(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 6 월 16 일 (16.06.2016)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2016/093569 A1

(51) 국제특허분류:
D21H 19/08 (2006.01) *D21H 27/02* (2006.01)
D21H 25/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/013299

(22) 국제출원일: 2015 년 12 월 7 일 (07.12.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0177698 2014 년 12 월 10 일 (10.12.2014) KR

(71) 출원인: **한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 34141 대전시 유성구 대학로 291 한국과학기술원, Daejeon (KR).

(72) 발명자: **정기훈 (JEONG, Ki-Hun)**; 34121 대전시 유성구 대덕대로 590 번길 11-10, 1 동 403 호, Daejeon (KR). **정혁진 (JUNG, Hyukjin)**; 34141 대전시 유성구 대학로 291 한국과학기술원, Daejeon (KR). **강민희 (KANG, Minhee)**; 34141 대전시 유성구 대학로 291 한국과학기술원, Daejeon (KR). **박문성 (PARK, Moonseong)**; 34141 대전시 유성구 대학로 291 한국과학기술원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM)**; 35209 대전시 서구 한밭대로 809 10 층, Daejeon (KR).

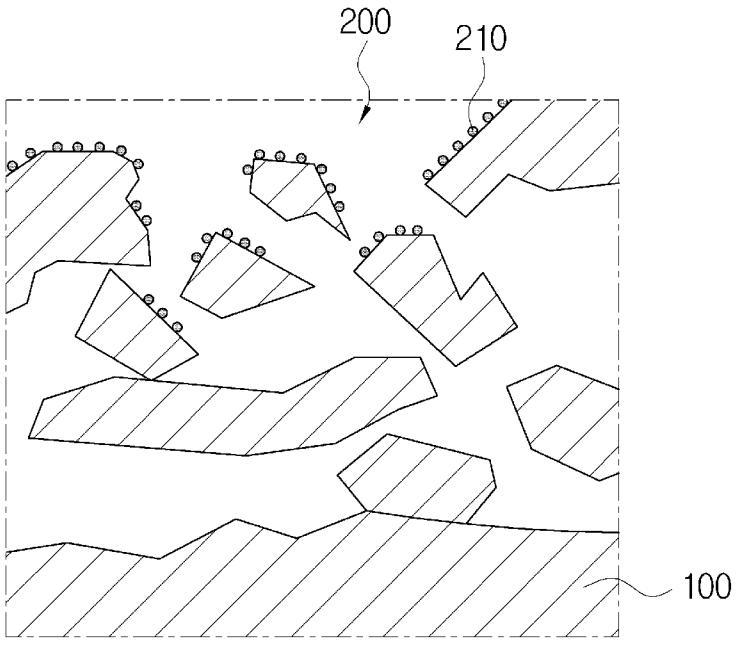
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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).

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: PLASMONIC PAPER AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭** : 플라즈모닉 종이 및 이의 제조 방법



(57) **Abstract**: The present invention relates to a plasmonic paper and a manufacturing method therefor and, more specifically, to a plasmonic paper and a manufacturing method therefor, the plasmonic paper enabling an amplification effect of fluorescent and Raman scattering, and variation sensitivity of localized surface plasmon resonance to be obtained by forming, on the surface of a material made of paper, a plasmonic nanostructure for inducing the localized surface plasmon resonance, thereby enabling the highly sensitive detection of a biochemical sample including biomolecules.

(57) **요약서**: 본 발명은 플라즈모닉 종이 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 종이 재질의 대상물질 표면에 국소 표면 플라즈몬 공명을 유도하는 플라즈모닉 나노 구조를 형성함으로써, 형광 및 라만산란의 증폭효과와 국소 표면 플라즈몬 공명의 변이 민감성을 획득할 수 있으므로, 생체 분자를 비롯한 생화학 시료의 고감도 검출이 가능한 플라즈모닉 종이 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

WO 2016/093569 A1

규칙 4.17 에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 플라즈모닉 종이 및 이의 제조 방법

기술분야

[1] 본 발명은 플라즈모닉 종이 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 종이 표면에 플라즈모닉 나노 구조가 형성된 플라즈모닉 종이 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 도체인 금속의 내부에는 수많은 자유 전자들이 존재하며, 자유 전자는 금속 원자에 속박되어 있지 않으므로, 외부의 특정 자극에 쉽게 감응할 수 있다.

[3] 특히, 금속의 크기가 나노 크기가 되면 이러한 자유 전자의 거동에 의해 표면 플라즈몬 공명(Surface Plasmon Resonance, SPR) 특성이 나타나 독특한 광학적 성질을 가지게 된다.

[4] 상기 표면 플라즈몬 공명은 도체인 금속 나노 입자 표면과 공기, 물 등의 유전체 사이에 빛이 입사되면 빛이 가지는 특정 에너지의 전자기장과의 공명으로 인해 금속 표면의 자유 전자들이 집단적으로 진동하는 현상을 말한다.

[5] 이 때, 나노미터 크기의 금속 구조에서 발생한 표면 플라즈몬을 국소 표면 플라즈몬 공명(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)이라 하며, 상기 국소 표면 플라즈몬 공명은 광학신호를 증폭시키면 측정하기 힘든 생체 분자 검출은 물론 바이오센서에 이용할 수 있다.

[6] 상기 국소 표면 플라즈몬 공명을 감지하여 분자의 정밀 검출 또는 바이오센서에 이용하기 위해서는 표면증강 라만산란, 금속증강 형광 및 국소 표면 플라즈몬 공명 변이를 이용할 수 있다.

[7] 상기 표면증강 라만산란(Surface-Enhanced Raman Scatting)은 거친 금속 표면에서 일어나는 국소 표면 플라즈몬 공명에 의해 라만산란(Raman Scatting)이 10의 7승에서 9승까지 증폭되는 현상을 말한다.

[8] 라만산란에 대해 좀 더 상세하게 설명하자면, 각각의 분자는 분자 구조에 따라 고유한 진동, 회전에 따른 양자화된 에너지 상태를 가지고 있는데, 분자에 단파장의 빛을 조사하게 되면 빛을 받은 분자는 고유한 에너지 상태에 따라 빛을 흡수하여 들뜬 상태(excited state)가 되었다가 다시 원래 빛의 형태로 에너지를 방출하면서 바닥 상태(ground state)로 돌아가게 된다.

[9] 이 때, 방출하는 다양한 빛 중에서 적색 편이된 빛을 방출하는 현상을 스토크스-라만 편이(Stokes-Raman Shift)라 하며, 이 현상을 라만산란이라고 한다.

[10] 즉, 각각의 분자는 분자 구조에 따라 고유한 에너지 상태를 가지고 있기 때문에 라만산란은 물질의 고유한 성질을 나타내며, 하나의 분자만 있더라도 라만산란 신호가 나타나기 때문에 극미량의 시료를 사용하여도 시료 검출이 용이한

장점이 있다.

[11] 상기 금속증강 형광(Metal Enhanced Fluorescence)은 상기에 기재된 표면증강 라만산란처럼 국소 표면 플라즈몬 공명을 이용해 형광 신호가 증폭되는 현상을 말한다.

[12] 상기 국소 표면 플라즈몬 공명 변이는 시료의 농동에 따라 광학 굴절률이 벼하는 것을 이용하여 국소 표면 플라즈몬 공명의 파장이 미세하게 변화함을 감지하여 분자의 정밀 검출에 이용할 수 있다.

[13] 상기에 기재된 표면증강 라만산란, 금속증강 형광 및 국소 표면 플라즈몬 공명 변이를 이용하기 위해서는 시험물질에 플라즈모닉 나노 구조를 형성하여야 한다.

[14] 그러나 일반적으로 시험물질에 플라즈모닉 나노 구조를 형성하기 위해서는 한정된 시험물질에 플라즈모닉 나노 구조를 형성해야 하므로, 대면적 플라즈모닉 나노 구조를 형성하기 어려우며, 시험물질에 라만산란을 위한 플라즈모닉 나노 구조 형성에 많은 시간이 소요되는 문제점이 있다.

[15] 아울러, 종래의 플라즈모닉 기판들은 대부분 유연하지 않아 다양한 형태의 플라즈모닉 구조를 형성하기 어려우며, 가격이 비싼 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[16] 본 발명은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 종이 표면에 국소 표면 플라즈몬 공명을 유도하여 플라즈모닉 나노 구조를 형성함으로써, 형광 및 라만산란의 증폭효과와 국소 표면 플라즈몬 공명의 변이 민감성을 획득할 수 있으므로, 생체 분자를 비롯한 생화학 시료의 고감도 검출이 가능한 플라즈모닉 종이 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[17] 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이 및 이의 제조 방법은 셀룰로스(cellulose)를 포함하는 종이재질의 대상물질과, 상기 대상물질 표면에 플라즈모닉 나노 구조가 형성되는 것을 특징으로 하며, 상기 플라즈모닉 나노 구조는 입자화된 플라즈몬물질들이 이격되어 형성되는 것을 특징으로 한다.

[18] 특히, 상기 플라즈모닉 나노 구조는 상기 입자화된 플라즈몬물질들이 광파장 이하의 간격으로 이격되어 형성되는 것을 특징으로 한다.

[19] 또한, 상기 플라즈몬물질은 금속, 합금, 산화인듐주석(Indium Tin Oxide, ITO)을 포함하는 전도성 산화물, 실리콘을 포함하는 반도체, 질화물 반도체, 산화물 반도체, 비결정 반도체, 저분자 화합물, 탄소 화합물 중 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[20] 또, 상기 플라즈몬물질은 은, 금, 백금, 알루미늄, 철, 아연, 구리, 주석, 니켈 중 선택되는 어느 하나 이상인 금속과, 청동, 황동 중 선택되는 어느 하나 이상인 합금을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[21] 아울러, 플라즈모닉 종이의 제조방법에 있어서, 상기 대상물질 표면에 플라즈몬물질을 증착하여 도포하는 증착단계; 및 상기 증착단계에서 증착된 플라즈몬물질을 입자화하는 입자화단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[22] 또한, 상기 증착단계는 상기 플라즈몬물질을 1nm 내지 50nm의 두께로 증착하는 것을 특징으로 한다.

[23] 또, 상기 입자화단계는 30℃ 내지 160℃에서 열처리 방법을 이용하는 것을 특징으로 한다.

[24] 아울러, 상기 입자화단계는 불활성기체, 진공, 대기 중 선택되는 어느 하나에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[25] 또한, 상기 불활성기체는 질소, 아르곤, 헬륨, 네온, 크립톤, 제논 중 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[26] 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이 및 이의 제조 방법은 종이 표면에 국소 표면 플라즈몬 공명을 유도하는 플라즈모닉 나노 구조를 형성함으로써, 형광 및 라만산란의 증폭효과와 국소 표면 플라즈몬 공명의 변이 민감성을 획득할 수 있으므로, 생체 분자를 비롯한 생화학 시료의 고감도 검출이 가능한 장점이 있다.

[27] 특히, 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이 및 이의 제조 방법은 국소 표면 플라즈몬 공명을 유도하는 플라즈모닉 나노 구조가 형성된 플라즈모닉 종이를 형성함으로써, 대면적 국소 표면 플라즈몬 공명 구조를 가지는 플라즈모닉 센싱 기판의 양산을 가능하게 하는 장점이 있다.

[28] 또한, 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이 및 이의 제조 방법은 국소 표면 플라즈몬 공명을 유도하는 플라즈모닉 나노 구조가 형성된 플라즈모닉 종이를 형성함으로써, 종이의 흡수성을 이용하여 극미량의 시료용액으로도 고감도 측정이 가능한 장점이 있다.

[29] 또, 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이 및 이의 제조 방법은 국소 표면 플라즈몬 공명을 유도하는 플라즈모닉 나노 구조가 형성되는 플라즈모닉 종이를 형성함으로서, 다양한 플라즈모닉 센싱에 적용 가능한 장점이 있다.

[30] 아울러, 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이 및 이의 제조 방법은 국소 표면 플라즈몬 공명을 유도하는 플라즈모닉 나노 구조가 종이 표면에만 형성되는 플라즈모닉 종이를 형성함으로써, 종이의 흡수성을 이용하여 자연적인 습기의 흡수(hygroscopic nature)에 영향 없이 분리 및 측정 가능한 장점이 있다.

[31] 또한, 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이 및 이의 제조 방법은 국소 표면 플라즈몬 공명을 유도하는 플라즈모닉 나노 구조가 종이 표면에 형성되는 플라즈모닉 종이를 형성함으로써, 기판이 종이 재질로 형성되어 유연하며, 플라즈모닉 구조를 형성하기 용이한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[32] 도 1은 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이를 나타낸 도면.

[33] 도 2는 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이의 제조 방법을 나타낸 도면.

[34] 도 3은 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이의 제조 방법을 나타낸 또 다른 도면.

[35] 도 4는 본 발명에 따른 플라즈몬물질이 두께에 따른 나노섬(nano-island)의 밀도 및 국소 표면 플라즈몬 공명의 파장을 나타낸 도면.

[36] 도 5는 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이의 제조 방법 중 입자화단계의 열처리 시험 결과를 나타낸 도면.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[37] 이하, 상기한 바와 같은 특징을 가지는 플라즈모닉 종이 및 이의 제조 방법을 첨부된 도면을 참조로 상세히 설명한다.

[38] 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이는 대상물질(종이)(100)에 국소 표면 플라즈몬 공명을 유도하는 플라즈모닉 나노 구조(200)를 형성함으로써, 형광 및 라만산란의 증폭 효과와 국소 표면 플라즈몬 공명 변이의 민감성을 획득할 수 있으므로, 생체 분자를 비롯한 생화확 시료의 고감도 검출이 가능한 플라즈모닉 종이에 관한 것이다.

[39] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이는 셀룰로스(cellulose)를 포함하는 종이 재질의 대상물질(100) 표면에 플라즈모닉 나노 구조(200)가 형성되는 것을 특징으로 하며, 상기 플라즈모닉 나노 구조(200)는 입자화된 플라즈몬물질(210)들이 이격되어 형성되는 것을 특징으로 한다.

[40] 좀 더 상세하게 설명하자면, 상기 대상물질(100)은 종이나 방직용 섬유로 대량 사용되는 셀룰로스를 포함하는 종이로 형성되며, 상기 대상물질(100)은 종이 재질로 형성됨으로써, 종이의 흡수성을 이용하여 극미량의 시료 용액으로도 고감도 측정이 가능한 장점이 있다.

[41] 또한, 종이재질로 형성됨으로써, 플라즈모닉 구조가 형성되는 기판이 유연하여 다양한 형태의 플라즈모닉 구조를 형성할 수 있을 뿐만 아니라, 플라즈모닉 구조를 형성하기 용이한 장점이 있다.

[42] 아울러, 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이는 기판을 종이재질의 대상물질(100)로 형성함으로써, 종래의 가격이 비싼 기판들에 비해 가격 측면에서도 효율적인 장점이 있다.

[43] 상기 플라즈모닉 나노 구조(200)는 입자화된 플라즈몬물질(210)들이 입자화되어 나노섬(nano island)을 형성하게 되며, 상기 나노섬들이 이격되어 대상물질(100) 표면에 형성되는 것을 특징으로 한다.

[44] 이 때, 상기 나노섬 간의 이격거리 즉, 상기 플라즈모닉 나노 구조(200)의 주기는 라만산란의 유도를 위해 광파장 이하의 크기로 이격되어 형성되는 것이 권장되나, 시험 목적 및 주변 환경에 따라 다양한 크기로 이격되어 형성되는 실시예가 가능함은 물론이다.

[45] 상기 플라즈몬물질(210)은 금속, 합금, 산화인듐주석(Indium Tin Oxide, ITO)을 포함하는 전도성 산화물, 실리콘을 포함하는 반도체, 질화물 반도체, 산화물 반도체, 비결정 반도체, 저분자 화합물, 탄소 화합물 중 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[46] 즉, 상기에 기재된 물질 중 적어도 어느 하나를 이용하거나, 둘 이상을 혼합하여 사용 가능함은 물론이다.

[47] 상기 금속에는 은(Ag)으로 플라즈몬물질(210)을 형성하는 것이 권장되나, 국소 표면 플라즈몬 공명을 유도할 수 있는 물질이라면 은 외에도 금(Au), 백금(Pt), 알루미늄(Al), 철(Fe), 아연(Zn), 구리(Cu), 주석(Sn), 니켈(Ni) 등을 이용 가능함은 물론이다.

[48] 상기 플라즈몬물질(210)을 형성하는 합금에는 상기에 기재된 금속들의 합금이 이용되며, 구리와 주석계의 합금인 청동(bronze) 및 구리와 아연계 합금인 황동(brass) 등이 이용 가능하다.

[49] 상기 저분자 화합물에는 패럴린(parylene)등이 이용될 수 있으며, 상기 탄소 화합물에는 고분자 탄소 화합물, CNT(carbon nano tube), 흑연 및 그래핀(graphene) 등이 이용될 수 있다.

[50] 상기에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이는 종이재질의 대상물질(100) 표면에 플라즈모닉 나노 구조(200)가 형성됨으로써, 형광 및 라만산란의 증폭효과와 국소 표면 플라즈몬 공명의 변이 민감성을 획득할 수 있으므로, 생체 분자를 비롯한 생화학 시료의 고감도 검출이 가능한 장점이 있을 뿐만 아니라, 대면적 국소 표면 플라즈몬 공명 구조를 가지는 플라즈모닉 센싱 기판의 양산을 가능하게 하는 장점이 있다.

[51] 특히, 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이는 흡수성이 좋은 종이재질의 대상물질(100)에 플라즈모닉 나노 구조(200)를 형성함으로써, 종이의 흡수성을 이용하여 극미량의 시료용액으로도 고감도 측정이 가능한 장점이 있으며, 종래의 플라즈모닉 나노 구조(200)가 형성되는 시험물질을 대신하여 종이재질의 대상물질(100)을 이용함으로써, 플라즈모닉 센싱 형성에 다양하게 적용될 수 있는 장점이 있다.

[52]

[53] 상기에 기재된 플라즈모닉 종이의 제조 방법을 첨부된 도면을 참조로 상세히 설명하기로 한다.

[54] 도 2 내지 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이의 제조 방법은 상기 대상물질(100) 표면에 플라즈몬물질(210)을 증착하여 도포하는 증착단계(S100)와 상기 증착단계(S100)에서 증착된 상기 플라즈몬물질(210)을 입자화하는 입자화단계(S200)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[55] 도 2 내지 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이, 상기 증착단계(S100)는 대상물질(100) 표면에 플라즈몬물질(210)을 증착하는 단계로서, 1nm 내지 50nm의 두께로 형성되는 것을 특징으로 한다.

[56] 도 2 내지 도 3의 (c)에 도시된 바와 같이, 상기 입자화단계는 대상물질(100) 표면에 증착된 플라즈몬물질(210)을 입자화시켜, 이격되어 형성되는 나노섬을 형성하는 단계로서, 상기에 기재된 바와 같이, 광파장 이하의 간격으로 이격되도록 나노섬을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[57] 이 때, 상기 입자화단계에서 상기 플라즈몬물질(210)을 입자화하는 방법은 열처리 방법을 이용하여 플라즈몬물질(210)을 입자화할 수 있으며, 상기에 기재된 방법 외에 공지된 기술인 레이저 가공, 전자기파 조사 등 다양한 입자화 방법의 실시예가 가능함은 물론이다.

[58] 상기에 기재된 입자화 방법은 종래의 공지된 기술이므로 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[59] 다만, 열처리를 이용한 상기 플라즈몬물질(210)을 입자화하기 위해서는 30℃ 내지 160℃의 온도에서 입자화하는 것이 권장된다.

[60] 아울러, 상기 입자화단계는 대기 중에서 플라즈몬물질(210)의 입자화를 수행할 수 있으나, 입자화 작업의 안정성을 높이기 위해 진공 또는 불활성기체 내에서 플라즈몬물질(210)의 입자화를 수행할 수 있다.

[61] <본 발명에 따른 플라즈모닉 종이 제조 방법의 증착단계에서 증착되는 플라즈몬물질의 증착 두께>

[62] 도 4는 본 발명에 다른 플라즈몬물질(210)의 두께에 따른 나노섬의 밀도 및 국소 표면 플라즈몬 공명의 파장을 나타낸 도면이다.

[63] 이 때, 플라즈몬물질(210)의 두께는 상기에 기재된 바와 같이 1nm 내지 50nm의 범위의 두께로 형성되며, 사용되는 플라즈몬물질(210)은 은으로 이용되었다.

[64] 도 4에 도시된 바와 같이, 상기 플라즈몬물질(210)의 두께가 10nm일 때, 형성되는 나노섬의 밀도가 가장 높았으며, 10nm일 때 국소 표면 플라즈몬 공명의 파장이 가장 크게 형성되는 것을 알 수 있다.

[65] 즉, 상기 플라즈몬물질(210)의 두께는 출력하고자 하는 국소 표면 플라즈몬 공명의 파장 크기 및 시험환경에 따라 1nm 내지 50nm의 범위로 형성 가능하나, 고밀도 측정을 위해 국소 표면 플라즈몬 공명의 파장을 가장 크게 출력하기 위해서는 상기에 기재된 바와 같이 10nm로 플라즈몬물질(210)을 증착하여 입자화하는 것이 권장된다.

[66] <본 발명에 따른 플라즈모닉 종이 제조 방법에서 플라즈몬물질을 열처리하기 위한 온도>

[67] 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이는 셀룰로스를 포함하는 종이재질로 대상물질이 형성되며, 셀룰로스는 유기물질이므로, 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이 제조 방법에서 입자화단계는 대상물질을 적정 온도에서 열처리 하여 입자화해야 한다.

[68] 즉, 유기물질인 셀룰로스는 열변성에 따른 종이재질의 기판의 광학적 노이즈(흡광, 형광, 라만산란)가 현격하게 증가함으로써, 고감도 표면 증강 라만 분광신호의 검출이 어려운 문제가 발생할 수 있다.

[69] 이에 본 출원인은 열처리에 따른 기판의 잡음은 최소화하는 동시에 고감도 표면 증강 라만 신호 측정이 가능한 열처리 온도인 30℃ 내지 160℃를 시험을 통하여 도출하였다.

[70] (1:열처리 온도가 200℃, 2:열처리 온다가 180℃, 3:열처리 온도가 160℃, 4:열처리를 하지 않은 경우)

[71] <본 발명에 따른 플라즈모닉 종이와 크로마토 그래피의 조합에 의한 실시예>

[72] 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이는 종이 크로마토 그래피와의 조합에 의해 혼합물질을 분리하고, 플라즈모닉 특성 검출을 수행할 수 있다.

[73] 이는 플라즈모닉 종이의 크로마토 그래피 분리 후, 수성 혼합물에 연료 분자(CR, TB, CV)의 색채 감지 위치에서 분리된 분자는 각각 명확하게 구별 가능하며, 그에 대응되는 흡수 피크를 확인할 수 있다.

[74] 또한, 크로마토 그래피 분리 후, 라벨 없이 표면증강 라만산란의 측정을 수행할 수 있다.

[75] 이는 크로마토 그래피 분리 후, 매우 낮은 농도로 혼합된 염료 분자의 형광 신호가 플라즈모닉 종이에 흡수되어 명확한 분할을 보여줄 수 있다.

[76] 즉, 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이는 종이 크로마토 그래피를 이용해, 혼합물질을 분리하고 초고감도 플라즈모닉 검출을 수행할 수 있는 장점이 있다.

[77] 이는 종래의 플라즈모닉 센서로는 실현이 불가능한 것으로, 본 발명에 따른 플라즈모닉 종이는 유연한 종이 재질의 대상물질에 플라즈모닉 구조를 형성함으로써, 다양한 분야에서 이용 가능한 장점이 있다.

[78] [부호의 설명]

[79] 100 : 대상물질

[80] 200 : 플라즈모닉 나노 구조

[81] 210 : 플라즈몬물질

[82] S100 : 증착단계

[83] S200 : 입자화단계

청구범위

[청구항 1] 셀룰로스(cellulose)를 포함하는 종이재질의 대상물질과,
상기 대상물질 표면에 플라즈모닉 나노 구조가 형성되는 것을 특징으로 하며,
상기 플라즈모닉 나노 구조는
입자화된 플라즈몬물질들이 이격되어 형성되는 것을 특징으로 하는
플라즈모닉 종이.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 플라즈모닉 나노 구조는
상기 입자화된 플라즈몬물질들이 광파장 이하의 간격으로 이격되어
형성되는 것을 특징으로 하는 플라즈모닉 종이.

[청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 플라즈몬물질은
금속, 합금, 산화인듐주석(Indium Tin Oxide, ITO)을 포함하는 전도성
산화물, 실리콘을 포함하는 반도체, 질화물 반도체, 산화물 반도체,
비결정 반도체, 저분자 화합물, 탄소 화합물 중 선택되는 어느 하나
이상인 것을 특징으로 하는 플라즈모닉 종이.

[청구항 4] 제 3항에 있어서,
상기 플라즈몬물질은
은, 금, 백금, 알루미늄, 철, 아연, 구리, 주석, 니켈 중 선택되는 어느 하나
이상인 금속과,
청동, 황동 중 선택되는 어느 하나 이상인 합금을 포함하는 것을 특징으로
하는 플라즈모닉 종이.

[청구항 5] 제 1항 내지 제 4항 중 선택되는 어느 한 항에 기재된 플라즈모닉 종이의
제조방법에 있어서,
상기 대상물질 표면에 플라즈몬물질을 증착하여 도포하는 증착단계; 및
상기 증착단계에서 증착된 플라즈몬물질을 입자화하는 입자화단계;를
포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈모닉 종이 제조 방법.

[청구항 6] 제 5항에 있어서,
상기 증착단계는
상기 플라즈몬물질을 1nm 내지 50nm의 두께로 증착하는 것을 특징으로
하는 플라즈모닉 종이 제조 방법.

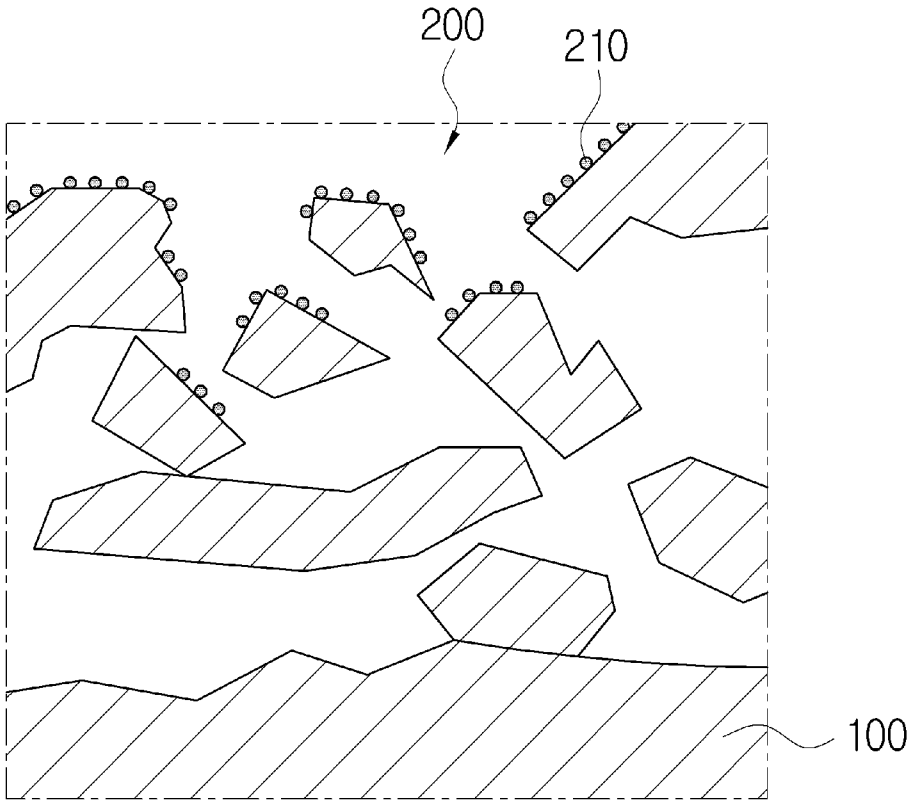
[청구항 7] 제 5항에 있어서,
상기 입자화단계는
30℃ 내지 160℃에서 열처리 방법을 이용하는 것을 특징으로 하는
플라즈모닉 종이 제조 방법.

[청구항 8] 제 5항에 있어서,

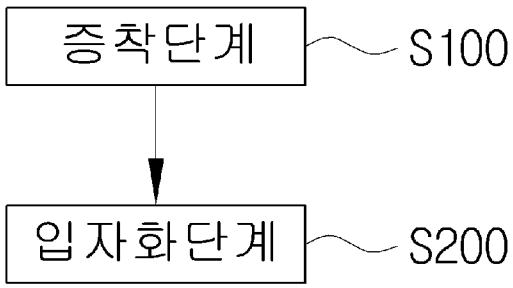
상기 입자화단계는
불활성기체, 진공, 대기 중 선택되는 어느 하나에서 수행되는 것을 특징으로 하는 플라즈모닉 종이 제조 방법.

[청구항 9] 제 6항에 있어서,
상기 불활성기체는
질소, 아르곤, 헬륨, 네온, 크립톤, 제논 중 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 플라즈모닉 종이 제조 방법.

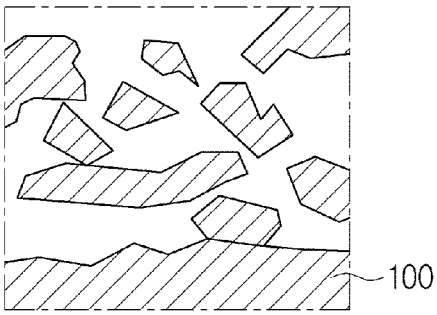
[도1]



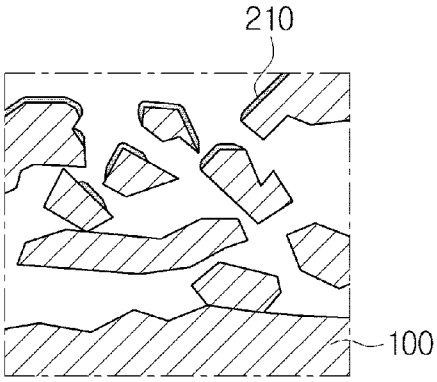
[도2]



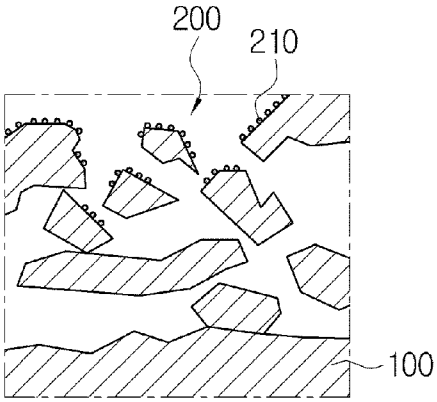
[도3]



(a)

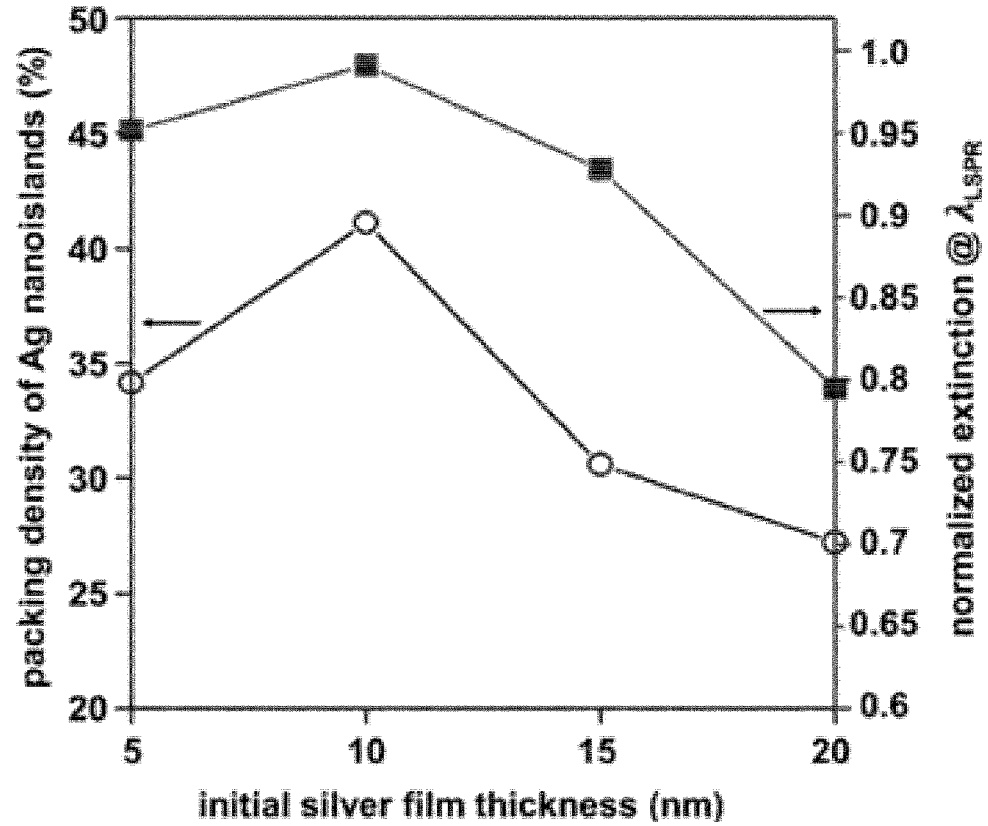


(b)



(c)

[도4]



[도5]

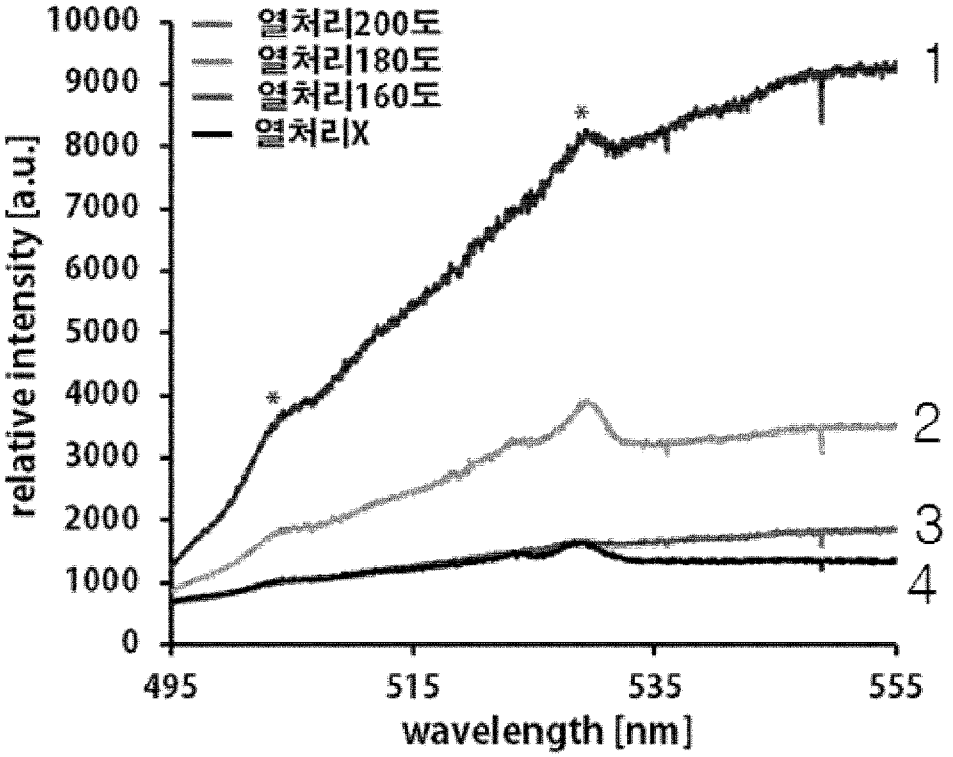


Fig. Emission spectra excited by 488 nm of wavelength.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/013299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D21H 19/08(2006.01)i, D21H 25/06(2006.01)i, D21H 27/02(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)

D21H 19/08; G01N 30/00; B82B 3/00; C23C 26/00; C23C 16/44; G01J 3/44; A61L 27/52; G01J 3/02; A61L 27/04; D21H 25/06; D21H 27/02

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: plasmonic, paper, cellulose, nano, plasmon, evaporation, heat treatment

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0122066 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17 October 2014 See claims 1, 4, 6, 8, 12, paragraphs [37], [40], [42], [43].	1-9
A	KR 10-2013-0084584 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 25 July 2013 See the entire document.	1-9
A	KR 10-2013-0003843 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 09 January 2013 See the entire document.	1-9
A	KR 10-2011-0027366 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 16 March 2011 See the entire document.	1-9
X	JUNG, Hyeok Jin et al. "Plasmonic Paper for Small Molecule Assay". Biochip conference, 02 April 2014 See the entire document. ※ The above document is a document declaring non-prejudicial lack of novelty by the applicant.	1-9

☐ 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	Date of mailing of the international search report
01 APRIL 2016 (01.04.2016)	**01 APRIL 2016 (01.04.2016)**

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/KR2015/013299

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0122066 A	17/10/2014	KR 10-1475291 B1	22/12/2014
KR 10-2013-0084584 A	25/07/2013	KR 10-1352503 B1	20/01/2014
		US 2013-0183492 A1	18/07/2013
KR 10-2013-0003843 A	09/01/2013	KR 10-1229065 B1	04/02/2013
		WO 2013-005945 A2	10/01/2013
KR 10-2011-0027366 A	16/03/2011	KR 10-1108699 B1	25/01/2012

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/013299

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

D21H 19/08(2006.01)i, D21H 25/06(2006.01)i, D21H 27/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
D21H 19/08; G01N 30/00; B82B 3/00; C23C 26/00; C23C 16/44; G01J 3/44; A61L 27/52; G01J 3/02; A61L 27/04; D21H 25/06; D21H 27/02

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: 플라즈모닉, 종이, 셀룰로즈, 나노, 플라즈몬, 증착, 열처리

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0122066 A (한국과학기술원) 2014.10.17 청구항 1, 4, 6, 8, 12, 단락 37, 40, 42, 43 참조.	1-9
A	KR 10-2013-0084584 A (서울대학교산학협력단) 2013.07.25 문서 전체 참조.	1-9
A	KR 10-2013-0003843 A (포항공과대학교 산학협력단) 2013.01.09 문서 전체 참조.	1-9
A	KR 10-2011-0027366 A (한국과학기술원) 2011.03.16 문서 전체 참조.	1-9
X	정혁진 등 `Plasmonic Paper for Small Molecule Assay`. 한국바이오칩학회, 2014.04.02 문서 전체 참조. ※ 위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임.	1-9

☐ 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

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2016년 04월 01일 (01.04.2016)	2016년 04월 01일 (01.04.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
이동욱
전화번호 +82-42-481-8163

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/013299

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0122066 A	2014/10/17	KR 10-1475291 B1	2014/12/22
KR 10-2013-0084584 A	2013/07/25	KR 10-1352503 B1 US 2013-0183492 A1	2014/01/20 2013/07/18
KR 10-2013-0003843 A	2013/01/09	KR 10-1229065 B1 WO 2013-005945 A2	2013/02/04 2013/01/10
KR 10-2011-0027366 A	2011/03/16	KR 10-1108699 B1	2012/01/25