(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0095209
(43) 공개일자 2025년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 15/02 (2024.01) *G01N 1/28* (2006.01)
G01N 15/00 (2025.01)
(52) CPC특허분류
G01N 15/0272 (2013.01)
G01N 1/28 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0186053
(22) 출원일자 2023년12월19일
심사청구일자 2023년12월19일

(71) 출원인
주식회사 파인랩
대전광역시 대덕구 신일서로126번길 97 (신일동)
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
차영준
대전광역시 대덕구 신일서로126번길 97(신일동, 파인랩)
송진원
대전광역시 대덕구 신일서로126번길 97(신일동, 파인랩)
방지원
인천광역시 연수구 하모니로 144
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 5 항

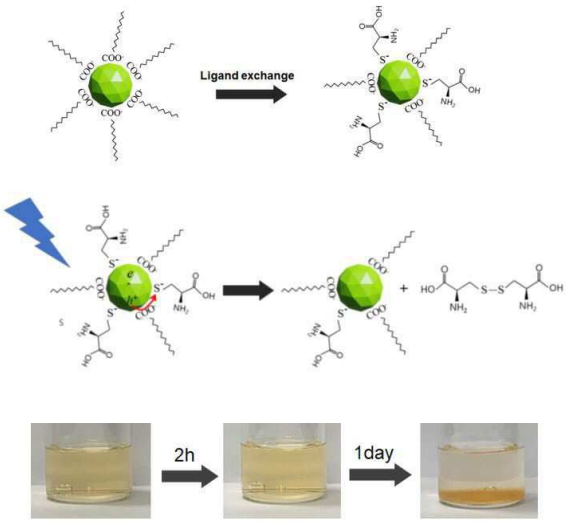
(54) 발명의 명칭 **선택적 광화학 반응을 통한 양자점 크기의 선별 방법**

(57) 요 약

선택적 광화학 반응을 통한 양자점 크기의 선별 방법에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 선별 방법은 (a) 양자점 표면을 티올(thiol) 리간드로 치환하는 단계; (b) 치환된 양자점에 520 ~ 540nm 중 하나의 파장에 해당하는 자외선을 조사하여 티올 리간드를 산화시키고, 산화된 리간드가 양자점에서 분리되면서 침전되는 단계; 및 (c) 상기 침전된 양자점을 선별하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01N 2015/0038 (2013.01)
G01N 2015/0277 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415178660
과제번호	20016350
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전자부품산업기술개발(R&D)
연구과제명	초대형 마이크로 LED 디스플레이 제작을 위한 초고화질 장수명 색변환 소재공정 및 핵심 모듈 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)파인랩
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 양자점 표면을 티올(thiol) 리간드로 치환하는 단계;

(b) 치환된 양자점에 520 ~ 540nm 중 하나의 파장에 해당하는 자외선을 조사하여 티올 리간드를 산화시키고, 산화된 리간드가 양자점에서 분리되면서 침전되는 단계; 및

(c) 상기 침전된 양자점을 선별하는 단계;를 포함하는 선별 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양자점은 세슘(Cs), 납(Pb), 브롬(Br) 및 요오드(I) 중 1종 이상을 포함하는 선별 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 티올(thiol) 리간드는 1-옥테인티올(1-Octanethiol), 시스테인(Cysteine) 및 메르캅토프로피온산(Mercaptopropionic acid, MPA) 중 1종 이상을 포함하는 선별 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 양자점 1mmol에 대하여, 티올(thiol) 리간드 10 ~ 15mmol을 혼합하여 양자점 표면을 치환하는 선별 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 진공 분위기에서 30분 ~ 2시간 동안 교반한 후, 비활성 분위기에서 50 ~ 90℃에서 교반하는 선별 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 선택적 광화학 반응을 통한 양자점 크기의 선별 방법에 관한 것이다.

[0002]

배 경 기 술

[0003] 양자점(quantum dot)은 에너지를 흡수하여 발광하는 반도체 나노 결정으로, 크기가 수 nm로 매우 작기 때문에 표면적이 넓고, 우수한 물리 화학적 특성을 가진다. 특히, 양자점은 물질을 달리하지 않고 입자의 크기만을 조절하여 전기적, 광학적 특성을 변화시킬 수 있다는 장점이 있다.

[0004] 최근에는 결정 표면을 변화시켜 양자점의 화학적 및 물리적 특성을 향상시키기 위해, 양자점 표면에 여러가지 쉘을 형성하는 코어쉘 구조의 양자점이 사용되고 있다.

[0005] 하지만, 합성된 양자점 코어는 높은 부피 대비 낮은 표면적으로 인해 표면결함(surface defect)이 많으며, 표면결함은 트랩 상태(trap state)로 작용해 비방사 재결합(non-radiative recombination)을 유도하여 낮은 발광효율 및 낮은 신뢰성을 가지게 된다.

[0006] 한편, 양자점의 성능을 향상시키고자, 양자점의 크기를 분리하는 방법에 대해 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0007]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 선택적 광화학 반응을 통해 균일한 크기의 양자점을 선별할 수 있는 선별 방법을 제공하는 것이다.

[0009]

[0010] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 발명의 실시예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허 청구 범위에 나타낸 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

[0011]

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명에 따른 선별 방법은 (a) 양자점 표면을 티올(thiol) 리간드로 치환하는 단계; (b) 치환된 양자점에 520 ~ 540nm 중 하나의 파장에 해당하는 자외선을 조사하여 티올 리간드를 산화시키고, 산화된 리간드가 양자점에서 분리되면서 침전되는 단계; 및 (c) 상기 침전된 양자점을 선별하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 양자점은 세슘(Cs), 납(Pb), 브롬(Br) 및 요오드(I) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 티올(thiol) 리간드는 1-옥테인티올(1-Octanethiol), 시스테인(Cysteine) 및 메르캅토프로피온산(Mercaptopropionic acid, MPA) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 (a) 단계에서, 양자점 1mmol에 대하여, 티올(thiol) 리간드 10 ~ 15mmol을 혼합하여 양자점 표면을 치환할 수 있다.

[0016] 상기 (a) 단계에서, 진공 분위기에서 30분 ~ 2시간 동안 교반한 후, 비활성 분위기에서 50 ~ 90℃에서 교반할 수 있다.

[0017]

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 선별 방법에 의하면, 선택적 광화학 반응을 통해 균일한 크기의 양자점을 선별할 수 있다.

[0019]

[0020] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 사항을 설명하면서 함께 기술한다.

[0021]

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 선별 방법에 따른 반응 순서도.

도 2는 본 발명의 선별 방법에 따른 반응 모식도.

도 3은 선택적 분리의 의한 양자점 분포도(TEM).

도 4는 (a) 520nm 레이저 조사 후 UV 그래프, (b) 530nm 레이저 조사 후 UV 그래프.

도 5는 선택적 분리에 의한 UV 그래프와 PL 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 전술한 목적, 특징 및 장점은 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 후술되며, 이에 따라 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 것이다. 본 발명을 설명함에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 상세한 설명을 생략한다. 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 도면에서 동일한 참조부호는 동일 또는 유사한 구성요소를 가리키는 것으로 사용된다.

[0024] 이하에서 구성요소의 "상부 (또는 하부)" 또는 구성요소의 "상 (또는 하)"에 임의의 구성이 배치된다는 것은, 임의의 구성이 상기 구성요소의 상면 (또는 하면)에 접하여 배치되는 것뿐만 아니라, 상기 구성요소와 상기 구성요소 상에 (또는 하에) 배치된 임의의 구성 사이에 다른 구성이 개재될 수 있음을 의미할 수 있다.

[0025] 또한 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 상기 구성요소들은 서로 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성요소 사이에 다른 구성요소가 "개재"되거나, 각 구성요소가 다른 구성요소를 통해 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있는 것으로 이해되어야 할 것이다.

[0026] 이하에서는, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 선택적 광화학 반응을 통한 양자점 크기의 선별 방법을 설명하도록 한다.

[0027]

[0028] 본 발명은 합성된 양자점에 선택적 파장의 빛을 조사하여 양자점의 크기를 분리하는데 목적이 있다.

[0029] 양자점에 성능을 좌우하는 요소에는 파장, 외부양자효율, 반치폭이 있다.

[0030] 이 모든 요인은 양자점 합성 과정에서 모두 결정된다.

[0031] 양자점의 합성 과정이 아닌 합성이 완료된 양자점을 가지고 선택적 빛 조사로 인해 반치전폭(FWHM)을 감소시켜, 양자점의 성능을 높일 수 있다.

[0032] 먼저, 티올 리간드가 있는 양자점에 빛을 흡수하면, 빛에 의해 여기된 양자점에 의해 티올 리간드가 산화된다.

[0033] 산화된 티올 리간드는 양자점 표면에서 떨어지게 되고, 따라서 양자점이 용액 내에 안정하게 분산되지 못한다. 즉 빛을 받은 양자점은 석출된다.

[0034] 크기가 서로 다른 양자점이 혼합된 비커에, 특정 파장의 빛을 조사(양자점 흡광 특성에 따라 빛 파장 제어)하여 빛을 흡수하는 양자점만 선택적으로 침전이 일어나게 된다. 즉 빛에 의해 양자점 크기를 분리하여 보다 균일도 있는 양자점 분포로 인해 반치전폭의 감소로 이어진다.

[0035]

[0036] 양자점 표면에 리간드의 선택적 광화학 반응을 통해 양자점 크기를 선별할 수 있다. 양자점 합성 이후의 크기 분리를 위해 본 발명에서는 선택적으로 양자점 표면의 극성을 제어하고, 이후 이들을 선택적으로 정제하여 양자점의 크기를 분리할 수 있다.

[0037] 기존의 양자점 표면 리간드는 카르복실산(carboxylic acid)으로 소수성을 띠고 있다. 이에 본 발명에서는 양자점 크기의 선택적 분리를 위해 양자점 표면의 극성도를 조절하였다. 1-옥테인티올(1-Octanethiol), 시스테인(Cysteine) 및 메르캅토프로피온산(Mercaptopropionic acid, MPA) 중 1종 이상의 리간드를 사용하여 양자점 표면의 극성을 제어하였다.

[0038] 이미 합성된 양자점 표면에 티올계 리간드를 치환하여 선택적 파장에 빛에너지 조사시 파장에 반응되는 양자점은 기능을 잃어 침전되기 때문에, 보다 균일도 있는 양자점을 얻을 수 있다.

[0039] 예를 들면, 530nm의 빛을 내는 5nm 크기의 양자점이 있으면 좋지만, 양자점 합성 시 520nm ~ 540nm까지의 약 4

~ 6nm 크기의 양자점이 합성된다. 이 같은 양자점 분포를 반치전폭이라고 하고 균일도가 높을수록 반치전폭은 작아진다.

[0040] 기존 만들어진 520nm ~ 540nm까지의 약 4 ~ 6nm 크기의 양자점 표면을 티올기로 치환하고 535nm의 빛을 조사하면, 530nm ~ 540nm대의 양자점이 반응하여 침전되고, 520nm ~ 530nm대의 양자점만 남아 분포도가 증가한다.

[0041]

[0042] 도 1은 본 발명의 선별 방법에 따른 반응 순서도이고, 도 2는 본 발명의 선별 방법에 따른 반응 모식도이다.

[0043] 도 1에 도시된 바와 같이, 양자점 표면의 카르복실산 리간드 일부를 티올 리간드로 치환한다.

[0044] 빛에 의해 생성된 홀(hole)이 thiolate (S-)를 환원시켜, 양자점 표면에서 떨어뜨린다.

[0045] 티올로 치환된 양자점에 자외선을 조사하면, 양자점의 리간드가 떨어지면서 침전이 발생한다.

[0046] 도 2에 도시된 바와 같이, 530nm 레이저의 빛을 흡수하는 양자점과 흡수하지 못하는 양자점이 혼합된 용액에, 530nm 레이저를 조사하게 되면, 530nm 레이저를 흡수할 수 있는 양자점만 선택적으로 표면 리간드가 탈리되면서, 침전이 발생한다.

[0047] 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 선별 방법은 (a) 양자점 표면을 티올(thiol) 리간드로 치환하는 단계, (b) 치환된 양자점에 520 ~ 540nm 중 하나의 파장에 해당하는 자외선을 조사하여 티올 리간드를 산화시키고, 산화된 리간드가 양자점에서 분리되면서 침전되는 단계, 및 (c) 상기 침전된 양자점을 선별하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0048] 양자점은 세슘(Cs), 납(Pb), 브롬(Br) 및 요오드(I) 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 세슘(Cs), 납(Pb), 브롬(Br)을 포함할 수 있다.

[0049] 티올(thiol) 리간드는 1-옥테인티올(1-Octanethiol), 시스테인(Cysteine) 및 메르캅토프로피온산(Mercaptopropionic acid, MPA) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0050] (a) 단계에서, 양자점 1mmol에 대하여, 티올(thiol) 리간드 10 ~ 15mmol을 혼합하여 양자점 표면을 치환할 수 있고, 바람직하게는 11 ~ 13mmol을 혼합하여 양자점 표면을 치환할 수 있다. 양자점 1mmol에 대하여, 티올(thiol) 리간드 10 ~ 15mmol을 혼합함으로써, 양자점 표면의 치환 정도가 우수하여 표면 특성이 우수한 효과가 있다.

[0051] 또한 (a) 단계에서, 진공 분위기에서 30분 ~ 2시간 동안 교반한 후, 비활성 분위기에서 50 ~ 90℃에서 교반할 수 있고, 바람직하게는 진공 분위기에서 50분 ~ 60분 동안 교반한 후, 비활성 분위기에서 60 ~ 80℃에서 교반할 수 있다. 진공 분위기에서 30분 ~ 2시간 동안 교반한 후, 비활성 분위기에서 50 ~ 90℃에서 교반함으로써, 양자점 표면의 치환 정도가 우수하여 표면 특성이 우수한 효과가 있다.

[0052]

[0053] 양자점을 제조하는 과정에서, 전구체와 유기용매를 혼합하여 100 ~ 140℃에서 가열할 수 있으며, 이 온도에서 양자점을 충분히 합성할 수 있다.

[0054]

[0055] 이와 같이 선택적 광화학 반응을 통한 양자점 크기의 선별 방법에 대하여 그 구체적인 실시예를 살펴보면 다음과 같다.

[0056]

[0057] Perovskite Green 양자점 제조

[0058] <Cs-OA(Oleate) 용액 제조>

[0059] 둥근 바닥 플라스크에 Cesium carbonate 1.25mmol, Oleic Acid 4 mmol, 1-Octadecene 65 mmol을 함께 넣어 자석 교반 하여 혼합하였다.

[0060] 혼합 용액을 진공 조건에서 120℃에서 2시간 동안 용액이 투명해질 때까지 교반, 탈기하여 Cs-OA 용액을 제조하였다.

[0061] <$PbBr_2$ 용액 제조>

[0062] 둥근 바닥 플라스크에 Lead(II) bromide 0.41mmol, 1-Octadecene 80 mmol을 함께 넣어 자석 교반 하여 혼합하였다. 혼합 용액을 진공 조건에서 120℃에서 2시간동안 용액이 투명해질 때까지 교반, 탈기한다. 질소 분위기로 바꾸고 같은 온도에서, Oleic Acid 5 mmol, Oleylamine 9mmol를 함께 주입하여, 10분 유지하여 $PbBr_2$ 용액을 제조하였다.

[0063] <$CsPbBr_3$ QDs 합성>

[0064] 제조된 $PbBr_2$ 용액을 질소분위기에서 185℃까지 승온시키고 2ml Cs-OA 용액을 빠르게 주입하여 5초 반응 후 냉각하여 $CsPbBr_3$ Green perovskite 양자점을 제조하였다.

[0065]

[0066] Perovskite Red 양자점 제조

[0067] <Cs-OA 용액 제조>

[0068] 둥근 바닥 플라스크에 Cesium carbonate 2.5mmol, Oleic Acid 8 mmol, 1-Octadecene 95 mmol을 함께 넣어 자석 교반하여 혼합하였다.

[0069] 혼합 용액을 진공 조건에서 120℃에서 2시간동안 용액이 투명해질 때까지 교반, 탈기하여 Cs-OA 용액을 제조하였다.

[0070] <$CsPbI_3$ QDs 합성>

[0071] 둥근 바닥 플라스크에 Lead(II) iodide 0.3mmol, Oleic Acid 5mmol, 1-Octadecene 47 mmol을 함께 넣어 자석 교반 하여 혼합하였다. 혼합 용액을 진공 조건에서 120℃에서 2시간동안 용액이 투명해질 때까지 교반, 탈기한다.

[0072] 제조된 PbI_2 용액을 질소분위기에서 160℃까지 승온 시키고 2.4ml Cs-OA 용액을 빠르게 주입하여 5초 반응후 냉각하여 $CsPbI_3$ Red perovskite 양자점을 제조하였다.

[0073]

[0074] $CsPbBr_3$/Thiol 리간드 치환

[0075] <$CsPbBr_3$/Thiol>

[0076] 둥근 바닥 플라스크에 만들어진 $CsPbBr_3$-OA QD에 1-Octanethiol (12mmol)함께 넣어 자석 교반하여 혼합하였다. 혼합 용액을 진공 조건에서 1시간동안 실온에서 교반, 탈기한다. 질소 분위기로 바꾸고 70℃에서, 2시간 동안 교반한 후, $CsPbBr_3$ 양자점을 티올 리간드로 치환하였다.

[0077]

[0078] 둥근 바닥 플라스크에 3mM CsPbBrI-OA QD solution in Toluene을 함께 넣어 자석 교반하였다.

[0079] 0.2 M GSH in water를 같은 용량으로 주입하여 실온에서 20분간 혼합하면 용액이 흔들리면 GSH는 OA를 대체하고 QD를 물 상으로 전달한다.

[0080] 교반을 멈추면 2상의 물/클로로포름으로 나타나는데 $CsPbBr_3$-GSH QD를 물로, OA를 클로로포름(cf)으로 분리하였다.

[0081] 분리된 CsPbBrI -GSH QD를 물을 0.22 ㎛ 기공 크기 필터로 여과하였다.

[0082]

[0083] **2. 물성 평가 방법 및 그 결과**

[0084] 도 3은 선택적 분리의 의한 양자점 분포도(TEM).

[0085] 선택적 분리의 의하여 TEM 분포도를 확인한 결과, Laser 조사 전보다 조사 후에 분포도가 향상되는 것을 확인하였다

[0086]

[0087] 도 4는 (a) 520nm 레이저 조사 후 UV 그래프, (b) 530nm 레이저 조사 후 UV 그래프.

[0088] 1시간 동안 선택적인 파장의 빛을 조사한 뒤, 정제 과정을 통해 크기 분리를 함. 빛 조사 후 띠끝 흡수 밴드에서 장파장 쪽의 흡수가 줄어들었음을 통해 장파장 대역의 띠끝 에너지를 가지는 양자점 소재가 선택적으로 제거됨을 확인하였다.

[0089]

[0090] 도 5는 선택적 분리에 의한 UV 그래프와 PL 그래프.

[0091] 흡광 피크(Abs peak)는 504nm에서 499 nm(빨간 기울기)로 이동하였다.

[0092] PL 피크(FWHM)는 532nm(39nm)에서 523 nm(35nm)로 이동하였다.

[0093] 532nm 레이저를 조사한 뒤, 532nm 레이저에 의해 침전이 발생하는 큰 크기의 양자점을 분리하면, 형광 피크가 532nm에서 523nm로 이동하고 형광 반치전폭이 기존(39nm)에서 35nm로 좁아졌다.

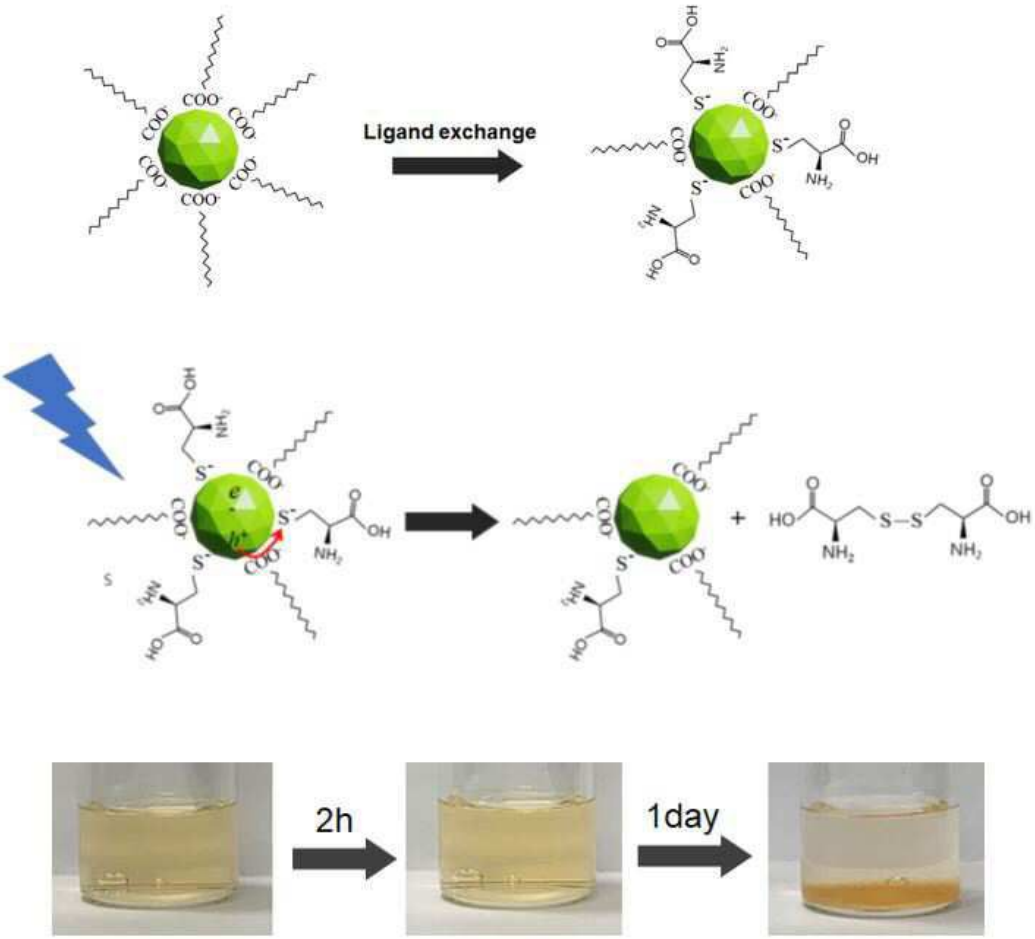
[0094] 이러한 결과로부터, 디스플레이 소재로 활용하였을 경우, 색순도 향상에 영향을 끼치는 것을 예상할 수 있다.

[0095]

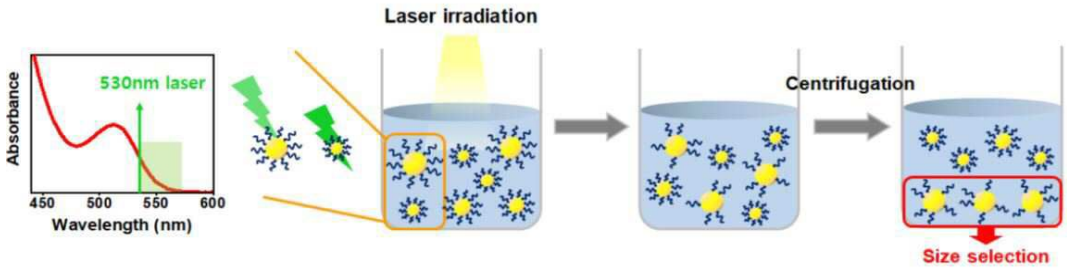
[0096] 이상과 같이 본 발명에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 통상의 기술자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 자명하다. 아울러 앞서 본 발명의 실시 예를 설명하면서 본 발명의 구성에 따른 작용 효과를 명시적으로 기재하여 설명하지 않았을 지라도, 해당 구성에 의해 예측 가능한 효과 또한 인정되어야 함은 당연하다.

도면

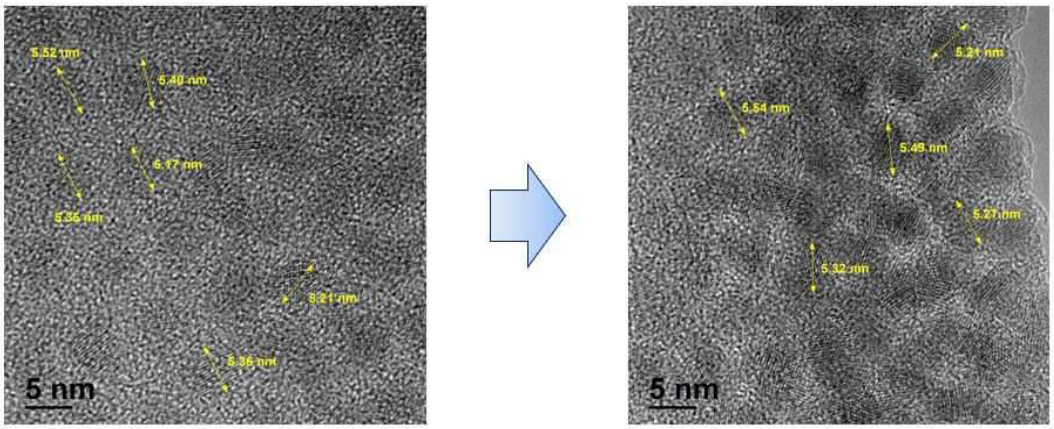
도면1


Ligand exchange
2h
1day

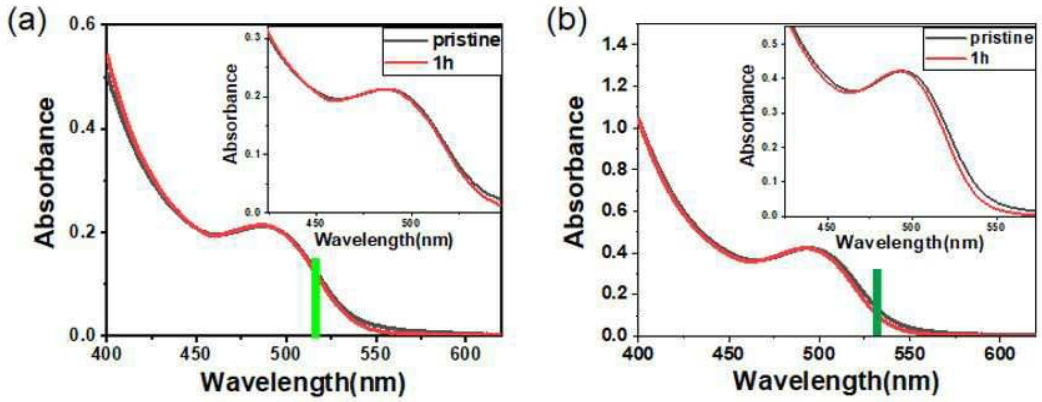
도면2


Laser irradiation
530nm laser
Absorbance
450
500
550
600
Wavelength (nm)
Centrifugation
Size selection

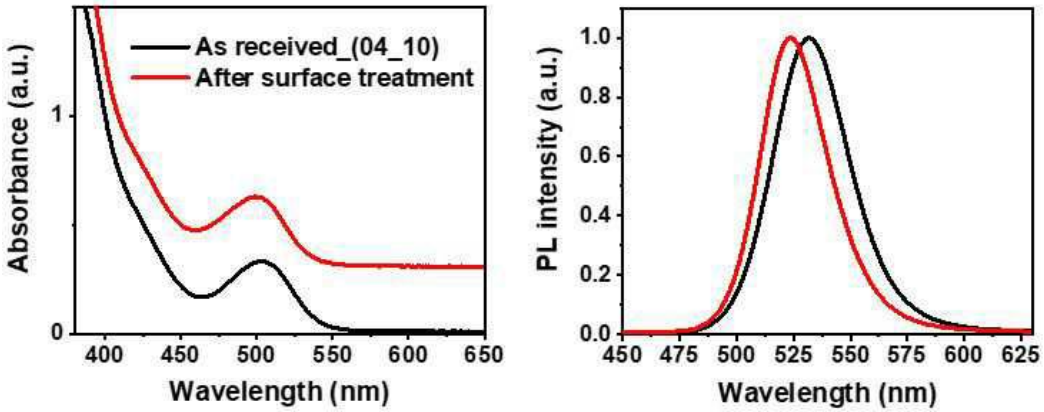
도면3


5.52 nm
5.40 nm
5.17 nm
5.36 nm
5.21 nm
5.36 nm
5 nm
5.21 nm
5.54 nm
5.49 nm
5.27 nm
5.32 nm
5 nm

도면4


(a)
Absorbance
Wavelength(nm)
pristine
1h
(b)
Absorbance
Wavelength(nm)
pristine
1h

도면5


Absorbance (a.u.)
As received_(04_10)
After surface treatment
Wavelength (nm)
PL intensity (a.u.)
Wavelength (nm)