



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월16일
 (11) 등록번호 10-1473329
 (24) 등록일자 2014년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09K 11/08 (2006.01) C09K 11/02 (2006.01)
 B82B 1/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0063671
 (22) 출원일자 2013년06월03일
 심사청구일자 2013년06월03일
 (65) 공개번호 10-2014-0142080
 (43) 공개일자 2014년12월11일
 (56) 선행기술조사문헌
 Z. D. Bo, Southwestern University Master Degree Dissertation, The Synthesis, Modification and Dynamics Study of Quantum Dots (2010)*
 S. J. Lee et al. J. Mater. Chem. 2012, Vol. 22, pp. 11957-11963*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 박정규
 대전 서구 월평북로 11, 108동 1003호 (월평동, 주공아파트1단지)
 이승재
 대전 서구 계룡로536번길 9, 104동 105호 (괴정동, 한신아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 반응병

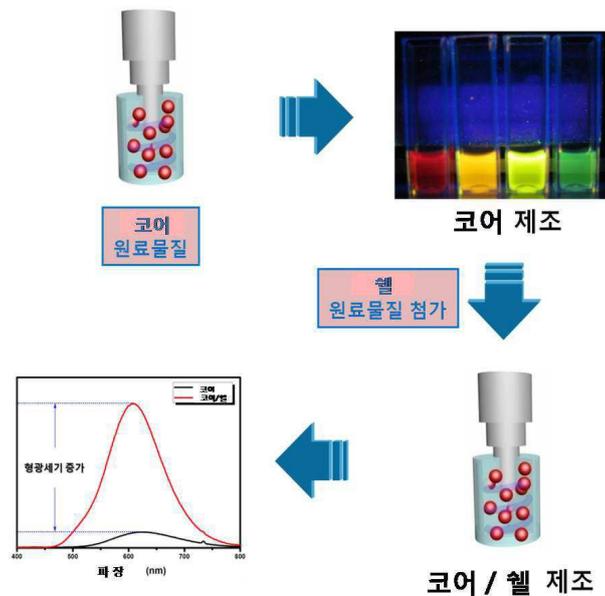
(54) 발명의 명칭 아연-실버-인듐-셀파이드 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 셸을 포함하는 코어-셸 구조 발광 나노입자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 아연-실버-인듐-셀파이드 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 셸을 포함하는 코어-셸 구조 발광 나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 아연-실버-인듐-셀파이드((Zn_xAg_yIn_z)S₂) 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 셸을 포함하는 코어-셸(core-shell) 구조 발광 나노입자(상기에서, 0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1, 0.1 ≤ z ≤ 1,

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



$x+y+z=1$)와 이의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 코어-셸 구조 발광 나노입자는 종래 기술과 달리 조합화학을 이용하여 빠른 시간 내에 물질의 조성을 최적화하여 원하는 특성을 가진 아연-실버-인듐-셀파이드 조성의 코어 및 셸을 포함하며, 또한, 양자 효율을 증대시킬 수 있는 보호막 역할을 하는 셸을 포함하고 있어 아연-실버-인듐-셀파이드 조성의 코어만을 가질 때보다 더욱 향상된 발광 특성이 나타난다. 나아가, 초음파 조사라는 단순한 공정을 통해 코어-셸 구조 발광 나노입자를 합성할 수 있어 대량생산이 가능하며, 보다 경제적으로 코어-셸 구조 발광 나노입자를 제조할 수 있는 효과가 있다.

(72) 발명자

정종진

경기 고양시 일산서구 일산로 488, 1302동 1102호
(일산동, 후곡마을13단지아파트)

박자영

대구광역시 북구 호암로 20 성광우방타운 105동
2001호

장혜미

경북 예천군 예천읍 효자로 138-1,

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 TS128-04-1
부처명 지식경제부
연구관리전문기관 (재)연구개발특구지원본부
연구사업명 지식경제기술혁신사업
연구과제명 이벤트용 발광스프레이를 위한 무독성 나노발광입자개발기술 upgrade기술이전사업
기여율 80/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2012.06.25 ~ 2013.06.24

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI-1308
부처명 기획예산처
연구관리전문기관 산업기술연구회
연구사업명 정부출연 일반사업
연구과제명 초미세 분자이미징 기술 기반구축사업
기여율 10/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1307-B6
부처명 산업기술연구회
연구관리전문기관 산업기술연구회
연구사업명 기관고유사업
연구과제명 복합기능을 갖는 광-자성(Opto-Magnetic) 무기나노입자 개발
기여율 10/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

아연-실버-인듐-셀파이드($(Zn_xAg_yIn_z)S_2$) 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 셸을 포함하는 코어-셸(core-shell) 구조이며,

상기 셸은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 게르마늄, 이트륨, 지르코늄, 몰리브데늄, 루테튬, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 백금, 금, 납, 란타늄, 세륨, 프로세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로피움, 가돌리움, 터븀, 디스프로슘, 이터븀 및 루테튬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 및

질소, 산소, 인, 황, 비소, 셀레늄 및 텔루륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸(core-shell) 구조 발광 나노입자.

(상기에서, $0 \leq x \leq 0.4$, $0.1 \leq y \leq 0.9$, $0.1 \leq z \leq 0.9$, $x+y+z=1$)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 셸은 아연셀파이드(ZnS)인 것을 특징으로 하는 코어-셸(core-shell) 구조 발광 나노입자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 셸의 표면에 결합된 친수성 유기 리간드를 더 포함하는 코어-셸(core-shell) 구조 발광 나노입자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 친수성 유기 리간드는 히드록시기, 카르복실기, 아미노기, 멜캅토기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 유기 리간드인 것을 특징으로 하는 코어-셸(core-shell) 구조 발광 나노입자.

청구항 5

아연 전구체, 실버 전구체, 인듐 전구체 및 가황제를 용매와 혼합하여 전구체 용액을 만든 후, 초음파를 조사하여 아연-실버-인듐-셀파이드($(Zn_xAg_yIn_z)S_2$) 조성의 발광 나노입자를 제조하는 단계(단계 1);

초음파 조사를 통해 상기 단계 1에서 제조된 발광 나노입자의 표면을 둘러싸는 셸을 형성하는 단계(단계 2);를 포함하되,

상기 단계 2의 셸은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 게르마늄, 이트륨, 지르코늄, 몰리브데늄, 루테튬, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 백금, 금, 납, 란타늄, 세륨, 프로세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로피움, 가돌리움, 터븀, 디스프로슘, 이터븀 및 루테튬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 및

질소, 산소, 인, 황, 비소, 셀레늄 및 텔루륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조 발광 나노입자 제조방법(상기에서, $0 \leq x \leq 0.4$, $0.1 \leq y \leq 0.9$, $0.1 \leq z \leq 0.9$, $x+y+z=1$).

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 단계 1의 금속염은 질산염, 탄산염, 염화염, 인산염, 붕산염, 산화염, 술폰산염, 황산염, 스테아린산염, 미리스틴산염, 초산염 및 운데실레닉염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 형태인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조 발광 나노입자 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 단계 2의 셸은 아연 다이메틸다이타이오카바메이트, 아연 다이메틸다이타이오카바메이트 또는 이들 모두를 용매와 혼합하여 만든 전구체 용액으로, 상기 단계 1에서 제조된 발광 나노입자를 첨가한 후, 초음파를 조사하여 제조되는 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조 발광 나노입자 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 코어-셸 구조 발광 나노입자가 포함된 화장품.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 코어-셸 구조 발광 나노입자가 포함된 바이오 센서.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아연-실버-인듐-셀파이드 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 셸을 포함하는 코어-셸 구조 발광 나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 나노입자는 벌크물질과 비교하여 매우 상이한 광학, 전기 및 표면 성질을 보이고 있으며, 이와 같은 흥미로운 물성변화를 기반으로 하여 정보, 에너지, 의료, 가공 등의 다양한 분야로의 무한한 응용 가능성을 가지고 있다. 특히, 발광성 나노입자는 태양전지, 발광다이오드, 레이저 등과 같은 광전자소자 분야에서의 핵심소재로 많은 연구가 진행되고 있으며, 또한 바이오 분야의 센서 및 광학 표지물질(label agent)로서 국내외적으로 활발한 연구가 일어나고 있다.

[0003] 일반적으로 발광 나노입자를 제조하는 방법은 열분해법, 고온에서 금속전구체의 열분해, 초음파 조사법 등이 있다.

[0004] 초기의 발광 나노입자 합성은 주로 열분해법에 의해 진행되었는데 현재까지도 주로 사용되고 있다. 열분해법에 의한 나노입자의 제조방법은 긴 체인을 가지는 알킬포스핀, 알킬포스핀 산화물, 알킬아민 등이 포함된 뜨거운 유기용매(150 내지 350 ℃)에 금속 전구체를 빠르게 첨가하여 방법으로 이루어졌다. 비특허문헌 1(M. G.

Bawendi, et al., Annu. Rev. Mater. Sci. 2000, 30, 545)에서는 열분해법에 의한 다양한 발광 나노입자의 합성에 대하여 개시하고 있는데, 이 방법에 따라 합성을 진행하는 경우 높은 온도가 요구되고 반응 시 물이나 산소를 차단해야 하며, 긴 반응 시간이 요구되는 단점이 있다. 비특허문헌 2(M. G. Bawendi, et al., J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 8706, P. Guyot-Sionnest, et al., J. Phys. Chem. B 1998, 102, 3655)에서는 II-VI족 발광 나노입자의 합성에서 II족은 알킬기를 가지는 금속(다이메틸카드뮴, 다이에틸카드뮴, 다이에틸아연)을 주로 사용하고, VI족은 주로 유기포스핀 칼코지나이드(R_3PE , E=S, Se, Te)를 사용하여 합성하였다. 하지만 상기 문헌에서의 열분해법은 한 번의 반응에 하나의 발광 나노입자만을 합성할 수 있기 때문에 다량의 시료 합성에는 용이하지 않다.

[0005]

[0006]

비특허문헌 3(S. Kuwabata, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 12388)에서는 고온에서 금속전구체의 열분해에 의한 합성을 수행한다. 이 방법은 금속 착화합물을 유기용매에 첨가하여 열분해법으로 발광 나노입자를 합성하는 방식으로 수행된다. 하지만 이 방법 또한 한 번의 반응에 하나의 조성을 갖는 발광 나노입자만을 합성할 수 있기 때문에 다양한 조성을 가지는 물질에 대한 합성은 어렵다.

[0007]

비특허문헌 4(A. Gedanken, et al., J. Sol. Stat. Chem. 2003, 172, 102)에서는 초음파 조사법을 이용한 방법을 개시하고 있다. 초음파 조사법을 이용한 방법은 알코올, 물, 아민계 등의 용매에 금속 원료로 금속 아세테이트, 염화 금속을 사용하고, 황의 원료로 황, 티오아세트아미드, 티오요소를 사용한다. 이와 같이 금속과 황 원료를 용매에 녹인 후 초음파를 조사하는 방법으로 발광 나노입자를 합성하는 방법은 상기 열분해에 의한 방법보다 단순하며 대량생산에 적합한 장점을 가지고 있다.

[0008]

[0009]

이렇게 합성된 코어 발광 나노입자의 대부분이 낮은 양자효율을 가지기 때문에 다양한 분야에 적용하기 위하여 양자 효율을 증대시켜야 하는데, 이때 안정한 유기 혹은 무기 물질로 나노입자의 표면에 보호막을 씌우는 방법을 사용한다.

[0010]

비특허문헌 5(Dmitri V. Talapin, et al., Nano letters, 2001, 1, 207)에서는 CdSe 양자점의 표면을 알릴아민이나 도데실아민으로 처리하는 방법을 개시하고 있으며, 이 방법으로 처리하는 경우 발광 효율이 40 내지 50 % 정도 증가한다.

[0011]

또한, 특허문헌 1(미국 특허 제6,322,901호)과 특허문헌 2(미국 특허 제6,207,229호)에서는 무기물질을 양자점의 보호막으로 하는 물질 및 제조방법이 개시되어 있으며, 상기 특허문헌들에 개시된 방법으로 나노입자를 처리하는 경우 발광 효율이 약 30 내지 50 % 증가한다.

[0012]

그러나, 상기 방법들은 코어와 셸의 합성 과정이 복잡하고, 긴 반응 시간이 요구되는 단점이 있다. 그와 동시에 코어-셸 구조간의 격자간 불일치, 셸의 두께에 따른 계면 변형(interface strain) 등에 의하여 발광 효율이 감소할 수 있다. 그러므로 종래의 문제들을 해결하고 높은 양자 효율과 낮은 독성을 가지는 다양한 조성의 발광 나노입자를 합성하기 위한 노력이 행해지고 있다.

[0013]

코어-셸 합성에 관련된 종래의 기술로서, 특허문헌 3(대한민국 등록특허 제10-1238662호)에서는 산화아연 코어-황화아연 셸 구조의 나노분말 합성방법이 개시된 바 있다. 구체적으로는, 용매에 티오아세트아미드를 첨가하고 10분~1시간 동안 28~50kHz로 초음파 처리하여 상기 용매에 상기 티오아세트아미드가 용해된 티오아세트아미드 용액을 형성하는 단계; 상기 티오아세트아미드 용액에 ZnO 분말을 첨가하고 10분~1시간 동안 초음파 처리하여 균일하게 분산시키는 단계; 상기 ZnO 분말이 분산된 티오아세트아미드 용액을 오븐에 장입하고, 상기 오븐의 온도를 60~95℃로 유지하여 티오아세트아미드가 가수분해되면서 나온 황 이온이 상기 ZnO 분말의 아연 이온과 반응되게 하여 ZnO 분말의 표면에 ZnS 셸을 형성하는 단계; ZnO 분말의 표면에 ZnS 셸이 형성되어 침전된 침전물을 선택적으로 분리하는 단계; 및 상기 침전물을 건조하여 ZnO 분말의 표면에 ZnS 셸이 형성된 나노분말을 얻는 단계를 포함하는 코어-ZnS 셸 구조의 나노분말 합성방법이 개시된 바 있다.

[0014]

그러나, 상기 코어-셸 합성방법은 오븐을 이용한 용액법으로서, 초음파로 합성하는 경우보다 비용과 시간이 소

모되어 경제적이지 못한 단점이 있다.

[0015] 한편, 조합화학은 복수의 구성요소를 구성하는 화합물을 합성하는 경우, 구성요소의 여러가지 조합으로 라이브러리를 생성하여 그 중에서 목적에 맞게 뛰어난 기능이 있는 화합물을 선별하는 방법으로, 새로운 선도물질을 찾기 위하여 오래전부터 폭넓게 활용되어왔다. 구조적으로 유사한 많은 수의 화합물들을 단시간에 합성할 수 있다는 장점으로 인하여 우수한 물성을 지닌 선도물질의 라이브러리를 확보하기 위한 효율적인 전략으로 조합화학을 채택하여, 신약개발 및 신소재 개발에 필요한 시간을 최소화할 수 있는 연구가 수행되고 있다.

[0016] 이에, 본 발명의 발명자들은 발광 특성이 우수한 나노입자를 제조하는 연구를 수행하던 중, 조합화학을 이용하여 빠른 시간 내에 물질의 조성을 최적화하여 원하는 특성을 가진 발광 나노입자를 제조할 수 있음을 알게 되었고, 상기 조성으로 원료물질을 혼합 후 용매 내에서 간단한 초음파 조사를 통하여 코어-셸 구조의 발광 나노입자를 제조함으로써 높은 양자 효율과 낮은 독성을 가지는 코어-셸 구조 발광 나노입자를 제조하는 방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은

[0018] 아연-실버-인듐-셀파이드 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 셸을 포함하는 코어-셸(core-shell) 구조 발광 나노입자 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

[0020] 아연-실버-인듐-셀파이드($(Zn_xAg_yIn_z)S_2$) 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 셸을 포함하는 코어-셸(core-shell) 구조이며,

[0021] 상기 셸은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 게르마늄, 이트륨, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 백금, 금, 납, 란타늄, 세륨, 프로세오디움, 네오디움, 사마륨, 유로피움, 가돌리움, 터븀, 디스프로슘, 이터븀 및 루테튬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 및

[0022] 질소, 산소, 인, 황, 비소, 셀레늄 및 텔루륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸(core-shell) 구조 발광 나노입자(상기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0.1 \leq z \leq 1$, $x+y+z=1$)를 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은,

[0024] 아연 전구체, 실버 전구체, 인듐 전구체 및 가황제를 용매와 혼합하여 전구체 용액을 만든 후, 초음파를 조사하여 아연-실버-인듐-셀파이드 조성의 발광 나노입자를 제조하는 단계(단계 1);

[0025] 초음파 조사를 통해 상기 단계 1에서 제조된 발광 나노입자의 표면을 둘러싸는 셸을 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 코어-셸 구조 발광 나노입자 제조방법을 제공한다.

[0026] 나아가, 본 발명은,

[0027] 상기 코어-셸 구조 발광 나노입자가 포함된 화장품 및 바이오 센서를 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 코어-셸 구조 발광 나노입자는 종래 기술과 달리 조합화학을 이용하여 빠른 시간 내에 물질의 조성을 최적화하여 원하는 특성을 가진 아연-실버-인듐-셀파이드 조성의 코어 및 셸을 포함하며,

[0029] 또한, 양자 효율을 증대시킬 수 있는 보호막 역할을 하는 셸을 포함하고 있어 아연-실버-인듐-셀파이드 조성의 코어만을 가질 때보다 더욱 향상된 발광 특성이 나타난다.

[0030] 나아가, 초음파 조사는 단순한 공정을 통해 코어-셸 구조 발광 나노입자를 합성할 수 있어 대량생산이 가능하며, 보다 경제적으로 코어-셸 구조 발광 나노입자를 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명에 따른 초음파 조사를 이용한 코어-셸 구조 발광 나노입자의 제조방법에 대한 모식도이고;

도 2는 본 발명에 따른 셸의 표면에 친수성 유기 리간드를 결합하는 제조방법에 대한 모식도이고;

도 3은 본 발명의 아연-실버-인듐-셀파이드 코어의 조성에 따른 라이브러리의 구성에 대한 모식도이고;

도 4는 본 발명의 실시예 1, 비교예 1에서 제조된 코어-셸 구조 발광 나노입자와 코어 구조 발광 나노입자의 발광 곡선을 나타낸 그래프이고;

도 5는 본 발명의 실시예 2, 비교예 2에서 제조된 물 분산된 코어-셸 구조 발광 나노입자와 물 분산된 코어 구조 발광 나노입자의 발광 곡선을 나타낸 그래프이고;

도 6은 실시예 1, 비교예 1에서 제조된 코어-셸 구조 발광 나노입자와 코어 구조 발광 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 7은 실시예 2에서 제조된 물 분산된 코어-셸 구조 발광 나노입자를 세포에 처리한 경우, 세포의 생존율에 대한 그래프이고;

도 8은 실시예 2에서 제조된 물 분산된 코어-셸 구조 발광 나노입자를 화장품 로션과 혼합하여 제조한 경우의 발광 사진이고;

도 9는 실시예 2에서 제조된 물 분산된 코어-셸 구조 발광 나노입자를 상용 미스트와 혼합하여 제조한 경우의 발광 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명은

[0033] 아연-실버-인듐-셀파이드($(Zn_xAg_yIn_z)S_2$) 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 셸을 포함하는 코어-셸(core-shell) 구조이며,

[0034] 상기 셸은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 게르마늄, 이트륨, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 백금, 금, 납, 탄탈, 세륨, 프로세오디움, 네오디움, 사마륨, 유로피움, 가돌리움, 터븀, 디스프로슘, 이터븀 및 루테튬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 및

[0035] 질소, 산소, 인, 황, 비소, 셀레늄 및 텔루륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸(core-shell) 구조 발광 나노입자(상기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0.1 \leq z \leq 1$, $x+y+z=1$)를 제공한다.

- [0036] 이하, 본 발명에 따른 코어-셸 구조 발광 나노입자를 제공한다.
- [0037] 본 발명은 아연-실버-인듐-셀파이드($(Zn_xAg_yIn_z)S_2$) ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0.1 \leq z \leq 1$, $x+y+z=1$)의 조성을 갖는 발광 특성이 향상된 발광 나노입자를 제공한다.
- [0038] 상기 발광 나노입자는 상기 조성범위를 가짐으로써 발광강도 및 발광과장이 다양한 발광 특성을 가진다. 이에, 상기 조성 범위 내에서 적절히 선택하여 원하는 발광특성을 나타내는 발광 나노입자를 유용할 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명은 아연-실버-인듐-셀파이드($(Zn_xAg_yIn_z)S_2$) (상기 x, y, z 는 $0 \leq x \leq 0.4$, $0.1 \leq y \leq 0.9$, $0.1 \leq z \leq 0.9$, $x+y+z=1$; $x = 0.5$, $0.1 \leq y \leq 0.3$, $0.2 \leq z \leq 0.4$, $x+y+z=1$; 및 $x = 0.6$, $y = 0.1$, $z = 0.3$;으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종)의 조성을 갖는 발광특성이 향상된 발광나노입자를 제공한다.
- [0040] 상기 발광나노입자는 ($(Zn_xAg_yIn_z)S_2$) ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0.1 \leq z \leq 1$, $x+y+z=1$)의 조성을 가지는 발광 나노입자보다 상대적으로 더욱 우수한 발광특성을 가진다. 구체적으로, 상기 발광 나노입자는 500 nm 내지 750 nm의 발광과장에서 발광강도가 최대 700 배에 이르는 발광 특성을 가진다. 이에, 상기 조성 범위 내에서 적절히 선택하여 원하는 발광특성을 나타내는 발광 나노입자를 유용할 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명은 아연-실버-인듐-셀파이드($(Zn_xAg_yIn_z)S_2$)의 조성을 갖는 발광특성이 향상된 발광나노입자($0.15 \leq x \leq 0.25$, $0.35 \leq y \leq 0.45$, $0.35 \leq z \leq 0.45$, $x+y+z=1$)를 제공한다.
- [0042] 발광 나노입자는 생체 광학 이미징 등의 바이오 영역에 적용될 수 있는데, 이를 위하여는 세포에 직접적인 해미지를 주지 않는 장과장 광원에서 효과적인 발광을 가져야한다. 그러나 기존의 발광입자들은 고에너지를 가지는 단과장의 여기과장에서 발광하여 세포에 직접적으로 해미지를 주는 문제점이 있었다. 본 발명이 제공하는 아연-실버-인듐-셀파이드($(Zn_xAg_yIn_z)S_2$) ($0.15 \leq x \leq 0.25$, $0.35 \leq y \leq 0.45$, $0.35 \leq z \leq 0.45$, $x+y+z=1$)의 조성을 갖는 발광특성이 향상된 발광나노입자는 400 nm이상의 장과장 영역의 여기과장일수록 발광효율이 증가하는 특징을 가지므로 바이오 영역에 적용되어 사용될 수 있다.
- [0043] 또한, 코어 발광 나노입자의 대부분이 낮은 양자효율을 가지기 때문에 다양한 분야에 적용하기 위하여 양자 효율을 증대시켜야 하는데, 이는 안정한 유기 혹은 무기 물질로 코어 발광 나노입자의 표면에 보호막을 씌우는 방법으로 수행할 수 있다. 하지만 종래의 방법들은 코어와 셸의 합성 과정이 복잡하고 긴 반응 시간을 가진며, 그와 동시에 코어-셸 구조간의 격자간 불일치, 셸의 두께에 따른 계면 변형(interface strain)등에 의하여 발광 효율이 감소하는 단점이 있었다.
- [0044] 이에 본 발명은 상기 조성 범위 내에서 적절히 선택하여 원하는 발광특성을 나타내는 아연-실버-인듐-셀파이드($(Zn_xAg_yIn_z)S_2$) ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0.1 \leq z \leq 0$, $x+y+z=1$)의 조성의 나노입자를 코어로 하고, 나노입자의 양자 효율을 증대시키기 위해 상기 코어의 표면에 단순한 초음파 공정을 이용하여 보호막으로 셸을 제조함으로써 발광 효율이 향상된 코어-셸 입자를 제공한다.
- [0045] 상기 셸은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 마나뎀, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 게르마늄, 이트륨, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 백금, 금, 납, 란타늄, 세륨, 프로세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로피움, 가돌리움, 터븀, 디스프로슘, 이터븀 및 루테튬 등의 금속이온과,
- [0046] 질소, 산소, 인, 황, 비소, 셀레늄, 텔루륨 등의 음이온을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 코어의 셸로 적용되어 나노입자의 발광 효율을 향상시킬 수 있는 금속 이온 및 음이온이 적절히 조합될 수 있다.
- [0047]

- [0048] 또한, 상기 셀은 아연설파이드(ZnS)인 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 아연설파이드는 II-VI족 화합물 반도체로써 상온에서 3.7 eV의 넓은 밴드 갭을 가지고 있고, 상온에서의 40 meV 정도의 큰 엑시톤 결합 에너지를 가지고 있어서 상온에서 발광이 가능한 물질로 넓은 투과 밴드와 높은 굴절률을 갖기 때문에 훌륭한 광학 투과 물질이다.
- [0050] 본 발명에서, 코어-셸 구조 발광 나노입자는 셸의 표면에 결합된 친수성 유기 리간드를 더 포함할 수 있다.
- [0051] 일반적으로 균일한 크기에 안정성이 높은 반도체 나노입자들은 표면이 소수성을 띄기 때문에 수용액에서는 사용할 수 없는 단점을 지닌다. 하지만 나노입자의 생체재료나 바이오 분야의 응용을 위해서는 이러한 단점을 극복하기 위해 친수성으로 표면을 처리해야 한다.
- [0052] 따라서, 본 발명은 셸의 표면에 결합된 친수성 유기 리간드를 더 포함할 수 있다. 상기 친수성 유기 리간드로는 히드록시기, 카르복실기, 아미노기, 멜캅토기 등을 포함하는 유기 리간드를 사용할 수 있고, 바람직하게는 멜캅토기 및 카르복실기를 포함하는 멜캅토산, 더 바람직하게는 C₂ 내지 C₈의 멜캅토산을 사용할 수 있다. 상기 리간드는 셸의 표면에 화학적 또는 물리적으로 결합할 수 있다.
- [0053] 일례로, 도 2에 도시한 바와 같이 pH 13 이상의 환경에서 멜캅토산 등을 이용하여 표면처리를 함으로써 수행될 수 있다. 상기 친수성 유기 리간드의 결합이 수행된 나노입자는 친수성 용매인 물에 분산시킬 수 있다.
- [0054] 또한, 본 발명은
- [0055] 아연 전구체, 실버 전구체, 인듐 전구체 및 가황제를 용매와 혼합하여 전구체 용액을 만든 후, 초음파를 조사하여 아연-실버-인듐-설파이드 조성의 발광 나노입자를 제조하는 단계(단계 1);
- [0056] 초음파 조사를 통해 상기 단계 1에서 제조된 발광 나노입자의 표면을 둘러싸는 셸을 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 코어-셸 구조 발광 나노입자 제조방법을 제공한다.
- [0057] 일례로 도 1에 코어-셸 구조 발광 나노입자의 제조방법에 대한 모식도를 나타내었으며, 이하, 본 발명에 따른 코어-셸 구조 발광 나노입자 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0058] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 아연 전구체, 실버 전구체, 인듐 전구체 및 가황제를 용매와 혼합하여 전구체 용액을 만든 후, 초음파를 조사하여 아연-실버-인듐-설파이드 조성의 발광 나노입자를 제조하는 단계이다.
- [0059] 본 발명에 따라 아연-실버-인듐-설파이드 조성의 발광 나노입자를 제작하는 경우, 초음파 조사는 단순한 공정으로 효과적인 발광 효율을 가지는 코어를 제작할 수 있어, 보다 경제적으로 바이오영역 및 화장품에 응용이 가능한 장점이 있다.
- [0060] 구체적으로 단계 1은 아연-실버-인듐의 조성에 대한 라이브러리를 구성하는 단계(단계 a), 단계 a에서 구성된 라이브러리에 따라 아연 전구체, 실버 전구체, 인듐 전구체 및 가황제를 용매와 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 b), 상기 전구체 용액으로 초음파를 조사하는 단계(단계 c)를 통해 발광 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0061] 먼저, 단계 a에서는 아연-실버-인듐의 조성에 대한 라이브러리를 구성한다.
- [0062] 아연-실버-인듐의 조성에 대한 라이브러리는 구성은, 아연 및 실버를 0에서 1까지 0.1 간격으로 증가시키고, 인듐을 0.1에서 1까지 0.1 간격으로 증가시키며 삼성분계의 라이브러리를 구성한 후 각 조성에 따라 숫자를 붙임으로써 수행된다. 상기 조성에 따른 라이브러리의 구성에 대한 모식을 도 3에 나타내었다.
- [0063] 이처럼 라이브러리를 구성하는 경우, 원하는 발광파장 및 발광강도를 가지는 발광 나노입자를 제조할 수 있는

장점이 있다. 구체적으로, 발광강도가 상대적으로 더욱 우수하거나, 장파장 영역의 여기 파장일수록 발광효율이 증가하여 단파장광원이 가지는 에너지로 인하여 세포에 직접적인 데미지를 입히는 현상을 방지할 수 있는 발광 나노입자를 선택하여 원하는 조성으로 최적화된 발광 나노입자를 빠르게 제조할 수 있다.

- [0064] 단계 b에서는 단계 a에서 구성한 라이브러리에 따라 아연 전구체, 실버 전구체, 인듐 전구체 및 가황제를 용매와 혼합하여 전구체 용액을 제조한다.
- [0065] 상기 단계 b의 전구체의 금속이온은 아연, 실버, 인듐이고 음이온은 황으로 할 수 있다. 이때 금속염은 질산염, 탄산염, 염화염, 인산염, 붕산염, 산화염, 술폰산염, 황산염, 스테아린산염, 미리스틴산염, 초산염 및 운데실레닉염 등으로 할 수 있다.
- [0066] 상기 아연 전구체로는 아연 다이에틸다이타이오카바메이트, 아연 다이메틸다이타이오카바메이트, 아연 아세테이트, 아연 운데실레네이트, 아연 스테아레이트, 아연 아세틸아세토네이트, 아연 나이트레이트, 아연 클로라이드 등을 사용할 수 있다.
- [0067] 상기 가황제로는 아연 다이에틸다이타이오카바메이트, 아연 다이메틸다이타이오카바메이트, 황, 다이에틸다이타이오카바메이트, 다이메틸다이타이오카바메이트 등을 사용할 수 있다.
- [0068] 상기 단계 b의 용매는 에테르계, 탄화수소계, 알콜계, 그리고 아민계로 할 수 있다.
- [0069] 에테르계 용매는 옥틸에테르, 부틸에테르, 헥실에테르, 벤질에테르, 페닐에테르, 데실에테르 등이 될 수 있다. 상기 용액들은 고비점 용매로써 초음파조사시 짧은 시간에 반응 온도를 높게 올리고, 또한 고온상태를 유지하게 해주는 장점이 있다.
- [0070] 탄화수소계 용매는 헥산, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤조익산, 벤젠, 헥사데신, 테트라데신, 옥타데신으로 할 수 있다. 상기 용액들은 고비점 용매로써 초음파조사시 짧은 시간에 반응 온도를 높게 올리고, 또한 고온상태를 유지하게 해주는 장점이 있다.
- [0071] 알콜계 용매는 옥틸알콜, 데카놀, 헥사데카놀, 에틸렌글리콜, 1,2-옥테인디올, 1,2-도데케인디올, 1,2-헥사데케인디올으로 할 수 있다. 상기 용액들은 긴 알킬체인의 말단에 하이드록시기를 가지고 있어 형성된 나노입자를 안정화시키는 장점이 있다.
- [0072] 아민계 용액은 도데실아민, 헥사데실아민, 옥틸아민, 트리옥틸아민, 디메틸옥틸아민, 디메틸도데실아민으로 할 수 있다. 상기 용액들은 긴 알킬체인의 말단에 아민기를 가지고 있어 형성된 나노입자를 안정화시키는 장점이 있다.
- [0073] 그러나 상기 용매가 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 금속염을 용해할 수 있는 용매를 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0074] 상기 단계 b의 전구체 용액의 제조는 하기와 같이 이루어질 수 있다. 예를 들어, 아연전구체로 아연 나이트레이트 하이드레이트를 사용하고, 실버 전구체로 실버 나이트레이트를 사용하고, 인듐 전구체로 인듐 나이트레이트 하이드레이트를 사용하며, 가황제로 다이메틸다이싸이오카바메이트 (dimethyldithiocarbamate)를 사용할 수 있고, 용매로는 도데실아민 등을 사용할 수 있으나, 본 발명의 목적에 부합하는 이상 반드시 상기 내용에 한정되는 것은 아니다.
- [0075] 단계 c에서는 상기 전구체 용액으로 초음파를 조사한다.
- [0076] 초음파 조사를 하면 용액 내부에서 초음파로 인하여 미세 공동(cavitation)이 생성되었다 파괴되는 과정에서 에너지가 전달되어 반응상 촉매 효과가 있어서 발광나노입자가 합성된다.
- [0077] 상기 단계 c의 초음파조사는 2 내지 200 kHz의 범위에서 1분 내지 12시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0078] 주파수가 2 kHz 미만인 경우 초음파를 통하여 충분한 에너지가 공급되지 않아 발광 나노입자의 생성이 저조하다는 문제점이 있고, 200 kHz 이상인 경우 나노입자를 생성하기 위해 공급되는 에너지가 과도하여 나노입자 생성

에 적절하도록 조절하기 어렵다는 문제점이 있다.

- [0079] 또한, 초음파 조사가 1분 미만으로 수행되는 경우 초음파조사가 충분히 이루어지지 않아 발광 나노입자가 합성이 저조하다는 문제점이 있고, 12시간을 초과하는 경우 과도한 에너지의 공급으로 나노입자가 아닌 거대(bulk) 입자가 형성된다는 문제점이 있다.
- [0080] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 초음파 조사를 통해 상기 단계 1에서 제조된 발광 나노입자의 표면을 둘러싸는 셸을 형성하는 단계이다.
- [0081] 본 발명에 따라 셸을 제작하는 경우, 초음파 조사는 단순한 공정을 통해 코어로만 이루어져 있는 발광 나노입자보다 높은 발광 효율을 가지는 코어-셸 구조를 제작할 수 있어, 보다 경제적으로 높은 광효율을 낼 수 있는 장점이 있다.
- [0082] 구체적으로 단계 2는 셸의 원료 물질이 되는 전구체 용액으로, 상기 단계 1에서 제조된 발광 나노입자를 첨가하는 단계(단계 a), 상기 발광 나노입자가 첨가된 전구체 용액으로 초음파를 조사하는 단계(단계 b), 초음파가 조사된 코어-셸 구조 발광 나노입자를 세척 및 분산하는 단계(단계 c)를 통해 코어-셸 구조 발광 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0083] 먼저, 단계 a에서는 셸의 원료물질을 용매와 혼합하여 만든 전구체 용액으로, 상기 단계 1에서 제조된 발광 나노입자를 첨가한다.
- [0084] 상기 단계 a의 셸은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 게르마늄, 이트륨, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 백금, 금, 납, 란타늄, 세륨, 프로세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로피움, 가돌리움, 터븀, 디스프로슘, 이터븀 및 루테튬 등의 금속이온과,
- [0085] 질소, 산소, 인, 황, 비소, 셀레늄, 텔루륨 등의 음이온을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 코어의 셸로 적용되어 나노입자의 발광 효율을 향상시킬 수 있는 금속 이온 및 음이온이 적절히 조합될 수 있다.
- [0086] 또한, 상기 단계 a의 셸은 아연설파이드(ZnS)인 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0087] 이때 금속염은 질산염, 탄산염, 염화염, 인산염, 붕산염, 산화염, 술폰산염, 황산염, 스테아린산염, 미리스틴산염, 초산염 및 운데실레닉염 등으로 할 수 있다.
- [0088] 상기 아연 전구체로는 아연 다이메틸다이타이오카바메이트, 아연 다이메틸다이타이오카바메이트, 아연 아세테이트, 아연 운데실레네이트, 아연 스테아레이트, 아연 아세틸아세토네이트, 아연 나이트레이트, 아연 클로라이드 등을 사용할 수 있다.
- [0089] 상기 가황제로는 아연 다이메틸다이타이오카바메이트, 아연 다이메틸다이타이오카바메이트, 황, 다이메틸다이타이오카바메이트, 다이메틸다이타이오카바메이트 등을 사용할 수 있다.
- [0090] 상기 단계 a의 용매는 에테르계, 탄화수소계, 알콜계, 그리고 아민계로 할 수 있다.
- [0091] 에테르계 용매는 옥틸에테르, 부틸에테르, 헥실에테르, 벤질에테르, 페닐에테르, 데실에테르 등으로 할 수 있고, 탄화수소계 용매는 헥산, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤조익산, 벤젠, 헥사데신, 테트라데신, 옥타데신 등으로 할 수 있으며, 알콜계 용매는 옥틸알콜, 데카놀, 헥사데카놀, 에틸렌글리콜, 1,2-옥테인디올, 1,2-도데케인디올, 1,2-헥사데케인디올으로 할 수 있다. 또한, 아민계 용액은 도데실아민, 헥사데실아민, 옥틸아민, 트리옥틸아민, 디메틸옥틸아민, 디메틸도데실아민으로 할 수 있다.
- [0092] 그러나 상기 용매가 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 금속염을 용해할 수 있는 용매를 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

- [0093] 상기 단계 a의 전구체 용액의 제조는 하기와 같이 이루어질 수 있다. 예를 들어, 아연전구체로 아연 운데실레네이트를 사용하고, 가황제로 황을 사용할 수 있고, 용매로는 도데실아민 등을 사용할 수 있으나, 본 발명의 목적에 부합하는 이상 반드시 상기 내용에 한정되는 것은 아니다.
- [0094] 단계 b에서는 상기 발광 나노입자가 첨가된 전구체 용액으로 초음파를 조사한다.
- [0095] 상기 단계 b의 초음파조사는 2 내지 200 kHz의 범위에서 1분 내지 12시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0096] 주파수가 2 kHz 미만인 경우 초음파를 통하여 충분한 에너지가 공급되지 않아 셀 생성이 저조하다는 문제점이 있고, 200 kHz 이상인 경우 셀을 생성하기 위해 공급되는 에너지가 과도하여 셀의 생성에 적절하도록 조절하기 어렵다는 문제점이 있다.
- [0097] 또한, 초음파 조사가 1분 미만으로 수행되는 경우 초음파조사가 충분히 이루어지지 않아 셀의 합성이 저조하다는 문제점이 있고, 12시간을 초과하는 경우 과도한 에너지의 공급으로 나노입자가 아닌 거대(bulk) 입자가 형성된다는 문제점이 있다.
- [0098] 단계 c에서는 초음파가 조사된 코어-셀 구조 발광 나노입자를 세척 및 분산한다.
- [0099] 상기 단계 c의 세척은 합성된 코어-셀 발광 나노입자를 금속 전구체 용액으로부터 불필요한 물질들을 제거하고 분리하기 위해 수행된다.
- [0100] 상기 세척은 에탄올, 메탄올, 옥틸알콜, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 등에서 이루어질 수 있으며, 2 내지 10회 정도 수행하는 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0101] 알콜계 용매로는 에탄올, 메탄올, 옥틸알콜 등이 있다. 상기 용액은 극성 용매로써 무극성 용매에 분산되어 있는 나노입자의 침전을 유도하여 제조된 나노입자의 분리를 쉽게 할 수 있다는 장점이 있다.
- [0102] 탄화수소계 용매로는 헥산, 톨루엔, 클로로 포름 등이 있다. 상기 용액은 무극성 용매로써 알킬체인에 의하여 안정화된 나노입자들을 균일하게 분산시킬 수 있다는 장점이 있다.
- [0103] 다음으로, 세척된 나노입자들이 침전된 후, 상층액을 제거하여 발광 나노입자를 분리한다. 상기 상층액을 제거하는 방법은 원심분리법인 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다. 원심분리법을 사용하면 원심력과 비중의 차이를 이용하여 반응기 내의 용매와 섞여있는 용해되지 않은 발광 나노입자를 분리할 수 있다.
- [0104]
- [0105] 상기 단계 c의 분산은 분리된 발광 나노입자를 용매에 분산시켜 이를 수득하기 위해 수행된다. 상기 분산은 헥산, 톨루엔, 클로로포름, 물 등에서 이루어질 수 있다.
- [0106]
- [0107] 일반적으로 균일한 크기에 안정성이 높은 반도체 나노입자들은 표면이 소수성을 띄기 때문에 수용액에서는 사용할 수 없는 단점을 지닌다. 하지만 나노입자의 생체제료나 바이오 분야의 응용을 위해서는 이러한 단점을 극복하기 위해 친수성으로 표면을 처리해야 한다.
- [0108] 따라서, 본 발명은 셀의 표면에 결합된 친수성 유기 리간드를 더 포함할 수 있다. 상기 친수성 유기 리간드로는 히드록시기, 카르복실기, 아미노기, 멜캅토기 등을 포함하는 유기 리간드를 사용할 수 있고, 바람직하게는 멜캅토기 및 카르복실기를 포함하는 멜캅토산, 더 바람직하게는 C₂ 내지 C₈의 멜캅토산을 사용할 수 있다. 상기 리간드는 셀의 표면에 화학적 또는 물리적으로 결합할 수 있다.
- [0109] 일례로, 도 2에 도시한 바와 같이 pH 13 이상의 환경에서 멜캅토산 등을 이용하여 표면처리를 함으로써 수행될 수 있다. 상기 친수성 유기 리간드의 결합이 수행된 나노입자는 친수성 용매인 물에 분산시킬 수 있다.
- [0110] 나아가, 본 발명은 아연-실버-인듐-셀파이드 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 셀을 포함하는 코어-셀 구조 발광

나노입자가 포함된 화장품 및 바이오 센서를 제공한다.

- [0111] 종래기술에서는 II-VI족 화합물 반도체의 나노입자가 높은 발광 효율 및 안정성 등의 이점으로 많은 주목을 끌었지만, Cd²⁺ 및 Se²⁻ 등을 함유하고 있어 환경 유해성 및 독성 차원에서 심각한 문제점을 야기했을 뿐만 아니라, 바이오 분야로 응용할 경우 인체에 유해한 영향을 미치는 문제점이 있었다.
- [0112] 한편, 본 발명의 아연-실버-인듐-셀파이드 코어를 사용하는 경우, 독성이 없고 환경에도 무해하여 바이오 및 의학 분야로 응용이 가능하며, 코어-셸 구조 발광 나노입자 경우에는 셸이 보호막의 역할을 하여 양자 효율을 높여주기 때문에 더 높은 발광특성을 나타낼 수 있다.
- [0113] 이에, 본 발명의 아연-실버-인듐-셀파이드 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 셸을 포함하는 코어-셸 구조 발광 나노입자를 로션, 미스트 등의 화장품이나 바이오 센서에 적용하여 좀 더 경제적으로 높은 발광효율을 갖는 제품을 제공할 수 있다.
- [0114] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0115] <실시예 1>
- [0116] 단계 1: 아연에 대하여 0.1, 실버에 대하여 0.2, 인듐에 대하여 0.7의 삼성분계 라이브러리를 제작하고, 양이온 원료로서 0.1 mmol Zn(NO₃)₂ · 6H₂O (0.0297 g), 0.2 mmol AgNO₃ (0.0340 g), 0.7 mmol In(NO₃)₃ · 3H₂O (0.2484 g)와 음이온 원료로서 1 mmol 다이에틸다이타이오카바메이트 (0.6760 g)를 용매인 10 ml 도데실아민에 섞어 코어 입자용 금속 전구체 용액을 제작한 후, 반응기 내로 초음파를 조사하고 상온으로 냉각하여 아연-실버-인듐-셀파이드 조성을 갖는 발광 나노입자를 제조하였다.
- [0117] 단계 2: 실시예 1에서 제조된 코어 발광 나노입자에 셸 원료물질인 0.2 mmol 아연 운데실레네이트 (0.0864 g)과 1 mmol 황 (0.0321 g)을 넣고 섞은 후, 초음파 조사를 이용하여 10분간 초음파를 조사하여 아연-셀파이드 셸을 포함하는 코어-셸 구조 발광 나노입자를 제조하였다.
- [0118] 상기 반응용액에 5 mL의 클로로포름과 5 mL의 메탄올을 첨가하는 세척단계를 거쳐 나노입자의 침전을 유도하고, 그 후 원심분리에 의하여 분리하고 상층액을 제거하였다. 이 세척과정은 최소 3회 이상 반복하였고, 상기 잔여물을 5 mL의 클로로포름에 분산하여 코어-셸 구조 발광 나노입자를 수득하였다.
- [0119] <실시예 2>
- [0120] 단계 2의 상기 잔여물을 1mL의 클로로포름에 분산시킨 후, pH를 13 이상으로 조절한 3-멜캅토프로피온산 용액을 100 μL를 넣고 30분간 교반한 후, 물 1 mL를 첨가하여 물 분산하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 코어-셸 구조 발광 나노입자를 제조하였다.
- [0121] <비교예 1>
- [0122] 단계 1: 아연에 대하여 0.1, 실버에 대하여 0.2, 인듐에 대하여 0.7의 삼성분계 라이브러리를 제작하고, 양이온 원료로서 0.1 mmol Zn(NO₃)₂ · 6H₂O (0.0297 g), 0.2 mmol AgNO₃ (0.0340 g), 0.7 mmol In(NO₃)₃ · 3H₂O (0.2484 g)와 음이온 원료로서 1 mmol 다이에틸다이타이오카바메이트 (0.6760 g)를 용매인 10 ml 도데실아민에 섞어 코어 입자용 금속 전구체 용액을 제작한 후, 반응기 내로 초음파를 조사하고 상온으로 냉각하여 아연-실버-인듐-셀파이드 조성의 코어 구조 발광 나노입자를 제조하였다.

- [0123] <비교예 2>
- [0124] 단계 1의 상기 잔여물을 1mL의 클로로포름에 분산시킨 후, pH를 13 이상으로 조절한 3-멜캅토프로피온산 용액을 100 μ L를 넣고 30분간 교반한 후, 물 1 mL를 첨가하여 물 분산하는 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 코어 구조 발광 나노입자를 제조하였다.
- [0125] <실험예 1> 발광특성 분석
- [0126] 상기 실시예 1에서 제조된 코어-셸 구조 발광 나노입자와 비교예 1에서 제조된 코어 구조 발광 나노입자의 발광 특성을 관찰하고, 그 결과를 도 4에 도시하였다. 또한, 실시예 2에서 제조된 물 분산된 코어-셸 구조 발광 나노입자와 비교예 2에서 제조된 물 분산된 코어 구조 발광 나노입자의 발광특성을 관찰하고, 그 결과를 도 5에 도시하였다.
- [0127] 도 4에 나타난 바와 같이, 코어-셸 구조를 가진 실시예 1의 경우 코어 구조만 가진 비교예 1의 경우보다 발광 강도가 약 10배 향상된 것으로 나타났다.
- [0128] 또한, 도 5에 도시한 바와 같이, 코어-셸 구조를 가진 실시예 2의 경우 코어 구조만 가진 비교예 2의 경우보다 발광 강도가 약 5배 향상된 것으로 나타났다.
- [0129] 이를 통해, 단순 코어 구조가 아닌 코어-셸 구조의 발광 나노입자의 경우, 셸이 코어의 보호막의 역할을 하여 더 높은 발광강도를 가진다는 것을 알 수 있다.
- [0130] <실험예 2> 투과전자현미경 관찰
- [0131] 상기 실시예 1에서 제조된 코어-셸 구조 발광 나노입자와 비교예 1에서 제조된 코어 구조 발광 나노입자를 투과 전자현미경을 이용하여 관찰하고, 그 결과를 도 6에 도시하였다.
- [0132] 도 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 비교예 1 모두 구형의 나노입자를 가지는 것으로 나타났다.
- [0133] 이를 통해, 초음파 조사라는 단순한 공정만으로도 균일한 크기의 구형 나노입자를 수득한다는 것을 알 수 있다.
- [0134] <실험예 3> 양자 효율 분석
- [0135] 상기 실시예 1 및 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에 의해 제조된 유기 용매와 물에 각각 분산되어 있는 코어-셸 구조 발광 나노입자와 코어 구조 발광 나노입자의 양자 효율을 결정하기 위해, 커필러리(Capillary) 형태의 샘플 셀에 각각의 시료를 넣은 다음 광원, 단색화 장치, ND 필터, 적분구, CCD 형태의 분광기로 구성된 양자효율측정기를 이용하여 각각의 시료의 절대 양자 효율(기준=1)을 결정하고, 그 결과를 표 1에 도시하였다.

표 1

	코어	코어/셸
[0136] 클로로포름	0.13 (비교예 1)	0.81 (실시예 1)
물	0.23 (비교예 2)	0.54 (실시예 2)

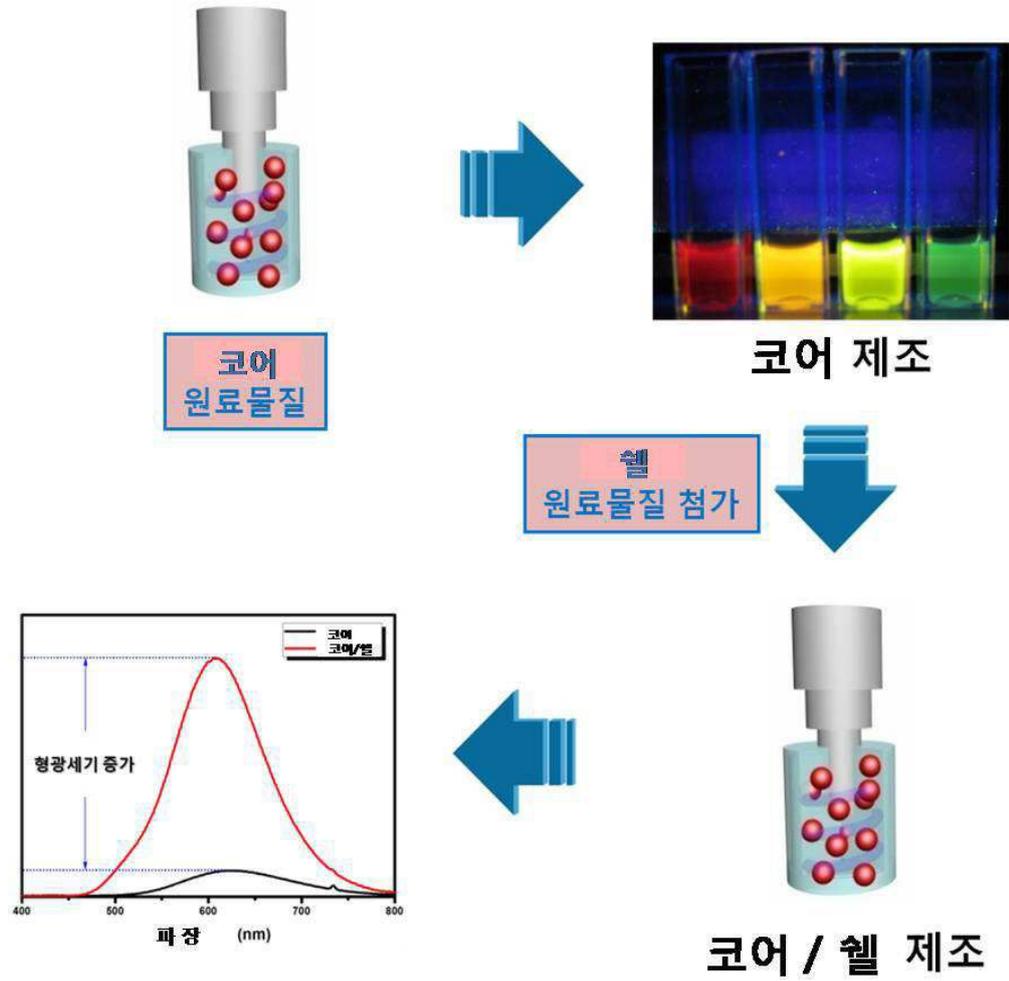
- [0137] 표 1에 나타난 바와 같이, 유기용매에 분산된 발광 나노입자와 물 분산된 발광 나노입자들은 코어-셸 구조를 가질 때 각각 0.81, 0.54 로 코어 구조를 가질 때의 0.23, 0.54 보다 높은 양자 효율을 가지는 것으로 나타났다. 다만 유기 용매인 클로로포름에 분산한 경우, 코어 구조에서의 양자효율은 0.13, 코어-셸 구조에서의 양자효율은 0.81로 코어-셸 구조를 가질 때 약 6.2배로 양자 효율이 상승하는 반면, 물에 분산하는 경우 코어 구조에서의 양자효율은 0.23, 코어-셸 구조에서의 양자효율은 0.54로 약 2.3배 상승하여, 유기 용매에 분산한 경우 더 높은 수준의 양자 효율 상승폭을 가지는 것으로 나타났다.
- [0138] 이를 통해, 발광 나노입자가 코어 구조일 때보다 코어-셸 구조인 경우 셸이 보호막의 역할을 하여 양자 효율이

더 높아짐을 확인할 수 있다.

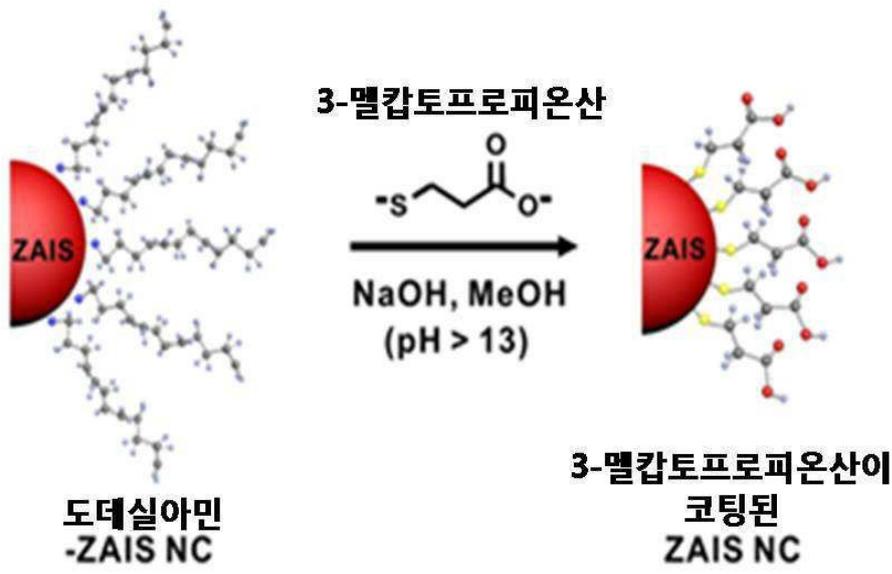
- [0139] <실험예 4> 발광 나노입자의 생물학적 적용
- [0140] 실시예 2에 의해서 제조된 물 분산된 코어-셸 구조 발광 나노입자의 유방암 세포(HCC-1954)에 대한 독성을 확인하기 위해, 유방암 세포를 96-웰 플레이트(well plate)에 성장시킨 후 발광 나노입자를 처리하였다. 1시간 후 발광 나노입자가 처리된 세포를 세척하고 24시간 동안 세포를 배양하였다. 배양된 세포는 세포 생존율 측정(MTT assay) 방법을 통하여 세포에 대한 발광 나노입자의 독성을 확인하고, 그 결과를 도 7에 도시하였다.
- [0141] 도 7에 나타난 바와 같이, 발광 나노입자 처리 후, 24시간 동안 유방암 세포의 생존율이 100 % 수준으로 일정한 것으로 나타났다.
- [0142] 이를 통해, 발광 나노입자를 처리한 유방암 세포와 그렇지 않은 세포의 생존율에 차이가 없고, 물 분산된 코어-셸 구조 발광 나노입자는 세포에 대한 독성이 없음을 알 수 있다. 나아가, 물 분산된 코어-셸 구조 발광 나노입자를 바이오 센서와 같은 생물학적 분야에 적용 가능함을 알 수 있다.
- [0143] <실험예 5> 발광 나노입자의 화장품에의 적용
- [0144] 실시예 2에 의해서 제조된 물 분산된 코어-셸 구조 발광 나노입자의 화장품에 적용 실험을 위해, 물 분산된 코어-셸 구조 발광 나노입자를 화장품 로션에 일정 중량 %로 혼합하여 자외선(UV)에 의한 화장품 속에서의 발광을 확인하여 그 결과를 도 8에 도시하였다.
- [0145] 또한 상용으로 사용되는 미스트 용액에 물 분산된 코어-셸 구조 발광 나노입자를 일정 중량 %로 혼합하여 스프레이용 용액을 제조한 후 의류에 뿌려 발광을 확인하였고, 그 결과를 도 9에 도시하였다.
- [0146] 도 8에 나타난 바와 같이, 물 분산된 코어-셸 구조 발광 나노입자가 혼합된 화장품 로션에서 자외선(UV) 빛에 의하여 붉은색 빛으로 발광하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0147] 또한, 도 9에 나타난 바와 같이, 물 분산된 코어-셸 구조 발광 나노입자가 혼합된 미스트에서 자외선(UV) 빛에 의하여 붉은색 빛과 녹색 빛으로 발광하는 것을 확인할 수 있었고, 이를 의류에 뿌린 경우에도 붉은색 빛의 발광을 확인할 수 있었다.
- [0148] 이를 통해, 물 분산된 코어-셸 구조 발광 나노입자를 로션이나 미스트와 같은 화장품에 적용한 경우에도, 나노입자가 안정하게 발광 특성을 나타내기 때문에 화장품용 발광 물질로의 사용함을 알 수 있다.

도면

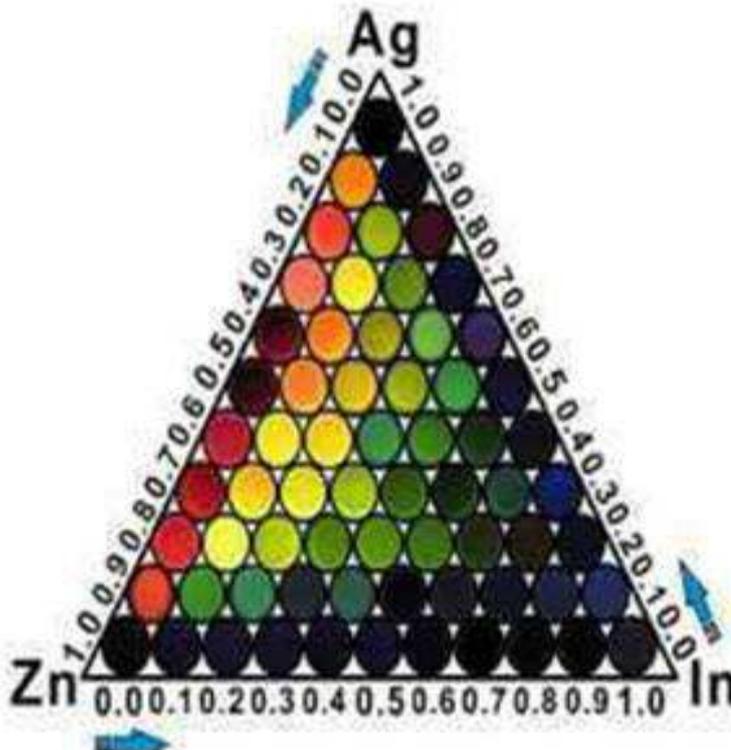
도면1



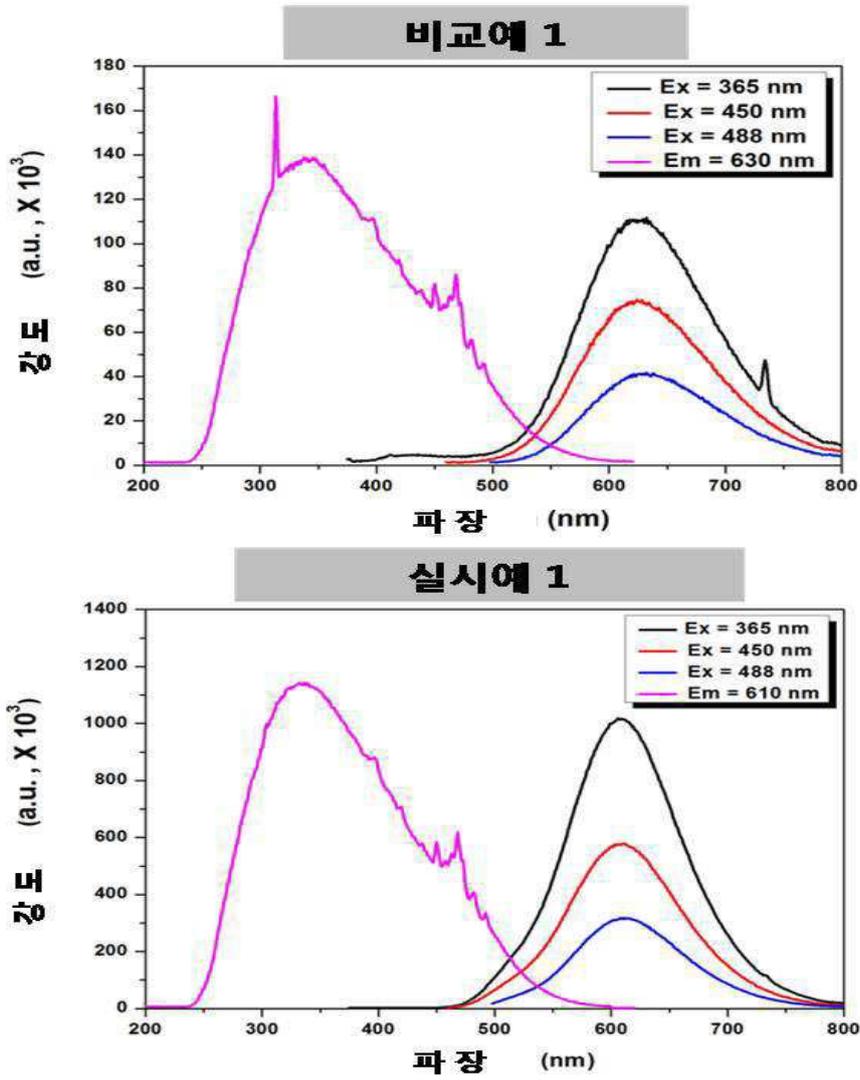
도면2



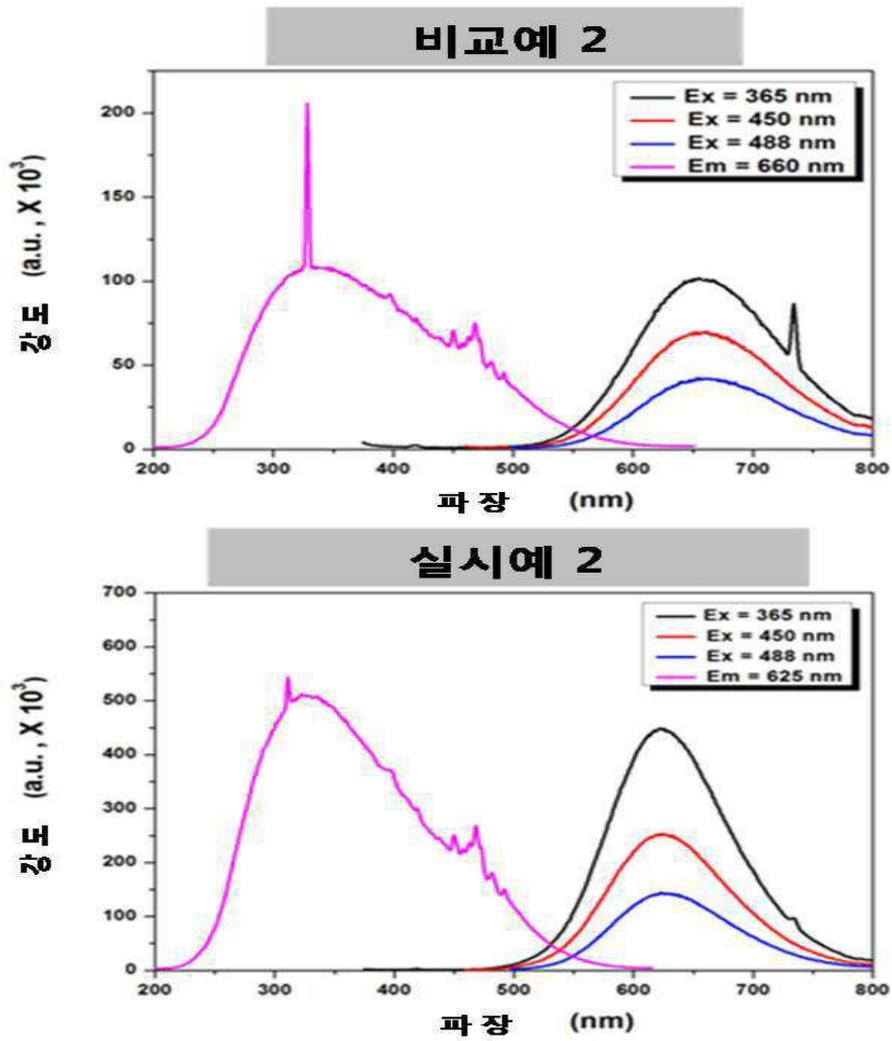
도면3



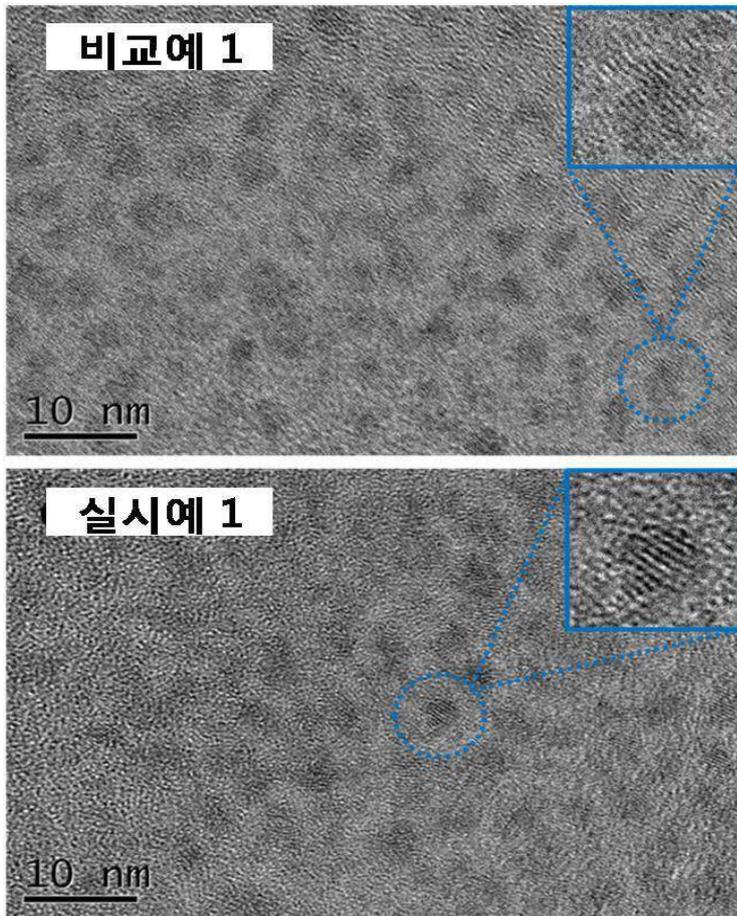
도면4



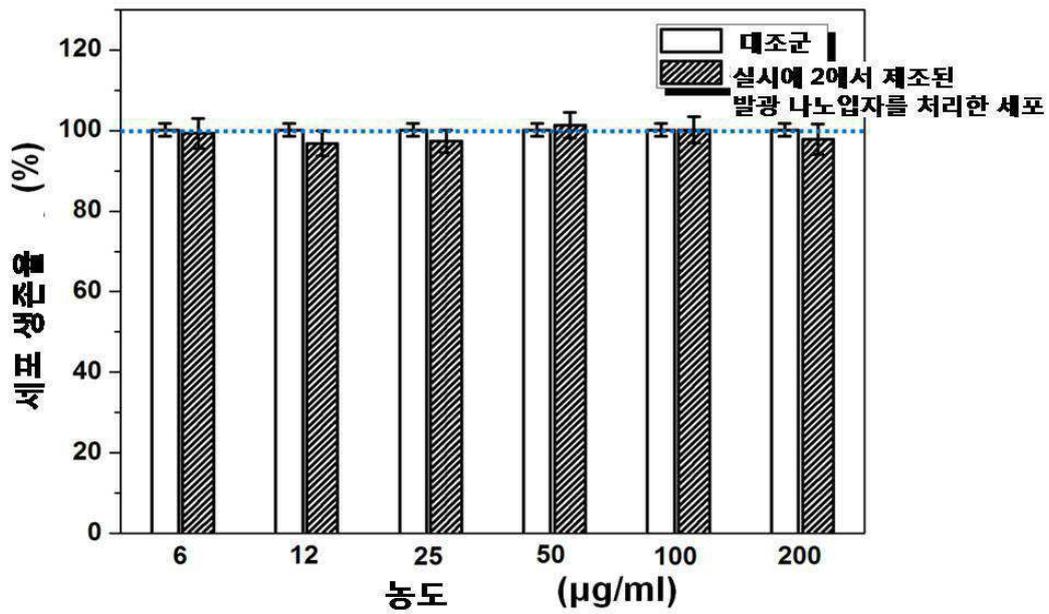
도면5



도면6



도면7



도면8

UVA 램프 (365nm) 관찰결과



도면9

