

## 표면 플라즈몬 공명 센서의 제작

한원식 · 정규진 · 이상원 · 홍석영\* · 이영훈 · 흥태기

한서대학교 화학과, \*국립환경과학원  
(2005. 12. 12. 접수, 2006. 1. 16. 승인)

## Surface plasmon resonance sensor

Won-Sik Han, Kyu-jin Jung, Sang-Won Lee, Suk-Young Hong\*,  
Young-Hoon Lee and Tae-Kee Hong

Department of chemistry, Hanseo University, chungcheongnam-do 356-760, Korea

\*National Institute of Environmental Research, Incheon, 404-708, Korea.

(Received December 12, 2005, Accepted January 16, 2006)

**요 약** : 생체 물질의 농도, 두께 및 특정 생체 물질의 분석을 위한 반응 속도론적 자료를 검출하는 능력 그리고 antigen/antibody, ligand/receptor, protein/protein 및 DNA/DNA 상호작용을 포함하는 다양한 생체 물질간의 상호작용에 대한 분석에 적용되고, 자연 환경중 오염물질의 분석 등 다양하게 적용되는 표면 플라즈몬 공명 센서를 제작하였다. 또한 표면 플라즈몬 공명 센서를 제어하고 검출기로부터의 데이터 (data)를 personal computer로 받아들이기 위해 data acquisition board를 이용하여 LabVIEW program을 만들었다.

**Abstract**: The application and analysis of the interaction of various biomaterials including the concentration of biomaterials, thickness, and the ability of the detection of the analytical kinetic data of special biomaterials have been performed by SPR(surface plasmon resonance) sensor. To fabricate the scanning SPR, we designed data acquisition board and LabVIEW program for the personal computer to control the SPR sensor and collect the data from detector.

**Key words**: SPR(surface plasmon resonance), resonance angle, Lab VIEW program

### 1. 서 론

감도가 좋은 여러 표면 분석법들은 얇은 유기 막 필름과 전기화학적 경계면에서의 단분자층의 특성을 조사하는데 적용되어왔으며, 이들 방법으로는 Polarization Fourier Transform Infrared Reflection Absorption

Spectroscopy(PM-FTIRRAS),<sup>1-6</sup> electrochemically modulated FTIRRAS,<sup>7-9</sup> Optical Second Harmonic Generation(SHG),<sup>10-12</sup> IR-visible sum frequency generation,<sup>13-16</sup> electro-reflectance<sup>17-18</sup> and surface enhanced Raman scattering<sup>19-21</sup> 등이 있다. 이 모든 방법들은 경계 영역에서 생기는 표면 현상을 선택적이며 보다 더 예민하게 감

★ Corresponding author

Phone : +82-032-560-7374 Fax : +82-032-562-4193

E-mail: ryan4368@me.go.kr

지할 수 있는 방법을 찾기 위한 노력이었다. 형광을 이용하는 방법은 형광물질과 결합시켜야 하는 불편한 작업이 요구되므로 시간 낭비와 경비가 소요된다. Ellipsometry 측정법은 편광의 변화를 이용하는 방법으로서 측정시 기계적인 움직임으로 시간이 많이 요구되며 이 장비는 매우 크며 고가의 장비라는 단점을 지니고 있다.

표면 플라즈몬 공명(Surface Plasmon Resonance, SPR) 방법은 금속/유전체 계면에서 표면 플라즈몬 폴라리톤(Surface Plasmon Polaritons, SPPs)이 생길 때, 금속(Au, Ag, Cu, Al) 표면에서 생기는 광학 특성을 향상시켜 매우 감도가 좋은 표면 분석법이다.<sup>22-24</sup> 이 표면 플라즈몬 공명(SPR) 법은 여러 표면 분광법 즉, photon surface fluorescence,<sup>25-27</sup> Raman scattering<sup>25,26,28-48</sup> 및 SHG44-50들의 표면 감도를 향상시키기 위해 개발되었다. 일반적으로 SPR을 들뜨게 하기 위해 Kretschmann 배열이 사용된다.<sup>51</sup> 이 배열은 전반사감쇠(Attenuation Total Reflection, ATR) 법에 근거하고 있으며 표면 플라즈몬 파동(Surface Plasmon Wave, SPW)으로 알려져 있는 전하-밀도 진동은 두 매질 사이의 계면에서 생긴다. 이러한 배열은 다른 방법들보다 훨씬 더 좋은 분해능을 갖는다.<sup>52</sup> SPR 현상은 입사 transverse magnetic(TM) light wave의 모멘트가 금속과 유전체 표면사이에서 전파되는 SPW의 모멘트와 같을 때 일어난다. 이러한 조건에서 사실상 모든 입사 광자에너지는 SPW로 바뀐다. 가시광선에서 금속 필름으로 추천되는 금속은 금과 은이다. 은 필름은 금 필름보다 더 날카로운 SPR 스펙트럼을 나타내지만 금속은 화학반응 하에서는 불안정한 경향이 있다. 안정도와 감도를 고려한다면 얇은 금 필름은 SPR 바이오센서를 위해서는 최선의 선택이다. SPR 바이오센서 배열은 일반적으로 프리즘 결합 ATR 시스템에 기초하고 있다. 4가지 기본적인 측정, 즉 응답신호 능력 다시 말하면 빛의 세기 측정, 각 응답신호, 파장 응답신호 및 상 측정을 제공한다. 일반적으로 SPR 바이오센서는 각 또는 파장 응답신호로 금속 필름으로부터 반사된 TM-mode의 세기에 있어서 깊게 파여진 것으로 관찰된다. SPR 바이오센서가 각 응답신호로 사용될 때, 생체 분자들의 상호작용에 따른 성질은 반사된 빛의 세기가 최소가 되는 각, 즉 SPR 각인  $\theta_{sp}$ 의 이동을 통하여 결정된다. SPR 바이오센서의 출력은 매질이 금속 필름과 접촉할 때 일어나는 매질의 유전상수 변화에 매우 민감하다. 즉, 방해 매질이 바이오센서의 flow cell을 통해 흘러감으로서 변화하고 상호작

용 함에 따라 SPR 각은 이동한다. Kretschmann 배열을 사용한 SPR 센서의 감도는 생체 분자가  $1 \text{ pg/mm}^2$ 의 두께로 덮여지는 대략  $5 \times 10^7$ 굴절률 단위(RIU)를 검출할 수 있을 정도이다.<sup>52-53</sup> 일반적으로 면역 측정에서 생체 분자 상호작용 분석(Biomolecular Interaction Analysis, BIA)을 위해 적용된 SPR 센서는 직접 검출하는 것이 아니라 sandwich scheme을 채용한다. 불행하게도 분자량이 적거나 농도가 낮은 생체 분자를 감지할 때, SPR 각의 변화는 매우 작고 요구되는 신호를 감지하기가 매우 어렵다. 한편 많은 연구자들은 생체 분자 상호작용으로부터 생기고 요구되는 신호를 얻기 위해 신호를 증폭시키는 단계가 필요하다고 제안하였다. Multiple bio-constructions의 끝에 분자량이 큰 detection agent를 결합시킴으로써 검출한계를 향상시킬 수 있다고 제안하였다.<sup>54</sup>

표면 플라즈몬 공명(SPR) 바이오센서의 사용은 생물학적 분석에 적용하기 위한 유용한 방법으로 발전되어왔다. 지난 20여년 동안 생체 분자들 사이의 상호작용을 실시간으로 모니터링하기 위해 생체 분자들을 센서의 표면에 고정시키는 여러 다른 단계를 사용하여 많은 생체 분자들 간의 상호작용을 연구해왔다.<sup>54-56</sup> SPR 바이오센서는 생체 물질의 농도, 두께 및 특정 생체 물질의 분석을 위한 반응 속도론적 자료를 검출하는 능력 그리고 antigen/antibody, ligand/receptor, protein/protein, DNA/DNA 상호작용을 포함하는 다양한 생체 물질간의 상호작용에 대한 분석에 적용되고 있다.<sup>57-59</sup>

또한 자연 환경 중에 존재하는 여러 오염물질에 관한 연구들이 이루어지고 있다. 근적외선(Near Infra Red, NIR) 광원을 이용하여  $\text{K}^+$ 이온을 선택적으로 정량하였으며,<sup>60</sup> enzyme SAM(self-assembly monolayer)을 사용하여 카드뮴을 정량하였다.<sup>61</sup> 금 필름에 HDT(6-hexanedithiol) SAM 및 polypyrrole과 2-mercaptobenzothiazole과의 상호작용에 의해 수은을 정량하였다.<sup>62-63</sup> 2-hydroxybiphenyl(HBP), benzo(a)pyrene(BaP) 및 bovine serum albumin(BSA)를 이용한 antibodies(anti-HBP-BSA와 anti-BaP-BSA)와 PAHs와의 상호작용을 이용하여 환경 중의 PAHs를 정량하였다.<sup>64-65</sup>

SPR 기기는 그렇게 많은 부품을 필요로 하지 않기 때문에 직접 제작이 용이하다. 주요 부품으로는 광원, 프리즘, 렌즈, polarizer, Lock-in amplifier 및 검출기 등이다. 이들 부품을 사용하여 만들어진 SPR 기기는 공명 각(resonance angle) 또는 공명 파장(resonance

wavelength)을 측정한다. 그러므로 본 논문에서는 값이 싸고 감도가 좋으며 안정하고 제작하기 쉬운 SPR 기기를 직접 제작하였다.

## 2. 실험

### 2.1. SPR Spectrometer의 설계 및 제작

SPR 실험은 Fig. 1에서와 같이 우리가 직접 제작한 SPR 기기를 사용하였다. 광원은 He-Ne laser(JDS Uniphase Co. Model 1125P, 10 mW,  $\lambda=632.8$  nm)를 사용하였으며, He-Ne laser를 optical chopper(Scitec Instruments Ltd, Model 330CD)를 통과시키고 mirror 2개를 거쳐 polarizer(CVI Co. Model 1100-10)를 통해 광원을 p-편광 시켰다. p-편광된 He-Ne laser가 prism(CVI Co. 30×30 mm)의 정 중앙에 초점이 맺히게 하기 위해 초점 거리가 15 cm인 lens를 사용하였다.

$\theta$ -2 $\theta$  Rotation stage 위에 프리즘을 위치시키고 Prism이  $\theta$ 만큼 변화 할 때, detector(Melles Griot Si detector)가 2 $\theta$ 만큼 변화하도록 위치시켜 Prism에서 반사되는 He-Ne laser Detector를 통하여 감지할 수 있도록 설계하였다. Detector에서 감지될 수 있는 여러 주변의 잡음들을 제거하기 위하여 Chopper의 주파수를 reference로 하여 detector에서 받아들인 신호를 Lock-in amp로 통하여 filter함으로써 보다 선택적인 데이터를 얻도록 하였다. Detector의 신호는 National Instrument DAQ 6014 board로부터 수집하였다. Rotation stage의  $\theta$ 를 이동 시킬 때 2 $\theta$ 위치에 detector가 오도록 위치시키고 그때의 신호를 LabVIEW program을 이용하여 software를 설계하였다.

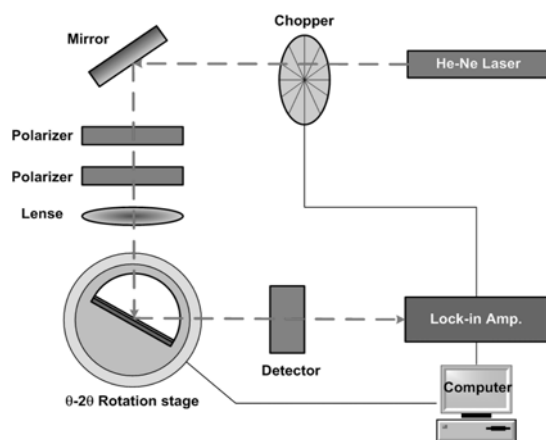


Fig. 1. Schematic diagram of the SPR instrument.

### 2.2. 금속 필름의 제작

25.4×25.4 mm, 두께 1 mm인 SF10(SCHOTT Glass INC.) 재질의 유리를 사용하여 piranha solution(30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1:3) 속에서 약 15분 정도 담가 유리 표면의 불순물을 제거하였다. piranha solution에서 꺼낸 유리는 에탄올과 증류수로 세척하고 순도 99.99% N<sub>2</sub>가스로 건조 시켰다.

유리 표면에 Cr(99.999%)과 Au(99.999%)를 각각 2 nm, 48 nm의 두께가 되도록 진공 증착 시켰다. 증착 조건은 Ar조건에서 362V, 0.02A의 power에서 base power  $7 \times 10^{-6}$  Torr, working power  $5 \times 10^{-3}$  Torr로 2분간 진공 증착 시켰다.

### 2.3. 반응 셀의 제작

Kretschmann 배열 방식과 ATR(Attenuated Total Reflection)법을 사용할 수 있도록 cell을 제작 하였다. 굴절률이 1.723인 SF10 재질의 cylindrical prism(30×30×14 mm)을 사용하여 프리즘과 유리를 접하도록 한다. 이때 굴절률이 같은 1-Iodonaphthalene( $n=1.7$ , TCI)을 matching fluid로 하여 matching 시켰다. 금 필름 위로 용액을 흘리기 위해 간격을 두고 O-ring을 이용해 O-ring 속에서 용액이 주입되도록 설계하였다. 프리즘은 직접 제작한 알루미늄 prism holder를 사용하였고, O-ring이 박힌 cell의 몸체는 테프론(Teflon)으로 제작 하였다. 금이 코팅된 SF10 glass가 Fig. 4에서와 같이 프리즘 위로 솟아오르도록 설계되었다. 이것은 또한 EC-SPR(electrochemical SPR)을 할 수 있도록 설계하였다.

### 2.4. 굴절률 변화에 따른 SPR 각의 변화

SF10 glass를 piranha 용액에 15분간 담근 후 에탄올과 증류수로 3회 이상 세척 후, 99.999% N<sub>2</sub> 가스로 건조 후 Cr(99.999%) 과 Au(99.999%)를 각각 2 nm, 48 nm의 두께가 되도록 진공 증착 시켰다. 증착 조건은 Ar조건에서 362V, 0.02A의 power에서 base power  $7 \times 10^{-6}$  Torr, working power  $5 \times 10^{-3}$  Torr로 2분간 진공 증착 시켰다. p-편광된 632.8 nm 파장의 He-Ne laser를 사용하였고,  $\theta$ -2 $\theta$  rotation stage(angle resolution: 0.0025°) 위에 반응 셀을 위치시키고,  $\theta$ 를 45도에서부터 시작하여 0.125도 썩의 resolution 으로  $\theta$ 를 이동시키며 그 때의 프리즘에서 반사되어 나오는 빛의 세기를  $\theta$ 에 따라 측정하였다.

반응 셀에 흘리는 용액은 굴절률이 서로 다른 MeOH( $n=1.3292$ ), H<sub>2</sub>O( $n=1.3330$ ), EtOH( $n=1.3623$ ),

PrOH( $n=1.3862$ ), BuOH( $n=1.3993$ ), HxOH( $n=1.4162$ )를 각각 흘려주면서 측정 하였다. 또한 같은 방법으로 파장의 변화를 주어 파장이 780 nm diode laser로 바꾸어 파장변화에 따른 SPR 각의 변화를 관찰 하였다.

## 2.5. 자기조립 단분자층(SAM, self assembly monolayer)의 형성

Piranha 용액에서 깨끗하게 씻은 SF10 glass에 크롬 및 금 필름을 입힌 다음에, 1 mM MPA(3-mercaptopropionic acid, Aldrich) 및 MUA(11-mercaptoundecanoic acid, Aldrich) 용액 속에 담가 55°C에서 12시간 동안 지속시켜 단분자층을 형성 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 굴절률과 파장에 따른 공명각(resonance angle)의 변화

본 연구실에서 자체 제작된 scanning SPR 장비 (Fig. 1)를 이용해 굴절률이 서로 다른 물질에 따른 SPR spectrum 측정하였다. 이 때 사용한 물질은 굴절률이 다른 MeOH( $n=1.3292$ ), H<sub>2</sub>O( $n=1.3330$ ), EtOH( $n=1.3623$ ), PrOH( $n=1.3862$ ), BuOH( $n=1.3993$ ), HxOH( $n=1.4162$ )으로서 635 nm와 780 nm의 파장을 갖는 laser로 입사각은  $\theta$ -2 $\theta$  rotation stage로 0.125°씩 변화시켰다. SPR spectrum을 측정한 결과는 Fig. 2과 Fig. 3 그리고 Table 1과 같으며, 굴절률이 증가함에 따라 공명 각도 증가함을 알 수 있다. Fig. 4에서는 Hexanol(HxOH,  $n=1.4162$ )을 시료로 하여 diode laser의 파장의 변화에 대한 결과를 나타내고 있다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 짧은 파장에 비하여 긴 파장에서 훨씬  $W^{1/2}$ 가 작고 예민한 SPR 스펙트럼을 나타내며 또한 짧은 파장에 비하여 긴 파장에서 오히려 작은 공명 각을 나타내고 있다. 각기 다른 굴절률을 갖는 여섯 개의 시료에 대하여 635 nm와 780 nm에서

Table 1. Coupling angle of various refractive index and wavelength

Materials	Refractive index	Wavelengths of Laser	
		635 nm	780 nm
MeOH	1.3292	56.875°	54.125°
Water	1.3330	57.125°	54.375°
EtOH	1.3623	59.625°	56.375°
PrOH	1.3862	61.250°	57.775°
BuOH	1.3993	62.500°	58.750°
HxOH	1.4162	64.125°	60.125°

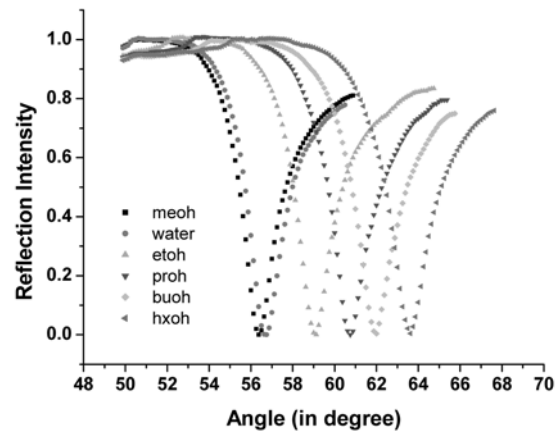


Fig. 2. Surface plasmon resonance spectra at a gold film using Kretschmann-Raether geometry and 635 nm Diode Laser.

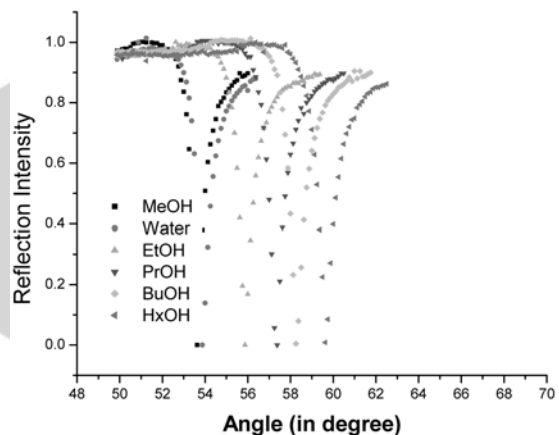


Fig. 3. Surface plasmon resonance spectra at a gold film using Kretschmann-Raether geometry and 780 nm Diode Laser.

얻어진 공명 각과 굴절률 사이의 관계를 Fig. 5에서 도시하였다. Fig. 5에서의 결과를 비교해 보면, 635 nm diode laser에 대한 MeOH에서 HxOH까지의 공명각의 범위는 56.875°~64.125°로 그 차이는  $\Delta\theta=7.259$ 인데 비하여, 780 nm diode laser에 대한 MeOH에서 HxOH까지의 공명 각의 범위는 54.125°~60.125°로 그 차이는  $\Delta\theta=6.000$ 이다. 긴 파장에서는 짧은 파장에서 보다 매우 날카로운 SPR 스펙트럼을 만들지만, 굴절률이 1.3292~1.4162인 범위에서 780 nm 파장을 갖는 laser를 사용할 때와 635 nm 파장을 갖는 laser를 사용할 때의 공명 각 범위에 대한 차이가 6.000° 및 7.250°로 이들 간의 차이는 1.250°의 매우 큰 차이를 보이고 있다. 이 차이로 본다면

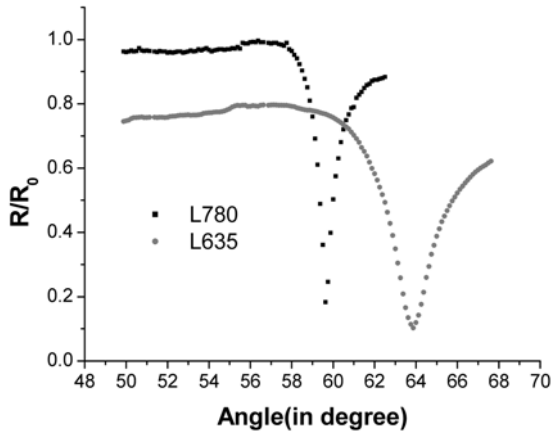


Fig. 4. Effect of wavelength of incident light on SPR. The laser with the longer wavelength makes the sharper peak and the smaller resonance angle.

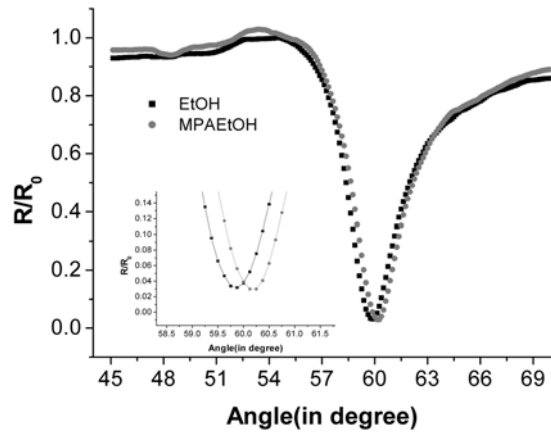


Fig. 6. SPR spectra for Au surface(square) and Au/MPA(circle).

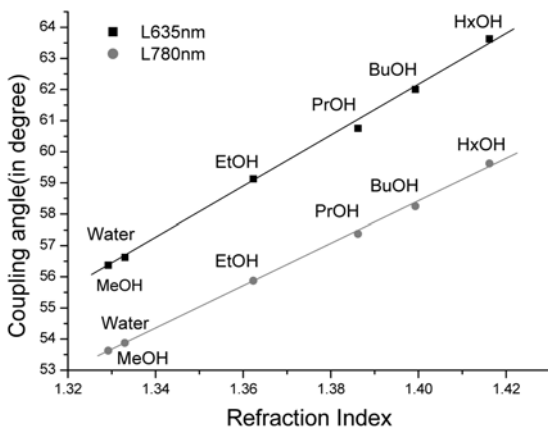


Fig. 5. Plotting coupling angle( $\theta_{spr}$ ) vs.  $n_{sample}$  at 635 nm and 780 nm wavelengths.

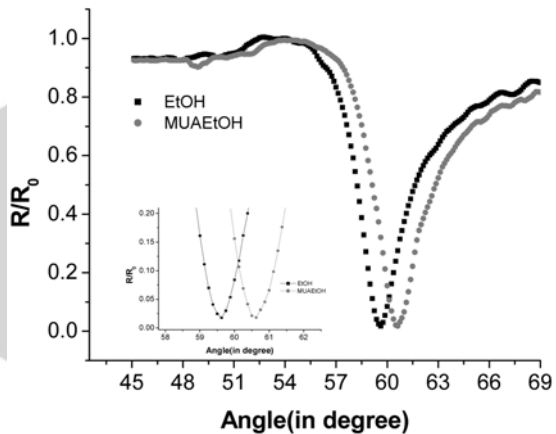


Fig. 7. SPR spectra for Au surface(square) and Au/MUA(circle).

780 nm를 갖는 diode laser를 사용하는 것보다 635 nm를 갖는 diode laser를 사용할 때 훨씬 더 좋은 분해능을 가짐을 알 수 있다.

### 3.2. Au 및 SAM에 의한 Au/MPA와 Au/MUA에서 SPR 공명 각의 변화

깨끗한 금 필름 그리고 금 필름 위에 1 mM MPA와 1 mM MUA 에탄올 용액에서 12시간 동안 SAM을 각각 형성시킨 후 SPR 공명 각의 변화를 조사하였다. 우선 깨끗한 금 필름에 에탄올을 흘려주면서 공명 각을 측정하였고(Fig. 6과 Fig. 7의 square symbol) 1mM MPA와 1mM MUA로 SAM을 형성시킨 후 다시 에탄올을 흘릴 때 변화되는 공명 각을 측정하였다

(Fig. 6과 Fig. 7).

Fig. 6에서 보는 바와 같이 bare Au의 공명 각은 59.695°이었고 Au/MPA에서의 공명 각은 59.855°로 변화하였다. Fig. 7에서는 bare Au의 공명 각은 59.540°이었고 Au/MUA에서의 공명 각은 60.395°로 변화하였다. 금 필름 위에 MPA로 SAM을 형성시킨 후에는 금 필름 표면에서의 공명 각보다 0.160°의 변화가 생겼고, MUA로 SAM 형성시켰을 경우에는 금 필름 표면에서의 공명 각보다 0.855°가 변화하였다. Au/MPA에서 보다 Au/MUA에서 훨씬 더 크게 이동하였다. MPA보다 MUA의 분자 크기가 훨씬 더 크기 때문이다.

동일한 조건에서의 SPR resonance angle이 조금씩 다르게 측정되는 원인은  $\theta$ -2 $\theta$  rotation stage의 angle resolution이 0.125°로 고정시켜 측정하였기 때문이다.

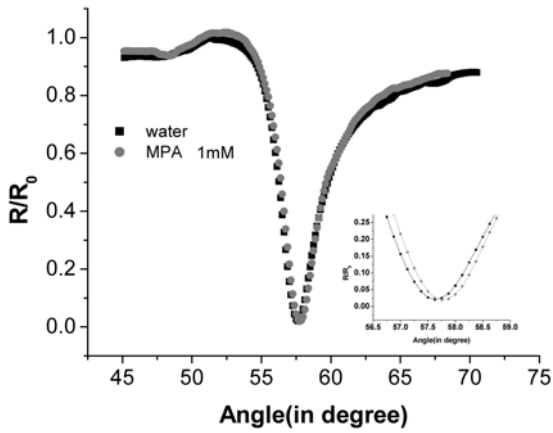


Fig. 8. SPR spectra for gold surface(square) and flowing SAM of MPA(circle).

보다 resolution을 세밀하게 한다면 더 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이다. 또한 동일한 조건에서 금 필름을 증착시켰을 경우라도 금속 필름의 두께에 따른 오차로 인하여 기인되기도 한다.

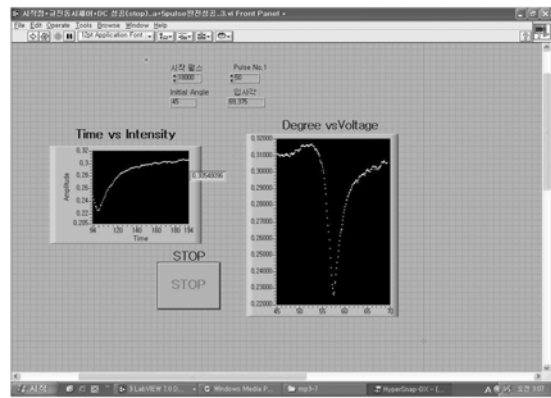


Fig. 9. The front panel of LabVIEW program for controlling the conventional SPR instrument.

3.3. SPR 측정을 위한 LabVIEW Programming

일반적인 입사각의 변화에 따른 반사율을 측정할 때  $\theta$ -2 $\theta$  rotation stage의 변화와 prism에서 반사되는 반사광을 받아야 한다. Rotation stage의 angle resolution은 0.0025°로써 1°는 400펄스로 구성되어

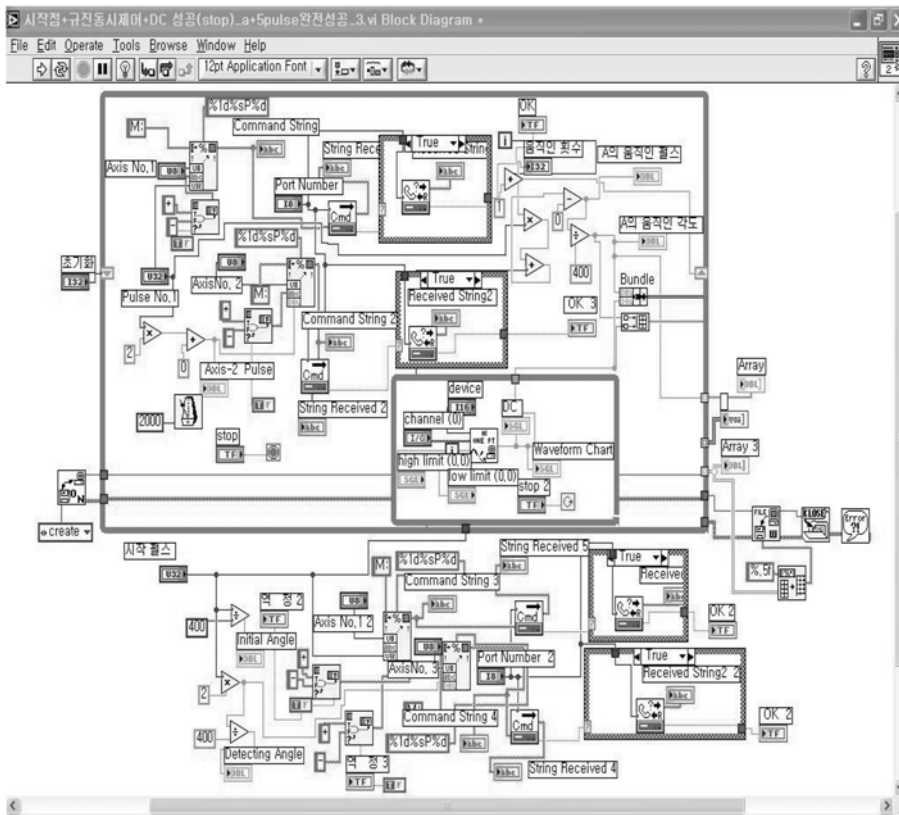


Fig. 10. Block diagram of LabVIEW program for controlling the conventional SPR instrument.

의 front panel에 numeric control을 두어 resolution 펄스를 직접 입력 할 수 있도록 위치 시켰다. Simulation을 통해 이론적으로 resonance가 일어나는 구간을 확인하고, 측정을 시작할 구간을 펄스로 입력해 원하는 각에서부터 측정할 수 있도록 program을 구성 하였다. 검출기의 위치는 처음 위치시킨 펄스의 2배 값을 펄스 값으로 주어  $\theta$ - $2\theta$ 의 관계를 유지 시켰다.  $2\theta$ 위치에 둔 검출기의 신호는 mV 값으로 측정되어 LabVIEW의 front panel에서 현재 받아들이고 있는 값을 시간에 따라 mV로 나타내도록 하고, 우측의 Degree vs. voltage의 그래프는 최종적으로  $\theta$ - $2\theta$  rotation stage의 angle resolution에 따른 검출기 신호를 plot 하도록 programing 하였다. Front panel에 보이는 graph의 data는 Microsoft Excel로 동시 저장이 가능하도록 설계하였다.

#### 4. 결 론

표면 플라즈몬 공명 센서를 제작하기 위하여 다음의 소재들이 사용되었다. 광원은 He-Ne laser(10 mW,  $\lambda=632.8$  nm)를 사용하였으며, He-Ne laser를 optical chopper를 통과시키고 mirror 2개를 거쳐 polarizer를 통해 광원을 p-편광 시켰다. p-편광된 He-Ne laser가 prism의 정 중앙에 초점을 맺히게 하기 위해 초점 거리가 15 cm인 lens를 사용하였다.  $\theta$ - $2\theta$  Rotation stage(Sigma koki co. Ltd) 위에 프리즘을 위치시키고 prism이  $\theta$ 만큼 변화할 때, detector가  $2\theta$ 만큼 변화하도록 위치시켜 prism에서 반사되는 He-Ne laser를 Detector를 통하여 감지할 수 있도록 설계하였다. Detector의 신호는 National Instrument DAQ 6014 board로부터 수집하였다. Rotation stage의  $\theta$ 를 이동시킬 때  $2\theta$ 위치에 detector가 오도록 위치시키고 그때의 신호를 LabVIEW program을 이용하여 software를 설계하였다.

표면 플라즈몬 공명 센서를 제작하기 위하여 다음의 소재들이 사용되었다. 광원은 He-Ne laser를 사용하였으며, He-Ne laser를 optical chopper를 통과시키고 mirror 2개를 거쳐 polarizer를 통해 광원을 p-편광 시켰다. p-편광된 He-Ne laser가 prism의 정 중앙에 초점을 맞추기 위해 초점 거리가 15 cm인 lens를 사용하였다.  $\theta$ - $2\theta$  Rotation stage 위에 프리즘을 위치시키고 prism이  $\theta$ 만큼 변화 할 때, detector가  $2\theta$ 만큼 변화하도록 위치시켜 prism에서 반사되는 He-Ne laser를 Detector를 통하여 감지할 수 있도록 설계하였다.

Detector의 신호는 National Instrument DAQ 6014 board로부터 수집하였다. Rotation stage의  $\theta$ 를 이동시킬 때  $2\theta$  위치에 detector가 오도록 위치시키고 그때의 신호를 LabVIEW program을 이용하여 software를 설계하였다.

본 연구실에서 제작한 scanning SPR를 사용하여 굴절률이 다른 MeOH( $n=1.3292$ ), H<sub>2</sub>O( $n=1.3330$ ), EtOH( $n=1.3623$ ), PrOH( $n=1.3862$ ), BuOH( $n=1.3993$ ), HxOH( $n=1.4162$ )으로서 635 nm와 780 nm의 파장을 갖는 laser로 SPR spectrum을 측정 한 결과는 굴절률이 증가함에 따라 공명 각(resonance angle)도 증가함을 알 수 있었다. 또한 Laser의 파장이 짧은 파장에 비하여 긴 파장에서 훨씬  $W^{1/2}$ (Half-peak width)가 작고 예민한 SPR 스펙트럼을 나타내며 또한 짧은 파장에 비하여 긴 파장에서 오히려 작은 공명 각을 나타내고 있다. 그리고 굴절률에 대한 SPR의 공명 각 사이에서는 매우 좋은 직선관계가 성립함을 알 수 있었다. 긴 파장에서는 짧은 파장에서 보다 매우 날카로운 SPR 스펙트럼을 만들지만, 굴절률이 1.3292~1.4162인 범위에서 780 nm 파장을 갖는 laser를 사용할 때와 635 nm 파장을 갖는 laser를 사용할 때의 공명 각 범위에 대한 차이가 6.000° 및 7.250°로 이들 간의 차이는 1.250°의 매우 큰 차이를 보이고 있다. 이 차이로 본다면 780 nm를 갖는 diode laser를 사용하는 것보다 635 nm를 갖는 diode laser를 사용할 때 훨씬 더 좋은 분해능을 가짐을 알 수 있다.

Au 표면에 에탄올을 흘릴 때의 공명 각은 59.695° 이었고 Au/MPA에서의 공명 각은 59.855°로 변화하였다. Au 표면에 에탄올을 흘릴 때의 공명 각은 59.540° 이었고 Au/MUA에서의 공명 각은 60.395°로 변화하였다. 금 필름 위에 MPA로 SAM을 형성시킨 후에는 금 필름 표면에서의 공명 각보다 0.160°의 변화가 생겼고, MUA로 SAM 형성시켰을 경우에는 금 필름 표면에서의 공명 각보다 0.855°가 변화하였다. Au/MPA에서 보다 Au/MUA에서 훨씬 더 크게 이동하였다. MPA보다 MUA의 분자 크기가 훨씬 더 크기 때문이다.

#### 참고문헌

1. A. E. Dowrey and C. Marcott, *Appl. Spectrosc.*, **36**, 414(1982).
2. M. J. Green, B. J. Barner and R. M. Corn, *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 1462(1991).
3. M. J. Barner, M. J. Green, E. I. Saez and R. M. Corn,

- Anal. Chem.*, **63**, 55(1991).
4. R. V. Duevel and R. M. Corn, *Anal. Chem.*, **64**, 337(1992).
  5. B. L. Frey, D. G. Hanken and R. M. Corn, *Langmuir*, **9**, 1815(1993).
  6. C. E. Jordan, B. L. Frey, S. Kornguth and R. M. Corn, *Langmuir*, **10**, 3642(1994).
  7. B. Beden and C. Lamy, in *Spectroelectrochemistry: Theory and Practice* (R. J. Gale, ed.) Plenum Press, New York, 1988.
  8. B. Beden, in *Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry* (C. Gutierrez and C. Melendres, eds.), Kluwer Academy Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p103, 1990.
  9. S. M. Stole, D. D. Popenoe and M. D. Porter, in *Electrochemical Interfaces: Modern Techniques for In-Situ Interface Characterization* (H. D. Abruna, ed.), VCH, New York ch. 7(1991).
  10. R. M. Corn and D. A. Higgins, *Chem. Rev.*, **94**, 107(1994).
  11. R. M. Corn and D. A. Higgins, *Characterization of Organic Thin Films*, Butterworth-Heineman, 1995.
  12. Y. R. Shen, in *Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry* (C. Gutierrez and C. Melendres, eds.), Kluwer Academy Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p281-311, 1990.
  13. C. D. Bain, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 1281(1995).
  14. P. Guyot-Sionnest, R. Superfine, J. H. Hunt and Y. R. Shen, *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 1(1988).
  15. T. H. Ong, R. N. Ward, P. B. Davies and C. D. Bain, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6243(1992).
  16. T. H. Ong, P. B. Davies and C. D. Bain, *Langmuir*, **9**, 1836(1993).
  17. D. M. Kolb, in *Spectroelectrochemistry: Theory and Practice* (R. J. Gale, ed.) Plenum Press, New York, ch. 4, 1988.
  18. W. Plieth, in *Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry* (C. Gutierrez and C. Melendres, eds.), Kluwer Academy Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p223, 1990.
  19. J. Pemberton, in *Electrochemical Interfaces: Modern Techniques for In-Situ Interface Characterization* (H. D. Abruna, ed.), VCH, New York, ch. 5, 1991.
  20. R. K. Chang, in *Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry* (C. Gutierrez and C. Melendres, eds.), Kluwer Academy Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p155, 1990.
  21. R. L. Brike and J. R. Lombardi, in *Spectroelectrochemistry: Theory and Practice* (R. J. Gale, ed.) Plenum Press, New York, ch. 6, 1988.
  22. E. Burstein, W. P. Chen and A. Hartstein, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 1004(1974).
  23. H. Raether, in *Physics of Thin Films*, Vol. 9, Academic Press, New York, p145(1977).
  24. V. M. Agranovich and D. L. Mills, eds., *Surface Polaritons: Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces*, North-Holand, Amsterdam, 1982.
  25. H. Knobloch, C. Duschl and W. Knoll, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3810(1989).
  26. H. Knobloch, H. Brunner, A. Leitner, F. Aussenegg and W. Knoll, *J. Chem. Phys.*, **98**, 10093(1993).
  27. H. Kano and S. Kawata, *Optics Lett.*, **21**, 1848(1996).
  28. S. Byahut and T. E. Furtak, *Rev. Sci. Instrum.*, **61**, 27-32(1990).
  29. B. Pettinger, A. Tadjeddine and D. B. Kolb, *Chem. Phys. Lett.*, **66**, 544(1979).
  30. A. Girlando, M. R. Philpott, D. Heitmann, J. D. Swalen and R. Santo, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5187(1980).
  31. W. Knoll, M. R. Philpott, J. D. Swalen and A. Girlando, *J. Chem. Phys.*, **77**, 2254 (1982).
  32. S. Ushioda and R. Loudon, in *Surface Polaritons: Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces*, North-Holand, Amsterdam, p535, 1982.
  33. S. Ushioda and Y. Sasaki, *Phys. Rev. B*, **27**, 1401(1983).
  34. R. M. Corn and M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.*, **80**, 5245(1984).
  35. C. Duschl and W. Knoll, *J. Chem. Phys.*, **88**, 4062(1988).
  36. B. Rothenhausler, C. Duschl and W. Knoll, *Thin Solid Films*, **159**, 323(1988).
  37. J. Giergiel, C. E. Reed, J. C. Hemminger and S. Ushioda, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5357(1988).
  38. W. Wittke, A. Hatta and A. Otto, *Appl. Phys. A*, **48**, 289(1989).
  39. M. G. Lee, L. H. Lee and J. S. Chang, *Surf. Sci. Lett.*, **271**, L362(1992).
  40. A. Nemetz, T. Fischer, A. Ulman and W. Knoll, *J.*

- Chem. Phys.*, **98**, 5912(1993).
41. M. Futamata, *Langmuir*, **11**, 3894(1995).
  42. M. Futamata, *J. Chem. Phys.*, **99**, 11901(1995).
  43. M. Futamata, E. Keim, A. Bruckbauer, D. Schumacher and A. Otto, *Appl. Surf. Sci.*, **100/101**, 60(1996).
  44. H. J. Simon, D. E. Mitchell and J. G. Watson, *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 1531(1974).
  45. H. J. Simon, R. E. Benner and J. G. Rako, *Opt. Commun.*, **23**, 245(1977).
  46. F. DeMartini, P. Ristori, E. Santamato and A. C. A. Zammit, *Phys. Rev. B*, **8**, 3797(1981).
  47. Y. R. Shen and F. DeMartini, in *Surface Polaritons: Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces*, North-Holland, Amsterdam, p629, 1982.
  48. J. E. Sipe and G. I. Stegeman, in *Surface Polaritons: Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces*, North-Holland, Amsterdam, p661, 1982.
  49. R. T. Deck and D. Sarid, *J. Opt. Soc. Am.*, **72**, 1613 (1982).
  50. R. M. Corn, M. Romagnoli, M. D. Levenson and M. R. Philpott, *Chem. Phys. Lett.*, **106**, 30(1984).
  51. H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surface and on Gratings*, Springer, Berlin, 1998.
  52. J. Homola, S. S. Yee and G. Gauglitz, *Sens. Actuat. B*, **54**, 3 (1999).
  53. E. Stenberg, B. Persson, H. Roos and C. Urbaniczky, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **143**, 513 (1991).
  54. A. N. Naimushin, S. D. Soelberg, D. K. Nguyen, L. Dunlap, D. Bartholomew, J. Elkind, J. Melendez, and C. E. Furlong, *Biosens. Bioelectron.*, **17**, 573 (2002).
  55. X. Cui, R. Pei, Z. Wang, F. Yang, Y. Ma, S. Dong, and X. Yang, *Biosens. Bioelectron.*, **18**, 59 (2003).
  56. S. L. McGurk, M. C. Davies, C. J. Roberts, S. J. B. Tendler and P. M. Williams, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **218**, 456 (1999).
  57. B. P. Nelson, T. E. Grimsrud, M. R. Lies, R. M. Goodman and R. Corn, *Anal. Chem.*, **73**, 1 (2001).
  58. V. Silin, H. Weetall and D. J. Vanderah, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **185**, 94 (1997).
  59. H. J. Watts, D. Yeung and H. Parkers, *Anal. Chem.*, **67**, 4283 (1995).
  60. N. S. Eun, S. H. Lee, D. R. Lee, D. K. Kwon, J. K. Shin, J. H. Kim and S. W. Kang, *Sens. Actuat. B*, **96**, 446 (2003).
  61. L. M. May and D. A. Russell, *Anal. Chim. Acta*, **500**, 119 (2003).
  62. J. C. C. Yu, E. P. C. Lai and S. Sadeghi, *Sens. Actuat. B*, **101**, 236 (2004).
  63. S. Chah, J. Yi and R. N. Zare, *Sens. Actuat. B*, **101**, 446 (2004).
  64. K. V. Gobi, M. Sasaki, Y. Shoyama and N. Miura, *Sens. Actuat. B*, **89**, 137 (2003).
  65. K. V. Gobi and N. Miura, *Sens. Actuat. B*, **103**, 265 (2004).