



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0129633
(43) 공개일자 2017년11월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/65 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
G01N 21/25 (2006.01) G01N 21/31 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/658 (2013.01)
B22F 1/0062 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0061103
(22) 출원일자 2017년05월17일
심사청구일자 2017년05월17일
(30) 우선권주장
1020160060211 2016년05월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이동한
충청북도 제천시 용두천로 378, 201동 918호 (고
암동, 두진4차아파트)
이종민
대전광역시 서구 복수동로 96-30, 105호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

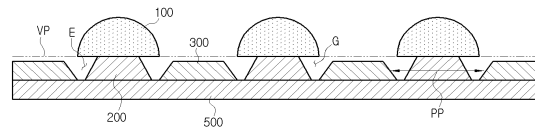
전체 청구항 수 : 총 35 항

(54) 발명의 명칭 표면증강 라만산란 기관, 이를 포함하는 분자 검출용 소자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 표면증강 라만산란 기관에 관한 것으로, 본 발명에 따른 표면증강 라만산란 기관은 공중 부유형 제1금속 나노입자, 상기 제1금속 나노입자를 지지하는 지지부재, 상기 제1금속 나노입자와 나노갭을 형성하며 상기 제1금속 나노입자의 둘레를 감싸는 제2금속 막을 포함하며, 상기 제1금속 나노입자의 제1금속 및 제2금속 막의 제2금속은 각각 표면 플라즈몬이 발생하는 금속일 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 21/256 (2013.01)

G01N 21/3103 (2013.01)

G01N 2021/258 (2013.01)

G01N 2021/3125 (2013.01)

(72) 발명자

윤일선

경기도 안산시 단원구 고잔로 73 주공1단지아파트
6동 103호

백중서

대전광역시 유성구 대학로76번안길 27, 702호(
궁동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711025097

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 단일 양자점과 메타표면을 이용한 단광자 광원 연구

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교

연구기간 2015.05.01 ~ 2018.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

공중 부유형 제1금속 나노입자, 상기 제1금속 나노입자를 지지하는 지지부재, 상기 제1금속 나노입자와 나노갭을 형성하며 상기 제1금속 나노입자의 둘레를 감싸는 제2금속 막을 포함하며, 상기 제1금속 나노입자의 제1금속 및 제2금속 막의 제2금속은 각각 표면 플라즈몬이 발생하는 금속인 표면증강 라만산란 기관.

청구항 2

제 1항에 있어서,

제1금속 나노입자에서, 상기 지지부재에 의해 지지되는 측의 면인 제1금속 나노입자의 하부면은 평면인 표면증강 라만산란 기관.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 제1금속 나노입자;와 상기 제1금속 나노입자의 둘레를 감싸는 제2금속 막의 테두리(edge)를 포함하는 제2금속막의 측면;에 의해 나노갭이 형성되는 표면증강 라만산란 기관.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 나노 갭은 폐 루프형상인 표면증강 라만산란 기관.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 하부면은 상기 지지부재와 계면을 형성하는 지지 영역과 표면으로 노출되는 미 지지영역이 공존하는 표면증강 라만산란 기관.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 하부면의 면적 기준, 10 내지 80%의 면적이 상기 지지부재와 계면을 이루는 표면증강 라만산란 기관.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 제1금속 나노입자의 하부면의 미 지지영역을 포함한 제1금속 나노입자, 제2금속 막의 측면, 및 지지부재의 측면에 의해 규정되는 공간에 검출대상물이 위치하는 표면증강 라만산란 기관.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 제2금속 막의 관통형 기공 내부에 상기 지지부재에 의해 지지되는 공중 부유형 제1금속 나노입자가 위치하는 표면증강 라만산란 기관.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 제1금속 나노입자, 상기 관통형 기공 및 상기 지지부재는 서로 동심구조를 이루는 표면증강 라만산란

기관.

청구항 10

제 2항에 있어서,

상기 소자는 상기 제2금속 막 및 공중 부유형 제1금속 나노입자 하부에 위치하는 하부막을 더 포함하는 표면증강 라만산란 기관.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 하부막은 상기 지지 부재와 동일한 물질이며, 상기 지지 부재는 상기 하부막으로부터 연장되는 표면증강 라만산란 기관.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 하부막은 금속막인 표면증강 라만산란 기관.

청구항 13

제 10항에 있어서,

적어도, 상기 공중 부유형 제1금속 나노입자 하부에 위치하는 상기 하부막의 표면 또는 상기 지지 부재의 측부 표면에 검출 대상 물질과 특이적으로 결합하는 수용체가 형성된 표면증강 라만산란 기관.

청구항 14

제 10항에 있어서,

상기 지지 부재는 금속화합물 및 반도체 화합물에서 하나 또는 둘 이상 선택되며, 이와 독립적으로, 상기 하부막은 금속, 금속화합물 및 반도체화합물에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 표면증강 라만산란 기관.

청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 제1금속 나노입자는 잘린 입자 형상(truncated particle shape)인 표면증강 라만산란 기관.

청구항 16

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노 갭의 크기는 1 nm 내지 100nm인 표면증강 라만산란 기관.

청구항 17

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 지지부재의 길이 및 상기 제2금속 막의 두께 중 하나 이상 선택된 인자(factor)에 의해, 상기 나노 갭의 크기가 조절되는 표면증강 라만산란 기관.

청구항 18

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1금속 나노입자는 투영(projection) 형상 기준, 투영 형상의 평균 지름은 10nm 내지 500nm인 표면증강 라만산란 기관.

청구항 19

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제2금속 막의 두께는 5 내지 100nm인 표면증강 라만산란 기관.

청구항 20

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서,
단위 면적당 상기 제1금속 나노입자의 수인 나노구조체 밀도는 1 내지 100 개/ μm^2 인 표면증강 라만산란 기관.

청구항 21

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 기관은 상기 공중 부유형 제1금속 나노입자가 형성된 표면증강 라만 산란 활성 영역 및 상기 공중 부유형 제1금속 나노입자가 미형성된 표면증강 라만 산란 비활성 영역을 포함하며, 둘 이상의 상기 표면증강 라만 산란 활성 영역이 이격 배열된 표면증강 라만산란 기관.

청구항 22

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1금속 나노입자의 제1금속 및 상기 제2금속 막의 제2금속은 서로 독립적으로, 은, 금, 백금, 팔라듐, 니켈, 알루미늄, 구리, 크롬 또는 이들의 조합 또는 이들의 합금인 표면증강 라만산란 기관.

청구항 23

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 따른 표면증강 라만산란 기관을 포함하는 분자 검출용 소자.

청구항 24

- a) 기재 상 금속 화합물 또는 반도체 화합물인 화합물 막을 형성하는 단계;
 - b) 상기 화합물 막 상 제1금속 막을 형성한 후 열처리하여 화합물 막 상 서로 이격되어 위치하는 제1금속 나노 섬(nano island)를 제조하는 단계;
 - c) 상기 제1금속 나노 섬을 에칭 마스크로, 상기 화합물 막을 일정 깊이까지 등방 에칭하는 단계; 및
 - d) 상기 제1금속 나노 섬을 증착 마스크로, 에칭된 화합물 막 상 제2금속을 증착하여 제2금속 막을 형성하는 단계;
- 를 포함하는 표면증강 라만산란 기관의 제조방법.

청구항 25

제 24항에 있어서,
상기 b) 단계는,
b1) 제1금속 막을 형성하는 단계 및
b2) 열처리 단계
를 단위 공정으로, 상기 단위 공정을 반복 수행함으로써, 제1금속 나노 섬의 밀도를 제어하는 표면증강 라만산란 기관의 제조방법.

청구항 26

제 24항에 있어서,
상기 등방 에칭은 습식 에칭인 표면증강 라만산란 기관의 제조방법.

청구항 27

제 24항에 있어서,

상기 c) 단계에서, 상기 등방 에칭 전, 또는 등방 에칭 후, 건식 에칭이 더 수행되는 표면증강 라만산란 기관의 제조방법.

청구항 28

제 24항에 있어서,

상기 a) 단계 전,

상기 기재 상 금속 막이거나, 상기 화합물 막과 상이한 금속 화합물 또는 반도체 화합물의 막인 하부막을 형성하는 단계(;)를 더 포함하며, 상기 c) 단계의 등방 에칭을 포함하는 에칭에 의해 상기 에칭 마스크로 보호되지 않은 영역에서 하부막이 표면으로 노출되는 표면증강 라만산란 기관의 제조방법.

청구항 29

제 24항에 있어서,

상기 c) 단계의 등방 에칭을 포함하는 에칭에 의해, 에칭된 상기 화합물 막이 잔류하는 표면증강 라만산란 기관의 제조방법.

청구항 30

제 24항에 있어서,

상기 d) 단계의 증착은 열 증착(Thermal evaporator) 또는 전자 빔 증착(E-beam evaporator)을 포함한 방향성 있는 증착인 표면증강 라만산란 기관의 제조방법.

청구항 31

제 24항에 있어서,

상기 c) 단계의 에칭 깊이 및 상기 d) 단계의 증착 두께 중 적어도 하나의 인자를 제어하여, 나노 갭 크기가 조절되는 표면증강 라만산란 기관의 제조방법.

청구항 32

제 24항에 있어서,

상기 b) 단계에서, 패터화된 제1금속 막을 형성하는 표면증강 라만산란 기관의 제조방법.

청구항 33

제 24항에 있어서,

상기 b) 단계에서, 제1금속 막의 두께는 1 내지 50nm인 표면증강 라만산란 기관의 제조방법.

청구항 34

제 24항에 있어서,서,

상기 c) 단계 후 d) 단계 전, 또는 d) 단계 후,

등방 에칭에 의해 수득되는 하부막과 지지부재의 표면에 검출대상물과 특이적으로 결합하는 수용체를 형성하는 단계를 더 포함하는 표면증강 라만산란 기관의 제조방법.

청구항 35

제 24항에 있어서,

상기 b) 단계의 열처리 는 급속열처리공정(RTP; rapid thermal process)에 의해 수행되는 표면증강 라만산란 기관의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면증강 라만산란 기관, 이를 포함하는 분자 검출용 소자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 고감도로 분자 검출이 가능하며, 대면적에서도 균일한 검출 결과를 얻을 수 있으며, 극히 저가의 간단한 공정으로 제조 가능한 표면증강 라만산란 기관, 분자 검출용 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 표면증강 라만산란(SERS) 분광법은 금, 은 등의 금속 나노구조 표면에 흡착된 분자의 라만산란 세기가 급격히 $10^6 \sim 10^8$ 배 이상 증가되는 현상을 이용한 분광법이다. 벡터량의 데이터에 의해 한 번의 측정으로 대량의 정보를 얻을 수 있으며, 단 하나의 분자를 직접 측정할 수 있을 정도로 초고감도의 기술이며, 분자의 진동 상태, 혹은 분자 구조에 대한 정보를 직접적으로 측정 가능하여, 화학적/생물학적/생화학적 분석을 위한 강력한 분석방법으로 인정받고 있다.

[0003] 표면증강 라만산란 분광의 민감도, 정량 분석, 측정의 신뢰성 및 재현성을 위해서는 엄밀하게 잘 규정된 핫 스팟이 고밀도로 형성되어야 하며, 검출대상물이 핫 스팟과 인접하여 위치할 수 있어야 한다.

[0004] 또한, 표면증강 라만산란 기관의 상업화, 즉, 표면증강 라만산란 기관을 저 비용으로 대량생산하기 위해서는 리소그래피와 같은 고가의 까다로운 공정이 아닌 증착이나 열처리 등 간단한 공정으로, 대면적에서도, 균일하게 잘 규정된 크기를 갖는 나노갭을 고밀도로 형성할 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있다.

[0005] 통상적으로, 대한민국 공개특허 제2013-0095718호와 같이, 나노 입자를 이용한 SERS 센서가 가장 일반적으로 연구되고 있으나, 금속 나노입자의 배열이 확률에 의한 랜덤 구조를 가지므로 규정된 구조를 가질 수 없어 검출의 재현성 및 정확성을 획득하기 어려운 문제점이 있다. 나아가, 핫스팟의 위치나 핫스팟의 밀도등이 잘 규정되지 않아, 정량 분석에 걸림돌이 되고 있다.

[0006]

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2013-0095718호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 정밀하게 잘 제어된 핫 스팟을 가져, 정량 분석 가능하며, 측정의 신뢰성 및 재현성이 우수한 표면증강 라만산란 기관을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 대면적에서도 균일하게 극 미세 갭을 갖는 표면증강 라만산란 기관을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 대면적에서도 균일한 표면 플라즈몬 활성을 가지며 고밀도의 핫 스팟이 형성되어, 측정의 민감성 및 상업성이 우수한 표면증강 라만산란 기관을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 측정 대상물질이 핫 스팟 내 또는 핫 스팟에 인접하여 위치됨으로써, 핫 스팟에 의한 신호 증강이 현저하게 향상된 표면증강 라만산란 기관을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은, 고가의 장비나 고도의 공정 제어가 불필요하고, 공정 구축 비용이 낮은 극히 간단한 방법으로 상술한 고품질의 표면증강 라만산란 기관을 제조할 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명에 따른 표면증강 라만산란(SERS; Surface-Enhanced Raman Scattering) 기관은 공중 부유형 제1금속 나노입자, 상기 제1금속 나노입자를 지지하는 지지부재, 상기 제1금속 나노입자와 나노갭을 형성하며 상기 제1금속 나노입자의 둘레를 감싸는 제2금속 막을 포함하며, 상기 제1금속 나노입자의 제1금속 및 제2금속 막의 제2금속

속은 각각 표면 플라즈몬이 발생하는 금속이다.

- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 제1금속 나노입자에서, 지지부재에 의해 지지되는 층의 면인 제1금속 나노입자의 하부면은 평면일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 제1금속 나노입자와 상기 제1금속 나노입자의 둘레를 감싸는 제2금속 막의 테두리(edge)를 포함하는 제2금속막의 측면에 의해 나노갭이 형성될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 나노 갭은 폐 루프형상일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 하부면은 지지부재와 계면을 형성하는 지지 영역과 표면으로 노출되는 미 지지영역이 공존할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 하부면의 면적 기준, 10 내지 80%의 면적이 지지부재와 계면을 이룰 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 제1금속 나노입자의 하부면의 미 지지영역을 포함한 제1금속 나노입자, 제2금속 막의 측면, 및 지지부재의 측면에 의해 규정되는 공간에 검출대상물이 위치할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 제2금속 막의 관통형 기공 내부에 지지부재에 의해 지지되는 공중 부유형 제1금속 나노입자가 위치할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 제1금속 나노입자, 관통형 기공 및 지지부재는 서로 동심구조를 이룰 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관은 제2금속 막 및 공중 부유형 제1금속 나노입자 하부에 위치하는 하부막을 더 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 하부막은 지지 부재와 동일한 물질이며, 지지 부재는 하부막으로부터 연장될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 하부막은 금속막(제3금속 막)일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 적어도, 공중 부유형 제1금속 나노입자 하부에 위치하는 하부막의 표면 또는 지지 부재의 측부 표면에 검출 대상 물질과 특이적으로 결합하는 수용체가 형성될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 지지 부재는 금속화합물 및 반도체 화합물에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으며, 이와 독립적으로, 상기 하부막은 금속, 금속화합물 및 반도체화합물에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 제1금속 나노입자는 잘린 입자 형상(truncated particle shape)일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 나노 갭의 크기는 1 nm 내지 100nm일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 지지부재의 길이 및 제2금속 막의 두께 중 하나 이상 선택된 인자(factor)에 의해, 나노 갭의 크기가 조절될 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 제1금속 나노입자는 투영(projection) 형상 기준, 투영 형상의 평균 지름은 10nm 내지 500nm인 일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 제2금속 막의 두께는 10 지 100nm일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 단위 면적당 제1금속 나노입자의 수인 나노구조체 밀도는 1 내지 100 개/ μm^2 일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 기관은 공중 부유형 제1금속 나노입자가 형성된 표면증강 라만 산란 활성 영역 및 공중 부유형 제1금속 나노입자가 미형성된 표면증강 라만 산란 비활성 영역을 포함하며, 둘 이상의 표면증강 라만 산란 활성 영역이 이격 배열된 것일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 제1금속 나노입자의 제1금속 및 제2금속 막의 제2

금속은 서로 독립적으로, 표면 플라즈몬이 발생하는 금속일 수 있다.

- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 제1금속 나노입자의 제1금속 및 제2금속 막의 제2금속은 서로 독립적으로, 은, 금, 백금, 팔라듐, 니켈, 알루미늄, 구리, 크롬 또는 이들의 조합 또는 이들의 합금일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 지지부재는 ZrO_2 , ZnO , YF_3 , YbF_3 , Y_2O_3 , TiO_2 , ThF_4 , TbF_3 , Ta_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 , SiC , 다이아몬드, SiO_xN_y ($0 < x < 2$ 인 실수, $0 < y < 1.5$ 인 실수), SiO_2 , SiO , SiN_x ($1 \leq x \leq 1.5$ 인 실수), Sc_2O_3 , NdF_3 , Na_3AlF_6 , MgF_2 , LaF_3 , HfO_2 , GdF_3 , DyF_3 , CeF_3 , CaF_2 , BaF_2 , AlF_3 , Al_2O_3 , ITO(Indium-Tin Oxide) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0037] 본 발명은 상술한 표면증강 라만산란 기관을 포함하는 분자 검출용 소자를 포함한다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 분자 검출용 소자는 상술한 표면증강 라만산란 기관 및 표면증강 라만산란 기관상 공중부유형 제1금속 나노입자, 제1금속 나노입자를 지지하는 지지부재 및 적어도 제2금속 막의 제1금속 나노입자와 나노갭을 형성하며 제1금속 나노입자의 둘레를 감싸는 영역을 내부에 수용하도록 형성된 미세 유체 채널을 포함할 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법은 a) 기재 상 금속 화합물 또는 반도체 화합물인 화합물 막을 형성하는 단계; b) 상기 화합물 막 상 제1금속 막을 형성한 후 열처리하여 화합물 막 상 서로 이격되어 위치하는 제1금속 나노 섬(nano island)을 제조하는 단계; c) 상기 제1금속 나노 섬을 에칭 마스크로, 상기 화합물 막을 일정 깊이까지 등방 에칭하는 단계; 및 d) 상기 제1금속 나노 섬을 증착 마스크로, 에칭된 화합물 막 상 제2금속을 증착하여 제2금속 막을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법에 있어, 화합물 막의 금속 화합물 또는 반도체 화합물은 금속 산화물(oxide), 금속 산질화물(oxynitride), 금속 질화물(nitride), 금속 불화물을 포함하는 금속 할로겐화물(halide), 금속 탄화물(carbide), 반도체 산화물, 반도체 산질화물, 반도체 질화물, 반도체 탄화물, 반도체 물질에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법에 있어, b) 단계는, b1) 제1금속 막을 형성하는 단계 및 b2) 열처리 단계를 단위 공정으로, 단위 공정을 반복 수행함으로써, 제1금속 나노 섬의 밀도를 제어할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법에 있어, 등방 에칭은 습식 에칭일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법에 있어, c) 단계에서, c) 단계에서, 등방 에칭 전, 또는 등방 에칭 후, 건식 에칭이 더 수행될 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법은 기재 상 금속 막이거나, 상기 화합물 막과 상이한 금속 화합물 또는 반도체 화합물의 막인 하부막을 형성하는 단계(;)를 더 포함하며, c) 단계의 등방 에칭을 포함하는 에칭에 의해 에칭 마스크로 보호되지 않은 영역에서 하부막이 표면으로 노출될 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법에 있어, c) 단계의 등방 에칭을 포함하는 에칭에 의해, 에칭된 화합물 막이 잔류할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법에 있어, d) 단계의 증착은 열 증착(Thermal evaporator) 또는 전자 빔 증착(E-beam evaporator)을 포함한 방향성 있는 증착일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법에 있어, c) 단계의 에칭 깊이 및 d) 단계의 증착 두께 중 적어도 하나의 인자를 제어하여, 나노 갭 크기가 조절될 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법에 있어, b) 단계에서, 패턴화된 제1금속 막이 형성될 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법에 있어, b) 단계에서, 제1금속 막의 두께는 1 내지 50nm일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법은 c) 단계 후 d) 단계 전, 또는 d) 단계 후, c) 단계의 에칭후 표면으로 노출되는 금속막 또는 c) 단계의 에칭후 잔류하는 화합물 막과 지지부재의 표면에

검출대상물과 특이적으로 결합하는 수용체를 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법에 있어, c) 단계의 열처리는 급속열처리공정(RTP; rapid thermal process)에 의해 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0052] 본 발명에 따른 표면증강 라만산란 기관은 정밀하게 그 크기가 제어된 나노 갭에 의해 핫 스팟이 형성되며, 고밀도의 핫 스팟을 가짐에 따라, 검출대상물의 정량 분석이 가능하며, 측정의 민감성, 신뢰성 및 재현성이 우수한 장점이 있다.

[0053] 또한, 본 발명에 따른 표면증강 라만산란 기관은 나노미터 오더(order)의 극미세 나노갭이 대면적에서도 균일하게 형성되어, 현저하게 향상된 검출 강도를 갖는 장점이 있다.

[0054] 또한, 본 발명에 따른 표면증강 라만산란 기관은 공중 부유형 금속 나노입자 하부에 규정되는 빈 공간에 검출대상물질이 위치함에 따라, 검출 대상물질이 핫 스팟 내지 핫 스팟과 매우 가깝게 인접하여 고정되어, 검출 강도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명에 따른 표면증강 라만산란 기관은 단지 공중 부유형 금속 나노입자를 지지하는 지지부재의 길이나 금속 막의 두께라는 엄밀하고 용이하게 조절 가능한 인자에 의해 나노 갭의 크기가 제어됨에 따라, 대면적에서도 매우 정밀하고 균일하게 제어된 나노 갭을 갖는 장점이 있다. 이에 따라 대면적 생산 가능하면서도, 제조되는 대면적의 기관이 위치와 무관하게 평균적으로 균일한 표면 플라스몬 활성을 가질 수 있는 장점이 있다.

[0056] 또한, 본 발명에 따른 표면증강 라만산란 기관은 저가의 간단한 공정을 통해 제조 가능하여, 극히 우수한 상업성을 갖는 장점이 있다.

[0057] 본 발명에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법은, 증착, 열처리 및 에칭이라는 단지 세 종류의 공정만으로 상술한 고품질의 표면증강 라만산란 기관을 제조할 수 있는 장점이 있다. 이에 따라, 용이하게 제어할 수 있으며 엄밀하게 제어 가능한 공정 변수에 의해 표면증강 라만산란 기관이 제조됨에 따라, 생산성 및 수율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 또한, 일정한 표면 플라스몬 활성을 갖는 표면증강 라만산란 기관을 재현성 있게 제조할 수 있는 장점이 있으며, 의도치 않는 표면 플라스몬 활성의 변화에 의한 불량 발생을 현저하게 감소시킬 수 있는 장점이 있다.

[0058] 또한, 본 발명에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법은 물리적 지지체인 기재의 표면에 용도에 부합한 의도적 요철 구조가 존재하더라도, 요철 구조와 무관하게 SERS 활성을 갖는 기관의 제조가 가능한 장점이 있다. 이는 마이크로 채널 형성이나 다른 검출 소자와의 복합화를 고려할 때 매우 유리하다.

[0059] 또한, 본 발명에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법은 대면적의 기재에도 균질한 표면 플라스몬 활성을 갖는 기관의 제조가 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0060] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 단면을 도시한 일 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 단면을 도시한 다른 일 단면도이다.

도 3은 잘린 구 형상을 갖는 제1금속 나노입자의 일 예들을 도시한 일 사시도이다.

도 4는 제2금속 막에서 관통형 기공 영역을 세부 도시한 일 사시도이다.

도 5는 제1금속 나노입자의 하부면, 지지부재의 단면 및 제2금속 막의 관통형 기공의 외주면의 위치 관계를 도시한 일 모식도이다.

도 6은 제1금속 나노입자를 지지하는 지지부재만을 도시한 일 사시도이다.

도 7은 상부지지영역과 하부지지영역을 포함하는 지지부재를 도시한 일 사시도이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 단면을 도시한 일 단면도이다.

도 9는 기재 상 2X3 매트릭스를 형성하는 사각 패턴으로 패턴화된 제1금속 막을 도시한 일 예이다.

도 10은 기재 상 화합물 막 및 금속 층이 형성된 샘플(도 10(a)) 및 이를 열처리한 샘플(도 10(b))을 관찰한 주

사전자현미경 사진이다.

도 11은 도 10(b)의 샘플을 등방 예칭한 후의 샘플(도 11(a)) 및 이에 금속 막을 증착한 샘플(도 11(b))을 관찰한 주사전자현미경 사진이다.

도 12는 금속 막의 형성 및 열처리된 샘플(도 12(a))에 다시 금속 막을 형성하고 열처리하여 금속 나노입자의 밀도가 증가된 샘플(도 12(b))을 관찰한 주사전자현미경 사진이다.

도 13은 패터화된 금속 막(도 13(a))을 형성한 후, 이를 열처리하여 패터화된 표면 증강 라만 산란 활성영역을 갖는 샘플을 제조하고, 그 활성영역(도 13(b))을 관찰한 주사전자 현미경 사진이다.

도 14는 화합물 막의 등방 예칭 깊이를 달리한 후 도 11(b)의 샘플과 동일한 두께의 금속 막을 증착하여 제조된 샘플의 암시야상을 도시한 도면이다.

도 15는 도 14의 샘플을 관찰한 주사전자현미경 사진이다.

도 16은 표면증강 라만산란 기관의 라만산란 스펙트럼을 도시한 도면이다.

도 17은 표면증강 라만산란 기관의 라만산란 스펙트럼을 도시한 다른 도면이다.

도 18은 제1금속 나노입자 및 제2금속 막의 금속이 모두 Au인 표면증강 라만산란 기관을 관찰한 주사전자현미경 사진이다.

도 19는 도 18의 표면증강 라만산란 기관의 라만산란 스펙트럼을 도시한 도면이며,

도 20은 하부막이 금속막이며, 제1금속 나노입자 및 제2금속 막의 금속이 모두 Au인 표면증강 라만산란 기관을 관찰한 주사전자현미경 사진이다.

도 21는 도 20의 표면증강 라만산란 기관의 라만산란 스펙트럼을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0061] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 표면증강 라만산란 기관, 이를 포함하는 소자 및 기관의 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0062] 본 발명에 따른 표면증강 라만산란(SERS; Surface-Enhanced Raman Scattering) 기관은 공중 부유형 제1금속 나노입자, 제1금속 나노입자를 지지하는 지지부재, 제1금속 나노입자와 나노갭을 형성하며 제1금속 나노입자의 둘레를 감싸는 제2금속 막을 포함한다.
- [0063] 본 발명을 상술함에 있어, 제1금속 나노입자의 제1금속 및 제2금속 막의 제2금속은 서로 독립적으로 광파의 상호작용에 의해 표면 플라즈몬이 발생하는 금속일 수 있다. 구체적인 일 예로, 제1금속 나노입자의 제1금속 및 제2금속 막의 제2금속은 서로 독립적으로 은, 금, 백금, 팔라듐, 니켈, 알루미늄, 구리, 크롬 또는 이들의 혼합물 또는 이들의 합금등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 표면 플라즈몬이 발생하는 금속이면 무방하다.
- [0064] 본 발명을 상술함에 있어, 공중 부유형 제1금속 나노입자의 공중 부유는, 제1금속 나노입자의 크기보다 지지부재의 크기가 더 작아, 제1금속 나노입자가 지지부재에 의해 지지됨과 동시에 공중에 떠 있는 영역이 존재함을 의미할 수 있다.
- [0065] 구체적으로, 공중 부유는, 제1금속 나노입자의 하부측 면에, 지지부재와 접촉되어 지지부재에 의해 지지되는 지지 영역과 지지부재에 의해 지지되지 않아 표면을 형성하는 미 지지영역(표면 영역)이 공존함을 의미할 수 있다. 이때, 제1금속 나노입자의 하부측 면은 제1금속 나노입자가 지지부재에 의해 지지되는 측의 면을 의미할 수 있다.
- [0066] 달리 상술하면, 공중 부유는 지지부재에 의해 지지되는 제1금속 나노입자의 하부 공간이 모두 지지부재로 채워지지 않고, 지지부재와 빈 공간(empty space)이 공존하는 것을 의미할 수 있다.

- [0067] 이러한 공중 부유 구조에 의해 야기되는 빈 공간은 검출대상물을 핫 스팟(hot-spot) 생성 영역으로 가두는 역할을 수행하여, 검출 민감도, 검출의 재현성 및 검출 강도(라만 시그널 강도)를 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0068] 또한, 제1금속 나노입자가 공중 부유 구조를 가지며, 부유하는 제1금속 나노입자의 둘레를 감싸는 제2금속 막 사이에 나노갭이 형성됨에 따라, 점(point)형 핫 스팟이 아닌, 폐 루프(closed loop) 형 핫 스팟을 가질 수 있다.
- [0069] 알려진 바와 같이, 핫 스팟(hot-spot)은 매우 강한 국소 전기장이 형성되며 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR: localized surface plasmon resonance)이 발생하는 영역을 의미하며, 표면 플라즈몬이 발생하는 금속의 나노 구조 간 접점이나 나노 갭등에 의해 형성될 수 있다.
- [0070] 폐 루프 형의 선형 핫 스팟은 기관이 폐 루프형의 선형 LSPR 발생 영역을 가짐을 의미하며, 이러한 선형 LSPR 발생 영역에 의해 라만 신호 강도가 현저하게 증강되어, 검출 민감도를 향상시킬 수 있다.
- [0071] 보다 특징적으로, 공중 부유형 제1금속 나노입자는 상기 지지부재에 의해 지지되는 측의 면인 제1금속 나노입자의 하부면이 평면일 수 있다. 이러한 경우, 공중 부유는 하부면이 모두 지지부재에 의해 지지되지 않고, 하부면에 지지부재에 의해 지지되는 영역과 지지부재에 의해 지지되지 않는 영역이 공존함을 의미할 수 있다.
- [0072] 편평한(flat) 평면의 하부면은 제2금속 막과 함께, 엄밀하게 제어된 나노 갭을 형성하는데 특히 유리하다. 알려진 바와 같이, 나노갭의 미세한 크기 변화로도 검출 강도가 크게 달라져, 검출의 재현성 및 민감도 향상을 위해 잘 규정된 나노갭을 구현하고자 하는 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.
- [0073] 제1금속 나노입자가 평면의 하부면을 갖는 경우, 제1금속 나노입자와 제1금속 나노입자의 둘레를 감싸는 제2금속 막의 테두리(edge)를 포함하는 제2금속막의 측면에 의해 나노갭이 형성될 수 있다. 보다 구체적으로, 적어도, 하부면의 테두리(edge)와 상기 제1금속 나노입자의 둘레를 감싸는 제2금속 막의 테두리(edge)에 의해 나노갭이 형성될 수 있다. 이는, 서로 이격된 평면(하부면)과 평면(제2금속 막의 표면)에 의해 나노 갭이 형성됨을 의미하는 것이다. 나노갭이 두 평면에 의해 형성됨에 따라, 엄밀하게 그 크기가 제어된 나노 갭이 형성될 수 있으며, 나노미터 오더(nm order)의 극미세한 나노 갭이 형성될 수 있다.
- [0074] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 단면을 도시한 일 단면도이다. 도 1에 도시한 바와 같이, 제1금속 나노입자(100)는 지지부재(200)에 의해 지지되며, 제1금속 나노입자(100) 하부 영역에 빈 공간(E)을 갖는 공중 부유형 구조를 가진다. 또한, 기재(500) 상 위치하는 제2금속 막(300)은 제1금속 나노입자(100)와 나노갭(G)을 형성하며 제1금속 나노입자(100)의 둘레를 감싸는 구조를 갖는다.
- [0075] 제2금속 막(300)은 관통형 기공(PP)이 형성된 막일 수 있다. 제2금속 막(300)의 관통형 기공(PP) 내부에 지지부재(200)에 의해 지지되는 제1금속 나노입자(100)가 위치함으로써, 제2금속 막(300)은 제1금속 나노입자(100)와 나노갭(G)을 형성하며 제1금속 나노입자(100)의 둘레를 감싸는 구조를 가질 수 있다. 이에, 제1금속 나노입자와 나노갭을 형성하는 제2금속 막의 테두리(edge)를 포함하는 제2금속막의 측면은, 관통형 기공(PP)의 테두리(edge)를 포함하는 관통형 기공(PP)의 기공면을 의미할 수 있다.
- [0076] 도 1에 도시한 일 예와 같이, 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 제1금속 나노입자(100)의 하부면(BS)은 평면일 수 있다. 이때, 제1금속 나노입자(100)의 하부면(BS)은 금속 나노입자(100)에서 지지부재(200)에 의해 지지되는 측의 면을 의미할 수 있다.
- [0077] 상세하게, 제1금속 나노입자(100)의 하부면(BS)은 제2금속 막의 표면과 평행한 평면, 기재(500)의 표면과 평행한 평면, 일 예로, 수평면(horizontal plane)일 수 있다.
- [0078] 제1금속 나노입자(100)의 하부면(BS)이 편평한(flat) 평면인 경우, 적어도, 하부면(BS)의 에지(edge)를 따라 폐 곡선 형태로 형성되는 나노 갭이 폐 곡선 내 위치와 무관하게 극히 균일한 크기를 가질 수 있다. 이에 따라, 제1금속 나노입자(100)와 제2금속 막(300) 사이에는 폐 루프 형태의 극히 균일하며 매우 강한 국소 전기장이 형성될 수 있다.
- [0079] 또한, 도 1에 도시한 일 예와 같이, 공중 부유형 제1금속 나노입자(100) 및 지지부재(200)를 일 단위체로 하여, 둘 이상의 단위체가 각각 제2금속 막(300)의 관통형 기공(PP) 내부에 위치할 수 있다.
- [0080] 즉, 표면증강 라만산란 기관은 기재(500) 상, 서로 이격 배열된 다수개의 관통형 기공(PP)을 갖는 제2금속 막(300), 관통형 기공(PP) 내부 각각에 위치하며, 제2금속막(300)과 나노 갭을 형성하는 공중 부유형 제1금속 나노입자(100) 및 제1금속 나노입자(100)를 지지하는 지지부재(200)를 포함할 수 있다.

- [0081] 이러한 경우, 관통형 기공(PP) 각각에 위치하는 제1금속 나노입자(100)의 하부면(BS)은 가상의 단일한 평면(VP) 내에 위치할 수 있다. 즉, 표면증강 라만산란 기관에 위치하는 제1금속 나노입자(100)들의 하부면들은 단일한 평면(VP) 내에 위치할 수 있다.
- [0082] 이에 의해, 표면증강 라만산란 기관에 형성된 나노 갭들이 표면증강 라만산란 기관 상에서의 위치와 무관하게 극히 균일한 크기를 가질 수 있고, 대면적의 기관에서도 극히 균일한 표면증강 라만산란 활성을 나타낼 수 있다.
- [0083] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관은, 대면적의 기관일지라도 균일한 SERS 활성을 가질 수 있다.
- [0084] 이는, 핫 스팟이 제2금속 막(300)과 제1금속 나노입자(100)간의 나노 갭에 의해 형성됨에 기인한 것이다. 상세하게, 핫스팟이 제1금속 나노입자(100)의 하부면을 포함하는 제1금속 나노입자의 표면과, 제2금속 막(300)의 관통형 기공의 에지(edge)를 포함하는 제2금속막의 관통형 기공면에 의해 형성될 수 있다. 기관에 형성되는 핫스팟은 상술한 가상의 평면(VP)과 제2금속 막(300)의 기공면을 포함한 표면이라는 평면들로부터 기인함에 따라, 기관내 핫 스팟의 위치와 무관하게, 기관에 존재하는 핫 스팟은 서로 동일한 크기의 나노 갭을 가질 수 있다. 또한, 단지, 지지부재(200)의 길이(높이) 및 제2금속 막(300)의 두께 중 하나 이상 선택된 인자(factor)를 조절함으로써, 기관 전체적으로 나노 갭의 크기가 균일하게 조절될 수 있다.
- [0085] 즉, 제1금속 나노입자(100)의 하부면이 평면임에 따라, 단지 지지부재(200)의 길이를 조절함으로써, 하부면(에지를 포함함)이 엄밀하게 잘 규정된 높이에 위치할 수 있다. 또한, 제2금속 막(300) 또한 평면의 표면을 가짐에 따라 제2금속 막의 두께를 조절함으로써 제2금속 막의 표면 위치 또한 엄밀하게 잘 규정된 높이에 위치할 수 있다.
- [0086] 이에 따라, 나노 갭을 형성하는 두 요소(제1금속 나노입자의 하부면 및 제2금속 막의 관통형 기공면을 포함한 제2금속 막의 표면)가 모두 엄밀하게 잘 제어된 위치를 갖게 되어, 엄밀하게 잘 제어된 크기의 나노 갭이 형성될 수 있다. 또한, 나노 갭을 형성하는 두 요소의 위치가 지지부재의 길이나 제2금속 막의 두께에 의해 결정됨에 따라, 단지 지지부재의 길이(높이) 및 제2금속 막의 두께 중 하나 이상 선택된 인자(factor)를 조절함으로써, 나노 갭의 크기가 엄밀하게 조절될 수 있다. 또한, 상술한 바와 같이, 대면적의 기관이라 할지라도 기관 상 위치하는 제1금속 나노입자의 하부면들이 서로 동일한 위치(동일한 평면)에 위치함에 따라, 나노 갭의 크기가 기관 전체적으로 극히 균일하게 조절될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 표면증강 라만산란 기관은 나노미터 오더(nm order)의 극미세 나노갭이 대면적에서도 일정 크기로 균일하게 형성되어, 현저하게 향상된 검출 강도를 갖는 장점이 있다. 이러한 극미세 갭 및 균일한 크기의 갭은 검출의 민감도, 소자의 신뢰성(검출의 재현성)을 현저하게 향상시킬 수 있다. 또한, 제1금속 나노입자의 금속 물질, 제2금속 막의 금속 물질, 나노 갭의 크기, 제1금속 나노입자의 크기(평균 크기)등을 제어함으로써, 기관의 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR)과 장 또한 용이하게 조절할 수 있다.
- [0087] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관은 공중 부유형 제1금속 나노입자와 제2금속 막에 의해 핫 스팟이 형성됨에 따라, 표면증강 라만산란 기관에는 기관 전체적으로 잘 제어된 핫 스팟이 형성될 수 있다. 또한, 대면적의 기관이라 할지라도 균일한 플라즈몬 활성을 나타낼 수 있다.
- [0088] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 제1금속 나노입자(100)의 하부면(BS)이 평면인 경우, 상술한 바와 같이, 하부면(BS)은 지지부재(200)와 계면을 형성하는 지지 영역과 표면으로 노출되는 미 지지영역이 공존할 수 있음은 물론이다. 이러한 미 지지영역에 의해 제1금속 나노입자(100) 하부에 빈 공간(E)이 형성될 수 있다.
- [0089] 상세하게, 제1금속 나노입자(100)가 공중 부유 구조를 가짐에 따라, 도 2에 도시한 일 예와 같이, 제1금속 나노입자(100)를 둘러싸는 제2금속 막(300)의 측면(301), 제1금속 나노입자의 하부면(BS)의 미 지지영역(101)을 포함하는 제1금속 나노입자(100) 및 지지부재(200)의 측면(201)에 의해 규정되는 빈 공간(E)에 검출대상물이 위치할 수 있다. 즉, 빈 공간(E)은 검출대상물이 위치하여 라만 산란에 의해 검출되는 공간일 수 있으며, 이러한 측면에서 빈 공간(E)은 분석 공간으로 지칭될 수 있다. 이때, 제2금속 막(300)의 측면(301)은 제2금속 막(300)에 형성된 관통형 기공의 기공면에 대응함은 물론이다.
- [0090] 하부면의 면적을 기준으로, 지지부재와 계면을 형성하는 지지영역의 면적 비율은 곧 제1금속 나노입자 하부의 빈 공간 형성 정도에 영향을 미칠 수 있다. 이에, 지지영역의 면적 비율은 제1금속 나노입자가 물리적으로 안정하게 지지되면서도 검출대상물이 핫 스팟 영역 내지 핫 스팟 인접 영역에 존재할 수 있도록 하는 빈 공간(E)이 형성될 수 있는 비율인 것이 좋다.

- [0091] 구체적인 일 예로, 하부면의 면적 기준, 10 내지 80%의 면적이 지지부재와 계면을 이룰 수 있다. 즉, 지지영역의 면적은 하부면 면적의 10 내지 80%일 수 있다. 제1금속 나노입자의 안정적 지지, 검출대상물의 핫 스팟 인근으로의 위치 제어 측면, 검출대상물의 용이한 확보 측면 및 후술하는 제2금속의 증착시 지지부재 측면에 금속 나노입자들이 형성되는 것을 방지하는 측면에서, 종계는 지지영역의 면적은 하부면 면적의 30 내지 80%, 보다 종계는 40 내지 80%일 수 있다.
- [0092] 도 1 또는 도 2에 도시한 일 예와 같이, 하부면이 평면인 제1금속 나노입자(100)는, 잘린 입자상(truncated particle shape) 또는 판상일 수 있다. 잘린 입자상은 평면과 볼록한(convex) 곡면의 표면을 포함하는 형상일 수 있고, 판상은 사각(직사각, 정사각을 포함함), 삼각과 같은 다각형판, 원형 판 또는 타원형 판을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로 제1금속 나노입자(100)는 잘린 입자상일 수 있으며, 잘린 입자상은 잘린 구(truncated sphere) 형상 또는 잘린 캡슐 형상(truncated capsule shape)일 수 있다. 잘린 구 형상 또는 잘린 캡슐 형상에서 잘려진 평면이 상술한 하부면에 대응될 수 있음은 물론이다. 이때, 잘린 구 형상은 단일한 곡률을 갖는 곡면뿐만 아니라, 서로 상이한 곡률을 갖는 둘 이상의 곡면을 갖는 경우 또한 포함함을 인지하여야 하며, 잘린 면이 원 뿐만 아니라 타원의 형상인 장방형 구가 잘린 형태 또한 포함함을 인지하여야 한다. 또한, 잘린 캡슐 형상은 일 단이 평면이며 다른 일 단이 곡면인 원통 또는 타원형 통으로 해석될 수 있음은 물론이며, 상술한 잘린 구가 잘려진 면에 수직인 방향으로 늘려진(elongated) 형태로도 해석될 수 있음은 물론이다.
- [0093] 물질적으로, 제1금속 나노입자(100)는 표면 플라즈몬이 발생하는 단일한 금속(단일한 합금을 포함함) 또는 표면 플라즈몬이 발생하는 둘 이상의 금속이 적층된 적층형 입자일 수 있다. 상세하게, 제1금속 나노입자(100)가 단일한 금속 영역인 경우, 제1금속 나노입자는 상술한 잘린 입자상을 갖는 은, 금, 백금, 팔라듐, 니켈, 알루미늄, 구리, 크롬 또는 이들의 합금일 수 있다. 또한, 제1금속 나노입자(100)가 둘 이상의 금속이 적층된 적층형 입자인 경우, 제1금속 나노입자(100)는 일 평면과 볼록한(convex) 곡면으로 이루어진 제1-1금속의 입자 및 제1-1금속 입자의 볼록한 곡면의 적어도 일부를 덮도록 적층된 제1-2금속의 코팅층을 포함할 수 있다. 이때, 제1-1금속과 제1-2금속은 각각 은, 금, 백금, 팔라듐, 니켈, 알루미늄, 구리, 크롬 또는 이들의 합금일 수 있다. 보다 구체적으로, 제1금속 나노입자(100)가 적층형 입자상인 경우, 일정한 곡률의 곡면(제1곡면)을 갖는 잘린 구 형상의 제1-1금속 입자에, 제1-1금속 입자와 동일 내지 상이한 곡률의 곡면(제2곡면)을 갖는 제1-2금속 코팅층이 제1곡면 상부에 제1곡면과 접하여 적층된 구조를 가질 수 있다. 이러한 경우, 제1금속 나노입자(100)는 제1-1금속 입자의 잘린면으로부터 기인한 하부면, 하부면과 접하며 제1-1금속 입자의 곡면으로부터 기인한 하부 표면 및 제1표면과 접하며 제1-2금속 코팅층의 제2곡면으로부터 기인한 상부 표면을 갖는 잘린 입자상일 수 있다(도 8의 제1금속 나노입자 참고). 이때, 제1-2금속 코팅층만을 독립적으로 살펴보면, 제1-2금속 코팅층은 볼록한 제2곡면인 표면과 함께, 제1곡면이 전사된 오목한 표면을 가질 수 있으며, 제1-2금속 코팅층은 중심에서 가장자리로 갈수록 그 두께가 점차적으로 얇아질 수 있다. 또한, 제1-2금속 코팅층의 두께 증가하는 경우, 적층형 입자가 잘린 입자상보다는, 잘린 캡슐 형상(truncated capsule shape)에 상응할 수 있음은 물론이다.
- [0094] 도 3은 잘린 구 형상을 갖는 제1금속 나노입자의 일 예들을 도시한 일 사시도이다. 제1금속 나노입자(100)는 도 3(a)에 도시한 예와 같이 구의 중심(P)을 기준으로 구의 하부가 잘린 형상, 도 3(b)에 도시한 예와 같이 구의 중심(P)을 기준으로 구의 상부가 잘린 형상, 도 3(c)에 도시한 일 예와 같이, 구의 중심(P)이 잘린 형상을 가질 수 있다.
- [0095] 이때, 잘린 구 형상의 용어에 있어, 구(sphere)가 진구로 한정되어 해석되어서는 안 된다. 구(sphere)는 투영 형상 기준, 원형 내지 타원형의 투영 형상을 갖는 입체를 의미할 수 있다. 이는 공정상의 한계 또는 구현되는 구체적 공정 방법등에 의해 입자의 형상이 수학적으로 엄밀한 의미의 진구 형태로 구현되기 어려운 한계를 고려한 것이며, 이는 나노 입자를 포함하는 나노구조체 관련 분야에 종사하는 당업자에게는 숙지된 사실이다. 본 발명에 따른 세부 구성을 상술함에 있어, 투영 형상의 투영 방향은 제1금속 나노입자에서 지지부재쪽으로는 방향, 달리 말하면 제1금속 나노입자의 하부면(BS)에 수직이며 상부에서 하부로의 조감 방향, 구체적으로 말하면, 소자에서 제1금속 나노입자를 상부로 하여, 소자를 위에서 내려다보는 방향으로의 투영 형상을 의미할 수 있다. 또한, 투영 형상은 평행광 기준의 투영 형상일 수 있음은 물론이다.
- [0096] 도 4는 제2금속 막(300)에서 관통형 기공(PP) 영역을 세부 도시한 일 사시도이다. 도 4에서 관통형 기공(PP)의 형상은 제1금속 나노입자(100)에 의해 규정될 수 있다. 이러한 제1금속 나노입자(100)과 관통형 기공(PP)간의 형상적 관계에 대해 보다 명료한 이해를 위해, 도 4에, 제1금속 나노입자(100)와 제1금속 나노입자(100)의 투영 형상(1000)을 함께 도시하였다.
- [0097] 도 4에 도시한 일 예와 같이, 관통형 기공(PP)의 형상은 제1금속 나노입자(100)의 투영(projection) 형상(100)

과 대응될 수 있다. 상술한 바와 같이, 투영 형상은 평행광 기준 제1금속 나노입자에서 지지부재쪽으로의 방향, 달리 말하면 제1금속 나노입자의 하부면(BS)에 수직이며 상부에서 하부로의 조감 방향, 구체적으로 말하면, 소자에서 제1금속 나노입자를 상부로 하여 소자를 위에서 내려다보는 방향으로 투영된 형상을 의미할 수 있다. 이에 따라, 제1금속 나노입자(100)를 투영 방향에 수직인 단면들의 결합으로 볼 때, 투영 형상은 상기 단면들의 단면 중심에서 투영 방향에 수직인 모든 방향(면 방향)으로의 반지름들을 중, 각 면방향에서 가장 긴 반지름들이 결합하여 형성되는 형상일 수 있다.

[0098] 일 예로, 도 3의 일 예와 같이, 제1금속 나노입자(100)가 잘린 구형인 경우, 투영 형상(1000)은 잘린 구형의 잘린면의 위치에 따라 달라질 수 있다. 상세하게, 잘린 구형의 잘린면이 도 3(b) 또는 도 3(c)와 같이 구의 중심 내지 구의 상부에 위치하는 경우, 투영 형상(1000)은 하부면(BS)과 동일할 수 있다. 잘린 구형의 잘린면이 도 3(a)와 같이 구의 하부에 위치하는 경우, 투영 형상(100)은 구의 중심의 단면, 즉, 도 3(c)에 해당하는 제1금속 나노입자의 하부면(BS)과 동일할 수 있다.

[0099] 제2금속 막(300)의 관통형 기공(PP)은 상술한 제1금속 나노입자(100)의 투영 형상(1000)과 대응하는 형상을 가질 수 있다. 본 발명에 따른 세부 구성을 상술함에 있어, 일 형상과 다른 형상이 대응하는 형상을 가진다 함은, 일 형상과 다른 형상이 서로 동일하거나 확대 또는 축소된 형상을 가짐을 의미할 수 있다. 구체적으로, 제2금속 막(300)의 관통형 기공(PP)은 제1금속 나노입자(100)의 투영 형상(1000)과 실질적으로 동일한 형상일 수 있다.

[0100] 이를 제조방법적으로 상술하면, 지지부재(200)에 의해 지지되는 공중 부유형 제1금속의 나노입자를 형성한 후, 이를 증착 마스크로 하여, 제2금속을 증착함으로써, 제2금속 막(300)이 형성됨에 기인하는 것이다. 이때, 제2금속의 증착시 제1금속의 나노입자가 마스크로 사용됨에 따라, 마스크로 사용되는 제1금속의 나노입자 상에도 제2금속이 증착될 수 있다. 최종적으로 기판에 구비되는 제1금속 나노입자(100)는, 마스크로 사용되는 제1금속의 나노입자가 증착 방향으로 조금 커지거나 늘어난(elongated) 형상일 뿐임에 따라, 라만산란용 기판의 세부 구성을 제조방법적 측면에서 상술하는 경우, 이해의 명료함을 위해, 마스크로 사용되는 제1금속의 나노입자와 제1금속 나노입자를 특별히 구별하여 지칭하지 않고 제1금속 나노입자로 통칭한다.

[0101] 상술한 바와 같이, 공중 부유형 제1금속 나노입자를 증착 마스크로 제2금속 막이 형성됨에 따라, 제2금속 막(300)에는, 제1금속 나노입자(100)의 투영 형상에 대응되는 형상으로 관통형 기공이 형성될 수 있다. 제조방법 측면에서, 제1금속 나노입자(100)를 증착 마스크로 한 관통형 기공(PP)의 형성은 중요한 기술적 의미를 갖는다.

[0102] 상세하게, 제1금속 나노입자(100)를 증착 마스크로, 금속 나노입자(100)의 투영 형상에 대응되는 형상의 관통형 기공(PP)을 갖는 제2금속 막이 형성되며, 관통형 기공(PP)의 표면층 에지(도 4에서 edge로 도시)를 포함하는 관통형 기공의 기공면은 금속 나노입자(100)의 하부면(BS)과 나노 갭을 형성할 수 있다. 즉, 제1금속 나노입자(100)를 증착 마스크로 제2금속의 막을 형성함에 따라, 막의 형성과 동시에 핫 스팟이 저절로 규정될 수 있다.

[0103] 즉, 핫 스팟이 제1금속 나노입자와 제2금속 막 사이에 자기 정렬(self-align) 형태로 형성될 수 있는 것이다.

[0104] 자기 정렬 형태의 핫 스팟 생성에 의해, 기판 상 그 형상 및 위치가 모두 엄밀하게 조절된 핫 스팟이 형성될 수 있고, 나아가, 엄밀하게 조절된 핫 스팟 만이 존재할 수 있으며, 극미세한 나노갭이 형성될 수 있다. 이러한 자기 정렬 형태의 핫 스팟 생성에 의해, 표면증강 라만산란 기판의 측정 신뢰성 및 재현성을 현저하게 높일 수 있을 뿐만 아니라, 표면증강 라만산란 기판의 생산시 생산성을 현저하게 향상시킬 수 있으며, 품질 관리(quality control) 또한 극히 용이하게 이루어질 수 있다.

[0105] 도 5는 제1금속 나노입자의 하부면(BS), 지지부재의 단면(210), 제2금속 막(300)의 관통형 기공의 외주면(310)을 도시한 일 예이다.

[0106] 도 5에 도시한 일 예와 같이, 지지부재의 단면(210)은 하부면(BS)의 형상과 대응되는 형상을 가질 수 있다. 상세하게, 지지부재의 단면(210)은 단면의 위치와 무관하게 하부면(BS)의 형상과 대응되는 형상을 가질 수 있다. 이때, 지지부재의 단면(210)은 지지부재의 길이 방향에 수직한 방향으로의 단면을 의미할 수 있다. 상세하게, 지지부재의 단면(210)은 상술한 투영 방향에 수직한 단면을 의미할 수 있으며, 보다 상세하게, 지지부재의 단면(210)은 지지부재의 수평 단면을 의미할 수 있다.

[0107] 상세하게, 지지부재의 단면(210)은 하부면(BS)의 형상과 실질적으로 동일한 형상을 갖되, 그 크기가 축소된 형상을 가질 수 있다. 축소율은 하부면(BS)의 면적을 동일 면적의 원으로 환산시의 원의 반지름을 R_0 로 하고, 지지부재에서 제1금속 나노입자와 접하거나 인접한 영역의 단면의 면적을 동일한 면적의 원으로 환산시 원의 반지름을 R_1 으로 할 때, $R_1/R_0 \times 100(\%)$ 로 규정될 수 있다. 이때, 축소율($R_1/R_0 \times 100$)은 하부면과 접하는 지지부재의 면

적(πR_1^2)/하부면의 면적(πR_0^2)*100(%)이 10 내지 80%, 종계는 30 내지 80%, 보다 종계는 40 내지 80%이 되도록 하는 비율일 수 있다.

- [0108] 지지부재의 단면(210)은 하부면(BS)의 형상과 실질적으로 동일한 형상을 갖되, 그 크기가 축소된 형상을 갖는 구조를 제조방법적으로 상술하면, 이러한 구조는 지지부재 형성을 위한 물질을 막(후술하는 화합물 막에 상응할 수 있음) 형태로 기재 상부에 형성한 후, 막(화합물 막) 상 제1금속 나노입자를 형성하고, 형성된 제1금속 나노입자를 에칭 마스크로 하여, 막(화합물 막)을 등방 에칭함에 기인한다. 제1금속 나노입자를 에칭 마스크로 한 등방 에칭에 의해, 상술한 빈 공간(E)을 가지며 지지부재에 의해 지지되는 공중 부유형 제1금속 나노입자가 제조될 수 있다. 이때, 습식 에칭을 포함하는 등방 에칭은 방향성이 없어, 모든 방향으로 균일하게 에칭이 이루어진다. 이에 따라, 지지부재와 동일한 물질의 막이 에칭될 때 막의 두께 방향으로 에칭됨과 동시에, 제1금속 나노입자(에칭 마스크) 하부로도 전방위적으로 동일하게 에칭이 이루어질 수 있다. 이에 의해, 제1금속 나노입자는 지지부재에 의해 지지되며 공중 부유의 구조를 가질 수 있게 되며, 지지부재의 단면은 하부면(BS)의 형상과 대응되는 단면 형상을 가질 수 있다.
- [0109] 상술한 바와 같이, 관통형 기공(PP)의 형상은 제1금속 나노입자(100)의 투영(projection) 형상과 대응될 수 있으며, 이와 동시에 상술한 바와 같이, 지지부재(200)의 단면(210)은 하부면(BS)의 형상과 대응되는 형상을 가질 수 있다.
- [0110] 구체적 일 예로, 제1금속 나노입자가 잘린 구 형상인 경우, 관통형 기공(PP), 지지부재의 단면, 하부면은 모두 원형일 수 있다. 관통형 기공은 제1금속 나노입자의 하부면 또는 제1금속 나노입자의 잘린 구의 구 중심을 가로지르는 단면과 대응되는 형태를 가질 수 있다. 또한, 지지부재의 단면은 하부면이 축소된 크기 및 하부면의 형태를 가질 수 있다.
- [0111] 또한, 도 5에 도시한 일 예와 같이, 제1금속 나노입자, 관통형 기공 및 지지부재는 서로 동심구조를 이룰 수 있다. 이는 지지부재의 단면 형상 및 관통형 기공의 형상 관련하여, 제조방법적 측면에서 상술한 내용을 참고하면 자명하게 이해될 수 있다.
- [0112] 상세하게, 제1금속 나노입자가 증착 마스크로 작용하여 관통형 기공이 형성되고, 제1금속 나노입자가 에칭 마스크로 작용하여 등방 에칭에 의해 제1금속 나노입자를 공중 부유형태로 지지하는 지지부재가 형성됨에 따라, 제1금속 나노입자-관통형 기공-지지부재는 서로 동심 구조를 이루게 된다.
- [0113] 도 5를 참고하면, 제1금속 나노입자의 하부면(BS)의 중심, 지지부재의 임의의 위치에서의 지지부재 단면(210)의 중심, 제2금속 막(300)의 관통형 기공의 외주면(310)의 중심이 단일한 축(도 5에 점선으로 도시)을 이루는 동심 구조를 가질 수 있다.
- [0114] 도 6은 제1금속 나노입자(100)를 지지하는 지지부재(200)만을 도시한 일 사시도이다. 도 6의 일 예와 같이, 지지부재(200)는 제1금속 나노입자(100)의 하부면과 대응되는 형상의 단면을 가질 수 있다.
- [0115] 또한, 지지부재(200)는 제1금속 나노입자(100)와 접하는 측을 상부측으로 하고, 상부측의 대향측을 하부측으로 하여, 상부측의 단면이 하부측의 단면보다 작을 수 있다. 상세하게, 지지부재(200)는 상부측에서 하부측 방향으로 그 단면적이 증가할 수 있으며, 연속적으로 증가할 수 있다. 또한, 지지부재(200)의 측면은 평면 내지 곡면일 수 있고, 곡면은 오목한(concave)한 곡면일 수 있다.
- [0116] 제조방법적 측면에서 상술하면, 제1금속 나노입자를 에칭 마스크로, 지지부재 물질의 막을 등방 에칭하여 지지부재가 형성될 수 있다. 이에 따라, 일정 시간동안 에칭을 수행한다 하더라도 지지부재 상부측일수록 에칭액에 노출되는 시간이 길어지게 되고, 지지부재 하부측일수록 에칭액에 보다 짧은 시간동안 노출되게 된다. 또한, 지지부재의 길이가 수 내지 수백 나노미터 오더(order)로도 구현될 수 있음에 따라, 등방 식각에 의한 곡면형 측면이 뚜렷하게 나타나지 않을 수도 있으나, 등방 식각성에 의해 지지부재는 오목한 곡면의 측면을 가질 수 있다.
- [0117] 상술한 제1금속 나노입자의 하부면, 지지부재의 형상 및 그 단면 형상, 관통형 기공의 형상에 기반하여, 제1금속 나노입자 하부에 형성되는 빈 공간(E, 분석 공간)은 하부로 갈수록 그 폭이 좁아지는 테이퍼된 속빈 통 형상을 가질 수 있다. 이때, 빈 공간을 규정함에 있어 속 빈의 표현은 실질적으로 비어있지 않은 공간(지지부재의 공간)을 의미함은 물론이다.
- [0118] 제1금속 나노입자가 잘린 구 형상인 경우, 빈 공간(E, 분석 공간)은 하부로 갈수록 그 폭이 좁아지는 테이퍼된 속 빈 원통 형상을 가질 수 있다. 상술한 바와 같이, 이러한 빈 공간에는 검출대상물이 위치할 수 있다. SERS

강도는 기관 자체의 SERS 활성 못지 않게, 검출대상물과 핫 스팟간의 위치 또한 크게 영향을 미친다. 제1금속 나노입자의 하부면 에지(edge)를 포함하는 제1금속 나노입자의 표면과 제2금속 막의 관통형 기공의 에지(edge) 및 관통형 기공의 기공면을 포함한 제2금속 막의 표면 사이에 핫 스팟이 형성되는데, 구체예로, 제1금속 나노입자가 잘린 구 형상인 경우, 원형 패 루프 형태의 핫 스팟이 형성될 수 있다. 이러한 패 루프 형태의 핫 스팟을 형성하는 제1금속 나노입자와 제2금속 막에 의해 구획되는 미세한 빈 공간(E)에 검출대상물이 위치함으로써 표면증강 라만산란 강도를 현저하게 증진시킬 수 있으며, 빈 공간이 핫 스팟을 포함하고, 빈 공간의 단면 형상과 핫 스팟의 형상이 일치함에 따라, 검출 민감도 및 검출 신뢰성(재현성)을 향상시킬 수 있다.

[0119] 도 7은 단차를 갖는 지지부재(200), 상세하게, 상부지지영역(210)과 하부지지영역(220)을 포함하며 상부지지영역(210)과 하부지지영역(220)간 단차를 갖는 지지부재(200)를 세부 도시한 일 사시도이다. 도 7의 일 예에서, 상부지지영역(210)은 도 1 내지 도 6을 기반으로 상술한 지지부재에 상응할 수 있으며, 하부지지영역(220)은 상부지지영역보다 큰 직경을 가지며 상부지지영역과 단차를 이루는 원기둥을 포함한 기둥 형상일 수 있다. 도 7과 같이, 상부지지영역(210)과 하부지지영역(220)의 형상은 모두 제1금속 나노입자(100)에 의해 규정될 수 있다. 이러한 제1금속 나노입자(100)와 지지부재(200)간의 형상적 관계에 대해 보다 명료한 이해를 위해, 도 7에, 제1금속 나노입자(100), 제1금속 나노입자의 하부면(BS)과 제1금속 나노입자(100)의 투영 형상(1000)을 함께 도시하였다.

[0120] 도 7에 도시한 일 예와 같이, 상부지지영역(210)의 단면(길이 방향의 단면) 형상은 제1금속 나노입자(100)의 하부면(BS)과 대응되는 형상, 상세하게는 하부면(BS)이 축소된 형상일 수 있다. 이때, 앞서 상술한 바와 같이 축소율은 $R_1/R_0 \times 100(\%)$ 로 규정될 수 있다. 상술한 축소율은 상부지지영역(210)의 길이와 깊은 연관을 가질 수 있다. 상세하게, R_e 를 R_1 과 R_0 간의 차로 규정(즉, $R_1 = R_0 - R_e$)하는 경우, R_e 는 상부지지영역(210)의 길이와 직접적인 연관을 가질 수 있다. 구체적인 예로, R_e 는 상부지지영역(210)의 길이와 실질적으로 동일할 수 있다.

[0121] 이를 제조방법적으로 상술하면, 상부지지영역을 포함한 지지부재 형성을 위한 물질을 막(화합물 막에 상응할 수 있음) 형태로 기재 상부에 형성한 후, 막(화합물 막) 상 제1금속 나노입자를 형성하고, 형성된 제1금속 나노입자를 에칭 마스크로 하여, 막(화합물 막)을 등방 에칭하여 상부지지영역(210)이 제조될 수 있다. 이러한 등방 에칭은 방향성 없는 에칭임에 따라, 마스크인 제1금속 나노입자 하부로 R_e 의 길이만큼 에칭이 이루어질 때 막의 깊이 방향으로도 R_e 만큼 에칭될 수 있다. 이에 의해, 상부지지영역(210)의 길이(높이)는 R_e 와 실질적으로 동일할 수 있으며, $R_0 - R_1$ 과 실질적으로 동일할 수 있다. 이때, 실질적 동일이라 함은, 에천트, 에칭 부산물등의 유동성 등 동력학적(kinetic) 조건에 의해 에칭 마스크 하부와 막의 깊이 방향으로의 에칭 속도가 에칭 시간에 따라 미약하게나마 어느 정도 달라질 수 있음을 고려한 것이다. 이에 따라, 수평 방향으로의 에칭(제1금속 나노입자 하부로의 에칭) 길이와 수직 방향으로의 에칭 길이가 서로 동일함은 에칭시의 동력학적 변수에 의한 차이를 고려한 길이임을 인지하여야 한다. 습식 에칭을 이용하여 막을 패터닝하거나 소자를 제조하는 반도체 분야에 종사하는 종사자는 이러한 실질적인 동일함에 대해 명료하게 인식할 수 있을 것이다.

[0122] 반면, 상부지지영역(210)과 단차를 이루는 하부지지영역(220)의 단면(길이 방향의 단면) 형상은 제1금속 나노입자(100)의 투영(projection) 형상(100)과 대응될 수 있다. 구체적으로, 하부지지영역(220)의 단면 형상은 제1금속 나노입자(100)의 투영 형상(1000)과 실질적으로 동일한 형상일 수 있다. 앞서 상술한 바와 같이, 제2금속 막(300)의 관통형 기공 또한, 제1금속 나노입자(100)의 투영 형상과 실질적으로 동일한 형상을 가질 수 있음에 따라, 하부지지영역(220)의 측면과 제2금속 막(300)의 관통형 기공의 기공면은 서로 인접할 수 있다.

[0123] 이를 제조방법적으로 상술하면, 건식 에칭과 같은 방향성 에칭이 수행됨에 따라, 제1금속 나노입자 하부에 위치하는 막(화합물 막)은 에칭이 이루어지지 않게 되며, 제1금속 나노입자(100)의 투영 형상과 대응되는, 실질적으로는 제1금속 나노입자의 투영 형상과 동일한 단면 형상을 갖는 하부지지영역(220)이 제조될 수 있다. 이때, 하부지지영역(220)의 길이(즉, 방향성 있는 에칭으로 식각되는 깊이)는 적절히 조절될 수 있으며, 실질적인 일 예로 10nm 내지 5 μ m일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 도 7을 기반으로 상술한 지지부재가 구비되는 경우, 빈 공간의 하부는 하부지지영역(220)과 상부지지영역(210)간 단차면에 의해 규정될 수 있다. 이는 검출대상물이 위치하는 빈 공간의 폭과 빈 공간의 깊이가 서로 독립적으로 제어될 수 있음을 의미하는 것이다.

[0124] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관의 단면을 도시한 일 예이다. 도 8에 도시한 예와 같이, 기관은 제2금속 막(300) 및 공중 부유형 제1금속 나노입자(100) 하부에 위치하는 하부막(400)을 더 포함할 수 있다. 달리 상술하면, 표면증강 라만산란 기관은 기재(500), 기재 상부에 위치하는 하부막(400), 하부막(400) 상부에 위치하며 관통형 기공이 형성된 제2금속 막(300), 제2금속 막(300)의 관통형 기공에 위치하고, 지

지부재(200)에 의해 지지되며, 제2금속 막(300)과 나노 갭을 형성하는 공중 부유형 제1금속 나노입자(100)를 포함할 수 있다.

[0125] 도 8의 일 예에서, 하부막(400)은 금속막(제3금속 막) 또는 지지 부재(200)와 동일한 물질의 막일 수 있다.

[0126] 구체적으로, 하부막(400)이 지지부재(200)와 동일한 물질의 막인 경우, 지지부재(200)는 하부막(400)으로부터 연장된 것일 수 있다. 지지부재(200)가 하부막(400)으로부터 연장되었다 함은, 지지부재(200)와 하부막(400)이 물적으로 일체인 것을 의미하여, 지지부재(200)가 하부막(400)의 돌출부로 해석 가능함을 의미한다. 제조방법적 측면에서 이를 상술하면, 지지부재 및 지지부재와 일체인 하부막은, 제1금속 나노입자를 에칭 마스크로 하여, 제1금속 나노입자가 형성된 지지부재의 물질의 막(화합물 막)을 일정 깊이까지 에칭(습식 에칭 또는 습식 에칭과 건식 에칭의 순차적 에칭)함에 따라, 동시에 제조될 수 있다. 이에 의해, 지지부재 물질의 막(화합물 막)에서 에칭 후 잔류하는 막은 하부막으로, 에칭에 의해 형성되는 제1금속 나노입자 하부의 기둥은 지지부재로 규정될 수 있다. 하부막(400)이 지지부재(200)와 동일한 물질의 막인 경우, 하부막은 후술하는 금속화합물 및 반도체 화합물에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질일 수 있다. 이때, 하부막의 두께는 특별히 한정되지 않으나 10nm 내지 300nm 일 수 있다.

[0127] 그러나, 본 발명이 지지부재(200)와 하부막(400)이 동일한 물질로 이루어진 것으로 한정되는 것은 아니다. 일 예로, 하부막과 지지부재의 물질의 막이 적층된 적층막을 제조한 후, 적층막 상 제1금속 나노입자를 형성하고 이를 마스크로하여 지지부재의 물질의 막을 선택적으로 에칭 제거함으로써, 지지부재와 상이한 이종 물질의 하부막 상 지지부재를 형성할 수 있다. 이에 따라, 지지부재 및 하부막은 서로 상이한 물질일 수 있다.

[0128] 구체적으로, 지지 부재는 금속화합물 및 반도체 화합물에서 하나 또는 둘 이상 선택되며, 이와 독립적으로, 하부막은 금속, 금속화합물 및 반도체화합물에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 유리하게, 지지부재와 상이한 물질의 하부막의 일 예로, 하부막은 금속막일 수 있다. 하부막이 금속막인 경우, 기관상 광의 퍼짐을 제어할 수 있어 보다 유리하다. 상세하게, 라만산란 기관에서 핫 스팟에 의해 표면 증강된 라만 산란 광은 상부 및 하부 양방향으로 (전 방향으로) 퍼져나가게 된다. 그러나, 하부막이 금속막인 경우, 기관의 하부 방향으로 라만 산란 광이 진행하는 것을 방지하며, 핫 스팟에서 증강된 라만 산란 광의 대부분이 라만산란 기관의 상부 방향으로 퍼져나가도록 하여 광의 소실을 최소화할 수 있다. 하부막이 금속막인 경우, 하부막인 금속막의 금속은 알칼리금속, 전이금속, 전이후금속, 준금속 또는 이들의 합금(alloy)일 수 있다. 하부막인 금속막의 두께는 특별히 한정되지 않으나 10nm 내지 300nm일 수 있으며, 기관 하부로의 광 퍼짐을 효과적으로 방지하는 측면에서 50nm 내지 300nm인 것이 유리하다.

[0129] 도 8의 일 예와 같이, 기관이 하부막을 더 포함하는 경우, 상술한 빈 공간(E, 분석 공간)에서 빈 공간(E)의 하측은 기재(500)가 아닌, 하부막(400)에 의해 구획될 수 있다. 즉, 지지부재가 도 6의 일 예와 같이 단차가 존재하지 않는 지지부재인 경우, 빈 공간(E)의 하측은 기재(500) 또는 하부막(400)에 의해 구획될 수 있으며, 지지부재가 도 7의 일 예와 같이 단차가 존재하는 지지부재인 경우, 빈 공간은 하부막(400)의 존재 여부와 무관하게 하부지지영역(220)의 상측 면(단차 면)에 의해 구획될 수 있다.

[0130] 이러한 빈 공간의 하측을 구획하는 기재(500) 영역 또는 하부막(400) 영역과, 지지부재(200) 중 선택되는 하나 이상의 구성요소에 검출대상 물질과 특이적으로 결합하는 수용체가 형성될 수 있다.

[0131] 즉, 기관은 검출대상 물질과 특이적으로 결합하는 수용체를 더 포함할 수 있으며, 수용체는, 적어도, 공중 부유형 제1금속 나노입자 하부에 위치하는 기재의 표면, 하부막의 표면, 하부지지영역의 상측 면 및/또는 지지 부재의 측부 표면에 형성될 수 있다. 이때, 제1금속 나노입자 하부에 위치하는 하부막의 표면이나 기재의 표면은 제2금속 막에 의해 덮이지 않는, 즉, 제2금속 막의 관통형 기공 영역에 의해 표면으로 노출되는 하부막의 영역 또는 기재의 영역을 의미할 수 있다.

[0132] 상세하게, 수용체는 기재의 표면; 기재의 표면과 지지 부재의 측부 표면; 하부막의 표면; 하부막의 표면과 지지 부재의 측부 표면; 하부지지영역의 상측 면; 또는 하부지지영역의 상측면과 상부지지영역의 측부 표면;에 형성될 수 있다. 이러한 수용체에 의해 검출대상 물질이 상술한 빈 공간(E, 분석 공간)에 안정적으로 고정될 수 있다.

[0133] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 하부막 및 지지 부재는 서로 독립적으로, 광학적으로 투명 또는 불투명할 수 있으며, 전기적으로 전도성 또는 절연성일 수 있다. 상세하게, 지지 부재는 금속화합물 및 반도체 화합물에서 하나 또는 둘 이상 선택되며, 이와 독립적으로, 상기 하부막은 금속, 금속화합물 및 반도체화합물에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 보다 구체적으로, 지지부재는 금속화합물 및 반도체화합물

물에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질일 수 있으며, 하부막은 지지부재와 동종의 물질이거나, 금속일 수 있다.

[0134] 하부막이 금속막인 경우, 금속막의 금속은 알칼리금속, 전이금속, 전이후금속, 준금속 또는 이들의 합금(alloy)일 수 있다. 구체적으로, 금속막의 금속은 리튬, 소듐, 칼륨, 루비듐, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 타이타늄, 지르코늄, 하프늄, 마나듐, 나이오븀, 탄탈럼, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 망간, 철, 루테튬, 오스뮴, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은, 금, 아연, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 납, 비스무트, 규소, 저마늄, 안티모니, 텔루륨 또는 이들의 합금일 수 있다. 하부막 또는 지지부재의 금속 화합물은 금속 산화물(oxide), 금속 산질화물(oxyntiride), 금속 질화물(nitride), 금속 불화물을 포함하는 금속 할로겐화물(halide), 금속 탄화물(carbide) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 반도체 화합물은 반도체 산화물, 반도체 산질화물, 반도체 질화물, 반도체 탄화물, 반도체 물질에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 이때, 금속화합물의 금속은 전이금속 및 전이후 금속을 포함할 수 있고, 반도체 화합물 또는 반도체 물질의 반도체는 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 실리콘게르마늄(SiGe)등의 4족 반도체를 포함할 수 있다. 보다 상세하게, 금속 화합물 및 반도체 화합물은 ZrO_2 , ZnO , YF_3 , YbF_3 , Y_2O_3 , TiO_2 , ThF_4 , TbF_3 , Ta_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 , SiC , 다이아몬드(diamond), SiO_xN_y ($0 < x < 2$ 인 실수, $0 < y < 1.5$ 인 실수), SiO_2 , SiO , SiN_x ($1 \leq x \leq 1.5$ 인 실수), Sc_2O_3 , NdF_3 , Na_3AlF_6 , MgF_2 , LaF_3 , HfO_2 , GdF_3 , DyF_3 , CeF_3 , CaF_2 , BaF_2 , AlF_3 , Al_2O_3 , ITO(Indium-Tin Oxide), AZO(Al doped Zinc Oxide), GZO(Ga doped Zn oxide), IZO(Indium-Zinc Oxide) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0135] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 제1금속 나노입자는 투영(projection) 형상 기준, 투영 형상의 평균 지름(투영 형상과 동일한 면적의 원으로 환산시 환산된 원의 평균 지름)은 10nm 내지 500nm, 총계는 50nm 내지 250nm 일 수 있다. 제1금속 나노입자가 잘린 구 형상인 경우, 이러한 크기는, 평균 지름이 10nm 내지 500nm, 바람직하게는 50nm 내지 250nm인 구의 일 측이 잘린 것으로 해석될 수 있음은 물론이다. 그러나, 본 발명이 제1금속 나노입자의 크기에 의해 한정되는 것은 아니며, 제1금속 나노입자의 크기는 플라즈모닉 신호 강화에 유리한 크기이면 족하다.

[0136] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 지지부재의 길이는 공중 부유형 제1금속 나노입자를 안정적으로 지지하면서 가능한 핫 스팟에 인접하도록 빈 공간(E)의 하부 면이 규정될 수 있는 길이를 고려하여 조절될 수 있으나, 특별히 한정되는 것은 아니다. 이는, 상술한 바와 같이, 지지부재가 상부지지영역과 하부지지영역을 포함하는 경우, 빈 공간의 하부면과 지지부재의 길이(높이)가 서로 독립적으로 제어될 수 있기 때문이다. 실질적인 일 예로, 지지부재의 길이는 5nm 내지 1 μ m, 보다 실질적으로는 10nm 내지 500nm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0137] 나노 갭은 단차가 없는 지지부재의 경우 지지부재 자체의 길이나, 단차가 존재하는 지지부재의 경우 상부지지영역의 길이 또는 제2금속 막의 두께를 조절하여 그 크기가 조절될 수 있다. 본 발명의 사상에 따라 단지 지지부재의 길이나 제2금속 막의 두께를 조절함으로써, 나노 갭의 크기가 제어됨에 따라, 극미세한 나노 갭 또한 엄밀하게 형성될 수 있으며, 설계된 크기로부터 거의 오차를 갖지 않는 나노 갭이 형성될 수 있다. 효과적인 플라즈모닉 강화 측면에서 나노 갭은 나노미터 오더(10^0 nm order)의 크기를 갖는 극 미세한 나노 갭일 수 있으며, 구체적으로 1 nm 내지 95nm, 보다 구체적으로는 1 내지 50nm, 보다 더 구체적으로는 5 내지 20nm의 극 미세한 나노갭일 수 있으나, 본 발명이 나노 갭의 크기에 의해 한정되는 것은 아니다. 이때, 나노 갭의 크기는 제1금속 나노입자의 하부 면 에지를 포함하는 제1금속 나노입자의 표면과 제2금속 막의 관통형 기공의 기공면을 포함하는 제2금속 막의 표면간의 최단 거리로 규정될 수 있다. 일 예로, 제1금속 나노입자가 도 3(a)와 같이 구의 하부가 잘린 형상이나 잘린 캡슐형인 경우, 제1금속 나노입자의 하부 면 에지에서 최대 단면적을 갖는 면(일 예로, 구의 중심면)까지의 표면을 제1금속 나노입자의 하부 표면 영역으로 하여, 제1금속 나노입자의 하부 표면 영역과 제2금속 막의 관통형 기공의 기공면간의 최단 거리로 규정될 수 있다.

[0138] 제2금속 막의 두께는 제1금속 나노입자의 형상, 상술한 지지부재의 길이 및 기 설계된 나노 갭의 크기를 고려하여 조절될 수 있다. 이때, 도 8에 도시한 일 예와 같이, 제2금속 막의 관통형 기공의 기공면은 기울어진 면일 수 있으며, 제2금속막의 두께가 지지부재의 길이보다 클 수 있는데, 이는 제2금속 막 제조시 제1금속 나노입자의 투영 형상이 마스크의 역할을 수행하는데 따른 것이다.

[0139] 상세하게, 도 8에 도시한 일 예와 같이 제2금속 막을 제조하기 위한 제2금속의 증착시, 마스크의 역할을 수행하는 제1금속 나노입자에도 제2금속이 일부 증착될 수 있다. 이는 제2금속의 증착이 진행됨에 따라 마스크로 작용하는 제1금속 나노입자의 투영 형상이 점차적으로 커지는 효과를 야기할 수 있다. 이에 따라 후술하는 제조방법

에서와 같이, 제2금속 증착이 시작되는 시점에서 마스크로 작용하는 금속 나노입자를 제1금속 나노섬(110)으로 하고, 제2금속의 증착에 의해 제1금속 나노섬(110) 상부에 증착된 부분을 코팅층(120)이라 할 때, 제1금속 나노입자(100)는 제1금속 나노섬(110)과 코팅층(120)이 적층된 잘린 입자상일 수 있다. 상세하게, 제1금속과 제2금속이 서로 동일한 경우, 증착이 진행되며, 제1금속 나노입자는 하부면(BS), 하부면과 접하며 마스크로 사용되는 제1금속 나노 섬(110)의 곡면으로부터 기인한 하부 표면(110s) 및 하부 표면(110s)과 접하며 제1금속이 증착됨에 따라 형성되는 코팅층(120)의 상부 표면(하부 표면과 동일 내지 상이한 곡률을 가질 수 있음, 120s)을 갖는 잘린 입자상(100)으로 변화될 수 있다. 또한, 제1금속과 제2금속이 서로 상이한 경우, 증착이 진행되며 제1금속 나노입자는 하부면(BS), 하부면과 접하며 마스크로 사용되는 제1금속 나노섬(110)의 곡면으로부터 기인한 하부 표면(110s) 및 하부 표면(110s)과 접하며 제2금속의 코팅층(110)의 곡면으로부터 기인한 상부 표면(120s)을 갖는 잘린 입자상(100)일 수 있다.

[0140] 이와 같이, 제2금속의 증착이 진행됨에 따라 마스크로 작용하는 제1금속 나노입자의 투영 형상이 점차적으로 커지는 효과를 야기함에 따라, 제2금속 막(300)에서 관통형 기공의 기공면(301)이 기울어진(tapered) 면으로 형성될 수 있으며, 상세하게, 표면에 가까울수록 기공이 커지는 형태로 기울어진(tapered) 면으로 형성될 수 있다. 보다 구체적으로, 관통형 기공의 하부는 제2금속 증착 시점의 제1금속 나노입자(후술하는 제1금속 나노섬)의 투영 형상에 대응하는 크기를 가질 수 있으며, 관통형 기공의 상부는 제2금속의 증착이 완료되는 시점의 제2금속 나노입자의 투영 형상에 대응하는 크기를 가질 수 있다. 제2금속의 증착에 의해 마스크로 작용하는 나노입자의 투영 형상이 점차적으로 커짐에 따라 기울어진 면으로 기공면이 형성될 수 있는 것이다. 기공면과 기관(또는 하부막)간의 각도인 테이퍼 각(α)은 30 내지 89°, 구체적으로 50 내지 85° 일 수 있다.

[0141] 본 발명의 일 실시예에 따른 라만산란용 기관에 있어, 제2금속 막의 두께는 제2금속 막이 제1금속 나노입자에 물리적으로 접촉되지 않는 두께 미만으로 조절되면 무방하다. 상세하게, 제2금속 막의 두께(t)는 t_0 (t_0 는 제2금속 막과 제1금속 나노입자가 서로 접촉하는 두께) 미만일 수 있으며, t_0 미만의 조건 하, 설계된 나노 갭의 크기를 고려하여 그 두께가 제어될 수 있다. 실질적이며 비 한정적인 일 예로, 제2금속 막의 두께는 지지부재의 길이(L)를 기준으로 0.5L 내지 5L, 보다 구체적으로 0.5L 내지 1.5L일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0142] 종래는, 제2 금속 막의 두께는 지지부재의 길이와 동일하거나 지지부재의 길이보다 더 클 수 있다. 즉, 제2금속 막의 두께는 지지부재의 길이(L)를 기준으로 1 내지 5L, 구체적으로 1.1L 내지 1.5L일 수 있다. 이는 평면인 제1금속 나노입자의 하부면이, 제2금속 막의 막 표면과 동일하거나 보다 더 낮은 위치에 존재함을 의미하는 것이며, 제1금속 나노입자가 제2금속 막의 관통형 기공 내부에 일부 장입되어 있음을 의미하는 것이다. 이러한 경우, 관통형 기공 내부에 장입된 제1금속 나노입자의 표면과 관통형 기공의 기공면간 핫 스팟이 형성되되, 일정한 폭을 갖는 띠 형태의 페 루프로 핫스팟이 형성될 수 있어 보다 유리하다. 이러한 띠 형태의 핫 스팟은 선(line) 형태보다 더욱 강하게 신호를 증폭시킬 수 있을 뿐만 아니라, 제조 공정의 한계상 어쩔 수 없이 발생하는 공정 오차들에 의해 미치는 영향이 완화되어, 기관의 안정성을 보다 더 향상시킬 수 있다.

[0143] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 기관의 단위 면적당 제1금속 나노입자의 수인 나노구조체 밀도는 1 내지 400 개/ μm^2 , 구체적으로는 10 내지 100 개/ μm^2 , 보다 더 구체적으로는 구체적으로는 15 내지 100 개/ μm^2 일 수 있다. 제1금속 나노입자와 제2금속의 막에 의해 잘 규정된 페 곡선형 핫 스팟이 형성됨에 따라, 이러한 나노 구조체의 밀도는 곧 기관의 단위 면적 당 핫 스팟의 수인 핫 스팟 밀도로 간주될 수 있다. 이러한 고밀도의 나노구조체(핫 스팟 밀도)에 의해 검출의 민감성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0144] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란 기관에 있어, 기관은 라만산란 활성 영역과 라만산란 비 활성영역을 포함할 수 있으며, 둘 이상의 라만산란 활성 영역이 서로 이격 배열된 것일 수 있다.

[0145] 상세하게, 라만산란 활성 영역은 공중 부유형 제1금속 나노입자가 형성되고 제2금속 막과 핫 스팟을 형성하는 영역일 수 있으며, 라만산란 비 활성 영역은 공중 부유형 제1금속 나노입자가 미 형성된 영역일 수 있다. 이때, 라만산란 비 활성 영역에는 제2금속 막이 형성 또는 미형성될 수 있다.

[0146] 즉, 표면증강 라만산란 기관은 서로 이격 배열된 둘 이상의 라만산란 활성 영역에 의해, 서로 상이한 검출대상 물질들이 단일한 기관을 통해 동시에 검출 및 분석될 수 있는, 멀티플렉싱(multiplexing) 기관일 수 있다. 이때, 라만산란 활성 영역 별로, 적어도 빈 공간(E, 분석 공간) 내부에 서로 상이한 수용체가 형성될 수 있음은 물론이다.

[0147] 검출대상물은 특별히 한정되지 않으나, 생화학물질을 대표적으로 들 수 있으며, 생화학 물질은 세포 구성물질; 유전물질; 탄소화합물; 생물체의 대사에 영향을 미치는 물질; 생물체의 물질 합성에 영향을 미치는 물질; 생물

체의 물질 수송 또는 신호전달 과정에 영향을 미치는 물질;등을 포함할 수 있다. 상세하게, 생화학 물질은 고분자 유기물, 유기금속화합물, 펩타이드, 탄수화물, 단백질, 단백질 복합체, 지질, 대사체, 항원, 항체, 효소, 기질, 아미노산, 압타머, 당, 핵산, 핵산 단편, PNA(Peptide Nucleic Acid), 세포 추출물, 또는 이들의 조합등을 들 수 있다.

[0148] 수용체와 검출대상물간의 특이적 결합은 이온 결합, 공유 결합, 수소 결합, 배위 결합 또는 비공유 결합을 포함하며, 비 한정적이며 구체적인 일 예로, 수용체는 효소-기질, 항원-항체, 단백질-단백질 또는 DNA간의 상보적 결합등을 통해 검출대상물과 특이적 결합 가능한 물질일 수 있다.

[0149] 수용체는 생화학물질을 포함하는 검출대상물을 검출하는 종래의 센서분야에서, 검출대상물과 특이적으로 결합하여 검출대상물을 센서의 일 영역에 고정시키는데 사용되는 것으로 알려진 어떠한 물질이든 사용 가능하다.

[0150] 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 수용체는 적어도, 빈 공간(E)을 형성하는 하부막 표면 및/또는 지지부재 측면에 자기조립(Self-Assembly)된 자기조립단분자막(SAM; Self-Assembled Monolayer)을 포함할 수 있다.

[0151] 자기조립단분자막은 사슬기, 사슬기의 일 말단 작용기인 제1반응기, 사슬기의 다른 일 말단 작용기인 제2반응기를 포함할 수 있다. 제1반응기는 기재와 자발적으로 결합하는 반응기일 수 있으며, 제2반응기는 분석대상물질과 특이적으로 결합하는 반응기일 수 있다. 자기조립은 기재의 물질 및 자기조립단분자의 제1반응기를 적절히 설계하여 이루어질 수 있으며, 통상적으로 알려진 자기조립(자기 결합)되는 기재 물질 별 반응기의 셋(set)을 이용할 수 있다. 구체적인 예로, 제1반응기는 티올기(-SH), 카르복실기 (-COOH) 또는 아민기(-NH₂)일 수 있다. 티올기 및/또는 아민기와 자발적으로 결합하는 대표적인 기재 물질로, 금속산화물인 Au산화물, Ag산화물, Pd산화물, Pt산화물, Cu산화물, Zn산화물, Fe산화물 또는 In산화물등을 들 수 있으며, Si, SiO₂(비정질 유리를 포함함) 또는 인듐틴산화물(ITO) 등을 들 수 있다. 카르복실기와 자발적으로 결합하는 대표적인 기재물질로, SiO₂, TiO₂, SnO₂, Zn산화물 등을 들 수 있다. 자기조립단분자의 사슬기는 알칸 사슬기, 구체적으로 C3-C20의 알칸 사슬기를 들 수 있으며, 자기조립단분자의 사슬기 길이를 조절함으로써, 제2작용기에 결합하는 검출대상물을 핫 스팟 내부에 까지 위치시킬 수 있다. 즉, 빈 공간에 형성되는 수용체의 길이를 조절함으로써, 핫 스팟 기준, 수용체와 결합하는 검출대상물의 위치가 조절될 수 있다.

[0152] 제2반응기는 상술한 제1반응기와 유사하게 티올기, 카르복시기 또는 아민기등의 작용기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 제2반응기는 티올기, 카르복시기 또는 아민기등의 작용기를 통해 사슬기 말단에 결합된 효소, 기질, 항원, 항체, 단백질, DNA등을 포함할 수 있으며, 이는 생화학물질을 검출하는 분야에 속하는 종사자에게는 주지 관용의 기술이다.

[0153] 기재(500)는 지지체의 역할을 수행할 수 있으며, 열적, 화학적으로 안정한 물질이면 무방하다. 거시적 형상에서 기재는 웨이퍼 또는 필름(film)의 형상일 수 있으며, 편평한 평면형 기재 뿐만 아니라, 리세스(recess) 구조등과 같이 용도를 고려하여 표면에 요철 구조가 형성된 것일 수 있다. 물질적으로, 기재는 반도체나 세라믹일 수 있다. 반도체 기재의 비 한정적인 일 예로, 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 실리콘게르마늄(SiGe)을 포함하는 4족 반도체; 갈륨비소(GaAs), 인듐인(InP) 또는 갈륨인(GaP)을 포함하는 3-5족 반도체; 황화카드뮴(CdS) 또는 텔루르화아연(ZnTe)을 포함하는 2-6족 반도체; 황화납(PbS)을 포함하는 4-6족 반도체; 또는 이들에서 선택된 둘 이상의 물질이 각 층을 이루며 적층된 적층체를 들 수 있다. 세라믹 기재의 비한정적인 일 예로, 반도체 산화물, 반도체 질화물, 반도체 탄화물, 금속산화물, 금속탄화물, 금속질화물 또는 이들에서 선택된 둘 이상의 물질이 각 층을 이루며 적층된 적층체를 들 수 있다. 이때, 반도체 산화물, 반도체 질화물 또는 반도체 탄화물의 반도체는 4족 반도체, 3-5족 반도체, 2-6족 반도체, 4-6족 반도체 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0154] 본 발명은 상술한 표면증강 라만산란 기관을 포함하는 분자 검출용 소자를 포함한다. 이때, 분자는 상술한 생화학물질을 포함할 수 있음은 물론이다.

[0155] 구체 예로, 본 발명의 일 실시예에 따른 분자 검출용 소자는 상술한 표면증강 라만산란 기관 및 표면증강 라만산란 기관상 공중부유형 제1금속 나노입자, 제1금속 나노입자를 지지하는 지지부재 및 적어도 제2금속 막의 제1금속 나노입자와 나노갭을 형성하며 제1금속 나노입자의 둘레를 감싸는 영역을 내부에 수용하도록 형성된 미세유체 채널을 포함할 수 있다.

[0156] 구체 예로, 본 발명의 일 실시예에 따른 분자 검출용 소자는 상술한 표면증강 라만산란 기관 및 표면증강 라만산란 기관상 공중부유형 제1금속 나노입자, 제1금속 나노입자를 지지하는 지지부재 및 적어도 제2금속 막의 제1금속 나노입자와 나노갭을 형성하며 제1금속 나노입자의 둘레를 감싸는 영역을 내부에 수용하는 웰(well)을 포

함할 수 있다.

- [0157] 본 발명은 상술한 표면증강 라만산란 기관의 제조방법을 포함한다.
- [0158] 상세하게, 본 발명에 따른 표면증강 라만산란 기관의 제조방법은 a) 기재 상 금속 화합물 또는 반도체 화합물인 화합물 막을 형성하는 단계; b) 화합물 막 상 제1금속 막을 형성한 후 열처리하여 화합물 막 상 이격되어 위치하는 제1금속 나노 섬(nano island)을 제조하는 단계; c) 제1금속 나노 섬을 에칭 마스크로, 화합물 막을 일정 깊이까지 등방 에칭하는 단계; 및 d) 제1금속 나노 섬을 증착 마스크로, 에칭된 화합물 막 상 제2금속을 증착하여 제2금속 막을 형성하는 단계;를 포함한다. 이때, c) 단계의 에칭에 의해 공중 부유형 제1금속 나노 섬이 제조되며, d) 단계에 의해 제2금속이 공중 부유형 제1금속 나노섬 상부에 증착된 공중 부유형 제1금속 나노입자 및 이를 감싸는 제2금속 막이 제조될 수 있다.
- [0159] 즉, 본 발명에 따른 제조방법은 증착-열처리-등방에칭을 포함하는 에칭-증착이라는 극히 간단하고 저렴하며, 대면적 제조 가능한 공정에 의해 상술한 바와 같이 핫 스팟의 크기, 핫 스팟의 형상, 핫 스팟의 위치등이 정밀하게 제어되고, 극미세한 나노갭에 의해 라만 산란 신호가 현저하게 증강되며, 대면적에서도 균일한 SERS 활성을 갖는 고 품질의 표면증강 라만산란 기관을 제조할 수 있다.
- [0160] 상세하게, 종래와 같이 리소그래피를 이용하여 나노 구조물간 나노 갭을 형성하는 경우 정밀한 제어는 가능하나 고가의 장비 및 마스크를 사용함에 따라, 공정 구축 비용과 제조비가 매우 크며, 공정의 유지 관리 또한 어렵고, 나노 갭등을 변경하고자 하는 경우 다시 이를 구현할 수 있는 고가의 새로운 마스크 세트가 구비되어야 하는 등 설계 유연성 또한 매우 떨어지는 한계가 있다.
- [0161] 또한, 액상 환원이나 증착을 이용하여 금속 나노입자들을 형성하는 경우, 저렴한 공정이지만, 랜덤한 위치에 다양한 크기로 형성되는 금속 나노입자에 의해 나노 갭이 형성됨에 따라, 나노 갭의 크기를 정밀하게 제어할 수 없는 한계가 있으며, 나노 갭의 분포 또한 넓어 신호 증강이 상대적으로 미약하고, 정량분석이 어려우며 및 재현성이 떨어지는 등 그 한계가 있다.
- [0162] 본 발명에 따른 제조방법은 이러한 종래 기술들의 한계를 극복한 것으로, 매우 저렴하고 간단한 공정을 이용하면서도, 나노 갭의 크기가 엄밀하게 제어될 수 있으며, 대면적에서도 극히 균일한 나노 갭을 갖는 기관을 제조할 수 있다.
- [0163] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, a) 기재 상 화합물 막을 형성하는 단계는 스퍼터링등과 같은 물리적 증착, 플라즈마 도움 화학기상증착등과 같은 화학적 증착을 통해 수행될 수 있으며, 이는 증착을 통해 일정 두께의 막을 형성하는 관련 분야 종사자에게는 주지 관용의 기술이다. c) 단계의 등방 에칭을 포함하는 에칭시, 화합물 막이 잔류하도록 에칭하는 경우, a) 단계의 기재 상 형성된 화합물 막은 c)단계의 등방에칭을 포함한 에칭을 통해 상술한 라만산란용 기관의 지지부재 및 하부막으로 전환될 수 있다. 이러한 경우, 화합물 막의 두께는 상술한 지지부재의 길이 및 하부막의 두께를 합한 두께에 상응할 수 있다.
- [0164] 그러나, 본 발명이 하부막과 지지부재가 동일한 물질인 것으로 한정될 수 없음은 물론이다. a) 단계 전, 기재 상 금속 막이거나, a) 단계의 화합물 막(제1화합물 막)과 상이한 금속 화합물 또는 반도체 화합물의 막(제2화합물 막)인 하부막을 형성하는 단계가 더 수행될 수 있으며, c) 단계의 등방 에칭을 포함하는 에칭에 의해 상기 에칭 마스크로 보호되지 않은 영역에서 하부막을 표면으로 노출시킬 수 있다. 이러한 경우, 노출된 금속 막 또는 제2화합물 막의 하부막이 제조될 수 있다.
- [0165] 구체적으로, 지지부재와 하부막이 서로 상이한 화합물(금속 화합물 또는 반도체 화합물)인 경우 b) 단계 전, 기재 상, 하부막의 물질인 제2 화합물 막과 지지부재의 물질인 제1 화합물 막이 적층된 적층막이 형성될 수 있다. 이러한 적층막의 경우, 제2화합물 막의 두께는 상술한 하부막의 두께일 수 있으며, 제1화합물 막의 두께는 상술한 지지부재의 길이에 상응할 수 있다.
- [0166] 유리한 일 예인 하부막이 금속막인 경우를 보다 상세히 설명하면, a) 단계의 화합물막 형성 전, 기재 상 금속막을 형성하는 단계;가 더 수행될 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은, 기재 상 금속막을 형성하는 단계; 금속막 상부로 화합물막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 금속막 또한, 스퍼터링등과 같은 물리적 증착, 플라즈마 도움 화학기상증착등과 같은 화학적 증착등과 같은 통상의 증착을 통해 형성될 수 있다. b) 단계 전, 하부막(금속막)과 화합물막을 순차적으로 형성하는 경우, c) 단계의 등방 에칭을 포함하는 에칭에 의해, 화합물막은 지지부재로 전환되고 에칭 마스크로 보호되지 않은 영역에서 금속막은 표면으로 노출될 수 있다. 즉, c) 단계의 등방 에칭을 포함하는 에칭에 의해 에칭 마스크 하부에 위치하는 화합물막 영역은 지지부재로 전환되고 에칭 마스크 하부 이외의 화합물막 영역은 모두 제거되며 금속막이 표면으로 노출될 수 있다. 이

에, c) 단계의 등방 에칭을 포함하는 에칭에 의해 제거되는 깊이(에칭 깊이)는 화합물막 두께에 상응할 수 있다. b) 단계 전, 하부막(금속막)과 화합물막을 순차적으로 형성하는 경우, 기재상 금속막의 두께는 상술한 하부막의 두께일 수 있으며, 화합물막의 두께는 상술한 지지부재의 길이에 상응할 수 있다.

[0167] b) 단계는 화합물 막 상 제1금속 막을 형성한 후 이를 열처리하여 제1금속 나노 섬들을 제조하는 단계이다. 제1금속 막 또한 스퍼터팅등과 같은 물리적 증착, 플라즈마 도움 화학기상증착등과 같은 화학적 증착을 통해 수행될 수 있으며, 이는 증착을 통해 일정 두께의 막을 형성하는 관련 분야 종사자에게는 주지 관용의 기술이다.

[0168] 화합물 막 상 형성되는 제1금속 막의 두께는 50nm 이하, 구체적으로는 1 내지 50nm, 보다 구체적으로는 1 내지 30nm, 보다 더 구체적으로는 5 내지 20nm일 수 있다. 제1금속 막의 두께가 너무 얇은 경우 열처리에 의해 형성되는 제1금속 나노 섬의 크기가 너무 작아질 위험이 있다. 또한, 제1금속 막의 두께가 과도하게 두꺼운 경우 나노 섬이 아닌 다공막 형태의 막이 제조되거나 나노 입자화가 이루어진다 하더라도 조대한 입자가 제조될 위험이 있다.

[0169] 단일한 기관에서 서로 상이한 검출대상물들이 검출되는 멀티플렉싱 기관의 제조 또는 단일한 기재를 이용하여 다수개의 표면증강 라만산란 기관을 제조하기 위해 화합물 막 상 패턴화된 제1금속 막이 형성될 수 있다. 패턴화된 제1금속 막은 상술한 표면증강 라만 산란 활성 영역을 형성하기 위한 것으로, 기 설계된 표면증강 라만 산란 활성 영역에 대응하는 형상 및 기 설계된 표면증강 라만 산란 활성 영역의 배열에 대응하는 패턴으로 화합물 막 상에 형성될 수 있다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 패턴화된 제1금속 막은 서로 이격 배열되어 $M \times N$ (M 은 1이상의 자연수, N 은 2 이상의 자연수) 매트릭스를 형성하는 사각 내지 원형 패턴을 들 수 있다. 도 9는 기재 상 2×3 매트릭스를 형성하는 사각 패턴으로 패턴화된 제1금속 막(600)을 도시한 일 예이다. 기재 상 제1금속 막(600)이 형성되지 않은 부분은 상술한 표면증강 라만 산란 비 활성 영역에 대응할 수 있음은 물론이다.

[0170] 나노 섬화를 위한 열처리는 RTP(Rapid Thermal Process)로 수행될 수 있다. 이는 균일한 두께의 박막인 제1금속 막의 형태를 온전히 유지한 상태에서, 순간적으로, 열에너지에 의한 제1금속 막을 이루는 제1금속 원자들의 이동(diffusion)이 발생할 때, 보다 균일한 크기의 나노 섬들이 제조될 수 있기 때문이다. 이때, RTP(Rapid Thermal Process)는 텅스텐-할로겐램프와 같이 광에 의해 가열되는 통상의 RTP 장비를 이용하여 수행될 수 있음은 물론이다.

[0171] 나노 섬화를 위한 열처리 온도는 제1금속의 용점(melting point)인 $T_m(^{\circ}C)$ 을 기준으로, $0.3T_m$ 내지 $0.9T_m$, 구체적으로는 $0.5T_m$ 내지 $0.8T_m$ 일 수 있다. 상술한 온도는 미세한 나노 섬이 균일하게 형성되기 유리한 온도이다.

[0172] 열처리 시간은 물질 이동이 충분히 발생하여 재현성 있게 제1금속의 나노 섬들이 형성될 수 있는 정도의 시간이면 족하다. 제1금속 막의 두께에 따라 어느 정도 가변 가능하나, 구체적인 일 예로, 열처리 시간은 1초 내지 5분일 수 있다. 열처리 분위기는 진공, 공기 내지 불활성 분위기에서 수행될 수 있으나, 본 발명이 열처리 시간이나 열처리 분위기에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0173] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상술한 제1금속 막의 형성 및 상술한 나노 섬화를 위한 열처리를 반복 수행함으로써, 최종적으로 수득되는 제1금속 나노 섬의 밀도를 증가시킬 수 있다. 이러한 반복 수행을 통해, 나노 섬의 크기 분포를 거의 증가시키지 않으면서도 나노 섬의 밀도를 현저하게 증가시킬 수 있다. 이는 반복 수행시, 전 단계(열처리 단계)에 의해 나노 섬화 된 제1금속은 이미 그 구동력이 거의 소모된 상태이나, 화합물 막 상 새로이 형성된 제1금속 막은 입자화의 구동력을 충분히 가지고 있어, 반복 수행되는 열처리 시, 나노 섬 미 형성 영역에, 이미 형성된 나노 섬과 유사한 크기를 갖는 나노 섬들이 새로이 형성될 수 있다.

[0174] 다시 상술하면, b) 단계는 b1) 제1금속 막을 형성하는 단계 및 b2) 열처리 단계를 일 단위 공정으로, 단위 공정을 반복 수행함으로써, 화합물 막 상 제1금속 나노 섬의 밀도(단위 면적 당 제1금속 나노 섬의 수)를 증가시킬 수 있다. 이러한 단위 공정은 2 내지 4회 반복 될 수 있으나, 반복 횟수는 제조하고자 하는 제1금속 나노 섬의 밀도를 고려하여 적절히 조절될 수 있음은 물론이다. 이러한 경우, 단위 공정상 반복 형성되는 제1금속 막의 두께는 독립적으로 30nm 이하, 구체적으로는 5 내지 15nm로, 매우 얇은 제1금속 막을 형성하는 것이 좋다.

[0175] 상술한 열처리 또는 상술한 단위 공정의 반복을 통해 금속화합물 막 상 $10\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이상, 구체적으로는 $40\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이상의 극히 고밀도의 나노 섬이 형성될 수 있다.

[0176] 제1금속 막의 열처리를 통해 제조되는 제1금속 나노섬은 평면인 하부면(나노섬과 화합물 막 간의 계면)과 볼록한(convex) 곡면의 표면을 포함하는 잘린 입자상일 수 있으며, 제1금속 나노섬은 투영 형상 기준 평균 지름이 10nm 내지 500nm, 총계는 50nm 내지 250nm 일 수 있다. 그러나, 본 발명이 제1금속 나노섬의 크기에 의해 한정

되는 것은 아니며, 제1금속 나노섬의 크기는 플라즈마 신호 강화에 유리한 크기이면 족하다.

- [0177] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, c) 단계의 에칭은 등방 에칭을 포함할 수 있다. 이때, 등방 에칭은 습식 에칭일 수 있다. 즉, c) 단계는 b) 단계에서 수득되는 금속 나노 섬들을 에칭 마스크로 하여, 화합물 막을 일정 깊이까지 습식 에칭하는 단계를 포함할 수 있다. c) 단계의 에칭시, 화합물 막은 제1금속 나노 섬의 하부면(에칭 전 나노 섬과 화합물 막 간의 계면)의 면적 기준, 10 내지 80%, 종계는 30 내지 80%, 보다 종계는 40 내지 80%의 면적이 지지부재와 계면을 이룰 수 있도록 에칭될 수 있다. 이때, 상술한 바와 같이, 화합물 막 하부에 금속막을 형성하고 습식 에칭으로 금속막을 표면으로 노출시키고자 하는 경우, 습식 에칭되는 일정 깊이(에칭 깊이)는 화합물 막의 두께에 상응할 수 있음은 물론이다.
- [0178] 습식 에칭은 방향성이 없는 등방 에칭임에 따라, c) 단계의 습식 에칭에 의해공중 부유형 제1금속 나노 섬이 제조될 수 있는 것이며, 나노 섬 하부에 빈 공간(E, 분석 공간)이 형성될 수 있다.
- [0179] 도 1 내지 도 6을 기반으로 상술한 지지부재, 즉, 단차가 없는 지지부재는 습식 에칭을 통해 제조될 수 있으며, 도 7을 기반으로 상술한 단차가 존재하는 지지부재의 경우, 습식 에칭을 통해 상부지지영역이 제조될 수 있다.
- [0180] 이하, b) 단계에서 습식 에칭을 포함한 등방 에칭이 수행되는 경우와, 건식 에칭을 포함한 방향성 있는 에칭과 습식 에칭이 조합되어 수행되는 경우를 각각 상술한다.
- [0181] 단차가 없는 지지부재를 제조하고자 하는 경우, b) 단계에서 수득되는 제1금속 나노 섬을 에칭 마스크로, 화합물 막이 습식 에칭됨으로써, 제1금속 나노 섬을 지지하는 지지부재와 하부막(금속막 또는 에칭 후 잔류하는 화합물 막)이 동시에 제조될 수 있다.
- [0182] 상세하게, 습식 에칭시 제1금속 나노 섬의 하부 면(b) 단계에서의 제1금속 나노섬과 화합물 막간의 계면)의 면적 기준, 10 내지 80%의 면적이 지지부재와 계면을 이룰 수 있는 깊이로 에칭되거나, 상술한 바와 같은 축소율을 만족하는 깊이로 에칭될 수 있다. 일 예로, 화합물 막이 5nm 내지 200nm의 깊이까지 에칭 제거됨으로써, 5nm 내지 200nm의 길이를 갖는 지지부재가 제조될 수 있다. 이와 동시에 에칭 후 잔류하는 화합물 막이 하부막을 형성하거나, 또는 에칭에 의해 화합물 막(설계된 지지부재의 길이에 해당하는 두께를 갖는 화합물 막)이 제거되며 표면으로 노출되는 금속막이 하부막을 형성할 수 있다.
- [0183] 기관상 존재하는 모든 제1금속 나노 섬은 화합물 막의 표면의 잘 규정된 평면에 위치함에 따라, 에칭 후 공중 부유하는 제1금속 나노 섬의 하부 면들은 에칭 전의 화합물 막 표면이었던 잘 규정된 단일한 가상의 평면 상에 위치할 수 있다.
- [0184] 습식 에칭은 화합물 막의 물질에 따라, 이미 잘 알려진 에칭액을 사용하여 수행될 수 있다. 제거하고자 하는 물질에 따라 가변 가능하나, 구체적 일 예로, 에칭액은 황산, 질산, 붕산, 불화수소, 인산, 염산 또는 이들의 혼합 산인 에천트를 함유할 수 있다. 실질적인 일 예로, 에칭하고자 하는 화합물 막이 실리콘 산화물을 포함하는 산화물 막인 경우, 에칭액의 에천트는 불화수소의 단일산 또는 불화수소와 질산의 혼산일 수 있다. 실질적인 일 예로, 에칭하고자 하는 화합물 막이 실리콘 질화물을 포함하는 질화물 막인 경우, 에칭액의 에천트는 인산의 단일산 또는 인산과 염산의 혼산일 수 있으나, 본 발명이 에칭액에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0185] 건식 에칭은 방향성 있는 에칭으로, 금속 나노입자인 마스크에 의해 스크린(screen)되지 않은 영역을 에칭 제거할 수 있다. 건식 에칭은 플루오르 등 할로젠 원소를 포함하는 가스를 플라스마(plasma)화 하여 식각대상물을 식각하는 플라스마 에칭(plasma etching)등을 들 수 있으며, 화합물 막의 물질에 따라, 이미 잘 알려진 건식 에칭 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 습식 에칭 후 수행되는 건식 에칭에 의해, 도 7과 같은 상부 지지영역과 하부 지지영역을 포함하는 지지부재 및 하부막(건식 에칭 후 잔류하는 화합물 막 또는 금속막)이 형성될 수 있다. 이때, 하부막이 금속막인 경우 a) 단계의 화합물 막은 설계된 상부 지지영역의 길이와 설계된 하부 지지영역의 길이를 합한 두께를 가질 수 있다. 이와 달리 하부막이 건식 에칭 후 잔류하는 화합물 막인 경우, a) 단계의 화합물 막은 설계된 상부 지지영역의 길이, 설계된 하부 지지영역의 길이 및 설계된 하부막의 두께를 합한 두께를 가질 수 있다.
- [0186] 에칭이 수행된 후, 지지부재에 의해 공중 부유하는 제1금속 나노 섬을 증착 마스크로 하여 제2금속의 막을 증착하는 단계가 수행될 수 있다. 제2금속 막의 증착은 스퍼터링등과 같은 물리적 증착, 플라즈마 도움 화학기상증착등과 같은 화학적 증착을 통해서도 수행될 수 있으나, 바람직하게는, 제2금속 막은 열 증착(Thermal evaporator) 또는 전자 빔 증착(E-beam evaporator)을 포함한 방향성 있는 증착을 통해 형성될 수 있다. 이러한 방향성 있는 증착과 평면의 하부면을 갖는 공중 부유형 제1금속 나노섬을 증착 마스크로 사용하는 것에 의해 지

지지부의 측면에 제2금속의 나노입자들이 부착 및 형성되는 것을 방지할 수 있다.

- [0187] 상술한 바와 같이, 제2금속의 증착 시, 공중 부유 상태의 제1금속 나노 섬을 증착 마스크로 하여, 기재 상 균일한 두께를 갖도록 제2금속을 막 형태로 방향성 있는 증착을 수행함으로써, 나노 갭의 크기가 정밀히 조절될 수 있을 뿐만 아니라, 제1금속 나노입자와 제2금속 막의 형성과 동시에 나노 갭이 자기 정렬 방식으로 형성될 수 있다. 또한, 제1금속 나노섬을 이용한 증착 마스크 및 방향성 있는 증착은 지지부재의 측부에 입자 상의 제2금속이 형성되는 것을 방지하여, 기판에 설계에 따라 제어된 극미세 나노 갭만이 존재할 수 있도록 한다. 지지부재 측부에 부착된 랜덤한 입자(제2금속 입자)들에 의해 야기되는 나노 갭은 랜덤한 크기의 갭을 형성한다. 이러한 랜덤한 크기의 갭이 존재하는 경우 라만산란을 이용한 물질의 정량분석이 실질적으로 매우 어려워진다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은, 방향성 있는 증착 및 공중 부유 상태의 금속 나노입자의 구조에 의해, 금속 나노입자 하부의 지지부재 측면에 제2금속의 나노입자들이 형성되지 않을 수 있으며, 이는, 라만산란용 기판에 제어된 크기의 나노갭만이 존재함을 의미하는 것이다.
- [0188] d) 단계에서 증착이 수행된 후 수득되는 제1금속 나노섬인 제1금속 나노입자는, 제2금속과 제1금속이 동일한 경우 마스크로 사용된 제1금속 나노 섬이 증착 방향으로 표면 곡률이 조금 커지거나, 증착 방향으로 약간 늘어난(elongated) 형상일 수 있다. 또한, 제2금속이 제2금속과 상이한 경우, 제1금속 나노입자는 상술한 적층형 입자에 상응할 수 있다. 상세하게, 제2금속과 제1금속이 동일한 경우, 제1금속 나노입자는 하부면인 평면과 볼록한(convex) 곡면의 표면을 갖는 잘린 입자상일 수 있으며, 잘린 입자상은 상술한 잘린 구(truncated sphere) 형상 또는 잘린 캡슐 형상(truncated capsule shape)일 수 있다. 제2금속과 제1금속이 상이한 경우, 제1금속 나노입자는 평면인 하부면과 볼록한(convex) 곡면으로 이루어진 제1금속 나노섬(상술한 제1-1금속의 입자) 및 제1금속 나노섬의 볼록한 곡면의 적어도 일부를 덮도록 적층된 제2금속의 코팅층(상술한 제1-2금속의 코팅층)을 포함하는 상술한 적층형 입자가 제조될 수 있다. 이때, 제1금속 및 제2금속은 서로 독립적으로 은, 금, 백금, 팔라듐, 니켈, 알루미늄, 구리, 크롬 또는 이들의 합금일 수 있음은 물론이다.
- [0189] 기판에는 고밀도의 나노입자가 형성될 수 있어, 대면적의 기판에서도 나노입자의 분포가 균일하게 유지될 수 있다. 본 발명의 제조방법에 따른 기판은 이러한 나노입자의 균일한 분포 및 정밀하게 조절된 나노 갭(만)이 존재하는 구성에 의해, 대면적의 기판에서도 면적 평균한 표면증강라만산란의 증강된 강도가 일정하게 유지되어 분석대상물질의 정량 분석이 이루어질 수 있다.
- [0190] 제2금속 막의 두께는 5 내지 100nm일 수 있으며, 기 설계된 나노 갭의 크기를 고려하여 조절될 수 있다.
- [0191] 상술한 바와 같이, 제2금속의 증착 시, 공중 부유 상태의 금속 나노섬을 증착 마스크로 하고, 방향성 있는 증착을 이용하여, 기재 상 균일한 두께를 갖도록 제2금속을 막 형태로 증착함으로써, 나노 갭의 크기가 정밀히 조절될 수 있을 뿐만 아니라, 제1금속 나노입자와 제2금속 막의 형성과 동시에 핫 스팟이 자기 정렬 방식으로 형성될 수 있고, 나아가 지지부재 측부에 제어가 불가능한 갭을 야기하는 나노입자들이 형성되는 것을 방지할 수 있다.
- [0192] 또한, c) 단계의 등방 에칭시의 화합물 막이 에칭되는 깊이 및 d) 단계의 증착시의 제2금속 막의 두께 중 적어도 하나의 인자를 제어하여, d) 단계에서 자기 정렬 방식으로 형성되는 나노 갭의 크기가 조절될 수 있다.
- [0193] 에칭이 수행되고 제2금속 막의 형성 전, 또는 제2금속 막의 형성 후, 빈 공간(E)의 하부를 규정하는 빈 공간의 하부면 및/또는 지지부재의 표면(측면을 포함함)에 검출대상물과 특이적으로 결합하는 수용체를 형성하는 단계가 더 수행될 수 있다. 이때, 빈 공간의 하부면은 기재의 표면, 하부지지영역의 상부 표면, c) 단계의 에칭후 표면으로 노출되는 금속막의 표면 또는 c) 단계의 에칭후 잔류하는 화합물 막의 표면일 수 있음은 물론이다.
- [0194] 종계는, 제2금속 막의 형성 후, 빈 공간을 구획하는 하부막(금속막 또는 에칭 후 잔류하는 화합물 막)의 표면이나 하부지지영역의 상부 표면 및/또는 지지부재의 측부 표면에 검출대상물과 특이적으로 결합하는 수용체를 형성하는 단계가 더 수행될 수 있다. 이러한 수용체 형성은 수용체를 함유하는 용액을 빈 공간에 유입시켜, 수용체가 유전체인 지지부재와 하부막과 화학적으로 결합하여 고정되도록 함으로써 이루어질 수 있다. 그러나, 생화학물질을 검출하는 센서 분야에서 통상적으로 사용되는 수용체 부착 방법이면 어떠한 방법이든 사용 가능함은 물론이며, 본 발명이 구체적인 수용체의 형성 방법에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0195] 상술한 제조방법에서, 제1금속의 물질; 제2금속의 물질; 제1금속 나노입자(나노입자, 또는 제1금속 나노 섬)의 크기, 하부면, 형상이나 구조; 지지부재의 물질, 지지부재의 크기나 형상; 하부막의 물질이나 두께; 분석대상물질; 수용체 물질; 기재 물질이나 형상;등은 앞서 상술한 라만산란용 기판의 내용을 참고할 수 있으며, 라만산란용 기판에서 상술한 내용을 모두 포함한다.

- [0196] 도 10(a)는 실리콘 웨이퍼 2 cm x 2 cm를 기체로, 기체 상 100nm 두께의 실리콘 산화물 층을 형성하고, 실리콘 산화물 층 상에 11 nm의 Ag 막을 형성한 샘플을 관찰한 주사전자현미경 사진이며, 도 10(b)는 RTP 장비(Korea vacuum, KVR-020)를 이용하여 제조된 샘플을 15℃/sec의 승온 속도로 열처리 온도인 400℃까지 승온 한 후, 1 분 동안 열처리한 샘플을 관찰한 주사전자 현미경 사진이다.
- [0197] 도 10(b)에서 알 수 있듯이 잘린 입자형 Ag 나노입자들이 실리콘 산화물 층 상에 잘 형성된 것을 알 수 있으며, 투영 형상 기준 평균 120 nm의 크기를 갖는 Ag 나노입자들이 15 개/ μm^2 에 이르는 고밀도로 형성된 것을 알 수 있다.
- [0198] 도 11(a)는 도 10(b)의 샘플을 대상으로, 에칭액 $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}$ 1:6(v/v)을 이용하여 20 nm의 깊이로 실리콘 산화물 층을 습식 에칭한 샘플로, 하부막으로부터 연장된 지지부재 및 지지부재에 의해 지지되는 공중 부유형 Ag 나노 입자가 제조되는 것을 확인할 수 있다. 이때, 에칭액의 식각률은 4 nm/sec였으며, 에칭 시간을 조절하여 에칭되는 깊이를 제어하였다.
- [0199] 도 11(b)는 도 11(a)의 샘플의 공중 부유형 Ag 나노입자들을 증착 마스크로하여, E-beam evaporator를 사용하여 30 nm의 Ag 막을 형성한 샘플을 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 이때, Ag 막의 증착 속도는 0.7 nm/sec로, 증착 시간을 조절하여 증착되는 Ag 막의 두께를 조절하였다.
- [0200] 도 11(b)에서도 알 수 있듯이 단지 Ag 막을 형성하는 것으로 Ag 막과 Ag 나노입자 간의 링 형 핫 스팟(나노 갭)이 자기 정렬 방식으로 형성됨을 알 수 있다. 또한 도 11(b)를 통해, 공중 부유형 Ag 나노입자 하부로 빈 공간(E)이 잘 규정되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, 도 11(b)의 샘플에서 실리콘 웨이퍼 상 위치에 따른 공중 부유형 Ag 나노입자 및 Ag 금속 막에 의한 SERS 활성 구조를 관찰한 결과, 2 cm x 2 cm에 이르는 넓은 면적에서 소자가 제조되었음에도, 위치에 따른 유의미한 SERS 활성 구조의 변화는 관찰되지 않았다. 주사전자현미경 및 SERS 활성 관찰을 통해, 대면적에서도 극미세한 나노갭이 균일하게 형성된 것을 알 수 있으며, 방향성 있는 증착으로 Ag 금속 막을 제조함에 따라, 지지부재 측면등에 랜덤한 갭을 형성할 수 있는 Ag 입자들의 형성이 방지됨을 알 수 있다.
- [0201] 도 12는 단위 공정의 반복에 의한 금속 나노입자의 밀도 증가를 관찰한 사진이다. 상세하게, 도 12(a)는 실리콘 산화물 층 상에 14 nm 두께의 Ag 막을 형성한 후, RTP 장비를 이용하여 15℃/sec의 승온 속도로 400℃까지 승온 한 후, 1 분 동안 열처리한 샘플의 표면을 관찰한 주사전자 현미경 사진이며, 도 12(b)는 도 12(a)의 샘플 상에 다시 14nm 두께의 Ag 막을 형성하고, 도 12(a)의 샘플과 동일하게 다시 열처리를 수행한 후 Ag 나노입자를 관찰한 주사전자현미경 사진이다.
- [0202] 도 12(a) 및 도 12(b)를 통해 알 수 있듯이, 단위 공정의 반복에 의해, 입자의 크기나 크기 분포에는 거의 영향을 미치지 않으면서도, Ag 나노입자의 밀도가 1.5배 증가함을 확인할 수 있다.
- [0203] 도 13(a)는 실리콘 산화물 상 패터화된 Ag 막을 형성한 후 이를 관찰한 주사전자현미경 사진이며, 도 13(b)는 패터화된 Ag 막을 도 10의 샘플과 동일하게 열처리하여 제조된 Ag 나노입자를 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 도 13(a) 및 도 13(b)를 통해, 단지 유전체 막(화합물 막) 상 Ag 막을 패터화함으로써, 멀티플렉싱 가능한 표면 증강 라만산란 기관이 제조됨을 알 수 있다.
- [0204] 도 14는 도 10(b)의 샘플을 대상으로, 에칭 시간을 조절하여, 실리콘 산화물층을 32nm 깊이로 에칭 한 후, E-beam evaporator를 사용하여 30 nm 두께의 Ag 막을 증착하여 제조된 샘플들의 암시야상(dark field image)을 관찰한 사진이다.
- [0205] 도 15는 도 14의 샘플을 관찰한 주사전자현미경 사진이며, 도 15에서 알 수 있듯이, 동일한 두께의 Ag 막이 형성되어도, 에칭 깊이를 조절하여 공중 부유된 Ag 나노입자의 높이를 제어함으로써, 나노 갭의 크기가 정밀하고 균일하게 조절되는 것을 관찰할 수 있다.
- [0206] 도 16은 도 14의 샘플에서, 실리콘 산화물층의 에칭 깊이가 6 nm(도 16의 sample A), 24 nm(도 16의 sample B) 또는 32 nm(도 16의 sample C)로 조절된 샘플의 표면증강 라만산란 스펙트럼을 도시한 도면이며, 레퍼런스로 Si 기관에 에칭 전의 실리콘 산화물층 만이 형성된 샘플(도 16의 Reference only SiO_2/Si)의 표면증강 라만산란 스펙트럼 또한 함께 도시하였다. 라만산란 실험을 위해, 티올(Thiol) 작용기를 가지고 있어 샘플 금속 표면(Au, Ag 등)에 강한 화학결합을 형성할 수 있으며, 약한 광화학 반응성을 가진 벤젠티올(Benzenethiol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$)을 이용하였다. 상세하게, 제작된 샘플은 아세톤 또는 에틸 알코올 용액에서 1일 이상 보관하여 표면에 존재할 수 있

는 유기 불순물들을 제거한 후, 세척한 각각의 샘플은 2mM 벤젠티올 용액(용매: 에탄올)에서 1일 이상 반응시켰다. 반응 이후 화학결합에 의하여 강하게 흡착된 벤젠티올만이 샘플 표면에 잔류하도록 과량의 에탄올을 이용하여 세척하여 표면에 물리적으로 흡착된 과량의 벤젠티올을 제거하였다. 샘플은 질소에서 건조되어 라만분석을 위하여 밀폐 용기에 보관되었다. 라만신호는 마이크로 라만시스템(Horiba, HR-800)을 이용하여 파장 632.8nm 레이저광을 샘플에 조사하여 측정하였다. 도 16에서 나타난 1000-1100 cm^{-1} 의 영역과 1580 cm^{-1} 근처에서 관찰되는 강한 신호는 벤젠티올 고유의 SERS 신호와 일치함을 알 수 있다.

[0207] 도 16에서 알 수 있듯이 나노 캡의 크기가 변화함에 따라 표면증강 라만산란 스펙트럼상 피크의 강도가 달라짐을 확인할 수 있으며, A 샘플 및 B 샘플의 경우 1600(cm^{-1}) 파수 영역에서 C 샘플보다도 강한 피크가 발생함을 알 수 있다.

[0208] 도 17은 도 16의 샘플 B의 표면증강 라만산란 스펙트럼과 함께, 도 12(b)의 샘플의 예와 동일한 방법으로, Ag 나노입자의 밀도가 샘플 B의 Ag 나노입자 밀도보다 1.5배 증가된 샘플 E(에칭 깊이 및 Ag 막의 두께는 샘플 B와 동일)의 표면증강 라만산란 스펙트럼을 도시한 도면이다. 도 17에서, 레퍼런스로 Si 기판에 에칭 전의 실리콘 산화물층 만이 형성된 샘플(도 17의 Reference only SiO_2/Si)의 표면증강 라만산란 스펙트럼 또한 함께 도시하였다. 도 17에서 알 수 있듯이 핫 스팟의 밀도가 1.5배 증가하면서 1600(cm^{-1}) 파수 영역의 피크 또한 1.5배 증가함을 확인할 수 있다.

[0209] 도 18은 도 11(b)의 샘플과 유사하게 제조하되, 실리콘 산화물 층 상에 11 nm의 Au 막을 형성한 후, 550°C에서 1분 동안 RTP 처리한 후, 실리콘 산화물 층을 20 nm 깊이로 습식 에칭하고 e-beam evaporator를 이용하여 30 nm 두께로 Au 막(제2금속 막)을 증착한 샘플을 관찰한 주사전자현미경 사진이며, 도 19는 도 18의 샘플을 이용한 표면증강 라만산란 스펙트럼을 도시한 도면이다. 라만산란 실험은 도 16의 예와 동일하게 수행하였다. 도 19에서 알 수 있듯이 8 μW 의 극히 낮은 에너지의 레이저광을 이용하여 측정함에도 불구하고 강한 SERS 신호를 측정할 수 있었으며, 실리콘 기판의 라만신호와 비교하여 볼 때 13배 정도 강한 신호를 측정할 수 있었다.

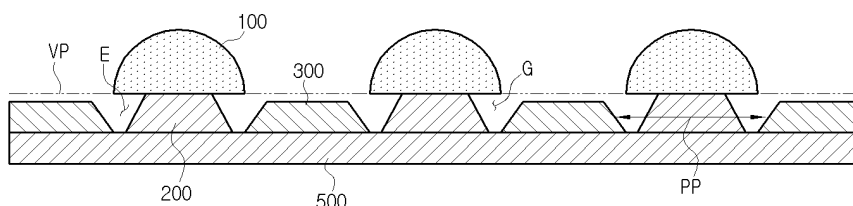
[0210] 도 20은 실리콘 웨이퍼인 기재 상 50 nm 두께의 Au 막을 형성한 후, Au 막 상 20nm의 실리콘 산화물 층을 형성한 것을 제외하고 도 18의 샘플과 동일한 방법으로 제조한 라만산란용 기판을 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 상세하게, 실리콘 웨이퍼인 기재 상 50nm 두께의 Au 막을 형성한 후, Au 막 상 20nm의 실리콘 산화물 층을 형성하고, 도 18의 샘플과 동일하게 Au 막 형성 및 RTP 열처리 한 후, 에칭액($\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}(1:6(\text{v/v}))$)을 이용하여 20 nm의 깊이로 실리콘 산화물 층을 습식 에칭하여 Au 나노입자 하부 이외의 실리콘 산화물 층을 모두 제거한 후, 도 18의 샘플과 동일하게 공중 부유형 Au 나노입자들을 증착 마스크로, 30 nm의 Au 막을 형성한 샘플을 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 도 21은 도 20 샘플의 표면증강 라만산란 스펙트럼을 도시한 도면으로, 도 20 샘플을 대상으로 도 16의 예와 동일하게 라만산란실험을 수행하였다. 도 21의 스펙트럼을 통해, 하부막으로 금속막이 구비되는 경우, 기판의 하부의 라만산란광 손실이 방지되어, 그 강도가 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0211] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

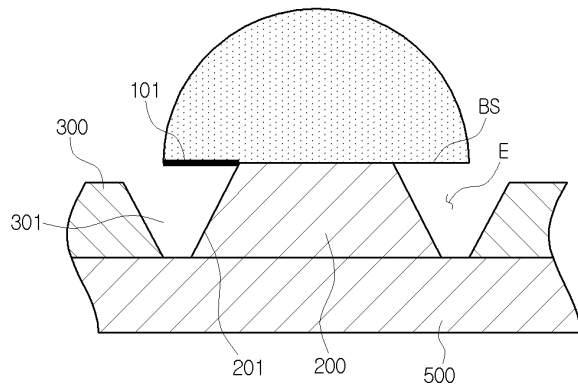
[0212] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

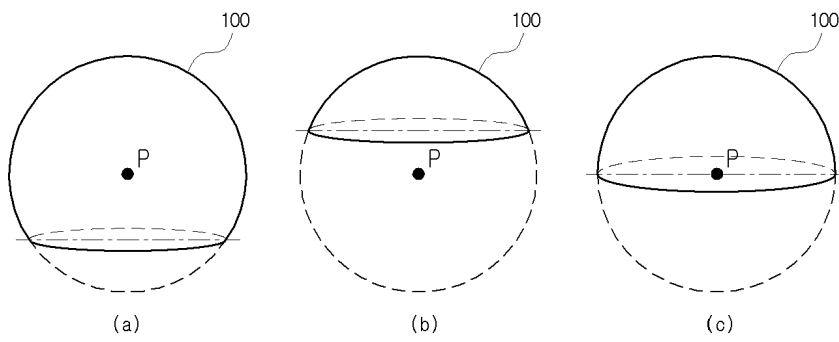
도면1



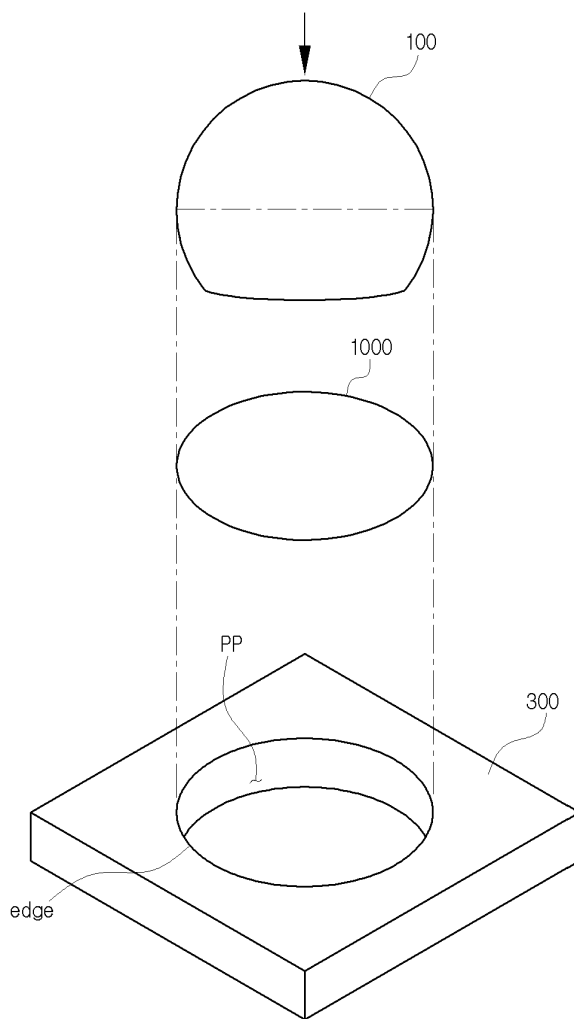
도면2



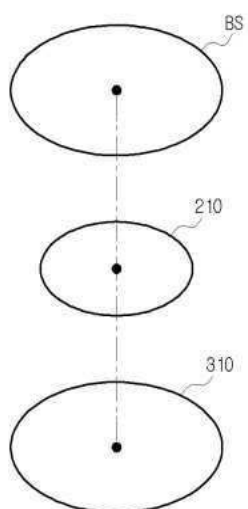
도면3



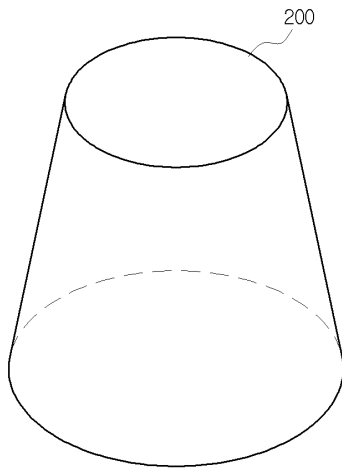
도면4



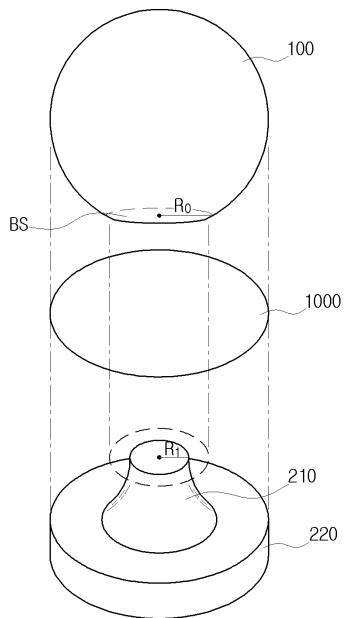
도면5



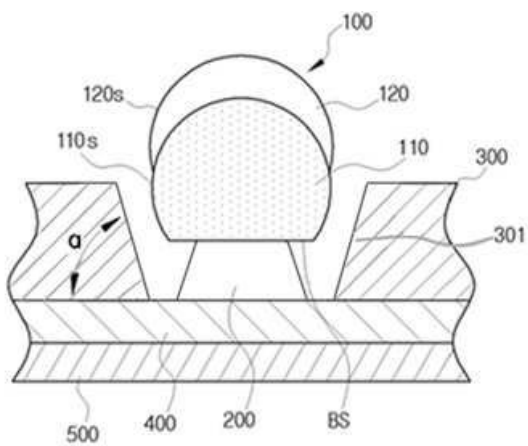
도면6



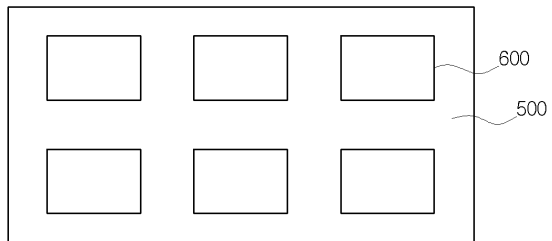
도면7



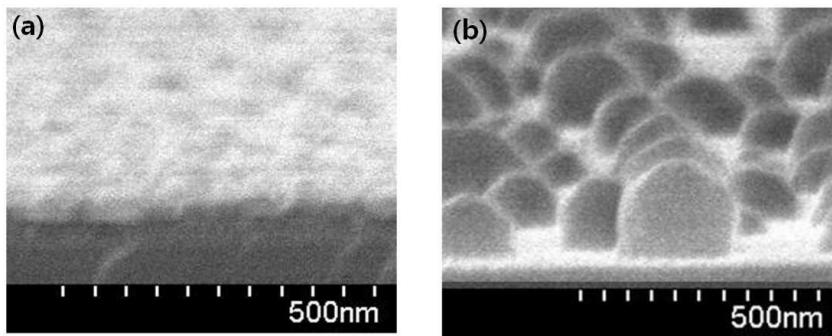
도면8



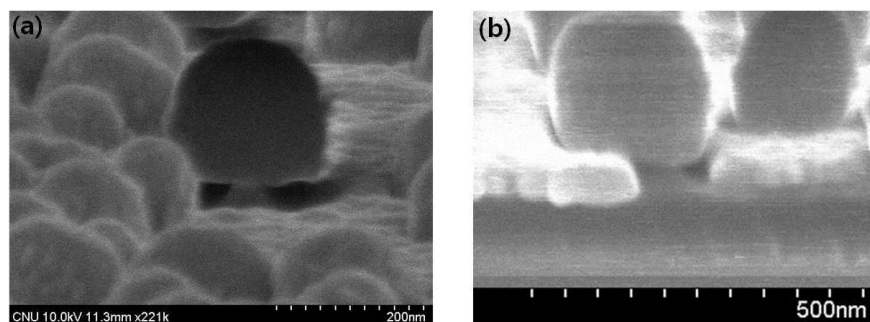
도면9



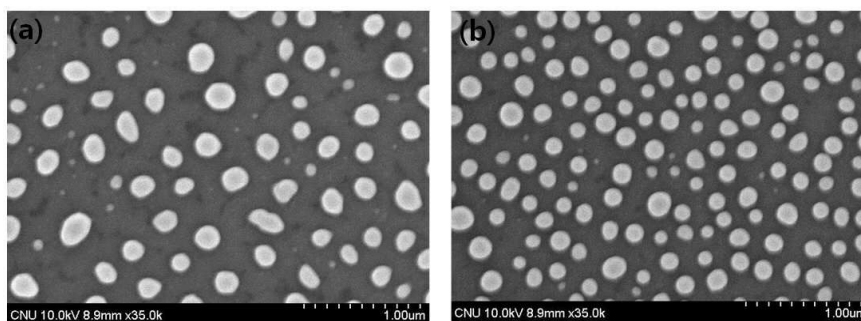
도면10



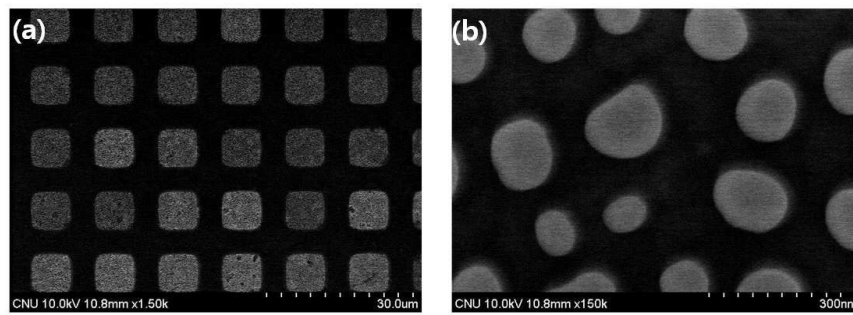
도면11



도면12



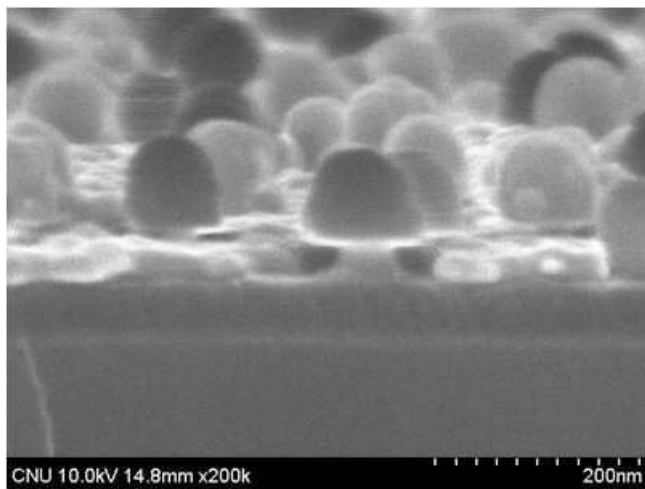
도면13



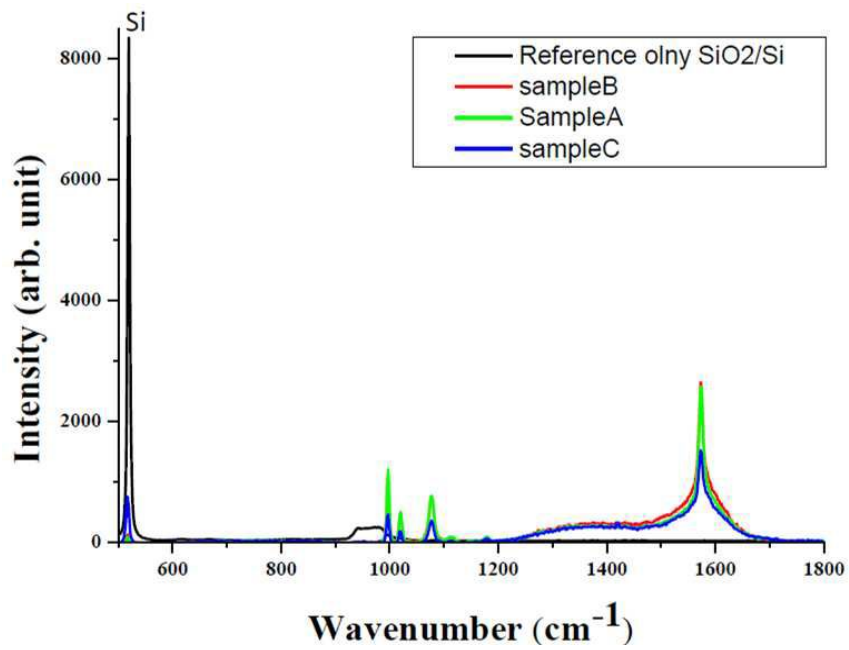
도면14



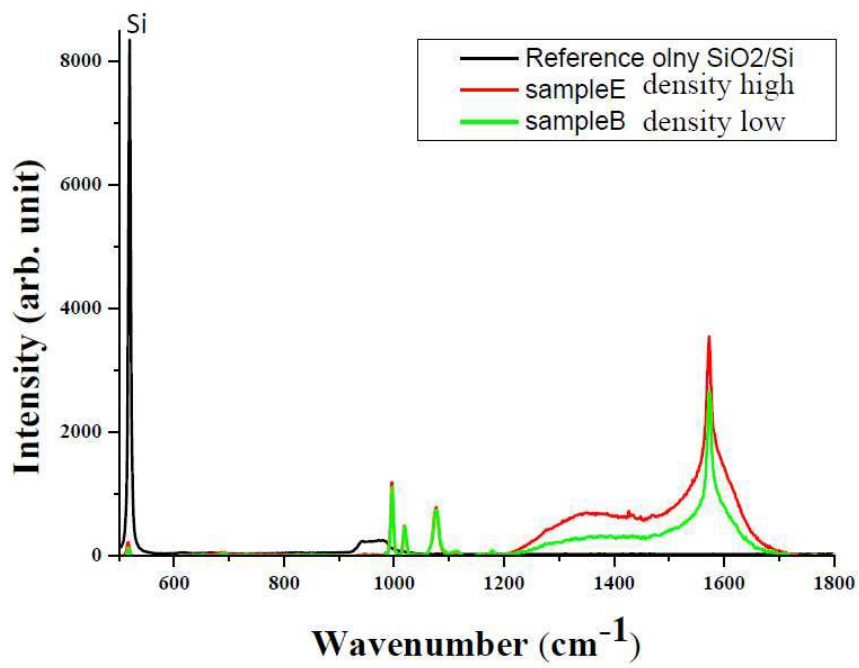
도면15



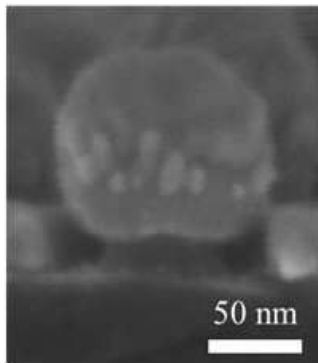
도면16



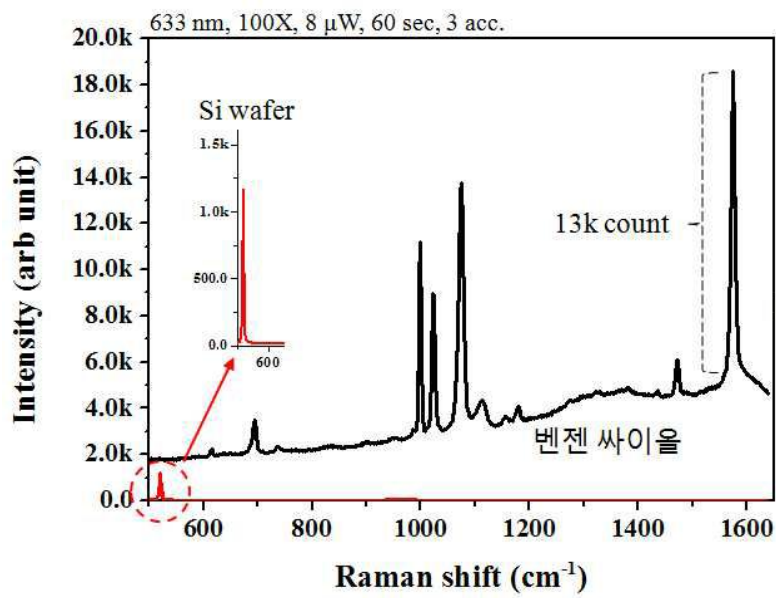
도면17



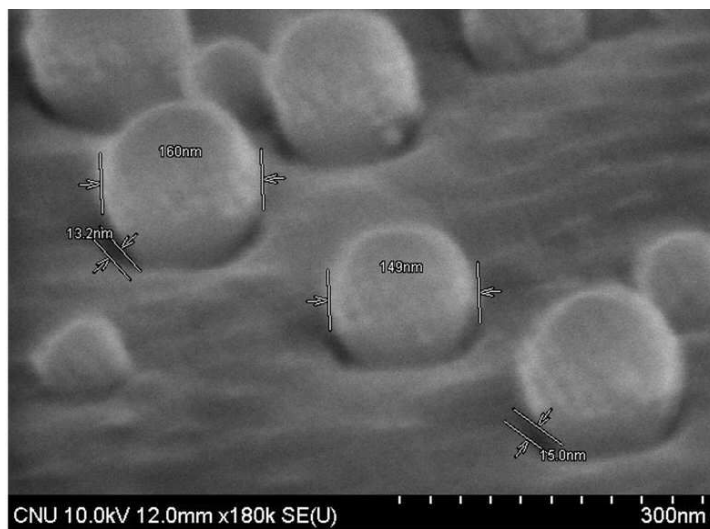
도면18



도면19



도면20



도면21

