 제조 방법으로 제조된 투명 표면증강라만산란용 기관의 특성에 대해 설명하기로 한다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따른 투명 나노페이퍼 지지체의 투명도에 대한 그래프를 도시한 것이다.

도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따른 투명 나노페이퍼 지지체는 550 nm의 파장에서 85 %의 높은 투명도를 갖는 것을 확인할 수 있다.

도 3a 및 도 3b는 본 발명의 실시예 1에 따른 표면증강라만산란용 투명 기관을 면봉으로 문지르기 전 및 후의 전자현미경 사진(도 3a)과 표면증강라만산란 분석 결과에 대한 그래프(도 3b)를 도시한 것이고, 도 3c 및 도 3d는 플라즈몬 나노구조체 분산액 단독으로 플라즈몬 나노구조체를 흡착시킨 표면증강라만산란용 투명 기관을 면봉으로 문지르기 전 및 후의 전자현미경 사진(도 3c)과 표면증강라만산란 분석 결과에 대한 그래프(도 3d)를 도시한 것이다.

도 3a 및 도 3b를 참조하면, 플라즈몬 나노구조체 분산액과 템포-산화 처리 된 투명 셀룰로오스 나노섬유 분산액의 혼합물을 이용하여 플라즈몬 나노구조체를 흡착 시 흡착 강도가 높아, 면봉으로 문지르는 외력을 가한 후에도 표면증강라만산란 신호가 크게 줄어들지 않는 것을 확인할 수 있다.

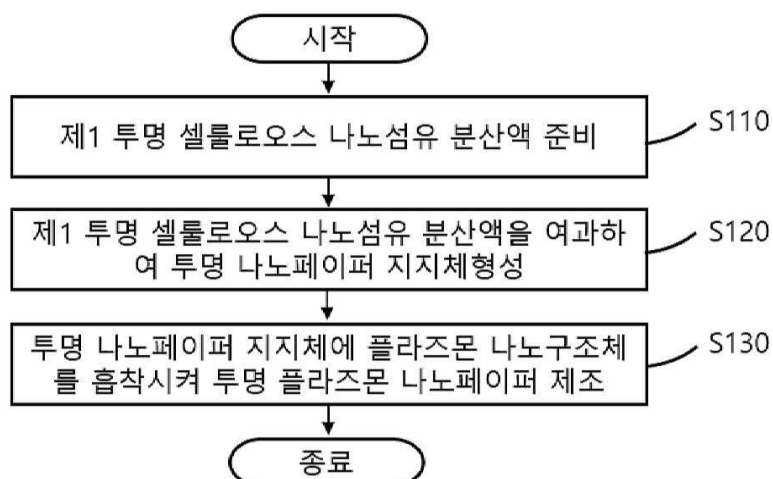
반면, 도 3c 및 도 3d를 참조하면, 플라즈몬 나노구조체 분산액 단독으로 플라즈몬 나노구조체를 흡착 시, 낮은 흡착 강도를 가져 면봉으로 문지르는 외력을 가한 후에 표면증강라만산란 신호가 급격히 줄어든 것을 확인할 수

있다.

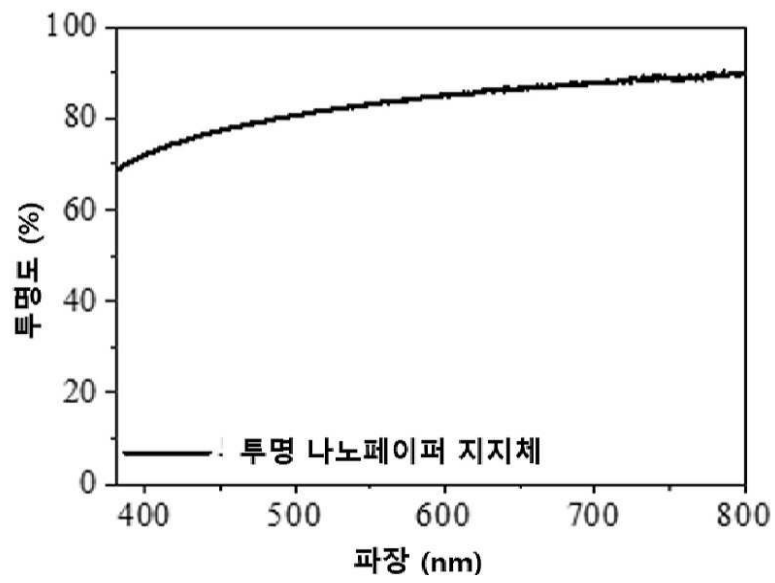
- [0129] 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 실시예 1에 따른 표면증강라만산란용 투명 기판을 이용한 로다민 6G(Rhodamine 6G)에 대한 분석 결과(도 4a) 및 기판의 제1 표면 및 제2 표면에서 레이저를 방사하여 측정한 표면증강라만산란 분석 결과를 비교한 그래프(도 4b)를 도시한 것이다.
- [0130] 도 4a를 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 표면증강라만산란용 기판을 단일분자인 로다민 6G를 이용하여 표면증강라만산란 분석을 실시하였다. 그래프에 따르면, 로다민 6G의 최저 감지 농도(Detection of Limit)가 10 nM이고 증강인자 값이 2.15×10^7 로서 분석 민감도가 높은 것을 확인할 수 있다.
- [0131] 또한 도 4b를 참조하면, 기판의 제1 표면 및 제2 표면에서 레이저를 방사하여 측정 시 측정 감도는 일부 감소하나 동일한 피크를 보여 기판의 양 면에서 표면증강라만산란 분석이 가능함을 확인할 수 있다.
- [0133] 도 5a 및 도 5b는 본 발명의 실시예 1에 따른 표면증강라만산란용 투명 기판을 이용하여 실제 사과 표면에 있는 농약성분을 분석한 샘플 사진(도 5a)과 분석 결과(도 5b)에 대한 그래프를 도시한 것이다.
- [0134] 도 5b를 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 표면증강라만산란용 투명 기판을 이용한 사과 표면의 농약 성분 분석 결과는, 농작물의 표면에 남아있는 미량의 유해 농약 성분에 대한 직접적인 성분 분석이 가능하다는 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0136] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

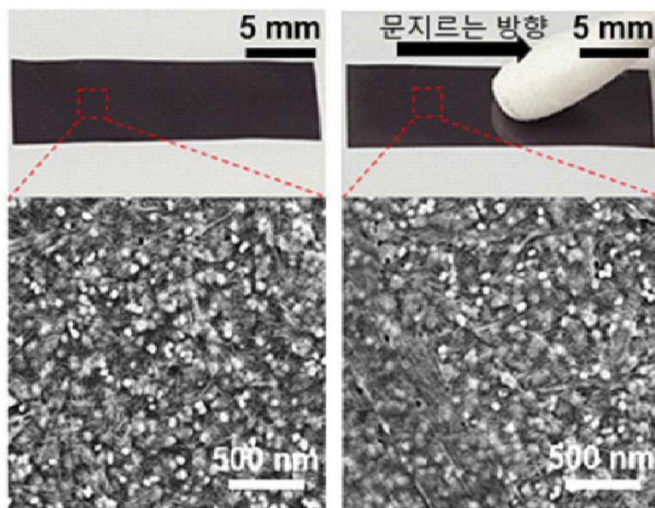
도면1



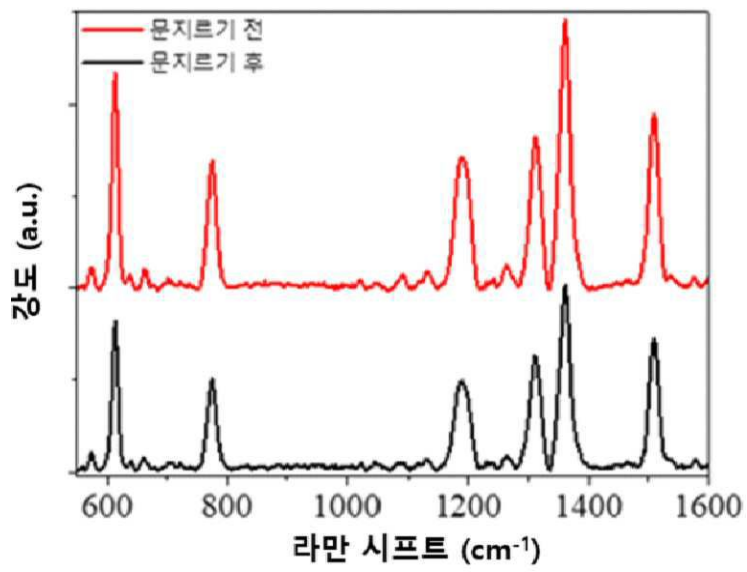
도면2



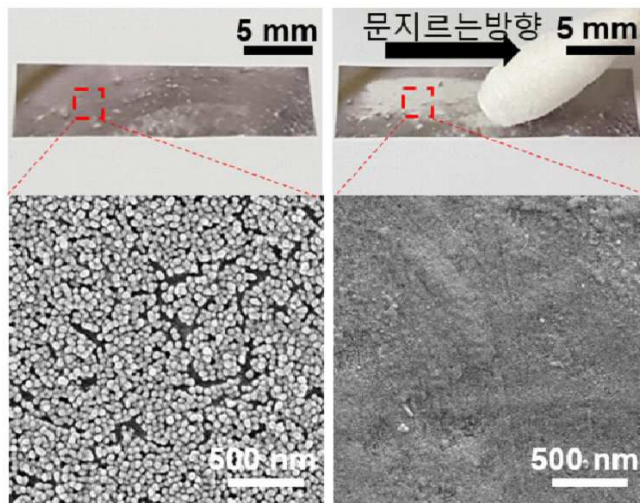
도면3a



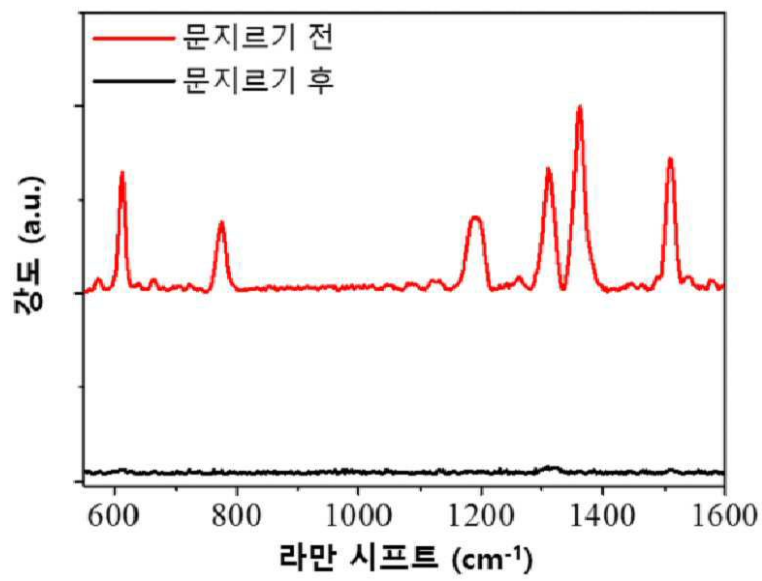
도면3b



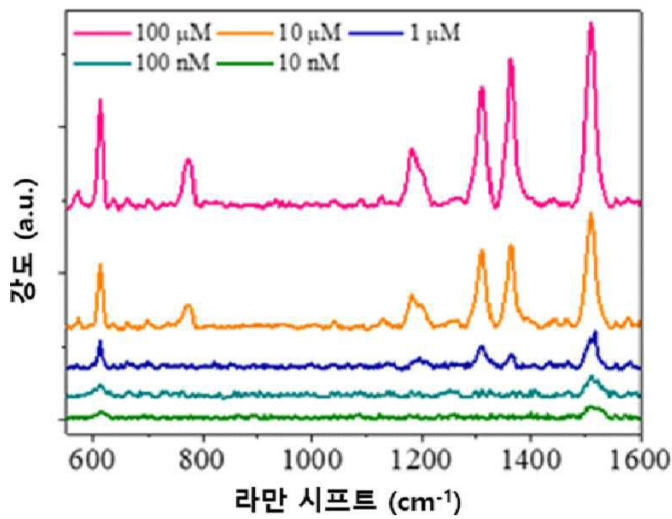
도면3c



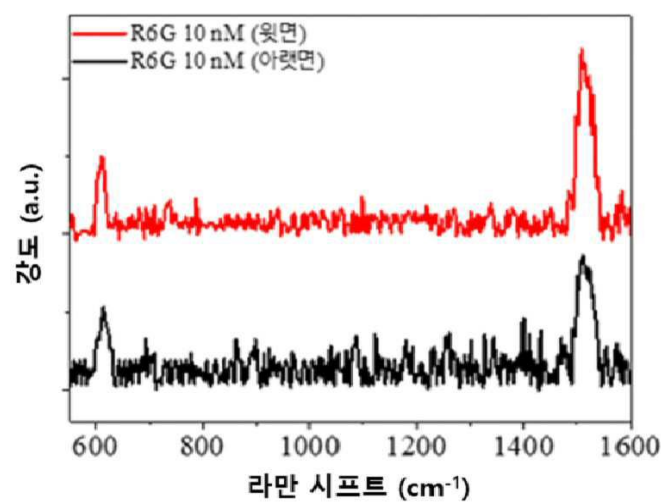
도면3d



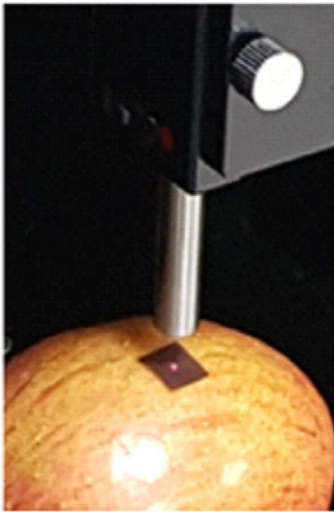
도면4a



도면4b



도면5a



도면5b

