

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0117432

(43) 공개일자 2020년10월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 1/00 (2017.01) B22F 1/00 (2006.01)
B22F 7/06 (2006.01) B82B 3/00 (2017.01)
C25D 5/02 (2006.01) C25D 5/18 (2006.01)
C25D 7/00 (2006.01) G01J 3/44 (2006.01)
G01N 21/65 (2006.01) B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

B82B 1/005 (2013.01)
B22F 1/0003 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0039535

(22) 출원일자 2019년04월04일

심사청구일자 2020년06월04일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

강태욱

서울특별시 양천구 목동중앙로 143, 101동 406호

유수연

서울특별시 성북구 화랑로48길 16, 125동 901호

황금래

서울특별시 강서구 강서로20길 25, 403호

(74) 대리인

최우성

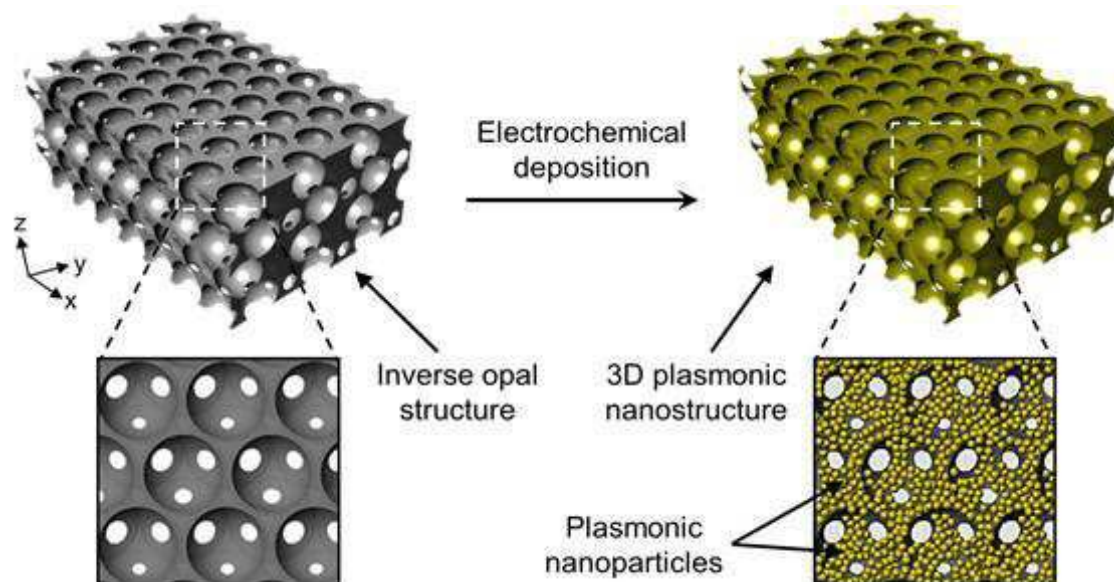
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 플라즈모닉 역오팔 구조체, 플라즈모닉 역오팔 구조체 제조 방법, 이를 활용한 표면증강라만 분광 기반 분자 검출 장치 및 방법

(57) 요약

3차원 다공성 구조체인 역오팔 구조체에 플라즈모닉 나노입자를 형성시킴으로써, 검출하고자 하는 분자의 확산 이동이 자유롭고 보다 민감한 검출이 가능한 플라즈모닉 역오팔 구조체 및 그 제조 방법, 해당 플라즈모닉 역오팔 구조체를 활용한 표면증강라만분광 기반 분자 검출 장치 및 방법이 개시된다. 해당 분자 검출 장치 및 방법은, 고감도이며, 수용액뿐만 아니라 기상의 분자 검출에 광범위하게 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B22F 7/06 (2013.01)
B82B 3/0009 (2013.01)
C25D 5/02 (2013.01)
C25D 5/18 (2020.08)
C25D 7/00 (2020.08)
G01J 3/44 (2013.01)
G01N 21/658 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016R1A2B3014157
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	재단법인 한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업
연구과제명	프로그래밍 기법을 이용한 자기조립체 기반 차세대 플라스모닉 복합 나노구조체 개발 및 응용
기 여 율	1/3
과제수행기관명	서강대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2019.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016R1A6A1A03012845
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	재단법인 한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업
연구과제명	뇌질환 약물 평가 기능 나노바이오칩 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	서강대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018M3D3A1A01055759
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	재단법인 한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	표면증강라만분광법을 이용한 비평형 용존 C1 가스 및 대사산물 실시간 모니터링 기술 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	서강대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

청구범위유예 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

역오팔 구조체; 및

상기 역오팔 구조체에 포함된 플라즈모닉 나노 입자;를 포함하는, 플라즈모닉 역오팔 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 플라즈모닉 나노 입자는 역오팔 구조체의 골격에 전기화학적 증착법으로 형성된 것인, 플라즈모닉 역오팔 구조체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 역오팔 구조체는 TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 , ZnO_2 , SnO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , SiC 로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상으로 이루어지는 것인, 플라즈모닉 역오팔 구조체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 플라즈모닉 나노입자는 Au , Ag , Pd , Pt , Al , Cu , 및 Ni 로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 또는 둘 이상의 합금인, 플라즈모닉 역오팔 구조체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 플라즈모닉 나노입자는 3 내지 1000 nm의 크기를 가지는 것인, 플라즈모닉 역오팔 구조체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 플라즈모닉 나노입자는 구, 막대, 타원체, 텐드리머, 사면체, 육면체, 팔면체, 2차원 사각형 및 2차원 삼각형 형상으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 형상을 갖는 것인, 플라즈모닉 역오팔 구조체.

청구항 7

전기화학적 증착법을 통하여 역오팔 구조체에 플라즈모닉 나노 입자를 형성하는, 플라즈모닉 역오팔 구조체 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 방법은, 역오팔 구조체를 금속 전구체 용액에 제공하는 단계; 상기 역오팔 구조체를 포함하는 금속 전구체 용액에 전압을 인가하는 단계; 및 역오팔 구조체를 용액에서 꺼내고 세척하는 단계;를 포함하는, 플라즈모닉 역오팔 구조체 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 금속 전구체 용액은 Au, Ag, Pd, Pt, Al, Cu, 및 Ni로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속의 전구체 용액 또는 해당 금속 전구체 용액을 포함하는 혼합액인, 플라즈모닉 역오팔 구조체 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 방법은, 상기 금속 전구체 용액의 농도 조절을 통하여 플라즈모닉 나노 입자의 크기를 조절하는 것인, 플라즈모닉 역오팔 구조체 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 플라즈모닉 역오팔 구조체를 포함하는, 표면증강라만분광 기반 분자 검출 장치.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 장치는, 상기 플라즈모닉 역오팔 구조체를 포함하는 분자 검출부; 및 표면증강라만분광 기반 분자 검출을 위한 광원을 포함하는 광조사부;를 포함하는 것인, 표면증강라만분광 기반 분자 검출 장치.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 장치는, 검출 대상 분자를 포함하는 것이고, 상기 검출 대상 분자는 액상 또는 기상에 존재하는 분자인, 표면증강라만분광 기반 분자 검출 장치.

청구항 14

플라즈모닉 역오팔 구조체를 이용하여 검출 대상 분자를 검출하는, 표면증강라만분광 기반 분자 검출 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 방법은, 상기 플라즈모닉 역오팔 구조체를 검출하고자 하는 검출 대상 분자에 노출시키는 단계;

플라즈모닉 역오팔 구조체 내부의 플라즈모닉 나노입자 주변으로 검출 대상 분자를 확산 이동시키는 단계; 및

상기 플라즈모닉 역오팔 구조체에 광원을 조사하여 방출되는 표면증강라만산란 신호로부터 검출 대상 분자를 검출하는 단계;를 포함하는, 표면증강라만분광 기반 분자 검출 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 플라즈모닉 역오팔 구조체, 해당 플라즈모닉 역오팔 구조체 제조 방법, 이를 활용한 표면증강라만분광 기반 분자 검출 장치 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 플라즈모닉 나노구조체(plasmonic nanostructure)를 활용한 표면증강라만분광법(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) 기반 검출 방법은 레이저를 조사해주었을 때 나노구조체에서 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance) 현상이 발생하여 주변 전자기장이 강하게 증폭되고, 이로 인해 주변 분자의 고유 라만 산란 신호가 강하게 증폭되는 현상을 활용한다.

[0004] 이로 인해 표면증강라만분광법 기반 검출 방법은 높은 민감도(sensitivity)를 가지며, 주변 분자의 고유의 신호인 라만 산란 신호를 측정하기 때문에 높은 선택도(selectivity)를 가지고 있다. 이러한 이유로 차세대 검출 기법으로서 환경 모니터링, 바이오센싱 등 다양한 분야에서 각광받고 있으며 표면증강라만분광법 기반 검출을 위한 플라즈모닉 나노구조체의 제조에 대해 많은 연구가 진행되고 있다.

[0005] 플라즈모닉 나노구조체는 일반적으로 2차원 고체 기판에 에너지 빔 리소그래피(e-beam lithography), 포토리소그래피(photolithography) 등의 식각 공정이나 화학증착법, 물리증착법 등의 증착 방법, 용액 상의 금속 나노입자의 자가 배열을 활용하는 방법 등을 통해 제조된다.

[0006] 그러나, 이러한 기존의 제조 방법들은 평면 상에 2차원 구조의 플라즈모닉 나노구조체를 제조하는 데에 국한되어 있어, 면적(2차원)이 아닌 부피(3차원)로서 존재하는 레이저 초점 내에서 전자기장을 증폭시키는 플라즈모닉 나노구조체의 개수가 제한되어 있다.

[0007] 이러한 이유로, 3차원 플라즈모닉 나노구조체 즉, 수직 방향으로도 플라즈모닉 나노구조체가 존재하기 때문에 고유의 라만 신호가 증폭되는 분자의 개수가 2차원 플라즈모닉 나노구조체에 비해서 월등히 많은 3차원 플라즈모닉 나노구조체를 제조하는 방법에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

[0008] 기존의 3차원 플라즈모닉 나노구조체를 제조하는 방법은 나노 입자 용액을 고체 기판에 떨어트린 후 말리는 방법(비특허문헌 1), 막대 형태의 나노입자를 층층이 쌓는 방법(비특허문헌 2), 미세유체관 내에서 나노입자보다 작은 크기의 관 입구에 나노입자를 모으는 방법(비특허문헌 3), 빛을 조사해주었을 때 발생하는 불균일한 전기장으로 인해 광전도성 기판에 나노입자를 모으는 방법(비특허문헌 4) 등이 있다.

[0009] 그러나, 이러한 기존의 3차원 플라즈모닉 나노구조체의 경우, 전자기장 증폭이 강하게 일어나는 나노구조체 내부로의 분자 확산이 제한되어 있어 검출하고자 하는 분자에 대한 3차원 플라즈모닉 나노구조체의 장점이 충분히 발휘되지 않는다는 문제점이 있다.

[0010]

선행기술문헌

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) R. A. Alvarez-Puebla, A. Agarwal, P. Manna, B. P. Khanal, P. Aldeanue-va-Potel, E. Carbo-Argibay, N. Pazos-Perez, L. Vigderman, E.R. Zubarev, N. A. Kotov and L. M. Liz-Marzan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 108, 8157 (2011).

(비특허문헌 0002) M. Chen, I.Y. Phang, M.R. Lee, J.K.W. Yang and X.Y. Ling, Langmuir, 29, 7061 (2013).

(비특허문헌 0003) M. Wang, N. Jing, I.H. Chou, G. L. Cote and J. Kameoka, Lab Chip, 7, 630 (2007).

(비특허문헌 0004) H. Hwang, D. Han, Y. J. Oh, Y. K. Cho, K. H. Jeong and J. K. Park, Lab Chip, 11, 2518 (2011).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 일측면에서, 플라즈모닉 나노 입자가 역오팔 구조체에 3차원으로 형성되어 있어 라만 신호가 증폭되는 분자의 개수가 기존의 2차원 또는 3차원 플라즈모닉 나노구조체에 비해서 월등히 많아 민감한 검출이 가능한, 플라즈모닉 역오팔 구조체, 플라즈모닉 역오팔 구조체 제조 방법, 이를 활용한 표면 증강라만분광 기반 분자 검출 장치 및 방법을 제공하고자 한다.
- [0013] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 다른 일측면에서, 3차원 다공성 구조체인 역오팔 구조체를 골격으로 함으로써 3차원 구조체 내부로의 검출하고자 하는 분자의 확산 이동이 자유로워 검출 민감도가 더욱 향상될 수 있는, 플라즈모닉 역오팔 구조체, 플라즈모닉 역오팔 구조체 제조 방법, 이를 활용한 표면증강라만분광 기반 분자 검출 장치 및 방법을 제공하고자 한다.
- [0014] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 또 다른 일측면에서, 3차원 플라즈모닉 나노 구조체를 용이하게 형성할 수 있는 플라즈모닉 역오팔 구조체 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0015]

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 역오팔 구조체; 및 상기 역오팔 구조체에 포함된 플라즈모닉 나노 입자;를 포함하는, 플라즈모닉 역오팔 구조체를 제공한다.
- [0017] 예시적인 구현예에서, 상기 플라즈모닉 나노 입자는 역오팔 구조체의 골격에 전기화학적 증착법으로 형성된 것일 수 있다.
- [0018] 예시적인 구현예에서, 상기 역오팔 구조체는 TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 , ZnO_2 , SnO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , SiC 로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상으로 이루어지는 것일 수 있다.
- [0019] 예시적인 구현예에서, 상기 플라즈모닉 나노입자는 Au, Ag, Pd, Pt, Al, Cu, 및 Ni로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 또는 둘 이상의 합금일 수 있다.
- [0020] 예시적인 구현예에서, 상기 플라즈모닉 나노입자는 3 내지 1000 nm의 크기를 가지는 것일 수 있다.
- [0021] 예시적인 구현예에서, 상기 플라즈모닉 나노입자는 구, 막대, 타원체, 텐드리머, 사면체, 육면체, 팔면체, 2차원 사각형 및 2차원 삼각형 형상으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 형상을 갖는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 전기화학적 증착법을 통하여 역오팔 구조체에 플라즈모닉 나노 입자를 형성하는, 플라즈모닉 역오팔 구조체 제조 방법을 제공한다.
- [0023] 예시적인 구현예에서, 상기 방법은, 역오팔 구조체를 금속 전구체 용액에 제공하는 단계; 및 상기 역오팔 구조체를 포함하는 금속 전구체 용액에 전압을 인가하는 단계;를 포함하는 것이고, 역오팔 구조체를 용액에서 꺼내고 세척하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0024] 예시적인 구현예에서, 상기 금속 전구체 용액은 Au, Ag, Pd, Pt, Al, Cu, 및 Ni로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속의 전구체 용액 또는 해당 금속 전구체 용액을 포함하는 혼합액일 수 있다.
- [0025] 예시적인 구현예에서, 상기 방법은, 상기 금속 전구체 용액의 농도 조절을 통하여 플라즈모닉 나노 입자의 크기를 조절하는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 전술한 플라즈모닉 역오팔 구조체를 포함하는 표면증강라만분광 기반 분자 검출 장치를 제공한다.

- [0027] 예시적인 구현예에서, 상기 장치는, 상기 플라즈모닉 역오팔 구조체를 포함하는 분자 검출부; 및 표면증강라만 분광 기반 분자 검출을 위한 광원을 포함하는 광조사부;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 예시적인 구현예에서, 상기 장치는, 검출 대상 분자를 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 검출 대상 분자는 액상 또는 기상에 존재하는 분자일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 전술한 플라즈모닉 역오팔 구조체를 이용하여 검출 대상 분자를 검출하는 표면증강라만분광 기반 분자 검출 방법을 제공한다.
- [0030] 예시적인 구현예에서, 상기 방법은, 상기 플라즈모닉 역오팔 구조체를 검출하고자 하는 검출 대상 분자에 노출시키는 단계; 플라즈모닉 역오팔 구조체 내부의 플라즈모닉 나노입자 주변으로 검출 대상 분자를 확산 이동시키는 단계; 및 상기 플라즈모닉 역오팔 구조체에 광원을 조사하여 방출되는 표면증강라만산란 신호로부터 검출 대상 분자를 검출하는 단계;를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 예시적인 구현예들의 플라즈모닉 역오팔 구조체는, 다공성 나노 구조체인 역오팔 구조체에 플라즈모닉 나노입자가 3차원으로 형성되어 있어 라만 신호가 증폭되는 분자의 개수가 월등히 많게 되고 또한 규칙적으로 연결된 기공을 가지는 다공성 구조이기 때문에 검출하고자 하는 분자의 내부로의 확산 이동이 자유로워 분자를 보다 민감하게 검출할 수 있다.
- [0033] 이러한 플라즈모닉 역오팔 구조체를 이용한 분자 검출 장치 및 방법은, 고감도이며, 수용액뿐만 아니라 기상의 분자 검출에 광범위하게 활용될 수 있다.
- [0034]

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 예시적인 일 구현예에서, 전기화학적 증착법을 통해 역오팔 구조체 표면에 플라즈모닉 나노입자를 형성시킴으로써 3차원 형태의 플라즈모닉 역오팔 구조체를 제조하는 방법을 나타내는 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에서, 전기화학적 증착법을 통해 이산화티타늄(titanium dioxide, TiO_2) 역오팔 구조체에 금 나노입자를 형성시킴으로써 제조한 플라즈모닉 역오팔 구조체를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에서, 전기화학적 증착법을 통해 이산화티타늄(titanium dioxide, TiO_2) 역오팔 구조체에 금 나노입자를 형성시킴으로써 제조한 플라즈모닉 역오팔 구조체를 EDS(energy dispersive spectroscopy)로 분석한 결과를 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에서, 다양한 농도(250 μM , 500 μM , 1 mM, 2 mM)의 금 전구체 용액을 활용한 전기화학적 증착법을 통해 이산화티타늄 역오팔 구조체에 다양한 크기의 금 나노입자를 형성한 플라즈모닉 역오팔 구조체를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에서, 다양한 전압(2 V, 1 V, -1 V, -2 V)을 활용한 전기화학적 증착법을 통해 이산화티타늄 역오팔 구조체에 다양한 크기의 은 나노입자를 형성한 플라즈모닉 역오팔 구조체를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 비교예의 고체 평면 기판에 금 나노입자가 배열된 2차원 플라즈모닉 나노구조체 및 본 발명 실시예의 플라즈모닉 역오팔 구조체를 각각 활용하여 수용액 상에 존재하는 malachite green isothiocyanate(MGITC)의 표면증강라만분광법을 통한 검출 민감도를 비교한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 용어 정의
- [0037] 본 명세서에서, 나노란 달리 한정하지 않는 한 1000nm 이하를 의미한다.
- [0038] 본 명세서에서, 플라즈모닉 역오팔 구조체란 역오팔(inverse opal) 구조체에 플라즈모닉 나노 입자가 3차원적으

로 형성(배치)된 구조체를 의미한다. 여기서, 3차원 적으로 형성(배치)되었다는 것은 플라즈모닉 나노 입자가 역오팔 구조체 중에서 두 개의 좌표축(x, y축) 방향으로만 배치된 것이 아니라 z축 방향까지 포함한 총 3개의 좌표축 방향으로 형성(배치)되어 있는 것을 의미한다.

[0039] 본 명세서에서 플라즈모닉 역오팔 구조체 표면이란 구조체의 상부 표면뿐만 아니라 다공성 구조체인 역오팔 구조체의 내부 기공 표면을 포함하는 의미이다.

[0040] 본 명세서에서 2차원이란 구조체의 가로 크기와 세로 크기 사이에는 1오더(order) 이상의 차이(at least one order of magnitude difference)가 나지 않지만, 가로 크기와 두께 및 세로 크기와 두께 사이에 1오더(order) 이상의 차이(at least one order of magnitude difference)가 나는 것을 의미한다. 즉, 가로 크기와 세로 크기는 1오더 이상 차이가 나지 않을 정도로 유사한 크기 범위 내에 있지만, 두께는 가로 크기 및 세로 크기와 1오더 이상 차이가 나는 작은 크기를 가지는 것을 2차원 구조체(예컨대 판형이라고 부를 수 있다)라고 한다. 참고로, A와 B의 크기 사이에 1오더(order) 이상 차이가 난다는 것은 당해 분야에 흔히 사용되는 표현으로서 A와 B의 크기가 적어도 10배 이상 차이가 나는 것을 의미한다.

[0041] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는 기존의 3차원 플라즈모닉 나노 구조체와 달리, 나노 구조체 내부로 검출 분자의 확산 이동이 자유롭고, 이에 따라 민감도가 더욱 향상된 새로운 형태의 3차원 플라즈모닉 나노구조체를 제공하고자 한다. 이하에서 본 발명의 예시적인 구현예들을 더욱 상술한다.

[0042]

[0043] 플라즈모닉 역오팔 구조체 및 그 제조 방법

[0044] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는 역오팔 구조체에 플라즈모닉 나노입자가 3차원으로 배치된 3차원 다공성 플라즈모닉 나노구조체인 플라즈모닉 역오팔 구조체를 제공한다.

[0045] 역오팔 구조체는 규칙적으로 연결된 기공들을 통하여 분자들이 내부로 자유롭게 확산 이동이 가능한 다공성 구조체이다. 이러한 역오팔 구조체를 통해 내부 벽면을 따라 플라즈모닉 나노입자를 형성하여 3차원 플라즈모닉 나노구조체를 제조하는 것이 가능하다.

[0046] 도 1은 본 발명의 예시적인 일 구현예에서, 전기화학적 증착법을 통해 역오팔 구조체의 표면 즉, 다공성 구조체 골격의 표면에 플라즈모닉 나노입자를 형성시킴으로써 3차원 형태의 플라즈모닉 역오팔 구조체를 제조하는 방법을 나타내는 개략도이다.

[0047] 비제한적인 예시에서, 상기 역오팔 구조체는 조성이 TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 , ZnO_2 , SnO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , SiC 로 구성된 그룹에서 선택되는 하나 이상의 것을 포함할 수 있다.

[0048] 비제한적인 예시에서, 상기 플라즈모닉 나노입자는 직경은 3 내지 1000 nm이며, 조성은 Au, Ag, Pd, Pt, Al, Cu, 및 Ni로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 또는 둘 이상의 합금을 포함할 수 있다.

[0049] 비제한적인 예시에서, 상기 플라즈모닉 나노입자는 구, 막대, 타원체, 텐드리머, 사면체, 육면체, 팔면체, 2차원 사각형 및 2차원 삼각형 형상으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 형상을 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는 또한, 전기화학적 증착법을 통하여 역오팔 구조체에 플라즈모닉 나노입자를 제공하는 플라즈모닉 역오팔 구조체 제조 방법을 제공한다.

[0051] 예시적인 구현예에서, 상기 방법은, 역오팔 구조체를 금속 전구체 용액에 제공하는 단계; 상기 역오팔 구조체를 포함하는 금속 전구체 용액에 전압을 인가하는 단계;를 포함할 수 있다. 또한, 여기서, 전압 인가 후, 상기 역오팔 구조체를 용액에서 꺼내어 세척하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0052] 비제한적인 예시에서, 상기 금속 전구체 용액은 Au, Ag, Pd, Pt, Al, Cu, 및 Ni로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속의 전구체 용액 또는 혼합액을 포함할 수 있다.

[0053] 비제한적인 예시에서, 상기 전압은 -2 V, -1 V, 1 V, 2 V일 수 있다.

[0055] 플라즈모닉 역오팔 구조체를 이용한 표면증강라만분광 기반 분자 검출 장치 및 방법

[0056] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 전술한 플라즈모닉 역오팔 구조체를 활용하여 표면증강라만분광을 기반으로 한 분자 검출 장치 및 방법을 제공한다. 즉, 플라즈모닉 역오팔 구조체에 레이저와 같은 광원을 조사하여 플

라즈모닉 역오팔 구조체 내부에 확산 이동된 분자를 표면증강라만산란 신호로 검출할 수 있다.

[0057] 예시적인 구현예에서, 해당 장치는, 상기 플라즈모닉 역오팔 구조체를 포함하는 분자 검출부; 및 상기 표면증강 라만분광 기반 분자 검출을 위한 광원을 포함하는 광조사부;를 포함할 수 있다.

[0058] 예시적인 구현예에서, 상기 분자 검출부의 플라즈모닉 역오팔 구조체에서는 분자의 라만신호를 증폭시키는 플라즈모닉 나노입자가 역오팔 구조체 내에 3차원으로 형성(배치)되어 있기 때문에, 검출하고자 하는 분자의 확산 이동이 자유로워 보다 민감하게 분자를 검출하는 것이 가능하다. 즉, 기존의 3차원 나노 구조체들의 경우 나노 입자들끼리 붙어있게 되고 확산 이동이 자유롭지 못했던 반면, 본 발명의 구현예들에 따른 플라즈모닉 역오팔 구조체에서는, 역오팔 구조체의 규칙적으로 연결된 기공에 의하여 분자의 확산 이동이 자유롭게 된다.

[0059] 예시적인 구현예에서, 상기 광조사부는 광원을 상기 플라즈모닉 역오팔 구조체에 조사하는 것이다. 즉, 광학적 센서인 금속 나노구조체에 광원, 예컨대 레이저를 조사하여 분자를 검출할 수 있다.

[0060] 예시적인 구현예에서, 상기 분자 검출부에 레이저와 같은 광원을 조사하여 플라즈모닉 역오팔 구조체 내부에 확산 이동된 분자를 표면증강라만산란 신호로 검출할 수 있다.

[0061] 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.

[실시예: 금 플라즈모닉 역오팔 구조체 제조]

[0064] 금속 전구체를 함유하는 용액에 TiO_2 역오팔 구조체를 담그고 정전압을 10 - 30분간 가해주었다.

[0065] 도 2는 본 발명의 실시예에서, TiO_2 역오팔 구조체를 1 mM의 금 전구체 용액에 담그고 -1 V의 전압을 30분간 가해주어 제작한 플라즈모닉 역오팔 구조체를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.

[0066] 도 2로부터 확인할 수 있듯이, 역오팔 구조체의 다공성 골격 표면에 플라즈모닉 나노입자가 전기 증착되어 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0067] 도 3은 본 발명의 실시예에서, TiO_2 역오팔 구조체를 1 mM의 금 전구체 용액에 담그고 -1 V의 전압을 30분간 가해주어 제조한 플라즈모닉 역오팔 구조체를 EDS를 통하여 원소 분석한 결과이다. 역오팔 구조체 표면에 전기 증착 형성된 나노입자가 금 전구체에서 형성된 금 나노입자인 것을 확인할 수 있다.

[0068] 도 4는 본 발명의 실시예에서, TiO_2 역오팔 구조체를 각각 250 μM , 500 μM , 1 mM, 2 mM의 금 전구체 용액에 담그고 -1 V의 전압을 30분간 가해주어 제작한 플라즈모닉 역오팔 구조체를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 금 전구체 용액의 농도 조절을 통하여 형성된 금 나노입자의 크기를 조절할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0069] 도 5는 본 발명의 실시예에서, TiO_2 역오팔 구조체를 2 mM의 은 전구체 용액에 담그고 각각 2 V, 1 V, -1 V, -2 V의 전압을 10분간 가해주어 제작한 플라즈모닉 역오팔을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이며, 금뿐만 아니라 은으로도 플라즈모닉 역오팔 구조체를 제작할 수 있고, 은 나노입자의 크기 조절도 가능하다는 것을 확인할 수 있다.

[비교예: 2차원 플라즈모닉 나노 구조체 제조]

[0072] 지름이 44nm인 구형 금 나노 입자를 함유하는 수용액 9ml에 n-헥산 3ml를 조심스럽게 첨가하여 계면을 형성한 후 나노입자 수용액상에 에탄올 4.5ml를 첨가하고 6시간동안 상온에서 n-헥산을 모두 증발시켰다.

[0073] 가로세로 길이가 1cm 인 평면의 실리콘 웨이퍼(silicon wafer) 기판을 물/공기 계면에 배열된 금 나노 입자에 접촉을 시킴으로써 금 나노 입자 배열체를 기판에 전이시켰다. 금 나노입자 배열체가 전이된 기판을 물로 세척 및 건조 후 2차원 플라즈모닉 나노 구조체로서 활용하였다.

[0075] [실험예: 플라즈모닉 역오팔 구조체를 활용한 분자 검출]

[0076] 금 전구체를 활용하여 제조한 플라즈모닉 역오팔 구조체를 MGITC가 함유된 수용액에 넣은 후 532 nm 파장 레이저를 1초간 노출시켜 라만 신호를 측정하였다. 또한, 수용액 상에 분산된 MGITC를 검출하기 위한 비교예로서, 비교예의 2차원 플라즈모닉 나노구조체를 이용하였다.

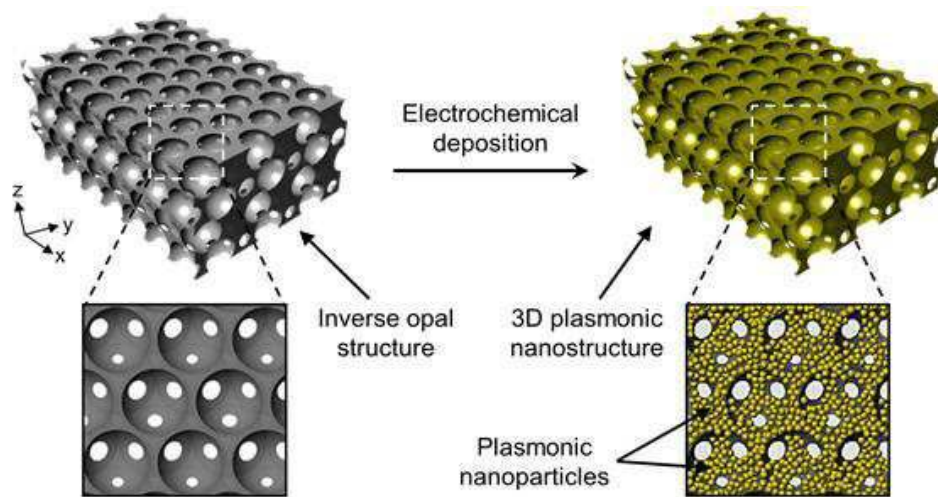
[0077] 도 6은 본 발명 비교예의 2차원 플라즈모닉 나노구조체 및 본 발명 실시예의 플라즈모닉 역오팔 구조체를 각각 이용하여 표면증강라만분광을 기반으로 수용액 상에 분산된 MGITC를 검출한 결과이다.

[0078] 도 6에 도시된 바와 같이, 2차원 플라즈모닉 나노구조체를 활용한 경우에는 10^{-5} M에서만 MGITC의 표면증강라만 산란 신호가 관찰되지만(도 6 왼쪽 그래프), 플라즈모닉 역오팔 구조체를 활용한 경우에는 10^{-6} M까지도 MGITC의 표면증강라만산란 신호가 관찰되는 것을 확인할 수 있다(도 6 오른쪽 그래프).

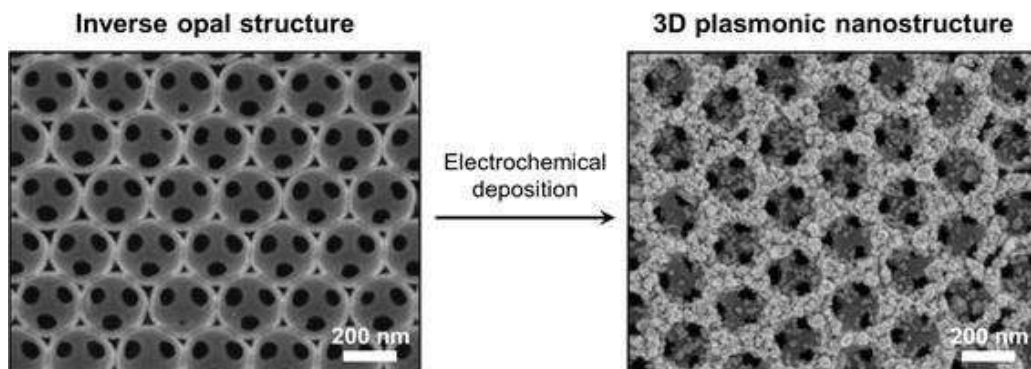
[0079] 이 결과를 통해 플라즈모닉 역오팔 구조체가 기존 2차원 플라즈모닉 나노구조체에 비해서 보다 민감한 분자 검출이 가능하다는 것을 확인할 수 있다.

도면

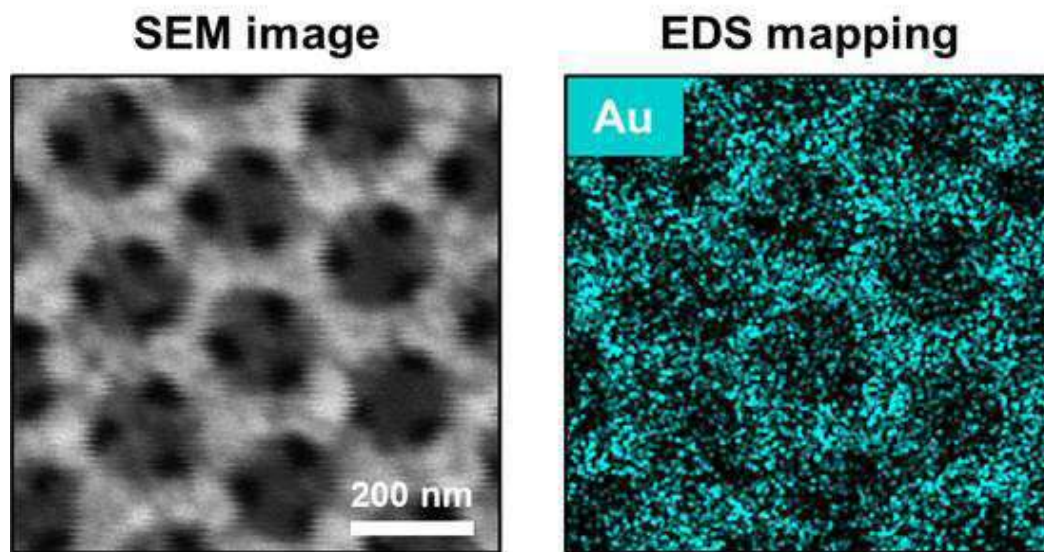
도면1



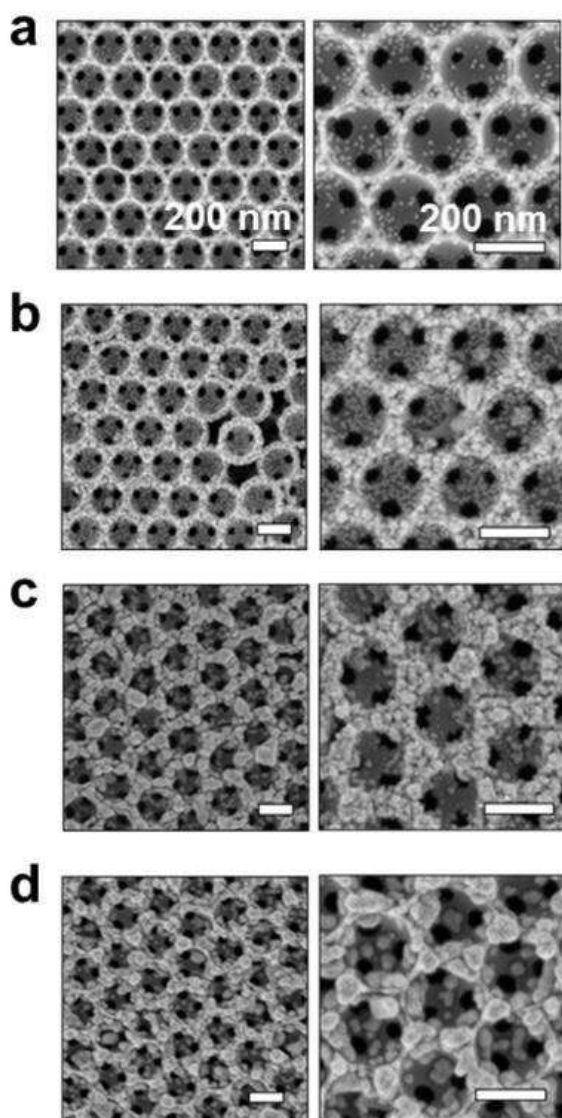
도면2



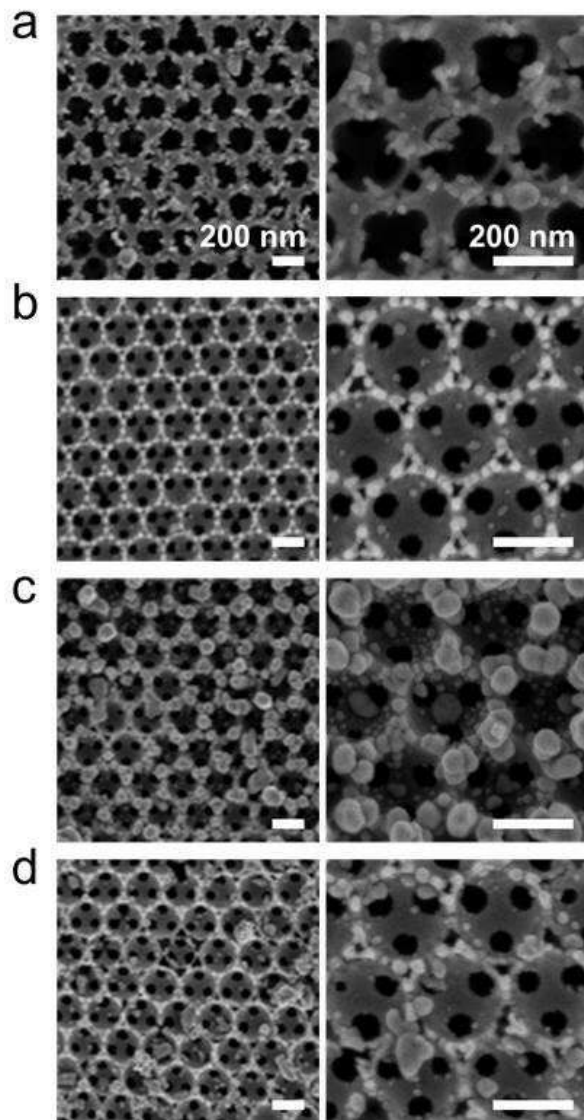
도면3



도면4



도면5



도면6

