

## 실리카가 코팅된 양자점의 코팅두께에 따른 광 특성 변화

이지혜<sup>1,2</sup>, 신현호<sup>1</sup>, 이종훈<sup>2</sup>, 현상일<sup>1</sup>, 구은희<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 한국세라믹기술원 기초소재융합본부 나노IT소재팀

<sup>2</sup> 고려대학교 신소재공학과

### The Synthesis and Optical Properties of Silica Coated CdSe/ZnS QDs

Ji-Hye Lee<sup>1,2</sup>, Hyun Ho Shin<sup>1</sup>, Jong-Heun Lee<sup>2</sup>, Sang Il Hyun<sup>1</sup>, and Eunhae Koo<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Nano-IT Materials Lab, Advanced Materials Convergence Division,

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology(KICET), Seoul 153-801, Korea

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received November 5, 2012; Revised January 21, 2013; Accepted February 15, 2013)

**Abstract:** The water soluble quantum dots (QDs) are synthesized by the phase transfer and silica coating reaction. The photoluminescence intensity of silica-coated QDs are mainly affected by the amount of phase transfer agent, SDS (sodium dodecyl sulfate), and the maximum value is obtained at the cmc (critical micell concentration) concentration of SDS in the phase transfer reaction. Based on fluorescence spectra and field emission transmission electron microscope (FETEM), the energy transfer rate by forster resonance energy transfer (FRET) is increasing with the thickness of the silica shell coated on CdSe/ZnS QDs.

**Keywords:** CdSe/ZnS, Quantum dots, silica coating, FRET

#### 1. 서 론

기능성 형광입자는 세포 이미징, 타겟 DNA나 단백질의 검출을 하기 위한 바이오 물질의 모니터링, 독성물질 검출을 위한 환경 센서 등 다양한 분야에 이용되고 있다. 특히 형광 특성을 갖는 양자점은 유기형광물질과 비교하여 높은 형광효율을 가지며, 광안정성이 우수하고 입자의 크기에 따라 다양한 색을 구현할 수 있다는 장점이 있다 [1-5].

생체를 이용하여 진행되는 연구에 기능성입자를 적용하기 위한 필수 조건으로 독성이 없고, 생체 적합하고 수분친화적인 표면 개질 등이 요구되어진다. 일반적으로 thiol이나 카복실기를 함유하는 리간드로 치환하는 방법으로 수용성 양자점을 만들 수 있으나, 이 방법은 불가피하게 양자점 표면에 있는 원자들의 화학, 물리학적 상태를 변화시켜 양자효율의 감소를 초래할 수 있다. 한편 양자점의 생체적합도 및 안정성을 향상시키기 위하여 양자점의 표면을 생체 적합한 소재인 실리카로 코팅하는 방법에 대해 보고되고 있다 [6-12].

또한, 센서로서 양자점을 적용하기 위하여 donor 형광체인 양자점과 분자 인식을 위한 receptor간의

a. Corresponding author; [ehkoo@kicet.re.kr](mailto:ehkoo@kicet.re.kr)

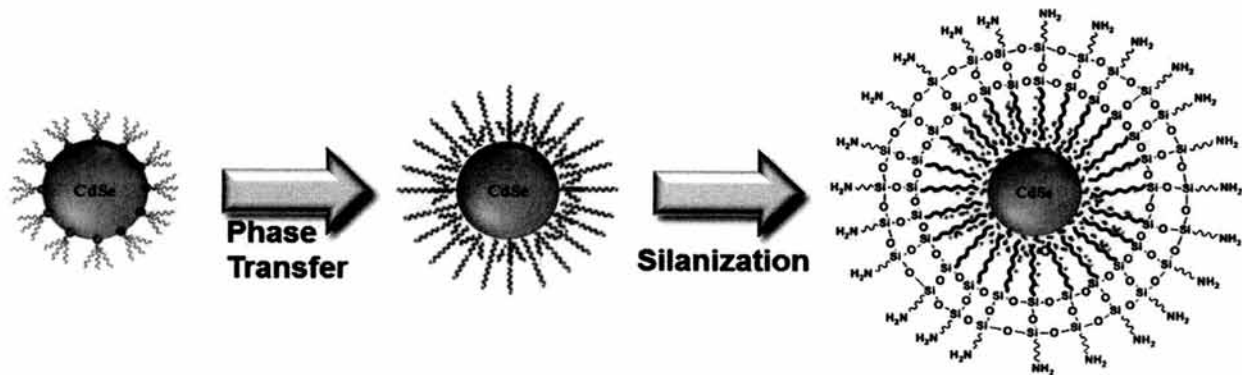


Fig. 1. The schematic of silica coated CdSe/ZnS quantum dots.

에너지 전이현상에 기본을 둔 FRET (forster resonance energy transfer)에 대한 연구가 보고되고 있다 [6,13-16]. 유기형광 물질을 donor로 이용한 경우에는 광탈색이나 좁은 여기파장 범위로 인하여 donor 형광체에서 발생된 에너지를 제대로 acceptor dye에 전달하지 못하는 한계가 있다 [17-20]. 그러나 양자점을 donor로 이용할 경우 여기가 가능한 파장이 넓고 다양하게 변화가 가능하기 때문에 acceptor 물질로서 유기물질 뿐 아니라 전이금속 등을 이용한 FRET 센서구현이 가능하다.

본 연구에서는 센서 및 이미징 소재로 사용되기 위해 리간드 치환 없이 상전이 과정을 이용하여 표면 개질한 수용성 양자점 및 생체연구에 적합한 실리카 코팅된 양자점을 제조하고 (그림 1), 코팅 층 두께 변화에 따른 표면 개질특성, 광 특성 및 센서응용을 위한 FRET 현상에 대해 고찰하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 CdSe/ZnS 양자점 합성

CdSe 양자점의 합성을 위해 CdO, stearic acid(SA), trioctylphosphine oxide를 일정량 혼합하고 아르곤 분위기로 유지하면서 300℃로 가열하여 투명한 Cd-SA 구조체를 얻는다. 그리고 이를 상온으로 냉각시킨 다음 hexadecylamine (16.07 mmol)을 첨가하고 아르곤 분위기에서 320℃까지 가열한 뒤 여기에 Se powder (2 mmol), tributylphosphine (2.36 mmol)과

diethylamine (13.64 mmol) 혼합물을 첨가해주었다. 반응용기의 온도를 110℃로 낮추었다가 서서히 140℃까지 가열하였고 메탄올로 정제한 뒤 톨루엔에 분산하였다. 또한, CdSe 양자점의 안정성 향상을 위하여 ZnS 셸 형성 과정을 수행하였다. Trioctylphosphine oxide와 hexadecylamine을 아르곤 분위기에서 혼합하고 톨루엔에 분산되어있는 CdSe 양자점을 회전농축장치를 이용하여 톨루엔을 모두 제거하고 다시 헵탄에 분산하였다. 이를 위의 혼합용액에 투입하고 190℃로 가열하였으며, 가열과정에서 헵탄은 실린지를 이용하여 모두 제거하였다. 일정량의 Zn stearate, sulfur powder, trioctylphosphine, 톨루엔을 혼합한 뒤 100℃로 가열하여 제조한 용액을 약 0.1 ml/min의 속도로 반응용기에 주입하였다. 그리고 온도를 190℃로 유지하며 한 시간 동안 교반하였다. 모든 반응이 끝난 뒤에는 메탄올을 이용하여 정제 과정을 거친 후 톨루엔에 분산하였다.

### 2.2 실리카 코팅된 양자점의 제조

수분산을 위한 상전이 CdSe 양자점 표면 개질을 위한 계면활성제로 sodium dodecyl surfate (SDS)를 Sigma-Aldrich사로부터 구매하여 사용하였다. 상전이 및 실리카 코팅 과정의 개념도는 그림 1과 같다. 먼저 클로로포름에 분산되어진 CdSe 양자점을 14  $\mu$ g/mL로 희석한 후 등근플라스크에 15 mL를 넣고 회전농축기를 이용하여 45℃에서 클로로포름을 제거한다. 위와 같은 과정을 6번 수행하여 6개의 클로로포름이 제거된 CdSe 양자점을 준비하고, 각각에 5, 6, 7, 8, 9, 10 mM의 SDS solution 210 mL를 넣어 최종

농도가 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 가 되게 한다. 마지막으로, SDS로 코팅된 양자점이 얻어지도록 30분 동안 45 $^{\circ}\text{C}$ 에서 초음파처리를 실시한다.

**실리카 코팅된 양자점의 제조** 양자점의 안정성을 향상시키기 위해 실리카 전구체인 n-octyltrimethoxy-silane (OCTMO) 과 aminopropyltrimethoxysilane (APS)을 Sigma-Aldrich사로부터 구매하여 사용하였다. 첨가되어지는 OCTMO와 APS의 양을 정하기 위해 지름이 3.1 nm인 CdSe 양자점을 기준으로 하여, 농도가 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 분산되어진 200 mL 용액 안에 들어있는 양자점의 총 표면적 ( $6.65 \times 10^{16} \text{ nm}^2$ )을 계산하였고, 이 표면적을 기준으로 단위 면적 ( $\text{nm}^2$ ) 당 원하는 분자 개수를 변화시키면서 OCTMO와 APS를 순차적으로 첨가한 후 10 $^{\circ}\text{C}$ 에서 두 시간 동안 교반시켰다. (표 1 참조) 그 후, APS를 첨가하여 10 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 교반하여 반응시키고  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 소량 첨가하여 10 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 동안 반응을 수행하였다.

**Table 1.** The amount of silica precursors in the silica coating reaction.

#	Conc of QDs	Total Area ( $\text{nm}^2$ )	Amount of OCTMO ( $\mu\text{l}$ )	Amount of APS ( $\mu\text{l}$ )	$\text{NH}_4\text{OH}$ ( $\mu\text{l}$ )
1	200 $\mu\text{g}/$ 200.0 ml	$6.6565 \times 10^{16}$	5.7(200) (5.18 mg= 22.11 $\mu\text{mol}$ )	5(280) (6 mg= 30.89 $\mu\text{mol}$ )	5
2	200 $\mu\text{g}/$ 200.0 ml	$6.6565 \times 10^{16}$	0.57(20) (0.518 mg= 2.211 $\mu\text{mol}$ )	0.5(28) (0.6 mg= 3.089 $\mu\text{mol}$ )	5
3	200 $\mu\text{g}/$ 200.0 ml	$6.6565 \times 10^{16}$	0.1(4) (0.1 mg= 0.4 $\mu\text{mol}$ )	0.1(5) (0.12 mg= 0.6 $\mu\text{mol}$ )	5
4	200 $\mu\text{g}/$ 200.0 ml	$6.6565 \times 10^{16}$	0(0) (0 mg= 0 $\mu\text{mol}$ )	0.5(28) (0.6 mg= 3.089 $\mu\text{mol}$ )	5

### 2.3 양자점의 특성 평가

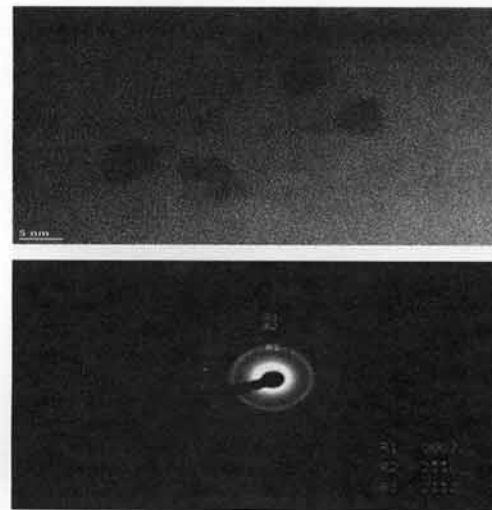
제조된 시료들은 field emission transmission electron microscope (FETEM, FEI사, 모델명: Tecnal F30 super twin, point resolution: 0.3 nm)을 사용하여 미세구조 분석을 실시하였다. TEM 시편은 carbon-copper grid 위에 시료를 solution deposition하는 방법을 이용하여 전처리한 후 분석하였다. 실리카가 코팅된 양자점의 광 특성을 분석을 위하여 양자점 용액을 너비 1 cm  $\times$  1 cm 석영 셀에

넣고 시료의 형광을 정량적으로 측정하기 위하여 FluoroMate FS-2 fluorescence spectrometer (PL) 장비를 사용하여 형광 스펙트럼을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 CdSe/ZnS 양자점의 특성

물질의 크기가 나노미터 영역에 가까워 질 경우, 벌크 스케일에서는 보기 힘든 새로운 물리적인 현상들이 나타나기 시작한다. 이 중 하나가 양자 (quantum) 효과이며, 물질이 벌크 스케일에서 가지던 연속적인 에너지 준위가 원자레벨로 감에 따라 양자화되는 현상이 대표적이다. 그 외에도 나노 스케일에서 나타나는 또 다른 현상은 표면효과 (surface effect)의 빠른 상승이다. 구조체의 크기가 작아짐에 따라 벌크 형태를 이루고 있는 원자들에 비해 표면을 이루는 원자들의 숫자가 급격히 증가함으로써, 거시적인 스케일에서는 볼 수 없었던 새로운 현상들이 미시적인 스케일에서 나타나게 된다 [21,22].



**Fig. 2.** FETEM image and lattice pattern of CdSe/ZnS quantum dots.

그림 2는 Cd-SA 구조체를 이용한 양자점의 고해상도 TEM 이미지 및 lattice pattern이다. 제조된 나노입자는 크기가 3~4 nm로 구형보다는 방향성이 있는 비

대칭 구조의 형태를 지니며 이 합성된 양자점의 양자효율은 기율기법에 의해 약 40%임을 알 수 있었다 [23]. 한편 lattice pattern의 unit vector를 통한 구조 분석에 의해 CdSe 양자점이 hexagonal 형태의 wurtzite 구조로 생각되며 이는 CdSe 양자점 결정성장 시 wurtzite 구조가 열역학적으로 안정한 구조이기 때문에 일축 방향의 성장을 선호한다는 것을 시사한다 [24].

### 3.2 실리카가 코팅된 양자점의 광 특성

상전이 반응에 의한 광 특성 물에 분산이 가능하도록 hydrophilic한 표면을 갖는 양자점을 얻기 위하여 상전이 반응을 SDS (sodium dodecyl sulfate)를 이용하여 수행하였다. SDS는 양친매성 분자로서 적절한 조건 아래 마이셀을 형성하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 표면개질을 위한 최적 조건을 찾기 위하여 여러 농도 (5, 6, 7, 8, 9, 10 mM)의 SDS 용액이 CdSe QDs의 수분산을 위해 사용되어졌고, PL을 통해 최적의 조건을 찾을 수 있었다.

그림 3에서 볼 수 있듯이 SDS의 한계 마이셀 농도 (CMC)인 7 mM에서 가장 높은 PL 강도를 얻을 수 있었고, 이는 상전이 전 양자효율인 40% 대비 PL 강도를 기준으로 할 때 85% (면적 기준으로 비교할 때 83.65%로 강도 기준과 유사함)를 유지함을 알 수 있었다.

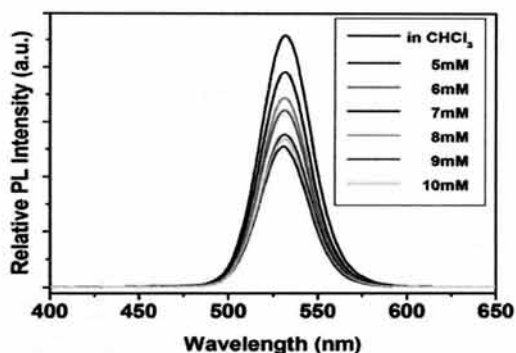


Fig. 3. The change of PL intensity as a function of SDS concentration.

**실리카 코팅된 양자점의 광 특성** 그림 4는 양자점의 안정성을 향상시키기 위해 PL spectrometer를 이용하여 반응 단계별 광 특성의 변화를 나타낸 것으로

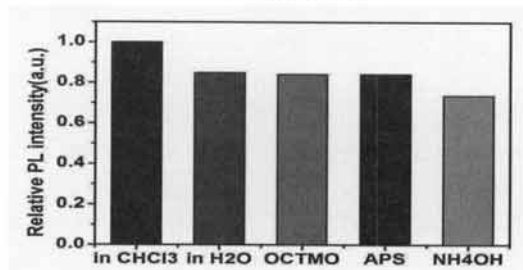
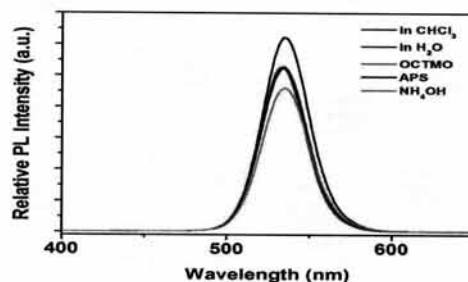


Fig. 4. The change of PL intensity in the silica coating reaction.

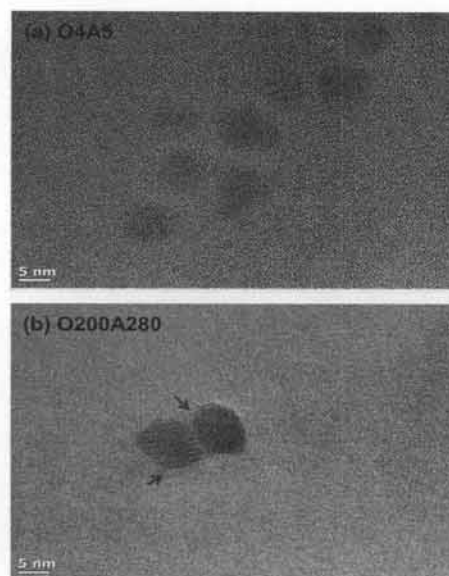


Fig. 5. FETEM image of silica coated QDs depending on the amount of silica precursors (a) OCTMO:0.5  $\mu$ l, APS:0.1  $\mu$ l, (b) OCTMO:5.7  $\mu$ l, APS: 5  $\mu$ l.

실리카 코팅 단계인 OCTMO와 APS의 첨가에 따라서는 큰 변화가 관측되어지진 않았지만,  $\text{NH}_4\text{OH}$  첨가

후 10% 정도 감소하는 것을 알 수 있었다. 한편 양자점 크기의 변화는 OCTMO와 APS의 양을 증가시킴으로서 실리카 층이 증가함으로써 그림 5에서 보는 바와 같이 CdSe 입자 주위에 실리카 셸이 형성됨을 관찰할 수 있었다.

### 3.3 실리카가 코팅된 양자점의 FRET 특성

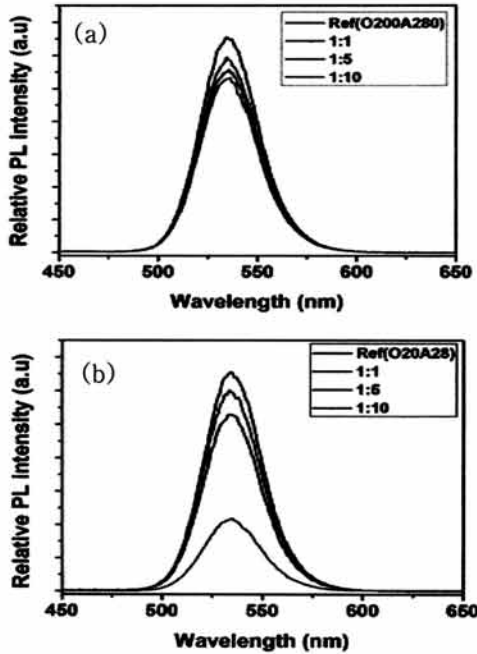


Fig. 6. The change of PL intensity as a function of the amount of  $\text{Rh}_2(\text{AcO})_4$ . (a) OCTMO: 5.7  $\mu\text{l}$ , APS: 5  $\mu\text{l}$ , (b) OCTMO: 0.5  $\mu\text{l}$ , APS: 0.5  $\mu\text{l}$ .

FRET현상이란 광에 의해 여기된 에너지가 donor 형광체에서 acceptor 분자로 에너지가 이동되는 현상을 가리킨다. 이런 현상을 이용하여 바이오 물질이나 유해 화학물질에 검출하기 위해 다양하게 응용이 가능한 것으로 보고되고 있다 [25]. 여기서 에너지 전이의 속도를 다음과 같은 식 (1), (2)로 나타낼 수 있고, 아래 식에서 알 수 있듯이, donor와 acceptor의 거리가 에너지 전이속도와 반비례한다는 것을 알 수 있다.

$$K_{D \rightarrow A} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (1)$$

$$R_0 = \frac{9000 \ln(10) \phi_D K^2}{128 \pi^5 n^4 N} \int_0^\infty d\nu \frac{f_D(\nu) \epsilon_A(\nu)}{\nu^4} \quad (2)$$

본 연구에서는 CdSe 양자점이 donor 형광체의 역할을 하게 되며, acceptor 분자로서  $\text{Rh}_2(\text{AcO})_4$ 이 사용되었다. CdSe 양자점과  $\text{Rh}_2(\text{AcO})_4$ 의 비율은 각각 1: 1, 1: 5, 1: 10, 1: 20에서 혼합 후 교반하였으며, 일정 시간에 따라 PL 강도를 측정하여 FRET 현상에 의한 quenching 효과를 살펴보았다. CdSe/SiO<sub>2</sub> 양자점의 단위 면적 당 OCTMO와 APS의 분자 개수가 각각 (200, 280), (20, 28)인 경우,  $\text{Rh}_2(\text{AcO})_4$ 는 CdSe/SiO<sub>2</sub> 양자점의 물 기준으로 (1: 1, 1: 5, 1:10)의 비에 따라 반응을 수행하였다.

그 결과, 그림 6에서 볼 수 있듯이 FRET 현상은  $\text{Rh}_2(\text{AcO})_4$ 의 양이 많이 첨가될수록, OCTMO와 APS의 양이 적게 첨가될수록 빨리 일어나는 것으로 관찰되었다. 이는 OCTMO와 APS의 양이 적게 첨가되면 실리카 코팅층의 두께가 감소되어 donor 양자점과 acceptor 분자간의 거리가 감소하고 이에 따라 FRET 속도가 증가하는 것을 알 수 있다.

## 4. 결론

수분산이 가능하고 독성 문제의 해결이 가능한 실리카 코팅에 의해 양자점을 제조하고, 광 특성을 고찰하였다. 광 특성은 상전이 반응에 사용되는 유화제인 SDS의 몰 농도에 의해 가장 크게 영향을 받고, SDS의 CMC 농도인 7 mM에서 가장 높은 광효율을 가지며 상전이 반응을 통해 수용성 양자점을 얻을 수 있었다. 또한 실리카 코팅 단계에서 양자점의 광 특성이 실리카로부터 영향을 받지 않았으며 후 가교 반응에 의하여 주로 영향을 받음을 확인하였다. 한편 FRET 현상은  $\text{Rh}_2(\text{AcO})_4$ 의 양이 많이 첨가되고, 실리카 전구체의 양이 적게 첨가됨에 따라 빨리 일어나는 것으로 관찰되었다. 이는 실리카 전구체의 양이 증가함에 따라 CdSe/SiO<sub>2</sub> 양자점의 크기의 감소하여 donor 양자점과 acceptor 분자간의 거리가 감소하고 FRET 속도가 증가함을 알 수 있다.

## 감사의 글

본 연구는 지식경제부 WPM 사업 및 소재원천 기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

## REFERENCES

- [1] X. S. Xie, J. Yu, and W. Y. Yang, *Science*, 312, 228 (2006).
- [2] J. Yu, J. Xiao, X. Ren, K. Lao, and X. S. Xie, *Science*, 311, 1600 (2006).
- [3] B. Ehdai, *Int. J. Biol. Sci.*, 3, 108 (2007).
- [4] B. N. G. Giepmans, S. R. Adams, M. H. Ellisman, and R. Y. Tsien, *Science*, 312, 217 (2006).
- [5] X. Zhao, R. Tapeç-Dytioco, and W. Tan, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 11474 (2003).
- [6] W. C. W. Chan and S. M. Nie, *Science*, 281, 2016 (1998).
- [7] S. Pathak, S. K. Choi, N. Arnheim, and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 4103 (2001).
- [8] S. Kim and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 14652 (2003).
- [9] S. W. Kim, S. Kim, J. B. Tracy, A. Jasanoff, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 4556 (2005).
- [10] M. Darbandi, R. Thomann, and T. Nann, *Chem. Mater.*, 17, 5720 (2005).
- [11] Y. H. Yang, L. H. Jing, X. L. Yu, D. D. Yan, and M. Y. Gao, *Chem. Mater.*, 19, 4123 (2007).
- [12] S. T. Selvan, P. K. Patra, C. Y. Ang, and J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 2448 (2007).
- [13] H. Mattoussi, J. M. Mauro, E. R. Goldman, G. P. Anderson, V. C. Sundar, F. V. Milkulec, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12142 (2000).
- [14] M. Brechez, J. M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, *Science*, 281, 2013 (1998).
- [15] E. R. Goldman, G. P. Anderson, P. T. Tran, H. Mattoussi, P. T. Charles, and J. M. Mauro, *Anal. Chem.*, 74, 841 (2002).
- [16] E. R. Goldman, E. D. Balighian, H. Mattoussi, M. K. Kuno, J. M. Mauro, P. T. Tran, and G. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 6378 (2002).
- [17] S. S. Iqbal, M. W. Mayo, J. G. Bruno, B. V. Bronk, C. A. Batt, and J. P. Chambers, *Biosens. Bioelect.*, 15, 549 (2000).
- [18] R. M. De Lorimier, J. J. Smith, M. A. Dwyer, L. L. Looger, K. M. Sali, C. D. Paavola, S. S. Rizk, S. Sadigov, D. W. Conrad, L. Loew, and H. W. Hellinga, *Protein Sci*, 11, 2655 (2002).
- [19] F. W. Scheller, U. Wollenberger, A. Warsinke, and F. Lisdar, *Curr. Opin. Biotech.*, 12, 35 (2001).
- [20] H. W. Hellinga and J. S. Marvin, *Trends Biotech.*, 16, 183 (1998).
- [21] A. Henglein, *Chem. Rev.*, 89, 1861 (1989).
- [22] A. P. Alivisatos, *Science*, 271, 933 (1996).
- [23] D. S. Lee, J. C. Lee, J. H. Lee, and E. H. Koo, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 47, 189 (2010).
- [24] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, *Nature*, 404, 59 (2000).
- [25] I. L. Medintz, A. R. Clapp, H. Mattoussi, E. R. Goldman, B. Fisher, and J. M. Mauro, *Nature Materials*, 2, 630 (2003).