(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월09일
(11) 등록번호 10-1601150
(24) 등록일자 2016년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/44 (2006.01) *C23C 14/32* (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0129574
(22) 출원일자 2014년09월26일
심사청구일자 2014년09월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130003843 A*
KR101244879 B1
KR101272316 B1
KR101097205 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
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

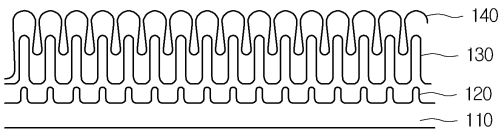
전체 청구항 수 : 총 19 항 심사관 : 조상진

(54) 발명의 명칭 **무기물이 성장된 기판 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 무기물이 성장된 기판 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 서로 이격된 돌기형 구조체가 형성된 기판; 상기 돌기형 구조체가 형성된 지점에 성장된 무기물 함유 막대; 상기 무기물 함유 막대 상에 형성된 금속 함유 나노입자; 및 상기 금속 함유 나노입자 사이에 형성된 나노갭;을 포함하는 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판에 관한 것으로, 본 발명은 본 발명은 열적 안정성이 확보되고 나노갭이 용이하게 조절된 무기물이 성장된 기판 및 이의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(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	한국기계연구원부설재료연구소
연구기간	2014.01.01 ~ 2014.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

서로 이격된 돌기형 구조체가 형성된 기판;

상기 돌기형 구조체가 형성된 지점에 성장된 무기물 함유 막대;

상기 무기물 함유 막대 상에 형성된 금속 함유 나노입자; 및

상기 금속 함유 나노입자 사이에 형성된 나노갭;을 포함하는 것

을 특징으로 하는 표면증강라만산란 분광용 무기물이 성장된 기판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기판의 표면에 형성된 제1의 무기물 함유층;을 더 포함하고,

상기 제1의 무기물 함유층과 무기물 함유 막대는 무기물을 동시에 진공증착시켜 형성되며,

상기 무기물은 초기에는 상기 기판의 표면 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1의 무기물 함유층과 상기 돌기형 구조체 사이에 제2의 무기물 함유층을 더 포함하는 것

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 돌기형 구조체 사이의 간격, 무기물 함유 막대의 지름 및 금속 함유 나노입자 중 적어도 어느 하나를 조절하여 상기 나노갭이 조절되는 것

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 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, 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 무기물이 성장된 기판.

청구항 6

제2항에 있어서,

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

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기판은 고분자 기판이고,

상기 돌기형 구조체는 상기 고분자 기판을 표면처리하여 형성한 것

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 표면처리는 나노 임프린팅(nano imprinting), 나노 리소그래피(nano lithography) 및 건식 식각(dry etching) 중 어느 하나를 이용한 것

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 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 무기물이 성장된 기판.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성하며 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 제1의 무기물 함유층 및 상기 무기물 함유 막대에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 무기물 함유 막대의 상부에 집중적으로 증착되는 것

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 금속 함유 나노입자 중의 금속은 Au, Ag, Cu, Pt 및 Pd, 및 이의 합금으로 구성된 군에서 선택된 것

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판.

청구항 12

기판을 가공하여 서로 이격된 돌기형 구조체를 형성하는 단계;

상기 돌기형 구조체가 형성된 지점에 무기물 함유 막대를 성장시키는 단계; 및

상기 무기물 함유 막대 상에 금속 함유 나노입자를 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 금속 함유 나노입자 사이에는 나노갭이 형성되는 것

을 특징으로 하는 표면증강라만산란 분광용 무기물이 성장된 기판의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

제1의 무기물 층이 상기 무기물 함유 막대 성장 시 동시에 형성되며,

상기 제1의 무기물 층 및 상기 무기물 함유 막대는 무기물을 진공증착시켜 형성되고,

상기 무기물은 초기에는 상기 기판의 표면 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 무기물 진공 증착 전에 제2의 무기물 함유층을 형성하는 단계;

를 더 포함하는 것

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 돌기형 구조체 사이의 간격, 무기물 함유 막대의 지름 및 금속 함유 나노입자 중 적어도 어느 하나를 조절하여 상기 나노갭이 조절되는 것

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

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

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판의 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 기판은 고분자 기판이고,

상기 돌기형 구조체는 상기 고분자 기판을 표면처리하여 형성한 것

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 표면처리는 나노 임프린팅(nano imprinting), 나노 리소그래피(nano lithography) 및 건식 식각(dry etching) 중 어느 하나를 이용한 것

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판의 제조방법.

청구항 19

제13항에 있어서,

상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성하며 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 제1의 무기물 함유층 및 상기 무기물 함유 막대에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 무기물 함유 막대의 상부에 집중적으로 증착되는 것

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무기물이 성장된 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 기술은 기판의 표면에 거칠기를 도입하고 이 위에 라만활성물질인 금속을 도포하는 기술이 대부분이었다. 이러한 금속은 박막의 형태로 증착될 수도 있으며 입자의 형태를 띈 경우도 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 기술에서 탈피하여 패턴 상에 무기물을 성장시키고 이를 이용하여 추가적인 기판의 유리한 특성을 확보하고 나노갭을 조절하여 핫스팟 유도를 용이하게 하기 위하여 안출된 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 열적 안정성이 확보되고 나노갭이 용이하게 조절된 무기물이 성장된 기판 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 서로 이격된 돌기형 구조체가 형성된 기판; 상기 돌기형 구조체가 형성된 지점에 성장된 무기물 함유 막대; 상기 무기물 함유 막대 상에 형성된 금속 함유 나노입자; 및 상기 금속 함유 나노입자 사이에 형성된 나노갭;을 포함하는 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판을 제공할 수 있다.

[0015] 바람직하게는, 상기 기판의 표면에 형성된 제1의 무기물 함유층;을 더 포함하고, 상기 제1의 무기물 함유층과 무기물 함유 막대는 무기물을 동시에 진공증착시켜 형성되며, 상기 무기물은 초기에는 상기 기판의 표면 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판을 제공할 수 있다.

[0016] 바람직하게는, 상기 제1의 무기물 함유층과 상기 돌기형 구조체 사이에 제2의 무기물 함유층을 더 포함하는 것

을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판을 제공할 수 있다.

[0017] 바람직하게는, 상기 돌기형 구조체 사이의 간격, 무기물 함유 막대의 지름 및 금속 함유 나노입자 중 적어도 어느 하나를 조절하여 상기 나노갭이 조절되는 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판을 제공할 수 있다.

[0018] 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 무기물이 성장된 기판을 제공할 수 있다.

[0019] 바람직하게는, 상기 진공증착은 화학기상증착(CVD), 스퍼터링(sputtering) 및 이베퍼레이션(evaporation) 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판을 제공할 수 있다.

[0020] 바람직하게는, 상기 기판은 고분자 기판이고, 상기 돌기형 구조체는 상기 고분자 기판을 표면처리하여 형성한 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판을 제공할 수 있다.

[0021] 바람직하게는, 상기 표면처리는 나노 임프린팅(nano imprinting), 나노 리소그래피(nano lithography) 및 건식 식각(dry etching) 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판을 제공할 수 있다.

[0022] 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 무기물이 성장된 기판을 제공할 수 있다.

[0023] 바람직하게는, 상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성하며 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 제1의 무기물 함유층 및 상기 무기물 함유 막대에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 무기물 함유 막대의 상부에 집중적으로 증착되는 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판을 제공할 수 있다.

[0024] 바람직하게는, 상기 금속 함유 나노입자 중의 금속은 Au, Ag, Cu, Pt 및 Pd, 및 이의 합금으로 구성된 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판을 제공할 수 있다.

[0025] 또한, 기판을 가공하여 서로 이격된 돌기형 구조체를 형성하는 단계; 상기 돌기형 구조체가 형성된 지점에 무기물 함유 막대를 성장시키는 단계; 및 상기 무기물 함유 막대 상에 금속 함유 나노입자를 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 금속 함유 나노입자 사이에는 나노갭이 형성되는 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0026] 바람직하게는, 제1의 무기물 층이 상기 무기물 함유 막대 성장 시 동시에 형성되며, 상기 제1의 무기물 층 및 상기 무기물 함유 막대는 무기물을 진공증착시켜 형성되고, 상기 무기물은 초기에는 상기 기판의 표면 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0027] 바람직하게는, 상기 무기물 진공 증착 전에 제2의 무기물 함유층을 형성하는 단계; 를 더 포함하는 것을 특징으

로 하는 무기물이 성장된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0028] 바람직하게는, 상기 돌기형 구조체 사이의 간격, 무기물 함유 막대의 지름 및 금속 함유 나노입자 중 적어도 어느 하나를 조절하여 상기 나노갭이 조절되는 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0029] 바람직하게는, 상기 진공증착은 화학기상증착(CVD), 스퍼터링(sputtering) 및 이베퍼레이션(evaporation) 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0030] 바람직하게는, 상기 기판은 고분자 기판이고, 상기 돌기형 구조체는 상기 고분자 기판을 표면처리하여 형성한 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0031] 바람직하게는, 상기 표면처리는 나노 임프린팅(nano imprinting), 나노 리소그래피(nano lithography) 및 건식 식각(dry etching) 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0032] 바람직하게는, 상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성하며 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 제1의 무기물 함유층 및 상기 무기물 함유 막대에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 무기물 함유 막대의 상부에 집중적으로 증착되는 것을 특징으로 하는 무기물이 성장된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0033] 본 발명은 열적 안정성이 확보되고 나노갭이 용이하게 조절된 무기물이 성장된 기판 및 이의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

[0034] 또한, 본 발명에 의한 무기물이 성장된 기판은 라만 분광 측정을 수행할 경우 기판 구조에 관한 정보를 최소화하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 무기물이 성장된 기판을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 무기물이 성장된 기판의 제조과정을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 금속 함유 나노입자의 서로 다른 형태를 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 돌기형 구조체의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 무기물 함유 막대의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 무기물이 성장된 기판의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 무기물이 성장된 기판의 반사 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 무기물이 성장된 기판과 무기물이 성장되지 않은 기판의 라만 신호의 세기를 비교한 도면이다.

도 9은 본 발명의 일실시예에 따른 서로 다른 밀도와 간격을 나타내는 돌기형 구조체의 SEM 이미지를 나타낸 도

면이다.

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 무기물이 성장된 기판을 나타낸 도면이다.

[0040] 도 1을 참조하면 본 발명의 일실시예에 따른 무기물이 성장된 기판은 기판(110), 돌기형 구조체(120), 무기물 함유 막대(130) 및 금속 함유 나노입자(140)를 포함한다.

[0041] 기판(110)은 고분자 기판(110)을 사용하였으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 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) 및 폴리카보네이트(polycarbonate; PC)로 구성된 군으로부터 선택되는 고분자 기판(110)을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 돌기형 구조체(120)는 상기 기판(110)을 가공하여 형성된다.

[0044] 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.

[0045] 건식 식각은 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.

[0046] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 돌기형 구조체(120)의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

[0047] 도 4의 돌기형 구조체(120)는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)의 고분자 기판(110)을 2분 동안 200W의 RF 세기에서 플라즈마 식각하여 형성되었다.

[0048] 도 4를 참조하면, 각각의 돌기형 구조체(120)는 서로 이격되어 형성되었으며 불규칙한 형상과 크기를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0049] 다시 도 1을 참조하면, 무기물 함유 막대(130)는 상기 돌기형 구조체(120)가 형성된 지점에서 성장된다.

[0050] 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.

[0051] 바람직하게는, 무기물 함유 막대(130)는 하기와 같은 방법으로 성장될 수 있다. 무기물을 돌기형 구조체(120)가 형성된 기판(110)에 진공증착 시키면 기판(110)의 표면과 돌기형 구조체(120)에 무기물이 균일하게 증착된다. 이 때, 기판(110)의 표면에는 제1의 무기물 함유층이 동시에 형성된다. 그러나, 무기물은 시간이 지남에 따라 돌기형 구조체(120)의 상부에 집중적으로 증착하게 되어 무기물 함유 막대(130)를 형성하게 된다. 이는 음영효과(shadow effect)와 고분자 표면에너지의 변형에 의해 무기물 함유 막대(130)가 돌기형 구조체(120)의 상부에서 수직방향으로 성장하기 때문이다.

[0052] 상기 진공증착은 화학기상증착(CVD), 스퍼터링(sputtering) 및 이베퍼레이션(evaporation) 중 어느 하나를 이용한 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 본 발명의 일실시예에서, 무기물 함유 막대(130)는 스퍼터링(sputtering)방법을 사용하여 형성하였다.

[0054] 먼저, 고분자 기판(110)을 진공 챔버(chamber) 내에서 건식 식각 처리하여 복수의 돌기형 구조체(120)를 형성한다. 이후 저진공펌프와 고진공펌프를 이용하여 진공 챔버 내부의 진공도가 $2x10^{-5}$ torr로 유지되도록 한다. 그 다음, Ar 작업 가스가 주입되고, 작업진공도는 $2x10^{-3}$ torr에 도달한다. 그 후, 무기물 (본 실시 예에서는 ZnO)이 부착된 스퍼터링 타겟에 연결되어 있는 플라즈마 발생전원에 전원이 인가(impression) 되고, 플라즈마가 발생하여, 상기 무기물이 기판(110) 표면 및 돌기형 구조체(120)에 증착된다.

[0055] 상기 실시예에서의 구체적인 공정 조건은 아래와 같다.

[0056] - 베이스 기판 : PET 두께 188 ㎜, 투과도 90%

[0057] - 초기 진공도 : $2x10^{-5}$ torr

[0058] - 무기물층 코팅용 스퍼터링 타겟 : ZnO (크기 : 4 inch, 성분 : 도핑(doping)없음)

[0059] - 작업가스 : Ar

[0060] - 작업진공도 : $2x10^{-3}$ torr

[0061] - RF 전력 : 200 W

[0062] 상기 제1의 무기물 함유층과 상기 돌기형 구조체 사이에 제2의 무기물 함유층이 더 형성될 수도 있다. 이 때, 제2의 무기물 함유층은 제1의 무기물 함유층이 형성되기 전에 형성되며 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 제한되지 않는다.

[0063] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 무기물 함유 막대(130)의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

[0064] 도 5를 참조하면, 무기물 함유 막대(130)는 1차원(한 지점에서 성장된)의 막대 형태를 가지고 있으며 수십 nm 수준에서 지름과 간격이 조절될 수 있음을 알 수 있다.

[0065] 무기물 함유 막대(130) 사이의 간격은 상기 돌기형 구조체(120) 사이의 간격 및 상기 무기물 함유 막대(130) 지름 중 적어도 어느 하나에 의하여 조절될 수 있다.

[0066] 금속 함유 나노입자(140)는 상기 무기물 함유 막대(130) 상에 형성된다.

[0067] 금속은 Au, Ag, Cu, Pt 및 Pd, 및 이의 합금으로 구성된 군에서 선택될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0068] 금속 함유 나노입자(140)도 무기물 함유 막대(130)와 유사한 원리로 성장될 수 있다.

[0069] 본 발명의 일실시예에서, 금속 함유 나노입자(140)는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성하며 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 제1의 무기물 함유층 및 상기 무기물 함유 막대(130)에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 무기물 함유 막대의 상부에 집중적으로 증착된다. 이는 이미 증착된 금속 함유 나노입자(140)에 의한 음영효과(shadow effect)에 기인한 것이다.

[0070] 본 발명의 일실시예에 따르면, 무기물 함유 막대(130)와 금속 함유 나노입자(140)는 양자 모두 증착 시 음영효과로 인한 비대칭적인 성장을 하나 형태에 있어서 차이가 있다. 본 발명에 사용된 ZnO는 수직 성장하는 경향이 강하기 때문에 막대 형태로 성장되나, 금속 함유 나노입자(140)는 도 3에서 확인할 수 있듯이 상부에 집중되어 형성되기는 하나 막대 형태로까지 성장하지는 않는다.

[0071] 한편, 도 3의 (A)에서는 금속 함유 나노입자(140)가 상부에 형성되고 무기물 함유 막대(130)의 골짜기 사이에도 금속층이 증착되었으나, 도 3의 (B)에서는 금속 함유 나노입자(140)가 무기물 함유 막대(130)의 상부에만 구형 내지 타원형 모양으로 형성되었다.

[0072] 한편, 금속 함유 나노입자(140) 사이에는 나노갭이 형성될 수 있다. 이러한, 나노갭은 라만 분광 시에 핫스팟(hot spots)의 역할을 할 수 있다.

[0073] 상기 나노갭은 돌기형 구조체(120) 형성 시에 돌기형 구조체(120) 사이의 간격을 조절하거나, 무기물 함유 막대(130) 성장 시에 무기물 함유 막대(130)의 지름을 조절하거나, 금속 함유 나노입자(140) 형성 시에 금속 함유 나노입자(140)의 크기를 조절하거나 이들 세 가지 요소 중 둘 이상에 의하여 조절될 수 있다.

[0074] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 무기물이 성장된 기판의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다. 금속 함유 나노입자

(140)는 라만활성물질로 Ag가 60nm의 두께로 증착되었다.

[0075] 도 6을 참조하면, 금속 함유 나노입자(140)는 서로 간에 조밀한 나노갭을 형성하고 있음을 알 수 있다.

[0076] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 무기물이 성장된 기판의 제조과정을 나타낸 도면이다.

[0077] 도 2의 (A) 및 (B) 참조하면, 먼저 기판(110)을 가공하여 서로 이격된 돌기형 구조체(120)를 형성하는 것을 알 수 있다.

[0078] 도 2의 (C)를 참조하면, 상기 형성된 돌기형 구조체(120)가 형성된 지점에 무기물을 성장시켜 무기물 함유 막대(130)를 형성한다.

[0079] 도 2의 (D)를 참조하면, 상기 무기물 함유 막대(130) 상에 다시 라만활성물질을 증착시켜 금속 함유 나노입자(140)를 형성한다. 금속 함유 나노입자(140)는 상기 설명한 바와 같이, 무기물 함유 막대(130) 상에만 구형의 형상으로 형성될 수도 있고, 무기물 함유 막대(130)의 골짜기 사이에 형성된 금속층과 연속적으로 형성될 수도 있다.

[0080] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 무기물이 성장된 기판의 반사 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

[0081] 도 7의 무기물의 성장된 기판(110)의 공정 조건은 상기 설명한 바와 동일하다.

[0082] 도 7의 반사 스펙트럼에서는 금속 함유 나노입자(140)의 플라즈몬 효과에 의해 발생하는 광흡수의 결과로써 400 nm 근방에서 급격한 광반사 저하 특성이 나타났다.

[0083] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 무기물이 성장된 기판과 무기물이 성장되지 않은 기판의 라만 신호의 세기를 비교한 도면이다.

[0084] 도 8의 (1)의 경우 본 발명의 일실시예와 동일한 조건으로 형성된 기판(110)에 benzenethiol(BT)의 라만 신호의 세기를 측정한 것이며, (2)의 경우 돌기형 구조체(120) 상에 무기물 없이 Ag를 60nm 두께로 증착시킨 고분자 기판에서의 BT의 라만 신호의 세기를 측정한 것이다.

[0085] 라만 신호의 세기 측정조건은 아래와 같다.

[0086] - 여기 레이저 파장(Excitation laser wavelength) = 514 nm

[0087] - 대물렌즈(Objective lens) = 50 x

[0088] - 스팟 사이즈(Spot size) = ~ 2㎛

[0089] - 출력(Power) = 0.5 mW

[0090] - 벤젠티올(BT) 용액 농도 = 2 mmol in ethanol

[0091] - 노광시간(Exposure time) = 10 sec

[0092] 도 8의 (1)및 (2)에서의 라만 신호의 세기를 비교하면, 본 발명의 일실시예에 따른 무기물이 성장된 (1)의 기판(110)이 훨씬 강한 라만 신호 세기를 나타내었음을 알 수 있다.

[0093] 본 발명에 의한 무기물이 성장된 기판은 상술한 외에도 다음과 같은 장점이 있다.

[0094] 첫째로, 돌기형 구조체(120)가 고분자로 형성될 경우 고분자와 금속간에 접착력이 약할 수 있는데 무기물이 중간 매개체 역할을 하여 이들의 접착력을 강화시켜 구조적으로 안정성을 제공할 수 있다.

[0095] 둘째로, 고분자 기판을 라만 분광으로 이용할 경우 라만 레이저의 고에너지에 의하여 기판(110)의 변형이 유발될 수 있는데 무기물 함유 막대(130)를 포함하도록 함으로서 이러한 열적 변형이 완화되고, 이에따라 라만 분석 중 열적 변형에 의한 금속 함유 나노입자(140)간의 간격 변화를 완화시킬 수 있다.

[0096] 셋째로, 무기물 함유 막대(130)는 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.

[0097] 넷째로, 고분자의 돌기형 구조체와 금속 함유 나노입자만으로 기판을 구성할 경우 돌기형 구조체를 일정 높이 이상으로 성장시키는 과정에서 돌기형 구조체간의 밀도가 감소된다(도 9의 (A)에서 (B)로 진화). 또한, 낮은 밀도의 돌기형 구조체는 서로간의 간격이 상대적으로 멀어져 있고 이러한 돌기형 구조체 상에 직접 금속 함유 나노입자를 형성할 경우 금속 함유 나노입자간의 나노갭을 줄이기 위해서 그만큼 금속 함유 나노입자를 크게 성장시켜야 한다. 이에 반해, 본 발명에 의한 무기물이 성장된 기판의 경우 무기물 함유 막대(130)가 돌기형 구조체(120)의 높이를 보완해 주므로 상기의 경우보다 낮은 높이로 형성된 고분자의 돌기형 구조체(120)를 사용할 수 있다(도 9의 (A)). 따라서, 높은 밀도로 무기물 함유 막대(130)들이 형성되고 이러한 무기물 함유 막대(130) 상에 금속 함유 나노입자(140)를 상기의 경우보다 작은 크기로 성장시켜도 수 나노미터 수준의 금속 함유 나노입자(140)간의 나노갭을 구현할 수 있다.

[0098] 도 9은 본 발명의 일실시예에 따른 서로 다른 밀도와 간격을 나타내는 돌기형 구조체의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

[0099] 도 9를 참조하면, 낮게 형성된 돌기형 구조체(120)의 경우(A)보다 높게 성장 시킨 돌기형 구조체(120)의 경우(B)가 돌기형 구조체(120)의 밀도가 낮고 돌기형 구조체(120)간 간격이 큰 것을 알 수 있다.

[0100] 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

[0101] 110: 기판

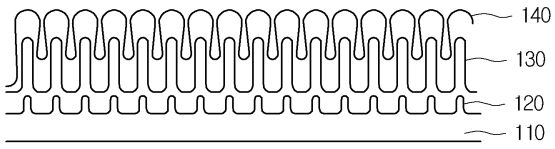
120: 돌기형 구조체

130: 무기물 함유 막대

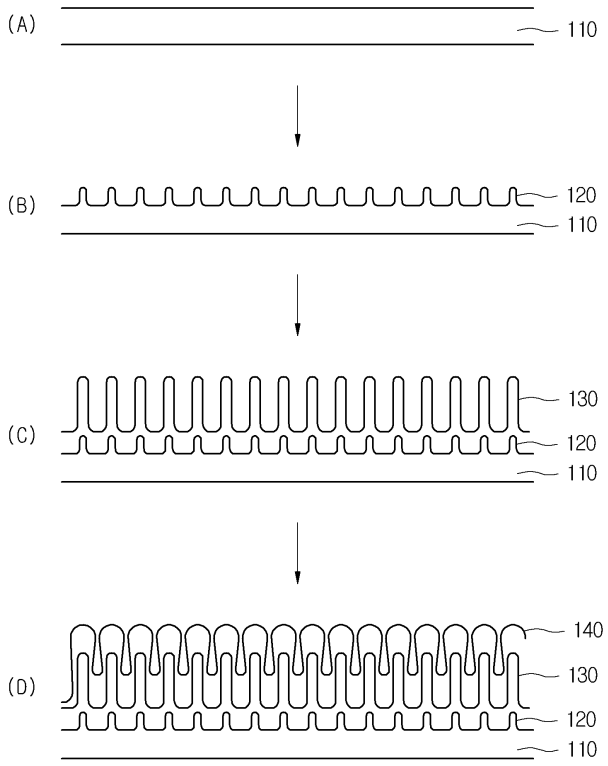
140: 금속 함유 나노입자

도면

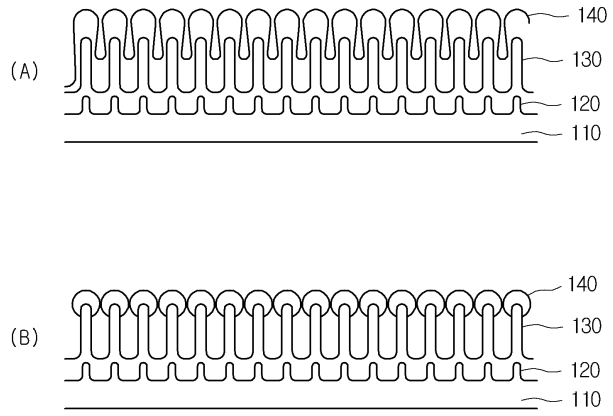
도면1



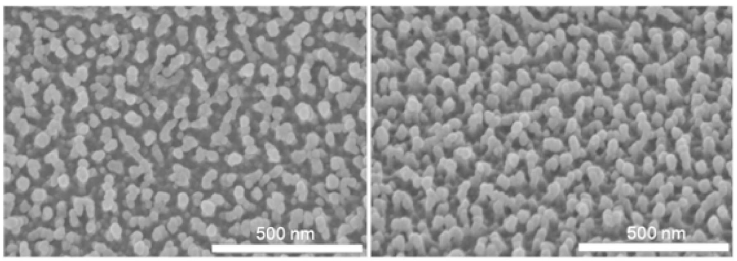
도면2



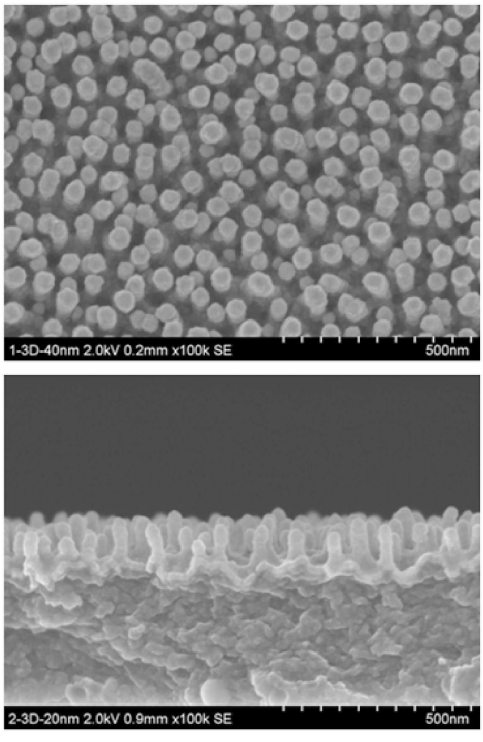
도면3


(A)
140
130
120
110
(B)
140
130
120
110

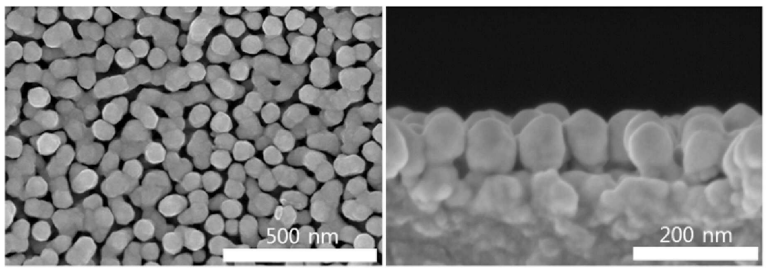
도면4


500 nm
500 nm

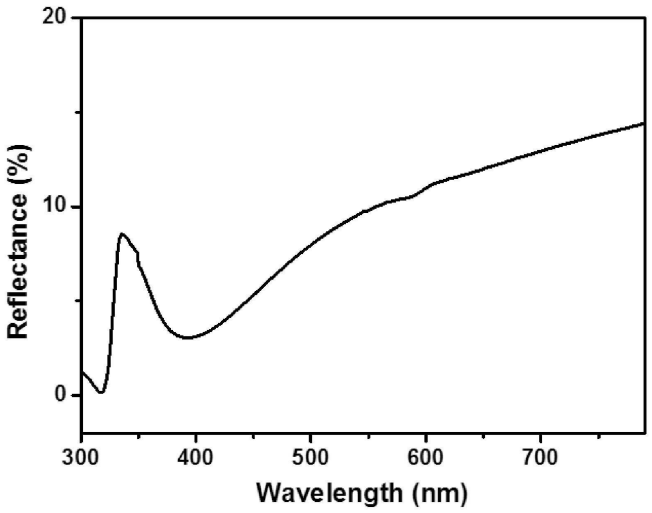
도면5


1-3D-40nm 2.0kV 0.2mm x100k SE
500nm
2-3D-20nm 2.0kV 0.9mm x100k SE
500nm

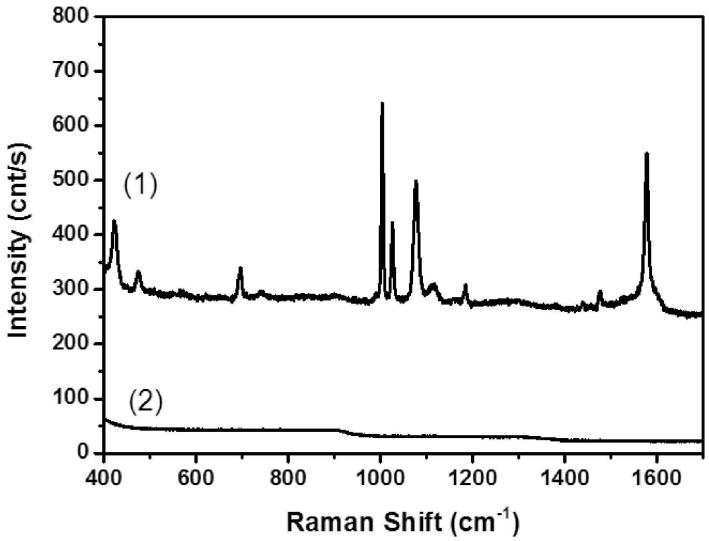
도면6


500 nm
200 nm

도면7


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

도면8


Intensity (cnt/s)
Raman Shift (cm-1)
(1)
(2)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
400
600
800
1000
1200
1400
1600

도면9

