(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0038205
(43) 공개일자 2016년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01J 3/44 (2006.01) *G01N 21/65* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0130608
(22) 출원일자 2014년09월29일
심사청구일자 2014년09월29일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
박성규
경남 창원시 성산구 창원대로780번길 41, 502호 (외동, 에코센트럴빌)
김동호
경남 창원시 마산회원구 양덕동17길 22, 2동 802호 (양덕동, 경남아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이지

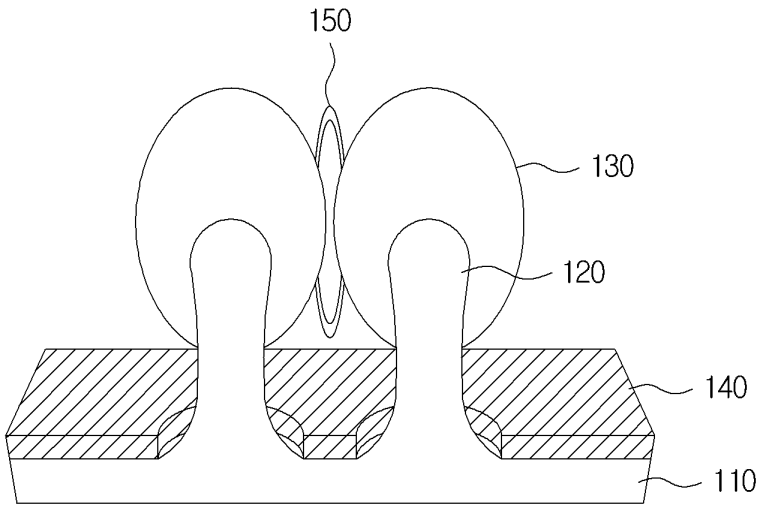
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **나노갭이 조절된 기판 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 나노갭이 조절된 기판 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 연신가능한 기판; 상기 기판을 가공하여 상기 기판의 표면에 서로 이격되어 형성된 돌기형 구조체; 상기 돌기형 구조체에 형성된 금속 함유 나노입자; 및 상기 금속 함유 나노입자 사이에 형성되고, 상기 기판을 연신하여 조절될 수 있는 나노갭;을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판에 관한 것으로, 기판의 연신률을 이용하여 외력이 없이도 금속 함유 나노입자간의 이격거리가 조절되는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

윤정흠

경남 김해시 월산로 111-48, 803동 306호 (부곡동, 부영8단지16차아파트)

조병진

경남 창원시 성산구 창원대로780번길 41, 304호 (외동, 에코센트럴빌)

문채원

경남 창원시 성산구 원이대로 774, 101동 2003호 (상남동, 성원아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PNK3770
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	산업기술연구회
연구사업명	주요사업
연구과제명	인지니어링 감지소재 기술개발(분자감지용 초고감도 라만증강소재 기술개발)(1/5)
기 여 율	1/1
주관기관	한국기계연구원부설재료연구소
연구기간	2014.01.01 ~ 2014.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

연신가능한 기판을 가공하여 상기 기판의 표면상에 서로 이격된 돌기형 구조체를 형성하는 단계;

상기 기판을 연신하는 단계;

상기 돌기형 구조체에 금속 함유 나노입자를 형성하는 단계; 및

상기 기판의 연신을 해제하여 상기 금속 함유 나노입자 사이에 나노갭을 형성하는 단계;를 포함하는 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기판의 표면에 금속 함유 박막을 형성하는 단계;를 더 포함하는 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속 함유 박막 및 상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 하나의 공정으로 진공증착시켜 형성된 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 라만활성물질은 초기에는 상기 기판의 표면 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 기판은 고분자 기판인 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 돌기형 구조체는 상부가 하부보다 곡률이 크게 형성된 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 돌기형 구조체는 플라즈마 식각, 소프트 리소그라피(soft lithography), 엠보싱(embossing), 나노임프린트 리소그라피(nanoimprint lithography), 포토 리소그라피 (photolithography), 및 홀로그래픽 리소그라피(holographic lithography) 중 어느 하나의 공정으로 형성된 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 플라즈마 식각은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하는 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성되는 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나를 이용한 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법.

청구항 11

연신가능한 기판을 가공하여 상기 기판의 표면에 서로 이격된 돌기형 구조체를 형성하는 단계;

상기 기판을 연신하는 단계;

상기 돌기형 구조체에 금속 함유 나노입자를 형성하는 단계;

상기 기판에 분석물질을 떨어뜨리는 단계; 및

상기 기판의 연신을 해제하여 상기 금속 함유 나노입자 사이에 형성된 나노갭에 상기 분석물질을 포획하는 단계;를 포함하는 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 이용한 분석방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 나노갭은 상기 분석물질의 크기에 상응하여 형성되는 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 이용한 분석방법.

청구항 13

연신가능한 기판;

상기 기판을 가공하여 상기 기판의 표면에 서로 이격되어 형성된 돌기형 구조체;

상기 돌기형 구조체에 형성된 금속 함유 나노입자; 및

상기 금속 함유 나노입자 사이에 형성되고, 상기 기판을 연신하여 조절될 수 있는 나노갭;을 포함하는 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 기판의 표면에 형성된 금속 함유 박막을 더 포함하는 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 금속 함유 박막 및 상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 하나의 공정으로 진공증착시켜 형성된 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 라만활성물질은 초기에는 상기 기판의 표면 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 기판은 고분자 기판인 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판.

청구항 18

제13항에 있어서,

상기 돌기형 구조체는 상부가 하부보다 곡률이 크게 형성된 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판.

청구항 19

제13항에 있어서,

상기 돌기형 구조체는 플라즈마 식각, 소프트 리소그라피(soft lithography), 엠보싱(embossing), 나노임프린트 리소그라피(nanoimprint lithography), 포토 리소그라피 (photolithography), 및 홀로그래픽 리소그라피(holographic lithography) 중 어느 하나의 공정으로 형성된 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 플라즈마 식각은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하는 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판.

청구항 21

제13항에 있어서,

상기 금속 함유 나노입자는 구형 또는 타원형의 형태로 형성된 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판.

청구항 22

제13항에 있어서,

상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성되는 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나를 이용한 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판.

청구항 24

제22항에 있어서,

상기 라만활성물질은 Au, Ag, Cu, Pt, Pd 및 이의 합금 중 어느 하나인 것

을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판.

청구항 25

광원;

표면증강 라만 분광용으로 사용되는 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 기판; 및

라만분광을 검출하는 검출기;를 포함하는 것

을 특징으로 하는 라만분광 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노갭이 조절된 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 라만 산란(Raman scattering)은 입사되는 빛의 에너지가 변하는 비탄성 산란으로 빛을 특정 분자체에 가하면 분자체 고유의 진동 전이에 의해 조사된 빛과는 파장이 약간 다른 빛이 발생하는 현상을 일컫는다.

[0003] 라만 산란을 이용한 라만 분광법을 이용하면 분자의 유도 편극률 변화가 있는 비극성 분자의 경우에도 신호를 얻을 수 있고, 실제 거의 모든 유기 분자들은 고유의 라만 시프트(Raman shift)를 가지고 있다. 또한 물 분자에 의한 간섭의 영향을 받지 않으므로, 단백질, 유전자 등의 생체분자(biomolecules)의 검출에 더욱 적합하다.

[0004] 한편, 라만 방출 스펙트럼의 파장은 샘플 내의 광 흡수 분자의 화학 조성 및 구조 특성을 나타내므로, 이러한 라만 신호를 분석하면 분석 대상 물질을 직접적으로 분석할 수 있다.

[0005] 이와 같이, 분석 대상 물질을 직접적으로 분석할 수 있다는 이점에도 불구하고, 신호의 세기가 매우 약해 실용화에 어려움이 있었다. 그러나, 1974년 Fleishmann 등에 의해 표면증강 라만 산란이 보고된 이래로 신호의 세기를 증폭시키기 위한 연구들이 증가하고 있다.

[0006] 표면증강 라만 산란은 전자기파에 의해 여기되는 표면 플라즈몬(surface plasmon) 공명 현상에 기인하며 전자기적 공명현상에 의해 신호의 세기가 크게 증폭된다.

[0007] 표면 플라즈몬 공명을 유도하기 위해 금속 나노 물질의 기하학적 구조를 제어하기 위한 기술들이 개발되어 지고 있다. 기판 상에 금속 나노 패턴을 형성하여 이른 바 핫스팟(hot spot)을 많이 유도하는 것이다.

[0008] 하나의 기판에 핫스팟이 많이 유도되면 그만큼 표면증강 효과가 커지며 이는 나노갭을 조절함으로써 달성된다.

[0009] 기존의 나노입자사이의 나노갭을 조절하는 기존기술은 크게 하이드로 겔과 같이 외부 자극에 민감한 소재 위에 금속나노입자를 형성한 후 외부에서 자극을 주어 나노갭을 조절하는 방법과 유연(flexible)기판 위에 나노입자를 형성한 후, 작동장치(actuator)에 연결하여 이격거리를 조절하는 방법이 있다.

[0010] 미국 등록특허 Reconfigurable Surface Enhanced Raman Spectroscopy Apparatus, System and Method, Patent

No.:US 8,477,303 B2 에서는 자극민감성 소재위에 금속돌기형 구조체 형성 후, 자극을 주어 나노입자사이의 갭을 조절할 수 있는 기술을 개시하고 있다. 이는 기판 상에 나노로드를 형성하고 나노로드옆에 자극민감성 소재를 위치시켜 외부자극에 따른 자극민감성 소재의 변형을 이용하여 나노로드간의 갭을 조절한다.

[0011] 미국 등록특허 DYNAMICALLY VARIABLE SEPARATION AMONG NANOPARTICLES FOR NANO-ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY (NERS) MOLECULAR SENSING, Patent No.:US 7,342,656 B2 에서는 나노입자에 정전기장을 발생시켜 나노갭을 조절하는 기술을 개시하고 있다. 이 특허에서는 또한 압전소재의 변형을 이용한 나노갭 조절 기술도 개시하고 있다.

[0012] 미국 등록특허 Controllable Surface Enhanced Raman Spectroscopy, Patent No.:US 7,528,948 B2 에서는 기계적인 구동기(actuator)를 사용하여 유연기판을 변형시켜 유연기판 위에 형성된 금속 함유 나노입자의 이격거리를 조절하는 기술을 개시한다.

[0013] 이러한 종래의 기술들은 나노갭을 조절하기 위해서 별도의 소재가 필요하거나 외력이 주어져야 하는 기술들이었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 제조과정에서 기판의 연신률을 이용하여 외력이 없이도 나노갭이 조절되는 나노갭이 조절된 기판 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명은 연신가능한 기판을 가공하여 상기 기판의 표면상에 서로 이격된 돌기형 구조체를 형성하는 단계; 상기 기판을 연신하는 단계; 상기 돌기형 구조체에 금속 함유 나노입자를 형성하는 단계; 및 상기 기판의 연신을 해제하여 상기 금속 함유 나노입자 사이에 나노갭을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0016] 바람직하게는, 상기 기판의 표면에 금속 함유 박막을 형성하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0017] 바람직하게는, 상기 금속 함유 박막 및 상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 하나의 공정으로 진공증착시켜 형성된 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0018] 바람직하게는, 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 기판의 표면 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0019] 바람직하게는, 상기 기판은 고분자 기판인 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0020] 바람직하게는, 상기 돌기형 구조체는 상부가 하부보다 곡률이 크게 형성된 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0021] 바람직하게는, 상기 돌기형 구조체는 플라즈마 식각, 소프트 리소그라피(soft lithography), 엠보싱(embossing), 나노임프린트 리소그라피(nanoimprint lithography), 포토 리소그라피 (photolithography), 및 홀로그래픽 리소그라피 (holographic lithography) 중 어느 하나의 공정으로 형성된 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0022] 바람직하게는, 상기 플라즈마 식각은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하는 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0023] 바람직하게는, 상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0024] 바람직하게는, 상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0025] 또한, 연신가능한 기판을 가공하여 상기 기판의 표면에 서로 이격된 돌기형 구조체를 형성하는 단계; 상기 기판을 연신하는 단계; 상기 돌기형 구조체에 금속 함유 나노입자를 형성하는 단계; 상기 기판에 분석물질을 떨어뜨리는 단계; 및 상기 기판의 연신을 해제하여 상기 금속 함유 나노입자 사이에 형성된 나노갭에 상기 분석물질을 포획하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 이용한 분석방법을 제공할 수 있다.

[0026] 바람직하게는, 상기 나노갭은 상기 분석물질의 크기에 상응하여 형성되는 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 이용한 분석방법을 제공할 수 있다.

[0027] 또한, 연신가능한 기판; 상기 기판을 가공하여 상기 기판의 표면에 서로 이격되어 형성된 돌기형 구조체; 상기 돌기형 구조체에 형성된 금속 함유 나노입자; 및 상기 금속 함유 나노입자 사이에 형성되고, 상기 기판을 연신하여 조절될 수 있는 나노갭;을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 제공할 수 있다.

[0028] 바람직하게는, 상기 기판의 표면에 형성된 금속 함유 박막을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 제공할 수 있다.

[0029] 바람직하게는, 상기 금속 함유 박막 및 상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 하나의 공정으로 진공증착시켜 형성된 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 제공할 수 있다.

[0030] 바람직하게는, 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 기판의 표면 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 제공할 수 있다.

[0031] 바람직하게는, 상기 기판은 고분자 기판인 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 제공할 수 있다.

[0032] 바람직하게는, 상기 돌기형 구조체는 상부가 하부보다 곡률이 크게 형성된 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 제공할 수 있다.

[0033] 바람직하게는, 상기 돌기형 구조체는 플라즈마 식각, 소프트 리소그라피(soft lithography), 엠보싱(embossing), 나노임프린트 리소그라피(nanoimprint lithography), 포토 리소그라피 (photolithography), 및 홀로그래픽 리소그라피 (holographic lithography) 중 어느 하나의 공정으로 형성된 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 제공할 수 있다.

[0034] 바람직하게는, 상기 플라즈마 식각은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하는 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 제공할 수 있다.

[0035] 바람직하게는, 상기 금속 함유 나노입자는 구형 또는 타원형의 형태로 형성된 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 제공할 수 있다.

[0036] 바람직하게는, 상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 제공할 수 있다.

[0037] 바람직하게는, 상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 제공할 수 있다.

[0038] 바람직하게는, 상기 라만활성물질은 Au, Ag, Cu, Pt, Pd 및 이의 합금 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 나노갭이 조절된 기판을 제공할 수 있다.

[0039] 또한, 광원; 표면증강 라만 분광용으로 사용되는 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 기판; 및 라만분광을 검출하는 검출기;를 포함하는 것을 특징으로 하는 라만분광 장치를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0040] 본 발명은 기판의 연신률을 이용하여 외력이 없이도 금속 함유 나노입자간의 이격거리가 조절되는 나노갭이 조절된 기판 및 이의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 나노갭이 조절된 기판을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 나노갭이 조절된 기판의 핫스팟의 유도과정을 나타낸 도면이다.

도 3은 기판의 연신 유무에 따른 나노갭이 조절된 기판의 제조결과를 나타낸 비교 도면이다.

도 4는 기판의 연신 유무에 따른 라만신호 비교 도면이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 나노갭이 조절된 기판의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 나노갭이 조절된 기판을 이용한 분석방법을 나타낸 순서도이다.

도 7은 분석물질을 포획하는 구조를 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0043] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0044] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 발명을 설명함에 있어 전체적인 이해를 용이하게 하기 위하여 도면 번호에 상관없이 동일한 수단에 대해서는 동일한 참조 번호를 사용하기로 한다.

[0045] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 나노갭이 조절된 기판을 나타낸 도면이다.

[0046] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 나노갭이 조절된 기판은 기판(110), 돌기형 구조체(120), 금속 함유 나노입자(130), 금속 함유 박막(140) 및 나노갭(150)을 포함한다.

[0047] 기판(110)은 연신이 가능하여 원하는 시점에 기판의 전체 면적을 늘리거나 줄일 수 있다.

[0048] 본 발명의 일실시예에서 기판(110)은 연신이 가능한 고분자 기판을 사용하였으나 이에 제한되는 것은 아니다. 즉, 고분자 기판이 아니라도 연신이 가능하다면 본 발명의 기술적 사상을 그대로 적용할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일실시예에서 상기 기판(110)은 PDMS(polydimethylsiloxane)기판을 사용하였다.

[0050] 돌기형 구조체(120)는 상기 기판(110)을 가공하여 형성된다. 따라서, 돌기형 구조체(120)는 기판(110)과 동일한 소재가 된다.

[0051] 돌기형 구조체(120)는 플라즈마 식각, 소프트 리소그라피(soft lithography), 엠보싱(embossing), 나노임프린트 리소그라피(nanoimprint lithography), 포토 리소그라피(photolithography), 및 홀로그래픽 리소그라피(holographic lithography) 중 어느 하나의 공정으로 형성할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 플라즈마 식각을 이용할 경우 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용할 수 있다.

[0053] 돌기형 구조체(120)는 상부가 하부보다 곡률이 크게 형성된 것일 수 있다. 돌기형 구조체(120)의 상부가 하부보다 곡률이 크게 형성될 경우 금속 함유 나노입자(130)를 증착 시에 기판(110)의 표면보다는 돌기형 구조체(120)의 상부에 보다 집중적으로 증착된다. 이 경우 도 1에 도시된 바와 같이 돌기형 구조체(120)와 금속 함유 나노입자(130)는 나무와 같은 모양으로 형성되며 금속 함유 나노입자(130)는 돌기형 구조체(120)의 상부에서 보다 더 크게 형성된다. 이는 돌기형 구조체(120) 상부의 높은 곡률로 인해 상부에 음전하의 축적이 유도되고 양전하

를 띤 금속 이온의 증착을 유도할 수 있기 때문이다.

[0054] 금속 함유 나노입자(130)는 상기 돌기형 구조체(120)에 형성된다. 금속 함유 나노입자(130)는 증착과정에 따라 돌기형 구조체(120)상의 전부에 증착될 수도 있으며 돌기형 구조체(120) 상부에 집중적으로 증착될 경우 도 1에 도시된 바와 같이 구형 또는 타원형으로 일부에만 증착될 수도 있다.

[0055] 본 발명의 일실시예에서는 금속 함유 나노입자(130)는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성된다. 이 경우 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나를 이용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 또한, 라만활성물질은 Au, Ag, Cu, Pt, Pd 및 이의 합금 중 어느 하나일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 금속 함유 박막(140)은 연신가능한 기판(110) 표면에 형성된다.

[0058] 금속 함유 박막은(140)은 상기 금속 함유 나노입자(130)와 동시에 형성할 수도 있고 별개의 공정으로 형성할 수도 있다.

[0059] 본 발명의 실시예에 따라 금속 함유 박막(140) 및 금속 함유 나노입자(130)는 라만활성물질을 하나의 공정으로 진공증착시켜 형성되며, 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 기판(110) 표면 및 상기 돌기형 구조체(120)에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체(120)의 상부에 집중적으로 증착된다. 이는 증착이 진행됨에 따라 돌기형 구조체(120) 상에 이미 증착된 금속 함유 나노입자(130)에 의한 음영효과(shadow effect)에 기인한 것이다.

[0060] 본 발명에 있어 연신가능한 기판(110)은 금속 함유 나노입자(130) 형성 전에 연신되고 금속 함유 나노입자(130) 형성 후에는 연신이 해제된다. 이러한 과정은 금속 함유 나노입자(130)들 간의 이격거리인 나노갭(150)을 좁히기 위한 것으로 나노갭(150)을 제어할 수 있으면 핫스팟의 유도가 용이해진다.

[0061] 본 발명에서 나노갭(150)에 영향을 끼치는 요소는 크게 세 가지이다. 첫째로, 돌기형 구조체(120) 형성 시의 돌기형 구조체(120)간의 간격이다. 이는 플라즈마 식각을 이용 시 식각 시간 등을 조절함으로써 달성될 수 있다. 둘째로, 돌기형 구조체(120) 상에 형성되는 금속 함유 나노입자(130)의 크기이다. 금속 함유 나노입자(130)의 크기 조절은 증착시간 등을 조절하여 달성될 수 있다. 셋째로, 연신가능한 기판(110)의 연신률의 조절이다. 금속 함유 나노입자(130) 형성 시에 연신률을 크게 하면 연신 해제 시 금속 함유 나노입자(130) 간 간격이 증착 시보다 더욱 가까워지고 연신률을 작게 하면 연신 해제 시 금속 함유 나노입자(130) 간 간격이 증착 시보다 조금 가까워진다.

[0062] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 나노갭(150)이 조절된 기판(110)의 핫스팟의 유도과정을 나타낸 도면이다.

[0063] 도 2의 (A)는 연신가능한 기판(110)에 돌기형 구조체(120)들이 형성된 상태에서 상기 기판(110)을 연신(stretching)한 상태를 나타낸다. 기판(110)이 연신되면 돌기형 구조체(120)들 간의 이격거리가 멀어진다.

[0064] 도 2의 (B)는 기판(110)이 연신된 상태에서 금속 함유 박막(140) 및 금속 함유 나노입자(130)가 증착된 상태를 나타낸다. 금속 함유 나노입자(130)는 돌기형 구조체(120)들의 이격거리가 증가된 상태로 돌기형 구조체(120)

상에 증착된다.

[0065] 도 2의 (C)는 금속 함유 나노입자(130)의 형성이 완료된 후 기판(110)의 연신을 해제한 상태를 나타낸다. 기판(110)의 연신력을 해제하면 기판(110)의 복원력에 의해 기판(110)은 연신하기 전의 상태로 되돌아가게 된다. 기판(110)의 연신하기 전의 상태로 되돌아가면 돌기형 구조체(120)들 간의 이격거리가 다시 좁아지고 이에 따라 금속 함유 나노입자(130) 간 이격거리인 나노갭(150)도 더욱 좁아지게 된다. 이에 따라, 도 2의 (C)에 도시된 것처럼 수 나노미터 수준의 나노갭(150)을 형성할 수 있어 핫스팟의 형성이 용이해진다.

[0066] 도 3은 기판의 연신 유무에 따른 표면증강 라만 분광용 기판(110)의 제조결과를 나타낸 비교 도면이다.

[0067] 도 3을 참조하며, 본 발명의 실시예1에 대하여 설명한다.

[0068] **(실시예1)**

[0069] - 모재 : PDMS 기판 (두께: 약 1mm)

[0070] - 초기 진공도 : 3 x 10^{-2}torr

[0071] - 반응성 이온 식각(Reactive Ion Etching) 공정

[0072] - 전처리 작업 진공도 : 8 x 10^{-2}torr

[0073] - 작업 가스 : CF_4 5 sccm

[0074] - 전처리용 RF 플라즈마 Power : 100 W

[0075] - 전처리 시간 : 4.5 min

[0076] 실시예1로써 PDMS(polydimethylsiloxane) 기판(110)을 사용하여, 플라즈마 처리 후 연신에 따른 금속 함유 나노입자(130)의 표면 모폴로지를 관찰하였다. PDMS 기판(110)을 CF_4 반응성 이온 식각(reactive ion etching)을 하게 되면 수십 내지 수백 nm 크기의 돌기형 구조체(120)들을 형성할 수 있다. 이후 라만활성물질로서 Ag를 사용하여 열 증착법(thermal evaporation)으로 150nm두께로 증착을 실시하였다.

[0077] 진공증착 시 기판(110)을 연신하지 않는 경우 기판(110)을 돌기형 구조체(120)들 간의 이격거리가 불규칙하기 때문에, 성장하는 금속 함유 나노입자(130)가 인접한 금속 함유 나노입자(130)와 서로 붙어 연결되는 현상이 발생한다.

[0078] 도 3의 (가)는 기판(110)을 연신하지 않고 금속 함유 나노입자(130)를 증착시킨 결과를 나타낸 SEM 사진이다. 도 3의 (가)를 참조하면, 금속 함유 나노입자(130)들의 일부가 서로 연결된 모습을 확인할 수 있다. 금속 함유 나노입자(130)가 서로 연결되면 나노갭(150)의 밀도가 작아지게 된다. 기판(110)의 연신을 이용하지 않는 경우 나노갭(150)의 크기를 줄이려고 하여도 일정 수준 이하의 나노갭(150)에서는 이러한 한계가 있는 것이다.

[0079] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하고자 안출된 것으로 PDMS 기판(110)을 연신(stretching) 한 상태에서 라만활성물질인 Ag을 증착시켰다. 기판이(110)이 연신되면 돌기형 구조체(120) 사이의 이격거리가 커지게 되고, 기판이(110) 연신된 상태에서 Ag를 진공증착하면 금속 함유 나노입자(130)의 크기를 증가시켜도 금속 함유 나노입자(130) 끼리 서로 연결될 확률은 기판(110)이 연신되지 않은 상태에서 증착하는 경우보다 감소하게 된다.

[0080] 라만활성물질 Ag를 증착하여 금속 함유 나노입자(130)를 형성한 이후, 연신된 PDMS 기판(110)에서 연신력을 제거하면, 기판(110)의 복원력에 의해 PDMS 기판(110)이 연신되기 전의 상태로 되돌아가게 된다. 이에 따라 금속 함유 나노입자(130) 간의 이격거리는 줄어들게 되면서 금속 함유 나노입자(130)간에 서로 연결되는 현상은 줄어들어 나노갭(150)의 밀도가 증가하게 된다.

[0081] 도 3의 (나)는 기판(110) 14% 정도로 연신하고 라만활성물질 Ag를 150nm 증착하고 연신력을 해제한 결과를 보여주는 SEM사진이다. 도 3의 (나)를 참조하면, 도 3의 (가)의 경우보다 나노갭(150)의 수도 증가하였을 뿐만 아니라 나노갭(150) 역시 줄어들었음을 확인할 수 있다. 이에 따라 금속 함유 나노입자(130)의 밀도가 75% 정도 증가하였다. 나노갭(150)이 5nm 이하의 수준으로 줄어들면, 나노갭(150)에 의해 라만신호가 획기적으로 증강되기 때문에, 이를 핫스팟(hot spot)이라고 부른다.

[0082] **(실시예2)**

[0083] - 여기 레이저 파장(Excitation Laser Wavelength) : 514.5 nm

[0084] - 대물렌즈(Objective Lens) : 50X

[0085] - 스팟 사이즈(Spot Size) : 2 ㎛

[0086] - 출력(Power) : 0.15 mW

[0087] 형성된 금속 함유 나노입자(130)가 형성된 기판(110)을 2mM의 BT(benzenethiol) 용액에 1시간 동안 담가둔 후, 에탄올로 헹구어(rinsing) BT 분자들이 금속 함유 나노입자(130)에 단일 층으로 흡착이 되도록 한다. 이후 라만분광기를 사용하여 BT 분자의 라만신호의 세기를 측정하였다.

[0088] 도 4는 기판의 연신 유무에 따른 라만신호 비교 도면이다.

[0089] 도 4를 참조하면, 기판(110)을 연신(stretching)한 경우 BT 분자의 라만신호가 연신 없이 제조된 경우보다 59% 정도 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0090] 이제까지 살펴본 바와 같이 본 발명에 따르면 나노갭(150)을 5nm 이하의 수준으로 제어할 수 있다. 물론, 작은 수준의 나노갭(150) 뿐만 아니라 분석하고자 하는 물질의 크기에 따라 다양한 나노갭(150)을 형성할 수도 있다.

[0091] 분석하고자 하는 물질의 크기에 상응하여 나노갭(150)을 조절하는 것은 라만 신호를 극대화하는 데 기여한다. 예를 들어, 다이옥신과 같은 저분자 물질을 분석하고자 할 때에는 나노갭(150)을 조절하여 1nm정도의 나노갭(150)의 형성하게 하고, 단백질과 같은 고분자물질을 분석할 때에는 나노갭(150)을 단백질 분자의 지름과 일치하도록 조절할 수 있다. 이러한 방식으로 분석하고자 하는 물질의 크기에 상응하여 나노갭(150)을 조절함으로써 라만 신호를 극대화하는 것이 가능하다.

[0092] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 나노갭(150)이 조절된 기판의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

[0093] 도 5를 참조하면, S400단계에서 연신가능한 기판(110)을 가공하여 돌기형 구조체(120)들을 형성한다.

[0094] S410단계에서 연신력을 가하여 돌기형 구조체(120)들이 형성된 기판(110)을 연신한다. 돌기형 구조체(120)들은 서로간의 이격거리가 멀어진다.

[0095] S420단계에서 상기 돌기형 구조체(120) 상의 일부 또는 전부에 금속 함유 나노입자(130)를 형성한다. 바람직하게는 기판(110)의 표면에 금속 함유 박막(140) 및 돌기형 구조체(120) 상에 금속 함유 나노입자(130)를 진공증착으로 동시에 형성하는 것이 바람직하나 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0096] S430단계에서 상기 기판(110)의 연신을 해제한다. 기판(110)에 가해지던 연신력을 제거하면 연신이 해제되는데 이 경우 기판(110)의 복원력에 의해 돌기형 구조체(120)들의 이격거리가 연신하기 전으로 복귀하며 금속 함유 나노입자(130)들의 이격거리인 나노갭(150) 역시 작아진다. 나노갭(150)은 연신률을 제어함으로써 조절할 수 있으며 분석하고자 하는 물질에서 라만 신호가 극대화할 수 있도록 나노갭(150)을 조절한다.

[0097] 한편, 본 발명의 다른 실시예에 따르면 분석물질을 포함하는 수용액을 표면증강 라만 분광용 기판(110)의 제조 과정 중에 떨어뜨릴 수도 있다.

[0098] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 나노갭(150)이 조절된 기판을 이용한 분석방법을 나타낸 순서도이다.

[0099] 도 6을 참조하면, S500단계에서 연신가능한 기판(110)을 가공하여 돌기형 구조체(120)들을 형성한다

[0100] S510단계에서 연신력을 가하여 돌기형 구조체(120)들이 형성된 기판(110)을 연신한다. 돌기형 구조체(120)들은 서로간의 이격거리가 멀어진다.

[0101] S520단계에서 상기 돌기형 구조체(120)에 금속 함유 나노입자(130)를 형성한다.

[0102] S530단계에서 분석물질이 포함된 수용액을 기판(110) 위에서 떨어뜨린다. 기판(110)은 연신된 상태이므로 분석물질이 금속 함유 나노입자(130) 사이에 들어갈 수 있다.

[0103] S540단계에서 상기 금속 함유 나노입자(130)가 상기 분석물질을 포획하도록 상기 기판(110)의 연신을 해제한다. 기판의 연신이 해제되면 기판(110)의 복원력에 의해 금속 함유 나노입자(130)들의 이격거리가 작아지고 이 과정에서 분석물질이 나노갭(150)에 포획될 수 있다. 일단 분석물질이 포획되면 라만 분석 시에 라만 신호가 보다 더 극대화될 수 있다.

[0104] S550단계에서 상기 금속 함유 나노입자(130) 사이에 포획된 분석물질을 라만 분광 장치로 분석한다.

[0105] 도 7은 분석물질을 포획하는 구조를 설명하기 위한 도면이다.

[0106] 도 7의 (a) 및 (b)는 금속 함유 나노입자(130) 형성 후 연신을 해제하는 것을 도시한 것이며 (c)는 연신이 해제된 상태에서 기판(110)에 분석물질을 떨어뜨린 결과이다. 여기서는 분자 포획(molecular trapping)이 일어나지는 않았다.

[0107] 도 7의 (A)는 금속 함유 나노입자(130)가 형성된 기판(110)의 연신을 유지하는 상태를 나타내고, (B)는 기판(110)의 연신이 유지된 상태에서 분석물질을 떨어뜨리는 것을 나타낸다. (C)는 연신이 해제된 상태를 나타내며 분석물질이 포획된 것을 표시하였다(타원으로 표시함). 이 경우 분석물질이 바로 나노갭(150) 부분에 위치하기 때문에 라만 신호를 극대화할 수 있다.

[0108] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

부호의 설명

[0109] 110: 기판

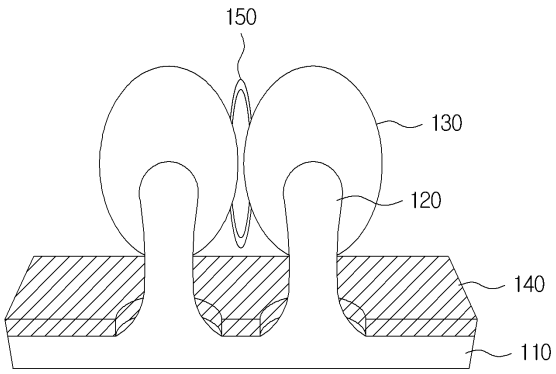
120: 돌기형 구조체

130: 금속 함유 나노입자

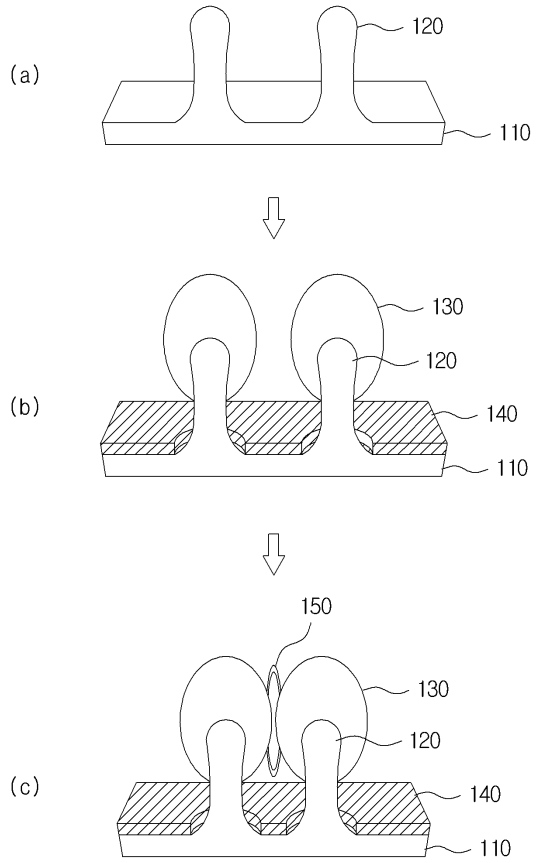
140: 금속 박막

도면

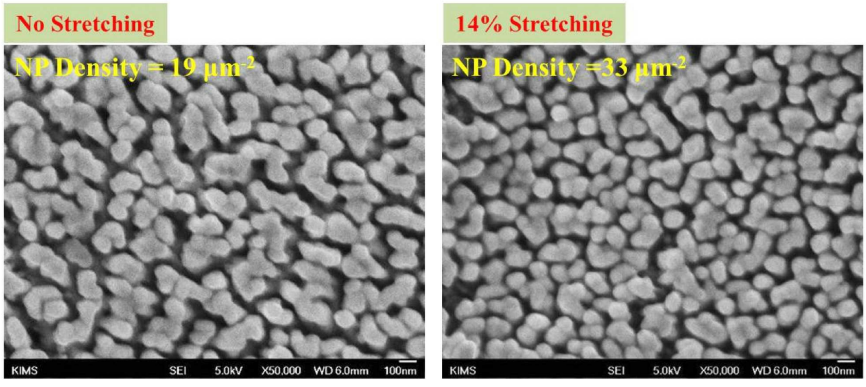
도면1



도면2

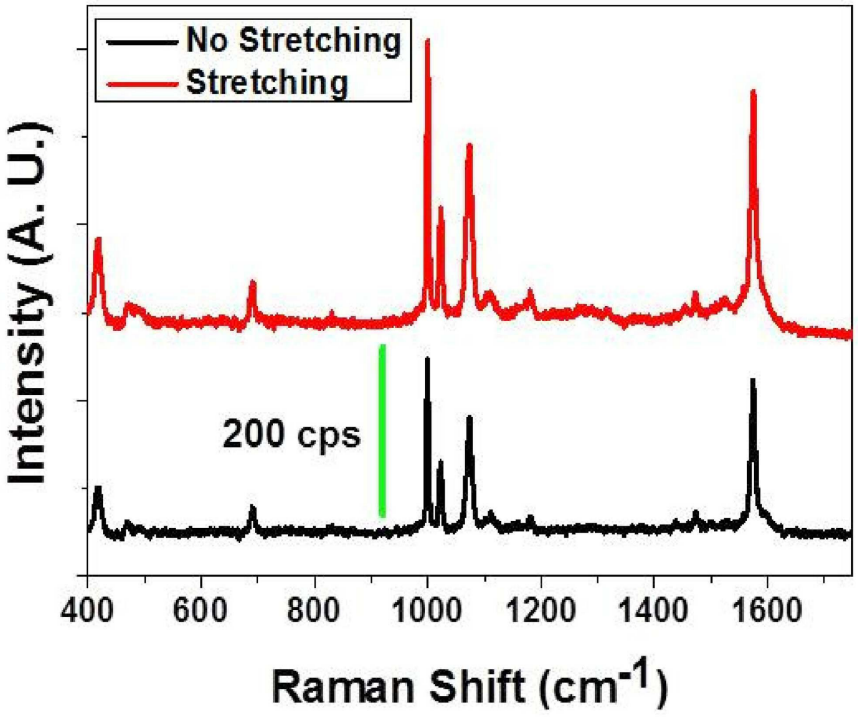

(a)
120
110
(b)
130
120
140
110
(c)
150
130
120
140
110

도면3

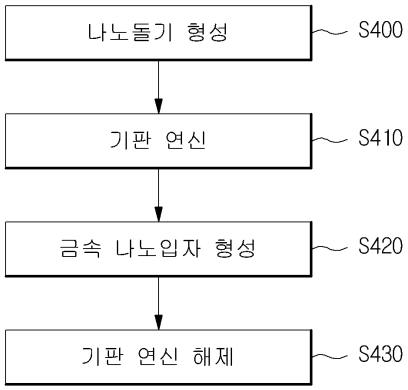

No Stretching
NP Density = 19 μm-2
KIMS SEI 5.0kV X50,000 WD 6.0mm 100nm
14% Stretching
NP Density =33 μm-2
KIMS SEI 5.0kV X50,000 WD 6.0mm 100nm

(가) (나)

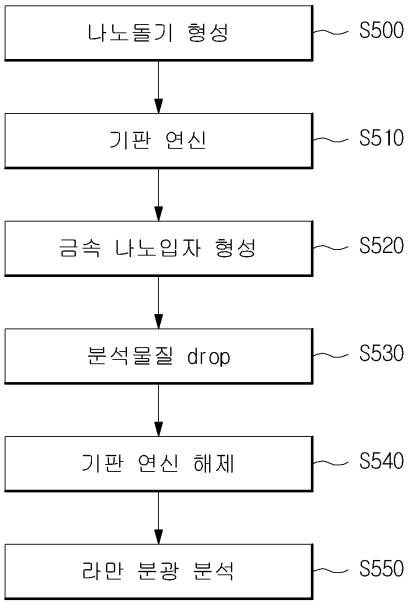
도면4


No Stretching
Stretching
Intensity (A. U.)
200 cps
400
600
800
1000
1200
1400
1600
Raman Shift (cm-1)

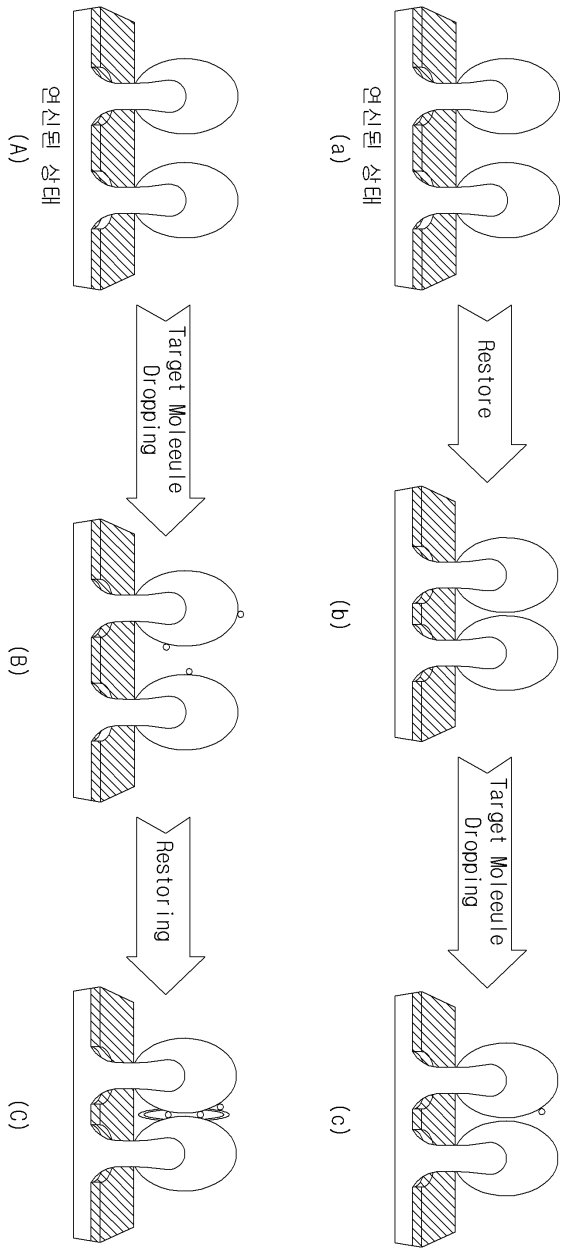
도면5


나노돌기 형성
S400
기판 연신
S410
금속 나노입자 형성
S420
기판 연신 해제
S430

도면6


나노돌기 형성
S500
기판 연신
S510
금속 나노입자 형성
S520
분석물질 drop
S530
기판 연신 해제
S540
라만 분광 분석
S550

도면7


연신된 상태
(a)
Restore
(b)
Target Moleeule Dropping
(c)
연신된 상태
(A)
Target Moleeule Dropping
(B)
Restoring
(C)