(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0105846
(43) 공개일자 2022년07월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/65 (2006.01) *C23C 14/24* (2006.01)
G01J 3/44 (2006.01) *G01N 21/552* (2014.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/65 (2013.01)
C23C 14/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0008700
(22) 출원일자 2021년01월21일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
박성규
경상남도 창원시 성산구 창원대로780번길 32 (외동)
김동호
경상남도 창원시 의창구 중동로 78(중동, 유니시티4단지)
정호상
경상남도 창원시 성산구 가양로 99 (남양동, 위드파크아파트)
(74) 대리인
특허법인이지

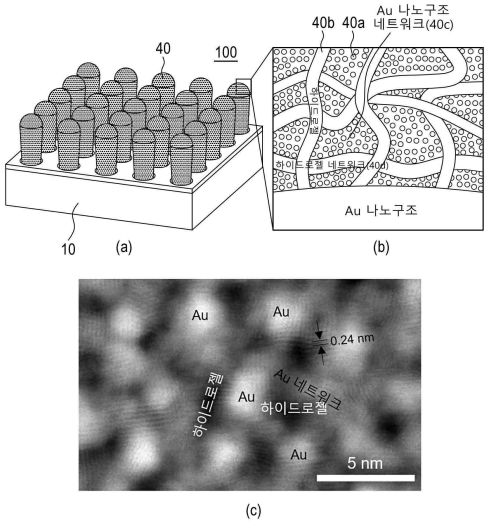
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 **3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합구조를 포함하는 기판, 이의 제조방법 및 이를 이용한 초고속 분석방법**

(57) 요 약

본 발명은 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합구조를 포함하는 기판, 이의 제조방법 및 이를 이용한 초고속 분석방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명은 플라즈모닉 나노구조 상에 하이드로젤과 플라즈모닉의 이중 네트워크로 이루어진 초박막 복합구조를 포함하는 기판 및 이의 제조방법과 이를 통해 복합시료 내에 존재하는 극미량의 유해물질을 전처리 과정 없이 1분 이내에 초고속으로 검출할 수 있는 분석방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01J 3/44 (2013.01)
G01N 21/554 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415169763
과제번호 20012405
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업기술알키미스트프로젝트(R&D)
연구과제명 3차원 바이러스 트랩퍼 센서 기반 호기 바이러스 비접촉 현장 자동진단 시스템 개발
기 여 율 50/100
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2020.09.01 ~ 2021.04.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711120164
과제번호 PNK6800
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 재료연구소
연구사업명 재료연구소연구운영비지원(R&D)(주요사업비)
연구과제명 초고감도 바이오마커 검출용 3차원 플라즈모닉 나노소재 기술개발(A)(2/3)
기 여 율 10/100
과제수행기관명 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415170842
과제번호 N0002310
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원
연구사업명 창의산업기술개발기반구축(R&D)
연구과제명 나노금형기반 맞춤형 융합제품 상용화지원센터 구축
기 여 율 10/100
과제수행기관명 (재)경남테크노파크
연구기간 2020.10.01 ~ 2021.11.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711119403
과제번호 2020R1A5A1018052
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원(R&D)
연구과제명 나노-광 융합 바이오의료 진단 연구센터
기 여 율 30/100
과제수행기관명 중앙대학교
연구기간 2020.07.01 ~ 2021.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

베이스기판;

상기 베이스기판 상에 형성된 복수의 금속함유 나노구조체;

상기 금속함유 나노구조체 상에 형성된 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크(bicontinous network) 복합박막;을 포함하는, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복수의 금속함유 나노구조체는

상기 베이스기판 상에 이격되어 형성된 복수의 나노필라 및 나노돌기 중 1종 이상; 및

상기 복수의 나노필라 및 나노돌기 중 1종 이상의 표면상에 형성된 금속함유 박막;을 포함하고,

상기 금속함유 박막은 Au, 또는 이의 합금으로 구성되는, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 플라즈모닉 나노구조는 금속함유 나노입자인, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막은 분자량 400 g/mol 이상인 분자를 필터링할 수 있는, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막은 타겟분자를 더 포함하는, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 타겟분자는 공유결합 또는 정전기적 인력에 의해 결합되는 유기분자인, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 하이드로젤은 평균 기공의 크기가 5 nm 이하인, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 2중 연속 네트워크 복합박막의 두께는 1 nm 내지 100 nm인, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 2중 연속 네트워크 복합박막은 용액공정으로 형성된 것인, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 2중 연속 네트워크 복합박막은 전기화학증착으로 형성된 것인, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 2중 연속 네트워크 복합박막은 다공성인, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체가 형성된 베이스기판;

상기 베이스기판 및 전해액을 수용하는 전기화학 셀;

상기 전기화학 셀에 구비되는 기준전극 및 카운터전극;

작용전극인 금속함유 나노구조체와 카운터전극에 사이에 전압을 인가하는 전원;

상기 베이스기판에 광을 조사하는 광원; 및

라만분광 신호를 검출하는 검출기;를 포함하는, 전기화학증착-라만 분석 융합시스템.

청구항 13

제12항에 있어서,

작용전극인 금속함유 나노구조체는 Au 나노필라인, 전기화학증착-라만 분석 융합시스템.

청구항 14

제12항에 있어서,

전압 인가 시, 상기 베이스기판에 형성된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막을 형성하며,

상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막은

상기 베이스기판에 형성된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체 상에 플라즈모닉 나노구조의 전기화학증착으로 형성된 것인, 전기화학증착-라만 분석 융합시스템.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막은 분자량 400 g/mol 이상인 분자를 필터링할 수 있는, 전기화학증착-라만 분석 융합시스템.

청구항 16

제12항에 있어서

전기화학증착에 의한 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막 형성과 동시에 라만 분석이 가능한, 전기화학증착-라만 분석 융합시스템.

청구항 17

제12항에 있어서,

전압 인가 시, 상기 베이스기판에 형성된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막을 형성하며,

상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막은

상기 베이스기판에 형성된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체 상에 플라즈모닉 나노구조의 전기화학증착; 및

타겟분자의 화학결합 또는 정전기적 인력;에 의해 형성된 것인, 전기화학증착-라만 분석 융합시스템.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막은

전구체 $HAuCl_4$의 전기화학증착; 및

Au와 타겟분자의 화학결합 또는 정전기적 인력;에 의해 형성된 것인,

전기화학증착-라만 분석 융합시스템.

청구항 19

제17항에 있어서

전기화학증착에 의한 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막 형성과 동시에 라만 분석이 가능한, 전기화학증착-라만 분석 융합시스템.

청구항 20

제12항에 있어서,

1 분 이내에 복합 시료 내의 타겟분자의 라만 분석이 가능한, 전기화학증착-라만 분석 융합시스템.

청구항 21

제12항에 있어서,

-0.1 내지 0.5 V의 전압이 인가되는, 전기화학증착-라만 분석 융합시스템.

청구항 22

제12항에 있어서,

0.4 kDa 이하의 저분자량을 갖는 타겟분자를 검출할 수 있는, 전기화학증착-라만 분석 융합시스템.

청구항 23

i) 전기화학 셀에 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체가 형성된 베이스기판을 준비하는 단계;

ii) 상기 전기화학 셀에 플라즈모닉 나노구조의 전구체를 포함하는 전해액을 준비하는 단계; 및

iii) 전극에 전압을 인가하여 상기 금속함유 나노구조체 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성된 2중 연속 네트워크 복합박막을 형성하는 단계;를 포함하는, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판의 제조 방법.

청구항 24

제23항에 있어서,

단계 ii)에서 상기 전해액은 $HAuCl_4$ 및 타겟분자를 포함하는, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판의 제조 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

단계 iii)에서 전극에 전압을 인가하여 상기 금속함유 나노구조체 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성된 2중 연속 네트워크 복합박막을 형성하는, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판의 제조 방법.

청구항 26

제23항에 있어서,

단계 iii)에서 인가되는 전압은 -0.1 내지 0.5 V인, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판의 제조 방법.

청구항 27

i) 전기화학 증착 시스템의 전기화학 셀에 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체가 형성된 베이스기판을 준비하는 단계;

ii) 상기 전기화학 셀에 플라즈모닉 나노구조의 전구체 및 타겟분자를 포함하는 전해액을 준비하는 단계;

iii) 전극에 전압을 인가하여 상기 금속함유 나노구조체 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성된 2중 연속 네트워크 복합박막을 형성하는 단계; 및

iv) 상기 2중 연속 네트워크 복합박막이 형성된 베이스기판에 광원을 조사하여 라만 분석을 하는 단계;를 포함하는, 실시간 라만 분석 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합구조를 포함하는 기판, 이의 제조방법 및 이를 이용한 초고속 분석방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명은 플라즈모닉 나노구조 상에 하이드로젤과 플라즈모닉의 이중 네트워크로 이루어진 초박막 복합구조를 포함하는 기판 및 이의 제조방법과 이를 통해 복합시료 내에 존재하는 유해물질을 전처리 과정 없이 1분 이내에 초고속으로 검출할 수 있는 분석방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 금, 은과 같은 금속 플라즈모닉 나노구조는 입사되는 빛(incident light)과 금속 나노구조 내부에 존재하는 자유전자와의 공명현상(localized surface plasmon resonance, LSPR)을 유도하여 입사되는 빛을 금속 플라즈모닉 나노구조의 뾰족한 팁이나 나노구조 사이의 국소 공간에 집중시킬 수 있다. 이러한 플라즈모닉 핫스팟(plasmonic hotspots)에 흡착된 분자의 라만(Raman) 신호를 10^6배 이상 증폭하여 극미량의 유해 화학물질이나 질병관련 바이오마커의 검출이 가능한 초고감도 표면증강 라만분광(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) 기판을 제공할 수 있다.

[0004] SERS 기판을 활용한 화학 및 바이오 물질 검출은 타겟 분자를 포함하는 용액을 SERS 기판 상에 떨어뜨리고 건조 후 측정하거나, 타겟 분자의 확산을 통해 라만신호를 측정하기 때문에 현장형 신속 분석이 불가능하다는 단점이 있다.

[0006] 상기와 같이, 고감도 SERS 기판을 활용한 분자 검출 기술은 복합시료(예, 우유, 혈액 및 소변 등)의 복잡하고 장시간의 전처리(pretreatment) 과정 때문에 현장 실시간 검출에 많은 제약이 있다.

[0007] 이러한 복잡한 전처리 과정을 생략하거나 간소화할 수 있는 방법 중에 분자 필터링이 가능한 하이드로젤을 플라즈모닉 나노구조에 코팅하여 플라즈모닉-하이드로젤 복합구조를 포함하는 기판을 제조하는 기술이 있다.

[0009] 플라즈모닉-하이드로젤 복합구조를 포함하는 기판의 제조 방법과 분석 기술은 대표적으로 (1) 미세 유체 시스템을 활용한 하이드로젤-금속 나노입자 포함 복합 마이크로젤 합성기술, 및 (2) 3차원 Ag 나노선 구조 상 10 nm 내외의 하이드로젤 초박막 코팅기술 등으로 나눌 수 있다.

[0010] (1)의 기술과 관련된 문헌으로 [Chemistry of Materials, 2016, 28, 1559-1565]에 기재된 Metal nanoparticle-loaded microgels with selective permeability for direct detection of small molecules in biological fluids(비특허문헌 1)와 대한민국 특허 제10-1924849호(특허문헌 1)에 기재된 금속 나노입자 응집체를 포함하는 표면 증강 라만 산란용 하이드로젤 미세입자 및 이의 제조방법이 있다. 미세 유체 시스템 내부에 Au 나노입자와 하이드로젤을 포함하는 마이크로 액적을 연속으로 제조한 후 UV 경화를 통해 Au 나노입자-하이드로젤로 구성된 마이크로젤을 합성할 수 있다. 수십 마이크로미터 크기의 하이드로젤 내부에 Au 나노입자가 담지되어 있는 구조로, 제조된 마이크로젤을 활용하여 전처리 과정 없이 우유 속에서 유해물질의 SERS 신호를 직접 검출하는데 활용하였다.

[0011] (2)의 기술과 관련된 문헌으로는 [Nanoscale, 2020, 12, 12942]에 기재된 Encapsulation of 3D plasmonic nanostructures with ultrathin hydrogel skin for rapid and direct detection of toxic small molecules in complex fluids(비특허문헌 2)이 있다. 3차원 Ag 나노선 및 나노입자로 이루어진 SERS 기판 상에 10 nm 내외의 하이드로젤을 코팅한 후 UV 경화를 통해 SERS 나노구조 상에 하이드로젤 초박막을 제조할 수 있다. 복합시료 내에 존재하는 유해 분자의 SERS 핫스팟으로의 확산거리를 10 nm 내외로 줄일 수 있기 때문에 30분 내로 유해분자를 고감도로 검출할 수 있다.

[0012]

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1924849호

비특허문헌

[0014] (비특허문헌 0001) Metal nanoparticle-loaded microgels with selective permeability for direct detection of small molecules in biological fluids, Chemistry of Materials, 2016, 28, 1559-1565.

(비특허문헌 0002) Encapsulation of 3D plasmonic nanostructures with ultrathin hydrogel skin for rapid and direct detection of toxic small molecules in complex fluids, Nanoscale, 2020, 12, 12942.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은 복합시료 내에 존재하는 유해물질을 전처리 과정 없이 1분 이내에 초고속으로 검출할 수 있는 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합구조를 포함하는 기판을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합구조를 포함하는 기판을 효율적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 또 다른 목적은 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합구조를 포함하는 기판을 이용하여, 복합시료 내에 존재하는 유해물질을 전처리 과정 없이 1분 이내에 초고속으로 검출할 수 있는 초고속 분석 방법

을 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 상세한 설명의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 일 측면에 따르면, 베이스기판; 상기 베이스기판 상에 형성된 복수의 금속함유 나노구조체; 상기 금속함유 나노구조체 상에 형성된 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크(bicontinous network) 복합박막;을 포함하는, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판이 제공된다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 상기 복수의 금속함유 나노구조체는 상기 베이스기판 상에 이격되어 형성된 복수의 나노필라 및 나노돌기 중 1종 이상; 및 상기 복수의 나노필라 및 나노돌기 중 1종 이상의 표면상에 형성된 금속함유 박막;을 포함하고, 상기 금속함유 박막은 Au, 또는 이의 합금으로 구성될 수 있다.

[0022] 일 실시예에 따르면, 상기 플라즈모닉 나노구조는 금속함유 나노입자일 수 있다.

[0023] 일 실시예에 따르면, 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막은 분자량 400 g/mol 이상인 분자를 필터링할 수 있다.

[0024] 일 실시예에 따르면, 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막은 타겟분자를 더 포함할 수 있다.

[0025] 일 실시예에 따르면, 상기 타겟분자는 공유결합 또는 정전기적 인력에 의해 결합되는 유기분자일 수 있다.

[0026] 일 실시예에 따르면, 상기 하이드로젤은 평균 기공의 크기가 5 nm 이하일 수 있다.

[0027] 일 실시예에 따르면, 상기 2중 연속 네트워크 복합박막의 두께는 1 nm 내지 100 nm일 수 있다.

[0028] 일 실시예에 따르면, 상기 2중 연속 네트워크 복합박막은 용액공정으로 형성된 것일 수 있다.

[0029] 일 실시예에 따르면, 상기 2중 연속 네트워크 복합박막은 전기화학증착으로 형성된 것일 수 있다.

[0030] 일 실시예에 따르면, 상기 2중 연속 네트워크 복합박막은 다공성일 수 있다.

[0032] 다른 측면에 따르면, 상기 기재된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체가 형성된 베이스기판; 상기 베이스기판 및 전해액을 수용하는 전기화학 셀; 상기 전기화학 셀에 구비되는 기준전극 및 카운터전극; 작용전극인 금속함유 나노구조체와 카운터전극에 사이에 전압을 인가하는 전원; 상기 베이스기판에 광을 조사하는 광원; 및 라만분광 신호를 검출하는 검출기;를 포함하는, 전기화학증착-라만 분석 융합시스템이 제공된다.

[0033] 일 실시예에 따르면, 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템의 작용전극인 금속함유 나노구조체는 Au 나노필라일 수 있다.

[0034] 일 실시예에 따르면, 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템은 전압 인가 시, 상기 베이스기판에 형성된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막을 형성하며, 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막은 상기 베이스기판에 형성된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체 상에 플라즈모닉 나노구조의 전기화학증착으로 형성된 것일 수 있다.

[0035] 일 실시예에 따르면, 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템의 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막은 분자량 400 g/mol 이상인 분자를 필터링할 수 있다.

[0036] 일 실시예에 따르면, 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템은 전기화학증착에 의한 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막 형성과 동시에 라만 분석이 가능하다.

[0037] 일 실시예에 따르면, 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템은 전압 인가 시, 상기 베이스기판에 형성된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막을 형성하며, 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막은 상기 베이스기판에 형성된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체 상에 플라즈모닉 나노구조의

전기화학증착; 및 타겟분자의 화학결합 또는 정전기적 인력;에 의해 형성된 것일 수 있다.

[0038] 일 실시예에 따르면, 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템의 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막은 전구체 $HAuCl_4$의 전기화학증착; 및 Au와 타겟분자의 화학결합 또는 정전기적 인력;에 의해 형성된 것일 수 있다.

[0039] 일 실시예에 따르면, 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템은 전기화학증착에 의한 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막 형성과 동시에 라만 분석이 가능할 수 있다.

[0040] 일 실시예에 따르면, 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템은 1 분 이내에 복합 시료 내의 타겟분자의 라만 분석이 가능하다.

[0041] 일 실시예에 따르면, 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템은 -0.1 내지 0.5 V의 전압이 인가될 수 있다.

[0042] 일 실시예에 따르면, 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템은 0.4 kDa 이하의 저분자량을 갖는 타겟분자를 검출할 수 있다.

[0044] 또 다른 측면에 따르면, i) 전기화학 셀에 상기 기재된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체가 형성된 베이스기판을 준비하는 단계; ii) 상기 전기화학 셀에 플라즈모닉 나노구조의 전구체를 포함하는 전해액을 준비하는 단계; 및 iii) 전극에 전압을 인가하여 상기 금속함유 나노구조체 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성된 2중 연속 네트워크 복합박막을 형성하는 단계;를 포함하는, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판의 제조 방법이 제공된다.

[0045] 일 실시예에 따르면, 상기 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판의 제조 방법의 단계 ii)에서 상기 전해액은 $HAuCl_4$ 및 타겟분자를 포함할 수 있다.

[0046] 일 실시예에 따르면, 상기 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판의 제조 방법은 단계 iii)에서 전극에 전압을 인가하여 상기 금속함유 나노구조체 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성된 2중 연속 네트워크 복합박막을 형성할 수 있다.

[0047] 일 실시예에 따르면, 상기 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판의 제조 방법은 단계 iii)에서 인가되는 전압이 -0.1 내지 0.5 V일 수 있다.

[0049] 또 다른 측면에 따르면, i) 전기화학 증착 시스템의 전기화학 셀에 상기 기재된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체가 형성된 베이스기판을 준비하는 단계; ii) 상기 전기화학 셀에 플라즈모닉 나노구조의 전구체 및 타겟분자를 포함하는 전해액을 준비하는 단계; iii) 전극에 전압을 인가하여 상기 금속함유 나노구조체 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성된 2중 연속 네트워크 복합박막을 형성하는 단계; 및 iv) 상기 2중 연속 네트워크 복합박막이 형성된 베이스기판에 광원을 조사하여 라만 분석을 하는 단계;를 포함하는, 실시간 라만 분석 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0051] 일 실시예에 따르면, 복합시료 내에 존재하는 극미량의 유해물질을 전처리 과정 없이 1분 이내에 초고속으로 검출할 수 있는 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합구조를 포함하는 기판을 제공할 수 있다.

[0052] 일 실시예에 따르면, 상기 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합구조를 포함하는 기판을 효율적으로 제조할 수 있다.

[0053] 일 실시예에 따르면, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합구조를 포함하는 기판을 이용하여, 복합시료 내에 존재하는 극미량의 유해물질을 전처리 과정 없이 1분 이내에 초고속으로 검출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크(bicontinuous network) 복합구조를 포함하는 기판을 개략적으로 나타낸 도면(도 1의 (a) 및 (b))과 TEM(transmission electron microscope) 사진(도 1의 (c))이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 Au 나노필라 구조상 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합구조를 포함하는 기판의 제조과정을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 분석물질과 금속 전구체를 포함하는 전기화학 셀 내에서 전기화학 증착 공정 중 실시간으로 라만 신호를 분석할 수 있는 전기화학증착-라만 분석 융합시스템을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합박막 형성 기작(mechanism)을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 고분자 나노필라 기판상에 Au 200 nm를 진공 스퍼터링 증착 후 형성된 Au 나노필라 및 Au 나노필라 상에 형성된 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합박막의 SEM(scanning electron microscope) 및 TEM 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합구조를 포함하는 기판의 분자 필터링 효과를 확인하기 위해 측정된 플루오레세인이소티오시안산염(fluorescein isothiocyanate, FITC)가 부착된 덱스트란(dextran) 분자의 분자량에 따른 SERS 신호 세기를 비교한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 의해 Au 나노필라 상에 하이드로젤 박막을 코팅한 후, 유해 분자(pyocyanin, PYO)를 포함하고 있는 우유에 +0.3 V 전압을 인가했을 때 하이드로젤-PYO-Au 복합구조 형성 기작을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 의한 Au 나노필라 상에 하이드로젤이 코팅된 기판을 활용하여, 1 μM PYO와 3 mM $HAuCl_4$를 포함하는 전기화학 셀 내부에 +0.3 V 인가 시 Au 전기증착 과정 중 시간에 따른 SERS 신호 매핑(mapping) 사진이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 의한 Au-하이드로젤 복합구조 기판과 Au 나노필라 기판을 활용하여 Au 전기증착 중 우유 내 유해분자의 SERS 검출 신호 세기를 비교한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 의한 Au-하이드로젤 복합구조 기판을 활용하여 Au 전기증착 중 우유 내 PYO 농도에 따른 SERS 특성 피크 신호 세기를 비교한 그래프(도 10의 (a))와 검정곡선(calibration curve)을 나타낸 그래프(도 10의 (b))이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 본 개시의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되는 이하의 상세한 설명과 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다.

[0057] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 개시의 기술적 사상에 부합되는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0058] 본 명세서에서, 층, 부분, 또는 기판과 같은 구성요소가 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 이는 직접적으로 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것일 수 있고, 또한 양 구성요소 사이에 하나 이상의 다른 구성요소를 개재하여 있을 수 있다. 대조적으로, 구성요소가 다른 구성요소 "직접적으로 위에", "직접적으로 연결되어", 또는 "직접적으로 결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 양 구성요소 사이에는 다른 구성요소가 개재되어 있을 수 없다.

[0059] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 개시를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0060] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되

어야 한다.

[0061] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서 전체에서, "상에"라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상 측에 위치하는 것을 의미하는 것이 아니다.

[0062] 본 개시는 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 개시를 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 개시의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 개시를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 개시의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[0063] 이하, 본 개시의 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0065] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크(bicontinuous network) 복합구조를 포함하는 기판을 개략적으로 나타낸 도면(도 1의 (a) 및 (b))과 TEM(transmission electron microscope) 사진(도 1의 (c))이다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 Au 나노필라 구조상 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합구조를 포함하는 기판의 제조과정을 개략적으로 나타낸 도면이다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 분석물질과 금속 전구체를 포함하는 전기화학 셀 내에서 전기화학 증착 공정 중 실시간으로 라만 신호를 분석할 수 있는 전기화학증착-라만 분석 융합시스템을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0067] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 본원의 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판은, 베이스기판(10); 상기 베이스기판(10) 상에 형성된 복수의 금속함유 나노구조체(20); 상기 금속함유 나노구조체(20) 상에 형성된 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크(bicontinous network) 복합박막(40);을 포함한다.

[0069] 상기 베이스기판(10)은 고분자, 유리, 세라믹, 금속, 종이, 수지, 실리콘, 또는 금속 산화물로 형성된 것일 수 있다.

[0071] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 복수의 금속함유 나노구조체(20)는 상기 베이스기판(10) 상에 이격되어 형성된 복수의 나노필라 및 나노돌기 중 1종 이상; 및 상기 복수의 나노필라 및 나노돌기 중 1종 이상의 표면상에 형성된 금속함유 박막;을 포함할 수 있다.

[0073] 상기 나노필라 또는 나노돌기는 베이스기판(10)을 가공하여 형성될 수 있으며 베이스기판(10)과 동일한 소재가 될 수 있다. 이때 상기 베이스기판(10)은 나노필라 또는 나노돌기의 형성이 용이한 고분자가 적합할 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 고분자 기판 중 PET(polyethylene terephthalate)를 사용하였다.

[0075] 상기 금속함유 나노구조체(20)는 Au 또는 이의 귀금속 합금으로 구성될 수 있는 데, 상기 베이스기판(10)에 형성된 나노필라 또는 나노돌기 상에 Au 또는 이의 귀금속 합금으로 코팅된 형태일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나 나노필라 형태가 더 적합할 수 있다. 상기 금속함유 나노구조체(20)는 전기화학 증착 시 작용전극으로 역할을 한다.

[0077] 상기 금속함유 나노구조체(20)는 이온 빔 처리(ion beam treatments), 플라즈마 식각(plasma etching), 소프트 리소그라피(soft lithography), 나노임프린트 리소그라피(nanoimprint lithography), 포토 리소그라피(photo

lithography), 또는 홀로그래픽 리소그라피(holographic lithography)로 형성된 것일 수 있다.

[0079] 상기 이온 빔 처리는 탄소, 산소, 질소, 불소, 아르곤, 염소, 황, 또는 이들 화합물로 구성된 이온 빔을 이용하는 것일 수 있다.

[0081] 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크(bicontinous network) 복합박막(40)은 상기 금속함유 나노구조체(20) 상에 형성된 하이드로젤 박막(30) 상에 플라즈마 나노구조가 전기증착으로 일체로 형성되어 3차원 다공성 복합박막(40)을 형성한다. 상기 하이드로젤은 수화젤이라고도 하며, 수용성 고분자가 물리적(수소결합, 반데르 발스 힘, 소수성 상호작용, 혹은 고분자의 결정) 혹은 화학적(공유결합)인 결합에 의해 3차원의 가교를 형성하고 있는 망상구조로서, 수상환경에서 용해되지 않고 상당한 양의 물을 함유할 수 있는 물질을 말한다. 하이드로젤은 다양한 수용성 고분자로부터 만들어질 수 있기 때문에 여러 가지 화학적 조성과 물성을 갖는다. 또한, 가공이 용이하여, 응용에 따라 다양한 형태로 변형할 수 있다. 본원에서 하이드로젤은, 망상 구조로 기공을 가지며 플라즈모닉 나노구조와 복합박막을 형성할 수 있다면 특별한 제한은 없다. 상기 하이드로젤은 천연물질 및 합성물질로 제조된 것일 수 있고, 공지의 하이드로젤을 이용할 수 있다. 합성 고분자를 이용한 하이드로젤을 제조하기 위하여 사용되는 대표적인 방법은 친수성의 폴리에틸렌옥사이드에 소수성의 다른 고분자를 블록 공중합시키는 방법이다. PEO-PPOPEO, PEO-폴리에스터(PLA, PCL 및 PLGA 등) 유도체 등이 그 대표적인 예이다. 뿐만 아니라 폴리N-이소프로필아크릴아마이드(PNIPAAm) 계열 유도체 또한 온도감응성 하이드로젤로서 많은 연구가 진행되고 있다. 이외에도 폴리아크릴아마이드(PAAm), 폴리메타아크릴산, 폴리말레인산, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리N-비닐피롤리돈(PVP) 등과 같은 친수성 단량체들이 하이드로젤 제조를 위해 많이 사용되고 있다. 또한, 폴리(MMA-co-HEMA), 폴리(AN-아릴설포네이트), P(GEMA-설페이트) 등 다양한 공중합체로 이루어진 하이드로젤이 개발되어 있다. 예시적으로 하이드로젤은 PEGDA(Polyethylene glycol diacrylate) crosslinker, PEG(Polyehylene glycol) porogen 및 다양한 기능성 그룹으로 구성될 수 있다. 본원의 실시예에서는 PEGDA에 물, 에탄올, 및 1-[4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propane-1-one을 혼합하여 하이드로젤 용액을 제조하였다. 이에 한정되는 것은 아니나. 상기 하이드로젤은 평균 기공의 크기가 5 nm 이하인 것이 저분자 물질 흡착 및 포집에 적합할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 하이드로젤 박막(30)은 하이드로젤 용액을 금속함유 나노구조체(20) 상에 떨어뜨려 코팅한 후 UV 경화로 형성할 수 있다.

[0083] 상기 복합박막(40)은 플라즈모닉 나노구조 및 하이드로젤로 구성된 이종의 소재가 각각 연속 네트워크를 형성하고 있다. 즉, 플라즈모닉 나노구조 연속 네트워크(40c) 및 하이드로젤 연속 네트워크(40d)로 이루어진 2중 연속 네트워크가 결합되어 상기 복합박막(40)을 구성한다. 상기 플라즈모닉 나노구조는 금속원자(40a)가 전기화학적으로 환원되어 형성된 금속원자 응집체(clusters)이며, 이러한 플라즈모닉 나노구조가 연결되어 플라즈모닉 나노구조 연속 네트워크(40c)가 형성된다. 또한, 상기 하이드로젤 네트워크(40d)는 하이드로젤(40b)이 망상구조(mesh)로 연결되어 형성된다. 상기와 같은 3차원 복합 2중 연속 네트워크 내부에 분석하고자 하는 유해분자나 측정분자가 존재하면 강한 전자기장 증폭을 통해 분자의 라만 신호가 크게 증가할 수 있다.

[0085] 상기 플라즈모닉 나노구조는 금속함유 나노입자 및 이로 이루어진 금속함유 박막일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 플라즈모닉 나노구조는 Au 및 이의 합금의 나노입자일 수 있다. 상기 플라즈모닉 나노구조는 전기화학 증착에 의해 형성된다.

[0087] 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막(40)은 분자량 400 g/mol 이상인 분자를 필터링할 수 있다. 예를 들어, 하이드로젤 내부의 3차원 메쉬(mesh) 사이즈가 1 nm 내외이기 때문에 1 nm 이하의 작은 분자량을 가진 덱스트란만을 선택적으로 하이드로젤 내부로 확산시킬 수 있고, 분자량이 4,000 g/mol 이상인 덱스트란은 하이드로젤 내부로 확산되지 않고 필터링될 수 있다.

[0089] 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막(40)은 타겟분자를 더 포함할 수

있다. 즉, 복합박막(40)은 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성될 수 있다. 상기 복합박막(40)은 분석대상인 타겟분자가 흡착 및 포집되어 3차원 플라즈모닉 나노구조와 일체로 3차원 다공성 복합박막(40)을 형성하기 때문에 흡착 또는 포집된 분자의 라만신호가 증강될 수 있다. 또한, 분광분석용 기판 형성 및 분석 과정이 일체로 이루어질 수 있어, 신속한 현장진단이 가능하고 추가적인 분석과정이 불필요하고 실시간 라만 모니터링도 가능하다.

[0091] 상기 타겟분자는 분석대상 물질의 분자로서 상기 플라즈모닉 나노구조와 복합박막(40)을 형성할 수 있다면 특별한 제한은 없다. 상기 플라즈모닉 나노구조와 공유결합 또는 정전기적 인력에 의해 결합되는 유기분자일 수 있다.

[0093] 상기 2중 연속 네트워크 복합박막(40)의 두께는 1 nm 내지 100 nm일 수 있다. 상기 2중 연속 네트워크 복합박막(40)의 두께가 1 nm 미만인 경우 복합박막을 형성하기 어려울 수 있고 나아가 3차원 다공성 형태를 이루기 어려울 수 있어, 라만신호 증강 효과가 발생하지 않을 수 있다. 상기 2중 연속 네트워크 복합박막(40)의 두께가 100 nm 초과인 경우 두께 증가에 따른 라만신호 증강 효과의 향상이 미미할 수 있고, 복합 박막 형성을 위해 장시간이 필요할 수 있어 현장 초고속 분석에 제약이 있을 수 있다.

[0095] 상기 2중 연속 네트워크 복합박막(40)은 용액공정으로 형성된 것일 수 있다. 나아가, 상기 2중 연속 네트워크 복합박막(40)은 전기화학증착으로 형성된 것일 수 있다.

[0096] 상기 2중 연속 네트워크 복합박막(40)은 다공성일 수 있다. 상술한 바와 같이, 2중 연속 네트워크 복합박막(40)의 형성과정에서 하이드로젤 박막(30)은 공극이 형성되어 플라즈모닉 나노구조와 2중 연속 네트워크 복합박막(40)을 형성할 수 있다. 상기한 구조에 의해 나노갭의 밀도가 증가하고 2중 연속 네트워크 복합박막(40) 내부에 타겟 분자가 존재하여 라만신호 증강 효과가 향상될 수 있다.

[0098] 도 3을 참조하면, 전기화학증착-라만 분석 융합시스템(200)은 상기 기재된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체가 형성된 베이스기판(100); 상기 베이스기판(100) 및 전해액을 수용하는 전기화학 셀(210); 상기 전기화학 셀(210)에 구비되는 카운터전극(220) 및 기준전극(230); 작용전극인 금속함유 나노구조체(20)와 카운터전극(220) 사이에 전압을 인가하는 전원(240); 상기 베이스기판(100)에 광을 조사하는 광원(300); 및 라만분광 신호를 검출하는 검출기;를 포함한다.

[0099] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템(200)의 작용전극인 금속함유 나노구조체(20)는 Au 나노필라일 수 있다.

[0100] 하이드로젤이 코팅된 작용전극인 금속함유 나노구조체(20)가 형성된 베이스기판(100)은 전원(240)과 도선(250)으로 접속된다.

[0102] 상기 카운터전극(220)은 작용전극 사이에서 전해액에 전류를 흐르게 하고, 작용전극과 전해액의 계면에서 반응을 일으키기 위한 전극이다. 예를 들어 카운터전극(220)은 Pt 전극일 수 있다.

[0104] 상기 기준전극(230)은 작용전극의 전위를 결정할 때의 기준이 되는 전극이다. 예를 들어, 상기 기준전극(230)은 Ag/AgCl 전극일 수 있다.

[0106] 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템(200)은 전압 인가 시, 상기 베이스기판에 형성된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체(20) 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막(40)을 형성하며, 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막(40)은 상기 베이스기판에 형성된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체(20) 상에 플라즈모닉 나노구조의 전기화학증착으로 형성

된 것일 수 있다.

[0107] 예를 들어, 3차원 다공성 하이드로젤 박막이 형성되어 있는 Au 나노필라가 형성된 베이스기판(100) 상에 추가적으로 Au 전기증착을 실시하면 Au 전구체들이 다공성 하이드로젤 내부로 전기이동(electrophoretic movements)하여 Au 나노필라 표면에서 환원된다. 지속적인 전기증착을 통해 3차원 하이드로젤 내부의 기공들을 Au 원자 응집체(즉, Au 나노구조)로 채울 수 있어 최종적으로는 Au 나노필라가 형성된 베이스기판(100) 상에 3차원 Au-하이드로젤 2중 네트워크 구조를 갖는 복합박막(40)의 형성이 가능하다. 하이드로젤 네트워크에 존재하는 기공들을 전기화학 증착으로 모두 채울 수 있어 Au와 하이드로젤 이종소재로 이루어진 2중 연속 네트워크(bicontinuous network) 복합박막(40)의 형성이 가능하다(도 1의 (c)).

[0109] 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템(200)의 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막(40)은 분자량 400 g/mol 이상인 분자를 필터링할 수 있다.

[0111] 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템(200)은 전기화학증착에 의한 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막(40) 형성과 동시에 라만 분석이 가능하다.

[0113] 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템(200)은 전압 인가 시, 상기 베이스기판에 형성된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체(20) 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막(40)을 형성하며, 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막(40)은 상기 베이스기판에 형성된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체(20) 상에 플라즈모닉 나노구조의 전기화학증착; 및 타겟분자의 화학결합 또는 정전기적 인력;에 의해 형성된 것일 수 있다.

[0115] 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템(200)의 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막(40)은 전구체 $HAuCl_4$의 전기화학증착; 및 Au와 타겟분자의 화학결합 또는 정전기적 인력;에 의해 형성된 것일 수 있다.

[0116] 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템(200)은 전기화학증착에 의한 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막(40) 형성과 동시에 라만 분석이 가능할 수 있다.

[0118] 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템(200)은 1 분 이내에 복합 시료 내의 타겟분자의 라만 분석이 가능하다. 도 7을 참조하면, PYO를 포함하는 복합시료(예를 들어, 우유) 및 플라즈모닉 나노구조의 전구체인 $HAuCl_4$ 첨가 후 전기화학증착하여 상기 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성되는 2중 연속 네트워크 복합박막(40) 형성과 동시에 라만 분석 결과가 나오기까지 50초가 소요될 수 있다.

[0120] 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템(200)은 -0.1 내지 0.5 V의 전압이 인가될 수 있다. 상기 전압 범위가 전기화학증착 및 라만신호 증강면에서 적합할 수 있다.

[0122] 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템(200)은 0.4 kDa 이하의 저분자량을 갖는 타겟분자를 검출할 수 있다.

[0124] 상기 광원(300) 및 검출기(미도시)는 공지의 라만 분광 분석 장치의 광원 및 검출기를 이용할 수 있다.

[0126] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 포함하는 기판의 제조 방법은 i) 상기 전기화학증착-라만 분석 융합시스템(200)의 전기화학 셀(210)에 상기 기재된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체(20)가 형성된 베이스기판(100)을 준비하는 단계; ii) 상기 전기화학 셀(210)에 플라즈모닉 나노구조의

전구체를 포함하는 전해액을 준비하는 단계; 및 iii) 전극에 전압을 인가하여 상기 금속함유 나노구조체(20) 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤로 구성된 2중 연속 네트워크 복합박막(40)을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0128] 단계 i)에서 전기화학증착-라만 분석 융합시스템(200)의 전기화학 셀(210)에 상기 기재된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체(20)가 형성된 베이스기판(100)을 배치하여 준비한다.

[0130] 단계 ii)에서 상기 전기화학 셀(210)에 플라즈모닉 나노구조의 전구체 및 타겟분자를 포함하는 전해액을 준비한다. 상기 전해액은 $HAuCl_4$ 및 타겟분자를 포함할 수 있다.

[0132] 단계 iii)에서 전극에 전압을 인가하여 상기 금속함유 나노구조체(20) 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성된 2중 연속 네트워크 복합박막(40)을 형성할 수 있다.

[0133]

[0134] 단계 iii)에서 인가되는 전압이 -0.1 내지 0.5 V일 수 있다. 상기 전압 범위가 전기화학증착 및 라만신호 증강 면에서 적합할 수 있다.

[0136] 또 다른 측면에 따르면, i) 전기화학증착-라만 분석 융합시스템(200)의 전기화학 셀(210)에 상기 기재된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체(20)가 형성된 베이스기판(100)을 준비하는 단계; ii) 상기 전기화학 셀(210)에 플라즈모닉 나노구조의 전구체 및 타겟분자를 포함하는 전해액을 준비하는 단계; iii) 전극에 전압을 인가하여 상기 금속함유 나노구조체(20) 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성된 2중 연속 네트워크 복합박막(40)을 형성하는 단계; 및 iv) 상기 2중 연속 네트워크 복합박막(40)이 형성된 베이스기판(100)에 광원(300)을 조사하여 라만 분석을 하는 단계;를 포함하는, 실시간 라만 분석 방법이 제공된다.

[0138] 단계 i)에서 전기화학증착-라만 분석 융합시스템(200)의 전기화학 셀(210)에 상기 기재된 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체(20)가 형성된 베이스기판(100)을 배치하여 준비한다.

[0140] 단계 ii)에서 상기 전기화학 셀(210)에 플라즈모닉 나노구조의 전구체 및 타겟분자를 포함하는 전해액을 준비한다. 상기 전해액은 $HAuCl_4$ 및 타겟분자를 포함할 수 있다.

[0142] 단계 iii)에서 전극에 전압을 인가하여 상기 금속함유 나노구조체(20) 상에 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성된 2중 연속 네트워크 복합박막(40)을 형성할 수 있다. 단계 iii)에서 작용전극인 금속함유 나노구조체(20)와 카운터전극(220) 사이에 전압을 인가함으로써 전기화학증착을 수행할 수 있다.

[0144] 단계 iii)에서 인가되는 전압이 -0.1 내지 0.5 V일 수 있다. 상기 전압 범위가 전기화학증착 및 라만신호 증강 면에서 적합할 수 있다.

[0146] 단계 iv) 플라즈모닉 나노구조-하이드로젤-타겟분자로 구성된 2중 연속 네트워크 복합박막(40)이 형성된 베이스기판(100)에 광원(300)을 조사하여 라만 분광 분석을 한다. 상기 라만 분광 분석은 공지의 광원 및 검출기를 이용하여 수행할 수 있다.

[0148] 상기와 같이 본원의 라만 분광 분석 방법은 타겟 분자 흡착 및 분광분석용 기판의 형성과 동시에 라만분광 분석을 동시에 실시간으로 할 수 있다.

[0150] Au 전기증착을 위한 하부의 Au 나노필라 기판, 하이드로젤 코팅, 및 전기증착에 의한 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막의 제조과정은 본 발명의 실시예를 통해 보다 상세하게 설명한다.

[0152] **[실시예]**

[0153] **1. PET 기판 CF_4 플라즈마 표면처리**

[0154] 평평한 PET(polyethylene terephthalate) 기판에 나노필라를 형성하기 위해 하기 조건으로 CF_4 및 Ar 플라즈마 처리 공정을 수행하였다.

[0155] - CF_4 플라즈마 표면처리 공정

[0156] · 작업 진공도 : 56 mTorr

[0157] · 작업 가스 : CF_4 3 sccm

[0158] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0159] · 처리 시간 : 2 min

[0160] - Ar 플라즈마 표면처리 공정

[0161] · 작업 진공도 : 32 mTorr

[0162] · 작업 가스 : Ar 3 sccm

[0163] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0164] · 처리 시간 : 1 min

[0166] **2. Au 나노필라 작동전극 제조**

[0167] CF_4 2분 및 Ar 1분 플라즈마 표면처리 후 형성된 나노필라를 포함하는 PET 기판 상에 Au를 하기 조건으로 스퍼터링 증착법으로 진공 증착하였다.

[0168] - Au 진공 스퍼터링 증착 공정

[0169] · 진공증착 작업 진공도 : 7 mTorr

[0170] · Au 증착속도 : 2.0 Å/s

[0171] · Au 증착두께 : 200 nm

[0173] **3. Au 나노필라 기판 상 하이드로젤 박막 형성**

[0174] 상기 Au 나노필라 기판 상에 하이드로젤을 코팅하여 3차원 다공성 하이드로젤 초박막을 제조할 수 있다. Au 나노필라 기판 상에 하이드로젤 박막을 제조하는 과정은 본 발명의 실시예를 통해 보다 상세하게 설명한다.

[0176] Au 나노필라 기판 상에 하이드로젤 박막을 형성하기 위해 하기 조건으로 하이드로젤 코팅 공정을 수행하였다.

[0177] - 하이드로젤 용액 제조

[0178] · 1.8 w/w% PEGDA(poly(ethylene glycol) diacrylate, 분자량 700 g/mol), 0.2w/w% H_2O, 98 w/w% ethanol, 0.01 w/w% 1-[4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propane-1-one

[0179] - 하이드로젤 박막 형성 공정

[0180] 하이드로젤 용액과 Au 나노필라 기판과의 젖음성을 향상시키기 위해 Au 나노필라 기판을 Ar 플라즈마 표면처리 공정을 실시하였다. 이후 친수성 표면을 띠는 Au 나노필라 기판을 가로 5 mm 세로 10 mm로 자른 후 하이드로젤 용액 3 μL를 떨어뜨려 5분간 건조 후, UV 경화를 실시하였다.

[0181] - Ar 플라즈마 표면처리 공정

[0182] · 작업 진공도 : 32 mTorr

[0183] · 작업 가스 : Ar 3 sccm

[0184] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0185] · 처리 시간 : 0.5 min

[0186] - 하이드로젤 박막 제조 공정

[0187] · 하이드로젤 용액 적용 부피: 3 μL

[0188] · UV 경화 조건: 200 W, 15초 노광

[0190] **4. Au-하이드로젤 나노필라 복합기판 상 Au 전기증착을 통한 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막 형성**

[0191] 상기 Au-하이드로젤 나노필라 복합 전극을 사용하여 Au 전기증착 공정을 수행하면 Au 나노필라 기판 상 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막을 제조할 수 있다. Au 나노필라 기판 상 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합박막 제조과정은 본 발명의 실시예를 통해 보다 상세하게 설명한다.

[0192]

[0193] - Au 전기증착 공정

[0194] · 작동전극 : Au 나노필라 상 다공성 하이드로젤 박막이 코팅된 기판

[0195] · Au 전구체 농도 : 3 mM $HAuCl_4$

[0196] · 인가전압 : +0.3 V (Ag/AgCl 기준전극 대비)

[0197] · 전기증착 공정시간 : 0.5 min

[0199] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합박막 형성 기작(mechanism)을 나타낸 도면이다. Au 나노필라 상 다공성 하이드로젤 박막이 코팅된 기판을 작동전극(working electrode)으로 전기화학 셀(electrochemical cell) 하부에 고정시킨 후, 전기화학 셀에 Au 전구체를 추가한다. 이후 기준전극(reference electrode)과 작동전극 사이에 +0.3 V를 인가하면 -전하를 띠는 $AuCl_4^-$ 이온들이 3차원 하이드로젤 기공들을 통과하여 Au 나노필라 작동전극 표면으로 이동(electrophoretic movements)한다. Au 나노필라 표면에 흡착된 $AuCl_4^-$ 이온은 전기화학적으로 Au로 환원된다(도 4의 (a) 내지 (c)). 이후 지속적인 인가전압에 의해 수용액 중에 분산되어 있는 Au 전구체들의 유입에 의해 Au 구조들이 다공성 하이드로젤 네트워크의 기공들을 채우게 된다(도 4의 (d) 내지 (e)). 최종적으로 인가전압을 해제하면 전기증착은 종료된다.

[0201] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 고분자 나노필라 기판 상에 Au 200 nm를 진공 스퍼터링 증착 후 형성된 Au 나노필라 및 Au 나노필라 상 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합구조 기판의 SEM(scanning electron microscope) 및 TEM 사진이다.

[0202] 도 5의 (a)는 고분자 나노필라 기판 상에 Au 200 nm 진공 스퍼터링 증착공정을 수행한 후의 SEM 사진이다. 진공증착의 특성에 기인하여 상부에 집중적인 Au 원자 유입 및 성장에 상부의 구조가 하부의 구조에 비해 큰 Au 나노필라를 형성할 수 있다. 전체적으로 바닥 부분과 옆면에도 Au가 증착이 되어 전기증착용 작동전극으로 사용될 수 있다.

[0203] 이후 하이드로젤을 코팅하면 10 nm 수준의 초박막이 Au 나노필라 구조 상에 균일하게 형성되는 것을 확인하였다(도 5의 (b) 내지 도 5의 (c)).

[0204] 상기 하이드로젤이 코팅된 Au 나노필라 구조 기판을 작동전극으로 전기증착을 30초 수행한 후 SEM을 측정하면 하이드로젤-Au 복합박막이 형성되어 SEM 측정 시 입사되는 전자빔에 의해 전하가 축적되어 기존의 절연 하이드로젤의 어두운 부분(도 5의 (c))에 금속 Au 나노구조가 형성되어 밝은 부분(도 5의 (d))으로 보이는 것을 확인할 수 있다. 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 복합구조의 단면 TEM 사진을 보면 더욱더 명확히 3차원 복합구조를 관찰할 수 있다(도 5의 (e) 내지 도 5의 (f)). 즉, Au 나노필라 상에 10 nm 수준의 Au-하이드로젤 복합구조가 형성되어 있다. 초고해상도 TEM으로 10 nm 복합 초박막 내부를 살펴보면 어두운 부분의 다공성 하이드로젤 내부를 Au 나노구조로 채워져 있는 것을 확인할 수 있다(도 5의 (g)). TEM 사진을 종합해 보면 다공성 하이드로젤 내부 기공을 전기증착 공정에 의해 연속된 Au 나노구조로 채워져 있어 이종소재가 연속적인 네트워크 구조(bicontinous network)를 형성하고 있음을 확인할 수 있다. FDTD(finite-difference time-domain) 나노광학 시뮬레이션 결과를 통해 3차원 하이드로젤-Au 복합 이중네트워크 구조 내부에서 강한 전자기 증강현상이 발생함으로 확인할 수 있다(도 5의 (h) 내지 (i)). 3차원 복합 이중 네트워크 내부에 분석하고자 하는 유해분자나 측정분자가 존재하면 강한 전자기장 증폭을 통해 분자의 라만 신호가 크게 증가할 수 있음을 시사하고 있다.

[0206] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합구조 기판의 분자 필터링 효과를 확인하기 위해 측정된 FITC가 부착된 덱스트란 분자의 분자량에 따른 SERS 신호 세기를 비교한 그래프이다.

[0207] 하이드로젤이 코팅되어 있지 않은 Au 나노필라 기판과 하이드로젤이 코팅된 Au 나노필라 기판 상에 FITC가 부착된 덱스트란 분자를 포함하고 있는 용액을 떨어뜨리고 건조한 후 SERS 기판에서 발생하는 FITC 분자의 SERS 신호 세기를 비교한 그래프이다. 본 실시예에서의 측정조건은 다음과 같다.

[0208] - 여기 레이저 파장(excitation laser wavelength) : 785 nm

[0209] - 레이저 출력(power) : 450 mW

[0210] - 레이저 조사 시간(exposure time) : 2 s

[0211] - 레이저 스팟 크기 : 150 μm

[0212] 도 6을 참조하면, 하이드로젤이 코팅되어 있지 않은 Au 나노필라 SERS 기판은 덱스트란의 분자량에 상관없이 강한 SERS 신호(검은 실선)를 발생함을 확인할 수 있다. 그러나 하이드로젤이 코팅된 Au 나노필라 기판은 덱스트란의 분자량이 400 g/mol에서만 강한 신호(파란 실선)를 발생함을 알 수 있다. 즉 하이드로젤 내부의 3차원 메쉬(mesh) 사이즈가 1 nm 내외이기 때문에 1 nm 이하의 작은 분자량을 가진 덱스트란만을 선택적으로 하이드로젤 내부로 확산시킬 수 있고, 분자량이 4,000 g/mol 이상인 덱스트란은 하이드로젤 내부로 확산되지 않고 필터링되는 것을 확인할 수 있다.

[0214] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 의해 Au 나노필라 상 하이드로젤 박막을 코팅한 후, 유해 분자(pyocyanin, PYO)를 포함하고 있는 우유에 +0.3 V 전압을 인가했을 때 하이드로젤-PYO-Au 복합구조 형성 기작을 나타낸 도면이다. 우유 속에는 다양한 단백질 성분이 존재하지만 대부분이 알부민(분자량 65-70 kDa) 및 카세인(분자량 25-27 kDa)으로 구성되어 있다. 상기 하이드로젤은 분자량이 0.4 kDa 이하의 작은 분자량만 선택적으로 하이드로젤 내부로 유입시킬 수 있기 때문에, 단백질 성분은 하이드로젤에 의해 차단되고, 분자량이 작은 유해분자인 PYO (분자량 0.21 kDa) 성분만 하이드로젤 내부로 확산될 수 있다. 우유, Au 전구체와 PYO를 전기화학 셀 내부에 첨가한 후 전기증착을 실시하게 되면, 분자량이 작은 Au 전구체와 PYO만 선택적으로 하이드로젤 내부로 전기이동하여 최종적으로 Au-하이드로젤-PYO 복합박막구조를 형성할 수 있다. 실시간 라만 분광기를 통해 전기증착 과정에서 발생하는 라만 신호를 모니터링 할 수 있어 PYO 유해분자를 실시간으로 검출할 수 있다.

[0216] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 의한 Au 나노필라 상 하이드로젤이 코팅된 기판을 활용하여 1 μM PYO와 3 mM $HAuCl_4$를 포함하는 전기화학 셀 내부에 +0.3 V로 인가하여 Au 전기증착 과정 중 시간에 따른 SERS 신호 매핑(mapping) 사진이다. 본 실시예에서의 측정조건은 다음과 같다.

[0217] - 여기 레이저 파장(excitation laser wavelength) : 785 nm

[0218] - 레이저 출력(power) : 450 mW

[0219] - 레이저 조사 시간(exposure time) : 2 s

[0220] - 레이저 스팟 크기 : 150 μm

[0222] 전기화학 셀 내부에 1 μM PYO를 첨가하고 라만 신호를 측정하면, 10초 동안에는 PYO의 SERS 신호가 검출되지 않는 것을 확인할 수 있다. 이후 3 mM $HAuCl_4$를 첨가한 이후에도 PYO의 SERS 신호가 검출되지 않는다. Au 전기증착을 위해 작동전극에 +0.3 V를 인가하면 여러 밴드의 PYO 특성 피크(840, 1185, 1295 및 1567 cm^{-1}) 나타나기 시작하고, 전기증착 후 10초가 지나면서 강한 PYO 특성 피크가 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 이후에는 강한 PYO SERS 신호가 지속적으로 관찰되며, 전기증착 종료를 위해 전압을 해제한 이후에도 강한 SERS 신호가 발생함을 확인할 수 있다. PYO 분자들이 3차원 플라즈모닉-하이드로젤 이중 네트워크 복합박막 내부에 포집되어 있어 전압을 해제한 이후에도 복합박막 외부로 확산되지 않고 안정적으로 3차원 복합 박막 내부에 존재하기 때문에 전압을 해제한 이후에도 강한 SERS 신호가 안정적으로 발생하는 것으로 판단한다.

[0224] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 의한 Au-하이드로젤 복합구조 기판과 Au 나노필라 기판을 활용하여 Au 전기증착 중 우유 내 유해분자 SERS 검출 신호 세기를 비교한 그래프이다. 하이드로젤을 포함하지 않는 기판은 단백질 성분의 Au 표면 흡착에 의해 100 nM PYO 농도에서 PYO의 SERS 신호가 검출되지 않는 데 비해, 하이드로젤을 포함하는 Au 나노필라 기판에서는 100 nM PYO 농도에서도 강한 SERS 신호가 발생함을 알 수 있다.

[0226] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 의한 Au-하이드로젤 복합구조 기판을 활용하여 Au 전기증착 중 우유 내 PYO 농도에 따른 SERS 특성 피크 신호 세기를 비교한 그래프(도 10의 (a))와 검정곡선(calibration curve)을 나타낸 그래프(도 10의 (b))이다. PYO 농도가 낮아질수록 PYO의 SERS 특성 피크의 세기가 감소됨을 확인할 수 있으며 극미량인 0.1 nM 농도에서도 PYO가 검출됨을 확인할 수 있다. 비교 스펙트럼은 실시간 라만 분석 시스템을 활용하여 측정하였으며, PYO 첨가 후 30초가 지났을 때의 SERS 신호를 비교하였다. 즉, 본 발명은 복합시료(예를 들어, 우유) 내에 존재하는 극미량의 유해 화학 분자를 전처리 과정 없이 빠른 시간(예를 들어, 1분 이내)에 직접적으로 SERS 검출할 수 있음을 시사하고 있다. 유해 화학 분자가 가지고 있는 고유의 라만 신호를 직접 측정할 수 있기 때문에 저분자량을 가진 유해물질이 복합박막 내부에 혼합되어 있을 경우에는 분석이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0228] 이상 본 개시를 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 개시를 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 개시는 이에 한정되지 않으며, 본 개시의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다. 본 개시의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 개시의 영역에 속하는 것으로 본 개시의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

부호의 설명

[0230] 10: 베이스기판

20: 금속함유 나노구조체

30: 하이드로젤 박막

40: 복합박막

100: 하이드로젤이 코팅된 금속함유 나노구조체가 형성된 베이스기판

200: 전기화학증착-라만 분석 융합시스템

210: 전기화학 셀

220: 카운터전극

230: 기준전극

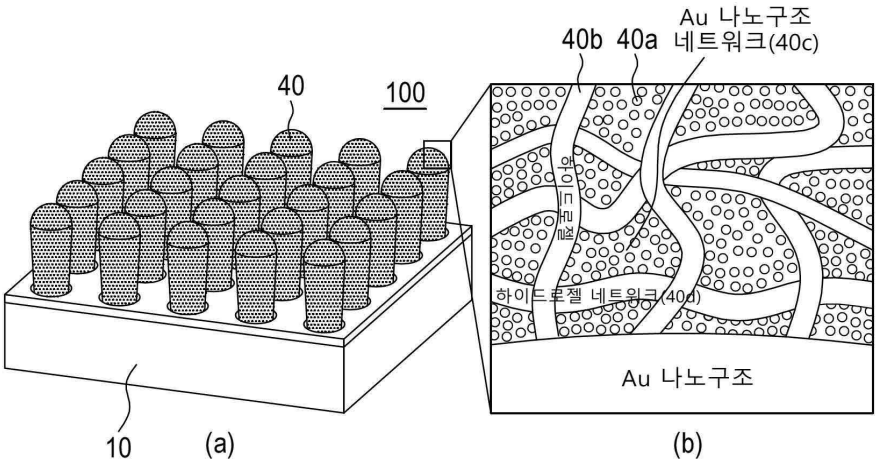
240: 전원

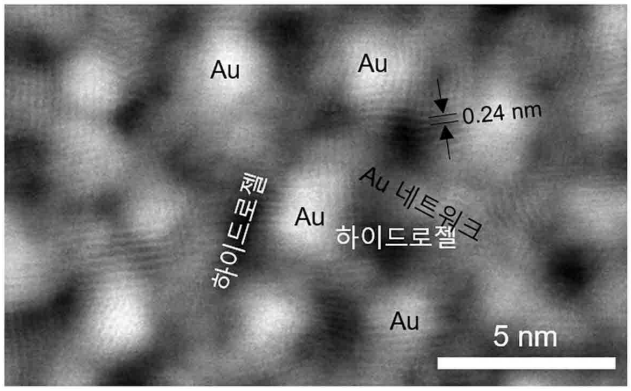
250: 도선

300: 광원

도면

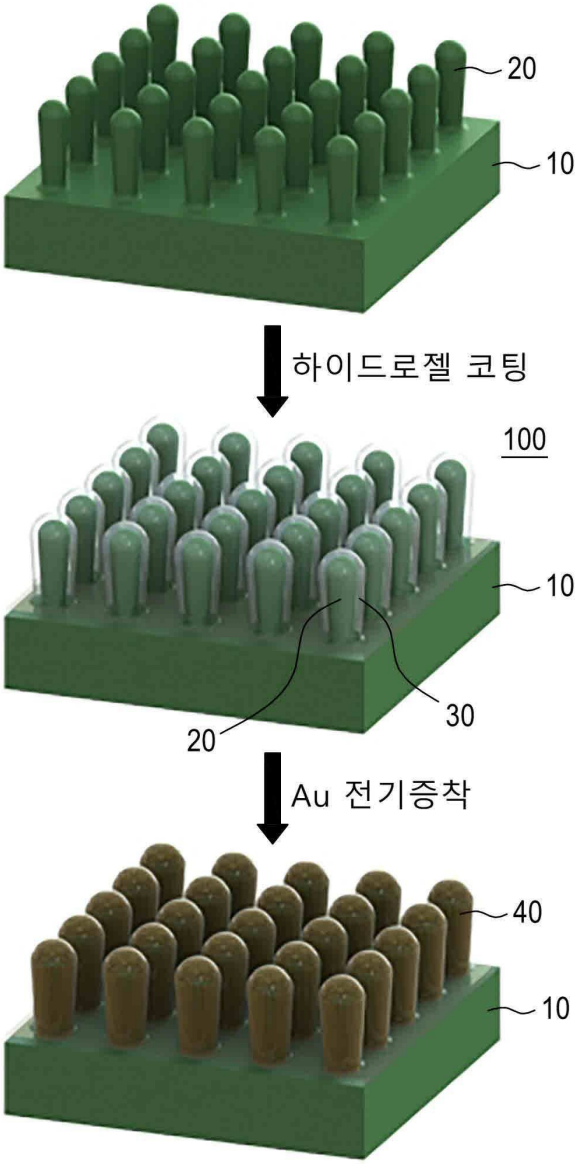
도면1



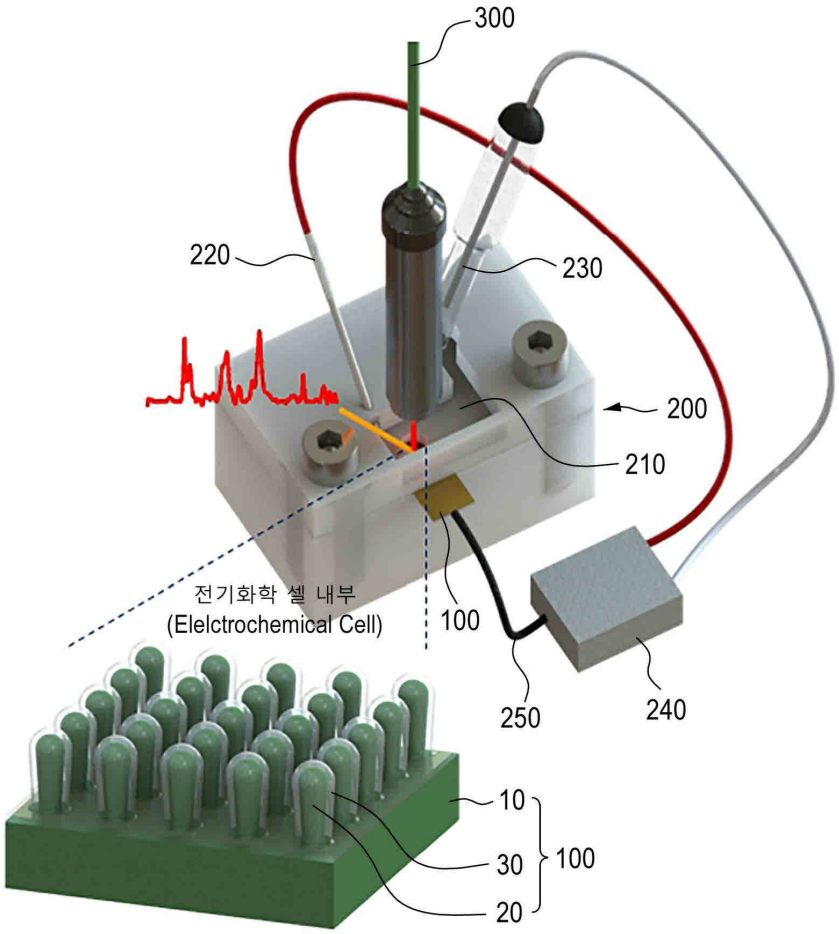


(c)

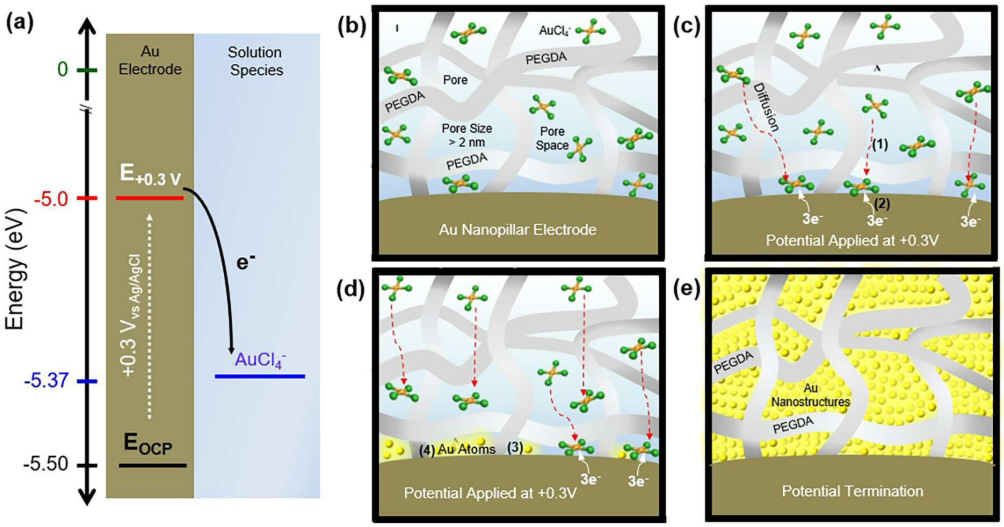
도면2



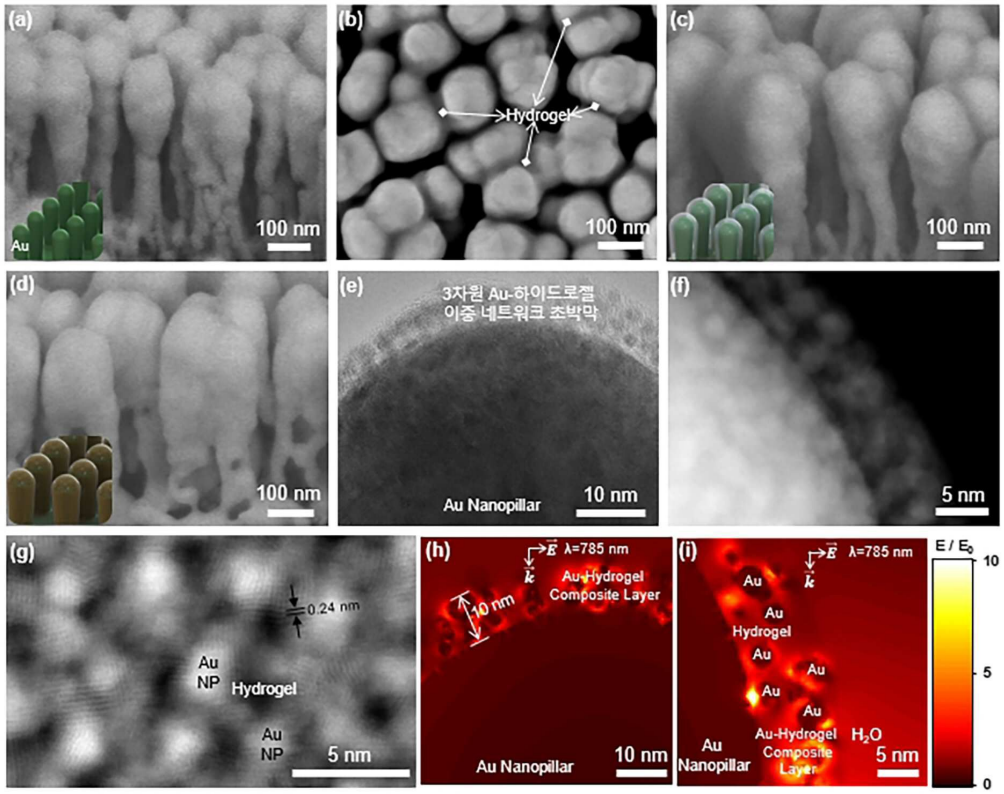
도면3


300
220
230
200
210
전기화학 셀 내부
(Elelctrochemical Cell)
100
250
240
10
30
20
100

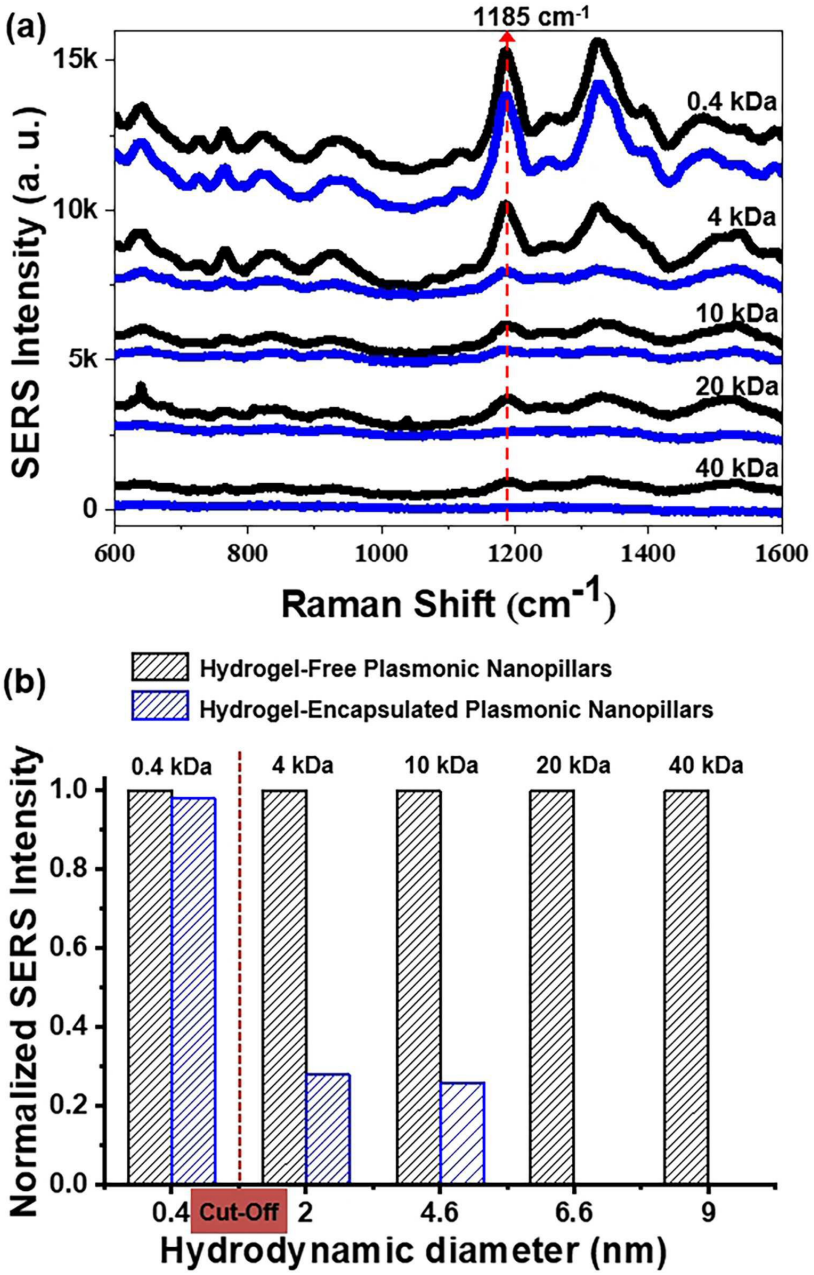
도면4


(a)
Au Electrode
Solution Species
0
-5.0
-5.37
-5.50
Energy (eV)
E+0.3 V
+0.3 V vs Ag/AgCl
EOCP
e-
AuCl4-
(b)
AuCl4-
PEGDA
Pore
PEGDA
Pore Size > 2 nm
Pore Space
PEGDA
Au Nanopillar Electrode
(c)
Diffusion
(1)
(2)
3e-
3e-
3e-
Potential Applied at +0.3V
(d)
(4) Au Atoms
(3)
3e-
3e-
Potential Applied at +0.3V
(e)
PEGDA
Au Nanostructures
PEGDA
Potential Termination

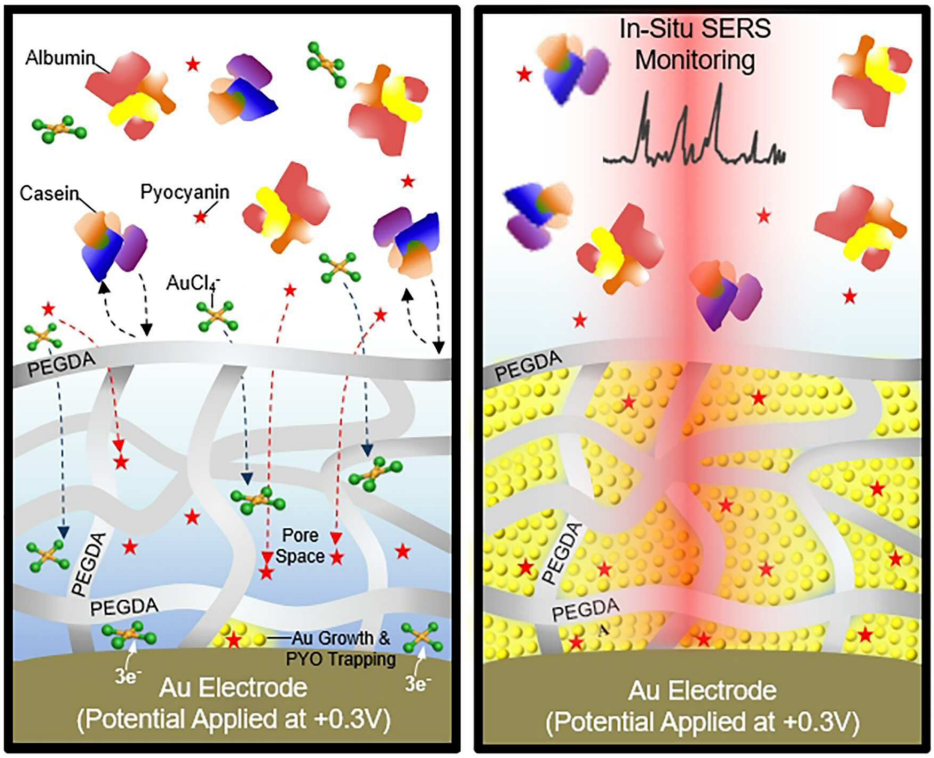
도면5


(a)
Au
100 nm
(b)
Hydrogel
100 nm
(c)
100 nm
(d)
100 nm
(e)
3차원 Au-하이드로젤
이중 네트워크 초박막
Au Nanopillar
10 nm
(f)
5 nm
(g)
0.24 nm
Au
NP
Hydrogel
Au
NP
5 nm
(h)
λ=785 nm
Au-Hydrogel
Composite Layer
10 nm
Au Nanopillar
10 nm
(i)
λ=785 nm
Au
Au
Hydrogel
Au
Au
Au
Au
Au-Hydrogel
Composite Layer
H2O
Au
Nanopillar
5 nm
E / E0
10
5
0

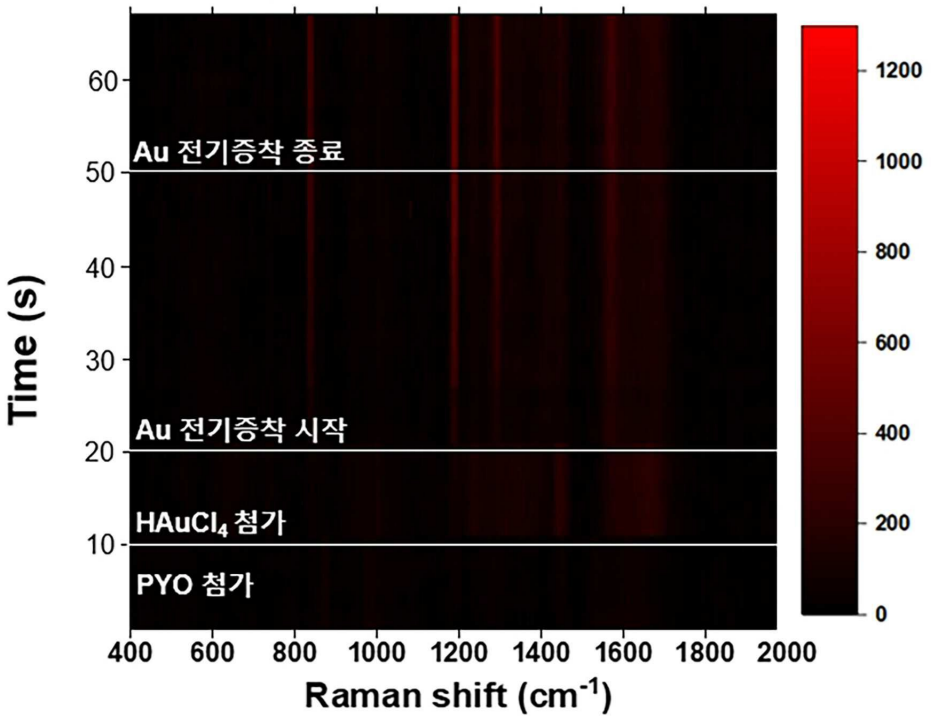
도면6


(a)
1185 cm-1
15k
10k
5k
0
SERS Intensity (a. u.)
0.4 kDa
4 kDa
10 kDa
20 kDa
40 kDa
600
800
1000
1200
1400
1600
Raman Shift (cm-1)
(b)
Hydrogel-Free Plasmonic Nanopillars
Hydrogel-Encapsulated Plasmonic Nanopillars
0.4 kDa
4 kDa
10 kDa
20 kDa
40 kDa
Normalized SERS Intensity
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0.4
Cut-Off
2
4.6
6.6
9
Hydrodynamic diameter (nm)

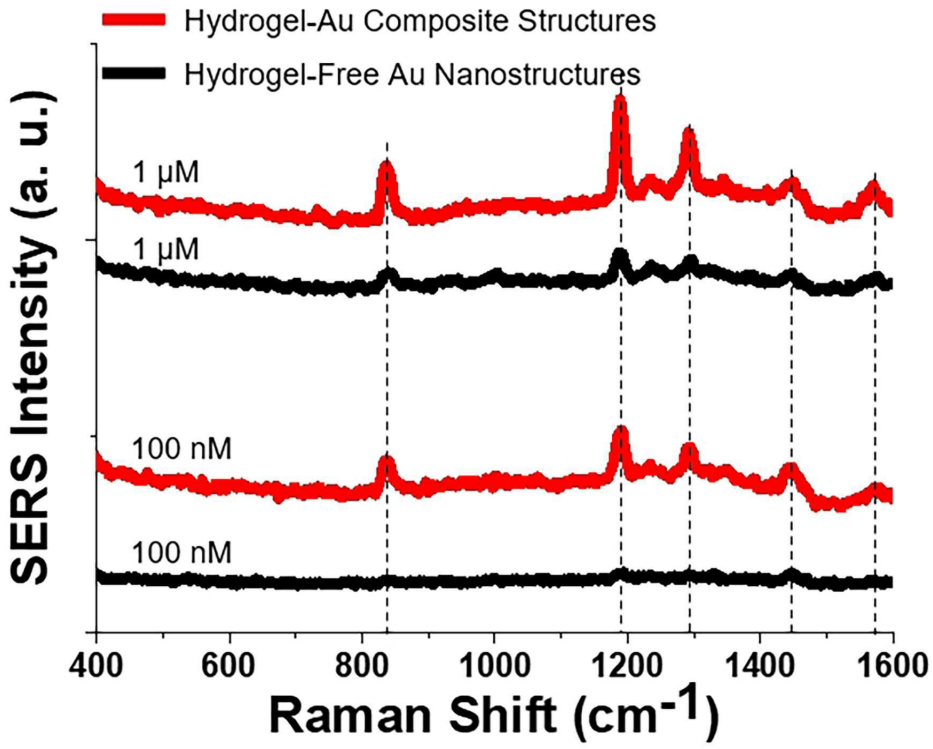
도면7


Albumin
Casein
Pyocyanin
$AuCl_4^-$
PEGDA
PEGDA
PEGDA
Pore
Space
Au Growth &
PYO Trapping
3e⁻
3e⁻
Au Electrode
(Potential Applied at +0.3V)
In-Situ SERS
Monitoring
PEGDA
PEGDA
PEGDA
Au Electrode
(Potential Applied at +0.3V)

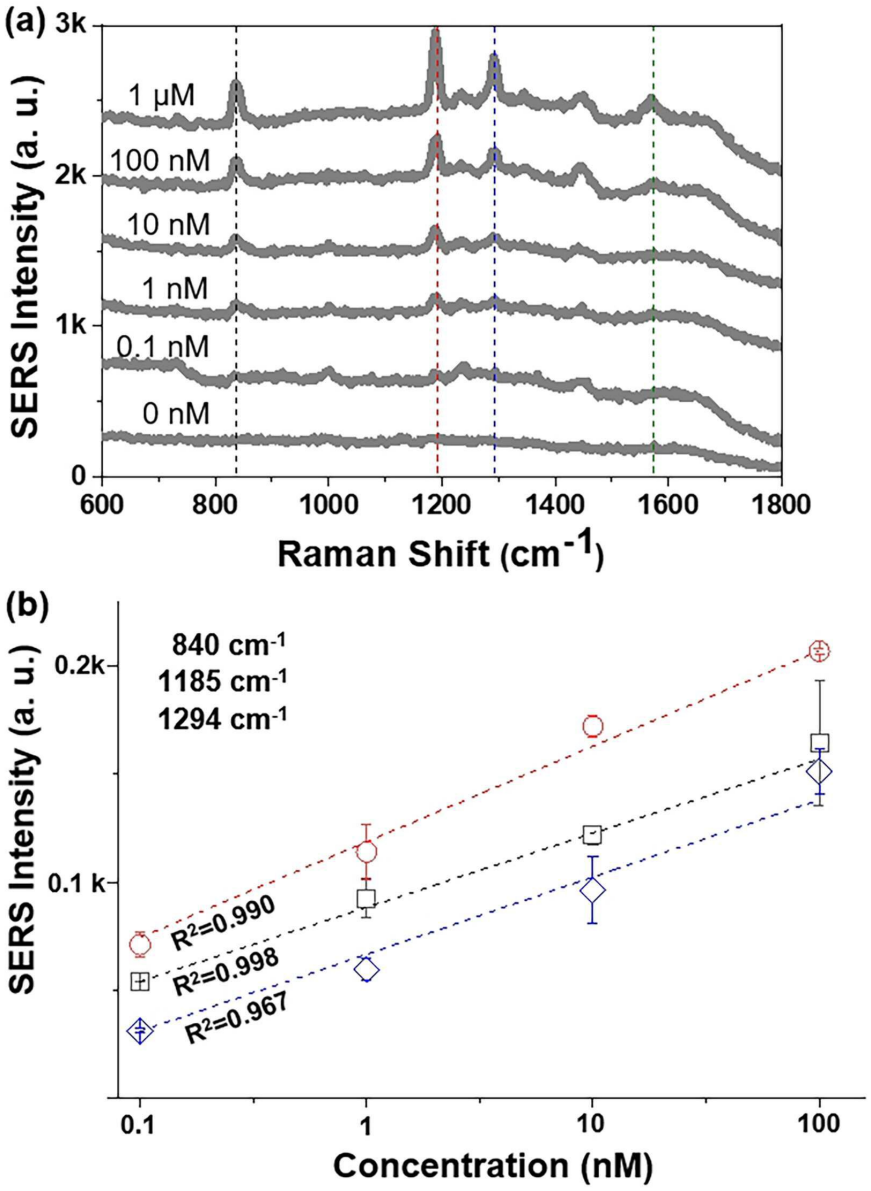
도면8


Au 전기증착 종료
Au 전기증착 시작
$HAuCl_4$ 첨가
PYO 첨가
Time (s)
60
50
40
30
20
10
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
Raman shift (cm^{-1})
1200
1000
800
600
400
200
0

도면9


Hydrogel-Au Composite Structures
Hydrogel-Free Au Nanostructures
1 μM
1 μM
100 nM
100 nM
SERS Intensity (a. u.)
400
600
800
1000
1200
1400
1600
Raman Shift (cm-1)

도면10


(a)
SERS Intensity (a. u.)
3k
2k
1k
0
1 μM
100 nM
10 nM
1 nM
0.1 nM
0 nM
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
Raman Shift (cm-1)
(b)
SERS Intensity (a. u.)
0.2k
0.1 k
840 cm-1
1185 cm-1
1294 cm-1
R2=0.990
R2=0.998
R2=0.967
0.1
1
10
100
Concentration (nM)