(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0060218
(43) 공개일자 2020년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/62 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0087182
(22) 출원일자 2019년07월18일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
62/770,747 2018년11월22일 미국(US)

(71) 출원인
엘지디스플레이 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
장기석
경기도 파주시 월롱면 엘지로 245
정광섭
경기도 파주시 월롱면 엘지로 245
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인인벤싱크

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **질화갈륨 양자점의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예에 따른 질화갈륨 양자점의 제조방법은 갈륨 할로겐화물 및 유기 리간드를 용매에 용해시켜 제조된 혼합물을 가열하여 갈륨 전구체 용액을 제조하는 단계, 갈륨 전구체 용액을 가열하는 단계, 가열된 갈륨 전구체 용액에 질소 전구체를 고온 주입(hot-injection)하여 질화갈륨을 제조하는 단계, 가열된 온도를 유지하며 상기 질화갈륨을 성장시키는 단계 및 성장이 완료된 질화갈륨을 포함하는 용액을 쿨링하여 콜로이드 상태의 질화갈륨 양자점을 수득하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

최윤창

경기도 파주시 월롱면 엘지로 245

정지환

경기도 파주시 월롱면 엘지로 245

문정민

경기도 파주시 월롱면 엘지로 245

정순신

경기도 파주시 월롱면 엘지로 245

명 세 서

청구범위

청구항 1

갈륨 할로겐화물 및 유기 리간드를 용매에 용해시켜 제조된 혼합물을 가열하여 갈륨 전구체 용액을 제조하는 단계;

상기 갈륨 전구체 용액을 가열하는 단계;

상기 가열된 갈륨 전구체 용액에 질소 전구체를 고온 주입(hot-injection)하여 질화갈륨을 제조하는 단계;

상기 가열된 온도를 유지하며 상기 질화갈륨을 성장시키는 단계; 및

상기 성장이 완료된 질화갈륨을 포함하는 용액을 쿨링하여 콜로이드 상태의 질화갈륨 양자점을 수득하는 단계를 포함하는 질화갈륨 양자점의 제조방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 콜로이드 상태의 질화갈륨 양자점은 원-팟(one-pot) 공정으로 제조되는 질화갈륨 양자점의 제조방법.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 갈륨 할로겐화물은 갈륨 클로라이드 및 갈륨 플루오라이드 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 질화갈륨 양자점의 제조방법.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 유기 리간드는 스테아르산, 올레산, 팔미트산, 리놀렌산, 미리스트산, 라우르산, 옥타데실아민, 올레일아민, n-옥틸아민, 헥사데실아민, 도데실아민, 트리옥틸포스핀옥사이드 및 트리헥실포스핀옥사이드 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 질화갈륨 양자점의 제조방법.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 갈륨 전구체 용액을 제조하는 단계는 80 내지 120℃에서 1 내지 3시간 동안 수행되는 질화갈륨 양자점의 제조방법.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 갈륨 전구체 용액을 제조하는 단계와 상기 갈륨 전구체 용액을 가열하는 단계의 사이에, 갈륨 전구체 용액을 탈기하는 단계를 더 포함하는 질화갈륨 양자점의 제조방법.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 갈륨 전구체 용액을 가열하는 단계는 상기 갈륨 전구체 용액을 200 내지 280℃의 온도로 상승시킨 후 유지하는 질화갈륨 양자점의 제조방법.

청구항 8

제1 항에 있어서,

상기 질소 전구체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 질화갈륨 양자점의 제조방법.

[화학식 1]

$M[N(SiR^1R^2R^3)_2]$

(상기 화학식 1에서 M은 1족 원소 중에서 선택되고, R^1, R^2 및 R^3는 각각 독립적으로 C_1 내지 C_3의 알킬기 중에서 선택된다)

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 질화갈륨을 제조하는 단계는 불활성 기체 분위기 하에 상기 질소 전구체를 200 내지 280℃에서 고온 주입하는 질화갈륨 양자점의 제조방법.

청구항 10

제1 항에 있어서,

상기 질화갈륨을 성장시키는 단계는 불활성 기체 분위기 하에 200 내지 280℃에서 10분 내지 3시간 동안 수행되는 질화갈륨 양자점의 제조방법.

청구항 11

제1 항에 있어서,

상기 질화갈륨을 제조하는 단계에서, 상기 갈륨 전구체와 상기 질소 전구체의 몰비가 1:2 내지 1:4인 질화갈륨 양자점의 제조방법.

청구항 12

제1 항에 있어서,

상기 질화갈륨을 성장시키는 단계는 반응 온도, 시간 또는 이들 모두를 조절함으로써 수득되는 질화갈륨 양자점의 발광 파장 영역대를 조절하는 단계를 포함하는 질화갈륨 양자점의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 명세서는 질화갈륨 양자점의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 저가의 원료물질을 사용하여 저온에서 단시간내에 질화갈륨 양자점을 제조할 수 있는 질화갈륨 양자점의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 양자점은 수 내지 수십 나노 크기의 반도체 나노 결정으로, 유기물 대비 색지수가 높고 광안정성이 우수하며, 단파장부터 장파장에 이르기까지 넓은 영역의 흡수 파장을 가지며, 특히 밴드갭의 조절이 용이하여 방출되는 빛의 파장 영역대를 쉽게 조절할 수 있다는 특징이 있다. 이와 같은 양자점의 광학적 특성은 양자제한효과에 기반하며, 이는 물질의 크기가 고유의 보어 엑시톤 반경 이하로 작아지면 그 물질의 에너지 밴드갭이 커지는 현상을 의미한다. 즉, 양자점의 입자 크기를 조절하면 양자제한효과에 의해 발광 파장대역이 변하면서 발광 특성을 다양하게 조절할 수 있기 때문에 다양한 소자에 보다 폭넓은 응용이 가능한 이점을 제공한다.

[0003] 현재 보편적으로 사용되고 있는 양자점은 셀렌화카드뮴(CdSe), 황화카드뮴(CdS)과 같은 카드뮴계 양자점이다. 이는 색재현성이 높고, 적은 양으로도 높은 발광 세기를 구현할 수 있다는 장점이 있어 실제 디스플레이 분야에서 널리 활용되고 있다. 그러나, 환경 유해 및 인체 독성 물질인 카드뮴을 포함한다. 이에 비카드뮴계 양자점으로 III족 원소(Al, In, Ga 등)와 V족 원소(N, P 등)로 이루어진 인화인듐(InP) 양자점, 질화갈륨(GaN) 양자점 등이 제안되었다. 이 중에서 질화갈륨 양자점은 광대역 밴드갭을 가지며, 다른 금속 원소와의 얼로이를 통해 밴

드갭의 조절이 용이하며, 자외선 영역에서 가시광 영역까지 동작이 가능하고, 우수한 전자이동도 및 열전도도를 가짐에 따라 자외선 기반 발광 소자나 청색 발광 다이오드 등의 광전자 소자로 널리 사용되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 현재 질화갈륨 양자점은 유기금속화합물을 소스로 하여 기판에 기상 증착시키는 화학 기상 증착(CVD) 방식 또는 CVD 방식으로 기판에 박막을 형성한 뒤, 박막을 긁어내는 방법인 분자빔 에피택시(MBE) 방식으로 제조되고 있으나, CVD 방식의 경우, 유독성의 암모니아 기체 분위기하에 수행됨에 따라 작업 안정성을 확보하기 위해 높은 비용이 요구되며, MBE 방식의 경우, 입자의 크기 및 이의 분포를 조절하는 것이 용이하지 않아 실질적으로 전술한 바와 같은 양자점 고유의 광학적 특성을 나타내지 못한다. 무엇보다도 이들 두가지 방식은 장비 의존성이 크기 때문에 생산 단가가 높고, 따라서 상업적으로 널리 이용하기 어려운 문제점이 있었다.

[0005] 이에 저가의 용액공정을 통해 질화갈륨 양자점을 제조하는 방법들이 제안되었다. 용액공정의 일례로 염화갈륨($GaCl_3$)과 다이메틸아미노리튬($LiN(CH_3)_2$)를 반응시켜 다이머릭 아미도갈륨($\{Ga(NH)_{3/2}\}_n$)를 제조한 뒤, 이를 고온에서 장시간 열분해시켜 질화갈륨 양자점을 제조하는 방법이 제안되었다. 다른 일례로 염화갈륨과 트리스(N-니트로소-N-페닐히드록실아미나토)암모늄을 반응시켜 갈륨 쿠페론을 제조하고, 가압 반응기에서 갈륨 쿠페론과 비스(트리메틸실릴)아미드를 반응시켜 질화갈륨 양자점을 제조하는 방법이 제안되었다.

[0006] 상술한 용액공정 방식 중 전자의 경우, 갈륨 전구체 제조 및 열분해 공정 각각에 대해 24시간 이상의 시간이 소요되며, 열분해 과정이 360℃ 이상의 고온에서 암모니아 기체 분위기하에 수행됨에 따라 공정에 소모되는 에너지 비용이 크고, 유독성 가스를 사용하여 작업자의 안정성을 확보하기 위해 높은 비용이 요구되는 문제점이 있었다. 또한 이와 같이 제조된 양자점은 이의 응집을 방지할 수 있는 리간드가 부재하기 때문에 유기 리간드를 도입하는 별도의 후공정이 요구되어 산업적으로 활용성이 떨어진다.

[0007] 상술한 용액공정 방식 중 후자의 경우, 가압 반응기를 사용하기 때문에 대량생산이 어렵고, 제한적으로 양자제한효과의 조절이 가능하기는 하나 이를 조절함으로써 수반되는 발광 에너지 등의 물성 변화가 미비하여 위와 마찬가지로 실질적인 응용이 불가능하였다.

[0008] 이에 본 발명의 발명자들은 저가의 용액공정으로 질화갈륨 양자점을 제조함에 있어서, 상대적으로 저온에서 단시간내에 양자점을 제조할 수 있으며, 설비 또는 설계 변경없이 기존의 용액공정 기반 양자점 제조 시스템에 적용이 가능하며, 양자점의 응집을 방지하기 위한 별도의 후공정을 필요로 하지 않는 질화갈륨 양자점의 제조방법을 발명하였다.

[0009] 또한, 상술한 용액공정 방식은 갈륨 전구체를 암모니아와 같은 고위험군 기체 하에 반응시켜 질화갈륨을 포함하는 유기 클러스터를 제조한 뒤, 고온에서 열분해하여 상기 유기 클러스터를 분쇄하는 top-down 방식으로, 양자제한효과의 조절이 불가능하여 실질적인 응용이 거의 불가능하였다.

[0010] 이에 본 발명의 발명자들은 분자 단위의 전구물질을 사용하여 질화갈륨을 합성하고, 이를 작은 크기에서 점진적으로 성장시켜 나가는 bottom-up 방식으로 질화갈륨 양자점을 제조하며, 용이하게 양자제한효과를 조절하여 양자점의 흡광 및 발광 에너지를 효과적으로 조절할 수 있는 질화갈륨 양자점의 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는, 저가의 원료물질을 사용하여 저온에서 단시간내 양자점을 제조할 수 있으며, 유독성 물질인 암모니아 기체를 필요로 하지 않아 작업 안정성이 우수한 질화갈륨 양자점의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 종래 용액공정 방식은 갈륨 전구체를 장시간 동안 합성한 뒤 이를 분리 및 정제하고, 별도의 반응기에서 갈륨 전구체와 질소 전구체를 반응시킴에 따라 공정이 복잡하고 긴 시간이 소요되는 문제점이 있었다.

[0013] 이에, 본 발명자들은 갈륨 전구체 제조 후 이를 분리 및 정제하는 공정을 필요로 하지 않아 종래 대비 제조방법이 단순하며 효율적인 질화갈륨 양자점의 제조방법을 발명하였다.

[0014] 본 발명의 과제들은 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 전술한 바와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따른 질화갈륨 양자점의 제조방법은 갈륨 할로겐화물 및 유기 리간드를 용매에 용해시켜 제조된 혼합물을 가열하여 갈륨 전구체 용액을 제조하는 단계; 갈륨 전구체 용액을 가열하는 단계; 가열된 갈륨 전구체 용액에 질소 전구체를 고온 주입(hot-injection)하여 질화갈륨을 제조하는 단계; 가열된 온도를 유지하며 상기 질화갈륨을 성장시키는 단계; 및 성장이 완료된 질화갈륨을 포함하는 용액을 쿨링하여 콜로이드 상태의 질화갈륨 양자점을 수득하는 단계를 포함한다.

[0016] 기타 실시예의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면 저가의 원료물질을 사용하여 비교적 저온에서 단시간내에 콜로이드 상태의 질화갈륨 양자점을 수득함에 따라 공정에 소모되는 에너지 비용을 효과적으로 절감할 수 있으며, 공정 시간이 크게 단축되는 이점을 제공한다.

[0018] 본 발명에 따르면 제조 과정에서 고위험군 기체인 암모니아를 사용하지 않아 작업 안정성이 우수한 이점을 제공한다.

[0019] 본 발명에 따르면 갈륨 전구체를 제조한 뒤 이를 분리 및 정제하는 공정을 필요로 하지 않고, 제조된 양자점의 응집을 방지하기 위해 유기 리간드를 부여하는 후공정이 요구되지 않아 공정 시간 및 비용을 크게 절감할 수 있다.

[0020] 본 발명에 따르면 양자제한효과를 용이하게 조절할 수 있으며, 이로 인해 양자점의 흡광 및 발광 에너지를 효과적으로 조절할 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 발명 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 질화갈륨 양자점의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 질화갈륨 양자점의 합성 과정을 도시한 모식도이다.

도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따라 질화갈륨 양자점을 제조함에 있어서, 성장 온도 및 시간을 달리하여 합성된 질화갈륨 양자점의 UV-Visible 흡수 스펙트럼이다.

도 3b는 본 발명의 일 실시예에 따라 질화갈륨 양자점을 제조함에 있어서, 성장 온도 및 시간을 달리하여 합성된 질화갈륨 양자점의 발광(PL) 스펙트럼이다.

도 4a는 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 질화갈륨 양자점의 XRD 스펙트럼이다.

도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 질화갈륨 양자점의 TEM 사진이다.

도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 질화갈륨 양자점의 Ga 3d 영역에 대한 XPS 스펙트럼이다.

도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 질화갈륨 양자점의 Ga $2P_{3/2}$ 영역에 대한 XPS 스펙트럼이다.

도 5c는 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 질화갈륨 양자점의 N 1s 영역 대한 XPS 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 제한되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0024] 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[0025] 본 발명 상에서 언급된 '포함한다', '갖는다', '이루어진다' 등이 사용되는 경우 '~만'이 사용되지 않는 이상

다른 부분이 추가될 수 있다. 구성 요소를 단수로 표현한 경우에 특별히 명시적인 기재 사항이 없는 한 복수를 포함하는 경우를 포함한다.

[0026] 구성 요소를 해석함에 있어서, 별도의 명시적 기재가 없더라도 오차 범위를 포함하는 것으로 해석한다.

[0027] 본 발명의 여러 실시예들의 각각 특징들이 부분적으로 또는 전체적으로 서로 결합 또는 조합 가능하고, 기술적으로 다양한 연동 및 구동이 가능하며, 각 실시예들이 서로에 대하여 독립적으로 실시 가능할 수도 있고 연관 관계로 함께 실시할 수도 있다.

[0028] 이하에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 대해 설명하기로 한다.

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 질화갈륨 양자점의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 질화갈륨 양자점의 합성 과정을 도시한 모식도이다.

[0030] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 질화갈륨 양자점의 제조방법은 갈륨 할로겐화물 및 유기 리간드를 용매에 용해시켜 제조된 혼합물을 가열하여 갈륨 전구체 용액을 제조하는 단계(S110), 상기 갈륨 전구체 용액을 탈기하는 단계(S120), 상기 갈륨 전구체 용액을 가열하는 단계(S130), 상기 가열된 갈륨 전구체 용액에 질소 전구체를 고온 주입(hot-injection)하여 질화갈륨을 제조하는 단계(S140), 상기 가열된 온도를 유지하며 상기 질화갈륨을 성장시키는 단계(S150) 및 상기 성장이 완료된 질화갈륨을 포함하는 용액을 쿨링하여 콜로이드 상태의 질화갈륨 양자점을 수득하는 단계(S160)를 포함한다. 이하에서는 도 1 및 도 2를 참조하여 본 발명의 질화갈륨 양자점의 제조방법을 보다 상세하게 설명한다.

[0031] 먼저, 갈륨 할로겐화물 및 유기 리간드를 용매에 용해시켜 제조된 혼합물을 가열하여 갈륨 전구체 용액을 제조한다(S110).

[0032] 예를 들어, 갈륨 할로겐화물은 갈륨 클로라이드 및 갈륨 플루오라이드 중에서 선택된 1종 이상 일 수 있으며, 바람직하게는 갈륨 클로라이드 일 수 있다.

[0033] 유기 리간드는 질화갈륨 양자점이 응집되지 않고 용액 상에 잘 분산될 수 있도록 하여, 크기 분포가 균일한 양자점이 수득될 수 있도록 한다. 유기 리간드의 종류에 따라 양자점의 발광 특성이 달라질 수 있다. 예를 들어, 유기 리간드는 스테아르산, 올레산, 팔미트산, 리놀렌산, 미리스트산, 라우르산, 옥타데실아민, 올레일아민, n-옥틸아민, 헥사데실아민, 도데실아민, 트리옥틸포스핀옥사이드 및 트리헥실포스핀옥사이드 중에서 선택된 1종 이상 일 수 있다. 바람직하게 유기 리간드는 스테아르산일 수 있으며, 이를 사용하는 경우 반응성이 높고, 양자점 표면을 충분히 커버하기 때문에 최종 콜로이드 상태의 양자점의 분산 안정성이 우수하다. 또한, 질화갈륨 양자점은 흡수 파장 영역과 방출 파장 영역 간의 차이가 크지 않기 때문에 양자점 표면이 충분히 커버되지 않을 경우, 양자점에서 방출된 빛이 인접한 다른 양자점에 흡수되어 발광 효율이 저하될 수 있는데, 유기 리간드로 스테아르산을 사용하면 분산 안정성이 충분히 확보되어 발광 효율이 우수하다.

[0034] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에서는 갈륨 할로겐화물로 갈륨 클로라이드를 사용하고, 유기 리간드로 스테아르산을 사용하여 갈륨 전구체로서 갈륨 트리스테아레이트를 제조할 수 있다.

[0035] 갈륨 할로겐화물과 유기 리간드는 용매가 준비된 반응기에 직접 투입될 수 있다. 또한, 갈륨 할로겐화물과 유기 리간드는 소정의 용매에 녹여 갈륨 할로겐화물 용액 및 유기 리간드 용액을 각각 제조한 뒤, 반응기에 투입될 수도 있으며, 이 경우 갈륨 할로겐화물과 유기 리간드가 용매에 보다 균일하게 혼합되어 반응 효율이 향상될 수 있다.

[0036] 갈륨 할로겐화물 및 유기 리간드는 동시에 반응기에 투입되어 용매에 용해시킬 수 있고, 순차적으로 투입될 수도 있다.

[0037] 용매는 유기 리간드를 용해시킬 수 있으면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 탄소수 6 내지 40의 지방족 탄화수소 일 수 있다. 구체적인 일례로 용매는 헥사데칸, 옥타데칸, 1-옥타데센, 헥세인, 옥테인, 및 스쿠알란 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0038] 갈륨 할로겐화물과 유기 리간드는 1:2 내지 1:4의 몰비로 투입될 수 있고, 이 범위 내에서 양자점의 분산 안정성 및 발광 특성이 우수하다. 갈륨 할로겐화물 1몰에 대한 유기 리간드의 몰수가 상기 범위 보다 작을 경우 양자점이 고르게 분산되지 못하고 응집되어 양자제한효과가 약해질 수 있으며, 유기 리간드의 몰수가 상기 범위 보다 클 경우에는 상대적으로 입자 크기가 작은 양자점의 비율이 높아 적용 가능한 발광 파장대역이 제한될 수 있다.

[0039] S110 단계는 일례로 80 내지 120℃에서 1 내지 3시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 90 내지 100℃에서 2 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.

[0040] 갈륨 전구체 용액은 갈륨 전구체를 별도로 분리하거나 세척 또는 정제하는 공정을 거치지 않고 바로 다음 단계의 공정에서 사용된다. 이와 같이 제조된 갈륨 전구체 용액을 별도의 정제 처리 없이 다음 공정에 바로 사용함에 따라 본 발명은 갈륨 전구체 제조부터 질화갈륨 양자점을 수득하기 까지의 과정이 하나의 반응기 내에서 수행되는 원-팟(one-pot) 공정을 가능하게 하며, 궁극적으로 공정 시간 및 비용을 단축시키는 효과를 제공한다.

[0041] 갈륨 전구체 용액을 탈기한다(S120).

[0042] 탈기는 당업계에서 통상적으로 실시되는 방법이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 진공 펌프 또는 감압 펌프를 사용하여 탈기할 수 있다. 갈륨 전구체 용액을 탈기함으로써 반응기 내 수분과 산소가 제거된다. 탈기 후 반응기 내 공기는 질소, 아르곤 등의 불활성 기체로 치환될 수 있다.

[0043] 갈륨 전구체 용액을 가열한다(S130).

[0044] 갈륨 전구체 용액을 가열하여 200 내지 280℃의 온도로 상승시킨다. S130 단계에서 가열 온도가 200℃ 미만인 경우, 반응 시간이 길어져 양자점의 제조 효율이 떨어질 수 있고, 가열 온도가 280℃를 초과하는 경우 부반응이 진행되어 최종 질화갈륨 양자점의 순도가 저하될 수 있다.

[0045] S130 단계는 질소, 아르곤 등의 불활성 기체 분위기 하에서 수행될 수 있다.

[0046] 가열된 갈륨 전구체 용액에 질소 전구체를 고온 주입(hot-injection)하여 질화갈륨을 제조한다(S140).

[0047] S140 단계에서 질소 전구체는 불활성 기체 분위기하에 200 내지 280℃의 온도에서 갈륨 전구체 용액에 고온 주입된다. S140 단계에서 온도가 200℃ 미만인 경우, 고온 주입이 잘 이루어지지 않고, 반응 효율이 떨어질 수 있으며, 280℃를 초과하는 경우에는 반응 속도는 향상될 수 있으나, 반응을 제어하는데 어려움이 있고, 부반응을 초래하여 최종 질화갈륨 양자점의 순도가 저하될 수 있다.

[0048] S140 단계에서 질소 전구체의 주입 시, 산소나 수분이 유입될 경우 고온의 온도에서 갈륨 전구체의 산화반응이 일어날 수 있고, 이로 인해 질화갈륨 양자점의 순도가 떨어져 발광 효율이 저하될 수 있으므로 산소나 수분이 유입되지 않도록 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 관점에서 S140 단계는 질소, 아르곤 등의 불활성 기체 분위기 하에 수행되는 것이 바람직하다.

[0049] 질소 전구체는 갈륨 전구체 용액에 한번에 빠르게 고온 주입하는 것이 바람직하다.

[0050] 질소 전구체는 일례로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0051] [화학식 1]

[0052] $M[N(SiR^1R^2R^3)_2]$

[0053] 상기 화학식 1에서 M은 주기율표 상의 1족 원소 중에서 선택되고, R^1, R^2 및 R^3는 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 C_1 내지 C_3의 알킬기 중에서 선택된다.

[0054] 구체적인 일례로 질소 전구체는 상기 화학식 1에서 M이 리튬(Li)이고, R^1, R^2 및 R^3 모두가 메틸기인 리튬 비스(트리메틸실릴)아미드 일 수 있다. 이를 사용하는 경우, 반응성이 우수하고 반응을 제어하는 것이 용이한 이점이 있다.

[0055] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 갈륨 전구체인 갈륨 트리스테아레이트를 질소 전구체의 일례인 리튬 비스(트리메틸실릴)아미드와 반응시켜 질화갈륨이 제조되는 것을 확인할 수 있다.

[0056] 질소 전구체는 별도의 물리·화학적 처리없이 고체 상태로 갈륨 전구체 용액에 직접 고온 주입될 수 있으나, 미리 용매에 녹여 질소 전구체 용액을 제조한 뒤 이를 고온 주입하는 것이 바람직하다. 이때, 용매는 일례로 헥세인, 옥타데센 및 스쿠알란 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] S140 단계에서 갈륨 전구체와 질소 전구체의 몰비가 1:2 내지 1:4의 비율이 되도록 투입한다. 이 범위 내에서 반응 밸런스가 우수하다.

[0058] 가열된 온도를 유지하며 질화갈륨을 성장시킨다(S150).

[0059] S150 단계는 불활성 기체 분위기 하에 200 내지 280℃에서 5 분 내지 4시간 동안 수행된다. 이때 온도가 200℃ 미만인 경우, 반응 속도가 느려 공정 효율이 저하될 수 있고, 온도가 280℃를 초과하는 경우 반응 속도는 빠르나 부반응을 초래할 수 있고, 입자의 조대화가 진행되어 입자 분포가 증가할 수 있다. 이와 같은 온도 범위 내에서 온도가 증가할수록 생성되는 양자점의 발광 파장은 적색 편이를 나타낸다. 즉, 온도가 증가할수록 양자점의 최대 발광 파장이 장파장 영역으로 이동한다. 일례로 본 발명의 일 실시예에 따라 온도 220℃ 및 반응시간 10분인 조건하에 S150 단계를 수행하여 수득된 질화갈륨 양자점은 최대 발광 파장이 315nm이고, 이와 다른 조건은 모두 동일하되 온도가 280℃인 조건하에 S150 단계를 수행하여 수득된 질화갈륨 양자점은 최대 발광 파장이 330nm로 적색 편이를 나타낸다.

[0060] S150 단계는 5분 내지 4시간, 바람직하게는 10분 내지 3시간 동안 수행된다. 이때 시간이 5분 미만일 경우 질화갈륨의 성장 시간이 충분하지 않고, 4시간을 초과하는 경우 흡수 및 발광 파장의 변화가 미비하여 양제자한효과가 조절되지 않으며, 입자 간의 응집으로 입자의 조대화가 진행되어 양자제한효과가 저하될 수 있다. 이 범위 내에서 성장 시간이 증가할수록 생성되는 양자점의 발광 파장은 적색 편이를 나타낸다.

[0061] 성장이 완료된 질화갈륨을 포함하는 용액을 쿨링하여 콜로이드 상태의 질화갈륨 양자점을 수득한다(S160).

[0062] S160 단계는 열원을 제거하여 용액을 실온으로 냉각시키는 방식으로 수행될 수 있다.

[0063] 질화갈륨 양자점은 용액 상에 분산된 콜로이드 상태로 수득된다. 콜로이드 상태의 질화갈륨 양자점은 스핀 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅 등의 용액 공정을 통해 양자점 코팅막으로 제공될 수 있다.

[0064] 이하에서는 실시예 및 비교예를 통하여 상술한 본 발명의 효과를 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 발명의 예시를 위한 것이며, 하기 실시예에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0065] 실시예 1

[0066] 도 2는 하기 실시예 1과 같은 원료물질을 이용하여 질화갈륨 양자점이 합성되는 과정을 나타낸 모식도이다.

[0067] 먼저, 반응기에 염화갈륨($GaCl_3$) 0.5mmol과 스테아르산 1.5mmol을 1-옥타데센(5ml)에 용해시켜 혼합물을 제조한다. 이 혼합물을 가열하여 100℃에서 2시간 동안 반응시켜 갈륨 트리스테아레이트를 합성한다. 합성된 갈륨 트리스테아레이트를 포함하는 용액을 200 mTorr 조건하에 탈기한다. 다음으로 반응기 내부를 아르곤으로 치환하여 아르곤 분위기를 유지하면서 200℃의 온도로 가열하였다. 반응기의 온도가 안정화된 후, 별도의 용기에서 제조된 1.5M의 리튬 비스(트리메틸실릴)아미드-헥세인 용액 1.0ml를 취하여, 250 내지 280℃의 온도로 반응기에 빠르게 주입한다. 리튬 비스(트리메틸실릴)아미드을 주입한 후, 200℃에서 10분동안 질화갈륨을 성장시킨다. 열원을 제거하여 생성물을 실온으로 냉각하여 콜로이드 상태의 질화갈륨 양자점을 수득하였다.

[0068] 실시예 2 내지 8

[0069] 하기 표 1과 같은 조건으로 질화갈륨을 성장시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 콜로이드 상태의 질화갈륨 양자점을 수득하였다.

표 1

[0070]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
성장 온도 [℃]	200	220	240	280	280	280	280	280
성장 시간 [분]	10	10	10	10	60	90	120	180

[0071] 실험예 1

[0072] 질화갈륨 양자점 제조 시, 성장 온도 및 시간에 따른 흡수 및 발광 특성을 분석하였다. 구체적으로 상기 실시예 1 내지 8에 따른 콜로이드 상태의 질화갈륨 양자점의 UV-Visible 흡수 스펙트럼 및 발광(PL) 스펙트럼을 측정하였다. 도 3a는 성장 온도 및 시간을 달리하여 합성된 콜로이드 상태의 질화갈륨 양자점의 UV-Visible 흡수 스펙트럼이고, 도 3b는 발광 스펙트럼이다.

[0073] 도 3a 및 3b를 참조하면, 성장 온도 및 시간에 따라 흡수 및 발광 특성이 달라지는 것을 명백하게 확인할 수 있다. 특히, 도 3b를 참조하면, 실시예에 따른 질화갈륨 양자점은 성장시간과 반응온도가 증가함에 따라 최대 PL

파장이 적색 편이되는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 실시예 1 내지 4를 참조하면, 성장 온도가 200에서 280℃로 증가할수록, 질화갈륨 양자점의 최대 PL 파장이 증가하는 확인할 수 있다. 또한, 실시예 4 내지 8을 참조하면, 성장 시간이 10분에서 180분으로 증가할수록, 질화갈륨 양자점의 최대 PL 파장이 증가하는 확인할 수 있다. 예를 들어, 성장 온도 및 성장 시간이 증가할 수록 최대 PL 파장이 310nm에서 360nm까지 이동하는 것을 확인할 수 있다.

[0074] 또한, PL 스펙트럼에서 반치폭은 양자점의 성장 시간이 증가함에 따라 넓어지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 성장 시간이 증가하면서 반응계 내에서 상대적으로 크기가 작은 입자는 용해되고, 상대적으로 크기가 큰 입자의 표면에 붙어 입자 크기 분포를 증가시키는 ostwald ripening 효과에 기인한 것으로 볼 수 있다.

[0075] 또한, 실시예에 따라 합성된 질화갈륨 양자점은 여기 광 복사 재결합이 질화갈륨 벌크의 밴드갭 파장 365nm 보다 짧은 파장에서 관찰되며, 이로부터 본 발명에 따라 제조된 질화갈륨 양자점은 양자제한효과를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0076] 또한, 종래 용액공정으로 제조된 질화갈륨 양자점의 경우 반응 조건을 조절하여 양자점의 양자제한효과를 조절하는 것이 용이하지 않았는데, 본 발명에 따르면 도 3a 및 3b에서 확인된 바와 같이 성장 온도 및 시간을 조절하는 간단한 방식으로 양자점의 크기를 조절할 수 있으며, 양자제한효과의 조절이 용이하여 상업적으로 유리한 이점을 제공하는 것을 확인할 수 있다.

[0077] 실험예 2

[0078] 상기 실시예에 따라 합성된 질화갈륨 양자점의 X-선 회절 분석(XRD) 및 투과 전자 현미경 분석(TEM)을 실시하였다. 도 4a는 실시예에 따라 합성된 질화갈륨 양자점의 XRD 스펙트럼이고, 도 4b는 실시예에 따라 합성된 질화갈륨 양자점의 TEM 사진이다. 도 4a를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 질화갈륨 양자점은 우르자이트(wurzite) 구조를 갖는 것을 확인할 수 있고, 도 4b를 참조하면 양자점의 크기는 약 3nm인 것을 확인할 수 있다.

[0079] 실험예 3

[0080] 상기 실시예에 따라 합성된 질화갈륨 양자점의 화학적 조성을 분석하기 위해 X선 광전자 분광 분석(XPS)을 실시하였으며, 이 결과를 도 5a 내지 5c에 도시하였다. 도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 질화갈륨 양자점의 Ga 3d 영역에 대한 XPS 스펙트럼이고, 도 5b는 Ga $2P_{3/2}$ 영역에 대한 XPS 스펙트럼이고, 도 5c는 N 1s 영역에 대한 XPS 스펙트럼이다.

[0081] 도 5a 및 5b를 참조하면, 실시예에 따라 합성된 질화갈륨 양자점의 갈륨은 3d 전자 에너지 영역에서 19.78eV의 결합 에너지를 가지며, $2P_{3/2}$ 전자 에너지 영역에서 1117.78eV의 결합에너지는 갖는 것을 확인하였다. 또한 도 5c를 참조하면, 질소의 경우 1s 전자 에너지 영역에서 397.2eV의 결합 에너지를 갖는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 질소 원자는 반응에 사용된 질소 전구체로부터 기인한 것이 아니라, 질화갈륨 결정 성분의 질소에 기인한 것임을 확인할 수 있다. 이는 종래 알려진 화학 기상 증착법으로 합성된 우르자이트 구조의 질화갈륨과 일치하는 값이다.

[0082] 또한, 질화갈륨에 산소가 존재하는 경우, 갈륨의 결합 에너지가 증가하는 것으로 알려져 있으나, 본 발명에 따라 합성된 질화갈륨은 질화갈륨과 산화갈륨의 갈륨 원소의 결합 에너지의 중간 값을 갖지 않으며, 따라서 순도가 매우 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0083] 본 발명의 실시예를 따른 질화갈륨 양자점의 제조방법은 상대적으로 저온에서 단시간 내에 질화갈륨 양자점을 수득할 수 있고, 원-팟 공정이 가능하기 때문에 공정 시간 단축 및 에너지 비용 절감에 크게 기여할 수 있다. 또한, 양자점 제조 시, 성장 시간 및 온도를 조절하여 수득되는 양자점의 흡수 및 발광 파장을 용이하게 조절할 수 있어 산업적 활용성이 매우 높다.

[0084] 본 발명의 실시예에 따른 질화갈륨 양자점의 제조방법은 다음과 같이 설명될 수 있다.

[0085] 전술한 바와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따른 질화갈륨 양자점의 제조방법은 갈륨 할로겐화물 및 유기 리간드를 용매에 용해시켜 제조된 혼합물을 가열하여 갈륨 전구체 용액을 제조하는 단계; 갈륨 전구체 용액을 가열하는 단계; 가열된 갈륨 전구체 용액에 질소 전구체를 고온 주입(hot-injection)하여 질화갈륨을 제조하는 단계; 가열된 온도를 유지하며 상기 질화갈륨을 성장시키는 단계; 및 성장이 완료된 질화갈륨을 포함하는 용액을 쿨링하여 콜로이드 상태의 질화갈륨 양자점을 수득하는 단계를 포함한다.

[0086] 콜로이드 상태의 질화갈륨 양자점은 원-팟(one-pot) 공정으로 제조될 수 있다.

[0087] 갈륨 할로겐화물은 갈륨 클로라이드 및 갈륨 플루오라이드 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0088] 유기 리간드는 스테아르산, 올레산, 팔미트산, 리놀렌산, 미리스트산, 라우르산, 옥타데실아민, 올레일아민, n-옥틸아민, 헥사데실아민, 도데실아민, 트리옥틸포스핀옥사이드 및 트리헥실포스핀옥사이드 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0089] 갈륨 전구체 용액을 제조하는 단계는 80 내지 120℃에서 1 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.

[0090] 갈륨 전구체 용액을 제조하는 단계와 갈륨 전구체 용액을 가열하는 단계의 사이에, 갈륨 전구체 용액을 탈기하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0091] 갈륨 전구체 용액을 가열하는 단계는 갈륨 전구체 용액을 200 내지 280℃의 온도로 상승시킨 후 유지하며 수행될 수 있다.

[0092] 질소 전구체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0093] [화학식 1]

[0094] $M[N(SiR^1R^2R^3)_2]$

[0095] (화학식 1에서 M은 1족 원소 중에서 선택되고, R^1, R^2 및 R^3는 C_1 내지 C_3의 알킬기 중에서 선택된다)

[0096] 질화갈륨을 제조하는 단계는 불활성 기체 분위기 하에 질소 전구체를 200 내지 280℃에서 고온 주입할 수 있다.

[0097] 질화갈륨을 성장시키는 단계는 불활성 기체 분위기 하에 200 내지 280℃에서 5분 내지 4시간 동안 수행될 수 있다.

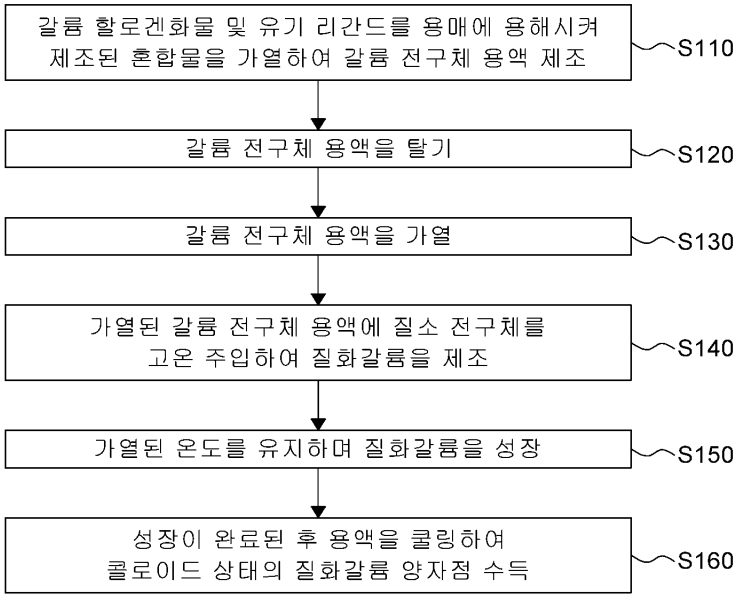
[0098] 질화갈륨을 제조하는 단계에서, 갈륨 전구체와 상기 질소 전구체의 몰비는 1:2 내지 1:4일 수 있다.

[0099] 질화갈륨을 성장시키는 단계는 반응 온도, 시간 또는 이들 모두를 조절함으로써 수득되는 질화갈륨 양자점의 발광 파장 영역대를 조절하는 단계를 포함할 수 있다.

[0100] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 더욱 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 반드시 이러한 실시예로 국한되는 것은 아니고, 본 발명의 기술사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양하게 변형실시될 수 있다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 제한하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 제한되는 것은 아니다. 그러므로, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 제한적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

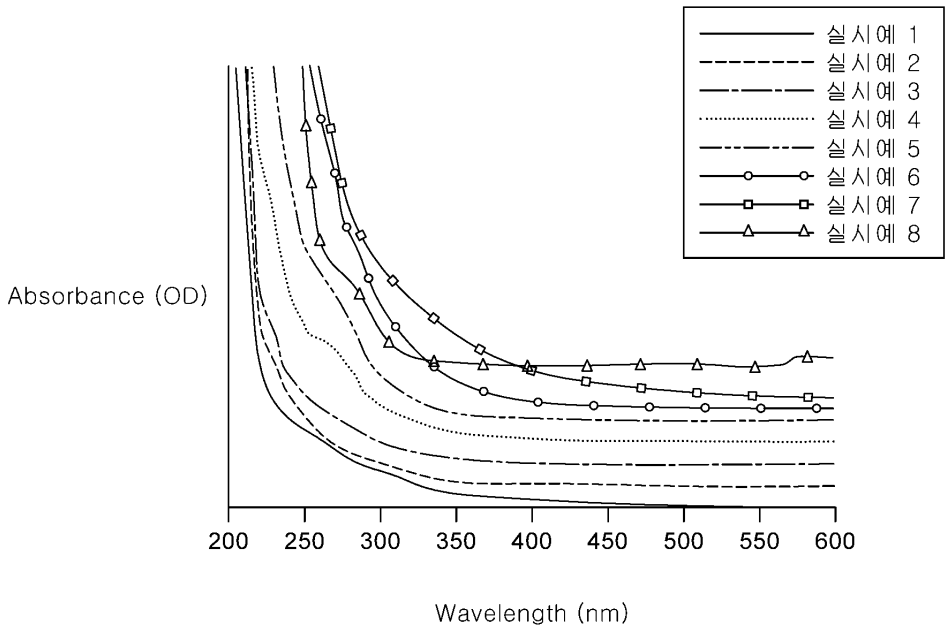
도면1


갈륨 할로겐화물 및 유기 리간드를 용매에 용해시켜 제조된 혼합물을 가열하여 갈륨 전구체 용액 제조
S110
갈륨 전구체 용액을 탈기
S120
갈륨 전구체 용액을 가열
S130
가열된 갈륨 전구체 용액에 질소 전구체를 고온 주입하여 질화갈륨을 제조
S140
가열된 온도를 유지하며 질화갈륨을 성장
S150
성장이 완료된 후 용액을 쿨링하여 콜로이드 상태의 질화갈륨 양자점 수득
S160

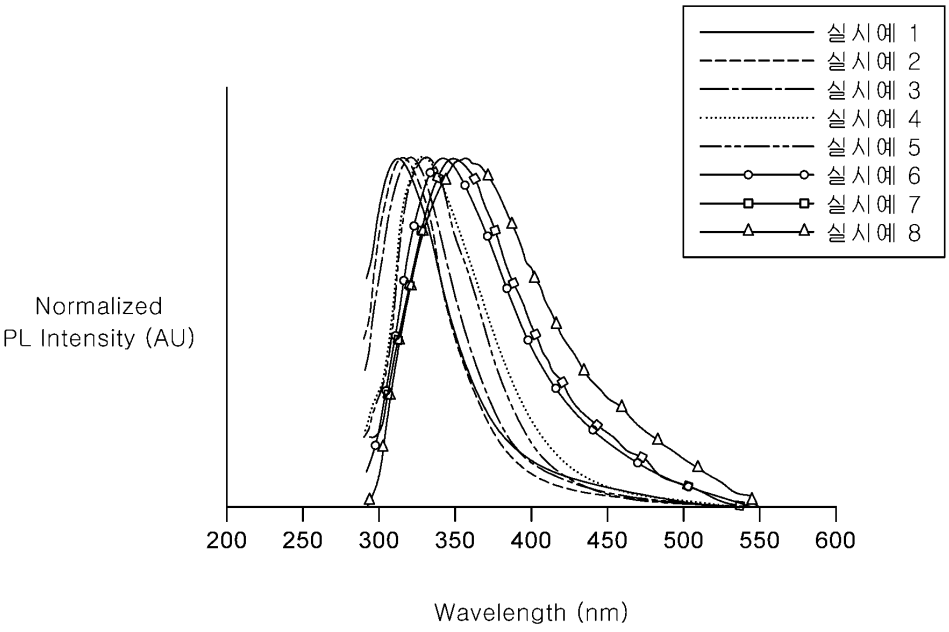
도면2


+ 3
GaCl3
Stearic acid
+
Lithium bis(trimethylsilyl)amide
Ga
N
C
Cl
O
H
Li

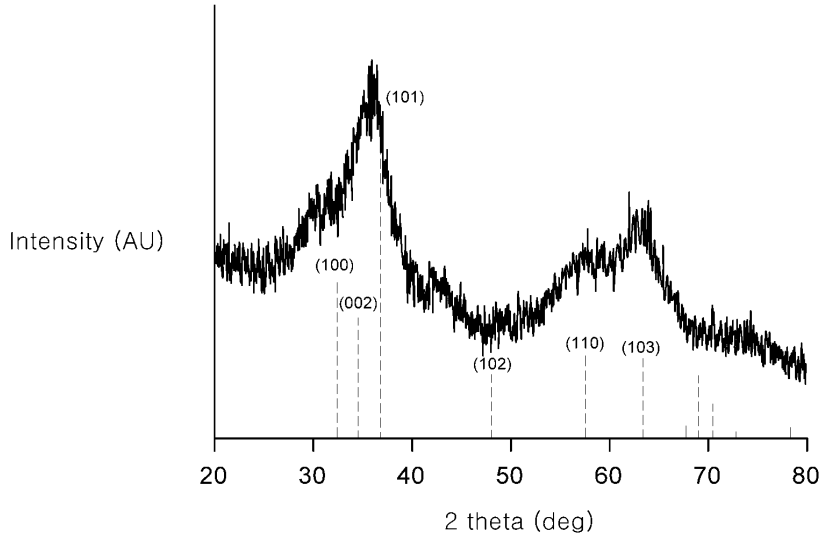
도면3a


실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
실시예 5
실시예 6
실시예 7
실시예 8
Absorbance (OD)
200
250
300
350
400
450
500
550
600
Wavelength (nm)

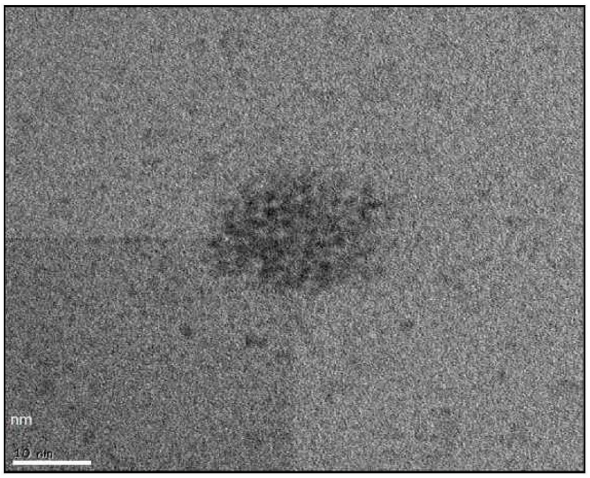
도면3b


실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
실시예 5
실시예 6
실시예 7
실시예 8
Normalized
PL Intensity (AU)
200
250
300
350
400
450
500
550
600
Wavelength (nm)

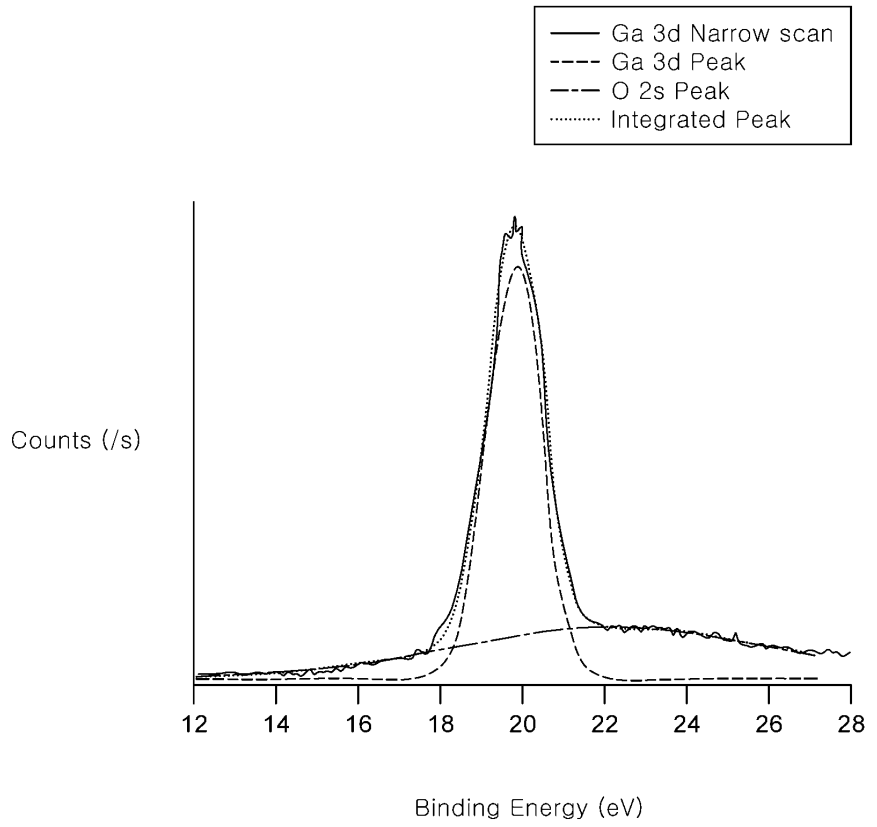
도면4a


Intensity (AU)
(101)
(100)
(002)
(102)
(110)
(103)
20
30
40
50
60
70
80
2 theta (deg)

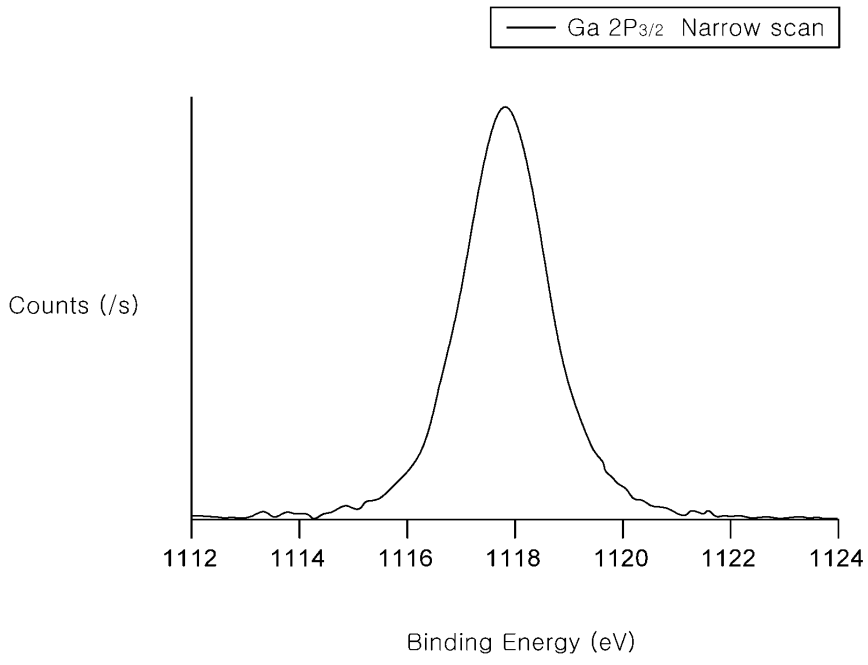
도면4b


nm

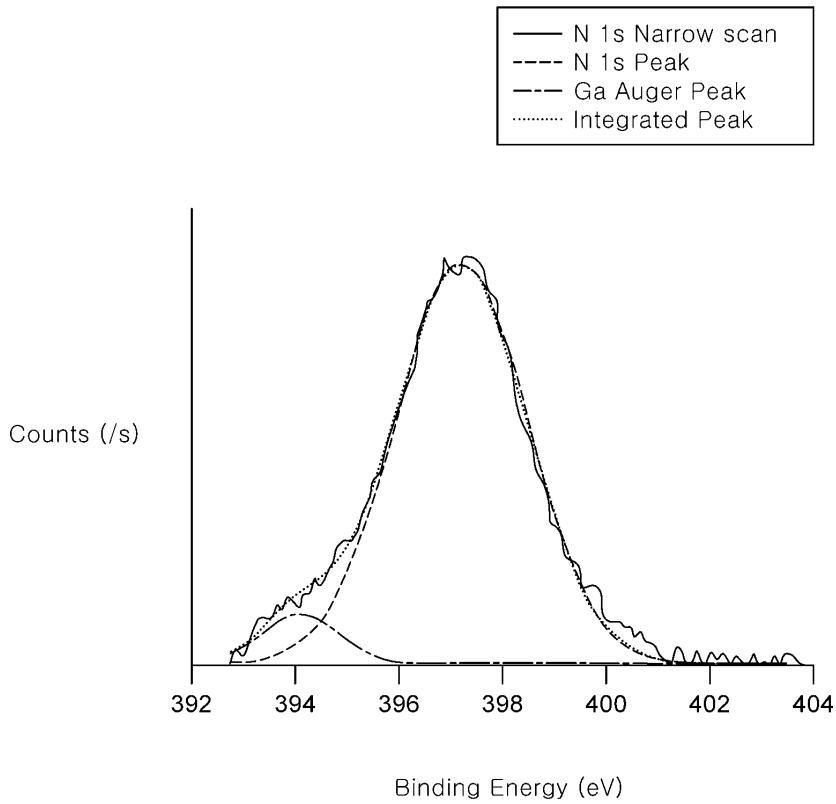
도면5a


Ga 3d Narrow scan
Ga 3d Peak
O 2s Peak
Integrated Peak
Counts (/s)
12
14
16
18
20
22
24
26
28
Binding Energy (eV)

도면5b


Ga 2P3/2 Narrow scan
Counts (/s)
1112
1114
1116
1118
1120
1122
1124
Binding Energy (eV)

도면5c


N 1s Narrow scan
N 1s Peak
Ga Auger Peak
Integrated Peak
Counts (/s)
392
394
396
398
400
402
404
Binding Energy (eV)