



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0000726
(43) 공개일자 2017년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 1/00 (2006.01) B22F 1/02 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01) G01N 21/65 (2006.01)
G01N 33/483 (2006.01) B82Y 15/00 (2011.01)

(52) CPC특허분류

B82B 1/008 (2013.01)
B22F 1/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0090073

(22) 출원일자 2015년06월24일

심사청구일자 2015년06월24일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

강태욱

서울특별시 마포구 서강로9길 45, 110동 604호

신유나

서울특별시 양천구 중앙로 322

(74) 대리인

김영철, 최우성, 김 순 영

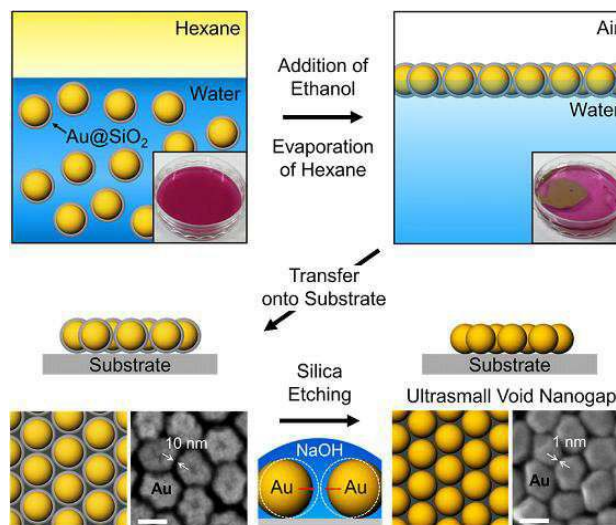
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 금속 코어 간 초미세 보이드를 가지는 나노 갭 구조체 및 이를 이용한 분자 검출 장치 및 방법, 선택적 에칭을 통한 상기 나노 갭 구조체의 제조 방법

(57) 요약

금속 코어-셀 나노 입자 단일층을 형성하고, 이를 다양한 기판 위에 옮긴 후, 선택적 에칭으로 입자를 둘러싼 셀을 제거함으로써 대면적으로 매우 용이하게 나노 갭 구조체를 형성할 수 있다. 상기 에칭이 진행됨에 따른 금속 코어 입자간의 반데르발스 상호 작용을 통해 금속 코어와 코어 사이에 확산 제한이 없는 초미세 보이드에 의한 나노 갭이 형성된다. 나노 갭 구조체 주변의 근접장은 현저히 증강될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

B82B 3/0038 (2013.01)

G01N 21/658 (2013.01)

G01N 33/483 (2013.01)

B82Y 15/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

나노 갭 구조체로서,
상기 나노 갭 구조체는 셸이 제거된 코아 입자들의 집합체를 포함하고,
상기 집합체에는 금속 코아 입자와 금속 코아 입자 간에 보이드가 형성되어 있으며,
상기 보이드에 의하여 나노 갭이 제공된 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
금속 코아 입자들의 집합체는 금속 코아 입자들의 단일층(monolayer)을 이루는 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
금속 코아 입자와 금속 코아 입자 상호 간에 반데르 발스 힘이 작용하는 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 보이드의 크기는 셸에 의한 이격 간격보다 작은 크기인 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 보이드는 2nm 이하의 초미세 보이드인 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
금속 코어는 Au, Ag, Cu, Pt 및 Pd로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 금속으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
금속 코아 입자는 10-150 nm 크기의 직경을 가지고, 보이드는 1~2nm의 크기를 가지는 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 보이드에 의한 나노 갭은 셀이 제거되기 전과 비교하여 추가적인 증강 인자(additional enhancement factor)를 나타내는 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 보이드에 의한 나노 갭은 근접장 증강(near-field enhancement)을 나타내는 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 보이드에 의한 나노 갭에서 분자들의 확산 제한이 없는 자유 확산을 나타내는 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체.

청구항 11

나노 갭 구조체의 제조 방법으로서,

금속 코아와 셀을 가지는 나노 입자로부터 셀을 제거하여 금속 코아 입자와 금속 코아 입자 간에 보이드를 형성하는 것이고, 상기 보이드에 의하여 나노 갭이 제공되는 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 방법은 금속 코아와 셀을 가지는 나노 입자들의 단일층을 형성하는 단계;

상기 단일층을 기관에 전사하는 단계; 및

기관상에 위치한 금속 코아와 셀을 가지는 나노 입자들의 단일층으로부터 셀을 에칭으로 제거하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

공기/액체 계면에서 자가 조립에 의하여 금속 코아와 셀을 가지는 나노 입자들의 단일층을 형성하는 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

계면을 형성하는 핵산 및 물의 혼합물에 금속 코아와 셀을 가지는 나노 입자들을 넣고, 에탄올을 첨가한 후 핵

산을 휘발시켜 공기/물의 계면에서 금속 코아와 셸을 가지는 나노 입자들의 단일층을 형성하는 것을 특징으로 하는 나노 겹 구조체 제조 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 단일층에서 나노 입자들은 밀집 패킹(close-packing) 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 나노 겹 구조체 제조 방법.

청구항 16

제 11 항에 있어서,

금속 코어는 Au, Ag, Cu, Pt 및 Pd로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 금속로 이루어지는 것을 특징으로 하는 나노 겹 구조체 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

금속 코아 입자는 10-150 nm 크기의 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 나노 겹 구조체 제조 방법.

청구항 18

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

셸은 Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Si (silicon), SiO₂ (silica), Al(alumina), Al₂O₃ (aluminium oxide), PS (Polystyrene), Ti (titanium), TiO₂ (titanium dioxide)로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 나노 겹 구조체 제조 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

셸은 1~20 nm 크기를 가지는 것을 특징으로 하는 나노 겹 구조체 제조 방법.

청구항 20

제 12 항에 있어서,

상기 기판은 고체 기판인 것을 특징으로 하는 나노 겹 구조체 제조 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 기판은 PDMS (Polydimethylsiloxane) 기판, PMMA (Poly(methylmethacrylate) 기판, PS (Polystyrene) 기판, Si (silicon) 기판, Ge(germanium) 기판, 유리기판 또는 ITO (Indium tin oxide) 기판인 것을 특징으로 하는 나노 겹 구조체 제조 방법.

청구항 22

제 20 항에 있어서,

상기 고체 기판을 화학적으로 개질하여 나노 입자들과의 결합력을 향상하는 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체 제조 방법.

청구항 23

제 12 항에 있어서,

상기 에칭은 화학적 에칭, 이온 빔 에칭 또는 전자 빔 에칭 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체 제조 방법.

청구항 24

제 12 항에 있어서,

상기 에칭은 염기성 용액을 제공하여 에칭하는 화학적 에칭인 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체 제조 방법.

청구항 25

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 나노 갭 구조체를 포함하는 것을 특징으로 하는 분자 검출 장치.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

검출 대상 분자가 생체 분자인 것을 특징으로 하는 분자 검출 장치.

청구항 27

제 25 항에 있어서,

분자 검출 장치는 표면 증강 산란 분광법 (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS)을 이용하여 라만 신호를 검출하는 장치인 것을 특징으로 하는 분자 검출 장치.

청구항 28

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 나노 갭 구조체를 이용하여 분자를 검출하는 것을 특징으로 하는 분자 검출 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 명세서는 금속 코어 간 초미세 보이드를 가지는 나노 갭 구조체 및 이를 이용한 분자 검출 장치 및 방법, 선택적 에칭을 통한 상기 나노 갭 구조체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 두 개 이상의 금속 나노 구조체 사이에 형성된 나노 갭(나노 간극)은 외부의 광학적 에너지를 국부화시킬 수 있는 공간을 제공하고, 금속 나노 입자 간의 플라즈모닉 결합을 가능하게 하여 매우 높은 전자기 신호 증폭을 발생시킨다. 금속 나노 갭 구조체는 예컨대, 광전지(photovoltaics), 광촉매(photocatalysis), 메타 물질(metamaterials), 표면 증강 스펙트로스코피(surface-enhanced spectroscopy), 분자 검출(molecular sensing) 등의 다양한 분야에서 광범위하게 사용될 수 있다.
- [0003] 대표적으로 금속 나노 갭을 제작하는 방법은 리소그래피 기반의 하향식(Top down) 방식과 상향식(bottom up) 방식으로 나눌 수 있다.
- [0004] 리소그래피 기반의 하향식(Top down) 방식은 정교한 리소그래피 방법을 통해 제작하는 방식으로서, 예컨대 에너지 빔 리소그래피 기술이나 포토 리소그래피 기술을 이용하여 기판에 마이크로/나노 스케일의 빔을 조사함으로써 금속 전극 패턴을 형성시키고 기계적으로 조절된 깨뜨림 또는 전기이동을 이용한 깨뜨림을 통해 나노미터 수준의 갭을 구현할 수 있다. 또한, 리소그래피 방식으로 패턴화된 주형(template) 위에 금속층을 증착시킨 후에 리프트오프(lift-off) 공정을 통해 주형을 제거하여 예컨대 10nm 이하(sub-10 nm) 크기의 갭을 형성시킬 수 있다.
- [0005] 또한, 원자층 증착(atomic layer deposition) 방법을 통해 두 금속층 사이에 나노 크기의 얇은 알루미늄 희생층(sacrificial layer)을 증착시키고 이온 빔 밀링(Ion beam milling)과 화학적 식각을 통해 노출된 불필요한 알루미늄을 화학적으로 식각하여 원자층 증착 박막의 두께 수준의 나노 갭을 형성시키는 방법이 있다.
- [0006] 한편, 위와 같은 하향식(Top down) 방식에 대한 대안으로 상향식(bottom up) 방식을 통해 나노 갭 구조체를 형성시키는 방법들이 제안되고 있다.
- [0007] 이러한 방식들에서는 주로 금속 나노 입자 사이에 DNA, 블록 공중합체, 리간드 분자와 같은 링커(linker) 분자들을 갭 형성 분자(gap-directing molecules)로서 도입함으로써 수 나노 크기의 나노 갭을 형성시킨다.
- [0008] 또 다른 방식으로는, 금속 나노 입자 뭉침(aggregate) 현상을 통해 나노 갭을 형성시킬 수 있다. 이러한 상향식 방법은 하향식 방법에 비해 나노 구조체의 크기, 밀도 그리고 입자간 거리에 대한 제어가 가능하다는 장점이 있다.
- [0009] 그러나, 본 발명자들의 연구에 의하면, 대부분의 리소그래피 기반의 하향식(Top down) 방법들은 최신 마이크로/나노기술이나 고가의 장비의 사용이 요구되므로 대면적의 나노 갭 구조체 형성에는 적합하지 않으며, 대면적의 나노 갭 구조체 형성에 소요되는 비용을 절감하기 위한 공정 개발이 필요하다.
- [0010] 한편, 상향식 방식들은 정밀한 화학적 반응 조건의 조절이 요구되고, 재현이 곤란하거나(금속 나노 입자 뭉침 방식의 경우, 비특허문헌 1), 금속 나노 구조체 사이에 존재하는 링커 분자 또는 갭 형성 분자(gap-directing molecules)들로 인한 검출 분자의 확산 한계가 극복해야 할 과제로 남아 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국특허출원공개 제2012-56024호

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) H. Liu, Z. Yang, L. Meng, Y. Sun, J. Wang, L. Yang, J. Liu, Z. Tian, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 5332-5341.
- (비특허문헌 0002) J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Ren, Z. L. Wang, Z. Q. Tian, Nature 2010, 464, 392.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 일측면에서, 종래의 상향식(bottom up) 방법에서와 같은 정밀한 화학적 반응 조건이나, 하향식(Top down) 방법에서와 같은 복잡한 마이크로/나노 기술이나 고가의 장비 사용 없이, 대면적의 균일한 나노 간극 구조체를 쉽고 저렴하게 형성할 수 있으며 재현이 용이한 금속 코아 간 초미세 보이드를 가지는 나노 갭 구조체 제조 방법 및 이에 따라 제조된 금속 코아 간 초미세 보이드를 가지는 나노 갭 구조체를 제공하고자 한다.

[0014] 본 발명의 예시적 구현예들에서는, 다른 측면에서, 검출 분자(analyte molecule)의 자유로운 확산이 가능하며 강력한 근접장 신호 증폭(strong near-field enhancement)을 나타낼 수 있는 금속 코아 간 초미세 보이드를 가지는 나노 갭 구조체 및 그 제조 방법, 이를 이용하여 고감도로 분자를 검출할 수 있는 분자 검출 장치 및 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 나노 갭 구조체로서, 상기 나노 갭 구조체는 셸이 제거된 코아 입자들의 집합체를 포함하고, 상기 집합체는 금속 코아 입자와 금속 코아 입자 간에 보이드가 형성되어 있으며, 상기 보이드에 의하여 나노 갭이 제공된 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체를 제공한다.

[0016] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 나노 갭 구조체의 제조 방법으로서, 금속 코아와 셸을 가지는 나노 입자로부터 셸을 제거하여 금속 코아 입자와 금속 코아 입자 간에 보이드를 형성하는 것이고, 상기 보이드에 의하여 나노 갭이 제공되는 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체 제조 방법을 제공한다.

[0017] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 상기 나노 갭 구조체를 포함하는 분자 검출 장치 및 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 나노 갭 구조체 제조 방법은, 종래의 상향식(bottom up) 방법에서와 같은 정밀한 화학적 반응 조건이 요구되지 않고 재현성의 문제점이 없으며, 하향식(Top down) 방법에서와 같은 복잡한 마이크로/나노 기술이나 고가의 장비 사용의 문제점 없이 대면적의 균일한 나노 간극 구조체를 쉽고 저렴하게 형성할 수 있고 재현도 용이하다.

[0019] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 나노 갭 구조체는 검출 분자(analyte molecule)의 확산 제한 없이 자유로운 확산이 가능하여 강력한 근접장 신호 증폭(strong near-field enhancement)을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 해당 나노 갭 구조체를 이용하여 검출 분자(analyte molecule)의 확산 제한 없이 고감도로 분자를 검출/모니터링/분석할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에서, 대면적으로 균일한 나노 간극 구조체를 형성하는 과정을 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에서, 셸의 에칭 후 금속 코아와 금속 코아 간의 초미세 보이드에 의한 나노 갭 구조체의 라만 증강 효과를 보여주는 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에서, 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 및 금 나노 입자의 특성과 해당 입자들의 공기/물 계면(air/water interface)에서의 자가 조립(self-assembly)을 나타내는 도면이다.

구체적으로, 도 3a는 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)의 에너지 여과 투과전자현미경

(energy-filtered TEM) 이미지이다.

도 3b는 금 코아(Au cores)(금 나노 입자)의 사이즈 분포(파란색 그래프) 및 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles)의 사이즈 분포(붉은 색 그래프)를 나타내는 그래프이다.

도 3c는 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles) 용액의 흡수 스펙트라(파란 색 그래프) 및 셸이 없는 금 나노 입자 자체의 흡수 스펙트라(검은 색 그래프)를 나타낸다.

도 3d는 공기/물 계면에서의 자가 조립된 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles)의 사진(왼쪽 위쪽 사진) 및 FESEM 이미지(왼쪽 아래 쪽 사진) 및 셸이 없는 금 나노 입자 층의 사진(오른쪽 위쪽 사진) 및 FESEM 이미지(오른쪽 아래쪽 사진)이다.

도 4는 셸 두께를 5.0nm가 아니라 2.5nm로 달리한 경우이다.

구체적으로, 도 4a는 본 발명의 일 실시예에 있어서, 셸 두께를 2.5nm로 한 경우의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles) 및 금 나노 입자의 UV-vis 흡수 스펙트라(absorbance spectra)를 나타낸다.

도 4b는 상기 금 나노 입자, 즉 금 코아(Au cores)의 사이즈 분포(검은색) [비교예] 및 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles)[셸 두께 2.5nm인 실시예]의 사이즈 분포(붉은색)를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 있어서 고체 기판(solid substrates)에 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles) 단일층(monolayer)을 전사한 후의 특성을 나타내는 도면이다.

구체적으로, 도 5a는 공기/물 계면에서 자가 조립된 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles) 단일층(monolayer)의 사진이고(왼쪽 사진), 오른쪽 사진은 각각 위에서부터 PDMS, ITO 글라스, 글라스에 전사한 후의 사진들이다.

도 5b는 PDMS 기판에 전사한 후의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles) 단일층(monolayer)의 사진(1번 사진)과 Reflectance spectra 그래프(실선) 및 PDMS 기판에 전사한 후 시트르산으로 안정화된 금 입자층(citrate-stabilized Au nanoparticles layer)의 사진(2번 사진)과 Reflectance spectra 그래프(점선)이다.

도 5c는 PDMS 기판에 전사한 후의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles) 단일층(monolayer)의 입사각에 따른 사진(사진은 90도, 30도의 경우) 및 Reflectance spectra 그래프(입사각이 90도, 60도, 45도, 30도인 그래프)이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 있어서, PDMS 상에 전사된 셸 두께가 5.0nm인 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles) 단일층(monolayer)의 사진 및 특성에 관한 도면이다.

구체적으로, 도 6a는 본 발명의 일 실시예에서, PDMS 상에서 실리카 셸 두께가 5.0nm인 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles) 단일층(monolayer)의 개략도 및 사진 (왼쪽)과, 이로부터 150분 동안의 에칭 후의 셸이 식각된 금 코아 입자들 층을 나타내는 개략도 및 사진(오른쪽)이다. 도 6a에서 내부(Inset) 사진은 FESEM 이미지이다.

도 6b는 본 발명의 일 실시예에서, 다양한 에칭 시간 후의 각각의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles)에서의 실리카 셸의 변화를 측정된 EFTEM 이미지이다.

도 6c는 EFTEM 이미지에서 20개 입자로부터 측정된 에칭 시간 증가에 따른 셸 두께 변화를 나타내는 그래프이다.

도 6d는 화학적 에칭 시간(chemical etching time)에 따른 PDMS 상의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles) 단일층(monolayer)의 Reflectance spectra이다.

도 6e는 화학적 에칭 전 (위쪽 사진) 및 후(아래쪽 사진)의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles) 단일층(monolayer)에서의 코아 간 거리 감소와 전자기 장 증강(Electromagnetic field enhancement)을 나타내는 사진이다.

도 6f 및 6g는 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles) 단일층(monolayer)에서의 금 코아들 사이

의 입자 간 거리(interparticle distance)를 에칭 시간에 따라 표시한 분포도이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 있어서 기판으로 PDMS가 아닌 다른 종류를 사용하고(도 7a, 7b), 셸 두께를 5.0nm가 아닌 2.5nm로 달리한 것이다(도 7c).

구체적으로, 도 7a 및 7b는 각각 ITO 기판 및 유리 기판 상에 전사된 5.0nm 두께의 실리카 셸을 가지는 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층의 에칭 시간에 따른 Reflectance spectra이고, 도 7c는 유리 기판 상에 전사된 2.5nm 두께의 실리카 셸을 가지는 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층의 에칭 시간에 따른 Reflectance spectra이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에서 유리 기판과 ITO 기판을 사용한 경우에 대한 FESEM 측정 결과 및 에칭 전 후의 나노 입자 밀도를 나타내는 것이다.

구체적으로, 도 8a는 셸 두께가 5.0nm인 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)를 유리 기판에 전사한 FESEM 사진으로서 왼쪽이 에칭 전이고, 오른쪽이 에칭 후의 사진이다.

도 8b는 셸 두께가 5.0nm인 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)를 유리 기판에 전사한 경우의 에칭 전 (파란색) 및 에칭 후(붉은 색)의 나노 입자 밀도를 나타내는 그래프이다.

도 8c는 셸 두께가 5.0nm인 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)를 ITO 기판에 전사한 FESEM 사진으로서 왼쪽이 에칭 전이고, 오른쪽이 에칭 후의 사진이다.

도 8d는 셸 두께가 5.0nm인 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)를 ITO 기판에 전사한 경우의 에칭 전 (파란색) 및 에칭 후(붉은 색)의 나노 입자 밀도를 나타내는 그래프이다.

도 9a 및 도 9b는 에칭 전 및 후의 실리카 에칭($1\mu\text{M}$ R6G) 시간에 PDMS 상의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)의 SERS 시그널이다.

도 9c는 에칭 전의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)으로부터 측정된 라만 EF(Raman EF)를 에칭 후와 비교한 그래프이다.

도 9d는 본 발명의 일 실시예에서 에칭 전 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)(실리카 셸 두께 5.0nm) 및 150분의 화학적 에칭 후 얻어진 입자의 세가지 상이한 농도 $1\mu\text{M}$, 100nM 및 10nM의 R6G에 대한 SERS 시그널이다.

도 9e는 본 발명의 일 실시예에서 에칭 전 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)(실리카 셸 두께 2.5nm) 및 150분의 화학적 에칭 후 얻어진 입자의 세가지 상이한 농도 $1\mu\text{M}$, 100nM 및 10nM의 R6G에 대한 SERS 시그널이다.

도 9f는 150분의 화학적 에칭 후 얻어진 세가지 상이한 농도 100 nM, 10 nM 및 1 nM의 BPE에 대한 SERS 시그널이다.

도 9g는 본 발명의 일 실시예에서 150분의 화학적 에칭 후 얻어진 입자의 세가지 상이한 농도 100 μM , 10 μM 및 1 μM 의 아데닌(adenine)에 대한 SERS 시그널이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에서 재현성을 테스트하고자 10개의 다른 기판을 사용하여 SERS 시그널 및 강도를 측정하는 것이다.

구체적으로, 도 10a 및 10c는 본 발명의 일 실시예에서 150분의 에칭 후 10개의 PDMS 상에 전사된 실리카 두께 5.0nm의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)의 1 μM BPE (도 10a) 및 10 μM 아데닌(도 10c)에 대한 각 SERS 시그널을 나타낸다.

또한, 도 10b는 1 μM BPE의 라만 신호 각 밴드에서의 강도(intensity)를 나타낸 것이고, 도 10d는 10 μM 아데닌의 라만 신호 각 밴드에서의 강도(intensity)를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

용어 정의

[0021]

- [0022] 본 명세서에서 보이드란, 코어와 코어 사이에서 셸이 제거되어 형성된 빈 공간을 의미한다.
- [0023] 본 명세서에서 보이드의 사이즈(크기)란 인접하는 코아 입자들 간의 거리(inter particle distance)를 의미한다.
- [0024] 본 명세서에서 입자들 간 거리(interparticle distance)란 이웃 입자들 간의 최소 거리(shortest distance between neighboring particles)를 의미하는 것으로서, 예컨대 10개의 입자들 [여기서 해당 입자들은 6개의 이웃 입자들(neighboring particles)을 가지는 입자들을 선택함]로부터 측정된 이웃 입자들 간의 최소 거리(shortest distance between neighboring particles)로 측정할 수 있다. 입자들 간 거리는 예컨대 FESEM, EFTEM 사진 등을 통해 확인할 수 있으며, 당해 분야의 통상의 기술자들에게 자명하게 이해될 수 있다.
- [0025] 본 명세서에서 초미세 보이드(ultra small void)란 보이드의 사이즈가 5nm 이하, 또는 2nm 이하, 또는 1nm 이하, 또는 1~2nm인 것을 의미한다.
- [0026] 본 명세서에서 나노란 100nm 이하를 의미한다. 단, 나노 갭이란 10nm 이하, 또는 5nm 이하, 또는 2nm 이하, 또는 1nm 이하 또는 1~2nm의 간극을 의미한다.
- [0027] 본 명세서에서 분자의 확산 제한이란 갭 내부로부의 검출 분자의 확산 운동이 제한되는 것을 의미하는 것이다. 예컨대 금속 나노 구조체 사이에 존재하는 링커 분자 또는 갭 형성 분자들 등으로 인해 검출 분자가 확산할 수 있는 공간이 한정되어 갭 내부로의 검출 분자의 확산 운동이 제한되는 확산 제한이 나타나게 된다.
- [0028] 본 명세서에서 자유 확산이란 나노 갭 근처에서의 분자들의 확산 제한이 없이 확산할 수 있는 것을 의미한다.
- [0029] 본 명세서에서 선택적 에칭이란 코아와 셸 중 셸만을 에칭하는 것을 의미한다.
- [0030] 본 명세서에서 셸에 의한 이격 간격이란 코아를 둘러싸는 셸이 있는 경우에 코아와 코아가 셸에 의하여 이격하게 된 거리를 의미한다.
- [0031] 본 명세서에서 보이드 크기가 셸에 의한 이격 간격보다 작은 크기라는 것은 셸이 제거된 후 코아와 코아 사이의 보이드 크기가 셸이 제거되기 전의 코아와 코아 사이의 셸에 의한 이격 간격 보다 작아진 것을 의미한다.
- [0032] 본 명세서에서 시트르산으로 안정화된다는 것은 금속 나노입자의 표면이 시트르산 이온으로 코팅되어 수용액 상에서 안정하게 분산되는 것을 말한다. 구체적으로, 예컨대 음전하를 갖는 시트르산 이온으로 코팅된 금 나노입자는 음전하성 표면 전하를 갖게 되고, 표면 전하로 인한 입자 간의 정전기적 반발력에 의해 입자들이 상호 응집되지 않고 안정한 단분산 형태로 존재할 수 있다.
- [0033] 본 명세서에서 밀집 팩킹(close-packing) 구조(또는 조밀 구조)라는 것은 입자들이 집합된 층에서 입자들이 서로 인접하여 충전(packed)된 것을 의미한다. 당연하지만, 이러한 밀집 팩킹이라는 용어가 입자의 형태가 구형이고 크기가 동일한 이상적인 입자들의 이상적인 밀집 팩킹 구조 만을 의미하는 것은 아니다. 입자들의 크기와 형태가 다양하다는 점이 당연히 감안된다는 것이 당해 기술 분야의 통상의 기술자들에게 자명하게 이해될 것이다.
- [0034] 본 명세서에서 육방 조밀 구조란 이상적인 육방 조밀 구조만이 아니라 크기와 형태가 다양한 입자들이 육방 조밀 구조와 유사한 형태의 구조를 가지는 것도 포함한다.
- [0035] 본 명세서에서 분자의 검출이란 분석 대상 분자의 검출뿐만 아니라, 모니터링, 분석 등을 포함하는 의미이다.
- [0036] 본 명세서에서 분자의 검출 장치란 분자의 검출/모니터링/분석 등에 사용되는 각종 장치를 의미한다.
- [0037] 예시적인 구현예들의 설명
- [0038] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들을 상세히 설명한다.
- [0039] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 나노 갭 구조체로서, 상기 나노 갭 구조체는 셸이 제거된 코아 입자들의 집합체를 포함하고, 상기 집합체는 금속 코아 입자와 금속 코아 입자 간에 보이드가 형성되어 있으며, 상기 보이드에 의하여 나노 갭이 제공된 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체를 제공한다.
- [0040] 상기 금속 코아 입자와 금속 코아 입자 상호 간에 반데르 발스 힘이 작용하게 된다. 후술하지만, 이와 같은 반데르 발스 힘은 셸 제거 후 금속 코아와 코아 사이의 보이드 간격을 더욱 좁히게 된다.
- [0041] 예시적인 일 구현예에서, 상기 입자들의 집합체는 특히 입자들의 단일층(monolayer)인 것이 바람직하다. 이와

같이 입자들의 단일층을 형성하는 경우 고체 기판에 전사 가능하여 다양한 고체 기판에 대면적의 균일한 금속 나노 갭 구조체를 형성하기가 용이하다.

- [0042] 뿐만 아니라, 상기 나노 갭 보이드 재현도 더욱 용이해질 수 있다. 즉, 본 발명의 예시적인 구현예들에서, 단일층은 2차원의 균일한 배열을 갖는 금속 나노 갭 구조체이므로 나노 갭을 형성 방법 (특히, 금속 나노 입자 뭉침 방식)에서 문제시되는 낮은 재현성 문제를 극복하기가 용이하다. 또한, 상기 보이드 간극 구조체 제조 시 더욱 높은 재현성을 나타낼 수 있다.
- [0043] 아울러, 분자검출에 대한 응용 측면을 고려할 때 고밀도의 금속 나노입자들의 단일층 형성은 더욱 고감도의 분자 검출을 가능케 하며, 균일한 배열의 단일층은 검출 신호의 재현성을 더욱 보장할 수 있다.
- [0044] 예시적인 구현예에서, 상기 보이드는 5nm 이하, 바람직하게는 2nm 이하, 더 바람직하게는 1nm 이하, 혹은 예컨대 1~2nm의 초미세 보이드일 수 있다.
- [0045] 예시적인 구현예에서, 상기 보이드에 의하여 나노 갭은 셀을 에칭하기 전과 대비하여 추가적인 증강 인자 (additional enhancement factor)를 나타낼 수 있다. 또한, 근접장 증강(near-field enhancement)을 나타낼 수 있다. 이러한 근접장 증강(near-field enhancement)은 라만 신호를 통해 확인할 수 있다. 또한, 상기 보이드에 의한 나노 갭에서는 분자들의 확산 제한이 없는 자유 확산이 가능하다.
- [0046] 한편, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는 또한, 나노 갭 구조체의 제조 방법으로서, 금속 코아와 셀을 가지는 나노 입자로부터 셀을 제거하여 금속 코아 입자와 금속 코아 입자 간에 보이드를 형성하는 것이고, 상기 보이드에 의하여 나노 갭이 제공되는 것을 특징으로 하는 나노 갭 구조체 제조 방법을 제공한다.
- [0047] 예시적인 일 구현예에서, 상기 방법은, 금속 코아와 셀을 가지는 나노 입자들의 단일층을 형성하는 단계, 금속 코아와 셀을 가지는 나노 입자들의 단일층으로부터 셀을 에칭으로 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0048] 보다 구체적으로, 예시적인 일 구현예에서, 상기 방법은, 금속 코아와 셀을 가지는 나노 입자들의 단일층을 형성하는 단계, 상기 단일층을 기판에 전사하는 단계 및 상기 기판 상에 위치한 금속 코아와 셀을 가지는 나노 입자들의 단일층으로부터 셀을 에칭으로 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 위와 같이 기판을 이용하게 되면 나노 소재를 구조화할 수 있어 나노 구조체의 실용화에 유리하다. 후술하지만, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 이와 같이 기판에 상기 단일층을 전사시키고 에칭을 통해 상기 보이드 나노 갭을 형성시킨다. 이에 따르면, 코아 입자 간 거리의 감소로 인한 매우 높은 전자기 신호 증폭 효과를 얻을 수 있고, 확산제한이 없는 대면적의 균일한 보이드 나노 갭을 제조할 수 있다.
- [0049] 비제한적인 예시로서, 상기 방법은, 공기/액체 계면에서 자가 조립에 의하여 금속 코아와 셀을 가지는 나노 입자들의 단일층을 형성할 수 있다. 보다 상세하게는, 예컨대, 계면을 형성하는 서로 다른 두 가지 액체들 (예컨대, 추후 휘발할 제1 액체로서 헥산과 휘발하지 않고 남게될 제2 액체인 물)의 혼합물에 금속 코아와 셀을 가지는 나노 입자들을 넣고, 나노 입자의 표면 전하 밀도(surface charge density)를 감소시킬 수 있도록 제 3의 액체(예컨대, 에탄올)을 첨가하고, 제1 액체인 헥산을 휘발시켜 공기/물의 계면에 금속 코아와 셀을 가지는 나노 입자들의 단일층을 형성할 수 있다.
- [0050] 예시적인 구현예에서, 상기 단일층은 나노 입자들이 밀접 패킹(close-packed)된 구조를 가질 수 있다. 예컨대, 해당 나노 입자들은 육방 조밀 구조(Hexagonal close packed)를 가질 수 있다.
- [0051] 예시적인 일 구현예에서, 상기 금속 코어는 특히 제한되지 않지만, 예컨대 Au, Ag, Cu Pt 및 Pd로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 금속으로 이루어질 수 있고, 특히 Au일 수 있다.
- [0052] 예시적인 일 구현예에서, 상기 금속 코아 입자는 10~150 nm 크기의 직경을 가질 수 있다.
- [0053] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀은 특히 제한되지 않지만, Au, Ag, Cu Pt, Pd, Si (silicon), SiO₂ (silica), Al(alumina), Al₂O₃ (aluminium oxide), PS (Polystyrene), Ti (titanium), TiO₂ (titanium dioxide)로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 특히 실리카일 수 있다.
- [0054] 예시적인 일 구현예에서, 상기 셀은 1~20 nm 크기를 가질 수 있다.
- [0055] 예시적인 일 구현예에서, 상기 기판은 다양한 기판을 사용할 수 있으며, 고체 기판일 수 있다. 비제한적인 예시에서, 예컨대 고분자 기판인 PDMS (Polydimethylsiloxane), PMMA (Poly(methyl methacrylate), PS (Polystyrene) 기판일 수 있고, 또는 반도체 기판인 Si (silicon), Ge(germanium) 웨이퍼, 또는 유리기판,

ITO (Indium tin oxide) 기판일 수 있다. 이러한 기판의 선택은 나노 갭 구조체의 적용 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다(기판 특성에 따라 적용 용도가 다양해 질 수 있다).

[0056] 예시적인 일 구현예에서, 상기 기판을 화학적으로 개질하여 나노 입자들과의 접촉력을 향상할 수 있다.

[0057] 예시적인 일 구현예에서, 상기 에칭은 화학적 에칭일 수 있다. 또한, 화학적 에칭뿐만 아니라 상기 에칭은 이온 빔 에칭, 전자 빔 에칭을 포함할 수 있다. 또한, 상기 화학적 에칭은 예컨대 염기성 용액을 제공하여 에칭하는 것일 수 있다. 상기 염기성 용액은 예컨대, NaOH (Sodium hydroxide), KOH (Potassium hydroxide)을 포함할 수 있다.

[0058] 상기 에칭을 거치게 되면 셸이 제거되는데, 셸이 제거되면서, 코아와 코아 사이의 갭은 반데르 발스 힘에 의해 셸에 의한 코아와 코아 사이의 이격 간격보다 더 좁혀지게 된다(예컨대 약 5nm 이하, 약 2nm 이하, 또는 약 1~2nm 정도 등으로 줄어들게 된다).

[0059] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는 또한, 상기 나노 갭 구조체를 포함하는 분자 검출 장치를 제공한다.

[0060] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는 또한, 상기 나노 갭 구조체를 이용한 분자 검출 방법을 제공한다.

[0061] 예시적인 구현예에서, 상기 나노 갭 구조체를 이용한 분자 검출 시, 검출 분자(analyte molecule)의 확산 제한이 없다.

[0062] 여기서, 상기 검출 대상 분자로서 SERS 대상 프로브가 될 수 있는 다양한 검출 분자를 적용할 수 있으며, 다양한 생체 분자 검출에 이용될 수 있다.

[0063] 이상과 같이, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 금속 코어-셸 나노입자 집합체 예컨대 금속 코어-셸 나노입자 단일층을 형성하고, 이를 필요에 따라 다양한 기판 위에 옮긴 후, 선택적 에칭으로 입자를 둘러싼 셸을 제거함으로써 대면적으로 매우 용이하게 나노 갭 구조체를 형성할 수 있다. 또한, 상기 에칭이 진행됨에 따른 금속 코어 입자간의 상호 작용을 통해 초미세 보이드에 의한 나노 갭이 형성됨을 확인하였다. 특히, 금속 코어 나노입자 간의 거리의 감소에 따라 플라즈모닉 커플링(plasmonic coupling)이 강화된다는 것이 반사스펙트럼 측정을 통해 증명되었으며, 나노 갭 구조체 주변의 근접장이 현저히 증강될 수 있음이 밝혀졌다.

[0064] 또한, 제조된 나노 갭 구조체를 초민감성 분석 기술인 표면 증강 산란 분광법 (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS)에 적용하여 에칭 전의 코어-셸 나노입자 구조체에 비해 예컨대 1,000~10,000 배 이상의 추가적인 증강 인자(enhancement factor)를 확인하여 높은 전자기 신호 증폭을 얻을 수 있음을 증명하였다. 이에 따라, 본 발명의 예시적인 구현예들의 나노 갭 구조체와 제조 방법의 분자 검출에 대한 효율성과 검출 신호 향상성을 보여주었다.

[0065]

[0066] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 구체적인 실시예를 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니며 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예들이 구현될 수 있고, 단지 하기 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 함과 동시에 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 실시를 용이하게 하고자 하는 것임이 이해될 것이다.

[0067] 실시예

[0068] 본 실험에서는 금-실리카 코어-셸 나노입자를 이용하여 나노 갭 구조체를 제조하였다. 이를 위하여, 먼저 금-실리카 코어-셸 나노입자 단일층을 형성하고, 얻어진 나노 입자 단일층을 화학적으로 개질된 다양한 고체기판 상에 증착한다. 이어서 상기 나노입자 단일층의 실리카 셸을 선택적으로 식각하여 초미세 보이드 나노간극 구조체를 제조하였다. 또한, 이를 이용하여 분석물을 검출 및 분석하였다.

[0069] 본 실험에서 나노 입자의 물폴로지는 FESEM (Field-emission scanning electron microscope)[Carl Zeiss로부터의 SIGMA SEM, 가속 전압 2.00kV] 및 EFTEM (energy-filtered transmission electron microscopy)[Carl Zeiss로부터의 LIBRA 120 microscope, 가속 전압 120kV]로 측정하였다. 한편, Reflectance 스펙트라를 측정하기 위한 UV-vis 흡수 스펙트라는 JASCO V530 스펙트로포토미터를 이용하여 측정하였다.

- [0070] 이하 단계별로 상술한다.
- [0071] 1. 액체 계면상의 금-실리카 코어-셸 나노입자 단일층 제조
- [0072] 도 1은 본 발명의 일 실시예에서, 공기/액체 계면 상에 자가 조립시킨 금-실리카 코어-셸 나노입자 단일층을 다양한 기판 위에 옮긴 후, 화학적 에칭으로 실리카 셸을 제거함으로써 대면적으로 균일한 나노간극 구조체를 형성하는 것을 나타내는 개략도이고, 도 2는 셸의 에칭 후 금속 코아와 금속 코아 간의 초미세 보이드에 의한 나노 갭 구조체의 라만 증강 효과를 보여주는 도면이다.
- [0073] 먼저 금-실리카 코어-셸 나노입자 기존에 보고된 방법 (비특허문헌 2)으로 제조하여 사용하였다. 즉, 수용액 상에서 시트르산으로 안정화된 금 나노입자의 표면을 실란 커플링제인 아미노프로필트리메톡시실란 (aminopropyltrimethoxysilane, APTMS)으로 치환하여 입자의 표면을 개질 한 후에 치환기와 실리카 전구체인 TEOS(tetraethylorthosilicate)의 축합반응을 통하여 입자 표면을 실리카 셸로 코팅하였다. 셸 두께는 후술하는 바와 같이 5nm인 것과 2.5nm인 것의 두 가지로 제조하였다.
- [0074] 상기 금 실리카 코어-셸 나노 입자를 액체/액체 계면상에 자가조립 방법으로 나노입자 단일층을 제조하였다. 즉, 상기 금-실리카 코어-셸 나노입자의 수용액 콜로이드(9ml)를 플라스틱 컵에 부었다. 이어서 상층부에 n-Hexane (3ml) 을 천천히 첨가하여 액체/액체 계면을 형성시켰다. 그 후에 해당 콜로이드 용액에 에탄올(4.5ml) 을 급격히 주입하여 헥산/물 계면에서 코어-셸 나노 입자를 트랩하였다. 이어서, 헥산이 바로 증발하면서 트랩된 코어-셸 나노 입자들이 자가 조립하여 대면적에 걸쳐서 잘 밀집 팩킹(highly close-packing)된 단일층(monolayer)을 형성하였다.
- [0075] 참고로, 하전된 나노 입자들은 입자의 표면 전하 밀도(surface charge density)를 감소시켜 물/헥산 계면에 우선적으로 흡착(adsorb)하게 된다.
- [0076] 한편, 비교예로서, 위와 같이 실리카 셸로 코팅함이 없이 수용액 상에서 시트르산으로 안정화된 금 나노 입자를 가지고, 실시예와 동일한 방법을 수행하여 금 나노 입자 단일층 박막을 얻었다.
- [0077] 도 3은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에서, 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles) [실시예] 및 금 나노 입자[비교예]의 특성과 해당 입자들의 공기/물 계면(air/water interface)에서의 자가 조립(self-assembly)을 나타내는 도면이다.
- [0078] 구체적으로, 도 3a는 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles)의 에너지 여과 투과전자현미경(energy-filtered TEM) 이미지이다. 여기서, 스케일 바(scale bar)는 0.2 μ m에 해당한다. 또한, 내부(Inset) 이미지는 배율을 확대한 이미지이며, 내부 이미지에서의 스케일 바는 20 nm에 해당한다.
- [0079] 도 3b는 금 코아(Au cores) 사이즈 분포(파란색 그래프) 및 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles)의 사이즈 분포(붉은 색 그래프)를 나타내는 그래프이다.
- [0080] 해당 그래프로부터, 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles)의 평균 직경은 약 60 ± 1.3 nm이고, 금 코아 자체의 사이즈 분포는 약 50 ± 1.3 nm이므로, 실리카 셸의 두께는 약 5nm인 것을 알 수 있다.
- [0081] 도 3c는 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles) 용액의 흡수 스펙트라(파란 색 그래프) 및 금 나노 입자 자체의 흡수 스펙트라(검은 색 그래프)를 나타낸다.
- [0082] 물과 대비할 때, 실리카 셸의 굴절률(refractive index)이 더 높기 때문에, 실리카 코팅 시 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance; SPR) 밴드가 535nm에서 539nm 쪽으로 약간 적색 편이(red-shift)하였다. 이는 후술하는 도 4a (셸 두께가 2.5nm인 경우)로부터도 알 수 있다.
- [0083] 도 3d는 공기/물 계면에서 자가 조립된 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO₂ nanoparticles)[실시예]의 사진(왼쪽 위쪽 사진) 및 이를 글라스에 전사한 후의 FESEM 이미지(왼쪽 아래 쪽 사진) 및 공기/물 계면에서 자가 조립된 셸이 없는 금 나노 입자 층[비교예]의 사진(오른쪽 위쪽 사진) 및 이를 글라스에 전사한 후의 FESEM 이미지(오른쪽 아래쪽 사진)이다. 전술한 바와 같이, 여기서 셸이 없는 경우는 처음부터 셸이 없는 금 나노 입자를 사용한 비교예를 말한다. 여기서 위쪽 사진들의 스케일 바는 1.5 mm이고, 아래쪽 사진들에서의 스케일 바는 100 nm에 해당한다.

- [0084] 도 3d로부터 알 수 있듯이, 공기/물 계면에서 조립된 금 코아 실리카 쉘 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)의 외곽(contour)이 쉘이 없는 금 나노 입자의 경우와 비교하여 더욱 밝다.
- [0085] 또한, 실리카 쉘의 유무에 따른 나노 입자들의 자가 조립 형태를 비교한 결과 실리카 쉘이 코팅된 경우 균일한 나노입자들의 단일층이 형성될 수 있음을 알 수 있다. 따라서, 쉘 코팅이 입자들 간의 뭉침이 없이 균일한 나노 입자들의 단일층 형성에 도움이 되는 것을 알 수 있다.
- [0086] 한편, 도 4a는 쉘 두께를 2.5nm로 한 경우의 금 나노 입자 및 금 코아 실리카 쉘 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)의 UV-vis 흡수 스펙트라(absorbance spectra)를 나타낸다. 도 4a에서의 그래프 내 EFTEM 사진의 스케일 바는 50nm에 해당하고, 해당 사진 내의 인셋 FETEM 사진(inset FETEM image)은 확대 사진이다. 인셋 FETEM 사진의 스케일 바는 20nm이다.
- [0087] 도 4b는 코아(Au cores) 사이즈 분포(검은색) 및 금 코아 실리카 쉘 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)의 사이즈 분포(붉은색)를 나타내는 그래프이다. 금 코아 실리카 쉘 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)의 평균 직경은 약 $55 \pm 1.3\text{nm}$ 이고, 금 코아 자체의 사이즈 분포는 약 $50 \pm 1.3\text{nm}$ 이므로, 실리카 쉘의 두께는 약 2.5nm인 것을 알 수 있다.
- [0088] **2. 다양한 고체 기판상에 전사된 금-실리카 코어-쉘 나노입자 단일층 제조**
- [0089] 고체 기판상에 금-실리카 코어-쉘 나노입자 단일층을 전사하기 위해서 여러 기판(고분자 기판, 유리기판 등)(1cmX1cm, 1mm 두께)을 준비하고 표면 개질하였다.
- [0090] 기판의 표면과 금속-실리카 코어-쉘 나노입자의 표면 간의 접촉정도를 높이기 위해서 더 점성 있는 표면을 가지는 PDMS 기판을 준비하였다. 구체적으로, Sylgard 184 (다우 코닝 사) 엘라스토머를 경화제와 혼합한 후(혼합 비율 25:1 w/w) 약 15분 동안 진공에서 탈기한 후 PDMS로부터 공기 버블을 제거하였다. 해당 혼합물을 65°C 오븐에서 12시간 동안 경화하였다.
- [0091] 또한, 유리 기판과 ITO (Indium tin oxide)기판은 APTMS (3-aminopropyltrimethoxysilane)로 개질한 후에, OTS (octadecyltrichlorosilane) 처리를 통해 친수성(hydrophilicity) 특성이 감소된 기판을 제조하여, 상기 코어-쉘 나노입자와의 결합력을 형성시켰다.
- [0092] 구체적으로, 유리 기판 및 ITO 슬라이드를 piranha 용액 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 7:3 \text{ v/v}$)으로 30분간 세정하고, 이어서 탈이온수로 씻은 후 질소로 건조하였다. 세정한 슬라이드를 아미노실란화를 위하여 1시간 동안 APTMS (3-aminopropyltrimethoxysilane, 5% v/v)를 포함한 에탄올 용액에 담그었다. APTMS 처리 후, 슬라이드를 에탄올과 탈이온수에서 세정하고 질소로 건조한 후, 표면 소수성을 부여하고자 톨루엔 용액에서 OTS (octadecyltrichlorosilane, 5mM) 처리하였다. 참고로, 친수성 특성 때문에 나노 입자 단일층을 유리 기판 등으로 전사하기 어려울 수 있기 때문에 이러한 친수성 특성을 감소시키는 것이다. 이어서 에탄올과 탈이온수로 세척하고 표면상의 잔류 화합물을 제거한 후 질소 가스로 건조하였다.
- [0093] 전사(transfer)는 상기 기판을 물 표면(water surface)와 평행하게 가져간 뒤 가볍게 터치하는 방식으로 해당 단일층을 기판에 전사하였다.
- [0094] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 있어서 고체 기판(solid substrates)에 금 코아 실리카 쉘 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)를 전사한 후의 특성을 나타내는 도면이다. 도 5의 모든 사진에서 스케일 바는 15mm이다.
- [0095] 구체적으로, 도 5a는 공기/물 계면에서 자가 조립된 금 코아 실리카 쉘 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)의 사진이고(왼쪽 사진), 오른쪽 사진은 각각 위에서부터 PDMS, ITO 글라스, 글라스에 전사한 후의 사진들이다.
- [0096] 도 5b는 PDMS 기판에 전사한 후의 금 코아 실리카 쉘 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)의 사진(1번 사진)과 Reflectance spectra 그래프(실선) 및 PDMS 기판에 전사한 후의 시트르산으로 안정화된 쉘이 없는 금 입자 층(citrate-stabilized Au nanoparticles layer)의 사진(2번 사진)과 Reflectance spectra 그래프(점선)이다. 여기서 쉘이 없는 경우는 처음부터 쉘이 없는 금 나노 입자를 사용한 것을 말한다.

- [0097] 도 5b로부터 알 수 있듯이, PDMS 기판에 전사된 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)의 반사율(reflective index)은 약 590nm 부근에서의 명확한 SPR 밴드를 보여주었고, 이는 물에서 콜로이드 상태인 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)의 경우와 대비할 때, 51.0nm 만큼 적색 편이(red-shift)한 것이다. 이러한 편이는 유전 환경(dielectric environment)의 변화(즉, 공기/물에서 공기/PDMS로의 변화) 및 인접하는 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 간의 거리(interparticle distance) 감소에 기인하는 것이다.
- [0098] 한편, PDMS 상의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)으로부터 단일 SPR 밴드가 관찰되는데 이는 나노 입자들 간의 실리카 셸 때문이다. 반면, 동일 기판에 전사된 비교예의 금 코아 입자 자체의 경우 반사율(reflectivity)이 넓은 스펙트럼 범위에 걸쳐서 폭 넓게 나타났는데, 이는 랜덤하게 응집된(aggregated) 나노 입자들의 형성을 보여주는 것이다.
- [0099] 도 5c는 PDMS 기판에 전사한 후의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)의 입사각에 따른 사진(사진은 90도, 30도의 경우) 및 Reflectance spectra 그래프(입사각이 90도, 60도, 45도, 30도인 그래프)이다. 여기서, 입사각은 단일층이 전사된 기판 표면의 법선 방향에 대한 입사광의 각도이다. 기판 표면의 법선 방향으로 입사하는 빛의 각도가 90도이며, 30도의 입사각은 기판 표면의 법선 방향을 기준으로 변화된 입사광의 각도이다.
- [0100] PDMS 기판에 전사된 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)은 입사 각에 대하여 두 가지 특징적인 산란 컬러(scattering colours)를 보여준다. 반사된 컬러(reflected colour)는 입사각 즉, 입사 광의 법선 방향에 대한 각도(normal angle of incident light)에서 노란색을 나타내며, 입사 각이 90도에서 30도로 감소됨에 따라 푸른 색으로 변화였다.
- [0101] 한편, 입사 각에 따른 Reflectance spectra를 조사한 결과, 입사 각이 90도에서 30도로 변화함에 따라서 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)의 반사 스펙트럼(Reflectance spectra)은 (반사율의 강도 감소와 함께) 591nm에서 582nm로 약간 이동하였다.
- [0102] **3. 다양한 고체 기판상의 초미세 보이드(void) 금속 나노 갭 구조체 제조**
- [0103] 상기 금-실리카 코어-셸 나노입자 단일층을 수산화나트륨 용액(NaOH , 5M)에 담그어 금 코어 나노입자를 둘러싼 실리카 셸을 화학적으로 에칭하였다. 에칭 후에, 고체 기판상의 단일층은 불필요한 반응물을 제거하기 위해 물로 세척하고 곧바로 남은 물기를 질소가스로 제거하였다.
- [0104] 에칭 시간을 달리하여 (즉 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min) 시간에 따른 금 코어 나노입자 간의 입자간 간격의 감소를 확인하였다. 이러한 현상은 NaOH 용액의 높은 양이온 농도에서 기인한 음전하를 띠는 금 나노 입자 간의 반데르발스 상호작용을 통한 것으로 판단된다. 결과적으로, 금 코어와 코어 사이에 확산 제한이 없는 대략 1~2 nm 크기의 초미세 보이드 나노 갭을 만들었다. 이하 더욱 상술한다.
- [0105] 도 6a는 본 발명의 일 실시예에서, PDMS 상에서 실리카 셸 두께가 5.0nm인 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)의 개략도 및 사진 (왼쪽)과, 이로부터 150분 동안의 에칭 후의 셸이 식각된 금 코아 입자들 층을 나타내는 개략도 및 사진(오른쪽)이다. 개략도의 스케일 바는 1.5nm이다. 도 6a에서 내부(Inset) 사진은 FESEM 이미지이다. 내부 이미지에서의 스케일 바는 50nm이다.
- [0106] 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 층의 반사 컬러(reflected color)는 에칭 동안 yellow에서 brown-yellow로 약간 변화였다. 또한, FESEM 이미지로부터 알 수 있듯이, 흥미롭게도, 금 코아 사이의 거리가 10nm에서 약 1~2 nm로 감소하였다.
- [0107] 실리카 셸의 에칭율에 대하여 보다 상세히 알아보하고자, 다양한 에칭 시간 후의 각각의 입자들에서의 실리카 셸의 변화를 EFTEM 측정을 통해 시각화하였다.
- [0108] 도 6b는 본 발명의 일 실시예에서, 다양한 에칭 시간 후의 각각의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)에서의 실리카 셸의 변화를 측정한 EFTEM 이미지이다. 도 6b에서 스케일 바는 20nm이다.

- [0109] 도 6c는 EFTEM 이미지에서 20개 입자로부터 측정된 에칭 시간 증가에 따른 셀 두께 변화를 나타내는 그래프이다.
- [0110] EFTEM 결과로부터 알 수 있듯이, TEM 그리드 상에서 각각의 입자들의 실리카 두께가 감소하며, 약 150분 에칭 후에는 실리카 층이 완전히 제거되는 것을 보여준다. 이러한 결과는 reflectance 분석과 FESEM 이미지로부터 얻어진 결과와도 매우 유사하다.
- [0111] 도 6d는 화학적 에칭 시간(chemical etching time)에 따른, PDMS 상의 금 코아 실리카 셀 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)의 Reflectance spectra이다.
- [0112] 이로부터 알 수 있듯이, 반응 시간이 지남에 따라 금 코아 실리카 셀 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 층의 단일 SPR 밴드는 581nm 및 786nm에서 두 개의 SPR 밴드를 나타내도록 전이를 겪었다. 동일한 경향이 ITO 기판 및 유리 기판 상의 금 코아 실리카 셀 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 층에서도 관찰되었다(후술하는 도 7 참조).
- [0113] 도 6e는 화학적 에칭 전 (위쪽 사진) 및 후(아래쪽 사진)의 금 코아 실리카 셀 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)에서의 코아 간 거리 감소와 전자기 장 증강(Electromagnetic field enhancement)을 나타내는 사진이다.
- [0114] 도 6f 및 6g는 금 코아 실리카 셀 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)에서의 금 코아들 사이의 입자 간 거리(interparticle distance)를 에칭 시간에 따라 표시한 분포도이다. 여기서, 입자 간 거리(interparticle distance)란 이웃하는 입자들 사이의 가장 짧은 거리를 의미한다. 즉, FESEM 이미지로 측정하되, 6개의 이웃 입자들을 가지는 입자들을 10 개 선정하여 금 코아 간의 가장 짧은 거리를 측정하였다.
- [0115] 보다 상세히 설명하면, 도 6f와 도 6g는 글라스에 전사된 서로 다른 두께의 실리카 셀을 가진 금/코아 실리카/셀 나노입자들의 단일층을 대상으로 한 실험결과로서, 도 6f는 5.0 nm 두께의 실리카 셀을 가지는 경우이고, 도 6g는 2.5 nm 두께의 실리카 셀을 가지는 경우이다. 도 6f 및 6g에서 금 코아는 동일하게 약 50 nm 크기의 직경을 가진다.
- [0116] 도 6f에서 금 코아 간 거리는 에칭 전 셀에 의하여 이격되어 있다가 (셀 두께는 약 5.0nm, 따라서 금 코아 간 거리는 약 10nm) 에칭 후 셀에 의한 이격 거리보다 더 작아짐을 알 수 있다. 도 6f의 그래프 내 사진은 위에서부터 코아 간 거리가 $9.9 \pm 0.9\text{nm}$, $8.1 \pm 1.1\text{nm}$, $7.9 \pm 0.9\text{nm}$ 에서 $1.3 \pm 0.7\text{nm}$ 로 감소하였다.
- [0117] 도 6g에서도 금 코아 간 거리는 에칭 전 셀에 의하여 이격되어 있다가 (셀 두께는 약 2.5nm, 따라서 금 코아 간 거리는 약 5nm) 에칭 후 셀에 의한 이격 거리보다 더 작아짐을 알 수 있다. 도 6g의 그래프 내 사진은 위에서부터 코아 간 거리가 $5.0 \pm 0.9\text{nm}$, $4.6 \pm 1.0\text{nm}$ 에서 $1.5 \pm 0.3\text{nm}$ 로 감소하였다.
- [0118] 이와 같이 화학적 에칭 후 입자 간 거리가 감소하는 이유는 다음과 같다고 할 수 있다.
- [0119] 즉, 염기성 용액에 의하여 금 코아 실리카 셀 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 층에서 실리카 셀이 제거되면, 높은 이온 농도에 기인하여, 정전기적 반발력(electrostatic repulsive force)이 현저히 줄어들게 된다. 이는 입자 간 반데르 발스 인력(van der Waals attraction)을 유도하게 되어 나노 입자들이 서로 더욱 가까워지는 것이다.
- [0120] 한편, 도 7a 및 7b는 각각 ITO 기판 및 유리 기판 상에 전사된 5.0nm 두께의 실리카 셀을 가지는 금 코아 실리카 셀 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층의 에칭 시간에 따른 Reflectance spectra이고, 도 7c는 유리 기판 상에 전사된 2.5nm 두께의 실리카 셀을 가지는 금 코아 실리카 셀 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층의 에칭 시간에 따른 Reflectance spectra이다.
- [0121] 가시광 영역(visible range) 및 근적외선 영역(near-IR range)에서의 두 개의 SPR 밴드는 실리카 셀의 제거 시 입자 간 거리의 감소에 따른 나노 입자들 간의 강한 근접 장 커플링(strong near-field coupling)에 기인한 것이다.
- [0122] 셀 에칭 시간에 따른 금 코어 입자 간 거리의 감소를 나타낸 결과로 두 경우 모두 금 코어 입자 간 거리가 1~2 nm 수준으로 감소됨을 알 수 있다.

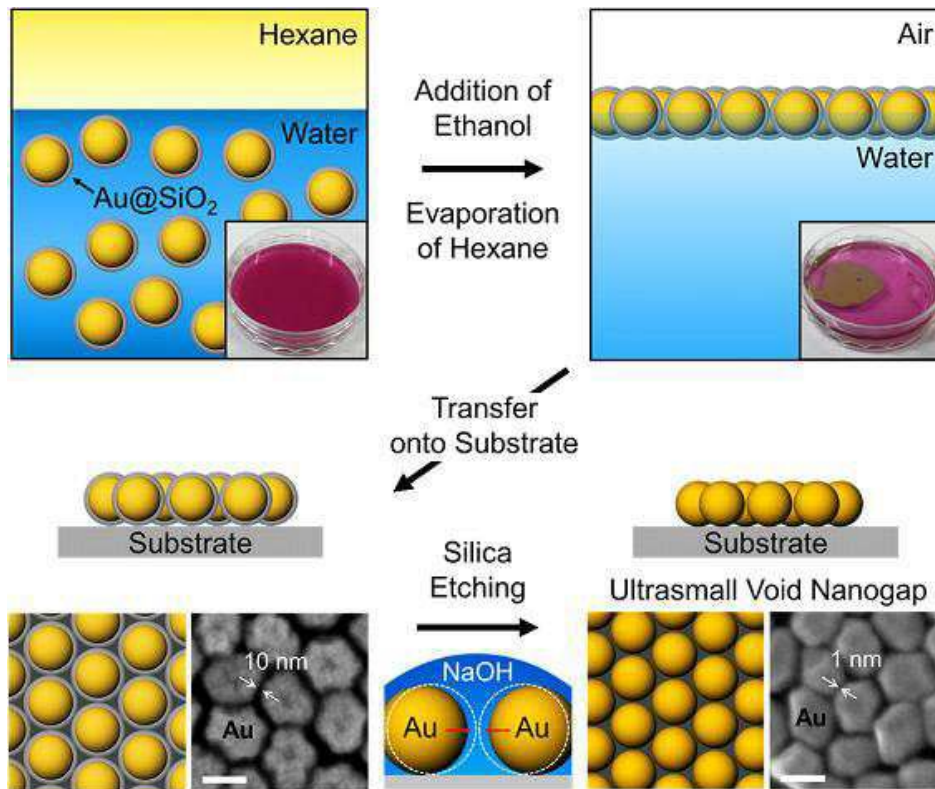
- [0123] 한편, 에칭 과정 중의 다양한 다른 기판들에 대한 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)의 안정성(stability)을 확인하고자, 유리 기판과 ITO 기판을 사용한 경우에 대한 FESEM을 측정하고 에칭 전 후의 나노 입자 밀도를 확인하였다.
- [0124] 도 8은 본 발명의 일 실시예에서 유리 기판과 ITO 기판을 사용한 경우에 대한 FESEM 측정 결과 및 에칭 전 후의 나노 입자 밀도를 나타내는 것이다. 도 8의 사진에서 스케일 바는 200nm이다.
- [0125] 구체적으로, 도 8a는 셸 두께가 5.0nm인 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)를 유리 기판에 전사한 FESEM 사진으로서 왼쪽이 에칭 전이고, 오른쪽이 에칭 후의 사진이다. 도 8b는 셸 두께가 5.0nm인 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)를 유리 기판에 전사한 경우의 에칭 전 (파란색) 및 에칭 후(붉은 색)의 나노 입자 밀도를 나타내는 그래프이다.
- [0126] 도 8c는 셸 두께가 5.0nm인 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)를 ITO 기판에 전사한 FESEM 사진으로서 왼쪽이 에칭 전이고, 오른쪽이 에칭 후의 사진이다. 도 8d는 셸 두께가 5.0nm인 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)를 ITO 기판에 전사한 경우의 에칭 전 (파란색) 및 에칭 후(붉은 색)의 나노 입자 밀도를 나타내는 그래프이다.
- [0127] 여기서, 나노 입자 밀도는 단위 면적(1 마이크로제곱미터)당 나노 입자 개수며, 랜덤하게 5 곳의 단위 면적을 선택하여 측정하였다.
- [0128] 평균 입자 손실율을 유리 기판의 경우 약 29%이고, ITO 기판의 경우는 약 2% 이었다. 표준 편차(standard deviation; 단위 면적당 평균 수 밀도에 기초한 표준 편차)는 각각 3.7% 및 3.1%이었다.
- [0129] **4. 라만 신호의 측정 분자 검출 방법**
- [0130] 본 발명의 예시적인 구현예들에서 얻어진 보이드를 갖는 나노 갭 구조체의 이점을 확인하고자, 상기 나노 갭 구조체를 초민감성 분석 기술인 표면 증강 산란 분광법 (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS)에 적용하여 여러 분석 분자들의 라만 신호를 검출하였다.
- [0131] 라만 검출 프로브로서 Rhodamine 6G(R6G), BPE(1,2-bis(4-pyridyl)ethylene), 아데닌(Adenine)을 이용하였다. 각 용액 100 μl 에 해당 기판을 상이한 후술하는 농도에서 노출시켰다. 노출 후 수분 후 SERS 스펙트라가 얻어졌고, 해당 기판에서 랜덤하게 선택된 최소 10개의 위치에서의 SERS 스펙트라를 측정하였다. 785nm 레이저 250mW를 사용하여 SERS 스펙트라를 얻었고 노광 시간(integration time)은 3초였다.
- [0132] 도 9a 및 도 9b는 에칭 전(도 9a) 및 후(도 9b)의 실리카 에칭 시간에 따른 PDMS 상의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)의 SERS 시그널이다(1 μM R6G).
- [0133] 에칭 전 PDMS 상의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)의 경우 1 μM 의 Rhodamine 6G(R6G)에 대해 명확한 SERS 피크를 나타내지 않았다. 그러나, 에칭 반응이 진행되면서, R6G의 라만 피크가 두드러졌고, 1192 cm^{-1} , 1363 cm^{-1} , 1507 cm^{-1} 에서의 강도(intensities)가 증가하였다[도 9a 및 9b의 별표(아스테릭스) 참조]. 도 9b는 실리카 셸 에칭에 따른 신호 증강을 보여준다.
- [0134] 도 9c는 에칭 전의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)으로부터 측정된 라만 EF(Raman EF)를 에칭 후와 비교한 그래프이다.
- [0135] 에칭 전 후의 증강 인자(Enhancement Factor; EF)는 각각 10^3 및 10^6 으로서, 증강 인자 향상(additional EF)은 약 1,000~10,000에 이르며, 이는 강한 근접장 향상(strong filed enhancement) 및 보이드 나노 갭에 가까이 위치하게된 검출 분자들의 자유 확산에 의한 것이다. 즉, 이러한 보이드 나노 갭에 대한 분자들의 접근성(accessibility) 향상이 SERS 과정에 관여하는 분자들의 숫자를 증가시키는 것이다. 여기서, 150분의 에칭 후에는 표면 플라즈몬 공명 밴드에 변화가 없었기 때문에 에칭 시간은 150분으로 고정하였으며 가장 작은 보이드 갭 역시 에칭 시간 150분에서 얻어졌다.
- [0136] 도 9d는 본 발명의 일 실시예에서 에칭 전 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)(실리카 셸 두께 5.0nm) 및 150분의 화학적 에칭 후 얻어진 입자의 세가지 상이한 농도 1 μM , 100nM 및 10nM의 R6G에 대한

SERS 시그널이다.

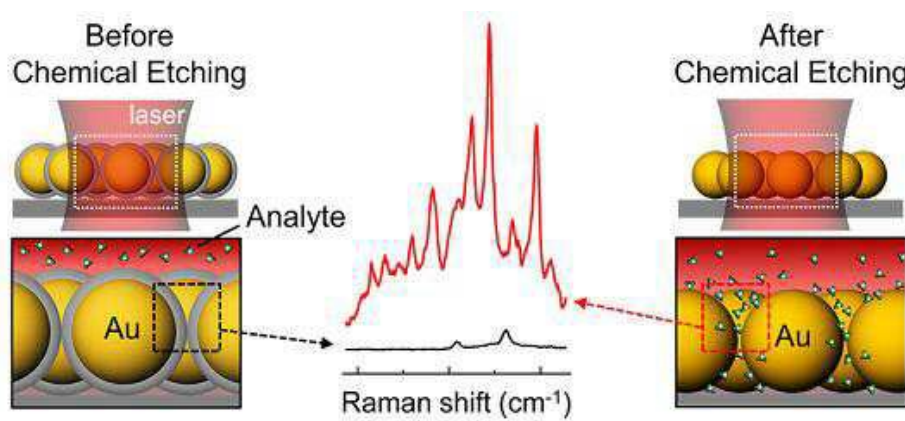
- [0137] 도 9e는 본 발명의 일 실시예에서 에칭 전 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles)(실리카 셸 두께 2.5nm) 및 150분의 화학적 에칭 후 얻어진 입자의 세가지 상이한 농도 1 μM , 100nM 및 10nM의 R6G에 대한 SERS 시그널이다.
- [0138] 도 9d 및 9e의 그래프에서 별표(asterisk)로 표시된 것은 각각 1192 cm^{-1} , 1363 cm^{-1} , 1507 cm^{-1} 밴드에서의 라만 피크를 나타내며, 다양한 농도에서 에칭 후 SERS 시그널이 잘 관찰됨을 알 수 있다.
- [0139] 한편, 본 발명의 예시적인 구현예들의 다양한 적용성(versitability)을 추가로 확인해 보았다.
- [0140] 도 9f는 본 발명의 일 실시예에서 150분의 화학적 에칭 후 얻어진 입자의 세가지 상이한 농도 100 nM, 10 nM 및 1 nM의 BPE(1,2-bis(4-pyridyl)ethylene)에 대한 SERS 시그널이다. 도 9f의 그래프에서 별표(asterisk)로 표시된 것은 각각 1021 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} , 1611 cm^{-1} 및 1638 cm^{-1} 밴드에서의 라만 피크를 나타낸다. 이와 같이 라만 검출 프로브로 BPE를 사용하여도 SERS 시그널이 잘 관찰됨을 알 수 있다.
- [0141] 도 9g는 본 발명의 일 실시예에서 150분의 화학적 에칭 후 얻어진 입자의 세가지 상이한 농도 100 μM , 10 μM 및 1 μM 의 아데닌(adenine)에 대한 SERS 시그널이다. 도 9g의 그래프에서 별표(asterisk)로 표시된 것은 각각 1244 cm^{-1} , 1273 cm^{-1} , 1344 cm^{-1} 밴드에서의 라만 피크를 나타낸다. 이와 같이 라만 검출 프로브로 아데닌을 사용한 경우에도 SERS 시그널이 잘 관찰됨을 알 수 있다.
- [0142] 한편, 본 발명의 예시적인 구현예들의 재현성(reproducibility)을 테스트해 보고자, 10개의 다른 기판을 사용하여 실시예를 다시 제조하여 보았다.
- [0143] 도 10은 본 발명의 일 실시예에서 재현성을 테스트하고자 10개의 다른 기판을 사용하여 SERS 시그널 및 강도를 측정된 것이다.
- [0144] 구체적으로, 도 10a 및 10c는 본 발명의 일 실시예에서 150분의 에칭 후 10개의 PDMS 상에 전사된 실리카 두께 5.0nm의 금 코아 실리카 셸 나노 입자(Au@SiO_2 nanoparticles) 단일층(monolayer)의 1 μM BPE (도 10a) 및 10 μM 아데닌(도 10c)에 대한 각 SERS 시그널을 나타낸다. 또한, 도 10b는 1 μM BPE의 라만 신호 각 밴드에서의 강도(intensity)를 나타낸 것이고, 도 10d는 10 μM 아데닌의 라만 신호 각 밴드에서의 강도(intensity)를 나타낸다. 도 10b, 도 10d에서 SERS 신호 강도(intensity)가 거의 동일하며 표준편차(standard deviation; 평균 SERS 신호에 기초한 표준 편차)가 매우 작다. 구체적으로, 도 10b의 1 μM 의 BPE 1021 cm^{-1} 와 1611 cm^{-1} 의 밴드에서의 SERS 강도의 표준 편차는 각각 5.0% 및 5.6%이다. 도 10d의 10 μM 의 아데닌 1244 cm^{-1} 와 1344 cm^{-1} 의 밴드에서의 SERS 강도의 표준 편차는 각각 12% 및 9.7%이다.
- [0145] 이로부터 알 수 있듯이, 10개의 기판들에 대하여 SERS 시그널이 거의 동일하여 본 발명의 예시적인 구현예들의 재현성이 매우 높음을 확인할 수 있었다.
- [0146] 이상과 같이, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는 금속 코아와 셸을 가지는 나노 입자 층을 예컨대 자가 조립 방식으로 형성한 후 기판에 전사하고 셸을 제거하여 금속 코아 입자와 금속 코아 입자 간에 초미세 보이드를 형성하고, 상기 보이드에 의하여 나노 갭을 제공하였다. 셸을 제거함에 따라 입자 간 거리가 더욱 감소함을 근접장 커플링(near-field coupling)(reflectance 분석) 및 FESEM 이미지로부터 확인할 수 있었다. 또한, 초미세 보이드 나노 갭 구조체로부터 금-실리카 코어-셸 나노입자 단일층에서 얻을 수 없던 라만 염료 및/또는 생체분자에 대한 강한 SERS 신호를 균일하며 재현성있게 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 이러한 상기 나노 갭 구조체에서 얻을 수 있는 추가적인 증강 인자(additional enhancement factor)(예컨대, 약 1000~10,000의 추가 증강 인자)는 강한 근접장 증강(near-field enhancement)과 보이드 나노 간극에 접근하는 분자의 자유로운 확산(free diffusions of molecules close to the void nanogaps)에 의한 것임을 표면 증강 라만 산란 실험으로부터 확인할 수 있었다.

도면

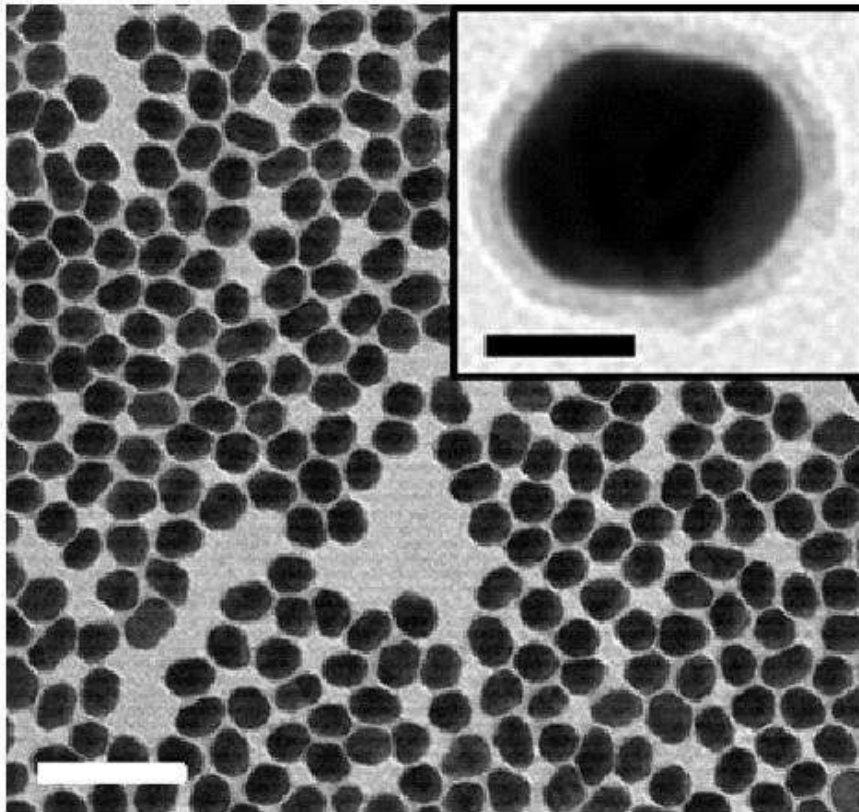
도면1



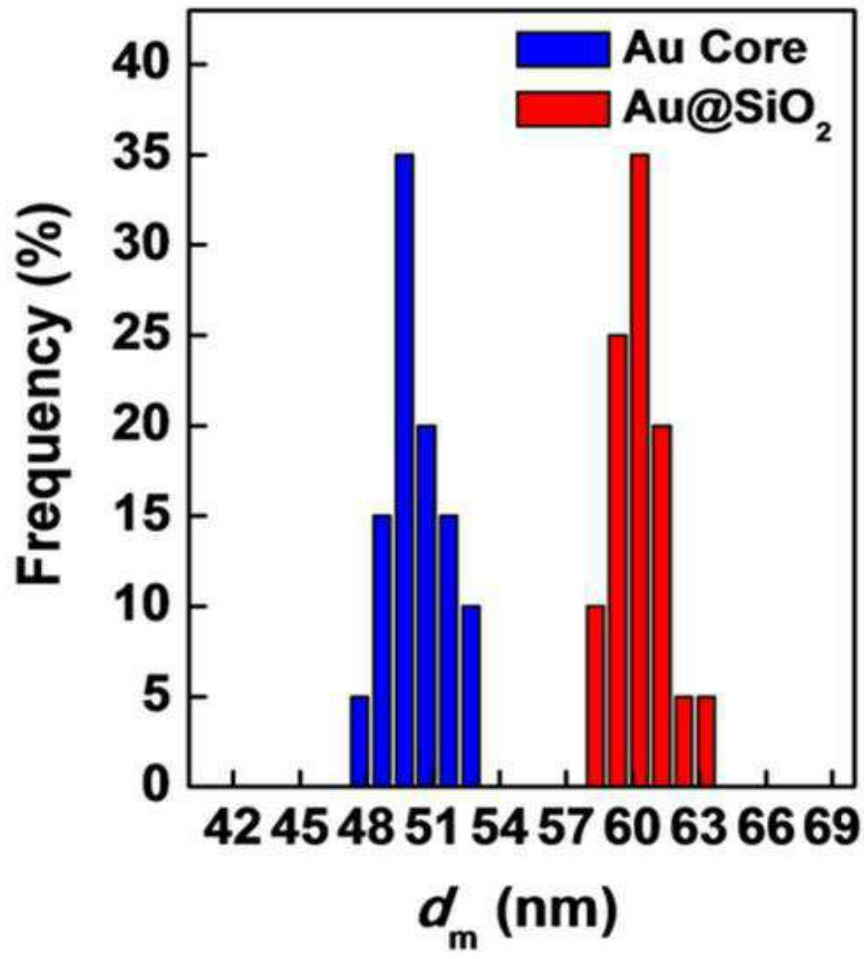
도면2



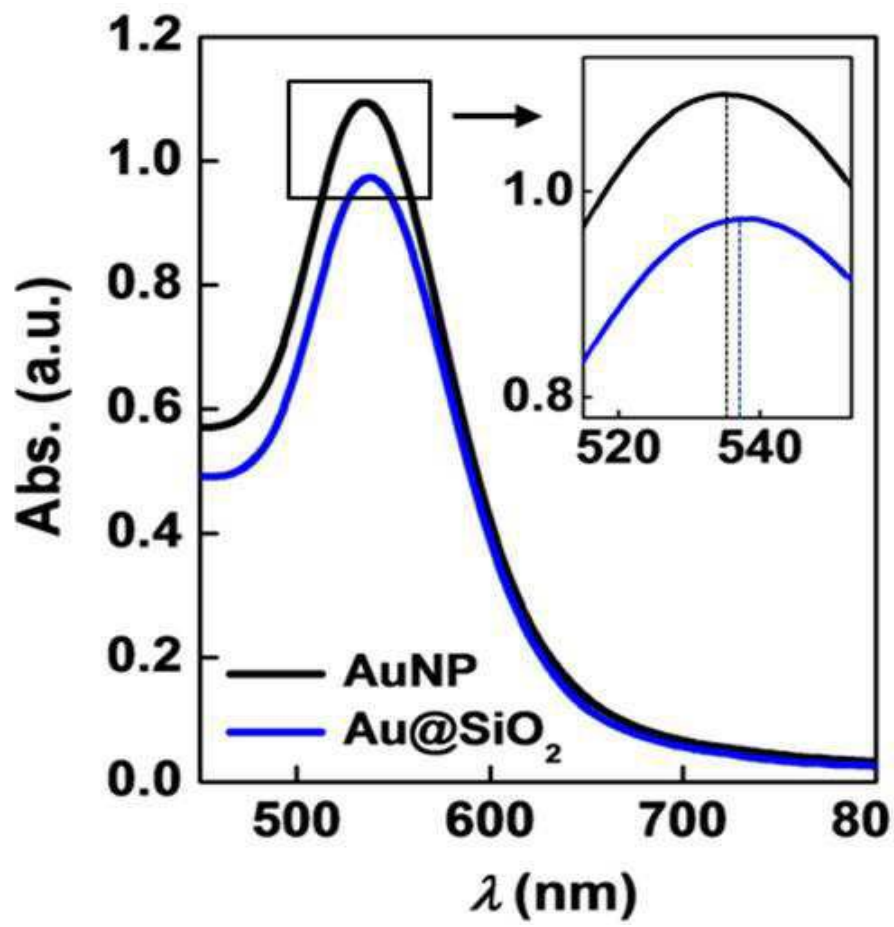
도면3a



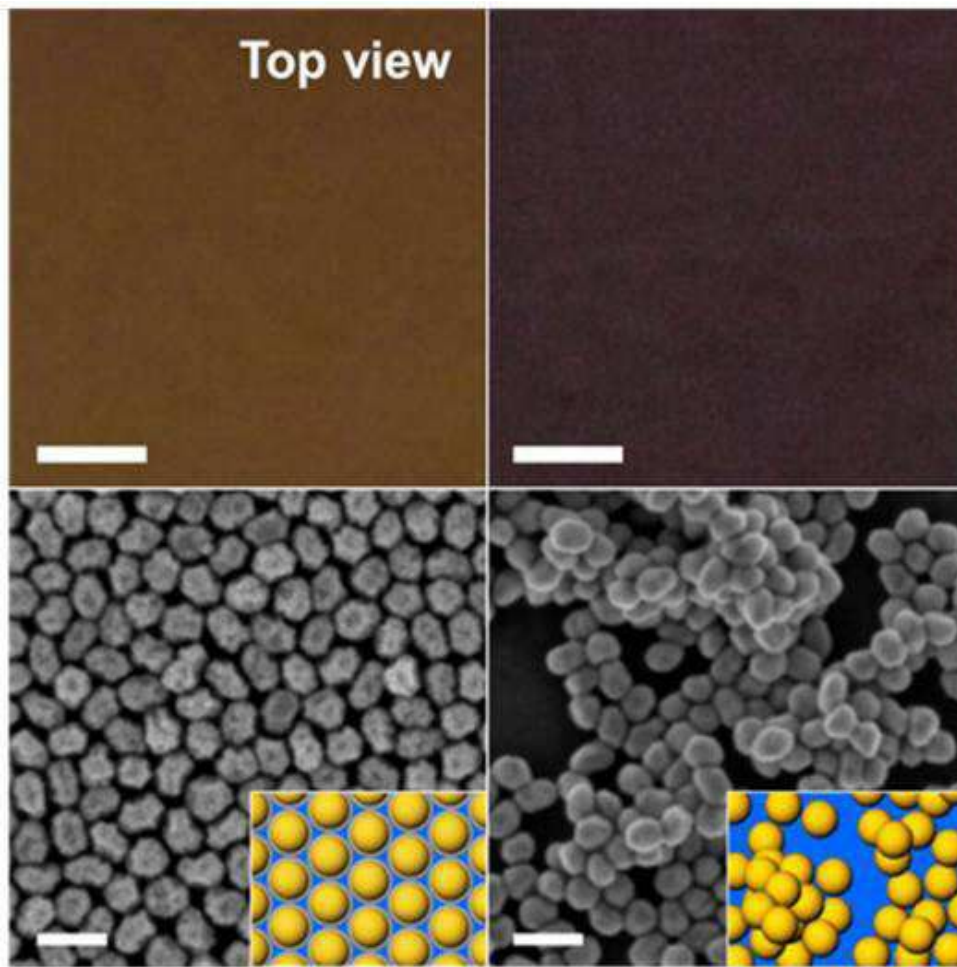
도면3b



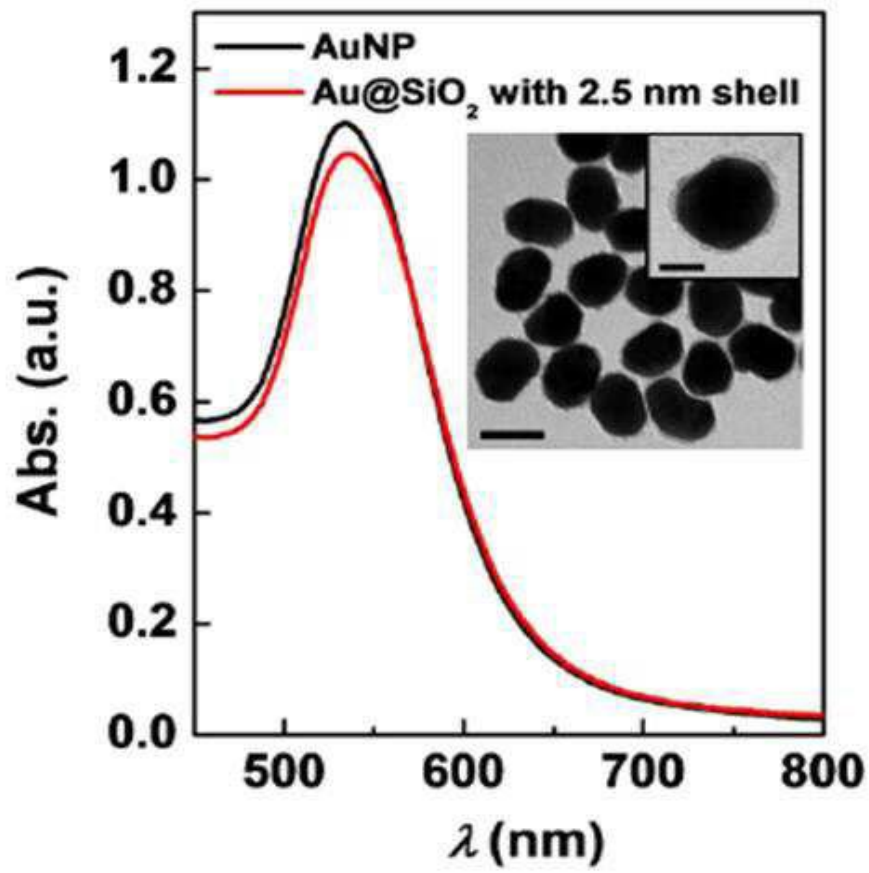
도면3c



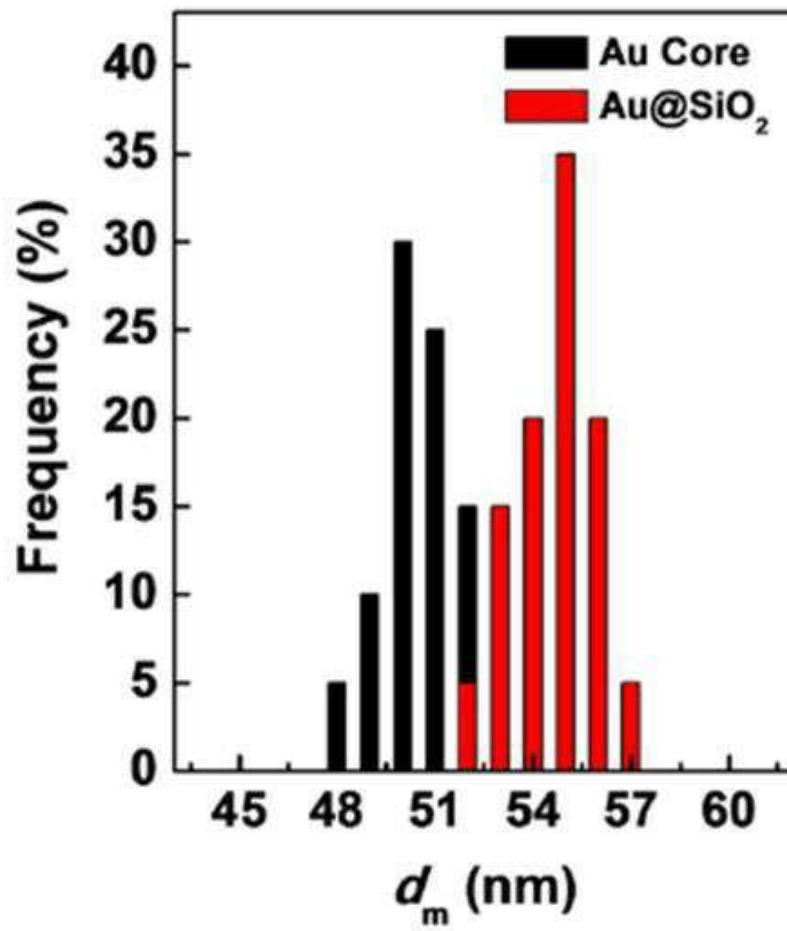
도면3d



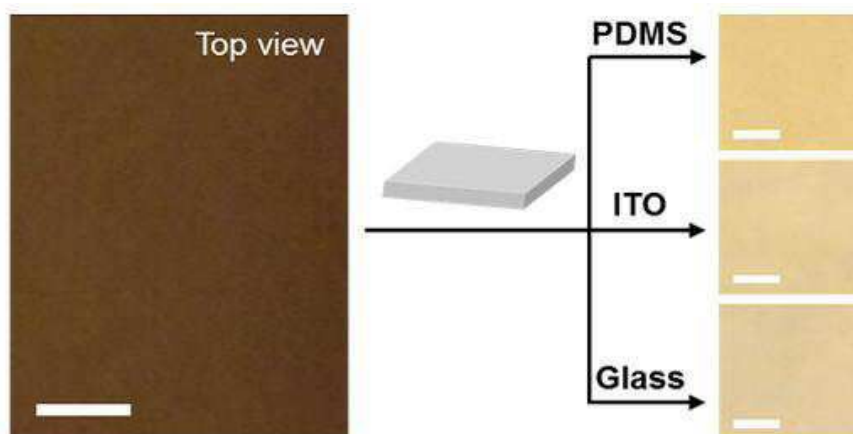
도면4a



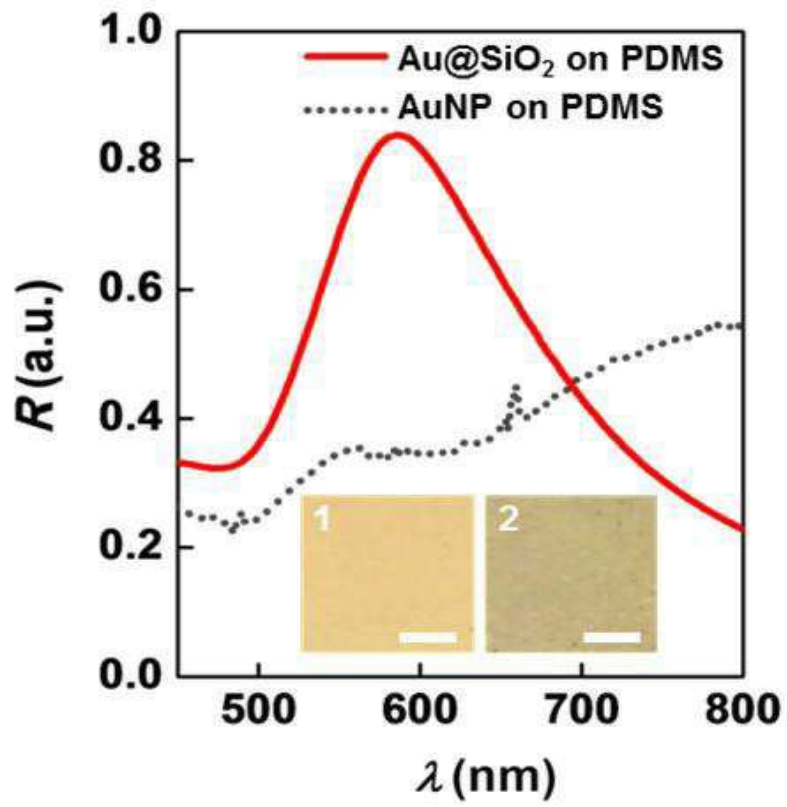
도면4b



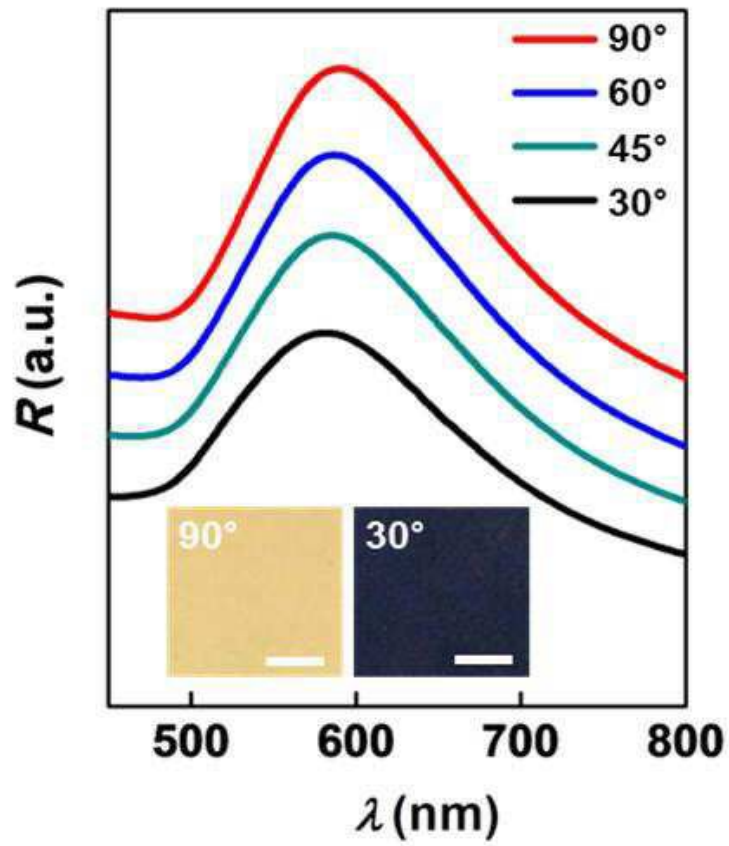
도면5a



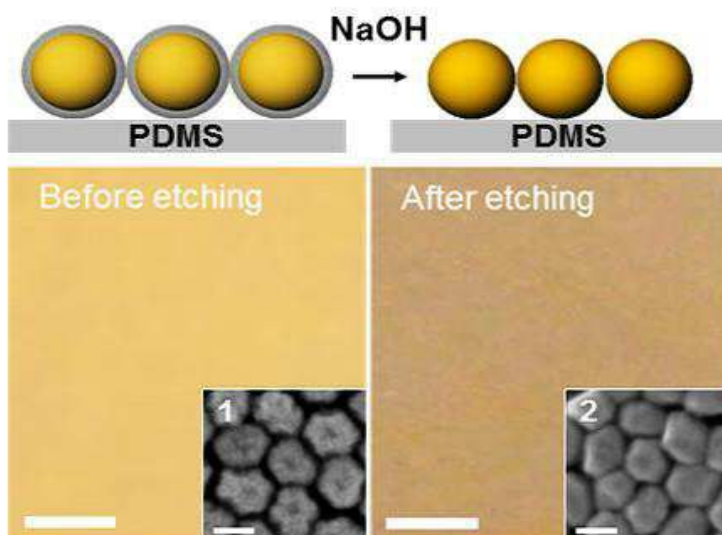
도면5b



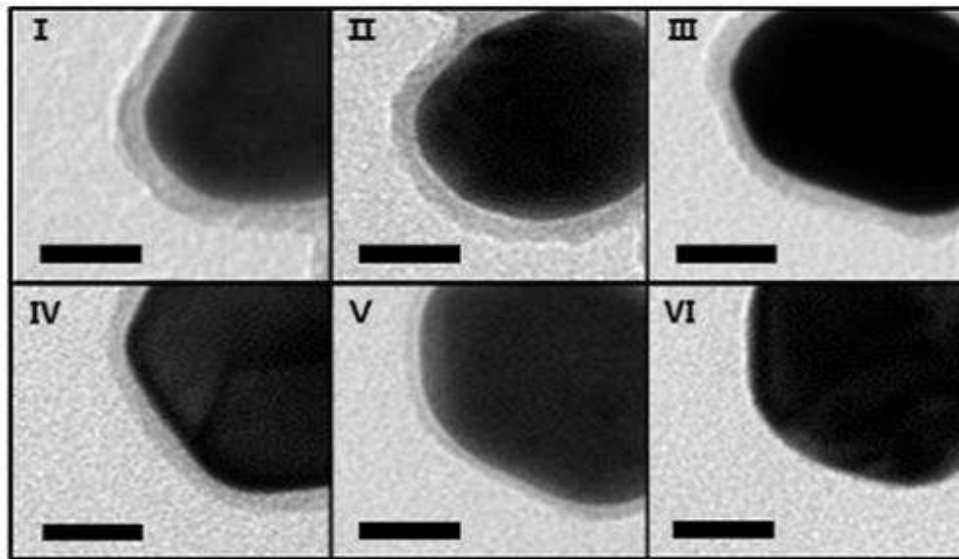
도면5c



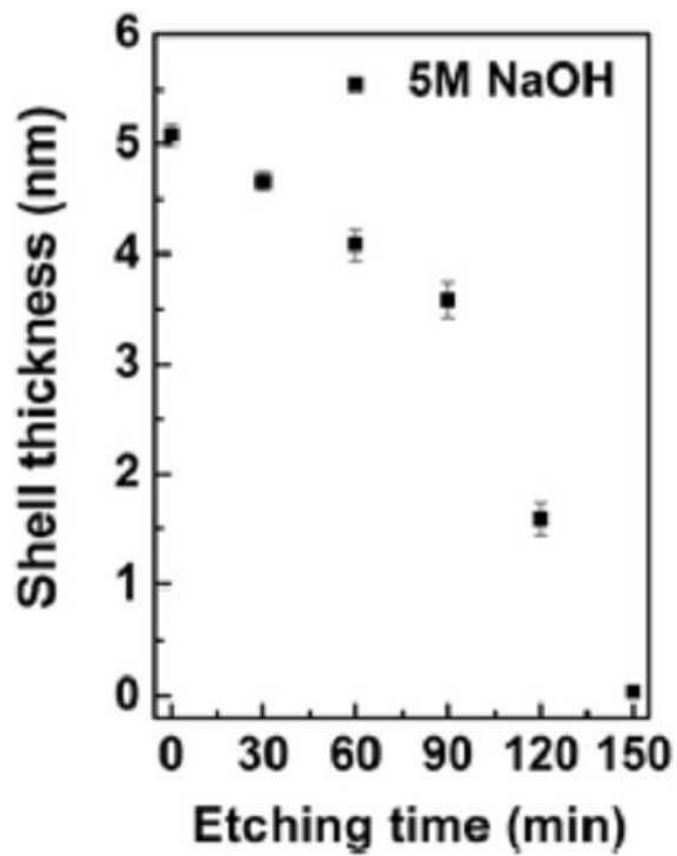
도면6a



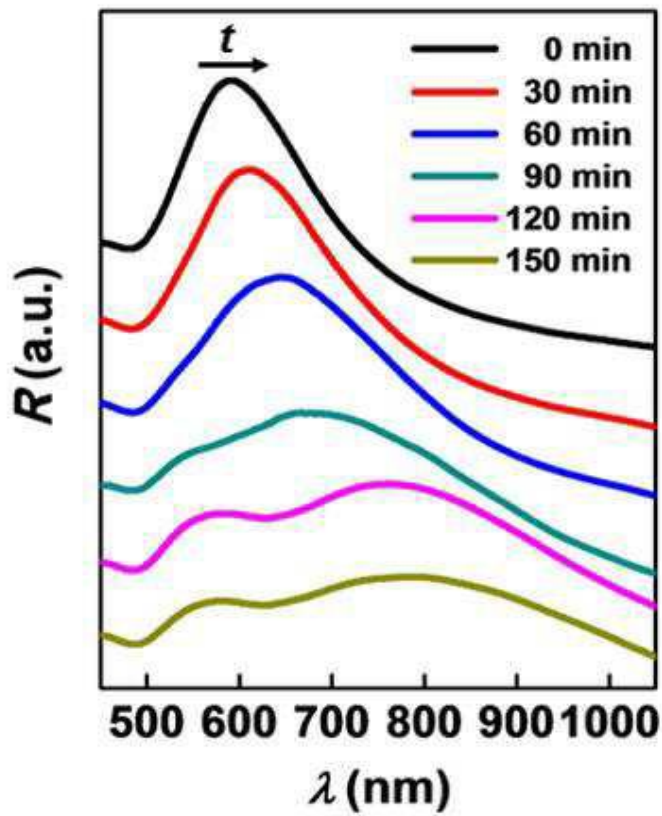
도면6b



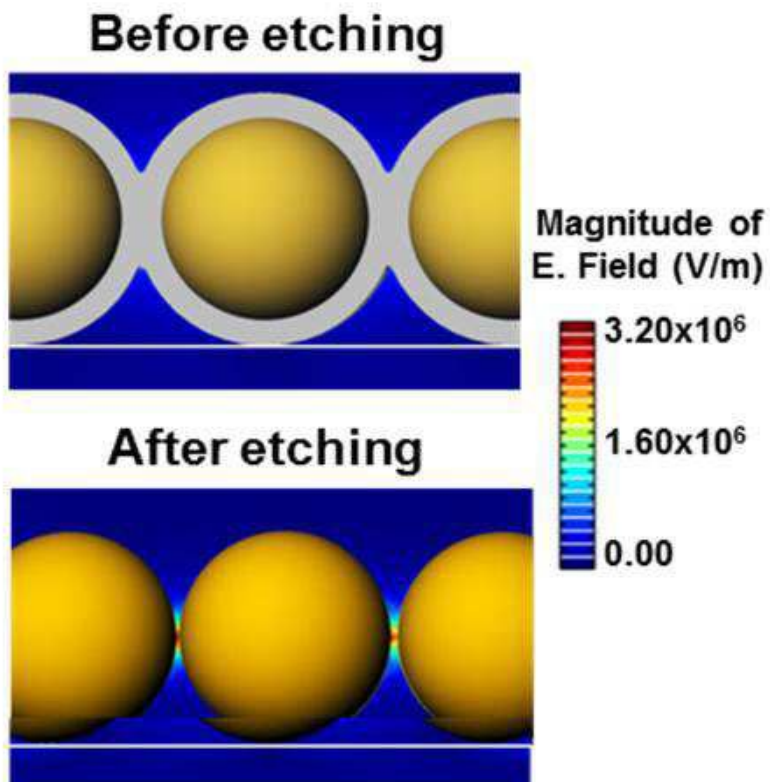
도면6c



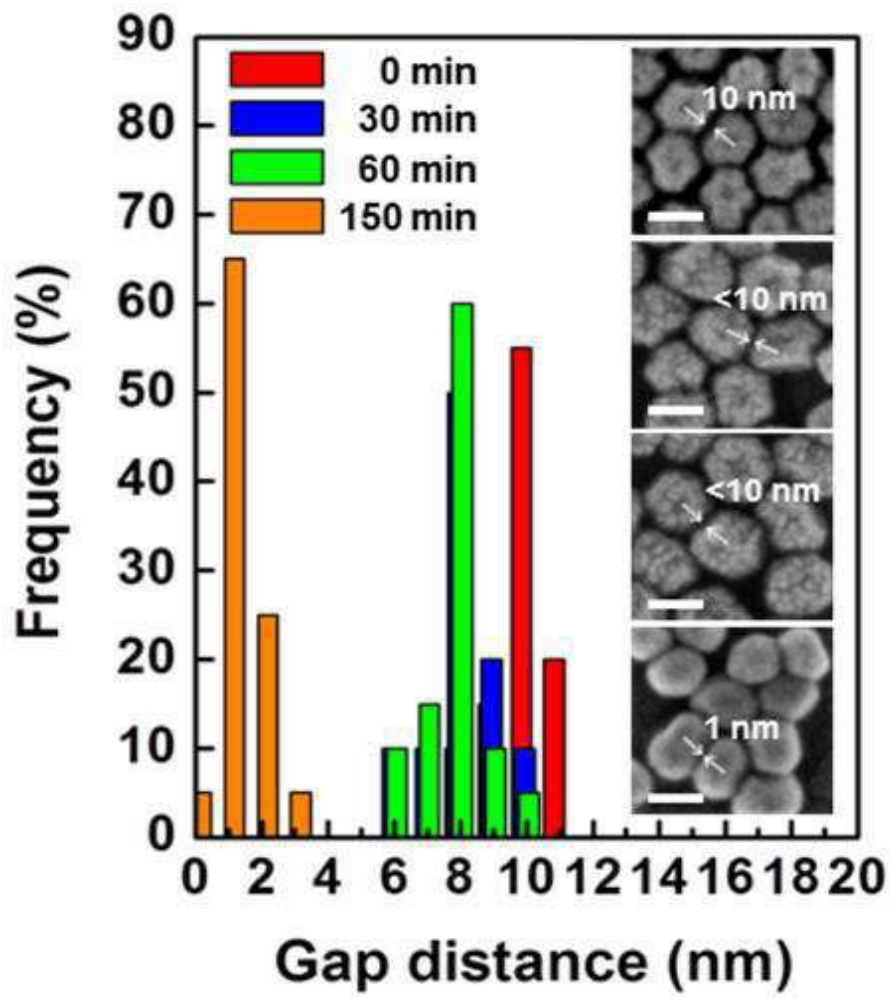
도면6d



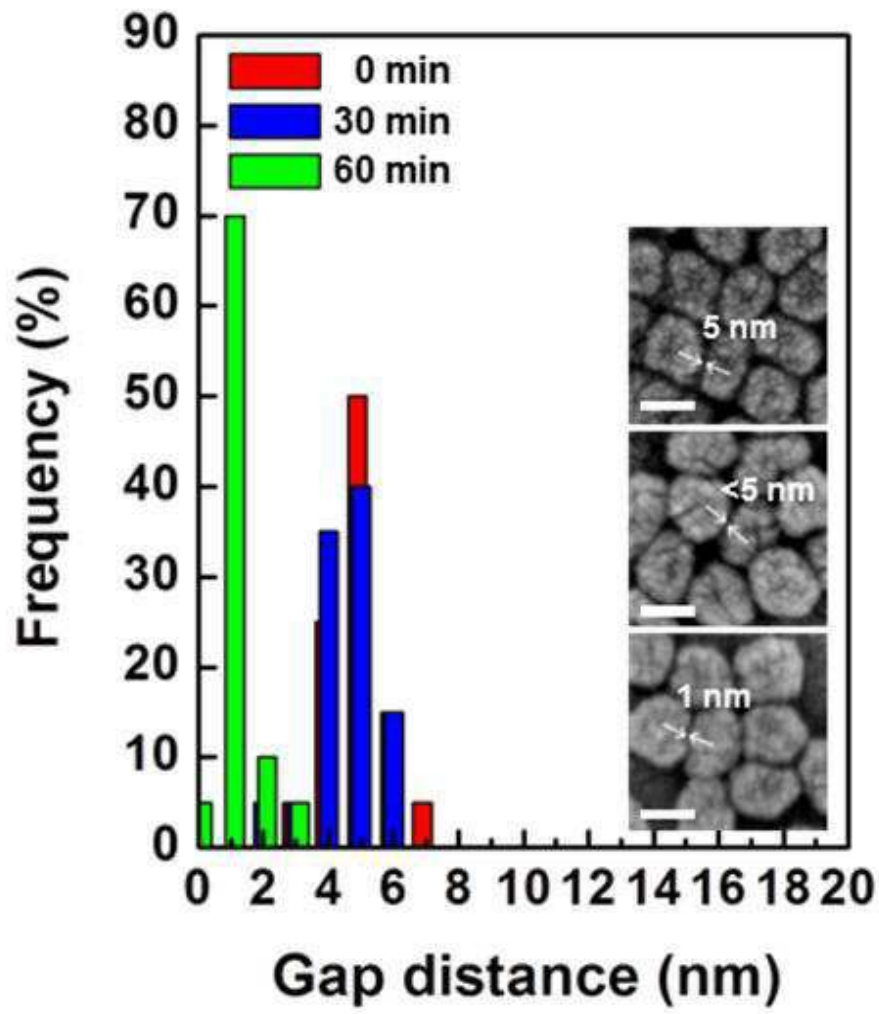
도면6e



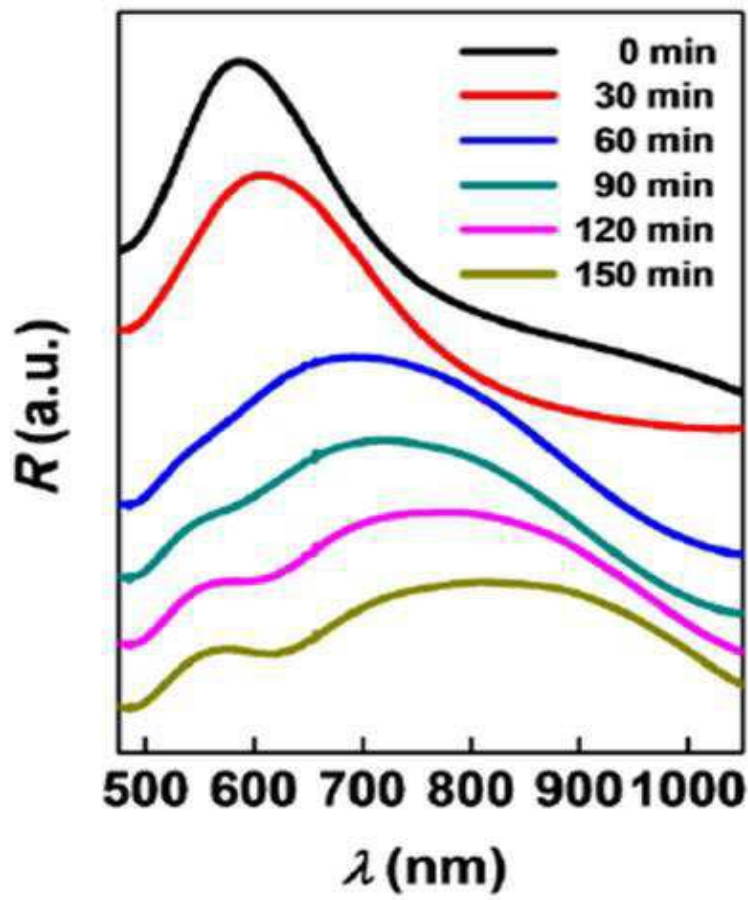
도면6f



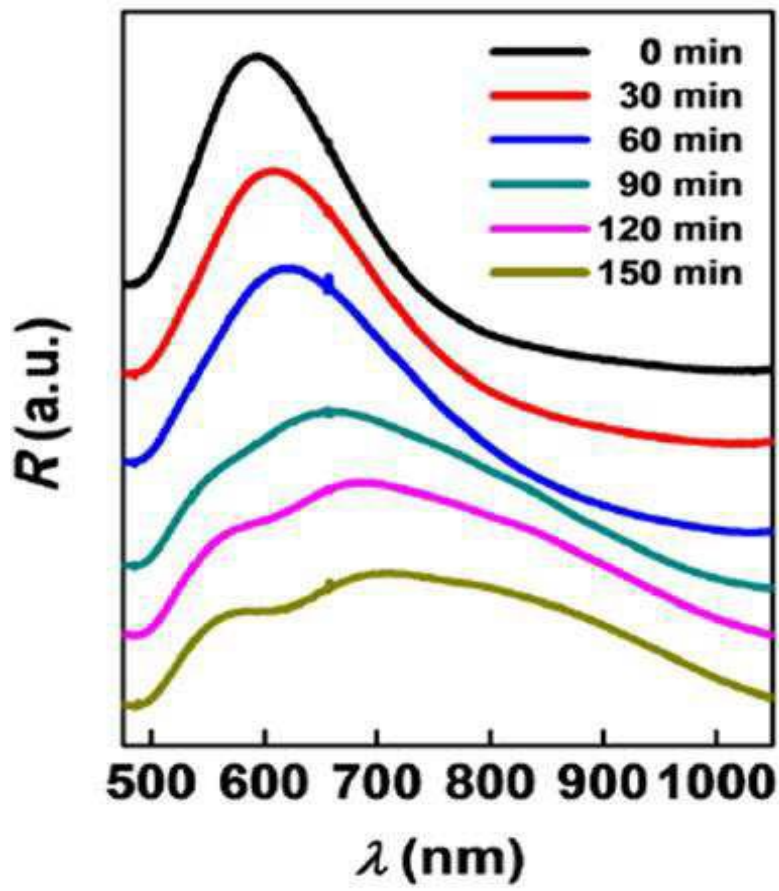
도면6g



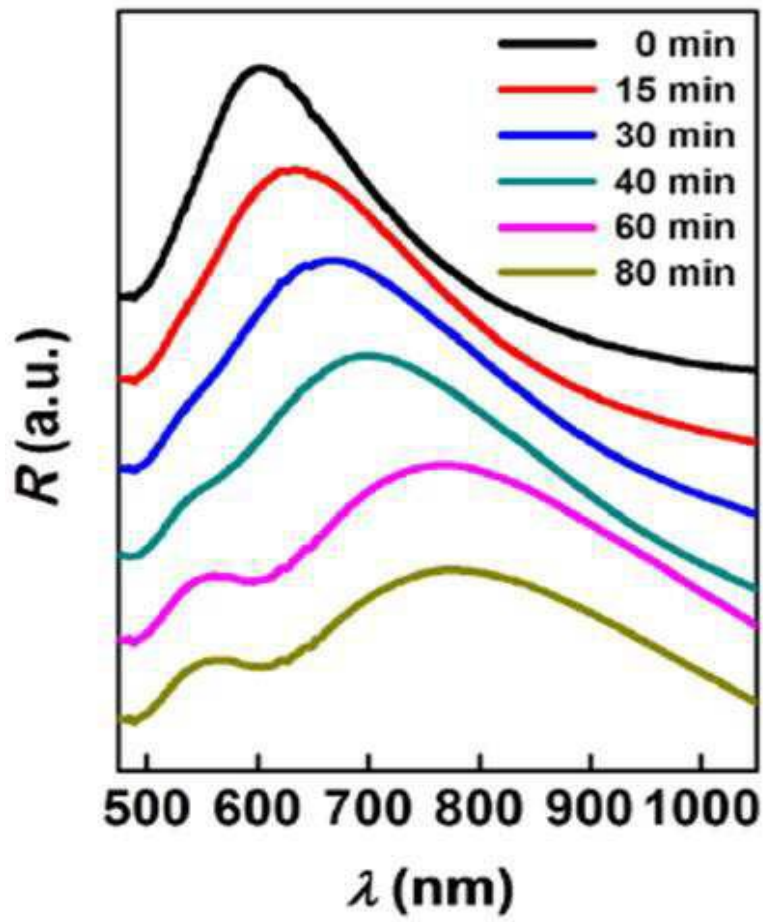
도면7a



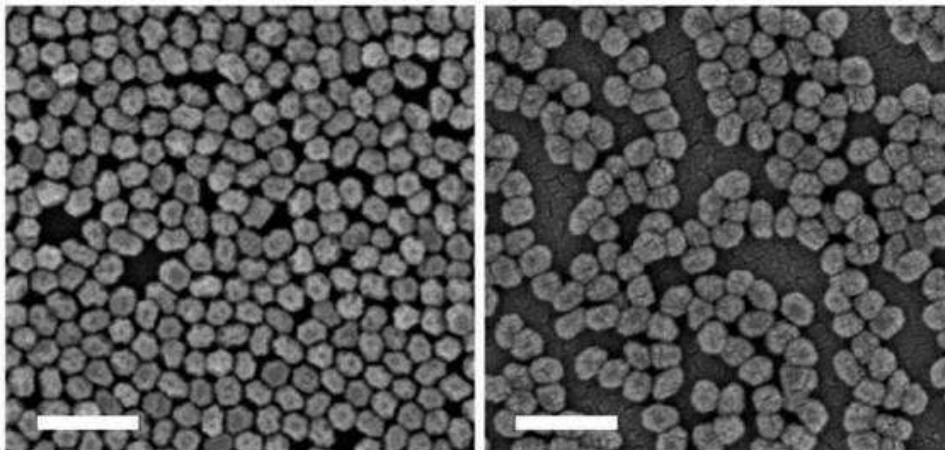
도면7b



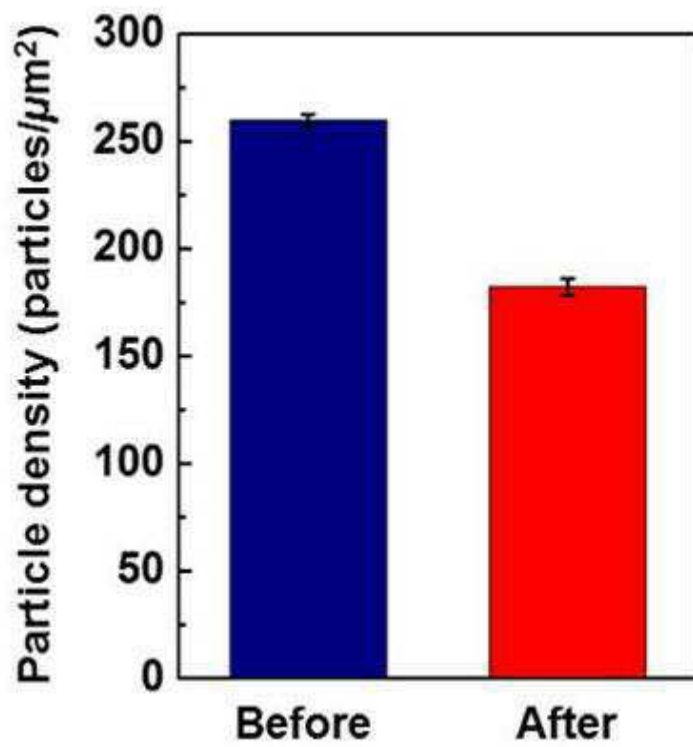
도면7c



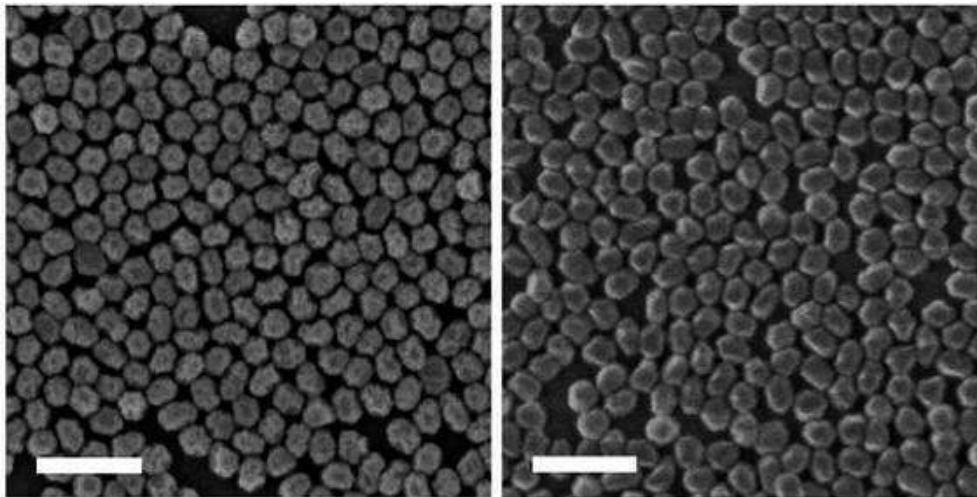
도면8a



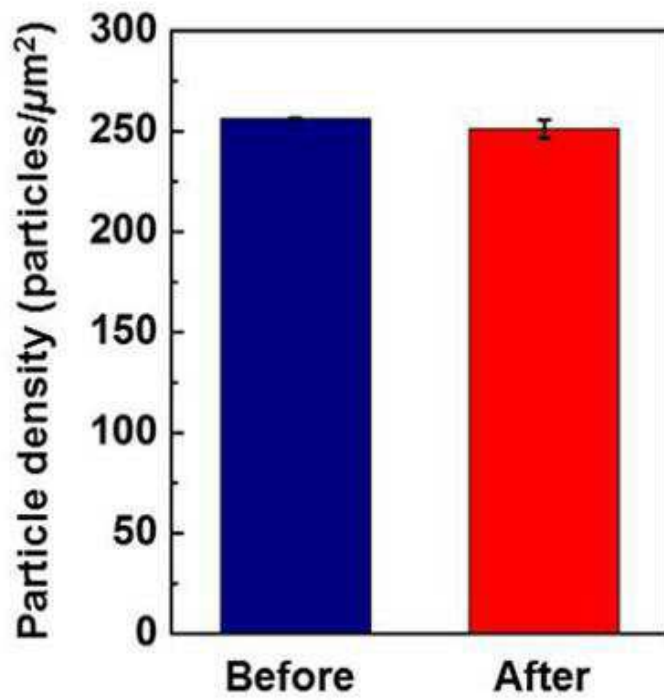
도면8b



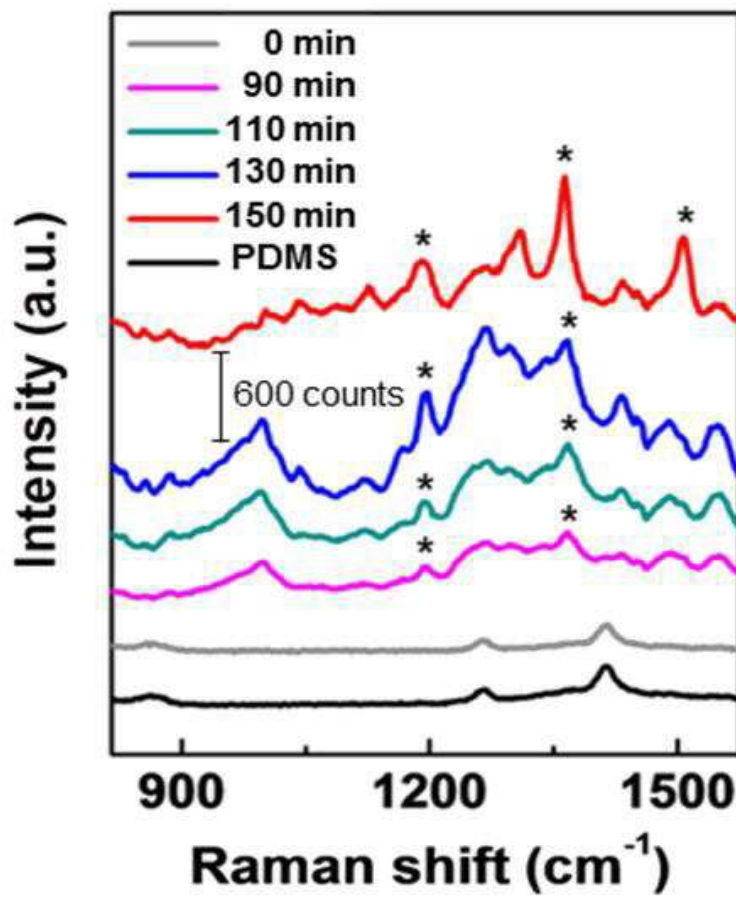
도면8c



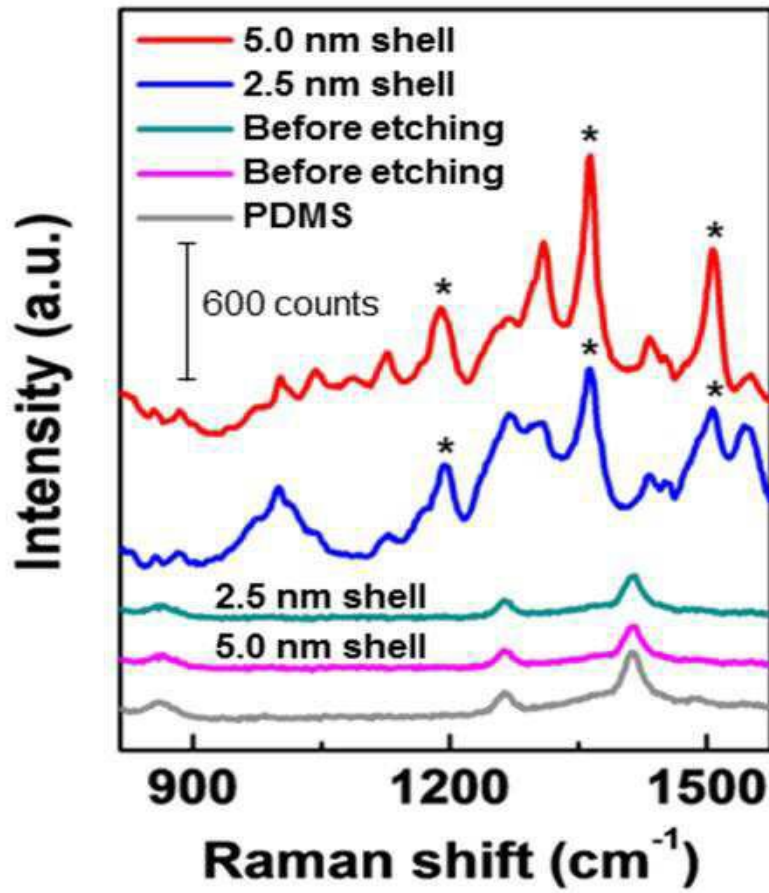
도면8d



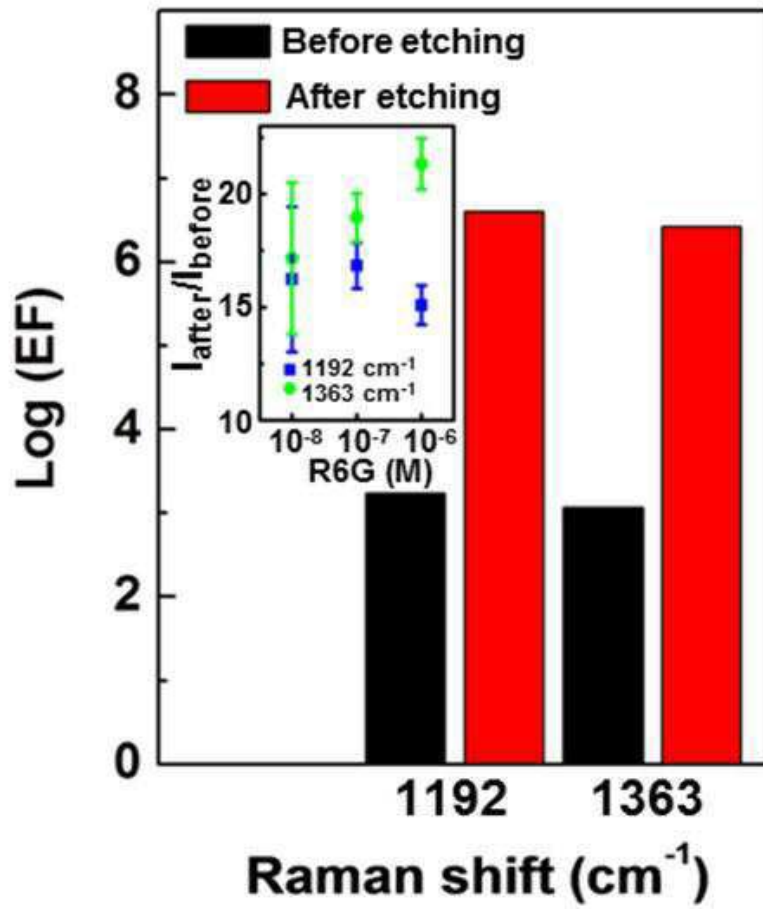
도면9a



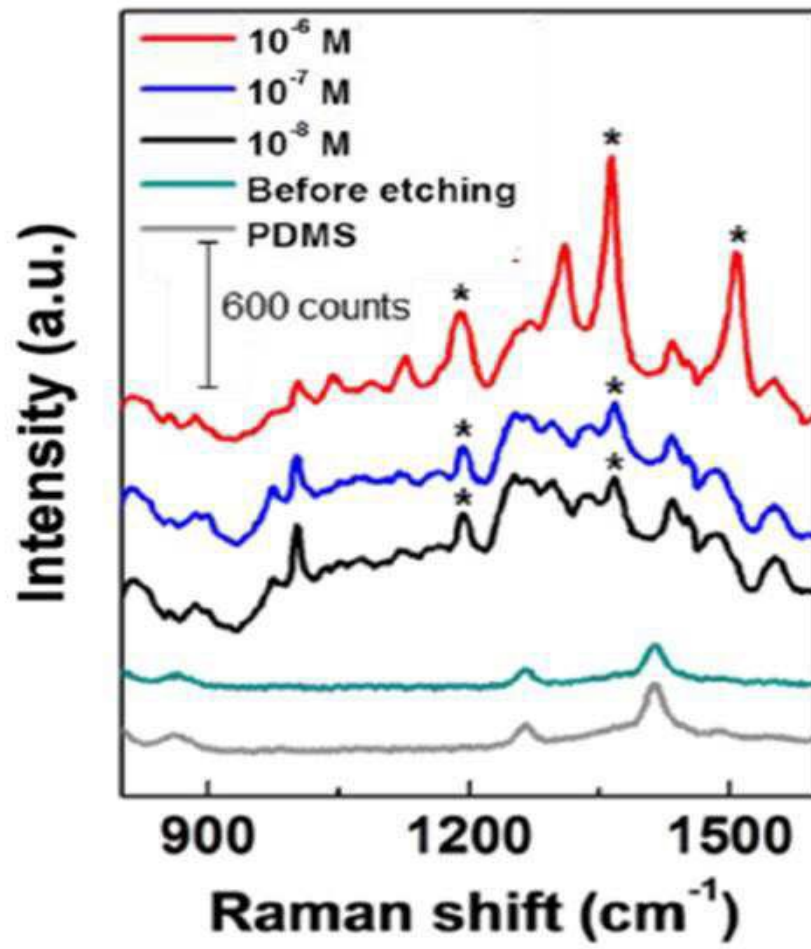
도면9b



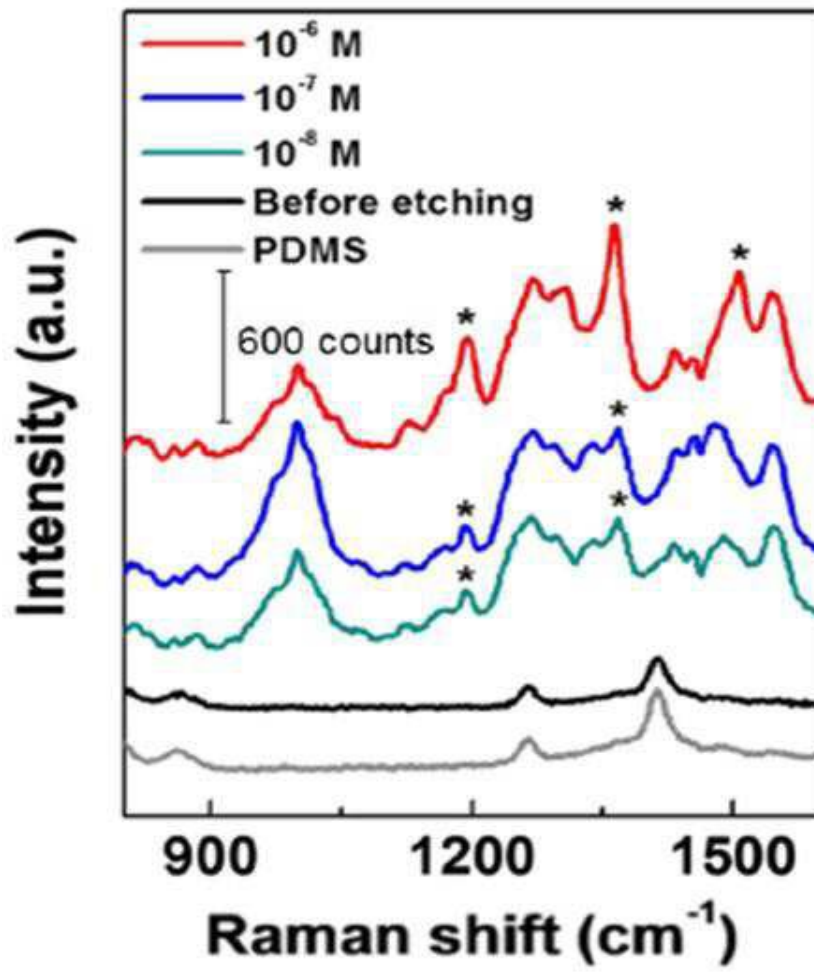
도면9c



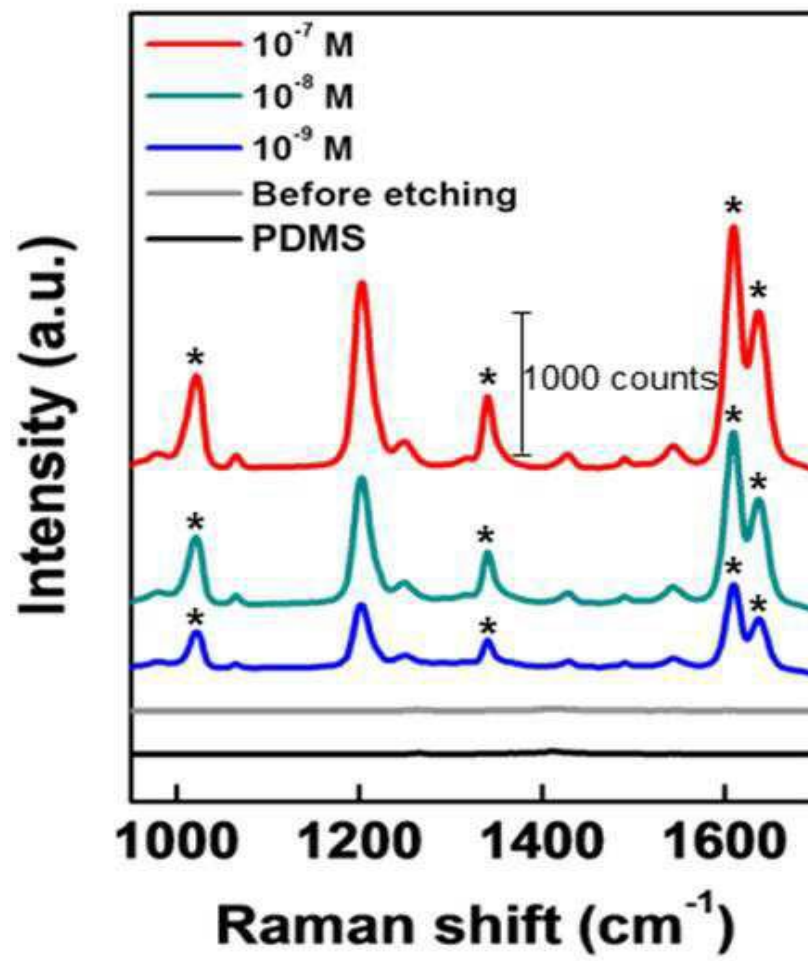
도면9d



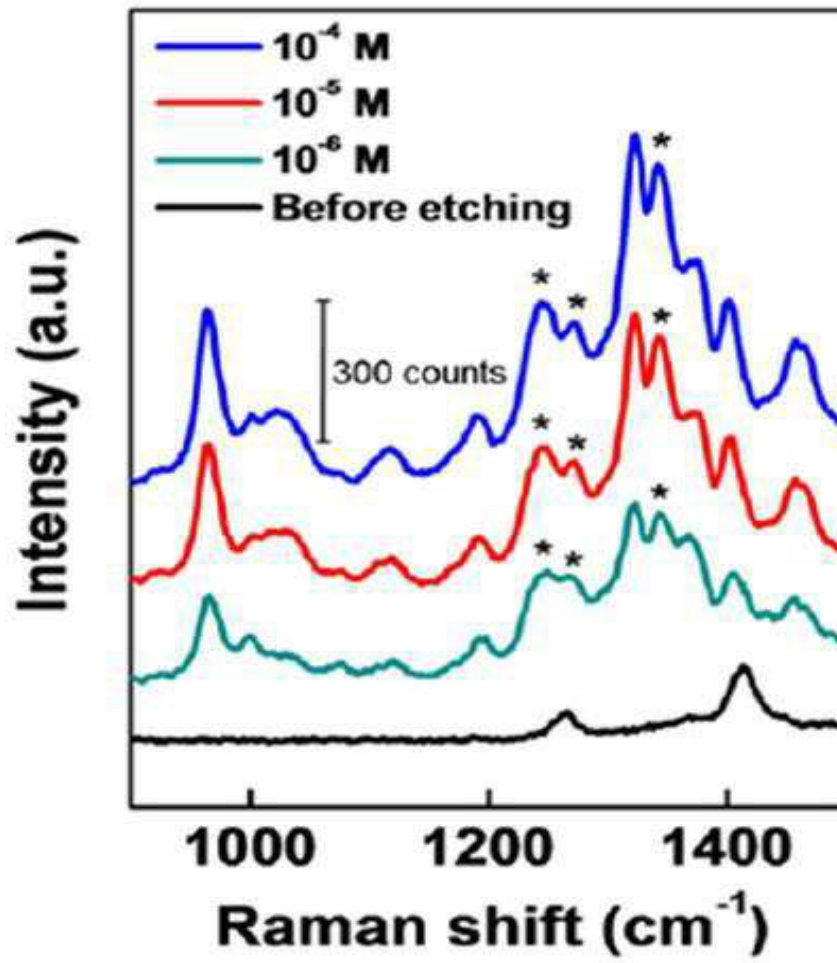
도면9e



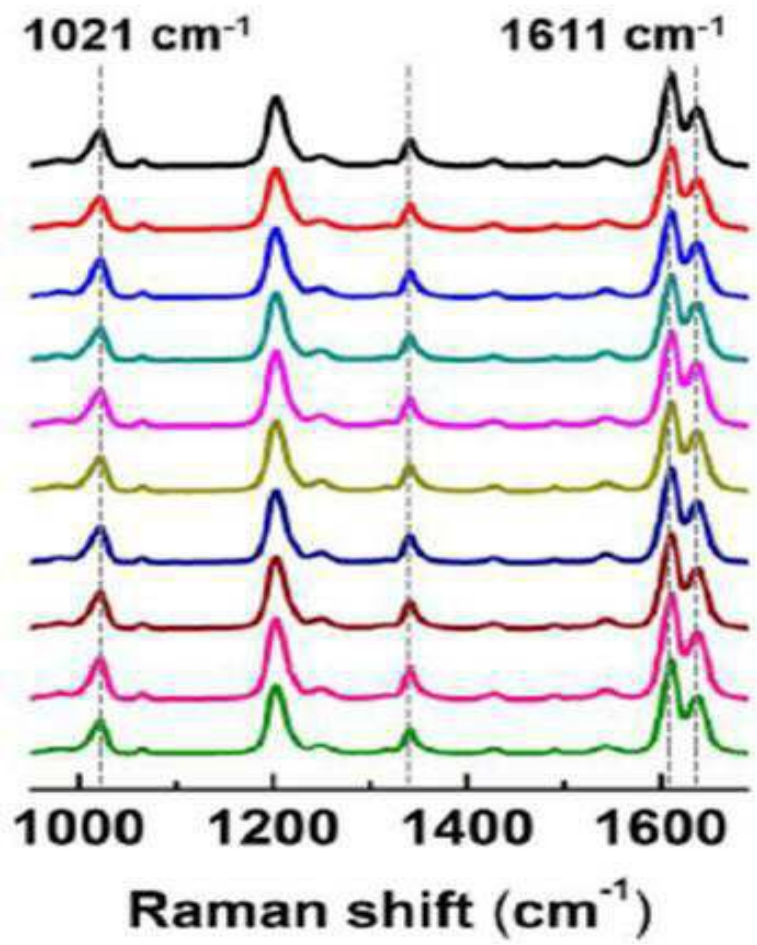
도면9f



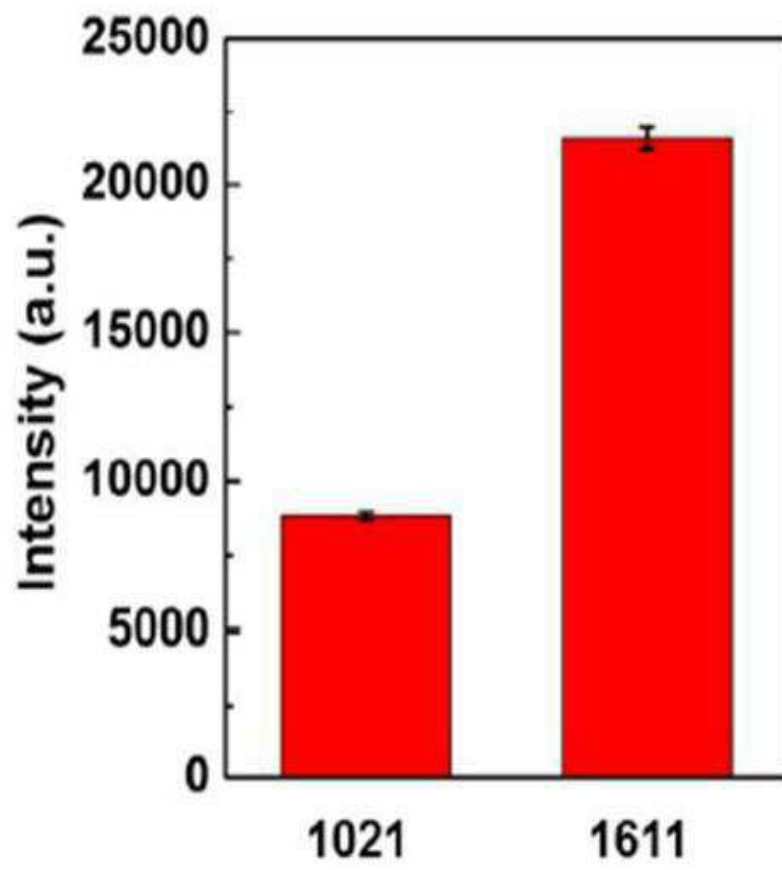
도면9g



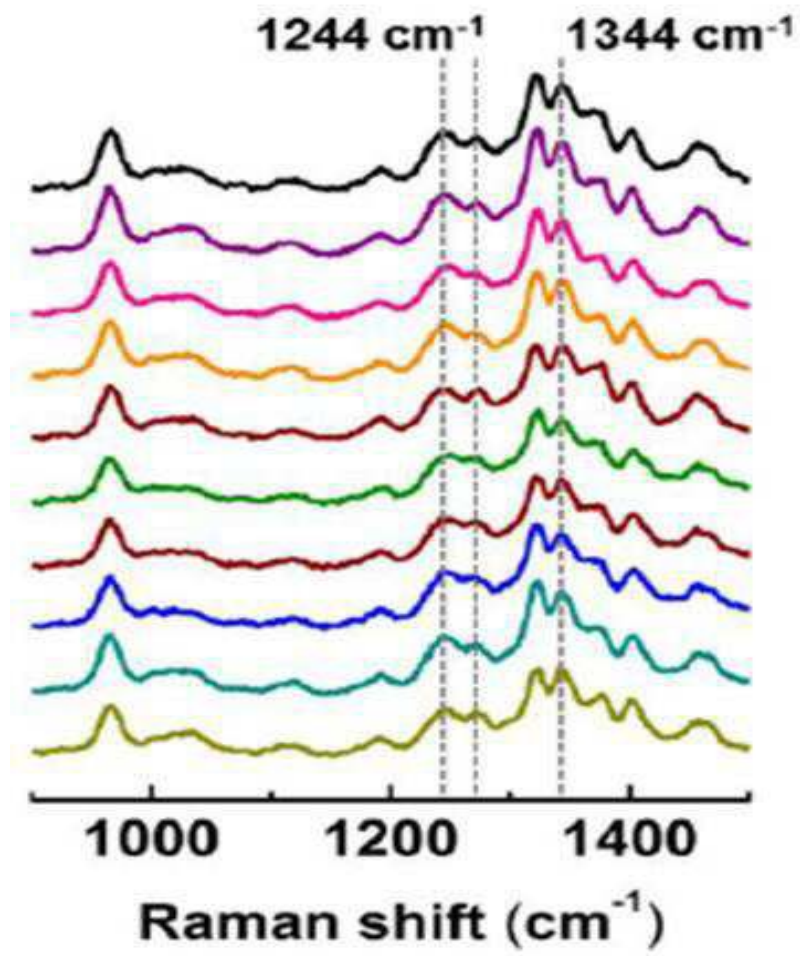
도면10a



도면10b



도면10c



도면10d

