(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0101701
(43) 공개일자 2015년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/552 (2014.01)
(21) 출원번호 10-2014-0023316
(22) 출원일자 2014년02월27일
심사청구일자 2014년02월27일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
강태욱
서울특별시 마포구 서강로9길 45 태영아파트 110동 604호
홍주희
서울특별시 영등포구 당산로4길 12 문래자이아파트 112동 2201호
신용희
경상남도 김해시 삼계중앙로5번길 25 3층
(74) 대리인
김영철, 최우성, 김 순 영

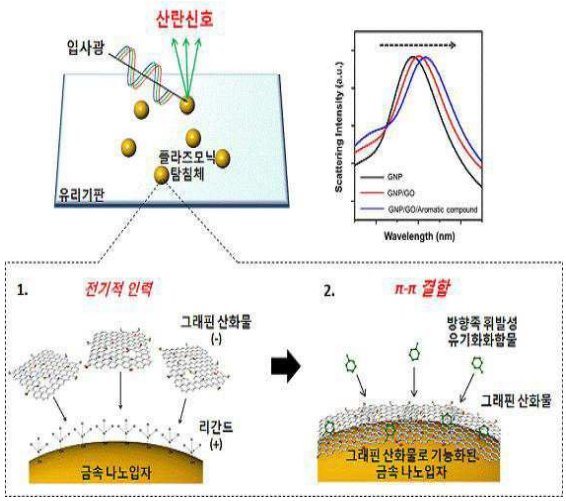
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉 탐침체를 가지는 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서와 그 제조 방법 및 해당 센서를 이용한 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 방법 및 장치**

(57) 요 약

플라즈모닉 탐침체인 금속 나노 입자를 그래핀 산화물로 기능화 시켜 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서를 제조하고, 이를 방향족 휘발성 유기화합물의 검출에 이용한다. 이에 따라, 친화도가 낮은 방향족 휘발성 유기 화합물과 금속 나노 입자 탐침체간 파이-파이 상호 작용(pi-pi stacking)을 통해 결합력을 높일 수 있다. 또한, 암시야 현미경을 이용하여 단일 플라즈모닉 탐침체의 LSPR 특성 변화를 관찰함으로써 방향족 휘발성 유기 화합물을 높은 재현성과 민감도로 감지할 수 있다. 또한, 종래와 달리 기판 제작 단계를 간소화 할 수 있고, 단위 입자 수준에서의 분석을 통해 분석에 사용되는 샘플의 부피를 현저히 감소시킴으로써, 소량의 실제 시료를 간단하게 분석할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345170554
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원
연구과제명 초고감도 표면증폭라만산란용 비대칭 나노인공위성의 설계, 제작 및 응용
기 여 율 1/1
주관기관 서강대학교
연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서로서,

금속 나노 입자에 그래핀 산화물이 결합되어 기능화된 플라즈모닉 탐침체를 포함하는 것을 특징으로 하는 국부적 표면 플라즈몬 공명 센서.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 양전하를 띄는 것이고, 상기 그래핀 산화물은 음전하를 띄는 것이며, 정전기적 인력(electrostatic interaction)에 의하여 금속 나노 입자와 그래핀 산화물이 결합된 것을 특징으로 하는 국부적 표면 플라즈몬 공명 센서.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속 나노 입자 크기는 10-100nm이고, 상기 그래핀 산화물 크기는 200nm 이하인 것을 특징으로 하는 국부적 표면 플라즈몬 공명 센서.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서는 기판 상에 금속 나노 입자가 고정된 것을 특징으로 하는 국부적 표면 플라즈몬 공명 센서.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 기판은 표면 처리된 유리 기판인 것을 특징으로 하는 국부적 표면 플라즈몬 공명 센서.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 금속은 Au, Ag, Pt, Pd 또는 Cu에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 국부적 표면 플라즈몬 공명 센서.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서는 방향족 휘발성 유기 화합물 검출에 사용되는 것을 특징으로 하는 국부적 표면 플라즈몬 공명 센서.

청구항 8

국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서 제조 방법으로서,

금속 나노 입자에 그래핀 산화물을 결합하여 기능화하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 국부적 표면 플라즈몬 공명 센서 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 제조 방법은, 기판 상에 금속 나노 입자를 고정화하는 단계; 및 기판에 고정화된 금속 나노 입자 상에 그래핀 산화물을 결합하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 국부적 표면 플라즈몬 공명 센서 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 제조 방법은, 양전하를 띄는 금속 나노 입자를 합성하는 단계; 및 음전하를 띄는 그래핀 산화물을 합성하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 국부적 표면 플라즈몬 공명 센서 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 제조 방법은, 양전하를 띄는 10-100 ㎚ 크기의 금속 나노 입자를 합성하는 단계; 음전하를 띄는 200 ㎚ 이하의 크기의 그래핀 산화물을 합성하는 단계; 표면 처리된 유리 기판 상에 합성된 금속 나노 입자를 고정화시키는 단계; 및 유기 기판 위에 고정화된 금속 나노 입자에 그래핀 산화물을 결합시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 국부적 표면 플라즈몬 공명 센서 제조 방법.

청구항 12

방향족 휘발성 유기 화합물 검출 장치로서,

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서를 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 장치.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

그래핀 산화물이 결합되어 기능화된 금속 나노 입자는 방향족 휘발성 유기 화합물과 파이-파이 상호작용(pi-pi stacking)하는 것을 특징으로 하는 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 장치.

청구항 14

방향족 휘발성 유기 화합물 검출 장치의 제조 방법으로서,

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항의 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서 제조 방법을 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 장치의 제조 방법.

청구항 15

방향족 휘발성 유기 화합물 검출 방법으로서,

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서를 이용하여 방향족 휘발성 유기 화합물을 검출하는 것을 특징으로 하는 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 검출 방법은, 그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 신호 변화의 측정을 통해 방향족 휘발성 유기 화합물을 검출하는 것을 특징으로 하는 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 검출 방법은, 그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉 탐침체의 표면에 검출하고자 하는 방향족 휘발성 유기 화합물을 노출시키는 단계; 방향족 휘발성 유기 화합물의 노출 전과 후 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 신호를 측정하는 단계; 및 레일리-산란 스펙트럼의 파장 변화를 통해 방향족 휘발성 유기 화합물을 검출하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 검출 방법은, 방향족 휘발성 유기 화합물의 노출 전과 후 암시야 현미경을 사용하여 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 신호를 측정하는 것을 특징으로 하는 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 명세서는 그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉(Plasmonic) 탐침체를 가지는 국부적 표면 플라즈몬 공명(Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR) 센서와 그 제조 방법, 및 해당 센서를 이용한 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 시스템에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 나노미터 (nm) 크기(예컨대, 100nm 이하)의 금속 나노 입자는 외부에서 입사되는 특정한 주파수(파장)의 빛에 의하여 나노입자 전도대에 있는 전자들의 집단적인 진동(collective oscillation)이 일어나 전기 쌍극자 특성을 띠게 된다. 그 결과, 금속 나노입자는 해당 주파수(파장) 영역의 빛을 강하게 흡수 및 산란을 하는데, 이를 국부적 표면 플라즈몬 공명(Localized Surface Plasmon Resonance: 이하, LSPR이라고 표시할 수 있다)이라고 한다.

[0003] 금속 나노입자의 외부 입사광에 대한 흡광도(extinction)특성, 즉 흡수 및 산란 밴드의 세기나 주파수(파장) 등은, 금속 나노입자의 종류, 크기, 모양에 따라 결정되는 특성을 가지고 있다. 뿐만 아니라, 흡수 및 산란 파장은 금속 나노입자의 외부환경, 즉 금속 나노입자 표면에 존재하는 주변 물질의 굴절률 변화에 크게 영향을 받는데, 이러한 성질을 이용하여 생체분자 및 화학물질을 검출하는 바이오, 화학 센서 분야 등에 널리 응용되고 있다.

[0004] 금속 나노입자의 LSPR에 의한 산란과 흡수는 프리즘이나 회절격자와 같은 복잡한 광학적 장비 없이 단순 투과 분광학적 방법에 의하여 측정이 가능하다. 또한, 금속 나노 입자의 LSPR은 온도에 민감하지 않으며, 검출 속도가 빠르고, 비표지(label-free) 방식에 의하여 검출이 이루어지며, 물질의 환경 변화를 광학적인 방법으로 관찰할 수 있다는 장점이 있다. 뿐만 아니라, 단일 나노입자를 관찰할 수 있기 때문에 높은 민감도를 가지며, 다양한 모양, 크기, 조성을 가지는 나노입자를 통해 LSPR 특성을 조절할 수 있기 때문에 LSPR 센서를 디자인함에 있어 유연성을 가진다.

[0005] 한편, 방향족 휘발성 유기 화합물(Aromatic Volatile Organic Compounds)은 상온에서 매우 높은 증기압을 가지는 유기물질 중 벤젠고리를 가지고 있는 액체 또는 기체상 유기화합물의 총칭이다. 이들은 끓는점이 낮아 대기 중으로 쉽게 증발되며, 액체연료, 파라핀, 건축재료, 세탁용제, 페인트, 살충제 등 생활 주변에서 흔히 사용되는 물질이다.

[0006] 대표적인 방향족 휘발성 유기 화합물로는 톨루엔(Toluene)을 비롯하여 벤젠(Benzene), 에틸벤젠(Ethylbenzene), 자일렌(Xylene), 스타이렌(Styrene) 등이 있다. 이러한 방향족 휘발성 유기 화합물은 주로 호흡 및 피부를 통해 인체에 흡수되며 급성중독일 경우 호흡곤란, 무기력, 두통, 구토 등을 초래하며, 만성중독일 경우 혈액장애, 빈혈 등을 일으킬 수 있다. 이러한 위험성 때문에 생활 전반에서 두루 사용되고 있는 방향족 휘발성 유기 화합물을 탐지 및 관찰할 수 있는 기술 개발이 매우 중요하다. 이러한 기술들 중 하나가 금속 나노입자의 LSPR 특성을 이용한 검출 방법이다.

[0007] 기존의 LSPR을 이용한 방향성 휘발성 유기화합물의 검출의 예로 비특허문헌 1이 있다. 해당 문헌에서는 여러 종류의 금속 나노입자의 표면에 방향족 휘발성 유기화합물을 무작위적으로 흡착(absortion)시킨 뒤 LSPR 센서를 이용하여 검출하는 방식이다.

[0008] 그러나, 본 발명자들의 연구 결과에 따르면, 상기 기술의 경우 물질을 검출하기 위해서 여러 종류의 나노입자, 특히 나노 쉘과 같은 복잡한 구조를 갖는 입자의 합성 및 많은 수의 기판 제작이 선행되어야 하는 불편함이 있다. 뿐만 아니라, 고농도의 샘플과 플라즈모닉 탐침체 간의 무작위적 흡착(absorption)으로 인해 낮은 재현성과

민감도를 보이며, 단일 입자 측정에 기반하고 있지 않기 때문에 측정하고자 하는 샘플의 부피가 많이 필요하다는 단점을 가지고 있다.

[0009] 따라서, 복잡한 나노구조체의 합성 및 많은 수의 기판 제작이 필요하지 않으면서도, 금속 나노입자와 방향족 휘발성 유기화합물 간의 결합력은 높으며, 소량의 시료에서도 검출이 가능한 방향족 휘발성 유기화합물 검출 시스템의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) A vapor sensor array using multiple localized surface plasmon resonance bands in a single UV-vis spectrum K.-J. Chen, et al., Talanta (2010), 81, 1670-1675

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 구현예들은, 전술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 국부적 표면 플라즈몬 공명 현상을 이용하여 방향족 휘발성 유기 화합물을 높은 민감도를 가지고 간단하게 검출할 수 있는 시스템을 제공하고자 한다.

[0012] 구체적으로, 플라즈모닉 탐침체인 금속 나노 입자를 그래핀 산화물로 기능화시키는 기술을 제공함으로써 금속 나노 입자 탐침체와 방향족 휘발성 유기 화합물간의 화학적 결합(pi-pi stacking)을 이용하여 금속 나노 입자 탐침체와 방향족 휘발성 유기 화합물간의 친화력을 높이고, 단일 입자 수준에서의 측정을 통해 분석에 사용되는 시료의 부피를 현저히 줄이면서, 신호의 민감도와 재현성을 높일 수 있으며 제조 과정이 매우 간단한, 그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉 탐침체를 가지는 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서와 그 제조 방법 및 해당 센서를 이용한 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 방법 및 장치를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 구현예들에서는, 일측면에서, 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서로서, 금속 나노 입자에 그래핀 산화물이 결합되어 기능화된 플라즈모닉 탐침체를 포함하는 것을 특징으로 하는 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서를 제공한다.

[0014] 예시적 구현예에서, 상기 금속 나노 입자는 양전하를 띄는 것이고, 상기 그래핀 산화물은 음전하를 띄는 것이며, 정전기적 인력(electrostatic interaction)에 의하여 금속 나노 입자와 그래핀 산화물이 결합된 것이다.

[0015] 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 입자 크기는 10-100nm이고, 바람직하게는 20-80nm이다.

[0016] 예시적인 구현예에서, 상기 그래핀 산화물 크기는 200nm 이하이다.

[0017] 예시적인 구현예에서, 상기 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서는 기판 상에 금속 나노 입자가 고정된 것이고, 상기 금속 나노 입자에 그래핀 산화물이 결합된 것이다.

[0018] 예시적인 구현예에서, 상기 기판은 표면 처리된 유리 기판이다.

[0019] 예시적인 구현예에서, 상기 금속은 Au, Ag, Pt, Pd 또는 Cu에서 선택되는 하나 이상이다.

[0020] 예시적인 구현예에서, 상기 상기 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서는 방향족 휘발성 유기 화합물 검출에 사용된다.

[0021] 본 발명의 구현예들에서는, 다른 일측면에서, 금속 나노 입자에 그래핀 산화물을 결합하여 기능화하는 단계를 포함하는 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서 제조 방법을 제공한다.

[0022] 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은, 기판 상에 금속 나노 입자를 고정화하는 단계; 및 고정화된 금속 나노

입자 상에 그래핀 산화물을 결합하는 단계;를 포함한다.

[0023] 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은, 양전하를 띄는 금속 나노 입자를 합성하는 단계; 및 음전하를 띄는 그래핀 산화물을 합성하는 단계;를 더 포함한다.

[0024] 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은, 양전하를 띄는 10-100 nm 크기의 금속 나노 입자를 합성하는 단계; 음전하를 띄는 200 nm 이하의 크기의 그래핀 산화물을 합성하는 단계; 표면 처리된 유리 기판 상에 합성된 금속 나노 입자를 고정화시키는 단계; 및 유기 기판 위에 고정화된 금속 나노 입자에 그래핀 산화물을 결합시키는 단계;를 포함한다.

[0025] 본 발명의 구현예들에서는, 또 다른 일측면에서, 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 장치로서, 상기 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서를 포함하는 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 장치를 제공한다.

[0026] 예시적인 구현예에서, 그래핀 산화물로 기능화된 금속 나노 입자는 방향족 휘발성 유기 화합물과 화학적 결합(pi-pi stacking)될 수 있다.

[0027] 본 발명의 구현예들에서는, 또 다른 일측면에서, 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 장치의 제조 방법으로서, 상기 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서 제조 방법을 포함하는 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 장치의 제조 방법을 제공한다.

[0028] 본 발명의 구현예들에서는, 또 다른 일측면에서, 상기 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서를 이용한 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 방법을 제공한다.

[0029] 예시적인 구현예에서, 상기 검출 방법은, 그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 신호 변화의 측정을 통해 방향족 휘발성 유기 화합물을 검출한다.

[0030] 예시적인 구현예에서, 상기 검출 방법은, 그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉 탐침체의 표면에 검출하고자 하는 방향족 휘발성 유기 화합물을 노출시키는 단계; 방향족 휘발성 유기 화합물의 노출 전과 후 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 신호를 측정하는 단계; 및 측정된 신호에서 레일리-산란 스펙트럼의 파장 변화를 통해 방향족 휘발성 유기 화합물을 검출하는 단계;를 포함한다.

[0031] 예시적인 구현예에서, 상기 검출 방법은, 방향족 휘발성 유기 화합물의 노출 전과 후 암시야 현미경을 사용하여 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 신호를 측정한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 구현예들에서는, 플라즈모닉 탐침체인 금속 나노 입자를 그래핀 산화물로 기능화 시킴으로써, 친화도가 낮은 방향족 휘발성 유기화합물과 금속 나노 입자 탐침체간 결합력을 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 단일 플라즈모닉 탐침체의 LSPR 특성 변화 관찰을 함으로써 방향족 휘발성 유기화합물을 민감하게 감지할 수 있다. 또한, 기판 제작 단계 간소화와 분석 시 사용되는 분석물의 부피를 현저히 감소시킴으로써, 소량의 실제 시료를 간단하게 분석할 수 있는 시스템을 제공할 수 있다. 이를 통해 주변에 존재하는 유해한 방향족 휘발성 유기화합물을 효과적으로 탐지할 수 있다.

[0033] 본 발명의 구현예들에 따른 그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉 탐침체는, 그래핀 산화물의 전기적, 광학적 성질 및 생체 적합성 등을 활용하여, 분자단위의 화학적, 생물학적 물질 및 환경 오염물질 검출에 이용되는 바이오센서 분야 전반에 다양한 방식으로 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 방향족 휘발성 유기화합물 검출을 위한 LSPR 센서 시스템 개념을 설명하는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에서 사용된 플라즈모닉 탐침체로 사용한 금 나노입자의 주사전자현미경(TEM) 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예에서 사용된 그래핀 산화물의 주사전자현미경(TEM) 사진(도 3a)과 라만 신호이다(도

3b).

도 4는 본 발명의 실시예에서 사용된 금속 나노입자(GNP)와 그래핀 산화물(GO)의 제타 전위 결과이다.

도 5는 본 발명의 비교예 및 실시예에 있어서 단일 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 신호 변화를 나타낸 대표적인 그래프로, 도 5a는 그래핀 산화물로 기능화 되지 않은 플라즈모닉 탐침체(비교예)에 톨루엔을 노출시킨 뒤 각 단계별로 측정한 결과이며, 도 5b는 그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉 탐침체(실시예)에 톨루엔을 노출시킨 뒤 측정한 결과를 나타낸다.

도 6은 본 발명의 비교예 및 실시예에 있어서 5개의 개별적인 플라즈모닉 탐침체의 톨루엔 처리 전 후 레일리-산란 신호 변화의 평균값이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하 본 발명의 구현예들을 상세히 설명한다.

[0036] 본 명세서에서 기능화란 플라즈모닉 탐침체로 사용되는 금속 나노 입자 표면에 그래핀 산화물이 결합하는 것을 의미한다.

[0037] 본 발명의 구현예들에서는, 일 측면에서, 금속 나노 입자에 그래핀 산화물을 결합하여 기능화된 플라즈모닉 탐침체를 포함하는 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서를 제공한다.

[0038] 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서의 플라즈모닉 탐침체인 금속 나노 입자를 그래핀 산화물로 기능화 시키는 방식을 통해, 친화도가 낮은 방향족 휘발성 유기화합물과 금속 나노 입자 탐침체간 친화력(결합력)을 크게 높일 수 있다. 이에 따라서 신호의 민감도와 재현성을 크게 향상할 수 있다.

[0039] 도 1은 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 방향족 휘발성 유기화합물 검출을 위한 LSPR 센서 시스템 개념을 설명하는 개략도이다.

[0040] 기판 예컨대 표면 처리된 유리 기판 위에 양전하를 띄는 금속 나노 입자(플라즈모닉 탐침체)를 고정시킨 뒤, 음전하를 띄는 그래핀 산화물을 정전기적 인력(electrostatic interaction)을 이용하여 해당 탐침체의 표면에 결합(부착)시켜 그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉 탐침체를 형성한다.

[0041] 그래핀 산화물로 표면이 기능화 되지 않은 플라즈모닉 탐침체는 방향족 휘발성 유기화합물과 친화력이 약한 것에 비하여, 그래핀 산화물로 표면이 기능화된 금속 나노입자의 경우 방향족 휘발성 유기화합물과 화학적 결합인 파이-파이 상호작용(pi-pi stacking)이 가능하며, 이를 통해 검출 물질인 방향족 유기 화합물과 탐침체의 결합력이 높아진 것을 확인할 수 있다. 또한, 그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 신호의 변화는 그래핀 산화물로 기능화 되지 않은 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 변화보다 크게 된다.

[0042] 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 입자 크기는 제한되지 않지만 10-100nm이고, 바람직하게는 20-80nm이다. 10nm 미만의 경우 광학적 측정 장비인 암시야 현미경을 통한 측정이 어렵다. 이러한 측면에서 10nm 이상이 바람직하고, 20nm 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 100nm 이하의 금속 나노 입자에서 LSPR 현상이 일어날 수 있다. 또한 80nm 이하의 크기가 암시야 현미경에서의 측정이 용이하므로, 80nm 이하가 바람직하다.

[0043] 또한, 상기 그래핀 산화물 크기는 200nm 이하이고, 사용에 적절한 크기는 예컨대 20nm 이상 200nm 이하이다.

[0044] 상기 금속은 특별히 제한되지 않지만, Au, Ag, Pt, Pd 또는 Cu에서 선택되는 하나 이상이며, 특히 Au일 수 있다.

[0045] 본 발명의 구현예들에서는, 다른 일 측면에서, 금속 나노 입자에 그래핀 산화물을 결합하여 기능화하는 단계를 포함하는 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서 제조 방법을 제공한다.

[0046] 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은, 양전하를 띄는 예컨대 10-100 nm 크기, 바람직하게는 20-80nm의 금속 나노 입자를 합성하는 단계, 음전하를 띄는 200 nm 이하의 크기의 그래핀 산화물을 합성하는 단계, 기판 예컨대 표면 처리된 유리 기판 상에 합성된 금속 나노 입자를 고정화시키는 단계 및 상기 기판 위에 고정화된 금속 나노 입자에 그래핀 산화물을 결합시켜 기능화하는 단계를 포함할 수 있다.

[0047] 본 발명의 구현예들에서는, 또 다른 일측면에서, 상기 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서를 포함하는 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 장치를 제공한다.

[0048] 해당 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 장치는 상기 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서를 방향족 휘발성 유

기 화합물에 노출시켜 방향족 휘발성 유기 화합물을 검출한다.

[0049] 본 발명의 구현예들에서는, 또 다른 일측면에서, 상기 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 센서를 이용한 방향족 휘발성 유기 화합물 검출 방법을 제공한다.

[0050] 예시적인 구현예에서, 상기 검출 방법은, 그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 신호 변화의 측정을 통해 방향족 휘발성 유기 화합물을 검출할 수 있다.

[0051] 상술하면, 플라즈모닉 탐침체, 즉 금속 나노입자의 외부 입사광에 대한 산란 특성은 금속 나노 입자 표면에 존재하는 주변 물질의 굴절률 변화에 크게 영향을 받는다. 본 발명의 구현예들에 있어서 그래핀 산화물로 기능화한 플라즈모닉 탐침체에 검출 물질인 방향족 유기 화합물이 결합함으로써 금속 나노입자 주위의 굴절률이 변화하게 되고, 이에 따른 레일리-산란 신호의 변화를 측정함으로써 방향족 유기 화합물을 검출할 수 있다.

[0052] 예시적인 구현예에서, 상기 검출 방법은, 그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉 탐침체의 표면에 검출하고자 하는 방향족 휘발성 유기 화합물을 노출시키는 단계, 방향족 휘발성 유기 화합물의 노출 전과 후 예컨대 암시야 현미경을 이용하여 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 신호를 측정하는 단계, 및 측정된 신호에서 레일리-산란 스펙트럼의 파장 변화를 통해 방향족 휘발성 유기 화합물을 검출하는 단계를 포함할 수 있다.

[0053] 이와 같이 본 발명의 구현예들에서는 예컨대 암시야 현미경을 이용하여 단일 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 신호를 측정함으로써 방향족 휘발성 유기화합물을 높은 민감도로 감지할 수 있다.

[0054] 또한, 본 발명의 구현예들에서는, 종래와 달리, 여러 개의 기판을 따로 제작할 필요 없이 하나의 기판에서 순차적으로 물질을 첨가하는 방식을 사용함으로서 간단한 기판 제작 및 분석 과정을 제공할 수 있다. 또한, 단위 입자 수준에서의 분석을 통해 분석에 사용되는 샘플의 부피를 현저히 감소시킴으로써, 소량의 실제 시료를 간단하게 분석할 수 있다.

[0055] 이하, 실시예 및 실험을 통하여 더욱 상세히 설명하지만, 이하에 기재된 내용에 본 발명이 한정되지 않는다.

[0056] [실시예]

[0057] <양전하를 띄는 금 나노입자의 제조>

[0058] 증류수 37.5 ml에 60 nm 구형 금 나노입자 용액 12.5 ml를 균일하게 교반시켜 섞어주었다. 다음으로 0.2 M 농도를 가지는 $NH_3OH \cdot H_2O$ 용액 0.281 ml를 혼합용액에 주입하였다. 그리고 1% 농도를 가지는 $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 0.5 ml를 방울 방울(dropwise) 천천히 혼합용액에 넣어준 후 10분간 반응시켰다.

[0059] 도 2는 본 발명의 실시예에서 사용된 플라즈모닉 탐침체로 사용한 금 나노입자의 주사전자현미경(TEM) 사진이다. 도 2에서 알 수 있듯이, 해당 금 나노 입자 크기는 평균 80 nm 이다(60nm 구형 금 나노 입자가 성장하여 80nm로 된 것이다).

[0060] <음전하를 띄는 그래핀 산화물의 제조>

[0061] 그래파이트 산화물(Graphite oxide) 0.05g을 황산 50 ml에 넣은 후 균일하게 혼합되도록 교반하였다. 다음으로 과망간산칼륨($KMnO_4$) 0.15g을 추가적으로 넣었다. 3시간 동안 반응을 시킨 후 교반을 멈추었다. 상기 과정의 온도는 모두 45℃에서 진행되었다.

[0062] 교반을 멈춘 혼합 용액을 이중 반응기로 옮긴 뒤 실린지를 이용하여 과산화수소수(H_2O_2) 100 ml를 20분 동안 천천히 주입하였다. 과산화수소수를 주입한 후 1시간 동안 균일하게 교반시켰다.

[0063] 상기 과정의 온도는 5℃에서 진행되었다. 교반을 멈춘 후 1시간 동안 추가적으로 초음파처리(Sonication)를 해주었다.

[0064] 초음파처리 후 원심분리와 세척을 통한 후처리 과정을 진행한 후 증류수에 분산하여 보관하였다. 추가적으로 200 nm 실린지 필터를 이용하여 증류수에 분산되어 있는 그래핀 산화물을 걸렀다. 이 과정을 통해 그래핀 산화물을 200 nm 이하로 줄일 수 있다.

[0065] 도 3은 본 발명의 실시예에서 사용된 그래핀 산화물의 주사전자현미경(TEM) 사진(도 3a)과 라만 신호이다(도

3b). 해당 그래핀 산화물의 크기는 평균 200 nm 이하이다. 라만 신호에서 표시된 D, G 밴드를 통해 그래핀 산화물임을 확인할 수 있다.

[0066] 도 4는 본 발명의 실시예에서 사용된 금속 나노입자(GNP: gold nano particle)와 그래핀 산화물(GO: graphene oxide)의 제타 전위 결과이다. 플라즈모닉 탐침체로 사용한 금속 나노입자는 양전하를, 그래핀 산화물은 음전하를 나타냄을 알 수 있다.

[0067] <그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉 탐침체의 제조 및 방향족 휘발성 유기화합물의 검출>

[0068] 금 나노입자를 유리 슬라이드에 고정화시키기 전에 먼저 유리 기판을 부피대비 5 % 농도의 MPTMS [(3-mercaptopropyl)trimethoxysilane] 용액에 담근다. 2시간 동안의 처리시간을 가진 유리 슬라이드를 꺼내어 에탄올로 씻어낸 후 질소 가스로 건조시켰다. 다음으로 금 나노입자를 고정화시키기 위하여 표면이 개질된 유리 슬라이드에 양전하를 띄는 80 nm의 크기를 가지는 구형 금 나노입자 용액 200 ul를 떨어뜨리고 30초간 처리한 뒤, 증류수를 이용하여 남아있는 금 나노입자 용액을 제거하였다.

[0069] 개질된 유리 기판에 고정화 된 80 nm의 크기를 가지는 구형 금 나노입자의 레일리-산란 스펙트럼을 암시야 현미경을 사용하여 측정하였다.

[0070] 동일한 유리 슬라이드에서 금 나노입자가 고정화 된 위치에 음전하를 띄고 200 nm 이하의 크기를 가지는 그래핀 산화물 용액 200 ul를 떨어뜨렸다. 30분간 처리한 뒤, 남아있는 그래핀 산화물 용액을 증류수를 이용하여 깨끗하게 제거한 후, 암시야 현미경을 사용하여 유리 슬라이드에 고정화되어 있는 그래핀 산화물로 기능화된 금 나노입자의 레일리-산란 스펙트럼을 측정하였다.

[0071] 동일한 유리 기판을 1 mM의 농도를 가지는 톨루엔 용액에 처리한 후, 깨끗하게 씻어내고 건조시켰다. 다음으로, 톨루엔이 결합한 그래핀 산화물로 기능화된 금 나노입자의 레일리-산란 스펙트럼을 암시야 현미경을 사용하여 측정하였다. 측정한 모든 스펙트럼은 정규화(Normalization) 과정을 통해 처리하였다.

[0072] [비교예]

[0073] 상기 실시예와 동일하게 유기 기판 상에 금 나노 입자를 준비하되, 음전하를 띄는 그래핀 산화물로 기능화하지 않았다.

[0074] 그래핀 산화물로 기능화되지 않은 금 나노 입자가 고정된 유리 기판 상에 1 mM의 농도를 가지는 톨루엔 용액을 처리한 후, 깨끗하게 씻어내고 건조시켰다. 그래핀 산화물로 기능화되지 않은 금 나노입자의 레일리-산란 스펙트럼을 암시야 현미경을 사용하여 측정하였다. 측정한 모든 스펙트럼은 정규화(Normalization) 과정을 통해 처리하였다.

[0075] 도 5는 본 발명의 비교예 및 실시예에 있어서 단일 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 신호 변화를 나타낸 대표적인 그래프이다.

[0076] 도 5a는 그래핀 산화물로 기능화 되지 않은 플라즈모닉 탐침체[비교예: GNP]에 톨루엔을 노출(1hr, 24hr)시킨 뒤 각 단계별로 측정한 결과이며, 도 5b는 그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉 탐침체[실시예: GNP/GO]에 톨루엔을 노출(1hr, 24hr)시킨 뒤 측정한 결과를 나타낸다. 참고로, 도 5a의 붉은 색으로 표시된 GNP는 도 5b에서 GNP에 GO를 처리하는 시간과 같은 시간 동안 방치한 GNP를 의미한다.

[0077] 도 5a의 비교예 경우에 비하여 도 5b의 실시예의 경우 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 신호가 확연히 변한 것을 확인할 수 있다.

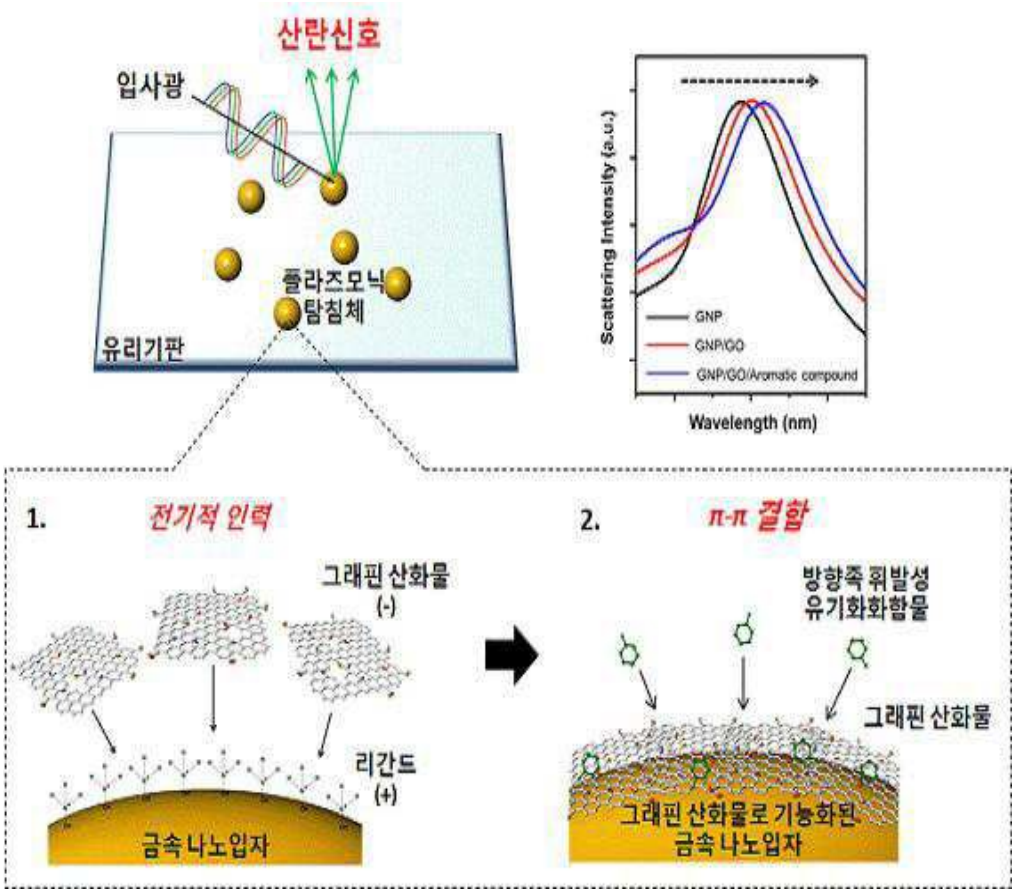
[0078] 이와 같이 레일리-산란 신호의 평균 변화를 통해, 그래핀 산화물로 기능화된 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 신호 변화(빨간색)를 확인할 수 있으며, 이를 통해 방향족 유기 화합물(본 실시예의 경우 톨루엔)을 검출할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0079] 도 6은 본 발명의 비교예 및 실시예에 있어서 5개의 개별적인 플라즈모닉 탐침체의 톨루엔 처리 전 후 레일리-산란 신호 변화의 평균값이다.

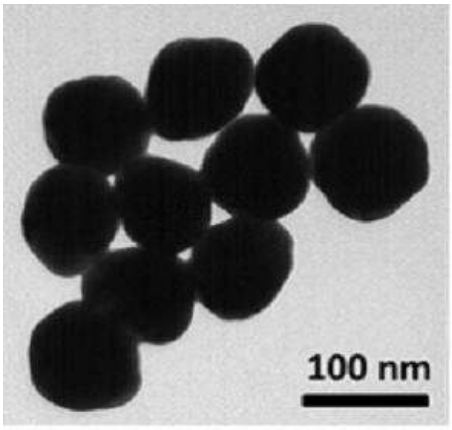
[0080] 도 6에서 검은색은 비교예인 그래핀 산화물로 기능화 되지 않은 플라즈모닉 탐침체(Bare GNP)의 레일리-산란 신호의 변화이고, 빨간색은 그래핀 산화물로 기능화된 실시예의 플라즈모닉 탐침체(GNP/GO)의 산란 신호의 변화이다. 톨루엔의 농도는 1 mM이며, 처리시간은 1시간과 24시간이다. 도 6에서도 비교예와 달리 실시예의 경우 플라즈모닉 탐침체의 레일리-산란 신호가 확연히 변한 것을 확인할 수 있다.

도면

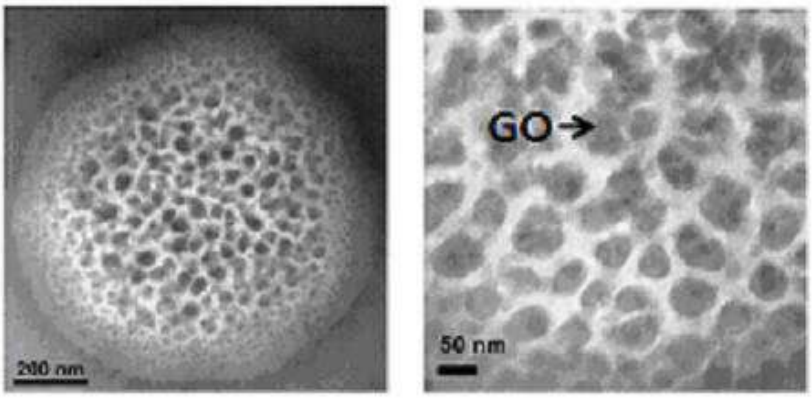
도면1



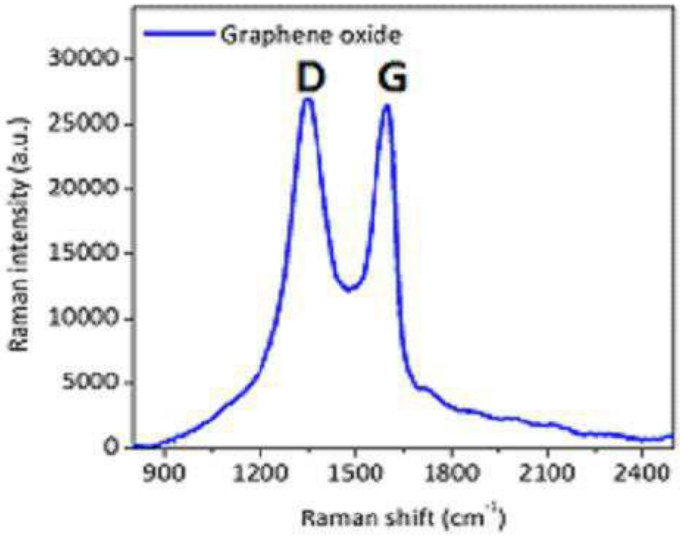
도면2



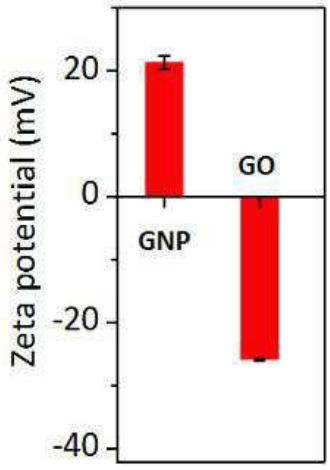
도면3a



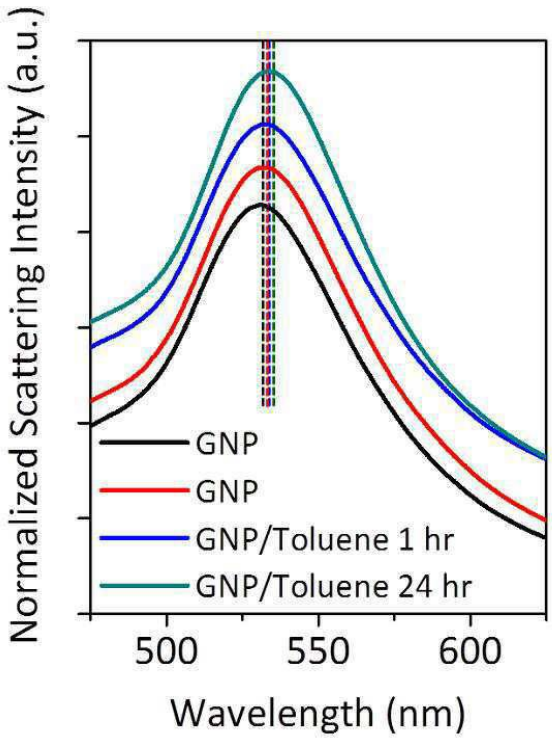
도면3b



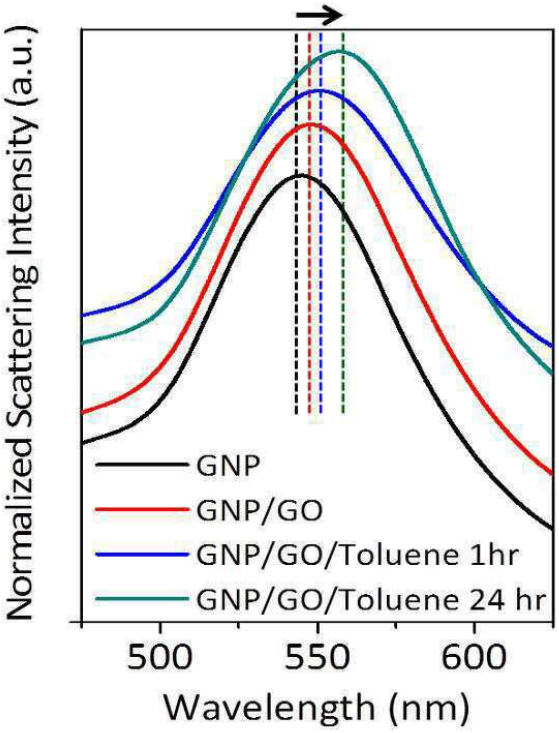
도면4



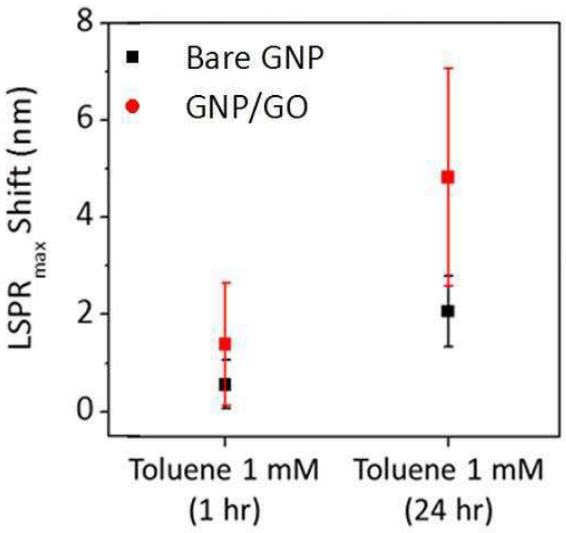
도면5a


Normalized Scattering Intensity (a.u.)
GNP
GNP
GNP/Toluene 1 hr
GNP/Toluene 24 hr
500
550
600
Wavelength (nm)

도면5b


Normalized Scattering Intensity (a.u.)
GNP
GNP/GO
GNP/GO/Toluene 1hr
GNP/GO/Toluene 24 hr
500
550
600
Wavelength (nm)

도면6


8
6
4
2
0
LSPR$_{max}$ Shift (nm)
Bare GNP
GNP/GO
Toluene 1 mM
(1 hr)
Toluene 1 mM
(24 hr)