



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년07월25일  
 (11) 등록번호 10-1639686  
 (24) 등록일자 2016년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 G01J 3/44 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-0130612  
 (22) 출원일자 2014년09월29일  
 심사청구일자 2014년09월29일  
 (65) 공개번호 10-2016-0038207  
 (43) 공개일자 2016년04월07일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020100002960 A  
 JP2014037970 A

(73) 특허권자  
 한국기계연구원  
 대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)  
 (72) 발명자  
 박성규  
 경상남도 창원시 성산구 창원대로780번길 41 50  
 2호 (외동, 에코센트럴빌)  
 권정대  
 경상남도 창원시 성산구 창원대로1209번길 22  
 211동 1203호 (성주동, 프리빌리지2차)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인이지

전체 청구항 수 : 총 29 항

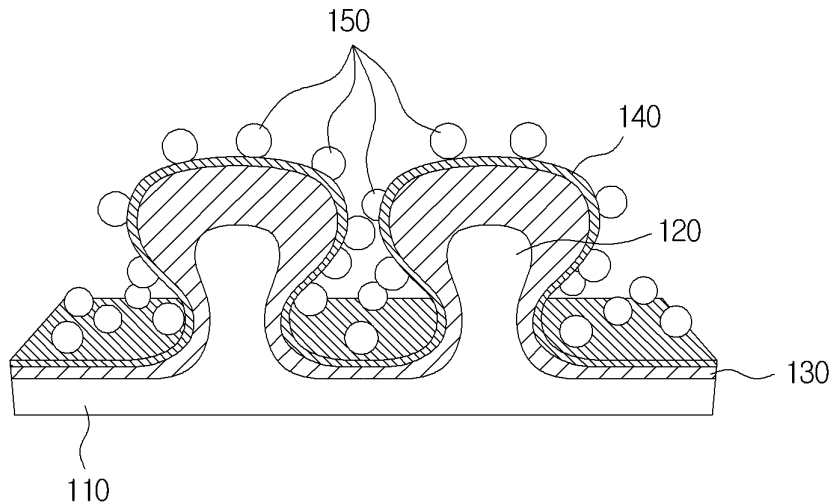
심사관 : 김창주

(54) 발명의 명칭 복수의 나노갭이 형성된 기관 및 이의 제조방법

**(57) 요약**

본 발명은 복수의 나노갭이 형성된 기관 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 표면에 서로 이격되어 형성된 돌기형 구조체를 포함하는 기관; 상기 기관의 표면 및 상기 돌기형 구조체 상에 형성된 금속 함유 박막; 상기 금속 함유 박막 상에 형성된 절연막; 및 상기 절연막 상에 형성된 금속 함유 나노입자;을 포함하되, 상기 금속 함유 나노입자는 다른 금속 함유 나노입자 및 상기 금속 함유 박막과 나노갭을 형성하는 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관에 관한 것으로, 높은 흡광 특성을 지니면서 광원의 파장범위를 광범위하게 조절할 수 있는 복수의 나노갭이 형성된 기관을 제공하는 효과가 있다.

**대표도** - 도3



(72) 발명자

**김동호**

경상남도 창원시 마산회원구 양덕동17길 22 2동  
802호 (양덕동, 경남아파트)

**윤정흠**

경상남도 김해시 월산로 111-48 803동 306호 (부곡동, 부영8단지16차아파트)

**조병진**

경상남도 창원시 성산구 창원대로780번길 41 304호 (외동, 에코센트럴빌)

**문채원**

경남 창원시 성산구 원이대로 774, 101동 2003호(상남동, 성원아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 PNK3770

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 주요사업

연구과제명 인지니어링 감지소재 기술개발(분자감지용 초고감도 라만증강소재 기술개발)(1/5)

기 여 율 1/1

주관기관 한국기계연구원부설재료연구소

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

표면에 서로 이격되어 형성된 돌기형 구조체를 포함하는 기관;  
상기 기관의 표면 및 상기 돌기형 구조체 상에 형성된 금속 함유 박막;  
상기 금속 함유 박막 상에 형성된 절연막; 및  
상기 절연막 상에 형성된 금속 함유 나노입자;를 포함하되,  
상기 금속 함유 나노입자는 다른 금속 함유 나노입자 및 상기 금속 함유 박막과 나노갭을 형성하며;  
상기 절연막의 두께는 0.5nm 내지 100nm인 것  
을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 금속 함유 박막은 라만활성물질을 진공증착시켜 형성된 것  
을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,  
상기 라만활성물질은 초기에는 상기 기관의 표면 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것  
을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 기관은 고분자 기관인 것  
을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 돌기형 구조체는 플라즈마 식각, 소프트 리소그래피(soft lithography), 엠보싱(embossing), 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography), 포토 리소그래피 (photolithography), 및 홀로그래픽 리소그래피 (holographic lithography) 중 어느 하나의 공정으로 형성된 것  
을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 플라즈마 식각은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하는 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성되는 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나를 이용한 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관.

**청구항 9**

제2항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 라만활성물질은 Au, Ag, Cu, Pt, Pd 및 이의 합금 중 어느 하나인 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 절연막은 진공증착 및 용액공정 중 어느 하나를 이용한 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 진공증착은 원자층증착, 화학기상증착, 스퍼터링 및 열증착법 중 어느 하나를 이용한 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관.

**청구항 12**

제10항에 있어서,

상기 용액공정은 스핀코팅, 딥 코팅 및 드랍핑 공정 중 어느 하나인 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관.

**청구항 13**

제1항에 있어서,

상기 절연막은 알루미늄, 금속산화물, 금속황화물, 금속 할로겐화물, 실리카, 산화지르코늄 및 산화철 중 어느 하나인 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관.

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

제1항에 있어서,

특정 파장에 대해 국소 플라즈몬 공명 파장이 광원의 파장과 측정하고자 하는 분석 대상 분자의 라만파장 사이에 위치하도록 상기 절연막의 두께 및 금속나노입자의 크기 중 적어도 어느 하나가 조절되는 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관.

**청구항 16**

광원;

표면증강 라만 분광용으로 사용하는 제1항 내지 제8항 및 제10항 내지 제13항 및 제15항 중 어느 한 항에 기재된 기관; 및

라만분광을 검출하는 검출기;를 포함하는 것

을 특징으로 하는 라만분광 장치.

**청구항 17**

제16항에 있어서,

상기 광원은 레이저인 것

을 특징으로 하는 라만분광 장치.

**청구항 18**

기관의 표면에 서로 이격된 돌기형 구조체를 형성하는 단계;

상기 기관의 표면 및 상기 돌기형 구조체 상에 금속 함유 박막을 형성하는 단계;

상기 금속 함유 박막 상에 절연막을 형성하는 단계; 및

상기 절연막 상에 금속 함유 나노입자들을 형성하는 단계;를 포함하되,

상기 금속 함유 나노입자는 다른 금속 함유 나노입자 및 상기 금속 함유 박막과 나노갭을 형성하며;

상기 절연막의 두께는 0.5nm 내지 100nm로 형성한 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법.

#### 청구항 19

제18항에 있어서,

상기 금속 함유 박막은 라만활성물질을 진공증착시켜 형성되며,

상기 라만활성물질은 초기에는 상기 기관 표면 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법.

#### 청구항 20

제18항에 있어서,

상기 기관은 고분자 기관인 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법.

#### 청구항 21

제18항에 있어서,

상기 돌기형 구조체는 플라즈마 식각, 소프트 리소그래피(soft lithography), 엠보싱(embossing), 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography), 포토 리소그래피 (photolithography), 및 홀로그래픽 리소그래피 (holographic lithography) 중 어느 하나의 공정으로 형성된 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법.

#### 청구항 22

제21항에 있어서,

상기 플라즈마 식각은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하는 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법.

#### 청구항 23

제18항에 있어서,

상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성되는 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법.

#### 청구항 24

제23항에 있어서,

상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나를 이용한 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법.

**청구항 25**

제19항 및 제23항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 라만활성물질은 Au, Ag, Cu, Pt, Pd 및 이의 합금 중 어느 하나인 것  
을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법.

**청구항 26**

제18항에 있어서,  
상기 절연막은 진공증착 및 용액공정 중 어느 하나를 이용한 것  
을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법.

**청구항 27**

제26항에 있어서,  
상기 진공증착은 원자층증착, 화학기상증착, 스퍼터링 및 열증착법 중 어느 하나를 이용한 것  
을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법.

**청구항 28**

제26항에 있어서,  
상기 용액공정은 스핀코팅, 딥 코팅 및 드랍핑 공정 중 어느 하나인 것  
을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법.

**청구항 29**

제18항에 있어서,  
상기 절연막은 알루미늄, 금속산화물, 금속황화물, 금속 할로겐화물, 실리카, 산화지르코늄 및 산화철 중 어느  
하나인 것  
을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법.

**청구항 30**

삭제

**청구항 31**

제18항에 있어서,  
특정 파장에 대해 국소 플라즈몬 공명 파장이 광원의 파장과 측정하고자 하는 분석 대상 분자의 라만파장 사이  
에 위치하도록 상기 절연막의 두께 및 금속나노입자의 크기 중 적어도 어느 하나가 조절되는 것

을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 복수의 나노갭이 형성된 기관 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 라만 산란(Raman scattering)은 입사되는 빛의 에너지가 변하는 비탄성 산란으로 빛을 특정 분자체에 가하면 분자체 고유의 진동 전이에 의해 조사된 빛과는 파장이 약간 다른 빛이 발생하는 현상을 일컫는다.

[0003] 라만 산란을 이용한 라만 분광법을 이용하면 분자의 유도 편극률 변화가 있는 비극성 분자의 경우에도 신호를 얻을 수 있고, 실제 거의 모든 유기 분자들은 고유의 라만 시프트(Raman shift)를 가지고 있다. 또한 물 분자에 의한 간섭의 영향을 받지 않으므로, 단백질, 유전자 등의 생체분자(biomolecules)의 검출에 더욱 적합하다.

[0004] 한편, 라만 방출 스펙트럼의 파장은 샘플 내의 광 흡수 분자의 화학 조성 및 구조 특성을 나타내므로, 이러한 라만 신호를 분석하면 분석 대상 물질을 직접적으로 분석할 수 있다.

[0005] 이와 같이, 분석 대상 물질을 직접적으로 분석할 수 있다는 이점에도 불구하고, 신호의 세기가 매우 약해 실용화에 어려움이 있었다. 그러나, 1974년 Fleischmann 등에 의해 표면증강 라만 산란이 보고된 이래로 신호의 세기를 증폭시키기 위한 연구들이 증가하고 있다.

[0006] 라만 신호를 증강시키기 위한 기술 중 하나로 나노갭(nano-gap)에 따른 표면 플라즈몬 공명을 유도하는 이른바 국소 플라즈몬 공명(LSPR: localized surface plasmon resonance)을 이용한 기술들이 개발되어 왔다.

[0007] 다중 나노갭을 형성하는 기존의 기술은 (1) 평평한 Si기관 위에 수십 나노미터의 플라즈모닉 필름을 형성하고, 수 나노미터의 절연막 형성하고, 플라즈모닉 나노입자를 도포하는 방법과 (2) 평평한 Si기관 위에 120 나노미터의 플라즈모닉 필름을 형성하고, 수십 나노미터의 절연막(SiO<sub>2</sub>)을 형성하고, 플라즈모닉 나노입자를 도포하는 방법이 있다.

[0008] (1)의 방법은 중간의 절연막이 수 나노미터 밖에 되지 않기 때문에 절연막을 사이에 두고 플라즈모닉 나노입자와 플라즈모닉 필름사이에서 전자기적 커플링이 일어나기 때문에, 입사되는 특정파장의 빛을 가두는(confined) 나노안테나의 역할을 하게 된다.

[0009] (2)의 방법은 중간의 절연막이 두께가 50 nm미터로 크기 때문에 (1)과 같은 전자기적인 커플링이 일어나지 않고, 아래의 플라즈모닉 필름은 입사하는 빛을 반사하는 거울의 역할을 할 뿐이다. 전자기적인 커플링은 맨 위 층에 존재하는 플라즈모닉 나노입자 사이의 나노갭에서만 일어난다.

[0010] (1)의 방법을 사용한 문헌으로 [Nature, 2012, 492, 86-90, doi:10.1038/nature11615]에 기재된 Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas가 있다. 도 1을 참조하면, 이 기술은 평평한 기관 위에 금 50nm를 필름으로 증착하고, 4 nm~17 nm 고분자 절연막을 올리고, 마지막으로 합성한 74 nm 정도의



은 나노큐브를 도포한다. 이에 따라, 중간에 있는 고분자 절연막의 두께가 수 나노미터이기 때문에 금 필름과 은 나노입자사이에 나노갭이 형성된다. 본 기술은 고분자 절연막을 조절함으로써 LSPR의 피크를 조절할 수 있으나, 나노갭 형성면적을 크게 하기 위해 은 나노입자의 크기를 크게하거나 밀도를 증가시키면 빛의 흡수량보다 반사량이 많아지는 한계가 있다. LSPR의 피크 범위는 600nm 내지 830nm 이다.

[0011] (2)의 방법을 사용한 문헌으로 [Scientific Report, 2013, 3, 2867, DOI: 10.1038/srep02867]에 기재된 Wafer-scale metasurface for total power absorption, local field enhancement and single molecule Raman spectroscopy가 있다. 도 2를 참조하면, 이 기술은 평평한 Si 기판 위에 은 120nm를 필름으로 증착하고, 수십 나노미터의 SiO<sub>2</sub> 절연막을 진공증착 한다. 마지막으로 은 나노입자를 진공증착 한다. 이 기술은 두꺼운 절연막을 사용하기 때문에 절연막 사이에 두고 LSPR은 일어나지 않는다. 은 나노입자의 크기는 평균 15nm로 작아 반사율 극값(reflection dip)은 0가까이 줄어드나, LSPR 조절 범위는 470nm 내지 560nm로 LSPR 피크가 500nm 근처에서 발생하기 때문에 라만 분광 측정 시 광원은 515nm나 532nm만을 사용할 수 있다. 이는 화학 센서로는 유용할 수 있으나, 비파괴를 위해 광원의 파장을 633nm 이상으로 해야하는 바이오 센싱으로 이용하기에는 한계가 있다.

[0012] 한편, 나노 갭을 형성하기 위한 특허문헌으로는 미국 공개특허 US 2013-0252275 A1가 있다. 이 특허는 기판 상에 자기조립에 의해 구형의 금속 나노 입자가 클러스터 형태로 형성된 것이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0013] 본 발명은 높은 흡광 특성을 지니면서 광원의 파장범위를 광범위하게 조절할 수 있는 다중 나노갭 기판 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0014] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명은 표면에 서로 이격되어 형성된 돌기형 구조체를 포함하는 기판; 상기 기판의 표면 및 상기 돌기형 구조체 상에 형성된 금속 함유 박막; 상기 금속 함유 박막 상에 형성된 절연막; 및 상기 절연막 상에 형성된 금속 함유 나노입자;을 포함하며, 상기 금속 함유 나노입자는 다른 금속 함유 나노입자 및 상기 금속 함유 박막과 나노갭을 형성하는 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0015] 바람직하게는, 상기 금속 함유 박막은 라만활성물질을 진공증착시켜 형성된 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0016] 바람직하게는, 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 기판의 표면 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0017] 바람직하게는, 상기 기판은 고분자 기판인 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판을 제공할 수 있다.

[0018] 바람직하게는, 상기 돌기형 구조체는 플라즈마 식각, 소프트 리소그래피(soft lithography), 엠보싱(embossing), 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography), 포토 리소그래피 (photolithography), 및

홀로그래픽 리소그래피 (holographic lithography) 중 어느 하나의 공정으로 형성된 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판을 제공할 수 있다.

- [0019] 바람직하게는, 상기 플라즈마 식각은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하는 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판을 제공할 수 있다.
- [0020] 바람직하게는, 상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판을 제공할 수 있다.
- [0021] 바람직하게는, 상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판을 제공할 수 있다.
- [0022] 바람직하게는, 상기 라만활성물질은 Au, Ag, Cu, Pt, Pd 및 이의 합금 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판을 제공할 수 있다.
- [0023] 바람직하게는, 상기 절연막은 진공증착 및 용액공정 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판을 제공할 수 있다.
- [0024] 바람직하게는, 상기 진공증착은 원자층증착, 화학기상증착, 스퍼터링 및 열증착법 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판을 제공할 수 있다.
- [0025] 바람직하게는, 상기 용액공정은 스핀코팅, 딥 코팅 및 드랍핑 공정 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판을 제공할 수 있다.
- [0026] 바람직하게는, 상기 절연막은 알루미늄, 금속산화물, 금속황화물, 금속 할로겐화물, 실리카, 산화지르코늄 및 산화철 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판을 제공할 수 있다.
- [0027] 바람직하게는, 상기 절연막의 두께는 0.5nm 내지 100nm인 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판을 제공할 수 있다.
- [0028] 바람직하게는, 특정 과정에 대해 국소 플라즈몬 공명이 최적이 되도록 상기 절연막의 두께 및 금속나노입자의 크기 중 적어도 어느 하나가 조절되는 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판을 제공할 수 있다.
- [0029] 또한, 광원; 표면증강 라만 분광용으로 사용하는 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 기판; 및 라만분광을 검출하는 검출기;를 포함하는 것을 특징으로 하는 라만분광 장치를 제공할 수 있다.
- [0030] 바람직하게는, 상기 광원은 레이저인 것을 특징으로 하는 라만분광 장치를 제공할 수 있다.
- [0031] 또한, 기판의 표면에 서로 이격된 돌기형 구조체를 형성하는 단계; 상기 기판의 표면 및 상기 돌기형 구조체 상에 금속 함유 박막을 형성하는 단계; 상기 금속 함유 박막 상에 절연막을 형성하는 단계; 및 상기 절연막 상에

금속 함유 나노입자들을 형성하는 단계;를 포함하되, 상기 금속 함유 나노입자는 다른 금속 함유 나노입자 및 상기 금속 함유 박막과 나노갭을 형성하는 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0032] 바람직하게는, 상기 금속 함유 박막은 라만활성물질을 진공증착시켜 형성되며, 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 기판 표면 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착되는 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0033] 바람직하게는, 상기 기판은 고분자 기판인 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0034] 바람직하게는, 상기 돌기형 구조체는 플라즈마 식각, 소프트 리소그래피(soft lithography), 엠보싱(embossing), 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography), 포토 리소그래피 (photolithography), 및 홀로그래픽 리소그래피 (holographic lithography) 중 어느 하나의 공정으로 형성된 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0035] 바람직하게는, 상기 플라즈마 식각은 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용하는 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0036] 바람직하게는, 상기 금속 함유 나노입자는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0037] 바람직하게는, 상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0038] 바람직하게는, 상기 라만활성물질은 Au, Ag, Cu, Pt, Pd 및 이의 합금 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0039] 바람직하게는, 상기 절연막은 진공증착 및 용액공정 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0040] 바람직하게는, 상기 진공증착은 원자층증착, 화학기상증착, 스퍼터링 및 열증착법 중 어느 하나를 이용한 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0041] 바람직하게는, 상기 용액공정은 스핀코팅, 딥 코팅 및 드랍핑 공정 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0042] 바람직하게는, 상기 절연막은 알루미늄, 금속산화물, 금속황화물, 금속 할로겐화물, 실리카, 산화지르코늄 및 산화철 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0043] 바람직하게는, 상기 절연막의 두께는 0.5nm 내지 100nm로 형성한 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0044] 바람직하게는, 특정 파장에 대해 국소 플라즈몬 공명이 최적이 되도록 상기 절연막의 두께 및 금속나노입자의 크기 중 적어도 어느 하나가 조절되는 것을 특징으로 하는 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법을 제공할 수 있다.

**발명의 효과**

[0045] 본 발명은 높은 흡광 특성을 지니면서 광원의 파장범위를 광범위하게 적용할 수 있는 복수의 나노갭이 형성된 기관 및 이의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0046] 도 1은 종래의 복수의 나노갭이 형성된 기관을 나타낸 도면이다.
- 도 2는 종래의 복수의 나노갭이 형성된 기관을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 의한 복수의 나노갭이 형성된 기관을 나타낸 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 의한 복수의 나노갭이 형성된 기관의 형성과정을 나타낸 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 의한 복수의 나노갭이 형성된 기관의 SEM사진이다.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 의한 복수의 나노갭이 형성된 기관의 TEM사진이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예들에 따른 복수의 나노갭이 형성된 기관의 반사도 비교 도면이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예들에 따른 복수의 나노갭이 형성된 기관의 국소 플라즈몬 공명 위치 비교 도면이다.
- 도 9는 본 발명의 일실시예에 의한 복수의 나노갭이 형성된 기관과 다른 기관과의 라만 분광 특성을 평가한 도면이다.
- 도 10은 본 발명의 일실시예에 의한 복수의 나노갭이 형성된 기관의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0047] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0048] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0049] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 발명을 설명함에 있어 전체적인 이해를 용이하게 하기 위하여 도면 번호에 상관없이 동일한 수단에 대해서는 동일한 참조 번호를 사용하기로 한다.

- [0050] 도 3은 본 발명의 일실시예에 의한 복수의 나노갭이 형성된 기판을 나타낸 도면이다.
- [0051] 도 3을 참조하면, 본 발명의 일실시예에 의한 복수의 나노갭이 형성된 기판은 기판(110), 돌기형 구조체(120), 금속 함유 박막(130), 절연막(140) 및 금속 함유 나노입자(150)를 포함한다.
- [0052] 기판(110)은 특정 패턴으로 가공이 가능한 소재를 사용하며 본 발명의 실시예에서는 고분자 기판 중 PDMS(polydimethylsiloxane)을 사용하였다.
- [0053] 돌기형 구조체(120)는 기판(110)을 가공하여 형성되며 기판(110)과 동일한 소재가 된다.
- [0054] 돌기형 구조체(120)를 가공하는 공정은 플라즈마 식각, 소프트 리소그래피(soft lithography), 엠보싱(embossing), 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography), 포토 리소그래피(photolithography), 및 홀로그래픽 리소그래피(holographic lithography) 중 어느 하나를 이용할 수 있으며 이제 제한되지 않는다.
- [0055] 돌기형 구조체(120)를 가공하는데 있어 플라즈마 식각을 이용할 경우 아르곤, 산소, 수소, 헬륨 및 질소 기체로 구성되는 균으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체를 사용할 수 있다.
- [0056] 금속 함유 박막(130)은 상기 기판(110)의 표면 및 상기 돌기형 구조체(120) 상에 형성된다.
- [0057] 금속 함유 박막(130)은 라만활성물질을 진공증착시켜 형성되며, 본 발명의 일실시예에 따르면 상기 라만활성물질은 초기에는 상기 기판 표면 및 상기 돌기형 구조체에 균일하게 증착되나 증착이 진행됨에 따라 상기 돌기형 구조체의 상부에 집중적으로 증착된다.
- [0058] 돌기형 구조체(120)는 상부가 하부보다 곡률이 크게 형성된 것일 수 있다. 돌기형 구조체(120)의 상부가 하부보다 곡률이 크게 형성될 경우 금속 함유 박막(130)은 기판(110)의 표면보다는 돌기형 구조체(120)의 상부에 보다 집중적으로 증착될 수 있다. 이 경우 도 3에 도시된 바와 같이 돌기형 구조체(120)와 금속 함유 박막(130)은 나무와 같은 모양으로 형성되며 금속 함유 박막(130)은 돌기형 구조체(120)의 상부에서보다 더 크게 형성된다. 이는 돌기형 구조체(120) 상부의 높은 곡률로 인해 상부에 음전하의 축적이 유도되고 양전하를 띤 금속 이온의 증착을 유도할 수 있기 때문이다.
- [0059] 또한, 금속 함유 박막(130)이 상부에 집중적으로 증착되는 것은 증착이 진행됨에 따라 돌기형 구조체(120) 상에 이미 증착된 입자에 의한 음영효과(shadow effect)에 기인한 것이다. 이에 따라, 금속 함유 박막(130)의 분포 및 돌기형 구조체(120)상에서의 금속 함유 박막(130)의 크기를 조절할 수 있다.
- [0060] 상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나를 이용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 라만활성물질은 Au, Ag, Cu, Pt, Pd 및 이의 합금 중 어느 하나를 사용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 절연막(140)은 금속 함유 박막(130) 상에 형성된다. 바람직하게는, 금속 함유 박막(130) 상에 균일하게

(conformal) 형성된다.

- [0063] 절연막(140)은 진공증착 및 용액공정 중 어느 하나를 이용할 수 있으며 절연막(140)을 형성하기 위한 다른 공정을 이용할 수도 있다.
- [0064] 진공증착의 경우 상기 진공증착은 원자층증착, 화학기상증착, 스퍼터링 및 열증착법 중 어느 하나를 이용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 용액공정의 경우 스핀코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating) 및 드랍핑(dropping) 공정 중 어느 하나를 이용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 본 발명의 일실시예에서는 원자층증착(atomic layer deposition, ALD)을 사용하였다. 원자층증착 기술은 3차원 구조에서도 균일한 막을 증착할 수 있는 기술이기 때문에 특정 나노갭을 형성하는 데 유리하다.
- [0067] 절연막(140)의 소재로는 알루미늄, 금속산화물, 금속황화물, 금속 할로겐화물, 실리카, 산화지르코늄 및 산화철 중 어느 하나를 사용할 수 있으며 이에 제한되지 않는다. 본 발명의 일실시예에서는 알루미늄( $Al_2O_3$ )를 절연막(140)의 소재로 사용하였다.
- [0068] 절연막(140)의 두께는 0.5nm 내지 100nm로 하는 것이 바람직하다. 절연막(140)의 두께가 100nm 이상이 되면 절연막(140) 양쪽의 금속 사이에서 전자기적 커플링(coupling)이 일어나지 않아 플라즈몬 공명이 일어나지 않는다.
- [0069] 절연막(140)의 두께는 조절이 가능하며 특정 파장에 대해 국소 플라즈몬 공명(LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance)이 최적이 되도록 조절된다.
- [0070] 국소 플라즈몬 공명이 최적이 된다는 의미는 분석하고자 하는 대상 분자의 라만파장 및 광원의 파장에 최적화된다는 의미이다. 라만 신호의 증강을 극대화하기 위해서는 국소 플라즈몬 공명 파장을 광원의 파장과 측정하고자 하는 분석 대상 분자의 라만파장 사이에 위치시키는 것이 바람직하다.
- [0071] 금속 함유 나노입자(150)는 상기 절연막 상에 형성되며 상호 이격되어 있다.
- [0072] 본 발명의 일실시예에서 금속 함유 나노입자(150)는 라만활성물질을 진공증착시켜 형성된다.
- [0073] 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나를 이용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0074] 라만활성물질은 Au, Ag, Cu, Pt, Pd 및 이의 합금 중 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0075] 금속 함유 나노입자(150)는 증착 시간 등을 조절하여 크기를 조절할 수 있으며, 금속 함유 나노입자(150)의 크

기가 조절되면 금속 함유 나노입자(150)간 이격거리가 조절된다.

- [0076] 금속 함유 나노입자(150)의 크기를 조절함으로써 특정 파장에 대해 국소 플라즈몬 공명이 최적이 되도록 할 수 있다.
- [0077] 살펴본 바와 같이 본 발명은 절연막(140)의 두께와 금속 함유 나노입자(150)의 크기 중 적어도 어느 하나를 조절함으로써 국소 플라즈몬 공명이 최적이 되도록 조절할 수 있다.
- [0078] 도 4는 본 발명의 일실시예에 의한 다중 나노갭 라만증강 분광기관(100)의 형성과정을 나타낸 도면이다.
- [0079] 도 4의 (A)를 참조하면, 기관(110)은 PDMS 기관(110)을 사용하였으며 기관(110)을 플라즈마 식각하여 돌기형 구조체(120)를 형성한다.
- [0080] 도 4의 (B)를 참조하면, 돌기형 구조체(120)가 형성된 기관(110) 상에 라만활성물질인 은(Ag)을 진공증착하여 금속 함유 박막(130)을 형성한다. 금속 함유 박막(130)은 기관(110)의 표면에 형성되며 돌기형 구조체(120)에도 형성되어 있음을 알 수 있다. 금속 함유 박막(130)은 돌기형 구조체(120)의 상부에 보다 두껍게 형성되었다.
- [0081] 도 4의 (C)를 참조하면, 금속 함유 박막(130) 상에 알루미늄( $Al_2O_3$ )을 원자층증착(ALD)하여 절연막을 형성한다.
- [0082] 원자층증착(ALD)에 관한 실시예는 다음과 같다
- [0083] - 기관(110) 소재 : PDMS 기관 (두께:약 1 mm)
- [0084] - 초기 진공도 :  $3 \times 10^{-2}$  torr
- [0085] - 반응 가스: TMA [Trimethylaluminium],  $H_2O$
- [0086] - 증착온도 : 100
- [0087] - 퍼징 가스 유량 : Ar 100sccm
- [0088] 절연막(140)의 두께는 1nm 내지 15nm로 정확하게 조절할 수 있다.
- [0089] 도 4의 (D)를 참조하면, 라만활성물질 Ag를 진공증착하면 금속 함유 나노입자(150)가 절연막(140) 상에 형성되며 상기 금속 함유 나노입자(150) 사이 금속 함유 나노입자(150)와 금속 함유 박막(130) 사이에서 복수의 나노갭이 형성된다.
- [0090] 상기와 같은 복수의 나노갭이 형성된 기관의 형성과정에서 절연막(140)의 두께 및 금속 함유 나노입자(150)의 크기 중 적어도 어느 하나를 조절하여 얻고자하는 나노갭 들의 크기를 얻을 수 있다.
- [0091] 도 5는 본 발명의 일실시예에 의한 복수의 나노갭이 형성된 기관의 SEM 사진이다.

- [0092] 돌기형 구조체(120) 형성에 사용된 실시예는 다음과 같다.
- [0093] - 기관(110) 소재 : PDMS 기관
- [0094] - 초기 진공도 :  $3 \times 10^{-2}$  torr
- [0095] 반응성 이온 식각(reactive ion etching) 공정 조건은 다음과 같다.
- [0096] - 전처리 작업 진공도 :  $8 \times 10^{-2}$  torr
- [0097] -작업 가스 : CF<sub>4</sub> 5 sccm
- [0098] -전처리용 RF 플라즈마 Power : 100 W
- [0099] -전처리 시간 : 75 sec
- [0100] 본 실시예에서는 PDMS(Polydimethylsiloxane)기관을 사용하고, CF<sub>4</sub> 가스를 사용하여 반응성 이온 식각(reactive ion etching, RIE)을 100W로 75초 정도 하여 수십 나노미터 크기의 돌기형 구조체(120)를 형성하였다. 이후 라만활성물질인 Ag를 열 증착법(thermal evaporation)으로 금속 함유 박막(130)의 두께가 50nm가 되도록 증착하였다. 도 5의 (a)를 참조하면, 돌기형 구조체(120) 상의 금속 함유 박막(130) 사이에 30nm 내지 40nm의 나노갭이 형성된 것을 확인할 수 있다. 다음으로, 도 5의 (a)의 기관(110)에 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 원자층증착(ALD) 공정으로 증착하여 절연막(140)을 두께가 10nm가 되도록 균일하게 형성하였다. 절연막(140) 형성 후 Ag를 열 증착법으로 증착하여 금속 함유 나노입자(150)를 형성하였는데 도 5의 (b), (c) 및 (d)에서 금속 함유 나노입자(150)의 유효지름이 각각 15nm(b), 20nm(c), 30nm(d)가 되도록 형성하였다.
- [0101] SEM 사진에서 보는 바와 같이, 돌기형 구조체(120) 윗면 뿐만 아니라 돌기형 구조체(120)의 옆면에도 금속 함유 나노입자(150)들이 형성된 것을 확인할 수 있다. 금속 함유 나노입자(150)의 크기가 30nm로 되면, 도 5의 (d)에서 확인할 수 있듯이 금속 함유 나노입자(150)들이 서로 연결되어 돌기형 구조체(120) 사이의 나노갭의 밀도가 줄어들어 드는 것을 알 수 있다.
- [0102] 본 발명의 종래 기술과 차별화되는 특징은 평면이 아닌 3차원 구조의 돌기형 구조체(120) 상에 금속 함유 박막(130) 및 절연막(140)을 증착하고 이후 금속 함유 나노입자(150)들이 이러한 3차원 구조체 상에 고르게 분포하는 구조를 형성한 것이다. 이는 표면 증강 라만 산란의 관점에서 볼 때 나노갭 즉, 핫스팟(hot spots)의 밀도가 2차원 방식보다 크게 증가하여 라만 신호 증강 효과가 크게 향상되어 유리한 효과를 얻을 수 있다.
- [0103] 도 6은 본 발명의 일실시예에 의한 복수의 나노갭이 형성된 기관의 TEM사진이다.
- [0104] 도 6을 참조하면, 3차원의 금속 함유 박막(130), 절연막(140) 및 금속나노입자(150)들의 형상을 파악할 수 있다. PDMS 기관(110) 바로 위에 형성된 돌기형 구조체(120)가 서로 떨어져 있고, 돌기형 구조체(120) 상에 금속 함유 박막(130)이 형성되어 있다. 절연막은 원자층증착(ALD)공정에 의해 균일하게 금속 함유 박막(130)을 커버하고, 금속 함유 나노입자(150)는 상기와 같은 절연막 상에 고르게 분포한 것을 알 수 있다. 금속 함유 나노입자(150)는 아래의 3차원 돌기형 구조체 형상에 따라 증착되는 높이가 차이가 있다는 것도 확인할 수 있다.
- [0105] 본 발명의 다른 실시 예로써, 복수의 나노갭이 형성된 기관의 광학적 특성을 측정하였다.
- [0106] 도 7은 본 발명의 실시예들에 따른 복수의 나노갭이 형성된 기관의 반사도 비교 도면이다. 여기서, 금속 함유



나노입자(150) (NPs, nano particles)로 표시하였다.

- [0107] 도 7을 참조하면, 돌기형 구조체(120) 상에 50nm의 라만활성물질 Ag를 진공증착하여 금속 함유 박막(130)을 형성한 샘플은 456nm에서 7%의 반사 딥(reflectance dip)을 가지고 있다(검정색 실선). 즉, 금속 함유 박막(130)이 증착된 돌기형 구조체(120) 구조에 의해 456nm 파장의 빛을 흡수한다는 것을 알 수 있다. 이러한 플라즈모닉 특성은 평평한 표면에 금속 함유 박막(130)을 증착하면 나타나지 않는다. 평평한 표면에 Ag를 증착하면 단지 거울처럼 반사가 크게 일어날 뿐이다. 이점이 본 발명의 종래기술과 대비되는 특징이다.
- [0108] 본 발명에 의한 복수의 나노갭이 형성된 기관 역시 플라즈모닉 특성을 나타낸다. 절연막(140)으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 10nm 증착하고 절연막(140) 상에 Ag를 증착하여 금속 함유 나노입자(150)를 유효지름 8nm 정도로 증착한 복수의 나노갭이 형성된 기관의 반사도를 측정하면, 반사율 딥이 484 nm로 이동하고, 이 때의 반사도가 0.4%인 것으로 확인되었다(붉은색 실선). 즉, 돌기형 구조체(120), 금속 함유 박막(130), 절연막(140) 및 금속 함유 나노입자(150)를 형성한 복수의 나노갭이 형성된 기관이 돌기형 구조체(120) 상에 금속 박막(130)만을 형성한 기관의 경우보다 효율적으로 특정 파장의 빛을 흡수한다는 것을 알 수 있다.
- [0109] 반사도가 0에 가까울수록 보다 효과적인 플라즈모닉 흡광체라는 것을 의미한다. 푸른색 실선과 자주색 실선을 참조하면, 금속 함유 나노입자(150)의 크기를 늘리더라도 흡수 효율은 그대로 유지하면서, 반사 딥, 즉 국소 플라즈몬 공명(LSPR)의 피크 파장은 장파장으로 shift하는 것을 확인할 수 있다.
- [0110] 한편, 녹색 실선을 참조하면, 금속 함유 나노입자(150)의 크기가 30nm이상으로 크게 되면, 종래 기술과 같이 금속 함유 나노입자(150)에 의한 반사 때문에 흡광 효율이 떨어지게 된다.
- [0111] 도 8은 본 발명의 실시예들에 따른 복수의 나노갭이 형성된 기관의 국소 플라즈몬 공명 위치 비교 도면이다.
- [0112] 도 8을 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 복수의 나노갭이 형성된 기관은 국소 플라즈몬 공명(LSPR)의 조절 범위가 456 nm에서 785nm까지로, 가시광에서 근적외선 영역까지 조절이 가능하다는 장점이 있다.
- [0113] 국소 플라즈몬 공명(LSPR)의 조절 범위가 넓다는 의미는, 표면 증강 라만 산란(SERS) 분석 시 조사하는 광원(레이저)의 파장을 자유롭게 사용할 수 있다는 점에서 중요한 의미를 지닌다. 표면 증강 라만 산란(SERS) 분석 시, 라만 효율은 여기 레이저(excitation laser)의 파장에 반비례하기 때문에 일반적으로 국소 플라즈몬 공명(LSPR) 피크의 위치를 가시광 영역에 맞추는 것이 유리하다.
- [0114] 그러나 복수의 나노갭이 형성된 기관을 바이오센싱에 활용하기 위해서는, 저에너지를 가지는 633 nm 이상의 레이저로 조사하는 것이 바람직하다. 바이오 물질은 고에너지를 가지는 가시광선에 조사되면 바이오 물질이 파괴되기 때문이다.
- [0115] 따라서 본 발명에서 사용된 방법을 활용하면, 국소 플라즈몬 공명(LSPR)의 피크 위치를 가시광에서 근적외선 영역까지 조절할 수 있기 때문에, 표면 증강 라만 산란(SERS)기술을 활용한 화학 및 바이오센서에 응용할 수 있다.
- [0116] 도 9는 본 발명의 일실시예에 의한 복수의 나노갭이 형성된 기관과 다른 기관과의 라만 분광 특성을 평가한 도면이다.

- [0117] 본 실시예에서의 측정 조건은 다음과 같다.
- [0118] - 여기 레이저 파장(Excitation Laser Wavelength) : 633 nm
- [0119] - 대물렌즈(Objective Lens) : 50X
- [0120] - 스팟 사이즈(Spot Size) : ~ 2  $\mu\text{m}$
- [0121] - 출력(Power) : 0.5 mW
  
- [0122] 도 9를 참조하면, 다양한 표면 증강 라만 분광용 기판에 따른 라만신호의 세기를 측정하였다. 도 9의 (1)은 본 발명에 따라 제조된 복수의 나노갭이 형성된 기판에서의 벤젠티올(benzenethiol, BT) 라만 신호를 나타낸 것이고, (2)는 기존기술처럼 평평한 PDMS 기판 위에 Ag 필름을 증착하고, 절연막으로 알루미늄을 증착하고, Ag 나노입자를 도포한 기판에서 BT라만 신호를 나타낸 것이고, (3)은 평평한 Si 기판위에 Ag 나노입자만 도포한 기판에서의 BT 라만 신호를 나타낸 것이다.
  
- [0123] 도 9에서 확인할 수 있듯이, 본 발명에 의해 제조된 복수의 나노갭이 형성된 기판은 (2)의 기판에 비해서는 2.7 배 (3)의 기판에 비해서는 48배의 신호증강이 있다.
  
- [0124] 본 발명에 의해 형성된 3차원 복수의 나노갭이 형성된 기판이 2차원으로 적층된 기판에 비해 나노갭의 밀도가 크게 증가한 것이 신호증강의 원인으로 판단된다. 이러한 결과를 볼 때, (3)번 샘플은 표면 내(in plane) 플라즈모닉 커플링(plasmonic coupling)만이 발생하고, (2)번은 표면 내(in-plane) and 표면 외(out-of plane)에서의 플라즈모닉 커플링(plasmonic coupling)이, (1)번의 본 발명은 표면 내(in-plane), 표면 외(out-of plane) 뿐만 아니라, 3차원 돌기형 구조체(120) 사이에 형성된 갭에 존재하는 금속 함유 나노입자(150)들 사이의 플라즈모닉 커플링에 의해 향상된 표면 증강 라만 분광 특성을 보여주고 있다.
  
- [0125] 도 10은 본 발명의 일실시예에 의한 복수의 나노갭이 형성된 기판의 제조방법을 나타낸 순서도이다.
  
- [0126] 도 10을 참조하면, S200단계에서 기판(110)에 돌기형 구조체(120)를 형성한다.
  
- [0127] 돌기형 구조체(120)는 일실시예로서 기판(110)을 반응성 이온 식각하여 형성할 수 있다.
  
- [0128] S210단계에서 상기 기판(110) 표면 및 상기 돌기형 구조체(120) 상에 금속 함유 박막(130)을 형성한다. 금속 함유 박막(130)은 Ag를 열 증착법에 따라 증착하여 형성할 수 있다.
  
- [0129] S220단계에서 상기 금속 함유 박막 상에 절연막(140)을 형성한다. 절연막(140)은 원자층증착법(ALD)에 따라 형성하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
  
- [0130] S230단계에서 상기 절연막(140) 상에 금속 함유 나노입자(150)들을 상호 이격되도록 형성한다.
  
- [0131] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자,

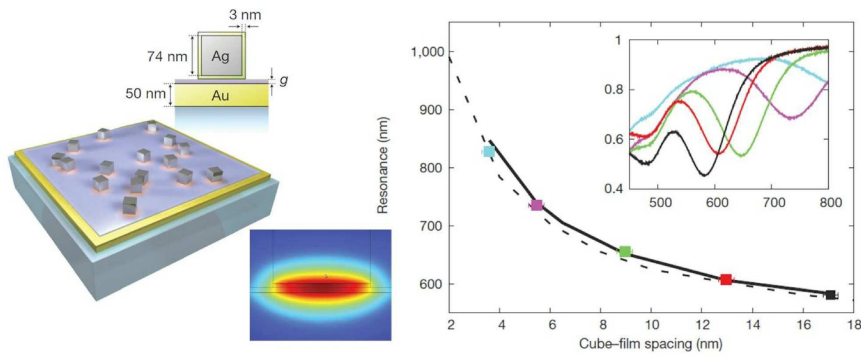
단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

**부호의 설명**

- 110: 기판
- 120: 돌기형 구조체
- 130: 금속 함유 박막
- 140: 절연막
- 150: 금속 함유 나노입자

**도면**

**도면1**



**도면2**

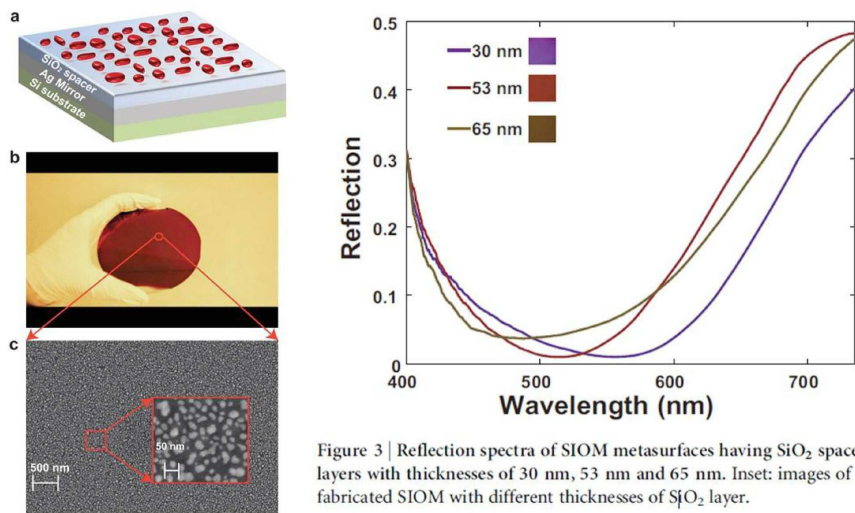
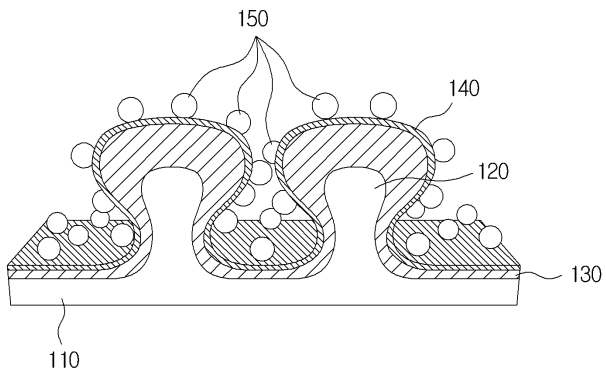
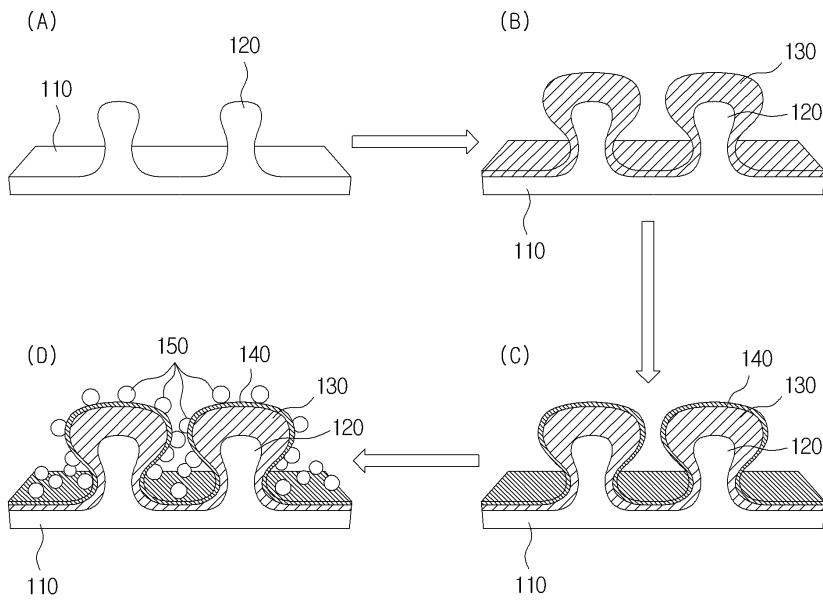


Figure 3 | Reflection spectra of SIOM metasurfaces having SiO<sub>2</sub> spacer layers with thicknesses of 30 nm, 53 nm and 65 nm. Inset: images of fabricated SIOM with different thicknesses of SiO<sub>2</sub> layer.

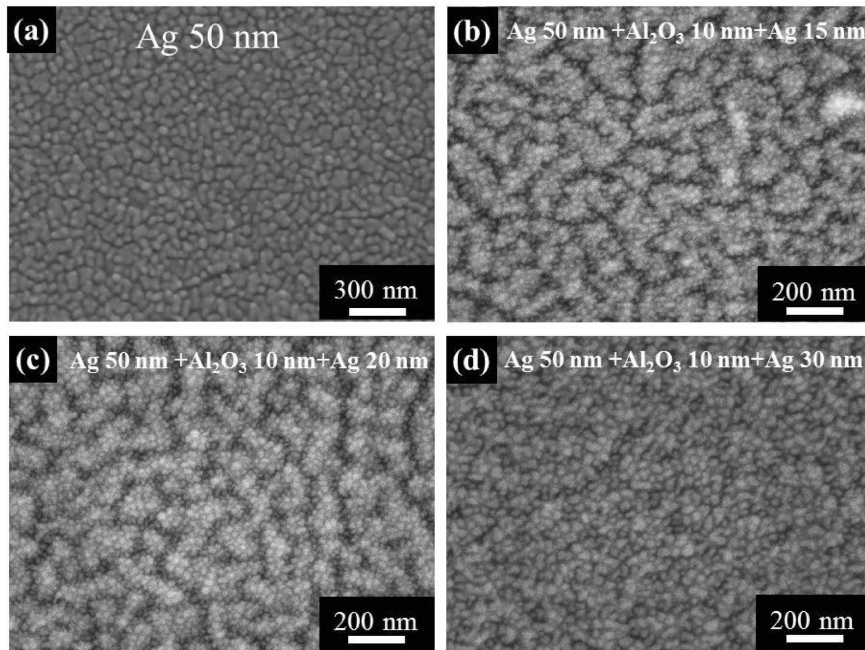
도면3



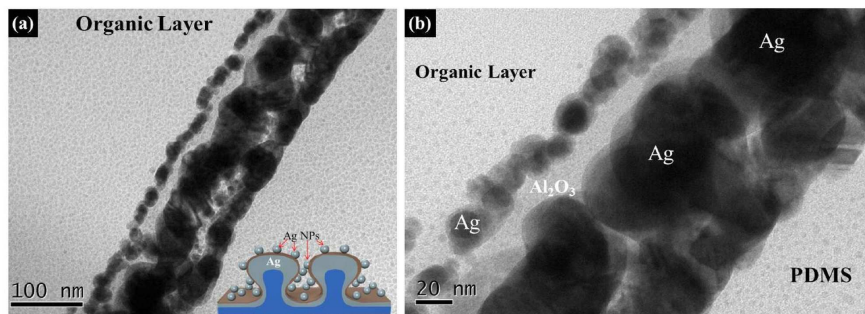
도면4



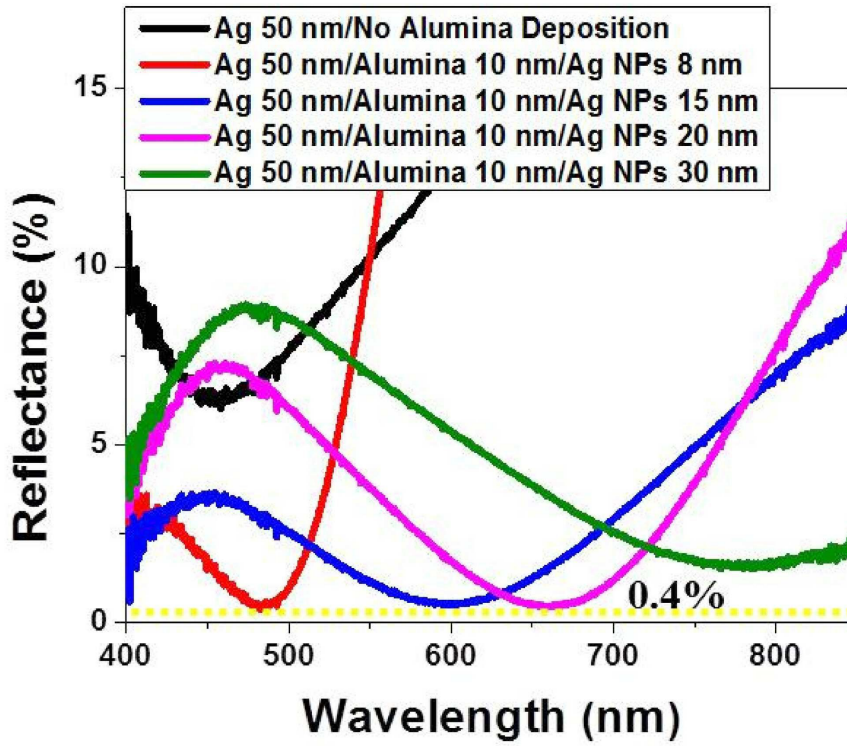
도면5



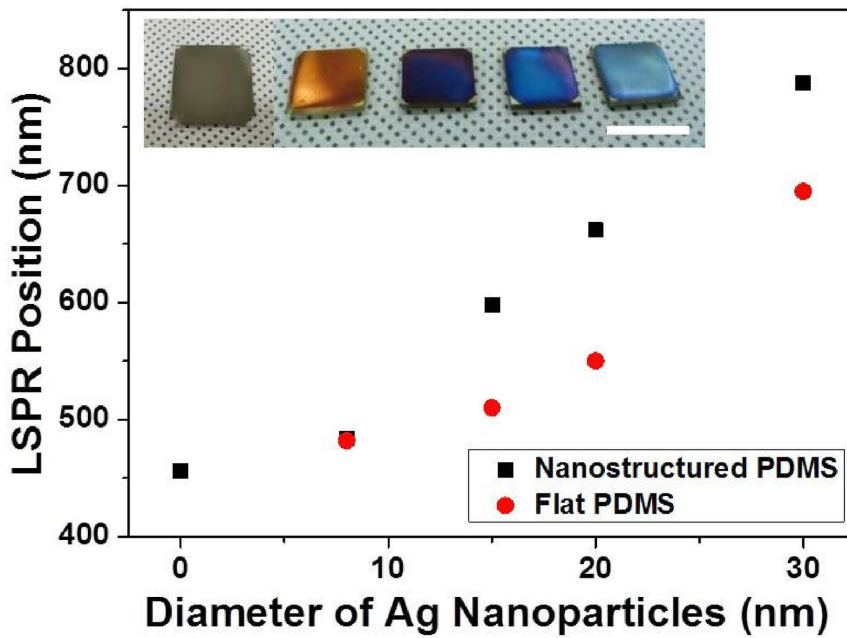
도면6



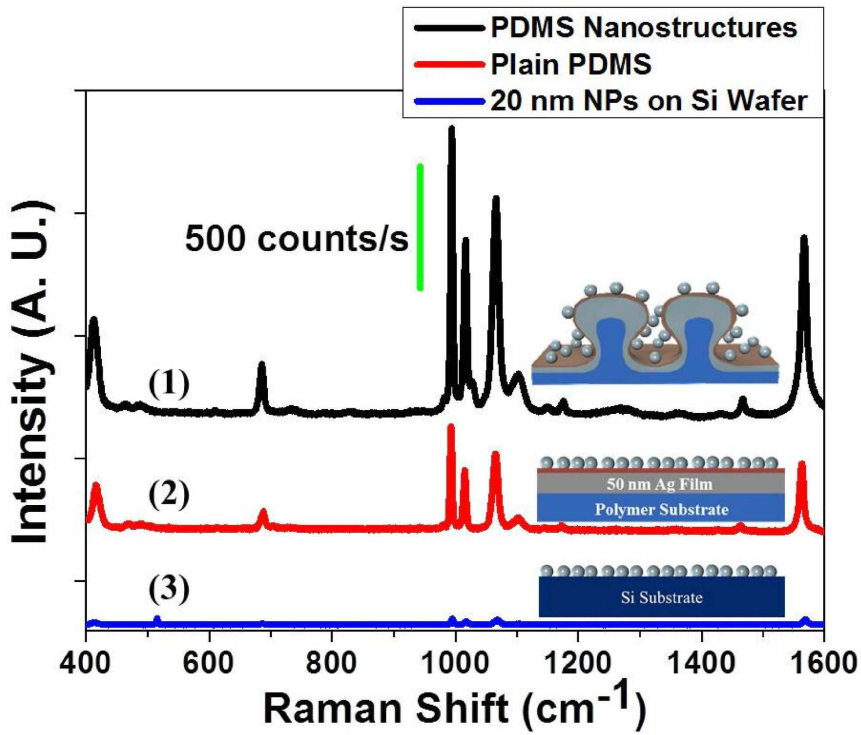
도면7



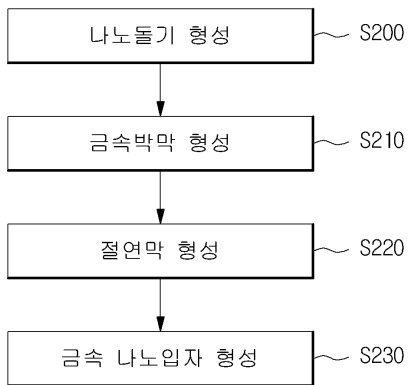
도면8



도면9



도면10



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 16, 제2-3줄

【변경전】

제10항 내지 제15항

【변경후】

제10항 내지 제13항 및 제15항