

나노분광학과 고분자 분석

서영덕

1. 서론

코르크와 같은 고분자나 살아있는 생체물질의 속을 들여다 보고자 하는 노력은 근대과학이 시작된 이래로 계속되어 왔다. 이러한 노력은 광학 현미경의 수준을 뛰어넘는 전자현미경의 시대를 열게 했고, 이 전자현미경 분야는 발전을 거듭하여 원자보다도 작은 미세구조의 관찰까지도 가능하게 했다. 그러나 전자현미경은 그 시료가 반드시 진공중에 있어야 한다는 조건과 생체를 이루고 있는 유기체들이 무기광물처럼 단단하지 않기 때문에 생체를 전자현미경으로 보기 위해서는 먼저 시료를 동결시킨 후 보고자하는 단면을 얇게 자르는 동결박편과정을 거칠 수 밖에 없고, 이러한 과정에서 생물체의 있는 그대로의 모습으로부터 필연적으로 어느 정도 변형되고 왜곡된 정지상만을 관찰할 수 밖에 없었다. 이러한 이유 때문에 1980년대 초중반에 걸쳐 발명된 STM (scanning tunneling microscopy), AFM (atomic force microscopy)으로 대표되는 다양한 SPM (scanning probe microscopy)에 거는 과학자들의 기대가 컸다. 그러나 이러한 SPM들이 분자결합에 대한 정보나 분광학적인 정보가 필요한 경우, 그리고 특히 화학작용기에 대한 정보를 필요로 하는 경우에는 여러가지 한계가 있었다.

이러한 한계를 광학 및 분광학적인 측면에서 접근하여 풀고자 했던 시도들이 1980년대 초부터 시작된 근접장 광학현미경 분야이다. 스위스의 D. Pohl이

STM의 발명직후 STM과 유사한 방식으로 빛의 파장의 길이보다 매우 짧은 직경의 구멍을 통해서 새어나오는 미세한 빛을 시료에 역시 빛의 파장의 길이보다 매우 짧은 거리까지 근접하여 조사시키면서 scan하면서 각 scan pixel마다 근접장 빛이 시료와 interact하여 나오는 광신호를 검출, 기록한 후 각 pixel에 대해서 재구성하면 빛이 원천적으로 가졌던 회절한계를 극복할 수 있다는 착안에서 시작한 것이다 (**그림 1**).

이러한 방식의 소위 1세대 근접장 현미경 분야는 최근까지도 다양한 방식으로 접근되어 많은 연구결과들을 내놓고 있으나 특히 생물체에 대하여는 그 응용까지 여러가지 어려움이 많다. 우선 근접장 탐침



서영덕

- 1991 서울대학교 화학과 (이학사)
- 1993 서울대학교 대학원 물리화학전공 (이학석사)
- 1999 서울대학교 대학원 나노물리화학 전공 (이학박사)
- 1999~2000 Swiss Federal Institute of Technology, ETH Zurich, (Post-Doc.)
- 2000~2001 포항공대 화학과, 연구교수
- 2001~2002 Pacific Northwest National Laboratory, LTE Staff
- 2002~2003 Nanohybrid Co. Ltd., Chief Scientist and RI&P Director
- 2003~현재 한국화학연구원 미세화학기술 연구팀, 책임연구원

Nano Spectroscopy and Polymer

한국화학연구원 미세화학기술연구팀 (Yung Doug Suh, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-343, Korea)
e-mail: ydsuh@kRICT.re.kr

으로 쓰이는 optical fiber tip 끝에서 나오는 광세기가 nW 수준으로 너무 작으며 이를 늘이기 위하여 레이저를 10 mW 정도의 상한선 이상으로 couple시킬 경우 tip 끝에서 일어나는 과열 현상 때문에 tip의 aperture가 파괴되어 레이저를 상한선 이상 couple시킬 수 없다. 또한 결정적으로 optical fiber tip을 시료에 근접하여 scan하기 위해서 쓰이는 shear-force feedback이 세포를 살아있는 상태로 유지시킬 수 있는 수용액 속에서는 잘 작동하지 않는다는 문제점이 있다.

이러한 1세대 근접장 현미경 분야의 어려움을 극복하고자 최근 3~4년간 몇몇 연구 그룹에서는 optical fiber tip을 쓰는 대신 금속이나 유전체로 된 탐침 끝에 매우 집광이 잘된 레이저 광을 쏘여주어서 탐침 끝에 레이저의 광밀도가 매우 집중되도록 한 후 이

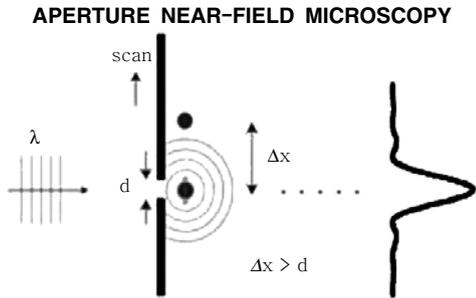


그림 1. Optical fiber 팁등의 유공근접장을 이용한 1세대 근접장 현미경의 원리. 파장 λ 보다 매우 작은 직경 d 의 구멍으로 새어나오는 빛을 구멍 바로 다음에 점으로 표시된 시료에 역시 파장 λ 의 길이보다 매우 작은 거리로 근접하여 쏘이면서 scan하고, 거기서 나오는 빛의 신호들을 기록하면 Δx 만큼 떨어져 있는 위의 점과 구분할 수 있게 된다.

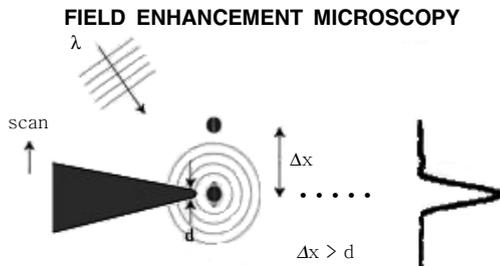


그림 2. 국소장집중 (local field enhancement)을 이용한 2세대 무공 근접장의 원리. 뾰족한 탐침 끝에 매우 잘 집중된 레이저를 쏘이게 되면 탐침 끝의 직경 d 에 비례하는 만큼의 국소 장집중 현상이 일어나고, 이때 탐침 끝에 놓여 있는 점이 탐침 직경 d 보다 먼 Δx 만큼 떨어져있는 위의 점으로부터 구분된 레이저 분광 신호를 내게 된다.

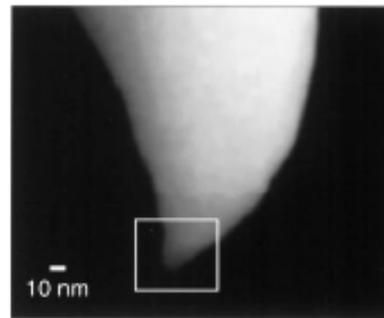
때 형성된 근접장에 시료를 가까이 접근하여 scan하는 방식의 apertureless (무공) 근접장 분광학 및 현미경을 개발하여 발전시키고 있다 (**그림 2**).

이러한 무공 근접장 또는 2세대 근접장을 이용한 나노분광학이 최근들어 고분자, 나노재료 등에 응용되기 시작하였다. 이 글에서는 무공 근접장 나노분광학을 이용한 형광, 적외선, 라만 분광학의 몇가지 대표적인 예를 들어 설명하고자 한다.

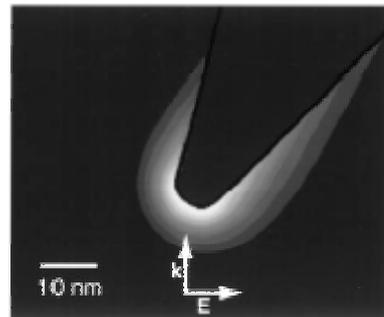
2. 본론

2.1 형광 무공 근접장 나노분광학 (Apertureless Fluorescence NSOM)

위에 소개된 바와 같이 국소장집중을 이용하여 기존의 250 nm 정도의 공간분해능을 열 배 정도 향상시킨 논문이 다음에 소개되어 있다.¹ 본 논문은 PNNL의 EMSL에 소속되어있던 Dr. Sunney Xie (현재 Harvard대 화학과 교수)와 Dr. Lukas Novotny (현 Rochester대 광학연구소 교수)등이 한 연구로서 FIB (focused ion beam) milling으로 뾰족하게



(a)



(b)

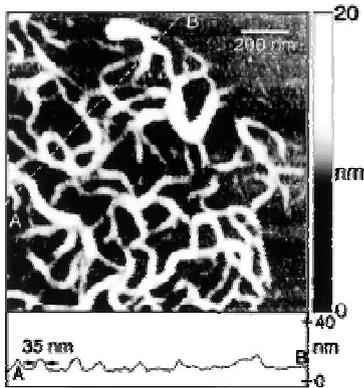
그림 3. FIB (focused ion beam) milling으로 뾰족하게 가공된 금탐침.

가공된 금탐침 (그림 3)을 confocal laser spot에 의해 조사되는 시료의 가운데에 조준하였을 때 일어나는 국소장집중을 이용하여서 이때 발생하는 형광의 신호를 검출하였다.

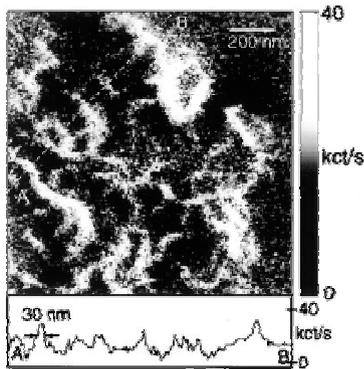
그림 4는 이러한 고해상도 형광 이미지를 이용하여 PVS (polyvinyl sulfate)안의 PIC (pseudocyanine) 염료를 검출한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 35 nm의 topographic feature보다 오히려 우수한 30 nm의 형광 이미지 해상도를 나타낸다.

2.2 적외선 무공 근접장 나노분광학 (Apertureless IR NSOM)

무공 근접장 나노분광학의 중요한 분야로 최근 떠오른 것이 적외선 무공 근접장이다.² 그림 5에서와 같이 금으로 코팅된 AFM의 탐침 끝에 CO₂ 레이저를 집광시켜서 쪼여준 뒤 탐침끝에서 나오는 적외선 신호를 적외선 감지기로 검출하면서 시료를 scan한다.



(a)



(b)

그림 4. PVS (polyvinyl sulfate)안의 PIC (pseudocyanine) 염료의 나노형광.

이때 그림 6에서와 같이 쪼여준 두가지 다른 파장 (9.68 μm 와 10.17 μm)의 적외선에 대하여 흡광도가 서로 다르면 적외선 분광 이미지에서 서로 다른 contrast를 갖게 되는 것이다. 그림 7은 이러한 무공 근접장 적외선 흡광도 차이를 이용하여 PMMA에 embedded된 PS를 약 100 nm의 공간해상도로 이미징한 예를 보여주고 있다.

2.3 무공 근접장 나노 리만 분광학 또는 탐침증강 리만 분광학 (Apertureless Raman NSOM 또는 Tip-enhanced Raman Spectroscopy: TERS)

Raman의 경우 형광이나 적외선 분광학에 비해 신호세기가 굉장히 작으므로 장집중에 의한 공간해상도의 개선 이외에도 Raman 신호자체의 증강도 동시에 필요하다. 이러한 공간해상도 개선과 Raman 신호 증강의 두가지 문제를 동시에 해결한 것이 무공 근접장 팁을 SERS (surface enhanced Raman spectroscopy)현상으로 잘 알려진 뾰족한 금이나 은을 사용하여 장집중과 SERS신호 증강을 동시에 구현한

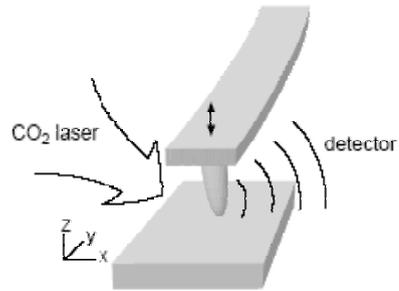


그림 5. Nano IR 실험장치 개략도.

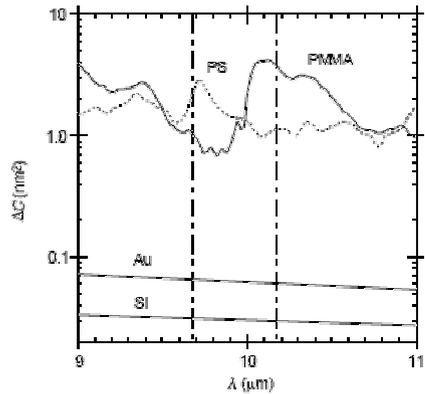


그림 6. Au/Si의 경우와 PS(polystyrene)/PMMA (polymethylmethacrylate) 경우의 근접장 extinction cross-section ΔC . 수직 파선은 각각 9.68 μm 과 10.17 μm 을 나타낸다.

탐침증강 라만 분광학 (TERS)이다 (그림 8).³

이전까지는 형광과 적외선 흡수방식의 2세대 근접장 현미경 분야가 구현된 바가 있으나, ETH Zurich 그룹에서는 처음으로 분자의 구조에 대한 화학적 작용기에 대한 정보를 주며 적외선 흡수 방식과는 달리 수용액 시료에 응용이 가능한 2세대 무공 근접장 라만 현미경을 처음으로 발명하였다.

그림 9는 TERS응용의 한 예를 보여주는 그림으로서 은으로 코팅된 AFM 탐침으로 glass cover slip 위에 drop coating된 염료의 일종인 BCB(brilliant cresyl blue) 박막의 경계부분을 scan한 것이다. 일단 TERS가 작용할때인 그림 (b)에서는 그림 (a)와 비교할 때 약 30배 정도의 신호 증가를 가져왔고 이것은 enhancement factor의 약 3,000에 해당한다. 그리고 이 시료를 그림 (c)처럼 topography 상에서 나타난 박막의 경계를 가로질러서 라만 스펙트라 (d, e)를 line scan하면 topography상의 작은 섬구조가 다름아닌 아주 작은 BCB의 박막섬 입을 알 수 있다. 그림 10은 금선을 etching 하여 만든 뾰족한 탐침과 C₆₀ 박막사이에서 일어나는 TERS 현상으로 다양한 재료와 실험조건에서도 TERS 현상이 일어남을 보여준다. 이때의 enhancement factor는 약 40,000이다.

그림 11은 SWNT (single-walled carbon nanotube)에 TERS가 응용된 예이다.⁴ 그림 11(a)에서 볼 수 있듯이 SWNT의 G' band에 해당하는 2615

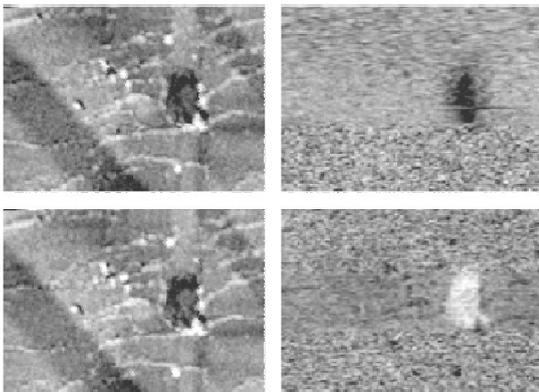


그림 7. PMMA에 embedded된 PS의 무공 근접장 적외선 이미지. 왼쪽은 무공 근접장 적외선 측정과 동시에 이루어진 topographic 이미지이고 오른쪽 위는 PS가 PMMA 보다 더 작은 투과도를 갖는 9.68 μm , 오른쪽 아래는 PS가 PMMA 보다 더 큰 투과도를 갖는 10.17 μm 에서의 이미지이다. 이미지 크기는 3.5 \times 2.5 μm 이고, 해상도는 약 100 nm이다.

cm^{-1} 를 이용한 무공 근접장 라만 이미지에서의 line profile에서의 선폭이 23 nm 입을 알 수 있다.

그림 12에서는 TERS의 국소적인 부분들에 대한 분광학적 민감도를 보여주는 예이다. 약 1.7 nm 정도의 직경의 arc discharge에 의하여 생성된 SWNT의 끝부분에 해당하는 topography를 그림 12의 (a)에서 보여주고 있다. 이때 왼쪽 끝의 밑부분의 약 5 nm 정도 높이의 언덕은 아마도 arc discharge때 사용된 Ni/Y 촉매 나노입자가 생성 시작점에 남아있는

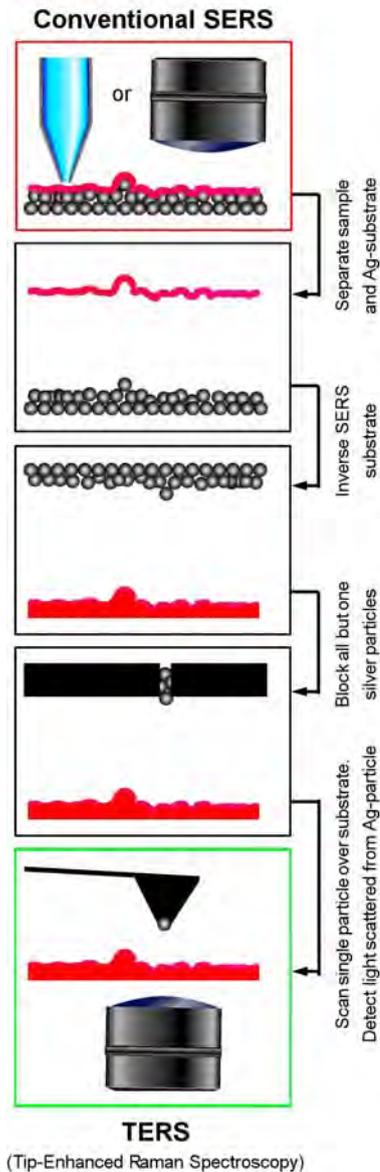


그림 8. TERS의 개념적 원리.

것으로 보인다. 이때 그림의 1부터 4까지의 지점에서 TERS를 얻어보면 처음 1, 2 지점에서는 G band와 G' band의 크기비율이 약 $G/G' = 1.3$ 정도이다가 3, 4 지점에 가서는 그 비율이 0.7 정도로 감소하고, G'의 main peak도 2619에서 2610 cm^{-1} 로 옮겨 오면서 double peak가 됨을 볼 수 있다.

그림 13은 TERS가 coherent anti-stokes Raman spectroscopy (CARS)와 결합된 예를 보여준다.⁵

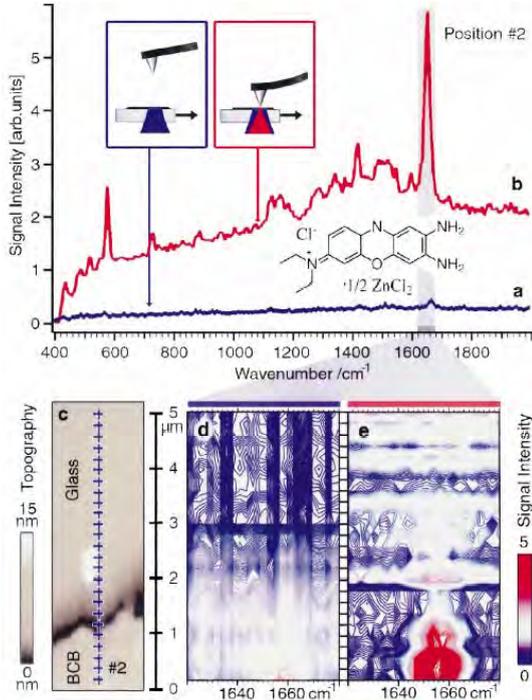


그림 9. 유리기판위에 입힌 brilliant cresyl blue (BCB) 분자를 은탐침으로 측정된 tip-enhanced Raman spectra (TERS). (a)와 (b)는 각각 은탐침이 시료위에 없을 때 (tip-off)와 있을 때 (tip-on)의 Raman spectra. (c)의 topographic 이미지위에 표시된 25개의 표시위마다 측정된 Raman spectra가 그림 (d) (tip-off)와 (e) (tip-on)에 각각 contour plot으로 표시되어 있다.

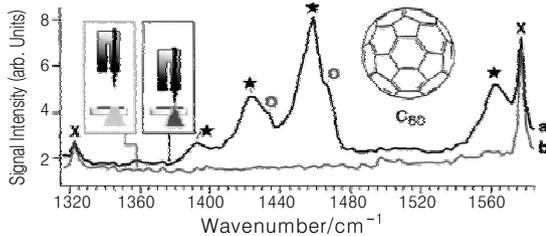


그림 10. C_{60} 박막의 TERS. 탐침으로는 전기화학적 etching으로 만든 금탐침이 쓰였다.

TE-CARS (tip-enhanced CARS)는 TERS장치에서 cw 레이저 대신 두 개의 mode-locked Ti-

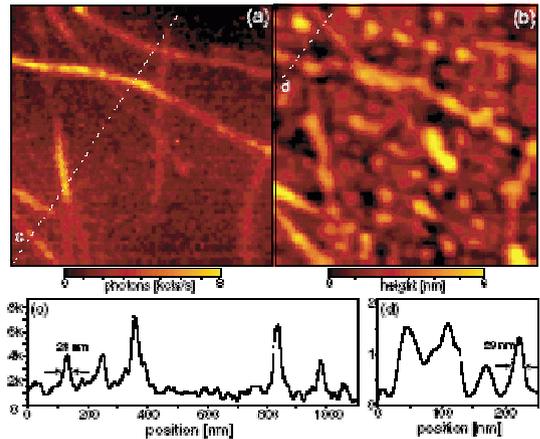


그림 11. 유리위에 chemical vapor deposition된 SWNT의 TERS와 topography 동시 이미지. Scan 영역은 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 이다. 오른쪽의 topographic 이미지에서 나타나는 동그란 모양의 대기중에서 흡착된 수증기 방울들이 왼쪽의 라만 이미지에서는 아무런 영향을 주지 않는다. (c)와 (d)는 각각 라만 이미지와 topography 이미지상의 점선들에서 얻은 line profile이다. 각각의 SWNT의 수직높이는 약 1.4 nm이다.

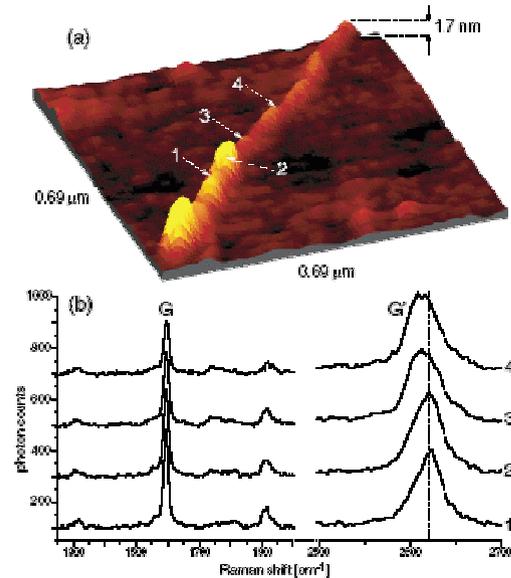


그림 12. (a) 유리위에 arc discharge로 생성된 SWNT의 3차원 topographic 이미지. 1.7 nm 높이의 SWNT보다 높은 언덕 모양들은 생성 시작점에 남아있는 Ni/Y 촉매 입자들인 것으로 보인다. (b) 그림 (a)에서 1~4로 표시되어 있는 지점들에서의 TERS들. 이때 지점 2와 3과의 거리는 35 nm이다.

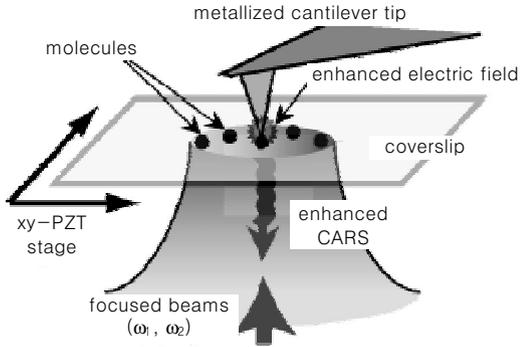


그림 13. TE-CARS의 실험장치 개요.

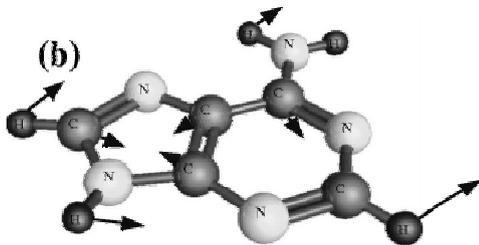
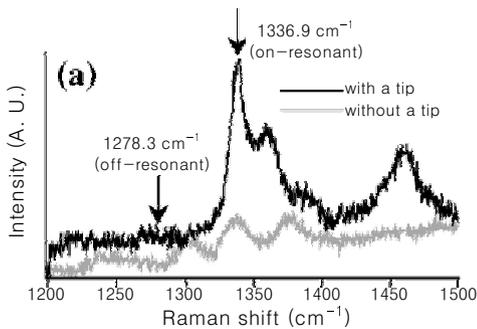
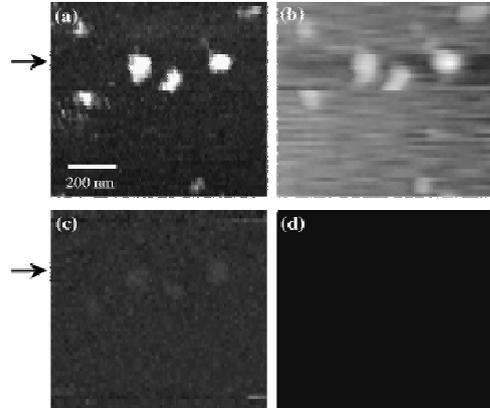


그림 14. (a) Adenine nano cluster의 TERS (검은색)와 far-field confocal spectra (회색). (b) Adenine의 1337 cm^{-1} 에 해당하는 분자진동모드.

sapphire laser (5 ps, 80 MHz)를 쏘여서 CARS라는 비선형 라만 현상을 유발하는 것이다.

이때 그림 14에서 보는 바와 같이 adenine nano cluster sample의 TERS 중에서 1336.9 cm^{-1} 에 resonant 하도록 CARS mapping을 하면, 그림 15와 같이 TE-CARS 이미지를 얻게 된다.

3. 결론

위에서 간략히 살펴본 바와 같이 빠른 금속 탐

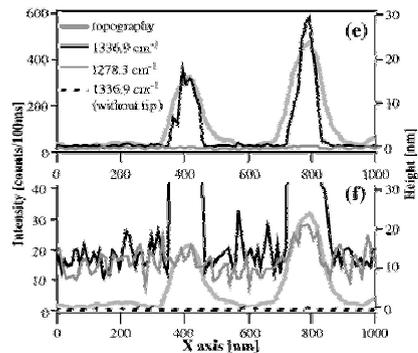


그림 15. Adenine 분자의 TE-CARS 이미지들. (a) Resonant frequency인 1336.9 cm^{-1} 에서의 TE-CARS 이미지. (b) (a)와 동시에 얻은 Topographic 이미지. (c) off-resonant frequency인 1278.3 cm^{-1} 에서 얻은 TE-CARS 이미지. (d) 은탐침이 없는 상태에서 얻은 far-field normal CARS 이미지: 신호가 거의 없음. (e)와 (f) (a)와 (c)의 화살표부분에 해당하는 line profile.

침을 이용한 무공 근접장을 이용한 나노분광학 및 현미경 분야는 최근에서야 그 가능성이 실험적으로 검증된 분야로서 앞으로 이 기술이 실제로 보다 넓은 분야에서 응용되기 위해서는 앞으로 좀 더 많은 연구들이 진행되어야 할 것이다.

참고문헌

1. E. J. Sanchez, L. Novotny, and X. S. Xie, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4014 (1999).
2. B. Knoll and F. Keilmann, *Nature*, **399**, 134 (1999).
3. R. M. Stöckle, Y.D. Suh, V. Deckert, and R. Zenobi, *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 131 (2000).
4. A. Hartchuh, E. J. Sanchez, X. S. Xie, and L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 095503-1 (2003).
5. T. Ichimura, N. Hayazawa, M. Hashimoto, Y. Inouye, and S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1768 (2004).