(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0044494
(43) 공개일자 2019년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2017.01) *B05D 1/18* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *B82Y 40/00* (2017.01)
(52) CPC특허분류
B82B 3/0038 (2013.01)
B05D 1/185 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0116757
(22) 출원일자 2018년10월01일
심사청구일자 2018년10월01일
(30) 우선권주장
1020170136396 2017년10월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
강태욱
서울특별시 마포구 창전로 45, 103동 1502호
장지한
서울특별시 마포구 광성로 42, 6층
이재경
서울특별시 서초구 방배선행길 2, 105동 904호
(74) 대리인
최우성

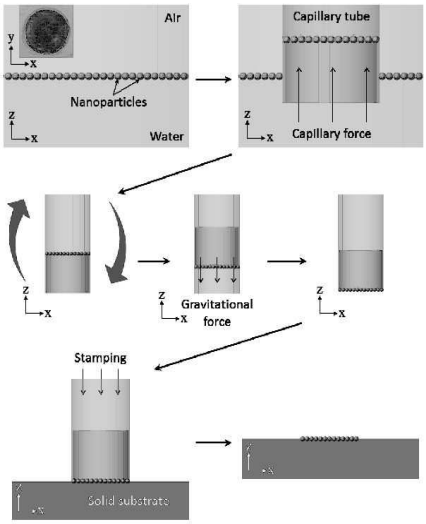
전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 발명의 명칭 **모세관을 이용한 나노입자 단일층의 전이 방법 및 장치**

(57) 요 약

액체-기체 계면에 존재하는 나노입자 단일층을 모세관을 이용하여 국소적 및 선택적으로 분리 후 이를 기판에 전이시키는, 모세관을 이용한 나노입자 단일층의 전이 방법 및 장치가 개시된다. 이에 따라 전이하고자 하는 기판의 표면 성질과 구조에 관계없이 비파괴적이며 재현성 있는 전이가 가능하다. 따라서 섬유질 의류, 식품, 지폐 등의 다양한 고체 표면에서 불법 마약류, 잔류 농약 등의 유해물질 등의 현장 고속 검사가 가능하며, 크기가 작고 구조가 복잡한 미소유체채널과도 간단히 결합이 가능하다. 또한, 전문적이고 값비싼 장비를 사용하지 않고도 비용이 저렴하고 간단한 과정으로 나노입자 단일층을 전이할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B05D 7/24 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711073357
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 표면증강라만분광법을 이용한 비평형 용존 C1 가스 및 대사산물 실시간 모니터링 기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 서강대학교
연구기간 2018.04.01 ~ 2018.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711070909
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 프로그래밍 기법을 이용한 자기조립체 기반 차세대 플라스모닉 복합 나노구조체 개발 및 응용
기 여 율 1/2
주관기관 서강대학교
연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

나노 입자 단일층 전이 방법으로서,

모세관을 이용하여 나노 입자 단일층을 분리하고 기판에 전이하는 것을 특징으로 하는 나노 입자 단일층 전이 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

액체 기체 간 계면에 나노입자 단일층을 형성하는 단계,

모세관을 액체 기체 간 계면에 접촉시켜 상기 나노입자 단일층을 모세관 내로 분리하는 단계; 및

모세관 내의 나노입자 단일층을 기판에 전이하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

액체 액체 간 계면에 나노입자 자기 조립을 통하여 나노입자 단일층을 형성한 후, 상부 액체를 증발시켜 액체 기체 간 계면에 나노입자 단일층을 형성하는 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

모세관을 상기 계면에 접촉시켜 나노입자 단일층을 모세관 내로 수용한 후,

모세관을 뒤집고 모세관에 기판을 접촉시켜 모세관 내의 나노입자 단일층을 기판으로 전이하는 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

나노입자 단일층과 기판 사이에 반데르발스 힘 또는 정전기적 인력이 작용하는 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

물과 공기 간 계면에 나노입자 단일층을 형성하는 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

전이되는 나노입자 단일층 면적은 $4mm^2$ 이하인 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

전이되는 나노입자는 직경이 5 ~ 200nm인 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

전이되는 나노입자는 금속, 무기물, 또는 고분자로부터 선택되는 하나 이상으로 이루어지는 나노입자인 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 금속은 Au, Ag, Pd, Pt, Al, Cu, Co, Cr, Mn, Ni, Fe로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 무기물은 실리카, 양자점(quantum dot), 란타나이드, 산화철로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 고분자는 폴리스티렌 또는 폴리에틸렌글리콜 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 13

제 2 항에 있어서,

전이되는 나노입자는 구, 막대, 타원체, 덴드리머, 사면체, 육면체, 팔면체, 2차원 사각형, 2차원 삼각형 형상으로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 형상을 가지는 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 14

제 2 항에 있어서,

상기 기판은 친수성 또는 소수성 기판인 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 15

제 2 항에 있어서,

상기 기판은 고분자, 유리, ITO, 실리콘, 금속, 종이 및 세포로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 재질로 된 기판인 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 고분자는 PDMS, PMMA, hydrogel로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 금속은 Au, Ag, Pd, Pt, Al, Cu, Co, Cr, Mn, Ni 및 Fe로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 18

제 2 항에 있어서,

상기 기판은 곡면 기판인 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 19

제 2 항에 있어서,

상기 기판은 미소유체채널인 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 20

제 2 항에 있어서,

복수개의 모세관을 사용하여 동일 기판에 나노입자 단일층 복수 개를 동시에 전이하는 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법.

청구항 21

검출 대상 물질을 검출하는 방법으로서,

모세관을 이용하여 나노 입자 단일층을 분리하고 검출 대상 물질이 위치하는 기판에 전이하는 단계; 및

상기 전이된 나노 입자 단일층의 라만 신호로부터 기판의 검출 대상 물질을 검출하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 검출 대상 물질의 검출 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 전이 단계는, 액체 기체 간 계면에 나노입자 단일층을 형성하는 단계,

모세관을 액체 기체 간 계면에 접촉시켜 상기 나노입자 단일층을 모세관 내로 분리하는 단계; 및

모세관 내의 나노입자 단일층을 기판에 전이하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 검출 대상 물질의 검출 방법.

청구항 23

제 21 항에 있어서,

상기 기판은 의류 표면, 식품 표면, 지폐 표면 또는 다공성 필터 표면인 것을 특징으로 하는 검출 대상 물질의 검출 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 방법은 의류 표면 또는 지폐 표면의 약물 또는 폭발물을 검출하는 것을 특징으로 하는 검출 대상 물질의 검출 방법.

청구항 25

제 23 항에 있어서,

상기 방법은 식품 표면의 유해 물질을 검출하는 것을 특징으로 하는 검출 대상 물질의 검출 방법.

청구항 26

제 21 항에 있어서,

상기 기판은 세포 표면인 것을 특징으로 하는 검출 대상 물질의 검출 방법.

청구항 27

지폐 위조 여부 판별 방법으로서,

모세관을 이용하여 나노 입자 단일층을 분리하고 모세관 내의 나노입자 단일층을 진본 지폐에 한군데 이상 전이하는 단계;를 포함하는 것이고,

상기 전이된 나노 입자 단일층의 라만 신호가 측정되는 경우 지폐가 진본인 것으로 판별하는 것을 특징으로 하는 지폐 위조 여부 판별 방법,

청구항 28

미소유체채널 제조 방법으로서,

모세관을 이용하여 나노 입자 단일층을 분리하고 미소유체채널에 전이하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 미소유체채널 제조 방법.

청구항 29

나노입자 단일층 전이 장치로서,

나노 입자 단일층을 분리한 후 전이하는 모세관을 포함하는 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노 입자 단일층 전이 장치.

청구항 30

제 29 항에 있어서,

상기 장치는, 액체 기체 간 계면에 나노입자 단일층이 형성되는 나노입자 단일층 형성부; 및

상기 단일층 형성부에 제공되는 상기 모세관을 포함하는 것을 특징으로 하는 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 장치.

청구항 31

검출 대상 물질의 검출 장치로서,

나노 입자 단일층을 분리한 후 전이하는 모세관; 및

상기 전이된 나노 입자 단일층에 레이저를 조사하고 나노 입자 단일층의 라만 신호로부터 검출 대상 물질을 검출하는 검출부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 검출 대상 물질의 검출 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 명세서는 모세관을 이용한 나노입자 단일층의 전이 방법 및 장치에 관한 것이다.

[0002]

배 경 기 술

[0003] 물과 유기용매 계면에서의 자가조립 (self-assembly) 현상을 활용한 나노입자의 단일층 구조체는 단일 나노입자와 대비되는 독특한 기계적, 광학적, 전기적 특징 때문에 고효율 전극이나 분자 검출, 에너지 수확 등 다양한 영역에서 기존 기술의 문제점을 해결할 수 있는 차세대 재료로써 주목받고 있다.

[0004] 이 경우 액체 계면의 유동적 특성 때문에 계면에 존재하는 나노입자 단일층은 일반적으로 고체 기판에 전이되어 실생활에 응용되게 된다.

[0005] 계면의 나노입자 단일층을 고체 기판에 전이하기 위해 가장 널리 사용되는 방법은 랭뮤어 필름 (Langmuir film) 증착법이다(비특허문헌 1)

[0006] 랭뮤어 필름 증착법은 단순히 기판을 계면의 나노입자 단일층과 접촉시킴으로써 이루어지는데, 기판의 접촉 배향이 계면과 수직일 때를 랭뮤어-블로젯 (Langmuir-Blodgett, LB) 증착이라 하고, 수평일 때를 랭뮤어-샤퍼 (Langmuir-Schaefer, LS) 증착이라 한다.

[0007] 랭뮤어 필름 증착법은 비교적 간단한 과정으로 대면적의 기판을 제작할 수 있고 나노입자의 밀집도 역시 조절할 수 있다는 장점이 있으나, 기판과 계면이 균일하게 접촉해야 하기 때문에 평면 구조의 기판에만 적용 가능하다는 큰 단점이 있었다.

[0008] 따라서 기존 랭뮤어 필름 증착법은 유리나 실리콘 등의 평면 기판에만 제한적으로 적용되었으며 주변에서 볼 수 있는 다양한 구조와 표면 성질을 지닌 고체 표면에는 적용이 어려웠다.

[0009] 또한, 랭뮤어 필름 증착법은 나노입자 단일층의 전이 면적과 형태뿐만 아니라 전이하고자 하는 위치의 정확한

제어가 어렵다는 단점이 있었다.

[0010] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 원하는 형태와 면적으로 미리 제작된 고분자 스탬프에 나노입자 단일층을 전이시킨 후, 고체 기판에 찍어내는 마이크로컨택트 프린팅(microcontact printing, μCP) 기술이 고안되었다(비특허문헌 2).

[0011] μCP 기술은 랭뮤어 필름 증착법의 기판 의존성과 낮은 조작성이라는 단점을 일부 해결하였으나, 매개체로 사용되는 고분자 스탬프가 전이 과정에서 수축, 팽윤하는 등 변형될 뿐만 아니라, 나노입자 단일층과 기판 사이의 인력보다 고분자 스탬프와의 인력이 더 클 경우에 나노입자의 손실이 발생한다는 단점이 있었다.

[0012] 또한 μCP 기술은 고분자 스탬프를 사용하여 기판에 전이하는 과정에서 충분한 압력을 가해 주어야 하므로, 그 과정에서 손상을 입을 가능성이 있는 부드러운 재질의 기판, 특히 생물학적 표면에 적용하기 어렵다는 큰 단점이 있었다.

[0013] 한편, 위와 같은 기술을 사용하여 고체 기판 위에 증착된 나노입자 구조체는 앞서 언급된 바와 같이 전자 기기, 촉매, 에너지 수확 등 다양한 분야에 응용될 수 있다. 그 중에서도 특히 미소유체시스템을 비롯하여 식품 표면 안정성 검사, 마약류 등 불법 약물 검사, 위조지폐 판별 등의 광학적 분자검출 분야에서 크게 유망할 것으로 기대된다.

[0014] 기존에도 나노입자를 미소유체채널이나 식품, 지폐의 표면에 도입함으로써 광학적 분자검출이 일부 시도되었으나(비특허문헌 3, 4), 현재 이러한 기술은 나노입자 용액의 용매를 고체 표면에서 증발시키거나 고체를 나노입자 용액에 일정 시간 담그는 수준에 머물러 있다.

[0015] 이러한 경우에는 나노입자의 무작위한 부착에 의존하므로 증착의 재현성이 크게 떨어질 뿐만 아니라, 고밀도로 제어된 나노입자 구조체를 형성할 수 없으므로 검출의 민감도 역시도 낮다는 큰 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0017] (특허문헌 0001) 한국특허 제597280호

비특허문헌

[0018] (비특허문헌 0001) Lu, Y., Liu, G. L. & Lee, L. P. High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate. Nano Lett. 5, 5-9 (2005).

(비특허문헌 0002) Jackman, R. J., Wilbur, J. L. & Whitesides, G. M. Fabrication of submicrometer features on curved substrates by microcontact printing. Science 269, 664-666 (1995).

(비특허문헌 0003) Osberg, K. D., Rycenga, M., Bourret, G. R., Brown, K. A., & Mirkin, C. A. Dispersible Surface-Enhanced Raman Scattering Nanosheets. Adv. Mater. 24, 6065-6070 (2012).

(비특허문헌 0004) Li, J. F. et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. Nature 464, 392 (2010).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 일측면에서, 기판의 구조와 표면 에너지에 관계없이 균일한 나노입자 단일층을 높은 재현성으로 전이할 수 있는, 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법 및 장치를 제공하고자 한다.

[0020] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 다른 일측면에서, 전이되는 나노입자단일층의 면적과 나노입자의 종류를 조절 가능한, 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법 및 장치를 제공하고자 한다.

[0021] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 또 다른 일측면에서, 직경이 작은 미소유체채널에 나노입자 단일층을 도입함으로써 광학적 분자검출 시스템과 결합된 미소유체장치를 제작할 수 있는, 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법 및 장치를 제공하고자 한다.

[0022] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 또 다른 일측면에서, 각종 식품이나 의류 혹은 지폐 등의 다양한 고체 표면이나 생체나 미생물 등의 세포 표면에 전술한 바와 같이 나노입자 단일층을 도입함으로써 농약과 같은 유해물질, 마약류 등 불법 약물, 폭발물 등을 실시간 현장 검출할 수 있는 방법 및 장치를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0024] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 나노 입자 단일층 전이 방법으로서, 모세관을 이용하여 나노 입자 단일층을 분리하고 기판에 전이하는, 모세관을 이용한 나노 입자 단일층 전이 방법을 제공한다.

[0025] 예시적인 일 구현예에서, 상기 방법은, 액체 기체 간 계면에 단일층 나노입자 단일층을 형성하는 단계; 모세관을 액체 기체 간 계면에 접촉시켜 상기 나노입자 단일층을 모세관 내로 분리하는 단계; 및 모세관 내의 나노입자 단일층을 기판에 전이하는 단계;를 포함하는, 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법을 제공한다.

[0026] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 나노 입자 단일층 전이 장치로서, 나노 입자 단일층을 분리한 후 전이하는 모세관을 포함하는, 모세관을 이용한 나노 입자 단일층 전이 장치를 제공한다.

[0027] 예시적인 일 구현예에서, 상기 장치는, 나노입자 단일층 전이 장치로서, 액체 기체 간 계면에 나노입자 단일층이 형성되는 나노입자 단일층 형성부; 및 상기 단일층 형성부에 제공되는 상기 모세관;을 포함하는, 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 장치를 제공한다.

[0028] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 검출 대상 물질을 검출하는 방법으로서, 모세관을 이용하여 나노 입자 단일층을 분리하고 검출 대상 물질이 위치하는 기판에 전이하는 단계; 및 상기 전이된 나노 입자 단일층의 라만 신호로부터 기판의 검출 대상 물질을 검출하는 단계;를 포함하는 검출 대상 물질의 검출 방법을 제공한다.

[0029] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 검출 대상 물질의 검출 장치로서, 나노 입자 단일층을 분리한 후 전이하는 모세관; 및 상기 전이된 나노 입자 단일층에 레이저를 조사하고 나노 입자 단일층의 라만 신호로부터 검출 대상 물질을 검출하는 검출부;를 포함하는 검출 대상 물질의 검출 장치를 제공한다.

[0030] 예시적인 일 구현예에서, 상기 검출 방법 및 장치는 의류 표면 또는 지폐 표면의 약물 또는 폭발물을 검출하는 것이거나, 식품 표면의 유해 물질을 검출하는 것일 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 지폐 위조 여부 판별 방법으로서, 모세관을 이용하여 나노 입자 단일층을 분리하고 모세관 내의 나노입자 단일층을 진본 지폐에 한군데 이상 전이하는 단계;를 포함하는 것이고, 상기 전이된 나노 입자 단일층의 라만 신호가 측정되는 경우 지폐가 진본 지폐인 것으로 판별하는, 지폐 위조 여부 판별 방법을 제공한다.

[0032] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 미소유체채널 제조 방법으로서, 모세관을 이용하여 나노 입자 단일층을 분리하고 미소유체채널에 전이하는 단계를 포함하는 미소유체채널 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 예시적인 구현예들에 의하면, 직경이 작은 모세관을 사용함에 따라 기판의 곡률에 의한 영향을 적게 받으므로 평면이 아닌 다양한 구조의 고체 기판에도 적용이 가능하다는 장점이 있다.

[0035] 또한 전이 과정에서 압력을 가해 주는 것이 아닌, 기판 표면과 액체 계면의 접촉을 통해 나노입자의 전이를 유도하기 때문에, 손상이 가해지기 쉬운 부드러운 재질의 기판에도 비파괴적인 전이가 가능하다는 장점이 있다.

[0036] 또한 액체 계면의 나노입자 단일층과 고체 기판의 직접 접촉을 가능케 하므로 기존 μCP 기술과 대비하여 반 데르 발스 인력에 의해 나노입자의 손실 없이 균일한 나노입자 단일층을 재현성 있게 전이할 수 있다.

[0037] 또한 액체 계면의 나노입자 단일층은 모세관 내부에서 높은 안정성을 유지하므로 랭뮤어 필름 증착법과 대비하여 모세관의 조작성이 좋아 높은 정확도로 원하는 위치에 전이가 가능하다는 장점이 있다.

[0038] 또한 나노입자 단일층을 광학 센서의 탐침으로 활용 시 일반적인 레이저 조사 면적의 직경이 마이크로미터 수준이므로, 기존의 대면적 전이 방법에서는 레이저 조사 면적 대비 나노입자 개수의 효율이 낮은 반면, 본 발명의 예시적인 구현예들에 의하면, 레이저 조사 면적과 비슷한 수준인 예컨대 직경 1㎜ 이하의 면적으로 나노입자 단일층을 전이할 수 있다. 따라서 레이저 조사 면적 대비 나노입자 개수의 효율이 크게 향상될 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들의 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법 및 장치는, 상용 시판되는 유리 모세관 하나만이 요구되므로 특별한 장비나 시험자의 높은 전문성을 요구하지 않고, 전이 과정이 저렴하고 간단하다는 장점이 있다.

[0040] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들의 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법 및 장치에 의하면, 다수의 모세관 묶음을 통한 나노입자 단일층의 동시 다중 전이가 가능하며 복잡한 형태의 패터닝 역시도 가능하다.

[0041] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들에 의하면, 기존 방법으로는 재현성 있는 전이가 어려웠던 섬유질 의류, 식품, 지폐 등 다양한 구조와 표면 성질을 가지는 고체 표면에 나노입자 단일층을 재현성 있고 쉽게 도입할 수 있다. 이에 따라, 잔류 농약 검출과 같은 식품 안정성 검사뿐만 아니라 불법 마약 및 폭발물 등의 고속 현장 검사, 위조 지폐 방지 등 다양한 분야에 폭넓게 활용될 수 있다.

[0042]

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 본 발명의 예시적인 일 구현예에서, 모세관을 이용한 나노입자 단일층의 전이 기술에 대한 개념을 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 비교예에서, 액체-기체 계면에 위치하는 크기가 50nm인 금나노입자 단일층과, 그 단일층을 한 변의 길이가 1cm인 PDMS기판에 기존의 방법을 사용하여 전이시킨 사진을 나타낸다.

도 3은 본 발명의 실시예에서, 모세관을 이용한 전이 기술을 이용하여 크기가 50nm인 금나노입자 단일층을 PDMS 기판에 전이시킨 사진을 나타낸다.

도 4는 본 발명의 실시예에서, 복수의 모세관 묶음을 사용하여 크기가 50nm인 구형 금나노입자 단일층을 동시 다중 전이한 사진(위)과, 'NRG'라는 복잡한 문자를 패터닝한 결과(아래)를 나타낸다.

도 5는 본 발명 실시예에서, 여섯 가지 종류의 다양한 나노입자들에 대한 UV 데이터이다.

도 6는 본 발명의 실시예에서, 모세관을 이용한 전이 기술을 이용하여 유리기판에 전이시킨 다양한 나노입자 단일층을 주사전자현미경(Scanning electron microscope)으로 관찰한 결과이다. 왼쪽 위부터 각각 크기가 50nm인 구형 금나노입자, 크기가 17nm인 구형 금나노입자, 크기가 50nm인 구형 금나노입자 표면에 실리카 껍질을 부착한 코어-껍질 구조의 금나노입자, 금나노막대, 크기가 45nm인 구형 은나노입자, 그리고 크기가 30nm인 구형 은나노입자 단일층을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.

도 7은 본 발명의 실시예에서, 부드러운 생체 표면을 지닌 나뭇잎 2종의 표면 (각 앞, 뒷면)에 크기가 50nm인 금나노입자 단일층을 직경 1㎜의 크기로 전이한 사진을 나타낸다.

도 8은 본 발명의 실시예에서, 대장균(*Escherichia coli*)이 고밀도로 존재하는 PDMS 표면에 크기가 50 nm인 금나노입자 단일층을 전이한 주사전자현미경 결과를 나타낸다.

도 9은 본 발명의 실시예에서, 너비가 1 ㎜, 깊이가 650㎛인 다양한 PDMS 미소유체채널을 제작한 후, 채널 내부에 모세관을 사용하여 크기가 50nm인 구형 금나노입자 단일층을 전이한 사진을 나타낸다.

도 10는 본 발명의 실시예에서, 금나노막대 단일층이 전이된 미소유체채널 내부에서 표면증강라만산란법을 통해 1mM의 rhodamine 6G를 검출한 결과이다.

도 11은 본 발명의 실시예에서, 의류 표면의 섬유질 직물에 모세관을 사용하여 크기가 50nm인 구형 금나노입자 단일층을 직경 1㎜로 전이한 사진을 나타낸다.

도 12은 본 발명의 실시예에서, 코카인의 유사 약물인 벤조카인이 포함된 의류 표면에 전이된 구형 금나노입자

단일층에서 표면증강라만산란법을 이용하여 벤조카인을 검출한 결과를 나타낸다.

도 13는 본 발명의 실시예에서, 쌀알 표면에 모세관을 사용하여 크기가 50nm인 구형 금나노입자 단일층을 직경 1㎜로 전이한 사진을 나타낸다.

도 14은 본 발명의 실시예에서, 상용 시판되는 농약 성분을 포함하고 있는 쌀알 표면에 전이된 구형 금나노입자 단일층에서 표면증강라만산란법을 이용하여 농약 성분인 클로르피리포스-메틸을 검출한 결과를 나타낸다.

도 15는 본 발명의 실시예에서, 오렌지 껍질 표면에 모세관을 사용하여 크기가 50nm인 구형 금나노입자 단일층을 직경 1㎜로 전이한 사진을 나타낸다.

도 16은 본 발명의 실시예에서, 상용 시판되는 농약 성분을 포함하고 있는 오렌지 껍질 표면에 전이된 구형 금나노입자 단일층에서 표면증강라만산란법을 이용하여 농약 성분인 클로르피리포스-메틸을 검출한 결과를 나타낸다.

도 17은 본 발명의 실시예에서, 위조 지폐 방지용 화학 코드를 삽입할 미국 100달러 지폐의 여러 지점을 표시한다.

도 18인 본 발명의 실시예에서, 100달러 지폐의 여러 위치에 전이된 50nm 크기의 구형 금나노입자 단일층에서 금나노입자 고유의 광학적 신호가 나타나며, 이를 통해 잠재적인 위조 지폐 방지 기술이 가능함을 보여 준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들을 상세히 설명한다.

[0045] 본 명세서에서 나노란 1000nm 이하를 의미한다.

[0046] 본 명세서에서 2차원이란 구조체의 가로 크기 및 세로 크기 사이에는 1오더 이상의 차이가 나지 않지만, 가로 크기와 두께 또는 세로 크기와 두께 사이에 1오더 이상의 차이(적어도 10배 이상의 차이)를 가지는 것을 의미한다. 예컨대 판 형상이 2차원 형상이다.

[0047] 본 명세서에서 유해 물질이란 식품 등에서 검출되는 얘컨대 클로르피리포스, 클로르피리포스-메틸, 파라티온, 메틸파라티온, 카보페노싸이온, 페니트로티온 등의 유기인계 살충제나 유기염소계, 수은계, 카바메이트계 살충제 등과 같은 각종 농약이나 기타 인체에 유해한 것으로 알려져 있는 물질을 의미한다.

[0048] 본 명세서에서 약물이란 필로폰, 코카인, 대마초 등 불법 마약이나 기타 유통 등이 법으로 제한되거나 금지된 약물을 포함한다.

[0049] 본 발명자들은 표면장력에 의해 가는 관 속에서의 수면이 상승하는 모세관 현상을 활용하여, 액상과 기체 계면, 보다 구체적으로 예컨대 수용액과 공기 계면에 존재하는 단일 층의 나노입자 단일층을 모세관으로 좁은 영역에서 분리 후 모세관을 거꾸로 하여 분리된 단일층 나노입자 단일층을 기판에 전이시키는 기술을 제시한다.

[0050] 즉, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 나노 입자 단일층 전이 방법으로서, 모세관을 이용하여 나노 입자 단일층을 분리하고 기판에 전이하는, 모세관을 이용한 나노 입자 단일층 전이 방법을 제공한다.

[0051] 구체적으로, 상기 방법은, 액체 기체 간 계면에 단일층 나노입자 단일층을 형성하는 단계, 모세관을 액체 기체 간 계면에 접촉시켜 나노입자 단일층을 국소적 및 선택적으로 모세관 내로 수용함으로써 나노입자 단일층을 선택적으로 분리하는 단계, 및 모세관을 거꾸로 세우고 이에 기판을 접촉시켜 모세관내의 나노입자 단일층을 기판으로 전이하는 단계를 포함할 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 나노 입자 단일층 전이 장치로서, 나노 입자 단일층을 분리한 후 해당 나노 입자 단일층을 전이하는 모세관을 포함하는, 모세관을 이용한 나노 입자 단일층 전이 장치를 제공한다.

[0053] 구체적으로, 상기 장치는, 나노입자 단일층 전이 장치로서, 액체 기체 간 계면에 나노입자 단일층이 형성되는 나노입자 단일층 형성부; 및 상기 단일층 형성부에 제공되는 상기 모세관;을 포함하는, 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 장치일 수 있다.

[0054] 도 1은 본 발명의 예시적인 일 구현예에서, 모세관을 사용하여 나노입자 수용액과 공기 계면에서 자가 조립으로 형성되어 있는 나노입자 단일층을 고체 기판으로 전이시키는 것을 보여 주는 개략도이다.

[0055] 도 1에 도시된 바와 같이, 우선 물 속에 분산되어 있는 나노입자는 유기용매를 사용하여 입자 간 상호작용을 조

절함으로써 물과 공기 간 계면에 단일층(monolayer)으로 자기조립(self-assembly)시킬 수 있다.

[0056] 계면에서 나노입자 단일층을 자기 조립으로 형성하는 것을 보다 상술하면, 계면 형성을 위하여 먼저 액체-액체 계면을 만든 후 상부의 액체를 증발시켜 액체-기체 계면을 형성시키거나, 또는 바로 액체-기체 계면을 형성시킬 수 있다.

[0057] 액체-액체 계면에 존재하는 나노입자 단일층의 경우에는 보통 위층에 존재하는 액체상을 증발시킨 뒤 액체-공기 계면에 존재하는 단일층을 전이할 수 있다. 예컨대, 후술하는 실시예의 경우 물과 핵산 계면에 먼저 나노입자 단일층을 형성시키고, 핵산을 증발시킨 뒤 기판에 전이한다.

[0058] 비제한적인 예시에서, 액상이 물인 경우 물과 함께 계면을 형성하기 위하여 액상으로 사용되는 유기용매로는 벤젠, 톨루엔, 클로로포름, 핵산, 올레산 등 지방산 계열, 올레일아민 등 지방족 아민 계열 등의 유기 용매가 있다.

[0059] 한편, 나노입자의 자기 조립을 위하여 액상-액상에 예컨대 알코올을 첨가할 수 있다.

[0060] 액체-기체 계면을 바로 형성하는 경우에는 하부 액상으로 벤젠, 톨루엔, 핵산, 클로로포름 등의 유기용매를 사용할 수 있다.

[0061] 기체상은 공기일 수 있다.

[0062] 다음으로, 모세관을 나노입자 단일층이 존재하는 계면에 접촉시키고, 모세관 현상에 의하여 나노입자 단일층을 액체와 함께 모세관으로 수용한다.

[0063] 예컨대, 나노입자 단일층이 존재하는 물-공기 계면에 단면의 직경이 2㎜ 이하인 모세관, 예컨대 0.1~2㎜, 또는 0.1~1.5㎜, 또는 0.1~1㎜인 모세관(capillary tube)을 수직으로 접촉시킬 수 있다.

[0064] 이때 물의 표면장력 때문에 발생하는 모세관 힘에 의해 모세관 내부의 수면이 급격히 상승하게 되는데, 모세관 내부에 존재하는 나노입자 단일층은 계면에서 그 구조를 유지하며 물과 함께 상승하게 된다.

[0065] 이후 모세관을 분리시킨 후 수면과 접촉했던 모세관 입구가 위쪽으로 향하도록 모세관을 뒤집으면 중력에 의해 모세관 내부의 용액이 반대 방향으로 내려오며 나노입자 단일층 구조체가 모세관 입구에 노출되게 된다.

[0066] 이 상태에서도 수용액은 친수성 물질인 유리와 접촉하는 것이 안정하므로 모세관 바깥으로 흘러나오지 않는다.

[0067] 이렇게 모세관 입구에 노출된 나노입자를 전이시키고자 하는 고체 기판 표면에 수직으로 접촉시킨 후 떼어내면 나노입자와 고체 기판 사이의 반데르발스 상호작용에 의해 나노입자 단일층만이 고체 기판 표면에 남게 된다.

[0068] 이와 같이 2차적인 고분자 스탬프를 사용하지 않고 계면의 나노입자 단일층과 고체 기판 사이의 반데르발스 인력에 의한 직접 접촉을 유도하므로 나노입자의 손실을 최소화 할 수 있다. 한편, 반데르발스 인력 외에 정전기적 인력을 이용할 수도 있다.

[0069] 이와 같이 모세관을 이용하면 나노입자 단일층을 전이하는 과정에서 생기는 크기가 큰 균열을 방지할 수 있기 때문에 모세관을 이용한 전이 방법으로 전이된 나노입자 단일층은 상대적으로 더 균일하게 된다. 또한, 계면에 존재하는 나노입자 단일층은 육안으로 보기에도 나노입자가 있는 곳과 없는 곳이 크게 구분되는 등 불규칙하게 존재할 수밖에 없는데, 이를 대면적으로 전이시킬 경우 나노입자가 있는 곳과 없는 곳을 함께 전이시킬 수밖에 없으므로 불규칙하지만, 모세관을 이용하면 나노입자가 존재하는 곳의 단일층만 국소적으로 분리해 내어 전이시킬 수 있으므로 더 균일하고 재현성이 높다고 할 수 있다.

[0070] 예시적인 일 구현예에서, 모세관에 의하여 분리되고 전이되는 나노입자 단일층은 직경이 대략 0.1~2㎜, 면적은 대략 0.01~4$㎜^2$ 범위일 수 있다.

[0071] 예시적인 일 구현예에서, 전이되는 나노입자의 크기는 직경이 5 ~ 200㎚일 수 있다.

[0072] 예시적인 일 구현예에서, 전이되는 나노입자는, 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 금속, 산화금속 등 무기물, 또는 유기물에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 상기 금속은 Au, Ag, Pd, Pt, Al, Cu, Co, Cr, Mn, Ni, Fe 등일 수 있다. 상기 무기물은 실리카, 양자점(quantum dot), 란타나이드, 산화철 등일 수 있다. 상기 유기물은 폴리스티렌, 폴리에틸렌글리콜 등일 수 있다.

[0073] 예시적인 일 구현예에서, 전이되는 나노입자의 모양도 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 구, 막대, 타원체, 덴드리머, 사면체, 육면체, 팔면체, 2차원 사각형, 2차원 삼각형 그룹에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 또한,

나노입자는 코어-쉘 형태일 수도 있다.

[0074] 예시적인 일 구현예에서, 전이시킬 기판은 나노입자 단일층을 모세관으로부터 이전받을 수 있는 것이면 제한되지 않으며, 예컨대, 친수성 또는 소수성 기판, 보다 구체적으로 친수성 또는 소수성 고체 기판일 수 있다.

[0075] 비제한적인 예시로서, 상기 기판은 고분자, 유리, ITO, 실리콘, 금속, 종이, 세포 등에서 선택되는 하나 이상의 기판일 수 있다. 상기 고분자 계열 기판은 PDMS, PMMA, hydrogel 등에서 선택되는 하나 이상으로 이루어진 것일 수 있다. 상기 금속은 Au, Ag, Pd, Pt, Al, Cu, Co, Cr, Mn, Ni, Fe 등에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0076] 또한, 예시적인 일 구현예에서, 전이시킬 기판은 평면 기판을 비롯하여 표면 거칠기가 큰 기판, 곡률이 큰 곡면 기판일 수 있으며, 이는 섬유질 기판, 다공성 기판 등을 포함할 수 있다.

[0077] 비제한적인 예시에서, 상기 기판은 쌀, 채소, 과일, 육류, 해산물 등을 포함하는 각종 식품, 의복, 지폐 등의 종이, 다공성 필터, 생체나 미생물 등의 세포 등에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 상기 생체는 예컨대 동식물의 스킨층 세포일 수 있다. 미생물은 예컨대 기판에 코팅된 대장균 등일 수 있다. 이와 같이 비파괴적이고 정밀한 조작이 요구되는 기판의 경우에도 본 발명의 모세관을 이용하는 방법 및 장치는 매우 유용하다.

[0078] 또한, 예시적인 일 구현예에서, 전이시킬 기판은 미소유체채널일 수 있다.

[0079] 예시적인 일 구현예에서, 본 발명의 방법 및 장치에서는 복수개의 모세관을 사용하여 동일 기판에 작은 면적의 나노입자 단일층 여러 개를 동시에 전이할 수 있으며, 전이 위치 조절을 통해 복잡한 형태의 패터닝 역시 가능하다.

[0080] 또한, 예시적인 일 구현예에서, 모세관의 구조, 형태 또는 면적을 다양하게 조절하여 전이된 나노입자 조립체의 형상 또는 면적을 조절할 수 있다.

[0081] 한편, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 검출 대상 물질을 검출하는 방법으로서, 모세관을 이용하여 나노 입자 단일층을 분리하고 기판에 전이하는 단계; 및 상기 전이된 나노 입자 단일층의 라만 신호로부터 기판의 검출 대상 물질을 검출하는 단계;를 포함하는 검출 대상 물질의 검출 방법을 제공한다.

[0082] 예시적인 일 구현예에서, 상기 전이 단계는, 액체 기체 간 계면에 나노입자 단일층을 형성하는 단계, 모세관을 액체 기체 간 계면에 접촉시켜 상기 나노입자 단일층을 모세관 내로 분리하는 단계, 및 모세관 내의 나노입자 단일층을 기판에 전이하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0083] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 나노입자 단일층 전이 장치로서, 나노 입자 단일층을 분리한 후 기판에 전이하는 모세관을 포함하는, 모세관을 이용한 나노 입자 단일층 전이 장치를 제공한다.

[0084] 구체적으로, 상기 장치는, 액체 기체 간 계면에 나노입자 단일층이 형성되는 나노입자 단일층 형성부; 및 상기 단일층 형성부에 제공되는 상기 모세관;을 포함할 수 있다.

[0085] 예시적인 일 구현예에서, 상기 방법 및 장치는 의류 표면 또는 지폐 표면의 약물 또는 폭발물을 검출하거나, 식품 표면의 유해 물질을 검출하는데 유용하게 사용될 수 있다.

[0086] 아울러, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 지폐 위조 여부 판별 방법으로서, 모세관을 이용하여 나노 입자 단일층을 분리하고 모세관 내의 나노입자 단일층을 진본 지폐에 한 군데 이상 전이하는 단계;를 포함하는 것이고, 상기 전이된 나노 입자 단일층의 라만 신호가 측정되는 경우 지폐가 진본인 것으로 판별하는, 지폐 위조 여부 판별 방법을 제공한다.

[0087] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 미소유체 (미세유체, 마이크로 유체) 채널 제조 방법으로서, 모세관을 이용하여 나노 입자 단일층을 분리하고 미소유체채널에 전이하는 단계;를 포함하는 미소유체채널 제조 방법을 제공한다.

[0089] 이상과 같이 본 발명의 예시적인 구현예들에서는 단일층의 나노입자 단일층을 작은 면적으로 선택적 분리하기 위하여 모세관 현상을 이용한다. 이에 따르면, 고체 기판의 표면 성질과 구조에 관계없이 균일한 나노입자 단일층의 재현성 있는 전이가 가능하다. 또한, 고도의 전문성이나 전문 장비 없이도, 상용 시판되는 유리 모세관만을 사용하므로 비용이 낮고 전이 속도가 매우 빠르며, 간단하여 접근성이 높다.

[0090] 또한, 본 발명의 방법 및 장치를 통해 나노 입자 단일층이 섬유질 의류나, 쌀알, 오렌지 등의 각종 식품류, 혹은 지폐 등의 종이 표면에 전이되어, 불법 마약류나 폭발물, 식품 유해물질 등의 고속 현장 검사, 위조지폐 방

지 기술 등에 폭넓게 활용될 수 있다.

[0092] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 구체적인 실시예를 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.

[0094] [비교예]

[0095] **나노입자의 자가조립을 통해 나노입자 단일층을 형성하는 단계**

[0096] 나노입자 수용액 9ml에 n-헥산 3ml를 조심스럽게 첨가하여 계면을 형성한 후 나노입자 수용액상에 에탄올 4.5ml를 첨가하고 6시간동안 상온에서 n-헥산을 모두 증발시켰다.

[0097] 핵산은 수용액과 계면을 형성하기 위해서 첨가되었다. 금속 나노입자는 표면장력에 의한 에너지 때문에 계면에 존재하는 것이 안정하지만, 핵산만 첨가했을 경우에는 나노입자끼리의 정전기적 반발력이 더 강해 자기조립 현상이 발생하지 않게 된다. 에탄올은 나노입자 표면을 둘러싸고 있는 분자의 전하를 약화시키기 때문에, 정전기적 반발력을 줄여 자기조립을 유도할 수 있다.

[0099] **고체 기판에 나노입자 단일층을 전이하는 단계**

[0100] 한 변의 길이가 1cm인 PDMS기판을 나노입자 단일층이 존재하는 계면에 수평으로 접촉시킨 뒤 떼어냈다.

[0101] 도 2는 본 발명의 비교예에 있어서, 물-공기 계면에 존재하는 크기가 50nm인 구형 금나노입자 단일층과, 그 단일층을 한 변의 길이가 1cm인 PDMS 기판에 전이시킨 사진을 나타낸 것이다. 여기서는 나노입자와 친화력을 가진 고체 기판을 계면에 수평으로 접촉시킨 후 떼어내었다.

[0103] [실시예]

[0104] **나노입자의 자가조립을 통해 나노입자 단일층을 형성하는 단계**

[0105] 나노입자 수용액 9ml에 n-헥산 3ml를 조심스럽게 첨가하여 계면을 형성한 후 나노입자 수용액상에 에탄올 4.5ml를 첨가하고 6시간동안 상온에서 n-헥산을 모두 증발시켰다.

[0107] **모세관을 이용하여 나노입자 단일층을 선택적으로 분리하는 단계**

[0108] 길이가 12.5cm이고 전체 부피가 각각 10, 50, 100, 200μL 인 모세관을 수용액과 공기 계면에서 형성되어 있는 나노입자 단일층에 수직으로 접촉시켜 수용액이 모세관 내로 일정량 이상 올라오도록 한 후 모세관을 빼냈다.

[0110] **분리시킨 나노입자 단일층을 고체 기판에 전이하는 단계**

[0111] 빼낸 모세관을 역방향으로 뒤집어 중력에 의해 모세관 내부의 용액이 반대 방향 입구까지 모두 내려오도록 하였다. 이 상태의 모세관을 PDMS와 유리 기판의 전이시키고자 하는 위치에 수직으로 접촉시킨 후 떼어냈다.

[0112] 도 3은 본 발명의 예시적인 일 실시예에서, 모세관을 이용한 전이 기술을 이용하여 나노입자 단일층을 PDMS기판에 전이시킨 사진을 나타낸다.

[0113] 도 3으로부터 알 수 있듯이, 입구의 직경이 다른 모세관을 사용하였을 때 전이되는 면적을 달라짐을 확인할 수 있으며, 모세관을 사용하지 않은 비교예의 경우와 달리 단일층의 균열이 적고 상대적으로 균일하게 단일층이 전이되었다.

[0114] 도 4는 복수의 모세관 묶음을 사용하여 나노입자 단일층을 동시 다중 전이한 사진을 나타내며, 이와 같은 단순 패턴뿐만 아니라 모세관을 통해 전이 위치의 세밀한 조절이 가능하므로 'NRG'와 같은 복잡한 패터닝 역시 가능

하다는 것을 보여 준다.

[0115] 도 5는 본 발명 실시예에서 여섯 가지 종류의 다양한 나노입자들에 대한 UV 데이터이다.

[0116] 도 6는 본 발명의 실시예에 있어서, 다양한 모양과 조성의 나노입자 단일층을 모세관을 사용하여 유리기판에 전이시킨 결과를 주사전자현미경(Scanning electron microscope)를 통해 분석한 결과이다.

[0117] 구체적으로, 모세관을 이용한 전이 기술을 이용하여 유리기판에 전이시킨 6가지 종류의 나노입자 단일층을 주사전자현미경(Scanning electron microscope)으로 관찰한 결과이다. 왼쪽 위부터 각각 크기가 50nm인 구형 금나노입자, 크기가 17nm인 구형 금나노입자, 크기가 50nm인 구형 금나노입자 표면에 실리카 껍질을 부착한 코어-껍질 구조의 금나노입자, 금나노막대, 크기가 45nm인 구형 은나노입자, 그리고 크기가 30nm인 구형 은나노입자 단일층을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.

[0118] 도 6에서 알 수 있듯이, 6가지 종류의 나노입자 모두에서 입자가 고밀도로 배열된 균일한 단일층 구조를 형성하고 있음을 확인할 수 있다.

[0119] 도 7은 본 발명의 실시예에 있어서, 부드러운 성질의 표면을 갖는 생체 기판인 나뭇잎의 표면에 나노입자 단일층을 전이한 결과를 나타낸다.

[0120] 도 7으로부터 알 수 있듯이, 전이 과정에서 나뭇잎의 조직에 손상 없이 비파괴적이고 재현성 있는 전이가 가능함을 확인할 수 있다.

[0121] 도 8은 대장균이 고밀도로 코팅된 PDMS 기판에 금나노입자 단일층을 전이한 주사전자현미경 결과를 나타낸다.

[0122] 도 8으로부터 알 수 있듯이, 금나노입자 단일층이 대장균 표면을 균일하게 코팅한 모습을 확인할 수 있으며, 이 과정에서 압력을 가하지 않으므로 대장균이 이탈하거나 구조가 파괴되지 않고 원통형을 잘 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

[0124] [검출 특성 분석]

[0125] **표면증강라만산란법을 통해 미소유체장치 내부에서 rhodamine 6G를 검출하는 단계**

[0126] 리소그래피를 통해 미리 형성된 실리콘 몰드에 PDMS 전구체를 붓고 굳힌 후 떼어 낸 미소유체채널 내부에 모세관을 사용하여 금나노입자 단일층을 1mm직경으로 전이하였다.

[0127] 도 9에서 나타난 바와 같이, 다양한 너비와 구조의 채널 내부의 원하는 위치에 정확히 전이가 가능하였다.

[0128] 이후 채널에 1mM의 rhodamine 6G 수용액을 흘려보내면서 785nm 레이저를 3초간 조사하여 라만 신호를 측정하였다.

[0129] 도 10에서와 같이 미소유체채널의 내부에서 rhodamine 6G의 라만 신호가 검출됨을 확인할 수 있었다.

[0131] **표면증강라만산란법을 통해 섬유질 의류 표면에서 벤조카인을 검출하는 단계**

[0132] 섬유질 구조를 띠고 있는 의류 표면에 불법 마약류인 코카인과 화학적 구조가 유사한 대용물인 벤조카인 용액(10 μM)을 30 μl 떨어뜨린 후 완전히 건조시키고, 모세관을 이용하여 크기가 50nm인 구형 금나노입자 단일층을 전이하였다.

[0133] 도 11의 사진에서와 같이, 표면이 거친 섬유질 구조를 갖는 의류 표면에도 직경이 1mm로 나노입자 단일층의 재현성 있는 전이가 가능함을 확인하였다.

[0134] 도 12에서 나타난 바와 같이, 785nm 레이저를 조사함으로써 벤조카인의 라만 신호가 이 나노입자 단일층 영역에서만 선택적으로 나타남을 확인할 수 있었고, 나노입자가 없는 영역에서는 벤조카인의 신호가 나타나지 않았다.

[0136] **표면증강라만산란법을 통해 식품 표면에서 유해 물질을 검출하는 단계**

[0137] 표면 곡률과 거칠기가 큰 쌀알과 오렌지 껍질 표면에 상용 시판되는 농약(렐단) 수용액을 30 μl 떨어뜨린 후 완전히 건조시키고, 모세관을 이용하여 크기가 50nm인 구형 금나노입자 단일층을 전이하였다.

[0138] 도 13의 사진에서와 같이, 크기가 작고 곡률이 큰 쌀알 표면에 직경이 1mm인 나노입자 단일층이 전이됨을 확인할 수 있었다.

[0139] 도 14에서의 그래프는 쌀알 표면에서 농약 성분(클로르피리포스-메틸)의 라만 신호가 나노입자 단일층 영역에서만 선택적으로 나타남을 보여 주며, 검출 하한은 10㎛로써 본 농약의 사용 권장 농도인 0.7~1.4mM에 비해 훨씬 적은 양의 농약 성분 역시도 민감하게 검출이 가능함을 보여 준다.

[0140] 도 15에는 쌀알과 마찬가지로 곡률이 크고 표면이 거친 오렌지 껍질 표면에 전이된 나노입자 단일층의 사진이 나타나 있다.

[0141] 도 16에는 785nm 레이저를 조사했을 때 오렌지 껍질에서 나타나는 라만 신호가 표기되어 있으며 역시 쌀알의 경우와 마찬가지로 농약 성분의 라만 신호가 나노입자 단일층 영역에서만 나타났고, 검출 하한은 1㎛로써 본 농약의 사용 권장 농도인 0.7~1.4mM에 비해 훨씬 적은 양의 농약 성분 역시도 민감하게 검출이 가능함을 보여 준다.

[0143] **위조 지폐 방지를 위해 지폐 표면에 화학적 코드를 삽입하는 단계**

[0144] 도 17의 사진에서 나타난 바와 같이, 미국 100달러 지폐 표면의 여러 위치에 크기가 50nm인 구형 금나노입자 단일층을 직경 1mm 면적으로 전이한 후, 785nm 레이저를 3초간 조사하여 표면증강라만산란 신호를 관찰하였다.

[0145] 도 18의 라만 신호는 100달러 지폐에 전이된 모든 금나노입자 단일층 위치에서 250cm^{-1} 근처의 강한 피크가 공통적으로 나타나는 것을 보여 준다.

[0146] 이러한 신호는 금나노입자의 Au-O 결합에 의한 신호로써, 모세관을 이용해 지폐에 전이한 나노입자 단일층을 위조가 불가능한 고유의 화학적 신호를 갖는 소면적 코드로써 활용할 수 있는 가능성을 제시한다.

[0148] 이상에서와 같이, 본 발명의 예시적인 구현예들의 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 방법의 경우, 기판의 표면 성질과 구조에 관계없이 재현성 있는 전이가 가능하며, 나노입자의 종류, 전이 위치, 전이 면적 등에 있어서 높은 확장성을 갖는다는 장점이 있다.

[0149] 또한, 단일층 나노입자 단일층을 광학 센서의 탐침으로써 활용하는 경우에 일반적인 레이저 조사 면적의 직경이 마이크로미터 수준이므로, 기존의 대면적 전이 방법에서는 레이저 조사 면적 대비 나노입자 개수의 효율이 낮다는 단점이 있었다.

[0150] 반면, 본 발명의 예시적인 구현예들에 의하면, 레이저 조사 면적과 비슷한 수준인 직경 1mm 이하의 면적으로 나노입자 단일층을 전이할 수 있으므로 레이저 조사 면적 대비 나노입자 개수의 효율이 크게 향상될 수 있다.

[0151] 또한 나노입자의 조성과 모양에 관계없이 전이가 가능하다. 즉, 예컨대 도 6에서 보인 바와 같이, 크기가 다른 구형 금나노입자를 비롯해서 모양이 다른 금나노막대 뿐만 아니라 표면에 실리카 껍질을 부착한 코어-쉘 구조 나노입자, 조성이 다른 은나노입자 등 역시도 효과적으로 전이가 가능하다.

[0152] 아울러, 전이하고자 하는 고체 기판의 성분과 모양에 관계없이 전이가 가능하다는 장점이 있는데, 예컨대 친수성과 소수성 표면성질을 갖는 대표적인 물질인 유리와 PDMS기판에 모두 나노입자가 효과적으로 전이되었으며, 전이 면적이 작기 때문에 거칠거나 곡률이 큰 표면에도 전이가 가능함을 알 수 있었다.

[0153] 추가적으로 본 기술은 기판 표면과 액체 계면 사이의 접촉에 의해 나노입자 단일층을 전이하므로, 압력에 의해서 구조가 파괴될 가능성이 있는 부드러운 표면의 기판이나 섬세한 조작이 요구되는 기판에도 비파괴적인 전이가 가능하다는 장점이 있다.

[0154] 이 외에도 기존 나노미터 수준의 리소그래피 기법이나 전기화학적 증착 방법, 혹은 랭뮤어-블로젯 기법과 비교하여 특별한 장비나 시험자의 높은 전문성을 요구하지 않고, 전이 과정이 간단하다는 장점이 있다.

[0155] 또한 모세관의 묶음을 사용함으로써 간단한 형태의 패터닝부터 보다 복잡한 형태의 패터닝도 가능하며, 벤치탑 장비를 통해 자동화 공정 역시도 구현할 수 있을 것으로 기대된다.

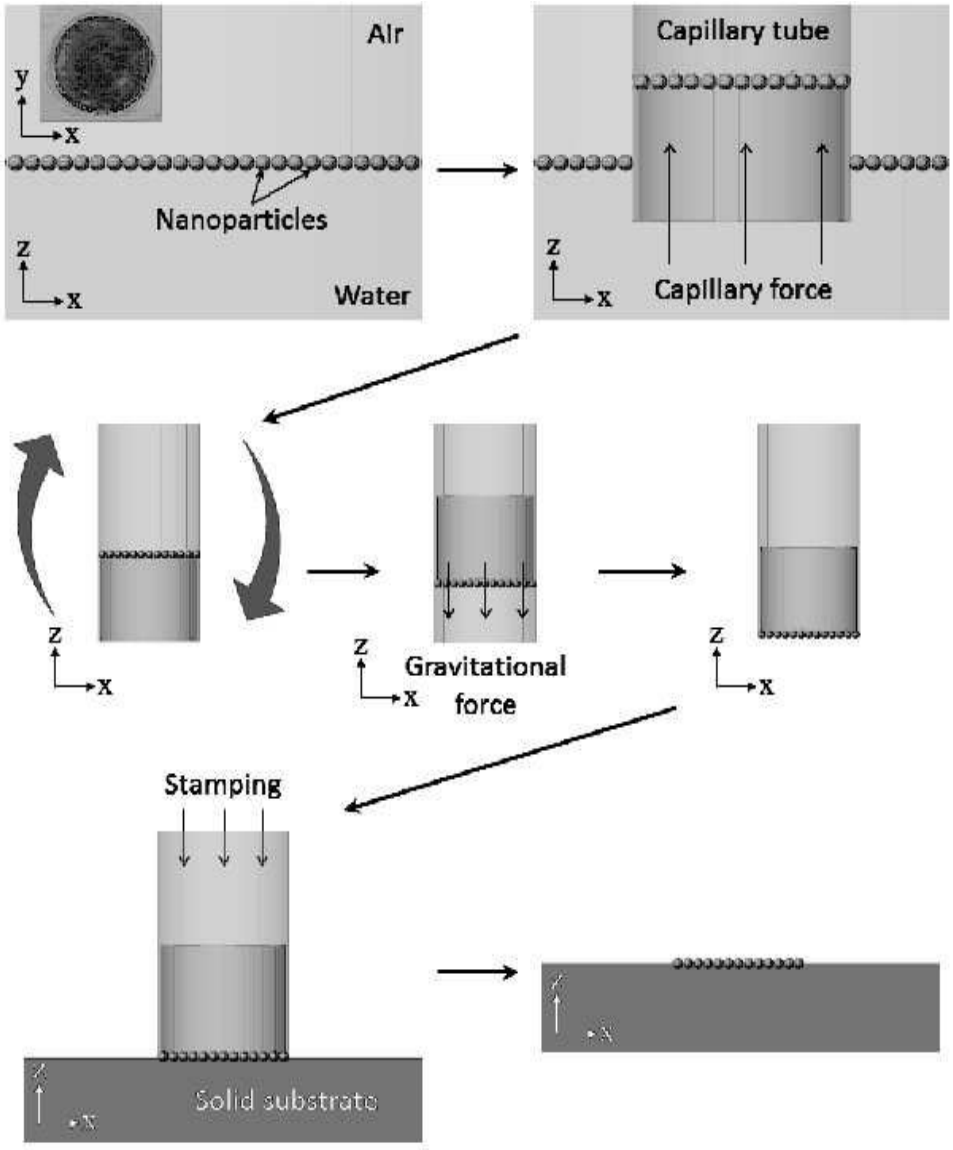
[0156] 본 발명의 예시적인 구현예들에 의하면, 본 모세관을 이용한 나노입자 단일층 전이 기술을 통해 섬유질 의류, 각종 식품, 세포, 지폐 등의 종이와 같은 다양한 고체 표면에 나노입자 단일층을 전이함으로써 식품 안정성 검

사나, 불법 마약류 현장 고속 검사뿐만 아니라, 위조지폐 방지 기술로써 잠재적으로 활용할 수 있음을 확인할 수 있었다. 이는 빠르고 민감한 분자 검출이 필요한 사회 각 분야에서 구조가 정밀하게 제어된 나노입자의 접근성을 크게 확장시킬 수 있을 것으로 예상된다.

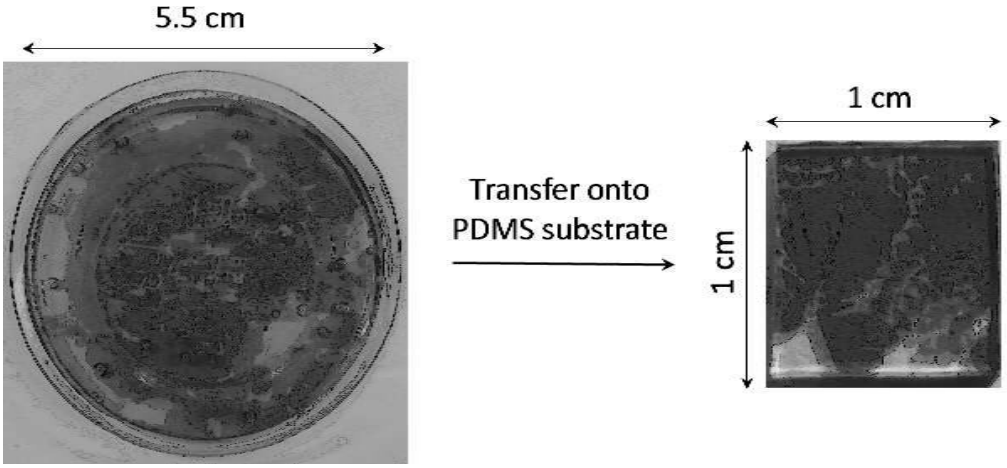
[0157] 요컨대, 본 발명의 예시적인 구현예들에 의하면, 전문적인 장비 없이 간단한 방법으로 상대적으로 균일하게 나노입자 단일층을 고체 기판의 표면 성질과 구조에 관계 없이 전이할 수 있고, 이에 따라 실험실 환경에서만 제한적으로 구현되던 기존 나노입자 단일층 전이 기술을 생체의학, 법의학, 식약품 등 다양한 분야의 현장 검출로 크게 확장할 수 있다.

도면

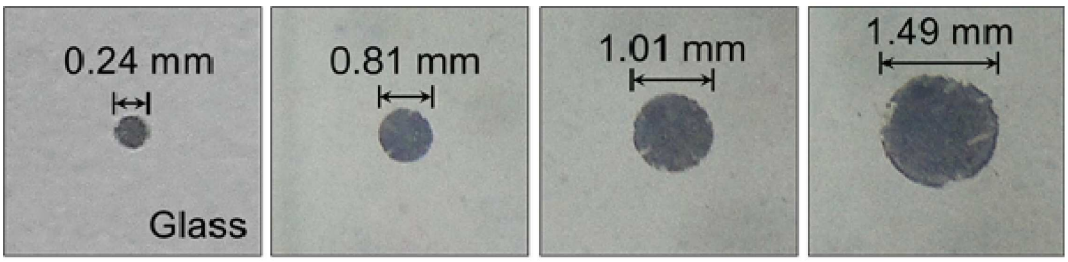
도면1



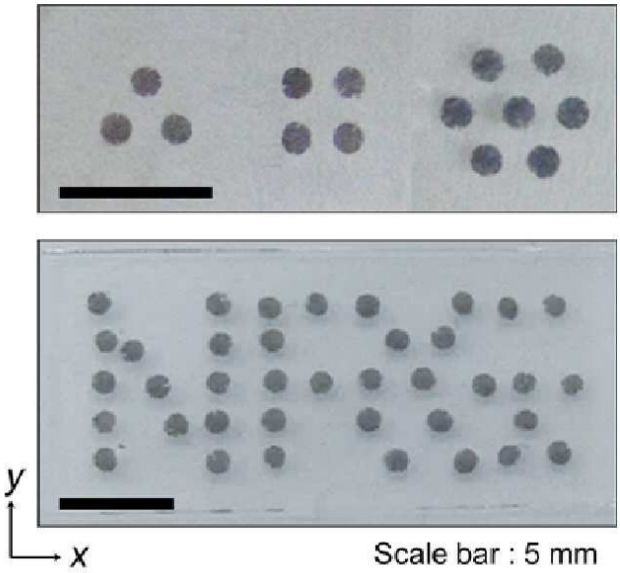
도면2


5.5 cm
Transfer onto
PDMS substrate
1 cm
1 cm

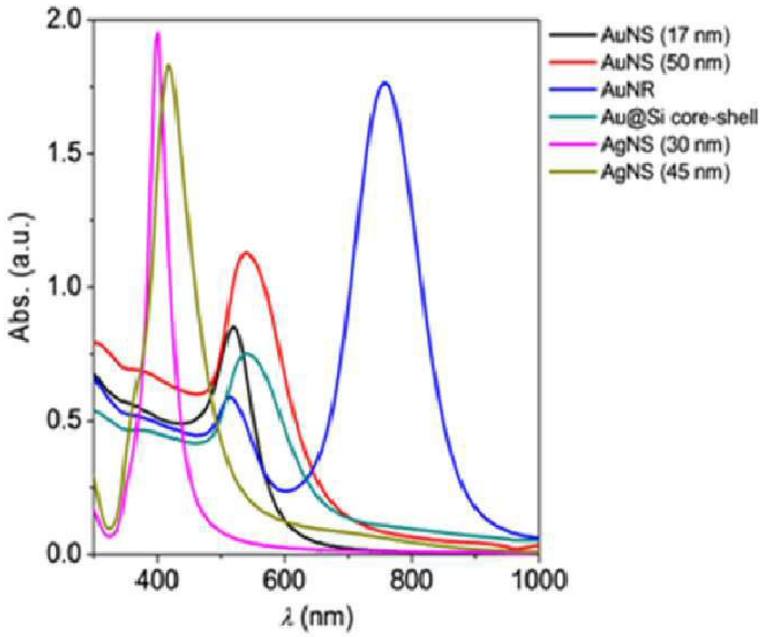
도면3


0.24 mm
Glass
0.81 mm
1.01 mm
1.49 mm

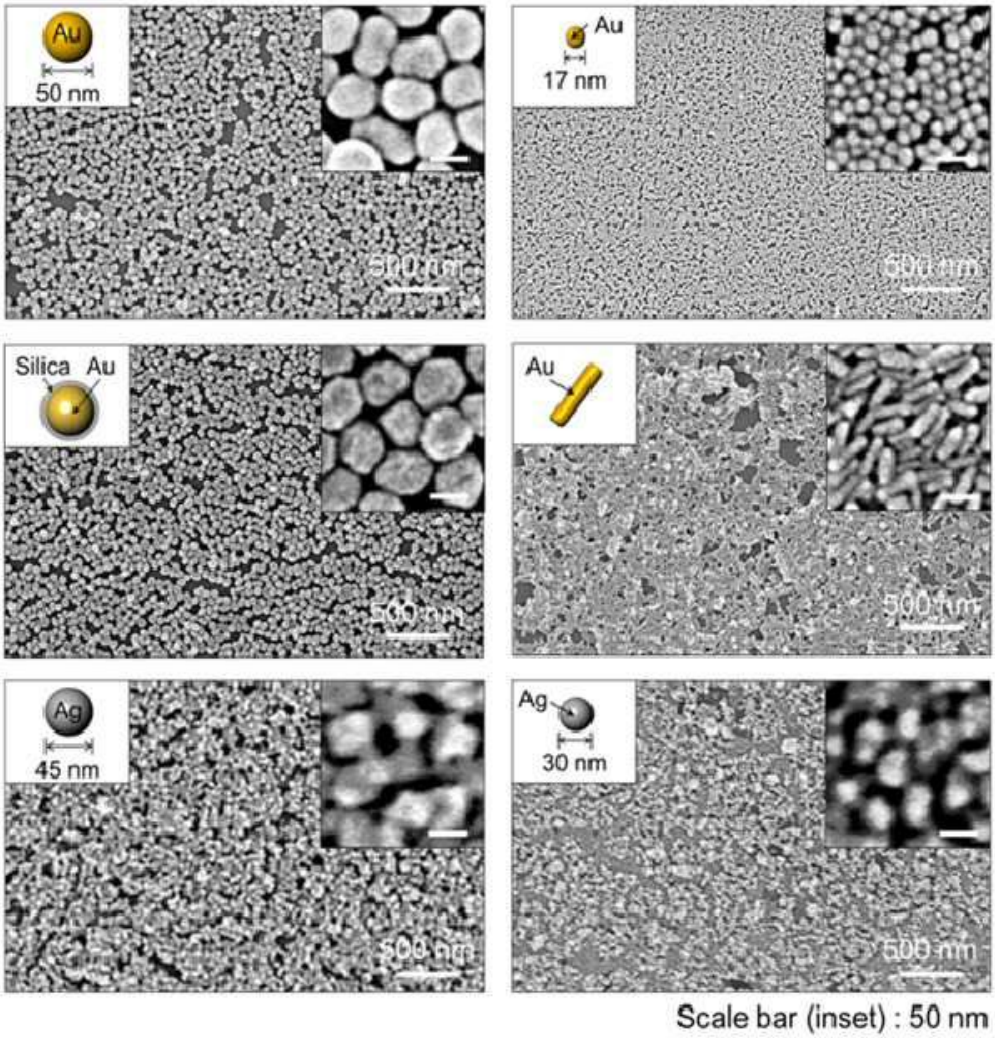
도면4


y
x
Scale bar : 5 mm

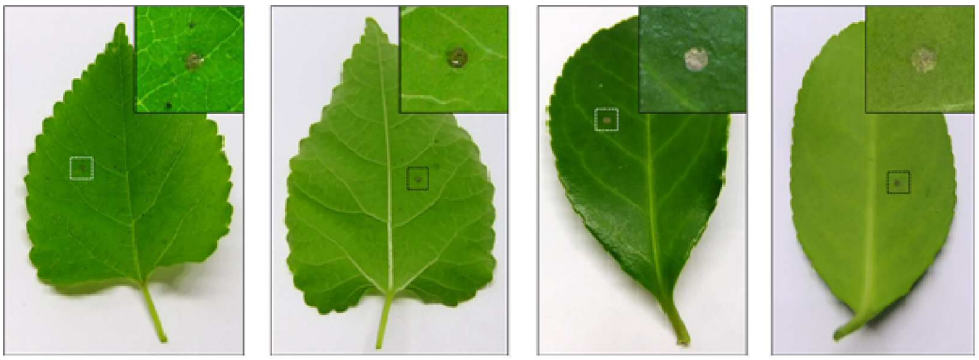
도면5


2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Abs. (a.u.)
400
600
800
1000
λ (nm)
AuNS (17 nm)
AuNS (50 nm)
AuNR
Au@Si core-shell
AgNS (30 nm)
AgNS (45 nm)

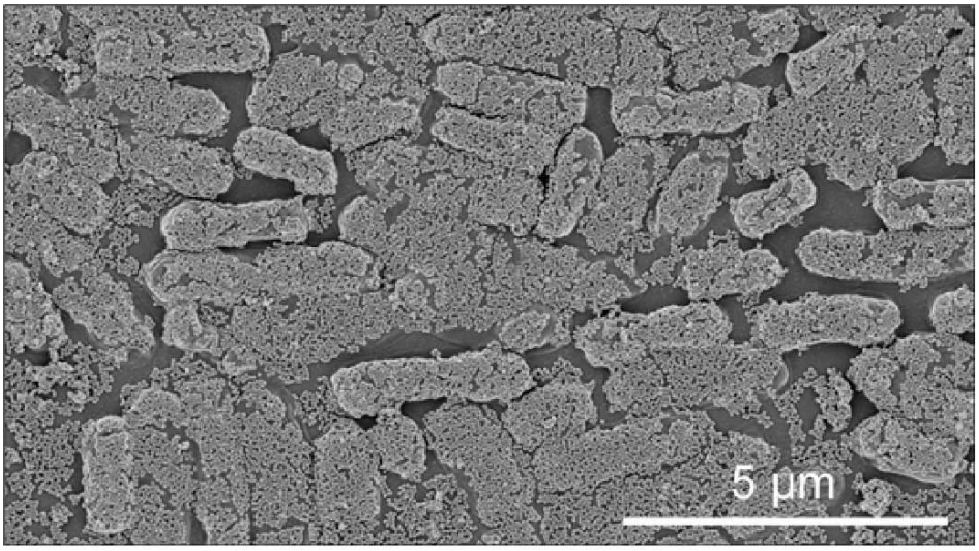
도면6


Au
50 nm
Au
17 nm
Silica Au
Au
Ag
45 nm
Ag
30 nm
500 nm
Scale bar (inset) : 50 nm

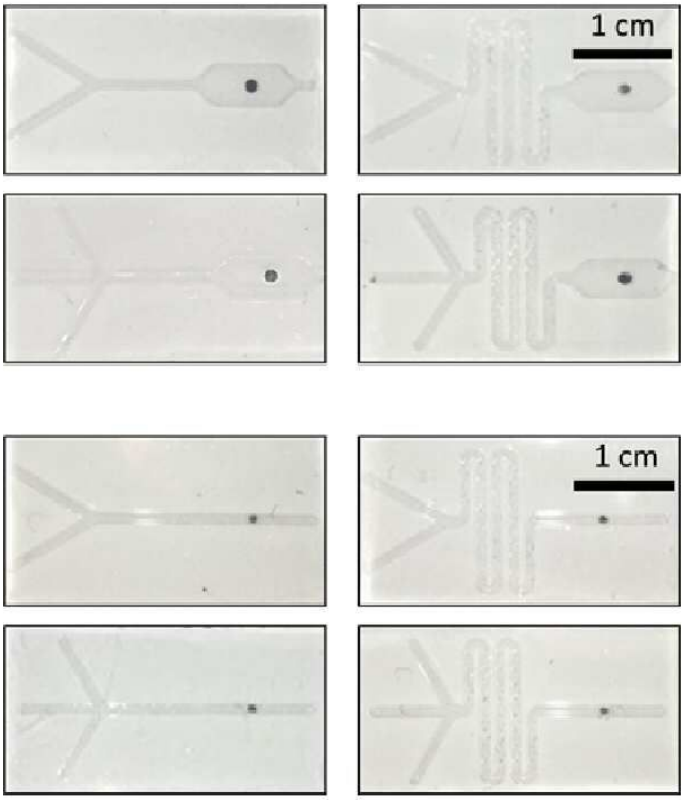
도면7



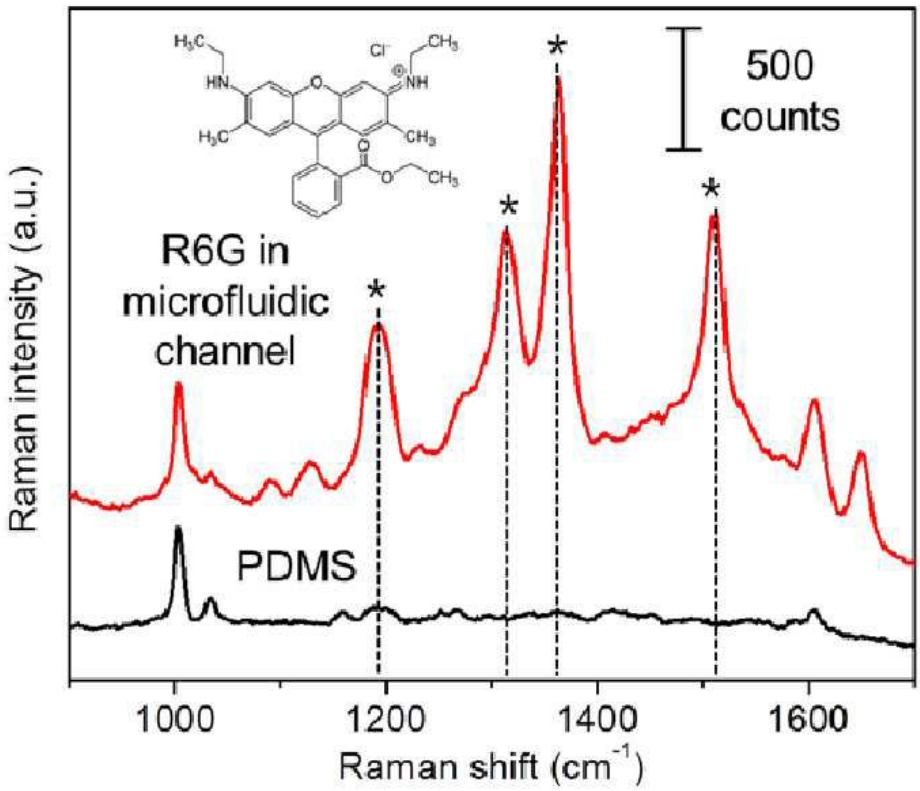
도면8



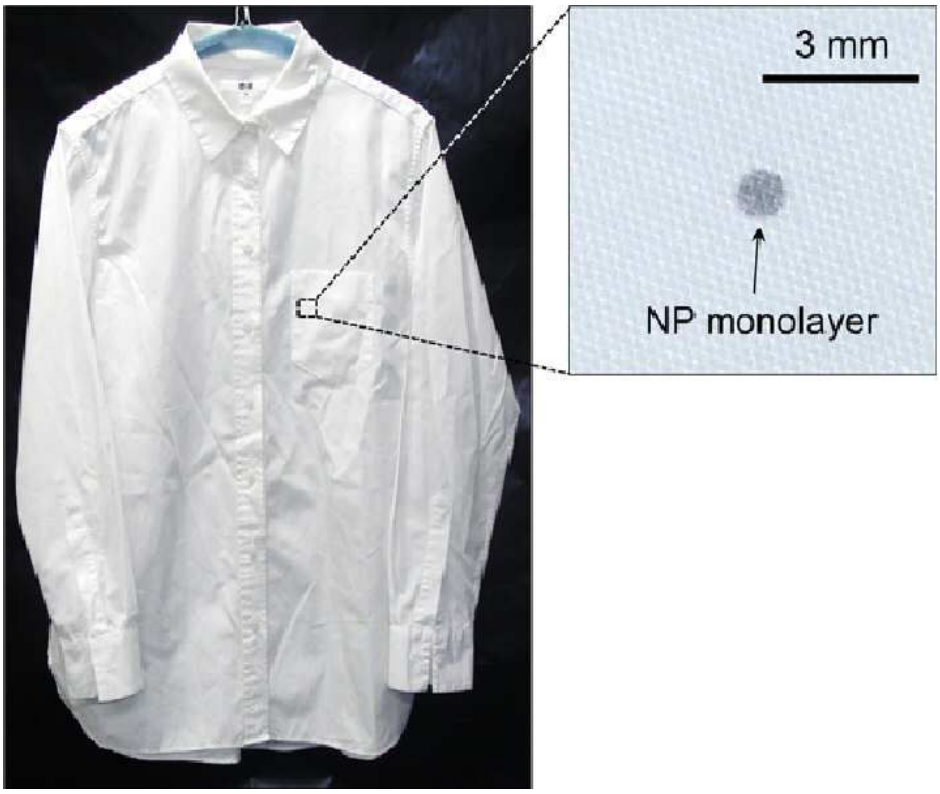
도면9


1 cm
1 cm

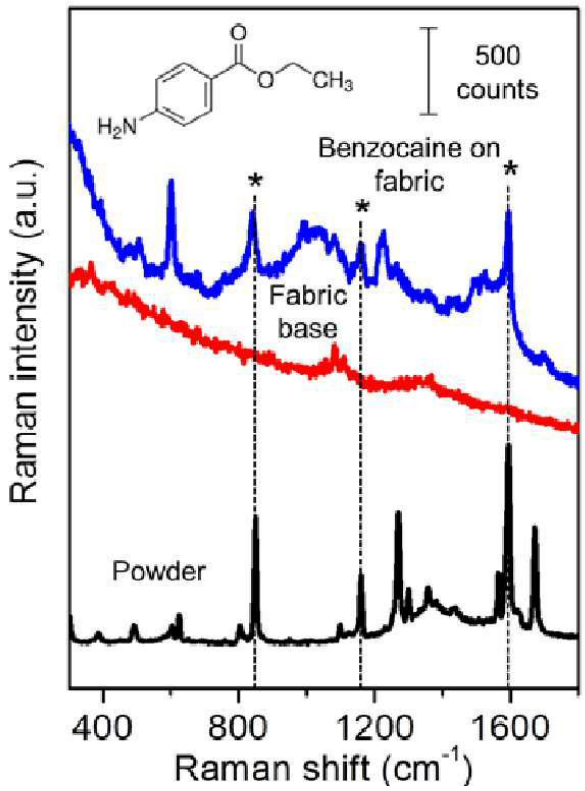
도면10


500
counts
R6G in
microfluidic
channel
PDMS
Raman intensity (a.u.)
1000
1200
1400
1600
Raman shift (cm-1)

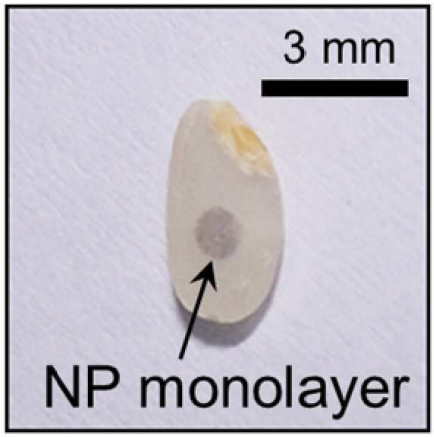
도면11


3 mm
NP monolayer

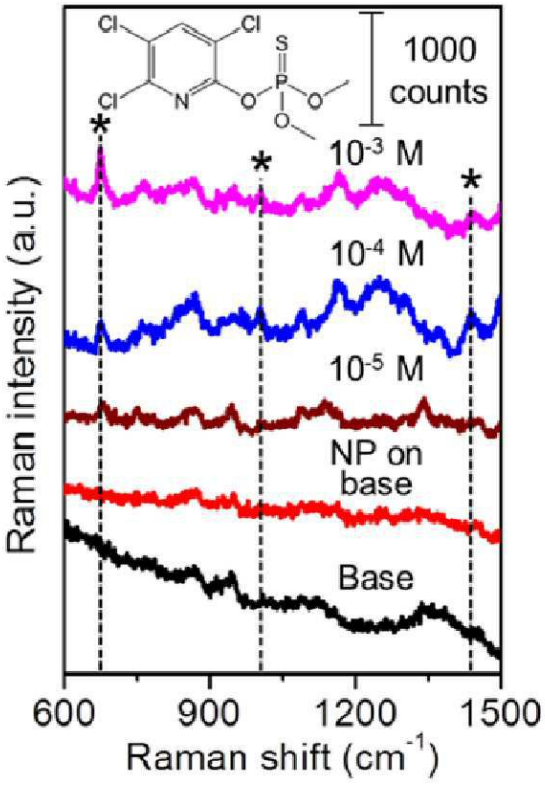
도면12


O
O
CH3
H2N
500
counts
Benzocaine on
fabric
*
*
*
Fabric
base
Powder
Raman intensity (a.u.)
400
800
1200
1600
Raman shift (cm-1)

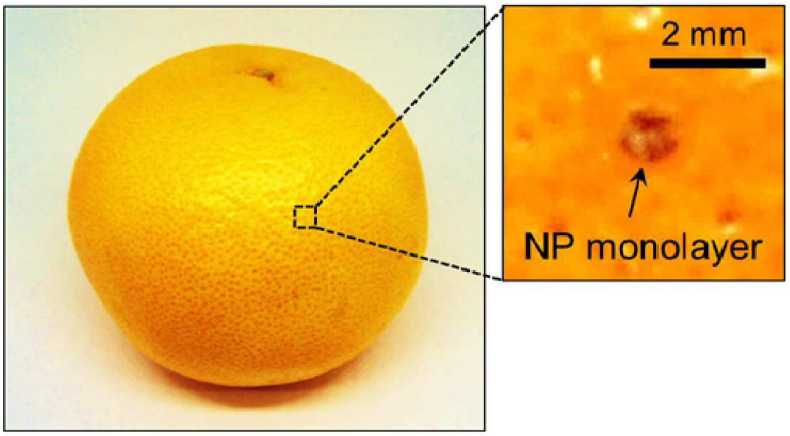
도면13


3 mm
NP monolayer

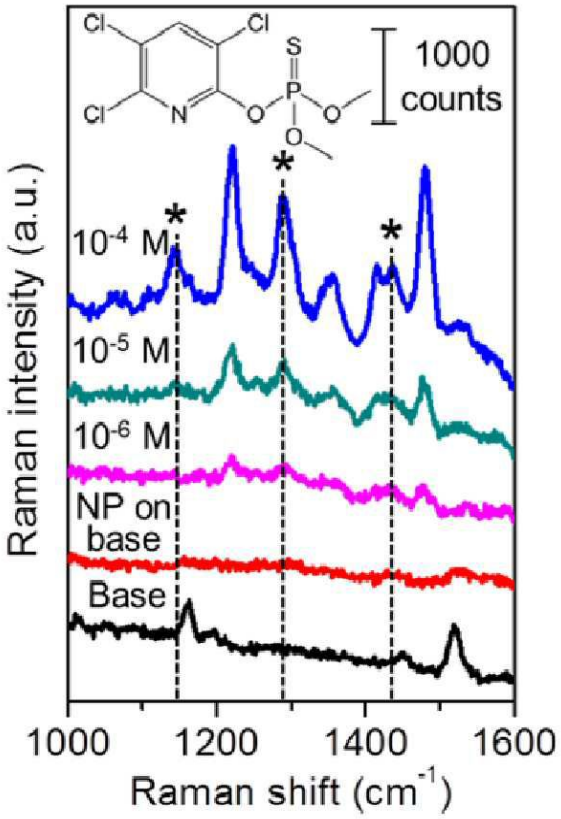
도면14


Cl
Cl
Cl
N
S
P
O
O
O
1000
counts
10-3 M
10-4 M
10-5 M
NP on
base
Base
Raman intensity (a.u.)
600
900
1200
1500
Raman shift (cm-1)

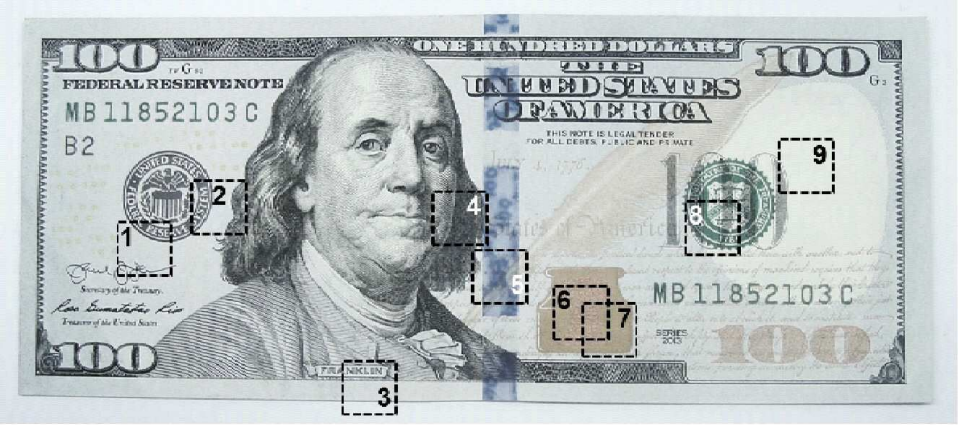
도면15


2 mm
NP monolayer

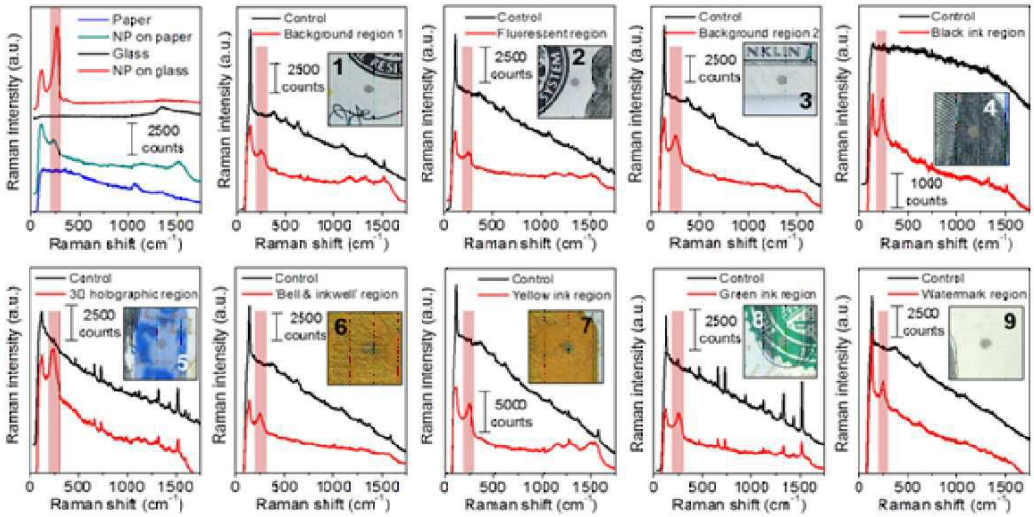
도면16


Cl
Cl
Cl
N
S
P
O
O
O
1000 counts
10-4 M
10-5 M
10-6 M
NP on base
Base
Raman intensity (a.u.)
1000
1200
1400
1600
Raman shift (cm-1)

도면17


ONE HUNDRED DOLLARS
THE UNITED STATES OF AMERICA
FEDERAL RESERVE NOTE
MB 11852103 C
B2
1
2
3
4
5
6
7
8
9

도면18


Paper
NP on paper
Glass
NP on glass
2500 counts
Control
Background region 1
Fluorescent region
Background region 2
Black ink region
1000 counts
3D holographic region
Bell & inkwell region
Yellow ink region
5000 counts
Green ink region
Watermark region
Raman intensity (a.u.)
Raman shift (cm-1)
0
500
1000
1500