



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월31일
(11) 등록번호 10-2404158
(24) 등록일자 2022년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01Q 60/38 (2010.01) G01N 21/552 (2014.01)
G01Q 70/10 (2010.01) G01Q 70/14 (2010.01)
(52) CPC특허분류
G01Q 60/38 (2013.01)
G01N 21/554 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0089698
(22) 출원일자 2020년07월20일
심사청구일자 2020년07월20일
(65) 공개번호 10-2022-0010939
(43) 공개일자 2022년01월27일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170071723 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
한국표준과학연구원
대전 유성구 가정로 267(가정동, 한국표준과학연구원)
(72) 발명자
신채호
대전시 유성구 가정로 263 한국표준과학연구원
김현우
대전시 유성구 가정로 141 한국화학연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 12 항

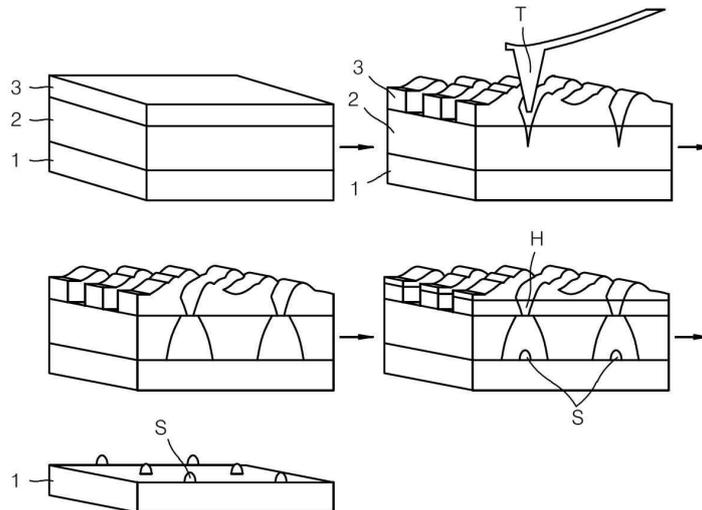
심사관 : 최혜미

(54) 발명의 명칭 플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐데이션 리소그래피 및 이에 의해 제조된 플라즈몬 나노 구조체

(57) 요약

본 발명에 따른 플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐데이션 리소그래피는, 폴리머 A를 희생층으로 하고, 폴리머 B를 마스크층으로 하여 기판 위에 폴리머 A, 폴리머 B의 순으로 순차적으로 코팅하여 이중층 폴리머 몰드를 준비하고, 원자력 현미경(AFM) 팁으로 상기 마스크층을 인텐데이션(압입)하며, 상기 희생층의 압입 영역을 습식 에칭에 의해 제거하고, 상기 습식 에칭에 의해 형성된 개구를 통해 금속을 기판상에 증착하며, 상기 폴리머 몰드를 상기 기판으로부터 분리하여 상기 기판 상에 금속 나노 구조체를 형성하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



- | | |
|---|---|
| (52) CPC특허분류 <i>G01Q 70/10</i> (2013.01) <i>G01Q 70/14</i> (2013.01) <i>G03F 7/0002</i> (2013.01) <i>G03F 7/161</i> (2013.01) <i>G03F 7/2012</i> (2013.01) | (56) 선행기술조사문헌 US20080176398 A1 KR1020180111192 A KR1020040066086 A KR1020190110595 A US06181097 B1 |
|---|---|
- (72) 발명자
- 서영덕**
대전시 유성구 가정로 141 한국화학연구원
- 김종우**
대전시 유성구 가정로 141 한국화학연구원
- 김정우**
대전시 유성구 가정로 141 한국화학연구원
- 남상환**
대전시 유성구 가정로 141 한국화학연구원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|-------------------------------------|
| 과제고유번호 | 1711107888 |
| 과제번호 | 2016K1A1A2911815 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 집단연구지원(R&D) |
| 연구과제명 | 업컨버팅 및 플라즈마 나노입자 기반 바이오 이미징 첨단소재 개발 |
| 기여율 | 1/3 |
| 과제수행기관명 | 한국화학연구원 |
| 연구기간 | 2020.03.01 ~ 2021.02.28 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|----------------------------|
| 과제고유번호 | 1711116970 |
| 과제번호 | KK2061-23 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국화학연구원 |
| 연구사업명 | 한국화학연구원연구운영비지원(R&D)(주요사업비) |
| 연구과제명 | 초고감도 나노분광 이미징 응용기술 개발 |
| 기여율 | 1/3 |
| 과제수행기관명 | 한국화학연구원 |
| 연구기간 | 2020.01.01 ~ 2020.12.31 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호 | 2020001102 |
| 과제번호 | 20011073 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 국가과학기술연구회 |
| 연구사업명 | 한국표준과학연구원 연구운영비지원 |
| 연구과제명 | 근접장광학 비파괴검사기술 개발 |
| 기여율 | 1/3 |
| 과제수행기관명 | 한국표준과학연구원 |
| 연구기간 | 2020.01.01 ~ 2020.12.31 |

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

폴리머 A를 희생층으로 하고, 폴리머 B를 마스크층으로 하여 기판 위에 폴리머 A, 폴리머 B의 순으로 순차적으로 코팅하여 이중층 폴리머 몰드를 준비하고, 원자력 현미경(AFM) 팁으로 상기 마스크층을 인텐테이션(압입)하며, 상기 희생층의 압입 영역을 습식 에칭에 의해 제거하고, 상기 습식 에칭에 의해 형성된 개구를 통해 금속을 기판상에 증착하며, 상기 폴리머 몰드를 상기 기판으로부터 분리하여 상기 기판 상에 금속 나노 구조체를 형성하는 것을 특징으로 하는,

플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 기판은 유리 기판인 것을 특징으로 하는,

플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피.

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 2에 있어서,

상기 원자력 현미경(AFM) 팁은 원뿔형 또는 피라미드형으로 이루어진 것을 특징으로 하는,

플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 원자력 현미경(AFM) 팁이 원뿔형인 경우 나노 디스크 형태의 나노 구조체가 형성되고,

상기 원자력 현미경(AFM) 팁이 피라미드형인 경우 나노 삼각형 형태의 나노 구조체가 형성되는 것을 특징으로 하는,

플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 나노 디스크 형태의 나노 구조체의 제조를 위해서 원뿔형 다이아몬드 코팅된 원자력 현미경(AFM) 팁이 사

용되고,

상기 나노 삼각형 형태의 나노 구조체의 제조를 위해서 피라미드형 실리콘 원자력 현미경(AFM) 팁이 사용되는 것을 특징으로 하는,

플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피.

청구항 8

삭제

청구항 9

청구항 7에 있어서,

나노 구조체의 크기는 상기 원자력 현미경(AFM) 팁의 압입력을 변화시켜 조정할 수 있는 것을 특징으로 하는,

플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피.

청구항 10

청구항 2에 있어서,

상기 금속은 금(Au), 은(Ag)을 포함한 전체 금속군 중에서 어느 하나의 금속이거나, 둘 이상으로 된 복합 금속인 것을 특징으로 하는,

플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

상기 나노 구조체의 크기 및 형상을 제어함으로써, 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR)의 스펙트럼 범위는 가시광선 영역에서 근적외선 영역으로 조정 가능한 것을 특징으로 하는,

플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피.

청구항 12

청구항 7에 있어서,

상기 나노 삼각형 형태의 나노 구조체는 이등변 삼각형 또는 정삼각형 형태인 것을 특징으로 하는,

플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피.

청구항 13

청구항 2, 청구항 3, 청구항 5 내지 청구항 7, 청구항 9 내지 청구항 12 중 어느 하나의 청구항에 따른 플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피에 의해 제조된 플라즈몬 나노 구조체.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 플라즈몬 나노 구조체는 나노 디스크 또는 나노 삼각형 형태로 형성되고, 상기 나노 디스크 또는 나노 삼

각형은 각각 원뿔 또는 피라미드 첨단 형상을 가진 원자력 현미경(AFM) 팁을 선택함으로써 선택적으로 제조할 수 있는 것을 특징으로 하는,

플라즈몬 나노 구조체.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 플라즈몬 나노 구조체 어레이는 형상, 크기 및 배향에서 균일성을 갖는 것을 특징으로 하는,

플라즈몬 나노 구조체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피 및 이에 의해 제조된 플라즈몬 나노 구조체에 관한 것으로, 구체적으로는 원자력 현미경(AFM) 팁을 가지고 폴리머 층에 마스크 패턴을 압입 가공함으로써, 플라즈몬 나노 구조체의 제조를 가능하게 하는 플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피 및 이에 의해 제조된 플라즈몬 나노 구조체에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 나노 스케일 금속 나노 구조체의 제조는 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR)에 의해 매개되는 독특한 광학적 특성으로 인해 학술 및 엔지니어링 관점에서 큰 관심을 끌고 있다.(비특허문헌 1,2)

[0004] LSPR은 입사 광자에 의해 여기될 수 있는 나노 구조체에 근접하여 한정된 표면 전하의 집단 진동 모드로서, 강한 광물질 상호 작용을 가능하게 한다.

[0005] 금속 나노 구조체에서의 플라즈몬 공명은 플라즈몬 나노 안테나(비특허문헌 3-6), 나노 광학 분광법(비특허문헌 7,8), 표면 강화 라만 산란(비특허문헌 9-11), 바이오 센싱(비특허문헌 12-14), 광활성 촉매(비특허문헌 15) 및 광열 활성화(비특허문헌 16)를 포함하는 다양한 응용으로 이어진다.

[0006] LSPR의 여기 파장(excitation wavelength) 및 특성은 나노 구조체 크기, 형상, 위치 및 배향(비특허문헌 17)과 같은 많은 파라미터에 의존하기 때문에, 이러한 파라미터의 제어 능력을 갖는 비용 효율적인 제조 방법은 LSPR 응용을 실현하는데 매우 바람직하다.

[0007] 종래의 나노 구조체 제조 방법은 두개의 카테고리로 구별될 수 있다.

[0008] 1) 포토-, 전자빔 및 나노임프린트 리소그래피와 같은 리소그래피 기법과,

[0009] 2) 나노입자의 화학 합성

[0011] 리소그래피 기법은 나노 구조체의 패턴링에서 위치 및 방향의 정확한 제어 능력을 제공한다.(비특허문헌 18)

[0012] 포토 리소그래피는 반도체 산업의 주요 기술로 마스크를 통해 기관의 포토 레지스트 필름에 빛을 노출시켜 나노 구조체를 높은 처리량으로 패턴화한다.

[0013] 전자빔 리소그래피는 고도로 집중된 전자빔을 전자빔 레지스트 코팅된 기관에 직접 노출시켜 수십 나노 미터 크기의 나노 구조체를 제조하고 마스크를 사용하지 않고 주문형 패턴링 기능(on-demand patterning capability)을 제공한다.(비특허문헌 19)

[0014] 그러나, 포토 리소그래피와 전자빔 리소그래피는 모두 고분해능 패턴링을 위해 높은 에너지원 및 복잡한 회절 시스템을 요구하는 회절 제한 기술로서, 비용을 급격히 증가시킨다.

[0015] 나노임프린트 리소그래피는 기관 상에 연결 재료의 기계적 형성에 기초한 패턴 복제 기술이다.(비특허문헌 20)

[0016] 패턴링 몰드는 웨이퍼 크기로 쉽게 확장 가능하며 여러 번 사용할 수 있으므로 다른 회절 제한 리소그래피 방법과 비교하여 비용 효율적이다.

- [0017] 그러나, 나노임프린트는 미리 패턴화된 몰드를 필요로 하기 때문에 주문형 제조 능력이 부족하다.
- [0018] 한편, 화학 합성은 잘 제어된 크기 분포를 갖는 다양한 물질로 된 나노 입자의 비용 효율적이고 확장 가능한 제조 방법이다.(비특허문헌 21-23)
- [0019] 반면, 지정된 위치에서 정렬된 방향으로 용액에서 화학적으로 합성된 나노 입자를 이용한 패턴화는 어렵다.
- [0020] 원자력 현미경(AFM)은 프로브와 표면 사이의 상호작용으로부터 발생된 물리적인 힘을 측정하는 표면 형태 분석 기술이다.
- [0021] 원자력 현미경(AFM)을 이용한 나노 구조체 제조를 위한 선구적인 연구는 팁과 표면 사이의 물리적 힘을 기반으로 나노미터 분해능으로 물체를 조작하기 위해 AFM의 기능을 활용함으로써 기계적 나노 스케일 인텐테이션(비특허문헌 24-26), 플로잉(plowing)(비특허문헌 27), 열역학적 기록(thermomechanical writing)(비특허문헌 28) 및 딥펜 나노 리소그래피(dip-pen nanolithography)(비특허문헌 29)를 입증했다.(비특허문헌 30)
- [0022] 나노 스케일 인텐테이션은 지정된 위치와 방향으로 개별 나노 구조체를 패턴화할 수 있기 때문에 플라즈몬 나노 구조체의 제조에 이상적인 후보가 될 수 있다.
- [0023] 또한, NTIL의 패턴링 해상도는 회절 한계에 의해 결정되는 것이 아니라 ~ 10 nm까지 매우 작은 정점 크기를 가질 수 있는 팁(tip)의 크기에 의해 결정된다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0025] (비특허문헌 0001) Zeng, S.; Baillargeat, D.; Ho, H.-P.; Yong, K.-T. Chemical Society Reviews 2014, 43, (10), 3426-3452.
- (비특허문헌 0002) Klar, T.; Perner, M.; Grosse, S.; von Plessen, G.; Spirkl, W.; Feldmann, J. Physical Review Letters 1998, 80, (19), 4249-4252.
- (비특허문헌 0003) Knight, M. W.; Sobhani, H.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Science 2011, 332, (6030), 702.
- (비특허문헌 0004) Dodson, S.; Haggui, M.; Bachelot, R.; Plain, J.; Li, S.; Xiong, Q. The Journal of Physical Chemistry Letters 2013, 4, (3), 496-501.
- (비특허문헌 0005) Kang, J. H.; Kim, D. S.; Park, Q. H. Physical Review Letters 2009, 102, (9), 093906.
- (비특허문헌 0006) Lu, G.; Li, W.; Zhang, T.; Yue, S.; Liu, J.; Hou, L.; Li, Z.; Gong, Q. ACS Nano 2012, 6, (2), 1438-1448.
- (비특허문헌 0007) Bao, W.; Melli, M.; Caselli, N.; Riboli, F.; Wiersma, D. S.; Staffaroni, M.; Choo, H.; Ogletree, D. F.; Aloni, S.; Bokor, J.; Cabrini, S.; Intonti, F.; Salmeron, M. B.; Yablonovitch, E.; Schuck, P. J.; Weber-Bargioni, A. Science 2012, 338, (6112), 1317.
- (비특허문헌 0008) Berweger, S.; Atkin, J. M.; Olmon, R. L.; Raschke, M. B. The Journal of Physical Chemistry Letters 2012, 3, (7), 945-952.
- (비특허문헌 0009) Nam, J.-M.; Oh, J.-W.; Lee, H.; Suh, Y. D. Accounts of Chemical Research 2016, 49, (12), 2746-2755.
- (비특허문헌 0010) Theiss, J.; Pavaskar, P.; Echternach, P. M.; Muller, R. E.; Cronin, S. B. Nano Letters 2010, 10, (8), 2749-2754.
- (비특허문헌 0011) Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. Annual Review of Physical Chemistry 2007, 58, (1), 267-297.
- (비특허문헌 0012) Zhang, L.; Wang, J.; Zhang, J.; Liu, Y.; Wu, L.; Shen, J.; Zhang, Y.; Hu, Y.; Fan, Q.; Huang, W.; Wang, L. ACS Sensors 2017, 2, (10), 1435-1440.

- (비특허문헌 0013) Fong, K. E.; Yung, L.-Y. L. *Nanoscale* 2013, 5, (24), 12043-12071.
- (비특허문헌 0014) Moon, S.; Zhang, Q.; Huang, D.; Senapati, S.; Chang, H.-C.; Lee, E.; Luo, T. *Advanced Materials Interfaces* 2020, n/a, (n/a), 2000597.
- (비특허문헌 0015) Lemos de Souza, M.; Pereira dos Santos, D.; Corio, P. *RSC Advances* 2018, 8, (50), 28753-28762.
- (비특허문헌 0016) Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *Accounts of Chemical Research* 2008, 41, (12), 1578-1586.
- (비특허문헌 0017) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *The Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107, (3), 668-677.
- (비특허문헌 0018) Chenag, X., *Nanostructures: fabrication and applications*. Woodhead Publishing: 2014.
- (비특허문헌 0019) Lee, M.-H.; Kim, H.-M.; Cho, S.-Y.; Lim, K.; Park, S.-Y.; Jong Lee, J.; Kim, K.-B. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 2011, 29, (6), 061602.
- (비특허문헌 0020) Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. J. *Science* 1996, 272, (5258), 85.
- (비특허문헌 0021) Lu, X.; Rycenga, M.; Skrabalak, S. E.; Wiley, B.; Xia, Y. *Annual Review of Physical Chemistry* 2009, 60, (1), 167-192.
- (비특허문헌 0022) Scarabelli, L.; Coronado-Puchau, M.; Giner-Casares, J. J.; Langer, J.; Liz-Marzan, L. M. *ACS Nano* 2014, 8, (6), 5833-5842.
- (비특허문헌 0023) Sherry, L. J.; Chang, S.-H.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P.; Wiley, B. J.; Xia, Y. *Nano Letters* 2005, 5, (10), 2034-2038.
- (비특허문헌 0024) Shin, C.; Jeon, I.; Jeon, S.; Khim, Z. G. *Applied Physics Letters* 2009, 94, (16), 163107.
- (비특허문헌 0025) Gong, J.; Lipomi, D. J.; Deng, J.; Nie, Z.; Chen, X.; Randall, N. X.; Nair, R.; Whitesides, G. M. *Nano Letters* 2010, 10, (7), 2702-2708.
- (비특허문헌 0026) Clifford, C. A., and Martin P Seah. *Nanotechnology* 2012, 23, (16), 165704.
- (비특허문헌 0027) Cappella, B.; Sturm, H. *Journal of Applied Physics* 2001, 91, (1), 506-512.
- (비특허문헌 0028) King, W. P.; Kenny, T. W.; Goodson, K. E.; Cross, G.; Despont, M.; Durig, U.; Rothuizen, H.; Binnig, G. K.; Vettiger, P. *Applied Physics Letters* 2001, 78, (9), 1300-1302.
- (비특허문헌 0029) Piner, R. D.; Zhu, J.; Xu, F.; Hong, S.; Mirkin, C. A. *Science* 1999, 283, (5402), 661.
- (비특허문헌 0030) Orji, N. G.; Badaroglu, M.; Barnes, B. M.; Beitia, C.; Bunday, B. D.; Celano, U.; Kline, R. J.; Neisser, M.; Obeng, Y.; Vladar, A. E. *Nature Electronics* 2018, 1, (10), 532-547.
- (비특허문헌 0031) Zorič, I.; Zach, M.; Kasemo, B.; Langhammer, C. *ACS Nano* 2011, 5, (4), 2535-2546.
- (비특허문헌 0032) Wokaun, A.; Gordon, J. P.; Liao, P. F. *Physical Review Letters* 1982, 48, (14), 957-960.
- (비특허문헌 0033) Baida, H.; Billaud, P.; Marhaba, S.; Christofilos, D.; Cottancin, E.; Crut, A.; Lerme, J.; Maioli, P.; Pellarin, M.; Broyer, M.; Del Fatti, N.; Vallée, F.; Sáenz, A.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, A. G.

n, L. M. Nano Letters 2009, 9, (10), 3463-3469.

(비특허문헌 0034) Juve, V.; Cardinal, M. F.; Lombardi, A.; Crut, A.; Maioli, P.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán

n, L. M.; Del Fatti, N.; Vallée

e, F. Nano Letters 2013, 13, (5), 2234-2240.

(비특허문헌 0035) Yariv, A., Quantum Electronics, third edition. John Wiley & Sons: 1989.

(비특허문헌 0036) Langhammer, C.; Yuan, Z.; Zorić, I.; Kasemo, B. Nano Letters 2006, 6, (4), 833-838.

(비특허문헌 0037) Hong, H. Y.; Ha, J. S.; Lee, S.-S.; Park, J. H. ACS Applied Materials & Interfaces 2017, 9, (5), 5014-5022.

(비특허문헌 0038) Zhou, H.; Yu, F.; Guo, C. F.; Wang, Z.; Lan, Y.; Wang, G.; Fang, Z.; Liu, Y.; Chen, S.; Sun, L.; Ren, Z. Nanoscale 2015, 7, (20), 9153-9157.

(비특허문헌 0039) P. B. Johnson, R. W. C. Physical Review B 1972, 6, (12), 4370-4379.

(비특허문헌 0040) Park, J.; Song, S.; Shin, C.; Yang, Y.; Weber, S. A. L.; Sim, E.; Kim, Y. S. Angewandte Chemie International Edition 2018, 57, (8), 2091-2095.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0026] 본 발명은 전술한 바와 같은 종래의 여러 문제점들을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피 및 이에 의해 제조된 플라즈몬 나노 구조체에 관한 것으로, 구체적으로는 플라즈몬 나노 안테나, 나노 광학 분광법, 표면 강화 라만 산란, 바이오 센싱, 광활성 촉매 및 광열 활성을 포함하는 다양한 응용을 비용 효율적인 방법으로 실현할 수 있는 플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피 및 이에 의해 제조된 플라즈몬 나노 구조체를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0028] 상기와 같은 목적들을 달성하기 위하여, 본 발명의 제1관점의 일실시예에 따른 플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피는, 폴리머 A를 회생층으로 하고, 폴리머 B를 마스크층으로 하여 기판 위에 폴리머 A, 폴리머 B의 순으로 순차적으로 코팅하여 이중층 폴리머 몰드를 준비하고, 원자력 현미경(AFM) 팁으로 상기 마스크층을 인텐테이션(압입)하며, 상기 회생층의 압입 영역을 습식 에칭에 의해 제거하고, 상기 습식 에칭에 의해 형성된 개구를 통해 금속을 기판상에 증착하며, 상기 폴리머 몰드를 상기 기판으로부터 분리하여 상기 기판 상에 금속 나노 구조체를 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 삭제

[0030] 이때, 상기 기판은 유리 기판인 것이 바람직하다.

[0031] 삭제

[0032] 이와 같은 상기 원자력 현미경(AFM) 팁은 원뿔형 또는 피라미드형으로 이루어질 수 있는데, 상기 원자력 현미경(AFM) 팁이 원뿔형인 경우 나노 디스크 형태의 나노 구조체가 형성되고, 상기 원자력 현미경(AFM) 팁이 피라미드형인 경우 나노 삼각형 형태의 나노 구조체가 형성된다.

- [0033] 아울러, 상기 나노 디스크 형태의 나노 구조체의 제조를 위해서 원뿔형 다이아몬드 코팅된 원자력 현미경(AFM) 팁이 사용되고, 상기 나노 삼각형 형태의 나노 구조체의 제조를 위해서 피라미드형 실리콘 원자력 현미경(AFM) 팁이 사용되는 것이 바람직하다.
- [0034] 삭제
- [0035] 아울러, 나노 구조체의 크기는 상기 원자력 현미경(AFM) 팁의 압입력을 변화시켜 조정할 수 있다.
- [0036] 이때, 상기 금속은 금(Au), 은(Ag)을 포함한 전체 금속군 중에서 어느 하나의 금속이거나, 둘 이상으로 된 복합 금속일 수 있다.
- [0037] 게다가, 상기 나노 구조체의 크기 및 형상을 제어함으로써, 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR)의 스펙트럼 범위는 가시광선 영역에서 근적외선 영역으로 조정 가능하다.
- [0038] 또한, 상기 나노 삼각형 형태의 나노 구조체는 이등변 삼각형 또는 정삼각형 형태인 것을 특징으로 한다.
- [0040] 한편, 본 발명의 제2관점에 따른 플라즈몬 나노 구조체는 진술한 바와 같은 플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 이와 같은 상기 플라즈몬 나노 구조체는 나노 디스크 또는 나노 삼각형 형태로 형성되고, 상기 나노 디스크 또는 나노 삼각형은 각각 원뿔 또는 피라미드 첨단 형상을 가진 원자력 현미경(AFM) 팁을 선택함으로써 선택적으로 제조할 수 있다.
- [0042] 아울러, 상기 플라즈몬 나노 구조체 어레이는 형상, 크기 및 배향에서 균일성을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0044] 기타 실시예의 구체적인 사항은 "발명을 실시하기 위한 구체적인 내용" 및 첨부 "도면"에 포함되어 있다.
- [0045] 본 발명의 이점 및/또는 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 각종 실시예를 참조하면 명확해질 것이다.
- [0046] 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 각 실시예의 구성만으로 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수도 있으며, 단지 본 명세서에서 개시한 각각의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구범위의 각 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐임을 알아야 한다.

발명의 효과

- [0048] 진술한 과제와 해결수단에 의하면 본 발명은 다음과 같은 효과를 가진다.
- [0049] 본 발명에 따라 NTIL에 의해 제조된 나노 구조체의 균질성은 LSPR 폭의 분석에 기초하여 확인될 수 있는 것 처럼 전자빔에 의해 제조된 것과 동일하고, NTIL에 의해 제조된 이방성 나노 구조체는 전과 광학 시뮬레이션과 일치하는 나노 삼각형(NT)의 LSPR 모드의 명확한 편광 의존성(polarization dependency)을 보였으며, 이는 그들의 형상 및 방향에서 높은 균일성을 나타낸다.
- [0050] 이에 따라, NTIL이 다양한 형상, 크기 및 배향에서 높은 균일성을 갖는 금속 나노 구조체의 재현 가능한 제조를 가능하게 하고, 금속 나노 구조체의 주문형 제조 능력을 가진 유용한 나노 리소그래피 기술임을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0052] 도 1은 본 발명에 따른 플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2 및 도 3은 압입된 폴리머 몰드의 AFM 이미지(위)와 현상단계 이후 해당 금속 나노 구조체의 SEM 이미지(아래)를 나타낸 것으로서, 도 2는 나노 디스크(ND)의 경우이고, 도 3은 나노 삼각형(NT)의 경우이다.
- 도 4 및 도 5는 SEM 이미지에서 얻어진 두개의 직교축을 따라 나노 구조체의 치수를 나타낸 도면으로서, 도 4는 나노 디스크의 경우이고, 도 5는 나노 삼각형의 경우이다.
- 도 6은 단일 AFM 팁을 사용하여 제조된 어레이 당 900 ND를 포함하는 8 개의 ND 어레이의 명시야 광학 현미경 이미지(왼쪽)와, 각각 4k 배율 (중간)과 10k 배율 (오른쪽)이고 스케일 막대가 각각 2 μm 및 500 nm 인 어레이

의 선택된 영역의 SEM 이미지이다.

도 7은 도 6에 도시된 바와 같이 어레이 인덱스의 함수로서 SEM 이미지 (하단)로부터 획득된 ND (위)의 직경 및 변동 계수(CV)를 나타낸 도면이다.

도 8 내지 도 10은 NTIL로 제조된 Au 및 Ag 나노 디스크의 광학 산란 특성을 나타낸 그래프들로서, 도 8은 직경 78 nm (청색 사각형)와 114 nm (녹색 원)의 Ag 나노 디스크 및 직경 63 nm (주황색 삼각형)와 120 nm (적색 다이아몬드)의 Au 나노 디스크의 정규화된 산란 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 9는 실험적으로 측정된 LSPR 스펙트럼 피크 위치를 나타낸 것이며, 도 10은 나노 디스크 크기의 함수로서 나노 디스크의 LSPR 수명 (Au : 주황색 사각형, Ag : 회색 원)을 나타낸 것이다.

도 11 및 도 12는 압입력에 따라 NTIL로 제조된 Au 나노 디스크의 광학 산란 특성 및 크기를 나타낸 것으로서, 도 11은 10.3 μN (빨간색 사각형), 11.3 μN (녹색 원) 및 12.4 μN (파란색 삼각형)의 서로 다른 압입력으로 스펙트럼 피크 위치를 강조하는 정규화된 산란 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 12는 장축 길이와 10.3 μN (빨간색 사각형), 11.3 μN (녹색 원) 및 12.4 μN (파란색 삼각형)의 압입력의 함수로 도시된 Au 나노 디스크의 LSPR 스펙트럼 피크 위치를 나타낸 그래프이다.

도 13 내지 도 15는 NTIL에 의해 제조된 Au 나노 삼각형의 광학 산란 특성을 나타낸 것으로서, 도 13은 입사 편광에 따라 실험적으로 측정된 산란 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 14는 수평 (빨간색 선) 및 수직 (파란색 선) 입사 편광을 이용한 전파 광학 시뮬레이션에 의해 계산된 Au 나노 삼각형의 산란 효율을 나타낸 것이며, 도 15는 730 nm 및 820 nm의 파장에서 각각 수평 (상단, 좌측) 및 수직 (상단, 우측) 입사 편광을 갖는 시뮬레이션된 전기장 프로파일의 세기 매핑과, 수평 (하단, 좌측) 및 수직 (하단, 우측) 입사 편광을 갖는 대응하는 표면 전하 분포를 나타낸 것이다.

도 16 및 도 17은 Au 나노 삼각형의 수직선 길이에 대한 SEM 분석을 나타낸 것이다.

도 18은 a) 10.3 μN , b) 11.3 μN 및 c) 12.4 μN 의 서로 다른 압입력으로 제조된 각각의 금 나노 디스크 어레이의 4개 영역의 정규화된 LSPR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 19 및 도 20은 삼각형 나노 구조체의 계산된 산란 효율 스펙트럼을 나타낸 것으로서, 도 19는 고리형 비편광 암시야 조명을 갖는 경우이고, 도 20은 고리형 편광 암시야 조명을 갖는 경우이다.

도 21은 입사 편광에 의존하는 Au 나노 삼각형에서 LSPR 수명의 극도표(polar plot)를 나타낸 것이다.

도 22 및 도 23은 힘 거리 곡선, 압입된 AFM 이미지 및 그 단면 프로파일을 나타낸 것으로서, 도 22는 약 7.2 μN 의 힘으로 형성된 마스크층의 원형 형상의 경우이고, 도 23은 약 10.5 μN 의 힘으로 형성된 마스크층의 삼각형 형상의 경우이다.

도 24 및 도 25는 금 나노 디스크 어레이의 대표적인 광학 산란 스펙트럼을 나타낸 것으로서, 도 24는 주파수 영역의 경우이고, 도 25는 파장 영역의 경우이다.

도 26 내지 도 29는 다양한 어레이 구성으로 NTIL에 의해 제조된 나노디스크 어레이를 나타낸 것으로서, 도 26은 칼라 카메라에 의해 얻어진 Ag의 복합 재료를 갖는 나노 디스크 어레이의 암시야 이미지이고, 도 27은 칼라 카메라에 의해 얻어진 Au의 복합 재료를 갖는 나노 디스크 어레이의 암시야 이미지이며, 도 28은 도 26에 도시된 바와 같이 선으로 둘러싸인 좌측 상부 및 우측 상부 영역의 SEM 이미지이고, 도 29는 도 26에 도시된 바와 같이 선으로 둘러싸인 좌측 하단 및 우측 하단 영역의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0054] 본 발명을 상세하게 설명하기 전에, 본 명세서에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 무조건 한정하여 해석되어서는 아니되며, 본 발명의 발명자가 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해서 각종 용어의 개념을 적절하게 정의하여 사용할 수 있고, 더 나아가 이들 용어나 단어는 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 함을 알아야 한다.

[0055] 즉, 본 명세서에서 사용된 용어는 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하기 위해서 사용되는 것일 뿐이고, 본 발명의 내용을 구체적으로 한정하려는 의도로 사용된 것이 아니며, 이들 용어는 본 발명의 여러 가지 가능성을 고려하여 정의된 용어임을 알아야 한다.

- [0056] 또한, 본 명세서에 있어서, 단수의 표현은 문맥상 명확하게 다른 의미로 지시하지 않는 이상, 복수의 표현을 포함할 수 있으며, 유사하게 복수로 표현되어 있다고 하더라도 단수의 의미를 포함할 수 있음을 알아야 한다.
- [0057] 본 명세서의 전체에 걸쳐서 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소를 "포함"한다고 기재하는 경우에는, 특별히 반대되는 의미의 기재가 없는 한 임의의 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 임의의 다른 구성 요소를 더 포함할 수도 있다는 것을 의미할 수 있다.
- [0058] 더 나아가서, 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소의 "내부에 존재하거나, 연결되어 설치된다"고 기재한 경우에는, 이 구성 요소가 다른 구성 요소와 직접적으로 연결되어 있거나 접촉하여 설치되어 있을 수 있고, 일정한 거리를 두고 이격되어 설치되어 있을 수도 있으며, 일정한 거리를 두고 이격되어 설치되어 있는 경우에 대해서는 해당 구성 요소를 다른 구성 요소에 고정 내지 연결시키기 위한 제 3의 구성 요소 또는 수단이 존재할 수 있으며, 이 제 3의 구성 요소 또는 수단에 대한 설명은 생략될 수도 있음을 알아야 한다.
- [0059] 반면에, 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소에 "직접 연결"되어 있다거나, 또는 "직접 접속"되어 있다고 기재되는 경우에는, 제 3의 구성 요소 또는 수단이 존재하지 않는 것으로 이해하여야 한다.
- [0060] 마찬가지로, 각 구성 요소 간의 관계를 설명하는 다른 표현들, 즉 " ~ 사이에"와 "바로 ~ 사이에", 또는 " ~ 에 이웃하는"과 " ~ 에 직접 이웃하는" 등도 마찬가지로 취지를 가지고 있는 것으로 해석되어야 한다.
- [0061] 또한, 본 명세서에 있어서 "일면", "타면", "일측", "타측", "제 1", "제 2" 등의 용어는, 사용된다면, 하나의 구성 요소에 대해서 이 하나의 구성 요소가 다른 구성 요소로부터 명확하게 구별될 수 있도록 하기 위해서 사용되며, 이와 같은 용어에 의해서 해당 구성 요소의 의미가 제한적으로 사용되는 것은 아님을 알아야 한다.
- [0062] 또한, 본 명세서에서 "상", "하", "좌", "우" 등의 위치와 관련된 용어는, 사용된다면, 해당 구성 요소에 대해서 해당 도면에서의 상대적인 위치를 나타내고 있는 것으로 이해하여야 하며, 이들의 위치에 대해서 절대적인 위치를 특정하지 않는 이상은, 이들 위치 관련 용어가 절대적인 위치를 언급하고 있는 것으로 이해하여서는 아니된다.
- [0063] 더욱이, 본 발명의 명세서에서는, "...부", "...기", "모듈", "장치" 등의 용어는, 사용된다면, 하나 이상의 기능이나 동작을 처리할 수 있는 단위를 의미하며, 이는 하드웨어 또는 소프트웨어, 또는 하드웨어와 소프트웨어의 결합으로 구현될 수 있음을 알아야 한다.
- [0064] 또한, 본 명세서에서는 각 도면의 각 구성 요소에 대해서 그 도면 부호를 명기함에 있어서, 동일한 구성 요소에 대해서는 이 구성 요소가 비록 다른 도면에 표시되더라도 동일한 도면 부호를 가지고 있도록, 즉 명세서 전체에 걸쳐 동일한 참조 부호는 동일한 구성 요소를 지시하고 있다.
- [0065] 본 명세서에 첨부된 도면에서 본 발명을 구성하는 각 구성 요소의 크기, 위치, 결합 관계 등은 본 발명의 사상을 충분히 명확하게 전달할 수 있도록 하기 위해서 또는 설명의 편의를 위해서 일부 과장 또는 축소되거나 생략되어 기술되어 있을 수 있고, 따라서 그 비례나 축척은 엄밀하지 않을 수 있다.
- [0066] 또한, 이하에서, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 구성, 예를 들어, 종래 기술을 포함하는 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략될 수도 있다.
- [0068] 본 발명은 우리는 정렬된 방향으로 지정된 위치에서 기관의 나노 구조체를 패터닝할 수 있는 AFM을 기반으로 한 나노 팁 인텐테이션 리소그래피 (NTIL)를 개시한다.
- [0069] 나노 스케일 인텐테이션 개념과 전자빔 리소그래피의 직접 패터닝 기능(direct patterning capability)을 조합함으로써 회절 제한 리소그래피에 의존하지 않고 비용 효율적인 방식으로 나노 구조체를 주문형으로 패터닝할 수 있는 NTIL을 개발하였다.
- [0070] 나노 구조체의 크기는 AFM 팁의 압입력을 변화시켜 미세한 분해능으로 조정할 수 있었다.
- [0071] 금(Au) 또는 은(Ag) 나노 구조체의 크기 및 형상을 제어함으로써, LSPR의 스펙트럼 범위는 가시 광선 영역에서 근적외선 영역으로 조정 가능하였다.
- [0072] 나노 디스크(nanodisk, ND) 또는 나노 삼각형(nanotriangle, NT)은 각각 원뿔 또는 피라미드 첨단 형상을 가진 AFM 팁을 선택함으로써 선택적으로 제조될 수 있다.
- [0073] 나노 구조체의 크기는 AFM 팁의 압입력(indentation force)에 의해 제어되며, 60nm 내지 120nm의 나노 디스크 크기는 480nm 내지 680nm의 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR, localized surface plasmon resonance)의 스펙트럼

범위를 제공한다.

- [0074] 나노 구조체의 크기는 변동계수(CV, coefficient of variation)에서 3% 미만의 크기 균일도를 갖는 압입력을 1 μ N만큼 변화시킴으로써 9.2 nm의 분해능(resolution)으로 제어 할 수 있다.
- [0075] 나노 삼각형의 제조를 위해, 광산란 스펙트럼의 강한 편광 의존성 거동은 전파 광학 시뮬레이션에 의해 관찰되고 확인되는데, 이는 균일한 크기, 형상 및 배향을 가지는 등방성 나노 구조체의 동질성 배열을 제조할 수 있는 나노팁 인텐테이션 리소그래피(NTIL)의 능력을 보여주는 것이다.
- [0077] 도 1은 본 발명에 따른 플라즈몬 나노 구조체 제조를 위한 나노팁 인텐테이션 리소그래피를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0078] 금속 나노 구조체(S)를 위한 NTIL은 희생층(sacrificial layer)(2)과 마스크층(mask layer)(3)의 순차적 스핀 코팅(spin coating)에 의해 형성된 이중층 폴리머 몰드의 준비로 시작되었다(도 1).
- [0079] 인텐테이션(압입) 단계에서 마스크층(3)을 AFM 팁(T)으로 압입하고 희생층(2)의 압입 영역을 습식 에칭에 의해 제거하였다.
- [0080] 금속 (Au 또는 Ag)은 이전 습식 에칭 단계에 의해 형성된 개구(H)를 통해 기판(1) 상에 증착되었다.
- [0081] 폴리머 몰드를 리프트-오프(lift-off) 단계에 의해 제거하여 기판(1) 상에 금속 나노 구조체(S)를 생성시켰다.
- [0082] 제조 방법에 대한 자세한 내용은 후술하기로 한다.
- [0084] 도 2 및 도 3은 압입된 폴리머 몰드의 AFM 이미지(위)와 현상단계 이후 해당 금속 나노 구조체의 SEM 이미지(아래)를 나타낸 것으로서, 도 2는 나노 디스크(ND)의 경우이고, 도 3은 나노 삼각형(NT)의 경우이다.[스케일 바는 200 nm이다. ND (A, B, C) 및 NT (D, E, F)의 확대된 SEM 이미지는 오른쪽에 표시되며 스케일 바는 100nm이다.]
- [0085] 도 4 및 도 5는 SEM 이미지에서 얻어진 두개의 직교축을 따라 나노 구조체의 치수를 나타낸 도면으로서, 도 4는 나노 디스크(ND)의 경우이고, 도 5는 나노 삼각형(NT)의 경우이다.[ND의 경우, Au (사각형, 주황색) 및 Ag (원, 회색)가 증착되었고, NT의 경우, Au (삼각형, 주황색)가 증착되었다.]
- [0086] 도 6은 단일 AFM 팁을 사용하여 제조된 어레이 당 900 ND를 포함하는 8 개의 ND 어레이의 명시야 광학 현미경 이미지(왼쪽)와 각각 4k 배율 (중간)과 10k 배율 (오른쪽)이고 스케일 막대가 각각 2 μ m 및 500 nm 인 어레이의 선택된 영역의 SEM 이미지이다.
- [0087] 도 7은 도 6에 도시된 바와 같이 어레이 인덱스의 함수로서 SEM 이미지 (하단)로부터 획득된 ND (위)의 직경 및 변동 계수(CV)를 나타낸 도면이다.[삽도에 표시된 스케일 바는 100 nm이고, 점선은 각각 변동계수(CV) (1.92 %) 및 직경 (73.3nm)의 평균값을 나타낸다.]
- [0088] 천공된 폴리머 마스크의 AFM 형태(위) 및 NTIL에 의해 제조된 ND(도 2)와 NT(도 3)의 금속 나노 구조체의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지(아래)에서 관찰되는 것처럼, 개구의 형상과 크기는 각각 AFM 팁 정점의 형상 및 압입력에 의해 제어되었다.
- [0089] ND의 제조를 위해, 원뿔형 다이아몬드 코팅된 AFM 팁이 인텐테이션 단계에서 사용되었다; 피라미드 실리콘 팁은 NT의 제조에 사용되었다.
- [0090] 폴리머 마스크의 개구 크기가 증가하는 경향과 ND (A, B, C) 및 NT (D, E, F)의 금속 나노 구조체는 압입력이 증가함에 따라 명확하게 관찰되었다. (도 2 및 도 3).
- [0091] AFM 나노팁은 더 큰 압입력으로 마스크층에 더 깊게 움푹 들어가서, 개구의 크기가 더 커졌다.
- [0092] 두 개의 직교 축을 따라 나노 구조체의 치수는 제조에 여러 개의 AFM 팁이 사용되었음에도 불구하고 그들 사이에 선형 관계를 가졌으며 (도 4), NTIL에 의해 제조된 ND의 크기와 형상의 제어는 높은 재현성을 가짐을 나타낸다.
- [0093] 선형곡선의 거의 단일 기울기(0.92)는 ND의 형상이 압입력과 무관한 원형임을 나타낸다.
- [0094] 공칭 정점 크기가 20 nm 인 AFM 팁을 압입함으로써 60 nm까지 ND 크기를 제조할 수 있으며, 폴리머 마스크 두께 및 인텐테이션 공정을 보다 최적화하면 더 작은 ND 크기를 달성할 수 있다.

- [0095] NT의 경우(도 5), SEM 분석을 통해 이등변 삼각형으로 간주 될 수 있음을 발견했다 (도 16 및 도 17 참고).
- [0096] NT의 기저(base) 길이와 높이는 0.35의 기울기와 선형 관계를 보였으며, 이는 기저 길이의 증가가 압입력의 증가에 따른 높이의 증가보다 더 컸음을 나타낸다.
- [0097] 이것은 인텐테이션 단계에서 AFM 팁 컨틸레버의 굽힘이 원인일 수 있고, 더 깊은 압입 깊이로 더 심해지게 된다.
- [0098] AFM 팁의 마모 및 화학적 오염에 의해 야기 될 수 있는 NTIL의 반복성 문제와 관련하여, 우리는 단일 AFM 팁을 사용하여 7,000 회 이상 복수의 압입 공정으로 제조된 ND 나노 구조체의 크기를 비교했다(도 6).
- [0099] 어레이 당 900 ND를 포함하는 8 개의 ND 어레이의 SEM 이미지 분석을 통해, ND의 직경은 1.6 %에서 2.9 %까지의 변동 계수와 거의 동일하다는 것을 발견했으며, AFM 팁의 마모가 거의 없는 NTIL의 반복성을 보여준다 (도 7).
- [0101] 도 8 내지 도 10은 NTIL로 제조된 Au 및 Ag 나노 디스크의 광학 산란 특성을 나타낸 그래프들로서, 도 8은 직경 78 nm (청색 사각형)와 114 nm (녹색 원)의 Ag 나노 디스크 및 직경 63 nm (주황색 삼각형)와 120 nm (적색 다이아몬드)의 Au 나노 디스크의 정규화된 산란 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 9는 실험적으로 측정된 LSPR 스펙트럼 피크 위치를 나타낸 것이며, 도 10은 나노 디스크 크기의 함수로서 나노 디스크의 LSPR 수명 (Au : 주황색 사각형, Ag : 회색 원)을 나타낸 것이다.
- [0102] 도 8에서 실선은 LSPR 스펙트럼 피크 위치 및 폭의 파라미터를 갖는 적합화된 로렌츠 곡선을 나타낸다.
- [0103] 또한, LSPR 스펙트럼 피크 위치는 도 9의 전파 광학 시뮬레이션으로부터 얻어진다.(파선)
- [0104] NTIL에 의해 제조된 ND 어레이의 광학 특성은 크기 및 복합 금속의 함수로서 암시아 산란 스펙트럼(dark-field scattering spectra)의 측정 및 분석(도 8 내지 도 10)에 의해 특성화되었다.
- [0105] LSPR의 스펙트럼 피크는 Au 또는 Ag의 복합 금속으로 60 nm에서 120 nm까지 ND의 크기를 변화시킴으로써 480 nm에서 680 nm까지의 튜닝 범위를 보여주고(도 8), 이는 많은 플라즈몬 응용에 유리한 가시 파장 영역의 대부분을 포함한다.
- [0106] LSPR의 스펙트럼 피크 위치는 도 9에 보여지는 것처럼 ND의 장축 길이에 따라 단조롭게 증가한다.
- [0107] 실험적으로 측정된 광학 산란 스펙트럼에서 LSPR의 스펙트럼 피크 위치를 얻기 위해 주파수 영역에서 로렌츠 (Lorentzian) 곡선을 적용했다 (식 1).
- [0109] 식 (1)

$$I = I_0 + \frac{A}{\pi} \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)}{(f-f_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}$$

- [0110] .
- [0112] 여기서, I_0 는 세기 오프셋, f_0 는 진동 진폭, f 는 여기 주파수, f_0 는 LSPR 주파수이며, Γ 는 스펙트럼의 반치전폭 (FWHM)이다. (도 24 및 도 25 참고)
- [0113] LSPR 피크 위치에서 관찰된 경향은 전파 수치 시뮬레이션에 의해 계산된 광학 소광 스펙트럼과 양호한 일치성을 보였으며, 이는 복사 감쇠 및 유한 크기 효과 보정을 갖는 LSPR의 준정적 근사에 의해 설명될 수 있다.(비특히 문헌 31,32)
- [0114] 다음, 본 발명자는 NTIL 제조 ND 어레이의 동질성을 추정하기 위해 LSPR 스펙트럼 피크의 확장을 분석했다.(도 10)
- [0115] 관찰된 스펙트럼 피크 폭 Γ 는 식(2)에 의해 설명될 수 있다.
- [0117] 식(2)

$$1/\Gamma = 1/\Gamma_r + 1/\Gamma_{nr} + 1/\Gamma_{in}$$

[0118] .

- [0120] 여기에서, Γ_r , Γ_{nr} , 및 Γ_{in} 는 각각 방사성 및 비방사성 붕괴 채널들과 나노 구조체의 비균질성에 기인하여 확장하는 피크의 폭들이다.
- [0121] LSPR 피크 폭의 분석은 LSPR 확장 메커니즘에 대한 종래의 연구에서 보고된 바와 같이 NTIL 제조 나노 구조체에 대한 바람직하지 않은 변형의 유해한 영향에 대한 정량적 평가를 제공할 수 있다(비특허문헌 31,33,34)
- [0122] LSPR 피크의 획득된 FWHM은 불확실성 원리에 따라 LSPR의 수명 (τ)으로 변환되었고, 이는 $\tau = h / \Gamma$ 에 의해 기술될 수 있다. 여기서, h는 하이젠베르크 계수이다.(비특허문헌 35)
- [0123] Au ND 어레이의 LSPR 수명의 최대값은 ~ 95nm의 크기에 대응하는 ~ 630nm (1.96eV)의 LSPR 스펙트럼 위치에서 ~ 12fs로 평가되었다 (도 10).
- [0124] 이것은 Au의 대역 간 전이와 복사 감쇠 사이의 경쟁에 의해 설명될 수 있다.
- [0125] 본 발명에서의 관찰은 전자빔 리소그래피에 의해 제조된 Au ND 나노 구조체의 LSPR 에너지 (~ 2 eV)의 종래 보고된 값과 질적으로 잘 일치함을 보여준다(비특허문헌 31).
- [0126] 한편, Au ND의 수명은 전자빔 리소그래피 (~ 27 fs)에 의해 제조된 나노 구조체의 수명보다 약 2 배 짧다.(비특허문헌 31)
- [0127] LSPR 피크의 이러한 확장은 스퍼리어스 확장 효과를 유도할 수 있는 나노 구조체의 표면 거칠기에 기인한 것일 수 있다.(비특허문헌 33,34)
- [0128] 기하학적 불균일성으로부터 확장에 대한 기여도는 도 9 및 도 10의 오차 막대에 제시된 바와 같이 SEM에서 측정된 ND 크기의 변동에 기초하여 제한되는 것으로 고려되었다.
- [0129] 한편, Ag ND (~ 4 fs)에 대한 LSPR의 수명은 전자빔 리소그래피에 의해 제조된 ND로부터 얻은 값 (~ 13 fs)보다 3 배 짧았다.(비특허문헌 36)
- [0130] 대기 조건(ambient condition)에서 Ag 표면의 산화는 LSPR 수명의 현저한 감소에 기인한 것일 수 있다.(비특허문헌 37)
- [0132] 도 11 및 도 12는 압입력에 따라 NTIL로 제조된 Au 나노 디스크의 광학 산란 특성 및 크기를 나타낸 것으로서, 도 11은 10.3 μ N (빨간색 사각형), 11.3 μ N (녹색 원) 및 12.4 μ N (파란색 삼각형)의 서로 다른 압입력으로 스펙트럼 피크 위치를 강조하는 정규화된 산란 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 12는 장축 길이와 10.3 μ N (빨간색 사각형), 11.3 μ N (녹색 원) 및 12.4 μ N (파란색 삼각형)의 압입력의 함수로 도시된 Au 나노 디스크의 LSPR 스펙트럼 피크 위치를 나타낸 그래프이다.
- [0133] 도 11에서 실선은 적합화된 로렌츠 곡선을 나타내고, 해당 나노 구조체의 SEM 이미지는 오른쪽에 표시되며, 스케일 바는 50 nm이다.
- [0134] ND의 크기 및 상응하는 LSPR은 NTIL의 압입력을 변화시킴으로써 제어되었다.(도 11 및 도 12)
- [0135] ND 크기가 직경 91 nm ~ 111 nm가 되도록 압입력은 10.3 μ N에서 12.4 μ N까지 변화되었다.
- [0136] 이는 파장이 652.4 nm ~ 672.8 nm 인 LSPR 스펙트럼 위치에 해당한다.(도 11)
- [0137] ND의 크기는 약 1 μ N 씩 압입력을 변경하여 약 10nm까지 제어되었으며, 표준 편차는 크기가 ~ 3에서 ~ 5nm이다.(도 12)
- [0138] Au ND 어레이의 다중 영역에서 산란 스펙트럼을 측정된 결과(도 18), 압입력이 ~ 1 μ N 증가하고 LSPR의 표준 편차가 2.7nm에서 3.5nm로 됨에 따라 LSPR 피크 위치가 ~ 8nm까지 제어된 것으로 나타났다.(도 12)
- [0139] ND의 크기 및 LSPR 위치는 각각 9.2 nm / μ N 및 7.8 nm / μ N의 기울기를 갖는 압입력의 함수로서 선형 경향을 보였으며(도 12), 이는 NTIL이 플라즈몬 나노 구조체의 제조를 위해 정밀하게 제어 가능한 방법임을 입증한다.
- [0140] 또한, NTIL을 사용하면 동일한 기관에서 다양한 크기와 어레이 구성을 가지는 ND를 패터닝할 수 있어 주문형 패터닝 기능이 용이하다.(도 26 내지 도 29)
- [0141] 종합하면, AFM 팁과 스테이지의 합리적인 제어는 지정된 위치에서 다양한 크기의 나노 구조를 제조할 수 있게 한다.
- [0142] 다음 단계로, 이방성 편광 의존성을 나타내는 균일하게 정렬된 배향을 갖는 NT 어레이의 제조를 위한 NTIL의 가

능성을 탐구한다.

- [0143] 예리한 점을 갖는 이방성 나노 구조체는 강한 편광 의존성을 갖는 점으로 표면 전하 농도(surface charges concentration)를 갖는 강한 LSPR 여기(excitations)를 제공하며, 이는 서브 파장 부피(subwavelength volume)로의 광학 한정(optical confinement)을 위해 촉진될 수 있다.(비특허문헌 4,38)
- [0145] 도 13 내지 도 15는 NTIL에 의해 제조된 Au 나노 삼각형의 광학 산란 특성을 나타낸 것으로서, 도 13은 입사 편광에 따라 실험적으로 측정된 산란 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 14는 수평 (빨간색 선) 및 수직 (파란색 선) 입사 편광을 이용한 전파 광학 시뮬레이션에 의해 계산된 Au 나노 삼각형의 산란 효율을 나타낸 것이며, 도 15는 730 nm 및 820 nm의 파장에서 각각 수평 (상단, 좌측) 및 수직 (상단, 우측) 입사 편광을 갖는 시뮬레이션된 전기장 프로파일의 세기 매핑과, 수평 (하단, 좌측) 및 수직 (하단, 우측) 입사 편광을 갖는 대응하는 표면 전하 분포를 나타낸 것이다.
- [0146] 도 13에서 피크 A와 피크 B의 스펙트럼 위치는 검은 색 점선으로 표시되고, 삽도는 입사 편광에 따른 피크 A (적색 라인)의 광학 산란 세기와 피크 A (녹색 라인)의 광학 산란 세기에 의해 정규화된 피크 B의 상대 세기의 극도표(polar plot)를 나타낸다. 또한, 삽도의 중심에서, 나노 삼각형의 SEM 이미지는 입사 편광 방향을 참조하기 위해 제공되며, 여기서 0도 편광 방향은 x축을 따라 정렬된다.
- [0147] NTIL에 의해 제조된 Au NT 어레이의 광학 특성은 실험적으로 측정된 산란 스펙트럼 및 광학 시뮬레이션 결과의 비교와 함께 입사 편광의 함수로서 분석되었다.(도 13 내지 도 15)
- [0148] Au NT 어레이의 암시야 산란 스펙트럼은 도 13에 도시된 바와 같이 약 820 nm (피크 A) 및 730 nm (피크 B)에 위치한 2 개의 중요한 LSPR 피크를 나타냈다.
- [0149] 입사 편광 의존성을 갖는 피크 A 및 피크 B의 세기(intensity) 극도표(polar plot)(도 13의 삽도)는 피크 A가 수평 편광으로 정의된 NT (A-A')의 기준선을 따르는 삽도(빨간 선)에 도시된 x축에 대해 150도와 180도 사이를 향하는 것을 보였다.
- [0150] 이는 기준선을 따라 입사광의 편광으로 조명될 때 피크 A에 대응하는 LSPR이 최고 효율로 여기 될 수 있음을 의미한다.
- [0151] 피크 A에 의해 정규화된(normalized) 피크 B의 세기는 기준선(BB')에 대한 수직선을 따라 60도(녹색선)를 향하였고, 이는 수직 편광으로 정의된다.
- [0152] 관측된 스펙트럼 피크를 LSPR 모드에 할당하기 위해, 편광 의존 암시야 조명을 고려한 전파 수치 시뮬레이션이 수행되었다.(도 19 및 도 20)
- [0153] 수평 및 수직 편광에 대한 Au NT의 계산된 산란 스펙트럼은 피크 위치 및 편광 의존성 측면에서 실험적으로 측정된 스펙트럼과 양호한 일치성을 나타냈다.(도 14)
- [0154] 2 개의 주요 피크의 기원은 전기장 세기 및 벡터 필드 맵에 도시된 바와 같이 Au NT의 삼각형 점에 초점을 맞춘 전기장에 기인한다.(도 15, 위)
- [0155] NT 지점에서 여기된 LSPR의 편광 의존성은 입사 전계가 최대 표면 전하가 상기 지점으로 구동 될 수 있는 방향으로 편광되었는지 여부에 의해 결정되었다.
- [0156] 수직 및 수평 편광에 대한 표면 전하 분포는 도 15(아래, 화살표)에 도시된 것처럼 입사 전기장을 따라 NT의 등가 쌍극자 모멘트 (p_{LSPR})를 그렸다.
- [0157] 특히, 수직 편광의 경우 표면 전하가 점 B뿐만 아니라 점 A 및 A'에도 집중되어 있음에 유의해야 한다.
- [0158] 수직 입사 편광을 갖는 지점 A 및 A'에서 여기된 LSPR 모드의 퇴화(degeneracy)는 피크 A의 절반 세기를 갖는 피크 B의 낮은 가시성에 기인할 수 있다(도 13)
- [0159] Au NT 어레이의 LSPR의 스펙트럼 피크 폭으로부터, 피크 A의 LSPR 수명 및 피크 B의 LSPR 수명은 각각 ~ 40 fs 및 ~ 20 fs 인 것으로 밝혀졌다.(도 22 및 도 23)
- [0160] A-B와 A'-B를 따르는 것보다 A-A'를 따라 더 긴 모서리 길이를 갖는 NT의 크기를 고려하면 (도 16 및 도 17), 나노 구조체 크기의 증가에 따른 LSPR 피크의 확장에 기여하는 방사선 감쇠(radiation damping)는 피크 B의 수명에 비해 피크 A의 수명이 더 길다는 것을 설명하지 못한다.

- [0161] 대신, 우리는 기관으로부터 유도된 다른 효과들과 NT의 종횡비(aspect ratio)가 Peak B의 LSPR 확장에 기여할 수 있다고 추측한다.(비특허문헌 34,37,38)
- [0162] 스펙트럼 피크의 편광 의존적 확장의 기원은 추가 연구가 필요하다.
- [0163] 종합해보면, NT의 LSPR 측정으로부터 NTIL에 의해 제조된 NT 어레이의 형상 및 배향 균일성(orientation uniformity)이 확인되었다.
- [0164] 요약하면, 본 발명자들은 형상, 크기 및 배향에서 높은 균일성을 갖는 금속 나노 구조체의 재현 가능한 제조를 가능하게 하는 나노 팁 인텐테이션 리소그래피 (NTIL)를 설명하였다.
- [0165] NTIL은 회절 제한되는 광자 또는 전자의 포커싱에 의존하지 않는 인텐테이션(압입) 기반 리소그래피이므로, 나노 팁의 소형화에 의해 패터닝 해상도의 개선이 추구될 수 있다.
- [0166] 또한, NTIL은 나노 구조체 제조를 위한 대기 AFM 장비만 필요하기 때문에 비용 효율적이지만, 다른 리소그래피 방법들은 높은 진공 조건과 고가의 광자 또는 전자 소스와 상응하는 회절 시스템이 필요하다.
- [0167] 이러한 장점을 종합하여 NTIL은 플라즈몬 나노 구조체를 포함하는 나노 템플릿을 제조하는 신뢰할 수 있고 비용 효과적인 방법이 필요한 광범위한 분야에 적용될 수 있다.
- [0170] [나노스케일 인텐테이션(압입)을 사용한 금속 나노 구조체의 제조]
- [0171] 폴리머 마스크 준비를 위해, 폴리머 A (PMGI SF5, Micro Chem)를 제1회생층으로서 스핀 코팅하였고, 폴리머 B (mr-I 8010R, Micro resist technology)를 제1회생층 상면에 제2마스크 층으로서 스핀 코팅 하였다.
- [0172] 폴리머 A를 2500 rpm으로 슬라이드 글라스 위에 50 초 동안 스핀 코팅하고, 200 °C에서 5 분 동안 소프트 베이킹 하였다.
- [0173] 이어서, 폴리머 B를 6000rpm으로 30 초간 스핀 코팅하고, 100 °C에서 1 분간 소프트 베이킹 했다.
- [0174] 나노 인텐테이션 단계를 위해, 원뿔형 (AD-40-AS, ADAMA) 또는 피라미드형 (PPP-NCHR, Nano Sensor)을 갖는 AFM 팁을 제2마스크층 폴리머 (폴리머 B)에 압입하였다.
- [0175] 인텐테이션(압입) 공정에 대한 팁 변위 및 힘 제어는 나노 인텐테이션 모드에서 작동되는 AFM (Dimension-Icon, Bruker)에 의해 수행되었다.
- [0176] 7,000 개 이상의 나노 디스크의 반복성 테스트를 위해, 단일 AFM 팁 (AD-40-AS, ADAMA)은 5Hz 나노 인텐테이션 램프 속도(ramp rate) (7 μm / s)로 작동되었다.
- [0177] 전체 램프 거리(ramp distance)는 캔틸레버 스프링 상수에 따라 최적화되었다.(도 22 및 도 23)
- [0178] 30 × 30 ND의 하나의 어레이에 대한 인텐테이션(압입) 공정은 각 도트 위치(dot position)에서의 스텝 운동 및 안정화 기간을 포함하여 약 25 분이 걸렸다.
- [0179] 인텐테이션(압입) 단계 후 압입영역 하단의 폴리머 A를 습식 에칭에 의해 제거하기 위해서 기관을 현상제(AZ 300 MIF)에 담그고 15 초 동안 교반하였다.
습식 에칭에 의해 형성된 개구를 통해 금속을 기관 상에 증착하는데, 이러한 나노 구조체용 금속의 증착을 위해, 접착층으로서 Ti 3 nm 및 Au 35 nm가 전자빔 증발기를 사용하여 순차적으로 증착되었다.
- [0180] 삭제
- [0181] 삭제
- [0182] 다음 단계로서, 기관을 아세톤에 담그고 10 초 동안 초음파 처리하여 제2마스크층의 폴리머 B를 제거하였다.
- [0183] 기관을 현상액(AZ 300 MIF)에 침지하여 30 초 동안 초음파 처리하는 최종 현상 단계에 의해 제1회생층을 제거하였다.
- [0184] 기관을 아이소프로필 알코올(IPA, isopropyl alcohol)에 담그고 30 초 동안 초음파 처리하여 샘플 표면을 세정

하였다.

- [0187] [금속 나노 구조체의 광학 특성 측정]
- [0188] 광학 산란 측정을 위해, 샘플을 표면이 대물 렌즈(UPLNSAPO20X, Olympus, NA=0.75)를 향하도록 하여 도립 현미경(IX71, Olympus) 상에 놓았다.
- [0189] 텅스텐 램프로부터 광이 오일 침지형 암시야 콘덴서(oil-immersion type dark-field condenser) (U-DCW, Olympus, NA=1.4-1.2)를 통과한 후에 조사되었다.
- [0190] 산란광의 스펙트럼은 분광기 (Isoplan SCT320, Princeton Instruments)가 장착된 전하 결합 장치 (CCD; PIXIS400BR, Princeton Instruments)에 의해 측정되었다.
- [0191] 다수의 위치에서 측정을 위한 관심 영역은 대물 렌즈의 이미징 평면 상에 직경 100 μm 의 핀홀을 삽입함으로써 선택되었다.
- [0192] 대물 렌즈의 배율 (x20)을 고려하면, 약 20 개의 개별 원형 나노 구조체의 앙상블 스펙트럼이 각 측정에 대해 획득된 것으로 평가되었다.
- [0193] 신호 획득에 대한 노출 시간은 나노 구조체의 면적에 따라 NT 및 ND에 대해 각각 0.2 초 내지 10 초로 다양하였다.
- [0194] NT 및 ND에 대해 노출 시간이 각각 5 초 내지 30 초인 빈 표면이 있는 영역에서 배경 스펙트럼(background spectrum)을 획득한 다음, 나노 구조체 어레이로부터 획득된 스펙트럼을 비평면 스펙트럼을 가진 광원의 효과를 보상하기 위해 배경 스펙트럼으로 나누었다.
- [0195] 산란 스펙트럼을 주파수 영역에서 로렌츠(Lorentzian) 곡선으로 피팅하여 분석한 다음, 측정 및 피팅된 값을 파장 영역으로 표시했다 (도 24 및 도 25).
- [0196] 편광-의존 산란 스펙트럼을 측정하기 위해, 광원과 암시야 콘덴서 사이에 배치된 편광기를 30도 간격으로 회전시켰다.
- [0199] [NTIL에 의해 제조된 금 나노 삼각형의 SEM 분석]
- [0200] 도 16 및 도 17은 Au 나노 삼각형의 수직선 길이에 대한 SEM 분석을 나타낸 것이다.
- [0201] 도 16에서 A-A', B-B' 및 C-C'를 따라 기준선에 수직인 선의 길이 (삽도, 검은색 점선)는 C-C'의 길이의 함수로서 측정되고 도시된다.
- [0202] 도 17에서 A-B, B-C 및 A-C (삽도, 검은 선)를 따르는 삼각형의 모서리 선 길이는 A-B 길이의 함수로 측정되고 도시된다. 검은 선은 1의 기울기를 가지고 육안으로 확인하는데 가이드하기 위한 것이다.
- [0203] Au 나노 삼각형의 치수는 SEM에 의해 측정되었다.
- [0204] 도 16 및 도 17의 삽도(A, B, C)에 도시된 바와 같이 기준선에 대한 수직선의 길이는 길이 a의 함수로서 측정되고 도시되었다.
- [0205] A-A'와 C-C'의 길이는 $A-A' = C-C'$ 임을 나타내는 기울기가 1 인 선형 피팅 그래프(도 16 및 도 17, 검은 사각형)와 잘 일치함을 나타낸다.
- [0206] 또한, 길이 B-B'는 길이 A-A' 및 C-C'보다 약 20 nm 더 짧다는 것이 발견되었다 (도 16 및 도 17, 적색 원).
- [0207] 아울러, 삼각형의 모서리 길이를 분석한 결과, A-B와 B-C의 길이는 비슷한 (~ 120nm) 반면 A-C의 길이는 A-B와 B-C의 길이보다 약 20nm 길다는 것을 알 수 있었다.
- [0208] 결과적으로, 수직선과 모서리 선에 대한 길이 분석은 NTIL로 제조된 NT가 등변 삼각형으로 간주 될 수 있음을 보여준다.
- [0211] [다수의 영역에서 서로 다른 압입력을 갖는 금 나노 디스크 어레이의 산란 스펙트럼]
- [0212] 도 18은 a) 10.3 μN , b) 11.3 μN 및 c) 12.4 μN 의 서로 다른 압입력으로 제조된 각각의 금 나노 디스크 어레이의 4개 영역의 정규화된 LSPR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0213] 도 18에서 실선은 적합화된 로렌츠 곡선을 나타낸다.

- [0216] [전파 광학 시뮬레이션]
- [0217] 도 19 및 도 20은 삼각형 나노 구조체의 계산된 산란 효율 스펙트럼을 나타낸 것으로서, 도 19는 고리형 비편광 암시야 조명을 갖는 경우이고, 도 20은 고리형 편광 암시야 조명을 갖는 경우이다.
- [0218] 삼각형 나노 구조체의 기저 길이 및 고도는 각각 160 nm 및 110 nm였다.
- [0219] 입사각은 z축에 대해 60도이고, 입사면은 10도의 단계로 나노 구조체의 중심 주위에서 회전되었다.
- [0220] 도 20에서 0 내지 90 도의 편광각의 회전에 따라, 약 820nm의 피크는 감소한 반면 약 740nm의 피크는 증가한다.
- [0221] 이 결과는 도 13에서의 실험과 잘 일치함을 보여준다.
- [0222] 유한 요소법 (FEM; COMSOL Multiphysics, electromagnetic waves modules)을 사용한 전파 수치 시뮬레이션을 수행하여 나노 디스크 (도 9) 및 나노 삼각형 (도 14 및 도 15)의 산란 스펙트럼을 계산하였다.
- [0223] 산란 스펙트럼을 계산하기 위해서, 산란장 해석은 계산 경계로부터 역반사를 제거하도록 완벽하게 일치된 층과 함께 사용되었다.
- [0224] 모든 산란 스펙트럼에 대해, 나노 구조체의 단면적에 의해 정규화된 산란 단면에 의해 정의된 산란 효율이 얻어졌다.
- [0225] 단일 나노 구조체를 x-y 평면 상에 배치하고, 나노 구조체를 균질의 호스트 매질에 매립시켰다.
- [0226] 호스트 매질의 굴절률은 공기와 유리의 평균 유전율의 제곱근인 1.27이었다.
- [0227] 나노 구조체의 기하학적 파라미터는 SEM 이미지로부터 얻어졌다.
- [0228] 삼각형 나노 구조체의 경우, 모서리는 반경 15 nm로 둥글었다.
- [0229] 암시야 조명을 시뮬레이션하기 위해, z 축에 대해 60 도의 입사각을 갖는 TE 및 TM 편광 경사 입사광을 나노 구조체에 조명하였다.
- [0230] 링 형상 암시야 조명을 고려하기 위해, 입사 평면을 나노 구조체의 중심 주위에서 회전시켰다.
- [0231] 불일치 광 산란을 가정하여, 편광되지 않은 암시야 조명에 대한 산란 스펙트럼은 상이한 입사각 및 편광으로 산란 스펙트럼을 평균화함으로써 얻어졌다 (도 19).
- [0232] 편광된 암시야 조명에 대한 산란 스펙트럼은 상이한 입사각 및 편광에 대해 Malus의 법칙에 의해 가중된 산란 스펙트럼을 평균화함으로써 계산되었다 (도 20).
- [0233] 모든 시뮬레이션에 대해 Ag, Au 및 Ti의 실험적으로 도표화된 유전율값이 사용되었다. (비특허문헌 39)
- [0236] [나노 삼각형 LSPR의 피크 폭 분석]
- [0237] 도 21은 입사 편광에 의존하는 Au 나노 삼각형에서 LSPR 수명의 극도표(polar plot)를 나타낸 것이다.
- [0238] LSPR의 수명은 암시야 광학 산란 측정으로부터 획득된 피크 폭으로부터 추출되었다.
- [0239] 피크 A 및 피크 B의 스펙트럼 위치는 도 13에 도시된 바와 같이 각각 820 nm 및 730 nm에 해당한다.
- [0242] [인텐테이션(압입) 공정에서 AFM 팁 제어]
- [0243] 도 22 및 도 23은 힘 거리 곡선, 압입된 AFM 이미지 및 그 단면 프로파일을 나타낸 것으로서, 도 22는 약 7.2 μN 의 힘으로 형성된 마스크층의 원형 형상의 경우이고, 도 23은 약 10.5 μN 의 힘으로 형성된 마스크층의 삼각형 형상의 경우이다.
- [0244] 팁 편향 거리는 샘플의 패터닝 전에 SiO₂ 표면에서 보정되었다.
- [0245] 그리고 표면의 압입력은 프로브의 스프링 상수에 따른 최대 팁 편향 거리로부터 계산되었다. (비특허문헌 40)
- [0246] AFM 팁이 마스크층에 접근할 때, Z 스캐너는 압입력으로 정의된 위치만큼 연장하고 마스크층(추적 선, 파란 선)에 AFM 팁의 형상을 형성했다.
- [0247] 그 후, AFM 팁이 마스크층으로부터 멀어 질 때, AFM 팁은 수축(회귀, 적색 선)의 입력으로 인해 마스크층의 표면을 향해 강하게 구부러졌다.

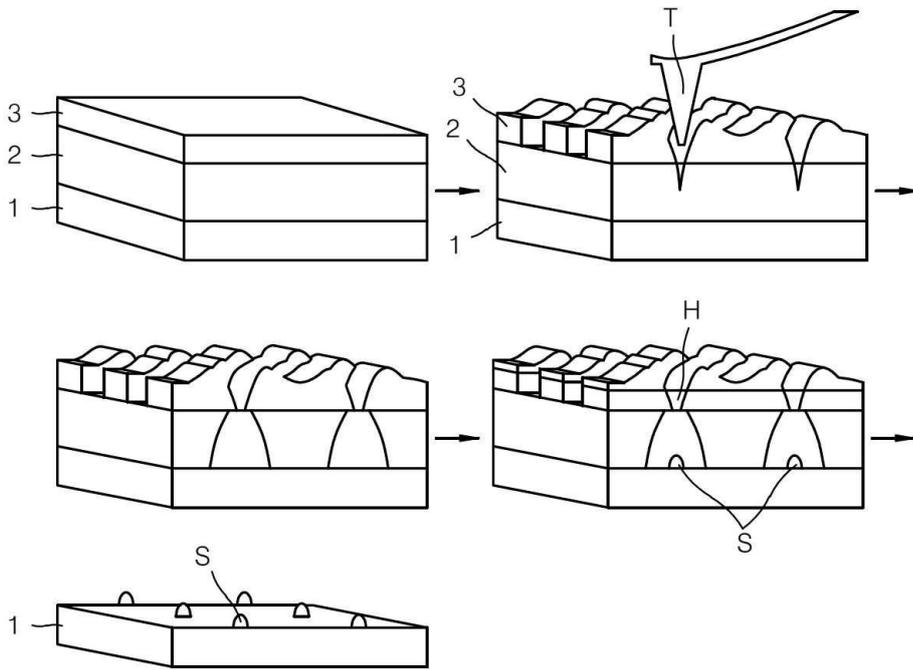
- [0248] 결국, Z 스캐너는 수층의 영향을 벗어날 때까지 수축되었다.
- [0249] 이때 발생하는 힘을 "풀 오프"힘 또는 결합 강도 라고 하며, 팁이 자유로워지는 이 지점은 스냅 백 지점이라고 알려져 있다.
- [0250] 도 22에서 팁 편향 거리 180 nm, 스프링 상수 40 N / m, AD-40-AS이고, 도 23에서 팁 편향 거리 250 nm, 스프링 상수 42 N / m, PPP-NCHR이다.
- [0253] [광학 산란 스펙트럼의 분석]
- [0254] 도 24 및 도 25는 금 나노 디스크 어레이의 대표적인 광학 산란 스펙트럼을 나타낸 것으로서, 도 24는 주파수 영역의 경우이고, 도 25는 파장 영역의 경우이다.
- [0255] 실선은 주파수 영역에서 적합화된 로렌츠 곡선을 나타낸다.
- [0258] [다양한 구성을 가지는 나노 디스크 어레이의 NTIL 제조]
- [0259] 도 26 내지 도 29는 다양한 어레이 구성으로 NTIL에 의해 제조된 나노디스크 어레이를 나타낸 것으로서, 도 26은 칼라 카메라에 의해 얻어진 Ag의 복합 재료를 갖는 나노 디스크 어레이의 암시야 이미지이고, 도 27은 칼라 카메라에 의해 얻어진 Au의 복합 재료를 갖는 나노 디스크 어레이의 암시야 이미지이며, 도 28은 도 26에 도시된 바와 같이 선으로 둘러싸인 좌측 상부 및 우측 상부 영역의 SEM 이미지이고, 도 29는 도 26에 도시된 바와 같이 선으로 둘러싸인 좌측 하단 및 우측 하단 영역의 SEM 이미지이다.
- [0260] 나노 디스크의 수에 의해 정의된 어레이 구성은 광학 (도 26 및 도 27)과 SEM 이미지 (도 28 및 도 29) 사이에 잘 일치됨을 보인다.
- [0261] 이때, 스케일 바는 2 μm이다.
- [0263] 이상, 일부 예를 들어서 본 발명의 바람직한 여러 가지 실시예에 대해서 설명하였지만, 본 "발명을 실시하기 위한 구체적인 내용" 항목에 기재된 여러 가지 다양한 실시예에 관한 설명은 예시적인 것에 불과한 것이며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이상의 설명으로부터 본 발명을 다양하게 변형하여 실시하거나 본 발명과 균등한 실시를 행할 수 있다는 점을 잘 이해하고 있을 것이다.
- [0264] 또한, 본 발명은 다른 다양한 형태로 구현될 수 있기 때문에 본 발명은 상술한 설명에 의해서 한정되는 것이 아니며, 이상의 설명은 본 발명의 개시 내용이 완전해지도록 하기 위한 것으로 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것일 뿐이며, 본 발명은 청구범위의 각 청구항에 의해서 정의될 뿐임을 알아야 한다.

부호의 설명

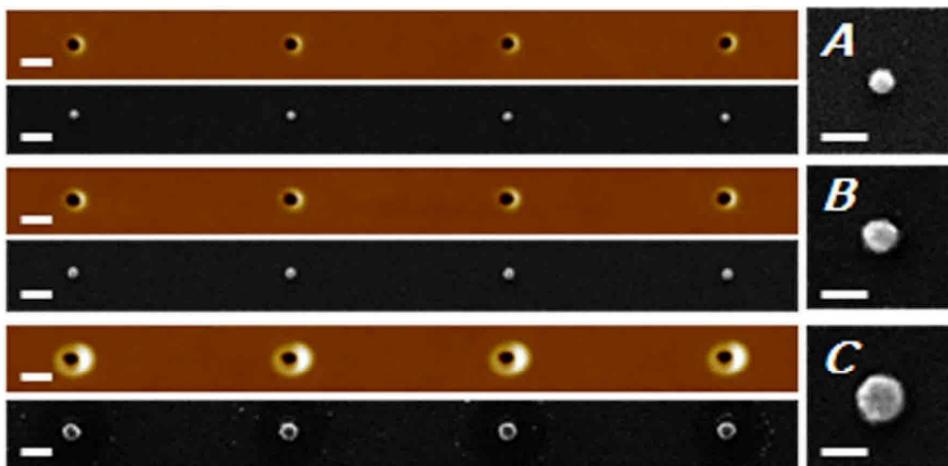
- [0266] 1 : 기관
- 2 : 희생층 (폴리머 A)
- 3 : 마스크층 (폴리머 B)
- H : 개구
- T : AFM 팁
- S : 나노 구조체

도면

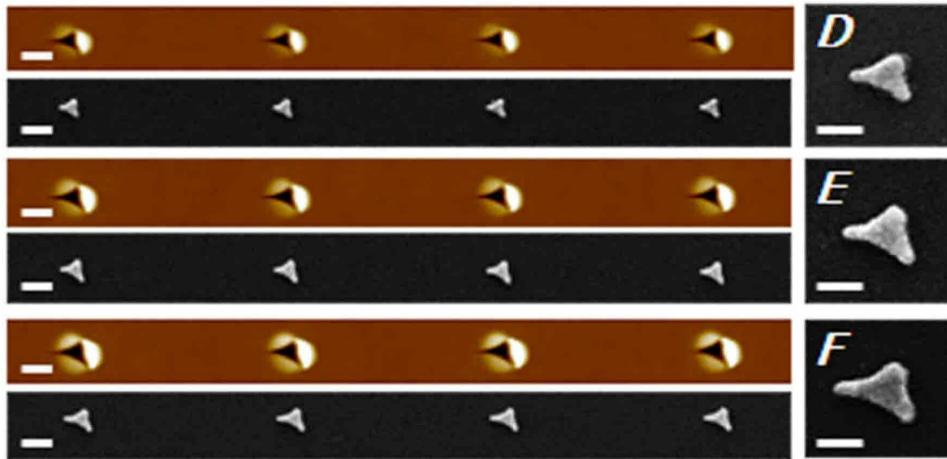
도면1



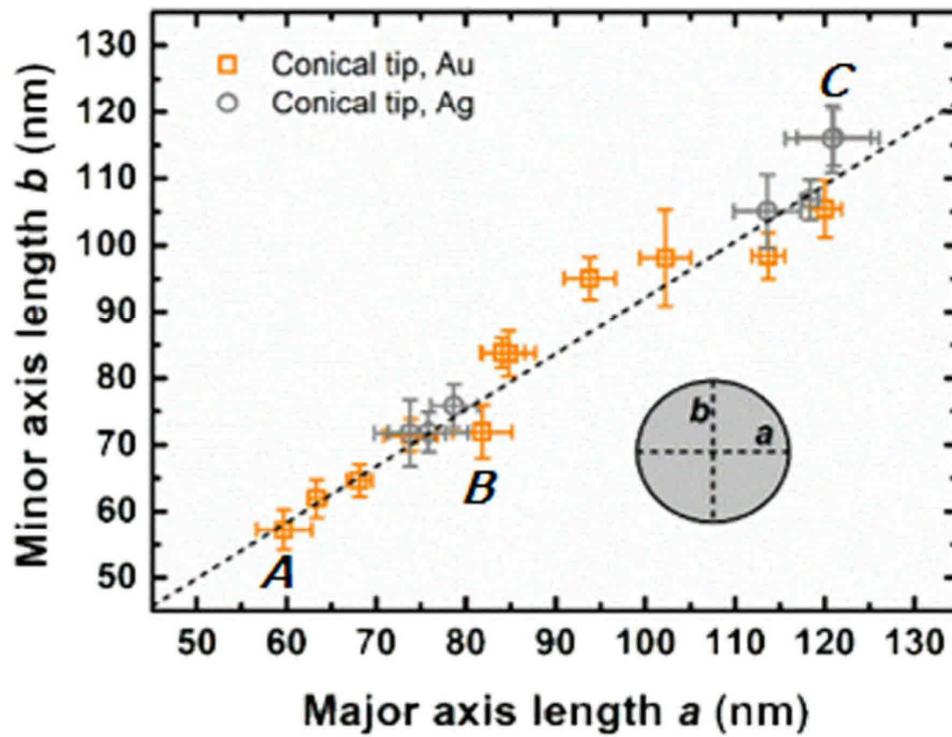
도면2



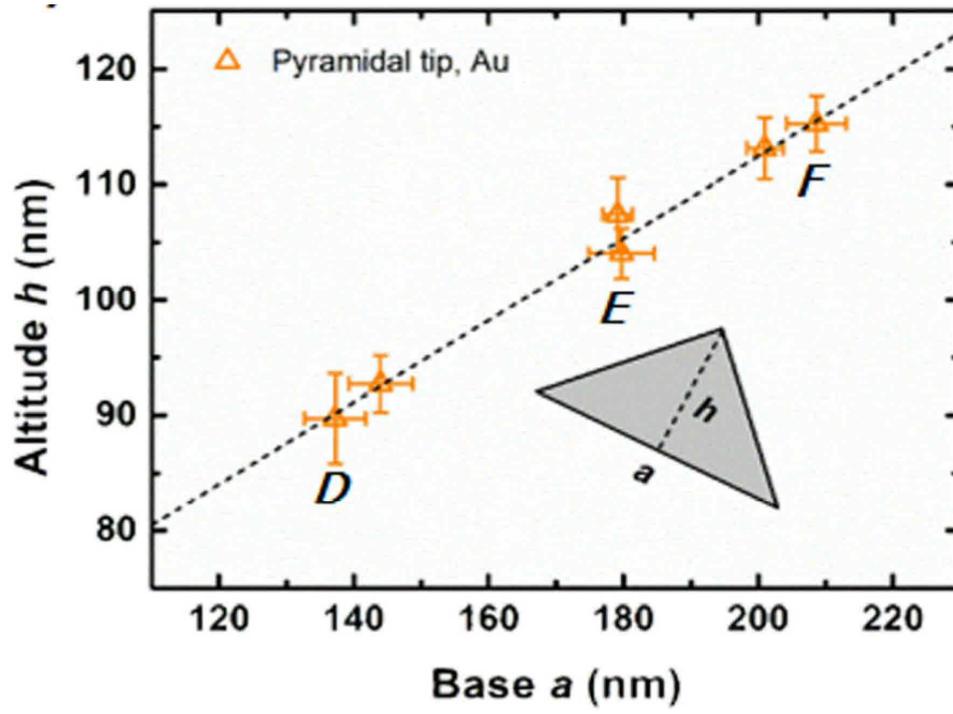
도면3



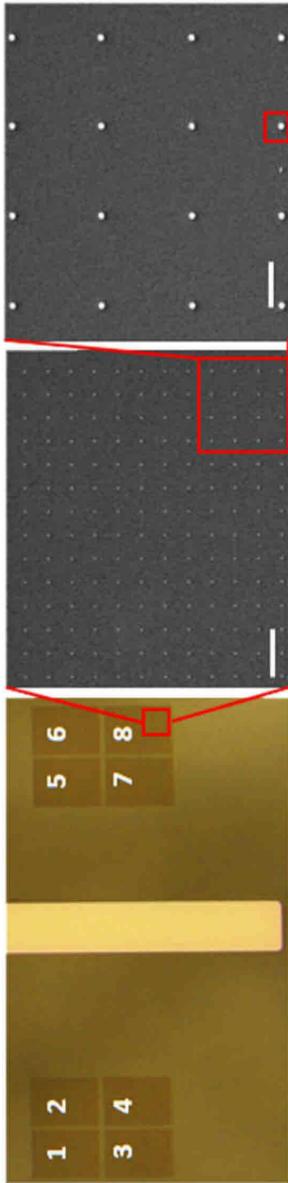
도면4



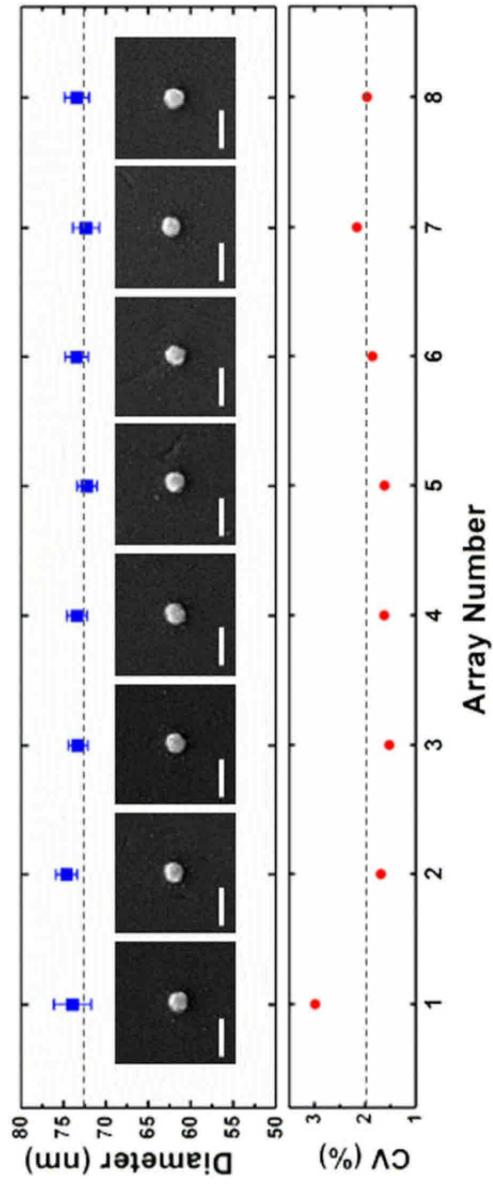
도면5



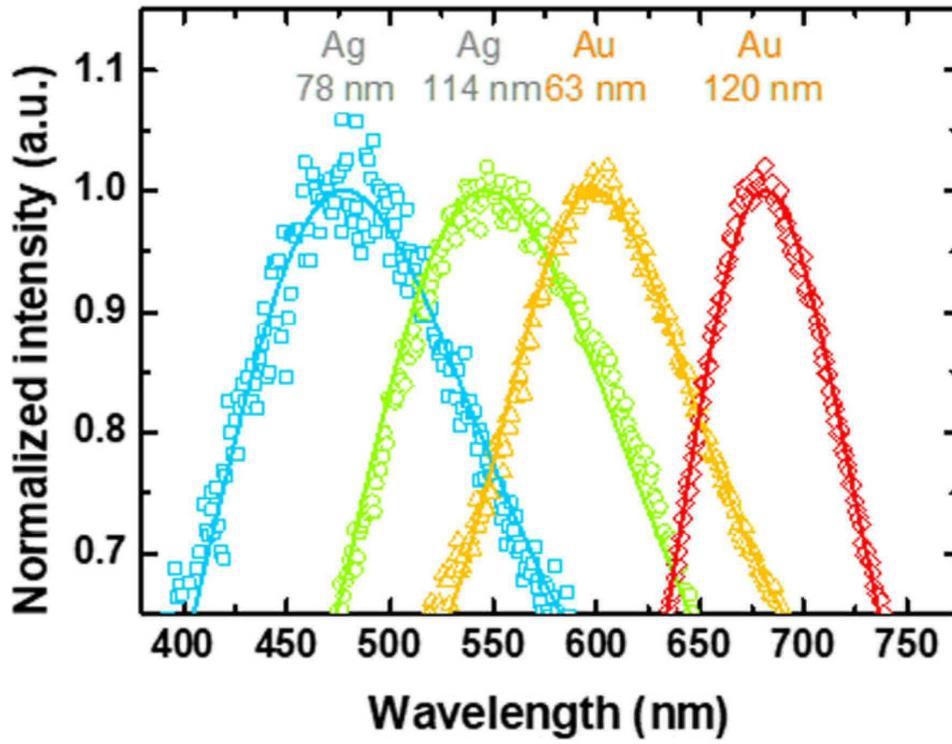
도면6



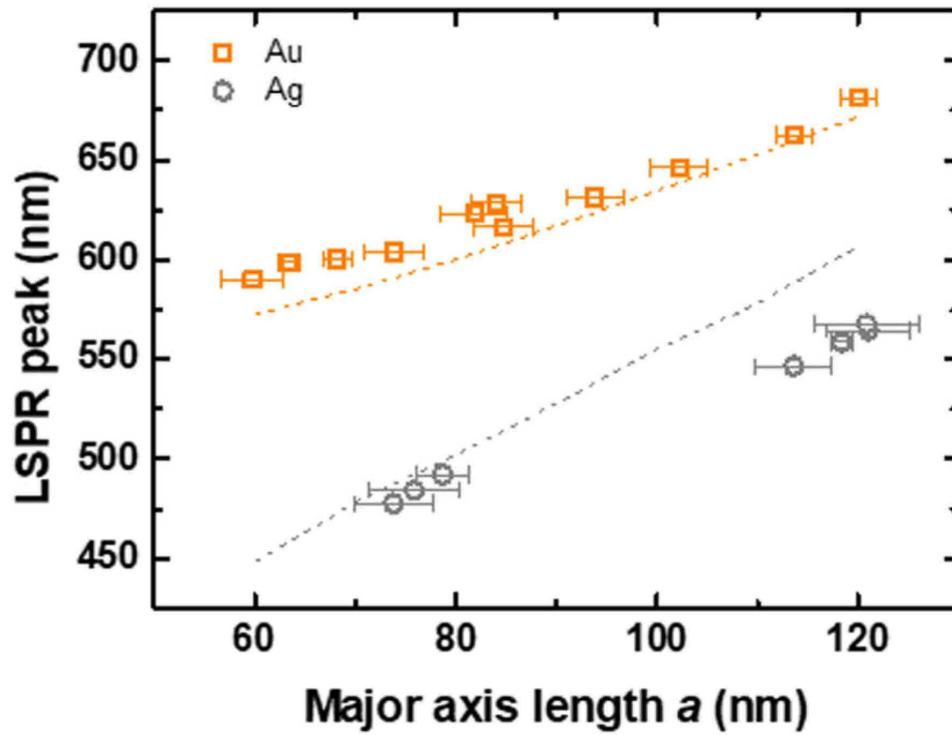
도면7



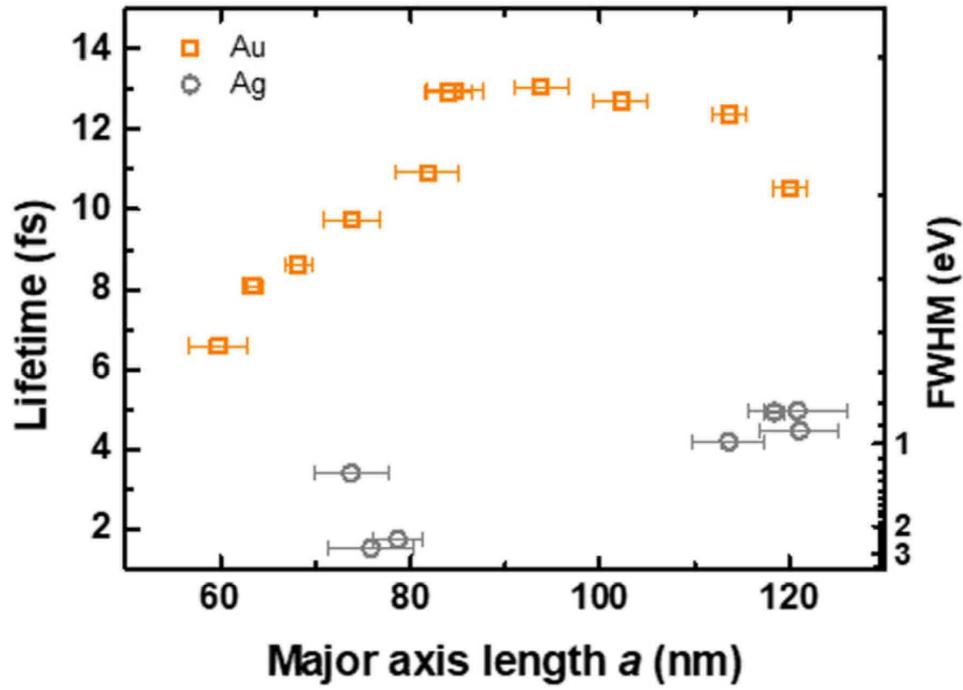
도면8



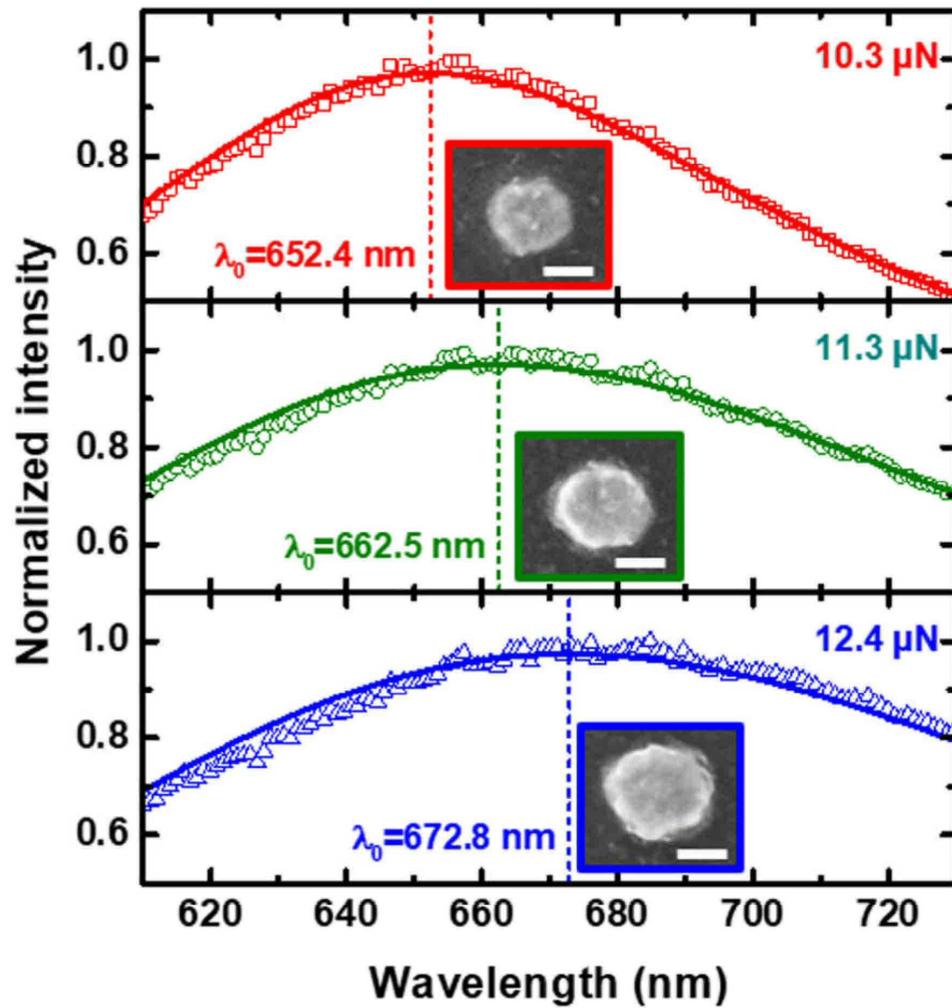
도면9



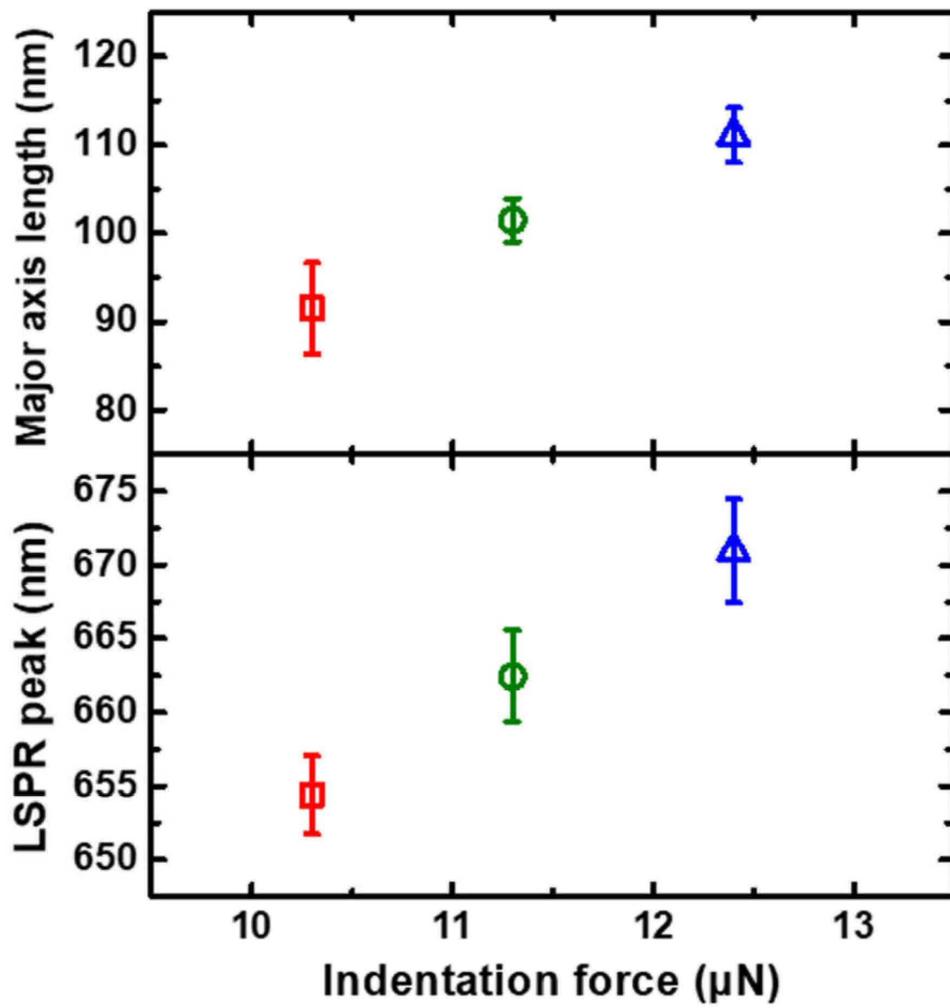
도면10



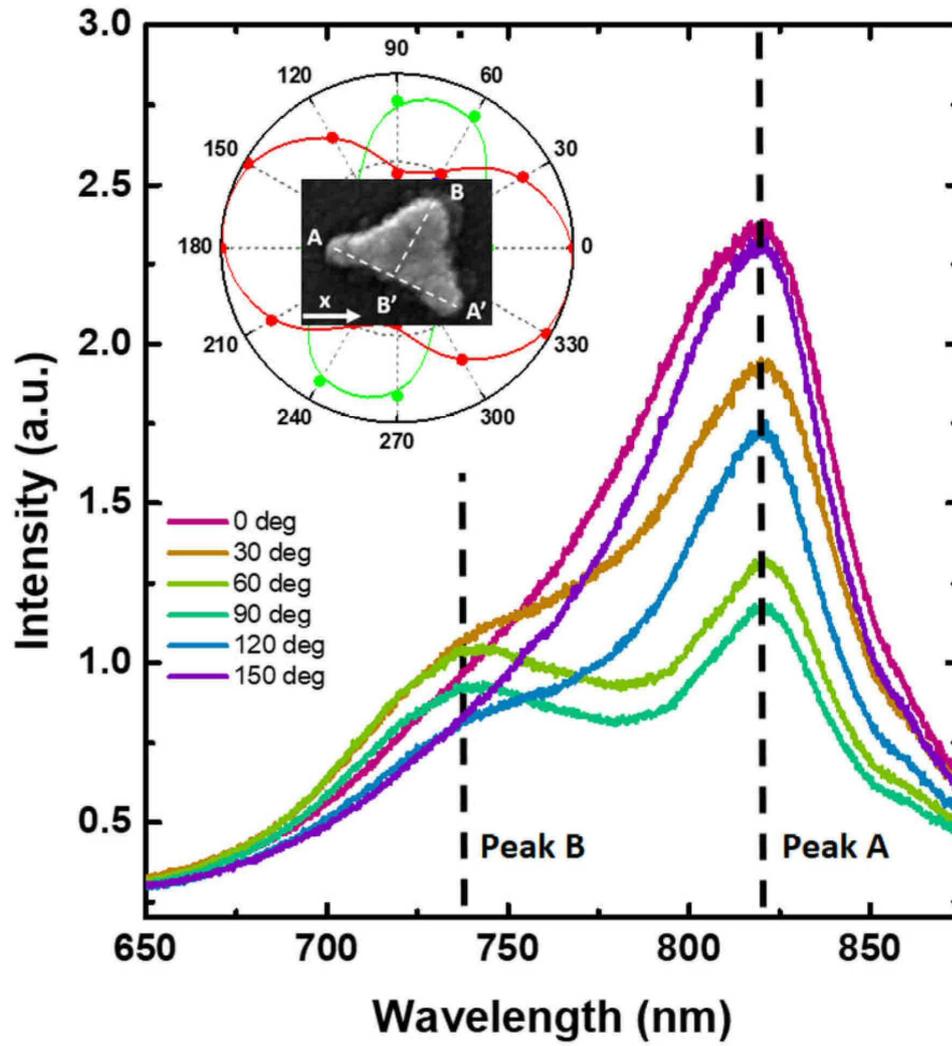
도면11



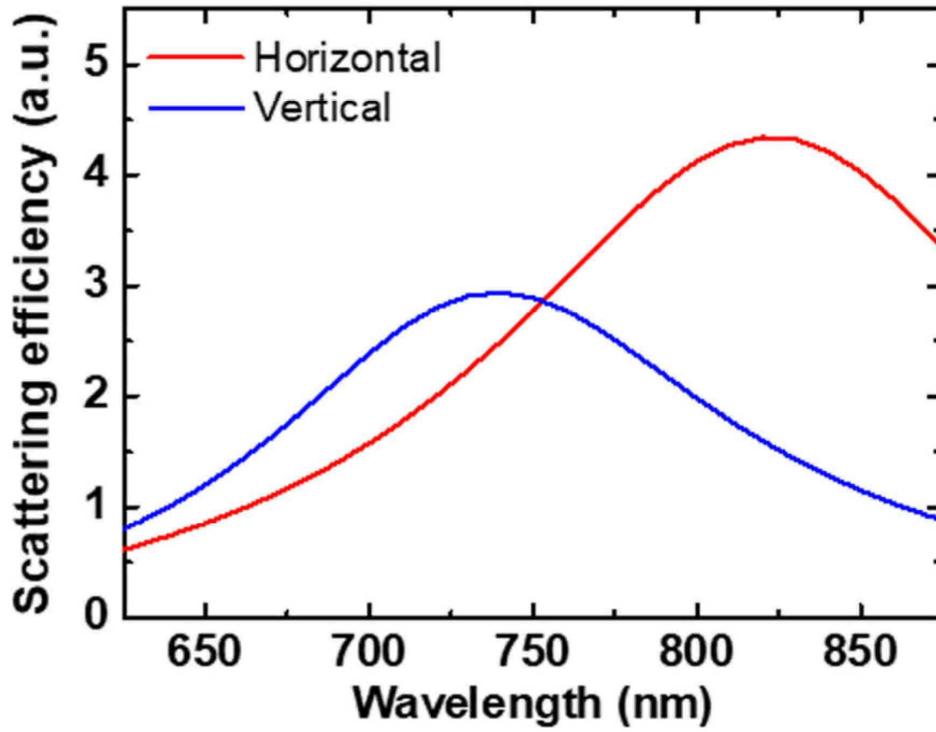
도면12



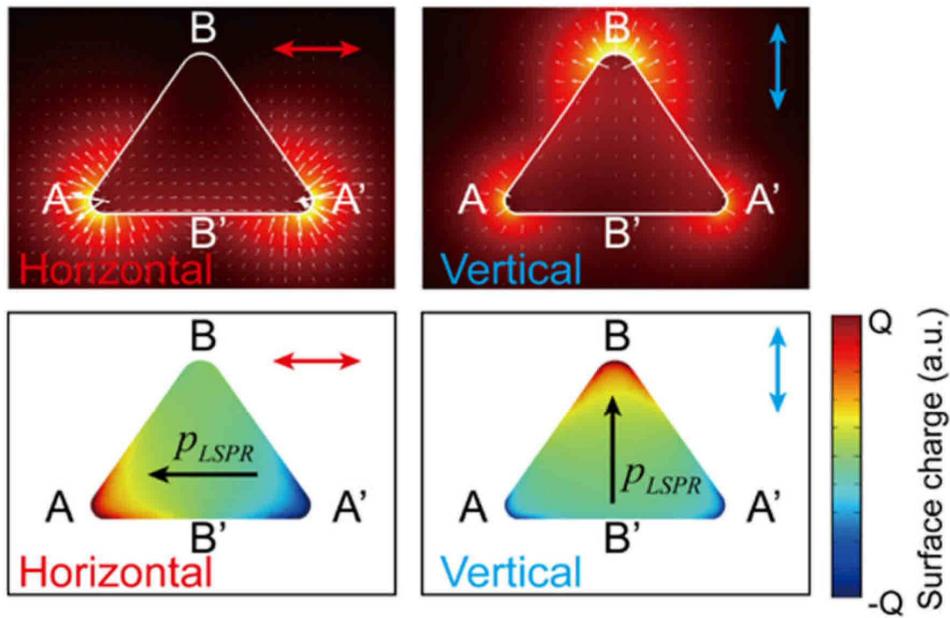
도면13



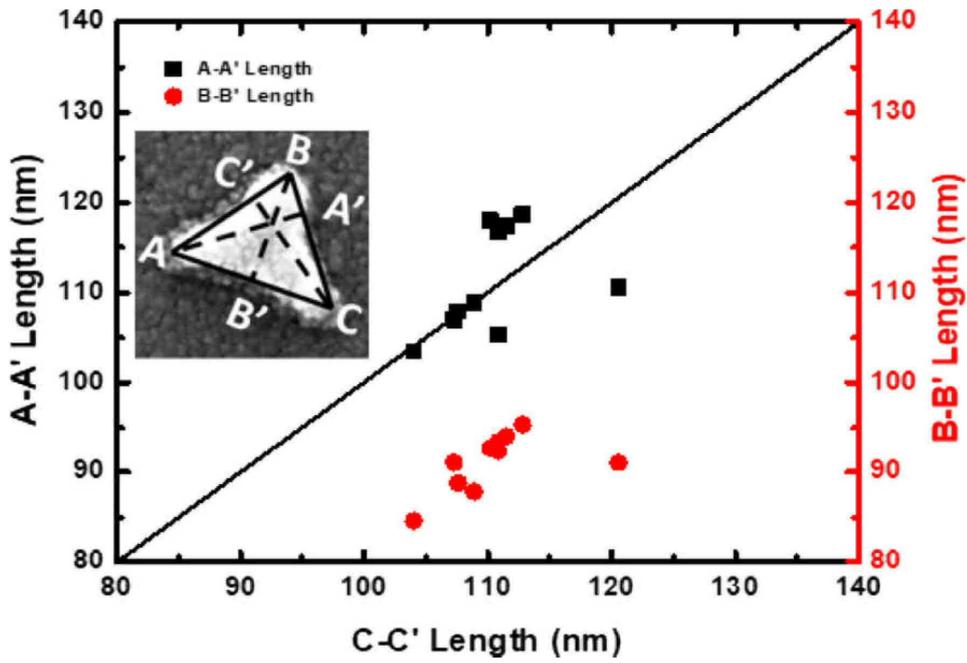
도면14



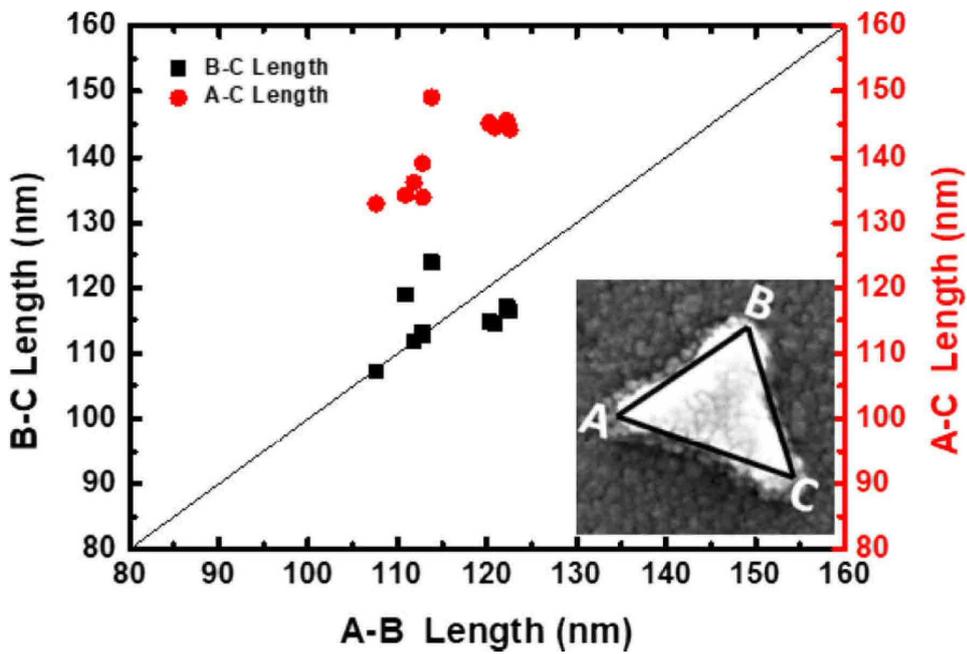
도면15



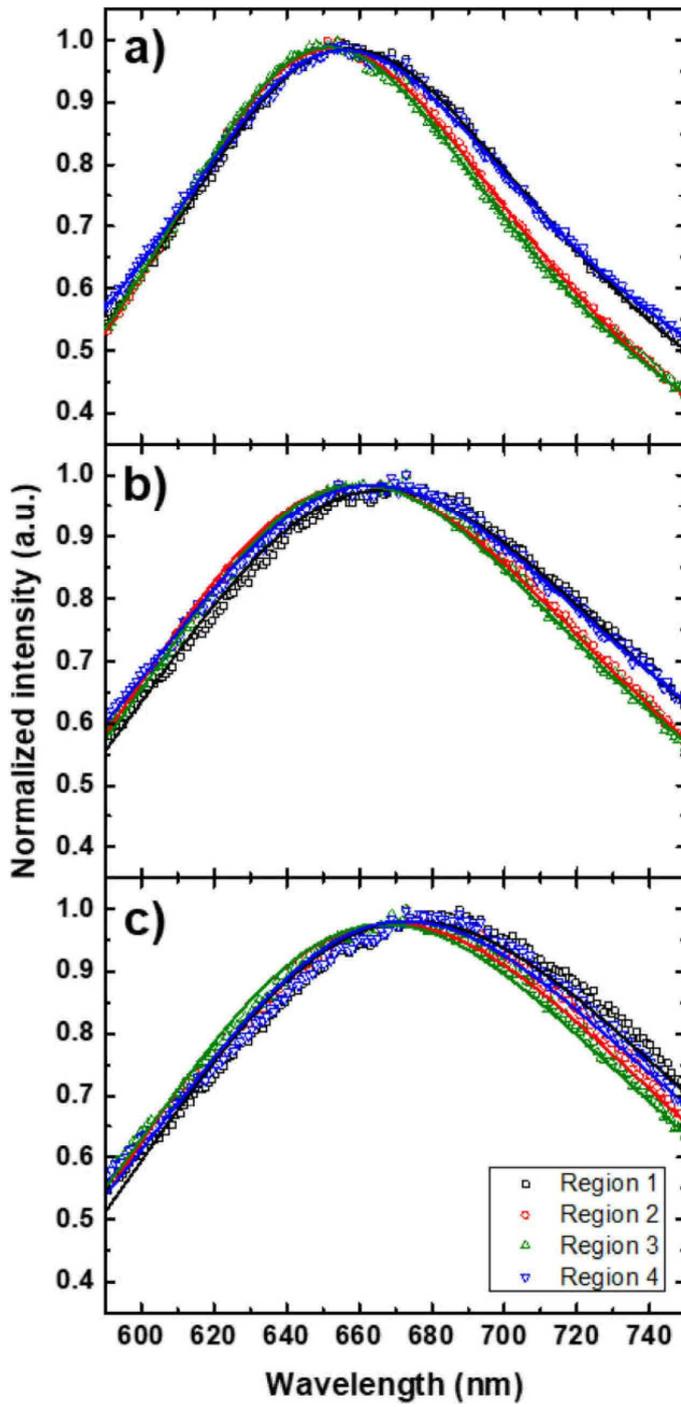
도면16



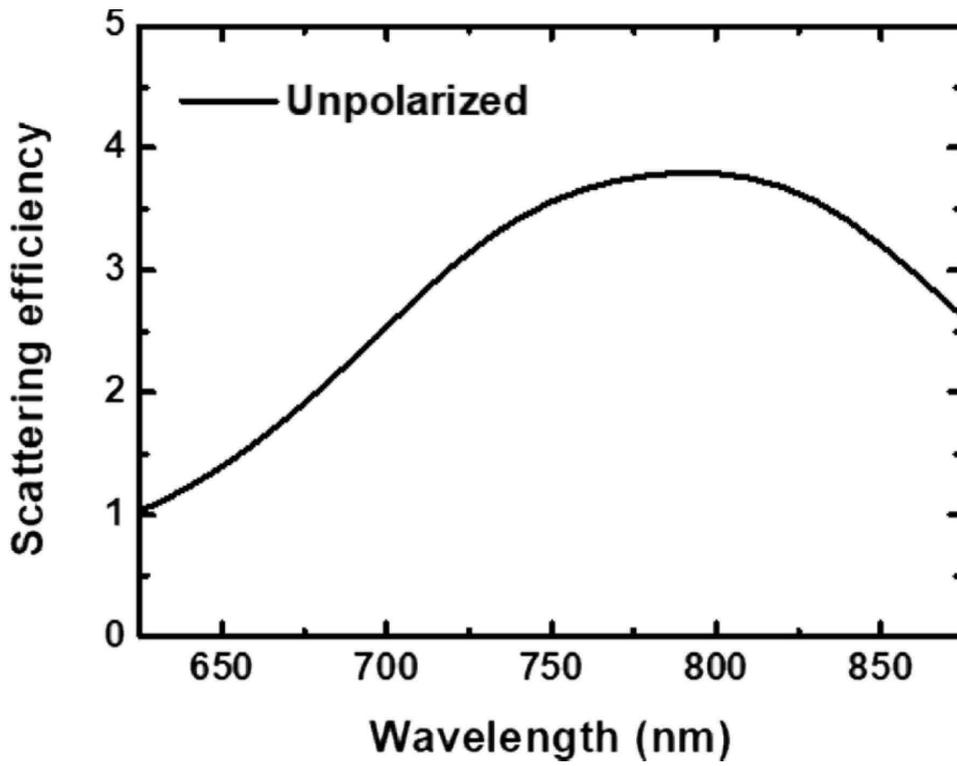
도면17



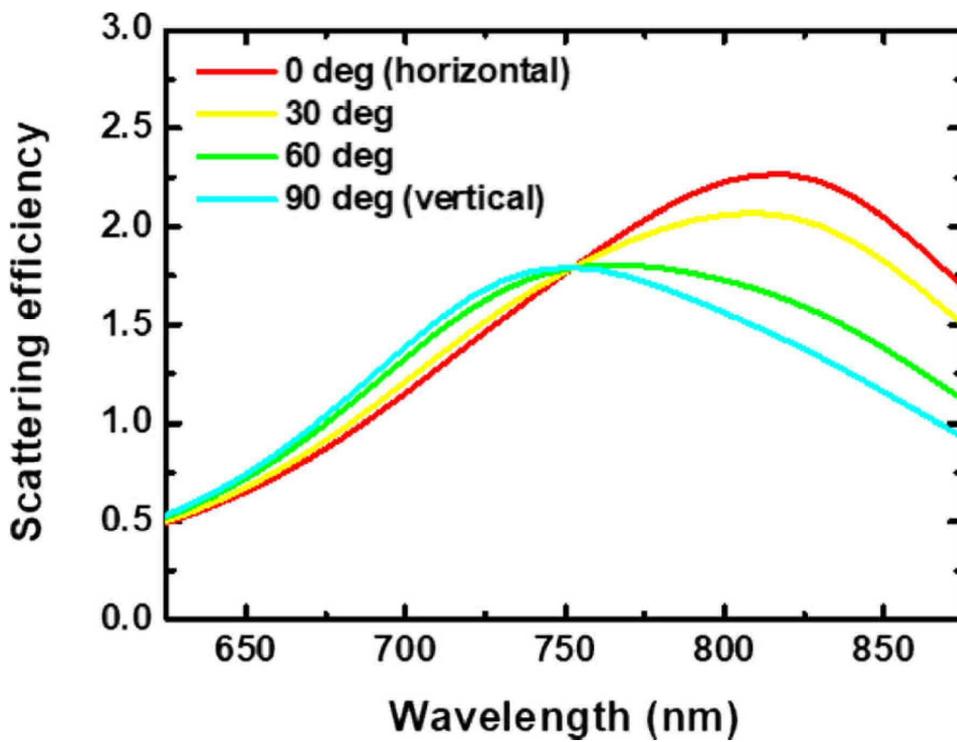
도면18



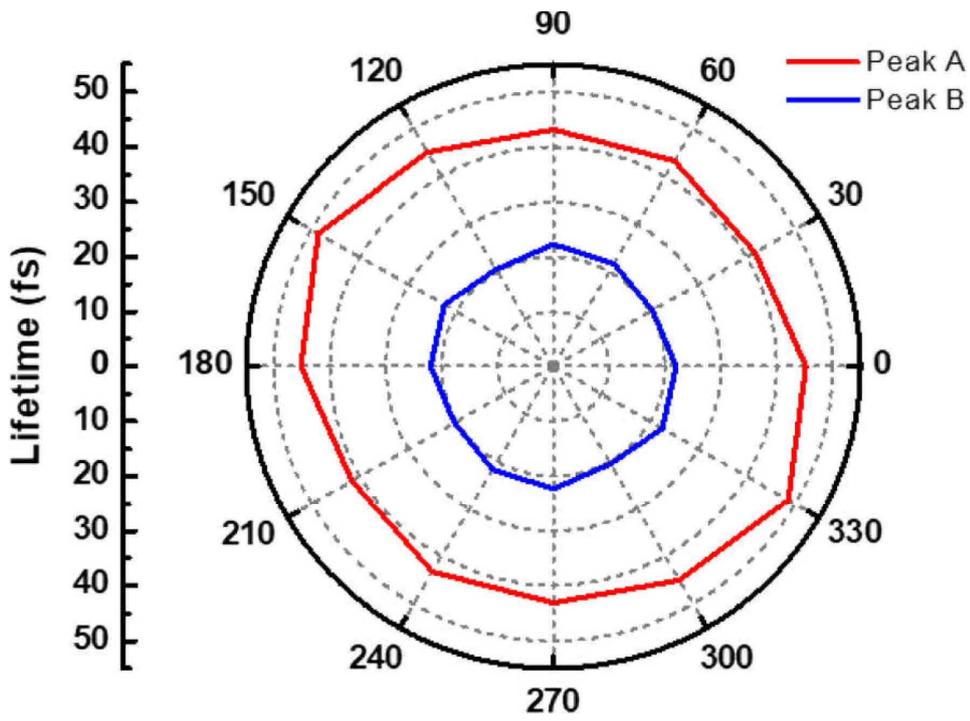
도면19



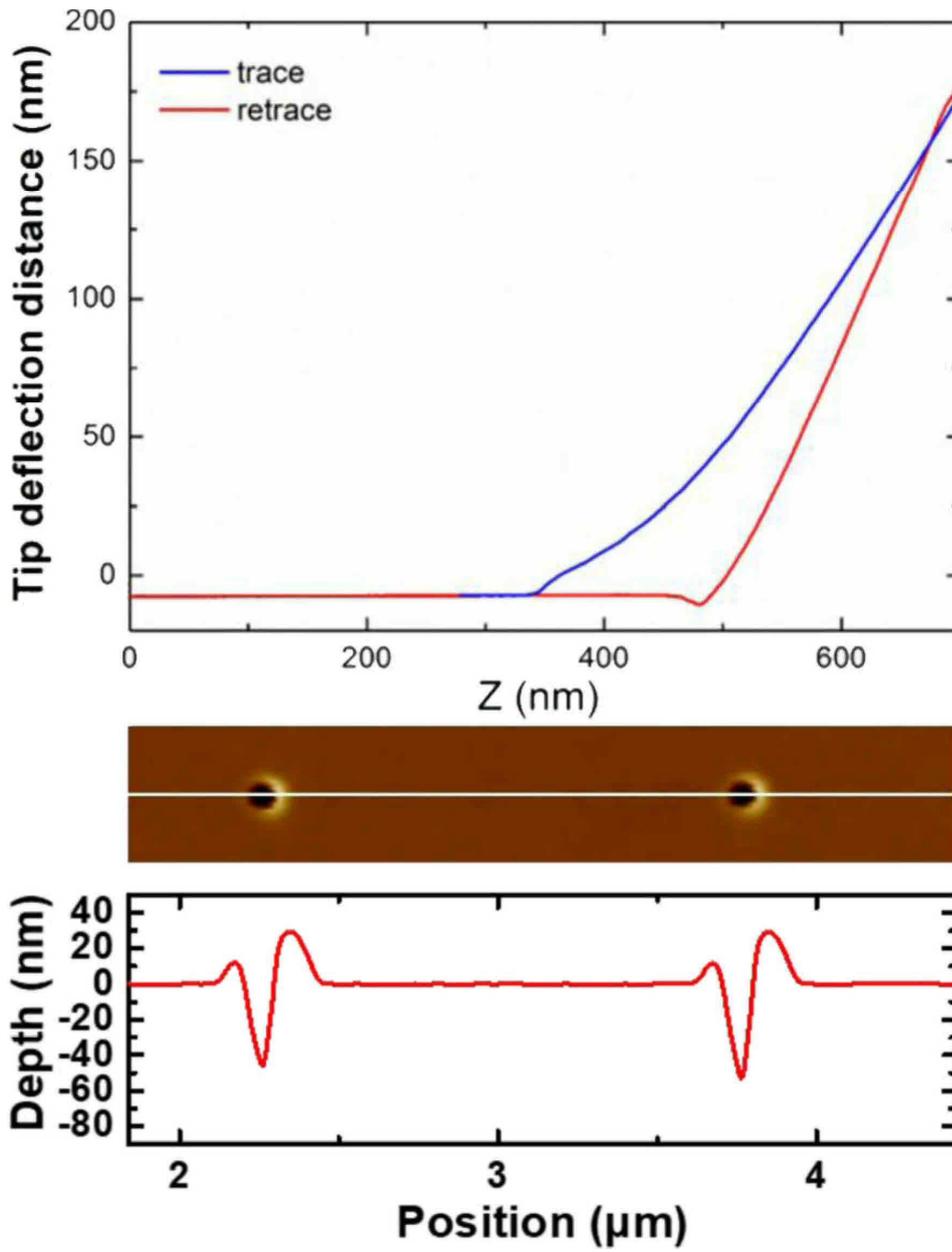
도면20



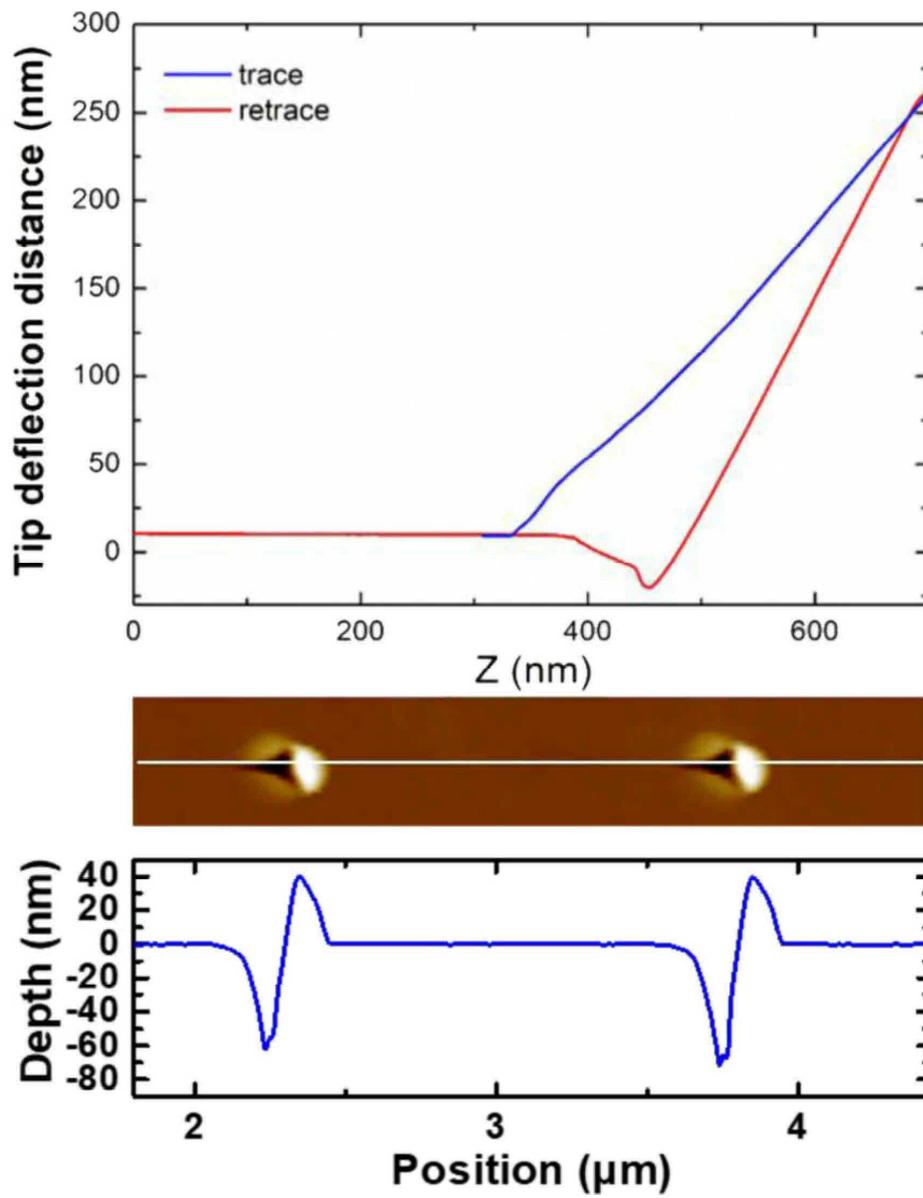
도면21



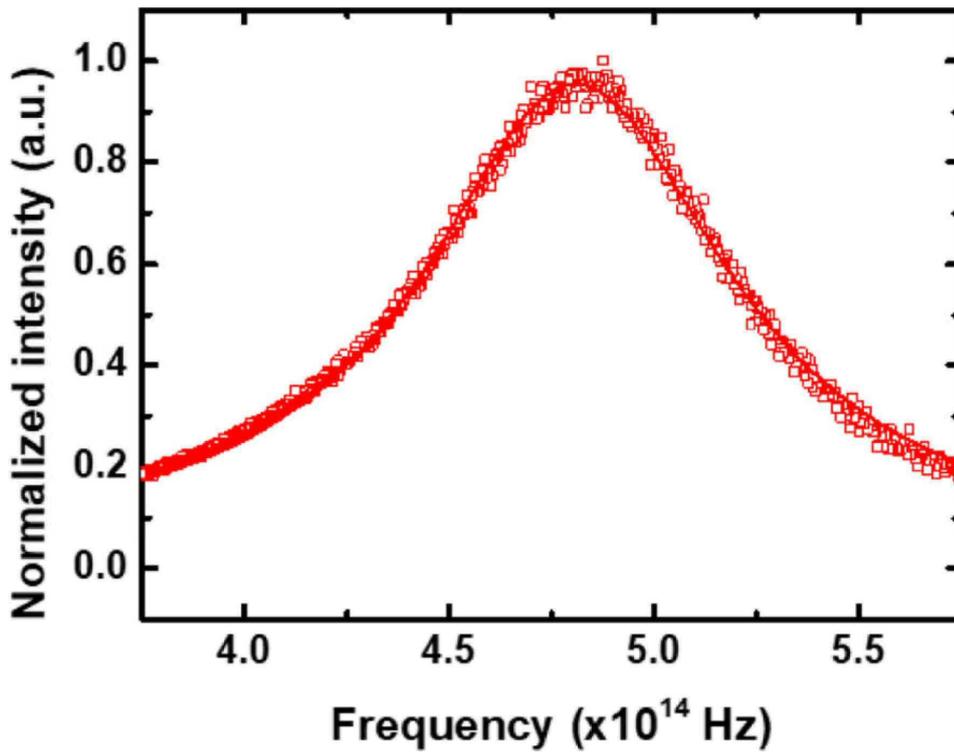
도면22



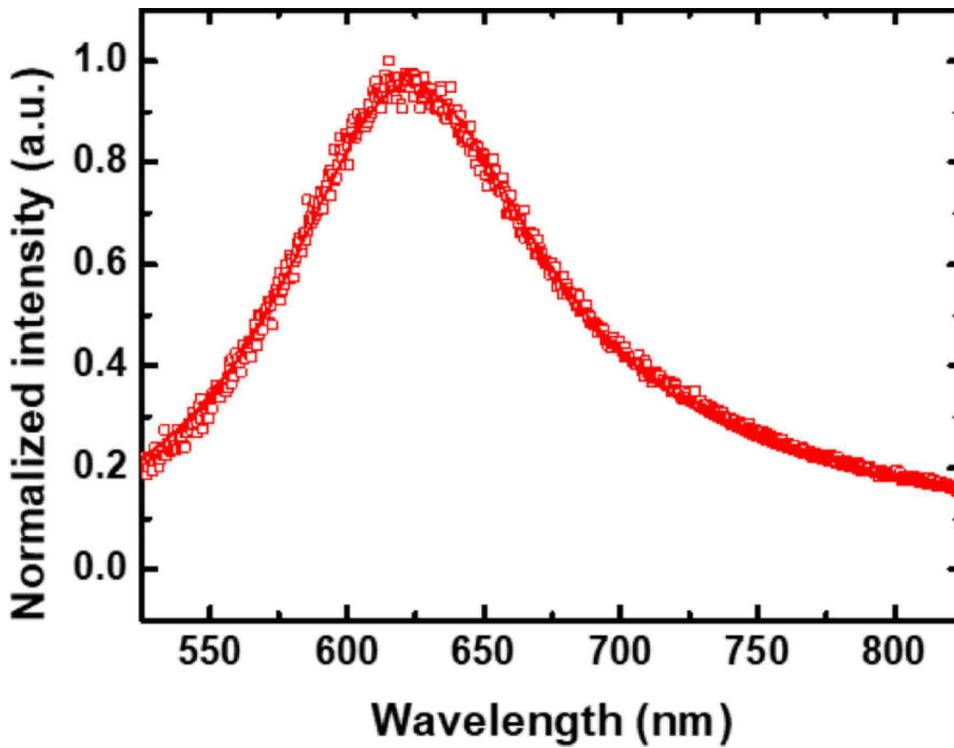
도면23



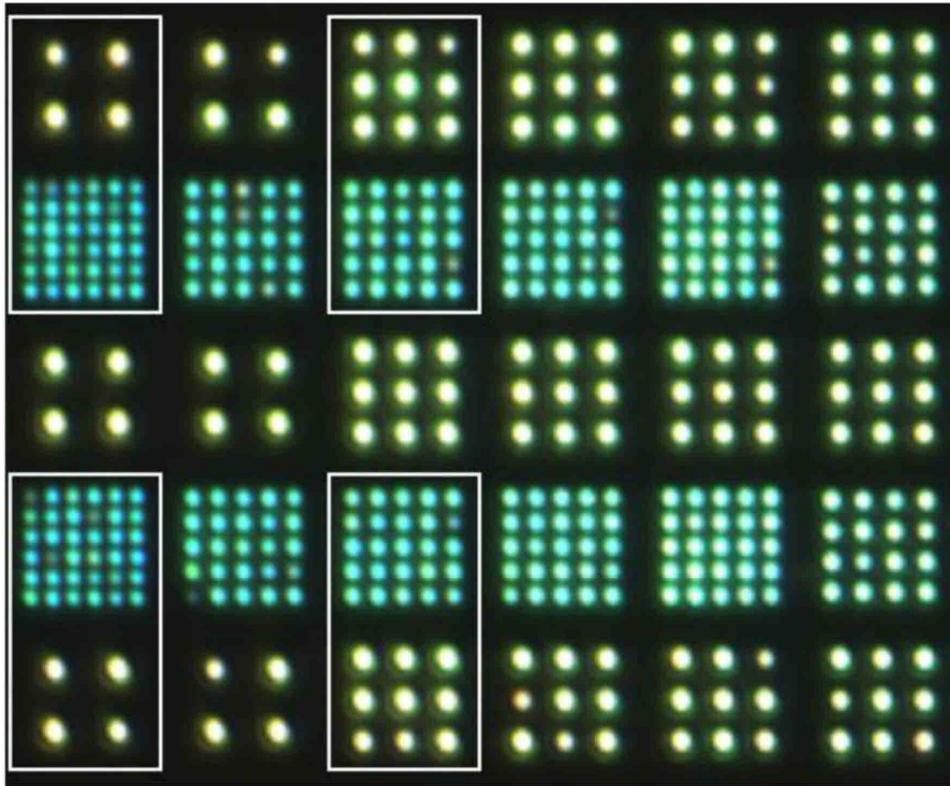
도면24



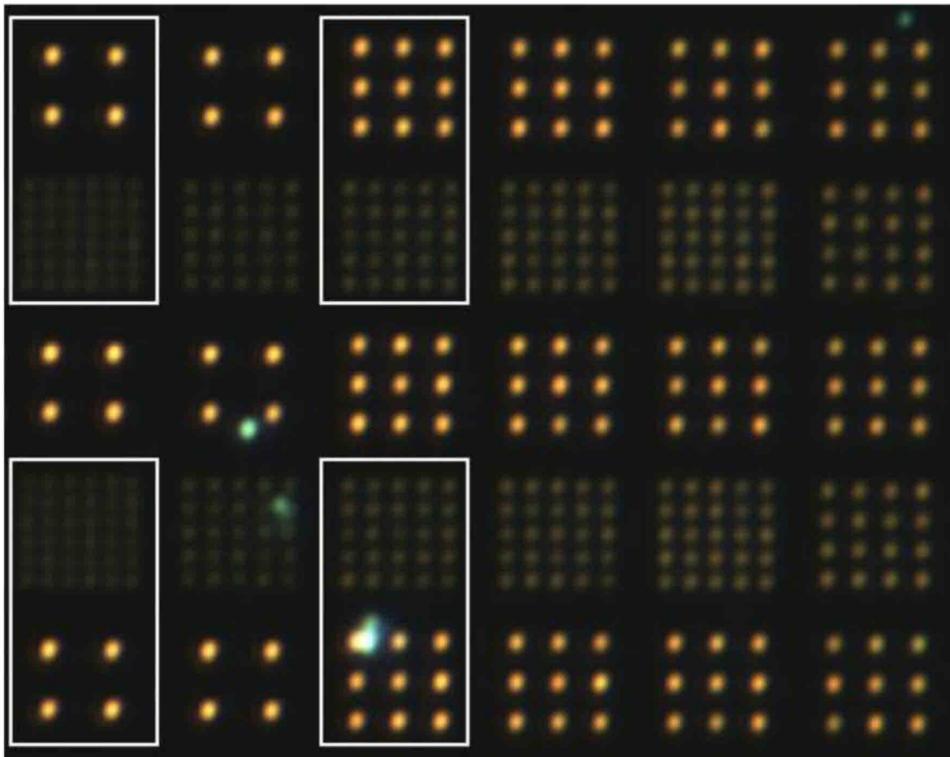
도면25



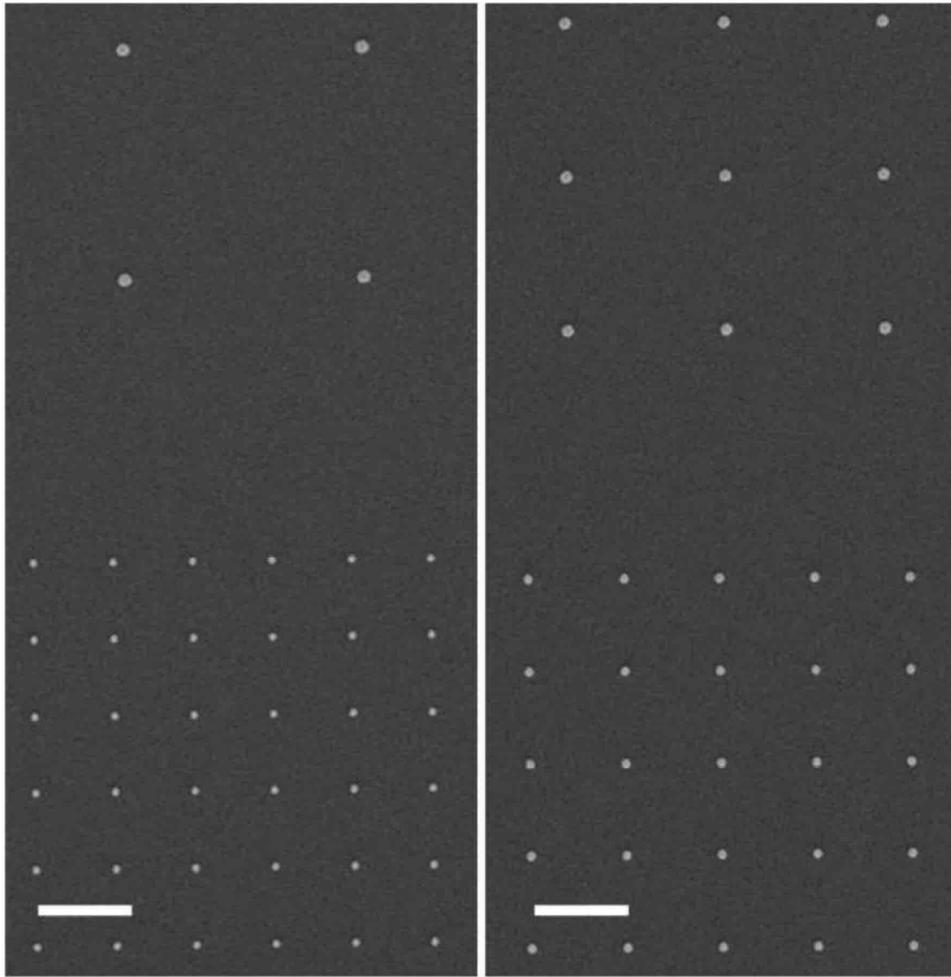
도면26



도면27



도면28



도면29

