

광섬유 국소화 표면 플라즈몬 공명 센서를 위한 광섬유 표면상의 금속 나노 입자 형성

이훈 · 이승기[†]

Formation of metal nano particles on optical fiber for fiber optic localized surface plasmon resonance sensor

Hoon Lee and Seung-Ki Lee[†]

Abstract

Various etching methods of optical fiber and formation of metal nano particles on the optical fiber have been proposed for fabrication of fiber optic localized surface plasmon resonance (FO LSPR) biosensors. Different types of etched optical fiber are possible by removing the cladding of optical fiber using HF (hydrofluoric acid) solution and BHF (buffered hydrofluoric acid) solution, which results in improved surface roughness when BHF solution is used. Localized surface plasmon can be formed and measured by formation of silver and gold nano particles on the etched optical fiber. The characteristics of the etched optical fiber and metal nano particles on the etched surface of the optical fiber play a key role in dictating the sensitivity of the LSPR sensors, so that the proposed results can be expected to be applied for related research on fiber optic based biosensors.

Key Words : localized surface plasmon resonance, metal nanoparticles, fiber etching

1. 서 론

표면 플라즈몬 공명(Surface Plasmon Resonance: SPR)의 원리를 바탕으로 한 센서는 여러 분야의 다양한 측정에 적용되고 있다. 특히 생물학적인 응용에 있어서 SPR 현상을 이용한 센서는 센서표면에서의 생체 분자 반응을 실시간으로 측정할 수 있고 별도의 형광 물질을 필요로 하지 않으며 높은 분해능을 가진다는 점에서 다른 방법들과 구분된다^[1]. 일반적인 SPR 바이오센서는 프리즘 표면에 금속 박막을 증착 시키고 프리즘을 통해 입사된 빛이 금속 박막과 반응을 일으킨 후 반사된 빛의 특성을 측정한다. 이러한 방법은 현재 상용화되어 단백질 칩을 분석하거나 박막의 두께를 측정하는데 활용되지만 부피가 크고 여러 가지 광학계를 필요로 한다. SPR 현상을 프리즘이 아닌 광섬유에 적

용(Fiber-Optic Surface Plasmon Resonance:FO SPR)하게 되면 간단한 광학계를 이용할 수 있고 소형화, 저비용, 원격측정 등의 장점을 가질 수 있다^[2]. 이러한 장점 때문에 현재 광섬유를 이용한 바이오센서가 다양한 형태로 개발되고 있다. 따라서 광섬유를 이용한 센서의 구조에 관한 연구와 광섬유를 식각하는 방법은 센서 제작에 중요한 역할을 할 수 있다.

국소화된 표면 플라즈몬 공명(Localized Surface Plasmon Resonance:LSPR) 현상은 프리즘 기반의 SPR 센서에서의 금속 박막 대신 금속 나노 입자를 이용하는 것으로서, 금속 나노입자와 빛이 반응하여 일어나는 광학적 특성의 측정을 통해 생체물질간의 결합 측정 등에 매우 큰 감도를 나타낼 수 있다^[3].

본 연구의 목적은 광섬유를 이용한 FO SPR 센서와 금속 나노 입자를 이용한 LSPR 센서를 결합하여 광섬유 표면에 금속 나노입자를 형성함으로써 FO SPR 센서가 갖는 다양한 장점과 LSPR 센서의 높은 감도의 장점을 동시에 가질 수 있는, 광섬유를 이용한 국소화 표면 플라즈몬 공명 센서(Fiber-Optic Localized Sur-

단국대학교 전자전기공학부(Department of Electronics and Electrical Engineering, Dankook University)

[†]Corresponding author: skilee@dku.edu

(Received : January 7, 2008, Accepted : February 18, 2008)

face Plasmon Resonance:FO LSPR)를 제작하고자 하는 데에 있다. 이를 위해서는 광섬유의 식각과 광섬유 표면 상에 금속 나노 입자를 형성하는 과정이 가장 핵심적인 공정이라 할 수 있다.

따라서 본 논문에서는 식각하는 방법에 따라 구분될 수 있는 다양한 형태의 광섬유 구조를 제시하고, 광섬유 표면에 금속 나노 입자를 자기조립단원자층(Self-Assembled Monolayer:SAM)을 사용하여 간단한 방법으로 형성하는 방법과 금 나노입자의 크기를 조절하는 방법을 제안하고자 한다.

2. 광섬유 식각

2.1. 식각된 광섬유의 다양한 형태

첫 번째로 원뿔형상 코어(cone-shape core) 형태로 광섬유를 식각하였다. 이는 화학적 식각 방식으로 간단하게 제작할 수 있는데 코어(core)의 직경이 9 μm 이고 클래딩(cladding)의 직경이 125 μm 인 단일모드 광섬유를 사용하였다. 광섬유의 끝부분을 광섬유 절단기를 사용하여 편평하게 자른 후 식각 용액에 약 2시간 정도 담가 두었다. 이때 사용된 BHF 용액은 NH_4F (16 wt.%), HF(48 wt.%), 증류수를 5:1:1의 비율로 혼합하여 만들었다^[4]. 일반적으로 광섬유의 코어는 GeO_2 로 도핑된 실리카(silica)로 되어 있고 클래딩은 순수한 실리카로 되어있어 시간에 따라 식각되는 정도가 달라진다. 이 때문에 광섬유의 클래딩은 모두 제거되고 코어만 원뿔 형태로 남게 된다. 실험 장치는 그림 1(a)와 같고 그림 1(b)는 실제로 제작된 광섬유 사진이다. 시간

에 따른 광섬유 식각 과정은 그림 1(c)에 나타내었다. 코어의 작은 식각용액에 포함된 구성 성분의 비율을 달리하여 조절할 수 있다.

두 번째로 식각용액의 메니스커스(meniscus) 라인을 이용하여 프로브(probe) 형태로 광섬유를 식각하였다. HF(48 wt.%)를 30 ml 테프론 비커에 담은 후 실리콘 오일을 5 mL 넣어 주게 되면 두 개의 층이 생성된다. 이때 광섬유를 싸고 있는 비투과성 재킷을 벗겨내지 않은 상태로 용액에 담구면 재킷 표면에 식각용액의 메니스커스 라인이 형성된다. 광섬유가 일부 식각되면 식각용액이 재킷 안쪽으로 파고들면서 원뿔 형태로 만들어지게 된다. 이 상태로 90분정도 식각하면 프로브 형태의 광섬유를 제작할 수 있다. 실리콘 오일을 넣어 주는 이유는 HF의 증발을 막아주고 오일의 양에 따라 프로브의 각을 조절할 수 있기 때문이다. 실제로 그림 2(a)와 같이 프로브 형상의 광섬유를 제작할 수 있다. 그림 2(b)는 시간에 따른 광섬유의 형태를 보여준다.

세 번째는 덤벨(dumbbell) 형태로 광섬유를 제작하였는데 이때에는 식각하고자 하는 부분의 자켓을 벗겨내고 식각용액에 넣어주게 된다. HF와 BHF를 사용하여 클래딩을 모두 제거하였는데 BHF를 사용한 경우보다 HF를 사용했을 때 표면이 거칠게 나타나는 문제점이 있었다. HF에 의해 식각된 광섬유 표면을 나타내는 그림 3(a)를 보면 식각한 광섬유 표면이 상당히 거칠게 나타남을 확인할 수 있다. BHF를 사용하면 시간이 오래 걸리기는 하지만 표면상태가 확연히 개선된 것을 확인하였다. 그림 3(b)와 같이 입사된 빛이 측정물질과 반응을 일으킬 수 있게 광섬유의 직경을 약 19 μm 가 되도록 BHF를 이용하여 식각하였는데, 시간에 따른

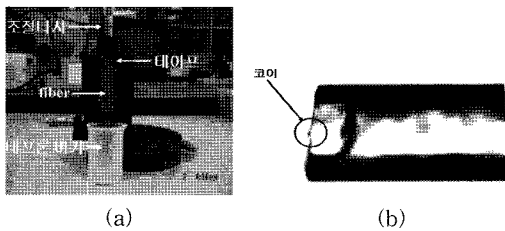


그림 1. (a) 실험장치, (b) 식각된 광섬유, (c) 광섬유의 형태 변화
Fig. 1. (a) Experimental setup, (b) etched fiber, (c) shape variation of fiber.

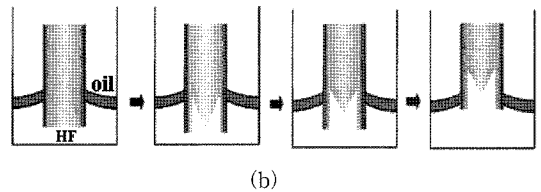
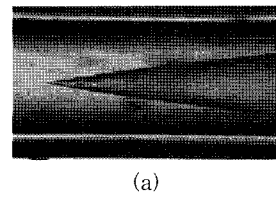


그림 2. (a) 식각용액의 메니스커스 라인을 이용하여 식각한 광섬유, (b) 광섬유의 형태 변화
Fig. 2. (a) Etched fiber using meniscus line of etching solution, (b) shape variation of fiber.

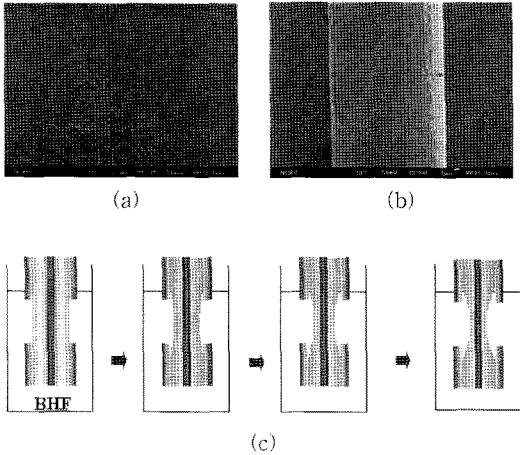


그림 3. (a) HF를 사용하여 식각한 광섬유 표면, (b) BHF를 사용하여 식각한 광섬유의 표면 및 직경, (c) 광섬유의 형태 변화
 Fig. 3. (a) Surface of the etched fiber by HF, (b) surface and measured diameter of etched fiber by BHF, (c) shape variation of fiber.

광섬유의 형태는 그림 3(c)와 같이 변화하게 된다. 그림 4는 HF와 BHF를 사용한 두 가지의 경우 시간에 따른 광섬유의 직경 변화를 나타내는 그래프이다. HF에 의한 식각이 BHF에 의한 경우보다 식각속도가 훨씬 빠르고, 반복실험에 따른 재현성도 떨어지는 것으로 나타남을 알 수 있다.

본 연구에서는 광섬유의 끝단이 아닌 중간 부분에서 SPR 현상을 발생시키고 이를 이용하는 방식의 센서를 제작하기 위해, 다양한 형상의 광섬유 식각방법 중 덩벨 형상의 식각방법을 이용하여 실험을 진행하였다.

3. 금속 나노입자

3.1. 은 나노입자

식각된 광섬유 표면 위에 3단계를 거쳐 은 나노입자를 형성하였다. 첫 번째 단계에서 유기물을 제거하기 위해 H₂O₂와 H₂SO₄를 1:4 (v/v)의 비율로 혼합한 용액에 10분 정도 담가두고 이후 증류수로 다시 세척한다. 두 번째 단계는 수분을 완전히 제거하고 2-propanol 4 mL와 3-(ethoxydimethylsilyl)-propyl amine 200 µL를 혼합하여 APDMS (aminopropyl-dimethyl-ethoxysilane) 용액을 만든 후 식각된 부분을 1시간 동안 담가 SAM을 형성한다. 세 번째 단계에서 10⁻³ mol의 AgNO₃ 용액과 2×10⁻³ mol의 NaBH₄ 용액을 1:3의 비율로 혼합하여 만든 콜로이드 용액을 이용해 표면을 나노입자 구조로 만든다. 콜로이드 용액을 만들

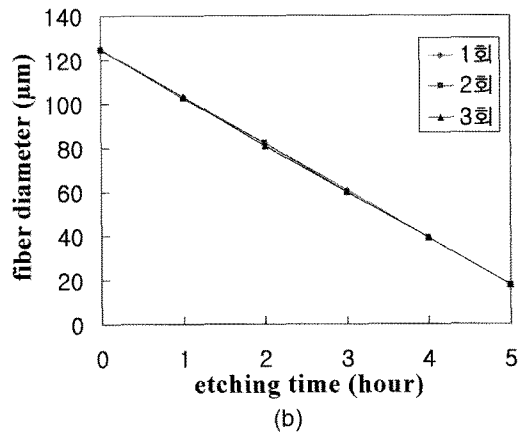
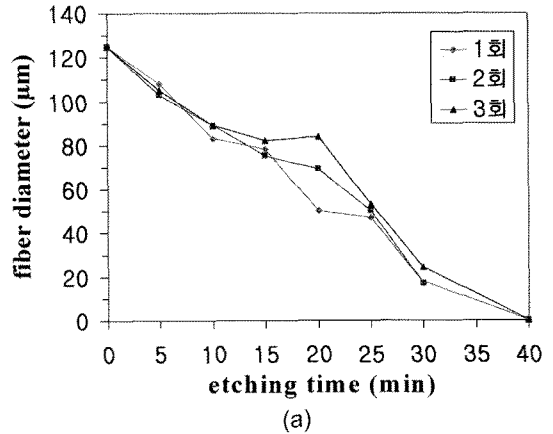


그림 4. (a) HF에 의해 식각된 광섬유 직경의 시간에 따른 변화, (b) BHF에 의해 식각된 광섬유 직경의 시간에 따른 변화
 Fig. 4. (a) Variation of the diameter of etched fiber by HF with time, (b) variation of the diameter of etched fiber by BHF with time.

때는 두 용액을 격렬하게 섞어 주어야 한다. 그림 5는 클래딩을 제거한 후 표면위에 은 나노입자를 형성한 결과를 보여주고 있다. 이때 형성된 은 나노입자는 10~20 nm의 직경을 가지며 광섬유 표면에 비교적 고르게 퍼져 있음을 알 수 있다.

3.2. 금 나노입자

식각된 광섬유 표면에 금 나노입자를 형성하기 위해 0.01 % (w/v) HAuCl₄와 1 % (w/v) Na₃ citrate를 준비한다. 500 mL 비커에 물을 채운 후 100°C 정도 가 될 때까지 끓인다. 250 mL 플라스크에 0.01 % HAuCl₄를 50 mL 부은 후 끓는 물에 담그고 스테리(stirrer)를 이용하여 계속 저어준다. 1분 정도 저어준 다음 1 % Na₃

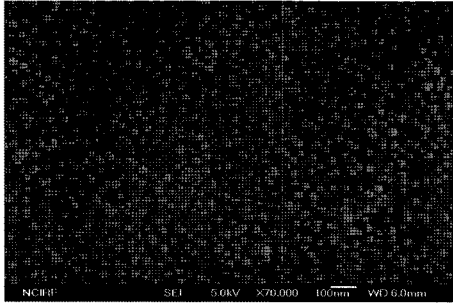
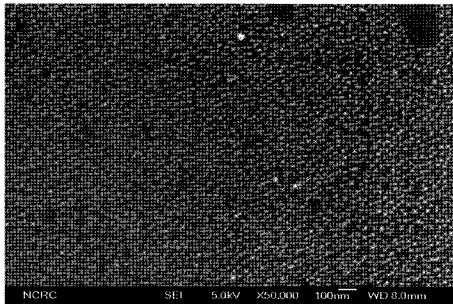


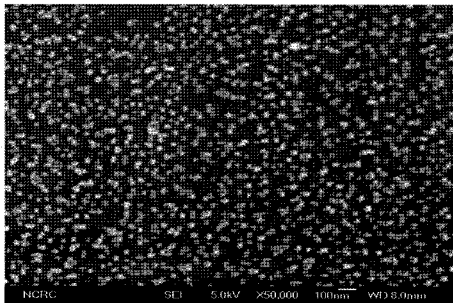
그림 5. BHF에 의해 식각된 광섬유 표면의 은 나노입자 사진

Fig. 5. FE-SEM image of silver nanoparticles on the fiber surface etched by BHF.

citrate를 넣어주면 시간이 지날 수 록 용액의 색깔이 보라색에서 점차 붉은색으로 변한다. $\text{Na}_3\text{ citrate}$ 의 양에 따라 금 나노입자의 크기가 달라지므로 만들고자 하는 크기에 따라 선택적으로 넣어주면 된다. 보통 $\text{Na}_3\text{ citrate}$ 를 0.5 mL~2 mL 정도 사용하면 12 nm~30 nm의 직경을 갖는 금 나노입자를 만들 수 있다.



(a)



(b)

그림 6. APDMS가 처리된 광섬유 표면위의 금 나노 입자 사진 : (a) $\text{Na}_3\text{ citrate}$ 0.5 mL (b) $\text{Na}_3\text{ citrate}$ 0.9 mL

Fig. 6. FE-SEM image of gold nanoparticles on fiber surface with APDMS SAM layer : (a) $\text{Na}_3\text{ citrate}$ 0.5 mL (b) $\text{Na}_3\text{ citrate}$ 0.9 mL.

$\text{Na}_3\text{ citrate}$ 의 양이 많아질수록 금 나노입자의 크기는 더 작아진다.

본 연구에서는 $\text{Na}_3\text{ citrate}$ 양을 0.5 mL와 0.9 mL로 달리하여 금 나노입자를 형성하였다. $\text{Na}_3\text{ citrate}$ 를 0.5 mL를 첨가하였을 때 금 나노입자의 직경이 30 nm 정도 되었고 0.9 mL를 첨가하였을 경우는 직경이 10 nm 정도 되었다. 그림 6은 이러한 결과로서 금 나노입자의 직경이 $\text{Na}_3\text{ citrate}$ 양에 따라 달라진 것을 확인할 수 있다. 이는 금 나노입자의 크기에 따라 광 특성이 다르게 나타나므로 센서의 감도에 큰 영향을 줄 수 있음을 의미한다. 따라서 크기에 따른 광 특성 분석은 중요한 의미를 가질 수 있다.

금 나노 입자를 광섬유 표면에 형성할 때 SAM을 APDMS와 MPTMS(3-(Mercaptopropyl)trimethoxy silane(97+%))를 사용하였다. APDMS를 사용하여 금 나노입자를 형성하는 과정은 위에서 언급한 은 나노입자의 경우와 동일하고 MPTMS를 사용하는 경우는 다음과 같은 과정으로 이루어진다. 식각된 광섬유를 95% 에탄올에 넣은 후 10분 동안 초음파세척기로 광섬유 표면의 이물질을 제거한다. H_2O_2 와 H_2SO_4 를 1:3 (v/v)의 비율로 혼합한 용액에 10분 정도 담가둔 후

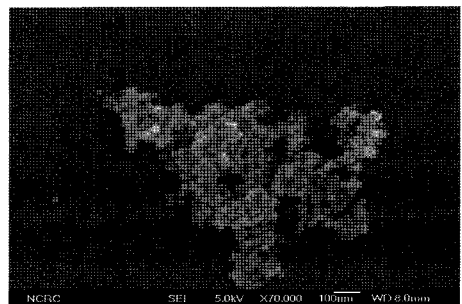
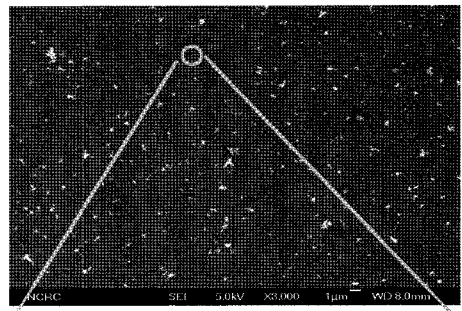


그림 7. MPTMS가 처리된 광섬유 표면위의 금 나노 입자 사진 : $\text{Na}_3\text{ citrate}$ 0.9 mL

Fig. 7. FE-SEM image of gold nanoparticles on fiber surface with MPTMS SAM layer: $\text{Na}_3\text{ citrate}$ 0.9 mL.

증류수로 세척하고 다시 메탄올로 세척한다. 메탄올에 MPTMS를 혼합하여 만든 5% (v/v) 용액에 광섬유를 12시간 동안 담가둔 후 메탄올로 세척하고 다시 증류수로 세척한다. 이후 물기를 완전히 제거하고 폴로이드 용액에 24시간 동안 담근다. 그림 7은 MPTMS를 이용하여 SAM을 형성한 광섬유 표면상의 금 나노 입자를 보여준다.

APDMS를 이용한 경우 광섬유 표면에 금 나노 입자의 양상을 보면 표면에 균일하게 분포한 반면 MPTMS를 이용한 경우는 금 나노 입자들이 뭉쳐진 입자가 접해 있을 때 접점에서 hot spot 효과에 의해 빛이 입사되었을 때 금 나노 입자와의 상호작용이 증가하여 센서의 감도를 증가시킬 수 있는 가능성이 있다.

4. 결 론

광섬유 상에 형성하는 금속 나노 입자와 식각된 광섬유의 형태는 국소화된 광섬유 표면 플라즈몬 공명 센서의 특징을 결정짓는 핵심적인 역할을 하는 두 가지 요소이다.

본 연구에서는 세 가지 형태로 광섬유를 식각하고 식각에 의한 광섬유 표면을 관찰함으로써 표면 상태가 개선된 식각방법을 제시하였다. 또한 은 나노입자와 금 나노 입자를 화학적인 방법으로 광섬유 표면에 간단하게 형성하였고 금 나노 입자의 경우는 입자 크기의 조절이 가능함을 보였다. 이러한 식각된 광섬유의 형태와 금속 나노 입자의 특성은 국소화된 표면 플라즈몬

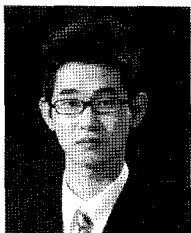
공명 현상을 이용하는 센서의 감도와 특성에 중요한 역할을 하는 요소이므로, 본 논문의 실험 결과는 향후 다양한 바이오 센서 연구에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 2006학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참고 문헌

- [1] P. Englebienne, A. V. Hoonacker, and M. Verhas, "Surface plasmon resonance: principles, methods and applications in biomedical sciences", *Spectroscopy*, vol. 17, pp. 255-273, 2003.
- [2] S.-F. Cheng and L.-K. Chau, "Colloidal gold-modified optical fiber for chemical and biochemical sensing", *Anal. Chem.*, vol. 75, pp. 16-21, 2003.
- [3] N. Nath and A. Chilkoti, "A colorimetric gold nanoparticle sensor to interrogate biomolecular interactions in real time on a surface", *Anal. Chem.*, vol. 74, pp. 504-509, 2002.
- [4] K. Kurihara, H. Ohkawa, Y. Iwasaki, O. Niwa, T. Tobita, and K. Suzuki, "Fiber-optic conical micro-sensors for surface plasmon resonance using chemically etched single-mode fiber", *Analytica Chimica Acta*, vol. 523, pp. 165-170, 2004.



이 훈(李勳)

- 1981년 3월 29일 생
- 2007년 단국대학교 전기전자컴퓨터공학부 졸업
- 2007년~현재 단국대학교 대학원 전기공학과 석사과정



이 승 기(李承起)

- 1963년 5월 15일 생
- 1986년 서울대학교 전기공학과 졸업 (공학사)
- 1988년 동 대학원 전기공학과 졸업 (공학석사)
- 1992년 동 대학원 전기공학과 졸업 (공학박사)
- 1992-1993년 일본 동북(東北)대학교 기계전자공학과 특별연구원(JSPS fellow)
- 1994년~1996년 단국대학교 전기공학과 전임강사
- 1996년~2000년 단국대학교 전기공학과 조교수
- 2000년~2006년 단국대학교 전기공학과 부교수
- 2003년~2004년 미국 Univ. of Washington 기계공학과 방문교수
- 2006년~현재 단국대학교 전자전기공학부 교수