(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0141163
(43) 공개일자 2022년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/65 (2006.01) *C23C 14/24* (2006.01)
G01J 3/44 (2006.01) *G01N 21/552* (2014.01)
B82Y 30/00 (2017.01) *B82Y 40/00* (2017.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/658 (2013.01)
C23C 14/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0047379
(22) 출원일자 2021년04월12일
심사청구일자 2021년04월12일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
박성규
경상남도 창원시 성산구 창원대로780번길 32 (외동)
정호상
경상남도 창원시 성산구 가양로 99 (남양동, 위드파크아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이지

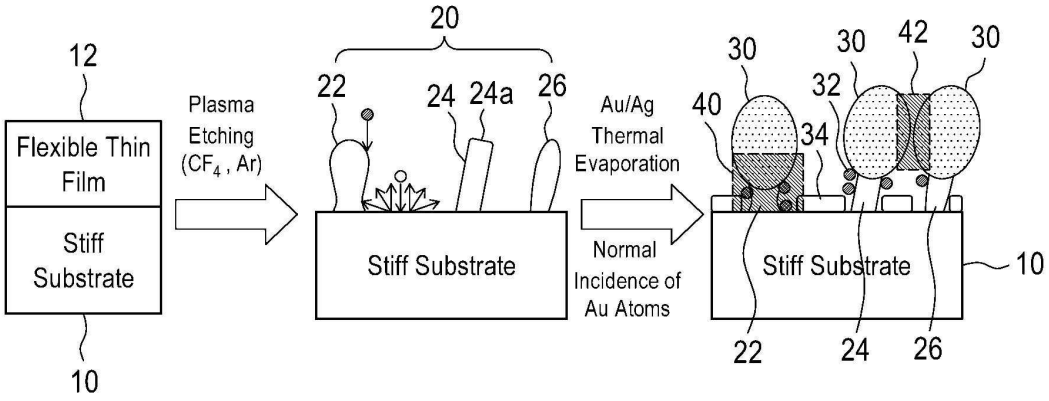
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명은 수평(lateral) 캐비티 구조와 수직(vertical) 캐비티 구조를 고밀도로 포함하는 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 열적 안정성이 뛰어난 고밀도 절연 나노구조체를 포함하고 있어, 고출력 레이저의 조사에도 안정적인 표면 증강 라만 산란 스펙트럼을 방출하는 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01J 3/44 (2013.01)
G01N 21/554 (2013.01)
B82Y 30/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)
(72) 발명자
김동호
경상남도 창원시 의창구 중동로 78(중동, 유니시티4단지)
문채원
경상남도 창원시 성산구 원이대로 774 성원아파트

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711130237
과제번호 2021R1A2C2011048
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 3차원 곡률공간 내 플라즈모닉 나노딤플-분자 복합소재 형성을 통한 초고속/고감도 분자검출 특성 연구
기 여 율 30/100
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415170842
과제번호 N0002310
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원
연구사업명 창의산업기술개발기반구축(R&D)
연구과제명 나노금형기반 맞춤형 융합제품 상용화지원센터 구축
기 여 율 20/100
과제수행기관명 (재)경남테크노파크
연구기간 2020.10.01 ~ 2021.11.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415169763
과제번호 20012405
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업기술알키미스트프로젝트(R&D)
연구과제명 3차원 바이러스 트랩퍼 센서 기반 호기 바이러스 비접촉 현장 자동진단 시스템 개발
기 여 율 10/100
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2020.09.01 ~ 2021.04.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711119403
과제번호 2020R1A5A1018052
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원(R&D)
연구과제명 나노-광 융합 바이오의료 진단 연구센터
기 여 율 10/100
과제수행기관명 중앙대학교
연구기간 2020.07.01 ~ 2021.05.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711120164
과제번호 PNK6800
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 재료연구소
연구사업명 재료연구소연구운영비지원(R&D)(주요사업비)
연구과제명 초고감도 바이오마커 검출용 3차원 플라즈모닉 나노소재 기술개발(A)(2/3)
기 여 율 30/100
과제수행기관명 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2020.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

베이스기판;

상기 베이스기판 상에 이격되어 절연소재로 형성된 복수의 나노필라 구조체; 및

상기 나노필라 구조체 상에 형성된 플라즈모닉 박막;을 포함하고,

상기 베이스기판의 영률(Young' modulus)은 상기 나노필라 구조체의 영률의 8배 이상인,

3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 베이스기판 상에 플라즈모닉 박막이 직접적으로 형성되는 부분을 포함하는, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 베이스기판 상에 플라즈모닉 박막이 직접적으로 형성되는 부분에 플라즈모닉 나노홀을 포함하는, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 플라즈모닉 박막이 형성된 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부는 상기 플라즈모닉 나노홀과 수직 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 형성하는, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 플라즈모닉 박막이 형성된 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부는 타원형으로 상기 플라즈모닉 나노홀과 100 nm 이하로 이격되는, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 플라즈모닉 박막이 형성된 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부는 타원형이며, 상기 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부 사이에 수평 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 형성하는, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 플라즈모닉 박막이 형성된 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부는 타원형으로 상기 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부 사이는 10 nm 이하인, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 플라즈모닉 박막이 형성된 플라즈모닉 나노필라 구조체는 상부가 타원형이고 중심부의 폭은 상부의 폭 및 하부의 폭보다 작은 모래시계 형상인, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 플라즈모닉 박막이 형성된 플라즈모닉 나노필라 구조체는 평균밀도가 40/μm^2 내지 80/μm^2인, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 베이스기판은 영률이 10 GPa 초과인, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 절연소재는 영률이 1 GPa 이하인, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판.

청구항 12

1) 베이스기판을 준비하는 단계;

2) 상기 베이스기판 상에 절연소재로 절연막을 형성하는 단계;

3) 상기 절연막을 에칭하여 상기 베이스기판 상에 이격된 복수의 나노필라 구조체를 형성하는 단계; 및

4) 상기 나노필라 구조체 상에 플라즈모닉 박막을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 베이스기판의 영률(Young' modulus)은 상기 나노필라 구조체의 영률의 8 배 이상인,

3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 단계 4)에서 절연막 에칭 시 노출된 베이스기판 상에 플라즈모닉 박막이 직접적으로 형성되는 것을 포함하는, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 단계 4)에서 상기 베이스기판 상에 플라즈모닉 박막이 직접적으로 형성되는 부분에 플라즈모닉 나노홀이 형성되는, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 단계 4)에서 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부는 상기 플라즈모닉 나노홀과 수직 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 형성하는, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 단계 4)에서 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부는 타원형이며, 상기 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부 사이에 수평 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 형성하는, 3차원 플

라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판의 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 단계 4)에서 상기 나노필라 구조체 상부는 마스크 역할을 하여 플라즈모닉 나노필라 구조체는 상부가 타원형이고 중심부의 폭은 상부의 폭 및 하부의 폭보다 작은 모래시계 형상으로 형성되는, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명은 수평(lateral) 플라즈모닉 캐비티 구조와 수직(vertical) 플라즈모닉 캐비티 구조를 고밀도로 포함하는 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 열적 안정성이 뛰어난 고밀도 절연 나노구조체를 포함하고 있어, 고출력 레이저의 조사에도 안정적인 표면 증강 라만 산란 스펙트럼을 방출하는 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 플라즈모닉 나노캐비티(plasmonic nanocavity)는 서로 마주하는 플라즈모닉 나노구조 사이 100 nm 이하 공간에서 발생하는 플라즈모닉 커플링(plasmon coupling) 현상을 통해, 입사하는 빛을 나노캐비티 구조 사이 국소공간에 집중시킬 수 있다. 이러한 플라즈모닉 나노캐비티 구조 내부에 측정하고자 하는 분자나 발광체가 존재하면, 플라즈모닉 나노캐비티와 물질과의 상호작용(light-matter interactions)을 증가시킬 수 있어 분자의 라만(Raman), 형광 및 발광신호를 증폭시킬 수 있다.

[0004] 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 통해 빛과 물질의 상호작용을 향상시키기 위한 종래의 기술은 대표적으로 다음과 같다. (1) 3차원 플라즈모닉 수직 캐비티 구조와 (2) 플라즈모닉 수평 캐비티 구조 등으로 나눌 수 있다.

[0006] (1)의 기술과 관련된 문헌으로는 미국 특허 제9007575호에 기재된 NANOSTRUCTURE DEVICE THAT ENHANCE FLUORESCENCE가 있다. 실리콘 기판 상에 산화막인 SiO_2를 성장시킨 후, 나노임프린트 식각 공정과 플라즈마 에칭 공정을 적용하여 SiO_2로 이루어진 저밀도(단위면적당 나노필라 개수 : 25/μm^2) 나노필라 구조를 제조할 수 있다. 이후 Au 진공증착 공정을 통해 상부에는 Au Disk가 SiO_2로 나노구조가 없는 SiO_2 나노필라가 존재하지 않는 하부 평판에는 Au Nanohole 필름이 형성되어, Au Disk와 Nanohole의 수직방향으로 플라즈모닉 캐비티 구조를 포함하는 기판을 제공할 수 있다. 수직 플라즈모닉 나노캐비티 구조에 추가적인 Au 나노입자가 SiO_2 나노필라 옆면에 형성되면 더욱 강한 플라즈모닉 핫스팟을 형성할 수 있다. 그러나 상부가 평평한 SiO_2 나노필라 상부에 형성되는 Au Disk 사이에는 간격이 100 nm 이상 떨어져 있어 Au Disk 사이에서 형성되는 수평적인 플라즈모닉 캐비티는 형성할 수 없다.

[0008] (2)의 기술과 관련된 문헌으로 [Nature Communications, 2017, 8, 1413]에 기재된 Purcell-enhanced quantum yield from carbon nanotube excitons coupled to plasmonic nanocavities가 있다. 고정밀 전자빔 식각 공정, Liftoff 및 Au 진공증착을 통해 매우 얇은 두께(30 nm)의 Au bowtie 구조(30 nm 두께의 두 개의 삼각형 Au 구조 사이 수 nm 나노갭 형성)를 통해 수평 방향으로의 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 제공할 수 있다. 삼각형 팁 사이에 5 nm 이하의 나노갭을 형성할 수 있어 강한 플라즈모닉 핫 스팟의 형성이 가능하다.

[0009] 상기의 문헌들은 수평 또는 수직 방향으로의 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판을 제공하는 데 목적이 있으며, 수평 방향과 수직 방향을 모두 포함하는 고밀도 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 제공하는 데 한계가 있다.

[0010]

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 미국 특허공보 제9007575호

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) Purcell-enhanced quantum yield from carbon nanotube excitons coupled to plasmonic nanocavities, Nature Communications, 2017, 8, 1413.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 수평 방향과 수직 방향으로 이루진 고밀도 3차원 나노플라즈모닉 캐비티를 포함하는 기판을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 수평 방향과 수직 방향으로 이루진 고밀도 3차원 나노플라즈모닉 캐비티 구조를 포함하는 기판을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 상세한 설명의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 일 측면에 따르면, 베이스기판; 상기 베이스기판 상에 이격되어 절연소재로 형성된 복수의 나노필라 구조체; 및 상기 나노필라 구조체 상에 형성된 플라즈모닉 박막;을 포함하고, 상기 베이스기판의 영률(Young' modulus)은 상기 나노필라 구조체의 영률의 8배 이상인, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판이 제공된다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 베이스기판 상에 플라즈모닉 박막이 직접적으로 형성되는 부분을 포함할 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 상기 베이스기판 상에 플라즈모닉 박막이 직접적으로 형성되는 부분에 플라즈모닉 나노홀을 포함할 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따르면, 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부는 상기 플라즈모닉 나노홀과 수직 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 형성할 수 있다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부는 타원형으로 상기 플라즈모닉 나노홀과 100 nm 이하로 이격될 수 있다.

[0022] 일 실시예에 따르면, 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부는 타원형이며, 상기 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부 사이에 수평 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 형성할 수 있다.

[0023] 일 실시예에 따르면, 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부는 타원형으로 상기 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부 사이는 10 nm 이하일 수 있다.

[0024] 일 실시예에 따르면, 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 플라즈모닉 나노필라 구조체는 상부가 타원형이고 중심부의 폭은 상부의 폭 및 하부의 폭보다 작은 모래시계 형상일 수 있다.

[0025] 일 실시예에 따르면, 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 플라즈모닉 나노필라 구조체는 평균밀도가 40/μm^2 내지

80/μm^2일 수 있다.

[0026] 일 실시예에 따르면, 상기 베이스기판은 영률이 10 GPa 초과일 수 있다.

[0027] 일 실시예에 따르면, 상기 절연소재는 영률이 1 GPa 이하일 수 있다.

[0029] 다른 측면에 따르면, 1) 베이스기판을 준비하는 단계; 2) 상기 베이스기판 상에 절연소재로 절연막을 형성하는 단계; 3) 상기 절연막을 에칭하여 상기 베이스기판 상에 이격된 복수의 나노필라 구조체를 형성하는 단계; 및 4) 상기 나노필라 구조체 상에 플라즈모닉 박막을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 베이스기판의 영률(Young' modulus)은 상기 나노필라 구조체의 영률의 8 배 이상인, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판의 제조방법이 제공된다.

[0030] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 4)에서 절연막 에칭 시 노출된 베이스기판 상에 플라즈모닉 박막이 직접적으로 형성되는 것을 포함할 수 있다.

[0031] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 4)에서 상기 베이스기판 상에 플라즈모닉 박막이 직접적으로 형성되는 부분에 플라즈모닉 나노홀이 형성될 수 있다.

[0032] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 4)에서 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부는 상기 플라즈모닉 나노홀과 수직 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 형성할 수 있다.

[0033] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 4)에서 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부는 타원형이며, 상기 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부 사이에 수평 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 형성할 수 있다.

[0034] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 4)에서 상기 나노필라 구조체 상부는 마스크 역할을 하여 플라즈모닉 나노필라 구조체는 상부가 타원형이고 중심부의 폭은 상부의 폭 및 하부의 폭보다 작은 모래시계 형상으로 형성될 수 있다.

발명의 효과

[0036] 일 실시예에 의하면, 수평방향과 수직방향으로 이루진 고밀도 3차원 나노플라즈모닉 캐비티를 포함하는 기판을 제공하여, 초고감도 분광분석용 기판을 제공할 수 있다.

[0037] 일 실시예에 의하면, 초고감도 분광분석용 기판은 단층구조로 형성되어도 상용화 제품에 비해 최대 약 500%의 표면 증강 라만 산란(surface-enhanced Raman scattering, SERS) 신호 향상을 도모할 수 있다.

[0038] 일 실시예에 의하면, 베이스기판과 플라즈마 에칭을 위한 박막소재의 영률 차이를 극대화하여 수평 방향과 수직 방향으로 이루진 고밀도 3차원 나노플라즈모닉 캐비티를 포함하는 기판을 간단한 공정에 의해 효율적으로 제조할 수 있다.

[0039] 일 실시예에 의하면, 본 발명은 강성(stiffness) 차이가 큰 이종소재를 적용하여 강성이 큰 베이스 기판 상에 강성이 작은 유연한 박막을 형성하고, 강성이 작은 유연 박막 상에 플라즈마 에칭 공정을 고밀도의 기울어진 가분수적 절연구조를 형성하고, 최종적으로 플라즈모닉 금속의 진공증착을 통해 수평(lateral) 캐비티 구조와 수직(vertical) 캐비티 구조를 고밀도의 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0040] 일 실시예에 의하면, 본 발명의 분광분석용 기판은 열적 안정성이 뛰어난 고밀도 절연 나노구조체를 포함하고 있어, 고출력 레이저의 조사에도 안정적인 SERS 스펙트럼을 방출하여, 고분자 기판 상에 형성된 분광분석용 기판에 비해 80배 높은 SERS 신호의 향상을 도모할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 의해 3차원 플라즈모닉 캐비티 구조가 형성되기 위한 기작(mechanism) 및 이에

의해 제조된 기판의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 제2 실시예에 의해 3차원 플라즈모닉 캐비티 구조를 포함하는 기판을 제조하기 위한 제조방법을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 PDMS(polydimethylsiloxane) 박막을 형성한 후, CF_4 플라즈마 에칭공정 시간에 따른 표면 형상 변화를 나타낸 SEM(scanning electron microscope) 사진이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 PDMS 박막을 형성한 후, CF_4 플라즈마 에칭공정 4분 수행 후의 SEM 사진이다.

도 5는 본 발명의 비교예에 의해 1 mm PDMS 기판 상에 CF_4 플라즈마 에칭공정 시간에 따른 표면 형상 변화를 나타낸 SEM 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 PDMS 박막을 형성한 후, CF_4 플라즈마 에칭공정 공정 시간이 서로 다른 기판 상에 Au 100 nm 진공증착 후의 SEM 사진이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 PDMS 박막을 형성한 후, CF_4 플라즈마 에칭공정 4분 수행 후, Au 100 nm 진공증착 후의 SEM 사진이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 의해 PET 기판 상에 PDMS 박막을 형성한 후, CF_4 플라즈마 에칭공정 4분 수행 후, Au 100 nm 진공증착 후의 SEM 사진이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 PDMS 박막을 형성한 후, CF_4 플라즈마 에칭공정 시간이 서로 다른 기판 상에 Au 100 nm 진공증착 후의 SERS 기판의 성능을 비교한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 의해 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 SERS 기판과 상용 SERS 기판(덴마크 “SERStrate”)과의 성능을 레이저 파장에 따라 비교한 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 의해 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 SERS 기판과 상용 SERS 기판(덴마크 “SERStrate”)과의 성능을 비교한 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 의해 베이스 기판의 영률 차이에 따른 SERS 기판의 성능과 열적 안정성을 평가한 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 의해 베이스 기판의 영률 차이에 따른 SERS 기판의 성능과 열적 안정성을 비교 평가한 그래프이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 의해 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 SERS 기판의 785 nm 레이저 연속 조사 시 열적 안정성을 평가한 그래프이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 실크 단백질(silk fibroin) 박막을 형성한 후, Ar 플라즈마 에칭공정 시간에 따른 표면 형상 변화를 나타낸 SEM 사진이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 의해 유리기판 상에 실크 단백질 박막을 형성한 후, Ar 플라즈마 에칭공정 105초 수행 후의 표면 형상을 나타낸 SEM 사진이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 실크 단백질 박막을 형성한 후, Ar 플라즈마 에칭공정 시간에 따른 실크 단백질 나노필라의 높이 변화를 나타낸 그래프이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 실크 단백질 박막을 형성한 후, Ar 플라즈마 에칭공정 105초 및 Au 진공증착 75 nm 수행 후의 표면 형상을 나타낸 SEM 사진이다.

도 19는 도 18의 (d)의 사각형 부분을 모델링하여 나타낸 시뮬레이션 결과이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 실크 단백질 박막을 형성한 후, Ar 플라즈마 에칭공정 105초 및 Au 진공증착 75 nm 수행 후 형성된 SERS 기판의 신호 균일도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 본 개시의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되는 이하의 상세한 설명과 실시예들

로부터 더욱 명백해질 것이다.

[0044] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 개시의 기술적 사상에 부합되는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0045] 본 명세서에서, 층, 부분, 또는 기판과 같은 구성요소가 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 이는 직접적으로 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것일 수 있고, 또한 양 구성요소 사이에 하나 이상의 다른 구성요소를 개재하여 있을 수 있다. 대조적으로, 구성요소가 다른 구성요소 "직접적으로 위에", "직접적으로 연결되어", 또는 "직접적으로 결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 양 구성요소 사이에는 다른 구성요소가 개재되어 있을 수 없다.

[0046] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 개시를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0047] 본 명세서에서, "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.

[0048] 본 명세서에서, 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.

[0049] 본 개시는 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 개시를 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 개시의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 개시를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 개시의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[0050] 이하, 본 개시의 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0052] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 의해 3차원 플라즈모닉 캐비티 구조가 형성되기 위한 기작(mechanism) 및 이에 의해 제조된 기판의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다. 도 1을 참조하면, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 포함하는 기판은 베이스기판(10); 상기 베이스기판(10) 상에 이격되어 절연막(12)의 에칭으로 형성된 복수의 나노필라 구조체(20); 및 상기 나노필라 구조체(20) 상에 형성된 플라즈모닉 박막을 포함한다.

[0054] 상기 베이스기판(10)의 영률(Young' modulus)은 상기 나노필라 구조체(20)의 영률보다 8배 이상인 경우가 고밀도 3차원 나노플라즈모닉 캐비티를 형성하는 데 적합할 수 있고, 20배 이상인 것이 더 적합할 수 있고, 100배 이상인 것이 더 적합할 수 있고, 1000배 이상인 것이 더욱더 적합할 수 있고, 2000배 이상인 것인 더욱더 적합할 수 있다. 상기 영률은 탄성을 가진 어떤 물체가 변형력(stress)에 대해 상대적인 길이가 어떻게 변화하는지를 나타내는 계수로서, 탄성률(elastic modulus)이라고도 한다. 물질의 영률의 차이는 물질의 강성의 차이를 나타낸다.

[0056] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 베이스기판(10)은 영률이 10 GPa 초과일 수 있다. 상기 베이스기판(10)의 영률이 높을수록 강성이고 절연소재와의 강성 차이가 커져서 나노필라 구조체(20) 형성 시 다양한 조건으로 효율적으로 다양한 형태의 나노필라 구조체(20)를 고밀도로 형성할 수 있다. 상기 베이스기판(10)은 영률이 충분히 높다면 소재는 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 무기소재일 수 있고, 무기소재 중 Si, 유리, 및 SiO_2 중 1종 이상일 수 있다. 따라서, 영률이 10 GPa 이하인 폴리머는 베이스기판(10)으로 적합하지 않을 수 있다.

[0058] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 절연막(12)은 영률이 1 GPa 이하인 경우가 고밀도 나노필라 구조체(20) 형성에 적합할 수 있고 0.5 GPa 미만인 경우 더 적합할 수 있고, 50 MPa 이하인 경우 더욱더 적합할 수 있다. 상기 절연소재의 영률이 낮을수록 강성이 낮고 유연하고 베이스기판(10)과의 강성 차이가 커져서 나노필라 구조체(20) 형성 시 다양한 조건으로 효율적으로 다양한 형태의 나노필라 구조체(20)를 고밀도로 형성할 수 있다.

[0060] 상기 절연소재는 영률이 충분히 작다면 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리프로필렌(Polypropylen, PP), 폴리우레탄(Polyurethane, PU) 등의 저밀도 폴리머(1.1 g/cm^3 미만의 밀도를 가짐), 폴리메틸메타크릴레이트(Poly Methyl Methacrylate, PMMA), 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC) 등의 중밀도 폴리머(1.1 - 1.3 g/cm^3 범위의 밀도를 가짐), 폴리에틸렌 텔레프탈레이트(Polyethylene Terephthalate, PET), 폴리이미드(Polyimide, PI), 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylene Naphthalate, PEN), 폴리에테르설폰(Polyethersulfone, PES) 등의 고밀도 폴리머(1.3 - 1.5 g/cm^3 범위의 밀도를 가짐), 또는 실크 단백질(silk fibroin) 등일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 절연소재는 PDMS와 같은 저밀도 폴리머, 중밀도 폴리머, 또는 실크 단백질이 베이스기판(10)과의 강성 차이가 많이 나고 에칭공정 제어가 용이하여 적합할 수 있다.

[0062] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 베이스기판(10)과 상기 나노필라 구조체(20)는 강성(stiffness) 차이가 1,000배 초과인 이종소재가 고밀도 나노필라 구조체(20) 형성에 적합할 수 있다. 즉, 강성이 큰 베이스기판(10) 상에 강성이 1,000배 이상 작은 절연막(12)을 적층하고, 상기 절연막(12)을 에칭 등의 공정에 의해 상기 나노필라 구조체(20)를 형성할 수 있다. 예를 들어, 강성이 작은 유연한(flexible) 절연막(12) 상에 플라즈마 에칭공정을 실시하면, 플라즈마에 의해 평평한 유연한 절연막(12)은 나노돌기를 형성한 후 나노돌기가 에칭 마스크 역할을 하여, 지속적인 플라즈마 에칭 공정에 의해 고종횡비의 이격된 고밀도로 나노필라 구조체(20)가 형성될 수 있다. 이때 상기 나노필라 구조체(20)는 플라즈마 구성 성분 중 이온의 화학적 등방에칭(isotropic etching)에 의해 수직 나노필라 구조체(22)로 형성될 수 있다.

[0064] 상기 수직 나노필라 구조체(22)가 형성된 후 계속되는 플라즈마 에칭공정에 의해 강성이 큰 베이스기판(10)이 노출되어 드러나고, 플라즈마 성분 중 물리적인 이방에칭(anisotropic etching)이 강한 라디칼(radical)은 강성이 큰 베이스기판(10)에 충돌한 후 무작위 방향으로 반사될 수 있다. 반사되는 라디칼들은 고종횡비의 유연한 나노필라 구조체(22)의 옆면을 에칭할 수 있다. 이러한 화학적 및 물리적 에칭에 의해 고종횡비 수직 나노필라 구조체(22)는 윗부분은 타원형이고 중간 및 하부 구조는 가는 가분수 구조를 형성할 수 있다. 또한, 물리적 에칭만이 존재하는 Ar 플라즈마 상태에서도 고종횡비를 갖는 유연한 나노필라 구조체는 기울어진 나노필라 구조체(24)로 형성될 수 있고, 계속되는 에칭에 의해 나노필라 구조체의 옆면 및 하부 에칭에 의해 윗부분의 폭이 아랫부분의 폭보다 큰 가분수의 기울어진 나노필라 구조체(26)로 형성될 수 있다. 상기 가분수의 기울어진 나노필라 구조체(26)는 윗부분은 타원형(oval) 구조를 나타내고, 옆면이 움푹 들어가고 바닥 부분의 폭이 다시 커지는 잘린 모래시계(truncated hourglass) 형상일 수 있다.

[0066] 상기 나노필라 구조체(20) 상에 플라즈모닉 나노입자(32)의 진공증착을 수행하면 고밀도의 가분수 및 기울어지는 등 다양한 구조의 나노필라 구조체(20)는 상부가 타원형인 플라즈모닉 나노필라 구조체(30)로 형성되고, 나노필라 구조체(20)가 형성되지 않는 베이스기판(10) 상에는 플라즈모닉 나노홀(34)의 구조가 형성된다.

[0067] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 플라즈모닉 나노입자(32)의 진공증착 시 증착두께를 50 nm 내지 200 nm로 하는 것이, 노이즈 신호가 크게 발생하는 것을 억제할 수 있고, 플라즈모닉 핫 볼륨의 크기를 높일 수 있다. 상기 노이즈 신호는 입사되는 빛이 플라즈모닉 구조뿐만 아니라 베이스기판(10)까지 투과하여 베이스기판(10)에서 발생하는 라만신호 및 형광신호 등에 의해 발생한다.

[0069] 상기 플라즈모닉 나노입자(32)는 금속 함유 나노입자일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 금속은

Au, Ag, Al, Co, Cu, Fe, Li, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, 및 이의 합금 중 1종 이상일 수 있다.

[0071] 상기 플라즈모닉 나노필라 구조체(30)의 타원형 상부와 하부의 플라즈모닉 나노홀(34) 구조는 서로 100 nm 이하, 수십 nm 이하로 이격되어 형성될 수 있어 3차원 수직 플라즈모닉 나노캐비티 구조(40)의 형성이 가능하다. 또한, 고밀도 플라즈모닉 나노필라 구조체(30)의 타원형 상부 사이에도 10 nm 이하 수준의 나노갭이 형성되어 3차원 수평 플라즈모닉 나노캐비티 구조(42)의 형성이 가능하다.

[0073] 상기와 같이 베이스기판(10)과 절연막(12)의 강성의 차이로 인해 플라즈마 에칭에 의해 상기 나노필라 구조체(20)가 형성될 때 상기 베이스기판(10)이 에칭에 의해 절연막(12)이 제거되어 노출되는 부분이 있어, 추후 나노필라 구조체(20) 상에 플라즈모닉 박막을 형성 시 상에 플라즈모닉 박막이 상기 노출된 베이스기판(10)에 직접적으로 형성되는 부분을 포함할 수 있다.

[0074]

[0075] 상기 베이스기판(10) 상에 플라즈모닉 박막이 직접적으로 형성되는 부분에 플라즈모닉 나노홀(34) 구조가 형성될 수 있다. 상기와 같이 플라즈마 에칭에 의해 나노필라 구조체(20)가 형성될 때 상기 베이스기판(10)이 노출되는 부분에는 플라즈모닉 나노입자(32)가 증착되어 플라즈모닉 박막이 직접적으로 형성된다. 따라서, 상기 베이스기판(10)이 노출된 부분에 플라즈모닉 박막이 직접적으로 형성되는 부분은 상기 나노필라 구조체(20) 사이로 움푹 파인 플라즈모닉 나노홀(34) 구조가 형성될 수 있다(도 1 및 도 7 참조).

[0077] 상기와 같이, 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체(30)의 타원형 상부는 상기 플라즈모닉 나노홀(34)과 수직적으로 근접하게 이격되어 수직 플라즈모닉 나노캐비티(40)를 형성할 수 있다. 상기와 같은 구조에 의하면, 수직으로 형성된 나노갭에 의한 핫스팟 형성으로 SERS 신호 증강 효과를 유도할 수 있다.

[0079] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체(30)의 상부는 타원형으로 상기 플라즈모닉 나노홀(34)과 100 nm 이하로 근접하게 이격될 수 있다.

[0081] 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 상기 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체(30)의 상부는 타원형으로 상기 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체(30)의 상부 사이에 수평적으로 근접하게 이격되어 수평 플라즈모닉 나노캐비티 구조(42)를 형성할 수 있다. 상기와 같은 구조에 의하면, 상기 수직 플라즈모닉 나노캐비티 구조(40)와 함께 나노갭에 의한 핫스팟 형성으로 SERS 신호 증강을 현저하게 개선할 수 있다.

[0083] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 상기 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체(30)의 상부는 타원형으로 상기 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부 사이는 10 nm 이하로 이격되어 있을 수 있다. 상기와 같은 구조에 의하면, 나노갭에 의한 핫스팟 형성으로 SERS 신호 증강 효과를 유도할 수 있다.

[0085] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 플라즈모닉 나노필라 구조체(30)는 상부가 타원형이고 중심부의 폭은 상부의 폭 및 하부의 폭보다 작은 모래시계 형상일 수 있다. 상술한 바와 같이, 강성의 베이스기판(10) 상에서 플라즈모닉 에칭에 의해 나노구조체(20)를 형성하면 계속되는 에칭에 의해 나노필라 구조체(20)의 옆면 및 하부 에칭에 의해 윗부분의 폭이 아랫부분 보다 큰 가분수의 기울어진 모래시계 형상의 나노필라 구조체(26)로 형성될 수 있다.

[0087] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 상기 플라즈모닉 나노필라 구조체(30)는 평균밀도가 40/μm^2 내지 80/μm^2일 수 있다. 상기와 같이, 본원의 플라즈모닉 나노필라 구조체(30)는 25/μm^2 정도인 종

래 평균밀도에 비해 훨씬 고밀도로 이격되어 형성되어, 플라즈몬 특성이 향상된 기판을 제공할 수 있다.

[0089] 다른 측면에 따르면, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 기판의 제조방법은 1) 베이스기판(10)을 준비하는 단계; 2) 상기 베이스기판(10) 상에 절연소재로 절연막(12)을 형성하는 단계; 3) 상기 절연막(12)을 에칭하여 상기 베이스기판(10) 상에 이격된 복수의 나노필라 구조체(20)를 형성하는 단계; 및 4) 상기 나노필라 구조체(20) 상에 플라즈모닉 박막을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 베이스기판의 영률(Young' modulus)은 상기 나노필라 구조체의 영률의 8 배 이상이다.

[0091] 단계 1)은 강성의 베이스기판(10)을 준비하는 단계이다. 상기 베이스기판(10)의 영률(Young' modulus)은 상술한 바와 같이, 상기 나노필라 구조체의 영률의 8배 이상인 것이 고밀도 3차원 나노플라즈모닉 캐비티를 형성하는 적합할 수 있고, 20배 이상인 것이 더 적합할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 베이스기판(10)은 영률이 10 GPa 초과일 수 있다. 상기 베이스기판(10)의 영률이 높을수록 강성이고 절연소재와의 강성 차이가 커져서 나노구조체 형성 시 다양한 조건으로 효율적으로 다양한 형태의 나노구조체를 고밀도로 형성할 수 있다.

[0093] 단계 2)는 상기 베이스기판 상에 절연소재로 절연막(12)을 형성하는 단계이다. 상기 절연막(12)의 형성은 공지의 다양한 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 상기 절연막(12)의 형성은 진공증착 및 용액공정 중 어느 하나를 이용할 수 있다. 상기 진공증착의 경우 원자층증착, 화학기상증착, 스퍼터링 및 열증착법 중 어느 하나를 이용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다. 용액공정의 경우 스핀코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating) 및 드랍핑(dropping) 공정 중 어느 하나를 이용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 실시예에서는 스핀코팅에 의해 형성하였다.

[0095] 상기 절연막(12)은 영률이 1 GPa 이하인 경우가 고밀도 나노필라 구조체 형성에 적합할 수 있고 0.5 GPa 미만인 경우 더 적합할 수 있고, 50 MPa 이하인 경우 더욱더 적합할 수 있다. 상기 절연소재의 영률이 낮을수록 강성이 낮고 유연하고 베이스기판과의 강성 차이가 커져서 나노구조체 형성 시 다양한 조건으로 효율적으로 다양한 형태의 나노구조체를 고밀도로 형성할 수 있다.

[0097] 단계 3)은 상기 절연막(12)을 에칭하여 상기 베이스기판(10) 상에 이격된 복수의 나노필라 구조체(20)를 형성하는 단계이다. 상기 에칭은 공지의 방법을 이용하여 실시할 수 있으며, 공정조건은 베이스기판(10)을 에칭하지 않으면서 절연막(12)만을 에칭하여 복수의 나노필라 구조체(20)를 형성할 수 있는 조건으로 설정할 수 있다. 따라서, 베이스기판(10)과 절연막(12)의 소재 종류 및 이에 따른 강성 차이를 고려하여 적절히 공정 가스, 공정 시간 등의 에칭 공정조건을 설정할 수 있다. 본원의 제1 실시예에서와 같이 Si을 베이스기판(10)으로 하고 PDMS을 절연막(12)으로 이용하는 경우, 공정가스를 CF_4로 하여 1 내지 4분 동안 수행하는 것이 적합할 수 있고, 2분 초과로 진행하는 것이 더 적합하고, 3분 이상 수행하는 것이 더 적합할 수 있다. 또한, 본원의 제2 실시예에서와 같이, Si을 베이스기판(110)으로 하고 실크 단백질을 절연막(120)으로 이용하는 경우, 공정가스를 Ar으로 하여 10 내지 180초 동안 수행하는 것이 적합할 수 있고, 150초 이하로 진행하는 것이 더 적합하고, 105초 이하로 이상 수행하는 것이 더 적합할 수 있다. 상기 에칭 공정 시간에 따라 나노필라 구조체(122)의 높이가 조절될 수 있다.

[0099] 단계 4)는 상기 나노필라 구조체(20) 상에 플라즈모닉 박막을 형성하는 단계이다. 상기 플라즈마 박막은 플라즈모닉 나노입자(32)를 진공증착하여 형성할 수 있으며, 상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나를 이용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 플라즈모닉 박막의 두께 내지 밀도는 진공증착 시에 증착 시간 등의 조건을 제어하여 조절될 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 증착두께를 50 nm 내지 200 nm로 하는 것이, 노이즈 신호가 크게 발생하는 것을 억제할 수 있고, 플라즈모닉 핫 볼륨의 크기를 높일 수 있다.

[0101] 상기 단계 4)에서 절연막(12) 에칭 시 노출된 베이스기판(10) 상에 플라즈모닉 박막이 직접적으로 형성되는 것을 포함할 수 있다. 상기 베이스기판(10)과 절연막(12)의 소재 종류 및 이에 따른 강성 차이를 고려하여 적절히 공정 가스, 공정 시간 등의 에칭 공정조건을 설정하여 일부 절연막(12)이 에칭 시 노출되도록 할 수 있다.

[0103] 상기 단계 4)에서 상기 베이스기판(10) 상에 플라즈모닉 박막이 직접적으로 형성되는 부분에 플라즈모닉 나노홀(34) 구조가 형성될 수 있다. 상기와 같이, 플라즈마 에칭에 의해 나노필라 구조체(20)가 형성될 때 상기 베이스기판(10)이 노출되는 부분에는 플라즈모닉 나노입자(32)가 증착되어 상기 베이스기판(10) 상에 플라즈모닉 박막이 직접적으로 형성된다. 따라서, 상기 베이스기판(10)이 노출된 부분에 플라즈모닉 박막이 직접적으로 형성되는 부분은 상기 나노필라 구조체(20) 사이로 움푹 파인 플라즈모닉 나노홀(34) 구조가 형성될 수 있다(도 1 및 도 7 참조).

[0105] 상기 단계 4)에서 상기 플라즈모닉 나노필라 구조체(30)에 플라즈마 나노입자(32)를 증착할 때, 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체(30)의 상부는 타원형으로 형성되고, 상기 타원형의 상부는 상기 플라즈모닉 나노홀(34)과 100 nm 이하로 이격되도록 하여 수직 플라즈모닉 나노캐비티 구조(40)를 형성할 수 있다.

[0107] 상기 단계 4)에서 상기 플라즈모닉 박막이 형성된 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부는 타원형이며, 상기 복수의 플라즈모닉 나노필라 구조체의 상부 사이에 수평 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 형성할 수 있다.

[0109] 상기 단계 4)에서 상기 나노필라 구조체 상부는 마스크 역할을 하여 상기 나노필라 구조체(20)는 상부가 타원형이고 중심부의 폭은 상부의 폭 및 하부의 폭보다 작은 모래시계 형상으로 형성될 수 있다.

[0111] 도 2는 본 발명의 제2 실시예에 의해 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 포함하는 기판을 제조하기 위한 제조방법을 나타낸 도면이다.

[0112] 도 2를 참조하면, 강성인 Si 베이스기판(110) 상에 영률이 24 MPa로 작은 물질인 실크 단백질을 포함하는 용액을 스핀코팅 공정을 통해 절연막(120)을 형성할 수 있다. 이후 플라즈마 에칭공정을 통해 나노필라 구조체(122)를 형성한 후 최종적으로 플라즈모닉 나노입자를 진공증착하여 플라즈모닉 나노필라 구조체(130)를 형성할 수 있다.

[0113] 제2 실시예는 상기 절연막(120)이 실크 단백질(silk fibroin) 용액을 스핀코팅 공정에 의해 형성한다는 점과 공정가스를 Ar를 이용하여 공정조건을 조절하는 것을 제외하고, 제1 실시예와 유사한 구조의 기판을 유사한 공정으로 제조할 수 있다. 따라서 동일 내지 대응되는 구성 및 작용효과에 대한 자세한 설명을 생략한다.

[0115] 본원의 기판은 라만분광 장치에 이용되어 미량의 분석물질을 고감도로 검출할 수 있다. 즉, 본원의 라만분광 장치는 광원; 표면증강 라만 분광용으로 사용되는 본원의 기판; 라만분광을 검출하는 검출기;를 포함할 수 있다. 상기 광원 및 검출기 등의 라만분광 장치의 다른 구성은 공지의 광원 및 검출기 등을 이용할 수 있어 상세한 설명은 생략한다.

[0117] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 상세하게 설명한다.

[0119] **실시예 1. CF_4 플라즈마 에칭 공정에 의한 PDMS/Si 기판의 제조**

[0120] 헥산(hexane)과 PDMS(prepolymer:curing agent=10:1)를 100:1로 희석한 용액을 Si 기판 상에 스핀코팅 공정을 통해 약 200 nm 두께의 PDMS 박막을 형성한 후, PDMS 나노필라를 형성하기 위해 하기 조건으로 CF_4 플라즈마 에칭 공정을 수행하였다.

[0121] - CF_4 플라즈마 표면처리 공정

[0122] · 작업 진공도 : 56 mTorr

[0123] · 작업 가스 : CF_4 3 sccm

[0124] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0125] · 공정 시간 : 1분 ~ 4분

[0127] 그 결과를 도 3에 나타냈다. 즉, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 PDMS(polydimethylsiloxane) 박막을 형성한 후, CF_4 플라즈마 에칭공정 시간에 따른 표면 형상 변화를 나타낸 SEM(scanning electron microscope) 사진이다.

[0128] 도 3을 참조하면, CF4 플라즈마 에칭 공정을 1분(도 3의 (a)) 실시하면 고밀도(단위면적당 나노돌기 개수: 약 1100/μm^2)의 PDMS 나노돌기가 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이후 지속적인 에칭공정을 통해 나노구조의 밀도는 감소(2분 후(도 3의 (b)): 약 700/μm^2, 3분 후(도 3의 (c)): 약 214/μm^2, 4분 후(도 3의 (d)): 약 125/μm^2) 되지만 나노구조의 지름은 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 서로 작은 크기의 나노돌기가 에칭 공정이 진행되면서 종횡비가 큰 나노필라 구조가 되고, 이러한 고종횡비 나노필라 섬유들이 서로 기울어지면서 뭉쳐져 나노구조의 지름이 커지기 때문인 것으로 판단한다.

[0130] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 PDMS 박막을 형성한 후, CF_4 플라즈마 에칭 공정 4분 수행 후의 SEM 사진이다. 도 4의 (a)를 통해 4분의 CF_4 플라즈마 에칭을 통해 서로 이격된 나노구조체가 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 4의 (b)를 통해 하나의 나노필라 구조가 여러 개의 가는 나노필라 섬유들이 서로 뭉쳐서 형성되고 또한 기울어져 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 단면 구조를 통해 PDMS 나노필라 구조를 명확히 파악할 수 있다(도 4의 (c) 및 (d)). 영률이 작은 PDMS(PDMS 영률: 약 2.5 MPa)와 베이스기판인 Si(Si 영률: 약 150 GPa) 사이에 명확한 계면이 형성된 것으로, 4분의 에칭공정을 통해 Si 표면이 노출된 것을 확인할 수 있다. PDMS 나노필라는 윗부분은 타원형(oval) 구조를 나타내고, 옆면이 움푹 들어가고 바닥 부분의 폭이 다시 커지는 잘린 모래시계(truncated hourglass)의 구조를 대부분 가지고 있다. 또한, 유연한 PDMS의 특성에 의해 높이 150 nm 나노필라 구조가 기울어져 있음을 확인할 수 있다. 이러한 표면형상은 Au 진공증착 후의 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 구조 형성에 매우 유리한 조건을 제시한다. 즉, 상부의 타원형 구조에 의해 상부에는 타원형의 Au 나노필라 구조가 형성되고, 하부의 Si 기판 상에는 Au 나노홀이 형성되기 위한 마스크 역할을 하게 된다. 또한, 중간의 허리부분이 들어간 구조에 의해 100 nm Au 진공증착 하에도 상부와 하부의 Au 구조 사이에는 서로 명확하게 이격된 수직 플라즈모닉 캐비티 구조를 형성할 수 있다. 기울어진 나노필라 구조체도 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 구조 형성 시에 잘린 모래시계 구조와 비슷한 효과를 얻을 수 있다.

[0131]

[0132] **2. 비교예. CF_4 플라즈마 에칭 공정에 의한 Monolithic PDMS 기판의 제조**

[0133] PDMS(prepolymer:curing agent=10:1)를 4인치 페트리디쉬에 1 mm 두께로 채우고, 95℃ 오븐에 12시간 넣어 열경화를 하고, 이후 1인치 크기로 잘라 PDMS 나노필라를 형성하기 위해 하기 조건으로 CF_4 플라즈마 에칭 공정을 수행하였다.

[0134] - CF_4 플라즈마 표면처리 공정

[0135] · 작업 진공도 : 56 mTorr

[0136] · 작업 가스 : CF_4 3 sccm

[0137] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0138] · 공정 시간 : 4분 및 5분

[0140] 도 5는 본 발명의 비교예에 의해 1 mm PDMS 기판 상에 CF_4 플라즈마 에칭공정 시간에 따른 표면 형상 변화를 나타낸 SEM 사진이다. 즉, 1 mm 단일 PDMS 기판 상에 4분(도 5의 (a)) 및 5분(도 5의 (b))의 CF_4 플라즈마 에칭 공정을 수행한 후의 SEM 사진을 비교한 것이다. 도 4의 이종 소재의 강성(stiffness) 차이가 큰 베이스기판과 PDMS 박막 상에 형성된 이격된 PDMS 나노필라 구조(도 5 (a))와는 달리 단일소재로만 형성된 PDMS 기판 상에는 이격된 나노필라 구조가 아닌 고종횡비의 나노필라들이 서로 뭉쳐 연결된 구조를 확인할 수 있다. 즉, 강성이 큰 베이스기판과 유연한 PDMS 박막을 적층한 구조일 때에 플라즈마 에칭 공정을 통해 3차원 플라즈모닉 캐비티 구조의 형성이 가능함을 확인할 수 있다.

[0142] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 PDMS 박막을 형성한 후, CF_4 플라즈마 에칭공정 공정 시간이 서로 다른 기판 상에 Au 100 nm 진공증착 후의 SEM 사진이다. 플라즈모닉 기판의 광학적 특성을 높이기 위해서는 Au의 두께가 가시광 영역의 빛의 스킨 두께(skin depth: 도체의 전류 밀도가 표면의 1/e(약 37%)가 되는 두께, Au의 경우 약 25 nm 수준)의 최소 2배 이상이어야 한다. 2배 이하의 두께에서는 입사되는 빛이 플라즈모닉 구조뿐만 아니라 베이스기판까지 투과하여 베이스기판에서 발생하는 라만신호 및 형광신호 등에 의해 노이즈 신호가 크게 발생할 수 있다. 또한, 플라즈모닉 핫 볼륨의 크기를 낮춰 플라즈모닉 기판의 특성을 저하시킬 수 있다. 이러한 이유로 본 발명의 일 실시예에서는 Au 100 nm를 진공증착하였다. CF_4 플라즈마 에칭공정을 1분 수행한 기판(도 3의 (a)) 상에 Au 100 nm를 진공증착하면 PDMS 나노돌기의 간격을 다 채우고, 서로 연결된 Au 필름이 형성됨을 알 수 있다(도 6의 (a)). 또한, CF_4 플라즈마 에칭공정을 2분 수행한 기판(도 3의 (b)) 상에 Au 100 nm를 진공증착하면 일부 이격된 Au 구조를 제외하고 대부분의 Au 구조들이 서로 연결된 구조를 형성한다(도 6의 (b)). CF_4 플라즈마 에칭공정을 3분 수행한 기판(도 3의 (c)) 상에 Au 100 nm를 진공증착하면, 대부분의 Au 나노구조들이 서로 이격되어 형성된 것을 확인할 수 있고(도 6의 (c)), CF_4 플라즈마 에칭공정을 4분 수행한 기판(도 3의 (d)) 상에는, 이격거리가 넓어져 Au 나노필라가 형성되지 않은 바닥부분에도 Au 박막이 형성된 것을 확인할 수 있다(도 6의 (d)).

[0144] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 PDMS 박막을 형성한 후, CF_4 플라즈마 에칭공정 4분 수행 후, Au 100 nm 진공증착 후의 SEM 사진이다. 저배율 SEM 사진으로부터 Au 나노필라의 구조가 고밀도(60/μm^2)로 전체적인 영역에 형성된 것을 알 수 있다(도 7의 (a) 내지 7의 (b)). CF_4 플라즈마 에칭공정 4분 수행 후의 PDMS의 나노필라가 125/μm^2임을 고려하면, 100 nm Au 진공증착을 통해 이웃한 PDMS 나노필라가 Au 필름에 의해 연결된 구조로 바뀌었음을 유추할 수 있다. 본 발명에 의해 형성된 Au 나노필라의 밀도는 나노임프린트 식각법을 통해 형성된 플라즈모닉 캐비티의 밀도인 25/μm^2 보다 2배 이상 향상된 결과이다. 옆면 SEM 사진을 보면 명확하게 상부의 타원형 Au 나노필라 구조와 하부의 Au 나노필라 구조가 서로 수십 nm의 간격으로 이격되어 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다(도 7의 (c) 내지 7의 (d)). 또한, PDMS의 옆면에는 많은 수의 Au 나노입자들이 형성된 것을 확인할 수 있다. 이러한 수직 플라즈모닉 나노캐비티 뿐만 아니라 60/μm^2의 고밀도 타원형 나노필라 사이에도 10 nm 수준의 간격이 형성되어 있어 다수의 수평 플라즈모닉 나노캐비티도 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 단면 SEM 사진을 통해서는 상기 수직 및 수평 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 보다 명확하게 확인할 수 있다(도 7의 (e) 내지 7의 (f)). 상부의 타원형 Au 나노필라의 높이가 약 160 nm이고, Si기판 바닥에 형성된 Au 나노홀의 높이가 50-60 nm임을 알 수 있다. 즉, 100 nm의 Au를 진공증착 했음에도 수직으로 입사되는 Au 원자는 PDMS 나노필라의 상부에 집중적으로 증착되고, 상부의 나노필라에 의한 그림자 효과(shadow effect)에 의해 Si 기판 바닥에는 50-60 nm 두께의 Au 나노홀 필름 구조가 형성됨을 확인할 수 있다. 상기 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 구조는 선행문헌(미국 특허공보 제9007575호)에 기재된 수직 플라즈모닉 캐비티구조와는 그 차별성이 명확하다고 판단할 수 있다.

[0146] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 의해 PET 기판 상에 PDMS 박막을 형성한 후, CF_4 플라즈마 에칭공정 4분 수행 후, Au 100 nm 진공증착 후의 SEM 사진이다. PET 기판 상에 PDMS 박막을 형성한 후 CF_4 플라즈마 에칭 공정을 4분(도 8의 (a)) 실시한 후 측정한 SEM 사진과 Monolithic PDMS 기판을 CF_4 플라즈마 에칭 공정을 4분(도 5의 (a)) 실시한 후 측정한 SEM 사진을 비교해 보면, 구조가 비슷함을 확인할 수 있다. 즉, 영률이 작은 PET(PET 영률: 2~2.7 GPa)를 베이스기판으로 사용하면 3차원 플라즈모닉 캐비티 형성에 유리한 잘린 모래시계 구조가 아닌 고종횡비의 나노필라 다수가 서로 뭉쳐져 있는 구조가 형성됨을 확인할 수 있다. Au 100 nm 진공증착 하의 SEM 사진을 통해서는 타원형의 상부 Au 나노필라들이 서로 뭉쳐져 있는 것을 확인할 수 있고, PDMS 나노필라 옆면에 형성되어 있는 Au 나노입자들 상부 및 하부와 서로 연결되어 있어 이격된 수직의 플라즈모닉 나노캐비티 구조가 형성되지 않는 것을 확인할 수 있다. 즉, 베이스기판(10)과 절연 나노필라 구조체(20)는 강성(stiffness) 차이가 1,000배 초과인 이종소재일 경우가 플라즈마 에칭 공정을 통해 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 구조 형성에 유리할 수 있다. 강성 차이가 10,000배 이상 초과일 경우 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 구조의 형성에 더욱 유리할 수 있다.

[0148] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 PDMS 박막을 형성한 후, CF_4 플라즈마 에칭공정 시간이 서로 다른 기판 상에 Au 100 nm 진공증착 후의 SERS 기판의 성능을 비교한 그래프이다. 본 실시예에서의 측정조건은 다음과 같다.

[0149] - SERS 기판 상 측정분자(probe molecule) 적용 : 10 μM R6G 에탄올 용액 2 μL를 각 25 mm^2의 SERS 기판 상에 떨어뜨린 후 10분간 건조시켜 에탄올 증발

[0150] - 여기 레이저 파장(excitation laser wavelength) : 785 nm

[0151] - 레이저 출력(power) : 10 mW

[0152] - 레이저 조사 시간(exposure time) : 1 s

[0153] - 레이저 스팟 크기 : 25 μm

[0154] CF_4 플라즈마 에칭공정 시간이 1분과 2분으로 짧으면 연속적인 Au 필름이 형성되어 SERS 신호의 증폭이 크지 않음을 확인할 수 있다. CF_4 플라즈마를 3분과 4분동안 처리한 후 Au 진공증착한 SERS 기판의 R6G의 라만신호가 크게 증가한 것을 확인할 수 있다(도 9의 (a)). CF_4 플라즈마를 1분 처리 및 Au 100 nm 증착하여 형성한 SERS 기판에서의 R6G 라만 신호(1356 cm^{-1}) 세기를 비교하면, 3분과 4분 동안 CF_4 플라즈마 에칭한 SERS 기판에서 라만 신호가 93.5배와 106.9배 증폭된 것을 확인할 수 있다(도 9의 (b)). 즉, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 구조가 고밀도로 형성되기 시작한 이후에 SERS 신호가 급격하게 증가함을 확인할 수 있다.

[0155]

[0156] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 의해 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 SERS 기판과 상용 SERS 기판(덴마크 “SERStrate”)과의 성능을 레이저 파장에 따라 비교한 그래프이다. 상용 SERStrate 기판은 Si 나노필라 상에 Au를 진공증착시켜 형성된 고종횡비 Au-Si 나노필라를 포함하는 기판이다. 용매의 증발 시 발생하는 모세관힘(capillary force)에 의해 고종횡비의 Au-Si 나노필라가 기울어져 나노갭이 형성되고, 용매에 녹아있는 측정분자(probe molecule)가 기울어진 나노갭에 포획되어 핫 스팟에 측정분자를 위치시킬 수 있다(US 8767202 B2). 본 실시예에서의 측정조건은 다음과 같다.

[0157] - SERS 기판 상 측정분자(probe molecule) 적용 : 10 μM R6G 에탄올 용액 2 μL를 각 25 mm^2의 SERS 기판 상에 떨어뜨린 후 10분간 건조시켜 에탄올 증발

[0158] - 여기 레이저 파장(excitation laser wavelength) : 633 및 785 nm

[0159] - 레이저 출력(power) : 10 mW

[0160] - 레이저 조사 시간(exposure time) : 1 s

[0161] - 레이저 스팟 크기 : 25 μm

[0163] 도 10에 나타난 바와 같이, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 SERS 기판이 SERStrate 상용 기판에 비해 1356 cm^{-1} 기준으로 633 nm에서는 633% (도 10의 (a)), 785 nm 에서는 231% (도 10의 (b)) 신호세기 향상이 있음을 알 수 있다.

[0165] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 의해 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 SERS 기판과 상용 SERS 기판(“SERStrate”)과의 성능을 비교한 라만 매핑(mapping) 그래프이다. 본 실시예에서의 측정조건은 다음과 같다.

[0166] - SERS 기판 상 측정분자(probe molecule) 적용 : 10 μM R6G 에탄올 용액 2 μL를 각 25 mm^2의 SERS 기판 상에 떨어뜨린 후 10분간 건조시켜 에탄올 증발

[0167] - 여기 레이저 파장(excitation laser wavelength) : 633 nm

[0168] - 레이저 출력(power) : 25 mW

[0169] - 레이저 조사 시간(exposure time) : 1 s

[0170] - 라만 매핑 면적 : 200x200 μm^2

[0171] 도 10은 하나의 레이저 포인트에서 측정한 포인트 라만 결과이고, 도 11은 일정한 면적(200x200 μm^2)을 10 μm 간격으로 라만신호를 측정한 후 R6G의 특성 라만 피크인 1356 cm^{-1}를 기준으로 발생한 라만 신호의 세기를 매핑한 그래프이다. 400개의 SERS 신호세기를 매핑한 결과 본원의 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 SERS 기판이 SERStrate에 비해 높은 파워에서도 264%의 신호세기 향상됨을 확인할 수 있다. 또한, 본원의 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 SERS 기판의 신호 오차인 CV(coefficient of variation) 값이 9.3%인데 비해, SERStrate의 CV값은 11.3%를 보임을 알 수 있다. 즉, 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 SERS 기판이 상용 SERS 기판에 비해 우수한 신호 세기 특성과 균일한 SERS 신호를 발생함을 확신할 수 있다.

[0173] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 의해 베이스 기판의 영률 차이에 따른 SERS 기판의 성능과 열적 안정성을 평가한 그래프이다. PET(PET 영률: 2~2.7 GPa), PEN(PEN 영률: 6 GPa) 및 Si(Si 영률: 150 GPa) 기판 상에 PDMS(PDMS 영률 2.5 MPa) 박막을 형성한 후, CF_4 플라즈마를 4분 동안 에칭 후 Au 100 nm를 진공증착한 SERS 기판을 활용하였다. 본 실시예에서의 측정조건은 다음과 같다.

[0174] - SERS 기판 상 측정분자(probe molecule) 적용 : 10 μM R6G 에탄올 용액 2 μL를 각 25 mm^2의 SERS 기판 상에 떨어뜨린 후 10분간 건조시켜 에탄올 증발

[0175] - 여기 레이저 파장(excitation laser wavelength) : 633(도 12a) 및 785(도 12b) nm

[0176] - 레이저 출력(power) : 10-30 mW

[0177] - 레이저 조사 시간(exposure time) : 1 s

[0178] - 레이저 스팟 크기 : 25 μm

[0179] 633 nm 레이저 조사 시 레이저 출력에 상관없이 Si 기판 상에 형성된 SERS 기판의 성능이 PEN과 PET 기판에 형성된 SERS 기판에 비해 우수한 특성을 보임을 확인할 수 있고, 또한 PDMS와의 강성 차이가 클수록 우수한 SERS 향상 특성을 보임을 확인할 수 있다(도 12의 (a)). 근적외선인 785 nm 레이저 조사 시에는 가장 낮은 파워에서는 633 nm의 특성과 비슷한 SERS 향상 세기를 나타낸다(도 12의 (b)). 그러나 고출력 레이저 조사 시에는 열적 안정성이 큰 Si 기판 상에 형성된 SERS 기판의 성능은 우수한데 비해, 열적 안정성이 떨어지는 고분자 기판에서의 SERS 성능은 크게 감소함을 직접적으로 확인할 수 있다. 30 mW 레이저 조사시에는 고분자 기판 상에 형성된 SERS 기판에서는 probe molecule의 SERS 신호가 검출되지 않고, 형광 기저신호(background signal)만이 검출되는 것을 확인할 수 있다. 근적외선인 785 nm는 열선으로도 작용하기 때문에 열적으로 불안정한 고분자 기판은

고출력 레이저 조사 시에는 SERS 특성이 발현되지 않음을 확인하였다(도 12의 (b)).

[0181] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 의해 베이스 기판의 영률 차이에 따른 SERS 기판의 성능과 열적 안정성을 비교 평가한 그래프이다. 도 13에서 확인한 바와 같이 633 nm 레이저 조사 시에는 이종소재의 강성차이가 가장 작은 PET 기판에 형성된 SERS 기판에 비해 PEN 기판에 형성된 SERS 기판의 성능이 약 150% 향상됨을 확인할 수 있고, Si 기판에 형성된 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 SERS 기판은 250%~350%의 성능향상을 확인할 수 있다(도 13의 (a)). 근적외선인 785 nm 레이저 조사 시에는 PET 및 PEN 기판 상에 형성된 SERS 기판의 성능과 비교하여, Si 기판에 형성된 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 SERS 기판은 30 mW의 고출력 레이저를 조사했을 때 80배 이상 향상된 SERS 특성을 확인하였다(도 13의 (b)).

[0183] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 의해 3차원 플라즈모닉 나노캐비티를 포함하는 SERS 기판의 785 nm 레이저 연속 조사 시 열적 안정성을 평가한 그래프이다.

[0184] - SERS 기판 상 측정분자(probe molecule) 적용 : 10 μM R6G 에탄올 용액 2 μL를 각 25 mm^2의 SERS 기판 상에 떨어뜨린 후 10분 간 건조시켜 에탄올 증발

[0185] - 여기 레이저 파장(excitation laser wavelength) : 785 nm

[0186] - 레이저 출력(power) : 10 mW

[0187] - 레이저 조사 시간(exposure time) : 1 s

[0188] - 레이저 스팟 크기 : 25 μm

[0189] 최초로 SERS 신호를 측정한 후 측정위치를 변화시키지 않고 고정하여 연속으로 13회까지 측정해도 신호 세기에는 변화가 없음을 확인할 수 있다.

[0191] **실시예 2. Ar 플라즈마 처리 공정에 의한 실크 단백질 나노필라 기판의 제조**

[0192] Si 기판 및 유리기판 상 5wt% 실크 단백질 수용액을 2000 rpm으로 스핀코팅한 후 건조하여 약 200 nm의 박막을 형성한 기판에 나노필라를 형성하기 위해 하기 조건으로 Ar 플라즈마 처리 공정을 수행하였다.

[0193] - Ar 플라즈마 표면처리 공정

[0194] · 작업 진공도 : 32 mTorr

[0195] · 작업 가스 : Ar 3 sccm

[0196] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0198] 그 결과를 도 15에 나타냈다. 도 15는 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 실크 단백질(silk fibroin) 박막을 형성한 후, Ar 플라즈마 에칭공정 시간에 따른 표면 형상 변화를 나타낸 SEM 사진이다.

[0199] 30초의 Ar 플라즈마 에칭 공정을 통해서 고밀도의 실크 단백질 나노필라 구조가 형성됨을 확인할 수 있다(도 15의 (a)). 유기물인 실크 단백질은 PDMS에 비해 에칭속도가 커서 1분의 Ar 플라즈마 에칭 공정을 통해 종횡비가 큰 나노필라를 형성할 수 있다(도 15의 (b)). 도 15를 자세히 살펴보면, 하부의 Si 베이스기판 상에 매우 얇은 실크 단백질 층(silk layer)이 있고, 종횡비가 5 이상인 실크 단백질 나노필라가 실크 단백질 층 상에 고밀도로 존재한다. 즉, 1분의 Ar 플라즈마 에칭 공정으로 Si 베이스기판이 노출은 되지 않는다. 고종횡비를 갖는 유연한 실크 단백질(Young' modulus: 24 MPa)은 옆으로 기울어진 구조로 형성된다. 이후 추가적인 30초 동안의 Ar 플라즈마 에칭 공정으로 기울기는 더욱 커지고, Si 베이스 기판은 노출됨을 확인할 수 있다(도 15의 (c) 및 15의 (d)). 또한, 실크 단백질 나노필라 높이는 작아지고, 나노필라는 상부 타원형을 나타내고 Si 기판과 인접한 하부는 폭이 상부에 비해 좁은 가분수적 구조를 나타냄을 확인할 수 있다. 즉 본 발명의 일 실시예에 의해 확인된 Si 기판 상에 PDMS 나노필라 구조의 형상과 비슷한 형상이 실크 단백질 나노필라 구조에서도 보임을 증명하였다. 추가적인 15초(도 15의 (e) 및 15의 (f)) 및 30초(도 15g 및 15h)의 Ar 플라즈마 에칭 공정으로 높

이는 계속적으로 작아지지만 나노필라의 형상은 유지됨을 확인할 수 있다. 2분 동안의 Ar 플라즈마 에칭 공정을 통해 실크 단백질 나노필라의 밀도가 약 216/㎛^{2}으로 도 3c의 PDMS 나노필라 밀도와 비슷하다.

[0201] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 의해 유리기판 상에 실크 단백질 박막을 형성한 후, Ar 플라즈마 에칭공정 105초 수행 후의 표면 형상을 나타낸 SEM 사진이다. Si 기판에 형성된 것과 같이 유리기판 상에서도 고밀도의 기울어진 나노필라 구조가 형성됨을 확인할 수 있다. 즉, 베이스기판의 화학적 특성과는 상관없이 베이스기판과 플라즈마 에칭되는 박막의 강성 차이가 큰 이종 소재라면 고밀도 기울어진 가분수 구조를 지난 나노필라를 손쉽게 만들 수 있음을 증명한다.

[0203] 도 17은 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 실크 단백질 박막을 형성한 후, Ar 플라즈마 에칭 공정 시간에 따른 실크 단백질 나노필라의 높이 변화를 나타낸 그래프이다. Ar 플라즈마 에칭 공정 시간 3분까지는 나노필라의 높이가 선형적으로 감소됨을 확인할 수 있다. 즉, Ar 플라즈마 에칭 공정 시간을 조절하는 것 만으로도 실크 단백질의 나노필라 높이를 조절할 수 있다.

[0205] 도 18은 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 실크 단백질 박막을 형성한 후, Ar 플라즈마 에칭 공정 시간 105초 및 Au 진공증착 75 nm 수행 후의 표면 형상을 나타낸 SEM 사진이다. 고밀도(216/㎛^{2})의 이격된 Au 나노필라가 매우 조밀하게 형성되고, 나노필라가 형성되지 않은 Si 기판 상에는 Au 나노홀 박막이 형성된 것을 확인할 수 있다(도 18의 (a) 내지 (b)). 이격된 Au 나노필라의 밀도인 216/㎛^{2} 값은 나노임프린트 기반 Au 나노구조 밀도에 비해 8배 이상 향상된 결과이다. 이러한 고밀도 Au 나노필라 사이에는 10 nm 수준의 나노갭이 형성되어 있어 수평 플라즈모닉 나노캐비티 구조가 형성되고 또한 타원형의 Au 나노필라와 Si 기판 상에 형성된 플라즈모닉 나노홀 사이에 수직으로 이격된 구조에서 발생하는 수직 플라즈모닉 나노캐비티 구조가 동시에 형성될 수 있다(도 18의 (c) 내지 (d)).

[0207] 도 19는 도 18의 (d)의 사각형 부분을 모델링하여 나타낸 시뮬레이션 결과이다. 633 nm 광원에 대해 플라즈모닉 수평 및 수직 나노캐비티 구조에서 매우 강하게 빛을 집중시킬 수 있음을 증명한다. 이러한 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 구조에 측정 분자가 극미량 존재하더라도, 분자의 라만신호를 10^8 이상 증폭시킬 수 있어 초고감도 화학 및 바이오센서 구현이 가능하다.

[0209] 도 20은 본 발명의 일 실시예에 의해 Si 기판 상에 실크 단백질 박막을 형성한 후, Ar 플라즈마 에칭공정 105초 및 Au 진공증착 75 nm 수행 후 형성된 SERS 기판의 신호 균일도를 나타낸 그래프이다. 본 실시예에서의 측정조건은 다음과 같다.

[0210] - SERS 기판 상 MGITC 분자 처리 : 10 μM MGITC(malachite green isothiocyanate) 에탄올 용액에 SERS 기판을 2 시간 담지하여 MGITC 분자를 기판 표면에 흡착시킴

[0211] - 여기 레이저 파장(excitation laser wavelength) : 633 nm

[0212] - 레이저 출력(power) : 10 mW

[0213] - 레이저 조사 시간(exposure time) : 1 s

[0214] - 레이저 스팟 크기 : 10 μm

[0215] 400개의 서로 다른 지점에서 측정한 라만신호를 분석한 결과 CV값이 4.24%로 매우 균일한 SERS 기판 구현이 가능함을 확인할 수 있다. 고밀도의 3차원 플라즈모닉 나노캐비티 구조를 포함하는 SERS 기판은 입사되는 레이저 빛을 3차원 공간 상에서 효과적으로 빛을 집중시킬 수 있기 때문에 매우 강한 SERS 신호를 매우 균일하게 방출함을 알 수 있다.

[0217] 이상 본 개시를 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 개시를 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 개시는 이에 한정되지 않으며, 본 개시의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다. 본 개시의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 개시의 영역에 속하는 것으로 본 개시의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

부호의 설명

[0219] 10, 110: 베이스기판

12, 120: 절연막

20, 22, 24, 26, 122: 나노필라 구조체

30, 130: 플라즈모닉 나노필라 구조체

32: 플라즈모닉 나노입자

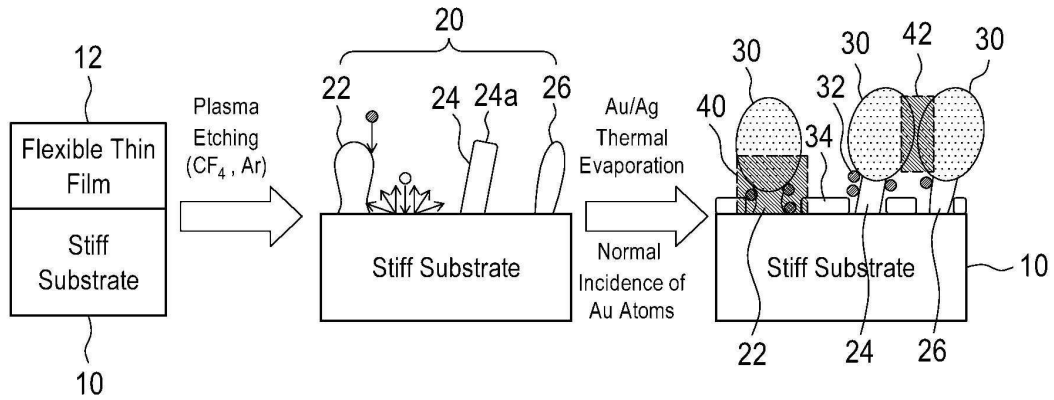
34: 플라즈모닉 나노홀

40: 수직 플라즈모닉 나노캐비티

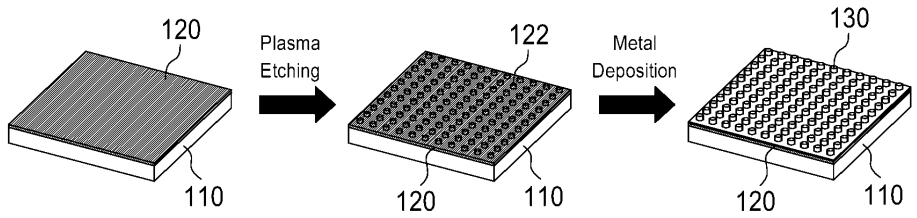
42: 수평 플라즈모닉 나노캐비티

도면

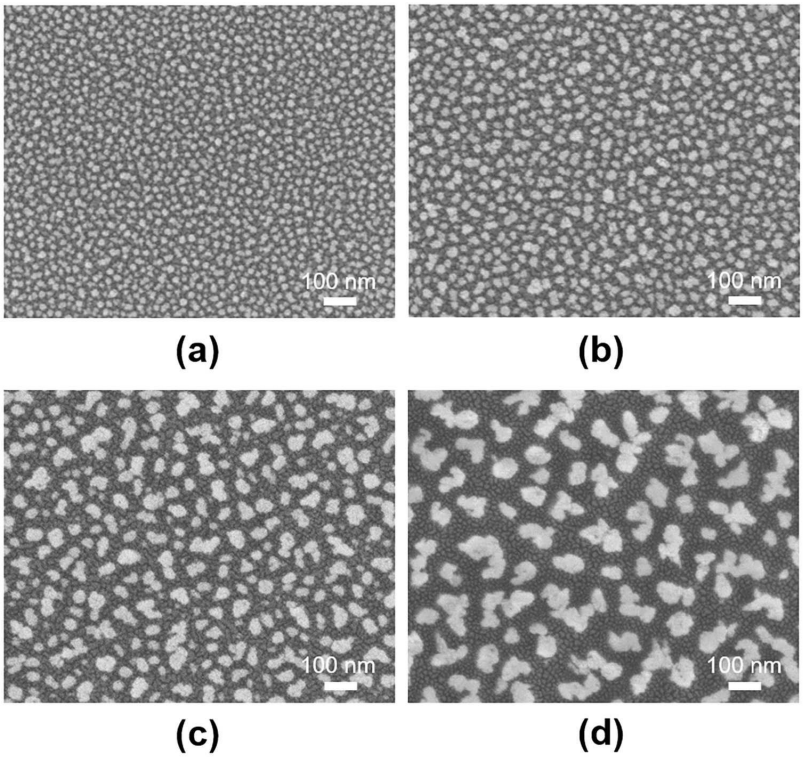
도면1



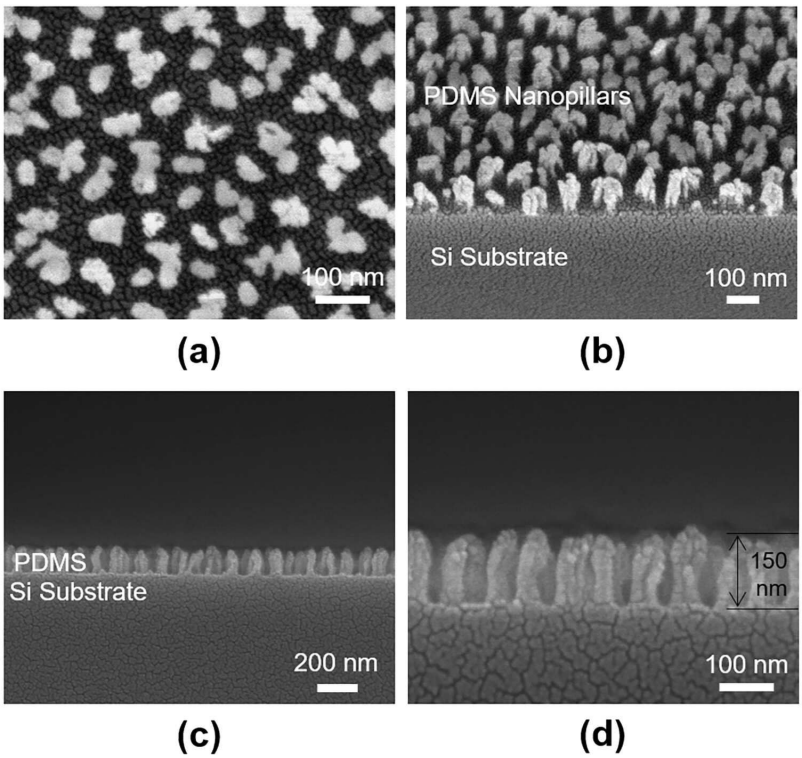
도면2



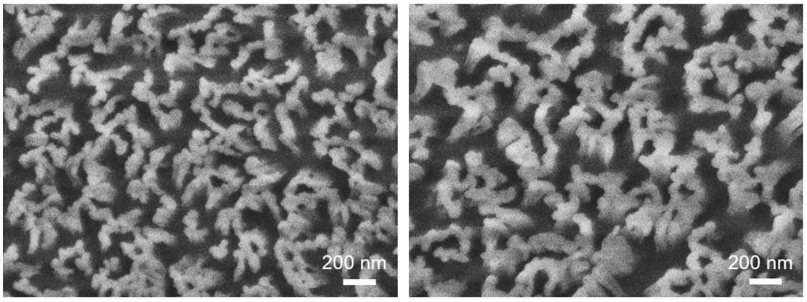
도면3


100 nm
(a)
100 nm
(b)
100 nm
(c)
100 nm
(d)

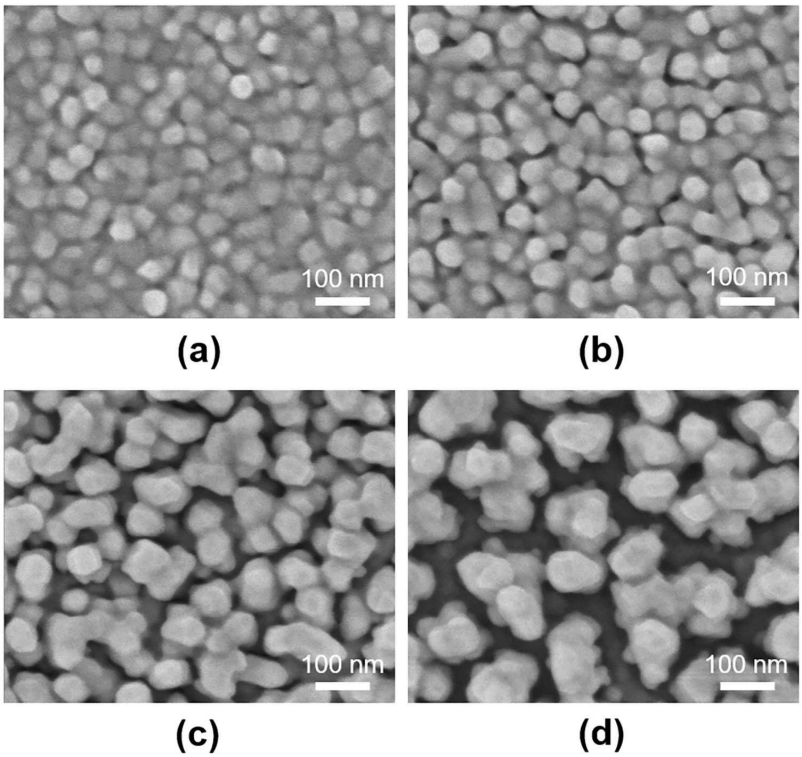
도면4


100 nm
(a)
PDMS Nanopillars
Si Substrate
100 nm
(b)
PDMS
Si Substrate
200 nm
(c)
150
nm
100 nm
(d)

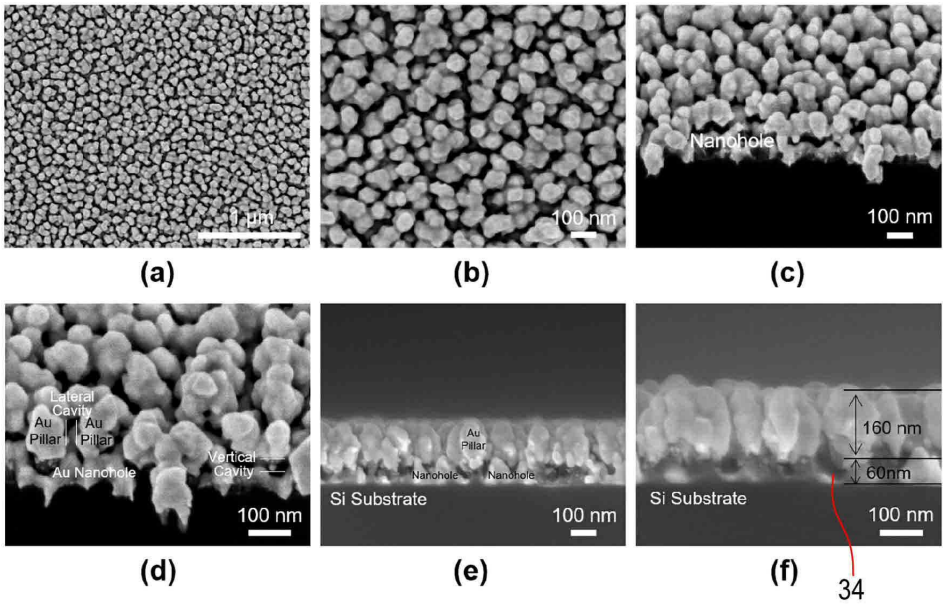
도면5



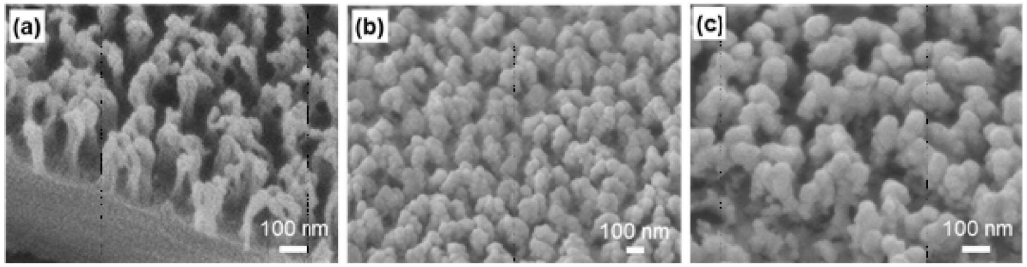
도면6



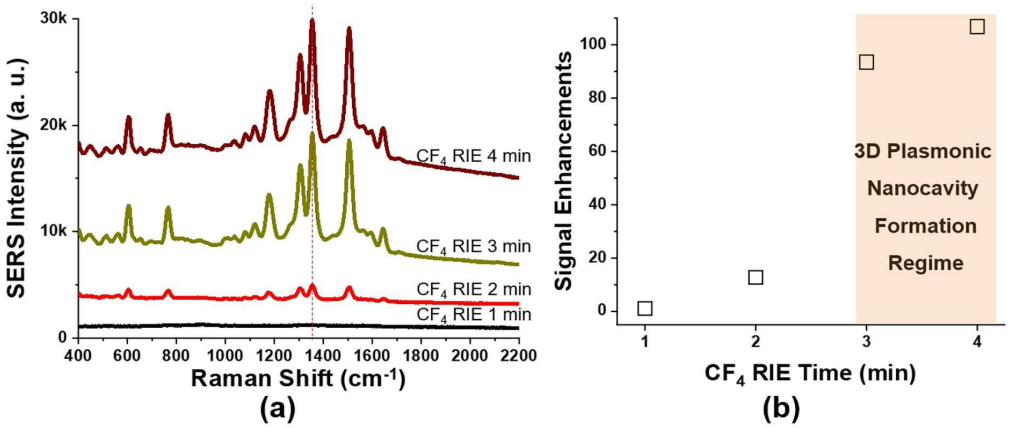
도면7


1 μm
100 nm
Nanohole
100 nm
(a)
(b)
(c)
Lateral Cavity
Au Pillar
Au Pillar
Vertical Cavity
Au Nanohole
100 nm
Au Pillar
Nanohole
Nanohole
Si Substrate
100 nm
160 nm
60nm
Si Substrate
100 nm
(d)
(e)
(f)
34

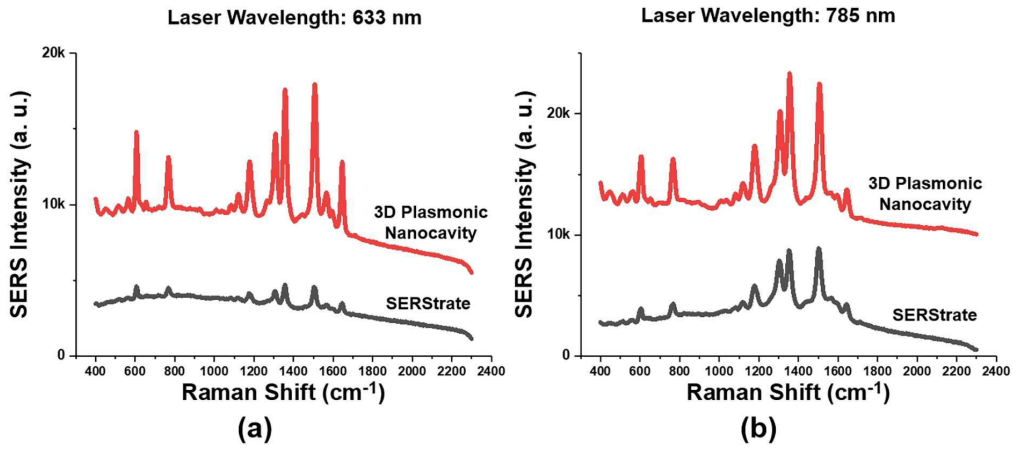
도면8


(a)
100 nm
(b)
100 nm
(c)
100 nm

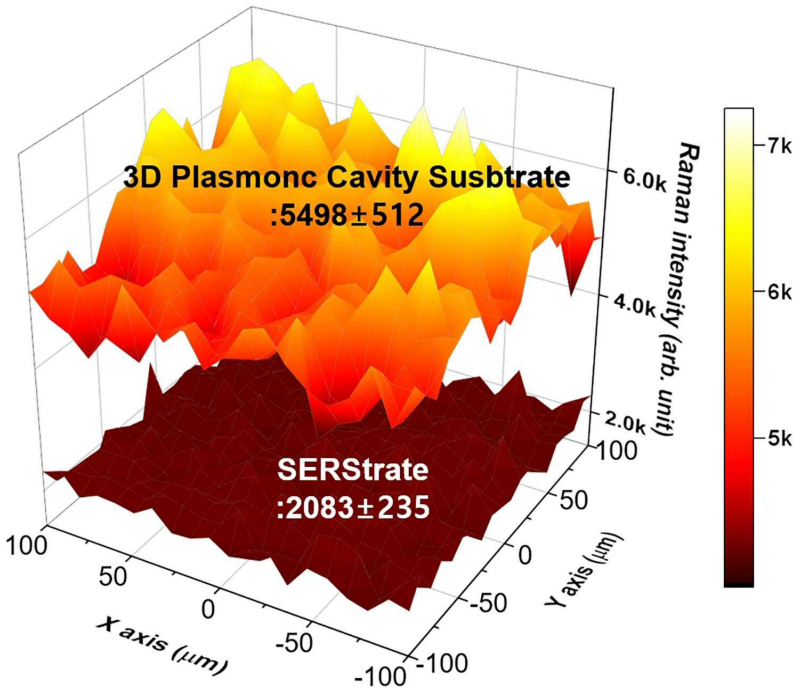
도면9


SERS Intensity (a. u.)
30k
20k
10k
0
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
2200
Raman Shift (cm-1)
CF4 RIE 4 min
CF4 RIE 3 min
CF4 RIE 2 min
CF4 RIE 1 min
(a)
Signal Enhancements
100
80
60
40
20
0
1
2
3
4
CF4 RIE Time (min)
3D Plasmonic Nanocavity Formation Regime
(b)

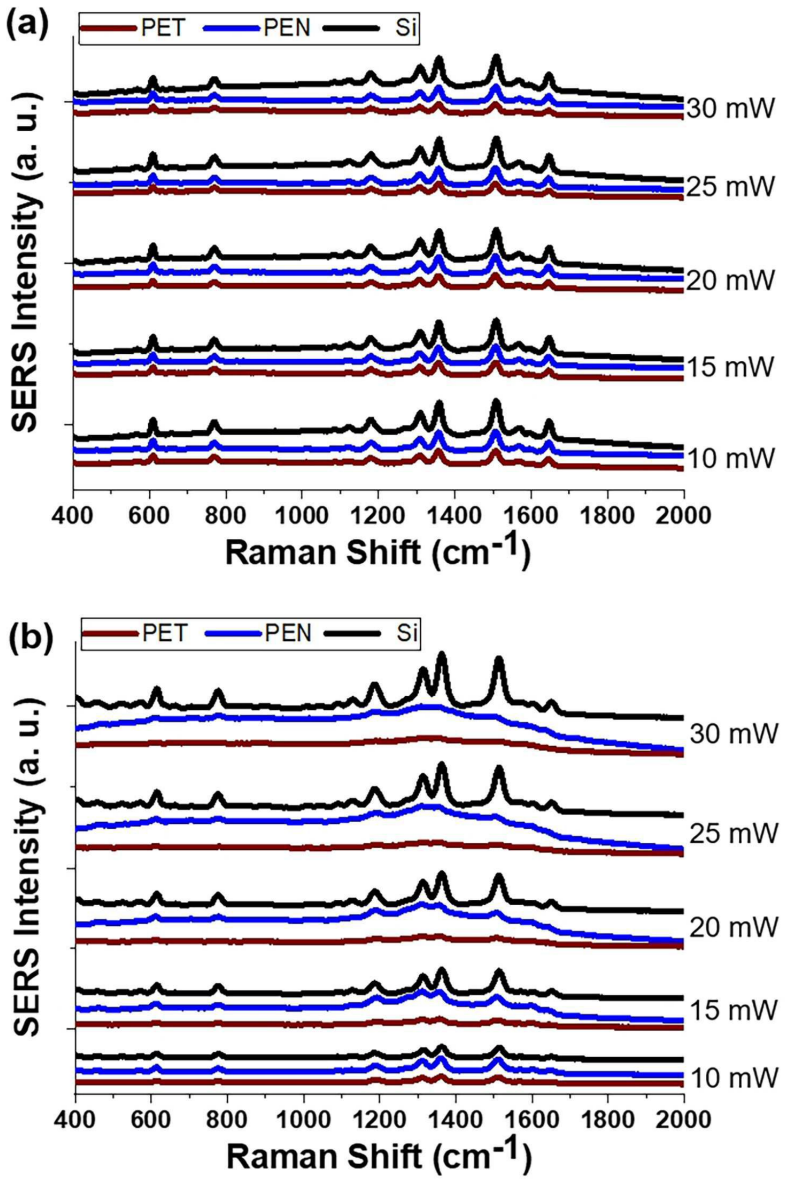
도면10


Laser Wavelength: 633 nm
SERS Intensity (a. u.)
20k
10k
0
3D Plasmonic Nanocavity
SERStrate
400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200 2400
Raman Shift (cm-1)
(a)
Laser Wavelength: 785 nm
SERS Intensity (a. u.)
20k
10k
0
3D Plasmonic Nanocavity
SERStrate
400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200 2400
Raman Shift (cm-1)
(b)

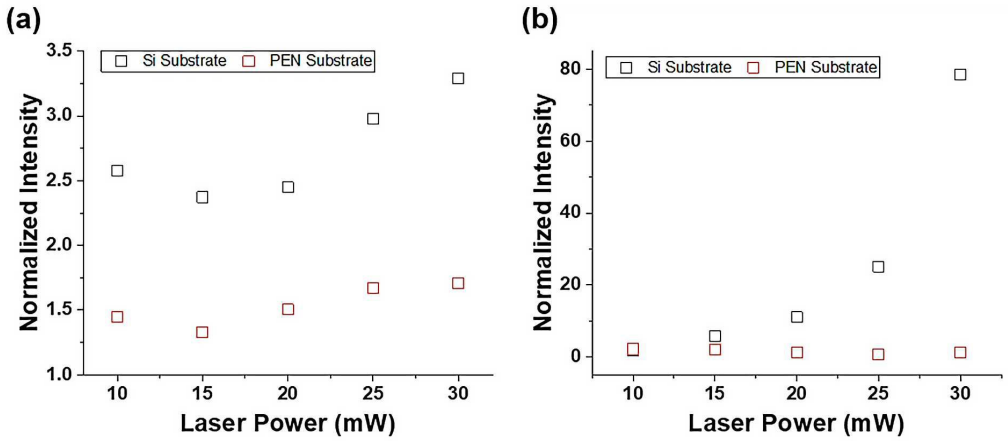
도면11


3D Plasmonc Cavity Susbtrate
:5498±512
SERStrate
:2083±235
Raman intensity (arb. unit)
6.0k
4.0k
2.0k
7k
6k
5k
X axis (μm)
100
50
0
-50
-100
Y axis (μm)
100
50
0
-50
-100

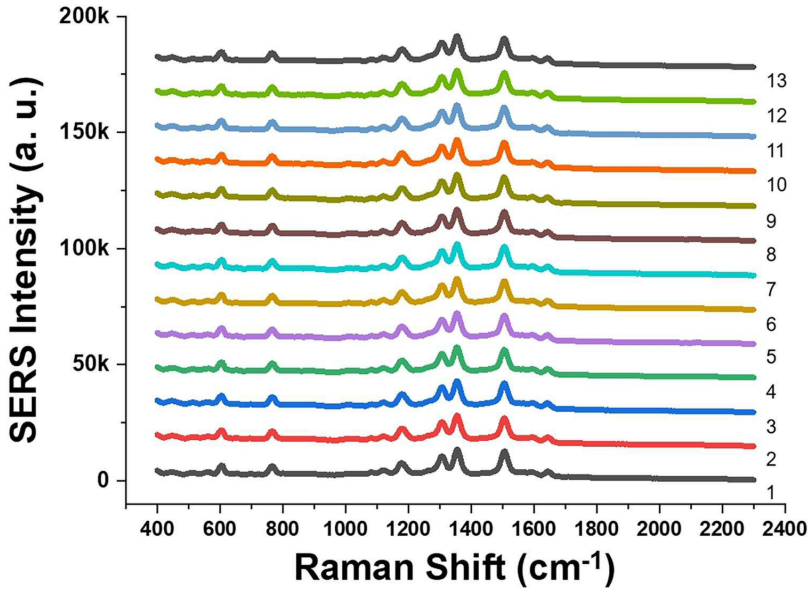
도면12


(a)
PET
PEN
Si
30 mW
25 mW
20 mW
15 mW
10 mW
SERS Intensity (a. u.)
400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000
Raman Shift (cm-1)
(b)
PET
PEN
Si
30 mW
25 mW
20 mW
15 mW
10 mW
SERS Intensity (a. u.)
400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000
Raman Shift (cm-1)

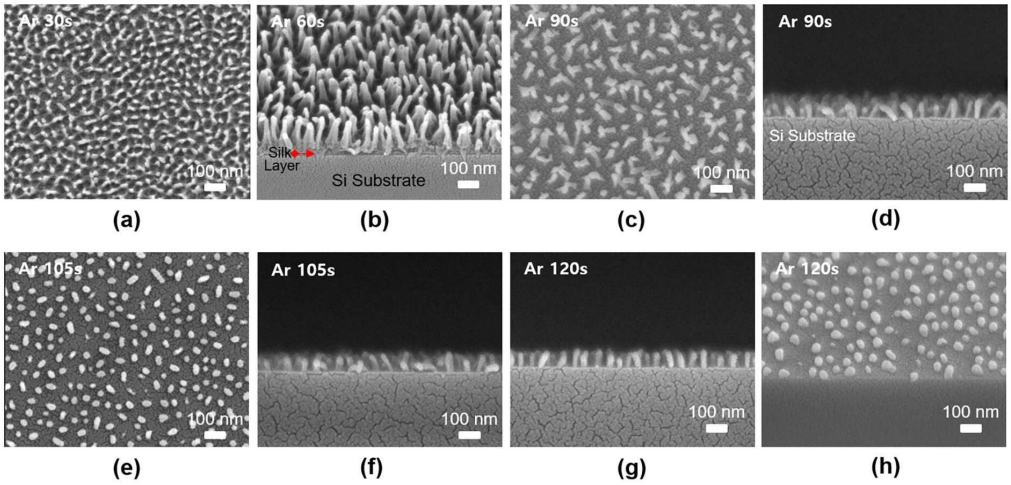
도면13


(a)
Si Substrate
PEN Substrate
Normalized Intensity
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
10 15 20 25 30
Laser Power (mW)
(b)
Si Substrate
PEN Substrate
Normalized Intensity
80
60
40
20
0
10 15 20 25 30
Laser Power (mW)

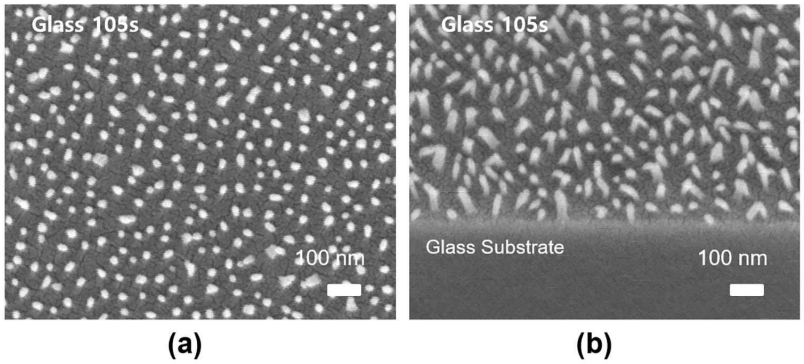
도면14



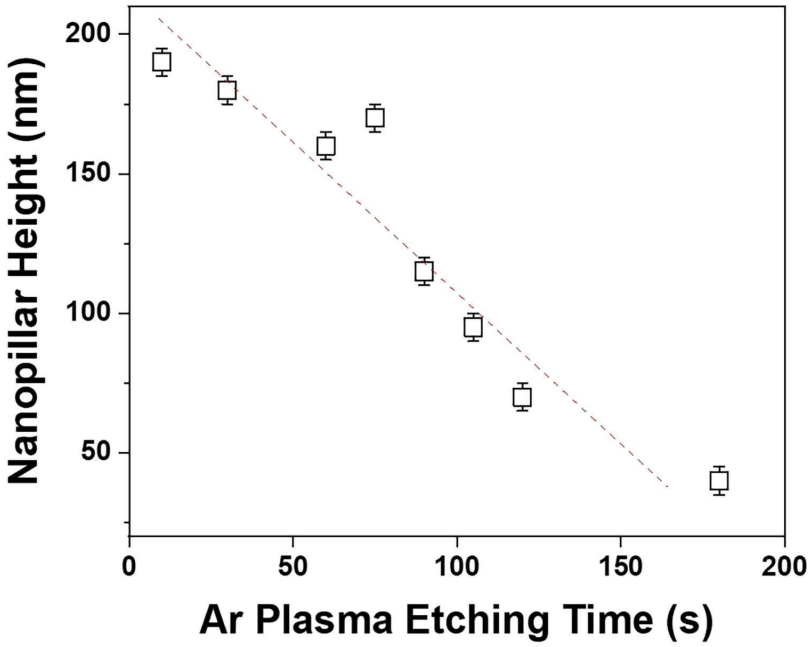
도면15



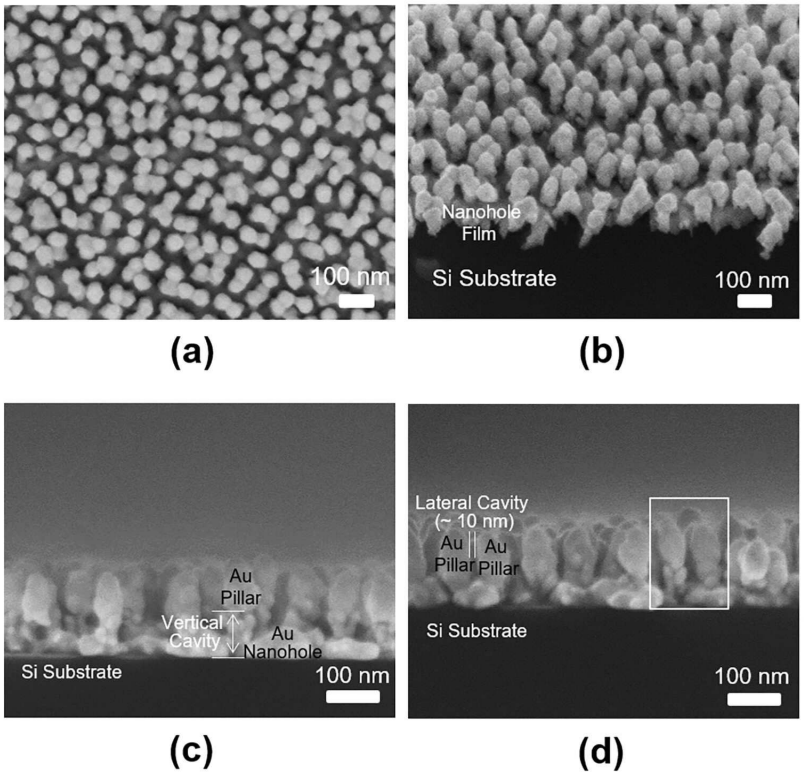
도면16



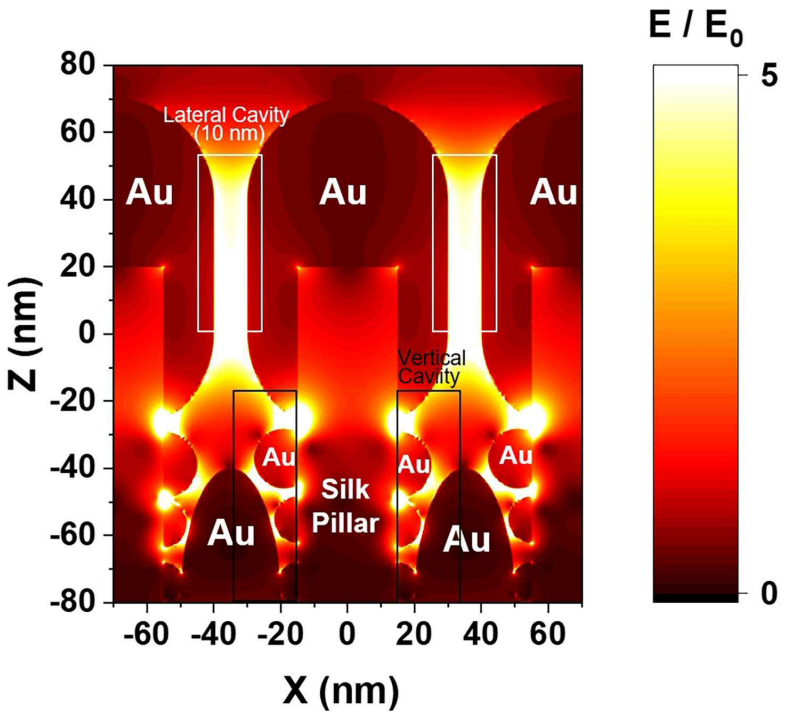
도면17


Nanopillar Height (nm)
200
150
100
50
0
50
100
150
200
Ar Plasma Etching Time (s)

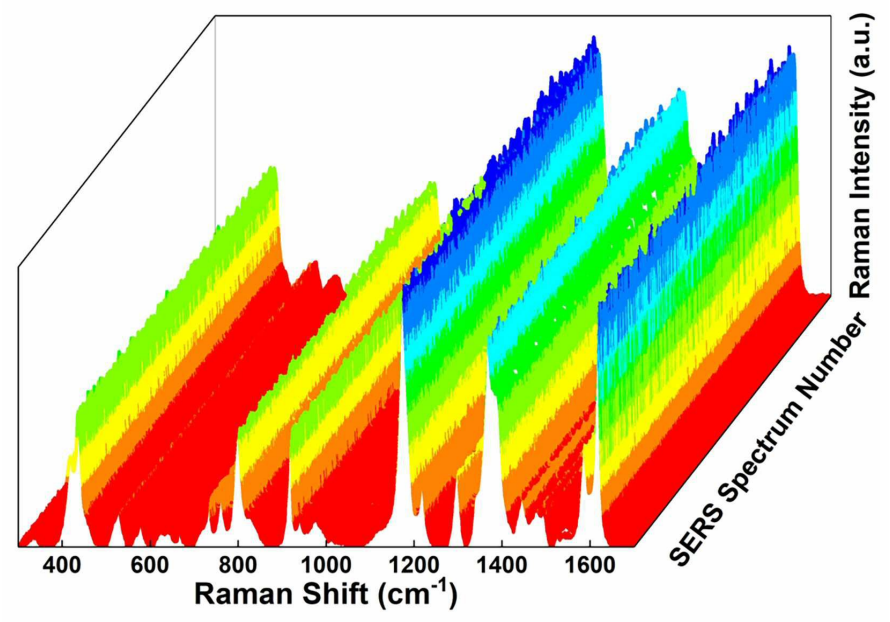
도면18


100 nm
(a)
Nanohole
Film
Si Substrate
100 nm
(b)
Au
Pillar
Vertical
Cavity
Au
Nanohole
Si Substrate
100 nm
(c)
Lateral Cavity
(~ 10 nm)
Au
Pillar
Au
Pillar
Si Substrate
100 nm
(d)

도면19


E / E0
5
0
Z (nm)
X (nm)
Lateral Cavity
(10 nm)
Vertical
Cavity
Au
Silk
Pillar

도면20


Raman Intensity (a.u.)
SERS Spectrum Number
Raman Shift (cm-1)