(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0117250
(43) 공개일자 2018년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/552 (2014.01) *G01N 21/65* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/554 (2013.01)
G01N 21/658 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0049870
(22) 출원일자 2017년04월18일
심사청구일자 2017년04월18일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
박성규
경상남도 창원시 성산구 창원대로780번길 34 106동 702호 (외동,월드메르디앙아파트)
김동호
경상남도 창원시 마산회원구 양덕동17길 22 2동 802호 (양덕동,경남아파트)
정호상
서울특별시 강남구 언주로86길 12 103동 402호(역삼동,현대까르띠에710)
(74) 대리인
특허법인이지

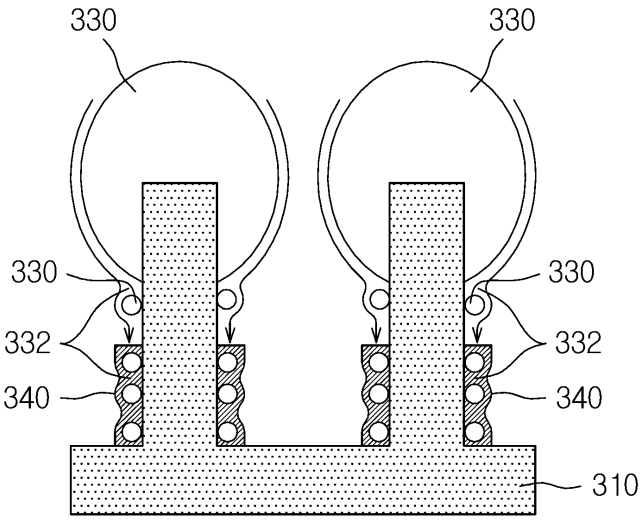
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **분광분석용 기판 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 기판; 상기 기판의 표면에 서로 이격되어 형성된 복수의 나노로드; 상기 기판의 표면 및 상기 나노로드의 표면 상에 형성된 금속함유 나노입자; 및 상기 나노로드의 측면을 따라 상기 기판 측으로 내려오는 용액의 흐름을 제한하는 상기 나노로드의 측면에 형성된 단턱을 포함하는 모세관흐름방지부를 포함하는, 분광분석용 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 상기한 본 발명에 의하면 고종횡비 플라즈모닉 나노구조의 표면에너지를 조절하여 나노갭 형성 및 시료 분자의 농축 효과를 향상할 수 있다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK5060
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 재료연구소 주요사업
연구과제명 인지니어링 감지소재 기술개발(분자감지용 초고감도 라만증강소재 기술개발)(4/5)
기 여 율 1/2
주관기관 한국기계연구원부설재료연구소
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1545014547
부처명 농림축산식품부
연구관리전문기관 농림식품기술기획평가원
연구사업명 첨단생산기술개발사업
연구과제명 나노바이오 기술을 활용한 농산물 유해물질 초고감도 판별기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 한국기계연구원부설재료연구소
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판;

상기 기판의 표면에 서로 이격되어 형성된 복수의 나노로드;

상기 기판의 표면 및 상기 나노로드의 표면 상에 형성된 금속함유 나노입자; 및

상기 나노로드의 측면을 따라 상기 기판 측으로 내려오는 용액의 흐름을 제한하는 상기 나노로드의 측면에 형성된 단턱을 포함하는 모세관흐름방지부를 포함하는, 분광분석용 기판.

청구항 2

제1항에 있어서;

상기 기판은 고분자 기판인, 분광분석용 기판.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노로드는 상부 돌출곡면을 가지는, 분광분석용 기판.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나노로드의 종횡비는 2 내지 10인, 분광분석용 기판.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 나노로드는 플라즈마 식각에 의해 형성되는, 분광분석용 기판.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 플라즈마 식각은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨, 탄소, 황, 불소 및 질소 기체로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하는, 분광분석용 기판.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속함유 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성되는, 분광분석용 기판.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation), 화학 증기 증착(chemical vapor deposition), 및 원자층 증착(atomic layer deposition)에서 선택되는, 분광분석용 기판.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 라만활성물질은 Al, Au, Ag, Cu, Pt, Pd 및 이의 합금에서 선택되는,

플라즈모닉 다중 나노구조체를 포함하는 기판.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 모세관흐름방지부는 모세관힘에 의해 나노로드 사이에 들어오는 분석시료 용액의 흐름을 제한하는 것인, 분광분석용 기판.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 모세관흐름방지부는 분석시료 용액의 모세관힘에 의한 나노로드의 기울임에 의해 기판 상에 인접한 나노로드 간에 나노갭이 형성되는 높이로 형성되는, 분광분석용 기판.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 나노로드의 측면에 서로 이격되어 형성된 금속함유 나노입자의 요각(re-entrant) 구조를 더 포함하는, 분광분석용 기판.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 모세관흐름방지부가 형성되는 기판 및 나노로드의 표면적은 기판 및 나노로드의 총 표면적의 50% 이상 95% 미만인, 분광분석용 기판.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 모세관흐름방지부는 기판 표면 및 나노로드의 측면 중 기판에 가까운 부분 상에 형성된 금속함유 나노입자 상에 형성된 발수표면처리층인, 분광분석용 기판.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 발수표면처리층은 불화수소계 소수성 물질로 형성되는, 분광분석용 기판.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 발수표면처리층은 친수성 용매와, 기판 및 나노로드의 젖음비율이 5% 초과 50% 이하가 되도록 형성되는, 분광분석용 기판.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 발수표면처리층의 친수성 용매와의 접촉각이 135도 이상 166도 미만인, 분광분석용 기판.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 분광분석용 기판은 표면증강라만산란용 기판 또는 표면증강적외선 흡광분석용 기판인, 분광분석용 기판.

청구항 19

광원;

표면증강 라만분광용으로 사용되는 제1항에 기재된 분광분석용 기판; 및

라만분광을 검출하는 검출기;를 포함하는

라만분광 장치.

청구항 20

고분자 기판을 가공하여 서로 이격된 복수의 나노로드를 형성하는 단계;

상기 고분자 기판의 표면 및 상기 나노로드의 표면 상에 금속함유 나노입자를 형성하는 단계; 및

상기 나노로드의 측면에, 상기 나노로드의 측면을 따라 상기 기판 측으로 내려오는 용액의 흐름을 제한하는 단턱을 포함하는 모세관흐름방지부를 형성하는 단계를 포함하는, 분광분석용 기판의 제조방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 모세관흐름방지부가 형성되는 기판 및 나노로드의 표면적은 기판 및 나노로드의 총 표면적의 50% 이상 95% 미만이 되도록 형성하는, 분광분석용 기판의 제조방법.

청구항 22

제20항에 있어서,

상기 모세관흐름방지부는 기판 표면 및 나노로드의 측면 측면 중 기판에 가까운 부분 상에 형성된 금속함유 나노입자 상에 발수표면처리층으로 형성하는, 분광분석용 기판의 제조방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 발수표면처리층은 불화수소계 소수성 물질로 형성하는, 분광분석용 기판의 제조방법.

청구항 24

제20항에 있어서,

상기 모세관흐름방지부는 발수표면처리 후 발수표면처리 물질을 일부 제거하여 형성하는, 분광분석용 기판의 제조방법.

청구항 25

제1항 기재의 분광분석용 기판을 준비하는 단계;

상기 분광분석용 기판에 분석시료 용액을 처리하는 단계;

상기 처리된 분석시료 용액을 건조하는 단계; 및

상기 분석시료에 광조사하여 신호를 검출하는 단계;를 포함하는, 분광분석용 기판을 이용한 분석방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 분광분석용 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 고종횡비 플라즈모닉 나노구조의 표면에너지를 조절하여 나노갭 형성 및 시료 분자의 농축 효과를 향상한 분광분석용 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 극미량 시료를 분자분광 기술로 측정하기 위해서는 분자의 라만신호를 증폭시킬 수 있는 표면증강라만분광(Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) 및 표면증강적외선 흡광분광(Surface-Enhanced IR Absorption Spectroscopy, SEIRA) 기판이 반드시 필요하다.

[0004] SERS 및 SEIRA 기판은 통상적으로 금, 은, 구리 등의 금속 나노구조로 구성되며, 금속 나노구조 사이가 수 나노미터 수준으로 이격되어 있으면, 외부의 빛에 의해 이웃한 금속 나노구조끼리 플라즈모닉 커플링(Plasmonic Coupling) 현상이 발생한다.

[0005] 이러한 플라즈모닉 커플링 현상에 의해 전기장이 나노갭 영역에서 크게 증폭되는 현상이 발생하게 된다. 상기 나노갭 영역에 시료분자가 존재하게 되면, 증강된 전기장에 의해 시료분자의 분광신호가 크게 증폭되어 ppm 이하의 극미량 시료분석이 가능하다.

[0006] 나노갭을 형성하는 종래기술로는 대표적으로 (1) 나노임프린트 기술, (2) 실리콘 기판 플라즈마 에칭기술이 있으며, 고종횡비 고분자 및 실리콘 나노로드 상에 금속소재를 진공증착하여 고종횡비 금속/비금속 혼성 나노구조를 제조할 수 있다.

[0007] (1)과 (2)의 기술은 나노구조간 거리가 수십 나노미터로 서로 이격되어 있기 때문에, 나노구조간 거리가 수 나노미터 수준으로 이격되어야 발생하는 플라즈모닉 커플링 현상이 발생하지 않는 문제점이 있다.

[0008] 이에 물과 같은 용매의 나노구조 젖음 현상 및 용매의 증발에 따른 모세관힘을 적용하여, 고종횡비 나노구조의 기울임(Leaning) 현상을 활용하면 나노구조 사이의 거리를 줄일 수 있다. 즉, 일차적으로 수직으로 세워진 종횡비가 큰 불안정한 금속 나노로드 구조를 형성한 후, 이차적으로 모세관힘에 의한 나노구조의 기울임 현상에 의해 나노갭을 형성시킬 수 있다.

[0009] 종래의 발명들은 용매의 완전한 젖음현상(Complete Wetting)에 의한 나노갭 형성 기술이다. 이러한 완전한 젖음특성을 친수특성(Wenzel State)라고 한다. 이러한 완전한 젖음특성은 시료 분자를 포함하고 있는 용액의 젖음현상에 기인하기 때문에, 시료분자들이 분석용 기판 나노구조를 통해 3차원적으로 퍼지는 희석효과가 수반되어, 나노갭은 형성되나 결과적으로 낮은 신호 발생이 초래된다.

[0011] 보다 구체적으로 살펴보면, 하기와 같다.

[0012] (1)의 방법을 사용한 문헌으로 [Journal of American Chemical Society, 2010, 132, 12820-12822]에 기재된 "Gold nanofingers for molecule trapping and detection"이 있다. 도 1을 참조하면, 이 기술은 나노임프린트 식각공정을 통해 형성된 고종횡비 고분자 나노로드 상에 금을 진공증착하여 금/고분자 혼성 나노로드 구조를 형성한다. 이후 나노로드 상에 시료 분자가 포함되어 있는 용액을 떨어뜨리면, 용매가 나노구조 전체에서 젖음 현상을 발생하고, 용매의 증발에 의해 모세관힘이 금속 나노로드에 작용하여 서로 기울어지는 현상이 발생하게 된다. 이 때 금속 나노로드가 서로 맞닿으면서 나노갭이 형성되고, 상기 나노갭 영역에 시료 분자가 갇히게 된다. 그러나, 용매로 사용한 에탄올이 나노로드의 상부 금속 부분뿐만 아니라 나노로드의 하부 고분자까지 전체적으로 젖어 있음을 알 수 있다.

[0014] (1)의 방법과 관련하여 미국 특허 제8,993,339호에는 유연 칼럼 상에 금속 판(metal plate)을 형성하고 액체의 증발에 의한 모세관 힘이 금속 판에 작용하여 기울어져 나노갭을 형성하는 기술이 기재되어 있다. 시료 분자를 포함하는 용매에 의해 초기에는 나노구조 전체가 젖은 상태였다가, 상부로부터 증발이 시작되어 용매의 수위가 낮아져 나중에는 금속판이 아닌 유연 칼럼만이 젖어 있게 된다. 따라서, 다수의 시료 분자가 나노갭 영역이 아닌 유연 칼럼에 흡착되게 된다.

[0015] 따라서, 라만 및 IR 분광법 기술에 의한 분자의 분광신호 측정 시, 민감도 및 검출한계를 향상시키기 위해서는 용액 속에 포함되어 있는 극미량 시료 분자를 가능한 한 많이 나노갭 영역으로 유도하는 기술이 필요하다.

[0017] (2)의 방법을 사용한 문헌으로 미국 특허 제8,767,202호 및 [Advanced Materials, 2012, 24, OP11-OP18]에 기

재된 "Large area fabrication of leaning silicon nanopillars for surface enhanced Raman spectroscopy"가 있다. 고종횡비 실리콘 나노로드/금속 나노구조의 모세관힘에 의한 나노갭 형성 기술이라는 점에서 (1)의 방법과 유사하다. 상기 문헌에 나타난 바와 같이, 가스상태의 시료분자가 흡착된 나노구조에 액체 방울이 나노구조 전체에 걸쳐 젖음현상을 유도하고, 용매의 증발로 나노구조의 기울임 현상이 일어난다.

[0018] 따라서, 종래 기술에 의한 모세관힘 적용에 따른 나노갭 형성 시 다음과 같은 메커니즘에 의해 시료분자가 희석되는 문제점이 있었다. 시료 분자를 포함하고 있는 용액을 고종회비를 지닌 플라즈모닉 나노구조에 떨어뜨리면, 용매 및 시료분자가 3차원(xy평면 및 깊이방향)으로 퍼지게 된다. 이후 상부에 존재하는 용매가 증발하면서 모세관힘이 나노구조에 작용하여, 똑바로 서있던 나노구조가 서로 기울어져 나노갭을 형성한다. 하부에 존재하고 있는 아직 증발하지 않은 용액에는 용매뿐만 아니라 용질(시료 분자)까지 포함되어 있으며, 최종적으로 용매는 완전히 증발되고, 남아 있던 시료분자는 하부구조에도 흡착된다. 이러한 종래의 기술은 모세관힘에 의한 나노갭 형성은 가능하지만, 시료 분자를 선택적으로 나노갭으로 농축시킬 수 없는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명의 목적은 모세관힘에 의한 나노갭 형성뿐만 아니라 나노갭 영역에서의 시료 분자의 농축 효과를 동시에 만족시킬 수 있는 민감도가 현저하게 향상된 초고감도 분광분석용 기판을 제공하는 것이다.

[0021] 본 발명의 다른 목적은 상기 초고감도 분광분석용 기판을 효율적으로 제조할 수 있는 분광분석용 기판의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0022] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 분광분석용 기판을 이용하여 초고감도로 분석 시료를 분석할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0023] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 상세한 설명의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0025] 본 발명은 고종횡비 나노구조의 표면에너지를 조절함으로써, 모세관힘에 의해 나노구조 사이로 들어오는 분석시료 용액의 흐름을 나노구조의 일정 높이까지 제한하여, 모세관힘에 의한 나노갭 형성뿐만 아니라 나노갭 영역에서의 시료 분자의 농축 효과를 동시에 만족시켜 분광분석용 기판의 민감도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 측면에 의하면, 기판; 상기 기판 표면에 서로 이격되어 형성된 복수의 나노로드; 상기 기판의 표면 및 상기 나노로드의 표면 상에 형성된 금속함유 나노입자; 및 상기 나노로드의 측면을 따라 상기 기판 측으로 내려오는 용액의 흐름을 제한하는 상기 나노로드의 측면에 형성된 단턱을 포함하는 모세관흐름방지부를 포함하는, 분광분석용 기판이 제공된다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 기판은 고분자 기판일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 나노로드는 상부 돌출곡면을 가질 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 나노로드의 종횡비는 2 내지 10일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 나노로드는 플라즈마 식각에 의해 형성될 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 플라즈마 식각은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨, 탄소, 황, 불소 및 질소 기체로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금속함유 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성될 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation), 화학 증기 증착(chemical vapor deposition), 및 원자층 증착(atomic layer deposition)에서 선택될 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 라만활성물질은 Al, Au, Ag, Cu, Pt, Pd 및 이의 합금에서 선택될 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 모세관흐름방지부는 모세관힘에 의해 나노로드 사이에 들어오는 분석시료 용액의 흐름을 제한하는 것일 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 모세관흐름방지부는 분석시료 용액의 모세관힘에 의한 나노로드의 기울임에 의해 기판 상에 인접한 나노로드 간에 나노갭이 형성되는 높이로 형성될 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 나노로드의 측면에 서로 이격되어 형성된 금속함유 나노입자의 요각(re-entrant) 구조를 더 포함할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 모세관흐름방지부가 형성되는 기판 및 나노로드의 표면적은 기판 및 나노로드의 총 표면적의 50% 이상 95% 미만일 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 모세관흐름방지부는 기판 표면 및 나노로드의 측면 중 기판에 가까운 부분 상에 형성된 나노입자 상에 형성된 발수표면처리층일 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 발수표면처리층은 불화수소계 소수성 물질로 형성될 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 발수표면처리층은 친수성 용매와, 기판 및 나노로드의 젖음비율이 5 내지 50%가 되도록 형성될 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 발수표면처리층의 친수성 용매와의 접촉각이 135도 이상 166도 미만일 수 있다.

[0061] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 분광분석용 기판은 표면증강 라만 산란용 기판 또는 표면증강적외선 흡광분석용 기판일 수 있다.

[0063] 본 발명의 다른 측면에 의하면, 광원; 표면증강 라만분광용으로 사용되는 상기 기재된 분광분석용 기판; 및 라만분광을 검출하는 검출기;를 포함하는, 라만분광 장치가 제공된다.

[0065] 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 폴리머 기판을 가공하여 서로 이격된 복수의 나노로드를 형성하는 단계; 상기 고분자 기판의 표면 및 상기 나노로드의 표면 상에 금속함유 나노입자를 형성하는 단계; 및 상기 나노로드의 측면에, 상기 나노로드의 측면을 따라 상기 기판 측으로 내려오는 용액의 흐름을 제한하는 단턱을 포함하는 모세관흐름방지부를 형성하는 단계를 포함하는, 분광분석용 기판의 제조방법이 제공된다.

[0067] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 모세관흐름방지부가 형성되는 기판 및 나노로드의 표면적은 기판 및 나노로드의 총 표면적의 50% 이상 95% 미만일 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 모세관흐름방지부는 기판 표면 및 나노로드의 측면 중 기판에 가까운 부분 상에 형성된 금속함유 나노입자 상에 발수표면처리층으로 형성할 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 발수표면코팅층은 불화수소계 소수성 물질로 형성할 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 모세관흐름방지부는 발수표면처리 후 발수표면처리 물질을 일부 제거하여 형성할 수 있다.

[0075] 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 상기 분광분석용 기판을 준비하는 단계; 상기 분광분석용 기판에 분석시료 용액을 처리하는 단계; 상기 처리된 분석시료 용액을 건조하는 단계; 및 상기 분석시료에 광조사하여 신호를 검출하는 단계;를 포함하는, 분광분석용 기판을 이용한 분석방법이 제공된다.

발명의 효과

[0077] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 고종횡비 나노구조의 표면에너지를 조절함으로써, 모세관힘에 의해 나노구조 사이로 들어오는 분석대상 용액의 흐름을 나노구조의 일정 높이까지 제한하여, 모세관힘에 의한 나노갭 형성뿐만 아니라 나노갭 영역에서의 시료분자의 농축 효과를 동시에 만족시킬 수 있다.

[0078] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 민감도가 현저하게 향상된 초고감도 분광분석용 기판을 제공할 수 있다. 본 발명에 의한 SERS 기판의 라만신호 세기가 최대 470% 향상될 수 있고, 검출 한계가 최대 10배 향상될 수 있다.

[0079] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 민감도가 현저하게 향상된 초고감도 분광분성용 기판을 경제적이고 효율적으로 제조할 수 있다.

[0080] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 극미량 분석 시료를 초고감도로 분석할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0082] 도 1은 종래 기술에 의한 나노임프린트 및 친수특성(Wenzel State)에 따른 플라즈모닉 나노구조의 기울임을 통한 나노갭 형성을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 분광분석용 기판을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 분광분석용 기판에서 나노갭 형성 및 나노갭 영역으로의 시료 분자 농축 메커니즘을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 분광분석용 기판의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 5a는 본 발명의 일 실시예에 의한 Au/PET로 이루어진 나노로드 구조를 가진 분광분석용 기판의 SEM 사진이다.

도 5b는 도 5a의 나노로드 구조를 가진 분광분석용 기판에 모세관힘을 적용한 후의 분광분석용 기판의 SEM 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 모세관힘을 적용하여 기울어진 Au/PET 나노로드 구조를 가진 분광분석용 기판의 TEM 사진이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 의한 분광분석용 기판의 나노로드 구조의 표면을 소수성 물질로 표면처리하는 공정을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 8a는 본 발명의 일 실시예에 의한 나노로드 구조를 가진 분광분석용 기판에서 소수성 물질 제거 시간에 따른 물 접촉각 변화 및 물과의 접촉면적 비율을 나타낸 그래프이다.

도 8b는 본 발명의 일 실시예에 의한 소수성 물질로 표면처리된 나노로드 구조를 가진 분광분석용 기판에 모세관힘을 적용한 후의 SEM 사진이다.

도 8c는 본 발명의 일 실시예에 의한 소수성 물질로 표면처리된 나노로드 구조의 상부의 소수성 물질을 10초 동안 제거한 후, 나노로드 구조를 가진 분광분석용 기판에 모세관힘을 적용한 후의 SEM 사진이다.

도 9a는 본 발명의 일 실시예에 의한 다중 분석이 가능하도록 어레이 형태로 제작된 SERS 어레이 기판을 나타낸 사진이다.

도 9b는 본 발명의 일 실시예에 의한 SERS 기판이 장착되는 초소형 라만분광기 및 상기 라만분광기의 SERS 기판 장착용 캡을 나타낸 도면이다.

도 10은 초소형 라만분광기를 통해 측정한 표면에너지가 서로 상이한 SERS 기판에서의 메틸렌블루(methylene blue, MB)의 라만신호세기를 비교한 그래프이다.

도 11은 초기접촉각이 41도인 Wenzel 상태의 SERS 기판과 초기접촉각이 135도인 SERS 기판을 이용하여 측정된 150 nM 농도의 MB 수용액의 라만신호세기를 비교한 도면이다.

도 12는 초기접촉각이 41도인 Wenzel 상태의 SERS 기판과 초기접촉각이 135도인 SERS 기판 상에 15 μM 농도의 MB 수용액적을 점적 및 건조한 후의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0083] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0084] 본 출원에서, '포함하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0085] 본 출원에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서 전체에서, "상에"라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상 측에 위치하는 것을 의미하는 것이 아니다.

[0086] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시 예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[0087] 제1, 제2 등의 용어는 본 발명에서 다양한 구성요소들을 구별하기 위하여 사용되는 것으로써, 상기 구성요소들

은 상기 용어들에 의해 숫자상으로 한정되지 않는다.

[0089] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0091] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 분광분석용 기판을 개략적으로 나타낸 도면이다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 분광분석용 기판에서 나노갭 형성 및 나노갭 영역으로의 시료 분자 농축 메커니즘을 개략적으로 나타낸 도면이다. 도 3은 도 2의 분광분석용 기판에서 모세관흐름방지부(340)가 발수표면처리층(342)으로 형성되는 것을 제외하고 동일하게 구성된다.

[0092] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 의한 분광분석용 기판은, 기판(310), 복수의 나노로드(320), 금속함유 나노입자(330), 및 모세관흐름방지부(340)를 포함한다.

[0094] 상기 기판(310)은 특정 패턴으로 가공이 가능한 소재를 사용할 수 있으면, 특별한 제한은 없다. 본 발명의 실시예에서는 고분자 기판 중 PET(polyethylene terephthalate)를 사용하였다. 상기 고분자 기판이 투명 기판이면 표면증강라만산란용 기판에 적합할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 기판(310)은 다중분석을 위해 어레이 형태로 제작될 수 있다(도 9a).

[0096] 상기 복수의 나노로드(320)는 상기 기판(310) 표면에 서로 이격되어 형성된다. 상기 복수의 나노로드(320)는 상기 기판(310)을 가공하여 형성되며 기판(310)과 동일한 소재가 된다. 상기 복수의 나노로드(320)를 가공하는 공정은 플라즈마 식각공정, 소프트 리소그라피(soft lithography), 엠보싱(embossing), 나노임프린트 식각법(nanoimprint lithography), 포토 리소그라피 (photolithography), 및 광간섭 식각법(interference lithography) 중 어느 하나를 이용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

[0098] 상기 복수의 나노로드(320)를 가공하는 데 있어, 플라즈마 식각을 이용할 경우 상기 나노임프린트 식각법에 비해 인접한 나노로드(320)간의 간격을 조밀하게 조절할 수 있다. 또한, 플라즈마 식각을 이용할 경우 포토 리소그라피와 달리 마스크를 사용할 필요가 없다.

[0100] 상기 플라즈마 식각을 이용할 경우 아르곤, 산소, 수소, 헬륨, 탄소, 황, 불소 및 질소 기체로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용할 수 있다.

[0102] 플라즈마 노출 시간의 증가, RF 플라즈마 파워의 증가, 공정압력 감소 및 반응성 공정가스 주입 등 플라즈마 표면처리 공정조건 조절에 의해 다양한 크기의 나노로드(320)의 형성이 가능하다.

[0104] 상기 나노로드(320)의 종횡비는 2 내지 10일 수 있으며, 상기 범위의 종횡비일 때 단위 면적당 나노로드(320)의 밀도가 높아질 수 있고 상술한 기울임에 의한 나노갭 형성에 적합할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0106] 상기 금속함유 나노입자(330)는, 상기 기판(310)의 표면 및 상기 복수의 나노로드(320)의 표면 상에 형성된다.

[0108] 상기 금속함유 나노입자(330)는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 기판(310)의 표면 및 상기 복수의 나노로드(320) 표면에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 복수의 나노로드(320)의 상부에 집중적으로 증착된다.

[0110] 따라서 상기 복수의 나노로드(320)는 상부 돌출곡면을 가질 수 있다. 복수의 나노로드(320)는 상부가 하부보다 곡률이 크게 형성된 것일 수 있다. 복수의 나노로드(320)의 상부가 하부보다 곡률이 크게 형성될 경우 금속함유 나노입자(330)는 기판(310)의 표면보다는 나노로드(320)의 상부에 보다 집중적으로 증착될 수 있다. 이 경우 도 3에 도시된 바와 같이 복수의 나노로드(320)와 금속함유 나노입자(330)는 나무와 같은 모양으로 형성되며 금속함유 나노입자(330)는 나노로드(320)의 상부에서 보다 더 크게 형성된다. 이는 나노로드(320) 상부의 높은 곡률로 인해 상부에 음전하의 축적이 유도되고 양전하를 띤 금속 이온의 증착을 유도할 수 있기 때문이다.

[0112] 또한, 금속함유 나노입자(330)는 높이가 높은 상층에 집중적으로 증착되는 것은 증착이 진행됨에 따라 복수의 나노로드(320) 상에 이미 증착된 금속 입자에 의한 음영효과(shadow effect)에 기인한 것이다. 이에 따라, 다중의 금속함유 나노입자(330)의 크기 분포 및 금속함유 나노입자(330) 사이의 거리, 즉 나노갭의 크기를 조절할 수 있다. 상기 나노갭의 크기는 0.5 내지 100nm, 0.5 내지 10nm, 0.5 내지 20nm, 0.5 내지 30nm, 0.5 내지 40nm, 0.5 내지 50nm, 1 내지 10nm, 1 내지 20nm, 1 내지 30nm, 1 내지 40nm, 또는 1 내지 50nm일 수 있다. 상기 나노갭의 크기는 10 nm 이하로 형성되어야 적합하며, 이때 금속함유 나노입자(330) 사이에서 플라즈모닉 커플링(plasmonic coupling)을 발생시켜 표면증강라만산란용 기판의 민감도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0114] 상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학증기 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나를 이용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

[0116] 상기 라만활성물질은 Al, Au, Ag, Cu, Pt, Pd 및 이의 합금에서 중 어느 하나를 사용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

[0118] 상기 모세관흐름방지부(340)는 상기 나노로드(320)의 측면을 따라 상기 기판(310) 측으로 내려오는 용액의 흐름을 제한하는 상기 나노로드(320)의 측면에 형성된 단턱을 포함한다. 따라서, 상기 모세관흐름방지부(340)는 모세관힘에 의해 나노로드(320) 사이에 들어오는 분석시료 용액의 흐름을 제한하는 역할을 한다. 도 2의 화살표는 상기 나노로드(320)의 측면을 따라 상기 기판(310) 측으로 내려오는 용액의 흐름을 도식적으로 나타낸 것으로, 상기 용액의 흐름은 상기 모세관흐름방지부(340)의 단턱에 의해 제한된다.

[0120] 상기 모세관흐름방지부(340)는 상기와 같이 용액의 흐름을 제한하는 기능을 하는 한, 구체적인 형상, 재질 또는 형성방법에는 특별한 제한은 없다. 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 모세관흐름방지부(340)는 나노로드(320)의 측면에만 형성될 수 있다. 그러나, 본원발명의 기술적 사상은 상기 모세관흐름방지부(340)가 나노로드(320)의 측면에 형성되고, 나노로드(320)의 사이의 기판(310) 상에 추가로 형성되는 구조를 배제하는 것은 아니다.

[0122] 또한, 상기 도 2에는 나노로드(320)의 측면에 상기 금속함유 나노입자(330)가 형성된 후, 상기 모세관흐름방지부(340)가 형성되는 구조로 도시되어 있으나, 본원발명은 이와 달리 상기 모세관흐름방지부(340)가 상기 나노로드(320)의 측면에 형성된 후 상기 금속함유 나노입자(330)가 형성되는 구조를 배제하는 것은 아니다.

[0124] 상기 분광분석용 기판(300)은 상기 나노로드(320)의 측면에 서로 이격되어 형성된 상기 금속함유 나노입자(330)의 요각(re-entrant) 구조(332)를 더 포함할 수 있다. 서로 이격되어 있는 상기 금속함유 나노입자(330)는 요각(re-entrant) 구조(332)를 가지고 있기 때문에, 모세관힘에 의해 상기 나노로드(320) 사이에 들어오는 분석시료 용액의 흐름을 효과적으로 제한하는 역할을 한다. 상기 요각 구조(332)는 금속 이온 증착 조건을 조절하여 형성할 수 있다. 즉, 상기 나노로드(320)의 측면 상에 형성되는 금속함유 나노입자(330)의 밀도를 조절하여, 상기 나노로드(320)의 측면에 서로 이격되어 형성된 금속함유 나노입자(330) 사이에 요각이 형성된 구조이다.

[0126] 상기 모세관흐름방지부(340)는 분석시료 용액의 모세관힘에 의한 나노로드(320)의 기울임에 의해 기판 상에 인접한 나노로드(320) 간에 나노갭이 형성되는 높이(기판이 하부에 위치한 경우 기판으로부터의 거리)로 형성될 수 있다.

[0128] 상기 모세관흐름방지부(340)가 형성되는 기판(310) 및 나노로드(320)의 표면적은 기판 및 나노로드(320) 총 표면적의 50% 이상 95% 미만일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 모세관흐름방지부(340)가 50% 미만으로 형성되는 경우는 Wenzel 상태와 유사하게 분석시료 분자 농축효과가 부족하고, 95% 이상으로 형성되는 경우는 분석시료 용액에 의한 금속 나노로드(320)에서의 젖음현상이 부족하여 모세관힘에 의한 나노로드(320)의 기울임 및 이에 따른 나노갭 형성이 어려워질 수 있다.

[0130] 도 3을 참조하면, 상기 모세관흐름방지부(340)는 기판(310) 표면 및 나노로드(320)의 측면 중 기판에 가까운 부분(이하, 하부라고 함) 상에 형성된 나노입자(332) 상에 형성된 발수표면처리층(342)으로 형성될 수 있다. 친수성인 분석시료 용액은 발수표면처리층(342)과의 접촉을 피하기 때문에, 상기 발수표면처리층(342)에 의해 친수성인 분석시료 용액의 흐름이 제한되어 젖음현상이 발생하지 않게 된다.

[0131]

[0132] 상기 발수표면처리층(342)은 발수효과가 있다면 특별한 제한은 없다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 발수표면처리층(342)은 표면에너지가 낮은 불화수소계 소수성 물질로 형성될 수 있다. 상기 불화수소계 소수성 물질에는 예시적으로 하기와 같은 물질을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다: poly(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl acrylate), poly(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl acrylate), poly(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl methacrylate), poly(2,2,3,3,3-pentafluoropropyl acrylate), poly(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl metharylate), poly(2,2,3,4,4,4-hexafluorobutyl acrylate), poly(2,2,3,4,4-hexafluorobutyl metacrylate), poly(2,2,3,3,3-pentafluoropropyl methacrylate), poly(2,2,2-trifluoroethyl acrylate), poly(2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate), poly(2,2,3,3-tetrafluoropropyl metacrylate), poly(2,2,2-trifluoroethyl metacrylate), poly(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate), poly(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate).

[0134] 상기 발수표면처리층(342)은 친수성 용매와, 기판 및 나노로드의 젖음비율이 5% 초과 50% 이하가 되도록 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 젖음비율이 5% 이하이면 물방울이 금속 나노로드에서의 젖음현상이 거의 발생하지 않는 의미이기 때문에 모세관힘에 의한 나노갭 형성이 발생되지 않는다. 반대로 상기 젖음비율이 50% 초과이면 Wenzel 상태와 유사하게 분석시료 분자 농축효과가 부족할 수 있다.

[0136] 상기 발수표면처리층(342)의 친수성 용매와의 접촉각이 135도 이상 166도 미만일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 친수성 용매와의 접촉각은 나노구조의 젖음비율과 관련성이 있다. 상기 친수성 용매와의 접촉각이 135도 미만이면 Wenzel 상태와 유사하게 분석시료 분자 농축효과가 부족할 수 있다. 반대로 상기 친수성 용매와의 접촉각이 166도 이상이면 물방울이 금속 나노로드에서의 젖음현상이 거의 발생하지 않는 의미이기 때문에 모세관힘에 의한 나노갭 형성이 발생되지 않는다. 상기 친수성 용매는 분석시료를 용해하는 용매를 의미한다.

[0138] 상기 분광분석용 기판은 표면증강라만산란용 기판 또는 표면증강적외선 흡광분석용 기판일 수 있다. 본 발명은 가시광선을 이용하는 라만분석 이외에도 적외선(IR) 분광분석에도 적용할 수 있다.

[0140] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 분광분석용 기판에서 나노갭 형성 및 나노갭 영역으로의 시료 분자 농축 메커니즘을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0141] 도 3의 (a) 및 (b)를 참조하면, 상기 구조의 본 발명의 분광분석용 기판(300)에 분석시료 분자를 포함하고 있는 용액을 점적하면, 용매 및 분석시료 분자가 발수표면처리층(342)에 의해 나노로드(320)의 사이에 형성된 홈에 일정 깊이까지만 침투할 수 있고 나노로드(320)의 하부 주변에는 침투하지 못한다. 또한, 서로 이격되어 있는 상기 금속함유 나노입자(330)는 요각(re-entrant) 구조(332)를 가지고 있기 때문에, 모세관힘에 의해 상기 나노로드(320) 사이에 들어오는 분석시료 용액의 흐름을 제한하는 데 도움이 된다.

[0143] 이후 분석시료 용액의 용매가 증발하면 모세관힘에 의해 나노로드(320)의 기울임 현상이 일어나서 나노갭이 형성된다.

[0145] 도 3의 (c)를 참조하면, 용매 증발 후에는 친수성인 분석시료 용액은 소수성 물질이 코팅되어 있는 발수표면처리층(342) 및 요각(re-entrant) 구조(332)에 의해 모세관힘에 의한 분석시료 용액의 흐름이 제한되어 용매가 완전히 증발될 때까지 기판(310)까지 침투하지 못한다. 남아 있는 분석시료 분자는 나노로드(320)의 상부에 형성된 금속함유 나노입자(330)에 보다 많이 흡착되어 나노갭 영역에 머물게 된다. 따라서, 종래의 기술과 달리 분석시료 용액의 확산에 의한 희석이 일어나지 않고 분석시료가 핫스팟인 나노갭 영역에 농축되게 되어, 라만신호 세기를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0147] 상술한 바와 같이 구성된 본 발명의 일 실시예는 플라즈모닉 나노로드의 하부를 표면에너지가 낮은 소수성 물질로 선택적으로 표면처리하는 기술이다. 따라서, 나노로드(320)의 하부 및 기판 표면에만 소수성 물질이 코팅되어 있기 때문에, 모세관힘에 의한 나노갭 형성에는 영향을 주지 않는다. 동시에, 나노구조 하부에 젖음현상이 발생하지 않는 특성에 기인하여, 분석시료 분자가 상부 금속 나노입자 사이에 형성된 나노갭 영역에 선택적으로 집중되는 것을 유도할 수 있다. 즉, 플라즈모닉 나노구조의 표면에너지를 조절함으로써, 모세관힘에 의해 플라즈모닉 나노로드 사이로 들어오는 분석시료 용액의 흐름을 나노로드의 일정 높이까지 제한할 수 있는 기술이다.

[0149] 따라서 본 발명에 의해 형성된 표면에너지가 조절된 플라즈모닉 나노구조 상에 분석시료 용액을 점적하면, 동일한 농도의 분석시료 용액을 이용하여도 보다 많은 분석시료 분자들이 핫스팟에 흡착될 수 있어, 나노갭 형성 및 분자농축에 의해 민감도가 현저하게 향상된 분자분광용 기판 및 센서를 제공할 수 있다.

[0151] 따라서 본 발명의 다른 측면에 의하면, 광원; 표면증강 라만분광용으로 사용되는 상기 기재된 분광분석용 기판; 및 라만분광을 검출하는 검출기;를 포함하는, 라만분광 장치가 제공된다. 상기 광원 및 검출기 등의 라만분광 장치의 다른 구성은 공지의 광원 및 검출기 등을 이용할 수 있어 상세한 설명은 생략한다.

[0153] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 분광분석용 기판(300)의 제조 및 이를 이용한 분석 방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0155] 도 4의 (a)를 참조하면, 먼저, 고분자 기판(310)을 가공하여 서로 이격된 복수의 나노로드(320)를 형성한다. 상기 고분자 나노로드(320)의 형성은 상술한 바와 같이, 플라즈마 식각 등 다양한 공지의 기술을 이용하여 수행할 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 나노로드(320)를 고분자 기판(310)의 Ar 플라즈마 표면처리에 의해 형성하였다.

[0157] 도 4의 (b)를 참조하면, 상기 고분자 기판(310) 표면 및 상기 나노로드(320)의 표면 상에 금속함유 나노입자(330)를 형성한다. 상기 금속함유 나노입자(330)는 상술한 바와 같이, 라만활성물질을 진공증착시켜 형성할 수 있다. 즉, 금속 진공증착을 수행하면 기판(310) 표면 및 나노로드(320)의 표면 상에 금속함유 나노입자(330)를 증착시켜, 금속/고분자로 이루어진 플라즈모닉 나노구조가 형성될 수 있다. 이때, 진공증착법은 금속물질이 고분자 나노로드(320)의 상부에 집중적으로 형성되는 것을 특징으로 하기 때문에, 나노로드(320)의 상부의 금속함

유 나노입자(330)가 나노로드(320)의 측면에 형성된 금속함유 나노입자(330)보다 훨씬 많이 부착된다. 이때, 상기 나노로드(320)의 측면 상에 증착되는 금속함유 나노입자(330)의 밀도를 조절하여, 상기 나노로드(320)의 측면에 서로 이격되어 금속함유 나노입자(330) 사이에 요각 구조(332)가 형성되도록 할 수 있다.

[0159] 도 4의 (c)를 참조하면, 상기 나노로드(320)의 측면에, 상기 나노로드(320)의 측면을 따라 상기 기판(310) 측으로 내려오는 용액의 흐름을 제한하는 단턱을 포함하는 모세관흐름방지부(도 2의 340)를 형성한다. 상기 모세관흐름방지부(340)의 형성은 모세관힘에 의해 분석시료 용액이 나노로드(320) 사이의 홈에 흘러들어오는 것을 제한하는 구조이면 특별한 제한은 없다. 본 발명의 실시예에서는 표면에너지가 낮은 소수성 물질인 불화수소계 화합물(실시예에서는 PFDT)로 기판(310)의 표면 및 나노로드(320)의 표면 상에 형성된 금속함유 나노입자(330)의 표면상에 선택적으로 표면처리하여, 발수표면처리층(342)이 형성되었다.

[0161] 도 4의 (d)를 참조하면, 이후 흡착된 소수성 물질을 나노로드(320)의 측면 하부 및 기판(310)의 표면에만 남겨놓기 위해 Ar 플라즈마를 통한 소수성 물질 제거가 이루어진다. Ar 플라즈마 처리조건은 고분자 나노로드(320) 형성 시 사용했던 조건보다 온화한 조건(즉, 낮은 파워밀도 및 짧은 처리시간)에서 수행하는 것이 적합하다.

[0163] 도 4의 (e)를 참조하면, 소수성 물질의 선택적 제거가 종료되면, 마지막으로 분석시료 분자를 포함하고 있는 용액의 점적 및 건조를 통해 SERS 분석이 이루어진다. 한편, 분석 시료가 기체 상태인 경우, 별도의 물방울을 점적하여 분석이 이루어질 수도 있다.

[0165] 도 5a는 본 발명의 일 실시예에 의한 Au/PET로 이루어진 나노로드 구조를 가진 분광분석용 기판의 SEM 사진이다. 도 5b는 도 5a의 나노로드 구조를 가진 분광분석용 기판에 모세관힘을 적용한 후의 분광분석용 기판의 SEM 사진이다.

[0166] 도 5a와 도 5b를 비교하면 구조적으로 불안정한 고종횡비 나노로드가 모세관힘의 작용에 의해 기울어지면서 다수의 나노갭이 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0168] **[실시예]**

[0169] **1. 고종횡비 고분자 나노로드 제조**

[0170] 고분자 기판에 Ar 플라즈마 에칭을 하여 고종횡비 고분자 나노로드를 하기 조건에 의해 제조하였다.

[0171] - 초기 진공도 : 6.8×10^{-3} torr

[0172] - 고분자기판 플라즈마 에칭공정

[0173] · 전처리 작업 진공도 : 8×10^{-2} torr

[0174] · 작업 가스 : Ar 5 sccm

[0175] · RF 플라즈마 Power : 100 W

[0176] · 에칭 시간 : 6 min

[0178] **2. 금속(금) 진공증착**

[0179] 상기 1. 제조된 고종횡비 고분자 나노로드에 금속인 금을 하기 조건으로 진공 증착하였다.

[0180] - 열증착 공정

[0181] · 진공증착 작업 진공도 : 8.5×10^{-6} torr

[0182] · 증착속도: 2.0 Å/s

[0183] · 두께: 100 nm

[0185] 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 모세관힘을 적용하여 기울어진 Au/PET 나노로드 구조를 가진 분광분석용 기판의 TEM 사진이다. 도 6에 나타난 바와 같이, 나노로드의 종횡비가 ~4인 것을 확인할 수 있고, 상부의 나노로드가 서로 기울어지면서 서로 맞닿아 있거나 수 나노미터 수준으로 서로 이격되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 나노갭이 형성되는 영역이 분자의 라만신호를 크게 증가시키는 핫스팟이다.

[0187] **3. 소수성 물질 표면처리**

[0188] 상기 2. 에서 금이 진공증착된 나노로드 표면 및 고분자 기판의 표면을 하기 조건으로 소수성 물질로 표면처리하였다. 도 7은 본 발명의 일 실시예에 의한 분광분석용 기판의 나노로드 구조의 표면을 소수성 물질로 표면처리하는 공정을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0189] - 소수성 물질: 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanethiol(PFDT)

[0190] - 표면처리조건

[0191] · 97%의 PDFT 7㎕를 유리 페트리디쉬(400)에 떨어뜨림

[0192] · SERS 기판(300)을 유리 페트리디쉬 뚜껑(410)에 붙이고 밀봉하여, 2시간 동안 PFDT의 티올(-SH) 작용기를 선택적으로 금 표면에만 공유결합시켜 금 표면을 소수성 물질로 표면처리함

[0194] **4. 소수성 물질 제거**

[0195] 상기 3. 에서 나노로드의 표면 및 고분자 기판의 표면에 처리된 소수성 물질을 하기 조건으로 제거하였다.

[0196] - 초기 진공도 : 6.8×10^{-3} torr

[0197] - 반응성 이온 식각(reactive ion etching, RIE) 공정

[0198] · 전처리 작업 진공도 : 8×10^{-2} torr

[0199] · 작업 가스 : Ar 3 sccm

[0200] · 전처리용 rf 플라즈마 Power : 50 W

[0202] 도 8a는 본 발명의 일 실시예에 의한 나노로드 구조를 가진 분광분석용 기판에서 소수성 물질 제거 시간에 따른 물 접촉각 변화 및 물과의 접촉면적 비율을 나타낸 그래프이다. 도 8b는 본 발명의 일 실시예에 의한 소수성 물질로 표면처리된 나노로드 구조를 가진 분광분석용 기판에 모세관힘을 적용한 후의 SEM 사진이다. 도 8c는 본 발명의 일 실시예에 의한 소수성 물질로 표면처리된 나노로드 구조의 상부의 소수성 물질을 10초 동안 제거한 나노로드 구조를 가진 분광분석용 기판에 모세관힘을 적용한 후의 SEM 사진이다.

[0204] 도 8a에 나타난 바와 같이, 소수성 물질로 표면처리하면 물과의 접촉각이 166도로 표면처리를 하지 않은 기판의 접촉각인 41도 보다 125도 증가하게 된다. 즉, 소수성 물질(1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanethiol, PFDT)의 티올(thiol) 작용기가 선택적으로 금 표면에만 화학결합을 이룰 수 있고, 소수성 특성에 의해 Wenzel 상태의 젖음(물 접촉각 41도)에서 Cassie-Baxter 상태의 초발수(물 접촉각 166도) 상태로 SERS 기판의 표면에너지가 변하는 것을 알 수 있다.

[0206] 본 발명의 일 실시예에 따라 금과 공유결합된 소수성 물질을 금속표면에서 제거하였다. Ar 플라즈마 에칭을 통

해 상부 나노입자에 결합된 PFDT부터 제거가 이루어진다. 도 8a에 나타난 바와 같이, 플라즈마 처리시간을 증가할수록 물과의 접촉각이 선형적으로 감소함(기울기: -4°/s)을 알 수 있다. 처리시간에 따라 물과의 접촉각이 선형적으로 변하기 때문에, SERS 기판의 표면에너지를 처리시간에 따라 정확하게 조절할 수 있다. 도 8a의 흑색 원형 점들은 Cassie-Baxter 상태일 때의 물과 금속 나노로드와의 젖음비율을 나타낸다. 접촉각이 166도일 때의 젖음 비율이 0.05로, 약 5%의 고체 나노로드 및 기판의 표면이 물과 접촉한다는 의미이다. 플라즈마 처리시간을 10초로 했을 때의 젖음비율은 50%로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 즉 소수성 물질이 제거됨에 따라, 용매인 물의 고체 젖음비율이 증가함을 알 수 있다.

[0208] 도 8a는 접촉각이 166도를 나타내는 SERS 기판의 물방울 점적 및 증발 후의 SEM 사진이다. 도 8b에 나타난 바와 같이, 나노로드의 기울임이 전혀 없음을 확인할 수 있다. 즉, 초발수 특성을 나타내는 SERS 기판에서는 고종횡비 나노로드의 기울임 현상이 발생하지 않는다. SEM 사진이 흐릿하게 보이는 이유는 표면에 소수성 물질이 코팅되어 있기 때문이다.

[0210] 도 8c는 물과의 접촉각이 135도로 초발수 특성과 친수 특성의 중간영역에 있는 소수성 SERS 기판 상에 물방울 점적 및 증발 후의 SEM 사진이다. 도 5b의 친수 특성을 나타내는 SERS 기판과 마찬가지로 모세관힘에 의한 나노로드의 기울임이 발생한 것을 확인할 수 있다. 즉, 고종횡비 나노로드를 기울이기 위해서는 물과의 접촉면적이 약 50% 수준이면 충분하다는 것을 확인할 수 있다.

[0212] **5. SERS 어레이 기판 및 초소형 라만분광기 제조**

[0213] 상기 4. 에서 의해 제조되는 SERS 기판은 다중 분석이 가능하도록 어레이 형태로 제작되었다.

[0214] 도 9a는 본 발명의 일 실시예에 의한 다중 분석이 가능하도록 어레이 형태로 제작된 SERS 어레이 기판(350)을 나타낸 도면이다. 도 9a에 나타난 바와 같이, 5 X 5 어레이로 측정 부분의 영역이 3 ㎜ 수준으로 비교적 크게 만들어졌다. 외곽의 네 지점의 선을 따라 자를 수 있게 되어 있어, SERS 기판(300)을 하나씩 잘라서 사용할 수도 있다. 상기와 같이 어레이 형태로 기판을 제작하면 어레이 영역에 서로 다른 시료의 분석이 가능하기 때문에 다중분석이 가능하다.

[0215] SERS 어레이 기판(350)을 제작하기 위해서 금속 마스크 패턴을 고분자 기판에 접착을 시킨 후, 고분자 표면처리 공정 및 금속 진공증착 공정을 실시하였다. 이후 금속 마스크 패턴을 제거하면 도 9a에서와 같은 어레이 형태의 SERS 기판을 제공할 수 있다.

[0217] 도 9b는 본 발명의 일 실시예에 의한 SERS 기판(300)이 장착되는 초소형 라만분광기(500) 및 상기 라만분광기(500)의 SERS 기판(300) 장착용 캡(510)을 나타내는 사진이다. 본 발명의 실시예에 따라 제작된 SERS 기판과 같이 사용하기 위해, 3 ㎜로 구멍이 뚫린 전용 캡(510)을 제작하여 SERS 기판(300)을 올리고, 시료용액을 떨어뜨린 후 곧바로 현장에서 측정이 가능한 시스템을 구현하였다.

[0219] **6. 초소형 라만분광 측정**

[0220] 상기 5. 에 의해 제조된 본 발명에 의한 SERS 기판의 라만신호세기 향상을 확인하기 위해, 라만분광측정을 하기 조건으로 실시하였다.

[0221] - 레이저 파장: 785 ㎚

[0222] - 레이저 스팟 사이즈: 25 ㎛

[0223] - 레이저 파워: 10 ㎽

[0225] 도 10은 초소형 라만분광기를 통해 측정한 표면에너지가 서로 상이한 SERS 기판에서의 메틸렌블루의 라만신호세기를 비교한 그래프이다. 15 ㎛M 메틸렌블루(Methylene Blue, MB) 수용액 6 ㎕를 각 SERS 기판에 점적 및 건

조 후, 각 기판의 라만신호를 측정하였다.

[0226] 초발수 특성을 나타내는 SERS 기판을 사용했을 때, MB의 라만신호가 가장 미약한 것을 확인할 수 있다(도 10의 붉은 실선). 초발수 특성에 의한 분자의 농축면에서는 가장 유리하지만, 나노로드의 기울어짐에 따른 핫스팟이 형성되지 않기 때문에 가장 미약한 신호발생이 이루어졌다.

[0227] 소수성 특성을 갖는 SERS 기판의 경우가, Wenzel 상태의 SERS 기판보다 우수한 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 소수성 물질을 10초 동안 제거한 SERS 기판이 가장 우수한 특성을 보이고 있으며, 소수성 물질로 표면처리하지 않은 Wenzel 상태의 SERS 기판보다 신호세기가 450~470% 향상된 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과를 얻은 이유는 액체의 젖음현상에 의한 나노갭 형성 및 시료분자의 나노갭 영역으로의 유도 및 농축에 기인한 것으로 판단할 수 있다. 하기 표 1은 젖음특성에 따른 SERS 기판의 라만신호세기를 비교하여 나타낸 것이다. 소수성 물질로 표면처리하지 않은 SERS 기판의 라만신호세기에 대한 상대적인 비교값으로 나타내었다.

표 1

[0228]

	Raman Mode (455 cm^{-1})	Raman Mode (1623 cm^{-1})
Wenzel-State	1.00	1.00
Cassie-State	0.23	0.25
Intermediate State(RIE 10s)	4.72	4.53
Intermediate State(RIE 20s)	1.78	1.86

[0230] 도 11은 초기접촉각이 41도인 Wenzel 상태의 SERS 기판과 초기접촉각이 135도인 SERS 기판을 이용하여 측정된 150 nM 농도의 MB 수용액에서의 라만신호세기를 비교한 도면이다. Wenzel 상태의 라만신호는 MB의 라만신호가 아닌 SERS 기판 자체에서 발생한 기저신호(Background signal)임에 반해, 소수성 물질이 하부에만 흡착되어 있는 본 발명에 의한 SERS 기판은 저농도에서도 시료분자(MB)의 라만 특성 피크가 잘 나타나는 것을 알 수 있다.

[0232] 도 12는 15 μM 메틸렌블루 수용액 6 ㎕를 초기접촉각이 41도인 Wenzel 상태의 SERS 기판과 초기접촉각이 135도인 SERS 기판 상에 점적 및 건조 후, SEM 사진을 비교한 것이다. Wenzel 상태의 SERS 기판(도 12의 a 및 c)와 모세관흐름방지부를 포함하고 있는 SERS 기판(도 12의 b 및 d) 모두 모세관 힘에 의한 나노갭이 형성된 것을 확인할 수 있다. 도 12의 d의 적색 점선으로 표시한 부분은 MB 시료분자가 상부 나노갭 영역에만 선택적으로 집중되어 있는 영역을 나타내고 있다. 즉, 모세관흐름방지부를 포함하고 있는 SERS 기판이 모세관 힘에 의한 나노갭 형성 및 나노갭 영역에서의 분자농축효과를 동시에 만족시키고 있음을 알 수 있다. Wenzel 상태 (도 12의 a 및 c)의 SERS 기판에서는 분자희석효과가 있기 때문에 농축된 MB분자를 SEM 사진 상으로는 확인할 수 없다.

부호의 설명

[0234] 300: 분광분석용 기판

310: 고분자 기판

320: 나노로드

330: 금속함유 나노입자

332: 요각구조

340: 모세관흐름방지부

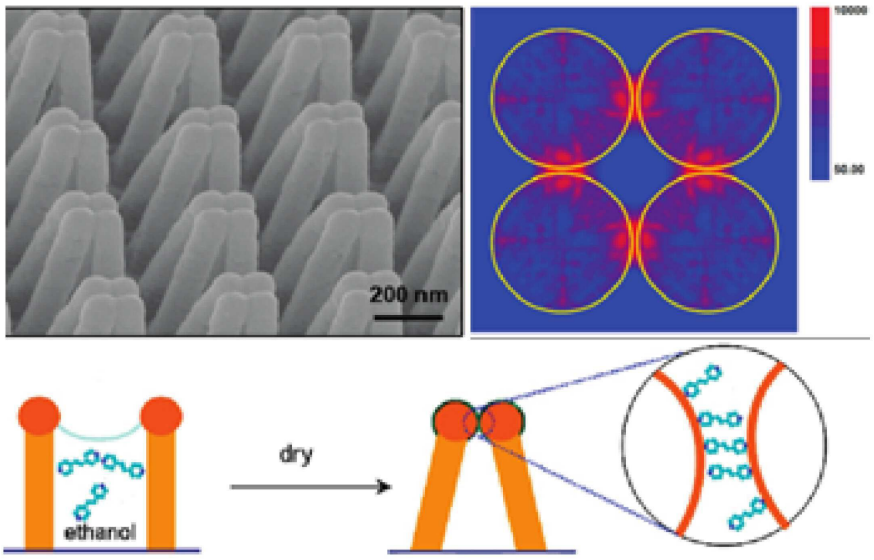
342: 발수표면처리층

350: SERS 어레이 기판

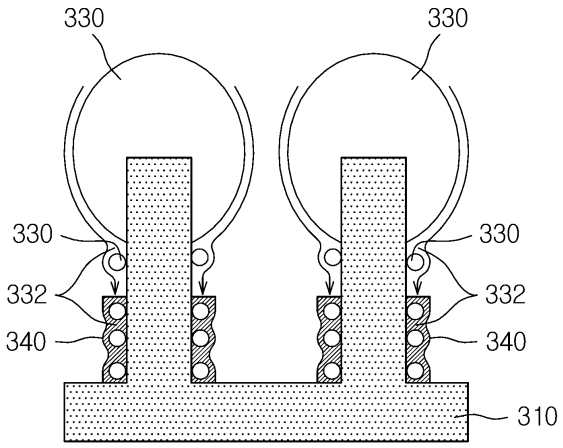
A: 시료 분자

도면

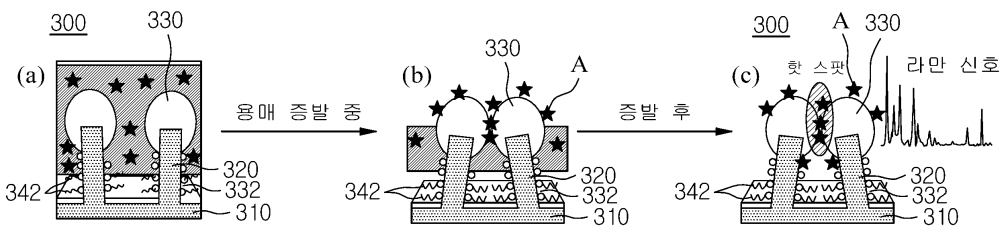
도면1



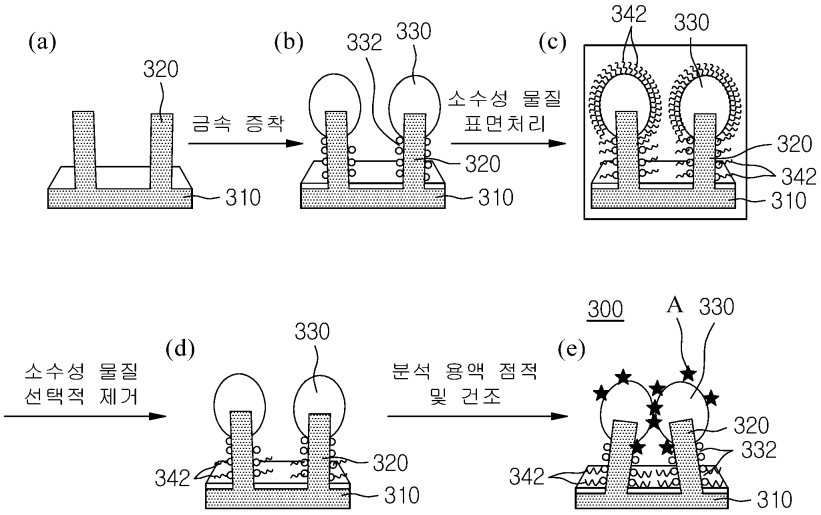
도면2



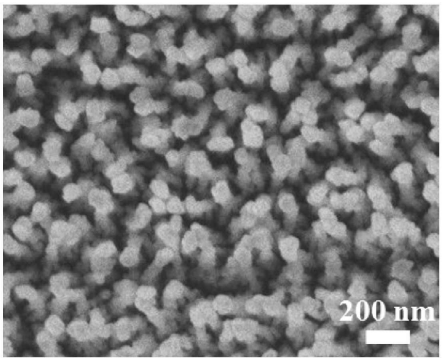
도면3



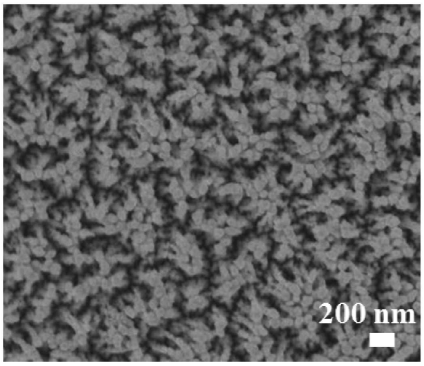
도면4



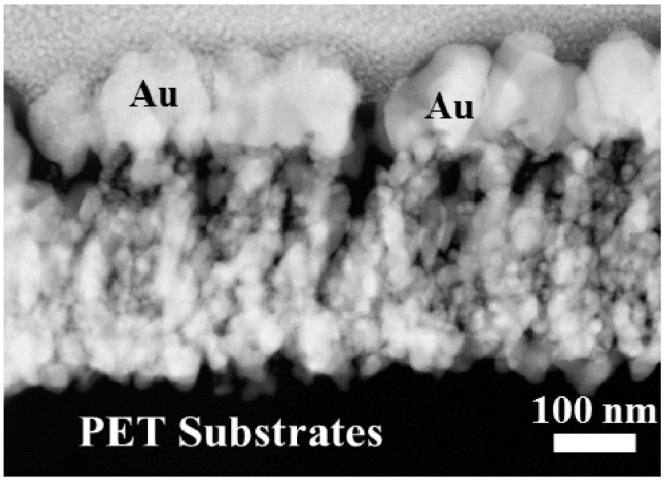
도면5a



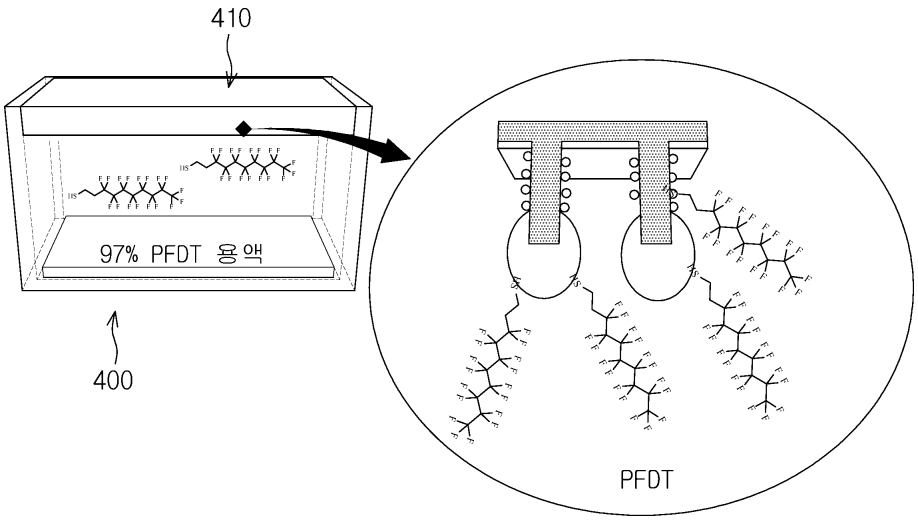
도면5b



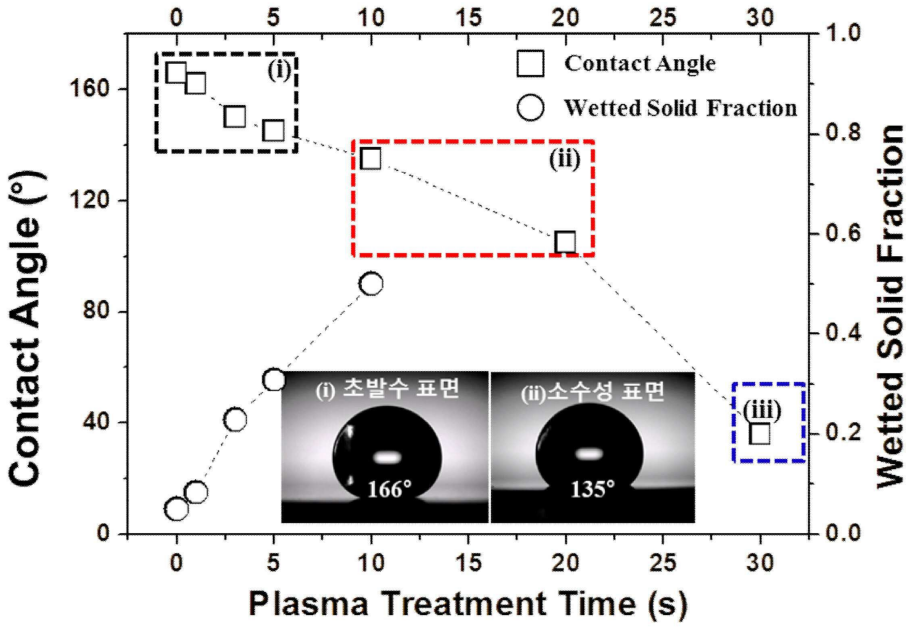
도면6



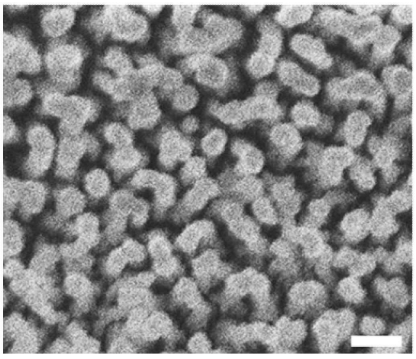
도면7



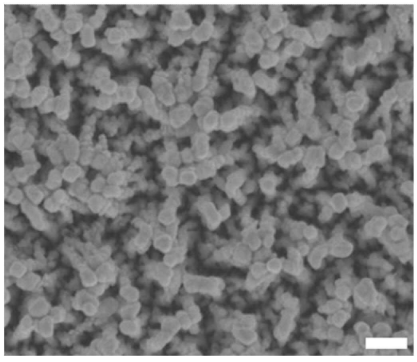
도면8a



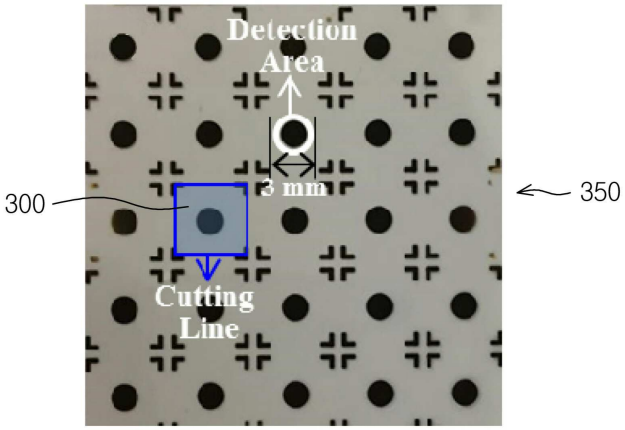
도면8b



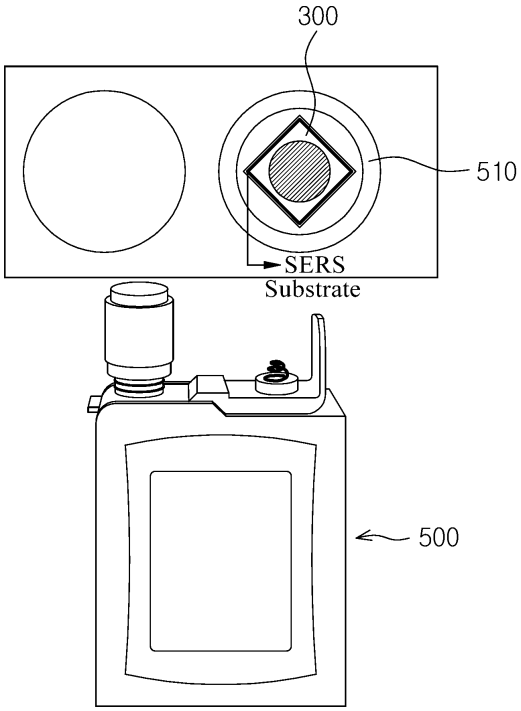
도면8c



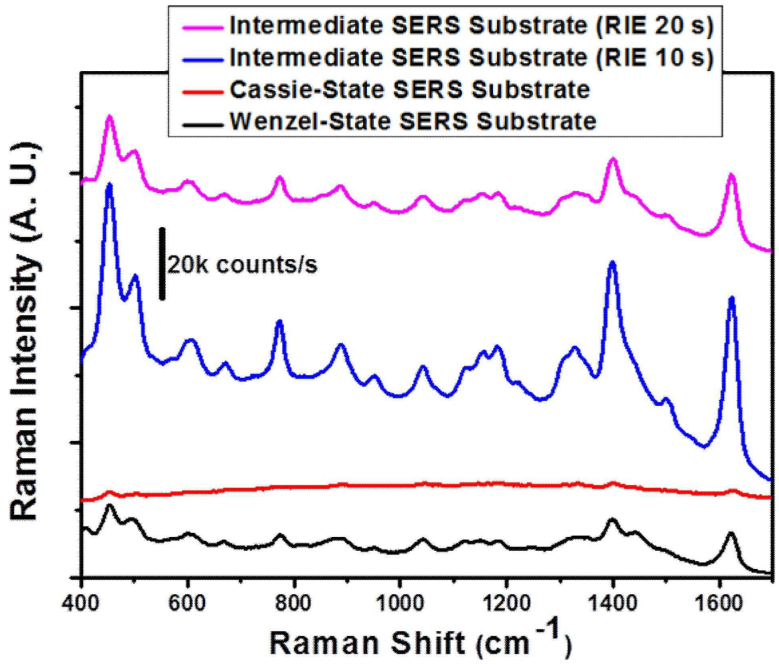
도면9a


Detection
Area
3 mm
300
350
Cutting
Line

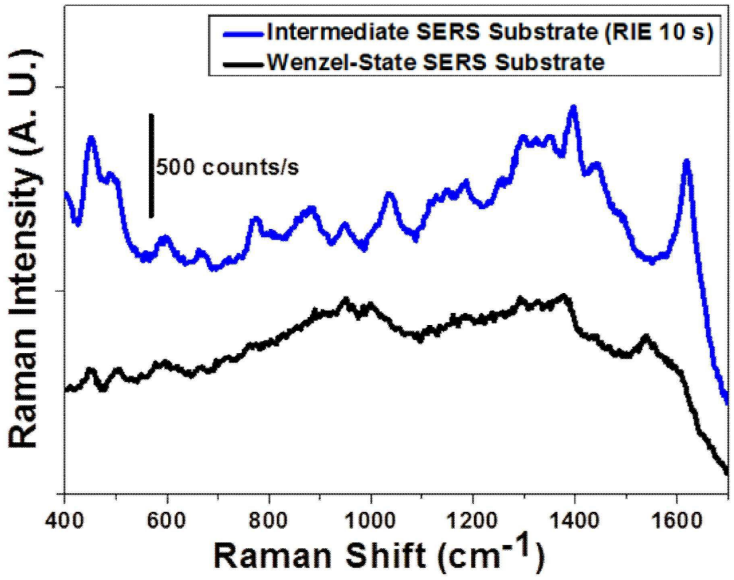
도면9b


300
510
SERS
Substrate
500

도면10


Intermediate SERS Substrate (RIE 20 s)
Intermediate SERS Substrate (RIE 10 s)
Cassie-State SERS Substrate
Wenzel-State SERS Substrate
20k counts/s
Raman Intensity (A. U.)
400
600
800
1000
1200
1400
1600
Raman Shift (cm-1)

도면11


Intermediate SERS Substrate (RIE 10 s)
Wenzel-State SERS Substrate
500 counts/s
Raman Intensity (A. U.)
400
600
800
1000
1200
1400
1600
Raman Shift (cm-1)

도면12

