

표면증강 라만 분광법(SERS)

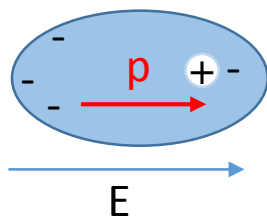
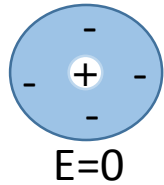
정미 (중앙대학교 신기능 이미징 연구소)

- 표면증강라만 분광법(Surface-enhanced Raman spectroscopy)이나 표면 증강 라만산란(Surface-enhanced Raman scattering)은 SERS라는 약어로 사용하고, 신호가 약하여 검출하기 어려운 라만 산란 신호를 나노크기의 금속표면에 물질을 흡착시켜 라만산란의 증폭을 통하여 물질에 대한 정보를 얻기 위한 고감도 분석기법(analytical technique)이다[1,2].
- 라만산란은 빛이 분자와 상호작용으로 광자가 분자의 특성(molecular identity)에 따라 다르게 산란될 때 생기는 운동에너지의 증가 또는 감소되는 현상이다. 산란은 빛이 어떤 매질을 통과할 때 빛의 일부가 진행방향에서 다른 방향으로 진행하는 현상으로, 단색광을 시료(액체, 고체)에 쬐면 산란광속에 약간 다른 빛이 생기는 빛의 파장을 변화시키는 현상을 라만 산란이라 하는데, 1928년 인도의 과학자 Chandrasekhara Venkata Raman에 의해 발견되어 그의 이름을 따서 라만 산란이라 한다.
- 표면 증강 라만산란은 나노금속나노구조 표면의 특이한 광학특성인 플라즈모닉 현상을 활용한다. 즉 빛이 파장보다 작은 크기의 금속나노구조 표면에 조사될 때, 금속표면과 유전체의 경계에서 빛과 전자와 상호작용에 의해 발생하는 전자들의 집단 진동 현상인 표면 플라즈몬(surface plasmon)에 의한 전자기장의 증폭(amplification)을 통하여 라만산란 신호의 증가(enhancement)가 일어난다[2].
- 금속 나노구조표면의 형태는 전기장의 증폭에 영향을 주어 SERS-active surface위의 분자진동을 검출할 수 있는 가능성(capability)에 영향주고, 그 가능성은 향상계수(enhancement factor)라 불리는 양에 의해 정량화 된다[3].
- SERS-active surface의 안정성과 재현성은 표면 증강 라만산란 분석법 응용을 위하여 중요한 요인이고, 이들 분석법의 활용을 위하여 재현성있고 안정적인 금속나노구조 표면의 제조기술이 선행되어야 한다. SERS-active substrates기판으로 응용하고자, 아일랜드 리소그래피(island lithography) [4], 나노구 리소그래피(nanosphere lithography)[5], 나노다공성알루미나를 사용하여[6], gold nanostructured film[7], gold colloidal nanoparticles[8], cap-shaped silver nanoparticles[9], gold nanopillar arrays[10], gold nanodot arrays[11], 와 같은 다양한 금속표면의 제조가 연구되었다.
- 본고에서는 표면증강 라만 산란에 대하여 알아보고, SERS기판제조와 활용에 대하여 간략히 살펴보고자 한다.

1. Raman Scattering

라만산란(Raman scattering)은 포톤(photon)의 비탄성 산란(inelastic scattering)이다. 빛이 분자로 입사되어 산란될 때, 대부분의 입사된 빛은 탄성적으로 산란된다(Rayleigh scattering). 그 산란된 포톤은 입사포톤과 같은 에너지, 즉 같은 진동수(frequency)를 갖는다, 그러나 산란된 빛의 작은 부분이(~ 1 /10 million photons) 여기(excitation)에 의해 입사포톤과 다른 진동수를 가지면서 산란된다. 라만 산란은 분자의 진동, 회전, 전기적 에너지의 변화에 따라 일어난다.

쌍극자 모멘트 (dipole moment) 는 전기적 여기(electronic excitation)와 전기장의 존재에서 분자의 분극에 의해 생겨난다. 유기모멘트(induced dipole moment) P: 분자에 전기장이 가하여 질 때 분자 내에 생기는 전기모멘트를 말한다. 분극률(molecular polarizability) α , 전기장의 강도를 E라고 하면, $\vec{p} \equiv \alpha \vec{E}$ 로 정의된다.



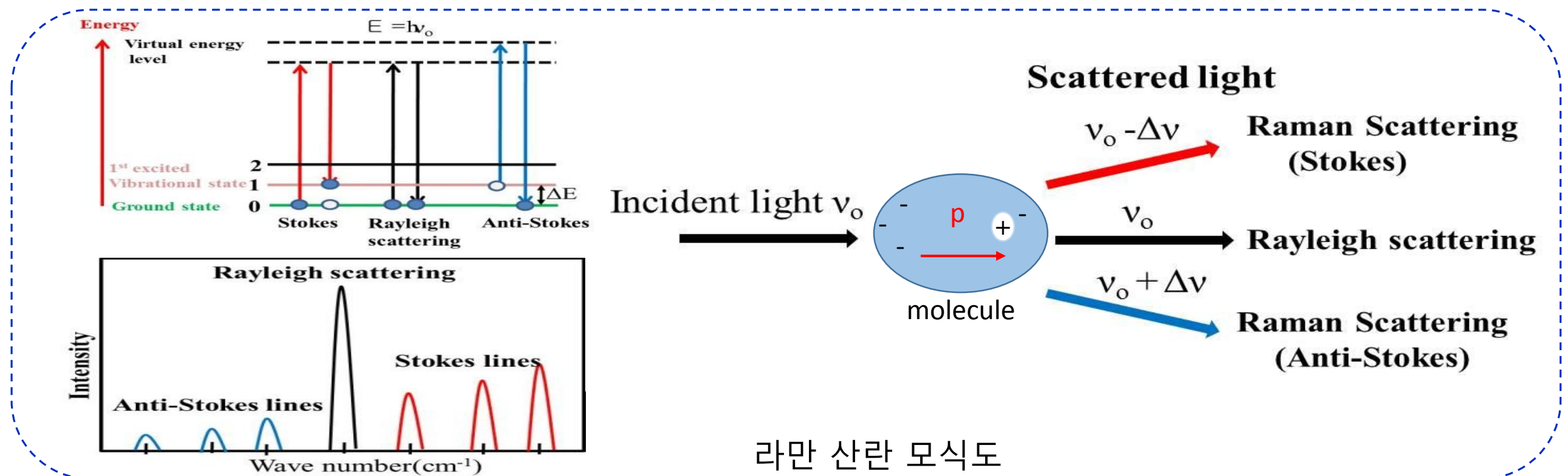
입사전기장(incident oscillating electric field): $\vec{E}_i(t) = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t$

분자가 시간에 따라 회전한다면, 그에 따른 분극률은, $\alpha \equiv \alpha_0 + \Delta\alpha \cos 2\omega_{rot} t$

유기모멘트는, $\vec{p} \equiv \alpha \vec{E}_i(t) = (\alpha_0 + \Delta\alpha \cos 2\omega_{rot} t) \vec{E}_0 \cos \omega_0 t$

$$= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \vec{E}_0 \Delta\alpha \left\{ \cos(\omega_0 + 2\omega_{rot}) t + \cos(\omega_0 - 2\omega_{rot}) t \right\}$$

Rayleigh
Anti-Stokes
Stokes



2. Raman Spectroscopy

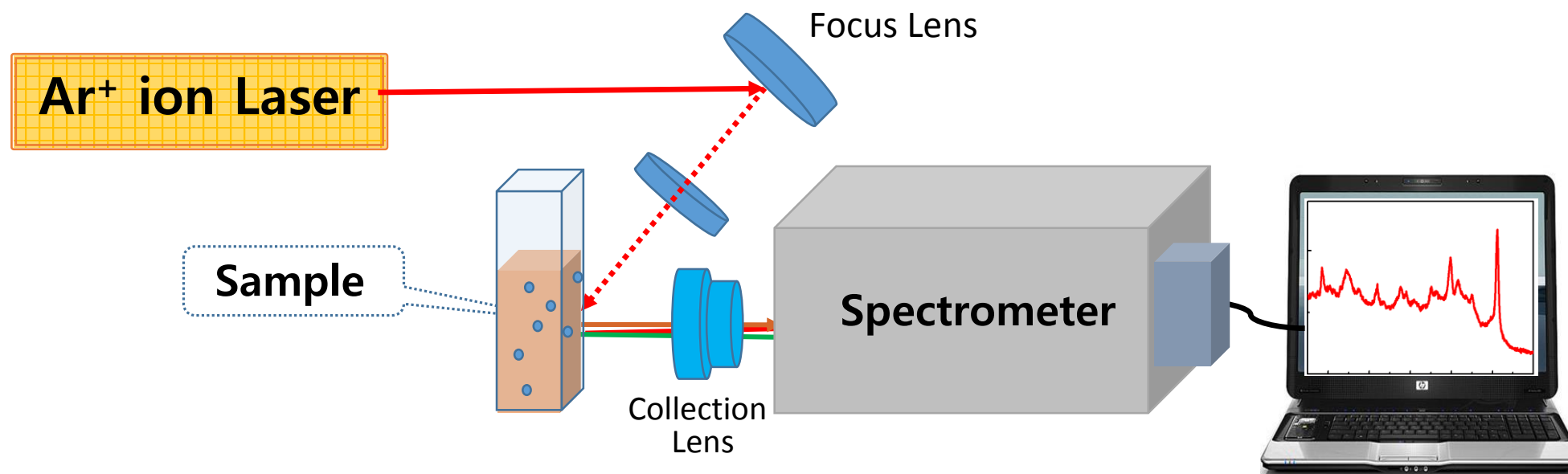
라만 분광법(Raman spectroscopy)의 장점:비파괴적(Non destructive), 비침습성(Non- Invasive), 샘플준비가 간단, 샘플의 구성성분이나, 확실한 화학적인 정보(specific chemical fingerprints)를 제공한다

빛과 물질의 상호작용 중 비탄성 산란을 라만 산란이라 하고 이 비탄성 산란광을 측정하는 과정이 라만 산란실험이다, 라만 효과는 본래 약하게 나타난다. 1960년도 레이저의 발달로 라만분광학에 대한 연구가 활기를 띠게 되었다.

단색광을 시료(액체,고체)에 쬐면 산란광속에 약간 다른 빛이 생기는 라만 산란광을 측정함으로써 분자의 진동 및 회전을 연구하는 것이 라만 분광학으로 물질의 성분과, 결합구조 등을 연구하는데 중요한 정보를 제공한다.

라만 산란과정은 분자의 진동 전위 변화를 시킨다. 하지만 직접적으로 $\Delta\nu$ 을 측정할 수는 없고 산란되는 빛이 Rayleigh 산란과 비교해 얼마만큼 에너지를 잃었는가 혹은 얻었는가를 관찰함으로써 $\Delta\nu$ 을 측정한다. 스펙트럼은 산란된 빛이 Rayleigh scattering 에 대해 얼마만큼 shift되었는가를 Raman shift 로 표시하며 이 Raman shift는 분자의 진동 주파수에 해당한다. 따라서 라만 분광법은 분자의 진동 형태, 회전상태에 대한 정보를 얻기 위해 사용된다.

선택률(selection rule): 라만 분광학은 분자의 진동 모드 중 편극도의 변화가 있는 모드만 라만 산란이 일어난다.



라만 분광기기의 개략도

3. SERS-active Substrates

여러 가지 방법으로 만들어진 SERS기판용 나노구조배열을 그림1에서 보여준다. 그림1(a)는 금속 나노구조를 만들기 위해서 금속박막을 얇게 증착하여 일정한 온도에서 금속들이 뭉쳐져서 나노구조표면을 만드는 방법으로, 쉽게 대면적을 만들 수 있지만, 재현성이 부족하다. 폴리에스틸렌 나노구를 표면에 균일하게 도포한 후, 금속을 증착시켜 나노구조표면을 제작한 결과를 나타내는 그림이 그림1(b)에 보여준다. 폴리에스틸렌 나노구를 패턴마스크로 이용하여 금속을 증착시키고 폴리에스틸렌 구를 제거한 후, 금속나노구조 표면 형성 결과가 그림1(c)에서 보여준다. 그림1(d)는 전자빔 리소그래피로 만들어진 원통나노구조 표면을 보여준다.

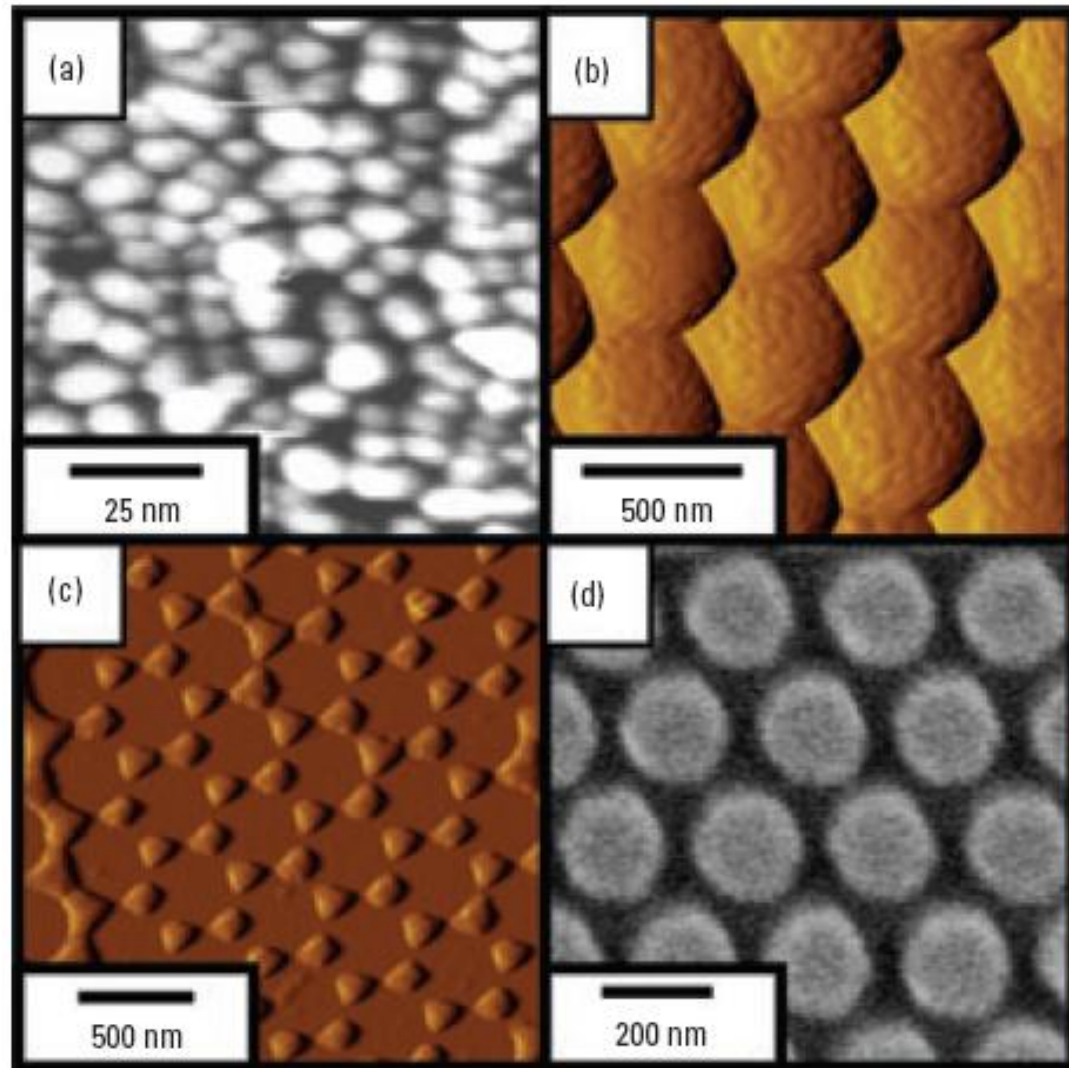


FIG. 1. (a) Metal island film, (b) metal film over nanospheres, (c) triangular nanoparticle array fabricated with nanosphere lithography, and (d) cylindrical nanoparticle array fabricated with electron-beam lithography.

4. SERS Spectra of Analytes on SERS-active Substrates

여러 가지 방법으로 만들어진 그림1에서 보여준 나노구조배열 위에 유기용매를 흡착하여 라만측정을 한 결과를 그림 2에서 보여준다. 그림 2 (a)는 *trans*-1,2-bis-(4-pyridyl)ethylene가 Ag에 잘 흡착하므로 선택된 흡착물질로 금속섬 박막위에 도포한 후 SERS측정 결과를 보여준다. 그림 2(b) *pyridine* 을 메탈나노구조 박막 위에 도포하여 측정된 SERS 신호이다. 그림 2(c) *3,4-dichloro benzenethiol* 을 나노구 리소그래피로 제조된 삼각형 나노입자 배열 위에 도포한 후 측정된 SERS 신호이다. 그림 2(d) *benzenethiol*을 전자빔 리소그래피로 만들어진 원통나노구조 표면위에 도포한 후 측정된 SERS 신호이다. 일반적인 라만 분석으로는 얻기 힘든 물질에 대한 정보를 얻고자 분석하고자 하는 물질을 나노금속 표면에 흡착시켜 표면증강 라만산란 분석법으로 분석 가능함을 보여준다.

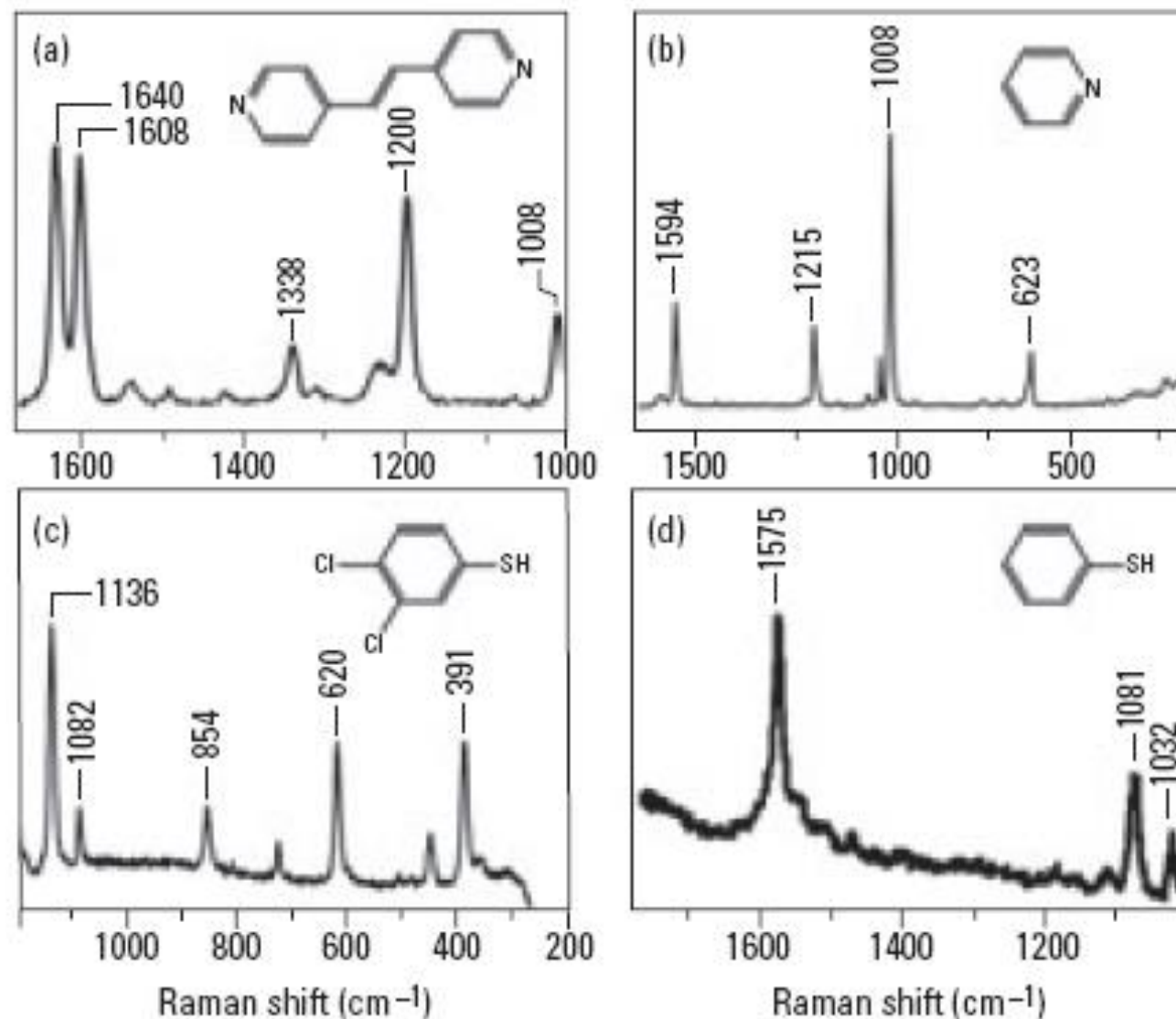


FIG.2. a) *trans*-1,2-bis-(4-pyridyl)ethylene on a metal island film,

(b) *pyridine* on a metal film over nanospheres,

(c) *3,4-dichloro benzenethiol* on a triangular nanoparticle array,

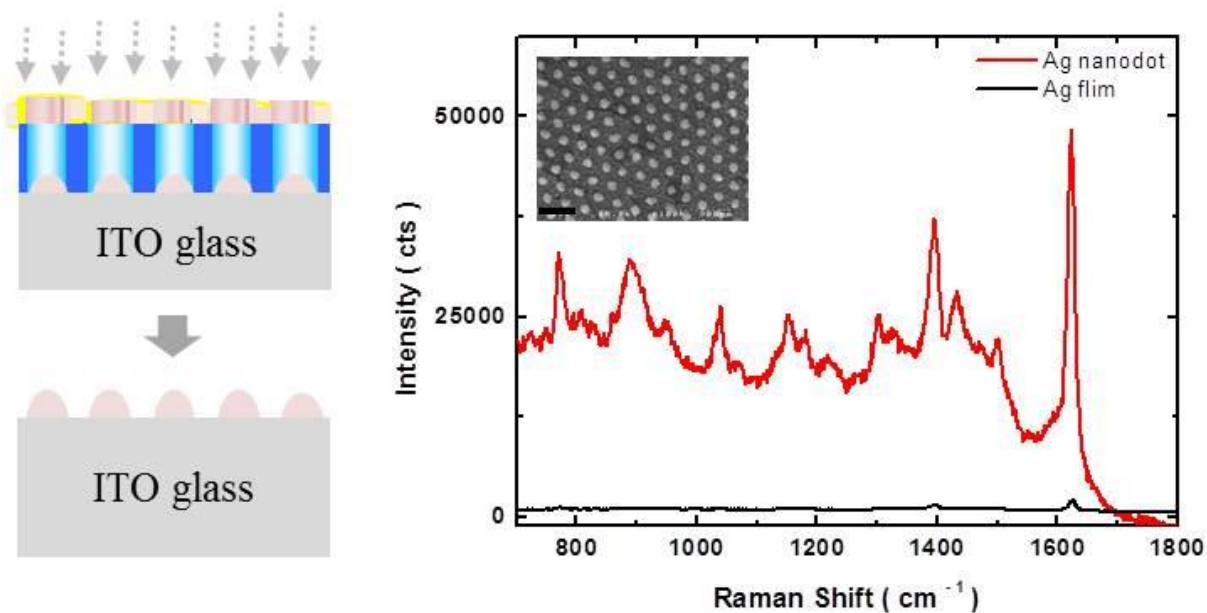
(d) *benzenethiol* on electron-beam-fabricated cylindrical nanoparticles.

5. SERS spectra on Ag Nanodot Array

잘 배열된 Ag 나노닷 배열을 표면증강 라만 분광법 (SERS, surface-enhanced Raman spectroscopy)을 위한 센서기판으로 활용가능성이 연구되었다.

나노다공성 알루미나를 증착 용 마스크로 사용하여 Ag를 증착하고 알루미나 마스크를 제거하여 Ag 나노닷 배열을 제조하였다. 그림 3은 Ag 나노닷배열과 Ag 박막 위에 같은 농도의 methylene blue (MB)를 도포하여 라만 신호강도를 비교한 것이다, 그림 3에서 보여준 것처럼 같은 MB 농도에 기판따른 라만신호 강도를 비교한 결과, Ag 나노닷 배열 위에 도포한 MB의 라만신호가 Ag 박막 위에 도포한 라만신호 보다 약 5만 배 가량 증가됨을 볼 수 있었다.

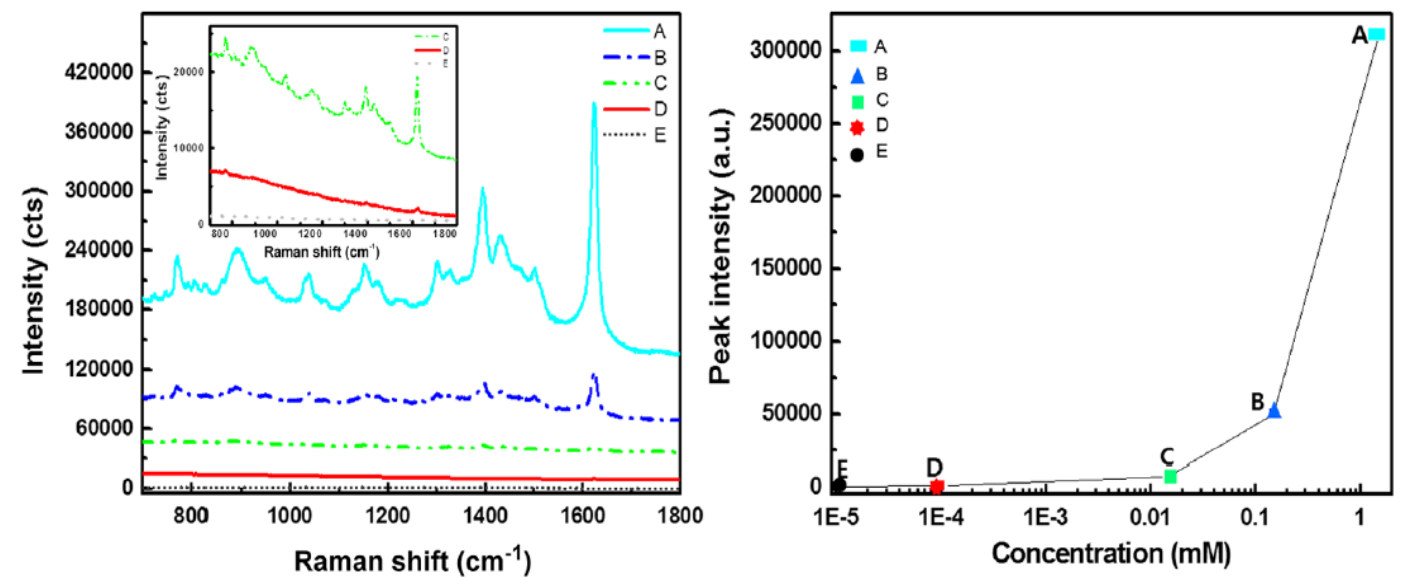
메틸렌블루 (MB)의 농도변화에 따른 SERS의 스펙트라를 측정한 결과가 그림 4에서 보여준다. MB의 농도증가에 따라 SERS의 신호강도가 증가됨을 그림 4(a)에서 보여준다. 이러한 결과는 ITO 기판 위에 제조된 Ag 나노닷 배열이 SERS기판으로 사용하여 화학물질의 고감도 검출(sensitive detection)을 위한 플랫폼 기판으로 활용될 수 있으리라는 것을 보여준다.



(a)

(b)

FIG. 3. (a) Schematic illustration of fabrication process of Ag nanodot array and (b) Raman spectra of Methylene Blue (0.15 mM) adsorbed on Ag film and Ag nanodot array. The inserted image is SEM image of



(a)

(b)

FIG. 4 (a) SERS spectra as a function of the concentration of MB adsorbed on Ag nanodot array; A: 1.5 mM, B: 0.15 mM, C: 15 μ M, D: 1 μ M, E: 0.1 μ M. (b) Dependence of SERS intensity at 1624 cm^{-1} at the concentrations of MB between A and E.

표면증강 라만 분석법의 응용과 전망

- 금속나노물질의 특이한 광학적 특성은 빛이 금속의 표면에 조사될 때, 금속표면에서 빛과 전자와 상호작용에 의해 발생하는 전자들의 진동 현상인 표면 플라즈몬(surface plasmon)에 의한다. 표면증강 라만산란(SERS, surface-enhanced Raman scattering)는 금속나노구조 주변에 국소 표면 플라즈몬에 의하여 금속나노구조 표면 가까이에서 분자가 존재할 경우, 그 분자의 라만 신호가 증가하는 특성을 이용하여 화학적, 바이오물질을 분석하기 위한 분광학 기술이다. 표면증강 라만 메커니즘으로 전자기적 증강효과(Electromagnetic enhancement effect)와 화학적 증강효과 (chemical enhancement effect)가 받아들여지고 있다. 그러나 라만 신호가 가장 효과적으로 향상되기 위해서는 전자기적 증강 효과의 기초가 되는 표면 플라즈몬으로, 이들 플라즈몬 공명은 금속나노입자의 종류, 크기 및 형태, 분산되어 있는 용매, 측정에 사용된 레이저의 종류에 따라 달라진다.
- SERS는 바이오와 화학적 센싱에서 감도높은 선택성 있는 분자식별을 위한 응용연구에 사용된다. 분자들마다 고유의 라만신호를 가지고 있는 신호변환(signal transduction)메커니즘을 사용하여 농약(pesticides), 탄저병 (anthrax), 전립선 특이항원(prostate-specific antigen), 포도당(glucose), 핵폐기물(nuclear waste)의 추적분석에 사용되고 박테리아식별 (identification of bacteria), 유전적 진단법 (genetic diagnostics), 면역학적 표시 (immunoassay labeling)등에 적용되어 낮은 농도의 분석물질로 부터 단분자 검출(single molecular detection)까지 SERS응용연구가 진행되고 있다[1].
- 표면증강 라만 산란법을 응용하기 위한 중요한 문제 역시 SERS-active한 금속나노구조 표면의 제조 기술이다. E-beam 리소그래피와 자기조립(self-assembled) 특성을 가지는 물질로서, 폴리에스틸렌 나노 구, 나노다공성 알루미나를 틀(template)구조로 사용하여 금속 나노구조표면을 제조하여 전자기적 증강효과에 가장 큰 영향을 주는 SERS-active한 금속나노구조 표면을 재현성 있고 안정적으로 제조하는 기술이 SERS 응용을 위해 선행될 연구이다. 또한, 작고, 비싸지 않고, 운반 가능한 SERS 장비가 개발되어 치료와 농업에서 추적물질분석에 실질적인 활용이 가능하도록 앞으로의 연구가 진행되어야 할 것이다.

참고문헌(Reference)

1. C. L. Haynes, A. D. McFarland, and R.P. Van Duyne, "Surface-enhanced Raman spectroscopy," *Anal. Chem.* **77**, 338A-346A (2005).
2. B. Sharma, R R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, and R. P. Van Duyne, "SERS: Materials, applications, and the future," *Mater. Today* **15**, 16-25 (2012).
3. E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoin, "Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study," *J. Phys. Chem. C* **111**, 13794–13803 (2007).
4. M. Green and F. M. Liu, "SERS substrates fabricated by island lithography: The silver/pyridine system," *J. Phys. Chem. B* **107**, 13015-13021 (2003).
5. 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).
6. T. Kondo, F. Matsumoto, K. Nishio, and H. Masuda, "Surface-enhanced Raman scattering on ordered gold nanodot arrays prepared from anodic porous alumina mask," *Chem. Lett.* **37**, 466-467(2008).
7. L. Baia, M. Baia, J. Popp, and S. Astilean, "Gold films deposited over regular arrays of polystyrene nanospheres as highly effective SERS substrates from visible to NIR," *J. Phys. Chem. B* **110**, 23982-23986 (2006).
8. M. Baia, F. Toderas, L. Baia, J. Popp, and S. Astilean, "Probing the enhancement mechanisms of SERS with p-aminothiophenol molecules adsorbed on self-assembled gold colloidal nanoparticles," *Chem. Phys. Lett.* **422**, 127–132 (2006).
9. G.-N. Xiao and S.-Q. Man, "Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles," *Chem. Phys. Lett.* **447**, 305–309 (2007).
10. C. Ruan, G. Eres, W. Wang, Z. Zhang, and B. Gu, "Controlled fabrication of nanopillar arrays as active substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy," *Langmuir* **23**, 5757-5760 (2007).
11. M. Jung, S. K. Kim, S. Lee, J. H. Kim, and D. Woo, "Ag nanodot array as a platform for surface-enhanced Raman scattering," *J. Nanophoton.* **7**, 073798(2013).