(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월15일
(11) 등록번호 10-2500870
(24) 등록일자 2023년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01J 49/04 (2006.01) *G01N 27/62* (2021.01)
G01N 27/64 (2006.01) *H01J 49/16* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01J 49/0418 (2022.08)
G01N 27/622 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2021-0001458
(22) 출원일자 2021년01월06일
심사청구일자 2021년01월06일
(65) 공개번호 10-2022-0099337
(43) 공개일자 2022년07월13일
(56) 선행기술조사문헌
JP2017044616 A*
KR1020200114753 A*
Jae-Chul Pyun et al; Anal. Chem. 2019, 91, 17, 11283-11290
Rui Lv et al; J. Mater. Chem. B, 2020,8, 7792-7800
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
변재철
서울특별시 서초구 잠원로 46-38, 101동 301호(잠원동, 브라운스톤잠원)
(74) 대리인
남건필, 박종수, 차상윤

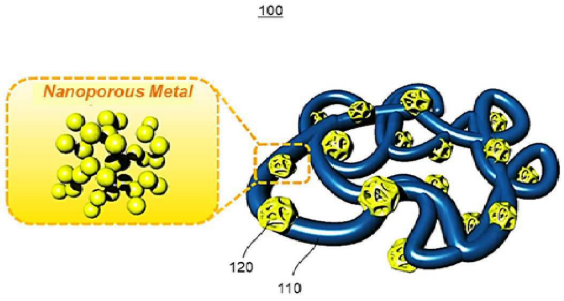
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 이별섭

(54) 발명의 명칭 **레이저 탈착 및 이온화 질량분석용 무기 복합 매트릭스, 이의 제조방법 및 이를 이용한 질량분석 방법**

(57) 요 약

레이저 에너지를 분석 대상물에 전달하여 상기 분석 대상물의 탈착(Desorption) 및 이온화(Ionization)를 유도하는 무기 복합 매트릭스가 개시된다. 무기 복합 매트릭스는 반도체 나노선 및 반도체 나노선 표면에 결합된 다공성 금속 나노입자를 구비한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01N 27/64 (2021.01)
H01J 49/164 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

레이저 에너지를 분석 대상물에 전달하여 상기 분석 대상물의 탈착(Desorption) 및 이온화(Ionization)를 유도하는 매트릭스에 있어서,

반도체 나노선; 및

상기 반도체 나노선 표면에 결합된 다공성 금속 나노입자를 포함하는, 무기 복합 매트릭스.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반도체 나노선은 이산화티타늄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 이산화지르코늄(ZrO_2) 및 삼산화텅스텐(WO_3)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 반도체 재료로 형성된 것을 특징으로 하는, 무기 복합 매트릭스.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 금속 나노입자는 표면 또는 내부에 기공이 형성되고, 표면에 결합된 댕글링 결합을 구비하는 것을 특징으로 하는, 무기 복합 매트릭스.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 반도체 나노선과 상기 다공성 금속 나노입자의 계면에 쇼트키 전위 장벽이 형성된 것을 특징으로 하는, 무기 복합 매트릭스.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 금속 나노입자는 20 내지 200 ㎚의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는, 무기 복합 매트릭스.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 반도체 나노선과 상기 다공성 금속 나노입자의 무게비율은 1:0.01 내지 1:0.05인 것을 특징으로 하는, 무기 복합 매트릭스.

청구항 7

반도체 나노선을 제조하는 제1 단계;

상기 반도체 나노선 상에 제1 금속의 박막 및 제2 금속의 박막을 순차적으로 형성하는 제2 단계;

열처리를 통해 상기 반도체 나노선 표면에 상기 제1 금속과 상기 제2 금속의 합금 나노입자를 형성하는 제3 단계; 및

상기 합금 나노입자로부터 상기 제1 및 2 금속 중 하나를 화학적으로 용해시킴으로써 다공성 금속 나노입자를 형성하는 제4 단계를 포함하는, 무기 복합 매트릭스의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제1 금속 및 제2 금속은 금(Au) 및 은(Ag)을 각각 포함하고,

상기 제4 단계에서 상기 은(Ag)이 선택적으로 용해되는 것을 특징으로 하는, 무기 복합 매트릭스의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 금의 박막과 상기 은의 박막은 1:1.5 내지 1:3의 두께 비율로 형성되는 것을 특징으로 하는, 무기 복합 매트릭스의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 금의 박막은 3 내지 7㎚의 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는, 무기 복합 매트릭스의 제조방법.

청구항 11

무기 복합 매트릭스가 위치하는 기판에 스폿 영역에 분석 대상물을 포함하는 시료를 적하는 단계;

상기 무기 복합 매트릭스에 레이저를 인가하여 상기 분석 대상물의 탈착 및 이온화를 유도하는 단계; 및

상기 이온화된 분석 대상물을 질량분석하는 단계를 포함하고,

상기 무기 복합 매트릭스는, 반도체 나노선; 및 상기 반도체 나노선 표면에 결합된 다공성 금속 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 분석 대상물의 질량분석 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 레이저 에너지를 분석 대상물에 전달하여 분석 대상물의 탈착 및 이온화를 유도하는 매트릭스, 이의 제조방법 및 이를 이용한 질량분석 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 말디 질량분석(Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry, MALDI-MS)은 분석 분야에서 바이오 분자를 검출함에 있어서 많은 관심을 받아왔다. 말디 질량분석에 있어서, 분석 대상물의 탈착(desorption) 및 이온화(ionization)를 촉진하기 위한 에너지 전달 물질인 매트릭스(Matrix)로서 유기 분자가 주로 사용되어 왔다. 분석 대상물의 탈착 및 이온화는 매트릭스 분자가 레이저 에너지를 흡수한 후 이를 분석 대상물에 전달함으로써 발생하고, 레이저가 분석 대상물에 직접 인가되지 않아서 분석 대상물의 분열(fragmentation)을 방지할 수 있다. 그러나 유기 매트릭스는 레이저 조사에 의해 많은 분열된 이온을 생성할 수 있고, 이는 작은 분자량을 갖는 대상물에 대한 분석을 심각하게 제한한다. 또한, 분석 대상물과 매트릭스의 혼합물 용액은 건조시 불균일 결정화를 형성하고, 이는 서로 다른 종류들의 분석 대상물과 매트릭스의 분포를 야기하여 재현성(reproducibility)을 현저하게 낮추는 문제점을 야기한다.

[0003] 상기와 같은 유기 매트릭스의 백그라운드 간섭 및 스위트 스폿(sweet spot)의 문제점을 해결하기 위해, 무기 나노재료가 말디 질량분석의 고체 매트릭스로서 개발되고 있다.

[0004] 무기 매트릭스 플랫폼은 매특릭스 소재에 영향을 받는 몇 가지 매커니즘을 통해 분석 대상물의 탈착 및 이온화를 보조할 수 있다. 일반적으로 무기 나노재료의 전자는 입사 레이저를 흡수하여 더 높은 에너지 레벨로 여기되고, 여기된 전자는 열 에너지를 주변으로 방출함으로써 그라운드 상태로 안정화된다. 이 때 방출된 열 에너지가 분석 대상물에 전달되어 이의 탈착 및 이온화를 야기한다. 한편, 빠른 재결합 프로세스로부터 생존된 여기 전자의 경우, 분석 대상물과의 산화환원 반응을 통해 분석 대상물의 이온화에 참여한다. 따라서, 분석 대상물의 탈착 및 이온화 프로세스는 광열 변환 능력, 열전달 능력, 광유도 캐리어 생성 능력 등과 같은 매트릭스의 특성에 많은 영향을 받는다.

[0005] 다만, 현재까지 개발된 무기 나노재료 매트릭스 중 광열 변환 능력, 열전달 능력, 광유도 캐리어 생성 능력 등을 모두 만족하는 것은 거의 없는 실정이어서, 추가적인 연구 및 개발이 요구되고 잇다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 분석 대상물의 탈착 및 이온화 효율을 향상시킬 수 있는 무기 복합 매트릭스를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 무기 복합 매트릭스의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 무기 복합 매트릭스를 이용한 분석 대상물의 질량 분석 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 실시예에 따른 무기 복합 매트릭스는 레이저 에너지를 분석 대상물에 전달하여 상기 분석 대상물의 탈착(Desorption) 및 이온화(Ionization)를 유도하는 것으로서, 반도체 나노선; 및 상기 반도체 나노선 표면에 결합된 다공성 금속 나노입자를 포함한다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 반도체 나노선은 이산화티타늄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 이산화지르코늄(ZrO_2) 및 삼산화텅스텐(WO_3)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 반도체 재료로 형성될 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 금속 나노입자는 표면 또는 내부에 기공이 형성되고, 표면에 결합된 댕글링 결합을 구비할 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 반도체 나노선과 상기 다공성 금속 나노입자의 계면에 쇼트키 전위 장벽이 형성될 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 금속 나노입자는 약 20 내지 200 nm의 크기를 가질 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 반도체 나노선과 상기 다공성 금속 나노입자의 무게비율은 약 1:0.01 내지 1:0.05일 수 있다.

[0015] 본 발명의 실시예에 따른 무기 복합 매트릭스의 제조방법은 반도체 나노선을 제조하는 제1 단계; 상기 반도체 나노선 상에 제1 금속의 박막 및 제2 금속의 박막을 순차적으로 형성하는 제2 단계; 열처리를 통해 상기 반도체 나노선 표면에 상기 제1 금속과 상기 제2 금속의 합금 나노입자를 형성하는 제3 단계; 및 상기 합금 나노입자로부터 상기 제1 및 2 금속 중 하나를 화학적으로 용해시킴으로써 다공성 금속 나노입자를 형성하는 제4 단계를 포함한다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 금속 및 제2 금속은 금(Au) 및 은(Ag)을 각각 포함하고, 상기 제4 단계에서 상기 은(Ag)이 선택적으로 용해될 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 금의 박막과 상기 은의 박막은 약 1:1.5 내지 1:3의 두께 비율로 형성될 수 있다. 일 예로, 상기 금의 박막은 약 3 내지 7nm의 두께로 형성될 수 있다.

[0018] 본 발명의 실시예에 따른 분석 대상물의 질량분석 방법은 무기 복합 매트릭스가 위치하는 기판에 스폿 영역에 분석 대상물을 포함하는 시료를 적하는 단계; 상기 무기 복합 매트릭스에 레이저를 인가하여 상기 분석 대상물의 탈착 및 이온화를 유도하는 단계; 및 상기 이온화된 분석 대상물을 질량분석하는 단계를 포함하고, 상기 무기 복합 매트릭스는, 반도체 나노선; 및 상기 반도체 나노선 표면에 결합된 다공성 금속 나노입자를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 실시예에 따른 무기 복합 매트릭스는 종래의 반도체 나노구조 단독으로 이루어진 매트릭스에 비해, 다공성 금속 나노입자의 높은 광열변환 효율 및 낮은 비열(specific heat)로 인해 향상된 지엽적인 열 방출 능력을 가질 수 있을 뿐만 아니라 반도체 나노선과 다공성 금속 나노입자의 계면에 형성된 쇼트키 전위 장벽(Schottky potential barrier)으로 인해 전하 캐리어의 분리 능력을 향상시킬 수 있고, 그 결과 분석 대상물의

탈착 및 이온화 능력이 향상될 수 있다.

[0020] 그리고, 상기 다공성 금속 나노입자의 광열 변환으로부터 야기되는 레이저에 의해 유도된 상기 다공성 금속 나노입자의 표면 재구조화(restructuring) 및 용융(melting) 현상은 상기 다공성 금속 나노입자에서의 스트레인의 변화를 야기하고, 이는 인접하게 위치한 상기 반도체 나노선의 스트레인 변화 및 산소 공공을 생성하며, 이와 같이 생성된 상기 반도체 나노선 내의 산소 공공은 전자에 대한 얕은 트랩 준위를 생성할 수 있다. 상기 산소 공공에 의한 트랩 준위는 쇼트키 장벽과 함께 광 유도 전하들의 재결합 속도를 더욱 낮출 수 있다.

[0021] 또한, 상기 다공성 금속 나노입자의 표면에 존재하는 댕글링 결합(dangling bonds)은 열적인 전자 움직임을 지연시킬 수 있고, 그 결과 상기 다공성 금속 나노입자 내부로의 열 구속 효과를 향상시킬 수 있다. 따라서, 비다공성 금속 나노입자에 비해, 상기 다공성 금속 나노입자는 레이저 조사시 증가된 표면 공간율(surface voidage)로 인해 더 높은 표면 온도를 유도할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 무기 복합 매트릭스를 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 도 1에 도시된 무기 복합 매트릭스의 제조방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 실시예 1, 2 그리고 비교예 1, 2에서 화학적 탈합금화 공정 전의 Au-Ag 합금 나노입자 및 TiO2 나노선의 복합체 그리고 화학적 탈합금화 공정 후의 다공성 Au 나노입자 및 TiO2 나노선의 복합체(npAu-TNW)의 표면 몰폴로지를 나타내는 이미지들이다.

도 4a는 3가지 신경화학물질들(DL-Norepinephrine hydrochloride, serotonin 및 dopamine hydrochloride)에 대해 비교예 1, 2 그리고 실시예 1, 2의 npAu-TNW들을 각각 매트릭스로 적용한 레이저 탈착 및 이온화 질량분석(LDI-MS) 결과를 나타내는 그래프들이고, 도 4b는 상기 3가지 신경화학물질들에 대해 실시예 1, 3 내지 5의 npAu-TNW들을 각각 매트릭스로 적용한 레이저 탈착 및 이온화 질량분석(LDI-MS) 결과를 나타내는 그래프들이다.

도 5는 3가지 신경화학물질들(DL-Norepinephrine hydrochloride, serotonin 및 dopamine hydrochloride)에 대해 유기 매트릭스(CHCA 및 DHB) 및 무기 매트릭스(TNW, Au-TNW, npAu-TNW)를 적용한 레이저 탈착 및 이온화 질량분석(LDI-MS) 결과를 나타내는 그래프들이다.

도 6은 3가지 신경화학물질들(DL-Norepinephrine hydrochloride, serotonin 및 dopamine hydrochloride)에 대해 무기 매트릭스(TNW, Au-TNW, npAu-TNW)를 적용한 LDI-MS 분석의 스탠다드 곡선을 나타내는 그래프들이다.

도 7은 무기 매트릭스(TNW, Au-TNW, npAu-TNW)와 혼합된 티로신(tyrosine)에 대한 DSC 열분해 결과이다.

도 8 TNW, Au-TNW 및 npAu-TNW의 물접촉각에 기초한 광촉매 활성을 나타내는 도면이다.

도 9는 TNW, Au-TNW 및 npAu-TNW의 레이저 조사시의 구조적 변화를 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0024] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0025] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의

미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0027] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 무기 복합 매트릭스를 설명하기 위한 도면이다.

[0028] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 무기 복합 매트릭스(100)는 반도체 나노선(110) 및 상기 반도체 나노선(110) 표면에 결합된 다공성 금속 나노입자(120)를 포함할 수 있고, 레이저 흡착 및 이온화 질량분석(MALDI-MS)에서 레이저 에너지를 분석 대상물에 전달하여 상기 분석 대상물의 탈착(Desorption) 및 이온화(Ionization)를 유도하는 재료로 사용될 수 있다.

[0029] 상기 반도체 나노선(110)은 광촉매 활성을 갖는 반도체 재료로 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 반도체 나노선(110)은 이산화티타늄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 이산화지르코늄(ZrO_2), 삼산화텅스텐(WO_3) 등으로부터 선택된 하나 이상의 반도체 재료로 형성될 수 있다.

[0030] 일 실시예에 있어서, 상기 반도체 나노선(110)은 이산화티타늄으로 형성될 수 있다. 상기 이산화티타늄 나노선은 약 3.2 eV의 밴드갭 에너지를 가지는 반도체로서 레이저 탈착 및 이온화 질량분석(LDI-MS)에서 주로 사용되고 있는 약 337 nm 파장의 자외선 레이저를 흡수할 수 있을 뿐만 아니라 광촉매 활성을 가지므로 레이저 에너지를 흡수하여 분석 대상물의 광화학 반응을 촉진함으로써 분석 대상물의 이온화를 촉진할 수 있다.

[0031] 상기 다공성 금속 나노입자(120)는 상기 반도체 나노선(110)의 표면에 결합될 수 있다. 상기 다공성 금속 나노입자(120)는 낮은 비열(specific heat), 높은 열전도도(heat conductivity)를 갖는 금속 재료로 형성될 수 있고, 표면 또는 내부에 형성된 기공을 구비할 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 금속 나노입자(120)는 바이오 분자에 대한 친화성이 우수한 금속 재료, 예를 들면, 금(Au), 은(Ag), 티타늄(Ti), 로듐(Rh), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 탄탈럼(Ta), 지르코늄(Zr), 텅스텐(W), 주석(Sn) 등으로 형성될 수 있다.

[0032] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 금속 나노입자(120)는 이의 열확산 거리(heat diffusion length)와 동일하거나 이보다 작은 크기를 가질 수 있다. 이 경우, 레이저 조사에 의해 상기 다공성 금속 나노입자(120)의 균일한 가열이 가능하고, 이로 인해 상기 분석 대상물의 탈착을 위해 요구되는 레이저 강도의 임계값을 감소시킬 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 금속 나노입자(120)는 약 20 내지 200 nm의 크기를 가질 수 있다.

[0033] 일 실시예에 있어서, 상기 무기 복합 매트릭스(100)는 상기 반도체 나노선(110)과 상기 다공성 금속 나노입자(120)를 약 1:0.01 내지 1:0.05의 무게비율로 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 무기 복합 매트릭스(100)는 상기 반도체 나노선(110)과 상기 다공성 금속 나노입자(120)를 약 1:0.02 내지 1:0.03, 바람직하게는 1:0.0208 내지 1:0.0211의 무게비율로 포함할 수 있다.

[0035] 도 2는 도 1에 도시된 무기 복합 매트릭스의 제조방법을 설명하기 위한 도면이다.

[0036] 도 1과 함께 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 무기 복합 매트릭스의 제조방법은 반도체 나노선(110)을 제조하는 제1 단계; 상기 반도체 나노선 상에 제1 금속의 박막 및 제2 금속의 박막을 순차적으로 형성하는 제2 단계; 열처리를 통해 상기 반도체 나노선 표면에 상기 제1 금속과 상기 제2 금속의 합금 나노입자를 형성하는 제3 단계; 및 상기 합금 나노입자로부터 상기 제1 및 2 금속 중 하나를 화학적으로 녹여냄으로써 다공성 금속 나노입자(120)를 형성하는 제4 단계를 포함할 수 있다.

[0037] 상기 제1 단계에 있어서, 상기 반도체 나노선(110)을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 종래의 반도체 나노선 제조방법이 제한 없이 적용될 수 있다.

[0038] 일 실시예에 있어서, 상기 반도체 나노선(110)이 이산화티타늄으로 형성된 경우, 상기 이산화티타늄 나노선은 습부식 방법(wet-corrosion method)을 통해 탑다운 방식으로 합성될 수 있다. 예를 들면, 상기 이산화티타늄 나노선은 티타늄(Ti) 기판을 강한 에칭 능력을 가진 염기성 용액, 예를 들면, 수산화타트륨(NaOH) 용액으로 에칭하는 단계; 상기 에칭된 티타늄 기판을 물로 세정하는 단계; 및 상기 세정된 티타늄 기판을 열적으로 어닐링하여 이산화티타늄 나노선을 형성하는 단계를 통해 제조될 수 있다. 상기 수산화나트륨(NaOH) 용액을 이용한 에칭 공정 동안 TiO_6 유닛들의 형성 및 일부 파괴와 Na^+ 이온들의 파괴된 티타니아 층들 내부로의 침투가 일어날 수 있다. 이어서, 상기 세정 단계에서 층간에 삽입된 Na^+ 이온들이 부분적으로 H^+ 이온으로 교환될 수 있다. 이어서, 상기 열적인 어닐링 단계 동안 아나타제 및 루타일의 혼합된 티타니아 상들이 형성될 수 있다.

[0039] 상기 제2 단계에 있어서, 상기 제1 금속의 박막 및 상기 제2 금속의 박막을 형성하는 방법은 특별히 제한되지

않는다.

[0040] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 금속은 금(Au)을 포함할 수 있고, 상기 제2 금속은 은(Ag)을 포함할 수 있으며, 상기 제4 단계(S140)에서 은(Ag) 성분이 제거될 수 있다. 이 경우, 상기 금(Au) 박막과 은(Ag) 박막은 불활성 분위기에서 스퍼터링 공정을 통해 형성될 수 있다.

[0041] 일 실시예로, 상기 금 박막과 상기 은 박막의 두께는 약 1:1.5 내지 1:3의 비율로 형성될 수 있다. 상기 금 박막과 은 박막의 두께 비율이 1:1.5 미만인 경우에는 상기 제4 단계(S140)에서 공극 유착(pore coalescence) 현상으로 금속 나노입자에 기공이 형성되지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 금 박막과 은 박막의 두께 비율이 1:3을 초과하는 경우에는 분석 대상물의 탈착 및 이온화 효율이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.

[0042] 상기 제3 단계에 있어서, 상기 제1 금속의 박막 및 상기 제2 금속의 박막을 형성한 후 상기 제1 및 제2 금속의 용융 온도보다 낮은 온도에서 열처리함으로써 상기 반도체 나노선 표면에 상기 합금 나노입자들을 형성할 수 있다. 증착 직후 상기 제1 금속의 박막 및 상기 제2 금속의 박막은 열역학적으로 불안정하므로, 상기 열처리시에 표면 에너지를 최소화하기 위해 상기 제1 및 제2 금속은 상기 반도체 나노선 표면에서 디웨팅 또는 응집되어 상기 합금 나노입자들을 형성할 수 있다.

[0043] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 금속 및 상기 제2 금속이 각각 금(Au) 및 은(Ag)인 경우, 모든 조성에서 균일한 혼합물이 획득될 수 있으므로, 상기 제3 단계(S130) 동안 균일한 Au-Ag 합금 나노입자들이 상기 반도체 나노선 표면에 형성될 수 있다.

[0044] 상기 제4 단계에 있어서, 상기 합금 나노입자로부터 상기 제1 및 제2 금속 중 하나의 성분을 화학적인 방법으로 용해시킴으로써 상기 합금 나노입자를 다공성 단일금속 입자로 변환시킬 수 수 있다.

[0045] 일 실시예에 있어서, 상기 Au-Ag 합금 나노입자의 경우, 질산을 사용하여 상기 Au-Ag 합금 나노입자로부터 은(Ag) 성분만을 선택적으로 용해시킴으로써 상기 Au-Ag 합금 나노입자를 다공성 금(Au) 나노입자로 변환시킬 수 있다.

[0046] 종래의 반도체 나노구조 단독으로 이루어진 매트릭스에 비해, 본 발명의 실시예에 따른 무기 복합 매트릭스(100)는 다공성 금속 나노입자(120)의 높은 광열변환 효율 및 낮은 비열(specific heat)로 인해 향상된 지엽적인 열 방출 능력을 가질 수 있을 뿐만 아니라 반도체 나노선(110)과 다공성 금속 나노입자(120)의 계면에 형성된 쇼트키 전위 장벽(Schottky potential barrier)으로 인해 전하 캐리어의 분리 능력을 향상시킬 수 있고, 그 결과 분석 대상물의 탈착 및 이온화 능력이 향상될 수 있다.

[0047] 그리고, 상기 다공성 금속 나노입자(120)의 광열 변환으로부터 야기되는 레이저에 의해 유도된 상기 다공성 금속 나노입자(120)의 표면 재구조화(restructuring) 및 용융(melting) 현상은 상기 다공성 금속 나노입자(120)에서의 스트레인의 변화를 야기하고, 이는 인접하게 위치한 상기 반도체 나노선(110)의 스트레인 변화 및 산소 공공을 생성하며, 이와 같이 생성된 상기 반도체 나노선(110) 내의 산소 공공은 전자에 대한 얕은 트랩 준위를 생성할 수 있다. 상기 산소 공공에 의한 트랩 준위는 쇼트키 장벽과 함께 광 유도 전하들의 재결합 속도를 더욱 낮출 수 있다.

[0048] 또한, 상기 다공성 금속 나노입자(120)의 표면에 존재하는 댕글링 결합(dangling bonds)은 열적인 전자 움직임을 지연시킬 수 있고, 그 결과 상기 다공성 금속 나노입자(120) 내부로의 열 구속 효과를 향상시킬 수 있다. 따라서, 비다공성 금속 나노입자에 비해, 상기 다공성 금속 나노입자(120)는 레이저 조사시 증가된 표면 공간율(surface voidage)로 인해 더 높은 표면 온도를 유도할 수 있다.

[0050] 이하 본 발명의 구체적인 실시예 및 비교예에 대해 상술한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 일부 실시 형태에 불과한 것으로서 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0052] [비교예 1, 2 그리고 실시예 1, 2]

[0053] 이산화티타늄 나노선(TNW)은 (1) Ti 기판을 강한 에칭 능력을 가진 NaOH 용액으로 에칭하는 단계, (2) 상기 기판을 물로 세정하는 단계 및 (3) TiO2 상을 형성하기 위한 열적으로 어닐링하는 단계 등의 3단계로 이루어진 습부식 방법(wet-corrosion method)을 통해 탑다운 방식으로 합성되었다.

[0054] 이어서, 아르곤(Ar) 분위기에서 순수 금속성 Au 및 Ag 타겟을 이용하는 스퍼터링의 방법으로 상기 TNW 상에 Au 박막 및 Ag 박막을 순차적으로 형성하였다. 이 때, 상기 Au 박막의 두께는 5nm로 고정되었고, 상기 Ag 박막의 두께는 2.5nm(비교예 1), 5nm(비교예 2), 10nm(실시예 1) 및 15nm(실시예 2)로 형성되었다.

[0055] 이어서, 증착된 Au 박막 및 Ag 박막을 아르곤 가스 조건 하에서 500℃에서 1시간 동안 열적으로 디웨팅하여, 상기 TNW 상에 Au-Ag 합금 나노입자를 형성하였다.

[0056] 마지막으로, TNW 상에 다공성 금 나노입자(npAu)를 형성하기 위해, 디웨팅된 Au-Ag 합금 나노입자를 상온에서 69 wt%의 질산 용액에 5분동안 침지시킴으로써 화학적 탈합금화 공정이 수행되었다.

[0058] [실시예 3 내지 5]

[0059] Au 박막과 Ag 박막의 두께 비율을 1:2로 고정한 상태에서 각 박막들의 두께를 변경하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 npAu-TNW를 합성하였다. 이 때, Au 박막(Ag 박막)의 두께를 1nm(2nm)(실시예 3), 2nm(4nm)(실시예 4) 및 10nm(20nm)로 형성하였다.

[0061] [실험예]

[0062] 도 3은 실시예 1, 2 그리고 비교예 1, 2에서 화학적 탈합금화 공정 전의 Au-Ag 합금 나노입자 및 TiO2 나노선의 복합체 그리고 화학적 탈합금화 공정 후의 다공성 Au 나노입자 및 TiO2 나노선의 복합체(npAu-TNW)의 표면 몰폴로지를 나타내는 이미지들이다.

[0063] 도 3을 참조하면, 비교예 1, 2 그리고 실시예 1, 2에서 Au-Ag 합금 나노입자들은 TNW 상에 균일하게 분포하는 것으로 관찰되었고, 그들의 평균 직경은 29.3, 32.1, 40.9 및 51.8 nm 인 것으로 평가되었다.

[0064] 탈합금화 이후, 적은 양의 Ag(2.5 및 5nm)로부터 합성된 비교예 1, 2의 Au 입자들은 공극 유착(pore coalescence) 현상 때문에, 다공성 구조가 획득되지 않았다. 따라서, 다공성 Au 나노입자를 형성하기 위해서는 Au/Ag 비율이 0.5 이하가 되는 것이 바람직하다.

[0066] 도 4a는 3가지 신경화학물질들(DL-Norepinephrine hydrochloride, serotonin 및 dopamine hydrochloride)에 대해 비교예 1, 2 그리고 실시예 1, 2의 npAu-TNW들을 각각 매트릭스로 적용한 레이저 탈착 및 이온화 질량분석(LDI-MS) 결과를 나타내는 그래프들이고, 도 4b는 상기 3가지 신경화학물질들에 대해 실시예 1, 3 내지 5의 npAu-TNW들을 각각 매트릭스로 적용한 레이저 탈착 및 이온화 질량분석(LDI-MS) 결과를 나타내는 그래프들이다.

[0067] 도 4a를 참조하면, 3가지 신경화학물질의 질량 피크는 Au/Ag 비율이 1:2(실시예 1)인 경우에 가장 높은 것으로 평가되었다. Au/Ag 비율이 2:1(비교예 1) 및 1:1(비교예 2)로 합성된 나노구조들의 경우, 나노다공성이라기 보다는 비다공성 Au 나노섬 구조를 갖고, 이들의 낮은 다공성과 더 작은 표면적 때문에 상대적으로 불량한 LDI-MS 효율을 나타내었다. Au/Ag 비율이 1:2(실시예 1)인 경우, Au 및 Ag의 양이 LDI-MS를 위해 최적인 것으로 나타났다.

[0068] 도 4b를 참조하면, 실시예 1의 5(10)nm의 Au(Ag) 양을 가진 npAu-TNW가 가장 높은 LDI-MS 성능을 보여주는 것으로 나타났다. 이에 반해, Au(Ag) 박막의 두께가 1(2)nm 및 2(4)nm이 경우, npAu-TNW는 불충분한 표면 면적을 가지고, LDI-MS를 위해 비효율적이었다.

[0069] npAu-TNW 표면적이 증가함에 의해 npAu-TNW 표면 상에 흡착되는 분석 대상물의 양이 증가하고, 이로 인해 탈착 및 이온화가 향상되기 때문에, 상대적으로 두꺼운 Au 및 Ag 박막들이 요구되었다. 그러나 Au(Ag) 박막의 두께가 지나치게 두꺼운 경우, npAu에 의해 가려지는 TNW의 면적이 증가하여 TNW의 광촉매 활성이 감소되는 문제점이 발생할 수 있다.

[0070] 이상의 사항을 종합하면, npAu-TNW는 Au 박막과 Ag 박막의 두께 비율이 약 1: 1.5 내지 1:2.5이고, 상기 Au 박막의 두께가 약 3 내지 7nm인 조건에서 형성된 npAu-TNW가 LDI-MS 효율을 가장 높일 수 있을 것으로 판단된다.

[0071] 도 5는 3가지 신경화학물질들(DL-Norepinephrine hydrochloride, serotonin 및 dopamine hydrochloride)에 대해 유기 매트릭스(CHCA 및 DHB) 및 무기 매트릭스(TNW, Au-TNW, npAu-TNW)를 적용한 레이저 탈착 및 이온화 질량분석(LDI-MS) 결과를 나타내는 그래프들이다.

[0072] 도 5를 참조하면, 실시예 1의 npAu-TNW의 LDI-MS 효율은 유기 매트릭스(CHCA 및 DHB) 및 고체 매트릭스(TNW 및 Au-TNW)와 비교되었다. CHCA 및 DHB의 유기 분자들은 작용기로서 카르복실산을 가지므로, 신경화학물질은 이러한 매트릭스에 의해 양성화될 수 있다. 이러한 유기 매트릭스가 분석 대상물을 이온화함에도 불구하고, 유기 매트릭스와 관련된 파편들 때문에 질량 스펙트럼의 S/N 비율은 매우 낮았다. 이에 반해, TNW, Au-TNW 및 npAu-TNW의 고체 매트릭스가 LDI-MS를 위해 적용되었을 때, 더 낮은 백그라운 노이즈가 획득되었다. 특히, TNW, Au-TNW와 비교하여, npAu-TNW는 현저하게 향상된 LDI-MS 효율을 보여주었다.

[0073] TNW 단독과 비교하여, Au-TNW에 대한 질량 피크의 S/N 비율은 DL-Norepinephrine hydrochloride 및 dopamine hydrochloride에 대해 현저하게 증가되었고, 이러한 결과는 Au 및 TiO2 계면이 신경화학물질의 LDI-MS에 대해 긍정적인 영향을 가짐을 증명한다.

[0074] 또한, Au-TNW와 비교하여, npAu-TNW에 대한 질량 피크의 S/N 비율은 DL-Norepinephrine hydrochloride 및 dopamine hydrochloride에 대해 현저하게 증가되었고, 이것은 npAu가 더 높은 공극율을 갖고 분석 대상물의 탈착 및 이온화를 위한 활성 사이트로서 작용하는 표면적이 증가되었기 때문이다. 그리고 이러한 결과들은 Au 나노섬들보다 나노다공성 Au 구조가 LDI-MS에 대한 상승 효과를 갖는다는 것을 제안한다.

[0076] 도 6은 3가지 신경화학물질들(DL-Norepinephrine hydrochloride, serotonin 및 dopamine hydrochloride)에 대해 무기 매트릭스(TNW, Au-TNW, npAu-TNW)를 적용한 LDI-MS 분석의 스탠다드 곡선을 나타내는 그래프들이다.

[0077] 도 6을 참조하면, TNW 및 Au-TNW와 비교하여, npAu-TNW는 전체 농도 영역에 걸쳐 현저하게 더 높은 민감도 및 더 낮은 LOD(limit-of-detection)를 나타내었다. DL-Norepinephrine hydrochloride, serotonin 및 dopamine hydrochloride에 대한 LOD는 1, 5 및 5 μg/mL이었고, 0.987, 0.995 및 0.986 (n=3)의 선형성을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 npAu-TNW가 작은 분자량의 분석 대상물의 정량분석을 위해 효과적으로 적용될 수 있음을 증명한다.

[0079] <npAu-TNW의 열적 특성>

[0080] 몇몇 연구에 따르면, 나노구조 표면으로부터의 분석대상물의 탈착은 주로 LDI-MS에서 열적 프로세스에 의해 활성화된다. 금속 Au는 낮은 비열 용량(0.129 J $g^{-1}K^{-1}$), 높은 열전도도(318 W mK^{-1}) 및 높은 광열 변환 효율을 갖는다. Au 금속 내의 자유 전자는 입사 레이저를 흡수하여 여기되고, UV-여기된 전자들은 주위로 열에너지를 방출하여 그라운드 상태로 되돌아감으로써 빠르게 안정화된다. 따라서, 충분히 높은 온도가 Au 표면에 형성되고, 이 후 탈착되어야 하는 분석 대상물에 쉽게 전달된다.

[0082] 도 7은 무기 매트릭스(TNW, Au-TNW, npAu-TNW)와 혼합된 티로신(tyrosine)에 대한 DSC 열분해 결과이다.

[0083] 도 7을 참조하면, 티로신 분해는 312.56℃에서 시작되었고, 분해에 대한 엔탈피는 987.15 mJ인 것으로 계산되었다. TNW를 사용한 티로신의 분해 온도 및 엔탈피는 티로신 자체의 분해온도 및 엔탈피와 거의 동일하였다.

[0084] 이와 달리, 티로신이 Au 금속(Au 나노섬 또는 나노다공성 Au)과 혼합되었을 때, 티로신은 더 낮은 온도에서 분해되었고, 분해를 위해 요구되는 엔탈피도 더 낮았다. 즉, 티로신 분해의 흡열반응은 낮은 비열 및 높은 열전도 효율을 갖는 Au의 첨가에 의해 쉽게 구동되어 분해온도 및 엔탈피가 낮아질 수 있다.

[0085] 또한, Au 나노섬에 비해 더 큰 표면적을 갖는 나노다공성 Au 구조는 티로신의 분해 온도 및 엔탈피를 277.39 ℃ 및 756.62 mJ로 감소시켰다. npAu의 크기가 Au 나노섬보다 작기 때문에, 레이저 조사시 npAu 내에서의 균일한 가열이 쉽게 달성할 수 있고, 이는 탈착을 위해 요구되는 레이저 강도를 낮출 수 있다.

[0086] 또한, npAu 표면에 있는 댕글링 결합은 열전자 이동을 지연시킬 수 있고, 이는 열 구속 효과를 야기할 수 있다. 따라서, 레이저 조사시, 큰 표면적을 갖는 npAu는 Au 나노섬에 비해 더 높은 표면 온도를 생성하였고, 이는 분석 대상물의 효과적인 탈착에 기여하였다.

[0088] 열적 탈착 프로세스에 대한 더 깊은 이해를 위해, 열적으로 활성화된 티로신 분해의 동역학이 DSC에 의해 연구되었다. DSC 동역학 연구는 활성화 에너지(Ea), 반응 차수(n) 및 속도상수(k)를 포함하는 파라미터들을 계산하는 "Borchardt and Daniels approach"에 기초하였다. 이러한 접근법은 반응이 n차 동역학을 따르는 것으로 가정하고 일반 속도 방정식은 하기 수식 1과 같다.

[0089] [수식 1]

[0090] $$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)[1-\alpha]^n$$

[0091] 수식 1에서, a, k(T) 및 n은 반응전환율(fractional conversion), 온도 T에서의 속도 상수 및 반응 차수를 각각 나타낸다.

[0092] "Borchardt and Daniels Method"는 또한 하기 수식 2의 아레니우스 거동을 가정하였다.

[0093] [수식 2]

[0094] $$k(T) = Zexp(-\frac{E_a}{k_B T})$$

[0095] 수식 2에서, Ea, Z 및 kB는 활성화 에너지(J), 아레니우스 주파수 성분(sec^{-1}) 및 볼츠만 상수(=1.38×10^{-23} J/K)를 각각 나타낸다.

[0096] 위의 방정식들을 이용하여 DSC 서모그램으로부터 동역학 파라미터들이 결정될 수 있다.

[0097] 도 7에 도시된 바와 같이, 활성화 에너지(Ea)는 아레니우스 플롯에서 직선 기울기로부터 결정되었다. npAu-TNW는 티로신 분해에 대한 Ea를 낮추었고, 이는 티로신 분해 반응에 더 적은 엔탈피가 요구됨을 의미한다. 또한, npAu-TNW가 혼합되었을 때, 티로신 분해의 반응 차수는 변하였고, 이는 분해 프로세스가 다른 반응 경로로 발생함을 나타낸다. 이러한 변화들은 npAu-TNW가 효과적인 LDI-MS를 위한 고체 매트릭스로 적용되어 분석 대상물 이온을 고체 매트릭스 표면으로부터 탈착시킬 수 있음을 나타낸다.

[0099] <npAu-TNW의 광촉매 활성>

[0100] LDI-MS에서 분석 대상물의 이온화는 기본적으로 광학 에너지(UV 레이저)가 화학적 에너지(피분석물의 이온)로 전환되는 프로세스이다. 이러한 측면에서, 나노구조의 이온화 능력은 광촉매 활성을 측정함으로써 평가될 수 있다. 여기서, 광촉매 효율들은 실란 처리된 TNW, Au-TNW 및 npAu-TNW의 나노구조화된 기판에서의 물접촉각에 기초하여 비교되었다. TNW, Au-TNW 및 npAu-TNW의 표면들은 트리메톡시실란(FAS-3)으로 기능화되어 있고, FAS-3의 말단 플로오로알킬로 인해 나노구조의 표면은 소수성 특성을 갖는다.

[0102] 도 8 TNW, Au-TNW 및 npAu-TNW의 물접촉각에 기초한 광촉매 활성을 나타내는 도면이다.

[0103] 도 8에 도시된 바와 같이, FAS-3 기능화 이후 TNW, Au-TNW 및 npAu-TNW 상에서의 물접촉각은 159.1°, 161.3° 및 163.4° 인 것으로 측정되었다. 이러한 소수성 특성은 광촉매 활성에 기초한 3가지 나노구조들의 표면 화학 조정에 의해 친수성으로 변경될 수 있다. 자외선 조사 조건 하에서의 TiO2의 광촉매 활성 때문에, FAS-3의 소수성 플루오로알킬 사슬(-CF3)은 TNW, Au-TNW 및 npAu-TNW 상에서 쪼개져서 나노구조들의 표면이 친수성으로 변화될 수 있다.

[0104] FAS-3 기능화된 기판들은 UV에 노출되는 시간이 증가됨에 따라 광촉매 활성의 결과로서 표면들은 점점 친수화되었다.

[0105] TNW에 비해 Au-TNW는 자외선 조사 시간에 따라 보다 친수화되었다. Au-TNW의 향상된 광촉매 활성은 Au와 TNW의 계면에서의 쇼트키 장벽 형성 때문인 것으로 판단된다. 캐리어 재결합의 방지가 광촉매 활성을 증가시키는데 중요 요소이고, 이것은 쇼트키 장벽에 의해 구현될 수 있다. 즉, 쇼트키 장벽은 캐리어들을 공간적으로 분리시켜 재결합을 방지할 수 있다. 쇼트키 전위 장벽은 페르미 에너지 준위의 차이 때문에 Au-TiO2 계면에 생성되었다. 5.1 eV의 일함수를 갖는 Au의 페르미 에너지 준위는 4.2 eV의 일함수를 갖는 TiO2의 페르미 에너지 준위보다 낮기 때문에, TiO2 내의 전자가 Au로 이동하고 Au-TiO2 계면에서 쌓이고, 이는 TiO2의 컨덕션 밴드 및 밸런스 밴드가 계면에서 위방향으로 휘어지도록 만든다. 그 결과, 쇼트키 장벽이 Au-TiO2 계면에서 형성될 수 있다. UV 조사시, TiO2 컨덕션 밴드에 있는 여기된 전자들은 밸런스 밴드에 정공을 남기면서 Au로 이동할 수 있다. 그러나, Au로 이동된 전자들은 쇼트키 전위 장벽 때문에 다시 TiO2로 거의 돌아갈 수 없고, 이에 따라 쇼트키 장벽에 의해 전하 캐리어들이 분리되고 분리된 상태를 장시간 유지할 수 있다. 따라서, Au-TNW의 광촉매 활성은 쇼트키 장벽 때문에 향상될 수 있다.

[0106] 또한, npAu-TNW는 Au-TNW보다 훨씬 향상된 광촉매 활성을 보여주고, 이는 나노다공성 구조의 이온화에 대한 현저한 기여를 제안한다.

[0108] <npAu-TNW의 레이저 유도 구조적 동역학>

[0109] 도 9는 TNW, Au-TNW 및 npAu-TNW의 레이저 조사시의 구조적 변화를 설명하기 위한 도면이다.

[0110] 도 9의 a에 도시된 바와 같이, 금속 나노구조들의 레이저 유도 표면 재구조화/용융 현상은 짧은 펄스 레이저에 의해 구동될 수 있고, 짧은 펄스 레이저는 이온-탈착 프로세스에 영향을 미칠 수 있다. 레이저 조사에 따른 금속의 구조적 동적 반응은 금속의 광흡수 및 광열변환 특성 때문에 야기된다. 광흡수는 내외부의 전자적 밴드의 전이를 통해 발생하고, 광에너지는 금속 나노구조에 흡수되어 광열전환을 통해 열에너지로 전환될 수 있다. 레

이저 유도 가열로부터 야기되는 표면 재구조화/용융 거동은 흡착된 분석 대상물의 탈착 프로세스를 촉진할 수 있다.

[0111] 도 9의 b에 도시된 바와 같이, Au-함유 나노물질(Au-TNW, npAu-TNW)과 달리, TNW에서의 레이저 유도 구조적 변화는 단지 35.1 μJ 이상의 극도로 높은 레이저 에너지에서만 관찰되었다.

[0112] 그러나 Au-TNW의 경우, 26.1 μJ 이상의 레이저 에너지가 Au 금속의 재구조화를 야기하였고, Au 구조는 레이저 에너지가 증가함에 따라 심하게 변형되었다.

[0113] npAu-TNW의 경우, 구조 변경을 위해 가장 낮은 레이저 에너지가 요구되었다. npAu-TNW의 기공은 20.7 μJ의 레이저 에너지에서 붕괴되기 시작하였고 용융된 Au 구조들은 더 높은 레이저 에너지에서 팽창되어 서로 응집되었다. npAu의 크기가 Au 나노섬보다 더 작기 때문에, 레이저 조사시 npAu 내에서 균일한 가열이 쉽게 달성될 수 있고, 이는 탈착을 위해 요구되는 레이저 강도를 낮출 수 있다. 또한, npAu 표면의 댕글링 결합은 열적 전자 이동을 효과적으로 지연시켜 열구속 효과를 야기할 수 있다. 따라서, 큰 표면적을 갖는 npAu는 Au 나노섬들과 비교하여 더 높은 레이저 유도 표면 온도를 생성할 수 있다.

[0114] 또한, 향상된 탈착 프로세스에 대한 표면 재구조화/용융 현상의 영향은 열역학의 관점에서 설명될 수 있다.

[0115] 시스템으로서 npAu-TNW 고체 매트릭스, 주변으로서의 npAu-TNW 표면 흡착 피분석물 및 시스템과 주변으로 이루어진 고립된 시스템으로서의 전체 우주를 고려하면, 고립된 시스템의 전체 엔트로피는 열역학 제2 법칙에 따라 자발적인 변화(즉, $\Delta S_{total}>0$, S:entropy)의 경로로 증가한다. 외부에서 시스템(npAu-TNW)에 레어저가 조사될 때, 낮은 비열 및 높은 광열전환 효율을 갖는 npAu는 레이저 에너지를 흡수한 후 이를 열로 전환하고, npAu 표면에 높은 온도를 형성한다. 따라서, 시스템(npAu-TNW) 내에서의 높은 열에너지는 자발적으로 주변(피분석물)로 전달되고, 이는 열역학 제2 법칙($\Delta S_{total}>0$)과 부합한다. 또한, npAu의 몰폴로지는 변화하고, npAu는 레이저 유도 표면 재구조화/용융 동안 팽창된다. 즉, 시스템은 주변에 작용하고, 그에 따라 시스템의 내부 에너지는 열역학 제1 법칙($\Delta U=Q+W$, U: internal energy of a system, Q: heat added to the system, W: work done by the system)에 따라 주변으로 전달된다. 따라서 시스템으로부터 주변으로의 자발적인 열 전달 및 내부 에너지 전달은 피분석물의 탈착 프로세스를 촉진할 수 있다. 레이저 유도 구조 동역할은 나노다공성 구조에서 쉽게 발생될 수 있기 때문에, 피분석물의 탈착은 Au 나노섬보다 npAu에서 더 잘 발생한다.

[0116] 레이저 조사 시의 npAu에서의 표면 재구조화/용융 동안, npAu에서의 스트레인의 변화는 인접하게 위치한 TNW의 스트레인 변화 및 산소 공공을 생성한다. TNW 내의 산소 공공은 전자에 대한 얕은 트랩 준위를 유도하여, 이는 쇼트키 장벽과 함께 광 유도 전하들의 재결합 속도를 더욱 낮출 수 있다.

[0117] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

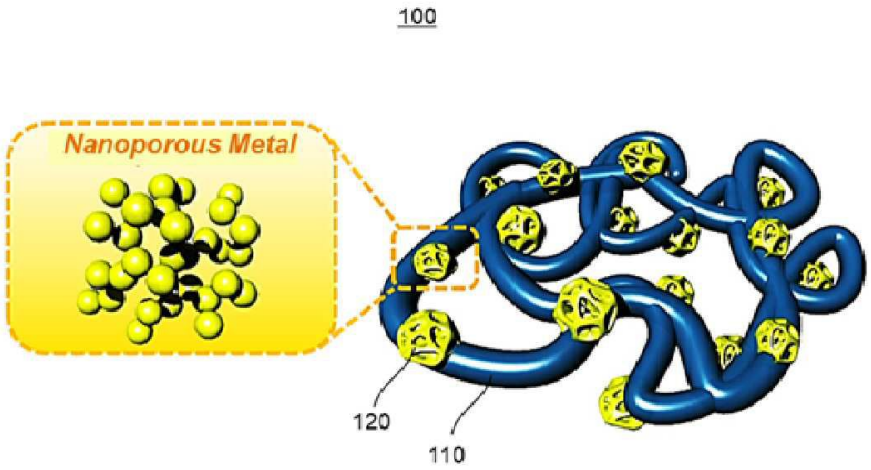
부호의 설명

[0118] 100: 무기 복합 매트릭스 110: 반도체 나노선

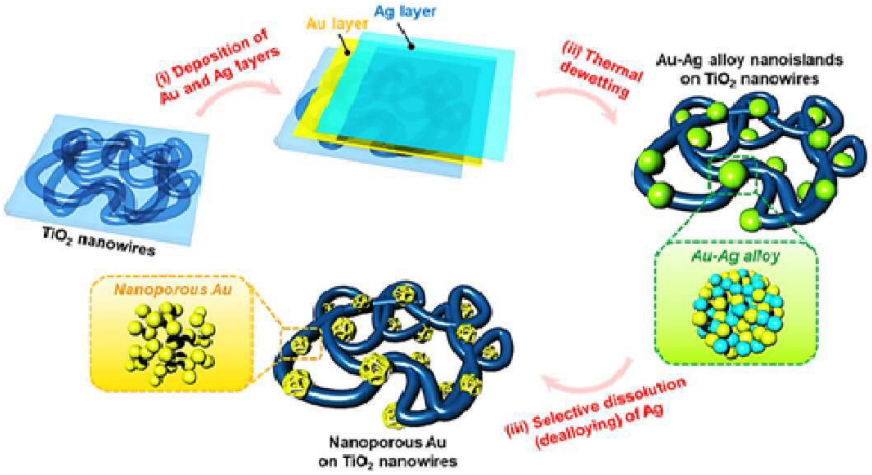
120: 다공성 금속 나노입자

도면

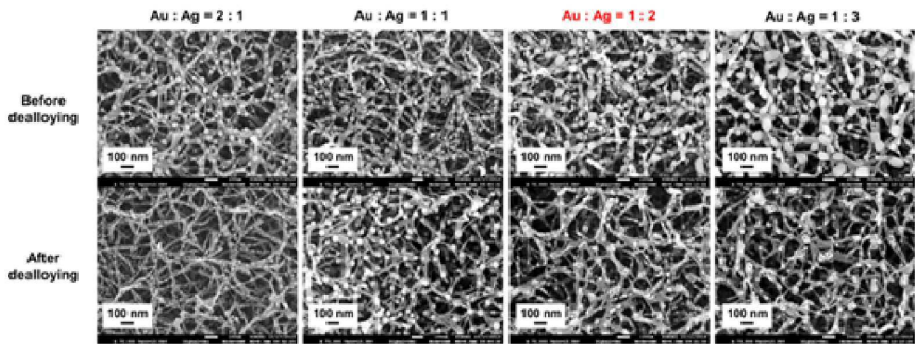
도면1



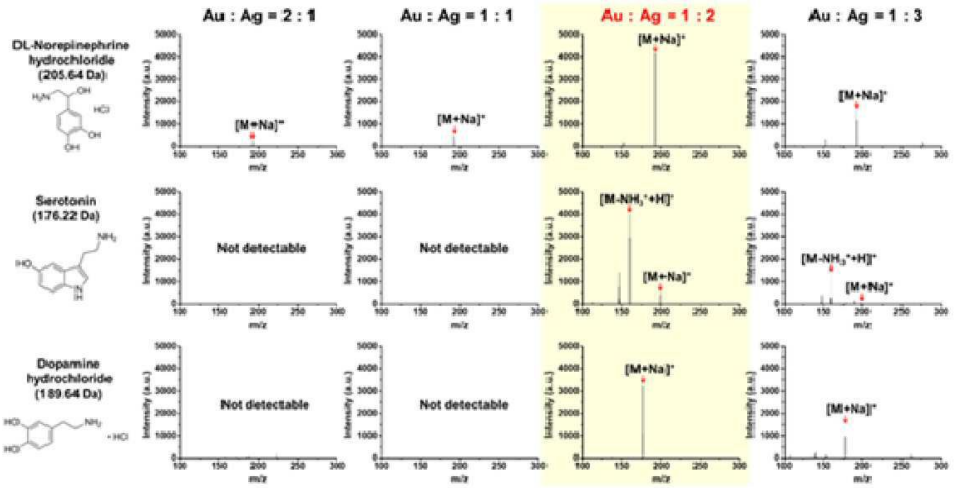
도면2



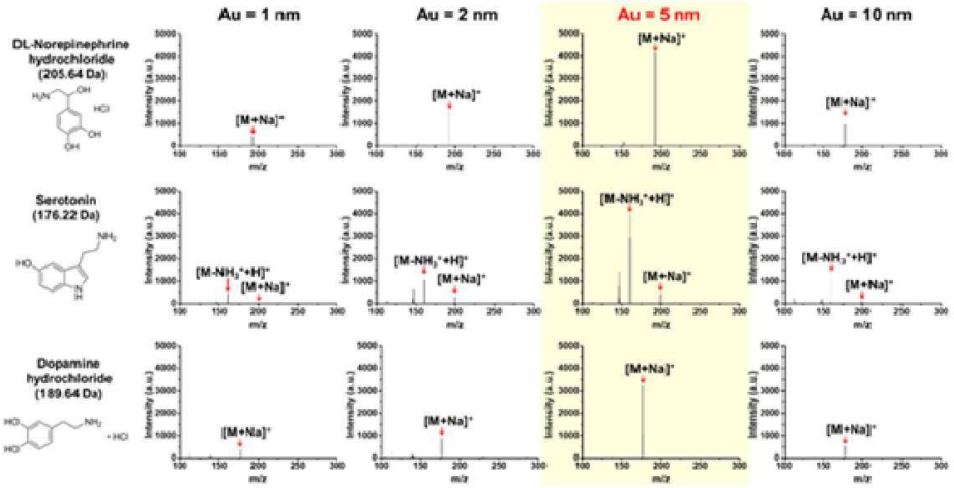
도면3



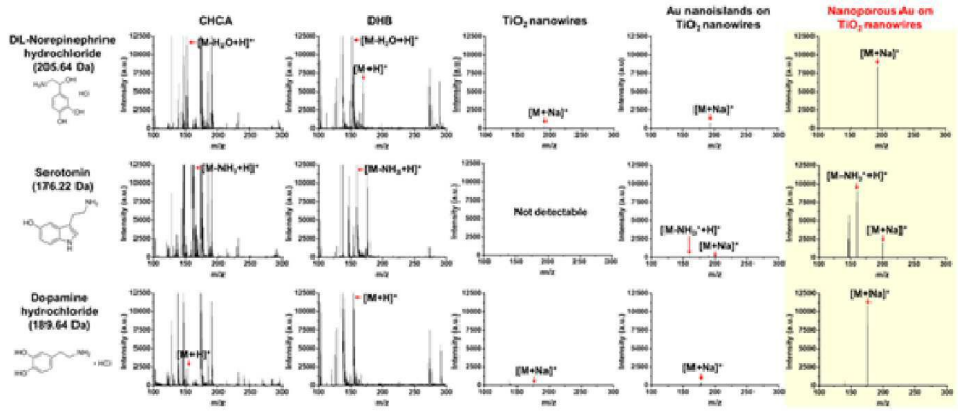
도면4a



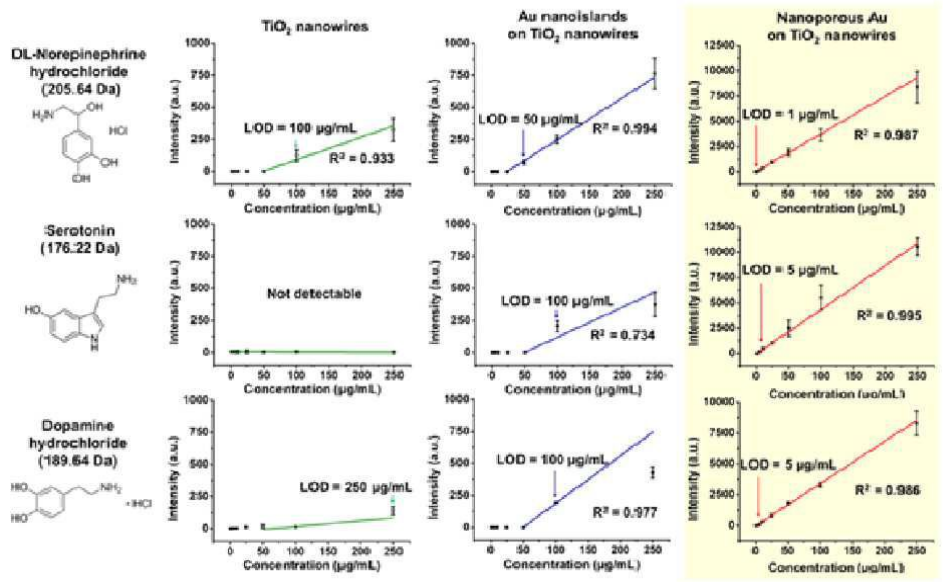
도면4b



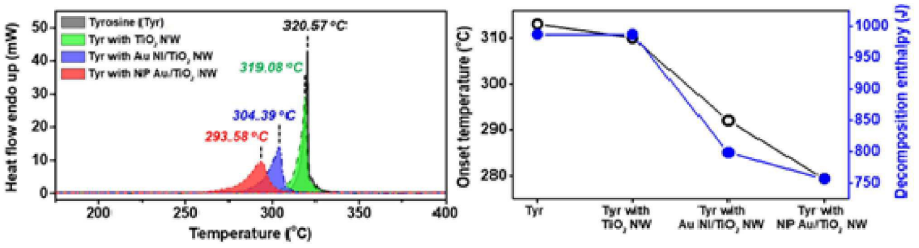
도면5



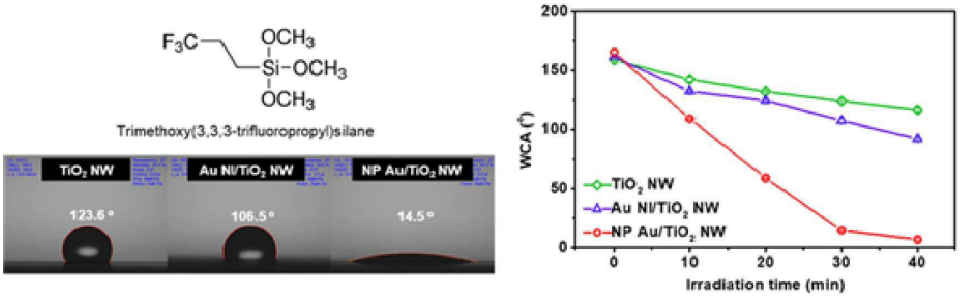
도면6


TiO2 nanowires
Au nanoislands on TiO2 nanowires
Nanoporous Au on TiO2 nanowires
DL-Norepinephrine hydrochloride (205.64 Da)
Serotonin (176.22 Da)
Dopamine hydrochloride (189.64 Da)
Intensity (a.u.)
Concentration (μg/mL)
LOD = 100 μg/mL
R² = 0.933
LOD = 50 μg/mL
R² = 0.994
LOD = 1 μg/mL
R² = 0.987
Not detectable
LOD = 100 μg/mL
R² = 0.734
LOD = 5 μg/mL
R² = 0.995
LOD = 250 μg/mL
LOD = 100 μg/mL
R² = 0.977
LOD = 5 μg/mL
R² = 0.986

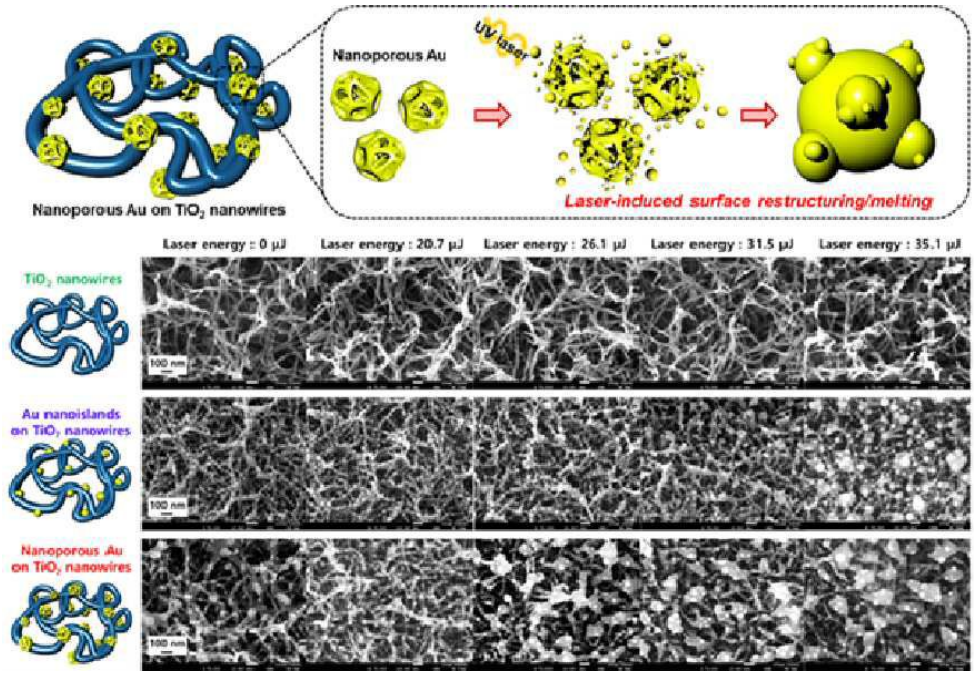
도면7


Tyrosine (Tyr)
Tyr with TiO2 NW
Tyr with Au NI/TiO2 NW
Tyr with NP Au/TiO2 NW
320.57 °C
319.08 °C
304.39 °C
293.58 °C
Heat flow endo up (mW)
Temperature (°C)
Onset temperature (°C)
Decomposition enthalpy (J)
Tyr
Tyr with TiO2 NW
Tyr with Au NI/TiO2 NW
Tyr with NP Au/TiO2 NW

도면8


F3C
OCH3
Si–OCH3
OCH3
Trimethoxy(3,3,3-trifluoropropyl)silane
TiO2 NW
Au NI/TiO2 NW
NP Au/TiO2 NW
123.6 °
106.5 °
14.5 °
WCA (°)
Irradiation time (min)
TiO2 NW
Au NI/TiO2 NW
NP Au/TiO2 NW

도면9


Nanoporous Au
UV laser
Laser-induced surface restructuring/melting
Nanoporous Au on TiO2 nanowires
Laser energy : 0 μJ
Laser energy : 20.7 μJ
Laser energy : 26.1 μJ
Laser energy : 31.5 μJ
Laser energy : 35.1 μJ
TiO2 nanowires
Au nanoislands on TiO2 nanowires
Nanoporous Au on TiO2 nanowires
100 nm