



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0102913
(43) 공개일자 2019년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 21/65 (2006.01) G01N 21/39 (2006.01)

B82Y 15/00 (2017.01) B82Y 20/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

G01N 21/65 (2013.01)

G01N 21/39 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0024004

(22) 출원일자 2018년02월27일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

강태욱

서울특별시 마포구 창전로 45, 103동 1502호

신용희

서울특별시 마포구 백범로10길 29, 304호

황금래

서울특별시 강서구 강서로20길 25, 403호

(74) 대리인

최우성

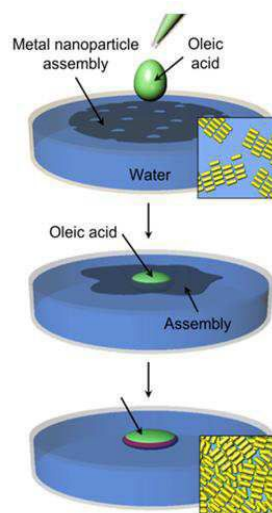
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 유기 용매를 이용하여 초고속 고밀도로 자가 배열된 나노 입자 필름을 제조하는 방법 및 이를 이용한 유기 용매 상의 분자 검출 방법

(57) 요약

물과 공기 계면에 배열되어 있는 나노입자를 유기 용매 방울과 물 계면에 초고속으로 고밀도 자가 배열시켜 나노 입자가 연속적으로 배치된 필름을 쉽고 빠르게 제조할 수 있다. 또한 상기 나노 필름을 이용하여 유기 용매 방울 내에 있는 분자를 표면증강라만산란법으로 높은 민감도로 검출할 수 있다. 이에 따라 유기 용매 속 미지의 유해 물질을 높은 민감도로 빠르게 검출할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B82Y 15/00 (2013.01)

B82Y 20/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711053974

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(미래부)

연구과제명 프로그래밍 기법을 이용한 자기조립체 기반 차세대 플라스모닉 복합 나노구조체 개발 및

응용

기 여 율 34/100

주관기관 서강대학교

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345275622

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학학술연구기반구축

연구과제명 바이오융합기술연구소

기 여 율 33/100

주관기관 서강대학교

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711058935

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 해외우수기관유치

연구과제명 서강-하버드 질병 바이오물리 연구 센터

기 여 율 33/100

주관기관 서강대학교

연구기간 2017.09.01 ~ 2018.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

나노 입자 필름 제조 방법으로서,

물과 공기 계면에 나노 입자를 자가 배열시키는 제 1 단계; 및

물과 공기 계면에 유기 용매 방울을 제공하여 유기 용매 방울과 물 계면에 나노 입자를 자가 배열시켜 나노 입자 필름을 제공하는 제 2 단계;를 포함하고,

상기 나노 입자와 유기 용매 방울 사이에는 정전기적 인력이 작용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

표면증강라만산란을 이용한 유기 용매 상의 분자 검출 방법으로서,

물과 공기 계면에 나노 입자를 자가 배열시키는 제 1 단계;

물과 공기 계면에 검출 대상 분자가 포함된 유기 용매 방울을 제공하여 유기 용매 방울과 물 계면에서 나노 입자를 자가 배열시켜 나노 입자 필름을 제공하는 제 2 단계; 및

상기 나노 입자 필름에 라만 분광 레이저를 조사하고 표면증강라만산란을 이용하여 유기 용매 중의 검출 대상 분자를 검출하는 제 3 단계;를 포함하고,

상기 나노입자와 유기 용매 방울 사이에는 정전기적 인력이 작용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

표면증강라만산란을 이용한 유기 용매 상의 분자 검출 방법으로서,

검출 대상 분자를 포함하는 유기 용매 방울과 물 계면에 존재하는 나노 입자 필름 또는 해당 나노 입자 필름을 기관에 전이시킨 것에 라만 분광 레이저를 조사하고 표면증강라만산란을 이용하여 유기 용매 중의 검출 대상 분자를 검출하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

나노 입자는 직경이 5 ~ 200 nm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

나노 입자는 구형, 막대형, 타원체, 가지 구조, 사면체, 육면체, 팔면체, 2차원 사각형, 2차원 삼각형 및 코어-껍질 구조로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

나노 입자 필름은 1 내지 3층의 나노 입자 층으로 이루어진 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

나노 입자는 금속, 무기물 또는 유기물로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 금속은 Au, Ag, Pd, Pt, Al, Cu, Co, Cr, Mn, Ni, Fe으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상인 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 무기물은 실리카, 양자점(quantum dot), 란타나이드, 산화철, TiO_2 로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상인 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 유기물은 폴리스티렌 또는 폴리에틸렌글리콜인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 단계에서 휘발성 유기 용매 및 물 계면에 나노입자 자기 조립을 통하여 나노입자를 배열한 후, 상부 휘발성 유기 용매를 증발시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

휘발성 유기 용매는 벤젠, 톨루엔, 클로로포름 및 헥산으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 휘발성 유기 용매를 증발시키기 전 알코올을 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 용매 방울은 올레익 산, 올레일아민, 실리콘 오일로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 유기 용매 방울인 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 유기 용매를 이용하여 초고속 고밀도로 자가 배열된 나노 입자 필름을 제조하는 방법 및 이를 이용한 유기 용매 상의 분자 검출 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 다양한 방법의 분자 검출 기술들이 연구되고 있다. 하지만 대부분의 분자 검출 기술에 관한 연구들은 수용액 상의 분자를 검출하는 데에 국한되어 있다.

[0004] 그런데, 수용액뿐만 아니라, 유기 용매 상에도 다양한 종류의 인체 혹은 환경 유해 물질이 포함되어 있을 수 있다. 예를 들어, 각종 식물성 식용유의 경우 기름을 추출할 때 인간의 신경계를 손상시킬 수 있는 헥산(hexane)을 사용하는데, 추출, 분리 및 정제 후에도 헥산은 식용유에 남아 있을 수 있다. 또한, 색소로서 음식에 사용되는 Sudandye는 발암 물질로 분류된 이후 음식에의 사용이 전세계적으로 금지되었지만 최근까지도 Sudan dye가 포함된 식용유가 발견되었다.

[0005] 이와 같이, 유기 용매에도 각종 유해 물질이 포함되어 있을 수 있기 때문에 유기 용매 상의 유해 물질 검출 기술이 필요하다.

[0006] 유기 용매 상의 분자를 검출하기 위해 기존에는 액체 크로마토그래피(liquid chromatography)를 사용했다. 그러나, 액체 크로마토그래피의 경우 알맞은 칼럼(column)을 사용하지 않으면 분리 대상 물질이 분리되지 않기도 한다. 이러한 이유로 액체 크로마토그래피는 미지의 시료를 분석하는 데에는 부적절하다는 한계가 있다.

[0007] 이에 대한 대안으로서, 표면증강라만산란(surface-enhanced Raman spectroscopy)을 이용한 분자 검출 방법을 활용할 수 있다. 표면증강라만산란은 나노 입자의 자유 전자가 외부 빛에 반응하여 발생하는 전자기장에 의해 분자 고유의 라만 신호가 증폭되는 현상이며, 두 개 이상의 나노 입자가 작은 간극으로 떨어져서 위치했을 때 신호가 더 강하게 증폭된다.

[0008] 이러한 이유로 표면증강라만산란을 이용한 분자 검출 기술에서는 나노입자를 고밀도로 배열하는 것이 중요하다. 그러나, 일반적으로 많이 사용하는 나노 입자를 배열하는 방법은 물과 휘발성 유기 용매의 계면에 나노 입자를 배열시킨 후 유기 용매를 증발시키는 방법으로서, 이 방법의 경우 입자 간의 정전기적 반발력에 의해 입자간의 간격이 상대적으로 크며 고밀도 배열이 어렵다는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 미국특허 제9321920호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 일측면에서, 물과 공기 계면의 나노 입자 배열체를 유기 용매를 이용하여 초고속으로 고밀도 자가 배열시켜, 나노 입자 필름을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0011] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 다른 일측면에서, 상기와 같이 나노 입자가 고밀도로 자가 배열된 나노 필름을 활용하여 표면증강라만산란법으로 유기 용매 상의 분자를 검출하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 고밀도의 나노 입자 필름을 초고속으로 제조하는 방법으로서, 물과 공기 계면에 나노 입자를 자가 배열시키는 단계; 물과 공기 계면에 유기 용매 방울을 제공하여 유기 용매 방울과 물 계면에 나노 입자를 자가 배열시켜 나노 입자 필름을 제공하는 단계;를 포함하고, 상기 나노입자와 유기 용매 방울 사이에는 정전기적 인력이 작용하는 나노 입자 필름 제조 방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명의 다른 예시적인 구현예들에서는, 표면증강라만산란을 이용한 유기 용매 상의 분자 검출 방법으로서, 검출 대상 분자를 포함하는 유기 용매 방울과 물 계면에 존재하는 나노 입자 필름 또는 해당 나노 입자 필름을 기판에 전이시킨 것에 라만 분광 레이저를 조사하고 표면증강라만산란을 이용하여 유기 용매 중의 검출 대상 분자를 검출하는 것이고, 상기 나노입자와 유기 용매 방울 사이에는 정전기적 인력이 작용하는 표면증강라만산란을 이용한 유기 용매 상의 분자 검출 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명의 예시적인 구현예들에 따르면, 물과 공기 계면에 배열되어 있는 나노입자를 유기 용매 방울과 물 계면에 초고속으로 고밀도 자가 배열시켜 나노 입자가 연속적으로 배치된 필름을 쉽고 빠르게 제조하는 것이 가능하다. 또한 상기 필름을 이용하여 유기 용매 방울 내에 있는 분자를 표면증강라만산란법으로 높은 민감도로 검출할 수 있다. 이러한 본 발명의 구현예들의 방법은 다양한 유기 용매 속 미지의 유해 물질을 빠르게 검출할 수 있어 기존의 유기 용매 내 분자 검출 기술을 보완 및 대체하여 식품 안전 관리 등에 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 있어서, 물과 공기 계면에 배열되어있는 나노 입자를 유기 용매 방울과 물 계면에 초고속으로 고밀도 자가 배열시키는 방법에 관한 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현예에 있어서, 유기 용매 방울과 물 계면에 고밀도로 자가 배열된 나노 입자를 이용하여 유기 용매 방울 내의 분자를 검출하는 방법에 대한 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 있어서, 물과 공기 계면에 배열되어있는 금 나노 막대가 유기 용매 방울과 물 계면에 초고속으로 고밀도 자가 배열되는 현상을 시간 별로 분석한 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 있어서, 물과 공기 계면에 배열된 금 나노 막대의 사진(왼쪽 위)과 그 투과전자현미경 이미지(왼쪽 아래) 및 유기 용매 방울과 물 계면에 금 나노 막대가 고밀도 자가 배열된 사진(오른쪽 위)과 그 투과전자현미경 이미지(오른쪽 아래)이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 있어서, 물과 공기 계면에 있는 금 나노 막대를 유기 용매 방울을 이용하여 유기 용매 방울과 물 계면에 초고속으로 고밀도 자가 배열시킨 뒤, 유기 용매 방울에 각각 들어있는 naphthalenethiol (왼쪽)과 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene(BPE, 오른쪽)을 표면증강라만산란법으로 검출한 결과다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 있어서, 콜로이드로 분산되어있는 금 나노막대(Colloidal AuNR; 비교예 1) 및 물과 공기 계면에 배열된 금 나노 막대(AuNRassembly on glass; 비교예 2)를 유리 기판에 옮긴 후에 각각 표면증강라만산란법으로 naphthalenethiol과 BPE를 검출한 결과를 유기 용매 방울과 물 계면에 고밀도로 자가 배열된 금 나노막대(Assembly at oleic acid droplet/water interface; 실시예)를 이용하여 측정한 도 5에서의 결과와 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하 본 발명의 예시적인 구현예들을 상세히 설명한다.
- [0018] 본 명세서에서 나노 입자 필름은 나노 입자로 이루어진 필름 형태의 구조체를 의미한다. 나노 입자 필름은 나노 입자 배열체로 이루어진 단일층(1층) 이상의 층으로 구성될 수 있고 예컨대, 1 내지 3층으로 이루어질 수 있다.
- [0019] 나노 필름은 나노 입자들이 연속적으로 연결(continuously connected) 되어 있고 고밀도로 뭉쳐서 배열되어 나노 입자들이 없는 빈 공백 부분이 실질적으로 거의 존재하지 않을 수 있다. 이는 밀접 패킹(close packing) 구조(또는 조밀 구조)로 표현될 수도 있다. 밀접 패킹 구조는 입자들이 집합된 층에서 입자들이 서로 인접하여 층

전(packed)된 것을 의미한다. 당연하지만, 이러한 밀접 패키징 구조에서 입자의 형태가 예컨대 구형으로 제한된다거나 크기가 모두 동일한 것으로 제한되는 것은 아니다.

- [0020] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 나노 입자가 배열되어 있는 물과 공기 계면에 상기 나노 입자와 정전기적 인력을 가지는 유기 용매 방울을 떨어트린 경우 유기 용매 방울과 물 계면 사이에 나노 입자가 초고속 고밀도로 자가 배열되는 특성을 활용하여 유기 용매 방울과 물 계면에서 나노 필름을 제조하고, 이를 이용하여 유기 용매 방울 내의 분자를 표면증강라만산란법으로 검출한다.
- [0021] 이와 같은 고밀도 자가 배열 현상이 나타날 수 있는 이유는 나노 입자가 물과 공기 계면에 있을 때에 비해 유기 용매 방울과 물의 계면에 있을 때 전체 계면 에너지가 작기 때문이다.
- [0022] 또한, 나노 입자와 유기 용매 사이의 정전기적 인력에 의해 나노입자 간의 정전기적 반발력이 감소되어 나노입자 간의 거리가 줄어들기 때문에 나노 입자가 유기 용매 방울과 물 계면에 고밀도로 자가 배열될 수 있다.
- [0023] 아울러, 상기 자가 배열 현상은 예컨대 1분 이하의 초고속으로 진행될 수 있는데, 이와 같이 자가 배열이 초고속으로 일어나는 이유는, 유기 용매 방울과 물 계면에 있는 유기 용매 분자들이 전하를 띠고 이로 인해 나노 입자와 정전기적 인력이 발생하기 때문이다.
- [0024] 이러한 방법으로 나노 입자가 초고속 고밀도로 배열되어 나노 입자간 연결된 나노 입자 필름을 제조할 수 있다.
- [0025] 또한, 이러한 나노 입자 필름은 나노 입자 층이 하나 이상으로 이루어진 것일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 3 층으로 이루어진 것일 수 있다. 유기 용매 방울과 물의 계면에는 일정량 이상의 나노 입자가 자가배열되지 않기 때문에 3층 이상으로 존재하기는 어렵다. 또한, 나노 입자의 자유전자의 공명(플라즈몬 현상)은 나노 수준에서만 일어나는 현상이기 때문에 층 개수가 늘어나게 될 시 플라즈몬 현상이 약화되어 나노 입자 주위 분자의 신호가 증폭되는 정도가 약해질 수 있다.
- [0026] 이러한 나노 입자 필름은 필름을 이루는 층의 나노 입자가 인접하는 나노 입자와 연속적으로 연결되어 (continuously connected) 하나의 연속적인 배열체 또는 밀접 패키징 구조를 이룬다고 할 수 있다. 이러한 배열체는 나노 입자가 고밀도로 뭉쳐있으며, 인접하는 나노 입자 간의 연결 없이 나노 입자간 띄엄 띄엄 존재하는 것과 달리, 주변의 전자기장이 강하게 증폭되어 주변 분자의 라만 신호를 크게 증폭할 수 있다.
- [0027] 예시적인 일 구현예에서, 나노 입자 필름 제조 방법은 물과 공기 계면에 나노 입자를 자가 배열시키는 단계; 물과 공기 계면에 검출 대상 분자가 포함된 유기 용매 방울을 제공하여 유기 용매 방울과 물 계면에 나노 입자를 자가 배열시켜 나노 입자가 연속된 나노 입자 필름을 제공하는 단계;를 포함한다.
- [0028] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 있어서, 물과 공기 계면에 배열되어있는 금속 나노 입자를 유기 용매 방울과 물 계면에 초고속으로 고밀도 자가 배열시키는 방법에 관한 개략도이다.
- [0029] 도 1에 도시된 바와 같이, 금속 나노 입자(예컨대, 금 나노 막대)가 배열되어있는 물과 공기 계면에 유기 용매(예컨대 올레익 산) 방울을 떨어뜨리면 유기 용매 방울과 물 계면에 금속 나노 입자가 초고속으로 고밀도 자가 배열될 수 있다.
- [0030] 상술하면, 우선 물 속에 분산되어 있는 나노 입자는 휘발성 유기 용매를 사용하여 입자 간 상호작용을 조절함으로써 물과 공기 계면에 배열할 수 있다.
- [0031] 계면에서 나노입자를 배열하는 것을 보다 상술하면, 우선, 휘발성 유기 용매-물 계면을 형성시켜주기 위하여 나노입자가 분산된 물 위에 휘발성 유기 용매를 넣어 계면을 만든 후 나노 입자를 계면에 배열한 뒤 휘발성 유기 용매를 증발시켜 물-공기 계면에 나노입자를 배열할 수 있다.
- [0032] 비제한적인 예시에서, 휘발성 유기 용매로는 벤젠, 톨루엔, 클로로포름, 헥산 등을 사용할 수 있다.
- [0033] 한편, 나노입자의 배열을 위하여 휘발성 유기 용매-물 계면에 예컨대 알코올을 더 첨가할 수 있다.
- [0034] 다음으로, 나노입자가 배열된 물-공기 계면에 유기 용매 방울을 떨어트려줌으로써 유기 용매 방울-물 계면에 나노 입자를 앞서 설명한 바와 같이 초고속으로 고밀도 배열하여 나노 입자 필름을 제조할 수 있다.
- [0035] 예시적인 일 구현예에서, 배열되는 나노입자의 크기는 직경이 5 ~ 200 nm일 수 있다.
- [0036] 예시적인 일 구현예에서, 배열되는 나노입자는, 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 금속일 수 있고, 금속뿐만 아니라 금속 외 무기물 또는 유기물일 수도 있다.

- [0037] 비제한적인 예시에서, 상기 금속은 Au, Ag, Pd, Pt, Al, Cu, Co, Cr, Mn, Ni, Fe 등 일 수 있다. 상기 금속 외 무기물은 실리카, 양자점(quantum dot), 란타나이드, 산화철, TiO_2 등일 수 있다. 상기 유기물은 폴리스티렌, 폴리에틸렌글리콜 등일 수 있다.
- [0038] 예시적인 일 구현예에서, 전이되는 나노입자의 모양도 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 구형, 막대형, 타원체, 가지 구조, 사면체, 육면체, 팔면체, 2차원 사각형, 2차원 삼각형 및 코어-껍질 구조에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0039] 예시적인 일 구현예에서, 나노 입자를 초고속으로 고밀도 자가 배열시키기 위한 유기 용매는 상기 나노 입자와 정전기적 인력을 가지는 것으로서, 특별히 제한되지 않지만 예컨대 올레익 산, 올레일아민, 실리콘 오일 등일 수 있다. 참고로, 나노 입자의 표면전하는 조절 가능하기 때문에 나노 입자와 유기 용매 간에 특정 조합이 존재하는 것은 아니다.
- [0040] 한편, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는 또한, 상기 유기 용매 방울과 물 계면에 형성된 고밀도 나노 입자 배열체인 나노 입자 필름을 활용하여 유기 용매 방울 내의 분자를 표면증강라만산란법으로 고감도로 검출할 수 있다.
- [0041] 예시적인 일 구현예에서, 표면증강라만산란을 이용한 유기 용매 상의 분자 검출 방법은, 상기 유기 용매 방울과 물 계면에 형성된 나노 입자 필름에 레이저를 조사하여 표면증강라만산란을 이용하여 유기 용매 중의 검출 대상 분자를 검출하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0042] 도 2는 본 발명의 다른 일 구현예에 있어서, 상기 도 1에서 형성된 유기 용매 방울-물 계면에 고밀도 자가 배열된 나노입자 필름을 이용하여 유기 용매 방울 내에 있는 분자를 표면증강라만산란법으로 검출할 수 있다는 것을 보여준다.
- [0043] 이와 같이, 유기 용매 방울과 물 계면에 고밀도로 배열된 나노 입자 필름으로 유기 용매 방울 내의 분자를 고감도로 검출할 수 있는 이유는, 전술한 바와 같이 나노 입자 필름 중에서 나노 입자가 연결된 정도로 고밀도로 배열함으로 인해 나노 입자 주변의 전자기장이 강하게 증폭되어 주변 분자의 라만 신호가 크게 증폭되기 때문이다.
- [0044] 이상과 같은 본 발명의 예시적인 구현예들에 의하면, 유기 용매 속에 있는 미지의 분자를 나노 입자의 초고속 고밀도 자가 배열체인 나노 입자 필름을 활용하여 신속하고 높은 민감도로 검출할 수 있다.
- [0045] 이는 기존의 유기 용매 내 분자 검출 방법인 액체 크로마토그래피에 비해서 훨씬 빠른 검출 방법일 뿐만 아니라 액체 크로마토그래피와 달리 미지의 시료에도 적용이 가능하다. 또한, 기존에 나노 입자 배열체와 달리 나노 입자가 연속적으로 연결된 고밀도 배열체인 나노 입자 필름을 이용하므로, 기존의 표면증강라만산란 검출 기술과 달리 보다 높은 민감도로 유기 용매 중의 분자를 검출할 수 있다.
- [0047] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 구체적인 실시예를 비교예와 대비하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니며 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예들이 구현될 수 있고, 단지 하기 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 함과 동시에 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 실시를 용이하게 하고자 하는 것임이 이해될 것이다.

[0049] **[실시예]**

[0050] **물-공기 계면에 나노입자를 배열하는 단계**

- [0051] 금 나노막대 수용액 3.5 ml에 n-헥산 3.5 ml를 첨가하여 계면을 형성한 후 금 나노막대 수용액상에 에탄올 3.5 ml를 첨가하고 강하게 10초간 흔들어준 뒤 용기에 부은 후 4시간동안 상온에서 n-헥산을 모두 증발시켰다.
- [0052] n-헥산은 수용액과 계면을 형성하기 위해서 첨가되었다. 금속 나노입자는 표면장력에 의한 에너지 때문에 계면에 존재하는 것이 안정하지만, 헥산만 첨가했을 경우에는 나노입자 간의 정전기적 반발력이 더 강해 자기조립 현상이 발생하지 않을 수 있다. 한편, 에탄올은 나노입자 표면을 둘러싸고 있는 분자의 전하를 약화시키기 때문에, 정전기적 반발력을 줄여 자기조립을 유도할 수 있다.

[0054] **유기 용매 방울-물 계면에 나노입자를 초고속 고밀도 자가 배열하는 단계**

[0055] 물-공기 계면에 배열된 금 나노막대에 유기 용매 방울을 떨어뜨려주고 유기 용매 방울 내에 나노입자가 모두 배열될 때까지 기다린다.

[0056] 도 3은 본 발명의 실시예에서, 물-공기 계면에 배열된 금 나노막대에 올레익 산 방울을 20 μ l 넣어준 뒤 모든 금 나노막대가 올레익 산 방울-물 계면에 배열될 때까지 40초 동안 시간 별로 측정된 사진이다.

[0057] 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 있어서, 물과 공기 계면에 배열된 금 나노 막대의 사진(왼쪽 위)과 그 투과전자현미경 이미지(왼쪽 아래) 및 유기 용매인 올레익 산 방울을 20 μ l 넣어준 뒤 방울과 물 계면에 금 나노막대가 고밀도 자가 배열된 사진(오른쪽 위)과 그 투과전자현미경 이미지(오른쪽 아래)이다. 참고로, 투과전자현미경 사진은 투과전자현미경 측정을 위해 해당 나노 입자를 고체 기판에 전이시킨 후 측정된 것이다.

[0058] 금 나노막대가 물과 공기 계면이 있는 경우에 비해서, 유기 용매 방울과 물 계면에 있는 경우 입자의 밀도가 크게 증가하였을 뿐만 아니라 필름 형태를 이루고 있음을 알 수 있다.

[0060] **유기 용매 방울 내 분자를 검출하는 단계**

[0061] 유기 용매 방울-물 계면에 나노입자가 모두 배열된 후 라만 분광기의 레이저를 조사해준다. 785 nm 파장의 레이저를 5초간 조사한 후 라만 스펙트럼을 측정하였다.

[0062] 도 5는 본 발명의 실시예에 있어서, 물과 공기 계면에 있는 금 나노 막대를 유기 용매 방울을 이용하여 유기 용매 방울과 물 계면에 초고속으로 고밀도 자가 배열시킨 뒤, 유기 용매 방울에 각각 들어있는 naphthalenethiol (왼쪽)과 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene(BPE, 오른쪽)을 표면증강라만산란법으로 검출한 결과다.

[0063] 도 5에서 알 수 있듯이, 유기 용매 방울-물 계면에 고밀도 자가 배열된 금 나노막대를 이용하는 실시예의 경우, 비교예들과 대비하여 표면증강라만산란 신호 증폭이 최소 약 10배 그리고 최대 약 1000배 높은 것을 확인하였다.

[0064]

[0065] **[비교예 1]**

[0066] **물-공기 계면에 나노입자를 배열하는 단계**

[0067] 금 나노막대 수용액 3.5 ml에 n-헥산 3.5 ml를 첨가하여 계면을 형성한 후 금 나노막대 수용액상에 에탄올 3.5 ml를 첨가하고 강하게 10초간 흔들어준 뒤 용기에 부은 후 4시간동안 상온에서 n-헥산을 모두 증발시켰다.

[0068] 본 비교예에서는 실시예와 달리 유기 용매 방울을 더 떨어뜨리지 않았다. 도 4의 왼쪽 이미지는 물-공기 계면에 배열된 금 나노막대를 측정된 사진과 투과전자현미경 측정을 위해 고체 기판에 전이시킨 후 측정된 전자현미경 이미지를 나타낸다.

[0070] **물-공기 계면에 있는 나노입자 배열을 유리 기판에 전이하는 단계**

[0071] 물-공기 계면에 배열된 금 나노막대에 한 번의 길이가 2.2 cm인 유리 기판을 수평으로 접촉시킨 뒤 떼어냈다.

[0073] **유기 용매 내 분자를 검출하는 단계**

[0074] 금 나노막대가 전이된 유리 기판에 검출하고자 하는 분자가 녹아있는 유기 용매를 떨어뜨린 후 라만 분광기의 레이저를 조사한다. 785 nm 파장의 레이저를 5초간 조사한 후 라만 스펙트럼을 측정하였다..

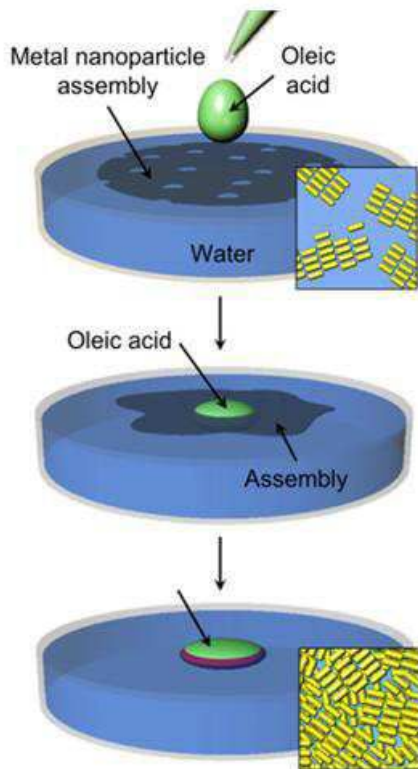
[0076] **[비교예 2]**

[0077] **콜로이드로 분산되어있는 나노입자를 이용하여 분자를 검출하는 단계**

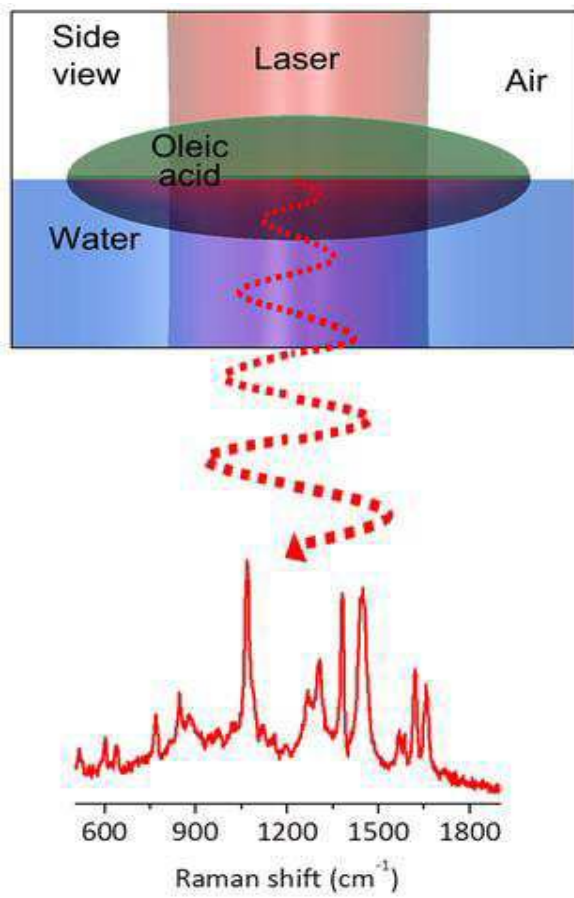
- [0078] 콜로이드로 분산되어있는 금 나노막대 수용액에 측정하고자 하는 농도의 분자를 녹인 후 라만 분광기의 레이저를 조사한다. 마찬가지로 785 nm 파장의 레이저를 5초간 조사한 후 라만 스펙트럼을 측정하였다..
- [0079] 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예 1, 2에 있어서, 콜로이드로 분산되어있는 금 나노막대(Colloidal AuNR; 비교예 2) 및 물과 공기 계면에 배열된 금 나노 막대(AuNR assembly on glass; 비교예 1)를 유리 기판에 옮긴 후에 각각 표면증강라만산란법으로 naphthalenethiol과 BPE를 검출한 결과를 유기 용매 방울과 물 계면에 고밀도로 자가 배열된 금 나노막대(Assembly at oleic acid droplet/water interface; 실시예)를 이용하여 측정한 도 5에서의 결과와 비교한 것이다.
- [0080] 도 6에서 보는 바와 같이, 콜로이드로 분산되어있는 금 나노막대를 이용하는 경우(비교예 2), 물-공기 계면에 배열된 금 나노막대를 유리 기판에 전이한 후 사용하는 경우(비교예 1), 그리고 유기 용매 방울-물 계면에 고밀도 자가 배열된 금 나노막대를 이용하는 경우 (실시예)에 대해 각각 표면증강라만산란법으로 naphthalenethiol과 BPE를 검출하기 위해 측정한 라만 스펙트럼을 이용하여 향상 계수(enhancement factor)를 비교하였는데, 유기 용매 방울-물 계면에 고밀도 자가 배열된 금 나노막대를 이용하는 실시예의 경우, 비교예들과 대비하여 최소 약 10배 그리고 최대 약 1000배 높은 것을 확인하였다.
- [0081] 이상에서와 같이, 본 발명의 예시적인 구현예들의 경우 기존의 나노입자 배열 방법에 비해서 초고속 고밀도로 나노입자가 자가 배열되고 이로 인해 분자 고유의 신호인 라만 신호가 콜로이드에 분산된 나노입자나 물-공기 계면에 배열된 나노입자에 비해서 더 강하게 증폭될 수 있다. 또한, 이러한 본 발명의 예시적인 구현예들은 유기 용매에 있는 분자를 신속히 검출하는 것에 유용하게 이용될 수 있다.

도면

도면1



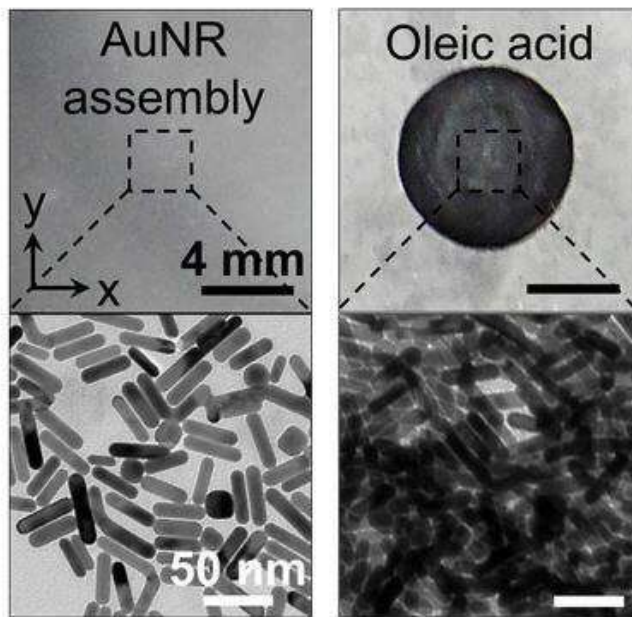
도면2



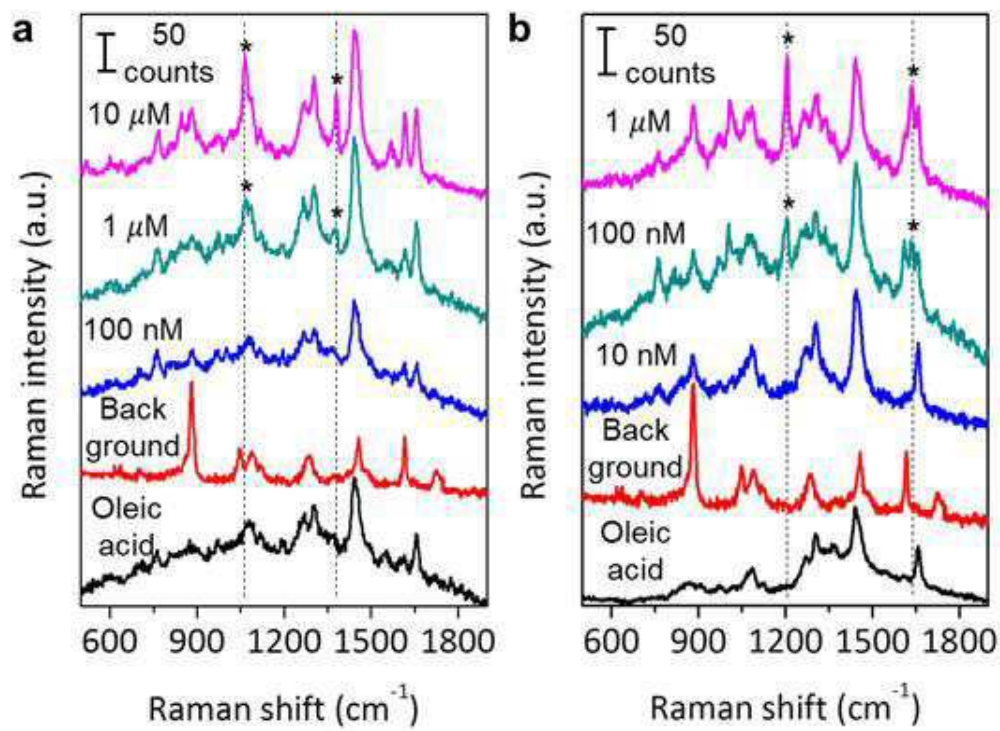
도면3



도면4



도면5



도면6

