

폴리스티렌 나노 비드를 이용한 플라즈모닉 나노 구조체의 광학 특성

김두근^{1,a}, 정병규¹, 김홍승², 김태룡², 김선훈¹, 기현철¹, 김태언¹, 신재철³, 최영완²

¹ 한국광기술원 광바이오연구센터

² 중앙대학교 전자전기공학부

³ 영남대학교 물리과

Optical Characteristics of Plasmonic Nano-structure Using Polystyrene Nano-beads

Doo Gun Kim^{1,a}, Byung Gue Jung¹, Hong-Seung Kim², Tae-Ryong Kim², Seon-Hoon Kim¹, Hyun-Chul Ki¹,
 Tae-Un Kim¹, Jae Cheol Shin³, and Young-Wan Choi²

¹ Korea Photonics Technology Institute, Photonic-Bio Research Center, Gwangju 500-779, Korea

² School of Electrical and Electronics Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

³ Department of Physics, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received March 16, 2015; Revised March 24, 2015; Accepted March 24, 2015)

Abstract: We proposed and demonstrated the double layered metallic nano-hole structure using polystyrene beads process to enhance the sensitivity of surface plasmon resonance (SPR). The double layered SPR structures are calculated using the finite-difference time-domain (FDTD) method for the width, thickness, and period of the metallic nano-hole structures. The thickness of the metal film and the metallic nano-hole is 30 and 20 nm in the 214 nm wide nano-hole size, respectively. The double layered SPR structures are fabricated with monolayer polystyrene beads of 420 nm wide. The sensitivities of the conventional SPR sensor and the double layered SPR sensor are obtained to 42.2 and 52.1 degree/RIU, respectively.

Keywords: Surface plasmon resonance, Metallic nano-hole, Sensor, Polystyrene, FDTD

1. 서론

최근 바이오 물질의 비표지 검출 방법으로 굴절률의 변화를 측정하여 생체 물질의 상호작용을 인지할 수 있는 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR) 센서에 관한 연구가 활발히 이루어

지고 있다 [1,2]. 표면 플라즈몬 공명은 빛이 금속 표면과의 상호작용에 의해 발생하는 양자역학적 광전 현상을 말한다. 광자(photon)에 의해 수송되는 에너지는 특정 조건 하에서 금속 표면상의 전자 즉, 플라즈몬으로 전달되는데, 에너지의 전달은 빛의 특정한 공명 파장에서만 이루어진다. 이때의 공명 파장은 광자가 가진 양자 에너지와 플라즈몬의 양자 에너지 준위가 일치하게 되는 파장이다. 금속 박막에서 자유전자가 특정한 속성을 가진 입사광에 의해 표면 플라즈마 파를 형성하며, 이때 입사되는 전자파는 경계면에서 최대이며 점점 소멸되고, 반사광은 플라즈마 파 공명조건 하에서

a. Corresponding author; emblemdo@kopti.re.kr

급격히 감소한다. 이 경우 자유공간에서의 파동수와 표면 플라즈몬의 파동수는 일치한다. 표면 플라즈몬 공명이 발생할 때, 금속박막 표면층에 존재하는 기체 또는 액체에 다른 물질이 유입되게 되면, 금속 박막 외부에 있는 기체 또는 액체의 굴절률이 바뀌게 되어 표면 플라즈몬 공명각이 변하게 된다. 이러한 표면 플라즈몬 공명 현상을 이용하여 고감도 바이오 또는 생화학 센서로 활용할 수 있다.

표면 플라즈몬 공명 센서는 빛 자체를 이용하므로 검출에 지연시간이 없고, 분자나 원자 단위에 라벨링이 필요 없으나, 굴절률의 측정 범위와 측정 가능한 최소 굴절률을 나타내는 분해능에 한계가 있어서 정밀하고 정확한 실험을 요구하는 곳에 적용하기가 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해서 다양한 접근이 시도되어 왔는데, 나노 격자 구조나 광결정 구조를 이용해서 센서의 감도를 향상시키려는 연구가 시도되었다 [3-6].

본 논문에서는 기존의 표면 플라즈몬 공명 센서보다 측정 감도를 향상시킬 수 있는 센서 구조로, 기존의 벌크 구조위에 나노 홀 구조를 형성시켜 미세 굴절률 변화를 검지할 수 있는 이중 금속 나노 구조체를 유한 차분 시간영역 (finite difference time domain, FDTD) 방법을 통해 모의 실험하였다. 또한 제안된 이중 금속 나노 구조체를 제작하였고, 에탄올을 이용해서 벌크 구조와 비교해서 센서의 감도를 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 이중 금속 나노 구조체의 플라즈몬 공명

그림 1은 본 연구에서 제안하는 이중 금속 나노 구조인데, 기본적으로 유리기판 위에 얇은 금속 박막을 코팅하고, 그 위에 금속 나노 홀이 주기적으로 배열되어 있는 구조이다. 금속 박막의 두께는 10, 20, 30 nm이고, 금속 나노 홀의 두께는 20 nm와 30 nm이다. 이때 홀의 크기는 반지름이 160 nm와 107 nm가 계산에 고려되었다. 유리기판 위에 금속 박막을 증착한 구조는 일반적으로 많이 알려져 있는 표면 플라즈몬 공명 구조인데, 표면 플라즈몬 공명 센서의 감도를 향상시키기 위해서 금속 나노 홀 구조체를 기존 금속 박막 위에 형성하였다. 이러한 나노 홀 구조체는 나노 구조에서 국소 표면 플라즈몬 공명 (localized surface plasmon resonance)을 유도할 수 있다. 국

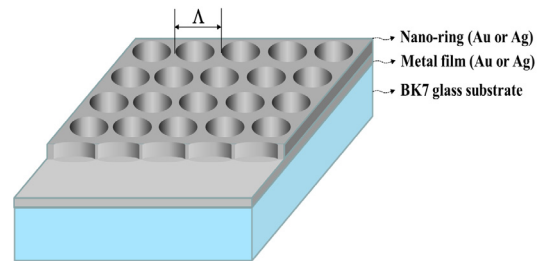


Fig. 1. Double layered SPR structure.

소 표면 플라즈몬 공명 구조에서는 소산파가 나노 구조 주변으로 강하게 집중되는데, 이때 유입되는 외부 물질과 강하게 반응하여 센서의 감도를 크게 향상시킬 수 있다. 그리고 나노 홀 구조에서는 반사광의 크기가 줄고, 반치폭이 크지만 반응하는 면적이 넓어서 반사광의 이동량을 크게 만들어 센서의 감도를 향상시킬 수 있다. 또한, 나노 구조로만 했을 때는 분광형태로 측정을 해야 하는데, 제안된 이중 금속 나노 구조체는 기존의 표면 플라즈몬 공명 센서와 같은 방법으로 반사광의 변화를 통해서 센서의 감도를 측정할 수 있다. 계산에 사용된 광원의 파장은 780 nm이고, 유리 기판의 굴절률은 1.515이다. 금(Au) 박막의 유전율은 $\epsilon_m = -22.615 + i1.408$ 이다.

제안된 구조를 제작하기 위해서는 이중 금속 나노 구조에서 플라즈몬 파의 형성 및 손실에 대한 구조적인 최적화가 선행되어야 하는데, 금속과 유전체의 경계면에서의 표면 플라즈몬 파를 유도하기 위해서 FDTD 방법을 이용해서 계산하였다. 금속과 유전체의 경계면에서의 표면 플라즈몬 파를 불리는 표면 전자기파는 1950년대 처음 관측되었다 [7]. 빛에 대한 표면 플라즈몬 파의 여기 현상은 감쇠 전반사의 원리를 사용하여 1968년 Otto와 Kretschmann Raether에 의해 발견되었다 [8,9].

그림 2는 Au 박막의 두께는 10, 20, 30 nm이고, Au 나노 홀의 두께는 (a)가 20 nm이고, (b)가 30 nm일 때의 플라즈몬 공명으로 인한 반사광을 보여준다. 이때 홀의 크기는 반지름이 160 nm이다. 계산된 공명각은 금속 박막의 두께가 증가할수록 작은 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있었고, 나노 홀의 두께가 20 nm일 때와 30 nm의 구조에서 박막의 두께가 30 nm에서 43도의 공명각을 보여준다. 이때 박막의 두께가 얇아질수록 플라즈몬 파가 나노 구조에 집중되지 않고 반사광의 반치폭이 커지는 것을 알 수 있다.

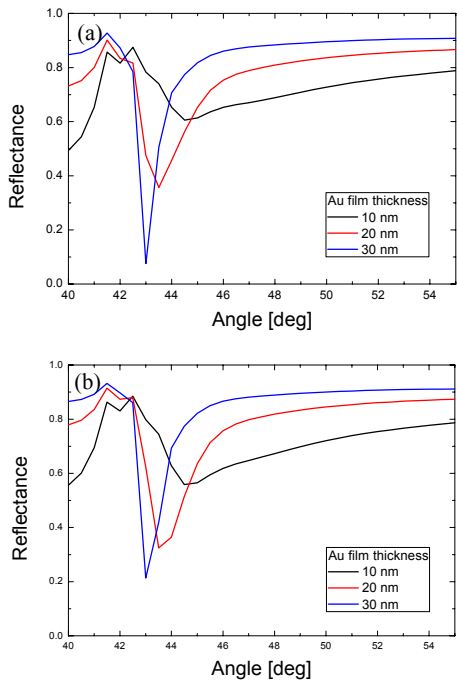


Fig. 2. Reflectance of metallic nano-hole structures for the 160 nm wide ring radius. (a) 20 nm-thick Au film and (b) 30 nm-thick Au film.

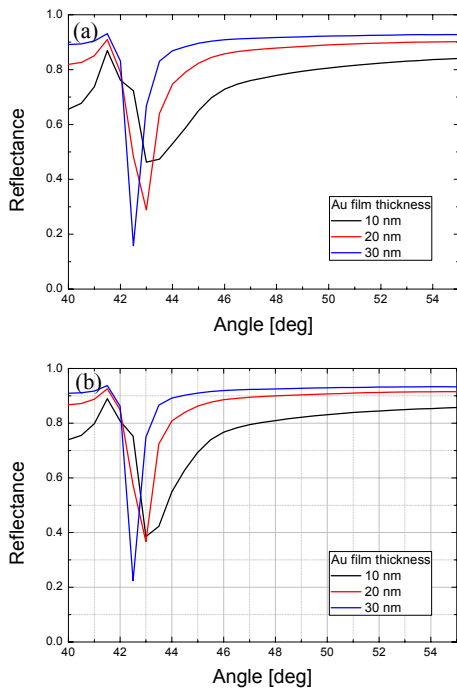


Fig. 3. Reflectance of metallic nano-hole structures for the 107 nm wide ring radius. (a) 20 nm-thick Au film and (b) 30 nm-thick Au film.

그림 3은 센서의 감도를 향상시키기 위한 방법으로 금속 나노 구조체의 나노 홀 크기를 줄여서 센서의 비표면적을 확대할 수 있도록 나노 홀의 반지름을 107 nm로 하였다. 다른 계산 조건은 그림 2에 제시한 구조와 같게 하였다.

계산된 공명각은 금속 박막의 두께가 증가할수록 작은 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있었고, 나노 홀의 두께가 20 nm일 때와 30 nm의 구조에서 박막의 두께가 30 nm에서 42.5°의 공명각을 보여준다. 계산된 반사광은 홀의 반지름이 160 nm인 구조보다 전체적으로 반치폭이 작아서 센서의 감도를 향상시킬 수 있다. FDTD 계산을 통해서 최적의 금속 박막의 두께는 30 nm이고, 나노 홀의 두께는 20 nm임을 알 수 있었고, 이를 기반으로 이중 금속 나노 구조체를 제작하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 4는 이중 금속 나노 구조체를 제작하는 공정 순서도이다. 폴리스티렌(polystyrene) 나노 비드의 단일층을 만들기 위해서 4인치 웨이퍼 위에 SiO₂를 300 nm 이상 두께로 증착시키고, 피라냐 용액에 10분 이상 세척하였다. 물이 채워진 샬레에 웨이퍼를 기울여 놓은 후 폴리스티렌을 웨이퍼 위에 흘려주면 나노 비드의 단일층이 물위에 자가 배열(self assembly) 방법으로 생성되게 된다. 나노 비드의 단일층 아래에 계면활성제를 주입하고, 30 nm 두께의 Au 박막이 증착된 유리 기판으로 비드를 뜬 후에 건조기에 약간 기울여서 하루 동안 건조시킨다. 건조된 유기 기판을 O₂ 플라즈마 처리를 통해서 폴리스티렌 나노 비드의 크기를 조절하였다. 플라즈마 처리를 한 후에, 나노 홀을 만들기 위해서 E-beam 증착장비를 이용하여 20 nm 두께의 Au를 증착하였다.

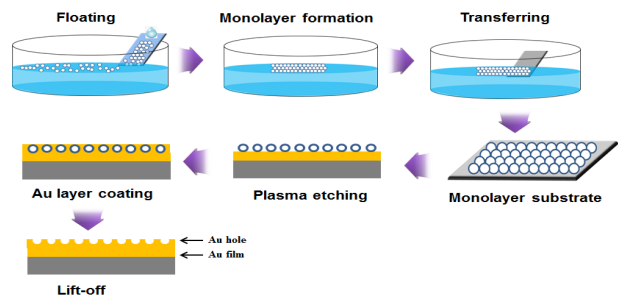


Fig. 4. Fabrication processes of polystyrene beads.

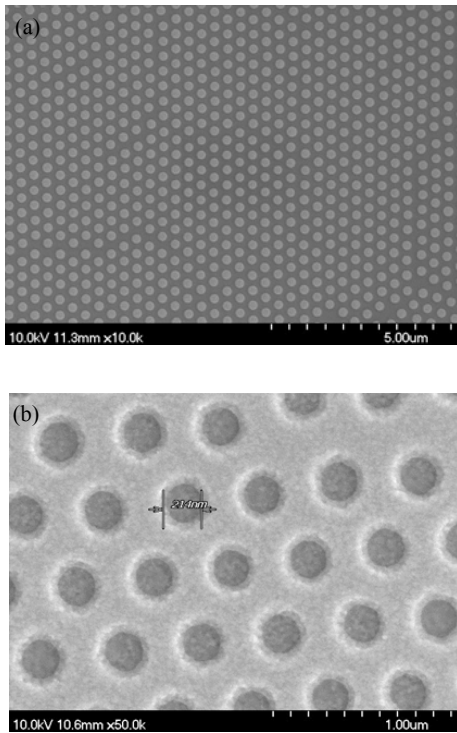


Fig. 5. SEM images. (a) polystyrene beads and (b) Au nano-hole structure.

최종적으로 클로로폼(chloroform) 용액을 이용해서 lift-off 공정으로 이중 금속 나노 구조체를 얻을 수 있었다 [10-12]. 실험에서 사용한 폴리스티렌 나노 비드는 chloromethyl latex 4% w/v 0.42 μm를 이용하였고, 계면활성제는 SDS (sodium dodecyl sulfate)가 0.01% 포함된 용액을 사용하였다. 그림 5(a)는 O₂ 플라즈마 장비를 이용해서 플라즈마 처리를 한 후의 폴리스티렌 나노 비드의 크기가 줄어든 SEM 사진이다. 초기 폴리스티렌 나노 비드의 크기는 420 nm인데, 패턴의 크기가 줄어든 것으로 확인되었다. O₂ 플라즈마 식각 조건에서 O₂는 30 sccm이고, RF 파워는 80 W, 챔버 압력은 60 mtorr이며 식각 시간은 80초로 하였다. 이때 제작된 패턴의 크기는 291 nm이다. 그림 5(b)는 폴리스티렌 나노 비드 패턴을 플라즈마 처리를 한 후에, 금속 증착장비를 이용해서 Au를 20 nm 증착한 후에 lift-off 공정으로 제작된 나노 구조체를 보여준다. 이때 사용된 유리 기판은 초기에 금속 박막을 30 nm 두께로 증착된 기판을 이용하였다. 홀 크기를 좀 더 작게 하기 위해서 O₂ 플라즈마 식각 시간을 60초 하였다. 최종적으로 제작된 나노 구조체의 홀 크기는 214 nm이다.

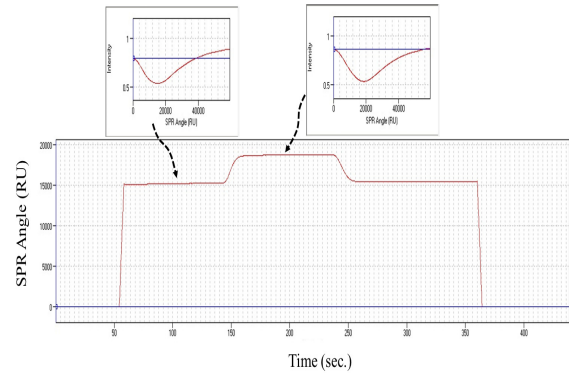


Fig. 6. Resonance characteristics of bulk Au film structure.

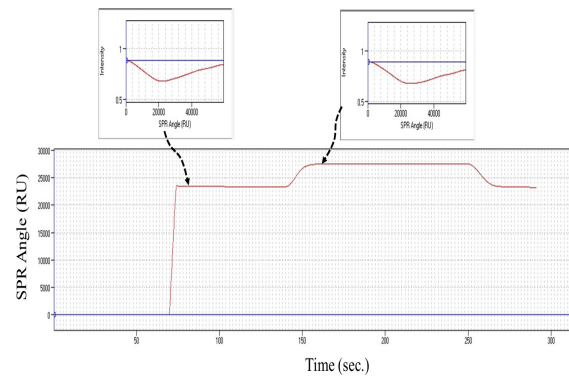


Fig. 7. Resonance characteristics of metallic nano-hole structure.

그림 6은 이중 금속 나노 구조체의 센서 감도와 비교하기 위해서 유리 기판에 Au가 40 nm 증착된 벌크 형태의 표면 플라즈몬 공명 구조의 센서 감도를 측정 한 그래프이다. 일반적으로 벌크 표면 플라즈몬 공명은 Au의 두께가 30에서 50 nm 부근에서 공명 현상이 유도되는데, 본 연구에서는 여러 번의 측정을 통해서 40 nm 두께에서 가장 큰 반사광을 얻을 수 있었다. 따라서 나노 구조와 비교하기 위해서 Au가 40 nm 증착된 유리 기판을 이용하였다. 실험에서 사용한 용액은 물과 에탄올을 7.89%를 이용하였고, 물의 굴절률은 1.330이고, 물과 에탄올을 1:10으로 희석한 용액의 굴절률은 1.338이다. 측정에 사용된 광원은 780 nm의 LED를 이용하였다. 물만 측정했을 때의 공명각은 15270 RU이었고, 희석된 에탄올 용액은 18649 RU이었다. 따라서 측정된 벌크 표면 플라즈몬 공명 센서의 감도는 42.2 degree/RIU를 얻을 수 있었다.

그림 7은 이중 금속 나노 구조체의 센서 감도를 측정 한 그래프이다. 측정에 사용된 이중 금속 나노 구조

체의 기본 구조는 유리 기판에 금속 박막을 30 nm 두께로 증착을 하고, 두 번째 공정에서 폴리스티렌 나노 비드의 lift-off 공정을 통해서 20 nm 두께의 Au가 증착되었다. 측정 실험은 그림 6과 동일한 조건에서 진행하였고, 물만 측정했을 때의 공명각은 23340 RU 이었고, 희석된 에탄올 용액은 27510 RU이었다. 따라서 측정된 이중 금속 나노 구조체의 센서 감도는 52.1 degree/RIU를 얻을 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 기존 표면 플라즈몬 공명 센서의 감도를 향상시키기 위해서 이중 금속 나노 구조체를 제안하였고, 제안된 이중 금속 나노 구조체의 플라즈모닉 반사광은 FDTD 방법을 통해 분석하였다. 계산된 이중 금속 나노 구조체는 초기 금속 박막의 두께는 30 nm이고 두 번째 금속 나노 홀의 두께는 20 nm이었다. 실험 공정에서 이중 금속 나노 구조체의 제작은 폴리스티렌 나노 비드를 이용해서 단일층으로 된 나노 패턴을 형성하고, 두 번째 증착 공정을 통해서 증착된 금속을 lift-off 공정으로 나노 홀을 제작하였다. 측정을 통해서 얻어진 벌크 표면 플라즈몬 공명 센서의 감도는 42.2 degree/RIU이었고, 이중 금속 나노 구조체의 센서 감도는 52.1 degree/RIU를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 얻어진 이중 금속 나노 구조체를 이용한 센서는 정밀하고 정확한 실험을 요구하는 고감도 바이오 또는 생화학 센서에 활용될 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. NRF-2012R1A1A2004894)을 받아 수행된 연구입니다.

REFERENCES

- [1] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, *Sensors and Actuators B-Chemical*, **54**, 3 (1999).
- [2] B. Liedberg, I. Lundstrom, and E. Stenberg, *Sensors and Actuators B*, **11**, 63 (1993).
- [3] U. Schroter and D. Heitmann, *Phys. Rev. B*, **60**, 4992 (1999).
- [4] M. Masale, *Physica B*, **325**, 385 (2003).
- [5] C. J. Alleyne, A. G. Kirk, R. C. McPhedran, N. P. Nicorovici, and D. Maystre, *Opt. Express*, **15**, 8163 (2007).
- [6] K. M. Byun, S. J. Kim, and D. Kim, *Appl. Opt.*, **46**, 5703 (2007).
- [7] U. Fano, *J. Opt. Soc. Amer.*, **31**, 213 (1941).
- [8] A. Otto, *Z. Phys.*, **216**, 398 (1968).
- [9] E. Kretschmann and H. Raether, *Z. Naturforsch.*, **23**, 2135 (1968).
- [10] A. Kosiorek, W. Kandulski, H. Glaczynska, M. Giersig, *Small*, **1**, 439 (2005).
- [11] Z. Huang, H. Fang, and J. Zhu, *Adv. Mater.*, **19**, 744 (2007).
- [12] C. Geng, L. Zheng, J. Yu, Q. Yan, T. Wei, X. Wang, and D. Shen, *J. Mater. Chem.*, **22**, 22678 (2012).