



- (51) 국제특허분류:
G01Q 70/16 (2010.01) G01N 21/62 (2006.01)
H01J 37/26 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/002130
- (22) 국제출원일: 2011 년 3 월 29 일 (29.03.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 서울 대학교 산학협력단 (SNU R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1, 151-742 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 정택동 (CHUNG, Taek Dong) [KR/KR]; 서울특별시 관악구 관악로 599 서울대학교 503 동 206 호, 151-747 Seoul (KR). 김범진 (KIM, Beom Jin) [KR/KR]; 서울특별시 관악구 관악로 599 서울대학교 503 동 206 호, 151-747 Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 서울특별시 서초구 양재동 4-4 한마음빌딩 4층, 137-130 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17 에 의한 선언서:

- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

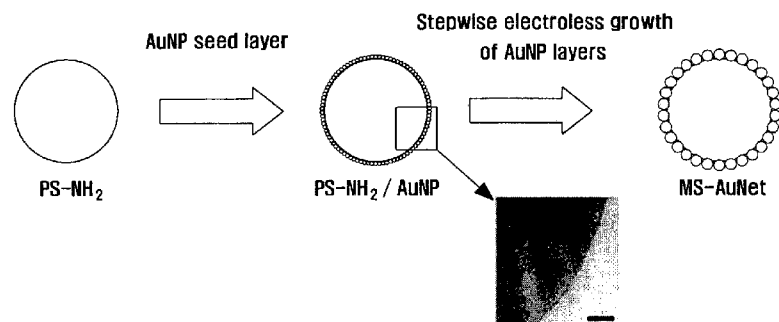
공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: COMBINED PROBE CAPABLE OF ELECTROCHEMICAL AND RAMAN SPECTROSCOPIC MONITORING, SCANNING, AND FEEDBACK STIMULATION

(54) 발명의 명칭 : 전기화학 및 라만 분광학적 모니터링, 스캐닝 및 피드백 자극이 가능한 검용 탐침

【도 1a】



(57) Abstract: The present invention relates to a manufactured probe capable of electrochemical and Raman spectroscopy by adhering a Raman-active gold micro shell having conductivity to a glass microcapillary tube in which a conductive material is applied to the inner wall thereof using an electroless plating method. In addition, the invention can determine electrochemical and Raman spectroscopic properties respectively and at the same time. Furthermore, since the invention couples the probe to a system capable of moving the probe, the activities of various catalyst materials can be quickly detected and information of intermediate products moving and adsorbed from the surface of the catalyst can be provided.

(57) 요약서: 본 발명에서는 전도도를 가진 라만 활성 골드 마이크로 셸을 전도성 물질이 내벽에 코팅된 유리 마이크로 마이크로 모세관의 끝에 무전해 도금 방법을 이용하여 붙여 전기화학 및 라만분광학이 가능한 탐침을 제작하였고 전기화학 및 라만분 광학적인 성능을 각각 그리고 동시에 확인하였다. 또한 본 발명은 탐침을 이동가능 하게 하는 시스템에 결합시킴으로써 다양한 촉매물질의 활성을 빠르게 탐색할 수 있을 뿐 아니라 표면에서 이동 및 흡착한 중간 생성물의 정보까지 제공할 수 있다.



【명세서】

【발명의 명칭】

전기화학 및 라만 분광학적 모니터링, 스캐닝 및 피드백 자극이 가능한 겸용 탐침

【기술분야】

<1> 본 발명은 기존의 주사 전기화학 현미경(Scanning electrochemical microscopy, SECM)의 방법론과 탐침을 포함한 시스템을 개선하여 전기화학적 정보뿐만 아니라 분광학적인 정보까지 동시에 얻을 수 있는 새로운 측정 방법과 시스템 구성, 그리고 탐침의 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

<2> 이미 오래전부터 산업화에 기여한 수많은 공정을 분자와 원자 수준에서 규명하는 일은 새로운 에너지 자원이 요구되는 현대에 들어서 그 중요성이 더욱 부각되고 있다. 이러한 연구는 원자수준까지 볼 수 있게 하는 새로운 현미경인 주사 터널링 현미경(scanning tunnelling microscopy, STM)의 발명으로 가능하게 되었고, STM은 그 중요성을 인정받아 1986년 노벨상을 수상하기도 하였다. 이후로 보다 진보한 주사 탐침 현미경(scanning probe microscopy, SPM)들이 많이 개발되었고, 다양한 탐침 개발로 표면의 모양뿐 아니라 물리적이고 화학적인 성질까지 알 수 있게 되었다. 1989년 A. J. Bard 등은 또 다른 의미의 탐침으로써 초미세 전극(ultra-microelectrode, UME)이라는 작고 이동가능한 전기화학적 탐침을 이용해 주사 전기화학 현미경(Scanning electrochemical microscopy, SECM) technique를 제안했다. 이는 표면의 모양뿐 아니라 실제 전기화학 반응이 일어나고 있는 표면 외에 또 다른 전극을 사용함으로써 표면 화학 반응을 모니터링할 수 있다는 이유 때문에 다양한 계면에서의 전기화학 연구에 현재까지 그 나름의 영역을 확고히 넓혀가고 있다.

<3> 미세공간분해능(microscopic spatial resolution)을 가진 탐침은 계면에서 일어나는 대표적인 화학 반응인 부식(corrosion)이나 분해(dissolution)와 같은 표면 결함(surface defects)을 알아내는데 유용하다. 또한 다양한 촉매활성을 가진 물질들의 수많은 후보들을 신속히 평가할 수 있게 하는 등 새로운 촉매 물질 개발에 유용하다. 예컨대, 다양한 연료를 전기에너지로 바꾸는 연료 전지의 성능을 효과적으로 증가시키기 위한 새로운 촉매물질을 개발하는 것은 기존의 고가 촉매제인 백금을 대체할 수 있기 때문에 산업적으로 중요한 가치가 있다. 뿐만 아니라 이 탐침을 이용하면 계면에서 일어나는 반응의 경로와 속도 등의 기초 연구를 면밀하게 진행시킬 수 있다. 따라서 다양한 촉매의 반응 메커니즘 연구를 통해 이상적인 촉

매 물질의 조건을 제시함으로써, 제한된 분석 정보에 기반한 기존의 공학적 촉매물질의 개발 개념에서 탈피하여 체계적인 촉매 개발의 발판이 마련될 것이다.

<4> 그러나 전기화학적으로 활성인 물질에만 국한된다는 점, 전극 표면으로부터 탈착하여 용액 상으로 확산되는 물질만 측정할 수 있다는 점, 측정 대상 물질의 전기화학적 정보 외에는 제공할 수 없다는 점 등은 SECM의 사용 범위를 극히 제한하여 산업용으로 큰 시장을 형성하지 못한 채 단순히 일부 연구자들만을 위한 장비로 남게 했다. 만약 전기화학 반응에 관여하는 물질들에 관한 화학적인 정보를 실시간으로 알려 주는 시스템으로 개량된다면 SECM은 지금과는 월등한 용도를 가지게 될 것이다. 그런 목적을 달성하기에 가장 적절한 방법은 탐침이 전기화학적 정보뿐만 아니라 분광학적 정보까지 주도록 만드는 것이다. 기존의 SECM 탐침은 전기화학적 정보만을 줄 수 있었고 표면에 존재하는 중간체들에 관한 정보를 주지 못했다. 그러나 전기화학 반응의 대다수가 물속에서 이루어진다는 점을 고려할 때 분광학적 측정법은 물 자체에 의한 흡수로 인해 선택이 지극히 제한될 수밖에 없다. 라만 분광법은 물 속에서 별다른 장치 없이 적용될 수 있는 몇 안 되는 방법으로서 전기화학 반응에 관한 화학적인 정보의 제공에 광범위하게 쓰일 수 있다. 그러나 라만 분광법에 의한 측정 신호는 통상적으로 너무 작아서 표면증강라만산란(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)라는 현상이 아니면 실용적으로 쓰기 어렵다. SERS 현상은 특정한 재질 및 특정한 구조에서만 발견되는데 임의의 재질 전극 상에서 일어나는 전기화학 반응에 대하여 일반적으로 라만 분광 스펙트럼을 얻을 수 없다. 우리가 관심있는 전기화학 반응이 일어나고 있는 전극의 재질이 무엇이든 라만 분광 스펙트럼을 얻을 수 있는 장치가 기존의 SECM과 결합된다면 촉매 연구 개발을 비롯하여 여러 분야에서 유용한 분석 장비가 될 것이다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

<5> 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 표면 물질에 상관없이 전기화학 및 분광학적인 정보를 동시에 얻을 수 있는 재현성 있는 탐침을 제공하는 데 있다. 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 확산하는 중간 생성물뿐만 아니라 표면에서 이동 및 흡착한 중간 생성물까지 탐지할 수 있는 스캐닝 시스템을 제공하는 데 있다.

【기술적 해결방법】

<6> 본 발명의 일 측면에 따르면, (a) 구형 템플레이트 표면에 제1 금속성 물질을 제1 금속 코팅하여 금속성 마이크로 셀을 제조하는 단계, (b) 모세관의 내벽에

전도성 물질을 전도성 코팅하여 전도성 모세관을 제조하는 단계, (c) 상기 전도성 모세관의 한 끝단에 상기 금속성 마이크로 셀을 트랩하는 단계, (d) 상기 금속성 마이크로 셀이 트랩된 전도성 모세관 내벽에 제2 금속성 물질을 제2 금속 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탐침 제조방법이 제공된다.

<7> 일 구현예에 따르면, 상기 템플레이트는 폴리스티렌, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 실리카(SiO_2), 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 상기 제1 금속성 물질은 Au, Ag, Pt, Pd, Cu, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 한편, 상기 전도성 물질은 Ru, Pt, Cu, Co, Ni, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택되나, 이에 한정되지 않고 원자증착법으로 증착이 가능한 전도성을 가지고 있는 물질이면 무방하다. 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 원자증착법으로 증착이 가능하면서 전도성을 가지고 있는 물질을 선택하여 본 발명에 적용하는 것은 당업자에게 용이한 정도라는 점은 자명하다.

<8> 다른 구현예에 따르면, 상기 제2 금속성 물질은 Au, Ag, Pt, Pd, Cu, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택될 수 있으나 이에 한정되지 않으며, 상기 제1 금속성 물질과 동일할 수도 있고 상이할 수도 있으나, 상기 제1 금속성 물질과 물리적으로 결합하여 전기적으로 높은 전도성을 보이기 위해서는 동일한 물질인 것이 바람직하다.

<9> 다른 구현예에 따르면, 상기 금속성 마이크로 셀의 직경은 1-3 μm , 바람직하게는 1.5-2.5 μm , 더욱 바람직하게는 1.8-2.3 μm , 가장 바람직하게는 2 μm 인 것이 가시성, 운반성, SERS 특성 극대화 측면에서 바람직하다. 또한, 상기 모세관의 상기 한 끝단의 직경은 상기 금속성 마이크로 셀 직경보다 작아야 모세관에 마이크로 셀이 부착될 수 있으며, 특히 금속성 마이크로 셀 직경의 50-99% 크기인 것이 바람직하다.

<10> 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (a)단계는 (i) 포타슘 테트라클로로아우레이트 하이드레이트, 소듐 테트라클로로아우레이트 하이드레이트, 클로로아우르산, 하이드로젠 헥사클로로플라티네이트(IV) 하이드레이트, 실버 나이트레이트, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 상기 제1 금속성 물질의 전구체 및 (ii) 포름알데하이드, 아스코르브산, 하이드로퀴논, 암모늄 하이드록사이드, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 제1 환원제를 사용하여 무전해 도금법으로 수행되는 것이 바람직하다. 특히, 상기 (a)단계는 상기 금속성 마이크로 셀에 SERS 활성 또는 라만 효과가 발현될 수 있도록 무전해 도금법으로 2-20 회 반복해서 수행하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5-15 회, 더더욱 바람직하게는 8-12 회 반복해서 수행되는

것이 좋다. SERS 활성 또는 라만 효과가 발현되기 위해서는, 표면에 전체적으로 금속성 물질층이 덮여 있어야 할 뿐 아니라 일정 정도의 거칠기가 있어야 하는데, 상기 무전해 도금된 제1 금속성 물질 층의 양이 너무 적거나 너무 많으면 이러한 조건을 충족하지 못하는 문제가 있을 수 있다.

<11> 일 구현예에 따르면, 상기 (b)단계는 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테튬, 상기 전도성 물질의 할라이드 화합물(특히 클로라이드 화합물), 또는 상기 전도성 물질의 알킬 또는 알콕사이드 화합물, 또는 시클로펜타디에닐 복합체나 알킬 또는 실릴 아미드와 같은 유기금속 화합물, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 전구체를 이용하여 250-350 °C의 온도 및 1-5 Torr의 압력 하에서 원자층 증착법으로 수행되는 것이 바람직하다.

<12> 다른 구현예에 따르면, 상기 (c)단계는 상기 모세관에 음압을 적용하여 수행하는 것이 바람직하다.

<13> 특히, 상기 (c)단계는 포타슘 테트라클로로아우레이트 하이드레이트, 소듐 테트라클로로아우레이트 하이드레이트, 클로로아우르산(chloroauric acid), 하이드로젠 헥사클로로플라티네이트(IV) 하이드레이트, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 제2 금속성 물질의 전구체 용액 내에서 수행하는 것이 바람직하다. 그 과정에 상기 제2 금속성 물질의 전구체 용액 중 일부가 상기 모세관 내로 빨려 들어가도록 수행하는 것이 더욱 바람직하고, 모세관 내부에 기타 금속성 물질이나 환원제 없이 제2 금속성 물질의 전구체만 존재하도록 하는 것이 가장 바람직하다.

<14> 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (d)단계는 (i) 포타슘 테트라클로로아우레이트 하이드레이트, 소듐 테트라클로로아우레이트 하이드레이트, 클로로아우르산, 하이드로젠 헥사클로로플라티네이트(IV) 하이드레이트, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 제2 금속성 물질의 전구체 및 (ii) 포타슘 페로시아나이드($K_4[Fe(CN)_6]$), 루테튬(II) 헥사아민 클로라이드, 이리듐(III) 클로라이드, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 제2 환원제를 사용하여 무전해 도금법으로 수행하는 것이 바람직하다.

<15> 상기 (d)단계는 상기 제2 환원제 용액 내에서 수행되는 것이 바람직하다. 특히, 상기 (c)단계와 상기 (d)단계 사이에, (c-1) 상기 제1 금속성 물질의 전구체 용액을 희석하는 단계, 및 (c-2) 상기 희석된 제1 금속성 물질의 전구체 용액에 제2 환원제 또는 이의 용액을 첨가하는 단계를 추가로 수행함으로써, 상기 (c)단계, (c-1)단계, (c-2)단계, (d)단계는 모두 상기 모세관이 용액 내에 위치시킨 상태에서 수행될 수 있도록 하는 것이 마이크로 셀과 모세관의 부착성 여부를 결정하는데

중요할 수 있다.

<16> 이때 위 회석과정의 목적 중 하나는 금속성 마이크로 셀이 트랩된 상태에서 모세관 외부 용액을 제2 환원제로 교체해 주기 위한 것이고, 모세관이 용액 밖으로 노출되면 트랩된 금속성 마이크로 셀이 용액의 표면 장력에 의해 모세관에서 떨어지기 때문에 금속성 마이크로 셀이 트랩된 상태에서 모세관의 외부 용액을 교체해 주기 위한 것이다. 교체된 제2 환원제는 모세관 내부에 있는 제2 금속성 물질의 전구체를 직접 만나지 않아도 전자를 제2 금속성 물질의 전구체에 제공하여 모세관에 트랩된 마이크로 셀 표면에서 제2 금속성 물질의 환원을 유도할 수 있는데, 이는 마이크로 셀의 제1 금속성 물질층이 도체이기 때문에 제2 환원제가 제2 금속성 물질의 전구체의 전위를 느낄 수 있게 되므로 발생하는 전위차에 해당되는 전자가 제1 금속성 물질층을 따라 이동할 수 있기 때문이다.

<17> 이러한 측면에서, 위 회석과정은 모세관 외부와 내부에 제2 금속성 물질의 농도 차가 충분히 생길 수 있을 때까지 하는 것이 바람직하고, 여기서 "제2 금속성 물질의 농도 차가 충분히 생긴다는 것"은 투여된 제2 환원제에 의해 생성된 전자가 제1 금속성 물질층을 따라 모세관 내부에서 존재하는 무전해 도금을 일으키게 될 수 있을 정도를 의미한다.

<18> 본 발명의 다른 측면에 따르면, (i) 모세관, 및 (ii) 상기 모세관의 한 끝단에 부착되어 있는 금속성 마이크로 셀을 포함하는 탐침이 제공된다.

<19> 상기 모세관의 내벽에는 전도성 물질이 코팅되어 있고, 상기 금속성 마이크로 셀은 구형 템플레이트의 표면에 제1 금속성 물질이 코팅되어 있으며, 상기 전도성 물질과 제1 금속성 물질은 상기 모세관이 상기 금속성 마이크로 셀과 부착되어 있는 영역에서 전기적으로 연결될 수 있다.

<20> 또한, 상기 금속성 마이크로 셀이 부착되어 있는 상기 모세관의 한 끝단 내부 영역에 노출되어 있는 상기 금속성 마이크로 셀의 제1 금속성 물질층 위에 제2 금속성 물질을 코팅함으로써, 상기 금속성 마이크로 셀과 상기 모세관의 부착성뿐만 아니라 탐침의 전기 전도성을 크게 향상시킬 수 있다.

<21> 위에서 언급한 바와 같이, 상기 템플레이트는 폴리스티렌, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 실리카, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택될 수 있고, 상기 제1 금속성 물질은 Au, Ag, Pt, Pd, Cu, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택될 수 있으며, 상기 전도성 물질은 Ru, Pt, Cu, Co, Ni, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택될 수 있고, 상기 제2 금속성 물질은 Au, Ag, Pt, Pd, Cu, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택될 수 있다.

- <22> 또한, 상기 금속성 마이크로 셀의 직경은 1-3 μm 일 수 있고, 상기 모세관의 상기 한 끝단의 직경은 상기 금속성 마이크로 셀 직경의 50-99% 크기인 것이 바람직하다.
- <23> 또한, 상기 금속성 마이크로 셀에 SERS 활성 및 라만 효과가 발현될 수 있도록 상기 제1 금속성 물질이 상기 구형 템플레이트 상에 코팅되어 있는 것이 바람직하며, 이를 위해서 상기 제1 금속성 물질은 상기 금속성 마이크로 셀에 SERS 활성 및 라만 효과가 발현될 수 있도록 무전해 도금법으로 2-10회 반복해서 수행함으로써 이를 달성하는 것이 바람직하다.
- <24> 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, (A) 구형 템플레이트 표면에 제1 금속성 물질을 제1 금속 코팅하여 금속성 마이크로 셀을 제조하는 단계, (B) 내부에 전도성 물질이 포함되어 있는 모세관을 제조하는 단계, (C) 상기 모세관의 한 끝단에 제2 금속성 물질을 바르는 단계, (D) 상기 제2 금속성 물질에 상기 금속성 마이크로 셀을 부착하는 단계를 포함하는 탐침 제조방법이 개시된다.
- <25> 일 구현예에 따르면, 상기 템플레이트는 폴리스티렌, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 실리카(SiO_2), 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 상기 제1 금속성 물질은 Au, Ag, Pt, Pd, Cu, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 한편, 상기 전도성 물질은 Ru, Pt, Cu, Co, Ni, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택되나, 이에 한정되지 않고 원자증착법으로 증착이 가능한 전도성을 가지고 있는 물질이면 무방하다. 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 원자증착법으로 증착이 가능하면서 전도성을 가지고 있는 물질을 선택하여 본 발명에 적용하는 것은 당업자에게 용이한 정도라는 점은 자명하다.
- <26> 다른 구현예에 따르면, 상기 제2 금속성 물질은 Au, Ag, Pt, Pd, Cu, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택될 수 있으나 이에 한정되지 않으며, 상기 제1 금속성 물질과 동일할 수도 있고 상이할 수도 있으나, 상기 제1 금속성 물질과 물리적으로 결합하여 전기적으로 높은 전도성을 보이기 위해서는 동일한 물질인 것이 바람직하다.
- <27> 다른 구현예에 따르면, 상기 금속성 마이크로 셀의 직경은 1-3 μm , 바람직하게는 1.5-2.5 μm , 더욱 바람직하게는 1.8-2.3 μm , 가장 바람직하게는 2 μm 인 것이 가시성, 운반성, SERS 특성 극대화 측면에서 바람직하다. 또한, 상기 모세관의 상기 한 끝단의 직경은 상기 금속성 마이크로 셀 직경보다 작아야 모세관에 마이크로 셀이 부착될 수 있으며, 특히 금속성 마이크로 셀 직경의 50-99% 크기인 것이 바람직하다.

<28> 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (A)단계는 (i) 포타슘 테트라클로로아우레이트 하이드레이트, 소듐 테트라클로로아우레이트 하이드레이트, 클로로아우르산, 하이드로젠 헥사클로로플라티네이트(IV) 하이드레이트, 실버 나이트레이트, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 상기 제1 금속성 물질의 전구체 및 (ii) 포름알데하이드, 아스코르브산, 하이드로퀴논, 암모늄 하이드록사이드, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 제1 환원제를 사용하여 무전해 도금법으로 수행되는 것이 바람직하다. 특히, 상기 (A)단계는 상기 금속성 마이크로 셀에 SERS 활성 또는 라만 효과가 발현될 수 있도록 무전해 도금법으로 2-20 회 반복해서 수행하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5-15 회, 더더욱 바람직하게는 8-12 회 반복해서 수행되는 것이 좋다. SERS 활성 또는 라만 효과가 발현되기 위해서는, 표면에 전체적으로 금속성 물질층이 덮여 있어야 할 뿐 아니라 일정 정도의 거칠기가 있어야 하는데, 상기 무전해 도금된 제1 금속성 물질 층의 양이 너무 적거나 너무 많으면 이러한 조건을 충족하지 못하는 문제가 있을 수 있다.

<29> 일 구현예에 따르면, 상기 (B)단계는 금속 와이어가 포함된 유리관을 연신함으로써 수행되는 것이 바람직하다.

<30> 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, (i) 내부에 전도성 물질이 포함되어 있는 모세관, (ii) 구형 템플레이트 표면에 제1 금속성 물질이 코팅되어 있는 구조를 가지고 상기 모세관의 한 끝단에 부착되어 있는 금속성 마이크로 셀, (iii) 상기 모세관과 상기 금속성 마이크로 셀 사이에 위치하는 제2 금속성 물질을 포함하는 탐침으로서; 상기 전도성 물질과 제1 금속성 물질은 상기 제2 금속성 물질을 통하여 전기적으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 탐침이 개시된다.

<31> 위에서 언급한 바와 같이, 상기 템플레이트는 폴리스티렌, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 실리카, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택될 수 있고, 상기 제1 금속성 물질은 Au, Ag, Pt, Pd, Cu, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택될 수 있으며, 상기 전도성 물질은 Ru, Pt, Cu, Co, Ni, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택될 수 있고, 상기 제2 금속성 물질은 Au, Ag, Pt, Pd, Cu, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택될 수 있다.

<32> 또한, 상기 금속성 마이크로 셀의 직경은 1-3 μm 일 수 있고, 상기 모세관의 상기 한 끝단의 직경은 상기 금속성 마이크로 셀 직경의 50-99% 크기인 것이 바람직하다.

<33> 또한, 상기 금속성 마이크로 셀에 SERS 활성 및 라만 효과가 발현될 수 있도록 상기 제1 금속성 물질이 상기 구형 템플레이트 상에 코팅되어 있는 것이 바람직

하며, 이를 위해서 상기 제1 금속성 물질은 상기 금속성 마이크로 셀에 SERS 활성 및 라만 효과가 발현될 수 있도록 무전해 도금법으로 2-10회 반복해서 수행함으로써 이를 달성하는 것이 바람직하다.

【유리한 효과】

<34> 따라서, 본 발명은 그 면적(dimension)을 이미 알고 있는 만들어진 골드셀을 전극으로 사용함으로써 재현성있게 만들기 어려웠던 기존 UME의 제작 방법을 새롭게 제안하였다. 또한, 본 발명은 골드 셀 자체를 라만이 가장 세게 나오는 골들 셀을 사용하여 전기화학 정보뿐 아니라 분광학 정보도 동시에 얻을 수 있게 하였다. 또한, z축으로 매우 가까이 접근시킬 수 있는 시스템과 결합시킴으로써 표면반응을 통해 확산된 생성 물질뿐 아니라 SECM으로는 볼 수 없었던 표면에서 이동 및 흡착한 중간 생성물까지도 표면이 라만 활성 물질이 아니어도 라만 분광학적인 방법을 이용해 탐색할 수 있게 하였다.

【도면의 간단한 설명】

<35> 도 1은 전기화학적 및 분광학적 연구가 가능한 골드 마이크로 셀의 제작 과정에 대한 개략도 및 전자현미경(SEM, scanning electron microscopy) 이미지이다.

<36> 도 2는 골드 마이크로 셀을 전기적으로 연결하는 방법에 대한 개략도이다. 도 2 중에서, 1은 마이크로 셀을 붙일 수 있는 사이즈로 가늘게 뽑은 유리 마이크로 모세관의 이미지이고, 2는 전도성이 있는 물질로 내벽이 코팅된 유리 마이크로 모세관의 이미지이며, 3은 코팅된 유리 마이크로 모세관의 골드 마이크로 셀을 트랩하는 과정에 대한 개략도와 골드볼이 유리 마이크로 모세관에 트랩된 이미지이고, 4는 골드 마이크로 셀을 음압 없이도 완전히 유리 마이크로 모세관의 끝에 붙이기 위해 무전해 도금을 하는 과정에 대한 개략도 및 이미지이다.

<37> 도 3은 완성된 탐침의 전자현미경 이미지이다.

<38> 도 4(a) 초미세 전극으로서의 전기화학적 거동을 확인한 결과이고, 도 4(b)는 라만 탐침으로서의 특정 분자의 라만 스펙트럼을 확인한 결과이다.

<39> 도 5는 전기화학 및 분광학적인 탐침으로서의 증명에 관한 실험 개략도 및 결과를 보여준다.

<40> 도 6은 탐침을 xy뿐 아니라 z축으로 정밀하게 이동시키기 위한 피드백 시스템의 회로도이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

<41> 표면이 어떤 물질이든 상관없이 전기화학 및 분광학적인 정보를 얻기 위해서는 탐침 자체가 전기화학적 및 분광학적인 정보를 얻기에 적합하게 고안되어 있어

야 한다. 이에 우리는 전기화학 반응과 표면강화 라만산란(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) 효과를 일으키기에 적합한 재료인 골드를 폴리머 볼에 정밀하게 무전해 도금함으로써 SERS 효과가 최대인 골드 셸을 만들었고 이를 내벽이 전도막으로 코팅된 유리 마이크로 모세관의 끝에 붙여 물리적, 전기적인 접합을 이루게 함으로써 골드 셸을 전극으로도 사용할 수 있게 하였다. 또한 이 마이크로 골드셸 탐침을 정밀하게 z축으로 스캐닝할 수 있는 시스템과 결합시킴으로써 반응 표면에서 이동 및 흡착한 중간 생성물의 분광학적인 정보까지 얻을 수 있게 하였다.

<42> 실시예

<43> 전기화학 및 라만 분광학이 동시에 가능한 탐침 제작

<44> 전기화학 및 분광학을 가능케 하는 골드 마이크로 셸을 만들기 위해 도 1(a)에 나타낸 바와 같이 마이크로 사이즈의 폴리머 볼에 무전해 도금을 이용하여 합성하였다. 구체적으로, 아민 말단의 폴리스티렌 비드(PS-NH₂, 직경 1.8 μ m, 10% 수 분산액, Bangs Laboratories, Inc.)에 콜로이드 금 나노입자(AuNPs, 직경 2-3 nm) 용액을 넣고 흔들면서 2 시간 반응시켜 금 나노입자가 아민기에 붙게 하였다. 이때 콜로이드 금 나노입자 용액은 0.5 mL 1 M 소듐 하이드록사이드(Aldrich)와 1 mL의 테트라키스(하이드록시메틸)포스포늄 클로라이드(THPC, > 80%, Aldrich) 용액 (12 μ L의 80% THPC (0.067 mmol) 수용액을 1 mL 물에 첨가하여 제조)의 혼합액에 2.0 mL(27 mmol)의 1% HAuCl₄(금(III) 클로라이드 트리하이드레이트, Aldrich), 을 첨가하여 갈색이 될 때까지 섞어주는 과정을 진행하여 제조하였다. AuNP가 붙은 PS 비드를 Au 플레이팅 용액에 넣고 섞어 준 다음, 환원제인 HCHO(포름알데하이드 수용액, 37 wt.%, Aldrich)를 첨가하고 2분 동안 반응시켰다. 이 무전해 도금 과정은 SERS가 가장 극대화되도록 10회 반복하였다. 이때 사용한 Au 플레이팅 용액은 250 mg 0.18 mmol 포타슘 카보네이트에 15 mL of 1% HAuCl₄ 수용액을 넣고 노란색의 용액이 투명해질 때까지 섞어주어 만들었다. 도 1(b)는 이렇게 제조되어 라만 증강 효과가 최대이면서도 도금된 골드끼리 모두 연결되어 전도도를 유지하고 있는 골드 마이크로 셸의 전자현미경 이미지이다.

<45> 이렇게 만들어진 골드 마이크로 셸을 전극으로 사용하기 위해 전기적인 연결을 해야 하는데, 이를 위해 laser-based micropipet puller device(Sutter Instruments Inc., P-2000)를 이용해 골드 마이크로 셸이 트랩 될 수 있을 정도의 사이즈로 유리 모세관인 borosilicate glass capillary (GC 150-7.5 Harvard Apparatus)을 뽑고, 그 내벽을 전도성 물질로 코팅하였다. 이때 코팅한 전도성 물

질은 루테늄(ruthenium, Ru)으로 기존에 이와 비슷한 용도를 위해 사용된 흑연(graphitic carbon)보다 훨씬 전도성이 좋다. 이런 금속(metal)소재의 전도막을 high aspect ratio를 가진 유리 마이크로 모세관의 내벽에 코팅하기 위해서는 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD) 방법으로만 가능했다. 루테늄의 원자층 증착은 GENI-MP1000 ALD system (ASM-Genitech, Inc.)을 이용해 300 °C의 증착 온도와 3 Torr의 압력 하에서 수행되었고 Ru의 전구체는 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테늄을 사용하였다. 전도성이 좋은 Ru과 절연성이 탁월한 유리 재질을 가진 Ru으로 코팅된 유리 마이크로 마이크로 모세관은 골드 마이크로 셀을 전기적으로 연결하기 위해 가장 유용한 형태이다.

<46> Ru이 코팅된 유리 마이크로 모세관의 끝에 골드 마이크로 셀을 붙이기 전에 음압을 이용해 트랩하는 과정을 수행한다. 골드볼이 마이크로 모세관의 끝에 트랩되기 위해서는 마이크로 모세관의 끝이 골드 마이크로 셀이 트랩되기에 적합한 사이즈(골드볼보다 조금 작은 사이즈)여야 한다. 또한 골드 마이크로 셀을 완전히 마이크로 모세관의 끝에 붙이기 위해 수행하는 무전해 도금을 위해 트랩 과정은 모두 금의 전구체인 1% 포타슘 테트라클로로아우레이트 하이드레이트 (STREM chemicals) 용액이 존재하는 환경에서 수행되었다.

<47> 마지막 과정을 위해 트랩된 골드 마이크로 셀 탐침은 환원제인 0.25M 포타슘 페로시아나이드($K_4[Fe(CN)_6]$) (Junsei chemical Co., Ltd.) 용액 있는 곳으로 이동한다. 이때 골드 셀이 공기 중으로 이동하면 떨어지기 쉽기 때문에 이동하는 과정은 모두 용액 중에서 진행했다. 환원제에서 나온 전자는 골드 셀을 전자 다리(electron bridge)로 해서 유리 마이크로 모세관의 내부에 있는 금의 전구체로 이동되고 금의 전구체를 골드셀 표면에서 금으로 환원되게 한다. 이때 사용된 환원제는 부산물이 생기지 않고 전자만 내놓은 적당한 환원력을 지닌 골드 셀에 전자를 주기에 적합한 환원제이다. 이런 무전해 도금 과정을 거침으로써 Ru coated 유리 마이크로 모세관의 내부로 트랩된 골드 마이크로 셀 표면에 금이 환원되게 되고 환원된 금은 유리 마이크로 모세관 내벽의 Ru과도 물리적으로 연결되어 골드 마이크로 셀의 전기적인 연결을 완성했다.

<48> 전기화학 및 라만 분광학이 동시에 가능한 탐침으로서의 성능 증명

<49> 완성된 탐침은 5mM ruthenium hexamine chloride solution(sigma-aldrich) (in 0.1M potassium chloride(Dae Jung) 에서 steady state current를 보여 그 ultra-microelectrode로서의 성능을 확인했다. 이때 사용한 기준 전극(reference electrode)는 silver-silver chloride 전극(BASi), 보조 전극(counter electrode)

는 백금선(sigma-aldrich)이다. 또한 탐침에 10 mM 니트로벤젠 티올(NBT)이 자기조립 단분자막(self assembled monolayer, SAM)을 형성하게 한 후, 그 라만 분광학 스펙트럼을 얻음으로써 라만 탐침으로서의 성능도 확인했다. 이때 사용한 라만 장비는 homemade Ramboss micro-raman system spectrometer이고 632.8 nm 파장의 20mW He/Ne laser (model LGK7665)를 여기원(excitation source)으로 사용하였다. 또한 전기화학 및 라만 분광학이 동시에 가능한 탐침으로서의 성능을 확인하기 위해 탐침에 NBT를 붙이고 이를 환원시킬 수 있는 전위를 가해주어 NBT의 환원 과정을 라만 스펙트럼을 이용해 관찰할 수 있었다. 또한 전기화학 및 라만 분광학 신호를 원하는 곳에서 얻을 수 있는 탐침 이동 시스템을 구축하여 다양한 촉매제를 빠르게 판별할 수 있을 뿐 아니라 표면에 붙어있는 중간체까지도 이미징이 가능하게 했다.

<50>

<51>

<52>

【청구의 범위】**【청구항 1】**

(a) 구형 템플레이트 표면에 제1 금속성 물질을 제1 금속 코팅하여 금속성 마이크로 셀을 제조하는 단계, (b) 모세관의 내벽에 전도성 물질을 전도성 코팅하여 전도성 모세관을 제조하는 단계, (c) 상기 전도성 모세관의 한 끝단에 상기 금속성 마이크로 셀을 트랩하는 단계, (d) 상기 금속성 마이크로 셀이 트랩된 전도성 모세관 내벽에 제2 금속성 물질을 제2 금속 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탐침 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 템플레이트는 폴리스티렌, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 실리카, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택되고; 상기 제1 금속성 물질은 Au, Ag, Pt, Pd, Cu, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택되며; 상기 전도성 물질은 Ru, Pt, Cu, Co, Ni, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택되고; 상기 제2 금속성 물질은 상기 제1 금속성 물질과 동일하거나 상이할 수도 있고 Au, Ag, Pt, Pd, Cu, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탐침 제조방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 금속성 마이크로 셀의 직경은 1-3 μm 이고; 상기 모세관의 상기 한 끝단의 직경은 상기 금속성 마이크로 셀 직경의 50-99% 크기인 것을 특징으로 하는 탐침 제조방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 (a)단계는 (i) 포타슘 테트라클로로아우레이트 하이드레이트, 소듐 테트라클로로아우레이트 하이드레이트, 클로로아우르산, 하이드로젠 헥사클로로플라티네이트(IV) 하이드레이트, 실버 나이트레이트, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 상기 제1 금속성 물질의 전구체 및 (ii) 포름알데하이드, 아스코르브산, 하이드로퀴논, 암모늄 하이드록사이드, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 제1 환원제를 사용하여 무전해 도금법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 탐침 제조방법.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 (a)단계는 상기 금속성 마이크로 셀에 SERS 활성 및 라만 효과가 발현될 수 있도록 무전해 도금법으로 2-20회 반복해서 수행되는 것을 특징으로 하는 탐침 제조방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 (b)단계는 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테튬, 상기 전도성 물질의 할라이드 화합물(특히 클로라이드 화합물), 또는 상기 전도성 물질의 알킬 또는 알콕사이드 화합물, 또는 시클로펜타디에닐 복합체나 알킬 또는 실릴 아미드와 같은 유기금속 화합물, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 전구체를 이용하여 250-350 °C의 온도 및 1-5 Torr의 압력 하에서 원자층 증착법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 탐침 제조방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 (c)단계는 상기 모세관에 음압을 적용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 탐침 제조방법.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 (c)단계는 포타슘 테트라클로로아우레이트 하이드레이트, 소듐 테트라클로로아우레이트 하이드레이트, 클로로아우르산(chloroauric acid), 하이드로젠 헥사클로로플라티네이트(IV) 하이드레이트, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 제2 금속성 물질의 전구체 용액 내에서 수행되고, 그 과정에 상기 제2 금속성 물질의 전구체 용액 중 일부가 상기 모세관 내로 빨려 들어가도록 수행되는 것을 특징으로 하는 탐침 제조방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 (d)단계는 (i) 포타슘 테트라클로로아우레이트 하이드레이트, 소듐 테트라클로로아우레이트 하이드레이트, 클로로아우르산, 하이드로젠 헥사클로로플라티네이트(IV) 하이드레이트, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 제2 금속성 물질의 전구체 및 (ii) 포타슘 페로시아나이드($K_4[Fe(CN)_6]$), 루테튬(II) 헥사아민 클로라이드, 이리듐(III) 클로라이드, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 제2 환원제를 사용하여 무전해 도금법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 탐침 제조방법.

【청구항 10】

제9항에 있어서, 상기 (d)단계는 상기 제2 환원제 용액 내에서 수행되는 것을 특징으로 하는 탐침 제조방법.

【청구항 11】

제7항 또는 제9항에 있어서, 상기 (c)단계와 상기 (d)단계 사이에, (c-1) 상기 제1 금속성 물질의 전구체 용액을 희석하는 단계, 및 (c-2) 상기 희석된 제1 금속성 물질의 전구체 용액에 제2 환원제 또는 이의 용액을 첨가하는 단계를 추가로 포함하고;

상기 (c)단계, (c-1)단계, (c-2)단계, (d)단계는 모두 상기 모세관이 용액 내에 위치시킨 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는 탐침 제조방법.

【청구항 12】

(i) 모세관, 및 (ii) 상기 모세관의 한 끝단에 부착되어 있는 금속성 마이크로 셀을 포함하는 탐침으로서;

상기 모세관의 내벽에는 전도성 물질이 코팅되어 있고; 상기 금속성 마이크로 셀은 구형 템플레이트의 표면에 제1 금속성 물질이 코팅되어 있으며;

상기 금속성 마이크로 셀이 부착되어 있는 상기 모세관 끝단의 내부 영역에 노출되어 있는 상기 금속성 마이크로 셀의 제1 금속성 물질층 위에 제2 금속성 물질이 코팅되어 있으며;

상기 전도성 물질과 제1 금속성 물질은 전기적으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 탐침.

【청구항 13】

제12항에 있어서, 상기 템플레이트는 폴리스티렌, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 실리카, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택되고; 상기 제1 금속성 물질은 Au, Ag, Pt, Pd, Cu, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택되며; 상기 전도성 물질은 Ru, Pt, Cu, Co, Ni, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택되고; 상기 제2 금속성 물질은 Au, Ag, Pt, Pd, Cu, 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탐침.

【청구항 14】

제12항에 있어서, 상기 금속성 마이크로 셀의 직경은 1-3 μm 이고;

상기 모세관의 상기 한 끝단의 직경은 상기 금속성 마이크로 셀 직경의 50-99% 크기인 것을 특징으로 하는 탐침.

【청구항 15】

제12항에 있어서, 상기 금속성 마이크로 셀에 SERS 활성 및 라만 효과가 발현될 수 있도록 상기 제1 금속성 물질이 상기 구형 템플레이트 상에 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 탐침.

【청구항 16】

제13항에 있어서, 상기 제1 금속성 물질은 상기 금속성 마이크로 셀에 SERS 활성 및 라만 효과가 발현될 수 있도록 무전해 도금법으로 2-10회 반복해서 수행함으로써 상기 구형 템플레이트 상에 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 탐침.

【청구항 17】

- (i) 내부에 전도성 물질이 포함되어 있는 모세관,
 - (ii) 구형 템플레이트 표면에 제1 금속성 물질이 코팅되어 있는 구조를 가지고 상기 모세관의 한 끝단에 부착되어 있는 금속성 마이크로 셀,
 - (iii) 상기 모세관과 상기 금속성 마이크로 셀 사이에 위치하는 제2 금속성 물질을 포함하는 탐침으로서;
- 상기 전도성 물질과 제1 금속성 물질은 상기 제2 금속성 물질을 통하여 전기적으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 탐침.

【청구항 18】

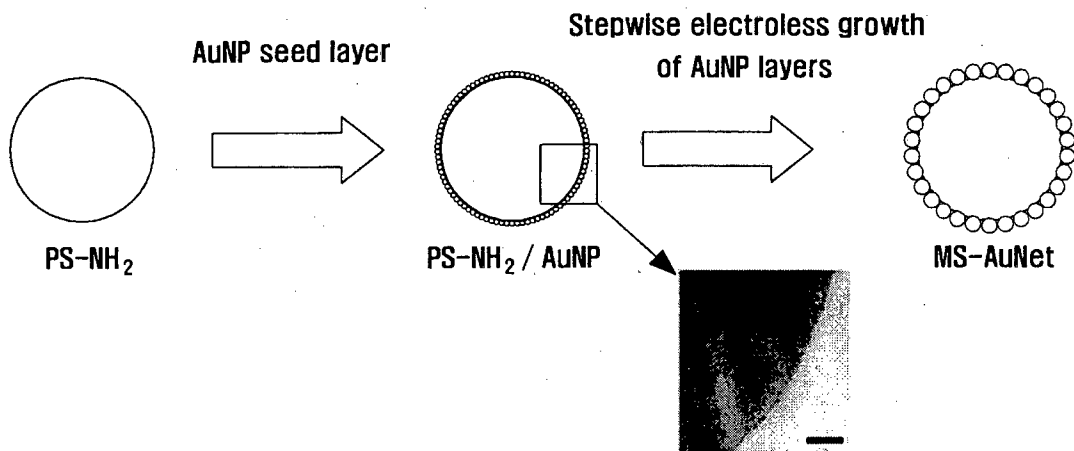
제17항에 있어서, 상기 내부에 전도성 물질이 포함되어 있는 모세관은 금속 와이어가 포함된 유리관을 연신하여 제조되는 것을 특징으로 하는 탐침.

【청구항 19】

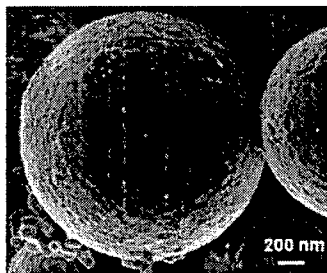
- (a) 구형 템플레이트 표면에 제1 금속성 물질을 제1 금속 코팅하여 금속성 마이크로 셀을 제조하는 단계,
- (b) 내부에 전도성 물질이 포함되어 있는 모세관을 제조하는 단계,
- (c) 상기 모세관의 한 끝단에 제2 금속성 물질을 바르는 단계,
- (d) 상기 제2 금속성 물질에 상기 금속성 마이크로 셀을 부착하는 단계를 포함하는 탐침 제조방법.

【도면】

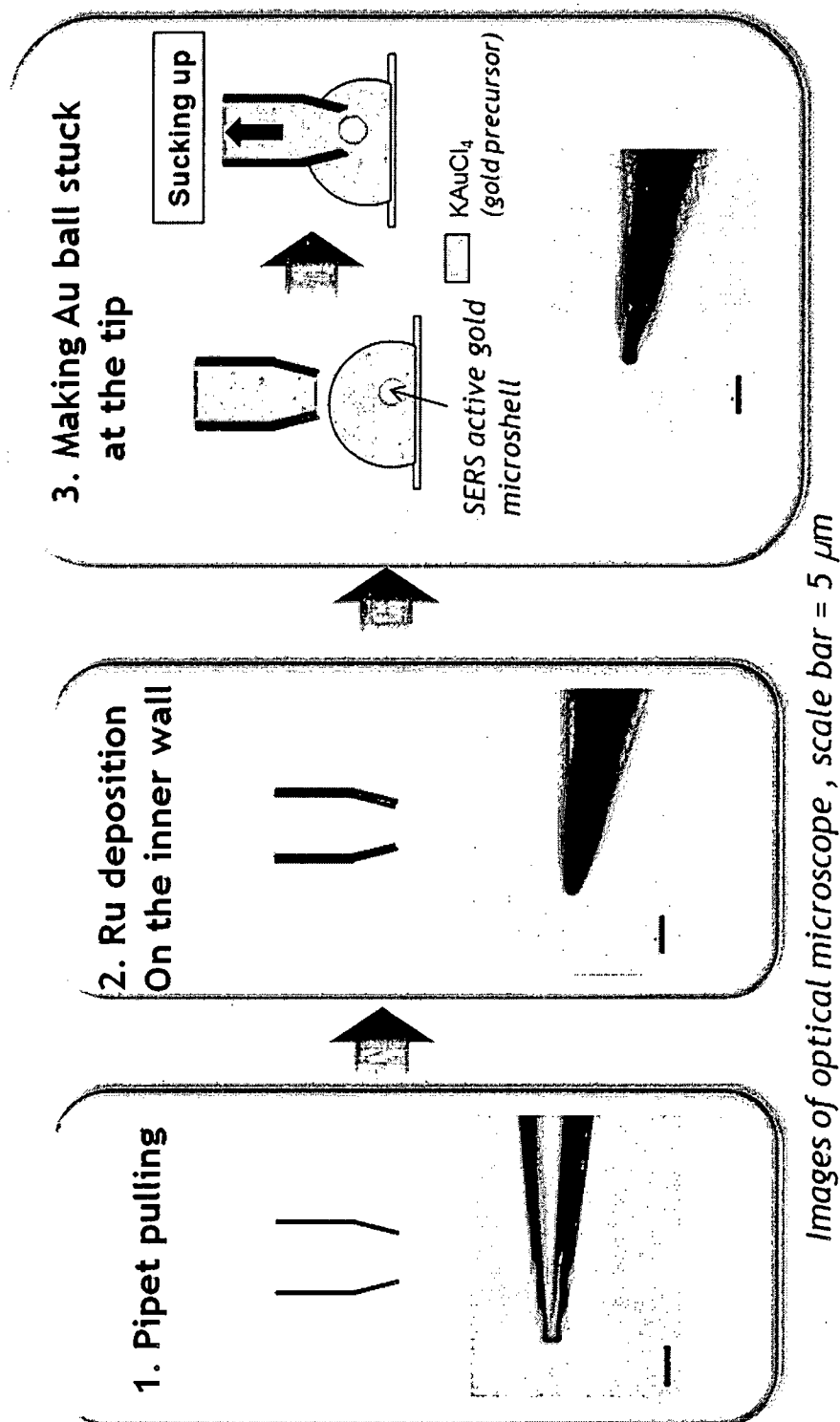
【도 1a】



【도 1b】

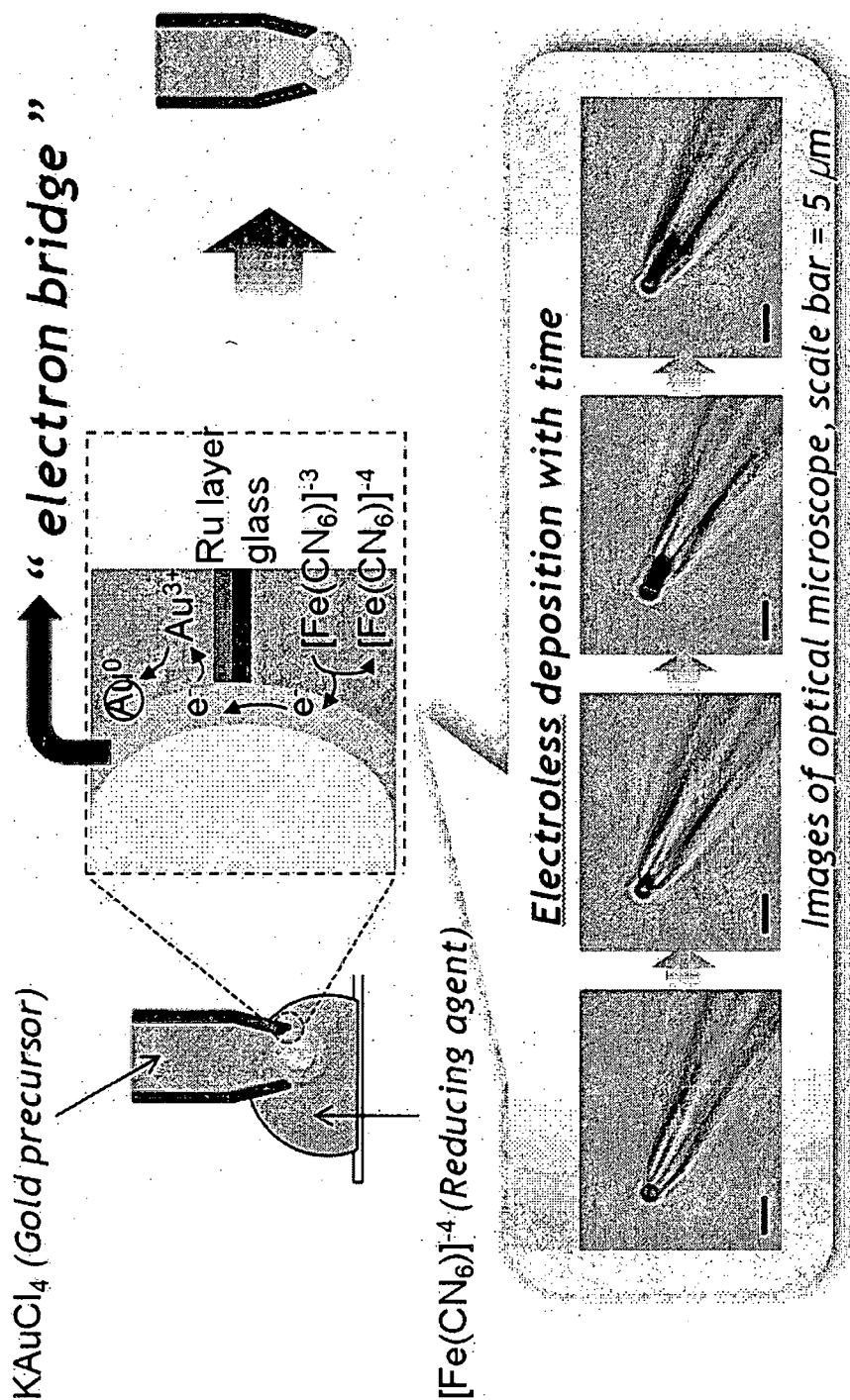


【도 2a】

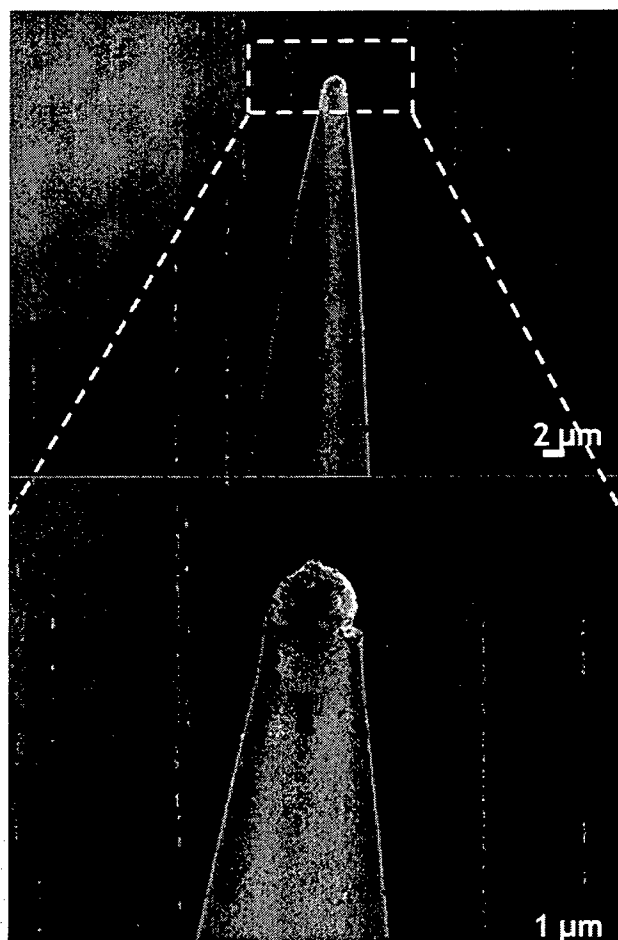


【도 2b】

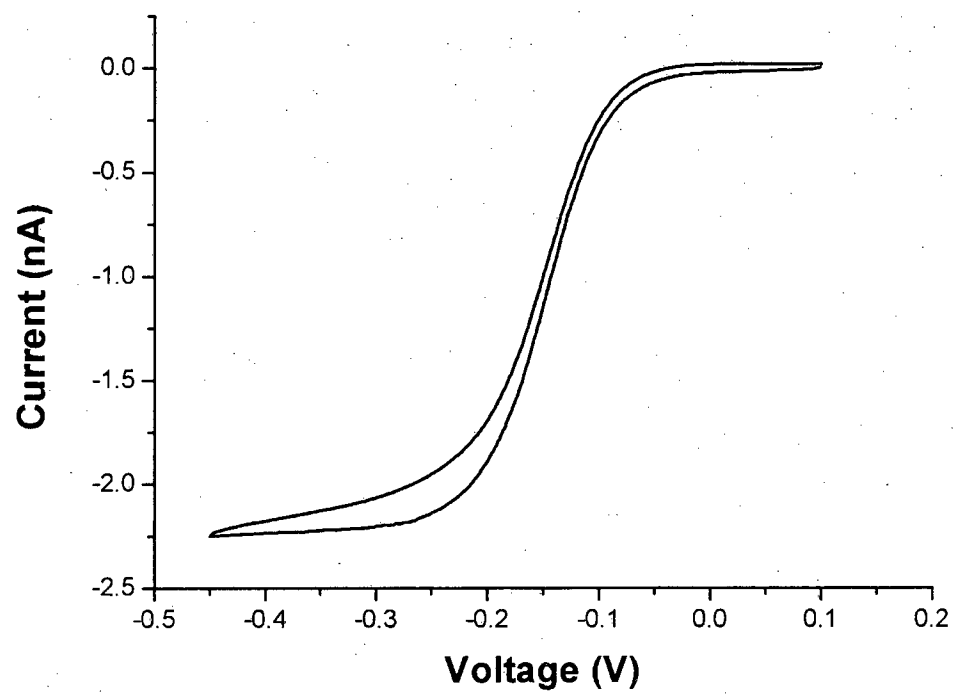
4. Solid fixing by electroless deposition



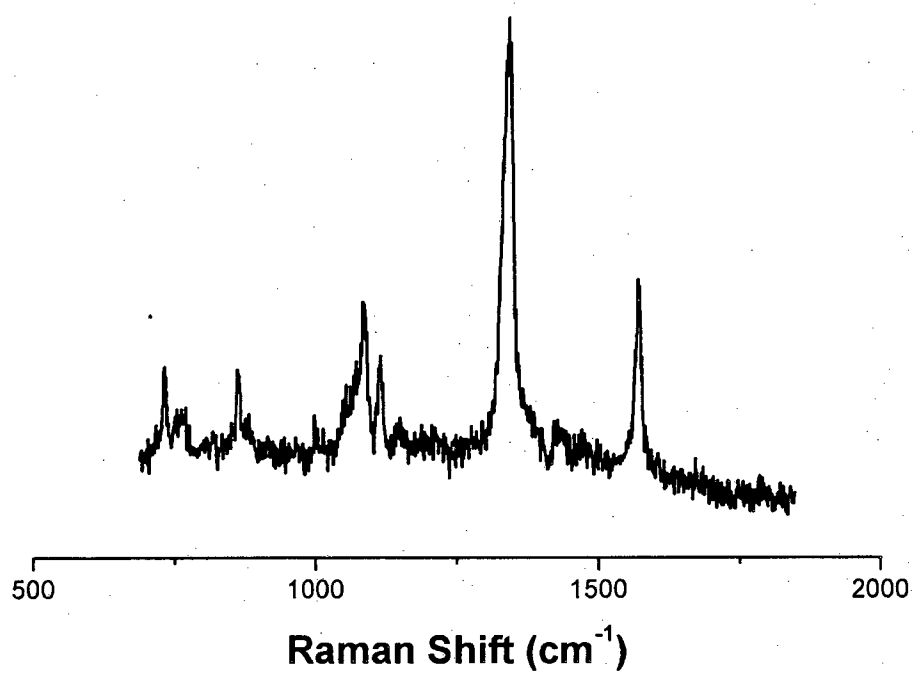
【도 3】



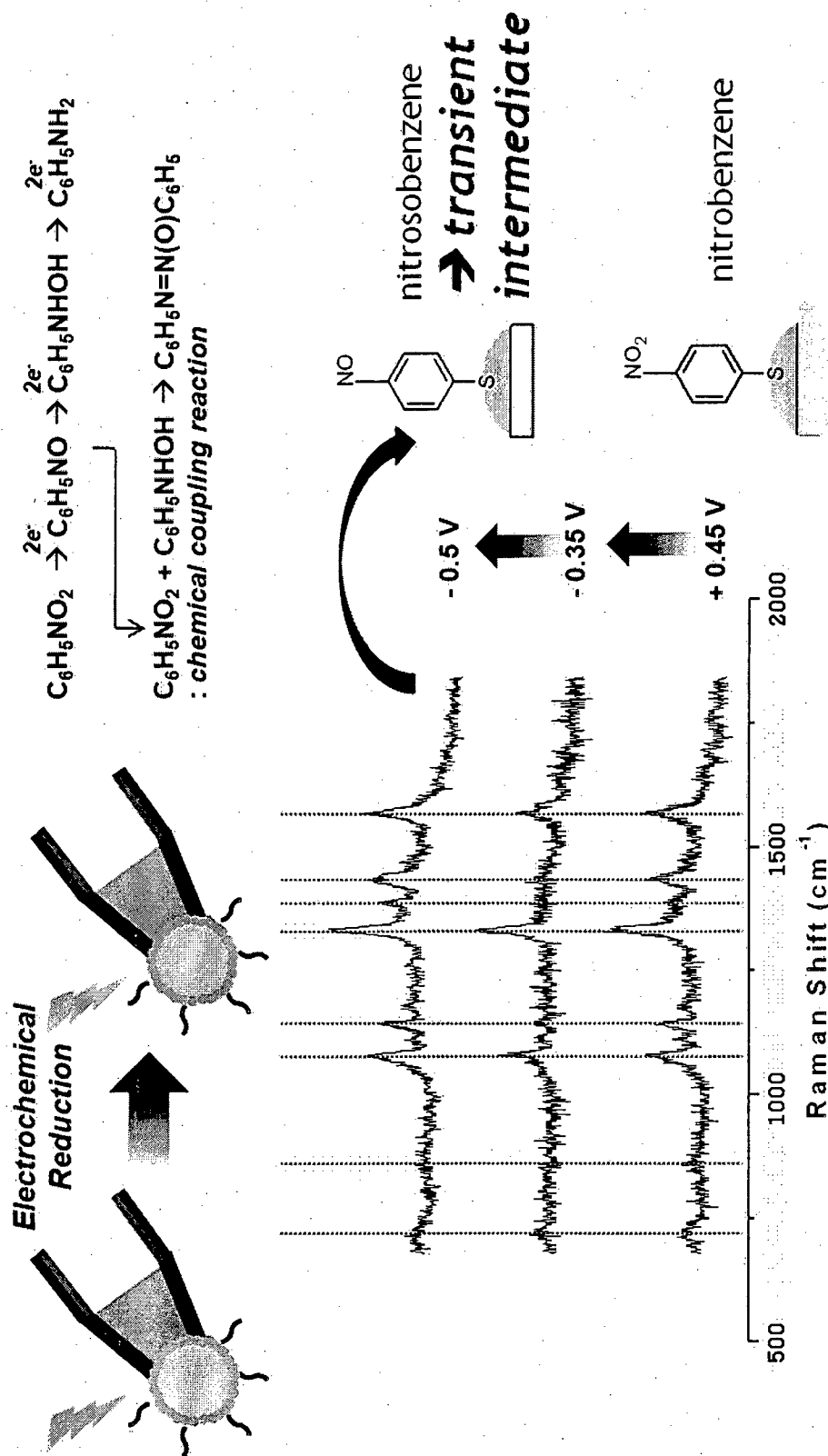
【도 4a】



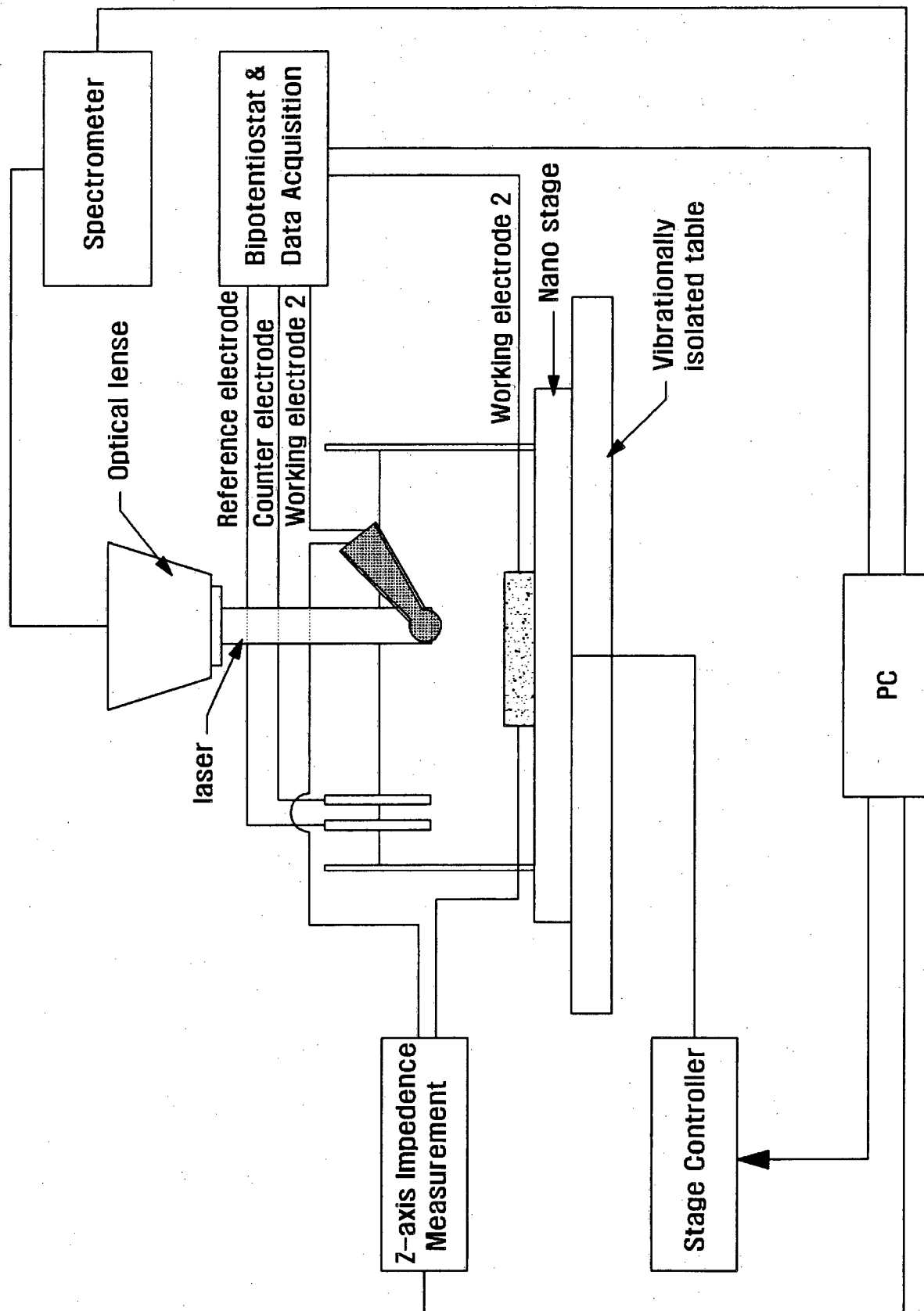
【도 4b】



【도 5】



【도 6】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/002130**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****G01Q 70/16(2010.01)i, H01J 37/26(2006.01)i, G01N 21/62(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01Q 70/16; G01Q 60/24; B82Y 35/00; G01Q 60/10; G01Q 60/44; G01Q 70/08; G01N 13/14; G01Q 60/38; G11B 9/00; G01B 11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: probe, microscopy, caterpillar, shell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2009-0026933 A (TFS GLOBAL CO., LTD.) 16 March 2009 See the entire document	1-19
A	JP 2010-066140 A (JEOL LTD) 25 March 2010 See the entire document	1-19
A	JP 2006-090715 A (SII NANOTECHNOLOGY INC et al.) 06 April 2006 See the entire document	1-19
A	KR 10-2006-0058085 A (QUNANO AB) 29 May 2006 See the entire document	1-19
A	KR 10-2007-0021711 A (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) 23 February 2007 See the entire document	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 OCTOBER 2011 (12.10.2011)

Date of mailing of the international search report

12 OCTOBER 2011 (12.10.2011)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/002130

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0026933 A	16.03.2009	NONE	
JP 2010-066140 A	25.03.2010	NONE	
JP 2006-090715 A	06.04.2006	JP 4498081 B2	07.07.2010
KR 10-2006-0058085 A	29.05.2006	NONE	
KR 10-2007-0021711 A	23.02.2007	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>G01Q 70/16(2010.01)i, H01J 37/26(2006.01)i, G01N 21/62(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) G01Q 70/16; G01Q 60/24; B82Y 35/00; G01Q 60/10; G01Q 60/44; G01Q 70/08; G01N 13/14; G01Q 60/38; G11B 9/00; G01B 11/00 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 탐침, 현미경, 모세관, 셀		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2009-0026933 A ((주)티에프에스글로벌) 2009.03.16 문서 전체 참조	1-19
A	JP 2010-066140 A (JEOL LTD) 2010.03.25 문서 전체 참조	1-19
A	JP 2006-090715 A (SII NANOTECHNOLOGY INC 의 1명) 2006.04.06 문서 전체 참조	1-19
A	KR 10-2006-0058085 A (큐나노 에이비) 2006.05.29 문서 전체 참조	1-19
A	KR 10-2007-0021711 A (한국기계연구원) 2007.02.23 문서 전체 참조	1-19
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2011년 10월 12일 (12.10.2011)		국제조사보고서 발송일 2011년 10월 12일 (12.10.2011)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 송근배 전화번호 82-42-481-8688

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0026933 A	2009.03.16	없음	
JP 2010-066140 A	2010.03.25	없음	
JP 2006-090715 A	2006.04.06	JP 4498081 B2	2010.07.07
KR 10-2006-0058085 A	2006.05.29	없음	
KR 10-2007-0021711 A	2007.02.23	없음	