



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0107469

(43) 공개일자 2015년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0030462

(22) 출원일자 2014년03월14일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

조경상

경기도 과천시 양지마을3로 24 (과천동)

김동호

서울특별시 서대문구 성산로24길 48-3 (신촌동, 연세대학교)

정희재

서울특별시 서대문구 성산로24길 48-3 (신촌동, 연세대학교)

(74) 대리인

리앤목특허법인

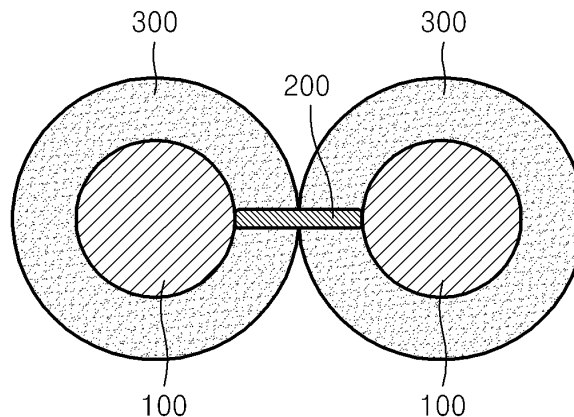
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 나노입자 중합체

(57) 요약

본 개시에서는 링커에 의하여 서로 연결된 다수의 코어 입자가 금속 칼코게나이드 화합물 셀에 의하여 둘러싸여 있는 나노입자 중합체를 제공한다. 본 개시의 일 측면에 따른 나노입자 중합체의 일 구현예는, 링커에 의하여 연결된 두 개 이상의 나노입자를 포함하는 코어 조립체; 및 상기 코어 조립체의 표면을 둘러싸며 금속 칼코게나이드 화합물을 포함하는 셀;을 포함한다.

대표도 - 도1



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

링커에 의하여 연결된 두 개 이상의 나노입자를 포함하는 코어 조립체; 및

상기 코어 조립체의 표면을 둘러싸며 금속 칼코게나이드 화합물을 포함하는 셸;을 포함하는 나노입자 중합체.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 링커는 디아민(diamines), 디이미드(diimides), 디티올(dithiols) 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 나노입자 중합체.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 디아민은  $\text{NH}_2\text{-R1-NH}_2$  ( $\text{R1} = 1$  내지 20의 탄소수를 갖는 지방족 또는 방향족 2가기 (divalent group))인 것을 특징으로 하는 나노입자 중합체.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 디아민은 1,7-디아미노헥산(1,7-diaminohexane), 하이드라진(hydrazine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 페닐렌디아민(phenylenediamine) 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 나노입자 중합체.

#### 청구항 5

제 2 항에 있어서, 상기 디이미드는 테릴렌 디이미드(terrylene diimide)인 것을 특징으로 하는 나노입자 중합체.

#### 청구항 6

제 2 항에 있어서, 상기 디티올은  $\text{SH}_2\text{-R2-SH}_2$  ( $\text{R2} = 1$  내지 20의 탄소수를 갖는 지방족 또는 방향족 2가기 (divalent group))인 것을 특징으로 하는 나노입자 중합체.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 디티올은 1,6-헥산디티올(1,6-hexanedithiol)인 것을 특징으로 하는 나노입자 중합체.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 나노입자들 사이의 간격이 0.1 nm 내지 20 nm인 것을 특징으로 하는 나노입자 중합체.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 금속 칼코게나이드 화합물이 양이온성 금속-칼코게나이드 화합물인 것을 특징으로 하는 나노입자 중합체.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 금속 칼코게나이드 화합물이 음이온성 금속-칼코게나이드 화합물인 것을 특징으로 하는 나노입자 중합체.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 셸의 두께가 0.1 nm 내지 10 nm 인 것을 특징으로 하는 나노입자 중합체.

#### 청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 금속 칼코게나이드 화합물이 p형 또는 n형 반도체인 것을 특징으로 하는 나노입자 중합체.

#### 청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 금속 칼코게나이드 화합물이 절연물질인 것을 특징으로 하는 나노입자 중합체.

#### 청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 나노입자 중합체의 중합도가 2 내지 10 인 것을 특징으로 하는 나노입자 중합체.

#### 청구항 15

금속 칼코게나이드 화합물로 패시베이션된 나노입자 및 링커를 함유하는 용액 중에서, 상기 나노입자를 상기 링커로 연결하여, 코어 조립체를 형성하는 중합 단계;

밀도 구배 원심분리법(density gradient centrifugation)으로 상기 코어 조립체를 중합도에 따라 선별하는 선별 단계; 및

상기 금속 칼코게나이드 화합물을 셀로 전환시키는 어닐링 단계;를 포함하는 나노입자 중합체 제조방법.

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서, 금속 칼코게나이드 화합물로 패시베이션된 나노입자 및 링커를 함유하는 상기 용액 중의 상기 나노입자 대 상기 링커의 중량비가 1 :  $10^{-6}$  내지 1 : 0.1 인 것을 특징으로 하는 나노입자 중합체 제조방법.

#### 청구항 17

제 15 항에 있어서, 상기 어닐링 단계의 온도가 60 °C 내지 300 °C인 것을 특징으로 하는 나노입자 중합체 제조 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 개시는 나노입자(nano-particle)에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 나노입자 중합체에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 나노입자 중합체(polymer of nano-particles)는, 링커에 의하여 서로 연결되어 있는 두 개 이상의 나노입자들의 조립체(assembly)를 의미한다. 나노입자 중합체는 단리된 나노입자(isolated nano-particle)와 다른 특성을 보일 수 있다. 예를 들어, 나노입자 중합체 내의 서로 인접한 나노입자들 사이의 전자 상호작용(electronic interactions)은 단리된 나노입자들의 전자 상호작용과는 다른 특성을 보이는 것으로 알려져 있다(참조: Xiangxing Xu, et al., Assembly and Separation of Semiconductor Quantum Dot Dimers and Trimers, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 18062-18065).

[0003] 양자점은 나노입자의 일종이다. 양자점은 II-VI 반도체, III-V 반도체, I-III-VI 반도체 또는 IV-VI 반도체의 나노크기 입자를 지칭한다. 양자점은 양자구속효과로 인하여 매우 우수한 흡광성능(light-extinction performance) 또는 매우 우수한 발광성능(light-emission performance)을 발휘할 수 있다. 그에 따라, 양자점은, 예를 들어 LED, 레이저 또는 태양전지와 같은 광전소자(optoelectrical devices)에 유망하게 적용될 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 적용분야의 대부분은, 단리된 양자점들을 요구하는 것이 아니라, 양자점들의 조립체를 요구하는 것으로 알려져 있다(참조: Rolf Koole, et al., Electronic Coupling and Exciton Energy Transfer in CdTe Quantum-Dot Molecules, J. AM. CHEM. SOC. 2006, 128, 10436-10441).

[0004] 종래의 나노입자 중합체는 유기 리간드로 패시베이션된 나노입자들을 유기 링커로 연결함으로써 제조된다. 예를 들어, "Rolf Koole, et al., Electronic Coupling and Exciton Energy Transfer in CdTe Quantum-Dot Molecules, J. AM. CHEM. SOC. 2006, 128, 10436-10441"에는, 알릴아민(allylamine)으로 패시베이션된 두 개의 CdTe 양자점을 1,6-헥산디티올(1,6-hexanedithiol)로 연결한 CdTe 양자점 다이머(dimer)가 개시되어 있다. 다른 예를 들면, "Xiangxing Xu, et al., Assembly and Separation of Semiconductor Quantum Dot Dimers and

Trimers, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 18062-18065"에는, 올레산/올레일아민(oleic acid/oleylamine) 리간드로 패시베이션된 CdSe/CdS/ZnS 코어/셸 양자점들을 테릴렌 디이미드(terrylene diimide)로 연결한 양자점 올리고머가 개시되어 있다.

[0005] 그러나, 유기 리간드 및 유기 링커를 사용하여 제조된 종래의 나노입자 중합체에 있어서는, 인접한 나노입자들 사이의 전하 전달(charge transport)이 불가능하다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 개시에서는 링커에 의하여 서로 연결된 다수의 코어 입자가 금속 칼코게나이드 화합물 셸에 의하여 둘러싸여 있는 나노입자 중합체를 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 개시의 일 측면에 따른 나노입자 중합체의 일 구현예는,

[0008] 링커에 의하여 연결된 두 개 이상의 나노입자를 포함하는 코어 조립체; 및

[0009] 상기 코어 조립체의 표면을 둘러싸며 금속 칼코게나이드 화합물을 포함하는 셸;을 포함한다.

[0010] 본 개시의 다른 측면에 따른 나노입자 중합체 제조방법의 일 구현예는,

[0011] 금속 칼코게나이드 화합물로 패시베이션된 나노입자 및 링커를 함유하는 용액 중에서, 상기 나노입자를 상기 링커로 연결하여, 코어 조립체를 형성하는 중합 단계;

[0012] 밀도 구배 원심분리법(density gradient centrifugation)으로 상기 코어 조립체를 중합도에 따라 선별하는 선별 단계; 및

[0013] 상기 금속 칼코게나이드 화합물을 셸로 전환시키는 어닐링 단계;를 포함한다.

## 발명의 효과

[0014] 금속 칼코게나이드 화합물을 포함하는 셸에 나노입자가 반복적인 구조로 투입되어 있는 본 개시의 나노입자 중합체는 열전 소자, 엑시톤 방출 소자, 나노점 메모리, 등에 적용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 개시의 일 측면에 따른 나노입자 중합체(10)의 일 구현예를 도식적으로 보여주는 단면도이다.

도 2는 본 개시의 일 측면에 따른 나노입자 중합체의 다른 구현예를 도식적으로 보여주는 단면도이다. 도 2의 구현예의 나노입자 중합체는 삼합체이다.

도 3은 본 개시의 다른 측면에 따른 나노입자 중합체 제조방법의 일 구현예를 개략적으로 보여주는 흐름도이다.

도 4는 본 개시의 다른 측면에 따른 나노입자 중합체 제조방법의 일 구현예를 도식적으로 보여주는 단면도이다.

도 5는, 실시예 1에서 얻은 나노입자 중합체의 주사전자현미경 사진이다.

도 6은 실시예 1에서 얻은 나노입자 중합체의 흡광 스펙트럼 및 발광 스펙트럼이다.

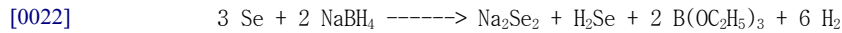
도 7은, 실시예 1의 중층 분획으로부터 얻은 나노입자 중합체와 비교예 1의 중층 분획으로부터 얻은 나노입자 중합체에 대한 발광 스펙트럼 분석 결과이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에서는, 도 1을 참조하여, 본 개시의 일 측면에 따른 나노입자 중합체의 일 구현예를 더욱 상세하게 설명한다. 도 1은 본 개시의 일 측면에 따른 나노입자 중합체(10)의 일 구현예를 도식적으로 보여주는 단면도이다. 도 1의 구현예의 나노입자 중합체(10)는 다이머(dimer)이다. 즉, 두 개의 나노입자(100)가 링커(200)에 의하여 연결되어 다이머 형태의 코어 조립체를 형성하고 있다. 코어 조립체의 표면, 즉, 나노입자들(100) 및 링커(200)의 표면은 금속 칼코게나이드 화합물을 포함하는 셸(300)로 둘러싸여 있다.

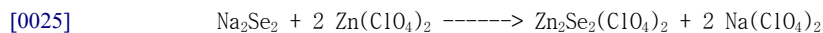
- [0017] 나노입자(100)는, 예를 들면, 나노입자는, 예를 들면, 양자점, 금속 나노결정(metal nanocrystal : NC), 자성 나노결정(magnetic NC), 산화물 나노결정(oxide NC), 나노와이어, 또는 나노플레이트와 같은 임의의 나노입자일 수 있다. 양자점은, 예를 들면, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, HgS, HgSe, HgTe, CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, CdHgZnTe, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe, HgZnSTe; GaN, GaP, GaAs, GaSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, InN, InP, InAs, InSb, GaNP, GaNAs, GaNSb, GaPAs, GaPSb, AlNP, AlNAs, AlNSb, AlPAs, AlPSb, InNP, InNAs, InNSb, InPAs, InPSb, GaAlNP, GaAlNAs, GaAlNSb, GaAlPAs, GaAlPSb, GaAlNP, GaAlNAs, GaAlNSb, GaAlPAs, GaAlPSb, GaInNP, GaInNAs, GaInNSb, GaInPAs, GaInPSb, InAlNP, InAlNAs, InAlNSb, InAlPAs, InAlPSb; SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe, SnSeS, SnSeTe, SnSTe, PbSeS, PbSeTe, PbSTe, SnPbS, SnPbSe, SnPbTe, SnPbSeS, SnPbSeTe, SnPbSTe; Si, Ge, SiC, SiGe 또는 이들의 조합일 수 있다. 양자점은, 예를 들면, 코어-셸 구조 또는 코어-셸-셸 구조를 가질 수 있다. 나노입자의 직경은, 예를 들면, 약 1 nm 내지 약 100 nm일 수 있다.
- [0018] 링커(200)로서는, 나노입자의 표면과 결합할 수 있는 적어도 두 개의 작용기를 갖는 임의의 유기화합물이 사용될 수 있다. 링커(200)는, 비제한적인 예를 들면, 디아민(diamines), 디이미드(diimides), 디티올(dithiols) 또는 이들의 조합일 수 있다. 적합한 디아민은, 비제한적인 예를 들면,  $\text{NH}_2\text{-R1-NH}_2$  (R1 = 1 내지 20의 탄소수를 갖는 지방족 또는 방향족 2가기(divalent group))일 수 있다. 특히, 적합한 디아민은, 비제한적인 예를 들면, 1,7-디아미노헥산(1,7-diaminohexane), 하이드라진(hydrazine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 페닐렌디아민(phenylenediamine) 또는 이들의 조합일 수 있다. 특히 적합한 디이미드는, 비제한적인 예를 들면, 테릴렌 디이미드(terrylene diimide)일 수 있다. 적합한 디티올은, 비제한적인 예를 들면,  $\text{SH}_2\text{-R2-SH}_2$  (R2 = 1 내지 20의 탄소수를 갖는 지방족 또는 방향족 2가기(divalent group))일 수 있다. 특히 적합한 디티올은, 비제한적인 예를 들면, 1,6-헥산디티올(1,6-hexanedithiol)일 수 있다.
- [0019] 링커(200)에 의하여 나노입자들(100, 100)이 연결된다. 또한, 링커(200)에 의하여 나노입자들(100, 100) 사이에 간격이 유지될 수 있다. 나노입자들(100, 100) 사이의 간격은 사용된 링커(200)에 따라 달라질 수 있다. 나노입자들(100, 100) 사이의 간격을 조절함으로써, 나노입자들(100, 100) 사이의 엑시톤 전달 특성 및 전하 전달 특성을 조절할 수 있다. 나노입자들(100, 100) 사이의 간격은, 예를 들면, 약 0.1 nm 내지 약 20 nm일 수 있다. 나노입자들(100, 100) 사이의 간격이 약 1 nm 이하인 경우, 전하(charge) 또는 엑시톤(exciton)의 전달에 특히 유리할 수 있다.
- [0020] 셸(300)은 적어도 1종의 금속 칼코게나이드 화합물을 포함할 수 있다. 또는, 셸(200)은 적어도 1종의 금속 칼코게나이드 화합물로 이루어질 수 있다. 금속 칼코게나이드 화합물은, 예를 들면, 양이온성 금속 칼코게나이드 화합물, 음이온성 금속 칼코게나이드 화합물, 또는 이들의 조합일 수 있다. 양이온성 금속 칼코게나이드 화합물은 용액 중에서 양전하를 띤다. 음이온성 금속 칼코게나이드 화합물은 용액 중에서 음전하를 띤다. 양이온성 금속 칼코게나이드 화합물 및 음이온성 금속 칼코게나이드 화합물은, 각각, 나노입자 표면의 음이온 및 양이온에 결합하여, 나노입자를 패시베이션(passivation)할 수 있다.
- [0021] 양이온성 금속-칼코게나이드 화합물은, 예를 들면,  $\text{Zn}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Zn}_2\text{Se}_2$ ,  $\text{Zn}_2\text{Te}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{Se}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{Te}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Te}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{Se}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{Te}_2$  또는 이들의 혼합물일 수 있다. 양이온성 금속-칼코게나이드 화합물에 있어서, 금속 원자는 양의 전하를 띤다. 예를 들어, Zn-S-S-Zn의 결합구조를 갖는  $\text{Zn}_2\text{S}_2$ 의 경우, Zn의 최외곽 전자층 하나는 S와 공유결합을 이루고 있지만 다른 하나의 전자는 S와 결합을 이루고 있지 않다. Zn은 2족 원소로서 전자를 주기 쉬운 성질을 갖는다. 그에 따라, Zn은 용액 중에서, S와 결합하지 않고 있는 최외곽 전자를 잃게 된다. 그에 따라, Zn-S-S-Zn의 결합구조 중의 Zn은 용액 중에서 양의 전하를 띤다. 이러한 메카니즘에 의하여 또는 이와 유사한 메카니즘에 의하여, 양이온성 금속-칼코게나이드 화합물은 용액 중에서 양이온성을 띤다. 양이온성 금속-칼코게나이드 화합물은, 예를 들면, 칼코겐 원소와  $\text{NaBH}_4$ 를 반응시켜 나트륨-칼코게나이드 화합물을 생성하는 단계; 상기 나트륨-칼코게나이드 화합물과 금속 과염소산염을 반응시켜, 금속-칼코게나이드의 과염소산염을 생성하는 단계; 및 상기 금속-칼코게나이드 과염소산염을 에탄올 아민과 반응시켜, 금속-칼코게나이드 화합물을 생성하는 단계;를 포함하는 방법에 의하여 제조될 수 있다. 이러한 방법에 있어서 주목할 점은, 반응이 쉽게 일어나는 중간 생성물인 나트륨 칼코게나이드를 먼저 제조한 다음, 나트륨 칼코게나이드의 나트륨 원자를 아연 원자로 치환함으로써, 아연 칼코게나이드를 효과적으로 생성시킬 수 있다는 점이다. 칼코겐 원소로서는, 예를 들면, S, Se 또는 Te가 사용될 수 있으며, 그에 따라, 생성되는 아연-

칼코게나이드 화합물은  $\text{Zn}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Zn}_2\text{Se}_2$ , 또는  $\text{Zn}_2\text{Te}_2$ 일 수 있다. 칼코겐 원소와  $\text{NaBH}_4$ 를 반응시켜 나트륨-칼코게나이드 화합물을 생성하는 단계에 있어서, 반응매질은, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 부탄올 또는 이소프로판올일 수 있고; 반응분위기는, 예를 들면, 산화분위기 또는 불활성 분위기일 수 있고; 반응온도는, 예를 들면, 약 20 °C 내지 약 200 °C 일 수 있다. Se와  $\text{NaBH}_4$ 를 사용하는 일 구현예에 있어서, 나트륨-칼코게나이드 화합물(즉,  $\text{Na}_2\text{Se}_2$ )을 생성하는 반응식은 다음과 같다:



[0023] 상기 나트륨-칼코게나이드 화합물과 금속 과염소산염을 반응시켜, 금속-칼코게나이드의 과염소산염을 생성하는 단계에 있어서, 반응매질은, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 부탄올 또는 이소프로판올일 수 있고; 반응분위기는, 예를 들면, 산화분위기 또는 불활성 분위기일 수 있고; 반응온도는, 예를 들면, 약 20 °C 내지 약 200 °C 일 수 있다. 금속 과염소산염은, 예를 들면, 과염소산 아연, 과염소산 주석, 과염소산 인듐, 과염소산 안티모니, 과염소산 나트륨, 과염소산 은, 과염소산 철, 과염소산 포타슘, 과염소산 마그네슘, 과염소산 바륨, 과염소산 칼슘, 과염소산 카드뮴, 과염소산 알루미늄, 과염소산 망간, 과염소산 백금, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0024]  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  와  $\text{Zn(ClO}_4)_2$ 를 사용하는 일 구현예에 있어서, 아연-칼코게나이드의 과염소산염(즉,  $\text{Zn}_2\text{Se}_2(\text{ClO}_4)_2$ )을 생성하는 반응식은 다음과 같다:



[0026] 상기 금속-칼코게나이드 과염소산염을 에탄올아민과 반응시켜, 금속-칼코게나이드 화합물을 생성하는 단계에 있어서, 반응매질은, 예를 들면, 에탄올아민, 하이드라진, 또는 하이드라진 수화물일 수 있고; 반응분위기는, 예를 들면, 산화분위기 또는 불활성 분위기일 수 있고; 반응온도는, 예를 들면, 약 20 °C 내지 약 200 °C 일 수 있다. 이 단계에서 생성되는 금속-칼코게나이드 화합물은, 에탄올 아민과 아연-칼코게나이드의 착물의 형태, 또는, 에탄올 아민으로 배워진 금속-칼코게나이드의 형태일 수 있다. 또한 하이드라진 또는 하이드라진 수화물과 금속-칼코게나이드의 착물의 형태, 또는, 하이드라진 또는 하이드라진 수화물로 배워진 금속-칼코게나이드의 형태일 수 있다.

[0027] 음이온성 금속 칼코게나이드 화합물은, 예를 들면,  $\text{Sn}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{In}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  또는  $\text{ZnTe}$ 의 하이드라진 수화물들 중에서 선택된 적어도 1종일 수 있다. 음이온성 금속-칼코게나이드 화합물은, 예를 들면, 칼코겐 분말을 녹인 칼코겐 하이드라진 수화물 용액에 금속의 분말을 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0028] 음이온성 금속-칼코게나이드 화합물로 표면 안정화된 나노입자는, 예를 들면,

[0029] 제1 유기 리간드를 갖는 나노입자의 제1 유기 용액을 제공하는 단계;

[0030] 음이온성 금속 칼코게나이드 화합물의 하이드라진 수화물 용액과 상기 제1 유기 리간드를 갖는 나노입자의 제1 유기 용액을 혼합하여 혼합 용액을 형성하는 단계; 및

[0031] 상기 혼합 용액을 교반하여 상기 제1 유기 리간드를 갖는 나노입자의 상기 제1 유기 리간드를 상기 금속 칼코게나이드 화합물 하이드라진 수화물의 리간드로 교환하는 단계;를 포함하는 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0032] MCC 하이드라진 수화물은 금속 칼코게나이드 화합물과 하이드라진 수화물이 결합되어 있는 화합물이고, MCC 하이드라진 수화물 용액은 MCC 하이드라진 수화물을 포함하는 용액이다. 이를 위하여 먼저, 칼코겐 원소(S, Se 또는 Te)의 분말을 하이드라진 수화물( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ) 용액에 녹여서 칼코겐 하이드라진 수화물 용액을 제조한다. 예를 들면, 황(S) 분말을 하이드라진 모노수화물 용액에 녹여서 황 하이드라진 모노수화물 용액을 제조할 수 있다. 한편, 하이드라진 모노수화물 용액 대신 하이드라진 이수화물, 하이드라진 삼수화물, 하이드라진 사수화물, 하이드라진 오수화물 또는 하이드라진 육수화물과 같은 하이드라진 다수화물 용액을 사용할 수 있다.

[0033] 이어서 상기 칼코겐 하이드라진 수화물 용액에 금속 분말을 첨가하여 반응시킨다. 상기 금속은 단일 금속 또는 금속 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 금속은 Sn, Ga,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , GeS,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{In}_2\text{Te}_3$  등을 포함할 수 있다. 상기 금속 분말과 함께 하이드라진 수화물 용액을 더 첨가할 수 있다. 반응 온도는 상온 내지 200°C의 범위일 수 있다. 하이드라진 수화물은 강한 환원제이므로 하이드라진 수화물 용액 내에서 금속 칼코게나이드 화합물(MCC)이 합성될 수 있다. 또한, 하이드라진 수화물 용액 내에서 금속 칼코게나이드



드 화합물(MCC)은 하이드라진 수화물과 결합되어 MCC 하이드라진 수화물이 될 수 있다. MCC 하이드라진 수화물은 MCC 하이드라진 모노수화물, MCC 하이드라진 이수화물, MCC 하이드라진 삼수화물, MCC 하이드라진 사수화물, MCC 하이드라진 오수화물, MCC 하이드라진 육수화물 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 한편, 하이드라진 수화물 용액은 하이드라진보다 독성(toxicity)이 약하고 폭발성이 없으므로 금속 칼코게나이드 화합물의 합성에 안전하게 사용될 수 있다.

[0034] 상기 반응 용액으로부터 반응 후 남은 침전물을 예를 들면 원심분리(centrifugation)에 의하여 제거하여 MCC 하이드라진 수화물 용액(용액 A)을 제조한다. 본 구현예에서 MCC 하이드라진 수화물 용액의 용매는 하이드라진 수화물이다. 예를 들면,  $\text{Ge}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{In}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  또는  $\text{ZnTe}$ 의 하이드라진 모노수화물 용액을 제조할 수 있다.

[0035] 셸(300)의 두께는, 예를 들면, 약 0.1 nm 내지 약 10 nm일 수 있다.

[0036] 다른 구현예에 있어서, 셸(300)의 금속 칼코게나이드 화합물은 p형 또는 n형 반도체일 수 있다. 이 경우, 셸(300)은 나노입자들(100, 100) 사이에 전기적 연결을 제공할 수 있다. 그에 따라, 나노입자들(100, 100)이 발광 특성을 갖는 경우, 나노입자 중합체(10)는 엑시톤(exciton) 전달소자의 기능을 할 수 있다. p형 반도체의 성질을 갖는 금속 칼코게나이드 화합물은, 비제한적인 예를 들면,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{ZnTe}$ , 또는 이들의 조합일 수 있다. n형 반도체의 성질을 갖는 금속 칼코게나이드 화합물은, 비제한적인 예를 들면,  $\text{Sn}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_4$ , 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0037] 또 다른 구현예에 있어서, 셸(300)의 금속 칼코게나이드 화합물은 밴드갭이 큰 절연물질일 수 있다. 이 경우, 나노입자들(100, 100)의 발광특성이 극대화될 수 있다. 이 경우, 또한, 나노입자들(100, 100) 사이의 간격을 조절함으로써, 엑시톤 전달특성을 조절할 수 있다. 절연성 금속 칼코게나이드 화합물의 밴드갭은, 예를 들면, 약 2.3 eV 이상일 수 있다. 절연성 금속 칼코게나이드 화합물은, 비제한적인 예를 들면,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0038] 나노입자 중합체(10)에 있어서, 나노입자(100) 및 셸(300)의 재료를 변화시킴으로써, 나노입자 중합체(10)의 다양한 커풀링 효과(예를 들어, 오비탈 커풀링, 마그네틱 커풀링, 플라스모닉 전달, 등)를 조절할 수 있다. 또한, 유기 리간드를 사용한 종래의 나노입자 중합체와 달리, 코어 조립체(즉, 나노입자(100)-링커(200)-나노입자(100))의 전기적 특성 측정시, 유기 리간드에 의한 접촉저항이 없으므로, 전기적 특성의 측정이 가능하게 된다.

[0039] 본 개시의 나노입자 중합체는 두 개 이상의 나노입자가 링커에 의하여 연결되어 있는 코어 조립체를 포함할 수 있다. 즉, 본 개시의 나노입자 중합체의 중합도는 2 이상일 수 있다. 여기서, 중합도는 코어 조립체를 구성하는 나노입자의 개수를 의미한다. 다른 예를 들면, 본 개시의 나노입자 중합체의 중합도는 2 내지 10일 수 있다. 중합도가 커질수록 나노입자의 응집(aggregation)이 발생할 가능성이 높아진다. 도 2는 본 개시의 일 측면에 따른 나노입자 중합체의 다른 구현예를 도식적으로 보여주는 단면도이다. 도 2의 구현예의 나노입자 중합체(10)는 삼합체(trimer)이다. 즉, 세 개의 나노입자(100)가 링커(200)에 의하여 연결되어 삼합체 형태의 코어 조립체를 형성하고 있다. 코어 조립체의 표면, 즉, 나노입자들(100) 및 링커(200)의 표면은 금속 칼코게나이드 화합물을 포함하는 셸(300)로 둘러싸여 있다.

[0040] 이하에서는, 도 3 및 도 4를 참조하여, 본 개시의 다른 측면에 따른 나노입자 중합체 제조방법의 일 구현예를 더욱 상세하게 설명한다. 도 3은 본 개시의 다른 측면에 따른 나노입자 중합체 제조방법의 일 구현예를 개략적으로 보여주는 흐름도이다. 도 3의 구현예는 중합 단계(S100), 선별 단계(S200) 및 어닐링 단계(S300)를 포함한다. 도 4는 본 개시의 다른 측면에 따른 나노입자 중합체 제조방법의 일 구현예를 도식적으로 보여주는 단면도이다.

[0041] 중합 단계(S100)에서는, 금속 칼코게나이드 화합물로 패시베이션된 나노입자 및 링커를 함유하는 용액 중에서, 상기 나노입자를 상기 링커로 연결하여, 코어 조립체를 형성한다.

[0042] 금속 칼코게나이드 화합물로 패시베이션된 나노입자는, 예를 들면,

[0043] 제1 유기용매 중의 제1 유기 리간드를 갖는 나노입자의 분산액인 제1 분산액을 제공하는 단계;

[0044] 제2 유기용매 중의 금속-칼코게나이드 화합물의 용액인 제2 용액을 제조하는 단계;

[0045] 상기 제1 분산액과 상기 제2 용액을 혼합하여 혼합 용액을 형성하는 단계; 및

- [0046] 상기 혼합 용액을 교반하여 상기 나노입자의 상기 제1 유기 리간드를 상기 금속-칼코게나이드 화합물로 교환하는 단계;를
- [0047] 포함하는 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [0048] 제1 분산액에 있어서, 나노입자는 제1 유기 리간드에 의하여 배워진 상태로 제1 유기용매 중에 분산되어 있다.
- [0049] 제1 유기 리간드는, 예를 들면, TOP(trioctylphosphine), TOPO(trioctylphosphine oxide), 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), 옥틸아민(octylamine), 트리옥틸아민(trioctyl amine), 헥사데실아민(hexadecylamine), 옥탄티올(octanethiol), 도데칸티올(dodecanethiol), 헥실포스폰산(HPA), 테트라데실포스폰산(TDPA), 옥틸포스핀산(OPA) 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0050] 제1 유기용매는 시클로헥산, 헥산, 클로로폼, 톨루엔, 옥탄, 클로로벤젠 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0051] 제2 용액 중의 제2 유기용매는 금속 칼코게나이드 화합물과 나노입자를 각각 용해 및 분산시킬 수 있는 유기 용매이다. 제2 유기용매는, 예를 들면, 에탄올아민, DMSO(Dimethyl sulfoxide), DMF(Dimethylformamide), 포름아미드, 물, 하이드라진, 하이드라진 수화물, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0052] 제1 분산액과 제2 용액을 혼합하여 얻은 혼합 용액을 교반함으로써, 나노입자에 배워진 제1 유기 리간드가 금속 칼코게나이드 화합물로 치환되며, 그에 따라, 금속 칼코게나이드 화합물로 패시베이션 나노입자가 생성된다.
- [0053] 일 구현예에 있어서, 혼합 용액은 상기 제1 분산액으로부터의 제1 유기용매 층과 상기 제2 용액으로부터의 제2 유기용매 층으로 상분리(phase separation)될 수 있다. 이 경우, 혼합 용액의 교반에 의하여, 제1 분산액 중의 나노입자가 제2 유기용매 층으로 이동하게 되고, 나노입자를 패시베이션하고 있는 제1 유기 리간드가 금속 칼코게나이드 화합물로 교환될 수 있다.
- [0054] 제1 분산액과 제2 용액을 혼합하여 얻은 혼합 용액을 교반하는 단계는, 예를 들면, 약 20 ℃ 내지 약 150 ℃ 의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0055] 금속 칼코게나이드 화합물로 패시베이션된 나노입자를 도 4의 (a)에 도식적으로 나타내었다. 나노입자(100)의 표면에 금속 칼코게나이드 화합물(310)이 결합되어 있다.
- [0056] 금속 칼코게나이드 화합물로 패시베이션된 나노입자 및 링커를 함유하는 용액 중에서, 나노입자와 링커가 접촉함으로써, 나노입자와 링커가 결합한다. 그에 따라, 적어도 두 개의 나노입자가 링커에 의하여 서로 연결되어, 코어 조립체를 형성한다. 이렇게 형성된 코어 조립체는 2 이상의 다양한 중합도를 가질 수 있다. 여기서, 중합도는 코어 조립체를 구성하는 나노입자의 개수를 의미한다. 도 4의 (b)에 2의 중합도를 갖는 코어 조립체를 도식적으로 나타내었다. 금속 칼코게나이드 화합물(310)로 패시베이션된 두 개의 나노입자(100)가 링커(200)에 의하여 결합되어 있다.
- [0057] 금속 칼코게나이드 화합물로 패시베이션된 나노입자 및 링커를 함유하는 용액에 사용되는 용매는, 예를 들면, 물, DMSO(dimethyl sulfoxide), 에탄올아민(ethanolamine), 포름아미드(formamide), THF(tetrahydrofuran), 하이드라진 1수화물(hydrazine monohydrate), 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다.
- [0058] 금속 칼코게나이드 화합물로 패시베이션된 나노입자 및 링커를 함유하는 용액 중의 상기 나노입자의 함량은, 예를 들면, 상기 용액 100 wt%를 기준으로 하여, 약 0.0001 wt% 내지 약 10 wt%일 수 있다.
- [0059] 금속 칼코게나이드 화합물로 패시베이션된 나노입자 및 링커를 함유하는 용액 중의 링커의 함량은, 예를 들면, 상기 용액 100 wt%를 기준으로 하여, 약  $10^{-10}$  wt% 내지 약 0.01 wt%일 수 있다.
- [0060] 금속 칼코게나이드 화합물로 패시베이션된 나노입자 및 링커를 함유하는 용액 중의 상기 나노입자 대 상기 링커의 함량비(중량비)는, 예를 들면, 약  $1 : 10^{-6}$  내지 약  $1 : 0.1$ 일 수 있다. 나노입자 대비 링커의 함량이 커질수록 나노입자의 중합이 일어날 수 있는 확률이 증가하게 되고, 그에 따라, 기대되는 중합도를 갖는 나노입자 중합체의 평균 개수도 증가할 수 있다. 그러나, 나노입자 대비 링커의 함량이 너무 크면 나노입자의 응집(aggregation)이 일어날 수 있다.
- [0061] 중합 단계(S100)의 온도는, 예를 들면, 약 0 ℃ 내지 약 80 ℃일 수 있다. 중합 단계(S100)의 시간은, 예를 들면, 약 30 초 내지 약 60 분일 수 있다.
- [0062] 선별 단계(S200)에서는, 밀도 구배 원심분리법(density gradient centrifugation)으로 코어 조립체를 중합도에



따라 선별한다. 원심분리 매질로서는, 예를 들면, 이오딕사놀(iodixanol) 수용액이 사용될 수 있다. 밀도 구배를 형성하기 위하여, 최상층부로부터 최하층부에 이르기까지, 이오딕사놀의 농도를 40 wt%부터 100 wt%까지 점진적으로 변화시킬 수 있다. 형성된 코어 조립체를 원심분리 매질에 투입한 후 원심분리하면, 원심분리 매질의 상층 분획에는 중합도가 낮은 코어 조립체가 집중되고, 원심분리 매질의 하층 분획에는 중합도가 높은 코어 조립체가 집중된다. 다른 구현예에 있어서는, 각 분획에 대하여 밀도 구배 원심분리법을 반복적으로 적용함으로써, 코어 조립체를 중합도에 따라 더욱 정밀하게 선별할 수 있다.

[0063] 어닐링 단계(S300)에서는, 선별된 코어 조립체를 어닐링하여, 나노입자 표면에 결합되어 있는 금속 칼코게나이드 화합물을 연속된 층으로 전환함으로써, 코어 조립체의 표면을 둘러싸는 셸이 형성된다. 그에 따라, 본 개시의 나노입자 중합체가 얻어진다. 도 4의 (c)는 코어 조립체(나노입자(100)-링커(200)-나노입자(100))의 표면을 둘러싸는 셸(300)을 보여준다. 어닐링 단계(S300)의 온도는, 예를 들면, 약 60 °C 내지 약 300 °C일 수 있다. 어닐링 온도가 약 60 °C 보다 낮으면, 나노입자 표면에 결합되어 있는 금속 칼코게나이드 화합물이 셸 층으로 효과적으로 전환되기가 어려울 수 있다. 어닐링 온도가 약 300 °C 보다 높으면, 나노입자 자체가 녹는 현상이 일어날 수 있다. 어닐링 단계(S300)의 시간은, 예를 들면, 약 1 분 내지 약 600 분일 수 있다.

[0064] <실시예>

[0065] 제조예 1 --- 유기리간드로 패시베이션된 CdSe/CdS/ZnS 코어-셸-셸 양자점 제조

[0066] 제조예 1에서는, "Cho, K.-S. et al. High-performance crosslinked colloidal quantum-dot light-emitting diodes, Nature Photon. 3, 341-345 (2009)" 및 "Lim, J. et al. Preparation of highly luminescent nanocrystals and their application to light-emitting diodes. Adv. Mater. 19, 1927-1932 (2007)"을 참조하여, 코어-셸-셸 구조를 갖는 CdSe/CdS/ZnS 양자점을 제조하였다. 코어-셸-셸 구조를 갖는 CdSe/CdS/ZnS 양자점은 고효율의 적색광(615 nm) 광발광(photoluminescence) 특성을 갖는 나노입자이다(광발광 효율 > 70%).

[0067] 먼저, 1.6 mmol(0.206 g)의 CdO 분말(Aldrich, +99.99 wt%), 6.4 mmol(1.8 g)의 올레산(oleic acid)(Aldrich, 95 wt%) 및 40 mL의 트리옥틸아민(trioctylamine)(Aldrich, 90 wt%)을 혼합하여 제1 혼합물을 얻었다. 그 다음, 제1 혼합물을 교반하면서, 슈링크라인(Schlenk line)을 사용하여 진공에서 150 °C까지 가열하였다. 그 다음, 질소(N<sub>2</sub>)를 흘리면서, 제 1 혼합물을 300 °C까지 가열하였다. 그 다음, 이렇게 처리된 제1 혼합물에, 300 °C에서, 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine)(Strem, 97 wt%) 중의 Se(Alfa) 2.0 M 용액 0.2 mL를 빠르게 주입하였다. 90 초 후에, 이렇게 처리된 제1 혼합물에, 트리옥틸아민 중의 n-옥탄티올(n-octanethiol) 1.2 mmol 용액을 1 mL/min의 속도로 시린지펌프(syringe pump)를 사용하여 40 분 동안 주입하여, 제1 반응물을 얻었다.

[0068] 별도로, 0.92 g의 아세트산아연(zinc acetate), 2.8 g의 올레산(oleic acid) 및 20 mL의 트리옥틸아민(trioctylamine)을 혼합한 후, N<sub>2</sub> 슈링크 라인(N<sub>2</sub> Schlenk line)에서 200 °C까지 가열하여, 0.25 M Zn 전구체 용액을 제조하였다.

[0069] 제1 반응물에, 16 mL의 0.25 M Zn 전구체 용액(100 °C)을 2 mL/min의 속도로 주입한 후, 트리옥틸아민(trioctylamine) 중의 n-옥탄티올(n-octanethiol) 6.4 mmol 용액 6 mL를 1 mL/min의 속도로 주입하여 제2 반응물을 얻었다. 총 반응시간은 Se 주입 후로부터 2시간이었다.

[0070] 제2 반응물로부터, 유기리간드로 패시베이션된 CdSe/CdS/ZnS 양자점 0.5 g을 회수하였다. CdSe/CdS/ZnS 양자점의 표면에는, 올레산(oleic acid), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine), TOPO(trioctylphosphine oxide) 및 트리옥틸아민(trioctylamine)의 혼합 유기 리간드가 배위결합하고 있다.

[0071] 제조예 2 --- GeS<sub>2</sub>로 패시베이션된 CdSe/CdS/ZnS 코어-셸-셸 양자점 제조

[0072] (a) 에탄올아민 중의 GeS<sub>2</sub> 용액의 제조

[0073] 10 mL의 하이드라진 모노수화물에 0.32 g(10 mmol)의 황(S) 분말을 용해하여, 하이드라진 모노수화물 중의 황 1 M 용액을 제조하였다. 하이드라진 모노수화물 중의 황 1 M 용액 3 mL에, 하이드라진 모노수화물 1 mL 및 혼합한 후, 105 mg(1 mmol)의 GeS 분말을 첨가한 다음, 상온에서 1 시간 동안 교반하였다. 이렇게 얻은 반응 혼합물에 메탄올을 투입하여, 침전물을 생성시켰다. 원심분리에 의하여 회수된 침전물을 에탄올아민에 녹여서 과량의 황 성분을 제거하였다.

[0074] (b) 사이클로헥산 중의 CdSe/CdS/ZnS 양자점 용액의 제조

[0075] 제조예 1에서 얻은 유기리간드로 패시베이션된 CdSe/CdS/ZnS 양자점을 사이클로헥산에 분산(또는, 용해)시켜서, 사이클로헥산 중의 CdSe/CdS/ZnS 양자점 5 mg/ml 농도 용액을 제조하였다. CdSe/CdS/ZnS 양자점의 표면에는, 올레산(oleic acid), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine), TOPO(trioctylphosphine oxide) 및 트리옥틸아민(trioctylamine)의 혼합 유기 리간드가 배위결합하고 있다.

[0076] (c) CdSe/CdS/ZnS 양자점의 리간드 교환

[0077] 2 ml의 에탄올아민에 (a) 단계에서 얻은 에탄올아민 중의 GeS<sub>2</sub> 용액 25  $\mu$ l를 첨가한 후, 여기에 (b) 단계에 얻은 사이클로헥산 중의 CdSe/CdS/ZnS 양자점 용액 2 ml를 첨가하였다. 그 결과, 이 혼합 용액은 상부의 사이클로헥산 층과 하부의 에탄올아민 층으로 상분리(phase separation)되었다. 상분리된 이 혼합 용액을 실온에서 72 시간 동안 교반한 후 정치시켰다. 그 결과, CdSe/CdS/ZnS 양자점이 상부의 사이클로헥산 층으로부터 하부의 에탄올아민 층으로 이동하였다. 그 결과, CdSe/CdS/ZnS 양자점 표면의 혼합 유기 리간드가 GeS<sub>2</sub>로 교환되었다. 그 결과, GeS<sub>2</sub>로 패시베이션된 CdSe/CdS/ZnS 코어-셸-셸 양자점을 얻었다.

[0078] 실시예 1

[0079] 제조예 2에서 얻은 GeS<sub>2</sub>로 패시베이션된 CdSe/CdS/ZnS 코어-셸-셸 양자점을 함유하는 수용액(양자점 농도: 1 wt%) 1 g과 1,7-디아미노헥산 수용액(링커(1,7-디아미노헥산) 농도: 0.0001 wt%) 1 g을 혼합하여 얻은 반응 혼합물을, 실온에서 60 분 동안 교반하여, 코어 조립체를 형성시켰다. 그 다음, 이 반응 혼합물로부터 단순 원심 분리된 코어 조립체를, 원심분리 매질로서 이오딕사놀(iodixanol) 수용액을 사용하는, 밀도 구배 원심분리법으로 선별하였다. 원심분리된 반응혼합물을 상층 분획, 중층 분획 및 하층 분획으로 높이를 따라 3등분하였다. 상층 분획 및 중층 분획으로부터 얻은 코어 조립체를, N<sub>2</sub> 분위기에서 100 °C에서 30 분 동안 가열함으로써, 어닐링하였다. 그에 따라, 상층 분획에서 유래한 나노입자 중합체 및 중층 분획에서 유래한 나노입자 중합체를 얻었다.

[0080] 비교예 1

[0081] 제조예 1에서 얻은 "혼합 유기 리간드로 패시베이션된 CdSe/CdS/ZnS 코어-셸-셸 양자점"을 함유하는 수용액(양자점 농도: 1 wt%) 1 g과 1,7-디아미노헥산 수용액(링커 농도: 0.0001 wt%) 1 g을 혼합하여 얻은 반응 혼합물을, 실온에서 60 분 동안 교반하여, 코어 조립체를 형성시켰다. 그 다음, 이 반응 혼합물로부터 단순 원심 분리된 코어 조립체를, 원심분리 매질로서 이오딕사놀(iodixanol) 수용액을 사용하는, 밀도 구배 원심분리법으로 선별하였다. 원심분리된 반응혼합물을 상층 분획, 중층 분획 및 하층 분획으로 높이를 따라 3등분하였다. 상층 분획 및 중층 분획으로부터 얻은 코어 조립체를, N<sub>2</sub> 분위기에서 100 °C에서 30 분 동안 가열함으로써, 어닐링하였다.

[0082] <주사전자현미경 분석>

[0083] 도 5는, 실시예 1에서 얻은 나노입자 중합체의 주사전자현미경 사진이다. 도 5의 (a)는 밀도 구배 원심분리 결과를 보여주는 사진이다. 도 5의 (b)는 상층 분획으로부터 얻은 나노입자 중합체의 사진이다. 도 5의 (b)는 중층 분획으로부터 얻은 나노입자 중합체의 사진이다. 도 5의 주사전자현미경 사진으로부터 측정된 나노입자 중합체의 중합도를 하기 표 1에 요약하였다.

표 1

[0084]

	모노머	다이머	삼합체	사합체	오합체	6합체 이상
실시예 1 상층 분획	125 개	30 개	18 개	10 개	9 개	11 개
실시예 1 중층 분획	22 개	31 개	19 개	9 개	5 개	43 개

[0085] 표 1에 나타난 바와 같이, 하층부로 갈수록 모노머의 비율이 줄어들고 이합체 이상의 중합체의 비율이 증가함을 알 수 있다.

[0086] <흡광 스펙트럼 및 발광 스펙트럼 분석>

[0087] 도 6은 실시예 1에서 얻은 나노입자 중합체의 흡광 스펙트럼 및 발광 스펙트럼이다. 사용된 분석기기는 미국

Varian사의 "Carry 5000"이었다. 도 6의 (a)는 상층 분획으로부터 얻은 나노입자 중합체와 중층 분획으로부터 얻은 나노입자 중합체의 흡광 스펙트럼이다. 도 6의 (a)에 있어서, 상층 분획의 피크 파장은 590 nm 이었고, 중층 분획의 피크 파장은 595 nm 이었다. 도 6의 (b)는 상층 분획으로부터 얻은 나노입자 중합체와 중층 분획으로부터 얻은 나노입자 중합체의 발광 스펙트럼이다. 도 6의 (b)에 있어서, 상층 분획의 피크 파장은 625 nm 이었고, 중층 분획의 피크 파장은 630 nm 이었다. 도 6의 (a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, 중층 분획으로부터 얻은 나노입자 중합체의 피크 파장이, 상층 분획으로부터 얻은 나노입자 중합체의 피크 파장으로부터 상당히 이동되었다. 이로부터, 중층 분획으로부터 얻은 나노입자 중합체가 더 낮은 모노머 함량을 갖는다는 것을 확인할 수 있다. 달리 표현하면, 나노입자 중합체가 효과적으로 형성되고 선별되었음을 확인할 수 있다.

[0088]

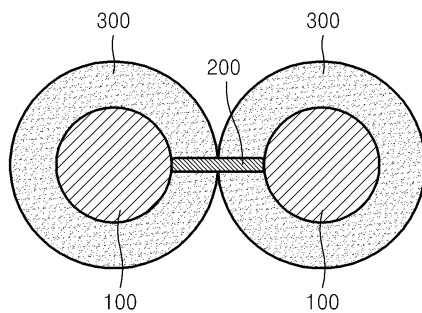
<엑시톤 커플링 강도 평가>

[0089]

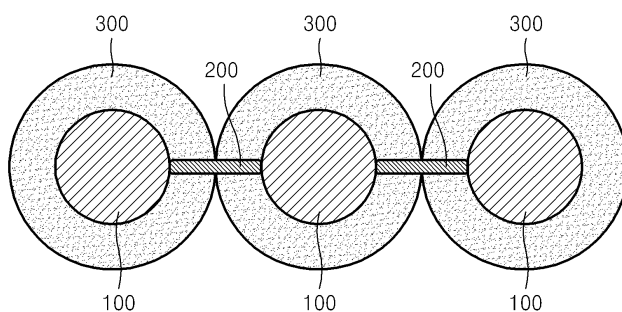
도 7은, 실시예 1의 중층 분획으로부터 얻은 나노입자 중합체와 비교예 1의 중층 분획으로부터 얻은 나노입자 중합체에 대한 발광 스펙트럼 분석 결과이다. 단일 분자 스펙트로스코피법(single molecule spectroscopy setup)으로, 중합된 각각의 입자에 대한 발광 스펙트럼을 얻었다. 여기 파장은 485 nm이었고, 여기 파워는 100 nW이었다. 도 7의 (a)는 실시예 1의 중층 분획으로부터 얻은 나노입자 중합체의 발광 스펙트럼이다. 도 7의 (b)는 비교예 1의 중층 분획으로부터 얻은 나노입자 중합체의 발광 스펙트럼이다. 비교예 1에 비하여, 실시예 1의 피크 시프트 정도가 훨씬 큰 것으로 나타났다. 따라서, 본 개시의 나노입자 중합체는, 종래의 유기 리간드/유기 링커로 제조된 나노입자 중합체에 비하여, 훨씬 높은 엑시톤 커플링 강도를 보일 수 있다.

## 도면

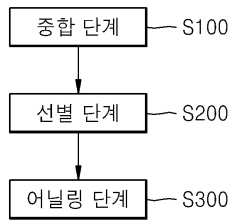
### 도면1



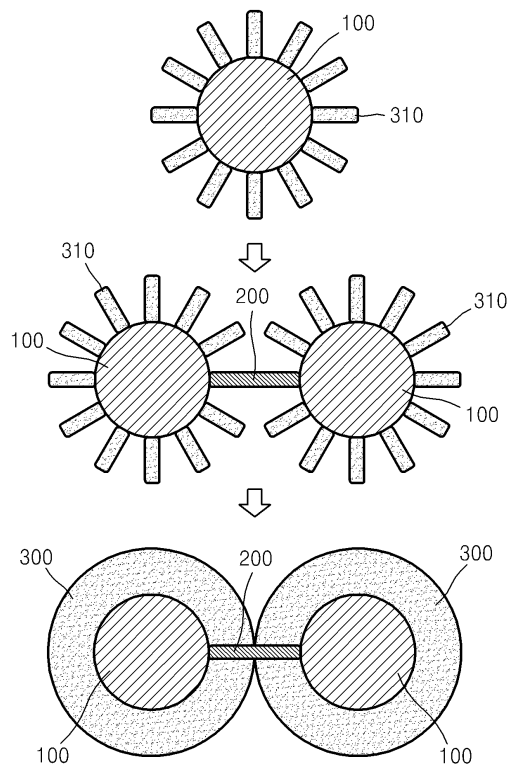
### 도면2



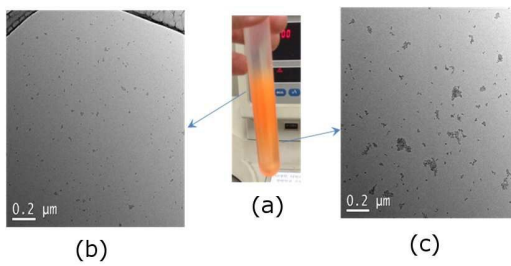
도면3



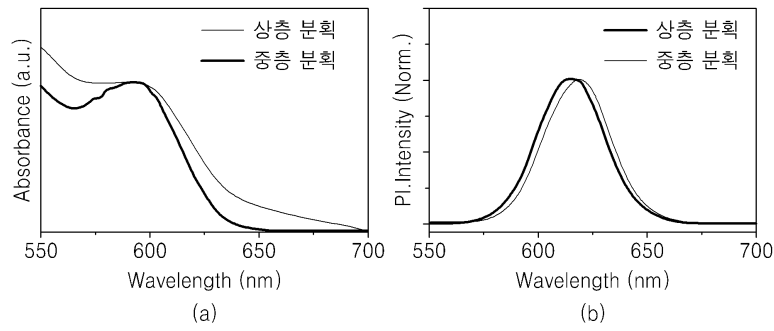
도면4



도면5



도면6



도면7

