

양자점이 고밀도화된 마이크로 비드의 제조 및 특성

이지혜^{1,2}, 현상일¹, 이종훈², 구은희^{1,a}

¹ 한국세라믹기술원 미래융합세라믹본부 바이오IT융합센터

² 고려대학교 신소재공학과

The Synthesis and Characterization of Mesoporous Microbead Incorporated with CdSe/ZnS QDs

Ji-Hye Lee^{1,2}, Sang Il Hyun¹, Jong-Huen Lee², and Eunhae Koo^{1,a}

¹ Bio-IT convergence center, Future Convergence Ceramic Division,

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

² Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received July 5, 2012; Revised July 20, 2012; Accepted July 24, 2012)

Abstract: The spherical mesoporous silica is synthesized and incorporated with CdSe/ZnS quantum dots(QDs) for preparing micro beads to detect toxic and bio-materials with high sensitivity. The spherical silica beads with the brunauer-emmett-telle(BET) average pore size of 15 nm were prepared with a ratio 1, 3, 5-trimethylbenzen, as a swelling agent, to the block-copolymer template surfactant of over 1 and under vigorous mixing condition. The surface of spherical mesoporous silica is modified using octadecylsilane for incorporating QDs. Based on photoluminescence(PL) spectra, the relative brightness of mesoporous silica beads incorporated with 10 nM of QDs is 79,000 times brighter than that of Rhodamine 6 G.

Keywords: CdSe/ZnS, Quantum dots, Mesoporous silica, Microbead, Incorporation

1. 서론

기능성 입자를 이용한 마이크로 비드는 세포 이미징, 타겟 DNA나 단백질의 검출을 하기 위한 바이오 센서, 위험물 검출을 위한 환경 센서 등 다양한 분야에 이용되고 있다 [1-5]. 특히 양자점은 유기형광물질과 비교하였을 때 광안정성이 우수할 뿐만 아니라 입자의 크기에 따라 다양한 색을 구현할 수 있다는 장점이 있다.

양자점을 실리카 비드 내에 고밀도화 하게 되면 물

리화학적 변화에 안정적이고 용이하게 표면개질을 할 수 있어 초고감도 센서로써의 다양한 응용이 가능해진다 [6-8]. 이와 같은 개념을 이용한 고감도 나노하이브리드 구조체 비드를 제조하기 위해서는 양자점이 상호 간섭을 받지 않는 적당한 간격으로 최대한의 고밀도화가 이루어져야 한다.

그림 1은 양자점을 이용한 고밀도화 방법의 개념도로서 그림 1(a)는 메조포러스 실리카 비드 안에 양자점을 확산 침투시키는 방법이고, (b) 및 (c)는 in-situ 방법에 의해 양자점을 하이브리드 하는 방법으로써, (b)의 경우는 실리카 프리커서인 TEOS를 이용하는 방법이고, (c) 고분자 매트릭스 수지를 이용하여 양자

a. Corresponding author: ehkoo@kicet.re.kr

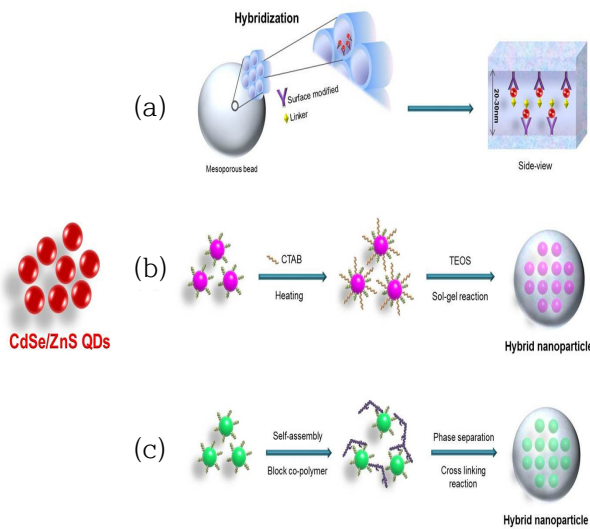


Fig. 1. The synthesis of ultrasensitive nanohybrid beads using high efficient CdSe/ZnS quantum dots.

접과 self assembly를 한 후 혼합용매의 용해도 차이를 이용해 양자점을 고밀도화 하는 방법이다 [9].

본 연구에서는 고효율을 갖는 CdSe/ZnS 양자점과 구형의 메조포러스 실리카 비드를 합성한 뒤 이를 표면개질 하여 양자점을 효과적으로 확산 및 침투시켜 메조포러스 실리카 비드 내에 고밀도 화한 마이크로 비드의 제조 및 특성평가를 통하여 바이오, 환경물질에 대한 고감도 센서로서의 응용가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 CdSe/ZnS 양자점 합성

CdSe 양자점 합성을 위해 CdO, stearic acid(SA), trioctylphosphine oxide를 일정량 혼합하고 Ar 분위기로 유지하면서 300°C로 가열하여 투명한 CdO-SA 구조체를 얻었다. 이를 상온으로 냉각시킨 다음 hexadecylamine 약 16.07 mmol을 첨가하고 Ar 분위기에서 320°C까지 가열한 뒤 여기에 2 mmol의 Se powder와 2.36 mmol의 tributylphosphine, 그리고 13.64 mmol의 dioctylamine 혼합물을 첨가해주었다. 반응용기의 온도를 110°C까지 낮추었다가 서서히 140°C로 가열하였으며 일정 시간마다 샘플을 채취하여 메탄올로 정

제과정을 수행한 뒤 톨루엔에 분산하였다. 또한, CdSe 양자점의 안정성 향상을 위하여 CdSe/ZnS 코어/셸을 형성하는 과정을 수행하였다. 먼저 trioctylphosphine oxide와 hexadecylamine 일정량을 Ar분위기에서 혼합한다. 톨루엔에 분산되어있는 CdSe 양자점을 회전농축장치를 이용하여 톨루엔을 모두 제거하고 다시 헵탄에 분산하였다. 이 용액을 위의 혼합용액에 첨가한 뒤 190°C로 가열하였다. 이 과정에서 헵탄은 실린지를 이용하여 모두 제거하였다. 일정량의 Zn stearate, sulfur powder, trioctylphosphine, 톨루엔을 혼합한 뒤 100°C로 가열하여 제조한 용액을 약 0.1 ml/min의 속도로 위의 반응용기에 주입하였다. 그리고 온도를 190°C로 유지하며 한 시간 동안 교반하였다. 모든 반응이 끝난 뒤에는 메탄올을 이용하여 정제과정을 거친 후 톨루엔에 분산하였다.

2.2 양자점이 고밀도화된 메조포러스 비드의 합성

구형의 메조포러스 실리카 비드를 합성하기 위하여 계면활성제를 템플레이트로 하는 마이크로에멀전 형성을 통한 자기조립합성법을 이용하였다.

먼저 계면활성제인 tri-block 공중합 폴리머인 pluronic P123 [BASF, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$]를 산용액에 일정량 녹인 후 기공의 크기를 조절할 수 있는 물질인 팽윤제로 1,3,5-trimethylbenzene을 첨가하여 37-40°C 온도에서 약 2시간 동안 강하게 교반하였다. 이렇게 제조된 계면활성제 템플레이트에 tetraethoxy orthosilicate를 일정량 첨가하고 5분 동안 교반하여 계면활성제 템플레이트 표면에 실리카 전구체가 반응할 수 있도록 약 20시간 동안 37-40°C를 유지해주며 교반하지 않고 반응시켰다. 실리카전구체의 반응이 가속화되도록 하기 위해 일정량의 NH_4F 를 첨가하고 약 24시간 동안 100°C에서 약하게 교반시켰다. 반응이 완료된 후에는 침전물을 에탄올과 물로 세척하고 감압여과장치를 이용하여 흰색의 침전물을 수득하였다. 수득한 침전물에는 유기물질인 계면활성제 템플레이트가 잔존해 있으므로 이를 제거하기 위하여 약 550°C에서 6시간동안 열처리 과정을 거쳤다. 이와 같이 합성한 메조포러스 실리카 비드에 양자점 고밀도화를 위하여 일정량의 메조포러스 실리카 비드를 부탄올에 분산시킨 후 양자점을 투입하고 강력하게 교반하여 비드의 기공으로 양자점을 투입할 수 있었다. 양자점 고밀도화를 완료하고 나서 메조포러스 실리카 비드 용액을 원심분리하여 그 상등액을 취한 후 얻은 PL spectra 결과를

통해 양자점의 고밀도화 정도를 확인할 수 있었다. 만약 상등액을 측정하였을 때 PL intensity가 관찰되지 않는다면 투입된 양자점이 모두 메조포러스 실리카 비드 내로 침투되었다고 예측할 수 있다.

2.3 양자점 및 마이크로 비드의 특성평가

제조된 시료들은 scanning electron microscope (SEM, JEOL사, 모델명: JSM 6380), field emission transmission electron microscope (FETEM, FEI사, 모델명: Tecna F30 super twin, point resolution: 0.3 nm)을 사용하여 미세구조분석을 실시하였다. SEM 시편의 경우 Au/Pd 박막을 스퍼터링하는 방식을 이용하여 전처리한 후 FETEM 장비를 이용하여 미세구조 이미지를 분석하였으며, TEM 촬영은 carbon-copper grid 위에 시료를 solution deposition하는 방법을 이용하여 전처리 후 분석하였다. 양자점이 고밀도화된 메조포러스 실리카 비드의 광특성 분석을 위하여 양자점이 고밀도화된 메조포러스 실리카 비드 용액을 너비 1 cm × 1 cm 석영 셀에 넣고 S-3100 photodiode array UV-vis spectrophotometer를 이용하여 UV-vis absorption 스펙트럼을 얻었고 시료의 형광을 정량적으로 측정하기 위하여 FluoroMate FS-2 fluorescence spectrometer (PL)를 사용하여 형광 스펙트럼을 분석하였다.

또한 양자점이 고밀도화된 메조포러스 실리카 비드의 형광이미지는 inverted olympus microscope (model: IX 70 equipped with a digital camera, a broad band UV source, and a long pass interference filter)를 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노구조체의 특성

양자점의 특성 소재의 크기가 나노 영역에 이를 경우, 일반적으로 거시적인 스케일에서 보기 힘든 물리적인 현상들이 나타나기 시작한다. 이 중 하나가 양자 (quantum) 효과이며, 물질이 거시적인 스케일에서 가지던 연속적인 에너지 준위가 원자레벨로 감에 따라 양자화 되는 현상이 대표적이다. 그 외에 나노 스케일에서 나타나는 또 다른 현상은 표면효과 (surface effect)의 빠른 상승이다. 구조체의 크기가 작아짐에

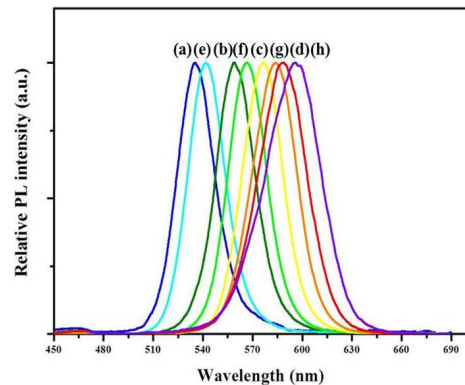
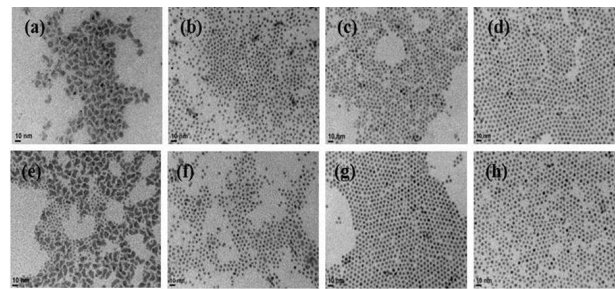


Fig. 2. HR-TEM images(top) and PL spectra(bottom) of CdSe quantum dots as a function of reaction time. Reaction time and particle size are (a) 0.5 min, 2.5 nm, (b) 1.0 min, 3.1 nm, (c) 2.5 min, 3.7 nm, (d) 92 min, 3.8 nm, (e) 0.75 min, 2.5 nm, (f) 1.7 min, 3.3 nm, (g) 3.0 min, 3.7 nm, (h) 95 min, 3.8 nm.

따라 벌크 모양을 이루고 있는 원자들에 비해 표면을 이루는 원자들의 숫자가 급격히 증가함으로써, 거시적인 스케일에서는 볼 수 없었던 새로운 현상들이 미시적인 스케일에서 나타나게 된다.

그림 2는 Cd-stearic acid complex를 이용한 나노입자를 toluene에 분산하여 제조된 용액의 형광 스펙트럼과 TEM 사진을 보여준다. 제조된 나노입자는 분산성이 매우 우수하고 상당히 좁은 입도 분포를 가지고 있으며 평균 2-4 nm 크기의 구형의 형태를 지닐 수 있다. 또한 형광 스펙트럼에서 보여지는 것처럼 반응 시간에 따라 제조된 CdSe 양자점은 입자의 결정 성장으로 인하여 입자의 크기가 2.5 nm에서 3.8 nm로 증가되는 것을 관찰할 수 있으며, 따라서 발현되는 형광 파장도 푸른색에서 적색으로 이동하는 것을 알 수 있다.

메조포러스 실리카의 특성 구형의 메조포러스 실리

카 비드는 입자의 분산성이나 분체특성이 매우 우수하여 화장품이나 분리를 위한 컬럼 충전제 등에 이용되고 있다. 메조포러스 실리카 비드의 기공의 크기나 구조는 계면활성제의 종류나 특성에 따라 다양하게 조절할 수 있으며 구형, 막대 또는 섬유 모양의 다양한 형태를 가지므로 그 형태에 따른 기능성을 향상시킬 수 있다. 일반적으로 기공을 가지는 나노구조체의 경우 유기 계면활성제와 무기물의 자기조립형식에 의하여 결정되며 일반적으로 1.5 nm - 30 nm의 균일한 기공의 크기를 구성하며 높은 비표면적 (~1,500 m²/g)과 경향성 있는 유기-무기 나노배열 복합체로 구성된다 [10-12].

한편 양자점이 고밀도화가 용이하도록 하기 위한 구형의 메조포러스 실리카 비드를 합성하기 위해서는 실리카입자의 크기, 기공의 크기 및 morphology를 조절하여야 한다. 이는 합성과정에서 사용되는 계면활성제의 종류, 팽윤제 등의 원료, 반응온도 및 교반속도 등에 영향을 받는다. 그림 3은 팽윤제 및 프리커서인 TEOS의 조성조절과 교반 속도에 의한 영향을 나타내는 그림으로써 특정 반응 조건에서 기공의 크기가 약 20-30 nm이고, 지름 3-5 μm의 크기를 가지는 구형의 메조포러스 실리카 비드의 제조가 가능하였다. 그림 3에서 보는 것처럼 팽윤제와 TEOS의 비율이 1/2 수준일 때, 그리고 2,000 rpm 이상의 교반속도를 가질 때 가장 구형의 메조포러스 실리카 비드를 얻을 수 있었다. 이 구형의 메조포러스 실리카는 BET 측정결과 평균기공 크기 15 nm, pore volume 2.28 cm³/g, 표면적이 592.7 m²/g으로 분석되었다. 이러한 마이크로 실리카 비드는 3-4 nm의 양자점이 쉽게 기공 안으로 확산 침투될 수 있고, 수용액 내에서 분산성 및 안정성이 용이하여 세포 이미징이나 바이오 센서로 사용 특성이 우수할 것으로 여겨진다.

3.2 양자점이 고밀도화 된 하이브리드 마이크로 비드의 특성

하이브리드 마이크로 비드의 제조 특성 양자점이 고밀도화된 메조포러스 실리카 비드는 휘도가 수백에서 수천 배 이상 증가하며 동시에 유기형광체의 약점인 광탈색 문제도 해결할 수 있을 것으로 예상되기 때문에 고감도 센서로서의 응용이 가능하다.

그러나 메조포러스 실리카 비드는 표면에 OH기로 구성된 친수성 표면이기 때문에 소수성을 가지는 양자점을 고밀도화 하기 위해서는 친수성인 실리카의

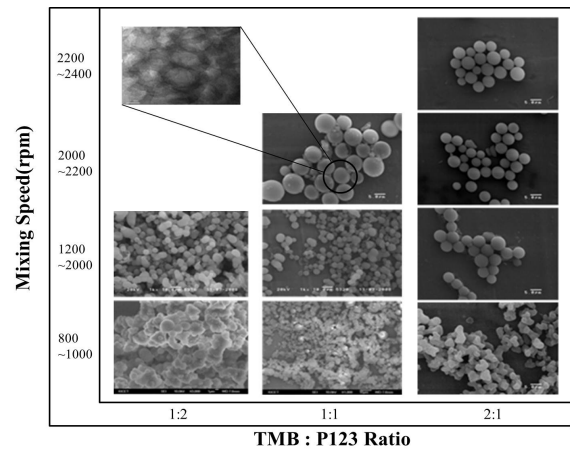


Fig. 3. The morphology of the mesoporous silica beads depending on the mixing intensity and the ratio of oil/surfactant.

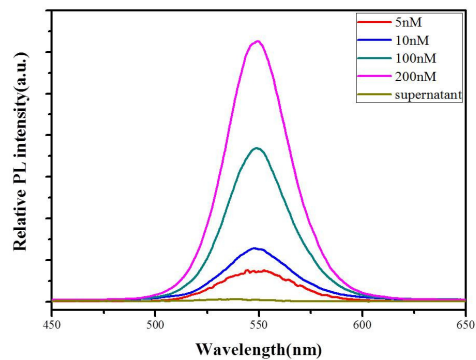


Fig. 4. Change of PL spectra of mesoporous silica beads incorporated with CdSe/ZnS QDs as a function of molar concentration of CdSe/ZnS QDs.

표면을 OTS (octadecylsilane)을 이용하여 개질하여 소수성을 부여함으로써 다량의 양자점을 투입할 수 있고 이로부터 고휘도를 갖는 세라믹 나노구조체를 제조할 수 있다 [13,14].

그림 4는 양자점 고밀도화를 위하여 비드에 투입한 양자점 농도 변화에 따른 PL 분석 결과이다. 메조포러스 실리카 비드 안에 투입하는 양자점의 농도가 증가 할수록 PL spectrum의 intensity가 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 양자점의 투입 농도가 증가할수록 양자점이 메조포러스 실리카 비드 안으로 확산/침투되는 양도 증가함을 나타낸다. 한편, 부탄올

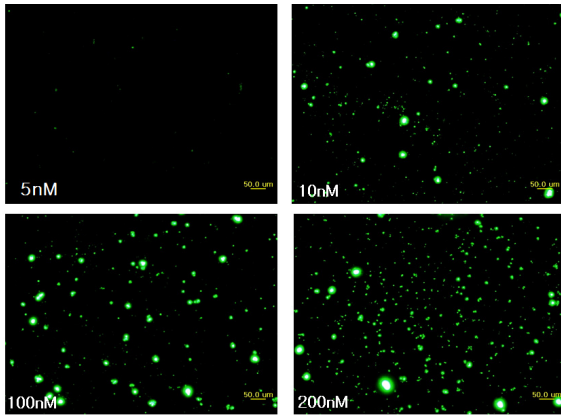


Fig. 5. The fluorescence images of mesoporous silica beads as a function of molar concentration of CdSe/ZnS QDs.

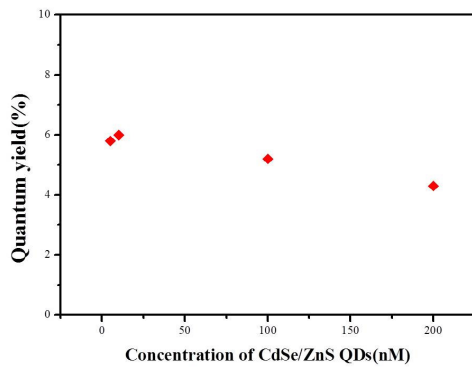


Fig. 6. The quantum yield of mesoporous silica beads as a function of molar concentration of CdSe/ZnS QDs.

에 분산된 메조포러스 실리카 비드 안에 양자점을 투입한 후 원심 분리하는 과정에서 일부 침투되지 않은 양자점의 일부가 상등액에 존재할 가능성을 고려하여 상등액에 대한 PL spectra 분석을 실시하였다. 그림 4에서 보는 바와 같이 상등액의 PL spectra에서 양자점의 emission peak가 관찰 되지 않는 것으로 보아, 양자점이 메조포러스 실리카 비드 안으로 대부분 침투되었다고 생각된다.

하이브리드 마이크로 비드의 광특성 그림 5는 양자점의 투입 농도에 따른 메조포러스 실리카 비드의 형광 현미경 사진이며 투입된 양자점의 농도가 증가할수록 형광 빛의 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 양자점이 고밀도화된 메조포러스

Table 1. The number of CdSe/ZnS quantum dots-incorporated in mesoporous silica beads.

	Total number of silica bead	Total number of incorporated QDs	Number of incorporated QDs per bead	Number of incorporated QDs per 1 μm ³
5 nM	2×10 ⁶	3×10 ¹³	1.5×10 ⁷	2.3×10 ⁵
10 nM	2×10 ⁶	6×10 ¹³	3×10 ⁷	4.6×10 ⁵
100 nM	2×10 ⁶	6×10 ¹⁴	3×10 ⁸	4.6×10 ⁶
200 nM	2×10 ⁶	1.2×10 ¹⁵	6×10 ⁸	9.2×10 ⁶

$$\text{one Mesoporous silica}[\text{cm}^3/\text{g}] = \frac{0.1122[\text{cm}^3/\text{g}]}{2.2[\text{g}/\text{cm}^3]} + 0.8878[\text{cm}^3/\text{g}] = 0.9388[\text{cm}^3/\text{g}]$$

$$\text{Total Number of mesoporous silica} = \frac{0.143[\text{mg}] \times 0.9388[\text{cm}^3/\text{g}]}{\frac{4}{3} \times \pi \times (2.5[\mu\text{m}])^3} = 2 \times 10^6$$

실리카 비드는 UV 및 PL spectrum 면적을 기준으로 한 기율기법으로 의해 양자 수율을 계산할 수 있다.

그림 6에서 확인할 수 있듯이 기준 물질인 rhodamine 6 G (양자수율: 0.95)와 사용하였을 때 4.2-6%의 수치를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 메조포러스 실리카 비드 안에 투입하기 전 양자점의 양자 수율이 약 40-50%인 점을 감안할 때, 메조포러스 실리카 비드 안에 다수의 양자점이 고밀도화 될 경우 양자점 간의 거리가 가까워짐으로 인해 양자점 간의 quenching이 일어나 양자 수율이 약 1/10 정도로 감소된 것으로 사료된다.

표 1은 투입한 양자점의 몰농도가 각각 5 nM, 10 nM, 100 nM, 200 nM일 때의 메조포러스 실리카 비드의 단위 μm³ 내의 양자점의 개수를 계산한 결과를 정리한 것이다. 단위 μm³ beads 안에 고밀도화 된 양자점의 수를 얻기 위하여 메조포러스 실리카 비드의 밀도 측정 결과 (단위 질량당 메조포러스 실리카 부피: 0.8878 cm³/g) 및 밀도 (실리카의 진밀도: 2.2 g/cm³)와 계산식으로 부터 투입된 메조포러스 실리카 비드의 개수는 2×10⁶개이다. 한편 메조포러스 실리카 비드안에 투입된 양자점의 개수는 양자점 농도변화에 따른 PL 강도 (점분면적)에 대한 calibration curve를 기준으로 하여 메조포러스 실리카 비드의 PL 강도의 측정 데이터로 부터 계산할 때 5 nM 투입 조건

Table 2. The relative brightness of CdSe/ZnS quantum dots-incorporated in mesoporous silica beads.

	Quantum Yield (%)	Number of incorporated QDs per bead	The brightness of QDs incorporated silica bead*	The relative brightness based on R6 G
5 nM	5.8	1.5×10^7	3.9×10^9	35,300
10 nM	6	3×10^7	8×10^9	79,000
100 nM	5.2	3×10^8	7×10^8	634,000
200 nM	4.3	6×10^8	1.2×10^{11}	1,050,000

1) $Brightness = \text{Molar extinction coefficient} \times \text{Quantum yield}$

2) $\text{Molar extinction coefficient of QDs at } \lambda = 530 \text{ nm} = 292,972 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$

3) $\text{The brightness of Rodamine 6 G} = 116,000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} \times 0.95 = 110,200 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$

4)* $\text{The brightness is normalized by the silica bead of } 1 \mu\text{m}^3 \text{ unit volume}$

에서 3×10^{13} 개이며, 10 nM 투입조건에서는 6×10^{13} 개였다. 따라서 μm^3 부피 내 양자점 수는 2.3×10^5 개 이상이 고밀도화 됨을 알 수 있다.

한편 표 2에 제시된 휘도는 일반적으로 형광체의 molar extinction coefficient ($\text{cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) \times quantum yield로 계산된다. 하이브리드 구조체의 밝기에 대한 정량적인 목표인 상대휘도는 유기형광체 기준 시료인 rodamine 6 G 또는 flourescin을 기준으로 한 상대휘도로 정의하였으며, rodamine 6 G의 530 nm 파장에서 molar extinction coefficient가 $116,000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 이다 [15]. 따라서, 기준시료인 rodamine 6 G의 1 mole 용액의 휘도 rodamine 6 G의 양자수율이 0.95이므로 $116,000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} \times 0.95 = 110,200 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 이다.

또한, 본 연구에서 제조된 나노하이브리드 실리카 비드의 경우, 녹색 형광을 나타내는 양자점 (PL 흡수 파장 λ_{nm} : 530 nm, 양자점 입자 크기: 3.7 nm)의 molar extinction coefficient가 $292,972 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 이고 $1 \mu\text{m}^3$ 부피를 갖는 메조포러스 실리카 비드 안에 10 nM의 양자점을 고밀도화한 경우 표 1로부터 4.6×10^5 개의 양자점이 포함되어 있는 것을 알 수 있으며, 이로부터 단위 메조포러스 실리카 비드의 단위 몰 당 휘도를 계산하면 $292,972 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} / (6 \times 10^{23} \text{ 양자점} / 1 \text{ M의 양자점}) \times [(4.6 \times 10^5 \text{ 양자점/bead}) / (6 \times 10^{23} \text{ beads/}$

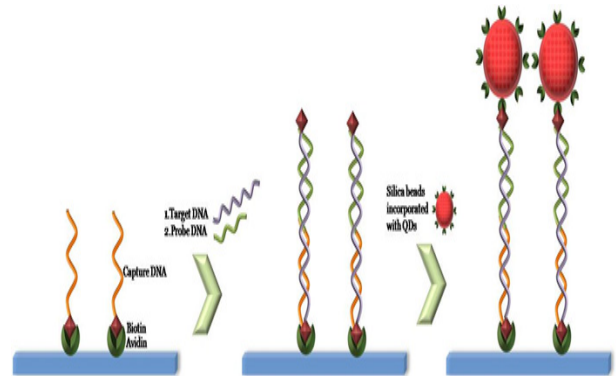


Fig. 7. Schematic of DNA assay based on bioconjugate silica nanohybrid particles.

1 M of bead] $\times 0.06$ (10 nM 양자점이 고밀도화된 실리카의 양자수율)= $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 임을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서 제조한 양자점이 고밀도화된 메조포러스 실리카 비드의 상대휘도는 10 nM일 경우 rodamine 6 G와 대비하였을 때 $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} / 110,200 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 로 약 79,000배 밝음을 알 수 있다.

그림 7은 양자점이 고밀도화된 실리카 비드를 이용한 DNA 검출 방법에 대한 모식도로서 피코몰 이하의 초고감도 검출 한계를 나타낼 수 있는 것으로 예측되고 있다. 광효율의 손실 없이 수 만개 이상의 양자점을 비드 내에 적절한 간격으로 고밀도화 하는 나노 하이브리드를 이용한 기술은 극미량의 병원균이나 독성물질을 손쉽게 검출할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

고감도의 바이오 센서 구현을 위하여 양자점을 고밀도화한 메조포러스 실리카 비드를 제조하였다. 팽윤제와 계면활성제의 조성비율, 교반속도의 제어를 통하여 평균 기공크기 20-30 nm를 가지며 지름 3-5 μm 인 구형의 메조포러스 실리카 비드를 합성하였다. 메조포러스 실리카 비드 내에 투입하는 양자점 농도가 증가할수록 실리카 내에 고밀도화되는 양자점의 개수도 점점 증가하였으며, 양자점의 농도 10 nM을 실리카 비드에 고밀도화 할 경우 rodamine 6 G와 대비 하였을 때 단위 몰 당 상대휘도는 약 79,000배 이상 밝음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 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. Ehdaie, *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] K. E. Sapsford, T. Pons, I. L. Medintz, and H. Mattoussi, *Sensors*, **6**, 925 (2006).
- [7] J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, and A. S. Sanz-Medel, *Trends Anal. Chem.*, **25**, 207 (2006).
- [8] L. Wang, K. Wang, S. Santra, L. R. Hilliard, J. E. Smith, Y. Wu, and W. Tan, *Anal. Chem.*, **78**, 647 (2006).
- [9] J. Yang, S. R. Dave, and X. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5286 (2008).
- [10] C. Petitto, A. Galarneau, M. F. Driole, B. Chiche, B. Alonso, F. Di Renzo, and F. Fajula, *Chem. Mater.*, **17**, 2120 (2005).
- [11] J. S. Lettow, Y. J. Han, P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G. D. Stucky, and J. Y. Ying, *Langmuir*, **16**, 8291 (2000).
- [12] Y. Han, S. S. Lee, and J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, **19**, 2292 (2007).
- [13] X. Gao and S. Nie, *Anal. Chem.*, **76**, 2406 (2004).
- [14] T. R. Sathe, A. Agrawal and S. Nie, *Anal. Chem.*, **78**, 5627 (2006).
- [15] F. Baldini and A. Giannetti, *Proc. SPIE.*, **5826**, 485 (2005).