

게르마늄 나노입자의 새로운 저온 졸-겔 합성방법의 개발과 광학적 특성

장승현[†]

New Low Temperature Sol-gel Synthesis of Germanium Nanoparticles and Their Optical Characteristics

Seunghyun Jang[†]

Abstract

New low temperature synthesis of germanium nanoparticles obtained from the reaction of germanium tetrachloride and sodium/benzophenone were developed. These germanium nanoparticles terminated with chloride group were oxidized in air to give hydroxy-terminated germanium nanoparticles. Germanium nanoparticle containing 20(S)-camptothecin (CPT) for a noble drug delivery system were developed. FT-IR spectroscopy was used for the characterization of vibrational absorption for the germanium nanoparticle and oxidized germanium nanoparticles containing camptothecin. Electronic absorption and fluorescence properties were measured with UV-Vis and fluorescence spectrometer. The morphology of oxidized germanium nanoparticles containing camptothecin was investigated by using TEM.

Key words : Germanium, Nanoparticles, Fluorescence, Oxidation

1. 서 론

반도체 나노입자들은 그들의 독특한 물리적 화학적 특성으로 인해 과학자들에게 대단한 흥미를 유발시켜 활발한 연구가 진행되어 왔다. 나노입자의 개발은 전자 기학, 광학, 촉매, 센서분야 등의 응용 분야가 가능하며 차세대 핵심 성장 동력 주력산업을 이끌어 나아갈 것으로 사료된다.^[1-3] 반도체 나노입자 또는 양자점 (quantum dots)은 거시적 물질과 분자화합물 사이의 중간적인 물리적 특성을 갖는 물질로 나타낼 수 있다.

II-VI 반도체 나노입자, 특히 카드뮴-셀레나이드 나노입자에 대한 연구가 집중적으로 이루어져 왔다.^[4-7] II-VI 나노입자는 상대적으로 단일분포도를 가진 양자점을 얻기 위해 또는 양자점 배열기술, 발광 다이오드, 그리고 바이오센서 등을 위한 형광표지 (fluorescent probe)로 사용하기 위해 대량생산 제법에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다. CdSe 나노입자는 수없이 많은 합

성방법이 개발되었으며 그 예로는 Na₂S 등을 inverse micelles로 하여 합성하는 방법, 고분자 안정제(polymer stabilizer)를 이용하여 합성하는 방법, 유기금속 화합물을 이용하여 합성하는 방법, 그 외에 기체상태 또는 고출력 레이저 펄스(high power laser pulse)를 이용하여 합성하는 방법, 전기화학적 식각(etching), 전기적 침전 (electrodeposition) 등의 방법을 이용하여 합성할 수 있다. 그러나 대다수의 합성방법이 대량생성에 문제점이 있어 콜로이드화학기술 (colloidal chemical technique)이 주로 사용되고 있다.^[8-10]

최근에 몇몇 그룹에 의해서 IV 반도체 나노입자인, 실리콘 나노입자의 합성방법이 보고된바 있다.^[11-12] 아직 실리콘 나노입자는 제한적인 합성방법으로 인해 CdSe나노입자에 비해 상대적으로 덜 연구가 된 것으로 보고되었다. 그 이유는 전구체로 사용할 수 있는 유기 규소화합물의 부재와 유기규소화합물의 반응성 때문이다.

현재 까지 보고된 실리콘 양자점 또는 나노입자의 합성방법은 첫째, 실리콘 웨이퍼를 전기화학적으로 식각하여 만든 다공성실리콘(porous silicon)을 초음파로 분산시켜 합성할 수 있다.^[13,14] 둘째, 초음파화학을 이용하여 합성할 수 있는데, 이는 tetraethyl orthosilicate

Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, 1101 University Ave., Madison, WI 53706 (USA)

[†]Corresponding author: shjang@chem.wisc.edu
(Received : September 2, 2010, Revised : September 17, 2010, Accepted : September 27, 2010)

(TEOS)를 -70°C 의 톨루엔 용매 하에서 콜로이드 sodium과 함께 초음파 분산하여 합성할 수 있다.^[15] 셋째, ethylene glycol 용매 하에서 Zintl' salt, Mg_2Si 또는 NaSi, 와 SiCl_4 를 반응시켜 합성하는 방법이 있다.^[16]

실리콘 나노입자에 비하여 게르마늄 나노입자는 거의 알려진 점이 없다. 이는 유기 게르마늄 화학의 발전이 거의 없었다는 점에서 기인한다. 따라서 본 연구에서는 게르마늄 나노입자를 Sol-Gel방법으로 합성하는 새로운 방법에 대하여 보고하였고 이들의 광학적 특성을 조사하였으며 더 나아가 게르마늄 나노입자의 표면을 약물로 유도체화하여 약물 전달 시스템으로의 응용이 가능한 나노소재를 제작하여 보고하였다.

2. 실험

2.1. 일반

본 실험에서 이용한 합성기술은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 모든 재료에 대한 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, germanium tetrachloride (GeCl_4), sodium, benzophenone, glyme, (s)-(+)-camptothecin (CPT) 등은 Aldrich에서 구입하여 사용하였으며 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 hexane을 사용하였다. 광학 측정시 사용되는 용매인 toluene은 Fisher사에서 HPLC grade를 구입하여 다른 후처리 없이 사용하였다. 형광성은 Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 사용하여 측정하였다. 흡수스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimadzu)을 이용하여 측정하였다. 분자의 진동 스펙트럼은 FT-IR (NICOLET 5700)을 이용하여 측정하였다.

2.2. 게르마늄 나노입자의 합성

게르마늄 나노입자의 합성에 필요한 환원제 합성방법은 다음과 같다. 금속 나트륨(523.9 mg, 22.8 mmol)은 glovebox 안에서 250 mL round bottomed Schlenk flask에 argon 기체 하에서 넣고 Schlenk line으로 옮긴다. 그 후에 벤조페논 (4.154 g, 22.8 mmol)을 argon 기체 하에서 넣는다. 증류한 glyme은 약 100 mL 취하여 주입하고, 하루 동안 교반시켜준다. 교반이 진행될수록 sodium 금속이 풀리면서 투명한 색에서 암청색으로 바뀐다. 게르마늄 나노입자의 합성법은 전에 합성해 두었던 sodium/benzophenone 용액 60 mL를 200 mL glyme과 germanium tetrachloride가 교반하고 있는 Schlenk 플라스크에 cannular를 이용하여 빠르게 옮긴

다. 용액이 교반하면서 투명한 색에서 점차 암갈색의 현탁액으로 변한다. 이 상태로 약 5시간정도 더 교반시켜준다. 5시간 후 교반을 멈추면 암갈색의 고체가 플라스크 바닥에 쌓이고 밝은 노란색의 용액이 상층에 나타난다. 상층의 밝은 노란색 용액을 cannular로 다른 Schlenk flask에 옮긴 후 감압상태에서 액체를 증발시켜 제거한다. 남아있는 고체를 진공상태에서 환원반응 후 되돌아와 남아있는 benzophenone을 제거해준다. 얻은 게르마늄 나노입자는 그 표면을 산화시키기 위해 공기 중에 약 하루 정도 방치한다.

2.3. 게르마늄 나노입자의 표면과 camptothecin의 반응

Camptothecin이 작용기로 있는 게르마늄 나노입자의 합성방법은 다음과 같다. 상기에서 얻은 게르마늄 나노입자 15 mg을의 100 mL 무수의 glyme를 함유하고 있는 250 mL round bottomed Schlenk flask에 argon 기체 하에서 넣고 13.8 mg (s)-(+)-camptothecin (CPT) (0.05 mmol, Aldrich Chemicals)을 glyme 10 mL에 용해한 후 추가한다. 이 용액을 약 하루 동안 상온에서 교반시킨다. 교반이 종료되면 휘발성 용액을 감압 하에서 제거한다. 남아있는 생성물은 hexane을 이용하여 논부분을 추출한다. 그 후 hexane과 200 mg 정도의 반응에 참가하지 않은 잔여물을 제거하여 camptothecin 작용기를 가지고 있는 게르마늄 나노 입자를 얻는다.

3. 결과 및 고찰

게르마늄 양자점 재료는 이미 산업적으로 정립이 되어 있는 실리콘 기반의 반도체 공정에 잘 부합되어 반도체 소자나 광소자에 집적하기가 매우 용이할 것으로 기대되고 다른 반도체 물질에 비하여 독성이 작고 환경 친화적이라 할 수 있다. 벌크(bulk) 게르마늄은 indirect band gap의 전자 구조를 가지고 있기 때문에 밴드간 전이(interband transition)시에 전자의 운동량 변화를 줄 수 있는 phonon을 필요로 하는 매우 비효율적인 발광체이지만 게르마늄 양자점의 직경이 수 nm 내에 이르게 되면, 양자가둠효과(quantum confinement effect)에 의해 상기의 운동량 변화에 관한 조건이 완화되어 direct band gap의 반도체 재료를 얻을 수 있고, 그 결과 매우 효율적인 발광이 가능하다.

그림 1은 산화된 게르마늄 나노입자의 합성방법을 도식화하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 sodium/benzophenone은 환원제로서 GeCl_4 와 sol-gel 반응하여 그 표면이 Cl로 종료된 게르마늄 나노입자를

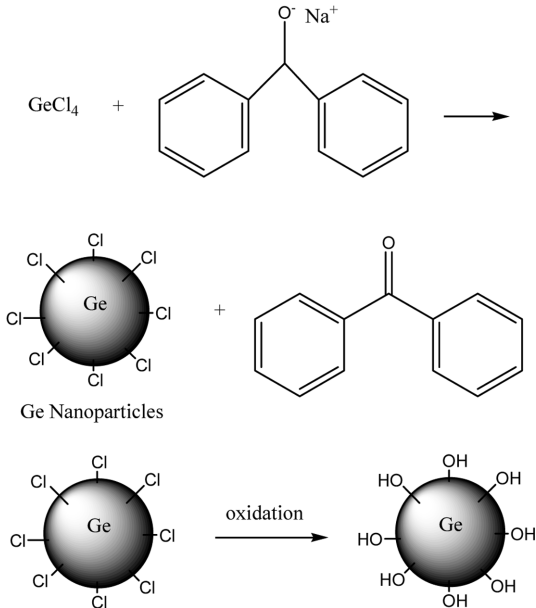


그림 1. 산화 게르마늄 나노입자를 합성하는 화학식.
Fig. 1. Chemical equation for the synthesis of oxidized germanium nanoparticles.

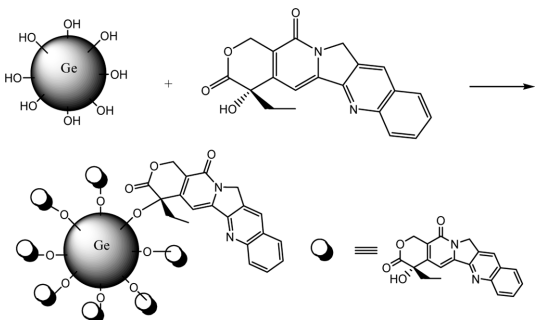


그림 2. camptothecin을 함유하는 산화 게르마늄 나노입자의 합성.
Fig. 2. Synthesis of oxidized germanium nanoparticles containing camptothecin.

준다. 이 반응에서 benzophenoid anion은 benzophenone으로 환원되며 이는 진공하에서 승화하기 때문에 쉽게 제거될 수 있다. 이와같이 합성된 게르마늄 나노입자는 다시 공기중에 방치하여 그 표면을 OH 기를 갖는 표면으로 개조할 수 있다.

이와 같이 합성된 게르마늄 나노입자는 그림 2에서 나타낸 바와 같이 항암약물 소재로 사용되는 camptothecin을 나노입자 표면의 hydroxyl 그룹과 축합 반응시켜 게르마늄 나노입자와 약물소재 사이를 화학적 결합을 하도록 합성하였다.

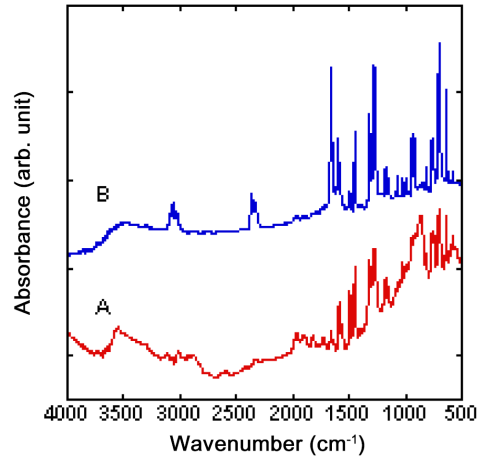


그림 3. 합성된 게르마늄 나노입자(A)와 camptothecin을 함유하는 산화 게르마늄 나노입자(B)의 분자 흡광 스펙트럼.
Fig. 3. Molecular absorption spectrum of germanium nanoparticle and oxidized germanium nanoparticles containing camptothecin.

그림 3은 클로린으로 종료된 게르마늄 나노입자와 camptothecin을 함유하는 산화된 게르마늄 나노입자의 표면을 FT-IR spectroscopy를 통하여 분자의 흡수 진동을 측정하여 나타내었다. camptothecin을 함유하는 산화된 게르마늄 나노입자는 이전의 합성된 게르마늄 나노입자에서는 관찰할 수 없는 camptothecin의 방향성 C-H 결합의 신축진동 모드가 3000-3070 cm^{-1} 에서 나타났으며 C=O 결합의 신축진동 모드가 1595-1656 cm^{-1} 에서 관찰되어 게르마늄 나노입자의 표면에 camptothecin이 화학결합을 하고 있음을 확인하였다.

그림 4는 camptothecin을 함유하는 산화 게르마늄 나노입자의 UV-Vis 흡광 스펙트럼과 형광 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 UV-Vis 흡광 스펙트럼에서 camptothecin을 함유하는 산화 게르마늄 나노입자는 340 nm에서 흡수 전이가 일어났으며 형광 스펙트럼에서 여기파장을 340 nm로 하였을 경우 약 400 nm에서 발광을 한다는 것을 관찰하였다. 이 발광은 게르마늄 나노입자의 크기가 10 nm이하로 양자구둑 효과(quantum confinement effect)에 기인하여 얻어진 결과로 볼 수 있다. Camptothecin을 함유하는 산화 게르마늄 나노입자의 발광 밴드의 반치폭 (full width at half maximum)은 약 70 nm 정도이고 이는 게르마늄 나노입자가 단일 분포도를 갖고있지 않다는 것을 확인할 수 있었다.

그림 5는 camptothecin을 함유하는 산화 게르마늄 나노입자 용액을 나타낸 사진으로 나노입자가 청색 발

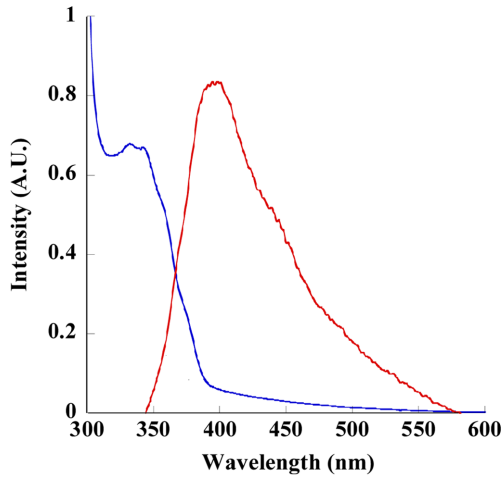


그림 4. 합성된 게르마늄 나노입자와 camptothecin을 함유하는 산화 게르마늄 나노입자의 UV-Vis 스펙트럼과 형광 스펙트럼.

Fig. 4. UV-Vis spectrum and fluorescence spectrum of germanium nanoparticle and oxidized germanium nanoparticles containing camptothecin.

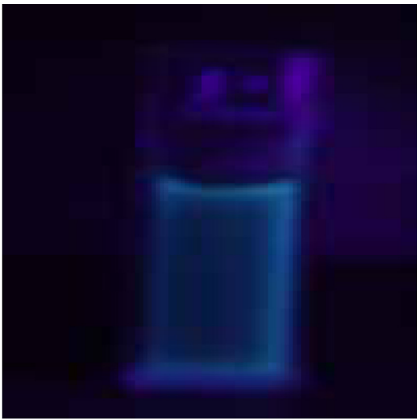


그림 5. Camptothecin을 함유하는 산화 게르마늄 나노입자 용액의 사진.

Fig. 5. Photograph of oxidized germanium nanoparticles solution containing camptothecin.

광을 한다는 것을 나타낸다.

그림 6은 camptothecin을 함유하는 산화 게르마늄 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 camptothecin을 함유하는 산화 게르마늄 나노입자들은 서로 응집된 상태로 존재하는 것을 알 수 있었다. 초음파 분해 후에도 나노입자들이 서로 응집되어있기 때문에 고 분해능 사진을 얻기는 불가능하였다.

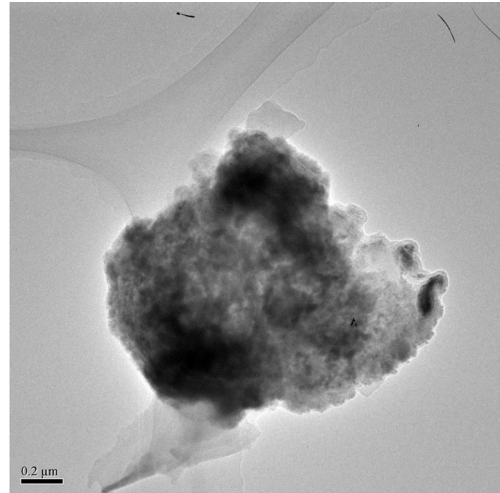


그림 6. Camptothecin을 함유하는 산화 게르마늄 나노입자액의 투과전자현미경 사진.

Fig. 6. TEM Image of oxidized germanium nanoparticles solution containing camptothecin.

4. 결 론

새로운 게르마늄 양자점 합성법이 낮은 온도에서 졸-겔 방법을 이용하여 개발 되었다. sodium/benzophenone은 환원제로서 GeCl_4 와 sol-gel 반응하여 그 표면이 Cl로 종료된 게르마늄 나노입자를 얻었으며 이와 같이 합성된 게르마늄 나노입자는 다시 공기 중에 산화하여 그 표면을 OH기를 갖는 표면으로 개조하여 표면이 산화된 게르마늄 나노입자를 얻었다. 산화된 게르마늄 나노입자는 항암약물 소재로 사용되는 camptothecin을 나노입자 표면과 축합 반응시켜 게르마늄 나노입자와 약물소재 사이를 화학적 결합을 하도록 합성하였다. Camptothecin을 함유하는 산화된 게르마늄 나노입자는 FT-IR에서 camptothecin의 방향성 C-H 결합의 신축진동 모드 및 C=O 결합의 신축진동 모드를 관찰 하였으며 UV-Vis 흡광 스펙트럼에서 340 nm에서 흡수 전이가 형광 스펙트럼에서 약 400 nm에서 발광을 한다는 것을 얻었다. Camptothecin을 함유하는 산화 게르마늄 나노입자는 청색 발광소재로서 TEM 분석에 의하면 camptothecin을 함유하는 산화 게르마늄 나노입자들은 초음파 분해 후에도 서로 응집된 상태로 존재하는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 연구가 진행되는 동안 많은 과학적 지식과 경험

을 공유하고 지도해 주신 조선대학교 손홍래 교수님과 University of Wisconsin-Madison 화학과 Robert West 교수님께 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

- [1] A. P. Alivisatos, "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots", *Science*, Vol. 271, p. 933, 1996.
- [2] A. P. Alivisatos, "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals", *J. Phys. Chem.*, Vol. 100, p. 13226, 1996.
- [3] D. L. Feldheim and C. D. Keating, "Self-assembly of single electron transistors and related devices", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 27, p. 1, 1998.
- [4] C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 115, p. 8706, 1993.
- [5] J. E. B. Katari, V. L. Colvin and A. P. Alivisatos, "X-ray photoelectron spectroscopy of CdSe nanocrystals with applications to studies of the nanocrystal surface", *J. Phys. Chem.*, Vol. 98, p. 4109, 1994.
- [6] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diensner, A. Chemseddine, A. Eychmuller and H. Weller, "CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift", *J. Phys. Chem.*, Vol. 98, p. 7665, 1994.
- [7] S. G. Hickey and D. J. Riley, "Photoelectrochemical studies of CdS nanoparticle-modified electrodes", *J. Phys. Chem.*, Vol. 103, p. 4599, 1999.
- [8] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, and L. E. Brus, "Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 110, p. 3046, 1988.
- [9] X. C. LI, J. R. FRYER, and D. J. C. DJ, "A new, simple and versatile method for the production of nano-scale particles of semiconductors", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Vol. 14, p. 1715, 1994.
- [10] Y. Xie, Y. T. Qian, W. Z. Wang, S. Y. Zhang, and Y. H. Zhang, "Molecular cloning and disease association of hepatitis G virus: a transfusion-transmissible agent", *Science*, Vol. 272, p. 1926, 1996.
- [11] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, and L. E. Brus, "Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 110, p. 3046, 1988.
- [12] Y. Xie, Y. T. Qian, W. Z. Wang, S. Y. Zhang, and Y. H. Zhang, "A benzene-thermal synthetic route to nanocrystalline GaN", *Science*, Vol. 272, p. 1926, 1996.
- [13] J. M. Lauerhaas and M. J. Sailor, "Chemical Modification of the Photoluminescence Quenching of Porous Silicon", *Science*, Vol. 261, p. 1567, 1993.
- [14] J. L. Heinrich, C. L. Curtis, G. M. Credo, K. L. Kavanagh, and M. J. Sailor, "Luminescent Colloidal Silicon Suspensions from Porous Silicon", *Science*, Vol. 255, p. 66, 1992.
- [14] N. A. Dhas, C. P. Raj, and A. Gedanken, "Preparation of Luminescent Silicon Nanoparticles: A Novel Sonochemical Approach", *Chem. Mater.*, Vol. 10, p. 3278, 1998.
- [16] C. S. Yang, R. A. Bley, S. M. Kauzlarich, H. W. H. Lee, and G. R. Delgado, "Synthesis of Alkyl-Terminated Silicon Nanoclusters by a Solution Route", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 121, p. 5191, 1999.