(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월07일
(11) 등록번호 10-2355767
(24) 등록일자 2022년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/00 (2022.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/16 (2022.01)
G01N 21/658 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0164491
(22) 출원일자 2020년11월30일
심사청구일자 2020년11월30일
(56) 선행기술조사문헌
H. Dizajghorbani-Aghdam et al., "SERS-Active Cu Nanoparticles on Carbon Nitride Support Fabricated Using Pulsed Laser Ablation", Nanomaterials, Vol.9, pp1223-1238 (2019).
Peihui Luo et al., "Synthesis of gold@carbon dots composite nanoparticles for surface enhanced Raman scattering", Phys. Chem. Chem. Phys., Vol.14, pp7360-7366 (2012).
KR1020080096842 A

(73) 특허권자
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
최명룡
경상남도 진주시 내동로348번길 10, 109동 206호 (가좌동,가좌그린빌주공아파트)
이승준
경상남도 창원시 의창구 대봉로 27, 304동 601호 (봉림동,엘에이치피닉스포레)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최규환

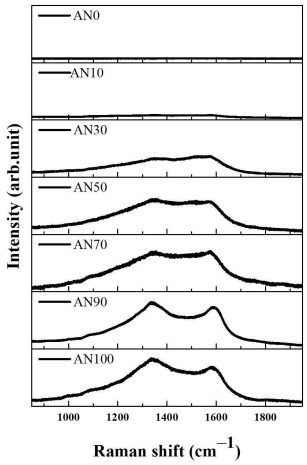
전체 청구항 수 : 총 3 항 심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 **펄스 레이저 조사를 이용하는 탄소가 도핑된 금 나노입자의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 아세토니트릴 용액에 금 플레이트를 침지시키고, 펄스 레이저를 인가하여 탄소가 코팅된 금 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 본 발명의 제조방법은 아세토니트릴 및 물의 비율을 조절함으로써, 금 나노입자에 코팅(도핑)되는 탄소의 두께를 조절할 수 있다는 것이 특징이다. 본 발명의 제조방법으로 제조된 탄소가 도핑된 금 나노입자를 표면증강 라만 산란 분석에서 센서로 활용할 수 있으며, 탄소가 코팅된 금 나노입자의 안정성이 우수하다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B22F 2301/255 (2013.01)
B22F 2302/40 (2013.01)
(72) 발명자
띠따기리 자야라만
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
이혜연
부산광역시 중구 법수길 72, 1동 606호 (보수동1가, 대림에이스타운)
베질다예바 탈신
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
유이슬
경상남도 양산시 물금읍 가촌로 155, 101동 806호 (양산가촌휴먼시아)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345311787
과제번호 2019R1A6C1010042
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국기초과학지원연구원
연구사업명 기초과학 연구역량 강화사업
연구과제명 핵심연구지원센터(Core-Facility) 조성 지원 과제
기 여 율 5/10
과제수행기관명 경상대학교 산학협력단
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711111221
과제번호 2019R1A2C1009871
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중견연구
연구과제명 적외선 분광학을 이용한 다양한 생분자의 이성질체 구조 확인 및 구조 변환 메커니즘 규명
기 여 율 5/10
과제수행기관명 경상대학교 산학협력단
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 10~30%(v/v)의 아세토니트릴 용액에 금 플레이트를 침지시키는 단계; 및

(2) 상기 아세토니트릴 용액에 침지한 금 플레이트에 펄스 레이저를 조사하는 단계;를 포함하며, 표면증강 라만 산란 분석의 센서용인 것을 특징으로 하는 탄소가 도핑된 금 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)의 펄스 레이저의 조사는 528~536nm의 파장에서 60~100mJ/펄스를 조사하되, 펄스 폭이 4~10ns이고, 8~12Hz 반복속도로 30~90초 동안 조사하는 것을 특징으로 하는 탄소가 도핑된 금 나노입자의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제2항의 방법에 의해 제조된 탄소가 도핑된 금 나노입자를 포함하는, 표면증강 라만산란(SERS)용 기재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 펄스 레이저 조사를 이용하는 탄소가 도핑된 금 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속 나노입자는 지난 수십 년 동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 주로 촉매, 광촉매, 전기 화학, 생화학 및 나노 의학 및 다양한 분야에서 도움이 될 수 있는 특성을 가지는 나노입자의 합성에 초점을 맞추어 진행되었다. 나노입자의 높은 표면적 비율, 향상된 촉매 성능 또는 감지 능력은 다양한 활용 범위를 제공하는 주요한 특징이다.

[0003] 나노입자를 제조(합성)하는 방법은 다양하며, 그 중 마이크로파 지원, 열수 및 용매 열처리 방법은 형태학적으로 다양하고 많은 양의 나노입자를 합성할 수 있게 하고, 펄스 레이저 어블레이션은 순수한 나노입자와 양자점의 제조에 적용될 수 있으며, 이외에도 다양한 화학적 경로를 통한 나노입자를 제조할 수 있다. 예를 들어, 환원제를 이용하는 금속염 감소 방법이 있으며, 이와 같은 방법은 짧은 시간 내에 작은 크기의 분포를 가진 나노입자를 얻을 수 있다.

[0004] 그러나 종래의 나노입자 제조(합성) 방법들은 극도로 높은 작동 온도 및 압력, 비산업성, 단가의 문제와 같은 중요한 단점을 가지고 있을 뿐만 아니라, 유해 화학 물질을 사용해야 하므로, 환경에 해로운 영향을 미치는 것이다. 따라서 친환경 소재 합성 방법에 대한 관심이 급증하고 있다. 일례로, 식물 추출물이나 유기 고분자에 의한 해당 염의 감소를 통한 금속 나노입자의 합성방법이 있다. 이러한 천연 제품은 환원제, 캡핑제 및 안정제 역할을 할 수 있어 친환경 고분자로 환원된 금속 나노입자는 체세포와의 호환성으로 인해 생물학적 연구에서 폭넓게 응용되고 있다. 유해하고 위험한 화학 환원제와 달리 유기 물질의 사용은 물과 토양 오염으로 이어지지 않는다.

[0005] 한편, 라만 산란(Raman scattering)은 입사되는 빛의 에너지가 변하는 비탄성 산란으로 빛을 특정 분자에 가하

면 분자 고유의 진동 전이에 의해 조사된 빛과는 파장이 약간 다른 빛이 발생하는 현상을 일컫는다. 라만 산란을 이용한 라만 분광법을 이용하면 분자의 유도 편극률 변화가 있는 비극성 분자의 경우에도 신호를 얻을 수 있고, 실제 거의 모든 유기 분자들은 고유의 라만 시프트(Raman shift)를 가지고 있다. 표면증강 라만 산란은 전자기파에 의해 여기되는 표면 플라즈몬(surface plasmon) 공명 현상에 기인하며 전자기적 공명현상에 의해 신호의 세기가 크게 증폭된다. 이러한 표면증강 라만 산란을 유도하기 위한 다양한 구조에 대하여 연구되어 왔으며, 최근 금속 나노입자 또는 금속 나노와이어를 활용한 표면증강 라만산란용 기판에 관련된 기술들이 활발히 개발되고 있다. 일례로, 한국공개특허 제2016-0072710호에 표면 증강 라만 산란 활성을 가지는 나노 구조의 금 스피어 및 이의 제조방법이 개시되어 있고, 한국등록특허 제0729154호에 금속 도핑된 쉘 형상 탄소입자 및 이의 제조 방법이 개시되어 있으나, 본 발명의 펄스 레이저 조사를 이용하는 탄소가 도핑된 금 나노입자의 제조방법은 개시된 바 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 요구에 의해 도출된 것으로서, 본 발명은 펄스 레이저 조사를 이용하는 탄소가 도핑된 금 나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 표면증강 라만 산란 분석에서 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 탄소가 도핑된 금 나노입자를 센서로 사용하는 경우, 감도가 증가한다는 것을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 아세토니트릴 용액에 금 플레이트를 침지시키는 단계; 및

[0008] (2) 상기 아세토니트릴 용액에 침지한 금 플레이트에 펄스 레이저를 조사하는 단계;를 포함하는 탄소가 도핑된 금 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 탄소가 도핑된 금 나노입자를 포함하는, 표면증강 라만산란(SERS)용 기재를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명은 아세토니트릴 용액에 금 플레이트를 침지시키고 레이저 펄스를 인가하여 탄소가 코팅된 금 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 본 발명의 제조방법으로 제조된 탄소가 도핑된 금 나노입자를 표면 라만 산란 분석에서 센서로 활용할 수 있다. 본 발명의 제조방법은 아세토니트릴 및 물의 비율을 조절함으로써, 금 나노입자에 코팅(도핑)되는 탄소의 두께를 조절할 수 있는 방법으로, 탄소가 코팅된 금 나노입자는 안정성이 우수하며, 신호를 증폭시키는 센서로서의 효과가 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 다양한 농도의 아세토니트릴 용액에 침지된 금 플레이트에 레이저펄스를 인가하여 합성된 금 나노입자에 대한 라만 분석결과로, AN0는 아세토니트릴이 포함되지 않은 물 속에 금 플레이트를 침지하여 펄스 레이저를 조사한 것이고, AN10은 10%의 아세토니트릴 용액, AN30은 30%의 아세토니트릴 용액, AN50은 50%의 아세토니트릴 용액, AN70은 70%의 아세토니트릴 용액, AN90은 90%의 아세토니트릴 용액, AN100은 100%의 아세토니트릴 용액에 금 플레이트를 침지하여 펄스 레이저를 조사한 것이다.

도 2는 다양한 농도의 아세토니트릴 용액에 침지된 금 플레이트에 레이저펄스를 인가하여 합성된 금 나노입자를 센서로 사용한 4-NBT(nitrobenzenthiol)의 표면증강 라만 산란 분석 결과이다.

도 3은 다양한 농도의 아세토니트릴 용액에 침지된 금 플레이트에 레이저펄스를 인가하여 합성된 금 나노입자를 센서로 사용한 4-ABT(aminobenzenthiol)의 표면증강 라만 산란 분석 결과이다.

도 4는 실시예 1에서 제조한 다양한 농도의 아세토니트릴 용액에서 제조한 탄소가 도핑된 금 나노입자에 대한 투과전자현미경 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0013] (1) 아세토니트릴 용액에 금 플레이트를 침지시키는 단계; 및 (2) 상기 아세토니트릴 용액에 침지한 금 플레이트에 펄스 레이저를 조사하는 단계;를 포함하는 탄소가 도핑된 금 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

[0014] 상기 단계 (2)의 펄스 레이저의 조사는 528~536nm의 파장에서 60~100mJ/펄스를 조사하되, 펄스 폭이 4~10ns이고, 8~12Hz 반복속도로 30~90초 동안 조사하는 것이 바람직하지만 이에 한정하지 않는다.

[0015] 상기 아세토니트릴 용액의 농도가 증가할수록, 금 나노입자의 표면에 도핑되는 탄소의 두께가 증가하고, 탄소의 직경이 작아지는 특징이 있다.

[0016] 상기 탄소가 도핑된 금 나노입자가 표면증강 라만 산란 분석에서 센서로서 사용될 경우, 10~30%(v/v)의 아세토니트릴 용액에서 탄소가 도핑된 금 나노입자를 제조하는 것이 바람직하지만 이에 한정하지 않는다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 탄소가 도핑된 금 나노입자를 포함하는, 표면증강 라만산란(SERS)용 기재를 제공한다.

[0018] 이하, 실시예를 이용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들에 의해 제한되지 않는다는 것은 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 자명한 것이다.

[0019] **실시예 1. 탄소가 도핑된 금 나노입자의 제조**

[0020] 0~100%의 다양한 농도로 제조한 아세토니트릴 용액에, 각각 금 플레이트를 침지하고 고정하였다. 상기 아세토니트릴 용액에 침지한 금 플레이트에 펄스 레이저 조사하여 탄소가 도핑된 금 나노입자를 제조하였다. 상기 펄스 레이저 조사는 파장: 532nm, 파워: 80mJ/펄스, 펄스 폭: 7ns, 반복속도는 10Hz의 조건으로 60초 동안 실시하였다.

[0021] **실시예 2. 표면증강 라만 산란(SERS) 분석**

[0022] **(1) 실시예 1에서 제조한 조건 별 탄소가 도핑된 금 나노입자의 표면증강 라만 산란 분석**

[0023] 타겟물질 없이, 실시예 1에서 제조한 조건 별 탄소가 도핑된 금 나노입자만으로 표면증강 라만 산란 분석을 실시하였다.

[0024] 그 결과, 도 1에 개시한 바와 같이, 아세토니트릴의 함량이 증가할수록, D 밴드($1340cm^{-1}$) 및 G 밴드($1585cm^{-1}$)가 강하게 나타난 것을 확인하였다. 비교예로서, 아세토니트릴이 포함되지 않은 AN0는 물에 금 플레이트를 침지한 후 펄스 레이저를 조사한 것으로, 라만 분석에서의 신호가 감지되지 않았고, 아세토니트릴(AN) 비율이 증가할수록 금 나노입자에 도핑된 그라파이틱 카본(탄소) 쉘이 두꺼워져 D 밴드($1340cm^{-1}$) 및 G 밴드($1585cm^{-1}$)가 강하게 나타난 것으로 판단하였다.

[0025] **(2) 조건별 탄소가 도핑된 금 나노입자를 센서로 사용한 4-NBT(nitrobenzenthiol)의 표면증강 라만 산란 분석**

[0026] 농도별 아세토니트릴 용액에서 제조된 탄소가 도핑된 금 나노입자를 센서로 각각 사용하여 4-NBT(nitrobenzenthiol)의 표면증강 라만 산란 분석을 실시하였다.

[0027] 그 결과, 도 2에 개시한 바와 같이, 4-NBT의 라만 중심 피크($1333cm^{-1}$)을 기준으로 30%의 아세토니트릴 용액에서 제조한 탄소가 도핑된 금 나노입자의 SERS 강도가 우수하다는 것을 확인하였으며, 순수한 물 용액(AN0)에서 제조한 금 나노입자에 대비할 경우, 약 6배 증가한 것으로 확인되었다.

[0028] **(3) 조건별 탄소가 도핑된 금 나노입자를 센서로 사용한 4-ABT(aminobenzenthiol)의 표면증강 라만 산란 분석**

[0029] 농도별 아세토니트릴 용액에서 제조된 탄소가 도핑된 금 나노입자를 센서로 각각 사용하여 **4-ABT(aminobenzenthiol)**의 표면증강 라만 산란 분석을 실시하였다.

[0030] 그 결과, 도 3에 개시한 바와 같이, 4-ABT의 라만 중심 피크($1078cm^{-1}$)을 기준으로 30%의 아세토니트릴 용액에서 제조한 탄소가 도핑된 금 나노입자의 SERS 강도가 우수하다는 것을 확인하였으며, 순수한 물 용액(AN0)에서 제조한 금 나노입자에 대비할 경우, 약 3배 증가한 것으로 확인되었다.

[0031] **실시예 3. 투과전자현미경(transmission electon microscope; TEM) 분석**

[0032] 실시예 1에서 제조한 다양한 농도의 아세토니트릴 용액에서 제조한 탄소가 도핑된 금 나노입자에 대한 투과전자

현미경 분석을 실시하였다.

[0033] 그 결과 하기 표 1 및 도 4에 개시한 바와 같이, 아세토니트릴의 농도(%)가 증가할수록, 금 나노입자의 평균직경은 감소하는 것으로 나타났으며, 표면증강 라만 산란 분석에 적합한 평균 직경은 30%의 아세토니트릴 용액에서 획득한 7.42±0.30nm인 것으로 확인되었다.

[0034]

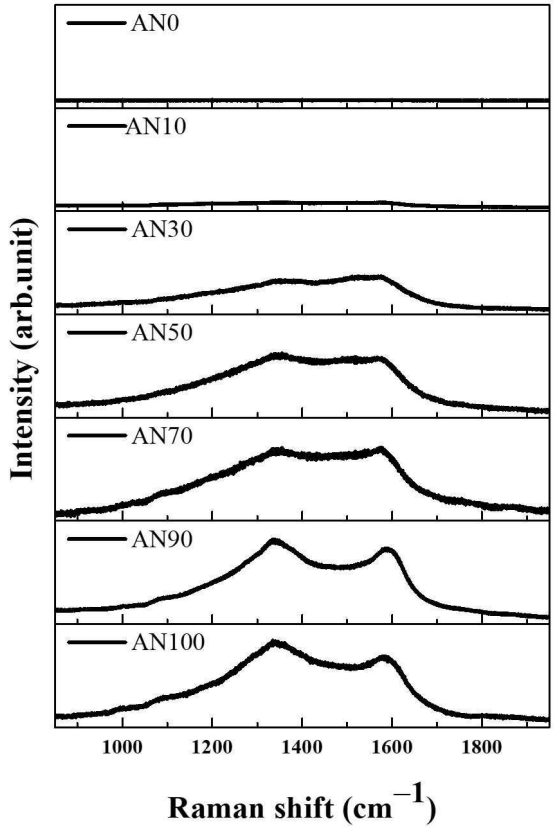
표 1

[0035] 본 발명의 제조방법으로 제조한 탄소가 도핑된 금 나노입자의 평균 직경

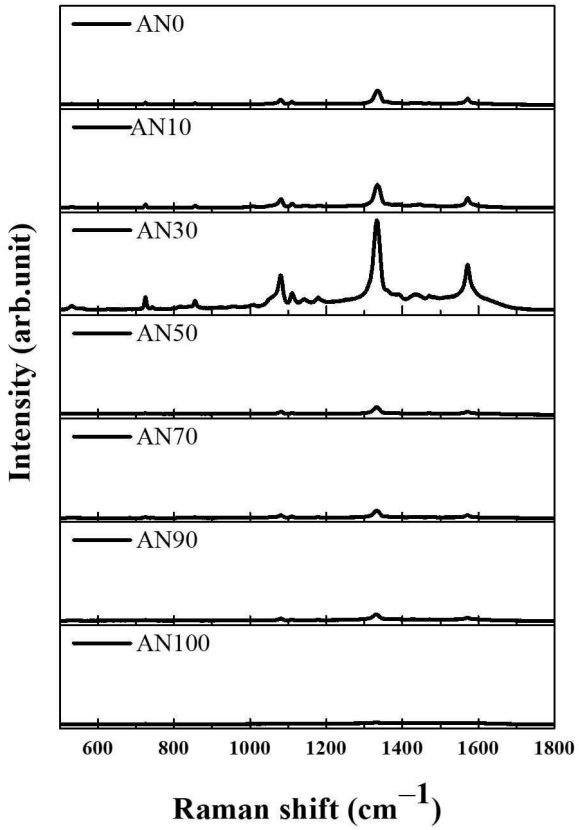
	AN0 (비교예)	AN10	AN30	AN50	AN70	AN90	AN100
평균 직경 (nm)	10.3±0.23	8.89±0.28	7.42±0.30	5.97±0.08	5.54±0.15	3.76±0.07	3.27±0.19

도면

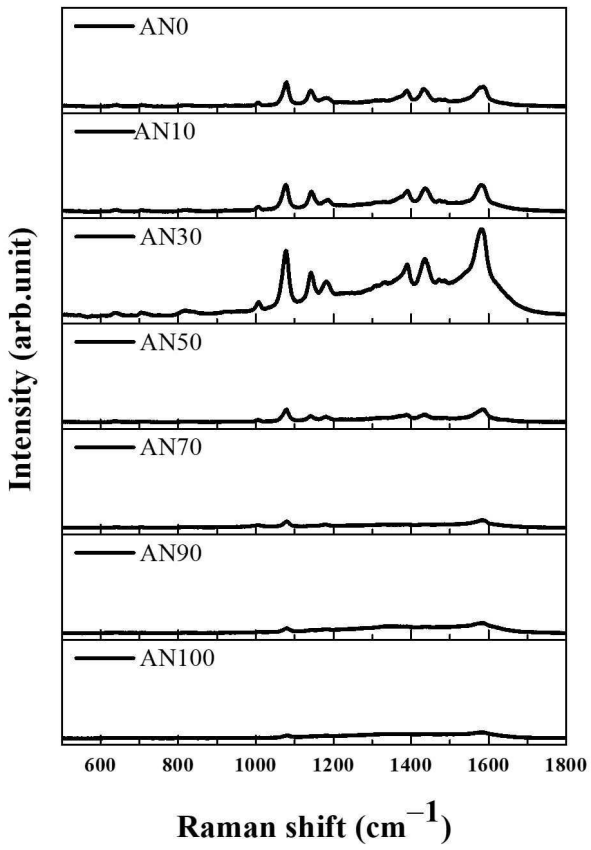
도면1



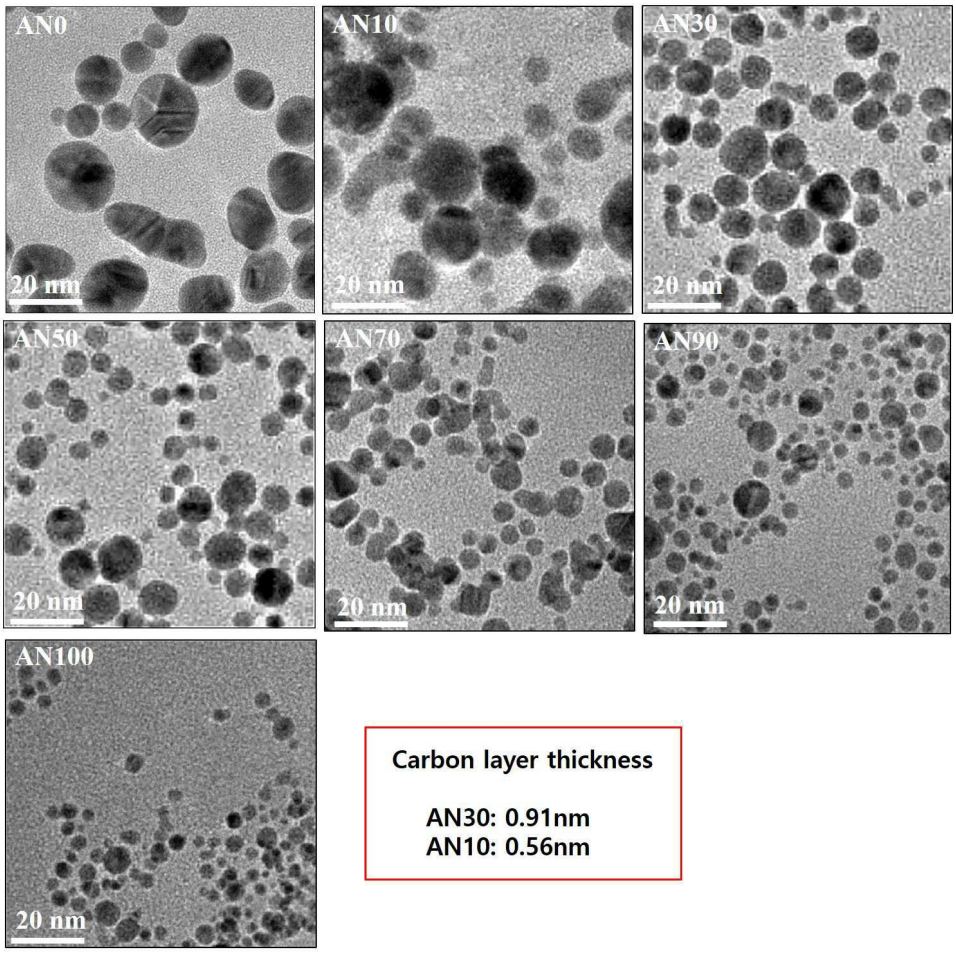
도면2


AN0
AN10
AN30
AN50
AN70
AN90
AN100
Intensity (arb.unit)
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
Raman shift (cm^{-1})

도면3


AN0
AN10
AN30
AN50
AN70
AN90
AN100
Intensity (arb.unit)
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
Raman shift (cm^{-1})

도면4


AN0
20 nm
AN10
20 nm
AN30
20 nm
AN50
20 nm
AN70
20 nm
AN90
20 nm
AN100
20 nm
Carbon layer thickness
AN30: 0.91nm
AN10: 0.56nm