

표면 플라즈몬 공명 센서에서의 쌍금속 은-금 박막 구조의 광학 특성

論 文

56-1-25

Optical Characteristics of Bimetallic Silver-Gold Film Structure in Surface Plasmon Resonance Sensor Applications

權 赫 擁* · 李 晟 赫†

(Hyuk Rok Gwon · Seong Hyuk Lee)

Abstract - Surface plasmon resonance (SPR) has been widely studied for biological and chemical sensing applications. The present study conducts numerical simulation for the single and bimetallic layer SPR configurations by using the multiple beam interference matrix (MBIM) method to investigate the influence of wave interference and complex refractive indices of materials on optical characteristics such as reflectance and optical phase shift which are used for sensing. First, calculated reflectances are compared with experimental data for validation. In addition, in the single film structures, this study finds out the appropriate film thicknesses with minimum reflectance for cases of gold film and silver film. For a bimetallic silver-gold film structure, in particular, the bimetallic film thicknesses that has the minimum reflectance are found 36 nm for silver and 5 nm for gold. From the results, the use of phase shift would be useful compared to reflectance in determining the SPR configuration because the phase shift becomes more sensitive than reflectance.

Key Words : Surface Plasmon Resonance (표면 플라즈몬 공명), Multiple Beam Interference Matrix (다중빔간섭행렬), Bimetallic (쌍금속), Phase Shift (위상 변화)

1. 서 론

표면 플라즈몬 공명 (Surface Plasmon Resonance: SPR) 현상은 지난 20여년 동안 바이오 센서 (bio sensor)와 화학 센서 (chemical sensor)에의 적용을 위하여 광범위한 연구가 이루어져 왔다 [1]. 표면 플라즈몬 공명 현상을 이용한 센싱 기법의 가장 큰 장점은 기존의 분석법이 분석하고자 하는 대상의 물질에 형광물질이나 방사선 물질과 같은 표식 (labeling)이 필요한 반면, SPR 현상을 이용한 센싱 기법은 물질의 굴절률 차이만으로 측정이 가능하기 때문에 별도의 표식이 없이 (label-free) 분석이 가능하다는 것이다 [1]. 또한 실시간 (in-situ) 측정이 가능하며, 아주 작은 굴절률 차이를 감지할 수 있기 때문에 높은 측정 해상도를 가진다. SPR 센서에서 사용하는 금속 박막 층은 빛이 표면에 입사되었을 때 전자들이 활발히 공진할 수 있는 금속 박막들이 사용된다. 특히 표면에서의 화학 안정성과 높은 측정 감도를 위해서 일반적으로 금 박막이 많이 사용된다. 은 박막은 SPR 각도를 측정함에 있어서 금 박막보다 더 우수한 측정 해상도를 가지지만 [1], 표면의 화학적 안정성이 문제가 있기 때문에 단일 금속 박막으로는 쓰이지 못하고 있다. 이러한 이유로 인하여 현재 많은 연구자들이 우수한 표면 안정성과 높은 해상도를 동시에 추구하기 위해서 두 금속 박막을 적절한 쌍금속 은-금 박막 구조에 대해서 연구하고 있다 [2].

SPR 현상은 그림 1과 같이 외부에서 TM 편광된 빛이 프리즘-금속-유전체 구조에 입사될 때 입사된 빛이 표면 플라즈몬 파 (Surface Plasmon Wave : SPW)를 여기 시키며 표면 플라즈몬 파의 파수벡터 (wave vector) k_{sp} 와 프리즘을 통과하는 빛의 파수벡터 k_p 가 일치할 경우 금속과 유전체의 경계면에서 소산파가 발생하게 되며 이 때 일어나는 광학 현상이다 [3].

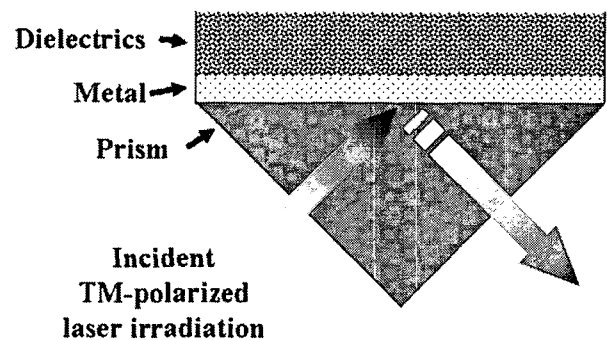


그림 1 표면 플라즈몬 공명 구조에 대한 개략도.

Fig. 1 A schematic of the SPR configuration.

여기에서 SPR의 파수 벡터 k_{sp} 는 맥스웰 방정식으로부터 유도되며, 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (1)$$

이 식에서 ω 는 입사되는 빛의 주파수, c 는 광속, 그리고 ϵ_m 와 ϵ_d

† 교신저자, 正會員 : 中央大學 機械學科 助教授 · 工博

E-mail : shlee89@cau.ac.kr

* 非會員 : 中央大學 機械學科 碩士課程

接受日字 : 2006年 10月 9日

最終完了 : 2006年 11月 30日

는 각각 금속의 유전율과 유전체의 유전율을 나타낸다. 또한 프리즘을 통과하는 빛의 파수벡터 k_p 는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$k_p = \frac{\omega}{c} n_p \sin \theta \quad (2)$$

여기서 n_p 는 프리즘의 굴절률이다. 두 파수 벡터 k_{sp} 와 k_p 가 일치할 경우 SPR 현상이 일어나며, 식 (1)과 (2)를 이용하여 다음과 같이 SPR 각(SPR angle)을 식 (3)과 같이 유전체와 프리즘, 그리고 금속의 유전율의 함수로 나타낼 수 있다.

$$k_{sp} = k_p, \quad \theta_{sp} = \sin^{-1} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_s}{\epsilon_p(\epsilon_m + \epsilon_s)}} \quad (3)$$

실제 SPR 현상이 일어나게 되면 입사되는 빛의 반사율과 위상에 변화가 일어나게 된다. SPR 각을 기준으로 입사되는 빛의 반사율은 급격히 떨어지게 되고 위상은 급격히 변화하게 된다. 또한 이러한 반사율의 변화와 위상의 변화는 그림 1의 SPR 구조에서 금속 층의 광학 상수 n, k 및 두께에 밀접한 영향을 받는다. 따라서 SPR 센서에 적용을 위해서 금속의 종류 및 두께에 대한 영향을 연구하는 것은 측정의 정확도 및 정밀성을 위해서 상당히 의의가 있다.

2. 수치해석법

SPR 센서에서 입사되는 빛은 프리즘-금속-유전체로 구성된 다층 박막 구조를 통과하게 되며 각각의 계면에서 입사되는 빛은 반사 또는 투과가 발생하게 된다. 또한 박막의 두께가 입사되는 빛의 파장만큼 얇아지게 되면 빛의 간섭 효과가 생긴다. 따라서 이러한 빛의 간섭효과와 다층에서 변화하는 굴절지수를 고려하기 위해서 전자기 이론을 사용해야 한다. 따라서 본 연구에서는 쌍금속 은-금 박막 구조 SPR 센서의 광학적 특성을 전자기 이론에 기초한 다중빔간섭행렬(Multiple Beam Interference Matrix: MBIM)방법을 이용하여 수치해석적으로 연구하였다. 수치해석에 사용한 SPR 센서의 구조가 그림 2에 나와 있으며, 본 연구에서 사용한 각 층의 두께는 각각 δ_{glass} 는 25 mm, δ_{water} 는 30 mm로 고정하였으며 금과 은의 두께는 다양하게 변화한다. 또한 각 층의 물질의 광학 상수 n 과 k 는 표 1에 나타나 있다 [4-5].

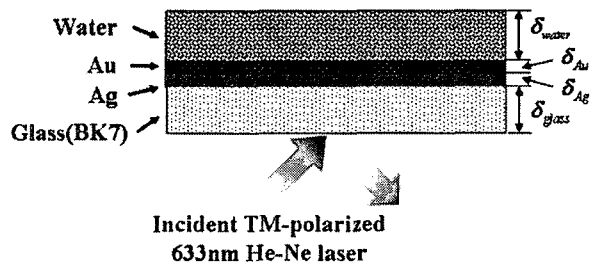


그림 2 쌍금속 은-금 SPR 구조에 대한 개략도.
Fig. 2 A schematic of the bimetallic silver-gold SPR configuration.

표 1 물질의 광학 상수.

Table 1 Optical properties of materials.

Property	Glass(BK7)	Gold	Silver	Water
Refractive index (n)	1.5168	0.13	0.27	1.332
Extinction coefficient (k)	0	3.16	4.18	0
Reference	[4]	[4]	[4]	[5]

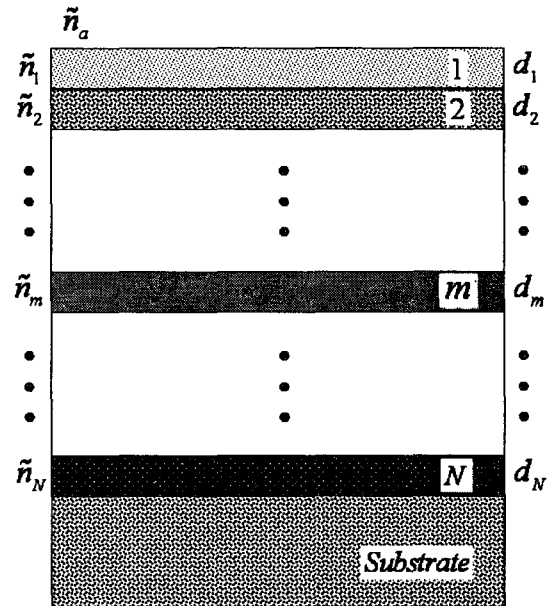


그림 3 다층 박막 구조의 개략도.
Fig. 3 A schematic of multi-layer thin film structure.

그림 3은 일반적인 다층 박막 구조를 보여주고 있다. 이와 같은 구조에서 두께 δ_m 을 갖는 m 번째 층은 MBIM 방법을 통하여 다음과 같은 식 (4)와 같이 2×2 행렬로 표현된다.

$$M_m = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \beta_m & -\frac{i}{p_m} \sin \beta_m \\ -ip_m \sin \beta_m & \cos \beta_m \end{bmatrix} \quad (4)$$

식 (4)에서 i 는 허수단위를 나타내며 β_m 과 p_m 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\beta_m = \frac{2\pi}{\lambda_0} \bar{n}_m \delta_m \cos \theta_m \quad (5)$$

$$p_m = \bar{n}_m \cos \theta_m \quad (6)$$

여기서 \bar{n}_m 은 식 (7)과 같이 표현되는 m 번째 복소굴절지수이며 λ_0 는 입사되는 빛의 파장을 의미한다.

$$\bar{n}_m = n - ik \quad (7)$$

전체 다층 박막의 MBIM은 식 (8)와 같이 각 층의 행렬을 곱한 형태로 나타낼 수 있다.

$$M = \prod_{m=1}^N M_m \quad (8)$$

그리고 반사계수 r 은 다음과 같이 표현된다.

$$r = \frac{[M(1,1) + M(1,2)\bar{n}_s]\bar{n}_a - [M(2,1) + M(2,2)\bar{n}_s]}{[M(2,1) + M(2,2)\bar{n}_s]\bar{n}_a + [M(1,1) + M(1,2)\bar{n}_s]} \quad (9)$$

최종적으로, 반사 계수를 이용해서 반사율 R 과 위상 ϕ 를 식 (10)과 같이 구할 수 있다.

$$R = |r|^2, \quad \phi = \arg|r| \quad (10)$$

먼저 본 연구에서는 MBIM 방법이 SPR 구조에서의 반사율 및 위상의 변화 해석에 타당한지를 검증하기 위하여 참고 문헌에 나와 있는 실험 자료와 수치해석 결과를 비교하였다[5]. 그림 4에 비교한 결과를 보여주고 있으며 실험의 반사율과 MBIM 방법을 이용한 반사율이 잘 일치함을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

상기에서 검증된 MBIM 방법을 이용하여 반사율의 변화를 예측하여 SPR 바이오 센서에서 금속 두께에 대한 영향을 연구하였다. 먼저 그림 5~8은 금 또는 은 하나의 금속 박막을 가진 SPR 구조의 금속 박막의 두께에 따른 반사율의 변화를 보여주고 있다. 금 박막의 경우에 있어서는 두께가 52 nm인 경우가 최소의 반사율을 보여주고 있으며 또한 가장 날카로운 SPR 패턴을 보여주고 있다.

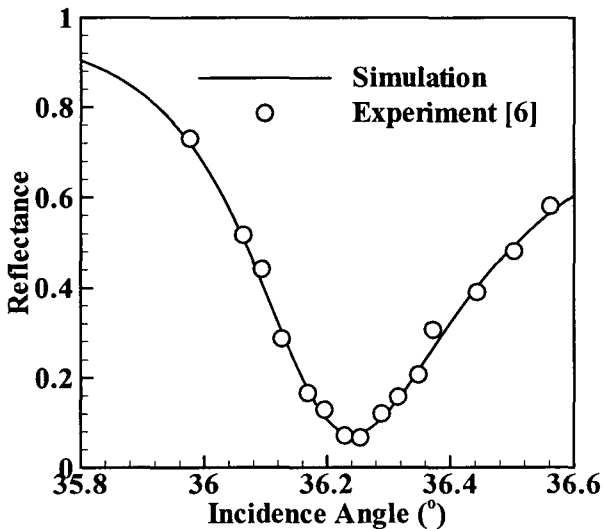


그림 4 반사율에 대한 실험 데이터[6]와 수치해석 결과 비교.
Fig. 4 Comparison of estimated reflectance with experimental data[6].

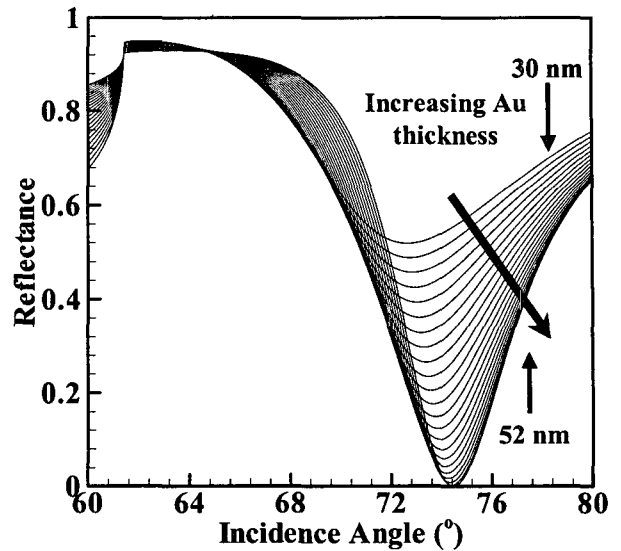


그림 5 금 박막의 두께가 30에서 52 nm 인 경우에 두께에 따른 반사율의 영향.
Fig. 5 Effects of gold film thickness on reflectance in the range from 30 to 52 nm.

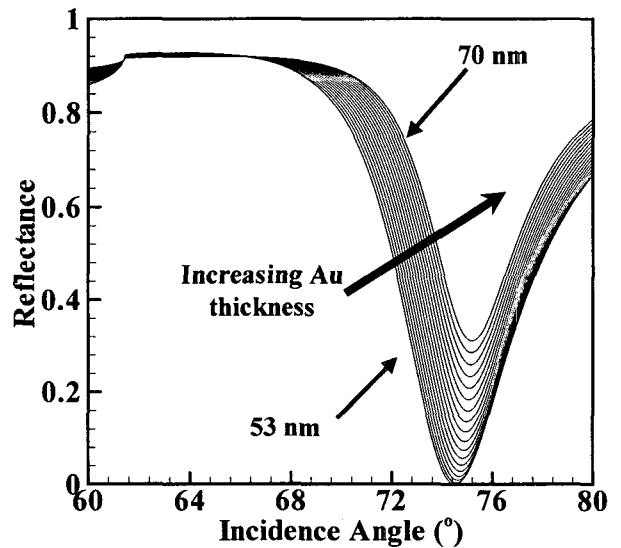


그림 6 금 박막의 두께 (53 nm - 70 nm) 변화에 따른 반사율의 영향.
Fig. 6 Effects of gold film thickness on reflectance in the range from 53 to 70 nm.

금 박막의 두께가 52 nm 이상일 경우에는 반사율이 점점 증가하고 52 nm 이하인 경우에는 반사율도 점점 증가할 뿐만 아니라 SPR 패턴도 점점 넓어지는 것을 확인하였다.

한편 은 박막의 경우에 대해서도 SPR 센서에서의 금속의 두께에 대한 영향을 알아보았다. 은 박막의 경우 최소의 반사율 및 가장 날카로운 SPR 패턴을 보여주는 박막의 두께는 39 nm이다.

또한 쌍금속 은-금 SPR 구조에 대해서도 해석을 수행하였다. 쌍금속의 경우에 있어서는 금 박막의 두께가 얇아질수록 날카로운 SPR 패턴을 보여주지만 금 박막을 입히는 공정

상의 한계를 감안하여 금 박막의 두께를 5 nm로 고정하였다. 이 상태에서 은 박막의 두께를 변화시켜가면서 반사율의 변화를 살펴보았다. 그림 9에서 보듯이, 은 박막이 36 nm가 될 때 최소의 반사율을 보여주고 있으며, 즉 쌍금속 은-금 SPR 구조에서는 은 박막과 금 박막이 각각 36 nm와 5 nm일 때 최소의 반사율 및 가장 날카로운 SPR 패턴을 나타냄을 알 수 있었다.

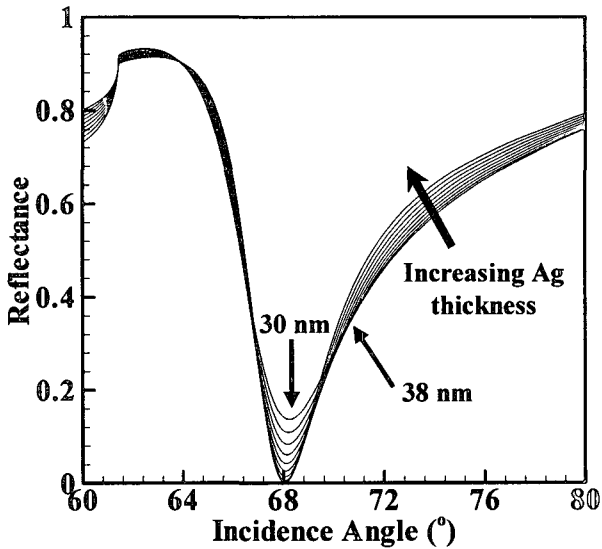


그림 7 은 박막의 두께 (30 nm - 38 nm)에 따른 반사율의 영향.
 Fig. 7 Effects of silver film thickness on reflectance in the range from 30 to 38 nm.

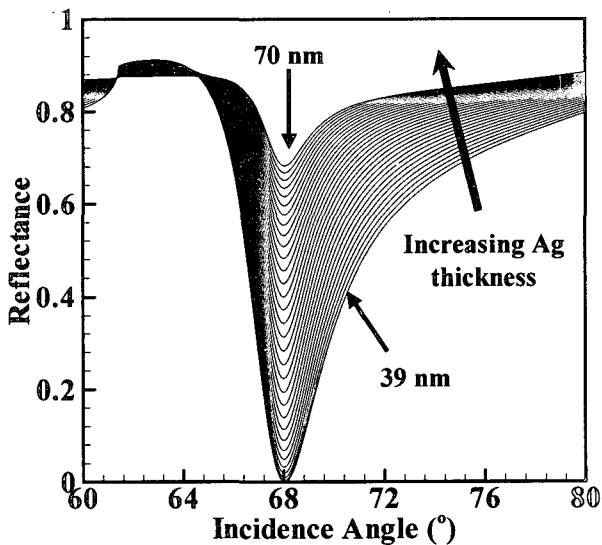


그림 8 은 박막의 두께 (39 nm - 70 nm)에 따른 반사율의 영향.
 Fig. 8 Effects of silver film thickness on reflectance in the range of from 39 to 70 nm.

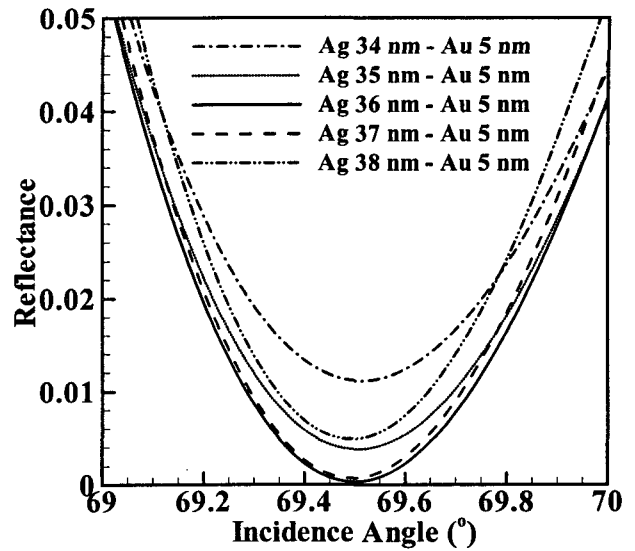


그림 9 쌍금속 은-금 SPR 구조에서의 금 박막의 두께를 고정한 상태에서의 다양한 은 박막의 두께에 따른 반사율의 변화.
 Fig. 9 Reflectance for various silver film thicknesses at $\delta_{Au}=5$ nm in bimetallic silver-gold SPR structure.

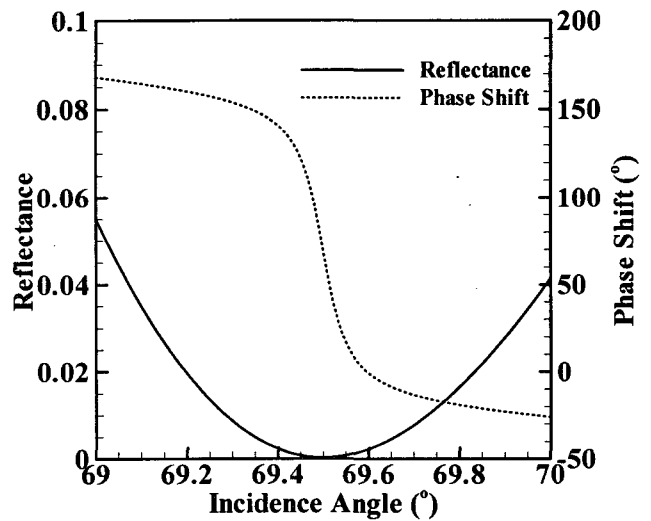


그림 10 쌍금속 SPR 구조에서 입사각에 대한 반사율과 위상 변화.
 Fig. 10 Prediction of reflectance and phase shift with respect to the incident angle in bimetallic SPR structure.

그림 10에서는 SPR 구조에서의 각도에 따른 위상의 변화 및 반사율의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 SPR 각도 전·후에 위상의 변화가 반사율의 변화보다 더욱 급격한 경향을 보임을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 단금속과 쌍금속 은-금 SPR 구조에서 금속 박막의 두께에 따른 반사율과 위상 변화를 살펴보았다.

SPR 센서에서의 측정의 정확도 및 정밀도는 SPR 패턴에 의존하며, 이 SPR 패턴은 금속 박막의 광학 상수 n , k 및 두께에 밀접한 관련이 있다. 따라서 높은 정확도와 정밀도를 가진 측정을 위해서 본 연구에서는 금속 박막의 두께에 대한 영향을 알아보았다. 또한 은과 금의 특징을 동시에 사용할 수 있다는 장점을 통하여 현재 널리 연구되고 있는 쌍금속 은-금 박막 구조에서도 금속 박막의 두께에 따른 영향에 대해서 연구를 수행하였다. 이 결과는 SPR 센서의 제작에 있어서 적절한 금속 박막의 두께 선택의 중요성을 상기시켜주고 실제 SPR 센서의 제작 시 좋은 참고자료가 될 것이라 생각된다. 또한 본 연구에서는 입사되는 각도에 따른 반사율의 변화와 위상 변화를 서로 비교함으로써 현재 새로운 측정법으로 많이 연구되고 있는 위상 변화를 이용한 SPR 센싱 기법의 가능성과 그 우수성을 보여주었다. 또한 정량적으로 SPR 센서에서의 입사각의 변화에 따른 반사율과 위상의 변화를 비교하여 반사율의 변화보다 위상의 변화가 SPR각을 기준으로 더욱 급격히 변하는 것을 알아내었고 따라서 SPR 센서에서 측정 매개체를 반사율보다 위상의 변화를 사용하는 것이 센서로서 매우 우수한 성능을 나타낼 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 중앙대학교 학술연구비(일반연구비) 지원에 의한 것임.

참 고 문 헌

[1] Jiří Homola, et al., "Surface Plasmon Resonance Sensors: Review", *Sensors and Actuators B*, vol. 54, No. 1/2 3-15, 1999.

[2] Ong, B. H., et al., "Optimised Film Thickness for Maximum Evanescent Field Enhancement of a Bimetallic Film Surface Plasmon Resonance Biosensor", *Sensors and Actuators B*, vol. 114, No 2, pp. 1028-1034, 2006.

[3] Jiří Homola, "Present and Future of Surface Plasmon Resonance Biosensors", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 377, No. 3, 528-539, 2003.

[4] Marvin J. Weber, *Handbook of Optical Materials*, CRC, pp. 55-69, Press, 2003.

[5] Vitalii Silin, et al., "SPR Studies of the Nonspecific Adsorption Kinetics of Human IgG and BSA on Gold Surfaces Modified by Self-Assembled Monolayers (SAMs)", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 185, No. 1, pp. 94-103, 1997.

[6] Shuai Shen, et al., "Optical Phase-Shift Detection of Surface Plasmon Resonance", *Applied Optics*, vol. 37, No 10, pp. 1747-1751, 1998.

저 자 소 개



권혁록 (權赫摠)

1981년 1월 22일생, 2006년 중앙대학교 기계공학부 졸업, 2006년~현재 동 대학원 기계공학부 대학원 석사과정.

Tel : 02-823-5332

Fax : 02-814-9476

E-mail : hrgwon99@wm.cau.ac.kr



이성혁 (李晟赫)

1971년 2월 1일생, 1993년 중앙대학교 기계공학부 졸업, 1999년 동대학원 기계공학 졸업(공학박사), 2004년~현재 중앙대학교 기계공학부 조교수.

Tel : 02-820-5254

Fax : 02-814-9476

E-mail : shlee89@cau.ac.kr