

## 다기능성 나노입자 제작과 응용

최성욱

안전성연구단

### Fabrication and Application of Multi-functional Nanoparticles

Sung-Wook Choi

Food Safety Research Group

나노기술에 대한 관심의 증가는 새로운 물질 추구에 대한 인류역사 발전에서 찾아 볼 수 있다. 자연 상태의 재료를 간단히 조작하여 만든 기구를 사용한 석기 문명에서 구리나 구리와 아연, 주석을 혼합하여 청동이나 황동을 만든 청동기 문명을 거쳐 철기 문명 및 현재의 원자력 및 실리콘 반도체까지 물리·화학적 성질이 뛰어난 재질을 갖는 시대로 진화되어 왔으며 뛰어난 재질의 물질을 소유한 자가 그 시대를 지배하였다. 나노미터 크기를 갖는 물질들은 벌크상태에서는 볼 수 없었던 물리·화학적 특성들을 갖는 새로운 물질이 된다는 사실 때문에 나노입자에 대한 많은 관심을 받아왔다. 나노입자 중 대표적인 것으로는 금(Au)과 은(Ag) 나노입자로서 2000년 이전에는 콜로이드 입자로

불리기도 했다. 이들 입자는 4세기경에 제작된 Lycurgus cup(그림 1) 및 17세기 성당의 스테인드글라스에 이용되었듯이 최근 개발된 물질들이 아니라 우리 생활 중에 존재했었던 물질들로서 최근 들어 물리·화학적 특성들이 양자역학을 통해 설명되기 시작하였다.

이러한 나노입자의 특성은 같은 물질에서 그 크기가 나노미터가 됨에 따라 광학적 성질이 변화하거나 같은 나노미터 크기에서 물질의 종류가 달라지면서 그 성질이 변화되는 등 단순히 크기에만 의존하지 않는다. 예를 들면 반도체 물질의 경우 크기가 나노미터 수준으로 작아지면 벌크상태의 반도체 물질 내의 전자운동 특성이 더욱 제약을 받게 되어 전자 광학적 성질들이 단파장화(blue shift)하는 현상이 관찰되

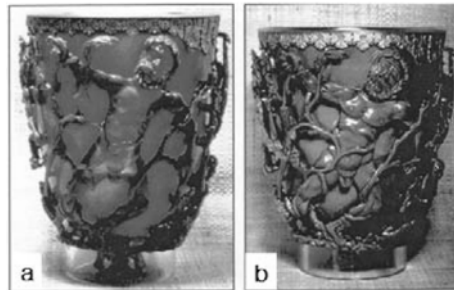


그림 1. 4세기경에 제작된 lycurgus cup의 투과(a)와 반사(b) 형태의 이미지. 70 nm의 금 나노입자가 사용됨

기도 한다. 또한 금(Au)이나 은(Ag)과 같은 물질들의 크기가 수 십 나노미터 정도로 줄어들면 특정한 에너지밴드를 갖게 되어 그 에너지의 차이만큼 흡수할 수 있게 되어 특정 흡수광장을 갖게 된다. 이는 금속 나노입자의 표면에 존재하는 전자의 표면 집합공명(surface plasmon resonance)에 의해서 설명될 수 있으며 또한 나노입자의 표면으로부터 다른 입자로 강력한 전자파의 흡수가 관찰되기도 한다.

나노입자는 전기/전자, 기계, 화학 및 생물분야에서 단전자 트랜지스터, 초소형 메모리, MEMS/NEMS, 촉매 및 각종 센서로 이용되고 있으며 점차 그 활용분야가 확대되고 있다. 특히 나노입자를 이용한 바이오센서분야에서 나노입자의 큰 표면적과 높은 감도를 갖는 신호 전달 특성에 의해 바이오센서로서 가장 활발히 응용되고 있다. 예를 들어, 금(Au) 또는 은(Ag)과 같은 금속성 나노입자는 특정 가시선 영역을 흡수하는 특성을 이용하여 스트립형태의 변색성 바이오센서에 이용하고 있다. 카드뮴셀레나이드(CdSe) 또는 카드뮴셀파이드(CdS)

와 같은 반도체성 나노입자는 그 크기에 의한 다양한 형광광장을 갖는 특성을 이용하여 미생물 또는 세포 표면에 흡착시켜 발광성 바이오센서에 이용하고 있다. 또한 산화철 종류의 물질은 10 nm 정도 이하 크기가 되면 상온에서도 강자성에서 상자성을 갖게 되어 세포의 분리/농축 및 MRI의 조영제로 활용되고 있다. 이러한 나노입자는 활용하려는 분야에 맞는 특성조절이 가능하다는 장점이 있다. 일반적으로 유기 형광체나 유기 발색제 자체에 다른 특성을 부여하기 위한 분자체(supramolecule)를 합성하기는 상당히 어려우나 형광성 나노입자에 자성을 부여하거나 전기화학적 활성을 갖는 또 다른 물질로 제작하기에는 저분자 유기물질 합성보다 상대적으로 용이하다는 장점이 있다. 이러한 특성을 이용하여 최근 다기능성 나노입자를 시료전처리 및 바이오센서에 이용하기 위하여 활발히 연구하고 있으며 이들의 제작과 생체활성 물질의 검출 응용에 대해 소개하고자 한다.

## 나노입자의 제작

기능성 나노입자란 보는 이의 시각에 따라서 서로 다른 정의를 내릴 수 있다. 금속, 반도체, 고분자 물질로 이루어진 거의 대부분의 나노입자는 각각의 기능이 있다고 보아야 한다. 그러나 추적과 검출, 분리와 검출 또는 추적과 치료와 같이 그 기능이 하나의 나노입자에 두 가지 이상을 수행할 수 있는 물질을 다기능성 나노물질로 표현하고 있다. 이들의 합성은 독립된 서로 다른 특성을 갖는 나노입자들을 제작한 후 화학적으로 결합시켜 하나의 입자로 제작하거나 하나의 나노입자 표면을 다른 물질로 개질시켜 코어/셸(core-shell)형태로 제작하는 방법이 있다.

### 1. 단일 기능성 나노입자의 합성방법

#### 1.1. 수열합성법(Hydrothermal synthesis)

고온 고압 하에서 무기물이 용해되는 특성과 용해물이 냉각될 때 결정화되는 특성을 이용하는 제올라이트 결정을 합성하는데 주로 사용되는 방법이다. 고온에서 물의 높은 증기압과 상온과 다른 구조를 나타내는 물의 특성으로 인하여 전구물질을 변화시키는 현상을 이용하는 기술이다. 이 방법에 의해 합성된 나노입자는  $TiO_2$ ,  $LaCrO_3$ ,  $PbS$  등이 있으며  $SnS_2$  나노튜브,  $SiC$  나노와이어 등 다양한 나노입자들을 제작할 수 있다.

#### 1.2. 열분해(Pyrolysis)에 의한 나노입자의 합성

나노입자 제작을 위한 전구물질을 열적으로 처리하여 불순물을 제거하고 나노입자만을 얻는 방법으로 일반적으로 손쉽게 제작가능하나 입자의 넓은 크기분포를 갖는다. 금, 은, 니켈, 백금,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ 와 같이 다양한 나노입자를 제작할 수 있다.

#### 1.3. 화학기상증착(Chemical vapor deposition)

전구물질을 진공이 형성된 반응기 내에서 기화시켜 고온 물질과의 표면반응에 의해 열적 분해되거나 기체와 반응해서 결정을 생성시키는 방법이다(그림 2). 반응기 내에서 핵이 생성될 때, 기상에서는 균질핵 생성이 이루어지지만 기판 상에서는 비균질 핵생성이 이루어진다. 이러한 특성을 이용하여 촉매 기능을 가진 철, 니켈, 코발트 등과 같이 전이금속 입자들을 주로 합성한다.

#### 1.4. 물리기상증착(Physical vapor deposition)

진공이 형성된 반응기 내에 전자빔, 열, 플라즈마 또는 레이저 펄스 등을 이용하여 전구물질을 증기상으로 만든 다음 고체 기판상에 전달하여 결정핵 생성과 성장을 통해 응축시켜 입자를 제작한다. 이들 방법은 구형태의 나노입자보다 나노와이어, 나노벨트 또는 나노튜브 등을 제작하는데 주로 이용되고 있으며  $GeO_2$

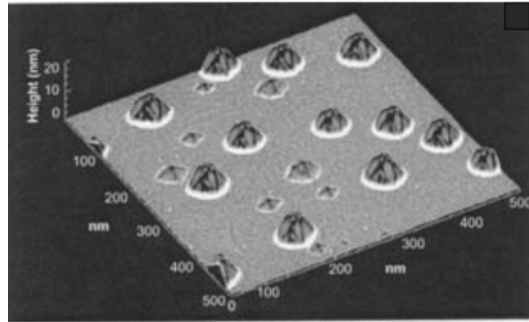


그림 2. 실리콘 표면(001)상에 형성된 Ge 나노입자

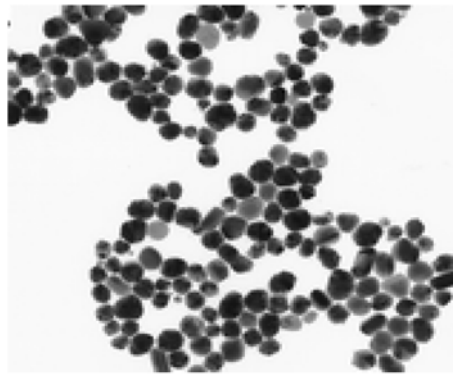


그림 3. 환원제에 의해 제작된 나노 입자의 전자현미경 사진(~30 nm)

$\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  및  $\text{ZnO}$  등의 나노와이어 제작에 대표적으로 이용된다.

### 1.5. 환원제에 의한 화학적 합성법

금속 착염을 환원시켜 만드는 것이 가장 보편적인 방법으로 전구물질, 환원제 및 기타 화학물질들을 사용해서 환원반응, 핵 형성, 핵 성장 등의 과정을 거쳐서 균일한 금속 나노입자(그림 3)의 용액을 만들 수 있다.

### 1.6. 졸(Sol) 방법

짧은 시간안에 핵생성을 정지시켜 생성된 핵의 성장을 둔화시키는 과정을 거치는 방법으로 반응시간이 길어질수록, 반응온도가 높아질수록 나노결정 입자의 크기는 커져 이를 최소화하여 나노입자를 제작한다. 주로 반도체성 나노입자인  $\text{CdSe}$ (그림 4),  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{InP}$ ,  $\text{InAs}$  등 나노입자 및 나노로드 제작에 이용된다.

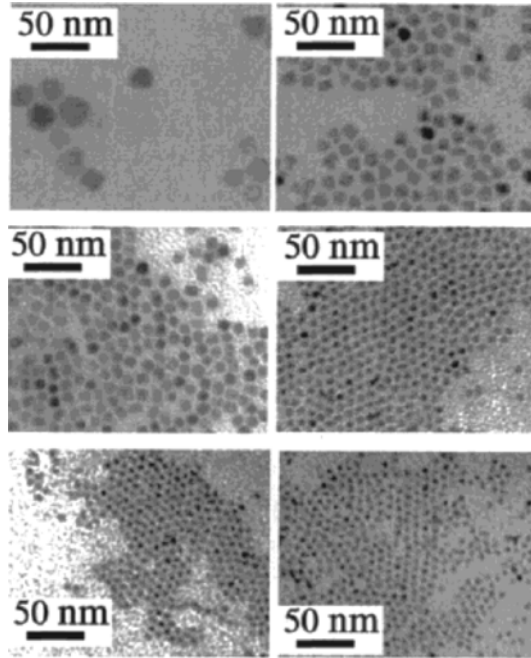


그림 4. 졸 방법에 의해 제작된 CdSe의 전자현미경 사진

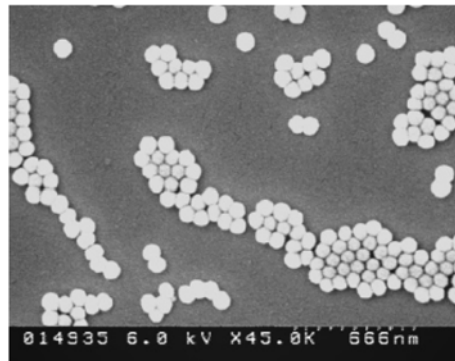


그림 5. 졸-겔 방법에 의해 제작된 SiO<sub>2</sub> 나노입자의 전자현미경 사진

### 1.7. 졸-겔(Sol-gel)방법

알콕시화물(alkoxide) 전구물질(Si-O-R)에 물

이나 알코올을 첨가시켜 가수분해 시키면 Si-(OR)<sub>n-1</sub>(OH)<sub>n</sub>가 생성되고 이들의 연쇄반응으로 (O-Si-O)<sub>x</sub> 사슬의 SiO<sub>2</sub> 졸(그림 5)이 형성된다.

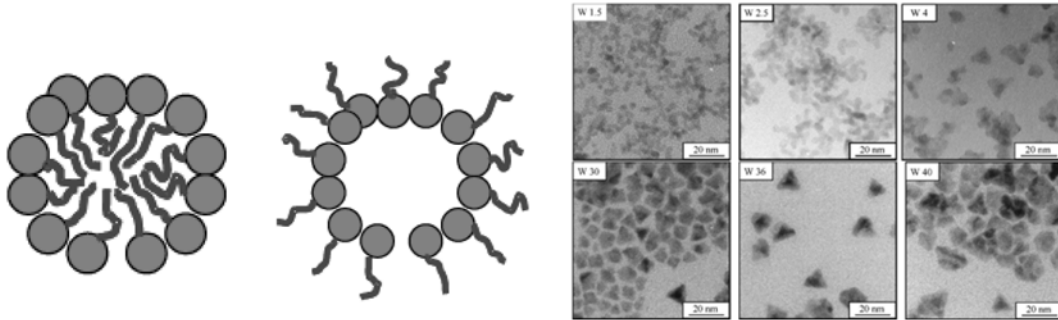


그림 6. 미셀(왼쪽)과 역미셀(오른쪽)의 구조와 이를 이용하여 제작한 나노입자와 계면활성제 농도에 따른 CdS 나노입자의 변화

Si를 포함하는 전구물질 대신 Ti, U, Zr, Sn 등을 포함하는 전구물질을 이용하게 되면  $TiO_2$ ,  $UO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$  등의 금속산화물을 합성할 수 있다.

### 1.8. 미셀(Micelle) 방법

물속의 계면활성제 농도가 임계미셀농도(critical micelle concentration) 이상이 되면 계면활성제 분자들이 서로 엉겨서 작은 방울이 형성되며 이를 미셀(micelle)이라 한다. 계면활성제는 양친매성 탄화수소로 한쪽은 소수성으로 미셀 내부로 향하게 되고, 계면활성제의 다른 쪽 부분은 친수성으로 미셀 외부로 향하게 된다. 또한 사용하는 용매가 비친수성 용매라면 계면활성제 분자는 소수성이 외부로, 친수성이 내부로 향하게 되는 역미셀(reverse micelle)이 형성된다(그림 6). 이러한 미셀의 내부를 하나의 반응 주형틀로 이용하여 미셀 내부에서 나노입자를 졸방법, 환원방법 및 졸-겔 방법 등을 이용하여 제작할 수 있다. 미셀은 계면활성제의 농도에

의해 그 내부 크기와 모양을 바꿀 수 있기 때문에 다양한 크기의 균일한 나노입자를 제작할 수 있다는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다. 이러한 방법으로 Pt, Pd, Au, Ag, Co, Ni, CdS,  $FeO_x$  등의 나노입자들이 합성되었다.

### 1.9. 코어/셸(Core/Shell) 방법

한 종류의 반도체 나노결정을 다른 종류의 물질로 덮어 싸는 기술로서, 코어는 셸과 유사한 결정구조를 가져야 하며 두 물질간에 쉽게 확산이 일어나지 않는 물질이면 코어 부분의 결정핵을 새로운 용매에 재분산시켜 셸 부분의 전구물질 주입에 의해 코어표면에서 결정이 성장하도록 하여 합성된다. 이는 CdSe의 용매 안정성을 높여주기 위해 ZnS, ZnSe 또는 CdS로 덮어주면서 양자점 나노입자를 제작하는데 주로 이용되고 있으며 최근 은 나노입자의 코어에 금을 형성한 합금 나노입자(그림 7)가 합성되었다.

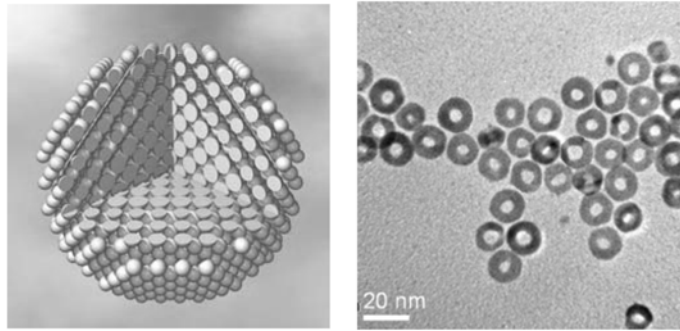


그림 7. 코어-셸 구조(오른쪽)와 이를 이용하여 제작한 Ag-Au 나노입자의 전자현미경 사진

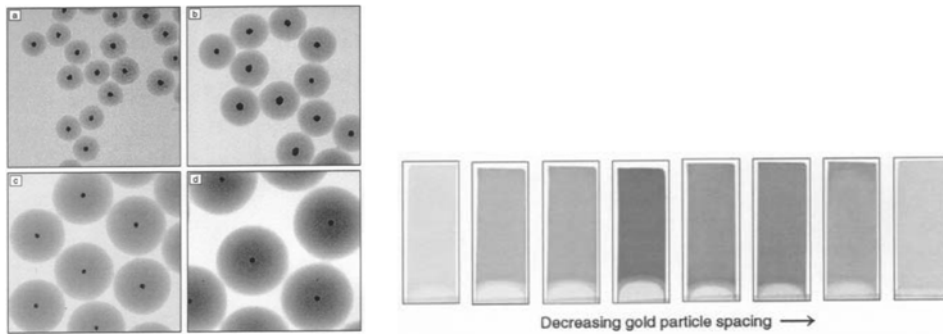


그림 8. 코어의 금 나노입자와 졸-겔 방법에 의해 실리카 셸을 형성한 나노입자의 투과 전자현미경 이미지(왼쪽)와 코어와 셸의 농도에 의한 광 흡수의 변화(오른쪽)

## 2. 다기능성 나노입자의 합성방법

다기능성 나노입자는 응용하는 분야의 목적에 맞게 제작되는 경향이 있다. 최근 미생물 및 세포에 대한 흡착 정도를 확인하기 위한 발색 또는 형광성 나노입자가 합성되었다. 대부분 이들의 합성은 단일 기능성 나노입자 합성 방법 중 미셀, 코어-셸, 졸 방법에 의해 합성되며 역미셀 분위기에서 환원제 및 졸-겔 방법에 의해 합성되기도 한다. 그림 8은 환원제에 의해 제

작된 금 나노입자를 졸-겔 방법 및 코어-셸 방법으로 실리카( $\text{SiO}_2$ )에 의해 제작한 나노입자로서, 금 나노입자와 실리카의 비율에 따라 광 흡수과장을 조절할 수 있음을 알 수 있다.

## 다기능성 나노입자의 응용

세포의 분리 및 정제를 위하여 코어에 자성 나노입자를 형성하고, 그림 8과 같이 실리카 나

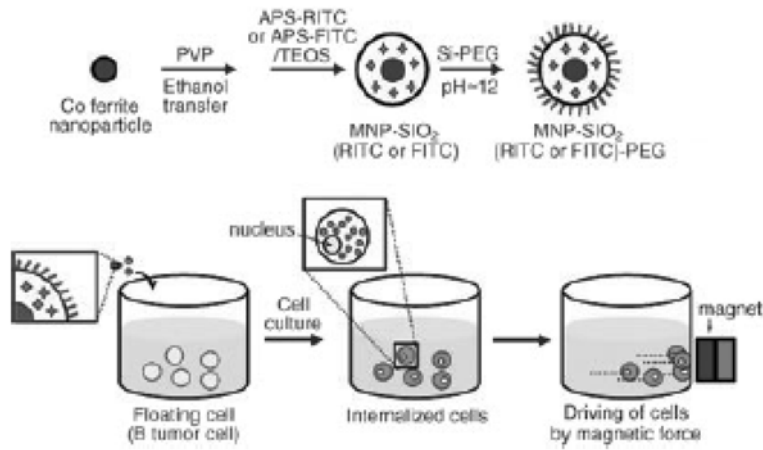


그림 9. 형광성 자성 나노입자의 제작과 B tumor cell의 선택적 분리

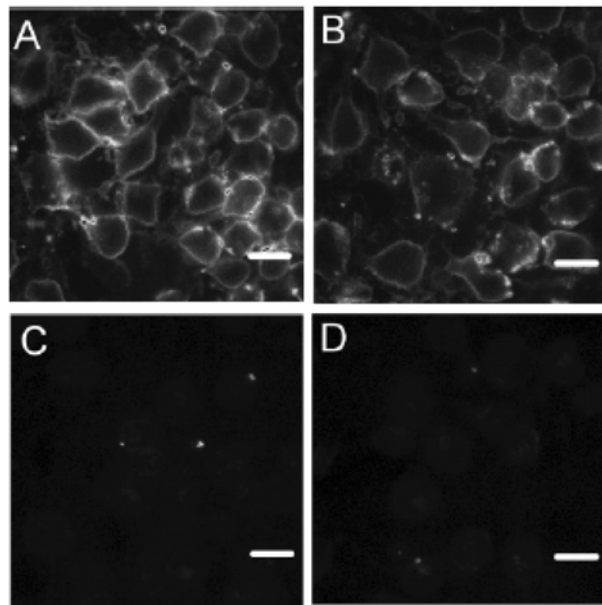


그림 10. 형광성 자성나노입자가 쥐의 basophilic leukemia mast cell에 선택적으로 흡착된 형광 이미지

노입자로 셀을 형성하는 방법이 알려지면서 실리콘 표면이 특정 세포에 대한 선택성을 가지

는 항체로 개질시켜 그 세포만을 분리/정제하는 방법이 개발되었다.



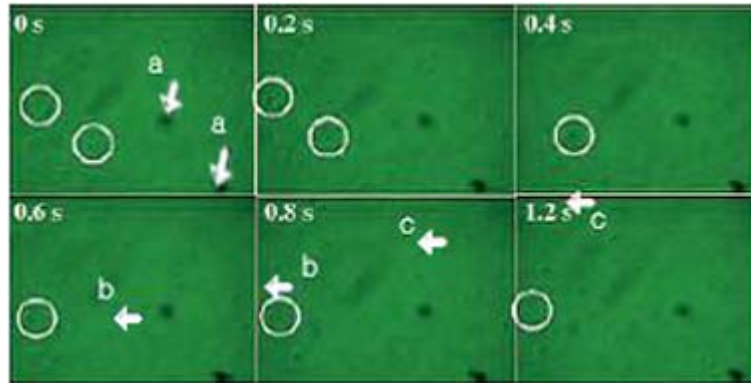


그림 11. 자장에 영향을 받고 있는 형광성 자성나노입자의 시간에 따른 형광현미경 이미지

그림 9는 형광성 자성 나노입자를 제작하는 방법에 대한 모식도이며, 그림 10은 이들 나노입자의 표면에 mucosal cell 항체 리셉터를 형성한 후 쥐의 basophilic leukemia mast cell에 선택적으로 흡착된 형광이미지(그림 10, A와 B)를 보여주며 리셉터를 형성하지 않은 나노입자에 대한 대조군(그림 10, C와 D)을 나타낸다. 또한 그림 11에서와 같이 형광 현미경을 통해 자석을 그림 왼쪽에 위치시켰을 때 B tumor cell에 선택적으로 흡착하는 리셉터를 가진 형광 자성 나노입자(화살표 b와 c)는 1.2초 만에 왼쪽 부분으로 빠르게 움직이고 있으며 일반 cell(화살표 a)은 자성 방향과 관계없이 아래로 움직이고 있음을 알 수 있다.

다기능성 나노입자는 이상에서 살펴본 바와 같이 특정 세포를 분리/농축하면서 검출하는 응용이외에 생체 의료진단 분야에서 더욱 활발히 연구되고 있다. 나노입자의 개질을 통해 암세포만을 인식시켜 표적 위치시킨 후 외부에너지

(광, 자기장 등) 또는 입자 내부에 포함된 약물을 통해 치료하면서 영상으로 그 상황을 판단하는 기술이 개발되고 있다. 또한 식품에 대한 나노입자의 응용은 안전과 기능에 대한 문제가 상충되고 있지만 활발히 연구되고 있는 분야이다. 현재는 식품의 기능향상을 위한 흡수, 전달 및 극미량의 식품위해물질 검출을 위한 분리 및 신호전달 등과 같은 단일기능의 제한된 목적으로 개발되고 있기 때문에 식품에 대한 나노입자의 기능화에 향후 많은 연구개발이 진행될 것으로 예상된다.

## 참고문헌

1. Lu Z, Wang G, Zhuang J, Yang W, Effects of the concentration of tetramethylammonium hydroxide peptizer on the synthesis of  $Fe_3O_4/SiO_2$  core/shell nanoparticles, Colloids and Surfaces A:

- Physicochem, Eng. Aspects, **278**, 140-143, 2006
2. Ma Z, Guan Y, Liu H, Superparamagnetic silica nanoparticles with immobilization affinity ligands for protein adsorption, *J. Magn. Mater.*, **301**, 469-477, 2006
  3. N Amdursky, M Molotskii, E Gazit, G Rosenman, Self-assembled bioinspired quantum dots: optical properties, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 261907, 2009
  4. Rotello V, Nanoparticles-Building blocks for nanotechnology, Kluwer Academic/Plenum Publishers, NY, 2004
  5. Wang L, Tang W, Multicolor FRET silica nanoparticles by single wavelength excitation, *Nano Lett.* **6**, 84-88, 2006
  6. Yoon TJ, Kim JS, Kim BG, Yu KN, Cho MH, Lee JK, Multifunctional nanoparticles possessing a magnetic motor effect for drug or gene delivery, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1068-1071, 2005
  7. Zhang JZ, Wang Z, Liu J, Chen S, Liu G, Self-Assembled Nanostructures, Academic/Plenum Publishers, NY, 2003

최성욱 공학박사

---

- 소속 한국식품연구원 안전성연구단
- 전문분야 식품위해물질 신속검출
- E-mail swchoi@kfri.re.kr
- TEL 031-780-9327