



- (51) 국제특허분류:
G01N 21/65 (2006.01) G01J 3/44 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/008613
- (22) 국제출원일: 2014년 9월 16일 (16.09.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0112087 2013년 9월 17일 (17.09.2013) KR
- (71) 출원인: 한국기계연구원 (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정북로 156 (장동), Daejeon (KR). 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 141 (장동), Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 서영덕 (SUH, Yung Doug); 305-340 대전시 유성구 대덕대로 598, 802호 (도룡동, 더포럼 2), Daejeon (KR). 윤정흠 (YUN, Jung Heum); 621-340 경상남도 김해시 월산로 111-48, 803동 306호 (부곡동, 부영 16차 아파트), Gyeongsangnam-do (KR). 박성규 (PARK, Sung Gyu); 642-110 경상남도 창원시 성산구 토월로 32, 301호 (가음정동, 재료연구소 아파트), Gyeongsangnam-do (KR). 이혜미 (LEE, Hae Mi); 302-830 대전시 서구 대

덕대로 246, 706호 (둔산동, 넥서스밸리아파트), Daejeon (KR). 이건환 (LEE, Gun Hwan); 451-824 경기도 평택시 포승읍 감기길 21, Gyeonggi-do (KR). 김동호 (KIM, Dong Ho); 630-809 경상남도 창원시 마산회원구 양덕동 17길 22, 2동 802호 (양덕동, 경남아파트), Gyeongsangnam-do (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 이지 (EZ INTERNATIONAL PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE); 153-803 서울시 금천구 가산디지털1로 205 KCC 웰츠밸리 302~303호, (가산동), Seoul (KR).

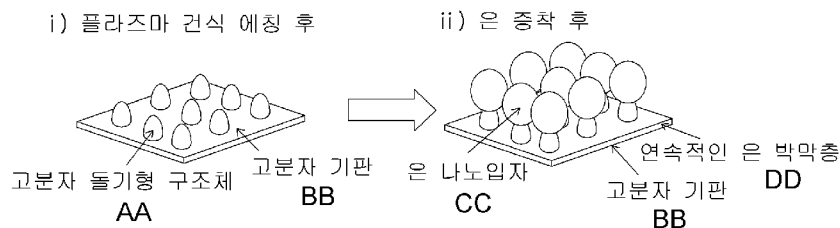
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SUBSTRATE FOR SURFACE-ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭 : 표면 증강 라만 분광용 기판 및 이의 제조방법



i) ... After dry plasma etching

ii) ... After silver deposition

AA ... Protruding-type polymer structure

BB ... Polymer substrate

CC ... Silver nanoparticle

DD ... Continuous thin silver film layer

(57) Abstract: The present invention relates to a substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy allowing surface-enhanced Raman signals to be notably improved, even in cases of long-term storage, by producing the substrate so that metal nanoparticles thereon are distanced several nanometers apart, and to a method for producing the substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy at a large scale with simple equipment and at a low production cost. The substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy, comprising metal nanoparticles thereon spaced several nanometers apart, can be manufactured at a large scale with simple equipment and at a low production cost. Additionally, as the distance between the metal nanoparticles can be reproducibly produced to be several nanometers, the Raman signals can be notably improved, and even in the case of long-term storage, the improved Raman signals can be sustained at a high level.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, **공개:**

TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은, 기판 상에 금속 나노입자들이 수 나노미터 간격으로 이격되도록 제조함으로써 표면 증강 라만 신호를 현저히 증가시킬 수 있으며, 장기간 보관하는 경우에도 현저하게 라만 신호를 증강시킬 수 있는 표면 증강 라만 분광용 기판; 및 간단한 장비와 낮은 생산비로 대면적으로 상기 표면 증강 라만 분광용 기판을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 기판 상에 수 나노미터 간격으로 이격된 금속 나노입자를 포함하는 표면 증강 라만 분광용 기판은 간단한 장비와 낮은 생산비로 대면적으로 제조할 수 있다. 또한, 상기 금속 나노입자 사이의 간격을 수 나노미터로 재현성 있게 제조할 수 있어 현저히 향상된 라만 신호 증강 효과를 나타낼 수 있으며, 장기간 보관하는 경우에도 높은 수준으로 라만 신호 증강 효과를 유지할 수 있다는 이점이 있다.

명세서

발명의 명칭: 표면 증강 라만 분광용 기관 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은, 기관 상에 금속 나노입자들이 수 나노미터 간격으로 이격되도록 제조함으로써 표면 증강 라만 신호를 현저히 증가시킬 수 있으며, 장기간 보관하는 경우에도 현저하게 라만 신호를 증강시킬 수 있는 표면 증강 라만 분광용 기관; 및 간단한 장비와 낮은 생산비로 대면적으로 상기 표면 증강 라만 분광용 기관을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 라만 산란은 입사되는 빛의 에너지가 변하는 비탄성 산란으로 빛을 특정 분자체에 가하면 분자체 고유의 진동 전이에 의해 조사된 빛과는 파장이 약간 다른 빛이 발생하는 현상을 일컫는다. 라만 분광법을 이용하면 분자의 유도 편극률 변화가 있는 비극성 분자의 경우에도 신호를 얻을 수 있고, 실제 거의 모든 유기 분자들은 고유의 라만 시프트(Raman Shift, cm^{-1})를 가지고 있다. 또한 물 분자에 의한 간섭의 영향을 받지 않으므로, 단백질, 유전자 등의 생체분자(biomolecules)의 검출에 더욱 적합하다. 한편, 라만 방출 스펙트럼의 파장은 샘플 내의 광 흡수 분자의 화학 조성 및 구조 특성을 나타내므로, 이러한 라만 신호를 분석하면 분석 대상 물질을 직접적으로 분석할 수 있다. 이와 같이, 분석 대상 물질을 직접적으로 분석할 수 있다는 이점에도 불구하고, 신호의 세기가 매우 약해 검출을 위해 고가의 장비를 필요로 하며 신호의 재현성이 낮다는 이유로 학문적 연구 이외의 분야로 실용화되는 수준에 이르지 못하였다. 이를 극복할 수 있는 방법 중의 하나로 1974년 Fleishmann 등에 의해 표면 증강 라만 산란이 보고되었다. 이들은 은(Ag)전극에 산화-환원을 반복한 후 수용액 상에서 피리딘분자를 흡착시켰을 때 10^6 배 정도로 라만 신호의 세기가 증가하는 것을 관찰하였다. 즉, 표면 증강 라만 분광이란 금속 나노구조의 주변에 표적 분자가 존재할 경우, 해당 분자의 라만 신호가 크게 증가하는 현상을 말한다.
- [4] 표면 증강 라만 산란 분석의 장점 중 하나는 일반적인 라만 분석으로는 얻기 힘든 정보를 제공할 수 있다는 것이다. 이러한 표면 증강 라만 산란 분석이 가능한지를 확인하는 방법 중 하나는 분석하고자 하는 물질이 표면과 어떻게 상호작용을 하는지를 연구하는 것이다. 즉, 분석하고자 하는 물질과 금속 표면 사이에는 여러 가지 표면 상호작용이 관여하고 있기 때문에 일반적인 라만 스펙트럼에서는 얻을 수 없는 증강된 라만 신호를 관찰할 수 있다. 표면 증강 라만 산란은 분석하고자 하는 물질이 준비된 금속표면에 흡착되거나 근접할 때 발생할 수 있다. 라만 방출을 가장 효과적으로 향상시키기 위해서는 금속과 입사광 사이에서 금속 표면의 자유 전자들이 집단적으로 진동하는 현상이

존재해야 하는데, 이를 전자기적 증강 효과의 기초가 되는 표면 플라즈몬(Surface Plasmon)이라 한다. 입사광은 금속 표면에서 표면 플라즈몬(전자기적 효과)을 발생시키고, 표면 플라즈몬은 분석물질과의 상호작용(전하 전이 효과)을 통해 라만 방출을 크게 향상시킨다.

- [5] 이러한 입사광에 의한 표면 플라즈몬의 발생 및 표면 플라즈몬과의 상호작용에 의한 라만 신호의 현저한 향상을 이루는 데에는 분석 물질이 위치한 측정 기관 표면의 거칠기가 중요한 인자이다. 따라서, 상기 기관 표면에 거칠기를 도입하기 위한 방법으로 다양한 나노조작기술을 이용하여 나노미터 수준의 기둥, 반복되는 선형의 요철 또는 나노입자 등의 나노구조물을 도입하는 방법이 이용되기도 한다.
- [6] 일반적으로 금속 나노 물질의 광학적, 전기적 특성 등을 포함한 물리, 화학적 성질들은 크기, 모양, 결정구조 등의 변화를 통해 조절할 수 있다. 특히 금, 은 등으로 이루어진 귀금속 나노입자는 가시광 영역의 빛과 강하게 공명하여 흡광 및 산란이 매우 강하게 나타난다.
- [7] 표면 플라즈몬 공명의 주파수는 금속 나노입자의 종류(일반적으로 Au, Ag, Cu, Pt, Pd, 등이 사용됨), 크기 및 형태, 분산되어 있는 용매, 레이저(입사광)의 종류 등에 따라 달라진다. 따라서, 이들을 조절하여 보다 민감한 표면증강 라만 신호를 얻을 수 있다.
- [8] 표면증강 라만 산란은 금속 입자 또는 패턴 등 나노미터 크기의 구조물을 포함하는 표면에서 표면 플라즈몬 공명을 통해 라만 신호를 획기적으로 증강시켜서 미량의 표지물질을 분석하는 기술이다. 이러한 표면증강 라만 분광 기술을 상용화하기 위해서는 재현성 문제가 해결되어야 한다. 나노입자 또는 패턴의 구조제어를 통한 라만 프로브의 제작도 이를 해결하기 위한 접근 방법 중의 하나이나, 현실적으로 개개의 나노입자 또는 패턴을 구현하는 기술에 그쳐서는 대면적의 시료로부터 재현성 있는 라만 증강 신호를 얻기에는 한계가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 다른 접근 방법 중의 하나로서, 표면증강 라만 분광용 기관을 대면적으로 패터닝하는 기술이 있다. 예컨대, 전자 빔 리소그래피(e-beam lithography), 이온 빔 밀링 (Focused ion beam milling)과 같은 하향식(top-down) 방식과 주형을 이용한 패터닝, 콜로이드 리소그래피(colloidal lithography) 등과 같은 상향식(bottom-up) 방식을 예로 들 수 있다.
- [9] 일반적으로 상향식 방법은 대규모 병렬 처리를 할 수 있고, 경제적으로 대면적의 나노구조 패터닝을 신속하게 제조할 수 있다는 특징이 있다. 이와는 반대로, 하향식 방법은 입자 크기, 모양에 대한 우수한 제어를 할 수 있으나, 고가의 비용 및 대면적 구현의 한계가 있다.
- [10] 한편, 표면증강 라만 분광 기술의 낮은 검출강도와 미량의 시료만으로도 검출이 가능하다는 특징은 바이오 센서 응용연구에 있어서 매우 매력적인 부분이다. 또한, 기존의 형광분석기술과는 달리 시료에 대한 화학적 구조에 대한 정보를 좁은 너비의 스펙트럼을 제공하며, 분자들마다 고유의 라만 신호를

가지고 있기 때문에 동시에 다중 검출이 가능하다. 이러한 표면증강 라만 분광기술이 가지고 있는 특징을 활용하여, 바이오 물질(DNA, 단백질, 세포 등) 검출연구 및 질병 진단 소자로 구현한 연구들이 활발히 보고되고 있다. 또한, 미세유체소자와 라만 분광기술을 접목하여 연속적으로 재현성 높은 표면증강 라만 진단소자의 구현이 가능하다.

[11]

[12] 이에 본 발명자들은, 간단한 장비와 낮은 생산비로 대면적으로 표면 증강 라만 분광용 기판을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 금속 나노입자 사이의 간격을 수 나노미터로 재현성있게 구현하여 라만신호를 현저히 향상시킬 뿐만 아니라 정량분석이 가능한 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법을 연구하던 중, 플라즈마 건식 에칭에 의해 고분자 기판의 표면에 상부 돌출곡면을 갖는 균일한 돌기형 구조체를 형성한 후, 진공 증착법을 이용하여 금속을 증착시키는 경우 금속박막 상에 수 나노미터 수준의 간격으로 나노입자가 배열된 표면 증강 라만 분광용 기판을 제조함으로써 상기와 같은 목적을 달성할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명의 하나의 목적은, 표면에 대면적에 걸쳐 균일하게 수 나노미터 간격으로 이격된 금속 나노입자를 포함하므로, 장시간 보관하여도 우수한 라만 신호 증진 효과를 유지하며, 재현성 있는 증강효과를 나타내므로 정량분석이 가능한 표면 증강 라만 분광용 기판을 제공하는 것이다.

[15] 본 발명의 다른 목적은, 간단한 장비와 낮은 생산비로 대면적으로 생산할 수 있고, 금속 나노입자 사이의 간격을 수 나노미터로 재현성 있게 제조할 수 있는 상기 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법을 제공하는 것이다.

[16] 본 발명의 또 다른 목적은, 광원, 상기 표면 증강 라만 분광용 기판, 및 라만분광을 검출하는 검출기를 구비한 라만분광 장치를 제공하는 것이다.

[17] 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 표면 증강 라만 분광용 기판을 준비하는 단계; 상기 기판에 분석물을 근접 또는 접촉시키는 단계; 광조사하는 단계; 및 분석물로부터 산란된 라만 분광을 검출하는 단계를 포함하는, 분석물에 대해 라만분광법을 수행하는 방법을 제공하는 것이다.

[18]

과제 해결 수단

[19] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (i) 제1표면 상에 상부 돌출곡면을 갖는 서로 이격된 돌기형 구조체들이 형성된 고분자 기판; (ii) 상기 돌기형 구조체 상에 형성된 금속 함유 나노입자; 및 (iii) 고분자 기판의 제1표면 상의 돌기형 구조체가 없는 부분의 일부 또는 전부에 형성된 금속 함유 박막층을

포함하되, 상기 금속 함유 나노입자들은 인접한 나노입자, 인접한 금속 함유 박막층 또는 둘 모두와 나노갭을 형성하여, 광 조사시 표면 플라즈몬 공명을 일으키는 것인 표면 증강 라만 분광용 기판을 제공한다.

[20] 또 다른 양태로서, 본 발명은 광원; 상기 표면 증강 라만 분광용 기판; 및 라만분광을 검출하는 검출기;를 구비한 라만분광 장치를 제공한다. 이때, 광원으로는 일반적인 라만 분광 장치에 사용되는 것과 같이 광원으로는 고출력의 입사광을 제공할 수 있는 레이저를 사용할 수 있다.

[21] 또 다른 양태로서, 본 발명은 분석물에 대해 라만분광법을 수행하는 방법에 있어서, 상기 표면 증강 라만 분광용 기판을 준비하는 단계; 상기 기판에 분석물을 근접 또는 접촉시키는 단계; 광조사하는 단계; 및 분석물로부터 산란된 라만 분광을 검출하는 단계를 포함하는 것인 방법을 제공한다.

[22]

[23] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.

[24]

[25] 본 발명에서 사용되는 용어 "표면 증강 라만 분광(surface-enhanced Raman spectroscopy; SERS)"이란, 표면 증강 라만 산란(surface-enhanced Raman scattering)이라고도 하며, 분석하고자 하는 물질이 거칠게 처리된 금속과 같은 라만활성물질 표면에 흡착되거나 수백 나노미터 이내의 거리에 위치할 때, 상기 표면의 거칠기에 의해 제공되는 표면 플라즈몬에 의해 일반 라만 세기에 비해 10^4 내지 10^6 배 이상 증가된 세기의 분석물질의 라만 산란을 측정하는 분광법을 의미한다. 일반적인 라만 산란은 입사되는 빛의 에너지가 변하는 비탄성 산란으로 빛을 특정 분자체에 가하면 분자체 고유의 진동 전이에 의해 조사된 빛과는 파장이 약간 다른 빛이 발생하는 현상을 일컫는다. 진동 전이를 분석하기 위해 널리 사용되는 다른 방법인 쌍극자 모멘트(dipole moment)를 변화시키는 진동 에너지를 측정하는 적외선 분광법과 달리, 라만 분광법을 이용하면 분자의 유도 편극률 변화가 있는 비극성 분자의 경우에도 신호를 얻을 수 있고, 실제 거의 모든 유기 분자들은 고유의 라만 시프트(Raman Shift, cm^{-1})를 가지며, 물 분자에 의한 간섭의 영향을 받지 않으므로, 단백질, 유전자 등의 생체분자(biomolecules)의 검출에 더욱 적합하다. 한편, 라만 방출 스펙트럼의 파장은 샘플 내의 광 흡수 분자의 화학 조성 및 구조 특성을 나타내므로, 이러한 라만 신호를 분석하면 분석 대상 물질을 직접적으로 분석할 수 있다. 그러나, 이러한 유용성에도 불구하고 라만 분광법은 신호의 세기가 너무 약해 검출이 어려우므로 검출을 위한 고성능의 장비를 필요로 한다는 점에서 상용화되지 못하고 있다.

[26] 따라서, 라만 신호를 증강시키기 위한 다양한 방법이 강구되고 있다. 이러한 맥락에서, 라만 신호 증강을 위한 두 가지 기본적인 메커니즘은 전자기적 및 화학적 증강을 유도하는 것이다. 특히 현저한 증강을 위해서는 전자기적 효과가 주도적인 역할을 한다. 이러한 전자기적 증강은 금속 표면의 거칠기 특성의

존재에 의존한다. 이러한 이유로 표면 증강 라만 신호는 주로 가시광선 또는 근 가시광선 영역의 여기 파장(excitation wavelength)을 갖는 금, 은, 구리 등의 주화(coinage) 금속 또는 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리 금속 표면에 흡착된 분석물질에서 나타난다. 라만 신호의 세기가 분석물질 상에 가해지는 전자기장의 제곱에 비례하며, 상기 전자기장이 거칠기 부재시 분석물에 가해지는 전자기장과 입자성 금속 거칠기로부터 발생하는 전자기장의 합으로 표현된다. 따라서, 표면 구조 즉, 거칠기를 조절하여 현저히 높은 비율로 증가된 표면 증강 라만 신호를 제공할 수 있는 기판을 제조하고자 하는 노력이 다방면으로 진행되고 있다. 몇몇 연구에 의하면, 수 나노미터 수준의 갭을 포함하는 구조물 상에서 주목할만한 라만 신호의 증가가 구현될 수 있는 것으로 보고되었다(Nat. Nanotechnology, 2010, 5(10): 732-736; Chin. Phys. Lett., 2007, 24(10): 2934-2937). 이에 본 발명자들은 대면적에 걸쳐 균일하게 분포된 나노갭을 포함하는 표면 증강 라만 분광용 기판을 제조하고자 하였으며, 돌기형 구조체들을 포함하는 고분자 기판에 진공증착법에 의해 라만활성물질인 금속을 증착시켜 돌기형 구조체 상에 특이적으로 금속 나노입자가 형성되고, 기판 상의 돌기형 구조체를 제외한 부분에는 일부 또는 전부에 걸쳐 금속 함유 박막층이 형성되며, 기판 상에 존재하는 돌기형 구조체의 간격에 따라 상기 금속 증착 공정을 달리 조절하여 형성되는 금속 나노입자의 크기를 조절함으로써 형성된 금속 나노입자들이 수 나노미터 간격으로 균일하게 배열된 표면 증강 라만 분광용 기판을 제조하였다.

[27] 본 발명에서 사용되는 용어 "표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance; SPR)"이란, 입사광에 의해 자극된 고체 또는 액체 상에서 전자의 집합적인 진동(collective oscillation)으로 광자의 진동수(frequency)가 양성핵의 복원력에 대해 진동하는 표면 전자의 자연 주파수와 일치할 때 공명조건이 확립된다. 특히 나노미터 크기의 구조물에서 나타나는 표면 플라즈몬 공명현상을 국소 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance)라고 한다. 이러한 표면 플라즈몬 공명 현상을 이용하여 금속(특히, 금 또는 은) 표면에 흡착된 물질을 분석할 수 있다.

[28] 본 발명에 따른 표면 증강 라만 분광용 기판은 구조적으로 고분자 기판의 돌기형 구조체 상에는, 예컨대 원형 또는 타원형의, 금속 나노입자가 결합된 형태를 이루고 동일 기판 내의 돌기형 구조체가 존재하지 않는 부분에는 금속 함유 박막층이 형성된 것이 특징이다. 따라서, 상기 본 발명에 따른 표면 증강 라만 분광용 기판은 돌기형 구조체 상에 도입된 수 나노미터 간격으로 이격된 나노입자 간의 표면 플라즈몬 공명뿐만 아니라, 이의 기저에 위치한 나노입자로부터 수 내지 수십 나노미터 떨어진, 고분자 기판 표면 상에 돌기형 구조체를 포함하지 않는 부분에 형성된 금속 함유 박막층에 의해 형성되는 표면 플라즈몬에 의해 상승적인 신호증강 효과를 나타낼 수 있으므로 보다 민감하게 라만 신호를 검출할 수 있다. 또한 전술한 본 발명에 따른 표면 증강 라만 분광용

기판의 구조적인 특징은 돌기형 구조체를 포함하는 고분자 기판 상에 스퍼터링 방식으로 금속을 증착시키는 경우, 증착 초기에는 기판의 전면이 노출되므로 돌기형 구조체 및 상기 구조체들 사이의 공간에 균일하게 증착되나, 증착이 진행됨에 따라 돌기형 구조체 상에 이미 스퍼터링된 입자의 의한 음영효과(shadow effect)로 인해 돌기형 구조체가 존재하지 않는 기판 표면이 이웃한 돌기형 구조체 및 상기 구조체 상에서 구형으로 성장하는 나노입자에 가려져 도달하는 금속의 양이 현저히 감소하게 되며 이에 따라 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되어 입자가 성장하는 현상에 기인한다.

[29] 또한, 고분자 기판 표면 상의 돌출형 구조체에는 불균형적인 음전하 축적이 발생하며 이로 인해 양전하 이온이나 금속 이온의 집적을 유도한다. 따라서, 상기 음전하가 축적된 돌출형 구조체 상에 금속 이온의 증착이 보다 집중되므로 돌기형 구조체 상부에 나노입자를 형성 및 성장시킬 수 있다. 이와 같이 고분자 기판의 돌기형 구조체 상에 형성되는 금속 증착은 연속적인 박막의 형태가 아니라 독립적인 구형 나노입자를 형성할 수 있다. 이는 상기 돌출형 구조체 상부에 선택적으로 축적된 음전하에 기인할 뿐만 아니라 고분자와 금속 간의 낮은 결합력 및 상기 고분자 돌기형 구조체 상부의 높은 곡률로 인해 고분자 돌기형 구조체 표면을 따라 금속 입자가 균일하게 증착되지 못하고 구조체의 측면에서는 금속입자의 낮은 결합력 즉, 낮은 젖음성으로 인해 금속입자의 성장이 억제됨으로 인한다.

[30] 따라서, 전술한 바와 같은 구조적 특징을 갖는 기판을 제공하기 위하여, 상기 이격 형성된 돌기형 구조체들은 일정간격으로 정렬된 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 상기 이격 형성된 돌기형 구조체는 10 내지 500 nm 간격으로 정렬된 것일 수 있다. 바람직하게 상기 이격 형성된 돌기형 구조체는 20 내지 200 nm 간격으로 정렬된 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 40 내지 80 nm 간격으로 정렬된 것일 수 있다. 상기 돌기형 구조체의 간격이 10 nm 미만으로 너무 가까워지면 진공증착으로 돌기형 구조체 상에 형성되어 성장하는 금속 나노입자가 수 나노미터 간격으로 배열된 입자의 독립적인 입자의 형태로 형성되지 못하고 연속적인 박막으로 제조될 수 있다. 또한 500 nm를 초과하는 간격으로 멀리 이격되어 형성되는 경우 금속 증착시 돌기형 구조체 상에 형성된 나노입자에 의한 음영효과가 적용되는 않는 영역이 넓어 돌기형 구조체가 존재하지 않는 부분에 형성되는 금속층이 두껍게 형성되면서 돌기형 구조체 상에 형성된 나노입자와의 경계가 모호해질 수 있으며, 입자 사이에 나노미터 수준의 갭을 유지하기 위해서는 상기 간극을 상쇄하기 위하여 나노입자의 크기가 비대해지면서 단위 면적당 포함되는 나노갭의 밀도가 또한 감소하여 라만 신호를 증강시킬 수 있는 스폿의 수가 감소하게 된다.

[31] 전술한 바와 같이 상기 돌기형 구조체는 상부에 돌출곡면을 갖는 것이 바람직하다. 따라서, 편평하고 각진 구조체를 제공하는 임프린팅 등의 방법보다는 에칭 등의 방법이 유리하다. 바람직하게, 상기 돌기형 구조체는

고분자 기판의 표면을 건식 에칭하여 생성되는 것일 수 있다. 상기 건식 에칭은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하여 수행되는 플라즈마 건식 에칭일 수 있으나, 고분자 기판 상에 상부에 돌출곡면을 갖는 돌기형 구조체를 제공할 수 있는 한, 당업계에 공지된 나노제작기술을 제한없이 이용할 수 있다. 바람직하게, 고분자 기판의 플라즈마 건식 에칭 공정은 당업계에 공지된 다양한 방법에 따라 진행할 수 있다. 이와 같이 고분자 기판을 플라즈마 건식 에칭하는 경우 돌기가 형성됨이 알려져 있으며, 상기 돌기의 간격 및 크기 등은 공정의 다양한 변수 예컨대, 플라즈마를 형성하는 기체의 유속 및 전력, 플라즈마에 대한 노출 시간 등을 변화시킴으로써 조절할 수 있다.

- [32] 바람직하게 상기 금속 함유 나노입자 및 금속 함유 박막층은 상부 돌출곡면을 갖는 서로 이격된 돌기형 구조체들이 형성된 고분자 기판의 제1표면에 대한 진공증착법에 의해 형성되는 것일 수 있다. 상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition)에 의해 수행되는 것이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다.
- [33] 바람직하게, 상기 돌기형 구조체 상의 금속 함유 나노입자는 구형 또는 타원형의 형태로 형성되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또한 상기 금속 함유 나노입자의 평균입경은 5 nm 내지 1 μ m인 것일 수 있다. 바람직하게, 상기 금속 함유 나노입자의 평균입경은 10 nm 내지 300 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [34] 이론적으로는 고분자 기판과 수직으로 존재하는 상기 금속 함유 나노입자의 수평방향 최대 폭(W1)은 이에 대응되는 고분자 기판과 수직인 상기 돌기형 구조체의 수평방향 최대 폭(W2)보다 같거나 크고 돌기형 구조체의 중심 간의 최단 간격(W3)보다 작은 것이 바람직하다. 예컨대, 상기 금속 함유 나노입자의 수평방향 최대 폭이 이에 대응되는 돌기형 구조체의 수평방향 최대 폭 보다 작은 경우 라만활성 증강효과를 나타내지 못하는 고분자 돌기형 구조체보다 작은 크기로 형성되는 경우 상대적으로 나노입자 간의 간격이 증가하여 보다 효과적인 라만 신호 증강 효과를 나타낼 수 없다. 한편, 상기 금속 함유 나노입자의 수평방향 최대 폭이 이에 대응되는 돌기형 구조체의 중심 간의 최단 간격보다 큰 경우 현저한 라만 신호 증강 효과를 제공할 수 있는 나노갭을 형성하지 못하고 서로 연결되어 결과적으로 연속적인 곡면의 요철을 갖는 엠보싱 표면을 제공한다.
- [35] 전술한 바와 같이 수 나노미터 수준의 갭을 포함하는 구조물 상에서 주목할만한 라만 신호의 증가를 구현할 수 있으므로, 상기 돌기형 구조체들 간의 간격 및 돌기형 구조체 상에 형성된 금속 함유 나노입자의 크기를 조절하여 상기 금속 함유 나노입자들의 이격 간격이 조절된 것인, 표면 증강 라만 분광 나노갭은 1 내지 10 nm 범위로 형성되는 것이 바람직하다.
- [36] 바람직하게 상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질인 금속, 금속 산화물

또는 금속 질화물을 함유하는 나노입자일 수 있다. 또한 표면 플라즈몬 공명에 의해 증가된 전자기장을 제공하여 이에 흡착된 분석물질의 라만 신호를 증강시킬 수 있도록 상기 금속 함유 나노입자 중의 금속은 Au, Ag, Cu, Pt 및 Pd, 및 이의 합금으로 구성된 군에서 선택된 것이 바람직하다.

- [37] 본 발명에 따른 특징적 구조를 갖는 기판을 제조하기 위해서는 플라즈마 등을 이용한 건식 에칭에 의해 규칙적으로 배열된 돌기형 구조물을 제공할 수 있도록 상기 고분자 기판은 아크릴계 고분자(Acrylic polymers), 폴리에테르설폰(Polyethersulfone; PES), 폴리시클로올레핀(Polycycloolefin; PCO), 폴리우레탄(polyurethane) 및 폴리카보네이트(polycarbonate; PC)로 구성된 군으로부터 선택되는 고분자로 형성된 고분자 자체 기판이거나, 다른 기판 상에 상기 고분자를 포함하는 강화코팅층의 형태로 코팅된 것을 사용할 수 있다. 보다 바람직하게는 아크릴계 고분자 자체 기판 또는 상기 아크릴계 고분자를 포함하는 강화코팅층이 코팅된 기판일 수 있다. 상기 아크릴계 고분자의 비제한적인 예는 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate); PMMA), 폴리메타크릴레이트(polymethacrylate), 폴리메틸아크릴레이트(poly(methyl acrylate); PMA), 폴리에틸아크릴레이트(poly(ethyl acrylate); PEA), 폴리(2-클로로에틸비닐에테르)(poly(2-chloroethyl vinyl ether); PCVE), 폴리(2-에틸헥실아크릴레이트)(poly(2-Ethylhexyl acrylate); PEHA), 폴리히드록시에틸메타크릴레이트(poly(Hydroxyethyl methacrylate); PHEMA), 폴리부틸아크릴레이트(poly(butyl acrylate); PBA), 폴리부틸메타크릴레이트(poly(butyl methacrylate); PBMA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylene naphthalate; PEN) 또는 폴리트리메틸올프로판트리아크릴레이트(poly(trimethylolpropane triacrylate); PTMPTA)이다. 상기 강화코팅층은 아크릴계, 폴리우레탄계, 에폭시계 또는 프라이머계 도료와 같은 폴리머 도료를 포함하는 것일 수 있다. 또한 상기 강화코팅층은 금속산화물, 금속황화물, 알루미늄, 실리카, 산화지르코늄 및 산화철로 구성된 군으로부터 선택되는 무기미립자를 추가로 포함하는 것일 수 있으며, 1 내지 10 μm 두께로 다른 기판 상에 코팅된 것일 수 있다.

[38]

- [39] 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 상기 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법으로서, 고분자 기판의 제1표면을 건식 에칭 처리하여, 상부 돌출곡면을 갖는 돌기형 구조체들을 서로 이격되도록 형성시키는 제1단계; 인접한 금속 함유 나노입자들 사이에 나노갭이 형성될 때까지, 금속 함유 라만활성물질을 진공증착시켜, 상기 돌기형 구조체들의 각 상부 돌출곡면 상에 금속 함유 나노입자들을, 고분자 기판의 제1표면 상의 돌기형 구조체가 없는 부분에는 금속 함유 박막층을 형성하는 제3단계를 포함하는, 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법을 제공한다.

- [40] 전술한 바와 같이, 상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition)에 의해 수행되는 것일 수 있다.
- [41] 상기 본 발명에 따른 표면 증강 라만 분광용 기관의 제조방법은 간단한 장비와 낮은 생산비로 전 면적에 걸쳐 균일한 라만신호 증강효과를 나타내는 기관을 대면적으로 제조할 수 있는 방법인 것이 특징이다. 따라서, 동일한 방법에 의해 제조된 기관은 재현성 있는 증강효과를 나타내므로 이를 이용하면 시료의 정량분석이 가능하다. 상기 대면적은 바람직하게 1 mm^2 내지 10 m^2 일 수 있다. 보다 바람직하게는 1 mm^2 내지 1000 cm^2 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 수 있는 기관의 면적은 균일하게 이격된 돌기형 구조체를 제공할 수 있는 식각 방법 및 균일하게 금속 함유 라만활성물질을 스퍼터링할 수 있는 방법에 의존한다. 따라서, 제공될 수 있는 기관의 면적은 식각방법 및 스퍼터링 방법이 발달함에 따라 증가할 수 있다.
- [42] 또한 본 발명에 따라 제조된 기관은 내구성이 우수하여 수십일간 대기중에 방치하여도 균일한 라만신호 증강효과를 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법으로 제조된 기관은 수 나노미터의 간격으로 이격된 금속을 함유한 입자를 포함하므로 대기중에 노출되어도 실질적으로 입자 사이의 수 나노미터 수준의 협소한 공간으로 공기가 출입하면서 산화반응을 일으키는 것은 용이하지 않다. 이에 따라, 종래 라만활성물질로서 금속을 이용하여 표면을 처리한 경우 공기 중에 노출되는 시간이 증가함에 따라 금속이 산화하여 라만신호 증강효과가 현저하게 감소되는 단점이 있었으나, 본 발명에 따라 제조된 기관은 수개월까지 보관하여도 여전히 높은 수준의 라만신호 증강효과를 나타낼 수 있다.
- [43] 본 발명의 구체적인 실시예에서는, 상기 기관을 이용하여 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 의 면적에 대해 32 픽셀 x 32 픽셀의 해상도로 라만 맵핑을 하여 매우 균일한 수준의 라만신호 증강효과를 나타냄을 확인하였다(도 6). 또한 동일한 실험을 300회 이상 반복하였을 때도 6% 내외의 편차를 갖는 재현성 있는 결과를 얻을 수 있음을 확인하였다(도 7). 나아가, 수십일간 대기중에 보관하면서 실험한 결과, 40일이 지난 후에도 제조 직후의 기관과 동일한 수준의 라만신호 증강효과를 나타낼 수 있음을 확인하였다(도 8).
- [44]
- [45] 또 하나의 양태로서, 본 발명은 광원; 상기 표면 증강 라만 분광용 기관; 및 라만분광을 검출하는 검출기;를 구비한 라만분광 장치를 제공한다.
- [46] 근본적으로 라만분광법의 단점의 신호의 세기가 약하다는 것이다. 따라서, 이를 극복하기 위하여 본 발명에 따른 표면 증강 라만 분광용 기관을 구비한 라만분광 장치를 구성할 수 있다. 이때, 상기 광원으로는 고밀도의 광자를 제공할 수 있는 레이저인 것이 바람직하다. 나아가, 검출기로는 검출신호를 효과적으로 증폭시킬 수 있는 PMT(photomultiplier tube), APD(avalanche photodiode), CCD(charge coupled device) 등을 구비하는 것이 바람직하다.

[47]

[48] 또 하나의 양태로서, 본 발명은 분석물에 대해 라만분광법을 수행하는 방법에 있어서, 상기 표면 증강 라만 분광용 기판을 준비하는 단계; 상기 기판에 분석물을 근접 또는 접촉시키는 단계; 광조사하는 단계; 및 분석물로부터 산란된 라만 분광을 검출하는 단계를 포함하는 것인 방법을 제공한다.

[49]

발명의 효과

[50] 본 발명에 따른 기판 상에 수 나노미터 간격으로 이격된 금속 나노입자를 포함하는 표면 증강 라만 분광용 기판은 간단한 장비와 낮은 생산비로 대면적으로 제조할 수 있다. 또한, 상기 금속 나노입자 사이의 간격을 수 나노미터로 재현성 있게 제조할 수 있어 현저히 향상된 라만 신호 증강 효과를 나타낼 수 있으며, 장기간 보관하는 경우에도 높은 수준으로 라만 신호 증강 효과를 유지할 수 있다는 이점이 있다.

[51]

도면의 간단한 설명

[52] 도 1은 본 발명에 따른 표면 증강 라만 분광용 기판의 구조 및 제조방법을 개략적으로 나타낸 도이다.

[53] 도 2는 고분자 기판 상의 돌기형 구조체의 존재여부 및 간격에 따른 금속 증착에 의해 형성되는 구조물의 차이를 개략적으로 나타낸 도이다.

[54] 도 3은 본 발명에 따른 플라즈마 처리 시간에 따른 기판 상의 돌기형 구조체의 높이 및 간격을 나타낸 도이다.

[55] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 증강 라만 분광용 기판의 표면에 대한 원자탐침현미경 이미지 및 절단면(빨간 선)에 대한 깊이 프로파일을 나타낸 도이다.

[56] 도 5는 진공증착법에 의해 고분자 기판 상의 돌기형 구조체 상에 형성된 금속 나노입자의 크기에 따른 흡광 스펙트럼의 변화를 나타낸 도이다.

[57] 도 6은 본 발명에 따른 표면 증강 라만 분광용 기판을 이용한 라만 맵핑 결과를 토대로, 각 픽셀에서 계산된 EF 값의 분포도를 도시하였다.

[58] 도 7은 본 발명에 따른 표면 증강 라만 분광용 기판의 대면적에서의 균일한 라만 신호 증강효과를 나타낸 도이다. 300회 반복하여 실시한 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 의 면적에 대해 측정된 EF 분포를 가우시안 피팅하여 획득한 각 실험으로부터의 중앙값(center value)과 FWHM의 분포를 플롯하였다.

[59] 도 8은 본 발명에 따른 표면 증강 분광 기판의 대기 중 노출에 대한 안정성 테스트 결과를 나타낸 도이다. 각 시점에서 350회 이상의 라만 맵핑을 수행하여 통계적인 EF 값을 도출하였으며, 이를 보관 기간에 대한 함수로 나타내었다. 상기 기판은 온도 22°C , 습도 40%인 대기 중에 노출시켜 보관하였다.

[60]

발명의 실시를 위한 형태

[61] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[62]

[63] 실시예 1: 나노갭을 포함하는 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조 및 특성 분석

[64]

[65] 제1단계: 플라즈마 건식 에칭에 의한 돌기형 구조체의 형성

[66] 13.56 MHz의 용량 결합 플라즈마(capacitively coupled plasma; CCP) 타입 플라즈마 전원장치(plasma power supply)를 이용하여 PANAC사로부터 구입한 188 μm 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET) 재질의 고분자 기판 상에 건식 에칭을 수행하였다. 에칭 시스템은 직경 0.23 인치의 고리형 스테인레스 스틸 튜브로 이루어진 직경 6 인치의 샤워헤드 부분과 그로부터 15 cm 간격을 두고 상부에 위치한 직경 6 인치의 전극으로 구성되었다. 구체적으로, Panac 사로부터 구매한 125 μm 두께의 고분자 기판을 전극에 부착한 후, 반응챔버의 압력이 6.7 Pa 수준의 진공상태에 도달하면, 50 sccm의 유속으로 99.999% 아르곤 기체를 샤워헤드를 통해 반응기에 주입하여 반응챔버의 압력을 22.7 Pa로 상승시켰다. 플라즈마 건식 에칭은 200W(즉, 1.1 W/cm²) 수준의 RF 전력에서 에칭시간을 변화시키면서 진행하였다. 전극 상의 셀프-바이어스(self-bias)로부터 에칭 공정 중 고분자 기판에 인가된 플라즈마 이온 에너지는 102 eV로 유추되었다. 한편, 에칭 공정 중 고분자 기판의 온도는 상온에 가까운 50 이하로 유지되었다. 상기 공정을 통해 고분자 기판 상에 형성되는 나노미터 규모의 돌기형 구조체들의 간격은 상기 에칭 공정 시간이 증가함에 따라 선형으로 증가하였으며, 상기 조건으로 1분 이하로 에칭 공정을 수행한 경우 돌기형 구조체들 간의 간격은 40 내지 80 nm 이하의 수준으로 유지되었다(도 3). 상기 고분자 돌기형 구조체의 간격 및 크기는 AFM의 단면 프로파일법을 이용하여 측정하였다.

[67]

[68] 제2단계: 금속 함유 라만활성물질 증착

[69] 상기 제1단계에 따라 제조된 고분자 기판의 돌기형 구조체를 포함하는 면에 대해 스퍼터링 진공증착법을 이용하여 라만활성물질로서 은 입자를 증착시켰다. 상기 증착은 마그네트론 멀티건(multi-gun) 스퍼터링 시스템(A-Tech System Co., Ltd., Flexlab system 100)을 이용하여 상온에서 수행하였다. 구체적으로, 상기 제1단계에서 플라즈마 건식 에칭 공정을 통해 일면에 돌기형 구조물들이 형성된 고분자 기판을 스퍼터링 시스템 내의 스퍼터링 은 타겟의 15 cm 상부에 위치한 기판 홀더에 장착하였다. 기판 장착하고 증착 챔버의 압력을 4.5×10^{-6} Torr로 감소시킨 후, 99.999% 아르곤 가스를 45 sccm의 유압으로 유입하여 공정압력 수준인 3 mTorr로 증가시켰다. 은 금속입자는 지름 4 인치의 은 타겟(Williams Advanced Materials Inc.)을 이용하여 0.13 W/cm²의 직류전원(DC

power)을 이용하여 DC 반응성 스퍼터링법을 통해 증착시켰다. 즉, RF 200W 하에서 60초간 Ar 플라즈마 전처리 공정을 통해 형성된 고분자 돌기형 구조체 상에 스퍼터링 기법으로 60nm 크기의 은 나노입자를 형성하고, 기판 상의 돌기형 구조체가 없는 부분에는 박막층을 형성하였다.

- [70] 그 결과, 고분자 기판의 돌기형 구조체 상에는 원형 또는 타원형의 은 나노입자가 결합된 형태를 이루고 동일 기판 내의 돌기형 구조체가 존재하지 않는 부분에는 은 박막층이 형성되었다.
- [71] 전술한 방법에 따라 다양한 종류의 고분자 예컨대, PC, PEN 및 PET 기판 상에 돌기형 구조체를 형성하고 은 나노입자를 증착시켜 표면 증강 라만 분광용 기판을 제조하였다.
- [72] 또한 원자탐침현미경을 이용하여 상기 은 나노입자가 도입된 고분자 표면을 스캐닝하여 형성된 은 나노입자 간의 간격 및 나노입자 최상부로부터 돌기형 구조체를 포함하지 않는 은 박막층이 형성된 기판 표면까지의 깊이를 측정하였다. 또한, 고분자 표면의 일단면의 깊이 프로파일을 도 4에 나타내었다. 그 결과 표면의 일부분에서 결손이 보이기는 하나, 돌기형 구조체 상에 형성된 은 나노입자들은 서로 수 나노미터 범위의 갭을 유지하고 있으며, 돌기형 구조체가 존재하지 않아 은 박막층이 형성되었을 기판의 바닥면까지의 깊이도 평균적으로 10 nm 내외를 유지하고 있어 바닥면에 형성된 금속 박막에 의한 추가적인 라만 신호 증강을 제공할 수 있을 것으로 기대할 수 있다.
- [73] 이와 같이 나노입자 간의 간격을 조절하여 극대화된 라만 신호 증강을 획득하는 것은 상기 제1단계의 플라즈마 건식 에칭 공정에서 공정 조건 및 시간을 조절하여 돌기형 구조체의 크기 및 간격을 조절할 뿐만 아니라 상기 제2단계의 스퍼터링에 의한 금속 증착시 스퍼터링 조건 및 시간을 조절하여 돌기형 구조체 상에 형성되어 성장하는 나노입자의 크기를 조절함으로써 달성될 수 있다.

[74]

[75] **실시예 2: 제조된 표면 증강 라만 분광용 기판의 광학적 특성**

[76]

- [77] 실시예 1에 따라 제1단계 및 제2단계에 의해 제조된 PET 고분자 기판 상에 형성된 금속 나노입자들을 포함하는 표면 증강 라만 분광용 기판의 광학적 특성을 분석하였다. 제1단계에서 돌기형 구조체의 배열간격을 조절하고 제2단계에서 금속 나노입자의 크기를 조절함으로써 최종 표면 증강 라만 분광용 기판 상에서 금속 나노입자의 배열 간격을 수 나노미터 이내가 되도록 조절할 수 있다. 이와 같이 형성된 금속 나노입자는, 도 5에 나타난 바와 같이, 입사광에 대해 특정한 파장 영역에서 높은 흡수도를 나타내는 특징적인 스펙트럼을 나타내며, 특히 형성된 나노입자의 크기에 따라 흡수 스펙트럼 상에서 최대 흡수 파장의 위치는 변화함을 확인하였다. 이러한 광학적 특성은 표면 증강 라만 분광 특성에 기여한다.

[78]

[79] 실시예 3: 제조된 표면 증강 라만 분광용 기판으로부터의 라만 신호 검출

[80]

[81] 실시예 1에 따라 제1단계 및 제2단계에 기재된 방법에 따라 제조된 본 발명의 표면 증강 라만 분광용 기판의 분석 물질에 대한 라만 신호 향상 효과를 확인하기 위하여 테스트 시약으로 벤젠티올(benzenethiol)을 사용하였다. 구체적으로, 2 μM 벤젠티올 용액 100 μl 를 2.5 cm x 1.3 cm 크기의 표면 증강 라만 분광 기판에 떨어뜨리고 1시간 동안 건조시켰다. 상기 벤젠티올이 흡착된 표면 증강 라만 분광 기판을 에탄올로 수차례 린스한 후, 질소가스를 불어 건조시켰다. 이와 같이 준비한 분석 물질이 도포된 표면 증강 라만 분광 기판의 10 μm x 10 μm 영역에서 라만 신호를 측정하여 맵핑하였다. 532 nm 파장의 레이저를 0.2 mW로 조사하였다. 라만 맵핑시, 스펙트럼을 얻는 한 지점이 회절 한계에 해당되도록 10 μm x 10 μm 의 면적을 32 픽셀 x 32 픽셀로 분할하였으며, 노출시간을 2초로 하여 스펙트럼을 얻었다. 라만 맵핑은 라만 스펙트럼을 얻고 벤젠티올의 특성피크인 998 cm^{-1} 영역에서 나타나는 신호의 면적을 계산하여 이를 증강인자(enhancement factor; EF)로 환산하였다. 10 μm x 10 μm 영역에서 총에서 EF 값으로 맵핑하였으며, 각 픽셀에서 계산된 EF 값을 도 6에 나타내었다.

[82] 도 6에 나타난 바와 같이, 10 μm x 10 μm 영역에서 총 32x32 즉, 1024개 픽셀에서 라만 신호를 측정하여 환산한 EF 값은 1.1 내지 1.4×10^7 영역에 분포하였으며 특히, 약 1.25×10^7 에서 최대 분포를 나타내는 0.1×10^7 정도의 좁은 FWHM(full-width half maximum)을 갖는 정상분포를 정상분포(가우시안)를 나타내며, 넓은 면적에서도 비교적 고른 EF 값을 나타내는 것을 확인하였다. 이는 본 발명에 따른 표면 증강 라만 분광 기판을 사용하는 경우 넓은 면적에서 균일한 신호 증강효과를 나타내므로 정성분석뿐만 아니라 정량분석에도 사용될 수 있음을 나타낸다.

[83] 나아가, 본 발명에 따른 표면 증강 라만 분광 기판에 의해 측정되는 라만 신호의 재현성을 확인하기 위하여 350회 이상 반복하여 라만 맵핑을 수행하고 통계적인 EF 값을 도출하였다. 그 결과, 단일 맵핑에서 도출된 평균값과 유사한 1.1 내지 1.7×10^7 영역에 분포하며 1.3×10^7 근처에서 최대 분포를 나타냄을 확인하였다. 아울러 각 맵핑에서의 분포도를 확인하기 위하여 FWHM을 도출하여 그 분포를 도출하였으며, 그 결과 각 맵핑의 FWHM은 평균값에 대한 0 내지 25% 수준을 나타내며 최대 분포는 10 내지 15%로 상기 단일 맵핑에서 나타난 값과 비슷한 수준을 나타냄을 확인하였다. 상기 재현성 실험은 단순히 반복 횟수만을 늘려 수행한 것이 아니라 총 5개 배치에서 제조된 샘플을 이용하여 측정한 결과를 나타낸 것이므로 동일한 제조공정을 통해 제조된 기판으로부터 재현성있는 신호증강효과를 달성할 수 있음을 확인하였다.

[84] 이에 따라, 본 발명에 따른 표면 증강 라만 분광용 기판은 대면적에 걸쳐 균일하게 신호를 증강시킬 수 있을 뿐만 아니라 수 백번 반복하여도 재현성 있는

증강효과를 나타내므로 정성분석뿐만 아니라 정량분석에도 유용하게 사용될 수 있음을 나타낸다.

[85]

[86] 실시예 4: 제조된 표면 증강 라만 분광 기관의 안정성 테스트

[87]

[88] 본 발명에 따른 표면 증강 분광 기관의 상용화를 위하여 대기 중 노출에 대한 안정성 테스트를 실시하였다. 각 시점에서 350회 이상의 라만 맵핑을 수행하여 통계적인 EF 값을 도출하였으며, 이를 보관 기간에 대한 함수로 나타내었다. 상기 기관은 온도 22°C, 습도 40%인 대기 중에 노출시켜 보관하였다. 측정 결과는 도 8에 나타내었다.

[89] 도 8에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 표면 증강 라만 분광 기관은 상온 상압의 대기 중에 40일 이상 보관하여도 제작 즉시 사용하였을 때와 유사한 수준의 신호 증강 효과($EF=1.1$ 내지 1.4×10^7)를 나타냄을 확인하였다. 이는 종래 금속 나노구조물을 포함하는 표면 증강 라만 분광 기관이 제조 후 시간이 경과함에 따라 대기 중에 노출로 인해 금속 표면이 산화하여 라만 신호 증강효과가 급격히 감소한다는 사실을 감안할 때, 표면 증강 라만 분광 기관의 상용화에 있어 중요한 해법을 제시한다.

[90]

[91] 결론적으로, 본 발명에 따른 균일하게 배열된 돌기형 구조체를 포함하는 고분자 기관 상에 진공증착법에 의해 라만활성물질인 금속을 증착시켜 돌기형 구조체 상에 크기와 간격이 조절하여 나노갭을 갖도록 배열된 나노입자를 포함하는 표면 증강 라만 분광 기관은 고가의 장비나 재료 및 복잡한 공정을 요구하지 않으므로, 간단한 공정을 통해 적은 비용으로 제조할 수 있으며, 대면적으로 제조하여도 균일한 표면을 제공할 수 있으므로, 대량생산이 용이하다. 특히, 상기 나노입자 간의 간격을 수 나노미터 수준으로 조절할 수 있으므로 현저히 향상된 라만 신호 증강 효과를 나타낼 수 있다. 또한 동일 기관 내에서 또는 동일한 방법에 의해 개별적으로 제조된 기관에서 균일하고 재현성있는 라만 신호 증강 효과를 나타내므로 시료의 정성 및 정량 분석에 활용 가능하다. 나아가 대기 중에 수십 일간 노출하여도 제작 초기와 동일한 수준의 신호 증강 효과를 나타내므로 보관이 용이하므로 상용화에 적합하다.

[92]

청구범위

- [청구항 1] (i) 제1표면 상에 상부 돌출곡면을 갖는 서로 이격된 돌기형 구조체들이 형성된 고분자 기판;
(ii) 상기 돌기형 구조체 상에 형성된 금속 함유 나노입자; 및
(iii) 고분자 기판의 제1표면 상의 돌기형 구조체가 없는 부분의 일부 또는 전부에 형성된 금속 함유 박막층을 포함하되,
상기 금속 함유 나노입자와 상기 금속 함유 박막층은 상기 제1표면 상에 금속 함유 라만활성물질을 동시에 진공증착시켜 형성되며,
상기 금속 함유 라만활성물질은 초기에는 상기 제1표면 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것
인 표면 증강 라만 분광용 기판.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 이격 형성된 돌기형 구조체들은 일정간격으로 정렬된 것인
표면 증강 라만 분광용 기판.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 이격 형성된 돌기형 구조체는 10 내지 500 nm 간격으로
정렬된 것인 표면 증강 라만 분광용 기판.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 돌기형 구조체는 고분자 기판의 표면을 건식 에칭하여
생성되는 것인 표면 증강 라만 분광용 기판.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 건식 에칭은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로
구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하여
수행되는 플라즈마 건식 에칭인 것인, 표면 증강 라만 분광용 기판.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering),
기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition)에
의해 수행되는 것인 표면 증강 라만 분광용 기판.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 돌기형 구조체 상의 금속 함유 나노입자는 구형 또는
타원형의 형태로 형성되어 있는 것인 표면 증강 라만 분광용 기판.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 금속 함유 나노입자의 평균입경은 5 nm 내지 1 μm 인 것인
표면 증강 라만 분광용 기판.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 금속 함유 나노입자의 평균입경은 10 nm 내지 300 nm인 것인
표면 증강 라만 분광용 기판.

- [청구항 10] 제1항에 있어서,
고분자 기판과 수직으로 존재하는 상기 금속 함유 나노입자의 수평방향 최대 폭(W1)은 이에 대응되는 고분자 기판과 수직인 상기 돌기형 구조체의 수평방향 최대 폭(W2)보다 같거나 크고 돌기형 구조체의 중심 간의 최단 간격(W3)보다 작은 것인 표면 증강 라만 분광용 기판.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 돌기형 구조체들 간의 간격 및 돌기형 구조체 상에 형성된 금속 함유 나노입자의 크기를 조절하여 상기 금속 함유 나노입자들의 이격 간격이 조절된 것인, 표면 증강 라만 분광용 기판.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 금속 함유 나노입자들은 인접한 금속 함유 나노입자, 인접한 금속 함유 박막층 또는 둘 모두와 나노갭을 형성하며, 상기 나노갭은 1 내지 10 nm 범위로 형성되는 것인 표면 증강 라만 분광용 기판.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 금속 함유 나노입자는 금속, 금속 산화물 또는 금속 질화물인 것인 표면 증강 라만 분광용 기판.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 금속 함유 나노입자 중의 금속은 Au, Ag, Cu, Pt 및 Pd, 및 이의 합금으로 구성된 군에서 선택된 것인 표면 증강 라만 분광용 기판.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 고분자 기판은 아크릴계 고분자(Acrylic polymers), 폴리에테르설폰 (Polyethersulfone; PES), 폴리스클로올레핀 (Polycycloolefin; PCO), 폴리우레탄 (polyurethane) 및 폴리카보네이트(polycarbonate; PC)로 구성된 군으로부터 선택되는 고분자로 형성된 고분자 자체 기판이거나, 다른 기판 상에 상기 고분자를 포함하는 강화코팅층의 형태로 코팅된 것인 표면 증강 라만 분광용 기판.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 아크릴계 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate); PMMA), 폴리메타크릴레이트(polymethacrylate), 폴리메틸아크릴레이트(poly(methyl acrylate); PMA), 폴리에틸아크릴레이트(poly(ethyl acrylate); PEA), 폴리(2-클로로에틸비닐에테르)(poly(2-chloroethyl vinyl ether); PCVE), 폴리(2-에틸헥실아크릴레이트)(poly(2-Ethylhexyl acrylate); PEHA), 폴리히드록시에틸메타크릴레이트(poly(Hydroxyethyl methacrylate); PHEMA), 폴리부틸아크릴레이트(poly(butyl

acrylate); PBA), 폴리부틸메타크릴레이트(poly(butyl methacrylate); PBMA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylene naphthalate; PEN) 및 폴리트리메틸롤프로판트리아크릴레이트(poly(trimethylolpropane triacrylate); PTMPTA)로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 표면 증강 라만 분광용 기판.

[청구항 17]

제15항에 있어서,
상기 강화코팅층은 아크릴계, 폴리우레탄계, 에폭시계 및 프라이머계 도료로 구성된 군으로부터 선택되는 폴리머 도료를 포함하는 것인 표면 증강 라만 분광용 기판.

[청구항 18]

제15항에 있어서,
상기 강화코팅층은 금속산화물, 금속황화물, 알루미늄, 실리카, 산화지르코늄 및 산화철로 구성된 군으로부터 선택되는 무기미립자를 추가로 포함하는 것인 표면 증강 라만 분광용 기판.

[청구항 19]

제15항에 있어서,
상기 강화코팅층은 1 내지 10 μm 두께로 코팅된 것인 표면 증강 라만 분광용 기판.

[청구항 20]

제1항에 기재된 표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법으로서, 고분자 기판의 제1표면을 건식 에칭 처리하여, 상부 돌출곡면을 갖는 돌기형 구조체들을 서로 이격되도록 형성시키는 제1단계; 인접한 금속 함유 나노입자들 사이에 나노갭이 형성될 때까지, 금속 함유 라만활성물질을 동시에 진공증착시켜, 상기 돌기형 구조체들의 각 상부 돌출곡면 상에 금속 함유 나노입자들을, 고분자 기판의 제1표면 상의 돌기형 구조체가 없는 부분에는 금속 함유 박막층을 형성하는 제2단계를 포함하되,
상기 금속 함유 라만활성물질은 초기에는 상기 제1표면 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것인,
표면 증강 라만 분광용 기판의 제조방법.

[청구항 21]

제20항에 있어서,
상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition)에 의해 수행되는 것인 제조방법.

[청구항 22]

광원; 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 기재된 표면 증강 라만 분광용 기판; 및 라만분광을 검출하는 검출기;를 구비한 라만분광 장치.

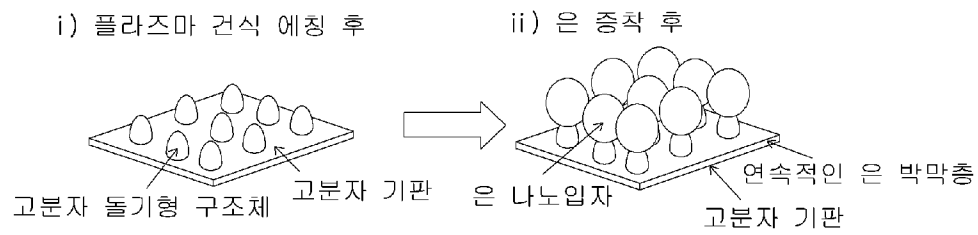
[청구항 23]

제22항에 있어서,
광원은 레이저인 것이 특징인 라만분광 장치.

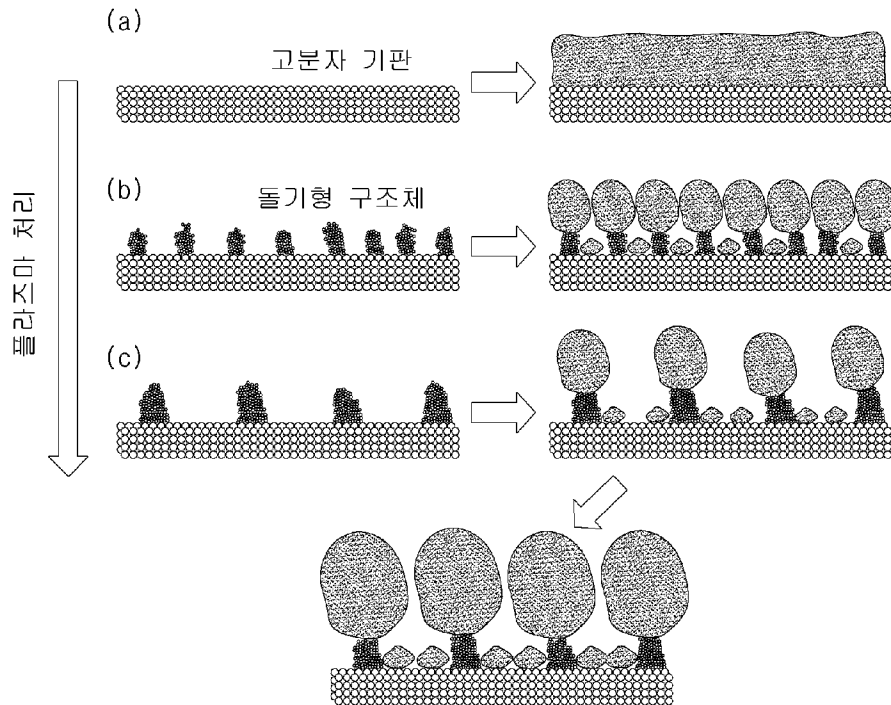
[청구항 24]

분석물에 대해 라만분광법을 수행하는 방법에 있어서,
제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 기재된 표면 증강 라만 분광용
기판을 준비하는 단계;
상기 기판에 분석물을 근접 또는 접촉시키는 단계;
광조사하는 단계; 및
분석물로부터 산란된 라만 분광을 검출하는 단계를 포함하는 것인
방법.

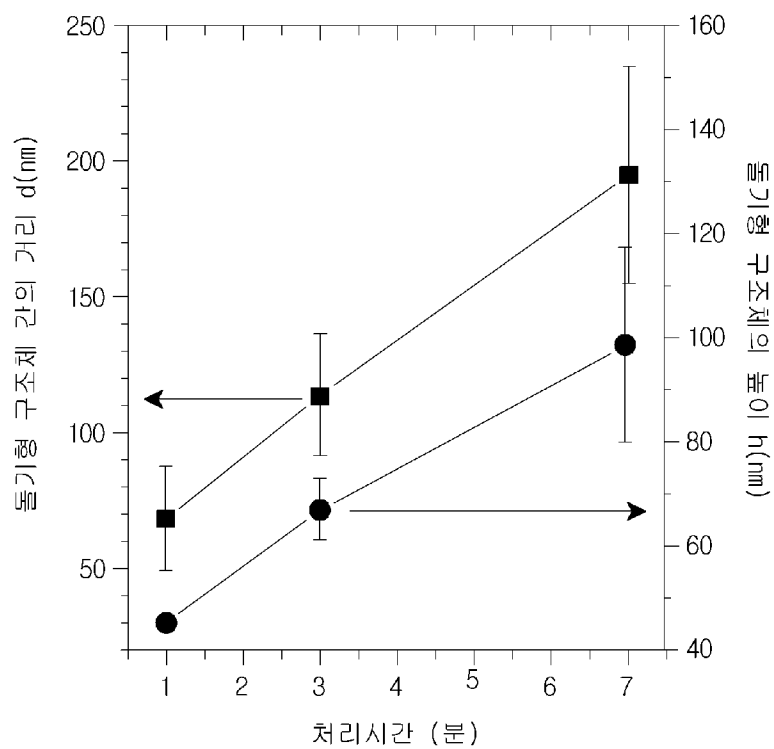
[Fig. 1]



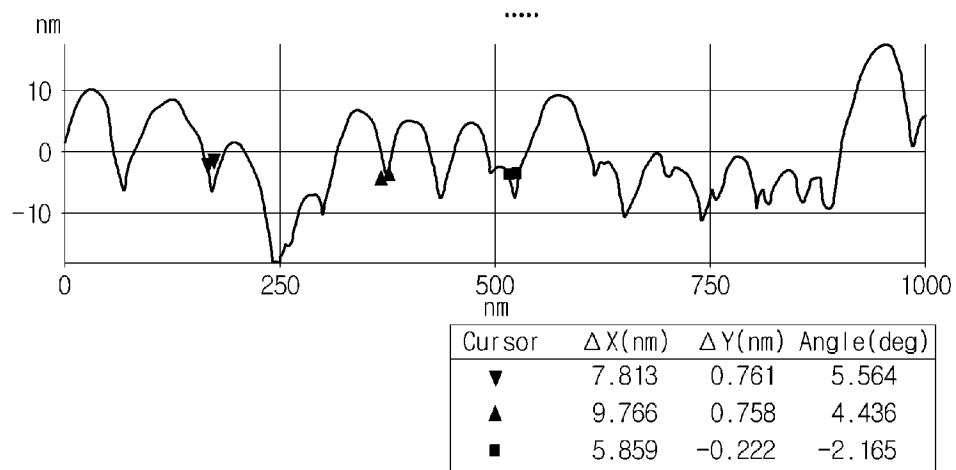
[Fig. 2]



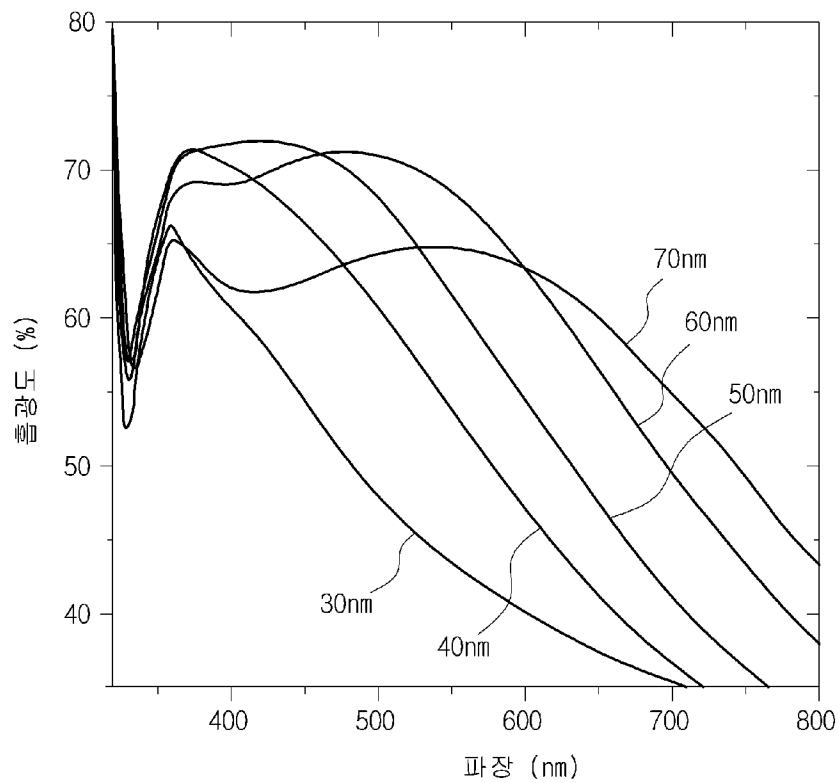
[Fig. 3]



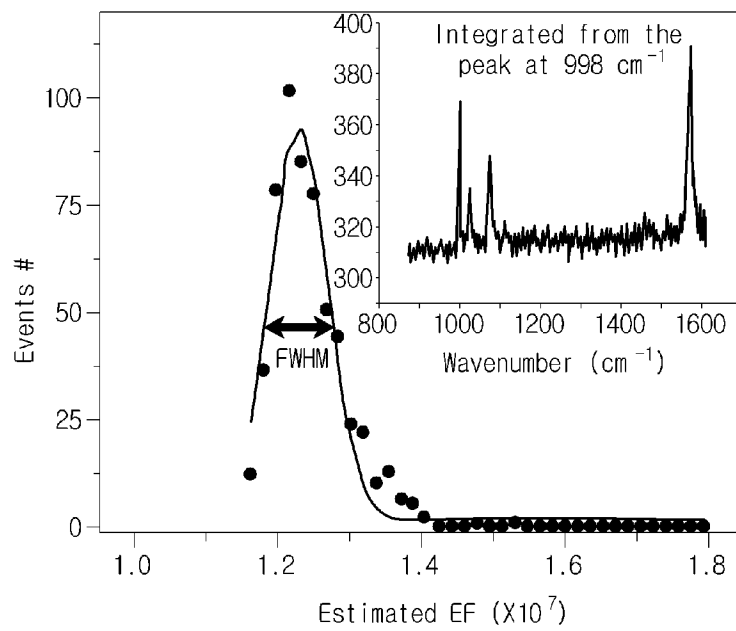
[Fig. 4]



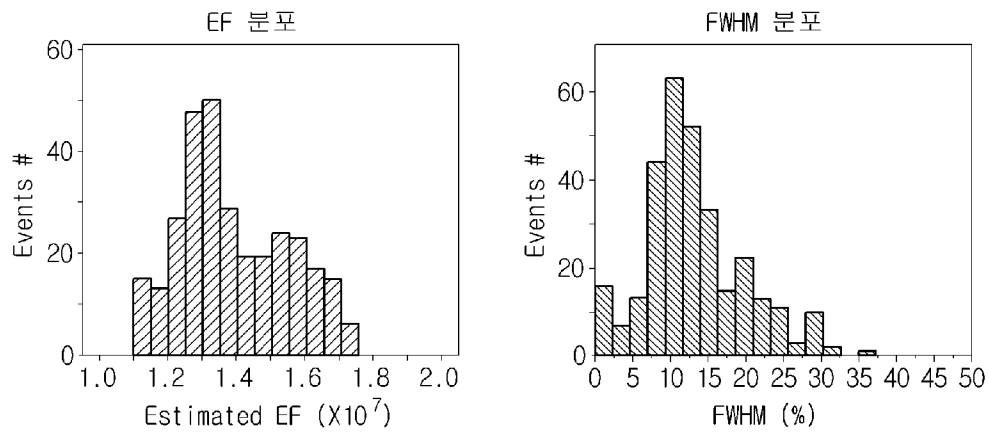
[Fig. 5]



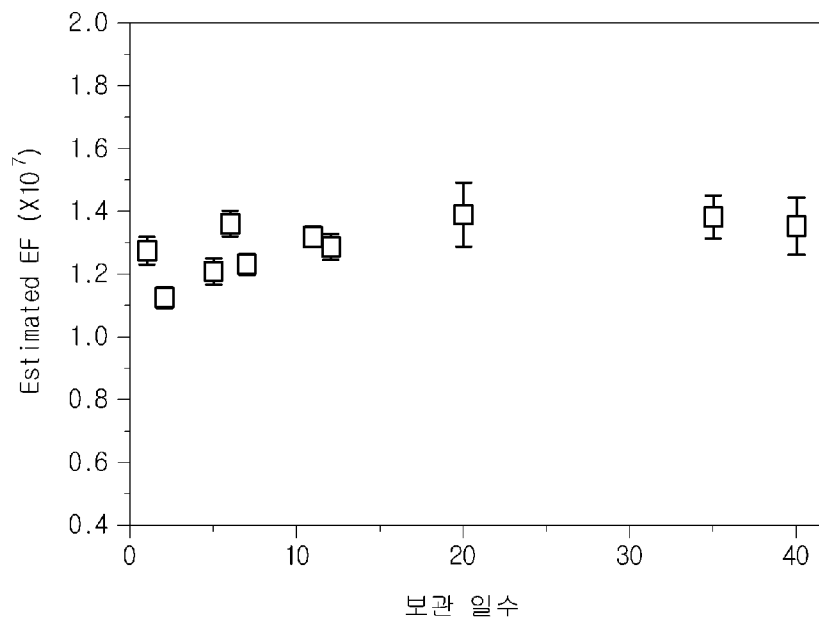
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/008613**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****G01N 21/65(2006.01)i, G01J 3/44(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 21/65; B82B 1/00; B82B 3/00; G01J 3/44; G01J 3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: substrate, projection, metal, raman, deposition

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0003843 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 09 January 2013 See abstract, claims 1-11.	1-24
A	KR 10-1097205 B1 (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 21 December 2011 See abstract, claims 1-7, figures 1-4.	1-24
A	WO 2010-056258 A1 (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, L.P.) 20 May 2010 See abstract, claims 1-15.	1-24
A	KR 10-2012-0000219 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 02 January 2012 See abstract, claims 1-14.	1-24
A	KR 10-1272316 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 07 June 2013 See abstract, claims 1-20.	1-24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

29 DECEMBER 2014 (29.12.2014)

Date of mailing of the international search report

31 DECEMBER 2014 (31.12.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/008613

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0003843 A	09/01/2013	WO 2013-005945 A2 WO 2013-005945 A3	10/01/2013 14/03/2013
KR 10-1097205 B1	21/12/2011	NONE	
WO 2010-056258 A1	20/05/2010	CN 102282094 A EP 2365935 A1 JP 2012-508881A KR 10-2011-0097834 A US 2011-0228266 A1 US 8547549 B2	14/12/2011 21/09/2011 12/04/2012 31/08/2011 22/09/2011 01/10/2013
KR 10-2012-0000219 A	02/01/2012	KR 10-1225124 B1	22/01/2013
KR 10-1272316 B1	07/06/2013	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G01N 21/65(2006.01)i, G01J 3/44(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G01N 21/65; B82B 1/00; B82B 3/00; G01J 3/44; G01J 3/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 기관, 돌기, 금속, 라만, 증착

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2013-0003843 A (포항공과대학교 산학협력단) 2013.01.09 요약, 청구항 제1-11항 참고.	1-24
A	KR 10-1097205 B1 (포항공과대학교 산학협력단) 2011.12.21 요약, 청구항 제1-7항, 도면 1-4 참고.	1-24
A	WO 2010-056258 A1 (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, L.P.) 2010.05.20 요약, 청구항 제1-15항 참고.	1-24
A	KR 10-2012-0000219 A (포항공과대학교 산학협력단) 2012.01.02 요약, 청구항 제1-14항 참고.	1-24
A	KR 10-1272316 B1 (한국과학기술원) 2013.06.07 요약, 청구항 제1-20항 참고.	1-24



추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.



대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 12월 29일 (29.12.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 12월 31일 (31.12.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

차영란

전화번호 +82-42-481-3471



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0003843 A	2013/01/09	WO 2013-005945 A2 WO 2013-005945 A3	2013/01/10 2013/03/14
KR 10-1097205 B1	2011/12/21	없음	
WO 2010-056258 A1	2010/05/20	CN 102282094 A EP 2365935 A1 JP 2012-508881A KR 10-2011-0097834 A US 2011-0228266 A1 US 8547549 B2	2011/12/14 2011/09/21 2012/04/12 2011/08/31 2011/09/22 2013/10/01
KR 10-2012-0000219 A	2012/01/02	KR 10-1225124 B1	2013/01/22
KR 10-1272316 B1	2013/06/07	없음	