



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0115526
(43) 공개일자 2022년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 33/543 (2006.01) C08K 3/30 (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01) C09K 11/02 (2006.01)
C09K 11/54 (2006.01) C09K 11/56 (2006.01)
G01N 33/545 (2006.01) G01N 33/58 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 33/54346 (2013.01)
C08K 3/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0016432
(22) 출원일자 2022년02월08일
심사청구일자 2022년02월08일
(30) 우선권주장
1020210019364 2021년02월10일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박종남
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김성환
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
리엔목특허법인

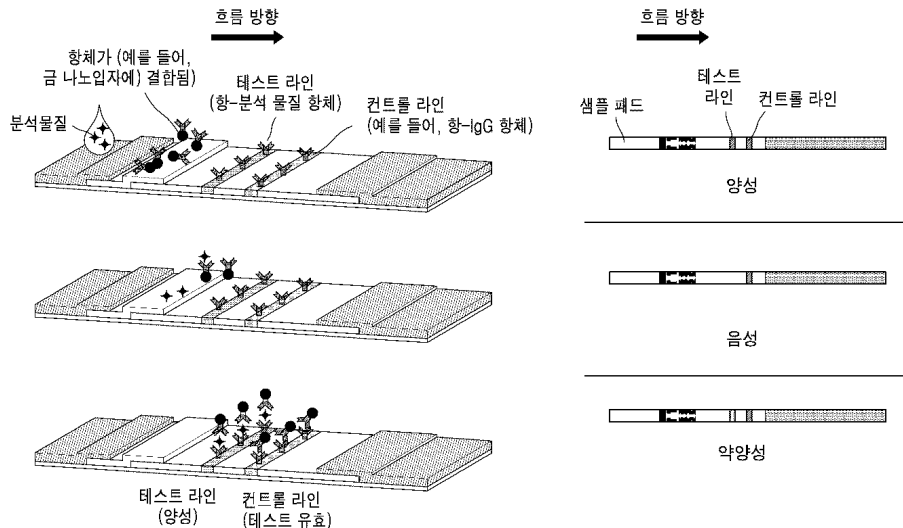
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 생적합성 양자점-폴리머 복합체 및 이를 이용한 진단 키트

(57) 요약

본 발명은 코어-셸 구조를 갖는 하나 이상의 양자점(quantum dot), 상기 양자점 표면에 배치된 표면 개질 리간드 및 하나 이상의 폴리머 리간드로 이루어진 3차원 자기 조립 구조(3D selfassembly structure)의 양자 비드(quantum bead)를 포함하고, 상기 하나 이상의 양자점이 상기 양자 비드 내에 분산되고, 상기 코어는 인듐 인화물(InP)을 포함하고, 상기 셸의 두께는 3 nm 내지 9nm인, 양자점-폴리머 복합체 및 이를 이용한 진단용 키트에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 9/02 (2013.01)
C09K 11/02 (2013.01)
C09K 11/54 (2013.01)
C09K 11/56 (2013.01)
G01N 33/54388 (2021.08)
G01N 33/545 (2013.01)
G01N 33/588 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711112384
과제번호	2019R1A2C1010435
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	발광소자 맞춤형 차세대 InxGa1-xN 양자점 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

코어-셸 구조를 갖는 하나 이상의 양자점(quantum dot), 상기 양자점 표면에 배치된 표면 개질 리간드 및 하나 이상의 폴리머 리간드로 이루어진 3차원 자기 조립 구조(3D selfassembly structure)의 양자 비드(quantum bead)를 포함하고,

상기 하나 이상의 양자점이 상기 양자 비드 내에 분산되고,

상기 코어는 인듐 인화물(InP)을 포함하고,

상기 셸의 두께는 3 nm 내지 9nm인, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 셸의 두께가 3 nm 내지 5nm인, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 셸은 징크텔로리움(ZnTe), 징크셀파이드(ZnS), 징크옥사이드(ZnO), 징크셀레나이드(ZnSe), 징크셀레늄셀파이드(ZnSeS), 인듐갈륨나이트라이드(InGaN), 인듐갈륨포스파이드(InGaP), 인듐징크포스파이드(InZnP), 카파셀레늄텔로루임(CuSeTe), 카파인듐셀레늄(CuInSe₂), 카파인듐셀파이드(CuInS₂), 실버인듐셀파이드(AgInS₂), 및 틴텔로리움(SnTe) 중 하나 이상의 무기 입자를 포함하는, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 셸은 서로 상이한 2종 이상의 무기 입자를 포함하는, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 셸은 제1셸층 및 제2셸층을 포함하고,

상기 제1셸층은 제1 무기 입자를 포함하고, 상기 제2셸층은 제2 무기 입자를 포함하는, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제1셸층은 상기 양자점의 코어 및 상기 제2셸층 사이에 개재되고, 상기 제2 무기 입자의 밴드갭은 상기 제1 무기 입자의 밴드갭보다 큰, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 양자점이 둘 이상일 경우, 둘 이상의 양자점은 서로 동일하거나 상이한, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 표면 개질 리간드는 하나 이상의 티올기를 포함한, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 표면 개질 리간드는 하나 이상의 티올기를 관능기로 포함한 직쇄, 분지쇄, 또는 방향족 화합물로부터 유래된, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 표면 개질 리간드는 하나 이상의 티올기를 포함한 C1-C20 알킬티올기인, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 폴리머 리간드는 랜덤 코폴리머(random copolymer), 블록 코폴리머(block copolymer), 그라프트 코폴리머(graft copolymer), 또는 이들의 조합 중에서 선택된, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 폴리머 리간드는 친유성(hydrophobic) 부분과, 친수성(hydrophilic) 부분을 포함하는, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 폴리머 리간드의 친유성 부분은 상기 양자 비드의 중심 방향으로 배열되고, 상기 폴리머 리간드의 친수성 부분은 상기 양자 비드의 외부 방향으로 배열되는, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 폴리머 리간드의 친수성 부분은 침(needle) 형태 또는 브러시(brush) 형태인, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 폴리머 리간드는 말단부에 아민 그룹, 아마이드 그룹, 하이드록시 그룹, 말레이미드 그룹, 티올 그룹, 및 카복실산 그룹 중 하나 이상을 포함하는, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 폴리머 리간드는 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리비닐아세탈, 폴리에스테르, 폴리케톤, 폴리에테르, 폴리비닐피리딘, 폴리카보네이트, 폴리다이엔, 폴리아크릴산, 폴리아마이드, 및 폴리이미드; 이들의 랜덤 코폴리머, 및 블록 코폴리머; 폴리무수말레인산 그룹을 포함하는 폴리머; 및 폴리무수말레인산 그룹과 알킬아민으로 이루어진 그라프트 코폴리머; 중에서 선택된 하나 이상인, 양자점-폴리머 복합체.

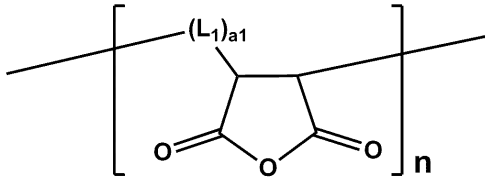
청구항 17

제16항에 있어서,

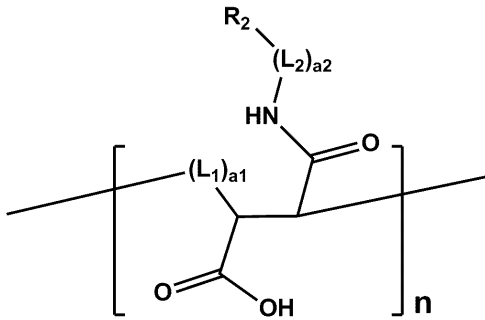
상기 폴리무수말레인산 그룹을 포함하는 폴리머는 하기 화학식 1로 표시되고, 상기 폴리무수말레인산 그룹과 알

킬아민으로 이루어진 그래프트 코폴리머는 하기 화학식 1A 또는 1B로 표시되는, 양자점-폴리머 복합체:

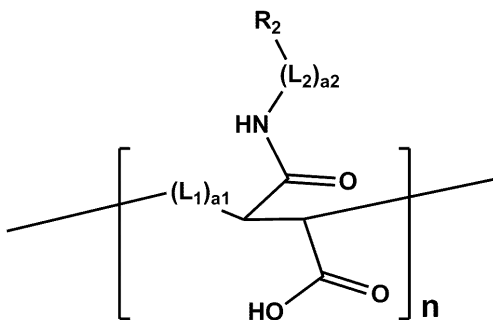
<화학식 1>



<화학식 1A>



<화학식 1B>



화학식 1, 1A 및 1B 중,

L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로, C_1 - C_{20} 알킬렌기; 및 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 시아노기, 니트로기, C_1 - C_{10} 알킬기, C_6 - C_{20} 아릴기, 및 C_1 - C_{10} 알콕시기 중 선택된 하나 이상으로 치환된 C_1 - C_{20} 알킬렌기 중에서 선택되고,

a_1 은 1 내지 5 중에서 선택된 정수이고,

a_2 는 0 내지 5 중에서 선택된 정수이고,

R_2 는 C_1 - C_{20} 알킬기; 및 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 시아노기, 니트로기, C_1 - C_{10} 알킬기, C_6 - C_{20} 아릴기, 및 C_1 - C_{10} 알콕시기 중 선택된 하나 이상으로 치환된 C_1 - C_{20} 알킬기 중에서 선택되고,

n 은 1 이상 1000 이하이다.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 양자 비드의 유체 역학적 직경(Hydrodynamic Diameter: HD)은 50 내지 1000 nm인, 양자점-폴리머 복합체.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 양자점-폴리머 복합체를 포함하는, 진단용 키트.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 진단용 키트는 LFA(Lateral Flow Assay) 시스템을 이용하는, 진단용 키트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 생적합성 양자점-폴리머 복합체 및 이를 이용한 진단 키트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광학적 특성을 보이는 반도체 나노입자는 바이오 이미징에 있어 응용 가능성이 매우 높다. 양자점(Quantum Dots; QDs)은 높은 양자 수득률로 형광을 나타내며, 크기를 조절함으로써 밴드 갭을 조절할 수 있기 때문에 발광되는 빛의 파장대를 용이하게 조절할 수 있는 장점이 있다. 이러한 광학적 특성은 상당히 밝은 이미지를 보이고 안정적이기 때문에 세포의 이미징에 있어 기존에 사용되던 염료(dye)나 단백질 형광단보다 훨씬 효과적인 물질로 기대되고 있다.

[0003] 종래에는 금 나노입자를 질병을 진단하는데 사용하였으나, 금 나노입자의 경우 색 변화가 크지 않기 때문에, 금 나노입자의 색을 통한 진단은 감도를 높이는 데 한계가 있었다.

[0004] 금 나노입자를 반도체 나노입자로 대체하기 위한 다양한 연구가 지속되고 있으며, 체외 진단 키트의 진단 감도를 향상시키기 위해서 CdSe 기반의 독성이 있는 양자점을 형광 소재로 사용하는 연구가 다수 보고되었다.

[0005] 하지만, 체외 진단 키트의 경우 사람의 손으로 직접 핸들링 해야되기 때문에 독성 문제가 해결되지 않으면 상용화가 어려웠다

[0006] 따라서, 생적합성 반도체 나노입자, 예를 들어 양자점에 대한 요구가 여전히 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 한 측면은 코어-셸 구조를 갖는 하나 이상의 양자점(quantum dot) 및 하나 이상의 폴리머 리간드로 이루어진 3차원 자기 조립 구조(3D selfassembly structure)의 양자 비드(quantum bead)를 포함하고, 상기 하나 이상의 양자점이 상기 양자 비드 내에 분산되고, 상기 코어는 인듐 인화물(InP)을 포함하고, 상기 셸은 3 nm 내지 9 nm의 두께를 갖는 양자점-폴리머 복합체를 제공하는 것이다.

[0008] 다른 한 측면은 이러한 양자점-폴리머 복합체를 이용한 진단용 키트를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 측면에서, 본 발명은, 코어-셸 구조를 갖는 하나 이상의 양자점(quantum dot), 상기 양자점 표면에 배치된 표면 개질 리간드 및 하나 이상의 폴리머 리간드로 이루어진 3차원 자기 조립 구조(3D selfassembly structure)의 양자 비드(quantum bead)를 포함하고, 상기 하나 이상의 양자점이 상기 양자 비드 내에 분산되고, 상기 코어는 인듐 인화물(InP)을 포함하고, 상기 셸의 두께는 약 3 nm 내지 약 9 nm인 양자점-폴리머 복합체를 제공한다.

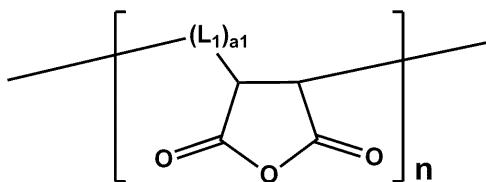
[0010] 일 실시예에 따르면, 상기 셸의 두께는 약 3 nm 내지 약 8nm, 약 3 nm 내지 약 7nm, 약 3 nm 내지 약 6nm, 약 3 nm 내지 약 5nm, 또는 약 3 nm 내지 약 4 nm일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 따르면, 상기 양자점의 셸은 징크텔로리움(ZnTe), 징크셀파이드(ZnS), 징크옥사이드(ZnO), 징크셀레나이드(ZnSe), 징크셀레늄셀파이드(ZnSeS), 인듐갈륨나이트라이드(InGaN), 인듐갈륨포스파이드(InGaP), 인듐징크포스파이드(InZnP), 카파셀레늄텔로루임(CuSeTe), 카파인듐셀레늄(CuInSe₂), 카파인듐셀파이드(CuInS₂), 실버인듐셀파이드(AgInS₂), 및 틴텔로리움(SnTe) 중 하나 이상의 무기 입자를 포함할 수 있다.

[0012] 예를 들어, 상기 양자점의 셸은 서로 상이한 2종 이상의 무기 입자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 양자점의 셸은 징크셀파이드(ZnS) 및 징크셀레나이드(ZnSe)를 포함할 수 있다.

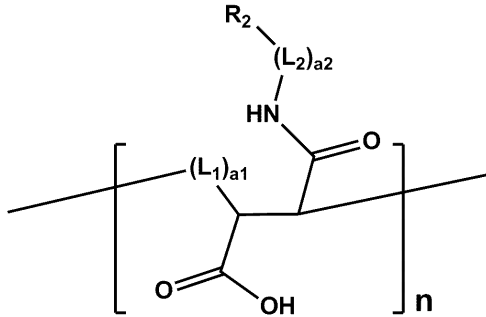
- [0013] 일 실시예에 따르면, 상기 양자점의 셸은 제1셸층 및 제2셸층을 포함하고, 상기 제1셸층은 제1 무기 입자를 포함하고, 상기 제2셸층은 제2 무기 입자를 포함할 수 있다. 상기 제1 무기 입자 및 상기 제2 무기 입자는 전술한 셸의 예시로 들은 무기 입자들 중에서 선택될 수 있다.
- [0014] 예를 들어, 상기 제1셸층은 상기 양자점의 코어 및 상기 제2셸층 사이에 개재되고, 상기 제2 무기 입자의 밴드갭은 상기 제1 무기 입자의 밴드갭보다 클 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 무기 입자 및 상기 제2 무기 입자의 밴드갭은 InP의 밴드갭보다 클 수 있다. 이러한 밴드갭 구성으로부터 전자 및 홀이 제2 무기 입자로부터 제1 무기 입자를 거쳐 InP에 집중될 수 있고, 그 결과 광효율이 향상되는 효과를 얻을 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 따르면, 상기 양자점이 둘 이상일 경우, 둘 이상의 양자점은 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 따르면, 상기 표면 개질 리간드는 하나 이상의 티올기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 개질 리간드는 하나 이상의 티올기를 관능기로 포함한 직쇄, 분지쇄, 또는 방향족 화합물로부터 유래된 리간드일 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 따르면, 상기 표면 개질 리간드는 하나 이상의 티올기를 포함한 C1-C20 알킬티올기일 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬티올기는 도데칸티올기일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리머 리간드는 랜덤 코폴리머(random copolymer), 블록 코폴리머(block copolymer), 그래프트 코폴리머(graft copolymer), 또는 이들의 조합 중에서 선택될 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리머 리간드는 친유성(hydrophobic) 부분과, 친수성(hydrophilic) 부분을 포함할 수 있다.
- [0020] 예를 들어, 상기 폴리머 리간드의 친유성 부분은 상기 양자 비드의 중심 방향으로 배열되고, 상기 폴리머 리간드의 친수성 부분은 상기 양자 비드의 외부 방향으로 배열될 수 있다.
- [0021] 예를 들어, 상기 폴리머 리간드의 친수성 부분은 상기 양자 비드의 외부로 노출될 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 따르면, 상기 친수성 부분은 침(needle) 형태 또는 브러시(brush) 형태일 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리머 리간드는 말단부에 아민 그룹, 아미드 그룹, 하이드록시 그룹, 말레이미드 그룹, 티올 그룹, 및 카르복실산 그룹 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0024] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리머 리간드는 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리비닐아세탈, 폴리에스테르, 폴리케톤, 폴리에테르, 폴리비닐피리딘, 폴리카보네이트, 폴리다이엔, 폴리아크릴산, 폴리아마이드, 및 폴리이미드; 이들의 랜덤 코폴리머, 및 블록 코폴리머; 폴리무수말레인산 그룹을 포함하는 폴리머; 및 폴리무수말레인산 그룹과 알킬아민으로 이루어진 그래프트 코폴리머; 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0025] 예를 들어, 상기 폴리무수말레인산 그룹을 포함하는 폴리머는 하기 화학식 1로 표시되고, 상기 폴리무수말레인산 그룹과 알킬아민으로 이루어진 그래프트 코폴리머는 하기 화학식 1A 또는 1B로 표시될 수 있다:

[0026] <화학식 1>



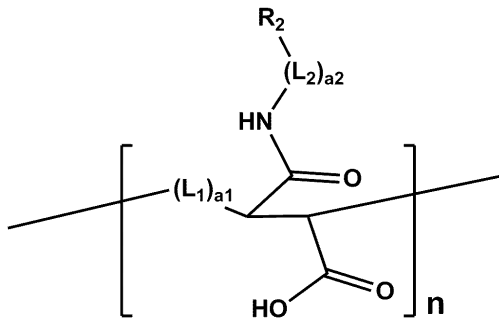
[0027]

[0028] <화학식 1A>



[0029]

[0030] <화학식 1B>



[0031]

[0032] 화학식 1, 1A 및 1B 중,

[0033] L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로, C_1-C_{20} 알킬기 또는 C_1-C_{20} 알킬렌기; 및 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 시아노기, 니트로기, C_1-C_{10} 알킬기, C_6-C_{20} 아릴기, 및 C_1-C_{10} 알콕시기 중 선택된 하나 이상으로 치환된 C_1-C_{20} 알킬렌기 중에서 선택되고,

[0034] a_1 은 1 내지 5 중에서 선택된 정수이고,

[0035] a_2 는 0 내지 5 중에서 선택된 정수이고,

[0036] R_2 는 C_1-C_{20} 알킬기; 및 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 시아노기, 니트로기, C_1-C_{10} 알킬기, C_6-C_{20} 아릴기, 및 C_1-C_{10} 알콕시기 중 선택된 하나 이상으로 치환된 C_1-C_{20} 알킬기 중에서 선택되고,

[0037] n 은 1 이상 1000 이하이다.

[0038] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리머 리간드가 둘 이상일 경우, 둘 이상의 폴리머 리간드는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0039] 일 실시예에 따르면, 상기 양자 비드의 유체 역학적 직경(Hydrodynamic Diameter: HD)은 50 내지 1000 nm일 수 있다.

[0040] 일 실시예에 따르면, 상기 양자 비드 표면에 하나 이상의 항체를 포함할 수 있다.

[0041] 일 실시예에 따르면, 상기 항체는 상기 폴리머 리간드 표면에 결합될 수 있다.

[0042] 예를 들어, 상기 결합은 아마이드 결합일 수 있다.

[0043] 다른 일 측면에서, 본 발명은 양자점-폴리머 복합체를 포함하는 진단용 키트를 제공한다.

[0044] 예를 들어, 상기 진단용 키트는 LFA(Lateral Flow Assay) 시스템을 이용할 수 있다.

[0045] 예를 들어, 상기 LFA 시스템에서 상기 양자점-폴리머 복합체는 표지 물질로 작용할 수 있다.

발명의 효과

[0046] 본 발명의 일 측면에 따른 양자점-폴리머 복합체는 생적합성을 가질 뿐만 아니라, 뛰어난 광 안정성, 고발광 및

양자 효율을 가지며, 일 단부의 친수성 폴리머는 항체와 결합이 가능하며, 항원-항체 결합력이 우수하여 형광 물질의 빛을 활용한 질병 진단용 키트로의 활용이 가능하다.

[0047] 또한, 검출하고자 하는 질병에 따라 상기 양자점-폴리머 복합체에 결합되는 항체의 종류를 달리하여, 다양한 질병의 조기 진단이 가능하며, 체외에서 진단이 가능한 바, 종래의 분석 방법에 비해서 진단 방법이 쉽고 빠르다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 LFA 시스템을 설명하기 위한 모식도이다.

도 2a는 브러시 형태의 폴리머 리간드를 포함하는 양자점-폴리머 복합체의 모식도이고, 도 2b는 칩 형태의 폴리머 리간드를 포함하는 양자점-폴리머 복합체의 모식도이고, 도 2c는 브러시 형태의 폴리머 리간드를 포함하는 양자점-폴리머 복합체의 높은 감도를 보여주는 모식도이다.

도 3a는 폴리머 리간드의 일 실시예인 블록 코폴리머와 랜덤 코폴리머의 구조를 나타낸 모식도이고, 도 3b는 폴리머 리간드의 다른 실시예인 그래프트 코폴리머의 구조를 나타낸 모식도이다.

도 4a는 합성예 1에서 합성한 양자점의 TEM 이미지이고, 도 4b는 합성예 2에서 합성한 양자점의 TEM 이미지이다.

도 5a는 실시예 1에서 제조한 양자-비드의 TEM 이미지(좌측: 200 nm 스케일; 우측: 500nm 스케일)이고, 도 5b는 비교예 1에서 제조한 양자-비드의 TEM 이미지(좌측: 200 nm 스케일; 우측: 100nm 스케일)이다.

도 6a는 합성예 1 및 2의 양자점, 실시예 1 및 2의 양자-비드의 상전환성을 보여주는 이미지이고, 도 6b는 합성예 2의 양자점의 발광 효율에 대하여 정규화한 실시예 1 및 2의 양자-비드의 발광 효율을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 여러 실시예들에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예들에 한정되지 않는다.

[0050] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.

[0051] 또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.

[0052] 또한, 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 이하에서 사용되는 "/"는 상황에 따라 "및"으로 해석될 수도 있고 "또는"으로 해석될 수도 있다..

[0053] 일 측면에 따르면 코어-셸 구조를 갖는 하나 이상의 양자점(quantum dot), 상기 양자점 표면에 배치된 표면 개질 리간드 및 하나 이상의 폴리머 리간드로 이루어진 3차원 자기 조립 구조(3D selfassembly structure)의 양자비드(quantum bead)를 포함하고, 상기 하나 이상의 양자점이 상기 양자 비드 내에 분산되고, 상기 코어는 인듐 인화물(InP)을 포함하고, 상기 셸의 두께는 약 3 nm 내지 약 9 nm인 양자점-폴리머 복합체가 제공된다.

[0054] 전술한 바와 같이, 종래 체외 진단 키트용 물질로 주로 사용하였던 금 나노입자의 경우, 진단 감도가 떨어져서 질병의 초기 진단이 어려운 문제점이 있었다. 이에, 다양한 유형의 양자점 복합체를 진단 키트용 물질로 사용하려는 시도가 이루어졌으나, 수분에 민감한 양자점의 고유의 속성 및 무기 입자의 독성으로 인한 인체 적용의 한계점이 존재하였다.

[0055] 본 발명에 따른 양자점-폴리머 복합체는 생체 적합성을 갖는 인듐 인화물(InP)을 코어로 포함하고, 카드뮴(Cd), Pb(납) 등과 같이 독성을 갖는 것으로 알려진 원소를 포함하지 않는 생체적합성 양자점을 사용함으로써, 인체의 질병을 진단하기 위한 진단 키트로의 적용이 가능할 뿐만 아니라, 특유의 구조를 가짐으로써, 뛰어난 광안정성

및 양자 효율을 발휘할 수 있으며, 이를 통해 발광 세기 및 항원-항체 결합력이 극대화되는 효과를 발휘할 수 있다.

- [0056] 전술한 바와 같이, 상기 양자점-폴리머 복합체는 상기 양자점과 폴리머 리간드의 3차원 자기 조립 구조이다. 구체적으로, 상기 양자 비드는 별도의 자성 비드, 라텍스 비드, 무기 또는 유기 지지체에 양자점이 결합된 형태가 아닌, 양자점이 폴리머 리간드 구조체 내에 일정한 거리를 두며 균일하게 분산되어 있는 구조를 가짐으로써, 종래에 개발된 물질에 비해 동일 부피에 포함될 수 있는 양자점의 개수가 많으며, 이를 통해서 발광 세기를 극대화 할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0057] 도 2a 내지 2b는 본 발명의 양자점-폴리머 복합체의 모식도이다. 이하에서, 도 2a 내지 2b를 통해 본 발명의 양자점-폴리머 복합체의 구조를 구체적으로 설명한다.
- [0058] 도 2a 내지 2b를 참조하면, 상기 양자점-폴리머 복합체(10, 20)는 하나 이상의 양자점 및 하나 이상의 폴리머 리간드로 이루어진 3차원 자기 조립 구조(3D self-assembly structure)의 양자 비드를 포함한다.
- [0059] 구체적으로, 상기 양자 비드는 양자점과 폴리머 리간드의 친유성 부분에 의해 형성된 양자 비드의 코어부(11, 21)와 후술되는 폴리머 리간드의 친수성 부분(12, 22)을 포함한다. 이때, 이해의 편의를 위해 양자 비드 내에 포함되는 하나 이상의 양자점 및 양자점 표면에 배치된 표면 개질 리간드의 표시는 생략하였다.
- [0060] 예를 들어, 상기 양자 비드는 양자점과 폴리머 리간드의 친유성 부분에 의해 형성된 양자 비드의 코어부(11, 21)와 폴리머 리간드의 친수성 부분(12, 22)을 포함하는 셀부를 포함하는 코어-셀 구조일 수 있다.
- [0061] 예를 들어, 상기 양자점은 코어로서 인듐 인화물(InP)의 나노입자를 사용하고, 셀은 징크텔로리움(ZnTe), 징크 셀파이드(ZnS), 징크옥사이드(ZnO), 징크셀레나이드(ZnSe), 징크셀레늄셀파이드(ZnSeS), 인듐갈륨나이트라이드(InGa₃N), 인듐갈륨포스파이드(InGaP), 인듐징크포스파이드(InZnP), 카파셀레늄텔로루임(CuSeTe), 카파인듐셀레늄(CuInSe₂), 카파인듐셀파이드(CuInS₂), 실버인듐셀파이드(AgInS₂), 및 틴텔로리움(SnTe) 중 하나 이상의 무기 입자를 포함할 수 있다. 상기 양자점은 카드뮴(Cd), 납(Pb)와 같이 독성을 갖는 것으로 알려진 원소를 포함하지 않음으로써, 생체 적합성을 가지므로 인체 질병 진단 키트의 재료로서 사용가능하다.
- [0062] 인듐 인화물(InP)은 본질적으로 수분, 산소 등의 외부환경에 쉽게 열화되는 문제점이 있을 뿐만 아니라, 이러한 InP의 불안정성을 보완하기 위한 표면처리 과정에서 광특성이 저하되는 한계점이 존재하였다. 따라서, 인듐 인화물계 양자점의 활용에 여러가지 제약이 따른다.
- [0063] InP의 불안정성을 보완하기 위한 노력으로 InP 코어 입자 표면에 셀을 적용한 코어-셀 양자점이 알려져 있다. 이러한 InP 양자점은 셀에 의한 InP의 저하가 억제되나, 셀의 두께가 증가하는 경우 격자 결함의 생성, 층간 결정 구조의 부정합에 따른 결함의 발생량 증가, 또는 코어 입자로부터 전환되어 방출된 광이 광 방출 경로에 존재하는 셀의 결정에 의한 광 산란 또는 광 차단 효과로 인해 광 효율 감소를 유발할 수 있으므로, 양자점의 제조에서 셀의 두께를 적절히 조절하는 것은 매우 중요한 작업이며, 일반적으로 셀의 두께가 증가하는 경우 광 효율이 감소한다고 알려져 있다.
- [0064] 이와 관련하여 통상적으로 입수가능한 InP 코어-셀 양자점의 셀 두께는 약 2 nm ± 0.5 nm이고, 이 정도의 셀 두께를 갖는 InP 양자점은 다른 양자점과 대등한 정도의 광 효율을 갖는 것으로 알려져 있다.
- [0065] 이러한 통상적인 InP 양자점은 본 발명에 따른 양자 비드를 형성하는 과정에서 본질적 불안정성에 기인한 결함이 발생될 뿐만 아니라, 폴리머 리간드와의 상호작용이 충분하지 못하여 양자점이 비드 내로 충분히 분산되지 못하여, 양자-비드의 광효율이 저하되는 문제점이 존재했다.
- [0066] 이에, 본 발명의 발명자는 이러한 문제점을 해결하기 위한 다양한 방법을 모색하는 과정에서, InP 양자점 셀의 두께를 3 nm 내지 9 nm로 구성하며, 양자점의 표면을 표면 개질 리간드, 예를 들어 하나 이상의 티올기를 포함하는 티올계 화합물 유래 리간드로 개질하는 경우, 인듐 인화물계 양자점이 양자 비드 내에 충분히 포함되고 분산되어, 진단 키트에 적용하기에 충분한 발광 효율을 갖는 것을 발견하여 본 발명의 양자점-폴리머 복합체를 발명하기에 이르렀다.
- [0067] 일 실시예에 따르면, 상기 양자 비드는 하나 이상의 양자점을 포함하는데, 이때 상기 양자점이 둘 이상일 경우, 둘 이상의 양자점은 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 폴리머 리간드는 양자점과 상호작용하여 양자 비드의 중심부를 형성하는 친유성 부분(도면에 구체적으로 도시되지는 않음)과 수계 분산성에 도움을 주며, 진단 키트에 적용하기 위하여 사용되는 항체(13, 23)와의

결합에 사용되는 친수성 부분(12, 22)을 포함할 수 있다.

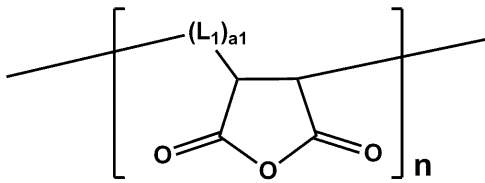
- [0069] 이때, 상기 폴리머 리간드는 랜덤 코폴리머(random copolymer), 블록 코폴리머(block copolymer), 그래프트 코폴리머(graft copolymer), 또는 이들의 조합일 수 있다. 여기서, 랜덤 코폴리머란 서로 다른 두 종류 이상의 단위체가 랜덤하게 나열되어 있는 형태의 코폴리머를 의미한다. 또한, 블록 코폴리머란 서로 다른 두 종류 이상의 고분자 사슬이 화학 결합을 통해 연결되어 있는 형태의 코폴리머를 의미한다.
- [0070] 도 3a는 폴리머 리간드의 일 실시예인 블록 코폴리머와 랜덤 코폴리머의 구조를 나타낸 모식도이고, 도 3b는 폴리머 리간드의 다른 실시예인 그래프트 코폴리머의 구조를 나타낸 모식도이다.
- [0071] 도 3a를 먼저 참조하면, 상기 블록 코폴리머는 친수성 단위체끼리 결합된 고분자 사슬과 친유성 단위체끼리 결합된 고분자 사슬이 연결된 형태이고, 상기 랜덤 코폴리머는 친수성 단위체와 친유성 단위체가 랜덤하게 배치되어 중합된 형태이다.
- [0072] 또한, 도 3b를 참조하면, 상기 그래프트 코폴리머는 기존에 형성되어 있는 폴리머에 다른 단위 모노머가 중합된 형태이다.
- [0073] 한편, 다시 도 2a 내지 2b를 참조하면, 상기 양자 비드는 양자점과 폴리머 리간드의 친유성 부분과의 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)에 의해서 형성될 수 있으며, 양자점과 폴리머 리간드의 친유성 부분에 의해 형성된 양자 비드의 코어부(11, 21) 표면으로 뻗어있는 폴리머 리간드의 친수성(hydrophilic) 부분(12, 22)에 의해서 수계 분산 및 항체와의 결합력이 확보된다.
- [0074] 일 구현예에 따르면, 상기 폴리머 리간드의 친유성 부분(구체적으로 도시되지 않음)은 상기 양자 비드의 중심 방향으로 배열되고, 상기 폴리머 리간드의 친수성 부분(12, 22)은 상기 양자 비드의 외부 방향으로 배열될 수 있다.
- [0075] 일 구현예에 따르면, 상기 폴리머 리간드의 친수성 부분(12, 22)은 침(needle) 형태(22) 또는 브러시(brush) 형태(12)일 수 있다.
- [0076] 여기서, "침 형태"는, 도 2b에 도시된 바와 같이 폴리머 리간드의 친수성 부분(22)이 대체적으로 짧고 단일 기능기(functional group)을 가진 형태를 의미하며, "브러시 형태"는, 도 2a에 도시된 바와 같이 폴리머 리간드의 친수성 부분(12)이 대체적으로 길고, 수 개 이상의 기능기를 가진 형태를 의미한다.
- [0077] 예를 들어, 상기 폴리머 리간드의 친수성 부분은 특별히 한정되지는 않으나, 브러시 형태일 수 있다. 상기와 같이 폴리머 리간드의 친수성 부분이 브러시 형태일 경우, 침 형태일 때와 비교하여, 후술되는 바와 같이 항체가 결합할 때, 폴리머 리간드의 친수성 부분과 항체가 결합할 수 있는 표면적이 넓어지기 때문에 더 많은 양의 항체와 결합할 수 있다.
- [0078] 예를 들어, 상기 폴리머 리간드는 특별히 한정되지는 않으나, 블록 코폴리머일 경우 브러시 형태일 수 있고, 랜덤 코폴리머와 그래프트 코폴리머일 경우, 침 형태일 수 있다.
- [0079] 구체적으로, 도 2a 내지 2b를 참조하면, 항체(13, 23)의 함량을 늘릴 때의(좌측에서 우측으로 갈수록 항체 함량 증가함), 각각의 양자점-폴리머 복합체(10, 20) 중의 항체(13, 23)의 결합 형태를 확인할 수 있다. 브러시 형태의 폴리머 리간드의 친수성 부분(12)을 포함하는 도 2a의 양자점-폴리머 복합체(10)의 경우, 항체(13)의 함량을 늘리더라도, 전술한 바와 같이 폴리머 리간드의 친수성 부분(12)과 항체(13)가 결합할 수 있는 표면적이 넓기 때문에, 항체(13)들이 폴리머 리간드의 친수성 부분(12)의 표면에 잘 결합한다.
- [0080] 반면에, 침 형태의 폴리머 리간드의 친수성 부분(22)을 포함하는 도 2b의 양자점-폴리머 복합체(20)의 경우, 항체(23)의 함량을 늘릴 경우, 폴리머 리간드의 친수성 부분(22)과 항체(23)가 결합할 수 있는 표면적이 충분하지 않기 때문에, 항체(23)들이 폴리머 리간드의 친수성 부분(22)의 표면이 아닌, 항체(23)들끼리 응집하기 때문에, 항체 결합 효율이 브러시 형태의 폴리머 리간드의 친수성 부분에 비해 다소 떨어질 수 있다.
- [0081] 또한, 도 2c를 참조하면, LFA 시스템에 본 발명의 양자점-폴리머 리간드 복합체를 적용할 경우, 폴리머 리간드의 친수성 부분이 브러시 형태인 경우(상단)가 폴리머 리간드의 친수성 부분이 침 형태인 경우(하단)에 비해, 항원(31)이 항체(13, 23)에 보다 많이 결합함을 확인할 수 있다.
- [0082] 예를 들어, 상기 폴리머 리간드는 말단부에 아민 그룹, 아미드 그룹, 하이드록시 그룹, 말레이미드 그룹, 티올 그룹, 및 카르복실산 그룹 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0083] 예를 들어, 상기 폴리머 리간드는 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리비닐아세탈, 폴리에스테르, 폴리케톤, 폴리에테르, 폴리비닐피리딘, 폴리카보네이트, 폴리다이엔, 폴리아크릴산, 폴리아마이드, 및 폴리이미드; 이들의 랜덤 코폴리머, 및 블록 코폴리머; 폴리무수말레인산 그룹을 포함하는 폴리머; 및 폴리무수말레인산 그룹과 알킬아민으로 이루어진 그래프트 코폴리머 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0084] 예를 들어, 상기 폴리무수말레인산 그룹을 포함하는 폴리머는 및 블록 코폴리머; 폴리무수말레인산 그룹을 포함하는 폴리머; 및 폴리무수말레인산 그룹과 알킬아민으로 이루어진 그래프트 코폴리머 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

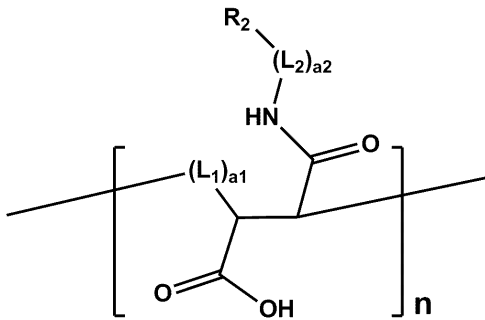
[0085] 예를 들어, 상기 폴리무수말레인산 그룹을 포함하는 폴리머는 하기 화학식 1로 표시되고, 상기 폴리무수말레인산 그룹과 알킬아민으로 이루어진 그래프트 코폴리머는 하기 화학식 1A 또는 1B로 표시될 수 있다:

[0086] <화학식 1>



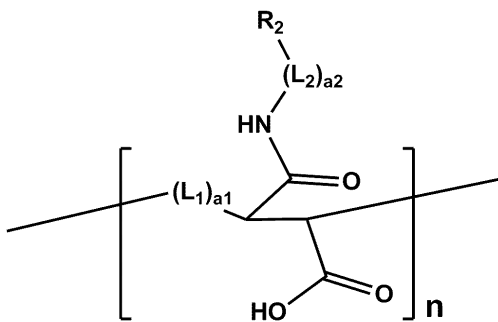
[0087]

[0088] <화학식 1A>



[0089]

[0090] <화학식 1B>



[0091]

[0092] 화학식 1, 1A 및 1B 중,

[0093] L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로, C_1 - C_{20} 알킬렌기; 및 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 시아노기, 니트로기, C_1 - C_{10} 알킬기, C_6 - C_{20} 아릴기, 및 C_1 - C_{10} 알콕시기 중 선택된 하나 이상으로 치환된 C_1 - C_{20} 알킬렌기 중에서 선택되고,

[0094] a_1 은 1 내지 5 중에서 선택된 정수이고,

[0095] a_2 는 0 내지 5 중에서 선택된 정수이고,

[0096] R_2 는 C_1 - C_{20} 알킬기; 및 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 시아노기, 니트로기, C_1 - C_{10} 알킬기, C_6 - C_{20} 아릴기, 및 C_1 - C_{10} 알콕시기 중 선택된 하나 이상으로 치환된 C_1 - C_{20} 알킬기 중에서 선택되고,

[0097] n 은 1 이상 1000 이하이다.

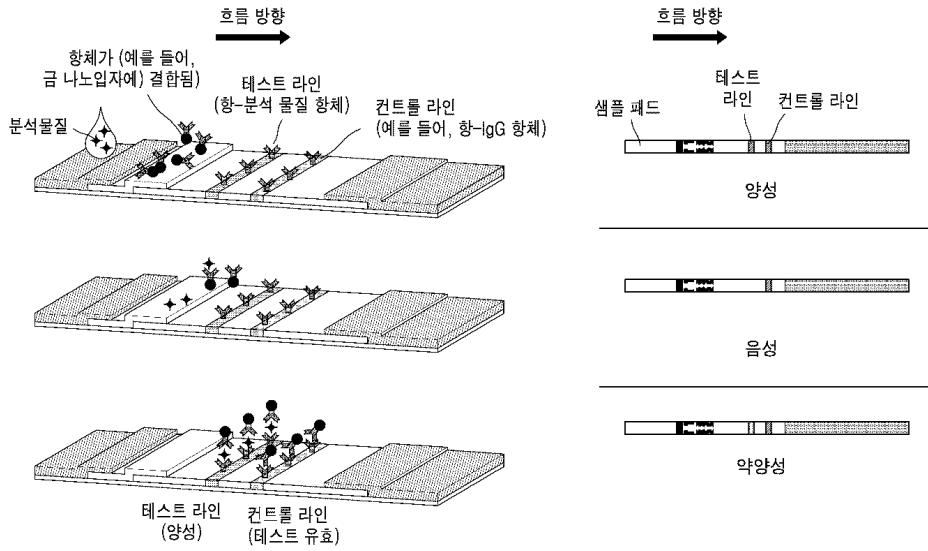
- [0098] 예를 들어, 상기 화학식 1A 및 1B 중,
- [0099] L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, 부틸렌기, 이소부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌, 및 데실렌; 및
- [0100] 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 페닐기, 메톡시기, 및 에톡시기 중에서 선택된 하나 이상으로 치환된, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, 부틸렌기, 이소부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌, 및 데실렌 중에서 선택될 수 있다.
- [0101] 예를 들어, 상기 화학식 1A 및 1B 중,
- [0102] R_2 는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 및 데실기 중에서 선택될 수 있다.
- [0103] 예를 들어, 상기 폴리머 리간드는 알킬렌무수말레인산 모노머와 알킬아민 모노머의 랜덤 코폴리머일 수 있다.
- [0104] 예를 들어, 상기 폴리머 리간드는 폴리알킬렌무수말레인산 폴리머와 알킬아민 모노머의 그래프트 코폴리머일 수 있다.
- [0105] 예를 들어, 상기 폴리머 리간드는 폴리이소부티렌무수말레인산 (poly(isobutylene-alt-maleic anhydride))-헥사데실아민 그래프트 코폴리머일 수 있다.
- [0106] 이때, 상기 폴리머 리간드가 둘 이상일 경우, 둘 이상의 폴리머 리간드(12, 22)는 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0107] 일 구현예에 따르면, 상기 양자 비드의 유체 역학적 직경(Hydrodynamic Diameter: HD)은 50 내지 1000 nm일 수 있다.
- [0108] 이때, 상기 범위를 벗어나, 상기 양자 비드의 유체 역학적 직경이 50 nm 미만일 경우에는, 내부에 포함된 양자점의 개수가 적어 발광 세기가 약한 문제점이 있으며, 반면에 상기 양자 비드의 유체 역학적 직경이 1000 nm를 초과할 경우에는, 입자의 분산성이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0109] 예를 들어, 상기 양자 비드의 코어부(11, 21)를 이루는 양자점의 개수는 양자 비드의 크기에 따라 적절히 조절될 수 있고, 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 50,000 이하일 수 있고, 예를 들어 50 내지 50,000일 수 있다. 예를 들어, 상기 양자점의 개수는 40,000 이하일 수 있고, 예를 들어 30,000 이하일 수 있고, 예를 들어, 20,000 이하일 수 있고, 예를 들어, 10,000 이하일 수 있고, 예를 들어, 5,000 이하일 수 있고, 예를 들어, 4,000 이하일 수 있고, 예를 들어, 3,000 이하일 수 있고, 예를 들어, 1500 이하일 수 있으며, 예를 들어 50 내지 1500일 수 있고, 예를 들어 50 내지 1450일 수 있고, 예를 들어 60 내지 1450일 수 있고, 예를 들어 60 내지 1400일 수 있고, 예를 들어 70 내지 1400일 수 있고, 예를 들어 70 내지 1350일 수 있고, 예를 들어 80 내지 1350일 수 있다.
- [0110] 이때, 상기 범위를 벗어나, 상기 양자 비드의 코어부(11, 21)를 이루는 양자점의 개수가 1500을 초과할 경우에는, 인근에 위치한 양자점끼리의 형광 소광 (emission quenching) 현상이 발생할 수 있으며, 반면에 상기 양자점의 개수가 50 미만일 경우에는, 발광 세기가 약한 문제점이 있다.
- [0111] 상기 양자 비드의 발광 파장은 450~700nm인 것이 바람직하지만, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0112] 일 구현예에 따르면 상기 항체(13, 23)는 상기 폴리머 리간드 표면에 결합될 수 있다.
- [0113] 양자 비드의 표면에 존재하는 폴리머 리간드의 친수성 부분(12, 22)의 기능기에 항체가 결합하는 바, 양자 비드와 항체의 상대적인 비율을 조절하여, 항체들의 결합 정도를 늘릴 수 있다.
- [0114] 예를 들어, 상기 결합은 아마이드 결합일 수 있다.
- [0115] 본 발명에 있어서, 상기 항체는 폴리머 리간드와 직접적으로 또는 링커를 이용하여 간접적으로 결합할 수 있는 한 특별히 제한되지 않고, 모든 종류의 항체를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 항체는 항체의 반응성 아미노기와 폴리머 리간드의 카르복실산기를 반응시켜서 아마이드 결합을 형성함으로써 상기 폴리머 리간드와 직접적으로 결합될 수 있는데, 항체의 구조에 따라 이러한 결합이 원활히 수행하지 못하게 될 수도 있다는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 펩타이드, 글루타르알데히드, 숙신산 무수화물 등의 링커를 사용하여 간접적으로 항체와 폴리머 리간드를 결합시킬 수 있으며, 이때 사용되는 링커는 항체와 폴리머 리간드 간의 결합을 매개할 수 있는 한 특별히 제한되지 않는다.

- [0116] 본 발명의 다른 측면에 따라, 상술한 양자점-폴리머 복합체를 포함한 진단용 키트가 제공된다. 이때, 상기 진단용 키트의 용도는 상술한 복합체에 포함되는 항체의 종류에 따라 제한 없이 달라질 수 있다.
- [0117] 일 구현예에 따르면, 상기 진단용 키트는 체외에서 항원을 검출하는 것일 수 있다. 즉, 체외에서 소변, 혈액 등을 통해 간편하게 항원을 검출함으로써 진단의 속도를 높이고 더욱 용이한 진단을 가능하게 하며, 동시에 다수의 분석 시료에 대한 진단도 가능하다.
- [0118] 예를 들어, 상기 진단용 키트는 항원-항체 시스템 변경에 따라서, 모든 체외 진단 키트에 적용될 수 있다.
- [0119] 예를 들어, 상기 진단용 키트는 항원-항체 시스템 적용이 가능한 항원이라면 특별히 한정되는 것은 아니지만, HCG 호르몬을 검출하여 임신 가능성을 진단하는 것일 수 있고, 예를 들어, 상기 진단용 키트는 다양한 질병(암, 심장병, COVID-19, 말라리아 등)의 조기 진단이 가능한 체외진단키트용 소재로써의 다양한 응용이 가능하다.
- [0120] 일 구현예에 따르면, 상기 진단용 키트는 LFA(Lateral Flow Assay) 시스템을 이용하는 것일 수 있다.
- [0121] 이때, 상기 LFA 시스템에서 상기 양자점-폴리머 복합체는 표지 물질로 작용할 수 있다.
- [0122] 일 구현예에 따르면, 상기 진단용 키트는 효소결합면역흡착검사(Enzyme-Linked Immunosorbent Assay)를 이용할 수 있다.
- [0123] 이하의 합성에 및 평가예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 합성예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [0124] **합성예 1(일반 셸 두께를 갖는 thin-shell InP QD의 합성)**
- [0125] InP 0.8 mmol, 1.6 ml의 트리옥틸포스핀(Trioctylphosphine), 3.6 mmol의 아연(Zinc oleate가 트리옥틸아민(TOA)에 용해된 용액 5.97 ml), 0.5 mmol의 셀레늄(셀레늄이 트리옥틸포스핀에 용해된 용액 0.25 ml)을 3-neck flask에 넣고 진공 펌프를 통해 탈기(Degassing)을 진행하였다.
- [0126] 이후, 아르곤으로 퍼징한 후 아르곤 가스 분위기에서 180℃로 승온 하였으며, 부피 비 1:1의 불화수소산-트리옥틸아민(Hydrofluoric acid-Trioctylamine) 혼합 용액 0.15 ml를 주입하여 30분간 반응을 진행하였다.
- [0127] 이후 340℃로 승온하여 1.4 mmol의 아연 (Zinc oleate가 트리옥틸아민에 용해된 용액 2.33 ml)를 한 번, 0.5 mmol의 셀레늄 (셀레늄이 트리옥틸포스핀에 용해된 용액 0.25 ml)을 한 번 주입하여 ZnSe 셸을 형성하고, ZnS 셸 형성을 위해 320℃로 온도를 낮춰 1.2 mmol의 아연(Zinc oleate가 트리옥틸아민에 용해된 용액 2.0 ml)와 0.25 mmol의 황(황이 트리옥틸포스핀에 용해된 용액 0.125 ml)를 번갈아 가며 각각 한 번, 두 번 주입한 후 합성을 종료하였다.
- [0128] 상기 양자점의 TEM 이미지를 도 4a에 나타내었고, 상기 양자점의 크기에서 InP 나노입자의 직경(3nm)을 고려하여 셸 두께를 계산하였으며, 셸의 두께는 약 2.2 nm 임을 확인했다.
- [0129] **합성예 2(두꺼운 셸을 갖는 thick-shell InP QDs의 합성)**
- [0130] InP 0.8 mmol 및 1.6 ml의 트리옥틸포스핀(Trioctylphosphine)과 3.6 mmol의 아연(Zinc oleate가 트리옥틸아민에 용해된 용액 5.97 ml), 0.5 mmol의 셀레늄(셀레늄이 트리옥틸포스핀에 용해된 용액 0.25 ml)을 3-neck flask에 넣고 진공 펌프를 통해 탈기(Degassing)을 진행하였다.
- [0131] 이후, 아르곤으로 퍼징한 후 아르곤 가스 분위기에서 180℃로 승온 하였으며, 부피 비 1:1의 불화수소산-트리옥틸아민 (Hydrofluoric acid-Trioctylamine) 혼합 용액 0.15 ml를 주입하여 30분간 반응을 진행하였다.
- [0132] 이후 340℃로 승온하여 1.4 mmol의 아연(Zinc oleate가 트리옥틸아민에 용해된 용액 2.33 ml)을 1회, 0.5 mmol의 셀레늄(셀레늄이 트리옥틸포스핀에 용해된 용액 0.25 ml)을 2회 주입하여 두꺼운 ZnSe 셸을 형성하고, ZnS 셸 형성을 위해 320℃로 온도를 낮춰 1.2 mmol의 아연(Zinc oleate가 트리옥틸아민에 용해된 용액 2.0 ml)과 0.25 mmol의 황(황이 트리옥틸포스핀에 용해된 용액 0.125 ml)을 번갈아 가며 각각 두 번과 여덟 번 주입하였다.
- [0133] 이후 0.5 mmol의 황(황이 트리옥틸포스핀에 용해된 용액 0.25 ml)을 한 번 더 주입하고 260℃에서 반응을 1시간 유지하였으며, 온도를 180℃로 낮춰 1-도데칸티올(1-Dodecanethiol) 0.15 ml를 주입하여 양자점 표면에 리간드를 추가하고 합성을 종료하였다.

- [0134] 상기 양자점의 TEM 이미지를 도 4b에 나타내었고, 상기 양자점의 크기에서 InP 나노입자의 직경(3nm)을 고려하여 셀 두께를 계산하였으며, 셀의 두께는 약 3.75 nm 임을 확인했다.
- [0135] **(양자-비드의 제조)**
- [0136] **실시예 1**
- [0137] 합성예 2에서 합성된 양자점 (0.6 mg)과 폴리스티렌-폴리아크릴산 블록 코폴리머 (4 mg) (폴리머 리간드)를 테트라하이드로퓨렌(tetrahydrofuran) (1 ml)에 분산시킨 뒤 교반한 상태에서 물 (1 ml)을 첨가해준 뒤 이를 정제하여, 양자 비드를 제조하였다.
- [0138] **비교예 1**
- [0139] 합성예 1에서 합성된 양자점 (0.6 mg)과 폴리스티렌-폴리아크릴산 블록 코폴리머 (4 mg) (폴리머 리간드)를 테트라하이드로퓨렌(tetrahydrofuran) (1 ml)에 분산시킨 뒤 교반한 상태에서 물 (1 ml)을 첨가해준 뒤 이를 정제하여, 양자 비드를 제조하였다
- [0140] **평가예 1(양자-비드 내 양자점 분산성 확인)**
- [0141] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 양자-비드의 TEM 이미지를 얻어서 각각 도 5a 및 5b에 나타내었다.
- [0142] 도 5a 및 5b에서 확인한 바와 같이, 실시예 1의 양자-비드는 비교예 1의 양자-비드에 비해 더 많은 양의 양자점이 균일하게 분산되어 있음을 확인하였다. 이는 실시예 1에서 사용한 셀이 두꺼운 양자점이 양자-비드 형성 과정에서 폴리머와의 상호작용이 우수할 뿐만 아니라 용매에 대한 양자점의 안정성이 비교예 1에서 사용한 셀이 얇은 양자점에 비해 우수하다는 점을 증명한다.
- [0143] **평가예 2(양자-비드의 상변화 안정성 확인)**
- [0144] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 양자-비드의 상변화 안정성을 확인하기 위하여, 합성예 1 및 2에서 얻은 양자점 및 실시예 1 및 비교예 1에서 얻은 양자-비드 각각을 헥산/물의 혼합물이 포함된 시험관 내에 각각 첨가하였다.
- [0145] 이어서, 시험관에 UV 광을 조사하여 양자점으로부터의 방출광을 각각 측정하여 합성예 2의 양자점의 광 효율대비 실시예 1 및 2의 양자-비드의 광효율을 계산하여 그래프로 나타내었고, 시험관을 육안으로 관찰하였다.
- [0146] 각 시험관의 사진은 도 6a에서 확인이 가능하며, 광 효율 그래프는 도 6b에서 확인이 가능하다.
- [0147] 도 6a 및 도 6b에서 보는 바와 같이, 얇은 셀 두께를 갖는 InP 양자점을 양자-비드로 제조하는 경우 수성으로 상 전환이 성공적으로 이루어졌으나, 발광 효율이 현저히 감소하였음을 확인할 수 있다. 이는 얇은 셀 두께로 인해 양자-비드로 개질되는 과정에서 InP 양자점이 열화되고, 비드 내에 충분히 분산되지 못했기 때문이다.

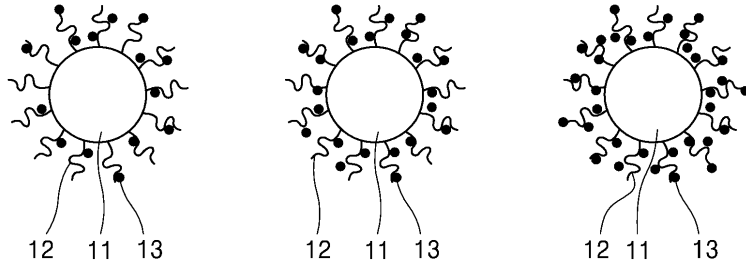
도면

도면1



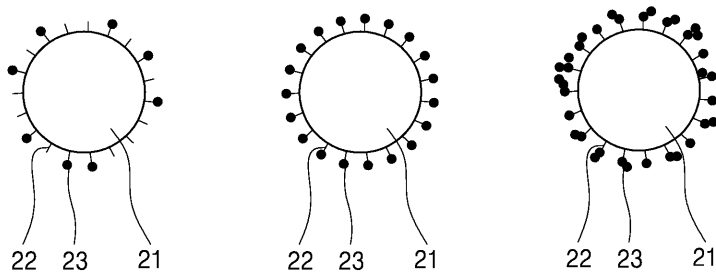
도면2a

10

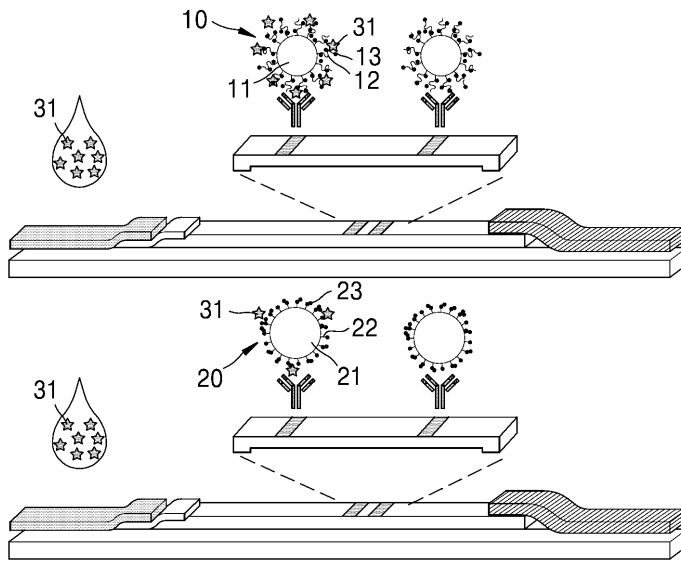


도면2b

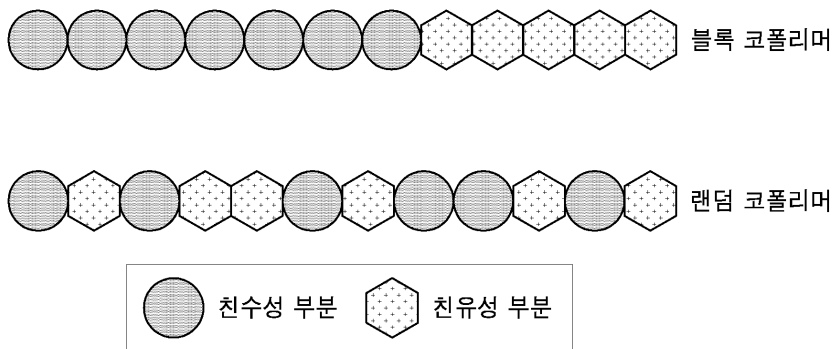
20



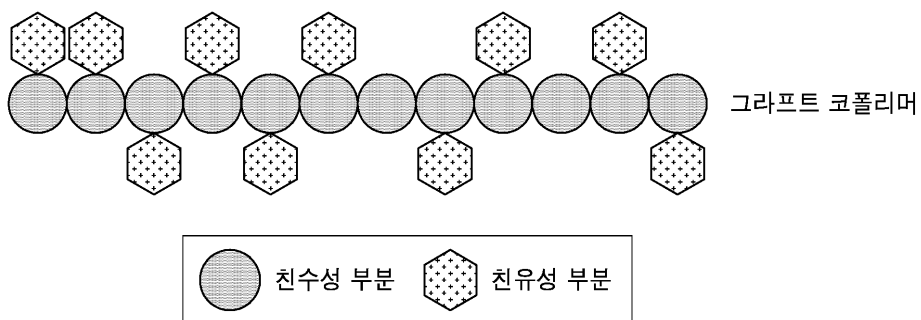
도면2c



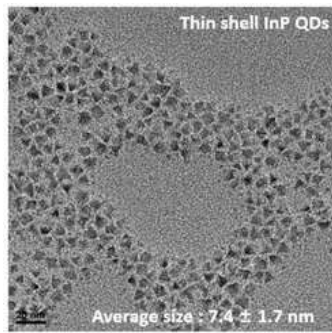
도면3a



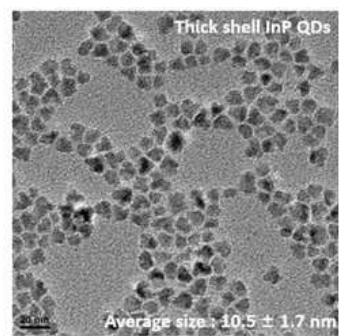
도면3b



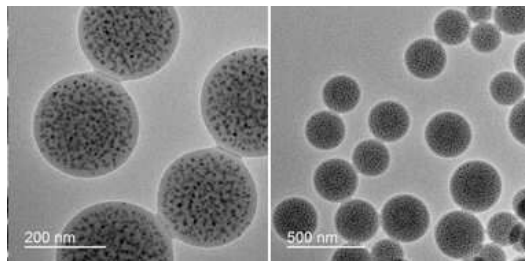
도면4a



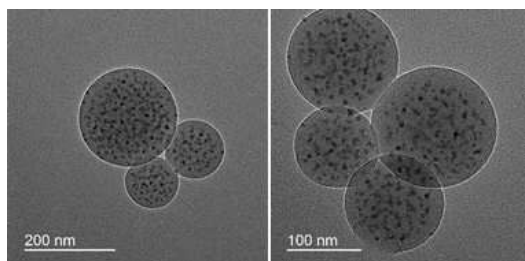
도면4b



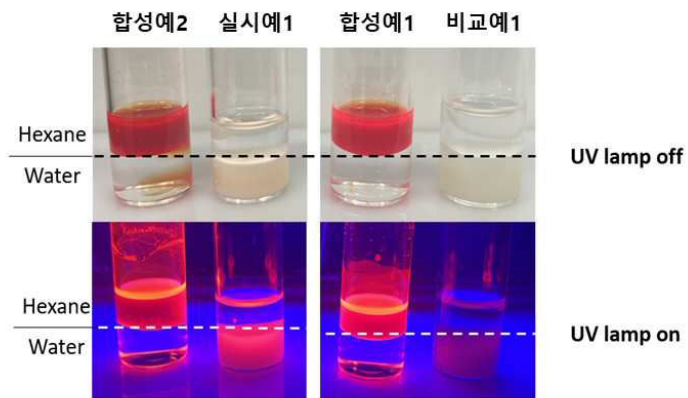
도면5a



도면5b



도면6a



도면6b

