(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월15일
(11) 등록번호 10-2531962
(24) 등록일자 2023년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/552 (2014.01) *G01J 3/44* (2006.01)
G01N 21/65 (2006.01) *B82Y 20/00* (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/554 (2013.01)
G01J 3/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0145113
(22) 출원일자 2022년11월03일
심사청구일자 2022년11월03일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180012387 A*
KR1020210009212 A*
KR1020220141163 A
KR101844979 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
박성규
경상남도 창원시 성산구 창원대로780번길 32 106동702호 (외동)
변은연
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 (가음동, 창원가음 한화 꿈에그린) 106동 2705호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이지

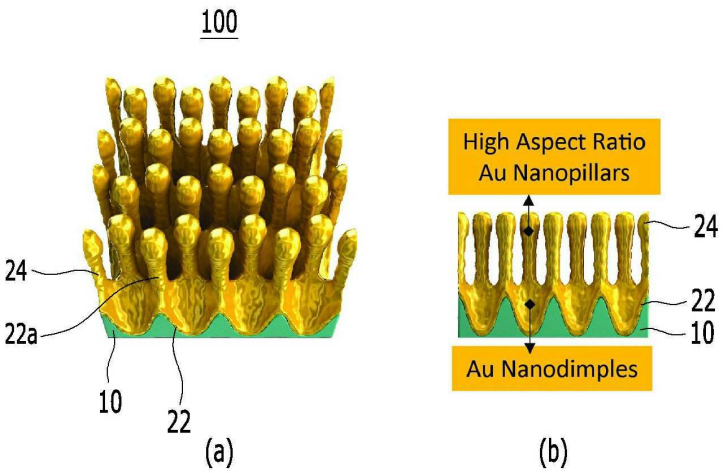
전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 장일석

(54) 발명의 명칭 **혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본원은 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본원은 나노딤플 및 고종횡비의 나노필라를 동시에 포함하여, 핫스팟(hotspots)의 총부피, 총표면적, 및 나노구조체의 분산도를 증가시킬 수 있고 극미량의 시료를 농축 및 분석할 수 있는, 초고감도 분광센서용 나노플라즈모닉 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
G01N 21/658 (2013.01)
B82Y 20/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)
(72) 발명자
이승훈
경남 창원시 성산구 가음정로 23번길 10-21 한림풀에버 102동 601호
김동호
경상남도 창원시 의창구 중동로 78(중동, 유니시티 4단지) 402동 502호
정성훈
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동, 한국재료연구원)
문채원
경남 창원시 성산구 원이대로 774 성원아파트 508-803

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711158404
과제번호 PNCC120
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 극미량 다중 유전자 검출용 초고감도 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 소재 및 어레이 센서 개발(1단계)(2/3)
기 여 율 40/100
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711160047
과제번호 PNK8760
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국재료연구원
연구사업명 한국재료연구원연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명 (감지소재) 체외진단용 3차원 나노플라즈모닉 바이오센서 칩 기술개발(9/11)
기 여 율 30/100
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711159597
과제번호 PNCC210
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 전기화학 및 형광신호 증폭용 3차원 금속 나노구조 기판 및 양산화기술 개발(1단계)(2/3)
기 여 율 20/100
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2022.02.01 ~ 2023.01.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711167646
과제번호 PNCC350
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 3차원 곡률공간 내 플라즈모닉 나노딤플-분자 복합소재 형성을 통한 초고속/고감도 분자검출 특성 연구
기 여 율 10/100
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

복수개의 오목형 나노딤플을 포함하는 베이스기판; 및

상기 나노딤플 사이의 접점에 형성된 복수개의 나노필라;를 포함하고,

상기 나노필라의 종횡비가 2 내지 10이고,

상기 나노필라는 플라즈마 에칭 처리에 의해 형성된 것이고,

상기 나노필라가 상기 나노딤플 사이의 접점에 나노딤플 당 3개 이상씩 형성된,

혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노딤플 상에 형성된 플라즈모닉 연속 박막을 포함하는 플라즈모닉 나노딤플; 및

상기 나노필라 상에 형성된 플라즈모닉 연속 박막을 포함하는 플라즈모닉 나노필라를 포함하는, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 플라즈모닉 나노필라가 상기 플라즈모닉 나노딤플 사이의 접점에 플라즈모닉 나노딤플 당 3개 이상씩 형성된, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나노필라는 종횡비가 3 이상인, 혼성 나노구조체를 포함하는, 나노플라즈모닉 기판.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 베이스기판은 폴리에틸렌 텔레프탈레이트(Polyethylene Terephthalate, PET), 폴리이미드(Polyimide, PI), 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylene Naphthalate, PEN), 폴리에테르설폰(Polyethersulfone, PES), 또는 이의 1종 이상의 혼합물로 구성된, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 나노필라는 평균 최근접 이웃 거리의 비가 1 초과 1.6 이하인, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 나노필라는 표면밀도가 30/μm^2 이상인, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 나노필라는 평균 이격거리가 60 내지 170 nm인, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 플라즈모닉 연속 박막은 두께가 50 내지 200 nm인, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판.

청구항 10

광원;

표면증강 라만 분광용으로 사용하는 제1항 또는 제2항에 기재된 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판; 및

라만분광을 검출하는 검출기;를 포함하는, 라만분광 장치.

청구항 11

제1항에 기재된 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법에 있어서,

i) 베이스기판에 복수개의 오목형 나노딤플을 형성하는 단계; 및

ii) 상기 나노딤플 사이의 접점에 복수개의 나노필라를 형성하는 단계;를 포함하고,

단계 ii)에서 상기 나노필라는 종횡비가 2 내지 10이 되도록, 플라즈마 에칭 처리를 하는 단계를 포함하고, 상기 나노필라가 상기 나노딤플 사이의 접점에 나노딤플 당 3개 이상씩 형성되는, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

단계 i)에서 상기 나노딤플을 형성하는 단계는 고분자로 이루어진 베이스기판에 500 eV 이상의 에너지의 가스 입자를 조사하여 형성하는 것을 포함하는, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

단계 ii)에서 CF_4 플라즈마 에칭 처리 후에 Ar 플라즈마 에칭 처리를 하는 단계를 포함하는, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

iii) 상기 나노딤플 및 상기 나노필라 상에 플라즈모닉 연속 박막을 형성하여, 플라즈모닉 나노딤플 및 플라즈모닉 나노필라를 형성하는 단계를 더 포함하는, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

단계 iii)에서 상기 플라즈모닉 연속 박막은 기상증착 또는 용액공정으로 50 nm 내지 200 nm의 두께로 형성하는 것을 포함하는, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본

원은 나노딤플 및 고종횡비의 나노필라를 동시에 포함하여, 핫스팟(hotspots)의 총부피, 총표면적, 및 나노구조체의 분산도를 증가시킬 수 있고 극미량의 시료를 농축 및 분석할 수 있는, 초고감도 분광센서용 나노플라즈모닉 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 금, 은과 같은 귀금속 나노구조는 입사되는 빛과 금속 내 자유전자의 국소표면 공명현상(localized surface plasmon resonance, LSPR)을 유도하여 입사되는 빛을 귀금속 나노구조에 집중시킬 수 있다.

[0004] 이러한 LSPR 현상을 이용하면 나노구조 상에 흡착된 분자의 라만 신호를 10^7 이상 증폭하는 표면 증강 라만 분광(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) 현상을 유도할 수 있으며, 형광 신호 역시 10^2배 이상 증폭하는 플라즈몬 증강 형광(plasmon-enhanced fluorescence, PEF) 현상을 유도할 수 있어, 초고감도 분광센서용 칩을 제공할 수 있다.

[0005] 상기 플라즈모닉 나노구조는 크게, 기판에서 융기된 형태의 나노필라(nanopillar) 및 기판으로부터 오목한 형태(이하, 오목형이라고 함)의 나노딤플 또는 나노홀(nanohole)로 나눌 수 있다.

[0006] 비특허문헌 1에는 오목형 플라즈모닉 나노딤플 어레이를 제조하는 종래의 기술이 기재되어 있다. 도 1을 참조하면, 비특허문헌 1에는 용액방식으로 합성된 500 nm 수준의 SiO_2 입자를 고분자(SU-8)막을 포함하는 기판 상에 스핀 코팅(spin coating)을 통해 단일층(monolayer)으로 형성한 후, 고분자의 유리 전이온도 이상으로 기판을 가열하여 SiO_2 입자를 SU-8 필름 내부에 50% 정도 침전시킨 후, HF 수용액에 넣어 SiO_2 입자를 선택적으로 제거하여 고분자 나노딤플 어레이를 제작하는 방법이 기재되어 있다. 또한, 비특허문헌 1에는 이후 Ag를 진공증착하여, 바닥 부분에는 반구형의 Ag 나노딤플이 형성되고, 상부에는 Ag 나노홀 구조를 포함하는 필름이 서로 이격되어 형성되는 것이 기재되어 있다. 나아가, 비특허문헌 1에 의하면, SU-8 딤플 어레이의 추가적인 SF_6 플라즈마 처리 및 Ag 진공증착 공정을 통해 상부에는 삼각형의 플라즈모닉 나노 플레이트(plate)가 형성되고 하부에는 Ag 나노딤플 구조가 서로 이격되어 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0007] 그러나, 비특허문헌 1에 기재된 오목형 플라즈모닉 나노딤플 어레이 기판 제조 기술은 균일한 나노딤플 어레이는 제조할 수 있으나, SiO_2 입자의 SU-8 필름 내부 침전 깊이가 낮아 고종횡비의 나노구조체 형성은 불가능하였다. 따라서, 비특허문헌 1에 기재된 오목형 플라즈모닉 나노딤플 어레이 기판은 핫스팟의 총부피, 총표면적, 및 나노구조체의 분산도를 개선하는 데 한계가 있었다.

[0009] 또한, 특허문헌 1(한국등록특허 제10-1844979호)에는 플라즈모닉 다중 나노구조체를 포함하는 기판 및 이의 제조방법이 기재되어 있다. 그러나, 특허문헌 1에 기재된 플라즈모닉 다중 나노구조체를 포함하는 기판도 핫스팟의 총부피, 총표면적, 및 나노구조체의 분산도를 개선하는 데 한계가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 대한민국 등록특허공보 제10-1844979호

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Shape control of Ag nanostructures for practical SERS substrates, ACS Applied Materials and Interfaces, 2013, 5, 243-248.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 핫스팟의 총부피, 총표면적, 및 나노구조체의 분산도를 획기적으로 증가시켜 극미량 시료를

농축 및 분석할 수 있는 나노플라즈모닉 기판을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 핫스팟의 총부피, 총표면적, 및 나노구조체의 분산도를 획기적으로 증가시켜 극미량 시료를 농축 및 분석할 수 있는 나노플라즈모닉 기판을 효율적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 상세한 설명의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 일 측면에 따르면, 복수개의 오목형 나노딤플을 포함하는 베이스기판; 및 상기 나노딤플 사이의 접점에 형성된 복수개의 나노필라;를 포함하고, 상기 나노필라의 종횡비가 1 내지 10인, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판이 제공된다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판은 상기 나노딤플 상에 형성된 플라즈모닉 연속 박막을 포함하는 플라즈모닉 나노딤플; 및 상기 나노필라 상에 형성된 플라즈모닉 연속 박막을 포함하는 플라즈모닉 나노필라를 포함할 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판에서 상기 나노필라 또는 상기 플라즈모닉 나노필라가 상기 나노딤플 또는 플라즈모닉 나노필라 사이의 접점에 나노딤플 또는 플라즈모닉 나노딤플 당 3개 이상씩 형성된 것일 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따르면, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판에서, 상기 나노필라 또는 상기 플라즈모닉 나노필라는 종횡비가 3 이상일 수 있다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판에서, 상기 베이스기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene Terephthalate, PET), 폴리이미드(Polyimide, PI), 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylene Naphthalate, PEN), 폴리에테르설폰(Polyethersulfone, PES), 또는 이의 1종 이상의 혼합물로 구성될 수 있다.

[0022] 일 실시예에 따르면, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판에서, 상기 나노필라 또는 상기 플라즈모닉 나노필라는 평균 최근접 이웃 거리의 비가 1 초과 1.6 이하일 수 있다.

[0023] 일 실시예에 따르면, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판에서, 상기 나노필라 또는 상기 플라즈모닉 나노필라는 표면밀도가 $30/\mu m^2$ 이상일 수 있다.

[0024] 일 실시예에 따르면, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판에서, 상기 나노필라 또는 상기 플라즈모닉 나노필라는 평균 이격거리가 60 내지 170 nm일 수 있다.

[0025] 일 실시예에 따르면, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판에서, 상기 플라즈모닉 연속 박막은 두께가 50 내지 200 nm일 수 있다.

[0027] 다른 측면에 따르면, 광원; 표면증강 라만 분광용으로 사용하는 본원에 기재된 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판; 및 라만분광을 검출하는 검출기;를 포함하는, 라만분광 장치가 제공된다.

[0029] 또 다른 측면에 따르면, 본원에 기재된 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법에 있어서, i) 베이스기판에 복수개의 오목형 나노딤플을 형성하는 단계; 및 ii) 상기 나노딤플 사이의 접점에 복수개의 나노필라를 형성하는 단계;를 포함하고, 단계 ii)에서 상기 나노필라는 종횡비가 1 내지 10이 되도록, CF_4 플라즈마 에칭 처리를 하는 단계를 포함하는, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법이 제공된다.

[0030] 일 실시예에 따르면, 본원에 기재된 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법에 있어서, 단계 i)에서 상기 나노딤플을 형성하는 단계는 고분자로 이루어진 베이스기판에 500 eV 이상의 에너지의 가스 입자를 조사하여 형성하는 것을 포함할 수 있다.

[0031] 일 실시예에 따르면, 본원에 기재된 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법에 있어서, 단계 ii)에서 CF_4 플라즈마 에칭 처리 후 Ar 플라즈마 에칭 처리를 하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0032] 일 실시예에 따르면, 본원에 기재된 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법은, iii) 상기

나노딤플 및 상기 나노필라 상에 플라즈모닉 연속 박막을 형성하여, 플라즈모닉 나노딤플 및 플라즈모닉 나노필라를 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0033] 일 실시예에 따르면, 본원에 기재된 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법에 있어서, 단계 iii)에서 상기 플라즈모닉 연속 박막은 기상증착 또는 용액공정으로 50 nm 내지 200 nm의 두께로 형성하는 것을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0035] 일 실시예에 의하면, 본원의 나노플라즈모닉 기판은 나노 딤플과 고종횡비의 나노필라를 포함하는 혼성 나노구조체를 포함하여, 극미량 시료를 3차원 오목형 딤플 나노구조체 내부에 농축할 수 있고, 3차원 핫 볼륨(hot volume)을 형성하여 핫스팟의 총부피를 획기적으로 증가시킬 수 있다.

[0036] 일 실시예에 의하면, 본원의 나노플라즈모닉 기판은 3차원 곡률공간 구조의 플라즈모닉 나노딤플 사이의 접점에 균일하게 이격된 고종횡비의 플라즈모닉 나노필라를 포함하여, 총표면적 및 나노구조체의 분산도를 획기적으로 증가시킬 수 있다. 따라서, 극미량 생체시료라도 고감도 및 고신뢰도로 신속하게 분석하고, 검출의 반복재현성을 개선할 수 있다.

[0037] 일 실시예에 의하면, 본원의 나노플라즈모닉 기판의 제조방법은 3차원 곡률공간 구조의 플라즈모닉 나노딤플 사이에 균일하게 이격된 고종횡비의 플라즈모닉 나노필라의 혼성 나노구조체를 용이하게 형성할 수 있어, 핫스팟의 총부피, 총표면적, 및 나노구조체의 분산도가 획기적으로 증가한 나노플라즈모닉 기판을 효율적으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 종래의 나노딤플 어레이 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판을 나타내는 모식도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법을 개략적으로 나타내는 모식도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, 산소 이온빔이 10회 처리된 기판 상에 상이한 시간 동안 CF_4 플라즈마 에칭 처리(이하, 반응성 이온 에칭(Reactive-Ion Etching) 또는 RIE이라고 함)이 수행되고 Au가 증착되어 나노딤플 사이의 접점에 플라즈모닉 나노필라가 형성된 기판을 나타낸다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, 산소 이온빔이 20회 처리된 기판 상에 CF_4 RIE가 수행된 후 상이한 시간 동안 Ar 플라즈마 에칭 처리 후 나노딤플 사이의 접점에 나노필라가 형성된 기판을 나타낸다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, 산소 이온빔이 20회 처리된 기판 상에 CF_4 RIE가 수행된 후 상이한 시간 동안 Ar 플라즈마 에칭 처리 후 100nm의 Au가 열증착되어 나노딤플 사이의 접점에 플라즈모닉 나노필라가 형성된 기판을 나타낸다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, 산소 이온빔이 20회 처리된 기판 상에 CF_4 RIE가 수행된 후 상이한 시간 동안 Ar 플라즈마 에칭 처리 후 200nm의 Au가 열증착되어 나노딤플 사이의 접점에 플라즈모닉 나노필라가 형성된 기판을 나타낸다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, 산소 이온빔이 60회 처리된 기판 상에 CF_4 RIE 및 Ar 플라즈마 에칭 처리를 상이한 시간 동안 수행한 후 나노딤플 사이의 접점에 나노필라가 형성된 기판을 나타낸다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, 산소 이온빔이 60회 처리된 기판 상에 CF_4 RIE 1 min 및 Ar RIE 1 min 처리를 수행하고 열증착으로 100nm의 Au가 증착되어 플라즈모닉 나노딤플 사이의 접점에 3 내지 6개의 플라즈모닉 나노필라가 형성된 기판을 나타낸다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, 산소 이온빔

이 60회 처리된 기판 상에 CF_4 RIE 1 min 및 Ar RIE 2 min 처리를 수행하고 스퍼터링으로 100nm의 Au가 증착되어 플라즈모닉 나노딤플 사이의 접점에 3 내지 6개의 플라즈모닉 나노필라가 형성된 기판을 나타낸다.

도 11a는 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 나노필라의 분산도를 측정하기 위한 분석 이미지이다.

도 11b는 평균 최근접 이웃 거리의 비(Average Nearest Neighbor Ratio, ANNR) 산출 시 분산도의 기준을 보여주는 이미지이다.

도 11c는 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 나노필라의 직경 분포도를 보여주는 그래프이다.

도 11d는 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 나노필라의 최근접 이웃 거리 분포도를 보여주는 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 TEM 이미지이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, Au 증착 방식에 따른 SERS 신호 증강을 비교한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 본 개시의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되는 이하의 상세한 설명과 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다.

[0041] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 개시의 기술적 사상에 부합되는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0042] 본 명세서에서, 층, 부분, 또는 기판과 같은 구성요소가 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 이는 직접적으로 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것일 수 있고, 또한 양 구성요소 사이에 하나 이상의 다른 구성요소를 개재하여 있을 수 있다. 대조적으로, 구성요소가 다른 구성요소 "직접적으로 위에", "직접적으로 연결되어", 또는 "직접적으로 결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 양 구성요소 사이에는 다른 구성요소가 개재되어 있을 수 없다.

[0043] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 개시를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0044] 본 명세서에서, "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.

[0045] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서 전체에서, "상에"라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상 측에 위치하는 것을 의미하는 것이 아니다.

[0046] 본 개시는 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 개시를 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 개시의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 개시를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 개시의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[0047] 이하, 본 개시의 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0049] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판을 나타내는 개략적 모식도로, 도 2의 (a)는 사시도이고 도 2의 (b)는 개략적 단면도이다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나

노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법을 개략적으로 나타내는 모식도이다.

[0051] 도 2 및 도 3을 참조하면, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판(100)은, 복수개의 오목형 나노딤플(12)을 포함하는 베이스기판(10); 및 상기 나노딤플(12) 사이의 접점(12a)에 형성된 복수개의 나노필라(14a, 14b);를 포함하고, 나노필라(14a, 14b)는 종횡비가 1 내지 10이다. 상기 나노필라의 종횡비는 최상부 지름 대비 나노필라의 높이, 즉 나노필라의 높이를 나노필라의 최상부 지름으로 나눈 값으로 정의할 수 있다.

[0052] 상기와 같이 본원의 나노플라즈모닉 기판(100)은, 복수개의 오목형 나노딤플(12) 및 고종횡비의 복수개의 나노필라(14a, 14b)라는 이종의 혼성 나노구조체를 구비하여, 핫스팟의 총부피, 총표면적, 및 나노구조체의 분산도를 획기적으로 증가시켜 극미량 시료를 농축하여 정확하게 분석할 수 있다.

[0053] 이하, 보다 상세하게 설명한다.

[0054] 상기 베이스기판(10)은 오목형 곡면 나노딤플(12)을 포함하여 3차원 곡률공간 구조를 형성하고 있다.

[0055] 상기 베이스기판(10)에 형성된 나노딤플(12)은 옆면 경사각도가 30도 내지 60도이고 나노딤플(12)의 종횡비가 1.5 이상일 수 있다. 상기한 구성에 의해, 상기 플라즈모닉 연속박막이 형성된 플라즈모닉 나노딤플(22)의 종횡비가 1.5 이상이고, 플라즈모닉 나노딤플(22)의 옆면 경사각도가 30도 내지 60도가 되도록 용이하게 형성될 수 있다. 상기 나노딤플의 종횡비는 최상부 나노딤플 반지름 대비 나노딤플의 깊이, 즉 나노딤플의 깊이를 나노딤플의 반지름으로 나눈 값으로 정의할 수 있다.

[0056] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 플라즈모닉 나노딤플(22)의 종횡비가 1.5 이상인 경우, 플라즈모닉 나노딤플(22)의 곡률에 의해 입사되는 빛을 3차원 플라즈모닉 나노딤플(22)의 내부 공간에 집속시킬 수 있어, 핫스팟의 부피 극대화할 수 있고, 극미량 분자를 3차원 플라즈모닉 나노딤플(22)의 내부 공간에 농축시킬 수 있는 초고감도 분광(형광 및 라만) 센서용 기판, 특히 바이오센서용 기판을 제공할 수 있다.

[0057] 상기 베이스기판(10)은 고분자, 유리, 실리콘, 및 종이에서 선택되는 1종 이상으로 구성될 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 베이스기판(10)은 고분자로 구성되는 것이 본원의 소정의 형상의 나노딤플(12) 및 나노필라(14a, 14b)의 형성에 적합할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 고분자는 폴리에틸렌 텔레프탈레이트(Polyethylene Terephthalate, PET), 폴리이미드(Polyimide, PI), 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylene Naphthalate, PEN), 폴리에테르설폰(Polyethersulfone, PES), 또는 이의 1종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0058] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 베이스기판(10)에 형성된 나노딤플(12)의 표면밀도가 30/μm^2 내지 80/μm^2일 수 있다. 상기한 구성에 의해, 3차원 핫스팟(hotspots)의 부피를 증가시킬 수 있어, SERS 신호를 크게 증폭할 수 있다. 상기 베이스기판(10)에 형성된 나노딤플(12)의 표면밀도가 30/μm^2 미만인 경우, 3차원 핫스팟(hotspots) 부피의 증가 및 SERS 신호의 증폭 효과가 충분하지 않을 수 있고, 80/μm^2 초과의 경우, 나노딤플(12)의 표면밀도 초과에 따라 곡면을 가지는 제1플라즈모닉 연속 박막의 형성이 어려워 평평한 필름이 형성될 수 있어 3차원 핫스팟(hotspots) 부피의 증가 및 SERS 신호의 증폭 효과가 미미할 수 있다.

[0059] 상기 나노딤플(12)은 이온 빔 처리(ion beam treatments), 플라즈마 식각(plasma etching), 소프트 리소그라피(soft lithography), 나노임프린트 리소그라피(nanoimprint lithography), 또는 포토 리소그라피(photo lithography)로 형성된 것일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 나노딤플(12)은 이온 빔 처리(ion beam treatments)에 의해서 형성된 것이 적합할 수 있다. 이는 이온 빔 처리에 의하면, 상기 플라즈모닉 연속 박막이 형성된 플라즈모닉 나노딤플(22)의 종횡비가 1.5 이상이고, 플라즈모닉 나노딤플(22)의 옆면 경사각도가 30도 내지 60도가 되도록 용이하게 형성할 수 있기 때문이다.

[0060] 상기 이온 빔은 산소, 아르곤, 크립톤, 제논, 질소, 수소, 또는 이의 1종 이상의 혼합 입자군의 이온 빔일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 산소로 구성된 이온 빔을 이용하여 형성되는 것이 적합할 수 있다. 산소 이온 빔 처리에 의하면, 상기 플라즈모닉 연속 박막이 형성된 플라즈모닉 나노딤플(22)의 종횡비가 1.5 이상이고, 플라즈모닉 나노딤플(22)의 옆면 경사각도가 30도 내지 60도가 되도록 용이하게 형성할 수 있기 때문이다.

[0061] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 플라즈모닉 연속 박막이 형성된 플라즈모닉 나노딤플(22)의 지름이 10 nm 내지 150 nm일 수 있다. 상기 플라즈모닉 연속 박막이 형성된 플라즈모닉 나노딤플(22)의 지름이 10 nm 미만이거나 150 nm 초과인 경우, 효과적으로 빛을 집속할 수 없어 SERS 신호의 증폭 효과가 충분하지 않을 수 있다.

[0062] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 플라즈모닉 연속 박막이 형성된 플라즈모닉 나노딤플(22)의 표면밀도가 30/μ

m^2 내지 80/μm^2일 수 있다. 상기한 구성에 의해, 3차원 핫스팟(hotspots)의 부피를 증가시킬 수 있어, SERS 신호를 크게 증폭할 수 있다. 상기 플라즈모닉 연속 박막이 형성된 플라즈모닉 나노딤플(22)의 표면밀도가 30/μm^2 미만인 경우, 3차원 핫스팟(hotspots) 부피의 증가 및 SERS 신호의 증폭 효과가 충분하지 않을 수 있고, 80/μm^2 초과의 경우 플라즈모닉 나노딤플(22)의 표면밀도 초과에 따라 곡면을 가지는 플라즈모닉 연속 박막의 형성이 어려워 평평한 필름이 형성될 수 있어 3차원 핫스팟(hotspots) 부피의 증가 및 SERS 신호의 증폭 효과가 미미할 수 있다.

[0064] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 나노필라(14a, 14b)는 상기 베이스기판(10)를 에칭하여 동일한 재료로 형성될 수 있고, 종횡비가 1 내지 10일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 절연체 나노필라(14a, 14b)는 종횡비가 1 내지 10인 것이 고종횡비의 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)가 형성될 수 있는 지지체가 될 수 있어 적합할 수 있고, 종횡비가 2 내지 10인 것이 더 적합할 수 있고, 종횡비가 3 내지 9인 것이 더욱 더 적합할 수 있고, 종횡비가 3 내지 8인 것이 더욱 더 적합할 수 있고, 종횡비가 3 내지 7인 것이 더욱더 적합할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 절연체 나노필라(14a, 14b)는 종횡비가 10을 초과하는 경우, 나노필라(14a, 14b)가 휘어지거나 뭉쳐져서 플라즈모닉 나노구조체의 분산도를 높이기 어렵고, 이격된 플라즈모닉 나노갭의 형성이 어려울 수 있다.

[0066] 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판은 상기 나노딤플 상에 형성된 플라즈모닉 연속 박막을 포함하는 플라즈모닉 나노딤플(22); 및 상기 나노필라 상에 형성된 플라즈모닉 연속 박막을 포함하는 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)를 포함할 수 있다.

[0067] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판(100)에서, 상기 플라즈모닉 연속 박막은 두께가 50 내지 200 nm일 수 있다. 상기한 구성에 의해, 3차원 핫스팟(hotspots)의 부피를 증가시킬 수 있어, SERS 신호를 크게 증폭할 수 있다. 상기 제1플라즈모닉 연속 박막(20)의 두께가 50 nm 미만이면 입사되는 레이저 빛을 효과적으로 곡률 공간 내부에 집속할 수 없어 효과적인 LSPR 특성을 발현시킬 수 없고, 200 nm 초과인 경우 플라즈모닉 나노딤플(22)이 메워지거나 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)의 종횡비가 작아지거나 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b) 사이가 메어질 수 있다. 따라서, 평평한(flat) 기판이 형성되거나 균일하게 이격된 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)의 형성이 어려워 3차원 핫스팟(hotspots) 부피의 증가 및 SERS 신호의 증폭 효과가 충분하지 않을 수 있으며 또한 경제적으로도 고가의 Au를 낭비할 수 있다.

[0069] 상기 플라즈모닉 연속 박막은 기상증착 또는 용액공정으로 형성된 것일 수 있다. 공지의 기상증착 또는 용액공정을 이용하여 상기 플라즈모닉 연속 박막을 형성할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 플라즈모닉 연속 박막은 열증착에 의해 형성하는 것이 3차원 핫스팟(hotspots)의 부피를 증가시킬 수 있어 SERS 신호를 크게 증폭할 수 있다.

[0071] 상기 플라즈모닉 연속 박막은 금속 함유 박막일 수 있다. 상기 금속은 Au, Ag, Cu, Al, Pt, Pd, Ti, Rd, Ru, 또는 이의 합금일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 금속은 Au 또는 Ag가 적합할 수 있다.

[0073] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판(100)에서, 상기 나노필라(14a, 14b) 또는 상기 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)는 상기 나노딤플(12) 또는 플라즈모닉 나노딤플(22) 사이의 접점(12a, 22a)에 균일하게 이격되어 고밀도로 형성될 수 있다. 상기한 구성에 의하면, 3차원 핫 볼륨(hot volume)을 형성하여 핫스팟의 총부피를 획기적으로 증가시킬 수 있다. 따라서, 극미량 시료를 3차원 곡률공간 구조인 플라즈모닉 나노딤플(22) 및 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)의 혼성 나노구조체 내에 농축할 수 있고, 고감도로 신속하게 분석할 수 있다.

[0074] 또한, 고종횡비의 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)는 3차원 곡률공간 구조인 플라즈모닉 나노딤플(22)의 접점(22a)에 균일하게 이격되어 형성되어, 분석 시 활용가능한 총표면적을 획기적으로 증가시킬 수 있다. 따라서, 면역반응을 이용하는 면역 분석(진단) 및 유전자 특이적 결합을 이용한 유전자 분석(진단)을 위한 바이오리셉터(bio-receptor)의 표면 부착량을 증가시킬 수 있어, 시료 용액 중 존재하는 극미량의 생체물질이 부착하여 고감도로 신속하게 분석할 수 있다.

[0075] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판(100)에서, 상기 나노필라(14a, 14b) 또는 상기 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)는 나노딤플(12) 또는 플라즈모닉 나노딤플(22) 당 3개 이상씩 형성된 것이 핫스팟의 총부피, 총표면적, 및 나노구조체의 분산도를 향상시키는 데 적합할 수 있고, 3 내지 6개인 것이 더 적합할 수 있다.

[0077] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판(100)에서, 상기 나노필라(14a, 14b) 또는 상기 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)는 평균 최근접 이웃 거리의 비가 1 초과 1.6 이하로 랜덤 패턴과 균일 패턴의 중간 수준으로 분산도가 향상되었다. 상기한 구성에 의하면, 핫스팟의 총부피, 총표면적, 신호 균일도, 및 분석 신뢰성을 향상시키는 데 적합할 수 있다. 평균 최근접 이웃 거리의 비(Average Nearest Neighbor Ratio, ANNR)는 분산도를 나타내는 하나의 기준이 될 수 있다. 평균 최근접 이웃 거리의 비는 하기 식에 의해 산출되며, 그 결과 값이 균일 패턴인 경우 2.15이고, 랜덤 패턴인 경우 1.00이고. 군집된(clustered) 패턴인 경우 0.00이다(도 11b 참조).

[0078]
$$\text{Average Nearest Neighbor Ratio} = \frac{\text{측정된 평균 최근접 이웃 거리}}{\text{무작위 분포일 때 평균 최근접 이웃 거리}}$$

[0080] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판(100)에서, 상기 나노필라(14a, 14b) 또는 상기 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)는 표면밀도가 30/μm^2 이상일 수 있고, 40/μm^2 내지 100/μm^2일 수 있다. 상기한 구성에 의하면, 3차원 핫스팟(hotspots)의 부피를 증가시킬 수 있어, SERS 신호를 크게 증폭할 수 있다. 상기 플라즈모닉 연속 박막이 형성된 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)의 표면밀도가 30/μm^2 미만인 경우 3차원 핫스팟(hotspots) 부피의 증가 및 SERS 신호의 증폭 효과가 충분하지 않을 수 있고, 100/μm^2 초과인 경우, 표면밀도 초과에 따라 이격된 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b) 형성이 어려워 3차원 핫스팟(hotspots) 부피의 증가 및 SERS 신호의 증폭 효과가 미미할 수 있다.

[0082] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판(100)에서, 상기 나노필라(14a, 14b) 또는 상기 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)는 평균 이격거리가 60 내지 170 nm일 수 있고, 110 내지 160 nm일 수 있다. 상기한 구성에 의하면, 3차원 핫스팟(hotspots)의 부피를 증가시킬 수 있어, SERS 신호를 크게 증폭할 수 있다. 상기 플라즈모닉 연속 박막이 형성된 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)의 평균 이격거리가 60 nm 미만인 경우 면역분석에 필요한 1차 항체 항원 및 2차 항체가 부착될 수 있는 공간을 제공할 수 없어 면역분석을 진행할 수 없다. 상기 나노플라즈모닉 기판(100) 상에 형성되는 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)의 평균 이격거리가 170 nm 초과인 경우, 이웃한 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b) 사이에서 발생하는 플라즈모닉 커플링 현상이 저하되어 3차원 핫스팟(hotspots)의 세기 감소 및 SERS 신호의 증폭 효과가 충분하지 않을 수 있다.

[0084] 다른 측면에 따르면, 광원; 표면증강 라만 분광용으로 사용하는 본원에 기재된 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판; 및 라만분광을 검출하는 검출기;를 포함하는, 라만분광 장치가 제공된다.

[0085] 상기 광원으로는 일반적인 라만분광 장치에 사용되는 것과 같이 고출력의 입사광을 제공할 수 있는 레이저를 사용할 수 있다.

[0086] 상기 라만분광 장치는 휴대용일 수 있다. 상술한 바와 같이, 본원에 기재된 혼성 나노구조체를 가지는 나노플라즈모닉 기판은 민감도 및 신호 균일도가 우수하여, 현장에서 정확한 정성 및 정량 분석하여 현장 진단이 가능하다. 따라서, 현장에서 혈액, 소변 등의 생체 시료, 화학물질, 또는 환경오염 물질 등을 별도의 표지 물질 없이 직접 분석할 수 있다.

[0087] 상기 검출기로는 검출신호를 효과적으로 증폭시킬 수 있는 PMT(photomultiplier tube), APD(avalanche photodiode), CCD(charge coupled device) 등을 구비하는 것이 적합할 수 있다.

[0089] 도 3을 참조하면, 또 다른 측면에 따라, 본원에 기재된 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법은, i) 베이스기판에 복수개의 오목형 나노딤플을 형성하는 단계; 및 ii) 상기 나노딤플 사이의 접점에 복수개의 나노필라를 형성하는 단계;를 포함하고, 단계 ii)에서 상기 나노필라는 종횡비가 1 내지 10이 되도록, CF_4 플라즈마 에칭 처리를 하는 단계를 포함한다.

[0091] 도 3의 (a)를 참조하면, 단계 i)는 상기 베이스기판(10)에 나노딤플(12)을 형성하는 단계이다.

[0092] 상기 나노딤플(12)을 형성하는 단계는, 고분자로 이루어진 베이스기판(10)에 500 eV 이상의 에너지를 가스 입자를 조사하여 형성할 수 있다. 고밀도의 폴리머에 대한 상기 가스 입자 조사는 500 eV 이상의 에너지를 가진 가스 입자를 조사하여 나노딤플(12)을 용이하게 형성할 수 있다. 상기한 구성에 의하면, 상기 나노딤플(12)을 마스크 없이 저가로 대면적으로 균일하게 형성할 수 있다. 상기 대면적은 적어도 50 cm^2 이상을 의미할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 상기 고밀도의 폴리머에 대한 상기 가스 입자의 조사는 500 eV 미만의 에너

지를 가진 가스 입자를 조사하면 나노딤플 구조가 아니라 나노 주름 구조가 형성될 수 있다. 본원의 실시예에서는 산소 이온빔 처리를 10 내지 60회를 수행하였다. 상기 산소 이온빔 처리 횟수가 증가할수록 나노딤플(12)의 직경이 일정 한계까지 증가할 수 있다.

[0093] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 고분자는 1.3 - 1.5 g/㎤의 밀도를 가질 수 있다. 폴리머의 표면에 전달되는 에너지에 의한 폴리머의 반응이 폴리머의 밀도에 따라 상이할 수 있다. 상기 밀도를 가지는 고분자에 500 eV 이상의 에너지를 가진 가스 입자를 조사하여 본원에 의해 나노딤플(12) 구조를 하나의 공정에 의해 대면적으로 효율적으로 형성할 수 있다.

[0094] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 고분자는 폴리에틸렌 텔레프탈레이트(Polyethylene Terephthalate, PET), 폴리이미드(Polyimide, PI), 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylene Naphthalate, PEN), 폴리에테르설폰(Polyethersulfone, PES), 또는 이의 1종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0095] 상기 가스 입자는 산소, 아르곤, 크립톤, 제논, 질소, 수소, 또는 이의 1종 이상의 혼합 입자군일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 가스 입자로는 산소가 베이스기판(10) 상에 나노딤플(12) 구조를 형성하는 데 적합할 수 있다. 산소 입자가 폴리머에 충돌할 경우, 물리적인 반응과 함께 화학적 반응이 활발하여 최상층 폴리머가 CO_x, H_2O 등의 물질로 변환되어 식각되어 베이스기판(10) 상에 나노딤플(12) 구조를 효율적으로 형성할 수 있다. 상기 가스 입자를 혼합 입자군을 이용할 때는 산소 입자가 20% 이상으로 혼합되는 것이 베이스기판(10) 상에 나노딤플(12) 구조를 형성하는 데 적합할 수 있다.

[0096] 상기 나노딤플(12)을 형성하는 단계는 고분자로 이루어진 베이스기판(10)에 2×10^{17} ions/cm^2 이하의 조사량의 이온 빔을 조사하여 형성할 수 있다. 상기한 구성에 의해, 3차원 핫스팟(hotspots)의 부피를 증가시킬 수 있어, SERS 신호를 크게 증폭할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 이온 빔의 조사량이 2×10^{17} ions/cm^2을 초과하는 경우, 나노딤플(12)의 표면밀도가 30/μm^2 미만으로 형성되어 3차원 핫스팟(hotspots) 부피의 증가 및 SERS 신호의 증폭 효과가 충분하지 않을 수 있다.

[0098] 도 3의 (b)를 참조하면, 단계 ii)는 상기 나노딤플(12) 사이의 접점(12a)에 복수개의 나노필라(14a, 14b)를 형성하는 단계로, CF_4 플라즈마 에칭 처리에 의해 상기 나노필라(14a, 14b)의 종횡비가 1 내지 10이 되도록 형성한다. 상기 CF_4 플라즈마 에칭 시간을 조절하여, 상기 나노필라(14a, 14b)의 종횡비를 조절할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 실시예에서는 CF_4 플라즈마 에칭 시간을 60 초 내지 120 초 동안 진행하였고, 이에 따라 나노필라(14a, 14b)의 종횡비가 비례적으로 증가하여 고종횡비의 나노필라(14b)가 형성될 수 있었다.

[0100] 이에 한정되는 것은 아니나, 단계 ii)에서 상기 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)는 표면밀도가 30/μm^2 이상이 되도록 형성할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기한 구성에 의해, 3차원 핫스팟(hotspots)의 부피를 증가시킬 수 있어, SERS 신호를 크게 증폭할 수 있다.

[0102] 이에 한정되는 것은 아니나, 단계 ii)에서 상기 나노필라 또는 상기 플라즈모닉 나노필라는 평균 최근접 이웃 거리의 비가 1 초과 1.6 이하가 되도록 형성할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기한 구성에 의하면 핫스팟의 총 부피, 총표면적, 신호 균일도, 및 분석 신뢰성을 향상시키는 데 적합할 수 있다.

[0104] 이에 한정되는 것은 아니나. 단계 ii)에서 상기 나노필라 또는 상기 플라즈모닉 나노필라는 평균 이격거리가 60 내지 170 nm가 되도록 형성할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기한 구성에 의해, 3차원 핫스팟(hotspots)의 부피를 증가시킬 수 있어, SERS 신호를 크게 증폭할 수 있다.

[0106] 한편, 본원에 기재된 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법에 있어서, 단계 ii)에서 CF_4 플라즈마 에칭 처리 후에 Ar 플라즈마 에칭 처리를 하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 CF_4 플라즈마 에칭 처리에 의하면, 단계 i)에서 형성된 나노딤플(12)의 지름을 보다 크게 할 수 있는 동시에 나노딤플(12) 사이의 접점(12a)에 나노돌기를 형성할 수 있다. 상기한 구성에 의하여, CF_4 플라즈마 에칭 처리 후 Ar 플라즈마 에칭 처리를 하면 고종횡비의 나노필라(14a, 14b)의 형성이 보다 용이할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 실시예에서는 Ar 플라즈마 에칭 시간을 1분 내지 5분 동안 진행하였고, 이에 따라 나노필라(14a, 14b) 또는 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)의 종횡비가 비례적으로 증가하여 고종횡비의 나노필라(14b) 또는 고종횡비의 플라즈모닉 나노필라(24b)가 형성될 수 있었다.

[0108] 도 3의 (c)를 참조하면, 본원에 기재된 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법은, iii) 상기 나노딤플(12) 및 상기 나노필라(14a, 14b) 상에 플라즈모닉 연속 박막을 형성하여, 플라즈모닉 나노딤플(22) 및 플라즈모닉 나노필라(24a, 24b)를 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0109] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 플라즈모닉 연속 박막을 형성하는 단계에서 상기 플라즈모닉 연속 박막이 형성된 플라즈모닉 나노딤플(22)의 종횡비가 1.5 이상으로 형성될 수 있다.

[0110] 상술한 바와 같이, 상기 플라즈모닉 연속 박막은 기상증착 또는 용액공정으로 형성된 것일 수 있다. 공지의 기상증착 또는 용액공정을 이용하여 상기 플라즈모닉 연속 박막을 형성할 수 있다. 상기 플라즈모닉 연속 박막은 금속 함유 박막일 수 있다. 상기 금속은 Au, Ag, Cu, Al, Pt, Pd, Ti, Rd, Ru, 또는 이의 합금일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 금속은 Au 또는 Ag가 적합할 수 있다.

[0112] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원에 기재된 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조방법에 있어서, 단계 iii)에서 상기 플라즈모닉 연속 박막은 기상증착 또는 용액공정으로 50 nm 내지 200 nm의 두께로 형성하는 것을 포함할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기한 구성에 의해, 3차원 핫스팟(hotspots)의 부피를 증가시킬 수 있어, SERS 신호를 크게 증폭할 수 있다.

[0113] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 실시예에서는 플라즈모닉 연속 박막을 열증착으로 형성한 경우, 고종횡비의 나노필라 상에 이격된 Au 나노입자가 울퉁불퉁한 구조를 형성하여 신호 증강을 획기적으로 증가시킬 수 있다.

[0115] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 상세하게 설명한다.

[0117] **[실시예]**

[0118] **1. 실시예 1. 혼성 나노구조체를 가지는 나노플라즈모닉 기판의 제조**

[0119] **1-1. 나노딤플이 형성된 기판의 제조**

[0120] 하기 조건으로 복수개의 나노딤플이 형성된 PEN 기판을 제조하였다.

[0121] - PEN 필름 산소 이온 빔 에칭 공정(10회 처리)

[0122] ‘ 진공증착 작업 진공도 : 10^{-2} Torr

[0123] ‘ 산소 이온 에너지 : 600 eV

[0124] ‘ 산소 이온 빔 에너지 : 1.4×10^{17} ions/cm^2

[0126] **1-2. 혼성 나노구조체를 가지는 나노플라즈모닉 기판의 제조**

[0127] **1-2-1. 나노필라의 형성**

[0128] 1-1.에서 제조된 복수개의 나노딤플이 형성된 PEN 기판을 하기 조건으로 CF_4 플라즈마 에칭 처리에 의해 나노필라를 형성하였다.

[0129] - CF_4 플라즈마 이온 에칭(CF_4 RIE) 공정

[0130] ‘ 작업 진공도 : 56 mTorr

[0131] ‘ 작업 가스 : CF_4 3 sccm

[0132] ‘ RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0133] ‘ 처리 시간 : 60 내지 120 s

[0135] 1-2-2. 플라즈모닉 딤플 및 플라즈모닉 나노필라의 형성

[0136] 상기 1-2-1.에서 형성된 절연체 나노딤플 및 나노필라 상에 Au를 하기 조건으로 스퍼터링으로 증착하여, 플라즈모닉 딤플 및 플라즈모닉 나노필라를 포함하는 혼성 나노구조체를 가지는 나노플라즈모닉 기판을 제조하였다.

[0137] - Au 스퍼터링 증착 공정

[0138] · 진공증착 작업 진공도 : 9.8×10^{-6} torr

[0139] · Au 증착속도 : 2.0 Å/s

[0140] · Au 증착두께 : 100 nm

[0142] 상기 공정에 의해 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판 제조 시 CF_4 반응성 이온 에칭(Reactive-Ion Etching, RIE) 수행 시간에 따른 형상 변화를 도 4에 나타내었다.

[0143] 즉, 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, 산소 이온빔이 10회 처리된 기판 상에 상이한 시간 동안 CF_4 반응성 이온 에칭(Reactive-Ion Etching, RIE)이 수행되고 Au가 증착되어 나노딤플 사이의 접점에 플라즈모닉 나노필라가 형성된 기판을 나타낸다.

[0144] 도 4에 나타난 바와 같이, 산소 이온빔 처리에 의해 나노딤플이 형성되고, CF_4 플라즈마 에칭 처리에 의해 나노딤플 사이의 접점에 복수개의 나노필라가 형성되는 것이 확인되었다. 또한, CF_4 플라즈마 에칭 처리 시간이 증가할수록 나노필라의 종횡비가 증가하는 것이 확인되었다.

[0145]

[0146] **2. 실시예 2. 혼성 나노구조체를 가지는 기판의 제조**

[0147] **2-1. 나노딤플이 형성된 기판의 제조**

[0148] 하기 조건으로 복수개의 나노딤플이 형성된 PEN 기판을 제조하였다.

[0149] - PEN 필름 산소 이온 빔 에칭 공정(20회 처리)

[0150] · 진공증착 작업 진공도 : 10^{-2} Torr

[0151] · 산소 이온 에너지 : 600 eV

[0152] · 산소 이온 빔 에너지 : 1.4×10^{17} ions/cm^2

[0154] **2-2. 혼성 나노구조체를 가지는 기판의 제조**

[0155] **2-2-1. 나노필라의 형성**

[0156] 2-1.에서 제조된 복수개의 나노딤플이 형성된 PEN 기판을 하기 조건으로 CF_4 플라즈마 에칭 처리 및 Ar 플라즈마 에칭 처리에 의해 나노필라를 형성하였다.

[0157] - CF_4 플라즈마 이온 에칭(CF_4 RIE) 공정

[0158] · 작업 진공도 : 56 mTorr

[0159] · 작업 가스 : CF_4 3 sccm

[0160] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0161] · 처리 시간 : 1 min

[0162]

[0163] - Ar 플라즈마 이온 에칭(Ar RIE) 공정

[0164] · 작업 진공도 : 32 mTorr

[0165] · 작업 가스 : Ar 5 sccm

[0166] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0167] ∙ 처리 시간 : 1 내지 5 min

[0169] 상기 공정에 의해 혼성 나노구조체를 포함하는 기판 제조 시 CF_4 반응성 이온 에칭(Reactive-Ion Etching, RIE) 수행 후 Ar 플라즈마 에칭 수행 시간에 따른 형상 변화를 도 5에 나타내었다.

[0170] 즉, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, 산소 이온빔이 20회 처리된 기판 상에 CF_4 RIE가 수행된 후 상이한 시간 동안 Ar 플라즈마 에칭 처리 후 나노딤플 사이에 나노필라가 형성된 기판을 나타낸다.

[0171] 도 5에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 산소 이온빔 처리 횟수를 2배 증가시켜 산소 이온빔의 처리 횟수를 20회로 처리하면 나노딤플의 직경을 증가시킬 수 있음이 확인되었다. 또한, CF_4 플라즈마 에칭 처리 후, Ar 플라즈마 에칭 처리 시 시간이 증가할수록 나노필라의 종횡비가 증가하는 것이 확인되었다. 따라서, Ar 플라즈마 에칭 처리 시간을 조절하여, 나노딤플 사이의 접점에 형성된 고분자 나노필라 종횡비를 1 내지 10 사이로 조절하는 것이 가능하다.

[0173] **3. 실시예 3. 혼성 나노구조체를 가지는 기판의 제조**

[0174] **3-1. 나노딤플이 형성된 기판의 제조**

[0175] 하기 조건으로 복수개의 나노딤플이 형성된 PEN 기판을 제조하였다.

[0176] - PEN 필름 산소 이온 빔 에칭 공정(20회 처리)

[0177] ∙ 진공증착 작업 진공도 : 10^{-2} Torr

[0178] ∙ 산소 이온 에너지 : 600 eV

[0179] ∙ 산소 이온 빔 에너지 : 1.4×10^{17} ions/cm^2

[0181] **3-2. 혼성 나노구조체를 가지는 나노플라즈모닉 기판의 제조**

[0182] **3-2-1. 나노필라의 형성**

[0183] 3-1.에서 제조된 복수개의 나노딤플이 형성된 PEN 기판을 하기 조건으로 CF_4 플라즈마 에칭 처리 및 Ar 플라즈마 에칭 처리에 의해 나노필라를 형성하였다.

[0184] - CF_4 플라즈마 이온 에칭(CF_4 RIE) 공정

[0185] ∙ 작업 진공도 : 56 mTorr

[0186] ∙ 작업 가스 : CF_4 3 sccm

[0187] ∙ RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0188] ∙ 처리 시간 : 1 min

[0190] - Ar 플라즈마 이온 에칭(Ar RIE) 공정

[0191] ∙ 작업 진공도 : 32 mTorr

[0192] ∙ 작업 가스 : Ar 5 sccm

[0193] ∙ RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0194] ∙ 처리 시간 : 1 내지 5 min

[0196] **3-2-2. 플라즈모닉 딤플 및 플라즈모닉 나노필라의 형성**

[0197] 상기 3-2-1.에서 형성된 고분자 나노딤플 및 나노필라 상에 Au를 하기 조건으로 열증착법으로 증착하여, 플라즈

모닉 딤플 및 플라즈모닉 나노필라를 포함하는 혼성 나노구조체를 가지는 나노플라즈모닉 기판을 제조하였다.

[0198] - Au 열증착 공정

[0199] · 진공증착 작업 진공도 : 9.8×10^{-6} torr

[0200] · Au 증착속도 : 2.0 Å/s

[0201] · Au 증착두께 : 100 nm

[0203] 상기 공정에 의해 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판 제조 시 CF_4 반응성 이온 에칭(Reactive-Ion Etching, RIE) 수행 후 Ar 플라즈마 에칭 수행 시간에 따른 형상 변화를 도 6에 나타내었다.

[0204] 즉, 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, 산소 이온빔이 20회 처리된 기판 상에 CF_4 RIE가 수행된 후 상이한 시간 동안 Ar 플라즈마 에칭 처리 후 100nm의 Au가 열증착되어 나노딤플 사이의 접점에 플라즈모닉 나노필라가 형성된 기판을 나타낸다.

[0205] 도 6에 나타난 바와 같이, Au가 열증착된 경우, 스퍼터 증착과 달리 상대적으로 울퉁불퉁한 표면이 형성되고, 하나의 플라즈모닉 딤플당 3 내지 6개의 나노필라가 형성된 것이 확인되었다.

[0207] **4. 실시예 4. 혼성 나노구조체를 가지는 나노플라즈모닉 기판의 제조**

[0208] **4-1. 나노딤플이 형성된 기판의 제조**

[0209] 하기 조건으로 복수개의 나노딤플이 형성된 PEN 기판을 제조하였다.

[0210] - PEN 필름 산소 이온 빔 에칭 공정(20회 처리)

[0211] · 진공증착 작업 진공도 : 10^{-2} Torr

[0212] · 산소 이온 에너지 : 600 eV

[0213] · 산소 이온 빔 에너지 : 1.4×10^{17} ions/cm^2

[0215] **4-2. 혼성 나노구조체를 가지는 플라즈모닉 기판의 제조**

[0216] **4-2-1. 나노필라의 형성**

[0217] 4-1.에서 제조된 복수개의 나노딤플이 형성된 PEN 기판을 하기 조건으로 CF_4 플라즈마 에칭 처리 및 Ar 플라즈마 에칭 처리에 의해 나노필라를 형성하였다.

[0218] - CF_4 플라즈마 이온 에칭(CF_4 RIE) 공정

[0219] · 작업 진공도 : 56 mTorr

[0220] · 작업 가스 : CF_4 3 sccm

[0221] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0222] · 처리 시간 : 1 min

[0224] - Ar 플라즈마 이온 에칭(Ar RIE) 공정

[0225] · 작업 진공도 : 32 mTorr

[0226] · 작업 가스 : Ar 5 sccm

[0227] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0228] · 처리 시간 : 1 내지 5 min

[0230] **4-2-2. 플라즈모닉 딤플 및 플라즈모닉 나노필라의 형성**

[0231] 상기 4-2-1.에서 형성된 고분자 나노딤플 및 나노필라 상에 Au를 하기 조건으로 열증착법으로 증착하여, 플라즈모닉 딤플 및 플라즈모닉 나노필라를 포함하는 혼성 나노구조체를 가지는 나노플라즈모닉 기판을 제조하였다.

[0232] - Au 열증착 공정

[0233] · 진공증착 작업 진공도 : 9.8×10^{-6} torr

[0234] · Au 증착속도 : 2.0 Å/s

[0235] · Au 증착두께 : 200 nm

[0237] 상기 공정에 의해 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판 제조 시 CF_4 반응성 이온 에칭(Reactive-Ion Etching, RIE) 수행 후 Ar 플라즈마 에칭 수행 시간에 따른 형상 변화를 도 7에 나타내었다. 도 7의 실시예 4는 도 6의 실시예 3과 비교하여 Au 열증착 두께를 100 nm에서 200 nm로 증가시킨 것이 상이하다.

[0238] 즉, 도 7은 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, 산소 이온빔이 20회 처리된 기판 상에 CF_4 RIE가 수행된 후 상이한 시간 동안 Ar 플라즈마 에칭 처리 후 200nm의 Au가 열증착되어 나노딤플 사이의 접점에 플라즈모닉 나노필라가 형성된 기판을 나타낸다.

[0239] 도 7에 나타난 바와 같이, Au가 열증착된 경우, 스퍼터 증착과 달리 상대적으로 울퉁불퉁한 표면이 형성되고, 하나의 플라즈모닉 딤플당 3 내지 6개의 나노필라가 형성된 것이 확인되었다. 또한, 도 6의 실시예 3과 비교해서 Au 증착 두께가 증가하여 플라즈모닉 나노필라의 종횡비가 다소 작아지는 경향이 있다.

[0241] **5. 실시예 5. 혼성 나노구조체를 가지는 기판의 제조**

[0242] **5-1. 나노딤플이 형성된 기판의 제조**

[0243] 하기 조건으로 복수개의 나노딤플이 형성된 PEN 기판을 제조하였다.

[0244] - PEN 필름 산소 이온 빔 에칭 공정(60회 처리)

[0245] · 진공증착 작업 진공도 : 10^{-2} Torr

[0246] · 산소 이온 에너지 : 600 eV

[0247] · 산소 이온 빔 에너지 : 1.4×10^{17} ions/cm^2

[0249] **5-2. 혼성 나노구조체를 가지는 기판의 제조**

[0250] **5-2-1. 나노필라의 형성**

[0251] 5-1.에서 제조된 복수개의 나노딤플이 형성된 PEN 기판을 하기 조건으로 CF_4 플라즈마 에칭 처리 및 Ar 플라즈마 에칭 처리에 의해 나노필라를 형성하였다.

[0252] - CF_4 플라즈마 이온 에칭(CF_4 RIE) 공정

[0253] · 작업 진공도 : 56 mTorr

[0254] · 작업 가스 : CF_4 3 sccm

[0255] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0256] · 처리 시간 : 1 내지 2 min

[0258] - Ar 플라즈마 이온 에칭(Ar RIE) 공정

[0259] · 작업 진공도 : 32 mTorr

[0260] · 작업 가스 : Ar 5 sccm

[0261] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0262] · 처리 시간 : 1 내지 2 min

[0264] 상기 공정에 의해 혼성 나노구조체를 포함하는 기판 제조 시 CF_4 반응성 이온 에칭(Reactive-Ion Etching, RIE) 및 Ar 플라즈마 에칭 수행 시간에 따른 형상 변화를 도 8에 나타내었다.

[0265] 즉, 도 8은 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 기판의 제조 시, 산소 이온빔이 60회 처리된 기판 상에 CF_4 RIE 및 Ar 플라즈마 에칭 처리를 상이한 시간 동안 수행한 후 나노딤플 사이의 접점에 나노필라가 형성된 기판을 나타낸다.

[0266] 도 8에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 산소 이온빔 처리 회수를 3배 증가시켜 산소 이온빔의 처리 횟수를 60회로 처리하면 나노딤플의 직경을 증가시킬 수 있음이 확인되었다. 또한, CF_4 플라즈마 에칭 처리 및 Ar 플라즈마 에칭 처리를 조합한 경우, 처리 시간이 증가할수록 나노필라의 종횡비가 증가하는 것이 확인되었다. 따라서, CF_4 플라즈마 에칭 처리 및 Ar 플라즈마 에칭 처리 시간을 조절하여, 나노딤플 사이의 접점에 형성된 고분자 나노필라 종횡비를 1 내지 10 사이로 조절하는 것이 가능하다. 또한, 혼성 나노구조체를 포함하는 기판 제조 시 CF_4 플라즈마 에칭 처리 시간을 1 min으로 하고, Ar 플라즈마 에칭 처리 시간을 2 min으로 하는 것이 고종횡비의 나노필라를 형성하는 데 적합할 수 있다.

[0268] **6. 실시예 6. 혼성 나노구조체를 가지는 나노플라즈모닉 기판의 제조**

[0269] **6-1. 나노딤플이 형성된 기판의 제조**

[0270] 하기 조건으로 복수개의 나노딤플이 형성된 PEN 기판을 제조하였다.

[0271] - PEN 필름 산소 이온 빔 에칭 공정(60회 처리)

[0272] · 진공증착 작업 진공도 : 10^{-2} Torr

[0273] · 산소 이온 에너지 : 600 eV

[0274] · 산소 이온 빔 에너지 : 1.4×10^{17} ions/cm^2

[0276] **6-2. 혼성 나노구조체를 가지는 플라즈모닉 기판의 제조**

[0277] **6-2-1. 나노필라의 형성**

[0278] 6-1.에서 제조된 복수개의 나노딤플이 형성된 PEN 기판을 하기 조건으로 CF_4 플라즈마 에칭 처리 및 Ar 플라즈마 에칭 처리에 의해 나노필라를 형성하였다.

[0279] - CF_4 플라즈마 이온 에칭(CF_4 RIE) 공정

[0280] · 작업 진공도 : 56 mTorr

[0281] · 작업 가스 : CF_4 3 sccm

[0282] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0283] · 처리 시간 : 1 min

[0285] - Ar 플라즈마 이온 에칭(Ar RIE) 공정

[0286] · 작업 진공도 : 32 mTorr

[0287] · 작업 가스 : Ar 5 sccm

[0288] ∙ RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0289] ∙ 처리 시간 : 2 min

[0291] **6-2-2. 플라즈모닉 딤플 및 플라즈모닉 나노필라의 형성**

[0292] 상기 6-2-1.에서 형성된 고분자 나노딤플 및 나노필라 상에 Au를 하기 조건으로 열증착법으로 증착하여, 플라즈모닉 딤플 및 플라즈모닉 나노필라를 포함하는 혼성 나노구조체를 가지는 나노플라즈모닉 기판을 제조하였다.

[0293] - Au 열증착 공정

[0294] ∙ 진공증착 작업 진공도 : 9.8×10^{-6} torr

[0295] ∙ Au 증착속도 : 2.0 Å/s

[0296] ∙ Au 증착두께 : 100 nm

[0298] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, 산소 이온빔이 60회 처리된 기판 상에 CF_4 RIE 1 min 및 Ar RIE 1 min 처리를 수행하고 열증착으로 100nm의 Au가 증착되어 플라즈모닉 나노딤플 사이의 접점에 3 내지 6개의 플라즈모닉 나노필라가 형성된 기판을 나타낸다.

[0299] 도 9에 나타난 바와 같이, Au가 열증착된 경우 스퍼터 증착과 달리 상대적으로 울퉁불퉁한 표면이 형성되고, 하나의 플라즈모닉 딤플당 3 내지 6개의 나노필라가 형성된 것이 확인되었다.

[0301] **7. 실시예 7. 혼성 나노구조체를 가지는 나노플라즈모닉 기판의 제조**

[0302] **7-1. 나노딤플이 형성된 기판의 제조**

[0303] 하기 조건으로 복수개의 나노딤플이 형성된 PEN 기판을 제조하였다.

[0304] - PEN 필름 산소 이온 빔 에칭 공정(60회 처리)

[0305] ∙ 진공증착 작업 진공도 : 10^{-2} Torr

[0306] ∙ 산소 이온 에너지 : 600 eV

[0307] ∙ 산소 이온 빔 에너지 : 1.4×10^{17} ions/cm^2

[0309] **7-2. 혼성 나노구조체를 가지는 플라즈모닉 기판의 제조**

[0310] **7-2-1. 나노필라의 형성**

[0311] 7-1.에서 제조된 복수개의 나노딤플이 형성된 PEN 기판을 하기 조건으로 CF_4 플라즈마 에칭 처리 및 Ar 플라즈마 에칭 처리에 의해 나노필라를 형성하였다.

[0312] - CF_4 플라즈마 이온 에칭(CF_4 RIE) 공정

[0313] ∙ 작업 진공도 : 56 mTorr

[0314] ∙ 작업 가스 : CF_4 3 sccm

[0315] ∙ RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0316] ∙ 처리 시간 : 1 min

[0318] - Ar 플라즈마 이온 에칭(Ar RIE) 공정

[0319] ∙ 작업 진공도 : 32 mTorr

[0320] ∙ 작업 가스 : Ar 5 sccm

[0321] • RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0322] • 처리 시간 : 2 min

[0324] **7-2-2. 플라즈모닉 딤플 및 플라즈모닉 나노필라의 형성**

[0325] 상기 7-2-1.에서 형성된 고분자 나노딤플 및 나노필라 상에 Au를 하기 조건으로 열증착법으로 증착하여, 플라즈모닉 딤플 및 플라즈모닉 나노필라를 포함하는 혼성 나노구조체를 가지는 나노플라즈모닉 기판을 제조하였다.

[0326] - Au 열증착 공정

[0327] • 진공증착 작업 진공도 : 9.8×10^{-6} torr

[0328] • Au 증착속도 : 2.0 Å/s

[0329] • Au 증착두께 : 100 nm

[0331] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, 산소 이온빔이 60회 처리된 기판 상에 CF_4 RIE 1 min 및 Ar RIE 2 min 처리를 수행하고 스퍼터링으로 100nm의 Au가 증착되어 플라즈모닉 나노딤플 사이의 접점에 3 내지 6개의 플라즈모닉 나노필라가 형성된 기판을 나타낸다.

[0332] 도 10에 나타난 바와 같이, Au가 스퍼터링으로 증착된 경우 열증착과 달리 상대적으로 부드러운(smooth) 표면이 형성되고, 하나의 플라즈모닉 딤플당 3 내지 6개의 나노필라가 형성된 것이 확인되었다.

[0334] **8. 실시예 8. 이미지 분석을 통한 분산도 측정**

[0335] 도 11a는 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 나노필라의 분산도를 측정하기 위한 분석 이미지이다. 도 11b는 평균 최근접 이웃 거리의 비(Average Nearest Neighbor Ratio, ANNR) 산출 시 분산도의 기준을 보여주는 이미지이다. 도 11c는 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 나노필라의 직경 분포도를 보여주는 그래프이다. 도 11d는 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 나노필라의 최근접 이웃 거리 분포도를 보여주는 그래프이다.

[0336] 평균 최근접 이웃 거리의 비(Average Nearest Neighbor Ratio, ANNR)는 분산도를 나타내는 하나의 기준이 될 수 있다. 평균 최근접 이웃 거리의 비는 하기 식에 의해 산출되며, 그 결과 값이 균일 패턴인 경우 2.15이고, 랜덤 패턴인 경우 1.00이고. 군집된(clustered) 패턴인 경우 0.00이다(도 11b 참조).

[0337] $$\text{Average Nearest Neighbor Ratio} = \frac{\text{측정된 평균 최근접 이웃 거리}}{\text{무작위 분포일 때 평균 최근접 이웃 거리}}$$

[0339] 상기 측정된 본원의 나노필라의 평균 최근접 이웃 거리는 0.13662 μm이었다.

[0340] 상기 무작위 분포 평균 최근접 이웃 거리는 하기와 같이 계산되었다.

[0341] $$\text{무작위 분포시 평균 최근접 이웃 거리} : \frac{0.5}{\sqrt{\text{입자 밀도}}}$$
$$: \frac{0.5}{\sqrt{32.01}} = 0.088\,\mu m$$

[0342] 따라서, 본원의 평균 최근접 이웃 거리의 비는 하기와 같이 계산되었다.

[0343] $$\text{Average Nearest Neighbor Ratio} = \frac{0.13662}{0.088} = 1.55$$

[0345] 표 1에 평균 최근접 이웃 거리의 비의 산출 근거 및 그 결과를 정리하였다.

표 1

Diameter	Mean	109.03
	Std.Dev	14.26
Nearesr Neighbor Distance	Mean	136.62
	Std.Dev	22.45
Density (#/μm^2)		32.01
Average Nearest Neighbor Ratio		1.55(dispersed)

[0346]

[0348] 표 1에 나타난 바와 같이, 본원의 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판에서, 상기 나노필라 또는 상기 플라즈모닉 나노필라는 평균 최근접 이웃 거리의 비가 1 초과 1.6 이하로 랜덤 패턴과 균일 패턴의 중간 수준으로 분산도가 향상되었다.

[0350] **9. 실시예 9. TEM 이미지 분석을 통한 플라즈모닉 나노필라의 종횡비 측정**

[0351] 도 12는 본 발명의 일 실시예(실시예 7)에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 TEM 이미지이다.

[0352] 도 12에 나타난 바와 같이, 하부에는 Au로 이루어진 플라즈모닉 연속 박막이 형성된 플라즈모닉 나노딤플(22)이 균일하게 형성되어 있고, 상기 플라즈모닉 나노딤플(22) 사이의 접점에는 균일한 고종횡비의 Au로 이루어진 플라즈모닉 연속 박막이 형성된 플라즈모닉 나노필라(24b)가 형성되어 있다. 측정된 고종횡비의 플라즈모닉 나노필라(24b)는 지름이 109 nm, 평균 높이가 410 nm로, 평균 종횡비(AR)가 약 3.8이었다.

[0354] **10. 실시예 10. 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판을 이용한 메틸렌블루의 분석**

[0355] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 의한 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, Au 증착 방식에 따른 SERS 신호 증강을 비교한 결과를 나타낸 그래프이다.

[0356] 상기 SERS 신호 증강 분석은 SERS 기판 상에 10 μM의 메틸렌블루(MB) 10 μL를 각 25 mm^{2}의 SERS 기판 상에 떨어뜨린 후 10분간 건조시킨 후 하기 조건하에서 측정된 SERS 신호를 비교하였다.

[0357] - 여기 레이저 파장(excitation laser wavelength) : 785 nm

[0358] - 레이저 출력(power) : 10 mW

[0359] - 레이저 조사 시간(exposure time) : 1 s

[0360] - 레이저 스팟 크기 : 150 μm

[0362] 도 13에 나타난 바와 같이, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, Au을 열증착으로 증착하는 것이 스퍼터링으로 증착하는 것과 비교해서 SERS 신호 증강 효과를 극대화할 수 있다.

[0363] 이는 실시예 6에도 나타난 바와 같이, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, 나노필라 상에 Au을 열증착으로 증착하면 고종횡비 고분자 나노필라 상에 이격된 Au 나노입자를 형성하여 플라즈모닉 나노필라의 표면이 울퉁불퉁한(rough) 구조로 형성되어 SERS 신호 증강 효과를 획기적으로 증가시키는 것으로 파악된다. 한편, 실시예 7에 나타난 바와 같이, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판의 제조 시, 나노필라 상에 Au을 스퍼터링으로 증착하면 고종횡비 고분자 나노필라 상에 플라즈모닉 나노필라의 표면이 부드러운(smooth) 구조로 형성되어 SERS 신호 증강 효과를 상대적으로 적은 것으로 파악된다.

[0365] 이상 본 개시를 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 개시를 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 개시는 이에 한정되지 않으며, 본 개시의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다. 본 개시의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 개시의 영역에 속하는 것으로 본 개시의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

부호의 설명

[0367] 10: 베이스기판

12: 나노딤플

14a, 14b: 나노필라

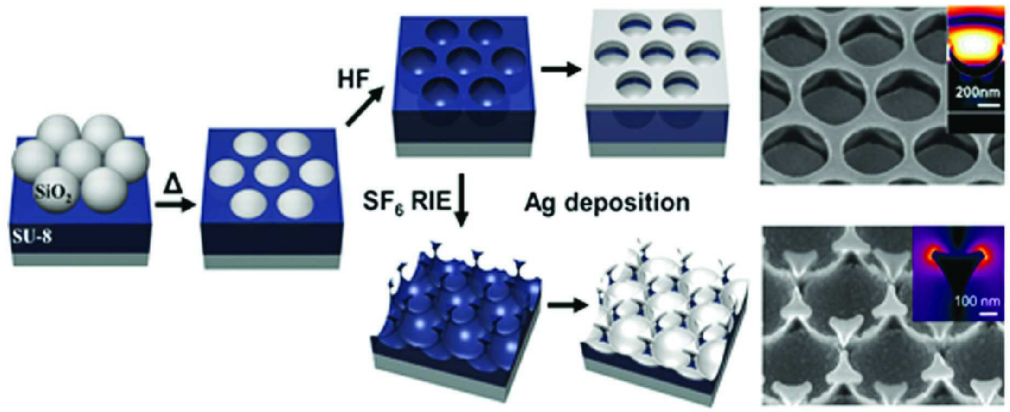
22: 플라즈모닉 나노딤플

24, 24a, 24b: 플라즈모닉 나노필라

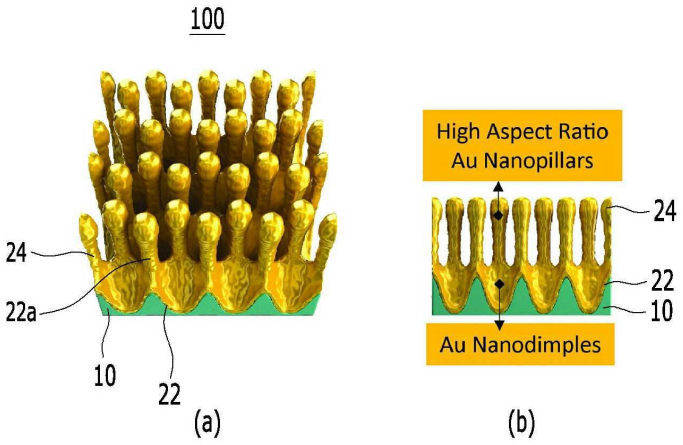
100: 나노플라즈모닉 기판

도면

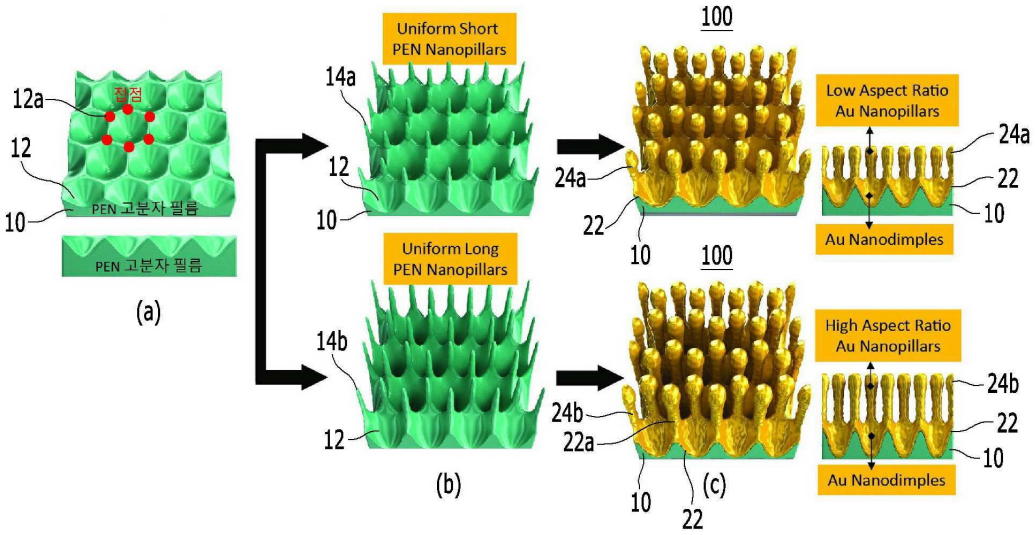
도면1



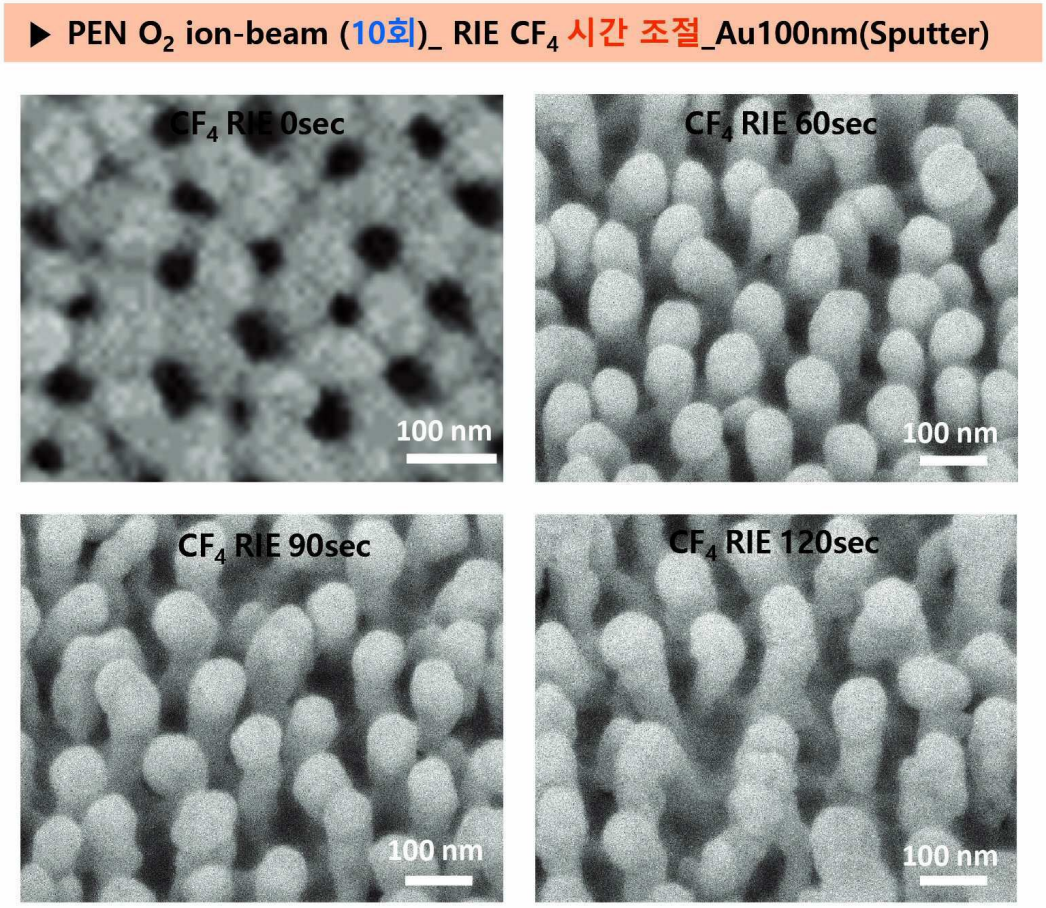
도면2



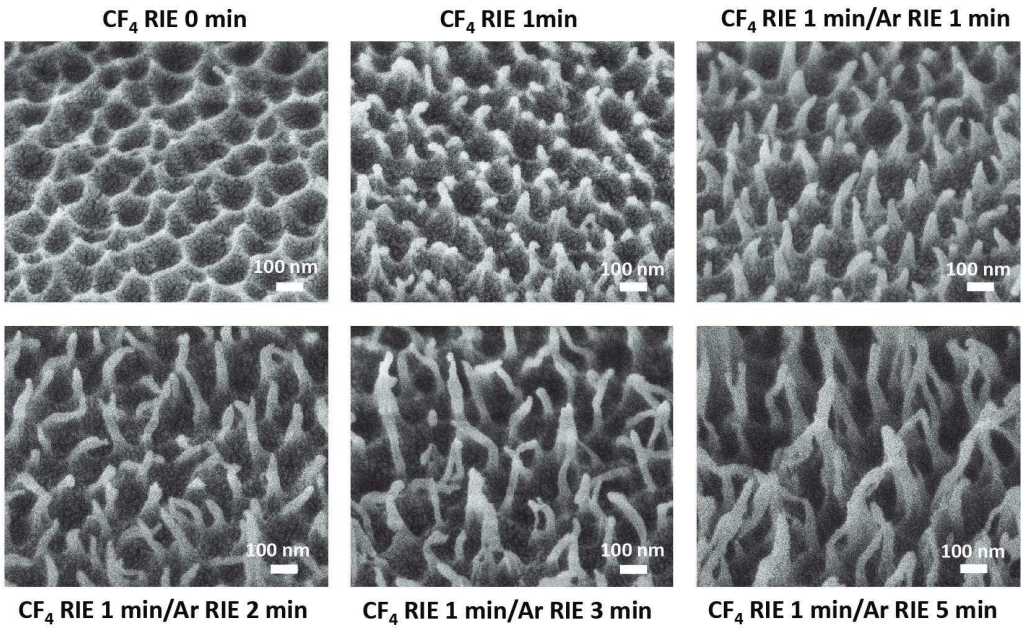
도면3


12a
12
10
접점
PEN 고분자 필름
PEN 고분자 필름
(a)
Uniform Short PEN Nanopillars
14a
12
10
Uniform Long PEN Nanopillars
14b
12
(b)
100
24a
22
10
Low Aspect Ratio Au Nanopillars
24a
22
10
Au Nanodimples
100
24b
22a
10
22
(c)
High Aspect Ratio Au Nanopillars
24b
22
10
Au Nanodimples

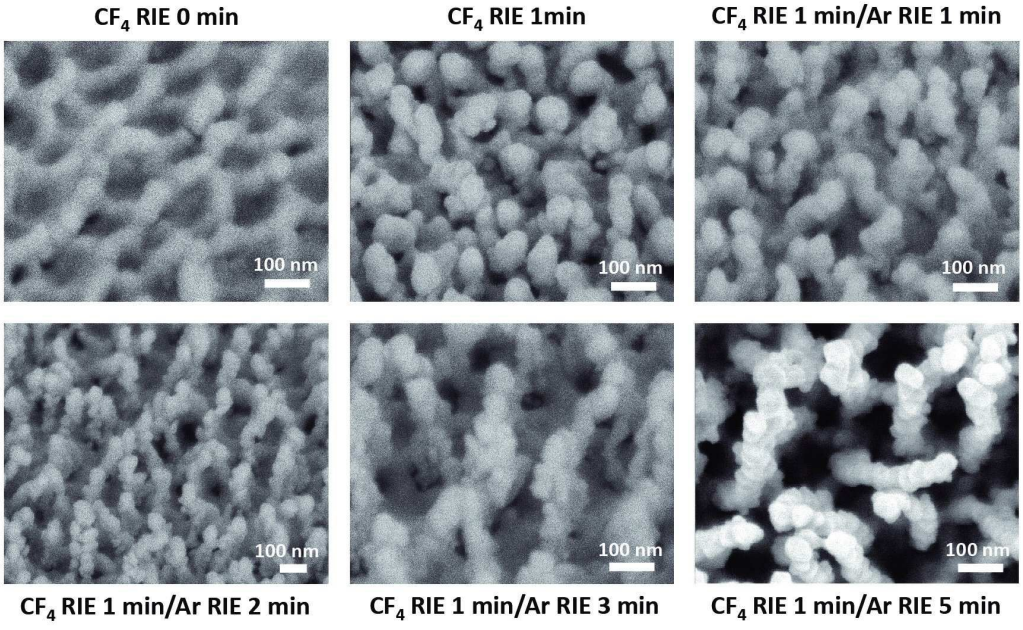
도면4


▶ PEN O2 ion-beam (10회)_ RIE CF4 시간 조절_Au100nm(Sputter)
CF4 RIE 0sec
100 nm
CF4 RIE 60sec
100 nm
CF4 RIE 90sec
100 nm
CF4 RIE 120sec
100 nm

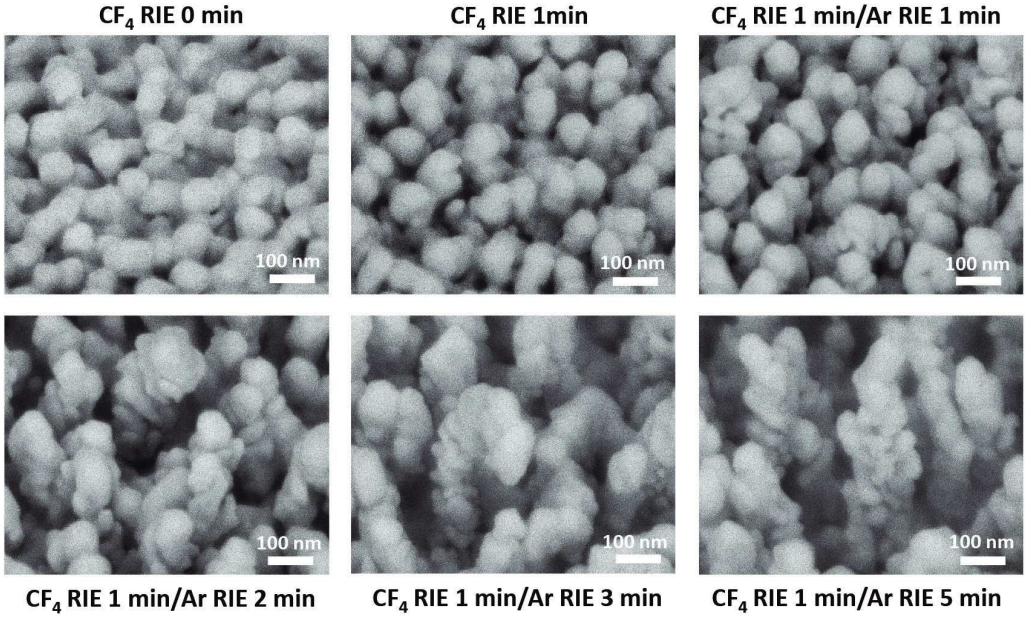
도면5


CF4 RIE 0 min
CF4 RIE 1min
CF4 RIE 1 min/Ar RIE 1 min
100 nm
CF4 RIE 1 min/Ar RIE 2 min
CF4 RIE 1 min/Ar RIE 3 min
CF4 RIE 1 min/Ar RIE 5 min

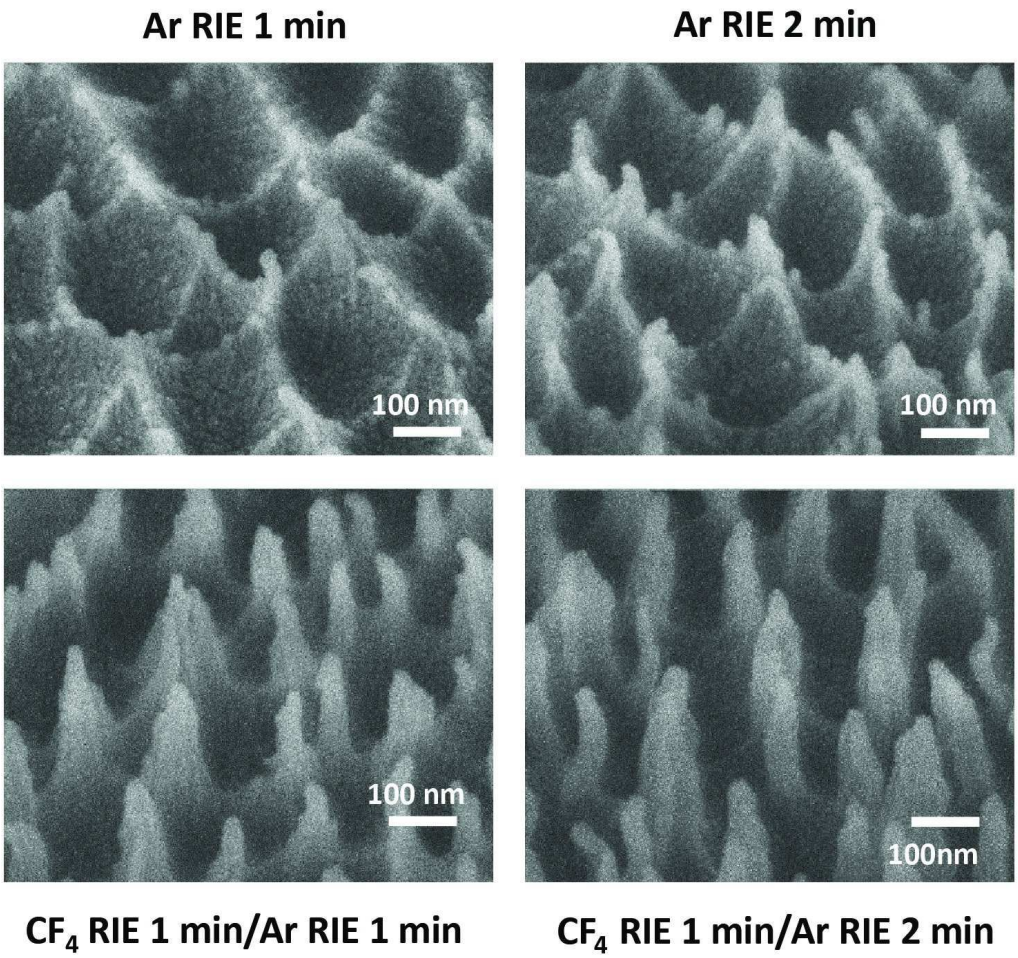
도면6


CF4 RIE 0 min
CF4 RIE 1min
CF4 RIE 1 min/Ar RIE 1 min
100 nm
CF4 RIE 1 min/Ar RIE 2 min
CF4 RIE 1 min/Ar RIE 3 min
CF4 RIE 1 min/Ar RIE 5 min

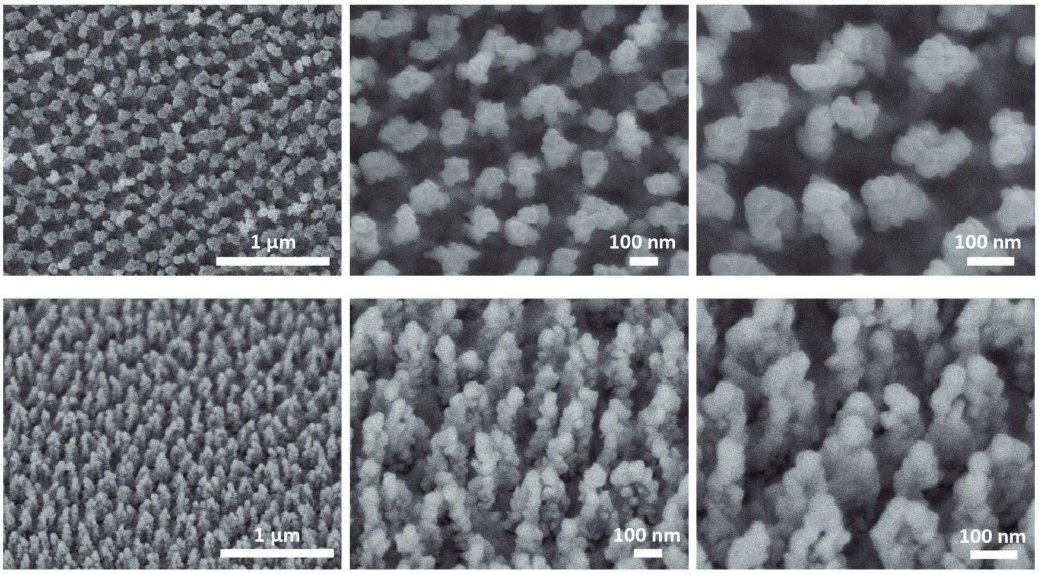
도면7


CF4 RIE 0 min
CF4 RIE 1min
CF4 RIE 1 min/Ar RIE 1 min
100 nm
100 nm
100 nm
100 nm
100 nm
100 nm
CF4 RIE 1 min/Ar RIE 2 min
CF4 RIE 1 min/Ar RIE 3 min
CF4 RIE 1 min/Ar RIE 5 min

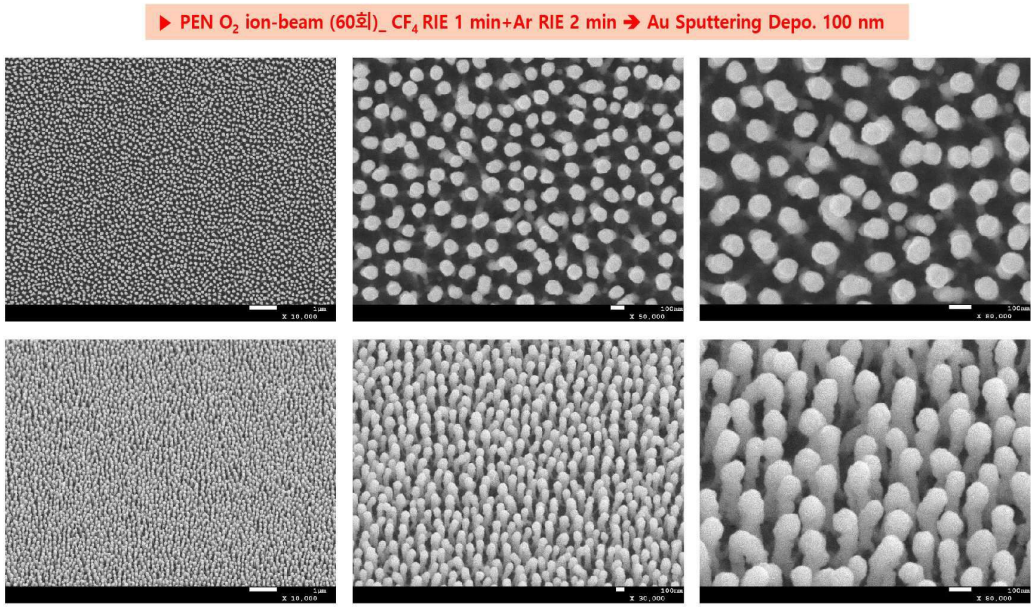
도면8


Ar RIE 1 min
Ar RIE 2 min
100 nm
100 nm
100 nm
100nm
CF4 RIE 1 min/Ar RIE 1 min
CF4 RIE 1 min/Ar RIE 2 min

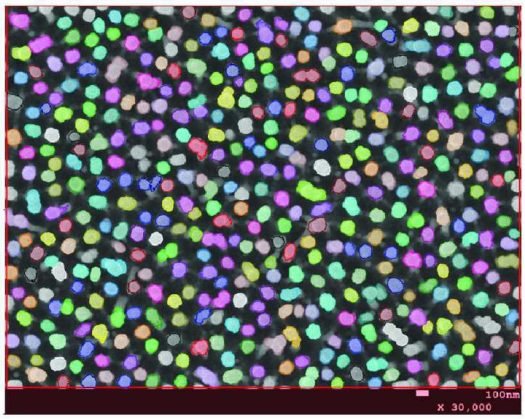
도면9


1 μm
100 nm
100 nm
1 μm
100 nm
100 nm

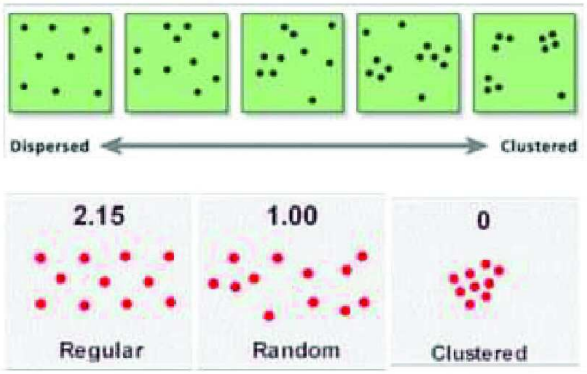
도면10


▶ PEN O_2 ion-beam (60회)_ CF_4 RIE 1 min+Ar RIE 2 min ➔ Au Sputtering Depo. 100 nm

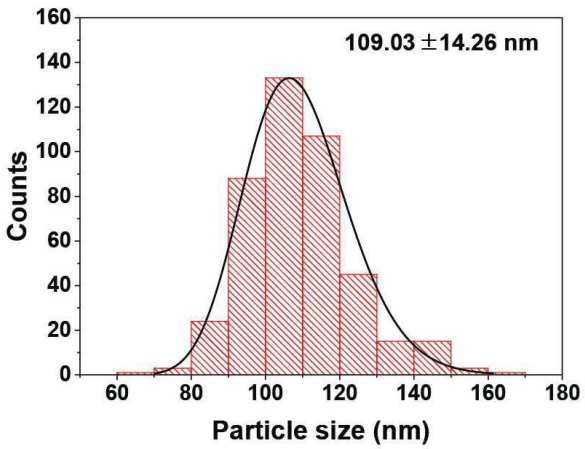
도면11a



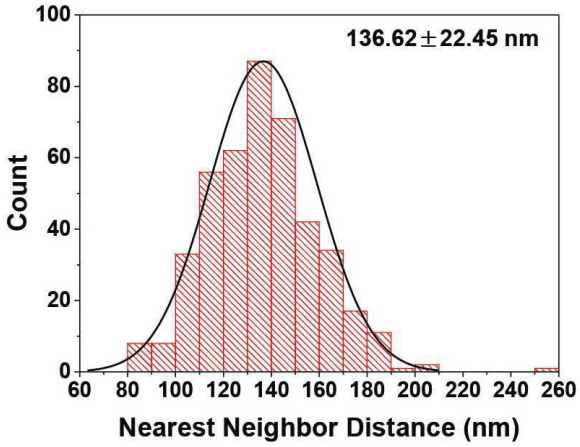
도면11b



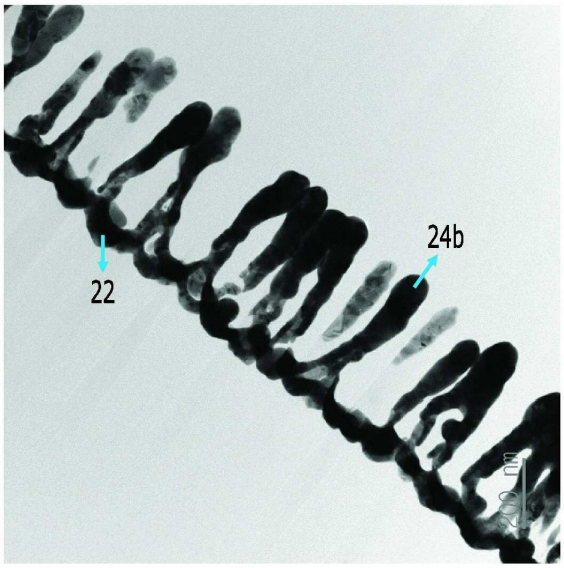
도면11c



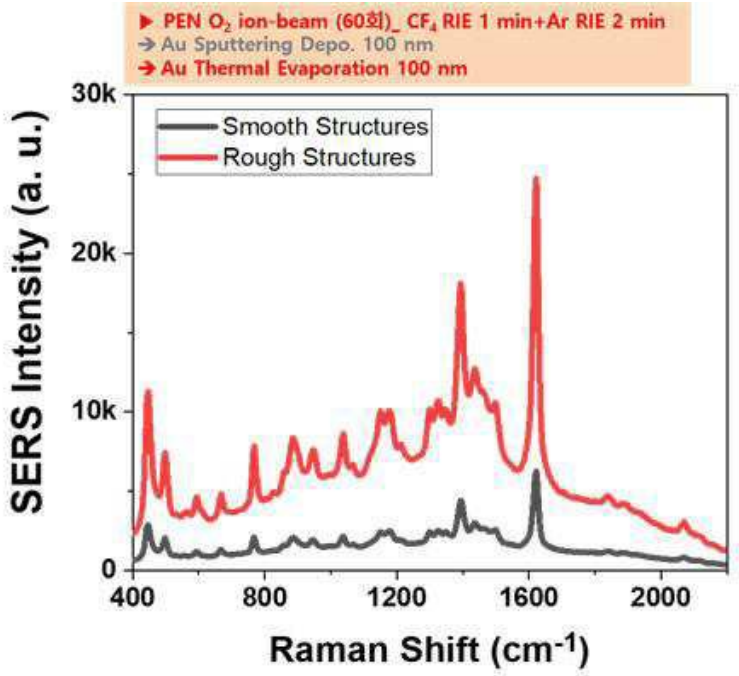
도면11d


136.62±22.45 nm
Count
Nearest Neighbor Distance (nm)
0
20
40
60
80
100
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260

도면12


22
24b

도면13



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4

【변경전】

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 나노필라 또는 상기 플라즈모닉 나노필라는 종횡비가 3 이상인, 혼성 나노구조체를 포함하는, 나노플라즈모닉 기판.

【변경후】

제1항에 있어서,

상기 나노필라는 종횡비가 3 이상인, 혼성 나노구조체를 포함하는, 나노플라즈모닉 기판.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6

【변경전】

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 나노필라 또는 상기 플라즈모닉 나노필라는 평균 최근접 이웃 거리의 비가 1 초과 1.6 이하인, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판.

【변경후】

제1항에 있어서,

상기 나노필라는 평균 최근접 이웃 거리의 비가 1 초과 1.6 이하인, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판.

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 7

【변경전】

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 나노필라 또는 상기 플라즈모닉 나노필라는 표면밀도가 30/㎛^{2} 이상인, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판.

【변경후】

제1항에 있어서,

상기 나노필라는 표면밀도가 30/㎛^{2} 이상인, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판.

【직권보정 4】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 8

【변경전】

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 나노필라 또는 상기 플라즈모닉 나노필라는 평균 이격거리가 60 내지 170 ㎚인, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판.

【변경후】

제1항에 있어서,

상기 나노필라는 평균 이격거리가 60 내지 170 ㎚인, 혼성 나노구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 기판.