

초고감도 분자감지소재 기술

빛은 물질을 만났을 때 산란(scattering) 현상이 일어나는데, 산란되는 빛의 대부분은 입사광과 같은 에너지를 가지는 탄성산란(elastic scattering)이 일어난다. 맑은 하늘이 파란색으로 보이는 이유는, 대기 중에 부유하고 있는 물 분자나 공기 분자 등이 단파장인 파란색을 장파장인 빨간색보다 산란을 잘 일으키기 때문이다. 극히 일부분이긴 하지만 입사광과 다른 에너지로 산란되기도 하는데, 이를 비탄성 산란(inelastic scattering)이라고 부른다.

분자정보 알 수 있는 '라만 분광'

비탄성 산란은 산란 물질 내부에 존재하는 분자 고유의 진동에너지에 피약해 분자의 정체를 알 수 있는 유용한 정보를 제공해 준다. 비탄성 산란은 1928년에 인도의 물리학자 라만(Raman)이 발견하였으며 라만은 비탄성 산란의 발견으로 1930년에 노벨 물리학상을 받았다.

라만 분광(Raman spectroscopy)은 분자고유의 스펙트럼을 분석해 분자의 정보를 알 수 있기 때문에 화학 및 바이오센서로 활용될 수 있지만, 극히 작은 발생확률($10^{-7} \sim 10^{-8}$)로 인해 기존의 라만분광기로는 고농축 벌크 시료만을 측정할 수밖에 없었다. 현재 미국에서는 고농축의 마약·제약 성분을 분석하는 데 휴대용 라만분광기를 사용하고 있다(그림 1). 미리 각종 화학물질의 라만신호를 휴대용 라만분광기에 저장해 놓고, 미지 시료의 라만 신호를 분석하여 시료의 구성물질이 무엇인지 바로 알려준다.



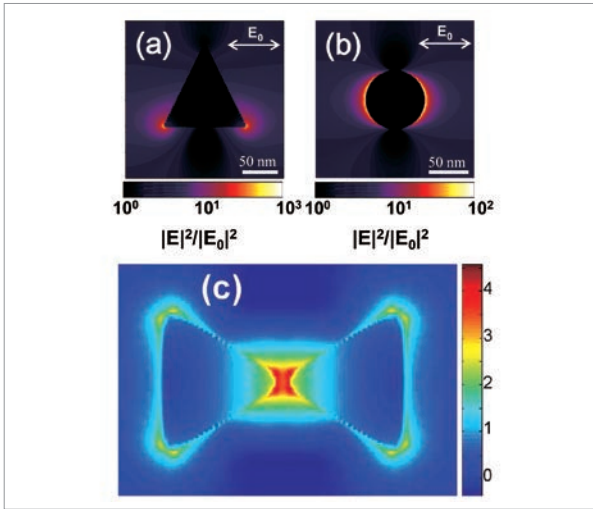
▶ 1. 초소형 라만분광기 모식도[출처:http://sciaps.com]



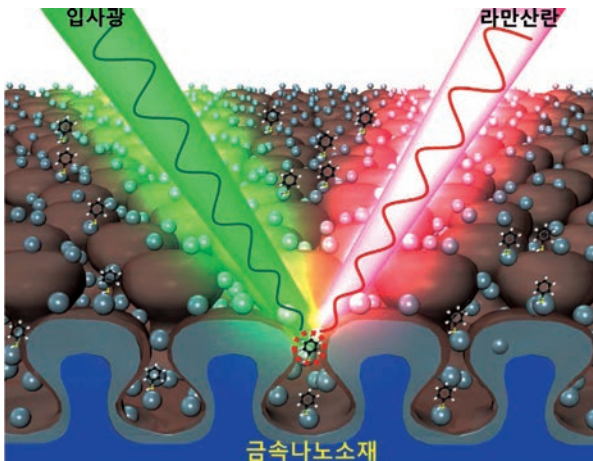
클 박성규

재료연구소 표면기술연구본부
선임연구원
sgpark@kims.re.kr

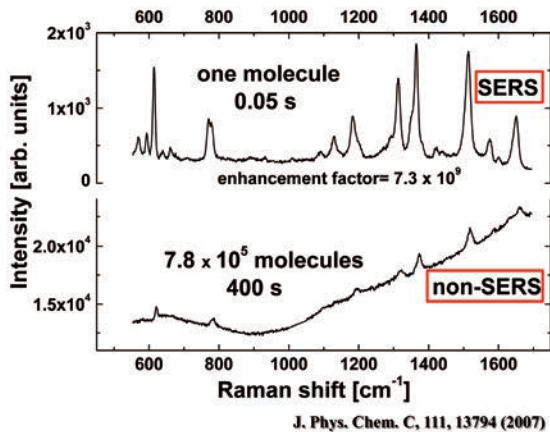
글쓴이는 카이스트(KAIST) 생명화학공학과에서 박사학위를 받았으며 미국 일리노이 주립대 연구원, 미네소타 대학교 박사후 연구원 등을 지냈다.



▶▶ 2. 금속 나노 안테나 구조
 [출처: (a), (b): "ACS Applied Materials and Interfaces", 2013, American Chemical Society, (c): "Nano Letters", 2010, American Chemical Society]



▶▶ 3. 나노갭에서의 라만신호 증폭모식도



▶▶ 4. 라만증강소재를 사용했을 때의 분자의 라만신호증폭

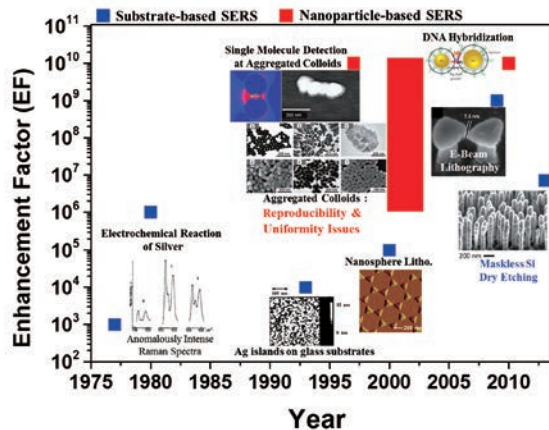
외부 빛 흡수하여 내부에 보관하는 ‘나노 안테나’

귀금속 나노입자 또는 나노구조체 표면에 빛이 입사되면 빛이 가지는 특정파장의 전자기장과의 공명으로 인해 금속표면의 자유전자들이 집단적으로 진동하는 현상이 일어나는데, 이를 LSPR(localized surface plasmon resonance)라고 한다. 그때의 빛의 파장을 공명파장이라고 하는데, 금속의 특성, 나노입자의 크기와 형상, 나노입자 주변의 유전율 등에 따라 공명파장을 조절할 수 있다.

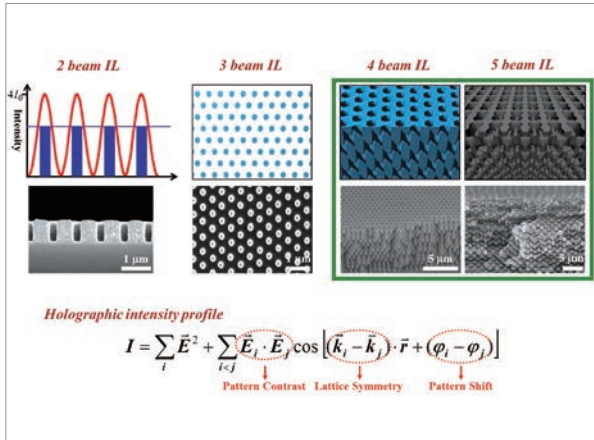
LSPR가 발생하면 금속나노 구조체의 국소 공간에서 증강된 전자기장이 유도되는데, 이러한 나노구조체를 나노 안테나(nano antenna)라고 부른다(그림 2). 즉, 나노안테나는 외부의 빛을 잘 흡수하여, 안테나 내부에 빛을 잘 보관하는 기능을 한다고 할 수 있다. 같은 물질의 경우, 나노구조 형상이 안테나의 성능을 결정하는데, 단일 나노입자보다는 나노입자 사이에 나노미터 크기의 갭(nano gap)이 존재하면 이들 나노구조 사이에서 전자기장에 커플링(coupling)이 발생하여, 전자기장이 더욱 증가되는 효과를 얻을 수 있다(그림 2).

SERS 핵심이슈는 플라즈모닉 소재 나노구조화

표면증강라만산란(SERS)은 LSPR에 의해 나노 안테나 구조에 흡착된 분자의 라만신호가 수십억 배 이상 증폭되는 현상이다(그림 3). SERS기술을 활용하면, 기존의 고농축 벌크시료가 아닌, 극미량의 병원균, 독성물질, 환경호르몬 등을 검출하는 데 활용할 수 있다(그림 4).



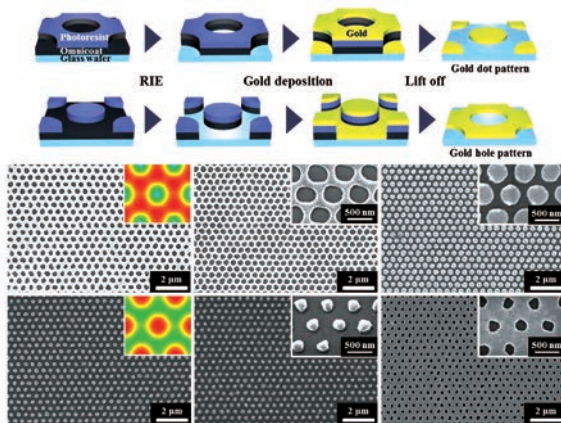
▶▶ 5. SERS기판 연구동향



▶▶ 6. 광간섭 식각법 (Interference Lithography, IL)

1977년에 SERS현상을 실험적으로 발견한 이래로, SERS분야의 핵심이슈는 플라즈모닉 소재의 나노구조화이다(그림 5). 실용화를 위해서는 SERS를 일으키는 분자감지용 라만증강소재의 성능을 나타내는 라만증강지수뿐만 아니라, 공정의 재현성 및 라만신호의 균일성 등 여러가지 요소가 만족돼야 한다.

나노갭을 갖는 금속 나노구조체 제작을 위해서는 고가의 나노패터닝(nano patterning) 방법과 저가형 나노입자 자기조립으로 크게 나눌 수 있다. 전자빔 식각법을 비롯한 나노패터닝에 의한 나노구조체 제작은 높은 재현성과 고감도(라만증강지수~10⁹)는 이룰 수 있지만, 낮은 처리량으로 인해 실용화를 위한 대면적 제작은 불가능한 실정이다.



▶▶ 7. 광간섭 식각법을 이용한 금속나노구조 형성모식도 및 SEM (scanning electron microscope) 사진

반면 저가형 금속나노입자의 자기조립은 응집된 나노입자 사이의 나노갭 형성에 의해 단일분자를 검출할 수 있는 초고감도(라만증강지수~10¹⁴)를 이룰 수 있다. 하지만 나노입자의 응집도를 조절하기가 어려워 재현성을 확보할 수 없는 문제점을 지니고 있다.

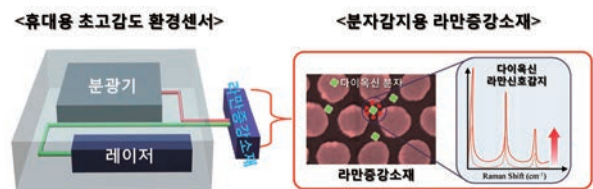
광간섭 식각법에 의한 균일 나노갭 형성기술

빛의 간섭현상을 이용하여, 주기적인 나노구조체를 형성할 수 있는 광간섭 식각법(interference lithography)은 간섭하는 빔의 수, 진행방향, 편광상태, 위상 등을 조절하면 다양한 균일 나노구조체를 얻을 수 있다(그림 6). 이번 연구를 통해, 광간섭 식각법을 이용하여 균일한 귀금속 나노구조체를 형성할 수 있는 기술을 개발하였다.

광간섭 식각법은 전자빔 식각법에 비해 공정시간이 짧고, 비교적 큰 면적(cm² 수준)에서 구현이 가능하다는 장점을 지니고 있다(그림 7). 센서의 성능을 높이기 위해서는 나노구조 사이의 나노갭의 크기를 수 나노미터 이하로 줄이는 것이 필수적인데, 추가적인 연구를 통해 5nm 이하의 나노갭을 가진 귀금속 나노구조체 형성 기술을 개발할 예정이다.

휴대용 초고감도 환경센서

이번 연구개발과제를 통해 개발된 라만증강소재를 시중에서 판매하고 있는 휴대용 라만분광기에 적용하면, 기존 휴대용 라만분광기의 성능을 100만 배(10⁷) 이상 뛰어넘는 초고감도 휴대용 환경센서를 제작할 수 있다(그림 8). 즉, 수질 및 대기 속 다이옥신과 같은 유해물질을 현장에서 신속하고 간편하게 분석할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 본 기술은 환경센서뿐만 아니라 DNA·단백질 분석 등 바이오 분야에도 적용할 수 있다.



▶▶ 8. 분자감지용 라만증강소재와 기존휴대용 라만분광기를 결합한 초고감도환경센서 모식