



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월27일

(11) 등록번호 10-2344189

(24) 등록일자 2021년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01J 49/04 (2006.01) H01J 49/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01J 49/0418 (2013.01)

G01N 1/28 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0144557

(22) 출원일자 2019년11월12일

심사청구일자 2019년11월12일

(65) 공개번호 10-2021-0057599

(43) 공개일자 2021년05월21일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020190083598 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

변재철

서울특별시 서초구 잠원로 46-38, 101동 301호(잠원동, 브라운스톤잠원)

(74) 대리인

남건필, 박중수, 정지향, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 16 항

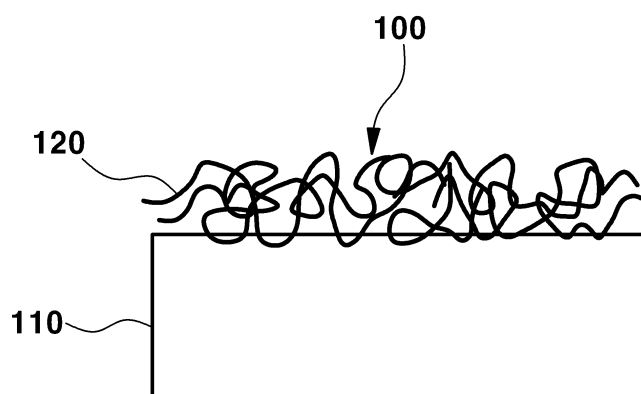
심사관 : 이별섭

(54) 발명의 명칭 샘플 플레이트 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 샘플 플레이트 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플 플레이트는, 기관, 상기 기관 상에 형성되고, 복수 개의 층들을 갖는 층상 구조를 포함하는 금속 산화물을 포함하며, 피분석 샘플의 이온과 결합하여 어덕트를 형성하는 반응성 금속 이온이 상기 복수 개의 층들 사이에 배치된 광반응 촉매층을 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 27/62 (2021.01)

H01J 49/40 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

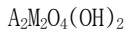
기관;

상기 기관 상에 형성되고, 복수 개의 층들을 갖는 층상 구조를 갖는 제1 부분과 아나타제(anatase) 결정 구조를 갖는 제2 부분을 포함하는 금속 산화물을 포함하며, 피분석 샘플의 이온과 결합하여 어덕트를 형성하는 반응성 금속 이온이 상기 제1 부분의 복수 개의 층들 사이에 배치된 광반응 촉매층; 및

상기 광반응 촉매층 상에 형성되고, 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 철(Fe), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 코발트(Co), 로듐(Rh) 및 루테튬(Ru)으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 형성된 나노섬(nano island) 또는 나노입자(nano particle)를 구비하는 금속 나노 구조를 포함하고,

상기 층상 구조의 제1 부분은 하기 화학식 1의 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 샘플 플레이트:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, A는 상기 반응성 금속 이온을 나타내고, M은 상기 금속산화물의 금속 이온을 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 기관은 상기 금속 산화물의 금속을 포함하는 샘플 플레이트.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물의 밴드 갭은 2.5 eV 내지 3.5 eV의 범위 내인 샘플 플레이트.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물은 표면에 양쪽성을 갖는 수산화기를 포함하여 상기 피분석 샘플의 양이온 또는 상기 피분석 샘플의 음이온을 형성하는 샘플 플레이트.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물의 금속은 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 주석(Sn), 텅스텐(W), 아연(Zn), 바나듐(V), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 철(Fe) 또는 이들의 조합인 샘플 플레이트.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 광반응 촉매층의 두께는 0.3 μm 내지 5 μm 의 범위 내인 샘플 플레이트.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물은 나노선 구조, 와이어 구조, 침상 구조, 막대 구조, 기둥 구조 또는 이들의 조합인 샘플 플레이트.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 반응성 금속 이온은 칼슘(K) 이온, 나트륨(Na) 이온 또는 이들의 조합인 샘플 플레이트.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 반응성 금속 이온은 나트륨(Na) 이온인 샘플 플레이트.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물은 아나타제(anatase) 구조 및 루타일(rutile) 구조 또는 이들의 조합을 더 포함하는 샘플 플레이트.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 샘플 플레이트는 매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화(matrix assisted laser desorption/ionization; MALDI)에 사용되는 샘플 플레이트.

청구항 12

광반응 촉매층을 구성하는 금속 원자를 포함하는 기판을 준비하는 단계;

상기 기판의 표면을 피분석 샘플의 이온과 결합하여 어덕트를 형성하는 반응성 금속 이온을 포함하는 반응 용액으로 부식시켜 상기 기판의 표면에 복수개의 층들을 갖는 층상 구조를 갖고 반응성 금속 이온이 상기 복수 개의 층들 사이에 배치된 금속 산화물을 형성하는 단계;

상기 금속산화물을 알코올 또는 증류수를 포함하는 세정액에 노출시켜, 상기 층상 구조의 제1 부분에 배치된 반응성 금속 이온은 잔존시키면서 이와 다른 제2 부분에 배치된 반응성 금속 이온은 수소 이온으로 치환시키는 단계; 및

상기 기판을 열처리하여 상기 금속 산화물 중 상기 제1 부분은 상기 층상 구조를 유지시키고 상기 제2 부분은 아나타제 결정상으로 변화시켜, 광반응 촉매층을 형성하는 단계; 및

습식 코팅법 또는 기상 증착법을 통하여 상기 광반응 촉매층 상에 금속 나노 구조를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 금속 나노 구조는 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 철(Fe), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 코발트(Co), 백금(Pt), 금(Au), 로듐(Rh) 및 루테튬(Ru)으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 형성된, 샘플 플레이트의 제조 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 반응 용액은 KOH, NaOH 또는 이들의 조합인 샘플 플레이트의 제조 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 반응 용액은 NaOH인 샘플 플레이트의 제조 방법.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 반응 용액의 농도는 2M 내지 20 M인 샘플 플레이트의 제조 방법.

청구항 17

제 12 항에 있어서,

상기 열처리의 온도는 200 ℃ 내지 1,200 ℃의 범위 내인 샘플 플레이트의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 피분석 샘플의 질량 분석 기술에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 샘플 플레이트 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 질량 분석 장치는 분석 대상 화합물의 질량을 측정하는 분석 기기로서 상기 분석 대상 화합물을 하 전시켜 이온화한 후 질량 대 전하량(mass-to-charge: m/z)을 측정하여 화합물의 분자량을 결정한다. 상기 분석 대상 화합물을 이온화하는 방법으로는 전자빔을 이용하는 전자기온화법, 고속의 원자를 충돌시키는 방법, 레이저를 이용하는 방법 및 시료를 전기장 속에서 분사하는 방법등이 알려져 있다.

[0003] 대표적인 질량 분석 장치로서 말디툼 질량 분석 장치(MALDI-TOF MS Apparatus: Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight Mass Spectroscopy)는 피분석 샘플의 이온화를 돕는 유기 매트릭스를 상기 샘플과 혼합하여 상기 분석 장치의 타겟에 배치한 후, 레이저를 상기 피분석 샘플에 조사하면 상기 피분석 샘플이 유기 매트릭스의 도움을 받아 쉽게 이온화되는 성질을 이용하여 질량 분석을 수행한다. 말디툼 질량 분석 방법은 이온화시 분석하고자 하는 화합물이 조각나는 현상을 크게 줄일 수 있는 이점이 있다. 단백질 및 핵산과 같은 분자량이 큰 생화학 물질의 질량 분석에는 레이저를 이용하는 말디툼 질량 분석법이 효과적이어서 말디툼 질량 분석기가 최근 활발히 적용되고 있다. 일반적으로 상기 말디툼 질량 분석법의 경우 피분석 샘플을 이온화하는 경우 피분석 샘플의 이온이 가지는 전하수 (valent number)는 +1 혹은 +2이므로 이온화 전 샘플 분자의 분자량을 측정하는데 용이한 방법이다.

[0004] 그러나, 상기 말디툼 질량 분석 방법은 유기 매트릭스를 사용하여 상기 피분석 샘플을 이온화시키므로 상기 피분석 샘플의 종류에 따라서 각각 다른 유기 매트릭스 물질을 결정해야 하는 단점이 있다. 또한, 통상적으로 사용되는 유기 매트릭스 물질은 수백 Da 정도의 분자량을 가지는데, 피분석 샘플의 분자량이 상기 유기 매트릭스 물질의 분자량과 유사하거나 작은 경우 유기 매트릭스 분해물이 질량 분석 스펙트럼의 질량 피크에 반영되기 때문에, 수백 Da 수준의 피분석 샘플을 대상으로 하는 질량 분석에는 사용하기 어려운 한계를 갖는다.

[0005] 분석 가능한 질량의 범위를 확장하기 위해서는 큰 분자량의 피분석 샘플 뿐만 아니라, 펩토몰 수준의 피분석 샘플에 대해서도 높은 감도를 갖는 것이 바람직하다. 상기 감도는 피분석 샘플의 이온화 효율과 연관성이 있다. 예를 들면, 상기 이온화 효율이 낮은 경우, 질량 분석 결과로 나타나는 피크의 크기가 작아 질량 분석의 정확도가 낮아질 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 질량 분석 시, 매트릭스의 분해 물질로 인한 질량 분석 노이즈가 감소될 수 있으며, 피분석 샘플의 이온화 효율이 높아 질량 분석 피크의 크기를 증가시킬 수 있는 샘플 플레이트를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 전술한 이점을 갖는 샘플 플레이트를 고수율로 용이하게 제조할 수 있는 샘플 플레이트의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 샘플 플레이트는, 기관 및 상기 기관 상에 형성되고, 복수 개의 층들을 갖는 층상 구조를 포함하는 금속 산화물을 포함하며, 피분석 샘플의 이온과 결합하여 어덕트를 형성하는 반응성 금속 이온이 상기 복수 개의 층들 사이에 배치된 광반응 촉매층을 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 기관은 상기 금속 산화물의 금속을 포함할 수 있다. 또 다른 실시예에서, 상기 금속 산화물의 밴드 갭은 2.5 eV 내지 3.5 eV의 범위 내일 수 있다.
- [0009] 일 실시예에서, 상기 금속 산화물은 표면에 양쪽성을 갖는 수산화기를 포함하여 상기 피분석 샘플의 양이온 또는 상기 피분석 샘플의 음이온을 형성할 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 금속 산화물의 금속은 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 주석(Sn), 텅스텐(W), 아연(Zn), 바나듐(V), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 철(Fe) 또는 이들의 조합일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 상기 광반응 촉매층의 두께는 0.3 μm 내지 5 μm 의 범위 내일 수 있다.
- [0010] 일 실시예에서, 상기 금속 산화물은 나노선 구조, 와이어 구조, 침상 구조, 막대 구조, 기둥 구조 또는 이들의 조합일 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 반응성 금속 이온은 칼륨(K) 이온, 나트륨(Na) 이온 또는 이들의 조합일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 상기 반응성 금속 이온은 나트륨(Na) 이온일 수 있다. 선택적으로, 상기 금속 산화물은 아나타제(anatase) 구조 및 루타일(rutile) 구조 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.
- [0011] 일 실시예에서, 상기 샘플 플레이트는 매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화(matrix assisted laser desorption/ionization; MALDI)에 사용될 수 있다.
- [0012] 상기의 과제를 해결하기 위한 다른 실시예에 따른 광반응 촉매층을 구성하는 금속 원자를 포함하는 기관을 준비하는 단계 및 상기 기관의 표면을 피분석 샘플의 이온과 결합하여 어덕트를 형성하는 반응성 금속 이온을 포함하는 반응 용액에 노출시켜 상기 기관의 표면을 부식시켜 복수 개의 층들을 갖는 층상 구조를 포함하는 금속 산화물을 포함하며, 반응성 금속 이온이 상기 복수 개의 층들 사이에 배치된 광반응 촉매층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 광반응 촉매층을 형성하는 단계는, 상기 기관을 세정액에 노출시켜 세정하는 단계 및 상기 기관을 열처리하여 상기 금속 산화물 중 일부를 루타일 구조, 아나타제 구조 또는 이들의 조합으로 변화시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0013] 일 실시예에서, 상기 반응 용액은 KOH, NaOH 또는 이들의 조합일 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 반응 용액은 NaOH일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 상기 반응 용액의 농도는 2M 내지 20 M일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 상기 열처리의 온도는 200 $^{\circ}\text{C}$ 내지 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위 내일 수 있다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속 기관 상에 복수 개의 층들을 갖는 층상 구조를 포함하는 금속 산화물을 포함하며, 피분석 샘플의 이온과 결합하여 어덕트를 형성하는 반응성 금속 이온이 상기 복수 개의 층들 사이에 배치된 광반응 촉매층이 형성됨으로써 상기 반응성 금속 이온의 높은 이온친화도에 의해 상기 반응성 금속 이온과 상기 피분석 샘플의 이온이 용이하게 결합되어 상기 어덕트의 농도가 증가하여 질량 분석 결과의 질량 피크의 크기가 증가할 수 있는 샘플 플레이트를 제공할 수 있다.
- [0015] 또한, 유기 매트릭스가 아닌 금속 산화물로 형성된 광반응 촉매층을 포함함으로써, 다양한 종류의 피분석 샘플에 적용 가능하여 가용성이 높고, 상기 샘플 플레이트의 일부가 이온화되더라도 상기 피분석 샘플의 질량 분석 결과에 노이즈로 작용하지 않아 신뢰도가 향상될 수 있는 샘플 플레이트를 제공할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 금속 기관의 표면을 피분석 샘플의 이온과 결합하여 어덕트를 형성하는 반응성 금속 이온을 포함하는 반응 용액에 노출시켜 상기 금속 기관의 표면을 부식시켜 상기 반응성 금속 이온을 포함하는 광반응 촉매층을 형성함으로써 전술한 이점을 갖는 샘플 플레이트를 용이하게 제조할 수 있는 샘플 플레이트의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플 플레이트를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플 플레이트의 원자 현미경(atomic force microscope; AFM) 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플 플레이트의 제조 방법의 순서도이다.

도 4a는 본 발명의 일 실시예에 따른 광반응 촉매층의 x-선 회절 분석(XRD) 그래프이며, 도 4b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 광반응 촉매층의 x-선 회절 분석(XRD) 그래프이다.

도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따른 피분석 샘플들의 음(-)이온 모드 말디툼 질량 분석 그래프이며, 도 5b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 피분석 샘플들의 양(+)이온 모드 말디툼 질량 분석 그래프이다.

도 6a는 본 발명의 일 실시예에 따른 피분석 샘플들의 음(-)이온 모드 말디툼 질량 분석 그래프이며, 도 6b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 피분석 샘플들의 양(+)이온 모드 말디툼 질량 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0019] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.
- [0020] 또한, 도면에서 각 층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이며, 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0021] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0022] 또한, 어떤 층이 다른 층 상에 형성 또는 배치되어 있다고 하는 경우에는, 이들 층 사이에 중간층이 형성되거나 배치될 수 있다. 이와 유사하게, 어떤 재료가 다른 재료에 인접한다고 하는 경우에도 이들 재료를 사이에 중간 재료가 있을 수 있다. 반대로, 층 또는 재료가 다른 층 또는 재료 상에 "바로" 또는 "직접" 형성되거나 배치된다고 하는 경우 또는 다른 층 또는 재료에 "바로" 또는 "직접" 인접 또는 접촉된다고 하는 경우에는, 이들 재료 또는 층들 사이에 중간 재료 또는 층이 없다는 것을 이해하여야 한다.
- [0023] 이하, 본 발명의 실시예들은 본 발명의 이상적인 실시예들을 개략적으로 도시하는 도면들을 참조하여 설명한다. 도면들에 있어서, 예를 들면, 부재들의 크기와 형상은 설명의 편의와 명확성을 위하여 과장될 수 있으며, 실제 구현시, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예는 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니 된다.
- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플 플레이트(100)를 나타낸 도면이다.
- [0025] 도 1을 참조하면, 일 실시예에 따른 샘플 플레이트(100)는 기판(110) 및 기판(110) 상에 형성되는 광반응 촉매층(120)을 포함할 수 있다. 예를 들면, 기판(110)은 티타늄 플레이트(Ti plate)를 연마하여 제공되는 티타늄 기판(110)일 수 있다. 다른 실시예에서, 기판(110)은 탄탈륨(Ta), 주석(Sn), 텅스텐(W), 아연(Zn), 바나듐(V), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 철(Fe, 스테인레스 스틸) 또는 이들의 합금을 포함하는 기판(110)일 수 있다. 전술한 물질들은 비제한적인 예시이며, 상기 피분석 샘플을 분해시키거나 상기 피분석 샘플과 반응하지 않으면서 상기 피분석 샘플의 이온화를 촉진할 수 있는 모든 종류의 물질들이 적용될 수 있다.
- [0026] 일 실시예에서, 기판(110) 상에 탄탈륨(Ta), 주석(Sn), 텅스텐(W), 아연(Zn), 바나듐(V), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 철(Fe, 스테인레스 스틸) 또는 이들의 합금을 포함하는 금속 층이 추가적으로 형성될 수도 있다.
- [0027] 다른 실시예에서, 기판(110)은 광반응 촉매층(120)을 구성하는 금속 산화물(MO)의 금속을 포함할 수 있다. 기판(110)은 그 일부 또는 전부가 광반응 촉매층(120)을 구성하는 금속 원자를 포함할 수 있다. 이 경우, 기판(110)의 표면으로부터 직접 반응층을 형성하여 광반응 촉매층(120)을 형성할 수 있다. 예를 들면, 광반응 촉매층(120)이 금속 산화물(MO)을 포함하는 경우, 기판(110)의 표면 또는 전체가 금속 산화물(도 3의 MO)의 금속을 포함할 수 있으며, 이의 표면 일부를 산화시켜 광반응 촉매층(120)을 형성할 수 있다. 이와 관련하여서는 도 3을 참조하여 더욱 상세히 후술될 것이다.

- [0028] 일 실시예에서, 광반응 촉매층(120)은 금속 산화물(MO) 상에 또는 내부에 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 실리콘(Si), 저머늄(Ge), 및 갈륨(Ga) 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수도 있다. 이러한 불순물의 도핑은 피분석 샘플 광반응을 위한 광원의 주파수를 조절하는데 효과적일 수 있다.
- [0029] 다른 실시예에서는, 광반응 촉매층(120) 상에 금속 나노 구조를 형성할 수 있다. 상기 금속 나노 구조는 나노 섬, 나노선, 나노 입자 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 금속 나노 구조는 금속 나노 입자들이 분산된 서스펜션 용액 또는 도금법과 같은 습식 코팅법을 이용하여 광반응 촉매층(120) 상에 제공되거나, 화학기상 증착법, 원자층증착법, 스퍼터링, 레이저용착 또는 열용착과 같은 기상 증착법을 통하여 광반응 촉매층(120) 상에 제공될 수 있다. 또는, 소정 패턴을 갖는 마스크를 광반응 촉매층(120) 상에 덮고, 상기 마스크 상에서 금속 나노 입자들을 도포하여 금속 패턴을 형성할 수도 있다.
- [0030] 일 실시예에서, 상기 금속 나노 구조를 구성하는 금속은 광촉매 기능을 갖는 금속일 수 있다. 예를 들면, 상기 금속은 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 철(Fe), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 코발트(Co), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 로듐(Rh), 루테튬(Ru) 또는 이들의 조합일 수 있다. 전술한 금속들은 비제한적인 예시이며, 본 발명을 제한하지 않는다. 광촉매 기능을 가져 피분석 샘플의 이온화를 촉진시킬 수 있는 다양한 종류의 공지 기술들이 참조될 수 있다.
- [0031] 일 실시예에서, 광반응 촉매층(120)은 복수 개의 층들을 갖는 층상 구조(M01)일 수 있다. 광반응 촉매층(120)이 티타늄(Ti)을 포함하는 경우, 상기 복수 개의 층들은 티타늄 산화물(TiO₂)을 포함할 수 있다. 도 3에서 후술되는 광반응 촉매층(120)을 형성하는 단계에서, 광반응 촉매층(120)을 구성하는 금속 산화물(MO)이 티타늄 산화물인 경우, 반응 용액(RS)과의 반응에 의하여 상기 티타늄 산화물(TiO₂)의 티타늄-산소-티타늄(Ti-O-Ti) 결합이 파괴되어 상기 티타늄 산화물이 복수 개의 층을 갖는 층상 구조(도 3의 M01)를 가질 수 있다.
- [0032] 일 실시예에서, 금속 산화물(MO)은 광 에너지를 흡수하여 금속 산화물(MO) 내의 전자를 여기시키는 광 촉매일 수 있다. 광 에너지를 흡수하면, 금속 산화물(MO)의 전자-정공 쌍이 전자 및 정공으로 분리되어 상기 전자는 전도대(conduction band)로 여기되고, 상기 정공은 가전자대(valenceband)에 잔류한다. 상기 여기된 전자는 금속 산화물(MO) 표면에서 피분석 샘플의 이온화를 발생시킬 수 있다. 상기 광 에너지는, 가시광선, 라디오파, 레이저, X선, γ선 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0033] 일 실시예에서, 상기 여기된 전자는 활성산소종(reactive oxygen species; ROS)을 발생시킬 수 있다. 상기 활성산소종은 피분석 샘플과 반응하여 상기 피분석 샘플을 양(+)전하 또는 음(-)전하로 하전시켜 피분석 샘플 이온을 형성할 수 있다. 상기 피분석 샘플 이온은 전하를 가져 반응성 금속 이온(RMI)과 반응하기 용이하다. 일 실시예에서, 상기 피분석 샘플 이온과 반응성 금속 이온(RMI)이 결합하여 어덕트(adduct)를 형성할 수 있다.
- [0034] 일 실시예에서, 금속 산화물(MO)의 밴드 갭은 2.5 eV 내지 3.5 eV의 범위 내일 수 있다. 바람직하게는, 금속 산화물(MO)의 밴드 갭과 상기 광 에너지가 일치하거나, 10 % 이내의 차이를 가질 수 있다. 상기 밴드 갭이 2.5 eV 미만인 경우, 금속 산화물(MO)의 전자를 여기시키기 위해 상기 밴드 갭과 동일 또는 유사한 광 에너지를 제공해야 하며, 상기 광 에너지가 작아 피분석 샘플을 이온화시키기 위한 충분한 에너지를 공급하기 어렵다. 상기 밴드 갭이 3.5 eV를 초과하는 경우, 높은 광 에너지에 의하여 피분석 샘플이 분해되어 상기 피분석 샘플의 질량 분석의 정확도 또는 신뢰도가 낮아질 수 있다.
- [0035] 일 실시예에서, 금속 산화물(MO)은 표면에 양쪽성을 갖는 수산화기(OH)를 포함하여 상기 피분석 샘플의 양이온 또는 상기 피분석 샘플의 음이온을 형성할 수 있다. 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 수산화기가 양쪽성을 가짐으로써, 상기 피분석 샘플과 상기 수산화기를 포함하는 금속 산화물(MO) 사이의 양방향의 양성자 교환이 가능할 수 있다. 예를 들면, 금속 산화물(MO)은 양성자 주개 또는 양성자 받개일 수 있다. 또한, 상기 양방향으로 양성자를 교환함으로써, 샘플 플레이트(100)를 통해 피분석 샘플의 말디툼 질량 분석을 수행하는 경우, 양(+) 이온 모드 분석 및 음(-) 이온 분석을 모두 수행할 수 있어, 2 track의 질량 분석이 가능한 이점이 있다.
- [0036] 일 실시예에서, 상기 수산화기는 여기된 전자를 트랩시킬 수 있다. 상기 여기된 전자는 전술한 것과 같이, 광 에너지에 의하여 금속 산화물(MO)에서 여기된 전자이거나, 상기 피분석 시료로부터 발생된 전자일 수 있다. 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 수산화기가 여기된 전자를 트랩시킴으로써, 상기 여기된 전자가 금속 산화물(MO)의 정공과 재결합되는 것을 방지하여 상기 여기된 전자의 여기 상태 지속 시간을 연장시키고, 금속 산화물(MO)의 광촉매 기능을 향상시킬 수 있다.
- [0037] 일 실시예에서, 금속 산화물(MO)은 나노선 구조, 와이어 구조, 침상 구조, 막대 구조, 기둥 구조 또는 이들의 조합일 수 있다. 금속 산화물(MO)의 구조는 기판(110) 또는 기판(110)과 기판(110) 상의 금속 층을 반응 용액

(RS)에 의해 부식 시의 반응 조건, 온도 또는 속도와 같은 요인들에 따라 달라질 수 있다. 금속 산화물(MO)이 나노선 구조인 경우, 나노선들의 평균 지름은 10 nm 내지 50 nm의 범위 내일 수 있다. 상기 평균 지름이 10 nm 미만인 경우에는 상기 나노선들의 지지력이 약해 피분석 샘플의 제공 시, 상기 나노선들이 파괴될 수 있다. 상기 평균 지름이 50 nm를 초과하는 경우에는 상기 나노선 구조가 상기 피분석 샘플과 접하는 표면적이 감소하여 이온화 효율이 저하될 수 있다. 또한, 상기 나노선 구조는 뭉침(aggregation) 없이 균일한 배치를 갖는 것이 바람직할 수 있다. 상기 균일한 배치를 구현하기 위하여 상기 나노선 구조를 형성하기 위한 반응 용액(RS)으로 수산화나트륨 용액(NaOH)를 이용할 수 있다.

[0038] 일 실시예에서, 금속 산화물(MO)의 결정 구조는 층상 구조(MO1), 아나타제(anatase) 구조, 루타일(rutile) 구조 또는 이들의 조합일 수 있다. 후술되는 것과 같이, 상기 층상 구조(MO1) 사이에는 반응성 금속 이온(도 3의 RMI)들이 배치되거나 삽입될 수 있다. 예시적으로, 금속 산화물(MO)의 적어도 어느 일부분은 층상 구조(MO1)이고, 다른 일부분은 아나타제 구조(도 3의 MO2)이며, 또 다른 일부분은 루타일 구조(도 3의 MO3)일 수 있다. 다른 실시예에서, 층상 구조(MO1), 아나타제 구조(MO2) 또는 루타일 구조(MO3)는 경계 없이 불균일하게 혼합되어 있을 수 있다. 또 다른 실시예에서는, 층상 구조(MO1), 아나타제 구조(MO2) 및 루타일 구조(MO3)는 교번하여 배치될 수 있다. 본 발명의 실시예에 따르면, 높은 광촉매 효율을 가져 피분석 샘플의 이온화에는 효율적인 아나타제 구조와 안정성이 높은 층상 구조가 함께 배치됨으로써, 높은 광촉매 효율 및 피분석 샘플의 이온화 효율을 가지면서도 안정적으로 상(phase)이 유지될 수 있는 광반응 촉매층(120)을 구현할 수 있다.

[0039] 일 실시예에서, 광반응 촉매층(120)을 구성하는 금속 산화물(MO)의 복수 개의 층들 사이에는 반응성 금속 이온(도 3의 RMI)이 배치될 수 있다. 반응성 금속 이온(RMI)은 광반응 촉매층(120)을 형성하기 위하여 기판(110)에 처리하는 반응 용액(도 3의 RS)에 포함된 금속 이온일 수 있다. 예를 들면, 반응 용액(RS)이 수산화 나트륨 수용액(NaOH)인 경우, 반응성 금속 이온(RMI)은 나트륨 이온(Na^+)일 수 있고, 반응 용액(RS)이 수산화 칼륨 수용액(KOH)인 경우, 반응성 금속 이온(RMI)은 칼륨 이온(K^+)일 수 있다. 반응성 금속 이온(RMI)은 리튬 이온(Li^+), 나트륨 이온(Na^+), 칼륨 이온(K^+), 알루미늄 이온(Al^{3+}), 갈륨 이온(Ga^{3+}) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 높은 전자 친화도를 갖는 나트륨 이온(Na^+)일 수 있다. 반응성 금속 이온(RMI)은 높은 전자 친화도 또는 이온 친화도를 갖는 금속 이온 또는 금속 화합물 이온을 모두 포함할 수 있으며, 전술한 예시들은 본 발명을 한정하지 않는다.

[0040] 본 발명의 실시예에 따르면, 반응성 금속 이온(RMI)이 높은 전자 친화도 또는 이온 친화도를 가짐으로써, 피분석 샘플의 이온과 높은 반응성을 가져 상기 피분석 샘플의 이온화 효율을 높일 수 있다. 또한, 상기 어덕트가 전하를 띠는 경우, 질량 분석을 위하여 상기 어덕트에 전기장이 인가되면 상기 어덕트가 전기력을 받아 이동하게 된다. 이와 같은 현상을 이용하여 피분석 샘플의 질량 분석이 가능할 수 있다.

[0041] 일 실시예에서, 반응성 금속 이온(RMI)은 1+, 2+ 또는 그보다 큰 양전하를 갖는 양이온일 수 있다. 예를 들면, 반응성 금속 이온(RMI)의 금속 원자가 안정한 전자 배치를 갖도록 전자를 버리거나 획득한 이온일 수 있다. 다른 실시예에서는, 반응성 금속 이온(RMI)은 음(-)의 전하를 갖는 이온일 수도 있다. 또는, 반응성 금속 이온(RMI) 중 일부는 전하를 띠지 않는 중성 상태의 금속 원자일 수도 있다. 또 다른 실시예에서, 반응성 금속 이온(RMI)은 전하를 띠거나 전하를 띠지 않는 라디칼일 수도 있다.

[0042] 일 실시예에서, 복수 개의 층들 사이의 반응성 금속 이온(RMI)은 피분석 샘플의 이온과 결합하여 어덕트를 형성할 수 있고, 상기 어덕트는 양(+)전하 또는 음(-)전하를 띠거나, 전하를 띠지 않을 수도 있다. 예를 들면, 상기 피분석 샘플은 광반응 촉매층(120)의 광촉매 작용에 의하여 양(+)전하 또는 음(-)전하를 띠는 이온이 될 수 있고, 상기 피분석 샘플의 이온은 반응성 금속 이온(RMI)과 결합하여 어덕트를 형성할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 어덕트는 상기 피분석 샘플의 이온과 동일한 극성의 전하를 띠 수 있다. 예를 들면, 상기 피분석 샘플의 이온이 음(-)전하를 띠는 경우, 상기 어덕트는 음(-)전하를 띠 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 어덕트는 상기 피분석 샘플의 이온과 반대 극성의 전하를 띠 수도 있다.

[0043] 일 실시예에서, 피분석 샘플과 금속 산화물(MO) 사이의 양성자의 이동 방향은 상기 피분석 샘플과 금속 산화물(MO), 특히, 수산화기가 결합된 금속 산화물(MO)의 표면의 상대적인 산 또는 염기 세기에 따라 결정된다. 예를 들면, 상기 피분석 샘플의 등전점(isoelectric point; pI)가 금속 산화물(MO)의 등전점보다 낮은 경우, 상기 피분석 샘플은 양성자를 금속 산화물(MO)에게 주고, 음(-) 전하를 띠게 된다.

[0044] 일 실시예에서, 상기 피분석 샘플은 금속 산화물(MO)에 양성자를 주는 동시에 금속 산화물(MO)로부터 양성자를

받을 수 있다. 예를 들면, 수산화기를 갖는 금속 산화물(MO)이 M-OH인 경우에, 상기 피분석 샘플로부터 양성자를 받더라도, 상기 수산화기의 양쪽성에 의하여 M-OH 및 $M-OH_2^+$ 가 동시에 존재하고, $M-OH_2^+$ 의 적어도 어느 일부는 M-OH로 변화되면서 상기 피분석 샘플에 양성자를 주게 된다. 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 피분석 샘플 또는 상기 피분석 샘플과 반응성 금속 이온(RMI)이 형성한 어덕트의 일부는 양(+) 이온으로 변화되고, 다른 일부는 음(-) 이온으로 변화됨으로써, 전술한 것과 같이, 말디툼 질량 분석에서 양(+) 이온 모드 분석 및 음(-) 이온 분석을 모두 수행할 수 있다.

[0045] 일 실시예에서, 샘플 플레이트(100)는 매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화(matrix assisted laser desorption/ionization; MALDI)에 사용되는 샘플 플레이트(100)일 수 있다. 상기 MALDI의 피분석 샘플은 펩티드, 단백질, DNA 또는 RNA일 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 피분석 샘플의 전하량 대 질량(mass-charge ratio; m/z)은 500 Da 미만일 수 있다. 본 발명의 실시예에 따르면, 광 에너지에 의하여 분해되지 않는 금속 산화물(MO)을 포함하는 광반응 촉매층(120)을 이용하여 상기 피분석 샘플을 이온화시킴으로써, 샘플 플레이트(100)가 이온화되어 노이즈가 발생하는 부작용을 줄일 수 있으며, 높은 이온화 효율을 가져 낮은 농도의 시료의 질량 분석도 가능하다.

[0046] 상기 이온화된 피분석 샘플의 질량 분석 방법은 사중극자 분석기(Quadrupole Analyzer), 사중극자 이온 트랩(Quadrupole Ion Trap), 자기 섹터 질량분석기(Magnetic Sector Mass Spectrometer), 비행시간형 질량분석기(Time of Flight Mass Spectrometer, TOFMS) 또는 푸리에 변환-이온 사이클로트론 공명 질량 분석기(Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer)를 이용한 질량 분석 방법일 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 샘플 플레이트(100)는 MALDI에 의하여 피분석 샘플을 이온화시키고, TOFMS를 이용하여 질량 분석을 수행하는 MALDI-TOF-MS에 적용될 수 있다. 이는 비제한적 예시로서, 질량 분석 방법에 관하여 공지된 다양한 기술들이 참조될 수 있다.

[0047] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플 플레이트(100)의 원자 현미경(atomic force microscope; AFM) 이미지이다.

[0048] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에서, 금속 산화물(MO)은 나노선 구조의 티타늄 산화물일 수 있고, 상기 나노선 구조를 획득하기 위하여 기판(110)을 처리하는 반응 용액(RS)은 수산화 칼륨 수용액(KOH) 또는 수산화 나트륨 수용액(NaOH)일 수 있다. 이는 비제한적인 예시로서, 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

[0049] 도 2의 좌측은 수산화 칼륨 수용액(KOH)을 반응 용액(RS)으로 이용하여 형성된 샘플 플레이트(100)의 원자 현미경 이미지이며, 도 2의 우측은 수산화 나트륨 수용액(NaOH)을 반응 용액(RS)으로 이용하여 형성된 샘플 플레이트(100)의 원자 현미경 이미지이다. 상기 수산화 칼륨 수용액을 이용한 경우에 광반응 촉매층(120)에 형성된 금속 산화물(MO)의 두께의 평균은 $1.55 \mu\text{m}$ 이며, 상기 수산화 나트륨 수용액을 이용한 경우에 광반응 촉매층(120)에 형성된 금속 산화물(MO)의 두께의 평균은 $1.22 \mu\text{m}$ 이다. 이에 따르면, 기판(110) 또는 기판(110) 상부의 금속층을 부식시키는 반응 용액(RS)의 부식력은 상기 수산화 칼륨 수용액이 더 큼을 알 수 있다.

[0050] 일 실시예에서, 광반응 촉매층(120)의 두께는 $0.3 \mu\text{m}$ 내지 $5 \mu\text{m}$ 의 범위 내일 수 있다. 금속 산화물(MO)은 광반응 촉매층(120)의 상부 영역에 형성될 수 있다. 상기 두께가 $0.3 \mu\text{m}$ 미만인 경우에는 금속 산화물(MO)이 충분한 양의 피분석 샘플과 접할 수 없어 질량 분석 피크의 크기가 작아질 수 있다. 상기 두께가 $5 \mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 금속 산화물(MO)의 하부의 깊은 영역에 수용되는 피분석 샘플이 탈리되지 않아 분석 효율이 낮아질 수 있다.

[0051] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플 플레이트(100)의 제조 방법의 순서도이다.

[0052] 도 3을 참조하면, 먼저, 광반응 촉매층(120)을 구성하는 금속 원자를 포함하는 기판(110)을 준비한다(S100). 도 3은 상기 금속 원자를 포함하는 기판(110)을 도시하고 있으나, 이는 예시적인 것으로 기판(110) 상에 상기 금속 원자를 포함하는 금속 층이 추가로 형성될 수도 있다. 상기 금속 층은 화학기상증착, 물리기상증착 또는 원자층 증착과 같은 건식 기상 증착이나 졸겔법과 같은 습식 성막 방법을 통해 형성될 수도 있다. 합성을 위한 전구체 물질과 관련하여서는 공지의 기술이 참조될 수 있으며 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 전술한 것과 같이, 기판(110)은 예로서 티타늄 플레이트(Ti plate)를 연마하여 제공되는 티타늄 기판(110)일 수 있다. 다른 실시예에서, 기판(110)은 탄탈륨(Ta), 주석(Sn), 텅스텐(W), 아연(Zn), 바나듐(V), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 철(Fe, 스테인레스 스틸) 또는 이들의 합금을 포함하는 기판(110)일 수 있다.

[0054] 다음으로, 기판(110)의 표면을 반응 용액(RS)에 노출시켜 기판(110)의 표면을 부식시켜 복수 개의 층들을 갖는

층상 구조(MO1)를 포함하며 금속 산화물(MO)을 포함하며, 반응성 금속 이온(RMI)이 상기 복수 개의 층들 사이에 배치된 광반응 촉매층(120)을 형성한다(S200). 예를 들면, 기관(110)을 반응 용매 내에 침지시키고, 상온에서 약 24 시간 동안 유지하여 표면을 부식시킨다. 다른 실시예에서, 기관(110)을 반응 용매 내에 침지시키기 전에 기관(110)의 표면을 연마하는 단계가 더 수행될 수도 있다. 반응 용액(RS)은, 예를 들면, 수산화 칼륨 수용액(KOH) 또는 수산화 나트륨 수용액(NaOH)과 같이 금속에 부식을 일으키는 알칼리 용액일 수 있다. 반응 용액(RS)이 수산화 나트륨 수용액(NaOH)인 경우, 나트륨 이온의 높은 전자 친화도에 의하여 피분석 샘플의 이온화 효율이 높아질 수 있으므로, 수산화 나트륨 수용액(NaOH)을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0055] 일 실시예에서, 반응 용액(RS)의 농도는 2 M 내지 20 M의 범위 내일 수 있고, 예시적으로 5M 내지 15M의 범위 내일 수 있으며, 바람직하게는, 10 M일 수 있다. 상기 농도가 2 M 미만인 경우에는, 부식 반응이 충분히 진행되지 않아 나노선 구조와 같은 소정의 나노 구조를 갖는 광반응 촉매층(120)이 형성되지 않을 수 있다. 또한, 반응 용액(RS)의 농도가 20 M을 초과하는 경우에는, 부식 반응이 지나치게 빠른 속도로 발생되어, 광반응 촉매층(120)의 나노 구조가 균일하게 형성되지 않고 많은 부분에서 뭉치는 현상이 발생할 수 있다. 반응 용액(RS)의 농도에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며 질량 분석을 위한 피분석 샘플의 종류와 특성에 따라 다양하게 선택될 수 있다. 반응 용액(RS)에 의해 기관(110) 표면의 부식이 일어나는 동안 기관(110)의 표면에서 산화 반응이 진행되어 금속 산화물(MO)이 형성될 수 있다.

[0056] 이후, 기관(110)을 알코올 또는 증류수와 같은 세정액(CW)에 노출시켜 세정할 수 있다(S300). 기관(110) 또는 기관(110) 상에 형성된 금속 산화물(MO)에 포함된 금속이 티타늄(Ti)인 경우, 기관(110)을 세정함으로써 티타늄-산소-티타늄(Ti-O-Ti) 결합이 재생성될 수 있다. 예를 들면, 세정액(CW) 내에서 기관(110)을, 예를 들면, 약 48 시간 정도 침지시켜 부식된 기관(110)의 표면 층 내로 세정액(CW)을 흡수시킬 수 있으며, 이러한 과정은 적어도 1회 이상, 예를 들면 3 번 반복될 수 있다. 추가적으로, 기관(110)이 침지된 세정액(CW)을 약하게 섞거나, 흔들어줄 수 있다. 이 과정에서, 기관(110)의 표면에 잔류하는 반응성 금속 이온(RMI) 또는 수산화기가 제거될 수 있다. 또는 층상 구조(MO1) 사이에 삽입 또는 배치된 반응성 금속 이온(RMI) 중 적어도 어느 일 부가 수소 이온(HI)으로 치환될 수 있다.

[0057] 반응 용액(RS)에 의해 부식된 기관(110)의 표면은 나노 스케일의 기공을 갖는 다공성을 갖기 때문에 이러한 치환 과정이 완전히 이루어지기 위해서는 세정액(CW) 내에 충분한 시간 동안 부식된 기관(110)이 노출될 필요가 있다. 일 실시예에서, 기관(110)을 세정액(CW)에 상온에서 48시간 동안 침지시키고, 3 번 정도로 세정 공정을 수행할 수 있다.

[0058] 다음으로, 기관(110)을 열처리하여 금속 산화물(MO) 중 일부를 루타일 구조(MO3), 아나타제 구조(MO2) 또는 이들의 조합으로 변화시킬 수 있다(S400). 일 실시예에서, 금속 산화물(MO)이 열처리되는 경우, 금속 산화물(MO)은 층상 구조(MO1) 외에도 아나타제 구조(MO2) 및/또는 루타일 구조(MO3)를 포함할 수 있다.

[0059] 일 실시예에서, 상기 열처리는 약 200 °C 내지 1,200 °C의 범위 내에서 수행될 수 있으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 열처리의 온도는 부식된 기관(110)의 표면 층이 소정 주파수의 광 조사에 대해 광촉매 반응을 유도하기에 적합한 결정 구조나 미세 구조를 갖도록 조절될 수 있다. 일 실시예에서, 불활성 가스 분위기, 예를 들면, Ar 가스 분위기에서, 약 600 °C에서 소정 시간(예를 들면 2 시간)동안 기관(110)을 열처리할 수 있다. 다른 실시예에서는, 공기 중에서 약 500 °C의 온도로 2 시간동안 열처리할 수 있다.

[0060] 도 4a는 본 발명의 일 실시예에 따른 광반응 촉매층(120)의 x-선 회절 분석(XRD) 그래프이며, 도 4b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 광반응 촉매층(120)의 x-선 회절 분석(XRD) 그래프이다.

[0061] 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 일 실시예에서, 기관(110)을 부식시키는 금속 산화물(MO)은 티타늄 산화물일 수 있고, 광반응 촉매층(120)을 형성하기 위하여 기관(110)을 처리하는 반응 용액(RS)은 수산화 칼륨 수용액(KOH) 또는 수산화 나트륨 수용액(NaOH)일 수 있다. 이는 비제한적인 예시로서, 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

[0062] 도 4a는 수산화 칼륨 수용액(KOH)을 반응 용액(RS)으로 이용하여 형성된 광반응 촉매층(120)의 XRD 분석 그래프이며, 도 4b는 수산화 나트륨 수용액(NaOH)을 반응 용액(RS)으로 이용하여 형성된 광반응 촉매층(120)의 XRD 분석 그래프이다. 반응 용액(RS)의 종류와 관계없이, 반응 용액(RS) 처리 후와 세정 후의 XRD 분석 그래프에서는 티타늄 금속(Ti)이 관찰되었으나, 열처리 후에는 티타늄 금속이 관찰되지 않고, 루타일 또는 아나타제 구조(MO2)가 관찰되는 것을 알 수 있다. 또한, 금속 산화물(MO)이 층상 구조(MO1)에 해당하는 $K_2Ti_2O_4(OH)_2$ 또는 $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$ 에 해당하는 피크는 반응 용액(RS) 처리 후, 세정 후 및 열처리 후에 모두 관찰됨을 알 수 있다.

- [0063] 도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따른 피분석 샘플들의 음(-)이온 모드 말디툽 질량 분석 그래프이며, 도 5b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 피분석 샘플들의 양(+)이온 모드 말디툽 질량 분석 그래프이다.
- [0064] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, 일 실시예에서, 상기 피분석 샘플들은 발린(valine), 세린(serine), 글루타민 산(glutamic acid) 및 히스티딘(histidine)의 4 종류의 아미노산이고, 상기 피분석 샘플의 시료 처리를 위한 샘플 플레이트(100)는 비교예로서 CHCA, DHB 및 9-AA의 3 종류의 유기 매트릭스 및 실시예로서 본 발명의 실시예로서 기관(110)을 수산화 칼륨 수용액으로 부식시킨 샘플 플레이트(100, $\text{TiO}_2\text{-KOH}$) 및 기관(110)을 수산화 나트륨 수용액으로 부식시킨 샘플 플레이트(100, $\text{TiO}_2\text{-NaOH}$)일 수 있다. 전술한 피분석 샘플 및 샘플 플레이트(100)의 종류는 비제한적인 예시에 불과하며, 본 발명을 한정하지 않는다.
- [0065] 도 5a를 참조하면, 비교예인 카르복시산을 관능기를 갖고 있는 유기 매트릭스인 CHCA 및 DHB는 피분석 샘플들을 탈양자화 시키지 못하여 질량 분석 피크가 나타나지 않으며, 다른 비교예인 아미노기를 관능기로 갖는 유기 매트릭스인 9-AA는 피분석 샘플들을 탈양자화 시킴으로써 질량 분석 피크가 나타날 수 있다. 그러나, 9-AA 유기 매트릭스의 경우, 다수의 9-AA 과편들에 의한 노이즈가 발생하여 신호 대 잡음비(signal to noise ratio; SNR)가 낮다. 반면에, 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{TiO}_2\text{-KOH}$ 샘플 플레이트(100)의 SNR은 피분석 샘플 각각에 대하여 발린, 세린, 글루타민 산 및 히스티딘의 순서로 99.34, 36.92, 63.07 및 111.78이고, 본 발명의 다른 실시예에 따른 $\text{TiO}_2\text{-NaOH}$ 샘플 플레이트(100)의 SNR은 피분석 샘플 각각에 대하여 발린, 세린, 글루타민 산 및 히스티딘의 순서로 289.53, 216.46, 548.91 및 295.57로서 유기 매트릭스를 이용한 질량 분석의 SNR에 비하여 상당히 높은 것을 알 수 있다.
- [0066] 또한, 피분석 샘플 중 글루타민 산의 경우, $\text{TiO}_2\text{-NaOH}$ 샘플 플레이트(100)로 분석한 결과, 반응성 금속 이온(RMI)인 Na 이온과 피분석 샘플의 이온이 결합하여 형성한 어덕트($[\text{A} + \text{Na} - 2\text{H}]^-$)의 질량 피크가 관찰되는 것을 볼 수 있다. 이때, 어덕트($[\text{A} + \text{Na} - 2\text{H}]^-$)는 피분석 샘플(A)과 반응성 금속 이온(RMI)(Na^+)이 결합하고, 2개의 양성자(H)가 탈양자화된 것을 의미한다.
- [0067] 이에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 샘플 플레이트(100)는 유기 매트릭스로는 분석 불가능한 저분자량의 피분석 샘플에 대한 질량 분석이 가능하며, 샘플 플레이트(100)의 과편으로 인한 노이즈를 감소시킴으로써 높은 신호 대 잡음비를 구현할 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예에 따른 샘플 플레이트(100) 중 반응 용액(RS)으로 수산화 나트륨 수용액을 사용한 $\text{TiO}_2\text{-NaOH}$ 샘플 플레이트(100)의 경우, 격자 결합이 적고, 높은 광촉매 효율을 구현할 수 있어 높은 신호 대 잡음비를 구현할 수 있다.
- [0068] 도 5b를 참조하면, 비교예인 유기 매트릭스 CHCA 및 DHB는 피분석 샘플들을 양자화 시켜 질량 분석 피크를 관찰할 수 있으나, 많은 노이즈 신호가 발생하여 SNR이 낮을 수 있다. 다른 비교예인 유기 매트릭스인 9-AA의 경우 피분석 샘플을 양자화시키지 못하여 질량 분석 피크가 관찰되지 않을 수 있다. 반면에, 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{TiO}_2\text{-KOH}$ 샘플 플레이트(100)의 SNR은 피분석 샘플 각각에 대하여 발린, 세린, 글루타민 산 및 히스티딘의 순서로 63.57, 83.14, 84.02 및 113.74이고, 본 발명의 다른 실시예에 따른 $\text{TiO}_2\text{-NaOH}$ 샘플 플레이트(100)의 SNR은 피분석 샘플 각각에 대하여 발린, 세린, 글루타민 산 및 히스티딘의 순서로 255.02, 192.83, 216.40 및 312.12로서 유기 매트릭스를 이용한 질량 분석의 SNR에 비하여 상당히 높은 것을 알 수 있다. 또한, 4 종류의 피분석 샘플에 대하여, 반응성 금속 이온(RMI)과 분석 샘플의 이온이 결합하여 형성된 어덕트 $[\text{A} + \text{M}]^+$ 및 $[\text{A} - \text{H} + 2\text{M}]^+$ (M은 Na 또는 K)의 질량 피크가 관찰되며, 특히, 글루타민 산의 경우, 추가적으로 $[\text{A} - \text{H} + 3\text{M}]^+$ (M은 Na 또는 K)어덕트의 질량 피크가 관찰되는 것을 볼 수 있다. 도 5b에 관한 상세한 설명은 모순되지 않는 범위 내에서 도 5a의 개시 사항들을 참조할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 실시예에 따르면, 피분석 샘플을 양(+)이온 모드 및 음(-)이온 모드의 2 가지 모드의 질량 분석이 가능함으로써, 피분석 샘플의 화학적 성질에 한정되지 않고 질량 분석이 가능하다. 또한, 높은 신호 대 잡음비를 갖는 질량 피크를 발생시킴으로써, 작은 분자량의 피분석 샘플, 예를 들면 펩토볼 수준, 바람직하게는 500 Da 이하의 분자량을 갖는 피분석 샘플을 높은 정확도 및 신뢰도로 분석할 수 있다.
- [0070] 도 6a는 본 발명의 일 실시예에 따른 피분석 샘플들의 음(-)이온 모드 말디툽 질량 분석 그래프이며, 도 6b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 피분석 샘플들의 양(+)이온 모드 말디툽 질량 분석 그래프이다.
- [0071] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, 일 실시예에서, 상기 피분석 샘플들은 옥살 산(oxalic acid), 숙신 산(succinic

acid), 아디프 산(adipic acid) 및 수베르 산(suberic acid)의 4 종류의 산이고, 상기 피분석 샘플의 시료 처리를 위한 샘플 플레이트(100)는 본 발명의 실시예로서 기관(110)을 수산화 나트륨 수용액으로 부식시킨 샘플 플레이트(100, $\text{TiO}_2\text{-NaOH}$)일 수 있으며, 상기 피분석 샘플의 농도는 25 $\mu\text{g/mL}$, 50 $\mu\text{g/mL}$, 100 $\mu\text{g/mL}$ 및 250 $\mu\text{g/mL}$ 에서 측정되었다. 전술한 피분석 샘플 및 샘플 플레이트(100)의 종류는 비제한적인 예시에 불과하며, 본 발명을 한정하지 않는다.

[0072] 도 6a를 참조하면, 일 실시예에 따른 음(-)이온 모드의 질량 분석에서, 옥살 산, 숙신 산, 아디프 산 및 수베르 산의 검출 한계(limit of detection; LOD)는 각각 25 $\mu\text{g/mL}$, 25 $\mu\text{g/mL}$, 25 $\mu\text{g/mL}$, 50 $\mu\text{g/mL}$ 로 측정되었다. 또한, 도 6a의 가장 우측의 그래프들을 참조하면, 상기 피분석 샘플의 농도에 대한 질량 분석 피크의 크기의 그래프는 높은 선형성을 갖는다. 옥살 산, 숙신 산, 아디프 산 및 수베르 산의 선형성은 각각 0.926, 0.937, 0.969 및 0.922로 측정되었다.

[0073] 도 6b를 참조하면, 일 실시예에 따른 양(+)이온 모드의 질량 분석에서, 옥살 산, 숙신 산, 아디프 산 및 수베르 산의 검출 한계(limit of detection; LOD)는 각각 50 $\mu\text{g/mL}$, 25 $\mu\text{g/mL}$, 25 $\mu\text{g/mL}$, 25 $\mu\text{g/mL}$ 로 측정되었다. 또한, 도 6b의 가장 우측의 그래프들을 참조하면, 상기 피분석 샘플의 농도에 대한 질량 분석 피크의 크기의 그래프는 높은 선형성을 갖는다. 옥살 산, 숙신 산, 아디프 산 및 수베르 산의 선형성은 각각 0.968, 0.981, 0.969 및 0.970으로 측정되었다.

[0074] 이에 따라, 본 발명의 샘플 플레이트(100)는 낮은 농도의 피분석 샘플의 질량 분석을 수행할 수 있고, 구체적으로는, 50 $\mu\text{g/mL}$ 이하의 농도의 피분석 샘플의 질량 분석이 가능하며, 예시적으로는, 30 $\mu\text{g/mL}$ 이하의 피분석 샘플의 질량 분석도 가능한 이점이 있다. 또한, 본 발명의 샘플 플레이트(100)를 이용하여 질량 분석을 수행하는 경우, 상기 질량 분석의 피크의 크기 또는 강도가 피분석 샘플의 농도에 선형적으로 비례함으로써, 상기 질량 분석의 피크의 크기 또는 강도를 이용하여 피분석 샘플의 농도 분석도 가능한 이점이 있다.

[0075] 본 발명의 실시예에 따른 샘플 플레이트(100)는 금속 산화물(MO)의 광촉매 반응에 의하여 피분석 샘플이 이온화될 수 있고, 반응성 금속 이온(RMI)의 높은 전자 친화도에 의하여 상기 피분석 샘플의 이온과 반응성 금속 이온(RMI)이 높은 확률로 전하를 띠는 어덕트(adduct)를 형성할 수 있어 질량 분석 결과의 피크의 크기를 증가시킬 수 있으며, 정확도 및 신뢰도 높은 질량 분석이 가능할 수 있다. 또한, 금속 산화물(MO)의 표면의 수산화기가 양쪽성을 띠므로써, 피분석 샘플의 화학적 성질과 관계없이 양(+)전하 모드 분석 및 음(-)전하 모드 분석이 가능하여 2track의 질량 분석이 가능할 수 있다. 또한, 본 발명의 샘플 플레이트(100)를 이용한 질량 분석 결과는, 피분석 샘플의 농도와 질량 피크의 크기가 선형적으로 비례함으로써, 질량 분석에 의하여 피분석 샘플을 식별할 수 있을 뿐만 아니라, 상기 피분석 샘플의 농도 분석까지 가능한 이점이 있다.

[0076] 전술한 것과 같이, 본 발명의 다양한 실시예들에 따른 시료 플레이트, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 질량 분석 방법을 상세하게 설명하였다. 하지만, 본 발명이 속한 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 범위 내에서 상기 구성에 대한 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위는 오직 하기의 특허청구범위에 의해서만 한정된다.

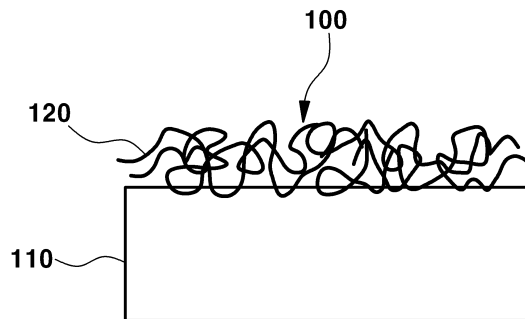
부호의 설명

[0077] 100: 샘플 플레이트
110: 금속 기관
120: 광반응 촉매층
RS: 반응 용액
RMI: 반응성 금속 이온
MO: 금속 산화물
MO1: 층상 구조
MO2: 아나타제 구조
MO3: 루타일 구조
CW: 세정액

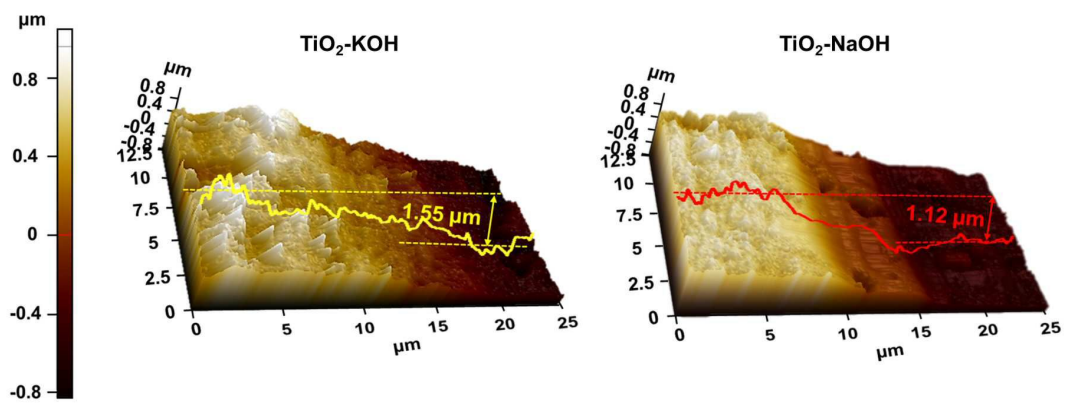
HI: 수소 이온

도면

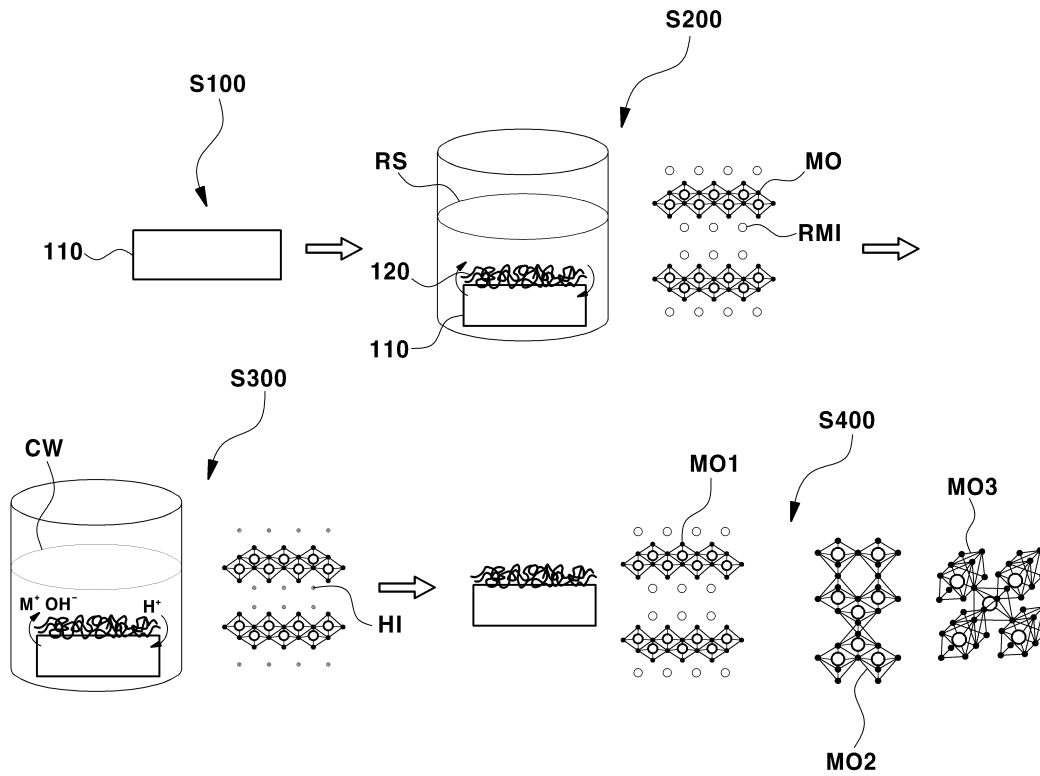
도면1



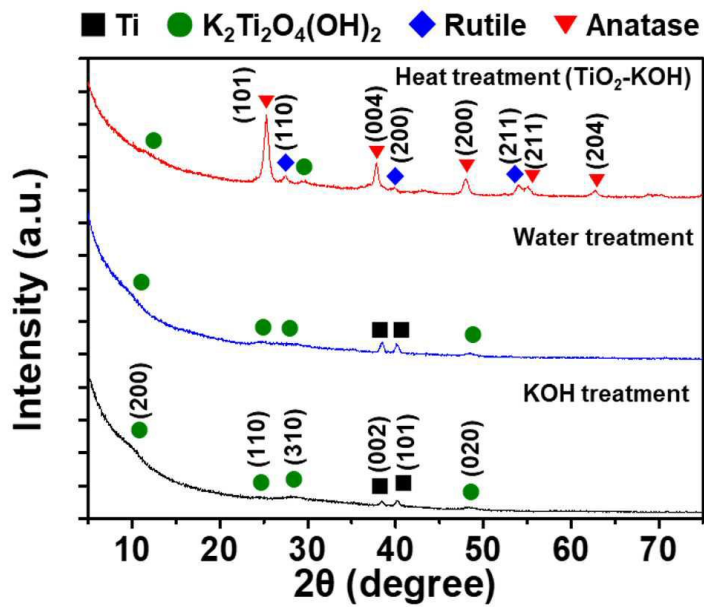
도면2



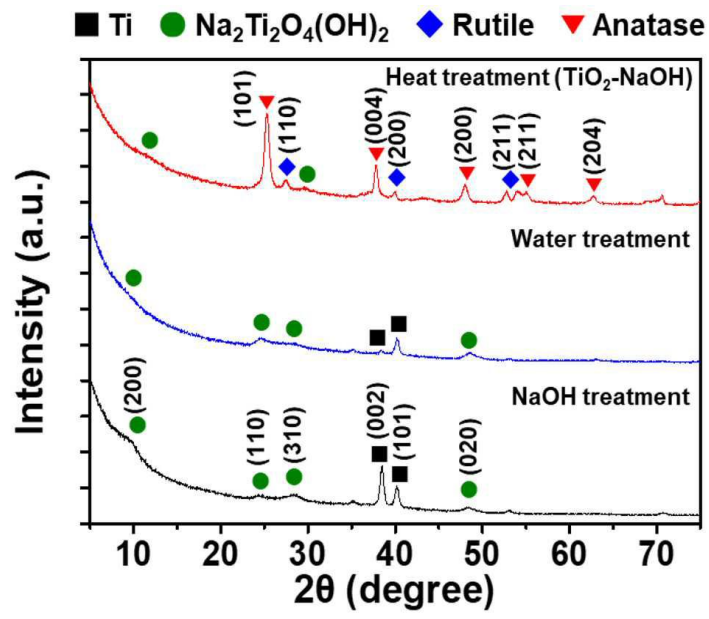
도면3



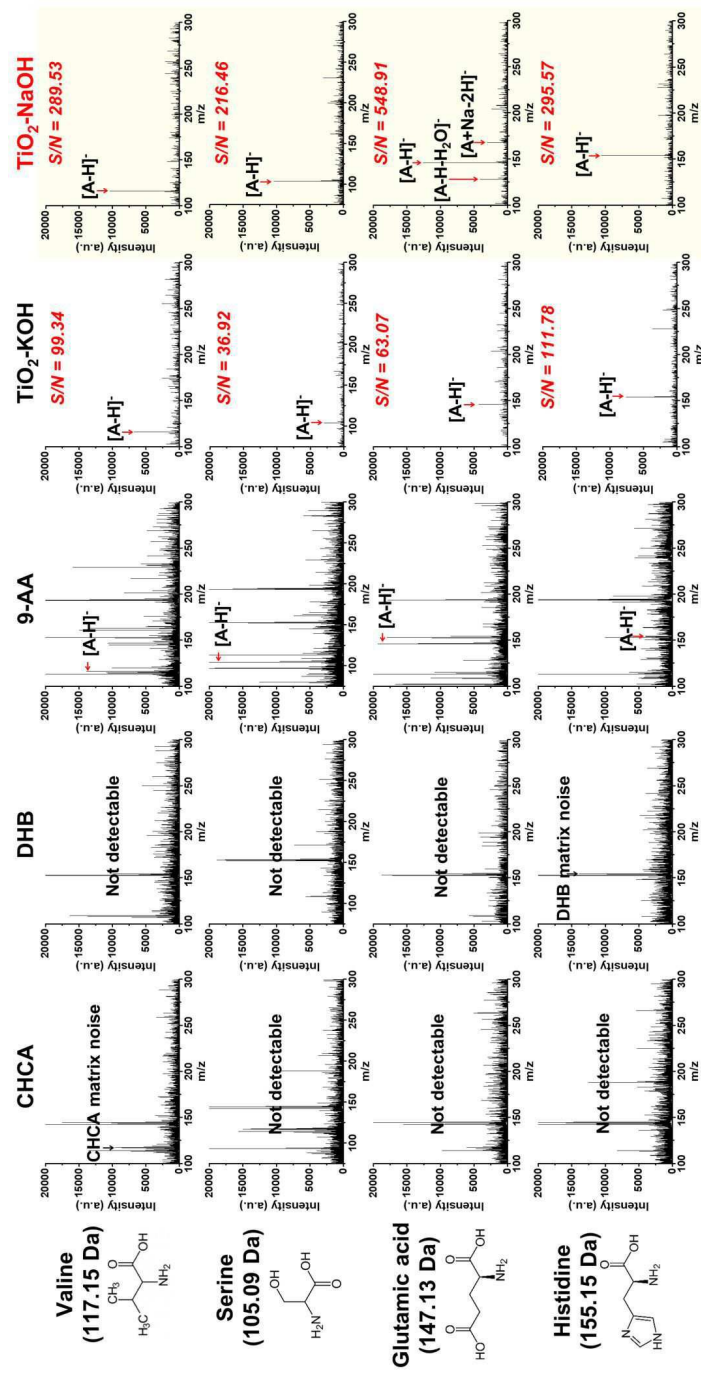
도면4a



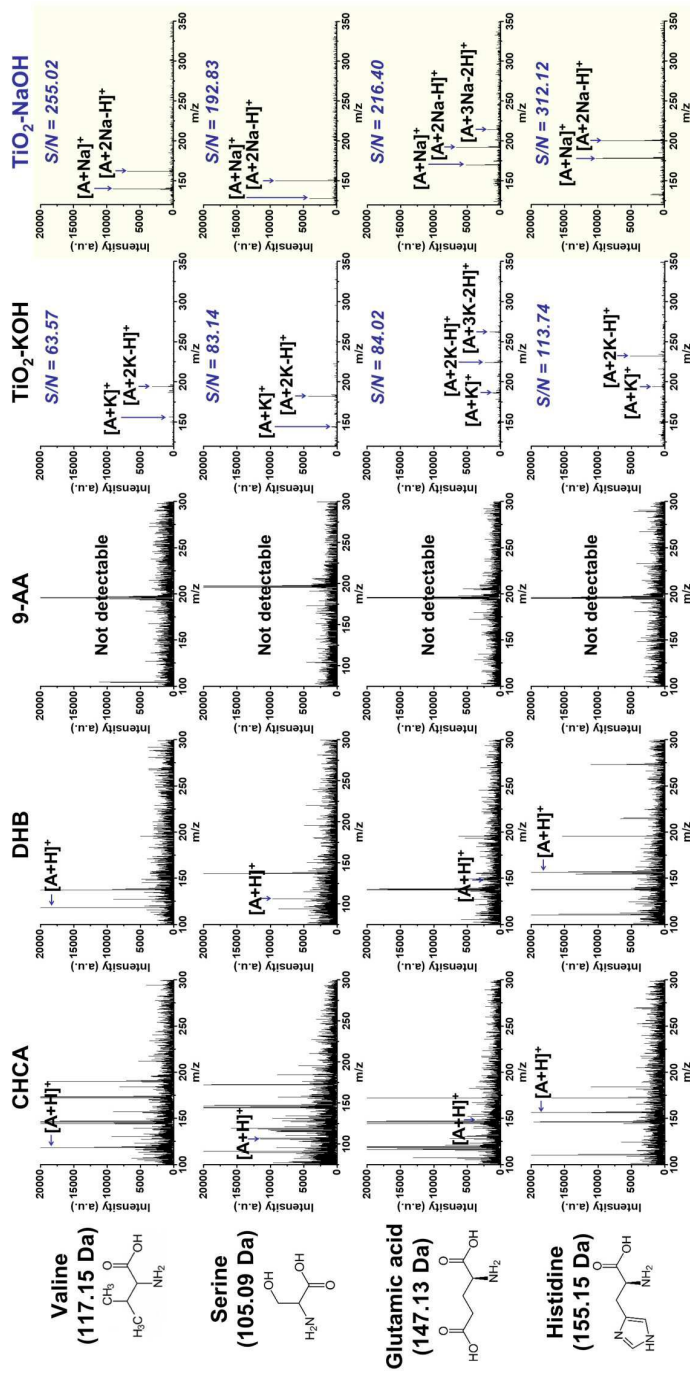
도면4b



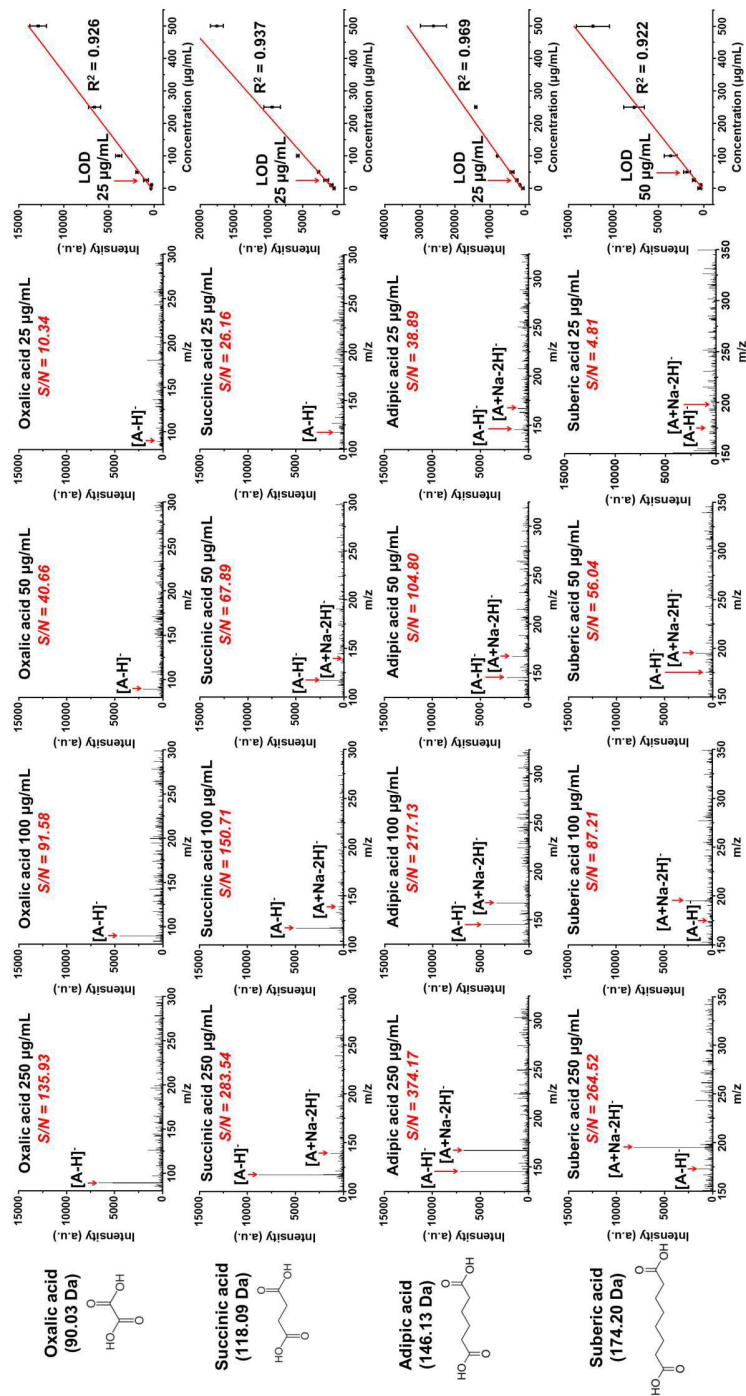
도면5a



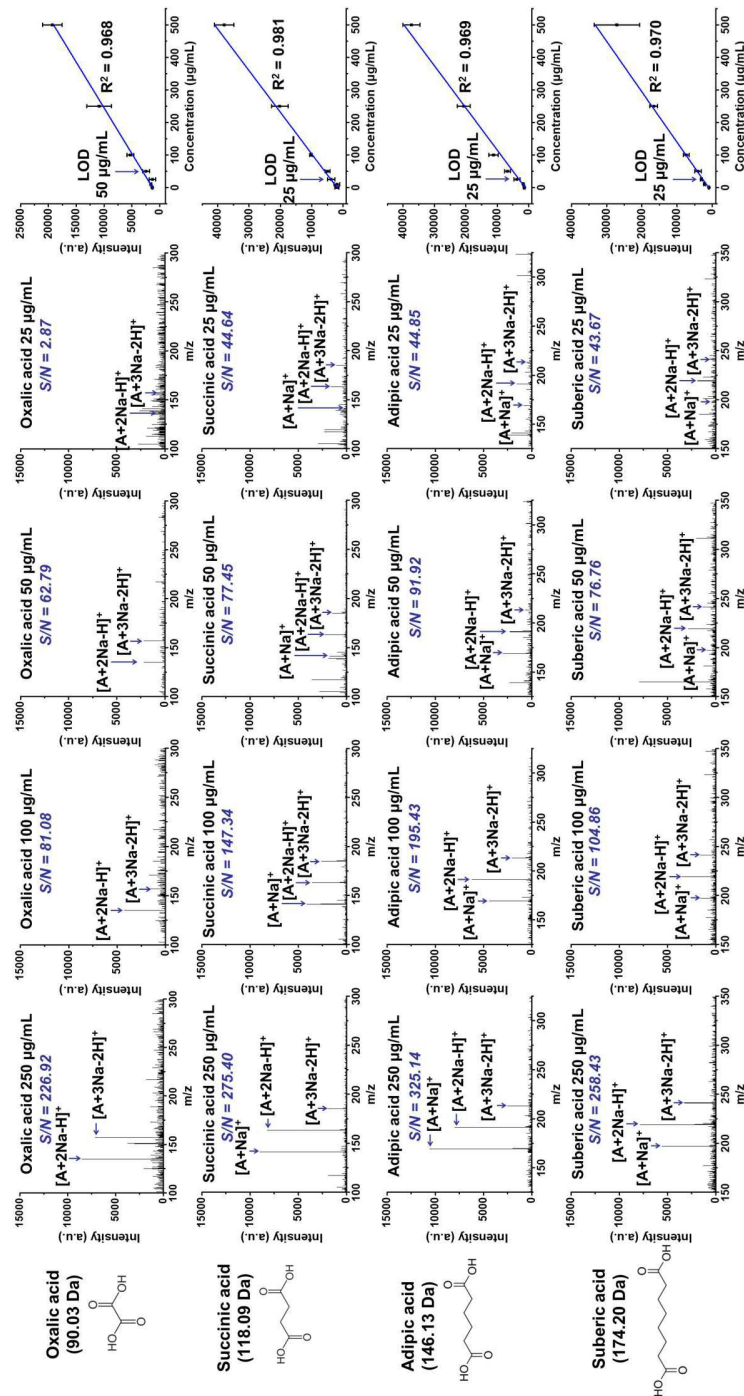
도면5b



도면6a



도면6b



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 12

【변경전】

광반응 촉매층을 구성하는 금속 원자를 포함하는 기관을 준비하는 단계;

상기 기관의 표면을 피분석 샘플의 이온과 결합하여 어드트를 형성하는 반응성 금속 이온을 포함하는 반응 용액으로 부식시켜 상기 기관의 표면에 복수개의 층들을 갖는 층상 구조를 갖고 반응성 금속 이온이 상기 복수 개의 층들 사이에 배치된 금속 산화물을 형성하는 단계;

상기 금속산화물을 알코올 또는 증류수를 포함하는 세정액에 노출시켜, 상기 층상 구조의 제1 부분에 배치된 반응성 금속 이온은 잔존시키면서 이와 다른 제2 부분에 배치된 반응성 금속 이온은 수소 이온으로 치환시키는 단계; 및

상기 기판을 열처리하여 상기 금속 산화물 중 상기 제1 부분은 상기 층상 구조를 유지시키고 상기 제2 부분은 아나타제 결정상으로 변화시켜, 광반응 촉매층을 형성하는 단계; 및

습식 코팅법 또는 기상 증착법을 통하여 상기 광반응 촉매층 상에 금속 나노 구조를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 금속 나노 구조는 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 철(Fe), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 코발트(Co), 백금(Pt), 금(Au), 로듐(Rh) 및 루테튬(Ru)으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 형성된, 플 플레이트의 제조 방법.

【변경후】

광반응 촉매층을 구성하는 금속 원자를 포함하는 기판을 준비하는 단계;

상기 기판의 표면을 피분석 샘플의 이온과 결합하여 어덕트를 형성하는 반응성 금속 이온을 포함하는 반응 용액으로 부식시켜 상기 기판의 표면에 복수개의 층들을 갖는 층상 구조를 갖고 반응성 금속 이온이 상기 복수 개의 층들 사이에 배치된 금속 산화물을 형성하는 단계;

상기 금속산화물을 알코올 또는 증류수를 포함하는 세정액에 노출시켜, 상기 층상 구조의 제1 부분에 배치된 반응성 금속 이온은 잔존시키면서 이와 다른 제2 부분에 배치된 반응성 금속 이온은 수소 이온으로 치환시키는 단계; 및

상기 기판을 열처리하여 상기 금속 산화물 중 상기 제1 부분은 상기 층상 구조를 유지시키고 상기 제2 부분은 아나타제 결정상으로 변화시켜, 광반응 촉매층을 형성하는 단계; 및

습식 코팅법 또는 기상 증착법을 통하여 상기 광반응 촉매층 상에 금속 나노 구조를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 금속 나노 구조는 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 철(Fe), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 코발트(Co), 백금(Pt), 금(Au), 로듐(Rh) 및 루테튬(Ru)으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 형성된, 샘플 플레이트의 제조 방법.