(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월28일
(11) 등록번호 10-2318321
(24) 등록일자 2021년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/194 (2017.01) *B01J 19/08* (2015.01)
B01J 19/10 (2018.01) *C01B 17/20* (2006.01)
C01B 32/186 (2017.01) *C01G 39/06* (2006.01)
C01G 47/00 (2006.01) *G01N 21/65* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/194 (2017.08)
B01J 19/088 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0054962
(22) 출원일자 2020년05월08일
심사청구일자 2020년05월08일
(56) 선행기술조사문헌
Nano Lett. 2015, 15, 5667-5672 (2015.08.17.)*
Nano Lett. 2020, 20, 1620-1630 (2020.02.03.)*
CN109852945 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박혜성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
서지형
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 **표면 증강 라만 분석용 필름 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

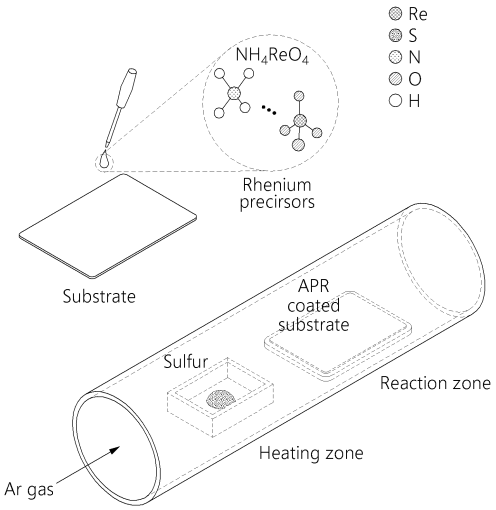
본 발명은 표면 증강 라만 분석용 필름 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 기재; 및 상기 기재 상에 형성된 전이금속 디칼코게나이드 층;을 포함하고, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인, 표면 증강 라만 분석용 필름을 제공한다.

[화학식 1]

ReO_xS_y

상기 x는 0 내지 2의 유리수이고, 상기 y는 0 내지 2의 유리수이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 19/10 (2018.01)
C01B 17/20 (2013.01)
C01B 32/186 (2017.08)
C01G 39/06 (2013.01)
C01G 47/00 (2013.01)
G01N 21/658 (2013.01)
C01P 2004/24 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711108855
과제번호 2019R1A2C1009025
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 우수한 광흡수, 유연성, 내화학성이 확보된 반데르발스 이종 접합 기반 광활성층 합성 기술 개발 및 고효율·초박막·초경량 태양전지 구현
기 여 율 1/3
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711089196
과제번호 2019R1A2C1009025
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 우수한 광흡수, 유연성, 내화학성이 확보된 반데르발스 이종 접합 기반 광활성층 합성 기술 개발 및 고효율·초박막·초경량 태양전지 구현
기 여 율 1/3
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711108893
과제번호 2019R1A4A1029237
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원(R&D)
연구과제명 니어제로 깁스에너지 페로브스카이트 전기촉매 기초연구실
기 여 율 1/3
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

기재; 및

상기 기재 상에 형성된 전이금속 디칼코게나이드 층;을 포함하고,

상기 기재는, 그래핀, 환원된 그래핀 옥사이드 및 육방정계 질화붕소(h-BN)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하고,

상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인,

표면 증강 라만 분석용 필름:

[화학식 1]

ReO_xS_y

상기 x는, $0 < x \leq 2$의 유리수이고,

상기 y는, $0 < y \leq 2$의 유리수이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전이금속 디칼코게나이드 층은,

황(S) 원자 함량이 10 원자% 내지 60 원자%인 것인,

표면 증강 라만 분석용 필름.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전이금속 디칼코게나이드 층은,

두께가 0.5 nm 내지 10 nm인 것인,

표면 증강 라만 분석용 필름.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전이금속 디칼코게나이드 층은,

제곱평균제곱근(RMS) 표면거칠기가 0.5 nm 이하인 것인,

표면 증강 라만 분석용 필름.

청구항 6

기재 상에 전이금속 디칼코게나이드 전구체 용액을 코팅하는 단계; 및

상기 전이금속 디칼코게나이드 전구체 용액으로 코팅된 기재에 칼코겐 소스를 도입하고 가열하여, 전이금속 디칼코게나이드 층을 형성시키는 단계;를 포함하는, 표면 증강 라만 분석용 필름의 제조방법으로서,

상기 칼코겐 소스는, 칼코겐 분말을 포함하는 것이고,

상기 가열 시 온도를 조절하여 전이금속 디칼코게나이드 층의 칼코겐 원자의 비율을 조절하는 것이고,

상기 표면 증강 라만 분석용 필름은, 상기 기재 및 상기 기재 상에 형성된 전이금속 디칼코게나이드 층으로 이루어진 수직 이종 구조를 포함하는 것인,

표면 증강 라만 분석용 필름의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 기재는,

초음파 처리, 플라즈마 처리 또는 이 둘;을 적용한 것인,

표면 증강 라만 분석용 필름의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 기재는,

화학기상증착(CVD) 방식으로 형성된 것인,

표면 증강 라만 분석용 필름의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 전이금속 디칼코게나이드 전구체 용액은,

과레늄산암모늄(NH_4ReO_4), 암모늄 오르소 몰리브데이트($(NH_4)_2MoO_4$), 암모늄 텅스테이트($(NH_4)_2WO_4$) 및 암모늄 메타 바나데이트(NH_4VO_3)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

표면 증강 라만 분석용 필름의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 칼코겐 소스는,

황(S), 산소(O), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 및 폴로늄(Po)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는

것인,

표면 증강 라만 분석용 필름의 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 가열은,

100 ℃ 내지 1,000 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것인,

표면 증강 라만 분석용 필름의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제6항에 있어서,

상기 가열은, 비활성 분위기에서 수행되는 것인,

표면 증강 라만 분석용 필름의 제조방법.

청구항 15

제1항의 표면 증강 라만 분석용 필름 또는 제6항의 제조방법으로 제조된 표면 증강 라만 분석용 필름을 포함하는,

표면 증강 라만 분광 센서.

청구항 16

제15항에 있어서,

펨토몰 농도(10^{-15} M) 범위의 탐침 분자의 검출이 가능한 것인,

표면 증강 라만 분광 센서.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 표면 증강 라만 분석용 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 물질 내부의 분자는 외부에서 들어온 빛(레이저)에 반응해 새로운 광학 신호인 '라만 신호(Raman spectrum)'를 만든다. 라만 신호 또는 라만 산란 신호는 빛이 물질을 통과할 때 나타나는 고유한 스펙트럼으로, 물질마다 다르게 나타나므로 이를 분석하여 특정 물질을 검출하거나 특성을 알아낼 수 있다.

[0004] 그러나 라만 신호는 세기가 약하기 때문에 이를 센서를 이용해 증폭한 뒤 분석해야 하며, 보통은 검출할 물질

아래에 센서를 두고 레이저를 쪼여서 물질의 상호작용을 통해 라만 신호를 증폭한다. 라만 신호가 금속과 같은 물질 표면에서 수십억 배 증폭되는 현상을 '표면 증강 라만 산란'이라고 한다.

[0005] 라만 신호 증폭의 원리로는 전자기적 증강(Electromagnetic Mechanism, EM)과 화학적 증강(Chemical Mechanism, CM)이 있다. 전자기적 증강은 입사광이 있을 때 금(Au)이나 은(Ag) 같은 귀금속 물질의 표면에서 발생된 플라즈몬이 탐침 물질과 상호작용하여 라만 신호를 크게 증폭하는 것이고, 화학적 증강은 표면 증강 라만 분광 센서와 탐침 물질 사이에서 전하 이동이나 쌍극자-쌍극자 상호작용을 통해 라만 신호를 크게 증폭하는 것이다.

[0006] 전자기적 증강을 기반으로 한 표면 증강 라만 분광 센서는 민감도가 높아 저농도 물질의 검출에 유리하나 안정성이 떨어지는 반면, 화학적 증강을 기반으로 한 표면 증강 라만 분광 센서는 센서의 균일성과 안정성이 높지만 민감도가 떨어져 저농도의 물질을 검출하기 어려우며 대면적 센서 제작에 한계가 있다.

[0007] 따라서, 화학적 증강 기반의 표면 증강 라만 분광 센서의 민감도를 향상시키면서, 대면적 센서의 제조가 가능한 표면 증강 라만 분광용 소재의 개발이 필요하다.

[0008] 전수한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 안정성 및 균일성을 확보하면서 민감도가 향상된 표면 증강 라만 분광 분석용 필름, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 표면 증강 라만 분광 센서를 제공하는 것이다.

[0011] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 측면은, 기재; 및 상기 기재 상에 형성된 전이금속 디칼코게나이드 층;을 포함하고, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인, 표면 증강 라만 분석용 필름을 제공한다.

[0014] [화학식 1]

[0015] ReO_xS_y

[0016] 상기 x는 0 내지 2의 유리수이고, 상기 y는 0 내지 2의 유리수이다.

[0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 기재는, 그래핀, 환원된 그래핀 옥사이드, 육방정계 질화붕소(h-BN), 이황화몰리브덴(MoS_2) 및 텅스텐 디셀레나이드(WSe_2)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 황(S) 원자 함량이 10 원자% 내지 60 원자%인 것일 수 있다.

[0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 두께가 0.5 nm 내지 10 nm인 것일 수 있다.

[0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 제곱평균제곱근(RMS) 표면거칠기가 0.5 nm 이하인 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 측면은, 기재 상에 전이금속 디칼코게나이드 전구체 용액을 코팅하는 단계; 및 상기 전이금속 디칼코게나이드 전구체 용액으로 코팅된 기재에 칼코겐 소스를 도입하고 가열하여, 전이금속 디칼코게나이드 층을 형성시키는 단계;를 포함하는, 표면 증강 라만 분석용 필름의 제조방법을 제공한다.

[0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 기재는, 초음파 처리, 플라즈마 처리 또는 이 둘;을 적용한 것일 수 있다.

[0023] 일 실시형태에 따르면, 상기 기재는, 화학기상증착(CVD) 방식으로 형성된 것일 수 있다.

[0024] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드 전구체 용액은, 과레늄산암모늄(NH_4ReO_4), 암모늄 오르소몰리브데이트($(NH_4)_2MoO_4$), 암모늄 텅스테이트($(NH_4)_2WO_4$) 및 암모늄 메타 바나데이트(NH_4VO_3)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0025] 일 실시형태에 따르면, 상기 칼코겐 소스는, 황(S), 산소(O), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 및 폴로늄(Po)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0026] 일 실시형태에 따르면, 상기 칼코겐 소스는, 칼코겐 분말을 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 일 실시형태에 따르면, 상기 가열은, 100 ℃ 내지 1,000 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0028] 일 실시형태에 따르면, 상기 가열 시 온도를 조절하여 전이금속 디칼코게나이드 층의 칼코겐 원자의 비율을 조절하는 것일 수 있다.

[0029] 일 실시형태에 따르면, 상기 가열은, 비활성 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 표면 증강 라만 분석용 필름 또는 상기 제조방법으로 제조된 표면 증강 라만 분석용 필름을 포함하는, 표면 증강 라만 분광 센서를 제공한다.

[0031] 일 실시형태에 따르면, 상기 표면 증강 라만 분광 센서는, 펨토몰 농도(10^{-15} M) 범위의 탐침 분자의 검출이 가능한 것일 수 있다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름은, 안정성 및 균일성이 우수하고, 탐침 물질에 대한 민감도가 향상된 효과가 있으며, 유연성을 확보할 수 있을 뿐만 아니라 대면적으로 균일하게 제조가 가능한 장점이 있다.

[0034] 또한, 본 발명에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 제조방법은, 기재 상에 코팅된 전이금속 디칼코게나이드 전구체 용액을 칼코겐화하는 공정에서 온도를 조절함으로써 후처리 없이 칼코겐 원자의 농도를 조절할 수 있으며, 이를 통해 표면 증강 라만 분광 효과가 극대화된 표면 증강 라만 분석용 필름을 제조할 수 있다.

[0035] 나아가, 본 발명에 따른 표면 증강 라만 분광 센서는, 저농도의 탐침 물질 검출이 가능하고, 대면적으로 제조될 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 제조공정을 간략히 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 제조공정에 있어서 공정 단계에 따른 원리를 나타낸 모식도이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 광학 현미경(OM) 이미지이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 라만 스펙트럼이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 GIWAXS 2D 이미지이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 STEM 이미지이다.

도 7은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 황화공정 온도(HT: 700 ℃, MT: 500 ℃, LT: 300 ℃)에 따른 XPS 스펙트럼(Re 4f, S 2p, O 1s)이다.

도 8은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 탐침 물질 검출 원리를 나타낸 모식도이다.

도 9는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 황화공정 온도(HT: 700 ℃, MT: 500 ℃, LT: 300 ℃)에 따른 탐침 물질(로다민 6G, R6G)의 라만 스펙트럼이다.

도 10은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분석용 필름의 탐침 물질 검출 원리를 나타낸 모식도이다.

도11은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분석용 필름 상

탐침 물질(R6G)의 라만 스펙트럼이다.

도 12는, 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분석용 필름의 향상계수(enhancement factors)이다.

도 13은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조 (PET/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판의 굽힘 테스트 수행 과정을 보여주는 사진이다.

도 14는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조 (PET/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판의 굽힘 테스트 결과이다.

도 15는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판의 감도 테스트 결과이다.

도 16은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판의 탐침 물질(R6G) 농도에 따른 라만 신호(614 cm^{-1})의 세기를 비교한 것이다.

도 17은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판의 균일성 분석 결과이다.

도 18은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판의 안정성 테스트 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0039] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 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.

[0040] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0041] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0042] 또한, 실시 예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0043] 어느 하나의 실시 예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0045] 본 발명의 일 측면은, 기재; 및 상기 기재 상에 형성된 전이금속 디칼코게나이드 층;을 포함하고, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인, 표면 증강 라만 분석용 필름을 제

공한다.

[0046] [화학식 1]

[0047] ReO_xS_y

[0048] 상기 x는 0 내지 2의 유리수이고, 상기 y는 0 내지 2의 유리수이다.

[0049] 본 발명의 일 측면에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름은, 상기 기재 상에 형성된 전이금속 디칼코게나이드 층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함함으로써, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 내 산소 원자 농도 및 에너지 밴드 레벨을 최적화하여 탐침 분자와의 효율적인 전하 이동을 야기할 수 있으며, 이를 통해 표면 증강 라만 분광 효과가 극대화될 수 있는 특징이 있다.

[0050] 또한, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층의 표면에 형성되는 쌍극자 모멘트에 의해 탐침 분자와의 쌍극자-쌍극자 상호작용이 일어나 표면 증강 라만 분광 효과가 더욱 향상될 수 있는 특징이 있다.

[0051] 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 산소 원자 및 황 원자 간의 높은 전기 음성도 차이로 인해 탐침 물질과 쌍극자-쌍극자 상호작용이 발생하여 표면 라만 분광 효과가 더욱 향상될 수 있다.

[0052] 일 실시형태에 따르면, 상기 x는 0이고, 상기 y는 2일 수 있으며, 고온 열처리 공정을 통해 ReO_2에서 ReS_2로 전적으로 변환될 수 있다.

[0054] 일 실시형태에 따르면, 상기 기재는, 그래핀, 환원된 그래핀 옥사이드, 육방정계 질화붕소(h-BN), 이황화몰리브덴(MoS_2) 및 텅스텐 디셀레나이드(WSe_2)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 측면에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름은, 수직 이종 구조를 가짐으로써, 상기 기재 및 상기 전이금속 디칼코게나이드 층 사이에 반데르발스 상호작용이 일어나 엑시톤 공명과 전하 이동이 더욱 향상되어 표면 증강 라만 분광 효과가 극대화되고, 저농도의 탐침 분자의 검출이 가능하다.

[0056] 일례로, 상기 기재는 그래핀일 수 있고, 상기 그래핀 상에 형성된 전이금속 디칼코레나이드 층을 포함하는 표면 증강 라만 분석용 필름은, 뛰어난 검출 한계를 보유할 뿐만 아니라 유연성, 균일성 및 안정성이 우수한 효과가 있다.

[0057] 일 실시형태에 따르면, 상기 기재는, 2개 이상의 층을 포함할 수 있다.

[0058] 일 실시형태에 따르면, 상기 기재는, 화학기상증착 공정을 통해 형성된 것일 수 있다.

[0059] 상기 기재는 화학기상증착 공정을 통해 형성됨으로써, 대면적으로 제조 가능한 효과가 있다.

[0061] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 황(S) 원자 함량이 10 원자% 내지 60 원자%인 것일 수 있다.

[0062] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 산소(O) 원자 함량이 5 원자% 내지 50 원자%인 것일 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름은, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층의 칼코겐 원자의 함량을 조절하여, 에너지 밴드 레벨을 조절할 수 있고, 이를 통해 표면 증강 라만 분광 효과를 최적화할 수 있다.

[0065] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 두께가 0.5 nm 내지 10 nm인 것일 수 있다.

[0066] 바람직하게는, 두께가 0.7 nm 내지 5 nm인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 두께가 0.7 nm 내지 3 nm인 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 두께가 0.7 nm 내지 2 nm인 것일 수 있다.

[0067] 상기 전이금속 디칼코게나이드 층의 두께가 상기 범위 내일 경우, 표면 증강 라만 분광 효과, 기계적 강도 및 유연성이 최적화될 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름은, 원자 층 수준의 두께로 이루어져 유연성이 우수한 효과를 갖는다. 또한, 높은 결정성을 나타내는 특징이 있다.

[0070] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 제곱평균제곱근(RMS) 표면거칠기가 0.5 nm 이하인 것일 수 있다.

[0071] 바람직하게는, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 제곱평균제곱근(RMS) 표면거칠기가 0.4 nm 이하인 것일 수 있다.

[0072] 상기 전이 금속 디칼코게나이드 층은, 0.5 nm 이하의 제곱평균제곱근(RMS) 표면거칠기를 가져 표면이 균일하면서 평탄화된 특징을 갖는다.

[0073] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 격자 구조를 가진 것일 수 있다.

[0074] 일례로, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, ReS_2 형태의 격자 구조를 가질 수 있다. 1T' 구조의 레늄 다이설파이드(ReS_2)는 2H 구조의 전이금속 디칼코게나이드에 비해 탐침 분자와 강한 상호 작용을 나타낼 수 있다.

[0076] 본 발명의 다른 측면은, 기재 상에 전이금속 디칼코게나이드 전구체 용액을 코팅하는 단계; 및 상기 전이금속 디칼코게나이드 전구체 용액으로 코팅된 기재에 칼코겐 소스를 도입하고 가열하여, 전이금속 디칼코게나이드 층을 형성시키는 단계;를 포함하는, 표면 증강 라만 분석용 필름의 제조방법을 제공한다.

[0077] 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 제조방법은, 용액상 증착 공정을 사용하여 수행되어 대면적의 균일한 필름의 제조가 가능하며, 전이금속 디칼코게나이드 층을 형성시키는 단계에서 전이금속 디칼코게나이드 격자 구조 내 칼코겐 원자의 비율을 조절하여 필름의 표면 증강 라만 분광 효과를 극대화할 수 있는 특징이 있다.

[0079] 일 실시형태에 따르면, 상기 기재는, 초음파 처리, 플라즈마 처리 또는 이 둘;을 적용한 것일 수 있다.

[0080] 상기 처리는, 전이금속 디칼코게나이드 전구체 용액의 균일한 코팅을 위해 수행될 수 있다.

[0081] 구체적으로는, 상기 기재를 초음파 처리를 통해 워싱하고, 플라즈마 처리를 통해 기재 상에 상기 전이금속 디칼코게나이드 전구체 용액의 코팅이 원활하게 이루어지도록 할 수 있다.

[0082] 일 실시형태에 따르면, 상기 기재는, 그래핀, 환원된 그래핀 옥사이드, 육방정계 질화붕소(h-BN), 이황화몰리브덴(MoS_2) 및 텅스텐 디셀레나이드(WSe_2)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0083] 일 실시형태에 따르면, 상기 기재는, 화학기상증착(CVD) 방식으로 형성된 것일 수 있다.

[0084] 일례로, 상기 기재는, 구리 포일 상에서 저압 화학기상증착(CVD) 방식으로 형성된 그래핀일 수 있다.

[0085] 상기 화학기상증착(CVD) 방식으로 형성된 기재는, 절연 기판에 전사된 뒤, 기재 상에 전이금속 디칼코게나이드 층을 형성시킬 수 있다.

[0086] 여기서, 상기 화학기상증착(CVD) 방식으로 형성된 기재는, 습식 전달 방식에 의해 절연 기판으로 전사 될 수 있다.

[0087] 상기 화학기상증착(CVD) 방식으로 형성된 기재는, 대면적으로 균일하게 형성 가능한 특징이 있다.

[0089] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드 전구체 용액은, 과레늄산암모늄(NH_4ReO_4), 암모늄 오르소몰리브데이트($(NH_4)_2MoO_4$), 암모늄 텅스테이트($(NH_4)_2WO_4$) 및 암모늄 메타 바나데이트(NH_4VO_3)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0090] 일 실시형태에 따르면, 상기 코팅은, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 롤투롤 코팅, 그라비아 코팅, 딥 코팅, 슬롯다이 코팅 및 바 코팅 중에서 선택되는 하나 이상의 방법을 사용하여 수행되는 것일 수 있다.

[0091] 일 실시형태에 따르면, 기재 상에 전이금속 디칼코게나이드 전구체 용액을 코팅하는 단계; 이후, 비활성 분위기 하에서 어닐링하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0092] 상기 어닐링하는 단계를 통해 기재 상에 잔류하는 용매를 제거할 수 있다.

[0094] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0095] [화학식 1]

[0096] ReO_xS_y

[0097] 상기 x는 0 내지 2의 유리수이고, 상기 y는 0 내지 2의 유리수이다.

[0098] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 산소 원자 및 황 원자의 농도는 가열 시 제어될 수 있으며, 이를 통해 표면 증강 라만 분광 효과를 극대화할 수 있다.

[0100] 일 실시형태에 따르면, 상기 칼코겐 소스는, 황(S), 산소(O), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 및 폴로늄(Po)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0101] 일 실시형태에 따르면, 상기 칼코겐 소스는, 칼코겐 분말을 포함하는 것일 수 있다.

[0102] 일례로, 상기 칼코겐 소스는, 황 분말일 수 있고, 황 분말은 상기 전이금속 디칼코게나이트 전구체를 황화시킬 수 있다.

[0103] 일 실시형태에 따르면, 상기 칼코겐 소스의 온도는, 100 ℃ 내지 200 ℃ 범위로 유지될 수 있다.

[0105] 일 실시형태에 따르면, 상기 가열은, 100 ℃ 내지 1,000 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0106] 일 실시형태에 따르면, 상기 가열은, 300 ℃ 내지 700 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0107] 일 실시형태에 따르면, 상기 가열은, 400 ℃ 내지 600 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0108] 일 실시형태에 따르면, 상기 가열 시 온도를 조절하여 전이금속 디칼코게나이드 층의 칼코겐 원자의 비율을 조절하는 것일 수 있다.

[0109] 즉, 형성된 전이금속 디칼코게나이드 격자 내에 칼코겐 원자의 비율을 조절할 수 있다.

[0110] 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 제조방법은, 플라즈마, 어닐링 공정과 같은 추가적인 후처리 없이 디칼코게나이드를 형성시키는 단계에서 칼코겐화 정도, 칼코겐 원자의 비율을 조절할 수 있는 특징이 있다.

[0111] 일례로, 상기 가열 시 온도에 따라 상기 산소 원자의 함량 즉, 황화정도가 실시간으로 조절될 수 있으며, 이를 통해 에너지 밴드 레벨을 최적화하여 표면 증강 라만 분광 효과를 극대화할 수 있다.

[0112] 일 실시형태에 따르면, 상기 가열은, 비활성 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.

[0113] 일 실시형태에 따르면, 상기 가열 후, 비활성 분위기 하에서 10분 내지 60분동안 유지시키는 것일 수 있다.

[0114] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층을 형성시키는 단계; 이후, 상기 전이금속 디칼코게나이트 층이 형성된 기재를 상온에서 냉각하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0115] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드 층은, 두께가 0.5 nm 내지 10 nm인 것일 수 있다.

[0116] 상기 전이금속 디칼코게나이드 층의 두께는 가열 온도에 의존하지 않는 것일 수 있다.

[0118] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 표면 증강 라만 분석용 필름 또는 상기 제조방법으로 제조된 표면 증강 라만 분석용 필름을 포함하는, 표면 증강 라만 분광 센서를 제공한다.

[0119] 일 실시형태에 따르면, 상기 표면 증강 라만 분광 센서는, 펨토몰 농도(10^{-15}M) 범위의 탐침 분자의 검출이 가능한 것일 수 있다.

[0120] 즉, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분광 센서는 펨토몰 농도 범위의 탐침 분자 검출이 가능한 초고감도 표면 증강 라만 분광 센서일 뿐만 아니라, 유연성, 균일성, 안정성이 우수한 효과가 있다.

[0122] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0123] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0125] **실시예 1. 기판 상에 ReO_xS_y가 형성된 표면 증강 라만 분석용 필름**

[0126] 과레늄산암모늄(NH_4ReO_4) 전구체 용액(100 mM)을 DMSO 용매에서 제조하였다. 전구체로 코팅하기 전에, 성장 기판을 아세톤 및 IPA에서 초음파 처리하여 세정한 다음, O_2 플라즈마로 처리하였다.

[0127] 처리된 기판 상에 과레늄산암모늄(NH_4ReO_4) 전구체 용액을 3000 rpm으로 1 분 동안 스핀 코팅하고, 과레늄산암모

늄(NH_4ReO_4) 전구체 용액이 코팅된 기재 및 황 분말을 각각 가열로(funace)의 중앙 및 상단에 놓았다.

[0128] 황 온도를 160 ℃로 유지하면서, 가열로를 300 ℃, 500 ℃ 또는 700 ℃로 가열하고 Ar 분위기 하에서 20 분 동안 그 온도로 유지시켰다. 황화 공정 후, 기판 상에 상이한 산소 농도를 갖는 ReO_xS_y 박막이 합성되었다.

[0130] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 제조공정을 간략히 나타낸 것이다.

[0131] 도 1을 참조하면, 기재 상에 액상 전구체를 코팅한 후, 황화 공정을 진행하여 기재 상에 ReO_xS_y 박막을 형성시키는 것을 확인할 수 있다.

[0132] 도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 제조공정에 있어서 공정 단계에 따른 원리를 나타낸 모식도이다.

[0133] 도 2를 참조하면, 과레늄산암모늄(NH_4ReO_4) 전구체 용액에서 분해된 산화레늄(ReO_2)은 황원자와 반응하여 ReO_xS_y를 형성하며, 황화공정 시 온도(HT: 700 ℃, MT: 500 ℃, LT: 300 ℃)에 따라 산소 원자의 농도가 달라지는 것으로 이해할 수 있다.

[0135] **실시예 2. 그래핀 상에 ReO_xS_y가 형성된 표면 증강 라만 분석용 필름**

[0136] 그래핀/ReO_xS_y 수직 이종 구조는 저압 화학기상증착 (CVD) 공정에 의해 구리 포일에서 형성된 그래핀 필름에서 합성하였다.

[0137] 먼저, 구리 포일(두께 25 μm)을 산성 용액으로 세정한 다음, 수소 분위기 하에서 1000 ℃에서 30 분 동안 어닐링하여 표면으로부터 유기 잔류물을 제거하였다. 이어서, 그래핀 필름을 1000 ℃에서 30 분 동안 메탄 가스 흐름 하에서 구리 포일상에서 합성하였다.

[0138] 다음으로, 구리 포일상의 CVD 성장된 그래핀을 습식 전달 방법을 통해 SiO_2/Si 기판 상에 옮겼다. 중합체 지지층을 아세톤으로 완전히 제거하고, Ar/H_2 분위기 하에서 400 ℃로 어닐링하였다.

[0139] 이후, DMSO : IPA (1 : 1) 공용매로 제조된 과레늄산암모늄(NH_4ReO_4) 전구체 용액을 3000 rpm에서 1 분 동안 그래핀 표면 상에 스핀 코팅하였다.

[0140] 마지막으로, 그래핀/ReO_xS_y 수직 이종 구조는 실시예 1과 동일한 방법으로 황화되었다.

[0142] **실시예 3. 플렉시블 표면 증강 라만 분광용 기판**

[0143] SiO_2/Si 기판 상에 그래핀/ReO_xS_y 수직 이종 구조를 먼저 제조하여, 플렉시블 표면 증강 라만 분광용 기판을 제조하였다.

[0144] 수직 이종 구조체의 표면을 중합체 지지층으로 스핀코팅하고, 이종 구조물을 산화물 에칭제에 침지시켜 SiO_2/Si 기판으로부터 분리하였다.

[0145] 이어서, 그래핀/ReO_xS_y/중합체 스택을 습식 전달방법을 통해 PET기판에 옮기고, 중합체 지지층을 제거하여 PET/그래핀/ReO_xS_y에 기초한 플렉시블 SERS 기판을 얻었다.

[0147] **실험예 1. 합성된 ReO_xS_y의 구조 분석**

[0148] 실시예 1에서 제조된 표면 증강 라만 분석용 필름(황화공정 온도 700 ℃)의 구조를 광학 현미경(OM), 라만 스펙트럼, 그레이징 입사 광각 X선 산란(GIWAXS) 및 주사 투과 전자 현미경(STEM)을 통해 분석하였다.

[0150] 도 3은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 광학 현미경(OM) 이미지이다.

[0151] 도 3을 참조하면, 표면 증강 라만 분석용 필름의 표면이 균일하게 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0152] 도 4는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 라만 스펙트럼이다.

[0153] 도 4를 참조하면, 저주파 영역에서의 평면 내 E_{2g} ($\approx$ 162 cm^{-1}) 및 평면 외 A_{1g} ($\approx$ 213 cm^{-1}) 라만 모드는 비틀어진 1T 구조에서 기계적으로 박리된 ReS_2의 라만 모드와 유사함을 알 수 있다.

[0154] 도 5는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 GIWAXS 2D 이미지이다.

[0155] 도 5를 참조하면, 0.10 ° 의 입사 X-선 빔 각도에서 GIWAXS로 분석된 ReO_xS_y-HT 필름의 결정학적 배향을 확인할 수 있다.

[0156] 구체적으로, (001) 평면에 기인한 강한 반사는 q ≈ 1 $Å^{-1}$의 회절 패턴에 해당하는 것으로, 이는 박리된 결정질 ReS_2의 (001) 결정학적 평면의 패턴과 일치하여 제조된 필름의 높은 결정성을 확인할 수 있다.

[0157] 도 6은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 STEM 이미지이다.

[0158] 도 6을 참조하면, HAADF(high-angle annular dark field)-STEM 이미지에서, 다이아몬드 모양의 Re 4- 클러스터 체인이 b[010] 방향을 따라 명확하게 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 또한, b [010]과 a [100]축 사이의 각도는 약 119 ° 이고, (010) 및 (100) 결정 평면에서 두 개의 인접한 Re 체인 사이의 격자 간격은 0.34와 0.31 nm인 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, ReO_xS_y의 높은 결정성을 확인할 수 있다.

[0160] **실험예 2. 합성된 ReO_xS_y의 칼코겐화 온도에 따른 산소 원자 농도 분석**

[0161] 실시예 1에서 제조된 표면 증강 라만 분석용 필름에서 황화 온도에 따른 산소 원자의 농도를 X- 선 광전자 분광법(XPS)을 통해 분석하였다.

[0163] 도 7은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 황화공정 온도(HT: 700 ℃, MT: 500 ℃, LT: 300 ℃)에 따른 XPS 스펙트럼(Re 4f, S 2p, O 1s)이다.

[0164] 도 7을 참조하면, ReO_xS_y-LT의 XPS 패턴은 불완전한 황화 공정으로 인해 Re^{6+} 관련 피크(44.4 및 46.8 eV)에 의해 지배되는 것을 확인할 수 있다. 온도가 LT에서 HT로 증가했을 때, 또 다른 2 개의 피크가 42.5 및 44.9 eV에서 나타 났는데, 이는 각각 Re^{4+}의 $4f_{7/2}$ 및 $4f_{5/2}$ 상태의 결합 에너지에 기인한 것이다. 이들 피크의 점진적인 발생은 Re^{6+} 관련 피크의 감소를 동반하였으며, 이로부터 과레늄산암모늄(NH_4ReO_4) 전구체 필름이 ReS_2로 황화 되었음을 알 수 있다.

[0165] 또한, 온도가 증가함에 따라 S 2p 스펙트럼의 SO_2 관련 피크가 점차 사라지고 S $2p_{3/2}$ 및 S $2p_{1/2}$ 상태(각각 162.9 및 164.1 eV)에 기인한 피크가 더욱 두드려 졌는데, 이는 Re 4f 스펙트럼의 경향을 반영하였다.

[0166] O 1s 스펙트럼은 서로 다른 기원을 갖는 4 개의 산소 관련 피크를 보여주었다. 530.3 eV에 위치한 O 1s 피크는 전이 금속 산화물 격자에서 산소의 결합 에너지에 해당하여 격자에서 Re-O 결합의 형성을 확인할 수 있고, 531.4 eV에서의 결합 에너지는 산소 결핍 영역과 관련이 있다. 532.1 및 533.8 eV를 중심으로 하는 피크는 각각 필름 표면상의 흡착된 물 및 느슨하게 결합된 산소로부터 유래한 것이다. 산소 관련 피크의 변화를 통해, ReO_xS_y 격자의 산소 농도 변화를 확인할 수 있다.

[0168] 실시예 1에서 제조된 표면 증강 라만 분석용 필름의 황화공정 온도 (HT: 700 ℃, MT: 500 ℃, LT: 300 ℃)에 따른 원자 농도를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0169]

ReO_xS_y	Re (%)	O (%)	S (%)
LT: 300 ℃	33.13	47.65	19.22
MT: 500 ℃,	32.84	19.54	47.62
HT: 700 ℃	33.68	7.04	59.28

[0170] ReO_xS_y-LT, ReO_xS_y-MT 및 ReO_xS_y-HT 필름의 산소 농도는 각각 47.65 %, 19.54 % 및 7.04 %로 측정되었다. 이를 통해, 별도의 후처리 없이 합성 공정 중 실시간으로 ReO_xS_y 격자 내 산소 원자의 농도를 조절할 수 있음을 알 수 있다.즉, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 제조방법은, 용액 상 증착 공정을 사용하여 현장에서 재료의 특성이 조정 가능하며, 균일한 대면적의 다목적 ReO_xS_y 필름이 제조될 수 있음을 알 수 있

다.

[0172] **실험예 3. 칼코겐화 온도에 따른 필름의 표면 증강 라만 분광 효과 확인**

[0173] 로다민 6G(R6G)를 라만 프로브 분자로 사용하여, 각 온도에서 합성된 ReO_xS_y필름의 라만 향상 효과를 조사하였다.

[0175] 도 8은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 탐침 물질 검출 원리를 나타낸 모식도이다.

[0176] 도 9는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 표면 증강 라만 분석용 필름의 황화공정 온도(HT: 700 ℃, MT: 500 ℃, LT: 300 ℃)에 따른 탐침 물질(로다민 6G, R6G)의 라만 스펙트럼이다.

[0177] 도 9를 참조하면, 황화공정 온도에 따라 SERS 동작이 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 특히, MT(500 ℃)에서 합성된 산화레늄다이설파이드(ReO_xS_y)는 탐침 물질과 효율적인 전하 이동을 할 수 있는 에너지 밴드 레벨을 가지기 때문에 다른 조건에서 합성된 산화레늄다이설파이드(ReO_xS_y)에 비해서 표면 증강 라만 분광 효과가 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0178] 또한, 산화레늄다이설파이드(ReO_xS_y) 격자 내의 산소 원자와 황 원자 간의 높은 전기음성도(electronegativity) 차이로 인해 탐침 물질과 쌍극자-쌍극자 상호작용(dipole-dipole interaction)이 발생해 표면 증강 라만 분광 효과가 더욱 향상될 수 있음을 알 수 있다.

[0180] **실험예 4. 그래핀/ReO_xS_y기반 필름의 표면 증강 라만 분광 효과 확인**

[0181] 로다민 6G(R6G)를 라만 프로브 분자로 사용하여, 실시예 2에서 제조된 그래핀/ReO_xS_y필름의 라만 향상 효과를 조사하였다.

[0182] 에탄올 중의 R6G 용액을 제조하고, 필름을R6G 용액에 30 분 동안 침지시킨 후, 에탄올로 수회 세정하여 잔여 분자를 제거하였다. SERS 신호는 532 nm 여기 레이저를 갖는 공 초점 라만 분광법 (Alpha300, WITec)에 의해 수집되었고, 레이저 출력 및 획득 시간은 각각 1mW 및 30 초였다.

[0184] 도 10은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분석용 필름의 탐침 물질 검출 원리를 나타낸 모식도이다.

[0185] 도11은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분석용 필름 상 탐침 물질(R6G)의 라만 스펙트럼이다.

[0186] 도 12는, 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분석용 필름의 향상계수(enhancement factors)이다.

[0187] 도 11 및 도 12를 참조하면, 라만 강화 효과는 그래핀 < ReO_xS_y-MT <그래핀/ReO_xS_y-MT의 순서로 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0188] 이를 통해, 2D 수직 이종 구조는 라만 강화 효과를 증가시키며, 이는 두 소재 사이에 반데르발스 상호작용이 일어나 엑시톤 공명과 전하 이동이 더욱 향상됨에 따라 표면 증강 라만 분광효과가 극대화되어 나타난 결과임을 확인할 수 있다.

[0190] **실험예 5. 플렉시블 표면 증강 라만 분광용 기판의 성능 확인**

[0191] 실시예 3에서 제조된 플렉시블 표면 증강 라만 분광용 기판의 성능 확인을 위해, 굽힘 테스트를 진행하고 로다민 6G(R6G) 라만 프로브 분자를 사용한 표면 증강 라만 효과를 분석하였다. 또한, 감도, 균일성, 안정성을 분석하였다.

[0192] 굽힘 테스트는, 제조된 PET/그래핀/ReO_xS_y 표면 증강 라만 분광용 기판을 3㎜의 굽힘 반경으로 1000 회 진행되었다.

[0193] 표면 증강 라만 분광 분석은, 에탄올 중의 R6G 용액을 순차적 희석 공정에 의해 상이한 농도 (10^{-4} 내지 10^{-15} M)로 제조하고, 2D 재료 기반의 SERS 기판을 R6G 용액에 30 분 동안 침지시킨 후, 에탄올로 수회 세정하여 잔여

분자를 제거하였다. 이때, SERS 신호는 532 nm 여기 레이저를 갖는 공 초점 라만 분광법 (Alpha300, WITec)에 의해 수집되었고, 레이저 출력 및 획득 시간은 각각 1mW 및 30 초였다.

[0194] 균일성 분석은, 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판에서 무작위로 선택된 20개 영역에서 R6G 라만 스펙트럼 강도를 측정하여 수행되었다.

[0195] 안정성 테스트는, 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판을 30 일 동안 대기 중에 방치하고, 라만 스펙트럼을 측정하였다.

[0197] 도 13은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조 (PET/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판의 굽힘 테스트 수행 과정을 보여주는 사진이다.

[0198] 도 14는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조 (PET/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판의 굽힘 테스트 결과이다.

[0199] 도 14를 참조하면, PET/그래핀/ReO_xS_y-MT에서 R6G의 SERS 신호는 2D 재료의 뛰어난 기계적 유연성으로 인해 굽힘 주기 전체에서 거의 일정하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0200] 도 15는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판의 감도 테스트 결과이다.

[0201] 도 15를 참조하면, R6G 용액의 농도가 10^{-4} M에서 10^{-15} M로 감소함에 따라 라만 신호가 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0202] 도 16은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판의 탐침 물질(R6G) 농도에 따른 라만 신호(614 cm^{-1})의 세기를 비교한 것이다.

[0203] 도 16을 참조하면, R6G 농도가 감소함에 따라 라만 강도가 점차 감소했지만 수직 이종 구조의 SERS 신호는 femtomolar 농도까지 명확하게 관찰되는 것을 확인할 수 있다.

[0204] 도 17은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판의 균일성 분석 결과이다.

[0205] 여기서, 삽입된 이미지는 재현성 시험 (스케일 바 : 5 mm)에 사용된 SiO_2/Si상의 그래핀/ReO_xS_y-MT 수직 이종 구조의 디지털 이미지이다. 아래의 그래프는 다른 영역에서 614 cm^{-1}의 SERS 강도를 보여주는 것이다.

[0206] 도 17을 참조하면, 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판의 높은 재현성을 확인할 수 있으며, 이를 통해 우수한 재현성, 균일성을 확인할 수 있다.

[0207] 도 18은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판의 안정성 테스트 결과이다.

[0208] 아래의 그래프는 614 cm^{-1}의 해당 SERS 강도를 나타내는 것이다.

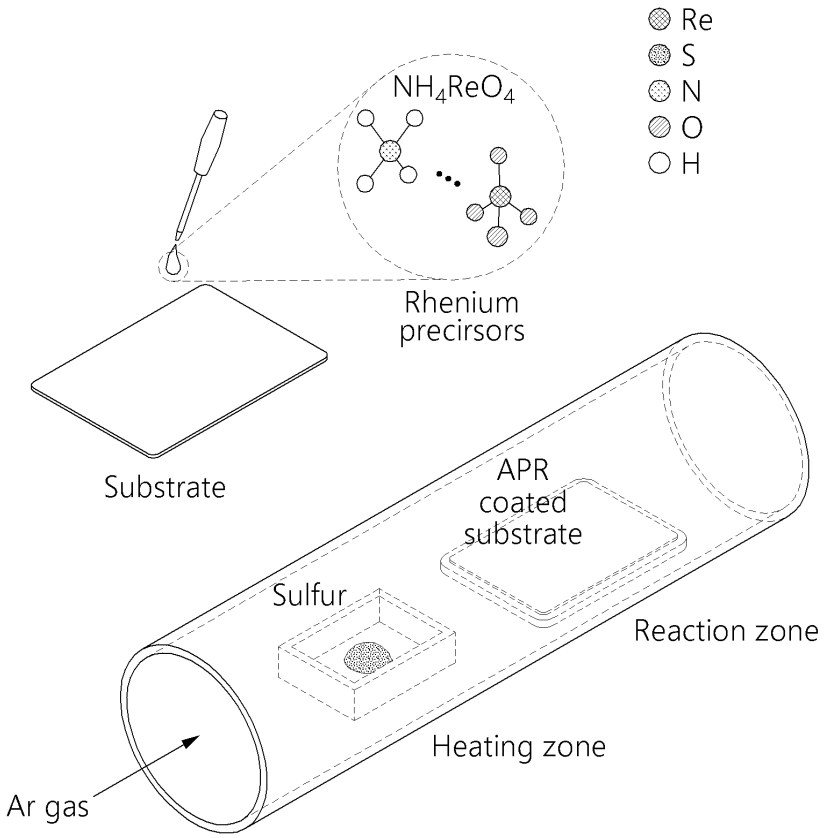
[0209] 도 18을 참조하면, 2D 수직 이종 구조(SiO_2/그래핀/ReO_xS_y) 표면 증강 라만 분광용 기판은 높은 안정성을 나타내며, R6G 프로브 분자와의 눈에 띄는 측면 촉매 반응을 유발하지 않는 것을 알 수 있다.

[0211] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

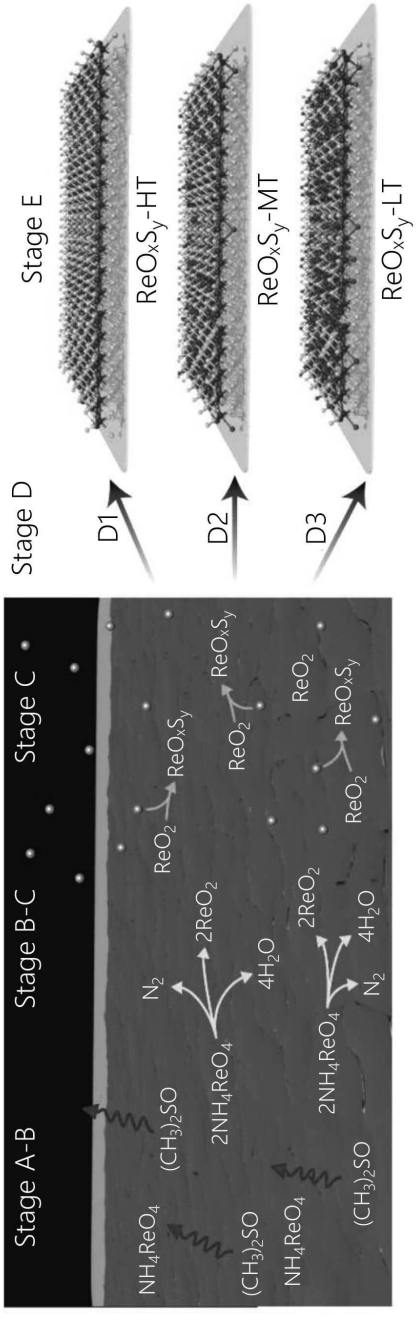
[0212] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

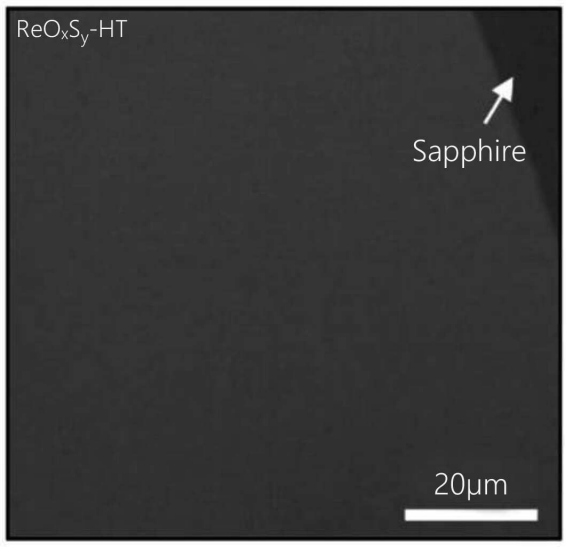
도면1


Re
S
N
O
H
NH_4ReO_4
Rhenium
precirsors
Substrate
APR
coated
substrate
Sulfur
Reaction zone
Heating zone
Ar gas

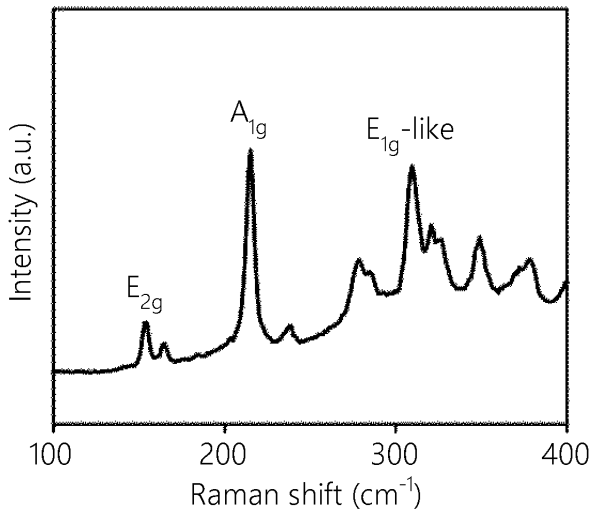
도면2


Stage E
ReOxSy-HT
ReOxSy-MT
ReOxSy-LT
Stage D
D1
D2
D3
Stage A-B
Stage B-C
Stage C
NH4ReO4
(CH3)2SO
2NH4ReO4
N2
2ReO2
4H2O
ReO2
ReOxSy

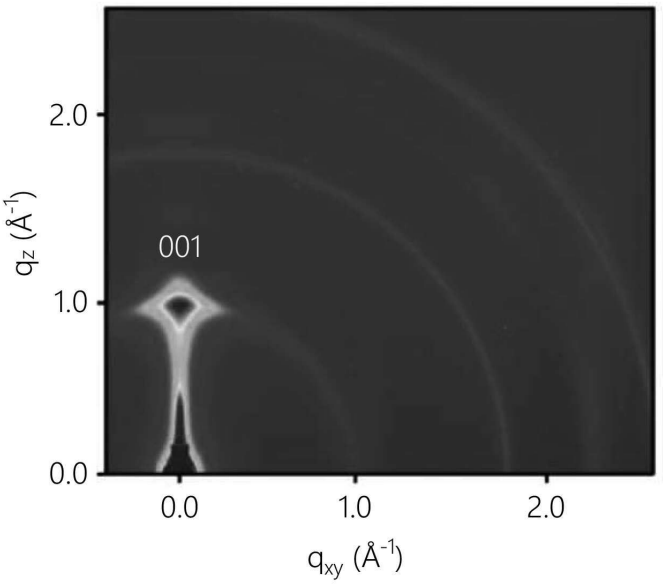
도면3


ReOxSy-HT
Sapphire
20μm

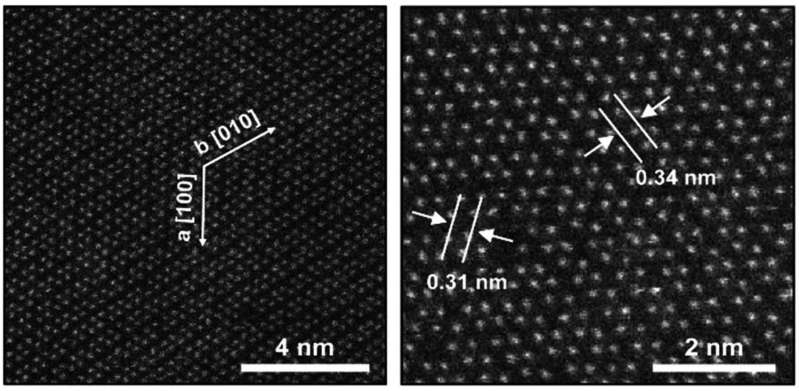
도면4


Intensity (a.u.)
A1g
E1g-like
E2g
100
200
300
400
Raman shift (cm-1)

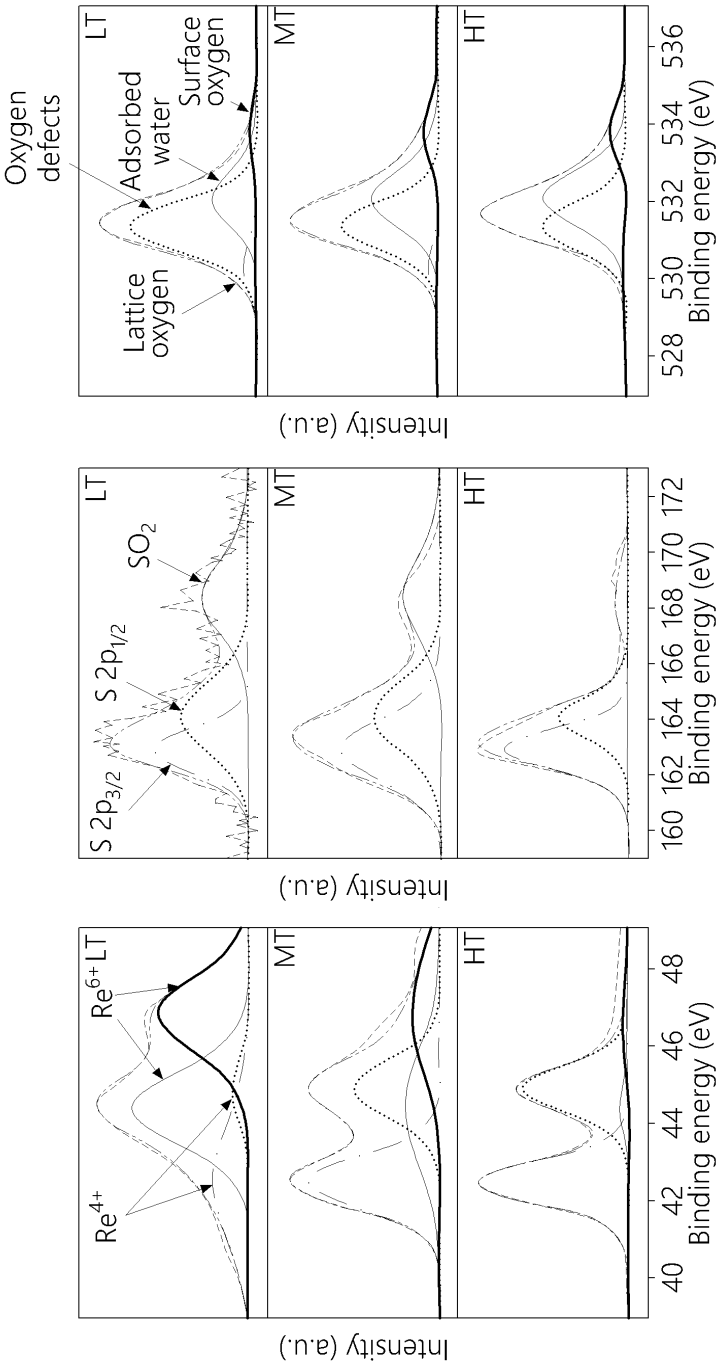
도면5



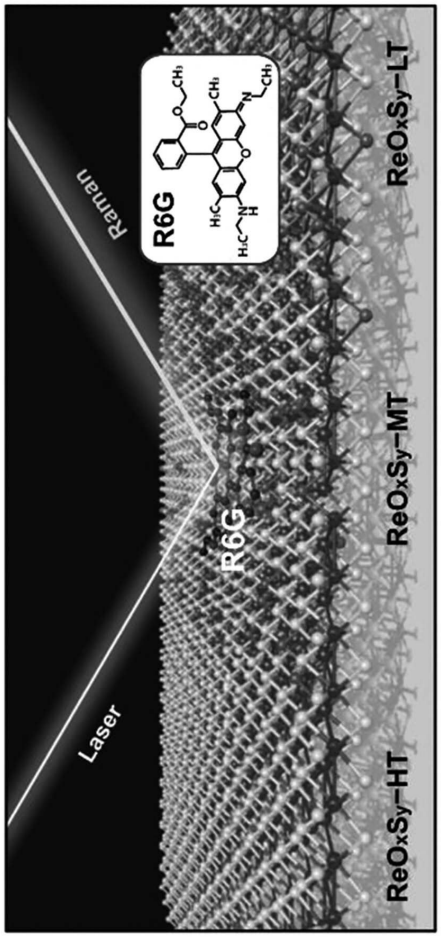
도면6



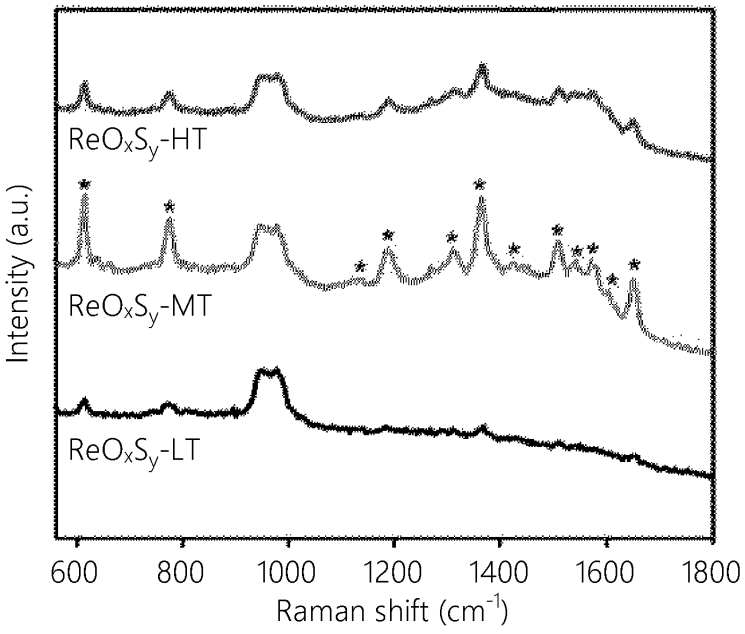
도면7


Re4+
Re6+
LT
MT
HT
Intensity (a.u.)
40 42 44 46 48
Binding energy (eV)
S 2p3/2
S 2p1/2
SO2
160 162 164 166 168 170 172
Oxygen defects
Adsorbed water
Surface oxygen
Lattice oxygen
528 530 532 534 536

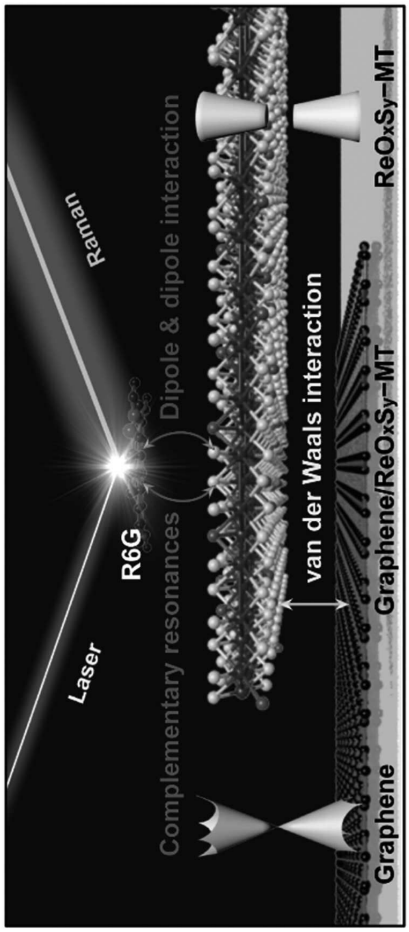
도면8


R6G
Raman
Laser
R6G
ReOxSy-LT
ReOxSy-MT
ReOxSy-HT

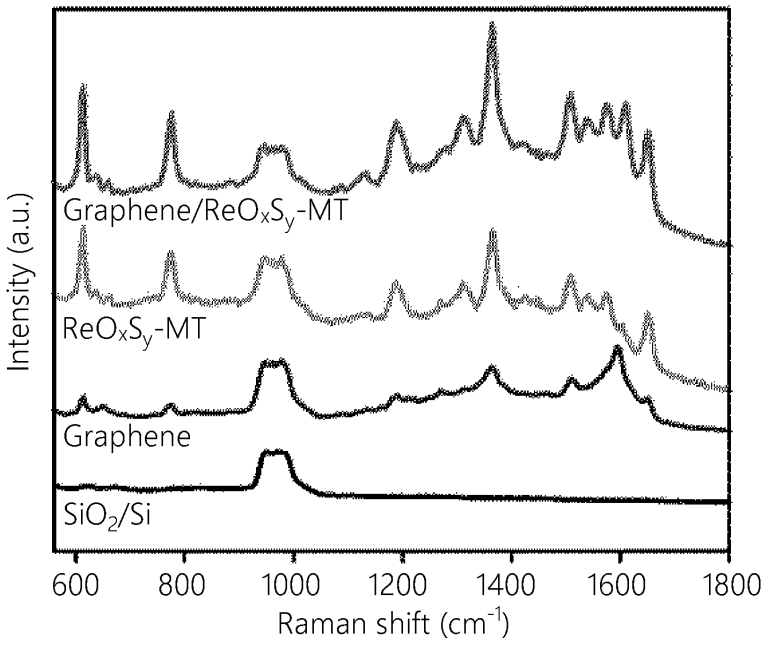
도면9


ReOxSy-HT
ReOxSy-MT
ReOxSy-LT
Intensity (a.u.)
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
Raman shift (cm-1)

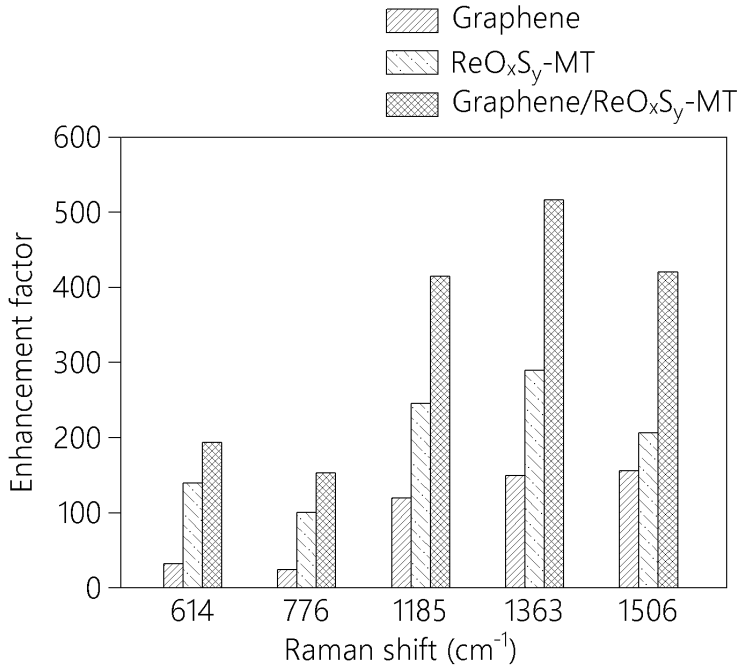
도면10


Raman
Dipole & dipole interaction
ReOxSy-MT
van der Waals interaction
Graphene/ReOxSy-MT
R6G
Complementary resonances
Laser
Graphene

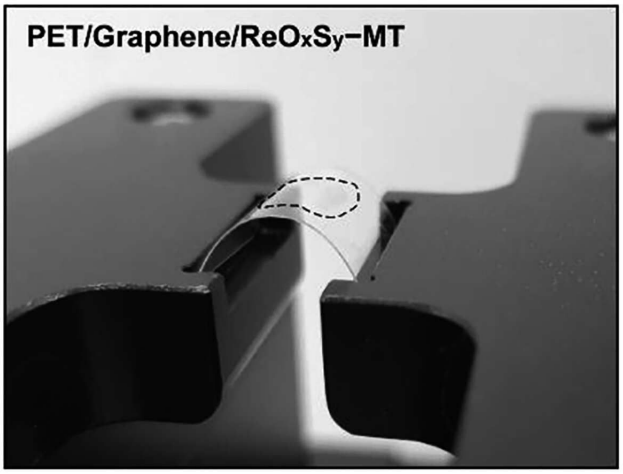
도면11


Intensity (a.u.)
Graphene/ReOxSy-MT
ReOxSy-MT
Graphene
SiO2/Si
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
Raman shift (cm-1)

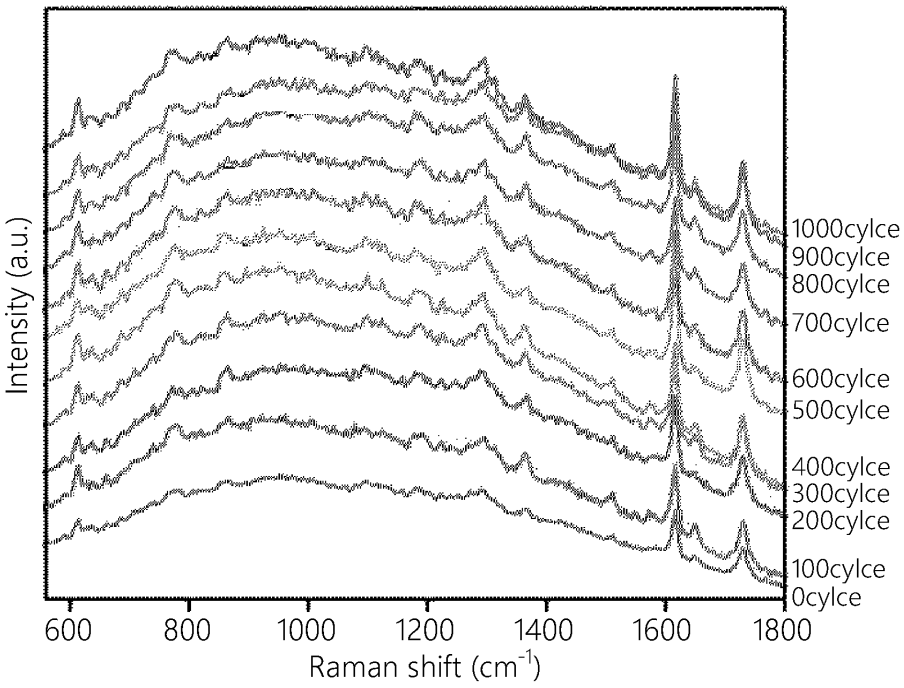
도면12


Graphene
ReOxSy-MT
Graphene/ReOxSy-MT
Enhancement factor
600
500
400
300
200
100
0
614
776
1185
1363
1506
Raman shift (cm-1)

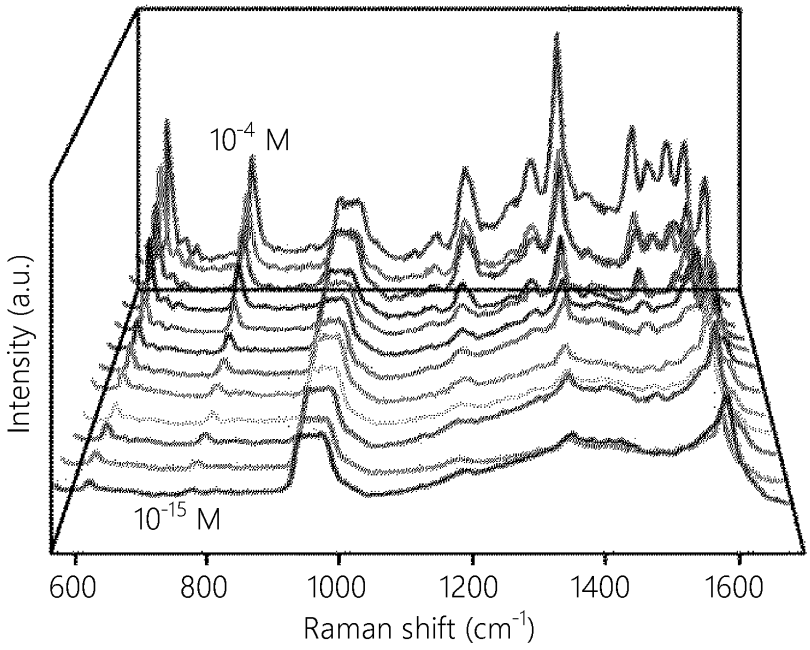
도면13


PET/Graphene/ReOxSy-MT

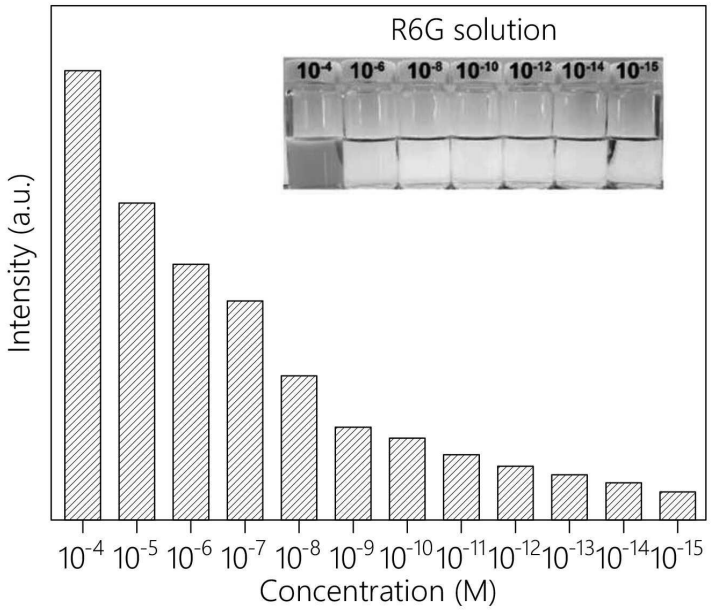
도면14


Intensity (a.u.)
1000cylce
900cylce
800cylce
700cylce
600cylce
500cylce
400cylce
300cylce
200cylce
100cylce
0cylce
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
Raman shift (cm-1)

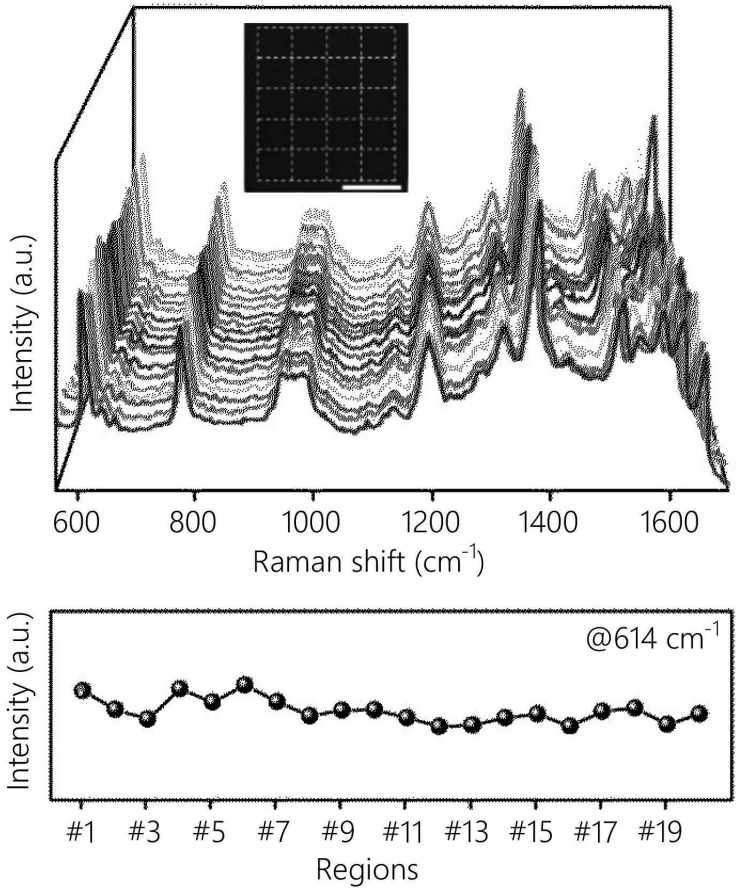
도면15


Intensity (a.u.)
10-4 M
10-15 M
600
800
1000
1200
1400
1600
Raman shift (cm-1)

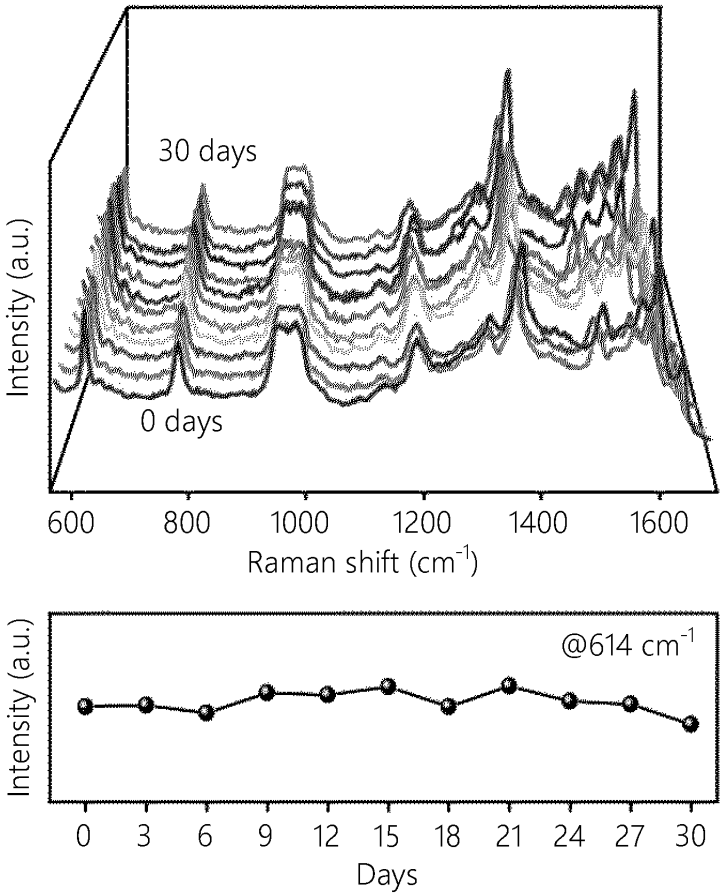
도면16


R6G solution
10-4 10-6 10-8 10-10 10-12 10-14 10-15
Intensity (a.u.)
10-4 10-5 10-6 10-7 10-8 10-9 10-10 10-11 10-12 10-13 10-14 10-15
Concentration (M)

도면17


Intensity (a.u.)
600 800 1000 1200 1400 1600
Raman shift (cm-1)
Intensity (a.u.)
@614 cm-1
#1 #3 #5 #7 #9 #11 #13 #15 #17 #19
Regions

도면18


30 days
0 days
Intensity (a.u.)
600
800
1000
1200
1400
1600
Raman shift (cm-1)
Intensity (a.u.)
@614 cm-1
0
3
6
9
12
15
18
21
24
27
30
Days