(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0037852
(43) 공개일자 2016년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01J 3/44 (2006.01) *C23C 14/22* (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) *C23C 16/44* (2006.01)
G01N 21/65 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01J 3/44 (2013.01)
C23C 14/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0005617(분할)
(22) 출원일자 2016년01월15일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2014-0129535
원출원일자 2014년09월26일
심사청구일자 2014년09월26일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
윤정흠
경상남도 김해시 월산로 111-48 부영 16차 803동 306호
박성규
경남 창원시 성산구 창원대로780번길 41, 502호 (외동, 에코센트럴빌)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이지

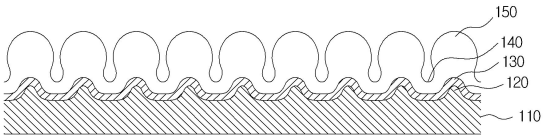
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **무기물-금속 구조체가 형성된 기판 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 무기물-금속 구조체가 형성된 기판 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 서로 이격된 상부 돌출곡면을 갖는 돌기형 구조체가 형성된 기판; 상기 돌기형 구조체 상에 형성된 금속 함유 나노입자; 상기 기판 표면에 형성된 금속 함유 박막; 및 상기 금속 함유 나노입자와 상기 돌기형 구조체 사이 및 상기 금속 함유 박막과 상기 기판 표면 사이에 형성된 무기물 함유 박막;을 포함하되, 상기 금속 함유 나노입자와 상기 금속 함유 박막층은 상기 기판에 라만활성물질을 동시에 진공증착시켜 형성되며, 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 금속박막 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판에 관한 것으로, 나노갭을 용이하게 조절할 수 있고 무기물 함유 박막을 도입하여 접착력 및 열적 안정성을 확보할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 14/34 (2013.01)
C23C 16/44 (2013.01)
G01N 21/65 (2013.01)

(72) 발명자
김동호
경남 창원시 마산회원구 양덕동17길 22, 2동 802호
(양덕동, 경남아파트)

문채원
경남 창원시 성산구 원이대로 774, 101동 2003호
(상남동, 성원아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK3770
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 산업기술연구회
연구사업명 주요사업
연구과제명 인지니어링 감지소재 기술개발(분자감지용 초고감도 라만증강소재 기술개발)(1/5)
기 여 율 1/1
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

서로 이격된 상부 돌출곡면을 갖는 돌기형 구조체가 형성된 기판;

상기 돌기형 구조체 상에 형성된 금속 함유 나노입자; 및

상기 기판 표면에 형성된 금속 함유 박막;을 포함하되,

상기 금속 함유 나노입자와 상기 금속 함유 박막층은 상기 기판에 라만활성물질을 동시에 진공증착시켜 형성되며,

상기 라만활성물질은 초기에는 상기 금속 함유 박막 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 돌기형 구조체는 상부가 하부보다 곡률이 크게 형성되는 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 함유 나노입자와 상기 돌기형 구조체 사이 및 상기 금속 함유 박막과 상기 기판 표면 사이에 형성된 무기물 함유 박막;을 더 포함하는 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 무기물 함유 박막과 상기 기판 사이에 형성되는 상기 무기물 함유 박막과 재료가 상이한 적어도 하나 이상의 무기물 함유 박막을 더 포함하는 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 무기물은 Al, Ba, Be, Ca, Cr, Cu, Cd, Dy, Ga, Ge, Hf, In, Lu, Mg, Mo, Ni, Rb, Sc, Si, Sn, Ta, Te, Ti, W, Zn, Zr, 및 Yb로 구성된 군에서 선택된 금속의 산화물(oxide), 질화물(nitride), 산화물-질화물의 화합물(oxynitride) 및 불화 마그네슘(Magnesium fluoride) 중 어느 하나인 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판.

청구항 6

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 무기물 함유 박막은 화학기상증착(CVD), 스퍼터링(sputtering) 및 이베퍼레이션(evaporation) 중 어느 하나를 이용하여 형성한 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기판은 고분자 기판이고,

상기 돌기형 구조체는 고분자 기판을 표면처리하여 형성한 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 표면처리는 나노 임프린팅, 나노 리소그래피 및 건식 식각 중 어느 하나를 이용한 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 건식 식각은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하여 수행되는 플라즈마 건식 식각인 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 라만활성물질은 Au, Ag, Cu, Pt, Pd, 및 이의 합금으로 구성된 군에서 선택된 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 진공증착은 화학기상증착(CVD), 스퍼터링(sputtering) 및 이베퍼레이션(evaporation) 중 어느 하나를 이용한 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 돌기형 구조체들의 간격 및 상기 금속 함유 나노입자의 크기를 조절하여 상기 금속 함유 나노입자들의 간격이 조절된 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 기판은 아크릴계 고분자(Acrylic polymers), 폴리에테르설폰 (Polyethersulfone; PES), 폴리시클로올레핀 (Polycycloolefin; PCO), 폴리우레탄 (polyiourethane) 및 폴리카보네이트(polycarbonate; PC)로 구성된 군으로부터 선택된 고분자 기판인 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판.

청구항 14

광원;

제1항 내지 제4항 및 제7항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 표면 증강 라만 분광용 기판 ; 및

라만분광을 검출하는 검출기;를 구비한 라만 분광 장치.

청구항 15

제1항에 기재된 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법에 있어서,

기판을 표면처리하여 서로 이격된 상부 돌출곡면을 갖는 돌기형 구조체를 형성하는 단계; 및

인접한 상기 금속 함유 나노입자들 사이에 나노갭이 형성될 때까지 라만활성물질을 동시에 진공증착시켜, 상부 돌기형 구조체 상에는 금속 함유 나노입자를, 상기 기판 표면에는 금속 함유 박막을 형성하는 단계;를 포함하되,

상기 라만활성물질은 초기에는 상기 금속 함유 박막 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 돌기형 구조체를 형성하는 단계에서 상기 돌기형 구조체는 상부가 하부보다 곡률이 크게 형성하는 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 기판 표면 및 상기 돌기형 구조체 상에 무기물 함유 박막을 형성하는 단계;를 더 포함하는 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 무기물 함유 박막이 형성되기 전에 상기 무기물 함유 박막과 재료가 상이한 적어도 하나 이상의 무기물 함유 박막을 형성하는 단계;를 더 포함하는 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서,

상기 무기물은 Al, Ba, Be, Ca, Cr, Cu, Cd, Dy, Ga, Ge, Hf, In, Lu, Mg, Mo, Ni, Rb, Sc, Si, Sn, Ta, Te, Ti, W, Zn, Zr, 및 Yb로 구성된 군에서 선택된 금속의 산화물(oxide), 질화물(nitride), 산화물-질화물의 화합물(oxynitride) 및 불화 마그네슘(Magnesium fluoride) 중 어느 하나인 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법.

청구항 20

제17항 또는 제18항에 있어서,

상기 무기물 함유 박막은 화학기상증착(CVD), 스퍼터링(sputtering) 및 이베퍼레이션(evaporation) 중 어느 하나를 이용하여 형성한 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법.

청구항 21

제15항에 있어서,

상기 기판은 고분자 기판이고,

상기 표면처리는 나노 임프린팅, 나노 리소그래피 및 건식 식각 중 어느 하나를 이용한 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 건식 식각은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하여 수행되는 플라즈마 건식 식각인 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법.

청구항 23

제15항에 있어서,

상기 라만활성물질은 Au, Ag, Cu, Pt, Pd, 및 이의 합금으로 구성된 군에서 선택된 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법.

청구항 24

제15항에 있어서,

상기 진공증착은 화학기상증착(CVD), 스퍼터링(sputtering) 및 이베퍼레이션(evaporation) 중 어느 하나를 이용한 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법.

청구항 25

제15항에 있어서,

상기 돌기형 구조체들의 간격 및 상기 금속 함유 나노입자의 크기를 조절하여 상기 나노갭이 조절된 것

을 특징으로 하는 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무기물-금속 구조체가 형성된 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 라만 산란(Raman scattering)은 입사되는 빛의 에너지가 변하는 비탄성 산란으로 빛을 특정 분자체에 가하면 분자체 고유의 진동 전이에 의해 조사된 빛과는 파장이 약간 다른 빛이 발생하는 현상을 일컫는다.

[0003] 라만 산란을 이용한 라만 분광법을 이용하면 분자의 유도 편극률 변화가 있는 비극성 분자의 경우에도 신호를 얻을 수 있고, 실제 거의 모든 유기 분자들은 고유의 라만 시프트(Raman Shift)를 가지고 있다. 또한 물 분자에 의한 간섭의 영향을 받지 않으므로, 단백질, 유전자 등의 생체분자(biomolecules)의 검출에 더욱 적합하다.

[0004] 한편, 라만 방출 스펙트럼의 파장은 샘플 내의 광 흡수 분자의 화학 조성 및 구조 특성을 나타내므로, 이러한 라만 신호를 분석하면 분석 대상 물질을 직접적으로 분석할 수 있다.

[0005] 이와 같이, 분석 대상 물질을 직접적으로 분석할 수 있다는 이점에도 불구하고, 신호의 세기가 매우 약해 실용화에 어려움이 있었다. 그러나, 1974년 Fleishmann 등에 의해 표면증강 라만 산란이 보고된 이래로 신호의 세기를 증폭시키기 위한 연구들이 증가하고 있다.

[0006] 표면증강 라만 산란은 전자기파에 의해 여기되는 표면 플라즈몬(Surface Plasmon) 공명 현상에 기인하며 전자기적 공명현상에 의해 신호의 크게가 크게 증폭된다.

[0007] 표면 플라즈몬 공명을 유도하기 위해 금속 나노 물질의 기하학적 구조를 제어하기 위한 기술들이 개발되어 지고 있다. 기판 상에 금속 나노 패턴을 형성하여 이른 바 핫스팟(hot spot)을 많이 유도하는 것이다.

[0008] 하나의 기판에 핫스팟이 많이 유도되면 그만큼 표면증강 효과가 커지며 이는 나노갭을 조절함으로써 달성된다.

[0009] 종래의 핫스팟을 유도하기 위한 기술로 기판의 표면에 구조체를 형성하고 이 위에 라만활성물질인 금속을 도포하는 기술을 들 수 있다. 그러나, 이와 같은 기술들은 금속 간의 나노갭의 거리가 기판 표면의 구조체에 의존하는 경향이 있다. 또한, 기판 표면의 구조체는 어느 정도 구조체에 대한 정보가 존재하기 때문에 라만 신호에 있어서, 잡음으로 작용할 수 있다.

[0010] 이러한 기술의 일례로 국내의 공개특허 제10-2011-0097834호 를 들 수 있다. 이 특허는 역삼각형의 패턴(나노구조) 위에 금속층을 형성하여 균일한 밀도를 갖는 금속 나노구조를 갖는 기판 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0011] 또한, 다른 기술로서 국내 등록특허 제10-0990580호가 있다. 이 역시 특정 패턴을 형성한 후에 금속 코팅을 수행한 기술에 관한 것이다.

[0012] 본 발명은 종래에 행하여지던 특정 패턴이 형성된 기판위에 금속입자나 금속박막을 도포하던 기술의 한계점을 극복하여 나노갭의 조절을 용이하게 하고 무기물 함유 박막을 이용하여 기판의 유리한 특성을 확보하기 위해 안출된 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 나노갭을 용이하게 조절할 수 있고 무기물 함유 박막을 도입하여 접착력 및 열적 안정성을 확보한 무기물-금속 구조체가 형성된 기판 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명은 서로 이격된 상부 돌출곡면을 갖는 돌기형 구조체가 형성된 기판; 상기 돌기형 구조체 상에 형성된 금속 함유 나노입자; 상기 기판 표면에 형성된 금속 함유 박막; 및 상기 금속 함유 나노입자와 상기 돌기형 구조체 사이 및 상기 금속 함유 박막과 상기 기판 표면 사이에 형성된 무기물 함유 박막;을 포함하되, 상기 금속 함유 나노입자와 상기 금속 함유 박막층은 상기 기판에 라만활성물질을 동시에 진공증착시켜 형성되며, 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 금속박막 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0015] 바람직하게는, 상기 무기물 함유 박막과 상기 기판 사이에 형성되는 상기 무기물 함유 박막과 재료가 상이한 적어도 하나 이상의 무기물 함유 박막을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0016] 바람직하게는, 상기 무기물은 Al, Ba, Be, Ca, Cr, Cu, Cd, Dy, Ga, Ge, Hf, In, Lu, Mg, Mo, Ni, Rb, Sc, Si, Sn, Ta, Te, Ti, W, Zn, Zr, Yb로 구성된 군에서 선택된 금속의 산화물(oxide), 질화물(nitride), 산화물-질화물의 화합물(oxynitride) 및 불화 마그네슘(Magnesium fluoride) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0017] 바람직하게는, 상기 무기물 함유 박막은 화학기상증착(CVD), 스퍼터링(sputtering) 및 이베퍼레이션(evaporation) 중 어느 하나를 이용하여 형성한 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0018] 바람직하게는, 상기 기판은 고분자 기판이고, 상기 돌기형 구조체는 고분자 기판을 표면처리하여 형성한 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0019] 바람직하게는, 상기 표면처리는 나노 임프린팅, 나노 리소그래피 및 건식 식각 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0020] 바람직하게는, 상기 건식 식각은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하여 수행되는 플라즈마 건식 식각인 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0021] 바람직하게는, 상기 라만활성물질은 Au, Ag, Cu, Pt 및 Pd, 및 이의 합금으로 구성된 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0022] 바람직하게는, 상기 진공증착은 화학기상증착(CVD), 스퍼터링(sputtering) 및 이베퍼레이션(evaporation) 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0023] 바람직하게는, 상기 돌기형 구조체들의 간격 및 상기 금속 함유 나노입자의 크기를 조절하여 상기 금속 함유 나노입자들의 간격이 조절된 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0024] 바람직하게는, 상기 기판은 아크릴계 고분자(Acrylic polymers), 폴리에테르설폰 (Polyethersulfone; PES), 폴리시클로올레핀 (Polycycloolefin; PCO), 폴리우레탄 (polyiourethane) 및 폴리카보네이트(polycarbonate; PC)로 구성된 군으로부터 선택된 고분자 기판인 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0025] 또한, 상기 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 제조방법에 있어서, 기판을 표면처리하여 서로 이격된 상부 돌출곡면을 갖는 돌기형 구조체를 형성하는 단계; 상기 기판 표면 및 상기 돌기형 구조체 상에 무기물 함유 박막을 형성하는 단계; 및 상기 인접한 금속 함유 나노입자들 사이에 나노갭이 형성될 때까지 라만활성물질을 동시에 진공증착시켜, 상부 돌기형 구조체 상에는 금속 함유 나노입자를, 상기 기판 표면에는 금속 함유 박막을 형성하는 단계;를 포함하되, 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 금속박막 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0026] 바람직하게는, 상기 무기물 함유 박막이 형성되기 전에 상기 무기물 함유 박막과 재료가 상이한 적어도 하나 이상의 무기물 함유 박막을 형성하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0027] 바람직하게는, 상기 무기물은 Al, Ba, Be, Ca, Cr, Cu, Cd, Dy, Ga, Ge, Hf, In, Lu, Mg, Mo, Ni, Rb, Sc, Si, Sn, Ta, Te, Ti, W, Zn, Zr, Yb로 구성된 군에서 선택된 금속의 산화물(oxide), 질화물(nitride), 산화물-질화물의 화합물(oxynitride) 및 불화 마그네슘(Magnesium fluoride) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0028] 바람직하게는, 상기 무기물 함유 박막은 화학기상증착(CVD), 스퍼터링(sputtering) 및 이베퍼레이션(evaporation) 중 어느 하나를 이용하여 형성한 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0029] 바람직하게는, 상기 기판은 고분자 기판이고, 상기 표면처리는 나노 임프린팅, 나노 리소그래피 및 건식 식각 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0030] 바람직하게는, 상기 건식 식각은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하여 수행되는 플라즈마 건식 식각인 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0031] 바람직하게는, 상기 라만활성물질은 Au, Ag, Cu, Pt 및 Pd, 및 이의 합금으로 구성된 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0032] 바람직하게는, 상기 진공증착은 화학기상증착(CVD), 스퍼터링(sputtering) 및 이베퍼레이션(evaporation) 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0033] 바람직하게는, 상기 돌기형 구조체들의 간격 및 상기 금속 함유 나노입자의 크기를 조절하여 상기 나노갭이 조절된 것을 특징으로 하는 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 의한 무기물-금속 구조체가 형성된 기판은 나노갭을 용이하게 조절할 수 있고 무기물 함유 박막을 도입하여 접착력 및 열적 안정성을 확보할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 제조과정을 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 무기물 함유 박막의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 반사 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 라만 신호 세기의 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0037] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0038] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 발명을 설명함에 있어 전체적인 이해를 용이하게 하기 위하여 도면 번호에 상관없이 동일한 수단에 대해서는 동일한 참조 번호를 사용하기로 한다.

[0039] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 나타낸 도면이다.

[0040] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 무기물-금속 구조체가 형성된 기판은 기판(110), 돌기형 구조체(120), 무기물 함유 박막(130), 금속 함유 박막(140) 및 금속 함유 나노입자(150)를 포함한다.

[0041] 본 발명의 일실시예에서 기판(110)은 고분자 기판(110)을 사용하였으며 고분자 기판(110)은 간단한 표면처리만 하여도 대면적으로 돌기형 구조체(120)를 형성하는 데 유리하나, 고분자 기판(110)이 아니라도 처리 방법에 따라 유사한 구조를 형성할 수 있다.

[0042] 고분자 기판(110)의 경우 아크릴계 고분자(Acrylic polymers), 폴리에테르설폰 (Polyethersulfone; PES), 폴리시클로올레핀 (Polycycloolefin; PCO), 폴리우레탄 (polyiourethane), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylene Terephthalate; PET) 및 폴리카보네이트(polycarbonate; PC)로 구성된 군으로부터 선택되는 고분자 기판(110)을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본 발명의 일실시예에서는 고분자 기판(110)으로서 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylene Terephthalate; PET)를 사용하였다.

[0044] 돌기형 구조체(120)는 상기 기판(110)을 가공하여 형성된다.

[0045] 돌기형 구조체(120)는 고분자 기판(110)을 표면처리하여 형성할 수 있으며, 표면처리 공정으로 나노 임프린팅(nano imprinting), 나노 리소그래피(nano lithography) 및 건식 식각(dry etching) 중 어느 하나를 이용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 건식 식각의 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하여 수행되는 플라즈마 건식 식각을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 돌기형 구조체(120)는 상부 돌출곡면을 갖는다. 상부 돌출곡면을 갖는다는 것은 돌기형 구조체(120)의 상부가 하부보다 큰 곡률을 가지고 있음을 의미한다. 이러한 구조는 라만활성물질을 증착 시에 상부에 집중적으로 증착될 수 있는 조건을 제공한다.

[0048] 무기물 함유 박막(130)은 상기 기판(110)의 표면 및 상기 돌기형 구조체(120)에 증착된다. 돌기형 구조체(120)의 구조 특성상 증착시간이 지남에 따라 상부에 집중적으로 증착될 수 있으나, 그 이전에 증착을 중단한다. 무기물 함유 박막(130)의 증착 두께는 5nm 이상 50nm이하로 하는 것이 바람직하다. 무기물 함유 박막(130)이 고분자 기판(110) 상에서 연속박막을 형성하는 최소 두께가 5nm이고, 두께가 50nm가 초과되면 무기물이 연속박막이 아닌 무기물 함유 입자 형태로 성장할 수 있기 때문이다.

[0049] 무기물은 Al, Ba, Be, Ca, Cr, Cu, Cd, Dy, Ga, Ge, Hf, In, Lu, Mg, Mo, Ni, Rb, Sc, Si, Sn, Ta, Te, Ti, W, Zn, Zr, Yb로 구성된 군에서 선택된 금속의 산화물(oxide), 질화물(nitride), 산화물-질화물의 화합물(oxynitride) 및 불화 마그네슘(Magnesium fluoride) 중 어느 하나를 이용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 무기물 함유 박막(130)은 무기물을 진공증착하여 형성할 수 있으며, 진공증착은 화학기상증착(CVD), 스퍼터링

(sputtering) 및 이베퍼레이션(evaporation) 중 어느 하나를 이용할 수 있으며, 이제 제한되지 않는다.

[0051] 본 발명의 일실시예에서는 스퍼터링(sputtering) 방법을 이용하였다. 먼저, 진공 챔버(chamber)내에 건식 식각 처리하여 돌기형 구조체가 형성된 기판(110)이 거치된다. 저진공펌프와 고진공펌프를 이용하여 진공 챔버 내부의 진공도가 $2x10^{-5}$ torr로 유지된다. 그 다음, Ar 작업 가스가 주입되고, 작업진공도는 $2x10^{-3}$ torr에 도달한다. 그 후, 무기물로서 SiO_2가 부착된 스퍼터링 타겟에 연결되어 있는 플라즈마 발생전원에 전원이 인가(impression) 되고, 플라즈마가 발생하여 상기 무기물이 기판(110) 표면 및 돌기형 구조체(120) 상에 증착된다.

[0052] 상기 실시예에서의 공정조건을 나열하면 아래와 같다.

[0053] - 베이스 기판 : 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 두께 188 ㎜, 투과도 90%

[0054] - 초기 진공도 : $2x10^{-5}$ torr

[0055] - 무기물층 코팅용 스퍼터링 타겟 : SiO_2 (크기 : 4 inch)

[0056] - 작업가스 : Ar

[0057] - 작업진공도 : $2x10^{-3}$ torr

[0058] - RF 전력 : 200 W

[0059] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 무기물 함유 박막(130)의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다. 도 4에 나타난 무기물 함유 박막(130)은 고분자 기판(110)은 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)를 사용하고 2분 동안 200W의 RF 세기에서 식각하여 돌기형 구조체(120) 형성 후 무기물 SiO_2 을 20nm 두께로 증착한 것이다.

[0060] 다시 도 1을 참조하면, 금속 함유 박막(140)은 상기 무기물 함유 박막(130) 상에 형성되며 기판(110) 표면 위치에 형성된다.

[0061] 금속 함유 나노입자(150)는 상기 무기물 함유 박막(130) 상에 형성되며 돌기형 구조체(120)의 위치에 형성된다.

[0062] 상기 금속 함유 박막(140) 및 금속 함유 나노입자(150)는 라만활성물질을 동시에 진공증착하여 형성하며 상기 진공증착은 화학기상증착(CVD), 스퍼터링(sputtering) 및 이베퍼레이션(evaporation) 중 어느 하나를 이용할 수 있으며, 이제 제한되지 않는다.

[0063] 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 금속박막 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체(120)의 상부에 집중적으로 증착된다. 이는 증착이 진행됨에 따라 돌기형 구조체(120) 상부의 높은 곡률로 인해 상부에 음전하의 축적이 유도되고 양전하를 띤 금속 이온의 증착을 유도할 수 있기 때문이다. 또한, 이러한 불균일한 증착은 이미 증착된 금속 함유 나노입자(150)에 의한 음영효과(shadow effect)에 기인한다. 즉, 기판(110) 표면 부분에는 이미 증착된 금속 함유 나노입자(150)에 가려져 도달하는 라만활성물질의 양이 현저히 감소하게 되어 돌기형 구조체(120)의 상부 부분에 점점 라만활성물질이 보다 더 집중적으로 증착되게 된다.

[0064] 금속 함유 나노입자(150)들의 간격인 나노갭(nano gap)은 돌기형 구조체(120)들의 간격 및 상기 금속 함유 나노입자(150)의 크기를 조절하여 조절될 수 있다. 식각 시간 등을 조절하여 돌기형 구조체(120)들의 간격을 조절할 수 있으며, 라만활성물질의 증착시간을 조절하여 금속 함유 나노입자(150)의 크기를 조절할 수 있다.

[0065] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

[0066] 도 5는 도 4에서의 기판(110) 상에 80nm 두께의 Ag 금속 함유 나노입자(150)를 증착한 것이다. 도 5를 참조하면, 금속 함유 나노입자(150)들은 상호간에 나노갭을 형성한 것을 알 수 있다. 상기 나노갭은 라만활성물질의 증착시간에 따라 조절될 수 있으며 수 nm 수준에서 조절될 수 있다.

[0067] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 나타낸 도면이다.

[0068] 도 2를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 무기물-금속 구조체가 형성된 기판은 기판(110), 돌기형 구조체(120), 무기물 함유 박막(130), 금속 함유 박막(140) 및 금속 함유 나노입자(150)에 추가로 상기 무기물 함유 박막(130)과는 다른 무기물을 함유한 무기물 함유 박막(132)을 포함한다.

[0069] 무기물 함유 박막(132)은 상기 무기물 함유 박막(130)과 상기 기판(110) 사이에 형성된다. 무기물 함유 박막

(132)은 하나의 층으로 형성할 수도 있으며, 서로 다른 무기물을 함유하는 여러 층의 무기물 함유 박막(132)으로 형성할 수도 있다.

[0070] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 제조과정을 나타낸 도면이다.

[0071] 도 2의 (A) 및 (B) 참조하면, 먼저 기판(110)을 가공하여 상부 돌출곡면을 갖는 서로 이격된 돌기형 구조체(120)를 형성하는 것을 알 수 있다. 돌기형 구조체(120)는 건식 식각을 이용하여 형성할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0072] 도 2의 (C)를 참조하면, 기판(110) 표면 및 상기 돌기형 구조체(120) 상에 무기물 함유 박막(130)이 형성된다. 무기물 함유 박막(130)은 무기물을 진공증착하여 형성할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다. 무기물을 진공증착하여 형성할 경우, 무기물이 상부에 집중적으로 증착되지 않도록 증착시간을 조절할 수 있다.

[0073] 도 2의 (D)를 참조하면, 무기물 함유 박막(130)이 증착된 기판(110) 표면 및 돌기형 구조체(120) 상에 라만활성물질을 진공증착시켜 금속 함유 박막(140) 및 금속 함유 나노입자(150)를 동시에 형성한다. 라만활성물질은 초기에는 상기 기판(110) 표면 및 돌기형 구조체(120)에 균일하게 증착되나, 시간이 지남에 따라 돌기형 구조체(120)의 상부에 집중적으로 증착된다. 이에 따라, 금속 함유 나노입자(150)는 도 2의 (D)에서 도시된 바과 같이 상부에 구형 또는 타원형으로 형성된 모양을 갖는다.

[0074] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 반사 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 도 5에서와 동일한 조건에서의 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 사용하였다.

[0075] 도 6의 반사 스펙트럼에서는 금속 함유 나노입자(150)의 플라즈몬 효과에 의해 발생하는 광흡수의 결과로써 350-400 nm 근방에서 급격한 광반사 저하 특성이 나타났다.

[0076] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 무기물-금속 구조체가 형성된 기판의 라만 신호 세기의 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 도 5에서와 동일한 조건에서의 무기물-금속 구조체가 형성된 기판을 사용하여 벤젠티올(benzenthiol, BT) 용액의 라만 신호의 세기를 측정하였다. 실험 조건은 아래와 같다.

[0077] - 여기 레이저 파장: 514 nm

[0078] - 대물렌즈(objective lens) 배율: 50x

[0079] - 스팟 사이즈(spot size): ~2㎛

[0080] - 파워: 0.5mW

[0081] - 벤젠티올 용액 농도: 에탄올(ethanol) 내 2 mmol

[0082] - 레이저 노출 시간: 10 sec

[0083] 도 7에서 본 발명의 일실시예에 따른 무기물-금속 구조체로부터 유의미한 벤젠티올의 라만 신호 세기를 측정하였다.

[0084] 본 발명에 의한 무기물-금속 구조체가 형성된 기판은 다음과 같은 특징을 가진다.

[0085] 첫째로, 고분자 기판(110)을 사용할 경우 고분자와 금속간에 접착력이 약할 수 있는데 무기물이 중간 매개체 역할을 하여 이들의 접착력을 강화시켜 구조적으로 안정성을 제공할 수 있다.

[0086] 둘째로, 고분자 기판을 라만 분광으로 이용할 경우 라만 레이저의 고에너지에 의하여 기판(110)의 변형이 유발될 수 있는데 무기물 함유 박막(130)을 포함하도록 함으로서 이러한 열적 변형이 완화될 수 있다

[0087] 셋째로, 무기물 함유 박막(130)은 그 특성상 기판(110) 자체의 형상에 따른 정보를 일정 수준 이상 차단할 수 있어 라만 신호의 구분을 더욱 명확히 할 수 있게 하는 장점이 있다.

[0088] 넷째로, 고분자 기판(110) 및 돌기형 구조체(120) 상에 무기물 함유 박막(130)을 형성함으로써, 금속 함유 박막(140)과 금속 함유 나노입자(150)를 고분자 기판(110) 및 돌기형 구조체(120) 상에 직접 성장 시 발생할 수 있는 고분자 기판(110)의 식각 및 고분자 내 산소의 기화에 의한 금속 구조체의 오염 및 그로부터의 라만 분광 특성의 변형을 방지할 수 있다.

[0089] 다섯째로, 금속 함유 나노입자(150)를 돌기형 구조체(120)의 상부에 집중적으로 형성할 수 있고, 그 크기를 조절할 수 있으므로 더욱 미세한 나노갭 조절이 달성될 수 있다.

[0090] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

부호의 설명

[0091] 110: 기판

120: 돌기형 구조체

130: 무기물 함유 박막

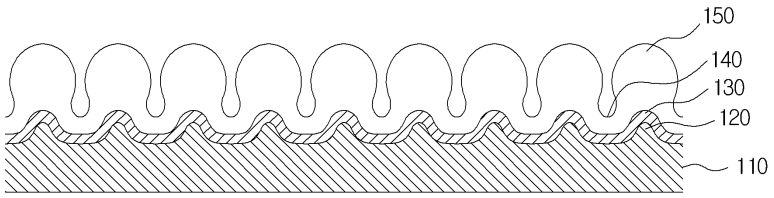
132: 무기물 함유 박막

140: 금속 함유 박막

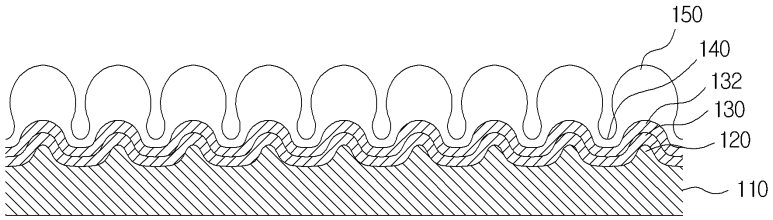
150: 금속 함유 나노입자

도면

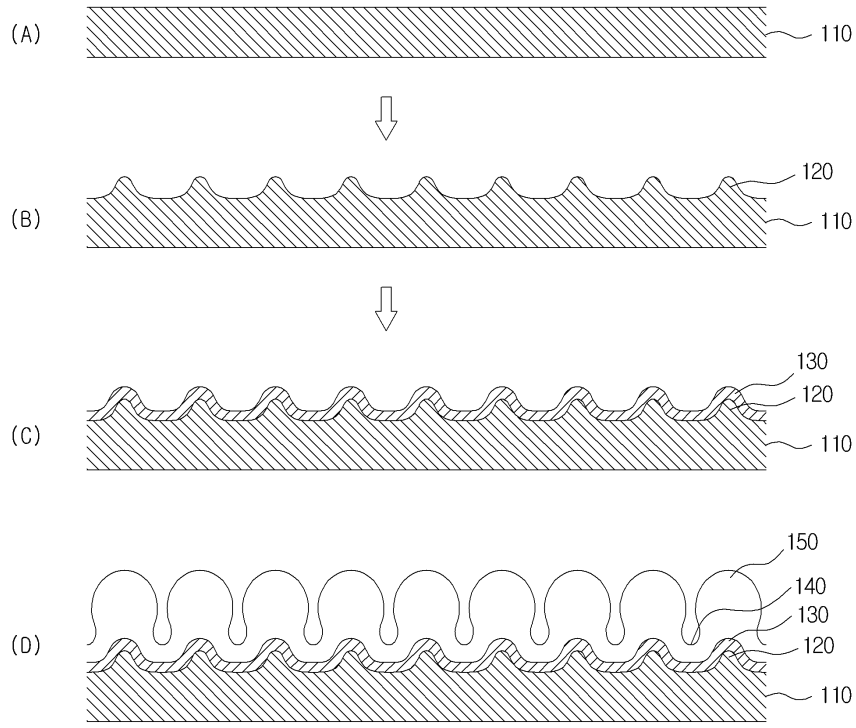
도면1



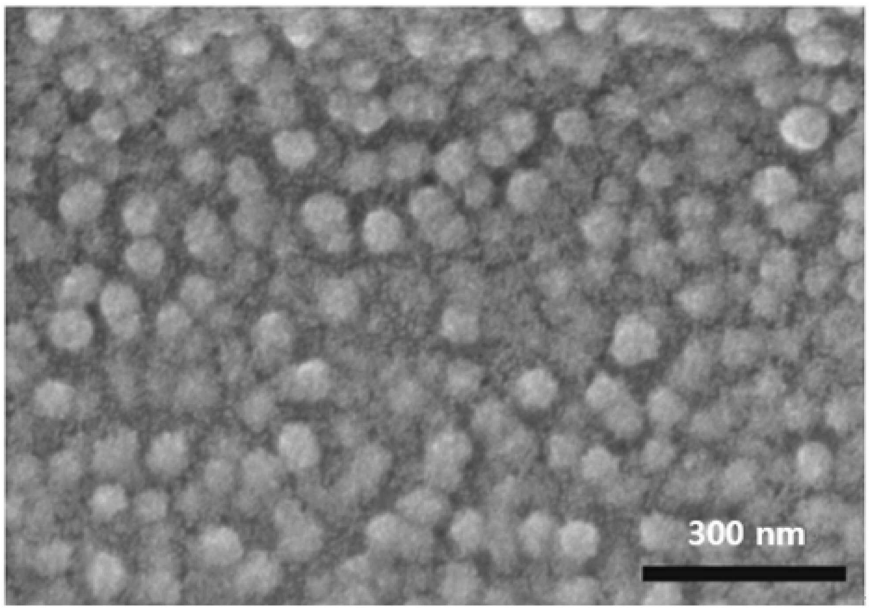
도면2



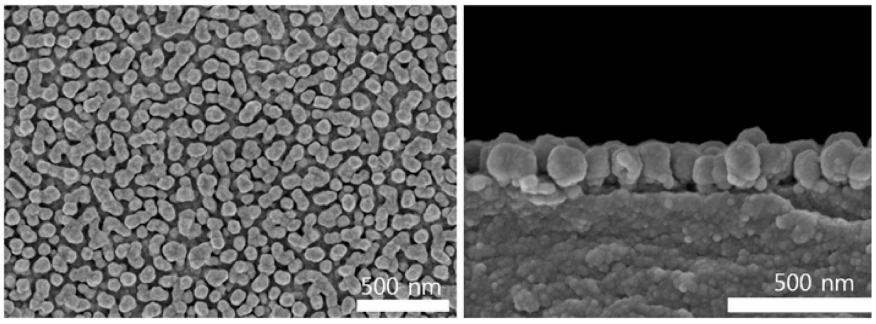
도면3



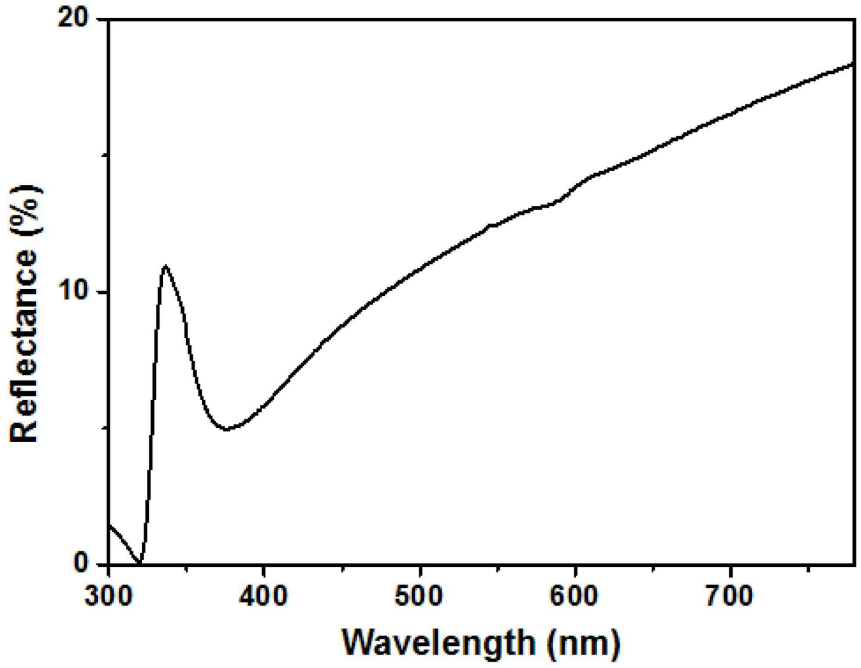
도면4



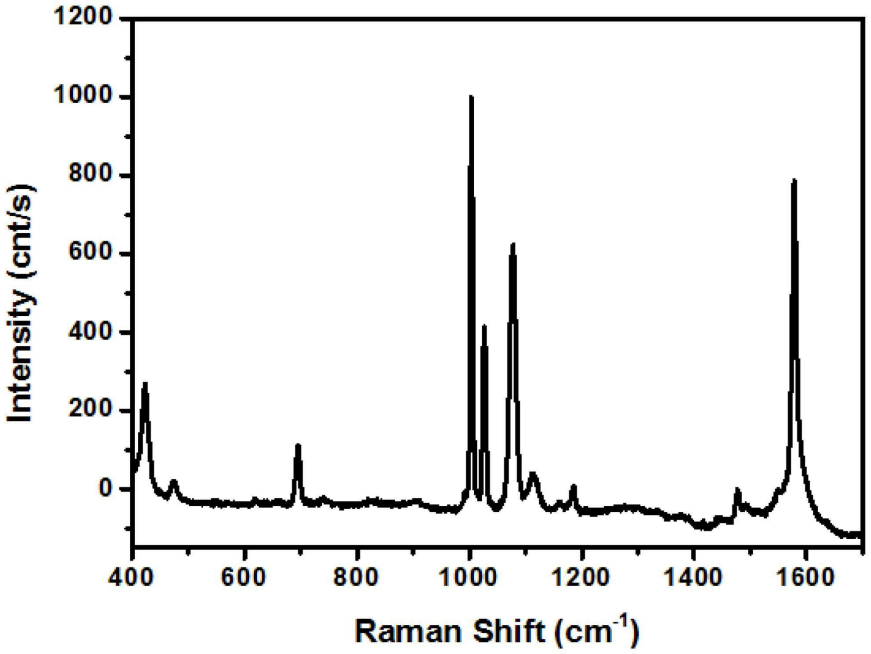
도면5


500 nm
500 nm

도면6


Reflectance (%)
0
10
20
300
400
500
600
700
Wavelength (nm)

도면7


Intensity (cnt/s)
0
200
400
600
800
1000
1200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
Raman Shift (cm-1)