



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월25일

(11) 등록번호 10-2367934

(24) 등록일자 2022년02월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 21/65 (2006.01) C23C 14/14 (2006.01)

C23C 14/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G01N 21/658 (2013.01)

C23C 14/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0109127

(22) 출원일자 2020년08월28일

심사청구일자 2020년08월28일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160053823 A*

KR1020200028653 A*

Wilhelm Huttner 등, Implementation of substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy for continuous analysis in an optofluidic device, Microfluid Nanofluid, 2012, pp 521~527*

CN102156117 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

김대유

인천광역시 연수구 송도문화로84번길 84, 103동 302호(송도동, 베르디움 더퍼스트)

이동진

인천광역시 계양구 황어로115번길 12, 12동 303호(오류동, 신동아아파트)

(74) 대리인

양성보

전체 청구항 수 : 총 4 항

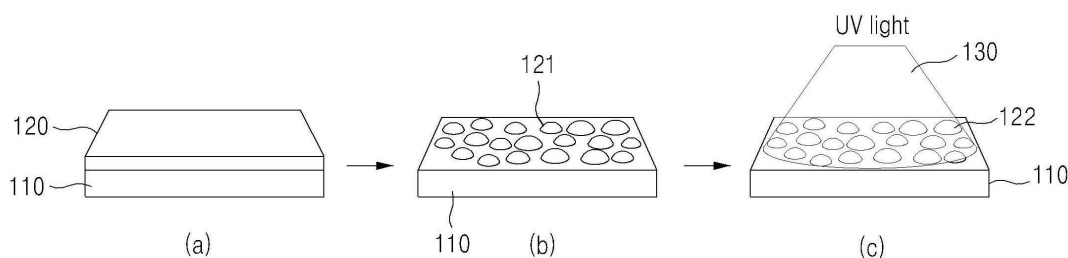
심사관 : 권준형

(54) 발명의 명칭 금 나노구조의 자외선 조사에 의한 표면증강라만산란 증대 방법 및 장치

(57) 요약

금 나노구조의 자외선 조사에 의한 표면증강라만산란 증대 방법 및 장치가 제시된다. 일 실시예에 따른 표면증강라만산란 증대 방법은, 기판에 스퍼터링(sputtering)을 통해 금속 박막을 증착시키는 단계; 상기 금속 박막을 열 어닐링(thermal annealing)을 통해 무작위로 분포된 금속 나노구조체를 제조하는 단계; 및 UV 조사를 통해 금속 표면에 음전하의 활성 산소 종을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 UV 처리에 따라 상기 금속 나노구조체의 표면증강라만산란(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 증대 효과를 나타낼 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

C23C 14/165 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711109249
과제번호 2019R1A2C1006814
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중견연구
연구과제명 [Ezbaro] 고해상도 망막 광수용체 세포 영상을 통한 황반변성 진단용 적응광학 레이

저검안경 시스템 개발

기 여 율 1/4
과제수행기관명 인하대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345315443
과제번호 2018R1A6A1A03025523
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중점연구소
연구과제명 [Ezbaro] 의과학연구소

기 여 율 1/4
과제수행기관명 인하대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711104429
과제번호 2019M3E5D1A02069623
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 혁신형의사과학자공동연구사업
연구과제명 소화기암 타겟 치료자극 전달형 의료기기 및 치료자극 반응형 약물방출기능을 가진

내시경 기반 융합치료시스템 개발

기 여 율 1/4
과제수행기관명 인하대학교의과대학부속병원
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 6288415
과제번호 62884-15
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 현장맞춤형 이공계 인재양성 지원사업(연구팀)
연구과제명 현장맞춤형 이공계 인재양성 지원사업(실전문제연구팀-15)

기 여 율 1/4
과제수행기관명 인하대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2020.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

기판에 스퍼터링(sputtering)을 통해 금속 박막을 증착시키는 단계;

상기 금속 박막을 열 어닐링(thermal annealing)을 통해 무작위로 분포된 금속 나노구조체를 제조하는 단계; 및
UV를 상기 금속 나노구조체에 조사하여 금속 표면에 음전하의 활성 산소 종을 형성하는 단계

를 포함하고,

상기 UV 처리에 따라 상기 금속 나노구조체의 표면증강라만산란(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 증대 효과를 나타내며,

상기 UV 처리 후, 제조된 상기 금속 나노구조체에 분석 물질을 흡착시키는 단계

를 더 포함하고,

상기 금속 표면에 형성된 음전하의 흡착 산소 종에 의해 정전기적 인력(attractive electrostatic interaction)이 작용되어 상기 분석 물질이 금속 표면에 흡착하여, 상기 분석 물질과 상기 금속 표면의 표면 친화도를 향상시키는, 표면증강라만산란 증대 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

라만 분석을 통하여 상기 금속 나노구조체의 표면증강라만산란 성능을 측정하는 단계

를 더 포함하는, 표면증강라만산란 증대 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 박막은 Au 박막이고, 상기 금속 나노구조체는 Au 나노구조체인 것을 특징으로 하는, 표면증강라만산란 증대 방법.

청구항 5

기판; 및

상기 기판에 스퍼터링(sputtering)을 통해 금속 박막을 증착시키고, 열 어닐링(thermal annealing)을 통해 제조되는 무작위로 분포된 금속 나노구조체

를 포함하고,

UV 조사를 통해 상기 금속 나노구조체의 금속 표면에 음전하의 활성 산소 종이 형성되며, 상기 UV 처리에 따라 상기 금속 나노구조체의 표면증강라만산란(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 증대 효과를 나타내며,

상기 UV 처리 후, 제조된 상기 금속 나노구조체에 분석 물질을 흡착시키고, 상기 금속 표면에 형성된 음전하의 흡착 산소 종에 의해 정전기적 인력(attractive electrostatic interaction)이 작용되어 상기 분석 물질이 금속 표면에 흡착하여, 상기 분석 물질과 상기 금속 표면의 표면 친화도를 향상시키는, 표면증강라만산란 증대 장치.

발명의 설명

기술분야

[0001] 아래의 실시예들은 금 나노구조의 자외선 조사에 의한 표면증강라만산란 증대 방법 및 장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 금속 나노구조체에 UV를 조사하여 금속 나노구조체 표면과 분석 물질의 친화도(affinity)를 향상시키는 표면증강라만산란 증대 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002]표면증강라만산란(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 효과는 라만(Raman) 분석이 갖는 낮은 감지 문제를 효과적으로 해결할 수 있는 기술로서, 금속 나노구조의 표면에서 흡착된 분석 물질의 라만 신호를 크게 증폭할 수 있는 기술이다.

[0003]SERS 센서-는 지난 수십 년 동안 광범위하게 연구되어 왔으며, 특히 금속 나노구조체 주변에 국소적으로 전자기장을 증가시키는 플라즈모닉 핫스팟(plasmonic hotspot)을 형성하는 연구에 집중해왔다. 대표적인 플라즈모닉 핫스팟을 증가시키기 위한 방안으로 전자기장 국소화를 위한 저차원 금속 나노구조와 산란 표면적 증가를 위한 2/3차원 아키텍처를 포함한 다양한 금속 나노구조체가 개발되었다.

[0004]하지만 플라즈모닉 핫스팟 엔지니어링에 대한 광범위한 연구에 비해 금속 표면에 대한 분석 물질의 흡착에 대한 연구는 거의 수행되지 않았고 금속 표면과 상호작용이 없는 분석 물질을 검출하는 데 있어 상당한 문제점이 보고되었다. 따라서 SERS 센서가 실생활에 더 많이 적용되기 위해서는 분석 물질-금속표면 친화도를 높이기 위한 새로운 방법이 요구된다.

[0005]UV-오존 처리는 효과적이고 간단하며 강력한 표면 개조 및 활성화 도구로, 특히 표면에 활성 산소 종을 생성하여 금속 표면을 음전하로 유도하는 도구로 활용될 수 있다. UV-오존 처리 기능이 SERS 신호 증대에 활용되는 방향은 크게 두 갈래로 나뉘어진다. 1) UV-오존 처리 기능은 금속 표면의 불순물을 제거하는 세척 기능을 통해 금속 표면과 분석 물질 분자의 흡착을 촉진할 수 있다. 2) UV-오존 처리 기능은 Au 표면에 음전하 흡착 산소 종을 유도하여 분석 물질과 금속 표면 사이의 친화도 향상을 위한 역할을 수행할 수 있다.

[0006]종전까지 SERS 센서는 금속 나노구조체의 주변에 국소적 전자기장 증대를 야기하는, 이른바 플라즈모닉 핫스팟 구조를 형성하여 SERS 센서의 성능을 향상시켜 왔다. 하지만, 분석 물질이 SERS 센서로 사용되는 금속 나노구조체 표면에 잘 흡착이 되지 않는다면 최적의 핫스팟이 구현된 SERS 센서는 무용지물이 되어버린다. 따라서 금속 나노구조체의 표면과 분석 물질 사이에 흡착을 촉진할 수 있는 기술이 필요하다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Lee, H. K.; Lee, Y. H.; Koh, C. S. L.; Gia, C. P. Q.; Han, X. M.; Lay, C. L.; Sim, H. Y. F.; Kao, Y. C.; An, Q.; Ling, X. Y., Designing surface-enhanced Raman scattering (SERS) platforms beyond hotspot engineering: emerging opportunities in analyte manipulations and hybrid materials. Chemical Society Reviews 2019, 48, (3), 731-756.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008]실시예들은 금 나노구조의 자외선 조사에 의한 표면증강라만산란 증대 방법 및 장치에 관하여 기술하며, 보다 구체적으로 금속 나노구조체에 UV를 조사하여 금속 나노구조체 표면과 분석 물질의 친화도(affinity)를 향상시키는 기술을 제공한다.

[0009]실시예들은 금속 나노구조체 표면에 흡착된 유기분자(C-C, C-H 결합)들을 분해함으로써 금속 나노구조체 표면을 깨끗하게 하고, 분석 물질이 더 많이 흡착되는 것을 가능하게 하는 금 나노구조의 자외선 조사에 의한 표면증강라만산란 증대 방법 및 장치를 제공하는데 있다.

[0010]또한, 실시예들은 UV를 조사하면 금속으로부터 들뜬 상태에 있는 전자(excited electron)가 생성되고, 생성된 전자는 금속 표면에 흡착된 산소이온으로 이동하여 음전하의 흡착 산소 종을 생성하며, 금속 나노구조체 근처에

있던 분석 물질은 금속 표면에 흡착된 음전하의 흡착 산소 중에 의해 정전기적 인력(attractive electrostatic interaction)이 작용되어 더 많은 분석 물질이 금속 표면에 흡착하게 되는 금 나노구조의 자외선 조사에 의한 표면증강라만산란 증대 방법 및 장치를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 일 실시예에 따른 표면증강라만산란 증대 방법은, 기판에 스퍼터링(sputtering)을 통해 금속 박막을 증착시키는 단계; 상기 금속 박막을 열 어닐링(thermal annealing)을 통해 무작위로 분포된 금속 나노구조체를 제조하는 단계; 및 UV를 상기 금속 나노구조체에 조사하여 금속 표면에 음전하의 흡착 산소 종을 생성하는 단계, 상기 UV 처리에 따라, 상기 금속 나노구조체의 표면증강라만산란(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 증대 효과를 나타낼 수 있다.
- [0012] 상기 UV 처리 후, 제조된 상기 금속 나노구조체에 분석 물질을 흡착시키는 단계를 더 포함하고, 상기 금속 표면에 형성된 음전하의 흡착 산소 중에 의해 정전기적 인력(attractive electrostatic interaction)이 작용되어 상기 분석 물질이 금속 표면에 흡착하여, 상기 분석 물질과 금속 표면의 친화도를 향상시킬 수 있다.
- [0013] 라만 분석을 통하여 상기 금속 나노구조체의 표면증강라만산란 성능을 측정하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 금속 박막은 Au 박막이고, 상기 금속 나노구조체는 Au 나노구조체일 수 있다.
- [0015] 다른 실시예에 따른 표면증강라만산란 증대 장치는, 기판; 및 상기 기판에 스퍼터링(sputtering)을 통해 금속 박막을 증착시키고, 열 어닐링(thermal annealing)을 통해 제조되는 무작위로 분포된 금속 나노구조체를 포함하고, UV 조사를 통해 상기 금속 나노구조체의 금속 표면에 음전하의 흡착된 활성 산소 종이 형성되고, 상기 UV 처리에 따라 상기 금속 나노구조체의 표면증강라만산란(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 증대 효과를 나타낼 수 있다.

발명의 효과

- [0016] 실시예들에 따르면 금속 나노구조체 표면에 흡착된 유기분자(C-C, C-H 결합)들을 분해함으로써 금속 나노구조체 표면을 깨끗하게 하고, 분석 물질이 더 많이 흡착되는 것을 가능하게 하는 금 나노구조의 자외선 조사에 의한 표면증강라만산란 증대 방법 및 장치를 제공할 수 있다.
- [0017] 또한, 실시예들에 따르면 UV를 조사하면 금속으로부터 들뜬 상태에 있는 전자가 생성되고, 생성된 전자는 금속 표면에 흡착된 산소이온으로 이동하여 음전하의 흡착 산소 종을 생성하며, 금속 나노구조체 근처에 있던 분석 물질은 금속 표면에 흡착된 음전하의 흡착 산소 중에 의해 정전기적 인력이 작용되어 더 많은 분석 물질이 금속 표면에 흡착하게 되는 금 나노구조의 자외선 조사에 의한 표면증강라만산란 증대 방법 및 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 일 실시예에 따른 무작위로 분포된 Au 나노구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 2는 일 실시예에 따른 UV 광을 조사하거나 조사하지 않은 Au 나노구조체의 SERS 성능을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 일 실시예에 따른 어닐링 온도와 초기 Au 필름 두께에 따른 Au 나노구조의 입자 크기 변화를 보여주는 무작위로 분포된 Au 나노구조체의 SEM 및 AFM의 이미지를 나타내는 도면이다.
- 도 4는 일 실시예에 따른 라만 스펙트럼 및 어닐링 온도에 따른 라만 신호를 나타내는 도면이다.
- 도 5는 일 실시예에 따른 Au 나노구조체의 SERS 성능을 나타내는 도면이다.
- 도 6은 일 실시예에 따른 UV 처리 전후의 SEM과 AFM 이미지를 나타낸다.
- 도 7은 일 실시예에 따른 UV 조사로 유도된 음전하가 흡착된 산소 중에 의한 SERS 증대를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 8은 일 실시예에 따른 표면증강라만산란 증대 방법을 나타내는 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 설명한다. 그러나, 기술되는 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변

형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명되는 실시예들에 의하여 한정되는 것은 아니다. 또한, 여러 실시예들은 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 도면에서 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있다.

- [0021] 아래의 실시예들은 금속 나노구조체에 UV를 조사하여, 금속 나노구조체 표면과 분석 물질의 친화도를 향상시키기 위한 기술이다.
- [0022]보다 구체적으로, 금속 나노구조체에 UV를 조사하면 2가지 효과가 발생한다. 1) 금속 나노구조체 표면에 흡착된 유기분자(C-C, C-H 결합)들을 분해함으로써 금속 나노구조체 표면을 깨끗하게 하고, 분석 물질이 더 많이 흡착되는 것을 가능하게 한다. 2) UV를 조사하면 금속으로부터 들뜬 상태에 있는 전자(excited electron)가 생성되고, 생성된 전자는 금속 표면에 흡착된 산소이온으로 이동하여 음전하의 흡착 산소 종을 생성한다. 금속 나노구조체 근처에 있던 분석 물질은 금속 표면에 흡착된 음전하의 흡착 산소 종에 의해 정전기적 인력(attractive electrostatic interaction)이 작용되어 더 많은 분석 물질이 금속 표면에 흡착하게 된다. 상기 2가지 효과로 인해, 금속 표면에 UV 조사를 한 후 분석 물질을 흡착시키면 표면증강라만산란(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 신호가 증가하게 된다.
- [0023]실시예들은 상기의 주장을 입증하기 위해, 일례로 ‘무작위로 배열된 금 나노구조체’를 제작하였고, UV 조사를 한 실험군과 UV 조사를 하지 않은 실험군의 라만 신호를 비교하여 UV 조사 유무에 따른 SERS 증대 효과를 비교하였다.
- [0024]현재 SERS 센서에 사용되는 플랫폼은 국소적 전자기장 증대를 통해 더 높은 라만 신호를 제공할 수 있는 플라스몬릭 핫스팟 기반의 금속 나노구조체를 사용하지만, 이러한 플랫폼은 금속 표면과 분석 물질 사이의 흡착은 고려하지 않는다. 실시예들은 UV 조사를 통해 Au 표면의 불순물을 제거하여 Au 표면에 대한 분석 물질의 흡착을 증가시키거나 혹은 Au 표면에 음전하 흡착 산소 종을 형성하여 분석 물질-표면 친화도를 향상시킴으로써 분석 물질과 금속 표면 사이의 상호작용 증폭을 통한 SERS 증대 효과를 가질 수 있다. 이를 검증하기 위해 스퍼터링 및 열 어닐링 공정을 통해 무작위로 분포된 Au 나노구조체를 준비했다. 그 후, 중심 파장 254nm의 자외선을 60분 동안 Au 나노구조체에 조사하였다. 이후 대표적인 라만 표지 물질인 rhodamine 6G 분자를 사용하여 Au 나노구조체의 SERS 효율을 평가하였다. UV 처리 후, Au 나노구조체의 라만 신호는 UV 처리를 하지 않은 샘플에 비해 최대 68.7%까지 개선됐다.
- [0026]실험 예
- [0027]실험을 위해, 실리콘 웨이퍼는 미국 Silicon Materials(B 도핑 p형 웨이퍼, 저항도 1~30 $\Omega\cdot\text{cm}$)에서 구매했다. rhodamine 6G(R6G)는 Sigma-Aldrich에서 구매했고, Au 타겟은 Thifine Inc(지름 2인치, 순도 99.99%)에서 구매했다.
- [0028]실리콘 웨이퍼는 초음파 bath에서 아세톤, 이소프로필 알코올, 탈이온수 등으로 세척할 수 있다. 그 후, 두께 3.4, 4.5, 6.4nm의 Au 박막을 5×10^{-6} Torr의 베이스 압력, 350V의 DC 전압, 10 sccm의 아르곤 플라즈마 상태에서 DC 스퍼터링을 통해 Si 웨이퍼에 증착하였다. 무작위로 분포된 Au 나노구조체를 제작하기 위해, Au 박막은 상압에서 150, 250, 350 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 핫플레이트에 60분 동안 열처리되었다. 샘플은 주변 조건에서 자유롭게 냉각되었으며, 중심 파장 254nm의 빛을 내는 UV 램프(2x 15W, UVITEC, 영국 캠브리지)를 사용하여 무작위로 분포된 Au 나노구조체를 60분간 조사하였다. UV 처리 후, Au 나노구조체를 농도 1 μM 의 rhodamine 6G 수용액에 60분 동안 담갔다.
- [0029]무작위로 분포된 Au 나노구조체의 형태는 주사 전자현미경(SEM; Hitachi S-4300SE, 일본 도쿄 히타치)과 원자현미경(AFM; NanoScope IV, Bruker, 미국 MA)을 사용하여 특징지어졌다. 라만 스펙트럼은 532nm 레이저 파장, 2mW의 레이저 출력, 5초의 획득 시간, 1의 축적 파장을 이용하여 라만 분광법(LabRAM HR Evolution, 일본 교토 HORIBA)을 통해 측정했다. 라만 스펙트럼은 모든 실험에서 400~1800 cm^{-1} 의 범위에서 획득되었다.
- [0031]UV 조사로 인한 SERS 증대 효과에 대해 설명한다. 도 1은 일 실시예에 따른 무작위로 분포된 Au 나노구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- [0032]도 1을 참조하면, DC 스퍼터링(sputtering), 열 어닐링(thermal annealing) 및 UV 처리(UV treatments)에 의해 무작위로 분포된 Au 나노구조체를 제조할 수 있다. 도 1의 (a)에 도시된 바와 같이, Si 기판(110)에 Au 박막(120)이 스퍼터링을 통해 증착되며, Au 박막(120)은 DC 스퍼터링을 통해 증착 시간을 조정하여 Au 박막(120)의

두께를 조절할 수 있다. 그 후, (b)에 도시된 바와 같이, Au 박막(120)에 열 어닐링을 통해 무작위로 분포된 Au 나노구조체(121)를 제작할 수 있다. 그리고, 도 (c)에 도시된 바와 같이, 중심 파장이 254nm인 UV 광(130)을 이용하여 금속 표면에 음전하의 활성 산소 종(122)을 형성할 수 있다.

[0033] 도 2는 일 실시예에 따른 UV 광을 조사하거나 조사하지 않은 Au 나노구조체의 SERS 성능을 나타내는 도면이다. 도 2를 참조하면, UV 광으로 조사되거나 조사되지 않은 Au 나노구조체의 SERS 성능은 Au 나노구조체에 흡착된 R6G 분자를 사용하여 평가될 수 있다. 도 2의 (a)에 도시된 바와 같이, 금속 표면에 음전하의 활성 산소 종(122)이 형성된 Au 나노구조체를 분석 물질에 담글 수 있다(soaking in analyte), 그리고 (b)에 도시된 바와 같이, Au 나노구조체의 라만 신호를 측정하여, (c)와 같은 Au 나노구조체의 SERS 성능을 그래프로 나타낼 수 있다. 이 때, UV 광을 조사(with UV)하거나 조사하지 않은 Au 나노구조체를 R6G 분자를 라만 표지 물질로 사용하여 SERS 성능을 평가할 수 있다.

[0034] 도 3은 일 실시예에 따른 어닐링 온도와 초기 Au 필름 두께에 따른 Au 나노구조의 입자 크기 변화를 보여주는 무작위로 분포된 Au 나노구조체의 SEM 및 AFM의 이미지를 나타내는 도면이다.

[0035] 도 3을 참조하면, 초기 두께(3.4, 4.5, 6.4nm)와 어닐링 온도(150, 250, 350 °C)의 효과를 나타내는 임의로 분포된 Au 나노구조체의 주사 전자현미경(SEM)과 원자현미경(AFM) 이미지를 보여준다. 필름 두께는 Au 박막의 한 부분을 긁어낸 후 Si 기판에 있는 필름의 단면 프로파일에서 결정되었다.

[0036] 도 4는 일 실시예에 따른 라만 스펙트럼 및 어닐링 온도에 따른 라만 신호를 나타내는 도면이다.

[0037] UV 처리에 의한 Au 나노구조체의 SERS 성능을 평가하기 전에, 이러한 Au 나노구조체에 대한 SERS 효과를 설명하기 위해 어닐링 온도와 초기 두께에 따른 라만 스펙트럼을 조사하였다. 도 4의 (a)를 참조하면, RT에서 분해된 Au4.5 샘플의 라만 스펙트럼을 나타내며, 이 스펙트럼은 R6G의 라만 특성 피크와 일치하는 약 611, 773, 1310, 1363 및 1651 cm^{-1} 에서 진동 밴드의 강한 피크를 나타낸다. 611 cm^{-1} 의 진동 밴드는 평면 내 및 평면 외 크산텐 링 변형 때문이다. 773 cm^{-1} 의 진동 밴드는 평면 외 C-H 벤딩과 평면 내 크산텐 링 변형 때문이다. 1310 cm^{-1} 의 진동 밴드는 평면 내 크산텐 링 호흡과 평면 내 N-H 벤딩에 기인한다. 1363과 1651 cm^{-1} 의 진동 밴드는 크산텐 링 스트레칭과 평면 내 C-H 벤딩에서 비롯된다. 약 611 cm^{-1} 의 라만 피크는 R6G 특성 피크로 무작위로 분포된 Au 나노구조체의 SERS 활동 비교를 위해 이 피크를 선택했다.

[0038] 도 4의 (b)를 참조하면, 어닐링 온도에 따라 611 cm^{-1} 에서 Au3.4, Au4.5 및 Au6.4 표본의 라만 신호를 나타낸다. Au 초기 필름 두께가 증가함에 따라 플라스모닉 핫스팟이 감소하여 SERS 성능이 저하되며, 어닐링 온도가 증가함에 따라 Au 나노구조체 사이의 갭 확대에 의한 플라스모닉 핫스팟 감소로 인해 라만 신호는 감소 추세를 보인다.

[0039] 도 5는 일 실시예에 따른 Au 나노구조체의 SERS 성능을 나타내는 도면이다.

[0040] 도 5를 참조하면, (a) RT, (b) 150 °C, (c) 250 °C 및 (d) 350 °C의 어닐링 온도에서 UV 처리 유무에 따른 Au3.4, Au4.5 및 Au6.4 샘플의 라만 신호를 나타낸다. 라만 신호는 일반적으로 UV 처리된 Au 나노구조체에서 UV 처리되지 않은 Au 나노구조체에 비해 증가하였다. 각각의 경우에서 SERS 증대는 $(I_{uv} - I_o) / I_o(\%)$ 로 계산되며, 여기서, I_{uv} 와 I_o 는 각각 UV 처리가 있고 없는 라만 강도이다.

[0041] 표 1은 UV 처리에 따른 SERS 증대를 나타낸다($I_{uv} - I_o) / I_o(\%)$).

[0042] [표 1]

	RT	150 °C	250 °C	350 °C
Au3.4	7.76%	8.95%	3.54%	19.28%
Au4.5	4.68%	14.14%	7.72%	68.75%
Au6.4	46.44%	40.61%	1.3%	7.28%

[0043]

[0044] 표 1을 참조하면, UV 처리 전후의 Au 나노구조체의 라만 신호 강화를 보여준다. 350°C에서 분쇄된 Au4.5 샘플의 라만 신호는 UV 처리 후 약 68.75%로 증가해 라만 신호 증가율이 가장 높았다. 또한, SEM과 AFM 이미지를

비교하여 UV 처리에서 Au 나노구조체의 형태적 변화를 조사하였다.

- [0045] 도 6은 일 실시예에 따른 UV 처리 전후의 SEM과 AFM 이미지를 나타낸다.
- [0046] 도 6은 UV 처리 전후 350 °C에서 어닐링된 Au4.5 샘플의 AFM 및 SEM 이미지를 나타내며, 이 때, AFM 이미지의 크기는 모두 500 X 500 nm²이다. UV 조사의 유무에 따른 Au 나노구조체의 형태학적 변화는 쉽게 밝혀지지 않았다. UV 처리를 사용한 Au4.5 샘플의 RMS 거칠기 값은 각각 약 1.745nm와 1.776nm이었다.
- [0047] 도 7은 일 실시예에 따른 UV 조사로 유도된 음전하가 흡착된 산소 중에 의한 SERS 증대를 설명하기 위한 도면이다.
- [0048] 도 7은 UV 조사로 인한 음전하 흡착 산소 중에 의한 SERS 증대 메커니즘의 개략도를 보여줌으로써 분석 물질 표면 친화가 가능하게 한다. Au 나노구조체(122)의 UV 조사 하에서, Au 벌크에서 생성된 여기된 전자는 흡착된 산소 이온으로 전달되어 Au 나노구조체(122) 표면에 음전하가 흡착된 산소 종을 발생시킨다. 음전하를 띤 Au 나노구조체(122)는 R6G 분자와 정전기적 상호작용을 하는 것처럼 보인다. 이 상호작용은 R6G 분자의 흡착을 증가시켜 SERS 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0049] 분석 물질과 금속 표면 간의 상호작용을 증폭시키기 위해 UV 처리를 활용한 SERS 증대에 대한 새로운 전략을 제안할 수 있다. UV 조사는 표면 세척과 Au 나노구조체(122) 표면에 음전하 흡착 산소 종의 형성에 기능하는 것으로 보인다. 이러한 영향은 분석 물질의 표면 친화도를 높이고 SERS 증대를 가능하게 할 것으로 기대되지만, 어느 것이 더 우세한지는 아직 명확히 밝혀지지 않았다. 이 제안된 방법을 사용한 SERS 성능은 R6G 분자를 사용하여 측정되었으며, 최대 68.7%의 라만 신호 증가가 관찰되었다. 따라서 제안된 방법은 다양한 플라스몬 플랫폼으로 SERS 증대에 적용될 수 있다.
- [0050] 도 8은 일 실시예에 따른 표면증강라만산란 증대 방법을 나타내는 흐름도이다.
- [0051] 도 8을 참조하면, 일 실시예에 따른 표면증강라만산란 증대 방법은, 기관에 스퍼터링(sputtering)을 통해 금속 박막을 증착시키는 단계(S110), 금속 박막을 열 어닐링(thermal annealing)을 통해 무작위로 분포된 금속 나노구조체를 제조하는 단계(S120), 및 UV를 금속 나노구조체에 조사하여 금속 표면에 음전하의 활성 산소 종을 형성하는 단계(S130)를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0052] 여기서, UV 처리 후, 제조된 금속 나노구조체를 분석 물질에 흡착시키는 단계(S140)를 더 포함할 수 있다.
- [0053] 또한, 라만 분석을 통하여 금속 나노구조체의 표면증강라만산란 성능을 측정하는 단계(S150)를 더 포함할 수 있다.
- [0054] 아래에서 일 실시예에 따른 표면증강라만산란 증대 방법의 각 단계를 설명한다. 표면증강라만산란 증대 방법은 표면증강라만산란 증대를 위해 구성된 장치 및 사용자에 의해 수행될 수 있다. 한편, 일 실시예에 따른 표면증강라만산란 증대 방법은 도 1 내지 도 7을 참조하여 앞에서 상술하였으므로 간략히 설명하기로 한다.
- [0056] 단계(S110)에서, 기관에 스퍼터링(sputtering)을 통해 금속 박막을 증착시킬 수 있다.
- [0057] 단계(S120)에서, 금속 박막을 열 어닐링(thermal annealing)을 통해 무작위로 분포된 금속 나노구조체를 제조할 수 있다.
- [0058] 단계(S130)에서, UV를 금속 나노구조체에 조사하여 금속 나노구조체의 금속 표면에 음전하의 활성 산소 종을 형성할 수 있다.
- [0059] 단계(S140)에서, UV 처리 후, 제조된 금속 나노구조체에 분석 물질을 흡착시킬 수 있다. 여기서, 금속 표면에 형성된 음전하 흡착 산소 종에 의해 정전기적 인력(attractive electrostatic interaction)이 작용되어 분석 물질이 금속 표면에 흡착하여, 분석 물질과 금속 표면의 표면 친화도를 향상시킬 수 있다.
- [0060] 단계(S150)에서, 라만 분석을 통하여 금속 나노구조체의 표면증강라만산란 성능을 측정할 수 있다.
- [0061] UV 처리에 따라 금속 나노구조체의 표면증강라만산란(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 증대 효과를 나타낼 수 있다. 여기서, 금속 박막은 Au 박막이고, 금속 나노구조체는 Au 나노구조체일 수 있다.
- [0062] 일 실시예에 따른 표면증강라만산란 증대 방법에 따라 도 1 등에서 설명한 일 실시예에 따른 표면증강라만산란 증대 장치를 구현할 수 있다.
- [0063] 여기서, 일 실시예에 따른 표면증강라만산란 증대 장치는 기관 및 금속 나노구조체를 포함하여 이루어질 수 있

다. 보다 구체적으로, 기판, 기판에 스퍼터링(sputtering)을 통해 금속 박막을 증착시키고, 열 어닐링(thermal annealing)을 통해 제조되는 무작위로 분포된 금속 나노구조체를 포함하여 이루어질 수 있다. 여기서, UV 조사를 통해 금속 나노구조체의 금속 표면에 음전하의 활성 산소 종이 형성되고, UV 처리에 따라 금속 나노구조체의 표면증강라만산란(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 증대 효과를 나타낼 수 있다.

[0064] 본 실시예에서는 분석 물질과 금속 표면의 상호작용을 증폭시키기 위해 UV 조사 유도 표면 세척과 음전하 흡착 산소 종을 활용한 SRS 증대에 대한 대안 전략을 제시한다. 이를 위해 스퍼터 Au 박막으로 열 어닐링을 통해 무작위로 분포된 Au 나노구조체를 준비했다. 중심 파장 254nm의 UV 광은 분석 물질-표면 친화력을 높이기 위해 60분간 Au 나노구조체에서 조사되었다. SERS 증대는 대표적인 라만 표지 물질인 rhodamine 6G(R6G) 분자를 사용하여 측정하였으며, 최대 68.7%의 라만 신호 증가가 관찰되었다. 따라서 제안된 방법은 다양한 플라스몬 플랫폼으로 SERS 증대에 적용될 가능성이 있다.

[0066] 이상에서 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있다거나 "직접 접속되어" 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다.

[0067] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 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.

[0068] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0069] 또한, 명세서에 기재된 "...부", "...모듈" 등의 용어는 적어도 하나의 기능이나 동작을 처리하는 단위를 의미하며, 이는 하드웨어나 소프트웨어 또는 하드웨어 및 소프트웨어의 결합으로 구현될 수 있다.

[0070] 또한, 각 도면을 참조하여 설명하는 실시예의 구성 요소가 해당 실시예에만 제한적으로 적용되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상이 유지되는 범위 내에서 다른 실시예에 포함되도록 구현될 수 있으며, 또한 별도의 설명이 생략될지라도 복수의 실시예가 통합된 하나의 실시예로 다시 구현될 수도 있음은 당연하다.

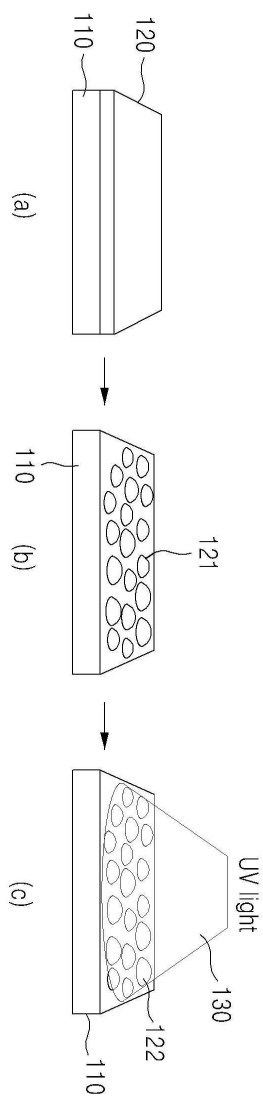
[0071] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일하거나 관련된 참조 부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0072] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

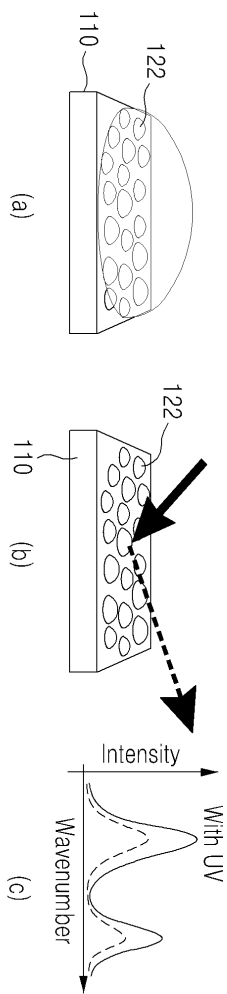
[0073] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

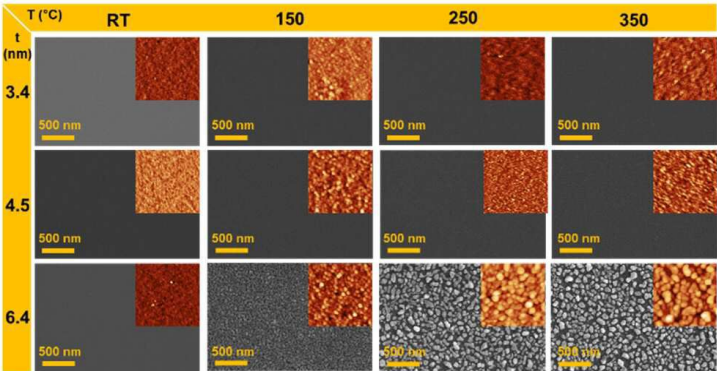
도면1



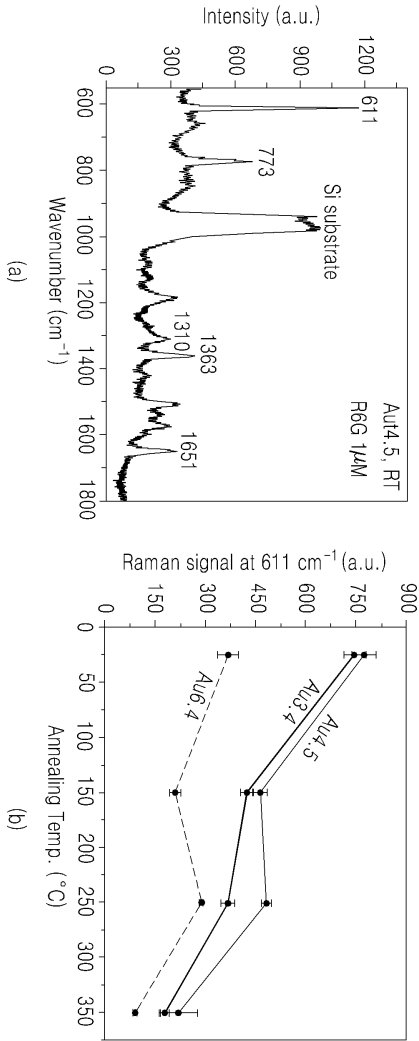
도면2



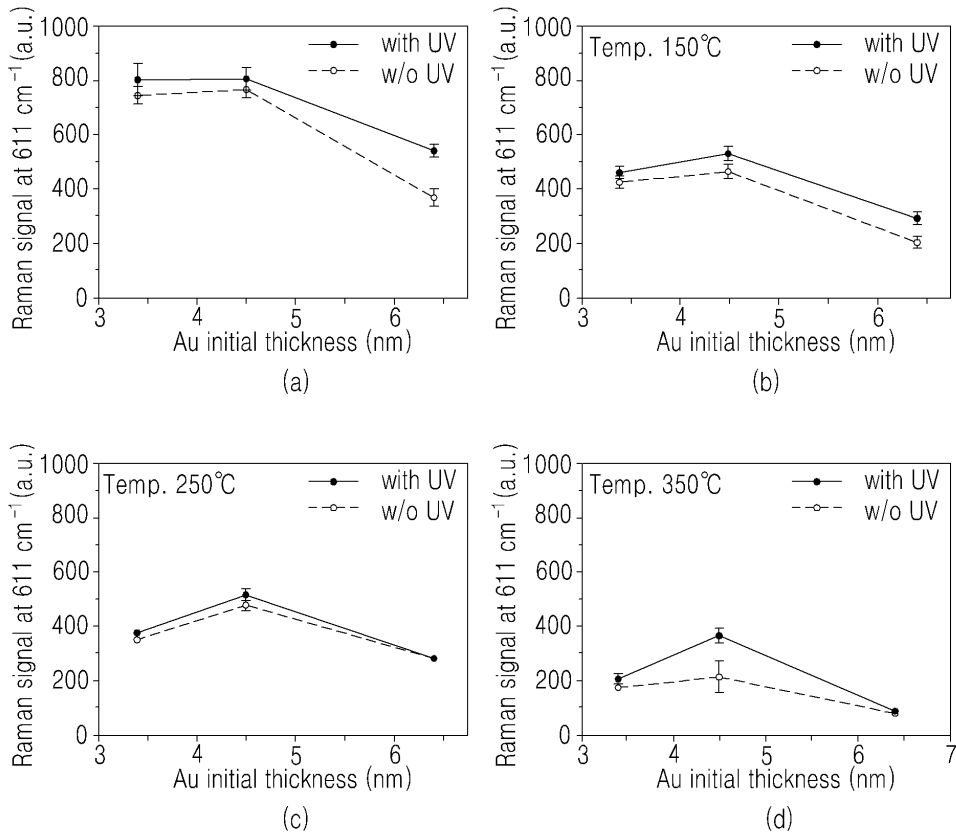
도면3



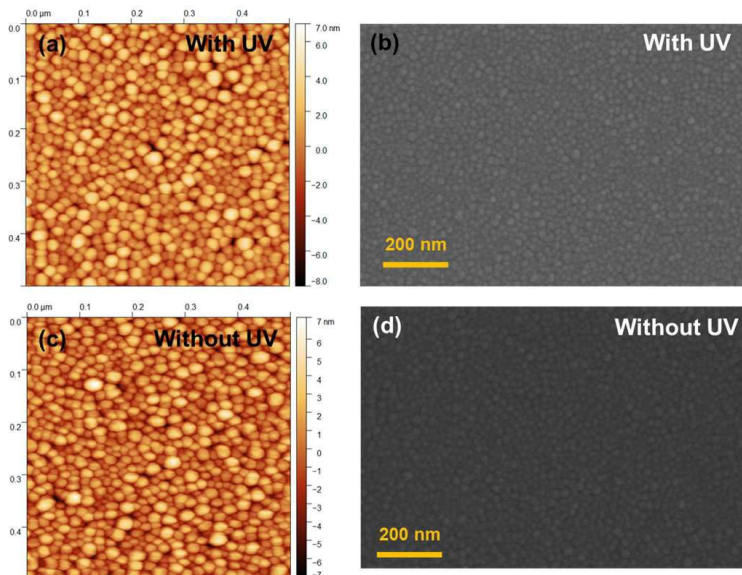
도면4



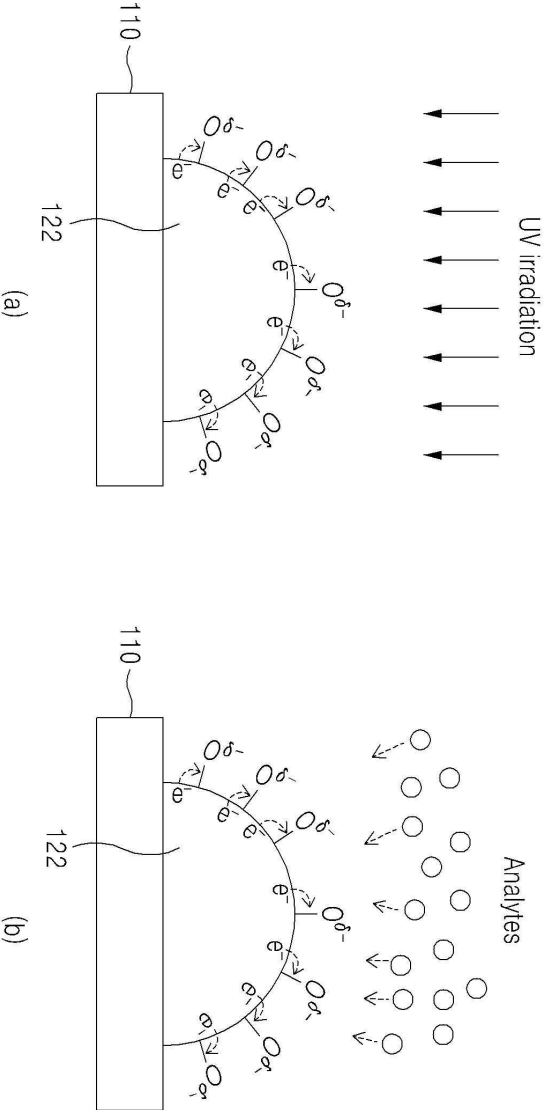
도면5



도면6



도면7



도면8

