

## 실리카 코팅 AuNPs의 Langmuir-Blodgett 박막 제조

박민성 · 최재유 · 정재연 · 정 걸 · 현진호<sup>†</sup>

서울대학교 바이오시스템 · 소재학부 바이오소재공학전공  
(2010년 9월 28일 접수, 2010년 11월 16일 수정, 2010년 11월 16일 채택)

## Preparation of Langmuir-Blodgett Film of Silica Coated Gold Nanoparticles

Minsung Park, Jaeyoo Choi, Jaeyeon Jung, Jie Cheng, and Jinho Hyun<sup>†</sup>

Department of Biosystems and Biomaterials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
(Received September 28, 2010; Revised November 16, 2010; Accepted November 16, 2010)

**요약:** 본 연구에서는 플라즈몬 공명 신호 증폭을 위한 AuNPs의 실리카 표면 개질 및 나노 입자의 안정적인 표면 박막 형성을 목표로 하였다. 직경 10 nm의 AuNPs를 수용액 상에서 제조하였으며, AuNPs 표면에 실리카 층을 단계별로 형성시켰다. Tetraethylorthosilicate 농도를 조절함으로써 실리카 박막 두께를 조절하였으며, 얻어진 나노 입자들을 수용액 표면에 분산시켜 Langmuir-Blodgett 박막을 제조하였다. 흡광스펙트럼의 변화를 관찰함으로써 AuNPs의 크기 변화를 확인하였으며, 원자 힘 현미경으로 LB 박막의 형성 여부와 표면 균일도를 살펴보았다.

**Abstract:** It reports the surface modification of gold nanoparticles (AuNPs) by the synthesis of thin silica layer and the fabrication of AuNPs monolayer on the glass surface. AuNPs of 10 nm in diameter were prepared in aqueous solution. A silica layer was synthesized at the different concentration of tetraethylorthosilicate for the control of silica layer thickness. Langmuir-Blodgett (LB) film was fabricated by dispersing AuNPs on the aqueous solution and raising a surface pressure up to a solid phase. The change of AuNPs' size was observed by the change of UV/Visible spectra. Atomic force microscopic images confirmed the reliable fabrication of AuNPs LB films.

**Keywords:** gold nanoparticles (AuNPs), silica coating, Langmuir-Blodgett (LB), surface modification, thin film

### 1. 서 론

바이오센서 분야에 있어서 나노 스케일의 생체분자를 정확하고 신속하게 검출하는 것은 가장 중요한 요소 중의 하나라 할 수 있다[1]. 최근 나노 스케일의 공간에서 일어나는 현상을 감지하기 위하여 금 나노 입자 (AuNPs)를 이용한 광학 바이오센서가 개발되었고 성능 향상과 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[2-8]. 특히, 표면 플라즈몬 공명(Surface Plasmon Resonance, SPR)을 이용한 바이오 센싱 기술은 비표지 검출방법(Label-free dictation)으로 많은 관심을 받고 있다[9,10]. 그러나 SPR을 이용한 검출 기법은 미세한 양의 바이오 물질의 경우 충분한 반응 신호를 얻기 힘들다는 문제

점을 가지고 있으며 이를 극복하기 위한 기술 개발이 다각적으로 모색되고 있다[11]. 또한 비용 저감과 효율적인 검측이 요구됨에 따라서 국부 표면 플라즈몬 공명(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) 특성에 대한 연구 노력들이 있어 왔으며[12,13], 특히 금속과 반도체 입자들의 나노화가 대표적인 예라 할 수 있다[14,15].

나노소재가 바이오센서에 이용되기 위해서는 박막 형태로 입자를 배열할 필요가 있으며 나노입자층의 표면 배열 균일도에 따라 바이오센서의 성능이 좌우될 수 있다. 제어 가능한 대표적인 박막 제조 기법으로는 Layer-by-layer 법, 전해도금법, 그리고 Langmuir-Blodgett (LB) 법 등이 있다. LB 박막 형성 기법은 양친매성 분자들을 수면 상에 분산시킨 후, 물리적인 방법으로 수면을 압축하여 단분자막이나 다분자층막을 형성하는

<sup>†</sup>Corresponding author: Jinho Hyun (jhyun@snu.ac.kr)

기술로서, 단백질의 활성 손실을 최소화 할 수 있으며 나노입자의 경우에는 배열 정도와 집적도를 조절할 수 있으므로 바이오 기관 제조에 매우 유용하다[4,16].

본 연구에서는 향후 바이오센서 응용을 위하여 반응이 안정적이고 생체친화적인 AuNPs를 선택하였으며[17] SPR 신호 증폭을 위하여 AuNPs 표면에 다양한 두께의 실리카층을 형성하였다[18,19]. LB 박막 형성 기법을 이용하여 제어 가능한 AuNPs 박막을 제조하였으며 집적도와 배열도를 원자힘 현미경을 이용하여 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. AuNPs의 제조

Citrate 환원법을 이용하여 직경 10 nm의 AuNPs를 제조하였다. 1 L 둥근 플라스크에 증류수 198 mL를 넣어 끓인 후 1 wt% sodium citrate 12 mL를 첨가하고 5 min 동안 교반시켜 주었다. 이후 21.4 wt% aurate 용액을 93.30  $\mu$ L 첨가하여 용액의 색이 적색으로 변하는 지 확인한 후에 실온에서 보관하였다.

### 2.2. AuNPs의 실리카 개질

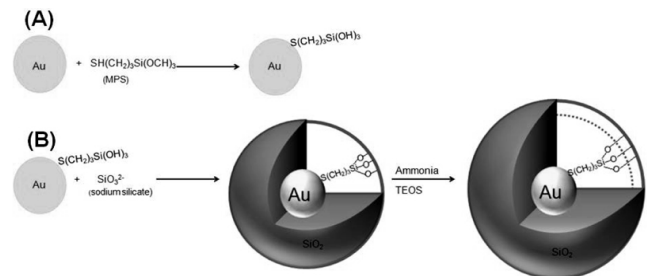
1 mL (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane (MPS, 1 mM)를 200 mL AuNPs 용액에 넣고 15 min간 150 rpm으로 교반한 후 0.54 wt% sodium citrate 용액 8 mL를 넣고 24 h 교반하였다[20]. 반응 후 15,000 rpm에서 15 min간 원심분리(기계모델)를 하여 상등액을 제거하고 용액의 용매를 에탄올/증류수(4/1 v/v) 혼합용액으로 교체하여 MPS로 표면 개질된 AuNPs (MPS-AuNPs) 용액을 제조하였다[Scheme 1(A)].

MPS-AuNPs 용액을 15 mL씩 6개의 바이알에 나눠 담고 각각의 바이알에 암모니아 14  $\mu$ L/mL를 먼저 넣어주었다. 이후 MPS-AuNPs 용액이 담긴 바이알에 tetraethyorthosilicate (TEOS)를 A : 0.05, B : 0.1, C : 0.15, D : 0.2, E : 0.3, F : 0.4 M의 농도로 1 mL씩 첨가하였으며, 실온에서 24 h 동안 실리카 형성 반응을 시켜 TEOS가 남아 있지 않도록 하였다[Scheme 1(B)].

실리카로 표면 개질된 AuNPs (Silica-AuNPs) 용액은 2,000, 3,000, 4,000, 6,000, 8,000, 10,000 rpm에서 10 min간 원심분리하여 용매를 제거하였고, 1 mL 메탄올을 첨가한 후 15 s 동안 3번에 걸쳐 팁 소니케이터(Fisher Scientific, Model-100, power output 4)를 이용해서 묻혀 있는 입자들을 재 분산시켜 주었다.

### 2.3. LB 박막 제조

Langmuir-Blodgett 제조 장치(KSV 1000-2, KSV INSTRUMENTS LTD, Filand)의 수조에 물을 가득 담은 후에 상온에서 입자들이 잘 분산 될 수 있도록 클로로포름을



**Scheme 1.** Schematic representation of the silica-coating procedure. (A) Modification of AuNPs with MPS and (B) silica layer formation on A.

표면에 분산시켜 주었다. 그리고 그 위에 실리카로 개질된 AuNPs를 분산시켜 주었다.

표면압력-면적 그래프를 통해 적절한 압력을 찾은 후에 고정된 표면압력하에서 실험용 커버글라스(microscope, Paul Marienfeld GmbH & Co.KG, Germany) 상에 AuNPs 단 분자 층막을 형성시켰다. A : 25 mN/m, B : 24.5 mN/m, C : 23 mN/m, D : 27.5 mN/m, E : 26 mN/m, F : 27 mN/m의 표면 압력하에서 단분자 층의 LB-박막을 제조하였다.

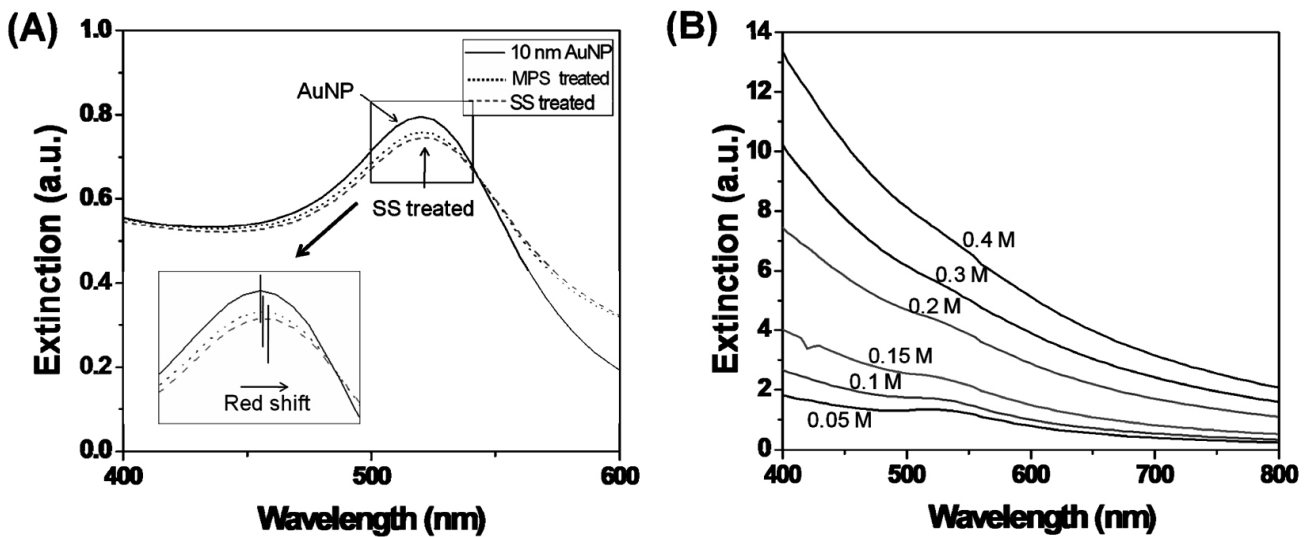
### 2.4. 특성 분석

적외선/가시광선 분광계(Optizen 2120UV, Mecasys CO., LTD)장비를 이용하여 AuNPs 및 Silica-AuNPs를 실온에서 분석하였다. 단분자막의 표면 특성은 원자 힘 현미경(XE-100, Park Systems, Korea) 장비를 이용하여 기상 모드 및 비접촉 모드(spring constant: 42 N/m, resonance frequency: 320 kHz, NCHR, Nanoworld, Switzerland)로 실온에서 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

바이오센서의 민감도는 반응 분자들이 결합 가능한 표면적의 크기에 좌우되는 경향이 있으며 이러한 면에서 나노 입자는 매우 효율적인 소재라 할 수 있다. AuNPs는 뛰어난 화학적, 광학적, 전자기적 성질과 함께 우수한 생물학적 친화성을 지니고 있기 때문에 바이오센서 분야에서 광범위하게 연구되고 있다[14]. 본 연구에서는 측정상의 편이성을 고려하여 10 nm 직경의 AuNPs를 이용하여 실리카 표면 개질을 진행하였다.

AuNPs 표면에 실리카층을 도입하기에 앞서 AuNPs 표면을 MPS로 개질하였다. MPS의 티올 (SH) 기는 AuNPs와 쉽게 결합하는 화학적 특성이 있으며 실란올 (-Si(OH)<sub>3</sub>) 기는 나노 입자 표면에 유리질 특성을 부여한다[20]. 활성 실리카제로 사용된 sodium silicate는 실리카 층 형성에 있어서 연결 지점 역할을 하게 되며



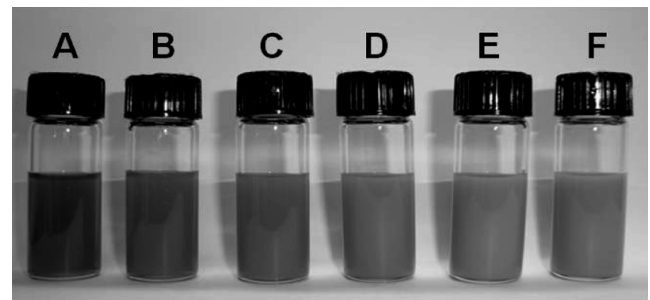
**Figure 1.** UV-Visible spectra of (A) 10 nm AuNPs, AuNPs treated with MPS and AuNPs treated with sodium silicate and (B) AuNPstreated with a different concentration of TEOS.

AuNPs 표면 위에 고밀도의 실리카 박막 형성을 유도하게 된다[20]. AuNPs 상의 실리카 두께 조절은 암모니아와 TEOS에 의하여 가능하며[Scheme 1(B)], 이때 암모니아는 알콕시 실란의 중합과 가수분해를 촉진시키는 역할을 하여 첨가된 TEOS 용액의 농도가 증가함에 따라 형성된 실리카층의 두께는 증가하게 된다[20]. 원자힘 현미경으로 측정된 Silica-AuNPs의 크기는 TEOS의 농도에 따라 A (TEOS : 0.05 M) = 21 nm, B (TEOS : 0.1 M) = 45 nm, C (TEOS : 0.15 M) = 58 nm, D (TEOS : 0.2 M) = 75 nm, E (TEOS : 0.3 M) = 88 nm, F (TEOS : 0.4 M) = 102 nm를 나타내었다.

실리카층 형성에 있어서 암모니아의 역할이 중요하며 반응에 앞서 넣어주지 않을 경우에는 반응이 느려지는 경향을 확인하였고, AuNPs간 결합력이 증가하여 침전이 생기는 현상도 나타났다. 암모니아의 양을 증가시킬 경우, 용액의 이온 강도가 증가하고 실리카 입자들의 이중 형성을 막을 수 있으나 이온 강도가 너무 커지면 실리카로 코팅되어지기 전에 AuNPs들이 뭉치는 경향을 보였다.

실리카가 코팅되고 개질됨으로써 AuNPs간의 뭉침 현상이 현저하게 감소하였으며 박막 형성 시에 보다 균일한 Silica-AuNPs 층을 형성하였다.

Figure 1(A)에 자외선/가시광선 분광계 분석 결과를 나타내었다. 표면 개질 단계가 진행될수록 그래프의 적색 이동(red shift) 현상을 확인할 수 있었다. 실리카 자체는 특정 파장에 대한 흡수 피크를 나타내지 않으나, AuNPs에 코팅되어 AuNPs의 흡수파장 그래프를 적색 파장 방향으로 이동시켰다. 이는 금 나노입자 표면에 실리카가 코팅됨에 따라 전체적인 AuNPs의 크기가



**Figure 2.** Colloidal solution of AuNPs treated with TEOS at the concentration of (A) 0.05, (B) 0.1, (C) 0.15, (D) 0.2, (E) 0.3, and (F) 0.4 M.

커짐과 동시에 표면에서의 부분 굴절률이 증가하였기 때문이다.

LSPR 광학 특성에 의한 흡수 피크는 입자의 크기, 모양 그리고 주변의 매개물질의 성질에 큰 영향을 받는다고 알려져 있다[20]. Figure 1(B)은 TEOS 반응에 의하여 형성된 실리카층의 두께 증가에 따른 Extinction 곡선의 변화를 보여주고 있다. Silica-AuNPs의 크기가 커짐에 따라 산란이 증가하는 것을 확인할 수 있으며 이는 Figure 2에서 보이는 Silica-AuNPs의 콜로이드 용액 사진을 통해서도 확인할 수 있었다. A에서 F로 갈수록 용액이 불투명해짐을 확인할 수 있으며 이는 실리카층 형성으로 인하여 금 나노입자의 크기 증가하였고 결과적으로 용액 내 광산란이 증가하였기 때문이다.

AuNPs가 갖는 LSPR은 금 박막이 갖는 SPR 광학적 특성에 비하여 감도가 우수하다. 가시광선 영역에서 LSPR 광학특성에 의한 특이적인 흡수피크를 관찰하는 것이 가능하고 전반사를 위한 광학 장치가 필요하지

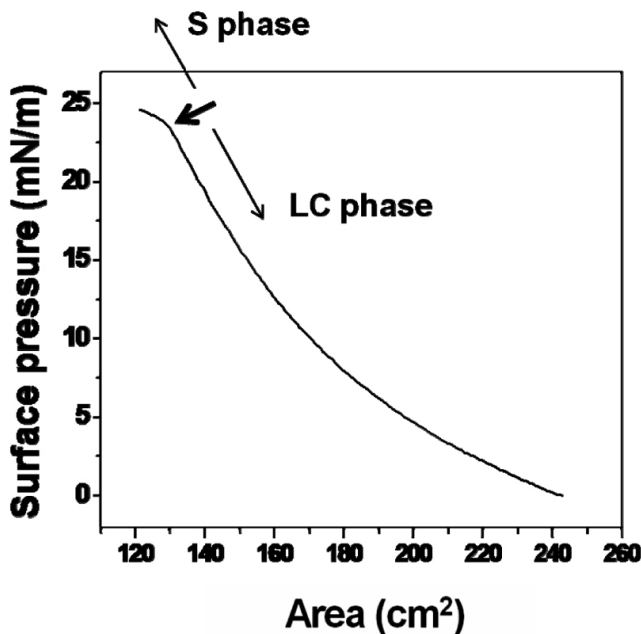


Figure 3. Surface pressure-area isotherm graph of AuNPs treated with 0.15 M TEOS.

양기 때문에 더 간편하고 소형의 LSPR 바이오센서의 개발을 기대할 수 있다.

Figure 3은 Silica-AuNPs LB 박막을 제조하기 위한 대표적인 표면압력-면적 등온곡선(TEOS : 0.15 M)을 보여주고 있다. 일정온도에서 수면상에 형성된 물질의 구조는 분자당 차지하는 면적에 따라 변화하며, 일반적으로 면적이 좁아질수록 분자간 거리가 먼 기체상에서 분자들이 뺄뺄하게 배열된 고체상으로 변화한다. 즉, 분자당 차지하는 면적이 상당히 클 때는 기체와 같은 상(gas phase)이 되며, 압축됨에 따라서 액체 확장 상(liquid expanded phase, LE phase), 준 고체상인 액체 응축 상(liquid condensed phase, LC phase), 그리고 고체상(solid phase)으로 된다. 고체상 이후에도 계속 압축이 가해지면 박막이 파괴되거나 불균일한 다층막이 형성될 수 있으므로 적절한 표면압력에서 기질에 박막을 형성시키는 것이 매우 중요하다.

Figure 3에서는 곡선의 기울기가 급격히 변하는 23 mN/m 부근이 LC 상에서 고체상으로 변하는 지점이며 이 지점에서 기질인 커버글라스를 들어 올려서 배열된 입자들을 커버글라스에 부착시켰다. 만약 이 지점을 넘어서 입자들을 부착시키면 단분자막을 형성시키지 못하거나 붕괴된 입자들이 형성될 가능성이 크다.

Silica-AuNPs의 LB 박막 형성에 있어서 실리카 두께의 영향을 원자 힘 현미경을 이용하여 확인하였다(Figure 4). A (TEOS : 0.05 M)의 경우 입자들이 대부분 뭉쳐 있었으며 이는 실리카의 두께가 너무 얇아서 Silica-AuNPs들이 일정한 중심 거리를 확보하지 못하고

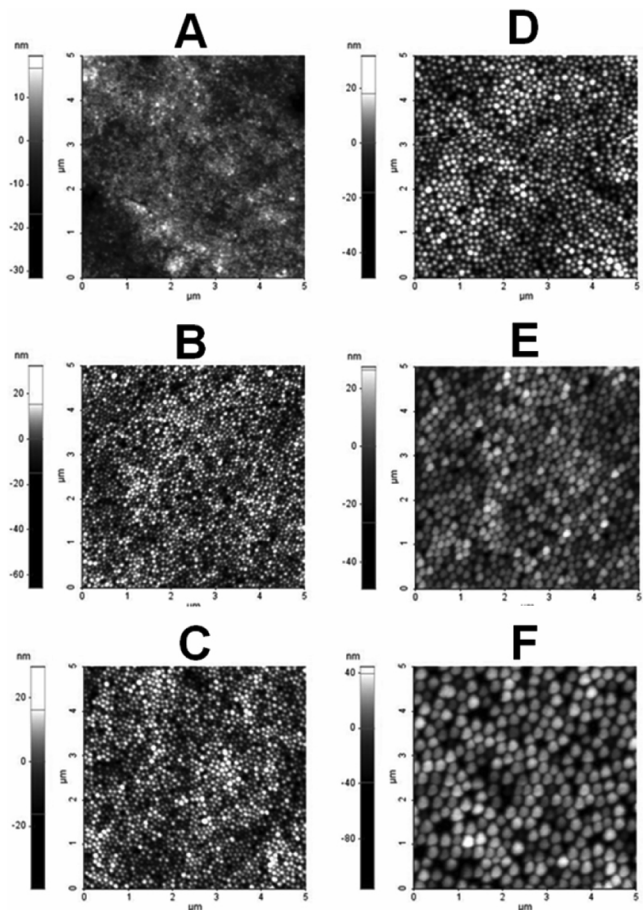


Figure 4. AFM images of AuNPs LB films. AuNPs were treated with (A) 0.05, (B) 0.1, (C) 0.15, (D) 0.2, (E) 0.3, and (F) 0.4 M TEOS.

응집하였기 때문으로 판단되었다. B (TEOS : 0.1 M)의 경우에는 입자가 치밀한 박막 구조가 관찰되었으나 부분적으로 응집된 곳을 찾을 수 있었다. C (TEOS : 0.15 M)와 D (TEOS : 0.2 M)의 경우에는 입자들이 표면에 고르게 분포되었고 치밀한 입자 배열을 하고 있었다.

E (TEOS : 0.3 M)와 F (TEOS : 0.4 M)의 경우에는 입자 크기의 변화를 명확하게 관찰할 수 있었으며 입자의 배열이 보다 용이하였다. 그러나 Figure 1(B)의 결과를 통하여 고찰하였듯이 D, E, F의 경우에는 광산란으로 인하여 낮은 파장에서도 높은 extinction을 보이기 때문에 LSPR의 광학 특성을 이용한 바이오센서의 응용에는 어려움이 있을 것으로 예상된다. 따라서 0.15 M의 TEOS농도에서 제조된 Silica-AuNPs를 가지고 박막을 형성하는 것이 LSPR 기반의 바이오센서에 적합할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

고감도의 LSPR 바이오센서 응용을 위하여 실리카층을 도입하여 직경 10 nm의 AuNPs 표면을 개질하였다. TEOS의 농도를 조절하여 실리카층의 두께를 변화시켰으며 자외선/가시광선 분광계를 이용하여 확인하였다. 개질된 AuNPs를 이용하여 적정 표면 압력에서 LB 박막을 제조하였고 원자 힘 현미경을 이용하여 Silica-AuNPs의 배열 양상을 확인하였다. 0.15 M 이상의 모든 TEOS 농도에서 Silica-AuNPs LB 박막의 형성이 용이하였으나 광산란도가 적은 0.15 M에서 개질된 AuNPs이 향후 LSPR 기반의 바이오센서 개발에 보다 유용할 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. C. M. Niemeyer and U. Simon, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 3641 (2005).
2. C. Li, C. L. Wu, J. S. Zheng, J. P. Lai, C. L. Zhang, and Y. B. Zhao, *Langmuir*, **26**, 9130 (2010).
3. T. H. Lee, S. W. Lee, J. A. Jung, J. Ahn, M. G. Kim, and Y. B. Shin, *Sensors*, **10**, 2045 (2010).
4. J. Cabaj, J. Soloduchko, and A. Nowakowska-Oleksi, *Sensors and Actuators B-Chemical*, **143**, 508 (2010).
5. C. L. Wu and Q. H. Xu, *Langmuir*, **25**, 9441 (2009).
6. X. Li, L. Jiang, Q. Q. Zhan, J. Qian, and S. L. He, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, **332**, 172 (2009).
7. B. Wu and Q. K. Wang, *Chinese Optics Letters*, **6**, 323 (2008).
8. Y. Z. Zhang, J. Wang, and M. L. Xu, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, **75**, 179 (2010).
9. B. Sepulveda, P. C. Angelome, L. M. Lechuga, and L. M. Liz-Marzan, *Nano Today*, **4**, 244 (2009).
10. R. Gehlot, K. Sharma, M. Mathew, and S. Kumbhat, *Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry*, **47**, 1804 (2008).
11. H. Baida, P. Billaud, S. Marhaba, D. Christofilos, E. Cottancin, A. Crut, J. Lerme, P. Maioli, M. Pellarin, M. Broyer, N. Del Fatti, and F. Vallee, *Nano Letters*, **9**, 3463 (2009).
12. N. Nath and A. Chilkoti, *Journal of Fluorescence*, **14**, 377 (2004).
13. N. Nath and A. Chilkoti, *Analytical Chemistry*, **76**, 5370 (2004).
14. Z. Matharu, P. Pandey, M. K. Pandey, V. Gupta, and B. D. Malhotra, *Electroanalysis*, **21**, 1587 (2009).
15. S. T. Selvan, T. T. Y. Tan, D. K. Yi, and N. R. Jana, *Langmuir*, **26**, 11631 (2010).
16. S. K. Sharma, R. Singhal, B. D. Malhotra, N. Sehgal, and A. Kumar, *Electrochimica Acta*, **49**, 2479 (2004).
17. N. L. Rosi and C. A. Mirkin, *Chemical Reviews*, **105**, 1547 (2005).
18. S. H. Liu, Z. H. Zhang, Y. B. Wang, F. K. Wang, and M. Y. Han, *Talanta*, **67**, 456 (2005).
19. E. Mine, A. Yamada, Y. Kobayashi, M. Konno, and L. M. Liz-Marzan, *Journal of Colloid and Interface Science*, **264**, 385 (2003).
20. L. M. Liz Marzan, M. Giersig, and P. Mulvaney, *Langmuir*, **12**, 4329 (1996).