(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월04일
(11) 등록번호 10-0759716
(24) 등록일자 2007년09월12일

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0093351
(22) 출원일자 2006년09월26일
심사청구일자 2006년09월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050026227 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내
(72) 발명자
김영근
서울 강남구 압구정2동 한양아파트 72-1109
류홍링
서울 성북구 안암동5가 1번지 외국인교원기숙사 W341호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권혁록, 이정순

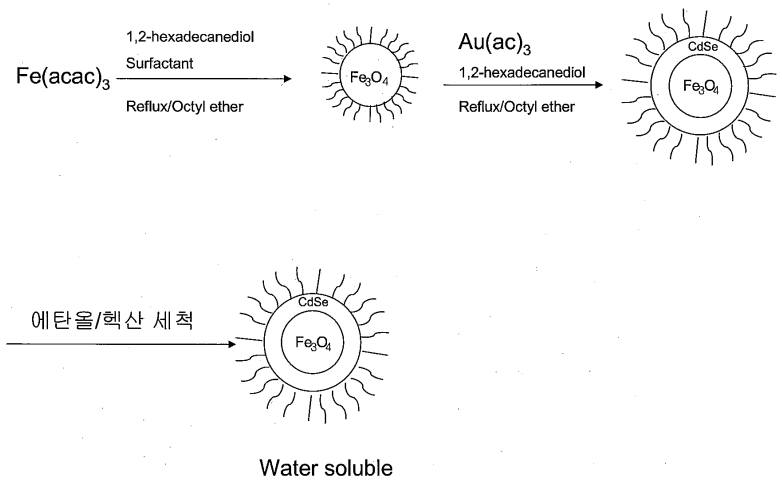
전체 청구항 수 : 총 17 항 심사관 : 이영완

(54) 복합기능 자성체 코어 - 반도체 쉘 나노 입자 및 그의제조방법

(57) 요 약

본 발명은 자성체 코어 - 반도체 쉘 나노 결정을 합성하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 높은 결정화도, 균일한 크기, 높은 화학적 안정성을 갖는 자성체 코어(core) - 반도체 쉘(shell) [예를 들어, 마그네타이트-카드뮴 셀레나이드 (Fe_3O_4@CdSe)] 나노 입자 및 이를 합성하는 방법에 관한 것이다. 코어-쉘 구조는, 마그네타이트 전구체를 환원하여 코어에 해당하는 마그네타이트 시드(seed)를 형성한 후, 연속적으로 CdSe 전구체를 환원하여 마그네타이트 위에 CdSe를 코팅하는 과정으로 복합기능 마그네타이트-카드뮴 셀레나이드 나노 결정을 합성한다.

대표도 - 도1b



(72) 발명자

우준화

서울 성북구 안암동5가 1번지 외국인교원기숙사 W445호

민지현

서울 관악구 신림10동 국제산장아파트 106동 1401호

이주헌

서울 강남구 대치동 대치삼성아파트 103동 104호

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060051411 A

US20030129608 A1

US20040208825 A1

US20060070491 A1

특허청구의 범위

청구항 1

연속공정으로 복합기능 자성체 코어-반도체 쉘 나노입자를 제조하는 방법에 있어서,

자성체 코어 물질 전구체, 상기 코어 물질 전구체의 환원제를 혼합하는 단계;

상기 자성체 코어물질 전구체와 상기 환원제의 용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하는 단계;

상기 제1 혼합용액을 제1온도까지 가열하고, 제1 시간 동안 유지하는 단계;

상기 제1 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질을 형성하는 단계;

상기 자성체 코어물질에 반도체 쉘 물질 전구체와 상기 반도체 쉘 물질 전구체의 환원제를 혼합하는 단계;

상기 반도체 쉘 물질 전구체와 상기 환원제에 용매를 혼합하여 제2 혼합용액을 형성하는 단계;

상기 제2 혼합용액을 제2온도까지 가열하고, 제2 시간 동안 유지하는 단계; 및

상기 제2 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질에 상기 반도체 쉘 물질을 코팅하는 단계를 포함하는 복합기능 자성체 코어-반도체 쉘 나노입자 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

에탄올(ethanol)을 첨가하여 상기 복합기능 나노 입자를 석출하고 원심분리기를 이용하여 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합기능 자성체 코어-반도체 쉘 나노 입자 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 혼합용액을 형성하는 단계에 계면활성제 첨가하는 단계를 추가적으로 가지는 것을 특징으로 하는 복합기능 자성체 코어-반도체 쉘 나노 입자 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2혼합용액을 형성하는 단계에 계면활성제 첨가하는 단계를 추가적으로 가지는 것을 특징으로 하는 복합기능 자성체 코어-반도체 쉘 나노 입자 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 코어는 마그네타이트이고, 상기 쉘은 CdSe임을 특징으로 하는 자성체 코어-반도체 쉘 나노 입자 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 코어는 Fe_3O_4 이고, 상기 쉘은 CdTe 또는 CdS임을 특징으로 하는 코어-쉘 나노 입자 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 혼합용액을 상기 제1온도에서 일정시간 유지한 다음, 상기 제1온도보다 높은 제3온도까지 가열하고 제3 시간 동안 유지하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-쉘 나노 입자 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2 혼합용액을 상기 제2온도에서 일정시간 유지한 다음, 상기 제2온도보다 높은 제4온도까지 가열하고 제4시간동안 유지하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-쉘 나노 입자 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 코어는 CoPt 또는 FePt이고, 상기 쉘은 CdSe임을 특징으로 하는 자성체 코어-반도체 쉘 나노 입자 제조방법.

청구항 10

연속 공정으로 복합기능 마그네타이트-CdSe 코어-쉘 나노입자를 제조하는 방법에 있어서,

마그네타이트 전구체인 FeIII(acac)$_3$와 상기 마그네타이트 전구체의 환원제를 혼합하는 단계;

용매인 디옥틸에테르 (dioctyl ether)를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하는 단계;

상기 제1 혼합용액을 제300℃까지 가열하고, 1~2시간동안 유지하는 단계;

상기 제1 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 마그네타이트 코어를 형성하는 단계;

상기 마그네타이트 코어에 cadmium acetate와 selenium 및 이들의 환원제를 혼합하는 단계;

상기 cadmium acetate와 selenium과 상기 환원제에 트리옥틸에테르 (trioctyl ether)를 혼합하여 제2 혼합용액을 형성하는 단계;

상기 제2 혼합용액을 제130~160℃까지 가열하고, 1~2시간동안 유지하는 단계; 및

상기 제2 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 마그네타이트 코어에 상기 CdSe 쉘을 코팅하는 단계를 포함하는 복합기능 마그네타이트-CdSe 코어-쉘 나노입자 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

에탄올(ethanol)을 첨가하여 상기 복합기능 나노 입자를 석출하고 원심분리기를 이용하여 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합기능 마그네타이트-CdSe 코어-쉘 나노 입자 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 제1 혼합용액을 형성하는 단계에 계면활성제로 트리블록 코폴리머 (tri-block copolymer, PEO-PPO-PEO)를 첨가하는 단계를 추가적으로 가지는 것을 특징으로 하는 복합기능 마그네타이트-CdSe 코어-쉘 나노 입자 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 제2혼합용액을 형성하는 단계에 계면활성제로 트리블록 코폴리머 (tri-block copolymer, PEO-PPO-PEO)를 첨가하는 단계를 추가적으로 가지는 것을 특징으로 하는 복합기능 마그네타이트-CdSe 코어-쉘 나노 입자 제조방법.

청구항 14

연속공정으로 복합기능 자성체 코어-반도체 쉘 나노입자를 제조하는 방법에 있어서,

자성체 코어 물질 전구체, 상기 자성체 코어 물질 전구체의 환원제, 상기 코어물질 전구체와 상기 환원제의 용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하고, 가열 한 후, 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질을 형성하는 단계; 및

상기 자성체 코어물질 형성하는 동일한 장소에서 반도체 쉘물질 전구체, 상기 반도체 쉘물질 전구체의 환원제, 상기 반도체 쉘물질 전구체와 상기 환원제에 용매를 혼합하여 제2 혼합용액을 형성하고, 가열한 후 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질에 상기 반도체 쉘물질을 코팅하는 단계를 포함하는 복합기능 자성체 코어-반도체 쉘 나노입자 제조 방법.

청구항 15

자성체 코어 물질 전구체, 상기 코어 물질 전구체의 환원제를 혼합하는 단계;

상기 자성체 코어물질 전구체와 상기 환원제의 용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하는 단계;

상기 제1 혼합용액을 제1온도까지 가열하고, 제1시간동안 유지하는 단계;

상기 제1 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질을 형성하는 단계;

상기 자성체 코어물질에 반도체 쉘물질 전구체와 상기 반도체 쉘물질 전구체의 환원제를 혼합하는 단계;

상기 반도체 쉘물질 전구체와 상기 환원제에 용매를 혼합하여 제2 혼합용액을 형성하는 단계;

상기 제2 혼합용액을 제2온도까지 가열하고, 제2시간동안 유지하는 단계; 및

상기 제2 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질에 상기 반도체 쉘물질을 코팅하는 단계를 포함하는 연속공정으로 제조한 복합기능 자성체 코어-반도체 쉘 나노입자.

청구항 16

마그네타이트 전구체인 FeIII(acac)$_3$와 상기 마그네타이트 전구체의 환원제를 혼합하는 단계;

용매인 디옥틸에테르 (dioctyl ether)를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하는 단계;

상기 제1 혼합용액을 제60~80℃까지 가열하고, 1~2시간동안 유지하는 단계;

상기 제1 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 마그네타이트 코어를 형성하는 단계;

상기 마그네타이트 코어에 cadmium acetate와 selenium 및 이들의 환원제를 혼합하는 단계;

상기 cadmium acetate와 selenium과 상기 환원제에 트리옥틸에테르 (trioctyl ether)를 혼합하여 제2 혼합용액을 형성하는 단계;

상기 제2 혼합용액을 제130~160℃까지 가열하고, 1~2시간동안 유지하는 단계; 및

상기 제2 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 마그네타이트 코어에 상기 CdSe 쉘을 코팅하는 단계를 포함하는 연속 공정으로 제조한 복합기능 마그네타이트-CdSe 코어-쉘 나노입자.

청구항 17

자성체 코어 물질 전구체, 상기 자성체 코어 물질 전구체의 환원제, 상기 코어물질 전구체와 상기 환원제의 용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하고, 가열 한 후, 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질을 형성하는 단계; 및

상기 자성체 코어물질 형성하는 동일한 장소에서 반도체 쉘물질 전구체, 상기 반도체 쉘물질 전구체의 환원제, 상기 반도체 쉘물질 전구체와 상기 환원제에 용매를 혼합하여 제2 혼합용액을 형성하고, 가열한 후 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질에 상기 반도체 쉘물질을 코팅하는 단계를 포함하는 연속공정으로 제조한 복합기능 자성체 코어-반도체 쉘 나노입자.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<9> 본 발명은 자성체 코어 - 반도체 쉘 나노 결정을 합성하는 방법에 관한 것으로, 높은 결정화도, 균일한 크기,

높은 화학적 안정성을 갖는 자성체 코어 - 반도체 쉘 나노 입자 및 이를 합성하는 방법에 관한 것이다.

<10> 자성 나노 입자(particles)의 화학적 합성이 가능해짐에 따라 고밀도 자기기록, 센서, 촉매 등 다양한 분야 등에 응용가능성이 있다. 특히, 마그네타이트 (Fe_3O_4, magnetite) 나노입자는 독특한 물리화학적 특성 때문에 자성 재료 중에서 독보적인 위치를 점하고 있으며, 전하정렬 (charge ordering), 혼합 원자가 (mixed valence), 그리고 Verwey 천이로 알려진 금속-절연체 전이 현상과 같은 물리 현상에 많은 연구가 진행되고 있다.

<11> 최근에는 생명 과학에 대한 연구가 활발해지면서, 마그네타이트가 가지고 있는 탁월한 생체적합성으로 인해 다른 형태의 철 산화물과 함께 마그네타이트에 대한 생물학적 응용 가능성 연구가 폭넓게 진행되고 있다.

<12> 또한, 자기장에 의해 위치를 제어할 수 있는 자성 나노 입자에 특정 기능을 하는 재료를 코팅하여 코어 쉘 구조로 만드는 연구가 활발히 진행되고 있다.

<13> 특히, 반도체 물질로 코팅할 경우, 촉매의 기능을 부여할 수 있을 뿐 아니라, 발광 특성을 강화시켜 주고, 나노 입자의 표면을 보호해 줄 수 있으며, 우수한 가공성과 광학적 산화에 대한 안정성 향상, 바이오 물질과의 중합을 가능하게 하는 등 많은 기능을 추가한다. 이러한 자성-반도체 코어쉘 구조는 자성특성, 반도체 특성, 무기물, 유기물이 갖는 물성, 금속에서 유전체의 전 분야에 이르기까지 다양한 기능을 갖는 것이 가능하며, 고밀도 저장 매체, 생명 및 의학, 자성저장, 촉매, 자성유체 (Ferrofluids) 와 같은 분야에서 다양한 잠재적인 기능성을 보여줄 것으로 기대된다.

<14> 한편, CdSe 는 고효율의 발광 반도체 양자점 재료이다. 따라서 이 두 재료를 코어 쉘 구조로 합성한 나노입자는 각각의 재료들이 가지고 있는 자기적, 광학적 성질을 모두 가진 새로운 나노 재료로서, 기존의 개별 재료의 나노 구조가 가지고 있던 단일 기능의 한계를 넘어, 복합기능성과 향상된 성능을 가질 수 있게 된다.

<15> 따라서 광학적인 원소 검지가 가능하고, 자기장에 의한 위치 이동이 가능하여, 바이오 분리 (Bio-separation), 바이오 조작 (bio-manipulation), 바이오 분석(bio-assaying), 벡터 전달체 (vector delivery), 특정 물질 검출 (specific detection) 등에 응용할 수 있는 Fe_3O_4/CdSe 코어-쉘 (core-shell) 나노 입자 제조가 요구된다. 또한 동일한 이유로 Fe_3O_4@CdTe, Fe_3O_4@CdS, 및 CoPt@CdSe, FePt@CdSe 등의 자성체-반도체 코어-쉘 나노 입자의 제조가 요구된다.

<16> 또한, 응용 가능성을 높이기 위하여 높은 결정화도, 균일한 크기, 높은 화학적 안정성을 기지며, 자성적인 성질과 반도체적인 성질을 함께 갖는 자성체-반도체 코어-쉘 나노 입자를 제조할 수 있는 기술이 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<17> 본 발명의 목적은 자성적인 성질과 반도체적인 성질을 함께 갖는 자성체-반도체 코어-쉘 복합기능 나노 입자 및 이를 합성하는 제조 방법을 제공하고자 한다.

<18> 본 발명의 다른 목적은 높은 결정화도, 균일한 크기, 높은 화학적 안정성을 기지며, 자성체-반도체 코어-쉘 복합기능 나노 입자 및 이를 합성하는 제조 방법을 제공하고자 한다.

<19> 이러한 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 방법은, 자성체 코어 물질 전구체, 상기 코어 물질 전구체의 환원제를 혼합하는 단계; 상기 자성체 코어물질 전구체와 상기 환원제의 용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하는 단계; 상기 제1 혼합용액을 제1온도까지 가열하고, 제1시간동안 유지하는 단계; 상기 제1 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질을 형성하는 단계; 상기 자성체 코어물질에 반도체 쉘물질 전구체와 상기 반도체 쉘물질 전구체의 환원제를 혼합하는 단계; 상기 반도체 쉘물질 전구체와 상기 환원제에 용매를 혼합하여 제2 혼합용액을 형성하는 단계; 상기 제2 혼합용액을 제2온도까지 가열하고, 제2시간동안 유지하는 단계; 및 상기 제2 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질에 상기 반도체 쉘물질을 코팅하는 단계를 포함하는 복합기능 자성체 코어-반도체 쉘 나노입자 제조 방법임을 특징으로 한다.

<20> 이러한 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 입자는, 자성체 코어 물질 전구체, 상기 자성체 코어 물질 전구체의 환원제, 상기 코어물질 전구체와 상기 환원제의 용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하고, 가열한 후, 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질을 형성하는 단계 및 상기 자성체 코어물질 형성하는 동일한 장소에서 반도체 쉘물질 전구체, 상기 반도체 쉘물질 전구체의 환원제, 상기 반도체 쉘물질 전구체와 상기 환원제에 용매를 혼합하여 제2 혼합용액을 형성하고, 가열한 후 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질에 상기 반도체 쉘물질을 코팅하는 단계를 포함하는 연속공정으로 제조한 복합기능 자성체 코어-반도체 쉘 나노입자임을 특징으로 한다.

<21> 또한, 이외에 다른 실시 예, 또는 구성요소의 변경, 추가 등에 의한 다른 실시 예의 제공이 가능하다.

발명의 구성 및 작용

<22> 본 발명은 자성체 코어 - 반도체 쉘 나노 결정을 합성하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 높은 결정화도, 균일한 크기, 높은 화학적 안정성을 갖는 자성체 코어 - 반도체 쉘 (core-shell) 나노 결정 및 이를 합성하는 방법에 관한 것이다. 이하에서는 자성체인 마그네타이트 (Fe_3O_4, magnetite) 나노입자에 고효율의 발광 반도체 양자점 재료인 CdSe 를 코팅한 Fe_3O_4@CdSe 복합기능 나노입자를 예로 들어 설명한다. Fe_3O_4@CdSe , Fe_3O_4/CdSe 및 Fe_3O_4-CdSe는 표시방법의 차이일 뿐이다.

<23> 본 발명의 자성체 코어 - 반도체 쉘 (core-shell) 나노 구조는 폴리올 제조법을 사용하여 마그네타이트 코어를 제작하고, Cd 및 Se의 환원을 통하여 마그네타이트 코어 위에 CdSe를 코팅하는 연속적인 두 과정을 통해 제조한다.

<24> 즉, 고분자 계면 활성제가 첨가된 용액에 적당한 전구체의 환원반응에 의해, 코어는 마그네타이트(Fe_3O_4)로 표면은 CdSe 로 구성된 자성체/반도체 코어쉘 나노입자를 연속적인 제조 방법을 통하여 제조한다.

<25> 이하에서 구체적인 제조방법을 본 발명에 따른 Fe_3O_4@CdSe 나노 결정 합성 과정을 나타내는 도면인 도 1(A) 및 도 도 1(B)를 참조하여 설명한다.

<26> 도 1(A)를 보면, 먼저, 산화철 나노 입자 합성을 위하여, 250ml 플라스크(101)에 주입부(111)를 통해 철 전구체 (precusor) [$Fe^{III}(acac)_3$ (ac=acetylacetonate, 0.5 mmol)] (0.1766g 또는 0.5mmol) 를, 1,2-헥사데카네디올 (1,2-hexdecanediol, 0.6468g 또는 2.5mmol) 과 같은 환원제와 함께 넣는다. 고분자 계면활성제 (polyethylene oxide-co-polypropylene oxide-co-polyethylene oxide or PEO-PPO-PEO 0.7529 g) 가 용해된 디옥틸에테르(dioctyl ether) (10 ~ 20 ml) 용액에서 철의 전구체 (precursor) $Fe^{III}(acac)_3$ (ac=acetylacetonate, 0.5 mmol) 를 hexadecanediol (0.6468 g) 에 의해 환원시켜 Fe_3O_4 나노입자를 제조한다. 환원과정은 상기 혼합용액을 1시간 동안 120~130℃까지 천천히 가열해주고, 그 온도에서 1~2시간동안 순환시킨다. 이후 15분 동안 300℃ 까지 빠르게 가열하였고, 300℃에서 1~2시간 동안 순환시킨다. 이렇게 높은 온도에서 제조하는 것은 환류 (refluxing)를 위한 것이다. 다음에, 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질을 형성한다. 합성 과정에서 반응혼합물을 가열수단(103)을 사용하여 가열하며, 가스 주입부(107)를 통해 불활성 가스인 아르곤 가스를 주입하기도 하며, 배출부(109)를 통하여 합성과정에서 생기는 가스 들을 배출한다.

<27> 여기에, 카드뮴 아세테이트(cadmium acetate) (0.7 mmol, 186.6 mg) 와 셀레늄(selenium)(1 mmol, 78.9 mg)이 용해된 trioctyl phosphine (TOP, 99%; ~3 ml) 를 첨가한 뒤, Magnetic Stirring 를 사용하여 반응혼합물을 가열수단(103)을 사용하여 보다 더 균일한 혼합 용액을 만들기 위하여 60℃에서 80℃, 그 후 100℃ 까지 온도를 올려 주고, 1~2시간 동안 섞어준다. 온도는 온도계(105)를 사용하여 측정한다.

<28> 이어서, 혼합용액을 가열하여 130℃ 와 160℃ 사이에서 1~2시간 정도 유지하면 CdSe 가 형성된다. 합성 과정에서 가스 주입부(107)를 통해 불활성 가스인 아르곤 가스를 주입하기도 하며, 배출부(109)를 통하여 합성과정에서 생기는 가스 들을 배출한다.

<29> 반응 후, Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노입자는 anhydrous ethanol 에 의해 석출 되었으며, 보통 원심분리를 사용하거나, 헥산(hexane)에 의한 재분산 과정을 통하여 석출을 촉진 시킬 수 있다. 용매 분자들과 다른 나노입자 잔여물을 제거하기 위하여 이 과정을 두 번 정도 반복한다.

<30> 이렇게 제조된 코어쉘 나노입자는 용액에서 오랜 시간동안 변질 없이 저장될 수 있었으며, 이것은 코어 부분의 나노결정 표면에 이종의 물질이 치밀하게 코팅되었음을 의미한다.

<31> 여기에서는 일반적인 용매로 사용하는 페닐에틸(phenyl ethyl) 보다 옥틸에테르 (octyl ether)를 사용하였다. 이 디옥틸에테르(dioctyl ether)는 단순히 마그네타이트 (Fe_3O_4) 만 만드는 것이 아니라, FeO_x (Fe_3O_4 가 대부분이기는 하나 Fe와 Fe_3O_4 혼합물임) 결정을 형성한다. 또한, 계면활성제는 분자가 작은 계면활성제 (small molecular surfactants) 가 아닌 세 개의 고분자 블록 (poly(ethylene oxide) - poly(propylene oxide) - poly(ethylene oxide) 으로 이루어진 고분자 중합체를 사용한다.

<32> 도 1(B)를 보면, 120과정은 마그네타이트 코어를 생성하는 도면이고, 130과정은 마그네타이트 코어에 CdSe를 코팅하는 도면이며, 140 과정은 에탄올/헥산에 세척하는 단계를 나타낸다.

<33> 도 2A, 2B, 2C 및 2D는 각각 Fe_3O_4 나노입자의 X 선 회절 패턴, Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 X선 회절패턴, 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4의 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 그래프 및 CdSe의 JCPDS 그래프이다.

<34> 즉, 도 2A는 Fe_3O_4 시드(seed) 나노결정(nanocrystals)을 나타내며, 도 2B는CdSe 피크와 Fe_3O_4 피크를 보이므로 Fe_3O_4@CdSe core-shell 나노결정(nanocrystals)임을 알 수 있으며, 도 1C는 벌크(bulk) Fe_3O_4, 도 2D는 벌크(bulk) CdSe 에 대한 JCPDS 그래프이다.

<35> 도 3A, 3B, 3C 및 3D는 각각 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4 나노입자의 TEM(Transmission Electron Microscopy) 사진, 2B는 단일 Seed입자의 단결정성을 보여주는 HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy)사진, 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 TEM 사진 및 단일 나노결정의 단결정성을 나타낸 HRTEM 사진이다.

<36> 도 3A는 Fe_3O_4 나노입자의 TEM사진이고, 도 3B는 단일 Seed입자의 단결정성을 보여주는 HRTEM 사진이다.

<37> 도 3C는 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 TEM 사진이며, 여기서 흰색 화살표는 CdSe 껍질(Shell)을 표시한다. 도 3D는 단일 나노결정의 단결정성을 나타낸 HRTEM 사진이다. 여기에서 각 사진의 스케일은 왼쪽 아래 부분에 나타나 있다.

<38> 도 4A는 Fe_3O_4와 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 상온에서의 자기이력곡선으로 을 나타내며, y축에 좀 더 수직인 그래프가 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체 곡선이고, 덜 수직인 비교 그래프는 Fe_3O_4의 자기이력곡선이다. 도 4B는 5K 와 300K에서 측정한 본 발명에 따라 합성한Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 자기장에 따라 측정한 자화도를 나타내며, 5K인 경우가 좀더 자화도가 더 크게 나타난다. 도 4C는 코어쉘 나노결정체를 Field cooled와 Zero field cooled 시켰을 때의 온도에 따른 자화도 곡선이다. 여기서 두 곡선은 초상자성에서 강자성거동으로 바뀌게 되는 blocking 온도에서 만나며, Zero field cooled 인 경우가 블록킹 온도 이하에서 급격히 자화도가 감소한다.

<39> 도 5A는 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 광학특성: 적외선(UV) 흡수(absorption) 및 발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼이다. 도면의 오른쪽 그래프는 Oleic산을 통해 표면처리하기 전의 그래프이고 왼쪽은 표면처리 후의 그래프이다. 도 5B는 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체를 Oleic산을 통해 표면처리하기 전(윗 그래프)과 후(아래 그래프)의 PL 특성을 나타내는 그래프이다.

<40> 도 6A 및 6B는 각각 Oleic산으로 처리하지 않은 본 발명에 따라 합성한Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 photoluminescent 스펙트럼의 분석 그래프 및 Oleic산으로 처리한 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 photoluminescent 스펙트럼의 분석그래프이다.

<41> 즉, 도 6A는 Oleic산으로 처리하지 않은 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 photoluminescent 스펙트럼의 분석 그래프이고, 도 6B는 Oleic산으로 처리한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 photoluminescent 스펙트럼의 분석그래프이다. 여기서 실험 데이터와 세 가우시안 커브의 deconvolution값(원으로 표시)이 서로 일치하는 것을 알 수 있다.

<42> 도 7A 및 7B는 자성-발광체 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정의 사진으로, 각각 자기장을 인가하지 않은 경우와 자기장을 인가한 경우의 사진이다.

<43> 즉, 도 7A는 코어쉘 나노 입자가 분산된 사진으로 자기장을 인가하지 않은 상태이고 7B는 자기장을 인가하여 자석에 나노 입자가 달라붙는 모습을 보여주는 사진이다.

【표 1】

Parameters	Peak I[a]	Peak II[b]	Peak III[b]	Peak IV[b]
Position (nm)	571.7 (575.8)	669.7 (687.1)	729.1 (720.6)	(820.5)
FWHM (nm)	50.0 (58.6)	92.7 (28.2)	124.8 (146.8)	(10.9)
Relative Intensity	1.00 (1.00)	1.10 (0.03)	2.78 (1.30)	(0.01)

[a] Bandgap emission [b] Surface-related emission

<44>

<45> 상기 표 1은 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘의 Peak 값, FWHM (full width at half maximum) 값과 oleic 산 첨가여부에 따른 photoluminescent spectra의 deconvolution값의 상대 강도를 나타내는 데이터이다.

<46> 이상에서 설명한 Fe_3O_4@CdSe 복합기능 코어쉘 이외에도 본 발명에 따라Fe_3O_4@CdTe, Fe_3O_4@CdS와 같은 반도체 쉘로 이루어진 복합기능 코어쉘 나노 입자가 제조 가능하다. CdTe 및 CdS 는 CdSe와 유사한 물리적 성질을 가진다.

<47> 이외에 본 발명에 따라 CoPt@CdSe, FePt@CdSe와 같이 자성 코어로 이루어진 복합기능 코어쉘 나노 입자 제조도 가능하다.

<48> 한편, 본 발명의 상세한 설명에서 바람직한 실시 예 등을 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서 여러 가지 변형이 가능함은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

발명의 효과

<49> 본 발명에 따라 높은 결정화도, 균일한 크기, 높은 화학적 안정성을 갖는 자성체 코어(core) - 반도체 쉘(shell) 나노 입자를 연속 공정으로 합성할 수 있다. 예를 들어, 마그네타이트-카드뮴 셀레나이드 (Fe_3O_4@CdSe) 코어-쉘 구조는, 마그네타이트 전구체를 환원하여 코어에 해당하는 마그네타이트 시드(seed)를 형성한 후, 연속적으로 CdSe 전구체를 환원하여 마그네타이트 위에 CdSe를 코팅하는 과정으로 복합기능 마그네타이트-카드뮴 셀레나이드 나노 결정을 합성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1(A) 및 (B)는 각각 본 발명에 따른 자성체 코어 - 반도체 쉘 나노 결정 합성 장치와 과정을 나타내는 도면,

<2> 도 2A, 2B, 2C 및 2D는 각각 Fe_3O_4 나노입자의 X 선 회절 패턴, 본 발명에 따라 합성한Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 X선 회절패턴, Fe_3O_4의 JCPDS 그래프 및 CdSe의 JCPDS 그래프,

<3> 도 3A, 3B, 3C 및 3D는 각각 Fe_3O_4 나노입자의 TEM사진, 2B는 단일 Seed입자의 단결정성을 보여주는 HRTEM 사진, 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 TEM 사진 및 단일 나노결정의 단결정성을 나타낸 HRTEM 사진,

<4> 도 4A, 4B 및 4C는 각각 Fe_3O_4와 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 상온에서의 자기이력곡

선, 5K 와 300K에서 측정한 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 자기장에 따라 측정한 자화도 곡선 및 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체를 Field cooled와 Zero field cooled 때의 온도에 따른 자화도 곡선,

<5> 도 5A 및 5B는 각각 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 광학특성: 적외선(UV) 흡수(absorption) 및 발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼, Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체를 Oleic산을 통해 표면처리하기 전과 후의 PL 특성을 나타내는 그래프

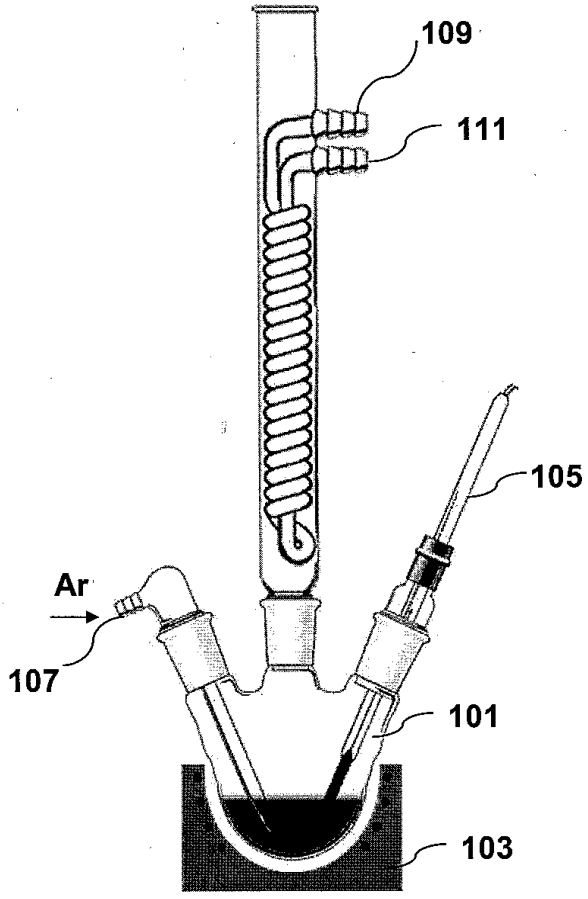
<6> 도 6A 및 6B는 각각 Oleic산으로 처리하지 않은 본 발명에 따라 합성한Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 PL 스펙트럼의 분석 그래프 및 Oleic산으로 처리한 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정체의 PL 스펙트럼의 분석그래프,

<7> 도 7A 및 7B는 자성-발광체 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘 나노결정의 사진으로, 각각 자기장을 인가하지 않은 경우와 자기장을 인가한 경우의 사진,

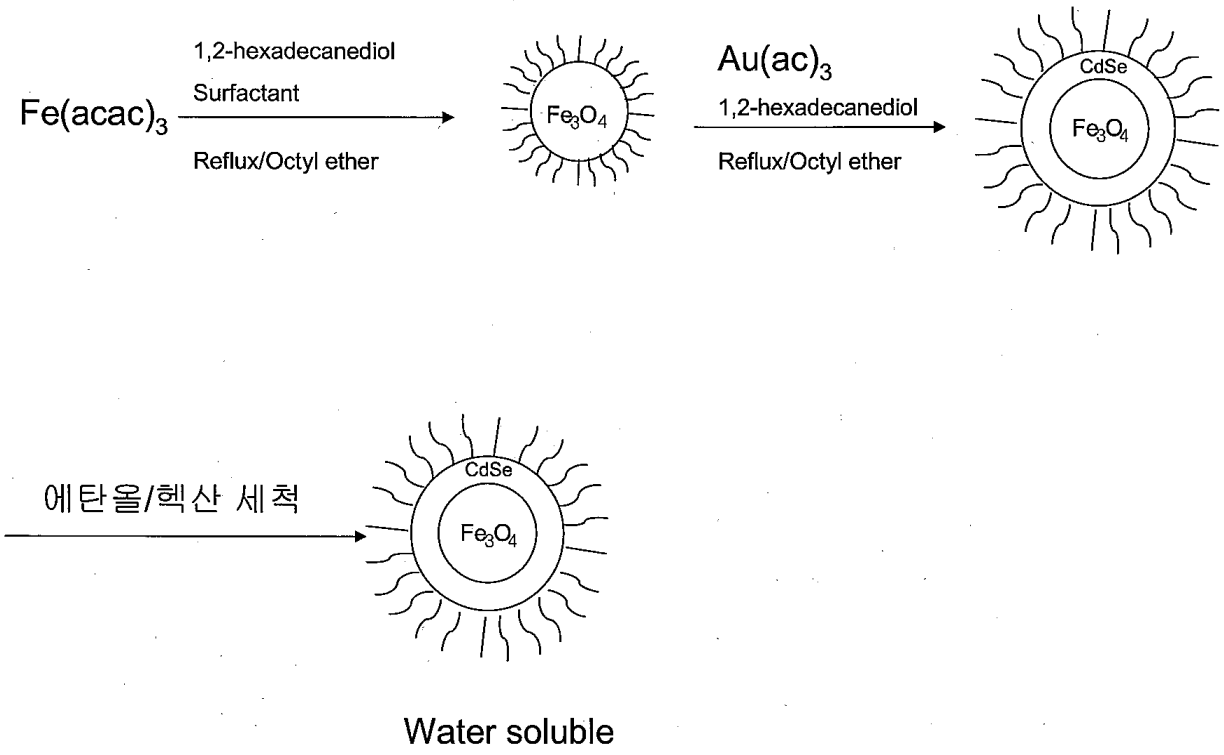
<8> 표 1은 본 발명에 따라 합성한 Fe_3O_4@CdSe 코어쉘의 Peak 값, FWHM (full width at half maximum) 값과 oleic산 첨가여부에 따른 PL의 deconvolution값의 상대 강도를 나타내는 데이터.

도면

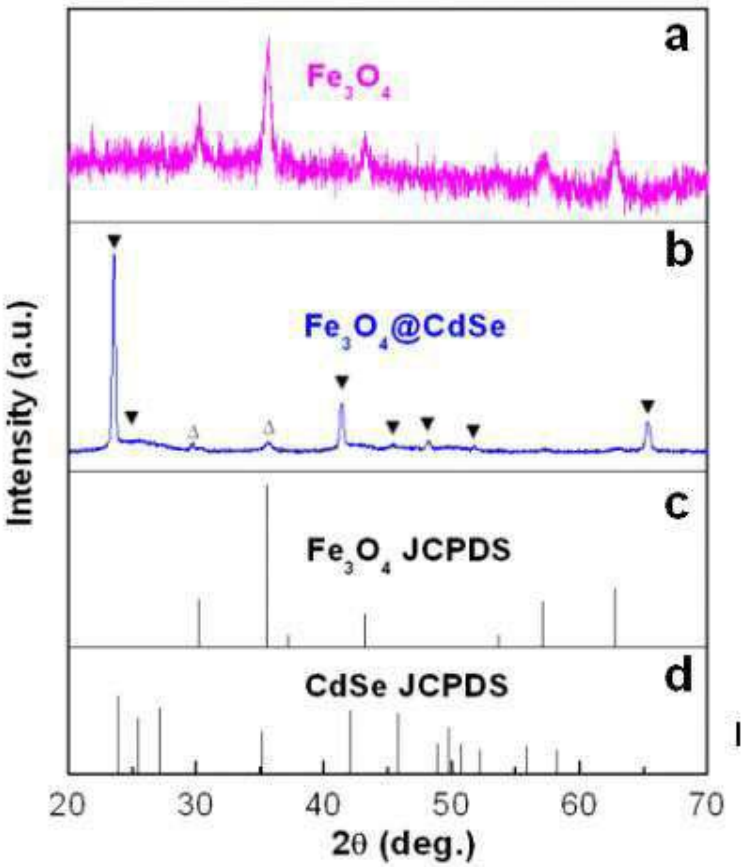
도면1a



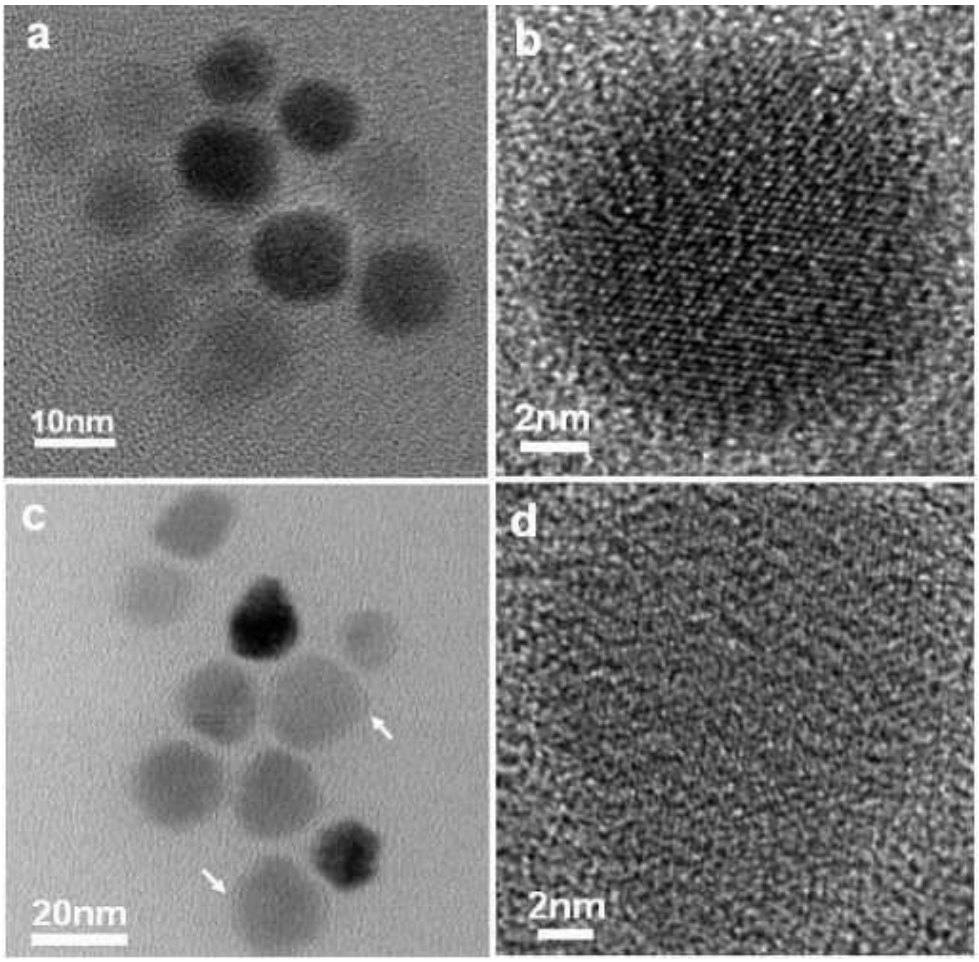
도면1b


Fe(acac)3
1,2-hexadecanediol
Surfactant
Reflux/Octyl ether
Fe3O4
Au(ac)3
1,2-hexadecanediol
Reflux/Octyl ether
CdSe
Fe3O4
에탄올/헥산 세척
CdSe
Fe3O4
Water soluble

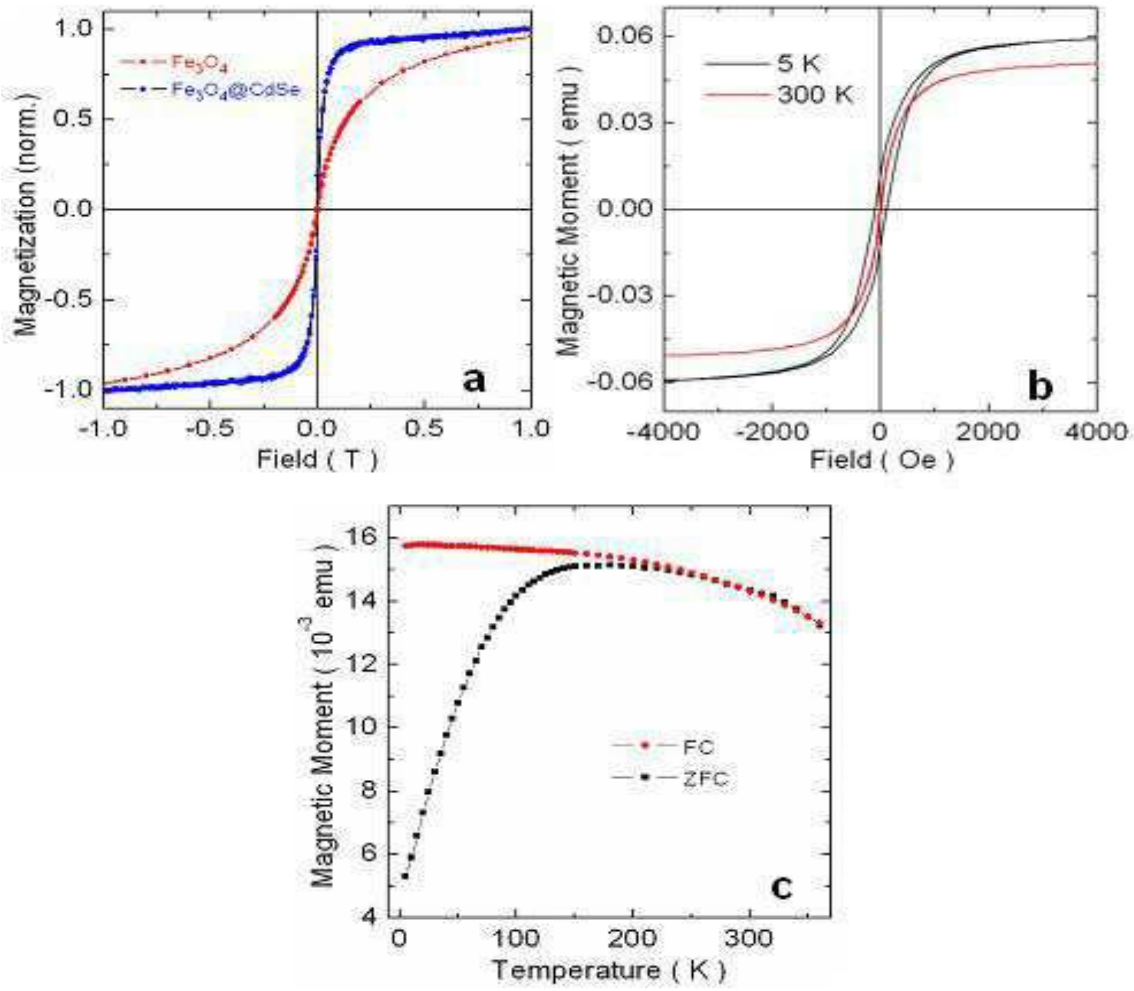
도면2


a
Fe3O4
b
Fe3O4@CdSe
c
Fe3O4 JCPDS
d
CdSe JCPDS
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
2θ (deg.)

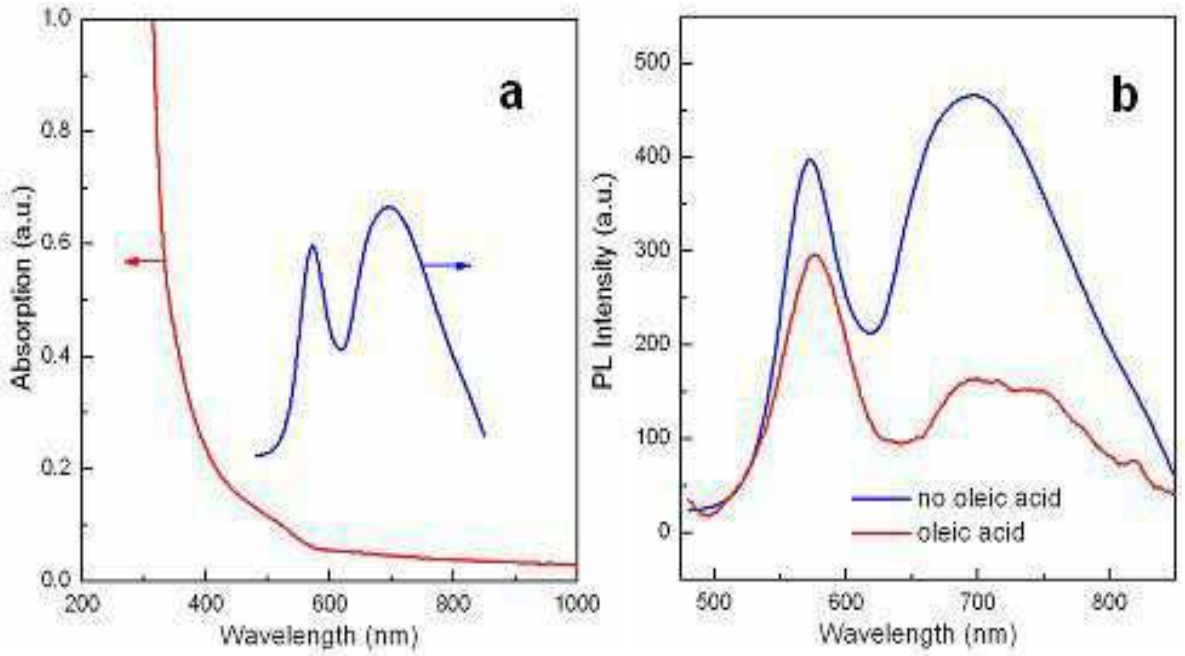
도면3



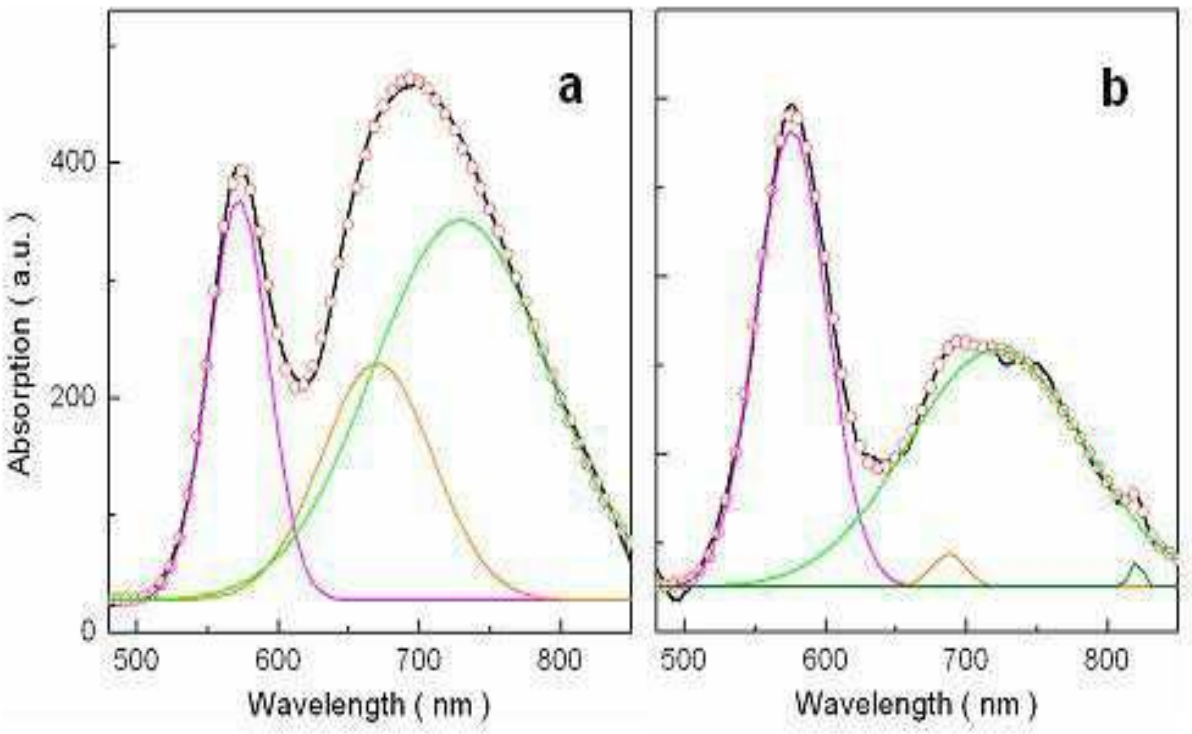
도면4


Magnetization (norm.)
Field (T)
Fe3O4
Fe3O4@CdSe
a
Magnetic Moment (emu)
Field (Oe)
5 K
300 K
b
Magnetic Moment (10-3 emu)
Temperature (K)
FC
ZFC
c

도면5


a
b
Absorption (a.u.)
Wavelength (nm)
PL Intensity (a.u.)
no oleic acid
oleic acid

도면6


a
b
Absorption (a.u.)
Wavelength (nm)

도면7

