(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0081200
(43) 공개일자 2025년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2017.01) *C23C 14/14* (2006.01)
C23C 14/24 (2006.01) *C23C 14/30* (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) *C23C 14/58* (2006.01)
B82Y 30/00 (2017.01) *B82Y 40/00* (2017.01)
(52) CPC특허분류
B82B 3/0009 (2013.01)
C23C 14/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0169302
(22) 출원일자 2023년11월29일
심사청구일자 2023년11월29일

(71) 출원인
한림대학교 산학협력단
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
(72) 발명자
이종민
강원특별자치도 춘천시 봉의산길22번길 16
김민준
대전광역시 유성구 장대로80번길 85
안현주
대전광역시 동구 매봉로 14
(74) 대리인
김종석

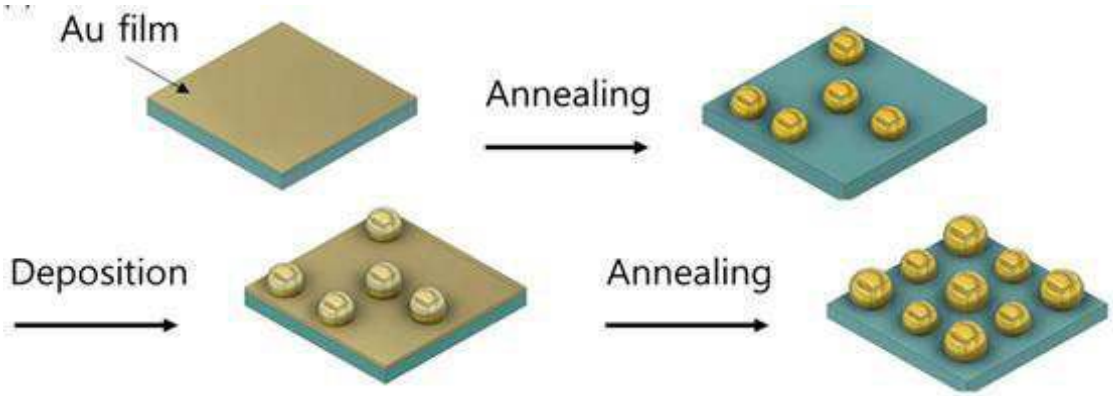
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **개선된 다중 열처리 방식으로 제작된 복합 플라즈모닉 구조체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 개선된 다중 열처리 방식으로 제작된 복합 플라즈모닉 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 증착-열처리 사이클을 반복하여 금 나노 입자의 크기와 밀도를 정밀하게 제어할 수 있는 복합 플라즈모닉 구조체 및 제조방법에 관한 것이다. 이 공정은 기판 위에 금 박막을 증착하고 열처리하는 과정을 반복하는 방식으로 이루어진다. 이 증착-열처리 사이클을 반복하면 금 나노 입자의 수를 늘릴 수 있어 표면 커버리지와 핫스팟의 수도 증가한다. 중요한 것은 큰 금속 나노입자 주변에 작은 나노입자들이 배치되는 형태로 제작이 가능하다는 점이다. 6인치 웨이퍼 수준에서 기판의 가장자리와 중앙 사이에 변동이 없는 균일한 입자 분포를 달성할 수 있다. 이 방법은 리소그래피나 화학 합성을 사용하지 않고도 넓은 면적에 걸쳐 플라즈몬 분자의 밀도와 분포를 조작하여 플라즈몬 특성을 개선할 수 있는 시간 및 비용 효율적인 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 14/24 (2013.01)
C23C 14/30 (2013.01)
C23C 14/34 (2013.01)
C23C 14/5806 (2013.01)
B82Y 30/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1485018814
과제번호 ARQ202201587001
부처명 환경부
과제관리(전문)기관명 한국환경산업기술원
연구사업명 지중환경오염위해관리기술개발사업
연구과제명 친환경-생분해 박테리오파지 나노구조 센서 기반 휴대용 토양오염물질 측정 IoT디바이스 및 필터 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 한림대학교 산학협력단
연구기간 2022.04.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판 위에 투명 유전체 물질을 증착하여 유전체층을 형성하는 제 1단계;

상기 유전체층 위에 1차 금속 박막을 증착하는 제 2단계;

상기 1차 금속 박막에 열처리 공정을 통해 1차 금속 나노입자를 형성하는 제 3단계;

상기 1차 금속 나노입자들이 형성된 상기 기판 위에 2차 금속 박막을 증착하는 제 4단계; 및

상기 증착된 2차 금속 박막에 열처리 공정을 통해 2차 금속 나노입자를 형성하는 제 5단계를 포함하는 복합 플라즈모닉 구조체 제조 방법

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 1차 금속 박막 또는 상기 2차 금속 박막의 두께를 조절하여 상기 1차 금속 나노입자 또는 상기 2차 나노입자의 크기 및 밀도를 제어하는 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체 제조 방법

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 기판은 실리콘, 알루미나, 고분자 및 유리로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체 제조 방법

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 투명 유전체 물질은 이산화규소(SiO_2), 질화실리콘(SiN_x), 하프늄옥사이드(HfO_x) 및 알루미늄옥사이드(AlO_x)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체 제조방법

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 유전체층의 두께는 200 내지 400nm 인 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체 제조방법

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 1차 금속 박막 및 상기 2차 금속 박막은 금, 은, 백금, 알루미늄, 철, 아연, 구리, 주석, 청동, 황동 및 니켈로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체 제조방법

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 1차 금속 박막 및 상기 2차 금속 박막의 두께는 5 내지 20 ㎚인 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체 제조방법

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 1차 금속 박막 및 상기 2차 금속 박막을 증착하는 방법은 전자빔 증착, 열 증착 및 스퍼터링 증착으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 수행하는 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체 제조방법

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 제 3단계 및 상기 제 5단계의 열처리 공정은 700 내지 900 ℃에서 1 내지 5분간 수행하는 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체 제조방법

청구항 10

기판;

상기 기판 위에 증착된 유전체층; 및

상기 유전체층 위에 형성된 금속 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 기판은 상기 기판은 실리콘, 알루미나, 고분자 및 유리로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 투명 유전체 물질은 이산화규소(SiO_2), 질화실리콘(SiN_x), 하프늄옥사이드(HfO_x) 및 알루미늄옥사이드(AlO_x)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체 제조방법

청구항 13

제 10항에 있어서,

상기 유전체층의 두께는 200 내지 400㎚ 인 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체

청구항 14

제 10항에 있어서,

상기 금속 나노입자의 금속은 금, 은, 백금, 알루미늄, 철, 아연, 구리, 주석, 청동, 황동 및 니켈로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체

청구항 15

제 10항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 큰 금속 나노입자 주변에 작은 나노입자들이 배치되는 형태인 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 큰 금속 나노입자의 평균 입도는 70 내지 200 nm이고, 상기 작은 나노입자의 평균 입도는 20 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 복합 플라즈모닉 구조체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 개선된 다중 열처리 방식을 통해 플라즈몬 나노 구조의 크기와 밀도를 제어할 수 있는 복합 플라즈모닉 구조체 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 플라즈몬 분자로 알려진 나노 크기의 금속 구조의 플라즈몬 특성은 플라즈몬으로 알려진 금속 내 자유 전자의 집단 진동으로 인한 독특한 광학 특성으로 인해 큰 주목을 받고 있다. 특히 재료 과학에서는 향상된 빛과 물질의 상호작용을 통해 생물학에서 물리학에 이르기까지 다양한 분야에 혁신을 가져온 새로운 기술이 탄생했다. 이러한 특성은 광전지, 형광 감지, 표면 강화 라만 산란과 같은 다양한 응용 분야에서 발견되었다. 플라즈몬 분자는 생의학 진단, 환경 모니터링과 같은 과학 분야에서 전례 없는 감도와 특이성을 가능하게 했다. 플라즈몬 분자의 크기, 모양, 구성을 조작하면 다양한 분야에서 응용할 수 있는 수많은 기회를 얻을 수 있다.

[0004] 플라즈몬의 특성은 기하학적 구조에 매우 민감하게 영향을 받는다. 이 때문에 연구자들은 플라즈몬 분자를 제조하기 위해 화학 합성, 리소그래피, 디웨팅 등 플라즈몬 나노 구조의 크기와 밀도를 제어하기 위한 다양한 접근법을 탐구해 왔다. 용액에서 합성된 나노 입자는 재현성과 균질성이 높다. 그러나 나노 입자를 정렬하기 위해서는 기판과의 화학적 또는 기타 상호 작용이 필요하다. 또한 기판에 정밀한 구조를 그릴 수 있는 리소그래피 기반 공정의 경우 저비용, 대면적 제작에 어려움을 겪고 있다.

[0005] 디웨팅 방식은 얇은 금속막을 열처리하여 대면적에 나노 입자를 생성할 수 있다. 나노 입자의 크기와 분포는 기판 표면의 거칠기, 박막의 두께, 열처리 온도와 시간에 따라 조절할 수 있다. 그러나 자체 조립된 나노 입자의 크기 분포, 개수, 가장 가까운 입자 사이의 평균 거리 등을 동시에 만족시키는 것은 매우 어렵다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2017-0008045호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-1393200호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 개선된 다중 열처리 방식을 통해 금 나노 입자의 크기와 밀도를 정밀하게 제어할 수 있는 복합 플라즈모닉 구조체를 제공함에 있다.

[0009] 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 기판 위에 투명 유전체 물질을 증착하여 유전체층을 형성하는 제 1단계; 상기 유전체층 위에 1차 금속 박막을 증착하는 제 2단계; 상기 1차 금속 박막에 열처리 공정을 통해 1차 금속 나노입자를 형성하는 제 3단계; 상기 1차 금속 나노입자들이 형성된 상기 기판 위에 2차 금속 박막을 증착하는 제 4단계; 및 상기 증착된 2차 금속 박막에 열처리 공정을 통해 2차 금속 나노입자를 형성하는 제 5단계를 포함하는 복합 플라즈모닉 구조체 제조 방법을 제공한다.

[0012] 상기 1차 금속 박막 또는 상기 2차 금속 박막의 두께를 조절하여 상기 1차 금속 나노입자 또는 상기 2차 나노입자의 크기 및 밀도를 제어할 수 있다.

[0013] 상기 기판은 실리콘, 알루미나, 고분자 및 유리로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0014] 상기 투명 유전체 물질은 이산화규소(SiO_2), 질화실리콘(SiN_x), 하프늄옥사이드(HfO_x) 및 알루미늄옥사이드(AlO_x)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0015] 상기 유전체층의 두께는 200 내지 400nm 일 수 있다.

[0016] 상기 1차 금속 박막 및 상기 2차 금속 박막은 금, 은, 백금, 알루미늄, 철, 아연, 구리, 주석, 청동, 황동 및 니켈로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0017] 상기 1차 금속 박막 및 상기 2차 금속 박막의 두께는 5 내지 20 nm일 수 있다.

[0018] 상기 1차 금속 박막 및 상기 2차 금속 박막을 증착하는 방법은 전자빔 증착, 열 증착 및 스퍼터링 증착으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 수행할 수 있다.

[0019] 상기 제 3단계 및 상기 제 5단계의 열처리 공정은 700 내지 900 ℃에서 1 내지 5분간 수행할 수 있다.

[0020] 또한 본 발명은 기판; 상기 기판 위에 증착된 유전체층; 및 상기 유전체층 위에 형성된 금속 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체를 제공한다.

[0021] 상기 기판은 상기 기판은 실리콘, 알루미나, 고분자 및 유리로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0022] 상기 투명 유전체 물질은 이산화규소(SiO_2), 질화실리콘(SiN_x), 하프늄옥사이드(HfO_x) 및 알루미늄옥사이드(AlO_x)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0023] 상기 유전체층의 두께는 200 내지 400nm 일 수 있다.

[0024] 상기 금속 나노입자의 금속은 금, 은, 백금, 알루미늄, 철, 아연, 구리, 주석, 청동, 황동 및 니켈로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0025] 상기 금속 나노입자는 큰 금속 나노입자 주변에 작은 나노입자들이 배치되는 형태일 수 있다.

[0026] 상기 큰 금속 나노입자의 평균 입도는 70 내지 200 nm이고, 상기 작은 나노입자의 평균 입도는 20 내지 100 nm

일 수 있다.

발명의 효과

[0028] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 플라즈모닉 단일 구조 주변에 작은 입자들이 나노갭을 이루는 복합구조를 형성하여 더 우수한 특성을 나타내는 플로즈모닉 구조체를 제공할 수 있다.

[0029] 본 발명에 따르면, 리소그래피나 화학 합성을 사용하지 않고도 넓은 면적에 걸쳐 플라즈몬 분자의 밀도와 분포를 조작하여 플라즈몬 특성을 개선할 수 있는 플라즈모닉 구조체를 제공할 수 있다.

[0031] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 두 번의 디웨팅 공정을 나타내는 개략도이다.

도 2는 (a) 첫 번째 (b) 두 번째 디웨팅 직후 금 나노입자의 SEM 이미지이다.

도 3은 (a) 8 nm, (b) 10nm, (c) 12nm 및 (d) 14nm 두께의 금 박막을 한번 디웨이팅한 후 금 나노 입자의 SEM 이미지와 박막 두께별 (e) 평균 입자 크기 및 (f) 금 나노입자 입도 분포 및 커버리지이다.

도 4는 10 nm 금 단일 디웨팅 기판에 8, 10, 12, 14nm 필름이 추가로 증착된 이중 디웨팅된 금 나노 입자의 크기 분포와 평면 및 경사면 SEM 이미지이다.

도 5는 (a) 1차 및 2차 디웨팅한 금 나노입자 기판의 암시야 산란 스펙트럼, (b) 하단 패싯이 20%인 직경 100nm 입자, (c) 직경 100nm의 패싯 입자에 의해 형성된 5nm 간격의 이합체에서의 전기장 분포, (d) 직경 100nm 입자 1개와 직경 30nm 입자 1개로 구성된 갭에서의 전기장 분포, (e) 직경 100nm 입자 1개와 직경 30nm 입자 2개로 구성된 갭에서의 전기장 분포 및 (f) 직경 100nm 입자 1개와 직경 30nm 입자 3개로 구성된 갭에서의 전기장 분포이다.

도 6은 (a) 각 기판에 대해 측정된 벤젠에티올의 SERS 스펙트럼, (b) 벤젠에티올의 1072cm-1 피크(검은색 사각형)의 SERS 강도와 13 μm^2 영역(빨간색 원)에서 핫스팟 수(10 nm 미만의 간격), (c) 1mm 간격으로 8nm 추가 증착을 통해 두 번 디웨팅한 4cm x 4cm 대면적 기판의 라만 매핑 데이터 및 (d) 라만 매핑에서 얻은 SERS 강도 히스토그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0035] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0036] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0037] 아래에서는 첨부한 도면을 참고하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을

가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0039] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

[0041] 본 발명은 기판 위에 투명 유전체 물질을 증착하여 유전체층을 형성하는 제 1단계; 상기 유전체층 위에 1차 금속 박막을 증착하는 제 2단계; 상기 1차 금속 박막에 열처리 공정을 통해 1차 금속 나노입자를 형성하는 제 3단계; 상기 1차 금속 나노입자들이 형성된 상기 기판 위에 2차 금속 박막을 증착하는 제 4단계; 및 상기 증착된 2차 금속 박막에 열처리 공정을 통해 2차 금속 나노입자를 형성하는 제 5단계를 포함하는 복합 플라즈모닉 구조체 제조 방법을 제공한다.

[0042] 상기 1차 금속 박막 또는 상기 2차 금속 박막의 두께를 조절하여 상기 1차 금속 나노입자 또는 상기 2차 나노입자의 크기 및 밀도를 제어할 수 있다.

[0043] 상기 열처리 공정을 통해 디웨팅 현상이 유발되어 상기 1차 및 2차 금속 나노입자가 형성될 수 있다.

[0044] 상기 기판은 실리콘, 알루미나, 고분자 및 유리로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 보다 바람직하게는 실리콘 기판일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 상기 투명 유전체 물질은 이산화규소(SiO_2), 질화실리콘(SiN_x), 하프늄옥사이드(HfO_x) 및 알루미늄옥사이드(AlO_x)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0046] 상기 기판 위에 상기 투명 유전체 물질을 증착하는 방법은 플라즈마 강화 화학 기상 증착법일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 상기 유전체층의 두께는 200 내지 400 nm 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 300 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 상기 1차 금속 박막 및 상기 2차 금속 박막은 금, 은, 백금, 알루미늄, 철, 아연, 구리, 주석, 청동, 황동 및 니켈로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 보다 바람직하게는 금일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 상기 1차 금속 박막 및 상기 2차 금속 박막의 두께는 5 내지 20 ㎚일 수 있다. 상기 금속 박막의 두께를 조절함으로써 상기 금속 나노입자의 크기를 정밀하게 제어할 수 있다. 본 발명의 일실시예에 따르면 상기 금속 박막의 두께와 상기 금속 나노 입자의 크기는 선형적인 관계가 있음을 알 수 있다.

[0050] 상기 1차 금속 박막 및 2차 금속 박막을 증착하는 방법은 전자빔 증착, 열 증착 및 스퍼터링 증착으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 수행할 수 있다. 보다 바람직하게는 전자빔 증착법일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 상기 제 3단계 및 상기 제 5단계의 열처리 공정은 700 내지 900 ℃에서 1 내지 5분간 수행할 수 있다. 바람직하게는 800 내지 850 ℃에서 1 내지 3분간 수행할 수 있으며, 보다 바람직하게는 820 ℃에서 2분간 수행할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 1차 금속 나노입자의 커버리지는 10 내지 30 %로 나타나 입자가 기판에 잘 분산되어 있음을 알 수 있으며, 상기 1차 금속 나노입자의 분포는 도 3(f)에서 볼 수 있듯이 가우스와 유사한 패턴을 나타낸다.

[0053] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 2차 금속 나노입자의 커버리지는 상기 1차 금속 나노입자 대비 1.75배 증가함을 알 수 있다. 상기 2차 금속 나노입자의 분포는 두 개의 가우스 분포를 나타내는데, 이는 상기 1차 금속 나노입자 위에 상기 2차 금속 박막이 추가로 증착되어 크기가 커진 입자와 추가로 증착된 상기 2차 금속 박막으로만 구성된 입자 등 두 가지 입자 유형에 기인한 것일 수 있다.

[0054] 상기 2차 금속 박막 증착 및 상기 2차 열처리 공정을 통해 훨씬 더 많은 양의 플라즈몬 분자를 얻을 수 있으며, 금속 나노입자의 분포도 크게 조정할 수 있다.

[0055] 또한 본 발명은, 기판; 상기 기판 위에 증착된 유전체층; 및 상기 유전체층 위에 형성된 금속 나노입자를 포함

하는 것을 특징으로 하는 복합 플라즈모닉 구조체를 제공한다.

[0056] 상기 기판은 실리콘, 알루미나, 고분자 및 유리로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 보다 바람직하게는 실리콘 기판일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 상기 투명 유전체 물질은 이산화규소(SiO_2), 질화실리콘(SiN_x), 하프늄옥사이드(HfO_x) 및 알루미늄옥사이드(AlO_x)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0058] 상기 유전체층의 두께는 200 내지 400nm 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 300 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 상기 금속 나노입자의 금속은 금, 은, 백금, 알루미늄, 철, 아연, 구리, 주석, 청동, 황동 및 니켈로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 보다 바람직하게는 금일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 상기 금속 나노입자는 큰 금속 나노입자 주변에 작은 나노입자들이 배치되는 형태일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 두 번의 디웨팅을 통해 큰 금속 나노입자 주변에 작은 나노입자들이 배치되는 형태가 형성될 수 있다.

[0061] 상기 큰 금속 나노입자의 평균 입도가 70 내지 200 nm이고 상기 작은 나노입자의 평균 입도가 20 내지 100 nm일 수 있다.

[0063] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0065] <실시예 1> 2차 금 나노입자가 형성된 기판 제조

[0066] 6인치 Si 웨이퍼를 350℃의 기판 온도에서 PECVD(TES TELIA 200)를 통해 300nm의 이산화규소(SiO_2)로 코팅하였다. 그 후, 전자빔 증착기(한국 진공 테크, 김포, KVE-E2000L)를 사용하여 10nm의 금을 이산화규소층에 증착하였다. 그런 다음 급속 열 어닐링 장비(SNTEK, 수원, RTP-5000)를 사용하여 기판을 90초 동안 820℃로 가열하고 이 온도를 2분 동안 유지하였다. 냉각 후 전자빔 증발기를 사용하여 8 nm 두께의 금 박막을 추가 증착하였다. 동일한 열처리 장비를 사용하여 이전과 동일한 조건에서 열처리를 진행하였다.

[0068] <실시예 2> 2차 금 나노입자가 형성된 기판 제조

[0069] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 10nm 두께의 금 박막을 추가 증착하여 제조하였다.

[0071] <실시예 3> 2차 금 나노입자가 형성된 기판 제조

[0072] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 12nm 두께의 금 박막을 추가 증착하여 제조하였다.

[0074] <실시예 4> 2차 금 나노입자가 형성된 기판 제조

[0075] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 14nm 두께의 금 박막을 추가 증착하여 제조하였다.

[0077] <비교예 1> 1차 금 나노입자가 형성된 기판 제조

[0078] 6인치 Si 웨이퍼를 350℃의 기판 온도에서 PECVD(TES TELIA 200)를 통해 300nm의 이산화규소(SiO_2)로 코팅하였다. 그 후, 전자빔 증착기(한국 진공 테크, 김포, KVE-E2000L)를 사용하여 8 nm의 금 박막을 이산화규소층에 증착하였다. 그런 다음 급속 열 어닐링 장비(SNTEK, 수원, RTP-5000)를 사용하여 기판을 90초 동안 820℃로 가열

하고 이 온도를 2분 동안 유지하였다.

[0080] <비교예 2> 1차 금 나노입자가 형성된 기판 제조

[0081] 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 10 nm의 박막을 이산화규소층에 증착하여 제조하였다.

[0083] <비교예 3> 1차 금 나노입자가 형성된 기판 제조

[0084] 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 12 nm의 박막을 이산화규소층에 증착하여 제조하였다.

[0086] <비교예 4> 1차 금 나노입자가 형성된 기판 제조

[0087] 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 14 nm의 박막을 이산화규소층에 증착하여 제조하였다.

[0089] <실험예 1> 1차 금 나노입자의 SEM 분석

[0090] 구조 확인은 가속 전압 10kV, 방출 전류 10uA의 전계방출 SEM(일본 히타치, 도쿄, S-4800)을 사용하여 수행하였다.

[0091] 1차 금 나노 입자의 SEM 이미지를 도 3에 나타내었다.

[0092] 입자의 평균 직경은 약 13μm^2의 면적에서 측정되었다. 도 3(e)에서 볼 수 있듯이 8nm, 10nm, 12nm, 14nm로 증착된 샘플의 평균 직경은 각각 43.7nm, 74.3nm, 105.6nm, 142.3nm이다. 이 결과는 입자의 크기와 박막의 두께 사이에 선형적인 관계가 있음을 보여준다. 이는 박막의 두께를 조절함으로써 입자의 크기를 정밀하게 제어할 수 있음을 보여주었다.

[0093] 또한 모든 경우에서 입자의 커버리지가 약 20%로 나타나 입자가 기판에 잘 분산되어 있음을 알 수 있었다. 입자 분포는 도 3(f)에서 볼 수 있듯이 가우스와 유사한 패턴을 따랐다. 그러나 입자 크기가 증가했음에도 불구하고 모든 입자 크기에서 커버리지가 유사하게 유지되는 것을 관찰하였다. 이는 입자 크기가 증가함에 따라 입자 표면의 핫스팟 수가 감소한다는 것을 시사한다.

[0094] SEM 분석결과는 박막의 두께를 조절하여 금 나노 입자의 크기를 정밀하게 제어할 수 있음을 보여준다. 그러나 입자 크기가 증가함에 따라 커버리지가 일정하게 유지된다는 관찰은 단위 면적당 입자 수가 감소한다는 것을 나타낸다.

[0096] <실험예 2> 2차 금 나노입자의 SEM 분석 및 입자 분포 분석

[0097] 10nm 금 박막을 증착하여 1차 금 나노입자를 형성한 기판을 초기 베어 입자 기판으로 사용하고 기판 위에 8, 10, 12, 14nm 금 필름을 추가로 증착하였다. 820℃에서 2분간 열처리한 후 도 4와 같이 SEM 이미지를 검사하였다.

[0098] 모든 경우에서 입자 커버리지가 약 35%로 증가하여 1차 디웨팅 공정에 비해 커버리지가 1.75배 증가했음을 나타내었다. 그러나 파티클의 분포는 단일 가우스 분포에 가까운 단일 디웨팅 파티클의 분포와는 달랐다. 대신, 두 번 디웨팅한 입자의 분포는 두 개의 가우스 분포처럼 나타났는데, 이는 이전에 형성된 입자 위에 금막이 추가로 증착되어 크기가 커진 입자와 새로 증착된 막으로만 구성된 입자 등 두 가지 입자 유형에 기인한 것으로 보인다.

[0099] 입자 크기 분포를 보다 정확하게 조사하기 위해 두 개의 가우스 곡선을 데이터에 맞췄다. 도 4에 나타난 바와 같이, 복합 곡선(검은색 대시)은 기존 입자보다 평균값이 약간 증가한 반면, 새로운 가우스 곡선(녹색 대시)은 평균값이 뚜렷하게 증가하였다. 특히 8nm에서 14nm까지 2차 디웨팅 시 검은색 대시의 평균값은 8nm에서 80.6nm, 10nm에서 82.1nm, 12nm에서 86.7nm, 14nm에서 91.7nm였다. 반면 녹색 대시의 평균값은 8nm에서 32.5nm, 10nm에서 34.1nm, 12nm에서 102.4nm, 14nm에서 144nm였다. 이 값은 첫 번째 증착 시 나타난 각 박막 두께의 평균 증

착 두께와 유사하다.

[0100] 도 4에서 2차 디웨팅한 금 나노입자의 분포를 확인하는데 사용된 가우스 모델은 다음과 같다.

$$y = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

[0101]

[0102] 여기서 A는 가우스 곡선의 진폭, μ는 평균값, σ는 표준편차이다.

[0103] 각 피팅에 사용된 값은 표 1에 나와 있다.

표 1

[0104]

		8nm add.	10nm add.	12nm add.	14nm add.	1차 디웨팅
Black	A	5100	6553	2215	1094	4855
	μ	80.6	82.0	86.7	91.7	75.6
	σ	25.9	25.1	19.1	19.9	38.5
Grean	A	10950	3219	2785	3094	
	μ	32.5	34.0	102.4	144.2	
	σ	15.7	12.2	15.8	16.76	

[0106] 이러한 결과는 디웨팅 공정을 두 번 수행함으로써 훨씬 더 많은 양의 플라즈몬 분자를 얻을 수 있음을 확인시켜 준다. 이는 기판의 커버리지를 1.75배 증가시킨 결과로, 단위 면적당 입자 수를 늘릴 뿐만 아니라 필요에 따라 입자 크기 분포도 크게 조정할 수 있음을 시사한다.

[0108] <실험예 3> 암시야 산란 스펙트럼 분석 및 전기장 분포 시뮬레이션

[0109] 두 번 디웨팅한 입자의 플라즈몬 특성을 확인하기 위해 먼저 암시야 산란 스펙트럼을 분석하였다(도 5(a)). 베어 입자의 암시야 산란 피크가 570nm에 가까웠음에도 불구하고, 입자 크기가 훨씬 작은 8nm 및 10nm 추가 증착 기판을 포함한 모든 기판에서 적색 편향 암시야 산란이 관찰되었다. 이는 더 작은 입자가 우세한 경우에도 입자 사이의 거리가 핫스팟을 생성할 수 있을 만큼 충분히 작다는 것을 시사한다.

[0110] 이러한 핫스팟의 특성을 조사하기 위해 전기장 분포 시뮬레이션을 실시하였다(도 5(b)-(e)). 시뮬레이션 모델에는 바닥면이 패싯이고 직경이 100nm인 단일 금 나노스피어가 포함되었다(도 5(b)). 또한 이러한 입자 두 개를 배열하여 5nm 간격의 이량체 모양을 형성하였다(도 5(c)). 이 경우 입자에 가장 가까운 지점에서 수십 배의 전기장 증강을 확인했으며, 이는 이전 보고와 일치한다.

[0111] 일반적인 동일 크기의 이량체 상태가 아닌 8nm와 같이 비교적 얇은 필름을 디웨팅하는 경우를 연구하기 위해 직경 100nm의 패싯 입자와 직경 30nm의 입자로 구성된 이량체를 확인하였다. 그 결과 100nm - 100nm 입자에 비해 약간 약하지만 선명한 핫스팟이 형성되는 것을 확인하였다(도 5(d)).

[0112] 또한, 추가로 증착된 8nm의 두 번 습윤 입자의 SEM 이미지에서 큰 입자 주위에 여러 개의 작은 입자가 부착된 것을 관찰하였다. 이 구성을 이해하기 위해 큰 입자 주위에 작은 입자 두 개(도 5(e))와 작은 입자 세 개(도 5(f))를 시뮬레이션하였다. 트리플의 경우 전기장 강화의 강도는 작은 입자와 거의 비슷하였다. 그러나 쿼드러플의 경우 강화 강도가 저하되는 경향을 보여 입자 수를 무분별하게 늘릴 경우 플라즈몬 특성이 크게 개선되지 않을 수 있음을 알 수 있다.

[0114] <실험예 4> SERS 성능 평가

[0115] 핫스팟의 수가 증가하여 플라즈모닉 성능이 향상되는 것은 SERS 강화가 잘 되는지 측정하여 확인할 수 있다. 1차 디웨팅 대비 2차 디웨팅을 통해 제작된 구조의 향상된 플라즈몬 특성을 알아보기 위해 벤제네티올 물질을 기판 위에 코팅하고 SERS 성능을 평가하였다(도 6(a)). 라만 스펙트럼은 0.5mW 출력의 633nm 레이저와 NA 0.75의

50배 대물 렌즈를 사용하여 얻었다. 1차 디웨팅한 구조에 비해 벤젠 티올의 1072cm^{-1} 피크는 2차 디웨팅한 입자에서 30배 이상 강하게 향상된 것으로 나타났다.

[0116] 2차 디웨팅 조건에서 라만 신호를 비교하기 위해 벤젠티올의 1072 cm^{-1} 피크의 SERS 강도를 추가로 증착된 두께에 대해 플롯하였다(도 6(b)). 추가 증착된 박막의 두께가 증가함에 따라 SERS 신호는 점차 약해졌는데, 이는 레이저 스팟당 핫스팟 수가 감소했기 때문으로 예상된다. 이를 확인하기 위해 13 μm^2 면적 내에서 10 nm 미만의 갭 크기를 가진 갭의 수를 각 기판별로 세어보았다(도 6(b)). 한 번 디웨팅한 경우 24개의 핫스팟이 존재하며, 핫스팟에 의한 향상보다는 단일 입자의 기여에 의한 SERS 향상이 대부분일 것으로 예상된다. 그러나 8nm 박막을 추가 디웨팅한 기판의 경우 동일 면적의 핫스팟 수가 678개, 5nm보다 작은 갭의 수가 90개로 훨씬 더 강한 향상 효과를 보일 것으로 예상된다. 그러나 추가 증착된 박막의 두께가 증가함에 따라 핫스팟의 수는 점차 감소하였다. 10nm 박막을 추가 증착한 경우 핫스팟의 수는 302개, 12nm는 85개, 14nm는 68개입니다. 14nm 박막을 추가 증착한 경우 5nm보다 작은 갭이 10개밖에 나타나지 않아 큰 폭의 향상을 관찰하기는 어려울 것으로 예상된다.

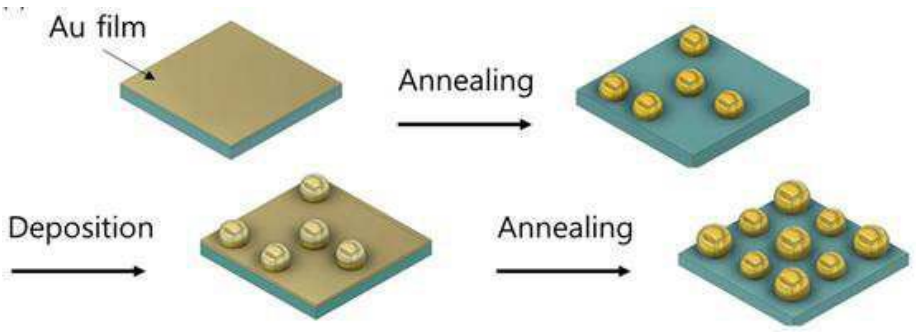
[0117] 기판의 균일성을 확보하기 위해 추가로 8nm 박막을 디웨팅한 기판 4cm x 4cm의 넓은 면적에 1mm 간격으로 라만 매핑을 수행하였다. 레이저 초점으로 인한 오차를 최소화하기 위해 1mW의 강도에서 NA 0.25의 10배 대물 렌즈를 사용하여 매핑을 수행하였다(도 6(c)). 평균 SERS 강도는 980.4 count/s였으며 편차는 약 21.4%로, 핫스팟이 기판 전체에 분포되어 있음을 나타낸다.

[0118] 이와 같이 이중 디웨팅법은 매우 간단한 방법으로 넓은 면적에 걸쳐 플라즈몬 분자의 수를 증가시켜 플라즈몬 특성을 향상시키는 효과를 보여주었다. 이중 디웨팅을 통해 플라즈몬 분자의 수가 크게 증가함에 따라 핫스팟의 수가 크게 증가하여 실제 플라즈모닉스 응용에 직접적인 도움이 될 것으로 기대된다.

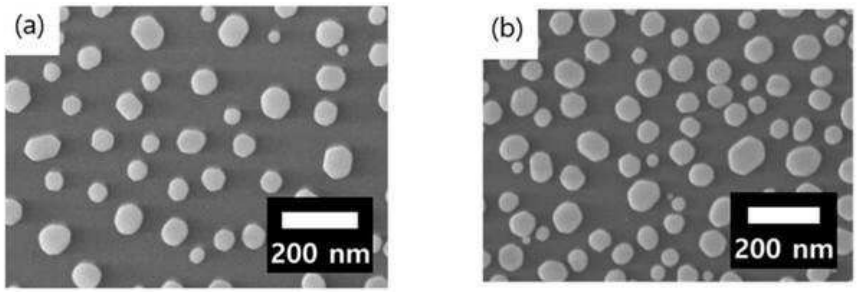
[0120] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

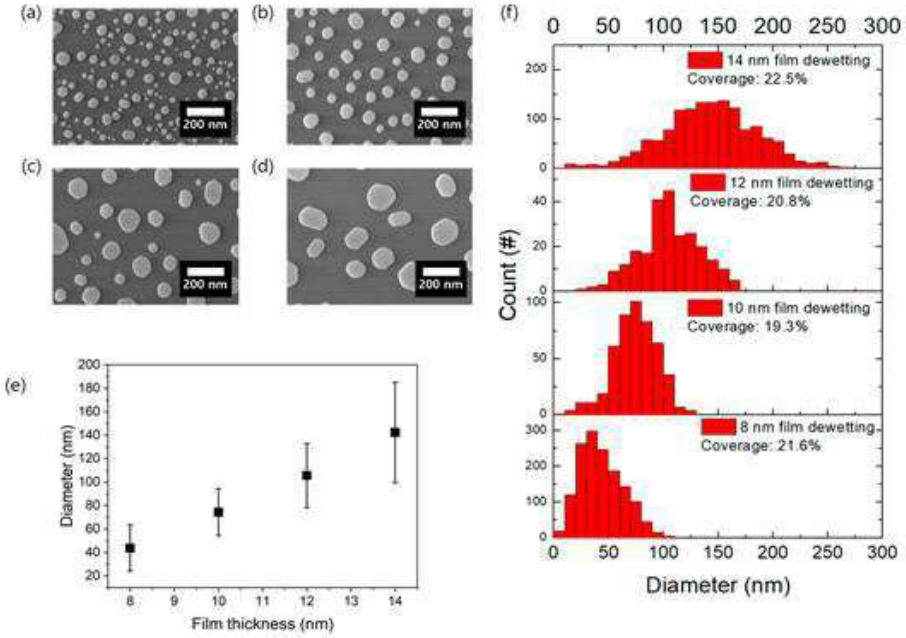
도면1



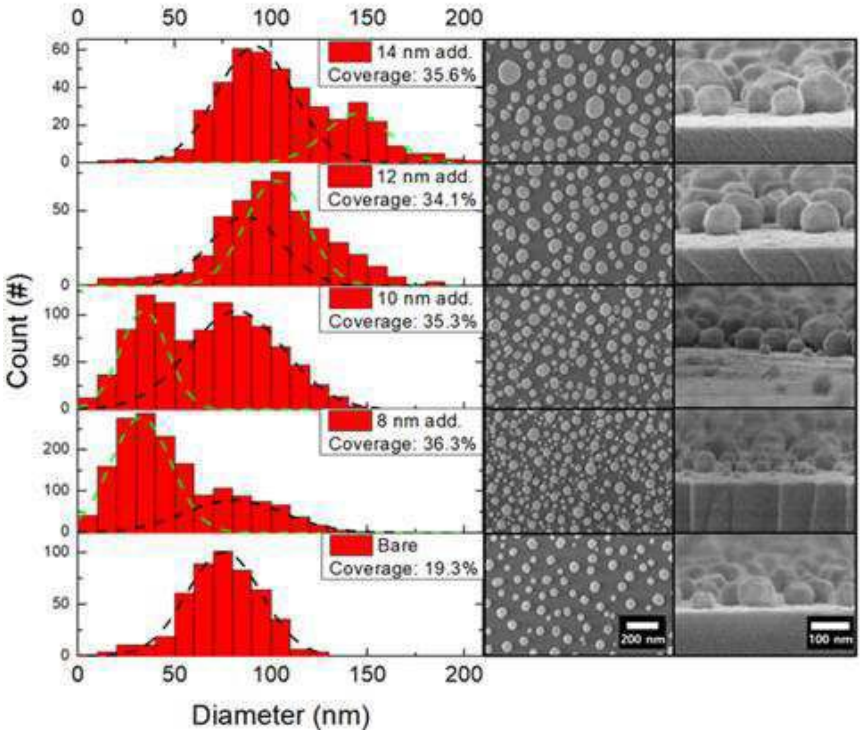
도면2


(a)
200 nm
(b)
200 nm

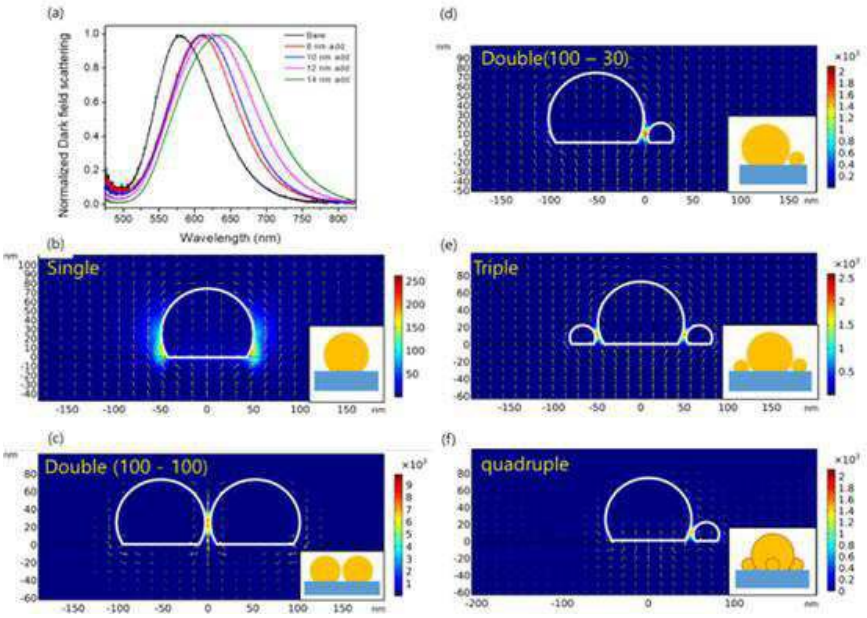
도면3


(a)
200 nm
(b)
200 nm
(c)
200 nm
(d)
200 nm
(e)
Diameter (nm)
Film thickness (nm)
(f)
14 nm film dewetting
Coverage: 22.5%
12 nm film dewetting
Coverage: 20.8%
10 nm film dewetting
Coverage: 19.3%
8 nm film dewetting
Coverage: 21.6%
Count (#)
Diameter (nm)

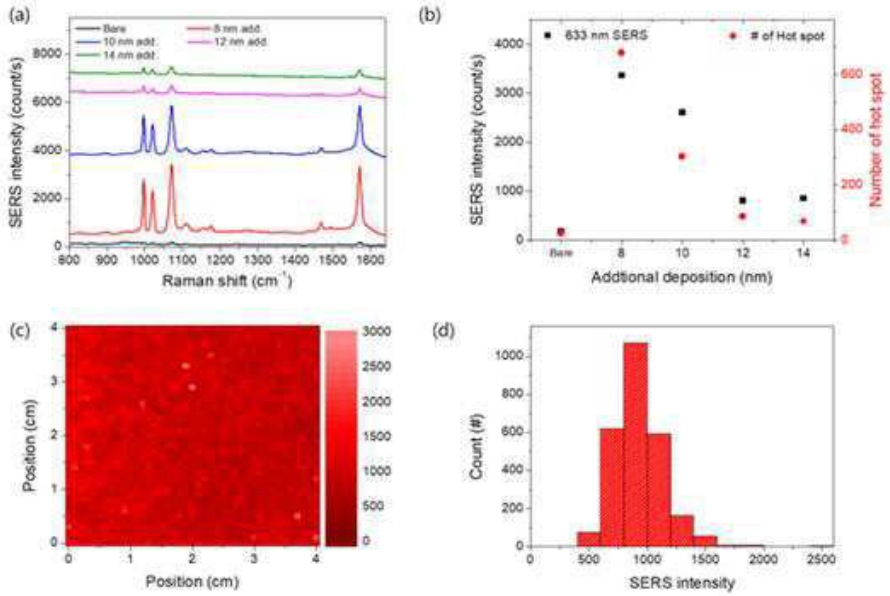
도면4


14 nm add.
Coverage: 35.6%
12 nm add.
Coverage: 34.1%
10 nm add.
Coverage: 35.3%
8 nm add.
Coverage: 36.3%
Bare
Coverage: 19.3%
Count (#)
Diameter (nm)
200 nm
100 nm

도면5


(a)
Normalized Dark field scattering
Wavelength (nm)
(b)
Single
(c)
Double (100 - 100)
(d)
Double(100 – 30)
(e)
Triple
(f)
quadruple

도면6


(a)
Bare
8 nm add.
10 nm add.
12 nm add.
14 nm add.
SERS intensity (count/s)
Raman shift (cm⁻¹)
(b)
633 nm SERS
# of Hot spot
SERS intensity (count/s)
Number of hot spot
Addtional deposition (nm)
(c)
Position (cm)
Position (cm)
(d)
Count (#)
SERS intensity