(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0007668
(43) 공개일자 2017년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/62 (2006.01) *C09K 11/08* (2006.01)
C09K 11/88 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/62 (2013.01)
C09K 11/0855 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0098637
(22) 출원일자 2015년07월10일
심사청구일자 2015년07월10일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
박종남
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
손재성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 프렌즈드림

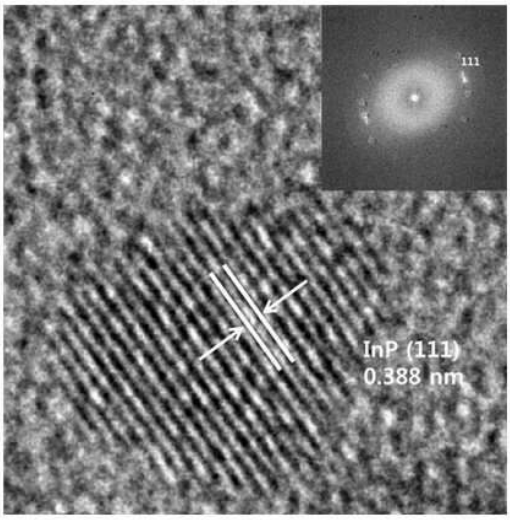
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **백린 화합물을 이용한 인듐 포스파이드 양자점 및 인듐 포스파이드/아연황셀레늄 코어/쉘 양자점의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 백린을 이용한 인듐 포스파이드 양자점 및 인듐 포스파이드/아연황셀레늄 코어/쉘 양자점의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 백린을 인원(phosphorus source)으로 사용하는 열분해 방법을 이용함으로써 발광 특성이 우수한 다양한 크기의 인듐 포스파이드 양자점을 합성할 수 있는, 백린을 이용한 인듐 포스파이드 양자점 및 인듐 포스파이드/아연황셀레늄 코어/쉘 양자점의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 백린을 금속염 형태로 사용하지 않기 때문에 반응이 안정적이어서 대량 생산에 적합하고, 계면활성제의 종류 또는 농도를 조절하거나 진공화(degassing) 온도를 조절함으로써 양자점의 크기를 쉽게 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 양자점을 콜로이드 상으로 제조하는 것이 가능하여 활용 범위가 넓으며, 발광성능이 매우 우수한 인듐 포스파이드 양자점을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
C09K 11/883 (2013.01)
(72) 발명자
서요한
서울특별시 관악구 은천로5길 39 3동 506호 (봉천동,복권아파트)
주진환
경상남도 창원시 성산구 안민로101번길 29 107동 203호 (안민동,청솔아파트)
반형우
울산광역시 남구 문수로369번길 58 2동 303호 (옥동,도성아파트)

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 인듐 전구체, 계면활성제 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 진공화하는 단계; 및

b) 상기 단계 a)의 반응기에 백린(white phosphorus)을 첨가하여, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물과 상기 백린을 열분해 반응시켜 InP(인듐 포스파이드) 양자점을 합성하는 단계를 포함하는, InP 양자점의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 b) 단계는, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물을 150 내지 400의 온도로 가열한 후, 백린을 첨가하여 150 내지 400 온도에서 열분해 반응시키는 것을 특징으로 하는, InP 양자점의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 b) 단계는, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물에 백린을 첨가한 후 150 내지 400 온도로 가열함으로써 열분해 반응시키는 것을 특징으로 하는, InP 양자점의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 b) 단계는, 상기 백린을 알킬포스핀(alkylphosphine) 계열의 계면활성제와 같이 첨가하는 것을 특징으로 하는, InP 양자점의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 a) 단계는, 상온 내지 100의 온도에서 진공화를 실시하는 것을 특징으로 하는, InP 양자점의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 a) 단계는, 진공화를 실시한 후 반응기 내부를 불활성기체로 퍼징(purging)시키는 것을 특징으로 하는, InP 양자점의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 b) 단계 후, c) 반용매(anti-solvent)를 첨가하여 양자점을 침전시킨 후, 상기 양자점을 비극성용매에 분

산시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, InP 양자점의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 비극성용매는 헥산, 톨루엔, 벤젠, 옥테인, 클로로포름, 클로로벤젠, 테트라히드로푸란(THF). 펜테인, 헵테인, 데케인, 염화메틸렌, 1,4-디옥세인(1,4-dioxane), 디에틸에테르(diethyl ether), 사이클로헥세인 및 다이클로로벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, InP 양자점의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 인듐 전구체는, 인듐 아세틸아세토네이트(Indium(III) acetylacetonate), 인듐 클로라이드(Indium(III) chloride), 인듐 아세테이트(Indium(III) acetate), 트리메틸 인듐(Trimethyl indium), 알킬 인듐(Alkyl Indium), 아릴 인듐(Aryl Indium), 인듐 미리스테이트(Indium(III) Myristate), 인듐 미리스테이트 아세테이트(Indium(III) Myristate Acetate) 및 인듐 미리스테이트 2 아세테이트(Indium(III) Myristate 2 Acetate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, InP 양자점의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 용매는 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosane(Squalane), 1-octadecene(ODE), Trioctylamine(TOA), Tributylphosphine oxide, Octadecene, Octadecylamine, Trioctylphosphine(TOP) 및 Trioctylphosphine oxide(TOPO)로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 콜로이드상 InP 양자점의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 계면활성제는, 카복실산(carboxylic acid) 계열 화합물, 포스폰산(phosphonic acid) 계열 화합물이거나, 상기 두 화합물의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 콜로이드상 InP 양자점의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 카복실산 계열 화합물은 올레산(Oleic acid), 팔마틱산(Palmatic acid), 스테아릭산(Stearic aicd), 리놀렌산(Linoleic acid), 미리스틱산(Myristic aicd) 및 라우르산(Lauric acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 콜로이드상 InP 양자점의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 포스폰산 계열 화합물은 헥실포스폰산(Hexylphosphonic acid), 옥타데실포스폰산(Octadecylphosphonic acid), 테트라데실포스폰산(Tetradecylphosphonic acid), 헥사데실포스폰산(hexadecylphosphonic acid), 데실포스폰산(Decylphosphonic acid), 옥틸포스폰산(Octylphosphonic acid) 및 부틸포스폰산(Butylphosphonic

acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 콜로이드상 InP 양자점의 제조방법.

청구항 14

a) 인듐 전구체, 계면활성제 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 진공화하는 단계;

b) 상기 단계 a)의 반응기에 백린(white phosphorus)을 첨가하여, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물과 상기 백린을 열분해 반응시켜 InP(인듐 포스파이드) 양자점을 합성하는 단계;

c) 상기 단계 b)에서 제조된 InP 양자점을 비극성용매에 분산시키는 단계; 및

d) 상기 단계 c)에서 제조된 InP 양자점 용액에 유기 리간드를 혼합하여 반응시킨 후, 아연 전구체, 셀레늄 및 황 전구체을 첨가하여 InP 양자점에 ZnSSe 쉘 층을 형성하는 단계를 포함하는, InP/ZnSSe 코어/쉘 양자점의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 백린을 이용한 인듐 포스파이드 양자점 및 인듐 포스파이드/아연황셀레늄 코어/쉘 양자점의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 백린을 인원(phosphorus source)으로 사용하는 열분해 방법을 이용함으로써, 발광 특성이 우수한 다양한 크기의 인듐 포스파이드 양자점을 합성할 수 있는, 백린을 이용한 인듐 포스파이드 양자점 및 인듐 포스파이드/아연황셀레늄 코어/쉘 양자점의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 양자점(quantum dot)은 무기물로 된 발광 반도체 소자의 일종으로, 빛 등의 에너지로 자극하면 빛을 발하는 나노 크기의 입자이다. 입자의 크기에 따라 방출하는 빛의 색상이 달라지는 특징이 있다. 양자점을 제조하기 위한 재료는 일반적으로 카트뮴(Cd)을 포함한 다양한 무기물을 이용하여 제조하고 있다. 그러나 카드뮴의 경우 독성이 매우 높기 때문에 인체 및 환경에 해롭고, 이에 따라 각종 규제에서 사용을 제한하고 있는 추세이다.

[0003] 이러한 추세에 따라 카드뮴이 없는 친환경 양자점을 개발하고자 3-5 족 양자점 개발을 시도하고 있고, 이중 가장 활발히 연구가 진행되고 있는 양자점은 InP 양자점이다.

[0004] InP 양자점을 합성할 때, In 금속 전구체로는 다양한 물질이 사용되고 있으나, 인원(phosphorus source)으로는 Tris(trimethylsilyl)phosphine(TMSP) 혹은 Tris(dimethylamino)phosphine(TDAP)을 주로 사용하고 있다. 상기 두 물질은 그 자체를 합성하기 위하여 반응성이 높은 Trimethylsilyl-halide 혹은 Dimethylamino-halide 계열의 물질을 이용해야 하고, 물질 자체가 액상이면서 반응성이 높기 때문에 TMSP 원액의 경우에는 해외 수입조차 금지된 상황이다.

[0005] 이에 인원(phosphorus source)으로 백린(white phophorus)을 사용하여 InP 양자점을 합성할 수 있는 방법에 대한 연구가 진행중이다. 백린은 적인(red phophorus)을 승화시킨 물질로서, 백린을 양자점 합성 반응에 이용하면 기존의 TMSP, TDAP를 이용할 때보다 반응 속도가 느려지기 때문에 양자점 크기 조절이 상대적으로 수월해지고 이 때문에 밴드갭 조절까지 용이해진다.

[0006] 백린을 이용한 InP 양자점의 제조방법에 관한 특허로는 한국등록특허 제10-0675963호 및 한국등록특허 제10-0549402호가 있는데, 상기 두 특허는 백린을 금속염 형태(Na_3P)로 사용하여 염이 반응 후 침전되는 현상을 이용한 공침법을 사용하였다. 그러나 상기 특허들은 백린 자체도 반응성이 매우 좋은데, 다루기 힘든 금속 나트륨을 사용하여 반응성이 큰 Na_3P로 양자점을 합성하므로, 대량 생산에 어려움이 있고, Na_XP(X<3) 형태의 불순물이 수반되는 단점이 있으며, 양자점의 크기를 조절하지 못한다는 한계가 있다. 또한, 한국등록특허 제10-0549402호는 합성된 양자점이 결정성을 가지지 못한다.

[0007] 따라서 백린을 금속염 형태로 사용하지 않고, 양자점의 크기를 조절할 수 있으며, 결정성이 우수한 인듐 포스파이드 양자점을 합성할 수 있는 방법을 개발할 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0675963호

(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-0549402호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서,

[0010] 백린을 금속염 형태로 사용하지 않음으로써 반응이 안정적이고 이에 따라 대량 생산에 적합할 뿐만 아니라, 양자점의 크기를 쉽게 조절할 수 있고 발광이 우수한 인듐 포스파이드 양자점의 제조방법 및 InP/ZnSSe 코어/쉘 양자점의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위해 본 발명은,

[0012] a) 인듐 전구체, 계면활성제 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 진공화하는 단계; 및

[0013] b) 상기 단계 a)의 반응기에 백린(white phosphorus)을 첨가하여, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물과 상기 백린을 열분해 반응시켜 InP(인듐 포스파이드) 양자점을 합성하는 단계를 포함하는, InP 양자점의 제조방법을 제공한다.

[0014] 상기 b) 단계는, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물을 150 내지 400의 온도로 가열한 후, 백린을 첨가하여 150 내지 400 온도에서 열분해 반응시키는 단계일 수 있다.

[0015] 또한, 상기 b) 단계는, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물에 백린을 첨가한 후 150 내지 400 온도로 가열함으로써 열분해 반응시키는 단계일 수 있다.

[0016] 덧붙여, 상기 b) 단계에서, 상기 백린을 알킬포스핀(alkylphosphine) 계열의 계면활성제와 같이 첨가할 수 있다.

[0017] 상기 a) 단계는, 상온 내지 100의 온도에서 진공화를 실시할 수 있다.

[0018] 상기 a) 단계는, 진공화를 실시한 후 반응기 내부를 불활성기체로 퍼징(purging)시킬 수 있다.

[0019] 상기 b) 단계 후, c) 반용매(anti-solvent)를 첨가하여 양자점을 침전시킨 후, 상기 양자점을 비극성용매에 분산시키는 단계를 추가로 포함할 수 있고, 상기 비극성용매는 헥산, 톨루엔, 벤젠, 옥테인, 클로로포름, 클로로벤젠, 테트라히드로푸란(THF). 펜테인, 헵테인, 데케인, 염화메틸렌, 1,4-디옥세인(1,4-dioxane), 디에틸에테르(diethyl ether), 사이클로헥세인 및 다이클로로벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0020] 상기 a) 단계의 인듐 전구체는, 인듐 아세틸아세토네이트(Indium(III) acetylacetonate), 인듐 클로라이드(Indium(III) chloride), 인듐 아세테이트(Indium(III) acetate), 트리메틸 인듐(Trimethyl indium), 알킬 인듐(Alkyl Indium), 아릴 인듐(Aryl Indium), 인듐 미리스테이트(Indium(III) Myristate), 인듐 미리스테이트 아세테이트(Indium(III) Myristate Acetate) 및 인듐 미리스테이트 2 아세테이트(Indium(III) Myristate 2 Acetate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0021] 상기 a) 단계의 용매는 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosane(Squalane), 1-octadecene(ODE), Trioctylamine(TOA), Tributylphosphine oxide, Octadecene, Octadecylamine, Trioctylphosphine(TOP) 및 Trioctylphosphine oxide(TOPO)로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0022] 상기 a) 단계의 계면활성제는, 카복실산(carboxylic acid) 계열 화합물, 포스폰산(phosphonic acid) 계열 화합물이거나, 상기 두 화합물의 혼합물일 수 있고, 상기 카복실산 계열 화합물은 올레산(Oleic acid), 팔마틱산

(Palmatic acid), 스테아릭산(Stearic aicd), 리놀렌산(Linoleic acid), 미리스틱산(Myristic aicd) 및 라우르산(Lauric acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 상기 포스폰산 계열 화합물은 헥실포스폰산(Hexylphosphonic acid), 옥타데실포스폰산(Octadecylphosphonic acid), 테트라데실포스폰산(Tetradecylphosphonic acid), 헥사데실포스폰산(hexadecylphosphonic acid), 데실포스폰산(Decylphosphonic acid), 옥틸포스폰산(Octylphosphonic acid) 및 부틸포스폰산(Butylphosphonic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0023] 상기 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위해 본 발명은,

[0024] a) 인듐 전구체, 계면활성제 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 진공화하는 단계, b) 상기 단계 a)의 반응기에 백린(white phosphorus)을 첨가하여, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물과 상기 백린을 열분해 반응시켜 InP(인듐 포스파이드) 양자점을 합성하는 단계, c) 상기 단계 b)에서 제조된 InP 양자점을 비극성용매에 분산시키는 단계, 및 d) 상기 단계 c)에서 제조된 InP 양자점 용액에 유기 리간드를 혼합하여 반응시킨 후, 아연 전구체, 셀레늄 및 황 전구체를 첨가하여 InP 양자점에 ZnSSe 쉘 층을 형성하는 단계를 포함하는, InP/ZnSSe 코어/쉘 양자점의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명은 백린을 금속염 형태로 사용하지 않기 때문에 반응이 안정적이어서 대량 생산에 적합하고, 계면활성제의 종류 또는 농도를 조절하거나 진공화(degassing) 온도를 조절함으로써 양자점의 크기를 쉽게 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 양자점을 콜로이드 상으로 제조하는 것이 가능하여 활용 범위가 넓으며, 발광성능이 매우 우수한 인듐 포스파이드 양자점을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 백린의 첨가량을 달리하여 본 발명에서 제조한 InP 양자점의 UV-vis 흡수 스펙트럼(도 1의 (a)) 및 PL 스펙트럼(도 1의 (b))을 나타낸다.

도 2는 진공화(degassing) 온도를 달리하여 본 발명에서 제조한 InP 양자점의 UV-vis 흡수 스펙트럼(도 2의 (a)) 및 PL 스펙트럼(도 2의 (b))을 나타낸다.

도 3의 (a)는 본 발명에서 제조한 InP/ZnSSe 코어/쉘 양자점의 UV-vis 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 나타내고, (b)는 InP 코어 양자점 및 InP/ZnSSe 코어/쉘 양자점의 PL 스펙트럼을 나타낸다.

도 4는 백린의 첨가량을 달리하여 본 발명에서 제조한 InP 양자점의 발광 현상을 관찰한 사진이다.

도 5는 본 발명에서 제조한 양자점의 HRTEM(high-resolution TEM) 이미지를 나타낸다.

도 6은 진공화(degassing) 온도를 달리하여 본 발명에서 제조한 InP 양자점의 TEM 이미지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명은 a) 인듐 전구체, 계면활성제 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 진공화하는 단계, 및 b) 상기 단계 a)의 반응기에 백린(white phosphorus)을 첨가하여, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물과 상기 백린을 열분해 반응시켜 InP(인듐 포스파이드) 양자점을 합성하는 단계를 포함하는, InP 양자점의 제조방법을 제공한다.

[0028] a) 인듐 전구체, 계면활성제 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 진공화하는 단계에 대해서 아래에 자세히 서술하였다.

[0029] 상기 a) 단계에서 진공화(degassing)는 상기 반응기 내부의 공기를 빼주는 것으로서, 진공화 실시 온도는 이에 한정되지는 않지만, 상온 내지 100 일 수 있고, 상기 범위를 만족할 시 발광 강도가 높은 InP 양자점을 제조할 수 있고, 상기 온도를 벗어나면 발광 특성이 현저히 나빠진다. 상기 진공화 실시 온도를 높일수록 사이즈가 큰 InP 양자점을 제조할 수 있는데, 이는 온도를 높일수록 인듐전구체에서 인듐과 결합되어 있던 물질이 반응에 참여하는 양이 줄게 되기 때문이다. 이는 상기 인듐과 결합되어 있던 물질이 계면활성제로서의 역할도 한다는 것

을 의미한다. 따라서, 진공화 온도를 조절하여 양자점의 사이즈를 조절할 수 있다.

[0030] 상기 진공화를 실시한 후 반응기 내부를 불활성기체로 퍼징(purging)시킬 수 있고, 상기 불활성기체는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 제논 및 라돈으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0031] 상기 인듐 전구체는, 인듐 아세틸아세토네이트(Indium(III) acetylacetonate), 인듐 클로라이드(Indium(III) chloride), 인듐 아세테이트(Indium(III) acetate), 트리메틸 인듐(Trimethyl indium), 알킬 인듐(Alkyl Indium), 아릴 인듐(Aryl Indium), 인듐 미리스테이트(Indium(III) Myristate), 인듐 미리스테이트 아세테이트(Indium(III) Myristate Acetate) 및 인듐 미리스테이트 2 아세테이트(Indium(III) Myristate 2 Acetate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 바람직하게는 인듐 아세틸아세토네이트(Indium(III) acetylacetonate)일 수 있다.

[0032] 상기 용매는, 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosane(Squalane), 1-octadecene(ODE), Trioctylamine(TOA), Tributylphosphine oxide, Octadecene, Octadecylamine, Trioctylphosphine(TOP) 및 Trioctylphosphine oxide(TOPO)로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0033] 상기 계면활성제는, 카복실산(carboxylic acid) 계열 화합물, 포스폰산(phosphonic acid) 계열 화합물이거나, 상기 두 화합물의 혼합물일 수 있다.

[0034] 상기 카복실산 계열 화합물은 올레산(Oleic acid), 팔마틱산(Palmatic acid), 스테아릭산(Stearic aicd), 리놀렌산(Linoleic acid), 미리스틱산(Myristic aicd) 및 라우르산(Lauric acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 상기 포스폰산 계열 화합물은 헥실포스폰산(Hexylphosphonic acid), 옥타데실포스폰산(Octadecylphosphonic acid), 테트라데실포스폰산(Tetradecylphosphonic acid), 헥사데실포스폰산(hexadecylphosphonic acid), 데실포스폰산(Decylphosphonic acid), 옥틸포스폰산(Octylphosphonic acid) 및 부틸포스폰산(Butylphosphonic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0035] 상기 인듐 전구체와 계면활성제의 몰비는 1:1 내지 1:5일 수 있고, 상기 몰비에 따라 양자점의 크기가 달라지므로, 상기 몰비를 조절하여 양자점의 크기를 제어할 수 있다. 인듐 전구체에 대한 계면활성제의 몰비가, 1 미만일 경우 계면활성제가 인듐 전구체를 안정화 시켜주지 못하여 인듐 금속 형태로 석출되고, 5를 초과할 경우 인듐 전구체가 과도하게 안정화되어 백린과의 반응을 하지 않는 문제점이 있다.

[0036] b) 상기 단계 a)의 반응기에 백린(white phosphorus)을 첨가하여, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물과 상기 백린을 열분해 반응시켜 InP(인듐 포스파이드) 양자점을 합성하는 단계에 대해서 아래에 자세히 서술하였다.

[0037] 상기 b) 단계는, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물을 150 내지 400의 온도로 가열한 후, 백린을 첨가하여 150 내지 400 온도에서 열분해 반응을 시킬 수 있는데, 이러한 열분해 방법은 고온 주입(Hot Injection) 방법으로써, 상기 방법을 사용하게 되면 고온에서 짧은 시간 동안에 양자점을 제조할 수 있다는 장점이 있다.

[0038] 인듐 전구체, 갈륨 전구체, 계면활성제 및 용매의 혼합물의 가열 온도가 150 보다 낮으면 이후의 고온 주입 반응이 잘 이루어지지 않으며, 400보다 높으면 반응 속도는 향상되나, 반응 물질의 변질이 발생하는 문제가 있다.

[0039] 또한, 상기 b) 단계는, 상기 a) 단계에서 제조된 혼합물에 백린을 첨가한 후 150 내지 400 온도로 가열함으로써 열분해 반응시킬 수 있다. 상기 방법은 가열 승온(heating up) 방법으로써, 가열 승온 방법을 사용하면 고온 주입 방법과 마찬가지로 짧은 시간 안에 양자점을 제조할 수 있다는 장점이 있다. 가열 온도가 150 보다 낮으면 충분한 반응이 일어나지 않고, 400보다 높으면 반응 속도는 향상되나, 반응 물질의 변질이 발생하는 문제가 있다.

[0040] 인듐 전구체와 백린의 몰비는 이에 한정되지는 않지만, 1:0.1 내지 1:10일 수 있다. 인듐 전구체에 대한 백린의 몰비가 0.1 미만일 경우, InP 양자점 합성 효율이 떨어질 수 있고, 인듐 전구체에 대한 백린의 몰비가 10을 초과할 경우 발광 특성이 현저히 나빠진다.

[0041] 상기 열분해 반응에서, 백린을 첨가할 시, 알킬포스핀(alkylphosphine) 계열의 계면활성제를 함께 첨가할 수 있고, 같이 첨가하면 백린과 알킬포스핀 계열의 계면활성제가 결합하여 새로운 유기 복합체를 형성하게 되고, 이로써 더욱 안정적인 반응이 가능하여 대량 생산에 더욱 적합해진다. 상기 알킬포스핀 계열 계면활성제의 종류에 따라 양자점의 크기를 조절할 수 있다.

[0042] 상기 알킬포스핀 계열의 계면활성제는 이에 한정되지는 않지만, 트리에틸 포스핀(triethyl phosphine), 트리부

틸 포스핀(tributyl phosphine), 트리옥틸 포스핀(trioctyl phosphine), 트리페닐 포스핀(triphenyl phosphine) 및 트리시클로헥실 포스핀(tricyclohexyl phosphine)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0043] 상기 b) 단계 후, c) 반용매(anti-solvent)를 첨가하여 양자점을 침전시킨 후, 상기 양자점을 비극성용매에 분산시키는 단계를 추가로 실시할 수 있다.

[0044] 상기 반용매는 에탄올, 메탄올, 부탄올, 프로판올, 아이소프로필알코올, 테트라하이드로퓨란, 다이메틸설폭시드, 디메틸포름아미드 및 아세톤 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0045] 또한, 상기 비극성용매는 헥산, 톨루엔, 벤젠, 옥테인, 클로로포름, 클로로벤젠, 테트라히드로푸란(THF). 펜테인, 헵테인, 데케인, 염화메틸렌, 1,4-디옥세인(1,4-dioxane), 디에틸에테르(diethyl ether), 사이클로헥세인 및 다이클로로벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 비극성 용매에 분산시킴으로써 콜로이드 상의 InP 양자점을 제조할 수 있다.

[0046] 본 발명은 a) 인듐 전구체, 계면활성제 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 진공화하는 단계, b) 상기 단계 a)의 반응기에 백린(white phosphorus)을 첨가하여, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물과 상기 백린을 열분해 반응시켜 InP(인듐 포스파이드) 양자점을 합성하는 단계, c) 상기 단계 b)에서 제조된 InP 양자점을 비극성용매에 분산시키는 단계, 및 d) 상기 단계 c)에서 제조된 InP 양자점 용액에 유기 리간드를 혼합하여 반응시킨 후, 아연 전구체, 셀레늄 및 황 전구체를 첨가하여 InP 양자점에 ZnSSe 쉘 층을 형성하는 단계를 포함하는, InP/ZnSSe 코어/쉘 양자점의 제조방법을 제공한다.

[0047] 상기 a), b), 및 c) 단계는 상기 InP 양자점의 제조방법에 서술된 바와 동일한 바, 상기 d) 상기 단계 c)에서 제조된 InP 양자점 용액에 유기 리간드를 혼합하여 반응시킨 후, 아연 전구체, 셀레늄 및 황 전구체를 첨가하여 InP 양자점에 ZnSSe 쉘 층을 형성하는 단계에 대해서 아래에 자세히 서술하였다.

[0048] 상기 유기 리간드는 TOP(trioctylphosphine), TOPO(trioctylphosphine oxide), 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), 옥틸아민(octylamine), 트리옥틸아민(trioctyl amine), 헥사데실아민(hexadecylamine), 옥탄티올(octanethiol), 도데칸티올(dodecanethiol), 헥실포스폰산(HPA), 테트라데실포스폰

[0049] 산(TDPA) 및 옥틸포스핀산(OPA)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0050] 상기 아연 전구체는 이에 한정되지는 않으나, 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), 아연 올리에이트 (Zinc oleate) 및 아연 스테레이트(Zinc stearate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0051] 상기 황 전구체는 이에 한정되지는 않지만, 황 분말, 트리메틸실릴 설퍼(trimethylsilyl sulfur), 비스(트리메틸실릴)설파이드 및 알킬 티올(alkyl thiol)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0052] 상기 d) 단계를 상세히 설명하자면, 양자점 용액에 유기 리간드를 주입한 후 150 내지 250에서 10분 내지 1시간 동안 반응시킨다. 그 후 상기 용액에 아연 전구체, 셀레늄 및 용매를 같은 온도에서 1 내지 20분 동안 서서히 주입하였다. 그 후, 다시 아연 전구체, 황 전구체 및 용매를 1 내지 20분 동안 서서히 주입한다.

[0053] 상기 d) 단계 후 반용매를 첨가하여 InP/ZnSSe 코어/쉘 양자점을 침전시킬 수 있다. 상기 ZnSSe 쉘을 구성하는

아연:황:셀레늄의 몰비는 10~30 : 1~10 : 0.01~2일 수 있고, 더 바람직하게는 26 : 6 : 1 일 수 있다.

[0054] InP 양자점에 ZnSSe 쉘을 형성하면, 발광 강도가 현저히 증가한다.

[0055] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명 하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0056] **< 실시예 1. Hot Injection 방법으로 InP 양자점 제조 >**

[0057] 0.5 mmol의 In(acetylacetonate)3, 1.25 mmol의 올레산(oleic acid) 및 4 mL의 ODE를 3 neck flask에 넣고, 진공화(degassing)한 후 Ar 퍼징(purging)을 실시했으며, 300로 온도를 올렸다.

[0058] 상기 용액의 온도가 300에 도달하면, 2.84 mL의 Tributylphosphine(TBP)와 백린(white phosphorus)을 혼합한 용액을 주사기를 이용하여 상기 용액에 빠르게 주입한 후, 30분 간 반응을 진행시켜 양자점을 합성했다. 30분이 지난 후 온도를 내리고, 반용매(antisolvent)인 부탄올과 아세톤의 3:1 혼합 용매로 양자점을 침전시킨 후, 양자점을 비극성용매인 헥산에 분산시켰다.

[0059] 상기 제조방법을 이용하여 실시예 1-1, 1-2, 1-3 및 1-4를 제조하였고, 상기 실시예들의 차이점은 백린의 처리량 및 진공화(degassing)를 실시한 온도이고, 그 처리량 및 온도는 하기 표 1에 기재된 바와 같다.

표 1

[0060]

	백린(white phophorus)	진공화(degassing) 온도
실시예 1-1	0.015g	상온(15-25)
실시예 1-2	0.030g	상온(15-25)
실시예 1-3	0.030g	100
실시예 1-4	0.060g	상온(15-25)

[0061] **< 실시예 2. Heating up 방법으로 InP 양자점 제조 >**

[0062] 0.5 mmol의 In(acetylacetonate)3, 1.25 mmol의 올레산(oleic acid) 및 4 mL의 ODE를 3 neck flask에 넣고, 진공화(degassing)한 후 Ar 퍼징(purging)을 실시하였다. 그 후, 2.84 mL의 Tributylphosphine(TBP)와 0.242 mmol의 백린(white phosphorus)을 혼합한 용액을 넣고, 온도를 300로 올려 30분 간 반응을 진행하였다.

[0063] 30분이 지난 후 온도를 내리고, 반용매(antisolvent)인 부탄올과 아세톤의 3:1 혼합 용매로 양자점을 침전시킨 후, 양자점을 비극성용매인 헥산에 분산시켰다.

[0064] 상기 제조방법을 이용하여 실시예 2-1 및 2-2를 제조하였고, 상기 실시예들의 차이점은 진공화(degassing)를 실시한 온도로서, 그 온도는 하기 표 2와 같다.

표 2

[0065]

	진공화(degassing) 온도
실시예 2-1	상온(15-25)
실시예 2-2	100

[0066] **< 실시예 3. InP/ZnSSe 코어/쉘 양자점 제조 >**

[0067] 0.5 mmol의 In(acetylacetonate)3, 1.25 mmol의 올레산(oleic acid) 및 4 mL의 ODE를 3 neck flask에 넣고, 100에서 진공화(degassing)한 후 Ar 퍼징(purging)을 실시했으며, 300로 온도를 올렸다.

[0068]

[0069] 상기 용액의 온도가 300에 도달하면, 2.84 mL의 Tributylphosphine(TBP)와 0.242 mmol의 백린(white phosphorus)을 혼합한 용액을 주사기를 이용하여 상기 용액에 빠르게 주입한 후, 30분 간 반응을 진행시켜 양자점을 합성했다. 30분이 지난 후 온도를 내리고, 반용매(anti-solvent)인 부탄올과 아세톤의 3:1 혼합 용매로 양자점을 침전시킨 후, 양자점을 비극성용매인 헥산에 분산시킴으로써 InP 양자점 용액을 완성하였다.

[0070] 0.015 mg/mL 농도의 상기 양자점 용액 1 mL에 7 g의 TOPO와 4.5 g의 Hexadecylamine을 넣고 190 조건으로 30분 동안 반응시켰다. 그 후, 상기 용액에 0.015 mL(99% 순수 시약)의 Diethyl Zinc와 1.5 mL의 Trioctylphosphine과 0.0154g/0.2ml 농도(용매 Trioctylphosphine에 대한 농도)의 Selenium 용액을 섞은 후 syringe pump로 10분 동안 주입하였다(용액 온도 190로 유지).

[0071] 주입을 완료한 후, 용액에 0.051 mL(99% 순수 시약, 0.5 mol/L)의 Diethyl Zinc와 0.231 mL(99% 순수 시약, 1.09 mol/L)의 Bis(Trimethylsilyl)sulfide, 및 3 mL의 trioctylphosphine을 syringe pump를 이용하여 10 분 동안 주입하였고, 이때 용액의 온도는 200를 유지하였다. ZnSSe 쉘의 형성이 완료된 후, 온도를 90로 내리고 5mL의 부탄올로 주입하여 생성된 InP/ZnSSe 코어/쉘 양자점을 침전시켰다. 상기 ZnSSe 쉘을 구성하는 아연:황:셀레늄의 몰비는 26.4 : 5.59 : 1이다.

[0072] **< 실험예 1. UV-vis 흡수 스펙트럼 및 PL 특성 >**

[0073] 상기에서 제조된 실시예들의 UV-vis 흡수 스펙트럼 및 PL 특성을 분광광도계(Cary Eclipse, VARIAN)로 측정하였다. 실시예 1-1, 실시예 1-2 실시예 1-3 및 실시예 1-4의 결과는 도 1에 기재하였고, 실시예 2-1 및 실시예 2-2의 결과는 도 2에 기재하였으며, 실시예 3의 결과는 도 3에 기재하였다. 또한, 실시예 1-1, 1-2, 1-3, 1-4의 발광 특성을 UV lamp로 확인하였으며, 이를 각각 사진으로 촬영하여 도 4에 기재하였다.

[0074] 실시예 1-1, 실시예 1-2 및 실시예 1-4은 처리한 백린의 양의 다른데, 도 1에서 상기 세 실시예 모두 first excitonic peak가 425nm 영역이고, PL은 475nm 영역에 형성되어 있음을 확인 할 수 있고, 이로 인해 백린 처리량이 광학적 결과에 미치는 영향이 적다는 것을 알 수 있다.

[0075] 실시예 1-2 및 실시예1-3은 진공화 온도가 다른데 도 1에서 실시예 1-2의 경우 first excitonic peak가 425 nm 영역이고, PL은 375 nm 영역인 반면 실시예 1-3의 경우 first excitonic peak가 560 nm 영역이고, PL의 경우 나타나지 않는 것을 볼 수 있다. 이로 인해 진공화 온도가 100도인 경우 입자크기가 커지는 대신 진공화 과정에서 제거된 acetylacetone의 영향으로 표면 결함이 많아져 발광 특성을 잃는 것을 알 수 있다.

[0076] 또한, 실시예 2-1 및 실시예 2-2는 진공화(degassing) 온도가 다른데, 100에서 진공화한 실시예 2-2를 상온에서 진공화한 실시예 2-1과 비교해봤을 때, red shift하는 경향이 있음을 도 2의 (a)에서 확인할 수 있고, 이로써 실시예 2-2의 양자점 크기가 실시예 1-1보다 더 크다는 것을 알 수 있다. 100에서 진공화를 실시할 경우 acetylacetone의 양이 줄어드는데 이러한 현상이 양자점 크기 증가의 원인이라고 판단되고, 따라서 acetylacetone이 계면활성제로서의 역할도 수행한다는 것을 유추해낼 수 있다. 또한, PL 특성에서 실시예 2-1은 500nm에서 peak를 보이지만, 실시예 2-2는 peak가 없는 것을 확인할 수 있다.

[0077] 실시예 3은 UV-vis 흡광 스펙트럼에서 첫 번째 여기 피크(first excitonic peak)가 550nm에 형성되어 있으며, PL 스펙트럼에서는 575nm 영역에 peak가 형성된 것을 도 3의 (a)에서 확인할 수 있다. 도 3의 (b)는 실시예 3의 InP 코어와 (InP/ZnSSe 코어/쉘)의 PL 스펙트럼을 모두 표시한 것이다. 상기 InP 코어는 실시예 3의 InP 코어를 반용매(anti-solvent)인 부탄올과 아세톤의 3:1 혼합 용매로 양자점을 침전시킨 후, 양자점을 비극성용매인 헥산에 분산시키는, 이른바 워싱(washing) 과정을 거친 것으로서, 100에서 진공화를 실시하는 경우에는 진공화 과정에 의해 acetylacetone의 양이 줄어들어 표면 defect가 늘어나 InP 양자점이 발광특성을 잃게 되는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 상기 워싱에 의해 발광특성을 잃은 InP 코어에 ZnSSe 쉘을 형성한 (InP/ZnSSe 코어/쉘)의 경우 다시 발광특성을 회복한 것을 확인할 수 있으며, 이는 쉘에 의해 표면 defect를 없앴기 때문임을 확인할 수 있다.

[0078] **< 실험예 2. InP 양자점의 HRTEM 이미지 >**

[0079] 실시예 1-3 양자점의 HRTEM(high-resolution TEM) 이미지를 도 5에 기재하였다. HRTEM 이미지 분석 결과, d-spacing이 0.388 nm인 InP 양자점이 실제로 합성된 것을 확인할 수 있다.

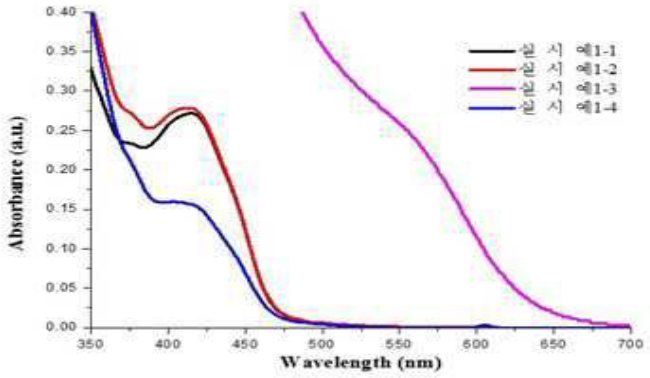
[0080] **< 실험예 3. InP 양자점의 TEM 이미지 >**

[0081] 실시예 1-2 및 1-3 양자점의 TEM 이미지를 도 6에 기재하였다. 실시예 1-2의 경우 양자점 크기가 대략 2~3nm 이고, 실시예 1-3은 양자점 크기가 대략 3~10nm로 실시예 1-2보다 더 크면서, 입도 분포(size distribution)가 증가한 것을 도 6에서 확인할 수 있다.

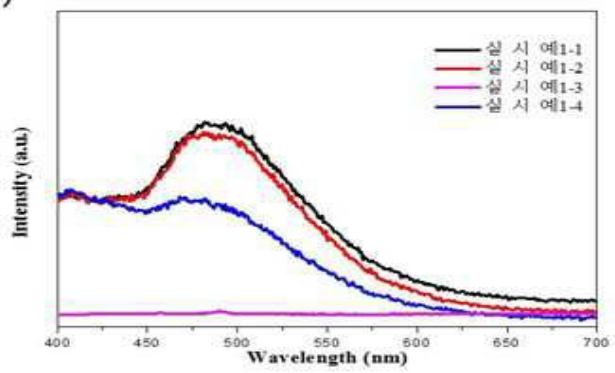
도면

도면1

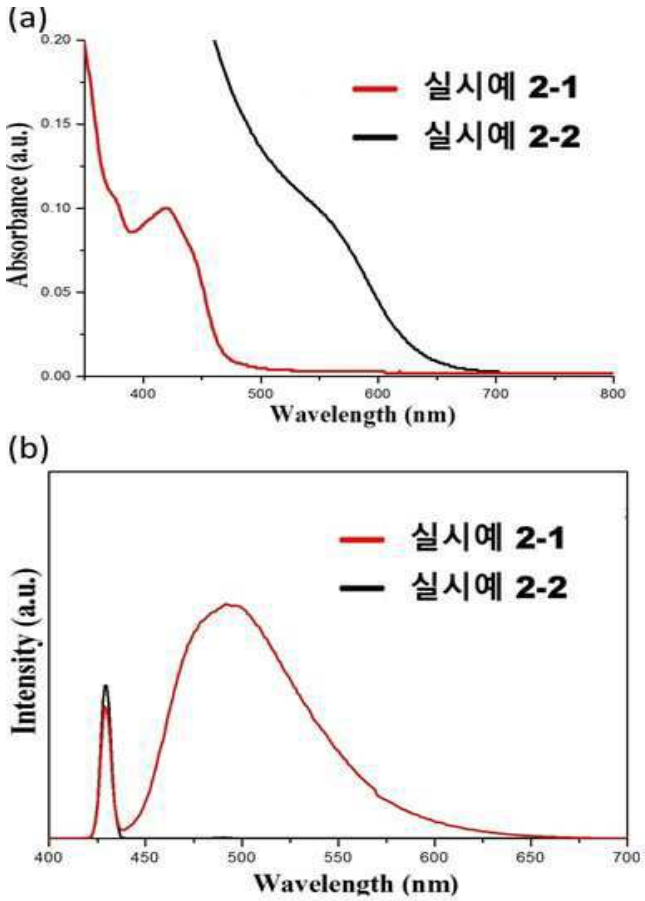
(a)



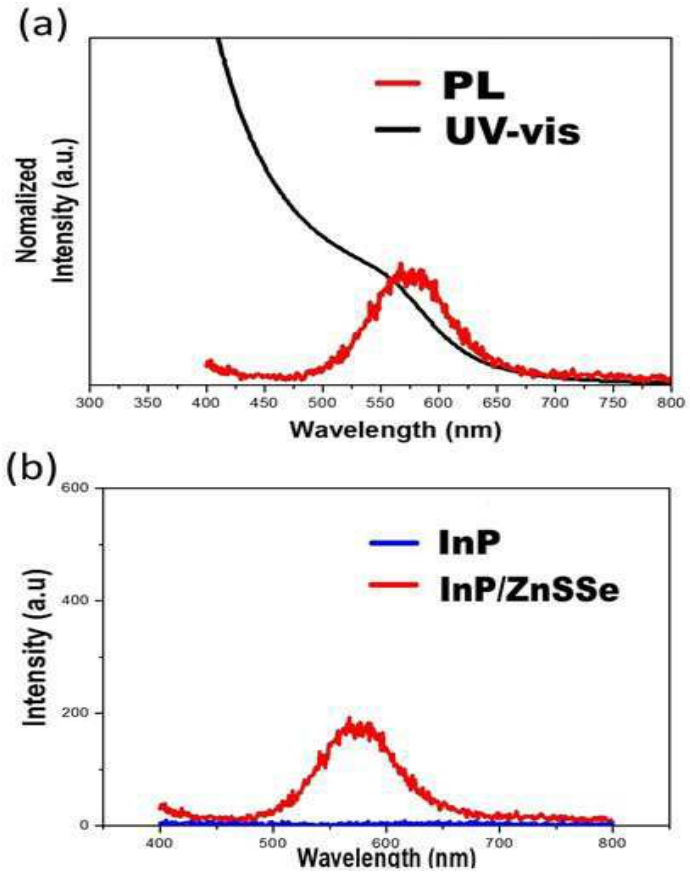
(b)



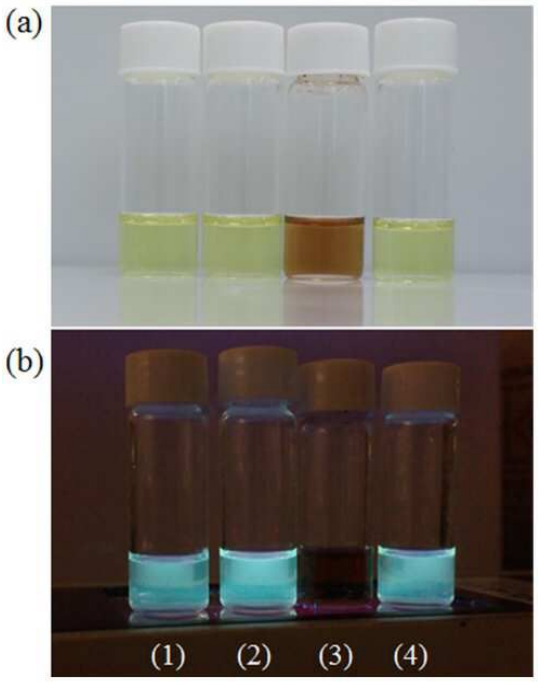
도면2


(a)
Absorbance (a.u.)
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
실시예 2-1
실시예 2-2
(b)
Intensity (a.u.)
400
450
500
550
600
650
700
Wavelength (nm)
실시예 2-1
실시예 2-2

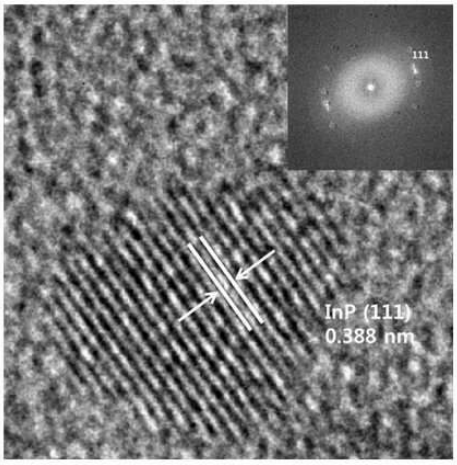
도면3


(a)
PL
UV-vis
Nomalized Intensity (a.u.)
300 350 400 450 500 550 600 650 700 750 800
Wavelength (nm)
(b)
InP
InP/ZnSSe
Intensity (a.u)
0 200 400 600
400 500 600 700 800
Wavelength (nm)

도면4


(a)
(b)
(1) (2) (3) (4)

도면5



도면6

