

플라즈모닉스의 최신 연구동향

정미 (중앙대학교 신기능 이미징 연구소)

- 플라즈모닉스에 대한 연구는 전 세계적으로 매우 빠르게 진행되고 있으며, 물리학, 공학, 생물학, 화학 등 다양한 분야에서 활발히 연구되고 있는 융복합적인 학문이다. 플라즈모닉 기술은 재료, 전자, 정보통신, 환경, 에너지, 생명공학, 신약개발, 의료 등의 분야에서 광범위하게 응용되고 있으며, 특히 금속나노구조의 플라즈모닉 현상을 바이오센서, 가스센서, 태양전지, 발광다이오드 등에 활용연구가 진행되고 있다.
- 표면 플라즈몬은 금속 나노구조 표면에서 빛과 상호작용에 의해 발생한다[1]. 플라즈모닉 활용을 위해서는 금속 나노구조 패턴기술이 우선 확보되어야 하는데, 광리소그래피나 전자빔(e-beam)리소그래피와 같은 종래의 리소그래피법 외에 원자나 분자의 자기조립(self-assembled) 특성을 이용한 나노구조물질을 틀 구조로 사용하여 나노구조 배열을 제조 방법 등이 많이 연구되고 있고[2,3], 최근에는 플라즈모닉 응용을 위한 두 가지 이상의 나노제조기술 들을 융합한 새로운 혼합구조의 제조법에 대한 연구가 진행되고 있다.
- 플라즈모닉 현상을 센싱분야에 활용한 국소표면 플라즈몬 공명 나노센서는, 알츠하이머 질병진단[4,5], 바이오물질의 검출에 [6], 이들은 금속나노구조표면에서 바이오물질의 결합에 의해 유도된 LSPR(localized surface plasmon resonance)파장변화를 측정하여 센싱하는 연구가 진행되고 있다.
- 산업체나 대기 중에서의 유해가스를 검출하거나 모니터링 하여 경보시스템과 연동하여 위험을 초기에 대응할 수 있도록 환경모니터링분야에서 수소나, 유해가스들의 작은 양도 신속히 검출 가능한 민감도(sensitivity)가 높은 플라즈모닉 가스센서 개발 연구가 진행되고 있다. 삼각형 Ag나노구조를 센싱 플랫폼으로 활용하여 불활성 기체[7], 수소가스[8], 휘발성 유기화합물(VOCs, Volatile organic compounds)[9] 검출에 대한 플라즈모닉 가스센싱연구가 진행되고 있다.
- 금속 입자나 금속나노닷 배열의 플라즈모닉스 효과를 발광 다이오드에 활용하여 발광소자의 효율을 개선하기 위한 연구가 진행되었고[10,11], 금속나노 구조를 태양전지와 발광소자에 적용하여 플라즈모닉 효과에 의한 광소자효율이 증가되었다는 연구가 보고되었다[12].
- 본고에서는 표면플라즈몬 공명특성을 활용한 최신연구동향에 대한 내용을 간략히 살펴보고자 한다.

1. 플라즈모닉 나노구조 제조와 응용

미국의 Northwestern 대학의 Van Duyne 그룹에서 가장 활발한 연구된 초기 플라즈모닉 연구는 주로 금속나노구조의 제조와 플라즈모닉 특성에 대해 연구이다. 플라즈모닉 기술을 실현시키기 위해서는 금속나노물질의 합성이거나 금속나노구조의 배열의 제조가 필수적이다. 금속나노구조의 배열을 제조하는 나노 패터닝(nanopatterning) 기술은 전자빔 리소그래피(electron-beam lithography), 원자력현미경 (atomic force microscopy, AFM)을 이용한 리소그래피와 광을 이용한 광 식각(photolithography) 패턴기술, 원자나 분자의 자기조립(self-assembled) 특성을 이용한 나노구조 제작하는 방법 등이 연구되고 있다[2,3]. 그림1은 여러 가지 방법으로 만들어진 플라즈모닉 나노구조 배열을 보여준다. 그림2는 금속나노 구입자를 사용한 삼각형 기둥의 금속나노구조 배열의 제조와 나노 구 위에 금속을 증착시켜 금속 나노구조 박막의 제조방법을 보여주는 모식도이다.

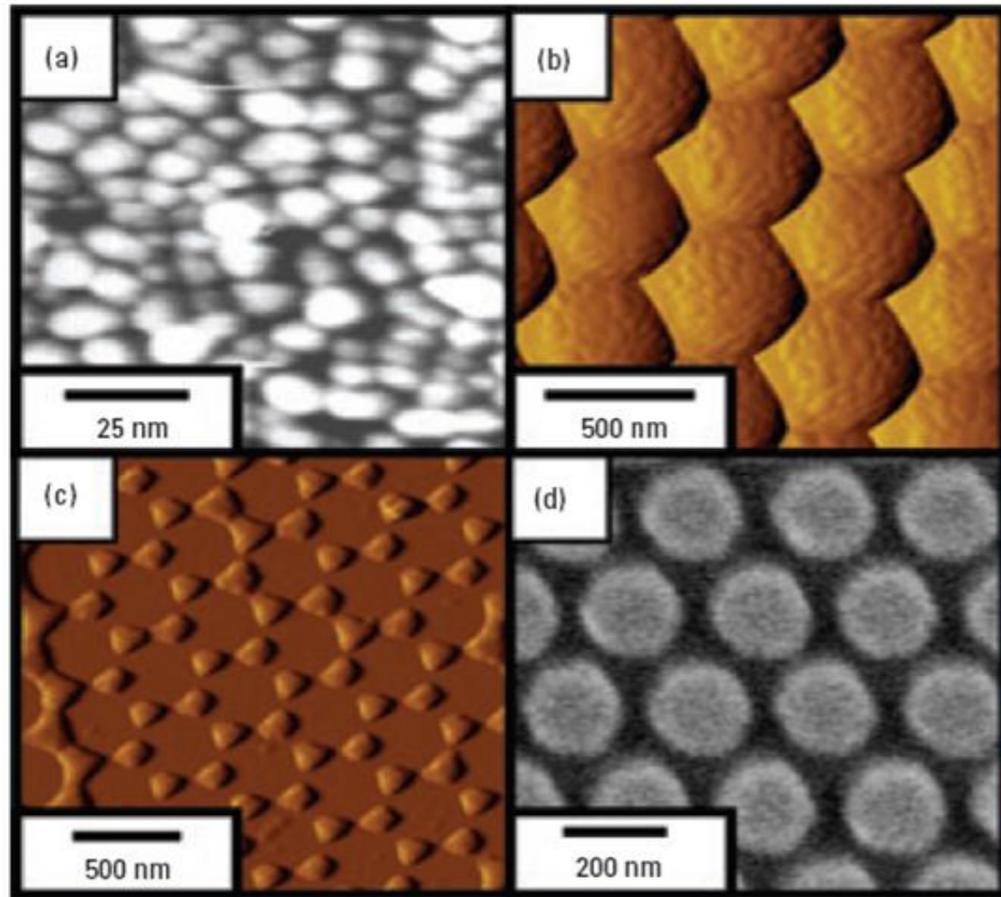


그림 1 다양한 방법으로 제조된 다양한 형태의 금속나노구조 배열

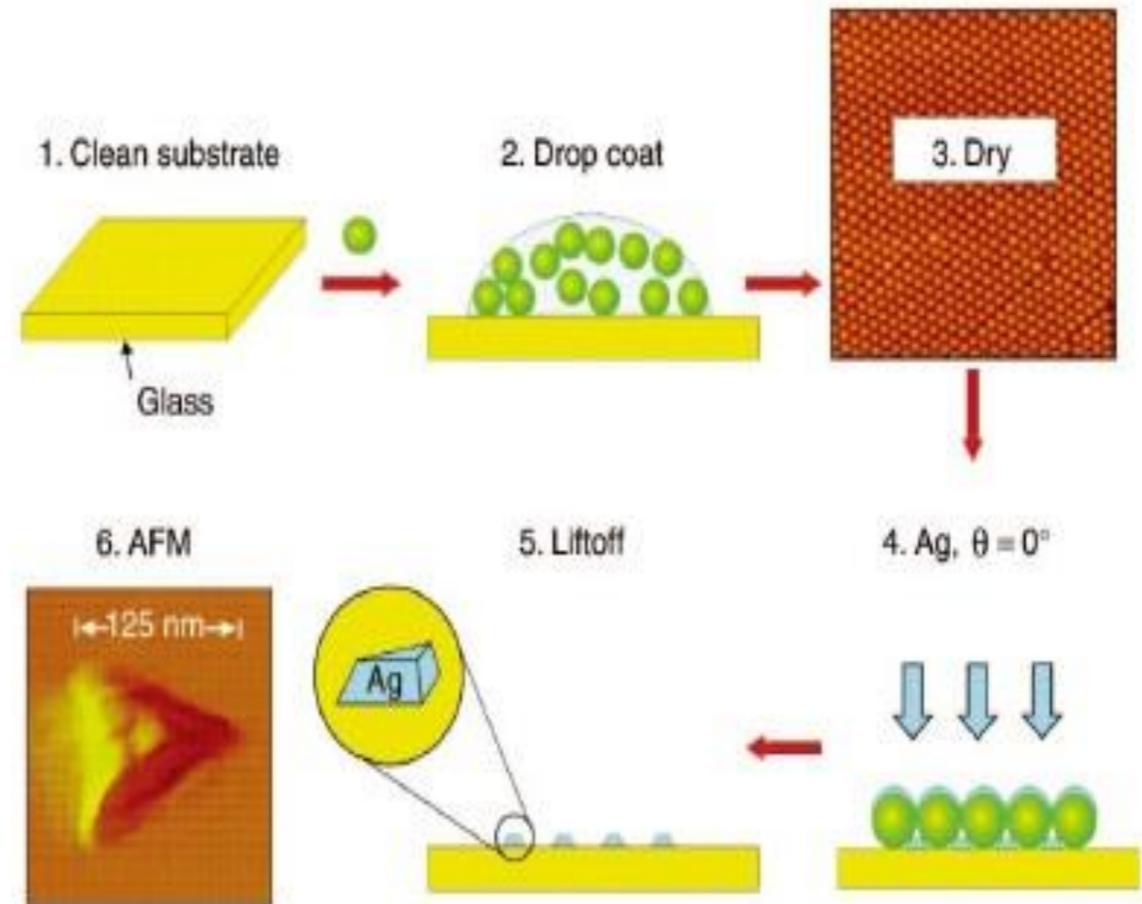


그림 2 나노구입자를 사용한 금속나노구조배열 제조방법

2. 금속나노구조에 따른 플라즈몬 공명특성

국소표면 플라즈몬 공명(LSPR, Localized Surface Plasmon Resonance)은 금속 나노구조 표면에서 빛과 상호작용에 의해 발생한다. 빛이 파장보다 작은 크기의 금속 나노구조 표면에 조사될 때, 금속표면과 유전체의 경계에서 특정한 파장에서 빛과 전자와 상호작용에 의해 발생하는 전자들의 집단 진동 현상인 표면 플라즈몬(surface plasmon)에 의한 공명현상이 발생한다. 나노입자에 속박된 플라즈몬 공명은 유전상수, 입자의 형태, 크기를 비롯한 여러 요인에 영향을 받아 금속나노구조의 모양과 성분에 따라 크게 다르다[2]. 금속나노 입자가 빛을 받으면 전기장에 반응하여 전자가 움직이며 특정 파장대에 플라즈몬 공명을 일으킨다. 그림3은 Ag금속나노구조 배열의 크기와 형태에 따른 최대흡수 파장을 보여주는 LSP 공명파장에 대한 연구결과를 보여준다[3]. 표면증강 라만 분광 (SERS, surface-enhanced Raman spectroscopy) 기술은 금속나노구조 주변에 LSP 플라즈몬에 의하여 금속나노구조 표면이나 가까이에 분자가 존재할 경우, 그 분자의 라만 신호가 증가하는 현상을 이용한 분광학 기술이다. 이러한 LSP 공명에 의한 전기장의 증가 현상은 금속나노물질의 플라즈모닉 현상을 기반으로 한 표면 증강 라만 산란 분석법은 바이오품질이나 화학물질의 미량 분석 분야에서 많은 응용가능성을 가지고 있다.

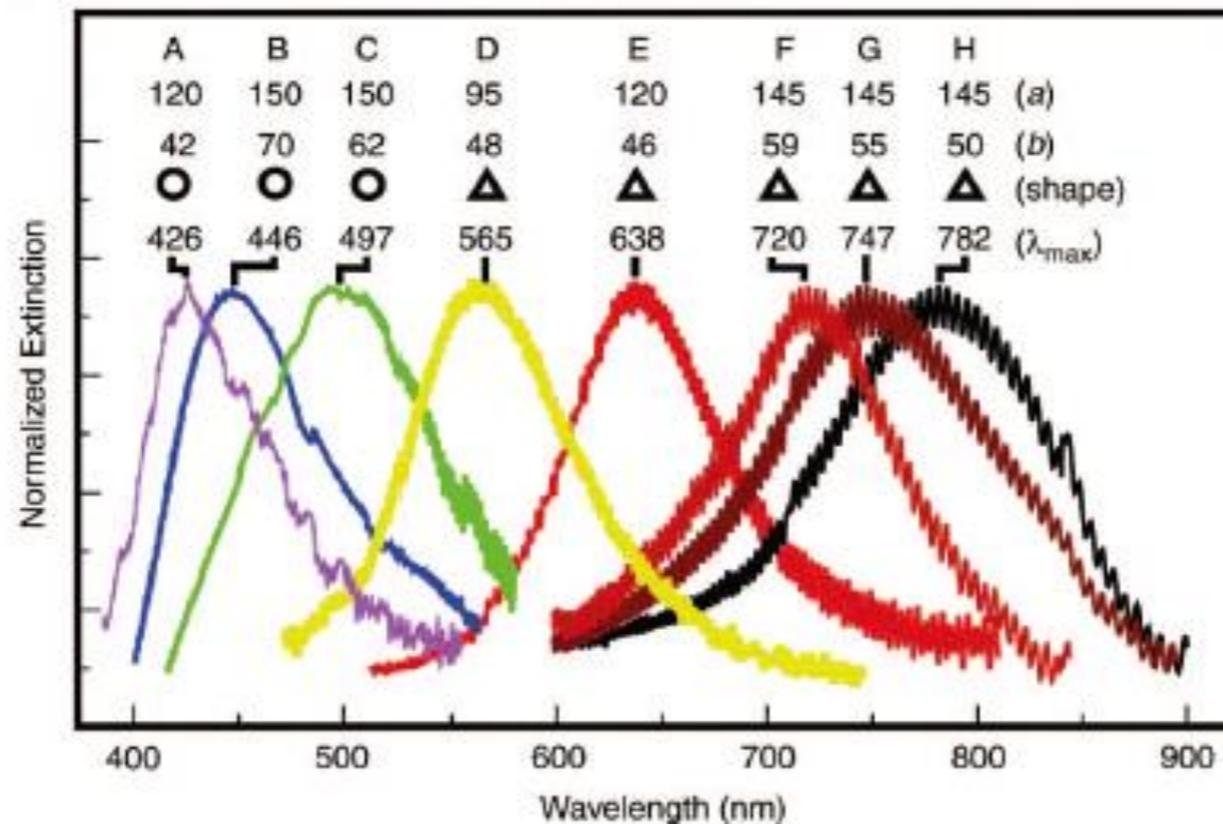


그림3 다양한 구조에 따른 플라즈몬 공명파장

3. 플라즈모닉을 이용한 나노바이오센서의 응용

측정물질의 분자량이 작은 경우의 감도의 한계를 보여 측정어려움을 극복하기 위해 금속나노구조를 통해 LSP를 유도하여 측정부분의 필드를 증가시킴으로써 센서 감도를 향상시켜 바이오분야의 센서기술이 요구하는 민감도 (sensitivity), 선택성(selectivity), 비표지 측정방법 등을 바이오센서에 활용하는 연구가 진행되고 있다.

국소표면 플라즈몬 공명 나노센서는 알츠하이머 질병진단[4,5], 바이오물질의 검출을 위해 이용되었다. 금속 나노구조표면에서 표면에 고정된 항체 위에 결합하는 항원에 의해 굴절률이 변화하고 이에 따른 공명 파장의 변화 (shift)가 발생한다. 금속표면에 고정된 항체 위에 결합된 항원의 농도에 따른 공명파장의 변화가 비례함을 이용하여 결합한 항원의 농도를 측정할 수 있다.

금속나노구조물질을 기판위에 제조하여 생물분자와 바이오 물질을 고정하여 바이오 칩 구현을 위한 바이오플랫폼으로 사용하여 바이오물질의 특성을 연구하는 플라즈모닉스 응용방법들이 많이 진행되고 있지만 국내에서 플라즈모닉의 응용연구는 바이오물질의 특이적 결합을 금속 나노아일랜드의 LSPR로 검출하는 연구가 진행되었다. 금속박막을 얇게 증착하여 어닐링 하여 제조된 나노아일랜드 구조위에 바이오센서에 응용 되었다[6]. 그림4는 금속박막을 증착하여 어닐링과정을 통하여 제조된 금속아일랜드구조위에 바이오물질의 결합을 보였주며, 그림 5(a)는 Bio-BSA 바이오물질로 증착한 흡수스펙트라, 그림 5(b)는 STA-gold 나노 입자를 Bio-BSA 바이오물질위에 농도별로 도포한 흡수스펙트라이다. Bio-BSA농도에 따른 흡수스펙트라의 변화그래프의 피크의 이동정도를 정량화하여 바이오센서에 응용한다.

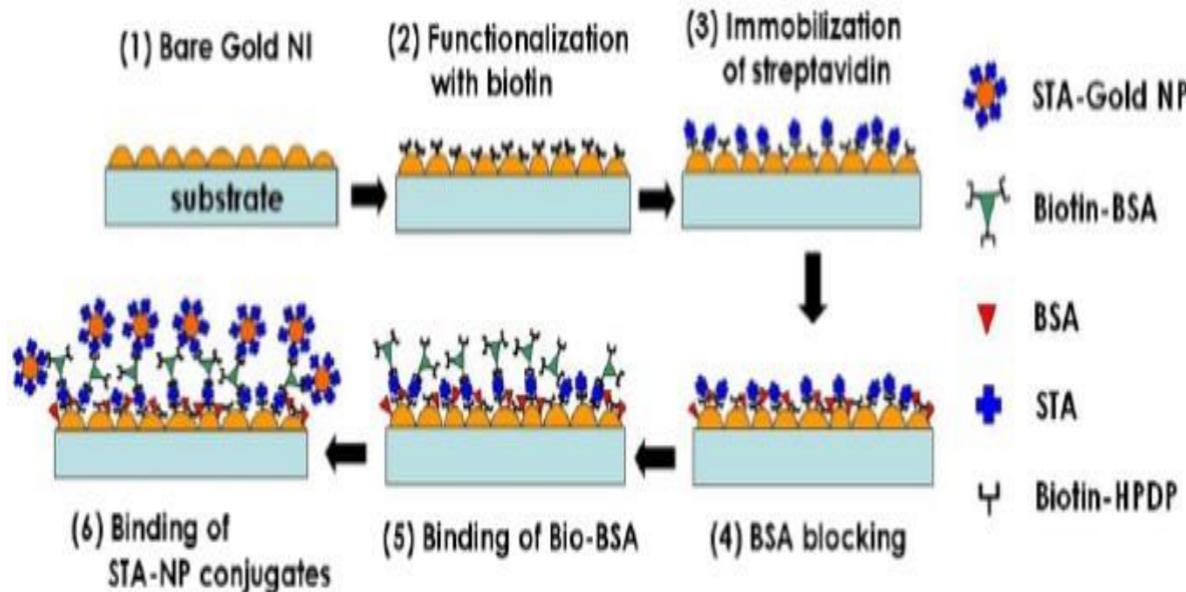


그림 4 금속나노아일랜드 위에 바이오물질 고정

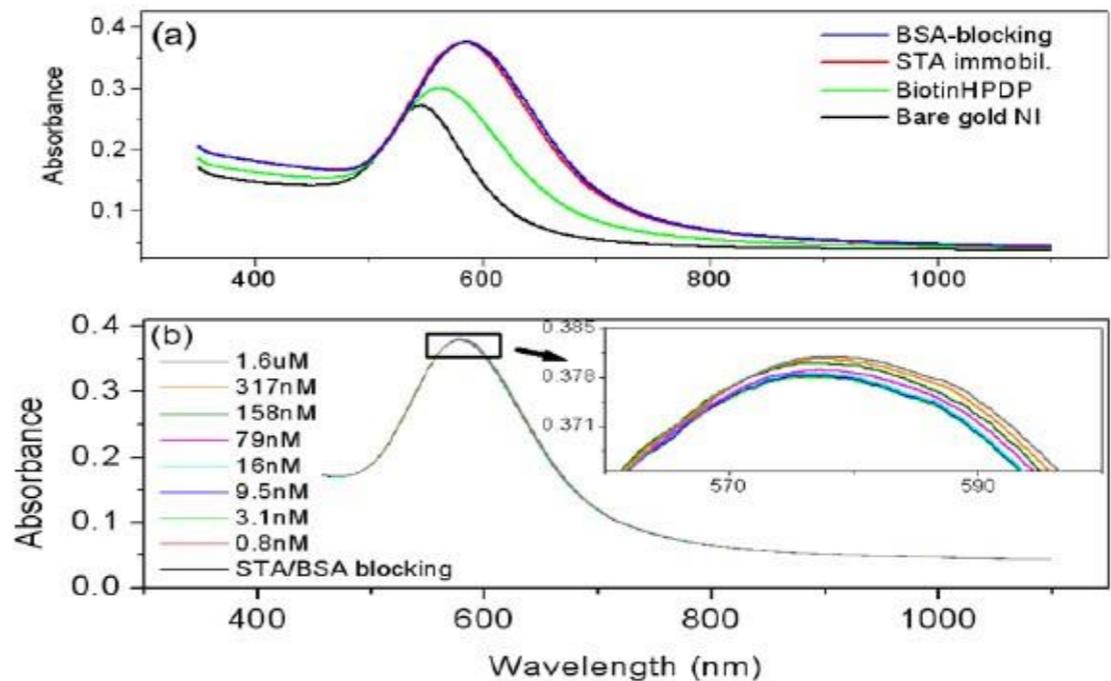


그림5 Bio-BSA 바이오물질의 농도에 따른 흡수스펙트라

4. 플라즈모닉을 이용한 기체센서 응용

최근 금속나노물질의 플라즈모닉특성을 가스센싱에 응용하는 연구가 진행되었다. 유해가스 물질을 SERS 스펙트라에 의해 검출하는 연구에 더하여, VOC(volatile organic compounds)가스물질을 플라즈모닉 표면에 흡착하여 SERS 스펙트라를 이용하여 1 ppb의농도를 검출할수 있다고 보고되었다. 고 해상도 극소표면 플라즈몬 공명(High-resolution localized surface plasmon resonance, HR-LSPR)현상에 바탕을 둔 He, Ar, N₂의 불활성 가스센싱 특성에 대한 논문이 최초로 발표되었다[7]. 대부분의 가스센싱은 금속나노입자 표면에서 일어나는 화학적인 변화와 굴절률의 변화에 의한 LSPR 흡광스펙트라의 미소한 변화로 가스센싱을 검증하는데, 불활성 기체는 금속나노입자의 굴절률의 미소한 변화에 의해서만 가스를 검출했고 그 반응시간은 5-10 초이다. 최근에 수소가스 센싱을 위한 특정한 반응물질로 Pd금속과 Au로 구성된 이종 올리고머(hetero-oligomer)의 플라즈모닉 배열이 100%와 2%의 수소기체농도에 대하여 빠른 반응시간, 뛰어난 센서회복(recovery)을 보여 플라즈모닉 특성을 이용하여 증가된 수소기체 신호를 검출하였다[8].

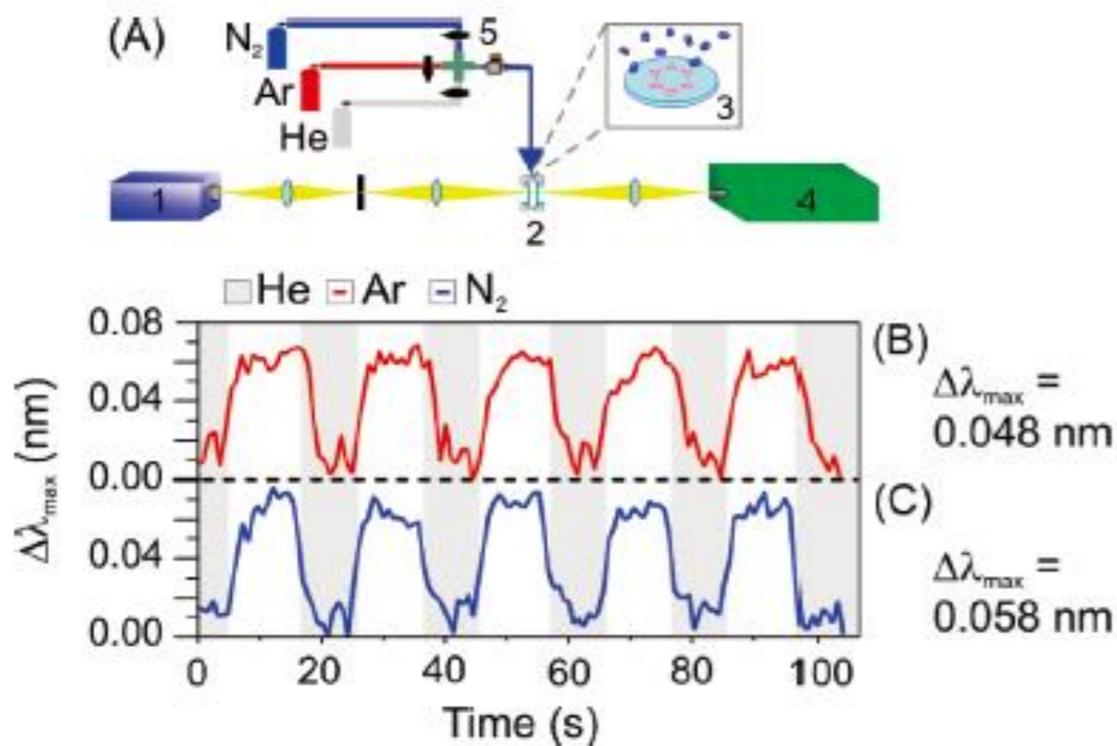


그림 6(A)고해상도 극소표면 플라즈몬 공명(HR-LSPR)가스검출 장치: 1 램프, 2 flow cell, 3 나노입자기판, 4 HR-LSPR spectroscopy, 5 가스 공급장치, (B) He(g)와 Ar(g) (C) He(g)와 N₂(g) 사이에 흘린 가스 시간대 Ag 나노입자의 LSPR 최대 흡광의 그래프[7]

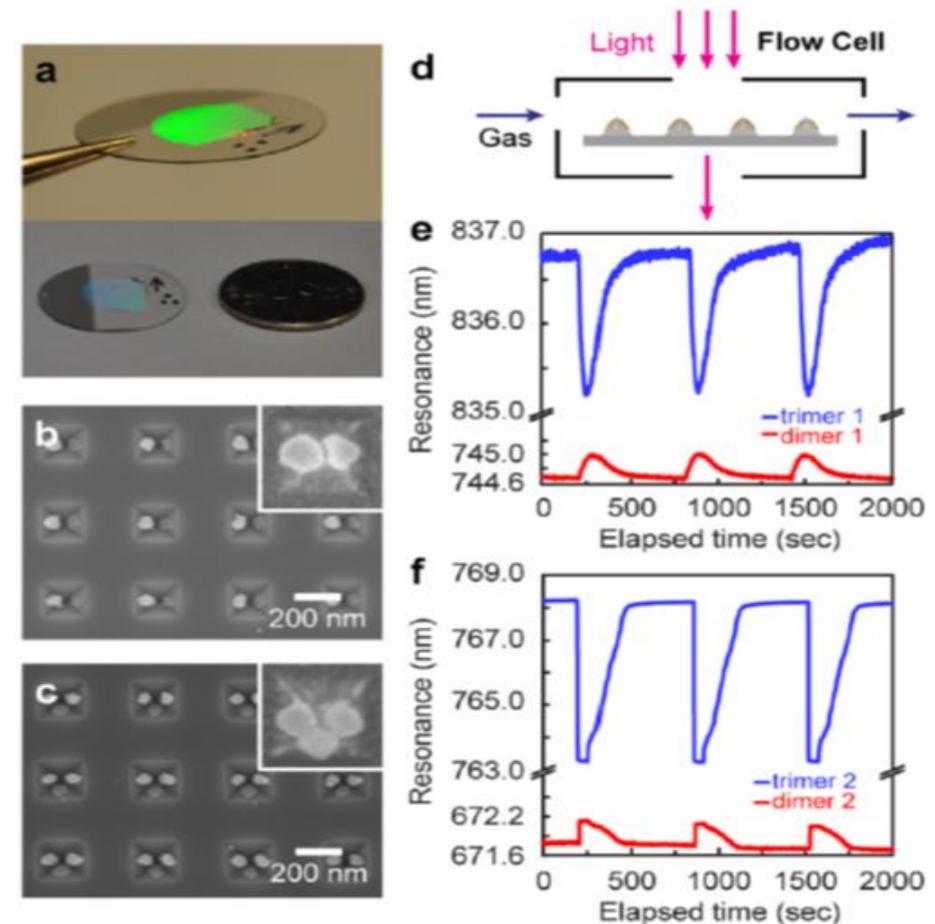


그림 7 플라즈몬 증가된 수소센싱을 위한 이종-올리고머 나노입자 배열[8]

5. 플라즈모닉을 이용한 광소자와 발광소자 응용

금속나노구조 닷의 플라즈모닉 효과는 광전소자의 효율을 높이기 위해 다양하게 응용할 수 있다는 연구로, 금속나노 구조를 태양전지와 발광소자에 적용하여 플라즈모닉 효과에 의한 광소자효율 증가되었다는 연구가 보고되었다. 그림 8는 실버 금속나노닷의 플라즈모닉 효과가 유기발광 다이오드(OLED)의 홀주입 층에서 홀의 증가로 인한 전류밀도를 높이고, 전기발광의 강도를 증가시킨다는 연구가 보고되었다.

그림 9는 금속입자의 국소 전기장의 증가에 의해 유도된 LSPR이 활성층의 빛의 흡수를 증가시킬 뿐만 아니라 전자의 분리와 수송, 전하밀도, 전자의 수명등이 증가되어 금속나노입자를 넣은 태양전지의 전력변환효율이 높아짐이 발표되었다.

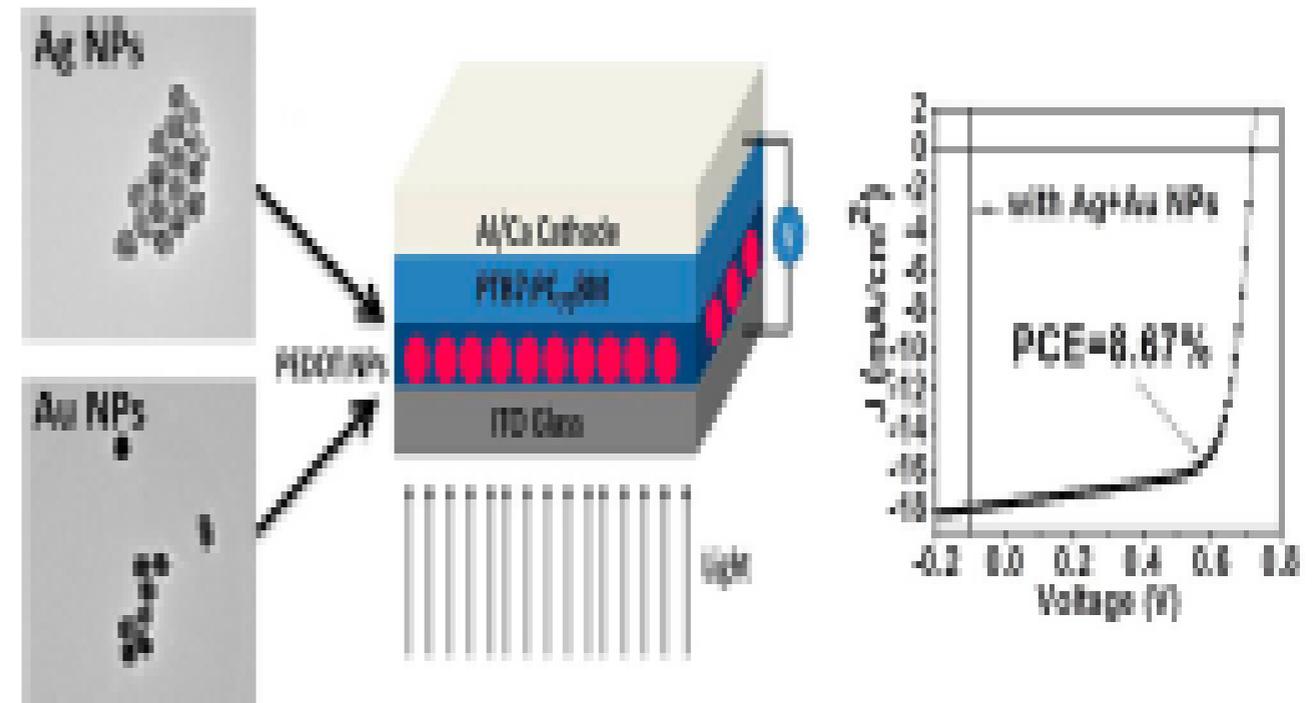
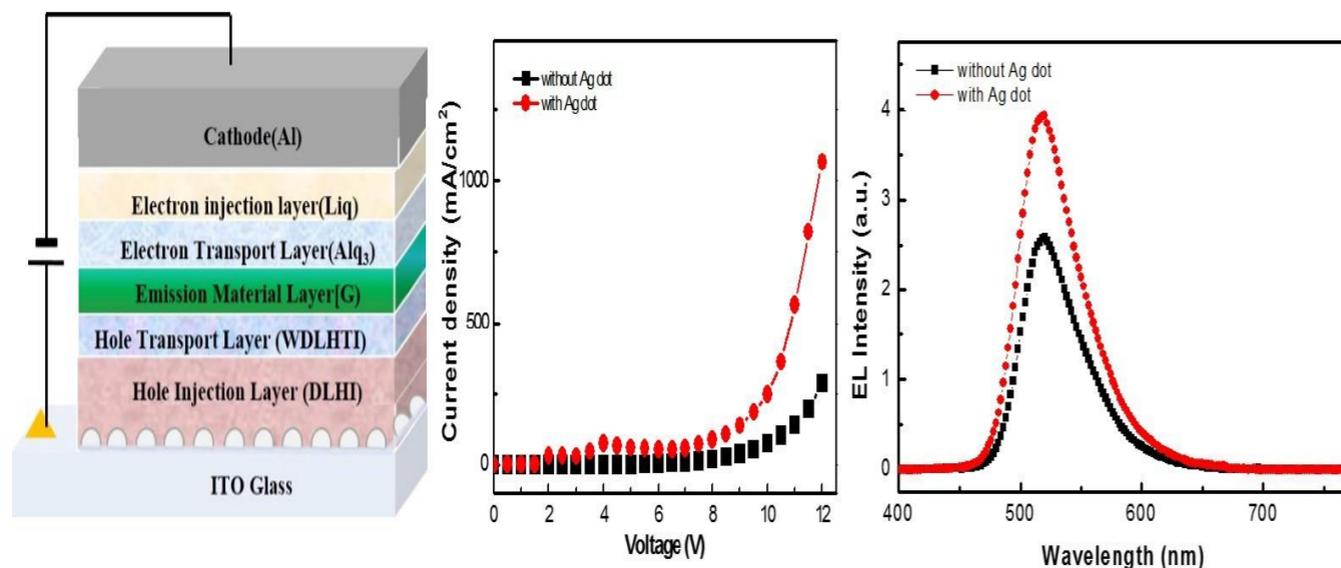


그림 8 Ag 나노닷 배열을 이용한 유기발광소자[11]

그림 9 금속나노입자를 넣은 태양전지[13]

플라즈모닉 연구의 전망

- 플라즈모닉 물질(plasmonic materials)은 금속나노구조의 특이한 광학적 현상에 바탕을 둔 응용가능성이 많은 물질이다. 금속나노구조 표면의 플라즈몬 공명현상을 극 저농도의 화학/바이오물질의 검출을 위한 센서나, 광흡수효율을 높이기 위한 태양전지, 광소자, 등 다양한 분야에서 플라즈모닉 응용 연구가 진행되고 있다.
- 플라즈모닉 기술을 응용하기 위해서는 기판 위에 금속 나노물질의 합성이나 금속 나노구조의 배열의 제조에 대한 연구가 선행되어야 할 기초 기술이다. 금속나노구조물질의 제조방법에 대한 많은 연구가 발표되었지만, 앞으로도 더욱 새로운 플라즈모닉 금속나노구조 제조방법에 대한 연구가 많이 진행되어야 할 것이다.
- 생물학 분야의 연구를 바탕으로 바이오센서에 대한 연구는 현재 미국, 유럽을 중심으로 약물독성탐지 및 DNA 발현준위 검색, 환경오염 물질 검출 등에 응용연구가 진행되고 있다. 특히, 바이오-화학센서분야에서 요구하는 민감도(sensitivity), 선택성(selectivity)을 높이고, 비표지 측정방법 등을 위해 금속 나노구조배열의 국소표면 플라즈몬 현상에 바탕을 둔 센서기술이 연구개발 되고 있다. 국소표면플라즈몬 공명센서로 알츠하이머질병의 진행에 관계 있는 아밀로이드ADDL (β -derived diffusible ligands)와 anti-ADDL항체와의 상호작용을 모니터링 하는데 성공하였으며, 이에 대한 연구결과는 알츠하이머질병을 조기 진단하여 질병을 치료하는데 도움이 될 것이다.
- 플라즈모닉 기술을 이용한 가스센서 검출법은 금속 나노입자 표면에 가스분자의 흡착에 의한 극히 작은 파장의 변화를 정밀하게 측정하는 높은 민감도를 가지는 가스 검출이 가능할 수 있을 것으로 여겨 그 응용성은 매우 클 것이다. 고 해상도 국소표면 플라즈몬 공명(High-resolution localized surface plasmon resonance, HR-LSPR)현상에 바탕을 둔 불활성 가스센싱 특성에 대한 연구를 통해, 플라즈모닉 나노센서가 매우 감도 높은 가스검출법으로 활용될 수 있음을 보여주었다.
- 금속 나노 구조 배열의 플라즈모닉스 효과를 활용하여 환경유해물질의 극 미량 분석연구를 위한 센싱 기판으로 활용하거나 극 미량의 유해가스물질을 검출할 수 있는 고민감도 나노 분광측정 요소기술로 이용하여 대기 속에 유해가스나, 작은 양으로도 폭발의 위험을 갖는 가스화학물질을 검지할 수 있는 환경모니터링 산업 제품 개발에 크게 활용될 수 있을 것이다.
- 친환경적이고 저전력 소모의 차세대 유기발광다이오드 (OLED)와 발광다이오드(LED)의 조명 개발에 플라즈모닉 특성이 주요하게 활용될 수 있을 것이다. 또한, 금속나노입자를 넣은 태양전지의 전력변환효율이 높아짐이 관찰되어, 발광소자 뿐만 아니라 태양전지에도 플라즈모닉 효과가 다양하게 응용될 것으로 전망된다.

참고문헌(Reference)

1. K. A. Willets and R.P. Van Duyne, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 267-297 (2007).
2. T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, "Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles" *J. Phys. Chem. B* **104**, 10549-10556 (2000).
3. A. J. Haes, C. L. Haynes, A. D. McFarland, G. C. Schatz, and R.P. Van Duye, "Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy," *MRS Bulletin* **30**, 368-375 (2005).
4. B. Sharma, R R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, and R. P. Van Duyne, "A Localized Surface Plasmon Resonance Biosensor: First Steps toward an Assay for Alzheimer's Disease," *Nano Lett.* 4(6),1029-1034(2004)
5. A. J. Haes, L. Chang, W. L. Klein, and R. P. Van Duyne "Detection of a Biomarker for Alzheimer's Disease from Synthetic and Clinical Samples Using a Nanoscale Optical Biosensor" *J. Am. Chem. Soc.* 127, (7) 2264(2005).
6. H. M. Kim, S. M. Jin, S. K. Lee, M.-G. Kim, and Y.-B. Shin, "Detection of biomolecular binding through enhancement of localized surface plasmon resonance (LSPR) by gold nanoparticles," *Sensors* 9, 2334-2344(2009).
7. J. M. Bingham, J. N. Anker, L. E. Kreno, and R. P.,Van Duyne, "Gas sensing with High-resolution localized surface plasmon resonance spectroscopy," *J. Am, Chem.* 132, 17358-18359(2010) .
8. A. Yang, M. D. Huntington, M. F. Cardinal, S. S. Masango, R. P. Van Duyne, and T. W. Odom, "Hetero-oligomer Nanoparticle Arrays for Plasmon-Enhanced Hydrogen Sensing," *ACS Nano* 8, 7639-7647(2014).
9. S. Nengsih, A. A. Umar, M. M. Salleh, and M. Yahaya, "Detection of volatile organic compound gas using localized surface plasmon resonance of gold nanoparticles," *Sains Malaysiana* 40(3)231-235(2011).
10. X. Gu, T. Qiu, W, Zhang, P, K Chu, "Light-emitting diodes enhanced by localized surface plasmon resonance," *Nanoscale Res. Lett.* 6, 199(2011)
11. M. Jung, D. M. Yoon, M. Kim, C. Kim, T. Lee, J. H. Kim, S. Lee, S.-H. Lim, and D. Woo, "Enhancement of hole injection and electroluminescence by ordered Ag nanodot array on indium tin oxide anode in organic light emitting diode, " *Appl. Phys. Lett.* 105, 013306 (2014).
12. Lu, L., Luo, Z., Xu, T., and Yu, L., "Cooperative plasmonic effect of Ag and Au nanoparticles on enhanceing performance of polymer solr cells," *Nano Lett.* 13, 59-64 (2013)