(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0033758
(43) 공개일자 2018년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/89 (2006.01) *C09K 11/08* (2006.01)
C09K 11/54 (2006.01) *C09K 11/59* (2006.01)
C09K 11/62 (2006.01) *C09K 11/64* (2006.01)
C09K 11/66 (2006.01) *H01L 21/02* (2006.01)
H01L 29/12 (2006.01) *B82Y 20/00* (2017.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/892 (2013.01)
C09K 11/0811 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0123110
(22) 출원일자 2016년09월26일
심사청구일자 2016년09월26일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
정광섭
서울특별시 성북구 안암로 145, 아산이학관 318호(안암동5가)
정주연
경기도 안양시 만안구 연현로 29, 106동 1301호(석수동, 안양석수하우스토리아파트)
(74) 대리인
김순웅

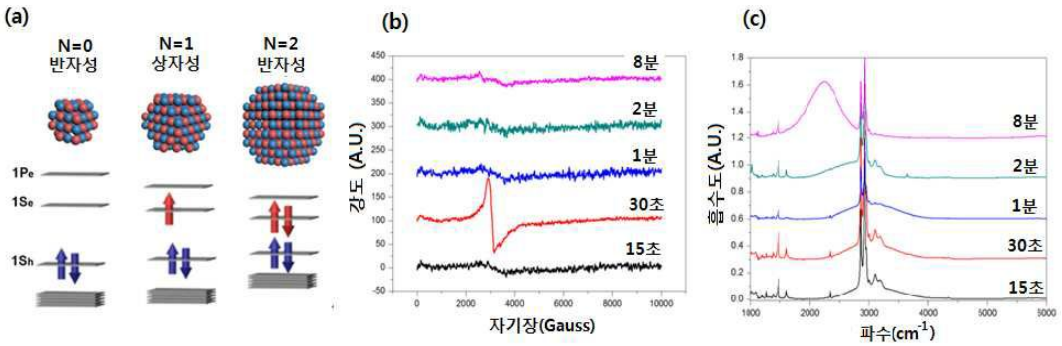
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **단일 전자 점유된 양자점 및 이의 자성 제어방법**

(57) 요 약

본 발명은 단일 전자 점유된 양자점 및 이의 자성 제어방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 전도대의 양자화된 에너지 준위에 단일 전자를 포함하는, 양자점 나노입자 및 이의 자성 제어방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 양자점의 자성 제어방법은 양자점의 화학적 반응시간을 조절함으로써, 양자점의 전도대 내 양자화된 에너지 준위를 단일 전자로 채울 수 있으며, 또한 전자의 수를 조절하여 양자점의 자성을 제어할 수 있는 효과가 있다. 또한 상기 양자점은 무티올 리간드를 포함하여 제조됨으로써, 종래 티올 리간드에 비해 양자점의 n 타입 도핑을 유지하면서 동시에 리간드 치환이 매우 용이한 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09K 11/54 (2013.01)
C09K 11/59 (2013.01)
C09K 11/62 (2013.01)
C09K 11/64 (2013.01)
C09K 11/661 (2013.01)
H01L 21/02601 (2013.01)
H01L 29/12 (2013.01)
B82Y 20/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2016R1C1B2013416
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 신진연구자지원-신진연구
연구과제명 콜로이드 양자점의 전도띠 내 및 원자가띠 내의 띠내전이를 통한 중/장파장 적외선 광원 생산 및 광전자적 응용
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교
연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

양자점 코어 및 상기 코어에 결합된 무티올 또는 티올 리간드를 포함하며,

전도대(conduction band)의 양자화된 에너지 준위에 단일 전자(single electron)를 포함하는, 양자점 나노입자.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 양자화된 에너지 준위는 S_e, P_e, 또는 D_e 준위인 것을 특징으로 하는, 양자점 나노입자.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 양자점은 상자성(paramagnetic)을 나타내는 것을 특징으로 하는, 양자점 나노입자.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 양자점은 1~20 nm의 평균 직경을 갖는 것을 특징으로 하는, 양자점 나노입자.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 양자점 코어는 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, HgS, HgSe, HgTe, CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, CdHgZnTe, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe, HgZnSTe; GaN, GaP, GaAs, GaSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, InN, InP, InAs, InSb, GaNP, GaNAs, GaNSb, GaPAs, GaPSb, AlNP, AlNAs, AlNSb, AlPAs, AlPSb, InNP, InNAs, InNSb, InPAs, InPSb, GaAlNP, GaAlNAs, GaAlNSb, GaAlPAs, GaAlPSb, GaInNP, GaInNAs, GaInNSb, GaInPAs, GaInPSb, InAlNP, InAlNAs, InAlNSb, InAlPAs, InAlPSb; SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe, SnSeS, SnSeTe, SnSTe, PbSeS, PbSeTe, PbSTe, SnPbS, SnPbSe, SnPbTe, SnPbSSe, SnPbSeTe, SnPbSTe; Si, Ge, SiC 및 SiGe으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 양자점 나노입자.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 양자점 코어는 12족 금속-칼코겐 나노결정인 것을 특징으로 하는, 양자점 나노입자.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 무티올 리간드는 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), 머캅토프로피온산(MPA), 시스테아민(cysteamine), 머캅토아세트산(mercaptoacetic acid), TOP(trioctylphosphine), TOPO(trioctylphosphine oxide), 옥틸아민(octylamine), 트리옥틸아민(trioctyl amine), 헥사데실아민(hexadecylamine), 옥탄티올(octanethiol), 도데칸티올(dodecanethiol), 헥실포스폰산(HPA), 테트라데실포스폰산(TDPA) 및 옥틸포스핀산(OPA)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 양자점 나노입자.

청구항 8

무티올 리간드 또는 티올 리간드에 용해된 12족 금속 전구체 및 칼코겐 전구체의 혼합용액을 40~120℃에서 반응시키는 단계;를 포함하는, 양자점 나노입자의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 무티올 또는 티올 리간드는 12족 금속 전구체에 대해 1~100의 몰비로 사용된 것을 특징으로 하는, 양자점 나노입자의 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 12족 금속 1 몰에 대하여 칼코겐은 0.1~10의 몰비로 사용된 것을 특징으로 하는, 양자점 나노입자의 제조방법.

청구항 11

무티올 또는 티올 리간드에 용해된 12족 금속 전구체 및 칼코겐 전구체의 혼합용액을 40~120℃에서 반응시켜 양자점 나노입자를 제조하는 단계;를 포함하며,

상기 반응시간을 조절하여 양자점의 자성을 제어하는 것을 특징으로 하는, 양자점 나노입자의 자성 제어방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 반응시간이 20초 내지 40초인 경우, 양자점은 상자성(paramagnetic)을 나타내는 것을 특징으로 하는, 양자점 나노입자의 자성 제어방법.

청구항 13

제 11항에 있어서,

제조된 양자점 나노입자를 황(S) 처리하는 단계를 포함하는, 양자점 나노입자의 자성 제어방법.

청구항 14

제 1항의 양자점 나노입자를 포함하는, 반도체 장치.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 반도체 장치는 LED, 태양 전지, 텔레비젼, 트랜지스터, 적외선 카메라, 적외선 레이저, 적외선 검출기, 적외선 치료기, 적외선 통신장치, 기체 센서, 양자 컴퓨터 또는 컬러필터인 것을 특징으로 하는, 반도체 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 단일 전자 점유된 양자점 및 이의 자성 제어방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 전도대의 양자화된 에너지 준위에 단일 전자를 포함하는, 양자점 나노입자 및 이의 자성 제어방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 크기-제어 가능한 콜로이드 양자점은 지난 30년간 빠르게 개발되어 왔으며, 오늘날 이미징, 디스플레이, 센서, 태양 전지, 검출기, 분광기 등에 널리 사용되고 있다. 이러한, 양자점은 나노 크기의 반도체 물질로서, 도핑 농도를 최적화하는 것은 전기 및 광학 특성에 매우 중요하여 장치의 성능을 결정한다. 일반적으로 캐리어 농도를 증가시키기 위해, 이종 불순물들이 나노결정 내에 포함된다. 이때, 캐리어 농도는 금속 불순물 도핑에 의해 증가 된다. 그러나, 금속 불순물의 도핑은 캐리어 재결합 트랩으로 작용하기 때문에, 금속 불순물의 첨가에 의해

전도대(conduction band) 내 최저 에너지 준위를 전자로 채운 결과에 대해서는 아직까지 보고된 바가 없다. 만일, 나노 물질의 전도대 내 최저 에너지 준위를 전자로 안정하게 채울 수 있다면, 밴드 갭(band gap) 전이가 아닌 전도대 내 양자화된 에너지 준위 사이의 전자 전이가 가능할 것이다. 양자점의 전도대 내 최저 에너지 준위($1S_e$)를 전자로 채우는 것은 분자에서 최저 준위 비점유 분자오비탈(lowest-unoccupied-molecular orbital, LUMO)를 전자로 채우는 것과 유사하다. 또한, 단일 전자 점유 분자오비탈(singly occupied molecular orbital, SOMO)은 유기 분야의 촉매 연구 분야에 큰 영향을 미치고 있다. 따라서, 콜로이드 양자점의 최저 에너지 준위를 단일 전자(single electron)로 채울 수 있다면, 무기 반도체 나노 물질 및 유기 반도체 분자를 포함하는 반도체 나노 물질에 큰 영향을 줄 것이다.

[0003] 한편, 콜로이드 양자점의 자성은 스핀트로닉스(spintronics)와 같은 양자점 응용 가능성으로 인해, 크기 조절가능한 밴드 갭과 관련하여 지난 10년간 많은 연구가 되어 왔다. 그러나, 불순물 도핑된 나노결정의 자성은 주로 나노결정 내 포함된 금속 불순물의 전자들로부터 기인한다. 엄밀히 말하면, 불순물 도핑된 콜로이드 양자점의 자성은 나노결정 그 자체로부터 기인된 것이 아니라, 도핑된 불순물 금속 이온으로부터 기인한 것이다.

[0004] 일반적으로 양자점은 크게 다음과 같은 두 가지 방법으로 제조될 수 있다. 하나는 레이저 등의 광원을 이용하는 리소그라피(lithography)에 의한 방법이고, 다른 하나는 용매에 전구체 물질을 넣어 결정을 성장시키는 화학적 습식 방법이다. 이중, 화학적 습식 방법에 의한 양자점의 합성은 리소그라피에 의한 방법보다 더 쉽고 저렴한 공정을 통하여 나노결정의 크기와 형태의 균일도를 조절할 수 있는 장점을 갖는다. 또한, 유기 리간드로 패시베이션되어 있는 콜로이드 양자점은 유기 리간드의 입체 장애로 인해 용액내에서 응집되지 않고, 안정적인 구조를 유지하며, 표면 결함의 패시베이션에 의해 우수한 발광 특성을 나타낸다. 그러나, 종래 티올 유기 리간드에 의해 안정화된 콜로이드 양자점은 광검출기나 태양전지 등의 광전자적 응용을 위한 리간드 치환이 용이하지 않은 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 공개번호 10-2002-0026495

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명자들은 양자점의 자성 제어방법에 대해 탐색하던 중, 양자점의 화학적 반응시간을 조절할 경우, 양자점의 전도대 내 양자화된 에너지 준위를 단일 전자로 채울 수 있으며, 또한 전자의 수를 조절하여 양자점의 자성을 제어할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0007] 따라서, 본 발명은 양자점 코어 및 상기 코어에 결합된 무티올 리간드를 포함하며, 전도대의 양자화된 에너지 준위에 단일 전자를 포함하는, 양자점 나노입자및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 무티올 리간드에 용해된 12족 금속 전구체 및 칼코겐 전구체의 혼합용액을 40~120℃에서 반응시켜 양자점 나노입자를 제조하는 단계;를 포함하며, 상기 반응시간을 조절하여 양자점의 자성을 제어하는 것을 특징으로 하는, 양자점 나노입자의 자성 제어방법을 제공하고자 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 양자점 나노입자를 포함하는, 반도체 장치를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해서,

[0011] 본 발명은

[0012] 양자점 코어 및 상기 코어에 결합된 무티올 또는 티올 리간드를 포함하며,

[0013] 전도대(conduction band)의 양자화된 에너지 준위에 단일 전자(single electron)를 포함하는, 양자점 나노입자를 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 무티올 또는 티올 리간드에 용해된 12족 금속 전구체 및 칼코겐 전구체의 혼합용액을 40~120℃에서 반응시키는 단계;를 포함하는, 양자점 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 무티올 또는 티올 리간드에 용해된 12족 금속 전구체 및 칼코겐 전구체의 혼합용액을 40~120℃에서 반응시켜 양자점 나노입자를 제조하는 단계;를 포함하며, 상기 반응시간을 조절하여 양자점의 자성을 제어하는 것을 특징으로 하는, 양자점 나노입자의 자성 제어방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 양자점 나노입자를 포함하는, 반도체 장치를 제공한다.

[0017] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명은 양자점 코어 및 상기 코어에 결합된 무티올 또는 티올 리간드를 포함하며, 전도대(conduction band)의 양자화된 에너지 준위에 단일 전자(single electron)를 포함하는, 양자점 나노입자를 제공한다.

[0019] 상기 양자점은 나노 크기의 반도체 물질로서 양자제한 효과를 나타내는 물질이다. 이러한 양자점은 양자화된 불연속적인 에너지 준위를 가지며 여기원으로부터 빛을 흡수하여 에너지 여기 상태에 이르면, 양자점의 에너지 준위 간격에 해당하는 에너지를 방출하게 되어, 자외선 영역에서부터 적외선 영역까지 발광이 가능하게 된다. 따라서, 양자점의 전도대 내 에너지 준위를 전자로 안정하게 채울 수 있다면, 밴드 갭(band gap) 전이가 아닌 전도대 내 양자화된 에너지 준위 사이의 전자 전이가 가능하게 된다. 이러한 양자점의 자성을 제어하는 것은 매우 어려운 일이다. 종래 양자점의 자성을 제어하기 위하여, 불순물(Mn^{2+}, Cu^{2+})의 도핑을 수행하였으나 이것은 도핑된 불순물의 자성을 이용한 것으로, 양자점 자체의 자성을 이용한 것은 아니다.

[0020] 본 발명은 불순물의 도핑이 아닌 양자점 나노결정 반응시간의 조절을 통해 전도대 내 양자화된 에너지 준위를 단일 전자로 채울 수 있으며, 또한, 전자의 수를 조절함으로써 양자점의 자성을 제어할 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0021] 상기 양자화된 에너지 준위는 S_e, P_e, 또는 D_e 준위일 수 있고, 바람직하게는 $1S_e$, $1P_e$, 또는 $1D_e$이거나, 이들의 상위 준위일 수 있다.

[0022] 상기 양자점은 외부에서 가해지는 자기장에 반응하여 상자성(paramagnetic) 또는 반자성(paramagnetic)의 자성을 나타낼 수 있다. 전도대 내 양자화된 에너지 준위에 단일 전자(single electron)를 포함할 경우 상자성을 나타낼 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따라, 양자화된 에너지 준위에 쌍 전자(paired electron)를 포함할 경우, 반자성을 나타낼 수 있다.

[0023] 상기 양자점의 평균 직경은 1~20 nm일 수 있고, 바람직하게는 3~15 nm일 수 있다. 상기 나노결정 반응시간의 조절을 통해 양자점의 크기를 제어할 수 있다.

[0024] 상기 양자점은 코어 및 상기 코어에 결합된 유기 또는 무기 리간드를 포함할 수 있다.

[0025] 상기 양자점 코어는 II-VI족 반도체 화합물, III-V족 반도체 화합물, IV-VI족 반도체 화합물, IV족 원소 또는 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 구체적으로는, 양자점 코어는 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, HgS, HgSe, HgTe, CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, CdHgZnTe, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe, HgZnSTe; GaN, GaP, GaAs, GaSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, InN, InP, InAs, InSb, GaNP, GaNAs, GaNSb, GaPAs, GaPSb, AlNP, AlNAs, AlNSb, AlPAs, AlPSb, InNP, InNAs, InNSb, InPAs, InPSb, GaAlNP, GaAlNAs, GaAlNSb, GaAlPAs, GaAlPSb, GaInNP, GaInNAs, GaInNSb, GaInPAs, GaInPSb, InAlNP, InAlNAs, InAlNSb, InAlPAs, InAlPSb; SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe, SnSeS, SnSeTe, SnSTe, PbSeS, PbSeTe, PbSTe, SnPbS, SnPbSe, SnPbTe, SnPbSSe, SnPbSeTe, SnPbSTe; Si, Ge, SiC, SiGe 등일 수 있다.

[0026] 상기 양자점 코어는 12족 금속-칼코겐 나노결정일 수 있으며, 구체적으로는, HgS, HgSe, HgTe, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe 등일 수 있다.

[0027] 상기 리간드는 상기 나노결정에 결합하여 양자점이 응집되지 않게 하고, 고정시켜 안정화시키는 물질을 의미한다. 또한, 상기 무티올 리간드는, 티올기를 포함하지 않는 리간드로서, 상기 무기 중심에 결합하는 티올 이외의 유기 또는 무기 리간드를 말한다. 종래 티올 리간드에 의해 안정화된 콜로이드 양자점은 광검출기나 태양전지 등의 광전자적 응용을 위한 리간드 치환이 용이하지 않은 단점이 있었다. 따라서, 상기 무티올 리간드, 특히 올레산 또는 올레일아민을 사용할 경우, 양자점의 n 타입 도핑을 유지하면서 동시에 리간드 치환을 매우 용이하게

하는 장점이 있다.

[0028] 상기 무티올 리간드는 구체적으로는, 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), 머캅토프로피온산(MPA), 시스테아민(cysteamine), 머캅토아세트산(mercaptoacetic acid), TOP(trioctylphosphine), TOPO(trioctylphosphine oxide), 옥틸아민(octylamine), 트리옥틸아민(trioctyl amine), 헥사데실아민(hexadecylamine), 옥탄티올(octanethiol), 도데칸티올(dodecanethiol), 헥실포스폰산(HPA), 테트라데실포스폰산(TDPA), 옥틸포스핀산(OPA) 등일 수 있으며 올레산(oleic acid) 또는 올레일아민(oleylamine)인 것이 바람직하다.

[0029] 또한, 본 발명은 무티올 또는 티올 리간드에 용해된 12족 금속 전구체 및 칼코겐 전구체의 혼합용액을 40~120℃에서 반응시키는 단계;를 포함하는, 양자점 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0030] 구체적으로는, 90~130℃의 온도에서 무티올 또는 티올 리간드에 용해된 12족 금속 전구체 용액을, 이와 별도로 160~200℃의 온도에서 무티올 또는 티올 리간드에 용해된 칼코겐 전구체 용액과 혼합한 후, 상기 혼합용액을 40~120℃에서 가열함으로써 콜로이드 양자점 나노입자를 제조할 수 있다.

[0031] 상기 양자점을 합성하는 방법으로는 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)나 MBE(molecular beamepitaxy)와 같은 기상 증착법으로 양자점을 제조하거나, 용매에 전구체 물질을 넣어 결정을 성장시키는 화학적 습식 방법이 이용된다. 화학적 습식 방법은 결정이 성장될 때 용매가 자연스럽게 양자점 결정 표면에 배위되어 분산제 역할을 하게 함으로써 결정의 성장을 조절하는 방법으로, MOCVD또는 MBE와 같은 기상 증착법보다 더 쉽고 저렴한 공정을 통하여 나노결정의 크기와 형태의 균일도를 조절할 수 있는 장점을 갖는다. 또한, 화학적 습식 공정으로 제조된 양자점은 원액 그대로 사용하지 않고, 양자점의 안정화 또는 사용시의 편이를 위하여 양자점 주변에 소정의 리간드를 배위시킨다.

[0032] 상기 무티올 리간드는 구체적으로는, 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), 머캅토프로피온산(MPA), 시스테아민(cysteamine), 머캅토아세트산(mercaptoacetic acid), TOP(trioctylphosphine), TOPO(trioctylphosphine oxide), 옥틸아민(octylamine), 트리옥틸아민(trioctyl amine), 헥사데실아민(hexadecylamine), 옥탄티올(octanethiol), 도데칸티올(dodecanethiol), 헥실포스폰산(HPA), 테트라데실포스폰산(TDPA), 옥틸포스핀산(OPA) 등일 수 있으며 올레산(oleic acid) 또는 올레일아민(oleylamine)인 것이 바람직하다.

[0033] 이러한 무티올 또는 티올 리간드는 12족 금속 전구체에 대해 1~100의 몰비로 사용될 수 있는 바, 사용량이 1 몰비 미만이면 양자점 합성 후 양자점의 고정 효과가 현저히 떨어지게 되어 용액 중에 양자점의 응집이 일어나 양자효과를 잃게 되므로 리간드의 첨가 효과가 반감되는 문제가 있고, 100 몰비를 초과하면 용해도의 저하로 양자점들이 재응집하는 문제가 있다.

[0034] 상기 12족 금속 1 몰에 대하여 칼코겐은 0.1~10 몰비, 바람직하게는 0.2~5 몰비로 혼합되는 것이 바람직하다. 상기 칼코겐의 사용량이 0.2 몰비 미만이면 양자점 제조의 수율이 낮아지고, 5 몰비를 초과하는 경우에는 미반응의 칼코겐의 양이 증가 문제가 발생하지만, 칼코겐을 다소 과량으로 사용하는 것이 양자점 합성에 유리하여 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0035] 상기 12족 금속으로는 Hg, Zn, Cd 등이 있을 수 있으며, 이의 전구체로는 $HgCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $Hg(CH_3COOH)_2$, $Zn(CH_3COOH)_2$, $Cd(CH_3COOH)_2$등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 또한, 상기 칼코겐 전구체는 S, Se, Te 및 이들의 혼합물; 헥산 티올, 옥탄 티올, 데칸 티올, 도데칸 티올, 헥사데칸 티올, 머캅토 프로필 실란과 같은 알킬 티올 화합물; 설퍼-트리옥틸포스핀 (S-TOP), 설퍼-트리부틸포스핀 (S-TBP), 설퍼-트리페닐포스핀 (S-TPP), 설퍼-트리옥틸아민 (S-TOA), 트리메틸실릴 설퍼 (trimethylsilyl sulfur), 황화 암모늄, 황화 나트륨, 티올요소, 셀렌-트리옥틸포스핀 (Se-TOP), 셀렌-트리부틸포스핀 (Se-TBP), 셀렌-트리페닐포스핀 (Se-TPP), 셀렌요소, 텔루르-트리옥틸포스핀 (Te-TOP), 텔루르-트리부틸포스핀 (Te-TBP), 또는 텔루르-트리페닐포스핀 (Te-TPP) 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 이때, 상기 반응은 종래 양자점 제조온도인 300~350℃ 보다 현저히 낮은 10~250℃, 바람직하게는 40~120℃ 범위에서 수행되는 바, 반응온도가 40℃ 미만이면 양자점이 생성되지 않고 120℃를 초과하는 경우에는 생성된 양자점이 지나치게 성장하여 양자효과를 나타내지 못하는 문제가 발생할 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명은 무티올 또는 티올 리간드에 용해된 12족 금속 전구체 및 칼코겐 전구체의 혼합용액을 40~120℃에서 반응시켜 양자점 나노입자를 제조하는 단계;를 포함하며, 상기 반응시간을 조절하여 양자점의 자성을 제어

하는 것을 특징으로 하는, 양자점 나노입자의 자성 제어방법을 제공한다.

[0039] 본 발명은 상기 양자점 나노입자의 반응시간을 조절함으로써 양자점의 자성을 제어하는 것을 특징으로 한다. 상기 반응시간의 조절을 통해, 양자점의 크기 및 12족 금속과 칼코겐의 조성 비율 등의 특성을 제어할 수 있고, 이에 따라 전도대의 양자화된 에너지 준위의 전자 수를 0, 1 또는 2로 조절할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 나노결정 반응시간이 20초 미만인 경우, 양자점은 반자성을 나타냈으나, 반응시간이 20초 내지 40초인 경우, 양자점은 상자성을 나타내었다. 또한, 반응시간이 40초 초과인 경우, 단일 전자에 의한 자기적 특징은 신속히 사라지고, 양자점은 다시 반자성을 나타내었다. 이것은 반응시간의 조절에 따라, 전도대 내 에너지 준위의 전자 수가 0, 1 및 2로 변화하였음을 나타낸다.

[0041] 또한, 상기 양자점 나노입자의 자성 제어방법은 제조된 양자점 나노입자를 황(S) 처리하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 양자점을 황(S) 처리함으로써, 전도대 내 양자화된 에너지 준위의 전자가 손실될 수 있고, 이러한 황(S) 처리를 통해 전자 수를 제어할 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명은 상기 양자점 나노입자를 포함하는, 반도체 장치를 제공한다. 상기 반도체 장치는 LED, 태양 전지, 텔레비젼, 트랜지스터, 적외선 카메라, 적외선 레이저, 적외선 검출기, 적외선 치료기, 적외선 통신장치, 기체 센서, 또는 컬러필터 등일 수 있다.

발명의 효과

[0043] 본 발명에 따른 양자점의 자성 제어방법은 양자점의 화학적 반응시간을 조절함으로써, 양자점의 전도대 내 양자화된 에너지 준위를 단일 전자로 채울 수 있으며, 또한 전자의 수를 조절하여 양자점의 자성을 제어할 수 있는 효과가 있다.

[0044] 또한 상기 양자점은 무티올 리간드를 포함하여 제조됨으로써, 종래 티올 리간드에 비해 양자점의 n 타입 도핑을 유지하면서 동시에 리간드 치환이 매우 용이한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 실시예 1에 따른 (a) 양자점의 전도대(conduction band) 내 양자화된 에너지 준위의 전자 점유 상태의 개략도, (b) 15초 내지 8분의 나노결정 반응시간에 따른 HeSe 양자점의 전자 상자성 공명(EPR) 스펙트럼, 및 (c) 전도대 내 1*Se* 준위로부터 1*Pe* 준위로의 전자전이를 나타내는 HeSe 양자점의 적외선(IR) 흡수 스펙트럼을 나타내는 도이다.

도 2는 실시예 1에 따른 (a) HeSe 양자점의 투과전자현미경(TEM) 이미지 (반응시간 4분), (b) HeSe 양자점의 주사투과전자현미경(STEM) 이미지 (반응시간 1분), 및 (c) HeSe 양자점의 X-선 회절(XRD) 이미지 (반응시간 16분)를 나타내는 도이다. 여기서 (a)내 삽도는 3.45Å 거리의 (111) 격자 구조를 갖는 HeSe 양자점의 고해상도 TEM 이미지를 나타낸다.

도 3은 실시예 1에 따른 (a) HeSe 양자점의 나노결정 반응시간(15초, 30초, 및 2분)에 따른 XPS 스펙트럼, (b) HeSe 양자점의 나노결정 반응시간(15초 및 30초) 및 황(S) 처리된 HgSe 양자점의 전자 상자성 공명(EPR) 스펙트럼을 나타내는 도이다.

도 4는 (a) 다양한 온도에서 HeSe 양자점의 단일 전자 점유 양자 상태(SOQS)에 대한 전자 상자성 공명(EPR) 스펙트럼 및 (b) 온도 감소에 따른 EPR 스펙트럼의 미분 스펙트럼을 나타내는 도이다.

도 5는 (a) 두 개의 상이한 온도 300K 및 4K에서 HeSe 양자점의 초전도 양자간섭 디바이스(SQUID) 측정 결과 및 (b) 온도 변화에 따른 두 개의 상이한 자기장 1000G 및 10000G에서 HeSe 양자점의 자화율 측정 결과를 나타내는 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0047] **실시예 1. 자성 제어가능한 양자점의 제조**

[0048] **1.1 HgSe 양자점의 제조**

[0049] HgSe 양자점의 제조를 위해 수은(II) 클로라이드($HgCl_2$, ACS, 99.5%)를 알팔 에이사로부터 구입하고, 셀레늄요소(98%), 올레일아민(OLA, 기술 등급, 70%), 테트라클로로에틸렌(TCE, ACS 시약, 99.0%이상) 및 황화암모늄 용액(H_2O내, 40-48wt%)을 시그마-알드리치로부터 구입하였다.

[0050] 먼저, 27.2 mg의 $HgCl_2$(0.1mmol)를 올레일아민(Oleylamine)에 용해한 후, 이를 85℃에서 1시간 동안 탈기시키고, 110℃에서 1시간 동안 가열함으로써 수은(Hg) 전구체 용액을 준비하였다. 이와 동시에, 다른 용기에서는 12.6 mg의 셀레늄요소(0.1 mmol)를 1mL의 올레일아민에 용해한 후, 이를 100 mTorr의 진공 하에 85℃에서 1시간 동안 탈기시켰다. 상기 용액을 아르곤 분위기 하에 180℃에서 2시간 동안 가열하여 암갈색의 셀레늄(Se) 전구체 용액을 준비하였다.

[0051] 그 후, 상기 수은(Hg) 전구체 용액 및 셀레늄(Se) 전구체 용액을 혼합하고, 상기 혼합물을 약 40~120℃에서 가열하였다. 이때, 반응시간을 10초(s) 내지 30분(min)으로 조절하여 생성되는 양자점의 크기를 조절하였고, 상기 반응 혼합물에 올레일아민을 포함하는, 테트라클로로에틸렌(tetrachloroethylene)의 비극성 용매를 주입하고, 냉각수를 이용하여 상온으로 냉각시켜 반응을 종결함으로써 HgSe 양자점을 제조하였다. 그 후, HgSe 양자점을 메탄올로 침전시키고 건조한 후, 테트라클로로에틸렌에 재분산시켰다.

[0052] **실시예 1.2 HgS 양자점의 제조**

[0053] 상기 실시예 1.1에서 셀레늄(Se) 전구체 대신 황(S) 전구체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1.1에 기재된 방법과 동일하게 하여 HgS 양자점을 제조하였다.

[0054] **실시예 1.3 HgTe 양자점의 제조**

[0055] 상기 실시예 1.1에서 셀레늄(Se) 전구체 대신 텔루륨(Te) 전구체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1.1에 기재된 방법과 동일하게 하여 HgTe 양자점을 제조하였다.

[0056] **실시예 1.4 CdSe 양자점의 제조**

[0057] 상기 실시예 1.1에서 수은(Hg) 전구체 대신 카드뮴(Cd) 전구체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1.1에 기재된 방법과 동일하게 하여 CdSe 양자점을 제조하였다.

[0058]

[0059] **실시예 1.5 ZnSe 양자점의 제조**

[0060] 상기 실시예 1.1에서 수은(Hg) 전구체 대신 아연(Zn) 전구체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1.1에 기재된 방법과 동일하게 하여 ZnSe 양자점을 제조하였다.

[0061] **실시예 2. 황(S)에 의한 양자점의 후-표면처리**

[0062] 상기 실시예 1.1 내지 1.5에 따라 각각 테트라클로로에틸렌에 분산된 콜로이드 양자점 용액에 0.5 mL의 올레일아민 및 메탄올 내 150㎕의 0.1M $(NH_4)_2S$를 혼합하였다. 상기 혼합 용액을 25℃에서 5분 동안 교반하였고, 에탄올로 침전시키고, 원심분리하였다. 그 후, 침전물을 건조한 후, 테트라클로로에틸렌에 재분산시켰다.

[0063] **실험예 1. 나노결정 반응시간에 따른 양자점의 자기적 및 형태학적 특성 분석**

[0064] 콜로이드 양자점의 자기적 및 형태학적 특성을 분석하였다. 자기적 특성을 측정하기 위하여 전자 상자성 공명 분광기(EPR, Jeol JES-FA200)을 사용하였고, 전도대 내 전자전이 측정을 위해 적외선(FT-IR) 분광기(Nicolet iS10, Thermoscientific)를 사용했으며, 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 양자점의 형태를 관찰하였다.

[0065] 실시예 1에 따른 (a) 양자점의 전도대(conduction band) 내 양자화된 에너지 준위의 전자 점유 상태의 개략도, (b) 15초 내지 8분의 나노결정 반응시간에 따른 HeSe 양자점의 전자 상자성 공명(EPR) 스펙트럼, 및 (c) 전도대 내 $1S_e$ 준위로부터 $1P_e$ 준위로의 전자전이를 나타내는 HeSe 양자점의 적외선(IR) 흡수 스펙트럼을 도 1에 나타내었다.

[0066] 도 1(a)에 나타난 바와 같이, HeSe 양자점의 자기적 특성은 전도대 내 양자회된 최저 에너지 준위의 전자 점유수(N)에 따라 반자성(N= 0,2) 또는 상자성(N= 1)을 나타낼 수 있다.

[0067] 도 1(b)에 나타난 바와 같이, EPR 스펙트럼은 15초 내지 8분의 나노결정 반응시간에 따라 HgSe 양자점이 상이한

크기를 가지며 전도대 내 $1S_e$ 준위에 상이한 전자 점유 상태를 가짐을 나타내었다. 15초 반응시간(양자점 크기: 3.85nm)후, HgSe 양자점의 EPR 스펙트럼은 어떠한 특징이 없는 백그라운드만을 나타내었다. 여기서, 3200G에서의 작고 넓은 곡선은 시료에 상관없이 모든 백그라운드 스펙트럼에 나타나는 EPR 분광기로부터 유래한 잡음 신호이다. 그러나, 30초 반응시간(양자점 크기: 4.02nm) 후, EPR 스펙트럼은 3000G에서 강한 자유 전자 신호를 나타냈으며, 이것은 HgSe 나노결정 당 단일 전자가 존재함을 나타낸다. 또한, 나노결정 반응시간이 1분(양자점 크기: 4.53nm)으로 증가함에 따라, 단일 전자에 의한 자기적 특징은 신속히 사라지고, 다시 백그라운드 신호만을 나타내었다. 이것은 전도대 내 $1S_e$ 준위가 단일 전자에서 쌍 전자로 채워졌음을 나타낸다.

[0068] 또한, 도 1(c)에 나타난 바와 같이, 15초 반응시간 후, HgSe 양자점의 적외선(IR) 흡수 스펙트럼은 $3000cm^{-1}$ 부근에 넓은 특징을 갖는 올레일아민 리간드의 진동 특성을 나타내었다. 그러나, 나노결정 반응시간이 30초 이상으로 증가함에 따라 상이한 크기의 HgSe 양자점의 IR 흡수 스펙트럼은 피크 강도가 증가하고, 적색-편이를 나타내었다. 이러한 전도대 내 전자전이를 나타내는 IR 흡수 스펙트럼은 전도대 내 양자화된 최저 준위($1S_e$)가 적어도 하나 이상의 전자로 채워져 있음을 나타낸다. 상기 IR 흡수 피크는 15초로부터 8분까지의 나노결정 반응시간에 따라, $750cm^{-1}$를 이동하였다.

[0069] 또한, 실시예 1에 따른 (a) HeSe 양자점의 투과전자현미경(TEM) 이미지 (반응시간 4분), (b) HeSe 양자점의 주사투과전자현미경(STEM) 이미지 (반응시간 1분), 및 (c) HeSe 양자점의 X-선 회절(XRD) 이미지 (반응시간 15초, 2분, 16분)를 도 2에 나타내었다. 여기서 (a)내 삽도는 3.45Å 거리의 (111) 격자 구조를 갖는 HeSe 양자점의 고해상도 TEM 이미지를 나타낸다.

[0070] 도 2에 나타난 바와 같이, TEM 및 STEM 이미지는 HgSe 양자점이 구형의 나노결정을 형성하며, 단분산되어 있음을 나타내었다. 또한, 2(b)에서 평균 크기 6.2nm 양자점의 경우 4.1 ~ 8.7nm의 크기분포를 나타내었다. 또한, X-선 회절 스펙트럼에 기초할 때, 격자 구조는 섬아연석형 구조(zinc blende)로 나타났으며, 나노결정 크기가 증가함에 따라 상응하는 피크는 협소하게 나타났다.

[0071] 상기 결과로부터 본 발명에 따른 HgSe 콜로이드 양자점이 나노결정 반응시간에 따라 상이한 크기를 가지며, 이에 따라 전도대 내 $1S_e$ 준위에 단일 전자 또는 쌍 전자의 전자 점유 상태를 가짐을 확인하였다. 또한, HgSe 양자점은 구형의 나노결정을 형성하며 단분산되어 있음을 확인하였다.

[0072] **실험예 2. 화학양론 및 황(S) 처리에 따른 양자점의 특성 분석**

[0073] 콜로이드 양자점의 자기적 특성 및 전도대 내 흡수 특성을 반응시간에 따른 나노결정의 화학양론 및 나노결정 표면의 황(S) 처리로 분석하였다. 특히, 나노결정 형성 동안, 금속(Hg) 및 칼코겐(Se)간의 조성 비율을 X-선 광전자 스펙트럼(XPS, VG ESCALAB (220i))으로 분석하였다.

[0074] 실시예 1에 따른 (a) 나노결정 반응시간(15초, 30초, 및 2분)에 따른 HeSe 양자점의 X-선 광전자 스펙트럼(XPS), (b) 나노결정 반응시간(15초, 및 30초)에 따른 HeSe 양자점 및 황(S) 처리된 HgSe 양자점의 전자 상자성 공명(EPR) 스펙트럼을 도 3에 나타내었다.

[0075] 도 3(a)에 나타난 바와 같이, 반응시간 15초인 HeSe 양자점은 Hg/Se가 0.9(47.56/52.44)로 칼코겐이 더 풍부한 것으로 나타났다. 그러나, 반응시간이 15초에서 30초로 증가함에 따라, Hg 금속 성분이 점점 증가하여 30초 후에는 Hg/Se가 1.12(52.65/47.35)로 나타났다. 또한, Hg/Se 비율이 1을 초과함에 따라, 상자성 특성이 나타났으며 강한 광 전이 현상을 보였다 (도 1(b) 및 1(c) 참조). 이 결과는 Hg/Se 비율이 1을 초과할 경우, 나노결정 내 금속 성분이 풍부하여 전도대 내 양자화된 최저 준위($1S_e$)가 단일 전자로 채워졌음을 의미한다. 또한, 금속 성분이 더욱 증가할수록, $1S_e$ 준위가 쌍 전자로 채워짐을 알 수 있다 (도 1(b) 참조). 또한, XPS 스펙트럼에서 Hg/Se 비율이 증가하여도 어떠한 피크 이동도 관찰되지 않았다. 이 결과는 증가된 과량의 금속 이온이 나노결정의 결정성을 파괴하지 않고, 나노결정 표면에 결합되는 것을 나타낸다.

[0076] 도 3(b)에 나타난 바와 같이, $1S_e$ 준위의 전자 수는 황(S)에 의한 후-표면처리로 제어되는 것으로 나타났다. 상자성을 나타내는 HeSe 양자점을 $(NH_4)_2S$ 용액으로 처리한 경우, 칼코겐의 조성비율이 증가하여 Hg/Se이 작아지는 것을 알 수 있다. 그 결과로서 단일 전자 점유 양자 상태(SOQS)의 전자 손실로 인해 나노결정의 상자성 특성이 사라지는 것으로 나타났다. 또한, $1S_e$ 준위에 쌍 전자를 가져 반자성을 나타내는 HeSe 양자점을 $(NH_4)_2S$ 용액으로 처리한 경우, 하나의 전자를 손실하여 상자성을 갖는 것으로 나타났다. 상기 결과로부터 황(S)에 의한 후-표

면처리를 통해 HeSe 양자점의 $1S_e$ 준위의 전자 수를 제어할 수 있음을 확인하였다. 또한, 셀레늄(Se), 텔루륨(Te)을 처리한 경우도 황(S) 처리의 경우와 동일하게, 전자 수를 제어할 수 있음을 확인하였다.

[0077] **실험예 3. 온도 및 자기장의 변화에 따른 양자점의 특성 분석**

[0078] 콜로이드 양자점의 전도대 내 $1S_e$ 준위에서의 전자 스핀을 다양한 온도 하에 전자 상자성 공명 분광기(EPR, Jeol JES-FA200)을 사용하여 분석하였다. 또한, 다양한 자기장 및 온도 하에 나노결정의 자화(magnetization) 변화를 초전도 양자간섭 디바이스(SQUID, Quantum Design, mpms 7.5)로 분석하였다.

[0079] 실시예 1에 따른 HeSe 양자점의 (a) 다양한 온도에서 단일 전자 점유 양자 상태(SOQS)에 대한 전자 상자성 공명(EPR) 스펙트럼 및 (b) 온도 감소에 따른 EPR 스펙트럼의 미분 스펙트럼을 도 4에 나타내었다.

[0080] 도 4에 나타난 바와 같이, 온도가 감소함에 따라 피크 모양이 미세하게 변화하였고, 단일 자유 전자 피크가 284K에서 두 개의 피크로 미세하게 분해되었다. 이러한 더 높은 자기장에서 나타난 피크의 감소는 전자-홀 교환에 기인한다. 저온으로 인해 전자-홀 교환 과정이 억제되기 때문에, 더 낮은 자기장에서 나타난 피크는 약간의 강도를 얻고, 133K에서 나노결정의 수축으로 인한 기계적 변형 때문에 더 높은 자기장 쪽으로 이동한다. 또한, 103K에서 온도의 함수인 페르미(Fermi) 레벨을 낮춤으로써 피크 강도는 빠르게 반으로 감소하였다. 이 결과는 온도가 나노결정의 $1S_e$ 준위에 위치한 전자의 스핀 강도를 조절하는 하나의 변수임을 나타낸다.

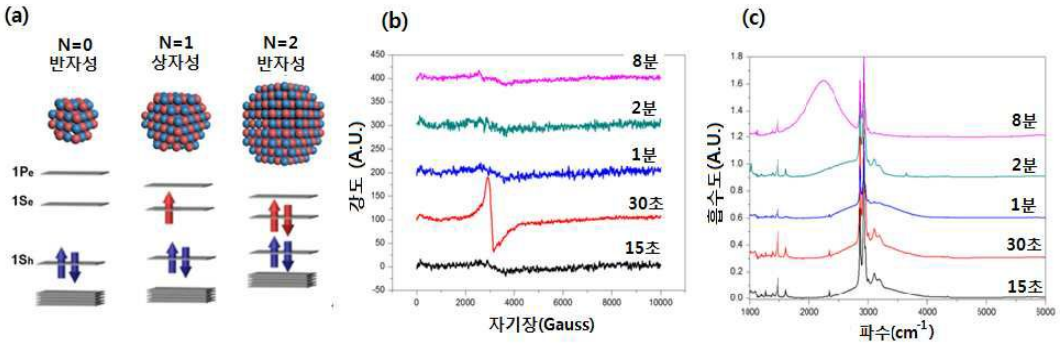
[0081] 실시예 1에 따른 HeSe 양자점의 (a) 두 개의 상이한 온도 300K 및 4K에서 초전도 양자간섭 디바이스(SQUID) 측정 결과 및 (b) 온도 변화에 따른 두 개의 상이한 자기장 1000G 및 10000G에서 자화율 측정 결과를 도 5에 나타내었다.

[0082] 도 5에 나타난 바와 같이, 자기 이력(magnetic hysteresis)은 온도가 감소됨에 따라 증가하였다. 이것은 외부 자기장에 의한 전자 스핀 모멘텀 변화의 느린 응답때문이다. 온도가 감소함에 따라, 나노결정의 단일 전자 점유 양자 상태(SOQS)의 자성이 31K부터 증가하였다. 또한, 50K에서의 오프(off)-트랜드 형태는 시료 준비 동안 젤라틴 캡슐로부터 발생한 잔류 산소에 기인한다.

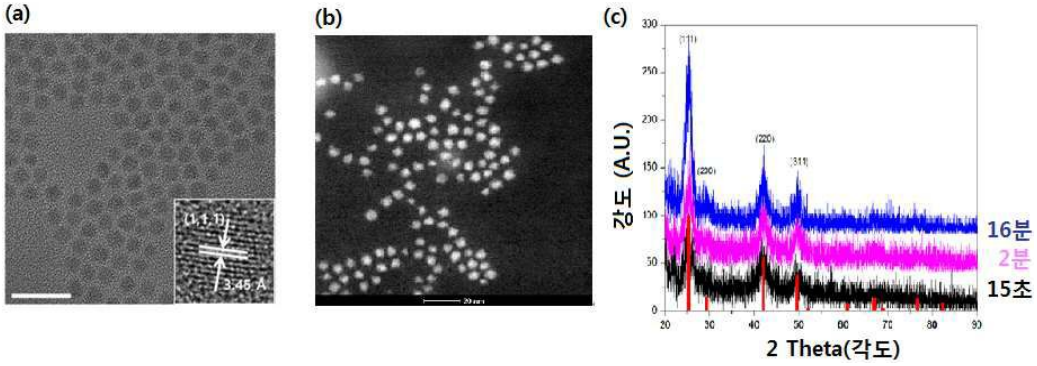
[0083] 상기 결과로부터, 온도가 양자점 나노결정의 $1S_e$ 준위에 위치한 전자의 스핀 강도를 조절하는 하나의 변수임을 확인하였다.

도면

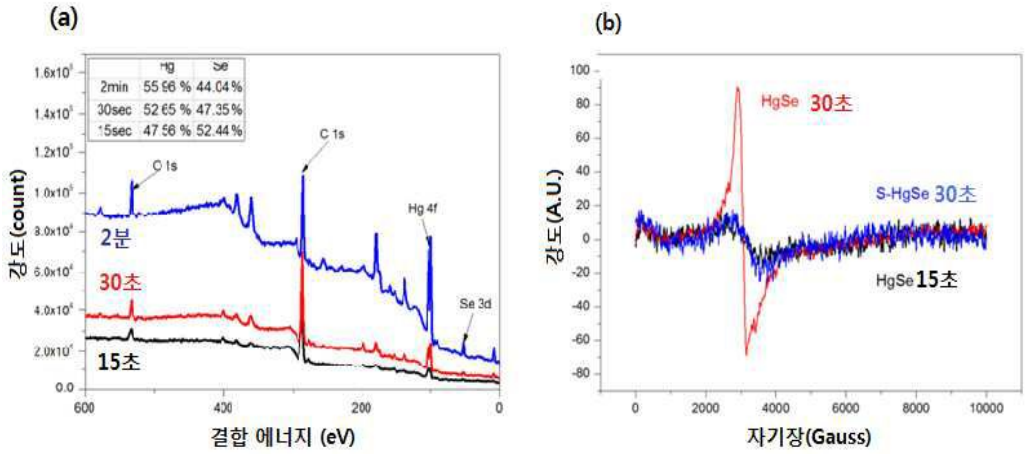
도면1



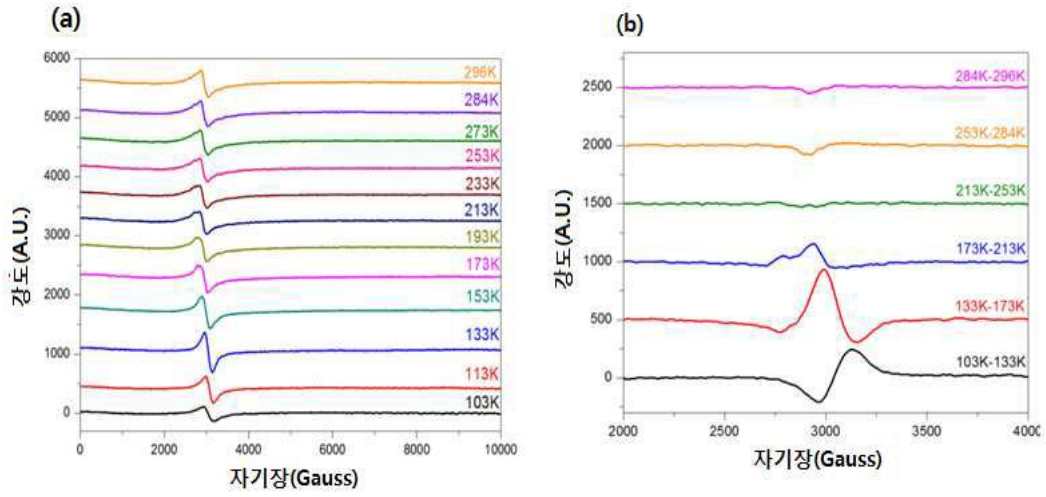
도면2


(a)
(1,1,1)
3.45 Å
(b)
(c)
(111)
(220)
(311)
강도 (A.U.)
16분
2분
15초
2 Theta(각도)

도면3


(a)
Hg Se
2min 55.96 % 44.04 %
30sec 52.65 % 47.35 %
15sec 47.56 % 52.44 %
C 1s
C 1s
Hg 4f
Se 3d
2분
30초
15초
강도 (count)
결합 에너지 (eV)
(b)
HgSe 30초
S-HgSe 30초
HgSe 15초
강도 (A.U.)
자기장(Gauss)

도면4


(a)
296K
284K
273K
253K
233K
213K
193K
173K
153K
133K
113K
103K
강도 (A.U.)
자기장(Gauss)
(b)
284K-296K
253K-284K
213K-253K
173K-213K
133K-173K
103K-133K
강도 (A.U.)
자기장(Gauss)

도면5

