(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0047089
(43) 공개일자 2022년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) *C09K 11/62* (2006.01)
C09K 11/88 (2006.01) *B82Y 20/00* (2017.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/02 (2013.01)
C09K 11/62 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0130593
(22) 출원일자 2020년10월08일
심사청구일자 2020년10월08일

(71) 출원인
덕산네오룩스 주식회사
충청남도 천안시 서북구 입장면 쑥골길 21-32
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박윤희
충남 천안시 서북구 입장면 쑥골길 21-32
이창민
충남 천안시 서북구 입장면 쑥골길 21-32
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 태웅

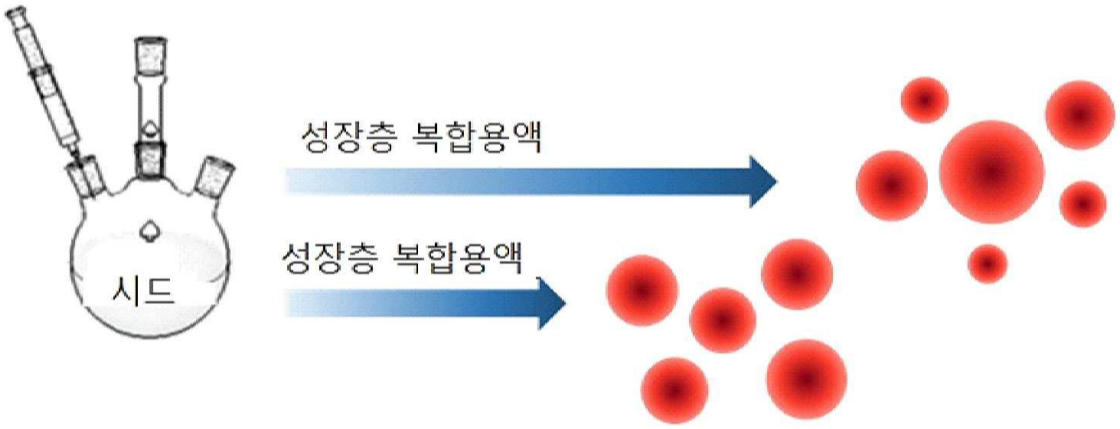
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **Ⅲ－Ⅴ족계 양자점 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명에 따른 양자점은, Ⅲ족원소 및 Ⅴ족원소를 포함하는 시드; 및 시드 외면에 구비되며, Ⅲ족원소, Ⅴ족원소를 포함하는 성장층; 상기 성장층의 외면에 구비되는 쉘층;을 포함하고, 상기 성장층은 상기 III족원소와 상이한 III족원소인 보충원소를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09K 11/623 (2013.01)
C09K 11/883 (2013.01)
B82Y 20/00 (2013.01)
(72) 발명자
신종문
충남 천안시 서북구 입장면 쑥골길 21-32
이형동
충남 천안시 서북구 입장면 쑥골길 21-32
박종남
서울특별시 강남구 삼성로85길 11(대치동, 롯데캐슬아파트) 102동 103호
최용훈
부산광역시 해운대구 재반로226번길 72(반여동, 현대일성아파트) 102동 801호
김강용
부산광역시 동래구 아시아드대로181번가길 49(온천동)

명 세 서

청구범위

청구항 1

Ⅲ족원소 및 Ⅴ족원소를 포함하는 시드; 및

시드 외면에 구비되며, Ⅲ족원소, Ⅴ족원소를 포함하는 성장층;

상기 성장층의 외면에 구비되는 쉘층;을 포함하고,

상기 성장층은 상기 III족원소와 상이한 III족원소인 보충원소를 더 포함하는 양자점.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 성장층의 보충원소는 상기 성장층의 보충원소와 상기 성장층의 Ⅲ족원소의 비가 1 : 5 내지 1 : 100이 되는 함량으로 포함되는 것을 특징으로 하는 양자점.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 성장층의 보충원소는 Ga 또는 Al인 것을 특징으로 하는 양자점.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 성장층의 두께가 0.1nm 내지 3.5nm인 것을 특징으로 하는 양자점.

청구항 5

Ⅲ족원소 및 Ⅴ족원소가 합금된 시드를 형성하는 시드형성단계;

상기 시드를 형성하면서 Ⅲ족원소-보충원소-Ⅴ족원소 복합용액 또는 III족원소-보충원소-추가금속-Ⅴ족원소 복합용액을 투입하여 Ⅲ족원소-보충원소-Ⅴ족원소 또는 III족원소-보충원소-활성금속-Ⅴ족원소 성장층을 형성시키는 성장층형성단계;를 포함하며,

상기 보충원소는 상기 III족원소와 상이한 III족원소인 양자점의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 성장층형성단계에서 사용하는 Ⅲ족원소-보충원소-Ⅴ족원소 복합용액은,

Ⅲ족원소 전구체 및 용매를 주입하여 교반하는 제a단계,

상기 제a단계의 용액을 감압시키면서 α온도로 승온시킨 후 반응시키는 제b단계,

상기 제b단계의 용액을 불활성 분위기로 치환한 후 β온도로 감온하는 제c단계, 및

상기 제c단계의 용액에 보충원소 전구체 및 Ⅴ족원소 전구체 용액을 주입하여 상기 β온도에서 반응시키는 제d단계를 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 양자점의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 α온도는 100℃내지 150℃인 것을 특징으로 하는 양자점의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 β온도는 15 ℃ 내지 25℃인 것을 특징으로 하는 양자점의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 성장층형성단계에서 사용하는 Ⅲ족원소-보충원소-추가금속-Ⅴ족원소 복합용액은,

Ⅲ족원소 전구체, 용매 및 추가금속 전구체를 주입하여 교반하는 제a단계,

상기 제a단계의 용액을 감압시키면서 α온도로 승온시킨 후 반응시키는 제b단계,

상기 제b단계의 용액을 불활성 분위기로 치환한 후 β온도로 감온하는 제c단계, 및

상기 제c단계의 용액에 보충원소 전구체 및 Ⅴ족원소 전구체 용액을 주입하여 상기 β온도에서 반응시키는 제d단계를 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 양자점의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 α온도는 100℃내지 150℃인 것을 특징으로 하는 양자점의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 β온도는 15 ℃ 내지 25℃인 것을 특징으로 하는 양자점의 제조방법.

청구항 12

제5항에 있어서,

상기 시드형성단계는 활성금속 나노 클러스터를 포함하는 용액에 Ⅲ족원소 전구체 및 Ⅴ족원소 전구체 용액을 주입하여 활성금속과 Ⅲ족원소 및 Ⅴ족원소가 합금된 시드를 형성하는 것을 특징으로 하는 Ⅲ－Ⅴ족계 양자점의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 활성금속은 Zn, Mn, Cu, Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Zr, Nb, Mo, Ru 및 이들의 조합이 이루는 군에서 적어도 하나가 선택되는 것을 특징으로 하는 양자점의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 양자점을 포함하는 전자소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 Ⅲ－Ⅴ족계 양자점 및 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 양자점(quantum dot, QD)이란 입자의 크기가 엑시톤 보어 반경보다 작아지는 3차원적으로 제한된 크기를 가지고 양자구속효과를 나타내는 반도체성 나노크기 입자로서, 벌크(bulk) 상태에서 반도체성 물질이 갖고 있지 않은

우수한 광학적, 전기적 특성을 나타낸다. 이런 특징 때문에 양자점은 같은 물질로 만들어지더라도 입자의 크기에 따라서 발광 파장이 조절되어 방출하는 빛의 색상이 달라질 수 있다. 가시광선영역뿐만 아니라 다양한 파장에서 발광이 가능하기 때문에 양자점은 차세대 고휘도 발광 다이오드(light emitting diode, LED), 바이오센서(bio sensor), 레이저, 태양전지 나노소재 등으로 주목받고 있다.

[0003] 용액 합성법에 의해 제조되는 양자점의 핵 생성과 성장 메커니즘을 도 1에 나타내었다. 도 1에서 보듯이, 포화농도상태 이상의 조건에서 핵이 생성되고, 그 후 남아있는 전구체에 의해 핵이 성장하게 된다. 이 후 전구체의 농도가 임계 농도 이하로 감소하면 더 작은 크기의 입자는 없어지고, 더 큰 입자는 성장하는 오스왈드 라이프닝(Ostwald ripening)이 발생하게 되어 큰 입자 분포를 가지는 양자점이 제조된다.

[0004] 주기율표 상에서 Ⅱ족의 원소와 Ⅵ족의 원소들로 구성되는 Ⅱ－Ⅵ족 화합물 반도체 조성을 이용한 양자점은 높은 발광효율과 광안정성, 가시영역의 빛을 낼 수 있는 소재로서 현재까지 가장 많은 연구가 진행되어 왔다.

[0005] 대표적인 Ⅱ－Ⅵ족 화합물 반도체 양자점에 대한 연구는 높은 발광효율 및 안정성 등의 이점으로 많은 주목을 끌며 진행되어 왔지만, Cd2+을 함유하고 있어 환경 유해성 및 독성 차원에서 심각한 문제점이 야기될 뿐만 아니라, 바이오 분야로 응용할 경우 인체에 유해한 영향을 미칠 수 있으므로 최근에는 Ⅱ－Ⅵ족 양자점을 대체할 수 있는 Ⅲ－Ⅴ계의 화합물 반도체 양자점이 많이 연구되고 있다.

[0006] 이에 따라 환경 친화적인 Ⅲ－Ⅴ계 양자점이 제안되고 있으나, Ⅲ－Ⅴ계 양자점은 Ⅱ－Ⅵ족 양자점에 비해 양자특성이 낮다는 문제점이 있다. 구체적인 예로 Ⅲ－Ⅴ계 양자점의 일례로 InP 제조시 주로 사용하는 전구체 트리스(트리메틸실릴 포스핀)의 경우, 활성화도가 너무 높아 투입 이후 수초 내에 소진되는 단점을 갖는다. 그 결과, 오스왈드 라이프닝을 통한 넓은 사이즈 분포를 유도하면서 균이한 성장이 어렵고, 특히 발광파장 600 nm 이상의 양자점으로 합성하기 어렵다.

[0007] 또한, Ⅲ－Ⅴ계 양자점 단일물질로는 표면에 존재하는 결함으로 인해 결정성 및 양자 효율이 낮은 문제가 있다. 이에 Ⅲ－Ⅴ계 물질 자체의 단점을 극복하도록 도펀트 도입 등을 통한 결함 제거, 결정성과 양자효율 개선 관련 기술 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1462658호 (등록일 2014.11.11)

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2018-0095955호 (공개일 2018.08.28)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 일 측면은 Ⅲ－Ⅴ계 양자점의 결정성이 개선되고 반치폭(FWHM)이 개선되며 높은 양자효율(Quantum Efficiency)을 얻을 수 있는 양자점을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명의 다른 측면은 반치폭이 개선되고 높은 양자효율을 얻을 수 있는 성장층을 가지는 전술한 양자점의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일측면에 따른 양자점은,

[0012] Ⅲ족원소 및 Ⅴ족원소를 포함하는 시드; 및

[0013] 시드 외면에 구비되며, Ⅲ족원소, Ⅴ족원소를 포함하는 성장층;

[0014] 상기 성장층의 외면에 구비되는 쉘층;을 포함하고,

[0015] 상기 성장층은 상기 III족원소와 상이한 III족원소인 보충원소를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 이 때, 상기 성장층의 보충원소는 상기 성장층의 보충원소와 상기 성장층의 Ⅲ족원소의 비가 1 : 5 내지 1 :

100이 되는 함량으로 포함되는 것이 바람직하다.

[0017] 이 때, 상기 성장층의 보충원소는 Ga 또는 Al인 것이 바람직하다.

[0018] 또한 상기 성장층의 두께가 0.1nm 내지 3.5nm인 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명의 다른 측면에 따른 양자점의 제조방법은,

[0020] Ⅲ족원소 및 Ⅴ족원소가 합금된 시드를 형성하는 시드형성단계;

[0021] 상기 시드를 형성하면서 Ⅲ족원소-보충원소-Ⅴ족원소 복합용액 또는 III족원소-보충원소-추가금속-V족원소 복합용액을 투입하여 Ⅲ족원소-보충원소-Ⅴ족원소 또는 III족원소-보충원소-활성금속-V족원소 성장층을 형성시키는 성장층형성단계;를 포함하며,

[0022] 상기 보충원소는 상기 III족원소와 상이한 III족원소인 것을 특징으로 한다.

[0023] 이 때, 상기 성장층형성단계에서 사용하는 Ⅲ족원소-보충원소-Ⅴ족원소 복합용액은,

[0024] Ⅲ족원소 전구체 및 용매를 주입하여 교반하는 제a단계,

[0025] 상기 제a단계의 용액을 감압시키면서 α온도로 승온시킨 후 반응시키는 제b단계,

[0026] 상기 제b단계의 용액을 불활성 분위기로 치환한 후 β온도로 감온하는 제c단계, 및

[0027] 상기 제c단계의 용액에 보충원소 전구체 및 Ⅴ족원소 전구체 용액을 주입하여 상기 β온도에서 반응시키는 제d단계를 포함한다.

[0028] 이 때, 상기 α온도는 100℃내지 150℃인 것이 바람직하다.

[0029] 또한, 상기 β온도는 15 ℃ 내지 25℃인 것이 바람직하다.

[0030] 또한, 상기 성장층형성단계에서 사용하는 Ⅲ족원소-보충원소-추가금속-Ⅴ족원소 복합용액은,

[0031] Ⅲ족원소 전구체, 용매 및 추가금속 전구체를 주입하여 교반하는 제a단계,

[0032] 상기 제a단계의 용액을 감압시키면서 α온도로 승온시킨 후 반응시키는 제b단계,

[0033] 상기 제b단계의 용액을 불활성 분위기로 치환한 후 β온도로 감온하는 제c단계, 및

[0034] 상기 제c단계의 용액에 보충원소 전구체 및 Ⅴ족원소 전구체 용액을 주입하여 상기 β온도에서 반응시키는 제d단계를 통해 제조될 수 있다.

[0035] 이 때, 상기 α온도는 100℃내지 150℃인 것이 바람직하다.

[0036] 또한, 상기 β온도는 15 ℃ 내지 25℃인 것이 바람직하다.

[0037] 또한, 상기 시드형성단계는 활성금속 나노 클러스터를 포함하는 용액에 Ⅲ족원소 전구체 및 Ⅴ족원소 전구체 용액을 주입하여 활성금속과 Ⅲ족원소 및 Ⅴ족원소가 합금된 시드를 형성할 수 있다.

[0038] 상기 활성금속은 Zn, Mn, Cu, Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Zr, Nb, Mo, Ru 및 이들의 조합이 이루는 군에서 적어도 하나가 선택되는 것이 바람직하다.

[0039] 본 발명의 또 다른 측면은, 전술한 양자점을 포함하는 전자소자를 제공한다.

발명의 효과

[0040] 본 발명의 실시예들에 따른 양자점은 시드 외면에 보충(supplymentary)원소 포함한 성장층을 구비함으로써 시드 및 쉘과의 격자불일치를 줄여 양자점의 결함을 줄일 수 있으며 결정성을 개선할 수 있고 반치폭(FWHM)이 개선되며 높은 양자효율(Quantum Efficiency)을 가지게 되고 전술한 양자점의 제조방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 Ⅲ족원소 및 Ⅴ족원소가 합금된 시드를 형성하는 시드형성단계 이후 Ⅲ족원소와 Ⅴ족원소를 포함하고 보충원소를 더 포함하는 복합용액을 투입하여 시드-성장층을 형성하는 단계를 보여주는 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 시드의 보충금속 사용에 따라 결정성이 증대된 것을 나타내는 TEM 사진으로

(a)는 보충금속 사용예, (b)는 보충금속 미사용예이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 이하, 본 발명의 실시예를 참조하여 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

[0043] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성 요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0044] 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 구성 요소가 다른 구성 요소 "위에" 또는 "상에" 있다고 하는 경우, 이는 다른 구성 요소 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 구성 요소가 있는 경우도 포함할 수 있다고 이해되어야 할 것이다. 반대로, 어떤 구성 요소가 다른 부분 "바로 위에" 있다고 하는 경우에는 중간에 또 다른 부분이 없는 것을 뜻한다고 이해되어야 할 것이다. 또한, 기준이 되는 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 하는 것은 기준이 되는 부분의 위 또는 아래에 위치하는 것이고, 반드시 중력 반대 방향을 향하여 "위에" 또는 "상에" 위치하는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0045] 또한, 본 발명을 설명함에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0046] 또한, 본 발명을 설명함에 있어서, "평면상"이라 할 때 이는 대상 부분을 위에서 보았을 때를 의미하며, "단면상"이라 할 때 이는 대상 부분을 수직으로 자른 단면을 옆에서 보았을 때를 의미한다.

[0047] 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 사용된 바와 같이, 달리 언급하지 않는 한, 하기 용어의 의미는 하기와 같다.

[0048] 본 명세서에서 사용된 용어 "전구체(Precursor)"란 양자점을 반응시키기 위하여 미리 제조되는 화학물질로, 금속, 이온, 원소, 화합물, 착화합물, 복합체 및 클러스터 등을 포함하는 모든 화합물을 지칭하는 개념이다. 반드시 어떤 반응의 마지막 물질로 한정하지 않으며 임의로 정한 어느 단계에서 얻을 수 있는 물질을 의미한다.

[0049] 본 명세서에서 사용된 용어 "클러스터(cluster)"란 단일 원자, 분자 또는 다른 종류의 원자가 수십 내지 수천 개 이내로 뭉쳐 있거나 결합되어 있는 입자를 의미한다.

[0050] 본 명세서에서 사용된 용어 “활성금속”이란 양자점 제조시에 시드, 활성층, 쉘 등에 포함되어 광특성의 향상에 기여하는 활성을 가진 금속을 지칭한다.

[0051] 본 명세서에서 사용된 용어 "할로" 또는 "할로겐"은 다른 설명이 없는 한 불소(F), 브롬(Br), 염소(Cl) 또는 요오드(I)이다.

[0052] 본 명세서에 사용된 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는 다른 설명이 없는 한 1 내지 60의 탄소수의 단일결합을 가지며, 직쇄 알킬기, 분지쇄 알킬기, 사이클로알킬(지 환족)기, 알킬-치환된 사이클로알킬기, 사이클로알킬-치환된 알킬기를 비롯한 포화 지방족 작용기의 라디칼을 의미한다.

[0053] 본 명세서에 사용된 용어 "알켄일기", "알케닐기" 또는 "알킨일기"는 다른 설명이 없는 한 각각 2 내지 60의 탄소수의 이중결합 또는 삼중결합을 가지며, 직쇄형 또는 측쇄형 사슬기를 포함하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 본 명세서에 사용된 용어 "시클로알킬"은 다른 설명이 없는 한 3 내지 60의 탄소수를 갖는 고리를 형성하는 알킬을 의미하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 본 명세서에 사용된 용어 "알콕실기", "알콕시기", 또는 "알킬옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 알킬기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 1 내지 60의 탄소수를 가지며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 본 명세서에 사용된 용어 "아릴옥실기" 또는 "아릴옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 아릴기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 6 내지 60의 탄소수를 가지며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 본 명세서에 사용된 용어 "아릴기" 및 "아릴렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 6 내지 60의 탄소수를 가지며,

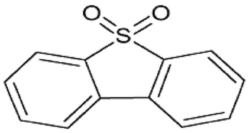
이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서 아릴기 또는 아릴렌기는 단일 고리 또는 다중 고리의 방향족을 의미하며, 이웃한 치환기가 결합 또는 반응에 참여하여 형성된 방향족 고리를 포함한다. 예컨대, 아릴기는 페닐기, 비페닐기, 플루오렌기, 스파이로플루오렌기일 수 있다.

[0058] 접두사 "아릴" 또는 "아르"는 아릴기로 치환된 라디칼을 의미한다. 예를 들어 아릴알킬기는 아릴기로 치환된 알킬기이며, 아릴알켄일기는 아릴기로 치환된 알켄일기이며, 아릴기로 치환된 라디칼은 본 명세서에서 설명한 탄소수를 가진다. 또한 접두사가 연속으로 명명되는 경우 먼저 기재된 순서대로 치환기가 나열되는 것을 의미한다. 예를 들어, 아릴알콕시기의 경우 아릴기로 치환된 알콕시기를 의미하며, 알콕실카르보닐기의 경우 알콕실기로 치환된 카르보닐기를 의미하며, 또한 아릴카르보닐알켄일기의 경우 아릴카르보닐기로 치환된 알켄일기를 의미하며 여기서 아릴카르보닐기는 아릴기로 치환된 카르보닐기이다.

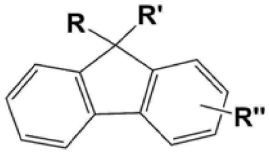
[0059] 본 명세서에 사용된 용어 "헤테로고리기"는 다른 설명이 없는 한 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 2 내지 60의 탄소수를 가지며, 단일 고리 및 다중 고리 중 적어도 하나를 포함하며, 헤테로지방족 고리 및 헤테로방향족 고리를 포함한다. 이웃한 작용기가 결합하여 형성될 수도 있다.

[0060] 본 명세서에서 사용된 용어 "헤테로원자"는 다른 설명이 없는 한 N, O, S, P 또는 Si를 나타낸다.

[0061] 또한 "헤테로고리기"는 고리를 형성하는 탄소 대신 SO_2를 포함하는 고리도 포함할 수 있다. 예컨대, "헤테로고리기"는 다음 화합물을 포함한다.

[0062] 

[0063] 본 명세서에 사용된 용어 "플루오렌일기" 또는 "플루오렌일렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 하기 구조에서 R, R' 및 R"이 모두 수소인 1가 또는 2가 작용기를 의미하며, "치환된 플루오렌일기" 또는 "치환된 플루오렌일렌기"는 치환기 R, R', R" 중 적어도 하나가 수소 이외의 치환기인 것을 의미하며, R과 R'이 서로 결합되어 이들이 결합된 탄소와 함께 스파이로 화합물을 형성한 경우를 포함한다.

[0064] 

[0065] 본 명세서에서 사용된 용어 "스파이로 화합물"은 '스파이로 연결(spiro union)'을 가지며, 스파이로 연결은 2개의 고리가 오로지 1개의 원자를 공유함으로써 이루어지는 연결을 의미한다. 이때, 두 고리에 공유된 원자를 '스파이로 원자'라 하며, 한 화합물에 들어 있는 스파이로 원자의 수에 따라 이들을 각각 '모노스파이로-', '다이스파이로-', '트라이스파이로-' 화합물이라 한다.

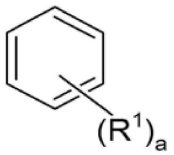
[0066] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "지방족"은 탄소수 1 내지 60의 지방족 탄화수소를 의미하며, "지방족고리"는 탄소수 3 내지 60의 지방족 탄화수소 고리를 의미한다.

[0067] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "고리"는 탄소수 3 내지 60의 지방족고리 또는 탄소수 6 내지 60의 방향족고리 또는 탄소수 2 내지 60의 헤테로고리 또는 이들의 조합으로 이루어진 융합 고리를 말하며, 포화 또는 불포화고리를 포함한다.

[0068] 전술한 헤테로화합물 이외의 그 밖의 다른 헤테로화합물 또는 헤테로라디칼은 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

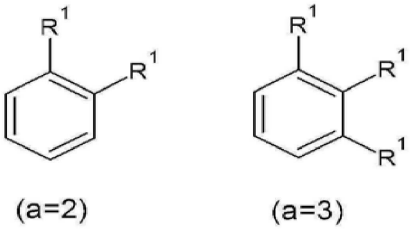
[0069] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 발명에서 사용된 용어 "치환 또는 비치환된"에서 "치환"은 중수소, 할로겐, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C_1~C_{20}의 알킬기, C_1~C_{20}의 알콕실기, C_1~C_{20}의 알킬아민기, C_1~C_{20}의 알킬티오펜기, C_6~C_{20}의 아릴티오펜기, C_2~C_{20}의 알켄일기, C_2~C_{20}의 알킨일기, C_3~C_{20}의 시클로알킬기, C_6~C_{20}의 아릴기, 중수소로 치환된 C_6~C_{20}의 아릴기, C_8~C_{20}의 아릴알켄일기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기, 및 C_2~C_{20}의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환됨을 의미하며, 이들 치환기에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 발명에서 사용되는 화학식은 하기 화학식의 지수 정의에 의한 치환기 정의와 동일하게 적용된다.



[0071]

[0072] 여기서, a가 0의 정수인 경우 치환기 R^1은 부존재하며, a가 1의 정수인 경우 하나의 치환기 R^1은 벤젠 고리를 형성하는 탄소 중 어느 하나의 탄소에 결합하며, a가 2 또는 3의 정수인 경우 각각 다음과 같이 결합하며 이때 R^1은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, a가 4 내지 6의 정수인 경우 이와 유사한 방식으로 벤젠 고리의 탄소에 결합하며, 한편 벤젠 고리를 형성하는 탄소에 결합된 수소의 표시는 생략한다.



[0073]

[0074] 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하고 있음에 유의해야 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

[0075] 또한, 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 도면에서 나타낸 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 도시된 바에 한정되지 않는다. 도면에서 여러 층 및 영역을 설명의 편의를 위해 두께를 확대 및 과장하여 나타내었다.

[0076] 본 발명은 시드, 성장층 및 쉘을 포함하는 양자점을 제공한다.

[0077] 시드는 Ⅲ족원소인 Al, Ga, In, Ti 또는 이들의 조합과 V족원소인 P, As, Sb, Bi 또는 이들의 조합된 물질, 예를 들면, GaN, GaP, GaAs, GaSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, InN, InP, InAs, InSb 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물; GaNP, GaNAs, GaNSb, GaPAs, GaPSb, AlNP, AlNAs, AlNSb, AlPAs, AlPSb, InNP, InNAs, InNSb, InPAs, InPSb, InGaP, InZnP 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 삼원소 화합물; 및 GaAlNAs, GaAlNSb, GaAlPAs, GaAlPSb, GaInNP, GaInNAs, GaInNSb, GaInPAs, GaInPSb, GaAlNP, InAlNP, InAlNAs, InAlNSb, InAlPAs, InAlPSb 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 사원소 화합물;에서 선택되는 물질을 포함한다.

[0078] 상기 시드는 Ⅲ족원소 또는 그 조합, V족원소 또는 그 조합과 합금화될 때 시드 내에서 결정 격자를 안정화시키고 결함을 보완하는 역할을 할 수 있도록 추가금속이 합금화될 수 있다.

[0079] 상기 추가금속은 다양한 산화 수를 가질 수 있는 Zn, Mn, Mg, Cu, Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Zr, Nb, Mo, Ru 및 이들의 조합이 이루는 군에서 적어도 하나가 선택되어 사용될 수 있다.

[0080] 추가금속은 추가금속전구체 형태로 Ⅲ족원소 전구체 또는 V족원소 전구체가 포함된 용액에 주입되어 합금화되는데, 추가금속전구체는 용액 속에 추가금속-카르복실레이트 또는 추가금속산화물-카르복실레이트 형태로 포함되어 반응이 진행된다. 특히 추가금속전구체가 추가금속산화물-카르복실레이트 형태로 사용되는 경우 추가금속은 나노클러스터를 이루면서 활성화되어, 전구체 고갈을 방지하고 균일한 양자점을 제조할 수 있고, 특히 반치폭(FWHM) 및 양자 효율이 개선되므로, 이를 구별하기 위하여 추가금속산화물-카르복실레이트가 전구체로 주입될 때의 Ⅲ족원소 또는 V족원소와 합금되는 추가금속을 활성금속이라 독자적으로 명칭하기로 한다.

[0081] 이 때 시드의 Ⅲ족원소 : 추가금속의 몰 비는 일례로 1:0.01 내지 1:30, 바람직하게는 1:0.1 내지 1:30일 수 있다. 특히 추가금속이 활성금속인 경우 Ⅲ족원소 : 추가금속의 몰비는 1:3 내지 1:20이 바람직하다. 추가금속의 농도가 상기 범위를 초과하는 경우 양자점의 성장이 제한되는 문제점이 있고, 상기 범위 미만에서는 성장이 빠

르게 포화되고 결정 격자의 안정성이 떨어져 양자점의 효율이 떨어지는 문제가 있다.

[0082] 또한 시드의 Ⅲ족원소와 V족원소의 몰 비는 일례로 1:0.1 내지 1:2 일 수 있고, 바람직하게는 1:0.5 내지 1:1일 수 있다. Ⅲ족원소와 V족원소의 몰 비가 상기 범위를 초과하는 경우 원하는 파장대의 양자점을 얻기 힘들다는 문제가 있고, 상기 범위 미만인 경우 고른 성장이 억제된다는 문제가 있다.

[0083] 성장층은 시드의 외면에서 성장한 반도체층으로서 성장층은 Ⅲ족원소 또는 이들의 조합 및 V족원소 또는 이들의 조합으로 이루어진 Ⅲ－V족 반도체층이고, 바람직하게는 상기 성장층은 Ⅲ족원소 및 V족원소를 포함한다. 또한, 시드에 포함된 Ⅲ족원소 및 V족원소와 동일한 종류의 반도체 물질로 이루어질 수 있으나 시드의 Ⅲ족원소 및 V족원소와 다른 몰비를 가지는 것이 바람직하며, 성장층은 보충원소를 더 포함한다. 보충원소는 성장층 내에 포함되어 함량에 따라 양자점의 특성을 변화시킨다. 예를 들어, 성장층에 포함되는 III족원소와 상이한 III족원소가 사용될 수 있으며, 이 성장층의 성장을 촉진시키고 발광 파장을 변화시킬 수 있다. 또한 시드보다 더 작은 격자상수를 가지게 함으로써 쉘과의 격자 상수 불일치를 감소시켜 양자점의 결함을 줄일 수 있다. 또한, 상기 성장층의 보충원소는 Ga 또는 Al인 것이 바람직하다.

[0084] 이 때 성장층의 보충원소와 성장층의 Ⅲ족원소의 비는 일례로 1 : 1 내지 1 : 200일 수 있고, 바람직하게는 1 : 5 내지 1 : 100일 수 있다. 성장층 보충원소의 몰 비가 상기 범위를 초과하는 경우 성장층의 성장을 더 빨리 촉진시켜 불균일한 양자점이 합성된다는 문제점을 가지고 있으며, 미만일 경우 발광파장 조절에 문제점이 있다.

[0085] 또한, 성장층의 보충원소와 성장층의 V족원소의 비는 일례로 1 : 3 내지 1 : 100일 수 있고, 바람직하게는 1 : 5 내지 1 : 80일 수 있다. 성장층의 보충원소의 몰 비가 상기 범위를 초과하는 경우 성장층의 성장을 더 빨리 촉진시켜 불균일한 양자점이 합성된다는 문제점을 가지고 있으며, 미만일 경우 발광파장 조절에 문제점이 있다.

[0086] 성장층에는 추가금속을 포함할 수 있다. 이 때 시드와 성장층 모두 추가금속이 포함될 때, 성장층의 추가금속도 시드에 포함된 추가금속과 동일한 종류로 이루어질 수 있다.

[0087] 추가금속은 Ⅲ족원소 또는 그 조합과 V족원소 또는 그 조합과 합금화될 때 시드 및 성장층내에서 결정 격자를 안정화시키고 결함을 보완하는 역할을 한다.

[0088] 또한 성장층의 Ⅲ족원소와 성장층의 V족원소의 몰 비는 1 : 0.5 내지 1 : 2일 수 있고, 바람직하게는 1 : 0.5 내지 1 : 1일 수 있다. 성장층의 V족원소의 농도가 상기 범위를 초과하는 경우 합성된 양자점의 안정성이 낮아지는 문제가 있으며, 미만인 경우 충분한 V족 전구체가 주입되지 않아 성장의 어려움이 있을 수 있다.

[0089] 추가금속이 포함될 경우, 성장층의 Ⅲ족원소와 성장층의 추가금속의 몰 비는 일례로 1 : 0.1 내지 1 : 2일 수 있고, 바람직하게는 1 : 0.1 내지 1 : 1일 수 있고, 보다 바람직하게는 1 : 0.1 내지 1 : 0.8일 수 있다. 추가금속의 농도가 상기 범위를 초과하는 경우 성장층의 성장이 억제되어 나노 결정의 파장을 조절하기 어려우며, 미만인 경우 발광효율이 낮아질 수 있다.

[0090] 또한, 추가금속과 보충원소가 포함될 경우, 성장층의 보충원소와 성장층의 추가금속의 몰 비는 일례로 1 : 3 내지 1 : 100일 수 있고, 바람직하게는 1 : 4 내지 1 : 70일 수 있다. 성장층의 보충원소의 몰 비가 상기 범위를 초과하는 경우 성장층의 성장을 더 빨리 촉진시켜 불균일한 양자점이 합성된다는 문제점을 가지고 있으며, 미만일 경우 발광파장 조절에 문제점이 있다.

[0091] 이 때 성장층의 두께는 일례로 0.1nm 내지 3.5nm이고, 바람직하게는 0.5nm 내지 3nm일 수 있다. 상기 범위를 초과하는 경우 원하는 파장대보다 적색 이동하는 문제가 있고, 상기 범위 미만인 경우 양자점의 안정성이 떨어지는 문제점이 있다.

[0092] 쉘은 성장층의 외면을 감싸며 형성된다. 쉘은 시드 및 성장층의 외면을 코팅함으로써 나노 결정의 표면 결함을 방지하여 안정성을 증가시킬 수 있다.

[0093] 쉘은 ⅡVI족 반도체, Ⅲ족 반도체 및 ⅣVI족 반도체 물질로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다. 구체적으로 쉘은 ⅡVI족 반도체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0094] 상기 Ⅱ족원소로는 Zn, Cd, Hg, Mg 또는 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 하나 이상이 사용될 수 있으며, 상기 Ⅲ족원소로는 Al, Ga, In, Ti 또는 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 하나 이상이 사용될 수 있다.

[0095] 또한, 상기 Ⅳ족원소로는 Si, Ge, Sn, Pb 또는 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 하나 이상이 사용될 수 있으며, 상기 VI족원소로는 O, S, Se, Te 또는 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 하나 이상이 사용될 수 있다.

[0096] 본 발명에서 쉘 물질의 예시로는 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnSeS, PbS, PbSe, PbSeS, PbTe, GaAs, GaP, InP, InGaP, InZnP, InAs, CuS, InN, GaN, InGaN, AlP, AlAs, InAs, GaAs, GaSb, InSb, AlSb, HgS, HgTe, HgCdTe, ZnCdS, ZnCdSe, CdSeTe, CuInSe2, CuInS2, AgInS2 및 SnTe 등일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0097] 상기 양자점에서 시드의 평균 직경은 일례로 1nm 내지 5nm이고, 쉘의 두께는 일례로 0.5nm 내지 7nm 인 것이 바람직하다. 또한, 성장층의 두께는 0.5nm 내지 3.5nm인 것이 바람직하다. 상기 범위를 벗어나는 경우 발광파장이 안 맞거나 효율이 떨어질 수 있다.

[0098] 본 발명의 양자점은 발광파장이 약 520nm 내지 780nm이고, 바람직하게는 530nm 내지 700nm이며 더욱 바람직하게는 550nm 내지 650nm이다.

[0099] 또한, 반치폭의 경우 59nm 이하이고, 바람직하게는 30nm 내지 59nm이며, 더욱 바람직하게는 40nm 내지 55nm이다.

[0100] 이하, 본 발명의 상기에서 설명한 양자점은 다음의 제조방법을 통해 제조할 수 있다.

[0101] 상기 양자점의 제조방법은 시드형성단계(1단계), 성장층형성단계(2단계), 쉘형성단계(3단계) 및 정제단계(4다계)를 포함한다. 각 단계의 명칭은 각 단계를 다른 단계와 구별하기 위하여 부여한 명칭으로 각 단계의 기술적인 모든 의미를 포함하는 것은 아니다. 또한, 이 때 쉘형성단계, 정제단계는 선택적으로 포함될 수 있다.

[0102] 상기 시드형성단계(1단계)는 시드를 합성하는 IIII족원소 전구체와 V족원소 전구체를 포함한 용액을 반응시켜 시드를 형성하는 단계이다.

[0103] 즉, IIII족원소 전구체용액 및 V족원소 전구체용액을 반응시켜 시드를 형성할 수 있다.

[0104] Ⅲ족원소 전구체용액은 Ⅲ족원소 전구체, 용매 및 계면활성제를 포함한다. Ⅲ족원소 전구체는 Ⅲ족원소의 할로겐염등 Ⅲ족원소가 포함된 전구체 모두가 사용될 수 있다.

[0105] 예를들어 Ⅲ족원소가 인듐인 경우, 상기 Ⅲ족원소 전구체는 인듐 아세틸아세토네이트(Indium(Ⅲ acetylacetonate), 인듐 클로라이드(Indium(Ⅲchloride), 인듐 아세테이트(Indium(Ⅲacetate), 트리메틸 인듐(Trimethyl indium), 알킬 인듐(Alkyl Indium), 아릴 인듐(Aryl Indium), 인듐 미리스테이트(Indium(Ⅲ Myristate), 인듐 미리스테이트 아세테이트(Indium(ⅢMyristate Acetate) 또는 인듐 미리스테이트 2 아세테이트(Indium(ⅢMyristate 2 Acetate)로 이루어진 군에서 하나 이상 선택될 수 있고, 바람직하게는 인듐 클로라이드(Indium(Ⅲchloride) 또는 인듐 아세틸아세토네이트(Indium(Ⅲacetylacetonate)일 수 있다.

[0106] III족 원소 전구체용액에 사용되는 용매는 2,6,10,15,19,23-헥사메틸테트라코산(Squalane), 1-옥타데센(ODE), 트리옥틸아민(TOA), 트리부틸포스핀 옥사이드, 옥타데센, 옥타데실아민, 트리옥틸포스핀(TOP) 또는 트리옥틸포스핀 옥사이드(TOPO)로 이루어지는 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0107] 계면활성제는 선택적으로 사용될 수 있으며, 카르복실산(carboxylic acid)계 화합물, 포스폰산(phosphonic acid)계 화합물이거나, 이들 두 화합물의 혼합물일 수 있다.

[0108] 카르복실산계 화합물은 올레익산(Oleic acid), 팔미틱산(Palmitic acid), 스테아릭산(Stearic aicd), 리놀레익산(Linoleic acid), 미리스틱산(Myristic aicd) 및 라우릭산(Lauric acid)으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택될 수 있고, 상기 포스폰산계 화합물은 헥실포스폰산(Hexylphosphonic acid), 옥타데실포스폰산(Octadecylphosphonic acid), 테트라데실포스폰산(Tetradecylphosphonic acid), 헥사데실포스폰산(hexadecylphosphonic acid), 데실포스폰산(Decylphosphonic acid), 옥틸포스폰산(Octylphosphonic acid) 또는 부틸포스폰산(Butylphosphonic acid)으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0109] V족원소 전구체용액은 V족원소 전구체 및 용매를 포함한다.

[0110] V족원소 전구체는 트리스(트리메틸실릴)포스핀((Tris(trimethylsilyl)phosphine, TMSP), 아미노포스핀, 백린(white phosphorus), 트리스(피라졸릴)포스판(Tri(pyrazolyl)phosphane), 칼슘 포스파이드(calcium phosphide) 등의 유기금속인(organometallic phosphorus)이 사용될 수 있다. 바람직하게는 트리스(트리메틸실릴)포스핀((Tris(trimethylsilyl)phosphine, TMSP), 아미노포스핀 일 수 있다.

[0111] V족원소 전구체용액에 사용되는 용매는 트리옥틸포스핀(TOP), 트리부틸포스핀(TBP), 옥타데센(ODE) 또는 아민

류(primary amine, secondary amine, third amine) 등이 사용될 수 있으며, V족원소 전구체 용액의 몰 농도는 일례로 0.001M 내지 2M가 바람직하다.

[0112] 이 때, V족원소 전구체 용액에 알킬포스핀(alkylphosphine)계 계면활성제를 추가로 첨가할 수 있다. V족원소와 알킬포스핀계 계면활성제를 첨가하는 경우, V족원소와 알킬포스핀계 계면활성제가 결합하여 새로운 유기 복합체를 형성하게 되고, 이로써 더욱 안정적인 반응이 가능하여 대량 생산에 더욱 적합해진다. 더욱이 상기 알킬포스핀계 계면활성제의 종류 또는 농도에 따라 양자점의 크기를 조절할 수 다.

[0113] 상기 알킬포스핀계 계면활성제는 트리에틸 포스핀(triethyl phosphine), 트리부틸 포스핀(tributyl phosphine), 트리옥틸 포스핀(trioctyl phosphine), 트리페닐 포스핀(triphenyl phosphine) 또는 트리시클로헥실 포스핀(tricyclohexyl phosphine)으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0114] 상기 시드형성단계는 구체적으로 제1-1단계, 제1-2단계를 포함한다.

[0115] 제1-1단계는 Ⅲ족원소 전구체 용액을 주입한 후 감압하면서 A온도까지 5분 내지 20분간 승온시킨 후 50분 내지 100분간 반응시키는 단계이다. A온도는 일례로 60℃내지 160℃또는 100℃내지 150℃이다. 상기 범위보다 낮은 온도에서는 전구체 안의 불순물이 제거되지 않을 가능성이 있으며, 온도 범위보다 높을 경우 용액의 농도가 변하여 효율적인 양자점 성장에 방해가 될 수 있다.

[0116] 제1-2단계는 불활성 분위기에서 제1-1단계의 용액을 B온도까지 수초 내지 1시간동안 승온시키고, V족원소 전구체용액을 주입하는 단계이다. B온도는 A온도보다 높으며, 200℃내지 400℃인 것이 바람직하다. 상기 온도 범위보다 낮은 온도일 경우 양자점 형성이 효과적으로 일어나지 않으며, 상기 온도보다 높을 경우 발광파장 제어에 어려움이 있다.

[0117] 한편 시드에 추가금속이 Ⅲ족원소 및 V족원소와 합금화 될 경우, 상기 시드형성단계에 앞서 전구체처리단계(0단계)를 더 포함하며, 이 때의 시드형성단계는 제1-3단계, 제1-4단계를 포함하는 단계로 이루어진다.

[0118] 구체적으로 전구체처리단계(0단계)는 제0-1단계, 제0-2단계, 제0-3단계 및 제0-4단계를 포함한다.

[0119] 상기 제0-1단계는 추가금속 예비전구체와 카르복실산을 혼합하여 감압시키는 단계이다.

[0120] 예를들어 추가금속이 아연인 경우, 상기 추가금속 예비전구체는 디메틸 아연(dimethyl zinc), 디에틸 아연(diethyl zinc), 아연 아세테이트(Zinc acetate), 아연 아세테이트 이수화물(Zinc acetate dihydrate), 아연 아세틸아세토네이트 (Zinc acetylacetonate), 아연 아세틸아세토네이트 수화물(Zinc acetylacetonate hydrate), 아연 아이오다이드(Zinc iodide), 아연 브로마이드(Zinc bromide), 아연 클로라이드(Zinc chloride), 아연 플루오라이드(Zinc fluoride), 아연 플루오라이드 사수화물(Zinc fluoride tetrahydrate), 아연 카보네이트(Zinc carbonate), 아연 시아나이드(Zinc cyanide), 아연 나이트레이트(Zinc nitrate), 아연 나이트레이트 육수화물(Zinc nitrate hexahydrate), 아연 옥사이드(Zinc oxide), 아연 퍼옥사이드(Zinc peroxide), 아연 퍼클로레이트(Zinc perchlorate), 아연 퍼클로레이트 육수화물(Zinc perchlorate hexahydrate), 아연 설페이트(Zinc sulfate), 디페닐 아연(Diphenyl zinc), 아연 나프탈레이트(Zinc naphthenate), 또는 아연 스테아레이트(Zinc stearate)로 이루어진 군에서 하나 이상 선택될 수 있다. 바람직하게는 아연 아세테이트(Zinc acetate) 또는 아연 클로라이드(Zinc chloride)일 수 있다.

[0121] 추가금속이 아연이 아닌 경우도 상기와 동일하게 적용될 수 있다.

[0122] 카르복실산은 추가금속 예비전구체와 반응하여 추가금속전구체인 추가금속-카르복실레이트를 만들기 위해 필요하며, 팔미트산, 미리스테이트산, 올레익산, 스테아릭산 등이 사용될 수 있다.

[0123] 추가금속 예비전구체와 카르복실산은 일례로 1:1 내지 1:3의 몰 비로 혼합하여 혼합용액을 제조한다. 상기 범위를 벗어나는 경우 반응이 되지 않은 여분의 염 또는 산이 의도하지 않게 이후 공정에 참여할 수 있어 문제가 발생할 수 있다. 또한, 감압되는 압력은 100 torr 내지 0.001 torr가 바람직하다. 상기 범위를 벗어나는 경우 불순물 혹은 추가 생성된 생성물의 제거가 원활하지 않을 수 있다.

[0124] 제0-2단계는 제0-1단계 후의 혼합용액을 제1온도로 승온한 뒤 혼합용액을 1차 반응시키는 단계이다. 제1온도의 범위는 사용하는 카르복실산의 종류에 따라 상이하지만, 일례로 상온(25℃내지 200℃가 바람직하다. 이 때 압력은 그대로 유지된다. 또한 이 때 승온시간은 일례로 10분 내지 1시간이고, 반응시간은 일례로 10분 내지 3시간이 바람직하다. 제0-2단계 이후 생성된 생성물은 추가금속-카르복실레이트이다.

[0125] 이하의 0-3단계, 0-4단계는 0-1단계, 0-2단계에서 제조된 추가금속-카르복실레이트를 열분해하여 추가금속산화

물-카르복실레이트(이하 활성금속 나노클러스터라 한다)를 제조하는 선택적인 단계이다. 제0-3단계는 제0-2단계 후의 혼합용액을 제1온도보다 높은 제2 온도로 승온한 뒤 혼합용액을 2차반응시키는 단계이다. 제2온도의 범위는 일례로 200℃ 내지 500℃범위 내일 수 있고, 상기 제1 온도보다 높은 온도인 것이 바람직하다. 이 때 압력은 그대로 유지된다. 또한 이 때 승온시간은 일례로 10분 내지 1시간이고, 반응시간은 일례로 10분 내지 3시간이 바람직하다.

[0126] 이 때, 제2 온도의 범위가 상기 범위미만인 경우 열분해가 일어나지 않아, 추가금속산화물-카르복실레이트가 형성되지 않으며, 상기 범위를 초과하는 경우 활성금속 나노클러스터가 활성금속산화물 나노입자로 변환하게 되는데, 활성금속산화물 나노입자는 반응성이 매우 떨어지므로 시드 반응에 참여를 않게 되어, 추가금속이 시드에 합금화되는 함량이 줄어들게 된다.

[0127] 제0-4단계는 불활성 분위기 하에서 혼합용액을 용매에 주입한 후 제3 온도로 온도를 낮추는(감온) 단계이다. 상기 용매는 혼합용액의 농도를 조절하기 위한 것으로, 배위성 용매 및 비배위성 용매 모두 가능하며, 일반적으로 옥타데센이 사용될 수 있다. 제3 온도의 범위는 상온일 수 있고, 압력은 상압을 유지할 수 있다. 감온 시간은 20분 내지 2시간이 바람직하다.

[0128] 제0-4단계 후에 활성금속 나노 클러스터용액이 제조된다.

[0129] 상기 활성금속 나노 클러스터는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0130] [화학식 1] $T_xO_y(Carboxylate)_z$

[0131] 상기 화학식 1에서,

[0132] T는 활성금속이고, 다양한 산화수를 가질 수 있는 Zn, Mn, Cu, Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Zr, Nb, Mo, Ru 및 이들의 조합이 이루는 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0133] x, y, z는 자연수이고, x>y이고, x+y=z 또는 2x=2y+z의 관계를 만족한다.

[0134] 예를 들어, 상기 서로 상이한 2종 이상의 활성금속 나노 클러스터의 x의 값이 2 내지 10일 수 있다.

[0135] 상기 x값이 서로 상이한 2개 이상의 활성금속 나노 클러스터는 x+y=z의 관계를 각각 만족할 수 있다. 일례로, $Zn_4O(carboxylate)_5$, $Zn_7O_2(carboxylate)_9$ 등을 포함할 수 있다.

[0136] 상기 x값이 서로 상이한 2개 이상의 활성금속 나노 클러스터는 2x=2y+z의 관계를 각각 만족할 수 있다. 일례로, $Zn_4O(carboxylate)_6$, $Zn_7O_2(carboxylate)_{10}$ 등을 포함할 수 있다.

[0137] 카르복실레이트(Carboxylate)는 카르복실산의 염 또는 카르복실레이트 에스테르로서, 카르복실산의 염은 화학식 2로 표시될 수 있으며, 카르복실레이트 에스테르는 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0138] [화학식 2] $M(RCOO)_n$

[0139] [화학식 3] RCOOR'

[0140] 화학식 2 또는 3에서,

[0141] M은 금속이고, n은 자연수이며, R 및 R'은 수소 또는 유기그룹이다.

[0142] 상기 금속은 주기율표에 나타내는 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속등의 금속을 의미하며, 자연수는 양의 정수를 의미한다.

[0143] 상기 유기그룹은 중수소; 할로겐; 실란기; 붕소기; 게르마늄기; 아미드기; 아마이드기; 아미노기; 시아노기; 니트릴기; 니트로기; C_6~C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_3~C_{60}의 지방족고리와 C_6~C_{60}의 방향족고리의 융합고리기; C_1~C_{50}의 알킬기; C_1~C_{50}의 알콕실기; C_6~C_{50}의 아릴옥시기; C_1~C_{50}의 알킬아민기; C_6~C_{50}의 아릴아민기; C_1~C_{50}의 알킬싸이오기; C_6~C_{50}의 아릴싸이오기; C_2~C_{50}의 알켄일기; C_2~C_{50}의 알킨일기; C_3~C_{50}의 시클로알킬기; C_8~C_{50}의 아릴알켄일기; C_7~C_{50}의 아릴알킬기; 또는 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 하나 이상이 선택될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0144] 유기그룹이 아릴기인 경우, 바람직하게는 C_6~C_{30}의 아릴기, 더욱 바람직하게는 C_6~C_{18}의 아릴기, 예컨대 페닐, 바이페닐, 나프틸, 터페닐 등일 수 있다.

[0145] 유기그룹이 헤테로고리기기인 경우, 바람직하게는 C_2~C_{30}의 헤테로고리기, 더욱 바람직하게는 C_2~C_{16}의 헤테로고리기일 수 있다.

[0146] 유기그룹이 플루오렌일기인 경우, 9,9-다이메틸-9H-플루오렌, 9,9-다이페닐-9H-플루오렌일기, 9,9'-스파이로바이플루오렌 등일 수 있다.

[0147] 유기그룹이 알킬기인 경우, 바람직하게는 C_1~C_{20}의 알킬기, 더욱 바람직하게는 C_1~C_{10}의 알킬기일 수 있고, 예컨대 메틸, t-부틸 등일 수 있다.

[0148] 유기그룹이 알콕시기인 경우, 바람직하게는 C_1~C_{20}의 알콕실기, 더욱 바람직하게는 C_1~C_{10}의 알콕실기, 예컨대 메톡시, t-부톡시 등일 수 있다.

[0149] 유기그룹이 아릴옥시기인 경우, 바람직하게는 C_6~C_{30}의 아릴옥시기, 더욱 바람직하게는 C_6~C_{18}의 아릴옥시기일 수 있다.

[0150] 유기그룹이 알킬아민기인 경우, 바람직하게는 C_1~C_{20}의 알킬아민기, 더욱 바람직하게는 C_1~C_{10}의 알킬아민기일 수 있다.

[0151] 유기그룹이 아릴아민기인 경우, 바람직하게는 C_6~C_{30}의 아릴아민기, 더욱 바람직하게는 C_6~C_{20}의 아릴아민기일 수 있다.

[0152] 유기그룹이 알킬싸이오기인 경우, 바람직하게는 C_1~C_{20}의 알킬싸이오기, 더욱 바람직하게는 C_1~C_{10}의 알킬싸이오기일 수 있다.

[0153] 유기그룹이 아릴싸이오기인 경우, 바람직하게는 C_6~C_{30}의 아릴싸이오기, 더욱 바람직하게는 C_6~C_{20}의 아릴싸이오기일 수 있다.

[0154] 유기그룹이 알켄일기인 경우, 바람직하게는 C_2~C_{20}의 알켄일기, 더욱 바람직하게는 C_2~C_{10}의 알켄일기일 수 있다.

[0155] 유기그룹이 알킨일기인 경우, 바람직하게는 C_2~C_{20}의 알킨일기, 더욱 바람직하게는 C_2~C_{10}의 알킨일기일 수 있다.

[0156] 유기그룹이 시클로알킬기인 경우, 바람직하게는 C_3~C_{30}의 시클로알킬기, 더욱 바람직하게는 C_3~C_{20}의 시클로알킬기일 수 있다.

[0157] 유기그룹이 아릴알켄일기인 경우, 바람직하게는 C_8~C_{30}의 아릴알켄일기, 더욱 바람직하게는 C_8~C_{20}의 아릴알켄일기일 수 있다.

[0158] 유기그룹이 아릴알킬기인 경우, 바람직하게는 C_7~C_{30}의 아릴알킬기, 더욱 바람직하게는 C_7~C_{20}의 아릴알킬기일 수 있다.

[0159] 상기 R 및 R'은 각각 중수소; 할로겐; C1-C20의 알킬기 또는 C6-C20의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C_1-C_{20}의 알킬싸이오기; C_1-C_{20}의 알콕시기; C_6-C_{20}의 아릴옥시기; C_6-C_{20}의 아릴싸이오기; C_1-C_{20}의 알킬기; C_1-C_{20}의 알킬아민기; C_6-C_{20}의 아릴아민기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; C_6-C_{20}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{20}의 헤테로고리기; C_3-C_{20}의 지방족고리기; C_7-C_{20}의 아릴알킬기; 및 C_8-C_{20}의 아릴알켄일기;로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

[0160] 이러한 클러스터의 입자 평균입경은 일례로 2.5nm 이하인 것이 바람직하고, 평균입경의 하한치는 0.5nm인 것이 양자점의 성장이 빠르게 포화되는 것을 억제할 수 있어 보다 바람직하다.

[0161] 이때, 활성금속 나노 클러스터는 추가금속 예비전구체와 카르복실산을 반응시켜 추가금속-카르복실레이트를 합성한 후, 이를 열분해하여 제조되며, 이후 추가금속 산화물의 입자 형태로 모두 전환되어 합금화에 참여한다.

[0162] 즉, 본 발명의 실시예들에서는 열분해 온도의 다단 제어를 통해 활성금속 나노 클러스터 용액을 형성하고, 해당 활성금속 나노 클러스터 용액을 추가금속 산화물의 원료물질로 사용한다.

[0163] 종래와 달리, 상기 활성금속 나노 클러스터 용액을 사용함에 따라 III족원소와 V족원소간 합금 결합을 가지는 양자점을 제조할 수 있으며, 그 결과 반치폭(FWHM)이 개선되고 양자효율 (Quantum Efficiency)을 높이고, 양자점의 성장이 빠르게 포화되는 것을 억제하여 효율적으로 양자점을 성장시키는 효과를 제공할 수 있다.

[0164] 일례로, 활성금속으로 아연을 사용한 예를 들어보면, 활성금속 전구체인 Zn acetate와 carboxylate로서 올레익산의 반응에 의해 Zn oleate가 우선 합성된다.

[0165] 이를 0-3단계의 온도제어에 의해 열분해시키면 $Zn_4O(carboxylate)_5$, $Zn_7O_2(carboxylate)_9$, $Zn_4O(carboxylate)_6$, $Zn_7O_2(carboxylate)_{10}$과 같은 활성금속 나노 클러스터가 합성된다.

[0166] 즉, 활성금속 나노 클러스터는 양자점 제조시 반치폭(FWHM)이 개선되고 양자효율(Quantum Efficiency)을 높이게 된다.

[0167] 추가금속을 합금화하는 경우 시드는 하기 제1-3단계 및 제1-4단계로 합성된다

[0168] 제1-3단계는 Ⅲ족원소 전구체 용액과 추가금속 전구체(상기 전구체처리단계를 통해 생성된 추가금속-카르복실레이트 또는 활성금속 나노 클러스터)를 주입한 후 감압하면서 A온도까지 5분 내지 20분간 승온시킨 후 50분 내지 100분간 반응시키는 단계이다. A온도는 일례로 60℃내지 160℃또는 100℃내지 150℃이다. 상기 범위보다 낮은 온도에서는 전구체 안의 불순물이 제거되지 않을 가능성이 있으며, 온도 범위보다 높을 경우 용액의 농도가 변하여 효율적인 양자점 성장에 방해가 될 수 있다.

[0169] 제1-4단계는 불활성 분위기에서 제1-3단계의 용액을 B온도까지 수초 내지 1시간동안 승온시키고, V족원소 전구체용액을 주입하는 단계이다. B온도는 A온도보다 높으며, 200℃내지 400℃인 것이 바람직하다. 상기 온도 범위보다 낮은 온도일 경우 양자점 형성이 효과적으로 일어나지 않으며, 상기 온도보다 높을 경우 발광파장 제어에 어려움이 있다.

[0170] 한편, Ⅲ족원소, V족원소, 및 추가금속이 시드로 합금화 될 때의 메커니즘은 다음과 같을 것으로 추정된다.

[0171] 추가금속 전구체로 추가금속-카르복실레이트를 사용하는 경우 Ⅲ족원소 전구체, V족원소 전구체, 및 추가금속-카르복실레이트의 혼합시 추가원소와 V족원소간의 반응성보다, Ⅲ족원소와 V족원소간의 반응성이 더 커서 Ⅲ족원소-V족원소가 먼저 합금화된 다음 Ⅲ족원소－추가금속-V족원소를 형성한다.

[0172] 또한 추가금속 전구체로 활성금속 나노 클러스터를 사용하는 경우, V족원소와 추가금속간의 반응성이 매우 커져서 추가금속-V족원소가 먼저 합금화된 다음 Ⅲ족원소－추가금속-V족원소가 형성된다.

[0173] 본 발명에서 성장층 형성단계(2단계)는 시드형성단계(1단계) 후 시드 외면에 성장층을 형성시키는 단계이다. 이때, 성장층은 시드의 외면에서 성장한 반도체층으로서 성장층은 Ⅲ족 원소, V족원소 를 포함하는 Ⅲ－Ⅴ족 반도체층이고, 시드에 포함된 Ⅲ족원소 및 V족원소와 동일한 종류의 반도체 물질로 이루어질 수 있다.

[0174] 여기서 성장층은 시드형성단계(1단계)가 완료된 시점에 Ⅲ족원소-V족원소를 포함하는 용액 또는 Ⅲ족원소-추가금속-V족원소를 포함하는 용액을 투입하여 시드상에 형성되는 Ⅲ족원소-V족원소 성장층, 또는 Ⅲ족원소-추가금속-V족원소 성장층, Ⅲ족원소-보충원소-V족원소 성장층, 또는 Ⅲ족원소-추가금속-보충원소-V족원소 성장층인 것이 바람직하다.

[0175] 이 때, Ⅲ족원소, V족원소를 포함하는 용액을 이하 3-5 복합용액으로, Ⅲ족원소, -추가금속, V족원소를 포함하는 용액을 이하 3-M-5 복합용액으로, Ⅲ족원소, 보충원소, V족원소를 포함하는 용액을 이하 3-M'-5 복합용액으로, Ⅲ족원소, 추가금속, 보충원소, V족원소를 포함하는 용액을 이하 3-M-M'-5 복합용액으로 명한다. .

[0176] 성장층형성단계는 3－5, 3-M-5, 3-M'-5, 3-M-M'-5 복합용액, 바람직하게 3-M'-5 복합용액 또는 3-M-M'-5 복합용액을 시드형성단계가 60분 정도 경과한 시점의 용액에 주입하여 반응시키고, 불활성 분위기에서 130℃내지 170℃로 감온한다. 감온하는 이유는 쉘 전구체를 주입하기 위한 것으로, 상기 온도 범위보다 온도가 높을 경우 균일한 쉘 코팅이 이루어지지 않아 반치폭이 넓어지는 문제점이 있다.

[0177] 한편, 성장층 형성단계(3단계)에서 사용되는 3－5, 3-M-5, 3-M'-5, 3-M-M'-5 의 복합용액은 제a단계, 제b단계, 제c단계, 및 제d단계를 포함하여 제조한다.

[0179] 제a단계는 Ⅲ족원소 전구체 및 용매 또는 성장층에 추가금속를 합금화하는 경우에는 Ⅲ족원소 전구체, 용매 및 추가금속 전구체(상기 전구체처리단계를 통해 생성된 추가금속-카르복실레이트 또는 활성금속 나노 클러스터)를 주입하여 교반한다.

[0180] 본 단계에서의 Ⅲ족원소 전구체는 상기 시드형성단계에서 정의한 바와 같고, 용매는 상기 Ⅲ족원소 전구체용액에 사용된 용매에서 정의한 바와 같다.

[0181] 제b단계는 제a단계의 용액을 감압시키면서 α온도로 5 내지 20분간 승온시킨 후 50 내지 100분간 반응시키는 단계이다. α온도는 일례로 100℃내지 150℃일 수 있고, 110℃내지 130℃인 것이 바람직하다. 상기 온도 범위 이상일 경우 용매의 양이 달라져 농도가 바뀔 수 있고, 상기 온도보다 낮을 경우 불순물이 제대로 제거되지 않을 수 있다.

[0182] 제c단계는 제b단계의 용액을 불활성 분위기로 치환한 후 β온도로 감온하는 단계이다. β온도는 추후 첨가할 Ⅴ족 전구체의 반응성을 고려할 때 15 ℃내지 25℃내외의 상온 조건인 것이 바람직하다. 이 때, β온도는 α온도보다 낮다.

[0183] 제d단계는 제c단계의 용액에 Ⅴ족원소 전구체 용액 또는 보충원소 전구체 용액과 Ⅴ족원소 전구체 용액을 주입하여 상온에서 50분 내지 100분 동안 반응시키는 단계이다. 이러한 상온 조건은 Ⅴ족원소 전구체의 높은 반응성으로 인해 Ⅲ족원소-P가 particle 형태로 가지 않도록 하기 위함이다.

[0184] 여기서 상기 Ⅴ족원소 전구체 용액은 상기 시드형성단계에서 정의한 바와 같다.

[0185] 여기서 보충원소 전구체 용액은 시드의 III족원소와 상이한 III족원소가 포함된 전구체, 용매를 포함한다. 예를 들어 갈륨인 경우, 갈륨 클로라이드(Gallium(ⅢChloride), 갈륨 아세틸아세토네이트(Gallium(Ⅲacetylacetonate), 갈륨 아세테이트(Gallium(Ⅲacetate)로 이루어진 군에서 하나 이상 선택될 수 있고, 바람직하게는 갈륨 클로라이드(Gallium(ⅢChloride)일 수 있다.

[0186] 보충원소 전구체 용액에 사용되는 용매는 2,6,10,15,19,23-헥사메틸테트라코산(Squalane), 1-옥타데센(ODE), 트리옥틸아민(TOA), 트리부틸포스핀 옥사이드, 옥타데센, 옥타데실아민, 트리옥틸포스핀(TOP) 또는 트리옥틸포스핀 옥사이드(TOPO)로 이루어지는 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0187] 쉘형성단계(3단계)는 성장층형성단계(2단계) 후 성장층 표면에 쉘을 형성하는 단계이다. 쉘형성단계(3단계)는 제3-1단계, 제3-2단계 및 제3-3단계를 포함한다.

[0188] 제3-1단계는 성장층형성단계에서의 용액을 C온도로 감온시킨다. 그 후, 쉘은 Ⅲ족원소 전구체 용액과 Ⅴ족원소 전구체용액 중 하나 또는 모두를 주입하여 형성하거나, Ⅱ족원소 전구체 용액과 Ⅵ족원소 전구체용액 중 하나 또는 모두를 주입하여 형성한다. 즉, 쉘은 Ⅱ족원소 전구체 또는/및 Ⅵ족원소 전구체 또는 Ⅲ족원소 전구체 또는/및 Ⅴ족원소 전구체를 주입하여 형성된다.

[0189] 구체적으로 쉘은 ⅡⅥ족 반도체로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0190] 이 때, C온도는 100℃내지 250℃인 것이 바람직하다.

[0191] Ⅱ족원소로는 일례로 Zn, Cd, Hg, Mg 또는 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 하나가, Ⅲ족원소로는 일례로 Al, Ga, In, Ti 또는 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나가, Ⅳ족원소로는 일례로 Si, Ge, Sn, Pb, Sn, Zr 또는 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나가 사용될 수 있고, Ⅵ족원소로는 일례로 O, S, Se, Te 또는 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나가 사용될 수 있다.

[0192] 제3-2단계는 제3-1단계에서의 용액을 D℃까지 10 내지 120분 동안 승온시킨후 2시간 내지 4시간 동안 반응시키는 단계이다. D온도의 범위는 200℃내지 400℃가 바람직하다. 상기 온도 범위를 벗어날 경우 효과적인 쉘 코팅이 되지 않는 문제점이 있다.

[0193] 제3-3단계는 제3-2단계에서의 용액을 불활성 기체로 블로잉 해주면서 상온 까지 식히는 단계이다. 불활성 기체로 블로잉 해주지 않을 경우 높은 온도에서 공기의 주입으로 인해 양자점 표면이 산화되는 문제점이 있다.

[0194] 정제단계(4단계)는 제4-1단계, 제4-2단계, 제4-3단계를 포함한다.

[0195] 제4-1단계는 쉘형성단계 이후의 용액을 원심분리가능한 용기에 담고 일례로 알코올류의 용매 및 극성 용매(예를

들면, 2-프로판올)를 첨가하여 원심분리시켜 상층액을 버리고 침전물을 얻는 단계이다.

[0196] 또한 원심분리시에 회전수는 일례로 3000rpm 내지 7000rpm가 바람직하다.

[0197] 제4-2단계는 침전물을 헥산, 톨루엔, 옥타데칸, 헵탄 등의 유기용매에 녹이는 단계이다.

[0198] 제4-3단계는 제4-1단계와 제4-2단계를 적어도 1회 이상 반복한 후 비극성 용매에 녹은 상태로 보관하는 단계이다.

[0199] 본 발명의 다른 측면은 전술한 실시예들에 따른 양자점을 포함하는 전자소자이다. 이 때, 전자소자는 발광소자, 고휘도 발광 다이오드(light emitting diode, LED), 바이오센서(bio sensor)등일 수 있다.

[0200] 또한, 본 발명의 또 다른 측면은 전술한 전자소자를 포함하는 전자장치를이다. 전자장치는 디스플레이장치, 태양전지, 바이오 진단장치등일 수 있다. 이 때, 디스플레이장치는 양자점을 포함하는 발광소자를 가진 디스플레이패널과 이를 제어하는 전술한 제어부를 포함할 수 있다.

[0201] 양자점을 이용한 다양한 전자소자 및 장치에의 응용은 본 기술분야의 통상의 지식을 가진자가 용이하게 적용할 수 있으므로 이에 대한 자세한 설명은 생략한다.

[0202] 이하, 본 발명에 따른 실시예를 합성예 및 실험예로서 구체적으로 설명하지만 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0203] **합성예**

[0204] **(1) 실시예 1 (Zn Oleate의 제조)**

[0205] 1. 아연 아세테이트(Zn acetate) 30 mmol과 올레익산(Oleic acid) 60 mmol을 250 mL three neck flask에 넣고 180℃에서 1시간 동안 감압하여 $Zn(oleate)_2$ 용액을 생성하였다.

[0206] 2. 상기 혼합용액을 Ar 분위기로 만들어 준 뒤, 옥타데센(Octadecene)을 주입하고 상온으로 감온하였다.

[0207] 상기 혼합용액의 농도는 0.5 M이며, 1 mL를 취했을 경우 0.5 mmol의 $Zn(oleate)_2$가 주입되었다.

[0208] **(2) 실시예 2 (Zn OXO의 제조)**

[0209] 1. 아연 아세테이트(Zn acetate) 30 mmol과 올레익산(Oleic acid) 60 mmol을 250 mL three neck flask에 넣고 180℃에서 1시간 동안 감압하여 $Zn(oleate)_2$ 용액을 생성하였다.

[0210] 2. $Zn(oleate)_2$ 용액을 감압한 상태에서 300℃까지 10분간 승온한 뒤, 20분간 반응시켜 활성 금속 클러스터 (Zn OXO)를 생성하였다.

[0211] 3. 상기 혼합용액을 Ar 분위기로 만들어 준 뒤, 옥타데센(Octadecene)을 주입하고 상온으로 감온하였다.

[0212] 상기 혼합용액의 농도는 0.5 M이며, 1 mL를 취했을 경우 0.5 mmol의 Zn OXO가 주입되었다.

[0213] **(3) 실시예 3 (In-Ga-P 복합용액의 제조)**

[0214] 1. Three-neck flask에 $In(acac)_3$, 올레익산을 각각 0.1 mmol, 0.3 mmol을 주입하고 ODE 10mL를 주입하여 교반시켰다(acac=acetylacetonate).

[0215] 2. 상기 용액을 감압시키면서 120℃로 10분간 승온시킨 후, 1시간 동안 반응시켰다.

[0216] 3. 상기 용액을 Ar 분위기로 치환 후, RT까지 식혔다.

[0217] 4. 상기 용액에 $GaCl_3$ 용액 ($GaCl_3$ 0.01 mmol in TOP 1mL), TMSP 용액 (TMSP 0.07 mmol in TOP 1mL)을 첨가시켜 1시간 동안 반응시켰다. 이렇게 1시간 동안 반응시켜 In-Ga-P 복합용액을 제조하였다.

[0218] **(4) 실시예 4 (In-Ga-Zn-P 복합용액의 제조)**

[0219] 1. Three-neck flask에 $In(acac)_3$ 0.1 mmol, $Zn(acac)_2$ 0.05 mmol, 올레익산 0.4 mmol 및 ODE 10mL를 주입하여 교반시켰다(acac=acetylacetonate).

[0220] 2. 상기 용액을 감압시키면서 120℃로 10분간 승온시킨 후, 1시간 동안 반응시켰다.

[0221] 3. 상기 용액을 Ar 분위기로 치환 후, RT까지 식혔다.

[0222] 4. 상기 용액에 $GaCl_3$ 용액($GaCl_3$ 0.01 mmol in TOP 1mL), TMSP 용액(TMSP 0.07 mmol in TOP 1mL)을 첨가시켜 1시간 동안 반응시켰다. 이렇게 1시간 동안 반응시켜 In-Ga-Zn-P 복합용액을 제조하였다.

[0223] **(5) 실시예 5 (In-Al-Zn-P 복합용액의 제조)**

[0224] 실시예 4에서 $GaCl_3$ 용액 대신 $Al(AcAc)_3$ 용액($Al(AcAc)_3$ 0.01 mmol in TOP 1mL), 을 주입한 것을 제외하고 실시예 4과 동일한 방법으로 In-Al-Zn-P 복합용액을 제조하였다.

[0225] **(6) 실시예 6 (InP/InGaP@ZnSe)**

[0226] 1. 시드를 제조하기 위해 Three-neck flask에 ODE 6mL, In 전구체 용액(In acetate 0.1 mmol in TOP 0.2mL) 을 넣고 교반시켰다.

[0227] 2. 상기 용액을 감압하면서 120℃까지 10분간 승온시키고, 120℃에서 1시간 반응시켰다.

[0228] 3. 상기 용액을 Ar 분위기로 치환한 후, 280℃까지 10분간 승온시킨 후 TMSP 용액을 주입하였다. 이 때 In: P의 몰 비는 1: 0.7이었다.

[0229] 4. 상기 용액을 280℃에서 1시간 동안 반응시켜서 InP시드를 형성하였다.

[0230] 5. 상기에서 합성한 InP 시드에 실시예 3을 1 mL/h 속도로 총 5 mL 연속 주입하였다.

[0231] 6. 5 mL 주입 후 Ar 블로잉 해주면서 150℃까지 식혀서, InP시드 성장과 동시에 InP시드 상에 InGaP성장층을 함께 갖는 양자점을 제조하였다.

[0232] 7. 상기 단계를 거쳐 합성된 시드와 성장층을 포함한 용액이 150℃가 되었을 때, TOP-Se을 주입하였다. 이때 들어가는 Se와 양은 0.6 mmol이었다.

[0233] 8. 쉘 물질을 모두 첨가한 후 용액을 300℃까지 20분간 승온시킨 후 3 h 동안 반응하였다.

[0234] 9. 상기 용액을 Ar 블로잉 해주면서 RT까지 식혀서, InP/InGaP@ZnSe 양자점을 제조하였다.

[0235] **(7) 실시예 7 (InP/InGaZnP@ZnSe)**

[0236] 실시예 6에서 실시예 3 대신 실시예 4를 주입하는 것을 제외하고 실시예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0237] **(8) 실시예 8 (InZnP/InGaP@ZnSe)**

[0238] 1. 시드를 제조하기 위해 Three-neck flask에 ODE 6mL, 실시예 1, In 전구체 용액($InCl_3$ 0.1 mmol in TOP 0.2mL)을 넣고 교반시켰다. 이 때 각 전구체의 몰 비는 In : 0.1 mmol, Zn : 2 mmol이었다.

[0239] 2. 상기 용액을 감압하면서 120℃까지 10분간 승온시키고, 120℃에서 1시간 반응시켰다.

[0240] 3. 상기 용액을 Ar 분위기로 치환한 후, 280℃까지 10분간 승온시킨 후 TMSP 용액을 주입하였다. 이 때 In: P의 몰 비는 1: 0.7이었다.

[0241] 4. 상기 용액을 280℃에서 1시간 동안 반응시켜서 InZnP시드를 형성하였다.

[0242] 5. 상기에서 합성한 InZnP 시드에 실시예 3을 1 mL/h 속도로 총 5 mL 연속 주입하였다.

[0243] 6. 5 mL 주입 후 Ar 블로잉 해주면서 150℃까지 식혀서, InZnP시드 성장과 동시에 InZnP시드 상에 InGaP성장층을 함께 갖는 양자점을 제조하였다.

[0244] 7. 상기 단계를 거쳐 합성된 시드와 성장층을 포함한 용액이 150℃가 되었을 때, TOP-Se을 주입하였다. 이때 들어가는 Se와 양은 0.6 mmol이었다.

[0245] 8. 쉘 물질을 모두 첨가한 후 용액을 300℃까지 20분간 승온시킨 후 3 h 동안 반응하였다.

[0246] 9. 상기 용액을 Ar 블로잉 해주면서 RT까지 식혀서, InZnP/InGaP@ZnSe 양자점을 제조하였다.

[0247] **(9) 실시예 9 (InZnP/InGaZnP@ZnSe)**

[0248] 실시예 8에서 실시예 3 대신 실시예 4를 주입하는 것을 제외하고 실시예 8과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0249] **(10) 실시예 10 (InZnP/InAlZnP@ZnSe)**

[0250] 실시예 8에서 실시예 3 대신 실시예 5를 주입하는 것을 제외하고 실시예 8과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0251] **(11) 실시예 11 (InZnP/InGaZnP@ZnSe-ZnOXO)**

[0252] 실시예 8에서 실시예 1 대신 활성금속을 포함하는 실시예 2를 주입하는 것과, 실시예 3 대신 실시예 4를 주입하는 것을 제외하고 실시예 8과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0253] **(12) 비교예 1 (In-P 복합용액)**

[0254] 1. Three-neck flask에 $In(acac)_3$, 올레익산을 각각 0.1 mmol, 0.3 mmol을 주입하고 ODE 10mL를 주입하여 교반시켰다(acac=acetylacetonate).

[0255] 2. 상기 용액을 감압시키면서 120℃로 10분간 승온시킨 후, 1시간 동안 반응시켰다.

[0256] 3. 상기 용액을 Ar 분위기로 치환 후, RT까지 식혔다.

[0257] 4. 상기 용액에 TMSP 용액(TMSP 0.07 mmol in TOP 1mL)을 첨가시켜 1시간 동안 반응시켜 In-P 복합용액을 제조하였다.

[0258] **(13) 비교예 2 (InP/InP@ZnSe)**

[0259] 실시예 6에서 실시예 3 대신 비교예1을 주입하는 것을 제외하고 실시예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0260] **실험예**

[0261] **(1) 실험예 1**

[0262] 이와 같이 제조된 실시예 6 내지 실시예 11 및 비교예 2의 양자점들을 각각 Hexane에 녹여 Otsuka Electronics QE-2000을 사용하여 450nm 파장으로 광조사하여 분석된 광발광 데이터[발광파장 피크 (Emission Peak), 양자효율 (Quantum Yield), 반치폭 (Full Width at Half Maximum, FWHM)]을 확인하였다. 하기 표 1은 광발광 데이터를 평가한 결과를 나타낸다.

[0263] **(2) 실험예 2**

[0264] 상기에서 제조된 실시예 9 및 비교예 2의 양자점들의 TEM 이미지를 확인하였다. 그 결과는 도 2에서 (a)는 실시예 9의 TEM 이미지를 나타내고, (b)는 비교예 2의 TEM 이미지를 나타낸다.

표 1

[0265]

구분	방출피크	FWHM	QY
실시예6	623.0	59.0	76.0
실시예7	621.0	52.0	79.0
실시예8	623.0	53.0	77.0
실시예9	625.0	49.0	85.0
실시예10	622.0	50.0	86.0
실시예11	622.0	47.0	90.0
비교예2	625.0	61.0	69.0

[0266] 상기 표 1을 살펴보면, 본 발명의 양자점인 실시예 6의 경우 양자점의 광특성이 비교예 2와 비교하여 FWHM이 더 좁은 것을 확인할 수 있고, 효율도 현저히 우수한 것을 확인할 수 있다. 실시예 6과 비교예 2의 양자점을 비교하면, 실시예 6의 성장층에 Ga이 더 추가되는 차이가 있다. 이는 InP에 Ga이 추가되면서 InP의 격자상수보다 더 작은 값을 가지게 되고, InP와 쉘의 격자 상수 불일치를 감소시킴으로써 발생할 수 있는 양자점의 결함을 줄일 수 있게 된다.

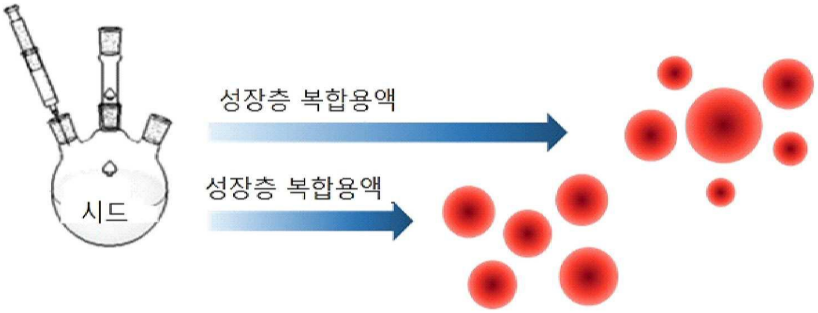
[0267] 도 2에서 확인할 수 있듯이, 도 2의 (a)가 도 2의 (b)에 비해 양자점의 크기가 커지고 결정성이 현저하게 개선되는 것을 볼 수 있다.

[0268] 다시 말해, 쉘과의 격자상수 불일치를 최소화함으로서 양자점의 광특성에 영향을 주는 것으로 판단된다.

[0269] 이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명에 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 모든 기술은 본 발명의 권리범위에 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2

