

표면플라즈몬공명(Surface Plasmon Resonance)을 이용한 나노수준의 계면현상 분석

옥 경 식 · 고 광 략

1. 서 론

최근 나노기술과 바이오기술의 비약적인 발전과 함께 기능성유기재료의 응용범위는 폭넓게 확대되면서 다양한 분야에서 실용화가능성은 증가하고 있다. 특히 학제간연구가 가장 활발히 진행되고 있는 나노기술분야에서는 기능성유기재료를 바탕으로 구성된 여러 형태의 나노구조물 기본단위(nano building block)의 물리-화학적 특성에 관한 연구를 서로 다른 학문적 접근방법을 결합하여 다양하게 시도하고 있는 실정이다.¹⁻⁴ 특히, 이러한 나노구조물 가운데 박막형태의 2차원구조는 고전적으로 많은 연구가 진행된 것으로 여러 가지 물리-화학적 방법을 통해 비교적 간단하게 형성할 수 있는 장점을 가지고 있을 뿐만 아니라 물질-물질, 물질-에너지 간의 상호작용을 일으키는데 필요한 적절한 환경을 제공하는 역할을 담당하기도 한다.^{5,6} 더구나 이러한 2차원 구조를 가지는 유기박막의 제조와 표면 분석기술의 비약적인 발전은 분자수준의 여러 가지 현상을 엄밀하게 제어-측정할 수 있는 길을 제공하였고 다양한 생체재료의 모사뿐만 아니라 생체에서 일어나는 여러 가지 복잡한 현상을 재현할 수 있게 되어 나노수준의 계면현상과 관련한 유기박막 분석의 중요성은 갈수록 증가하고 있다.⁷⁻¹¹

그런데, 나노수준의 계면현상을 연구하는데 있어서 우선적으로 고려해야할 사항은 물질-물질, 물

질-에너지 간의 상호작용의 결과로 주어지는 신호를 사람에게 유용한 신호로 변환하여주는 신호변환기(transducer)에 대한 선택문제이다 (그림 1). 왜냐하면 주어진 신호변환 플랫폼(transducer platform)의 형태와 특성에 따라 나노구조물의 구조적인 형태와 재료특성의 범위가 결정되기 때문에 연구목적과 응용분야에 적절한 신호변환기의 선택은 가장 중요한 고려사항일 수밖에 없다.¹²



옥경식

1994 동아대학교 물리학과(이학사)
1996 동아대학교 대학원 물리학과
(이학석사)
2001 경북대학교 대학원 센서공학과
(공학박사)
2001~ 현재 케이맥 주식회사 바이오사업팀
팀장



고광락

1990 부산대학교 화학과(이학사)
1992 부산대학교 대학원 화학과
(물리화학 전공, 이학석사)
1995九州 (Kyushu) 대학 대학원
공학연구과(분자시스템공학 전공,
공학박사)
1996~ 현재 경북대학교 공과대학 화학공학과,
센서기술연구소, 전임강사,
조교수, 부교수

Analysis of Interfacial Phenomena in Nano-level Using Surface Plasmon Resonance

케이맥(주) 바이오사업팀 (Kyeongsik Ock, Biotechnology Project Team, Korea Materials and Analysis Corporation, 104-11, Munjidong, Yusonggu, Daejeon 305-380, Korea)

경북대학교 화학공학과 (Kwangnak Koh, Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, 1370, Sankyukdong, Pukgu, Daegu 702-701, Korea)

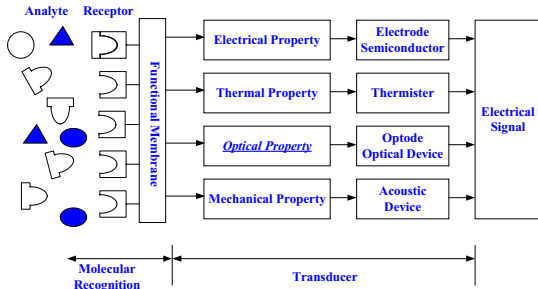


그림 1. 신호변환기(Transducer)의 개념도.

특히 나노수준에서 계면현상을 분석하는데 활용되는 신호변환기는 무엇보다 nm 영역의 계면에서 일어나는 현상을 고감도로 감지할 수 있어야 하는데, 이러한 용도에 적합한 것으로써 전기적 방법, surface acoustic wave, micro cantilever, 형광법, 표면플라즈몬공명 등 다양한 신호변환방식들이 이미 알려져 있다.

여기에서는 이처럼 나노수준의 계면현상을 분석하는 신호변환기법의 하나인 표면플라즈몬공명(SPR)에 대한 신호변환의 원리, 측정시스템의 구조를 논의하고 다음으로 물질과의 상호작용에 관한 원리를 통해 어떻게 SPR이 나노수준 계면현상의 분석에 활용되는지와 그 응용에 대해서 알아보겠다.

2. 감쇠전반사(Attenuated Total Reflection, ATR)를 이용한 표면플라즈몬공명의 원리

2.1 표면플라즈몬 (Surface Plasmon)^{13,14}

표면플라즈몬은 금속박막 표면에서 일어나는 전자들의 집단적 진동(collective charge density oscillation)이며 이에 의해 발생한 표면 플라즈몬파(surface plasma wave)는 금속과 이에 인접한 유전물질의 경계면을 따라 진행하는 표면전자기파이다 (그림 2).

표면플라즈몬의 여기(excitation)는 외부에서 서로 다른 유전함수를 갖는 두 개의 매질의 경계면 즉, 금속과 유전체의 경계면에 전기장을 인가하면 경계면에서의 전기장의 수직성분의 불연속성 때문에 표면전하가 유도되고 이 표면전하의 진동이 표면플라즈마파로 나타난다. 이 표면플라즈마파는 자유공간에서의 전자기파와는 달리 입사면에 평행하게 진동하는 파로서 p -polarization의 편광성분을

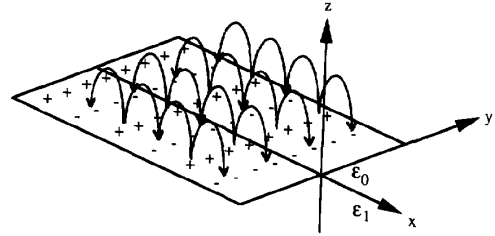


그림 2. 표면플라즈몬의 모식도.

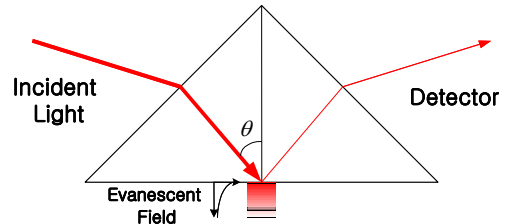


그림 3. 감쇠전반사의 모식도.

가진다. 따라서 광학적인 방법으로 표면플라즈몬을 여기시키려면 TM 편광된 전자기파에 의해서만 가능하다.

2.2 감쇠전반사를 이용한 표면플라즈몬의 여기¹⁵⁻¹⁷

감쇠전반사는 일반적으로 박막시료의 광학적 계수(굴절률, 흡수계수)를 결정하는데 많이 사용되는 광학적 원리이다. 이 방법은 ellipsometry나 reflectometry와는 달리 집속된 광 그 자체보다 소산장(evanescent field)을 이용하여 시료를 검사한다. 소산장은 매질의 경계면에서 전반사가 일어날 때 입사광의 파장 정도의 크기를 갖는 거리만큼 전기장의 세기가 지수적으로 감소하는 것을 말한다. 그러나 보통은 경계면을 가로질러 에너지의 이동이 없기 때문에 반사후의 반사도는 100%를 유지한다. 하지만 특수한 조건에서 소산장과 경계면 근처의 물질과 상호작용을 하면 에너지의 이동이 생기고 그 결과 반사도는 감소하게 되는데 이것을 감쇠전반사라고 한다. 그림 3과 같이 입사광이 프리즘 내에서 임계각을 넘을 때 전반사가 일어나며 (그림 4(a)) 감쇠전반사가 일어나기 위해서는 입사광과 상호작용할 수 있는 물질을 프리즘 아랫면에 증착시키거나 박막형태로 프리즘과 최소한 파장 정도의 크기의 간격을 두어야 감쇠전반사를 관측할 수 있다. 물론 전반사를 일으키기 위해서는 프리즘의 사용이 일반적이나 회절 격자(diffraction grating)와 같은 구조를 이용하여도 가능하다.

그런데 이러한 전반사의 구조에서 프리즘아래에

금속막이 놓여있을 때는 반사도가 다른 양상을 보이는데 **그림 4 (b)**와 같이 특정 입사각에서 반사도의 급격한 감소를 나타낸다.

이것은 앞서 논의한 표면플라즈몬으로 알려진 금속막과 유전체의 경계면에 존재하는 전자전하밀도의 진동을 입사광이 여기시키면서 에너지의 전달이 일어난 이른바 공명이 일어난 결과이다.

이러한 표면플라즈몬공명 현상이 알려진 것은 이미 1909년까지 거슬러 올라가서 Sommerfeld의 radio-wave propagation에 관한 연구에서부터 알려졌지만 광학분야에서 관심을 가지게 된 것은 1941년 Fano의 금속 회절격자에서 관측된 Wood의 Anomalies에 관한 연구에서부터였다. 그는 표면전자기파는 입사광보다 파수벡터가 더 큰 Evanescent파라는 사실을 이 연구에서 밝혔다. 이후 이에 관련한 많은 연구가 뒤를 이었고 ATR에 의한 표면플라즈몬공명의 여기를 처음으로 시도한 것은 1968년 거의 같은 시기에 두 개의 서로 다른 구조를 가지는 Kretshmann과 Otto에 의해서였다.

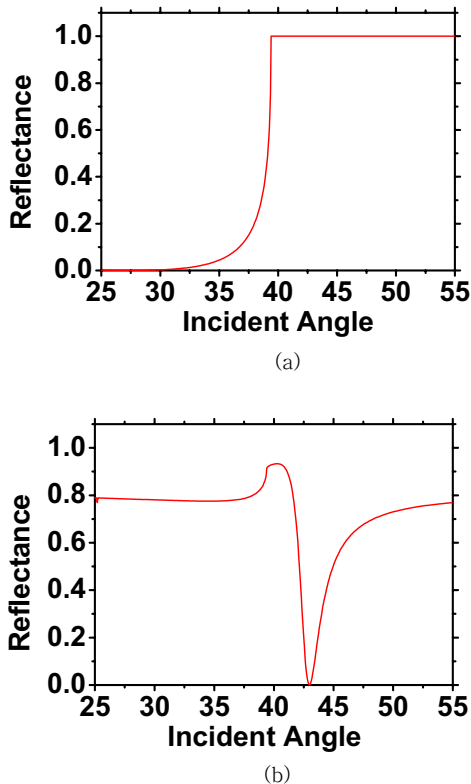


그림 4. 입사각에 대한 전반사와 표면플라즈몬공명의 반사도.

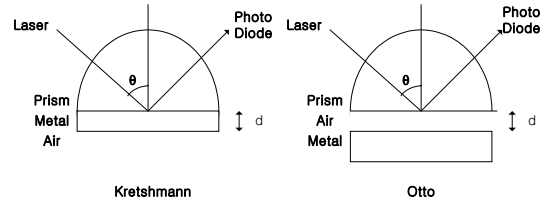


그림 5. SPR 여기를 위한 Kretshmann구조와 Otto의 구조.

이것은 **그림 5**에서와 같이 표면플라즈몬을 여기시키는 구조가 프리즘-금속막-공기일 경우는 Kretshmann의 구조로 알려져 있고 Otto의 경우는 프리즘-공기-금속막의 구조로 이루어져있다.

2.3 표면플라즈몬과 물질과의 상호작용¹⁸⁻²¹

표면플라즈몬공명 현상을 좀 더 면밀히 이해하기 위해서는 파수벡터의 위상정합조건을 이해하여야 한다. 왜냐하면 표면 플라즈몬을 여기시키기 위해 프리즘이나 회절 격자와 같이 소산장을 생성시키고 파수벡터의 크기를 증가시키는 수단이 없이 단순히 입사된 광에 의해서는 경계면의 금속막에 표면플라즈몬을 여기시킬 수가 없기 때문이다. 하지만 프리즘과 같이 굴절률이 높은 매질을 통해 전반사된 후에는 생성된 Evanescent파의 파수벡터의 크기는 증가하여 특정한 각도에서 표면플라즈마파의 파수벡터와 일치되는 지점에서 에너지의 전달이 일어난다. 이를 위상정합조건(Phase Matching Condition)이라고 한다.

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda} n_p \sin \theta$$

$$k_{sp} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{n_m^2 n_s^2}{n_m^2 + n_s^2}}$$

$$k_x = k_{sp}$$
(1)

여기에서 k_x 는 입사광의 파수벡터이고 k_{sp} 는 표면플라즈몬의 파수벡터이다. 그리고 λ 는 입사광의 파장, n_p , n_m , n_s 는 각각 프리즘, 금속, 금속막 아래의 유전체의 굴절률이다. 프리즘을 거친 입사광의 파수벡터와 표면플라즈몬의 입사광의 파수벡터가 같은 조건 즉, 표면플라즈몬의 공명이 일어나는 조건을 살펴보면 금속막 아래의 유전체의 굴절률에 따라 공명이 일어나는 입사광의 각도가 달라짐을 알 수 있다. 이는 금속막 아래의 감지막과 시료의 상

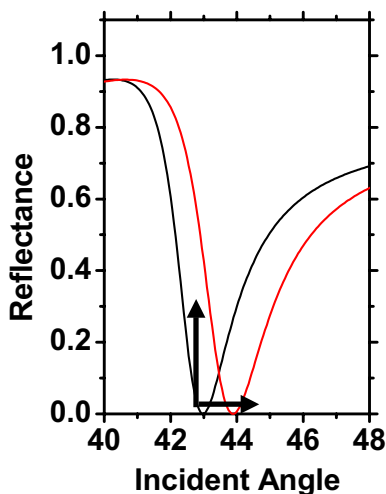


그림 6. 표면플라즈몬공명각의 변화.

호작용을 통한 혹은 시료자체의 물리적 변화, 화학적 변화가 유전율의 변화(굴절률의 변화)로 나타나고 그 결과 그림 6과 같이 주어진 각도에서 광의 반사도가 변화하거나 최저 반사도를 나타내는 공명각이 변화하게 되는 것이다.

이러한 원리를 이용하면 금속박막상에 고정화된 시료의 화학적, 물리적 변화(구조변화, 선택적 결합 혹은 분리를 통한 질량변화 등)를 공명각도의 변화나 반사도의 변화로 측정할 수 있어서 여러 가지 생화학적 현상을 정량적으로 분석하는데 활용할 수 있다. 보다 더 엄밀한 수치적인 취급은 다층막에 적용된 Fresnel 방정식을 이용하는데 이를 이용하면 금박막상에 고정화된 측정시료의 복소굴절률, 즉, 굴절률과 흡수계수를 알 수 있으며 또한 두께까지도 결정할 수 있게 된다.

특히 최근 나노분야와 바이오분야에서 이러한 표면플라즈몬공명을 이용한 분석기술에 많은 관심을 모으고 있는 이유는 무엇보다 표면플라즈몬공명 현상은 두 매질의 경계면 즉 프리즘 아랫면에서 약 파장 정도의 범위인 수백 nm 두께의 sampling depth를 가지며 이 영역 안에서 발생하는 여러 가지 현상에 대해 매우 민감하게 반응하여 나노수준의 계면현상을 정량화하는데 우수한 특성을 보이기 때문이다. 더구나 표면플라즈몬공명법은 기존의 형광법에 비해 간접적인 표식자 (label)를 사용하지 않아도 직접적으로 금속박막상의 여러 가지 반응을 실시간으로 모니터링할 수 있는 장점이 있어서 차세대 바이오칩의 platform으로도 응용될 가능성을

가지고 있다.

3. SPR형 분석시스템의 구조

3.1 기본적인 측정 시스템의 구성¹⁸⁾

SPR형 분석시스템은 크게 SPR을 여기시키는 광학부, 측정시료와 관련한 Fluidics처리부, 신호처리부로 나눌 수 있다(그림 7). 광학부는 다시 SPR을 여기시키는 데 필요한 광원부, SPR변환부(프리즘), 광검지부로 나뉘며 측정시료의 Fluidics 처리부는 금속막이 증착된 유리기판 (보통 SPR센서칩으로 알려짐)을 중심으로 시료(주로 액체시료) 챔버, flow unit 등으로 구성되어 있고 신호처리부는 측정된 반사도를 컴퓨터에 연결해서 실시간으로 측정할 수 있는 회로 및 소프트웨어를 말한다. SPR 변환부는 각도변환형, 파장가변형과 같은 여러 가지 측정방식이나 소자의 형태에 따라 달라질 수 있는데 각기 그 사용목적이나 감지대상에 따라 달라질 수 있다. 특히 대부분의 상용화된 SPR 분석시스템의 경우는 각도 변환형을 바탕으로 공명각의 변화를 측정하는 것을 기본적인 측정구조로 활용하고 있다.

3.2 측정방식에 따른 SPR 센서시스템

① 입사각 변화형

이 방식은 전통적인 Kretschmann 방식으로서 주어진 입사광의 파장에 대해 입사각을 변화시키며 공명결과 나타나는 반사도의 변화를 관측하는 방식이며 레이저광을 일정한 각도범위에서 scanning하거나 wedge형의 광을 한꺼번에 프리즘에 입사시켜 공명의 결과로 어둡게 나타나는 dark band (공명각)를 CCD 센서를 통해 관측하는 방법이 있다. 앞의 방법은 주로 유기박막의 광학적 상수 (굴절률,

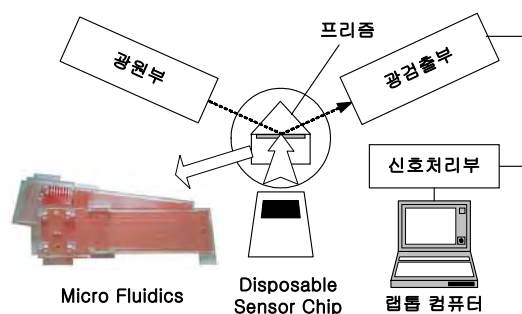


그림 7. SPR측정을 위한 기본적인 시스템의 구조.

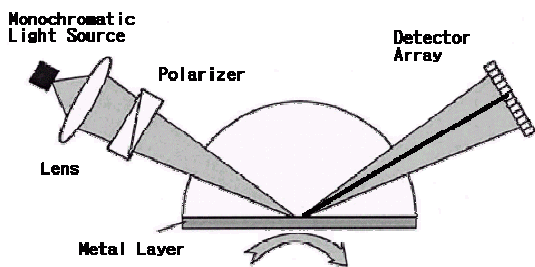


그림 8. Array Detector를 이용한 입사각변화형 SPR 분석 시스템.

두께)를 결정하거나 이를 응용한 정량분석에 이용되고 있다.

그림 8과 같이 wedge형의 광을 이용한 방법은 공명각의 동적범위(dynamic range)를 고정해 놓고 평행광대신 특정각도 범위의 광을 집속하여 각도를 scanning 하지 않고 동시에 반사광을 측정하는 방식을 취하고 있다. 이 방법은 금속박막표면에 고정된 여러 화학종의 물리-화학적 변화를 실시간으로 공명각의 변화로 관측할 수 있는 장점이 있어서 주로 생화학반응의 시간에 대한 변화(reaction kinetics)를 모니터링하는데 활용되고 있으며 상품화된 SPR제품의 주류가 이 방법을 이용하고 있다. 이외에도 레이저를 진동하는 거울에 반사시켜 wedge형 빔을 만든 구조도 보고된 바 있고 광원과 광검출부 등을 일체형으로 제작한 제품도 발표되어 있다.

② 파장가변형

파장가변형 SPR 분석시스템은 시료가 가지는 굴절률의 파장의존성(material dispersion)을 바탕으로 고정된 입사각에 대해 서로 다른 파장의 입사광에 의한 반사도를 측정하여 SPR현상을 분석하는 방법이다(그림 9). 특히 이 방법은 광파이버와 같은 광도파로형 센서에 적용 가능하여 소형화가 가능하므로 관련 부대장비를 단순화시키고 저비용으로 설계제작을 할 수 있는 장점을 가지고 있다.

4. SPR형 분석시스템의 응용분야²²

4.1 바이오칩(DNA칩, 단백질칩)분야²³

바이오칩기술은 생물, 화학, 전자, 재료, 기계공학 등과 같이 여러 학문이 결합된 학제간 기술(inter-disciplinary technology)의 총체로서 여러 가지 최첨단기술을 요구하는 융합기술이다. 무엇보다 이

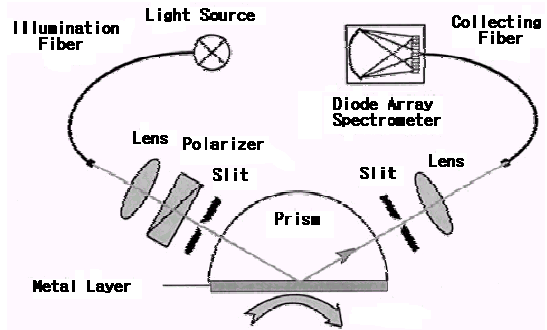


그림 9. 백색광을 이용한 파장가변형 SPR 센서시스템.

기술의 요체는 신호변환기술인 바이오칩 platform 기술을 들 수 있는데 이러한 바이오칩 platform 기술로서는 앞서도 논의된 바와 같이 나노수준의 계면현상을 계측하는데 유용한 여러 기술들이 지목될 수 있다. 이 중에서 SPR을 이용한 분석시스템은 아직 바이오칩개념으로 상업화단계에 진입하지 않았으나 중간단계로 array형 SPR분석 시스템은 이미 상업화되어 DNA의 검출이나 단백질과의 상호작용을 연구하는 분야에 활용되고 있다.

특히, SPR분석시스템은 형광법과 같이 색소와 같은 표식자를 사용하지 않고도 극미량의 단백질 간의 상호작용을 검출할 수 있는 장점이 있어서 단백질칩의 platform기술로 가장 적합하지만 아직 표면에 단백질을 고정하는 기술이나 분석시스템의 소형화기술, MicroFluidics 기술과 같이 여러 최첨단 요소기술이 SPR분석시스템을 중심으로 총체적으로 결합하기에는 아직 많은 어려움이 있다. 그럼에도 불구하고 계속적인 관련연구의 비약적인 발전으로 머지않은 시간 안에 상용화될 것으로 예측되어지는 가운데 여러 선진국에서 관련연구가 광범위하게 진행 중이다.

4.2 단백질인식 바이오센서분야^{24,25}

단백질과 단백질 간의 상호인식을 바탕으로 소자가 구성되는 단백질인식 바이오센서분야에서의 SPR 분석시스템의 응용은 생체 신호물질들에 대한 연구가 다양화함에 따라 그 적용분야가 급속도로 확대되고 있다. 초기에는 효소-기질 반응에 기초한 연구가 주축을 이루었으나, 현재는 DNA나 RNA가 단백질과 반응하는 상호인식 반응, 단백질 합성과정에 관여하는 조절인자들의 작용, 그리고 생체막에서 이루어지는 신호단백질과 리셉터 간의 상호작용 등 그 연구 분야가 다양한 분야로 확대되고 있다. 뿐만 아니라 신경전달물질이나 호르몬 또는 비

타민 등과 같이 비단백질성 생체 신호전달물질의 기능과 구조 및 상호작용을 밝히는 방향의 연구도 병행되고 있다.

4.3 면역반응 바이오센서분야²⁶⁻³⁴

면역반응을 연구하는 바이오센서분야에서는 SPR 분석시스템을 활용하여 항체의 구조와 기능 연구는 물론이고, 항원-항체 간의 상호작용, 재조합 항체의 특성분석과 고정화방법연구, 재조합항체와 항원 간의 반응성 확인 등에 이미 오랫동안 널리 응용되고 있으며, 항체와 함께 면역반응에 관여하는 인터페론, 보체 등의 인식반응연구와 T-세포 인식에

관여하는 막단백질들의 기능연구에도 이미 다양하게 활용되고 있다.

4.4 유기박막재료의 물성연구²⁹⁻³⁴

전통적으로 실험실을 기반으로 연구개발 되어온 SPR분석시스템의 고전적인 연구내용은 무엇보다 LB막, self-assembled monolayer와 같은 유기박막이나 금속막의 특성을 규명하는 것이었다. 하지만 최근에는 고도화된 기기의 측정기술의 발전에 힘입어 금박막상에 고정화된 단분자막의 수 Å ~ 수 십 Å 정도 범위에서 일어나는 분자의 배향이나 구조변화까지 감지할 수 있게 되어 기능성 막의 특

표 1. 국내의 SPR 관련 제품의 기술적 특징

관련제조회사	국가명	제품의 기술적 특징	
Biacore	스웨덴	광학계 Fluidics 채널수 특징	구형프리즘, LED, 2DCCD Micro-Fluidics 최대 4 개 Wedge 형 Light Beam
Nippon Laser	일본	광학계 Fluidics 채널수 특징	삼각프리즘, Laser, Photodiode Conventional-Fluidics 2 Scanning Optics
K-MAC	한국	광학계 Fluidics 채널수 특징	프리즘, Laser, Photodiode Conventional-Fluidics 1 Scanning Optics
Texas Instrument	미국	광학계 Fluidics 채널수 특징	프리즘, LED, 1D PDA 일체형 User-Dependent 1 Wedge 형 Light Beam, 소형-집적화
HTS Biosystem	미국	광학계 Fluidics 채널수 특징	Grating, Laser, CCD Micro-Fluidics SPR-Image (Array Chip 사용) 센서 Chip 에 Fluidics 기능 내장
IBIS	네덜란드	광학계 Fluidics 채널수 특징	구형프리즘, Laser, Photodiode Conventional-Fluidics 2 Vibrating Mirror-Scanning Optics
Jandratek GMBH	독일	광학계 Fluidics 채널수 특징	구형프리즘, LED, 2DCCD Conventional-Fluidics 2 Wedge 형 Light Beam, 센서 Chip 에 Fluidics 기능 내장
TOA-DKK	일본	광학계 Fluidics 채널수 특징	구형프리즘, LED, 2DCCD Conventional-Fluidics 2 Wedge 형 Light Beam
GWC	미국	광학계 Fluidics 채널수 특징	삼각프리즘, Filtered 백색광, CCD Conventional-Fluidics Array Type SPR-Image (Array Chip 사용)

성을 해석하는데 필수적으로 사용되어지고 있으며 AFM이나 접촉각측정, Ellipsometry와 함께 기본적인 표면분석장비로 자리 잡아 가고 있다. 특히 광학적 용도의 고분자 재료의 경우는 굴절률이나 두께 등을 측정하기 위해서도 광범위하게 사용되고 있는 방법이다.

4.5 기타 응용 분야^{35,36}

위에 기술한 분야 이외에도 식품가공업, 약품 진단, 수질관리, 환경분석 등 여러 분야에서 연구실의 분석기기로부터 산업현장의 공정모니터링장비에 이르기까지 주로 상업화된 SPR분석시스템을 중심으로 확대되고 있다.

5. 결 론

SPR분석시스템은 이미 30여 년 전부터 구조나 원리에 있어서 다양한 접근과 연구를 통해 여러 형태를 갖는 분석시스템 원형이 개발되었다. 이러한 과정에서 SPR분석시스템은 표면이나 계면현상을 연구하는데 있어서는 필수적인 분석기기로서 자리매김하며 유기박막을 연구하는 표면화학과 단백질 상호작용 등을 연구하는 생화학분야에서는 광범위하게 활용되고 있다. 더구나 최근 발전하고 있는 나노분야와 바이오분야에서는 그 활용가치가 한층 더 고조되고 있고 상업화된 SPR분석시스템의 시장은 매년 폭발적으로 증가하고 있다(표 1 참조). 이는 더 이상 SPR분석시스템은 연구실 지원시설이 아니라 산업현장의 필수적인 분석장비로 발전하고 있음을 시사하고 있다.

무엇보다 이러한 사실을 뒷받침하는 근거는 SPR 현상이 본질적으로 수백 nm의 sampling depth를 갖는 계면에서 발생하는 미세한 물리-화학적 변화를 극적인 광출력의 변화로 변환시키는 이른바 Optical Amplifier로서의 기능이 표면플라즈몬 현상에 내재되었기 때문에 다른 분석방법에 비해 우수한 감도와 다양한 활용 범위를 가질 수 있다는 것에서 찾을 수 있다.

참 고 문 헌

1. R. W. Siegel, E. Hu, and M. C. Roco, WTEC Panel on Nanostructure Science and Technology: A Worldwide Study, <http://www.whitehouse.gov/>
2. R. C. Merkle, *Nanotechnology*, **17**, 271 (1999).
3. K. E. Drexler, *Nanotechnology*, **17**, 5 (1999).
4. W. Göpel, *Biosens. Bioelectron.*, **13**, 723 (1998).
5. Y. Shen, C. S. Friend, Y. Jiang, D. Jakubczyk, J. swiatkiewicz, and P. N. Prasad, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7577 (2000).
6. S. D. Evans, S. R. Johnson, H. Ringsdorf, L. M. Williams, and H. Wolf, *Langmuir*, **14**, 6436 (1998).
7. H. Sakaguchi, F. Iwata, A. Hirai, A. Sasaki, T. Nagamura, *J. Appl. Phys.*, **38**, 3908 (1999).
8. A. Harada and T. Nagamura, *Nonlinear Optics*, **22**, 169 (1999).
9. M. C. Petty and T. H. Richardson, in "Functional Organic and Polymeric Materials", John & Wiley Sons, Chichester, 2000.
10. A. Ulman, "Characterization of Organic Thin Films", Butterworth-Heinemann, Boston, 1995.
11. N. Kanayama and H. Kitano, *Langmuir*, **16**, 577 (2000).
12. T. E. Mallouk and D. J. Harrison, "Interfacial Design and Chemical Sensing", American Chemical Society, Washington, DC, 1994.
13. A. Otto, *Z. Physik*, **216**, 398, (1968).
14. E. Kretschmann, *Z. Phys.*, **241**, 313 (1971).
15. C. R. Pollock, "Fundamentals of Optoelectronics", Irwin Inc., Chicago, 1995.
16. K. Shimoda, "Introduction to Laser Physics", Springer-Verlag, Berlin, 1986.
17. T. Tamir, "Integrated Optics", Springer-Verlag, Berlin, 1979.
18. J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, *Sensors and Actuators B*, **54**, 3 (1999).
19. K. A. Peterlitz and R. Georgiadis, *Opt. Comm.*, **130**, 260 (1996).
20. W. P. Chen and J. M. Chen, *J. Opt. Soc. Am.*, **71**, 189 (1981).
21. H. E. de Bruijn, R. P. H. Kooyman, and J. Greve, *Appl. Opt.*, **29**, 1974 (1990).
22. C. E. Jordan and R. M. Corn, *Anal. Chem.*, **69**, 1449 (1997).
23. R. J. Green, *et al.*, *Biomaterials*, **21**, 1823 (2000).
24. B. Liedberg, I. Lundström, and E. Stenberg, *Sensors Actuators B*, **11**, 63 (1993).
25. K. Bondeson, A. Frostell-Karlsson, L. Fagerstam, and G. Magnusson, *Anal. Biochem.*, **214**, 245 (1993).

26. L. G. Fagerstam, A. Frostell, and R. Karlsson, *et al.*, *J. Mol. Recognition*, **3**, 208 (1990).
27. P. B. Daniels, J. K. Deacon, M. J. Eddowes, and D. G. Pedley, *Sensors and Actuators*, **15**, 11 (1988).
28. D. Altschuh, M. C. Dubs, E. Weiss, G. Zeder-Lutz, and MHV. Van Regenmortel, *Biochemistry*, **31**, 6298 (1992)
29. R. J. Green, S. Tasker, J. Davies, M. C. Davies, C. J. Roberts, and S. J. B. Tendler, *Langmuir*, **13**, 6510 (1997).
30. X. Chen, K. M. Shakeshe, and M. C. Davies, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11537 (1995).
31. R. J. Green, S. Corneillie, and M. C. Davies, *et al.*, *Langmuir*, **16**, 2744 (2000).
32. W. Knoll, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **49**, 569 (1998).
33. S. Kim, K. Ock, J. Im, J. Kim, K. Koh, and S. Kang, *Dyes Pigments*, **46**, 55 (2000).
34. S. Kim, K. Ock, J. Kim, K. Koh, and S. Kang, *Dyes Pigments*, **48**, 1 (200).
35. K. Ock, G. Jang, Y. Roh, S. Kim, J. Kim, and K. Koh, *Microchemical J.*, **70**, 301 (2001).
36. Y. Hur, K. Ock, K. Kim, S. Jin, Y. Gal, J. Kim, S. Kim, and K. Koh, *Anal. Chim. Acta*, **460**, 133 (2002).