

1. 서론

금속표면전자와 국소전자기장의 진동인 표면플라스몬(surface plasmon, SP)의 연구는 이론, 실험적 측정, 그리고 표면플라스몬을 이용하여 센서나 소자를 만드는 응용연구로 크게 나눌 수 있다. 실험적 측정방법으로는 주파수영역에서 플라스몬공명스펙트럼을 관찰하는 방법과 공간영역(spatial domain)에서 플라스몬파의 영상을 얻는 방법이 있다. 플라스몬공명스펙트럼은 기존의 흡수, 산란 스펙트럼으로 쉽게 얻을 수 있다. 평평한 금속박막에서 발생하는 구속되지 않은 플라스몬의 영상은 광섬유 탐침을 이용하는 PSTM-NSOM (photon STM near-field scanning optical microscopy)을 이용하면 100 nm 정도의 분해능으로 쉽게 측정이 가능하다는 사실은 이미 잘 알려져 있다[1]. 이에 반해 공간상으로 구속된 플

2. 플라스몬파의 영상기법

1) 고분해능 NSOM을 이용한 플라스몬파의 영상화

고분해능 NSOM을 이용한 LSP파의 측정을 소개하기 전에 기존의 광섬유 NSOM의 한계점[1]에 대한 이해를 할 필요가 있다. 광섬유 NSOM은 이미 상업화된 장비가 있으나 기술적인 많은 문제가 있어서 100 nm 이하의 공간분해능을 얻기 어렵다. 일반적인 광섬유 탐침의 효율은 $10^{-4} - 10^{-6}$ 정도이며 이 또한 aperture size가 작아짐에 따라 급격히 감소한다. 또한, 광섬유탐침끝에 있는 금속막의 줄히팅에 의해 광섬유 내에 입사시킬 수 있는 레이저광의 에너지 또한 제한적이라 할 수 있다. 따라서 이론적인 광섬유NSOM의 공간분해능은 제한이 없지만 실

특집 | SPP

나노입자 국소 플라스몬파의 영상화 기술

김지환*

라스몬, 즉 localized surface plasmon(LSP)의 측정을 위해서는 적어도 30 nm 정도의 공간분해능이 필요하며 기존의 광섬유기반 NSOM방법으로 측정하기 어려우며 따라서 새로운 고분해능현미경 기법들이 필요하다. 본 글에서는 최근 개발된 국소플라스몬파(LSP)의 고분해능 실공간 영상화 기술을 소개한다. LSP파의 영상화 기법을 크게 나누어 (1) 근접장 광학을 이용하는 고분해능 NSOM기법, (2) 전자의 비탄성충돌을 이용하는 기법, 그리고 일반적인 방법은 아니지만 (3) 국소장의 세기에 비례하는 광화학적반응을 이용하는 방법으로 분류하여 설명하도록 한다.

질적인 공간분해능은 광섬유 탐침이 효율적으로 작동할 수 있는 aperture 크기인 100 nm 정도이다. 이러한 광섬유 NSOM의 약점을 보완하는 전혀 다른 방식의 근접장 현미경기술이 1999년에 Keilmann 연구단에 의하여 처음으로 실현되었다[2]. 이 새로운 NSOM기술은 aperture가 없다는 뜻으로 apertureless NSOM(ANSOM), 혹은 탐침의 산란을 측정한다는 뜻으로 scattering-type NSOM(s-NSOM)으로 불리운다. ANSOM은 시료표면의 국소유전율 영상화[2]와 국소전자기장분포의 측정[3-5]이 모두 가능한데, LSP의 측정에는 두 번째 원리를 사용한다.

* 고려대학교 화학과

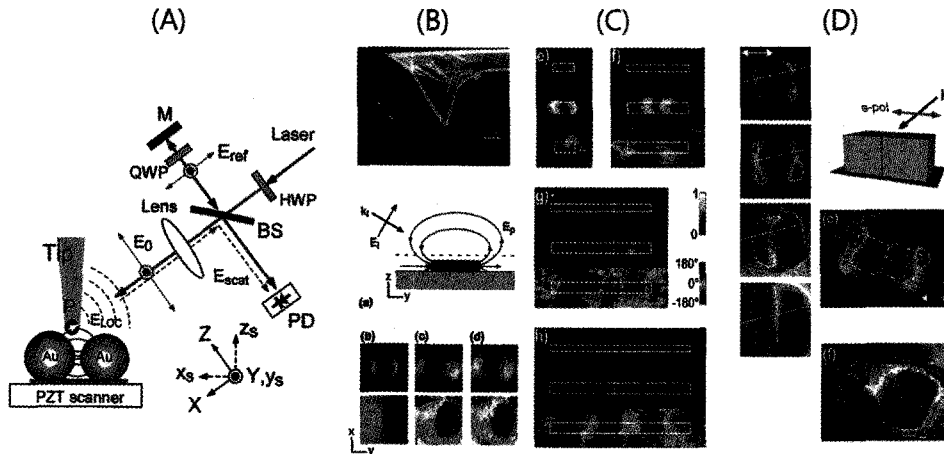


그림 1. (A) ANSOM장치의 개략도와 이를 이용한 편광, 위상별 플라즈몬파영상화의 원리. (B) 탄소선탐침을 이용한 나노원형관 플라즈몬파의 영상화(3). (C) ANSOM을 이용한 은나노선 다중극자플라즈몬파 영상화(4). (D) 단일금나노육각형의 플라즈몬과 육각형 이중체에서의 coupled 플라즈몬의 영상(5).

그림-1A에 ANSOM을 이용한 플라즈몬파의 측정원리를 제시하였다. ANSOM은 tapping-mode 원자힘현미경(AFM)과 간섭계로 구성되어 있다. 금속탐침, 혹은 etched 실리콘 탐침을 플라즈몬 여기가 가능한 나노구조, 혹은 나노입자주변에 위치시키고 빛(E_0)을 쬐이면 나노구조 플라즈몬파가 여기된다. 플라즈몬국소장(ELOC)은 탐침말단을 여기서켜 쌍극자(dipole) 산란을 유발한다. 산란된 빛은 탐침위치의 국소장의 정보를 가지고 있다. 탐침에서 산란된 빛을 세기, 위상, 편광별로 검출하며 탐침을 나노구조 주변에서 주사스캔(raster-scan)하면 나노구조주변에서 형성되는 플라즈몬파의 직접적인 영상을 얻을 수 있다. 단, 여기서 제시한 간단한 측정원리를 실험적으로 구현하기 위해서는 다음의 전제조건이 성립되어야 한다. (1) 탐침이 측정하려고 하는 플라즈몬의 공명파장과 플라즈몬파의모양에 미치는 영향이 최소화 되어야 하며 (2) 입사광의 시료표면(기판)에 의한 단순반사 및 산란(background)을 제거할 수 있거나 최소화 되어야 한다. 이러한 2 가지 조건을 어떻게 충족시키는가, 혹은 최소화 하는가는 이미 많이 연구가 진행되었다. Background 제거를 위해서는 lock-in high harmonic demodulation과 cross-polarization 방법이 많이 사용되며[3-5], 탐침의 섭동을 최소화하기 위해서 유전율이 작은 탐침(Si-탐침, 탄소선탐침, 나노입자 탐침등)을 사용하는 방안이 제시되었다.

그림-1B, C, D는 ANSOM 기법을 이용한 플라즈몬영상화의 대표적 응용사례를 제시하였다. 그림-1B는 금나

노원판에서 발생하는 쌍극자플라즈몬의 패턴을 세기 및 위상에 따라 영상화 한 예를 보여준다[3]. 이 실험에서는 탐침의 섭동을 최소화 하기위하여 탄소선(carbon nanotube)탐침을 이용하였다. 그림-1C는 은나노선의 다중극자플라즈몬의 영상을 기록한 예인데[4], 이 실험에서는 탐침의 섭동을 최소화 하기 위하여 실리콘탐침을 사용하였다. 또한 background를 최소화하기 위해 검출광의 편광을 탐침에 평행하고 입사광에 수직인 방향으로 설정하였다. 그림-1D는 금나노육각형의 플라즈몬영상과 인접한 2개의 금나노육각형간의 근접상호작용이 플라즈몬파의 모양을 어떻게 변화시키는가를 규명한 예를 보여준다[5]. 아주 최근에는 서울대 김대식 교수 연구팀이 나노입자 탐침을 이용하여 국소장의 세기 및 편광뿐 아니라 벡터의 방향까지도 결정할 수 있다는 발표를 하여 큰 주목을 받고 있다[6].

현재 ANSOM영상을 이용하여 플라즈몬파의 국소장증강도(field enhancement)의 정량적인 수치를 알아내는 것은 어렵다. 그 이유는 탐침말단의 분극텐서(polarizability tensor)의 정량화가 어려우며, lock-in demodulation 과정에서 필연적으로 발생하는 정보의 유실 때문이다. 이러한 문제들에도 불구하고, 간섭계를 이용한 ANSOM측정기술은 고분해능(10-30 nm)으로 플라즈몬파의 위상 및 편광별 영상을 얻을 수 있는 현재 유일한 영상기법이라 할 수 있다.

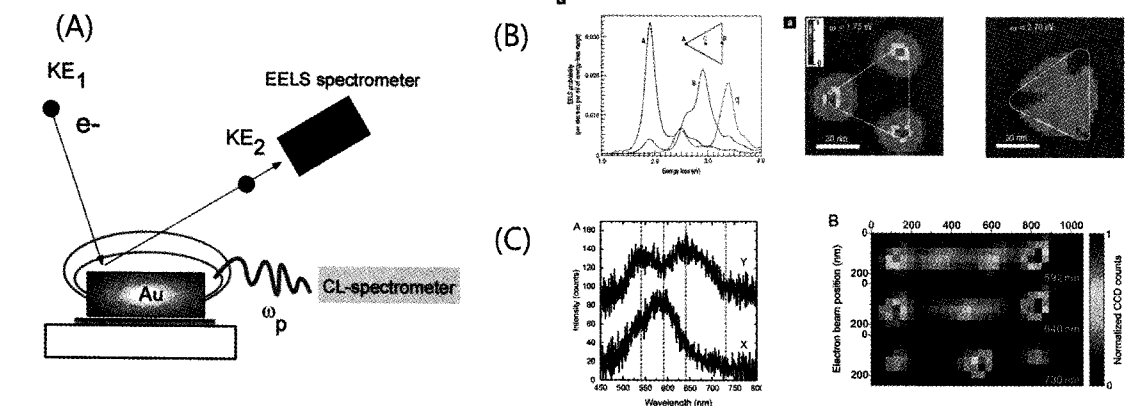
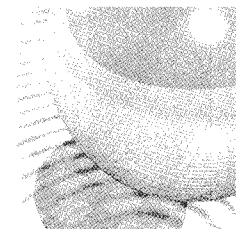


그림 2. (A) 전자선을 이용한 플라즈몬영상화 방법 (EELS and Cathodoluminescence). (B) STEM-EELS 이용한 나노프리즘플라즈몬의 영상화(7). (C) Cathodoluminescence 검출을 이용한 은나노선플라즈몬파의 에너지분해 영상화(8).

2) 전자선을 이용한 LSP 영상화

전자선이 나노구조와 충돌할 때 나노구조에 플라즈몬 여기가 일어나며 산란된 전자의 운동에너지는 플라즈몬 공명 에너지만큼 줄어들게 된다. 또한 전자빔의 크기를 수나노미터 크기로 집속할 수 있는 기술은 이미 전자현미경기술에서 확보되어 있다. 이러한 2 가지 전자선의 특성을 조합하면 근접장광학을 이용하지 않고도 수십나노미터분해능의 플라즈몬 영상을 얻을 수 있다[7,8]. 그림-2A에서는 이러한 원리에 입각한 전자선현미경의 개략도를 나타내었다. 전자선 여기는 scanning transmission electron microscope(STEM) 혹은 scanning electron microscope(SEM) 등의 통상적인 전자현미경을 이용하며, 검출방식에 따라 비탄성산란된 전자 및 전자의 운동에너지를 검출하여 영상화하는 방법과 나노구조에서 생성된 플라즈몬 발광을 검출하는 방법으로 나뉜다.

그림-2B 는 STEM 과 EELS (electron energy loss spectrometer) 를 이용하여 은나노프리즘에서 유발되는 쌍극자 및 다중극자 플라즈몬파의 모양을 산란전자의 운동에너지에 따라 영상화한 예[7]를 나타내었다. 그림-2C 는 전자빔 여기 /광학발광 측정 방법 (cathodoluminescence, CL)를 이용한 예[8]를 나타내었는데, 이 영상에서는 금나노선의 종방향 (longitudinal) 플라즈몬모드구조를 보여준다. 그림에서 보여지듯이 전자선 영상화는 수십나노미터의 공간분해능 영상뿐 아니

라 에너지에 따른 플라즈몬파의 모양변화 또한 자세히 보여준다는 장점이 있다. 하지만 전자선을 이용한 플라즈몬파영상은 근접장광학측정방법에서 가능하였던 플라즈몬파의 편광, 위상특성 정보는 얻을 수 없고 전자현미경의 특성상 진공에서 측정이 이루어져야 한다는 단점이 있다.

3) 광화학반응을 이용한 플라즈몬파의 간접 영상화

나노구조표면에 광화학반응(photochemical reaction)을 일으킬 수 있는 분자를 흡착시키고 빛으로 나노구조

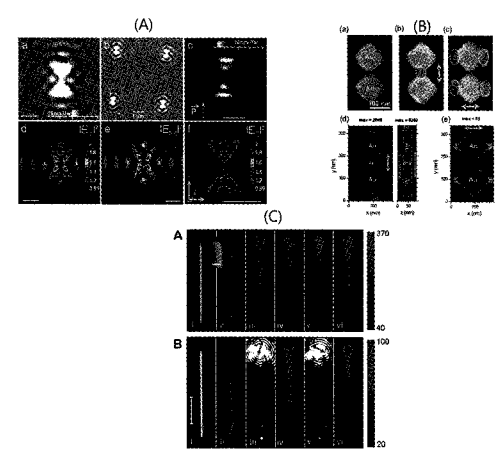


그림 3. (A) DR1코분자의 topography를 이용한 플라즈몬영상(9). (B) 광유발 중합반응을 이용한 플라즈몬영상(10). (C) CdSe양자점 형광을 이용한 은나노선의 플라즈몬영상(11).

를 여기 시키면 플라즈몬국소장에 의해 광화학반응이 진행되는데, 광화학반응이 얼마나 효율적으로 진행되었는가를 공간에 따라 검출하면 국소장의 분포, 즉 플라즈몬파의 모양을 간접적으로 영상화 해 낼 수 있다. 그림-3에서는 이러한 광화학플라즈몬영상화 방법의 3가지 예를 제시하였다.

그림-3A는 광반응에 따라 국소topography가 바뀌는 dispersed Red-1(DR1)고분자를 이용한 예[9]이다. DR1은 azobenzene계열의 고분자이며 광여기에 따라 cis-trans isomerization을 반복적으로 일으켜 빛의 세기가 작은쪽으로 공간상 이동을 하는 특성을 가지고 있다. 따라서 나노구조표면에 DR1을 흡착시키고 빛을 쬐이면 국소장의 세기가 높은쪽에서 낮은쪽으로 이동을 한다. 나노구조표면의 높낮이를 원자힘 현미경으로 topography를 영상화 하였을 때 역상(negative image)은 국소장의 분포의 근사치이다. 그림-3B는 빛을 받으면 고분자중합(photo-polymerization)을 일으키는 단량체(monomer)를 이용한 예이다[10]. 단량체를 나노구조표면에 흡착시키고 빛을 쬐이면 국소장의 세기가 강한 부분만 선택적으로 중합반응이 발생한다. 반응을 하지 않은 단량체를 제거하고 남은 고분자의 분포는 국소장분포의 근사치이다. 그림-3C는 플라즈몬국소장에 의한 분자 및 양자점의 형광(fluorescence)을 이용하는 예[11]이다. 나노구조에 흡착된 형광분자 및 양자점은 플라즈몬국소장에 의해 여기되어 적색편이된 파장에서 형광을 내게 된다. 그림-3C는 은나노선의 다중극자플라즈몬의 영상을 흡착된 양자점형광을 통해 영상화 한 예이다. 광화학적 영상방법은 근접장현미경 및 전자현미경을 기반으로 하는 방법에 비하여 공간분해능 및 정확도가 낮지만 매우 간단한 실험장치만으로도 플라즈몬파를 영상화 할 수 있다는 점에서 향후 플라즈몬연구에 유용하게 쓰일 것으로 기대된다.

4. 결론

본 글에서는 광학적, 비광학적, 광화학적 특성을 이용한 국소플라즈몬파의 실공간 영상화 측정방법에 대하여 소개하였다. 더욱 더 기술적인 논의는 최근 Vogelgesang et al이 발표한 리뷰논문을 참조하기 바란다

다[12]. 서론에서 언급한 바와 같이 플라즈몬파의 영상화는 플라즈몬 나노구조 및 능동/수동 소자의 플라즈몬특성을 이해하는데 필수불가결한 측정기술임과 동시에 영상화연구 자체로도 중요한 의미를 가진다고 할 수 있다. 본 글에서 소개한 측정방법은 상호보완적인 장점과 단점이 있으며 현재도 측정방법의 단점이 빠르게 개선되고 있다.

참고 문헌

1. M. A. Paesler, P. J. Moyer, Near-field Optics, Wiley & Sons inc
2. B. Knoll and F. Keilmann, Nature, 399, 134-137 (1999).
3. R. Hillenbrand et al., Appl. Phys. Lett. 83, 368, 2003.
4. J. Dorfmueller et al., Nano Lett. 9, 2372, (2009).
5. D.-S. Kim et al., Nano Lett. 9, 3619, (2009).
6. K. G. Lee et al., Nature Photon. 1, 53, (2007).
7. Nelayah et al., Nature Phys. 3, 348, 2007.
8. E. J. R. Vesseur et al., Nano Lett. 7, 2843, (2007).
9. C. Hubert et al., J. Phys. Chem. 112, 4111, 2008.
10. K. Ueno et al., J. Am. Chem. Soc., 130, 6928 (2008).
11. H. Wei et al., Nano Lett. ASAP (2010).
12. R. Vogelgesang et al., Analyst, 135, 1175 (2010).

약 령



김지환

2005년 3월 - 현재
고려대학교 화학과 부교수
2002년 4월 - 2005년 3월
U. C. Berkeley, 박사후 연구원
2002년 4월 Stanford University, 화학박사
1995년 3월 서울대학교 화학과 이학사