

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 1월 20일 (20.01.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/008064 A2

- (51) 국제특허분류:
B82B 1/00 (2006.01) C01B 33/18 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/004716
- (22) 국제출원일: 2010년 7월 19일 (19.07.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0065452 2009년 7월 17일 (17.07.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **서울대학교 산학협력단 (SNU R & DB FOUNDATION)** [KR/KR]; 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1, 151-015 Seoul (KR). **주식회사 나노스퀘어 (NANOSQUARE CO. LTD.)** [KR/KR]; 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1 서울대학교 39-122, 151-015 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **이윤식 (LEE, Yoon-Sik)** [KR/KR]; 경기도 안양시 동안구 관양동 현대아파트 10 동 104 호, 431-714 Gyeonggi-do (KR). **전봉현 (JUN, Bong-Hyun)** [KR/KR]; 대구광역시 북구 칠산 3 동 동아아파트 106 동 1702 호, 702-053 Daegu (KR). **이혁재 (LEE, Hyeok-Jae)** [KR/KR]; 경기도 용인시 기흥구 보라동 현대모닝사이드 2 차아파트 110-402, 446-583 Gyeonggi-do (KR). **정홍수 (JEUNG, Heung-Su)** [KR/KR]; 서울특별시 서초구 방배 2 동 978-16 202 호, 137-847 Seoul (KR). **최평 (CUI, Ping)**

[KR/KR]; 서울특별시 동작구 신대방 1 동 600-58 호, 156-853 Seoul (KR).

(74) 대리인: **서근복 (SEO, Keun Bok)**; 서울특별시 강남구 역삼동 642-6 성지하이츠 3 차 빌딩 18 층 9 호, 135-080 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: PARTICLES CONTAINING QUANTUM DOT AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭 : 양자점 함유 입자 및 이의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to particles containing a quantum dot and a method for producing thereof. More particularly, the present invention relates to particles containing a quantum dot which comprises a core particle and at least one quantum dot nanoparticle which is fixed on the surface of the core particle and a method for producing thereof.

(57) 요약서: 본 발명은 양자점 함유 입자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 코어 입자; 및 상기 코어 입자의 표면에 결합되는 적어도 하나의 양자점 나노입자를 포함하는, 양자점 함유 입자 및 이의 제조 방법에 대한 것이다.



WO 2011/008064 A2

명세서

발명의 명칭: 양자점 함유 입자 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 양자점 함유 입자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 무기물 또는 고분자 코어 입자; 및 상기 코어 입자의 표면에 결합된 적어도 하나의 양자점 나노입자를 포함하는, 양자점 함유 입자 및 이의 제조 방법에 대한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 나노미터 크기를 갖는 물질들이 관심을 끌고 있는 이유는 물질의 크기가 나노미터로 작아지면 벌크상태에서는 볼 수 없었던 새로운 물리적 특성들이 나타나고, 이러한 나노 물질들의 크기와 모양이 변화하면, 거기에 따라서 이러한 새로운 특성들도 변화한다는 사실 때문이다. 나노미터 크기에서의 물리적인 특성 변화는 단순히 크기가 줄어드는 데서 오는 소위 '스케일 요인(scale factor)'에 의한 것 뿐만이 아니라, 좀 더 근원적인 물질의 특성에 기인한다. 즉, 물질의 종류가 달라지면 나노 물질의 물리적인 특성도 그 원인을 달리해서 변화한다는 점이 단순히 크기에 의존하지는 않는다는 것을 시사하고 있다.
- [3] 이러한 나노 물질 중, 양자점(quantum dot)은 나노 크기의 반도체 물질로서, 일정한 크기 이하로 작아지면 벌크 상태의 반도체 물질 내의 전자운동 특성이 더욱 제약을 받게 되어, 벌크상태와는 발광 파장이 달라지는 양자제한(quantum confinement) 효과를 나타내는 물질이다. 이러한 양자점은 여기원(excitation source)으로부터 빛을 받아 에너지 여기 상태에 이르면, 자체적으로 해당하는 에너지 밴드 갭(band gap)에 따른 에너지를 방출하게 된다. 따라서, 양자점의 크기를 조절하면 해당 밴드 갭을 조절할 수 있게 되어, 다양한 파장대의 에너지를 얻을 수 있고, 이로써 원래의 물성과는 전혀 다른 광학적, 전기적 및 자기적 특성을 보이게 된다.
- [4] 양자점에 의하여 발광되는 빛의 파장은 사용되는 양자점의 크기, 나노결정을 구성하는 물질 등, 양자점의 물성에 의하여 선택될 수 있다. 양자점은 약 300nm 내지 1700nm(즉 자외선에서부터 근적외선 및 적외선까지)의 파장의 빛을 발광하는 것으로 알려져 있다. 양자점을 이용하여 발광하는 빛은 주로 적색, 청색, 녹색 등을 포함하지만, 이에 한정되지 아니한다. 이러한 색채와 형광 파장은 지속적으로 조절가능하다. 즉, 양자점에 의하여 발광되는 파장 대역은 코어의 크기 또는 코어와 캡의 크기에 의하여 결정되며, 코어 및 캡을 구성하는 물질에 따라 달라진다.
- [5] 즉, 발광되는 파장 대역은 양자점의 구성물질의 조합, 크기, 코어를 둘러싸는 캡을 하나 또는 그 이상으로 구성함으로써 조절할 수 있다.
- [6] 또한, 양자점이 발광하는 빛의 밝기 역시 조절할 수 있다. 각 색채별로,

10단계의 밝기를 가진다고 할 때(0 내지 9), "0"단계는 배경에 대한 식별이 불가능하므로, 이를 제외하고 9가지의 코드로 분류될 수 있다. 일반적으로, n 개의 밝기 레벨과 m 개의 색채는, (n^m-1) 가지의 코드를 생성할 수 있다. 양자점은 전자기선으로부터 넓거나 좁은 밴드 폭의 에너지를 흡수하여 여기되었을 경우, 좁은 파장 밴드를 지닌 검출가능한 전자기선을 방출할 수 있다. 여기서, 좁은 파장 밴드는, FWHM(full width at a half maximum) 기준으로 40nm 또는 그 이하이기 때문에, 이상적으로는 복수의 색채를 발하는 양자점을 스펙트럼의 겹쳐짐(overlap) 없이, 동시에 사용할 수 있다.

- [7] 이러한 특성을 갖는 양자점은, 이를 합성 및 이용하는 나노기술과 결합하여, 전자, 광통신, 바이오시스템, 신소재 등 다양하고도 광범위한 분야에 걸쳐 연구가 이루어지고 있다.
- [8] 예를 들어, 전자기술로의 응용으로서, Klein 등은 CdSe 양자점으로 단전자트랜지스터(SET)를 제조하였으며[Klein D.L., et al., A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal, *Nature* 389, pp.699-701(1997)], 미국특허 제5751018호에는 금(gold) 또는 알루미늄(aluminium) 같은 금속의 표면 위에 금속과 공유결합이 가능한 황(sulfur)을 가진 디티올(dithiol)의 한쪽 황을 기관으로 사용되는 금속과 결합하여 단분자층(mono layer)를 형성하게 한 후, 다른 쪽 황을 화합물 반도체 양자점의 표면과 결합할 수 있도록 구성하여 양자점의 단일막을 형성시키는 방법이 개발되었다. 이후, 이를 발광다이오드(Light Emitting Diode, LED) 및 백색 조명 등, 차세대 디스플레이로 각광받는 평판 디스플레이(Flat Panel Display), 태양전지용 감광제 및 광원 등 전자제품 전반으로의 적용을 위한 연구가 진행되고 있다.
- [9] 특히, 양자점 나노입자를 이용하여, 세포 내에 양자점을 침투시켜 양자점으로부터 발산되는 형광을 외부에서 측정하는 연구를 시작으로, 나노입자를 이용한 바이오 분야로의 접근은 최근 들어 크게 각광받고 있다.
- [10] 구체적으로, DNA 서열화(DNA sequencing), 임상학적 진단 연구(clinical diagnostic assays) 등의 분야에서 초기에는 방사선 동위원소가 표지물질로서 사용되었으나, 인체에 해로운 방사선 방출, 방사선 동위원소 폐기물 처리를 위한 고비용, 짧은 반감기 등의 문제점이 있었다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 근간에는 비동위원소 검출방법(nonisotopic detection methods)으로서, 효소와 결합하여 색변화를 일으키거나, 형광, 발광, 전자 활성 특성을 지닌 유기 표지물질 분자(organic reporter molecules)를 주로 활용하였다[Kricka; Ed., Nonisotopic Probing, Blotting and Sequencing, Academic Press, New York, 1995; Issac, Ed., Protocols for Nucleic Acid Analysis by Nonradioactive Probes, Humana, Totowa, J.J., 1994; Diamandis and Christopoulos, Eds., Immunoassay, Academic Press, New York, 1996]. 이들 비동위원소 시스템은 방사선 동위원소 검출의 상술한 문제점을 대부분 해결하였지만, 이들 물질을 활용할 경우, 민감도 및 지속적인 사용에 의하여 양자점이 가지는 고유한 발광특성의 급격히 감소하는,

소위 포토블리칭(photobleaching)의 발생에 의하여 안정성이 떨어짐과 아울러, 넓은 방출 프로파일을 가지는 좁은 흥분영역, 다중 시험에 있어서의 피크의 오버랩 및 표지물질의 수에 제한이 있다는 등의 문제점이 존재하였다.

- [11] Zn-S 캡핑된(capped) CdSe 등의 발광 반도체 양자점(luminiscent semiconductor quantum dot)은, 형광 로다민(fluorescent rhodamine) 등의 이러한 유기 색소에 비하여 20배 가량 밝고, 포토블리칭에 대하여 100배 가량 안정하며, 3배 가량 좁은 스펙트럼선 폭(spectral line width)을 가지며 표지물질의 수가 많아, 최근에 가장 넓게 활용되고 있다.
- [12] 지난 십 수년 동안, 이러한 양자점의 합성 및 폭 넓은 분야에 대한 특성화 연구가 진행되었다. 예를 들어, 몇몇 연구결과에 의하여, 상대적으로 단분산 특성을 갖는 양자점(relatively monodisperse quantum dot)을 대량 생산할 수 있게 되었으며[Murray et al., J Am. Chem. Soc., 115, 8706-15(1993); Bowen Katari et al., J Phys. Chem., 98, 4109-17(1994); Hines et al., J Phys. Chem., 100, 468-71(1996)], 다른 연구 결과는 양자점의 격자구조를 특성화하였고[Henglein, Chem. Rev., 89, 1861-73(1989); Weller et al., Chem, Int. Ed. Engl. 32, 41-53(1993)], 양자점 배열(quantum dot array)의 제조방법에 대해서도 제시되어 있다[Murray et al., Science, 270, 1335-38(1995)]. 특히, II-VI 족 계열의 반도체가 주목을 받고 있으며, 이로써 전례 없는 단분산 정도와 결정 질서(crystalline order)를 달성하였다. 이러한 양자점 합성의 대표적인 방법으로서, 고온 열분해방법(high temperature pyrolysis)에 의하면, 고온에서 트리-n-옥틸포스핀 옥사이드(tri-n-octylphosphine oxide, 이하 'TOPO'라 칭함)와 같은 용매에 II족 금속전구체와 VI 족 칼코게나이드(chalcogenide) 전구체를 넣어주면, II-VI 족 금속 칼코게나이드(CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe) 반도체 양자점을 얻을 수 있다[Murray(1993), 전술한 문헌].
- [13] 또한, 최근의 연구결과에 따르면, 크기를 조절할 수 있는 낮은 밴드 갭을 가진 코어 분말(core particle)에 높은 밴드 갭을 가진 껍질을 캡핑(capping)함에 따라, 향상된 발광특성을 발휘하는 것이 입증되었다. 예를 들어, CdSe 양자점에 ZnS층을 캡핑하여, 실온에서 강한 발광특성(35 내지 50% 발광효율(quantum yields))을 얻고, 분말의 크기를 조절하여, 발광파장을 청색에서 적색까지 조절할 수 있는 효과를 얻는 기술이 제시되었다. 더욱이, 상기 ZnS 캡핑은 코어의 표면을 보호하여, 양자점의 우수한 안정성을 담보한다[Dabbousi et al., J Phys. Chem. B 101, 9463-75(1997)].
- [14] 그러나, 이러한 발광성 양자점 기술의 눈부신 발전에도 불구하고, 캡핑된 양자점은 생물학적으로 이용될 수 없는데, 이는 그 표면이 친수성이 아니라는 점 및 이러한 양자점 등을 비롯한 대부분의 나노입자가 Cd, Zn, Co 등의 중금속으로 이루어진다는 점 때문이다. 따라서, 이들을 바이오 시스템으로의 활용을 위해서는 합성된 나노입자의 표면에 생체적합성(biocompatible) 처리 및 친수성 처리를 수행하여야한다. 예를 들어, 생체에 무해하다고 알려진 실리카나

폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol) 등의 무기, 유기 화합물을 합성된 나노 입자의 표면에 도입함으로써, 나노입자의 친수성을 증가시킬 수 있을 뿐 아니라, 이로 인해 생체 내에서의 순환시간(circulation time)을 증가시키는 등의 연구가 급속도로 진행되고 있다[Suming Nie et al., In vivo Cancer Targeting And Imaging with semiconductor Quantum Dots' Nat. Biotechnol., 2004(22), 969; 대한민국 등록특허 제821192호].

- [15] 그러나, 이처럼 양자점을 실리카 등의 친수성 무해물질로 캡핑한 경우, 양자점이 캡핑된 물질에 싸여 있기 때문에, 사이즈 혹은 개수 조절이 매우 어렵고, 합성 기술이 복잡하며, 어려운 조건을 수행하여야 할 뿐만 아니라, 이러한 표면 개질을 수행하는 과정에서 일반적으로 표면에 코팅된 소수성 물질인 TOPO에 의한 양자점 나노입자의 소수성을 친수성으로 변환하기 위해 첨가되는 폴리비닐피롤리돈(PVP) 등의 안정제로 인하여 발광효율이 급격하게 저하되는 문제점이 있었다. 또한, 이를 평판 디스플레이 및 광원 등의 전자소자에 적용할 경우에 있어서도, 발광 효율이 낮고, 대량 합성이 어려우며, 다루기도 어려웠다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 본 발명의 기본적인 목적은 무기물 또는 고분자 코어 입자; 및 상기 코어 입자의 표면에 결합된 적어도 하나의 양자점 나노입자를 포함하는, 양자점 함유 입자를 제공하는 것이다.
- [17] 본 발명의 또 다른 목적은 공유결합, 이온결합 또는 물리적 흡착을 통하여 친수성 유기용매 내에서 코어 입자에 적어도 하나의 양자점 나노입자를 결합시키는 단계를 포함하는, 양자점 함유 입자 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [18] 본 발명의 기본적인 목적은 무기물 또는 고분자 코어 입자; 및 상기 코어 입자의 표면에 결합된 적어도 하나의 양자점 나노입자를 포함하는, 양자점 함유 입자를 제공함으로써 달성될 수 있다.
- [19] 도 1a에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 양자점 함유 입자는 코어(core) 입자(100); 상기 코어 입자의 표면에 결합된 적어도 하나의 양자점(quantum dot) 나노입자(200)를 포함한다. 상기 코어 입자(100)의 표면에 도입된 상기 양자점 나노입자(200)의 수는 바람직하게는 1개 내지 8,200,000개, 보다 바람직하게는 10개 내지 640,000개이다.
- [20] 상기 무기물 코어 입자는 실리카, 알루미나(Al_2O_3 , AlO_2), 이산화티타늄 또는 이산화아연일 수 있다. 대안으로서, 상기 고분자 코어 입자는 폴리스티렌 또는 폴리메틸메타크릴레이트일 수 있다. 상기 코어 입자의 직경은 2 μm 내지 1,000 μm 인 것이 바람직하다.
- [21] 상기 코어 입자와 상기 양자점 나노입자는 공유결합, 이온결합 또는 물리적

- 흡착에 의하여 결합될 수 있다. 이때, 상기 공유결합은, 한쪽에 상기 양자점 나노입자와 결합하는 황, 질소 또는 인 중 어느 하나의 원자를 포함하고 다른 한쪽에 상기 코어 입자와 결합하는 작용기에 의하여 이루어질 수 있다. 상기 작용기는 실란기, 아미노기, 설펜기, 카르복시기 또는 하이드록시기일 수 있다.
- [22] 상기 양자점 나노입자는, II-VI족 계열의 반도체, III-V족 계열의 반도체 또는 IV-IV족 계열의 반도체로 이루어진 단일 코어 구조이거나, 상기 단일 코어 구조에 II-VI족 계열의 반도체가 캡핑된 코어/셸 구조일 수 있다. 상기 양자점 나노입자의 직경은 1 nm 내지 20 nm인 것이 바람직하다.
- [23] 여기서, 단일 코어(core) 또는 중심/껍질(core/cap) 구조 중 코어(core)에 해당하는 양자점은, 상기 모든 종류의 반도체를 사용할 수 있으며, 예를 들어 II-VI족 계열의 반도체는 주기율표상의 IIB족 원소 중 적어도 하나와, VIB족 원소 중 적어도 하나가 결합된 것으로서, 이러한 II-VI족 계열의 반도체의 예로서는 CdS, CdSe, CdTe, ZnSe, ZnS, PbS, PbSe, HgS, HgSe, HgTe, CdHgTe 및 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 등을 들 수 있다. 또한 III-V족 계열의 반도체로서는 GaAs, InAs, InP 등을 들 수 있다. 상기 반도체 물질 중 II-VI족 계열의 반도체가 코어로서 가장 바람직하게 사용되며, 그 직경은 1 nm 내지 20 nm, 보다 바람직하게는 2 nm 내지 10nm인 것을 사용한다.
- [24] 또한, 코어/셸(core/shell) 구조에 있어서, 셸(shell)이란 상기 코어(core) 반도체 양자점과 결합하여 코어 반도체의 표면에 코팅층을 형성하는 반도체 양자점을 말하며, 상기 코어/셸(core/shell) 구조에 의하여 단일 코어 구조보다 더 발광효율이 뛰어난 나노입자를 얻을 수 있다. 상기 셸(shell)은 코어 반도체보다 더 큰 밴드 갭(band gap)을 가지며, 코어 반도체를 외부로부터 보호하는 보호층(passivation layer) 역할을 한다. 이러한 셸로는 높은 밴드 갭을 지닌 II-VI족 계열의 반도체를 사용하며, 예를 들어 ZnS, CdS 또는 ZnSe를 바람직하게 사용할 수 있다. 이를 이용한 코어/셸(core/shell) 구조의 조합에 있어서, 코어를 CdSe 또는 CdS로 구성할 경우, 셸은 ZnS를 사용할 수 있고, 코어가 CdSe인 경우, 셸로서 CdS 또는 ZnSe를 사용하는 등, 여러가지 조합을 제한 없이 사용할 수 있다.
- [25] 본 발명의 양자점 함유 입자는, 상기 양자점 함유 입자를 피복하는 무기물 또는 고분자 껍질을 추가로 더 포함할 수 있다. 즉, 도 1b에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 양자점 함유 입자는, 상기 코어 입자(100)-양자점 나노입자(200) 구조를 전체적으로 감싸는 무기물 또는 고분자 껍질(shell)(300)을 포함할 수 있다. 상기 무기물은 실리카, 알루미나(Al_2O_3 , AlO_2), 이산화티타늄 또는 이산화아연으로부터 선택될 수 있고, 상기 고분자는 폴리스티렌 또는 폴리메틸메타크릴레이트일 수 있다.
- [26] 상기 양자점 함유 입자와 상기 무기물 또는 고분자 껍질은 공유결합, 이온결합 또는 물리적 흡착에 의하여 결합될 수 있다. 특히, 한쪽에 상기 양자점 나노입자와 결합하는 황, 질소 또는 인 중 어느 하나의 원자를 포함하고 다른

한쪽에 상기 코어 입자 또는 상기 무기물 또는 고분자 껍질과 결합하는 작용기에 의하여 상기 양자점 함유 입자와 상기 무기물 또는 고분자 껍질 사이에 공유결합이 이루어질 수 있다.

- [27] 무기물 또는 고분자 코어 입자와 같이 안정적인 입자를 양자점의 지지체로서 사용할 경우, 상기 코어 입자의 크기를 조절하는 것이 용이하기 때문에, 다양한 크기의 양자점 함유 입자를 안정적인 구조로 제조할 수 있으며, 이로 인해 다양한 특성의 형광 표지를 얻을 수 있는 특징을 갖는다. 더욱이, 코어 입자의 표면에, 적어도 하나, 바람직하게는 복수의 양자점 나노입자가 결합되는 구성으로 인하여, 단일 양자점을 사용하는 경우보다 발광효율(quantum yield(QY))이 훨씬 크게 발휘되는 장점을 갖게 된다. 즉, 코어 입자의 크기 조절에 의하여, 이에 결합하는 리간드로서의 양자점 나노입자의 크기 조절이 가능하고, 이로써 발광 파장의 조절이 용이한 장점을 가지는 한편, 코어 입자에 결합하는 양자점 나노입자의 개수를 최대화하여, 발광 효율을 극대화할 수 있는 장점을 가진다. 즉, 만약에 개별적인 양자점 나노입자의 발광 효율이 낮은 경우에도, 이들이 코어 입자에 다량 부착되어 있기 때문에, 전체적으로는 종래의 양자점에 비하여 현저하게 향상된 발광 효율을 발휘할 수 있다.

- [28] 특히, 코어 입자 및 양자점 나노입자를 공유결합(covalent bonding)에 의하여 결합하는 경우에는, 이러한 양자 간의 강한 결합에 의하여 포토블리칭(photobleaching)에 의한 안정성 저하를 방지하는 역할을 하고, 오랜 기간 지속적인 사용에도 양자점이 가지는 고유한 발광특성을 유지할 수 있도록 한다.

- [29] 도 1a의 구성을 가진 본 발명의 코어 입자-양자점 나노입자 구조를 갖는 양자점 함유 입자는, 그 우수한 발광효율 및 안정성을 이용하여, 발광다이오드(Light Emitting Diode, LED) 등의 발광소자, 단전자 트랜지스터, 태양전지용 감광제 및 광원 등에 적용할 수 있다. 예를 들어, 상기 양자점 함유 입자를 포함하는 조성물을 기판 위에 코팅하여 박막을 제조하는 방식을 사용할 수 있다.

- [30] 또한, 도 1b와 같은 본 발명의 양자점 함유 입자의 코어 입자-양자점 나노입자-무기물 또는 고분자 껍질 구조는, 양자점 고유의 독성의 발현을 방지하는 생체 적합성 및 친수성을 구비한 상기 무기물 또는 고분자 껍질이 최외곽부에 코팅됨에 따라, 바이오 표지물질 또는 바이오 라벨링 태그(biolabelling tag)로 활용할 수 있다.

- [31] 본 발명의 또 다른 목적은 공유결합, 이온결합 또는 물리적 흡착을 통하여 친수성 유기용매 내에서 코어 입자에 적어도 하나의 양자점 나노입자를 결합시키는 단계를 포함하는, 양자점 함유 입자 제조 방법을 제공함으로써 달성될 수 있다.

- [32] 본 발명의 방법에 사용되는 상기 코어 입자는 실리카, 알루미나(Al_2O_3 , AlO_2), 이산화티타늄 또는 이산화아연일 수 있다. 대안으로서, 상기 코어 입자는 폴리스티렌 또는 폴리메틸메타크릴레이트일 수도 있다. 상기 코어 입자의

직경은 2 μm 내지 1,000 μm 인 것이 바람직하다.

- [33] 본 발명의 방법에 사용되는 상기 양자점 나노입자는, II-VI족 계열의 반도체, III-V족 계열의 반도체 또는 IV-IV족 계열의 반도체로 이루어진 단일 코어 구조이거나, 상기 단일 코어 구조에 II-VI족 계열의 반도체가 캡핑된 코어/셸 구조일 수 있다. 상기 양자점 나노입자의 직경은 1 nm 내지 20 nm인 것이 바람직하다.
- [34] 본 발명의 양자점 함유 입자 제조 방법은 공유결합, 이온결합 또는 물리적 흡착을 통하여 상기 양자점 나노입자가 결합된 코어 입자를 무기물 또는 고분자로 피복하는 단계를 추가로 더 포함할 수 있다. 상기 무기물은 실리카, 알루미늄(Al_2O_3 , AlO_2), 이산화티타늄 또는 이산화아연일 수 있고, 상기 고분자는 폴리스티렌 또는 폴리메틸메타크릴레이트일 수 있다.
- [35] 본 발명의 방법에 있어서, 상기 공유결합을 통하여 친수성 유기용매 내에서 코어 입자에 적어도 하나의 양자점 나노입자를 결합시키는 단계는, (i) 한쪽에 포스핀기, 아민기 및 티올기로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하고 다른 한쪽에 친수성 치환기를 포함하는 반응성 화합물과 코어 입자를 친수성 유기용매 내에서 반응시켜 상기 코어 입자의 표면을 개질하는 단계; 및 (ii) 상기 친수성 유기용매에 양자점 나노입자를 첨가하여 상기 코어 입자의 표면에 적어도 하나의 양자점 나노입자를 결합시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [36] 또한, 상기 공유결합을 통하여 상기 양자점 나노입자가 결합된 코어 입자를 무기물 또는 고분자로 피복하는 단계는, 상기 양자점 나노입자가 결합된 코어 입자를, 한쪽에 포스핀기, 아민기 및 티올기로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하고 다른 한쪽에 친수성 치환기를 포함하는 반응성 화합물과 반응시켜 표면을 개질하는 단계; 및 상기 개질된 표면에 실리카를 반응시켜 실리카 껍질을 형성시키는 단계를 포함할 수 있다. 이때, 상기 실리카 껍질 형성 단계는 테트라에톡시실란 용액을 첨가하여 수행될 수 있다.
- [37] 상기 작용기는 양자점 나노입자와, 코어 입자 또는 껍질을 결합시키는 역할을 한다. 상기 반응성을 갖는 작용기는 소수성 표면을 가진 양자점에 친수성을 부여하여, 친수성 물질인 상기 코어 및 껍질과 결합할 수 있도록 함과 아울러, 양자점이 장기간 발광특성을 잃지 않도록 한다. 따라서, 이러한 반응성 작용기에는 친수성 부분(hydrophilic moiety)을 구비하여야 한다. 바람직하게는 이러한 친수성 부분이 양자점 나노입자를 기준으로 볼 때, 밖으로 노출되어 있어야 한다. 구체적으로, 한쪽에는 양자점 나노입자와 직접 결합하는 황(sulfur), 질소 또는 인(Phosphor) 중 어느 하나의 원자를 포함하고, 다른 한쪽에 코어 입자 또는 껍질과 결합하는 친수성 치환기를 포함하는 것이 바람직하다.
- [38] 상기 친수성 치환기는, 예를 들어 실란기(silane group), 아미노기(amino group), 설펜기(sulfonic group), 카르복시기(carboxylic group), 이소시아나기(isocyanate group), 아지드기(azide group), 카벤(carbene) 또는 하이드록시기(hydroxyl group) 등을 들 수 있으며, 이에 한정되지 아니한다. 가장 바람직하게는 실리카와

접합하기 위하여 실란기를 갖는 것이 좋다. 즉, 상기 반응성 작용기는, 친수성 치환기로서 실란기를 갖는 실란계 작용기인 것이 바람직하다.

- [39] 이러한 실란 작용기를 얻기 위한 실란 화합물로서는,
 머캅토메틸메틸디에톡시실란(mercaptopropylmethylethoxysilane),
 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란(3-mercaptopropylmethyldimethoxysilane),
 3-머캅토프로필트리에톡시실란(3-mercaptopropyltriethoxysilane),
 3-머캅토프로필트리메톡시실란(3-mercaptopropyltrimethoxysilane),
 2-디페닐포스포에틸트리에톡시실란(2-diphenylphosphinoethyltriethoxysilane),
 디페닐포스포에틸디메틸에톡시실란(diphenylphosphinoethyldimethylethoxysilane),
 3-아미노프로필메틸디에톡시실란(3-aminopropylmethyldiethoxysilane),
 3-아미노프로필디메틸에톡시실란(3-aminopropyldimethylethoxysilane),
 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane),
 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane),
 4-아미노부틸트리메톡시실란(3-aminobutyltrimethoxysilane),
 3-(메타-아미노페녹시)프로필트리메톡시실란(3-(maminophenoxy)propyltrimethoxysilane), 및
 노르말-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란(n-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [40] 그 밖에도, 카르복시산(carboxylic acid) 또는 그 염(salt), 설폰산(sulfonic acid) 또는 그 염, 설팜산(sulfamic acid) 또는 그 염, 아미노 치환기(amino substituent), 4차 암모늄 염(quaternary ammonium salt), 하이드록시기가 적용될 수 있으며, 이 중에서도 티올계 카르복시산(thiol carboxylic acid) 또는 티올계 알콜(thiol alcohol)이 적용되는 것이 바람직하다. 이 중에서도
 머캅토아세트산(mercптоacetic acid)을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [41] 이하에서 도 2를 참조하여, 본 발명의 바람직한 일 실시태양에 따르는 양자점 함유 입자의 제조방법을 설명한다. 도 2에서는 코어 입자로서 실리카 입자를 사용하고, 무기질 껍질로서 실리카 껍질을 도입한다.
- [42] 우선, 상기 실리카 코어 입자(100)-양자점 나노입자(200) 구조를 갖는 본 발명의 양자점 함유 실리카 입자를 제조하는 방법은, 제1표면개질단계(S10) 및 양자점 결합단계(S20)를 포함하여 이루어진다.
- [43] 표면개질단계(S10)
- [44] 제1표면개질단계(S10)는, 전술한 '(반응성) 작용기'를 생성하기 위한 반응성 화합물로서, 한쪽에 포스핀(phosphine) 계열, 아민(amine) 계열, 또는 티올(thiol) 계열의 작용기를 포함하고, 다른 한쪽에 친수성 치환기를 포함하는 화합물을 실리카 코어 입자와 함께 친수성 유기용매 내에서 반응시켜, 상기 실리카 코어 입자의 표면을 개질하는 단계이다. 여기서, 친수성 유기용매로는 암모니아 수용액(NH₄OH(aq)), 에탄올 또는 메탄올 등 상대적으로 친수성을 갖는 용매를 사용한다.

- [45] 도 2에서는 에탄올을 친수성 유기용매로 사용하고, 반응성 화합물로서, 3-머캅토프로필트리메톡시실란(3-mercaptopropyltrimethoxysilane, 이하 'MPTS'라 칭함)을 사용하여, 상기 에탄올 내에서 MPTS와 함께 실리카 코어 입자(100)를 분산시키는 과정을 나타내었다. 예를 들어, 100 nm 크기의 실리카 나노입자를 50 mg/ml 농도로 MPTS와 혼합한 용액 600 μ l를 에펜튜브에 넣고 400 μ l의 에탄올 또는 메탄올을 더 채워 1 ml를 만들어 이를 교반하면서 반응시킨다. 상기 반응에 의하여, 실리카 코어 입자(100)의 표면에 티올기가 도입되면서 표면개질이 수행된다.
- [46] 양자점 결합단계(S20)
- [47] 양자점 결합단계(S20)는, 상기 친수성 유기용매 내에 고상의 양자점(quantum dot) 나노입자(200)를 첨가하여, 상기 실리카 코어 입자의 표면에 적어도 하나의 양자점 나노입자를 결합시키는 단계이다.
- [48] 상술한 바와 같이, 일반적인 양자점 나노입자의 경우, TOPO 등의 소수성 물질이 표면에 코팅되어 있어, 소수성 용매에 분산되는데, 이처럼 소수성 용매에 분산된 양자점 나노입자를 친수성(또는 에탄올, 메탄올 등) 용매에 분산된 실리카 입자를 바로 도입하기는 어렵기 때문에, 종래에는 일반적으로 폴리비닐피롤리돈(PVP) 등의 양친성(amphiphilic) 고분자를 첨가하여, 그 소수성 부분이 양자점 표면에 인접하도록 하고 친수성 부분이 바깥쪽을 향하도록 함으로써, 전체적인 나노입자의 표면성질이 친수성을 띠도록 하여 양자점 나노입자의 표면을 개질하는 방식을 사용하였다. 그러나, 이렇게 추가적으로 표면 개질제를 넣어줄 경우, 이물질이 붙었다가 떨어지면서 생성되는 양자점의 발광 효율이 저하되거나, 또는 양자점에 표면개질물질을 먼저 처리한 후 실리카 중심입자에 도입할 경우 양자점의 실리카 중심입자로의 도입이 효율적으로 되지 못할 수 있는 문제점이 있다. 따라서 본 발명에서는 추가적인 표면 개질제의 첨가 없이, 또한 양자점 나노입자를 소수성 용매에 분산시키는 과정을 최소화하면서 양자점의 표면을 친수성으로 개질하기 위하여, 양자점 나노입자의 표면에 극히 소량의 소수성 용매만 남겨둔 상태의 고상 양자점 나노입자를 실리카 코어 입자(100)가 분산되어 있는 친수성 용매에 그대로 첨가하는 방법을 사용하였다. 그 결과, 양자점 나노입자의 표면에 존재하던 미량의 소수성 용매는 다량의 친수성 유기용매(이때의 소수성:친수성 용매 비율이 1:1 이상)에 녹아 들어가게 되어, 양자점 나노입자(200)는 용매에 분산되어 있지 아니하고, 실리카 코어 입자(100)는 분산된 형태로 반응을 하게 된다. 실리카 코어 입자(100)에 이미 양자점 나노입자(200)를 잘 도입할 수 있도록 표면개질을 해 두었기 때문에, 투입된 양자점 나노입자(200)와 유기용매에 분산된 형태의 실리카 코어 입자(100)가 만나 결합을 하게 된다.
- [49] 다음으로, 상기 실리카 코어 입자(100)-양자점 나노입자(200)-실리카 껍질(300) 구조를 갖는 본 발명의 양자점 함유 실리카 나노입자를 제조하는 방법은, 상기 실리카 코어 입자(100)-양자점 나노입자(200)의 제조 이후에, 제2

표면개질단계(S30) 및 껍질 코팅단계(S40)를 더 포함하여 이루어진다.

[50] 제2 표면개질단계(S30)

[51] 제2 표면개질단계(S30)는 양자점 결합단계(S20) 이후에, 상기 양자점 나노입자를 상기 제1 표면개질단계(S10)에서 사용한 것과 동일한 반응성 화합물과 반응시켜 표면개질하는 단계이며, 이 공정은 제1 표면개질단계(S10)와 동일한 방식으로 수행한다.

[52] 껍질 피복단계(S40)

[53] 껍질 피복단계(S40)는 제2 표면개질단계(S30)를 거친 후 표면개질된 양자점 나노입자(200)의 표면에 실리카(300)를 피복하는 단계이며, 이를 위하여, 상기 표면개질된 실리카 코어 입자(100)-양자점 나노입자(200) 복합입자를 친수성 수용액에 분산시킨 후, 여기에 테트라에톡시실란(TEOS) 용액 및 암모니아(NH_4OH)를 첨가하여, 상기 복합입자의 표면에 실리카 껍질이 형성되도록 유도한다. 본 발명에서, 실리카의 원료인 테트라에톡시실란(TEOS)의 양이 증가할수록 실리카 껍질(300)이 두꺼워지므로, TEOS의 양을 조절하여 얻어지는 나노입자의 크기를 조절할 수 있다. 이렇게 제조된 복합입자는 수용성을 띄고 물에 분산된다.

[54] 전술한 방법에 따라 본 발명의 양자점 함유 실리카 나노입자를 제조하는 경우, 각각 양자점 나노입자를 분산시킨 소수성 용매와, 실리카 나노입자를 분산시킨 친수성 용매를 PVP 등을 첨가하여 반응시켜 복합 나노입자를 얻고, 여기에 실리카 껍질을 성장시키게 되는데, PVP가 표면개질된 실리카-양자점 복합 나노입자에 흡수되는 경우, 본래 상기 복합 나노입자의 발광효율(quantum yield, QY)인 약 20%보다 약 1/2 가량 저하되며, 여기에 실리카 껍질을 성장시킬 경우, QY가 약 1/20 가량 저하된다. 또한, 상기 복합 나노입자에서, 실리카-양자점 간의 결합은 정전기적 인력(charge interaction)에 의하기 때문에, 그 결합력이 약하여 포토블리칭에 의한 안정성 저하가 초래된다.

[55] 그러나, 본 발명의 양자점 함유 입자의 제조방법에 따라 상기 복합입자를 제조할 경우, 표면개질시에 PVP 등의 추가적인 물질의 첨가 없이, 분산되지 않은 고상의 양자점이 그대로 첨가됨에 따라, QY의 저하율이 최소화됨과 더불어, 실리카-양자점 간의 결합이 정전기적 인력보다 현저히 강한 공유결합에 의하기 때문에, 포토블리칭에 의한 안정성 저하 역시 방지할 수 있다. 이렇게 제조된 본 발명에 의한 양자점 함유 입자는, 표면 개질된 실리카 껍질 표면에 음전하를 띤 유전자, 핵산, 항체, 암세포 및 정상세포 등 다양한 물질과 결합하여 다양한 바이오 시스템 용도로 사용될 수 있으며, 실리카 껍질 없이 사용하여 발광효율을 극대화시킬 경우, 발광소자, 단전자 트랜지스터, 태양전지용 감광제 및 광원 등의 전자제품에 적용할 수 있다.

발명의 효과

[56] 본 발명에 의하면, 발광효율이 뛰어나며, 도입된 양자점의 개수 또한 많아서,

각각의 나노입자가 강한 형광특성을 나타낼 수 있어, 표면 개질 없이 그 자체로 사용할 경우, 평판 디스플레이 소자로서 활용할 수 있을 뿐 아니라, 최외곽에 실리카 코팅을 수행하는 경우에는 표지되는 대상물질을 민감한 감도로 분석할 수 있고, 포토블리칭의 미발생으로 인하여 안정성이 높으며, 표면개질이 간단하여, 바이오 분석 표시물질로서 활용할 수 있다.

- [57] 또한, 본 발명에 의하면, 실리카 나노입자를 코어 지지체로 사용함으로써, 안정된 구조를 가지기 때문에, 더욱 다양한 표지가 가능할 뿐 아니라, 입자크기의 조절이 가능하다는 장점을 가진다. 이러한 장점으로 인하여, 생체물질의 검출 등, 의학, 약학 및 화학 분야뿐 아니라, 전기전자 등의 분야에 광범위하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [58] 도 1a 및 도 1b는 각각 본 발명의 양자점 함유 입자에 대한 실시태양을 보여 준다.
- [59] 도 2는 본 발명의 바람직한 일 실시형태에 따른 양자점 함유 입자의 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- [60] 도 3a 및 도 3b는 각각 본 발명의 실시예에 의해 제조된 실리카 코어-양자점 복합입자 및 실리카 코어-양자점-실리카 껍질 복합입자의 전자 현미경 사진이다.
- [61] 도 4는 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 A, B, C 각각의 샘플을 암실에서 자외선 램프로 관찰한 결과 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [62] 이하, 다음의 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 다음의 실시예에 대한 설명은 본 발명의 구체적인 실시 태양을 특정하여 설명하고자 하는 것일 뿐이며, 본 발명의 권리범위를 이들에 기재된 내용으로 한정하거나 제한해석하고자 의도하는 것은 아니다.

[63]

[64] 실시예 1. 실리카 나노입자 코어의 제조

- [65] 스토버법 또는 마이크로에멀전법에 의해 다양한 크기의 실리카 나노입자 코어를 제조하였다. 상기 스토버법으로 제조된 실리카 나노입자 코어는 직경 100 nm, 200 nm, 400 nm 크기이며, 마이크로에멀전법 제조된 것은 50 nm 크기였다. 또한, 유도결합플라즈마(Inductively Coupled Plasma, ICP) 분석으로 정량한 상기 실리카 중의 자성 물질의 함량은 25 mg/ml였다.

[66]

[67] 실시예 2. 실리카 나노입자 코어에 양자점 나노 입자의 도입

- [68] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카 나노입자 코어에 1 ml를 1%(v/v) 3-머캅토프로필트리메톡시실란((3-mercaptopropyl)trimethoxy silane, MPTS) 10 μ l 및 25% 암모니아수(NH₄OH(aq)) 10 μ l를 첨가하고 25°C에서 12시간 동안 교반하여, 상기 실리카 나노입자 코어 표면에 티올기를 도입하였다. 상기

티올기가 도입된 실리카 나노입자 코어 주변에 형광을 발생시키는 양자점 나노입자를 결합시키기 위하여, 상기 자성 나노입자 코어를 에탄올로 세척하고, 이후 고상의 양자점 나노입자(CdSe/ZnS) 10 mg을 넣어준 후 5분 동안 교반하였다. 이후 클로로폼(chloroform) 용액을 첨가하고 10분 더 교반하였다. 이후, 원심분리하여 침전된 양자점 나노입자가 도입된 실리카 나노입자 코어(복합 나노입자)를 남기고, 나머지 여액을 제거하였다. 상기 침전된 복합 나노입자를 교반하여 클로로폼에 잘 분산되도록 하였다. 이렇게 제조된 복합 나노입자의 전자 현미경 사진은 도 3a에 나타낸 바와 같다.

[69]

[70] 실시예 3. 양자점 나노입자가 도입된 실리카 나노입자 코어의 표면개질

[71] 상기 실시예 2에서 얻은 복합입자에 실리카 겹질을 피복하기 위해, MPTS를 200 μ l 첨가한 후 25°C에서 15분간 교반해 주었다. 이후 이를 에탄올로 3회 세척하여, 표면개질된 실리카-양자점 복합입자를 얻었다.

[72]

[73] 실시예 4. 표면개질된 실리카-양자점 복합입자 표면에 대한 실리카 겹질의 형성

[74] 상기 실시예 3에서 얻은 복합입자 주변에 실리카 겹질을 형성시키기 위해, 상기 복합입자를 1 ml의 수용액에 분산시킨 후 TEOS 20 μ l를 넣고, 25°C에서 12시간 동안 교반하였다. 얻어진 입자 응집체를 물과 에탄올로 각각 3회씩 세척하였다. 이로써 실리카 겹질이 피복된 실리카-양자점 복합입자, 즉 본 발명에 의한 양자점 함유 실리카 나노입자를 얻었다(발광 색채: 녹색(green)). 이렇게 제조된 복합 나노입자의 전자 현미경 사진은 도 3b에 나타낸 바와 같다.

[75]

[76] 실시예 5. 발광효율(quantum yield, QY)의 측정

[77] 상기 실시예 4에서 제조된 양자점 함유 실리카 나노입자에 대하여 암실 내에서 자외선 램프(UV LAMP)로 발광 여부 및 그 정도를 확인하였으며, 구체적으로 QY를 측정하였다. QY 측정은 Jasco FP-6500 Spectrofluorometer의 적분구 시스템을 이용하여 측정하였다. 측정 대상은, 실시예 1에서 얻은 실리카 나노입자만의 분산체(A), 실시예 2에서 얻은 실리카 표면에 양자점이 도입된 입자 분산체(B), 실시예 4에서 얻은 실리카 겹질 도입된 실리카-양자점 복합입자(C)였다.

[78]

우선, 도 4에 나타낸 바와 같이, 상기 A, B, C 각각의 샘플을 암실에서 자외선 램프로 관찰한 결과, 순수 실리카 나노입자(A)의 경우에는 발광이 없는 반면, B와 C는 발광을 하는 것을 알 수 있었으며, 육안으로 확인하더라도, B보다는 C의 발광 정도가 다소 약하다는 것을 확인할 수 있다. 이는 상술한 바와 같이, 실리카 겹질이 추가된 것에 기인하며, 이에 대한 정량적인 QY는 아래 표 1에 나타낸 바와 같다.

[79]

[80] 표 1

샘플	QY(%)	차이
양자점(Cd/Se/ZnS)의 고유 QY	40	-
B	26	-14
C	10	-16

[81]

[82] 즉, 표 1에 나타낸 것처럼, 코어/셸 구조를 갖는 CdSe/ZnS 양자점 나노입자의 고유 QY는 40%이며, 상기 양자점을 실리카 나노입자 코어에 도입할 경우(B)에 약 14%의 발광 손실이 있었고, 여기에 실리카 껍질까지 피복할 경우(C), 추가적으로 16%의 발광 손실이 있었다. 그러나, PVP 등을 추가한 종래의 방법으로 제조하는 경우보다는 현저하게 그 저하되는 정도가 적은 것을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 무기물 또는 고분자 코어 입자; 및 상기 코어 입자의 표면에 결합된 적어도 하나의 양자점 나노입자를 포함하는, 양자점 함유 입자.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 무기물 코어 입자가 실리카, 알루미늄(Al_2O_3 , AlO_2), 이산화티타늄 및 이산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 고분자 코어 입자가 폴리스티렌 또는 폴리메틸메타크릴레이트인 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 코어 입자와 상기 양자점 나노입자가 공유결합, 이온결합 및 물리적 흡착으로 이루어진 군에서 선택되는 결합에 의하여 결합되는 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 공유결합이, 한쪽에 상기 양자점 나노입자와 결합하는 황, 질소 또는 인 중 어느 하나의 원자를 포함하고 다른 한쪽에 상기 코어 입자와 결합하는 작용기에 의하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 작용기가 실란기, 아미노기, 설펜기, 카르복시기 및 하이드록시기로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 코어 입자의 직경이 $2\text{ }\mu\text{m}$ 내지 $1,000\text{ }\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 양자점 나노입자가, II-VI족 계열의 반도체, III-V족 계열의 반도체 및 IV-IV족 계열의 반도체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 이루어진 단일 코어 구조이거나, 상기 단일 코어 구조에 II-VI족 계열의 반도체가 캡핑된 코어/셸 구조인 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 양자점 나노입자의 직경이 1 nm 내지 20 nm 인 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 양자점 함유 입자를 피복하는 무기물 또는 고분자 껍질을 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 무기물이 실리카, 알루미늄(Al_2O_3 , AlO_2), 이산화티타늄 및 이산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자.
- [청구항 12] 제10항에 있어서, 상기 고분자가 폴리스티렌 또는 폴리메틸메타크릴레이트인 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자.
- [청구항 13] 제10항에 있어서, 상기 양자점 함유 입자와, 상기 무기물 또는

고분자 껍질이 공유결합, 이온결합 및 물리적 흡착으로 이루어진 군에서 선택되는 결합에 의하여 결합되는 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자.

[청구항 14]

제11항에 있어서, 상기 공유결합이, 한쪽에 상기 양자점 나노입자와 결합하는 황, 질소 또는 인 중 어느 하나의 원자를 포함하고 다른 한쪽에 상기 코어 입자 또는 상기 무기물 또는 고분자 껍질과 결합하는 작용기에 의하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자.

[청구항 15]

공유결합, 이온결합 또는 물리적 흡착을 통하여 친수성 유기용매 내에서 코어 입자에 적어도 하나의 양자점 나노입자를 결합시키는 단계를 포함하는, 양자점 함유 입자 제조 방법.

[청구항 16]

제15항에 있어서, 공유결합, 이온결합 또는 물리적 흡착을 통하여 상기 양자점 나노입자가 결합된 코어 입자를 무기물 또는 고분자로 피복하는 단계를 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자 제조 방법.

[청구항 17]

제15항에 있어서, 상기 코어 입자가 실리카, 알루미늄(Al_2O_3 , AlO_2), 이산화티타늄 및 이산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자 제조 방법.

[청구항 18]

제15항에 있어서, 상기 코어 입자가 폴리스티렌 또는 폴리메틸메타크릴레이트인 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자 제조 방법.

[청구항 19]

제15항에 있어서, 상기 코어 입자의 직경이 $2\ \mu\text{m}$ 내지 $1,000\ \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자 제조 방법.

[청구항 20]

제15항에 있어서, 상기 양자점 나노입자가, II-VI족 계열의 반도체, III-V족 계열의 반도체 및 IV-IV족 계열의 반도체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 이루어진 단일 코어 구조이거나, 상기 단일 코어 구조에 II-VI족 계열의 반도체가 캡핑된 코어/셸 구조인 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자 제조 방법.

[청구항 21]

제15항에 있어서, 상기 양자점 나노입자의 직경이 $1\ \text{nm}$ 내지 $20\ \text{nm}$ 인 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자 제조 방법.

[청구항 22]

제15항에 있어서, 상기 공유결합을 통하여 친수성 유기용매 내에서 코어 입자에 적어도 하나의 양자점 나노입자를 결합시키는 단계가,

- (i) 한쪽에 포스핀기, 아민기 및 티올기로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하고 다른 한쪽에 친수성 치환기를 포함하는 반응성 화합물과 코어 입자를 친수성 유기용매 내에서 반응시켜 상기 코어 입자의 표면을 개질하는 단계; 및
- (ii) 상기 친수성 유기용매에 양자점 나노입자를 첨가하여 상기

- 코어 입자의 표면에 적어도 하나의 양자점 나노입자를 결합시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,
양자점 함유 입자 제조 방법.
- [청구항 23] 제16항에 있어서, 상기 공유결합을 통하여 상기 양자점 나노입자가 결합된 코어 입자를 무기물 또는 고분자 껍질로 피복하는 단계가,
상기 양자점 나노입자가 결합된 코어 입자를, 한쪽에 포스펜기, 아민기 및 티올기로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하고 다른 한쪽에 친수성 치환기를 포함하는 반응성 화합물과 반응시켜 표면을 개질하는 단계; 및
상기 개질된 표면에 무기물 또는 고분자를 반응시켜 껍질을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,
양자점 함유 입자 제조 방법.
- [청구항 24] 제22항에 있어서, 상기 친수성 치환기가 실란기, 아미노기, 설펜기, 카르복시기, 이소시아니기, 아지드기, 카벤기 및 하이드록시기로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자 제조 방법.
- [청구항 25] 제22항에 있어서, 상기 친수성 치환기가 실란기인 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자 제조 방법.
- [청구항 26] 제23항에 있어서, 상기 실리카 껍질 형성 단계가 테트라에톡시실란 용액을 첨가하여 수행되는 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자 제조 방법.
- [청구항 27] 제16항 또는 제23항에 있어서, 상기 무기물이 실리카, 알루미늄(Al_2O_3 , AlO_2), 이산화티타늄 및 이산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자 제조 방법.
- [청구항 28] 제16항 또는 제23항에 있어서, 상기 고분자가 폴리스티렌 또는 폴리메틸메타크릴레이트인 것을 특징으로 하는 양자점 함유 입자 제조 방법.

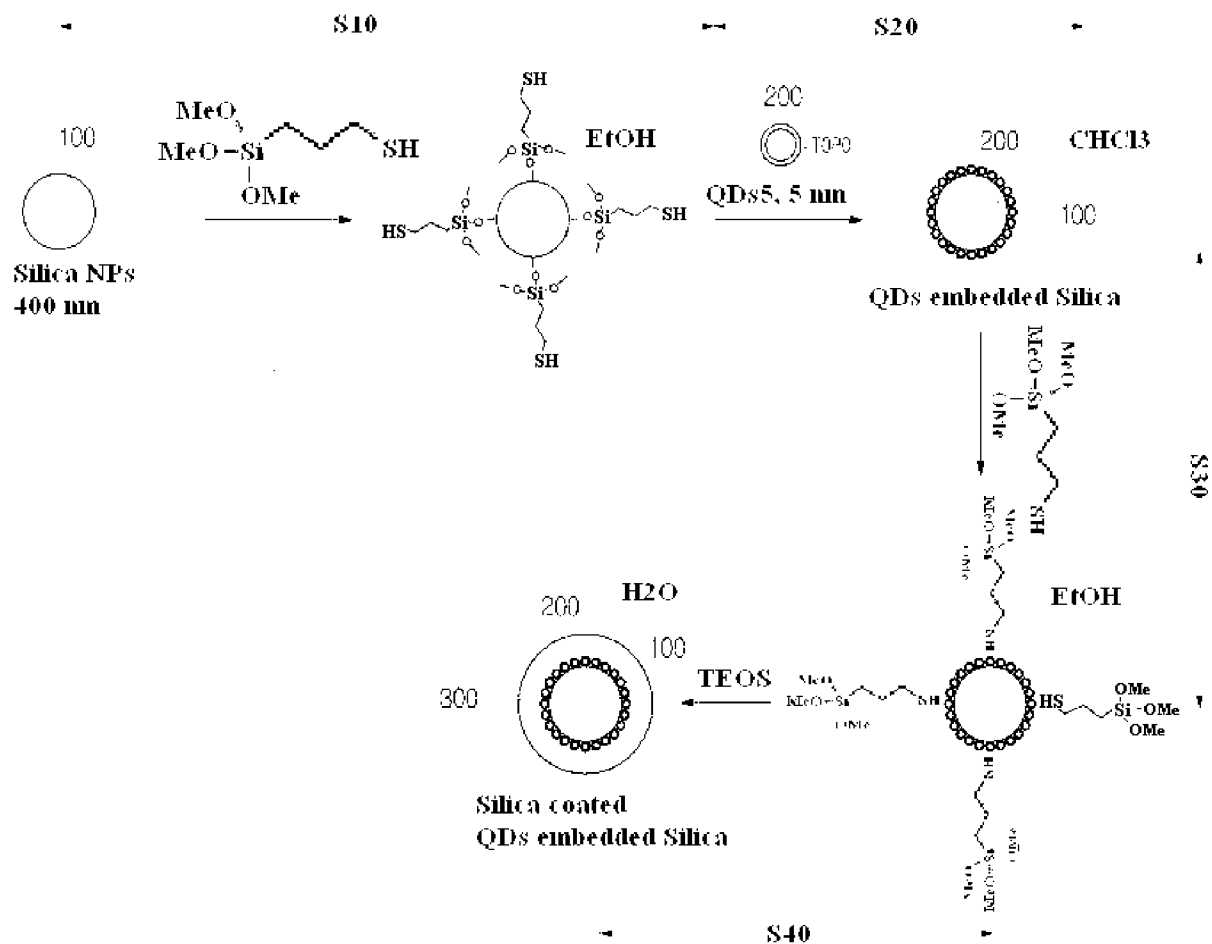
[Fig. 1a]



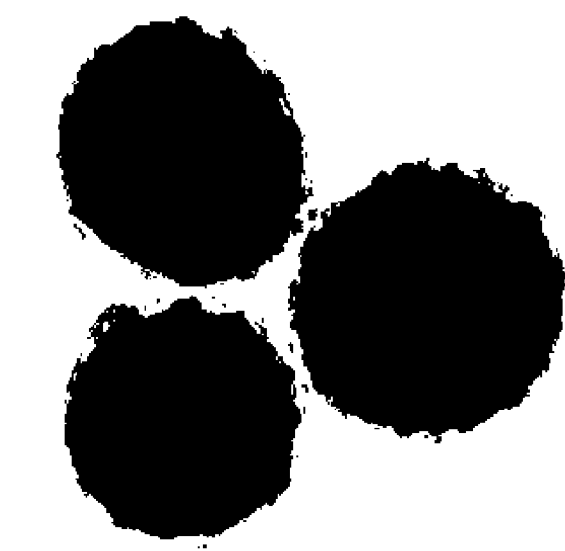
[Fig. 1b]



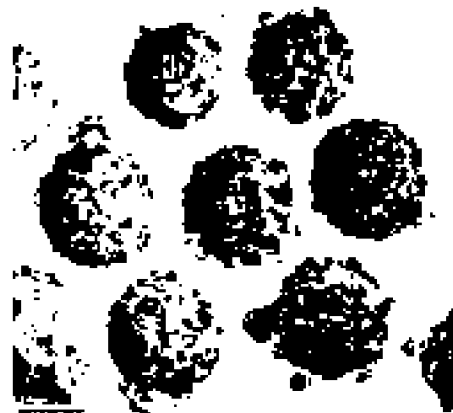
[Fig. 2]



[Fig. 3a]



[Fig. 3b]



[Fig. 4]

