



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0090873
(43) 공개일자 2009년08월26일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0016404

(22) 출원일자 2008년02월22일

심사청구일자 2008년02월22일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

순천대학교 산학협력단

전라남도 순천시 매곡동 315

(72) 발명자

김영준

대전 서구 둔산동 1509 크로바아파트 113-1202

송재희

전남 순천시 용당동 현대아파트 103-202

(74) 대리인

현중철

전체 청구항 수 : 총 7 항

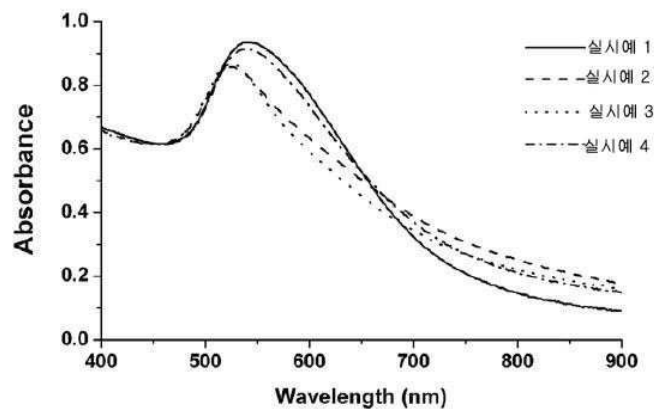
(54) 금 나노물질의 형상 제어방법

(57) 요약

금 나노물질의 형상 제어방법이 제공된다.

본 발명에 따른 금 나노물질의 형상 제어방법은 금염, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 및 수산화나트륨을 혼합한 수용액을 제조하는 단계; 및 1.5~15 Gy/s의 조사율을 갖는 양성자 빔으로 5 내지 100분 동안 상기 혼합 수용액을 조사하는 단계를 포함하며 상기 혼합 수용액 내의 세틸트리메틸암모늄 브로마이드의 농도는 임계 미셀 농도 이하인 것을 특징으로 하며, 양성자 빔의 조사율 및 조사시간을 조절하는 것에 의해 나노입자로부터 나노와이어까지 금 나노물질의 형상을 필요에 따라 조절할 수 있으며, 계면활성제의 사용량을 최소화함으로써 환경친화적이고 은 이온을 첨가할 필요가 없으므로 별도의 정제공정이 필요치 않아 공정효율이 높다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

금염, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 및 수산화나트륨을 혼합한 수용액을 제조하는 단계; 및

1.5~15 Gy/s의 조사율을 갖는 양성자 빔으로 5 내지 100분 동안 상기 혼합 수용액을 조사하는 단계를 포함하며 상기 혼합 수용액 내의 세틸트리메틸암모늄 브로마이드의 농도는 임계 미셀 농도 이하인 것을 특징으로 하는 금 나노물질의 형상 제어방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금염은 염화금산칼륨(KAuCl_4), 염화금산나트륨(NaAuCl_4), 염화금산(HAuCl_4), 브롬화금산나트륨(NaAuBr_4), 염화금(AuCl), 염화제이금(AuCl_3) 및 브롬화금(AuBr_3)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 금 나노물질의 형상 제어방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 금염은 염화금산이며, 상기 혼합 수용액 내의 상기 염화금산, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 및 수산화나트륨의 몰비는 1:3:15~1:5:25인 것을 특징으로 하는 금 나노물질의 형상 제어방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 혼합 수용액 내의 세틸트리메틸암모늄 브로마이드의 농도는 0.9~1mM인 것을 특징으로 하는 금 나노물질의 형상 제어방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 양성자 빔의 조사율을 2.77 Gy/s로 고정시키고 조사시간을 25~40분으로 하여 평균입경 3~45nm의 금 나노입자를 제조하는 것을 특징으로 하는 금 나노물질의 형상 제어방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 양성자 빔의 조사율을 2.77 Gy/s로 고정시키고 조사시간을 50~85분으로 하여 평균입경 10~25nm의 금 나노입자와 직경 10~20nm의 금 나노로드 및 금 나노와이어를 제조하는 것을 특징으로 하는 금 나노물질의 형상 제어방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 양성자 빔의 조사율을 2.77 Gy/s 미만으로 고정시키고 조사시간을 50~100분으로 하여 평균입경 15~25nm의 금 나노입자를 제조하는 것을 특징으로 하는 금 나노물질의 형상 제어방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1>

본 발명은 금 나노물질의 형상 제어방법에 관한 것으로서 더욱 상세하게는 반응 조건의 조절에 의해 금 나노물

질의 형상을 조절할 수 있는 금 나노물질의 형상 제어방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 금속이나 반도체의 나노입자(Nanoparticle)는 벌크(Bulk) 상태에 비해 향상된 전기적, 자기적, 광학적, 및 촉매적 특성으로 인해 광범위한 연구가 이루어지고 있다. 다양한 금속 나노입자 중에서 금(金) 나노입자에 대해서는 최근에 상당한 연구가 진행되고 있으며, 최근에는 금 나노입자를 촉매, 생체 전달자, 전자물질, 광학물질과 같은 다양한 응용분야에 활용하는 연구 및 실용화가 이루어지고 있다.
- <3> 종래 금 나노입자의 제조 방법으로는 다음과 같은 방법이 있다.
- <4> 전통적인 방법 중 투케비치-프렌스(Turkevitch-Frens) 합성법은 구연산을 이용하여 물속의 염화금산(HAuCl_4)을 환원시켜 금 나노입자를 제조하는 방법이다. 이러한 전통적인 방법에 이어, 알칸티올레이트(Alkanethiolate) 및 다양한 기능의 티올레이트 리간드(Thiolate Ligands)를 이용하여 금 나노입자를 안정화시키는 방법 및 브러스트-쉬프린(Brust-Schiffrin) 방법이라 불리는 2단계 합성 방법이 소개된 바 있다. 또한, 덴드리머(Dendrimer)의 존재하에 수소화붕산나트륨(NaBH_4)를 포함한 금염(Gold Salt) 용액 내에 존재하는 금 복합 이온을 환원시켜 금 나노입자를 생산하는 방법이 있다.
- <5> 또한, 물리적 방법으로는, 자외선(UV), 근적외선(Near-IR), 초음파, 또는 마이크로파, 양성자 빔 등을 이용하여 금 나노입자를 제조하는 방법이 알려져 있다.
- <6> 한편, 금 나노입자 이외에 금 나노로드 또는 금 나노와이어를 제조할 수 있는 다양한 방법이 연구되어 왔는데, 금 나노입자, 금 나노로드 및 금 나노와이어와 같은 금 나노물질은 그 나노물질의 크기뿐만 아니라 형상에 따라 물리화학적 성질이 크게 변화한다는 것이 알려져 있다. 즉, 용도에 따라 금 나노입자의 입경을 조절하든가, 금 나노로드(또는 금 나노와이어)의 길이를 조절할 필요성이 있었다.
- <7> 대한민국 등록특허 제795480호에는 온도에 따라 금 나노입자의 크기를 제어하는 기술이 개시되어 있으나, 금 나노입자의 형상을 제어할 수 없으며 사용되는 계면활성제의 농도가 전체 수용액 중 1~10 중량%로서 과도하기 때문에 최종적으로 상기 계면활성제를 제거하는 공정이 필수적이며 환경친화적이지 못하다는 단점이 있었다.
- <8> 또한, 전자 빔을 이용하여 금 나노물질의 형상을 제어할 수 있는 방법이 학계에 알려져 있으나, 계면활성제의 농도가 임계 미셀 농도(critical micellar concentration:CMC)를 초과하도록 첨가해야 하므로 이미 언급한 바와 같이 환경에 악영향을 미칠 수 있다는 문제가 있었다.
- <9> 또한 본 발명자의 선행연구에 따르면 양성자 빔을 사용하여 금 나노물질의 형상을 제어할 수도 있는데, 이 경우 일차원적으로 형성된 금 나노로드 또는 금 나노와이어의 제조를 위해서는 반드시 은 이온을 첨가해야 했으며, 이로 인해 제조원가가 상승하고 공정효율이 떨어지며 상기 은 이온을 제거하는 공정을 거쳐야 하므로 공정효율이 떨어진다는 단점이 있었다.

발명의 내용

해결 하고자 하는 과제

- <10> 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 반응조건을 조절함에 따라 나노입자로부터 나노와이어까지 금 나노물질의 형상을 필요에 따라 조절할 수 있으며, 계면활성제의 사용량을 최소화함으로써 환경친화적이고, 은 이온을 첨가할 필요가 없으므로 순도가 우수한 금 나노물질의 형상 제어방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <11> 본 발명은 상기 과제를 달성하기 위하여,
- <12> 금염, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(cetyltrimethylammonium bromide) 및 수산화나트륨을 혼합한 수용액을 제조하는 단계; 및
- <13> 1.5~15 Gy/s의 조사율을 갖는 양성자 빔으로 5 내지 100분 동안 상기 혼합 수용액을 조사하는 단계를 포함하며 상기 혼합 수용액 내의 세틸트리메틸암모늄 브로마이드의 농도는 임계 미셀 농도 이하인 것을 특징으로 하는 금 나노물질의 형상 제어방법을 제공한다.

- <14> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금염은 염화금산칼륨(KAuCl_4), 염화금산나트륨(NaAuCl_4), 염화금산(HAuCl_4), 브롬화금산나트륨(NaAuBr_4), 염화금(AuCl), 염화제이금(AuCl_3) 및 브롬화금(AuBr_3)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.
- <15> 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 금염은 염화금산이며, 상기 혼합 수용액 내의 상기 염화금산, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 및 수산화나트륨의 몰비는 1:3:15~1:5:25일 수 있다.
- <16> 또한, 상기 혼합 수용액 내의 세틸트리메틸암모늄 브로마이드의 농도는 0.9~1mM인 것이 바람직하다.
- <17> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 본 발명에 따른 금 나노물질의 형상 제어방법은 상기 양성자 빔의 조사율을 2.77 Gy/s로 고정시키고 조사시간을 25~40분으로 하여 입경 3~45nm의 금 나노입자를 제조하는 것일 수 있다.
- <18> 또한, 본 발명에 따른 금 나노물질의 형상 제어방법은 상기 양성자 빔의 조사율을 2.77 Gy/s로 고정시키고 조사시간을 50~85분으로 하여 입경 10~25nm의 금 나노입자와 직경 10~20nm의 금 나노로드 및 금 나노와이어를 제조하는 것일 수 있다.
- <19> 또한, 본 발명에 따른 금 나노물질의 형상 제어방법은 상기 양성자 빔의 조사율을 2.77 Gy/s 미만으로 고정시키고 조사시간을 50~100분으로 하여 입경 15~25nm의 금 나노입자를 제조하는 것일 수 있다.

효 과

- <20> 본 발명에 따르면 양성자 빔의 조사율 및 조사시간을 조절하는 것에 의해 나노입자로부터 나노와이어까지 금 나노물질의 형상을 필요에 따라 조절할 수 있으며, 계면활성제의 사용량을 최소화함으로써 환경친화적이고 은 이온을 첨가할 필요가 없으므로 별도의 정제공정이 필요하지 않아 공정효율이 높다. 특히, 양성자 빔의 조사율을 고정시키고 조사시간을 증감시킴으로써 금 나노물질의 형상을 조절하는 경우에는 실제 공정에 적용시 공정효율이 우수하다는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <21> 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <22> 금 나노물질의 물리/화학적인 특성은 벌크로 된 금이나 금 원소와는 차이가 나며, 이러한 차이는 금 나노물질의 크기뿐만 아니라 형상에 의존한다는 것이 알려져 있다. 따라서, 금 나노물질의 형상을 제어하는 기술은 이들의 전자 또는 광학분야의 응용가능성을 고려할 때에 매우 중요하다.
- <23> 본 발명에서는 상기 양성자 빔의 조사율 또는 조사시간을 변화시키는 것에 의하여 반응조건을 조절함으로써 금 나노입자는 물론 나노와이어까지 필요에 따라 금 나노물질의 형상을 조절할 수 있는 방법을 제공한다는 것을 특징으로 한다. 특히, 양성자 빔의 평균 조사율(average dose rate)을 소정의 값 이상으로 고정시키고 조사시간을 변화시키는 경우 금 나노물질의 형상을 금 나노입자, 금 나노로드는 물론 금 나노와이어로 선택적으로 변화시킬 수 있으며, 조사율을 변화시키지 않고 단순히 조사시간만을 변화시킴으로써 금 나노물질의 형상제어가 가능하므로 실제 공정에 적용시 공정효율을 향상시킬 수 있다는 장점을 가진다.
- <24> 본 발명에서는 임계 미셀 농도 이하의 세틸트리메틸암모늄 브로마이드의 존재 하에 소정 값 이상의 조사율을 갖는 양성자 빔을 조사하는 것에 의해 구형의 금 나노입자, 종횡비가 조절된 금 나노로드는 물론 금 나노와이어까지 제조가 가능한 금 나노물질의 형상 제어방법을 제공하는데, 상기 금 나노물질의 형상 제어방법은 금염, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 및 수산화나트륨을 혼합한 수용액을 제조하는 단계; 및 1.5~15 Gy/s의 조사율을 갖는 양성자 빔으로 5 내지 100분 동안 상기 혼합 수용액을 조사하는 단계를 포함하며 상기 혼합 수용액 내의 세틸트리메틸암모늄 브로마이드의 농도는 임계 미셀 농도 이하인 것을 특징으로 한다.
- <25> 상기에서 사용되는 금염은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 아니하며 예를 들어, 염화금산칼륨(KAuCl_4), 염화금산나트륨(NaAuCl_4), 염화금산(HAuCl_4), 브롬화금산나트륨(NaAuBr_4), 염화금(AuCl), 염화제이금(AuCl_3) 및 브롬화금(AuBr_3)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.
- <26> 상기 세틸트리메틸암모늄 브로마이드는 계면활성제로서 작용을 하며 301K 이하의 온도에서 임계 미셀 농도가 0.001 M 이상은 되어야 하는 것으로 알려져 있다. 이처럼 임계 미셀 농도를 초과해야만 미셀이 형성되며 이로 인해 나노입자가 형성되고 상기 나노입자가 안정화될 수 있기 때문이다. 따라서 종래의 전자 빔을 이용하는 방법

또는 양성자 빔을 이용하는 방법에서는 계면활성제를 임계 미셀 농도의 약 10배 이상으로 첨가하였으며 이에 따라, 생성된 나노물질에 상기 계면활성제가 불순물로 작용함은 물론, 환경에도 악영향을 미친다는 단점이 있었다. 그러나, 본 발명에 따르면 임계 미셀 농도 이하의 계면활성제를 사용함에도 금 나노물질을 생성시킬 수 있으며 따라서 환경친화적이라는 장점이 있다. 일반적으로 임계미셀 농도 이상에서 나노 물질을 합성하는 이유는 그들의 크기와 형상을 제어하기 위한 것인데 본 발명은 양성자 빔의 조사율과 조사시간을 적절히 제어하는 것에 의해 나노 물질의 크기와 형상을 조절할 수 있기 때문에 임계 미셀 농도 이하의 계면활성제를 사용하여도 금 나노물질을 형성할 수 있다. 한편, 본 발명에서 사용된 임계미셀 농도 이하의 계면 활성제는 생성된 금 나노 화합물을 안정화시키는 역할을 할 것으로 생각된다.

<27> 또한, 본 발명에서는 별도의 은 이온을 첨가하지 않더라도 금 나노물질의 일차원적인 성장이 가능하다는 것을 특징으로 하는데, 본 발명에서 사용된 특정한 조사율과 조사시간에서는 이미 생성된 나노입자들의 응집이 활성화되며 이때 응집은 나노로드의 옆면보다는 반응성이 보다 큰 끝면 쪽으로 될 가능성이 크고 결과적으로 나노 와이어로 성장했을 것으로 판단된다.

<28> 한편, 본 발명에서는 1.5~15 Gy/s의 조사율을 갖는 양성자 빔으로 5 내지 100분 동안 상기 혼합 수용액을 조사 하는 단계를 포함하는데, 조사율이 1.5 Gy/s 미만인 때에는 금 이온을 환원시키기에 충분한 에너지를 공급하지 못하고, 15 Gy/s를 초과하는 때에는 조사되는 에너지가 과도하여 입자가 크고 불규칙한 형태의 금 나노입자만이 얻어지며 금 나노물질의 형상을 제어할 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 후술하는 바와 같이 소정의 조사율 이상에서만 금 나노물질의 일차원적인 성장이 가능하여 나노로드 또는 나노와이어를 형성시킬 수 있다.

<29> 상기에서 조사시간은 양성자 빔의 총 조사량을 결정짓는 변수이며, 일차원적인 성장이 가능한 조사율 하에서 상기 조사율을 고정시키는 경우에는 조사시간에 따라 금 나노물질의 형상이 변화한다. 만일, 조사율과 조사시간을 변화시키되, 총 조사량을 일정하게 하는 경우에는 금 나노물질의 형상은 서로 비슷하게 된다.

<30> 이미 언급한 바와 같이, 본 발명에서 사용되는 금염은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 아니하며 상기 금염으로서 염화금산을 사용하는 경우에, 상기 혼합 수용액 내의 상기 염화금산, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 및 수산화나트륨의 몰비는 1:3:15~1:5:25일 수 있다. 상기 몰비는 양성자 빔의 조사에 의해 금 나노물질의 형상을 제어하기에 최적의 범위이다. 또한, 상기 혼합 수용액 내의 세틸트리메틸암모늄 브로마이드의 농도는 0.9~1mM인 것이 바람직하는데, 0.9mM 미만인 때에는 금 나노입자가 형성되기 어렵고 1mM을 초과하는 때에는 임계 미셀 농도가 초과되는 문제가 있다.

<31> 본 발명에 따른 금 나노물질의 형상 제어방법은 상기 양성자 빔의 조사율을 2.77 Gy/s로 고정시키고 조사시간을 25~40분으로 하여 입경 3~45nm의 금 나노입자를 제조하는 것일 수 있고, 상기와 동일한 양성자 빔의 조사율 하에서 조사시간을 50~85분으로 하여 입경 10~25nm의 금 나노입자와 직경 10~20nm의 금 나노로드 및 금 나노 와이어를 제조하는 것일 수 있다. 즉, 양성자 빔의 조사율을 소정의 값(나노물질의 일차원적인 성장이 가능한 값)으로 고정시키고 조사시간을 변화시키는 것에 의하여 금 나노물질의 형상을 제어할 수 있으므로 간단하게 금 나노입자, 금 나노로드 및 금 나노와이어 등을 필요에 따라 제조할 수 있으며, 단순히 조사시간을 조절하면 되기 때문에 공정효율이 우수하다는 장점이 있다.

<32> 또한, 본 발명에 따르면 상기 양성자 빔의 조사율을 2.77 Gy/s 미만으로 고정시키고 조사시간을 50~100분으로 하여 입경 15~25nm의 금 나노입자를 제조할 수도 있는데, 본 발명에서 2.77Gy/s라는 양성자 빔의 조사율은 나노물질의 일차원적인 성장이 가능한 임계값에 해당한다. 따라서, 상기 값 미만인 때에는 순수한 금 나노입자만을 제조할 수 있으며, 양성자 빔의 조사율을 2.77 Gy/s로 고정시키고 조사시간을 25분으로 하는 경우에 비하여 입경의 분포가 균일하다는 장점이 있다.

<33> 본 발명에서 양성자 빔을 조사하게 되면 우선 금 나노입자가 생성되고, 이들이 핵으로 작용하여 성장하게 되며 양성자 빔의 조사시간이 증가함에 따라 1차원적인 성장이 촉진되는 것으로 판단된다. 만일 양성자 빔의 조사량이 지나치게 큰 경우에는 이미 생성된 금 나노로드 및 금 나노와이어가 분절되어 작은 금 나노입자가 형성되고 이들이 서로 응집되어 불규칙한 형상의 금 나노입자를 형성하게 된다.

<34> 상기에서 양성자 빔의 조사시간이 25분 미만인 때에는 금 나노입자의 형성이 제대로 되지 않을 염려가 있고, 40분을 초과하는 때에는 금 나노로드가 형성되기 시작하며, 85분을 초과하는 때에는 나노로드 또는 나노와이어가 분절되고 응집되어 불규칙한 형상의 나노입자가 생성되기 때문에 바람직하지 않다.

<35> 순수한 HAuCl₄ 용액은 옅은 노란색을 띠지만, HAuCl₄와 CTAB를 함유하는 용액의 색깔은 짙은 노란색이다. 상기 용액에 NaOH를 첨가하면 그 용액의 색깔은 거의 투명해진다. 양성자 빔을 조사함에 따라, 분홍색에서 보라색 또

는 갈색으로 색깔이 변화하게 된다.

<36> 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

<37> 실시예 1

<38> 0.5mM HAuCl₄ 수용액 5ml, 2mM 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB) 5ml 및 0.5M NaOH 100 μ l를 바이알에 혼합하고 10초 동안 천천히 교반하였다. 다음으로 상기 혼합용액 0.5ml를 PCR 튜브에 옮겨 담고 양성자 빔을 조사하였다. 양성자 빔의 조사는 한국원자력의학원에 있는 MC-50 사이클로트론에 45MeV 양성자 빔 라인을 설치하여 수행하였으며 상기 빔 라인은 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{10}$ protons/cm²의 양성자 밀도를 갖도록 설계되었다. 한편, 양성자 빔의 에너지는 20 MeV로 고정하여 실험하였으며, 양성자 빔의 조사량은 2.77 Gy/s 였고 조사시간은 25분이었다.

<39> 실시예 2

<40> 0.5mM HAuCl₄ 수용액 5ml, 2mM 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB) 5ml 및 0.5M NaOH 100 μ l를 바이알에 혼합하고 10초 동안 천천히 교반하였다. 다음으로 상기 혼합용액 0.5ml를 PCR 튜브에 옮겨 담고 양성자 빔을 조사하였다. 양성자 빔의 조사는 한국원자력의학원에 있는 MC-50 사이클로트론에 45MeV 양성자 빔 라인을 설치하여 수행하였으며 상기 빔 라인은 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{10}$ protons/cm²의 양성자 밀도를 갖도록 설계되었다. 한편, 양성자 빔의 에너지는 20 MeV로 고정하여 실험하였으며, 양성자 빔의 조사량은 2.77 Gy/s 였고 조사시간은 50분이었다.

<41> 실시예 3

<42> 0.5mM HAuCl₄ 수용액 5ml, 2mM 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB) 5ml 및 0.5M NaOH 100 μ l를 바이알에 혼합하고 10초 동안 천천히 교반하였다. 다음으로 상기 혼합용액 0.5ml를 PCR 튜브에 옮겨 담고 양성자 빔을 조사하였다. 양성자 빔의 조사는 한국원자력의학원에 있는 MC-50 사이클로트론에 45MeV 양성자 빔 라인을 설치하여 수행하였으며 상기 빔 라인은 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{10}$ protons/cm²의 양성자 밀도를 갖도록 설계되었다. 한편, 양성자 빔의 에너지는 20 MeV로 고정하여 실험하였으며, 양성자 빔의 조사량은 2.77 Gy/s 였고 조사시간은 75분이었다.

<43> 실시예 4

<44> 0.5mM HAuCl₄ 수용액 5ml, 2mM 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB) 5ml 및 0.5M NaOH 100 μ l를 바이알에 혼합하고 10초 동안 천천히 교반하였다. 다음으로 상기 혼합용액 0.5ml를 PCR 튜브에 옮겨 담고 양성자 빔을 조사하였다. 양성자 빔의 조사는 한국원자력의학원에 있는 MC-50 사이클로트론에 45MeV 양성자 빔 라인을 설치하여 수행하였으며 상기 빔 라인은 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{10}$ protons/cm²의 양성자 밀도를 갖도록 설계되었다. 한편, 양성자 빔의 에너지는 20 MeV로 고정하여 실험하였으며, 양성자 빔의 조사량은 2.77 Gy/s 였고 조사시간은 100분이었다.

<45> 실시예 5

<46> 0.5mM HAuCl₄ 수용액 5ml, 2mM 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB) 5ml 및 0.5M NaOH 100 μ l를 바이알에 혼합하고 10초 동안 천천히 교반하였다. 다음으로 상기 혼합용액 0.5ml를 PCR 튜브에 옮겨 담고 양성자 빔을 조사하였다. 양성자 빔의 조사는 한국원자력의학원에 있는 MC-50 사이클로트론에 45MeV 양성자 빔 라인을 설치하여 수행하였으며 상기 빔 라인은 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{10}$ protons/cm²의 양성자 밀도를 갖도록 설계되었다. 한편, 양성자 빔의 에너지는 20 MeV로 고정하여 실험하였으며, 양성자 빔의 조사량은 5.54 Gy/s 였고 조사시간은 12.5분이었다.

<47> 실시예 6

<48> 0.5mM HAuCl₄ 수용액 5ml, 2mM 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB) 5ml 및 0.5M NaOH 100 μ l를 바이알에 혼합하고 10초 동안 천천히 교반하였다. 다음으로 상기 혼합용액 0.5ml를 PCR 튜브에 옮겨 담고 양성자 빔을 조사하였다. 양성자 빔의 조사는 한국원자력의학원에 있는 MC-50 사이클로트론에 45MeV 양성자 빔 라인을 설치하여 수행하였으며 상기 빔 라인은 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{10}$ protons/cm²의 양성자 밀도를 갖도록 설계되었다. 한편, 양성자 빔의 에너지는 20 MeV로 고정하여 실험하였으며, 양성자 빔의 조사량은 8.31 Gy/s 였고 조사시간은 8.33분이었다.

<49> 실시예 7

- <50> 0.5mM HAuCl₄ 수용액 5ml, 2mM 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB) 5ml 및 0.5M NaOH 100 μ l를 바이알에 혼합하고 10초 동안 천천히 교반하였다. 다음으로 상기 혼합용액 0.5ml를 PCR 튜브에 옮겨 담고 양성자 빔을 조사하였다. 양성자 빔의 조사는 한국원자력의학원에 있는 MC-50 사이클로트론에 45MeV 양성자 빔 라인을 설치하여 수행하였으며 상기 빔 라인은 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{10}$ protons/cm²의 양성자 밀도를 갖도록 설계되었다. 한편, 양성자 빔의 에너지는 20 MeV로 고정하여 실험하였으며, 양성자 빔의 조사량은 13.85 Gy/s 였고 조사시간은 5분이었다.
- <51> 비교예 1
- <52> 0.5mM HAuCl₄ 수용액 5ml, 2mM 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB) 5ml 및 0.5M NaOH 100 μ l를 바이알에 혼합하고 10초 동안 천천히 교반하였다. 다음으로 상기 혼합용액 0.5ml를 PCR 튜브에 옮겨 담고 양성자 빔을 조사하였다. 양성자 빔의 조사는 한국원자력의학원에 있는 MC-50 사이클로트론에 45MeV 양성자 빔 라인을 설치하여 수행하였으며 상기 빔 라인은 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{10}$ protons/cm²의 양성자 밀도를 갖도록 설계되었다. 한편, 양성자 빔의 에너지는 20 MeV로 고정하여 실험하였으며, 양성자 빔의 조사량은 1.385 Gy/s 였고 조사시간은 50분이었다.
- <53> 시험예 1
- <54> UV-vis 흡수 스펙트럼의 측정
- <55> 실시예 1~7 및 비교예 1에 의해 준비된 금 나노물질 분산용액에 대하여 UV-2550 스펙트로포토미터를 이용하여 흡수 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 도 1 및 도 2에 도시하였다.
- <56> 도 1은 실시예 1~4에 대한 UV-vis 흡수 스펙트럼이고, 도 2는 실시예 5~7 및 비교예 1에 대한 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.
- <57> 도 1을 참조하면, 실시예 1의 경우 543nm 근방에 흡수 밴드가 나타나며 이는 금 나노결정의 표면 플라즈몬 흡수 밴드에 해당한다. 한편, 실시예 2의 경우에는 조사시간이 50분으로서 두 배가 됨에 따라 최대 흡수 밴드가 527nm로 단파장 이동하게 되며 브로드 쇼울더(shoulder)가 생성된 것을 확인할 수 있다. 이러한 단파장 이동은 생성되는 금 나노입자의 크기가 작아졌다는 것을 의미한다. 또한, 상기 쇼울더는 가시광선 영역과 적외선 영역에 걸쳐 있게 되는데 이는 나노로드와 나노와이어의 표면 플라즈몬에 의한 것으로서 금 나노로드와 금 나노와이어가 형성되어 있다는 것을 나타낸다. 실시예 3의 경우에는 최대 흡수 밴드가 524nm로 더 단파장 쪽으로 이동하게 되며 약 640nm에서 적외선 영역에 걸쳐 넓게 분포되어 브로드 쇼울더는 실시예 2보다 약간 줄어들지만 그 차이는 매우 작다. 따라서, 이 경우에도 금 나노로드와 금 나노와이어가 형성되어 있다는 것을 확인할 수 있다. 마지막으로, 실시예 4의 경우에는 최대 흡수 밴드가 다시 541nm로 장파장 이동하며 이는 생성된 금 나노로드 또는 나노와이어가 분절된 후 서로 뭉쳐 큰 나노입자가 생성되었다는 것을 의미한다. 한편, 가시광선 영역과 적외선 영역에 걸쳐 넓게 분포되어 있는 브로드 쇼울더는 그다지 변화하지 않았다는 것을 확인할 수 있는데 이는 생성된 나노입자 또는 나노로드의 크기가 불규칙하다는 것을 의미한다.
- <58> 한편, 도 2를 참조하면 비교예 1의 경우 527nm에 금 나노결정의 표면 플라즈몬 흡수 밴드가 나타나지만 가시광선 영역과 적외선 영역에 걸쳐 넓게 분포되어 있는 브로드 쇼울더는 나타나지 않는다. 한편, 실시예 5의 경우에는 최대 흡수 밴드가 526nm에 나타나며 약 630nm 영역의 브로드 쇼울더가 나타나므로 금 나노로드 및 금 나노와이어가 형성되어 있다는 것을 확인할 수 있다. 실시예 6의 경우에는 527nm에 최대 흡수 밴드가 나타나고 브로드 쇼울더도 존재하며 실시예 7의 경우에도 529nm에 최대 흡수 밴드가 나타나고 브로드 쇼울더는 약간 증가한 것을 확인할 수 있다. 비교예 1과 실시예 5~7의 경우에는 조사율과 조사시간이 각기 다르지만 총 조사량은 4155 Gy로써 동일하다.
- <59> 시험예 2
- <60> TEM 사진 측정
- <61> 실시예 1~7 및 비교예 1에 의해 준비된 금 나노물질 분산용액에 대하여 JEM-2100F를 이용하여 TEM 사진을 측정하고 그 결과를 도 3 및 도 4에 도시하였다. 도 3은 실시예 1~4에 대한 TEM 사진이고, 도 4는 실시예 5~7 및 비교예 1에 대한 TEM 사진이다.
- <62> 도 3을 참조하면, (a)는 실시예 1에 대한 TEM 사진인데 평균입경 3~45nm의 구형 금 나노입자가 생성되었음을 확인할 수 있다. 다음으로 실시예 2에 대한 사진 (b)를 참조하면 평균입경이 약 20nm의 금 나노입자와 일차원적으로 성장하여 올챙이 모양을 갖는 금 나노로드 및 나노와이어가 형성되어 있음을 알 수 있다. 상기 나노와이어

의 직경은 약 13nm이고 상기 금 나노로드와 금 나노와이어는 도 1의 UV-vis 스펙트럼에서 약 640nm 영역의 브로드 쇼울더의 형성에 영향을 미친다. 다음으로 (c)의 경우는 실시예 3에 대한 TEM 사진인데 이를 참조하면 (b)와 거의 비슷한 경향을 보이지만 나노와이어의 종횡비가 약간 감소했음을 알 수 있다. 마지막으로 (d)를 참조하면 평균입경이 2~50nm인 금 나노입자가 대부분을 차지하고 적은 수의 금 나노로드가 관찰되며 금 나노와이어는 거의 관찰되지 않는다. 이는 이미 언급한 바와 같이, 양성자 빔의 조사율을 일차원적인 성장이 가능한 조사량 이상으로 하여 고정시키고 조사시간을 증가시키는 경우에는 금 나노입자가 생성된 이후, 이를 모핵으로 하여 금 나노로드 및 금 나노와이어가 형성되며 조사시간을 더 길게 하는 경우에는 상기 금 나노로드 및 금 나노와이어가 분절되고 응집하여 불규칙한 형상의 금 나노입자를 형성하게 된다. 본 발명에서 금 나노입자가 일차원적인 성장을 할 수 있기 위한 조사율의 최소값은 2.77Gy/s 이다.

<63> 한편, 도 4를 참조하면, (a)는 비교예 1에 대한 TEM 사진인데, 양성자 빔의 조사율을 1.358Gy/s으로 하고 조사시간을 50분으로 하였을 때에 평균입경이 22nm인 금 나노입자만이 형성되었다는 것을 확인할 수 있다. 상기 조사율 및 조사시간을 조사량으로 환산하면 4155Gy인데, 나머지 실시예 5~7의 경우에도 양성자 빔의 조사율과 조사시간을 변화시키되 총 조사량은 4155Gy로 동일하다. 한편, 도 4의 (b) 내지 (d)를 참조하면 금 나노입자는 물론 직경이 약 11nm이고 종횡비가 약 2인 금 나노로드와 직경이 약 11nm이고 종횡비가 약 17인 금 나노와이어가 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 즉, 일차원적인 성장을 가능하게 하는 소정의 조사율을 초과하는 때에는 총 조사량이 동일하다면 형성되는 금 나노물질의 형상도 비슷하지만 상기 소정의 조사율(본 발명에서는 2.77G/s) 미만에서는 조사시간을 증가시켜도 일차원적인 성장이 이루어지지 않기 때문에 나노로드 또는 나노와이어가 형성되지 않는다.

<64> 따라서, 본 발명에 따르면 금 나노입자만을 제조하기 위해서는 양성자 빔의 조사율을 2.77G/s 미만으로 조절하거나, 2.77G/s 이상으로 하더라도 조사시간을 짧게 하면 되고, 금 나노로드 또는 금 나노와이어를 제조하기 위해서는 양성자 빔의 조사율을 2.77G/s 이상으로 하고 조사시간을 조절하면 되기 때문에 필요에 따라 금 나노입자, 금 나노로드는 물론 금 나노와이어를 간편하게 제조할 수 있고, 임계 미셀 농도 이하의 계면활성제를 사용해도 충분하며 별도의 은 이온을 첨가할 필요가 없기 때문에 환경친화적이고 높은 순도의 금 나노물질을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

<65> 도 1은 실시예 1~4에 대한 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.

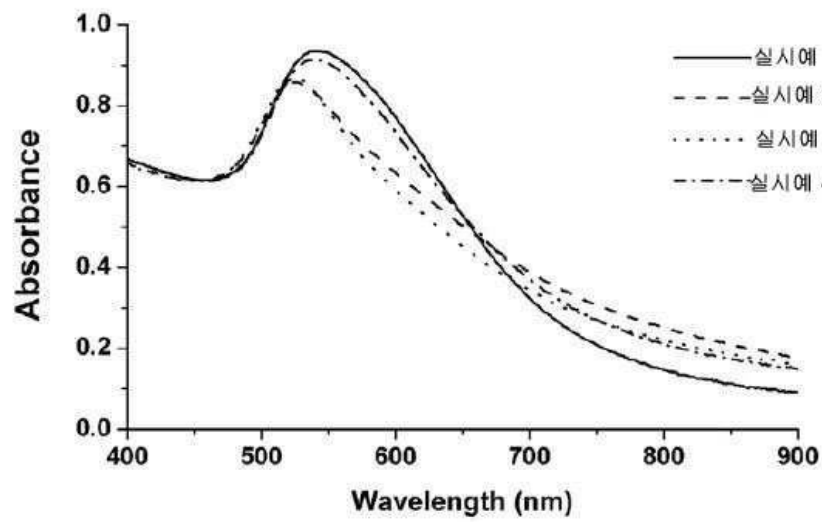
<66> 도 2는 실시예 5~7 및 비교예 1에 대한 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.

<67> 도 3은 실시예 1~4에 대한 TEM 사진이다.

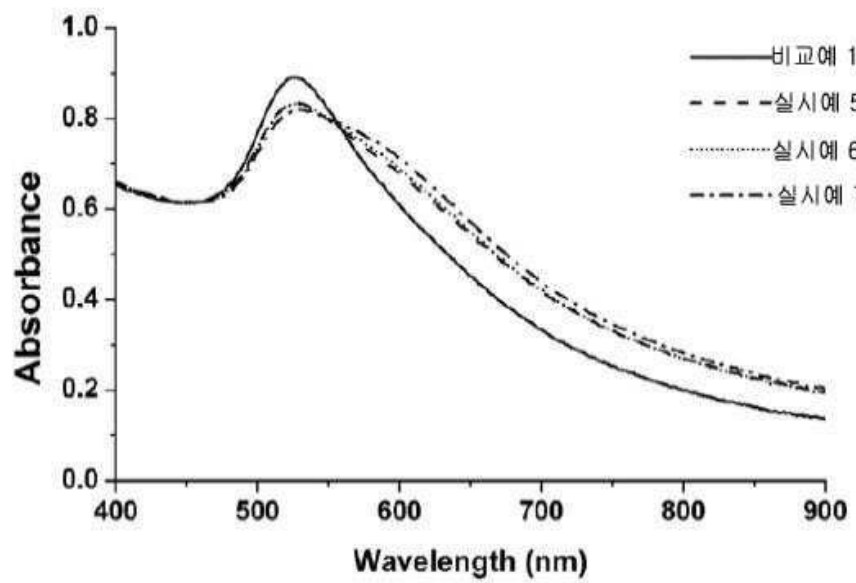
<68> 도 4는 실시예 5~7 및 비교예 1에 대한 TEM 사진이다.

도면

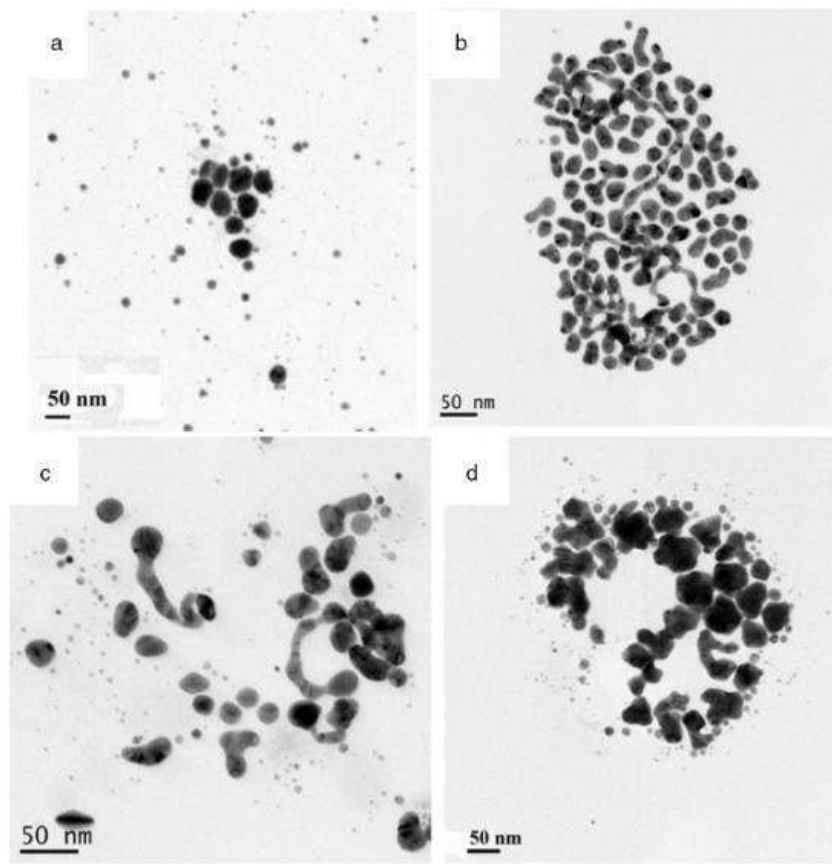
도면1



도면2



도면3



도면4

