

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2017년 12월 28일 (28.12.2017) WIPO | PCT

WO 2017/222200 A1

(51) 국제특허분류:

C09K 11/06 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

B82Y 20/00 (2011.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/005466

(22) 국제출원일:

2017년 5월 25일 (25.05.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0076749 2016년 6월 20일 (20.06.2016) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김영근 (KIM, Young Keun); 06009 서울시 강남구 압구정로61길 37, 72-1109, Seoul (KR). 김유진 (KIM, Yu Jin); 13624 경기도 성남시 분당구 미금로 63, 309-1701, Gyeonggi-do (KR). 박범철 (PARK, Bum

Chul); 34169 대전시 유성구 계룡로 55, 102-3901, Daejeon (KR).

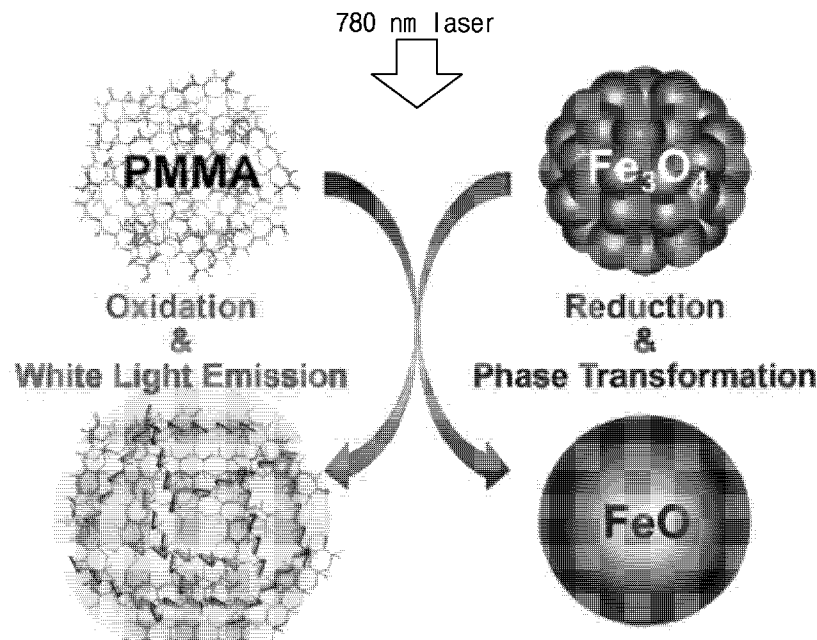
(74) 대리인: 특허법인 누리 (NURY PATENT LAW FIRM); 06131 서울시 강남구 테헤란로 25길 15-5, 4층, Seoul (KR).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

(54) Title: NANOPARTICLE-POLYMER FLUORESCENT COMPOSITE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 나노 입자-고분자 형광 복합체 및 그 제조 방법



(57) Abstract: The present invention provides a nanoparticle fluorescent composite and a preparation method therefor. The nanoparticle fluorescent composite preparation method comprises the steps of: preparing magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles; forming a nanoparticle composite by mixing the magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles, an organic polymer comprising an aliphatic carbon chain and a solvent dissolving the organic polymer so as to prepare a precomposite, and by drying the precomposite; and emitting pulsed laser at the nanoparticle composite so as to convert the magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles into wüstite nanoparticles and provide conjugated polymer characteristics to the organic polymer.

[다음 쪽 계속]

WO 2017/222200 A1

럼 (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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 나노 입자 형광 복합체 및 그 제조 방법을 제공한다. 이 나노 입자 형광 복합체의 제조 방법은 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자를 준비하는 단계; 상기 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자, 지방족 탄소 체인(aliphatic carbon chain)을 구비한 유기 고분자, 및 상기 유기 고분자를 녹이는 용매를 혼합하여 예비 복합체를 제조하고 상기 예비 복합체를 건조하는 나노 입자 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 나노 입자 복합체에 펄스 레이저를 조사하여 상기 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자를 뉼스타이트 나노 입자로 변화시키고 상기 유기 고분자에 공액 고분자 특성을 제공하는 단계를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 나노 입자-고분자 형광 복합체 및 그 제조 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 특정 고분자와 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자의 복합체를 구성하고, 고에너지 고출력 펄스 레이저로 나노입자의 광열 효과를 유도하고, 마그네타이트 나노 입자 주변의 특정 고분자를 공액고분자 특성을 가지는 기본 사슬 (backbone chain)을 가지는 고분자로 변형하여 형광 특성을 가지는 복합체 및 그 복합체 제조에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 나노재료는, 재료의 크기를 나노미터(10^{-9} m) 스케일로 합성함에 따라, 새로운 특성을 가지고, 재료마다의 독특한 성질을 나타낸다. 나노재료는 소재 산업, 에너지 환경 산업, 전자 산업, 기계 산업, 그리고 의료 산업에 응용되고 있다. 이에 따라 기존의 산업과 융합된 융합산업과 나노기술 신시장 창출이 기대될 수 있다. 나노 기술의 비약적인 발전과 함께, 자성 나노입자(magnetic nano-particle)의 화학적 합성이 가능해짐에 따라, 자성 나노입자는 다양한 융합분야에 접목되며 자성메모리, 자기센서, 그리고 생체세포분리 등과 같은 분야에서 활용되고 있다. 나노입자의 크기, 결정도, 배열 등의 제어를 통한 자성, 광학, 그리고 전기적 특성 조절이 가능함에 하여, 응용분야에 따라 다양한 특성 조절 연구가 진행되고 있다.
- [3] 특히, 산화철 나노입자에는, 뷔스타이트(Fe_{1-x}O), 헤마타이트($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 마그네타이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 그리고 마그네타이트(Fe_3O_4) 등의 다양한 상들(phases)이 존재한다. 산화철 나노입자는 각각의 고유한 특성 때문에 자기공명이미징 조영제, 자기 기억 장치, 오염물 포집, 자성분리와 세포 배열, 약물전달 등의 다양한 분야에 응용가능성을 가지고 있다. 다양한 분야에 적용하기 위해서는 그 물질의 자성, 전기, 및 광학 특성에 대한 이해가 필수적이다. 산화철 상의 종류 마다의 특성 평가 분석에 대한 연구가 활발하다.
- [4] 마그네타이트(Magnetite)-PMMA(Poly(methyl methacrylate)) 복합체는 열민감 의약 전달(thermo-sensitive drug delivery) 및 셀 분리 시스템(cell separation systems)에 주로 사용되었다. PMMA(Poly(methyl methacrylate))는 열자극(thermal stimulus) 및 전자 조사(electron irradiation)에 의하여 구조 변형을 수행할 수 있는 잘 알려진 폴리머이다. 그러나, 광 조사에 의하여 마그네타이트-PMMA 복합체의 성질에 대한 연구는 거의 없다.
- [5] 또한, 광 반응에 의해 나타나는 광열(photo-thermal) 및 광화학(photo-chemical) 반응에 대한 자성 나노입자 자체의 특성 변화와 촉매 반응에 의한 주변 환경 변화는 예측하기 쉽지 않다. 따라서 나노크기의 철 산화물 나노입자와 융합된 복합체의 합성과 광반응으로 유발된 새로운 물질 제조가 용이하지 않다.

- [6] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 특정 고분자 및 용매를 이용하여 철 산화물의 환원성 분위기 상태에서 화학적으로 합성된 마그네타이트 또는 마그네타이트 계열의 산화철 나노입자에 고출력, 고에너지 레이저 조사하여 철 산화물 나노입자의 광열 효과를 유도하고, 발생한 열에 의하여 철 산화물 나노입자의 주변 고분자의 공액 고분자형 기본 사슬 변형을 유발한다. 이에 따라, 백색 형광 나노입자 고분자 형광 복합체가 제조된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 해결하고자 하는 일 기술적 과제는 철 산화물 나노입자와 고분자 폴리머의 복합체에 펄스 레이저에 의한 광열 효과를 제공하여 고분자의 기본 사슬 변화를 제공한 나노입자-고분자 형광 복합체를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자-고분자 형광 복합체의 제조 방법은 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자를 준비하는 단계; 상기 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자, 지방족 탄소 체인(aliphatic carbon chain)을 구비한 유기 고분자, 및 상기 유기 고분자를 녹이는 용매를 혼합하여 예비 복합체를 제조하고 상기 예비 복합체를 건조하여 나노 입자 고분자 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 나노 입자 고분자 복합체에 펄스 레이저를 조사하여 상기 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자를 뷔스타이트 나노 입자로 변화시키고 상기 유기 고분자에 공액 고분자 특성을 제공하는 단계를 포함한다.
- [9] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 유기 고분자는 PMMA(Poly(methyl methacrylate)), PVP(Polyvinylpyrrolidone), 및 PVC(Polyvinyl chloride) 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [10] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 펄스 레이저는 690nm 내지 1040nm의 펄스 레이저일 수 있다.
- [11] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자는 폴리올 방법에 의하여 제조되고, 상기 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자는 다중 그래놀 구조이고, 상기 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자의 직경은 30 nm 내지 200 nm일 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 펄스 레이저 조사는 다광자 공초점 현미경을 사용하여 수행될 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 복합체에서 중량을 기준으로, PMMA: 마그네타이트 나노입자는 1:0.0002 ~ 1: 0.02 일 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자-고분자 형광 복합체는 뷔스타이트 나노 입자와 지방족 탄소 체인(aliphatic carbon chain)을 구비한 유기 고분자를 포함한다. 상기 뷔스타이트 나노 입자는 펄스 레이저에 의하여 마그네타이트 나노 입자로부터 광열 반응에 의하여 상변화되고, 상기 유기 고분자는 상기 펄스

레이저에 의하여 공액 고분자 특성의 기본 사슬을 가진다.

- [15] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 뷔스타이트 나노입자의 직경은 30 nm 내지 200 nm이고, 상기 유기 고분자는 PMMA, PVP(Polyvinylpyrrolidone), 및 PVC(Polyvinyl chloride) 중에서 적어도 하나를 포함한다.

발명의 효과

- [16] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 마그네타이트 나노입자와 고분자의 복합체를 형성하고, 고출력 펄스 레이저를 조사하여, 고분자의 사슬구조 변화를 통한 나노입자 고분자 형광 복합체를 제조할 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 나노입자 고분자 형광 복합체는 자외선 내지 청색 여기 광에 의하여 백색 형광 특성을 제공할 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 형광 나노입자 고분자 형광 복합체 필름은 펄스 레이저에 의하여 나노입자 또는 고분자의 특성이 변한 영역에서만 형광 특성을 제공할 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 점광원의 빛을 확산하는 방식이 아닌 점광원을 여기 광원으로 하여 자체적인 형광 현상을 이용하는 복합체의 특성으로 면광원 제조에 대한 비용 절감이 예상된다.
- [20] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 형광 나노입자 고분자 형광 복합체는 펄스 레이저의 파워 또는 나노입자의 농도에 의하여 형광 특성을 제어할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 본 발명을 위해 폴리올 방법으로 제조한 마그네타이트의 나노입자의 투과전자 현미경 사진이다.
- [22] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네타이트 나노입자와 PMMA 고분자의 막(film) 형태의 복합체를 필름 형태로 제작한 사진이다.
- [23] 도 3은 마그네타이트 나노입자와 PMMA 폴리머로 구성된 복합체의 포토닉 반응(photonic reactions)을 나타내는 개념도이다.
- [24] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 뷔스타이트 나노입자와 PMMA 고분자 복합체 필름의 형광 특성을 나타내는 사진들이다.
- [25] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 상변화 및 형광 측정을 위하여 다광자 공초점 현미경을 나타내는 개념도이다.
- [26] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체의 다광자 레이저 빔의 조사 시간에 따른 형광 세기를 나타내는 도면이다.
- [27] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체들의 형광 특성을 설명하는 그래프이다.
- [28] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 다광자 펄스 레이저의 조사에 의하여 마그네타이트로부터 뷔스타이트로의 상변화를 나타내는 XRD 결과이다.
- [29] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 다광자 펄스 레이저의 조사에 의하여 마그네타이트로부터 뷔스타이트로의 상변화를 나타내는 TEM 사진이다.

- [30] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네타이트 나노 복합체의 흡수 스펙트럼을 나타내는 결과이다.
- [31] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네타이트 나노 복합체의 포토루미네센스(Photoluminescence) 스펙트럼을 나타내는 결과이다.
- [32] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자 복합체의 XPS 측정 결과를 나타낸다.
- [33] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자 복합체의 라만(Raman) 측정 결과를 나타낸다.

발명의 실시를 위한 형태

- [34] 폴리머와 결합한 마그네타이드 나노입자는 다광자 펄스 레이저 조사에 의하여 휘스타이트 나노 입자로 변화되고, 상기 폴리머는 상기 펄스 레이저에 의하여 공액 고분자 특성의 기본 사슬을 가지는 폴리머로 변화될 수 있다. 이에 따라, 휘스타이트 나노 입자와 공액 고분자 특성의 기본 사슬을 가지는 폴리머의 복합체는 형광 특성을 제공한다.
- [35] 전기발광 소자의 발광체는 조명 장치의 광원 혹은 표시 장치의 백라이트로서의 용도로 이용된다. 상기 전기발광 소자의 발광체는 그 형상을 면 형상으로 만드는 것과 그 광의 색을 백색 또는 그에 가까운 색으로 하는 것이 요구된다.
- [36] 현재 사용되는 백색 유기 전기발광 소자의 경우, 보색 관계에 있는 발광색을 발생하는 발광층을 적층시킨 구조가 많이 사용된다. 적층체는 주로 황색과 청색 조합 또는 녹색, 청색 그리고 적색의 혼합 조합으로 제작된다.
- [37] 또한 표시 장치의 백라이트 유닛의 경우, LED를 광원으로 사용 하지만, LED는 점광원이 강해 면조명시 망점이 보이는 단점이 있다. 따라서 도광판과 확산 시트를 사용하여 광원으로 부터의 빛을 균일하게 분포시키고 퍼지게 하는 방법으로 면 광원이 만들어진다.
- [38] 그러나 현재 알려져 있는 백색광 발광 소자는 조명 용도로 이용하기에는 낮은 효율을 가진다. 특히 도광필름과 확산 필름을 사용하여 조명용 면광원 제작하는 경우, 1차광의 산란을 이용함으로써 발광 강도가 약해질 수 있다. 또한, 빛을 확산시키는 확산판과의 거리가 가까우면, 빛을 받지 못하는 부분이 어둡게 보이는 단점이 있다.
- [39] 따라서 백색광 발광 소자를 조명 혹은 표시장치의 백라이트로 이용하기 위해서는 면광원용 광학 시트의 광 전달 효율을 향상시킬 필요가 있다. 통상적인 면광원 조명은 원하는 영역에만 발광 특성을 제공하기 어렵다.
- [40] 또한, 확산판을 사용하는 면광원의 경우 점광원으로부터 확산판 까지 거리가 가까우면, 빛을 받지 못하는 부분이 어둡게 보일 수 있다. 따라서, 광원과 확산판 까지 충분한 거리를 확보하거나 확산판 전 영역을 밝힐 수 있을 만큼 추가로 점광원을 확보해야 한다.
- [41] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 마그네타이드 나노입자 복합체는 여기 광원을

사용하여 복합체에서 형광을 유도하여 원하는 영역만을 면광원으로 사용할 수 있다.

[42] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 마그네타이드 나노입자 복합체는 필름 형태 뿐만 아니라 검지용 조영제로 응용 가능하다.

[43] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 마그네타이드 나노입자 복합체는 넓은 파장 스펙트럼을 가지며 우수한 색 안정성을 제공할 수 있다.

[44] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 마그네타이드 나노입자 복합체 필름은 백색 광원 구현과 더불어 국부적으로 형광 특성을 조절하여 위치에 따른 조도 및 조명 형태를 조절할 수 있다. 따라서, 마그네타이드 나노입자 복합체 필름은 다양한 연출을 필요로 하는 특수 조명 목적에 사용될 수 있다.

[45] 폴리머와 결합한 마그네타이드 나노입자 복합체는 다광자 펄스 레이저 조사에 의하여 변화되고, 변화된 복합체는 가시광 대역 이하의 여기 광을 제공받아 백색 형광을 생성할 수 있다. 구체적으로, 마그네타이트 나노 입자와 PMMA의 복합체는 PMMA의 산화에 기인한 탄소 이중 결합에 기인하여 형광 특성을 나타낼 수 있다.

[46] 우리는 자성 나노클러스터(nano-clusters; NC)-폴리머 복합체와 다광자 펄스 레이저 조사(multi-photon pulse laser irradiation) 사이의 상호작용에 기인한 광열 효과에 의한 새로운 형광 물질을 제안한다. 우리는 광열 효과 유도 열화(photothermal effect induced thermal degradation)과 PMMA 체인의 산화(oxidation of the PMMA chains)에 의한 강한 형광의 발생을 제안한다.

[47] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용을 실시예에 기초하여 설명한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는 적절하게 설명된다면 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭한다.

[48] [자성 나노입자의 합성]

[49] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자의 합성은 폴리올(polyol) 방법을 통해 수행되었다. 반응에서 철 클로라이드 헥사하이드레이트 (iron chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$))는 전구체(precursor)로 사용되었다. 에틸렌 글리콜 (ethylene glycol)은 환원제(reducing agent)이면서 용매로 사용되었다. 아세트산나트륨 (sodium acetate) 및 증류수 (H_2O)는

- 가수분해(hydrolysis)을 도와주는 보조제(assistant agent)로 각각 사용되었다. 위의 화학재료들을 섞은 후, 반응 용액은 스티어링(stirring)을 유지한 채로 높은 온도(섭씨 200도)까지 가열된다. 그리고 상기 반응 용액을 상온까지 냉각된다.
- [50] 냉각된 반응 용액에 에탄올이 추가된다. 에탄올(ethanol)이 추가된 반응 용액은 원심분리기를 이용해서 세척된다. 이어서, 침전된 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자는 분리되고, 분리된 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자는 다시 에탄올(ethanol)과 혼합되어 원심분리기를 이용해서 세척된다.
- [51] 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자는 나노 클러스터 구조를 가질 수 있으며, 멀티 그레놀(multi-granule) 형태를 가질 수 있다.
- [52] 본 발명의 변형된 실시예에 따르면, 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자는 폴리올 방법이 아닌 다른 방법에 의하여 제조될 수 있으며, 멀티 그레놀(multi-granule) 구조가 아닌 다른 구조를 가질 수 있다.
- [53] 도 1은 본 발명을 위해 폴리올 방법으로 제조한 마그네타이트의 나노입자의 투과전자 현미경 사진이다.
- [54] 도 1을 참조하면, 마그네타이트 나노입자는 작은 알갱이들의 응집에 의하여 형성될 수 있다. 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노 입자의 평균 지름은 10 nm 이상일 수 있다. 상기 나노 입자의 평균 지름은 철 클로라이드 헥사하이드레이트의 농도, 또는 반응 온도 등의 반응 조건에 따라 조절될 수 있다. 이에 따라, 29.8 nm, 56.7 nm, 87.2 nm, 101.7 nm, 121.2 nm, 및 193.2 nm의 나노 클러스터 입자들이 각각 제조될 수 있다.
- [55] [마그네타이트 나노입자와 PMMA 고분자의 예비 복합체]
- [56] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네타이트 나노입자와 PMMA 고분자의 막(film) 형태의 복합체를 필름 형태로 제작한 사진이다.
- [57] 도 2를 참조하면, 마그네타이트 나노입자, 상기 마그네타이트 나노입자의 환원성 분위기를 조성하는 PMMA 고분자, 그리고 PMMA 고분자를 녹이는 용매를 포함하는 예비 복합체가 제작된다. 상기 클로로 벤젠은 상기 용매로 사용된다.
- [58] 상기 예비 복합체는 PMMA가 용해된 클로로 벤젠 용액 1 ml에 약 100 nm 크기의 나노입자 0.1 mg을 혼합하여 제작하였다. 상기 예비 복합체를 상온 내지 섭씨 80도의 온도에서 대기 중에서 상기 용매를 제거하도록 건조하면, 복합체가 생성된다. PMMA 고분자와 클로로 벤젠 용액은 전체 질량대비 4 w%(중량 퍼센트)의 PMMA 고분자를 함유한다.
- [59] 상기 예비 복합체는 기판 상에 코팅되고, 건조된다. 상기 건조된 복합체는 초음파 진동기와 같은 에너지를 제공하여 일정한 두께를 가지는 박막 또는 필름으로 제작될 수 있다.
- [60] 본 발명의 변형된 실시예에 따르면, 예비 복합체는 PMMA와 클로로 벤젠의 용액 1 ml에 마그네타이트 나노 입자 1 mg 내지 0.01 mg을 혼합하여 제작되는 것이 바람직할 수 있다. 상기 마그네타이트 나노입자의 크기는 30 nm 내지 200

nm 일 수 있다.

[61] 상기 복합체에서 상기 마그네타이트 나노 입자는 중량을 기준으로, PMMA: 나노입자는 1:0.0002 ~ 1: 0.02 일 수 있다.

[62] 본 발명의 변형된 실시예에 따르면, PMMA 고분자는 PVP(Polyvinylpyrrolidone), PVC(Polyvinyl chloride) 등의 지방족 탄소 체인(aliphatic carbon chain)을 가진 고분자로 변경될 수 있다. PMMA는 기본사슬(backbone chain)과 사이드 체인을 구비한다. 상기 기본사슬은 지방족 탄소 체인(aliphatic carbon chain)이다.

[63] [다광자 레이저를 이용한 철 산화물 나노입자의 광열 효과 유도와 발생된 열에 의한 고분자의 공액 고분자 유형의 구조적 사슬변화]

[64] 도 3은 마그네타이트 나노 입자와 PMMA 폴리머로 구성된 복합체의 포토닉 반응(photonic reactions)을 나타내는 개념도이다.

[65] 도 3을 참조하면, 다광자 레이저 조사는 PMMA의 사이드 체인 디그레데이션(side chain degradation)을 유발하여, π -공액 폴리머 라이크 변환(π -conjugated polymer like transformation)을 제공할 수 있다. π -공액 폴리머 라이크는 가시광선 영역에서 여기광 흡수(excitation light absorption)와 형광 방출(fluorescence emission) 특성을 제공할 수 있다.

[66] 상기 포토닉 반응은 상기 PMMA 폴리머의 산화 및 상기 마그네타이트 나노 입자의 환원을 포함할 수 있다. 780 nm 다중 양자 펄스 레이저 조사에 의하여 유도된 광열 효과는 상기 나노 입자에 열 발생을 제공하고, PMMA 폴리머의 산화를 여기하고, 마그네타이트 나노 입자 주위에 PMMA 폴리머의 열화(thermal degradation)를 야기할 수 있다. 상기 마그네타이트 나노 입자는 상기 광열 효과에 의하여 환원되어 뷔스타이트 구조의 나노 입자로 상변화를 수행할 수 있다. 상기 뷔스타이트 구조의 나노 입자는 재결정화될 수 있다. 이에 따라, 광열 반응에 의하여 형성된 복합체는 외부 여기광에 의하여 상기 외부 여기 광과 다른 파장 대역의 형광을 방출한다.

[67] 즉, 상기 마그네타이트 나노 입자는 다광자 펄스 레이저 조사에 의하여 재결정화(re-crystallization)되고 상변화(phase transformation)를 수행한다. 상기 마그네타이트 나노 입자는 환원되어 뷔스타이트(Wustite) 나노 입자로 변화된다. 상기 마그네타이트 나노 입자는 다중 그레놀(multi-granule) 구조에서 단결정의 뷔스타이트(Wustite) 구조로 변화될 수 있다. 또한, 상기 나노입자 주위의 PMMA는 다광자 펄스 레이저 조사에 의하여 PMMA의 사이드 체인의 분리에 의하여 산화될 수 있다. 상기 다광자 펄스 레이저의 조사는 광열 효과(photo-thermal)에 의하여 PMMA 폴리머의 산화와 상기 마그네타이트 나노 입자의 환원을 유발할 수 있다.

[68] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다광자 펄스 레이저의 조사는 다광자 공초점 현미경을 사용하여 수행되었다. 상기 다광자 공초점 현미경은 통상적으로 다광자 이미징을 제공한다. 상기 공초점 레이저 현미경(confocal laser

microscope)은 점상인 레이저 광원을 대상물의 표면에 조사하고 투과 또는 반사된 광을 집광하여 그 광으로부터 대상물의 정보를 얻을 수 있다. 상기 다광자 공초점 현미경은 펄스 근적외선 레이저(pulse near Infra-Red laser)를 이용하여 산란을 감소시켜 편홀 없이 초점면만을 이미징 할 수 있다. 상기 펄스 레이저의 파장은 690 nm 내지 1040 nm 일 수 있다.

[69] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다광자 공초점 현미경은 시료(복합체 필름)의 이미징을 위하여 사용되지 않고 초점에 배치된 상기 복합체 필름에 레이저 빔을 집속하여 상기 복합체 필름에 광열 효과를 제공하기 위하여 사용된다.

[70] 상기 다광자 공초점 현미경은 펄스 근적외선 레이저를 구비한다. 상기 펄스 근적외선 레이저의 파장은 780 nm이고, 펄스 폭은 100 펨토초(fsec)이고, 반복률(Repetition rate)는 80 MHz 이고, 빔의 직경($1/e^2$)은 1.2 mm이고, 최대 시간 평균 파워는 3 W이다. 상기 복합체에 조사되는 파워(Irradiation power)는 30 mW 내지 300 mW 일 수 있다. 상기 펄스 근적외선 레이저 빔은 대물 렌즈 시스템을 통하여 시료 또는 복합체 필름에 집속될 수 있다. 상기 다광자 공초점 현미경은 시료 스테이지를 이동하여 위치별로 레이저 빔을 제공할 수 있다.

[71] 상기 다광자 공초점 현미경에서, 펄스 근적외선 레이저의 150 mW 동작하면서 스캐닝하는 경우, 한 픽셀에 점유 시간(Dwell time)은 3.15 마이크로초(μ sec) 수준일 수 있다. 다광자 공초점 현미경은 이동 스테이지를 이용하여 1024 X 1024 픽셀을 스캔할 수 있다. 한 픽셀의 사이즈는 수백 나노미터 수준일 수 있다.

[72] 780nm 파장의 다광자 레이저에 유도된 광열 효과는 열 발생을 유발한다. 상기 열 발생은 상기 마그네타이트 나노 입자 주위의 PMMA 폴리머의 열분해(thermal degradation)을 유발한다. 또한, 상기 열 발생은 상기 마그네타이트 나노 입자를 뷔스타이트 나노입자로 변화시킨다. 상기 열분해에 의하여 PMMA의 기본 사슬이 사이드 체인과 분리되고, 상기 기본 사슬은 탄소 이중 결합을 가지는 π -공액 폴리머 라이크 변환(π - conjugated polymer like transformation)을 수행할 수 있다. 상기 π -공액 폴리머 라이크 변환은 외부 여기광에 대하여 형광을 유발할 수 있다.

[73] 외부 여기광에 대한 형광 특성을 확인하기 위하여, 상기 다광자 공초점 현미경이 다시 사용될 수 있다. 상기 다광자 공초점 현미경은 추가적으로 488 nm 파장의 제1 보조 레이저, 및 543 nm의 제2 보조 레이저를 포함할 수 있다.

[74] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 뷔스타이트 나노 입자와 PMMA 고분자 복합체 필름의 형광 특성을 나타내는 사진들이다.

[75] 도 4를 참조하면, 780 nm의 다광자 펄스 레이저를 조사하는 고분자 복합체 필름의 상변화(phase transformation)를 유도하였다. (a) 488 nm 파장의 제1 보조 레이저가 여기광으로 상기 복합체 필름에 조사된 후, 형광이 측정되었다.

[76] 488 nm 파장의 제1 보조 레이저는 공초점 광학 현미경에 장착되었다. 상기 488 nm 파장의 여기광이 상기 복합체 필름에 조사된 상태에서, 상기 복합체

필름에서 발생한 형광이 픽셀 별로 측정되었다. 총 픽셀은 1024 x 1024 이다. 중앙 부분에서 국부적으로 사각형 영역 및 상기 사각형 영역을 둘러싼 사각형 띠 모양은 780 nm의 다광자 펄스 레이저에 의하여 변화된 영역이다. 변화된 영역은 녹색 형광을 방출한다. 그러나, 변화되지 않은 영역은 형광을 방출하지 않는다. 즉, 철 산화물 나노입자의 광열효과에 의해 주변의 PMMA 고분자의 변형이 있음을 확인할 수 있다. 본 실험 조건에서, 상기 다광자 레이저는 780 nm 파장을 가지며 150 mW의 출력을 제공한다. 한 픽셀에 점유 시간(Dwell time)은 3.15 마이크로초이다.

- [77] 543 nm 파장의 제2 보조 레이저는 공초점 광학 현미경에 장착되었다. (b) 상기 543 nm 파장의 여기광이 상기 복합체 필름에 조사된 상태에서 형광이 픽셀 별로 측정되었다. 총 픽셀은 1024 x 1024 이다. 중앙 부분에서 국부적으로 사각형 영역 및 상기 사각형 영역을 둘러싼 사각형 띠 모양은 780 nm의 다광자 펄스 레이저에 의하여 변화된 영역이다. 변화된 영역은 적색 형광을 방출한다. 그러나, 상변화되지 않은 영역은 형광을 방출하지 않는다. 즉, 철 산화물 나노입자의 광열효과에 의해 주변의 PMMA 고분자의 변형이 있음을 확인할 수 있다. 사용한 다광자 레이저는 780 nm 파장을 가지며 150 mW의 출력을 사용하였다. 한 픽셀에 점유 시간(Dwell time)은 3.15 마이크로초이다.
- [78] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 상변화 및 형광 측정을 위하여 다광자 공초점 현미경을 나타내는 개념도이다.
- [79] 도 5를 참조하면, 다광자 공초점 현미경(100)은 광원으로 다광자 펄스 레이저(110), 제1 보조 레이저(112), 및 제2 보조 레이저(114)를 포함할 수 있다. 상기 다광자 공초점 현미경(100)은 대물 렌즈(120), 이동 스테이지(160), 빔 스플리터(130), 집속 렌즈(140), 및 광검출부(150)를 포함할 수 있다.
- [80] 빔 결합기(116)는 상기 다광자 펄스 레이저(110), 상기 제1 보조 레이저(112), 및 상기 제2 보조 레이저(114) 중에서 하나의 레이저를 선택할 수 있다. 이에 따라, 상변화를 유도하는 경우, 상기 다광자 펄스 레이저의 펄스 레이저 빔은 상기 빔 분리기(130), 및 상기 대물 렌즈(120)를 경유하여 복합체 필름(10)에 조사될 수 있다.
- [81] 한편, 상변화된 복합체 필름의 형광 특성을 조사하기 위하여, 제1 보조 레이저(112)의 레이저 빔 또는 제2 보조 레이저(114)의 레이저 빔은 상기 빔 분리기(130), 및 상기 대물 렌즈(120)를 경유하여 상기 복합체 필름(10)에 조사되고, 상기 복합체 필름에서 발생된 형광은 상기 대물 렌즈(120), 상기 빔 분리기(130), 상기 집속 렌즈(140)를 통하여 광 검출기(150)에 수집될 수 있다.
- [82] 상기 복합체 필름(10)의 광 조사 위치를 변경하기 위하여, 상기 이동 스테이지(160)는 적어도 2 축으로 상기 복합체 필름을 이동시킬 수 있다.
- [83] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체의 다광자 레이저 빔의 조사 시간에 따른 형광 세기를 나타내는 도면이다.
- [84] 도 6을 참조하면, 제1 복합체(a)는 PMMA와 클로로 벤젠 용액 1 ml에 100 nm

크기의 마그네타이트 나노입자 0.01 mg을 혼합하여 제작된 후 건조되었다. 제2 복합체(b)는 PMMA와 클로로 벤젠 용액 1 ml에 100 nm 크기의 마그네타이트 나노입자 0.1 mg을 혼합하여 제작된 후 건조되었다. 제3 복합체(c)는 PMMA와 클로로 벤젠 용액 1 ml에 100 nm 크기의 마그네타이트 나노입자 1 mg을 혼합하여 제작된 후 건조되었다.

- [85] 상기 제1 복합체(a)는 780nm의 다광자 레이저의 조사 시간에 따른 형광 세기가 미세하게 증가하였다. 한편, 상기 제2 복합체(b) 및 제3 복합체(c)에서는 조사 시간에 따라 형광 세기가 증가하였다. 따라서, 상기 복합체들이 형광특성을 발휘하기 위하여는, 상기 마그네타이트 나노 입자의 농도는 소정의 값 이상을 요구한다.상기 건조된 복합체에서 상기 마그네타이트 나노 입자는 중량을 기준으로, PMMA: 나노입자는 1:0.0002 ~ 1: 0.02 일 수 있다.
- [86] 또한, 780nm의 다광자 레이저의 조사 시간은 길수록 유리하며, 다광자 레이저의 파워는 증가할수록 유리하다. 그러나, 상기 다광자 레이저가 너무 증가하는 경우, 상기 복합체는 열손상에 의하여 변성될 수 있다. 한편, 상기 다광자 레이저가 너무 감소하는 경우, 상기 복합체는 형광 특성을 발휘할 수 없다. 상기 다광자 레이저의 파워는 30 mW 내지 300 mW 수준일 수 있다. 조사 시간은 단일 픽셀 당 20 마이크로초 이상일 수 있다.
- [87] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체들의 형광 특성을 설명하는 그래프이다.
- [88] 도 7을 참조하면, 우리는 3개의 시료를 분석하였다. 제1 시료는 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네타이트 나노 입자와 PMMA의 복합체이다. 제2 시료는 은 나노 입자와 PMMA의 복합체이다. 제3 시료는 PMMA이다.
- [89] 상기 제1 시료(Magnetite NPs-PMMA)는 PMMA와 클로로 벤젠 용액 1 ml에 100 nm 크기의 마그네타이트 나노입자 1 mg을 혼합하여 제작된 후 건조되었다. 상기 제2 시료(Au NPs-PMMA)는 PMMA와 클로로 벤젠 용액 1 ml에 100 nm 크기의 은 나노입자 1 mg을 혼합하여 제작된 후 건조되었다. 상기 제3 시료(PMMA)는 PMMA+클로로 벤젠 용액이 제작된 후 건조되었다.
- [90] 상기 제1 내지 제3 시료는 780 nm의 다광자 펄스 레이저에 의하여 동일한 조건에서 조사되었다. 상기 제1 시료는 펄스 레이저의 조사에 의하여 뉘스타이트 나노 입자와 변성된 PMMA의 복합체로 변화되었다. 본 조건에서, 상기 다광자 펄스 레이저의 파워는 60 mW이다.
- [91] 상기 제2 시료는 488nm의 여기광 및 543 nm의 여기광에 대하여 약한 형광 특성을 보였다. 상기 제3 시료는 488nm의 여기광 및 543 nm의 여기광에 대하여 약한 형광 특성을 보였다. 상기 제1 시료는 제2 시료 및 제3 시료에 비하여 10 배 이상의 형광 특성을 나타낸다. 형광 세기는 543nm의 여기광보다 488 nm의 여기광에서 증가한다.
- [92] 마그네타이트 나노 입자의 광열 효과에 의한 열 발생, 마그네타이트 나노 입자에서 철 이온의 환원, 그리고 PMMA 폴리머의 산화는 그래놀 클러스트

- 입자(granule cluster particle)의 결정 구조 변형을 유발한다. 즉, 상기 그레놀 클러스터 입자는 마그네타이트에서 뷔스타이트로 변화된다.
- [93] 상기 다광자 펄스 레이저의 조사에 의하여 마그네타이트로부터 뷔스타이트로의 상변화는 XRD 분석을 통하여 확인되었다.
- [94] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 다광자 펄스 레이저의 조사에 의하여 마그네타이트로부터 뷔스타이트로의 상변화를 나타내는 XRD 결과이다.
- [95] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 다광자 펄스 레이저의 조사에 의하여 마그네타이트로부터 뷔스타이트로의 상변화를 나타내는 TEM 사진이다.
- [96] 도 8 및 도 9를 참조하면, 다광자 펄스 레이저의 조사 전에는 마그네타이트 나노 입자는 멀티-그레놀(multi-granule) 구조 및 폴리크리스탈라인(polycrystalline) 구조를 보인다. 그러나, 다광자 펄스 레이저의 조사 후에는, 이러한 특성이 사라진다.
- [97] XRD 데이터에서, (200) 피크 세기는 다광자 펄스 레이저의 조사 후에 증가한다. 한편, (311) 피크 세기는 다광자 펄스 레이저의 조사 후에 감소한다. 이러한 특성 변화는 마그네타이트로부터 뷔스타이트로의 상변화를 나타낸다.
- [98] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네타이트 나노 복합체의 흡수 스펙트럼을 나타내는 결과이다.
- [99] 도 10을 참조하면, 자외선-가시광선 영역의 흡수 스펙트럼 측정 결과가 표시된다. 다광자 레이저 조사 후의 나노 입자 복합체 필름은 순수 PMMA 필름과 다광자 레이저 조사 전 복합체 필름과는 달리 300 nm 이상의 파장에서 이후부터 다른 특성을 보인다. 이로부터, 다광자 레이저 조사에 의하여, 복합체 성분인 PMMA와 철 산화물이 가지는 에너지 밴드갭(band gap)과 다른 밴드 갭을 가지는 새로운 물질이 생성된 것으로 해석된다.
- [100] 자외선 영역부터 가시광선 영역에 대하여, 파장에 따른 나노 복합체의 흡수 스펙트럼이 표시된다. 다광자 펄스 레이저의 조사 후, 상기 나노 복합체는 300 nm 영역에서 급격히 흡수도가 감소하고 400 nm 영역 까지 일정한 흡수도를 유지한다. 따라서, 흡수도가 높은 파장 대역은 형광을 위한 여기 광원의 파장 대역으로 선택될 수 있다. 따라서, 여기 광원의 파장 대역은 300nm 내지 400 nm 인 것이 바람직할 수 있다. 400nm 이상의 파장에서는, 흡수도가 급격히 감소한다.
- [101] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네타이트 나노 복합체의 포토루미네센스(Photoluminescence) 스펙트럼을 나타내는 결과이다.
- [102] 도 11을 참조하면, 포토루미네센스(Photoluminescence) 측정 결과가 표시된다. 325 nm의 He-Cd 레이저가 여기 광원으로 사용되었다. 360 nm부터 800 nm 까지의 형광 특성이 조사되었다.
- [103] PMMA 필름과 다광자 레이저 조사 전의 복합체 필름의 경우, 형광 특성은 거의 동일하다. PMMA 필름만으로 구성된 시료도 형광 특성을 보였다. 형광 피크 파장은 420 nm로, PMMA 필름은 백색 광원으로 사용되기 어렵다.

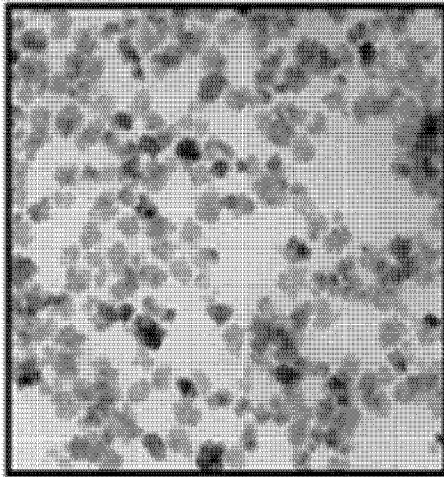
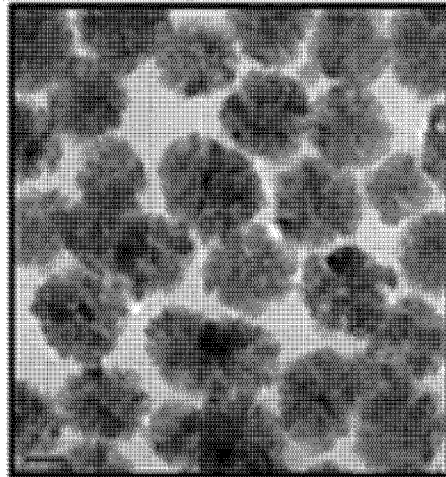
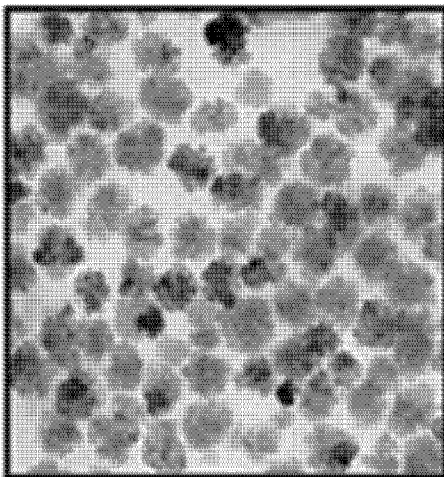
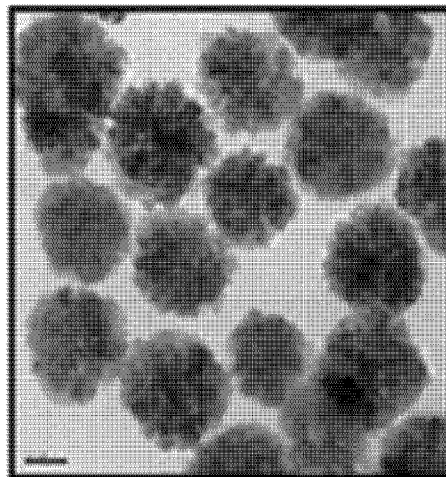
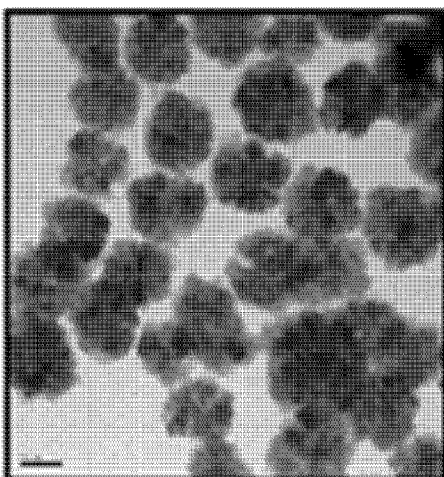
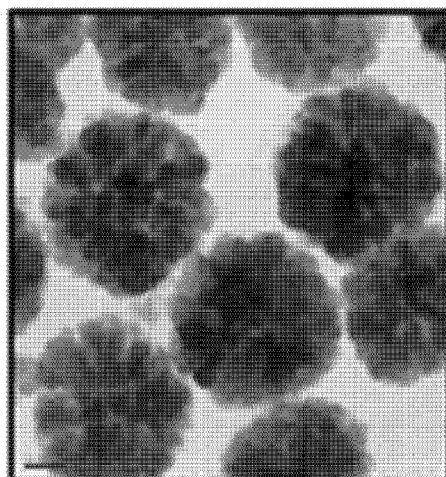
- [104] 또한, 나노 복합체가 다광자 펄스 레이저에 의하여 조사되지 않은 경우에도, 형광 스펙트럼이 측정되었다. 그러나, 피크 파장은 420 nm로 백색 광원으로 사용되기 어렵다.
- [105] 다광자 레이저 조사 후 변화된 복합체 필름은 520 nm에서 최대 피크의 형광 특성을 보인다. 한편, 나노 복합체가 다광자 펄스 레이저에 의하여 조사된 경우, 형광 스펙트럼이 측정되었다. 피크 파장은 520 nm이고, 형광 스펙트럼은 청색에서 적색까지 넓은 스펙트럼 분포를 가진다. 따라서, 마그네타이트 나노 입자 PMMA 복합체 필름은 백색 광원으로 사용될 수 있다.
- [106] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자 복합체의 XPS 측정 결과를 나타낸다.
- [107] 도 12를 참조하면, 다광자 펄스 레이저 조사 후 변화된 결합 구조의 변화가 확인되었다. 공액고분자의 특성으로 알려진 탄소 이중결합이 증가하였다. 백색 형광은 상기 탄소 이중결합에 의한 효과로 해석된다.
- [108] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자 복합체의 라만(Raman) 측정 결과를 나타낸다.
- [109] 도 13을 참조하면, 다광자 펄스 레이저 조사 후 변화된 결합 구조의 증감이 나타난다. 공액고분자의 특성으로 알려진 탄소 이중결합의 신호가 증가한다. 1610 cm^{-1} 근처의 라만(Raman) 신호는 탄소 sp^2 결합(sp^2 bonding)에 기인하고, 펄스 레이저 조사 후에 현저히 증가한다. π -공액 폴리머에서, 폴리아세틸렌 라이크 기본 사슬(polyacetylene-like backbone chain)의 재배열은 π - π 결합 구조의 형성을 촉진한다. 폴리머에서 상기 공액 화학 결합은 UV 여기광 하에서 백색 형광을 제공한다.
- [110] 이상과 같이 본 발명에서는 구체적인 구성 요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시 예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상적인 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [111] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시 예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

청구범위

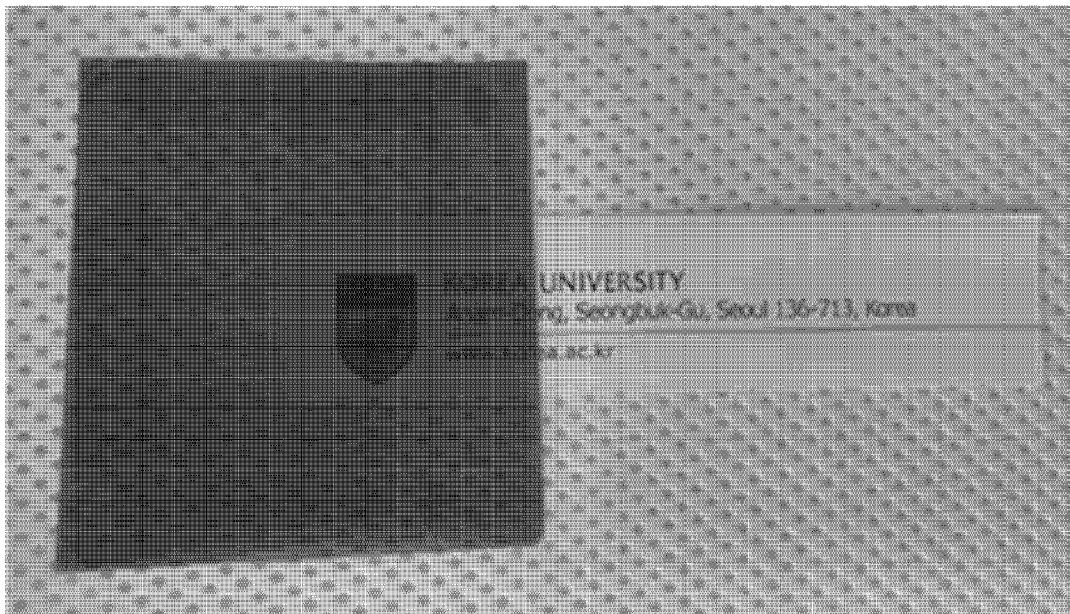
- [청구항 1] 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자를 준비하는 단계;
상기 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자, 지방족 탄소 체인(aliphatic carbon chain)을 구비한 유기 고분자, 및 상기 유기 고분자를 녹이는 용매를 혼합하여 예비 복합체를 제조하고 상기 예비 복합체를 건조하여 나노입자 고분자 복합체를 형성하는 단계; 및
상기 나노입자 고분자 복합체에 펄스 레이저를 조사하여 상기 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자를 뿔스타이트 나노입자로 변화시키고 상기 유기 고분자에 공액 고분자 특성을 제공하는 단계를 포함하는 것을 나노입자-고분자 형광 복합체의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1 항에 있어서,
상기 유기 고분자는 PMMA(Poly(methyl methacrylate)), PVP(Polyvinylpyrrolidone), 및 PVC(Polyvinyl chloride) 중에서 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자-고분자 형광 복합체의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1 항에 있어서,
상기 펄스 레이저는 690nm 내지 1040nm의 펄스 레이저인 것을 특징으로 하는 나노입자-고분자 형광 복합체의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1 항에 있어서,
상기 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자는 폴리올 방법에 의하여 제조되고, 상기 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자의 직경은 30 nm 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는 나노입자-고분자 형광 복합체의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1 항에 있어서,
상기 펄스 레이저 조사는 다광자 공초점 현미경을 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 나노입자-고분자 형광 복합체의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1 항에 있어서,
상기 복합체에서 중량을 기준으로, PMMA: 마그네타이트 나노입자는 1:0.0002 ~ 1: 0.02 인 것을 특징으로 하는 나노입자-고분자 형광 복합체의 제조 방법.
- [청구항 7] 뿔스타이트 나노입자와 지방족 탄소 체인(aliphatic carbon chain)을 구비한 유기 고분자를 포함하고,
상기 뿔스타이트 나노입자는 펄스 레이저에 의하여 마그네타이트 나노입자로부터 광열 반응에 의하여 상변화되고,
상기 유기 고분자는 상기 펄스 레이저에 의하여 공액 고분자 특성의 기본 사슬을 가지는 것을 특징으로 하는 나노입자-고분자 형광 복합체.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서,
상기 뿔스타이트 나노입자의 직경은 30 nm 내지 200 nm이고,

상기 유기 고분자는 PMMA, PVP(Polyvinylpyrrolidone), 및 PVC(Polyvinyl chloride) 중에서 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자-고분자 형광 복합체.

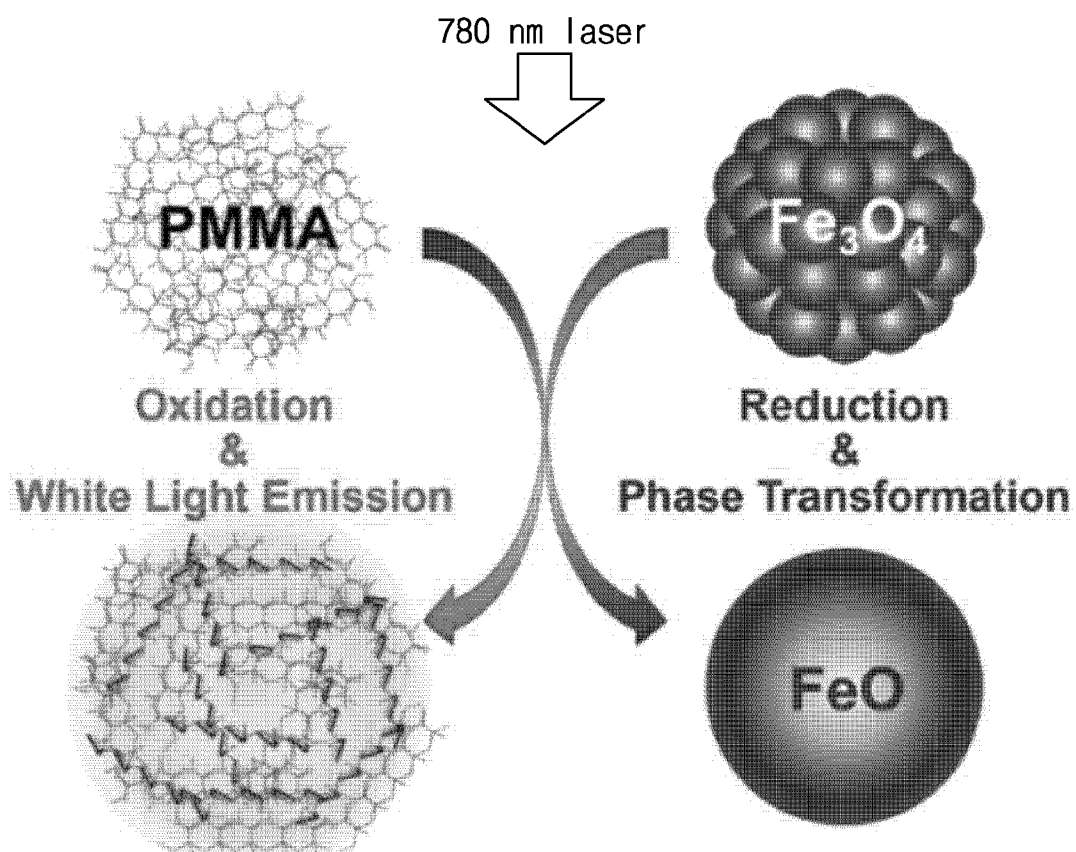
[도1]

 $29.8 \pm 2.76\text{nm}$ (9.7%) $101.7 \pm 9.89\text{nm}$ (9.7%) $56.7 \pm 5.14\text{nm}$ (9.1%) $121.2 \pm 10.8\text{nm}$ (8.9%) $87.2 \pm 8.90\text{nm}$ (10.2%) $193.2 \pm 17.4\text{nm}$ (9.0%)

[도2]



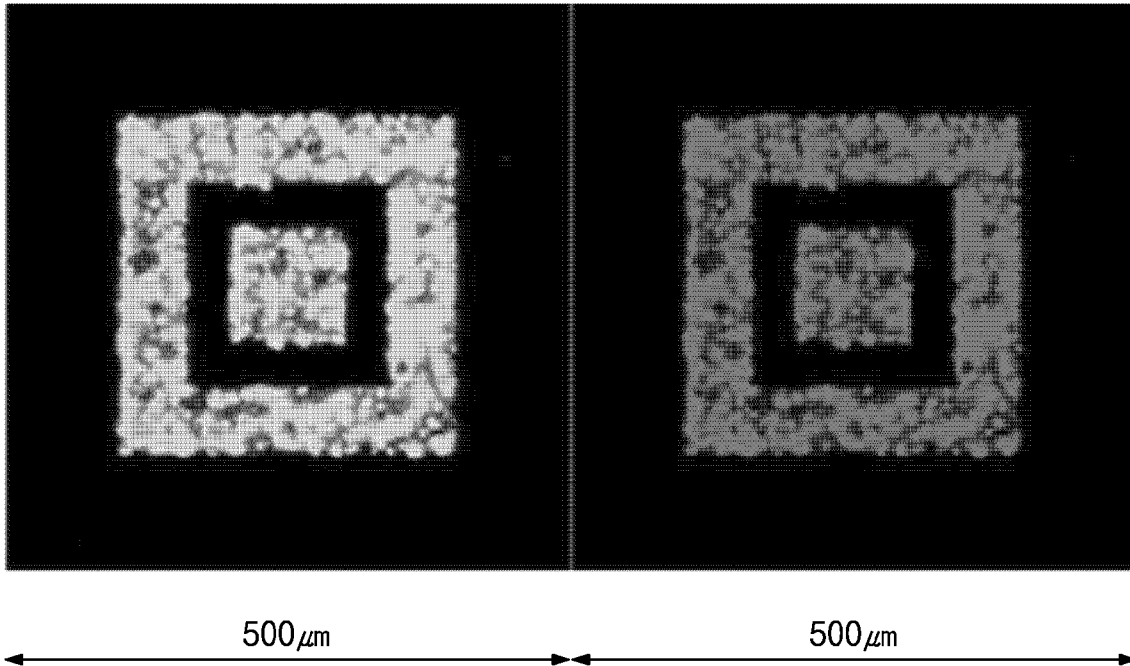
[도3]



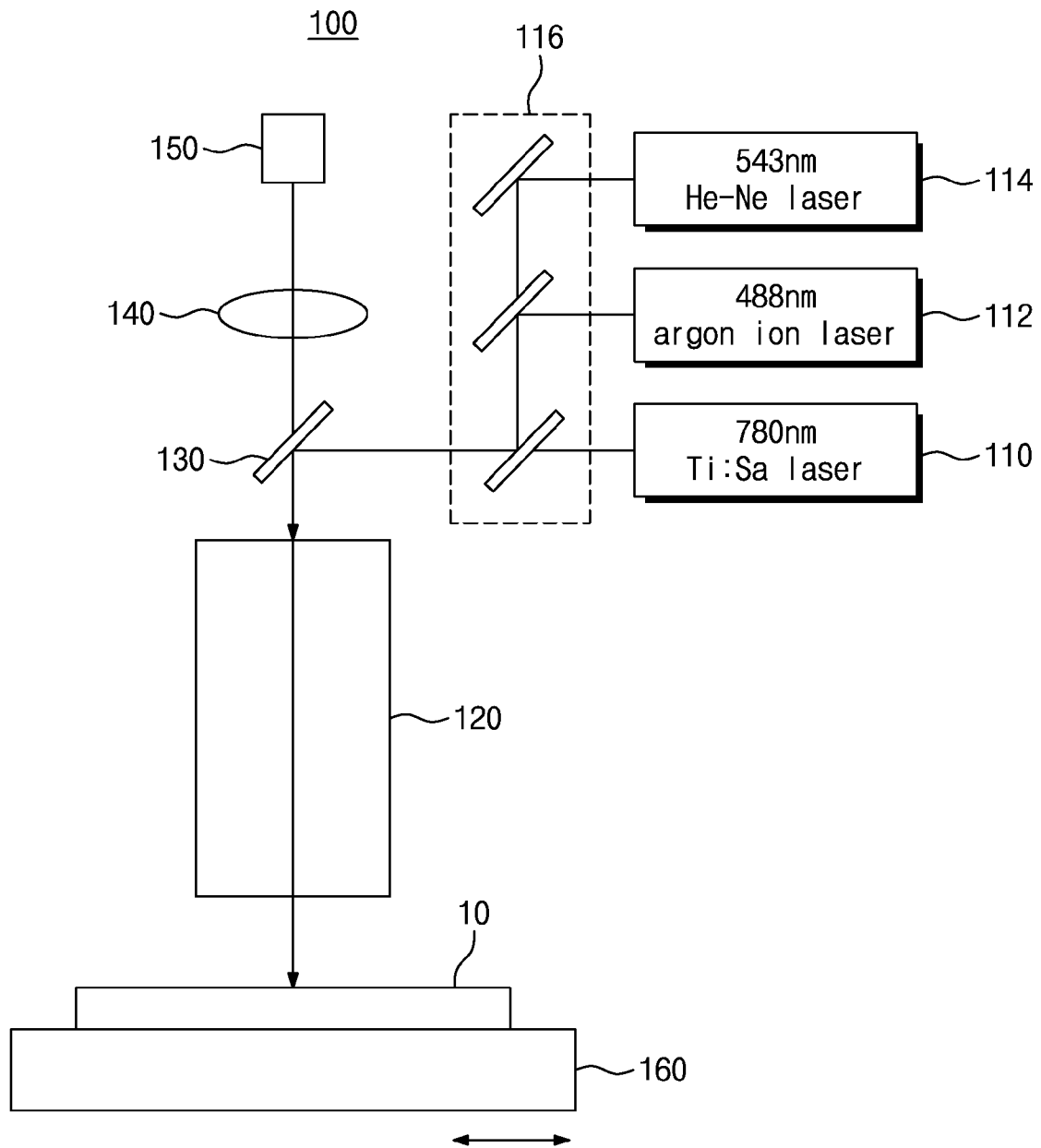
[도4]

(a) 488nm 여기광 후 형광
1024 × 1024 pixels

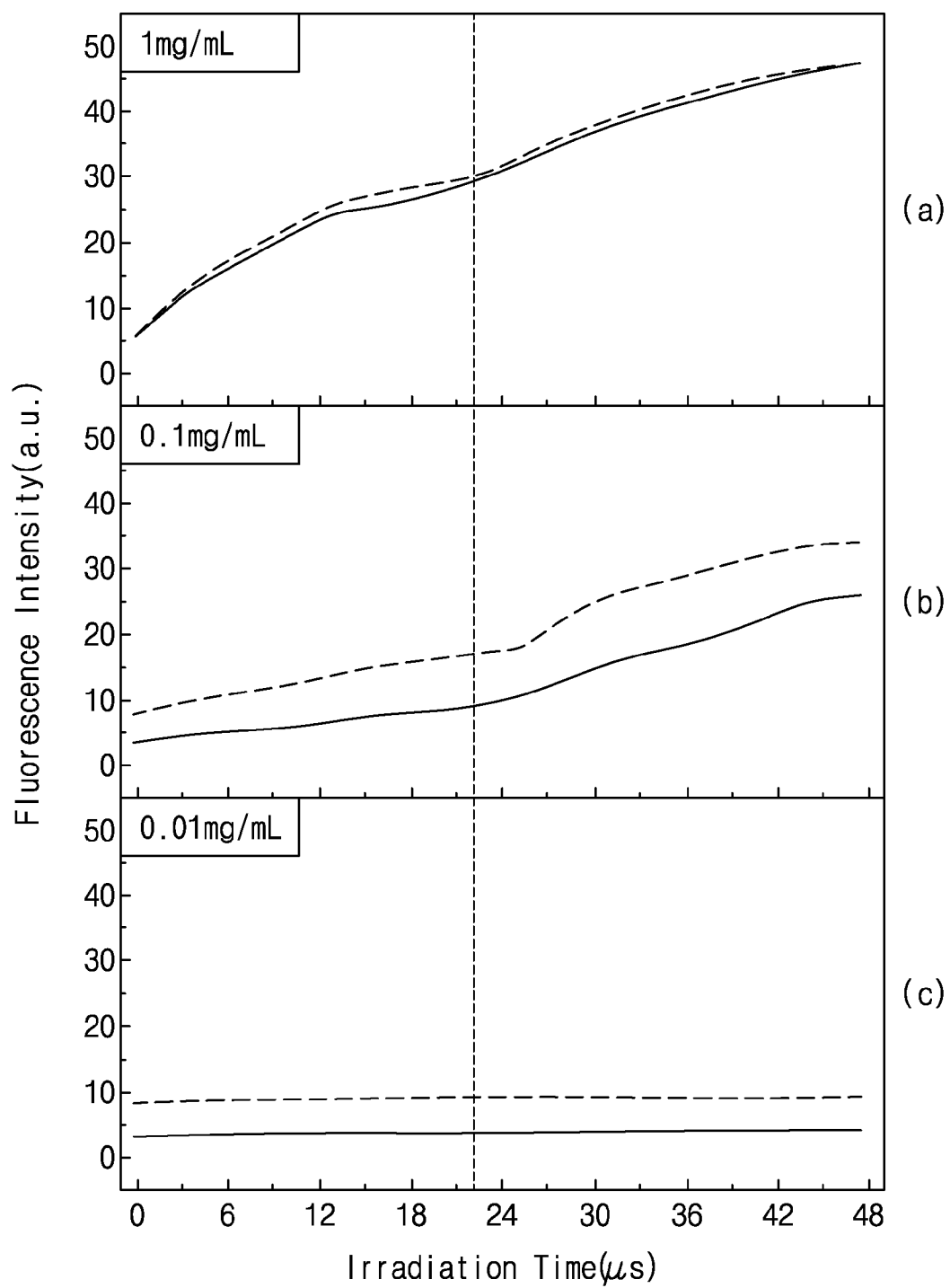
(b) 543nm 여기광 후 형광
1024 × 1024 pixels



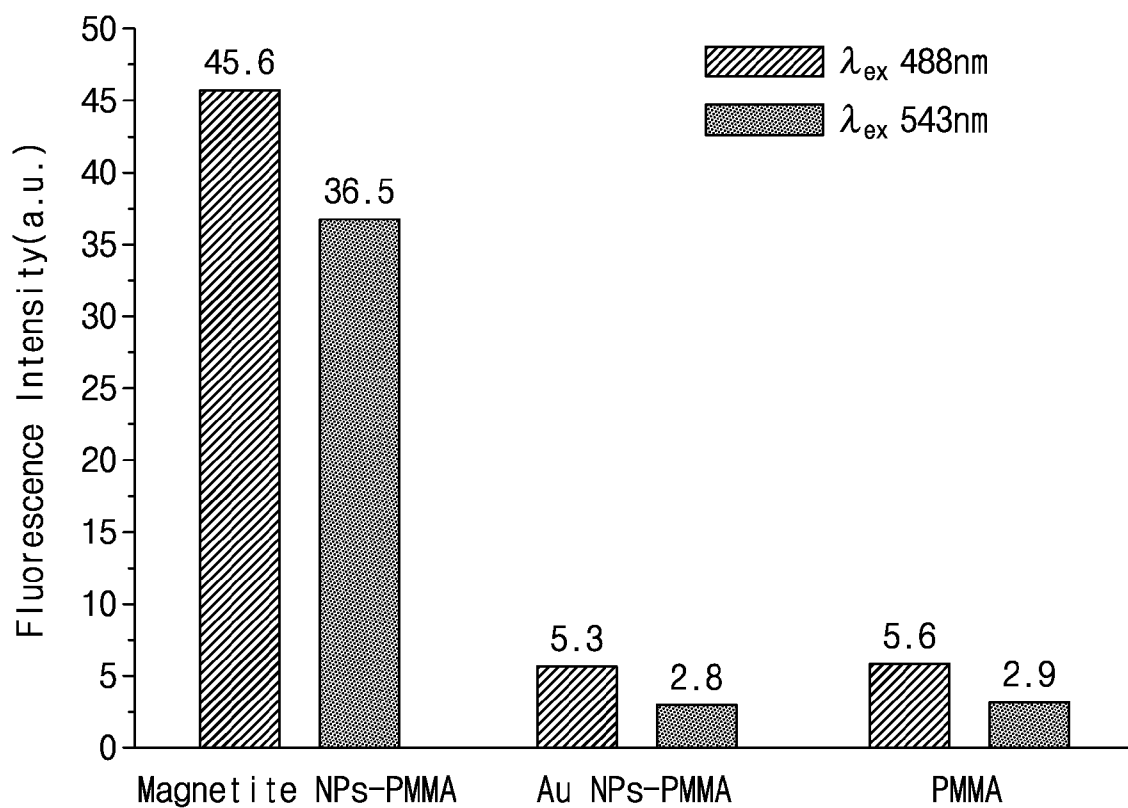
[도5]



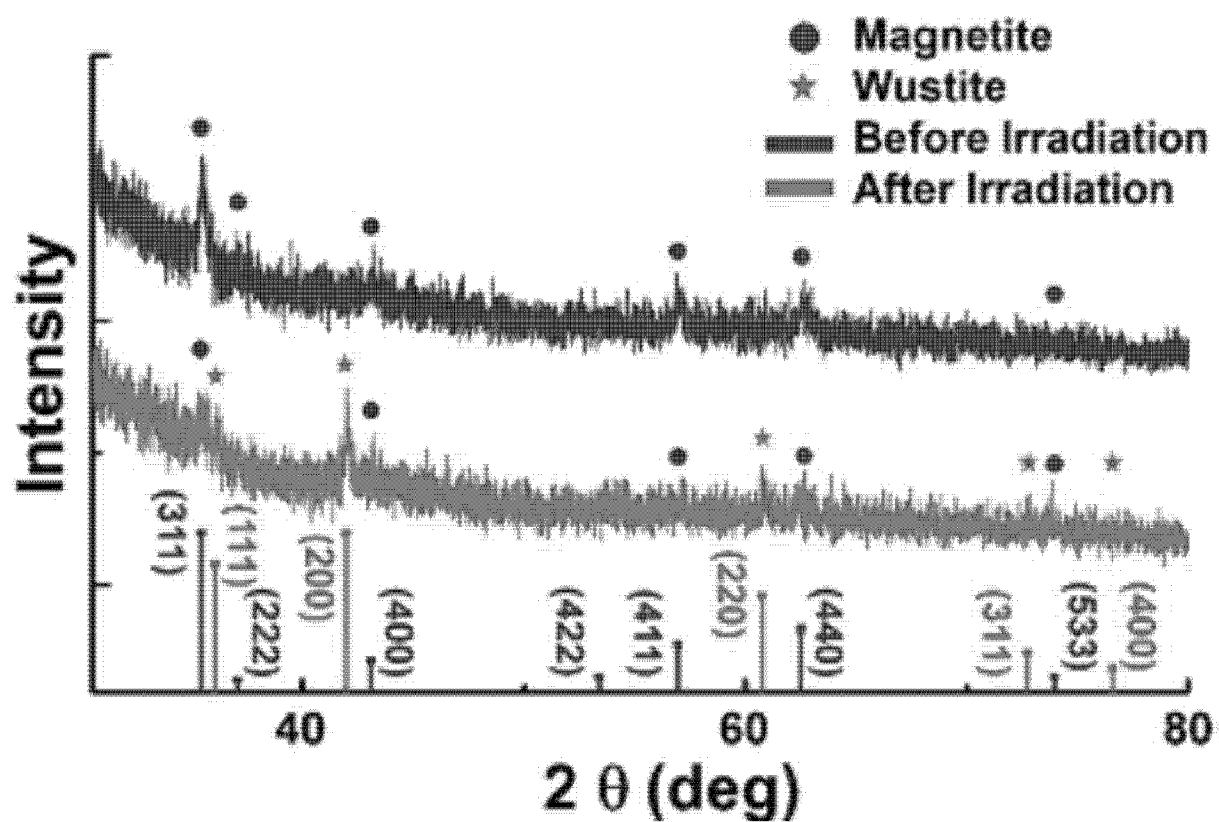
[도6]



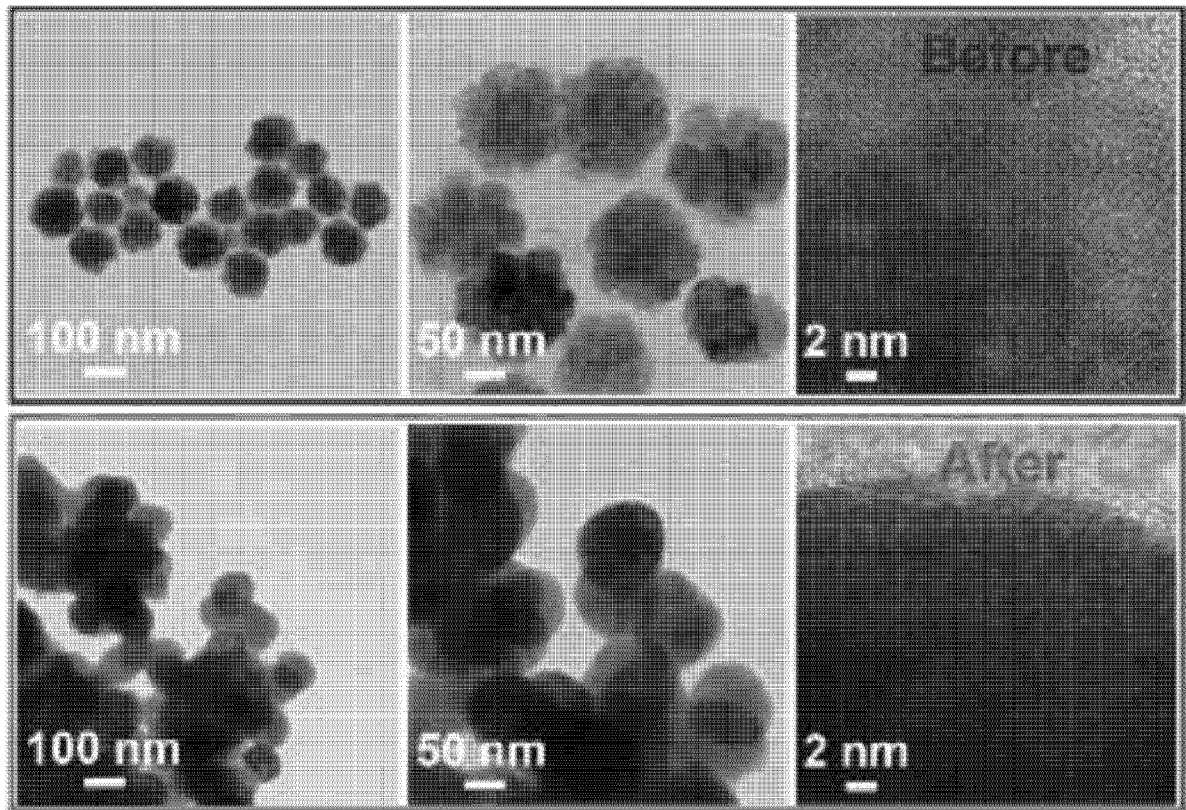
[도7]



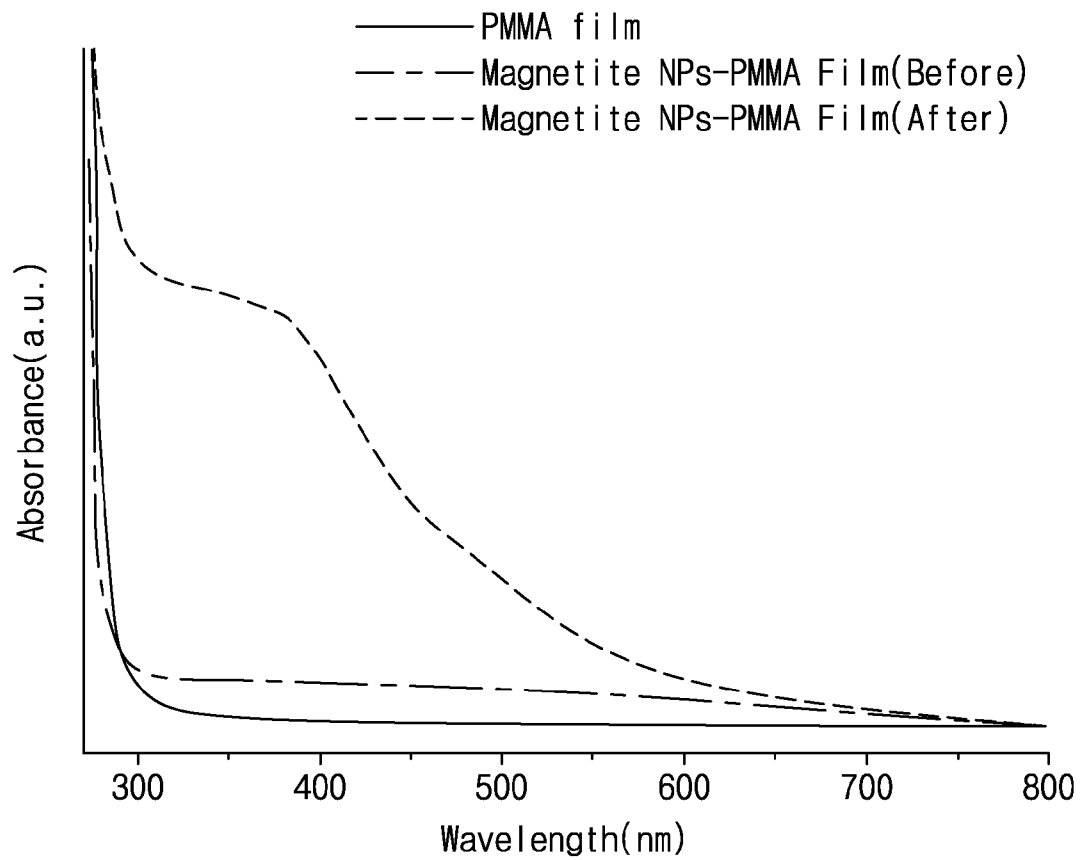
[도8]



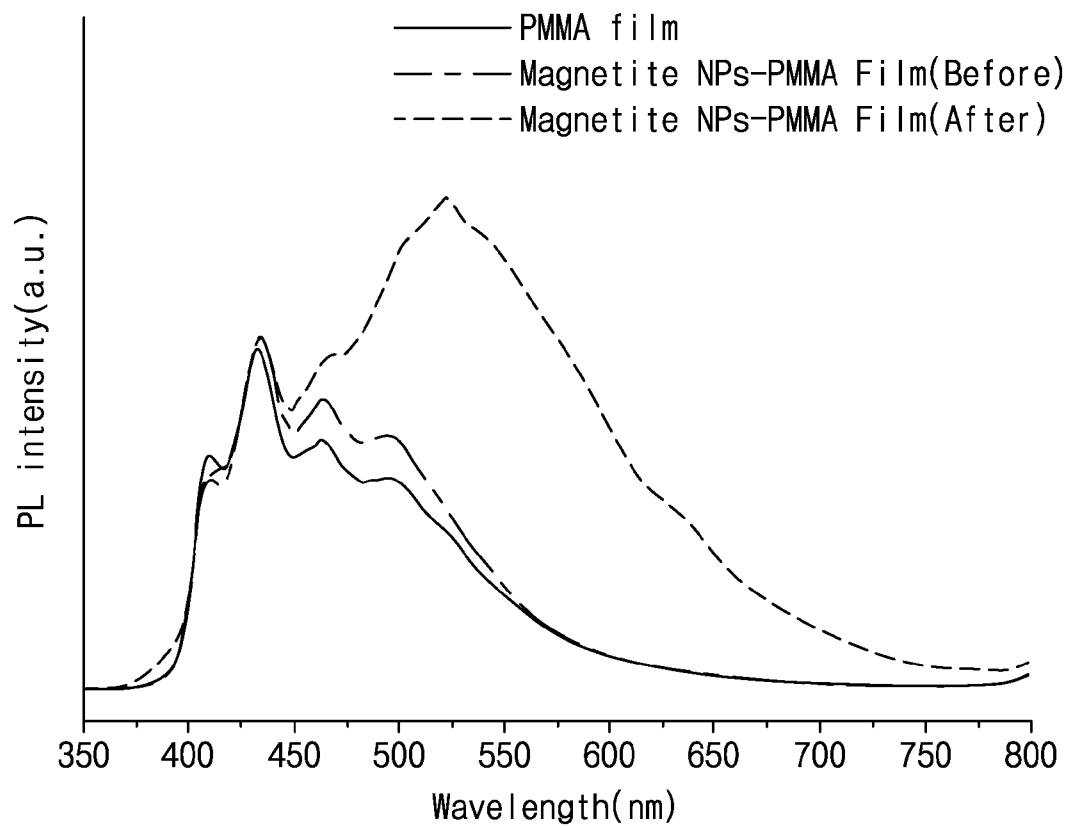
[도9]



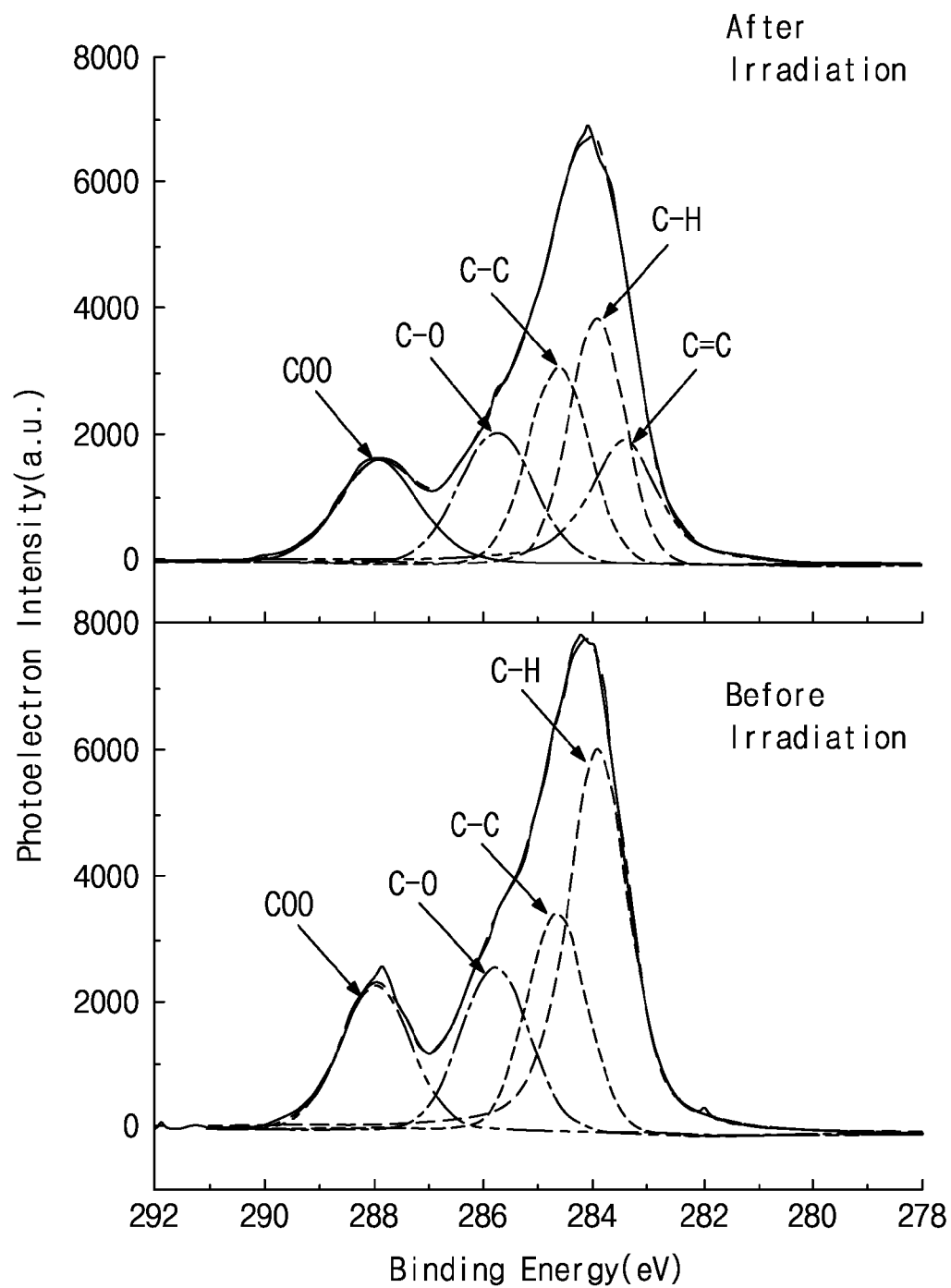
[도10]



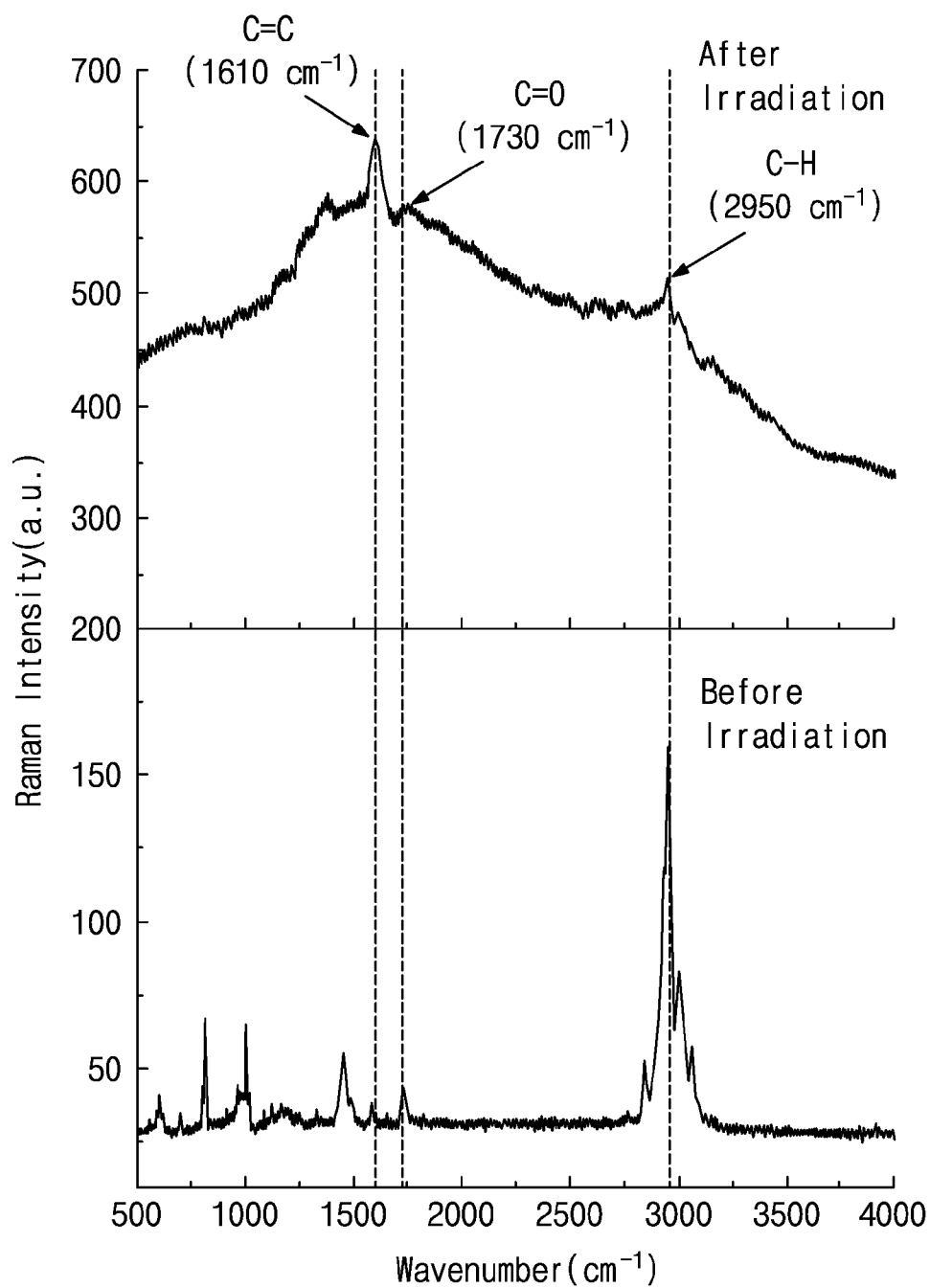
[도11]



[도12]



[도13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/005466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/06(2006.01)i, C08L 33/12(2006.01)i, C08L 27/06(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, B82Y 20/00(2011.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 11/06; A61K 9/14; G01N 33/48; C08L 33/12; C08L 27/06; C08K 3/22; B82Y 20/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: nano particle-polymer fluorescence composite, pulse laser, organic polymer, magnetite, Wustite, PMMA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SADAT, M. E. et al., "Photoluminescence and Photothermal Effect of Fe ₃ O ₄ Nanoparticles for Medical Imaging and Therapy", Applied Physics Letters, 2014, vol.105, no. 9, Article no. 091903(inner pages 1-5) See abstract; and pages 1, 3-4.	1-8
Y	SWIATKOWSKA-WARKOCKA, Z. et al., "Controlling Exchange Bias in Fe ₃ O ₄ /FeO Composite Particles Prepared by Pulsed Laser Irradiation", Nanoscale Research Letters, 2011, vol. 6, Article no. 226(inner pages 1-7) See abstract; and page 2.	1-8
Y	HOLLAND, B. J. et al., "The Kinetics and Mechanisms of the Thermal Degradation of Poly (methyl methacrylate) Studied by Thermal Analysis-Fourier Transform Infrared Spectroscopy", Polymer, 2001, vol. 42, no. 11, pages 4825-4835 See pages 4828-4829; and figure 6.	1-8
Y	LAURENT, S. et al., "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations and Biological Applications", Chemical Reviews, 2008, vol. 108, no. 6, pages 2064-2110 See sections 2.5., 3.3.6., 3.4.	2,4,8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 AUGUST 2017 (24.08.2017)

Date of mailing of the international search report

25 AUGUST 2017 (25.08.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/005466

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2009-0081758 A (LG ELECTRONICS INC.) 29 July 2009 See the entire document.	1-8

Information on patent family members

PCT/KR2017/005466

26/01/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09K 11/06(2006.01)i, C08L 33/12(2006.01)i, C08L 27/06(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, B82Y 20/00(2011.01)n

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09K 11/06; A61K 9/14; G01N 33/48; C08L 33/12; C08L 27/06; C08K 3/22; B82Y 20/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 나노 입자-고분자 형광 복합체, 펄스레이저, 유기고분자, 마그네타이트, 뷔스타이트, PMMA

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	SADAT, M. E. 등, 'Photoluminescence and photothermal effect of Fe ₃ O ₄ nanoparticles for medical imaging and therapy', Applied Physics Letters, 2014, 105권, 9호, 아티클 넘버 091903(내부 페이지 1-5) 초록; 및 페이지 1, 3-4 참조.	1-8
Y	SWIATKOWSKA-WARKOCKA, Z. 등, 'Controlling exchange bias in Fe ₃ O ₄ /FeO composite particles prepared by pulsed laser irradiation', Nanoscale Research Letters, 2011, 6권, 아티클 넘버 226(내부 페이지 1-7) 초록; 및 페이지 2 참조.	1-8
Y	HOLLAND, B. J. 등, 'The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy', Polymer, 2001, 42권, 11호, 페이지 4825-4835 페이지 4828-4829; 및 도면 6 참조.	1-8
Y	LAURENT, S. 등, 'Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications', Chemical Reviews, 2008, 108권, 6호, 페이지 2064-2110 항목 2.5., 3.3.6., 3.4. 참조.	2,4,8

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 08월 24일 (24.08.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 08월 25일 (25.08.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2009-0081758 A (엘지전자 주식회사) 2009.07.29 전체 문헌 참조.	1-8

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2009-0081758 A

2009/07/29

KR 10-1486578 B1

2015/01/26