



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월22일
(11) 등록번호 10-2158781
(24) 등록일자 2020년09월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/34 (2006.01) C23C 14/00 (2018.01)
C23C 14/58 (2006.01) G01N 21/65 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 14/3457 (2013.01)
C23C 14/0005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0144977
(22) 출원일자 2018년11월22일
심사청구일자 2018년11월22일
(65) 공개번호 10-2020-0059805
(43) 공개일자 2020년05월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR101813659 B1*
KR1020160052990 A*
KR1020160146597 A
KR1020180022501 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
양재문
서울특별시 서대문구 신촌동 연세로 50-1, 연세의료원 에비슨의생명연구센터 ABMRC 408호
김정훈
서울특별시 서대문구 신촌동 연세로 50-1, 연세의료원 에비슨의생명연구센터 ABMRC 408호
(74) 대리인
특허법인 천지

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 백영환

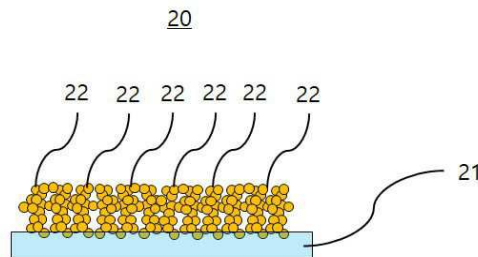
(54) 발명의 명칭 인버스 다공성 증착막, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 표면증강 라만 분광기판

(57) 요약

본 발명은 표면증강 라만 분광법에 사용되는 인버스 다공성 증착막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 표면증강 라만 분광기판에 관한 것으로서, 상기 인버스 다공성 증착막은 기판, 그리고 상기 기판 위에 위치하며, 나노 클러스터 입자들로 이루어진 나노 구조체들을 포함하며, 상기 나노 구조체들 사이의 간격은 상기 기판과 접하고 있지 않은 상부에서 보다 상기 기판과 접하고 있는 하부에서 더 좁은 것이다.

상기 인버스 다공성 증착막은 전사를 통하여 다공성 증착막의 표면 거칠기를 효율적으로 제어함으로써, 표면증강 라만 산란 신호의 극대화가 가능하고, 이에 따라 표면증강 라만 산란 신호 검출을 통해 유기물, 이온, 암 진단 관련 표적 물질들을 보다 쉽고 간편하게 검출할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 14/58 (2013.01)

G01N 21/658 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	S2448674
부처명	중소기업청
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	중소기업융복합기술개발사업
연구과제명	3차원 나노포러스 구조 금속막 증착기술과 단백질 표적화 기술을 적용한 SERS기반
암진단용 바이오칩 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)광림정공
연구기간	2016.12.14 ~ 2018.12.13

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

프로세스 챔버와 클러스터 소스를 구비한 스퍼터링 장치로 다공성 증착막을 제조하는 방법으로서,

(a) 상기 클러스터 소스 내에서 단일 원자의 기체 상태(vapor)를 형성한 후 핵 형성(nucleation)을 실행하는 단계,

(b) 상기 클러스터 소스 내에서 응축(condensation)을 통한 응집(aggregation) 및 나노 클러스터 입자의 크기를 제어하는 단계,

(c) 상기 클러스터 소스에 마련된 노즐의 개구를 통해 상기 단계 (b)에서 성장된 나노 클러스터 입자를 프로세스 챔버로 배출하는 단계,

(d) 상기 프로세스 챔버 내에 인가되는 압력을 제어하여 증착용 기관 상에 나노 클러스터 입자의 합체(coalescence)를 실행하여 나노 구조체들을 성장시키는 단계, 그리고

상기 나노 구조체들을 전사용 기관에 전사시키되, 상기 나노 구조체들의 상부와 하부가 뒤집어 지도록 전사시키는 단계를 포함하며,

상기 (d) 단계에서 초기 압력을 후기 압력 보다 더 크게 제어하여, 상기 나노 구조체들 사이의 간격이 상기 증착용 기관과 접하고 있는 하부에서 보다 상기 증착용 기관과 접하고 있지 않은 상부에서 더 좁아지도록 하는 것인 인버스 다공성 증착막의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 (d) 단계에서의 초기 압력은 10 mTorr 내지 50 mTorr 이고, 후기 압력은 0.01 mTorr 내지 10 mTorr 인 것인 다공성 증착막의 제조 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 전사시키는 단계는

상기 나노 구조체들의 상부에 경화 조성물을 도포한 후, 경화시켜 전사용 기관을 형성하는 단계, 및

상기 증착용 기관을 제거하는 단계

를 포함하는 것인 인버스 다공성 증착막의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 경화 조성물은 천연 고무(Natural Rubber), 스티렌-부타디엔 고무(Styrene-Butadiene Rubber), 실리콘 고무(Silicon Rubber), 폴리우레탄(Polyurethane), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate) 및 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것인 인버스 다공성 증

착막의 제조 방법.

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면증강 라만 분광법(Surface Enhanced Raman Scattering, 또는 Surface Enhanced Raman Spectroscopy, 이하, 'SERS'라 함)에 사용되는 인버스 다공성 증착막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 표면증강 라만 분광기판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 분자의 검출, 확인 및 분석을 위해 사용되는 기법의 하나로서, 예를 들면, 라만 산란(Raman scattering)을 이용한 방법이 있다. 라만 산란이란 입사되는 광자의 에너지(hv)가 분자의 진동 상태를 변화시키면서 다른 주파수의 에너지(hv')로 산란되는 현상이며, 이때의 산란은 비탄성 산란에 속한다. 이러한 라만 산란은 광자와 상호작용하여 산란을 유도하는 분자구조에 따라 고유의 광자 에너지변화 형태를 나타내므로(Raman shift), 분자의 검출, 확인 및 분석 가능하다.

[0003] 상기 라만 산란은 본질적으로 신호가 약하여, 분자 검출을 위해서는 고출력의 레이저에 오랜 시간의 노출이 필요하며, 이와 같은 라만 신호를 강화하여 고감도 검출을 하기 위하여 사용되는 기술 중 하나가 표면증강 라만 분광법(SERS)이다.

[0004] 상기 SERS은 라만 신호를 내는 분자가 금속 나노 구조체 표면에 있을 때, 신호의 세기가 단분자 수준까지 검지할 수 있을 정도로 증강되는 현상을 이용하는 방법이며, 금속 나노 구조에 의한 SERS 기반 센싱 기술은 질병 진단뿐만 아니라, 단일 분자 수준의 미세 구조 분석, 실시간 반응 관찰, 분자들의 배향 등 다양한 정보를 제공해 주기 때문에 물리, 화학, 생물 등 다양한 분야로의 활용이 이루어질 전망이다.

[0005] 즉, 상기 SERS은 극미세 금속 구조물을 이용하여 국소적으로 전자기장을 강화, 라만 신호를 증폭시키는 기술로서, 금, 은, 구리, 백금, 알루미늄 등의 금속이 주로 사용되며, 사용되는 극미세 금속 구조로는, 액상의 나노 입자(nanoparticle), 기판 위에 배열된 나노 입자 또는 각종 반도체 공정기법을 이용하여 형성된 나노 구조체 등이 있다.

[0006] 상술한 바와 같은 진단 및 센싱(sensing)을 위해서는 기판 위에 배열 또는 가공된 나노 구조체를 가지는 표면증강 라만 분광 기판(SERS substrate)이 가장 적합하며, 이는 SERS 기판이 액상의 나노 입자에 비해 공간적 신호 균일성(signal uniformity)이 뛰어나고, 기판 위에 고르게 가공되어 있어 센싱이 가능한 금속 나노 구조를 찾기 용이한 특성을 가지고 있기 때문이다.

[0007] SERS 신호를 주도적으로 제공하는 영역은 전자기적 핫 스팟(hot spot)으로서, 이 부분은 전자기장이 국소적으로 극대화되는 공간이다. 상기 핫 스팟은 금속 나노 구조체에서 나노 수준의 날카로운 모서리 또는 금속 나노 구조 사이의 나노갭(nanogap)에서 발생하므로, 최근, 나노 공정 기술을 응용한 핫 스팟의 디자인 및 가공이 SERS 기판 제작에 있어서 중요한 이슈로 주목되고 있다.

[0008] 이러한 SERS 기판의 제작에는 예를 들면, 전자빔 리소그래피(E-beam lithography)나, 딥 UV 리소그래피(Deep UV lithography)와 같은 화학적 방법들(chemical methods)이 주로 사용되었으나, 이러한 종래의 방법들은 공정 자체의 비용이 고가이며, 대면적 가공이 용이하지 못한 단점이 있는 것이었다.

[0009] 일반적으로, 나노 갭은 작을수록 SERS 신호의 강도가 증가하는 것으로 알려졌으며, 분석물질의 크기를 고려하여 대부분 수 나노미터에서 수백 나노미터 수준으로 제작되고 있으나 단순히 2차원적으로 형성되므로, 나노 갭의 수를 늘리는데 한계가 있어 결과적으로 신호 강도를 개선하는데 그 한계가 명백하다.

[0010] 또한, 이러한 원료 소스를 기판(피코팅재)에 코팅시키는 장비의 형태에 따라 증발(evaporation), 스퍼터링(sputtering), 음극 아크(cathodic arc), 이온빔 적용 증착(ion beam assisted deposition; IBAD), 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition; PLD), 열화학 기상증착(thermal CVD), 플라스마 화학기상증착(plasma enhanced CVD; PECVD) 등으로 구분되며, 이러한 장비가 단독 또는 복합 방식으로 사용되기도 한다.

- [0011] 스퍼터링(Sputtering) 기술은 이온화된 원자를 전기장에 의해 가속시켜 타깃에 충돌시키면, 이 충돌에 의해 타깃을 구성하는 원자들이 튀어나오게 되며, 튀어나온 원자들이 기판의 표면에 증착되는 기술이다.
- [0012] 상술한 바와 같은 스퍼터링 기술은 금속, 합금, 화합물, 절연체 등 다양한 재료의 성막이 가능하며, 여러 가지 다른 재료에서도 성막 속도가 안정되고 비슷하게 된다. 또한, 박막의 접착력이 좋고 대면적화에 유리하고 균일한 성막이 가능하며 스텝 커버리지(step coverage)가 우수한 장점이 있다.
- [0013] 그러나 종래의 스퍼터링 기술은 나노 핑거 형성 후 박막 증착, 돌출부 형성 후 박막 증착하는 등의 적어도 2 단계 이상의 공정 단계를 필요로 하고 이에 따른 공정 비용의 증가로 인한 제조 원가가 상승하여 상용화가 곤란하다는 문제가 있다.
- [0014] 또한, 구조 및 공정 방법의 특성상 높은 검출 감도를 얻기 위해서 수 나노 내지 수십 나노 수준의 표면 요철을 형성해야 하며, 2 차원 구조의 나노 갭만 존재하거나 돌출부 형성 후 금속을 증착해야 하므로 돌출부 내부의 나노 갭 제어의 한계로 인해 SERS 신호의 극대화가 곤란하다는 문제도 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명의 목적은 전사를 통하여 다공성 증착막의 표면 거칠기를 효율적으로 제어할 수 있는 인버스 구조의 다공성 증착막을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 인버스 다공성 증착막의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 인버스 다공성 증착막을 포함하는 표면증강 라만 분광기판을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 기판, 그리고 상기 기판 위에 위치하며, 나노 클러스터 입자들로 이루어진 나노 구조체들을 포함하며, 상기 나노 구조체들 사이의 간격은 상기 기판과 접하고 있지 않은 상부에서 보다 상기 기판과 접하고 있는 하부에서 더 좁은 것인 인버스 다공성 증착막을 제공한다.
- [0019] 상기 나노 구조체들은 상기 기판과 접하고 있지 않은 상부에서 상기 기판과 접하고 있는 하부 방향으로 여러 갈래로 갈라져 분지된 형상일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 프로세스 챔버와 클러스터 소스를 구비한 스퍼터링 장치로 다공성 증착막을 제조하는 방법으로서, (a) 상기 클러스터 소스 내에서 단일 원자의 기체 상태(vapor)를 형성한 후 핵 형성(nucleation)을 실행하는 단계, (b) 상기 클러스터 소스 내에서 응축(condensation)을 통한 응집(aggregation) 및 나노 클러스터 입자의 크기를 제어하는 단계, (c) 상기 클러스터 소스에 마련된 노즐의 개구를 통해 상기 단계 (b)에서 성장된 나노 클러스터 입자를 프로세스 챔버로 배출하는 단계, (d) 상기 프로세스 챔버 내에 인가되는 압력을 제어하여 증착용 기판 상에 나노 클러스터 입자의 합체(coalescence)를 실행하여 나노 구조체들을 성장시키는 단계, 그리고 상기 나노 구조체들을 전사용 기판에 전사시키되, 상기 나노 구조체들의 상부와 하부가 뒤집어 지도록 전사시키는 단계를 포함하며, 상기 (d) 단계에서 초기 압력을 후기 압력 보다 더 크게 제어하여, 상기 나노 구조체들 사이의 간격이 상기 증착용 기판과 접하고 있는 하부에서 보다 상기 증착용 기판과 접하고 있지 않은 상부에서 더 좁아지도록 하는 것인 인버스 다공성 증착막의 제조 방법을 제공한다.
- [0021] 상기 (d) 단계에서의 초기 압력은 10 mTorr 내지 50 mTorr이고, 후기 압력은 0.01 mTorr 내지 10 mTorr일 수 있다.
- [0022] 상기 전사시키는 단계는 상기 나노 구조체들의 상부에 경화 조성물을 도포한 후, 경화시켜 전사용 기판을 형성하는 단계, 및 상기 증착용 기판을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 경화 조성물은 천연 고무(Natural Rubber), 스티렌-부타디엔 고무(Styrene-Butadiene Rubber), 실리콘 고무(Silicon Rubber), 폴리우레탄(Polyurethane), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate) 및 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 인버스 다공성 증착막을 포함하는 표면증강 라만 분광기판을 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 다공성 증착막은 전사를 통하여 다공성 증착막의 표면 거칠기를 효율적으로 제어함으로써, 표면증강 라만 산란 신호의 극대화가 가능하고, 이에 따라 표면증강 라만 산란 신호 검출을 통해 유기물, 이온, 암 진단 관련 표적 물질들을 보다 쉽고 간편하게 검출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 인버스 다공성 증착막을 개념적으로 도시한 모식도이다.
 도 2는 본 발명의 인버스 다공성 증착막의 제조 과정을 개념적으로 도시한 모식도이다.
 도 3 및 도 4는 본 발명의 제조예에서 제조된 다공성 증착막 및 인버스 다공성 증착막을 나타내는 사진이다.
 도 5 및 도 6은 본 발명의 실험예 1에서 다공성 증착막 및 인버스 다공성 증착막의 다공도(porosity)를 측정 한 결과를 나타내는 사진이다.
 도 7 내지 도 9는 본 발명의 실험예 2에서 다공성 증착막을 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)을 이용하여 관찰한 결과를 나타내는 사진이다.
 도 10 내지 도 12는 본 발명의 실험예 3에서 다공성 증착막 및 인버스 다공성 증착막의 라만 반응 특성을 측정 한 결과를 나타내는 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 상기 및 그 밖의 목적과 새로운 특징은 본 명세서의 기술 및 첨부 도면에 의해 더욱 명확하게 될 것이다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 인버스 다공성 증착막은 기판, 그리고 상기 기판 위에 위치하며, 나노 클러스터 입자들로 이루어진 나노 구조체들을 포함하며, 상기 나노 구조체들 사이의 간격은 상본 발명의 상기 및 그 밖의 목적과 새로운 특징은 본 명세서의 기술 및 첨부 도면에 의해 더욱 명확하게 될 것이다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 인버스 다공성 증착막은 기판, 그리고 상기 기판 위에 위치하며, 나노 클러스터 입자들로 이루어진 나노 구조체들을 포함하며, 상기 나노 구조체들 사이의 간격은 상기 기판과 접하고 있지 않은 상부에서 보다 상기 기판과 접하고 있는 하부에서 더 좁은 것일 수 있다.

[0030] 상기 나노 구조체들은 상기 기판 상에 상기 나노 클러스터 입자들이 증착되어 3 차원 나노 구조로 성장된 것이다. 상기 나노 클러스터 입자는 나노 입자들이 10 개 내지 20 개가 뭉쳐져서 이루어진 것으로, 상기 나노 입자는 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 백금(Pt), 알루미늄(Al) 등의 금속의 나노 입자일 수 있고, 상기 나노 클러스터 입자의 직경은 100 nm 내지 200 nm일 수 있다. 상기 나노 클러스터 입자의 직경이 상기 범위 내인 경우, 라만 검지시 라만 산란 강도가 가장 강할 수 있다.

[0031] 상기 나노 구조체들 사이의 간격은 상기 기판과 접하고 있지 않은 상부에서 보다 상기 기판과 접하고 있는 하부에서 더 좁고, 밀도가 더 높을 수 있고, 구체적으로 상기 나노 구조체들 사이의 간격은 상기 기판과 접하고 있지 않은 상부에서 상기 기판과 접하고 있는 하부로 갈수록 더 좁아지고, 밀도는 하부로 갈수록 높아지는 것일 수 있다.

[0032] 상기 나노 구조체들 사이의 간격은 각각의 나노 구조체들 사이에 형성되는 빈 공간의 수평 거리를 의미하며, 상기 나노 구조체들 사이에 형성되는 빈 공간에 의하여 상기 증착막은 다공성 증착막일 수 있다. 이에 따라, 상기 나노 구조체들 사이의 간격이 상부에서 보다 하부에서 더 좁음에 따라 상기 다공성 증착막의 다공도는 상기 나노 구조체들의 상부에서 보다 하부에서 더 작을 수 있고, 구체적으로 상부에서 하부로 갈수록 더 작아질 수 있다.

[0033] 이에 따라, 상기 인버스 다공성 증착막의 상기 나노 구조체들 사이의 하부 간격은 10 nm 내지 100 μm 일 수 있고, 구체적으로 100 nm 내지 10 μm 일 수 있다. 상기 나노 구조체들 사이의 상부 간격은 10 nm 내지 200 μm 일 수 있고, 구체적으로 100 nm 내지 100 μm 일 수 있다. 이때, 상기 나노 구조체들 사이의 상부 간격 범위와 하부 간격 범위가 일부 겹치더라도 상부 간격이 하부 간격에 비하여 더 크다. 상기 나노 구조체들 사이의 하부 간격은 상기 기판과 접하고 있는 상기 나노 구조체들의 최하단 사이의 거리를 의미하고, 상기 나노 구조체들 사이의 상부 간격은 상기 기판과 접하고 있지 않은 상기 나노 구조체들의 최상단 사이의 거리를 의미한다.

- [0034] 또한, 상기 인버스 다공성 증착막의 상부 다공도는 10 % 내지 85 %일 수 있고, 구체적으로 30 % 내지 80 %일 수 있다. 상기 다공성 증착막의 하부 다공도는 30 % 내지 60 %일 수 있고, 구체적으로 30 % 내지 50 %일 수 있다. 이때, 상기 다공성 증착막의 상부 다공도와 하부 다공도 범위가 일부 겹치더라도 상부 다공도가 하부 다공도에 비하여 더 크다. 상기 다공성 증착막의 하부 다공도는 상기 기판과 접하고 있는 상기 나노 구조체들의 최하단에서의 다공도를 의미하고, 상기 다공성 증착막의 상부 다공도는 상기 기판과 접하고 있지 않은 상기 나노 구조체들의 최상단에서의 다공도를 의미한다.
- [0035] 또한, 상기 인버스 다공성 증착막의 상기 나노 구조체들은 상기 기판과 접하고 있지 않은 상부에서 상기 기판과 접하고 있는 하부 방향으로 여러 갈래로 갈라져 분지된 형상일 수 있고, 구체적으로, 상기 나노 구조체들은 상부에서는 한 가닥의 굵은 기둥 형상이나, 하부로 갈수록 점차 여러 갈래로 갈라져 분지되면서 아래로 뻗은 나뭇가지 형상일 수 있다. 상기 나노 구조체들이 이러한 형상을 가짐에 따라 상기 나노 구조체들 사이의 간격은 상부에서 보다 하부에서 더 좁을 수 있고, 상기 다공성 증착막의 다공도는 상기 나노 구조체들의 상부에서 보다 하부에서 더 작을 수 있다.
- [0036] 도 1은 상기 인버스 다공성 증착막을 개념적으로 도시한 모식도이다. 상기 도 1을 참조하면, 상기 인버스 다공성 증착막(20)은 상기 기판(21) 위에, 나노 클러스터 입자들로 이루어진 나노 구조체들(22)을 포함한다. 상기 나노 구조체들(22)은 상부에서 하부 방향으로 여러 갈래로 갈라져 아래로 뻗은 분지된 형상일 수 있다. 이에 따라, 상기 나노 구조체들(22) 사이의 간격은 상부에서 보다 하부에서 더 좁을 수 있고, 상기 다공성 증착막(20)의 다공도는 상기 나노 구조체들(22)의 상부에서 보다 하부에서 더 작을 수 있다.
- [0037] 상기 인버스 다공성 증착막의 상기 기판은 실리콘 기판, 갈륨비소(GaAs) 기판, 유리(Glass) 기판, 석영(Quartz) 기판, 플라스틱 기판 및 폴리머(Polymer)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 비금속 기판일 수도 있으나, 상기 인버스 다공성 증착막을 전사 방법을 이용하여 간단하게 제조하는 경우, 변형이 용이하고 제작이 쉬운 엘라스토머(elastomer) 계열 재료를 사용하거나, 해당 재료 외에도 쉽게 제작하여 탈부착이 용이한 고무 계열 재료를 사용할 수도 있다.
- [0038] 상기 엘라스토머 계열 재료는 가교 결합(crosslinking bonding) 유형에 따라 열경화성 엘라스토머(Thermoset Elastomer, TSE)와 열가소성 엘라스토머(Thermoplastic Elastomer, TPE)로 나뉘는데, 이에 포함되는 재료는 모두 사용할 수 있다. 구체적으로, 천연 고무(Natural Rubber, NR), 스티렌-부타디엔 고무(Styrene-Butadiene Rubber, SBR), 실리콘 고무(Silicon Rubber 또는 Silicon polymer), 폴리우레탄(Polyurethane), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA) 및 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, PDMS)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0039] 상기 라만 분광 기판의 표면 거칠기는 5 nm 내지 100 nm일 수 있고, 구체적으로 20 nm 내지 70 nm일 수 있고, 더욱 구체적으로 50 nm 내지 70 nm일 수 있다. 상기 라만 분광 기판의 표면 거칠기가 5 nm 미만인 경우 표면 거칠기의 부재로 인하여 라만 산란 강도 증감 현상의 부재가 발생할 수 있고, 100 nm를 초과하는 경우 작은 크기의 비표적 검체가 다공성 증착막 속으로 고립되어, 불필요한 라만 스펙트럼이 검지되거나, 다공성 증착막의 공공을 증가로 인하여 다공성 증착막 자체의 접착력이 감소되어 박리되는 문제가 있을 수 있다.
- [0040] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 인버스 다공성 증착막의 제조 방법은 다공성 증착막을 제조하는 단계, 그리고 상기 나노 구조체들을 전사용 기판에 전사시키되, 상기 나노 구조체들의 상부와 하부가 뒤집어 지도록 전사시키는 단계를 포함한다. 상기와 같이 전사를 통하여 간단한 방법으로 상기 다공성 증착막의 표면 거칠기를 효율적으로 제어할 수 있다.
- [0041] 상기 다공성 증착막을 제조하는 단계는 구체적으로, (a) 상기 클러스터 소스 내에서 플라즈마(plasma)를 형성한 후 핵 형성(nucleation)을 실행하는 단계, (b) 상기 클러스터 소스 내에서 응축(condensation)을 통한 응집(aggregation) 및 나노 클러스터 입자의 크기를 제어하는 단계, (c) 상기 클러스터 소스에 마련된 노즐의 개구를 통해 상기 단계 (b)에서 성장된 나노 클러스터 입자를 프로세스 챔버로 배출하는 단계, 및 (d) 상기 프로세스 챔버 내에 인가되는 압력을 제어하여 증착용 기판 상에 나노 클러스터 입자의 합체(coalescence)를 실행하여 나노 구조체들을 성장시키되, 초기 압력을 후기 압력 보다 더 크게 제어하여, 상기 나노 구조체들 사이의 간격이 상기 증착용 기판과 접하고 있는 하부에서 보다 상기 증착용 기판과 접하고 있지 않은 상부에서 더 좁아지도록 상기 나노 구조체들을 성장시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 다공성 증착막 형성 메커니즘에 대해 자세하게 설명한다. 스퍼터링 장치에서는 상기 클러스터 소스에 마련된 상기 타겟에 의해 상기 클러스터 소스 내에서 플라즈마(plasma)를 형성한 후 핵 형성(nucleation)이 실행되

고, 상기 클러스터 소스 내에서 응축(condensation)을 통한 응집(aggregation)이 실행된다. 상기 응집에 의해 나노 클러스터 입자가 형성되며, 이때 상기 나노 클러스터 입자의 크기는 상기 클러스터 소스의 거리에 따라 제어 가능하다.

[0043] 이어서, 상기 클러스터 소스에 마련된 상기 노즐의 개구를 통하여 상기 형성된 나노 클러스터 입자가 프로세스 챔버로 배출된다. 상기 프로세스 챔버에서는 내부 압력이 수백 mTorr 이하로 제어되어 상기 증착용 기관 상에 나노 클러스터 입자의 합체(coalescence)가 이루어진 3 차원 나노 포러스 구조의 나노 구조체가 형성된다.

[0044] 즉, 상기 증착용 기관 상에 핵을 형성한 후 박막(continuous film) 형성까지 진행하는 일반적인 스퍼터 장치와 달리, 상기 프로세스 챔버 내의 압력 제어에 의해 상기 프로세스 챔버에서의 상기 증착용 기관에는 상기 클러스터 소스에서 배출된 상기 나노 클러스터 입자가 합체 상태인 3 차원 나노 포러스 구조로 증착되고, 박막 형성까지 도달하지 않게 된다.

[0045] 상기 증착용 기관에 형성된 나노 포러스 구조의 나노 구조체들이 연속적인 막을 형성하지 못하도록 상기 프로세스 챔버 내의 압력 또는 온도를 제어하여 3 차원 나노 포러스 구조의 다공성 증착막을 형성한다. 즉, 상기 나노 구조체들 사이의 간격은 압력 또는 온도의 조절에 의해 조정 가능하다.

[0046] 이때, 상기 나노 구조체들을 성장시키는 단계에서 초기 압력을 후기 압력 보다 더 크게 제어하여, 상기 나노 구조체들 사이의 간격이 상기 증착용 기관과 접하고 있는 하부에서 보다 상기 증착용 기관과 접하고 있지 않은 상부에서 더 좁아지도록 한다.

[0047] 상기 후기 압력은 0.01 mTorr 내지 10 mTorr일 수 있고, 구체적으로 0.1 mTorr 내지 10 mTorr일 수 있다. 상기 초기 압력은 10 mTorr 내지 50 mTorr일 수 있고, 구체적으로 20 mTorr 내지 40 mTorr일 수 있다. 또한, 상기 압력은 상기 초기 압력부터 상기 후기 압력까지 점차적으로 또는 단계적으로 감소할 수도 있다.

[0048] 상기 초기 압력이 10 mTorr 미만이면 다공성 증착막의 밀도가 너무 낮아지거나 필름 형성이 안 될 수 있고, 이에 따라 라만 감도가 떨어지는 기관이 제조될 수 있으며, 상기 초기 압력이 50 mTorr를 초과하면, 공정 온도가 너무 높아져 결정성이 증가되어 원치 않는 물성의 다공성 증착막이 형성될 수 있다.

[0049] 한편, 상기 나노 구조체들 사이 간격의 미세 제어를 위해 상기 프로세스 챔버에서 상기 증착용 기관을 인출한 후, 상기 증착용 기관에 대해 열처리를 선택적으로 진행할 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니고, 상기 프로세스 챔버 내에서 열처리를 진행할 수도 있다.

[0050] 상기 열처리에 의하여 상기 다공성 증착막에서 상기 나노 입자의 크기 및 나노 구조체들 사이의 간격을 증가시킬 수 있다. 상기 열처리는 100 °C 내지 250 °C에서 진행할 수 있고, 상기 범위 내에서 열처리 온도가 증가할수록 상기 나노 입자의 크기 및 나노 구조체들 사이의 간격이 증가한다.

[0051] 상기 열처리는 금속의 산화를 고려하여 N₂ 분위기 또는 진공에서 열처리를 진행하는 것이 바람직하다.

[0052] 다음으로, 상기 나노 구조체들을 전사용 기관에 전사시키되, 상기 나노 구조체들의 상부와 하부가 뒤집어 지도록 전사시킨다. 이에 의하여, 상기 인버스 다공성 증착막은 상기 다공성 증착막의 나노 구조체들의 상부와 하부가 뒤집어진 형상이 된다.

[0053] 도 2는 상기 인버스 다공성 증착막의 제조 과정을 개념적으로 도시한 모식도이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 제조된 다공성 증착막(10)의 상기 나노 구조체들(12)의 상부에 경화 조성물을 도포한 후, 상기 경화 조성물을 경화시켜 전사용 기관(21)을 형성하고, 상기 증착용 기관(11)을 제거하면, 상기 나노 구조체들(12)의 상부와 하부가 뒤집어 지도록 전사된 인버스 구조의 다공성 증착막(20)을 제조할 수 있다.

[0054] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 표면증강 라만 분광기관은 상기 다공성 증착막 또는 상기 인버스 다공성 증착막을 포함한다.

[0055] 상기 다공성 증착막 또는 상기 인버스 다공성 증착막은 나노 입자가 나노 클러스터 입자로 형성된 후 3차원 나노포러스 구조로 증착되기 때문에 표면증강 라만 산란 신호의 극대화가 가능하고, 이에 따라 표면증강 라만 산란 신호 검출을 통해 유기물, 이온, 압 진단 관련 표적 물질들을 보다 쉽고 간편하게 검출할 수 있다. 특히, 상기 인버스 다공성 증착막은 전사를 통하여 간단한 방법으로 상기 다공성 증착막의 표면 거칠기를 효율적으로 제어하여 표면증강 라만 산란을 더욱 강화할 수 있다.

[0057] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는

실시예에 한정되지 않는다.

[제조예: 인버스 다공성 증착막의 제조]

(실시예 1 및 비교예 1)

하기 표 1에 표시한 조건으로 금(Au) 나노 구조체들을 실리콘 기판 위에 증착시켜 다공성 증착막을 제조하였다.

표 1

	DC power (W)	압력(mTorr)		소스 온도(℃)	가스 유량(sccm)		
		클러스터 소스	프로세스 챔버		Ar	He	He ratio
비교예 1	250	380	30	15	84	14	16 %

상기 제조된 다공성 증착막의 나노 구조체들의 상부에 PDMS(Dow Corning사 제품, PDMS : 경화제 = 10 : 1(부피 비)) 경화 조성물을 도포한 후, 핫 플레이트 위에서 70 ℃, 2 시간 동안 경화시켜 전사용 기판을 형성시켰다. 이후, 상기 실리콘 기판을 제거하여 인버스 다공성 증착막(실시예 1)을 제조하였다.

[실험예 1]

상기 제조예에서 제조된 다공성 증착막 및 인버스 다공성 증착막의 다공도(porosity)를 측정하였고, 그 결과로도 3 내지 도 6에 나타내었다. 상기 도 3 및 도 4는 각각 상기 다공성 증착막과 인버스 다공성 증착막의 사진이고, 상기 도 5 및 도 6은 각각 상기 다공성 증착막(hSERS_1208)과 인버스 다공성 증착막(1hSERS_1208)의 다공도 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

상기 도 5 및 도 6을 참조하면, 상기 다공성 증착막의 다공도는 50.61 %이고, 상기 인버스 다공성 증착막의 다공도는 71.78 %로 상기 인버스 다공성 증착막의 다공도가 상기 다공성 증착막의 다공도 보다 더 큼을 알 수 있다.

[실험예 2]

상기 제조예에서 제조된 다공성 증착막을 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)을 이용하여 관찰하였고, 그 결과로도 7 내지 도 9에 나타내었다. 상기 도 8은 상기 다공성 증착막을 위에서 관찰한 결과이고, 상기 도 8 및 도 9는 상기 다공성 증착막의 단면을 관찰한 결과이다.

상기 도 7 내지 도 9를 참조하면, 상기 다공성 증착막은 나노 클러스터 입자들로 이루어진 나노 구조체들을 포함하며, 상기 나노 구조체들은 상기 기판과 접하고 있는 하부에서 상기 기판과 접하고 있지 않은 상부 방향으로 여러 갈래로 갈라져 분지된 형상임을 알 수 있다. 이에 따라, 상기 나노 구조체들 사이의 간격은 상기 기판과 접하고 있는 하부에서 보다 상기 기판과 접하고 있지 않은 상부에서 더 좁고, 밀도가 더 높은 것을 알 수 있다.

따라서, 상기 다공성 증착막을 전사시켜 제조한 상기 실시예 1의 인버스 다공성 증착막은 상기 나노 구조체들 사이의 간격이 상기 기판과 접하고 있지 않은 상부에서 보다 상기 기판과 접하고 있는 하부에서 더 좁은 것임을 알 수 있다.

[실험예 3]

상기 실시예 1에서 제조된 인버스 다공성 증착막의 표면증강 라만 분광기판으로서의 적용 가능성을 검증하기 위해, 바이오 센서에 사용된 1 mM 로다민 6G(Rhodamine 6G, R6G) 용액에 대한 라만 반응 특성을 조사하였다. 측정에 사용된 레이저는 725 nm의 파장을 가지는 레이저를 사용하였고, R6G 용액은 1 mM 용액(2×10^{-5} mol) 20 ml를 사용하였다.

상기 제조된 인버스 다공성 증착막 1X1 mm 영역에 1 μ L의 1 mM 용액(2×10^{-9} mol)을 적하하여 라만 신호를 측정하였고, 그 결과로도 10 내지 도 12에 나타내었다.

상기 도 10 내지 도 12에서 R6G 2 mL는 로다민 6G 용액의 결과이고, 1hSERS는 상기 실시예 1에서 제조된 인버스 다공성 증착막의 결과이고, hSERS는 상기 비교예 1에서 제조된 다공성 증착막의 결과이고, R6G 1 μ L/1hSERS는 상기 실시예 1에서 제조된 인버스 다공성 증착막에 1 μ L 로다민 6G(Rhodamine 6G, R6G) 용액을 적하한 결과이고, R6G 1 μ L/hSERS는 상기 비교예 1에서 제조된 다공성 증착막에 1 μ L 로다민 6G(Rhodamine 6G, R6G) 용액

을 적하한 결과이다.

[0077] 상기 도 10 내지 도 12를 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조된 인버스 다공성 증착막은 다공성 증착막의 전사를 통하여 다공성 증착막의 표면 거칠기를 효율적으로 제어함으로써, 표면증강 라만 산란 신호의 극대화되었음을 알 수 있다.

[0079] 이상에서 본 명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

부호의 설명

[0080] 10: 다공성 증착막

11: 증착용 기판

12: 나노 구조체들

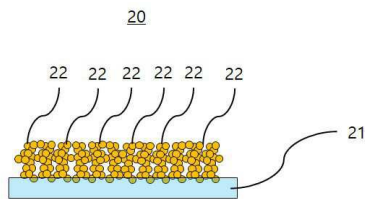
20: 인버스 다공성 증착막

21: 기판

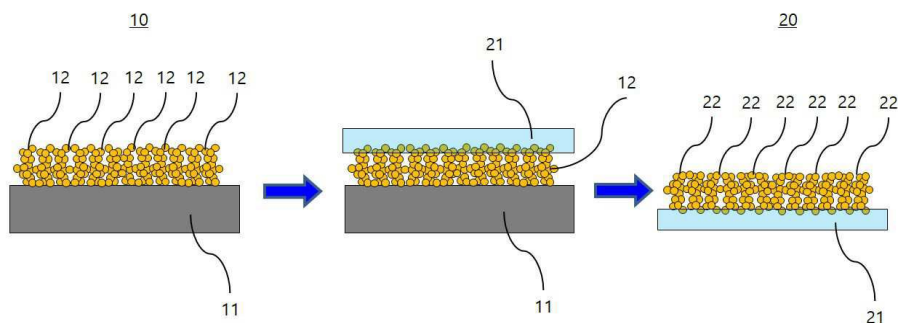
22: 나노 구조체들

도면

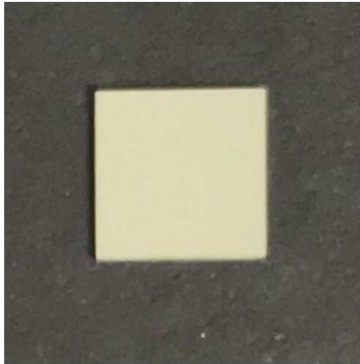
도면1



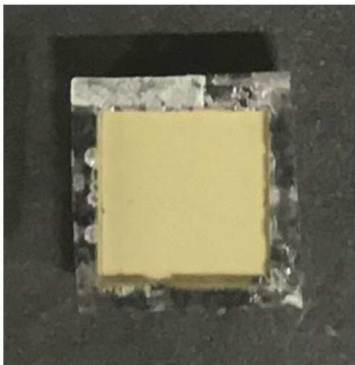
도면2



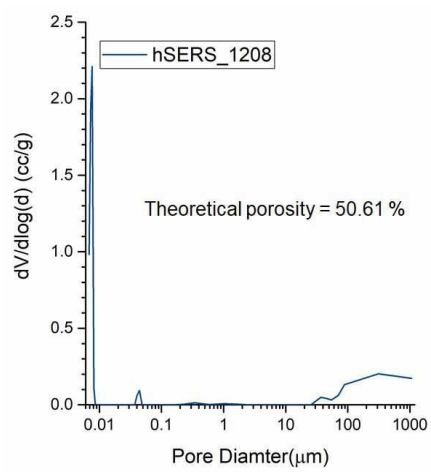
도면3



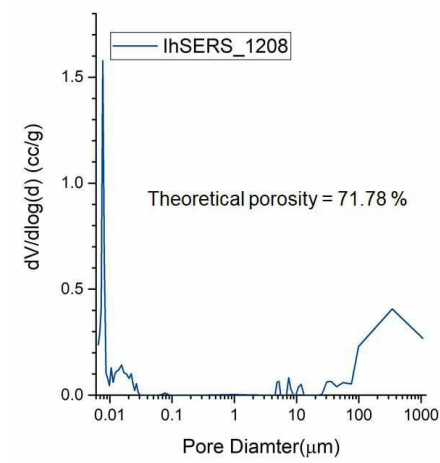
도면4



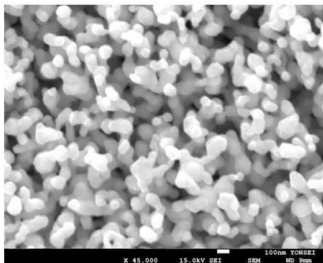
도면5



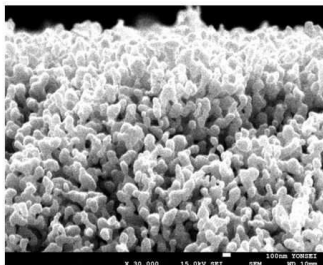
도면6



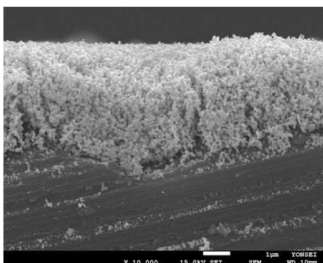
도면7



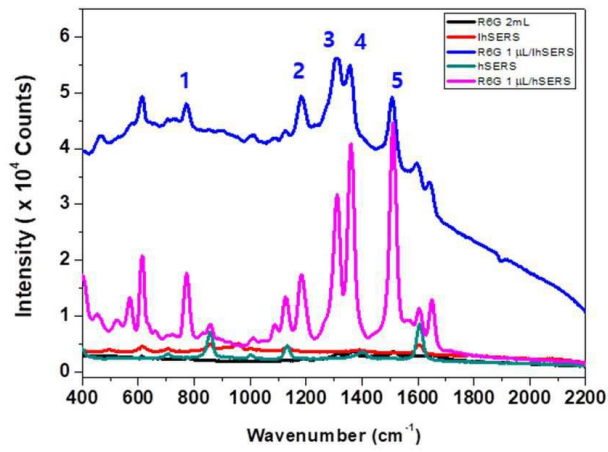
도면8



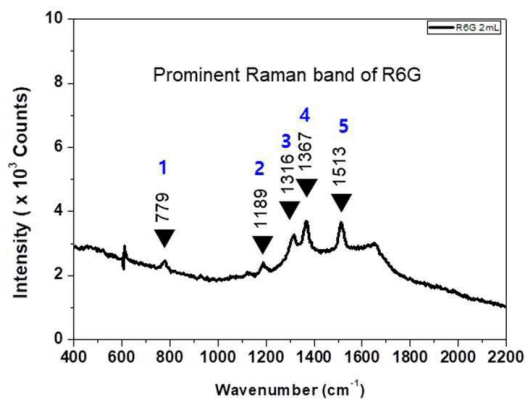
도면9



도면10



도면11



도면12

