

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 3월 30일 (30.03.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/051957 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/010193
- (22) 국제출원일: 2015년 9월 25일 (25.09.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0135434 2015년 9월 24일 (24.09.2015) KR
- (71) 출원인: 한국표준과학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF STANDARDS AND SCIENCE) [KR/KR]; 34113 대전시 유성구 가정로 267, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 유은아 (YOU, Eun-Ah); 34071 대전시 유성구 지족로 343, 204-1303, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809 10층, Daejeon (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, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, 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).

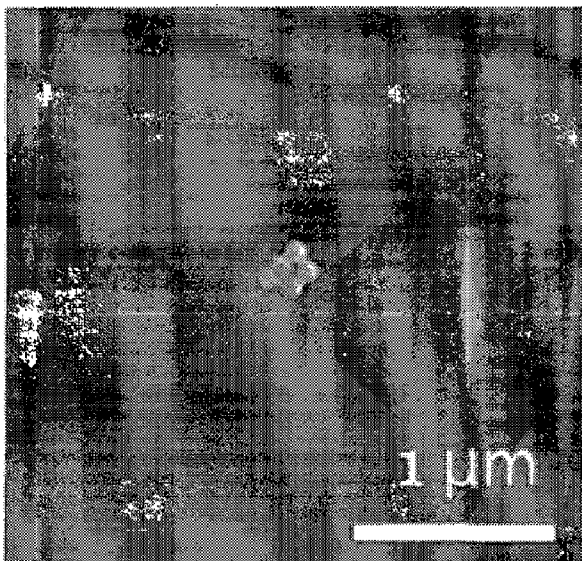
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING TRANSPARENT SUBSTRATE AND METHOD FOR MANUFACTURING SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING SUBSTRATE USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 투명기판의 제조방법 및 이를 이용한 표면증강 라만산란 기판의 제조방법

【도 4】



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a transparent substrate. Specifically, the manufacturing method according to the present invention comprises: a) a step for forming a photo-resist film satisfying $D=m*(\lambda/2n)$ on a substrate, where D denotes the thickness of the photo-resist film, n denotes the refractive index of photo-resist, λ denotes the wavelength of light applied during exposure, and m denotes a natural number of 1 or larger; b) a step for manufacturing a loop-shaped pattern by exposing the photo-resist film to light using a photo-mask including a transparent base material and a plate-type metal dot formed in contact with the light exit surface of the transparent base material and then developing the exposed photo-resist film; c) a step for manufacturing a second mold to which the loop-shaped pattern is reversely transferred with the substrate having the loop-shaped pattern formed thereon as a first mold; and d) a step for manufacturing a transparent substrate in which the loop-shaped pattern is transferred such that a transparent loop-shaped protrusion is integrally formed with a transparent base material, by filling the second mold with a transparent liquid resin, curing the transparent liquid resin, and then removing the second mold.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



본 발명은 투명 기판의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 본 발명에 따른 제조방법은 a)기판 상 $D=m*(\lambda/2n)$ (D =포토리소그래피 막의 두께, n =포토리소그래피의 굴절률, λ =노광시 조사되는 광의 파장, $m=1$ 이상의 자연수)을 만족하는 포토리소그래피 막을 형성하는 단계; b)투명 기재 및 투명 기재의 광의 출사면에 접하여 형성된 평판형 금속 닷 (plate-type metal dot)을 포함하는 광 마스크를 이용하여, 포토리소그래피 막을 노광하고, 노광된 포토리소그래피 막을 현상하여, 고리 형상의 패턴을 제조하는 단계; c)상기 고리 형상의 패턴이 형성된 기판을 제 1 몰드로 하여 상기 고리 형상의 패턴이 역전사된 제 2 몰드를 제조하는 단계; 및 d)상기 제 2 몰드에 액상의 투명 수지를 충전 및 경화한 후 상기 제 2 몰드를 제거하여, 상기 고리 형상의 패턴이 전사되어 고리 형상의 투명 돌출부가 투명 기재와 일체로 형성된 투명 기판을 제조하는 단계;를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 투명기관의 제조방법 및 이를 이용한 표면증강 라만산란 기관의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 투명기관의 제조방법 및 이를 이용한 표면증강 라만산란 기관의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 광학적 투명성에 의해 분석대상물질의 광학적 특성의 검출 및 분석이 가능하며, 나노 입자를 포함하는 이중 물질의 담지 및 고정 가능하고, 미세 어레이화 가능한 투명기관의 제조방법 및 이를 이용한 표면증강 라만산란 기관의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 표면증강 라만산란(SERS) 분광법은 금, 은 등의 금속 나노구조 표면에 분자가 흡착될 때 라만산란의 세기가 급격히 $10^6 \sim 10^8$ 배 이상 증가되는 현상을 이용한 분광법이다. 백터량의 데이터에 의해 한 번의 측정으로 대량의 정보를 얻을 수 있으며, 단 하나의 분자를 직접 측정할 수 있을 정도로 초고감도의 기술이며, 분자의 진동 상태, 혹은 분자 구조에 대한 정보를 직접적으로 측정 가능하며, 화학적/생물학적/생화학적 분석을 위한 강력한 분석방법으로 인정받고 있다.
- [3] 현재 대한민국 공개특허 제2013-0095718호와 같이, 나노 입자를 이용한 SERS 센서가 가장 일반적으로 연구되고 있으나, 금속 나노입자의 배열이 확률에 의한 랜덤 구조를 가지므로 규정된 구조를 가질 수 없어 SERS 센서의 재현성 및 정확성을 획득하기 어려운 문제점이 있다. 나아가, 국부적 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR)이 발생하는 핫스팟의 위치나 핫스팟의 밀도등이 잘 규정된 구조를 만들기 어려워, 정량 분석에 걸림돌이 되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명은 광학적 투명성에 의해 분석대상물질의 광학적 특성의 검출 및 분석이 가능한 투명 기관의 제조방법을 제공하는 것이며, 나아가, 물리적인 구조가 규정되어 재현성 및 신뢰성이 있으며, 핫 스팟이 생성되는 위치와 밀도가 정확하게 제어되는 표면증강 라만산란용 기관으로 활용 가능한 투명 기관의 제조방법, 및 이를 이용한 표면증강 라만산란용 기관의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [5] 본 발명에 따른 투명 기관의 제조방법은 a) 기관 상 하기 관계식 1을 만족하는 포토레지스트 막을 형성하는 단계; b) 투명 기재 및 투명 기재의 광의 출사면에 접하여 형성된 평판형 금속 닷(plate-type metal dot)을 포함하는 광 마스크를 이용하여, 포토레지스트 막을 노광하고, 노광된 포토레지스트 막을 현상하여,

고리 형상의 패턴을 제조하는 단계; c) 상기 고리 형상의 패턴이 형성된 기판을 제1몰드로 하여 상기 고리 형상의 패턴이 역전사된 제2몰드를 제조하는 단계; 및 d) 상기 제2몰드에 액상의 투명 수지를 충전 및 경화한 후 상기 제2몰드를 제거하여, 상기 고리 형상의 패턴이 전사되어 고리 형상의 투명 돌출부가 투명 기재와 일체로 형성된 투명 기판을 제조하는 단계;를 포함한다.

[6] (관계식 1)

[7] $D=m*(\lambda/2n)$

[8] D는 포토레지스트 막의 두께이며, n은 포토레지스트의 굴절률이며, λ 는 노광시 조사되는 광의 파장이며, m은 1 이상의 자연수이다.

[9] 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 기판의 제조방법에 있어, b) 단계에서, 상기 광 마스크는 하기 관계식 2를 만족하며, 상기 광 마스크와 상기 포토레지스트 막간의 간격은 하기 관계식 3을 만족할 수 있다.

[10] (관계식 2)

[11] $150\text{nm} \leq R \leq 1.5\mu\text{m}$

[12] 관계식 2에서, R은 평판형 금속 닻의 반지름이다.

[13] (관계식 3)

[14] $\text{Gap} \leq 200 \text{ nm}$

[15] 관계식 3에서, Gap는 광 마스크와 포토레지스트 막간의 이격 거리이다.

[16] 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 기판의 제조방법에 있어, b) 단계에서, 지름이 300nm 내지 $3\mu\text{m}$ 인 평판형 금속 닻이 형성된 광 마스크를 이용하여, 고리의 외경이 금속 닻 지름 기준 70% 내지 200%이고, 내경이 금속 닻 지름 기준 5 내지 80%이며, 고리의 폭이 금속 닻 지름 기준 2 내지 48%인 고리 형상의 패턴이 제조될 수 있다.

[17] 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 기판의 제조방법에 있어, 상기 제2몰드는 실록산계 탄성중합체일 수 있다.

[18] 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 기판의 제조방법에 있어, 투명 기판은 폴리우레탄일 수 있다.

[19] 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 기판의 제조방법에 있어, 상기 d) 단계에서, 투명 돌출부 고리의 안쪽 바닥면이 오목(concave)하게 곡률진 고리 형상의 패턴이 제조될 수 있다.

[20] 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 기판의 제조방법에 있어, 상기 b) 단계에서, 상기 고리 형상의 패턴은 단층 고리 형상 또는 둘 이상의 고리가 적층된 다층 고리 형상이며, 상기 다층 고리 형상의 각 고리는 동심구조를 가지며, 광 조사 방향으로의 투사(projection) 이미지 상, 상부 고리가 하부 고리 내부에 위치할 수 있다.

[21] 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 기판의 제조방법에 있어, b) 단계에서, 상기 평판형 금속 닻의 금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 및 Au를 포함하는 전이금속; Al,

Ga, In, Tl, Sn, Pb 및 Bi를 포함하는 전이후 금속; 및 Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Rb, Sr, Cs 및 Ba를 포함하는 금속;에서 하나 이상 선택될 수 있다.

- [22] 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 기관의 제조방법에 있어, b) 단계에서, 상기 노광시 조사되는 광은 자외선(UV)이며, 90 내지 110 mJ/cm²의 광량으로 조사될 수 있다.
- [23] 본 발명에 따른 표면증강 라만산란용 기관의 제조방법은 상술한 제조방법으로 제조된 투명 기관의 고리 형상의 투명 돌출부의 고리 내부에 표면 플라즈몬이 발생하는 금속 나노입자를 위치시키는 단계;를 포함한다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란용 기관의 제조방법에 있어, 고리 형상의 투명 돌출부는 고리의 안쪽 바닥면이 오목(concave)하게 곡률진 형상을 가지며, 상기 바닥면의 곡률진 형상에 의해 물리적으로 접촉하는 금속 나노입자에 의해 핫스팟이 형성될 수 있다.
- [25] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란용 기관의 제조방법에 있어, 금속 나노입자의 표면에는 검출대상물질과 특이적으로 결합하는 수용체가 형성될 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란용 기관의 제조방법에 있어, 금속 나노입자를 위치시키는 단계는 상기 투명 기관을 상기 금속 나노입자가 분산된 분산액에 디핑하는 단계를 포함할 수 있다.
- [27] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란용 기관의 제조방법에 있어, 디핑시, 상기 투명 기관과 상기 분산액의 표면간의 각도가 0 내지 60°로 유지될 수 있다.
- [28] 본 발명에 따른 표면증강 라만산란용 기관은 투명 판 형상의 투명 기재 및 상기 투명 기재 상, 상기 투명 기재와 일체인 고리 형상의 투명 돌출부가 서로 이격 배열된 어레이를 포함하며, 고리 형상의 고리 내경은 300nm 내지 2μm이며, 고리 내부에 표면 플라즈몬이 발생하는 금속 나노입자가 위치할 수 있다.
- [29] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란용 기관에 있어, 고리 형상의 투명 돌출부는 고리의 안쪽 바닥면이 오목(concave)하게 곡률진 형상을 가지며, 상기 바닥면의 곡률진 형상에 의해 물리적으로 접촉하는 금속 나노입자에 의해 핫스팟이 형성될 수 있다.
- [30] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란용 기관에 있어, 어레이의 투명 돌출부는 고리 내부에 동일한 수의 금속 나노입자가 위치할 수 있다.
- [31] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란용 기관에 있어, 투명 돌출부의 고리 내부에 위치하는 금속 나노입자의 수는 2 내지 6개일 수 있다.
- [32] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란용 기관에 있어, 금속 나노입자의 표면에는 검출대상물질과 특이적으로 결합하는 수용체가 형성될 수 있다.
- [33]

발명의 효과

- [34] 본 발명에 따른 투명 기관의 제조방법은 평판형 투명 기재와 평판형 금속 닷이라는 극히 간단한 광 마스크를 이용하여 미세 고리 패턴과 같은 고도한 형상의 패턴화가 가능한 장점이 있다. 이에 따라, 고가의 PSM 마스크나 고가의 장비를 사용하지 않고, 저가의 광 마스크를 이용하여 고리 패턴화의 제조가 가능한 장점이 있다.
- [35] 또한, 본 발명에 따른 투명 기관의 제조방법은 평판형 금속 닷의 크기보다 작은 크기를 갖는 고리 패턴의 제조가 가능한 장점이 있으며, 동일한 광 마스크를 이용하여, 조사되는 광의 광량이나 현상 시간을 조절함으로써, 다양한 형상의 고리 패턴을 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [36] 또한, 본 발명에 따른 투명 기관의 제조방법은 마스크를 제외하고 종래 통상적으로 사용되는 노광 장치, 노광 방법, 포토레지스트, 현상액 및 현상 방법을 사용할 수 있음에 따라, 종래 기 구축된 포토리소그래피 공정의 변경 없이 활용 가능한 장점이 있다.
- [37] 또한, 본 발명에 따른 투명 기관의 제조방법은 이종 물질의 담지 및 고정 가능한 투명 미세 웰(well)들이 투명 기재와 일체로 형성된 투명 기관의 제조가 가능하며, 광학적 투명성에 의해 분석대상물질의 광학적 특성의 검출 및 분석이 가능하며, 극히 미세한 웰들 각각이 독립적인 분석 공간을 제공함에 따라, 미세 웰 어레이에 의해 분석 효율의 향상이 가능할 뿐만 아니라, 분석을 위해 극미량의 시료가 소요되는 투명 기관의 제조가 가능한 장점이 있다.
- [38] 본 발명에 따른 표면증강 라만산란용 기관은 미세 웰들에 표면 플라즈몬이 발생하는 금속 나노입자를 담지되어, 핫 스팟의 종류, 밀도등이 잘 규정된 구조를 가질 수 있어, 재현성 및 신뢰성이 우수하며, 정량 분석이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [39] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 제1몰드의 포토레지스트 패턴을 관찰한 일 주사전자현미경 사진(도 1(a) 고배율 관찰 사진, 도 1(b) 저배율 관찰 사진)이며,
- [40] 도 2는 본 발명의 다른 일 실시예에 따라 제조된 제1몰드의 포토레지스트 패턴을 을 관찰한 주사전자현미경 사진이며,
- [41] 도 3은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따라 제조된 포토레지스트 패턴을 관찰한 주사전자현미경 사진이며,
- [42] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 표면증강 라만산란용 기관을 관찰한 주사전자현미경 사진이며,
- [43] 도 5는 본 발명의 다른 일 실시예에 따라 제조된 표면증강 라만산란용 기관을 관찰한 주사전자현미경 사진이며,
- [44] 도 6은 본 발명의 다른 일 실시예에 따라 제조된 표면증강 라만산란용 기관을

- 관찰한 주사전자현미경 사진(스케일 바= 1 μ m)이며,
 [45] 도 7은 본 발명의 다른 일 실시예에 따라 제조된 표면증강 라만산란용 기판을
 관찰한 주사전자현미경 사진(스케일 바= 1 μ m)이다.

[46]

발명의 실시를 위한 형태

- [47] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 투명기관의 제조방법,
 표면증강 라만산란용 기관의 제조방법 및 표면증강 라만산란용 기판을 상세히
 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히
 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하
 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하
 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수
 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이
 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고
 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를
 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [48] 출원인은 포토리소그래피를 이용하여 미세한 고리 형상의 패턴을 형성하기
 위한 연구를 수행한 결과, 놀랍게도 인위적인 표면 요철이 형성되지 않은 평판
 형태의 투명 기재의 광 출사면에 평판형 금속 닷이 형성된 극히 간단한 구조의
 마스크로도, 단층 내지 다층의 고리 패턴의 형성이 가능함을 발견하였으며,
 나아가, 평판형 금속 닷의 직경보다도 작은 외경을 갖는 고리 패턴의 제조가
 가능함을 발견하였다. 이에 대한 연구를 심화한 결과, 투명 수지를 이용하여,
 미세 고리 패턴으로 패턴화된 포토레지스트를 몰드로, 미세 고리 패턴이 전사된
 투명 기판을 제조하는 경우, 이중 물질의 담지 및 고정 가능한 미세
 웰(well)들이 기재와 일체로 형성된 투명 기관의 제조가 가능함을 발견하고,
 이러한 미세 웰들을 이용하는 경우 핫 스팟이 생성되는 위치와 밀도가 정확하게
 제어되어, 재현성 및 신뢰성이 우수하며, 정량 분석이 가능한 표면증강
 라만산란용 기관이 제조될 수 있음을 발견하여, 본 발명을 출원하기에 이르렀다.
- [49] 본 발명에 따른 투명 기관의 제조방법은 a) 기관 상 하기 관계식 1을 만족하는
 포토레지스트 막을 형성하는 단계; b) 투명 기재 및 투명 기재의 광의 출사면에
 접하여 형성된 평판형 금속 닷(plate-type metal dot)을 포함하는 광 마스크를
 이용하여, 포토레지스트 막을 노광하고, 노광된 포토레지스트 막을 현상하여,
 고리 형상의 패턴을 제조하는 단계; c) 상기 고리 형상의 패턴이 형성된 기판을
 제1몰드로 하여 상기 고리 형상의 패턴이 역전사된 제2몰드를 제조하는 단계; 및
 d) 상기 제2몰드에 액상의 투명 수지를 충전 및 경화한 후 상기 제2몰드를
 제거하여, 상기 고리 형상의 패턴이 전사되어 고리 형상의 투명 돌출부가 투명
 기재와 일체로 형성된 투명 기관을 제조하는 단계;를 포함한다.

[50] (관계식 1)

- [51] $D=m*(\lambda/2n)$
- [52] D는 포토레지스트 막의 두께이며, n은 포토레지스트의 굴절률이며, λ 는 노광시 조사되는 광의 파장이며, m은 1 이상의 자연수이다.
- [53] a) 및 b) 단계는 제1몰드의 제조 단계이며, c) 단계는 제2몰드의 제조 단계이며, d) 단계는 제2몰드를 이용한 투명 기관의 제조 단계임에 따라, 이하, 제1몰드 제조단계, 제2몰드 제조단계 및 투명 기관 제조단계로 나누어 상술한다.
- [54] 제1몰드 제조단계
- [55] 제1몰드 제조단계는 a) 기관 상 하기 관계식 1을 만족하는 포토레지스트 막을 형성하는 단계; 및 b) 투명 기재 및 투명 기재의 광의 출사면에 접하여 형성된 평판형 금속 닷(plate-type metal dot)을 포함하는 광 마스크를 이용하여, 포토레지스트 막을 노광하고, 노광된 포토레지스트 막을 현상하여, 고리 형상의 패턴을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [56] (관계식 1)
- [57] $D=m*(\lambda/2n)$
- [58] D는 포토레지스트 막의 두께이며, n은 포토레지스트의 굴절률이며, λ 는 노광시 조사되는 광의 파장이며, m은 1 이상의 자연수이다.
- [59] 상기 관계식 1의 조건을 만족하는 포토레지스트 막의 두께는, 노광시 조사되는 광의 공진(resonance)에 의해, 포토레지스트 막의 두께 방향으로 정상파(standing wave)가 형성될 수 있는 조건이다.
- [60] 상술한 관계식 1을 만족함으로써, 단층 내지 다수개의 고리가 적층된 다층 고리 형상의 포토레지스트 패턴이 제조될 수 있으며, 나아가, 두께가 서로 유사 내지 동일한 다수개의 고리들이 적층된 적층 고리 형상의 포토레지스트 패턴이 제조될 수 있다.
- [61] 기재에 도포되는 포토레지스트는 감광성 수지일 수 있다. 감광성 수지는 통상의 리소그래피 공정에 사용되는 광에 의해 약품에 대한 내성이 변화되는 고분자 물질이면 무방하다. 포토레지스트는 광에 노출됨으로써 약품에 대하여 가용성이 되는 포지티브형 감광성 수지이거나, 광에 노출됨으로써 약품에 대해서 불용성이 되는 네거티브형 감광성 수지일 수 있다. 즉, 기재에 도포되는 포토레지스트는 포지티브 포토레지스트 또는 네거티브 포토레지스트일 수 있다.
- [62] 기재에 도포된 포토레지스트의 두께는 상술한 관계식 1을 만족하되, 자연수인 m은 포토레지스트의 두께(D)가 50nm 내지 500nm 범위에 속하는 자연수일 수 있다. 이는, 포토레지스트의 두께가 50nm 미만으로 너무 얇은 경우 기재에 고리 형태로 패턴화되어 잔류하는 포토레지스트의 두께가 너무 얇아져, 제조되는 투명 웰(투명 돌출부)의 물리적 안정성이 떨어질 위험이 있다. 또한, 기재에 도포된 포토레지스트의 두께가 500nm를 초과하여 너무 두꺼운 경우, 포토레지스트에 의한 너무 큰 표면 단차가 기재에 형성되어, 제1몰드를 이용한 제2몰드의 제조시 불량 발생할 수 있다.

- [63] 후속 공정의 질을 저하시키지 않으면서 효과적으로 몰드의 역할을 수행하고, 원치 않는 수율 감소를 방지하는 측면에서, 관계식 1의 자연수 m 은 포토레지스트의 두께(D)가 200 내지 500nm 범위에 속하도록 하는 자연수인 것이 보다 좋다. 상술한 바와 같이, 조사되는 광의 파장(중심파장)과 포토레지스트의 굴절률을 고려하여, 상술한 바람직한 포토레지스트의 두께를 갖도록 자연수 m 이 적절히 설정될 수 있음은 물론이다. 통상의 포토리소그래피 공정에서 사용되는 자외선 광의 파장과 통상의 포토레지스트 굴절률을 고려할 때, 구체적이고 비 한정적인 일 예로, $m=2$ 내지 7일 수 있다. 이때, 관계식 1에서, 포토레지스트 막의 두께(D)는 감광성 수지 용액의 도포 및 건조, 소프트베이킹, 하드베이킹등과 같은 통상의 포토레지스트 형성 공정의 공정상 발생하는 오차 범주 내에서의 두께를 의미하는 것이며, 이러한 오차 범주 내의 두께(평균 두께)는 관계식 1로 제시된 D 의 0.9% 내지 1.1%, 구체적으로는 0.95%~1.05%의 범주에 속할 수 있다.
- [64] 제1몰드 제조단계에서, 상기 광 마스크는 하기 관계식 2를 만족하며, 상기 광 마스크와 상기 포토레지스트 막 간의 간격은 하기 관계식 3, 구체적으로는 관계식 3-1을 만족할 수 있다.
- [65] (관계식 2)
- [66] $150\text{nm} \leq R \leq 1.5\mu\text{m}$
- [67] 관계식 2에서, R 은 평판형 금속 닷의 반지름이다.
- [68] (관계식 3)
- [69] $\text{Gap} \leq 200 \text{ nm}$
- [70] 관계식 3에서, Gap 는 광 마스크와 포토레지스트 막간의 이격 거리이다.
- [71] (관계식 3-1)
- [72] $50\text{nm} \leq \text{Gap} \leq 200 \text{ nm}$
- [73] 관계식 3-1에서, Gap 는 광 마스크와 포토레지스트 막간의 이격 거리이다.
- [74] 관계식 2 및 관계식 3은, 평판형 금속 닷과 대응되는 형상을 갖되, 속이 빈 고리 형상을 갖는 포토레지스트 패턴이 제조될 수 있는 조건이다.
- [75] 구체적으로, 관계식 2에서 제시한 바와 같이, 평판형 금속 닷의 최대 반지름이 $1.5\mu\text{m}$ 를 초과하거나, 평판형 금속 닷의 최소 반지름이 150nm 미만인 경우, 노광 및 현상을 통해 목적하는 고리 형상의 포토레지스트 패턴이 제조되지 않을 위험이 있다.
- [76] 평판형 금속 닷의 형상에 잘 대응되는 형상으로 고리 형상의 패턴을 제조하기 위해, 평판형 금속 닷의 반지름은 300 내지 700nm인 것이 보다 좋다.
- [77] 이때, 평판형 금속 닷의 높이는 노광시 조사되는 광의 투과가 방지될 수 있는 두께이면 족하다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 평판형 금속 닷의 높이는 50nm 내지 150nm일 수 있다.
- [78] 상술한 바와 같이, 관계식 2를 만족함과 동시에, 광 마스크와 포토레지스트 간 관계식 3을 만족하는 극히 미세한 갭이 형성되는 것이 좋다.

- [79] 포토레지스트 막이 관계식 1을 만족하는 두께를 가지면서, 관계식 2를 만족하는 평판형 금속 닷과 함께, 관계식 3을 만족하는 200nm 이하의 공기층(이격 간격, 갭)이 형성됨으로써, 금속 닷의 중심에 광이 집중되는 광집중 영역이 형성될 수 있으며, 포토레지스트의 두께 방향으로 서로 이격된 다수개의 광 집중 영역이 형성될 수 있다.
- [80] 이에 따라, 관계식 1을 만족하는 포토레지스트 막에, 관계식 2를 만족하는 평판형 금속 닷이 형성된 광 마스크를 이용하여, 관계식 3을 만족하는 나노 에어갭이 형성되도록 하여, 노광을 수행하는 경우, 단층 고리 형태의 패턴 뿐만 아니라, 다수개의 고리들이 서로 적층된 적층 고리형태의 패턴 또한 제조될 수 있다.
- [81] 구체적으로, 관계식 1, 관계식 2 및 관계식 3을 만족하는 경우, 포토레지스트 막에서 광이 조사되는 면에서 기판에 접한 면 방향을 깊이 방향으로 하여, 노광시 포토레지스트 막에는, 평판형 금속 닷의 테두리에 대응되는 영역에 평판형 금속 닷의 형상과 대응되는 형상으로, 깊이 방향을 따라 광의 집중과 소멸이 반복되는 제1 정상파(standing wave)가 형성되며, 이와 동시에, 평판형 금속 닷의 중심에 대응되는 영역에 평판형 금속 닷의 형상과 대응되는 형상으로, 깊이 방향을 따라 광의 집중과 소멸이 반복되는 제2 정상파가 형성될 수 있으며, 제1 정상파와 제2 정상파간 180° 에 이르는 위상차가 형성될 수 있다. 즉, 180° 에 이르는 위상차에 의해, 제1 정상파의 광의 소멸이 발생하는 포토레지스트의 두께에서는 제2 정상파의 광의 집중이 발생하게 된다.
- [82] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 관계식 1, 관계식 2 및 관계식 3에 의해, 상술한 제1 정상파와 제2 정상파가 포토레지스트 막에 형성되어, 단층 고리형 또는 복수개의 고리들이 두께 방향으로 적층된 적층 고리형 포토레지스트 패턴의 제조가 가능하다.
- [83] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에서, 노광 및 현상에 의해 수득되는 포토레지스트 패턴은 단층 고리 형상 또는 둘 이상의 고리가 적층된 다층 고리 형상일 수 있다. 이때, 상술한 바와 같이, 고리 형상은 내측 형상인 빈 공극의 형상과 외측 형상인 테두리의 형상이 모두 평판형 금속 닷과 대응하는 형상을 가질 수 있다.
- [84] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 관계식 2의 광 마스크를 이용하여 관계식 3을 만족하도록 노광을 수행하는 경우, 제2 정상파는 두께 방향과 평행하게 진행하며, 두께 방향이 증가할수록 광이 집중되는 영역에서의 폭(깊이 방향에 수직인 방향의 폭)이 좁아지게 된다. 이와 동시에, 제1 정상파는 제2 정상파와 180° 의 위상차를 가지며, 두께 방향이 증가할수록 광이 소멸되는 영역의 폭이 넓어지게 된다. 제2 정상파의 광 집중 영역의 폭이 고리 형상의 내경에 영향을 미치며, 제1 정상파에서 광이 소멸되는 영역의 폭이 고리의 외경에 영향을 미칠 수 있다.
- [85] 이에 따라, 상술한 제1 정상파와 제2 정상파에 의해, 동심 구조를 갖되,

상부(광이 조사되는 표면측)로 갈수록 그 외경이 작아지고 내경이 커지는 다수개의 고리가 적층된 적층 고리 형태의 포토레지스트 패턴이 제조될 수 있다. 즉, 상기 다층 고리 형상의 포토레지스트 패턴에서, 다층 고리를 이루는 각 고리는 동심구조를 가지며, 광 조사 방향으로의 투사(projection) 이미지 상, 상부 고리가 하부 고리 내부에 위치할 수 있다.

- [86] 즉, 일 고리의 외경과 내경의 차를 고리의 폭이라 할 때, 다층 고리 형상은 서로 동심 구조를 이루며 적층되되, 상대적으로 상부(광이 조사되는 표면 측)에 위치하는 고리의 폭이 상대적으로 하부(기판 측)에 위치하는 고리의 폭보다 좁은(작은) 고리들이 동심을 이루며 적층된 다층 고리 형상의 포토레지스트 패턴이 제조될 수 있다.
- [87] 보다 놀라운 것은, 관계식 2를 만족하는 극히 미세한 평판형 금속 닻이 형성된 마스크를 이용하여, 마스크와 포토레지스트간 관계식 3을 만족하는 나노갭이 형성되는 조건에서 노광을 수행하는 경우, 평판형 금속 닻보다도 그 외경이 작은 극미세의 고리 형태의 패턴이 제조될 수 있는 점이다.
- [88] 구체적으로, 상기 다층 고리 형상의 적어도 상부 고리 외경은 상기 금속 닻의 직경보다 작을 수 있다. 이때, 상부 고리 외경은 둘 이상의 고리가 적층된 적층형 고리에서, 기판과 접하는 최 하부 고리를 제외한 고리, 즉, 최하부 고리 상부에 위치하는 고리를 의미한다.
- [89] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 평판형 금속 닻의 직경을 기준으로, 70%에 이르는 고리의 외경을 갖는 고리 패턴의 제조가 가능하다. 상세하게, 적층형 고리 형상에서, 적어도 최 상부를 포함한 상부 고리 외경이 상기 금속 닻의 직경을 기준으로 70% 내지 96%, 구체적으로 70 내지 85%에 이르는 적층형 고리 형태의 포토레지스트 패턴이 제조될 수 있다.
- [90] 단층 고리 형상 또는 다층 고리 형상의 포토레지스트 패턴은 상기 노광시 조사되는 광의 광량(dose) 및 현상 시간 중 적어도 하나 이상 선택되는 인자에 의해 조절될 수 있다.
- [91] 상세하게, 상기 노광시 조사되는 광의 광량(dose)을 조절하여, 단층 고리 내지 다층 고리 형태의 포토레지스트 패턴이 제조될 수 있다.
- [92] 조사되는 광의 광량을 일정 광량 이상으로 증가시키는 경우, 제1 정상파의 광 집중 영역들이 서로 결합될 수 있는데, 이러한 경우 광 집중 영역간의 경계가 불명확해지며 단층의 고리 패턴이 제조될 수 있다.
- [93] 즉, 조사되는 광의 광량을 제1정상파의 광 집중 영역들이 두께 방향으로 서로 결합하는 정도의 높은 광량을 조사하는 경우, 단층의 고리 패턴을 제조할 수 있으며, 반면, 포토레지스트막의 두께 방향으로, 광 집중 영역과 광 소멸 영역이 교번 형성되도록 낮은 광량으로 광을 조사함으로써, 다층의 고리 패턴이 제조될 수 있다.
- [94] 다층의 고리 패턴과 단층의 고리 패턴이 형성되는 경계가 되는 광량(dose)은 포토레지스트의 종류, 현상 조건등을 고려하여 어느 정도 가변될 수 있다.

그러나, 안정적으로 다층 고리 패턴을 제조하기 위해서는, $110\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하, 보다 안정적으로는 $105\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하의 광량이 조사되는 것이 좋다.

[95] 이때, 노광시 조사되는 광의 광량(dose)은, 포토레지스트 막을 충분히 노광할 수 있을 정도(즉, 기판과 접하는 면인 포토레지스트 최 하부면까지 노광이 수행될 수 있을 정도)의 광량 이상이어야 함은 물론이다. 이러한 측면에서, 노광시 조사되는 광의 광량(dose)은 최소 $90\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이상, 좋게는 $95\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이상일 수 있다.

[96] 상술한 바와 같이, 단층 내지 다층 고리 형태의 포토레지스트 패턴을 제조하고자 하는 경우, 조사되는 광의 광량은 90 내지 $110\text{mJ}/\text{cm}^2$, 좋게는 95 내지 $105\text{mJ}/\text{cm}^2$ 일 수 있다. 조사되는 광의 광량에 의해 실질적으로 현상 시간과 거의 무관하게, 단층 고리 형태의 포토레지스트 패턴을 제조하고자 하는 경우, 노광시 조사되는 광의 광량은 $110\text{mJ}/\text{cm}^2$ 을 초과하는 광량, 보다 안정적으로는 $115\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이상의 광량의 광이 조사될 수 있다. 구체적인 일 예로, 단층 고리 형태의 포토레지스트 패턴을 제조하고자 하는 경우, 115 내지 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 광량, 좋게는 120 내지 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 광량의 광이 조사될 수 있다.

[97] 또한, 다층 고리가 형성될 수 있는 광량(일정 광량)으로 노광을 수행한 경우에도, 현상 시간을 조절하여, 단층 내지 다층 고리 패턴을 선택적으로 제조할 수 있다.

[98] 이는, 다층 고리가 형성되는 규정된(pre-determined) 광량으로 노광을 수행한 경우라도, 상부 고리에 해당하는 포토레지스트 영역과 하부 고리에 해당하는 포토레지스트 영역간 결합된 부분이 현상에 의해 제거될 수 있을 정도로 상대적으로 장시간 동안 현상을 수행하여 단층 고리 패턴을 제조할 수 있음을 의미하며, 또한, 상부 고리에 해당하는 포토레지스트 영역과 하부 고리에 해당하는 포토레지스트 영역간 결합된 부분이 현상에 의해 제거되지 않을 정도로 상대적으로 단시간 동안 현상을 수행하여 다층 고리 패턴을 제조할 수 있음을 의미한다.

[99] 현상 시간은 포토레지스트의 종류, 현상에 사용되는 현상액의 종류등을 고려하여, 적절히 변경 가능하나, 구체적인 일 예로, 다층의 고리 형태를 제조하고자 하는 경우 10초 내지 100초 동안 현상이 수행될 수 있으며, 단층의 고리 형태를 제조하고자 하는 경우 100초 이상, 안정적으로는 150초 이상 동안 현상이 수행될 수 있다.

[100] 후술하는 바람직한 일 예와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 기판 및 이를 이용한 라만 산란 기판의 경우, 고리의 안쪽 바닥면이 오목(concave)하게 곡률진 형상을 가짐으로써, 금속 나노입자간 안정적이고 재현성 있으며, 잘 규정된 물리적 접촉이 이루어질 수 있다. 이러한 고리 안쪽 바닥면이 오목하게 곡률진 고리 형상의 패턴 제조 측면에서, 각 고리가 동심구조를 이루며, 광 조사 방향으로의 투사(projection) 이미지 상, 상부 고리가 하부 고리 내부에 위치하는 다층 고리 형상이 보다 유리할 수 있다. 이는, 다층 고리를 이루는 각 고리가 동심

구조를 이루면서도 하부에 위치한 고리일수록(즉, 포토레지스트가 도포된 기관쪽에 가까운 고리일수록) 고리의 내경이 작아져, 전체적으로 내부가 오목한 형상의 패턴이 제조되기 때문이다.

- [101] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 노광 단계가 수행되기 전, 기관에 포토레지스트를 도포하여 관계식 1을 만족하도록 포토레지스트 막을 형성하는 단계가 수행될 수 있다. 이때, 기관은 지지체의 역할 뿐만 아니라, 제조하고자 하는 투명 기관에서 돌출부들 하부에 결합되어 돌출부와 일체를 이루는 투명 판으로 전사될 수 있다.
- [102] 기관은 웨이퍼 또는 필름(film) 형상일 수 있으며, 반도체, 세라믹, 금속, 고분자 또는 이들에서 선택된 둘 이상의 물질이 각 층을 이루며 적층된 적층체일 수 있다. 반도체 기재의 비 한정적인 일 예로, 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 실리콘게르마늄(SiGe)을 포함하는 4족 반도체 갈륨비소(GaAs), 인듐인(InP) 또는 갈륨인(GaP)을 포함하는 3-5족 반도체 황화카드뮴(CdS) 또는 텔루르화아연(ZnTe)을 포함하는 2-6족 반도체 황화납(PbS)을 포함하는 4-6족 반도체 또는 이들에서 선택된 둘 이상의 물질이 각 층을 이루며 적층된 적층체를 들 수 있다.
- [103] 상술한 바와 같이, 포토레지스트(감광성 수지)는 포지티브형 또는 네가티브형일 수 있으며, 기관 상 스핀 코팅등을 포함한 통상의 공정을 이용하여 감광성 수지의 도포가 이루어진 후, 도포된 수지층의 건조(소프트 베이킹)가 수행될 수 있으며, 선택적으로 하드 베이킹이 수행될 수 있다. 이때, 도포된 포토레지스트 막이 에어갭을 통해 광 마스크와 직접 대면하도록, 포토레지스트막 상에 이종의 막이 형성되지 않는 것이 좋다.
- [104] 노광 단계는 평판형 금속 닻이 위치하는 투명 기재 측이 광의 출사면이 되도록 광 마스크를 광원과 포토레지스트 막이 형성된 기관 사이에 위치시킨 후, 광을 조사하여 수행될 수 있다.
- [105] 상술한 바와 같이, 광 마스크는 투명 기재 및 평판형 금속 닻을 포함할 수 있다. 상술한 본 발명의 장점에 의해, 광 마스크는 투명 기재 및 평판형 금속 닻으로 이루어지거나, 또는 투명기재, 평판형 금속 닻 및 후술하는 돌출부재로 이루어질 수 있다.
- [106] 투명 기체는, 투명 기재의 두 대향면 중 일 면에 광이 입사되고, 다른 일 면에 광이 출사된다. 본 발명의 일 실시예에 있어, 투명 기체는 적어도 광의 출사면이 편평한 평면일 수 있으며, 나아가, 광의 입사면과 출사면이 모두 편평한 평면인 투명 판 형상일 수 있다.
- [107] 투명 기체는 통상의 포토리소그래피용 포토 마스크에서 광이 투광되는 기재로 사용되는 물질이면 족하다. 일 예로, 투명 기체는 석영(quartz)일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [108] 투명 기체는 광을 투과하며 마스크에 물리적 통상의 포토리소그래피용 포토 마스크에서 광이 투광되는 기재가 갖는 통상적인 두께를 가지면 족하다. 일

예로, 투명 기재의 두께는 수 μm 내지 수십 mm일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

- [109] 평판형 금속 닻은 투명기재의 광의 출사면에 투명 기재에 접하여 위치할 수 있다. 광 마스크를 이용한 포토레지스트의 노광 및 현상을 수행하는 경우, 평판형 금속 닻의 윤곽(테두리의 모양)과 대응되는 형상의 고리 패턴을 제조할 수 있다.
- [110] 구체적으로, 평판형 금속 닻은 원형; 타원형; 및 다각형;에서 하나 이상 선택되는 형상을 가질 수 있다. 이때, 다각형은 삼각 내지 팔각, 상세하게, 삼각, 사각(직사각 또는 정사각), 오각, 육각, 칠각 또는 팔각을 포함한다. 이에 따라, 원형 고리, 타원형 고리 또는 삼각 내지 팔각의 다각 고리를 패턴화할 수 있다.
- [111] 또한, 광 마스크는 평판형 금속 닻을 일 단위체로, 투명 기재의 광 출사면에 둘 이상의 단위체가 배열된 것일 수 있다. 이러한 평판형 금속 닻의 배열은 규칙적 배열 또는 불규칙적 배열을 포함할 수 있으며, 평판형 금속 닻간의 광학적 간섭이 발생하지 않는 범위 내에서, 평판형 금속 닻의 배열은 패턴화하고자 하는 설계된 구조를 고려하여 적절히 조절될 수 있음은 물론이다.
- [112] 평판형 금속 닻의 금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 및 Au를 포함하는 전이금속; Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb 및 Bi를 포함하는 전이후 금속 및 Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Rb, Sr, Cs 및 Ba를 포함하는 금속;에서 하나 이상 선택될 수 있다. 구체적으로, 평판형 금속 닻의 금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 및 Au를 포함하는 전이금속에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 보다 구체적으로, 평판형 금속 닻의 금속은 Cr일 수 있다.
- [113] 이때, 광 마스크는 포토레지스트 막의 패턴화에 영향을 미치지 않는 영역, 실질적인 일 예로, 투명 기재의 가장자리 영역에, 관계식 3에 따르는 나노갭(에어갭)이 안정적인 기 규정된 값으로 형성되도록 하는 돌출부재를 더 포함할 수 있다.
- [114] 돌출부재는 광 마스크와 포토레지스트 막간의 이격 거리(Gap=광 마스크와 포토레지스트 막간의 거리=평판형 금속 닻과 포토레지스트 막간의 거리)를 조절하는 역할을 수행함에 따라, 돌출부재의 높이는 광 마스크에 형성된 평판형 금속 닻의 높이와 관계식 3에 따른 Gap을 합한 값일 수 있다. 상술한 돌출부재에 의해, 광 마스크를 포토레지스트에 밀착시키는 간단한 방법으로, 정밀하고 재현성 있게 에어갭의 크기를 조절할 수 있다.
- [115] 관계식 3을 만족하도록, 광 마스크를 포토레지스트 막 상에 정렬한 후, 상술한 바와 같이, 적어도 $90\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이상의 광량(dose)으로 광을 조사하여 노광이 수행될 수 있다.
- [116] 이때, 조사되는 광은 자외선(UV)일 수 있으며, 10nm 내지 500nm 의 파장 대역의 자외선일 수 있다. 구체적으로 조사되는 광은 그 중심 파장이 300nm 내지

500nm에 위치할 수 있으며, 보다 구체적으로 중심 파장이 350 내지 380nm, 400 내지 420nm 및/또는 420 내지 450nm에 위치할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 종래 포토리소그래피 공정에서 통상적으로 사용되는 I-line, H-line 및/또는 G-line의 파장을 포함하는 자외선을 이용하여 노광이 수행될 수 있다. 또한, 노광 단계는 포토리소그래피 공정에서 통상적으로 사용되는 광학 수단들을 이용하여 광의 조사가 이루어질 수 있다. 이는, 제1몰드 제조 단계에서, 광 마스크 이외에 종래 포토리소그래피 공정에서 통상적으로 사용되는 포토레지스트 및 노광장치등을 그대로 이용될 수 있음을 의미한다.

[117] 현상 단계는 포토리소그래피 공정에서 통상적으로 사용하는 현상액 및 현상방법을 통해 이루어질 수 있다. 포지티브형 포토레지스트를 사용한 구체적 일 예로, 현상 단계는 노광에 의해 화학적 특성이 변화된 감광성 수지 부분을 녹여 제거하는 용매를 함유하는 현상액을 이용하여, 화학적 특성이 변화된 감광성 수지 부분을 제거함으로써 이루어질 수 있다.

[118] 상술한 제조방법을 이용하는 경우, 지름이 300nm 내지 3 μ m인 평판형 금속 닳이 형성된 광 마스크를 이용하여, 고리의 외경이 금속 닳 지름 기준 70% 내지 200%이며 내경이 금속 닳 지름 기준 5 내지 80%인 고리 패턴의 제조가 가능하며, 그 고리의 폭이 금속 닳 지름 기준 2 내지 48%인 고리 패턴의 제조가 가능하다.

[119]

[120] 제2몰드 제조단계

[121] 제2몰드 제조단계는 고리 형상의 포토레지스트 패턴이 형성된 기판을 제1몰드로 하여 상기 고리 형상의 포토레지스트 패턴이 역전사된 제2몰드를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[122] 제1몰드의 요철이 역전사된 제2몰드는, 고리 형상의 포토레지스트 패턴이 형성된 기판의 표면을 기준으로, 고리 형상 요철을 이루는 볼록부 및 오목부와 상보적인 치수 및 형상을 갖는 오목부 및 볼록부의 요철을 가질 수 있다.

[123] 제2몰드 제조단계 시, 경화능을 갖는 고분자(이하, 경화성 폴리머)를 제1몰드에 도포한 후 이를 경화하고, 제1몰드를 탈리시킴으로써, 제2몰드가 제조될 수 있다.

[124] 경화성 폴리머는 제1몰드와 제2몰드간의 물리적 탈리(분리)가 용이한 탄성을 가지면서도, 기계적, 물리적 강도를 담보할 수 있으며, 경화시 부피 변화가 거의 발생하지 않는 고분자이면 사용 가능하다. 경화성 폴리머는 광 경화성 고분자, 열 경화성 고분자 또는 화학적 경화성 고분자일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 고분자 수지를 용해하는 용매의 휘발 제거에 의해 액상의 고분자 수지가 고상으로 변화하는 것 또한 경화로 해석될 수 있음은 물론이다.

[125] 구체적으로, 경화성 폴리머는 경화 후 유연성 및 탄성이 높은 실록산계 폴리머, 올레핀계 탄성 폴리머 또는 폴리우레탄계 화합물일 수 있다.

[126] 종게는, 경화성 폴리머는 실록산계 폴리머일 수 있으며, 제2몰드는 실록산계 탄성중합체일 수 있다. 실록산계 탄성중합체는 유연성 및 탄성이 매우 높아

물리적 변형에도 쉽게 손상되지 않아 몰드 재료로 적합하며, 나아가, 알려진 바와 같이, 몰드로 사용시 높은 탄성에 의해 전사되는 요철의 각진 모서리들의 곡면화(rounding)가 발생함에 따라, 오목하게 곡률진 바닥면을 갖는 고리 형상 제조에 유리하다. 각진 모서리들의 곡면화가 효과적으로 야기될 수 있도록, 실록산계 탄성 중합체의 탄성계수(25°C, 인장시 탄성계수, ASTM D412)는 0.5 내지 50MPa, 구체적으로는 1 내지 20MPa인 것이 좋다. 실록산계 폴리머는 경화에 의해 상술한 탄성을 갖는 실록산계 탄성 중합체가 제조될 수 있는 물질이면 사용 가능하다. 구체적인 일 예로, 실록산계 폴리머는 지방족 폴리실록산, 방향족폴리실록산 또는 지방족기와 방향족기를 하나의 반복단위 내에 모두 포함하거나 독립적으로 각각 포함하는 실록산 반복단위를 포함하는 폴리실록산일 수 있다. 비한정적인 일 구체예로, 지방족 폴리실록산은, 폴리디메틸실록산, 폴리디에틸실록산, 폴리메틸에틸실록산, 폴리디메틸실록산-co-디에틸실록산, 폴리디메틸실록산-co-에틸메틸실록산 등에서 선택될 수 있으며, 방향족 폴리실록산은 폴리디페닐실록산, 폴리메틸페닐실록산, 폴리에틸페닐실록산, 폴리(디메틸실록산-co-디페닐실록산) 등에서 선택될 수 있다. 지방족기와 방향족기를 하나의 반복단위 내에 모두 포함하거나 독립적으로 각각 포함하는 실록산 반복단위를 포함하는 폴리실록산은 상기 예시된 지방족 실록산의 반복단위 및 방향족 실록산의 반복단위를 모두 포함하거나, 상기 예시된 지방족 치환기와 상기 예시된 방향족 치환기를 하나의 반복단위 내에 위치하는 실리콘 원소에 각각 결합된 형태를 의미하는 것일 수 있으나 이에 한정되진 않는다. 보다 구체적인 일 예로, 실록산계 폴리머는 소프트 리소그래피(soft-lithography)로 미세 패턴을 전사하는 분야에서 통상적으로 사용하는, 실록산계 탄성 중합체가 제조되는 폴리머이면 사용 가능하며, 상용 제품의 일 예로, Dow Corning의 Sylgard® 184등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[127] 경화성 폴리머는 액상 물질일 수 있으며, 상세하게 경화성 폴리머 자체가 액상이거나, 용매에 용해된 용액상 일 수 있다.

[128] 제1몰드에 도포된 경화성 폴리머의 경화가 수행된 후, 경화된 고분자 수지와 제1몰드를 서로 탈리시킴으로써, 제2몰드가 제조될 수 있다. 이러한 탈리는 물리적인 힘의 인가, 화학적인 에칭등을 통해 이루어질 수 있으며, 본 발명이 몰드간의 탈리 방법에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.

[129]

[130] 투명 기판 제조단계

[131] 투명 기판 제조단계는 제조된 제2몰드에 액상의 투명 수지를 도포 및 경화한 후 상기 제2몰드를 제거하여, 상기 제1몰드의 고리 형상의 패턴이 전사되어 고리 형상의 투명 돌출부가 투명 기재와 일체로 형성된 투명 기판을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

- [132] 투명 수지는 경화시, 가시광 내지 근적외선 영역의 광을 투과하는 수지를 의미하며, 상세하게, 0.4 μ m 내지 3 μ m 파장 대역의 광 투과율이 95% 이상인 수지를 의미할 수 있다.
- [133] 투명 수지는 상술한 광학적 특성을 만족하며 경화능을 갖는 수지이면 사용 가능하다. 이러한 수지의 일 예로, 아크릴계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 수지, 폴리우레탄 수지, 올레핀계 수지, 에폭시계 수지, 멜라민계 수지 및 불포화 폴리에스테르계 수지 중 하나 이상 선택되는 수지를 들 수 있다. 이때, 경화능은 자외선(UV)를 포함하는 광 경화능, 열 경화능 또는 화학적 경화능일 수 있으며, 종게는 UV 경화능일 수 있다.
- [134] 종게는, 투명 기판은, 상술한 광학적 투명성을 가지면서도, 실록산계 탄성중합체인 제2몰드와 같이 우수한 탄성 및 유연성을 갖는 폴리우레탄인 것이 좋다. 이러한 경우, 제2몰드와 함께 탄성에 의해 야기되는 표면 장력에 의해 각진 코너의 완곡화(rounding of sharp corner)를 보다 효과적으로 야기할 수 있어, 부드럽게 곡률진 바닥면을 갖는 고리형 돌출부의 제조에 유리하다.
- [135] 보다 구체적으로, 제2몰드는 상술한 실록산계 탄성중합체이며, 투명 기판은 탄성계수(25°C, 인장시 탄성계수, ASTM D412)가 50 내지 1500MPa인 고탄성의 폴리우레탄일 수 있다. 투명 수지는 경화(중합)에 의해 상술한 탄성을 갖는 폴리우레탄이 제조될 수 있는 물질이면 사용 가능하다. 구체적인 일 예로, 투명 수지는 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 다관능 이소시아네이트계 화합물과 2개 이상의 하이드록시기를 함유하는 폴리올계 화합물을 포함할 수 있으며, 이소시아네이트기(-NCO)와 하이드록시기(-OH)의 부가 축합반응의 반응에 의해 경화될 수 있다. 다른 일 예로, 투명 수지는 불포화기를 함유하는 폴리우레탄계 프리폴리머(pre-polymer)와 가교제를 포함할 수 있으며, 프리폴리머와 가교제간의 부가 반응에 의해 경화될 수 있다. 다관능 이소시아네이트계 화합물은 비 한정적인 일 구체예로, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 1,4-디이소시아네이트벤젠(PPDI), 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 3,3'-비톨릴렌-4,4'-디이소시아네이트, 1,3-자일렌 디이소시아네이트, p-테트라메틸자일렌 디이소시아네이트(p-TMXDI), 1,6-디이소시아네이트-2,4,4-트리메틸헥산, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HMDI) 1,4-사이클로헥산 디이소시아네이트(CHDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 또는 4,4'-디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트(H12MDI) 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 폴리올계 화합물은 폴리에스테르 폴리올과 폴리에테르 폴리올로 나눌 수 있다. 폴리에스테르 폴리올은 비 한정적인 일 구체예로, 폴리에틸렌아디페이트, 폴리부틸렌아디페이트, 폴리(1,6-헥사아디페이트), 폴리디에틸렌아디페이트 또는 폴리(e-카프로락톤) 등일 수 있으며, 폴리에테르 폴리올은 비 한정적인 일 구체예로, 폴리에틸렌글리콜, 폴리디에틸렌글리콜,

폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리에틸렌프로필렌글리콜 등일 수 있으나, 이에 한정되진 않는다. 폴리우레탄 프리폴리머는 이소시아네이트기를 함유하는 화합물과 폴리올계 화합물의 종류에 따라 그 구조가 다양하게 달라질 수 있으나, 에틸렌성 불포화기, 보다 상세하게, 비닐기를 함유하는 폴리우레탄계 프리폴리머일 수 있다. 구체적인 일례로 비닐기는 하나의 폴리우레탄 사슬 내에 2 내지 20개 포함될 수 있으나 이에 제한되지는 아니하며, 폴리우레탄의 분자량이 증가할수록 비닐기는 비례하여 20개를 초과하여 증가할 수 있으며, 분자량이 낮은 폴리우레탄의 경우 바람직한 범위는 2 내지 4개를 포함할 수 있다. 이때 가교제는 가황제일 수 있으며, 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 한정하지 않으나, 비 한정적인 일 구체예로, 황함유 유기물 또는 유기과산화물 등을 사용할 수 있다.

- [136] 투명 수지는 액상 물질일 수 있으며, 상세하게 투명 수지 자체가 액상이거나, 용매에 용해된 용액상일 수 있다.
- [137] 투명 기판은 액상의 투명 수지를 제2몰드에 도포(충진) 및 경화한 후, 제2몰드를 탈착시켜 제조할 수 있다. 이때, 투명 기판의 물리적 안정성을 도모하기 위해, 제2몰드에 액상의 투명 수지를 도포한 후 유리와 같이 투명한 지지체를 도포된 투명 수지 상부로 적층한 후, 액상의 투명 수지를 경화시킬 수 있음은 물론이다.
- [138] 제2몰드에 도포(충진)된 투명 수지의 경화가 수행된 후, 경화된 투명 수지와 제2몰드를 서로 탈리시킴으로써, 투명 기판이 제조될 수 있다. 이러한 탈리는 물리적인 힘의 인가, 화학적인 에칭등을 통해 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [139] 이에 따라, 투명 기판은 제1몰드의 고리 형상의 포토레지스트 패턴이 전사되어, 고리 형상의 투명 돌출부가 투명 판 형상의 투명 기재와 일체로 형성된 것일 수 있다. 투명 돌출부는 제1몰드의 고리 형상의 포토레지스트 패턴이 전사되어 형성된 것임에 따라, 300nm 내지 3 μ m인 평판형 금속 닷의 지름 기준, 고리의 외경이 금속 닷 지름 기준 70% 내지 200%이며 내경이 금속 닷 지름 기준 5 내지 80%인 고리 형상일 수 있으며, 그 고리의 폭이 평판형 금속 닷 지름 기준 2 내지 48%일 수 있다. 이때, 상술한 바와 같이, 제2몰드로 실록산계 탄성중합체를 이용하고, 탄성 및 유연성이 높은 폴리우레탄으로 투명 기판을 제조함으로써, 상술한 디멘전의 고리 형상의 포토레지스트 패턴이 전사되면서도, 포토레지스트 패턴의 각진 모서리들이 부드럽게 곡률지도록 전사될 수 있다. 이때, 금속 나노입자들이 용이하게 담지 되면서도 모서리들의 라운딩에 의해 그 바닥면 전체가 오목하게 곡률질 수 있도록, 제1몰드의 고리의 내경이 300nm 내지 2 μ m, 종게는 400nm 내지 1.5 μ m인 것이 좋다.
- [140] 이때, 광 마스크에 다수개의 평판형 금속 닷이 이격 배열되도록 함으로써, 제1몰드에 다수개의 고리 형상이 서로 이격 배열된 포토레지스트 패턴이 형성될 수 있으며, 이러한 포토레지스트 패턴이 투명 돌출부로 전사됨에 따라, 고리

형상의 투명 돌출부 또한, 서로 이격 배열되어 어레이를 형성할 수 있다.

- [141] 고리 형상의 투명 돌출부가 어레이를 형성하는 경우, 투명 돌출부간 광학적 간섭이 발생하지 않고, 서로 독립된 웰을 형성할 수 있는 정도로 이격 배열되는 것이 좋다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 투명 돌출부는 $M \times N$ (M 은 2 이상의 자연수, N 은 2 이상의 자연수) 매트릭스 형태로 이격 배열될 수 있으며, 투명 돌출부간 간격은 수 마이크로 내지 수백 마이크로 이상, 구체적으로 5μ 내지 1mm 일 수 있다.

- [142] 상술한 바와 같이, 고리 형상의 투명 돌출부는 고리의 내부 바닥면이 오목(concave)하게 곡률진 형상을 가질 수 있다. 구체적으로, 바닥면의 중심이 최하부가 되도록 오목하게 곡률진 형상을 가질 수 있다. 이러한 오목하게 곡률진 형상은, 고리의 내부에 이중 물질을 담지하는데 매우 유리하다. 특히 표면 플라즈몬을 발생하는 금속 나노입자들이 고리 내부에 담지되는 경우, 오목하게 곡률진 형상에 의해 물리적으로 금속 나노입자들이 바닥면의 최하부로 모여들며 금속 나노입자간 접촉이 발생할 수 있다. 이에 의해, 단지 고리 내부에 담지되는 금속 나노입자의 개수를 조절하는 것만으로 엄밀하고 재현성 있게 핫 스팟의 종류(입자와 입자간의 물리적 접촉), 핫 스팟의 위치(바닥면의 최하부) 및 핫 스팟의 밀도(입자들의 수에 의해 제어되는 입자들의 접촉 점 수)가 제어될 수 있다.

- [143] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 기관의 제조방법은, 서로 독립된 분석 장(field)을 제공하는 미세 웰 형성이 가능할 뿐만 아니라, 그 투명성에 의해 분석 대상물을 실시간으로 광학적 분석 가능하다. 또한, 후술하는 바와 같이, 제조된 투명 기관은 표면증강 라만산란용 기관으로 매우 효과적으로 활용될 수 있다.

[144]

[145] 표면증강 라만산란용 기관의 제조단계

- [146] 본 발명에 따른 표면증강 라만산란용 기관의 제조방법은 상술한 투명 기관의 제조방법으로 제조된 투명 기관의 고리 형상의 투명 돌출부의 고리 내부에 표면 플라즈몬이 발생하는 금속 나노입자를 위치시키는 단계;를 포함한다.

- [147] 상세하게, 본 발명에 따른 표면증강 라만산란용 기관의 제조방법은 a) 기관 상하기 관계식 1을 만족하는 포토레지스트 막을 형성하는 단계; b) 투명 기재 및 투명 기재의 광의 출사면에 접하여 형성된 평판형 금속 닻을 포함하는 광 마스크를 이용하여, 포토레지스트 막을 노광하고, 노광된 포토레지스트 막을 현상하여, 고리 형상의 패턴을 제조하는 단계; c) 상기 고리 형상의 패턴이 형성된 기관을 제1몰드로 하여 상기 고리 형상의 패턴이 역전사된 제2몰드를 제조하는 단계; d) 상기 제2몰드에 액상의 투명 수지를 충전 및 경화한 후 상기 제2몰드를 제거하여, 상기 고리 형상의 패턴이 전사되어 고리 형상의 투명 돌출부가 투명 기재와 일체로 형성된 투명 기관을 제조하는 단계; 및 e) 제조된 투명 기관의 고리 형상의 투명 돌출부의 고리 내부에 표면 플라즈몬이 발생하는

금속 나노입자를 위치시키는 단계;를 포함할 수 있다.

- [148] 플라즈모닉 분야에서 잘 알려진 바와 같이, 표면 플라즈몬은 나노 디멘전을 갖는 구조체인 금속과 광 간의 상호 작용에 의해, 금속의 자유전자의 집단적 움직임인 플라즈몬이 금속 구조체의 표면에 집중되어 형성되는 현상을 의미한다. 표면 플라즈몬을 발생하는 금속 나노입자는 표면 플라즈몬이 발생하는 것으로 알려진 어떠한 금속의 나노입자이어도 무방하다. 구체적인 일 예로, 표면 플라즈몬을 갖는 금속 나노입자는, 금, 은, 구리, 리튬, 알루미늄 및 이들의 합금등에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [149] 금속 나노입자의 크기는 고리 형상의 투명 돌출부인 미세 웰에 담지될 수 있으며, 다수개의 금속 나노입자가 담지될 경우, 미세 웰의 크기를 고려하여 적절히 조절될 수 있다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 금속 나노입자의 직경은 5nm 내지 500nm, 구체적으로는 20nm 내지 300nm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [150] 고리 형상의 투명 돌출부인 미세 웰에 금속 나노입자를 위치시키기 위해, 종래 알려진 어떠한 방법을 사용하여도 무방하다. 일 예로, 드롭 캐스팅, 스핀 코팅, 중력-유도 프린팅(gravity-driven nanoparticle printing), 디핑등을 이용하여 미세 웰에 금속 나노입자를 담지할 수 있다. 종래는, 고리 형상의 투명 돌출부인 미세 웰에 금속 나노입자를 위치시키는 단계는 투명 기판을 금속 나노입자가 분산된 분산액에 디핑하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 금속 나노입자가 분산된 분산액에 투명 기판을 담근 후 다시 투명 기판을 분산액으로부터 꺼내는 단순한 방법으로 금속 나노입자를 미세 웰 내부에 위치시킬 수 있다. 이러한 디핑법은, 단순하고 저가의 공정임에 따라 제조 공정 구축이 용이하고, 생산 단가의 절감이 가능하며, 생산성을 향상시킬 수 있다. 또한, 분산액 내 금속 나노입자의 농도를 조절함으로써 미세 웰 내부에 위치하는 금속 나노입자의 수를 용이하게 조절할 수 있다.
- [151] 분산액 내 금속 나노입자가 미세 웰 내부로 효과적으로 장입되기 위해, 디핑시, 투명 기판과 상기 분산액의 표면간의 각도가 0 내지 60°로 유지될 수 있다. 즉, 투명 기판을 분산액에 담글 때, 투명 기판과 분산액의 표면이 서로 평행한 상태로 유지되거나, 투명 기판의 투명 기재 표면과 분산액의 표면간의 각도가 60° 이내로 기울어진 상태로 유지될 수 있다
- [152] 상술한 바와 같이, 투명 기판과 상기 분산액의 표면간의 각도가 0 내지 60°로 유지된 상태로 투명 기판이 분산액에 디핑됨에 따라, 미세 웰 내부로 금속 나노입자가 효과적으로 유입될 수 있으며, 유입된 금속 나노입자가 안정적으로 미세 웰 내부에 머무를 수 있다.
- [153] 디핑법을 이용하여 미세 웰 내에 금속 나노입자를 위치시킨 경우, 디핑이 수행된 후, 금속 나노입자 분산액의 분산매를 휘발 제거하는 건조단계가 더 수행될 수 있음은 물론이며, 금속 나노입자가 장입된 미세 웰(금속 나노입자가

미세 웰에 장입된 투명 기관)에 물리적 진동이나 충격을 인가하여, 금속 나노입자가 물리적으로 가장 안정한 배열을 갖도록 할 수 있다. 또한, 금속 나노입자를 미세 웰에 위치시킨 후, 투명 기관의 투명성에 의해 광학적 관찰이 가능함에 따라, 미세 웰 별 각 미세 웰에 위치하는 금속 나노입자의 수를 측정 한 후, 동일한 수의 금속 나노입자가 장입된 미세 웰들을 선별하는 단계가 더 수행될 수 있음은 물론이며, 실질적으로 검출대상물질을 검출하고자 할 때, 동일한 수의 금속 나노입자가 장입된 미세 웰들을 유효한 웰로 사용할 수 있음은 물론이다.

- [154] 고리 형상의 투명 돌출부는 고리의 안쪽 바닥면이 오목(concave)하게 곡률진 형상을 가지며, 상기 바닥면의 곡률진 형상에 의해 금속 나노입자 간 핫스팟이 형성될 수 있다. 즉, 고리 형상의 투명 돌출부인 미세 웰은 웰의 바닥면이 오목하게 곡률진 형상을 가질 수 있으며, 이러한 곡률진 형상에 의해 금속 나노입자가 일정 점(최하부 점)으로 물리적으로 모이게 되어, 금속 나노입자 간 핫스팟이 형성될 수 있다. 이때, 오목하게 곡률진 바닥면의 최하부 점이 웰(고리)의 중심과 일치할 수 있다.
- [155] 오목하게 곡률진 형상에 의해 물리적으로 금속 나노입자들이 바닥면의 최하부로 모여들며 금속 나노입자간 접촉이 발생함에 따라, 미세 웰별로, 금속 나노입자간의 물리적 접촉이라는 동일한 종류의 핫스팟이 형성될 수 있다. 또한, 금속 나노입자의 수에 의해 금속 나노입자간의 접촉점의 수가 제어됨에 따라, 미세 웰별 핫스팟의 수가 엄밀하고 동일하게 제어될 수 있다. 또한, 금속 나노입자들이 바닥면의 최하부로 모여들며 나노입자간의 접촉에 의해 핫스팟이 형성됨에 따라, 핫스팟의 정확한 위치 또한 잘 규정될 수 있다.
- [156] 상술한 바와 같이, 본 발명의 제조방법으로 제조되는 표면증강 라만산란용 기관은 핫스팟의 종류, 핫스팟의 수 및 핫스팟의 위치가 제어된 잘 규정된 구조를 가질 수 있으며, 이에 따라 검출대상물질을 재현성있고 신뢰성있게 검출할 수 있을 뿐만 아니라 정량(절대량) 검출이 가능한 장점이 있다.
- [157] 분산액에 분산되는 금속 나노입자는 그 표면에 검출대상물질과 특이적으로 결합하는 수용체가 형성된 것일 수 있다.
- [158] 구체적인 일 예로, 검출대상물질은 생화학 물질일 수 있으며, 생화학 물질은 세포 구성물질, 유전물질, 탄소화합물, 생물체의 대사, 물질 합성, 물질 수송 또는 신호전달 과정에 영향을 미치는 유기물을 포함한다. 상세하게, 생화학 물질은 고분자 유기물, 유기금속화합물, 펩타이드, 탄수화물, 단백질, 단백질 복합체, 지질, 대사체, 항원, 항체, 효소, 기질, 아미노산, 압타머(Aptamer), 당, 핵산, 핵산 단편, PNA(Peptide Nucleic Acid), 세포 추출물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [159] 수용체와 검출대상물질간의 특이적 결합은 이온 결합, 공유 결합, 수소 결합, 배위 결합 또는 비공유 결합을 포함하며, 구체적으로, 수용체는 효소-기질, 항원-항체, 단백질-단백질 또는 DNA간의 상보적 결합등을 통해 검출대상물질과

특이적 결합 가능한 물질일 수 있다.

[160] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 표면증강 라만산란용 기판을 포함한다.

[161] 본 발명에 따른 표면증강 라만산란용 기판은 투명 판 형상의 투명 기재 및 상기 투명 기재 상, 상기 투명 기재와 일체인 고리 형상의 투명 돌출부가 서로 이격 배열된 고리 어레이를 포함하며, 고리 내부에 표면 플라즈몬이 발생하는 금속 나노입자가 위치할 수 있다.

[162] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란용 기판은 투명 판 형상의 투명 기재 및 투명 기재 상, 투명 기재와 일체인 고리 형상의 투명 돌출부(미세 웰로도 지칭됨) 및 고리 형상의 투명 돌출부의 내부에 위치하는 금속 나노입자를 포함할 수 있다.

[163] 고리 형상의 투명 돌출부는 투명 기재와 일체일 수 있으며, 다수개의 투명 돌출부가 서로 이격 배열되어 어레이를 이룰 수 있다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 투명 돌출부는 $M \times N$ (M 은 2 이상의 자연수, N 은 2 이상의 자연수) 매트릭스 형태로 이격 배열될 수 있으며, 투명 돌출부간 간격은 수 마이크로 내지 수백 마이크로 이상, 구체적으로 $1\mu\text{m}$ 내지 1mm 일 수 있다.

[164] 고리 형상의 투명 돌출부 및 투명 기재는 가시광 내지 근적외선 영역의 광이 투과되는 투명성을 가질 수 있으며, 상세하게, $0.4\mu\text{m}$ 내지 $3\mu\text{m}$ 파장 대역의 광 투과율이 95% 이상일 수 있다. 고리 형상의 투명 돌출부 및 투명 기재는 아크릴계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 수지, 폴리우레탄 수지, 올레핀계 수지, 에폭시계 수지, 멜라민계 수지 및 불포화 폴리에스테르계 수지 중 하나 이상 선택되는 수지일 수 있으며, 종게는, 상술한 고탄성의 폴리우레탄 수지일 수 있다.

[165] 고리 형상의 투명 돌출부는 고리의 외경이 210nm 내지 $6\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 고리의 내경이 15nm 내지 $2.4\mu\text{m}$ 일 수 있고, 고리의 폭이 6nm 내지 $1.44\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 고리의 높이(돌출부의 돌출 높이)는 50nm 내지 500nm 일 수 있다. 종게는, 금속 나노입자가 용이하게 담지되며 고리 형상의 투명 돌출부 바닥면이 전체적으로 곡률지도록, 고리의 내경은 300nm 내지 $2\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[166] 금속 나노입자는 표면 플라즈몬이 발생하는 금속일 수 있으며, 구체적일 일 예로, 금, 은, 구리, 리튬, 알루미늄 및 이들의 합금등에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 금속 나노입자의 직경은 고리 형상의 투명 돌출부 내부 공간을 고려하여 적절히 조절될 수 있으며, 구체적일 일 예로, 5nm 내지 500nm , 구체적으로는 20nm 내지 300nm 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[167] 고리 형상의 투명 돌출부의 고리 내부에 위치하는 금속 나노입자는 1 내지 20개, 균일하고 제어된 핫스팟의 형성 측면에서 2, 3, 4, 5 또는 6개일 수 있다. 또한, 투명 돌출부 별로, 동일한 개수의 금속 나노입자가 투명 돌출부 내부에 위치할 수 있다.

[168] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면증강 라만산란용 기판에서, 고리 형상의 투명

돌출부는 고리의 안쪽 바닥면이 오목(concave)하게 곡률진 형상을 가지며, 바닥면의 곡률진 형상에 의해 금속 나노입자 간 핫스팟이 형성될 수 있다.

- [169] 오목하게 곡률진 바닥면에 의해 물리적으로 금속 나노입자들이 바닥면의 최하부로 모여들며 금속 나노입자간 접촉이 발생함에 따라, 동일한 종류의 핫스팟이, 제어된 밀도(미세웰 별 핫스팟의 수)와 잘 규정된 위치에 형성될 수 있다.
- [170] 금속 나노입자는 그 표면에 검출대상물질과 특이적으로 결합하는 수용체가 형성된 것일 수 있으며, 수용체는 효소-기질, 항원-항체, 단백질-단백질 또는 DNA간의 상보적 결합등을 통해 검출대상물질과 특이적 결합 가능한 물질일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [171] 도 1은 제조된 제1몰드를 관찰한 주사전자 현미경 사진이다. 상세하게, 평판 형태의 석영을 투명 기재로 하여, 투명 기재의 일 면에 높이가 100nm이며 반경이 500nm인 Cr 판(평판형 금속 닷)이 10 μ m 간격으로 규칙적으로 배열 형성되고, 100nm의 갭(에어갭)이 형성되도록 돌출부가 형성된 광 마스크를 이용하였다. 실리콘 웨이퍼인 기재 상 420nm 두께(관계식 1에서 $m=4$)의 포지티브 포토레지스트 막(S1805)을 형성한 후, 광 마스크를 포토레지스트 막에 밀착 정렬하고, 365nm의 자외선을 101mJ/cm²의 광량(dose)으로 조사하여 노광을 수행하고, 이후, 160 초 동안 현상(AZ300MIF)하여 제조된 포토레지스트 패턴을 관찰한 주사전자현미경 사진이다.
- [172] 도 1과 같이, 고가의 PSM이 아닌, 단지 편평한 판 형태의 투명 기재에 평판형 금속 닷이 형성된 마스크를 이용하여, 고리 형태로 포토레지스트가 패턴화됨을 알 수 있으며, 외경이 1.86 μ m이며, 고리의 폭이 667nm인 단층의 미세 고리형 패턴이 제조됨을 알 수 있다.
- [173] 도 2는 도 1에서 관찰한 포토레지스트 패턴과 동일한 방법으로 제조하되, 현상을 62초 동안 수행하여 제조된 포토레지스트 패턴을 관찰한 주사전자현미경 사진이며, 도 3은 도 1에서 관찰한 포토레지스트 패턴과 동일한 방법으로 제조하되, 현상을 17초 동안 수행하여 제조된 포토레지스트 패턴을 관찰한 주사전자현미경 사진이다.
- [174] 도 2 및 도 3에서 알 수 있듯이, 다층 고리 제조 조건으로 노광을 수행한 후, 현상 시간을 조절하여, 동심 구조를 가지며, 상부에 위치할수록 고리의 외경이 작아지는, 다층의 고리 패턴이 제조됨을 알 수 있다.
- [175] 또한, 도 1, 도 2 내지 도 3에 도시한 바와 같이, 다층 고리 구조로 노광 영역이 형성되도록 노광을 수행한 후, 단지 현상 시간을 조절하여, 단층, 2층 또는 3층 구조의 고리형 패턴이 제조됨을 알 수 있다.
- [176] 나아가, 도 3에서 알 수 있듯이, 직경이 1000nm인 평판형 금속 닷이 형성된 광 마스크를 이용하여, 외경이 955nm 및 외경이 805nm인, 평판형 금속 닷보다도 크기가 작은 고리 패턴이 제조됨을 알 수 있다.
- [177] 또한, 도 1에서 관찰한 포토레지스트 패턴과 동일한 방법으로 제조하되,

조사되는 광의 광량이 $111\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 되도록 노광을 수행한 결과, 현상 시간과 무관하게 단층 고리 형태의 포토레지스트 패턴이 제조되는 것을 확인하였다.

[178] 도 4는 제조된 표면증강 라만산란용 기판을 관찰한 주사전자현미경 사진이다.

상세하게, 도 1의 제1몰드에 경화능을 갖는 폴리디메틸실록산의 프리폴리머(Dow Corning, Sylgard® 184, instruction에 따라 10:1 질량비로 프리폴리머와 경화제 혼합)를 도포한 후 70°C 에서 1시간 동안 경화한 후 탈리시켜 탄성계수가 약 1.7MPa 인 폴리디메틸실록산 탄성중합체인 제2몰드를 제조하였다. 이후, 제조된 제2몰드에 자외선 경화능을 갖는 폴리우레탄의 프리폴리머(Norland, NOA 61)를 도포한 후 유리 기판을 덮고, $32\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선을 3분 동안 조사하여 경화한 후 탈리시켜 탄성계수가 $1,034\text{MPa}$ 인 폴리우레탄 투명 기판을 제조하였다. 제조된 폴리우레탄 투명 기판을 100nm 직경의 금 나노입자가 5.6×10^9 개/ml로 분산된 금 나노입자 분산액에 45° 각도로 담근 후, 45° 의 각도를 유지하며 $20\mu\text{m}/\text{s}$ 로 끌어올리고 건조시켜 고리형 돌출부 내부에 금 나노입자가 담지된 투명기판을 제조하였다. 도 4에서 알 수 있듯이, 제1몰드의 고리 형상의 포토레지스트 패턴이 전사된 고리 형상의 돌출부가 일체로 형성된 투명 기판이 제조됨을 알 수 있으며, 탄성에 의해 모서리들이 곡률지며, 고리 내부의 바닥면이 오목하게 곡률진 것을 알 수 있다. 또한, 바닥면이 오목하게 곡률짐에 따라, 고리 내부에 담지된 금 나노입자들이 오목한 바닥의 최하부에 모여서 서로간 물리적 접촉이 발생함을 알 수 있다.

[179] 도 5 내지 도 7은 제조된 다른 표면증강 라만산란용 기판을 관찰한 주사전자현미경 사진으로, 도 4의 표면증강 라만산란용 기판과 동일하게 제조하되, 오목하게 곡률진 바닥면의 중심에 금 나노입자들이 모여 금속 나노입자간 물리적 접촉이 안정적으로 이루어지는 것을 확인하기 위해, 제조된 투명 기판에 1개(도 5), 2개(도 6) 또는 3개(도 7)의 금속 나노입자를 위치시킨 후 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 도 5 내지 도 7에서 알 수 있듯이, 고리 중심이 최하부이며 오목하게 곡률진 바닥면을 갖는 고리형 돌출부들이 재현성 있게 형성됨을 알 수 있으며, 오목하게 곡률진 바닥면에 의해 금속 나노입자들의 개수와 무관하게 안정적으로 금속 나노입자들간의 물리적 접촉이 이루어짐을 알 수 있다.

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

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

[182]

청구범위

[청구항 1]

- a) 기판 상 하기 관계식 1을 만족하는 포토레지스트 막을 형성하는 단계;
- b) 투명 기재 및 투명 기재의 광의 출사면에 접하여 형성된 평판형 금속 닷(plate-type metal dot)을 포함하는 광 마스크를 이용하여, 포토레지스트 막을 노광하고, 노광된 포토레지스트 막을 현상하여, 고리 형상의 패턴을 제조하는 단계;
- c) 상기 고리 형상의 패턴이 형성된 기판을 제1몰드로 하여 상기 고리 형상의 패턴이 역전사된 제2몰드를 제조하는 단계; 및
- d) 상기 제2몰드에 액상의 투명 수지를 충전 및 경화한 후 상기 제2몰드를 제거하여, 상기 고리 형상의 패턴이 전사되어 고리 형상의 투명 돌출부가 투명 기재와 일체로 형성된 투명 기판을 제조하는 단계;
- 를 포함하는 고리 형상의 패턴이 구비된 투명 기판의 제조방법.
(관계식 1)

$$D=m*(\lambda/2n)$$

(D는 포토레지스트 막의 두께이며, n은 포토레지스트의 굴절률이며, λ 는 노광시 조사되는 광의 파장이며, m은 1 이상의 자연수이다)

[청구항 2]

- 제 1항에 있어서,
상기 b) 단계에서, 상기 광 마스크는 하기 관계식 2를 만족하며,
상기 광 마스크와 상기 포토레지스트 막 간의 간격은 하기 관계식 3을 만족하는 투명 기판의 제조방법.
(관계식 2)

$$150\text{nm} \leq R \leq 1.5\mu\text{m}$$

(관계식 2에서, R은 평판형 금속 닷의 반지름이다)

(관계식 3)

$$\text{Gap} \leq 200 \text{ nm}$$

(관계식 3에서, Gap는 광 마스크와 포토레지스트 막간의 이격 거리이다)

[청구항 3]

- 제 1항에 있어서,
상기 b) 단계에서, 지름이 300nm 내지 $3\mu\text{m}$ 인 평판형 금속 닷이 형성된 광 마스크를 이용하여, 고리의 외경이 금속 닷 지름 기준 70% 내지 200%이고, 내경이 금속 닷 지름 기준 5 내지 80%이며, 고리의 폭이 금속 닷 지름 기준 2 내지 48%인 고리 형상의 패턴이 제조되는 투명 기판의 제조방법.

[청구항 4]

- 제 1항에 있어서,

- [청구항 5] 상기 제2몰드는 실록산계 탄성중합체인 투명 기관의 제조방법.
제 4항에 있어서,
상기 투명 기관은 폴리우레탄인 투명 기관의 제조방법.
- [청구항 6] 제 5항에 있어서,
상기 d) 단계에서, 투명 돌출부의 고리의 안쪽 바닥면이
오목(concave)하게 곡률진 고리 형상의 패턴이 제조되는 투명
기관의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 b) 단계에서, 상기 고리 형상의 패턴은 단층 고리 형상 또는
둘 이상의 고리가 적층된 다층 고리 형상이며, 상기 다층 고리
형상의 각 고리는 동심구조를 가지며, 광 조사 방향으로의
투사(projection) 이미지 상, 상부 고리가 하부 고리 내부에
위치하는 투명 기관의 제조방법.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
상기 b) 단계에서, 상기 평판형 금속 닛의 금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn,
Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta,
W, Re, Os, Ir, Pt 및 Au를 포함하는 전이금속; Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb
및 Bi를 포함하는 전이후 금속; 및 Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Rb, Sr, Cs
및 Ba를 포함하는 금속;에서 하나 이상 선택되는 투명 기관의
제조방법.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 b) 단계에서, 상기 노광시 조사되는 광은 자외선(UV)이며, 90
나지 110 mJ/cm²의 광량으로 조사되는 투명 기관의 제조방법.
- [청구항 10] 제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 따른 투명 기관의
제조방법으로 제조된 투명 기관의 고리 형상의 투명 돌출부의
고리 내부에 표면 플라즈몬이 발생하는 금속 나노입자를
위치시키는 단계;를 포함하는 표면증강 라만산란용 기관의
제조방법.
- [청구항 11] 제 10항에 있어서,
상기 고리 형상의 투명 돌출부는 고리의 안쪽 바닥면이
오목(concave)하게 곡률진 형상을 가지며, 상기 바닥면의 곡률진
형상에 의해 물리적으로 접촉하는 금속 나노입자에 의해 핫스팟이
형성되는 표면증강 라만산란용 기관의 제조방법.
- [청구항 12] 제 10항에 있어서,
상기 금속 나노입자의 표면에는 검출대상물질과 특이적으로
결합하는 수용체가 형성된 표면증강 라만산란용 기관의 제조방법.
- [청구항 13] 제 10항에 있어서,
상기 금속 나노입자를 위치시키는 단계, 상기 투명 기관을 상기

금속 나노입자가 분산된 분산액에 디핑하는 단계를 포함하는 표면증강 라만산란용 기판의 제조방법.

[청구항 14] 제 13항에 있어서,
상기 디핑시, 상기 투명 기판과 상기 분산액의 표면간의 각도가 0 내지 60°로 유지되는 표면증강 라만산란용 기판의 제조방법.

[청구항 15] 투명 판 형상의 투명 기재 및 상기 투명 기재 상, 상기 투명 기재와 일체인 고리 형상의 투명 돌출부가 서로 이격 배열된 어레이를 포함하며, 고리 형상의 고리 내경은 300nm 내지 2 μ m이며, 고리 내부에 표면 플라즈몬이 발생하는 금속 나노입자가 위치하는 표면증강 라만산란용 기판.

[청구항 16] 제 15항에 있어서,
상기 고리 형상의 투명 돌출부는 고리의 안쪽 바닥면이 오목(concave)하게 곡률진 형상을 가지며, 상기 바닥면의 곡률진 형상에 의해 물리적으로 접촉하는 금속 나노입자에 의해 핫스팟이 형성되는 표면증강 라만산란용 기판.

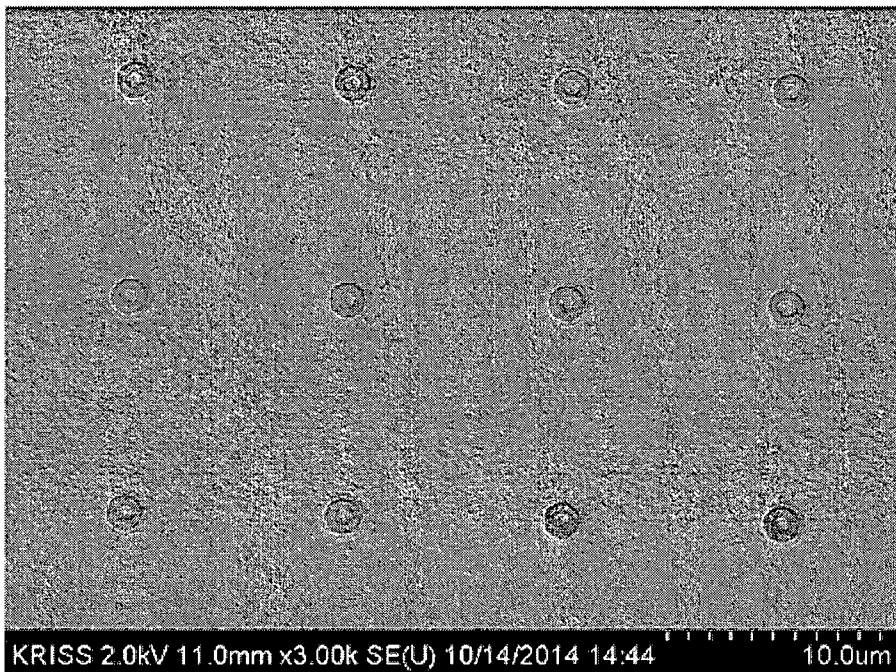
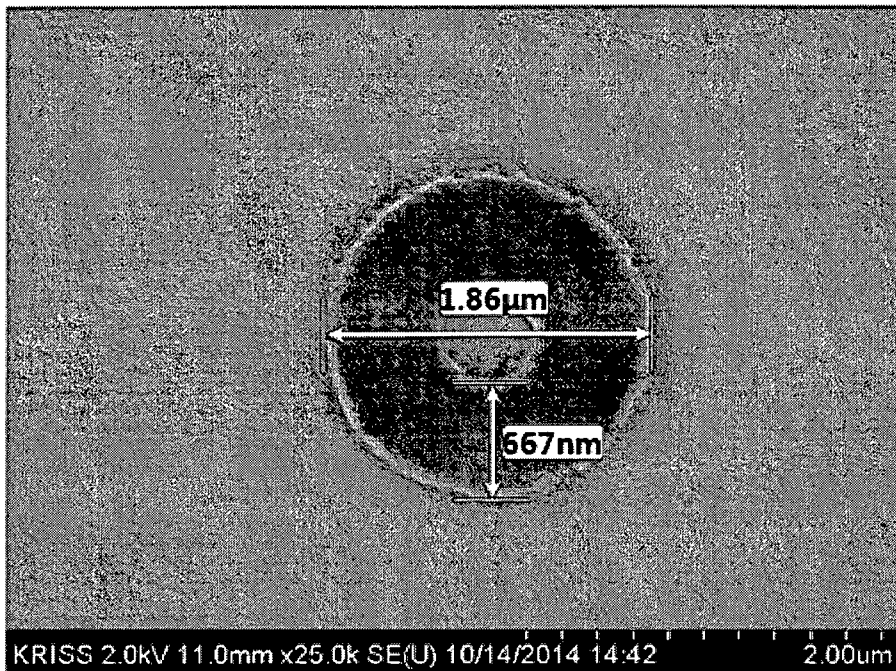
[청구항 17] 제 15항에 있어서,
상기 어레이의 투명 돌출부는 고리 내부에 동일한 수의 금속 나노입자가 위치하는 표면증강 라만산란용 기판.

[청구항 18] 제 15항에 있어서,
상기 투명 돌출부의 고리 내부에 위치하는 금속 나노입자의 수는 2 내지 6개인 표면증강 라만산란용 기판.

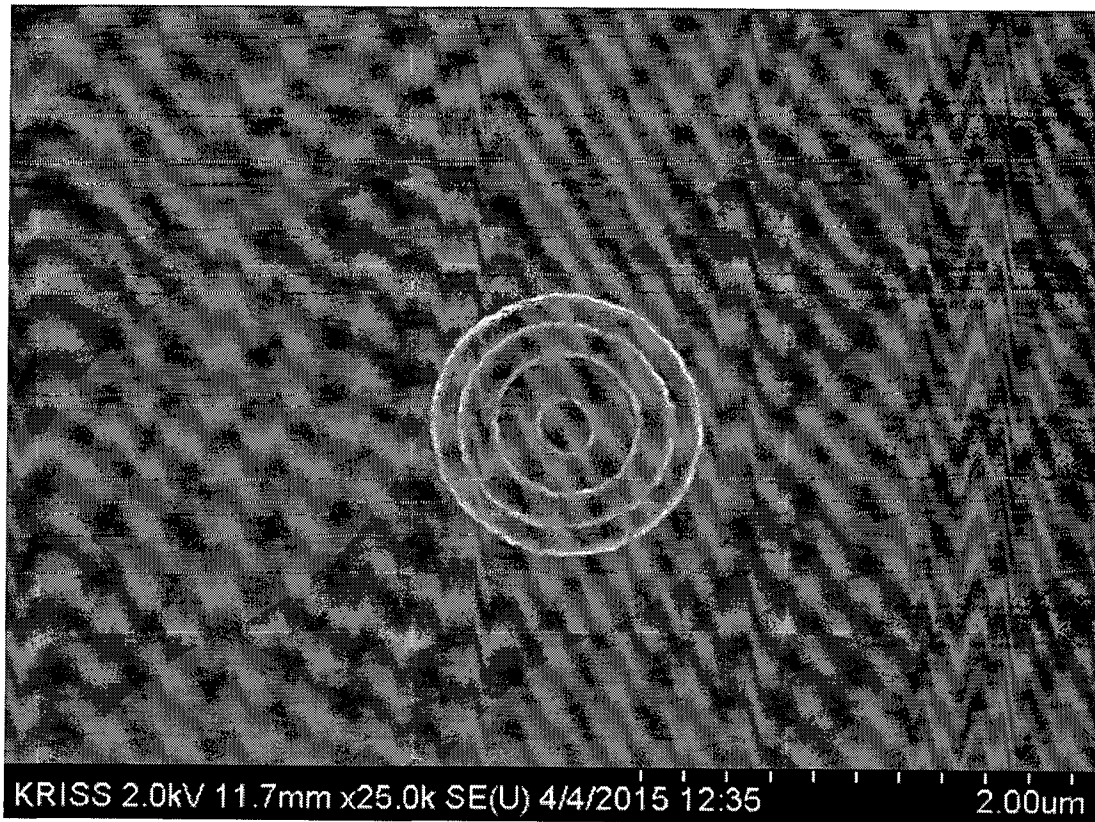
[청구항 19] 제 15항에 있어서,
상기 금속 나노입자의 표면에는 검출대상물질과 특이적으로 결합하는 수용체가 형성된 표면증강 라만산란용 기판.

【도면】

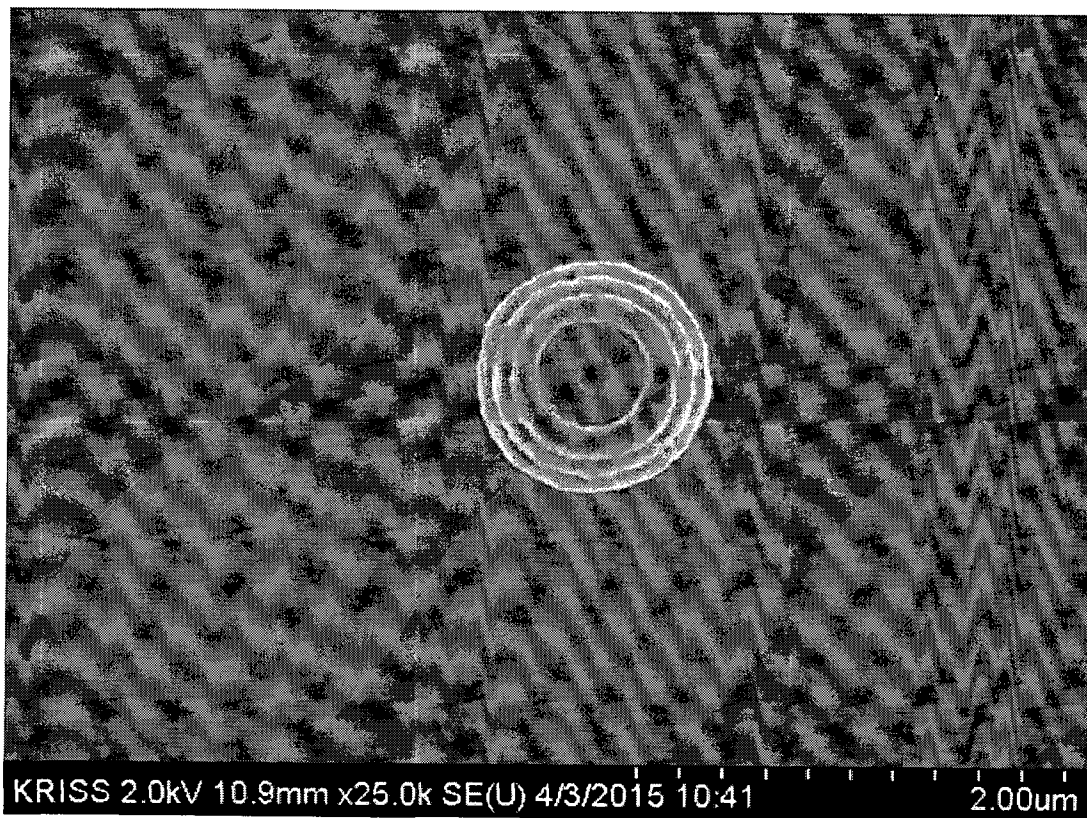
【도 1】



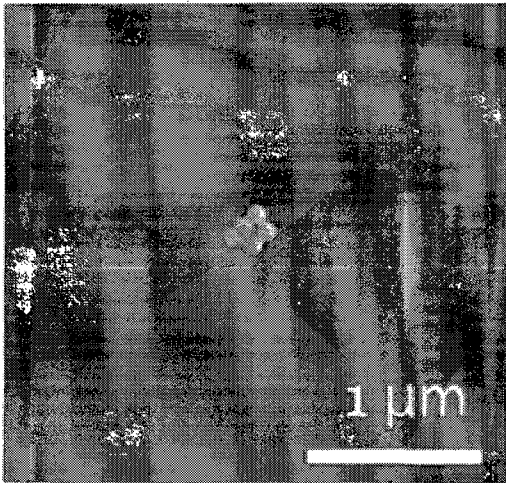
【도 2】



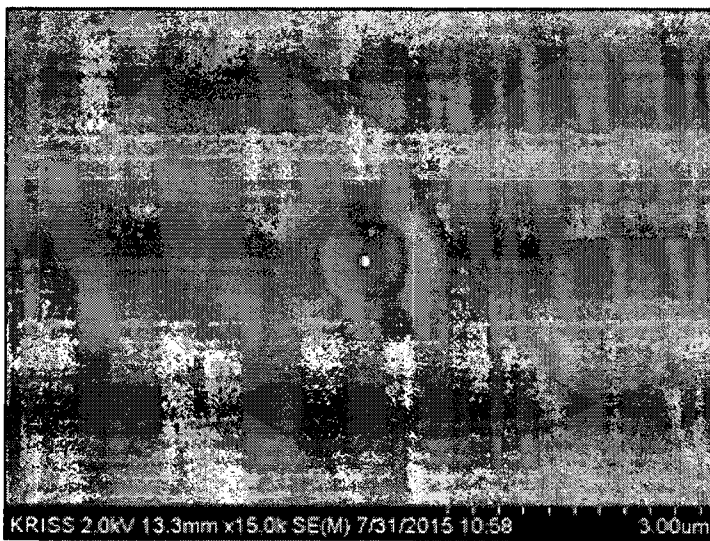
【도 3】



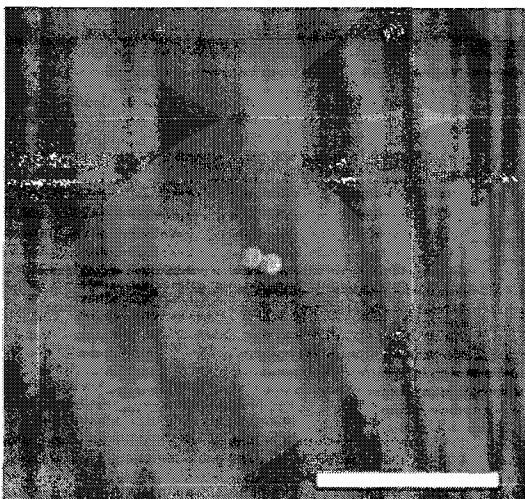
【도 4】



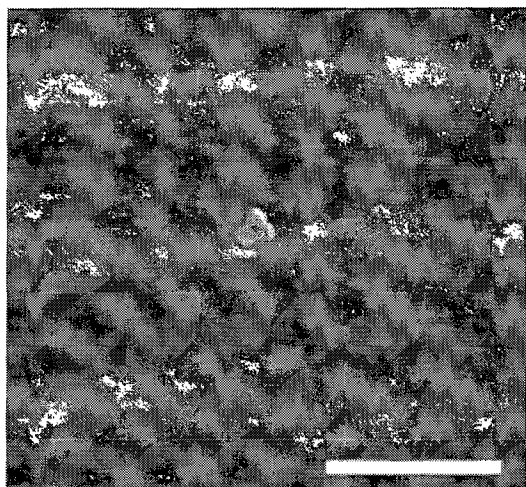
【도 5】



【도 6】



【도 7】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/010193**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 21/027(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)

H01L 21/027; B29C 35/02; G01J 3/44; C40B 30/10; G01N 21/65; C40B 60/12

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: surface enrichment, raman scattering, ring, mold, substrate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014-0198314 A1 (LI, Zhiyong et al.) 17 July 2014 See abstract, paragraphs [0010]-[0045] and figures 1A-3C.	15,19
Y		16-18
A		1-14
Y	US 2011-0317160 A1 (LI, Zhiyong et al.) 29 December 2011 See abstract, paragraphs [0012]-[0030] and figures 1-4G.	16-18
A	KR 10-2013-0003141 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 09 January 2013 See abstract, paragraphs [0025]-[0049] and figures 1-10.	1-19
A	US 2012-0071352 A1 (LIAO, Jiunn-Der et al.) 22 March 2012 See abstract, paragraphs [0030]-[0031] and figures 1A-2.	1-19
A	CN 104730059 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 24 June 2015 See abstract, paragraphs [0050]-[0053] and figure 1.	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“T” 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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 JUNE 2016 (13.06.2016)

Date of mailing of the international search report

13 JUNE 2016 (13.06.2016)

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/KR2015/010193

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2014-0198314 A1	17/07/2014	CN 103930780 A EP 2769214 A1 EP 2769214 A4 JP 2014-530369 A TW 201319566 A WO 2013-058739 A1	16/07/2014 27/08/2014 08/04/2015 17/11/2014 16/05/2013 25/04/2013
US 2011-0317160 A1	29/12/2011	CN 102348966 A EP 2406601 A1 EP 2406601 A4 US 8810788 B2 WO 2010-104520 A1	08/02/2012 18/01/2012 28/11/2012 19/08/2014 16/09/2010
KR 10-2013-0003141 A	09/01/2013	KR 10-1243634 B1	15/03/2013
US 2012-0071352 A1	22/03/2012	TW 201211537 A TW 1487910 B	16/03/2012 11/06/2015
CN 104730059 A	24/06/2015	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**H01L 21/027(2006.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 21/027; B29C 35/02; G01J 3/44; C40B 30/10; G01N 21/65; C40B 60/12

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: 표면증강, 라만산란, 고리, 몰드, 기관

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2014-0198314 A1 (ZHIYONG LI 등) 2014.07.17 요약, 단락 [0010]-[0045] 및 도면 1A-3C 참조.	15, 19
Y		16-18
A		1-14
Y	US 2011-0317160 A1 (ZHIYONG LI 등) 2011.12.29 요약, 단락 [0012]-[0030] 및 도면 1-4G 참조.	16-18
A	KR 10-2013-0003141 A (포항공과대학교 산학협력단) 2013.01.09 요약, 단락 [0025]-[0049] 및 도면 1-10 참조.	1-19
A	US 2012-0071352 A1 (JIUNN-DER LIAO 등) 2012.03.22 요약, 단락 [0030]-[0031] 및 도면 1A-2 참조.	1-19
A	CN 104730059 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 2015.06.24 요약, 단락 [0050]-[0053] 및 도면 1 참조.	1-19

☐ 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

2016년 06월 13일 (13.06.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 06월 13일 (13.06.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김기호

전화번호 +82-42-481-8691



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2014-0198314 A1	2014/07/17	CN 103930780 A EP 2769214 A1 EP 2769214 A4 JP 2014-530369 A TW 201319566 A WO 2013-058739 A1	2014/07/16 2014/08/27 2015/04/08 2014/11/17 2013/05/16 2013/04/25
US 2011-0317160 A1	2011/12/29	CN 102348966 A EP 2406601 A1 EP 2406601 A4 US 8810788 B2 WO 2010-104520 A1	2012/02/08 2012/01/18 2012/11/28 2014/08/19 2010/09/16
KR 10-2013-0003141 A	2013/01/09	KR 10-1243634 B1	2013/03/15
US 2012-0071352 A1	2012/03/22	TW 201211537 A TW 1487910 B	2012/03/16 2015/06/11
CN 104730059 A	2015/06/24	없음	