(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0010412
(43) 공개일자 2009년01월30일

(51) Int. Cl.[9]
H01L 21/20 (2006.01) *H01L 33/00* (2008.05)
(21) 출원번호 10-2007-0073493
(22) 출원일자 2007년07월23일
심사청구일자 2007년07월23일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내
(72) 발명자
성윤모
경기 성남시 분당구 정자동 정든마을 한진아파트 604-2501
이정철
경기 안양시 동안구 부림동 공작아파트 502동 502호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 23 항

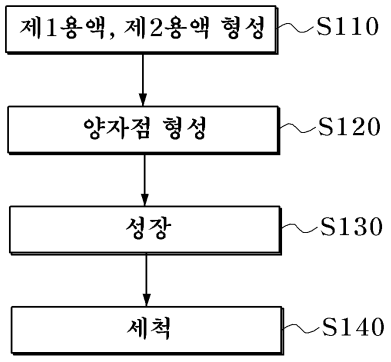
(54) 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법

(57) 요 약

본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법은 카드뮴 소스와 마그네슘 소스를 용매인 파라핀오일과 계면활성제인 올레익산에 용해시켜 제1용액을 형성하고, 셀레늄(Se) 금속을 용매인 파라핀오일에 용해시켜 제2용액을 형성하는 단계; 상기 제2용액에 상기 제1용액을 첨가하거나, 상기 제1용액에 상기 제2 용액을 첨가해주어 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점을 생성시키는 단계; 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점을 소정의 발광영역 파장과 띠간격을 가지도록 성장시키는 단계; 및 상기 성장된 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점을 세척해주는 단계를 포함한다.

따라서 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴 셀레나이트 양자점의 제조방법에 의하면 주로 생체 조영제로 사용되는 카드뮴 셀레나이드(CdSe) 양자점에 마그네슘(Mg)을 불순물로 1 내지 10atomic% 도핑하는 것이 가능해져, 높은 에너지 띠간격의 확보 및 고효율 발광 반도체로의 응용이 용이한 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

곽우철

서울 성동구 금호동2가 301번지 101호

노경민

서울 동대문구 용두2동 729-17

특허청구의 범위

청구항 1

카드뮴 소스와 마그네슘 소스를 용매인 파라핀오일과 계면활성제인 올레익산에 용해시켜 제1용액을 형성하고, 셀레늄(Se) 금속을 용매인 파라핀오일에 용해시켜 제2용액을 형성하는 단계;

상기 제2용액에 상기 제1용액을 첨가하거나, 상기 제1용액에 상기 제2 용액을 첨가해주어 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점을 생성시키는 단계;

상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점을 소정의 발광영역 파장과 띠간격을 가지도록 성장시키는 단계; 및

상기 성장된 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점을 세척해주는 단계를 포함하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 카드뮴 소스는 카드뮴옥사이드(CdO), 카드뮴아세테이트(Cd acetate), 이들의 혼합물 중 선택되는 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 마그네슘 소스는 마그네슘아세테이트(Mn acetate)인 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제1용액의 제조에 사용되는 파라핀 오일과 올레익산의 부피비는 1:10 ~ 100:1인 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제1용액의 제조에 사용되는 파라핀 오일과 올레익산의 부피비는 10:1 인 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 제1용액 내의 카드뮴 이온 : 마그네슘 이온의 몰비는 100:1 ~ 100:40 인 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 제1용액의 카드뮴 이온 : 마그네슘 이온의 몰비는 100:20 인 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 제1용액 내의 카드뮴 이온의 몰농도는 60~90 mM인 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이

드 양자점의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 제1용액 내의 마그네슘 이온의 몰농도는 10~30 mM인 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 제2용액 내의 셀레늄 이온의 몰농도는 20~60 mM인 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 제2용액 내의 셀레늄 이온의 농도는 40mM인 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 제1용액은 160~180℃의 온도에서, 상기 제1용액 내부에 파라핀오일과 올레익산을 제외한 유기용매가 충분히 탈리될 때까지 수행되는 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 제2용액의 제조는 200~240℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 제2용액의 제조는 220℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 성장 단계에 있어서,

상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 성장시간에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 성장률를 미리 실험적으로 데이터화 해놓고 이에 따라 필요한 시간만큼 성장시키는 방식으로 진행되는 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 16

제 1항에 있어서,

상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점을 세척하는 단계에 있어서,

세척용액으로 메탄올과 톨루엔을 첨가해준 후 원심분리기를 이용하여 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 세척을 수행되는 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 17

제 1항에 있어서,

상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점에 있어서 마그네슘의 도핑율은 1~10 atomic% 인 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 18

제 1항에 있어서,

상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점은 면심입방정(FCC) 섬아연광(Zinc Blende) 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 19

제 1항에 있어서,

상기 제조방법에 의해 제조된 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점은 동일크기의 카드뮴셀레나이드 양자점 보다 에너지 띠간격이 크고 발광 및 흡광 파장대가 그 도핑농도에 따라 단파장영역으로 10~100nm 이동되는 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 20

제 1항에 있어서,

상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 분말은 6nm 내지 10nm의 구형파우더로 형성되는 것을 특징으로 하는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법.

청구항 21

제 1항 내지 20항으로 제조되는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 조영제.

청구항 22

제 1항 내지 20항으로 제조되는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 반도체.

청구항 23

제 1항 내지 20항으로 제조되는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토다이오드.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 카드뮴셀레나이드의 구조를 면심입방정(FCC) 섬아연광(Zinc Blende) 구조로 제조하여 마그네슘을 도핑해 해줌으로써 카드뮴셀레나이드의 고유의 에너지 띠간격을 조절함과 동시에 그 발광효율을 향상시키는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 반도체 나노결정(semiconductor nanocrystal)은 그 입자사이즈를 변경함에 따라 소위 양자구속효과(quantum confinement effect)로 불리우는 현상에 기인하여 발생하는 전기적, 광학적 성질로 인하여 최근 많은 연구가 진행되어 왔다.

<3> 이러한 반도체 나노결정 중 발광 및 흡광 현상과 같은 광학적 성질을 이용하는 경우 이를 특히 광학 반도체(photosemiconductor)라고 한다.

<4> 광학 반도체로는 대표적으로 카드뮴 셀레나이드(CdSe)가 있는데, 특히 벌크상태의 카드뮴셀레나이드(CdSe)는 1.74eV 정도의 에너지 띠간격(energy bandgap)을 가지며, 그 결과 약 725nm 부근에서 발광(emission) 현상을 보이는 물질로 알려져 있다.

<5> 일반적으로, 광학 반도체 양자점에서 그 입자크기는 보어반경(Bohr's radius)으로 알려진 그 물질이 가지는 고유한 성질을 나타내기 위한 최소 크기에 의해 주로 영향을 받는다.

<6> 즉, 입자의 크기가 보어반경 보다 작을 때 그 물질의 띠간격(bandgap)은 변하게 되며, 그 결과 입자의 크기가 그 물질 고유의 전자파 함수(electron wave function) 보다 작아지게 되어, 전자파 함수의 파장이 구속되는 소위 양자구속효과(quantum confinement effect)가 발생하게 된다.

<7> 특히, 카드뮴셀레나이드(CdSe)는 그 크기가 보어반경 보다 작아지게 되면 양자구속효과에 의해 발광되는 빛의 파장 영역대가 약 400~800nm까지 조절이 가능하여 가시광선 전영역대에서 발광을 할 수 있는 광학 반도체 물질로서 최근 많은 연구가 이루어지고 있다.

<8> 카드뮴셀레나이드(CdSe)의 발광현상은 주로 생체재료 분야에서 단백질과 결합한 형태로 생체 조영제로서 주로 이용된다.

<9> 카드뮴셀레나이드(CdSe)는 이러한 광학 반도체로서의 역할 이외에 그 에너지 띠간격을 조절함으로서 LED(light emitting diodes) 및 lasers diodes로 응용시 그 효율 및 발광특성을 향상시킬 수 있으므로 최근 큰 주목을 받고 있다.

<10> 그런데, 카드뮴셀레나이드(CdSe)는 소위 자기정화효과(self purification effect)로 인하여 불순물의 도핑이 매우 어려운 것으로 알려져 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<11> 카드뮴셀레나이드(CdSe)는 육방정(hexagonal closed packing; HCP)구조의 워자이트상(wurtzite)상과 면심입방(Face centered cubic; FCC)구조의 섬아연광(Zinc-Blende) 구조의 두 가지 안정상을 가진다.

<12> 그런데, 2005년 네이쳐지 논문(Nature Vol 436. 7 July 2005 Steven C. Erwin, David J. Norris., etc)에서 density-functional theory (DFT)를 이용하여 카드뮴셀레나이드(CdSe)는 불순물 고용에 있어서 특정면(001)에 대한 결합력이 다른 면에 비해 약 4~6eV로서 월등히 높다는 것을 계산해 내었다.

<13> 따라서, 워짜이트 구조보다는 (001)면을 많이 가지는 섬 아연광 구조가 카드뮴셀레나이드(CdSe)에 불순물이 도핑될 가능성이 더 클 것으로 예상된다.

<14> 일반적으로 계면활성제(surfactant)로서 TOP(tri-n-octylphosphine)과 용매로서 TOPO(tri-n-octylphosphine oxide)를 사용하는 수용액법에 의해 카드뮴셀레나이드(CdSe) 나노입자를 제조하게 되면 워짜이트상 구조를 가지게 되므로 불순물의 도핑이 불가능하였다.

<15> 따라서, 종래와 같은 수용액법에 의하면서도 안정적으로 섬 아연광 구조의 카드뮴셀레나이드(CdSe)를 합성할 수 있는 방법에 대한 개발이 필요한 실정이다.

<16> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 카드뮴셀레나이드(CdSe)에 마그네슘을 도핑시켜 전체적으로 그 발광위치 및 효율을 향상시킴으로서 반도체 양자점의 응용에 있어서 큰 장점을 갖는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법을 제공하는데에 있다.

<17> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결수단

<18> 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한 수단으로 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법은 카드뮴 소스와 마그네슘 소스를 용매인 파라핀오일과 계면활성제인 올레익산에 용해시켜 제1용액을 형성하고, 셀레늄(Se) 금속을 용매인 파라핀오일에 용해시켜 제2용액을 형성하는 단계; 상기 제2용액에 상기 제1용액을 첨가하거나, 상기 제1용액에 상기 제2 용액을 첨가해주어 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점

을 생성시키는 단계; 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점을 소정의 발광영역 파장과 띠간격을 가지도록 성장시키는 단계; 및 상기 성장된 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점을 세척해주는 단계를 포함한다.

<19> 상기 카드뮴 소스는 카드뮴옥사이드(CdO), 카드뮴아세테이트(Cd acetate), 이들의 혼합물 중 선택되는 것을 특징으로 한다.

<20> 상기 마그네슘 소스는 마그네슘아세테이트(Mn acetate)인 것을 특징으로 한다.

<21> 상기 제1용액의 제조에 사용되는 파라핀 오일과 올레익산의 부피비는 1:10 ~ 100:1인 것을 특징으로 한다.

<22> 상기 제1용액의 제조에 사용되는 파라핀 오일과 올레익산의 부피비는 10:1 인 것을 특징으로 한다.

<23> 상기 제1용액 내의 카드뮴 이온 : 마그네슘 이온의 몰비는 100:1 ~ 100:40 인 것을 특징으로 한다.

<24> 상기 제1용액의 카드뮴 이온 : 마그네슘 이온의 몰비는 100:20 인 것을 특징으로 한다.

<25> 상기 제1용액 내의 카드뮴 이온의 몰농도는 60~90 mM인 것을 특징으로 한다.

<26> 상기 제1용액 내의 마그네슘 이온의 몰농도는 10~30 mM인 것을 특징으로 한다.

<27> 상기 제2용액 내의 셀레늄 이온의 몰농도는 20~60 mM인 것을 특징으로 한다.

<28> 상기 제2용액 내의 셀레늄 이온의 농도는 40mM인 것을 특징으로 한다.

<29> 상기 제1용액은 160~180℃의 온도에서, 상기 제1용액 내부에 파라핀오일과 올레익산을 제외한 유기용매가 충분히 탈리될 때까지 수행되는 것을 특징으로 한다.

<30> 상기 제2용액의 제조는 200~240℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

<31> 상기 제2용액의 제조는 220℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

<32> 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 성장 단계에 있어서,

<33> 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 성장시간에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 성장률를 미리 실험적으로 데이터화 해놓고 이에 따라 필요한 시간만큼 성장시키는 방식으로 진행되는 것을 특징으로 한다.

<34> 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점을 세척하는 단계에 있어서, 세척용액으로 메탄올과 톨루엔을 첨가해준 후 원심분리기를 이용하여 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 세척을 수행되는 것을 특징으로 한다.

<35> 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점에 있어서 마그네슘의 도핑율은 1~10 atomic% 인 것을 특징으로 한다.

<36> 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점은 면심입방정(FCC) 섬아연광(Zinc Blende) 구조를 가지는 것을 특징으로 한다.

<37> 상기 제조방법에 의해 제조된 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점은 동일크기의 카드뮴셀레나이드 양자점 보다 에너지 띠간격이 크고 발광 및 흡광 파장대가 그 도핑농도에 따라 단파장영역으로 10~100nm 이동되는 것을 특징으로 한다.

<38> 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 분말은 6nm 내지 10nm의 구형파우더로 형성되는 것을 특징으로 한다.

<39> 한편, 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 조영제는 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 분말을 포함하는 것을 특징으로 한다.

<40> 그리고, 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 광학반도체는 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 분말을 포함하는 것을 특징으로 한다.

<41> 그리고, 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 포토다이오드는 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 분말을 포함하는 것을 특징으로 한다.

효 과

<42> 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴 셀레나이트 양자점의 제조방법에 의하면 주로 생체 조영제로 사용되는 카드뮴 셀레나이드(CdSe) 양자점에 마그네슘(Mg)을 불순물로 1 내지 10atomic% 도핑하는 것이 가능해져, 높은 에너지 띠간격의 확보 및 고효율 발광 반도체로의 응용이 용이한 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<43> 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 첨부 도면들에 포함되어 있다.

<44> 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.

<45> 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

<46> 카드뮴셀레나이드(CdSe)는 가시광선 파장영역에서 발광이 가능한 광학 반도체로서의 성질은 널리 알려져 있으며, 여기에 더 큰 에너지 띠간격을 가지는 아연(Zn)이나 기타 Ⅱ-족 물질 중 셀레늄 (Se)과 화합물을 형성하는 물질들과의 화합물 형성이 주목받고 있으며 기존의 물질들에서 벗어나 큰 에너지 띠간격을 갖는 마그네슘(Mg)을 도핑하여 그 띠간격을 증가시키는 방법으로서 이는 벌크상태의 마그네슘셀레나이드의 밴드갭이 3.6eV으로서 카드뮴셀레나이드의 1.74eV보다 월등히 크다는 것에서 예측이 가능하다.

<47> 따라서, 본 발명은 종래의 수용액법에 의해 카드뮴셀레나이드 양자점을 제조하면서도 결과물인 카드뮴셀레나이드의 구조가 육방정계 구조가 아닌 면심입방형(FCC) 섬아연광(Zinc Blende)구조를 가지게 해줌으로써 (001)면으로의 마그네슘의 도핑율을 높여 줄 수 있는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법에 관한 것이다.

<48> 도 1은 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법을 도시한 순서도이다.

<49> 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점을 제조하기 위해서는 먼저, 카드뮴소스(Cd source)와 마그네슘 소스(Mn source)를 용매와 계면활성제에 용해시켜 제1용액을 제조하고, 셀레늄금속(Se)을 파라핀오일에 용해시켜 제2용액을 제조한다(S110).

<50> 이때, 상기 제1용액의 제조시 사용되는 용매로는 파라핀 오일(paraffin oil)을 사용하는 것이 바람직하며, 캐핑리간드(capping regand)로서의 기능을 하는 계면활성제(surfactant)로는 올레익산(oleic acid)을 사용하는 것이 바람직하다.

<51> 상기 카드뮴 소스로는 카드뮴 옥사이드(CdO), 카드뮴 아세테이트(Cd acetate)가 사용될 수 있으며, 상기 마그네슘 소스로는 마그네슘아세테이트(Mg- acetate)가 사용되어 질 수 있으나, 상기 파라핀 오일 용매와 올레익산 계면활성제에 의해 용해될 수 있는 것이라면 다른 것을 사용하여도 무방하다.

<52> 상기 제1용액의 제조에 사용되는 상기 파라핀 오일과 상기 올레익산의 부피비는 1 : 10 ~ 100 : 1, 바람직하게는 100 : 5 ~ 100 : 20, 가장 바람직하게는 10:1의 비율로 해준다.

<53> 상기 제1용액 내의 카드뮴 이온과 마그네슘 이온의 몰비(Cd:Mg)는 100:4~100:40, 바람직하게는 100:20으로 해준다.

<54> 상기 제1용액에 첨가된 용매와 계면활성제를 모두 용매의 양으로 환산하였을 때를 기준으로, 상기 제1용액 내부에 존재하는 카드뮴 이온의 몰농도는 60~90mM로 해주는 것이 바람직하며, 상기 제1용액 내부에 존재하는 마그네슘 이온의 몰농도는 10~30mM로 해주는 것이 바람직하다.

<55> 상기 제1용액의 제조에 대해서 보다 자세하게 설명하면, 일정용기에 용매로서 상기 파라핀 오일과 계면활성제로서 상기 올레익산을 섞어준 후, 여기에 카드뮴소스와 마그네슘소스를 용해시켜 준다.

<56> 이때, 카드뮴소스와 마그네슘소스의 용해도를 증가시키고 카드뮴소스나 마그네슘소스에 함유되어 있는 기타 유기물들을 "충분히" 탈리(secession)시켜 주기 위하여 가열을 해주게 되는데, 가열온도는 사용되는 카드뮴소스와 마그네슘소스의 종류에 따라 달라지게 되나, 일반적으로 160~180℃ 정도의 온도로 가열하여 준다.

<57> 상기에서 사용된 "충분히"라는 용어의 의미는 유기물의 100% 탈리를 상정할 수 없고, 그렇다고 일정% 탈리될 때까지라고 설정하면 본 발명의 권리범위가 지나치게 좁아질 우려가 있으므로 사용된 용어로서, 본원발명에서는 상기 "충분히"의 의미에 대하여 "최종적으로 생성될 양자점이 상기 유기물들에 의해 영향을 받지 않을 정도"라는 의미로서 해석하며, 이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진자라면 실험을 통하여 얻을 수 있는 개념이다.

<58> 상기와 같이 상기 제1용액의 제조에 있어서 가열을 통하여 상기 제1용액에 잔류하는 유기물들을 탈리시켜 주는 이유는 양자점 합성에 있어서 캡핑리간드(capping regand)의 역할에 영향을 주기 때문이다.

<59> 상기 제1용액 내부의 유기물들의 탈리를 보다 원활하게 해주기 위하여 진공증류(vacuum distillation)을 해주게 될 수도 있다.

<60> 상기 제2용액은 상기에서 설명한 바와 같이 셀레늄금속(Se)을 파라핀오일에 녹여서 제조하게 되는데, 이때도 용해도를 높여주고 상기 제2용액 내부에 포함될 수 있는 잔여유기물의 탈리를 위하여 가열을 해주는 것이 바람직하다.

<61> 이때의 가열온도는 200~240℃로 해주는 것이 바람직하다.

<62> 그리고, 상기 제2용액 내의 셀레늄 이온의 몰농도는 20~60mM, 바람직하게는 40mM인 것이 바람직하다.

<63> 다음으로, 상기 제2용액에 상기 제1용액을 첨가해주는 방식, 또는 상기 제1용액에 상기 제2용액을 첨가해주는 방식으로 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드(Mg:CdSe) 양자점(quantum dots)을 생성시켜 준다 (S120).

<64> 바람직하게는 상기 제2용액에 상기 제1용액을 첨가해주는 방식을 사용하는데, 이에 대하여 보다 상세히 설명하면, 약 200℃이상의 온도로 가열된 검붉은 색깔의 투명하고 균질한 상기 제2용액에 상기 제1용액을 마이크로 스포이드를 이용하여 극미량씩 첨가해주게 된다.

<65> 그 결과 상기 제2용액이 담겨져 있는 용기(vessel) 내부에는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점이 형성되기 시작한다.

<66> 다음으로, 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점을 원하는 크기로 성장시켜주게 된다(S130).

<67> 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점은 그 성장시간에 따라서 양자점의 크기가 변화하게 되는데, 이때 성장시간은 원하는 발광영역 파장대와 띠간격(bandgap)을 고려한 양자점의 성장률(growth rate)을 미리 실험적으로 데이터화 해놓고 이에 따른 필요한 시간만큼 성장시키는 스프릿 공정(split)으로 진행하게 된다.

<68> 또한, 양자점의 성장률(growth rate)이 높게 되면 구형(spheres)으로 성장하지 않고 막대(rod)형으로 성장되므로 성장률을 최대한 낮게 설정하여 최대한 완전한 구형으로 양자점이 성장할 수 있도록 해주는 것이 바람직하다.

<69> 다음으로 상기와 같이 원하는 크기로 성장된 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점을 세척해준다(S140).

<70> 세척공정은 메탄올(Methanol)과 톨루엔(toluene)의 혼합용액을 첨가하여 파라핀오일과 올레익산 흡수하면서, 이때 비교적 비중이 높은 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점을 원심분리기(centrifugal separator)를 이용해 분리해내는 공정이다.

<71> 상기와 같은 공정을 통하여 제조되는 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드(Mn:CdSe)는 육방정구조(HCP)에 속하는 워짜이트(wurtzite) 구조가 아닌, 면심입방(FCC) 구조에 속하는 섬아연광(Zinc Blende)구조를 가지며, 마그네슘의 도핑량은 10 atomic% 정도이다.

<72> 이하에서는 본 발명의 실시예들에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드의 제조방법에 대한 구체적인 실시예를 제시하기로 한다. 다만, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.

실 시 예

<73> **1. 실시예**

<74> 용매로서 파라핀 오일 50ml와 캐핑리간드로서 기능을 하는 계면활성제 올레익산 5ml를 첨가한 후, 여기에 카드뮴 소스로서 카드뮴 옥사이드(CdO) 5mmol과 마그네슘 소스로서 마그네슘 아세테이트(Mg-acetate) 1mmol을 첨가하여 상기 카드뮴 소스와 상기 마그네슘 소스를 완전히 용해시켜 주어 투명한 붉은 색을 띄는 제1용액을 제조하

였다.

<75> 이때 상기 카드뮴 소스와 상기 마그네슘 소스의 용해를 원활하게 해주고, 상기 마그네슘 소스에 포함된 유기용매인 아세톤(aceton)의 제거를 위하여 180℃로 가열해주게 된다.

<76> 상기 제2용액은 상기 파라핀 오일 50ml에 셀레늄 금속 2mmol을 첨가하고, 220℃의 온도에서 균질하고 투명한 검붉은색 용액이 될 때까지 용해시켜 주었다.

<77> 그 후, 220℃로 유지되고 있는 상기 제2용액에 미리 제조된 상기 제1용액을 2mmol 첨가하여 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점(quantum dot)을 생성하였으며, 이때 양자점을 220℃에서 1시간 성장시켜서 약 8nm의 직경을 가지는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점(Mg:CdSe)을 얻을 수 있었다.

<78> 그 후, 메탄올(Methanol)과 톨루엔(toluene)을 첨가해주고 원심분리기를 이용하여 성장된 양자점에 붙어 있는 잔류물들을 제거해주는 방식으로 양자점을 세척해 주었다.

<79> **2. 비교예**

<80> 상기 실시예에서 상기 제1용액의 제조시 마그네슘 아세테이트를 첨가하지 않고, 최종적으로 생성되는 양자점이 카드뮴셀레나이드(CdSe) 양자점이며, 이를 220℃에서 4시간 성장시켜서 약 6nm의 양자점으로 성장시킨다는 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일하다.

<81> **3. 특성분석**

<82> 상기와 같이 제조된 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점에 대하여 투과전자현미경(TEM), ICP, XRD, SEM-EDX, UV-visible, PL 분석을 실시하였다.

<83> **4. 특성분석 결과의 분석**

<84> 도 2는 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드의 XRD분석 결과를 도시한 도면이다.

<85> 여기서 상기 실시예와 비교예에 의해 제조된 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드(b)와 카드뮴셀레나이드 양자점(a)에 대한 XRD분석 결과를 나타낸다.

<86> 도 2를 참조하면, (a)와 (b) 모두 섬아연광 구조가지고 있음을 알 수 있는데, 이는 220℃라는 낮은 합성온도와, 계면활성제의 작용에 의한 것으로 추정된다.

<87> 도 3은 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드의 미세구조를 투과전자현미경으로 촬상한 사진이다.

<88> 상기 실시예와 비교예에 의해 제조된 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드(b)와 카드뮴 셀레나이드 양자점(a)에 대한 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 촬영한 사진이다.

<89> 도 3을 참조하면, 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드(b)와 카드뮴 셀레나이드 양자점(a)은 모두 구형(spherical)으로, 섬아연광 구조를 가지고 있고, 높은 결정성(crystallinity)을 가지고 있음을 알 수 있다.

<90> 또한 본 발명에서 관찰된 Mg:CdSe 양자점(b)과 CdSe 양자점(a)의 크기는 각각 6nm와, 8nm임을 TEM 분석을 통하여 명확히 알 수 있다.

<91> 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드(b)와 카드뮴 셀레나이드 양자점(a)의 나노파티클의 직접적인 사이즈와 형태를 보여주고 있으며, 4nm 내지 10nm의 구형 파우더가 합성되어 있는 것을 알 수 있다.

<92> 또한, 면간거리(d-spacing)는 (001) 방향을 따라 3.5nm로 보여지며 이는 섬아연광(zinc blende) 구조의 카드뮴셀레나이드(CdSe)의 (001) 방향의 면간거리와 일치하며, 이를 재야시야회절도형(Selected Area Diffraction Pattern(SAED)) 분석을 통해서 각 회절면의 거리를 계산할 경우에도 CdSe의 JCPDS 상의 (111), (220), (311)면의 거리와 일치함을 알 수 있다.

<93> 도 4는 본 발명에 따른 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드의 PL (Photo luminescence)을 분석한 사진이다.

<94> 여기서 실시예에 의해 제조된 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점에 대하여 상온에서 PL (Photo luminescence)분석을 실시한 것이다.

<95> 도 4를 참조하면, 상기 마그네슘 도핑된 카드뮴셀레나이드의 경우 비교예의 카드륨셀레나이드 583nm와 본 발명

의 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드의 555nm로 단파장영역으로 단파장 28nm의 피크(peak) 이동현상이 관찰되며, 이는 3.6eV의 높은 에너지띠간격을 갖는 마그네슘셀레나이드와 카드뮴셀레나이드간에 고용체 형성에 기인한다고 할 수 있다.

<96> 마그네슘의 도핑된 정확한 도핑농도를 측정하기 위하여 EDS 분석이 행하여졌으며, 그 결과 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점에 있어서 마그네슘의 도핑율은 1~10 atomic% 의 마그네슘이 도핑된 것을 알 수 있다.

<97> 자세하게는 마그네슘의 도핑율은 9.8atomic% 정도의 마그네슘을 포함하고 있는 것으로 나타났다.

<98> 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴 셀레나이드에서의 마그네슘 성분의 양을 보다 정밀하게 측정하기 위하여 ICP(induced coupled plasma) 분석을 한 결과, 약 9.8 atomic%의 마그네슘의 양이 검출되었다.

<99> 도 5는 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴 셀레나이드에 대한 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석 결과를 나타낸 도면이다.

<100> 도 5를 참조하면, 카드뮴 금속과 셀레늄 금속 이외에 마그네슘 금속에 대한 피크가 명확하게 존재하고 있다는 것을 알 수 있다.

<101> 도 6은 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴 셀레나이드의 양자점에 대한 UV-visible 테스트 결과를 도시한 도면이다.

<102> 여기서 (b)는 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드와 (a)는 카드뮴 셀레나이드의 양자점을 도시한다.

<103> 도 6을 참조하면, 상대적으로 큰 사이즈를 갖는 Mg:CdSe의 UV-visible의 피크(b) 위치가 CdSe의 피크위치(a) 보다 10nm 내지 100nm 단파장영역으로 이동한 것을 확인할 수 있다.

<104> 자세하게는 Mg:CdSe의 UV-visible의 피크(b) 위치가 CdSe의 피크위치(a) 보다 33nm 단파장영역에 존재하고 있음을 알 수 있다. 이 원인은 MgSe의 큰 띠간격의 영향이라고 할 수 있다.

<105> 이러한 띠간격의 변화는 다음의 양자구속 공식(quantum confinement)을 통해 분석이 가능하다.

$$E_g(dot)=E_g(bulk)+\frac{h^2}{2m^*d^2}-\frac{1.8e^2}{2\pi\varepsilon_0 d}$$

<106>

<107> 벌크상태일 때의 상기 카드뮴셀레나이드와 상기 약 9.8 atomic%의 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드의 에너지 띠간격은 그 도핑농도를 통하여 예측이 가능하다.

<108> 여기서 상기 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드(CdSe)의 경우 약 1.926eV의 띠간격을 가진다는 것을 예측할수 있으며, 이는 카드뮴셀레나이드의 띠간격인 1.74eV보다 상당히 증가된 값임을 알 수 있다.

<109> 동시에, 상기 식에 의하면 카드뮴셀레나이드와 마그네슘도핑된 카드뮴셀레나이드의 경우 각각 ~6nm와 ~8nm의 파티클 사이즈를 가질 때 그 에너지 띠간격은 각각 2.16과 2.292eV를 갖는다는 것을 예측할 수 있으며 이를 통해 계산한 벌크상태 일 때의 에너지 띠간격인 1.926과 1.74eV에 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

<110> 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면의 간단한 설명

<111> 도 1은 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드 양자점의 제조방법을 도시한 순서도.

<112> 도 2는 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드의 XRD분석 결과를 도시한 도면.

<113> 도 3은 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드의 미세구조를 투과전자현미경으로 촬상한 사진.

<114> 도 4는 본 발명에 따른 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴셀레나이드의 PL (Photo luminescence)을 분석

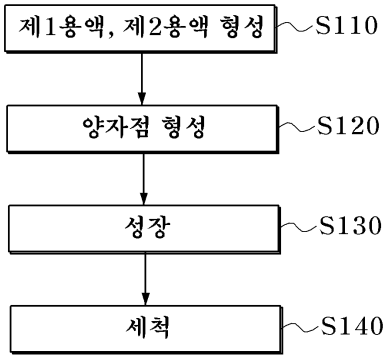
한 사진.

<115> 도 5는 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴 셀레나이드에 대한 EDS 분석 결과를 나타낸 도면.

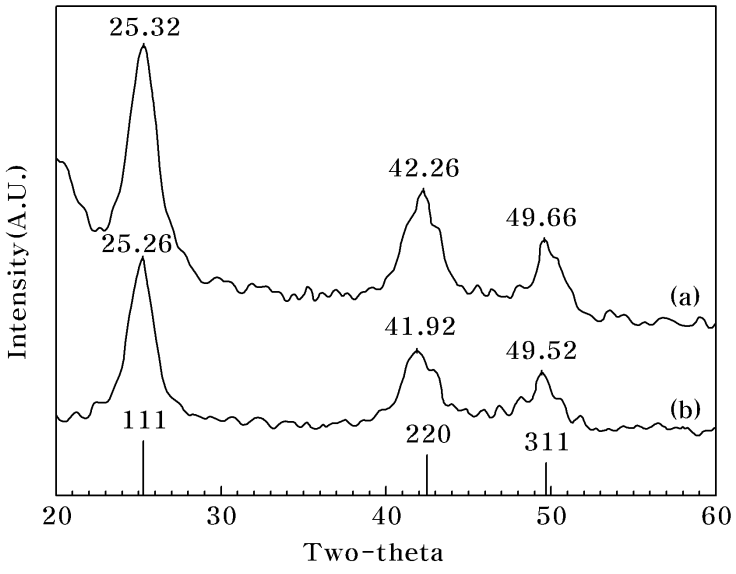
<116> 도 6은 본 발명에 따른 마그네슘이 도핑된 카드뮴 셀레나이드의 양자점에 대한 UV-visible 테스트 결과를 도시한 도면.

도면

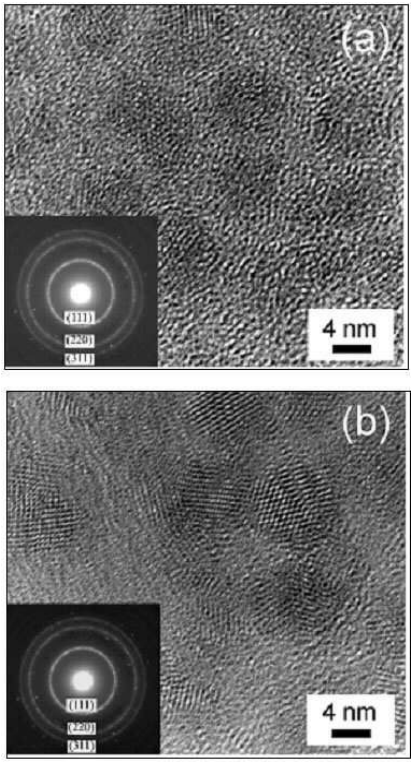
도면1



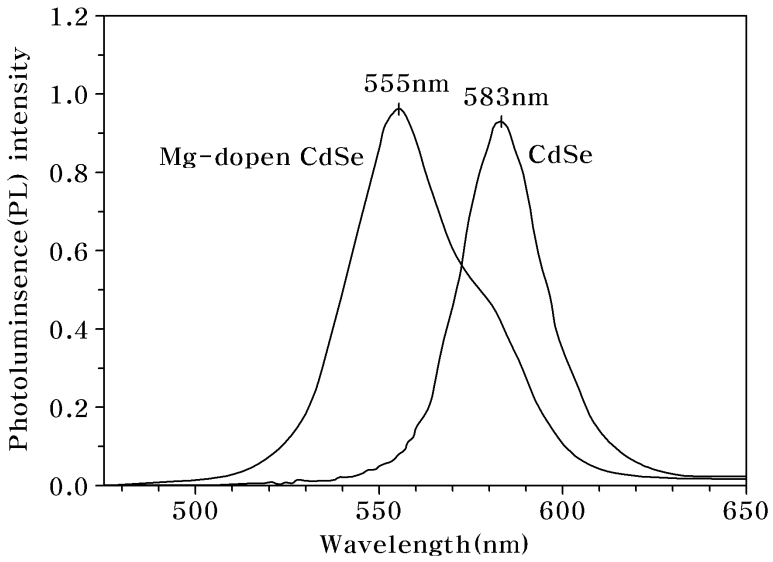
도면2



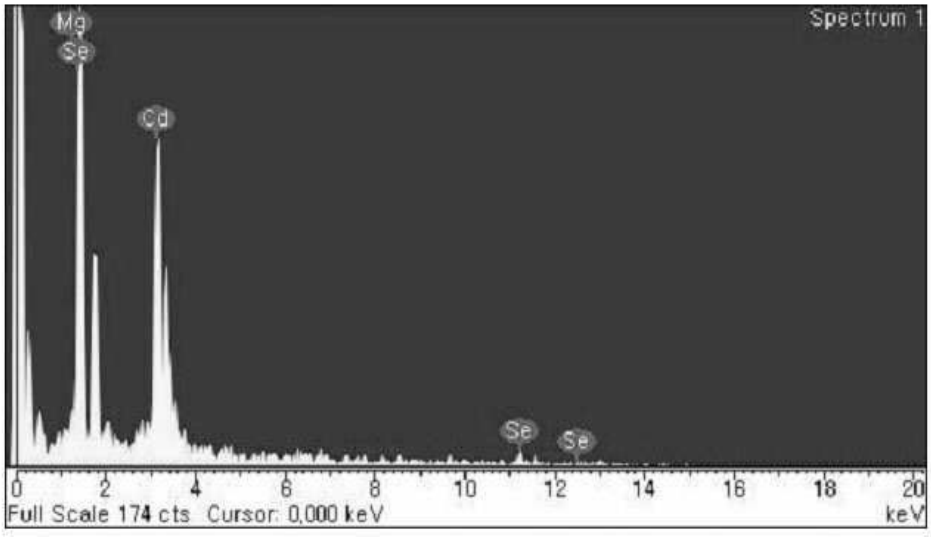
도면3


(a)
4 nm
(b)
4 nm

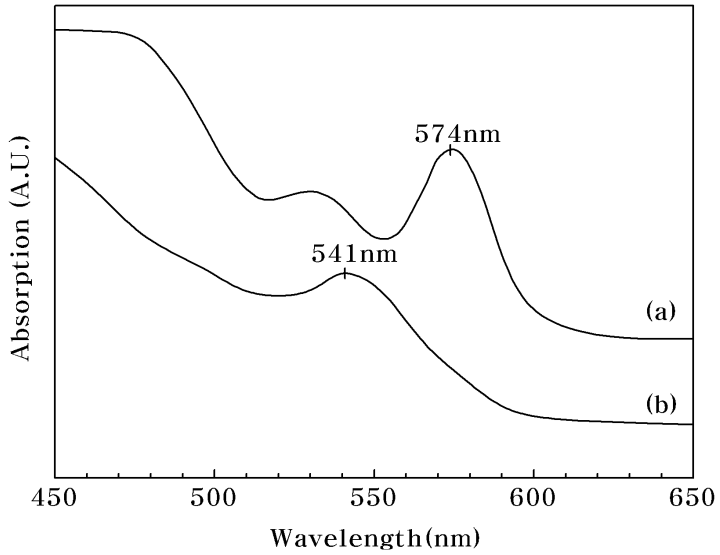
도면4


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Photoluminsence(PL) intensity
555nm
583nm
Mg-dopen CdSe
CdSe
500
550
600
650
Wavelength(nm)

도면5


Mg
Se
Cd
Spectrum 1
Se
Se
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
Full Scale 174 cts Cursor: 0.000 keV
keV

도면6


574nm
541nm
(a)
(b)
Absorption (A.U.)
450
500
550
600
650
Wavelength(nm)