



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월12일
 (11) 등록번호 10-1360087
 (24) 등록일자 2014년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09K 11/54 (2006.01) C09K 11/62 (2006.01)
 C09K 11/58 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0044608
 (22) 출원일자 2012년04월27일
 심사청구일자 2012년04월27일
 (65) 공개번호 10-2013-0095603
 (43) 공개일자 2013년08월28일
 (30) 우선권주장
 1020120017131 2012년02월20일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 T. Torimoto et al. J. Am. Chem. Soc. 2007,
 Vol. 129, pp. 12388-12389*
 *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 10 항

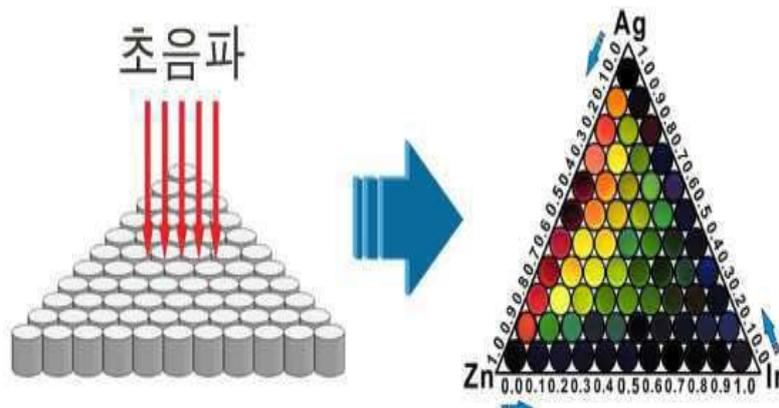
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 **아연-실버-인듐-셀파이드의 조성을 갖는 발광특성이 향상된 발광나노입자와 조합화학을 이용한 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 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 발광나노입자와 제조방법에 관한 것이다. 이를 위하여 본 발명은 아연-실버-인듐의 조성에 대한 라이브러리를 구성하는 단계(단계 1); 용매를 포함하는 서로 다른 반응기 각각에 상기 단계 1에서 구성한 라이브러리에 따른 아연 전구체, 실버 전구체 및 인듐 전구체와 가황제를 도입하여 금속 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 제조된 각 반응기 내의 금속 전구체 용액에 초음파를 조사하는 단계(단계 3); 상기 단계 3에서 초음파조사 후 알콜계 용매, 탄화수소계 용매 또는 이들의 혼합용매를 첨가하여 아연-실버-인듐-셀파이드 입자를 침전시키는 단계(단계 4); 상기 단계 4에서 상기 입자들이 침전된 후 상층액을 제거하는 단계(단계 5) 및 상기 단계 5에서 상층액이 제거된 아연-실버-인듐-셀파이드 나노입자의 발광특성을 확인하는 단계(단계 6);를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면 다양한 조성을 가진 발광 나노입자를 빠르게 제조할 수 있고, 발광특성을 검사하여 원하는 조성으로 최적화된 발광 나노입자를 찾아낼 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자
김미애
 대전 서구 도산로282번길 46, 202호 (가장동, 수정
 빌라)

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 KK-1004-B1
 부처명 산업기술연구회
 연구사업명 기관고유사업
 연구과제명 암 진단 및 치료 가능한 자기공명영상용 T1,T2 조영제 개발(Sub)
 기 여 율 1.6/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2010.10.01 ~ 2010.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 SI-1210
 부처명 기획예산처
 연구사업명 정부출연 일반사업
 연구과제명 초미세 분자이미징 기술 기반구축사업
 기 여 율 0.4/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

아연-실버-인듐-셀파이드($(Zn_xAg_yIn_z)S_2$)의 조성을 갖고, 장파장에서의 발광특성이 향상된 발광나노입자:

(상기에서, $0.15 \leq x \leq 0.25$, $0.35 \leq y \leq 0.45$, $0.35 \leq z \leq 0.45$, $x+y+z=1$).

청구항 2

아연-실버-인듐의 조성에 대한 라이브러리를 구성하는 단계(단계 1);

용매를 포함하는 서로 다른 반응기 각각에 상기 단계 1에서 구성한 라이브러리에 따른 아연 전구체, 실버 전구체 및 인듐 전구체와 가황제를 도입하여 금속 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 제조된 각 반응기 내의 금속 전구체 용액에 초음파를 조사하는 단계(단계 3);

상기 단계 3에서 초음파조사 후 알콜계 용매, 탄화수소계 용매 또는 이들의 혼합용매를 첨가하여 아연-실버-인듐-셀파이드 입자를 침전시키는 단계(단계 4);

상기 단계 4에서 상기 입자들이 침전된 후 상층액을 제거하는 단계(단계 5) 및

상기 단계 5에서 상층액이 제거된 아연-실버-인듐-셀파이드 나노입자의 발광특성을 확인하는 단계(단계 6);

를 포함하는 것을 특징으로 하는 조합화학을 이용한 발광특성이 향상된 제 1 항에 따른 발광나노입자의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 단계 2의 용매는 에테르계, 탄화수소계, 알콜계 및 아민계 용액으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 조합화학을 이용한 발광특성이 향상된 제 1 항에 따른 발광나노입자의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 에테르계 용액은 옥틸에테르, 부틸에테르, 헥실에테르, 벤질에테르, 페닐에테르 및 데실에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 조합화학을 이용한 발광특성이 향상된 제 1 항에 따른 발광나노입자의 제조방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 상기 탄화수소계 용액은 헥산, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤조익산, 벤젠, 헥사데신, 테트라데신 및 옥타데신으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 조합화학을 이용한 발광특성이 향상된 제 1 항에 따른 발광나노입자의 제조방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서, 상기 알콜계 용액은 옥틸알콜, 데카놀, 헥사데카놀, 에틸렌글리콜, 1,2-옥테인디올, 1,2-도데케인디올 및 1,2-헥사데케인디올으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 조합화학을 이용한 발광특성이 향상된 제 1 항에 따른 발광나노입자의 제조방법.

청구항 7

제 3 항에 있어서, 상기 아민계 용액은 도데실아민, 헥사데실아민, 옥틸아민, 트리옥틸아민, 디메틸옥틸아민 및 디메틸도데실아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 조합화학을 이용한 발광특성이 향상된 제 1 항에 따른 발광나노입자의 제조방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서, 상기 단계 3의 초음파조사는 2 ~ 200 kHz의 범위에서 1분 내지 12 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 조합화학을 이용한 발광특성이 향상된 제 1 항에 따른 발광나노입자의 제조방법.

청구항 9

제 2 항에 있어서, 상기 단계 4의 알콜계 용액은 에탄올, 메탄올 및 옥틸알콜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 조합화학을 이용한 발광특성이 향상된 발광나노입자의 제조방법.

청구항 10

제 2 항에 있어서, 상기 단계 4의 탄화수소계 용액은 헥산, 톨루엔 및 클로로포름으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 조합화학을 이용한 발광특성이 향상된 제 1 항에 따른 발광나노입자의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아연-실버-인듐-셀레나이드의 조성을 갖는 발광특성이 향상된 발광나노입자 및 조합화학을 이용한 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 발광 나노입자를 제조하는 방법은 열분해법, 초음파 조사법 등이 있다. 초기의 발광 나노입자 합성은 주로 열분해법에 의해서 합성이 진행되었고, 현재까지도 주로 사용되고 있다. 열분해법에 의한 나노입자의 제조방법은 긴 체인을 가지는 알킬포스핀, 알킬포스핀 산화물, 알킬아민 등이 포함된 뜨거운 유기용매 (150 ~ 350℃)에 금속 전구체를 빠르게 첨가하여 제조하는 것이다.

[0003] 대한민국 공개특허 제 10-2007-0068492 호에 따르면, 계면활성제를 이용한 구리나노입자의 열분해합성법에 관해 개시하고있다. 구체적으로, 이온결합을 통하여 구리-올리레이트 복합체를 형성하고 이에 열분해법을 이용하여 구리나노입자를 대량으로 합성하는 방법이 기재되어 있다.

[0004] 대한민국 공개특허 제 10-2004-0084241 호에 따르면, 분무열분해법으로 나노 형광체 분말을 제조함에 있어서 응제를 첨가한 분무 용액을 사용하거나 분무열분해 공정에 의해 제조되어진 형광체 입자에 응제를 첨가하여 열처리조건을 조절함으로써 형태가 일정한 나노형광체를 제조하는 방법이 기재되어 있다.

[0005] 나아가, 유기용매에 직접 금속원료를 첨가하여 합성하는 것이 아니라 금속원료들을 물에 반응시켜 금속 착화합

물을 형성한 후 이 금속 착화합물을 유기용매에 첨가하여 열분해에 의하여 합성을 하는 방법도 사용되고 있다.

[0006] 예를들어, 아연설파이드-실버인듐설파이드 발광 나노입자는 질산아연 ($Zn(NO_3)_2$) 수화물, 질산은($AgNO_3$) 수화물, 질산인듐($In(NO_3)_3$) 수화물을 물에 녹인 후, 디메틸디티오키바민산이 첨가되어 있는 수용액에 첨가한 후 금속과 디메틸디티오키바민산과 형성된 금속 착화합물을 분산시켜 얻을 수 있고, 이 얻어진 금속 착화합물을 유기용매에 첨가하여 열분해법으로 합성할 수 있다.

[0007] 그러나 열분해법에 의한 발광 나노입자의 합성은 높은 온도에서 진행되고, 반응 시 물이나 산소를 차단해야하며, 긴 반응 시간이 요구된다는 단점이 있다. 또한, 열분해법은 한 번의 반응에 하나의 발광 나노입자만을 합성할 수 있기 때문에 다량의 시료 합성에는 용이하지 않다.

[0008] 발광 나노입자를 합성하는 또 다른 방법인 초음파 조사법에 따르면, 동시에 다량의 시료 합성이 가능하고, 고온으로 가열할 필요가 없어 공정에너지면에서 경제적이다. 초음파 조사법에는 알코올, 물, 아민계 등의 용매에 금속 원료로 금속 아세테이트, 염화 금속을 사용하고, 황의 원료로 황, 티오아세트아미드, 티오요소를 녹여 초음파를 조사한다. 예를들어, 금속과 황 원료를 용매에 녹인 후 초음파를 조사하여 발광 나노입자를 합성할 수 있다.

[0009] 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.

[0010] 이에 본 발명의 발명자들은 조합화학을 이용하면 물질의 조성을 빠른 시간 내로 최적화하여 원하는 특성을 가진 발광나노입자를 제조할 수 있음을 알게되어, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 아연-실버-인듐-설파이드의 조성을 갖는 발광특성이 향상된 발광나노입자 및 조합화학을 이용한 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 이를 위하여 본 발명은 아연-실버-인듐-설파이드($(Zn_xAg_yIn_z)S_2$)($0.15 \leq x \leq 0.25$, $0.35 \leq y \leq 0.45$, $0.35 \leq z \leq 0.45$, $x+y+z=1$)의 조성을 갖는 발광특성이 향상된 발광나노입자를 제공한다. 또한, 본 발명은 아연-실버-인듐의 조성에 대한 라이브러리를 구성하는 단계(단계 1); 용매를 포함하는 서로 다른 반응기 각각에 상기 단계 1에서 구성한 라이브러리에 따른 아연 전구체, 실버 전구체 및 인듐 전구체와 가황제를 도입하여 금속 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 제조된 각 반응기 내의 금속 전구체 용액에 초음파를 조사하는 단계(단계 3); 상기 단계 3에서 초음파조사 후 알콜계 용매, 탄화수소계 용매 또는 이들의 혼합용매를 첨가하여 아연-실버-인듐-설파이드 입자를 침전시키는 단계(단계 4); 상기 단계 4에서 상기 입자들이 침전된 후 상층액을 제거하는 단계(단계 5); 및 상기 단계 5에서 상층액이 제거된 아연-실버-인듐-설파이드 나노입자의 발광특성을 확인하는 단계(단계 6);를 포함하는 것을 특징으로 하는 조합화학을 이용한 발광특성이 향상된 상기 조성을 갖는 발광나

노입자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면 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 발광나노입자는 400 nm이상의 장파장 영역의 여기과장일수록 발광효율이 증가하는 특징을 가지므로, 단과장광원이 가지는 에너지로 인하여 세포에 직접적인 데미지를 입히는 현상을 방지할 수 있으므로 생체 광학 이미징 등의 바이오 영역에 적용될 수 있다. 또한, 조합화학을 이용하여 발광 나노입자의 조성ة 따른 라이브러리를 제공하고 라이브러리에 따른 발광나노입자에 초음파를 조사하여 다양한 조성을 가진 발광 나노입자를 빠르게 제조하게됨으로써, 제조된 다양한 발광 나노입자의 발광특성을 단시간에 검사하여 원하는 조성으로 최적화된 발광 나노입자를 찾아낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 조성에 따른 라이브러리의 구성에 대한 모식도이고;
 도 2는 라이브러리에 따라 제작된 각 반응기에 초음파를 조사하여 발광나노입자를 합성하는 과정에 대한 모식도이고;
 도 3은 본 발명에 따라 제조된 실시예 1과 비교예 1 내지 비교예 6의 발광특성 그래프이고;
 도 4는 본 발명에 따라 제조된 실시예 1과 비교예 45의 투과전자현미경 이미지이고;
 도 5는 본 발명에 따라 제조된 실시예 1, 비교예 45 및 비교예 46의 x-선 회절분석 이미지이고;
 도 6은 본 발명에 따라 제조된 실시예 1과 비교예 45의 에너지분산 x-선 분광계 분석 이미지이고;
 도 7는 본 발명에 따라 제조된 실시예 1과 비교예 45의 여기과장 변화에 따른 발광특성 비교 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 목적은 발광특성이 향상된 발광나노입자 및 조합화학을 이용한 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명은 아연-실버-인듐-셀파이드($(Zn_xAg_yIn_z)S_2$)의 조성을 갖는 발광특성이 향상된 발광나노입자(상기에서, $0.15 \leq x \leq 0.25$, $0.35 \leq y \leq 0.45$, $0.35 \leq z \leq 0.45$, $x+y+z=1$)를 제공한다.

[0018] 발광 나노입자는 생체 광학 이미징 등의 바이오 영역에 적용될 수 있는데, 이를 위하여는 세포에 직접적인 데미지를 주지 않는 장파장 광원에서 효과적인 발광을 가져야한다. 그러나 기존의 발광입자들은 고에너지를 가지는 단과장의 여기과장에서 발광하여 세포에 직접적으로 데미지를 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 장파장 영역의 여기과장일수록 발광효율이 증가하는 특징을 가지므로 바이오 영역에 적용되어 사용될 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 아연-실버-인듐의 조성에 대한 라이브러리를 구성하는 단계(단계 1); 용매를 포함하는 서로 다른 반응기 각각에 상기 단계 1에서 구성한 라이브러리에 따른 아연 전구체, 실버 전구체 및 인듐 전구체와 가황제를 도입하여 금속 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 제조된 각 반응기 내의 금속 전구체 용액에 초음파를 조사하는 단계(단계 3); 상기 단계 3에서 초음파조사 후 알콜계 용매, 탄화수소계 용매 또는 이들의 혼합용매를 첨가하여 아연-실버-인듐-셀파이드 입자를 침전시키는 단계(단계 4); 상기 단계 4에서 상

기 입자들이 침전된 후 상층액을 제거하는 단계(단계 5) 및 상기 단계 5에서 상층액이 제거된 아연-실버-인듐-실과이드 나노입자의 발광특성을 확인하는 단계(단계 6);를 포함하는 조합화학을 이용한 발광특성이 향상된 발광나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0020] 이하, 본 발명에 따른 발광나노입자의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0021] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 아연-실버-인듐의 조성에 대한 라이브러리를 구성하는 단계이다. 아연-실버-인듐 각각을 0에서 1까지 0.1 간격으로 증가시키며 삼성분계의 라이브러리를 구성한 후 각 조성에 따라 숫자를 붙인다. 상기 조성에 따른 라이브러리의 구성에 대한 모식을 도 1에 나타내었다.

[0022] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 용매를 포함하는 서로 다른 반응기 각각에 상기 단계 1에서 구성한 라이브러리에 따른 아연 전구체, 실버 전구체 및 인듐 전구체와 가황제를 도입하여 금속 전구체 용액을 제조하는 단계이다. 이때 금속 전구체들은 예를들어, 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.

[0023] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 2의 용매는 에테르계, 탄화수소계, 알콜계 및 아민계 용액으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 에테르계 용액은 옥틸에테르, 부틸에테르, 헥실에테르, 벤질에테르, 페닐에테르 및 데실에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 상기 용액들은 고비점 용매로써 초음파조사시 짧은 시간에 반응 온도를 높게 올리고, 또한 고온상태를 유지하게 해주는 장점이 있다.

[0025] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 탄화수소계 용액은 헥산, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤조익산, 벤젠, 헥사데신, 테트라데신 및 옥타데신으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 상기 용액들은 고비점 용매로써 초음파조사시 짧은 시간에 반응 온도를 높게 올리고, 또한 고온상태를 유지하게 해주는 장점이 있다.

[0026] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 알콜계 용액은 옥틸알콜, 데카놀, 헥사데카놀, 에틸렌글리콜, 1,2-옥테인디올, 1,2-도데케인디올 및 1,2-헥사데케인디올으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 상기 용액들은 긴 알킬체인의 말단에 하이드록시기를 가지고 있어 형성된 나노입자를 안정화시키는 장점이 있다.

[0027] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 아민계 용액은 도데실아민, 헥사데실아민, 옥틸아민, 트리옥틸아민, 디메틸옥틸아민 및 디메틸도데실아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 상기 용액들은 긴 알킬체인의 말단에 아민기를 가지고 있어 형성된 나노입자를 안정화시키는 장점이 있다.

[0028] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 각 반응기 내의 금속 전구체 용액에 초음파를 조사하는 단계이다. 초음파 조사를 하면 용액 내부에서 초음파로 인하여 미세 공동(cavitation)이 생성되었다 파괴되는 과정에서 에너지가 전달되어 반응상 촉매 효과가 있어서 발광나노입자가 합성된다. 라이브러리에 따라 제작된 각 반응기에 초음파를 조사하여 발광나노입자를 합성하는 과정에 대한 모식을 도 2에 나타내었다.

- [0029] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 3의 초음파조사는 2 ~ 200 kHz의 범위에서 1분 내지 12 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 주파수가 2 kHz 미만인 경우 초음파를 통하여 충분한 에너지가 공급되지 않아 발광나노입자의 생성이 저조하다는 문제점이 있고, 200 kHz 이상인 경우 나노입자를 생성하기 위해 공급되는 에너지가 과도하여 나노입자 생성에 적절하도록 조절하기 어렵다는 문제점이 있다. 또한, 초음파 조사가 1분 미만으로 수행되는 경우 초음파조사가 충분히 이루어지지 않아 발광나노입자가 합성이 저조하다는 문제점이 있고, 12시간을 초과하는 경우 과도한 에너지의 공급으로 나노입자가 아닌 거대(bulk) 입자가 형성된다는 문제점이 있다.
- [0030] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 4는 상기 단계 3에서 초음파조사 후 알콜계 용매, 탄화수소계 용매 또는 이들의 혼합용매를 첨가하여 아연-실버-인듐-셀파이드 입자를 침전시키는 단계로, 상기 단계 4의 알콜계 용액은 에탄올, 메탄올 및 옥틸알콜로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 상기 용액은 극성 용매로써 무극성 용매에 분산되어 있는 나노입자의 침전을 유도하여 제조된 나노입자의 분리를 쉽게 할 수 있다는 장점이 있다.
- [0031] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 4의 탄화수소계 용액은 헥산, 톨루엔 및 클로로포름으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 상기 용액은 무극성 용매로써 알킬체인에 의하여 안정화된 나노입자들을 균일하게 분산시킬 수 있다는 장점이 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 5는 상기 단계 4에서 상기 입자들이 침전된 후 상층액을 제거하는 단계로, 상기 상층액을 제거하는 방법은 원심분리법인 것이 바람직하다. 원심분리법을 사용하면 원심력과 비중의 차이를 이용하여 반응기 내의 용매와 섞여있는 용해되지 않은 발광나노물질을 분리할 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 6은 상기 단계 5에서 상층액이 제거된 아연-실버-인듐-셀파이드 나노입자의 발광특성을 확인하는 단계이다. 각기 다른 파장대의 광원을 투과하고 그에 따른 발광특성을 확인하여, 장파장 대에서 발광효율이 높은 나노입자를 찾아낼 수 있다.
- [0034] 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.
- [0035] <실시예 1> 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 가지는 발광 나노입자의 제조
- [0036] 단계 1: 아연에 대하여 0~1, 실버에 대하여 0~1, 인듐에 대하여 0~1까지 0.1 간격으로 증가시키며 삼성분계 라이브러리를 제작하였다.
- [0037] 단계 2: 상기 단계 1에서 제작한 라이브러리의 조성에 따라 아연 나이트레이트 하이드레이트, 실버 나이트레이트 및 인듐 나이트레이트 하이드레이트와 가황제인 고체상 다이메틸다이싸이오카바메이트 0.7 g을 도데실아민 10 ml가 들어있는 각각의 플라스크에 투입하였다.
- [0038] 단계 3: 상기 단계 2에서 제조된 각 플라스크 내의 금속 전구체 용액에 10분간 20 kHz로 초음파조사기(sonic dismembrator)를 이용하여 초음파를 조사하였다.
- [0039] 단계 4: 상기 반응용액에 5 ml의 클로로포름과 5 ml의 메탄올을 첨가하여 나노입자의 침전을 유도하였다.
- [0040] 단계 5: 상기 단계 4에서 아연-실버-인듐-셀파이드의 입자들이 침전된 후 원심분리기(제품명)을 이용하여 10 분간 원심분리를 수행하여 상층액을 제거하였다.

[0041] 단계 6: 상기 단계 5에서 상층액이 제거된 다양한 조성의 아연-실버-인듐-셀파이드 입자에 대하여 형광 분광기 (PerkinElmer LS50B)로 여기파장을 365nm, 405 nm, 450 nm, 465 nm로 변화시키며 광특성을 확인하고, 이로부터 아연-실버-인듐-셀파이드($(Zn_xAg_yIn_z)S_2$) ($x=0.2, y=0.4, z=0.4$)의 조성을 갖는 경우 발광특성이 우수함을 확인하였다.

[0042] <비교예 1-65> 아연 실버 인듐 셀파이드($(Zn_xAg_yIn_z)S_2$) 발광 나노입자의 제조

[0043] 실시예 1의 단계 5에서 하기 표 1과 같은 조성을 갖는 아연-실버-인듐-셀파이드 입자에 대하여 광 특성을 확인한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 아연-실버-인듐-셀파이드의 발광특성을 확인하였다.

표 1

[0044]

	S	Zn	Ag	In
비교예 1	1	0	1	0
비교예 2	1	0.1	0.9	0
비교예 3	1	0.2	0.8	0
비교예 4	1	0.3	0.7	0
비교예 5	1	0.4	0.6	0
비교예 6	1	0.5	0.5	0
비교예 7	1	0.6	0.4	0
비교예 8	1	0.7	0.3	0
비교예 9	1	0.8	0.2	0
비교예 10	1	0.9	0.1	0
비교예 11	1	1	0	0
비교예 12	1	0	0.9	0.1
비교예 13	1	0.1	0.8	0.1
비교예 14	1	0.2	0.7	0.1
비교예 15	1	0.3	0.6	0.1
비교예 16	1	0.4	0.5	0.1
비교예 17	1	0.5	0.4	0.1
비교예 18	1	0.6	0.3	0.1
비교예 19	1	0.7	0.2	0.1
비교예 20	1	0.8	0.1	0.1
비교예 21	1	0.9	0	0.1
비교예 22	1	0	0.8	0.2
비교예 23	1	0.1	0.7	0.2
비교예 24	1	0.2	0.6	0.2
비교예 25	1	0.3	0.5	0.2
비교예 26	1	0.4	0.4	0.2
비교예 27	1	0.5	0.3	0.2
비교예 28	1	0.6	0.2	0.2
비교예 29	1	0.7	0.1	0.2
비교예 30	1	0.8	0	0.2
비교예 31	1	0	0.7	0.3
비교예 32	1	0.1	0.6	0.3
비교예 33	1	0.2	0.5	0.3
비교예 34	1	0.3	0.4	0.3
비교예 35	1	0.4	0.3	0.3
비교예 36	1	0.5	0.2	0.3
비교예 37	1	0.6	0.1	0.3
비교예 38	1	0.7	0	0.3
비교예 39	1	0	0.6	0.4
비교예 40	1	0.1	0.5	0.4
비교예 41	1	0.3	0.3	0.4
비교예 42	1	0.4	0.2	0.4

비교예 43	1	0.5	0.1	0.4
비교예 44	1	0.6	0	0.4
비교예 45	1	0	0.5	0.5
비교예 46	1	0.1	0.4	0.5
비교예 47	1	0.2	0.3	0.5
비교예 48	1	0.3	0.2	0.5
비교예 49	1	0.4	0.1	0.5
비교예 50	1	0.5	0	0.5
비교예 51	1	0	0.4	0.6
비교예 52	1	0.1	0.3	0.6
비교예 53	1	0.2	0.2	0.6
비교예 54	1	0.3	0.1	0.6
비교예 55	1	0.4	0	0.6
비교예 56	1	0	0.3	0.7
비교예 57	1	0.1	0.2	0.7
비교예 58	1	0.2	0.1	0.7
비교예 59	1	0.3	0	0.7
비교예 60	1	0	0.2	0.8
비교예 61	1	0.1	0.1	0.8
비교예 62	1	0.2	0	0.8
비교예 63	1	0	0.1	0.9
비교예 64	1	0.1	0	0.9
비교예 65	1	0	0	1

[0045] <실험예 1> 발광나노입자의 발광곡선

[0046] 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1 내지 비교예 65의 단계 5에서 형광 분광기(PerkinElmer LS50B)를 이용하여 측정된, 파장에 따른 발광강도를 도 3에 나타내었다.

[0047] 도 3에 따르면, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 아연-실버-인듐-셀파이드 발광나노입자가 각기 다른 파장대에서 발광하는 것을 확인할 수 있다.

[0048] <실험예 2> 투과전자현미경 분석

[0049] 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1과 비교예 45의 투과전자현미경 분석을 투과전자현미경(JEM-2100F)을 이용하여 수행하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0050] 도 4에 따르면, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 아연-실버-인듐-셀파이드 발광나노입자는 평균 크기가 4.1 nm인 구형이고, 비교예 45에 따라 제조된 아연-실버-인듐-셀파이드 발광나노입자는 평균 크기가 3.9 nm인 구형인 입자임을 알 수 있다.

[0051] <실험예 3> x-선 회절분석

[0052] 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1과 비교예 45의 x-선 회절분석을 x-선 회절분석기(Rigaku D/MAX-2200V)를 이용하여 수행하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

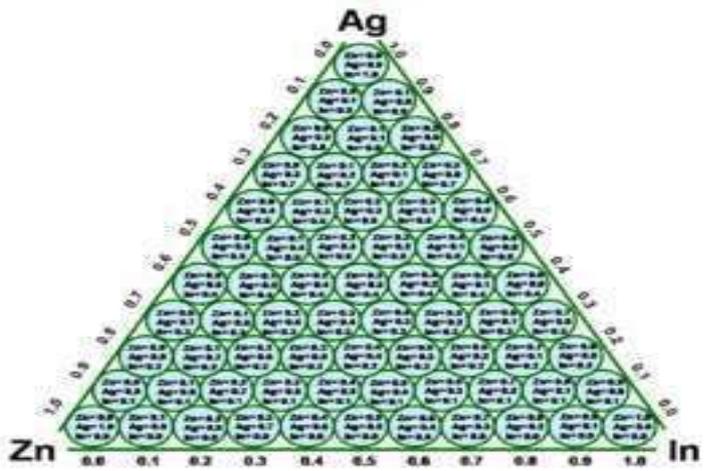
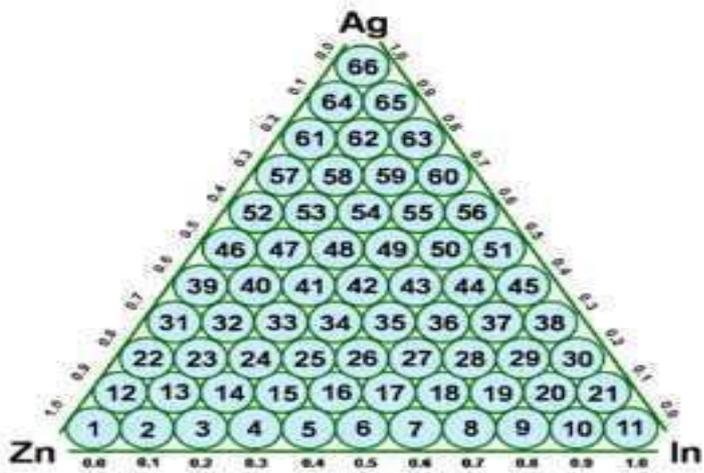
[0053] 도 5에 따르면, 비교예 45에 따라 제조된 아연-실버-인듐-셀파이드는 조성이 $(Zn_0Ag_{0.5}In_{0.5})S_2$ 이므로, 아연이 들어가지 않은 조성으로써 (112), (204), (312)의 결정면을 가지는 실버-인듐-셀파이드 조성과 정확히 일치하나, 본 발명의 실시예 1과 비교예 46에 따라 제조된 아연-실버-인듐-셀파이드의 경우 아연이 들어있는 조성으로써 비교예 45의 피크의 위치와는 다른 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 서로 다른 조성의 아연-실버-인듐-셀파이드 발광나노입자가 제조되었음을 알 수 있다.

[0054] <실험예 4> 에너지분산 x-선 분광계 분석

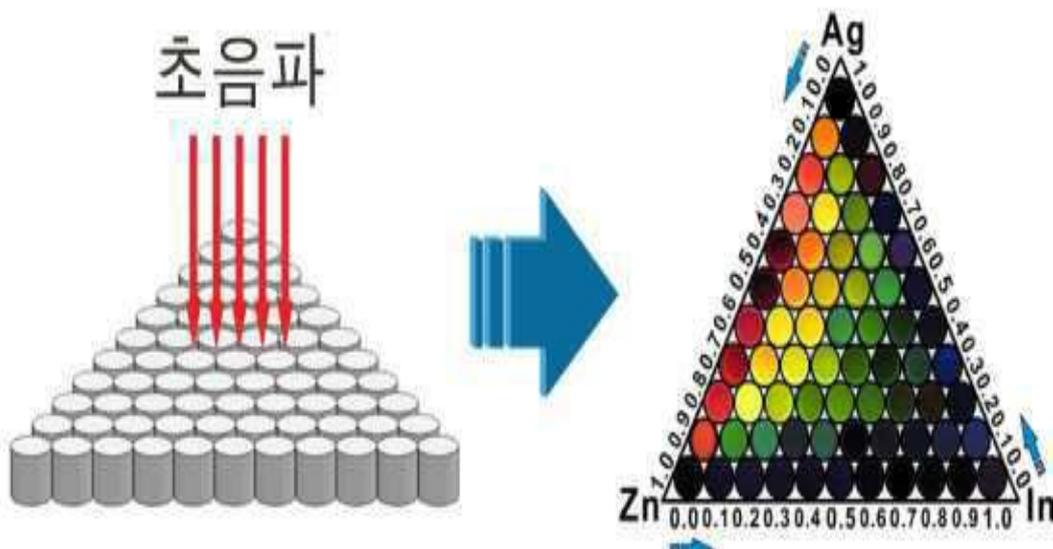
- [0055] 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1과 비교예 45의 에너지분산 x-선 분광계 분석을 에너지분산 X-선 분광기 (Quantax 200)를 이용하여 수행하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0056] 도 6에 따르면, 본 발명에 따른 실시예 1에 따라 제조된 아연-실버-인듐-셀파이드 발광나노입자에는 Zn 원소가 존재하나, 비교예 45의 아연-실버-인듐-셀파이드 발광나노입자에는 Zn 원소가 존재하지 않는다. 이를 통해 본 발명에 따른 실시예 1에 따라 제조된 아연-실버-인듐-셀파이드 발광나노입자의 조성은 아연을 포함하는 $(Zn_{0.2}Ag_{0.4}In_{0.4})S_2$ 임을 확인할 수 있고, 비교예 45에 따라 제조된 아연-실버-인듐-셀파이드 발광나노입자의 조성은 아연을 포함하지 않는 $(Zn_0Ag_{0.5}In_{0.5})S_2$ 임을 확인할 수 있다.
- [0057] <실험예 5> 최대발광파장에 의한 여기곡선 비교
- [0058] 본 발명의 실시예 1과 비교예 45에 여기 파장을 점차 증가시키며 발광강도를 측정하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0059] 도 7에 따르면, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 아연-실버-인듐-셀파이드 발광나노입자에 여기파장을 365 nm, 405 nm, 450 nm, 465 nm로 증가시키며 발광강도를 측정한 결과 발광강도가 점차 증가하는 양상을 보였다. 비교예 45에 따라 제조된 아연-실버-인듐-셀파이드 발광나노입자에 여기파장을 405 nm, 450 nm, 465 nm로 증가시키며 발광강도를 측정한 결과 발광강도가 점차 감소하는 양상을 보였다. 이를 통해, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 아연-실버-인듐-셀파이드 발광나노입자가 장파장 광원에서 더욱 효과적인 발광을 가진다는 사실을 확인할 수 있다.

도면

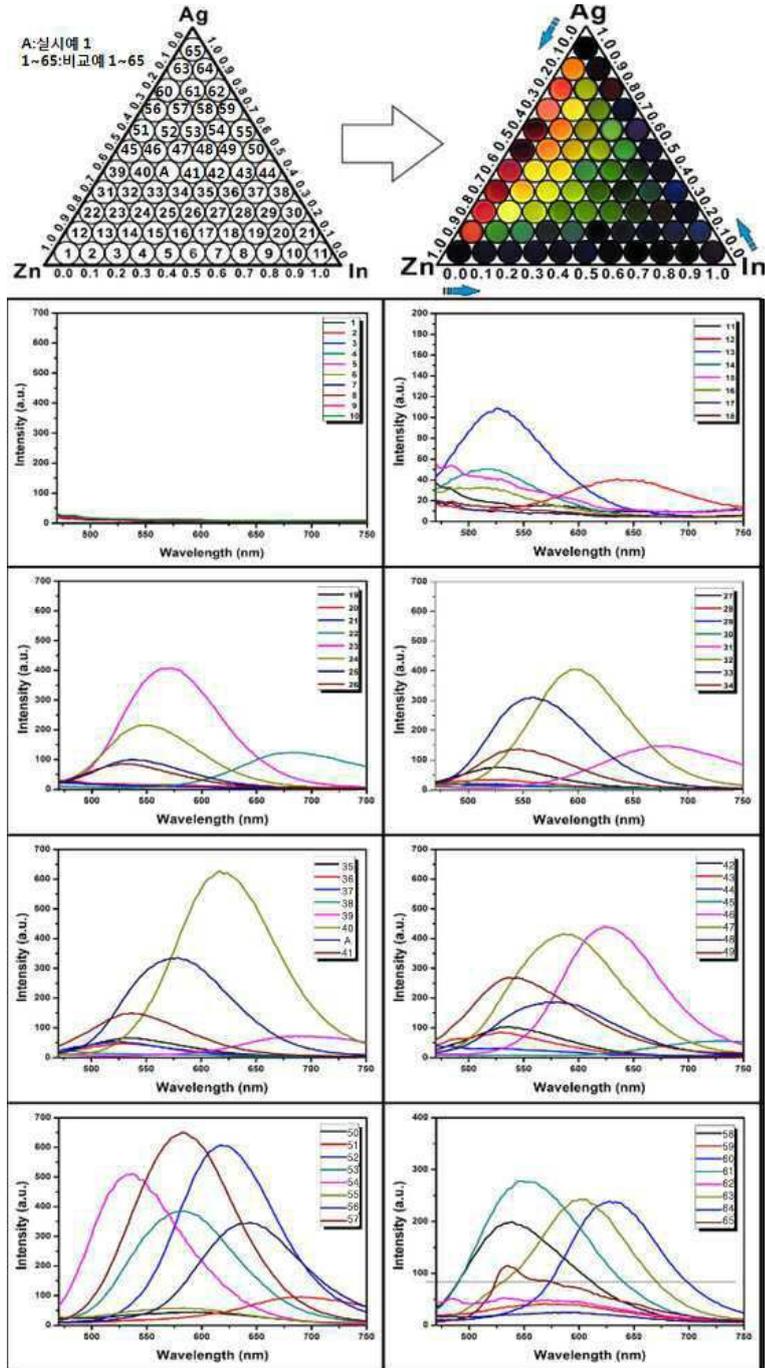
도면1



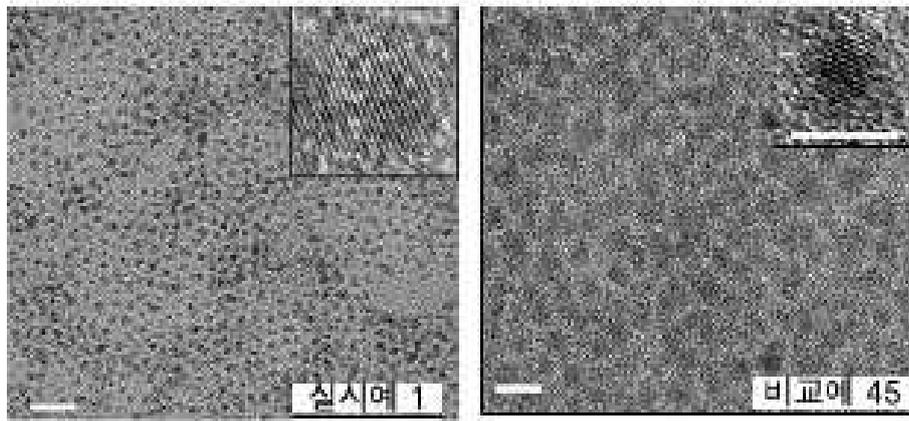
도면2



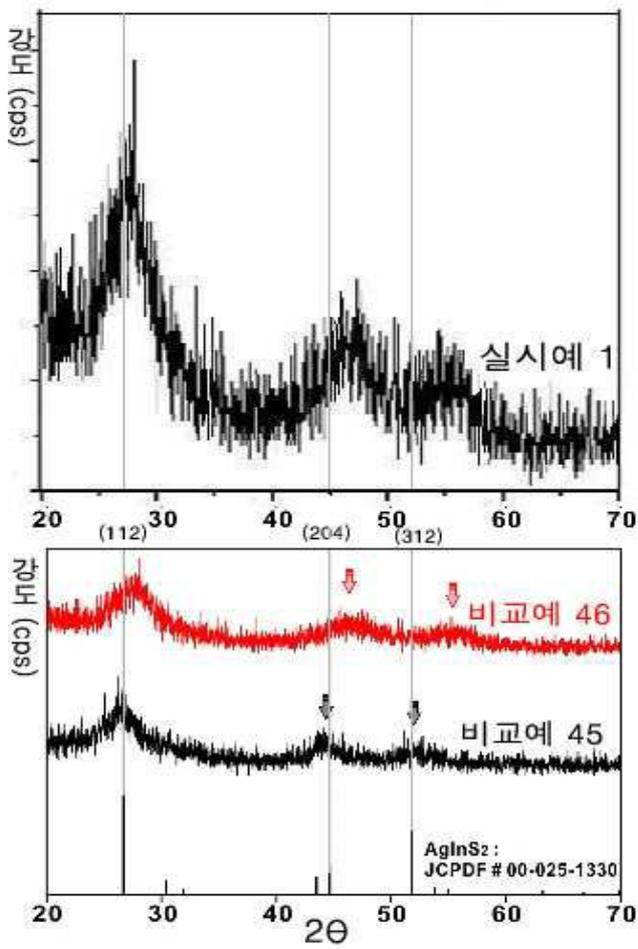
도면3



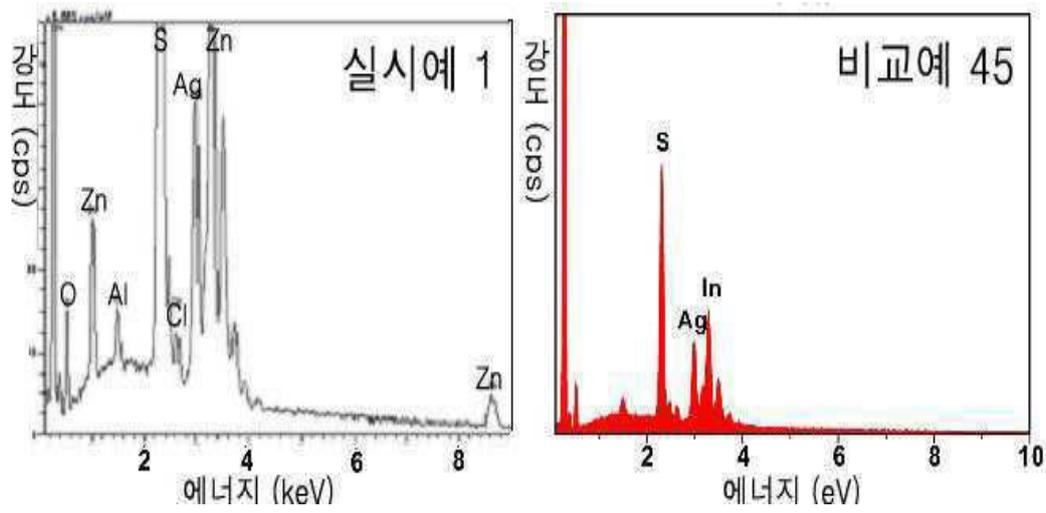
도면4



도면5



도면6



도면7

