

나노입자와 표면증강라만분광학 (Surface Enhanced Raman Scattering: SERS)을 활용한 탄소재료, 고분자 자기조립박막 및 생체분자 연구

주상우

1. 서론

본 기고부에서는 레이저 라만 분광법을 이용하여 나노입자에 흡착된 자기조립박막의 구조를 밝히고 응용성을 모색하는 일을 소개하고자 한다. Au 나노입자는 최근 재료과학과 의학 및 생물학에서 그 쓰임의 폭이 넓어지고 있다.¹ 나노입자가 처음 사용된 예들 중에 가장 잘 알려진 것은 고대 로마 시대의 Lyncurgus 컵에 기인한다고 한다. 컵 안에 함유된 미량의 은이나 금 나노입자에 의해서 반사했을 때와 투과할 때의 빛깔이 다르게 보이며 이러한 성질은 중세건축물의 스텐드 글라스에 이용되어 왔다. 근대적인 의미에서 Au 콜로이드의 수용액이 작은 미세입자가 분산되어 있다고 생각한 사람은 전기화학의 창시자라 할 수 있는 영국의 Faraday라 할 수 있다.² Aurate 이온 (AuCl₄⁻)을 환원시켜 만든 금 나노입자는 공기 중에서 상당히 오래 동안 안정하며 실험실에서 쉽

게 제조가 가능하고 응용이 가능하다. 우선 Au 나노입자의 물리적 성질, 라만분광학의 기초에 대해서 간단히 설명하고 SERS의 원리 및 자기조립박막연구에 대해 소개하고자 한다. 이전에 라만분광학에 관한 기고와³ 가급적 중복을 피하고 나노입자 표면에서 라만분광학과 최근 그 응용사례를 소개하고자 했다. 내용의 일부는 전문적인 내용일 수도 있으나 가급적 쉽게 설명할 수 있도록 노력했다.

2. 실험방법

2.1 Au 나노입자의 준비 및 특성분석

Faraday 이후 나노입자의 물리적 성질의 연구와 이해는 많이 부족해왔으나 가장 중요한 기술적 진보 중의 하나는 고해상(high-resolution)의 전자현미경 (TEM : Transmission Electron Microscopy)의 발전이라고 할 수 있다. 이로 인해 실제 나노입자의 분포나 모양을 실제로 확인하는 연구의 수행이 가능해졌다.⁴ Au 주위에 citrate 이온으로 안정화시켜 Au 원자들이 더 이상 뭉쳐지는 것을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 첨가하는 citrate양을 바꾸어가며 나노입자의 크기를 5~100 nm 정도까지 조절이 가능하다.^{5,6} 나노입자를 X-선 회절분광학을 사용해서 관찰하면 원자들이 나노입자 안에서 전반적으로 어떤 결정면을 이루는가를 확인할 수 있다.⁷



주상우
1991 서울대학교 화학과 (학사)
1996 Univ. of Chicago 화학과 (박사)
2003~ 송실대학교 화학과 조교수
현재

Carbon, Polymeric Self-Assembled Thin Film, and Biomaterial Study Using Nanoparticles and Surface-Enhanced Raman Scattering

송실대학교 화학과 (Sang-Woo Joo, Department of Chemistry, Soongsil Univ., Sangdo5-dong, Seoul 156-743, Korea) e-mail: sjoo@ssu.ac.kr

그림 1(a)는 전자현미경으로 관측한 나노입자의 사진이다. 한편 **그림 1(b)**의 오른쪽에서와 같이 나노입자 한 개의 사진을 보면 무수히 많은 원자들이 밀집되어 있는 것을 볼 수 있다. **그림 1(c)**는 Au 나노입자의 X-선 회절스펙트럼(X-ray diffraction: XRD)이다. Au 나노입자 표면이 다결정면(polycrystalline)임을 나타내주고 있다. 한편 최근 원자 힘 현미경(AFM: Atomic Force Microscopy)을 비롯한 주사탐침 현미경(SPM: Scanning Probe Microscopy)의 개발도 나노입자를 연구하는 중요한 수단을 제공해주고 있다. 한편 빛의 산란을 이용하는 방법도 입자의 크기 분포를 연구할 수 있다.

2.2. 라만장치

표면에 흡착된 분자를 관측하기 위한 분석법으로는 고분해 전자손실 분광법(high-resolution electron energy loss spectroscopy: EELS)이나 비탄성 전자 터널링 분광법(inelastic electron tunneling spectroscopy: IETS)을 들 수 있겠으나 고진공에서 작업해야 하고 사용이 어려운 단점을 들 수 있다.^{3,8} 라만분광법은 원적외선에서 중적외선까지 분자의 진동모드를 관측할 때 다양한 시료를 전처리 과정 없이 손쉽게 연구할 수 있는 장점을 가지고 있다.³

라만 현상이 처음 발견된 것은 라만이 물질에 입사한 빛의 파장과 나오는 빛의 파장이 다른 것을 보고 하면서 부터이다.⁹ Rayleigh 산란이 입사와 나오는 빛의 파장이 동일한데 반해 라만 산란은 입사한 에너지의 파장보다 분자의 진동운동 에너지만큼 파장이 짧아지거나(anti-Stokes) 늘어난다(Stokes).

라만분광학은 아직 고가인 것이 단점이지만 최근 적외선 분광법과 함께 상호보완적으로 진동분광

학에 가장 기본적인 도구로 자리를 잡아가고 있다. 라만효과 발견 당시 수은 램프를 사용했던 것에서 각종 레이저의 개발과 함께 분광기 제작에도 많은 발전을 이루어 최근에는 그 응용의 범위가 확대되고 있는 중이다. 사용하는 레이저의 파장별로는 형광을 줄일 수 있는 근적외선 레이저를 사용한 FT-Raman의 개발과 라만산란세기가 입사파장이 짧을수록 증가하는 것을 이용한 UV 라만이 개발되어 오고 있다. 탐지 부분 면에서는 부피가 큰 단색화 장치를 쓰지 않고 holographic Rayleigh line rejection filter와 현미경을 부착시킨 마이크로 라만분광계가 보급되어 재료과학에서 이용이 간편화되어 있으며 공초점 현미경(confocal microscopy)을 사용하여 생체시료를 편리하게 연구할 수 있게 되었다. 한편 이차원적인 image나 map이 가능하여 표면을 좀 더 손쉽게 이해할 수 있게 되었다. 탐지기도 photomultiplier 튜브대신에 charge coupled device를 붙이고 탐지 파장이 근적외선을 갈 수 있도록 InGaAs array를 사용하기도 한다. 최근에는 반도체 물질의 photoluminescence를 함께 측정할 수 있는 마이크로 라만분광계도 상용화되어 있다. **그림 2**는 자기조립박막을 이용 유전자 분석을 위한 표면증강라만(Surface Enhanced Raman Scattering SERS)을 위한 장치의 모식도이다.¹⁰

3. 표면증강라만(Surface Enhanced Raman Scattering: SERS)

라만분광학은 적외선 분광학이 쌍극자전이의 변화

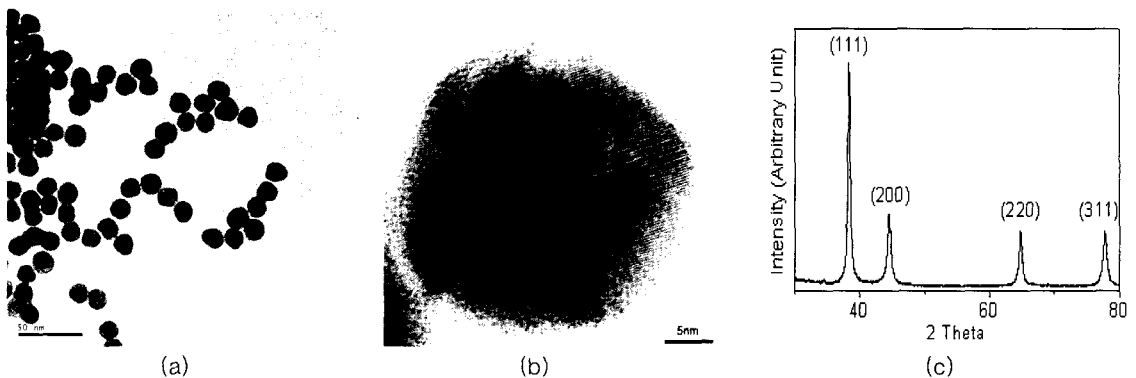


그림 1. (a) Au 나노입자의 전자현미경사진. 평균 15 nm 직경의 monodisperse한 모양. (b) Au 나노입자 한 개의 고배율 이미지. (c) Au 나노입자의 X-선 회절스펙트럼(X-ray diffraction: XRD).

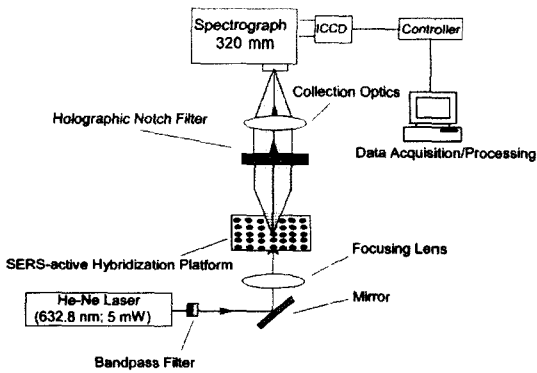


그림 2. SERS 실험을 위한 광학 장치.

를 관측하는 것과 달리 분자의 편극률에 기인하며 선택률이 다르다. 전반적으로 라만분광학은 빛의 산란을 이용하고 입사와 나오는 빛의 파장수가 다르기 때문에 적외선 전이에 비해 oscillator strength가 작아서 세기가 약한 편이다. 하지만 표면에서 라만세기가 증가하여 나타나는 것은 1974년 Fleischmann 등에 의해 보고되었다.¹¹ 은 전극에 산화-환원을 반복시킨 후 수용액 상에서 pyridine 분자가 흡착된 후 10^6 배 정도 세기가 증가하는 것을 관측하였다. 이후 표면증강에 대한 많은 논문이 발표되어오고 있으나 아직 메커니즘에 관한 완전한 이해가 부족한 실정이다.¹²

표면은 전기적으로 산화-환원전류를 주어 거칠게 만들거나 증착시킨 금속막, 리소그래피에 의해서 만든 금속 입자나, 화학적으로 환원시켜 만든 금속 콜로이드 나노입자 표면에서도 가능하다. 금속표면은 이온 bombardment, 기계적 polishing, 산으로 부식 (etching)시켜 거칠게 하여 SERS 관찰이 가능한 것으로 보고되었다. 금속종류로서는 Au, Ag, Cu가 가장 잘 이루어지는 것으로 알려졌으며 Li, Na, K, In, Pt 뿐만 아니라 최근에는 Fe, Co, Ni 등의 전이 금속에서도 시도가 이루어지고 있다.

세기의 증가원인에서는 전자기적인 효과와 전하전이 효과에 따른 원인으로 나누어 생각할 수 있다. 전도체의 경우 전자 기체 (electron gas) 플라즈마의 진동 (oscillation)에 의해서 플라즈몬이라는 양자현상이 나타난다. 이러한 플라즈몬은 얇은 금속막에 전자를 투과시키거나 전자나 빛을 금속막에 반사시켜 발생시킬 수 있다. 플라즈몬과 같은 전자기적 공명은 빛을 흡수하면 표면에 수직인 방향으로 집중될 수 있다고 여겨지고 이것이 표면근처에서 전자기적 에너지 밀도를 높여준다고 생각되고 금속 표면에

서 라만증강 효과의 원인으로 설명되고 있다.

SERS의 또 하나의 메커니즘은 전하전이공명 (charge transfer resonance)에 의한 설명이다. 표면에 흡착된 분자위에 가상 (virtual)의 상태가 존재하고 금속으로부터 분자로의 전하 이동에 의해 SERS가 이루어진다는 설명이다. 곧 금속의 Fermi 전자 준위와 전자가 채워지지 않은 흡착물의 분자 오비탈 사이의 전하이동에 의해 라만세기가 증가한다는 내용이다.

전자기 효과에 의한 증가는 국소적인 표면 플라즈몬 밴드에 관계되어 $10^5 \sim 10^6$ 배 이상 될 것임에 반해 전자 전이에 의한 효과는 표면의 화학적 변형이라고 생각되고 그 크기는 전자기 효과에 비해서는 작을 것으로 예상되고 있다. 표면에 흡착된 물질의 상태가 상당히 불균일한 시스템이며 표면증강라만의 메커니즘 현상이 발견된 지 30여년이 지났지만 많은 사람들이 공감할 만한 수준으로 아직 명확히 규명되지 않았음을 고려해볼 때 좀 더 체계적인 연구가 보장되어야 할 것으로 생각된다.

일반적으로 형광현상에 의한 전이나 적외선 흡수 방법보다 라만전이는 그 세기가 $\sim 10^{10}$ 배 정도 차이가 난다고 생각된다. 단일나노입자에서 SERS에 의해 단분자가 탐지될 수 있는 가에 대한 논쟁이 제기된 바 있다.¹³ 형광이 분자 당 cross section이 10^{-16} cm^2 수준인데 비해 라만산란일 경우 cross section이 분자 당 $10^{-30} \sim 10^{-25} \text{ cm}^2$ 으로 상당히 작으며 탐지를 위해 대략 10^8 개의 분자가 필요하다고 생각된다. 아직 금속 나노입자표면에서 라만신호의 증강이 얼마정도가 될 지는 논란의 여지가 있다.

4. 자기조립박막

나노구조 형성의 접근방법 중 최근 많이 사용되고 있는 방법 중의 하나는 분자들의 자기조립 (self-assembly) 현상을 이용하는 것이다.¹⁴ 자기조립체는 유기/무기분자 및 거대분자들이 원자나 분자들간의 상호작용으로 자발적으로 조직된 배열구조를 말하며 구성분자들의 특성과 종류에 따라 다양한 기능을 가진다. 또한 자기조립체의 기능과 특성의 이해를 바탕으로 이들을 구성하는 단위분자 및 거대분자를 특수한 목적에 맞게 설계 및 합성할 수 있다. 예를 들어 기질표면 위에 분자집합체를 흡착시킨 후 특정한 모양의 패턴을 형성하는 일, 광 자기 및 전기적 특성을

갖는 단분자나 거대분자를 기관 위에도 분자수준에서 선택적으로 층층이 쌓아 초박막을 기능화 하는 일, 나노수준의 유기/무기 입자형성을 제어하여 혼성구조를 만들거나 특정위치에 나노입자를 화학적으로 흡착시키는 일, 광 미세 가공기술이나 주사탐침 현미경으로 고밀도 패턴을 제작하는 일 등이다.

나노입자는 합성에 토대를 둔 “bottom-up” 접근 방식과 리소그래피적인 “top-down” 방식의 차이를 연결시켜줄 수 있는 역할을 할 수 있을 것으로 생각된다.¹⁵ 복합체를 만들 때 나노입자를 골격 (scaffold) 과 주형으로 고분자를 building block으로 사용할 수 있다. 이러한 방법은 초분자화학에서 분자수준으로부터 마이크로미터 단위까지 복합체를 조절할 수 있는 수단이 될 수 있다고 생각된다. 나노입자를 자기조립 단층막으로 기능화시키면 나노입자가 뭉쳐지는 것을 방지할 뿐만 아니라 표면에 흡착된 자기조립 단층막 끝부분에 기능성을 가진 분자를 붙여서 (tailoring) 그 유용성을 높일 수 있다. **그림 3**은 Au 나노입자를 자기조립단층막으로 붙인 후 이를 골격으로 여기에 기능성을 가지는 고분자를 첨가하여 새로운 복합체를 제조하는 것을 나타낸다.

실제로 지난 20여년 동안 금속표면에 흡착된 분자의 단층막을 연구하는 데 많은 관심이 기울어져 왔다. 이는 금속 흡착물에 대한 기초적인 관심뿐만 아니라 금속표면의 변형과 유기박막의 준비라는 실질적인 관심사를 고려해 볼 때 이 분야의 연구 활동을 증가시켜 온 것에 대한 결과라 할 수 있다. 지금까지

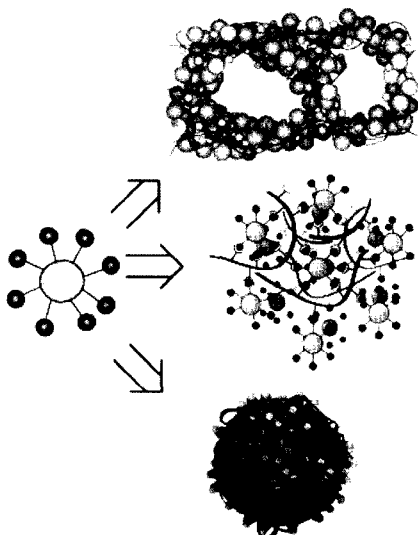


그림 3. 나노입자를 주형으로 한 초분자화학.¹⁵

지 가장 많이 연구되어 온 대상은 금 또는 은 표면 위의 알칸치올 자기조립체라 할 수 있을 것이다. 이러한 금속 표면의 유기 분자의 흡착 양상을 더 잘 이해하기 위해서 여러 가지 분광학적 도구 및 현미경들이 개발 적용되어왔지만 이들 모두가 완벽하게 모든 문제를 해결해 줄 수 없고 서로 상호 보완적인 면에서 연구를 도와왔다. SERS는 표면에서 자기조립박막을 연구하는 유용한 수단 중 하나가 될 수 있다고 생각되며 Au 나노입자에서 라만연구는 여기에 흡착된 자기조립박막의 구조를 이해하는 데 도움을 줄 뿐만 아니라 표면에서 화학반응을 연구하는 유용한 수단을 제공해줄 수 있을 것으로 생각된다.

5. SERS의 최근 이용사례

최근 IT-BT-NT 등 학제간의 융합이 중요시되고 있는 가운데 화학에서도 나노기술과 바이오기술을 접목시키려는 데 관심이 높아지고 있다. **그림 4(a)**는 나노입자와 라만분광학을 결합하여 DNA와 RNA

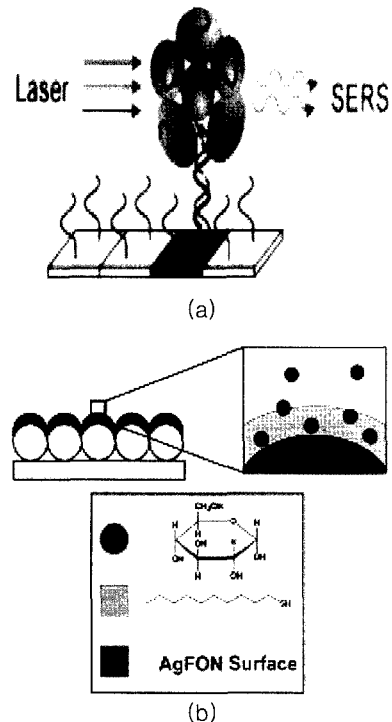


그림 4. SERS의 바이오센서로서 응용. (a) DNA와 RNA와 (b) glucose의 탐지.

탐지에 이용하는 연구이며¹⁶ **그림 4(b)**는 SERS를 사용하여 nanosphere 위의 Ag film (AgFON)에서 glucose를 탐지하는 실험이다.¹⁷

이러한 연구는 SERS가 표면분석에 기초를 둔 자기조립박막의 단순한 연구뿐만 아니라 생체분자를 탐지할 수 있는 유용한 도구가 될 수 있을 것으로 전망된다. 이를 토대로 유전자의 진단이나 당뇨병의 진단에도 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

한편 SERS는 고분자가 표면에서 흡착된 구조를 이해하는 데도 이용되고 있다. 전도성 고분자가 거친 Au 표면에 탄소나노튜브와 함께 흡착된 후 SERS를 사용하여 연구도 보고되고 있으며^{3,18} 앞으로 고분자의 계면에서 구조와 화학반응을 연구하는 데 유용한 수단이 될 수 있을 것으로 기대된다. **그림 5**는 최근 고분자와 복합체로 그 응용이 다양해질 것으로 기대되는 탄소나노튜브의 Au 표면에서 SERS 스펙트럼이다. Raman 분광학에서 탄소나노튜브는 튜브직경에 관계되는 radial ring breathing mode (RBM), 선택률과 phonon 대칭성에 관계하는 tangential mode (G band), sp^2 , sp^3 결합방식 등을 알 수 있는 dis-order mode (D band) 등에 의해 분석된다.¹⁹ Radial ring breathing mode인 165 cm^{-1} 의 peak, dis-order mode인 1270 cm^{-1} , G band가 1594 cm^{-1} 잘 관측됨을 볼 수 있다.

6. 결론

NT-BT의 융합적인 연구가 중요시되는 최근 분위에서 Au 나노입자와 자기조립박막을 이용한 연

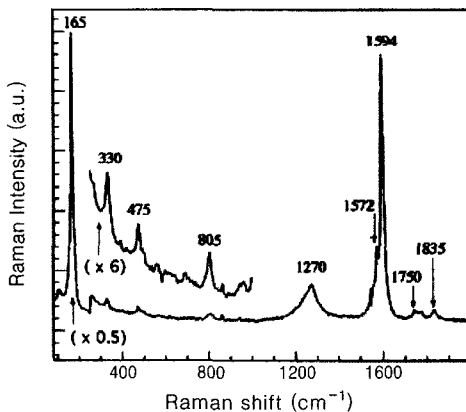


그림 5. 탄소나노튜브의 Au 표면에서 SERS 스펙트럼.¹⁹

구가 확대될 전망이다. 라만분광학이 고분자 및 탄소소재를 비롯한 재료분야에 적용이 확대되는 상황에서 표면에서 자기조립단층막을 관측할 수 있는 유용한 도구인 SERS에 대한 활용도가 높아질 것으로 기대한다. 앞으로 SERS는 높은 감별력을 장점으로 단분자탐지를 비롯한 기초분야뿐만 아니라 바이오센서로써 의학분야에 그 응용이 높아질 것으로 예측된다.

감사의 글 : 두서없이 SERS의 응용에 대해서 설명했다. 좀 더 자세한 정보가 필요한 분들은 연락을 부탁드리며 자기조립박막연구를 소개해주시고 라만 실험을 도와준 김관 교수님과 실험실 학생들, 주제법, 공명선, 백현종 교수님을 비롯하여 조언과 도움을 주셨던 여러 교수님들과 어려운 상황에서 따르고 도와주었던 몇몇 대학원생들에게 고마움을 표한다.

참고문헌

1. M.-C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.*, **104**, 293 (2004).
2. M. Faraday, *Phil. Trans.*, **147**, 145 (1857).
3. S. N. Lee and J. Choo, *Polymer Science and Technology*, **12**, 277 (2001).
4. A. Henglein, *Chem. Rev.*, **89**, 1861 (1989).
5. J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.*, **11**, 55 (1951).
6. J. W. Slot and H. J. Geuze, *Eur. J. Cell Bio.*, **38**, 87 (1985).
7. A. Guinier, *X-ray Diffraction: in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies* Freeman, San Francisco, 1963.
8. J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 2002.
9. C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature*, **121**, 501 (1928).
10. M. Culha, D. Stokes, L. R. Allain, and T. Vo-Dinh, *Anal. Chem.*, **75**, 6196 (2003).
11. H. Fleischmann, P. J. Weaver, and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 16 (1974).
12. R. K. Chang and T. E. Furtak, *Surface Enhanced Raman Scattering*, Plenum Press, New York, 1982.
13. K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, *Chem. Rev.*, **99**, 2957 (1999).

14. A. Ulman, *Acc. Chem. Rev.*, **96**, 153 (1996).
15. R. Shenhar and V. M. Rotello, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 549 (2003).
16. Y. Cao, R. Jin, and C. A. Mirkin, *Science*, **297**, 1536 (2003).
17. K. E. Shafer-Peltier, C. L. Haynes, M. R. Glucksberg, and R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 588 (2003).
18. S. Lefrant, I. Baltog, M. Lamy de la Chapelle, M. Baibarac, G. Louarn, C. Journet, and P. Bernier, *Synthetic Metals*, **100**, 13 (1999).
19. M. S. Dresselhaus, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, John Wiley & Sons, San Diego, 1995.