



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월20일
(11) 등록번호 10-1830083
(24) 등록일자 2018년02월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/00 (2006.01) C08G 61/02 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/00 (2013.01)
C08G 61/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0144903
(22) 출원일자 2016년11월02일
심사청구일자 2016년11월02일
(56) 선행기술조사문헌
This journal is The Royal Society of
Chemistry 2013*
KR1020100089818 A
KR101616984 B1
KR101504707 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이택승
대전광역시 유성구 배울2로 78 운암네오미아 611
동 2001호
김중호
대전광역시 서구 괴정로11번길 11, 402호
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 10 항

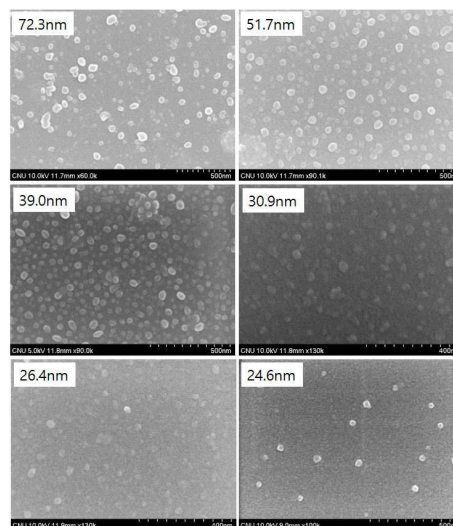
심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 고분자 나노 입자, 및 이의 제조 방법

(57) 요약

고분자 나노 입자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 용액 상태에서 발광하는 빛의 주파장(Dominant wavelength)과 고체 상태에서 발광하는 빛의 주파장이 상이한 공액화 고분자 화합물을 포함하는 고분자 나노 입자이되, 상기 고분자 나노 입자는, 입자의 입경 변화에 따라 발광하는 빛의 주파장이 변화하는 것인, 고분자 나노 입자 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 61/123 (2013.01)

C08G 61/126 (2013.01)

C08J 5/00 (2013.01)

C08G 2261/52 (2013.01)

C08G 2261/94 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

용액 상태에서 발광하는 빛의 주파장(Dominant wavelength)과 고체 상태에서 발광하는 빛의 주파장이 상이한 공액화 고분자 화합물을 포함하는 고분자 나노 입자이되,

상기 고분자 나노 입자는, 입자의 입경이 커질수록 발광하는 빛의 주파장이 증가하고,

형광 스펙트럼에서 400nm 이상 및 470nm 이하의 단파장 영역과, 480nm 이상 및 620nm 이하의 장파장 영역에서 피크를 나타내고,

상기 단파장 영역 내 최대 피크를 나타내는 파장에서의 피크 강도(I_{Short})에 대한 상기 장파장 영역 내 최대피크를 나타내는 파장에서의 피크 강도(I_{Long}) 비율($I_{\text{Long}}/I_{\text{Short}}$)이, 0.3 이상 및 5.0 이하인 것인,

고분자 나노 입자.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에서,

상기 고분자 나노 입자의 평균 입경은,

5nm 이상 및 150nm 이하인 것인,

고분자 나노 입자.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에서,

상기 피크 강도 비율($I_{\text{Long}}/I_{\text{Short}}$)은, 상기 고분자 나노 입자의 입경이 커질수록 증가하는 것인,

고분자 나노 입자.

청구항 7

제 1항에서,

상기 공액화 고분자 화합물의 수평균분자량(M_n)은,

5,000 이상 및 100,000 이하인 것인,

고분자 나노 입자.

청구항 8

제 1항에서,

상기 공액화 고분자 화합물의 분자량 분포는,

1.5 이상 및 9.0 이하인 것인,

고분자 나노 입자.

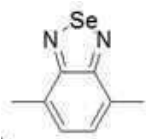
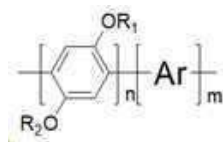
청구항 9

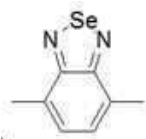
제 1항에서,

상기 공액화 고분자 화합물은, 하기 화학식 1로 표시되는 공액화 고분자 화합물, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 공액화 고분자 화합물인 것인,

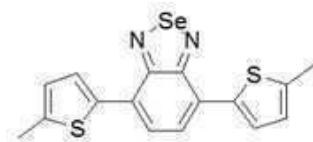
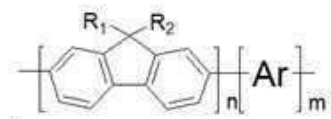
고분자 나노 입자.

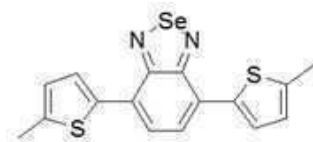
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, Ar은  이고, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알킬기, 또는 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알콕시기이고, m은 1 내지 10이고 n은 5 내지 1000의 정수이다.)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, Ar은  이고, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알킬기, 또는 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알콕시기이고, m은 1 내지 10이고 n은 5 내지 1000의 정수이다.)

청구항 10

공액화 고분자 화합물 용액을, 분산 처리 하에서 증류수로 주입하는 단계;를 포함하는 고분자 나노 입자의 제조 방법이되,

상기 공액화 고분자 화합물 용액 내 공액화 고분자 화합물의 농도를 조절하여, 제조되는 고분자 나노 입자의 입경을 조절하는 것이고,

상기 공액화 고분자 화합물은, 용액 상태에서 발광하는 빛의 주파장(Dominant wavelength)과 고체 상태에서 발광하는 빛의 주파장이 상이한 것이고,

상기 제조되는 고분자 나노 입자는,

입자의 입경이 커질수록 발광하는 빛의 주파장이 증가하고,

형광 스펙트럼에서 400nm 이상 및 470nm 이하의 단파장 영역과, 480nm 이상 및 620nm 이하의 장파장 영역에서 피크를 나타내고,

상기 단파장 영역 내 최대 피크를 나타내는 파장에서의 피크 강도(I_{Short})에 대한 상기 장파장 영역 내 최대피크를 나타내는 파장에서의 피크 강도(I_{Long}) 비율(I_{Long}/I_{Short})이, 0.3 이상 및 5.0 이하인 것인,

고분자 나노 입자의 제조 방법.

청구항 11

제 10항에서,

상기 공액화 고분자 화합물 용액 내 공액화 고분자 화합물의 농도는,

0.001mg/mL 이상 및 1mg/mL 이하인 것인,

고분자 나노 입자의 제조 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

공액화 고분자 화합물 용액을 유화제를 포함하는 수용액에 주입하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합 용액을 분산처리하는 단계;를 포함하는 고분자 나노 입자의 제조방법이되,

상기 유화제를 포함하는 수용액 내 유화제의 농도를 조절하여, 제조되는 고분자 나노 입자의 입경을 조절하는 것이고,

상기 공액화 고분자 화합물은, 용액 상태에서 발광하는 빛의 주파장(Dominant wavelength)과 고체 상태에서 발광하는 빛의 주파장이 상이한 것이고,

상기 제조되는 고분자 나노 입자는,

입자의 입경이 커질수록 발광하는 빛의 주파장이 증가하고,

형광 스펙트럼에서 400nm 이상 및 470nm 이하의 단파장 영역과, 480nm 이상 및 620nm 이하의 장파장 영역에서 피크를 나타내고,

상기 단파장 영역 내 최대 피크를 나타내는 파장에서의 피크 강도(I_{Short})에 대한 상기 장파장 영역 내 최대피크를 나타내는 파장에서의 피크 강도(I_{Long}) 비율(I_{Long}/I_{Short})이, 0.3 이상 및 5.0 이하인 것인,

고분자 나노 입자의 제조 방법.

청구항 14

제 13항에서,

상기 유화제를 포함하는 수용액 내 유화제의 농도에 대한 상기 공액화 고분자 화합물 용액내 공액화 고분자 화

합물의 농도 비율은,
30 이상 10000 이하인 것인,
고분자 나노 입자의 제조 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 고분자 나노 입자, 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 입자의 입경에 따라 발광하는 빛의 주파장(Dominant wavelength)이 변화하는 고분자 나노 입자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1993년 미국 MIT의 Bawendi 교수팀이 카드뮴(Cd) 기반의 반도체 나노입자를 합성한 이래로 다양한 종류의 반도체 나노입자의 특성과 그 응용에 대한 연구가 이루어져 왔다. 1996년 미국 UC Berkeley의 Alivisatos 교수팀이 반도체 나노입자의 크기 조절을 통해 밴드갭을 제어할 수 있다는 사실을 규명하였고, 이러한 특성을 갖는 입자를 특히 양자점(quantum dot)이라 명명하였다. 나노미터 크기의 양자점은 불안정한 상태의 전자가 전도대에서 가전자대로 내려오면서 발광하는데, 양자점의 입자가 작을수록 밴드갭이 커져서 짧은 파장의 빛이 발생하고, 반대로 입자가 클수록 밴드갭이 좁아져서 긴 파장의 빛을 발생한다. 따라서 양자점의 크기를 조절하면 원하는 파장의 가시광선을 표현할 수 있고, 여러 크기의 양자점을 이용하여 다양한 색을 동시에 구현할 수도 있다. 2005년 서로 다른 밴드갭을 갖는 두 종류의 양자점을 이용해 최초의 양자점 태양전지가 발표 되었으며, 이후 양자점은 순수한 양자점 태양전지 외에도 유기 태양전지, 염료감응형 태양전지 등 다양한 태양전지 분야에 응용되고 있다. 하지만 양자점의 우수한 광 특성, 전기적 특성 및 내구성에도 불구하고, 강한 독성과 값비싼 중금속 원료와 고온의 합성 공정을 필요로 한다는 점이 상업적인 사용을 제한하고 있다.

[0003] 우리 생활과 밀접한 관련을 맺고 있는 고분자는 기존의 플라스틱으로 인식되어 온 범용 고분자를 넘어 이제 유기박막트랜지스터(organic thin film transistor), 유기발광소자(organic light emitting diode), 화학·바이오센서(chemical·biosensor) 등 전자 재료 및 분석화학등의 특정 응용재료로 탈바꿈 하고 있다.

[0004] 공액화 고분자 화합물을 이용하여 제조한 고분자 나노입자는 감지시약, 바이오센서, 광전자 장치 물질들과 같은 분야에서 다기능적인 나노크기의 물질로서 사용된다. 이러한 고분자 나노입자는 공액화 고분자를 설계 합성하고, 고분자 나노입자 표면처리를 통하여 요구분야에 맞게 사용할 수 있다. 고분자 나노입자는 독성이 양자점에 비교하여 현저히 떨어지므로, 바이오센서로 사용하기 적합하다. 뿐만 아니라 고분자 나노 입자는 높은 형광 양자수율을 가져 많은 응용분야에 사용된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 구현예는, 화학센서, 바이오센서, 및 발광 소자 등의 다양한 응용분야에서 대체 사용되고 있는 독성이 강한 양자점을 대체할 수 있는 고분자 나노 입자 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다. 이러한 고분자 나노 입자는 그 자체로 다양한 발광색을 갖도록 조절될 수 있기 때문에, 필요한 발광색마다 새로운 공액화 화합물의 제조해야 했던 종래 기술에 비해, 고분자 나노 입자의 제조 및 응용에서의 경제성을 향상시킬 수 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 구현예는, 용액 상태에서 발광하는 빛의 주파장(Dominant wavelength)과 고체 상태에서 발광하는

빛의 주파장이 상이한 공액화 고분자 화합물을 포함하는 고분자 나노 입자이되, 상기 고분자 나노 입자는, 입자의 입경이 변화함에 따라 발광하는 빛의 주파장이 변화하는 것인, 고분자 나노 입자를 제공한다.

[0007] 상기 고분자 나노 입자는, 입자의 입경이 커질수록 발광하는 빛의 주파장이 증가하는 것일 수 있다.

[0008] 상기 고분자 나노 입자의 평균 입경은, 5nm 이상 및 150nm 이하인 것일 수 있다.

[0009] 상기 고분자 나노 입자는, 형광 스펙트럼에서 400nm 이상 및 470nm 이하의 단파장 영역과, 480nm 이상 및 620nm 이하의 장파장 영역에서 피크를 나타내는 것일 수 있다.

[0010] 상기 고분자 나노 입자는, 상기 단파장 영역 내 최대 피크를 나타내는 파장에서의 피크 강도(I_{Short})에 대한 상기 장파장 영역 내 최대피크를 나타내는 파장에서의 피크 강도(I_{Long}) 비율(I_{Long}/I_{Short})이, 0.05 이상 및 20.0 이하인 것일 수 있다.

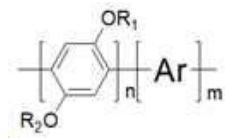
[0011] 상기 피크 강도 비율(I_{Long}/I_{Short})은, 상기 고분자 나노 입자의 입경이 커질수록 증가하는 것일 수 있다.

[0012] 상기 공액화 고분자 화합물의 수평균분자량(M_n)은, 5,000 이상 및 100,000 이하인 것일 수 있다.

[0013] 상기 공액화 고분자 화합물의 분자량 분포는, 1.5 이상 및 9.0 이하인 것일 수 있다.

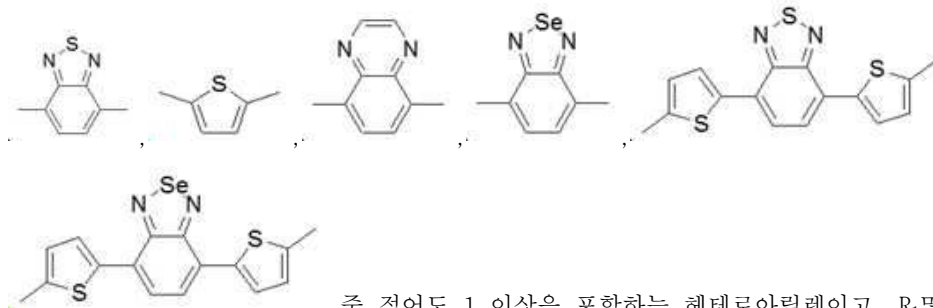
[0014] 상기 공액화 고분자 화합물은, 하기 화학식 1로 표시되는 공액화 고분자 화합물, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 공액화 고분자 화합물인 것일 수 있다.

[0015] [화학식 1]



[0016]

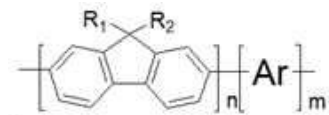
[0018] (상기 화학식 1에서, Ar은



및

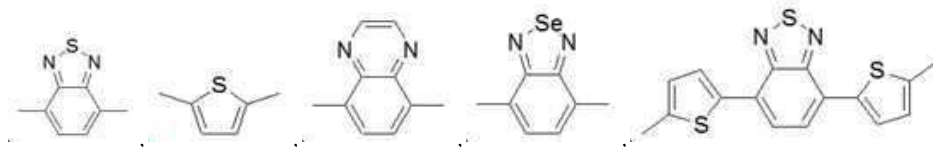
중 적어도 1 이상을 포함하는 헤테로아릴렌이고, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알킬기, 또는 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알콕시기이고, m 은 1 내지 10이고 n 은 5 내지 1000의 정수이다.)

[0019] [화학식 2]

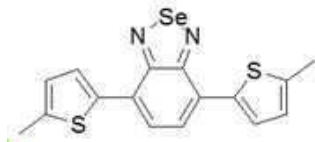


[0020]

[0022] (상기 화학식 2에서, Ar은



및



중 적어도 1 이상을 포함하는 헤테로아릴렌이고, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알킬기, 또는 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알콕시기이고, m 은 1 내지 10이고 n 은 5 내지 1000의 정수이다.)

- [0023] 본 발명의 다른 일 구현에는, 공액화 고분자 화합물 용액을, 분산 처리 하에서 증류수로 주입하는 단계;를 포함하는 고분자 나노 입자의 제조 방법이되, 상기 공액화 고분자 화합물 용액 내 공액화 고분자 화합물의 농도를 조절하여, 제조되는 고분자 나노 입자의 입경을 조절하는 것일 수 있다.
- [0024] 상기 공액화 고분자 화합물 용액 내 공액화 고분자 화합물의 농도는, 0.001mg/mL 이상 및 1mg/mL 이하인 것일 수 있다.
- [0025] 상기 공액화 고분자 화합물은, 용액 상태에서 발광하는 빛의 주파장(Dominant wavelength)과 고체 상태에서 발광하는 빛의 주파장이 상이한 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 일 구현에는, 공액화 고분자 화합물 용액을 유화제를 포함하는 수용액에 주입하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합 용액을 분산처리하는 단계;를 포함하는 고분자 나노 입자의 제조방법이되, 상기 유화제를 포함하는 수용액 내 유화제의 농도를 조절하여, 제조되는 고분자 나노 입자의 입경을 조절하는 것인, 고분자 나노 입자의 제조 방법을 제공한다.
- [0027] 상기 유화제를 포함하는 수용액 내 유화제의 농도에 대한 상기 공액화 고분자 화합물 용액내 공액화 고분자 화합물의 농도 비율은, 30 이상 10000 이하인 것일 수 있다.
- [0028] 상기 공액화 고분자 화합물은, 용액 상태에서 발광하는 빛의 주파장(Dominant wavelength)과 고체 상태에서 발광하는 빛의 주파장이 상이한 것일 수 있다.
- [0029] 상기 본 발명의 다른 일 구현에 따른 고분자 나노 입자의 제조 방법, 또는 상기 본 발명의 또 다른 일 구현에 따른 고분자 나노 입자의 제조 방법에서, 상기 제조된 고분자 나노 입자는, 용액 상태에서 발광하는 빛의 주파장(Dominant wavelength)과 고체 상태에서 발광하는 빛의 주파장이 상이한 공액화 고분자 화합물을 포함하는 고분자 나노 입자이되, 상기 고분자 나노 입자는, 입자의 입경 변화에 따라 발광하는 빛의 주파장이 변화하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 이러한 본 발명의 일 구현에 따른, 크기 변화에 따라 다양한 형광색을 발광하는 고분자 나노 입자는, 양자점과 유사한 발광 특성을 나타내고 있어, 독성이 강한 양자점을 사용하는 화학센서 및 바이오센서, 발광 소자와 같은 다양한 응용분야에 대체 사용될 수 있다.
- [0031] 또한, 기존에는 고분자 나노입자의 발광색을 변화시키기 위해서 새로운 공액화 고분자 화합물을 합성하고, 이 공액화 고분자 화합물을 사용하여 고분자 나노입자를 제조해야 했지만, 본 발명의 일 구현에 따른 공액화 고분자 화합물을 이용한 다양한 발광색을 갖는 고분자 나노입자의 제조 기술은 새로운 공액화 고분자 화합물의 제조가 필요하지 않아 제조 비용과 시간의 단축을 가능하게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 고분자 나노 입자의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.
- 도 2는, 본 발명의 실시예 2에서 제조된 고분자 나노 입자의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.
- 도 3은, 본 발명의 실시예 4에서 제조된 고분자 나노 입자의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.
- 도 4는 발광색 색좌표 추적을 통하여, 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 제조한 고분자 나노 입자들의 크기 변화에 따른 색변화를 나타낸 그림으로, x축과 y축은 각각 색좌표를 의미한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

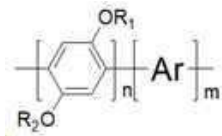
- [0033] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0035] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 구현에는, 독성이 강한 양자점을 사용하는 화학센서 및 바이오센서, 발광 소자와 같은 다양한 응용분야에 대체 사용될 수 있고, 종래의 고분자 나노 입자에 비해 그 제조 비용과 시간의 단축이 가능한 고분자 나노 입자 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0037] 구체적으로, 본 발명의 일 구현에는, 용액 상태에서 발광하는 빛의 주파장(Dominant wavelength)과 고체 상태에서 발광하는 빛의 주파장이 상이한 공액화 고분자 화합물을 포함하는 고분자 나노 입자이되, 상기 고분자 나노 입자는, 입자의 입경 변화에 따라 발광하는 빛의 주파장이 변화하는 것인, 고분자 나노 입자를 제공한다.
- [0038] 이는, 고분자 나노 입자의 입경이 변화함에 따라, 발광색도 함께 변하는 고분자 나노 입자이다. 고분자 나노 입자의 입경이 변화함에 따라 발광색이 변하기 때문에, 요구되는 발광색마다 해당 발광색을 띄는 새로운 고분자 나노 입자 등의 물질, 구체적으로는 고분자 나노 입자를 이루는 새로운 공액화 고분자 화합물을 제조할 필요가 없다. 이에, 고분자 나노 입자의 제조 비용 및 시간을 단축하여, 경제성이 향상되어, 산업적으로 이용하기에 용이할 수 있다.
- [0039] 상기 고분자 나노 입자는 용액 상태에서 발광하는 빛의 주파장(Dominant wavelength)과 고체 상태에서 발광하는 빛의 주파장이 상이한 공액화 고분자 화합물을 포함한다. 구체적으로, 상기 고분자 나노 입자는 이러한 물성을 갖는 단일의 고액화 고분자 화합물로 이루어진 것일 수 있다.
- [0040] 상기 공액화 고분자 화합물은 고분자간 거리가 멀리 떨어져 있는 용액상에서는 분자가 에너지 전이가 제한되어 단파장의 빛(예를 들어, 청색)을 발광하며, 그와 반대로 고분자간 거리가 가까이 위치하는 고체상에서는 분자간에 왕성한 에너지 전이로 인해 장파장의 빛을 발광하는 것일 수 있다. 이처럼, 상태에 따라 발광 강도가 강해서 다양한 색을 발광할 수 있다.
- [0041] 이러한 공액화 고분자 화합물을 포함하는 고분자 나노 입자는, 공액상 고분자 화합물이 회합되는 정도의 차이에 따라 입자의 크기가 달라지고, 그로 인해 분자간 에너지가 전이되는 정도의 차이에 따라 장파장 형광 강도의 차이가 나타나게 된다. 이에, 다양한 발광색을 뿜 수 있다.
- [0042] 구체적으로, 공액화 고분자 화합물의 회합 정도가 낮은, 입경이 작은 고분자 나노 입자의 경우, 장파장 발광을 위한 에너지 전이의 한계로 인해, 단파장 발광 강도가 강하게 나타날 수 있다. 반면, 공액화 고분자 화합물의 회합 정도가 높은, 입경이 큰 고분자 나노 입자의 경우, 왕성한 에너지 전이가 발생하게 되므로 장파장의 발광 강도가 크게 상승하게 되어 사용된 공액화 고분자 화합물의 고체상 발광색에 가까운 색을 발광할 수 있다.
- [0043] 상기 고분자 나노 입자의 평균 입경은, 5nm 이상 및 150nm 이하인 것일 수 있다. 상기 범위 내에서 크기가 조절됨에 따라, 발광하는 빛의 주파장이 변화되어, 원하는 발광색을 발하도록 조절할 수 있다. 보다 구체적으로는 5nm 이상 및 100nm 이하, 10nm 이상 및 100nm 이하, 10nm 이상 및 80nm 이하, 10nm 이상 및 100nm 이하, 20nm 이상 및 100nm 이하, 또는 24.6nm 이상 및 73.1nm 이하인 것일 수 있다.
- [0044] 후술되는 실시예에 뒷받침 되는 바와 같이, 상기 고분자 나노 입자는, 형광 스펙트럼에서 400nm 이상 및 470nm 이하의 단파장 영역과, 480nm 이상 및 620nm 이하의 장파장 영역에서 피크를 나타내는 것일 수 있다.
- [0045] 또한, 이러한 고분자 나노 입자는, 상기 단파장 영역 내 최대 피크를 나타내는 파장에서의 피크 강도(I_{Short})에 대한 상기 장파장 영역 내 최대피크를 나타내는 파장에서의 피크 강도(I_{Long})를 나타내고, 상기 두 피크 강도의 비율(I_{Long}/I_{Short})은, 상기 고분자 나노 입자의 입경이 커질수록 증가하는 것일 수 있다.
- [0046] 즉, 상기 고분자 나노 입자의 크기가 커질수록, 상기 단파장 영역 내 최대 피크를 갖는 파장에서의 피크 강도(I_{Short})에 비해, 상기 장파장 영역 내 최대피크를 나타내는 파장에서의 피크 강도(I_{Long})가 커지며, 이는 고분자 나노 입자의 크기가 커질수록 고분자 나노 입자가 발광하는 빛의 주파장이 커짐을 의미한다.

[0047] 구체적으로, 상기 장파장 영역 내 최대 피크를 나타내는 파장에서의 피크 강도(I_{Short})에 대한 상기 장파장 영역 내 최대피크를 나타내는 파장에서의 피크 강도(I_{Long}) 비율(I_{Long}/I_{Short})이, 0.05 이상 및 20.0 이하인 것일 수 있다. 상기 범위는, 상술한 고분자 나노 입자의 평균 입경 범위에서, 입경의 변화에 따라 발광하는 빛의 주파장이, 나노 입자의 크기 조절만으로 나노 입자가 다양한 발광색을 가질 수 있는 범위이다. 상기 피크강도 비율(I_{Long}/I_{Short})은 보다 구체적으로, 0.05 이상 및 15.0 이하, 0.05 이상 및 10.0 이하, 0.05 이상 및 5.0 이하, 0.05 이상 및 3.0 이하, 0.1 이상 및 20.0 이하, 0.2 이상 및 20.0 이하, 0.3 이상 및 20.0 이하, 0.4 이상 및 20.0 이하, 0.1 이상 및 15.0 이하, 0.2 이상 및 10.0 이하, 0.3 이상 및 5.0 이하, 0.4 이상 및 3.0 이하, 또는 0.44 이상 및 2.785 이하인 것일 수 있다.

[0048] 이하, 상기 공액화 고분자 화합물의 구체적인 예를 들어, 본 발명의 일 구현예를 설명한다. 다만, 이러한 공액화 고분자 화합물에 한정되는 것은 아니며, 용액상과 고체상에서 서로 다른 발광색을 갖는 공액화 고분자 화합물이라면, 다른 화합물의 채용이 가능하다.

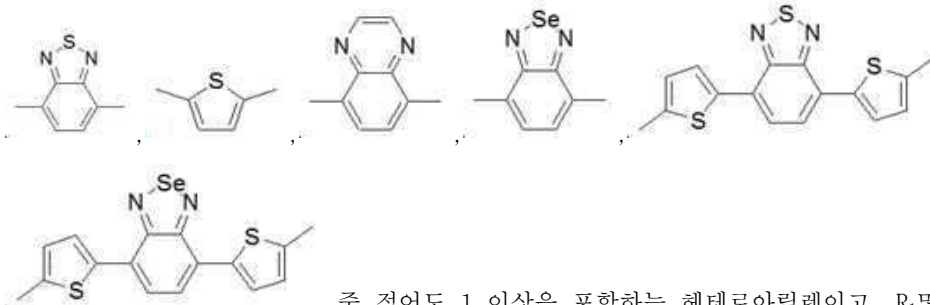
[0049] 상기 공액화 고분자 화합물은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것일 수 있다.

[0050] [화학식 1]

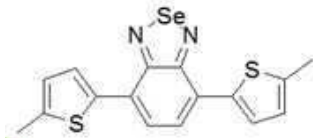


[0051]

[0053] (상기 화학식 1에서, Ar은



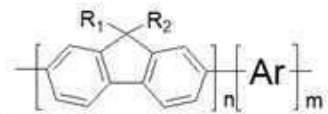
및



중 적어도 1 이상을 포함하는 헤테로아릴렌이고, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알킬기, 또는 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알콕시기이고, m 은 1 내지 10이고 n 은 5 내지 1000의 정수이다.)

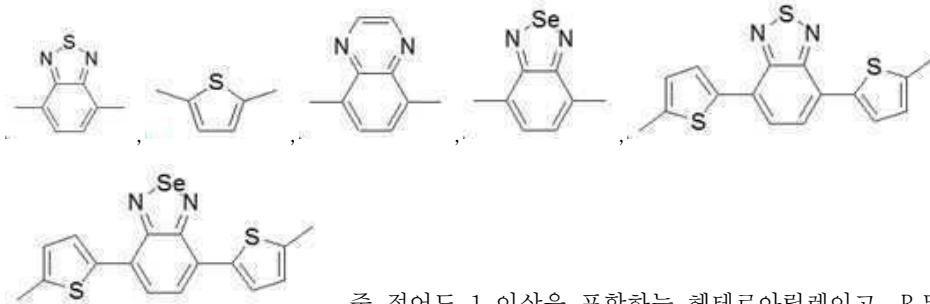
[0054] 또는, 상기 공액화 고분자 화합물은, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것일 수 있다.

[0055] [화학식 2]

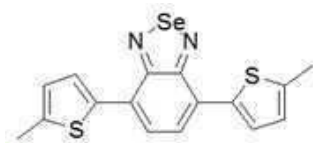


[0056]

[0058] (상기 화학식 2에서, Ar은



및



중 적어도 1 이상을 포함하는 헤테로아릴렌이고, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알킬기, 또는 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알콕시기이고, m 은 1 내지 10이고 n 은 5 내지 1000의 정수이다.)

- [0059] 상기 화학식 1로 표시되는 공액화 고분자 화합물 또는 화학식 2로 표시되는 화합물은, 알킬기 또는 알콕시기 등의 소수성 부분을 포함함으로써, 유기용매에 대한 용해성을 가질 수 있다. 또한, 반복되는 단량체의 반복단위에 따라 다른 발광색을 가질 수 있다.
- [0060] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 공액화 고분자 화합물 또는 화학식 2로 표시되는 공액화 고분자 화합물은, 고분자간 거리가 멀리 떨어져 있는 용액상에서는 분자가 에너지 전이가 제한되어 청색계열의 빛을 발광하며, 그와 반대로 고분자간 거리가 가까이 위치하는 고체상에서는 분자간에 왕성한 에너지 전이로 인해 장파장의 발광 강도가 강해서 다양한 색을 발광하게 된다.
- [0061] 이에, 이러한 공액화 고분자 화합물의 회합 정도가 낮은, 입경이 작은 고분자 나노 입자의 경우, 장파장 발광을 위한 에너지 전이의 한계로 인해, 단파장 발광 강도가 강하게 나타날 수 있다. 반면, 공액화 고분자 화합물의 회합 정도가 높은, 입경이 큰 고분자 나노 입자의 경우, 왕성한 에너지 전이가 발생하게 되므로 장파장의 발광 강도가 크게 상승하게 되어 사용된 공액화 고분자 화합물의 고체상 발광색에 가까운 색을 발광할 수 있다.
- [0062] 보다 구체적으로, 상기 R_1 및 R_2 의 알킬기는 서로 독립적으로 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, i-부틸, n-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸 및 n-헥실로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 상기 Ar은 퀴놀살린, 싸이오펜, 벤조싸이아다리아졸, 벤조셀레나다리아졸, 비스싸이에닐벤조싸이아다리아졸 및 비스싸이에닐벤조셀레나다리아졸로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0063] 또한, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 공액화 고분자 화합물의 분자량은 수평균 분자량(M_n)이 5,000이상 및 100,000이하 일 수 있고, 분자량 분포(중량평균분자량(M_w)/수평균분자량(M_n))는 1.5 이상 및 9.0 이하일 수 있다. 다만 이에 한정하는 것은 아니고, 요구되는 특성에 따라 그 범위를 적절히 조절하여 사용할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 다른 일 구현예는, 공액화 고분자 화합물 용액을, 분산 처리 하에서 증류수로 주입하는 단계;를 포함하는 고분자 나노 입자의 제조 방법이며, 상기 공액화 고분자 화합물 용액 내 공액화 고분자 화합물의 농도를 조절하여, 제조되는 고분자 나노 입자의 입경을 조절하는 것인, 고분자 나노 입자의 제조 방법을 제공한다.
- [0066] 이는 제침전법에 의한 고분자 나노 입자의 제조 방법에서, 공액화 고분자 화합물 용액 내 공액화 고분자 화합물의 농도를 조절하여, 제조되는 고분자 나노 입자의 입경을 조절하는 방법일 수 있다. 구체적으로, 상기 공액화 고분자 화합물 용액 내 공액화 고분자 화합물의 농도는, 0.001mg/mL 이상 및 1mg/mL 이하인 것일 수 있다. 상기 범위에서, 상술한 바와 같은 평균 입경 및 피크강도 비율을 갖는 고분자 나노 입자를 제조할 수 있다. 보다 구체적으로는, 0.001mg/L 이상 및 0.5mg/L일 수 있다.
- [0067] 또한 제조 방법의 다른 구현예로서, 공액화 고분자 화합물 용액을 유화제를 포함하는 수용액에 주입하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합 용액을 분산처리하는 단계;를 포함하는 고분자 나노 입자의 제조방법이며, 상기 유화제를 포함하는 수용액 내 유화제의 농도를 조절하여, 제조되는 고분자 나노 입자의 입경을 조절하는 것인, 고분자 나노 입자의 제조 방법을 제공한다.
- [0068] 이는, 유화제를 사용한 마이크로에멀전법에서, 유화제 수용액의 농도에 따라 제조되는 고분자 나노 입자의 입경을 조절하는 방법일 수 있다. 상기 유화제는 마이크로에멀전법에서 고분자와 이를 녹인 유기용매를 수용액 내에서 아주 작은 크기로 나뉘 감싸고 이들이 물에 잘 분산될 수 있도록 해주며 만들어진 고분자 나노 입자의 형태 및 수분산 안정성을 부여하기 위한 역할을 하는 것으로서, Tween80, Tween20, Pluronic F-127, SDS(sodium dodecyl sulphate), SDBS(Sodium dodecylbenzene sulfonate), CTAB(cetyl trimethylammonium bromide) 그리고 PVA(polyvinyl alcohol) 등일 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니다. 여기서, 상기 유화제를 포함하는 수용액 내 유화제의 농도에 대한 상기 공액화 고분자 화합물 용액내 공액화 고분자 화합물의 농도 비율은, 30 이상 10000 이하인 것일 수 있다. 유화제 수용액 내 유화제 농도를 고분자 화합물 용액 내 고분자 화합물의 농도에 비해 상기 범위로 조절함으로써, 상술한 바와 같은 평균 입경 및 피크강도 비율을 갖는 고분자 나노 입자를 제조할 수 있다.
- [0069] 상기 두 제조 방법 구현예에서, 상기 공액화 고분자 화합물 용액의 용매는 유기용매일 수 있고, 구체적으로는 테트라하이드로퓨란(THF), 또는 메틸렌클로라이드(Methylene chloride)일 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니고, 상기 공액화 고분자 화합물이 용해될 수 있는 다른 유기용매의 채용이 가능하다.
- [0070] 또한, 상기 두 제조 방법 구현예에서, 상기 분산처리는 특정 방법에 한정되지 않으며, 상기 공액화 고분자 화합물 용액과 증류수(또는 유화제를 포함하는 수용액)의 혼합 용액 내에서, 공액화 고분자 화합물과 이를 감싼 유기용매를 증류수 내에서 작은 입자 형태로 분산시킬 수 있는 방법이면 모두 채용 가능하다. 예시적으로, 초음파

처리를 통해 수행될 수 있다.

- [0071] 상기 두 구현예에 따른 고분자 나노 입자의 제조 방법은, 보다 구체적으로, 유기용매의 고분자 화합물 농도가 낮을 때는 공액화 고분자 화합물이 물에 재침전되어 회합되는 수가 감소하면서 작은 크기의 고분자 나노입자가 만들어지거나, 유화제의 농도를 진하게 하여 마이크로에멀전법을 통해 작은 크기의 고분자 나노입자가 만들어지면, 장파장 발광을 위한 에너지 전이의 한계로 인해 단파장 발광의 정도가 우세해진다. 이에, 만들어진 고분자 나노입자는 사용된 공액화 고분자 화합물의 용액상에서의 발광색에 가까운 발광색을 나타내게 된다.
- [0072] 반대로 높은 농도의 고분자 화합물 용액을 사용하여 물에 재침전하거나 유화제의 농도를 희박하게 하여 마이크로에멀전법을 통해 큰 크기의 고분자 나노입자가 만들어지면, 공액화 고분자 화합물이 회합되는 수가 증가하고 그로 인해 상대적으로 큰 크기의 고분자 나노입자가 만들어진다. 이에, 고분자 화합물 간에 왕성한 에너지 전이가 발생하게 되므로 장파장의 발광 강도가 우세하게 되어 사용된 공액화 고분자 화합물의 고체상 발광색에 가까운 색을 발광하게 된다.
- [0073] 따라서 상기 두 구현예에 따른 제조 방법을 통해 단일 고분자로 구성된 다양한 크기를 갖는 고분자 나노입자를 만들 수 있으며, 이 때 서로 다른 크기의 고분자 나노입자들은 서로 다른 발광색을 나타낼 수 있다.
- [0074] 상기 공액화 고분자 화합물의 물성, 및 제조된 고분자 나노 입자의 물성 등은 전술한 바와 같으므로 생략한다.
- [0076] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예에는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0078] **제조예 : 공액화 고분자 화합물의 제조**
- [0080] **제조예 1 : 발광 공액화 고분자 화합물 A의 제조(상기 화학식 1의 구조이며, $R_1=R_2=-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 이고, Ar=벤조-2,1,3-셀레나다이아졸 이다.)**
- [0081] 질소 분위기 하에서 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸옥시)벤젠 0.4923 g (1 mmol)과 2,5-비스(옥틸옥시)페닐다이보론산 0.5910 g (1.4 mmol), 4,7-다이브로모벤조-2,1,3-셀리나다이아졸 0.00068 g (0.002 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.081 g (0.7 mmol)을 습기가 제거된 20 mL 톨루엔과 6 mL의 2 M K_2CO_3 혼합용액에 용해시키고 90 °C에서 30시간 동안 환류하였다.
- [0082] 반응 후 냉각하고 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음, 석출물을 여과하였다.
- [0083] 여과하여 얻어진 고체를 속슬렉(soxhlet)을 이용하여 메탄올과 아세톤으로 촉매와 염, 단량체, 및 올리고머를 추출 제거한 후, 클로로포름을 이용하여 고분자를 용해하였다.
- [0084] 이 고분자 용액을 셀라이트(celite)로 여과한 다음 증발기를 이용하여 농축시켰다.
- [0085] 농축된 고분자 용액을 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다.
- [0086] 얻어진 고체를 건조하여 수평균 분자량이 33,000인 발광 공액화 고분자 화합물 A를 얻었다.
- [0087] 이를 유도 결합 플라즈마 분석 한 결과 벤조-2,1,3-셀레나다이아졸은 0.67%의 몰분율을 차지하는 것을 알 수 있었다. 또한 형광 발광 특성을 형광광도계를 통해 분석한 결과, 해당 고분자는 용액에 녹아있을 때에는 청색 형광을 고체일 때에는 녹색 형광을 발광한다는 것을 알 수 있었다.
- [0088] 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ =7.65 (2H, 방향족), 7.2-6.9 (2H, 방향족), 4.2-4.0 (4H, 알킬기), 3.8-3.6 (12H, 알킬기), 3.1-2.9 (8H, 알킬기), 2.3-1.7 (4H, 알킬기), 1.6-1.2 (6H, 알킬기) ppm.
- [0090] **제조예 2 발광 공액화 고분자 화합물 B의 제조(상기 화학식 1의 구조이며, $R_1=R_2=-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 이고, Ar=벤조-2,1,3-셀레나다이아졸 이다.)**
- [0091] 질소 분위기 하에서 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸옥시)벤젠 0.4923 g (1 mmol)과 2,5-비스(옥틸옥시)페닐다이보론산 0.5910 g (1.4 mmol), 4,7-다이브로모벤조-2,1,3-셀리나다이아졸 0.00068 g (0.02 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.081 g (0.7 mmol)을 습기가 제거된 20 mL 톨루엔과 6 mL의 2 M K_2CO_3 혼합용액에 용해시키고 90 °C에서 30시간 동안 환류하였다.
- [0092] 반응 후 냉각하고 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음, 석출물을 여과하였다.
- [0093] 여과하여 얻어진 고체를 속슬렉(soxhlet)을 이용하여 메탄올과 아세톤으로 촉매와 염, 단량체, 및 올리고머를

추출 제거한 후, 클로로포름을 이용하여 고분자를 용해하였다.

- [0094] 이 고분자 용액을 셀라이트(celite)로 여과한 다음 증발기를 이용하여 농축시켰다.
- [0095] 농축된 고분자 용액을 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다.
- [0096] 얻어진 고체를 건조하여 수평균 분자량이 40,000인 발광 공액화 고분자 화합물 B를 얻었다.
- [0097] 이를 유도 결합 플라즈마 분석 한 결과 벤조-2,1,3-셀레나다리아졸은 1.1%의 물분율을 차지하는 것을 알 수 있었다. 또한 형광 발광 특성을 형광광도계를 통해 분석한 결과, 해당 고분자는 용액에 녹아있을 때에는 청색 형광을 고체일 때에는 연한 황색 형광을 발광한다는 것을 알 수 있었다.
- [0098] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ =7.66 (2H, 방향족), 7.2-7.0 (2H, 방향족), 4.2-4.0 (4H, 알킬기), 3.8-3.7 (12H, 알킬기), 3.1-2.9 (8H, 알킬기), 2.3-1.7 (4H, 알킬기), 1.6-1.3 (6H, 알킬기) ppm.
- [0100] **제조예 3 : 발광 공액화 고분자 화합물 C의 제조(상기 화학식 2의 구조이며, $\text{R}_1=\text{R}_2=-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 이고, $\text{Ar}=4,7$ -비스(싸이오펜-2-일)벤조-2,1,3-셀레나다리아졸 이다.)**
- [0101] 질소 분위기 하에서 2,7-다이브로모-9,9-다이옥틸-9-플루오렌 0.548 g (1 mmol)과 9,9-다이옥틸플루오렌-2,7-다이보로닉엑시드 비스(1,3-프로페인다이올)에스터 0.782 g (1.4 mmol)과 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)벤조-2,1,3-셀레나다리아졸 0.001 g (0.002 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.081 g (0.7 mmol)을 습기가 제거된 20 mL 톨루엔과 6 mL의 2 M K_2CO_3 혼합용액에 용해시키고 90 $^\circ\text{C}$ 에서 30시간 동안 환류하였다.
- [0102] 반응 후 냉각하고 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음, 석출물을 여과하였다.
- [0103] 여과하여 얻어진 고체를 속슬렉(soxhlet)을 이용하여 메탄올과 아세톤으로 촉매와 염, 단량체 그리고 올리고머를 추출 제거한 후, 클로로포름을 이용하여 고분자를 용해하였다.
- [0104] 이 고분자 용액을 셀라이트(celite)로 여과한 다음 증발기를 이용하여 농축시켰다.
- [0105] 농축된 고분자 용액을 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다.
- [0106] 얻어진 고체를 건조하여 수평균 분자량이 36,000인 발광 공액화 고분자 화합물 C를 얻었다.
- [0107] 이를 유도 결합 플라즈마 분석 한 결과 차 $\text{Ar}=4,7$ -비스(싸이오펜-2-일)벤조-2,1,3-셀레나다리아졸은 0.86%의 물분율을 차지하는 것을 알 수 있었다. 또한 형광 발광 특성을 형광광도계를 통해 분석한 결과, 해당 고분자는 용액에 녹아있을 때에는 청색 형광을 고체일 때에는 적색 형광을 발광한다는 것을 알 수 있었다.
- [0108] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ =7.7-7.6 (6H, 방향족), 7.57-7.44 (4H, 방향족), 7.2-7.0 (2H, 방향족), 4.2-4.0 (4H, 알킬기), 3.8-3.7 (12H, 알킬기), 3.1-2.9 (8H, 알킬기), 2.3-1.7 (4H, 알킬기), 1.6-1.3 (6H, 알킬기) ppm.
- [0110] **실시예 : 다양한 크기를 갖는 발광 공액화 고분자 나노입자의 제조**
- [0112] **실시예 1 : 발광 공액화 고분자 A를 이용한 고분자 나노입자의 제조**
- [0113] 상기 제조예 1에서 제조한 발광 공액화 고분자 화합물 A를 0.5 mg/mL의 농도로 THF에 녹이고, 상기 용액을 1 mL를 음파처리 하에서 12 mL의 3차 증류수가 담긴 비커에 빠르게 주사기로 주입하여 채침전에 의해 구 모양의 고분자 나노입자를 제조하였다.
- [0114] 크기가 다른 고분자 나노입자들을 제조하기 위해, 0.1, 0.05, 0.01, 0.005 그리고 0.001 mg/mL의 농도로 준비된 발광 공액화 고분자 A가 녹아 있는 THF 용액을 각각 같은 상기의 방법으로 모두 다른 크기를 갖는 발광 공액화 고분자 나노입자들을 제조하였다.
- [0115] 상기의 방법을 통하여 만들어진 고분자 나노입자를 전자현미경으로 분석한 결과, THF에 녹아 있는 공액화 고분자 화합물의 농도에 따라 약 25-75 nm의 크기를 갖고, 고분자 화합물 A의 농도가 희박할수록 공액화 고분자 나노입자의 크기를 작아지고 있음을 알 수 있었으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0117] **실시예 2 : 발광 공액화 고분자 B를 이용한 고분자 나노입자의 제조**
- [0118] 상기 실시예 1과 같은 방법으로, 제조예 2에서 제조한 발광 공액화 고분자 화합물 B를 0.5, 0.1, 0.05, 0.01, 0.005 그리고 0.001 mg/mL의 농도로 THF에 녹이고, 상기 용액을 각각 1 mL를 음파처리 하에서 12 mL의 3차 증류

수가 담긴 비커에 빠르게 주사기로 주입하여 재침전에 의해 구 모양의 모두 다른 크기를 갖는 발광 공액화 고분자 나노입자들을 제조하였다.

[0119] 상기의 방법을 통하여 만들어진 고분자 나노입자를 전자현미경으로 분석한 결과, THF에 녹아 있는 공액화 고분자 화합물의 농도에 따라 약 30-65 nm의 크기를 갖고, THF에 녹아 있는 고분자 화합물 B의 농도가 희박할수록 공액화 고분자 나노입자의 크기를 작아지고 있음을 알 수 있었으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0121] **실시예 3 : 발광 공액화 고분자 C를 이용한 고분자 나노입자의 제조**

[0122] 제조예 3에서 제조한 발광 공액화 고분자 화합물 C를 0.1 mg/mL의 농도로 메틸렌클로라이드에 녹여 고분자 용액을 준비하였다.

[0123] 또한, 3차 증류수에 유화제(Tween 80)를 0.003, 0.0017, 0.0003, 0.00017, 0.00003, 0.000017 mg/mL의 농도로 녹여서 다양한 크기의 나노입자가 제조될 수 있도록 준비하였다.

[0124] 그리고 다양한 농도의 유화제가 녹아 있는 수용액 30 ml에 각각 미리 준비한 고분자 용액 2.5 ml를 첨가하고 초음파하에 30분 동안 교반하여 마이크로에멀전 용액을 제조하였다.

[0125] 최종적으로, 남아있는 유기용매 메틸렌클로라이드를 제거하기 위해 상온에서 하루 동안 교반하여 구 모양의 모두 다른 크기를 갖는 발광 공액화 고분자 나노입자들을 제조하였다.

[0126] 상기의 방법을 통하여 만들어진 고분자 나노입자를 전자현미경으로 분석한 결과, 물에 녹아있는 유화제의 농도에 따라 약 27-73 nm의 크기를 갖고, 유화제의 농도가 진해질수록 공액화 고분자 나노입자의 크기가 작아지고 있음을 알 수 있었으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0128] **실험예 1 : 주사전자현미경 (SEM) 분석을 통한 고분자 나노입자 크기 분석**

[0129] 실시예 1 내지 3에 의해 제조된 각각의 고분자 나노입자들이 들어있는 수분산 용액을 각 실리콘 웨이퍼에 소량 코팅하여 SEM 분석을 통해 고분자 나노입자의 크기를 확인할 수 있는 이미지를 얻었다.

[0130] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 고분자 나노입자들의 SEM 사진을 도 1 내지 도 3에 나타내었다.(도 1= 실시예 1, 도 2 = 실시예 2, 도 3 = 실시예 3)

[0131] 그리고 상기 SEM 분석을 통해 얻어진 각 고분자 나노입자의 이미지를 이용해 100개의 입자 크기를 확인하고 평균을 통해 고분자 나노입자의 크기를 확인하였으며, 그 결과를 표 1 및 표 2에 나타내었다.

표 1

			재침전법을 통해 고분자 나노입자 제조를 위한 고분자 화합물 용액의 농도 (mg/mL)					
			0.5	0.1	0.05	0.01	0.005	0.001
고분자 나노입자 크기 (nm)	실시예 1		72.3	51.7	39.0	30.9	26.4	24.6
	실시예 2		63.8	55.6	46.7	44.5	32.7	31.9

표 2

			마이크로에멀전법을 통해 고분자 나노입자 제조를 위한 유화제의 농도 (mg/mL)					
			0.000017	0.00003	0.00017	0.0003	0.0017	0.003
고분자 나노입자 크기 (nm)	실시예 3		73.1	52.5	40.1	34.2	29.6	26.7

[0137] 상기 표 1 및 표 2는 상기 SEM 분석에 의해 확인된 각각의 고분자 나노입자들의 크기를 나타낸 것으로, 상기 재침전법을 이용한 실시예 1과 2에 의해 고분자 나노입자를 제조하기 위한 THF 용액의 공액화 고분자 화합물 농도가 희박할수록 고분자 나노입자의 크기가 작아지고 있는 것이 확인 되었으며, 상기 마이크로에멀전법을 이용한 실시예 3에 의해 고분자 나노입자를 제조하기 위해 사용한 유화제의 농도가 진할수록 고분자 나노입자의 크기가 작아지고 있는 것을 확인 할 수 있었다.

[0139] 실험예 2 : 공액화 고분자 나노입자의 크기 변화에 따른 형광 스펙트럼의 변화 분석

[0140] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 각 고분자 나노입자들의 크기 변화에 따른 형광 발광 특성 변화를 확인하기 위해 각 고분자 나노입자들이 들어있는 수분산 용액을 형광광도계를 이용하여 형광 스펙트럼과 형광색 변화를 관찰하였다.

[0141] 모든 고분자 나노입자는 이를 제조하기 위해 사용한 공액화 고분자 화합물 A 내지 C의 용액상에서 발광하는 청색을 나타내는 단파장과 고체상에서 발광하는 각각의 녹색, 황색 그리고 적색을 나타내는 장파장에서 강한 발광을 확인할 수 있었으며, 두 강한 최대 단파장(실시예 1 : 420nm, 실시예 2 : 423nm, 실시예 3 : 418nm)과 최대 장파장(실시예 1 : 520nm, 실시예 2 : 530nm, 실시예 3 : 613nm)의 비율을 통해 고분자 나노입자의 크기에 따른 형광 스펙트럼의 변화를 확인할 수 있었으며, 그 결과를 표 3과 표 4에 나타내었다.

[0142] 뿐만 아니라, 상기 실험예 1 내지 3를 통해 얻은 고분자 나노입자의 크기에 따라 발광색의 변화를 한 번 더 확인하기 위해 나노입자들의 발광색에 대한 색좌표를 확인하였으며, 그 결과를 표 5와 표 6에 나타내었다.

표 3

		재침전법을 통해 고분자 나노입자 제조를 위한 고분자 화합물 용액의 농도 (mg/mL)					
		0.5	0.1	0.05	0.01	0.005	0.001
최대 단파장과 최대 장파장의 형광 강도 비율 (I_{Long}/I_{Short})	실시예 1	1.11	1.07	1.04	1.03	0.78	0.44
	실시예 2	2.785	2.72	2.64	2.3	1.65	0.54

표 4

		마이크로에멀전법을 통해 고분자 나노입자 제조를 위한 유화제의 농도 (mg/mL)					
		0.000017	0.00003	0.00017	0.0003	0.0017	0.003
최대 단파장과 최대 장파장의 형광 강도 비율 (I_{Long}/I_{Short})	실시예 3	2.21	2.01	1.73	1.32	0.86	0.49

표 5

		재침전법을 통해 고분자 나노입자 제조를 위한 고분자 화합물 용액의 농도 (mg/mL)					
		0.5	0.1	0.05	0.01	0.005	0.001
색좌표 (x, y)	실시예 1	(0.28,0.38)	(0.27,0.38)	(0.27,0.37)	(0.26,0.36)	(0.25,0.35)	(0.24,0.30)
	실시예 2	(0.34,0.48)	(0.34,0.47)	(0.33,0.47)	(0.33,0.46)	(0.33,0.43)	(0.28,0.30)

표 6

		마이크로에멀전법을 통해 고분자 나노입자 제조를 위한 유화제의 농도 (mg/mL)					
		0.000017	0.00003	0.00017	0.0003	0.0017	0.003
색좌표 (x, y)	실시예 3	(0.47,0.28)	(0.46,0.27)	(0.44,0.25)	(0.40,0.22)	(0.39,0.20)	(0.32,0.19)

[0151] 상기 실시예 1 내지 3에 의해 제조된 고분자 나노입자의 발광 특성을 확인한 결과, 고분자 나노입자의 크기가 커질수록 최대 단파장과 최대 장파장의 형광 강도 비율이 증가하고 있었다. 이는 모든 고분자 화합물이 용액상에서 발광하는 형광색인 청색에서 각 고분자 화합물의 고체상 형광색인 녹색, 황색, 적색으로 각각 변하고 있음을 확

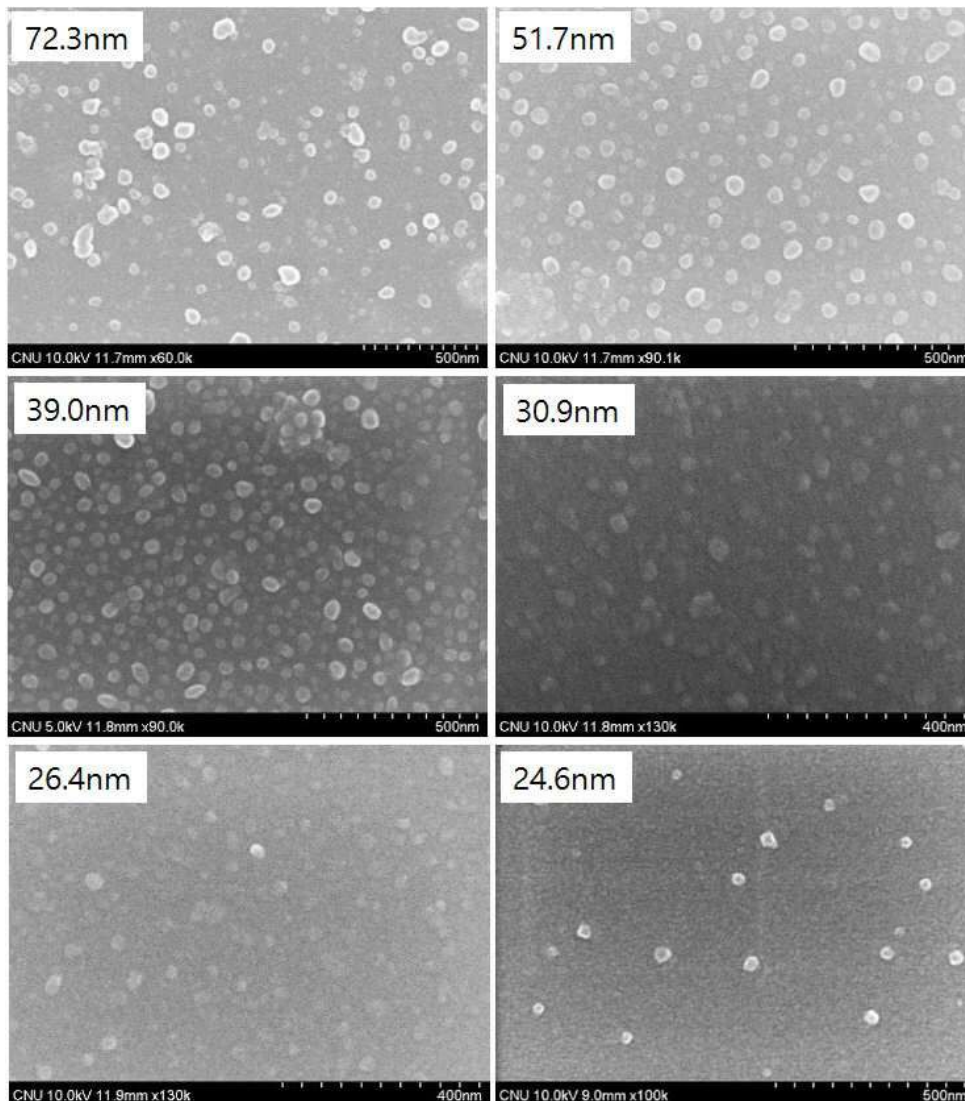
인 할 수 있었다.

[0152] 이를 상세히 설명하면, 실시예 1에서 제조한 고분자 나노입자는 입자 크기가 증가함에 따라 발광색이 청색에서 녹색으로 변화하였으며, 실시예 2에서 제조한 고분자 나노입자는 입자 크기가 증가함에 따라 발광색이 청색에서 황색으로 변화하였다. 그리고 실시예 3에서 제조한 고분자 나노입자는 입자 크기가 증가함에 따라 발광색이 청색에서 적색으로 변화하였다. 이를 하기 도면 4에 각 고분자 나노입자의 크기 증가에 따른 발광색의 변화를 색좌표의 이동으로 나타내었다.

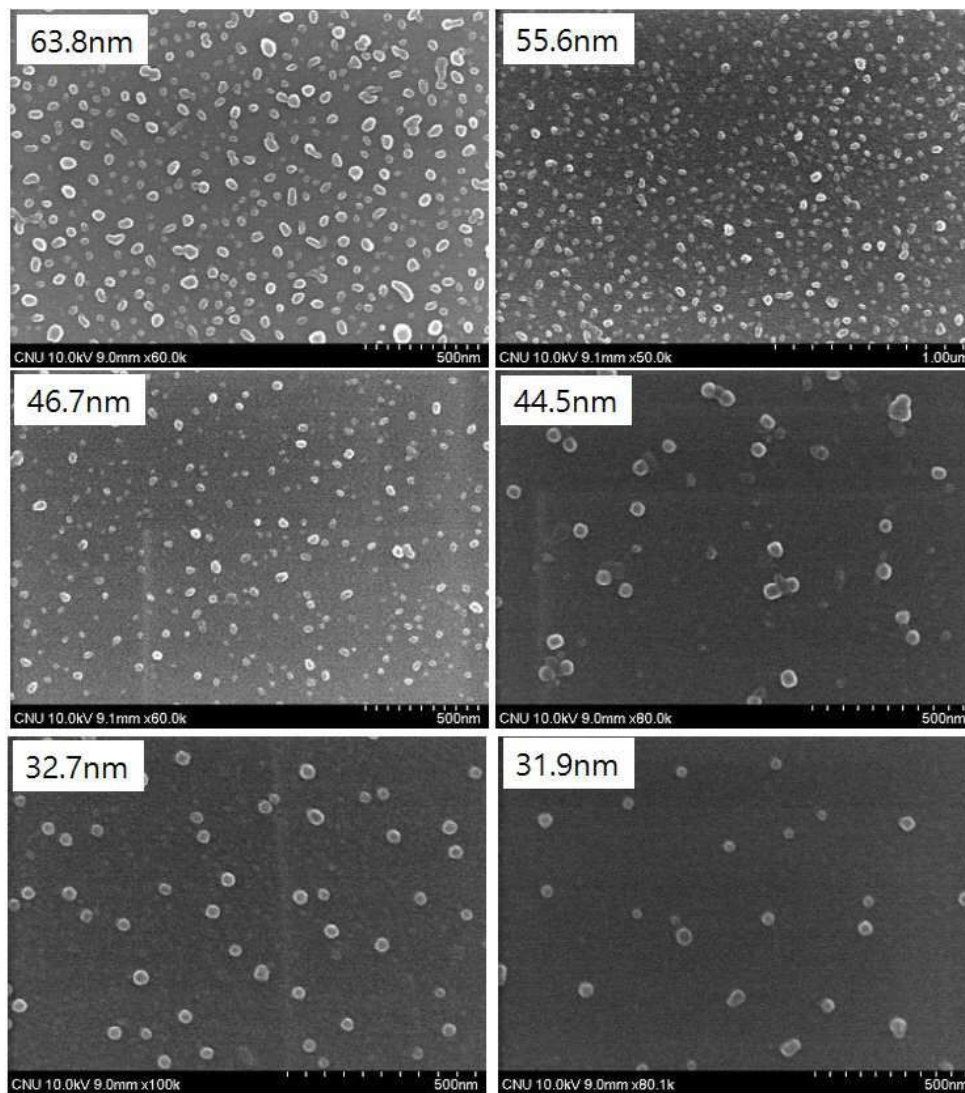
[0153] 따라서 상기 실험예를 통해 본 발명이 단일 공액화 고분자 화합물을 이용하여 크기 변화에 따라 발광색의 변화가 나타나는 고분자 나노입자의 제조 기술을 제공하고 있음을 확인 할 수 있었다.

도면

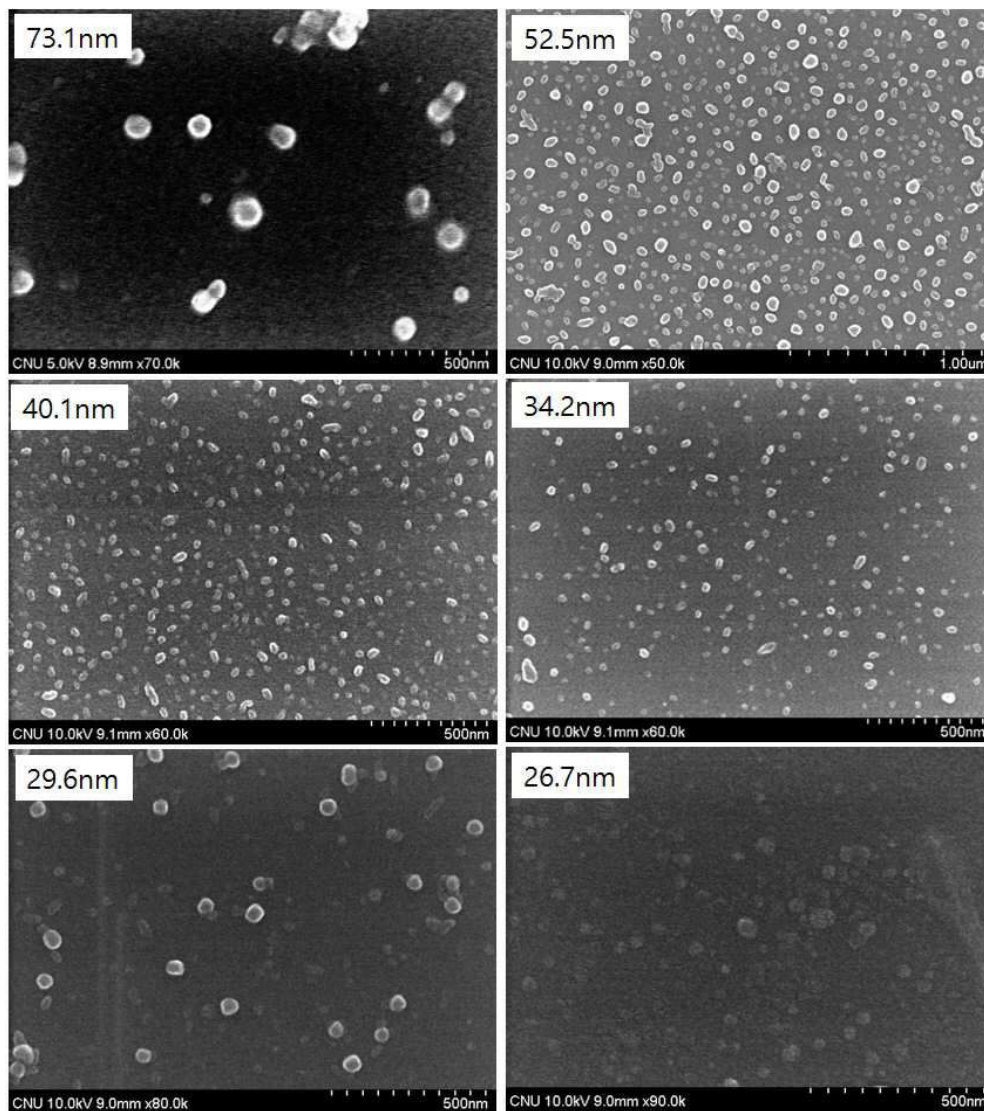
도면1



도면2



도면3



도면4

