

◆ 특집 ◆ 개인안전 3 차원 융합제품 제조기술

금속물질에 따른 나노구조를 이용한 국소 표면 플라즈몬 공명 센서 특성 분석

Estimation of Sensitivity Enhancements of Material-Dependent Localized Surface Plasmon Resonance Sensor Using Nanowire Patterns

안희상¹, 안동규², 송영민^{3,✉}, 김규정^{1,4,✉}
Heesang Ahn¹, Dong-Gyu Ahn², Yung Min Song^{3,✉}, and Kyujung Kim^{1,4,✉}

- 1 부산대학교 인지메카트로닉스공학과 (Department of Cogno-Mechatronics Engineering, Pusan National University)
2 조선대학교 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, Chosun University)
3 부산대학교 전자공학과 (Department of Electronics Engineering, Pusan National University)
4 부산대학교 광메카트로닉스공학과 (Department of Optics and Mechatronics Engineering, Pusan National University)
✉ Corresponding author: k.kim@pusan.ac.kr, Tel: +82-51-510-2971
ysong@pusan.ac.kr, Tel: +82-51-510-1526

Manuscript received: 2016.4.4. / Revised: 2016.4.8. / Accepted: 2016.4.9.

We explored localized plasmonic field enhancements using nanowire patterns to improve the sensitivity of a surface plasmon resonance (SPR) sensor. Two different materials, gold and silver, were considered for sample materials. Gold and silver nanowire patterns were fabricated by electron beam lithography for experimental measurements. The wavelength SPR sensor was also designed for these experiments. The material-dependent field enhancements on nanowire patterns were first calculated based on Maxwell's equations. Resonance wavelength shifts were indicated as changes in the refractive index from 1.33 to 1.36. The SPR sensor with silver nanowire patterns showed a much larger resonance wavelength shift than the sensor with gold nanowire patterns, in good agreement with simulation results. These results suggest that silver nanowire patterns are more efficient than gold nanowire patterns, and could be used for sensitivity enhancements in situations where biocompatibility is not a consideration.

KEYWORDS: Surface plasmon resonance (표면 플라즈몬 공명), Nanostructure (나노구조), Biosensor (바이오 센서), Electron beam lithography (전자 빔 리소그래피)

1. 서론

표면 플라즈몬 공명 (Surface Plasmon Resonance, SPR)은 일정한 파장의 빛이 나노 스케일의 금속

표면 위와 아래에서 특정각을 가지고 입사될 때 일어나는 전자들의 진동의 공명 현상을 뜻한다.^{1,4} 이 SPR 현상이 일어나는 각도나 파장은 쓰이는 금속의 종류 및 두께를 포함한 박막의 특성에 따

라 매우 민감하게 변하게 되고 그에 따른 여러 가지 응용이 이루어지고 있다. 그 중에 가장 대표적인 응용 방법으로는 SPR 을 이용한 바이오 혹은 화학적 변화를 감지하는 센서가 있다. SPR 센서는 표면 위의 물질의 변화로 인한 굴절률의 변화가 공명이 일어나는 특성을 바꿈으로써 발생하는 공명 각 혹은 공명파장의 변화를 실시간으로 감지하는 기술로, 높은 민감도를 가지고, 측정물질에 형광물질이나 방사선물질을 표시하지 않아도 물질을 감지할 수 있다는 점으로 가스감지, 식품안정성, 생체 분석 등 다양한 분야에 사용되고 있다. 5-10 이렇게 민감도가 높은 SPR 센서는 궁극적으로 나노스케일의 바이오 물질 감지를 단일 분자 단위로 감지해 낼 수 있도록 제작되는 것이 목표이다. 하지만, 기존의 금속 박막을 이용한 SPR 센서의 경우에는 나노스케일의 물질을 감지하기에는 민감도의 한계를 보이고 있다. 이를 극복하기 위해서 최근에 많은 연구팀에서 금속 나노 입자나 나노 크기의 구조체를 이용하여 표면 위의 물질을 인식 가능한 필드를 국소화 시키는 연구가 진행되고 있다.¹¹⁻²¹

표면 플라즈몬 공명 현상이 박막과는 다르게 입자나 구조체 내에서 전체적으로 퍼지지 않고 미세한 부분으로 모여 진동하는 현상을 띄게 되는 현상을 국소 표면 플라즈몬 공명 (Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR) 이라고 한다. LSPR 현상을 만들기 위한 다양한 나노구조를 사용함에도 센서의 민감도를 결정하는 가장 기본적인 요소에는 금속의 종류에 있다. 일반적으로 가장 널리 SPR 센서에 사용되는 금속은 금, 은 혹은 알루미늄이 사용된다. 금은 생체적합성과 안정성이 높기 때문에 생물 실험에 이용이 되고, 은, 알루미늄의 경우에는 생체적합성과 안정성은 낮으나 상대적으로 금속의 흡수 특성이 적은 광학적인 특성으로 인한 SPR 센서에서의 민감도가 높아진다. 기존의 여러 논문들에서는 바이오 물질의 특성을 분석하기 위해서 대체적으로 금을 사용한 나노 구조를 제작하여 사용하였다.²²⁻²⁴

이에 본 연구에서는, 전자 빔 리소그래피 (E-Beam Lithography) 공정을 통해 금과 은의 박막에 각각의 물질로 나노와이어 구조를 제작하였고, 이를 이용할 수 있는 파장 가변형 표면 플라즈몬 공명 센서를 제작하였다.²⁵ 이를 통해 금과 은의 일반적인 박막과 나노 구조가 있는 박막에서의 SPR 센서의 민감도를 비교할 수하여 금과 은에서

의 센서의 민감도를 비교하여 기술하고자 하였다. 결론적으로 굴절률 변화에 따른 센서의 민감도를 측정하여 제작된 서로 다른 각각의 물질이 센서로서의 효용성을 테스트 하였다.

2. SPR 센서

2.1 박막제작

박막 제작과정은 Fig. 1(a)와 같은 방법으로 제작을 하였다. 20mm x 20mm, 두께 1mm인 SF10 재질의 유리 표면에 접착층인 크롬 (99.95%) 2 nm 와 금 (99.999%)과 은 (99.999%)을 각각 40 nm의 두께가 되도록 증착기 (Evaporator) 을 이용하여 증착하였다. 스펀코팅을 이용하여 증착된 박막에 E-Beam Lithography 레지스트인 Poly-Methyl Methacrylate (PMMA)를 도포한다. 전자현미경을 이용하여 폭 500 nm, 주기 1 μ m인 와이어 패턴을 새기고, 현상과정을 통해 PMMA 패턴이 형성된다. 패턴이 형성된 기판은 증착기를 이용하여 40 nm의 금과 은 박막을 쌓은 후 아세톤에 담가서 PMMA 패턴을 제거하는 Lift-Off 공정을 한다. 결과적으로 40 nm 박막 위에 40 nm 와이어 패턴이 새겨진 형태의 기판이 얻어진다. Fig. 1(b)는 E-Beam Lithography를 이용하여 제작한 와이어 패턴을 전자현미경 (Scanning Electron Microscope: SEM)으로 측정한 사진이다.

2.2 SPR 센서 설계 및 제작

SPR 센서는 Fig. 1(c)와 같이 제작하였다. 광원은 백색광 (MH-100 Illuminator, Edmund Optics, Barrington, New Jersey, USA)을 사용하였으며, 백색광은 2개의 Lens와 Pin Hole을 사용하여 Collimating 시키고, Polarizer를 통해 광원을 TM (Transvers Magnification) 편광 시켰다. TM 편광된 광원은 SF10 Prism (n=1.73) 표면에 65도로 입사하도록 Mirror를 사용하였고, Kretschmann 배열 방식을 채택하여 프리즘 위에 굴절률 용액을 올린 후 시료를 올릴 수 있도록 만들었다. 시료를 지나온 신호는 프리즘 끝에 Spectrometer (USB 2000+, Ocean Optics, Dunedin, Florida, USA)를 놓아 감지하여 파장대별 세기를 측정하여 반사율을 계산할 수 있게 설계하였다. 전체 센서 시스템은 온도나 기타 다른 환경의 영향을 최소화하기 위하여 박스 형태의 커버를 만들어 보호하였다.

2.3 굴절률 변화를 통한 SPR 센서의 민감도 평가

금과 은으로 제작한 나노와이어 패턴이 새겨진

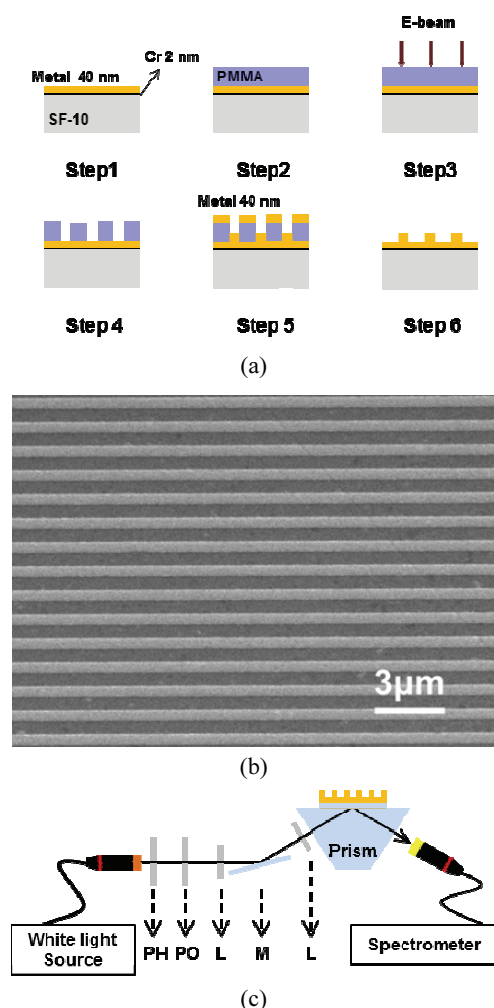


Fig. 1 (a) Illustration of nanowire fabrication process using electron beam lithography (Step 1: Evaporator, Step 2: PMMA deposition, Step 3: E-Beam exposure, Step 4: Development, Step 5: Metallization, Step 6: Lift-Off), (b) A SEM image of the fabricated nanowire sample, (c) Schematics of a wavelength surface plasmon resonance sensor optical setup (L: Lens, PH: Pin Hole, PO: Polarizer, M: Mirror)

시료를 굴절률 용액을 이용하여 프리즘 위에 올려놓은 후, 백색광을 60도로 패턴이 새겨진 샘플부에 입사시켜 시료에 맞고 나온 반사광을 Spectrometer를 이용하여 측정하였다. 시료 위에 서로 다른 굴절률을 가지는 물 ($n=1.33$), 에탄올 희석액 6% ($n=1.34$),

30% ($n=1.35$), 에탄올 (1.36)을 각각 흘려주면서 SPR 흡수 파장의 변화를 관찰하였다. 본 실험은 각각의 E-Beam Lithography를 이용하여 제작된 나노 구조 샘플을 이용하여 총 10회 이상 실시하여 데이터를 추출하였으며 이의 평균값을 이용해 결과를 비교하였다.

3. 결과 및 토론

LSPR 센서의 민감도와 사용가능성을 확인하고 금과 은을 비교하기 위해, 금과 은 박막과 나노 구조체가 있는 박막을 맥스웰 방정식 기반의 계산법을 이용해 계산하였다. Figs. 2(a)와 2(b)에서 보듯이, SPR 그래프는 은과 금으로 이루어진 박막 샘플을 이용했을 때 공명 현상으로 인한 흡수 파장영역의 Quality Factor (Q-Factor)는 35 nm와 50 nm로 은에서 더 좁게 나타나며, 굴절률이 증가함에 따라 공명 파장이 장파장으로 이동하는 SPR 파장의 변화는 은에서 금 보다 더 큰 것을 확인할 수 있다.

나노와이어 구조가 접목된 시스템에서의 계산 결과를 분석해 보면 기존 박막구조 보다 공명 파장이 많은 것을 볼 수 있음을 확인할 수 있다. Figs. 2(c)와 2(d)의 그림에서 확인할 수 있듯이 나노와이어 구조를 SPR 센서에 접목 시 다양한 형태의 공명 파장의 존재를 확인할 수 있고, 특정 공명 파장에서는 굴절률의 변화에 대해 매우 민감하게 변화하는 것을 확인할 수 있다. 특히, 은으로 제작된 나노와이어를 접목한 SPR 센서의 경우에는 Fig. 2(c)에서 보듯이 전 파장 영역에서 굴절률 변화에 따라 공명이 발생하는 파장이 민감하게 바뀌는 것을 확인한 반면, 금으로 제작된 나노와이어를 접목한 SPR 센서의 경우에는 650 nm 이상의 상대적으로 긴 파장의 경우에만 공명 파장이 굴절률 변화에 따라 매우 민감하게 변화하는 것을 확인하였다. 또한 굴절률의 변화에 따른 공명 파장의 변화도 은을 사용한 경우에 훨씬 더 민감하게 변화함을 확인할 수 있었다.

이 이유에 대한 고찰을 하고자 공명이 일어나는 파장에서 발생하는 근접장의 분포를 분석하고 국소 플라즈몬으로 인한 근접장 세기 변화를 분석하기 위해 맥스웰 방정식을 기반으로 하여 계산을 수행하였다. Fig. 3는 두 가지 다른 물질은 은과 금을 사용한 나노와이어 패턴이 그려져 있는 박막의 근접장을 보기 위해 맥스웰 방정식을 이용하여 계산한 그림이다. 계산 조건은 실험조건과 같은 65도 입사이고 파장은 은에서의 공명 파장인 450 nm

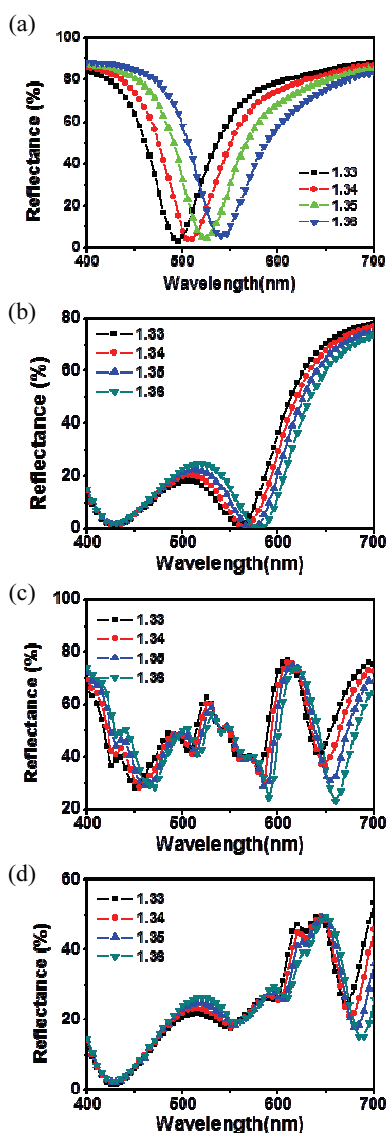


Fig. 2 Calculation data of the surface plasmon resonance spectrum based on Maxwell equations: (a) A silver 40nm film, (b) A gold 40nm film, (c) Silver nanowire patterns on the silver film, (d) Gold nanowire patterns on the gold film

의 파장을 이용하여 계산하였다. 전반적인 이미지를 보면 금으로 제작된 나노와이어를 접목한 SPR 센서의 근접장은 은으로 제작된 것보다 더 넓게 퍼져있다. 하지만 세기를 보면 은이 약 10배 이상 높은 것을 확인하였고, 이것으로 보아 은이 금보다 빛의 반응 범위는 작지만 빛이 더 국소화 되기

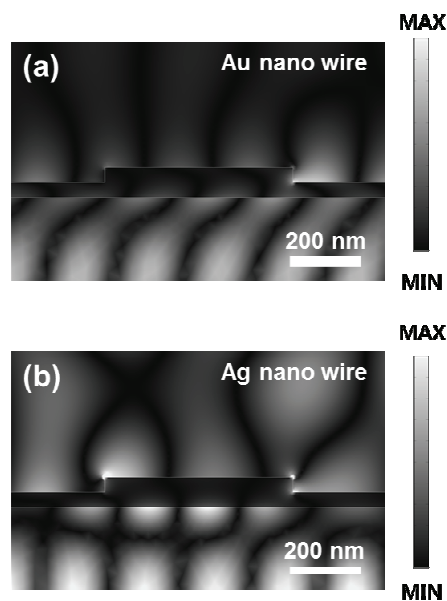


Fig. 3 Calculation results of near-field distribution: (a) Film gold nanowire patterns on the gold film, (b) Silver nanowire patterns on the silver 40nm silver film

때문에 작은 변화에도 큰 변화를 보이게 됨을 확인하였다.

궁극적으로 이 논문에서는 제작한 나노와이어 패턴을 이용하여 굴절률에 따른 파장의 변화를 실험을 통해 위의 계산 결과와 비교 측정하였다. Fig. 4는 은과 금으로 제작된 박막 샘플과 나노와이어 구조가 접목된 샘플을 이용한 파장 가변 SPR 센서의 측정 결과이다. 각 실험은 굴절률을 1.33에서 1.36까지 변화하여 측정하였으며 그에 따른 SPR 파장의 변화를 비교 분석하였다. 박막에서의 그래프의 계형을 보면 계산 데이터와 비슷한 계형을 확인할 수 있다. 나노와이어구조의 경우에는 샘플 제작 시 발생하는 나노와이어의 오차로 인한 계산과의 약간의 차이를 확인할 수 있으나 굴절률 변화에 따른 공명 파장의 변화는 분명하게 확인할 수 있었다.

Fig. 4(e)는 각 샘플에 따른 공명 파장의 변화를 1.33을 기준으로 하여 얼마나 변했는지를 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. 은 박막은 금 박막보다 대체적으로 굴절률 변화에 따른 공명 파장 변화의 폭이 큰 것을 볼 수 있다. 굴절률 1.33에서 1.36으로의 변화 시, 은박막이 금박막 보다 약 1.7

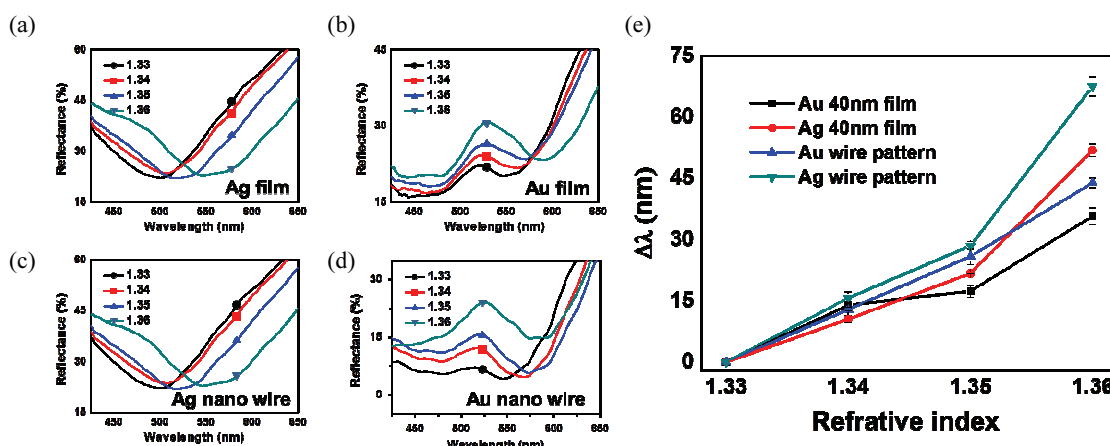


Fig. 4 Experimental measurements on a wavelength surface plasmon resonance sensor: (a) A silver film, (b) A gold film, (c) Silver nanowire patterns on the silverfilm, (d) Gold nanowire patterns on the gold film, (e) Comparison data of resonance wavelength shifts on different samples as changing a refractive index from 1.33 to 1.36

배 높게 측정되었다. 또한 금과 은에서 나노와이어 패턴이 새겨진 박막이 40 nm 박막보다 각각 1.45배, 1.54배 높은 것을 확인 하였다. 즉, SPR 센서를 이용할 때 국소 플라즈몬 현상으로 인해 나노구조를 사용하여 측정된 경우가 기존의 박막 형태의 샘플보다 훨씬 민감한 변화가 있음을 확인하였으나, 이에 대한 민감도는 특히 금보다는 은의 물질을 사용하였을 때 훨씬 민감한 변화가 발생함을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 금과 은으로 제작된 나노 구조를 이용하여 파장 가변 기반의 SPR 센서를 제작하여 국소 플라즈몬을 이용한 바이오센서의 민감도를 비교하였다. 금기반의 나노 구조의 경우에는 상대적으로 물질의 안정성이 높고 바이오 물질과의 생체 적합성이 좋아 바이오센서에서의 민감도 증가로는 효율적이거나 전반적으로 금의 광학적 흡수 특성이 높아 은 박막이나 금을 이용한 나노 구조를 이용한 SPR 센서에 비해서는 민감도 증가가 현저히 적었다. 은을 이용한 나노 구조의 경우 금을 이용한 나노 구조보다 민감도가 적게는 1.1배에서 최대 1.5배까지 차이 나는 것을 실험적으로 확인할 수 있었다.

이를 통해 향후 항체/항원 반응을 이용하지 않는 불특정 반응의 센싱이나 가스 측정을 위한

센서의 민감도 증가에서는 은을 이용한 나노 구조를 사용하는 것이 더욱 효율적임을 확인할 수 있었다. 다만, 은 박막의 경우에는 제작상의 일관성이 상대적으로 금보다 떨어지며 은의 산화 반응 등으로 인한 광학 특성 변화가 센서에서의 안정성을 저해하므로 이를 항상 고려해서 검토해야 함을 알 수 있다.

후 기

본 연구는 2013학년도 부산대학교 교내학술연구비(신임교수연구정착금)에 의한 연구임.

REFERENCES

1. Homola, J., Yee, S. S., and Gauglitz, G., "Surface Plasmon Resonance Sensors: Review," *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 54, No. 1, pp. 3-15, 1999.
2. Kim, K., Oh, Y., Ma, K., Sim, E., and Kim, D., "Plasmon-Enhanced Total-Internal-Reflection Fluorescence by Momentum-Mismatched Surface Nanostructures," *Optics Letters*, Vol. 34, No. 24, pp. 3905-3907, 2009.
3. Choi, J.-R., Lee, S., and Kim, K., "Plasmon Based Super Resolution Imaging for Single Molecular Detection: Breaking the Diffraction Limit," *Biomedical Engineering Letters*, Vol. 4, No. 3, pp. 231-238, 2014.

4. Kim, K., Yoon, S. J., and Kim, D., "Nanowire-Based Enhancement of Localized Surface Plasmon Resonance for Highly Sensitive Detection: A Theoretical Study," *Optics Express*, Vol. 14, No. 25, pp. 12419-12431, 2006.
5. Homola, J., "Present and Future of Surface Plasmon Resonance Biosensors," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 377, No. 3, pp. 528-539, 2003.
6. Slavík, R. and Homola, J., "Ultra-high Resolution Long Range Surface Plasmon-Based Sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 123, No. 1, pp. 10-12, 2007.
7. Kim, S. A., Byun, K. M., Kim, K., Jang, S. M., Ma, K., et al., "Surface-Enhanced Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing of Avian Influenza DNA Hybridization Using Subwavelength Metallic Nanoarrays," *Nanotechnology*, Vol. 21, No. 35, Paper No. 355503, 2010.
8. Shankaran, D. R., Gobi, K. V., and Miura, N., "Recent Advancements in Surface Plasmon Resonance Immunosensors for Detection of Small Molecules of Biomedical, Food and Environmental Interest," *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 121, No. 1, pp. 158-177, 2007.
9. Zhang, D., Carr, D. J., and Alocilha, E. C., "Fluorescent Bio-Barcode DNA Assay for the Detection of Salmonella Enterica Serovar Enteritidis," *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 24, No. 5, pp. 1377-1381, 2007.
10. Gaspera, E. D. and Martucci, A., "Sol-Gel Thin Films for Plasmonic Gas Sensors," *Sensors*, Vol. 15, No. 7, pp. 16910-16928, 2015.
11. Chen, C.-D., Cheng, S.-F., Chau, L.-K., and Wang, C. C., "Sensing Capability of the Localized Surface Plasmon Resonance of Gold Nanorods," *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 22, No. 6, pp. 926-932, 2007.
12. Moon, S., Kim, D. J., Kim, K., Kim, D., Lee, H., et al., "Surface-Enhanced Plasmon Resonance Detection of Nanoparticle-Conjugated DNA Hybridization," *Applied Optics*, Vol. 49, No. 3, pp. 484-491, 2010.
13. Kim, K., Kim, D. J., Moon, S., Kim, D., and Byun, K. M., "Localized Surface Plasmon Resonance Detection of Layered Biointeractions on Metallic Subwavelength Nanogratings," *Nanotechnology*, Vol. 20, No. 31, Paper No. 315501, 2009.
14. Ma, K., Kim, D. J., Kim, K., Moon, S., and Kim, D., "Target-Localized Nanograting-Based Surface Plasmon Resonance Detection toward Label-Free Molecular Biosensing," *Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol. 16, No. 4, pp. 1004-1014, 2010.
15. Lee, W., Kim, K., and Kim, D., "Electromagnetic Near-Field Nanoantennas for Subdiffraction-Limited Surface Plasmon-Enhanced Light Microscopy," *Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol. 18, No. 6, pp. 1684-1691, 2012.
16. Mayer, K. M. and Hafner, J. H., "Localized Surface Plasmon Resonance Sensors," *Chemical Reviews*, Vol. 111, No. 6, pp. 3828-3857, 2011.
17. Yu, H., Kim, K., Ma, K., Lee, W., Choi, J.-W., et al., "Enhanced Detection of Virus Particles by Nanoisland-Based Localized Surface Plasmon Resonance," *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 41, No. 1, pp. 249-255, 2013.
18. Ghosh, S. K., Nath, S., Kundu, S., Esumi, K., and Pal, T., "Solvent and Ligand Effects on the Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) of Gold Colloids," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No. 37, pp. 13963-13971, 2004.
19. Verellen, N., Van Dorpe, P., Huang, C., Lodewijks, K., Vandenbosch, G. A., et al., "Plasmon Line Shaping Using Nanocrosses for High Sensitivity Localized Surface Plasmon Resonance Sensing," *Nano Letters*, Vol. 11, No. 2, pp. 391-397, 2011.
20. Petryayeva, E. and Krull, U. J., "Localized Surface Plasmon Resonance: Nanostructures, Bioassays and Biosensing-A Review," *Analytica Chimica Acta*, Vol. 706, No. 1, pp. 8-24, 2011.
21. Hutter, E. and Fendler, J. H., "Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance," *Advanced Materials*, Vol. 16, No. 19, pp. 1685-1706, 2004.
22. Oh, Y., Lee, W., and Kim, D., "Colocalization of Gold Nanoparticle-Conjugated DNA Hybridization for Enhanced Surface Plasmon Detection Using Nanograting Antennas," *Optics Letters*, Vol. 36, No. 8, pp. 1353-1355, 2011.
23. Yanase, Y., Hiragun, T., Ishii, K., Kawaguchi, T., Yanase, T., et al., "Surface Plasmon Resonance for Cell-Based Clinical Diagnosis," *Sensors*, Vol. 14, No. 3, pp. 4948-4959, 2014.

24. Wu, S.-H., Lee, K.-L., Weng, R.-H., Zheng, Z.-X., Chiou, A., et al., "Dynamic Monitoring of Mechano-Sensing of Cells by Gold Nanoslit Surface Plasmon Resonance Sensor," PLOS ONE, Vol. 9, No. 2, Paper No. 89522, 2014.
25. Cho, S. U., Oh, S. H., Kim, C.-S., and Jeong, M. Y., "Electron Beam Lithography and Nano Imprint Lithography for High-Efficiency Optical Devices," J. Korean Soc. Precis. Eng., Vol. 26, No. 6, pp. 7-13, 2009.