(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월30일
(11) 등록번호 10-1752838
(24) 등록일자 2017년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/65 (2006.01) *C09B 11/24* (2006.01)
G01N 21/86 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/658 (2013.01)
C09B 11/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0025440
(22) 출원일자 2016년03월03일
심사청구일자 2016년03월03일
(56) 선행기술조사문헌
'Can Graphene be used as a Substrate for Raman Enhancement?', X. Ling 등, Nano Letters, 2010, 10, 553~561(2009.12.29.)
'Surface Reactions on Polymer Thin Films Studied by Surface-Enhanced Raman Scattering', D. Zhou 등, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 2748~2751(2003.03.05.)
Ag nanocrystal junctions as the site for surface-enhanced Raman scattering of single rhodamine 6G molecules (J. Phys. Chem. B, 104(50), 2000, pp. 11965~11971)
Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning (J. Raman Spectrosc, 2004, Vol. 35, No. 11, pp. 928~933)

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
장지현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
윤종철
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
제일특허법인

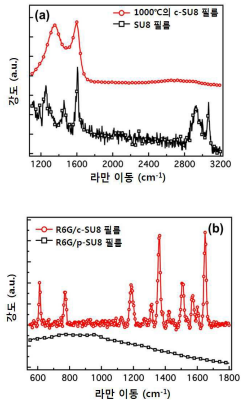
전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 박준영

(54) 발명의 명칭 **화학증강 라만산란용 기재, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 화학증강 라만산란 방법**

(57) 요 약

본 발명은 화학증강 라만산란용 기재, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 화학증강 라만산란 방법에 관한 것으로서, 탐침 분자의 HOMO 및 LUMO와 페르미 준위가 매칭되는 탄화된 고분자 수지 코팅층을 기재에 사용함으로써, 종래의 그래핀계 기재보다 라만산란 신호를 증가시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G03F 7/0382 (2013.01)
G01N 2021/869 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711025929
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 원자력연구기반확충사업
연구과제명 전자빔을 이용한 그래핀 표면 개질 및 이를 이용한 축전식 탈염에 대한 연구
기 여 율 1/1
주관기관 울산과학기술대학교
연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 기저층;

(b) 상기 기저층 상에 형성되는 탄화된(carbonized) 고분자 수지 코팅층; 및

(c) 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층 상에 흡착된 탐침 분자를 포함하며,

상기 탄화된 고분자 수지 코팅층이 상기 탐침 분자의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 사이에 위치한 페르미 준위(Fermi level)를 갖는, 화학증강 라만 산란(CERS)용 기재로서,

상기 탐침 분자가 로다민계 염료를 포함하고,

상기 탄화된 고분자 수지 코팅층이 500~1500℃에서 탄화된 SU8 포토레지스트를 포함하며, 17~23 nm의 범위의 두께를 갖고, 상기 탐침 분자의 HOMO 에너지 준위와 1.0 eV 이내 차이의 페르미 준위를 갖는, 화학증강 라만산란(CERS)용 기재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 탄화된 고분자 수지 코팅층이 3~4 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 것을 특징으로 하는, 화학증강 라만산란용 기재.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 탄화된 고분자 수지 코팅층이 3.1~3.5 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 것을 특징으로 하는, 화학증강 라만산란용 기재.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 탐침 분자가 로다민-6G 분자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 화학증강 라만산란용 기재.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탄화된 고분자 수지 코팅층이 상기 탐침 분자의 HOMO 에너지 준위와 0.7 eV 이내 차이의 페르미 준위를 갖는 것을 특징으로 하는, 화학증강 라만산란용 기재.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 탄화된 고분자 수지 코팅층이 -5.5 내지 -4.3 eV의 페르미 준위를 갖는 것을 특징으로 하는, 화학증강 라만산란용 기재.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 탄화된 고분자 수지 코팅층이 18~21 nm의 범위의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는, 화학증강 라만산란용 기재.

청구항 8

(1) SU8 포토레지스트를 포함하는 탄화가 가능한 고분자 수지를 기저층 상에 코팅하고 500~1500℃의 온도에서 탄화시켜, 탄화된 고분자 수지 코팅층을 얻는 단계; 및

(2) 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층 상에 로다민계 염료를 포함하는 탐침 분자를 흡착시키는 단계를 포함하며, 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층이 17~23 nm의 범위의 두께를 갖고, 상기 탐침 분자의 HOMO와 LUMO 사이에 위치한 페르미 준위를 갖되 상기 탐침 분자의 HOMO 에너지 준위와 1.0 eV 이내 차이의 페르미 준위를 갖는, 화학증강 라만산란용 기재의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 단계 (1)의 코팅이 2500~3500 RPM의 속도의 스핀 코팅을 포함하고, 상기 단계 (1)의 탄화가 800~1200℃의 온도에서 20분 내지 50분 동안의 열처리를 포함하는 것을 특징으로 하는, 화학증강 라만산란용 기재의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 단계 (1)의 코팅이 2500~3500 RPM의 속도의 스핀 코팅을 포함하는 것을 특징으로 하는, 화학증강 라만산란용 기재의 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 단계 (1)의 탄화가 800~1200℃의 온도에서 20분 내지 50분 동안의 열처리를 포함하는 것을 특징으로 하는, 화학증강 라만산란용 기재의 제조방법.

청구항 12

화학증강 라만산란용 기재 상에 분석할 시료를 배치하고 라만 분광법을 수행하는 것을 포함하는 화학증강 라만산란 방법으로서,

상기 화학증강 라만산란용 기재가

(a) 기저층;

(b) 상기 기저층 상에 형성되는 탄화된 고분자 수지 코팅층; 및

(c) 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층 상에 흡착된 탐침 분자를 포함하며,

상기 탄화된 고분자 수지 코팅층이 상기 탐침 분자의 HOMO와 LUMO 사이에 위치한 페르미 준위(Fermi level)를 갖고,

상기 탐침 분자가 로다민계 염료를 포함하고,

상기 탄화된 고분자 수지 코팅층이 500~1500℃에서 탄화된 SU8 포토레지스트를 포함하며, 17~23 nm의 범위의 두께를 갖고, 상기 탐침 분자의 HOMO 에너지 준위와 1.0 eV 이내 차이의 페르미 준위를 갖는 것을 특징으로 하는, 화학증강 라만산란 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 탄화된 고분자 수지 코팅층이 상기 탐침 분자의 HOMO 에너지 준위와 0.7 eV 이내 차이의 페르미 준위를 갖는 것을 특징으로 하는, 화학증강 라만산란 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 화학증강 라만산란용 기재가 (1) SU8 포토레지스트를 포함하는 탄화가 가능한 고분자 수지를 기저층 상에 2500~3500 RPM의 속도로 스핀 코팅하고, 800~1200℃의 온도에서 20분 내지 50분 동안의 열처리를 통해 탄화시켜, 탄화된 고분자 수지 코팅층을 얻는 단계; 및 (2) 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층 상에 로다민계 염료를 포함하는 탐침 분자를 흡착시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는, 화학증강 라만산란 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 화학증강 라만산란(chemically enhanced Raman scattering, CERS)용 기재, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 화학증강 라만산란 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화학증강 라만산란(CERS) 또는 표면증강 라만산란(SERS)은 1974년에 발견된 이래로, 분석 물질에 대한 높은 선택성과 감도로 인해, 화학/바이오 센싱 분야에 유용하게 사용되어 왔다.

[0003] 그래핀-증강 라만산란(GERS)은 금속 대신 그래핀을 증강 라만산란의 기재로서 사용하며, 분석/센싱 분야에서 CERS 또는 SERS에 비해 보다 친환경적인 방법으로서 제시되어 왔다(Ling X *et al*. *Nano Letters* 2009, **10**(2): 553-561).

[0004] GERS 분석은 2010년도에 처음 개발되었으며, 라만산란에서의 화학 메커니즘이 그래핀과 탐침 분자 간의 거리, 분자들간의 정렬, 페르미 준위 위치, 및 전하 이동에 관여하는 층 갯수에 의존하는 것으로 알려졌다.

[0005] 육방정 질화붕소(h-BN) 및 MOS_2와 같은 2차원적 적층 물질들은, 전하 이동 및 쌍극자-쌍극자 커플링(dipole-dipole coupling)에 의한 신호 증강을 통해 증강 라만산란의 기재로 사용되는 화폐 금속(Au, Ag, Cu)들의 대체 물질로 알려져 있으나, 그래핀보다 높은 라만산란 증강을 나타내지 않았다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Ling X et al. Nano Letters 2009, 10(2): 553-561.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 그래핀을 대체할만한 라만산란 증강을 나타낼 수 있는 기재, 이의 제조방법, 및 상기 기재를 이용한 화학증강 라만산란 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 (a) 기저층; (b) 상기 기저층 상에 형성되는 탄화된(carbonized) 고분자 수지 코팅층; 및 (c) 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층 상에 흡착된 탐침 분자를 포함하며, 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층이 상기 탐침 분자의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 사이에 위치한 페르미 준위(Fermi level)를 갖는, 화학증강 라만산란(CERS)용 기재를 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 (1) 탄화가 가능한 고분자 수지를 기저층 상에 코팅하고 500~1500℃의 온도에서 탄화시켜, 탄화된 고분자 수지 코팅층을 얻는 단계; 및 (2) 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층 상에 탐침 분자를 흡착시키는 단계를 포함하며, 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층이 상기 탐침 분자의 HOMO와 LUMO 사이에 위치한 페르미 준위를 갖는, 화학증강 라만산란용 기재의 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 화학증강 라만산란용 기재 상에 분석할 시료를 배치하고 라만 분광법을 수행하는 것을 포함하는, 화학증강 라만산란 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따르면, 라만산란용 기재에 탐침 분자의 HOMO 및 LUMO와 매칭되는 페르미 준위를 갖는 탄화된 고분자 수지 코팅층을 사용함으로써, 종래의 그래핀계 기재보다 라만산란 신호를 증가시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 라만산란용 기재는 다양한 물질 선택성, 경제성, 공정의 용이성, 재현성, 장시간 광안정성 및 대면적 균일성의 장점을 가지므로, CERS 활성 물질 플랫폼에서부터 화학/바이오분석 및 센서 분야까지 응용하여 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 (a) SU8 필름의 탄화 전/후의 라만 분광 결과, 및 (b) 탄화된 SU8 필름 및 초기 SU8 필름 상에서의 R6G 분자의 증강 라만산란 피크이다.

도 2는 (a) p-SU8 필름 및 (b) c-SU8 필름의 XPS 스펙트럼(C1s 영역) 및 디콘볼루션(deconvolution)된 스펙트럼, (c) 서로 다른 19.5 nm 두께의 c-SU8 필름에 대해 다양한 위치에서 측정한 전기저항, (d) UV-Vis 흡수 스펙트럼: p-SU8 필름, c-SU8, R6G 분자가 있는 경우(실선) 및 없는 경우(점선), (e) p-SU8 필름, c-SU8 필름 및 그래핀의 에너지 준위를 R6G와 비교하여 나타낸 도식, 및 (f) CVD-성장 그래핀 및 c-SU8 상에서의 R6G 분자의 증강 라만산란을 비교하여 나타낸 것이다.

도 3은 (a) Ag 증착된 필름의 X선 회절 패턴으로서, 기재로서 SiO_2/Si를 이용한 경우 및 c-SU8/SiO_2/Si를 이용한 경우이며, 대기 노출 즉시(표식 없음), 1주일 후(사각형 표식), 및 3주 후(삼각형 표식)의 패턴을 나타내고, (b) 대기 노출 즉시, 1주일 후, 및 3주 후에 대한 XRD 스펙트럼에서의 I_{AgO}/I_{Ag} 비율을 나타내며, (c) c-SU8 필름과 비교하여 나타낸 AgO 및 Ag의 에너지 준위 도식이다.

도 4는 (a) 1000℃에서 30분간 열처리된 두께 26.7 nm, 24.2 nm 및 19.5 nm의 c-SU8 필름 상의 R6G의 CERS 결과, (b) 400℃, 700℃, 및 1000℃에서 각각 탄화된 c-SU8 필름의 CERS 스펙트럼, (c) c-SU8 필름의 두께에 따른 밴드갭, 및 (d) 탄화 온도에 따른 샘플의 UPS 도식이다.

도 5는 (a) c-SU8 필름(대면적 필름)의 서로 다른 위치에서 측정된 CERS 스펙트럼, (b) c-SU8 필름의 서로 다른 위치에서의 스펙트럼으로부터 얻은 정규화된 피크 강도, (c) c-SU8 필름 상의 R6G 염료의 라만산란 증강의 장시

간 안정성(1년 이후 및 2년 이후), (d) 시간에 따른 R6G의 증강 신호의 정규화된 강도, (e) 패턴화된 c-SU8의 광학 현미경 이미지, 및 (f) 610 cm^{-1}, (g) 1340 cm^{-1} 및 (h) 1645 cm^{-1}에서의 맵핑 이미지를 나타낸 것이다.

도 6은 실시예에 따른 기재의 제조방법을 도식적으로 나타낸 것이다.

도 7은 탄화 공정을 나타낸 것이다.

도 8은 c-SU8의 크랙이 없는 표면 이미지를 나타낸 것이다

도 9는 p-SU8 및 c-SU8(1000℃에서 열처리)의 O1s XPS 결과이다.

도 10은 p-SU8의 분자 구조를 나타낸 것으로서, (a) p-SU8의 상면도 및 (b) 굽힘 구조를 알 수 있는 측면도이다.

도 11은 c-SU8 및 p-SU8의 UPS 스펙트럼으로서, (a) 전 영역, (b) 컷오프 영역, 및 (c) 가전자대역에 대한 스펙트럼이다.

도 12는 p-SU8 필름을 1000℃에서 탄화한 이후의 두께 변화이다.

도 13은 c-SU8 필름의 두께에 따른 UV 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 14는 서로 다른 두께를 갖는 샘플들의 흡수 스펙트럼의 적합선 도식(fitted line plot)이다.

도 15는 c-SU8 필름의 두께에 따른 에너지 준위 도식이다.

도 16은 탄화 시간에 따른 c-SU8 필름의 라만산란 증강을 나타낸 것이다.

도 17은 탄화 온도에 따른 SU8 필름의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 18은 c-SU8을 60분간 노출시켰을 때의 CERS 안정도를 나타낸 것이다.

도 19는 다양한 기재 상에서의 R6G의 라만산란 증강을 나타낸 것이다.

도 20은 p-SU8 필름과 비교하여 나타낸 AgO 및 Ag의 에너지 준위 도식이다.

도 21은 700℃에서 열처리된 c-SU8의 C1s XPS 결과를 나타낸 것이다.

도 22는 c-SU8 필름의 두께에 따른 라만산란 증강을 나타낸 것이다.

도 23은 c-SU8 필름 상에 부착된 다양한 탐침 분자들의 라만산란 증강을 나타낸 것으로서, (a) R6G, (b) 크리스탈바이올렛(crystal violet), 및 (c) 탐침 분자의 HOMO 및 LUMO의 상대 위치 및 c-SU8 필름의 페르미 준위이다.

도 24는 CVD 성장 그래핀의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명의 화학증강 라만산란(CERS)용 기재는 (a) 기저층; (b) 상기 기저층 상에 형성되는 탄화된 고분자 수지 코팅층; 및 (c) 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층 상에 흡착된 탐침 분자를 포함하며, 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층이 상기 탐침 분자의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 사이에 위치한 페르미 준위(Fermi level)를 갖는다.

[0014] 바람직하게는, 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층은 상기 탐침 분자의 HOMO 준위와 1.4 eV 이내, 1.0 eV 이내, 또는 0.7 eV 이내 차이의 페르미 준위를 가질 수 있다. 이때, 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층은 -5.5 내지 -4.3 eV의 범위, 또는 -5.3 내지 -4.5 eV 범위의 페르미 준위를 가질 수 있다.

[0015] 또한, 바람직하게는 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층은 자유 전자를 가지며, 예를 들어 절연체가 아니고 전도성을 가질 수 있다.

[0016] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층은 -5.5 내지 -4.3 eV의 페르미 준위를 가지고, 상기 탐침 분자는 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층의 페르미 준위를 사이에 두고 HOMO 및 LUMO를 가지며, 이때 상기 탐침 분자의 HOMO 준위는 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층의 페르미 준위와 1.4 eV 이내 차이를 갖는다.

[0017] 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층에 사용된 고분자는 탄화가 가능한 고분자 수지로서, 탄화된 후에 앞서 언급한 바람직한 전기적 조건을 만족한다면 특별히 한정되지 않는다.

[0018] 예를 들어, 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층은 탄화된 포토레지스트(photoresist), 탄화된 폴리비닐알콜(PVA), 탄화된 폴리비닐피롤리돈(PVP), 및 탄화된 폴리아크릴로니트릴(PAN)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0019] 바람직하게, 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층은 탄화된 에폭시계 네거티브 포토레지스트를 포함할 수 있다. 구체적인 일례로서, 상기 에폭시계 네거티브 포토레지스트는 분자내에 방향족 고리 그룹을 가질 수 있다. 보다 구체적인 일례로서, 상기 에폭시계 네거티브 포토레지스트는 비스페놀 A 그룹을 가질 수 있다. 보다 더 구체적인 일례로서, 상기 에폭시계 네거티브 포토레지스트는 SU8 포토레지스트일 수 있다.

[0020] 상기 탐침 분자는 화학증강 라만산란용 기재에 사용되는 탐침 분자라면 특별히 한정되지 않는다. 상기 탐침 분자는 예를 들어 염료 분자일 수 있으며, 특히 형광을 나타내는 염료 분자일 수 있다. 구체적인 일례로서, 상기 염료 분자는 로다민(rhodamine)계 염료를 포함할 수 있다. 보다 더 구체적인 일례로서, 상기 염료 분자는 로다민-6G 분자, 즉 R6G 분자일 수 있다.

[0021] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층은 분자내 방향족 고리를 갖는 탄화된 에폭시계 네거티브 포토레지스트를 포함하고, 상기 탐침 분자는 로다민계 염료를 포함할 수 있다.

[0022] 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층은 밴드갭(band gap) 에너지가 5 eV 이하일 수 있고, 예를 들어 3~4 eV, 또는 3.1~3.5 eV 일 수 있다.

[0023] 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층은 두께가 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 10~300 nm 일 수 있다. 바람직한 예로서, 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층은 두께가 10~50 nm의 범위, 15~25 nm의 범위, 17~23 nm의 범위, 또는 18~21 nm의 범위일 수 있다. 두께가 상기 바람직한 범위 내일 때, 탄화된 고분자 수지 코팅층의 밴드갭 에너지를 감소시켜 라만산란을 더욱 증대시킬 수 있다.

[0024] 본 발명의 화학증강 라만산란용 기재는, 탐침 분자의 HOMO 및 LUMO와 페르미 준위가 매칭되는 탄화된 고분자 수지 코팅층을 사용함으로써, 종래의 그래핀계 기재보다 라만산란 신호를 증가시킬 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 화학증강 라만산란용 기재를 이용한 화학증강 라만산란 방법을 제공한다. 본 방법은 상기 화학증강 라만산란용 기재 상에 분석할 시료를 배치한 뒤 라만 분광법을 수행함으로써, 종래의 그래핀계 기재를 이용한 라만산란을 넘어서는 신호증강을 나타낼 수 있다.

[0026] 한편, 본 발명의 화학증강 라만산란용 기재는 (1) 탄화가 가능한 고분자 수지를 기저층 상에 코팅하고 500~1500 ℃의 온도에서 탄화시켜, 탄화된 고분자 수지 코팅층을 얻는 단계; 및 (2) 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층 상에 탐침 분자를 흡착시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다.

[0027] 상기 단계 (1)에서는 탄화가 가능한 고분자 수지를 기저층 상에 코팅하고, 열처리하여 탄화시킨다.

[0028] 상기 탄화가 가능한 고분자 수지로는 앞서 언급한 바람직한 에너지 준위 조건만 만족한다면 특별히 종류가 한정되지 않으며, 예를 들어 앞서 예시한 바와 같은 에폭시계 네거티브 포토레지스트 등을 사용할 수 있다.

[0029] 상기 탄화가 가능한 고분자 수지는 유기용매에 용해된 용액 상태로 코팅될 수 있으며, 일례로서 에폭시계 네거티브 포토레지스트를 사이클로펜타논 및/또는 감마-부티로락톤(GBL)에 용해시켜 코팅할 수 있다. 이때 수지와

상기 예시된 용매 간의 중량비(수지:용매)는 1:2 내지 1:20의 범위, 1:5 내지 1:15의 범위, 또는 1:8 내지 1:12의 범위일 수 있다. 또한 상기 예시된 용매 외에도 추가적인 다른 용매를 더 포함시켜 코팅액을 제조할 수도 있다.

[0030] 상기 기저층으로는 무기물 또는 절연체 등을 포함하는 기재를 사용할 수 있으며, 예를 들어 SiO_2, Si, 석영(quartz), 또는 이들의 조합을 포함하는 기재를 사용할 수 있다.

[0031] 상기 코팅은 바람직하게는 스핀 코팅을 포함할 수 있다. 상기 스핀 코팅의 속도는 1000~5000 RPM, 또는 2500~3500 RPM인 것이 바람직하다. 스핀 코팅의 속도가 상기 바람직한 범위 내일 때, 고분자 수지 코팅층의 두께가 라만산란 증대에 보다 유리하게 형성될 수 있다. 상기 스핀 코팅은 10초 내지 3분의 시간, 또는 20초 내지 2분의 시간 동안 수행될 수 있다.

[0032] 상기 탄화 시의 온도는 500~1500℃이고, 예를 들어, 700~1300℃, 800~1200℃, 및 900~1100℃ 등이 바람직하다.

[0033] 상기 탄화는 10분 내지 110분의 시간, 20분 내지 80분의 시간, 또는 20분 내지 50분의 시간 동안 수행될 수 있다. 탄화의 온도 및 시간이 상기 바람직한 범위 내일 때, 탄화된 고분자 수지 코팅층의 페르미 준위가 탐침 분자의 HOMO와 더욱 잘 매칭되어 라만신호를 더욱 증대시킬 수 있다.

[0034] 바람직한 일례에 따르면, 상기 탄화는 800~1200℃의 온도에서 20분 내지 50분 동안의 열처리를 포함할 수 있다.

[0035] 상기 탄화는 불활성 기체 분위기에서 수행될 수 있으며, 예를 들어 아르곤(Ar) 기체 분위기에서 수행될 수 있다.

[0036] 상기 단계 (2)에서는 앞서의 단계에서 탄화된 고분자 수지 코팅층 상에 탐침 분자를 흡착시킨다.

[0037] 상기 탐침 분자로는 화학증강 라만산란용 기재에 사용되는 탐침 분자라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 앞서 예시한 로다민계 염료 분자 등을 사용할 수 있다.

[0038] 상기 흡착은 소킹(soaking)법, 열 증착 등의 방식으로 수행될 수 있다.

[0039] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 단계 (1)의 탄화가 가능한 고분자 수지가 분자내 방향족 고리를 갖는 에폭시계 네거티브 포토레지스트를 포함하고, 상기 단계 (2)의 탐침 분자가 로다민계 염료를 포함할 수 있다. 또한, 바람직한 구현예에 따르면 상기 단계 (1)의 코팅이 2500~3500 RPM의 속도의 스핀 코팅을 포함하고, 탄화가 800~1200℃의 온도에서 20분 내지 50분 동안의 열처리를 포함할 수 있다.

[0040] 이상과 같은 방식으로 제조된 본 발명의 화학증강 라만산란용 기재를 이용하여 라만 분광을 수행할 수 있다.

[0041] 즉, 앞서 설명한 제조방법에 따라 수득한 화학증강 라만산란용 기재 상에, 분석할 시료를 배치하고 라만 분광을 수행할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학증강 라만산란 방법은 (1) 탄화가 가능한 고분자 수지를 기저층 상에 코팅하고 500~1500℃의 온도에서 탄화시켜, 탄화된 고분자 수지 코팅층을 얻는 단계; (2) 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층 상에 탐침 분자를 흡착시켜 화학증강 라만산란용 기재를 얻는 단계; 및 (3) 상기 화학증강 라만산란용 기재 상에, 분석할 시료를 배치하고 라만 분광을 수행하는 단계를 포함하여 수행되고, 이때 상기 탄화된 고분자 수지 코팅층이 상기 탐침 분자의 HOMO와 LUMO 사이에 위치한 페르미 준위를 가질 수 있다.

[0042] 이와 같은 화학증강 라만산란 방법은 다양한 물질 선택성, 경제성, 공정의 용이성, 재현성, 장시간 광안정성 및 대면적 균일성의 장점을 가지므로, CERS 활성 물질 플랫폼에서부터 화학/바이오분석 및 센서 분야까지 응용하여 사용할 수 있다.

[0043] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만 이하의 실시예들은 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0044] 이하의 실시예 및 실험예에서 사용한 시료들은 아래와 같다:

[0045] - SU8 수지: Micro CHEM, SU-8 2010

[0046] - 사이클로펜타논: Aldrich, 84.12 g/mol

[0047] - R6G 염료: Aldrich, 479.01 g/mol

[0048] - PVA: Aldrich, 130,000 g/mol, 증류수에 용해된 5wt% 용액

[0049] - PVP: Aldrich, 360,000 g/mol, 증류수에 용해된 5wt% 용액

[0050] - PAN: Aldrich, 150,000 g/mol, DMF에 용해된 5wt% 용액

[0051] 이하의 실시예 및 실험예에서 사용한 약어들의 정의는 아래와 같다:

[0052] - p-SU8: 탄화되기 이전의 SU8 (pristine SU8)

[0053] - c-SU8: 탄화된 SU8 (carbonized SU8)

[0054] **실시예 1**

[0055] SU8 수지를 사이클로펜타논 용매에 1:10의 중량비(수지:용매)로 혼합하였다. 수득한 용액을 SiO_2 기저층 상에 1000 RPM의 속도로 60초간 스핀 코팅하여, 두께 240.7 nm의 고분자 수지 코팅층을 형성하였다. 고분자 수지 코팅층을 건조시킨 후에, 아르곤 분위기하 1000℃에서 30분간 탄화(carbonization)시켜, 두께 26.7 nm의 탄화된 고분자 수지 코팅층을 얻었다. 이후 탄화된 고분자 수지 코팅층 상에 탐침 분자로서 R6G를 소킹(soaking)법에 의해 흡착시켜, 화학증강 라만산란(CERS)용 기재를 수득하였다.

[0056] **실시예 2**

[0057] 스핀 코팅의 속도를 2000 RPM으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 절차를 반복하여, 두께 24.2 nm의 탄화된 고분자 수지 코팅층 상에 탐침 분자가 흡착된 CERS용 기재를 제조하였다.

[0058] **실시예 3**

[0059] 스핀 코팅의 속도를 3000 RPM으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 절차를 반복하여, 두께 19.5 nm의 탄화된 고분자 수지 코팅층 상에 탐침 분자가 흡착된 CERS용 기재를 제조하였다.

[0060] **실시예 4**

[0061] 탄화 온도를 700℃로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 절차를 반복하여 CERS용 기재를 제조하였다.

[0062] **실시예 5**

[0063] 탄화 시간을 1시간으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 절차를 반복하여 CERS용 기재를 제조하였다.

[0064] **실시예 6**

[0065] 탄화 시간을 2시간으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 절차를 반복하여 CERS용 기재를 제조

하였다.

[0066] **실시예 7**

[0067] 고분자 수지로서 SU8 대신 폴리비닐알콜(PVA) 수지를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 절차를 반복하여 CERS용 기재를 제조하였다.

[0068] **실시예 8**

[0069] 고분자 수지로서 SU8 대신 폴리비닐피롤리돈(PVP) 수지를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 절차를 반복하여 CERS용 기재를 제조하였다.

[0070] **실시예 9**

[0071] 고분자 수지로서 SU8 대신 폴리아크릴로니트릴(PAN) 수지를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 절차를 반복하여 CERS용 기재를 제조하였다.

[0072] **비교예 1**

[0073] 탄화 온도를 400℃로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 절차를 반복하여 CERS용 기재를 제조하였다.

[0074] **비교예 2**

[0075] SiO_2 기저층 상에 CVD 성장을 통해 그래핀계 박막을 형성한 뒤, 탐침 분자로서 R6G를 소킹(soaking)법에 의해 흡착시켜, CERS용 기재를 수득하였다.

[0076] **실험예 1: c-SU8의 라만산란 증강 분석**

[0077] 도 1의 (a)는 초기 SU8(p-SU8) 필름 및 탄화된 SU8(c-SU8) 필름의 라만 스펙트럼을 나타낸다. p-SU8 필름은 1250 cm^{-1}, 1450 cm^{-1}, 1611 cm^{-1}, 및 2926-3067 cm^{-1}에서 피크를 나타내었으며, 이들은 각각 C-C, CH_2 또는 CH_3, C=C, 및 C-H 진동에 따른 것이다. Ar 분위기하 1000℃에서 탄화된 후에는, c-SU8 필름은 두개의 강한 피크를 나타내었으며, 이들은 I(D)/I(G) 비율이 0.880인 흑연의 D-밴드(1350 cm^{-1}) 및 G-밴드(1582 cm^{-1})에 대응한다.

[0078] 상기 I(D)/I(G) 비율은 필름의 결함 밀도(defect density)와 연관이 있다. 상기 흑연질 물질의 결함 밀도는 아래 수학식 1의 툰스트라-코닉(Tuinstra-Koenig) 방정식에 의해 얻어진다:

[0079] [수학식 1]

[0080] $$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_\alpha}$$

[0081] 상기 식에서, C(λ)는 전인자(prefactor) 값이고, L_α는 흑연질 다발 직경 또는 면내 상호관련 길이이다.

[0082] 탄화 공정 중에 생성된 높은 결함 농도 등의 이유로 2D-밴드가 확실하게 드러나지 않더라도, 수학식 1에서의 I(D)/I(G) 비율로 계산되는 바와 같이 탄화 이후의 D-밴드 및 G-밴드에는 c-SU8 필름 내에 다량의 sp^2-결합된 탄소가 생성된다. 이에 따라 c-SU8 필름은 컨쥬게이션된 탄소 원자들을 가지고, 이는 R6G 탐침 분자의 병렬로 연결된 컨쥬게이션 고리와 강한 상호작용을 한다.

[0083] 도 1의 (a)에서 보듯이 탄화된 샘플들에서 라만 스펙트럼의 급격한 변화가 나타난 반면, 도 8에서 보듯이 SU8 필름의 형태는 1000℃에서 탄화 이후에 크게 변하지 않았다. 특히 필름의 표면에 크랙이 없는데, 이는 p-SU8 필름 내의 수소 및 산소가 고온에서 제거되어 필름의 밀도가 증가하였고, c-SU8 필름과 기재 사이의 강한 결합에 의해 측방향으로의 수축이 억제되었기 때문이다. 이에 따라, 도 2의 (c)에서 보듯이, p-SU8 필름의 결정도는 증가하고 c-SU8은 탄화에 따라 전기저항이 더 낮아지게 된다.

[0084] 특히, c-SU8 필름 상의 R6G 분자(도 1의 (b) 참조)는 형광 소광 영향에 따라 현저히 증강된 라만산란 피크를 나타내는데, 이는 기계적으로 박리된 그래핀 상에 흡착된 R6G 분자의 경우와 유사하다. 770 및 1184 cm^{-1}에서의 라만 피크는 C-H 굽힘 모드에 따른 것이고, 1361, 1508, 1572 및 1650 cm^{-1}에서의 피크는 R6G 분자들의 방향족 고리 진동에 따른 것이다. 특히, 고주파수(1100 cm^{-1} 초과)에서 명확히 나타난 방향족 고리 진동에 따른 피크는 R6G 분자들과 c-SU8 필름 간의 강한 π-π* 상호작용에 따른 것이다.

[0085] 이와 같이 p-SU8 필름 상의 R6G 분자들(도 1의 (b) 참조)이 별다른 라만 증강 없이 단지 R6G 분자들의 높은 형광 백그라운드만을 나타내었음이 확인되었다.

[0086] **실험예 2: c-SU8의 화학 조성/구조 분석**

[0087] p-SU8 및 c-SU8에 대해 XPS를 수행하여, 탄화에 의한 p-SU8의 화학 조성 및 구조의 변화를 분석하였다.

[0088] 도 2의 (a) 및 (b)에서 보듯이, p-SU8 필름은 강한 C-C 결합 피크(285 eV, sp^3) 및 그 외 284.4 eV(C=C, sp^2 흑연질 탄소), 286.6 eV(C-O, 에폭시 및 하이드록실) 및 288.5 eV(O=C-OH, 카르복실) 피크들을 나타낸 반면, c-SU8 필름은 284.4 eV에서 강한 C=C 결합 피크 및 그 외 285 eV에서 C-C 결합 및 286.6 eV에서 C-O 결합과 같은 약한 피크들을 나타내었다.

[0089] 정량적으로 볼 때, 탄화 이후 sp^2 영역의 농도가 6.5%에서 91.5%로 증가하는 반면, sp^3 영역의 농도는 64.7%에서 3.9%로 감소하였다. 또한, 탄화 이후에 에폭시기의 비율이 28.0%에서 4.6%로, 카르복실기의 비율이 0.7%에서 0%로 급격히 감소하였다(도 9에 p-SU8 및 c-SU8의 O1s XPS 스펙트럼을 나타내었다).

[0090] XPS 결과에 따르면 새로운 방향족 영역이 형성되었고, 도 10에서 보듯이, p-SU8의 일부 굽힘 분자 구조 때문에 탐침 분자와 p-SU8 간의 거리가 멀어서 전하 이동이 효율적이지 않았으나, 탄화 과정에서 평평해졌음을 알 수 있다. 이는 탐침 분자와 기재 간의 거리에 영향을 받는 라만산란 증강에 중요한 역할을 할 수 있다.

[0091] 또한 c-SU8 필름의 전기저항(도 2의 (c) 참조)은 p-SU8 필름과는 매우 다른데, 이는 π 오비탈을 확장시키는 화학 조성의 변화에 기인한다. c-SU8 필름의 평균 면저항은 3.5 KΩ/sq인 한편, 절연성의 p-SU8은 측정 불가능한 수준의 높은 값을 나타낸다.

[0092] 도 2의 (d)는 탐침 분자(R6G)가 부착된 p-SU8 및 c-SU8 필름의 UV-Vis 스펙트럼을 나타낸다. 탐침 분자의 부착 후에 두 샘플들은 모두 550 nm에서 새로운 흡수 피크를 나타내었으며 이는 R6G 분자의 여기(excitation)에 따른 것이다.

[0093] 특히, π-π* 상호작용에 따른 흡수 피크는 R6G/c-SU8의 경우(263 nm)가 R6G/p-SU8의 경우(274 nm)보다 더 큰데, 이는 c-SU8과 R6G 분자간의 전하 이동이 p-SU8과 R6G 분자간의 전하 이동보다 용이함을 의미한다. π-π* 상호작용에 연관된 피크는 274 nm에서 263 nm로 청색 편이하였으며, 이는 p-SU8의 고립된 방향족 6원 고리에서 산소와 수소 원자가 제거되어 C-C 결합이 새로 생성됨으로써, c-SU8의 구조가 컨쥬게이션 시스템이 현저히 확장되도록 변경되었기 때문이다.

[0094] **실험예 3: c-SU8의 에너지 준위 분석**

[0095] 도 2의 (e)에 c-SU8 및 p-SU8의 에너지 준위를 나타내었고, 이로써 c-SU8 필름과 R6G 분자들간의 효율적인 에너지 이동이 설명될 수 있다.

[0096] 이때의 데이터는 도 11 및 14에 나타낸 UPS 및 광학 밴드갭 데이터를 이용하여 얻었다. 이때의 밴드갭은 이하의 수학식을 이용하여 UV 흡수 스펙트럼으로부터 산출되었다.

[0097] [수학식 2]

[0098] $$E_{gap}^{ASF} = \frac{1239.83}{\lambda_g}$$

[0099] 상기 식에서, λ_g는 도 13의 곡선을 외삽(extrapolation)하여 얻었다.

[0100] 1000℃에서 열처리된 c-SU8 필름의 진공 레벨에서의 가전자대역(valence band) 준위 및 밴드갭 에너지는 각각 7.98 eV 및 3.37 eV인데, 이는 c-SU8 필름의 페르미 준위(5.13 eV)가 R6G의 LUMO 및 HOMO 준위 사이에 위치하는 것을 의미한다.

[0101] 2D 물질의 경우 기재의 페르미 에너지 준위가 탐침 분자의 HOMO 또는 LUMO 상태의 에너지 준위에 근접할 때 증강된 라만산란을 나타내는 것으로 알려져 있다.

[0102] p-SU8의 LUMO 에너지 준위가 R6G의 HOMO 및 LUMO 준위 간에 에너지 갭에 포함되더라도(도 2의 (e) 참조), p-SU8는 자유 전자를 갖지 않는 절연체이기 때문에 이의 페르미 준위는 의미가 없다. 따라서 p-SU8와 탐침 분자 간의 전하 이동은 없을 것으로 예상된다.

[0103] 전이성 밴드 위치에 전자가 없는 p-SU8 필름과 대비하여, c-SU8 필름의 페르미 준위의 전자들은 레이저 조사에 의해서 R6G의 LUMO로 여기될 수 있고, 이에 따라 전자들이 R6G 분자로 유입되어 라만산란을 유발할 수 있다.

[0104] 이를 고려할 때 라만산란 증강의 중요한 요소를 발견할 수 있는데, 이는 페르미 준위가 탐침 분자의 LUMO와 HOMO 사이에 위치한다면 유기 물질이라도 라만 증강이 유발될 수 있다는 사실이다. 특히, CVD에 의해 제조된 그래핀과 비교하여, c-SU8 필름 상의 R6G 분자의 라만 강도가 더 증가하였다(도 2의 (f) 참조).

[0105] c-SU8 및 그래핀의 610 cm^{-1}에서의 라만 피크의 신호대잡음비(signal to noise ratio, SNR)를 계산하여 하기 표 1에 정리하였다. 신호대잡음비(SNR)은 하기 수학식 3에 의해 계산된다.

[0106] [수학식 3]

[0107] $SNR = s/\sigma$

[0108] 상기 식에서, s는 라만 스펙트럼의 특정 피크의 강도이고, σ는 피크들 간의 노이즈의 평균 제곱근 편차이다.

표 1

[0109]

구 분		σ	s	SNR
그래핀		5.28	2083.92	394.35
p-SU8		5.26	8.3	1.58
c-SU8	400	45.75	131.81	2.88
	700	4.92	339.62	68.97
	1000	11.78	6779.67	575.63
	1000 RPM	5.21	376.94	72.34
	2000 RPM	5.38	689.38	128.05
	3000 RPM	7.99	4048.32	506.66

[0110]

[0111] 상기 표 1에서 보듯이, c-SU8의 SNR은 2 초과이므로 노이즈가 거의 없음을 알 수 있다. 특히, c-SU8 및 그래핀의 610 cm^{-1}에서의 라만 피크의 신호대잡음비(SNR)는 각각 575.63 및 394.35이므로, c-SU8의 페르미 준위가 탐침 분자의 HOMO와 더욱 잘 매칭됨을 확인할 수 있다.

[0112] 또한, 그래핀의 페르미 준위는 4.26 eV로 알려져 있으며, c-SU8의 페르미 준위는 5.13 eV로 측정되었다. 이들 모두 페르미 준위가 R6G의 LUMO와 HOMO 사이에 위치하더라도, 그래핀보다 c-SU8의 페르미 준위가 R6G의 HOMO에 더욱 가까이 위치하여 라만산란을 더욱 증강시킬 수 있다.

[0113] **실험예 4: Ag 필름과 c-SU8 간의 상호작용 평가**

[0114] 구체적인 실험을 통해 Ag 필름과 c-SU8 간의 상호작용에 대해 살펴보았다. 도 3을 보면, c-SU8과 Ag 간의 에너지 준위 매칭에 따라 전하 이동이 용이하고, AgO의 Ag로의 회복에 의해 c-SU8 필름에 코팅된 Ag의 산화가 억제됨을 알 수 있다.

[0115] 본 실험에는 SiO_2 및 c-SU8/SiO_2 기재 상에 Ag 필름을 각각 열증착하여 사용하였다. 두 샘플은 200℃에서 4시간 동안 대기 중에 노출되었고, 이에 따라 두 샘플 상의 Ag 필름들은 일부 산화되어 XRD 패턴상 32° 에서 AgO 피크 및 38° 에서 강한 Ag 피크를 나타내었다.

[0116] 그러나, Ag/c-SU8/SiO_2 필름의 AgO 피크는 대기 노출 1주일 후에 감소되었다. Ag/c-SU8/SiO_2 샘플에서 AgO 및 Ag 피크 간의 강도 비율($I_{AgO/Ag}$)은 6.7%에서 5.6%로 감소한 반면, Ag/SiO_2에서 $I_{AgO/Ag}$는 3.7%에서 4.4%로 증가하였다.

[0117] Ag와 Ag/c-SU8 필름 간의 차이는 대기 노출 3주 후에 명백하게 관찰되었다. Ag/c-SU8/SiO_2 필름에서의 $I_{AgO/Ag}$는 3.8%로 더 감소한 반면, Ag/SiO_2 필름에서의 $I_{AgO/Ag}$는 도 3의 (b)에서 보듯이 5.4%로 증가하였다.

[0118] 두 샘플이 모두 대기에 노출되었으나, c-SU8 필름 상의 Ag 필름은 산화가 더 이상 진행되지 않은 반면, c-SU8 필름이 없는 SiO_2 상에서는 AgO의 양이 노출 시간에 따라 계속 증가하였다.

[0119] 이는 일함수의 차이에 따른 전자 이동으로 설명될 수 있다. Ag의 일함수는 결정 배향과 화학 순도에 따라 4.2~4.74 eV로 알려진 반면, AgO는 5.61 eV로 알려져 있다. c-SU8 필름에서, 일함수는 5.13 eV로 측정되었다.

[0120] 도 3의 (c)에서 보듯이, 일함수의 차이에 따라 SiO_2 기저층으로부터의 전자 이동보다는 c-SU8로부터 전자 이동이 보다 용이하다. c-SU8 또는 SiO_2에서 Ag 필름으로의 전자 이동은 일함수 상태로 인해 허용되지 않는다. 대기 중에서 형성된 AgO 필름은 c-SU8 필름과 접촉 후에 Ag로 변환되었다.

[0121] 도 3의 (a)에서 보듯이, c-SU8 상의 Ag 필름에서 3주 후에 Ag_2O에 대응하는 회절 피크가 나타났다. Ag_2O 피크는 Losurdo 등에 의해 알려진 바와 같이 아래와 같은 환원 반응의 결과로 추측된다.

$$2AgO + e + C \rightarrow 2Ag + CO_2^-$$

$$AgO + Ag \rightarrow Ag_2O$$

[0122] $$CO_2^- \leftrightarrow C + O_2 + e$$

[0123] c-SU8 상의 Ag 필름에서 Ag_2O의 존재 및 Ag/c-SU8 필름에서 $I_{AgO/Ag}$의 감소는 c-SU8이 전자 주개로서 우수함을 의미한다. 이러한 사실은 c-SU8 필름 상에서의 라만산란 증강 효과 및 c-SU8에서 R6G 분자로의 용이한 전자 이동을 뒷받침할 수 있다.

[0124] **실험예 5: c-SU8 필름의 두께 및 탄화 온도에 따른 라만산란 증강 분석**

[0125] CERS의 메커니즘을 이해하기 위해서, c-SU8 필름의 두께 및 탄화 온도를 변화시켜가며 라만산란 강도를 측정하였다.

[0126] 스핀 코팅의 속도를 1000 RPM, 2000 RPM 및 3000 RPM으로 변화시켜 조절된 필름의 두께를 α-step (P6-KLA Tencor)에 의해 측정하였으며, 각각의 속도의 경우에 두께가 초기 240.7, 216.9 및 170.5 nm에서 열처리 이후에 26.7, 24.2, 및 19.5 nm으로 모두 약 90% 이상 감소하였다.

[0127] 두께가 19.5 nm인 샘플에서 가장 큰 라만산란 증강 효과가 나타났다(도 4의 (a) 참조). 반면, 두께가 26.7 nm 및 24.2 nm인 다른 샘플들은 신호의 증강이 약하였는데, 이는 UV 흡수 스펙트럼(도 13)으로부터 산출된 샘플의

밴드갭이 도 4의 (c)에서 보듯이 두께가 얇아짐에 따라 감소하기 때문이다. 라만산란이 가장 우수하였던 샘플(두께 19.5 nm)은 3.37 eV의 가장 좁은 밴드갭을 나타내었고, 이는 도 15에서 에너지 준위 도식에 의해 설명될 수 있다. 또한, 26.70 nm 및 24.2 nm로 두꺼운 c-SU8 필름에 기인한 흑연질 구조에 따라서도 커다란 D 및 G 피크가 나타나며, 라만 피크에서는 이들 간의 구분이 어렵다.

[0128] 도 22은 c-SU8 필름의 두께에 따른 라만산란 증강을 나타낸 것이다. 이와 같은 두께 변화는 SU8 수지와 사이클로헥사논 용매의 혼합비율을 변화시켜서 얻은 것이며, 모든 샘플들은 1000℃에서 30분간 열처리되었다.

[0129] 도 22에서 보듯이 두께 19.5 nm의 c-SU8 필름(사이클로펜타논:SU8=10:1의 중량비율의 혼합액으로부터 제조됨)이 가장 증강된 라만산란을 나타내었다.

[0130] 도 16은 탄화 시간에 따른 c-SU8 필름의 라만산란을 나타낸 것이다. 이때의 모든 샘플들은 3000 RPM으로 60초 동안 스핀 코팅되었다. 도 16에서 보듯이 탄화 시간이 길어질수록, 라만 증강이 약해졌고, 30분간 탄화된 샘플이 가장 증강된 신호를 나타내었다

[0131] 도 4의 (b)는 탄화 온도를 변화시키며 제조된 c-SU8 필름 상의 R6G 분자의 CERS 스펙트럼이다. SU8 필름의 탄화는 400℃를 넘어서 일어나는 것으로 알려져 있고, 400℃에서 탄화된 샘플은 R6G와 연관된 피크 없이 백그라운드 신호만을 나타낸 반면, 700℃ 및 1000℃에서 탄화된 샘플에서의 R6G 분자는 CERS가 증강되었다. 이는 높은 열처리 온도에 의해 결정도가 증가하였기 때문으로 추측되고, H 및 O 원자종이 크게 감소함에 따라 c-SU8 필름과 탐침 분자 간의 π-π* 상호작용이 강화되어, 라만 스펙트럼(도 17 참조)에 D 및 G 밴드가 나타나는 것으로부터 확인될 수 있다.

[0132] 도 4의 (d)는 서로 다른 탄화 온도에서 얻은 샘플들의 UPS 결과이다. p-SU8의 sp^3 영역에 연관된 13 eV에서의 넓은 피크는 탄화 이후에 두개의 피크로 분리된다. sp^2 영역에 해당하는 8 eV에서의 숄더 피크는 c-SU8 필름에서 명확해지고, 이는 p-SU8 필름의 sp^3 영역의 많은 부분이 탄화 이후에 sp^2 영역으로 변환되었음을 의미한다. 8 eV에서의 피크 강도는 탄화 온도의 증가에 따라 증가하였고, 이는 고온에서 열처리된 샘플에서 흑연질 영역이 보다 확장되었고, 이에 따라 c-SU8과 R6G 분자 간의 π-π* 상호작용이 증대되었음을 의미한다.

[0133] **실험예 6: CERS 신호 안정성 평가**

[0134] 본 발명의 기재를 실제 센싱 분야에서 사용될 수 있도록 대면적으로 제조시에 CERS 또는 SERS 효과가 균일한 것으로 확인되었다. 특히, 도 5에서 보듯이, 이들 대면적 CERS 필름에서도 매우 높은 안정성이 확인되었다.

[0135] 본 발명에 따른 필름의 CERS 신호 안정성을 평가하기 위해, 2x2 cm^2 면적의 c-SU8 필름의 다양한 위치에서 CERS 스펙트럼을 얻었다. 도 5의 (a)는 샘플들의 CERS 결과로서 샘플 모두에서 유사한 스펙트럼이 관찰되고 있다.

[0136] 시험 결과를 스펙트럼 강도에 기초하여 정량화하기 위해, 측정 위치별 라만 피크 강도(610 cm^{-1}, 1350 cm^{-1}, 1645 cm^{-1})를 작도하였다. c-SU8 필름의 라만 피크(610 cm^{-1}, 1350 cm^{-1}, 1645 cm^{-1})의 강도 분포는 서로 다른 측정 위치에서 15% 미만의 편차를 나타내었고, 이는 필름의 균일도와 높은 재현성을 증명한다(도 5의 (b) 참조).

[0137] 이와 같이 c-SU8를 CERS 기재로 사용함에 따라 라만 신호의 장시간 안정성을 얻을 수 있다.

[0138] 도 5의 (c) 및 (d)에서 보듯이, c-SU8 기재 상의 분자의 라만 신호는 거의 24개월간 동일하게 유지되었으며, 특히 대기 중에 2년 넘게 노출된 후에도 초기값의 90%를 유지하였다.

[0139] 또한, 도 18은 c-SU8에 60분간 레이저(532 nm, 0.2 mW)를 조사하면서 610 cm^{-1} 에서의 라만 신호 강도를 측정한 것인데, 그 결과 c-SU8 기재는 우수한 CERS 성능을 나타내었고, 10분간 레이저 조사하여도 라만 신호 강도의 약 64% 정도가 유지되었다.

[0140] 도 5의 (e) 및 (g)에서 보듯이, SU8 포토레지스트 필름에 의해 CERS 기재에 직접 균일한 패턴화가 가능하다.

사각형 패턴화된 c-SU8 필름에 대해 610 cm^{-1}(도 5의 (f)), 1340 cm^{-1}(도 5의 (g)) and 1645 cm^{-1}(도 5의 (h))에서 측정된 R6G 분자의 라만 맵핑 데이터를 통해, c-SU8 필름에서 발휘되는 CERS 효과가 균일하고 신뢰성 있음을 알 수 있다.

[0141] **실험 결과 분석**

[0142] 이상 본 발명의 실시예 및 실험예에서, 화학증강 라만산란(CERS)의 새로운 탄소계 기재로 탄화된 SU8 포토레지스트 필름을 주로 사용하여, 용이한 전하 이동에 의한 적절한 페르미 에너지 준위를 생성함으로써, 라만 신호의 현저한 증대를 촉발시켰음을 확인하였다. 또한, c-SU8 필름의 두께 및 제조시의 어닐링 온도를 변화시켜 화학 메커니즘에 영향을 줌으로써, 결정 구조, 화학적 조성 및 광학적/전기적 특성을 변화시킬 수 있었다.

[0143] 현재까지는 탄소계 물질인 그래핀이 화학증강 라만산란에서 가장 증강된 라만산란을 제공하는 물질로 알려져 있었으나, 이상의 실시예 및 실험예를 통해 c-SU8 필름은 전하 이동이 용이한 페르미 준위를 가져서 보다 증강된 라만산란 증강을 유발함을 알 수 있었다.

[0144] 특히 본 발명에 따르면, 기재와 탐침 분자 간의 페르미 준위 매칭 및 분자 조합이 활성 라만 기재에서 중요하고, 이와 같은 메커니즘은 탐침 분자의 에너지 준위에 매치되는 페르미 준위 및 조성을 갖는 탄화된 필름이라면 모두 유효하다는 사실을, 탄화된 PVA, 탄화된 PVP, 및 탄화된 PAN 필름들을 이용한 구체적인 시험을 통해 확인하였다(도 19 참조). 이에 따라, 상기 실험예에서 확인된 우수한 라만신호의 증강 효과는 c-SU8 필름에 국한된 것이 아니고, 탄화된 PVA, 탄화된 PVP 및 탄화된 PAN과 같이 적절한 페르미 준위 및 조성을 갖는 탄화된 필름이라면 모두 달성 가능할 것으로 예상된다.

[0145] 이와 같이 본 발명은 분석 분자의 HOMO 및 LUMO에 연관된 페르미 준위를 조절함으로써 CERS 센싱 분야의 획일점을 제공할 수 있다.

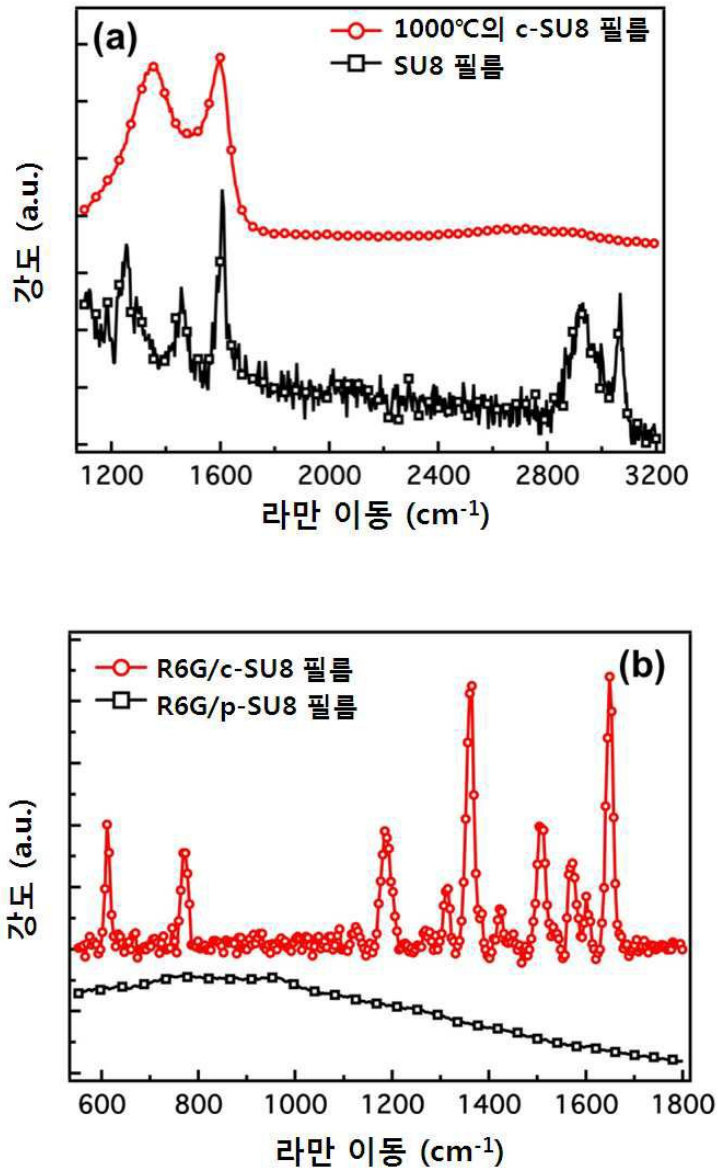
[0146] 또한, 상기 실험예의 결과에서 보듯이, c-SU8 필름으로부터 고감도 및 대면적의 균일한 CERS 기재를 얻을 수 있었으며 라만 신호 강도는 2년간 유지되었다. 즉, 샘플이 다양한 측정 위치에서 장시간 광안정성 및 민감성을 가지므로, 이들 탄화 필름이 비용이 저렴하면서도 CERS 플랫폼으로서 효과적임을 확인하였다.

[0147] 요약하면, 본 발명에 따른 CERS 방법 또는 이에 사용되는 기재의 장점으로, (i) 다양한 물질 선택성, (ii) 경제성, (iii) 공정의 용이성, (iv) 재현성, (v) 장시간 광안정성, 및 (vi) 대면적 균일성을 들 수 있다.

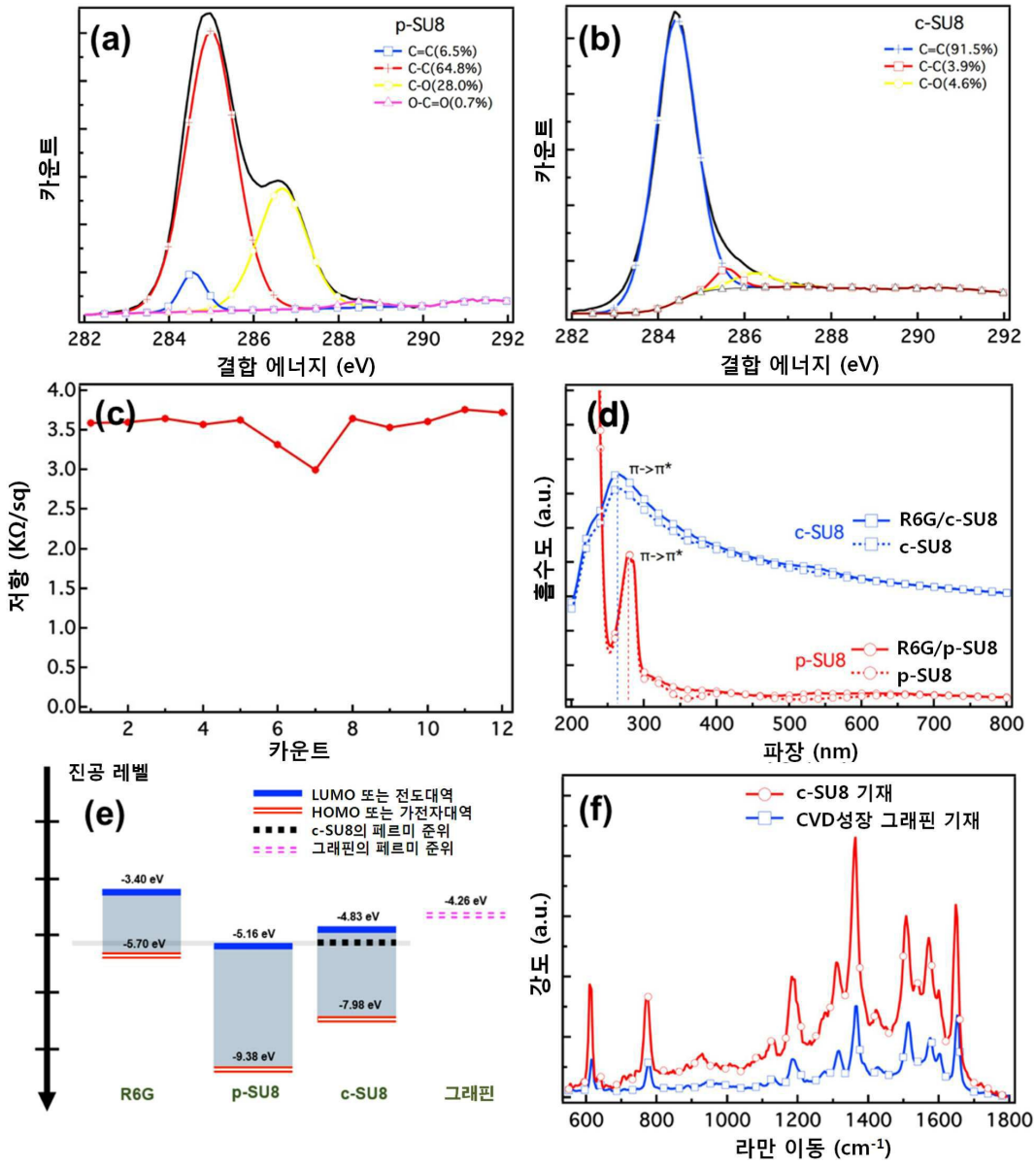
[0148] 또한, SU8과 같은 포토레지스트 필름을 이용할 경우 간편하게 직접 CERS 기재의 패턴화가 가능하므로, 특정 신호 인지가 요구되는 전자 소자, 센싱 및 진단 분야에 유용하다. 이에 따라, 고분자 전구체로부터 쉽게 얻을 수 있는 다양한 탄소계 물질을, CERS 활성 물질 플랫폼에서부터 화학/바이오분석 및 센서 분야까지 응용하여 사용할 수 있다.

도면

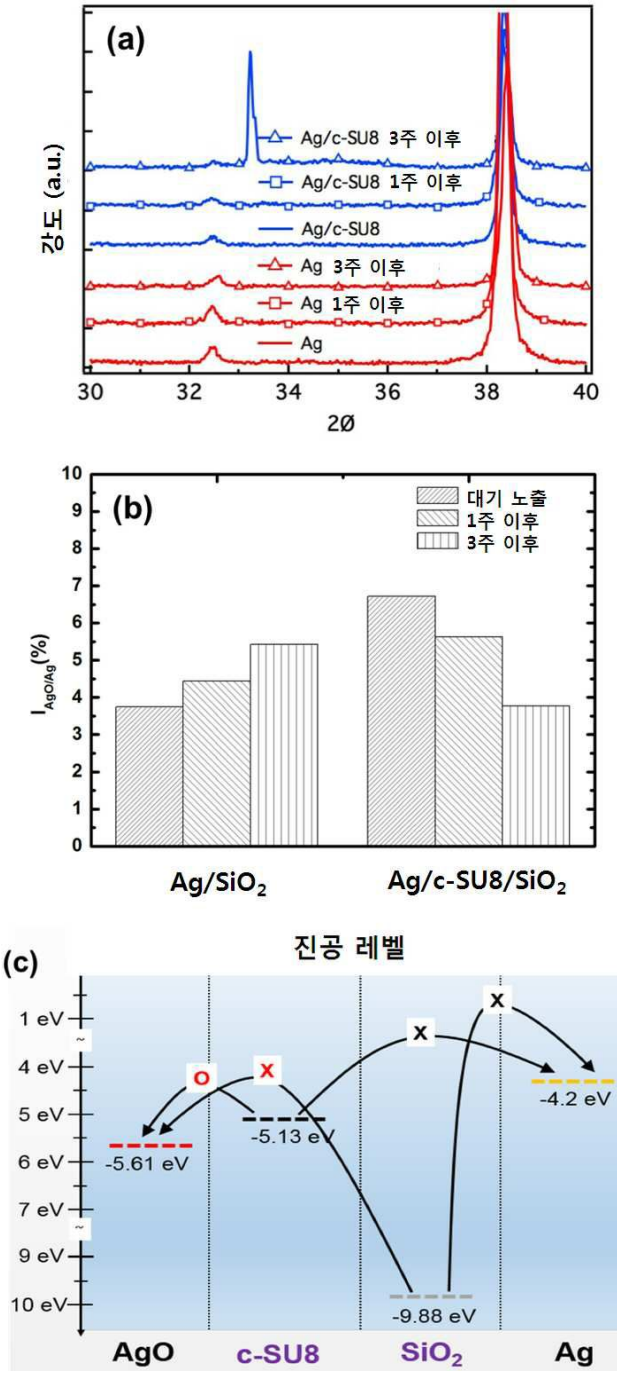
도면1


(a)
1000℃의 c-SU8 필름
SU8 필름
강도 (a.u.)
1200
1600
2000
2400
2800
3200
라만 이동 (cm-1)
(b)
R6G/c-SU8 필름
R6G/p-SU8 필름
강도 (a.u.)
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
라만 이동 (cm-1)

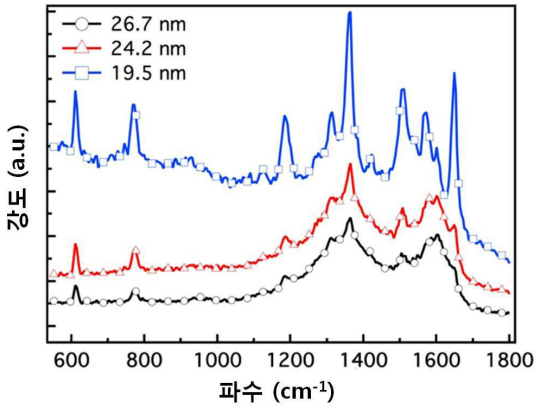
도면2

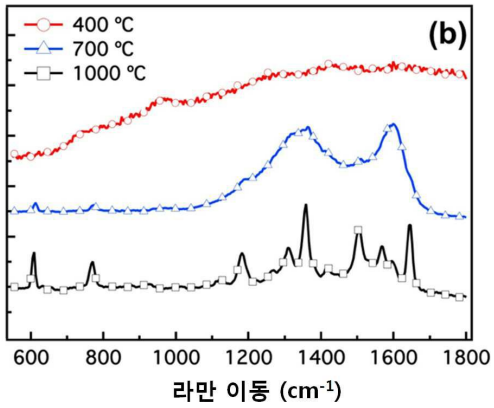

(a)
p-SU8
C=C(6.5%)
C-C(64.8%)
C-O(28.0%)
O-C=O(0.7%)
카운트
결합 에너지 (eV)
(b)
c-SU8
C=C(91.5%)
C-C(3.9%)
C-O(4.6%)
카운트
결합 에너지 (eV)
(c)
저항 (KΩ/sq)
카운트
(d)
π->π*
π->π*
c-SU8
R6G/c-SU8
c-SU8
p-SU8
R6G/p-SU8
p-SU8
흡수도 (a.u.)
파장 (nm)
진공 레벨
(e)
LUMO 또는 전도대역
HOMO 또는 가전자대역
c-SU8의 페르미 준위
그래핀의 페르미 준위
-3.40 eV
-5.70 eV
-5.16 eV
-9.38 eV
-4.83 eV
-7.98 eV
-4.26 eV
R6G
p-SU8
c-SU8
그래핀
(f)
c-SU8 기재
CVD성장 그래핀 기재
강도 (a.u.)
라만 이동 (cm-1)

도면3


(a)
Ag/c-SU8 3주 이후
Ag/c-SU8 1주 이후
Ag/c-SU8
Ag 3주 이후
Ag 1주 이후
Ag
강도 (a.u.)
30
32
34
36
38
40
2Ø
(b)
대기 노출
1주 이후
3주 이후
$I_{AgO/Ag}$(%)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Ag/SiO2
Ag/c-SU8/SiO2
(c)
진공 레벨
1 eV
4 eV
5 eV
6 eV
7 eV
9 eV
10 eV
O
X
X
X
-5.61 eV
-5.13 eV
-9.88 eV
-4.2 eV
AgO
c-SU8
SiO2
Ag

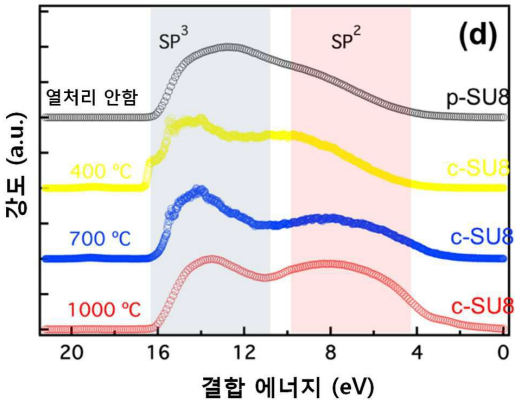
도면4



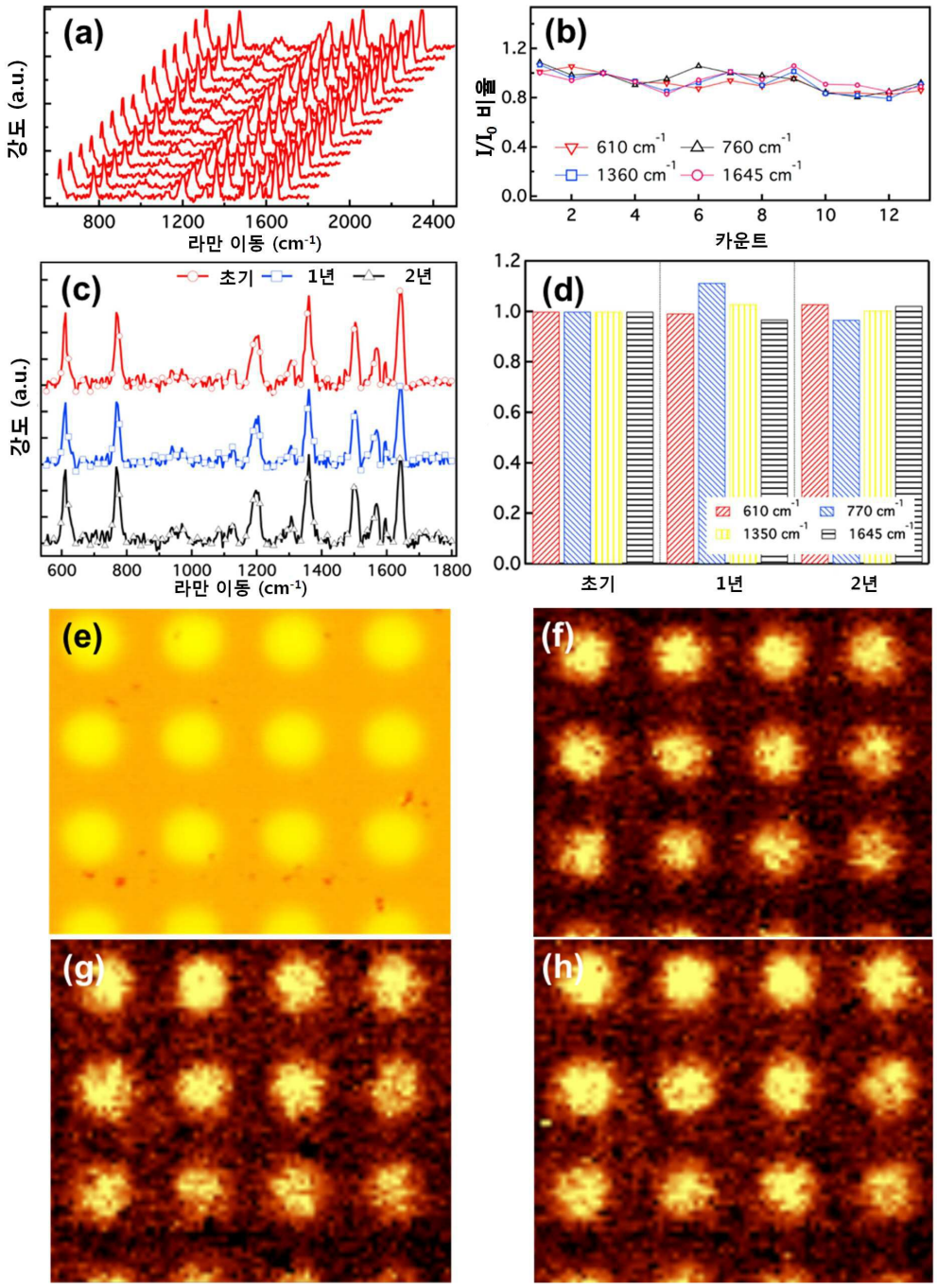


(c)

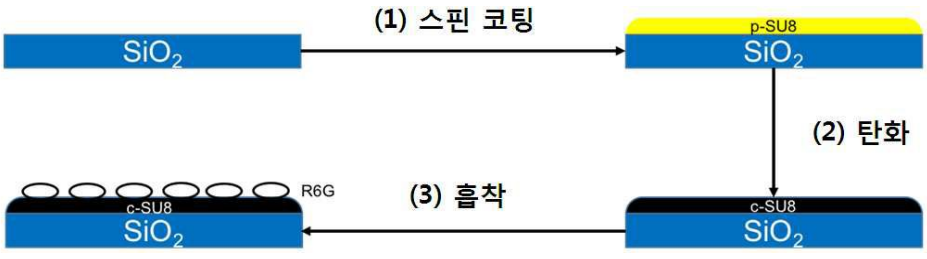
R.P.M	두께	E_{gap}(eV)
1000	26.7 nm	3.66
2000	24.2 nm	3.41
3000	19.5 nm	3.37



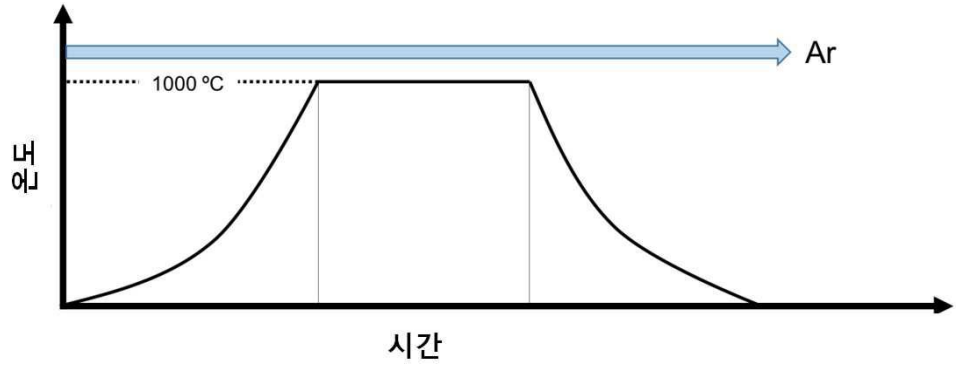
도면5


(a)
강도 (a.u.)
라만 이동 (cm-1)
(b)
I/I0 비율
610 cm-1
760 cm-1
1360 cm-1
1645 cm-1
카운트
(c)
초기
1년
2년
강도 (a.u.)
라만 이동 (cm-1)
(d)
610 cm-1
770 cm-1
1350 cm-1
1645 cm-1
초기
1년
2년
(e)
(f)
(g)
(h)

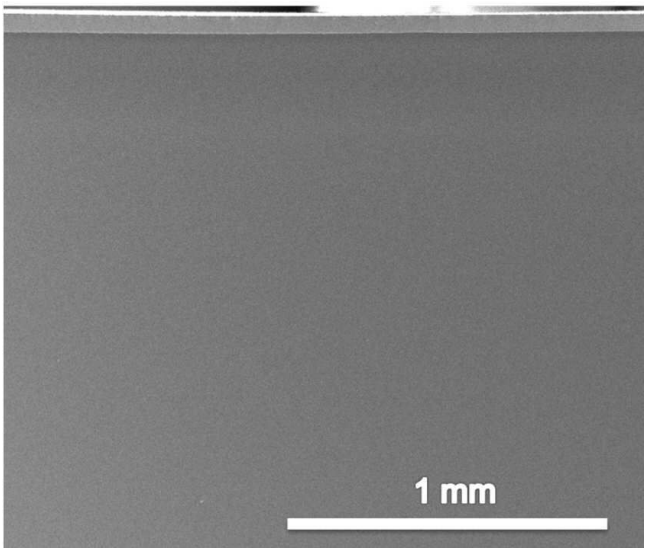
도면6


(1) 스핀 코팅
SiO2
p-SU8
SiO2
(2) 탄화
R6G
c-SU8
SiO2
(3) 흡착
c-SU8
SiO2

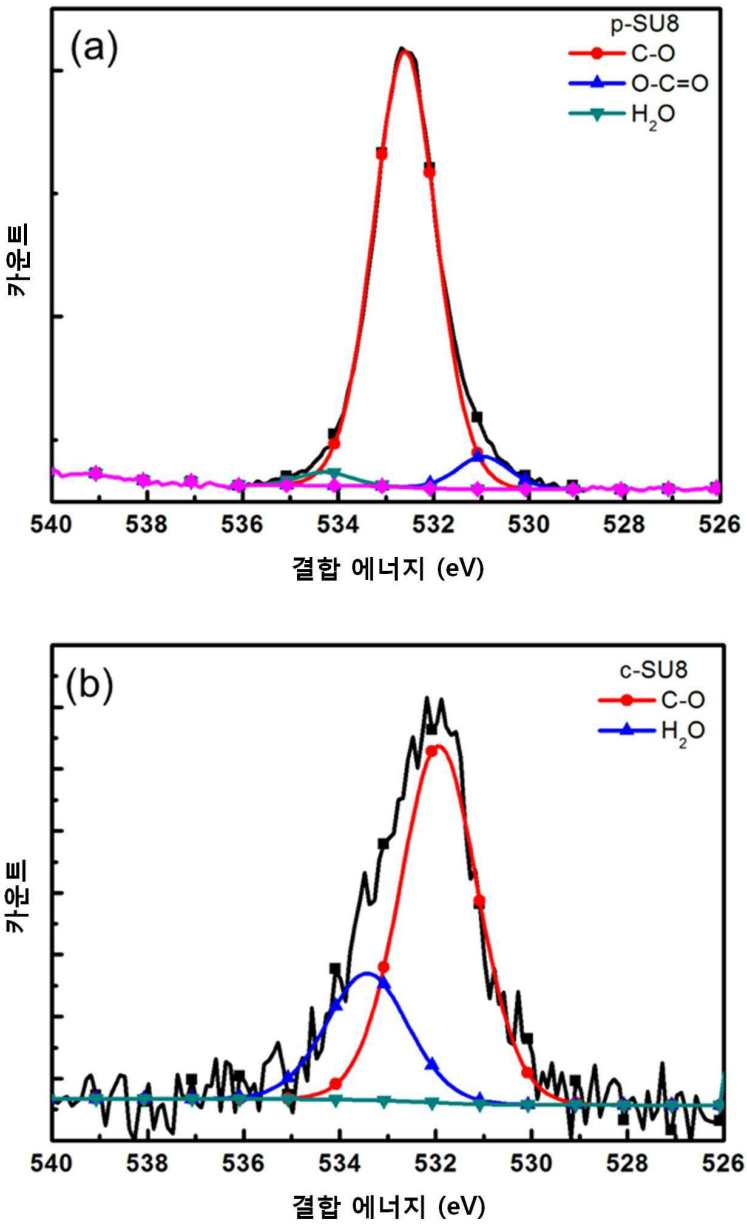
도면7



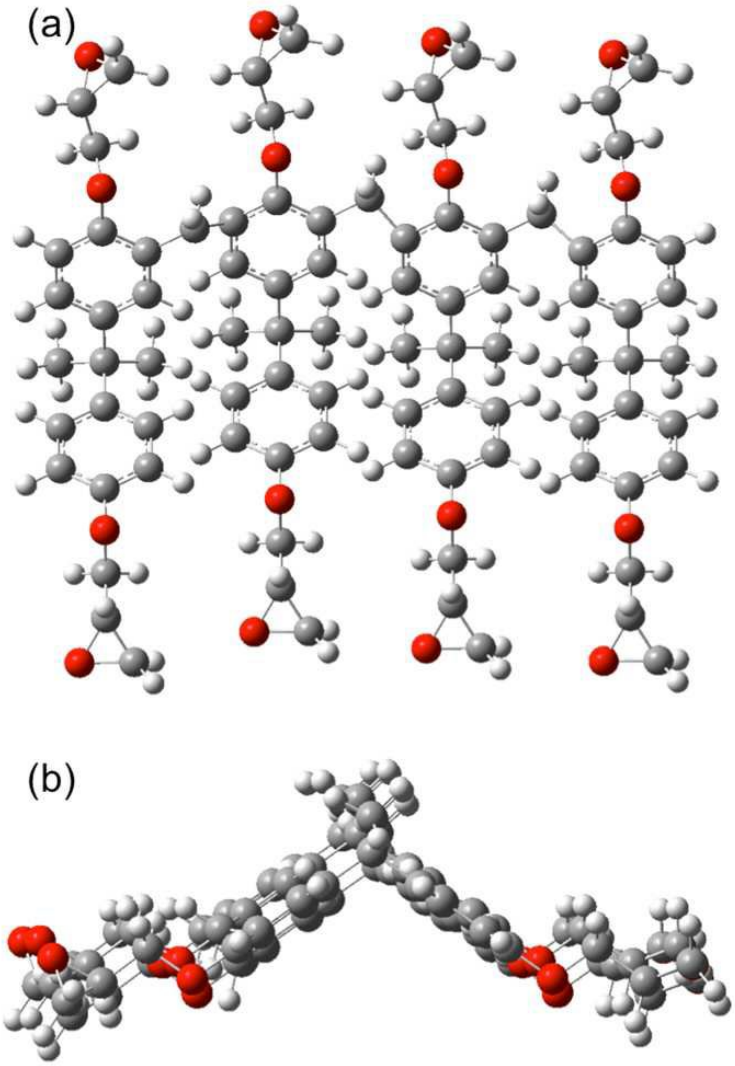
도면8



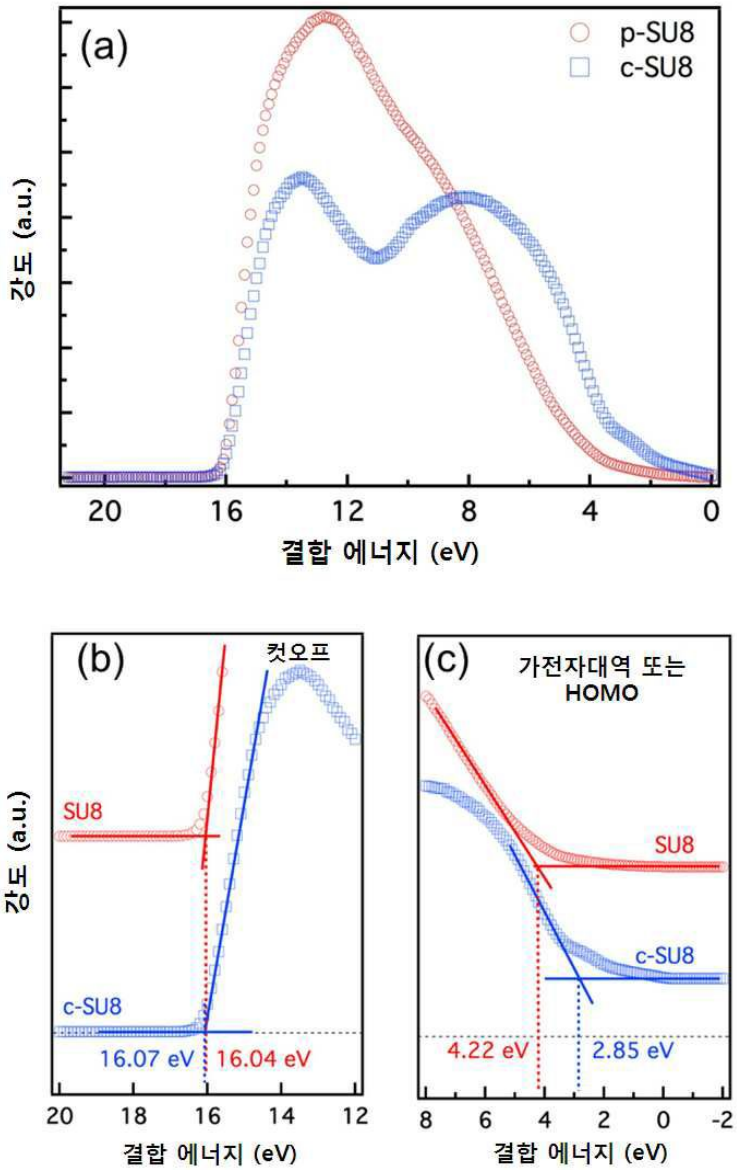
도면9


(a)
p-SU8
C-O
O-C=O
H2O
카운트
540
538
536
534
532
530
528
526
결합 에너지 (eV)
(b)
c-SU8
C-O
H2O
카운트
540
538
536
534
532
530
528
526
결합 에너지 (eV)

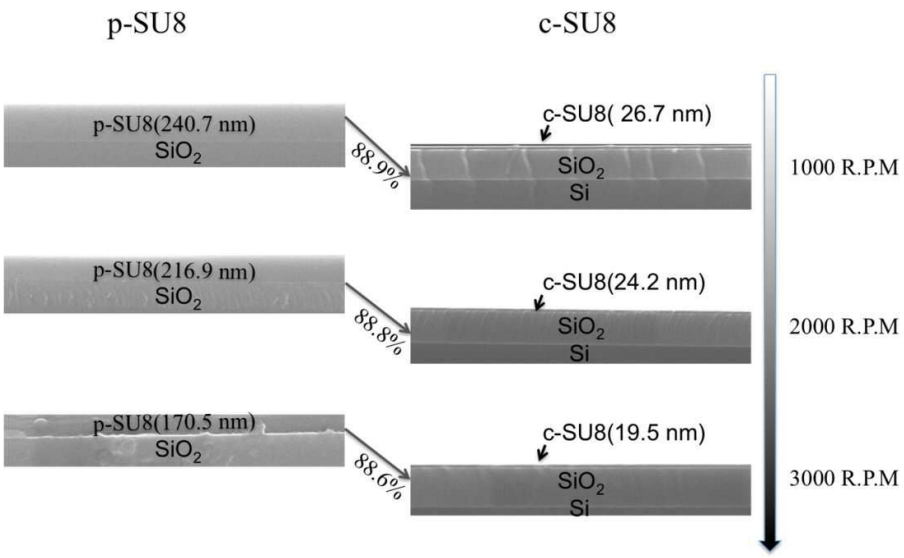
도면10



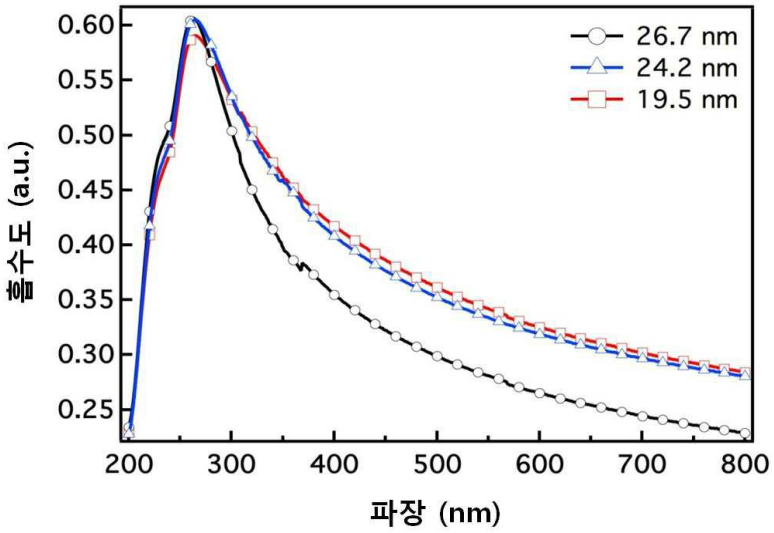
도면11


(a)
p-SU8
c-SU8
강도 (a.u.)
20
16
12
8
4
0
결합 에너지 (eV)
(b)
컷오프
SU8
c-SU8
16.07 eV
16.04 eV
20
18
16
14
12
결합 에너지 (eV)
(c)
가전자대역 또는
HOMO
SU8
c-SU8
4.22 eV
2.85 eV
8
6
4
2
0
-2
결합 에너지 (eV)

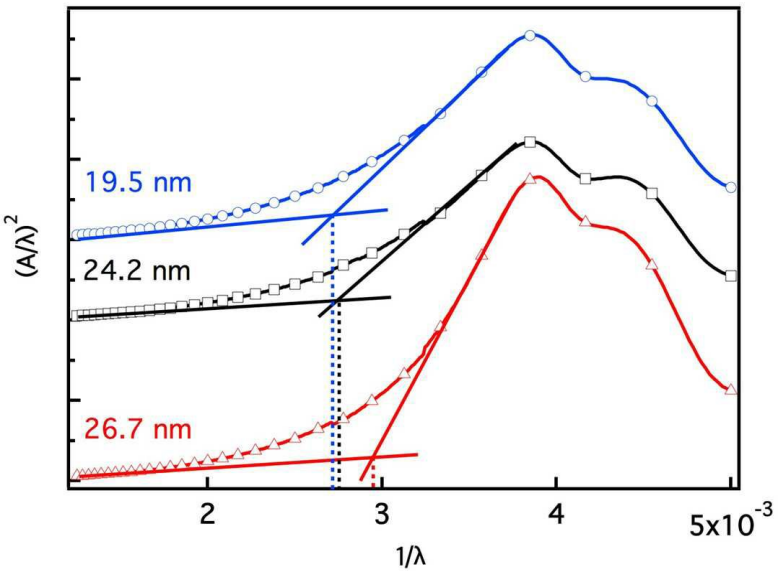
도면12


p-SU8
c-SU8
p-SU8(240.7 nm)
SiO2
88.9%
c-SU8(26.7 nm)
SiO2
Si
1000 R.P.M
p-SU8(216.9 nm)
SiO2
88.8%
c-SU8(24.2 nm)
SiO2
Si
2000 R.P.M
p-SU8(170.5 nm)
SiO2
88.6%
c-SU8(19.5 nm)
SiO2
Si
3000 R.P.M

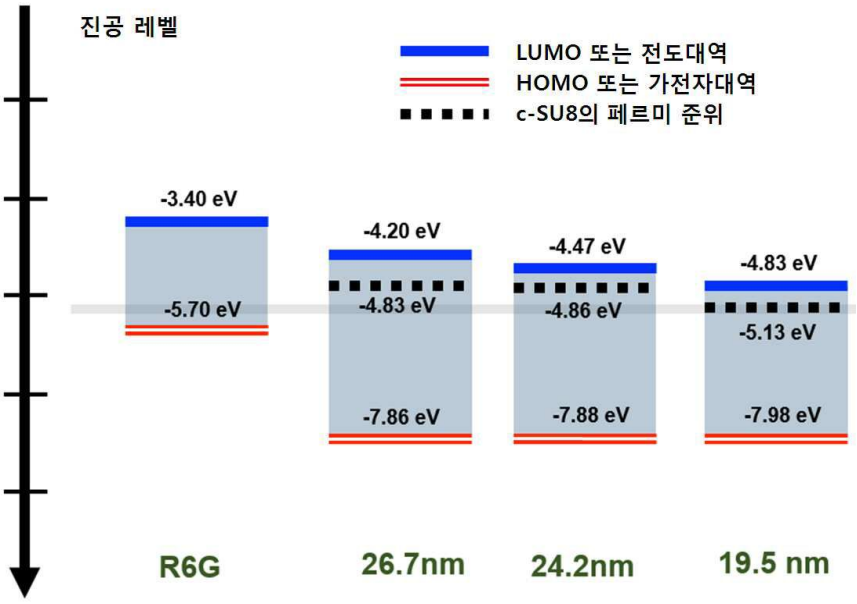
도면13


0.60
0.55
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
흡수도 (a.u.)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)
26.7 nm
24.2 nm
19.5 nm

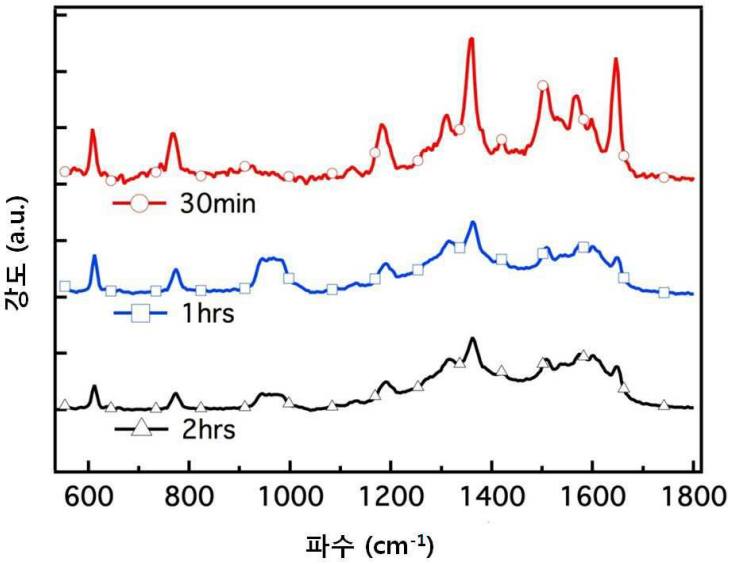
도면14


19.5 nm
24.2 nm
26.7 nm
(A/λ)²
2
3
4
5x10⁻³
1/λ

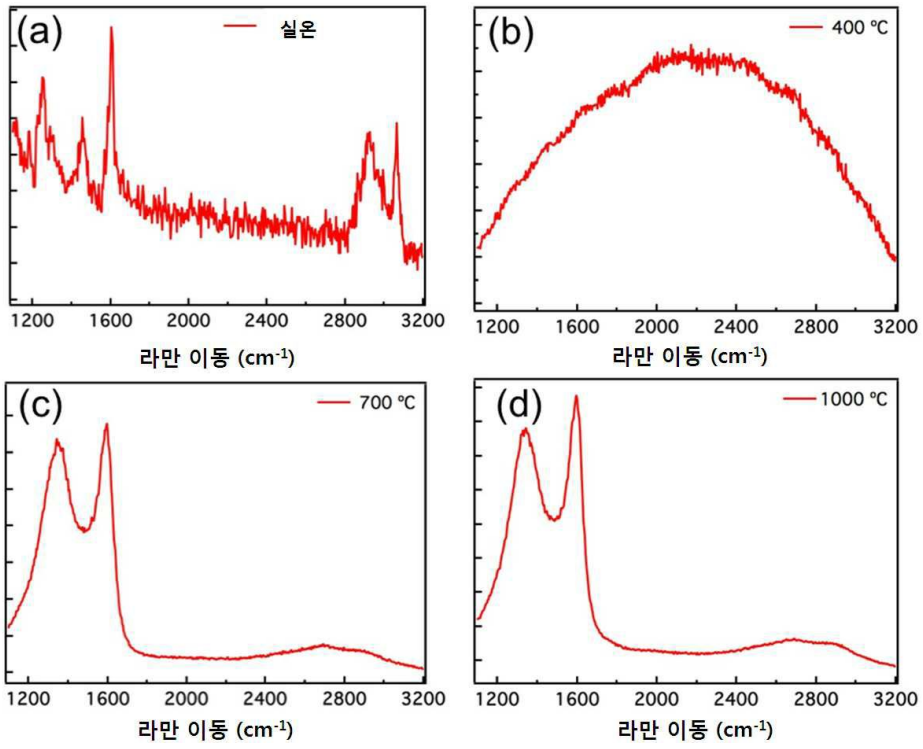
도면15


진공 레벨
LUMO 또는 전도대역
HOMO 또는 가전자대역
c-SU8의 페르미 준위
-3.40 eV
-5.70 eV
-4.20 eV
-4.83 eV
-7.86 eV
-4.47 eV
-4.86 eV
-7.88 eV
-4.83 eV
-5.13 eV
-7.98 eV
R6G
26.7nm
24.2nm
19.5 nm

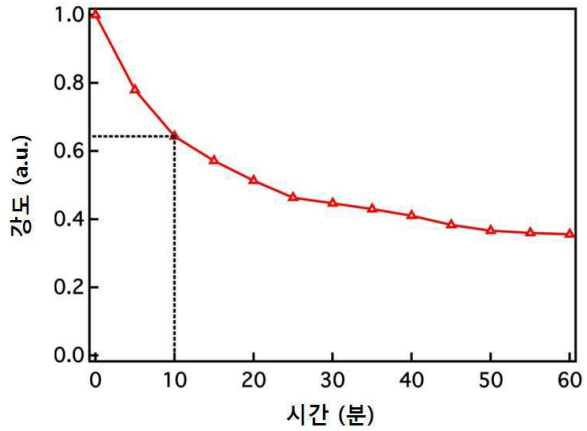
도면16


30min
1hrs
2hrs
강도 (a.u.)
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
파수 (cm-1)

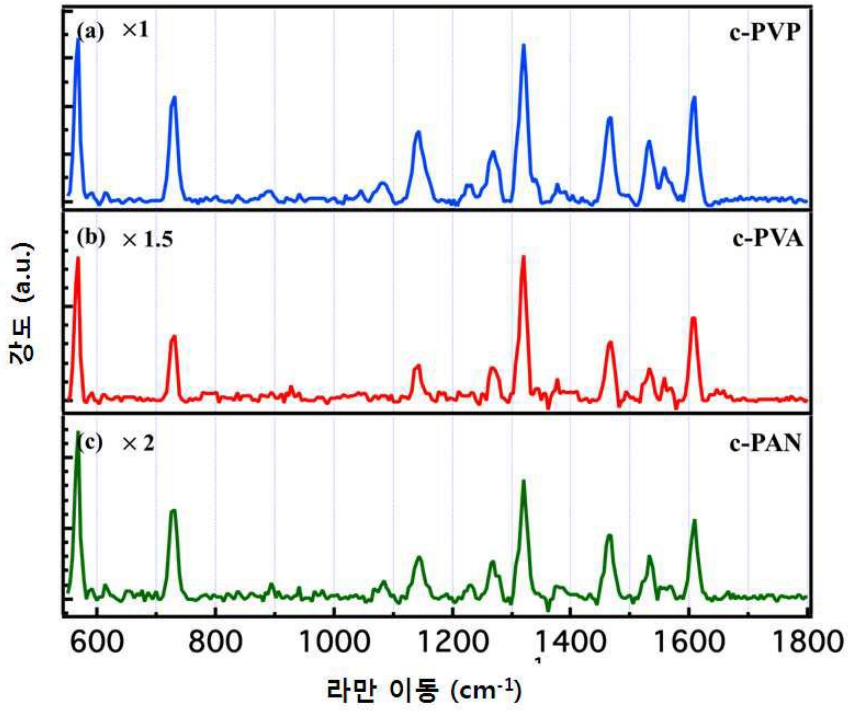
도면17

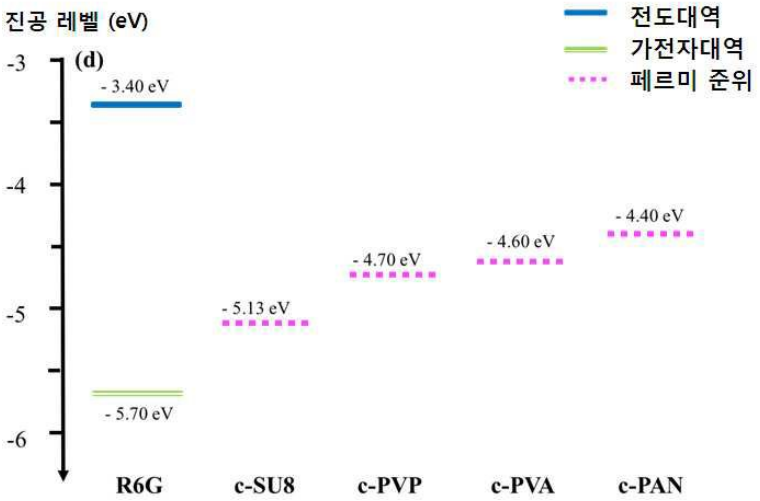

(a)
실온
(b)
400 ℃
(c)
700 ℃
(d)
1000 ℃
1200
1600
2000
2400
2800
3200
라만 이동 (cm-1)

도면18

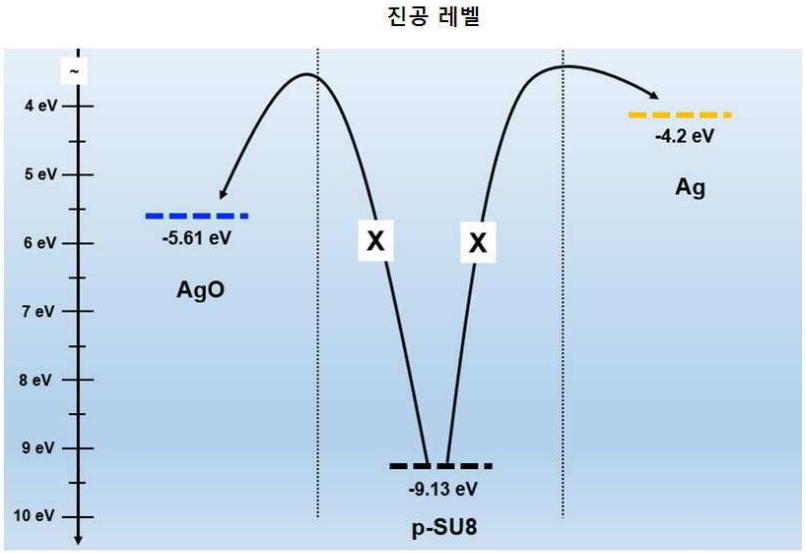

1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
강도 (a.u.)
0
10
20
30
40
50
60
시간 (분)

도면19

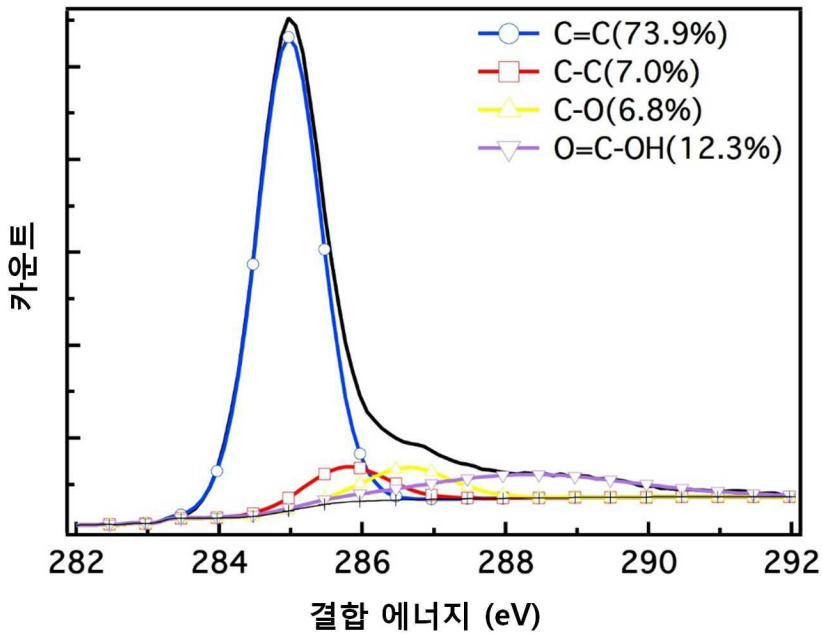

(a) ×1
c-PVP
(b) × 1.5
c-PVA
(c) × 2
c-PAN
강도 (a.u.)
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
라만 이동 (cm-1)


진공 레벨 (eV)
전도대역
가전자대역
페르미 준위
(d)
-3
-4
-5
-6
- 3.40 eV
- 5.70 eV
- 5.13 eV
- 4.70 eV
- 4.60 eV
- 4.40 eV
R6G
c-SU8
c-PVP
c-PVA
c-PAN

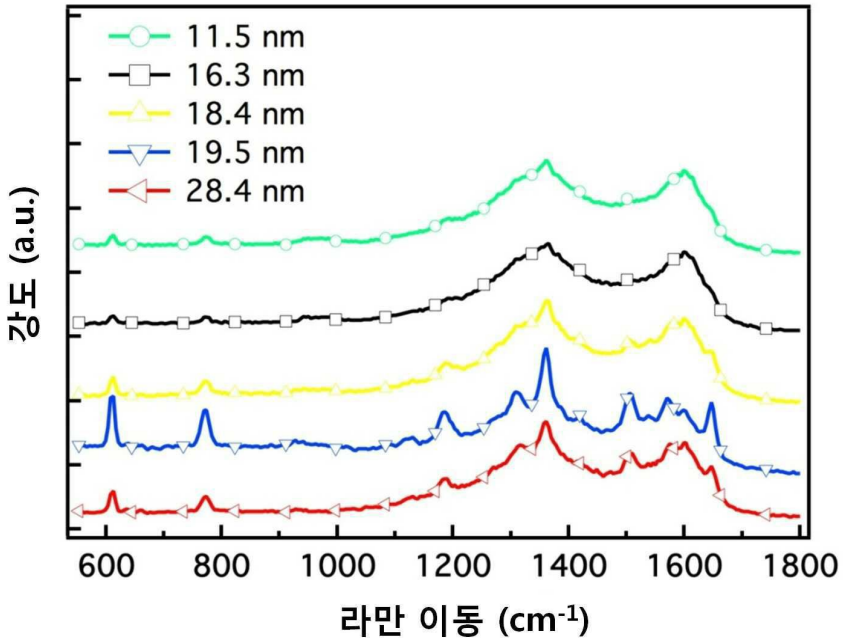
도면20


진공 레벨
4 eV
5 eV
6 eV
7 eV
8 eV
9 eV
10 eV
-5.61 eV
AgO
X
X
-9.13 eV
p-SU8
-4.2 eV
Ag

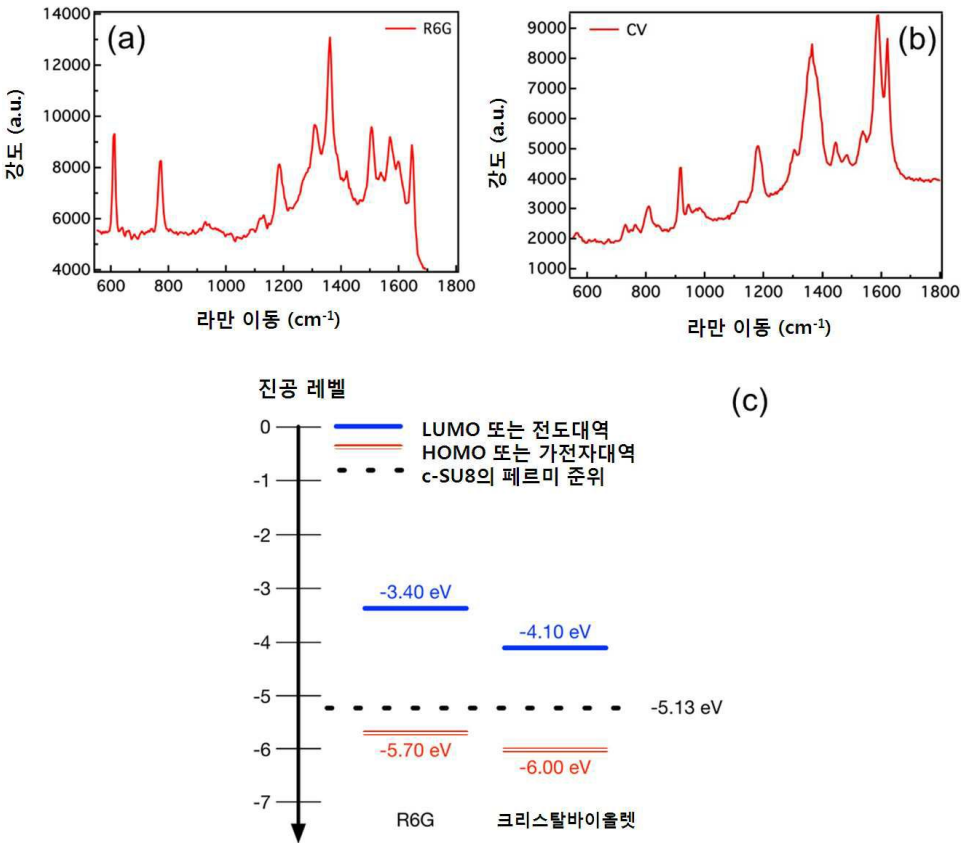
도면21


C=C(73.9%)
C-C(7.0%)
C-O(6.8%)
O=C-OH(12.3%)
카운트
282
284
286
288
290
292
결합 에너지 (eV)

도면22


11.5 nm
16.3 nm
18.4 nm
19.5 nm
28.4 nm
강도 (a.u.)
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
라만 이동 (cm-1)

도면23


(a)
R6G
강도 (a.u.)
라만 이동 (cm-1)
(b)
CV
강도 (a.u.)
라만 이동 (cm-1)
(c)
진공 레벨
LUMO 또는 전도대역
HOMO 또는 가전자대역
c-SU8의 페르미 준위
-3.40 eV
-4.10 eV
-5.13 eV
-5.70 eV
-6.00 eV
R6G
크리스탈바이올렛

도면24

