

논문 98-7-4-07

표면 플라즈몬 공명형 자당 센서의 제작

엄년식*, 이수미*, 함성호**, 고헌락**, 이승하***, 강신원**

The Construction of the SPR (Surface Plasmon Resonance) Sucrose Sensor

N. S. Um*, S. M. Lee*, S. H. Hahm**, K. N. Koh**, S. H. Lee***, and S. W. Kang**

요 약

수용액에서 자당의 농도 변화를 감지하기 위한 센서개발을 목적으로 하여, 금박막을 센서칩으로 사용한 SPR (surface plasmon resonance) 센서시스템을 구성하였다. 센서칩 제작시 금박막의 특성조건은 SPR 현상에 매우 큰 영향을 미치므로, 센서 제작의 최적화를 위해 특성을 분석하여 두께 약 545 Å, 표면 평균 거칠기 약 3 Å이 되도록 균일하게 제작하였다. 이렇게 제작된 금박막 센서칩의 공명각은 43.75° 이었으며, 0 ~ 40 wt % 농도의 자당 수용액을 측정할 결과 기존의 알려진 자당 센서에 비해 빠른 응답특성과 선형적인 공명특성을 얻을 수 있었다.

Abstract

A surface plasmon resonance (SPR) sensor system for the determination of sucrose concentration was constructed with a gold thin film sensing chip. The properties of gold thin film are critical factors in exciting surface plasmon resonance phenomena. Therefore in the present paper, the fabrication conditions of gold thin film were investigated to optimize the SPR phenomena. The optimum thickness was obtained as 545 Å with 43.75° resonance angle and good surface roughness limitation, about 3 Å. The linear resonance angle shifts and rapid response were observed from the sucrose concentrations ranged from 0 to 40 wt %.

1. 서 론

식품 공업분야의 발전에 따라 현재 급격하게 증가하고 있는, 첨가 감미료의 양을 빠르고 정확하게 측정하는 기술의 발달이 요구되고 있다. 감미를 나타내는 물질에는 당류와 polyhydric alcohols, 아미노산의 일부,

aromatic amins, aromatic nitrocompounds 등이 있다¹⁾. 이 물질 중 자당은 다른 감미 물질과 달리 수용액 상태에서 온도에 의한 단맛의 변화가 거의 없고 일정한 당도를 가지므로 표준물질로서 많이 사용되어지고 있다. 이러한 자당을 감지하는 방법으로는 High Performance Liquid Chromatography (HPLC) 를 이용하는 방법²⁾, 효소 전극을 이용하는 방법³⁾ 등이 대표적으로 사용되고 있으나, 이 방법들은 높은 정확성을 가지는 반면 측정장비가 고가이고 측정시간이 많이 걸리는 등의 본질적인 단점을 가지고 있다.

본 연구에서는 위와 같은 배경을 가지고 SPR 현상

* 경북대 대학원 센서공학과 (Dept. of Sensor Eng., Graduate School, Kyungpook National Univ.)

** 경북대 센서기술연구소 (Sensor Technology Research Center, Kyungpook National Univ.)

*** 경북대 전자전기공학부 (School of Electronics and Electrical Eng., Kyungpook National Univ.)

<접수일자 : 1998년 4월 21일>

을 이용한 자당 센서에 착안하였다. SPR 센서시스템은 프리즘과 그 위에 금박막이 증착된 커버글라스가 밀착된 간단한 구조로, 시료와 감지부인 금 박막의 유전율 차이를 측정 원리로 이용하므로 감도가 우수하며 측정 시간이 매우 짧고 시료의 전처리가 필요없는 장점등 매우 간편하고 편리한 방법으로 알려져 있다^[4, 5]. SPR 현상의 이러한 장점들을 이용한 자당 감지시스템을 제작하기 위하여 먼저 가장 중요한 감지부인 금박막 제조과정의 최적화 및 표면분석을 통하여 SPR현상의 효율성을 제고한 후 시스템을 구축하고 자당의 농도변화에 대한 반사광의 강도변화를 측정하였다.

II. SPR 이론 및 자당의 감지 원리

표면 플라즈몬을 공명 진동시키는 방법으로는 회절 격자를 이용하는 방법^[6] 광도파로를 이용하는 방법^[7], 그리고 프리즘을 이용하는 방법^[8] 등이 있으며, 이들 방법 중 프리즘법은 효율이 좋고 센서시스템화가 쉬운 장점을 가진다. 이 프리즘법은 프리즘의 빔변에 금이나 은, 알루미늄과 같은 하전입자 방출이 쉬운 금속을 증착시켜, 프리즘에 광을 입사시킬 경우 입사된 광에너지에 의해 증착된 금속 표면 아래에 발생하는 소산파(Evanescent Wave)와 금속 표면에 여기된 플라즈몬이 공명할수 있도록 한것으로 입사각을 변화시킴에 따라 임의의 입사각에서 에바네센트파의 파수 벡터와 플라즈몬의 파수 벡터가 같아져 공명을 일으키는 방법이다. 즉, 그림 1에서 보듯이 입사광이 임계각 θ_c 이상으로 프리즘에 입사될 때 금속 표면에서 플라즈몬이

여기되고, 이 플라즈몬과 에바네센트파가 θ_{SP} 각에서 공명하여 반사도가 급격히 감소하게 된다. 이를 상술하면, 금속과 시료사이의 경계면에서 입사광에 의해 여기된 표면 플라즈몬의 Wave Vector (k_{sp})는

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_{mr} \cdot \epsilon_s}{\epsilon_{mr} + \epsilon_s}} \quad (1)$$

이며, 프리즘에 입사된 입사광의 wave vector k_p 와 에바네센트파의 wave vector k_{ex} 는

$$k_p = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\epsilon_p} \quad (2)$$

$$k_{ex} = k_p \cdot \sin \theta = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\epsilon_p} \cdot \sin \theta \quad (3)$$

이다.

c : 광속

ω : 주파수

ϵ_{mr} : 금속의 실수부 유전율

ϵ_{sr} : 시료의 실수부 유전율

ϵ_p : 프리즘의 유전율

따라서 플라즈몬과 에바네센트파가 공명되는 점 즉,

$$k_{sp} = k_{ex} \quad (4)$$

에서, 식 (1)과 (3)으로부터

$$\theta_{sp} = \sin^{-1} \sqrt{\frac{\epsilon_{mr} \cdot \epsilon_s}{\epsilon_p \cdot (\epsilon_{mr} + \epsilon_s)}} \quad (5)$$

가 성립될 수 있고, 이는 공명각 θ_{sp} 에서 입사광의 대부분의 에너지가 플라즈몬과 공명되어지고 금속 표면을 따라 진행되면서 감쇠되어 결과적으로 입사광의 반사율이 급격히 감소하는 현상을 의미한다. 이 때 공명각 θ_{sp} 는 표면 플라즈몬 공명이 일어나는 각으로 시료의 유전상수의 함수임을 알 수 있다. 따라서 자당 수용액의 농도변화에 따른 유전율변화를 원리로 하여 자당의 농도변화를 감지 할 수 있다.

III. 실험

1. 센서 시스템 구성

본 SPR 센서의 시스템은 그림 2와 같은 구조로 2 mW

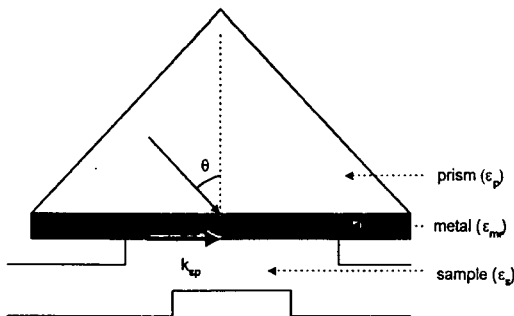


그림 1. 표면 플라즈몬 공명에 대한 Kretschmann 구조의 개략도.

Fig. 1. Kretschmann's configuration for the SPR.

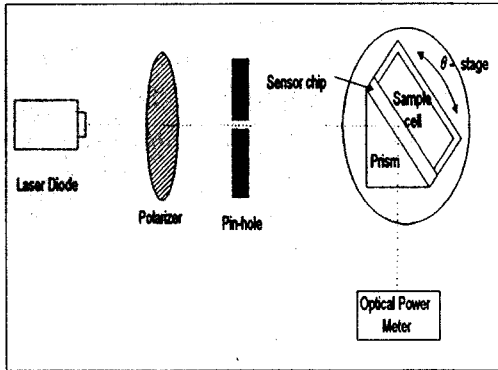


그림 2. SPR 센서 시스템의 개략도.
Fig. 2. Schematic diagram of the SPR sensor system.

의 레이저 다이오드 ($\lambda = 670 \text{ nm}$, IMATRONIC Inc.)를 광원으로 하고, 이 광에 의해 여기되는 전장 성분만을 갖는 플라즈몬과 소산파를 공명 결합시키기 위해 P 편광기 (SURUGA SEIKI) 를 사용하였다. 프리즘의 아래에는 센서칩과 시료충전셀이 Optical jig에 의해 θ -stage (SURUGA SEIKI) 상에 고정되며 반사광 강도 변화 측정용 광 검출기로는 Optical power meter (ADVANTEST, TQ8210) 를 사용하여 센서 시스템을 구축하였다.

2. 센서칩 제조

센서칩은 프리즘 ($n = 1.515$, SIGMA) 과 굴절을 차가 거의 없고 매우 얇은 커버글라스 ($n = 1.522$, $t = 0.13\text{mm}$, MATSUNAMI) 를 기판으로 사용하고 이 기판 위에 플라즈몬 여기가 쉽고 화학적으로 안정한 금속인 금을 진공증착법 (NRC 3115, VARIAN) 으로 증착

표 1. 금 박막의 진공 증착 조건.

Table 1. The evaporating conditions for deposition of gold thin layer on the glass surface.

Deposition parameter	Range
Vacuum	5×10^{-7} torr
Sample-to-source distance	33 cm
Boat	Tungsten (W)
Au	0.19 g (99.7%)
Ni-Cr	0.001 g
Thickness	500 ~ 600 Å

하였다. 이 때 커버글라스와 금 사이에서 발생하는 접착력 문제는 수십 Å 두께의 니켈크롬층을 두층 사이에 미리 증착함으로써 해결할 수 있었고, 그 증착 조건은 표 1과 같다.

3. 시료의 제조

0.2 M Na_2HPO_4 40.5 ml와 0.2 M NaH_2PO_4 9.5 ml를 제조한 후 Milli-Q water system으로 증류·탈염된 물 ($\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 50 ml와 섞어서 pH 7.4인 phosphate buffer solution을 만들었다. 제조된 buffer solution을 용매로 하여 sucrose (ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Inc.) 를 용해시켜 0 ~ 40 wt% 농도 범위를 갖는 7 가지의 서로 다른 분석용 시료를 제조하였다.

4. 측정

제작된 센서칩의 두께에 따른 공명각 변화를 측정하기 위하여 커버글라스에 증착된 금박막의 일부를 사진 석판법과 금 식각제 ($\text{KI } 4\text{g} + \text{I}_2 \text{ 1g in } 40 \text{ ml H}_2\text{O}$) 를 이용한 습식 식각법으로 cover glass 상의 금 박막을 계단 모양으로 만들어 Alpha-Step (TENCOR 500) 을 사용해서 금박막의 두께를 측정하였다. 이 금박막을 프리즘 아래에 놓고 immersion oil ($n = 1.517$, MERCK) 과 optical jig로 프리즘의 한 면에 밀착시킨 후 θ -stage와 optical power meter를 사용해 입사각의 변화에 따른 반사도를 측정하여 금박막의 두께와 공명각 사이의 관계를 알아보았다.

또한, 공명각의 변화가 최적화 되도록 금박막의 두께를 조정하여 제작된 센서칩을 이용해서 sucrose의 농도 변화에 따른 공명특성을 알아보기 위해, 제조된 sucrose 용액을 농도별로 시료충전셀에 주입시킨 다음 각각의 공명각 변화를 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 금박막의 두께 변화에 따른 공명각 변화 특성

금박막의 두께 변화에 따른 플라즈몬 공명 특성을 알아보기 위해 일정한 박막형성 조건하에서 금의 양을 가감하여 제작된 금박막의 두께를 측정된 결과 그림 3과 같이 각각 777, 600, 545, 311 Å 임을 알 수 있었다. 이 센서칩들을 사용해서 금박막 두께별 플라즈몬 공명 특성을 측정된 결과 545 Å 이 최적두께이며 이 때의 공명각은 43.75° 임을 알 수 있었다 (그림 4).

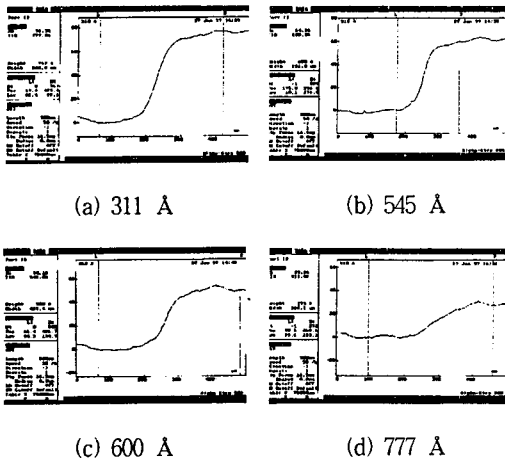


그림 3. 금박막의 두께 측정 결과.

Fig. 3. Thickness measurement results of the vacuum evaporated gold films.

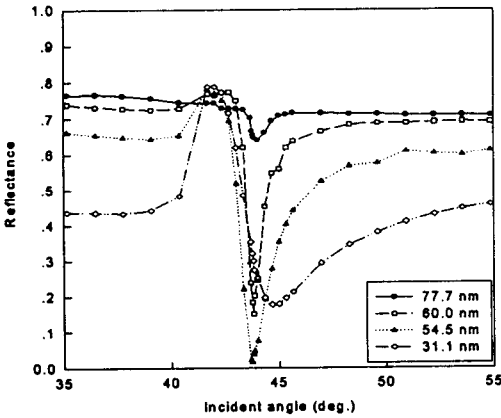


그림 4. 금박막 두께 변화에 따른 공명 특성.

Fig. 4. Resonance properties of different gold film thicknesses.

이 결과는 최적두께에 대한 공명각의 이론치로서 두께가 521 Å일 때 44.17° 라고 알려져 있는 공명특성과 매우 근사한 값이다.^[9] 또한 최적두께의 센서칩 표면을 AFM (Atomic Force Microscopy) 으로 분석한 결과 평균 표면 거칠기가 약 3 Å으로서 매우 균일함을 확인할 수 있었다 (그림 5).

2. 자당 수용액 농도 변화에 따른 공명각 변화의 특성
 금박막을 센서칩 표면으로 사용한 SPR 센서 시스템으로 자당 수용액의 농도를 증가시키면서 측정한 결과

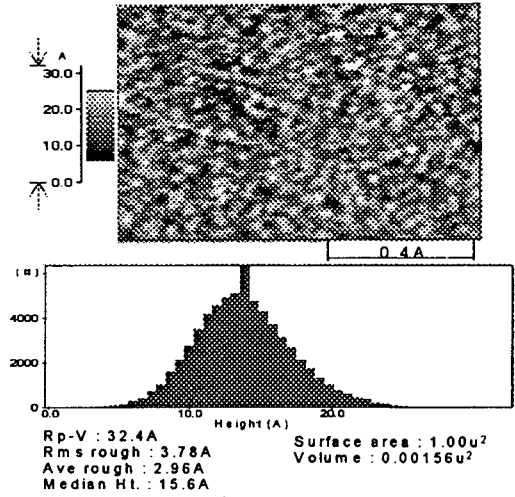


그림 5. 금박막의 표면 AFM Image.

Fig. 5. AFM image of the gold thin film.

농도가 증가됨에 따라 공명각의 변화가 커지는 특성을 얻을 수 있었다 (그림 6, 7). 이것은 금박막표면의 자당 수용액 농도 변화에 따른 유전을 변화에 기인한 결과로서 감도는 $(\frac{\Delta\theta}{\text{concentration decade}}) \approx 2.34^\circ$ 로 높았으며 시료 주입과 동시에 매질인 금박막의 유전이 변하므로, 기존에 알려져 있는 자당감지용 센서의 원리들이 대부분 효소반응을 이용하고 있고 자당이 감지막 내부로 확산되어 가는 방식으로서 감응시간이 비교적 긴 것에 비하여, 감응시간이 매우 짧은 특징을 가질 수 있음을 알 수 있었다.

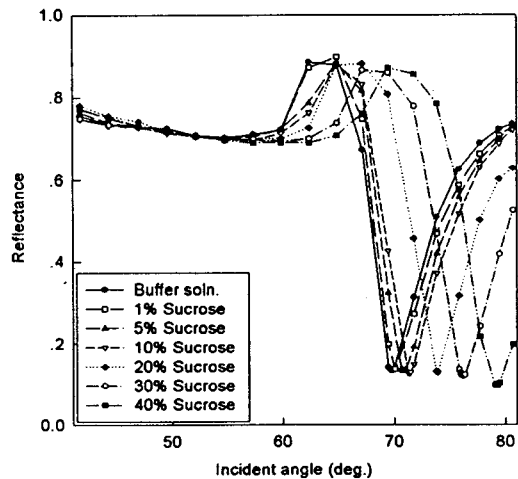


그림 6. 자당 농도 변화에 따른 SPR 특성.

Fig. 6. SPR properties according to various sucrose concentrations.

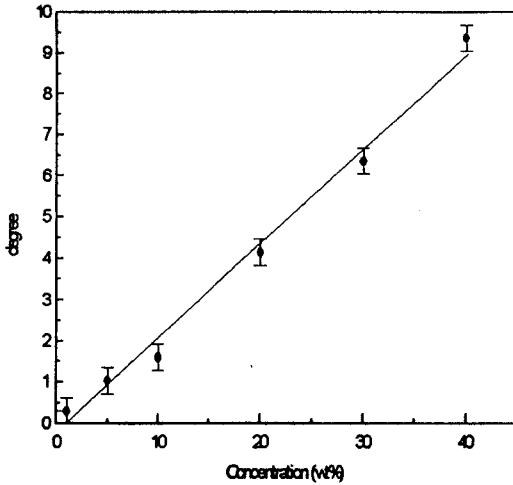


그림 7. 자당 농도 변화에 따른 공명각 변화량.

Fig. 7. Resonance angle shift changes according to various sucrose concentrations.

V 결 론

본 연구에서 SPR 현상에 착안한 센서시스템을 구축하여 감마의 표준물질인 자당 수용액을 농도별로 측정할 수 있음이 확인 가능하였다. 즉 자당 수용액 농도 변화에 따라 확연한 공명각 변화를 발견할 수 있었으며, 특히 기존의 자당 센서에 비해 금박막 표면에서의 유전을 변화에 직접 기인하는 매우 빠른 응답특성을 얻을 수 있었다. 따라서 본 연구결과는 자당을 이용하는 식품공업의 공정제어 또는 자당의 농도를 일정하게 유지시켜야하는 공업적 필요성에 부응할 수 있는 간단하고도 편리한 방법중의 하나라고 사려된다.

또한, 표면플라즈몬 공명현상은 고체표면의 인식연구부분등에 응용되고 주목받고 있는 분야로서 화학센서의 개발에 관련한 그 응용 가능성이 매우 높은 현상이라 할 수 있으나, 본 연구의 결과와 같이 단순한 금박막만을 이용해서 자당의 농도 변화를 감지한 경우는 보고된 바가 아직 없으므로, 이러한 연구결과는 좀더 발전된 즉, 금박막의 표면 수식을 통하여 단맛을 내는 물질들을 선택적으로 구분하여 정밀하게 감지할 수 있는 새로운 형태의 광학적 화학센서 개발을 위한 기초적 자료로서 매우 유용하다고 사려된다.

참 고 문 헌

- [1] 김광옥, 외, 식품의 관능검사, 학연사, p. 31 (1989).
- [2] D. Coelho, et. al., *J. Liq. Chromatogr.* 8, 59 (1985).
- [3] Y. Xu, et. al., *Anal. Chem.* 61, 782 (1989).
- [4] M. C. Millot, et. al., *Sensors and Actuators B*, 29, 268 (1995).
- [5] S. Lofas, et. al., *Sensors and Actuators B*, 5, 79 (1991).
- [6] M. J. Jory, et. al., *Sensors and Actuators B*, 17, 203 (1994).
- [7] R. D. Harris, et. al., *Sensors and Actuators B*, 29, 261 (1995).
- [8] E. Kretschmann, *Z. Physik*, 241, 313 (1971).
- [9] 황보 창권, 외, *The Journal of Optical Society of Korea*, 2, 59 (1991).

 著 者 紹 介

**엄년식**

1996년 경일대학교 기계공학과 졸업 (공학사), 1998년 경북대학교 대학원 센서공학과 졸업 (공학석사), 1998년 현재 동대학원 박사과정. 주관심 분야 : 광센서 및 센서 시스템 설계.

이수미

『센서학회지 제6권 제3호』 논문 97-6-3-07 p.220 참조.
현재 경북대학교 대학원 센서공학과 박사과정.

함성호

『센서학회지 제5권 제5호』 논문 96-5-5-03 p.29 참조.
현재 경북대학교 센서기술연구소 전임강사.

고평락

『센서학회지 제6권 제3호』 논문 97-6-3-07 p.220 참조.
현재 경북대학교 센서기술연구소 조교수.

**이승하**

1966년 7월 30일생. 1988년 경북대학교 전자공학과 졸업 (공학사), 1990년 한국과학기술원 전기 및 전자공학과 졸업 (공학석사), 1995년 한국과학기술원 전기 및 전자공학과 졸업 (공학박사), 1996년~

현재 경북대 전자·전기공학부 조교수.

강신원

『센서학회지 제4권 제1호』 논문 95-4-1-05 p.34 참조.
현재 경북대학교 센서기술연구소 조교수.