



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월13일
(11) 등록번호 10-1928842
(24) 등록일자 2018년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 9/14 (2013.01)
B22F 2301/255 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0073592
(22) 출원일자 2018년06월26일
심사청구일자 2018년06월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130097032 A*
KR1020140072234 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 307, 203동 604호(역삼동, 역삼 I'PARK)
허영정
충청북도 단양군 단양읍 상진18길 5, 가동 202호 (서주단양빌라)
이효인
인천광역시 남구 인하로 47, 50번지 104호(용현동)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 이상호

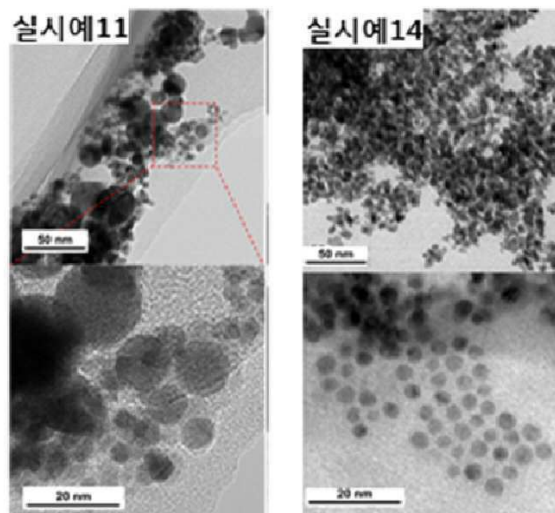
(54) 발명의 명칭 액중전기폭발법을 통한 균일한 입자크기를 갖는 금나노의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 액중전기폭발법을 통해 금나노입자를 제조하는 것에 관한 것으로서, 1) 직경과 공급길이 다른 금와이어를 준비하는 단계 2) 전기폭발법을 수행할 액체를 준비하는 단계 3) 상기 와이어에 전압을 공급하여 전기폭발법을 준비하는 단계 및 4) 상기 전기폭발법의 전기폭발 횟수를 10 내지 100회 수행하는 단계를 포함하는 금나노입자 제조 방법을 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 인체에 무해하고, 수득률이 높으면서도 균일한 입자크기를 보이는 금나노입자를 제공하여, 질병 및 미생물 분석 등 이전에 적용되지 못했던 바이오 분야에 활용 가능한 금나노입자 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016H1D5A1909732

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역신산업선도인력양성사업

연구과제명 차폐효율 50dB 이상 자동차/항공기용 흡음 및 전자파차폐소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

금나노 제조방법에 있어서,

- 1) 직경과 공급길이가 다른 금와이어를 준비하는 단계;
- 2) 전기폭발법을 수행할 액체를 준비하는 단계;
- 3) 상기 금와이어에 전압을 공급하여 전기폭발법을 수행하는 단계; 및
- 4) 상기 전기폭발법의 전기폭발 횟수를 20회 수행하는 단계를 포함하고,

상기 직경은 0.1 mm이고,

상기 공급길이는 20 mm이고,

상기 액체는 증류수와 에틸렌글리콜 혼합액이고,

상기 증류수와 에틸렌글리콜 혼합액의 혼합비는 1:1 부피비이고,

상기 전압은 1.5kV이고,

상기 금나노는 평균입자 크기가 10nm 이하인 것을 특징으로 하는 금나노의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다양한 분야에 사용될 수 있는 균일한 금나노 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 액중전기폭발법을 활용함으로써 인체에 무해하고 수득률이 높으며, 평균 입자크기가 조절 가능한 새로운 금나노의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 현재 산업분야에서 금와이어는 반도체분야에서 실리콘 칩과 리드프레임을 전기적으로 연결시켜 주는 역할로, 바이오분야에서는 금의 표면 플라즈몬특성을 활용하여 질병 및 미생물의 분석에 활용되고 있다.

[0004] 금이 다양한 형태의 나노입자로 제조/가공되면서 금의 활용범위는 더욱 다양해지고 기존에 적용되었던 분야의 활용도는 더욱 많아졌다. 금나노는 조영제 및 치료용으로 사용하고자 하는 다른 금속 또는 금속 산화물에 비해 우수한 생체적합성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 또한 표적효율, 표면가공성 측면에서도 우수한 특성을 가져

바이오 분야에서 활발히 이용되고 있다.

[0005] 한편 금 나노의 다양한 산업분야에서의 적용을 위해 입자크기의 균일성을 확보함과 더불어 저가 합성이 필요한 실정이다. 현재 개발된 방법으로는 금 전구체로써 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 등을 사용하여 액상에서 환원반응을 거쳐 제조하는 방법이 있는데, 이는 입자크기가 균일하지 않고 유기용매 사용이 필수이므로 바이오 분야에서의 활용이 불가능하다고 알려져 있다. 다른 방법으로는 Polydimethylsiloxane(PDMS)을 사용한 증착법이 있는데, 이 때 제조된 금나노의 경우 순도가 높아 화장품 분야에 사용되고 있으나, 이와 같이 제조된 금나노의 경우 미량의 PDMS가 남아있어, 체내에 흡수될 경우 유독물질로 작용할 수 있기 때문에 질병 및 미생물분석에 활용되기 어려운 실정이다. 전기폭발법은 금 와이어에 전류를 흘려 가열하면 와이어가 플라즈마 상태로 변하고 최종적으로 금 미립자를 형성하는 현상이다. 이는 다른 방법에 비해 유기 용매 및 유기화합물을 사용하지 않아 이를 통해 제조된 금나노는 바이오 분야에서 활용가능성이 높다. 전기폭발법 중에서도 액체상에서 실행되는 액중전기폭발법은 기체상에서의 기중전기폭발법에 비해 제조된 나노입자들을 회수하는 과정에서 서로 들러붙는 응집현상을 막을 수 있으며 입자의 크기별로 분리하여 회수하는 것이 가능하다. 이는 용액 중에서 이를 제조하기 때문에 입자가 산소와 만날 기회를 줄여 표면 산화가능성을 최소화하며, 그로 인해 고순도 금속 입자 합성이 가능하기 때문이다.

[0006] 따라서 이에 본 발명자는 균일한 금나노를 제조하기 위해서 액중전기폭발법을 적용하여 기존 제조기술을 통한 금나노보다 인체에 무해하고, 수득률이 높으며 균일한 입자크기를 보이는 금나노의 제조방법을 제공하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2016-0011791호 “액중 전기폭발법에 의한 금속 나노 분말을 포함하는 에폭시 복합재 제조방법.”

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은, 액중 전기폭발법을 통한 금나노 제조방법을 제공함으로써, 기존 제조방법인 액상법 또는 증착법 보다 금의 소실이 거의 없으며, 이에 따른 높은 수득률을 통해 제조원가를 낮출 수 있고, 인체유해성이 없는 금나노 제조방법을 제공하기 위함이다. 더불어 여러 조건의 액중 전기폭발법을 통해 제조하여 그 중에서도 작은 사이즈의 입자크기가 가장 균일한 금나노의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 새로운 금나노입자 제조방법을 제공한다.

[0012] 본발명의 금나노입자 제조방법에 있어서, 1) 직경과 공급길이가 다른 금와이어를 준비하는 단계 2) 전기폭발법을 수행할 액체를 준비하는 단계 3) 상기 와이어에 전압을 공급하여 전기폭발법을 준비하는 단계 및 4) 상기 전기폭발법의 전기폭발 횟수를 10 내지 100회 수행하는 단계를 포함하는 금나노입자 제조 방법을 포함한다.

[0013] 또한, 본 발명은 기존의 제조방법보다 더 작고 균일하면서도 금 소실이 거의 없고, 또한 인체유해성이 아주 낮은 금나노의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 전기폭발법을 통해서 균일한 입자크기를 갖는 새로운 금나노를 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0016] 또한 본 발명에 따른 금나노를 제조함에 있어 조건을 달리하였을 때 금나노의 입자크기를 조절할 수 있는 효과를 기대할 수 있으며 금나노 크기 및 균일성이 중요한 응용분야에 유용함을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 액중 전기폭발법 장치의 모식도이다.
- 도 2는 실시예 7 내지 실시예 14 제조방법으로 제조된 금나노입자의 크기에 따른 금나노콜로이드 용액의 색변화 이미지이다.
- 도 2는 실시예 8 및 11 제조방법으로 제조된 금나노 입자의 TEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0020] 본 발명의 일 형태에 따른 1) 직경과 공급길이가 다른 금와이어를 준비하는 단계, 2) 전기폭발법을 수행할 액체를 준비하는 단계, 3) 상기 금와이어에 전압을 공급하여 전기폭발법을 수행하는 단계, 4) 상기 전기폭발법의 전기폭발 횟수를 10 내지 100회 더 수행하는 단계를 포함하는 금나노의 제조 방법을 포함한다.
- [0021] 상기 1) 직경과 공급길이가 다른 금와이어를 준비하는 단계에서 금와이어의 직경은 0.1 내지 1.0 mm일 수 있다.
- [0022] 상기 1) 직경과 공급길이 다른 금와이어를 준비하는 단계에서 금와이어의 공급 길이는 10 내지 50 mm일 수 있다.
- [0023] 상기 2) 전기폭발법을 수행할 액체를 준비하는 단계에서 액체는 물, 에탄올, 에틸렌글리콜로 이루어진 군에서 1 이상 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 3) 금와이어에 전압을 공급하여 전기폭발법을 준비하는 단계의 상기 전압은 0.5 내지 1.5 kV일 수 있다.
- [0025] 특히 폭발횟수는 액체상의 금나노입자 분산이 잘 이루어져 농도에 영향을 준다. 10회 미만으로 수행시에는 액체상의 금나노입자 농도가 너무 낮아 산업상의 이용가치가 없고, 100회를 기준으로 더 이상 농도의 큰 변화가 없어 100회까지 하는 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 상기와 같은 제조방법은 용액을 담은 챔버안에서 제조가 진행되기 때문에 제조 후 원재료의 소실 없이 와이어로부터 생성된 거의 모든 나노입자의 수거가 가능하다. 따라서 부산물 발생으로 금소실이 일어나는 기존의 금나노입자 제조방법에 비해 수득률이 높다.
- [0027] 또한 금 전구체 용액에서 금나노입자가 형성되어 입자가 커지는 크기를 조절하는 액상법과는 달리, 본원 발명의 제조방법은 금와이어에 전기폭발을 통해 금을 작게 쪼개는 방식의 제조 방식이다. 이러한 방식은 금나노입자의 크기를 작게 그리고 더 작게 제조 가능한 것이다. 이를 통해 본원 발명의 제조방법으로 최저 10 nm이하의 금나노입자 크기도 제조가 가능하다.
- [0028] 그리고 본원 발명의 제조방법으로 제조된 금나노입자의 경우 입자 크기에 따라 색, 흡수율, 밴드갭 변화에 따라 반응성이 변화하게 된다. 따라서 균일한 입자크기는 일정한 반응성을 갖게 하는 매우 중요한 요소로 인식되고 있다.
- [0029] 따라서 본 발명은 상기와 같은 조건의 제조방법을 통하여 기존의 제조방법보다 더 작고 균일하면서도 금 소실이 거의 없고, 또한 인체유해성이 아주 낮은 금나노의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0031] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0033] **실시예 1.**
- [0034] 금나노입자 제조를 위해 액중 전기폭발법을 진행하였다. 직경은 0.1mm이며, 공급 길이는 50mm인 금와이어를 사용하였다. 용매를 에탄올로하며 공급전압은 0.5kV로하고 20회 폭발하여 수행하였다.
- [0036] **실시예 2.**
- [0037] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 용매를 증류수로 하여 수행하였다.
- [0039] **실시예 3.**
- [0040] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 용매를 에틸렌글리콜로 하여 수행하였다.

- [0042] 실시예 4.
- [0043] 상기 실시예 3와 동일하게 과정을 실시하되, 직경은 0.3mm인 금와이어, 용매는 에탄올로 하여 수행하였다.
- [0045] 실시예 5.
- [0046] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 직경 0.5mm인 금와이어를 사용하여 수행하였다.
- [0048] 실시예 6.
- [0049] 상기 실시예 5와 동일하게 과정을 실시하되, 직경은 0.1 mm, 공급 길이는 35 mm인 금와이어를 사용하여 수행하였다.
- [0051] 실시예 7.
- [0052] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 공급 길이는 50 mm인 금와이어, 공급전압을 1.0kV로 하여 수행하였다.
- [0054] 실시예 8.
- [0055] 상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 용매를 증류수로 하여 수행하였다.
- [0057] 실시예 9.
- [0058] 상기 실시예 8과 동일하게 과정을 실시하되, 용매를 에틸렌글리콜로 하여 수행하였다.
- [0060] 실시예 10.
- [0061] 상기 실시예 9과 동일하게 과정을 실시하되, 용매를 에틸렌글리콜과 증류수 혼합액을 사용하고, 상기 에틸렌글리콜과 증류수 혼합액의 혼합비는 부피비 1:1로 혼합하여 수행하였다.
- [0063] 실시예 11.
- [0064] 상기 실시예 10과 동일하게 과정을 실시하되, 용매는 에탄올을, 공급전압은 1.5kV로 하여 수행하였다.
- [0066] 실시예 12.
- [0067] 상기 실시예 11과 동일하게 과정을 실시하되, 용매를 증류수로 수행하였다.
- [0069] 실시예 13.
- [0070] 상기 실시예 12과 동일하게 과정을 실시하되, 공급 길이는 30 mm인 금와이어, 용매는 에틸렌글리콜로 하여 수행하였다.
- [0072] 실시예 14.
- [0073] 상기 실시예 13과 동일하게 과정을 실시하되, 공급 길이는 20 mm인 금와이어, 용매는 에틸렌글리콜과 증류수의 혼합액을 사용하고, 상기 에틸렌글리콜과 증류수의 혼합액의 혼합비는 부피비 1:1로 혼합하여 수행하였다.
- [0075] 하기 표 1에는 실시예 1 내지 실시예 14의 금나노 입자 제조조건을 정리하여 도시하였으며, 표 2에는 실시예 1 내지 실시예 14을 수행하여 제조된 금나노 입자의 평균 측정 크기를 도시하였다.

표 1

샘플명	금와이어의 직경 (mm)	금와이어의 공급길 이 (mm)	용매의 종류	공급전압 (kV)	폭발횟수 (회)
실시예 1	0.1	50	에탄올	0.5	20
실시예 2	0.1	50	증류수	0.5	20
실시예 3	0.1	50	에틸렌글리콜	0.5	20
실시예 4	0.3	50	에탄올	0.5	20
실시예 5	0.5	50	에탄올	0.5	20
실시예 6	0.1	35	에탄올	0.5	20
실시예 7	0.1	50	에탄올	1.0	20
실시예 8	0.1	50	증류수	1.0	20
실시예 9	0.1	50	에틸렌글리콜	1.0	20

실시예 10	0.1	50	에틸렌글리콜/ 증류수 혼합액	1.0	20
실시예 11	0.1	50	에탄올	1.5	20
실시예 12	0.1	50	증류수	1.5	20
실시예 13	0.1	30	에틸렌글리콜	1.5	20
실시예 14	0.1	20	에틸렌글리콜/ 증류수 혼합액	1.5	20

[0079]

표 2

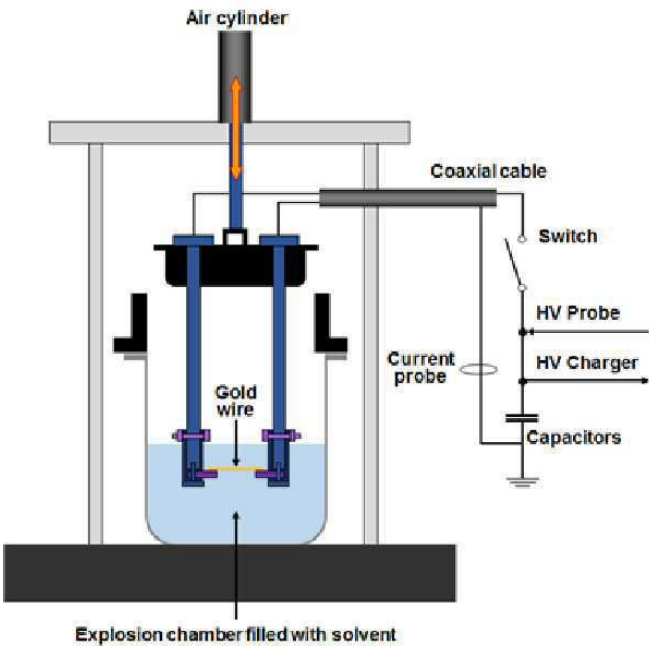
샘플명	평균입자크기(nm)
실시예 1	180.6
실시예 2	135.4
실시예 3	85.3
실시예 4	202.2
실시예 5	250.6
실시예 6	90.3
실시예 7	45.6
실시예 8	43.2
실시예 9	29.8
실시예 10	22.1
실시예 11	32.9
실시예 12	25.7
실시예 13	18.9
실시예 14	9.6

[0080]

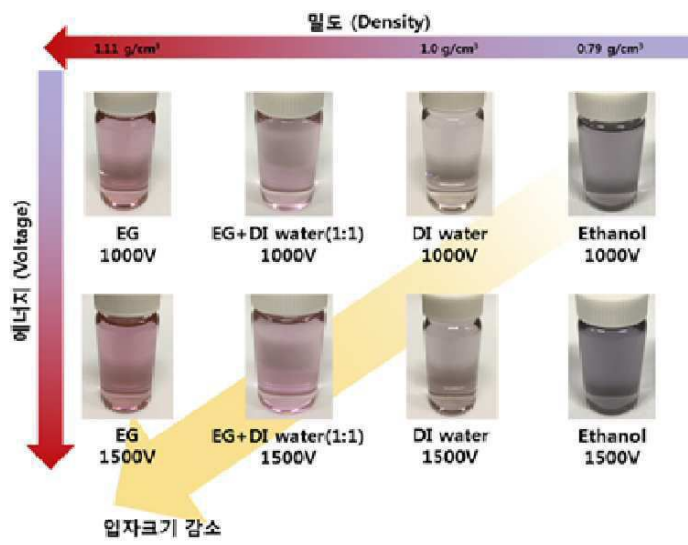
이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

