



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0059739
(43) 공개일자 2018년06월05일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/552 (2014.01) G01J 3/44 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
G01N 21/554 (2013.01)
G01J 3/44 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0060477(분할)</p> <p>(22) 출원일자 2018년05월28일
심사청구일자 2018년05월28일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2016-0144539
원출원일자 2016년11월01일
심사청구일자 2016년11월01일</p> | <p>(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
김태성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
주 귀타오
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
전용준</p> |
|---|--|

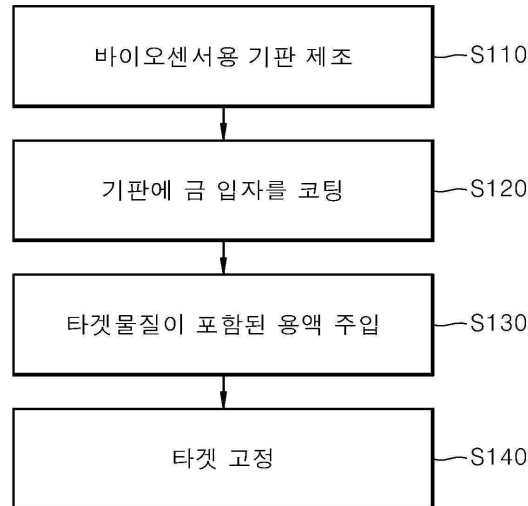
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 라만분광기반 바이오센서의 제조방법

(57) 요약

본 발명에 의하면, 구리 재질로 형성된 기판의 표면에 잉크젯 프린팅 방식을 이용하여 질산은 용액을 프린팅하는 단계 및 상기 기판의 구리와 상기 질산은 용액의 상호반응을 통하여 상기 기판의 표면에 플라즈모닉 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터를 성장시키는 단계를 포함하는 바이오센서용 기판을 제조하는 단계; 상기 플라즈모닉 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터가 생성된 상기 기판 상으로 금입자와 타겟물질이 포함된 용액을 주입하는 단계; 및 상기 타겟물질이 포함된 용액을 증발시켜 상기 타겟물질의 농도를 증가시키고 상기 타겟물질을 상기 기판 상에 고정시키는 단계를 포함하는 라만분광기반 바이오센서의 제조방법이 제공된다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1395045988
 부처명 농촌진흥청
 연구관리전문기관 농촌진흥청
 연구사업명 차세대바이오그린21
 연구과제명 초미세유체 플랫폼을 이용한 개량 균주 라이브러리 스크리닝 기술 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
 연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711030619
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 중견연구자지원
 연구과제명 나노 패터닝을 위한 “크랙-포토리소그래피” 공정기술 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 울산과학기술원
 연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

구리 재질로 형성된 기관의 표면에 잉크젯 프린팅 방식을 이용하여 질산은 용액을 프린팅하는 단계 및 상기 기관의 구리와 상기 질산은 용액의 상호반응을 통하여 상기 기관의 표면에 플라즈모닉 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터를 성장시키는 단계를 포함하는 바이오센서용 기관을 제조하는 단계;

상기 플라즈모닉 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터가 생성된 상기 기관 상으로 금입자와 타겟물질이 포함된 용액을 주입하는 단계; 및

상기 타겟물질이 포함된 용액을 증발시켜 상기 타겟물질의 농도를 증가시키고 상기 타겟물질을 상기 기관 상에 고정시키는 단계를 포함하는 라만분광기반 바이오센서의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 바이오센서용 기관을 제조하는 단계는,

상기 기관에 상기 질산은 용액을 프린팅하기 전 또는 상기 기관에 상기 질산은 용액을 프린팅한 후 상기 기관의 표면을 소수성으로 처리하는 단계를 더 포함하는 라만분광기반 바이오센서의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 바이오센서용 기관을 제조하는 단계는,

상기 기관 상에 상기 질산은 용액을 프린팅할 시 복수 개의 질산은 용액 액적들을 설정된 간격에 따라 어레이 형태로 프린팅하는 라만분광기반 바이오센서의 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 설정된 간격은 10nm 이하인 라만분광기반 바이오센서의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 잉크젯 프린팅 방식으로 상기 기관의 표면에 프린팅되는 상기 질산은 용액의 농도는 0.05M보다 높고 0.25M보다 낮은 라만분광기반 바이오센서의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 라만분광기반 바이오센서용 기관의 제조방법 및 이를 이용한 라만분광기반 바이오센서의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 라만분광기반으로 제조가 용이하고 제조비용을 저감시킬 수 있음은 물론 민감도를 향상시킬 수 있는 라만분광기반 바이오센서용 기관의 제조방법 및 이를 이용한 라만분광기반 바이오센서의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 일반적으로 바이오센서는 주로 광학염료(optical dye)를 이용한 광학적인 측정방법을 사용하여 왔다. 이러한 광학적인 측정방법을 이용한 바이오센서는 매우 감도가 좋고 감지 선택성이 우수하다는 장점을 가지고 있으나 측정장비가 고가이며, 광학염료 등을 시료에 붙여야 하는 전처리 과정이 요구되므로 측정시간이 비교적 길다는 단점을 가지고 있다. 때문에, 이러한 단점을 보완하기 위해 최근 나노바이오센서에 대한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있는데, 이러한 나노바이오센서는 대부분의 생체분자의 크기가 100 nm 이하로서 나노기술로 만들어지는 나노선, 나노입자 등과 같은 나노물질의 크기와 유사하고, 이러한 나노물질의 경우 부피당 생체분자와 결합할 수 있는 표면적이 매우 크기 때문에 매우 감도가 좋은 효과를 얻을 수 있다.
- [0003] 한편, 라만 산란(Raman scattering)이란 입사되는 광자의 에너지가 분자의 진동 상태를 변화시키면서 다른 주파수의 에너지로 비탄성 산란되는 현상이며, 이러한 라만 산란은 광자와 상호작용하여 산란을 유도하는 분자 구조에 따라 고유의 광자 에너지 변화 형태를 나타내므로, 분자의 검출, 확인 및 분석이 가능하다.
- [0004] 나아가, 이러한 라만 신호를 강화하여 고감도 검출을 하기 위하여 사용되는 기술 중 하나로 표면증강 라만 산란법(Surface Enhanced Raman Scattering)이 있으며, 표면 증강 라만 산란법은 극미세 구조물을 이용하여 국소적으로 전자기장을 강화하여 라만 신호를 증폭시키는 기술이다. 금, 은, 구리, 백금, 알루미늄 등의 금속이 주로 사용되며, 사용되는 극미세 구조물로는 액상의 나노입자, 기판 위 배열된 나노입자 혹은 각종 반도체 공정 기법을 이용하여 형성된 나노구조물 등이 있다.
- [0005] 그런데, 상기한 라만 산란을 이용한 종래의 바이오센서는 라만 신호를 증폭하는 데 한계가 있는데다가 라만신호가 약하여 민감도가 떨어지는 문제점이 있었으며, 제조공정 중 클린공정 등을 부가적으로 실시해야 하기 때문에 제조비용이 높으며 제조시간이 오래 걸리는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본공표특허공보 특표2014-515086호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은, 민감도를 향상시킬 수 있음은 물론 제조가 용이하고 제조비용을 저감시킬 수 있어 경제적인 라만분광기반 바이오센서용 기판의 제조방법 및 이를 이용한 바이오센서의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 측면에 따르면, 구리 재질로 형성된 기판의 표면에 잉크젯 프린팅 방식을 이용하여 질산은 용액을 프린팅하는 단계 및 상기 기판의 구리와 상기 질산은 용액의 상호반응을 통하여 상기 기판의 표면에 플라스모닉은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터를 성장시키는 단계를 포함하는 바이오센서용 기판을 제조하는 단계; 상기 플라스모닉은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터가 생성된 상기 기판 상으로 금입자와 타겟물질이 포함된 용액을 주입하는 단계; 및 상기 타겟물질이 포함된 용액을 증발시켜 상기 타겟물질의 농도를 증가시키고 상기 타겟물질을 상기 기판 상에 고정시키는 단계를 포함하는 라만분광기반 바이오센서의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0009] 본 발명에 따른 라만분광기반 바이오센서용 기판의 제조방법 및 이를 이용한 라만분광기반 바이오센서의 제조방법은 다음과 같은 효과를 제공한다.
- [0010] 첫째, 기판 상에 구리와 질산은의 상호반응을 통하여 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터를 형성하여 플라스모닉 효과를 유도함으로써 라만신호를 증폭시켜 민감도를 향상시킬 수 있으며, 이를 통해 바이오센서의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0011] 둘째, 잉크젯 프린팅 방식을 이용하여 질산은 용액을 프린팅하기 때문에 제조가 용이하고 효율성을 향상시킬 수 있으며 제조비용을 저감시킬 수 있어 경제적이다.

- [0012] 셋째, 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터가 형성된 기관 상으로 타겟물질이 포함된 용액을 주입한 후 증발시켜 타겟물질의 농도를 증가시켜 민감도를 향상시킬 수 있다.
- [0013] 넷째, 잉크젯 프린팅 방식을 이용하기 때문에 기관 상에 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터의 어레이패턴으로 형성하기 위한 질산은용액 분사를 용이하고 효과적으로 할 수 있으며, 질산은 용액을 정해진 위치에 고정된 양으로 배부(주입)할 수 있고 다양한 패턴으로의 질산은 용액 주입이 가능하다.
- [0014] 다섯째, 기관의 표면을 소수성으로 처리함으로써 타겟물질을 예비 농축시킬 뿐만 아니라 기관의 표면에 타겟물질의 고정화를 용이하게 할 수 있다.
- [0015] 여섯째, 시간이 지남에 따라 증발 건조되는 과정 중 타겟물질을 농도를 증가시켜 민감도를 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 라만분광기반 바이오센서용 기관의 제조방법을 나타내는 절차도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 라만분광기반 바이오센서의 제조방법을 나타내는 절차도이다.
- 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 라만분광기반 바이오센서의 제조방법을 나타내는 절차도이다.
- 도 4는 도 1의 라만분광기반 바이오센서용 기관의 제조방법과 기관에 형성된 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터가 형성된 기관을 나타내는 도면이다.
- 도 5는 도 1의 라만분광기반 바이오센서용 기관에서 질산은 용액의 농도에 따른 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터 성장을 나타내는 사진과 그래프이다.
- 도 6은 도 1의 바이오센서용 기관에서 물방울이 시간이 지남에 따라 증발 건조되는 과정을 나타내는 사진이다.
- 도 7은 도 2의 금입자를 코팅한 경우 바이오센서의 라만 증감 분산 효과를 나타내는 사진 및 그래프이다.
- 도 8은 도 1 및 도 2의 바이오센서용 기관에서 증발을 통하여 타겟 분석물이 농축되는 것을 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 기관 상에 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터의 형성을 나타내는 SEM이미지와 물질 분석을 통한 은의 생성을 확인한 결과이다.
- 도 10은 기관 상의 질산은 용액의 어레이 사이 간격에 따른 접촉각(CA; contact angle)의 상관관계를 나타내는 이미지이다.
- 도 11은 은 기관 상에 질산은 용액이 프린팅 되기 전 후 각각에 대한 소수성 정도를 나타내는 사진이다.
- 도 12 내지 도 14는 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터가 형성된 기관만을 이용하여 바이오센서로 적용하였을 경우와 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터가 형성된 기관에 금입자를 협업으로 적용하였을 경우 바이오센서의 민감도를 비교한 그래프이다.
- 도 15는 기관 상에 나노튜브와 나노 클러스터 형성 SEM사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0018] 먼저, 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 라만분광기반 바이오센서용 기관의 제조방법은 라만분광기반의 바이오센서용 기관의 제조방법으로, 구리 재질로 형성된 기관을 아세트, 에탄올, 탈이온화수 등을 통하여 세척 및 건조(S10)한 뒤, 기관의 표면을 소수성이 되도록 처리한다(S20).
- [0019] 여기서, 상기 기관의 표면을 소수성 처리하는 것은, 기관이 소수성이 되도록 하여 타겟 샘플에 있는 분자들을 기관의 감지영역으로 이끌기 위함이며, 타겟 분석물을 예비 농축시킬 뿐만 아니라 분석물 방울을 표면에 고정시킬 수 있도록 도와주고, 고정된 장소에 분석물이 움직이지 않도록 고정시키는 역할을 한다. 즉, 상기 기관의 표면을 소수성 처리하는 것은 타겟 분석물의 예비 농축과 표면 습윤성에 영향을 미친다.
- [0020] 또한, 상기한 기관의 표면을 소수성 처리하는 것은 분석물 분자를 포함하는 많은 작은 방울들이 기관 상에 서로 방해하지 않고 고정될 수 있도록 한다. 이에, 상기한 본 발명의 바이오센서용 기관은 하나의 기관 상에 서로 다

른 분석물들 또는 서로 다른 농도의 분석물들을 효과적으로 고정하여 검출할 수 있다.

- [0021] 상기한 바와 같이 기관의 표면을 소수성 처리함으로써, 기존의 설계된 직경으로 이루어진 사이클로덱스트린(cyclodextrin) 트랩을 이용하여 제조가 복잡하고 제조시간이 많이 소요되었던 것과 달리 분석물의 포획 및 고정 등을 간편하고 용이하게 할 수 있다.
- [0022] 상기 기관의 표면을 소수성으로 처리하는 공정에 대하여 살펴보면, 제1실시예로 기관의 소수성 처리는 상기 기관을 티올(thiol) 용액에 설정된 시간 동안 침지하여 상기 기관 표면을 티올코팅하여, 상기 기관이 티올 기능화된 초소수성(thiol-functionalized superhydrophobic)이 되게 할 수 있다.
- [0023] 또는, 제2실시예로, N,N-디메틸포름아미드(DMF; N,N-dimethylformamide) 용액의 n-옥타데칸싸이올(n-octadecanethiol)에 의하여 상기 기관 표면이 소수성이 되도록 기능화 시킬 수 있으며, 표면 결합된 n-옥타데칸싸이올의 낮은 표면 에너지가 구리 기관 표면의 소수성을 현저히 증가시킨다. 한편, 상기 기관의 표면을 소수성으로 처리하는 공정은 상기한 공정 외 일반적인 소수성 처리공정으로 전자 빔 리소그래피(EBL) 공정 또는 집속 이온빔(FIB) 공정을 통하여 상기 기관 표면을 소수성이 되게 할 수 있으며, 보다 간편한 과정과 저렴한 광학 리소그래피 공정을 통하여 기관 표면이 소수성이 되게 할 수 있다.
- [0024] 나아가, 상기에서는 기관에 상기 질산은용액을 프린팅하기 전 상기 기관의 표면을 소수성으로 처리하는 것을 실시예로 나타내었으나, 기관의 소수성을 더욱 개선할 수 있도록 상기 기관에 상기 질산은용액을 프린팅한 후 상기 기관의 표면을 소수성으로 처리할 수 있음은 물론이다.
- [0025] 그런 다음 상기 소수성 처리액을 세척하여 제거하고 건조(S30)한 뒤 기관 상으로 잉크젯 프린팅 방식을 이용하여 질산은 용액을 프린팅한다(S40).
- [0026] 여기서, 상기 질산은 용액은 표면 증감 라만분산 활동성에 대응하여 그 농도를 조절할 수 있으며, 보다 강한 활성을 갖도록 0.1M의 농도로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 질산은 용액의 프린팅 공정은 복수개의 질산은용액 액적들을 설정된 간격에 따라 어레이 형태로 프린팅한다. 여기서, 상기 질산은용액을 프린팅하기 위하여 공지의 잉크젯 프린트를 적용할 수 있으며, 이에 별도의 잉크젯 프린팅 장치를 제작할 필요가 없어 경제적이다.
- [0028] 또한, 상기한 바와 같이 질산은용액을 잉크젯 프린팅 방식을 통하여 프린팅하기 때문에 프린트헤드의 노즐간격 등을 간단히 조절함으로써 다양한 어레이 패턴 형성이 용이하며, 질산은용액을 정해진 위치에 정해진 양으로 분사할 수 있어 설계상의 패턴화 된 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터의 형성이 용이하다.
- [0029] 또한, 상기한 질산은용액을 잉크젯 프린팅 방식을 통하여 프린팅하는 방법은 기관 상으로 질산은용액을 분사 주입하기 전 용액 내에서 미리 은 나노구조 또는 은 마이크로구조로 합성되지 않도록 하고, 제조가 간단하고 효율성을 향상시킬 수 있다.
- [0030] 한편, 상기 질산은용액의 어레이 패턴은 생성되는 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터들 사이의 이격거리를 조절하여 표면 흡윤 기능을 조절할 수 있다.
- [0031] 상기 질산은용액은 표면 증감 라만 분산의 활동성을 보다 크게 획득하기 위하여 10nm 이하의 설정 간격으로 이격되게 은 나노구조가 형성되도록 프린팅하는 것이 바람직하다.
- [0032] 이후 상기 기관의 구리와 질산은용액이 상호 반응하고, 이러한 반응에서 생성된 질산구리는 배출되고 기관의 표면으로부터 가시나무 형상의 플라즈모닉 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터가 성장하게 된다(S50). 여기서, 상기 플라즈모닉 은 나노클러스터와 은 마이크로클러스터는 표면 증감 라만 분산 강도를 증가시켜 감지 신호를 증폭시키는 효과를 제공할 수 있다.
- [0033] 상기한 바에 따르면, 상기 바이오센서용 기관은 구리재질의 기관에 질산은용액을 잉크젯 프린팅 방식을 이용하여 매트릭스 어레이 패턴의 액적 형태로 간단하게 주입하고, 질산은용액 액적과 구리 사이의 대체반응을 통하여 은 나노클러스터 또는 은마이크로클러스터들을 형성하여, 주입 영역의 흡윤성을 소수성에서 친수성으로 선별적으로 변경하고, 기관의 소수성 정도에 따라 타겟 분석물 용액의 자연증발을 통하여 예비 농도를 증가시킬 수 있다.
- [0034] 또한, 상기한 바에 따르면, 상기 바이오센서용 기관은, 제조비용을 저감시킬 수 있으며, 민감성은 높여 성능을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 크기를 최소화할 수 있으며, 다른 마이크로 유체 구성물들과의 호환성을 높여줄 수 있다. 상기한 바이오센서용 기관은 환경 오염물질의 감지, 혈액 또는 침에 포함된 특정물질 탐지, 독극물 존

재 여부 감지 등 바이오센서를 비롯한 다양한 센서용 기관으로 적용될 수 있다.

- [0035] 이하에서는, 상기 바이오센서용 기관을 이용한 바이오센서의 제조방법에 대하여 살펴보기로 한다.
- [0036] 도 2를 참조하면, 먼저 바이오센서용 기관을 제조한다(S110). 여기서, 상기 바이오센서용 기관을 제조하는 방법은 도 1에서 진술하였으므로 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0037] 그런 다음, 상기 플라즈모닉 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터가 생성된 상기 기관의 표면으로 금입자를 코팅한다(S120). 여기서, 상기 금입자는 기관의 신호를 증폭시켜 바이오센서의 민감도를 더욱 강화시킬 수 있다.
- [0038] 상기한 바에 따라 기관의 표면으로 금입자가 코팅되면, 상기 기관의 표면으로 타겟물질이 포함된 용액을 주입한다(S130).
- [0039] 이 후, 상기 타겟물질이 포함된 용액을 증발시켜 상기 타겟물질의 밀도를 증가시키고 상기 타겟물질을 상기 기관 상에 고정시킨다(S140).
- [0040] 도 3은 다른 실시예에 따른 바이오센서 제조방법을 나타내는 절차도로서, 전술한 제1실시예에 따른 바이오센서 제조방법과 비교하여 바이오센서용 기관의 제조방법은 실질적으로 동일하므로 이에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0041] 상기한 바에 따라 바이오센서용 기관이 제조(S210)되면, 상기 플라즈모닉 은 나노클러스터 또는 은 마이크로클러스터가 생성된 상기 기관의 표면으로 금입자와 타겟물질이 포함된 용액을 주입한다(S220).
- [0042] 그런 다음, 상기 타겟물질이 포함된 용액을 증발시켜 상기 타겟물질의 밀도를 증가시키고 상기 타겟물질을 상기 기관 상에 고정시킨다(S230).
- [0043] 한편, 이하에서는 상기한 바이오센서의 제조방법에 대한 구체적인 실시예에 대하여 살펴보기로 한다.
- [0044] 먼저, 효과적인 표면 증감 라만산란(Surface-enhanced raman scattering; 이하 'SERS'라 한다) 검출에는 보통 포토리소그래피, 전자-빔 리소그래피, 형판 보조 방법과 같은 비싸고, 처리효율이 낮고 일정 시간이 소요되는 마이크로/나노제작 공정을 필요로 하는 기관이 필요하다.
- [0045] 이에, 본원 발명은 소수성 경도를 갖는 SERS 기관을 제작하기 위한 마이크로/나노제작 기술을 적용하며, 잉크젯 프린터를 이용하여 AgNO_3 용액을 물방울이 삽입된 영역에서 대체 반응을 통해 은 마이크로/나노구조가 생성되는 티올 기능화된 초소수성(thiol-functionalized superhydrophobic)의 구리 표면에 주입 시키는 것이 가능하다.
- [0046] 목표 분석물과 금나노분자(Au-NPs) 혼합물들이 상기 기관 상에 놓이면, 용액의 증발과 기관의 소수성 때문에 접촉면이 시간이 지남에 따라 줄어든다. 결과적으로, 분석물 분자와 금나노분자들은 분석물과 금나노분자들이 단순히 in-situ로 농축되어져 있는 은 마이크로/나노구조 클러스터들로 이동된다. 은 나노기관과 금 나노분자들이 협업하여 매우 낮은 농도의 두 항생물질들 (예를들어, 100 pM 6-aminopenicillanic acid and 50 pM penicillin G sodium)이 성공적으로 검출이 되어 은 나노기관 조립 나노튜브 어레이 또는 은 나노분자 장식 그래핀 전기영동 예비 농축 장치에서의 은 나노기관 보다 더 높은 SERS 활동성을 확인할 수 있다. 그러므로, 이 가변적인 습윤 성질을 가진 기관을 위한 원형대비 설계 방법은 바이오샘플들에서 다양한 목표 분석물들을 감지해 내기 위한 SERS 플랫폼에는 매우 유용할 수 있다.
- [0047] 도입
- [0048] SERS는 분석물을 감지함과 동시에 그것들의 mass fingerprints 스펙트라를 제공하기 때문에 위험하고 해로운 분자들을 감별해 내고 감시하는데 특히나 유용하다. 대량 분광 분석 GC-MS 또는 LC-MS를 하는 기체 크로마토그래피와 같이 널리 사용되는 대량 기반 기술들은 분자들의 화학적 구조와 mass fingerprints를 설명할 수 있으나, 보통은 시간을 요하는 복잡한 추출과 정제 과정이 필요하다. 또한, 효소 연계 면역흡착제 분석(ELISA)과 형광 센서들과 같은 더 빠른 검출 방법들은 보통 특별한 생화학의 또는 물리화학적 상호작용에 기반하여 mass fingerprints 을 생산할 수 없다.
- [0049] 효과적인 SERS 감지를 위하여, 플라즈모닉 금속 나노구조가 감지 신호를 증폭하기 위하여 사용된다. 이에, 여러 금속 나노구조들이 고려될 수 있으며, 예를 들면 은 과 금 교질의 나노분자들은 임의로 분산된 교질 시스템에서 hot spot 으로부터 고 SERS 활동성을 획득하기 위한 플랫폼으로 사용된다. 그러나 다른 위치에서 발생한 SERS

신호의 재생력은 약하여, SERS 기반 실제 적용에 제한적이다. 신규의 금속 나노분자들과 나노로드, 금 semishells 의 패턴 어레이들은 고 민감도의 양질의 SERS 신호 재생성을 획득할 수 있도록 중공의 양극성의 산화 알루미늄 (AAO) 또는 콜로이드 폴리스티렌(PS) 구 와 같은 형판의 도움으로 제작되어진다. 이는 전체 패턴 기관에 hot spot이 고밀도로 균일하게 배부될 수 있기 때문이다. 그러나, 이들 형판 보조 방법들은 몇 단계의 비현실적인 과정들을 가지게 되고 시간 소모적이다. 때문에 귀금속 마이크로/나노구조 어레이를 위해 형판 없이 제조하는 것이 현실적으로 아주 중요하다.

[0050] 이에, 잉크젯 프린팅이 마이크로/나노구조 어레이 제작을 위한 효과적인 방법으로 이용되며, 이는 이러한 프린팅 방법이 잉크용액을 정해진 위치에 고정된 양으로 배부시킬 수 있기 때문이다. 이러한 장점들에 기반하여, 은과 금 나노분자들이 SERS 기관으로 사용되어 질 수 있도록 셀룰로오즈 페이퍼나 실리콘 웨이퍼에 프린트 되어진다. 그러나, 이 경우, 잉크 안에 콜로이드 은 나노분자와 같은 나노구조들은 미리 합성되어질 필요가 있다. 그러므로, 잉크젯 프린팅은 나노구조들을 제작하기 보다는 재배치 하여 잉크젯 프린팅의 장점인 단순성과 효율성을 제대로 이용하지 못한다. 그러므로, 귀금속 마이크로/나노구조 in-situ 제작을 가능하게 하는 잉크젯 프린팅 기반 방법들을 개발하는 것이 중요하다.

[0051] 한편, SERS 감지를 민감하게 하기 위해 가능한 한 많은 분석물 분자들이 플라즈몬성 나노구조 표면 근처에 있게 하여, SERS 활성 분자들이 플라즈몬성 나노구조에 의해 생성된 강한 전자기장 영역에 노출될 수 있게 해야 한다. 예를 들면, mono-6-thio- β -cyclodextrin 은 polychlorinated biphenyls 나 methyl parathion 와 같은 분석물 분자들을 포획 위하여 SERS 기관으로 기능화 되었다. 그러나, cyclodextrin 의 덮 효과는 cyclodextrin 구멍 직경의 설계에 달려있어 복잡하고 시간 소모적이다. 그 대신, SERS 기관에 고정화 된 단백질, 항체, 그리고 DNA 와 같은 거대 분자들이 항원 또는 분석물을 포획하기 위하여 사용되어 지나, 이들 샘플들은 준비하거나 보존하기가 어렵다.

[0052] 이런 문제점들을 해결하기 위하여, 소수성 정도를 가진 SERS 기관이 설계된다. 이 소수성 정도는 한 샘플안에 있는 모든 분자들을 SERS 기관의 감지 영역으로 이끌기 위해 사용된다. 예를 들면, EBL(전자 빔 리소그래피) 와 FIB(집속 이온 빔) 밀링이 극 소수성을 가진 SERS 활성 요소와 구조를 제작하기 위해 사용된다. 감지하는 동안, droplet에 있는 분석물 분자들은 중앙에 있는 SERS 활성 은 장식 나노콘으로 추출되기 때문에 최저 농도에서도 SERS 감지가 가능하다. 제조과정을 더 간편하고 저렴하게 하기 위하여, EBL이나 FIB 대신에 광학 리소그래피가 극 소수성의 유리 기관을 만드는데 사용된다. 금 나노분자 콜로이드를 포함한 droplet이 유리 기관으로 피펫팁을 이용해 보급되어진 후, 금 나노분자들이 SERS 활성 지역으로 작용하는 중앙으로 모인다. 그럼에도 불구하고, 이 방법은 준비된 SERS 기관을 만들기에는 충분히 간단하지 않고 저렴하지도 않다. 그러므로 형판없이 소수성 정도를 가진 SERS 기관을 만드는 것이 필요하다.

[0053] 본 발명에서는, 잉크젯 프린터를 이용하여 금속 마이크로/나노구조 클러스터를 제작하기 위한 신규의, 간단하고 편리한 방법을 제시한다. AgNO₃ 용액을 잉크로 사용하기 위하여 최적화 하였고 은 nanoplate cluster (Ag-NPCs) 들이 구리와 AgNO₃ 사이의 대체 반응을 통해 생성되는 은 마이크로/나노제작 과정을 특성화 하였다. 게다가, 표면 습윤 기능을 Ag-NPCs 사이의 거리를 조절하여 특징지어 구리 표면이 소수성 정도를 가지도록 하였다. 최근에, 항생제의 불필요한 과용이 약제 내성, 유독성, 그리고 알러지 반응을 일으킬 수 있기 때문에, 환경의 항생제 잔여물들을 감지하는 분석기술이 지대한 관심을 얻는다. 그러므로 본 발명에서는 목표 분석물과 금 나노분자들 (Au-NPs) 의 droplet에 소수성 정도를 조작하여 SERS 활동성을 강화시키기 위해 예비 농축되는 항생제용 신규의 SERS 감지 플랫폼을 증명한다. 마지막으로 상기 플랫폼의 기능을 이전 SERS 기반 감지 접근과 비교한다.

[0054] 결과와 논의

[0055] 1. 티올 테코레이티드(thiol-decorated) 구리 기관상의 Ag-NPCs 제조

[0056] 도 4는 기관 제조 단계를 보여준다. 목표 분석물 예비 농축에 있어서 소수성 정도가 중요한 역할을 하기 때문에, 티올코팅을 이용하여 구리 표면의 표면 습윤성성을 조절하였고 AgNO₃의 프린팅 조건을 조절하였다. 도 4의 (a)에서 보여지는 바와 같이, 구리 기관상의 접촉각도 (CA)는 97° 데, 이는 구리 기관의 소수성이 다소 약하다는 것을 보여준다. 극 소수성 표면을 만들어 내기 위해서는 하기 실험 부분에서 설명하는 바와 같이 N,N-dimethylformamide (DMF) 안의 n-octadecanethiol 용액으로 기관을 기능화 시킨다. 표면 결합된 n-octadecanethiol의 낮은 표면 에너지가 맨 구리 기관의 소수성을 현저히 증가시킨다. 잉크젯 프린팅을 통해 합성된 Ag-NPCs 의 형태는 SEM(scanning electron microscopy)를 사용하여 측정된다. 도 4의 (b)에서 보는 바와 같이, 티올 수정은 CA를 155° 로 바꾸어 놓았다. AgNO₃용액은 잉크젯 프린터를 사용하여 극 소수성의 구리 표면

에 주입되었다. 구리가 더 높은 반응성을 보이면, 은 이온은 은 나노플레이트로 축소되고, 은 나노플레이트는 도 4c에서 보여지는 것과 같이 구리 표면에서 자라나온다. 결국, 교차 은 나노플레이트들로 구성된 Ag-NPCs 들이 구리 기판 표면상에 형성된다. 금속Ag 형성은 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 로 확인된다(도 10 참조).

[0057] 2. Ag-NPC 어레이의 습윤성에 프린트 공간이 미치는 영향

[0058] 티올 테코 구리 기판의 설계 영역에 프린트 한 뒤, 이들 영역의 소수성은 줄어들 것이다. 도 4의 (C)는 CA가 Ag-NPC 어레이 때문에 155° 에서 151° 로 변경되었음을 보여준다. 표면의 습윤성을 조절하는데 있어서 Ag-NPC 어레이의 역할을 증명하기 위하여 구리 기판이 이웃 droplet의 중심들 사이에서 여러 거리에 있는 은 마이크로/나노구조 어레이로 프린트 되었다. CA는 어레이들 사이의 거리가 120 μm 에서 60 μm 그리고 40 μm 로 줄어들면서 67° 에서 53° 로 조정이 될 수 있었다 (도 10 참조). 친수성은 클러스터들 사이에서의 거리가 줄어들수록, 그 클러스터들로 덮인 구리 표면의 양이 증가하였고 (즉, 클러스터들의 표면 밀도가 증가), CA는 줄어들었다. 그러므로, Ag-NPCs 는 표면 친수성을 증가시킬 수 있다. 유사하게, 낮은 소수성을 가진 부분은 고 소수성의 구리 표면 상에 droplet 프린트 영역이 된다. 더 경사진 소수성 정도를 가지고 AgNO_3 가 서로 상호작용하지 않도록 하기 위하여, 차후 실험에서 프린팅 거리는 40 μm 으로 세팅된다.

[0059] 한편, 만약 티올처리 단계가 잉크젯 프린팅 단계 후에 시행된다면, 구리 기판의 소수성은 더 많이 개선될 수 있다 (도 11참조). CA의 확실한 증가 (151° 에서 168° 로) 는 낮은 표면 에너지를 가진 표면 영역이 증가하기 때문이다. 이 증가는 Ag-NPCs로 테코된 구리 기판이 티올 용액에 담구어 질 때 나타나기 때문에 티올 분자가 구리와 은 표면에 붙는 것이다.

[0060] 3. SERS " hot spot " 상의 AgNO_3 농도의 효과

[0061] 도 5에서 보여지는 바와 같이, 은 나노플레이트의 크기와 SERS 활동성은 AgNO_3 의 농도를 조절함으로써 조절되어 질 수 있다. AgNO_3 농도가 0.5M에서 0.1M로 감소하여 은 나노플레이트의 두께가 줄어들지만, 은 나노플레이트의 밀도는 늘어나서 틸이 작아져 나노 틸(10nm이하, 이른 바 hot spots)의 개수가 가장 이웃하는 은 나노플레이트들 사이에서는 증가한다. 그러므로, 더 많은 hot spot이 생겨나서 SERS 활성이 개선되어 진다(도 5의 (a) 내지 (e)참조). 그러나 AgNO_3 농도는 점점 줄어들어서 은 나노플레이트가 점점 작아지고 희박해져서 틸이 작은 hot spot이 이웃하는 은 나노플레이트들 사이에서 줄어들어 도 5의 (f)에서 상위 두 스펙트라에서 보여지는 바와 같이 SERS 활성이 감소한다. 도 5의(g)에서 보여지는 바와 같이, 0.1M AgNO_3 농도로 준비된 Ag-NPC 테코 구리 기판이 가장 강한 SERS 활성을 보였다. 그러므로, 그것이 추후 실험에서 SERS 기판으로 사용되었다.

[0062] 4. 증발을 통한 분석물 예비 농축 및 응고

[0063] 도 6의 (a)는 기능적 구리 기판상의 물방울이 시간이 지남에 따라 건조되는 과정을 보여준다. 물방울에서 물이 증발함에 따라, 그 양은 줄어든다. 그러나 모양은 남아있어서, 기판의 같은 중앙에 고정된다. 이 건조 과정의 대부분 동안 방울의 CA는 거의 일정하다. 그러나, 더 건조를 하게 되면 결국 CA가 급격하게 줄어들 것이다. 물방울이 분석물 용액으로 대체가 되면, 용액속의 분자들이 작은 영역으로 응축이 되어 도 6의 (b)에서 보여지는 바와 같이 된다. 분석물 농도가 더 높을수록 SERS 감지가 더 민감해 지므로 SERS 감지에는 이와 같은 특징이 이득이다. 소수성 정도가 분석물을 예비 농축시킬 뿐 아니라 분석물 방울을 표면에 고정시킬 수 있도록 도와준다. 특히, Ag-NPC 테코 구리 표면은 고정된 장소에 용액 방울을 움직이지 못하게 고정시킬 수 있다. 기판이 기울어지는 각도가 증가할 때, 용액 방울이 Ag-NPC 프린트 기판상의 같은 장소에 머무는 한편, 인쇄되지 않은 티올 테코 극소수성의 구리 기판에서는 방울이 미끄러져 내린다. 이 결과는 방울을 포착할 수 있는 능력을 보여주면서 티올 테코 구리 표면과 은 나노플레이트 클러스터 테코 구리 기판의 습윤성 사이의 차이를 보여준다. 게다가, 분석물 분자를 포함하는 많은 작은 방울들이 기판 상에 서로서로 방해 하지 않고 고정될 수 있는 것을 보여 주는데, 이는 다른 분석물들의 다른 농축도도 하나의 SERS 기판 상에 감지될 수 있다는 것을 의미한다. 도 6의 (c)에서 보여지는 바와 같이, 다른 농도를 가진 다른 염색 용액 5 μL 방울이 2cm $\times$ 2cm 구리 기판 상의 일정한 2mm $\times$ 2mm 인쇄 패턴에 하나씩 떨어져서 그 방울들은 인쇄된 패턴에 잘 고정된다.

[0064] 5. Ag-NPCs를 Au-NPs 와 함께 장식하기

[0065] 도 7에서 보여 지는 바와 같이, Ag-NPCs 의 SERS 능력을 Au-NP 용액을 합치면서 실험하였다. 증발 후에, 커피링 효과(도 7의 a(i)) 에 의해 생기는 가시적인 링 패턴이 생겼다. 그 링 밖에는 Au-NPs 가 거의 없다(도 7의

a(ii)). 티올 테코 구리 표면의 습윤성과 Ag-NPCs 의 습윤성 사이의 차이 때문에, Au-NPs 는 우선적으로 은 나노플레이트 상에 놓여진다. 링 안의 영역에서 찍힌 SEM 이미지는(도 7의 a(iv)) 몇몇 Au-NP 클러스터들이 Ag-NPC 주위에서 임의적으로 배분되어졌다는 것을 보여준다.

[0066] 따라서 많은 수의 Au-NPs들이 그것들의 친수성 때문에 은 나노플레이트들 상에 놓여진다. 도 7의 (b)에서 개략적으로 보여지는 바와 같이, 구리 표면 상의 Au-NPs 들로 테코된 Ag-NPCs (Ag-NPCs/Au-NPs) 와 Au-NPs 단독의 SERS 능력을 비교하기 위하여, 기관상의 6개의 spot이 임의로 선정되었다. 두 개의 전형적인 SERS 스펙트라(도 7의 (C),(d)) 에서 612cm^{-1} 에서의 평균 신호 강도를 비교하니, 구리 기관 위의 Ag-NPCs/Au-NP에서 나온 신호는 Au-NPs 단독의 신호 강도보다 거의 6배 이상이었다. 이 높은 강도는 은 나노플레이트가 hot spot을 배출할 뿐만 아니라 Au-NPs 사이에서 많은 hot spot이 생기기 때문이다. 게다가, 은 나노플레이트와 Au-NPs 사이에서의 플라즈몬성 결합은 SERS 능력을 더 개선시킬 수 있다.

[0067] 6. Au-NPs 부재에 따른 SERS 기능

[0068] 도 12에서와 같이, 잘 알려진 분자 (예를 들면, rhodamine 6G R6G)를 이용하여, Ag-NPC 테코 구리 기관의 성능을 Au-NPs 가 있는 Ag-NPC 테코 구리 기관의 성능과 비교하였다. 비록 Ag-NPC 테코 구리 기관이 100pM까지 내려간 R6G를 감지할 수는 있지만, Au-NPs를 합병하여 민감도를 더 강화시킬 목적이었다. SERS 능력을 더 개선하기 위하여, 분석물 용액을 Au-NP 서스펜션 용액에 1:1 볼륨비율로 섞어 기관에 떨어뜨렸다. 앞서 논의된 대로, 혼합 방식이 완전히 증발한 후에, 목표 분석물과 Au-NPs 이 Ag-NPC 상에 응축되었다. 그런 후, Au-NPs 와 은 나노플레이트 사이의 협업을 통하여 훨씬 더 높은 SERS 반응도가 생겼고, R6G 가 1pM 로 감지되었다.

[0069] Au-NPs를 포획하는 데 있어서 은 나노플레이트의 역할을 증명하기 위하여, 분석물 5 μL 와 Au-NP 혼합물을 티올 테코 맨 구리 기관에 떨어뜨리고 증발시켰다. 도 13에서 보여지는 바와 같이, 은 나노플레이트의 분배 조건과는 다르게 몇몇 Au-NPs 가 중간 부분 표면에 퍼졌다. 그러므로 친수성의 은 나노플레이트들은 Au-NPs 를 포획하고 SERS 반응을 개선하는데 중요한 역할을 하였다.

[0070] 7. SERS 플랫폼 상에서 항생제 레벨추적 감지

[0071] 앞선 섹션에서 논의된 이점들에 기초하여, 환경에서의 항생제 오염물을 빨리 걸러낼 필요성을 충족하기 위하여, 예비 농축 SERS 기관을 항생제 감지에 사용하고자 하였다. Au-NPs 와 섞은 후에, 일반적인 항생제 6-aminopenicillanic acid (6-AA) 와penicillin G sodium (PG) 5 μL 를 기관위에 떨어뜨렸다. 도 8의 (a)와 (b)에 보여지는 바와 같이, 증발을 통하여 예비 농축한 뒤, 분석물의 추적농축이 감지되었다. 6-AA 100pM의 SERS 스펙트럼은 582 와 1112cm^{-1} 에서 각각 링, -CH 변형 그리고 N-N 확장으로 배정된 우위 라만 밴드를 나타내었다(도 8의 (a)). 예비 농축 후에, 1000cm^{-1} 의 페닐링의 특정 라만 활동 진동이 50pM 만한 농도에서 PG 스펙트럼으로 발견되었다 (도 8의 (b)). 이 값은 은 테코 실리카 나노합성물 라드를 SERS 기관으로 사용할 때 보다 더 낮은 수치이며, PG용 감지 제한은 100pM으로 밝혀졌다.

[0072] In-situ 예비 농축 SERS 기관의 SERS 성능을 더 잘 이해하기 위하여, 은 나노플레이트 조합 나노튜브 어레이가 비교 기관으로 사용되었다. 이 어레이들은 3차원 공간에서 은 나노플레이트의 밀도가 높아 3차원 SERS hot spot을 가진 것으로 증명되어진 것들이다 (도 15참조). 그렇더라도, 은 나노플레이트 조합 나노튜브 어레이들의 표면은 친수성을 가지므로 분석물 용액은 용액이 기관 위에 떨어진 후에 기관위에 균형적으로 잘 퍼질 것이다. 그러면, 분석물 분자들이 어떤 지역화된 예비 농축 없이도 화학반응 또는 물리흡착을 통하여 은 나노플레이트 조합 나노튜브들에 의해 포획 될 것이다. 역으로, PG와 Au-NP 혼합물이 Ag-NPC 테코 구리 기관에 드랍된 후에, Au-NPs 와 분석물 분자들은 작은 영역으로 예비 농축 될 것이다. 그러므로, 전형적인 SERS 스펙트라 (도5c)와 1000cm^{-1} 평균 신호강도비교(도5d) 에서 보여지는 바와 같이, Au-NPs 테코 Ag-NPCs 로부터 측정된 신호강도는 은 나노플레이트 조합 나노튜브 어레이에서보다 거의 3배가 높고 예비 농축 기관의 평균을 나타낸다.

[0073] 동시에, 이 간단하나 효과적인 in-situ 예비 농축 SERS 기관은 Ag-NP 테코 그래핀 전기영동 예비 농축 전극을 SERS 기관으로 사용하는 표준 SERS 센서와 비교될 만 하다. 6-AA 와 PG 를 위한 감지 제한은 각각 0.7nM 와 0.3nM 이다. 그러므로, 이 SERS 기관은 환경에 추적 레벨 유기농 오염물들을 감지하기 위한 좋은 방안이다. 그러나, Ag-NPC 테코 구리 기관상에서 예비 농축 단계가 물리적인 과정(즉, 증발) 에 의존하므로, 분석물들은 선별없이 농축이 된다. 선별력은 더 구체적인 수정을 통해서 개선될 것이다.

[0074] 결론

- [0075] 매트릭스 패턴의 AgNO_3 방울을 구리 기판에 제공하는 잉크젯 프린터를 사용하여 간단한 SERS 감지 플랫폼을 개발하였다. AgNO_3 방울과 구리 간의 대체 반응은 은 마이크로/나노구조 클러스터들을 만들어 낼 뿐만 아니라 방울 주입 영역의 습윤성을 선별적으로 바꾸었다(소수성에서 친수성으로). 그 다음, 가공 구리 기판의 소수성 정도는 수용액의 예비 농도를 자연 증발을 통해서 가능하게 했다. 분석물 감지를 위해, Au-NP 서스펜션 용액이 목표 분석물 용액과 섞여서, 그 혼합물 5 μL 가 기능화된 구리 기판상에 드랍되었다. 혼합 방울은 Ag-NPCs 를 둘러싸는 목표 분석물들을 남긴 채 완전히 증발하는데 대략 45분이 걸렸다. 이 과정을 이용하여 우리는 두 항생제, 6-AA 와 PG 에서의 100pM 이하의 낮은 농도에서도 성공적으로 감지되는 고민감도의 SERS 감지를 증명하였다.
- [0076] 또한, 은 나노플레이트 조립 나노튜브와 같은 다른 SERS 기판의 성능보다 우수함을 보여주었다. 게다가, SERS 감지 플랫폼은 낮은 제작 비용, 고 민감성, 작은 볼륨 (5 μL), 그리고 다른 마이크로 유체 구성물들과의 호환성과 같은 많은 이점들을 보여준다. 그러므로, 이 플랫폼은 환경 오염물질들을 감지할 수 있고, 식량 안정성을 확보하며, 독극물 존재 여부 사전 경고를 할 수 있는 유망하고 강력한 수단을 제공할 수 있다.
- [0077] 실험
- [0078] 1. 시약과 재료
- [0079] 구리 기판은 Goodfellow 회사에서 구매하였고 Au-NPs는 Plasma Chem 회사에서 구매하였다. DMF, n-octadecanethiol, AgNO_3 , R6G, 6-AA 그리고 PG 는 Sigma Aldrich 에서 구매하였다. Milli-Q deionized (DI) water (18.2 $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ 의 저항)이 모든 용액 준비에 사용되었다. 모든 화합물들은 정제 과정 없이 사용되었다.
- [0080] 2. 구리 기판의 표면 수정과 잉크젯 프린팅
- [0081] 먼저, 각 구리 기판을 순차적으로 아세톤 10mL, 에탄올 10mL, 그리고 탈이온화수 100mL에 씻어내었다. 건조 후에, 구리기판을 4mM 티올 DMF 용액 50mL 에 24시간동안 상온에서 담갔다. 상기 구리 기판은 그리고 나서 무수의 에탄올에 완전히 담귀 잔여 티올을 없애고 60°C 에서 2시간동안 건조시켰다.
- [0082] 전 실험동안 사용된 압전기의 drop-on-demand 잉크젯 프린터는 10pL 방울을 지원하는 카트리지를 구비하였고 후지필름 Dimatix 사에서 제조되었다. 상기 프린터 헤드는 254 μm 거리를 두고 일렬로 16노즐이 배열되었다. 각 노즐은 직경이 대략 21.5 μm 이며 개별적으로 조절이 가능하다. 중심간 거리는 5 μm 에서 254 μm 범위내에서 1 마이크로론 증분으로 조절이 가능하고 dpi 세팅에 의존한다. 방울의 배열들은 구리 기판을 패턴화 하기 위하여 2mm×2mm 정사각형으로 프린트 되었다 (도3c).
- [0083] 3. 은 나노플레이트 조립 나노튜브 어레이 제작
- [0084] 조작 SERS 기판으로서, 나노튜브 어레이는 은 나노플레이트로 조립이 되었고 이전 발명에서 알려진 방법을 사용하여 제작되었다. 세로로 배열된 ZnO-나노테이프 어레이들이 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 수용액에 Pt 와이어를 전극으로 사용하여 Si 기판상에 전착되었다. 곧이어, Au-NPs 가 금속 빌딩 블록의 성장을 위하여 핵생성처를 제공하기 위하여 ZnO-나노테이프상에 증착되었다. 그 다음, 금속 빌딩 블록들이 전착된 금속이 citric acid 산의 도움으로 은 나노플레이트로 생성될 수 있도록 AgNO_3 와 citric acid electrolyte 안에서 Au-NP 데코 ZnO-나노테이프상에 조립되었다. 끝으로, 끝이 닫힌 나노튜브 어레이들이 조립되었고 귀금속 빌딩 블록들이 만들어졌다.
- [0085] 4. 분석물 샘플 준비
- [0086] 다른 농도의 AgNO_3 를 가진 Ag-NPC 데코 구리 기판의 SERS 가능성을 조사하기 위하여 R6G 1 μM 이 사용되었다. 그리고 나서, 구리 기판상의 Au-NPs 와 Au-NPs 로 데코된 Ag-NPCs 의 SERS 활성을 비교하기 위하여, 2 μM R6G 와 Au-NPs 의 1:1 혼합물 5 μL 가 Ag-NPC-데코 구리 기판상에 드립되었다. 6-AA와 PG 의 다른 농도를 감지하기 위하여 다른 농도의 항생제를 Au-NPs 에 1:1 볼륨비율로 섞었다. 그리고 난 후, 각 혼합물 5 μL 가 기판 위에 드립되었다. 본 발명의 in-situ 예비 농축 SERS 기판과 은 나노플레이트 조립 나노튜브 어레이들의 SERS 활성을 비교하기 위하여, PG 10nM 와 Au-NP 혼합물 5 μL 가 Ag-NPC 데코 구리 기판상에 드립되었고 PG (10nM) 5 μL 용액이 은 나노플레이트 조립 나노튜브 어레이상에 드립되었다.
- [0087] 5. 실험 준비와 데이터 분석
- [0088] 결과 생산물의 형태학은 field-emission SEM 과 EDS로 특징지어졌다. 여러 기판의 CA가 액상 방울 분석 도구로 측정되었고 액상 방울의 양은 5 μL 였다. 유효 전력 0.2mW 의 공기냉각 아르곤 이온 레이저로부터 나온 자극

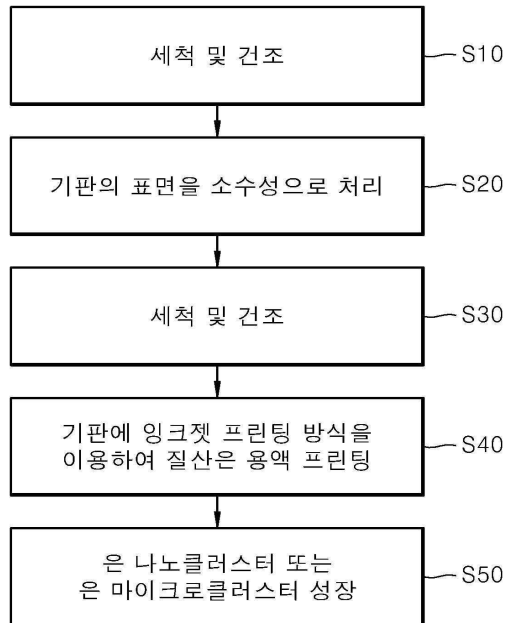
파장이 532nm 였다. 현미경 사진은 고해상의 CCD 카메라로 촬영되었다.

[0089]

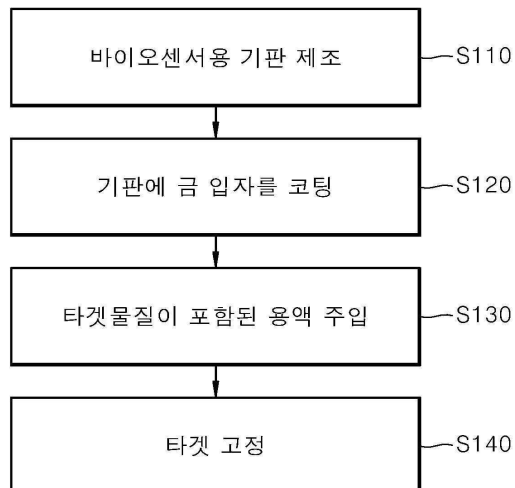
본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

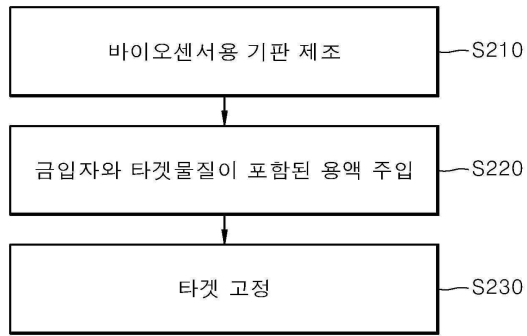
도면1



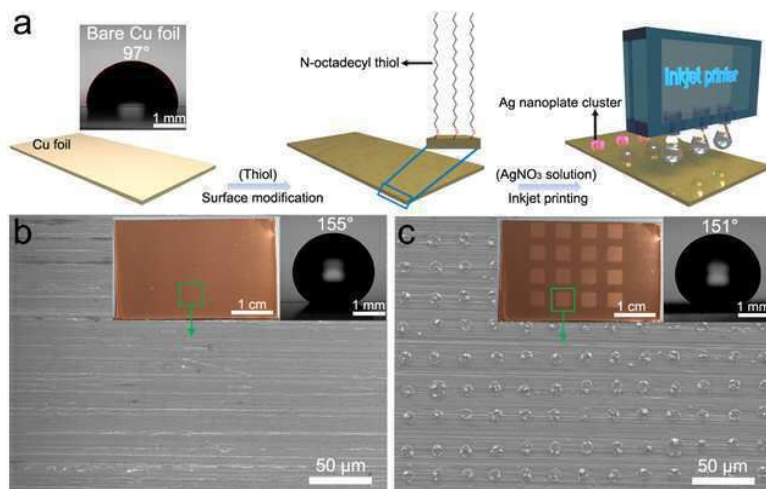
도면2



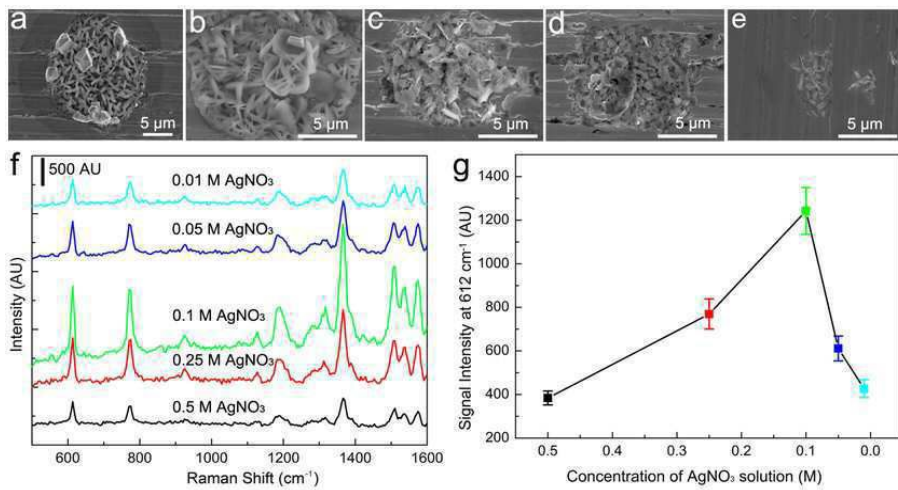
도면3



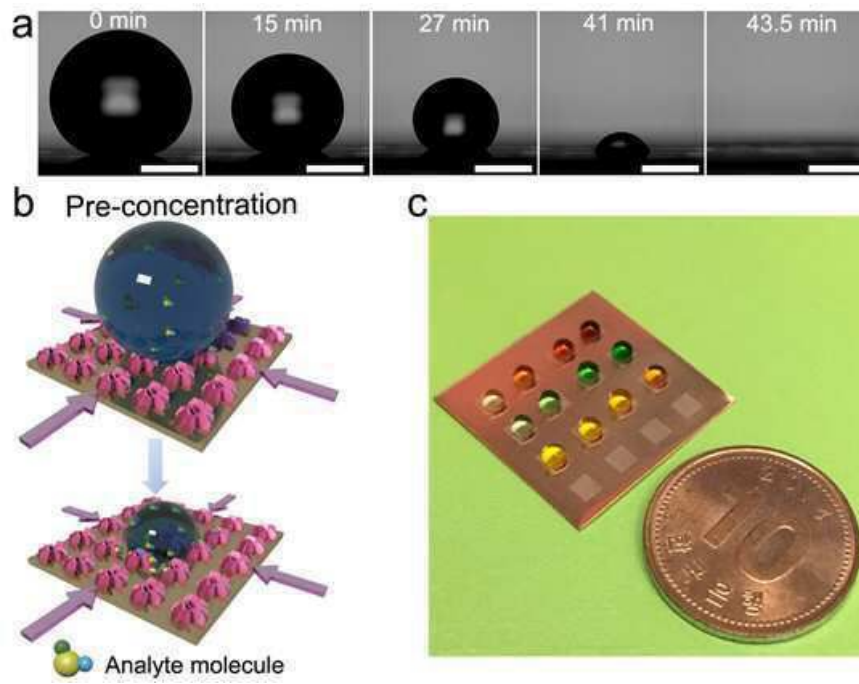
도면4



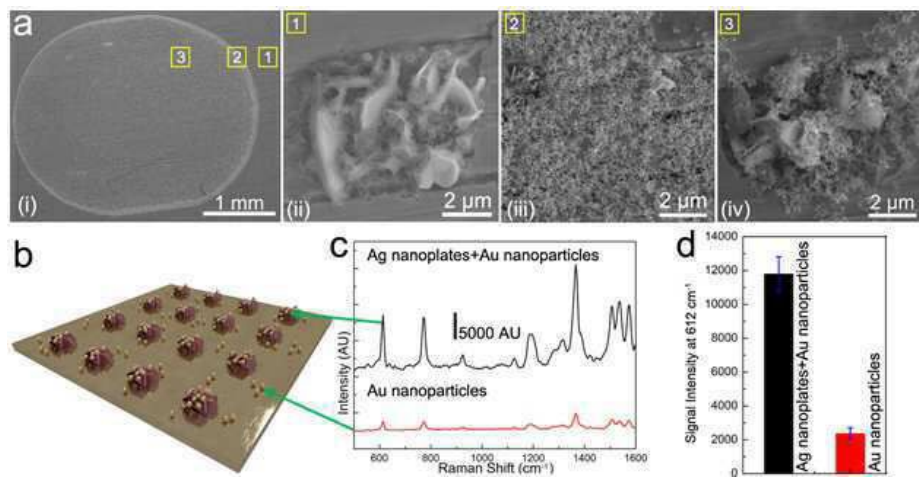
도면5



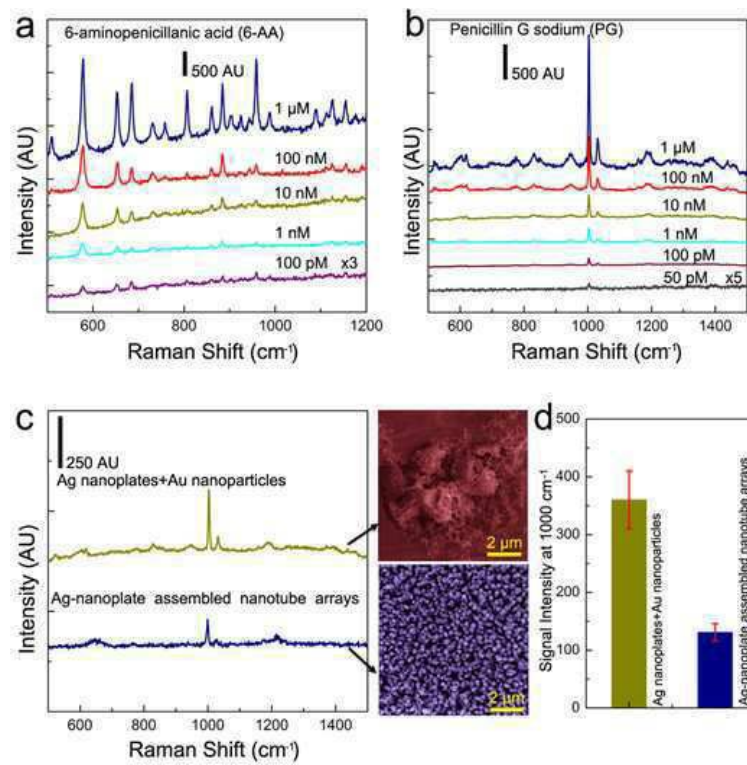
도면6



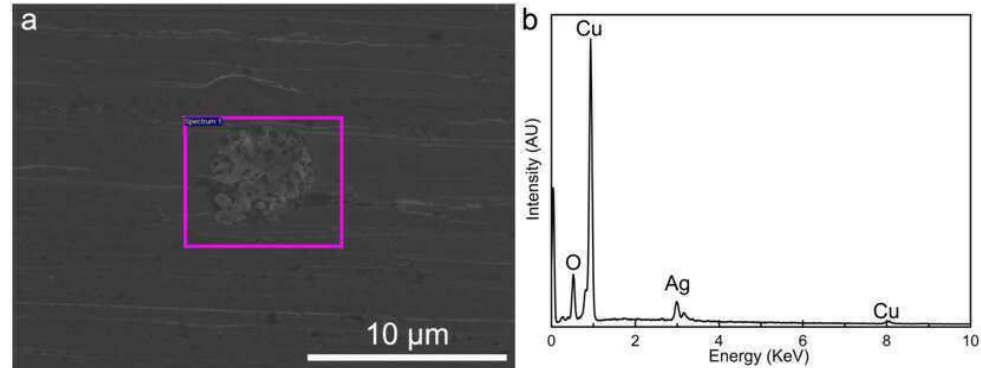
도면7



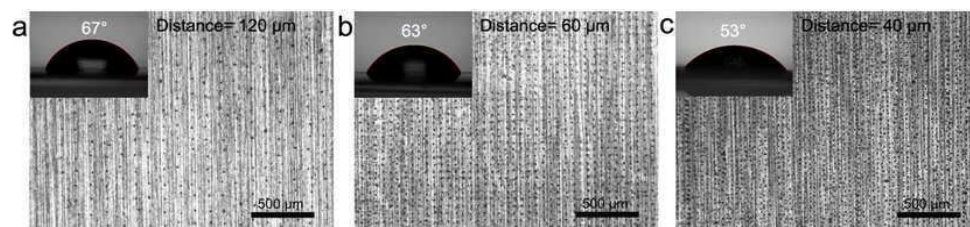
도면8



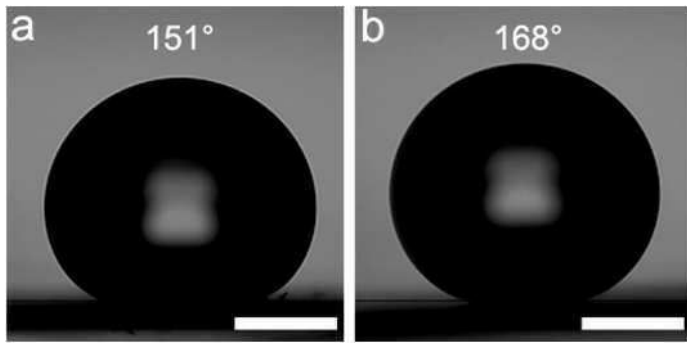
도면9



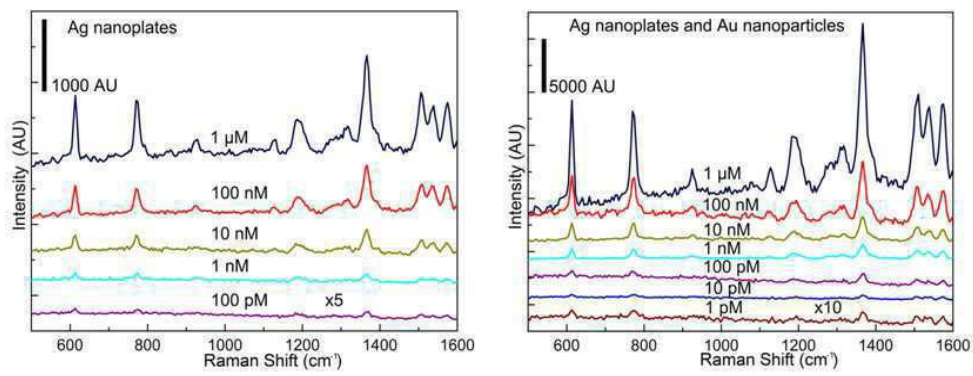
도면10



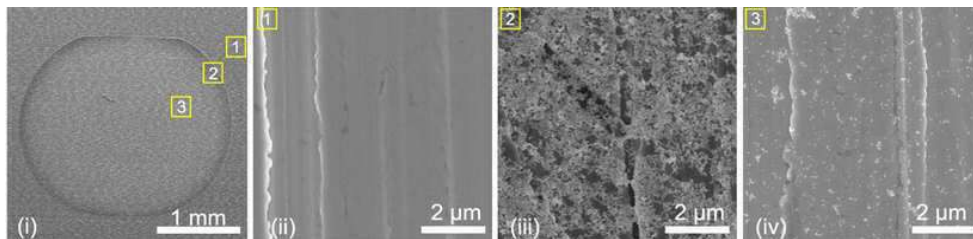
도면11



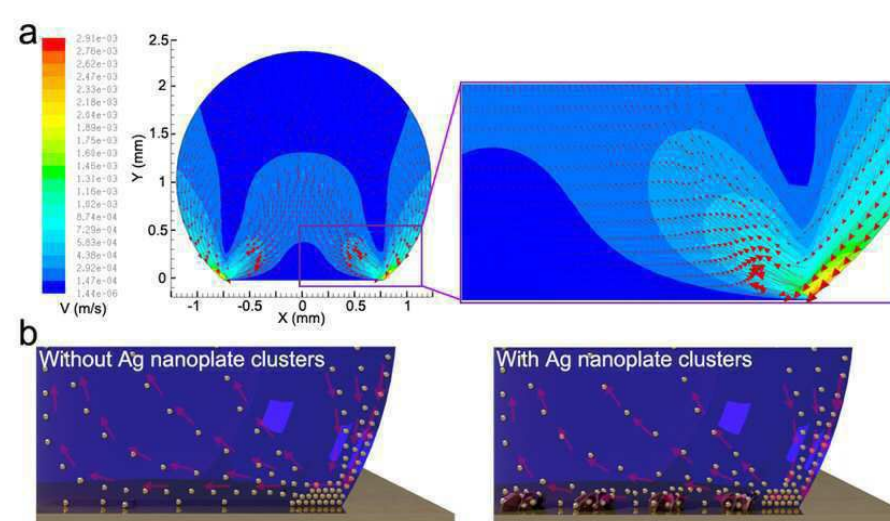
도면12



도면13



도면14



도면15

