(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월30일
(11) 등록번호 10-1390657
(24) 등록일자 2014년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B82B 3/00* (2006.01) *B01J 13/14* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0018505
(22) 출원일자 2013년02월21일
심사청구일자 2013년02월21일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130011505 A
KR1020110016720 A
Langmuir, 2008, 24 (11), pp 5842-5848.

(73) 특허권자
**한림대학교 산학협력단**
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
(72) 발명자
**유효종**
강원도 춘천시 공지로317번길 11, 105동 1105호 (효자동, 내안애양우아파트)
**박준성**
경기도 구리시 동구릉로 93, 703동 2105호 (인창동, 아름마을일신아파트)
(74) 대리인
**강성혜**

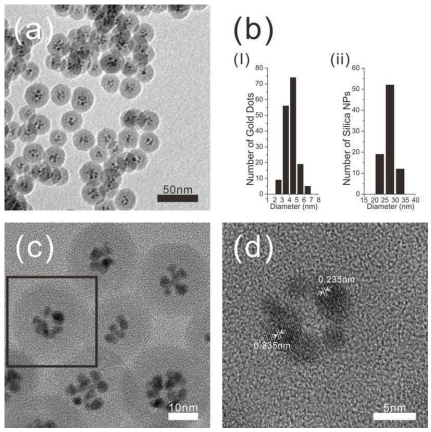
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 **다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자 및 그 합성방법**

## (57) 요 약

다중 금 나노닷과 실리카 외각으로 이루어진 고도로 구형인 나노입자 (Multi-Au@$SiO_2$ NPs)가 역마이크로에멀젼(유중수)에 기반한 방법을 통해 합성되었다. 마이크로에멀젼은 비이온성 계면활성제, 비극성 유기용매 및 양이온성 금 전구체 수용액을 혼합하여 제조되었다. 최대입경 약 5 nm의 다중 금 나노닷은 성장 공정에서 실리카 매트릭스에 포집될 수 있었다. Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 크기와 내포된 금 나노닷의 갯수는 계면활성제에 대한 물의 비율 및 금 양이온 전구체의 양을 조절함으로써 제어할 수 있었다. 이 방법은 다중 금 나노입자를 실리카 매트릭스 내에 포집함으로써 금-실리카 하이브리드 나노재료를 생성하는 새롭고 간단한 합성방법이다.

*대 표 도* - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 2011-0008968 |
| 부처명 | 교육과학기술부 |
| 연구사업명 | 일반연구자지원사업 |
| 연구과제명 | 용액상에서 비등방성 나노구조체와 고형광의 금속성 나노점의 합성과 응용 |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 주관기관 | 한림대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2011.05.01 ~ 2014.04.30 |

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

a) 비이온성 계면활성제 및 비극성 유기용매를 혼합하여 마이크로에멀젼을 제조하는 단계;

b) 양이온성 금 전구체 함유 수용액을 마이크로에멀젼에 가하고 교반하여 금 용액이 내포된 역마이크로에멀젼을 제조하는 단계; 및

c) 금 용액이 내포된 역마이크로에멀젼을 교반하면서 실리카 전구체와 알칼리 촉매를 순차적으로 가하고 교반하여 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 c) 단계 이후

d) 반응액에 아세톤을 가하여 마이크로에멀젼 시스템을 불안정화하는 단계; 및

e) c) 단계에서 합성된 나노입자를 반복 세척하고 정제하는 단계;가 부가됨을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서,

상기 비이온성 계면활성제는 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르, 글리세린계 지방산 에스테르, 수크로오스계 지방산 에스테르 또는 소르비탄계 지방산 에스테르인 것을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법.

**청구항 4**

청구항 1에 있어서,

상기 알칼리 촉매는 암모니아 수용액임을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법.

**청구항 5**

청구항 1에 있어서,

상기 실리카 전구체는 테트라에틸오소실리케이트, 테트라메틸오소실리케이트, 테트라프로필오소실리케이트, 테트라부틸오소실리케이트, 테트라클로로실란 및 소듐 실리케이트 중 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서,

상기 a) 단계에서는 보조계면활성제를 더 가해주는 것을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으

로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서,

b) 단계에서 비이온성 계면활성제에 대한 수용액 중 물의 양을 조절하여 물의 양이 커지면 나노입자의 크기가 작아지고, 물의 양이 작아지면 나노입자의 크기가 커지는 것을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법.

**청구항 8**

청구항 1에 있어서,

b) 단계에서 양이온성 금 전구체의 농도를 조절하여 양이온성 금 전구체의 농도를 높이면 나노입자의 크기가 작아지고, 양이온성 금 전구체의 농도를 낮추면 나노입자의 크기가 커지는 것을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

상기 b) 단계의 양이온성 금 전구체는 염화금산칼륨($KAuCl_4$), 염화금산나트륨($NaAuCl_4$), 염화금산($HAuCl_4$), 브롬화금산나트륨($NaAuBr_4$), 염화금(AuCl), 염화금(Ⅲ)($AuCl_3$) 및 브롬화금($AuBr_3$) 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법.

**청구항 10**

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항의 방법에 의하여 합성되며, 실리카 외각 내에 여러 개의 금 나노닷이 내포된, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자.

**청구항 11**

청구항 10에 있어서,

코어의 금 나노닷은 평균입경 2.56 ~ 5.34 ㎚인, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자.

## *명 세 서*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 역마이크로에멀젼 내에서 다중 금 나노입자가 실리카 매트릭스 내에 포집되는 형태로 형성시켜 줌으로써 다중 금 나노닷 코어와 실리카 쉘로 이루어진 고도로 구형인 나노입자를 합성하는 방법 및 이 방법으로 제조되는 나노입자에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 제어된 크기와 형상의 나노입자 조립체 합성에 대한 관심이 증대되고 있는데, 이는 그러한 재료의 특성이 독특하며 잠재적 응용분야가 다양하기 때문이다 (El-Sayed M. A.;*Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 257-264, Xia, Y.;

Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.*2009, *48*, 60-103, Hu, M.; Chen, J.; Li,Z.-Y.; Au,L.; Hartland,G. V.; Li,X.; Marquez,M.; Xia, Y. *Chem. Soc. Rev.* 2006, *35*, 1084-1094.). 콜로이드성 금 나노입자는 가시광선 및 원적외선 스펙트럼에 걸치는 파장에서 복잡한 광학적 및 입체적 특성을 나타낸다. 또한, 이것은 일반적으로 독성이 낮은 것으로 여겨지며 표면이 쉽게 관능기화될 수 있다 (Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *Acc.Chem. Res.*2008, *41*, 1578-1586, Eustis, S.;El-Sayed, M. A.*Chem. Soc. Rev.*2006,*35*, 209-217). 특히, 금 나노입자의 특성은 가까이 있는 다른 금속 나노입자의 존재에 의해 현저하게 영향을 받는다 (Huang, H.-Y.; Chen, W.-F.; Kuo, P.-L. *J. Phys. Chem. B*2005, *109*, 24288-24294, Hu, H.; Duan, H.; Yang, J. K. W.; Shen, Z. X. *ACS Nano*2012, *6*, 10147-10155). 예컨대, 금 나노입자의 플라스몬 공명 (plasmon resonance)은 입자들이 아주 가까이 있을 때 짝을 이룰 수 있고, 입자들 간의 커플링은 각 입자간의 거리에 매우 의존적이다 (Huang, H.-Y.; Chen, W.-F.; Kuo, P.-L. *J. Phys. Chem. B*2005, *109*, 24288-24294). 다양한 응용분야에서 금 나노입자 간의 짝을 이룬 상호작용을 활용하기 위해, 금 나노입자 간의 작은 간격을 허용하는 조립구조체 구축에 관한 연구가 활발해지고 있다. 그렇지만, 금 나노입자 조립체 구조에서 금 나노입자 간의 거리와 상호작용 제어는 여전히 굉장한 도전거리이다.

[0003] 금 나노입자를 조립하는 한 가지 유용한 기술은 이들을 실리카로 감싸는 것이다 (Liz-Marzan, L. M.; Correa-Duarte,M. A.;Pastoriza-Santos,I. ;Mulvaney,P. ;Ung,T.;Giersig,M.;Kotov,N. A.Handbook of Surfaces and Interfaces ofMaterials, (Ed: H. S. Nalwa), Academic Press, San Diego, USA 2001, Fan,H.;Yang,K.;Boye,D.;Sigmon,M. T.;Malloy, K. J.;Xu,H.; Brinker,C. J.*Science*2004, *304*, 567-571). 금 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자는 실리카 외각이 코팅재료로 이용되기 때문에 특히 수용성 용매에서 코어를 이루는 금 나노입자의 안정성을 증대시킬 수 있어서 많은 관심을 끌고 있다 (Guerrero-Martinez, A.; Perez-Juste, J.; Liz-Marzan, L. M. *Adv.Mater.* 2010, *22*, 1182-1195.and references therein). 실리카는 화학적으로 안정적일 뿐만 아니라 광학적으로 불투명하여 내포된 금 나노입자의 광학적 특성에 대해 중대한 효과를 미치지 않는다. 또한, 다공성이고, 생체적합하며, 비독성인 것으로 알려져 있는 실리카 층의 표면은 간단한 기술로 쉽게 변형 가능한데, 이로 말미암아 변형된 실리카 외각을 갖는 나노입자는 다양한 생물학적 응용에 이용할 수 있게 된다 (Avnir,D.;Coradin, T.; Lev,O.; Livage, J. *J. Mater. Chem.*, 2006,*16*, 1013-1030). 금 나노입자에 실리카를 직접 코팅하는 몇 가지 합성방법이 개발되었다. 최초의 방법은 Stober 방법으로 미리 합성된 금 나노입자의 표면 상에 실리카 외각을 성장시키기 위해 커플링제 또는 폴리머 안정화제를 이용하는 것이다 (Liz-Marzan, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *Langmuir* 1996, *12*, 4329-4335, Graf, C.; Vossen, D. L. J.; Imhof, A.; van Blaaderen, A. *Langmuir* 2003,*19*, 6693-6700, Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Liz-Marzan, L. M. *Chem. Mater.* 2006,*18*, 2465-2467, Lu, Y.; Yin, Y.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. *Nano Lett.* 2002, *2*, 785-788, Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Liz-Marzan, L. M. *Chem. Mater.* 2006,*18*, 2465-2467, Stober,W.; Fink, A.; Bohn,E.;*J. Colloid Interface Sci.* 1968, *26*, 62-69). 금 나노입자 상에 실리카를 코팅하는 다른 방법은 역마이크로에멀젼 {유중수(W/O) 마이셀 용액}의 이용을 포함하는데, 이것은 작은 금 나노입자 (<20nm)의 실리카 코팅을 가능하게 해준다 (Han, Y.; Jiang, J.; Lee, S. S.; Ying, J. Y.*Langmuir* 2008, *24*, 5842-5848, Earhart,C.; Jana,N. R.;Erathodiyil,N.; Ying,J. Y. *Langmuir*2008, *24*, 6215-6219, Thakur,R.; Gupta,R. B. *Ind. Eng. Chem. Res.*2005, *44*, 3086-3090). 마이크로에멀젼 상 (phase)에서, 표면 역마이셀 내에 물방울이 형성된다. 실리콘 전구체는 물 속에서 가수분해 및 응축에 의해 금 나노입자의 표면 상에 폴리머화되어 금 코어-실리카 외각 나노입자를 형성할 수 있다.

[0004] 비록 다양한 타입의 금 코어-실리카 외각 나노입자들이 제조되어 왔지만, 입자간 간격이 수 나노미터이고 얻어지는 나노구조의 형상이 완전 구체인, 실리카 코팅 내에 근접하게 싸인 다중 금 나노입자의 제조에 대해서는 부족함이 있었다. M. Moeller와 동료들은 유중수 마이크로에멀젼 내에 금 나노입자를 제조하고 마이크로에멀젼 내에 실리카 매트릭스를 융합하여 금 나노입자 다이머를 함유한 실리카 나노입자를 형성하였다 (Wang,H.; Schaefer,K.; Moeller,M. *J. Phys. Chem. C*2008, *112*, 3175-3178). 이미 합성된 철 나노입자 또는 양자 닷 (quantum dots)을 이용한 다중 나노입자의 실리카 코팅 사례도 보고된 바 있다 (Stjerndahl, M.; Andersson, M.; Hall, H.E.; Pajerowski, D. M.; Meisel, M. W.; Duran, R. S.*Langmuir*2008, *24*,3532-3536, Vestal, C. R.; Zhang, Z. J. *Nano Lett.* 2003, *3*, 1739-1743, Yang,Y.;GaoM. *Adv. Mater.* 2005,*17*,2354-2357). 그러나, 유사한 접근방법으로 정확히 제어된 크기의 다중 금 나노입자로 구성된 코어와 실리카 외각으로 이루어진 고도로 구형인 나노입자의 합성에 관해서는 보고사례가 많지 않다 (Nooney, R. I.; Thirunavukkarasu, D.; Chen, Y. M.; Josephs, R.; Ostafin,A. E. *Langmuir*2003,*19*, 7628-7637).

[0005] 한국공개특허공보 제10-2009-77530호는 금염 수용액을 비이온성 계면활성제와 혼합하여 금염 수용액과 비이온성 계면활성제의 농도, 반응시간, 반응온도를 변화시켜 금 나노입자의 모양을 제어하는 금 나노입자 제조방법을 개

시한다. 그러나, 이 발명은 외각이 형성되지 않아 안정하지 않으며, 합성물의 모양 또한 삼각형, 사각형, 오각형, 원형 등 다양하고, 크기가 균일하지 않다.

[0006] 또한, 한국공개특허공보 제10-2007-68871호에는 무기계 나노입자가 내포된 메조 세공 실리카 나노입자 및 i) 유기 용매에 분산된 소수성 무기계 나노입자를 계면활성제가 용해된 수용액에 분산시켜서, 계면활성제로 둘러싸인 무기계 나노입자의 수분산액을 제조하는 단계와; 그리고 ii) 상기 제조된 수분산액에 실리카 전구체를 넣어 상기 무기계 나노입자에 메조 세공 실리카로 된 외피층을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 무기계 나노입자가 내포된 메조 세공 실리카 나노입자 제조 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 나노입자는 표면에 세공이 있어 내포된 나노입자가 누출될 가능성이 있다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0007] 본 발명은 간단한 공정으로 여러 개의 금 나노닷을 내부에 함유하는 실리카 외각의 나노입자를 합성하는 방법을 제공하려는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 크기 제어가 가능한 다중 금 나노닷 코어-실리카 외각 나노입자 합성방법을 제공하려는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 실리카 외각 내에 포집된 금 나노닷 간의 간격을 서브나노미터 단위로 조절할 수 있는 다중 금 나노닷 코어-실리카 외각 나노입자 합성방법을 제공하려는 것을 목적으로 한다.

[0010] 뿐만 아니라, 본 발명은 구형의 다중 금 나노닷 코어-실리카 외각 나노입자 합성방법을 제공하려는 것을 목적으로 한다.

### *과제의 해결 수단*

[0011] 본 발명에서 "나노닷"이란 일반적으로 "나노입자"라고 불리는 입자 즉, 입경이 나노미터 단위인 입자를 말하는 용어로서, 특히 여기에서는 외각을 이루는 실리카 입자의 중심부분에 배열되어 있는 금 나노입자들이 상당히 작은 크기라는 점을 강조하고 또한. 본 발명의 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 "나노입자"와 구별하기 위해 "나노닷"이라는 용어를 사용하였다.

[0012] 본 발명은

[0013] a) 비이온성 계면활성제 및 비극성 유기용매를 혼합하여 마이크로에멀젼을 제조하는 단계;

[0014] b) 양이온성 금 전구체 함유 수용액을 마이크로에멀젼에 가하고 교반하여 금 용액이 내포된 역마이크로에멀젼을 제조하는 단계; 및

[0015] c) 금 용액이 내포된 역마이크로에멀젼을 교반하면서 실리카 전구체와 알칼리 촉매를 순차적으로 가하고 교반하여 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자의 합성방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 c) 단계 이후

[0017] d) 반응액에 아세톤을 가하여 마이크로에멀젼 시스템을 불안정화하는 단계; 및

[0018] e) c) 단계에서 합성된 나노입자를 반복 세척하고 정제하는 단계;가 부가됨을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자의 합성방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 비이온성 계면활성제가 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르, 글리세린계 지방산 에스테르, 수크로오스계 지방산 에스테르 또는 소르비탄계 지방산 에스테르인 것을 특징으로 한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 알칼리 촉매가 암모니아 수용액임을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 실리카 전구체가 테트라에틸오소실리케이트, 테트라메틸오소실리케이트, 테트라프로필오소실리케이트, 테트라부틸오소실리케이트, 테트라클로로실란, 소듐 실리케이트 중 선택된 1종 이상임을 특징으

로 한다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 a) 단계에서 보조계면활성제를 더 가해주는 것을 특징으로 한다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 b) 단계에서 비이온성 계면활성제에 대한 수용액 중 물의 양을 조절하여 물의 양이 커지면 나노입자의 크기가 작아지고, 물의 양이 작아지면 나노입자의 크기가 커지는 것을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자의 합성방법을 제공한다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 b) 단계에서 양이온성 금 전구체의 농도를 조절하여 양이온성 금 전구체의 농도를 높이면 나노입자의 크기가 작아지고, 양이온성 금 전구체의 농도를 낮추면 나노입자의 크기가 커지는 것을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자의 합성방법을 제공한다.

[0025] 또한, 상기 양이온성 금 전구체는 염화금산칼륨($KAuCl_4$), 염화금산나트륨($NaAuCl_4$), 염화금산($HAuCl_4$), 브롬화금산나트륨($NaAuBr_4$), 염화금(AuCl), 염화금(Ⅲ)($AuCl_3$) 및 브롬화금($AuBr_3$) 중에서 선택된 것임을 특징으로 한다.

[0026] 뿐만 아니라, 본 발명은 상기 방법에 의하여 합성되며, 실리카 외각 내에 여러 개의 금 나노닷이 내포된, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 제공한다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기 코어의 금 나노닷이 평균입경 5 ㎚ 이하인 것을 특징으로 한다.

[0028] 일반적으로 금속성 나노입자가 나노미터 또는 서브나노미터의 간격을 두고 배열하게 되면 나노입자가 가지는 고유의 성질이 상호 영향을 받게 되어 증강이 되거나 아니면 하나의 나노입자가 보이는 성질에 비해 달라지는 독특한 변화를 보인다. 금 나노입자의 경우에는 플라즈몬 현상에 기초한 광학적 성질이 그러한 변화를 보일 수 있을 것으로 기대된다. 그러나, 통상 여러 개의 금속성 나노입자를 간격을 두고 매우 가깝게 배열하는 것은 기술적으로 쉽지 않은데, 왜냐하면 가까이 있는 금속성 나노입자들은 서로 붙어버려 집합체 (aggregation)를 형성하게 되기 때문이다. 따라서 한 개 이상의 금 나노입자를 서로 간격을 두고 매우 가깝게 배열하는 기술은 매우 어렵지만 중요한 기술이다.

[0029] 또한, 금속성 나노입자가 내포된 실리카 나노입자가 구형이 되게 하는 것이 중요한 이유는, 일반적으로 다중 금속을 실리카 내부에 넣어서 합성하는 입자들은 구형이 아닌 눈사람 형태가 되기 쉬워 구형을 형성하기가 매우 어려우며, 따라서 나노기술의 중요부분의 하나인 특정 형태의 조절가능한 발현이라는 측면에 의미가 있고, 또한 제조된 금 나노닷 내포 실리카 나노입자를 센싱의 목적으로 사용할 때에는 나노입자를 일정한 크기로 만드는 것이 중요하며, 나노입자의 형태가 구형일 경우 크기 조절이 용이하다는 장점이 있다.

[0030] 본 발명자들은 여러 개의 금 나노닷이 서로 서브나노미터의 간격을 두고 코어를 형성하고 외각은 실리카로 둘러싸인 고도로 구형인 나노입자를 제조함으로써 다양한 분야에 응용 가능하고 크기 조절이 가능한 다중 금 나노닷 함유 실리카 외각 나노입자를 제공한다.

[0031]

## *발명의 효과*

[0032] 본 발명의 방법에 따르면, 실리카 외각 내에 서로 간격을 두고 여러 개의 금 나노닷이 함유된 나노입자를 간단한 방법으로 제조할 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 방법에 따르면, 나노입자를 고도로 구형으로 제조할 수 있으며, 나노입자의 크기를 균일하게 제어할 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명의 방법에 따르면, 실리카 외각 내에 내포되는 개별 금 나노닷 간의 간격을 서브나노미터 단위로 낮출 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0035] 도 1은 역마이크로에멀젼에서 Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 합성을 도시한 개념도이다.

도 2 (a)는 0.03 ㎖의 1 M $HAuCl_4$ 수용액 (0.03 mmol)을 이용하여 합성한 Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 투과전자현미경

(TEM) 영상이다. (b)(i)는 금 나노닷 및 (ii) 실리카 나노입자에 해당하는 크기(입경) 분포이다. (c 및 d) Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 고해상도 TEM 영상이고, (d)는 (c)의 박스 내 영상을 더욱 확대한 영상이다.

도 3은 물 : 계면활성제 비를 달리 하여 합성한 실리카 나노입자의 TEM 영상이며, 이때 $Au^{3+}$ 전구체는 동일 몰을 사용하였다 (0.03 mmole). 다른 반응조건의 변화 없이 $HAuCl_4$ 수용액 (a) 0.5 M, 0.06 ㎖, (b) 0.25 M, 0.12 ㎖, (c) 0.1 M, 0.3 ㎖, 그리고 (d) 0.025 M, 1.2 ㎖를 사용하였다 (크기 막대: 50 nm).

도 4는 $Au^{3+}$ 전구체에 다양한 비율의 물 : 계면활성제를 사용하여 합성한 실리카 나노입자의 TEM 영상이다. 다른 반응조건의 변화 없이 $HAuCl_4$ (수용액)을 (a) 0.1 M, 0.03 ㎖ (0.003 mmol) 사용, (b) 0.05 M, 0.06 ㎖ 사용, (c) 0.025 M, 0.12 ㎖ 사용 및 (d) 0.01 M, 0.3 ㎖ 사용하였다 (크기 막대: 50 nm).

도 5는 각각 (a) 0.5 M (0.015 mmol),(b) 0.1 M (0.003 mmol), (c) 0.01 M (0.0003 mmol) 및 (d) 0 M (순수 사용); 농도의 0.03 ㎖ $HAuCl_4$ (수용액)을 사용하여 합성한 실리카 나노입자의 TEM 영상이다. 아래 그림은 각 조건에서 형성된 실리카 나노입자의 입경 분포이다.

도 6 (a)는 Multi-Au@$SiO_2$NPs의 TEM 영상; (b)는 EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석에 의한 원소 분석결과이다.

도 7은 Multi-Au@$SiO_2$NPs의 전자회절패턴이다. 멀티 금 나노닷의 존재로 인해 밴드-유사 회절 스팟이 관찰되었다.

도 8은 0.03 ㎖의 1 M $HAuCl_4$(수용액) (0.03 mmol, 실선) 및 0.3 ㎖의 0.1 M $HAuCl_4$(수용액) (0.003 mmol, 점선)을 이용하여 합성한 Multi-Au@$SiO_2$NPs 적외선-가시광선 스펙트럼이다.

도 9는 물 : 계면활성제 비율을 달리 하여 합성한 실리카 나노입자에서 금 나노닷의 갯수 분포를 나타낸다. $Au^{3+}$ 전구체는 동일 몰 사용하였다 (0.03 mmol). : 다른 반응 조건의 변화 없이 (a) 1 M, 0.03 ㎖, (b) 0.5 M, 0.06 ㎖, (c) 0.25 M, 0.12 ㎖, 및 (d) 0.1 M, 0.3 ㎖의 $HAuCl_4$ (수용액)을 사용하였다. 평균 수는 각각 (a) 4.60 ± 1.82, (b) 4.13 ± 1.58, (c) 3.63 ± 1.72 및 (d) 2.04 ± 0.68이었다.

도 10은 물 : 계면활성제 비율을 달리 하여 제조한 실리카 나노입자에서 금 나노닷의 갯수 분포이며, $Au^{3+}$ 전구체는 동일 몰을 사용하였다 (0.03 mmol). : 다른 반응 조건의 변화 없이 (a) 0.1 M, 0.03 ㎖ (0.003 mmol), (b) 0.05 M, 0.06 ㎖, (c) 0.025 M, 0.12 ㎖ 그리고 (d) 0.01 M, 0.3 ㎖의 $HAuCl_4$(수용액)을 사용하였다. 평균 수는 각각 (a) 3.08 ± 1.49, (b) 3.02 ± 1.53, (c) 3.16 ± 1.67 및 (c) 1.42 ± 0.61이었다.

도 11은 $Au^{3+}$ 전구체 양을 달리 하여 합성한 실리카 나노입자 내의 금 나노닷 크기 분포이다. $Au^{3+}$ 전구체는 a-d에서는 0.03 mmol; e-g에서는 0.003 mol 농도를 사용하였다. (a) 1 M, 0.03 ㎖, (b) 0.5 M, 0.06 ㎖, (c) 0.25 M, 0.12 ㎖ 및 (d) 0.1 M, 0.3 ㎖의 $HAuCl_4$ 수용액을 사용하였고, (e) 0.1 M, 0.03 ㎖ (0.003 mmol), (f) 0.05 M, 0.06 ㎖, (g) 0.025 M, 0.12 ㎖ 및 (h) 0.01 M, 0.3 ㎖의 $HAuCl_4$ 수용액을 사용하였다. 금 나노닷의 평균 크기는 (a) 4.22 ± 0.88, (b) 4.21 ± 1.19, (c) 4.40 ± 0.94, (d) 3.92 ± 0.98, (e) 3.60 ± 0.91, (f) 3.47 ± 0.97, (g) 3.29 ± 0.73 및 (h) 3.72 ± 0.85였다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0036] 아래에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명의 구성을 좀더 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 실시예의 기재에 의하여 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다. 또한, 구체적인 실시예에서는 비이온성 계면활성제로서 Brij35, 실리카 전구체로서 TEOS, 양이온성 금 전구체로서 $HAuCl_4$ 수용액, 알칼리성 촉매로서 $NH_4OH$ 등을 사용하였으나, 이는 모든 가능한 반응물의 조합을 실시하는 것이 시간적, 경제적으로 제한이 있기 때문에 대표적인 실시예를 든 것이며, 이러한 기재가 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아님을 분명히 밝힌다.

[0037] **시료**

[0038] 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르 {Polyoxyethylene glycol dodecyl ether ($(C_2H_4O)_{23}C_{12}H_{25}OH$, Brij35, Acros Organics)}, TEOS (tetraethylorthosilicate, 99%, Sigma-Aldrich), $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ (Hydrogen tetrachloroauratetrihydrate, 99.9%, Sigma-Aldrich), $NH_4OH$ (ammonium hydroxide, 28-30 중량% 암모니아, Sigma-Aldrich), 사이클로헥산 ($C_6H_{12}$, 99%, Sigma-Aldrich), 1-헥사놀 ($C_6H_5OH$, 98%, Sigma-Aldrich), HCl, $HNO_3$, 아세톤 및 에탄올은 공급받은 그대로 사용하였다. 모든 저장용액은 반응 전 제조하였다. 사용에 앞서 모든 유리용기는 왕수 (HCl : $HNO_3$;를 부피비로 3 : 1 혼합함)로 세척하고 초순수로 헹구었다.

[0039] **역 마이크로에멀젼 내에서 다중 금 나노닷 코어-실리카 외각 나노입자 (Multi-Au@$SiO_2$ NPs)의 합성과 크기 제어**

[0040] 다중 금 나노닷 코어-실리카 외각 나노입자 (이하 "Multi-Au@$SiO_2$ NPs"와 혼용함)는 역마이크로에멀젼 내에서 실리카 나노입자 합성 중 $Au^{3+}$ 이온 ($HAuCl_4$) 환원을 통해 합성하였다. 역마이크로에멀전은 계면활성제로서 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르 {polyoxyethylene glycol dodecyl ether, $(C_2H_4O)_{23}C_{12}H_{25}OH$, Brij35™}를 이용하여 제조된다. 마이크로에멀젼은 Brij35™ (2 g), 보조계면활성제 (n-헥사놀, 1.6 ㎖) 그리고 유기용매 (사이클로헥산, 7.7 ㎖)를 혼합하고 초음파 처리로 이들을 완전히 용해시킴으로써 제조하였다. 1 M $HAuCl_4$(수용액) 0.03 ㎖ (0.03 mmol)를 역마이크로에멀젼에 가하고, 혼합물을 실온에서 30분간 교반하였다. 그 후 30분간 교반하는 동안 TEOS (tetraethylorthosilicate) 0.05 ㎖와 수산화 암모늄 {14.8 M $NH_4OH$ (수용액) 0.5 ㎖}을 순서대로 역마이크로에멀젼에 가하였고, 반응 혼합물은 실온에서 12시간 더 교반하였다. 반응이 완료된 후 마이크로에멀젼 시스템은 아세톤 (20 ㎖)을 가함으로써 불안정화되었고, 이어 5분간 2000 rpm으로 원심분리하였다. 제조된 Multi-Au@$SiO_2$ NPs는 에탄올로 반복 세척하고 원심분리하여 정제하였다. Multi-Au@$SiO_2$ NPs와 금 나노닷의 크기 제어를 위해 $HAuCl_4$ (수용액)의 부피와 농도를 달리 하였다 (0.03 mmol의 $HAuCl_4$를 사용하기 위해 0.5 M, 0.06 ㎖; 0.25 M, 0.12 ㎖; 0.1 M, 0.3 ㎖; 및 0.025 M, 1.2 ㎖의 $HAuCl_4$ (수용액)을 이용하였고, 0.003 mmol의 $HAuCl_4$ 0.003 mmol을 사용하기 위해 0.1 M, 0.03 ㎖; 0.05 M, 0.06 ㎖; 0.025 M, 0.12 ㎖; 및 0.01 M, 0.3 ㎖의 $HAuCl_4$(수용액)을 이용하였다.

[0041] **특성 규명**

[0042] TEM (transmission electron microscopy) 영상은 LEO-912AB OMEGA(Carl Zeiss, Germany) 투과전자현미경을 이용하여 촬영하였고, 고해상도 투과전자현미경 (HRTEM), EDX (energy dispersive X-ray) 분석 및 SAED (selected-area electron diffraction)는 JEOL JEM-2100F 현미경을 이용하였다. TEM 이용 분석용 시료는 나노입자 혼합물을 13500 rpm으로 5분간 두 번 원심분리하여 농축함으로써 얻었다. 그런 다음, 입자들은 초순수 100 ㎕에 재현탁하고 Formvar가 코팅된 구리 전극 상에 10 ㎕의 용액으로 고정시켰다.

[0043] 본 발명자들은 빠르고 간단한 단일 단계로, 고수율로 다중 금 나노닷 코어-실리카 외각 나노입자 (도 2)를 용액-기반 합성하는 방법을 발명하였다. 이와 같은 나노입자를 합성하기 위해 본 발명자들은 역마이크로에멀젼에서 금 나노입자와 실리카 층의 인시투 (*in-situ*) 성장을 포함하는 새로운 합성방법을 발명하였다. 각각의 최대입경 약 5 nm인 다중 금 나노닷들은 성장 과장에서 실리카 매트릭스 내에 포집될 수 있다. 특히, 금 나노닷의 크기, Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 크기 및 코어 내의 금 나노닷의 갯수는 정확하게 제어될 수 있다.

[0044] 전형적인 실시예에서, Multi-Au@$SiO_2$ NPs는 역마이크로에멀젼에서 실리카 나노입자 형성 중 $Au^{3+}$ 이온 ($HAuCl_4$ 유래)의 환원에 의해 합성되었다. 이때 역마이크로에멀젼은 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르 ($(C_2H_4O)_{23}C_{12}H_{25}OH$, Brij35™)를 계면활성제로 하여 제조되었다. 마이크로에멀젼은 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르 (Brij35™, 2 g), 보조계면활성제 (n-헥사놀, 1.6 ㎖) 그리고 유기용매 (사이클로헥산 7.7 ㎖)를 혼

합하고 초음파 처리로 완전히 용해시켜 제조하였다. 1 M $HAuCl_4$(수용액) 0.03 ㎖ (0.03 mmol)을 역마이크로에멀젼에 가하고 상온에서 30분간 교반하였다. 본 발명자들은 앞선 연구에서 Brij35™가 금 나노결정 또는 마이크로결정의 성장에서 환원제로 사용됨을 보고한바 있다. 그러나, 빠른 환원반응을 보증하기 위해서는 높은 pH와 높은 온도가 필요하다 (Jang,M. H.; Kim,J. K.; Yoo,H. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*, 1-5, Jang, M. H.; Kim, J. K.; Tak, H.; Yoo, H.*J. Mater. Chem.***2011**, *21*, 17606-17608). 다음으로, 상온에서 30분간 교반하면서 TEOS (tetraethylorthosilicate, 0.05 ㎖)와 수산화 암모늄 {14.8M $NH_4OH$ (수용액) 0.5 ㎖}을 순차적으로 역마이크로에멀젼에 가한 다음, 반응 혼합물을 12시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 완료후 마이크로에멀젼 시스템은 아세톤을 가하여 불안정화시켰고, 제조된 Multi-Au@$SiO_2$ NPs는 에탄올로 반복 세척하고 원심분리하여 정제하였다.

[0045] Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 투과전자현미경 (TEM) 영상은 도 2에 나타내었다. 이 영상은 Brij35를 함유한 역마이크로에멀젼이 구형 실리카 나노입자의 효과적인 형성을 이끌었음을 분명하게 보여준다 (도 2 a). 개별 구형 실리카 나노입자의 크기는 분포가 좁았다 (평균 입경은 27.14 ± 2.92 nm {도 2 b의 (ii)}; 100 개 이상의 실리카 나노입자를 측정하였다). 좀더 중요하게는 각 실리카 나노입자들은 수 개의 금 나노닷을 내포하였고, 금 나노닷들은 실리카 매트릭스의 중앙에 위치하였다. EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용한 원소분석은 결론적으로 금 구성요소를 가진 나노입자가 실리카 ($SiO_2$) 매트릭스 내에 존재함을 입증하였다 (도 6). 실리카 나노입자의 표면 또는 남아있는 반응혼합물 내에서는 금 나노입자가 전혀 발견되지 않았다. 이는 금 나노닷들이 성공적으로 제조되어 실리카 나노입자 내에서만 발견되었음을 말해준다. 실리카 매트릭스 내 금 나노닷의 평균 입경은 4.22 ± 0.88 nm였다 (도 2 b의 (i); 100 개 이상의 실리카 나노입자를 측정하였다). 고해상도 TEM (HRTEM) 영상은 개별 금 나노닷이 단일 결정이며 관찰되는 격자 줄무늬 상 거리 (lattice-fringe distances)는 0.235 nm로서 금의 결정상 fcc (face-centered cubic) 구조에서 (111) 격자 평면 간의 간격에 할당되었다 (도 2 c와 d) (Suh, I.-K.;Ohta,H.;Waseda,Y. *J. Mater. Sci.***1988**, *23*, 757-760).

[0046] 통상 평균입경 약 5 nm인 금 나노입자는 수용액 내에서 약 520 nm 파장에서 넓은 표면 플라스몬 공명을 나타낸다고 알려져 있다 (Link, S.; El-Sayed,M. A.*J. Phys. Chem. B***1999**, *103*, 8410-8426, Kreibig, U.; Vollmer, M., *Optical properties of metal clusters.* ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1995, Link, S.; El Sayed, M. A. *Int. Reviews in Physical Chemistry***2000**, *19*, 409-453). 본 발명자들은 실리카 나노입자 내에 내포된 다중 금 나노닷의 표면 플라스몬 공명 (SPR)을 측정하였으나, 성공적인 측정이 불가능하였다 (도 8). 이것은 주로 금 나노닷을 둘러싼 실리카 외각의 두께 (약 10 ~15 nm)때문이었고, 외각이 너무 두꺼워서 외각의 굴절률이 높았기 때문이다. 본 발명자들은 실리카 나노입자 크기를 줄임으로써 실리카 층의 두께를 감소시키려고 하였다. 역마이크로에멀젼-기반 나노입자 제조 방법은 크기 제어에서 대단한 잇점을 제공하는데, 크기 제어는 마이크로에멀젼-관련 변수를 다양화함으로써 이룰 수 있다. Brij35를 이용한 합성 동안 Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 크기에 대한 물 농도의 영향을 알아보기 위해 수용액 내의 $Au^{3+}$ 이온의 양 (몰수)은 일정하게 하고, 마이크로에멀젼에 가해지는 $HAuCl_4$(수용액)의 부피를 달리하여 보았다. 도 3은 물 : 계면활성제 비율을 달리 하여 (계면활성제에 대한 물의 비는 $HAuCl_4$(수용액)의 부피가 증가할수록 증가하였다) 형성된 Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 TEM 영상을 나타낸다. 도 3의 a,b,c에 나타낸 Multi-Au@$SiO_2$ NPs는 각각 다른 부피와 농도의 $HAuCl_4$ 0.03 mmol을 함유한 용액을 이용하여 합성하였다. 이 Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 평균 입경은 각각 28.23 ± 3.26 nm, 23.55 ± 3.48 nm 및 15.50 ± 1.91 nm였다. 이러한 결과는 사용된 물 부피가 증가함에 따라 (즉, 계면활성제에 대한 물의 비가 증가할수록) Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 크기가 감소함을 분명히 나타내었다. 그렇지만, 많은 양의 물을 사용할수록 Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 구형은 좀더 성공적으로 형성되었다. 대신, 철사 모양의 코어-외각 나노구조들이 얻어졌다 (도 3의 d). 구형 역마이셀들은 오일상에서는 높은 물의 양으로 인하여 그 형상을 유지할 수 없는 것으로 생각되고 있다. 흥미롭게도, 실리카 매트릭스 내에 포집된 금 나노닷의 평균 갯수 또한 약간씩 변화한다. 도 2에 나타낸 Multi-Au@$SiO_2$ NPs 내에 존재하는 금 나노닷의 평균 갯수는 4.6 ± 1.82였다. 반면, 도 3 Multi-Au@$SiO_2$ NPs 내의 금 나노닷의 평균 갯수는 각각 (a) 4.13 ± 1.58, (b) 3.63 ± 1.72 그리고 (c) 2.04 ± 0.68이었다 (각 시료에서 100 개 이상의 나노입자를 평가하였음. 도 9). 실리카 외각 내에 포집된 금 나노닷의 갯수는 계면활성제 대 물의 비율을 변화시킴으로써 효과적으로 제어할 수 있음을 인식하는 것은 매우 중요하다. 본 발명자들은 도 3 a-c의 Multi-Au@$SiO_2$ NPs 내 금 나노닷의 광학 스펙트럼을 관찰하였다 (도 8). 비록 도 3c의 Multi-Au@$SiO_2$ NPs 크기가 도 2 나노입자의 크기보다 작지만, 도 3 Multi-Au@$SiO_2$ NPs 내에 존재하는 금 나노닷의 평균 갯수는 현저히

적었다. 또한, 이 Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 실리카 외각은 여전히 너무 두꺼워서 관련 광학 현상을 관찰할 수 없었다.

[0047] 계면활성제에 대한 물의 비를 조절함으로써 적은 양의 금 전구체 (0.003 mmol)를 사용하여 Multi-Au@$SiO_2$ NPs를 합성할 수 있는 반면, 계면활성제에 대한 물의 비가 증가할수록 합성된 Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 크기는 작아졌고 (도 4); Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 평균 입경은 (a) 42.73 ± 2.70 nm, (b) 44.26 ± 2.62 nm, (c) 44.3 ± 3.16 nm, 그리고 (d) 38.04 ± 3.06 nm였다. 도 3의 금 나노닷 {0.03 mmol의 $HAuCl_4$ (수용액)을 이용하여 합성}과 비교하여 10배 더 희석된 $HAuCl_4$ 용액 (0.003 mmol)을 이용하여 합성한 Multi-Au@$SiO_2$ NPs 내 금 나노닷의 크기는 약간 작았다. 도 3 금 나노닷의 평균 입경은 (a) 4.21 ± 1.19 nm, (b) 4.40 ± 0.94 nm, 그리고 (c) 3.92 ± 0.98 nm인 반면, 도 4 금 나노닷의 평균 입경은 각각 (a) 3.60 ± 0.91 nm, (b) 3.47 ± 0.97 nm, (c) 3.29 ±0.73 nm 및 (d) 3.72 ± 0.85 nm였다 (각 시료에서 100 개 이상의 나노입자를 평가하였음. 도 11).

[0048] Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 크기는 사용한 양이온성 금 전구체 ($HAuCl_4$(aq))의 양을 변화시킴으로써 정확히 제어할 수 있었다. 도 2 {1M 수용성 $HAuCl_4$ 0.03 ml (0.03 mmol) 사용하여 형성함}, 도 5a 및 도 5b Multi-Au@$SiO_2$ NPs의 평균 입경은 각각 27.14 ±2.92 nm, 36.30 ± 3.08 nm 및 40.79 ± 2.76 nm였다 (각 시료에서 100 개 이상의 나노입자를 평가하였음). 이러한 결과는 금 전구체의 농도가 높으면 더 작은 실리카 나노입자가 형성됨을 분명히 보여준다. 또한, 매우 적은 수의 금 나노닷을 함유하는 실리카 나노입자의 평균 입경 (도 5c 및 5d)은 훨씬 컸다: 각각 74.6 ± 3.12 nm 및 72.22 ± 3.28 nm (각 시료에서 100 개 이상의 나노입자를 평가하였음). 이것은 주로 역마이크로에멀젼의 물방울 (수상) 내에 존재하는 HCl의 양때문이었다: 이 물방울은 환원반응 중 $HAuCl_4$로부터 생성된 것이다. 본 발명자들은 앞선 연구에서 실리카 나노입자의 크기는 사용되는 HCl의 양을 조절함으로써 성공적으로 제어할 수 있음을 밝혔다. 실리카 나노입자의 성장을 이끄는 반응 역학의 변화는 HCl이 부가될수록 최종 실리카 나노입자의 크기에 결정적으로 영향을 미치는 것으로 예측된다.

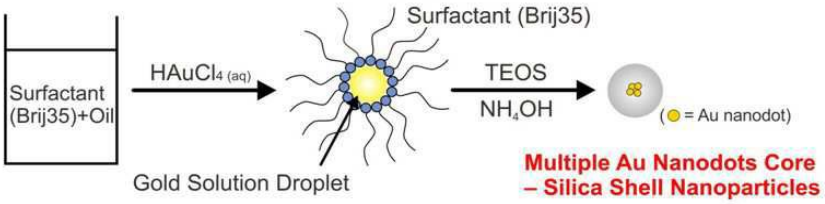
[0049] 콜로이달 나노입자의 제어된 조합체는 개별 입자에 해당하는 특성과 확연히 다른 집합적인 전기적, 광학적 및 자성 특성을 나타낼 것이다. 이러한 결집된 나노구조들은 광전자 공학 (optoelectronics) (Maier, S. A.; Kik, P. G.; Atwater, H. A.; Meltzer, S.; Harel, E.; Koel, B. E.; Requicha, A. A. G. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 229-232), 고밀도 데이타 저장 (Hoinville, J.; Bewick, A.; Gleeson, D.; Jones, R.; Kasyutich, O.; Mayes, E.; Nartowski, A.; Warne, B.; Wiggins, J.; Wong, K. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 7187-7189), 촉매작용 (Grunes, J.; Zhu, J.; Anderson, E. A.; Somorjai, G. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11463-11468) 및 생물학적 센싱 (Zayats, M.; Kharitonov, A. B.; Pogorelova, S. P.; Lioubashevski, O.; Katz, E.; Willner, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16006-16014)과 같은 분야에 적용 잠재력을 찾을 수 있을 것으로 기대된다. 실리카 같은 외각 재료로 금 나노입자를 감싼 클러스터들은 안정적인 조합체 제조에 가장 유용한 방법 중 하나로 입증되고 있다. 비록 미리 합성된 금 나노입자들이 금 코어-실리카 외각 나노입자 합성에 일반적으로 시드로서 사용될 수 있긴 하지만, 같은 외각 내에 다중의 금 나노입자를 포집하는 것은 비교적 어려운데, 그것은 코어를 구성하는 금 나노입자의 표면이 졸-겔 공정의 활성부위로 작용하기 때문이다. 고도로 구형인 Multi-Au@$SiO_2$ NPs 생성에 대한 본 발명의 합성방법에서 나노입자 제조에 효과적인 나노크기 반응물로서 기능하는 오일상 내 존재하는 계면활성제에 의하여 안정화된 물방울과 함께 역마이크로에멀젼 시스템이 이용되었다. 또한, 계면활성제의 친수성 부분은 알칼리성 촉매 존재 하에 환원제로 작용하여 실리카 나노입자 생성과정에서 물방울 내에 존재하는 $Au^{3+}$ 이온들만을 효과적으로 환원시킨다. 본 발명은 기합성된 금 나노입자를 연결시켜 {선 접합 (prejunction)} 실리카 내부에 다중 금 입자를 배열하는 방식을 사용하지 않고, 금 양이온과 실란을 전구체로 이용하여 바로 다중 금 나노닷 코어와 실리카 쉘로 이루어진 구형 나노입자를 합성하는 최초의 발명이다. 상호 나노크기의 간격을 유지하며 배열된 금 나노닷과 바깥쪽에 존재할 분자들간의 상호작용이 가능하기 때문에, 이 발명에서 개발된 Multi-Au@$SiO_2$ NPs 는 실리카의 표면에 특별한 그룹을 기능화 시킨 후에 매우 다양한 응용에서 잠재적 용도를 가질 수 있을 것으로 기대된다 (Kleinman, S. L.; Sharma, B.; Blaber M. G.; Henry, A.-I.; Valley N.; Freeman R. G.; Natan M. J.; Schatz, G. C.; Duyne, R. P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *135*, 301-308, Litz, J. P.; Camden, J. P.; Masiello, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*,1695-1700, Stranahan, S. M.; Willets, K. A. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3777-3784).

[0050] 결론적으로, 본 발명자들은 나노미터보다 작은 입자간 간격을 유지하는 금 나노닷을 내포하는 실리카로 구성된 조합체 구조를 성공적으로 제조할 수 있었다. 코어가 다중 금 나노닷으로 구성되고 이것이 실리카 외각으로 둘

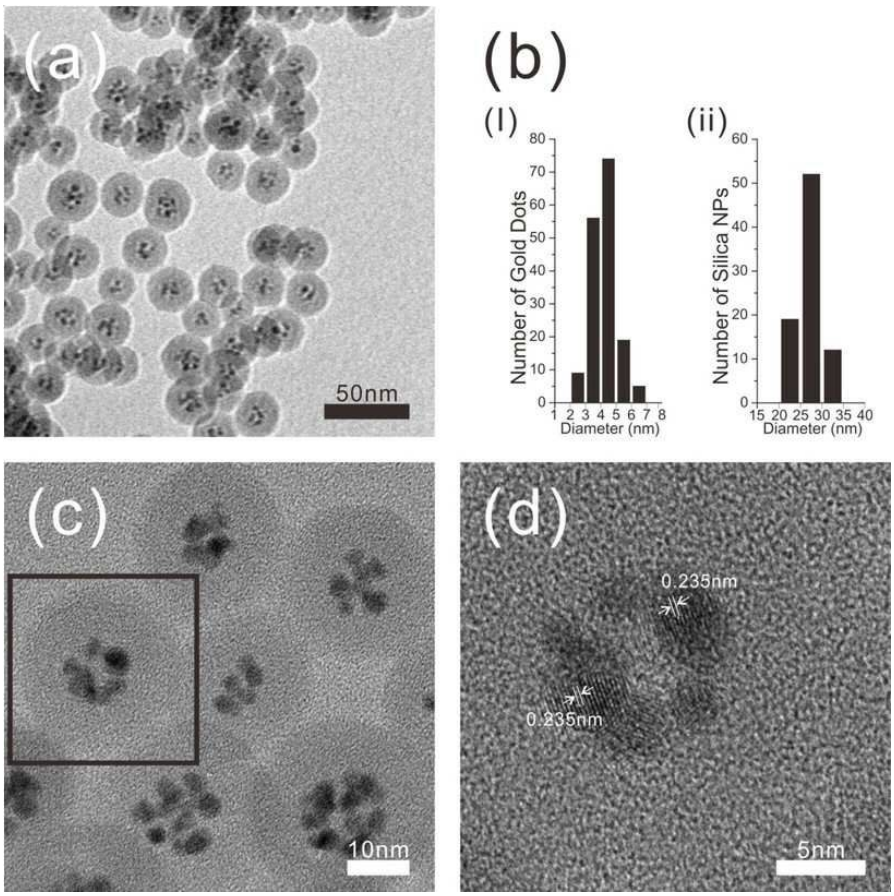
러싸인 고도로 구형인 나노입자 (Multi-Au@$SiO_2$ NPs)가 역마이크로에멀젼에 기반한 방법을 통해 합성되었다. 성장공정 동안 입경 약 5 nm의 다중 금 나노닷이 실리카 매트릭스 내에 포집되었다. 좀더 중요한 것은 Multi-Au@$SiO_2$ NPs와 내포된 금 나노닷의 갯수는 계면활성제에 대한 물의 양과 사용되는 $Au^{3+}$ 전구체 ($HAuCl_4$)의 양을 달리 함으로써 성공적으로 제어할 수 있었다는 점이다.

## 도면

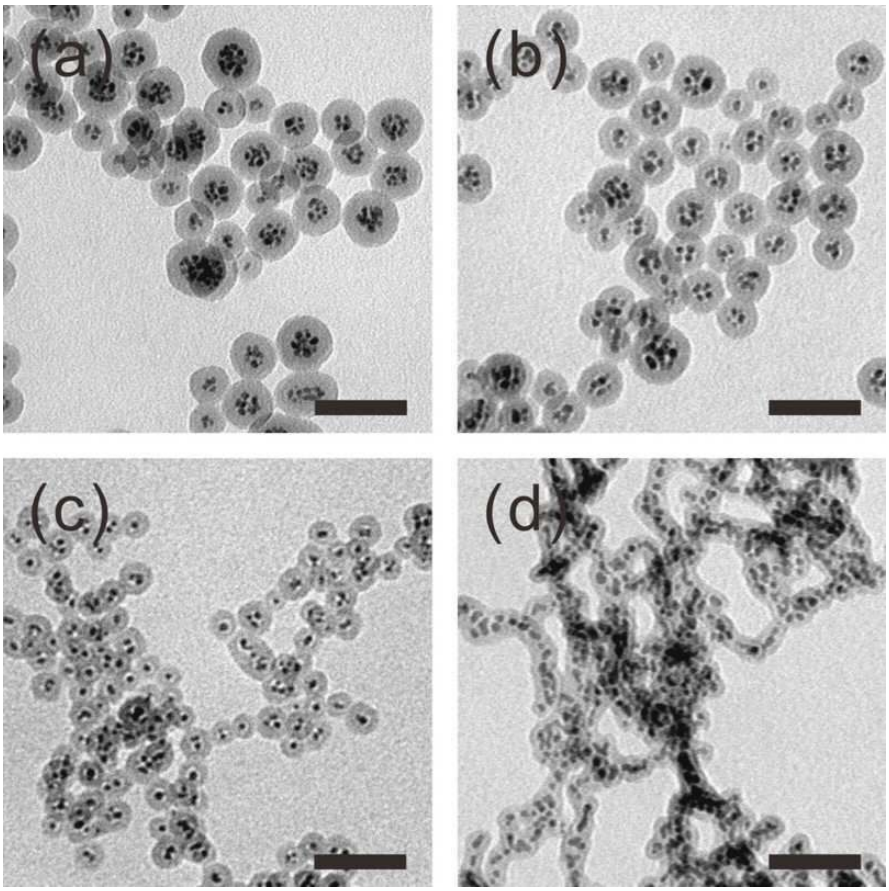
### 도면1



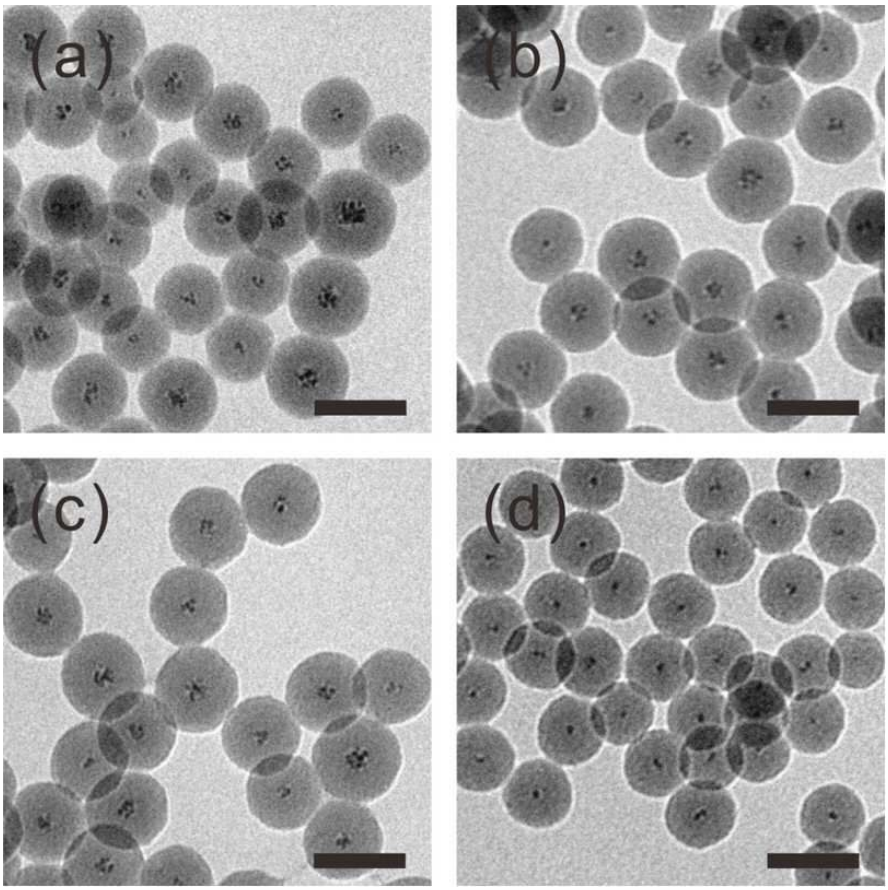

### 도면2



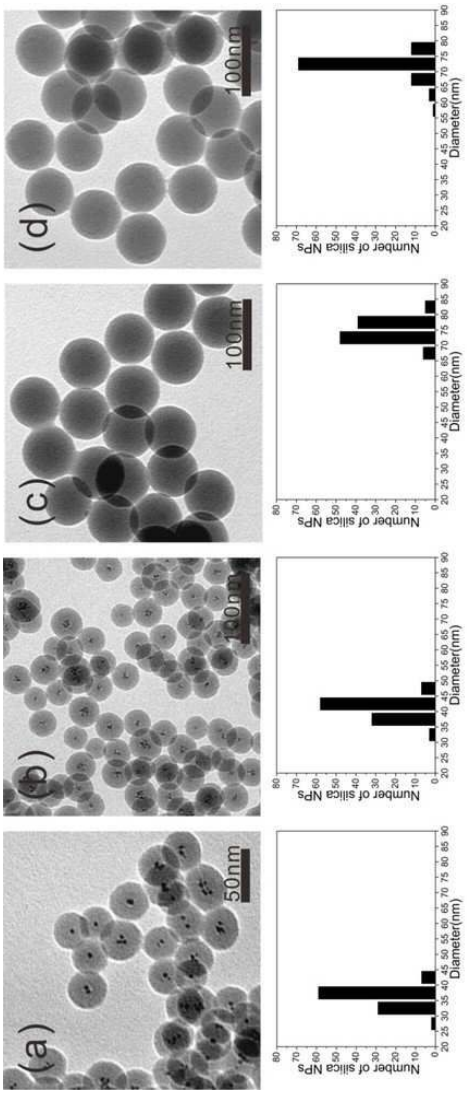
도면3



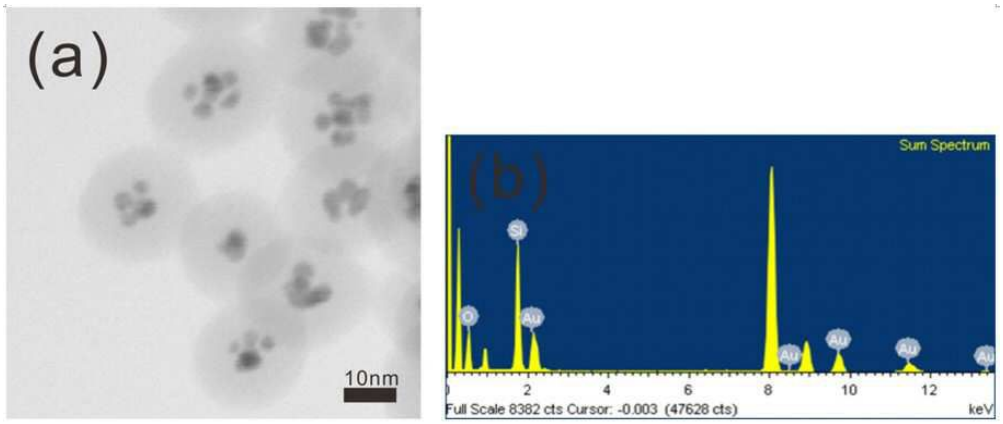
도면4



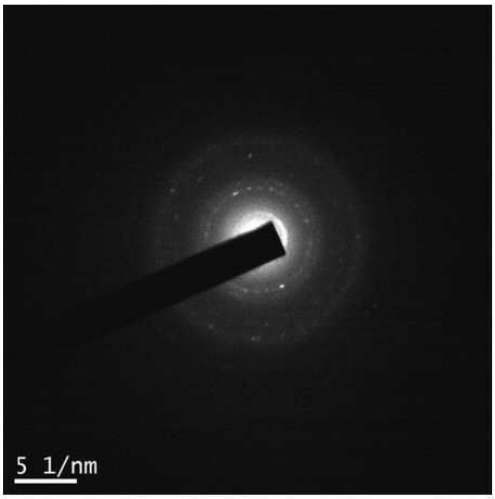
도면5


(d)
100nm
Number of silica NPs
Diameter(nm)
(c)
100nm
Number of silica NPs
Diameter(nm)
(b)
100nm
Number of silica NPs
Diameter(nm)
(a)
50nm
Number of silica NPs
Diameter(nm)

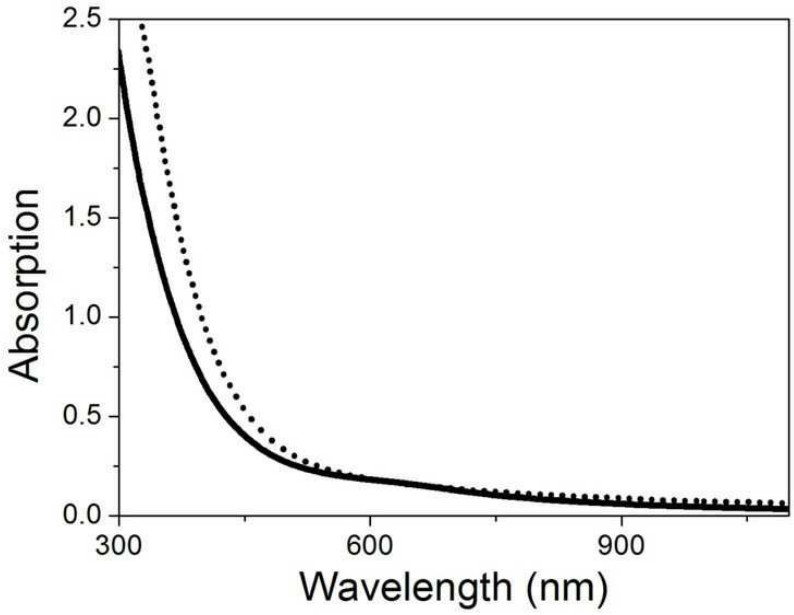
도면6


(a)
10nm
(b)
Sum Spectrum
Si
O
Au
Au
Au
Au
2
4
6
8
10
12
Full Scale 8382 cts Cursor: -0.003 (47628 cts)
keV

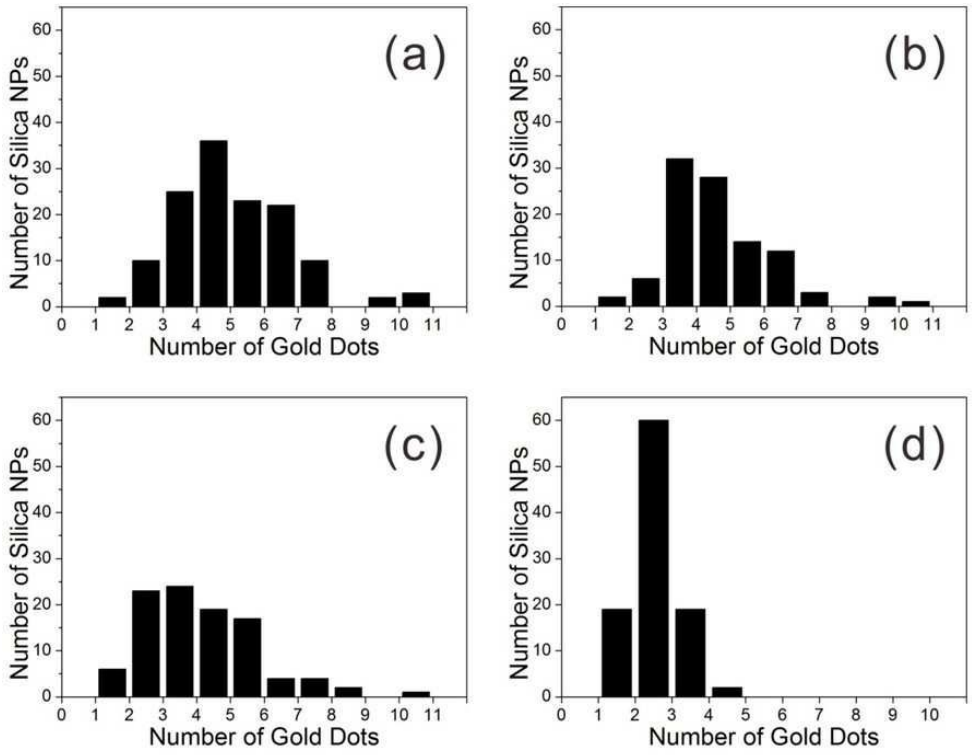
도면7



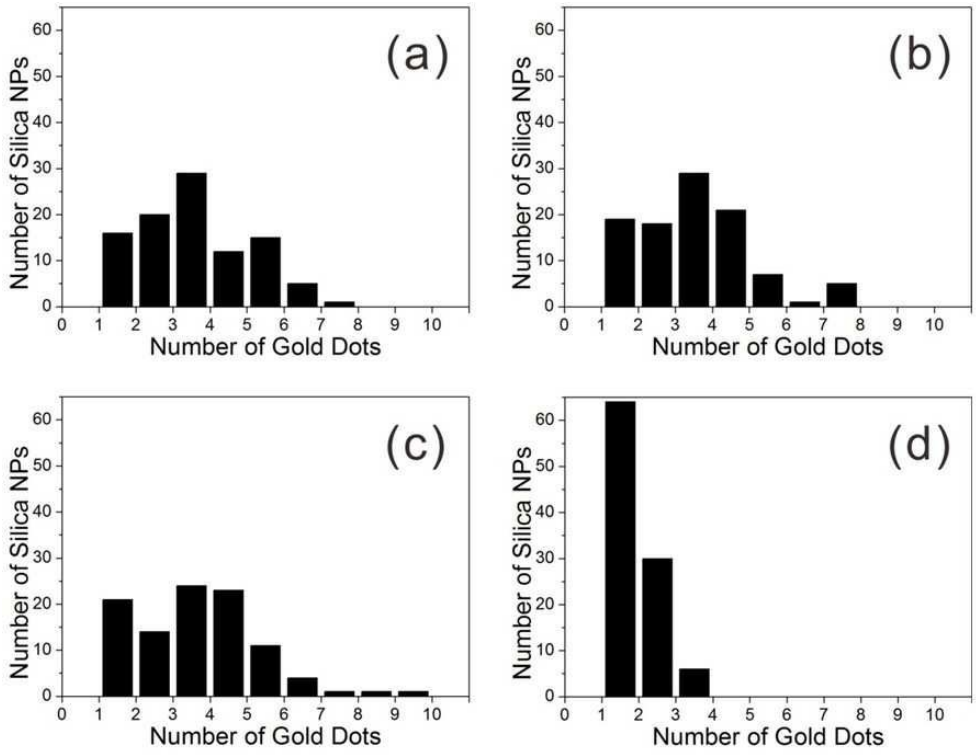

도면8



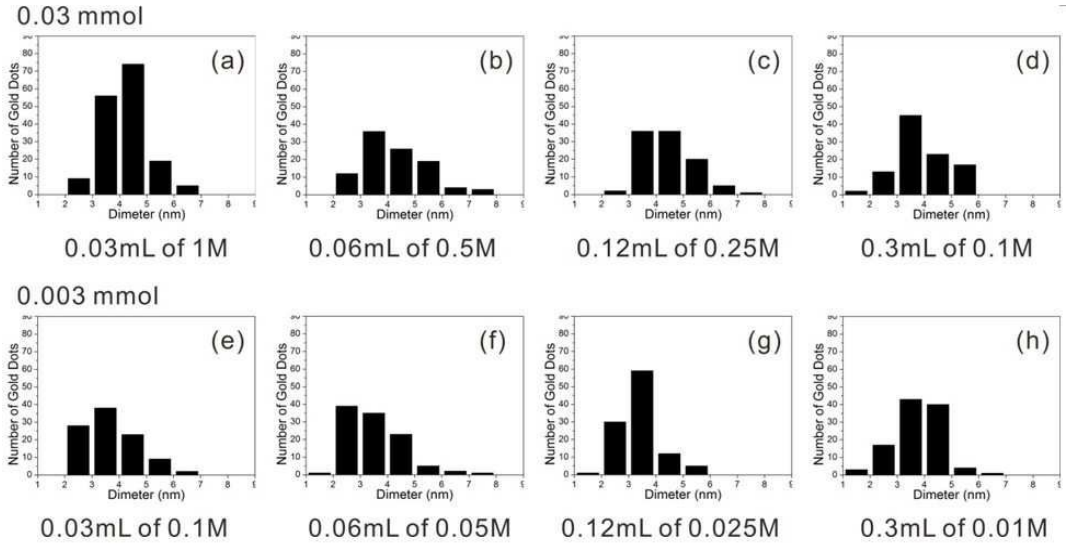
도면9


(a)
(b)
(c)
(d)
Number of Silica NPs
Number of Gold Dots

도면10


(a)
(b)
(c)
(d)
Number of Silica NPs
Number of Gold Dots

도면11


0.03 mmol
(a)
(b)
(c)
(d)
Number of Gold Dots
Dimeter (nm)
0.03mL of 1M
0.06mL of 0.5M
0.12mL of 0.25M
0.3mL of 0.1M
0.003 mmol
(e)
(f)
(g)
(h)
0.03mL of 0.1M
0.06mL of 0.05M
0.12mL of 0.025M
0.3mL of 0.01M