(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0124606
(43) 공개일자 2019년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01J 3/02 (2006.01) *G01J 3/44* (2006.01)
G01N 21/65 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01J 3/02 (2013.01)
G01J 3/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0048785
(22) 출원일자 2018년04월26일
심사청구일자 2018년04월26일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
박성규
경상남도 창원시 성산구 창원대로780번길 32 (외동)106동 702호
김동호
경상남도 창원시 의창구 팔용로 512 (서상동,중동대동다:숲아파트) 105동 1203호
정호상
서울특별시 강남구 언주로86길 12 103동 402호(역삼동,현대까르띠에710)
(74) 대리인
특허법인이지

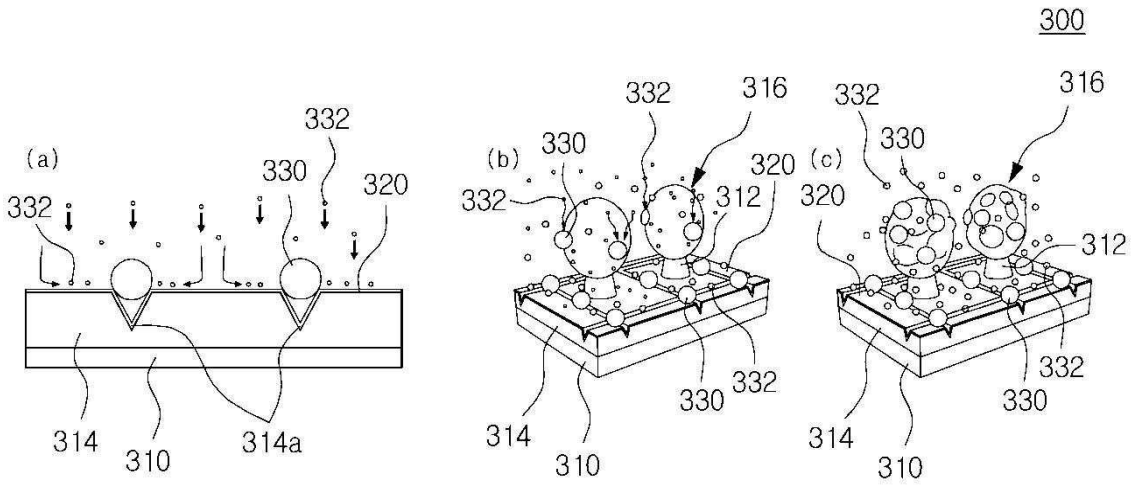
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **미끄럼 절연막을 포함하는 기판 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 금속원자의 표면이동을 활성화시키는 저(低)표면에너지 미끄럼 절연막을 사용하여 형성된 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게 본 발명은 기판; 상기 기판 상에 형성된 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막; 및 상기 미끄럼 절연막 상에 형성된 나노입자;를 포함하되, 상기 미끄럼 절연막의 표면에너지에 비해 상기 나노입자의 표면에너지가 1000 mJ/m^2 이상 높은, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판에 관한 것이다. 상기 본 발명에 의하면, 고밀도로 형성된 이격 나노입자 간, 및 하부 기판과 상부 나노입자 간의 플라즈모닉 커플링 현상을 극대화 하여, 가시광 전 영역에서 낮은 광손실 특성을 가지면서 매우 높은 SERS 증강지수를 갖는 기판을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
G01N 21/65 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PGA0020
부처명 농림축산식품부
연구관리전문기관 농림수산식품기술기획평가원
연구사업명 첨단생산기술개발사업
연구과제명 나노바이오 기술을 활용한 농산물 유해물질 초고감도 판별기술 개발(3/4)
기 여 율 50/100
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK5510
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 주요사업
연구과제명 분자감지용 초고감도 라만증강소재 기술개발(5/5)
기 여 율 50/100
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판;

상기 기판 상에 형성된, 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막; 및

상기 미끄럼 절연막 상에 형성된 나노입자;를 포함하되,

상기 미끄럼 절연막의 표면에너지에 비해 상기 나노입자의 표면에너지가 1000 mJ/m^2 이상 높은, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 미끄럼 절연막의 표면에너지는 100 mJ/m^2 이하인, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 미끄럼 절연막은 탄화수소 티올(alkanethiol), 이황화 탄화수소(alkyldisulfide), 탄화불소 티올(fluorocarbon thiol), 탄화불소 실란(fluorocarbon silane), 탄화염소 실란(chlorocarbon silane), 탄화불소 카복실 산(fluorocarbon carboxylic acid), 탄화불소 아민(fluorocarbon amine), 탄화불소계 고분자(fluorocarbon polymer) 및 이들의 유도체 중 1종 이상으로 형성된, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 미끄럼 절연막이 형성된 기판의 수접촉각이 90° 이상인, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 미끄럼 절연막의 두께는 0.5 nm 내지 100 nm인, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 미끄럼 절연막은 기상증착 또는 용액공정으로 형성된 것인, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기판은 고분자, 유리, 세라믹, 금속, 종이, 수지, 실리콘, 또는 금속 산화물로 형성된 것인, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 기판은 표면에 서로 이격되어 형성된 나노구조체를 더 포함하는, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 나노구조체는 플라즈마 식각(plasma etching), 소프트 리소그라피(soft lithography), 나노임프린트 리소그라피(nanoimprint lithography), 포토 리소그라피(photo lithography), 또는 홀로그래픽 리소그라피(holographic lithography)로 형성된 것인, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판 및 상기 나노구조체 중 1 이상의 표면 상에 형성되는 제1금속 함유 박막을 더 포함하는, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제1금속 함유 박막은 라만활성물질을 진공증착시켜 형성된 것인, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 라만활성물질은 Au, Ag, 또는 이의 합금인, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 제1금속 함유 박막은 라만활성물질을 10 ㎚ 이상으로 진공증착시켜 형성된 것인, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 기판과 상기 제1금속 함유 박막 사이에 제2금속 함유 박막을 더 포함하고,

상기 제2금속 함유 박막은 제1금속 함유 박막보다 낮은 표면에너지를 갖는, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 제2금속 함유 박막은 Ag, Cu, Pt, Pd, Ti, 및 이의 합금 중 1종으로 형성된 것인, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 나노입자는 금속 함유 나노입자인, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성되는 것인, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 라만활성물질은 Au, Ag 또는 이의 합금인, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 나노입자는 평균입도가 40 nm 이상인, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판.

청구항 20

제1항 기재의 미끄럼 절연막을 포함하는 기판을 제조하는 방법에 있어서,

기판을 형성하는 단계;

상기 기판 상에 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막을 형성하는 단계; 및

상기 미끄럼 절연막 상에 나노입자를 형성하는 단계;를 포함하되,

상기 미끄럼 절연막의 표면에너지에 비해 상기 나노입자의 표면에너지가 1000 mJ/m^2 이상 높게 형성되는, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 미끄럼 절연막을 포함하는 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게 본 발명은 금속원자의 표면이동(surface migration)을 활성화시키는 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막을 포함하는 기판 및

이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금, 은, 구리와 같은 금속 나노입자 및 나노구조는 입사되는 빛과 금속 내 자유전자의 공명현상(localized surface plasmon resonance, LSPR)을 유도하고, 이러한 LSPR 현상은 비표지(label-free) 방식의 LSPR 바이오센서용 칩 및 플라즈몬 증강 라만/형광/IR(plasmon-enhanced Raman/fluorescence/IR) 분광 센서용 칩 등에 활용되고 있다.

[0003] 분자의 라만 신호는 금속 나노입자 및 나노구조 사이의 이격거리가 작아질수록 지수적으로 증가되고, 금속 나노구조 사이에 통상적으로 1 nm의 이격거리(나노갭)가 유지되고 측정하고자 하는 분자가 1 nm의 나노갭에 존재할 때 최대로 증가된다고 알려져 있다. 1 nm 수준의 나노갭을 갖는 귀금속 나노구조를 형성하는 기존의 기술은 대표적으로 다음과 같다: (1) 금속 다층구조로써 평평한 기판 상에 금속 필름과 절연막을 형성한 후, 수용액 상에서 합성된 금속 나노입자를 도포하거나 금속 나노입자를 진공증착하는 방법에 의해 제조된 2차원 다층 금속 나노구조 기판, (2) 고분자 나노돌기가 형성되어 있는 기판 상에 금속 필름, 절연막 및 귀금속 나노입자를 연속으로 진공증착하는 방법에 의해 제조된 3차원 다층 금속 나노구조 기판.

[0004] (1)의 기술과 관련된 문헌으로 [Nature, 2016, 535, 127-130]에 기재된 Single-molecule strong coupling at room temperature in plasmonic nanocavities가 있다. 도 1을 참조하면, 이 기술은 평평한 Si 기판 상에 Cr 5 nm/Au 70 nm를 진공증착하여 평평한 Au 필름을 형성한 후, 절연막으로 0.9 nm 두께를 가진 다공성 절연층(Cucurbituril)을 형성한 후, 최종적으로 수용액 상에서 합성된 40-60 nm 크기 분포를 가진 Au 나노입자를 도포한다. 상기와 같은 구조에 의하면, 절연층(Cucurbituril)의 기공 내부에는 1개의 메틸렌블루(methylene blue) 분자를 삽입할 수 있어, Au 나노입자와 Au 필름 사이에서 형성되는 강한 전자기장 집중(플라즈모닉 커플링) 현상에 의해 단일 메틸렌블루의 표면증강 라만증강(surface-enhanced Raman scattering, SERS) 신호를 검출할 수 있다.

[0005] (2)의 기술과 관련된 문헌으로는 대한민국 특허 10-1639686 및 [RSC Advances, 2017, 7, 17896-17905]에 기재된 복수의 나노갭이 형성된 기판 및 이의 제조방법 및 3D multilayered plasmonic nanostructures with high areal density for SERS가 있다. 두 문헌에서는 플라즈마 표면처리에 의해 형성된 PDMS(polydimethylsiloxane) 나노돌기 기판 상에 Ag 50 nm, Al_2O_3 10 nm, Ag 나노입자를 연속으로 진공증착하여 3차원 다층 금속나노구조 기판을 형성하였다. 본 기술에서 사용된 산화막(Al_2O_3)은 표면에너지가 905 mJ/m^2로 매우 높아서, 표면에너지 차이가 235 mJ/m^2밖에 차이가 나지 않는 Ag(1140 mJ/m^2)의 진공증착 공정 시 입사되는 금속원자들의 표면이동이 제한되어 성장하게 되어 40 nm 이상의 증착 두께에서는 이격된 금속 나노입자들이 형성되지 않고, 금속 필름이 형성되어 플라즈몬 특성을 향상시키는데 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 증착원자의 표면이동을 활성화시키는 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막을 포함하는 기판을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 증착원자의 표면이동을 활성화시켜 증착 두께가 증가하여도 이격된 상태의 나노입자의 밀도를 증가시킬 수 있어, 플라즈몬 특성이 향상된 기판을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 상세한 설명의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명은 2차원 필름 및 3차원 나노구조를 포함하는 기판; 상기 기판 상에 저(低)표면에너지 미끄럼 절연막; 및 상기 저(低)표면에너지 미끄럼 절연막 상에 나노입자;를 포함하되, 저(低)표면에너지 미끄럼 절연막과 나노입자의 표면에너지 차이가 1000 mJ/m^2 이상인 것을 특징으로 하는 나노입자의 밀도가 증가되고 플라즈몬 특성이 향상된 기판을 제공할 수 있다.

[0010] 일 측면에 따르면, 기판; 상기 기판 상에 형성된, 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막; 및 상기 미끄럼 절연막 상에 형성된 나노입자;를 포함하되, 상기 미끄럼 절연막의 표면에너지에 비해 상기 나노입자의 표면에너지가 1000 mJ/m^2 이상 높은, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판이 제공된다.

[0011] 일 실시예에 따르면, 상기 미끄럼 절연막의 표면에너지는 100 mJ/m^2 이하일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 따르면, 상기 미끄럼 절연막은 탄화수소 티올(alkanethiol), 이황화 탄화수소(alkyldisulfide), 탄화불소 티올(fluorocarbon thiol), 탄화불소 실란(fluorocarbon silane), 탄화염소 실란(chlorocarbon silane), 탄화불소 카복실산(fluorocarbon carboxylic acid), 탄화불소 아민(fluorocarbon amine), 탄화불소계 고분자(fluorocarbon polymer) 및 이들의 유도체 중 1종 이상으로 형성된 것일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 따르면, 상기 미끄럼 절연막이 형성된 기판의 수접촉각이 90° 이상일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 따르면, 상기 미끄럼 절연막의 두께는 0.5 nm 내지 100 nm일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 따르면, 상기 미끄럼 절연막은 기상증착 또는 용액공정으로 형성된 것일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 상기 기판은 고분자, 유리, 세라믹, 금속, 종이, 수지, 실리콘, 또는 금속 산화물로 형성된 것일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 상기 기판은 표면에 서로 이격되어 형성된 나노구조체를 더 포함할 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 나노구조체는 플라즈마 식각(plasma etching), 소프트 리소그라피(soft lithography), 나노임프린트 리소그라피(nanoimprint lithography), 포토 리소그라피(photo lithography), 또는 홀로그래픽 리소그라피(holographic lithography)로 형성된 것일 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 상기 미끄럼 절연막을 포함하는 기판은, 상기 기판 및 상기 나노구조체 중 1 이상의 표면 상에 형성되는 제1금속 함유 박막을 더 포함할 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따르면, 상기 제1금속 함유 박막은 라만활성물질을 진공증착시켜 형성된 것일 수 있다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 상기 제1금속 함유 박막의 라만활성물질은 Au, Ag, 또는 이의 합금일 수 있다.

[0022] 일 실시예에 따르면, 상기 제1금속 함유 박막은 라만활성물질을 10 nm 이상으로 진공증착시켜 형성된 것일 수 있다.

[0023] 일 실시예에 따르면, 상기 기판과 상기 제1금속 함유 박막 사이에 제2금속 함유 박막을 더 포함하고, 상기 제2금속 함유 박막은 제1금속 함유 박막보다 낮은 표면에너지를 가질 수 있다.

[0024] 일 실시예에 따르면, 상기 제2금속 함유 박막은 Ag, Cu, Pt, Pd, Ti, 및 이의 합금 중 1종으로 형성된 것일 수 있다.

[0025] 일 실시예에 따르면, 상기 나노입자는 금속 함유 나노입자일 수 있다.

[0026] 일 실시예에 따르면, 상기 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성되는 것일 수 있다.

[0027] 일 실시예에 따르면, 상기 나노입자의 라만활성물질은 Au, Ag, 또는 이의 합금일 수 있다.

[0028] 일 실시예에 따르면, 상기 나노입자는 평균입도가 40 nm 이상일 수 있다.

[0029] 다른 측면에 따르면, 상기 미끄럼 절연막을 포함하는 기판을 제조하는 방법에 있어서, 기판을 형성하는 단계; 상기 기판 상에 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막을 형성하는 단계; 및 상기 미끄럼 절연막 상에 나노입자를 형성하는 단계;를 포함하되, 상기 미끄럼 절연막의 표면에너지에 비해 상기 나노입자의 표면에너지가 1000 mJ/m^2 이상 높게 형성되는, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0030] 일 실시예에 의하면, 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막을 포함하여, 기판 표면상의 증착원자의 표면이동을 활성화할 수 있다.

[0031] 일 실시예에 의하면, 증착원자의 표면이동을 활성화시켜 증착 두께가 증가하여도 이격된 상태의 나노입자의 밀도를 증가시킬 수 있어, 플라즈몬 특성이 향상된 기판을 제공할 수 있다.

[0032] 일 실시예에 의하면, 3차원 고밀도 금속 나노구조 및 나노입자 형성에 의해, 1% 미만의 낮은 광손실 특성을 지니면서 SERS 증강지수가 10^8 이상인 다층 금속 나노구조가 형성된 초고감도 분광용 기판 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 종래의 다층 금속 나노구조 기판을 나타낸 도면이다.

도 2는 종래의 3차원 다층 금속 나노구조 기판을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 미끄럼 절연막이 포함된 기판을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 다층 금속 나노구조체가 형성된 기판을 설명하는 개념 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 다층 금속 나노구조체가 형성된 기판의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 2차원 다층 금속 나노구조체가 형성된 기판의 SEM 및 AFM 사진이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 의해 형성된 2차원 기판의 수접촉각 사진이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 의한 금속 증착방법에 따른 하부 Au 나노로드가 형성된 기판의 SEM 및 AFM 사진이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 의한 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막 형성에 따른 Au 나노로드가 형성된 기판의 수접촉각 사진이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 의한 매끄러운 표면을 지닌 하부 Au 나노로드 및 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막 상에 진공 증착된 Au 나노입자가 형성된 기판의 SEM 및 TEM 사진이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 의해 거친 표면을 지닌 하부 Au 나노로드 및 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막 상에 진공 증착된 Au 나노입자가 형성된 기판의 SEM 및 TEM 사진이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 의한 하부 Au 나노로드의 거칠기에 따른 상부 Au 나노입자의 표면밀도를 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 의해 매끄러운 하부 Au 나노로드를 지닌 다층 Au 나노구조의 광손실(투과도)을 나타낸 그래프이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 의해 형성된 SERS 기판 상에 5 μM의 메틸렌블루 용액을 3 μL를 떨어뜨리고 건조한 후 측정된 SERS 신호를 비교한 그래프이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 의해 형성된 미끄럼 절연막을 포함하는 다층 금속나노 구조가 형성된 SERS 기판의 라만증강지수를 구하기 위해 측정된 SERS 신호와 일반 라만신호를 비교한 그래프이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 의해 매끄러운 표면을 지닌 하부 Au 나노로드 및 미끄럼 절연막 상에 진공 증착된 Ag 나노입자가 형성된 기판의 SEM 사진이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 의해 매끄러운 표면을 지닌 하부 Au 나노로드 및 미끄럼 절연막 상에 표면에너지가 다른 금속 나노입자가 형성된 기판의 SEM 비교 사진이다.

도 18은 본 발명의 비교예에 의해 알루미나를 중간 절연막으로 사용했을 때, 상부 금속 나노입자가 형성된 기판의 SEM 비교 사진이다.

도 19는 중간 절연막과 상부 금속입자의 표면에너지 차이에 따라 SERS 신호를 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 개시의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되는 이하의 상세한 설명과 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다.

[0035] 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 있다

는 원칙에 입각하여 본 개시의 기술적 사상에 부합되는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 미끄럼 절연막이 포함된 기판을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0043] 도 3을 참조하면, 기판(210); 상기 기판(210) 상에 형성된, 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막(220); 및 상기 미끄럼 절연막(220) 상에 형성된 나노입자(230);를 포함하되, 상기 미끄럼 절연막(220)의 표면에너지에 비해 상기 나노입자(230)의 표면에너지가 1000 mJ/m^2 이상 높은, 미끄럼 절연막을 포함하는 기판(200)이 제공된다.

[0044] 상기 기판(210)은 2차원 필름 및 3차원 나노구조를 모두 포함하는 개념이다. 상기 기판(210)은 고분자, 유리, 세라믹, 금속, 종이, 수지, 실리콘, 또는 금속 산화물로 형성된 것일 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 고분자 또는 실리콘으로 형성되는 것이 적합할 수 있다.

[0045] 본 발명에 의하면, 미끄럼 절연막(220)의 표면에너지가 나노입자(230)의 표면에너지에 비해 현저히 낮기 때문에, 진공증착시 상기 기판(210) 상에 입사되는 증착원자(232)의 표면이동이 활성화된다. 증착원자(232)들이 모여 핵(Nucleation) 및 나노입자(230)가 형성되고, 형성된 나노입자(230)에 증착원자(232)들이 지속적으로 유입되어 이격된 나노입자(230)의 크기를 증가시킬 수 있다.

[0046]

[0047] 상기 미끄럼 절연막(220)의 표면에너지와 상기 나노입자(230)의 표면에너지의 차이가 1000 mJ/m^2 미만이면 기판(210) 상에서의 증착원자(232)의 표면이동이 원활하지 않을 수 있어, 이격된 나노입자(230)가 성장하기 보다는 박막이 형성될 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 미끄럼 절연막(220)의 표면에너지와 상기 나노입자(230)의 표면에너지의 차이가 3000 mJ/m^2 이하가 적합할 수 있다.

[0048] 상기 미끄럼 절연막의 표면에너지는 100 mJ/m^2 이하가 적합할 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 미끄럼 절연막의 표면에너지가 100 mJ/m^2 초과 시 기판(210) 상에 증착되는 증착원자(232)의 표면이동이 원활하지 않을 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 미끄럼 절연막의 표면에너지가 10 mJ/m^2 이상인 것이 나노입자(230) 형성에 적합할 수 있다.

[0049] 상기 미끄럼 절연막은 탄화수소 티올(alkanethiol), 이황화 탄화수소(alkyldisulfide), 탄화불소 티올(fluorocarbon thiol), 탄화불소 실란(fluorocarbon silane), 탄화염소 실란(chlorocarbon silane), 탄화불소 카복실 산(fluorocarbon carboxylic acid), 탄화불소 아민(fluorocarbon amine), 탄화불소계 고분자(fluorocarbon polymer) 및 이들의 유도체 중 1종 이상으로 형성된 것일 수 있다.

[0050] 상기 미끄럼 절연막이 형성된 기판(210)의 수접촉각이 90° 이상일 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 구성에 의하면 나노입자(230)의 입도 및 밀도를 증가시킬 수 있다.

[0051] 상기 미끄럼 절연막의 두께는 0.5 nm 내지 100 nm가 적합할 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 미끄럼 절연막의 두께가 0.5 nm 미만인 경우 플라즈몬 효과가 낮아질 수 있다.

[0052] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막 상에서 표면에 입사되는 금속원자의 표면이동 활성화에 따른 금속 핵성장 및 나노입자 형성 기작(mechanism)을 설명하는 개념 도면이다.

[0053] 도 4의 (a)는 기판(310), 금속 함유 박막(314), 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막(320) 상에서의 금속 핵 및 나노입자 성장을 설명하는 개념도면이다.

[0054] 도 4의 (a)를 참조하면, 평탄한 기판(310) 상에 이종의 금속 함유 박막(314)이 형성되면, 금속 결정들(grains 또는 crystallites)이 성장하면서 결정들 사이에 결정립계(grain boundary)가 형성된다. 상기 결정립계가 형성된 영역은 오목하게 패인 홈(314a) 구조가 형성된다.

[0055] 상기 결정립계를 포함하고 있는 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막(320)의 표면 상에 금속원자(332)들이 표면에 도달하면, 금속 원자(332)는 표면에너지가 낮은 미끄럼 절연막(320) 상에서 표면이동이 활발해 진다. 이동하던 표면상의 금속원자(332)는 최종적으로 결정립계의 오목하게 패인 홈(314a)에 머무르게 되고, 진공 증착시 금속 원자(332)들이 지속적으로 유입되기 때문에 핵이 형성되고, 최종적으로는 금속 나노입자(330)로 성장하게 된다.

[0056] 도 4의 (b)는 기판(310), 기판(310) 상에 형성된 나노구조체(312), 금속 함유 박막(314), 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막(320)으로 이루어진 3차원 기판(300) 상에서의 금속 나노입자(330)의 성장을 설명하는 개념도면이다.

[0057] 금속 함유 박막(314)은 상기 기판(310)의 표면 및 상기 돌기형 나노구조체(312) 상에 형성된다.

[0058] 3차원의 금속 함유 나노구조체(316)는 장축 타원체의 형태를 띠고 있으며, 타원체 표면이 매끄럽다고 가정하였다. 장축 타원체인 금속 함유 나노구조체(316)는 상부의 곡률이 크고, 측부의 곡률이 작게 형성되기 때문에, 금속 함유 나노구조체(316)의 상부에 도달하는 금속 원자(332)들이 곡률이 작은 금속 함유 나노구조체(316)의 측부로 표면이동이 일어나게 된다. 따라서 매끄러운(smooth) 장축 타원체에서는 금속 나노입자(330)들이 곡률이 큰 상부보다는 곡률이 작은 금속 함유 나노구조체(316)의 측부에서 집중적으로 형성되어 성장하게 된다.

[0059] 도 4의 (c)는 기판(310), 기판(312) 상에 형성된 돌기형 나노구조체(312), 금속 함유 박막(314), 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막(320)으로 이루어진 3차원 기판(300)의 금속 함유 나노구조체(316)에 다수의 표면 돌출부(surface bumps) 형성에 의해 표면거칠기(surface roughness)가 증가된 구조에서 진공증착되는 금속 나노입자(330)의 성장을 설명하는 개념도면이다.

[0060] 이러한 경우에는, 장축 타원체인 금속 함유 나노구조체(316)의 상부에 도달한 금속원자(332)들의 표면이동이 다수의 표면 돌출부에 제한이 되기 때문에, 상부에 형성된 표면 돌출부 사이에서 금속입자의 성장이 진행된다. 도 4의 (b)와 도 4의 (c)를 참조하면, 하부에 형성되는 금속 함유 나노구조체(316)의 표면조도를 조절하면, 상부에 형성되는 금속 나노입자(330)의 핵 생성 위치 및 표면밀도를 조절할 수 있음을 알 수 있다.

[0061] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 다층 금속 나노구조체가 형성된 기판의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0062] 돌기형 나노구조체(312)는 기판(310)을 가공하여 형성되며 기판(310)과 동일한 소재가 될 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 고분자 기판 중 PET(polyethylene terephthalate)를 사용하였다.

[0063] 돌기형 나노구조체(312)를 가공하는 공정은 플라즈마 식각(plasma etching), 소프트 리소그라피(soft lithography), 나노임프린트 리소그라피(nanoimprint lithography), 포토 리소그라피(photolithography), 및 홀로그래픽 리소그라피(holographic lithography) 중 어느 하나를 이용할 수 있으며 이에 제한되지 않는다.

[0064] 돌기형 나노구조체(312)를 가공하는데 있어 플라즈마 처리를 이용할 경우 아르곤, 산소, 수소, 헬륨, 질소, 불소 및 염소 기체로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용할 수 있다.

[0065] 금속 함유 박막(314)은 상기 기판(310)의 표면 및 상기 돌기형 나노구조체(312) 상에 형성된다.

[0066] 금속 함유 박막(314)은 라만활성물질을 진공증착시켜 형성되며, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 기판(310) 표면 및 상기 돌기형 나노구조체(312)에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 나노구조체(312)의 상부에 집중적으로 증착된다. 따라서 금속 함유 나노구조체(316)는 상부가 하부보다 곡률이 크게 형성된 것일 수 있다. 이 경우 도 5에 도시된 바와 같이 금속 함유 나노구조체(316)는 3차원의 장축 타원체 모양으로 형성된다.

[0067] 또한, 금속 함유 박막(314)이 금속 함유 나노구조체(316)의 상부에 집중적으로 증착되는 것은 증착이 진행됨에 따라 금속 함유 나노구조체(316) 상에 이미 증착된 입자에 의한 음영효과(shadow effect)에 기인한 것이다. 이에 따라, 금속 함유 박막(314)의 분포 및 금속 함유 나노구조체(316) 상에서의 금속 함유 박막(314)의 크기를 조절할 수 있다.

[0068] 상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation), 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 및 원자층 증착(atomic layer deposition) 중 어느 하나를 이용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

[0069] 라만활성물질은 Al, Au, Ag, Cu, Pt, Pd, 및 이의 합금 중 어느 하나를 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 함유 박막(314)이 Au, Ag 또는 이의 합금으로 형성되는 경우, 기판(310) 상에서의 금속 원자(332)의 표면이동을 활성화하는 데 적합할 수 있다.

[0070] 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 금속 함유 박막(314)은 상기 Au, Ag, 또는 이의 합금을 10 nm 이상으로 진공증착하여 형성될 수 있다. 본 발명에 의하면, 기판(310) 상에서의 금속원자(332)의 표면이동이 활성화되어 나노입자(330)의 크기가 증가될 수 있다. 따라서, 상기 금속 함유 박막(314)의 두께가 20 nm, 40 nm, 60 nm 또는 80 nm로 증가하여도, 상기 금속 함유 박막(314) 상의 나노입자(330)의 평균 입도는 증가하고 연속적인 박막의 형성은 억제될 수 있다.

[0071] 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막(140)으로는 자기정렬 단분자막(self-assembled monolayer, SAM)을 사용할 수 있다. 자기정렬 단분자막은 금속 함유 박막(314) 상에 균일하게(conformal) 코팅되며, 결합길이에 따라 0.5 nm 내지 5 nm를 형성할 수 있다.

[0072] 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막(320)은 기상증착 및 용액공정 중 어느 하나를 이용하여 형성될 수 있으며, 미끄럼 절연막(320)을 형성하기 위한 다른 공정을 이용할 수도 있다.

[0073] 상기 기상증착은 증기증착(vapor phase deposition), 화학기상증착(chemical vapor deposition), 스퍼터링 및 열증착법 중 어느 하나를 이용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

[0074] 상기 용액공정의 경우 스핀코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating) 및 드랍핑(dropping) 공정 중 어느 하나를 이용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

[0075] 본 발명의 일 실시예에서는 표면에너지가 낮은 불소계 화합물 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecanethiol (PFDT)로 티올(thiol) 작용기와 Au 원자와의 선택적인 화학결합에 의해 Au 표면에만 자기정렬 단분자막을 형성시킬 수 있다.

[0076] 저(低)표면에너지 소재로는 탄화수소 티올(alkanethiol), 이황화 탄화수소 (alkyldisulfide), 탄화불소 티올(fluorocarbon thiol), 탄화불소 실란(fluorocarbon silane), 탄화염소 실란(chlorocarbon silane), 탄화불소 카복실 산(fluorocarbon carboxylic acid), 탄화불소 아민(fluorocarbon amine), 탄화불소계 고분자(fluorocarbon polymer) 및 이들의 유도체 중 어느 하나를 사용할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0077] 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막(320)의 두께는 0.5 nm 내지 100 nm로 하는 것이 적합할 수 있고, 0.5 nm 내지 50 nm가 더 적합할 수 있고, 0.5 nm 내지 10 nm가 더욱더 적합할 수 있다. 금속 함유 나노입자(330)는 미끄럼 절연막(320) 상에 형성되기 때문에, 금속 함유 박막(314)과 금속 함유 나노입자(330)은 미끄럼 절연막(320)의 두께만큼 이격되어 있다. 따라서, 상기 미끄럼 절연막(320)의 두께가 0.5 nm 미만이거나 상기 미끄럼 절연막(320)의 두께가 100 nm 초과이면, 양쪽의 금속 사이에서 플라즈모닉 커플링(plasmonic coupling) 현상을 유도할 수 없어, 플라즈모닉 상승효과(synergistic effect)를 기대할 수 없다.

[0078] 상기 금속 함유 나노입자(330)는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성될 수 있다.

[0079] 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation), 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 및 원자층 증착(atomic layer deposition) 중 어느 하나를 이용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

[0080] 라만활성물질은 Al, Ag, Au, Cu, Pt, Pd 및 이의 합금 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 표면에너지가 큰 원소로 구성된 물질일 경우, 미끄럼 절연막(320) 상에서의 금속원자(332)의 표면이동을 활성화하는데 적합할 수 있다.

[0081] 금속 함유 나노입자(330)는 증착 시간 및 증착 속도 등을 조절하여 그 크기를 조절할 수 있으며, 금속 함유 나노입자(330)의 크기 및 금속 함유 나노입자(330) 사이의 이격거리가 조절될 수 있다.

[0082] 일 실시예에 따르면, 상기 기판(312)과 제1금속 함유 박막(314) 사이에 제2금속 함유 박막을 더 포함하고, 상기 제2금속 함유 박막은 제1금속 함유 박막보다 낮은 표면에너지를 가질 수 있다.

[0083] 상기 제2금속 함유 박막은 Ag, Cu, Pt, Pd, Ti, 및 이의 합금 중 1종으로 형성된 것일 수 있다.

[0084] 상기 나노입자는 평균입도가 40 nm 이상일 수 있다. 상기와 같이 기판(310) 상에서의 금속원자(332)의 표면이동, 특히 금속 함유 나노구조체(316)의 측부로의 금속원자(332)의 표면이동 활성화로, 나노입자(330)의 평균입도가 증가되어, 플라즈모닉 커플링(plasmonic coupling) 현상을 유도하는 데 적합할 수 있다. 나노입자(330)가 금속 함유 나노구조체(316)의 측부에 존재하면, SERS 측정시 입사되는 레이저 빛의 편광 방향과 금속 나노입자(330) 및 금속 함유 나노구조체(316)과의 정렬방향이 일치하기 때문에 금속 나노입자(330)이 금속 함유 나노구조체(316)의 상부에 위치하는 것보다 강한 플라즈모닉 커플링 현상을 유도할 수 있다.

[0085] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 상세하게 설명한다.

[0086] **[실시예 1]**

[0087] **1. 금속(Ti 및 Au) 진공증착**

[0088] 실리콘 기판에 Ti 및 Au를 하기 조건으로 진공 증착하였다.

[0089] - 열증착 공정

[0090] · 진공증착 작업 진공도 : 5.0×10^{-6} torr

[0091] · Ti 증착속도 : 0.5 Å/s

[0092] · Ti 증착두께 : 5 nm

[0093] · Au 증착속도 : 2.0 Å/s

[0094] · Au 증착두께 : 100 nm

[0095] 여기서 Ti을 증착한 것은 Au와 Si 기판의 접착력을 증가하기 위함이다.

[0096] **2. 자기정렬 단분자막 형성**

[0097] 상기 1. 금속(Ti 및 Au) 진공증착에서 형성된 Au 필름 상에 자기정렬 단분자막을 형성하기 위해, 하기의 조건으로 증기 증착을 실시하였다.

[0098] - 증착 물질: 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecanethiol (PFDT)

[0099] - 증기 증착 조건

[0100] · 97% PFDT 10 ㎕를 유리 페트리디쉬 바닥에 떨어뜨림

[0101] · 2x2 cm^2 크기의 Au 기판을 유리 페트리디쉬 뚜껑에 붙이고 밀봉하여, 2시간 동안 PFDT 증기를 Au 기판에서 표면처리시킴

[0102] **3. 금속(Au) 나노입자 진공증착**

[0103] 상기 2. 자기정렬 단분자막 형성에서 PFDT 자기정렬 단분자막이 형성된 기판의 표면에 하기의 조건으로 Au를 진공증착하였다.

[0104] - 열증착 공정

[0105] · 진공증착 작업 진공도 : 9.8 x 10^{-6} torr

[0106] · Au 증착속도 : 0.3 Å/s

[0107] · Au 증착두께 : 10 nm, 20 nm

[0108] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 2차원 다층 금속 나노구조가 형성된 기판의 SEM 및 AFM 사진이다. 도 6의 (a) 내지 6의 (c)는 평평한 Si 기판 상에 5 nm Ti 및 100 nm Au를 연속적으로 열증착으로 증착했을 때의 SEM 및 AFM 사진이다. 상기 사진에 나타난 바와 같이, 평평한 Si 기판 상에서 진공증착 했음에도 Au 표면에 다수의 결정립계가 형성된 것을 SEM 사진을 통해 확인할 수 있고, 결정립계가 형성된 영역은 그렇지 않은 영역에 비해 오목하게 패여 있는 것을 AFM 사진으로 확인할 수 있다.

[0109] 도 6의 (d) 및 6의 (e)는 결정립계를 포함하고 있는 Au 표면 상에 PFDT의 기상증착(vapor phase deposition) 공정을 통해 자기정렬 단분자막을 형성한 후, Au 나노입자를 열증착법으로 10 nm 증착했을 때의 SEM 사진이다. 결정입계가 형성된 영역에서만 선택적으로 Au 나노입자들이 형성되어 있는 것을 알 수 있으며, Au 나노입자의 크기가 커지면서 이웃한 Au 나노입자끼리 서로 뭉쳐져(coalescence) 있는 비등방성 나노입자도 관찰된다. 또한, Y자 형태의 결정립계의 중심점에서는 삼각형 형태의 Au 나노입자도 관찰할 수 있다. 상기 관찰한 증거들은 표면에너지가 매우 낮은 PFDT(14.8 mJ/m^2) 표면에 도달한 표면에너지가 높은 Au(1400 mJ/m^2) 원자들이 미끄럽고 평평한 PFDT 표면을 이동하다가, 움푹 패인 결정립계에서 선택적으로 핵 형성 및 핵 성장이 이루어진다고 추론할 수 있다. 일반적으로 자기정렬 단분자막은 평평한 Au 표면에서는 형성이 잘 되지만, 결정립계 및 단층 끝에서는 단분자막의 형성에 있어 결함들이 발생한다고 알려져 있다. 이러한 결함 위치에서 선택적으로 Au의 핵이 형성되고, 지속적인 Au 표면원자의 유입으로 인해 Au 나노입자를 형성함을 확인하였다. Au의 증착 두께를 20 nm로 증가시켰을 때(도 6의 (f))에도, 결정립계에 형성되어 있는 Au 나노입자가 지속적으로 성장하는 것을 관찰할 수 있다.

[0110] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 의해 형성된 기판의 수접촉각 사진이다. 도 7의 (a)는 도 6의 (a)의 표면 특성을 가진 기판의 수접촉각 사진으로, Au 필름 상에서의 수접촉각은 74° 를 나타낸다. 도 7의 (b)는 PFDT로 자기정렬 단일분자막을 형성한 후의 수접촉각 사진으로, 수접촉각이 123° 로 크게 증가함을 알 수 있다. 즉, 표면에너지가 낮은 자기정렬 단일분자막의 형성으로 물과의 젖음성이 친수성에서 소수성으로 변한 것을 확인할 수 있다.

[0111] **[실시예 2]**

[0112] **1. PET 나노로드 제조**

[0113] PET 고분자 기판에 Ar 플라즈마 처리를 실시하여, PET 나노로드를 하기의 조건에 의해 제조하였다.

[0114] - 초기 진공도 : 6.8 x 10^{-3} torr

[0115] - 고분자기판 플라즈마 처리공정

[0116] · 작업 진공도 : 8.0 x 10^{-2} torr

[0117] · 작업 가스 : Ar 5 sccm

[0118] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0119] · 처리 시간 : 2 min

[0120] **2. 금속 진공증착**

[0121] 상기 1. PET 나노로드 제조에서 제조된 고분자 나노로드에 Au를 하기 조건으로 스퍼터링 방식과 열증착법으로 진공 증착하였다.

[0122] - Au 스퍼터링 공정

[0123] · 작업 진공도 : 7.0 x 10^{-2} torr

[0124] · 작업 가스 : Ar 20 sccm

[0125] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0126] · Au 증착속도 : 2.0 Å/s

[0127] · Au 증착두께 : 100 nm

[0128] - Au 열증착 공정

[0129] · 진공증착 작업 진공도 : 9.8×10^{-6} torr

[0130] · Au 증착속도 : 2.0 Å/s

[0131] · Au 증착두께 : 100 nm

[0132] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 의한 PET 나노로드 상에 금속 함유 박막이 형성된 기판의 SEM 및 AFM 사진이다. PET 기판의 Ar 플라즈마 에칭에 의해 나노로드를 형성한 후, 각각 스퍼터링 방식(도 8의 (a) 및 도 8의 (c))과 열증착법(도 8의 (b) 및 도 8의 (d))으로 Au를 100 nm 증착했을 때의 SEM 및 AFM 사진이다. 진공증착 방식에 따라 표면 형상이 다름을 직접 확인할 수 있다. 스퍼터링 방식에 의해 형성된 Au 나노로드의 표면 Ra 조도가 11.30 nm로, 열증착법에 의해 형성된 Au 나노로드의 표면 Ra 조도인 20.03 nm보다 현저히 작은 것을 확인할 수 있다. 즉, 스퍼터링 방식에 의해서는 매끄러운 Au 표면형성이 가능하고, 열증착 방식에 의해서는 표면조도가 증가함을 확인할 수 있다.

[0133] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 의한 열증착법으로 형성된 Au 나노로드가 형성된 기판 상에 저(低)표면에너지를 갖는 미끄럼 절연막 형성함에 따른 수접촉각 변화 사진이다. 도 9의 (a)는 도 8의 (b)의 표면 특성을 가진 기판의 수접촉각 사진으로, Au 나노로드 상에서의 수접촉각은 61.2° 를 나타낸다. 도 9의 (b)는 PFDT로 자기정렬 단일분자막을 형성한 후의 수접촉각 사진으로, 수접촉각이 152.4° 로 크게 증가함을 알 수 있다. 즉, 표면에너지가 낮은 자기정렬 단일분자막의 형성으로 3차원 나노로드의 물과의 젖음성이 친수성에서 초발수로 변한 것을 확인할 수 있다.

[0134] **[실시예 3]**

[0135] **1. PET 나노로드 제조**

[0136] PET 고분자 기판에 Ar 플라즈마 처리를 실시하여, PET 나노로드를 하기의 조건에 의해 제조하였다.

[0137] - 초기 진공도 : 6.8×10^{-3} torr

[0138] - 고분자기판 플라즈마 처리공정

[0139] · 작업 진공도 : 8.0×10^{-2} torr

[0140] · 작업 가스 : Ar 5 sccm

[0141] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0142] · 처리 시간 : 2 min

[0143] **2. 금속 진공증착**

[0144] 상기 1. PET 나노로드 제조에서 제조된 고분자 나노로드에 Au를 하기 조건으로 진공 증착하였다.

[0145] - Au 스퍼터링 공정

[0146] · 작업 진공도 : 7.0×10^{-2} torr

[0147] · 작업 가스 : Ar 20 sccm

[0148] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0149] · Au 증착속도 : 2.0 Å/s

[0150] · Au 증착두께 : 100 nm

[0151] **3. 자기정렬 단분자막 형성**

[0152] 상기 2. 금속 진공증착에서 형성된 PET/Au 나노로드 상에 자기정렬 단분자막을 형성하기 위해, 하기의 조건으로 증기 증착을 실시하였다.

[0153] - 증착 물질: 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecanethiol (PFDT)

[0154] - 증기 증착 조건

[0155] · 97% PFDT 10 ㎕를 유리 페트리디쉬 바닥에 떨어뜨림

[0156] · 2x2cm^2 크기의 Au 기판을 유리 페트리디쉬 뚜껑에 붙이고 밀봉하여, 2시간 동안 PFDT 증기를 Au 기판에서 표면처리시킴

[0157] **4. Au 나노입자 진공증착**

[0158] 상기 3. 자기정렬 단분자막 형성에서 PFDT 자기정렬 단분자막이 형성된 기판의 표면에 하기의 조건으로 Au를 진공증착하였다.

[0159] - 열증착 공정

[0160] · 진공증착 작업 진공도 : 9.8 x 10^{-6} torr

[0161] · Au 증착속도 : 0.3 Å/s

[0162] · Au 증착두께 : 20 nm 내지 100 nm

[0163] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 의한 미끄럼 절연막을 포함하는 다층 금속 나노구조의 SEM 및 TEM 사진이다. 하부의 금속 나노구조는 PET 기판의 플라즈마 처리에 의해 PET 나노로드를 형성한 후, Au 100 nm를 스퍼터링 방식으로 진공증착하여 형성하였다. 도 10의 (a) 내지 도 10의 (c)는 PFDT를 처리한 이후, Au를 열증착법으로 20 nm 증착했을 때의 SEM 및 TEM 사진이다. 구형의 Au 나노입자들이 3차원 나노로드 상에서 서로 이격되어 있는 것을 SEM 사진으로부터 확인할 수 있다. 도 10의 (b)의 단면 TEM 사진으로부터는 하부의 Au 나노로드 구조가 장축타원체로 형성되어 있고, 상부의 곡률이 옆면의 곡률보다 크다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 매끄러운 표면이 형성되어 있는 것도 확인할 수 있으며, 이러한 매끄러운 표면에 PFDT가 1.0 nm의 두께로 균일하게 코팅되어 있으면(도 10의 (c)), 유입되는 Au 원자들이 곡률이 큰 곳에서 핵 형성이 되지 않고, 표면 이동을 하다가 곡률이 작은 옆면에 집중적으로 핵 형성이 된 것으로 추론할 수 있다(도 10의 (b)에서 정사각형 영역). 또한, Au 나노로드 사이의 이격거리가 작은 영역에서는 Au 나노입자가 이웃한 나노구조 사이에 끼어 있기도 한다(도 10의 (b)에서 직사각형 영역). 또한, 상부에 형성된 Au 나노입자의 크기가 매우 균일한 것을 확인할 수 있다. 증착두께를 20 nm로 했을 때, 형성되는 Au 나노입자의 평균 입도는 22.4 nm이고 오차는 3.7nm 수준으로 매우 균일한 구형의 Au 나노입자를 형성할 수 있다. Au 증착두께를 40 nm(도 10의 (d)), 60 nm(도 10의 (e)) 및 80 nm(도 10의 (f))로 증가시킴에 따라 초기 형성된 Au 나노입자가 점점 성장하여 커지는 것을 확인할 수 있다. Au 증착 두께를 80 nm를 하였음에도 불구하고, 연속적인 박막이 형성되는 것이 아니고, 서로 이격되어 Au 나노입자의 평균입도가 약 66 nm인 것을 확인할 수 있다.

[0164]

[0165] **[실시예 4]**

[0166] **1. PET 나노로드 제조**

[0167] PET 고분자 기판에 Ar 플라즈마 처리를 실시하여, PET 나노로드를 하기의 조건에 의해 제조하였다.

[0168] - 초기 진공도 : 6.8 x 10^{-3} torr

[0169] - 고분자기판 플라즈마 처리공정

[0170] · 작업 진공도 : 8.0 x 10^{-2} torr

[0171] · 작업 가스 : Ar 5 sccm

[0172] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0173] · 처리 시간 : 2 min

[0174] **2. 금속 진공증착**

[0175] 상기 1. PET 나노로드 제조에서 제조된 고분자 나노로드에 Au를 하기 조건으로 진공 증착하였다.

[0176] - Au 열증착 공정

[0177] · 진공증착 작업 진공도 : 9.8 x 10^{-6} torr

[0178] · Au 증착속도 : 2.0 Å/s

[0179] · Au 증착두께 : 100 nm

[0180] **3. 자기정렬 단분자막 형성**

[0181] 상기 2. 금속 진공증착에서 형성된 PET/Au 나노로드 상에 자기정렬 단분자막을 형성하기 위해, 하기의 조건으로 증기 증착을 실시하였다.

[0182] - 증착 물질: 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecanethiol (PFDT)

[0183] - 증기 증착 조건

[0184] · 97% PFDT 10 ㎕를 유리 페트리디쉬 바닥에 떨어뜨림

[0185] · 2x2 cm^2 크기의 Au 기판을 유리 페트리디쉬 뚜껑에 붙이고 밀봉하여, 2시간 동안 PFDT 증기를 Au 기판에서 표면처리시킴

[0186] **4. Au 나노입자 진공증착**

[0187] 상기 3. 자기정렬 단분자막 형성에서 PFDT 자기정렬 단분자막이 형성된 기판의 표면에 하기의 조건으로 Au를 진공증착하였다.

[0188] - 열증착 공정

[0189] · 진공증착 작업 진공도 : 9.8 x 10^{-6} torr

[0190] · Au 증착속도 : 0.3 Å/s

[0191] · Au 증착두께 : 20 nm 내지 100 nm

[0192] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 의한 다층 금속 나노구조의 SEM 및 TEM 사진이다. 하부의 금속 나노구조는 PET 기판의 플라즈마 처리에 의해 나노로드를 형성한 후, Au를 100 nm 두께로 열증착법으로 진공증착하였다. 이후 PFDT SAM 처리를 실시하고, 상부 Au 나노입자를 형성하기 위해, Au 증착두께를 10 nm(도 11의 (a)), 20 nm(도 11의 (b) 및 11의 (c)), 60 nm(도 11의 (d)), 80 nm(도 11의 (e)), 및 100 nm(도 11의 (f))로 증착하였다. 도 8b 및 도 8d에서 보는 바와 같이, 열증착법으로 하부의 Au 나노구조를 형성하면, 다수의 표면 돌출부에 의해 표면 거칠기가 증가된 구조로 형성된다. 증가된 표면 거칠기에 의해 상부의 증착되는 Au 원자의 표면이동이 제한되면서 Au 나노입자가 하부구조의 전체적인 표면에서 형성되며, 동일한 증착두께일 경우 매끄러운 표면을 지닌 하부구조에 비해 밀도가 증가되는 것을 확인할 수 있다 (도 11의 (b)와 도 10의 (a) 비교). 도 11의 (c)의 TEM 사진은 열증착법으로 Au 나노로드를 형성한 기판의 표면 조도가 높은 것을 확인할 수 있고, 다수의 상부 Au 나노입자들이 전체적으로 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 상부 Au 증착두께를 60 nm, 80 nm, 및 100nm로 증착하였을 때의 평균입도가 40.5 nm, 46.5 nm, 55 nm로 이격된 Au 나노입자의 평균입도가 점진적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0193]

[0194] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 의한 하부 Au 나노구조체의 표면 조도에 따른 상부 Au 나노입자의 표면 밀도를 나타낸 그래프이다. 표면 조도가 큰 하부 구조일수록 상부에 형성되는 금속 나노입자의 밀도가 크게 증가함을 알 수 있다. 표면조도가 작은 하부구조일 경우에는 상부의 Au 나노입자의 표면밀도는 작지만, Au 나노입자가 형성되는 위치가 플라즈모닉 커플링 현상이 효과적으로 일어나는 Au 나노로드의 옆면에 집중적으로 위치하고, 크기가 큰 Au 나노입자의 형성이 가능하다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상부에 100 nm Au를 증착했음에도 불구하고, 형성된 Au 나노입자의 표면밀도가 200 개/$㎛^2$ 이상인 플라즈모닉 다층구조를 제공할 수 있다. 상부의 Au 나노입자의 입도가 40 nm 이상으로 매우 크고, 조밀하게 형성되어 있기 때문에, 이웃한 Au 나노입자 간, 및 상

부 Au 나노입자 및 하부 Au 나노로드 간에 강한 플라즈모닉 커플링 현상을 유도할 수 있는 기판을 제공할 수 있다.

[0195] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 의한 3차원 다층 나노구조의 광투과도를 나타낸 그래프이다. SERS 신호의 측정은 입사된 레이저 빛에 의해 수직방향으로 산란된 빛을 측정하기 때문에, 일반적으로 광투과도는 광손실을 의미한다. 하부의 100 nm Au 나노구조를 스퍼터링 방식으로 증착했을 때 520 nm 부근에서 LSPR 피크(투과도의 dip 부분)가 형성됨을 확인할 수 있다 (도 13의 실선). PFDT로 표면처리를 실시하면, Au 표면에 1 nm 절연막이 균일하게 형성되기 때문에, PFDT 굴절률 증가에 따른 LSPR 피크가 장파장으로 이동하고, 투과도가 감소함을 알 수 있다 (도 13의 대쉬선(dashed line)). 상부의 Au 나노입자가 형성되기 시작하면, 600 nm 이상의 장파장의 투과도가 급속히 감소함을 알 수 있다.

[0196] 상부 Au의 두께가 80 nm 이상에서는 가시광 영역(400 nm ~ 800 nm)에서의 평균 투과도가 0.1% 이하로 빛이 거의 투과되지 않는 특성을 보인다 (도 13의 (a)). 다층구조 상부에 입도가 큰 고밀도 구형 Au 나노입자가 형성되기 때문에, Au 나노입자 사이, 및 상부 Au 나노입자와 하부의 Au 나노로드 사이에서 플라즈몬 커플링 현상이 극대화되기 때문에, 플라즈몬에 의한 강한 흡수와 산란에 의해 투과도가 현저히 감소되는 것으로 판단할 수 있다. 일반적으로 나노미터로 이격되어 있는 금속 나노구조의 밀도가 높을수록 외부에서 입사되는 빛과의 상호작용이 크게 증가되기 때문에 SERS 및 플라즈모닉 특성이 크게 증가된다고 알려져 있다. 도 13의 (b)는 도 13의 (a)에서 직사각형 영역을 확대한 것으로 상부 Au 나노입자의 크기가 커질수록 광손실이 급속히 감소함을 확인할 수 있다.

[0197] 도 14는 저(低)표면에너지 미끄럼 절연막을 포함하는 플라즈모닉 다층 Au 나노구조의 SERS 특성을 나타낸 그래프이다. 다층 나노구조가 단층 나노구조에 비해 SERS 신호가 수십 배 증가하는 것을 확인할 수 있고, 상부의 Au 나노입자의 크기가 커질수록 SERS 특성이 향상됨을 확인할 수 있다. Au 나노입자의 크기가 커질수록 이웃한 나노입자와의 거리가 감소하고, 또한 하부의 Au 나노로드와 플라즈모닉 커플링 현상이 증가되기 때문에 SERS 특성이 크게 향상된다. 도 14의 (b)는 하부구조의 표면조도가 높은 나노로드 상에 형성된 상부 Au 나노입자의 크기에 따른 SERS 특성을 나타낸다. Au 증착두께를 60 nm 이상 증가시켰을 때의 SERS 특성이 크게 향상되는 것을 확인할 수 있다. 60 nm, 80 nm, 및 100nm의 두께로 증착하였을 때의 평균입도가 각각 40.5 nm, 46.5 nm, 및 55 nm로 평균입도가 40 nm 이상인 다수의 이격된 Au 나노입자에 의해 플라즈모닉 커플링 현상이 증대됨을 확인할 수 있다.

[0198] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 의한 저(低)표면에너지 미끄럼 절연막을 포함하는 플라즈모닉 다층 나노구조(도 11e)가 형성된 기판의 SERS 증강지수(Enhancement Factor, EF)를 평가한 그래프이다. SERS EF는 다음의 식으로 평가할 수 있다.

[0199] $$EF = \left(\frac{I_{SERS}}{I_{Raman}}\right)\left(\frac{N_{Raman}}{N_{SERS}}\right)$$

[0200] I_{SERS}는 5 μM 메틸렌블루 수용액 3 μL를 SERS 기판 상에 점적 및 건조 후 측정된 SERS 신호의 세기(도 15의 실선)이며, N_{SERS}는 SERS 기판에서 레이저 스팟 내에 존재하는 메틸렌블루의 몰(mole)수를 나타낸다. I_{Raman}은 20 wt%의 고농도 메틸렌블루 용액에서 측정된 라만신호의 세기(도 15의 대쉬선)이며, N_{Raman}은 20 wt% 메틸렌블루 용액내에서 레이저에 의해 여기되는 메틸렌블루의 몰(mole)수를 나타낸다.

[0201] 본 실시예에서의 측정조건은 다음과 같다.

[0202] - 여기 레이저 파장(Excitation Laser Wavelength) : 785 nm

[0203] - 레이저 스팟 크기 : ~ 20 ㎛

[0204] - 레이저 출력(Power) : 10 mW

[0205] 420 cm^{-1}와 1634 cm^{-1}를 기준으로 SERS EF값은 9.9 X 10^8과 5.2 X 10^8으로 라만증강지수가 10^8 이상으로 높은 것을 확인하였다. 상부의 입도가 큰 구형 금속 나노입자와 하부의 금속 나노로드 사이 및 상부 금속 나노입자 사이에서 고밀도로 나노갭이 형성되기 때문에 강한 플라즈모닉 커플링(plasmonic coupling)을 유도할 수 있어, 민감도가 현저하게 향상된 초고감도 분광용 기판을 제공할 수 있다. 또한 상부 Au 나노입자의 입도가 크게 형성

되기 때문에, 핫스팟 부피(hot spot volume)가 입도가 작은 Au 나노입자에 비해 크게 증가되는 효과가 있다.

[0206] **[실시예 5]**

[0207] **1. PET 나노로드 제조**

[0208] PET 고분자 기판에 Ar 플라즈마 처리를 실시하여, PET 나노로드를 하기의 조건에 의해 제조하였다.

[0209] - 초기 진공도 : 6.8 x 10^{-3} torr

[0210] - 고분자기판 플라즈마 처리공정

[0211] · 작업 진공도 : 8.0 x 10^{-2} torr

[0212] · 작업 가스 : Ar 5 sccm

[0213] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0214] · 처리 시간 : 5 min

[0215] **2. 금속(Au) 진공증착**

[0216] 상기 1. PET 나노로드 제조에서 제조된 고분자 나노로드에 Au를 하기 조건으로 진공 증착하였다.

[0217] - Au 스퍼터링 공정

[0218] · 작업 진공도 : 7.0 x 10^{-2} torr

[0219] · 작업 가스 : Ar 20 sccm

[0220] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0221] · Au 증착속도 : 2.0 Å/s

[0222] · Au 증착두께 : 100 nm

[0223] **3. 자기정렬 단분자막 형성**

[0224] 상기 2. 금속(Au) 진공증착에서 형성된 PET/Au 나노로드 상에 자기정렬 단분자막을 형성하기 위해, 하기의 조건으로 증기 증착을 실시하였다.

[0225] - 증착 물질: 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecanethiol (PFDT)

[0226] - 증기 증착 조건

[0227] · 97% PFDT 10 ㎕를 유리 페트리디쉬 바닥에 떨어뜨림

[0228] · 2x2cm^2 크기의 Au 기판을 유리 페트리디쉬 뚜껑에 붙이고 밀봉하여, 2시간 동안 PFDT 증기를 Au 기판에서 표면처리시킴

[0229] **4. Ag 나노입자 진공증착**

[0230] 상기 3. 자기정렬 단분자막 형성에서 PFDT 자기정렬 단분자막이 형성된 기판의 표면에 하기의 조건으로 Ag를 진공증착하였다.

[0231] - 열증착 공정

[0232] · 진공증착 작업 진공도 : 9.8 x 10^{-6} torr

[0233] · 금속 증착속도 : 0.3 Å/s

[0234] · 금속 증착두께 : 20 nm 내지 100 nm

[0235] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 의해 매끄러운 표면을 지닌 하부 Au 나노로드 및 미끄럼 절연막 상에 Au의 표면에너지(1400 mJ/m^2)보다 작은 표면에너지를 갖는 Ag(1140 mJ/m^2) 나노입자가 형성된 기판의 SEM 사진이다. 미끄럼 절연막과의 표면에너지 차이가 약 1125 mJ/m^2인 경우에 해당된다. 고종횡비 Au 나노로드를 형성하기 위해

PET 플라즈마 표면처리 시간을 5분으로 늘린 후, Au를 100 nm의 두께로(도 16의 (a)) 스퍼터링 방식으로 증착하였다. 이후 PFDT로 Au 표면처리를 실시하여, PFDT 자기정렬 단분자막을 형성하였다. 최종적으로 Ag를 열증착법으로 20 nm (도 16의 (b)), 40 nm (도 16의 (c)), 60 nm (도 16의 (d)), 80 nm (도 16의 (e)), 및 100 nm (도 16의 (f))의 두께로 증착하였다. 상부의 Au 나노입자를 형성했을 때와 마찬가지로, Ag 나노입자 역시 표면조도가 작은 하부의 매끄러운 구조에서는 나노로드의 가장자리에서 집중적으로 형성되고 성장하는 것을 확인할 수 있다 (도 16의 (b) 내지 도 16의 (e)). 100 nm 이상에서는 Ag 나노입자들이 이웃한 Ag 나노입자와 뭉치게 되는 현상이 발생할 수 있음을 알 수 있다(도 16의 (f)). 실시예를 통해, 미끄럼 절연막과의 표면에너지 차이가 약 1125 mJ/m^2인 경우에도, 증착원자의 표면이동이 활성화되어, 상부에서 구형의 나노입자의 형성이 용이하다는 것을 확인할 수 있다.

[0236] 도 17는 상부에 증착되는 금속소재의 표면에너지에 따른 3차원 다층구조의 형상을 비교한 SEM 사진이다. 표면에너지가 1140 mJ/m^2인 Ag를 100 nm(도 17의 (a) 내지 (b))의 두께로 증착하였을 때는 상부의 입자가 서로 뭉쳐져 연속된 필름이 형성된 반면, 표면에너지가 1400 mJ/m^2 지닌 Au를 100 nm (도 17의 (c) 내지 (d))를 증착했을 때에는 연속된 박막이 아닌 이격된 다수의 Au 나노입자가 형성됨을 확인할 수 있다. 즉, 상부의 증착되는 표면에너지가 높을수록 금속원자들끼리 서로 뭉쳐지는 특성 때문에 이웃한 금속 나노입자와 합쳐지는 현상이 감소되어, Au 나노입자의 밀도를 증가시킬 수 있으며, 고밀도의 구형 금속 나노입자의 성장이 용이하다.

[0237] **[비교예 1]**

[0238] **1. PDMS 반응성 이온 식각(reactive ion etching, RIE) 공정**

[0239] · RIE 작업 진공도 : 8 x 10^{-2} torr

[0240] · 작업 가스 : CF_4 5 sccm

[0241] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0242] · RIE 시간 : 7 분

[0243] **2. 금속(Au) 진공증착**

[0244] 상기 1. PDMS 반응성 이온 식각(reactive ion etching, RIE) 공정 에서 제조된 고분자 나노로드에 Au를 하기 조건으로 진공 증착하였다.

[0245] - Au 스퍼터링 공정

[0246] · 작업 진공도 : 7.0 x 10^{-2} torr

[0247] · 작업 가스 : Ar 20 sccm

[0248] · RF 플라즈마 파워 : 100 W

[0249] · Au 증착속도 : 2.0 Å/s

[0250] · Au 증착두께 : 100 nm

[0251] **3. Al_2O_3 열증착 공정**

[0252] · 진공증착 작업 진공도 : 9.8 x 10^{-6} torr

[0253] · 증착속도 : 2.0 Å/s

[0254] · 증착두께 : 10 nm

[0255] **4. Ag 또는 Au 나노입자 진공증착**

[0256] 상기 3. Al_2O_3 열증착 공정에서 PFDT 자기정렬 단분자막이 형성된 기판의 표면에 하기의 조건으로 Ag 또는 Au를 진공증착하였다.

[0257] - 열증착 공정

[0258] · 진공증착 작업 진공도 : 9.8 x 10^{-6} torr

[0259] · 금속 증착속도 : 0.3 Å/s

[0260] · 금속 증착두께 : 20 nm 내지 60 nm

[0261] 도 18은 비교예 1에 의해 선행문헌 2(복수의 나노갭이 형성된 기판 및 이의 제조방법)의 제조방법으로 PDMS 나노로드를 형성한 후, Au를 100 nm 스퍼터링 공정을 통해 PDMS/Au 나노로드를 형성하였다. 이후 Al_2O_3 박막을 10 nm로 열증착법으로 증착한 후, 상부에 금속을 열증착법으로 증착했을 때 3차원 구조의 SEM 사진이다. Al_2O_3은 표면에너지가 905 mJ/m^2로써, PFDT의 표면에너지(14.8 mJ/m^2)에 비해 매우 높기 때문에, 상부에 증착되는 금속원자들의 표면이동을 제한하는 역할을 한다. PET 기판은 Al_2O_3 열증착시 발생하는 고온에 의해 변형되는 문제가 있기 때문에, 열적 안정성이 우수한 PDMS를 사용하였다. Ag를 20 nm 증착하였을 때(도 18의 (a))는 서로 이격된 Ag 나노입자를 관찰할 수 있으나, 40 nm에서는 나노입자가 아닌 필름이 형성된 것을 확인할 수 있다(도 18의 (b) 및 도 18의 (c)). Ag 보다는 표면에너지가 큰 Au를 20 nm (도 18의 (d)), 40 nm (도 18의 (e)) 및 60 nm (도 18의 (f)) 증착했을 때는 Ag 보다는 이격된 나노입자의 형성이 되지만 40 nm 이상에서는 Ag와 마찬가지로 필름형태로 성장하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 중간절연막과 상부 입자의 표면에너지의 차이가 1000 mJ/m^2 미만, 특히 500 mJ/m^2 이하에서는 구형의 나노입자의 형성 및 입도 증가에 한계가 있음을 명확히 알 수 있다 (표 1).

표 1

표면에너지 차이에 의한 평균입도

증착두께 (nm)	표면에너지 차이 (Au-PFDT) 1385 mJ/m^2	표면에너지 차이 (Au-Alumina) 495 mJ/m^2
	평균입도 (nm)	평균입도 (nm)
20	22	35
40	41	-
60	59	-
80	66	-
100	70	-

[0262]

[0263] 도 19는 본 발명의 비교예 1에 의해 중간절연막과 상부 금속 입자의 표면에너지 차이(Au-Al_2O_3)가 495 mJ/m^2인 경우와, 본 발명의 일 실시예에 의해 표면에너지 차이(Au-PFDT)가 1385 mJ/m^2인 SERS기판 상에 각각 5μM 메틸렌블루 수용액 3 μl를 점적 및 건조 후 측정된 SERS 세기를 비교한 그래프이다. Au 증착두께에 관계없이 표면에너지 차이가 큰 다층구조가 표면에너지 차이가 작은 다층구조일 때에 비해 신호의 세기가 크게 증가함을 알 수 있다. 20 nm 증착했을 때의 신호세기는 3.75배 증가하지만, 80 nm 증착했을 때의 신호세기는 8.87배의 신호증가를 보였다. 표면에너지 차이가 1000 mJ/m^2으로 크게 되면, 상부에 입도가 큰 다수의 구형 금속 나노입자가 서로 이격되어 형성이 되기 때문에, 상부 나노입자 사이, 및 상부 나노입자와 하부의 금속 나노로드 사이에서 다중 플라즈모닉 커플링(multiple plasmonic coupling)을 유도할 수 있어, 민감도가 현저하게 향상된 초고감도 분광용 기판을 제공할 수 있다. 또한, 상부 Au 나노입자의 입도가 크게 형성되기 때문에, 핫스팟 부피(hot spot

volume)가 입도가 작은 Au 나노입자에 비해 크게 증가되는 효과가 있다.

[0264] 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

[0265] 200, 300: 미끄럼 절연막을 포함하는 기판

210, 310: 기판

220, 320: 미끄럼 절연막

230, 330: 나노입자

232: 증착원자

332: 금속원자

312: 나노구조체

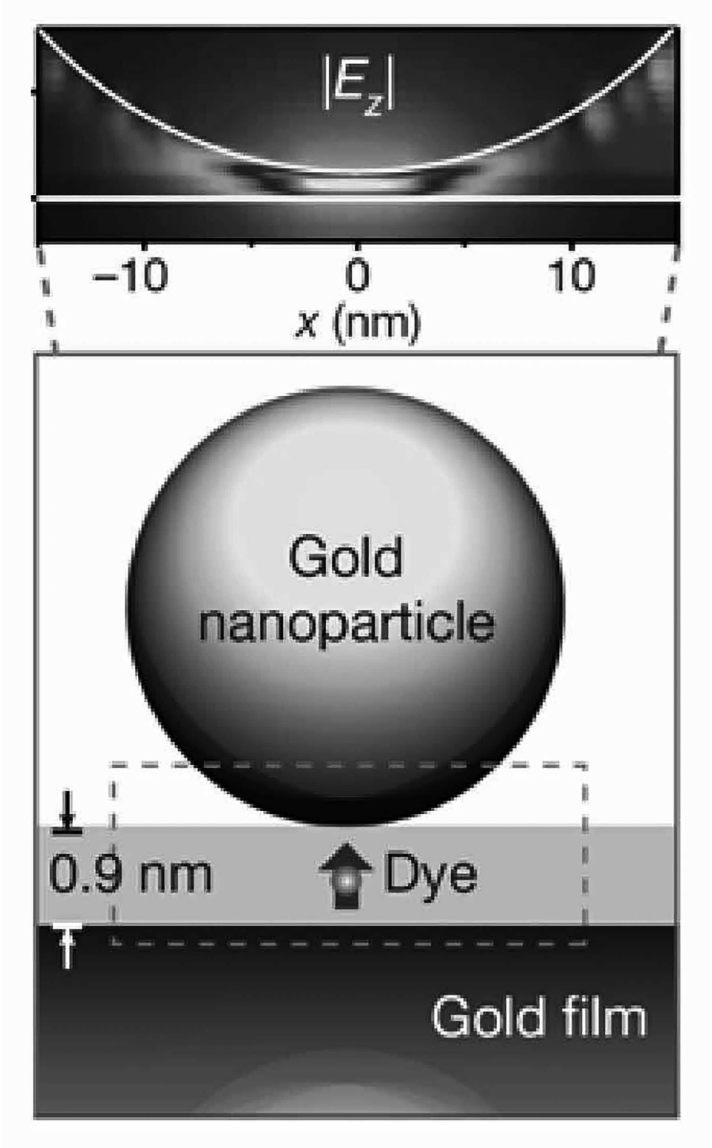
314: 금속 함유 박막

314a: 홈

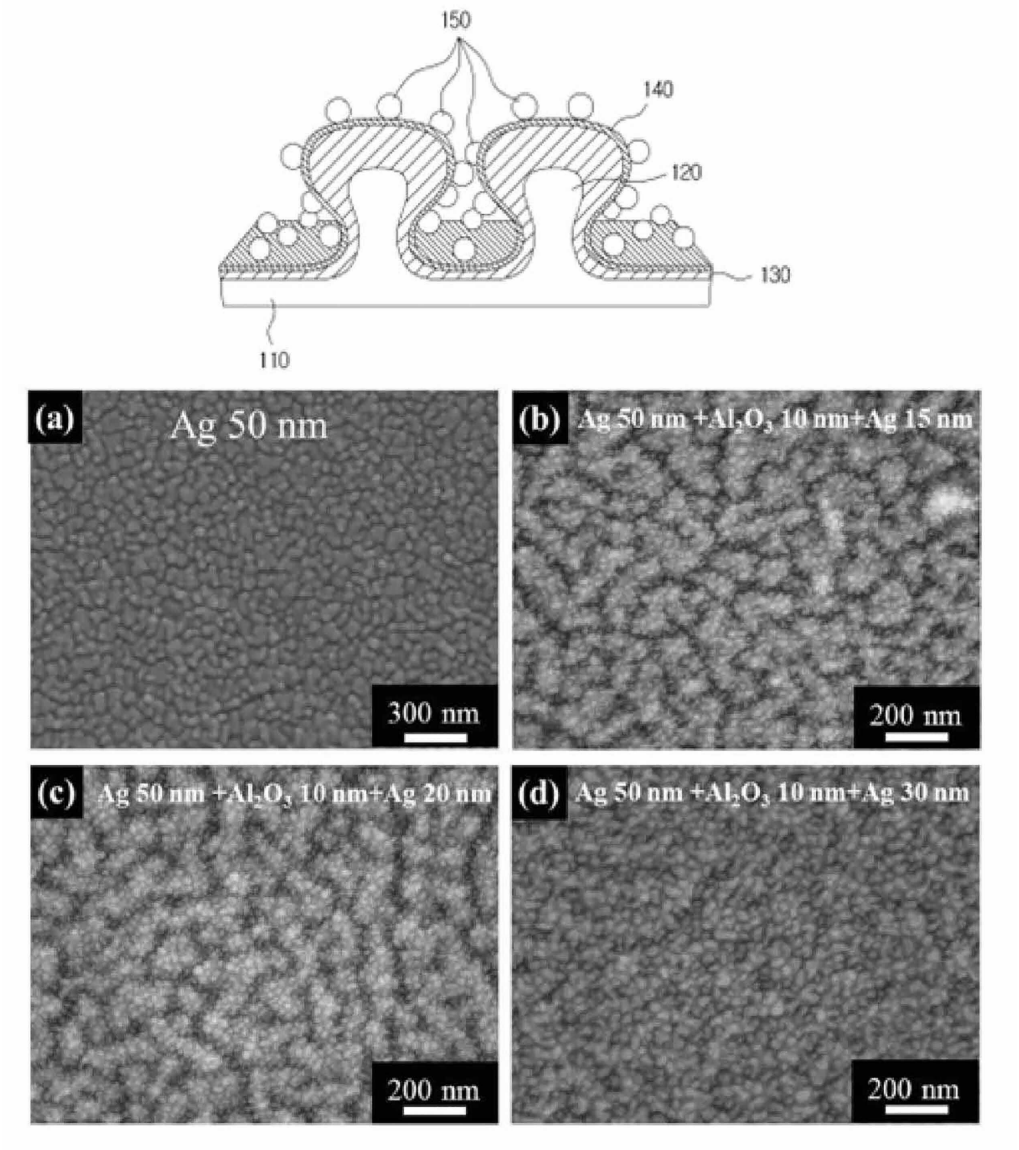
316: 금속 함유 나노구조체

도면

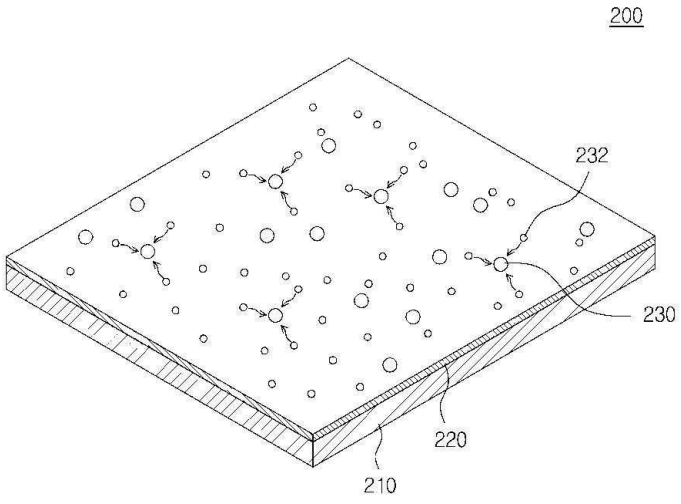
도면1



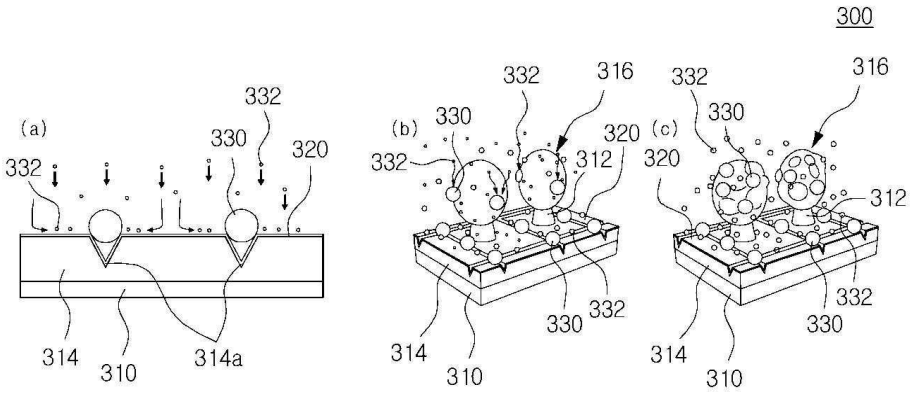
도면2


150
140
120
130
110
(a) Ag 50 nm
300 nm
(b) Ag 50 nm +Al2O3 10 nm+Ag 15 nm
200 nm
(c) Ag 50 nm +Al2O3 10 nm+Ag 20 nm
200 nm
(d) Ag 50 nm +Al2O3 10 nm+Ag 30 nm
200 nm

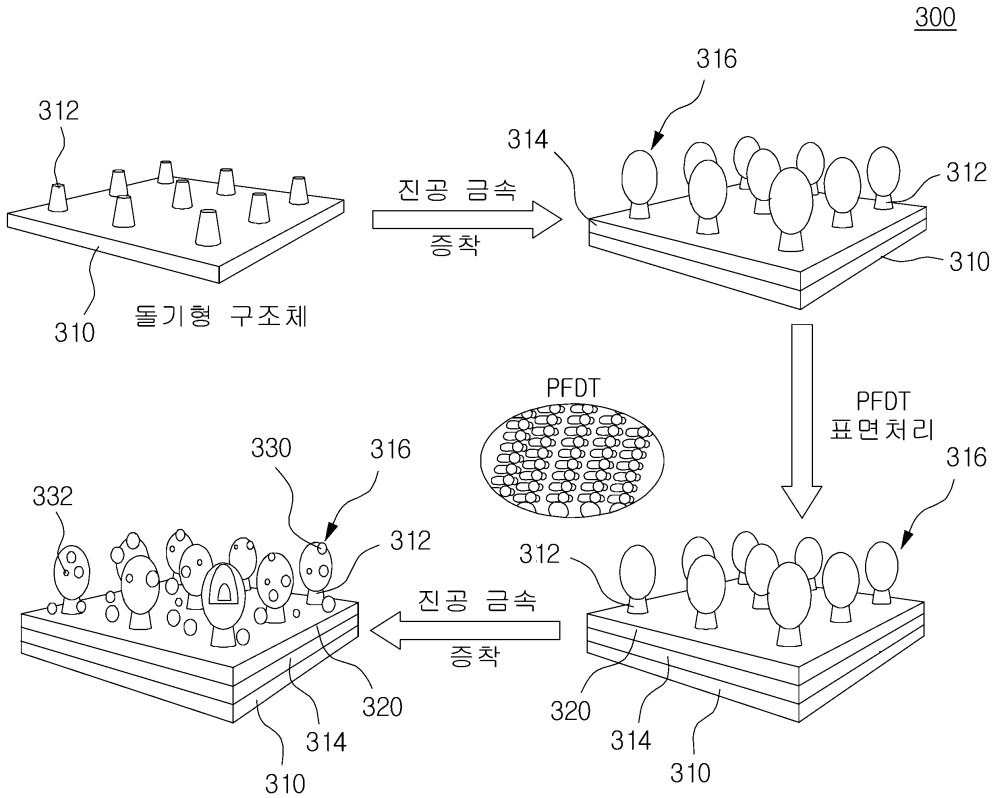
도면3


200
232
230
220
210

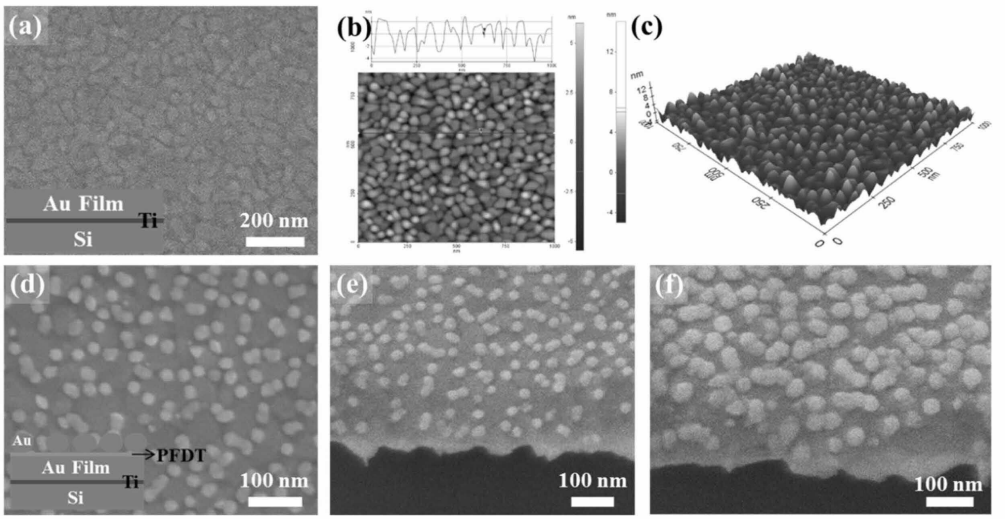
도면4


300
(a)
332
330
320
332
314
310
314a
(b)
332
316
330
320
332
312
314
310
330
332
(c)
332
316
320
330
312
332
330
314
310

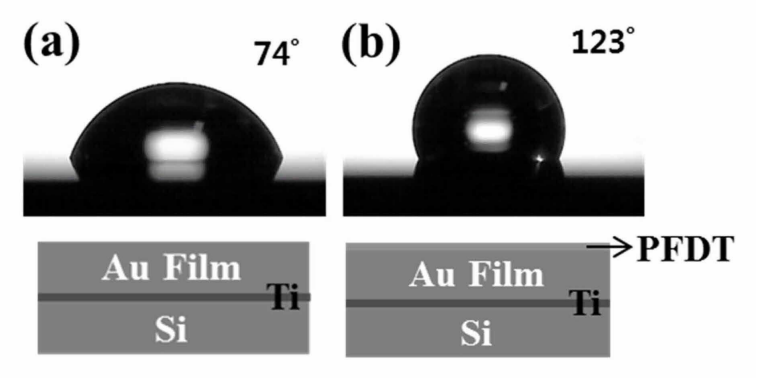
도면5


300
312
316
314
진공 금속
증착
312
310
310
돌기형 구조체
PFDT
PFDT
표면처리
316
330
316
332
312
312
진공 금속
증착
320
314
310
320
314
310

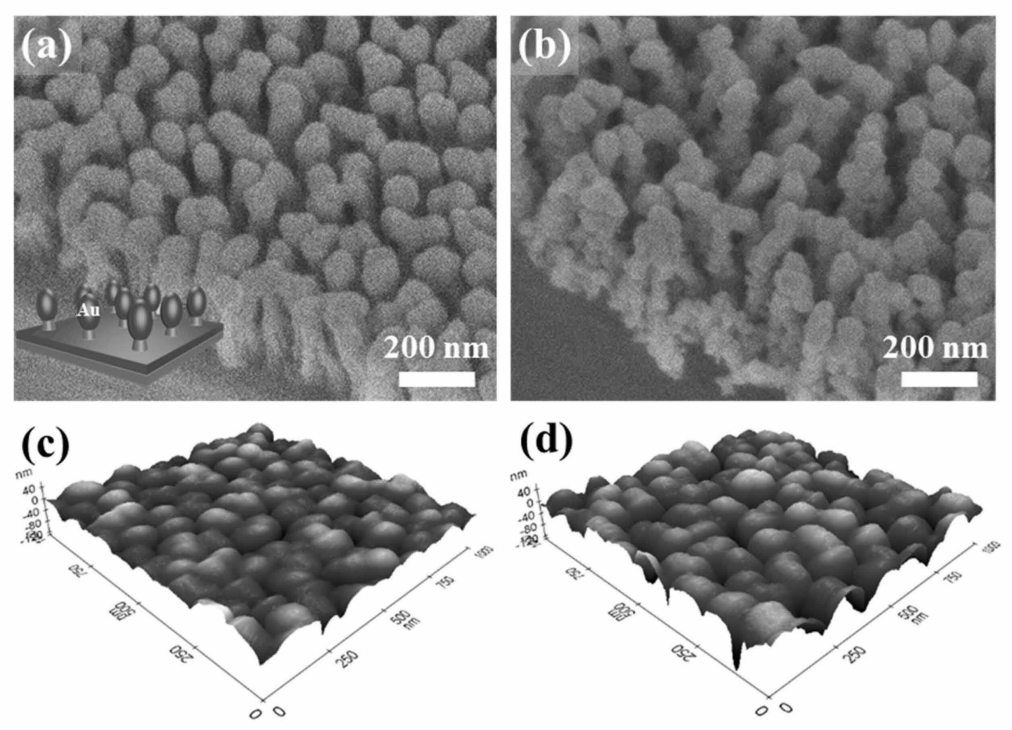
도면6


(a)
Au Film
Ti
Si
200 nm
(b)
(c)
(d)
Au
Au Film
Ti
Si
PFDT
100 nm
(e)
100 nm
(f)
100 nm

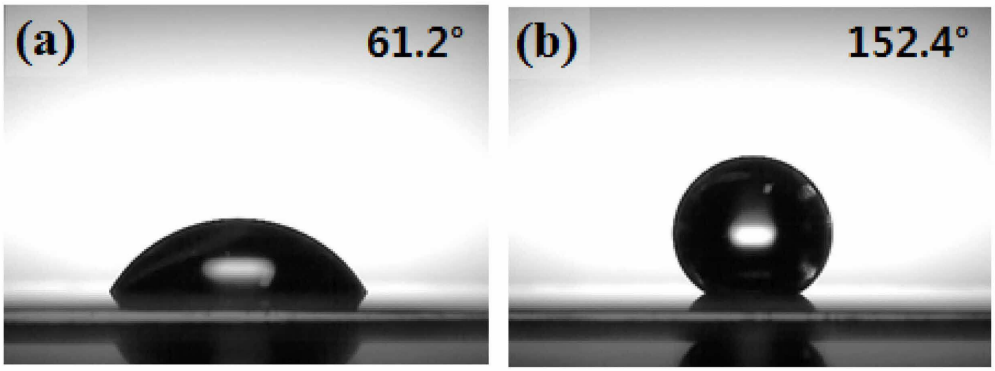
도면7


(a)
74°
(b)
123°
Au Film
Ti
Si
Au Film
Ti
Si
PFDT

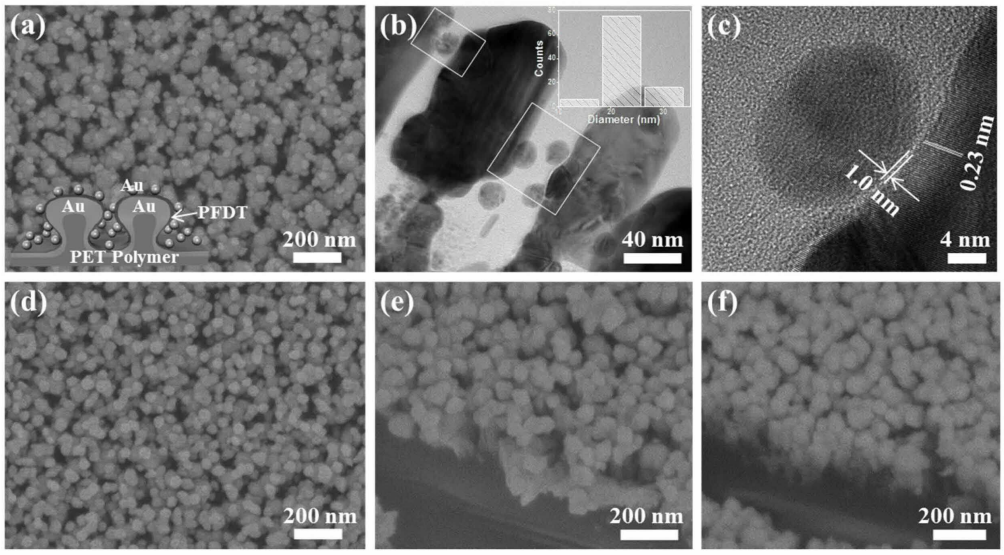
도면8



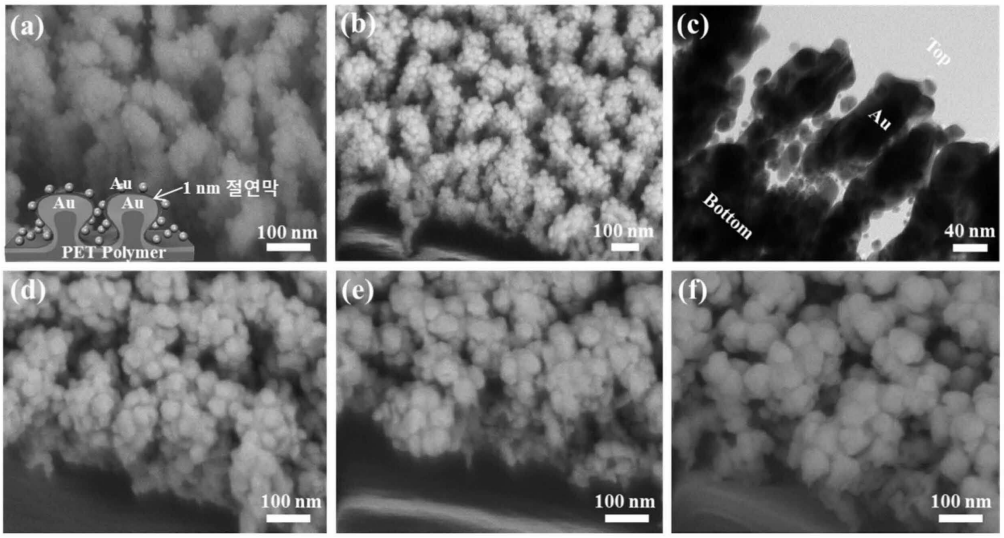
도면9



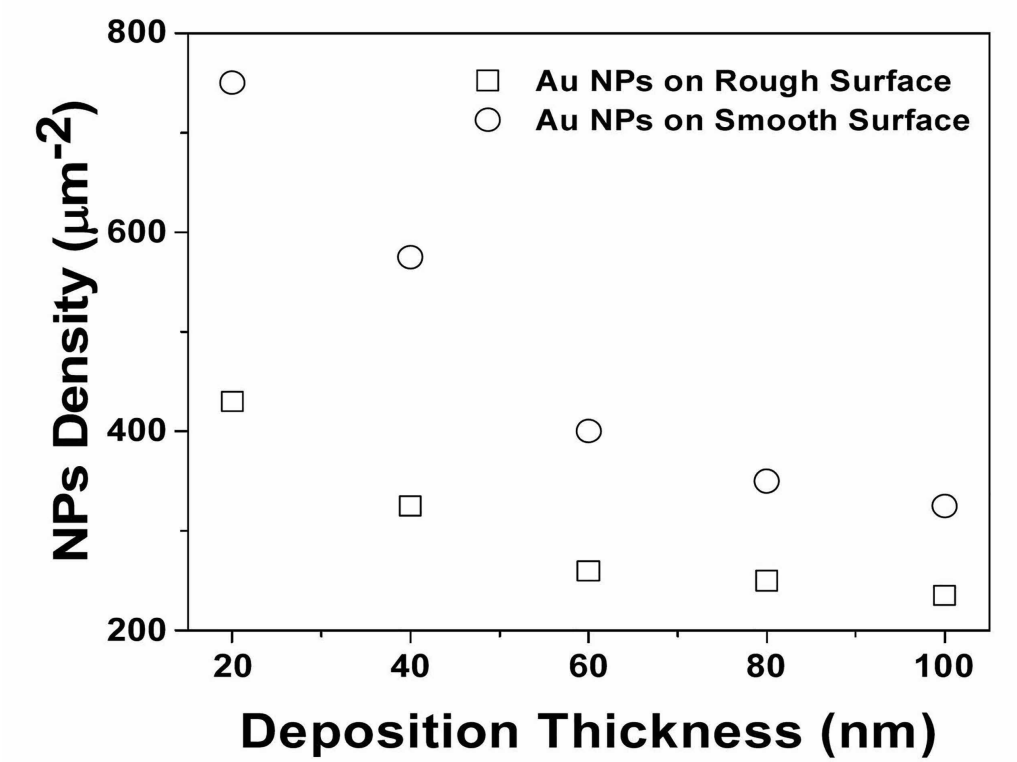
도면10


(a)
Au
Au
Au
PFDT
PET Polymer
200 nm
(b)
Counts
Diameter (nm)
40 nm
(c)
1.0 nm
0.23 nm
4 nm
(d)
200 nm
(e)
200 nm
(f)
200 nm

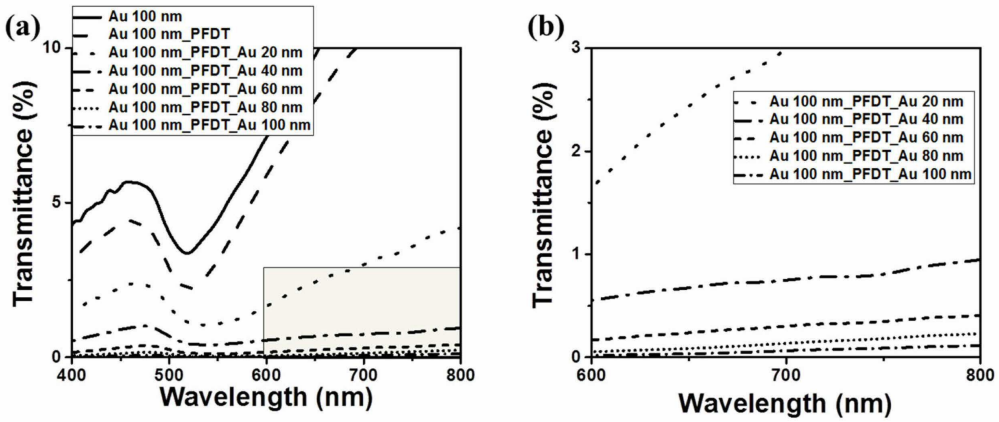
도면11


(a)
Au
Au
Au
1 nm 절연막
PET Polymer
100 nm
(b)
100 nm
(c)
Top
Au
Bottom
40 nm
(d)
100 nm
(e)
100 nm
(f)
100 nm

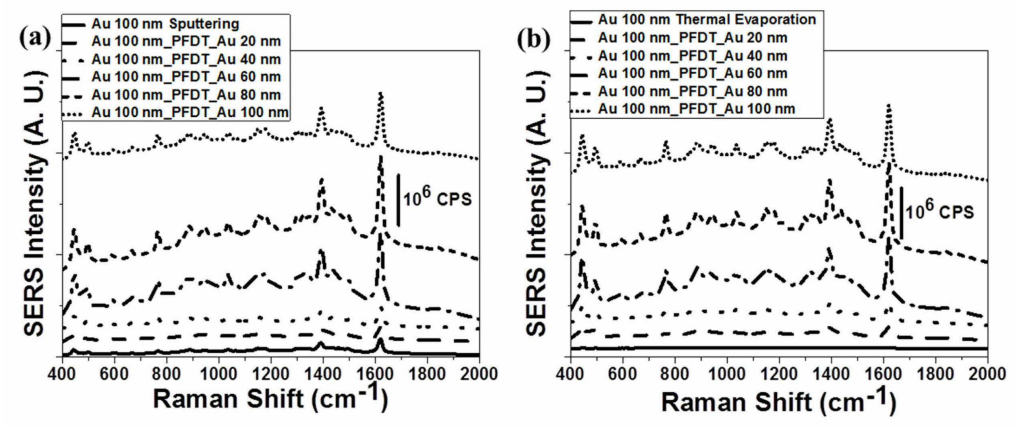
도면12


Au NPs on Rough Surface
Au NPs on Smooth Surface
NPs Density (μm-2)
800
600
400
200
20
40
60
80
100
Deposition Thickness (nm)

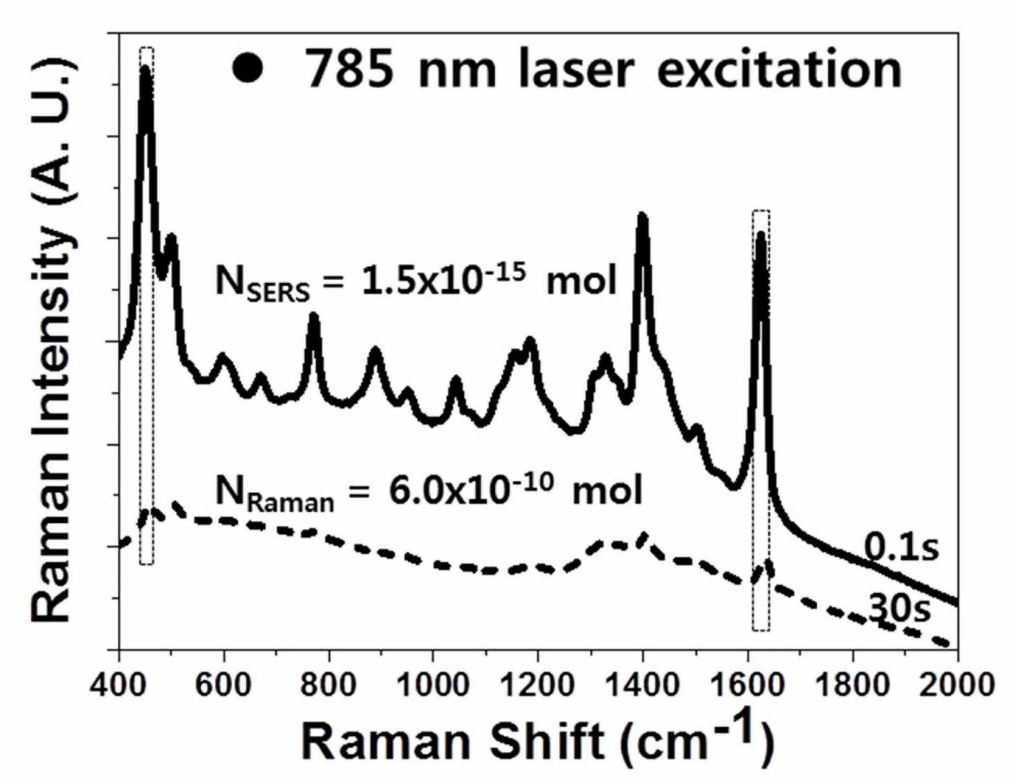
도면13


(a)
Au 100 nm
Au 100 nm_PFDT
Au 100 nm_PFDT_Au 20 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 40 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 60 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 80 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 100 nm
Transmittance (%)
Wavelength (nm)
(b)
Au 100 nm_PFDT_Au 20 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 40 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 60 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 80 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 100 nm
Transmittance (%)
Wavelength (nm)

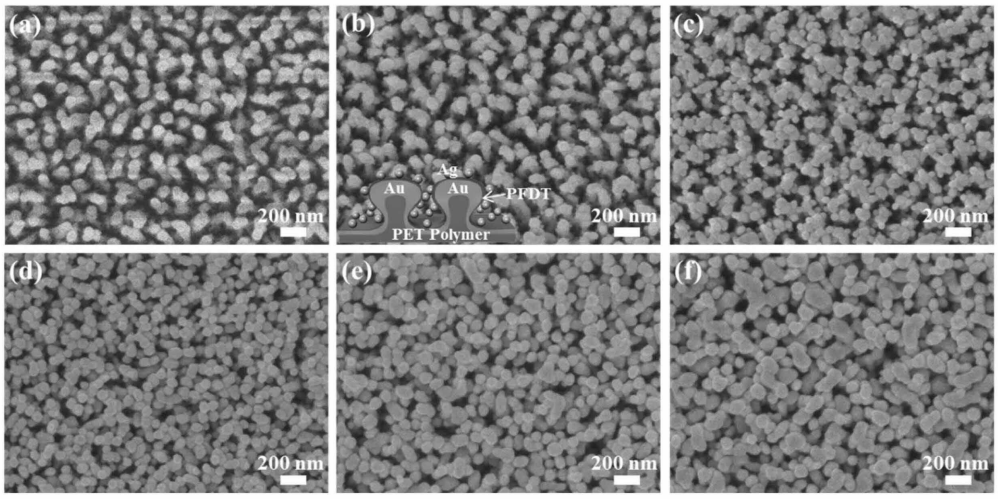
도면14


(a)
Au 100 nm Sputtering
Au 100 nm_PFDT_Au 20 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 40 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 60 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 80 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 100 nm
SERS Intensity (A. U.)
10^6 CPS
400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000
Raman Shift (cm-1)
(b)
Au 100 nm Thermal Evaporation
Au 100 nm_PFDT_Au 20 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 40 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 60 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 80 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 100 nm
SERS Intensity (A. U.)
10^6 CPS
400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000
Raman Shift (cm-1)

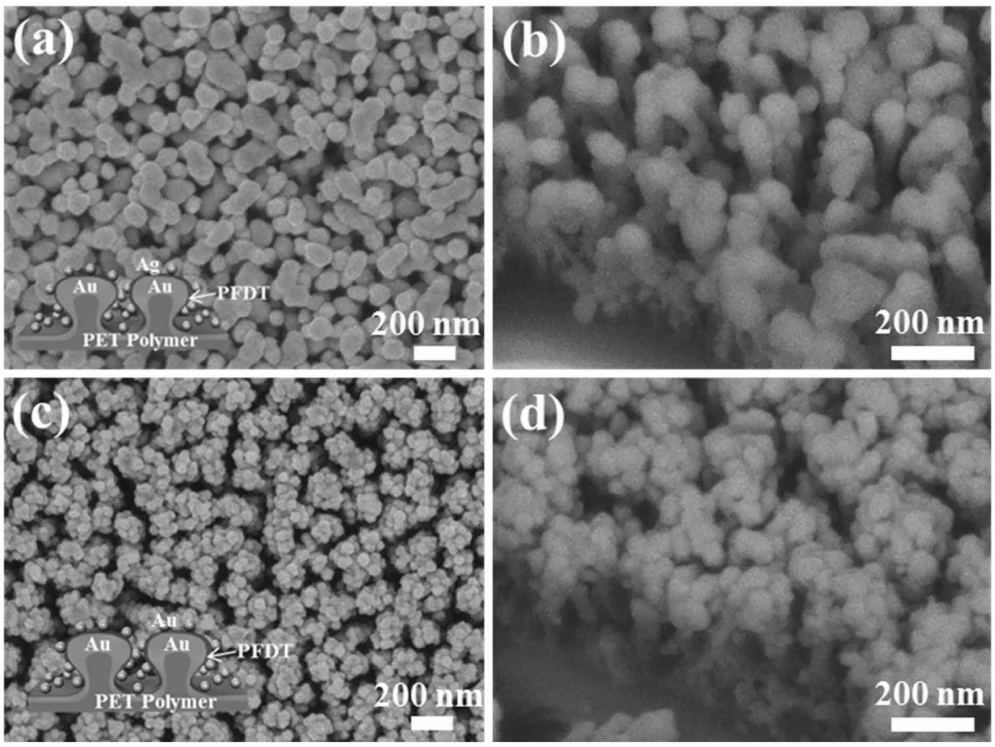
도면15


785 nm laser excitation
N_SERS = 1.5x10-15 mol
N_Raman = 6.0x10-10 mol
0.1s
30s
Raman Intensity (A. U.)
400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000
Raman Shift (cm-1)

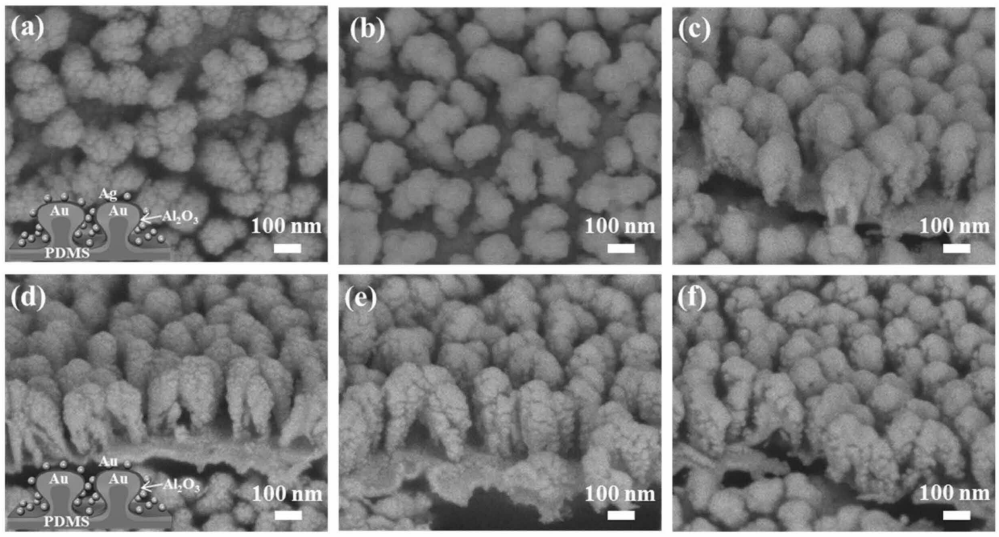
도면16


(a)
200 nm
(b)
Ag
Au
Au
PFDT
PET Polymer
200 nm
(c)
200 nm
(d)
200 nm
(e)
200 nm
(f)
200 nm

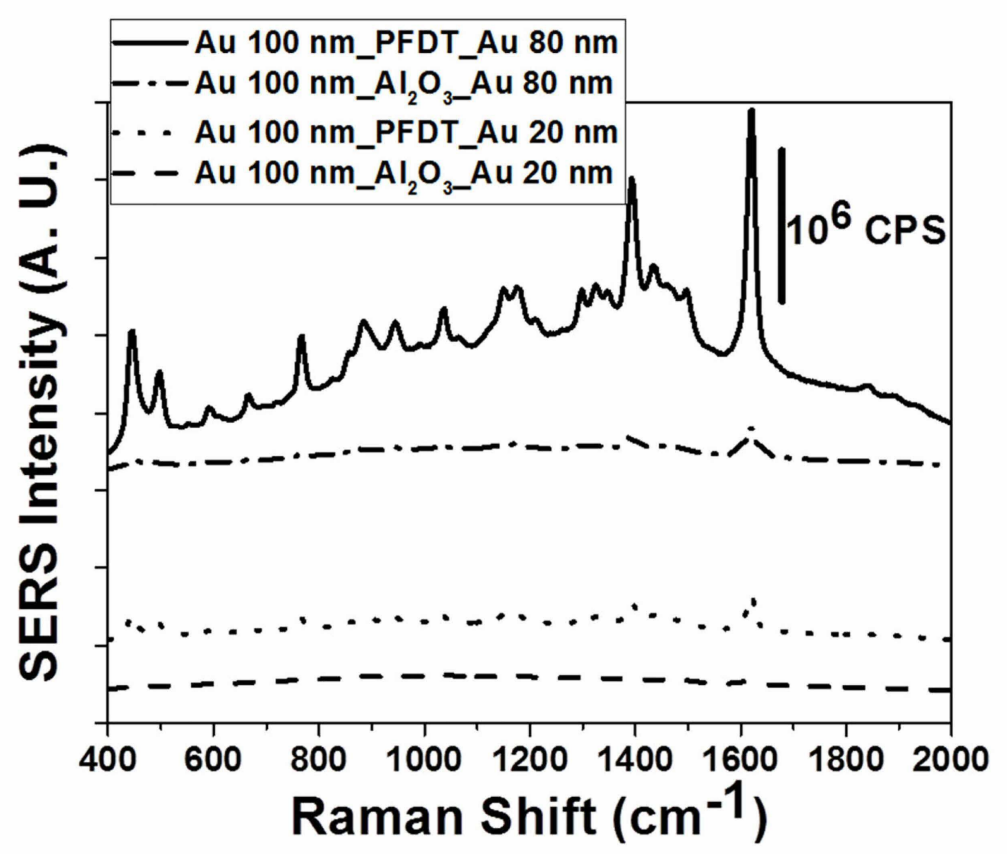
도면17


(a)
Ag
Au
Au
PFDT
PET Polymer
200 nm
(b)
200 nm
(c)
Au
Au
Au
PFDT
PET Polymer
200 nm
(d)
200 nm

도면18


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
100 nm
Ag
Au
Au
Al_2O_3
PDMS

도면19


Au 100 nm_PFDT_Au 80 nm
Au 100 nm_Al_2O_3_Au 80 nm
Au 100 nm_PFDT_Au 20 nm
Au 100 nm_Al_2O_3_Au 20 nm
10^6 CPS
SERS Intensity (A. U.)
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
Raman Shift (cm^{-1})