

바이오 응용을 위한 형광 실리카 나노 입자의 최적 합성

김기출
목원대학교 식품제약학부

Optimal Synthesis of Fluorescent Silica Nanoparticles for Bio Applications

Ki-Chul Kim

Division of Food and Pharmaceutical Technology, Mokwon University

요 약 유기 염료가 도핑된 실리카 나노입자는 낮은 독성, 높은 생체 적합성, 높은 형광 특성 등으로 바이오 이미징 및 바이오 라벨링에 사용되고 있는 유망한 나노소재이다. 본 연구에서는 다양한 크기를 갖는 유기 염료가 도핑된 실리카 나노입자를 수정된 스토버 방법(modified Stöber method)인 졸겔 공정으로 합성하였다. 졸겔 공정 중에 기능성 물질인 APTES를 첨가제로 첨가하였고, 유기 염료 FITC 및 Ru(phen)₃²⁺을 도핑하였다. 합성된 실리카 나노입자의 표면형상과 크기를 전계방출 주사전자현미경으로 조사하였고, 합성된 실리카 나노입자의 형광 특성은 파장 365 nm의 자외선 램프를 조사하여 확인하였다. 또한 합성된 실리카 나노입자의 광발광 (PL) 특성을 형광 분석 형광법으로 조사하였다. 그 결과 FITC 염료를 도핑하여 합성된 실리카 나노입자는 입자의 크기와 무관하게 모두 녹색 형광 특성을 갖는 것으로 확인되었고, FITC 염료와 Ru(phen)₃²⁺ 염료를 순차적으로 도핑하여 합성된 실리카 나노입자는 크기와 무관하게 모두 적색 형광 특성을 나타내었다. 특히, 실리카 나노입자의 크기가 작아질수록 PL 강도는 증가하였다. 유기 염료가 도핑되어 졸겔 공정으로 합성된 20 ~ 90 nm 크기의 실리카 나노입자는 분자진단검사의 바이오 이미징 및 바이오 라벨링에 활용될 수 있을 것으로 전망된다.

Abstract Organic dye-doped silica nanoparticles are promising nanomaterials used for bio-imaging and bio-labeling due to their low toxicity, high bio-compatibility, and high fluorescence properties. In this study, organic dye-doped silica nanoparticles(NPs) of various sizes were synthesized by applying the Sol-Gel process as a modified Stöber method. The functional material APTES((3-aminopropyl)trimethoxysilane) was added as an additive during the Sol-Gel process. Organic dyes of FITC and Ru(phen)₃²⁺ were doped to the silica NPs. The surface morphology and particle size of the as-synthesized silica NPs were characterized by field emission scanning electron microscope, and the fluorescent characteristics were confirmed by UV lamp irradiation of 365 nm wavelength. The photoluminescence(PL) of the as-synthesized silica NPs with different sizes was analyzed by fluorometry. The results revealed that the as-synthesized silica NPs with doping of FITC and FITC & Ru(phen)₃²⁺ exhibit the same green and red fluorescent characteristics, respectively, for all sizes of NPs. A notable observation was the increased intensity of PL with decreasing size of the silica NPs. Considering our results, we propose that the 20 ~ 90 nm size organic dye-doped silica NPs synthesized by the Sol-Gel process can be applied as an agent of bio-imaging and bio-labeling in molecular diagnosis applications.

Keywords : Sol-Gel Process, Silica Nanoparticle, Organic Dye-doped, Fluorescent Nanoparticle, Stöber Method

*Corresponding Author : Ki-Chul Kim(Mokwon University)

email: kckim30@mowkon.ac.kr

Received November 7, 2022

Revised January 2, 2023

Accepted January 6, 2023

Published January 31, 2023

1. 서론

현대의학에서는 코로나19 감염 등 질병의 감염여부를 진단하기 위해서 유전자를 검사하는 DNA 마이크로 어레이(micro-array)를 이용한 분자진단검사가 사용되고 있다. 분자진단검사 과정 중 DNA의 원하는 부분을 복제하고 증폭시키는 중합효소 연쇄반응(PCR, Polymerase Chain Reaction) 후에, 바이오 라벨링(bio-labeling) 및 바이오 이미징(bio-imaging)을 위해서 유기 형광 염료(organic fluorescent dye)가 일반적으로 사용되고 있다[1,2]. 하지만 유기 형광 염료는 형광 강도가 낮고, 주위의 분자와 반응하여 광안정성이 떨어지는 광퇴색(photo-bleaching) 현상이 발생하며, 형광 붕괴 특성이 매우 짧아서 고감도 감지 및 실시간 모니터링에 부적합하다[1-4]. 이러한 한계점을 극복하기 위하여 약 10 nm 크기의 CdSe, ZnS, CdS, ZnSe, CdTe 등과 같은 양자점(quantum dot) 기반의 바이오 라벨링 및 바이오 이미징 연구가 주목을 받고 있다[5]. 양자점은 유기염료보다 10~20배 밝은 형광특성과 높은 광안정성 등을 가지고 있다[1,5]. 하지만 양자점도 깜박임 효과(blinking effect) 및 인체에 유해한 무거운 독성(toxic) 원소를 사용하는 문제점이 있다[1,2].

형광 염료가 도핑(doping)된 실리카 나노입자는 유기 형광 염료의 낮은 형광감도 및 광퇴색 문제를 해결할 수 있고, 양자점의 단점을 극복할 수 있으므로 바이오 라벨링 및 바이오 이미징 소재로 주목을 받고 있다[2,3]. 특히 형광 염료가 도핑된 실리카 나노입자는 낮은 독성, 높은 생체 적합성, 높은 형광 특성, 높은 친수성 및 표면 개질 특성을 갖고 있다[6-9]. 또한 유기 형광 염료를 도핑하지 않았지만 실리카 나노입자를 합성하는 과정 중에 가교제로서 APTES(3-aminopropyl)triethoxysilane)를 첨가시키고 열처리하면 청색의 형광 특성이 나타나서 바이오 라벨링 및 바이오 이미징에 활용될 수 있고, 형광 붕괴 특성이 유기 형광 염료나 유기 형광 염료가 도핑된 실리카 나노입자보다 우수함이 보고되었다[1,10,11].

형광 염료가 도핑된 실리카 나노입자를 이용하여 세포를 이미징 할 경우, 입자의 크기가 작아야 분자생물학적 과정에 영향을 덜 주면서 세포 내로 쉽게 들어갈 수 있다. 생체 실험에서 형광 염료가 도핑된 실리카 나노입자의 크기는 20 ~ 200 nm 크기가 적절하다. 크기가 너무 크면 간이나 폐에 축적되고 식균작용(phagocytosis)에 의해서 분해되며, 크기가 너무 작으면 신장을 통해 배출되기 때문이다. 세포 이미징을 위해서는 청색에서 적색

영역(파장으로는 400 ~ 650 nm)의 빛이 방출되는 것이 좋으며, 특히 생체 내 실험에서는 적색에 가까운 영역(600 ~ 700 nm)의 파장으로 빛이 방출되는 것이 적합하다. 이 영역에서 조직의 투과성이 높기 때문이다. 따라서 바이오 라벨링 및 바이오 이미징에 적합한 형광 염료가 도핑된 실리카 나노입자는 크기가 20 ~ 200 nm이고, 가능한 단분산(monodisperse) 특성을 갖고 있으면 좋다. 또한 대부분의 바이오 분석장비는 532 ~ 633 nm 파장의 영역에서 구동되므로 이 영역에서 가능한 밝은 형광 특성이 나타나는 것이 바람직하다[2].

형광 염료가 도핑된 실리카 나노입자의 합성과 관련된 선행연구를 살펴보면 Enrichi 등은 스토버법(Stöber method)으로 염료 Alexa Fluor 555, 647, 또는 이들의 혼합물을 사용하여 염료가 도핑된 실리카 나노입자를 합성하였고, 녹색(568 nm)과 적색(670 nm)의 형광 특성이 나타남을 보고하였다. 하지만 실리카 나노입자의 크기는 매우 불균일하여 평균적인 크기가 400 nm 또는 750 nm의 이중분산(dual dispersion) 특성을 나타내었다[2]. Canton 등은 스토버법으로 염료 Alexa Fluor 555를 도핑하였고, APTES의 농도를 변화시키면서 염료가 도핑된 실리카 나노입자를 합성하였다. 이때 APTES의 농도가 0 ~ 5 %일 때에는 구형의 실리카 나노입자가 합성되었으나, 25 % 이상의 농도(25 %, 50 %, 75 %)에서는 나노입자들이 뭉치는 현상들이 관찰됨을 보고하였다. 구형으로 합성된 염료가 도핑된 실리카 나노입자의 크기는 약 250~300 nm의 크기를 갖고 있었다[4]. Xu 등은 스토버법으로 실리카 나노입자를 합성하였고, 염료 FITC(fluorescein5(6)-isothiocyanate)의 양은 0.06 mg으로 고정하였고, 염료 Ru(phen)₃²⁺ (dichlorotris(1,10-phenanthroline) ruthenium(II) hydrate)의 양을 0 ~ 0.15 mg으로 변화시키면서, 두 염료를 동시에 도핑하거나 또는 순차적으로 도핑하면서 염료가 도핑된 실리카 나노입자를 합성하였다. FITC 염료만 도핑되었을 때에는 525 nm 파장의 형광 특성이 나타났으며, FITC와 Ru(phen)₃²⁺ 염료가 함께 도핑되었을 때에는 585 nm 파장의 형광특성이 나타났다. 이때 염료가 도핑된 실리카 나노입자의 크기는 75 nm이었다[6]. Wang 등은 변형된 스토버법으로 세 가지 염료(FITC, R6G, ROx)의 혼합비율을 조절하여 녹색에서부터 노랑, 주황, 빨강까지 발광의 파장이 조절 가능함을 확인하였다. 이때 염료가 도핑된 실리카 나노입자의 크기는 70 nm이었다[7]. Bagwe 등은 크기가 100 nm 이하인 실리카 나노입자를 단분산으로 매우 균일하게 합성할 수 있는 마이

크로 에멀전법(microemulsion method)을 이용하여 염료 Ru(bby)가 도핑된 실리카 나노입자를 합성하였다. 단분산 실리카 나노입자의 크기는 50 ~ 178 nm이었으며, 발광 특성은 최대 발광 파장(λ_{max})이 590 nm 또는 597 nm이었다[8]. Ow 등은 변형된 스토버법으로 10가지 염료를 각각 도핑하여 코어/셸(core/shell) 구조의 염료가 도핑된 실리카 나노입자가 코어만 있을 때보다 발광 특성이 20배 밝음을 보고하였다. 이때 실리카 나노입자의 크기는 20~30 nm이었다[9].

이상에서 살펴본 것처럼 실리카 나노입자를 합성하는 대표적인 스토버법을 변형하거나, 100 nm 이하의 실리카 나노입자를 단분산으로 합성할 수 있는 마이크로 에멀전법으로 염료가 도핑된 실리카 나노입자를 다양한 방법으로 합성하였고, 각각의 염료가 도핑된 실리카 나노입자에 대한 발광 특성을 보고하였다. 하지만 염료가 도핑된 실리카 나노입자의 최적 크기에 대한 연구는 보고되지 않았다. 따라서 바이오 응용을 위하여 염료가 도핑된 실리카 나노입자의 최적 합성에 대한 연구가 필요하다. 이때 마이크로 에멀전법으로 염료가 도핑된 실리카 나노입자를 합성하는 방법은 공정이 복잡하여 양산공정에 적용하기에 한계가 있다[3]. 따라서 실리카 나노입자의 합성과정이 단순하여 양산공정에 적용 가능한 변형된 스토버법으로 염료가 도핑된 실리카 나노입자를 합성하는 것이 바람직하다.

따라서 본 연구에서는 변형된 스토버법으로 다양한 크기를 갖는 실리카 나노입자를 합성하였다. 졸겔 공정에 가교제 APTES와 염료 FITC를 첨가하여, 실리카 나노입자의 크기에 따른 녹색 형광 특성을 조사하였다. 또한 추가적으로 염료 Ru(phen)₃²⁺을 도핑하여 실리카 나노입자의 크기에 따른 적색 형광 특성을 조사하였다. 염료 FITC와 염료 Ru(phen)₃²⁺을 도핑할 때, 동시에 도핑하는 것보다 실리카 층으로 두 염료를 분리하는 것이 발광 특성에 유리하다[6]. Xu 등은 염료 FITC와 염료 Ru(phen)₃²⁺을 실리카 층으로 분리하였다. 특히 두 염료를 분리하는 실리카 층의 두께를 2 nm, 4 nm, 6 nm, 12 nm로 조절하면서 발광특성을 조사한 결과, 실리카 층의 두께가 상이해도 발광특성은 동일하였다는 연구결과를 참고하여 두 염료가 혼합되지 않도록 실리카 층으로 두 염료를 분리하였다[6]. 합성된 염료가 도핑된 실리카 나노입자의 표면형상과 크기를 전계 방출형 주사전자 현미경(이하 FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 분석하였고, 실리카 나노입자의 크기에 따른 형광특성은 파장 365 nm의 자외선 램

프(UV Lamp)를 조사하여 확인하였다. 특히 실리카 나노입자의 크기에 따른 형광특성을 정량화하기 위하여 형광 분석 형광법(Fluorometry)으로 광발광(PL, Photoluminescence)을 조사하였다[1].

2. 실험방법

실리카 나노입자는 졸겔 공정의 스토버법으로 크기가 균일한 나노입자를 비교적 쉽게 합성할 수 있다. 본 연구에서는 스토버법을 변형하여 크기가 다른 녹색 및 적색 형광 실리카 나노입자를 합성하였다[1]. 실리카 나노입자의 합성에 사용된 시약은 에탄올(ethanol, 99.9%, Samchun), 암모니아수(ammonium hydroxide, 38% NH₃ in H₂O, 99.99%, Sigma Aldrich, #338818), TEOS(tetraethyl orthosilicate, 95%, Samchun), APTES(99%, Sigma Aldrich, #440140), FITC(90%, Sigma Aldrich, #46950), Ru(phen)₃²⁺(98%, Sigma Aldrich, #343714), 탈이온수(이하 DI, Deionized Water, 저항 18.2 M Ω) 등이다. 스토버법으로 실리카 나노입자를 합성할 때 TEOS 및 암모니아수의 양을 조절하면 실리카 나노입자의 크기를 다양하게 조절할 수 있다[1]. 따라서 Table 1에 나타낸 것과 같이 시약의 양을 조절하여 평균적으로 20 nm, 50 nm 및 90 nm 크기의 실리카 나노입자를 합성하였으며, 합성과정 중에 가교제 APTES와 염료 FITC 및 Ru(phen)₃²⁺을 첨가하여 녹색 및 적색 형광 특성을 나타내도록 하였다. 녹색 형광 실리카 나노입자와 적색 형광 실리카 나노입자의 합성 순서의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 합성과정 중에 형광 염료를 분리시키기 위하여 실리카 층을 적당한 두께로 성장시켰고, 최종 단계에서도 실리카 층을 얇게 성장시켰다.

녹색 형광 실리카 나노입자를 합성하는 과정은 다음과 같다. 우선 아세톤(acetone), 에탄올, 탈이온수 등으로 5분씩 초음파 세척된 비이커에 에탄올과 DI, 암모니아수를 정해진 양만큼 넣고 5분 동안 40 °C에서 500 rpm으로 교반시킨 후, TEOS를 넣고 12시간 교반한 다음 APTES를 첨가하고 8시간 동안 500 rpm으로 교반하였다. 이후 15,000 rpm으로 15분 동안 원심분리하였다. 이때 실리카 나노입자 합성 과정에서 남아있는 미반응물을 완전히 제거하기 위하여 에탄올로 행구면서(rinse) 원심분리공정을 3회 반복하였다. 이후 에탄올 25 mL에 침전물을 분산하고 FITC 1.2 mg을 용해시킨

Table 1. Summary of the synthesis conditions of fluorescent silica nanoparticles (FSNPs) for different color and different particle size. Eth: ethanol, AM: Ammonia, DI: DI water. (unit, mL)

Particle Type	Eth	AM	DI	TEOS	APTES	FITC	Eth	AM	DI	TEOS	Eth	AM	DI	TEOS
	Silica Core Growth				1 st Silica Layer Growth				2 nd Silica Layer Growth					
Green, 20 nm	25	0.25	0.788	1.05	0.07	1.2	20	0.6	0.35	0.925				
Green, 50 nm	25	0.5	1.575	1.15	0.07	1.2	20	0.6	0.35	0.925				
Green, 90 nm	25	0.75	2.363	1.15	0.07	1.2	20	0.6	0.35	0.925				
Red, 20 nm	25	1.0	3.15	1.15	0.07	1.2	20	0.6	0.35	0.925	5	0.085	0.05	0.06
Red, 90 nm	25	2.0	1.0	2.5	0.04	1.2	25	1.2	0.7	1.85	5	0.17	0.1	0.12

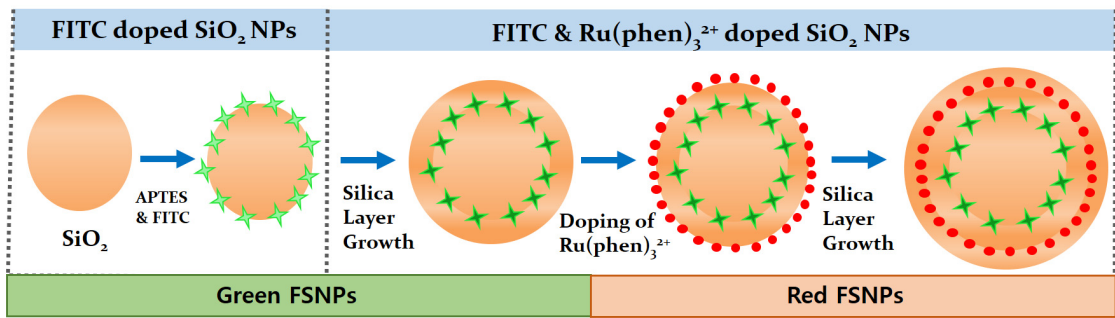


Fig. 1. Schematic diagram of synthesis process for fluorescent silica nanoparticles with green and red fluorescence color

후 12시간을 교반하였고, 에탄올, DI, 암모니아, TEOS를 넣고 8시간 동안 교반하여 1st silica layer growth를 진행하였다. 이후 위에서 설명한 것과 동일한 방법으로 15,000 rpm으로 15분 동안 원심분리하였고, 3회 rinse도 진행하였다. 수득된 침전물을 진공오븐 속에 넣고 60 °C에서 24시간 동안 공기 중에서 건조하였다.

적색 형광 실리카 나노입자를 합성하는 과정은 다음과 같다. 녹색 형광 실리카 합성과정에서 1st silica layer growth 후, 원심분리(15,000 rpm, 15분, 3회)된 침전물을 에탄올 20 mL에 분산하였고, 에탄올 1.0 mL에 Ru(phen)₃²⁺ 0.2 mg을 용해시켰다. 용해액을 1st silica layer growth를 진행한 녹색 형광 실리카 나노입자 분산액 5 mL에 혼합하고 5분간 교반하였다. 이후 에탄올, DI, 암모니아, TEOS를 넣고 12시간 동안 교반하여 2nd silica layer growth를 진행하여 약 4 nm의 실리카 층이 형성되도록 하였다. 이후 10,000 rpm에서 15분 동안 원심분리하였고, rinse도 3회 진행하였다. 수득된 적색 형광 실리카 나노입자를 녹색 형광 실리카 나노입자와 동일한 방법으로 건조하였다.

형광 실리카 나노입자의 표면형상과 크기는 FE-SEM

(FEI, Sirion)으로 분석하였다. 이때 가속전압은 10.0 kV이었고, FE-SEM 분석시 절연체 시료에서 발생하는 차지효과(charging effect)에 의한 이미지 왜곡을 방지하기 위해서 10 nm 두께의 백금(platinum) 박막을 코팅하였다. 형광 실리카 나노입자의 PL 특성은 형광 분석형광법(Horiba, QM-400)으로 조사하였다[1].

3. 실험결과 및 고찰

줄겔 공정인 스토버법을 변형하여 APTES와 형광 염료가 도핑된 다양한 크기를 갖는 녹색 및 적색 형광 실리카 나노입자를 합성하였다[1,6].

FE-SEM으로 합성된 녹색 및 적색 형광 실리카 나노입자의 표면형상과 크기를 분석하였으며, Fig. 2에 그 결과를 나타내었다. Fig. 2 (a, b)는 적색 형광 실리카 나노입자의 모습이며, 평균 크기는 각각 20 nm, 90 nm로 측정되었다. Fig. 2 (c, d, e)는 녹색 형광 실리카 나노입자의 모습이며, 평균 크기는 각각, 20 nm, 50 nm, 90 nm로 측정되었다.

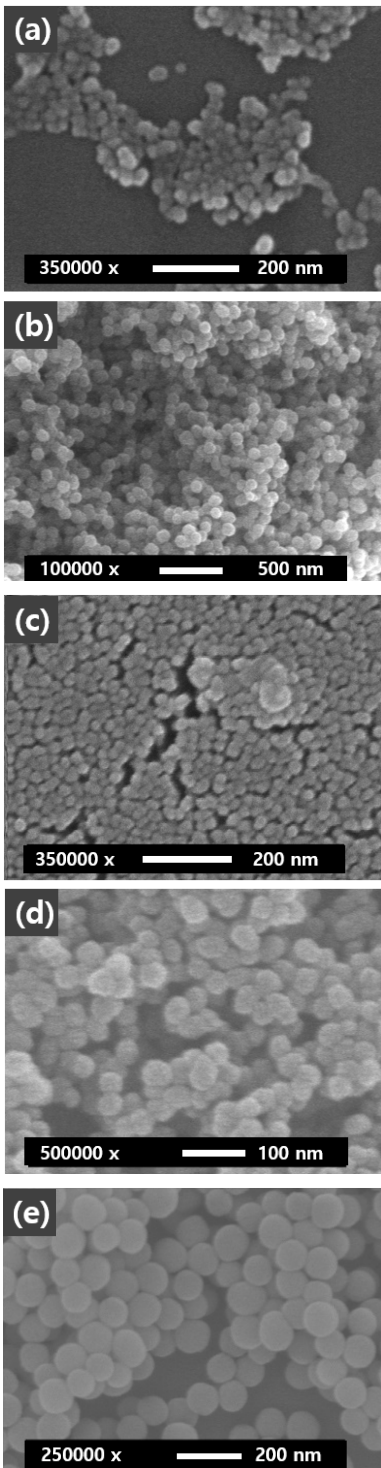


Fig. 2. FE-SEM images of as-synthesized FSNPs for different average particle size of (a) red 20 nm, (b) red 90 nm (c) green 20 nm, (d) green 50 nm, and (e) green 90 nm, respectively

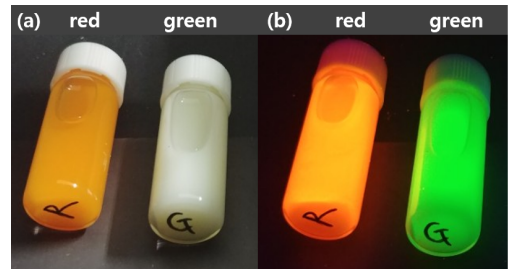


Fig. 3. Photographs of as-synthesized FSNPs dispersed solutions (concentration of 10.0 mg/mL) with particle size of 90 nm for different irradiation conditions (a) under daylight, (b) under UV Lamp of 365 nm wavelength

졸겔 공정으로 합성된 크기 90 nm의 적색 형광 실리카 나노입자와 크기 90 nm의 녹색 형광 나노입자를 에탄올 용액에 분산시킨 후(분산액 농도는 10.0 mg/mL) 주광조명(daylight) 아래에서의 모습을 찍은 사진을 Fig. 3 (a)에 나타내었고, 암실 속에서 파장 365 nm의 자외선 조명 아래에서의 모습을 찍은 사진을 Fig. 3 (b)에 나타내었다. 주광조명 아래에서는 옅은 오렌지색과 흰색 톤(tone)이었지만 자외선 조명 아래에서는 주황색과 녹색으로 형광 특성이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

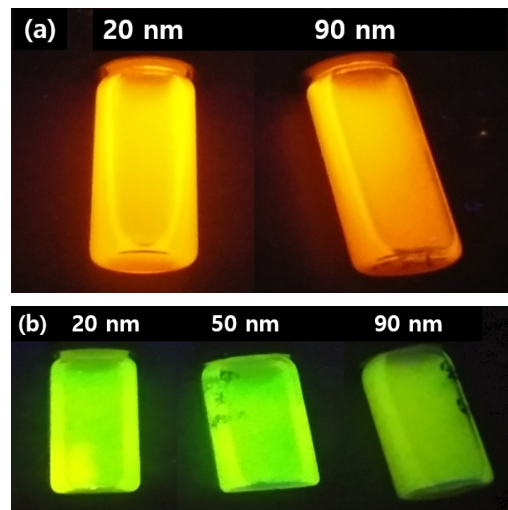


Fig. 4. Photographs of as-synthesized FSNPs dispersed solutions with different color and particle size (a) red fluorescent silica NPs, (b) green fluorescent silica NPs under UV lamp irradiation of 365 nm wavelength

졸겔 공정으로 합성된 크기가 다른 적색 형광 실리카 나노입자와 녹색 형광 나노입자를 동일한 농도로 에탄올

용액에 분산시킨 후(분산액 농도는 10.0 mg/mL) 암실 속에서 파장 365 nm의 자외선 조명 아래에서의 모습을 찍은 사진을 Fig. 4 (a, b)에 나타내었다. 합성된 염료가 도핑된 실리카 나노입자의 크기가 작을수록 더 밝은 형광 특성이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

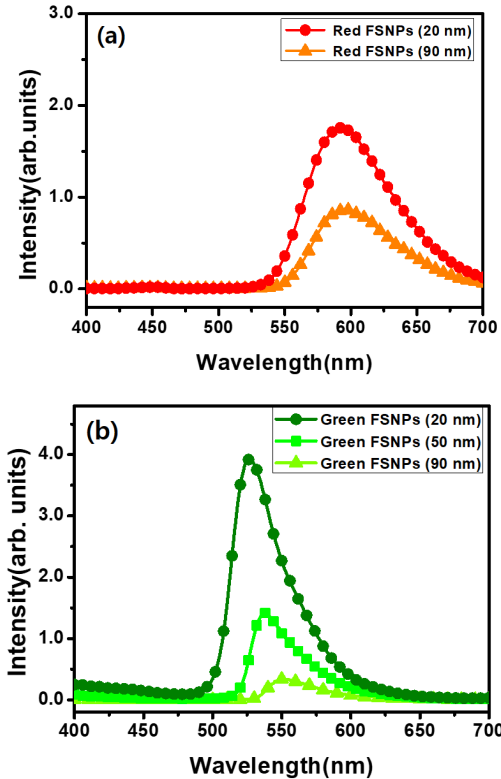


Fig. 5. Photoluminescence(PL) spectra of as-synthesized FSNPs dispersed solutions for different color and particle size; (a) red fluorescent silica NPs, (b) green fluorescent silica NPs. The PL spectra of FSNPs were measured with quartz cell by fluorometry

졸겔 공정으로 합성된 적색 및 녹색 형광 실리카 나노입자의 크기에 따른 PL 특성을 형광 분석 형광법으로 조사하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에서 관찰할 수 있는 것처럼, 실리카 나노입자의 크기가 작아질수록 PL 강도가 우수한 것을 확인할 수 있다. 특히 PL의 최대 강도는 실리카 나노입자의 크기가 작아질수록 짧은 파장쪽으로 조금씩 이동하였다. 20 nm 크기의 적색 형광 실리카 나노입자는 파장 585 nm에서 PL의 강도가 가장 컸고, 20 nm 크기의 녹색 형광 실리카 나노입자는 파장 525 nm에서 PL의 강도가 가장 강했다. 형광

실리카 나노입자의 크기가 작아질수록 PL 강도가 증가하는 것은 실리카 나노입자의 합성 공정에서 실리카 나노입자에 함유된 염료의 함량이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 즉 나노입자의 크기가 작을수록 표면적이 커지고 높은 표면적을 가질수록 도핑되는 형광 염료의 양이 증가하기 때문에 PL 강도가 증가하는 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 바이오 라벨링 및 바이오 이미징 등의 응용에 활용될 수 있는 염료가 도핑된 실리카 나노입자를 변형된 스토버법으로 20 ~ 90 nm 크기로 합성하였다. 특히 졸겔 공정 중에 가교제 APTES 및 염료 FITC, Ru(phen)₃²⁺을 첨가하여 녹색 및 적색 형광 특성이 나타나도록 하였다. 염료가 도핑된 실리카 나노입자를 이용하여 세포를 이미징할 경우, 입자의 크기가 작아야 생물학적 과정에 영향을 적게 주면서 세포 내로 쉽게 들어갈 수 있다. 생체 실험에 적용할 경우, 나노입자의 크기는 단분산 특성을 갖는 20 ~ 200 nm 정도가 적절하다. 크기가 너무 크면 간이나 폐에서 축적되고 식균작용에 의해서 분해되며, 크기가 너무 작으면 신장을 통해서 배출되기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 단분산의 형광 염료가 도핑된 실리카 나노입자를 합성하였으며, 특히 실리카 나노입자의 크기와 형광 특성의 상관성에 대하여 조사하였고, 연구결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

첫째, 졸겔 공정 중에 가교제 APTES 첨가와 염료 FITC가 도핑된 실리카 나노입자는 모두 동일한 색깔의 녹색 형광 특성(최대 PL 강도 파장(λ_{max})은 525 nm ~ 550 nm)을 나타내었다.

둘째, 졸겔 공정으로 가교제 APTES 첨가 및 염료 FITC, Ru(phen)₃²⁺을 함께 도핑하여 합성된 형광 실리카 나노입자는 모두 주황색의 형광 특성(최대 PL 강도 파장(λ_{max})은 585 nm ~ 590 nm)을 나타내었다.

셋째, 졸겔 공정으로 가교제 APTES 첨가 및 염료 FITC와 Ru(phen)₃²⁺을 도핑하여 합성된 형광 실리카 나노입자는 크기가 작아질수록 형광 강도가 증가하였으며, 최대 PL 강도의 파장도 짧은 파장쪽으로 조금씩 이동하였다. 이것은 실리카 매트릭스 속에 도핑된 형광 염료의 양이 실리카 나노입자의 크기가 작아질수록 유효표면적이 커지기 때문에 형광 염료의 도핑량이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

이상에서 살펴본 것처럼 졸겔 공정 중에 가교제

APTES의 첨가와 염료 FITC, Ru(phen)₃²⁺을 도핑하여 합성된 실리카 나노입자는 크기가 20 ~ 90 nm의 단분산 특성과 우수한 형광 특성을 나타내었다. 이러한 형광 특성을 이용하여 분자진단검사의 바이오 이미징 및 바이오 라벨링 분야에 활용될 수 있을 것으로 전망된다.

References

- [1] J-H. Yoon, K-C. Kim, "A study on the blue fluorescence characteristics of silica nanoparticles with different particle size", *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, Vol. 20, No. 5, pp. 1-6, 2019.
DOI: <https://doi.org/10.5762/KAIS.2019.20.5.1>
- [2] F. Enrichi, R. Ricco, A. Meneghello, R. Pierobon, F. Marinello, P. Schiavuta "Luminescent dye-doped or rare-earth-doped monodisperse silica nanospheres as efficient labels in DNA microarrays", *Proceeding of SPIE*, Vol. 7393, pp. 73930M-1-73930M-10, 2009.
DOI: <https://doi.org/10.1117/12.828217>
- [3] M. Montalti, L. Prodi, E. Rampazzo, N. Zaccheroni, "Dye-doped silica nanoparticles as luminescent organized systems for nanomedicine", *Chemical Society Reviews*, Vol. 43, pp. 4243-4268, 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1039/c3cs60433k>
- [4] G. Canton, R. Ricco, F. Marinello, S. Carmignato, F. Enrichi, "Modified Stöber synthesis of highly luminescent dye-doped silica nanoparticles", *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 13, Issue 9, pp. 4349-4356, 2011.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0382-3>
- [5] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, "Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing", *Nature Materials*, Vol. 4, pp. 435-446, 2005.
DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1390>
- [6] J. Xu, J. Liang, J. Li, W. Yang, "Multicolor dye-doped silica nanoparticles independent of FRET", *Langmuir*, Vol. 26, No. 20, pp. 15722-15725, 2010.
DOI: <http://doi.org/10.1021/la1028492>
- [7] L. Wang, W. Tan, "Multicolor FRET silica nanoparticles by single wavelength excitation", *Nano Letters*, Vol. 6, No. 1, pp. 84-88, 2006.
DOI: <https://doi.org/10.1021/nl052105b>
- [8] R. P. Bagwe, C. Yang, L. R. Hilliard, W. Tan, "Optimization of dye-doped silica nanoparticles prepared using a reverse microemulsion method", *Langmuir*, Vol. 20, pp. 8336-8342, 2004.
DOI: <http://doi.org/10.1021/la049137i>
- [9] H. Ow, D. R. Larson, M. Srivastava, B. A. Baird, W. W. Webb, U. Wiesner, "Bright and stable core-shell fluorescent silica nanoparticles", *Nano Letters*, Vol. 5,

No. 1, pp. 113-117, 2005.

DOI: <http://doi.org/10.1021/nl0482478>

- [10] C. D. S. Brites, V. T. Freitas, R. A. S. Ferreira, A. Millan, F. Palacio, L. D. Carlos, "Metal-free highly luminescent silica nanoparticles", *Langmuir*, Vol. 28, pp. 8190-8196, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la300288j>
- [11] A. M. Jakob, T. A. Schmedake, "A novel approach to monodisperse, luminescent silica spheres", *Chemistry of Materials*, Vol. 18, pp. 3173-3175, 2006.
DOI: <http://doi.org/10.1021/cm060664t>

김기출(Ki-Chul Kim)

[중신회원]



- 1993년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학사)
- 1996년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학석사)
- 2002년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학박사)
- 2002년 4월 ~ 2006년 3월 : 한국전자통신연구원 선임연구원
- 2008년 3월 ~ 현재 : 목원대학교 식품제약학부 교수

<관심분야>

에너지 저장 소재, 가스센서, 바이오 응용 소재