

나노 구조를 이용한 국소플라즈몬 현상과 응용

Localized Plasmon Phenomenon Using Nanostructures and Its Applications

강태영¹ · 송혜린¹ · 김규정^{1,2} | Tae Young Kang · Hyerin Song · Kyujung Kim

¹Department of Cogno-mechatronics Engineering, Pusan National University, Jangjeon 2-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

²Department of Opto-mechatronics Engineering, Pusan National University, Jangjeon 2-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea
E-mail: k.kim@pusan.ac.kr

1. 서론

형형색색의 빛깔을 띠는 유리 세공품들은 과거에서도 현대에서도 그 빛깔과 조형으로 인해 큰 사랑을 받아 왔다. 그 중 가장 오래도록 관심을 끌어왔던 것은 단연 중세시대의 교회나 대성당에서 찾아볼 수 있는 스테인드글라스일 것이다. 그림 1a는 13세기 중엽에 제작된 파리 노트르담 대성당의 고딕양식 장미형 스테인드글라스이다. 이 색유리들은 규석분, 장식, 석회석, 아비산, 안티몬, 산화크롬, 산화니켈, 형석 등의 11가지 이상의 금속산화물질의 혼합체를 고온에서 구워 제작하게 되는데, 색감을 내기 위해 유리의 제작과정 중 금이나 니켈과 같은 금속을 첨가한다. 이러한 유리가공기술은 17세기 후반부터 쇠퇴하여 한동안 전수되지 못해 빛을 보지 못하였지만 19세기 예술운동을 계기로 재발견되어 현대에 이르러서도 명맥을 유지하고 있다.

중세의 스테인드글라스를 보며 아름다움을 느끼다가도 금을 첨가했다는 사실을 알게 되면 신비스러움을 더 하게 된다. 때문에 사람들은 색유리를 보며 금색을 띄지 않는 이유에 대하여 궁금해 했지만 알지 못하였다. 하지만 1925년 오스트리아의 Richard Adolf Zsigmondy(1865~1929)(그림 1b)에 의해 신비스러운 색유리에 대한 비밀이 밝혀지게 된다. 그는 나노 크기의 금이 콜로이드 상으로 존재할 때 빛을 받으면 금색이 아닌 다른 색을 나타내게 되는 현상이 일어난다는 것을 증명하였다. 이 증명으로 노벨 화학상을 수상하여 콜로이드 화학분야의 발전에 기여한 공로를 인정받았다.

합성기술 및 전자현미경의 발달로 금뿐만 아니라 다른 금속들도 나노 입자로 제작하는 것이 용이해지고, 분 석기술의 진보로 인해 여러 금속 나노 입자들이 다양하고 독특한 광학적 특성을 가지는 것이 밝혀져 왔다. 기하

Author



강태영

2015

부산대학교 나노융합공학과 (학사)
2015-현재 부산대학교 인지메카트로닉스 공학과 (석사과정)



송혜린

2014

부산대학교 나노메디컬공학과 (학사)
2014-현재 부산대학교 인지메카트로닉스 공학과 (석사과정)



김규정

2006

연세대학교 전기전자공학과 (학사)
2012 연세대학교 나노메디컬협동과정 (박사)
2012-현재 부산대학교 인지메카트로닉스공학과/광메카트로닉스공학과 조교수

학적 구조에 따라 금속 나노 구조체는 광학적 특성이 변화하게 되는데, 이는 국소 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR) 현상에 기인한다. 최근에는 유리제작에만 특정 플라즈몬 성질의 나노 입자를 사용하는 것이 아니라 센서, 이미징, 촉매 등의 다양한 기술에 응용되어 산업분야의 기반으로 폭넓게 활용되고 있다.

앞서 언급한 바와 같이 기하학적 구조제어를 통해 LSPR 현상을 조절하여 나노 입자의 광학적 성질을 조절하기도 하지만, 나노리소그래피 기술의 발달로 금속 박막 위에 나노 구조를 제작한 기판에 의한 LSPR현상을 조절하는 것이 가능하다고 보고되어왔다. 나노 구조 기판은 다양한 방법을 사용하여 제작이 가능하다. 리소그래피 방식들은 나노 입자의 제조 방식과는 다른 top-down 방식의 나노 구조체 제작법이다. 대표적으로 포토 리소그래피 방법과 전자빔 리소그래피 방법을 들 수 있다. 두 방식들은 유기화합물을 이용하여 새길 모양을 미리 새긴 뒤 금속 증착이나 식각을 통해 원하는 나노 구조를 제작할 수 있다. 다양한 모양으로 제작된 나노 구조들은 구조에 따라 각각의 독특한 LSPR현상으로 인해 상이한 광학적 특성을 가진다.

본 특집에서는 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR) 및 LSPR현상의 기본적인 특성에 대해 간단히 설명하고, 나노 구조의 기하학적 구조제어에 따라 LSPR현상이 어떻게 변화하고 응용될 수 있는지에 대하여 중점적으로 기술하고자 한다.

2. 본론

2.1 SPR과 LSPR의 특성 및 나노 구조에 의한 조절

표면 플라즈몬(surface plasmon, SP)현상은 전도성 금속

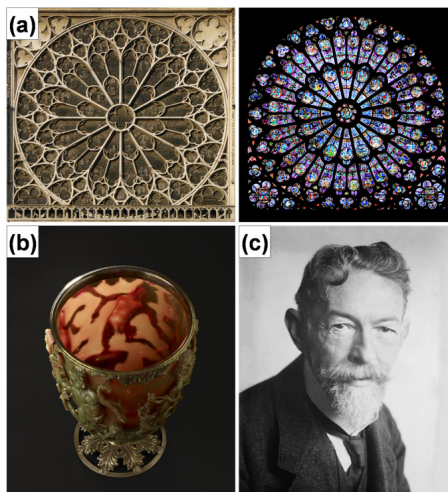


그림 1. (a) 파리 노트르담 대성당 동쪽에 위치한 장미창, 건물 밖에서 보았을 때(좌), 안에서 보았을 때(우).¹ (b) 리커르거스 컵.² (c) Richard Adolf Zsigmondy(1865~1929).³

물질이 유전체와 계면을 형성할 때, 인가된 전기장에 의해 금속 박막 표면의 전자들이 집단적으로 진동하는 현상을 말하며 표면 플라즈몬 파가 형성되어 금속과 유전체의 경계면을 따라 일정한 주기를 가지고 진행한다. 외부에서 인가한 전기장은 상이한 유전함수를 가지는 두 매질의 경계면에서 전기장 수직성분의 불연속성을 일으키며 표면전하를 유도하므로 수평(TM) 편광된 전자기파에 의해 SPR 현상이 주로 일어난다. TM 편광의 입사파는 금속 박막에서 전반사하고 미약하게 투과한 소산파는 경계면에서 박막 속으로 지수 함수적으로 감소한다. 하지만 특정한 입사각이나 파장에 의해 소산파와 표면 플라즈몬파의 위상이 일치하면 공명 현상이 일어나며 입사파의 에너지가 금속 박막에 흡수되어 반사파의 세기가 감소하며 이 현상을 SPR현상이라 한다(그림 2a).

금을 나노 수준의 입자 또는 선형태로 제조하면 일반적인 금의 노란색이 아닌 적색을 띠는 것을 볼 수 있으며 독특한 물리적 성질이 발현되는 것을 볼 수 있다. 나노 구조체의 크기가 입사파의 파장보다 매우 작을 때, 박막일 때와는 달리 플라즈몬이 이동하지 않으며 구조체 내에서 전자의 집단적 진동이 일어난다. 이 진동의 주기는 Bulk형태에서 발현되는 주기와 달리 우리 눈에 다른 색으로 관찰되며 나노 구조체의 크기, 모양 등에 따라 주기는 다양하게 변한다. 이를 LSPR현상이라 정의하고 SPR현상과 구분한다(그림 2b).

나노리소그래피 기술과 나노 입자 합성기술, 전자현미경 기술, 등의 발전은 LSPR현상이 일어날 수 있을 만큼 충분히 작은 나노 구조를 제작할 수 있게 하는 필수적인 요소가 되었다. 최근에는 패브리케이션 기술의 꾸준한 발달로 인해 14 nm의 선폭을 가지는 중앙 처리 장치도 출시되고 있을 정도이다.^{4,5} 나노 구조체를 제작하는 방법이 쉬워지는 만큼 나노 구조를 금속 박막 위에 제작하여 LSPR현상이 조절 가능하다. 나노리소그래피 방법을 이용하여 나노 구조를 제작할 경

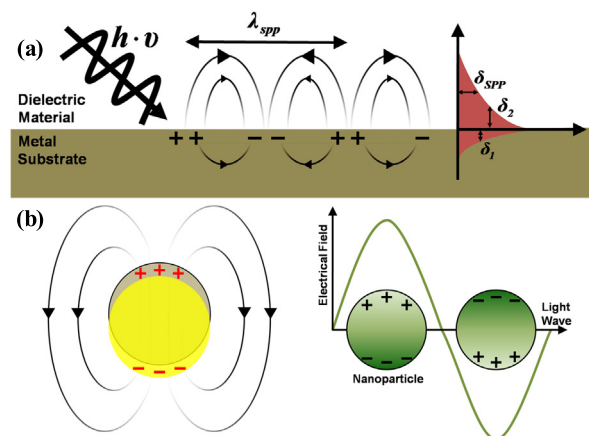


그림 2. (a) 금속 박막에서의 SP 진행파의 양상, 표면에서 멀어질수록 지수함수적으로 감소한다. (b) 금속 나노 입자에서의 LSPR현상, 입사파의 파장보다 입자의 크기가 작을 때 발생한다.

우에는 보통 다각형의 기둥 구조, 나노 선 구조, 홀 구조 등의 구조의 기울기가 급격히 변하는 구조를 제작한다(그림 3a). 이러한 구조의 경우, 입사파에 의해 여기된 전자가 각진 모서리에 국소화되기도 하며 박막의 플라즈몬 진행파가 급격히 변화하는 구조에 흡수, 산란되며 구조의 모서리에 강한 전자기장을 형성하며 이를 hot-spot이라 정의한다(그림 3b).

다양한 나노 구조를 이용하여 LSPR현상의 간섭, 보강을 일으켜 hot-spot을 강화하기도 하며(그림 4a), 이로 인해 더 넓은 감지 범위를 가져 민감도가 증가하기도 한다(그림 4b).

2.2 나노 구조 기판을 이용한 LSPR현상 조절과 응용

SPR현상은 바이오, 환경, 의학 등의 분야에서 이용되고 있으며 주로 생체분자의 검출에 있어 단순화 또는 이미징 등의 원리로서 필수적이다. 이후, 나노 구조의 제작이 용이해짐에 따라 LSPR현상은 SPR현상의 한계를 뛰어넘을 수 있는 방식으로 대두하여 연구, 개발이 이뤄지고 있다. 예를 들어, 충분히 가까운 나노 구조의 사이에서 발생하는 강한 전자기장인 hot-spot현상을 이용하여 전반사 형광 현미경의 해상도를 증가시키는 연구가 보고되었으며, 같은 방식으로 고감도의 센서도 개발되고 있다.

2.2.1 센서

SPR현상이 일어나는 공명각 또는 흡수 파장은 금속 박막 표면의 유전체 질량과 구조 변화에 따른 유효 굴절률의 변화에 따라 달라진다. 따라서 박막 표면 층의 화학적 변화를 통해 여러 생체 분자들 사이의 선택적 결합이나 분리와 같은 상호작용을 공명각이나 흡수 파장의 변화로 감지할 수 있다. 이러한 기술은 1983년 Bo Liedber에 의해 가스 센서로서의

연구가 보고된 만큼⁶ 이미 오래 전부터 연구되어 왔지만 나노 수준의 과학으로 나아갈수록 미약한 농도의 생체분자를 측정하기에는 민감도에 한계에 도달했다. LSPR현상은 이러한 한계를 극복하기에 충분한 해결책이 되어 현재까지도 연구가 계속되고 있으며 다양한 나노 구조를 통해 고감도의 센서들이 개발되고 있다. 예를 들면, 노스웨스턴 대학의 Van Duyne 교수 연구 그룹에서는 나노 입자를 이용한 나노리소그래피 방법으로 삼각형의 은 나노 어레이를 제작하여 고감도 DNA 센싱에 응용하였고,⁷⁻¹¹ 최근에는 가스를 센싱하기도 하였다.¹² 조지아 공과대학의 Mostafa El-Sayed 교수 연구 그룹에서는 가깝게 형성된 한 쌍의 은 나노디스크 사이의 hot-spot을 이용한 센서를 개발하였으며, 마이크로 수준의 금 패턴에서 형성된 LSPR 현상과 금 나노 입자의 특정 파장에서 발생하는 광학적 성질을 융합하여 새로운 고감도 분석 방법을 개발하여 DNA 검출에 응용하였다.^{13,14} 최근에는 은 나노 큐브를 합성하여 패턴이 새겨진 기판 위에 정밀하게 배열하여 센싱하는 방법을 개발하였다.¹⁵ CIC nanoGUNE의 Paolo Vavassori 교수 연구 그룹에서는 강자성의 물질로 나노 패턴을 새긴 기판을 제작하여 입사된 전자기파가 강자성 물질과 상호작용하여 위상이 변화하는 것을 LSPR현상과 함께 측정하여 민감도를 향상시켰다.¹⁶

2.2.2 이미징 기법

SPR현상을 이용한 이미징은 센서와는 달리 공명각이나 공명파장을 측정하지 않고 기판에 전반사된 빛을 전하 결합소자(charge-coupled device, CCD) 카메라를 통해 이미지를 받아들이며 분석하는 방식이다. 예를 들면, 홀 구조의 어레이가 새겨진 나노 구조 기판이 있다고 할 때, 각각의 홀에 각기 다른 반응물을 접착하여 넓은 파장 영역의 전자기파를 입

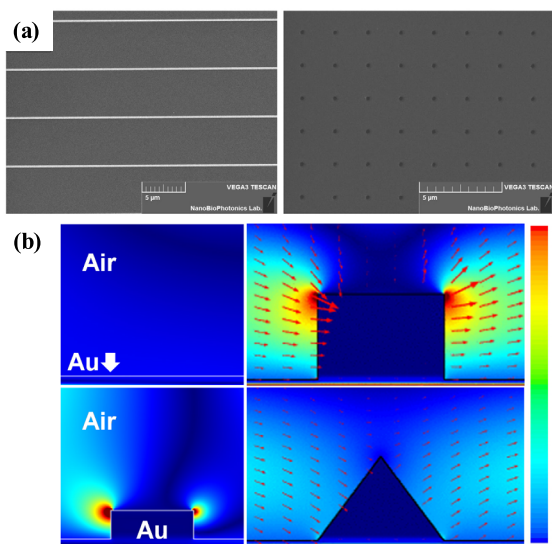


그림 3. (a) 전자빔 리소그래피로 제작된 나노와이어 구조(좌), 홀 구조(우). (b) 다각형 나노 구조의 LSPR현상 및 전계이동(우).

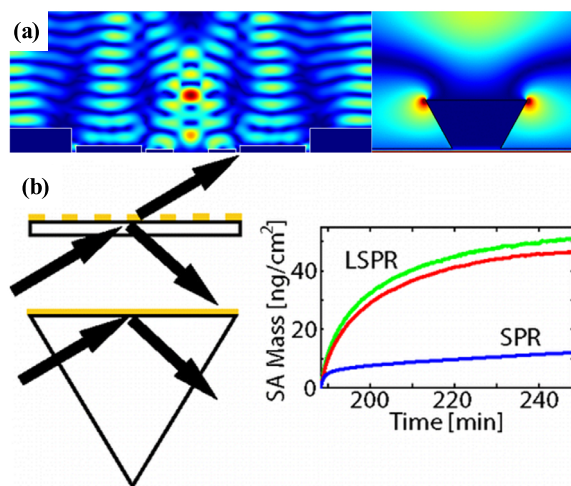


그림 4. (a) 다양한 모양의 나노 구조, (b) LSPR센서의 간략한 모식도(좌)와 LSPR센서가 단위 시간당 더 많은 양의 분자를 측정함을 보여주는 그래프(우).¹⁷

사한다. 측정하고자 하는 생체 분자 혼합물을 기관 위에 떨어 뜨리면 각각의 홀 안의 반응물과 상호작용하는 물질에 의해 홀 부분의 유효 굴절률이 변화하여 색이 변화하게 된다. 이러한 특징으로 인해 실시간 측정이 가능하며 동시에 많은 물질을 측정할 수 있어 신약 개발이나 프로테오믹스에 많이 이용되고 있다(그림 5).

생물학 분야에서 세포 및 조직을 연구할 때 가장 많이 쓰이는 방법은 형광 물질을 이용하여 관찰하고자 하는 대상을 표지한 뒤 형광신호를 관찰하는 것이다. 하지만 이러한 방식은 형광을 밝히는 빛이 가시광이기 때문에 나노 수준의 미세한 구조를 볼 수 없다는 단점이 있다. 단점을 해결하기 위해 전자현미경이나 원자현미경 등의 방법이 있지만 시료준비가 까다롭고 제한적인 사용 범위 때문에 형광현미경만큼 쓰이지 않는다. 최근에는 초고해상도의 형광 현미경인 유도 방출 현미경(STED),¹⁸ STORM/PALM¹⁹⁻²¹ 등의 새로운 방법이 개발되었다. 이 중에서도 전반사 형광(TIRF) 현미경은 전반사되는 입사광에서 비롯한 소산파를 이용하여 형광 물질을

발현시킨다. 소산파는 보통 100 nm 내외의 범위에서 존재하게 되는데, 나노 구조를 통해 LSPR현상을 이용하면 구조에 따라 이론적으로는 최대 10 nm 내외의 범위에서의 형광 물질만을 발현시킬 수 있다(그림 6a). 나노 구조를 통해 전반사 형광 현미경의 해상도를 증가시키고, 이를 이용하여 다양한 생물학적 현상을 최절한계 이하의 해상도로 이미징 한 연구 결과를 보고하였다(그림 6b).²²⁻²⁶

3. 결론

기존의 SPR현상을 이용한 다양한 센서나 이미징 방법이 실용화 단계까지 이르렀지만 센서의 민감도나 이미징의 해상도 측면에서는 분자단위 검출에 있어서 한계가 있다. 이 한계를 뛰어넘을 수 있는 접근중에 하나인 나노구조를 이용한 LSPR방법은 나노 구조의 제작 방법, 모양, 구조 간격 등에 의해 다양한 잠재성을 가지고 있다. 특히, hot-spot의 세기와 크기를 임의로 조절이 가능 할 경우 생물학적 측면에서 분자단위 측정에 다방면으로 이용될 것이다. 본 총설에서는 기관 위의 나노 구조에 의해 변화하는 플라즈몬 성질을 이용하여 기존의 실험법을 향상시키는 몇몇 연구 결과를 소개했고 이러한 연구들은 지금도 현재 활발하게 추가로 연구 중이다. 나노구조 기반의 플라즈몬 연구는 향후 초고해상도 영상기법이나 광학적인 트래핑 혹은 국소 범위의 자극 반응 등의 연구에 보다 심도있게 연구될 것이며 나노 구조 제작을 위한 리소그래피 방법의 발전과 더불어 그 성공 가능성 또한 매우 높다고 예상된다.

참고문헌

1. <http://www.notredamedeparis.fr/>
2. <http://www.britishmuseum.org/>
3. pl.wikipedia.org/wiki/Richard_Zsigmondy
4. S. Yasin, D. G. Hasko, and H. Ahmed, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 18 (2001).
5. M. D. Austin, H. Ge, W. Wu, M. Li, Z. Yu, D. Wasserman, S. A. Lyon, and S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 26 (2004).
6. B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lundstrom, *Sensor Actuator*, **4**, 299 (1983).
7. A. J. Haes and R. P. Van Duyne, *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**, 920 (2004).
8. A. J. Haes and R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10596 (2002).
9. J. C. Riboh, A. J. Haes, A. D. McFarland, C. R. Yonzon, and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 1772 (2003).
10. A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 109 (2004).
11. A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 6961 (2004).

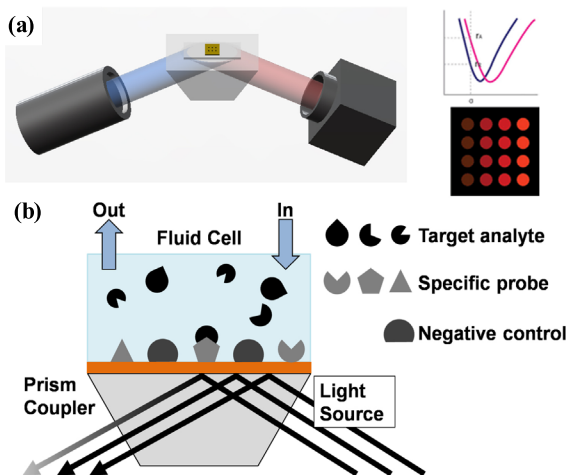


그림 5. (a) 홀 구조 어레이를 이용한 LSPR 이미징 시스템 개요와 결과 예시와 (b) 작동 원리.

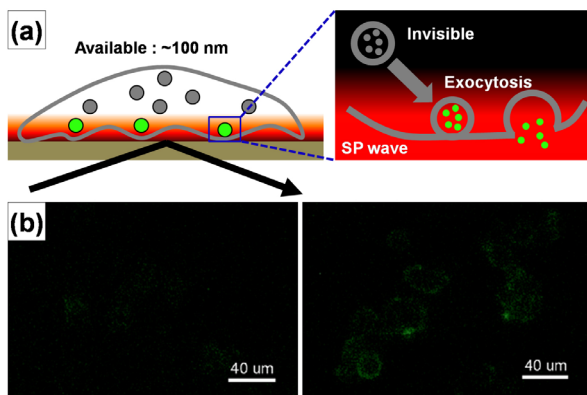


그림 6. (a) 전반사 형광 현미경의 측정 원리. (b) 일반 전반사 형광 현미경 측정사진(좌)과 나노 선 구조 적용 시 향상된 해상도의 측정사진(우).³¹

12. L. Kreno, J. T. Hupp, and R. P. V. Duyne, *Anal. Chem.*, **82**, 8042 (2010).
13. M. Maillard, M.-P. Pileni, S. Link, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 5230 (2004).
14. P. K. Jain, W. Qian, and M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2426 (2006).
15. T. König, R. Kodyath, Z. A. Combs, M. A. Mahmoud, M. A. El-Sayed, and V. V. Tsukruk, *Part. Part. Syst. Char.*, **31**, 274 (2014).
16. N. Maccaferri, K. E. Gregorczyk, T.V.A.G. De Oliveira, M. Kataja, S. van Dijken, Z. Pirzadeh, A. Dmitriev, J. Akerman, M. Knez, and P. Vavassori, *Nat. Commun.*, **6**, 6150 (2015).
17. M. Svedendahl, S. Chen, A. Dmitriev and M. Käll, *Nano Lett.*, **9**, 4428 (2009).
18. S. W. Hell and J. Wichmann, *Opt. Lett.*, **19**, 780 (1994).
19. M. J. Rust, M. Bates, and X. W. Zhuang, *Nat. Methods*, **3**, 793 (2006).
20. E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, and H. F. Hess, *Science*, **313**, 1642 (2006).
21. S. T. Hess, T. P. K. Girirajan, and M. D. Mason, *Biophys. J.*, **91**, 4258 (2006).
22. K. Kim, E.-J. Cho, Y.-M. Huh, and D. Kim, *Opt. Lett.*, **32**, 3062 (2007).
23. K. Kim, D. J. Kim, E.-J. Cho, J.-S. Suh, Y.-M. Huh, and D. Kim, *Nanotechnology*, **20**, 015202 (2009).
24. K. Kim, Y. Oh, K. Ma, E. Sim, and D. Kim, *Opt. Lett.*, **34**, 3905 (2009).
25. K. Kim, J.-W. Choi, K. Ma, R. Lee, K.-H. Yoo, C.-O. Yun, and D. Kim, *Small*, **6**, 1293 (2010).
26. K. Kim, Y. Oh, W. Lee, and D. Kim, *Opt. Lett.*, **35**, 3501 (2010).