



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0009740  
(43) 공개일자 2016년01월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 1/28 (2006.01) G01N 1/36 (2006.01)  
G01N 27/62 (2006.01) H01J 49/02 (2006.01)  
H01J 49/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0089660

(22) 출원일자 2014년07월16일

심사청구일자 2014년07월16일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

변재철

서울 서대문구 연세로 50, 제2공학관 312호 (신촌동, 연세대학교)

김조일

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 신소재공학과

(74) 대리인

이채형, 김승욱

전체 청구항 수 : 총 18 항

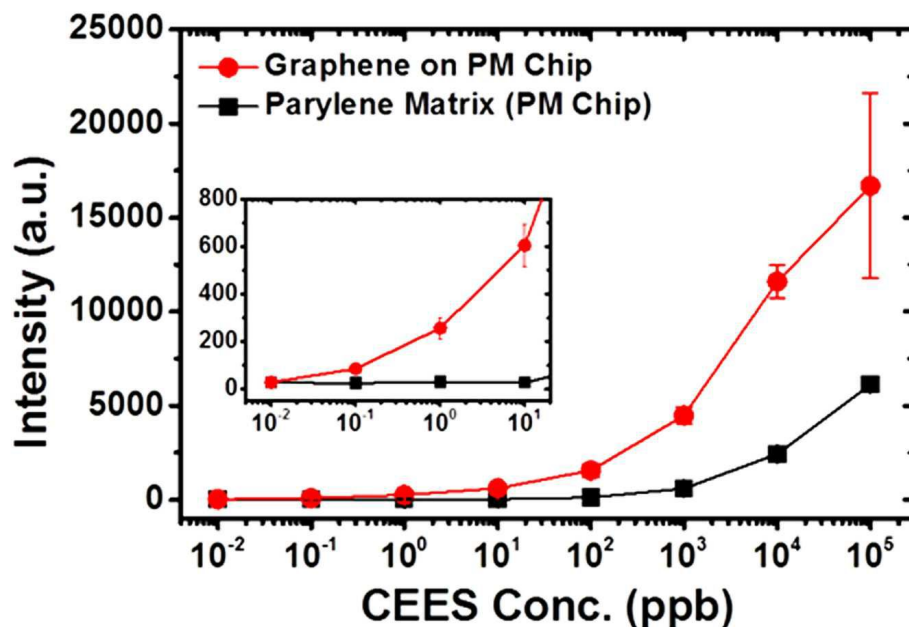
(54) 발명의 명칭 말디톤 질량분석기에 이용가능한 시료 플레이트 및 상기 시료 플레이트의 제조방법, 그리고 상기 시료 플레이트를 이용한 질량분석 방법

### (57) 요약

휘발성이 강한 물질의 분자량 측정에 특히 유용한 말디톤질량 분석기용 시료 플레이트, 및 상기 시료 플레이트의 제조방법, 그리고 상기 시료 플레이트를 이용하여 질량분석을 하는 방법이 제공된다. 본 발명에 따른 시료 플레이트는 타겟 플레이트, 상기 타겟 플레이트의 일면에 형성된 유기 매트릭스, 상기 유기 매트릭스가 형성된 타겟

(뒷면에 계속)

대표도 - 도6



플레이스 위에 형성되고, 상기 유기 매트릭스를 전부 덮도록 형성된 파릴렌 박막 및 상기 파릴렌 박막 위에 형성된 시료 고정층을 포함하고, 상기 시료 고정층은 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(carbon nano tube, CNT) 중에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 시료 플레이트를 이용하면, 분석 대상물이 휘발성이 강하더라도, 시료 플레이트 상부에 형성되어 시료 아래에 위치하거나 시료와 직접 혼합된 그래핀 또는 CNT가 분석 대상물이 공기중으로 증발되는 것을 막아 주므로, 휘발성이 강한 물질도 멀티탭 질량분석기를 이용하여 질량 분석을 할 수 있다.

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

타겟 플레이트,

상기 타겟 플레이트의 일면에 형성된 유기 매트릭스,

상기 유기 매트릭스가 형성된 타겟 플레이트 위에 형성되고, 상기 유기 매트릭스를 전부 덮도록 형성된 파릴렌 박막 및

상기 파릴렌 박막 위에 형성된 시료 고정층을 포함하고,

상기 시료 고정층은 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(carbon nano tube, CNT) 중에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 시료 플레이트.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 시료 고정층은 그래핀인 것을 특징으로 하는 시료 플레이트.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 시료 고정층은 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(carbon nano tube, CNT) 중에서 선택된 적어도 하나가 분석 대상물인 시료와 혼합되어 상기 파릴렌 박막 위에 형성된 것을 특징으로 하는 시료 플레이트.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 시료 고정층은 분석 대상물인 시료와 혼합되지 않고 상기 파릴렌 박막 위에 형성된 것을 특징으로 하는 시료 플레이트.

#### 청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 시료 플레이트는 상기 파릴렌 박막 위에 형성된 분석 대상물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 시료 플레이트.

#### 청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서, 상기 파릴렌 박막은 10nm 내지 100nm의 두께로 증착되는 것을 특징으로 하는 시료 플레이트.

#### 청구항 7

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서, 상기 파릴렌 박막은 파릴렌-N 박막인 것을 특징으로 하는 시료 플레이트.

#### 청구항 8

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서, 상기 시료 플레이트는 말디캡 질량분석기용 시료 플레이트인 것을 특징으로 하는 시료 플레이트.

#### 청구항 9

타겟 플레이트의 일면에 유기 매트릭스를 형성하는 단계; 및

상기 유기 매트릭스가 형성된 타겟 플레이트 위에 형성되고, 상기 유기 매트릭스를 전부 덮도록 파릴렌 박막을 형성하는 단계; 및

상기 파릴렌 박막 위에 그래핀 또는 탄소 나노 튜브 중에서 선택된 적어도 하나를 이용하여 시료 고정층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 시료 플레이트의 제조방법.

#### 청구항 10

청구항 9에 있어서, 또한, 상기 시료 고정층은 그래핀인 것을 특징으로 하는 시료 플레이트의 제조방법.

#### 청구항 11

청구항 9에 있어서, 상기 시료 고정층을 형성하는 단계는 그래핀 또는 탄소 나노 튜브 중에서 선택된 적어도 하나를 분석 대상물인 시료와 혼합하는 단계, 및 상기 시료와 혼합된 시료 고정층을 상기 파릴렌 박막 위에 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 시료 플레이트의 제조방법.

#### 청구항 12

청구항 9에 있어서, 상기 시료 고정층을 형성하는 단계는 상기 시료 고정층은 분석 대상물인 시료와 혼합되지 않고 상기 파릴렌 박막 위에 형성되는 것을 특징으로 하는 시료 플레이트의 제조방법.

#### 청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 시료 플레이트는 상기 시료를 고정층 위에 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 시료 플레이트의 제조방법.

#### 청구항 14

청구항 9 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서, 상기 파릴렌 박막은 파릴렌-N 박막인 것을 특징으로 하는 시료 플레이트의 제조방법.

#### 청구항 15

청구항 9 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서, 상기 파릴렌 박막을 형성하는 단계는: 파릴렌 다이머를 파릴렌을 기화시키는 제 1 단계, 상기 기화된 파릴렌 다이머를 열분해하여 중간 생성물을 형성하는 제 2 단계, 및 상기 중간생성물을 증착 챔버 내부로 도입하여, 유기 매트릭스가 형성된 타겟 플레이트 위에 파릴렌 박막을 증착시키는 제 3 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 시료 플레이트의 제조방법.

#### 청구항 16

타겟 플레이트, 상기 타겟 플레이트의 일면에 형성된 유기 매트릭스, 상기 유기 매트릭스가 형성된 타겟 플레이트 위에 형성되고 상기 유기 매트릭스를 전부 덮도록 형성된 파릴렌 박막, 및 상기 파릴렌 박막 위에 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(carbon nano tube, CNT) 중에서 선택된 적어도 하나로부터 형성된 시료 고정층이 형성된 시료 플레이트를 제공하는 단계;

상기 시료 고정층 위에 분석 대상물인 시료를 형성하는 단계;

상기 시료가 장착된 시료 플레이트를 상기 말디툼 질량분석기의 정해진 위치에 위치시키는 단계;

상기 시료 플레이트에 레이저를 조사하여 시료를 탈착 및 이온화시키는 단계; 및

상기 이온화된 시료의 질량을 분석하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 말디툼(MALDI-Tof; Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight) 질량분석기를 이용한 질량분석 방법.

#### 청구항 17

타겟 플레이트, 상기 타겟 플레이트의 일면에 형성된 유기 매트릭스, 및 상기 유기 매트릭스가 형성된 타겟 플레이트 위에 형성되고 상기 유기 매트릭스를 전부 덮도록 형성된 파릴렌 박막이 형성된 시료 플레이트를 제공하는 단계;

상기 파릴렌 박막 위에 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(carbon nano tube, CNT) 중에서 선택된 적어도 하나와 분석 대상물인 시료를 혼합하는 단계;

상기 시료 플레이트 위에 상기 시료를 형성하는 단계;

상기 시료가 장착된 시료 플레이트를 상기 말디툼 질량분석기의 정해진 위치에 위치시키는 단계;

상기 시료 플레이트에 레이저를 조사하여 시료를 탈착 및 이온화시키는 단계; 및

상기 이온화된 시료의 질량을 분석하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 말디툼 질량분석기를 이용한 질량 분석 방법.

## 청구항 18

청구항 17 또는 청구항 18에 있어서, 상기 시료 고정층 또는 상기 시료와 혼합되는 물질은 그래핀인 것을 특징으로 하는 말디툼 질량분석기를 이용한 질량분석 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 말디툼 질량분석기에 이용가능한 시료 플레이트로서, 특히 휘발성이 강한 물질의 분자량 측정에 특히 유용한 말디툼질량 분석기용 시료 플레이트, 및 상기 시료 플레이트의 제조방법, 그리고 상기 시료 플레이트를 이용하여 질량분석을 하는 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 일반적으로 질량분석기는 화합물의 질량을 측정하는 분석기기로서 화합물을 하전시켜 이온화한 후 질량 대 전하량을 측정하여 화합물의 분자량을 결정하게 된다. 화합물을 이온화하는 방법으로는 전자빔을 이용하는 전자이온화법, 고속의 원자를 충돌시키는 방법, 레이저를 이용하는 방법 등이 알려져 있다.

[0003] 이 중 레이저를 이용하는 방법은 화합물의 이온화를 돕는 매트릭스를 분석하고자 하는 화합물(시료)과 혼합하여 분석장치의 타겟에 배치한 후 레이저를 시료에 조사하면 시료가 매트릭스의 도움을 받아 쉽게 이온화되는 특징을 이용하여 시료를 이온화시키는 방법이다. 상기 방법은 고분자 물질의 분자량 측정이 가능하고, 감도가 높아 펩토물 수준의 시료도 분석이 가능하며, 이온화 시 분석하고자 하는 화합물이 조각나는 현상을 크게 줄일 수 있다는 등의 장점이 있다. 따라서, 단백질, 핵산과 같은 분자량이 큰 생화학 물질의 질량분석에는 레이저를 이용하는 말디툼 질량분석법이 효과적이며, 이를 위한 장치인 말디툼 질량분석기가 최근 상용화되는 추세에 있다.

[0004] 하지만, 상기 방법에 따르면 통상적인 매트릭스 물질은 수백 Da 정도의 분자량을 가지는데, 분석하고자 하는 화합물의 분자량이 매트릭스 물질의 분자량과 유사한 경우 매트릭스 분해물이 질량분석 스펙트럼에 나타나게 되므로, 수백 Da 이하인 화합물의 질량분석에는 사용하기 어렵다는 단점이 있다.

[0005] 또한, 말디툼 질량분석을 위해서는 분석대상물인 시료를 시료 플레이트에 드랍한 후, 말디툼 질량분석기의 정해진 위치에 시료 플레이트를 배치하고 레이저를 조사하여 시료를 이온화시켜야 하는데, 특히 휘발성이 강한 시료의 경우 미처 레이저를 조사하기도 전에 시료가 시료 플레이트에서 휘발되어 사라진다. 따라서, 휘발성이 강한 물질의 경우 시료의 농도를 매우 높게 해야 하거나, 혹은 시료에 따라서는 아예 질량분석이 불가능한 경우가 다수 있다.

[0006] 한편, 화학물질 중 특히 휘발성이 강한 물질의 질량분석에는 가스 크로마토그래피(gas chromatography)법이 주로 이용된다. 상기 방법은 헬륨이나 수소 등의 기체(캐리어 가스)를 유량을 일정하게 유지하면서 흘려놓은 속도에 시료를 주입하면, 시료가 가열 기화되어 활성 알루미늄이나 실리카 겔을 충전한 긴 금속관을 통과하는 사이에 이동 속도의 차이가 생겨 각 성분이 분리되어 나오는 원리를 이용한 방법이다. 하지만, 가스 크로마토그래피법은 말디툼 질량분석에 비하여 각 시료를 분석하기 위한 단계가 복잡하고, 1번의 검사를 위하여 많은 비용을 소모하면서도, 정확성은 말디툼 질량분석에 비하여 떨어진다는 단점이 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0007] 따라서, 본 발명은 종래의 가스 크로마토그래피법이 갖는 한계를 극복하기 위하여 말디툼 질량분석기를 이용하여 휘발성이 강한 물질을 질량분석하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 또한, 본 발명은 말디툼 질량분석기용 시료 플레이트로서, 휘발성이 강한 물질도 질량분석이 가능한 시료 플레이트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 시료 플레이트는:
- [0010] 타겟 플레이트,
- [0011] 상기 타겟 플레이트의 일면에 형성된 유기 매트릭스,
- [0012] 상기 유기 매트릭스가 형성된 타겟 플레이트 위에 형성되고, 상기 유기 매트릭스를 전부 덮도록 형성된 파릴렌 박막 및
- [0013] 상기 파릴렌 박막 위에 형성된 시료 고정층을 포함하고,
- [0014] 상기 시료 고정층은 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(carbon nano tube, CNT) 중에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한, 상기 시료 고정층은 그래핀인 것이 바람직하다.
- [0016] 또한, 상기 시료 고정층은 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(carbon nano tube, CNT) 중에서 선택된 적어도 하나가 분석 대상물인 시료와 혼합되어 상기 파릴렌 박막 위에 형성된 것일 수 있다.
- [0017] 또는, 상기 시료 고정층은 분석 대상물인 시료와 혼합되지 않고 상기 파릴렌 박막 위에 형성되는 것일 수 있다.
- [0018] 이 경우, 상기 시료 플레이트는 상기 파릴렌 박막 위에 형성된 분석 대상물을 더 포함할 수 있다.
- [0019] 또한, 상기 파릴렌 박막은 10nm 내지 100nm의 두께로 증착되는 것이 바람직하다.
- [0020] 또한, 상기 파릴렌 박막은 파릴렌-N 박막인 것이 바람직하다.
- [0021] 또한, 상기 시료 플레이트는 말디툼 질량분석기용 시료 플레이트인 것이 바람직하다.
- [0022] 또한, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 시료 플레이트의 제조방법은:
- [0023] 타겟 플레이트의 일면에 유기 매트릭스를 형성하는 단계; 및
- [0024] 상기 유기 매트릭스가 형성된 타겟 플레이트 위에 형성되고, 상기 유기 매트릭스를 전부 덮도록 파릴렌 박막을 형성하는 단계; 및
- [0025] 상기 파릴렌 박막 위에 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(carbon nano tube, CNT) 중에서 선택된 적어도 하나를 이용하여 시료 고정층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 또한, 상기 시료 고정층은 그래핀인 것이 바람직하다.
- [0027] 또한, 상기 시료 고정층을 형성하는 단계는 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(carbon nano tube, CNT) 중에서 선택된 적어도 하나를 분석 대상물인 시료와 혼합하는 단계, 및 상기 시료와 혼합된 시료 고정층을 상기 파릴렌 박막 위에 형성하는 단계로 구성될 수 있다.
- [0028] 또는, 상기 시료 고정층을 형성하는 단계는 상기 시료 고정층은 분석 대상물인 시료와 혼합되지 않고 상기 파릴렌 박막 위에 형성될 수 있다.
- [0029] 이 경우, 상기 시료 플레이트는 상기 시료를 고정층 위에 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 파릴렌 박막은 파릴렌-N 박막인 것이 바람직하다.

- [0031] 또한, 상기 파릴렌 박막을 형성하는 단계는: 파릴렌 다이머를 파릴렌을 기화시키는 제 1 단계, 상기 기화된 파릴렌 다이머를 열분해하여 중간 생성물을 형성하는 제 2 단계, 및 상기 중간생성물을 증착 챔버 내부로 도입하여, 유기 매트릭스가 형성된 타겟 플레이트 위에 파릴렌 박막을 증착시키는 제 3 단계를 포함할 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 시료 플레이트는 말디툼 질량분석기용 시료 플레이트인 것이 바람직하다.
- [0033] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 말디툼(MALDI-Tof; Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight) 질량분석기를 이용한 질량분석 방법은:
- [0034] 타겟 플레이트, 상기 타겟 플레이트의 일면에 형성된 유기 매트릭스, 상기 유기 매트릭스가 형성된 타겟 플레이트 위에 형성되고 상기 유기 매트릭스를 전부 덮도록 형성된 파릴렌 박막, 및 상기 파릴렌 박막 위에 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(carbon nano tube, CNT) 중에서 선택된 적어도 하나로부터 형성된 시료 고정층이 형성된 시료 플레이트를 제공하는 단계;
- [0035] 상기 시료 고정층 위에 분석 대상물인 시료를 형성하는 단계;
- [0036] 상기 시료가 장착된 시료 플레이트를 상기 말디툼 질량분석기의 정해진 위치에 위치시키는 단계;
- [0037] 상기 시료 플레이트에 레이저를 조사하여 시료를 탈착 및 이온화시키는 단계; 및
- [0038] 상기 이온화된 시료의 질량을 분석하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0039] 또는, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 말디툼(MALDI-Tof; Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight) 질량분석기를 이용한 질량분석 방법은:
- [0040] 타겟 플레이트, 상기 타겟 플레이트의 일면에 형성된 유기 매트릭스, 및 상기 유기 매트릭스가 형성된 타겟 플레이트 위에 형성되고 상기 유기 매트릭스를 전부 덮도록 형성된 파릴렌 박막이 형성된 시료 플레이트를 제공하는 단계;
- [0041] 상기 파릴렌 박막 위에 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(carbon nano tube, CNT) 중에서 선택된 적어도 하나와 분석 대상물인 시료를 혼합하는 단계;
- [0042] 상기 시료 플레이트 위에 상기 시료를 형성하는 단계;
- [0043] 상기 시료가 장착된 시료 플레이트를 상기 말디툼 질량분석기의 정해진 위치에 위치시키는 단계;
- [0044] 상기 시료 플레이트에 레이저를 조사하여 시료를 탈착 및 이온화시키는 단계; 및
- [0045] 상기 이온화된 시료의 질량을 분석하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0046] 또한, 상기 시료 고정층 또는 상기 시료와 혼합되는 물질은 그래핀인 것이 바람직하다.

### 발명의 효과

- [0047] 본 발명에 따른 시료 플레이트를 이용하면, 분석 대상물이 휘발성이 강하더라도, 시료 플레이트 상부에 형성되어 시료 아래에 위치하거나 시료와 직접 혼합된 그래핀 또는 CNT가 분석 대상물이 공기중으로 증발되는 것을 막아주므로, 휘발성이 강한 물질도 말디툼 질량분석기를 이용하여 질량 분석을 할 수 있다.
- [0048] 또한, 본 발명에 따른 시료 플레이트는 유기 매트릭스 위에 파릴렌 박막이 형성되므로, 레이저를 조사하여도 유기 매트릭스가 이온화하여 디텍터에 도달함으로써 정확한 질량 분석을 방해하지 않으므로, 저분자량 물질, 그 중에서도 휘발성이 강한 물질의 질량분석에 특히 적합하다.

### 도면의 간단한 설명

- [0049] 도 1(a)은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 시료 플레이트를 형성하는 절차를 개략적으로 도시한 개요도, 도 1(b)는 상기 방법에 따라서 형성된 시료 플레이트의 구조를 개략적으로 도시하는 도면,

도 2는 파릴렌 박막 형성 장치의 일례를 도시하는 블록도,

도 3은 본 실시예에서 사용되는 말디툼 질량분석기의 구조의 일례를 도시하는 도면,

도 4(a)는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 시료 플레이트에서 파릴렌 박막을 형성하였을 때 AFM 이미지를 도시하는 도면,

도 4(b)는 파릴렌-N 박막으로 코팅된 Au 전극을 이용하여 사이클릭 볼타메트리를 측정한 결과를 도시하는 도면,

도 5는 다양한 방법으로 시료 플레이트를 만든 후 분자량을 측정한 결과를 도시하는 도면,

도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 시료 플레이트를 이용하여 다양한 분자량을 갖는 화합물에 대하여 분자량을 측정한 결과를 도시하는 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 말디툼 질량분석기용 시료 플레이트 및 그 제조방법, 그리고 상기 시료 플레이트를 이용하여 질량분석을 하는 방법을 이하에서 상세하게 설명한다.

[0051] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 시료 플레이트를 형성하는 절차를 개략적으로 도시한 개요도이다.

[0052] 제 1 실시예에 따르면 말디툼 질량분석기에 사용한 타겟 플레이트를 준비한다. 타겟 플레이트는 금속 재질로서 스테인레스 스틸을 주로 사용하지만 반드시 그에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 다음으로 타겟 플레이트 위에 유기 매트릭스 용액을 드랍하고 용매를 건조시켜, 유기 매트릭스를 형성한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 실험에서는  $\alpha$ -시아노(ciano)-4-하이드록시시나믹산(hydroxycinnamic)(CHCA) 유기 매트릭스를 형성하기 위하여 유기 매트릭스 용액으로서 0.1% 트리플루오로아세트산(trifluoroacetic acid)이 첨가된 아세토니트릴(acetonitrile)/물(1:1, v/v)에 10mg/ml 농도로  $\alpha$ -시아노(ciano)-4-하이드록시시나믹산(hydroxycinnamic)(CHCA)가 용해된 용액을 사용하였다. 하지만, 상기 유기 매트릭스 용액은 분석하려는 화합물의 종류에 따라서 다양하게 선택가능한 것이며 본 발명은 상기 용액으로 한정되는 것이 아님을 이해할 것이다.

[0054] 다음으로 유기 매트릭스가 형성된 타겟 플레이트를 파릴렌 박막으로 증착한다. 일반적으로 파릴렌은 p-자일렌(p-xylene)이 중합되어 있는 폴리머로 투명하고, 방수, 내화성 및 내식성을 갖고 있어서 다양한 분야에서 응용 가능하다. 또한, 통상적으로 기관 위에 증착되는 파릴렌은 일반적으로 p-자일렌 다이머를 의미하며 파릴렌 N으로 통칭된다.

[0055] 도 2는 파릴렌 박막을 형성하는 장치의 일례를 예시하는 블록도이다. 도 2에서 보듯이, 종래의 파릴렌 박막 형성 장치는 파릴렌 다이머 분말을 가열하여 파릴렌을 기화시키는 기화부(1), 상기 기화된 파릴렌 다이머 기체를 고온에서 열분해하여 중간 생성물인 고반응성 p-자일렌 라디칼을 형성하는 열분해부(2), 상기 열분해된 고반응성 p-자일렌 라디칼을 도입하여 진공 상태에서 상기 고반응성 p-자일렌 라디칼을 기관(기질)에 증착시키는 증착 챔버(3), 상기 증착 챔버(3)로부터 파릴렌 모노머 기체를 흡입하고, 콜드 트랩을 통한 트래핑을 가능하게 하는 진공 펌프(4) 및 박막 형성 장치의 각종 기능 및 동작을 제어하는 제어부(5)를 포함한다. 또한, 도 2에는 도시하지 않았지만, 파릴렌 박막 형성 장치는 상기 기화부(1), 열분해부(2), 증착 챔버(3) 및 진공 펌프(4)를 연결하는 연결관, 상기 기화부(1), 열분해부(2), 증착 챔버(3) 및 진공 펌프(4)를 조절하기 위한 각종 밸브 등 구성요소를 더 포함한다.

[0056] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면 파릴렌 박막 형성 방법은 파릴렌 다이머를 파릴렌을 기화시키는 제 1 단계, 상기 기화된 파릴렌 다이머를 열분해하여 중간 생성물을 형성하는 제 2 단계 및 상기 중간 생성물을 증착 챔버 내부로 도입하여, 상기 증착 챔버 내부에 형성된 기관 위에 파릴렌 박막을 증착시키는 제 3 단계로 구성된다.

[0057] 구체적으로, 제 1 단계에서 기화되는 파릴렌 다이머는 효과적인 기화를 위하여 파릴렌 다이머 분말인 것이 바람직하다. 이 경우, 파릴렌 다이머 분말이 액화되지 않고 곧바로 기화되도록 100℃ 이상, 바람직하게는 140℃ 내지 180℃의 온도에서 파릴렌 다이머 분말을 기화시키는 것이 바람직하다.

[0058] 또한, 제 2 단계에서 파릴렌 다이머 기체는 600℃ 이상, 더욱 바람직하게는 650℃ 이상의 온도에서 열분해된다.



상기 열분해에 의하여 파릴렌 다이머 분말은 중간 생성물이 형성되는데, 파릴렌 N을 열분해할 경우 중간 생성물은 고반응성 p-자일렌 라디칼이 형성된다.

[0059] 또한, 상기 제 3 단계에서 열분해된 중간 생성물은 증착 챔버 내부로 도입되어, 상기 증착 챔버 내부에 형성된 기관 위에 증착되어 파릴렌 박막을 형성한다. 상기 파릴렌 박막의 형성은 진공 및 상온 조건에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0060] 한편, 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면 상기 증착 챔버 내부에 형성된 기관은 유기 매트릭스가 형성된 타겟 플레이트가 된다.

[0061] 이러한 파릴렌 박막의 증착은 기체상에서 이루어지는 특성으로 인하여 기질 모양과 상관없이 균일한 증착이 가능하다는 장점이 있다. 또한, 파릴렌은 박막 성장이 느린 특성으로 인해 수십 나노미터 이하의 두께를 갖는 박막으로 제조가 가능하며, 표면이 균질하고 치밀하여 우수한 방수 특성 및 전기 절연성을 갖는다.

[0062] 하지만, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상기 방법 외에 다양한 방법으로 파릴렌 박막을 형성할 수 있으며, 본 발명은 상기 본 실시예에 따른 방법으로 한정되지 않는 것을 이해할 것이다.

[0063] 다음으로 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(carbon nano tube; CNT)와 분석하려는 대상물인 시료를 혼합한다. 즉, 도 1에서 시료는 시료와 그래핀 또는 CNT가 혼합된 혼합물이다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 분석 대상물인 시료를 각각 그래핀 500ng/spot 또는 CNT 5μg/spot 과 다양한 농도로 혼합하였다.

[0064] 마지막으로, 그래핀 또는 CNT와 혼합된 시료를 시료 플레이트의 파릴렌 박막 위에 드랍하고, 시료를 건조시켜서 결정화함으로써 시료 플레이트는 질량 분석을 하기에 적합한 상태가 된다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 그래핀 또는 CNT와 혼합된 시료는 1μl/spot의 양으로 각 스팟(spot)에 투입된다.

[0065] 상기 실시예에 따라 형성된 나노 입자가 고정된 나노 웹 매트릭스를 이용하여 소정의 시료에 대한 질량분석을 수행하는 방법을 이하에서 설명한다. 도 3은 본 실시예에서 사용되는 말디툼 질량분석기의 구조의 일례를 도시하는 도면이다. 먼저, 상기 시료 플레이트를 도 3에 도시된 질량분석기 메인 챔버의 지정된 위치(샘플 플레이트(Sample Plate)로 표시된 곳)에 배치한 후, 레이저 발생장치에서 레이저를 조사한다. 그러면, 상기 시료 플레이트의 표면에 조사된 레이저는 분석 대상물인 화합물의 일부를 이온화시키고, 이온화된 시료는 전기장에 의해 가속되어 비행 튜브를 통과한다. 비행 튜브를 통과한 이온화된 시료는 디텍터에 충돌하게 되고, 질량분석기는 이온화된 시료가 시료 플레이트의 표면에서부터 디텍터에 충돌하기까지 걸린 시간을 계산함으로써 시료를 구성하는 화합물의 질량을 파악할 수 있다.

[0066] 한편, 본 발명의 바람직한 실시예의 별법으로서 그래핀 또는 CNT와 시료는 혼합하여 사용되는 대신 순차적으로 시료 플레이트에 적용될 수 있다. 즉, 시료 플레이트 위에 유기 매트릭스 및 파릴렌 박막을 순차적으로 형성한 후, 시료 고정층으로서 그래핀 또는 CNT의 얇은 박막층을 형성한다. 이 때 박막층의 두께는 수nm 내지 수십nm 정도로 형성가능하며 특별히 두께를 한정하여야 하는 것은 아니다. 이어서, 시료 고정층 위에 휘발성이 강한 시료를 드랍하고, 시료를 건조시켜서 결정화 한다. 제 2 실시예에 따른, 유기 매트릭스 및 파릴렌 박막 형성 절차, 및 시료 플레이트를 말디툼 질량분석기에 적용하여 질량분석을 실시하는 절차는 본 발명의 바람직한 실시예와 실질적으로 동일하므로 상세한 설명을 생략한다.

[0067] 도 4는 타겟 플레이트에 유기 매트릭스 및 파릴렌 박막을 형성한 후 그래핀 또는 CNT의 시료 고정층을 형성하지 않고 시료인 DMMP를 파릴렌 박막 위에 형성한 경우, 타겟 플레이트에 유기 매트릭스, 파릴렌 박막 및 그래핀의 고정층을 형성한 후 고정층 위에 디메틸 메틸 포스포네이트(dimethyl methyl phosphonate; DMMP)를 형성한 경우, 및 타겟 플레이트에 유기 매트릭스 및 파릴렌 박막을 형성한 후 DMMP와 그래핀을 혼합한 혼합물을 파릴렌 박막 위에 형성한 경우를 예시하는 도면이다. 도 4에서 이용된 DMMP는 통상 사린 가스로 명명되는 물질로서 분자량이 124.08Da이고, 희석하지 않은 고농도의 DMMP를 사용하였다.

[0068] 도 4에서 보듯이, DMMP를 그래핀이나 CNT와 결합하지 않고 사용한 경우 말디툼 질량분석기로 분석하여도 DMMP가 거의 검출되지 않는 것을 확인할 수 있다. 하지만, DMMP 아래에 그래핀 고정층이 형성된 경우 상당한 수준

으로 DMMP를 검출할 수 있으며, DMMP와 그래핀을 혼합하여 사용한 경우 DMMP가 매우 잘 검출되는 것을 확인할 수 있다.

[0069]

도 5는 유기 매트릭스 및 파릴렌 박막이 형성된 시료 플레이트에 다양한 농도의 DMMP를 그래핀과 혼합한 혼합물을 파릴렌 박막 위에 형성한 경우 각 농도별로 질량을 분석한 결과를 도시하는 도면이다. 도 5에서 보듯이, 시료의 농도가 1~10ppb 정도까지 낮아져도 DMMP의 분자량 위치에서 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0070]

도 6은 유기 매트릭스 및 파릴렌 박막이 형성된 시료 플레이트에 다양한 농도의 CEED(2-클로로에틸에틸설파이드; 2-chloroethylethysulfide)를 그래핀과 혼합한 혼합물을 파릴렌 박막 위에 형성한 경우 각 농도별로 질량을 분석한 결과를 도시하는 도면이다. 도 7에서 보듯이, DMMP가 그래핀과 혼합되지 않은 경우에 비하여 그래핀과 혼합된 경우 CEED가 훨씬 더 잘 검출되는 것을 확인할 수 있다.

[0071]

또한, 도 7은 유기 매트릭스 및 파릴렌 박막이 형성된 시료 플레이트에 다양한 농도의 DMMP를 그래핀 및 CNT와 혼합한 혼합물을 파릴렌 박막 위에 형성한 경우 각 농도별로 질량을 분석한 결과를 도시하는 도면이다. 도 6에서 보듯이, DMMP가 그래핀 또는 DNT와 혼합되지 않은 경우 DMMP의 농도와 상관없이 거의 검출이 되지 않지만, DMMP가 그래핀과 혼합된 경우 1~10ppb까지 DMMP가 검출되며, CNT와 혼합된 경우에도 10~100ppb 까지는 DMMP가 검출되는 것을 확인할 수 있다.

[0072]

이상 내용을 정리하면 유기 매트릭스와 분석 대상물인 화합물을 혼합하여 시료 플레이트에 형성한 종래의 시료 플레이트를 이용할 경우, 유기 매트릭스가 화합물의 이온화를 도우므로 레이저를 조사할 경우 화합물의 이온화가 용이하게 되어 화합물 이온이 디텍터에 충돌하는 양을 증가시킴으로서 화합물의 질량을 분석할 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 이 경우 레이저가 조사되면 유기 매트릭스 물질까지 이온화되어 디텍터에 충돌하여 검출되므로 분석하려는 화합물과 유기 매트릭스의 분자량이 유사한 경우 분석 대상물을 정확하게 파악할 수 없다는 문제가 있었다. 또한, 시료의 휘발성이 강한 경우, 상기 시료를 시료 플레이트에 드랍하면 레이저를 조사하기도 전에 시료가 증발되어 시료를 이온화할 수 가 없다는 문제가 있었다.

[0073]

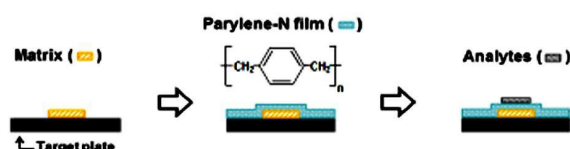
본 발명의 바람직한 실시예에 따른 시료 플레이트에 레이저를 조사하면 분석 대상물인 화합물의 이온화는 유기 매트릭스와 화합물을 혼합한 경우와 유사한 수준으로 진행되지만, 유기 매트릭스는 파릴렌 박막을 통과하여 디텍터에 도달하지 않게 되고, 디텍터에 충돌하는 이온은 모두 분석대상물의 이온이므로 분석 대상물인 화합물의 종류를 정확하게 파악할 수 있다. 또한, 그래핀 또는 CNT가 시료가 휘발되어 공기 중으로 날아가는 것을 막아주므로, 휘발성이 높은 시료라고 하더라도 충분히 말디툼 질량분석기를 이용하여 질량분석을 할 수 있다.

[0074]

이상 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 말디툼 질량분석기용 시료 플레이트, 상기 시료 플레이트의 제조방법, 및 상기 시료 플레이트를 이용한 질량 분석 결과를 다양한 예를 들어 설명하였다. 하지만, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상기 구성에 대한 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 범위는 오직 뒤에서 설명할 특허청구범위에 의해서만 한정된다.

## 도면

### 도면1

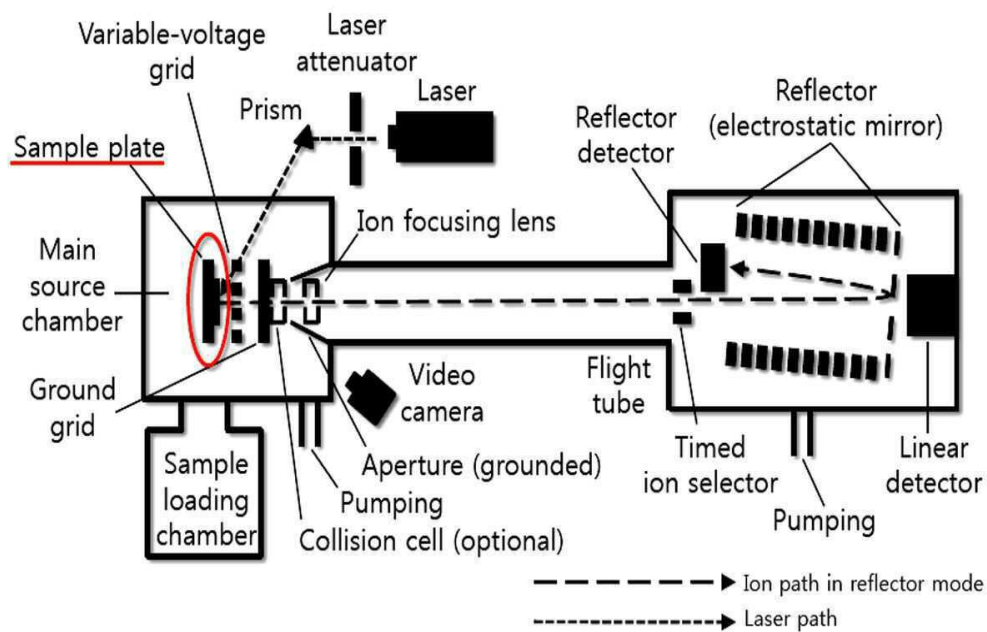


도면2

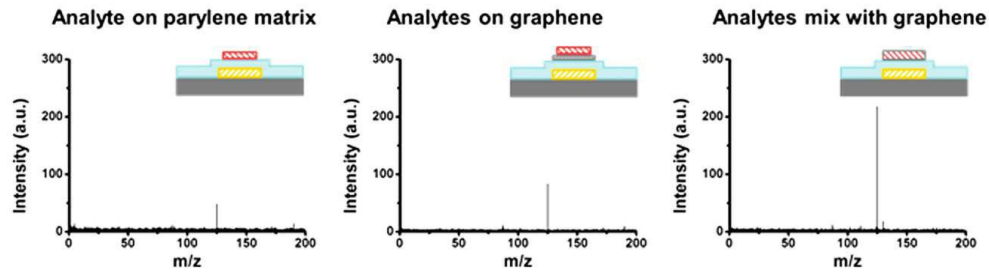


도면3

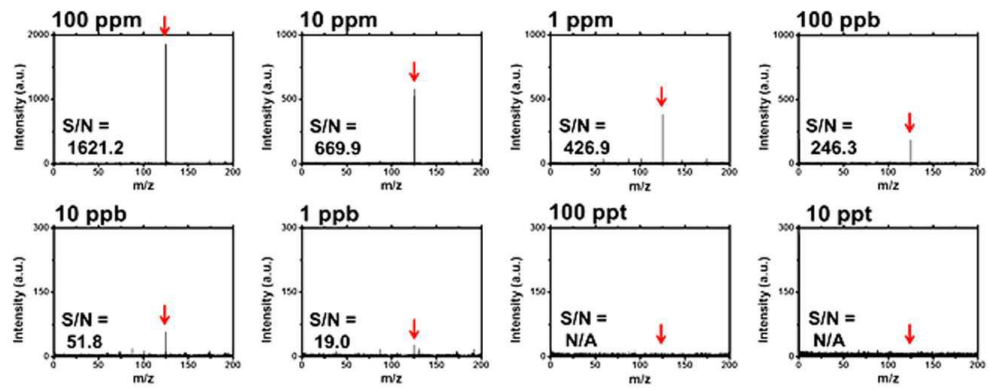
### MALDI-TOF MS Schematic



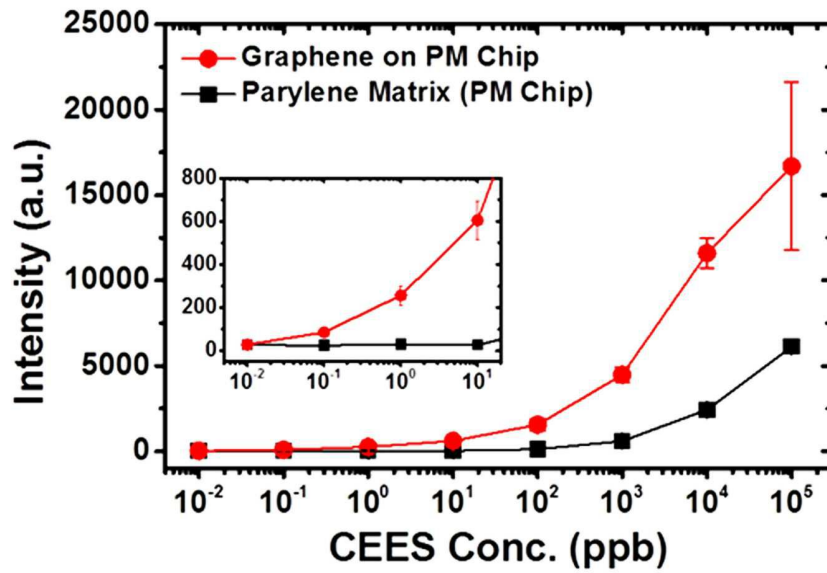
도면4



도면5



도면6



도면7

