

표면 플라즈몬 공명의 응용

김동하

1. ‘표면 플라즈몬(Surface Plasmons)’과 ‘표면 플라즈몬 공명(Surface Plasmon Resonance)’

표면 플라즈몬(surface plasmons, SPs)은 표면 플라즈몬 폴라리톤(surface plasmon polaritons, SPPs) 또는 플라즈몬 표면 폴라리톤(plasmon surface polaritons, PSPs)이라고도 불린다. 표면 플라즈몬은 일반적으로 음의 유전 함수(dielectric function, $\epsilon' < 0$)를 갖는 금속과 양($\epsilon' > 0$)의 그것을 갖는 매체의 계면을 따라 전파하는 전도대(conduction band) 전자들의 집단적인 진동(collective oscillation) 현상을 말하며(그림 1), 빛(보다 구체적으로 전자기파)과의 상호작용의 결과 여기(excitation)되어 입사하는 빛보다 증강된 크기를 갖고 계면에서 수직 방향으로 멀어질수록 지수적으로 감소하는 소멸파(evanescent wave)의 성질과 형태를 갖게 된다. 즉, ‘표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR)’ 현상은 빛(photon)과 나노 크기의 귀금속(noble metal) 간의 상호작용의 결과로써 야기되고 관찰되는 독특한 현상이라고 정의할 수 있다.¹⁻⁴

SPR 현상은 크게 두 가지로 분류되는데 하나는 약 10~200 nm 두께의 매끄러운 평판 형태의 귀금속과 유전체 계면에서 관찰되는 전파형 플라즈몬(propagating plasmons)(그림 2(a))과, 다른 하나는 10~200 nm 크기의 귀금속 나노입자(또는 나노소재) 등에서 관찰되는 국부적 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR)(그림 2(b)) 현상이다.⁵

LSPR 현상과 관련된 연구는 최근의 나노바이오과학과 기술의 진

보와 함께 매우 활발하게 진행되어 독보적인 학문 분야로 자리매김하고 있으며,⁶⁻¹² 특히 광바이오 센싱(optical biosensing) 분야에 광범위하게 응용되고 있다.^{13,14} 해당 분야에 대한 연구 동향은 다음 회에 자세하게 소개할 예정이며, 본 총설에서는 propagating SPR 현상을 기반으로 한 분광학적 응용(spectroscopic application)에 국한하여 고찰하고자 한다.

SPR 현상이 일어나기 위해서는 표면 플라즈몬의 파수 벡터(wave vector) 또는 모멘텀(momentum)(k_{sp})이 입사된 p -편광 빛의 계면 성분의 그것(k_{ph} 또는 k_x)과 일치되어야 한다. 그러나 일반적으로 금속/유전체 계면에서 빛의 진행 방향, 즉 입사각(θ)에 관계없이 후자는 전자에 비하여 항상 작은 값을 갖기 때문에(그림 3(a)), 이 문제를 해결하기 위하여 프리즘(prism)을 결합시키고 빛의 특정한 입사각 조건에서 공명이 일어나도록 유도하는 기법을 고안하였다(그림 3(b)).

이러한 원리를 적용하여 최초로 고안된 프리즘 결합 소자의 형태는 그림 4(a)에 나타난 바와 같은 Otto configuration이다. 이 형태에서 빛은 금속/유전체 계면과 직접 결합(coupling)하지 않으며, 단지 유전체보다 굴절률이 큰 프리즘의 바닥에서 전반사의 결과 생성된 소멸파와 말단을 통하여 연결되게 된다. 이러한 구조의 결정적인 단점은 금속 표면을 프리즘 바닥면에 약 200 nm 보다 작은 거리로 충분히 근접시켜야 한다는 점과, 미세한 불순물 입자의 존재로 인한 비효율적인 결합 현상을 피할 수 없다는 것이다. 지금까지 SPR 분광기(spectrophotometer)로서 가장 널리 이용되고 있는 구조는

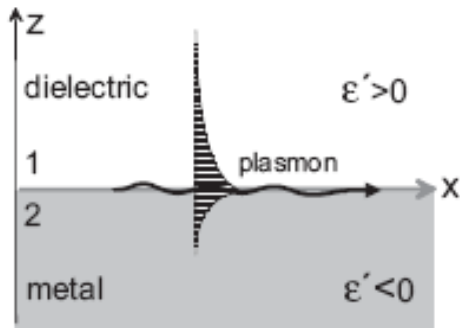


그림 1. 금속/유전체 계면을 따라 전파하는 표면 플라즈몬의 모식도.⁴



김동하

1991 서울대학교 섬유공학과(공학사)
 1996 서울대학교 섬유고분자공학과(공학석사)
 2000 서울대학교 섬유고분자공학과(공학박사)
 2000~2003 Department of Polymer Science and Engineering, University of Massachusetts at Amherst(박사후연구원)
 2003~2005 Max Planck Institute for Polymer Research(박사후연구원)
 2005~2006 삼성전자 반도체총괄 메모리사업부(책임연구원)
 2006~현재 이화여자대학교 화학나노과학과(조교수)

Applications of Surface Plasmon Resonance

이화여자대학교 화학나노과학과 (Dong Ha Kim, Department of Chemistry and Nano Science, Ewha Womans University, Science Building B457, 11-1 Daehyun-Dong, Seodaemun-Gu, Seoul 120-750, Korea) e-mail: dhkim@ewha.ac.kr

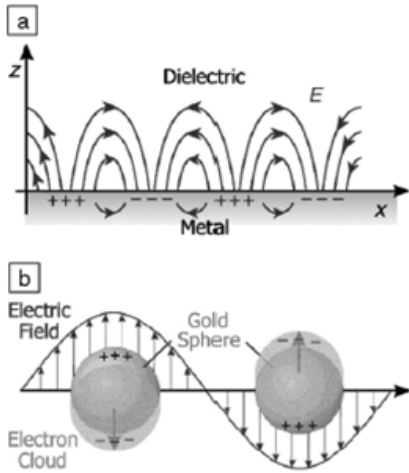


그림 2. 전파형 플라즈몬(propagating plasmons) (a)과 국부적 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR) (b) 현상의 모식도.⁵

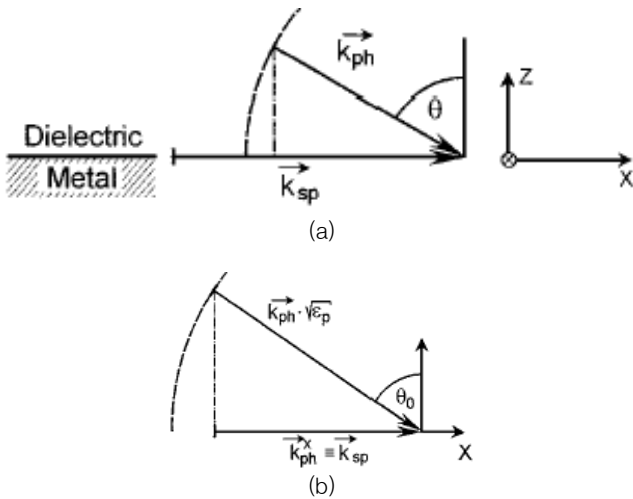


그림 3. 금속/유전체 계면에서의 표면 플라즈몬(k_{sp})과 빛(photon)(k_{ph})의 모멘텀 사이의 관계(왼쪽); 프리즘을 관통하는 빛과 표면 플라즈몬 사이의 모멘텀 일치 조건(오른쪽)을 나타내는 모식도.³

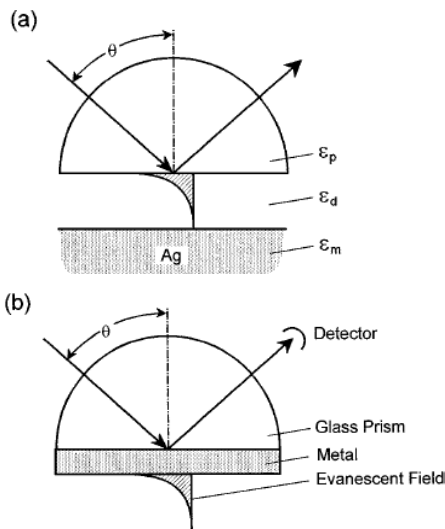


그림 4. Otto configuration(a)과 Kretschmann configuration(b)의 개략도.³

Kretschmann과 Raether에 의하여 소개된 Kretschmann configuration에 바탕을 두고 있으며 그 형태는 그림 4(b)에 나타난 바와 같다.

2. 표면 플라즈몬 공명 분광학(Surface Plasmon Resonance Spectroscopy)

일반적으로 Kretschmann configuration을 기반으로 제작된 소자가 전형적인 SPR 분광기로서 알려지고 이용되고 있으며, 본 절에서는 그 원리와 배경에 대하여 보다 상세히 기술해보고자 한다. 위에서 언급한 바와 같이 프리즘 결합 소자 형태인 SPR 분광기는 내부 전반사(total internal reflection)에 따른 attenuated total reflection(ATR) 현상(그림 5)을 바탕으로 하고 있다. 우선 유리/유전체 계에서의 빛의 진행에 따른 현상을 비교하면 그림 5(a)와 5(b)에서 보듯이 굴절률이 큰 매질(유리)에서 작은 매질로 전파할 때 임계 각도(critical angle, θ_c) 이상에서 전반사 현상이 관찰되고, 계면에서 약 4배 정도의 증강 현상이 이론적으로 예측된다(그림 5(c)).

SPR 분광기는 이와 동일한 구조에 수십 나노미터 두께의 귀금속(대표적으로 금 또는 은)을 도입한 구조, 즉 Kretschmann configuration을 채택하고 있다(그림 4(b) 및 그림 6). 그림 6에 나타난 바와 같이 실제로는 실험의 수월성을 고려하기 위하여 프리즘과 동일한 광학적 상수를 갖는 평판 유리를 굴절률이 같은 기름(index matching oil)을 이용하여 프리즘에 압착시켜 연속 매체(continuous medium)로 만들고, 평판 유리 표면에 금속과 유리의 접착력을 증

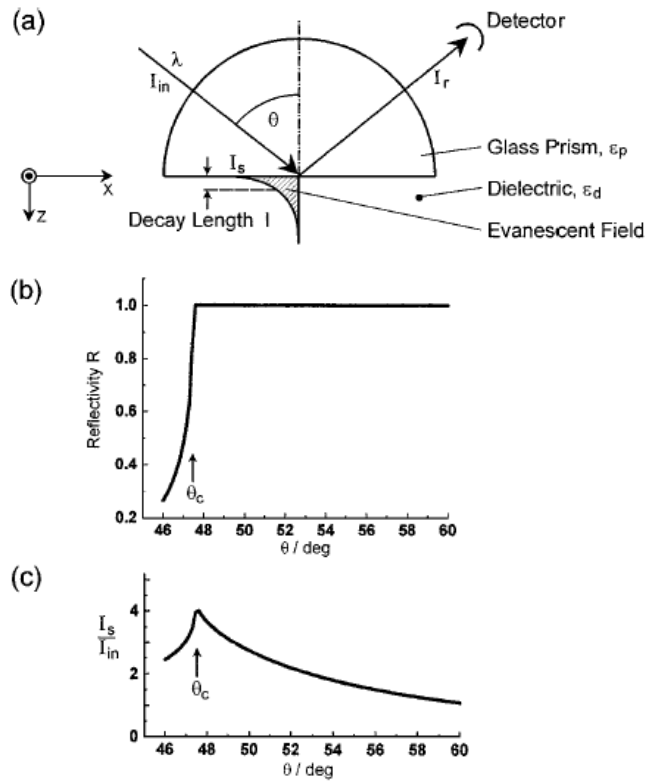


그림 5. (a) 유리 프리즘/유전체 계면에서의 내부 전반사; (b) 입사각(θ)의 함수로 표시된 반사율(R) (참고: θ_c 는 임계 각도); (c) 입사각에 대한 빛의 증강 비율.³

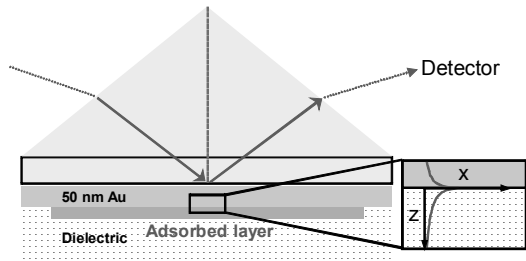


그림 6. SPR 분광기의 핵심 요소인 Kretschmann configuration의 모식도.

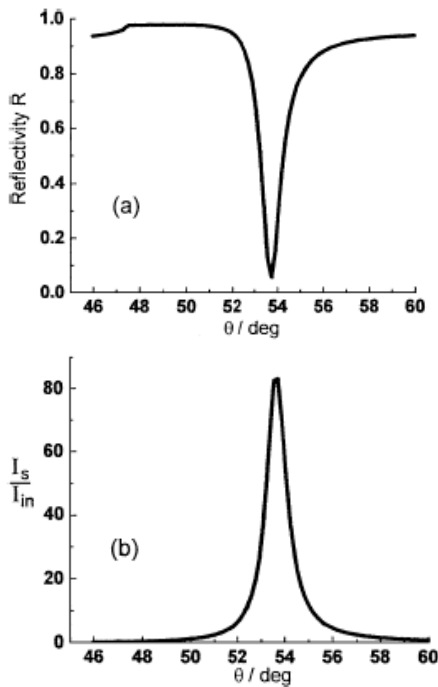


그림 7. (a) 유리/금속/유전체 3층 구조에서 관찰되는 SPR 현상; (b) 계면에서 예측되는 증강 비율.³

진시키는 크롬(Cr) 등을 도입한 후 최종적으로 원하는 두께의 귀금속을 증착하여 기판을 준비하게 된다.

이러한 유리/금속/유전체 구조에서 전술한 바와 같이 빛의 특정 입사각에서 공명 현상이 유도되고 이는 반사율과 입사각 관계 곡선에서 매우 뚜렷한 흡수 피크(peak)로써 확인된다(그림 7(a)). 이 때 피크가 관찰되는 위치를 표면 플라즈몬 공명 각도(SPR angle, θ)라고 한다.³

그림 7(b)에서 보듯이 이러한 구조에서는 유리/유전체 계면에서 관찰되는 증강 정도(그림 5(c))보다 훨씬 큰 폭의 증강 현상이 이론적으로 예측되고 실험적으로 입증되었다. 한편, SPR 각도의 위치는 금속의 종류, 금속의 두께, 유전체의 종류, 유전체의 두께 등에 의하여 결정이 되며 가장 많이 이용되는 금의 경우 약 50 nm 정도의 두께에서 최대의 공명 흡수 피크가 관찰된다. 그림 6에 나타난 바와 같이 금속 표면에 임의의 분자나 물질이 흡착되면 그러한 외부 환경의 변화는 SPR 각도가 오른쪽으로 이동하는 것으로써 반영이 되며(그림 8(a)), 이동하는 정도($\Delta\theta$)는 흡착되는 물질의 두께와 유전 상수(굴절률 또는 광학적 성질)에 의하여 좌우되게 된다. 이러한 원리와 특징으로 인하여 SPR 분광기는 바이오센서 및 나노구조의 분석 등에 광범위하게 사용되고 있다.

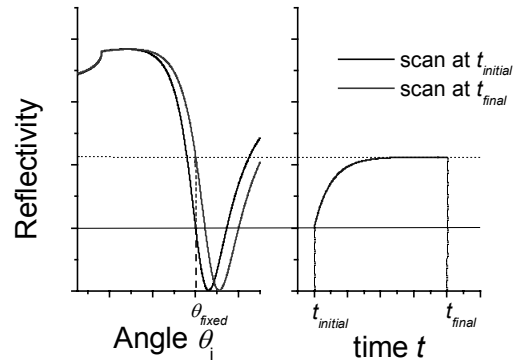


그림 8. 금속 표면에 대한 흡착의 결과 관찰되는 공명 각도의 이동 곡선(왼쪽); 반사율의 시간에 대한 함수로 나타난 흡착되는 물질의 실시간 추적 곡선(오른쪽).

그림 8의 왼쪽과 같이 프리즘을 회전시키며 반사율을 기록하여 공명 각도의 변화를 관찰하는 실험적 기법을 정적 모드(static mode) 또는 각도 스캔 모드(angular scan mode)라고 한다. 한편, 그림 8의 왼쪽에 점선으로 표시된 것과 같이 빛의 입사각을 임의의 각도에 고정하고 반사율을 시간의 함수로 기록하면 흡착 현상을 실시간으로 추적할 수 있다. 반사율 대신에 공명 각도를 실시간으로 측정하는 실험을 수행하기도 한다. 후자의 기법을 동적 모드(kinetic mode) 또는 실시간 스캔 모드(in-situ scan mode)라고 한다. 이러한 실험을 통하여 흡착되는 물질의 두께, 유전 상수, 단위면적당 흡착량, 흡착 상수(binding constant) 및 흡착 기구(mechanism) 등에 대한 정보를 얻을 수 있다. 단, 두께와 유전 상수는 상호 종속 변수(dependent variable)의 관계에 있다.

일반적으로 사용되는 SPR 분광기의 개략도는 그림 9에 나타난 바와 같다.

다른 종류의 분광기와 마찬가지로 광원, 검출기, 편광기 및 프리즘을 미세한 각도로 회전시킬 수 있는 측각계(goniometer) 등의 요소로 구성되어 있다. 분석하고자 하는 대상 물질이 형광 분자인 경우는 동일한 소자를 바탕으로 하고 광전자증폭기(photomultiplier)만 추가로 연결하면 된다. 발색단을 함유하는 분자가 금속 표면에 위치하는 경우 관찰되는 복잡한 표면 플라즈몬 형광 공명(surface plasmon fluorescence resonance, SPFR) 거동과 표면 플라즈몬 형광 분광학(SPFS)에 대해서는 다음 기회에 자세히 고찰하기로 한다. 그림 8의 오른쪽과 같이 흡착 거동을 실시간으로 추적하는 실험을 수행하기 위하여 그림 10과 같이 밀폐된 흐름 셀(closed flow cell)을 고안하여 금속 표면 쪽에 부착하여 사용한다.

3. 광 도파관 분광학(Optical Waveguide Spectroscopy)

그림 6에서 만약 유전체 층의 두께를 증가시키면(가령, 고분자의 경우 약 200 nm 이상) 그림 11에서 볼 수 있듯이 SPR 피크 이외에 새로운 유도 광파(guide optical wave)가 관찰된다.³ 이 때 유전체 층은 평판 도파관(planar waveguide)으로서 역할을 수행하게 되며, 내부에 형성되는 다양한 장(field)의 매듭(node) 수에 따라 순서(order, m)가 지정된 광학 모드(mode)들을 명명하게 된다.

이러한 현상은 빛이 제한된 차원(dimension)을 갖는 투명한 매

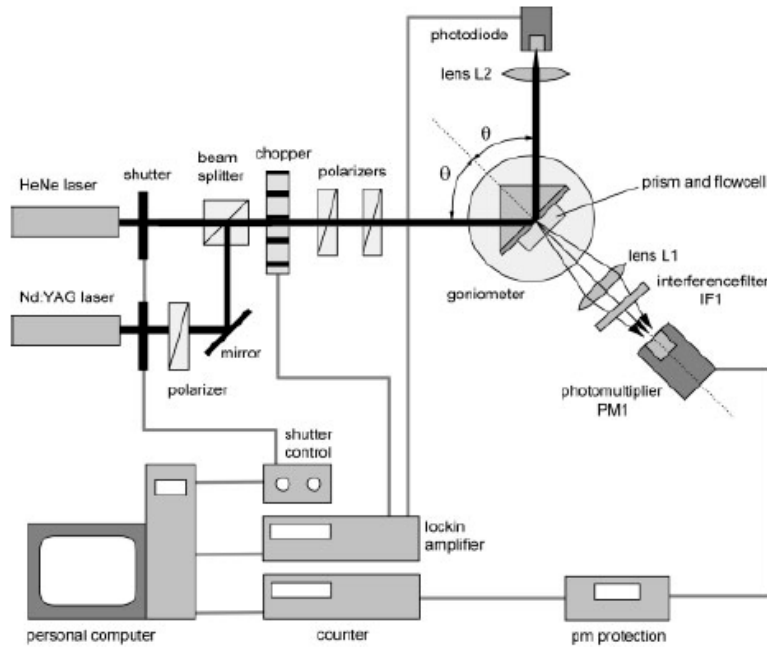


그림 9. SPR 분광기 및 SPR 형광 분광기(SPFS)의 모식도.⁴

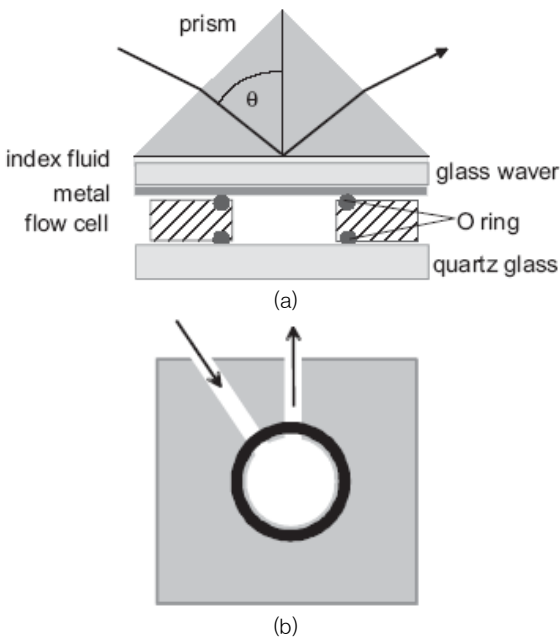


그림 10. 밀폐된 유체 흐름 셀의 측면도 (a) 및 평면도(b).⁴

체에서 전파 또는 유도되는 경우의 특별한 예라고 할 수 있으며, 맥스웰 이론(Maxwell's theory)에 의하여 예측되고 해석이 가능하다. 관찰되는 유도 광파의 수와 위치는 SPR 분광학의 경우와 마찬가지로 유전체의 두께와 광학적 성질에 의하여 결정된다. 유도 광파를 관찰함으로써 분석을 수행하는 학문을 광 도파관 분광학(optical waveguide spectroscopy, OWS)이라고 부른다. 특기할 점은 SPR 분광학의 경우와 달리 p- 또는 s-편광 빛을 사용할 수 있으며 유전체의 두께와 광학 상수를 독립적으로 계산할 수 있다는 것이다.

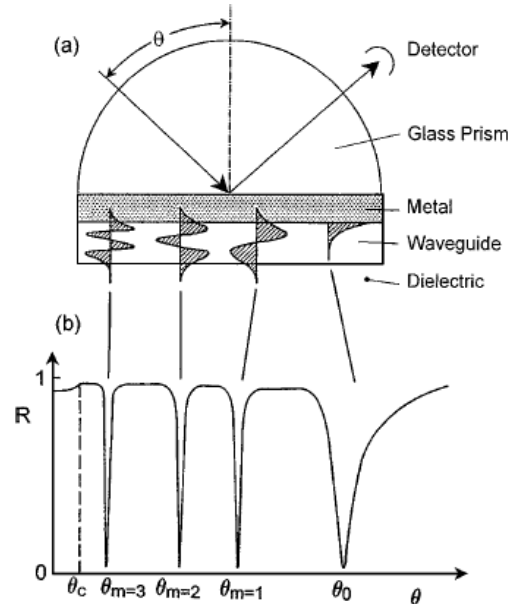


그림 11. Guided optical mode 발생의 개념도.³

4. 표면 플라스몬 공명 분광기를 이용한 분석에

최종적으로 SPR 및 OWS 분광기를 이용하여 분석을 수행하는 응용예를 다루고 본 고찰을 마치고자 한다. 먼저 SPR 분광기를 이용한 분석의 간단한 예로써 Layer-by-Layer 자기조립(self-assembly) 기법을 이용하여 덴드리머(dendrimer) 다층막을 제조하는 공정을 고려한다.

그림 12는 각각 표면에 양전하(붉은색)와 음전하(푸른색)를 갖는 구형의 poly(phenylene) 덴드리머를 건축용 블록(building block)으로 채택하고 정전기적 인력에 의한 layer-by-layer 자기조립

원리에 의하여 다층막을 제조한 박막의 모식도이다. 금 기판에 전하를 부여하기 위하여 음전하를 띠는 3-mercaptopropionic acid (3-MPA) 단일층(monolayer)을 흡착시킨 후, 양전하를 갖는 덴드리머부터 시작하여 교대로 쌓아올리게 된다. **그림 13(a)**는 공명각의 변화를 시간의 함수로 실시간 기록함으로써 개개의 층이 흡착되는 과정을 추적한 결과이다. 왼쪽 첫 번째 곡선은 3-MPA 층이 흡착되는 과정이며 회색과 검정색 곡선은 각각 양전하와 음전하를 띠는 덴드리머 층의 흡착 곡선이다. 그림에서 볼 수 있듯이 각 층은 매우 규칙적으로 흡착되고 있음을 확인할 수 있다. 참고로 화살표로 표시된 부분은 각 층이 흡착되어 평형에 도달한 후 순수한 용매(본 실험의 경우 H₂O)로 세정하는 시작점을 나타내며 물리적으로 흡착된 분자들이 탈착(desorption)됨에 따라서 공명각(θ)이 약간 감소하는 것을 관찰할 수 있다.¹⁵

그림 13(b)는 실시간 동적 실험에서 각 층이 흡착된 후 프리즘을 회전시키면서 반사율을 각도의 함수로 측정된 결과이다. 전체적인 경향에서 보듯이 각 층이 흡착됨에 따라 공명각이 매우 규칙적으로 오른쪽으로 이동함을 확인할 수 있다. 이러한 과정을 거쳐 얻은 정

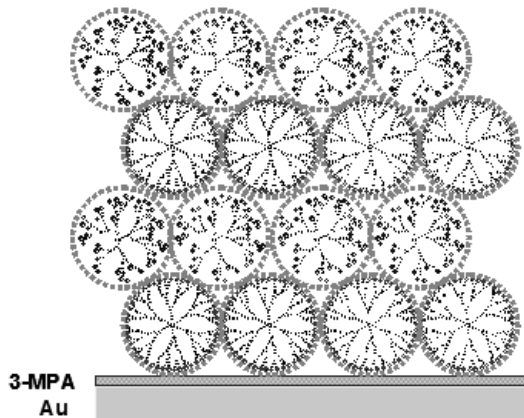


그림 12. Layer-by-Layer 자기조립 기법에 의하여 제조된 덴드리머 다층막의 모식도(3-MPA: 3-mercaptopropionic acid).

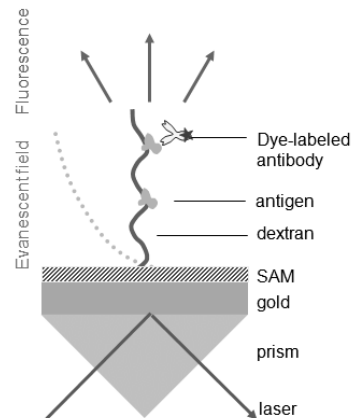
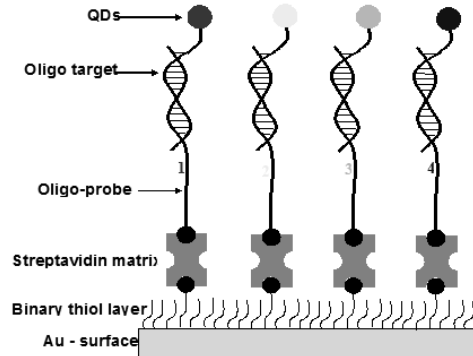
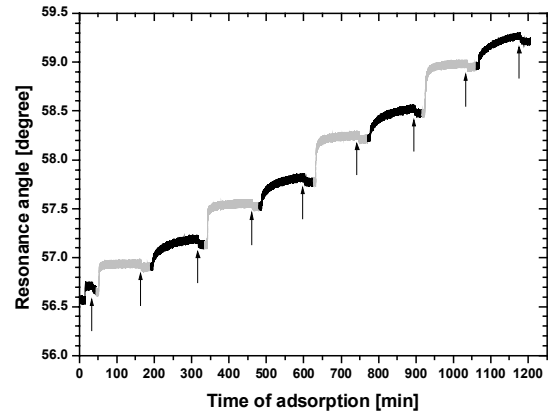


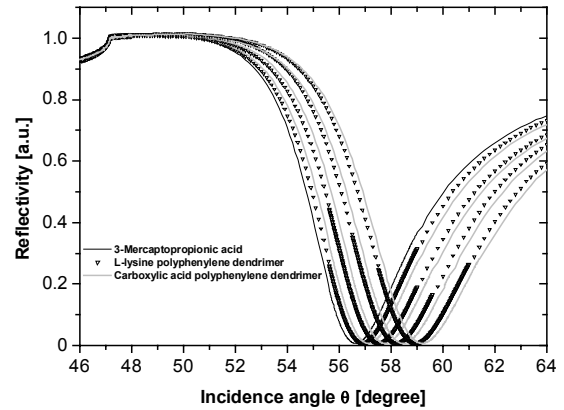
그림 14. SPR 분광기를 이용하여 분석 가능한 다양한 바이오 센싱 결합 모델들의 모식도.

적 실험 곡선을 Fresnel algorithm에 의하여 모사(simulation)한 곡선과 맞추므로써 덴드리머 각 층의 두께는 평균 ~2 nm 정도임을 알 수 있었다.

한편, SPR 분광기를 이용한 분석은 **그림 14**에 나타낸 바와 같



(a)



(b)

그림 13. SPR 분광기를 이용하여 poly(phenylene) 덴드리머 다층막 형성 과정을 추적한 실시간 동적 모드 곡선 (a)와 정적 스캔 모드 곡선 (b).¹⁵

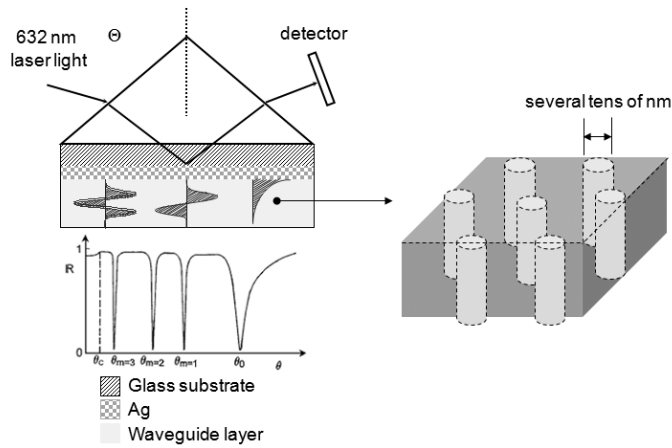


그림 15. Kretschmann configuration의 금속 표면에 PMMA 나노 도메인의 배향이 수직으로 정렬된 PS-*b*-PMMA 박막이 도입된 소자의 모식도.

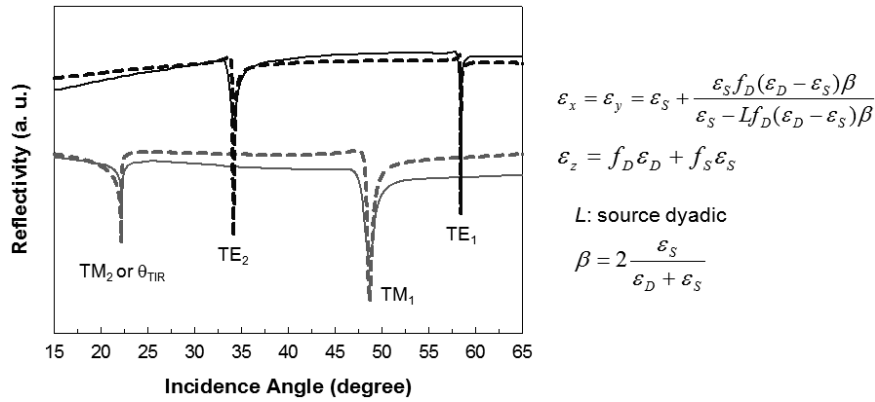


그림 16. PS-*b*-PMMA 광도파관 박막의 guided optical mode 곡선.

은 다양한 결합(binding) 모델에 광범위하게 응용되고 있다. 세부적인 내용은 다음 기회에 다루기로 하고 간단한 참고 문헌들을 소개하는 것으로 대신하고자 한다.^{3,4,16-20}

OWS 분광기를 이용한 광센싱 분야에 대해서 최근 자기조립 블록공중합체 박막의 나노구조를 분석한 사례를 소개한다.²¹⁻²³ 우선 분석을 위하여 나노 도메인의 배향이 기판에 대하여 수직으로 정렬된 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트(polystyrene-*b*-poly-methyl methacrylate, PS-*b*-PMMA) 이중블록공중합체 박막을 Kretschmann configuration에 접목시킨 소자의 모식도를 그림 15에 나타내었다. PS와 PMMA에 대하여 에너지적으로 중성인 랜덤 공중합체를 은(Ag) 표면에 도입하는 과정은 다소 복잡하며 해당 논문을 참고하기 바란다.²¹ 그림 15와 같은 견본을 제조한 후 OWS 실험을 수행하여 블록공중합체 층으로부터 얻은 guided optical mode는 그림 16과 같다.

결과의 실선 곡선은 p-편광 및 s-편광 입사광을 사용한 경우 관찰된 특징적인 transverse magnetic(TM) 모드와 transverse electric(TE) 모드이다. 한편 그림의 오른쪽에 표시된 수식들을 이용한 유효 매체 이론(effective medium theory)으로부터 예측된 guided optical mode는 점선으로 표시된 곡선들이다. 실제 실험 결과와 예측치를 맞추므로써 해당 블록공중합체 층의 두께는 약 464.5 nm이고, 3축 방향의 유전 상수는 $\{\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z\} = \{2.402, 2.402, 2.410\}$ 임을 알 수 있었다. 이 외에도 블록공중합체 관련 학계에서

널리 적용되는 기법과 이슈들(가령 자외선 조사에 의한 PMMA의 선택적 제거와 기공 생성; 기공 내부에 액체 주입에 의한 전체 층의 유전 상수의 변화; 선택적 팽윤 후 열처리에 따른 내부 구조의 변화; 나노입자가 선택적인 도메인에 함유된 하이브리드 박막의 물성 등)에 대하여 OWS 실험을 수행한 결과 기존의 현미경법, 광산란법, X선 산란법 등의 기법으로 알아낼 수 없는 정보를 도출할 수 있었다.²¹⁻²³

참고문헌

1. H. Raether, *Springer Tracts in Modern Physics*, Springer Verlag, Berlin, Vol. 111, 1988.
2. E. Burstein, W. P. Chen, Y. J. Chen, and A. Harstein, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 1004 (1972).
3. W. Knoll, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **49**, 569 (1998).
4. T. Neumann, M.-L. Johansson, D. Kambhampati, and W. Knoll, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 575 (2002).
5. Y. Xia and N. J. Halas, *MRS Bulletin*, **30**, 338 (2005).
6. E. Hutter and J. H. Fendler, *Adv. Mater.*, **16**, 1685 (2004).
7. A. Moores and F. Goettmann, *New J. Chem.*, **30**, 1121 (2006).
8. C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. X. Gao, L. F. Gou, S. E. Hunyadi, and T. Li, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13857 (2005).

9. M. M. Miller and A. A. Lazarides, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21556 (2005).
10. C. Noguez, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 3806 (2007).
11. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 668 (2003).
12. S. Eustis and M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 209 (2006).
13. N. L. Rosi and C. A. Mirkin, *Chem. Rev.*, **105**, 1547 (2005).
14. P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, *Plasmonics*, **2**, 107 (2007).
15. D. H. Kim, J. L. Hernandez-Lopez, J. Liu, G. Mihov, R. E. Bauer, D. Grebel-Kohler, M. Klapper, K. Muellen, T. Weil, S. Mittler, and W. Knoll, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 52 (2005).
16. J. Homola, *Chem. Rev.*, **108**, 462 (2008).
17. J. Hottin, J. Moreau, G. Roger, J. Spadavecchia, M.-C. Millot, M. Goossens, and M. Canva, *Plasmonics*, **2**, 201 (2007).
18. K. Tamada, F. Nakamura, M. Ito, X. Li, and A. Bada, *Plasmonics*, **2**, 185 (2007).
19. P. Schuck, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **26**, 541 (1997).
20. X. D. Hoa, A. G. Kirk, and M. Tabrizian, *Biosens. Bioelectron.*, **23**, 151 (2007).
21. D. H. Kim, K. H. A. Lau, J. W. F. Robertson, O.-J. Lee, U. Jeong, J. I. Lee, C. J. Hawker, T. P. Russell, J. K. Kim, and W. Knoll, *Adv. Mater.*, **17**, 2442 (2005).
22. D. H. Kim, K. H. A. Lau, W. Joo, J. Peng, U. Jeong, C. J. Hawker, J. K. Kim, T. P. Russell, and W. Knoll, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15381 (2006).
23. K. H. A. Lau, D. H. Kim, and W. Knoll, *Macromol. Res.*, **15**, 211 (2007).