(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0057497
(43) 공개일자 2017년05월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/65 (2006.01) *B82Y 15/00* (2017.01)
B82Y 20/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/658 (2013.01)
B82Y 15/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0160426
(22) 출원일자 2015년11월16일
심사청구일자 2015년11월16일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
박성규
경상남도 창원시 성산구 창원대로780번길 41 502호 (외동,에코센트럴빌)
김동호
경상남도 창원시 마산회원구 양덕동17길 22 2동 802호 (양덕동,경남아파트)
(74) 대리인
특허법인이지

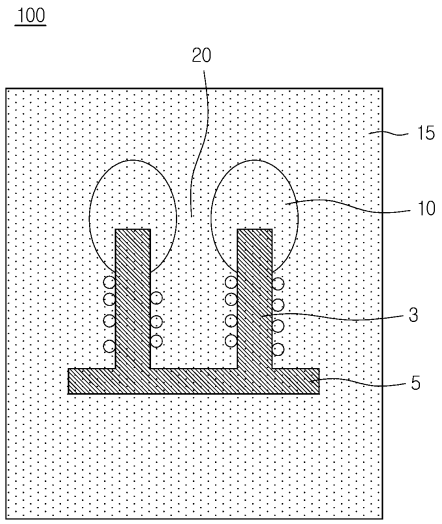
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **표면증강 라만산란 기판, 이의 제조방법 및 이를 이용한 분석 방법**

(57) 요 약

표면증강 라만산란 기판이 개시된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판은 돌기형 구조체가 형성된 유연한 기판, 유연한 기판 상에 형성된 금속나노 구조체 및 상기 금속나노 구조체가 형성된 유연한 기판이 용매에 의해 팽윤되는 감응성 물질로 된 절연층 내부에 함입되는 것을 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B82Y 20/00 (2013.01)
G01N 2021/651 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK4150
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 재료연구소 운영비지원사업
연구과제명 인지니어링 감지소재 기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2015.01.01 ~ 2015.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

돌기형 구조체가 형성된 유연한 기판;

유연한 기판 상에 형성된 금속나노 구조체; 및

용매에 의해 팽윤되는 감응성 물질로 형성되어 내부에 유연한 기판 및 금속나노 구조체가 함입되도록 형성되는 절연층;을 포함하는

표면증강 라만산란 기판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 감응성 물질은 유기용매에 팽윤되는 PDMS (폴리다이메틸실록세인), SiGMA(2-프레페놀산, 2-메틸-, 2-히드록시-3-[3-[1,3,3,3-테트라메틸-1-[(트리메틸실릴)옥시]디실록사닐]프로폭시]프로필 에스테르), α,ω- 비스메타크릴옥시프로필폴리디메틸실록세인, mPDMS (모노메타크릴옥시프로필 말단 모노-엔-부틸 말단 폴리디메틸실록세인) 및 TRJS (3-메타크릴옥시프로필트리스 (트리메틸실록시) 시레인) 중 어느 하나 이상을 선택되는, 표면증강 라만산란 기판.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 감응성 물질은 무기용매에 팽윤되는 폴리(에틸렌옥사이드), 폴리(프로필렌옥사이드), 폴리(비닐메틸이써), 폴리(하이드로프로필아크릴레이트), 하이드록시프로필셀룰로즈, 메틸셀룰로즈, 하이드록시프로필 메틸셀룰로즈, 폴리(비닐알콜), 폴리(N-substituted 아크릴아마이드), 폴리(N-이소프로필 아크릴아마이드), 폴리(N-아크릴로릴 피로리딘), 폴리(N-아크릴로릴 피퍼리딘), 폴리(아크릴-L-아미노 에시드 아마이드) 및 폴리(메타크릴릭 에시드) 중 어느 하나 이상이 선택되는, 표면증강 라만산란 기판.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 절연층은 위치에 따라 기공의 크기가 다르게 형성되는, 표면증강 라만산란 기판.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 절연층은,

상기 절연층은 상기 유연한 기판의 하단으로부터 하부에 형성되는 높이가 상기 금속나노 구조체의 상단으로부터 상부에 형성되는 높이 보다 높게 형성되는, 표면증강 라만산란 기판.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 절연층은,

상기 유연한 기판의 하단으로부터 하부에 형성되는 높이가 상기 금속나노 구조체의 상단으로부터 상부에 형성되는 높이 보다 낮게 형성되는, 표면증강 라만산란 기판.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 돌기형 구조체는

상기 유연한 기판에 대하여 경사가 형성되어, 상기 돌기형 구조체 상호 간의 간격이 상부로 갈수록 좁아지도록 형성되는, 표면증강 라만산란 기판.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속 구조체는

금, 은, 백금, 알루미늄, 철, 아연, 구리, 주석, 청동, 황동 및 니켈로 이루어진 그룹에서 하나 또는 2 이상의 합금으로 이루어진, 표면증강 라만산란 기판.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속나노 구조체는

금속나노 입자, 금속나노 로드, 금속나노 섬(island)과 금속 페이스트, 금속 캡(cap), 금속나노 와이어 중 어느 하나 이상이 선택되는, 표면증강 라만산란 기판.

청구항 10

유연한 기판에 돌기형 구조체를 형성하는 단계;

상기 돌기형 구조체 상에 금속나노 구조체를 형성하는 단계;

상기 금속나노 구조체가 형성된 상기 유연한 기판을 용매에 의해 팽윤되는 감응성 물질로 함입하여 절연층을 형성하는 단계;를 포함하는 표면증강 라만산란 기판 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 유연한 기판에 상기 돌기형 구조체를 형성하는 단계는 유연한 기판을 플라즈마 에칭, 리소그래피 방법, 나노 임프린트로 형성하는 단계인 표면증강 라만산란 기판 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 절연층을 형성하는 단계는

용매에 팽윤되는 특성이 있는 감응성 물질 용액을 형성하는 단계;

상기 감응성 물질 용액을 이용하여 감응성 물질막을 형성하는 단계;

상기 금속 구조체를 상기 감응성 물질막의 일면에 배치하는 단계;

상기 감응성 물질막과 상기 금속 구조체를 상기 감응성 물질 용액에 함침시키는 단계; 및

상기 감응성 물질 용액을 경화시키는 단계를 포함하는, 표면증강 라만산란 기판 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 감응성 물질 용액을 경화시키는 단계는,

상기 감응성 물질막과 상기 금속 구조체를 상기 감응성 물질 용액에 함침시키는 단계; 및

상기 감응성 물질 용액을 경화시키는 단계를 반복적으로 수행하되,

경화시간을 달리하여 수행하는 것을 특징으로 하는, 표면증강 라만산란 기판 제조방법.

청구항 14

제1항 또는 제9항 중 어는 한 항에 따른 표면증강 라만산란 기판을 준비하는 단계;

상기 표면증강 라만산란 기판의 절연층을 팽윤시킬 수 있는 용매를 준비하는 단계;

상기 용매에 검출 물질을 혼합시켜 검출 물질 혼합 용액을 형성하는 단계;

상기 표면증강 라만산란 기판을 상기 용액에 dipping 시켜 상기 절연층을 팽윤시키는 단계;

상기 표면증강 라만산란 기판을 건조시키는 단계; 및

건조시킨 상기 표면증강 라만산란 기판의 라만신호를 측정하는 단계;를 포함하는 표면증강 라만산란 기판을 이용한 검출 물질 분석방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 용매에 검출 물질을 혼합시켜 검출 물질 혼합 용액을 형성하는 단계는 복수의 검출 물질을 혼합시키는 단계를 포함하는, 표면증강 라만산란 기판을 이용한 검출 물질 분석방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 표면증강 라만산란 기판, 이의 제조방법 및 이를 이용한 분석 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속나노 입자 표면에 빛이 입사되면, 빛이 가지는 특정 에너지의 전자기장과 금속나노 입자의 공명으로 인하여 금속나노 입자 또는 금속나노 구조체 표면의 자유 전자들이 집단적으로 진동하는 현상이 일어나며 이를 국부 표면 플라즈몬 공명현상(LSPR, localized surface plasmon resonance)이라고 한다.

[0003] 이러한, 국부 표면 플라즈몬 공명현상을 이용하여 분자의 라만신호를 증폭할 수 있는 기술로 표면증강 라만 분

광법(SERS, surface-enhanced Raman spectroscopy)이 있으며, 표면증강 라만산란 기판 (SERS substrate)은 흡착된 분자의 라만신호를 증폭시킬 수 있는 금속나노 입자 또는 금속나노 구조체를 일컫는다.

[0004] 표면증강 라만산란 기판은 SERS 신호를 이용하여 극미량의 병원균, 독성물질, 환경호르몬, DNA 와 같은 화학/바이오 물질 검출이 가능하기 때문에 다양한 센서로 사용될 수 있다.

[0005] 또한, 표면증강 라만산란 기판은 SERS 신호가 습도 또는 온도 변화와 무관하게 분자 고유의 신호를 나타내므로 분자 검출의 신뢰성이 높다.

[0006] 본 발명의 제1 종래기술로는 미국 공개 특허 US2013-0195721 (METALLIC-NANOFINGER DEVICE FOR CHEMICAL SENSING)가 있으며, flexible column 상에 metal cap 형성 및 메탈 캡 상에 코팅물질을 밀봉(encapsulation)을 하는 기술이다.

[0007] 이와 같은 밀봉 기술은 metal cap 부분만 밀봉하는 기술로서 기판 전체를 밀봉하는 기술은 제시되어 있지 않다.

[0008] 또한, 제1 종래기술의 라만신호가 증폭되는 원리는 고분자 로드 상에 메탈 캡이 형성하여, 고분자 로드의 기계적인 유연성을 이용하여 상부의 메탈 캡이 액체 증발에 의한 모세관 힘 (capillary force)에 의해 서로 모이는 현상을 이용한다.

[0009] 메탈 캡이 모이면서 나노갭이 형성되고, 나노갭에 시료가 포집 (trapping) 되어 나노갭에 포집된 시료의 라만신호를 증폭시킬 수 있다.

[0010] 제1 종래기술에는 용매의 팽윤 특성을 이용하여 분자를 포집하거나, 필터링하는 기술은 제시되어 있지 않다.

[0011] 본 발명의 제2 종래기술로는 미국 등록 특허 US8427639 (Surfaced enhanced Raman spectroscopy substrates)가 있으며, 보호코팅에 의해 특정한 표면만을 선택적으로 흡착을 일으킬 수 있다고 명시되어 있다.

[0012] 하지만, 제2 종래기술이 보호코팅에 의해 화학적으로 특정한 물질만을 흡착시키는 기술인데 비해, 본 발명은 화학적인 흡착을 유도하는 것이 아니라 보호막으로 작용하는 고분자가 용매에 의해 부피 팽창이 일어나고, 팽창에 의해 물리적으로 분자량이 작은 분자만을 선택적으로 고분자 층 내로 밀집시키는 역할을 하는 점에서 제2 종래기술과 차이가 있다.

[0013] 본 발명의 제3 종래기술로는 미국 등록 특허 US8665432 (Apparatus for performing SERS) 가 있으며, 고분자 나노기둥(polymer nanopillars)의 옆면(body portion)에 금속나노 입자가 도포되어 있는 표면증강 라만산란 기판이 제시되어 있다.

[0014] 제3 종래기술에 따른 표면증강 라만산란 기판은 용매에 의해 고분자 나노기둥이 팽창됨으로써 고분자 나노기둥 사이의 갭이 줄어들고, 나노갭이 줄어듦에 따라 SERS 효과를 증폭시키는 원리를 이용한 기술이다.

[0015] 고분자 물질을 구성하여 용매에 의해 팽창을 시키는 구성은 유사하나 제3 종래기술은 고분자 나노기둥에 금속나노 입자를 도포하는 구조인데 반해, 본 발명은 고분자 물질로 SERS기판을 함입하는 구조로써 구조가 본 발명과 서로 상이하다.

[0016] 본 발명의 제4 종래기술로는 미국 등록 특허 US7588827 (SERS-active composite nanoparticles, methods of fabrication thereof, and methods of use thereof)가 있으며, 금속나노 입자에 리포터 분자를 흡착시키고, 리포터 분자를 보호하기 위한 보호층을 밀봉하는 기술이다.

[0017] 제4 종래기술에는 용매의 팽윤 특성을 이용하여 분자를 포집하거나, 필터링하는 기술은 제시되어 있지 않다.

[0018] 본 발명의 제5 종래기술로는 미국 공개 특허 US2013-0196057 (method for preparing a SERS particle)가 있다. SERS 입자를 만드는데, 보호층으로 biocompatible 인 보호층을 사용하는 점에서 본 발명과 차이가 있다.

[0019] 본 발명의 제6 종래기술로는 미국 공개 특허 US2013-0273561(Lipid encapsulation of SERS nanoparticles)가 있다.

[0020] 제 6의 종래 기술에는 용매의 팽윤 특성을 이용하여 분자를 포집하거나, 필터링하는 기술은 제시되어 있지 않다.

[0021] 본 발명의 제7 종래기술로는 한국 등록 특허 KR1511036 (나노 플라즈모닉 바이오 센서)이 있으며, 제 1금속나노 구조체-자극 감응성 고분자층- 제2금속나노 구조체로 이루어진 표면증강 라만분광용 기판이 개시되어 있다.

[0022] 상기 자극 감응성 고분자층은 산도(pH), 온도(열), 전기장, 자기장 및 빛 (즉, 외부 자극에 의한 능동적 조절)

중 어느 하나의 외부 자극에 의해 팽윤 특성을 갖는 수화겔(Hydrogel)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기술이다.

[0023] 외부 자극에 의해 제1 금속나노 구조체와의 수직 간격이 조절되는 제2 금속나노 구조체를 포함하는 나노플라즈모닉 바이오 센서를 구현하는 기술이다.

[0024] 다만, 제7 종래기술에는 용매의 팽창에 의한 검출 대상 물질의 포집 및 검출비 대상 물질의 필터링에 대한 내용은 제시되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0025] (특허문헌 0001) 미국공개특허 제2013-0195721호 (발명의 명칭:METALLIC-NANOFINGER DEVICE FOR CHEMICAL SENSING)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 극미량의 화학/바이오 물질 검출이 가능한 초고감도 표면증강 라만산란 기판 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0027] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 분자 필터링이 가능한 표면증강 라만산란 기판 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0028] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 분자 필터링이 가능한 표면증강 라만산란 기판 및 그 분석방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0029] 본 발명의 일 측면에 따르면, 돌기형 구조체가 형성된 유연한 기판, 유연한 기판 상에 형성된 금속나노 구조체 및 용매에 의해 팽윤되는 감응성 물질로 형성되어 내부에 유연한 기판 및 금속나노 구조체가 함입되도록 형성되는 절연층을 포함하는 표면증강 라만산란 기판을 제공한다.

[0030] 상기 감응성 물질은 유기용매에 팽윤되는 PDMS (폴리다이메틸실록세인), SiGMA(2-프레페놀산, 2-메틸-, 2-히드록시-3-[3-[1,3,3,3-테트라메틸-1-[(트리메틸실릴)옥시]디실록사닐]프로폭시]프로필 에스테르), α,ω- 비스메타크릴옥시프로필폴리디메틸실록세인, mPDMS (모노메타크릴옥시프로필 말단 모노-엔-부틸 말단 폴리디메틸실록세인) 및 TRJS (3-메타크릴옥시프로필트리스 (트리메틸실록시) 시레인) 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0031] 상기 감응성 물질은 무기용매에 팽윤되는 폴리(에틸렌옥사이드), 폴리(프로필렌옥사이드), 폴리(비닐메틸이써), 폴리(하이드로프로필아크릴레이트), 하이드록시프로필셀룰로즈, 메틸셀룰로즈, 하이드록시프로필 메틸셀룰로즈, 폴리(비닐알콜), 폴리(N-substituted 아크릴아마이드), 폴리(N-이소프로필 아크릴아마이드), 폴리(N-아크릴로릴 피로리딘), 폴리(N-아크릴로릴 피퍼리딘), 폴리(아크릴-L-아미노 에시드 아마이드) 및 폴리(메타크릴릭 에시드)중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0032] 상기 절연층은 위치에 따라 기공의 크기가 다르게 형성될 수 있다.

[0033] 상기 절연층은 상기 유연한 기판의 하단으로부터 하부에 형성되는 높이가 상기 금속나노 구조체의 상단으로부터 상부에 형성되는 높이 보다 낮게 형성될 수 있다.

[0034] 상기 절연층은 상기 유연한 기판의 하단으로부터 하부에 형성되는 높이가 상기 금속나노 구조체의 상단으로부터 상부에 형성되는 높이 보다 높게 형성될 수 있다.

[0035] 상기 돌기형 구조체는 상기 유연한 기판에 대하여 경사가 형성되어, 상기 돌기형 구조체 상호 간의 간격이 상부로 갈수록 좁아지도록 형성될 수 있다.

[0036] 상기 금속나노 구조체는 금, 은, 백금, 알루미늄, 철, 아연, 구리, 주석, 청동, 황동 및 니켈로 이루어진 그룹

에서 하나 또는 2 이상의 합금으로 이루어 질 수 있다.

[0037] 상기 금속나노 구조체는 금속나노 입자, 금속나노 로드, 금속나노 섬 (island)과 금속 페이스트, 금속 캡(cap), 금속나노 와이어 중 어느 하나 이상이 선택될 수 있다.

[0038] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 유연한 기판에 돌기형 구조체를 형성하는 단계, 상기 돌기형 구조체 상에 금속나노 구조체를 형성하는 단계, 상기 금속나노 구조체가 형성된 상기 유연한 기판을 용매에 의해 팽윤되는 감응성 물질로 함입하여 절연층을 형성하는 단계를 포함하는 표면증강 라만산란 기판 제조방법을 제공한다.

[0039] 상기 유연한 기판에 상기 돌기형 구조체를 형성하는 단계는 유연한 기판을 플라즈마 에칭, 리소그래피 방법, 나노 임프린트 방법 등으로 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0040] 상기 절연층을 형성하는 단계는 용매에 팽윤되는 특성이 있는 감응성 물질 용액을 형성하는 단계, 상기 감응성 물질 용액을 이용하여 감응성 물질막을 형성하는 단계, 상기 금속나노 구조체를 상기 감응성 물질막의 일면에 배치하는 단계, 상기 감응성 물질막과 상기 금속나노 구조체를 상기 감응성 물질 용액에 함침시키는 단계 및 상기 감응성 물질 용액을 경화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0041] 상기 감응성 물질 용액을 경화시키는 단계는 상기 감응성 물질막과 상기 금속나노 구조체를 상기 감응성 물질 용액에 함침시키는 단계 및 상기 감응성 물질 용액을 경화시키는 단계를 반복적으로 수행하되, 경화시간을 달리하여 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0042] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 표면증강 라만산란 기판을 준비하는 단계, 상기 표면증강 라만산란 기판의 절연층을 팽윤시킬 수 있는 용매를 준비하는 단계, 상기 용매에 검출 물질을 혼합시켜 검출 물질 혼합 용액을 형성하는 단계, 상기 표면증강 라만산란 기판을 상기 용액에 dipping 시켜 상기 절연층을 팽윤시키는 단계, 상기 표면증강 라만산란 기판을 건조시키는 단계 및 건조시킨 상기 표면증강 라만산란 기판의 라만신호를 측정하는 단계를 포함하는 검출 물질 분석방법을 제공할 수 있다.

[0043] 상기 용매에 검출 물질을 혼합시켜 검출 물질 혼합 용액을 형성하는 단계는 복수의 검출 물질을 혼합시키는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 극미량의 화학/바이오 물질 검출이 가능한 표면증강 라만산란 기판 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0045] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 분자 필터링이 가능한 표면증강 라만산란 기판 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0046] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 분자 필터링이 가능한 표면 증강 라만 산란 기판 및 그 분석방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 제3 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판을 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 제4 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판을 나타낸 도면이다.

도 5은 본 발명의 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 6는 본 발명의 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판 제조방법을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판을 이용한 라만신호 분석방법을 나타낸 순서도이다.

도 8는 본 발명의 제1 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판의 TEM 이미지이다.

도 9은 본 발명의 실험예 1, 2 따른 표면증강 라만산란 기판의 변색과정을 나타낸 사진이다.

도 10은 본 발명의 실험예 1, 2에 따른 라만 스펙트럼 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실험예 3 따른 표면증강 라만산란 기판의 변색과정을 나타낸 사진이다.

도 12는 본 발명의 실험예 3에 따른 라만 스펙트럼 그래프이다.

도 13은 본 발명의 제3 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판을 이용하여 검출 물질 분석 과정을 나타낸 도면이다.

도 14는 본 발명의 제4 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판을 이용하여 검출 물질 분석 과정을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0049] 본 출원에서, 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.

[0050] 또한, 결합이라 함은, 각 구성 요소 간의 접합 관계에 있어, 각 구성 요소 간에 물리적으로 직접 접합되는 경우만을 뜻하는 것이 아니라, 다른 구성이 각 구성 요소 사이에 개재되어, 그 다른 구성에 구성 요소가 각각 접합되어 있는 경우까지 포괄하는 개념으로 사용하도록 한다.

[0051] 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.

[0052] 이하, 본 발명의 실시예들에 따른 표면증강 라만산란 기판, 이의 제조방법을 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0053] 표면증강 라만산란 기판을 이용하여 현장에서 직접 센싱하는 기술을 구현하기 위해서는 혼합 시료에서 특정 분자만을 선택적으로 포획(capturing)할 수 있는 표면증강 라만산란의 표면처리기술이 요구된다. 종래기술은 특정의 검출 물질을 식별하여 검출하기 위해 금속표면에 항체나 효소, 리간드 등으로 코팅하여, 검출대상 분자를 항원-항체 반응, 효소반응, 리간드-리셉터 반응을 통해 선택성을 부여하는 원리를 이용한다.

[0054] 이러한 화학 및 바이오 물질의 코팅에 의한 분자 선택성 향상 기술은 표면처리 물질에 의해 검출 물질의 라만신호가 서로 중복될 수 있고, 검출 물질이 핫 스팟(spot)내에 흡착되는 확률이 표면처리 물질에 의해 떨어져 검출 물질의 라만신호를 측정할 수 없다는 점에서 고감도 센싱을 구현하는 데 한계가 있으며, 효소 및 항체의 안정성 저하에 따른 라만신호의 재현성 측면에서도 문제점이 있다.

[0055] 본 발명의 실시예에 따르면, 용매에 팽윤 특성이 있는 절연물질을 사용함으로써, 팽윤 정도 및 용매에 함유되어 있는 분자의 분자량에 따라, 핫 스팟 (금속구조체 사이에 존재하는 나노갭) 내부로 검출 대상 분자를 선택적으로 포획시킬 수 있는 표면증강 라만산란 기판 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 금속나노 구조체를 절연체에 밀봉 (encapsulation)하는 구조를 형성함으로써, 특정 검출 물질을 선택적으로 검출함과 동시에 표면증강 라만산란 기판의 내구성을 높일 수 있는 효과를 제공할 수 있다.

[0057] 이하에서, 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판을 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0058] 도 1는 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(100)을 나타낸 도면이다.

[0059] 도 1을 참조하면, 돌출 구조체(3)가 형성된 유연한 기판(5), 유연한 기판(5) 상에 형성된 금속나노 구조체(10) 및 용매에 의해 팽윤되는 감응성 물질로 형성되어 내부에 유연한 기판(5) 및 금속나노 구조체(10)가 함입되도록 형성되는 절연층 (15)을 포함하는 표면증강 라만산란 기판을 확인할 수 있다.

[0060] 유연한 기판(5)은 구부리는 것과 같은 외력이 작용하여도 손상되지 않는 유연한 재질로 형성될 수 있으며 실리콘, 고분자, 종이를 포괄하는 개념이다.

[0061] 금속나노 구조체(10)는 표면에 빛이 입사되면, 빛에 의해 여기가 되어 강한 광 전계가 발생하여 라만산란 신호

를 생성하는 부분이다.

[0062] 금속나노 구조체(10)는 금속나노 입자, 금속나노 로드, 금속나노 섬(island)과 금속 페이스트, 금속 캡(cap), 금속나노 와이어 같은 나노 구조로 형성되는 것이 바람직하며, 금, 은, 백금, 알루미늄, 철, 아연, 구리, 주석, 청동, 황동 및 니켈로 이루어진 그룹에서 하나 또는 2 이상의 합금으로 이루어 질 수 있다.

[0063] 절연층(15)은 내부에 금속나노 구조체(10) 또는 금속나노 구조체(10)와 기판(5) 전체가 함입되어 금속나노 구조체(10) 와 기판(5) 주변에 보호층을 형성할 수 있다.

[0064] 절연층(15)이 금속나노 구조체(10) 및 기판(5) 주변에 보호층이 형성됨으로써, 수분 및 공기 접촉으로부터 변성되는 것을 방지할 수 있다.

[0065] 따라서, 현장 진단 시 기판의 손상을 최소화함으로써 기기의 내구성을 높일 수 있는 효과를 제공할 수 있다.

[0066] 절연층(15)은 내부에 표면증강 라만산란 기판(100)에 있어서 금속나노 구조체간 나노갭에 LSPR 현상이 강하게 일어나는 핫 스팟(20) 이 존재하는 것으로 알려져 있다.

[0067] 분자의 검출 감도를 높이기 위해서는 절연층(15) 내부로 검출 물질을 포획하는 것이 요구된다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 절연층(15)은 내부로 검출 물질을 포획하기 위해 용매에 의해 팽윤되는 감응성 물질로 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0069] 절연층(15)이 용매에 팽윤되는 감응성 물질로 형성되면, 감응성 물질을 팽윤시킬 수 있는 용매에 검출 물질을 용해시킨 용액을 이용하여, 절연층(15) 내부에 검출 물질이 포획될 수 있다.

[0070] 감응성 물질을 팽윤시킬 수 있는 용매가 절연층(15) 내부로 침투하여 팽윤되는 과정에서 검출 물질도 절연층(15) 내부로 침투됨으로써, 절연층(15) 내부에 검출 물질이 포획될 수 있다.

[0071] 절연층(15)이 용매에 의해 팽윤되는 과정에서 절연층(15) 내부로 검출 물질을 포획되는 것으로 감응성 물질 사슬 간 형성된 기공이 확장되어, 확장된 기공의 내부로 용매와 함께 검출 물질이 기공 내부로 투입됨으로써, 결과적으로 검출 물질을 핫 스팟(hot spot) (20) 내로 유입시킬 수 있다.

[0072] 핫 스팟(hot spot) (20)에 유입된 검출 물질은 용매가 건조되면서, 다시 기공이 줄어들어 용매만 빠져 나가고 검출 물질은 핫 스팟(hot spot) (20)에 포획된 상태로 남아 있게 된다.

[0073] 검출 물질은 핫 스팟(hot spot) (20)에 포획된 상태에서 라만신호를 측정하는 경우 라만신호가 크게 출력되어, 센싱의 강도를 높일 수 있다.

[0074] 한편, 절연층(15)은 구성되는 물질을 검출 물질이 용매에 용해되는 특성에 따라 감응성 물질을 선택적으로 사용함으로써, 검출 물질을 제한하지 않고 검출할 수 있다.

[0075] 예를 들면, 절연층(15)은 검출 물질이 유기용매에 용해되는 경우 유기용매에 팽윤되는 감응성 물질을 이용할 수 있으며, 무기용매에 용해되는 경우 무기용매에 팽윤되는 감응성 물질을 이용하여, 검출 물질의 용해 특성에 따라 감응성 물질을 선택하여 형성할 수 있다.

[0076] 구체적으로, 감응성 물질은 유기용매에 팽윤되는 PDMS (폴리다이메틸실록세인), SiGMA(2-프레페놀산, 2-메틸-, 2-히드록시-3-[3-[1,3,3,3-테트라메틸-1-[(트리메틸실릴)옥시]디실록사닐]프로폭시]프로필 에스테르), α,ω-비스메타크릴옥시프로필폴리디메틸실록세인, mPDMS (모노메타크릴옥시프로필 말단 모노-엔-부틸 말단 폴리디메틸실록세인) 및 TRJS (3-메타크릴옥시프로필트리스 (트리메틸실록시) 시레인)를 포함할 수 있다.

[0077] 또한, 감응성 물질은 무기용매에 팽윤되는 폴리(에틸렌옥사이드), 폴리(프로필렌옥사이드), 폴리(비닐메틸이써), 폴리(하이드로프로필아크릴레이트), 하이드록시프로필셀룰로즈, 메틸셀룰로즈, 하이드록시프로필 메틸셀룰로즈, 폴리(비닐알콜), 폴리(N-substituted 아크릴아마이드), 폴리(N-이소프로필 아크릴아마이드), 폴리(N-아크릴로릴 피로리딘), 폴리(N-아크릴로릴 피퍼리딘), 폴리(아크릴-L-아미노 에시드 아마이드) 및 폴리(메타크릴릭 에시드)를 포함하여 형성할 수 있다.

[0078] 따라서, 검출 물질의 용해 특성을 고려하여 감응성 물질을 선택하여 절연층(15)을 형성함으로써, 검출 물질을 제한하지 않고 검출할 수 있다.

[0079] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(200)을 나타낸 도면이다.

[0080] 이 때, 도 2에 도시된 바와 같이 표면증강 라만산란 기판(200)은 금속나노 구조체(10)가 절연체(15) 내부에 분

산된 형태로 형성되는 것이 바람직하다.

[0081] 단일의 표면증강 라만산란 기판(200)은 복수의 검출 물질을 검출하기 유리하도록, 금속나노 구조체(10)가 절연체(15) 내부에 분산된 형태로 형성되는 것이 바람직하다.

[0082] 도 2를 참조하면, 표면증강 라만산란 기판(200)의 절연층(15)은 분자량이 다른 검출 물질을 동시에 검출하기 위해 높이에 따라 기공의 크기가 다르게 형성될 수 있다.

[0083] 예를 들면, 절연층(15)은 각각의 절연층(11,12,13)이 높이에 따라 기공의 크기가 점진적으로 커지거나 작아지도록 필요에 따라 기공의 크기를 달리 형성함으로써, 분자량이 큰 검출 물질은 기공이 큰 부분에서 분자량이 작은 검출 물질은 기공의 크기가 작은 부분에서 동시에 검출되도록 형성할 수 있다.

[0084] 따라서, 단일의 표면증강 라만산란 기판(200)을 이용하여 복수의 검출 물질을 동시에 검출할 수 있는 효과가 있다.

[0085] 도 3은 본 발명의 제3 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(300)을 나타낸 도면이다.

[0086] 도 3을 참조하면, 상기 절연층(15)은 유연한 기판(5)의 하단으로부터 하부에 형성되는 높이(h1, 이하, 하부 높이라 한다.)가 금속나노 구조체(10)의 상단으로부터 상부에 형성되는 높이(h2 이하, 상부 높이라 한다.) 보다 높게 형성(h1>h2) 되는 것을 확인할 수 있다.

[0087] 한편, 제3 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(300)의 돌기형 구조체(3)는 유연한 기판(5)에 대하여 경사가 형성되어, 돌기형 구조체(3) 상호 간의 간격이 상부로 갈수록 좁아지도록 형성될 수 있다.

[0088] 돌기형 구조체(3)는 금속나노 구조체(10) 사이의 간격이 좁아짐에 따라 상부로 갈수록 간격이 좁아질 수 있다.

[0089] 라만신호를 극대화하기 위해서는 금속나노 구조체(10) 사이에 형성된 간격, 즉 나노갭의 크기가 1 nm 수준으로 매우 작아야 하며, 바람직하게는 0.5 nm 수준으로 작게 형성되어야 한다.

[0090] 금속나노 구조체(10)의 나노갭인 핫 스팟(20)이 1 nm 이하로 형성되기 위한 방법으로는 capillary-force를 이용하는 방법이 있다.

[0091] 구체적으로, capillary-force를 이용하는 방법은 금속나노 구조체(10) 상에 액체를 떨어뜨려, 액체 사이의 응집력에 의해 금속나노 구조체(10)가 모여지는 방법이다.

[0092] 이때, 돌기형 구조체(3)는 유연한 특성에 의해 금속나노 구조체(10)와 동시에 기울여져 경사가 형성될 수 있다.

[0093] 금속나노 구조체(10)가 모여진 상태에서 주변에 절연층(15)이 경화되면 돌기형 구조체(3)가 기울어 질 수 있으며, 결과적으로 표면증강 라만산란 기판에는 1nm 이하의 핫 스팟(20)이 형성될 수 있다. 상기와 같이 하부의 높이(h1)가 상부의 높이(h2) 보다 높게 형성되면, 절연층(15) 팽창시 하부에서 위로 미는 힘이 상대적으로 크게 형성된다.

[0094] 도 4는 본 발명의 제4 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(400)을 나타낸 도면이다.

[0095] 도 4를 참조하면, 상기 절연층(15)은 유연한 기판(5)의 하단으로부터 하부에 형성되는 높이(h1)가 금속나노 구조체(10)의 상단으로부터 상부에 형성되는 높이(h2) 보다 작게 형성(h1<h2) 되는 것을 확인할 수 있다.

[0096] 상기와 같이 하부의 높이(h1)가 상부의 높이(h2) 보다 작게 형성되면, 절연층(15) 팽창시 상부에서 아래로 미는 힘이 상대적으로 크게 형성된다.

[0097] 표면증강 라만산란 기판(400)은 절연층(15)이 팽창하는 과정에서 상부에서 아래로 미는 힘이 상대적으로 크게 형성되어, 아래로 볼록하게 휘어지게 된다.

[0098] 표면증강 라만산란 기판(400)이 아래로 볼록하게 휘어지게 되면, 금속나노 구조체(10)내의 핫 스팟(20)의 간격을 보다 작게 형성할 수 있다.

[0099] 따라서, 제 4 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(400)은 보다 증폭된 라만신호를 측정할 수 있다.

[0100] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판을 제조하기 위한 그 제조방법을 설명한다.

[0101] 도 5은 본 발명의 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판 제조방법을 나타낸 순서도이고, 도 6는 본 발명의 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판 제조방법을 개략적으로 도시한 도면이다.

[0102] 도 5 내지 도 6을 참조하면, 표면증강 라만산란 기판 제조방법은 유연한 기판(5)에 돌기형 구조체(3)를 형성하

는 단계(S100), 돌기형 구조체(3) 상에 금속나노 구조체(10)를 형성하는 단계(S200) 및 금속나노 구조체(10)가 형성된 유연한 기판(5)을 용매에 의해 팽윤되는 감응성 물질로 함입하여 절연층(15)을 형성하는 단계(S300)를 포함할 수 있다.

[0103] 유연한 기판(5)에 돌기형 구조체(3)를 형성하는 단계(S100)는 유연한 기판(5)에 플라즈마 에칭, 리소그래피 공정, 나노 임프린트 공정 등을 이용하여 돌기형 구조체(3)를 형성하는 단계(S105)를 포함할 수 있다.

[0104] 돌기형 구조체(3)가 형성된 유연한 기판(5)에 금속나노 구조체(10)를 형성하는 단계(S200)에서 돌기형 구조체(3) 상에 금속나노 입자, 금속나노 로드 또는 금속나노 섬과 같은 금속나노 구조체(10)를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0105] 절연층(15)을 형성하는 단계(S300)는 용매에 팽윤되는 특성이 있는 감응성 물질 용액을 형성하는 단계(305), 감응성 물질 용액을 이용하여 감응성 물질막을 형성하는 단계(S310), 금속나노 구조체(10)를 감응성 물질막의 일면에 배치하는 단계(S315), 감응성 물질막 (12) 과 금속나노 구조체(10)를 감응성 물질 용액에 함침시키는 단계(S320) 및 감응성 물질 용액을 경화시키는 단계(S325)를 포함할 수 있다.

[0106] 도 6을 참조하면, 절연층(15)을 형성하는 단계(S300)에서 금속나노 구조체(10)를 절연체에 밀봉(encapsulation)하는 구조를 형성하는 방법은 하부에 미리 경화시킨 감응성 물질막을 준비한 후, 금속나노 구조체(10)가 형성된 유연한 기판(5)을 감응성 물질막에 배치하여 감응성 물질 용액에 함침시키는 일련의 과정을 통해 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0107] 다음으로, 감응성 물질 용액을 경화시키는 단계(S325)는 바람직하게는 90도 내지 100도 범위의 오븐에서 110분 내지 130분 동안 수행될 수 있다.

[0108] 다만, 감응성 물질 용액을 경화시키는 단계(S325)는 검출 물질에 따라 상기 온도 범위 및 경화 시간만을 제한하는 것은 아니다.

[0109] 절연층(15)을 형성하는 단계(S300)는 감응성 물질막과 상기 금속나노 구조체(10)를 상기 감응성 물질 용액에 함침시키는 단계(S320) 및 감응성 물질 용액을 경화시키는 단계(S325)를 반복적으로 수행하되, 경화시간을 달리하여 수행할 수 있다.

[0110] 절연층(15)을 형성하는 단계(S300)를 반복적으로 수행하는 것을 통해 절연층(15)의 기공의 크기를 점진적으로 변화시키거나, 층간 기공의 크기를 달리하는 절연층(15)을 형성할 수 있다.

[0111] 예를 들면, 절연층(15)의 중심 부분의 경화도를 높여 감응성 물질의 기공의 크기를 작게 할 수 있으며, 외각 부분의 경화도를 낮춰 감응성 물질의 기공의 크기를 크게 할 수 있다.

[0112] 절연층(15)의 경화도가 층간 달리 형성됨으로써, 복수의 검출 물질을 동시에 검출할 수 있는 표면증강 라만산란 기판(100)을 구현할 수 있다.

[0113] 이하에서는 상기의 검출 물질 분석 방법을 도면을 참조하여 설명하고, 표면증강 라만산란 기판(100)을 이용한 검출 물질의 분석 결과를 설명한다.

[0114] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(100)을 이용한 라만신호 분석방법을 나타낸 순서도이다.

[0115] 이하에서는, 도 7을 참조하여 본 발명의 또 다른 측면에 따른 표면증강 라만산란 기판(100)을 이용하여 검출 물질 분석방법을 설명한다.

[0116] 표면증강 라만산란 기판(100)을 이용한 검출 물질 분석방법은 표면증강 라만산란 기판을 준비하는 단계(S10), 표면증강 라만산란 기판의 절연층(15)을 팽윤시킬 수 있는 용매를 준비하는 단계(S20), 용매에 검출 물질을 혼합시켜 검출 물질 혼합 용액을 형성하는 단계(S30), 표면증강 라만산란 기판을 상기 용액에 dipping 시켜 절연층(15)을 팽윤시키는 단계(S40), 표면증강 라만산란 기판을 건조시키는 단계(S50) 및 건조시킨 표면증강 라만산란 기판의 라만신호를 측정하는 단계(S60)를 포함할 수 있다.

[0117] 용매에 검출 물질을 혼합시켜 검출 물질 혼합 용액을 형성하는 단계(S30)는 복수의 검출 물질을 혼합시키는 단계(S35)를 포함할 수 있다.

[0118] 복수의 검출 물질을 혼합시키는 단계(S35)를 포함하는 경우 표면증강 라만산란 기판(100)은 층간 경화 정도를 달리하여 기공의 크기가 달리 형성된 절연층(15)을 포함한다.

[0119] 표면증강 라만산란 기판을 건조시키는 단계(S50)는 절연층(15)의 상부의 높이가 하부의 높이 보다 높이 형성되는 경우 생략될 수 있다. 제4 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(400)은 dipping 과정에서 핫 스팟(20)이 가장 간격이 좁은 상태를 형성하므로 건조되기 전 라만신호를 측정하는 것이 바람직하다.

[0120] 도 8는 본 발명의 제1 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판의 TEM 이미지로서, 폴리머(Polymer Substrate) 상에 은 금속나노 구조체(10)가 형성되어 있으며, PDMS 보호층이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0121] 도 9은 본 발명의 실험예 1, 2 따른 표면증강 라만산란 기판의 변색과정을 나타낸 사진이고, 도 10은 본 발명의 실험예 1, 2에 따른 라만 스펙트럼 그래프이다.

[0122] **<제조공정>**

[0123] 미리 경화된 PDMS 막 형성

[0124] 금속나노 구조체를 PDMS 막의 일면에 배치

[0125] 금속나노 구조체가 PDMS에 함입되도록 PDMS 용액 pouring

[0126] 100℃ 오븐에서 2시간 동안 경화

[0127] **<실험방법>**

[0128] 1mM 의 메틸렌 블루(methylene blue, 분자량 319.85 g/mol)을 클로로폼 또는 물에 용해시킨 각각의 용액 준비

[0129] 클로로폼 용액에 10분, 1시간, 20시간 dipping

[0130] 수용액에 10분, 1시간, 20시간 동안 dipping

[0131] dipping 후 30분간 대기 중에서 건조

[0132] 라만신호 측정

[0133] **[표 1] 실험조건**

[0134]

	검출 물질	용매
실험예 1	1 mM 메틸렌블루	클로로폼
실험예 2	1 mM 메틸렌블루	물

[0135] 도 9을 참조하면, 클로로폼에 담가둔 표면증강 라만산란 기판은 메틸렌 블루의 확산에 의해 10분 후부터 PDMS로 이루어진 절연층(15)이 점차 푸른색으로 변색되는 것을 확인할 수 있다.

[0136] 반면, 수용액에 담가둔 표면증강 라만산란 기판은 20시간이 경과하여도 절연층(15)의 색이 변색되지 않은 것을 확인할 수 있다.

[0137] 상기 실험 결과에 따르면, PDMS가 팽윤될 수 있는 클로로폼 용액에서는 메틸렌 블루가 절연층(15) 내부까지 확산될 수 있는 것을 확인할 수 있으며, 이에 따라, 클로로폼 용액에서 라만신호를 증폭되어 나타나는 현상에 의해 메틸렌 블루가 핫 스팟(20)에 존재하는 것을 유추할 수 있다.

[0138] 도 11은 본 발명의 실험예 3 따른 표면증강 라만산란 기판의 변색과정을 나타낸 사진이고, 도 12는 본 발명의 실험예 3에 따른 라만 스펙트럼 그래프이다.

[0139] **<제조공정>**

[0140] 미리 경화된 PDMS 막 형성

[0141] 금속나노 구조체를 PDMS 막의 일면에 배치

[0142] 금속나노 구조체가 PDMS에 함입되도록 PDMS 용액 pouring

[0143] 100℃ 오븐에서 2시간 동안 경화

[0144] **<실험방법>**

[0145] 1mM 의 메틸렌 블루(methylene blue, 분자량 319.85 g/mol)와 Rhodamin 6G (R6G, 분자량 497.02 g/mol) 클로로폼에 용해시킨 혼합용액 준비

[0146] 클로로폼 용액에 10분, 20분 dipping

[0147] dipping 후 30분간 대기중에서 건조

[0148] **[표 2] 실험조건**

[0149]

	검출 물질	용매
실험예 3	메틸렌블루 + R6G	클로로폼

[0150] 도 11 내지 도 12를 참조하면, 메틸렌 블루와 R6G 모두 클로로폼에 용해되는 물질이지만, 메틸렌 블루의 라만신호만 감지되어, 분자량이 작은 검출 물질만 핫 스팟(20) 내부로 확산된 것을 확인할 수 있다.

[0151] 결과적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(100)은 분자량에 따라 선택적으로 검출 물질을 검출할 수 있다.

[0152] 상기의 실험 결과를 통해 표면증강 라만산란 기판(100)은 절연층(15)의 기공의 크기를 달리 형성함으로써, 실험예에 제시한 검출 물질 이외의 검출 물질을 동시에 검출할 수도 있다.

[0153] 절연층(15)이 중심에서부터 외부로 갈수록 감응성 물질의 경화도가 점진적으로 변함으로써, 단일의 표면증강 라만산란 기판(100)을 이용하여 다수의 검출 물질을 검출할 수도 있다.

[0154] 이 때, 도 2에 도시된 바와 같이 표면증강 라만산란 기판(100)은 금속나노 구조체(10)가 절연체(15) 내부에 분산된 형태로 형성되는 것이 바람직하다.

[0155] 또한, dipping 시간을 제어하여 분자량이 다른 분자가 절연층(15) 내에 밀집되게 유도할 수 있으며, 이후 라만현미경을 사용하여, 초점거리를 달리함으로써 서로 다른 검출 물질(20)이 가지고 있는 고유의 라만신호를 도출할 수도 있다.

[0156] 도 13은 본 발명의 제3 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(300)을 이용하여 검출 물질 분석 과정을 나타낸 도면이다.

[0157] 도 13을 참조하면, 표면증강 라만산란 기판(300)을 이용하여 검출 물질(25)을 분석하는 경우 dipping 과정에서 표면증강 라만산란 기판(300)이 위로 볼록한 형태를 취하는 것을 확인할 수 있다.

[0158] 제3 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(300)은 절연층(15)의 하부의 높이가 상부의 높이 보다 크게 형성(h1〉h2) 되면, 팽창시 부피는 (h13〉h23) 비율로 팽창하게 되어 높이가 높게 형성된 하부의 부피 팽창이 보다 크게 된다.

[0159] 이 때, 상부 절연막의 두께가 작으면 상부 방향으로 미는 힘이 커지게 되어, 표면증강 라만산판 기판(300)이 위로 볼록한 형태가 될 수 있다.

[0160] 제3 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(300)은 dipping 과정에서 금속나노 구조체(10)가 경사를 형성한 상태에서 절연층(15)을 상부 방향으로 미는 힘에 의해 내부에 형성된 금속나노 구조체(10)의 상호 간격이 넓어질 수 있다.

[0161] dipping 과정에서 금속나노 구조체(10)의 상호 간격이 넓어지면, 넓어진 간격 사이로 검출 물질(25)의 확산이 보다 원활하여 지고, 표면증강 라만산란 기판(300)이 건조되는 과정에서 금속나노 구조체(10)가 원 상태로 복귀하여, 핫 스팟(20)을 형성함으로써, 라만신호를 보다 증폭시킬 수 있다.

[0162] 표면증강 라만산판 기판(300)은 dipping 과정에서 위로 볼록하게 변형되면서, 금속 나노 구조체(10) 상호 간격이 벌어지는 형태로 변하게 될 수 있다.

[0163] dipping 중 하부에서 상부로 미는 힘은 돌기형 구조체(3)의 간격이 벌어지도록 작용하여, 벌어진 간격으로 검출

물질(25)을 핫 스팟(20) 내부로 검출 물질(25)을 용이하게 포집하게 한다.

[0164] 핫 스팟(20)의 벌어진 간격 사이로 검출 물질(25)이 포집되고, 표면증강 라만산란 기판(400)을 건조시키면 다시 돌기형 구조체(3)는 상부로 갈수록 좁은 간격이 형성된 상태에서 라만신호를 측정할 수 있게 된다.

[0165] 제3 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(300)은 팽창과정에서 검출 물질(25)을 보다 용이하게 포집시킬 수 있으면서, 건조 후 1nm 이하의 핫 스팟을 형성됨으로써, 라만신호가 보다 증폭된 결과를 얻을 수 있다.

[0166] 도 14는 본 발명의 제4 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(400)을 이용하여 검출 물질(25) 분석 과정을 나타낸 도면이다.

[0167] 또한, 절연층(15)의 상부의 높이가 하부의 높이 보다 높게 (h1 〈h2) 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0168] 이 경우, 절연층(15)이 상기와 같이 상부와 하부에 높이차(h1 〈h2) 가 형성되는 경우 dipping 중 상부에서 하부로 미는 힘이 강하게 형성되어 아래로 볼록한 형태로 표면증강 라만산란 기판(400)을 형성할 수 있다.

[0169] 아래로 볼록한 형태의 표면증강 라만산란 기판(400)은 dipping 중 상부에서 하부로 미는 힘에 의해 상부가 모아지는 형태로 변형되어 변형 전 보다 금속나노 구조체(10)의 간격을 보다 좁힐 수 있다.

[0170] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(400)은 금속나노 구조체(10)의 간격이 보다 좁아져 검출 분자의 보다 증폭된 라만신호를 획득할 수 있다.

[0171] 이 때, 절연층(15) 상부의 높이가 하부보다 높은 표면증강 라만산란 기판(400)은 건조하지 않은 상태에서 라만신호를 측정하는 것이 바람직하다.

[0172] 제4 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판(400)은 건조 시 금속나노 구조체(10)의 간격이 원상태로 회복되므로, 건조 전 라만신호를 측정하는 것이 바람직하다.

[0173] 본 발명의 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판은 각각의 실시예에 따라 최적의 제조방법 및 분석조건을 제공하여 1nm 이하로 핫 스팟(20)이 형성될 수 있다.

[0174] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판은 분자 필터링 효과를 가지고 있기 때문에, 여러 혼합 시료 중 특정 물질만을 선택적으로 핫 스팟(20)으로 유도할 수 있다.

[0175] 따라서, 분자 필터링 효과를 가진 본 발명의 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기판은 현장 진단 센싱을 가능하게 할 수 있으며, 간단한 제조공정 및 경제적인 측면에서 실용화 가능성이 높다.

[0176] 이상, 본 발명의 실시예 들에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에 포함된다고 할 것이다.

부호의 설명

[0177] 3: 돌기형 구조체

5: 유연한 기판

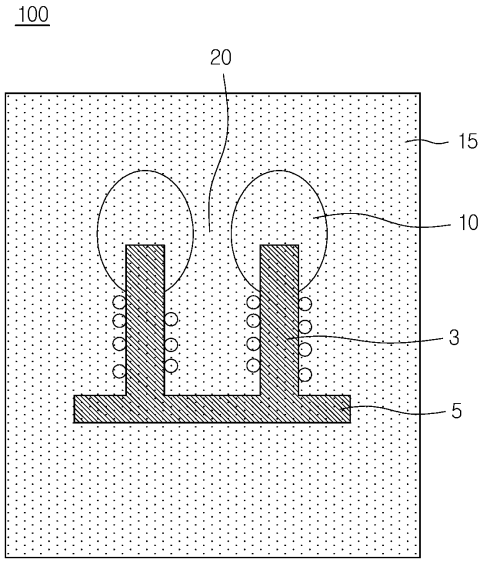
10: 금속나노 구조체

15: 절연층

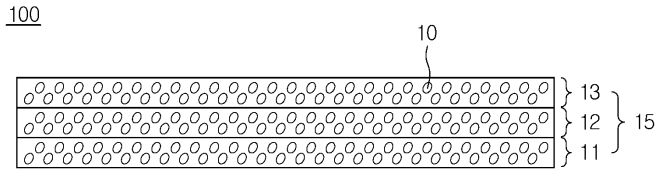
20 : 핫 스팟

도면

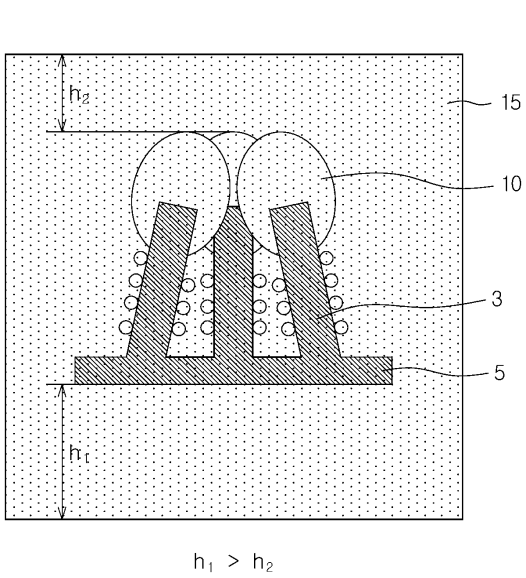
도면1



도면2

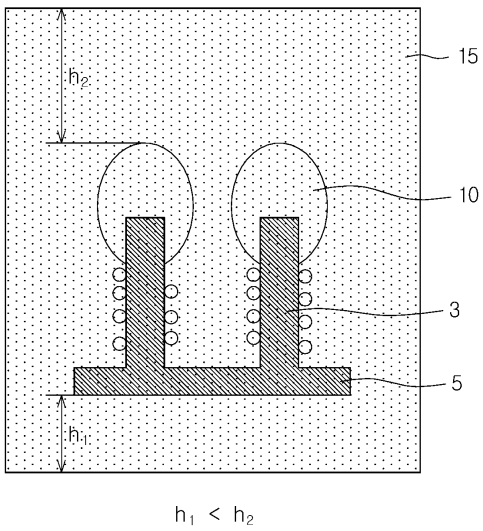


도면3



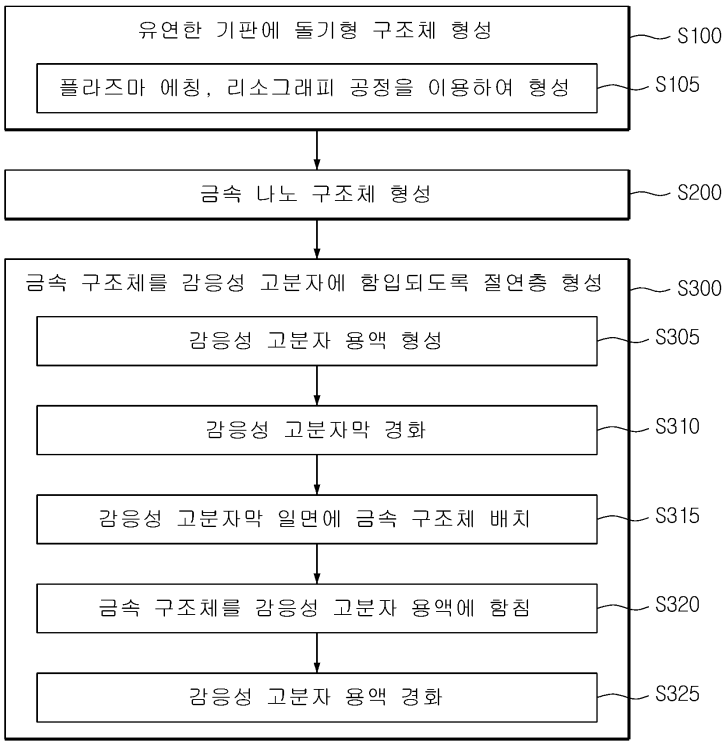
$h_1 > h_2$

도면4

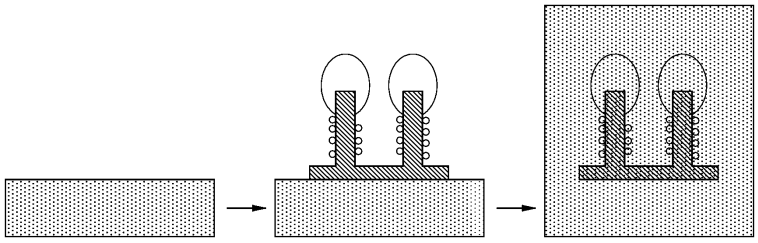

400
15
10
3
5
h_2
h_1

$h_1 < h_2$

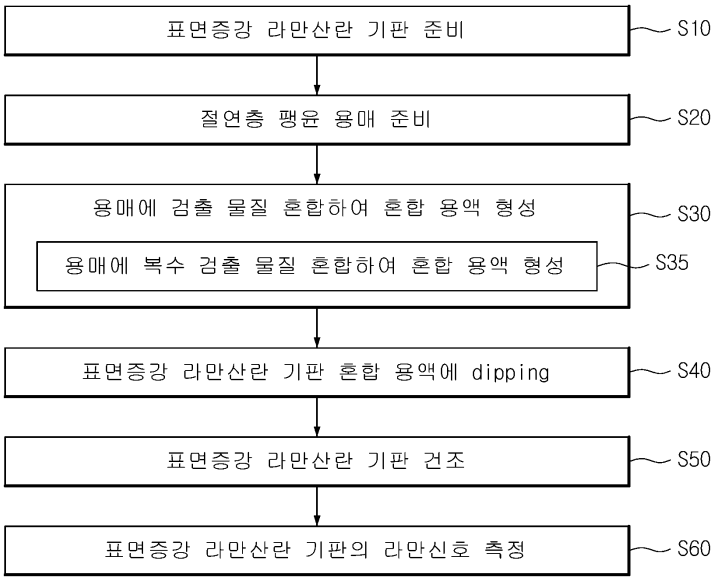
도면5


유연한 기판에 돌기형 구조체 형성
S100
플라즈마 에칭, 리소그래피 공정을 이용하여 형성
S105
금속 나노 구조체 형성
S200
금속 구조체를 감응성 고분자에 함입되도록 절연층 형성
S300
감응성 고분자 용액 형성
S305
감응성 고분자막 경화
S310
감응성 고분자막 일면에 금속 구조체 배치
S315
금속 구조체를 감응성 고분자 용액에 함침
S320
감응성 고분자 용액 경화
S325

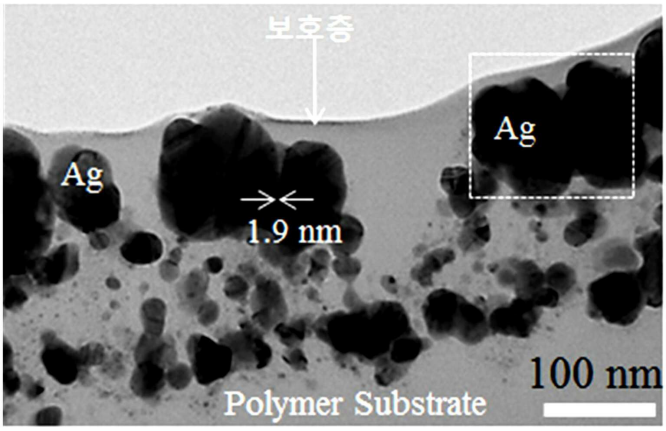
도면6



도면7


표면증강 라만산란 기판 준비
S10
절연층 팽윤 용매 준비
S20
용매에 검출 물질 혼합하여 혼합 용액 형성
S30
용매에 복수 검출 물질 혼합하여 혼합 용액 형성
S35
표면증강 라만산란 기판 혼합 용액에 dipping
S40
표면증강 라만산란 기판 건조
S50
표면증강 라만산란 기판의 라만신호 측정
S60

도면8


보호층
Ag
Ag
1.9 nm
100 nm
Polymer Substrate

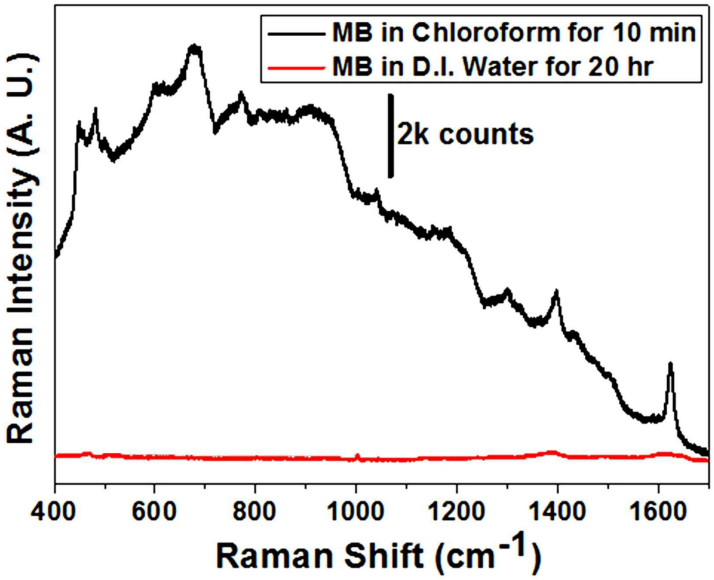
도면9

<table>
<tr><td>실험예 1</td><td>1 mM MB in $CHCl_3$

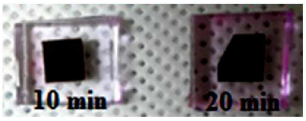
</td></tr>
<tr><td>실험예 2</td><td>1 mM MB in H_2O

</td></tr>
</table>

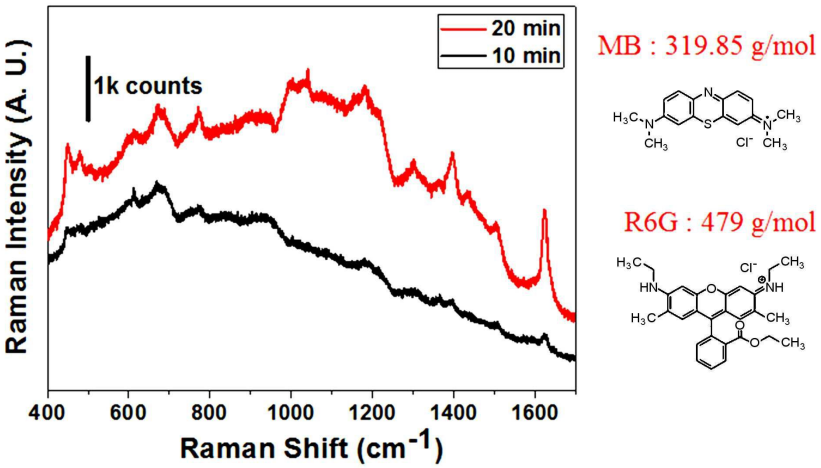
도면10



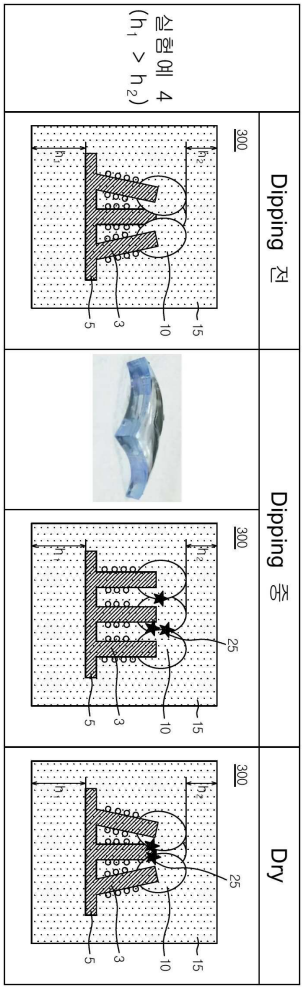
도면11

<table>
<tr><td>실험예 3</td><td>0.1 mM MB+R6G in $CHCl_3$

</td></tr>
</table>

도면12


20 min
10 min
1k counts
Raman Intensity (A. U.)
400
600
800
1000
1200
1400
1600
Raman Shift (cm-1)
MB : 319.85 g/mol
R6G : 479 g/mol

도면13


실험예 4
(h1 > h2)
Dipping 전
Dipping 중
Dry
300
5
3
10
15
25

도면14

