(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0113448
(43) 공개일자 2017년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/08 (2006.01) *C09K 11/88* (2006.01)
C09K 11/89 (2006.01) *H01L 31/042* (2014.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/08 (2013.01)
C09K 11/88 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0041914
(22) 출원일자 2017년03월31일
심사청구일자 2017년03월31일
(30) 우선권주장
1020160040301 2016년04월01일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
정광섭
서울특별시 성동구 행당로 79, 118동 1203호(행당동, 행당동 대림아파트)
윤빛나
서울특별시 동대문구 한천로 248, 101동 1502호(휘경동, 주공아파트)
(74) 대리인
김순웅

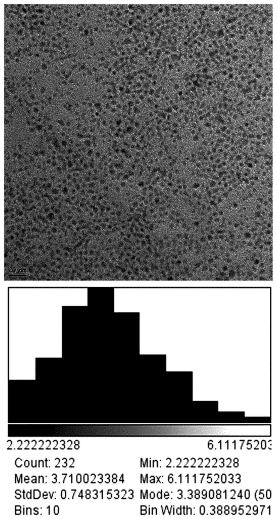
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **비화학양론적 콜로이드 양자점의 밴드 내 전자전이를 이용한 적외선 장치**

(57) 요 약

본 발명은 비화학량론적 양자점의 밴드 내 전자전이를 이용한 적외선 장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 양자점 코어 및 상기 코어에 결합된 무티올 리간드를 포함하고 밴드 내 불연속적 에너지 준위 사이의 전자전이로부터 적외선을 방출하는, 비화학량론적 양자점 나노입자 및 상기 나노입자를 포함하는, 적외선 장치에 관한 것이다. 본 발명에 따른 적외선 장치는 금속의 비율이 칼코겐의 비율보다 높은 양자점의 밴드 내 불연속적 에너지 준위 사이의 전자전이를 이용함으로써, 적외선, 특히 중적외선 또는 원적외선을 방출하는 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. 비화학량론적 양자점에 양 또는 음의 전압을 인가함으로써, 양자점에 입사되는 빛의 투과율을 가역적으로 조절하는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09K 11/89 (2013.01)
H01L 31/042 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

양자점 코어 및 상기 코어에 결합된 무티올 리간드를 포함하고,

밴드 내 불연속적 에너지 준위 사이의 전자전이로부터 적외선을 방출하는, 비화학양론적 양자점 나노입자.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 무티올 리간드는 상기 코어 1몰에 대해 1~100의 몰의 비율로 결합된 것인, 비화학양론적 양자점 나노입자.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 양자점의 에너지 준위는 *S*, *P*, 또는 *D* 준위인 것을 특징으로 하는, 비화학양론적 양자점 나노입자.

청구항 4

제 1항에 있어서,

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

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 양자점의 크기가 클수록 작은 파수의 적외선이 방출되는 것을 특징으로 하는, 비화학양론적 양자점 나노입자.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 적외선은 중적외선(mid-infrared ray) 또는 원적외선(far-infrared ray)인 것을 특징으로 하는, 비화학양론적 양자점 나노입자.

청구항 7

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, 비화학양론적 양자점 나노입자.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 양자점 코어는 수은-칼코겐 나노결정인 것을 특징으로 하는, 비화학양론적 양자점 나노입자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 나노결정의 칼코겐은 수은 1에 대해 1~10의 원자함량비로 구성된 것인, 비화학양론적 양자점 나노입자.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 무티올 리간드는 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), TOP(trioctylphosphine), TOPO(trioctylphosphine oxide), 옥틸아민(octylamine), 트리옥틸아민(trioctyl amine), 헥사데실아민(hexadecylamine), 헥실포스폰산(HPA), 테트라데실포스폰산(TDPA) 및 옥틸포스핀산(OPA)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 비화학양론적 양자점 나노입자.

청구항 11

(1) 수은(Hg) 전구체와 무티올 리간드의 혼합물을 100~150℃로 가열하여 수은(Hg) 전구체 용액을 제조하는 단계; 및

(2) 상기 수은(Hg) 전구체 용액 및 칼코겐 전구체 용액을 혼합한 후, 40~120℃로 가열하는 단계;를 포함하는, 비화학양론적 콜로이드상 양자점 나노입자의 제조방법.

청구항 12

제 11항에서,

상기 콜로이드상 양자점에 광을 조사하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 비화학양론적 콜로이드상 양자점 나노입자의 제조방법.

청구항 13

제 11항에서,

상기 (1)단계에서, 무티올 리간드는 수은(Hg) 1몰에 대해 1~100의 몰의 비율로 사용된 것을 특징으로 하는, 비화학양론적 콜로이드상 양자점 나노입자의 제조방법.

청구항 14

제 11항에서,

상기 (2)단계에서, 칼코겐 전구체 용액의 용매는 옥타데센, 옥타데실아민, 헥사데센, 펜타데센, 테트라데센, 옥타데카디엔, 헥사데카디엔, 테트라데카디엔, 페닐에테르, 다이페닐, 파라핀, 올레산, 및 헥사데칸으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 비화학양론적 콜로이드상 양자점 나노입자의 제조방법.

청구항 15

제 11항에서,

상기 (3)단계에서, 칼코겐은 수은(Hg) 1몰에 대해 1~10의 몰의 비율로 사용된 것을 특징으로 하는, 비화학양론적 콜로이드상 양자점 나노입자의 제조방법.

청구항 16

제 1항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 따른 비화학양론적 양자점 나노입자를 포함하는, 적외선 장치.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 적외선 장치는 적외선 카메라, 적외선 검출기, 적외선 치료기, 적외선 통신장치, 적외선 태양전지, 적외선

LED, 적외선 레이저, 기체 센서, 또는 적외선 컬러필터인 것을 특징으로 하는, 적외선 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 양자화된 에너지 준위 사이의 전자전이를 이용한 적외선 장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 양자점 코어 및 상기 코어에 결합된 무티올 리간드를 포함하고 밴드 내 불연속적 에너지 준위 사이의 전자전이로부터 적외선을 방출하는, 양자점 나노입자 및 상기 나노입자를 포함하는, 적외선 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 양자점은 나노 크기의 반도체 물질로서 양자제한 (quantum confinement) 효과를 나타내는 물질이다. 이러한 양자점은 빛 등의 에너지로 자극하면 빛을 발하며, 입자의 크기에 따라 방출하는 빛의 색상이 달라진다. 즉, 물질의 크기가 작아져서 물질의 차원이 낮아지면 전자 상태밀도 및 에너지가 다르기 때문에 물질의 특성도 차원에 따라 각기 다르게 나타난다. 이러한 양자점은 여기원 (excitation source)으로부터 빛을 흡수하여 에너지 여기 상태에 이르면, 양자점의 에너지 밴드 갭 (band gap)에 해당하는 에너지를 방출하게 된다. 따라서, 양자점의 크기 또는 물질 조성을 조절하게 되면 에너지 밴드 갭 (band gap)을 조절할 수 있게 되어 자외선 영역에서부터 근적외선 영역까지 발광이 가능하게 된다. 그러나, 양자점의 큰 밴드 갭으로 인해 적외선 영역, 특히, 중적외선 또는 원적외선을 발광시키는 것은 매우 어려운 일이다.

[0004] 한편, 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 패시베이션 (passivation)되어 있는 콜로이드 양자점은 유기 리간드의 입체 장애로 인해 용액 내에서 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 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) KR 공개번호 10-2009-0114112

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은 적외선 장치에 대해 탐색하던 중, 금속의 함량이 칼코겐의 함량보다 비화학양론적으로 높은 양자점의 밴드 내 불연속적인 전자전이 에너지를 이용할 경우, 적외선, 특히 중적외선 또는 원적외선을 방출하는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 양자점 코어 및 상기 코어에 결합된 무티올 리간드를 포함하고, 밴드 내 불연속적 에너지 준위 사이의 전자전이로부터 적외선을 방출하는, 비화학양론적 양자점 나노입자를 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 본 발명의 목적은 무티올 리간드를 포함하는 비화학양론적 콜로이드상 양자점 나노입자의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 목적은 상기 비화학양론적 양자점 나노입자를 포함하는, 적외선 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해서,

[0013] 본 발명에서는 양자점 코어 및 상기 코어에 결합된 무티올 리간드를 포함하고, 밴드 내 불연속적 에너지 준위 사이의 전자전이로부터 적외선을 방출하는, 비화학양론적 양자점 나노입자를 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명에서는 (1) 수은(Hg) 전구체와 무티올 리간드의 혼합물을 100~150℃로 가열하여 수은(Hg) 전구체 용액을 준비하는 단계; 및

[0015] (2) 상기 수은(Hg) 전구체 용액 및 칼코겐 전구체 용액을 혼합한 후, 40~120℃로 가열하는 단계;를 포함하는, 비화학양론적 콜로이드상 양자점 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명에서는 상기 비화학양론적 양자점 나노입자를 포함하는, 적외선 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에서는 양자점의 밴드 내 불연속적 에너지 준위 사이의 전자전이를 이용하여 적외선, 특히 중적외선 또는 원적외선을 방출하는 적외선 장치를 제공하였다.

[0019] 또한 상기 비화학양론적 양자점은 무티올 리간드를 포함하여 제조됨으로써, 종래 티올 리간드에 비해 양자점의 n 타입 도핑을 유지하면서 동시에 리간드 치환이 매우 용이한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 실시예 1-1의 방법으로 제조한 평균 크기 3.7 nm HgS 양자점의 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 크기분포를 나타내는 도이다.

도 2는 실시예 1-2의 방법으로 제조한 평균 크기 4.2 nm HgS 양자점의 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 크기분포를 나타내는 도이다.

도 3은 실시예 1-3의 방법으로 제조한 평균 크기 5.6 nm HgS 양자점의 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 크기분포를 나타내는 도이다.

도 4는 실시예 1-4의 방법으로 제조한 평균 크기 5.7 nm HgS 양자점의 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 크기분포를 나타내는 도이다.

도 5는 실시예 1-5의 방법으로 제조한 평균 크기 8.5 nm HgS 양자점의 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 크기분포를 나타내는 도이다.

도 6은 실시예 1-6의 방법으로 제조한 평균 크기 13.4 nm HgS 양자점의 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 크기분포를 나타내는 도이다.

도 7은 실시예 1-7의 방법으로 제조한 평균 크기 15.1 nm HgS 양자점의 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 크기분포를 나타내는 도이다.

도 8은 실시예 1-8의 방법으로 제조한 평균 크기 18.2 nm HgS 양자점의 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 크기분포를 나타내는 도이다.

도 9는 실시예 1-4 및 1-9 내지 1-13 에 따른 HgS 양자점의 크기에 따른 FT-IR 흡수 스펙트럼을 나타내는 도이다.

도 10은 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 (a) HgS 양자점에 결합된 올레일아민 리간드 및 (b) HgS 양자점에 결합되지 않은 올레일아민의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타내는 도이다.

도 11은 실시예 1-4 및 1-13의 방법으로 제조한 평균 크기 (a) 5.7 nm, 및 (b) 14.2 nm HgS 양자점의 X-선회절(XRD) 스펙트럼을 나타내는 도이다.

도 12는 실시예 1-14의 방법으로 제조한 평균 크기 2.3 nm HgS 양자점의 X선 광전자 분석법 (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용한 Hg: S 성분 비율 분석을 나타내는 도이다.

도 13은 실시예 1-15의 방법으로 제조한 평균 크기 4.5 nm HgS 양자점의 XPS 를 이용한 Hg: S 성분 비율 분석을 나타내는 도이다.

도 14는 실시예 1-16의 방법으로 제조한 평균 크기 4.5 nm HgS 양자점의 XPS 를 이용한 Hg: S 성분 비율 분석을 나타내는 도이다.

도 15는 실시예 1-17의 방법으로 제조한 평균 크기 4.9 nm HgS 양자점의 XPS 를 이용한 Hg: S 성분 비율 분석을 나타내는 도이다.

도 16은 실시예 1-18의 방법으로 제조한 평균 크기 5.6 nm HgS 양자점의 XPS 를 이용한 Hg: S 성분 비율 분석을 나타내는 도이다.

도 17은 중도핑된 HgS 양자점에 가시광선 레이저를 조사할 때 발생하는 적외선 형광을 시간에 따라 전기적인 신호로 나타낸 도이다.

도 18은 무티올 리간드(OLA)를 포함한 양자점이 유기(TOPO, DDT) 또는 무기(Cl) 리간드로 치환되는 것을 나타내는 개념도이다.

도 19는 무티올 리간드인 올레일아민 (OLA)이 HgS 양자점에 결합된 경우와 유기 리간드인 도데칸티올 (DDT)로 치환된 후의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 도이다. 회색 영역은 C-H 진동모드에 의해 측정 불가한 영역이다.

도 20은 무티올 리간드인 올레일아민 (OLA)이 HgS 양자점에 결합된 경우와 유기 리간드인 도데칸티올 (DDT)로 치환된 후의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 21은 무티올 리간드인 올레일아민 (OLA)이 HgS 양자점에 결합된 경우와 유기 리간드인 트리옥틸포스핀 산화물 (TOPO)로 치환된 후의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 도이다. 회색 영역은 대기 중 이산화탄소와 C-H 진동모드 흡광에 의해 측정 불가한 영역이다.

도 22는 무티올 리간드인 올레일아민 (OLA)이 HgS 양자점에 결합된 경우와 유기 리간드인 트리옥틸포스핀 산화물 (TOPO)로 치환된 후의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 23은 무티올 리간드인 올레일아민 (OLA)이 HgS 양자점에 결합된 경우와 무기 리간드인 염소 (Cl)로 치환된 후의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 도이다. 회색 영역은 극성인 엔-메틸포름아마이드 (NMF) 용매의 흡광에 의해 측정 불가한 영역이다.

도 24는 무티올 리간드인 올레일아민 (OLA)이 HgS 양자점에 결합된 경우와 무기 리간드인 염소 (Cl)로 치환된 후의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타내는 도이다. * 은 용매(DMSO, 물)에 의한 시그널이다.

도 25는 무극성 용매 (옥탄)에 분산되어 있던 올레일아민이 결합된 HgS 양자점이 무기 리간드인 염소로 치환되어 극성 용매로 상이 전이 되는 과정을 나타내는 도이다.

도 26은 중도핑된 HgS 양자점 필름 표면에 S^{2-} 이온을 처리한 경우 (오른쪽) 처리하지 않은 경우(왼쪽)의 (a) 광학 현미경과 (b) FTIR 현미경 이미지이다.

도 27은 중도핑된 무티올 리간드 HgS 양자점의 FTIR 현미경 이미지이다. 삽도는 광학 현미경 이미지이다.

도 28은 양자점 필름의 두께에 따라 $1S_e$-$1P_e$ (S-P)전자 전이와 상위 $1P_e$-$1D_e$ (P-D)전자 전이가 나타나는 과정을 보여주는 FTIR 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 29는 k.p 모델을 이용하여 밴드갭 전이($1S_h$-$1S_e$)에 대한 S-P, P-D 전이 에너지 예측을 나타낸 도이다.

도 30은 전압을 인가하지 않은 비화학양론적 콜로이드상 HgS 양자점의 적외선 흡광 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 31은 실시예 4의 방법으로 제조한 HgS 양자점을 이용한 적외선 장치로 음의 전압을 인가하여 비화학양론적 콜로이드상 HgS 양자점의 적외선 흡광 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 32는 실시예 4의 방법으로 제조한 HgS 양자점을 이용한 적외선 장치로 양의 전압을 인가하여 비화학양론적

콜로이드상 HgS 양자점의 적외선 흡광 스펙트럼을 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0023] 본 발명은 양자점 코어 및 상기 코어에 결합된 무티올 리간드를 포함하고, 밴드 내 불연속적 에너지 준위 사이의 전자전이로부터 적외선을 방출하는, 비화학양론적 양자점 나노입자의 제공에 관한 것이다.

[0024] 상기 양자점은 나노 크기의 반도체 물질로서 양자제한 효과를 나타내는 물질이다. 이러한 양자점은 여기원으로부터 빛을 흡수하여 에너지 여기 상태에 이르면, 양자점의 에너지 밴드 갭(band gap)에 해당하는 에너지를 방출하게 된다. 따라서, 양자점의 크기를 조절하게 되면 에너지 밴드 갭을 조절할 수 있게 되어 자외선 영역에서부터 근적외선 영역까지 발광이 가능하게 된다. 다만, 양자점의 큰 밴드 갭으로 인해 적외선 영역, 특히, 중적외선 또는 원적외선을 발광시키는 것은 매우 어려운 일이다.

[0025] 본 발명에 따른 양자점 나노입자는 밴드 갭 사이의 전자전이가 아닌, 밴드 내 불연속적 에너지 준위 사이의 전자전이를 통해 특정 파장의 적외선, 특히 중적외선 및 원적외선을 방출하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 상기 무티올 리간드는 상기 코어 1몰에 대해 1~100의 몰의 비율로 결합된 것일 수 있다.

[0027] 상기 양자점의 에너지 준위 상태는 *S, P,* 또는 *D*이고, 바람직하게는 *1S, 1P,* 또는 *1D*이거나, 이들의 상위 준위일 수 있다.

[0028] 상기 양자점의 크기를 조절하면 밴드 내 불연속적 에너지 준위의 간격을 조절할 수 있다.

[0029] 상기 양자점의 밴드 내 불연속적 에너지 준위는 전자가 채워져 있는 에너지 준위와 전자가 비워져 있는 에너지 준위로 구성된다. 이 때, 상기 에너지 준위의 갭 이상의 빛을 가했을 경우, 전자는 이 빛 에너지를 받아서 여기되고, 전자가 빠져나간 자리에 정공을 남긴다. 이 때, 상기 전자와 정공이 다시 결합하면서 적외선, 특히 중적외선 또는 원적외선이 발생하게 된다.

[0030] 상기 양자점의 평균 직경은 1~20 nm일 수 있고, 바람직하게는 3~15 nm일 수 있다. 상기 크기에서 열적 안정성 및 발광 효율을 극대화시킬 수 있다.

[0031] 또한, 상기 양자점의 크기가 클수록 밴드 내 불연속적 에너지 준위 사이의 전자전이로부터 작은 파수의 적외선이 방출될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라, 평균크기 17~19 nm 양자점의 경우 약 800~1100 cm^{-1}의 흡수 스펙트럼을 나타낼 수 있고, 평균크기 4~6 nm 양자점의 경우, 약 2100~2400 cm^{-1}의 흡수 스펙트럼을 나타낼 수 있다.

[0032] 상기 적외선은 중적외선(mid-infrared ray) 또는 원적외선(far-infrared ray)일 수 있다.

[0033] 상기 양자점은 코어 및 상기 코어에 결합된 유기 또는 무기 리간드를 포함할 수 있다.

[0034] 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.

[0035] 상기 양자점 코어는 수은-칼코겐 나노결정일 수 있고, 상기 수은-칼코겐은 HgS, HgSe 또는 HgTe 등일 수 있다.

[0036] 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 올

레산 또는 올레일아민을 사용할 경우, 양자점의 n 타입 도핑을 유지하면서 동시에 리간드 치환을 매우 용이하게 하는 장점이 있다.

[0037] 상기 무티올 리간드는 구체적으로는, 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), TOP(trioctylphosphine), TOPO(trioctylphosphine oxide), 옥틸아민(octylamine), 트리옥틸아민(trioctyl amine), 헥사데실아민(hexadecylamine), 헥실포스폰산(HPA), 테트라데실포스폰산(TDPA), 옥틸포스핀산(OPA) 등일 수 있으며 올레산(oleic acid) 또는 올레일아민(oleylamine)인 것이 바람직하지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0038] 또한, 본 발명은 (1) 수은(Hg) 전구체와 무티올 리간드의 혼합물을 100~150℃로 가열하여 수은(Hg) 전구체 용액을 제조하는 단계; 및

[0039] (2) 상기 수은(Hg) 전구체 용액 및 칼코겐 전구체 용액을 혼합한 후, 40~120℃로 가열하는 단계;를 포함하는, 비화학양론적 콜로이드상 양자점 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

[0040] 상기 제조방법은 상기 비화학양론적 콜로이드상 양자점에 광을 조사하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0041] 상기 (1) 단계는 수은(Hg) 전구체를 무티올 리간드와 반응시켜 수은 전구체 용액을 준비하는 단계이다.

[0042] 상기 양자점을 합성하는 방법으로는 유기 금속 가스 증착법 (MOCVD, metal organic chemical vapor deposition)나 분자선 에피택시 (MBE, molecular beam epitaxy)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, 유기 금속 가스 증착법 또는 분자선 에피택시와 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.

[0043] 상기 무티올 리간드는 구체적으로는, 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), TOP(trioctylphosphine), TOPO(trioctylphosphine oxide), 옥틸아민(octylamine), 트리옥틸아민(trioctyl amine), 헥사데실아민(hexadecylamine), 헥실포스폰산(HPA), 테트라데실포스폰산(TDPA), 옥틸포스핀산(OPA) 등일 수 있으며 올레산(oleic acid) 또는 올레일아민(oleylamine)인 것이 바람직하지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0044] 상기 무티올 리간드는 수은(Hg) 1몰에 대해 1~100의 몰의 비율로 사용될 수 있는 바, 사용량이 1의 몰의 비율 미만이면 양자점 합성 후 양자점의 고정 효과가 현저히 떨어지게 되어 용액 중에 양자점의 응집이 일어나 양자 효과를 잃게 되므로 리간드의 첨가 효과가 반감되는 문제가 있고, 100의 몰의 비율을 초과하면 용해도의 저하로 양자점들이 재응집하는 문제가 있다.

[0045] 이러한 반응은 당 분야에서 일반적으로 알려진 방법으로 수행되는 바, 본 발명에서는 100~150 ℃에서 0.5~1.5 시간 동안 등의 반응조건에서 수행될 수 있으며, 상기 조건을 벗어나는 경우에는 원료의 용해도를 낮추거나 용매의 증발을 일으켜 양자점의 수득율이 낮아지는 문제가 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0046] 상기 (2)단계는 상기 수은(Hg) 전구체 용액 및 칼코겐 전구체 용액을 혼합한 후, 40~120 ℃로 가열하여 콜로이드상의 양자점을 제조하는 단계이다. 상기 칼코겐으로는 S, Se, 또는 Te를 사용하는 것이 바람직하다.

[0047] 상기 칼코겐은 고비점 용매를 사용하여 용해시키는 바, 상기 용매의 비점은 200~350 ℃ 범위를 유지한다. 상기 용액의 비점이 200 ℃ 미만이면 칼코겐의 용해도가 낮고, 350 ℃를 초과하는 경우에는 용매의 선택이 용이하지 않은 문제가 발생한다. 상기 용매는 구체적으로는 옥타데센, 옥타데실아민, 헥사데센, 펜타데센, 테트라데센, 옥타데카디엔, 헥사데카디엔, 테트라데카디엔, 페닐에테르, 다이페닐, 파라핀, 올레산, 헥사데칸 등일 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0048] 상기 수은(Hg) 금속 1 몰에 대하여 칼코겐은 1~10의 몰의 비율, 바람직하게는 1~5의 몰의 비율로 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 칼코겐의 사용량이 1의 몰의 비율 미만이면 양자점 제조의 수율이 낮아지며 특정 파장의 띠내 전이 적외선을 방출하는 특징을 나타내지 않는다. 5의 몰의 비율을 초과하는 경우에는 미반응의 칼코겐의 양이 증가하는 문제가 발생하지만, 칼코겐을 다소 과량으로 사용하는 것이 적외선을 방출하는 비화학양론적 양자점 합성에 유리하여 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0049] 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 생

성된 양자점이 지나치게 성장하여 양자효과를 나타내지 못하는 문제가 발생할 수 있다.

[0050] 또한, 본 발명은 상기 비화학양론적 양자점 나노입자를 포함하는, 적외선 장치에 관한 것이다.

[0051] 상기 적외선 장치는 적외선, 특히 중적외선 또는 원적외선을 방출하는 장치에 사용될 수 있다. 구체적으로는, 적외선 카메라, 적외선 검출기, 적외선 치료기, 적외선 통신장치, 적외선 태양전지, 적외선 LED, 적외선 레이저, 기체 센서, 적외선 컬러필터일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0053] **실시예**

[0054] 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.

[0056] **실시예 1. HgS 양자점의 제조**

[0058] **실시예 1-1**

[0059] 550 mg (2 mmol)의 $HgCl_2$를 올레일아민 (Oleylamine) 16 ml (48 mmol)에 용해한 후, 이를 진공에서 수분을 제거하고 약 120 ℃에서 1시간 동안 가열함으로써 수은(Hg) 전구체 용액을 준비하였다.

[0060] 이와 동시에, 다른 용기에서는 황(S) 전구체로서 0.57 mmol의 티오아세트아마이드 (thioacetamide) 또는 비스(트리메틸실릴)설파이드 (bis(trimethylsilyl)sulfide)를 옥타데센 (octadecene) 또는 옥타데실아민 (octadecylamine)에 용해하여 황(S) 전구체 용액을 준비하였다.

[0061] 그 후, 상기 수은(Hg) 전구체 용액 및 황(S) 전구체 용액을 혼합하고, 상기 혼합물을 약 60 ℃에서 가열하였다, 이때, 반응시간을 32분으로 조절하여 생성되는 양자점의 크기를 3.7 nm로 조절하였고, 상기 반응 혼합물에 올레일아민을 포함하는, 테트라클로로에틸렌(tetrachloroethylene) 또는 클로로포름(chloroform)의 비극성 용매 10 ml를 주입하고, 냉각수를 이용하여 상온으로 냉각시켜 반응을 종결함으로써 HgS 양자점을 제조하였다.

[0063] **실시예 1-2 내지 1-18**

[0064] 상기 실시예 1-1과 같은 방법으로 실시하되, $HgCl_2$, 올레일아민 및 황 전구체의 사용량과 수은 전구체 용액과 황 전구체 용액의 반응 온도 및 시간을 아래 [표 1]과 같이 조절하여 다양한 크기의 HgS 양자점을 제조하였다.

표 1

[0066]

실시예	HgS 양자점의 크기 (nm)	$HgCl_2$		올레일아민		황 전구체 (mmol)	온도 (℃)	반응 시간 (min)
		mg	mmol	ml	mmol			
1-2	4.2	160	0.6	8	24	0.086	90	16
1-3	5.6	550	2	16	48	0.6	70	32
1-4	5.7	80	0.3	8	24	0.045	110	32
1-5	8.5	80	0.3	8	24	0.178	70	4
1-6	13.4	40	0.15	4	12	0.086	80	32
1-7	15.1	40	0.15	4	12	0.270	120	4
1-8	18.2	40	0.15	4	12	0.356	120	4
1-9	2.3	40	0.15	4	12	0.023	70	16
1-10	4.5	80	0.15	8	24	0.045	90	32
1-11	7.0	80	0.3	8	24	0.057	120	32
1-12	8.6	40	0.3	4	12	0.106	110	4
1-13	14.2	40	0.15	4	12	0.356	110	4
1-14	2.3	40	0.15	4	12	0.029	70	4
1-15	4.5	160	0.6	8	24	0.086	90	16

1-16	4.5	550	2	16	48	0.407	70	32
1-17	4.9	80	0.3	8	24	0.045	90	32
1-18	5.6	80	0.3	8	24	0.045	110	32

[0068] **실시예 2. HgSe 양자점의 제조**

[0069] 상기 실시예 1에서 황(S) 전구체 대신 셀레늄(Se) 전구체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 방법과 동일한 방법으로 HgSe 양자점을 제조하였다.

[0071] **실시예 3. HgTe 양자점의 제조**

[0072] 상기 실시예 1에서 황(S) 전구체 대신 텔루륨(Te) 전구체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 방법과 동일한 방법으로 HgTe 양자점을 제조하였다.

[0074] **실시예 4. 양자점의 적외선 발광 측정**

[0075] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 HgS, HgSe 또는 HgTe 양자점에 자외선, 가시광선 또는 적외선 광원을 조사함으로써 양자점에서 방출되는 적외선 형광의 세기를 측정하였다.

[0077] **실시예 5. 특정 파장의 투과율을 조절하는 양자점 띠내 전이 적외선 장치**

[0078] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 HgS, HgSe 또는 HgTe 양자점을 크롬 전극위에 필름 형태로 코팅하여 인가하는 전압에 따라 특정 파장 투과율을 가역적 변화시킬 수 있는 적외선 장치를 제조하였다. 이 때 양자점에 전압을 인가하기 위해 올레일아민 리간드에서 탄소의 길이가 짧은 리간드로 치환하였으며, 전해질은 0.1M 테트라부틸암모늄 과염소산염을 사용하였다. 전압이 인가된 양자점 필름에 입사된 빛과 물질과 상호작용 후 반사된 빛의 변화량을 측정하여 특정 파장의 투과율을 조절하였다.

[0080] **특성 분석**

[0082] **실험예 1. 양자점의 광학적 및 형태학적 특성 분석**

[0083] 실시예 1-1 내지 1-8 의 방법으로 제조한 평균 크기 3.7 nm, 4.2 nm, 5.6 nm, 5.7 nm, 8.5 nm, 13.4 nm, 15.1 nm, 18.2 nm HgS 양자점의 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 크기 분포를 각각 도 1 내지 8에 나타내었다.

[0084] 상기 제조된 HgS 양자점 모두 나노결정을 형성하였으며, 평균크기 18.2 nm 양자점의 경우 8.7 내지 33.8 nm의 크기분포와 4.0 nm의 표준편차를 나타내었고, 평균크기 3.7 nm 양자점의 경우, 2.2 내지 6.1nm의 크기분포와 0.7 nm의 표준편차를 나타내었다.

[0086] **실험예 2. 양자점의 크기에 따른 광학적 특성 분석**

[0087] 실시예 1-4 및 1-9 내지 1-13의 방법으로 제조한 HgS 양자점의 크기에 따른 FT-IR 흡수 스펙트럼 (도 9)에 나타난 바와 같이, 상기 HgS 양자점은 모두 중적외선 또는 원적외선 영역에서 흡광하였으며, 평균크기가 큰 양자점일수록 더 작은 파수의 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 또한, 평균크기 18.2 nm 양자점의 경우 약 800~1100 cm^{-1}의 흡수 스펙트럼을 나타내었고, 평균크기 5.7 nm 양자점의 경우 약 2100~2400 cm^{-1}의 흡수 스펙트럼을 나타내었다.

[0089] **실험예 3. 양자점 크기에 따른 결정학적 특성 분석**

[0090] 도 10 (a)는 실시예 1의 방법으로 양자점을 제조한 경우에, HgS 양자점에 결합된 올레일아민 리간드의 ^{1}H NMR 스펙트럼이며, (b)는 HgS 양자점에 결합되지 않은 올레일아민의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0092] 실시예 1-4 및 1-13의 방법으로 제조한 평균 크기 (a) 5.7nm, 및 (b) 14.2nm HgS 양자점의 X-선회절(XRD) 스펙트럼 (도 11)에 나타난 바와 같이, 5.7nm 및 14.2nm HgS 양자점의 모두가 결정성을 나타내었으나, 평균 크기가 큰 양자점의 결정성이 작은 양자점의 결정성에 비해 뚜렷한 것을 알 수 있다.

[0094] PHI X-툴 시스템 (ULVAC-PHI)을 이용하고, 여기원 (excitation source)으로 모노크로마틱 Al K α X-선을 이용한 X선 광전자 분석법(XPS)을 통해 상기 실시예 1의 방법으로 제조한 양자점의 원자함량비를 측정하였다.

[0095] 실시예 1-14의 방법으로 제조한 평균 크기 2.3 nm HgS 양자점을 이루는 원소 중 Hg의 원자함량이 S의 원자함량에 비해 1.65 배 높다는 것을 확인하였다. (도 12)

[0096] 또한, 실시예 1-15 및 1-16의 방법으로 제조한 평균 크기 4.5 nm HgS 양자점은 Hg의 원자함량이 S의 원자함량에 비해 1.56 내지 1.67 배 높다는 것을 확인하였다. (도 13 및 14)

[0097] 또한, 실시예 1-17의 방법으로 제조한 평균 크기 4.9 nm HgS 양자점은 Hg의 원자함량이 S의 원자함량에 비해 2.15 배 높다는 것을 확인하였다. (도 15)

[0098] 또한, 실시예 1-18의 방법으로 제조한 평균 크기 5.6 nm HgS 양자점은 Hg의 원자함량이 S의 원자함량에 비해 1.44배 높다는 것을 확인하였다. (도 16)

[0100] **실험예 4. 양자점의 적외선 발광 측정**

[0101] 상기 실시예 1의 방법으로 제조한 HgS 양자점에 가시광선 영역의 레이저 광원을 조사하여 발생한 양자점 필름의 적외선 형광을 MCT 검출기를 이용하여 전기적인 신호로 측정하였다(도 17). 이 때 사용한 레이저는 10 Hz, Nd:YAG 나노 펄스 레이저 (532 nm)이다.

[0103] **실험예 5. 무티올 리간드의 다른 종류의 리간드 치환**

[0105] **실험예 5-1. 무티올 리간드의 다른 종류의 유기 리간드 치환**

[0106] 상기 실시예 1의 방법으로 제조한 HgS 양자점을 안정하게 무극성 용매에 분산시켰다. 이후 콜로이드 상 양자점에 치환하고자 하는 과량의 리간드를 넣고 약 15분간 교반하고 원심분리법을 이용하여 리간드가 치환된 양자점을 분리하였다.

[0108] 치환 가능한 유기 리간드는 올레산(oleic acid), 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) 등일 수 있으나, TOPO (trioctylphosphine oxide), 도데칸티올 (dodecanethiol)로 치환한 후의 FTIR 및 ^{1}H NMR을 측정하여 그 스펙트럼을 비교하였다(도 19 내지 22).

[0110] 도 19 및 21에서 리간드 치환 후에도 중도핑이 유지되어 중적외선 영역의 흡광을 보이는 것으로 나타나 무티올 리간드는 리간드 치환이 어려운 종래 티올 리간드에 비해 양자점의 리간드 치환이 용이하다는 것을 확인하였다. 도 19 및 21의 회색 영역은 이산화탄소와 리간드의 C-H 진동모드에 해당하는 영역이 나타난 것이다.

[0112] **실험예 5-2. 무티올 리간드의 다른 종류의 무기 리간드 치환**

[0113] 상기 실시예 1의 방법으로 제조한 HgS 양자점을 안정하게 무극성 용매에 분산시켰다. 이후 극성 용매 (엔-메틸포름아마이드 용액 및 탈 이온수)에 치환하고자 하는 무기 리간드를 과량으로 넣어 무극성 용매 상과 15분 내지 1일 동안 교반하였다. 무극성 용매에 존재하던 양자점이 극성 용매 상으로 전이된 후, 교반을 멈추고 양자점을 원심분리법으로 분리하였다.

[0115] 치환 가능한 무기 리간드는 할로젠화물 (Cl^-, Br^-, I^-) 및 사이안화물 (SCN^-) 등일 수 있으나, 염화 이온 (Cl^-)으로 치환한 후의 FTIR 및 ^1H NMR을 측정하여 그 스펙트럼을 비교하였다(도 23 및 24).

[0117] 무극성 용매 (옥탄)에 분산되어 있던 무티올 리간드 HgS 양자점이 무기 리간드 치환에 의해 극성 용매 (NMF)로 상이 전이되는 것을 확인하였고(도 25), 이는 무티올 리간드가 양자점에 결합된 경우 종래 티올 리간드에 비해 양자점의 리간드 치환에 용이하다는 것을 나타내는 것이다. 도 23의 회색 영역은 극성인 엔-메틸포름아마이드 (NMF) 용매의 흡광에 의해 측정 불가한 영역이다.

[0119] **실험예 6. 중도핑된 HgS 필름의 도핑 조절**

[0120] 상기 실시예 1의 방법으로 제조한 HgS 양자점을 CaF_2 또는 ZnS, ZnSe 윈도우 위에 중도핑하여 양자점 필름을 형성한 후 표면의 국소부위에 황화암모늄 2 % 용액을 도포하여 중도핑을 제거하고 광학 현미경(도 26 (a))과 FTIR 현미경(도 26 (b))으로 측정하였다.

[0122] 도 26에서 국소적으로 금속에 비해 칼코겐의 비율이 높아져 중도핑이 제거되므로 밴드갭 전이($1S_e$-$1P_e$)가 복원되어 단일 물질로 이루어진 PN 접합부 유사구조가 된다는 것이 나타났다.

[0124] **실험예 7. 중도핑된 HgS 필름의 $1P_e$-$1D_e$ 상위 전이 측정**

[0125] 양자점의 상위 준위에 전자를 채워갈수록 양자점의 특성이 금속의 플라즈몬과 유사해지므로, 나노물질에서 반도체-금속 간의 변화를 광학적(FTIR) 및 자기적 (EPR)으로 측정할 수 있다.

[0127] 상기 실시예 1의 방법으로 제조한 HgS 양자점에 전자 도핑을 채워가면서 나노물질에서 반도체-금속 간의 변화를 측정하였다. 금 (Au) 표면 위에 형성된 무티올 리간드 양자점 필름에 지속적인 적외선 빛을 조사하여 중도핑된 HgS 양자점의 상위 전자 전이($1P_e$-$1D_e$)를 관찰하였다.

[0129] 광학 현미경 이미지 (도 27의 삽도)와 FTIR 현미경 이미지 (도 27) 및 그 스펙트럼(도 28)을 통해 필름의 두께에 따라 상위 P-D 전이가 형성될 수 있음이 나타났다. k.p 모델을 이용하여 밴드갭 전이($1S_h$-$1S_e$)에 대한 S-P, P-D 전이 에너지가 실험 결과값과 일치하는 것을 확인하였다(도 29).

[0131] **실험예 8. 특정 파장의 투과율을 조절하는 양자점 띠내 전이 적외선 장치**

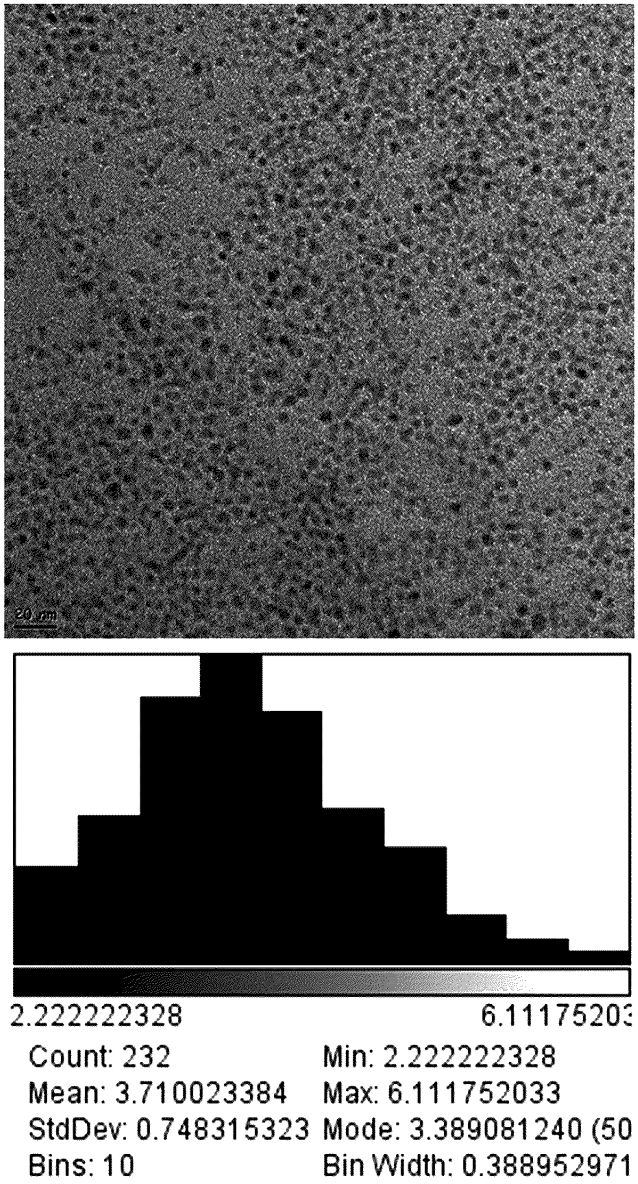
[0132] 상기 실시예 4의 방법으로 제조한 장치에 다양한 전압을 인가하여 특정 파장 투과율의 가역적 변화를 측정하였다. 도 30은 전압을 인가하지 않은 콜로이드상의 HgS 양자점의 적외선 흡광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0134] 양자점 필름에 0 내지 1.5V의 음의 전압을 가하였을 때, 흡광 스펙트럼의 2,500 cm^{-1} 근처의 투과율이 낮아지며 작은 파장 영역으로의 이동이 나타났다(도 31). 또한, 양자점 필름에 0 내지 +1.0V의 양의 전압을 가하였을 때, 흡광 스펙트럼의 2,500 cm^{-1} 근처의 투과율이 증가하며 큰 파장 영역으로의 이동이 나타났다(도 32). 이로부터 인가되는 전압을 변화시키면 특정 파장 투과율을 가역적으로 변화시킬 수 있음을 확인하였다.

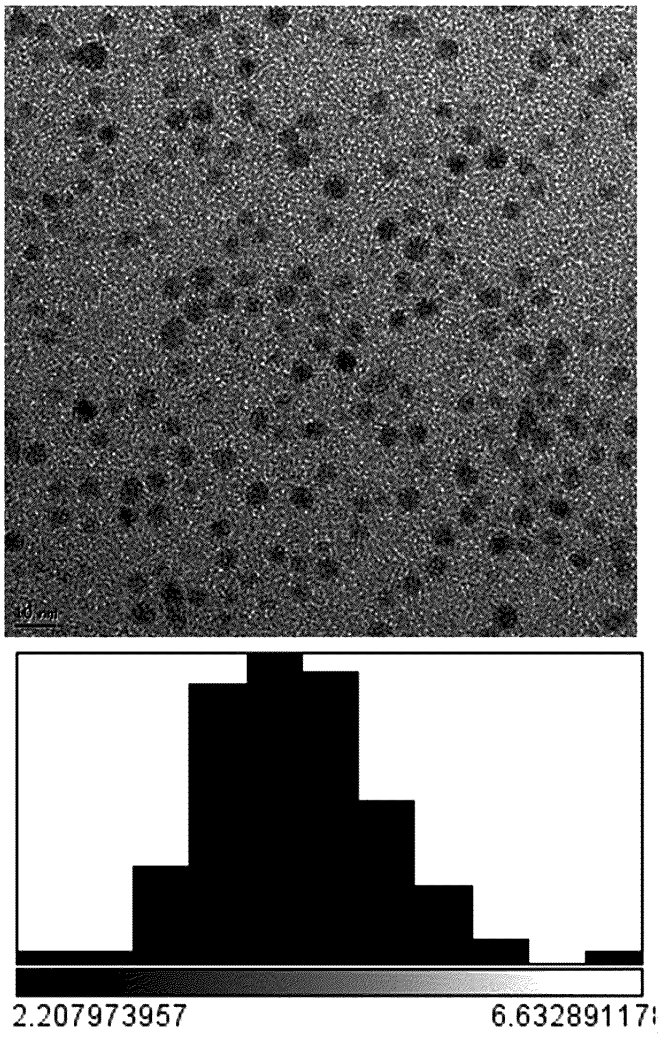
[0136] 이상과 같이 실시예를 통하여 본 발명을 설명하였다. 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 상술한 실시예들은 모든 면에 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다. 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

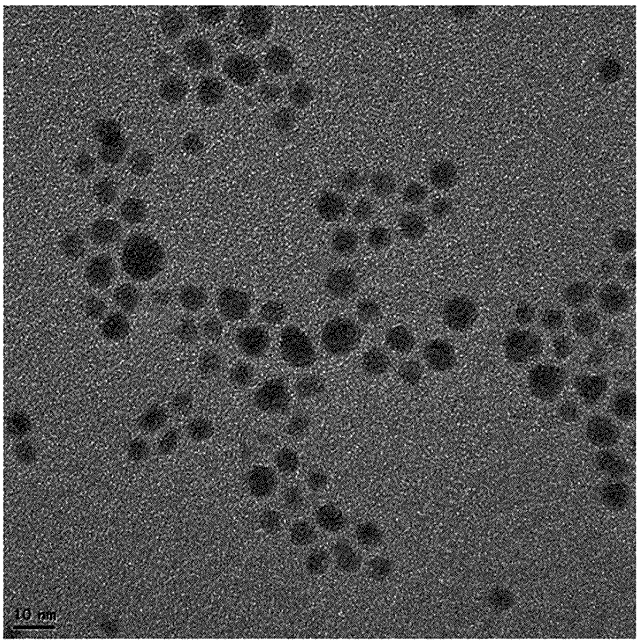
도면1

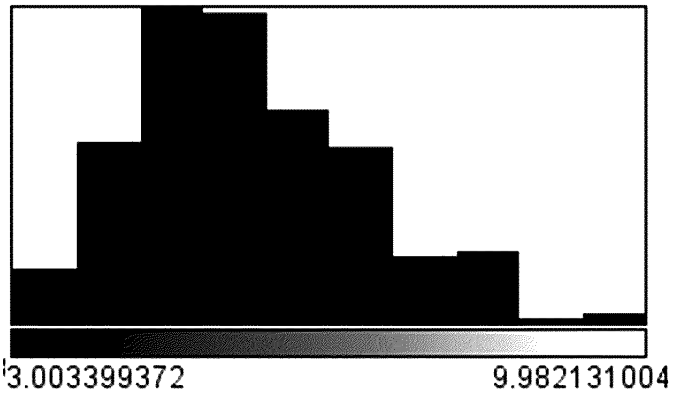


도면2

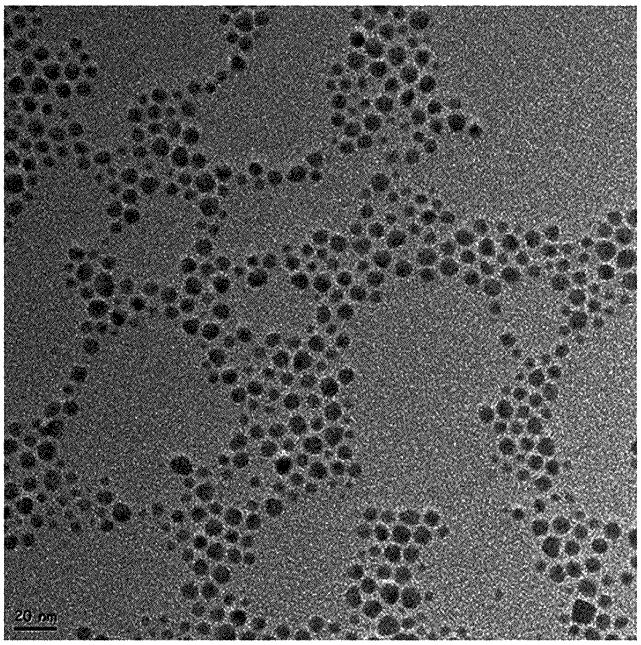

2.207973957
6.632891178
Count: 211
Mean: 4.165887439
StdDev: 0.656496994
Bins: 11
Min: 2.207973957
Max: 6.632891178
Mode: 3.817034765 (51)
Bin Width: 0.402265202

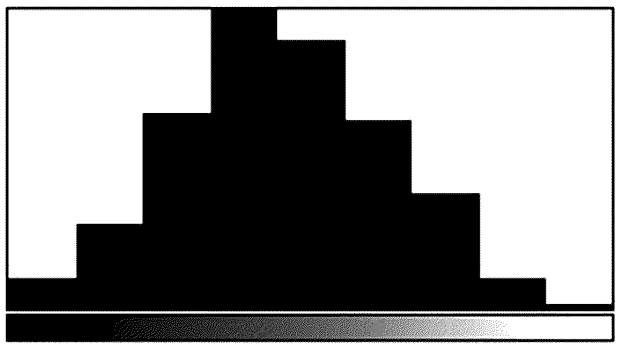
도면3


10 nm


3.003399372
9.982131004
Count: 232
Mean: 5.590301497
StdDev: 1.282208426
Bins: 10
Min: 3.003399372
Max: 9.982131004
Mode: 4.399145699 (52)
Bin Width: 0.697873163

도면4

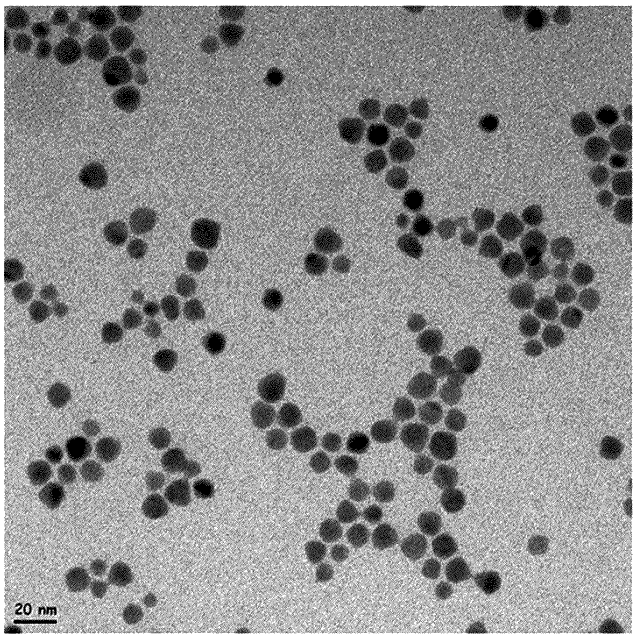


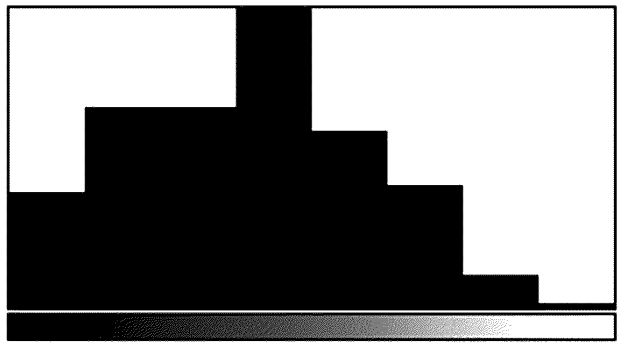


2.532841921 9.581606865

Count: 200 Min: 2.532841921
Mean: 5.696563714 Max: 9.581606865
StdDev: 1.267415084 Mode: 4.882430236 (49)
Bins: 9 Bin Width: 0.783196105

도면5

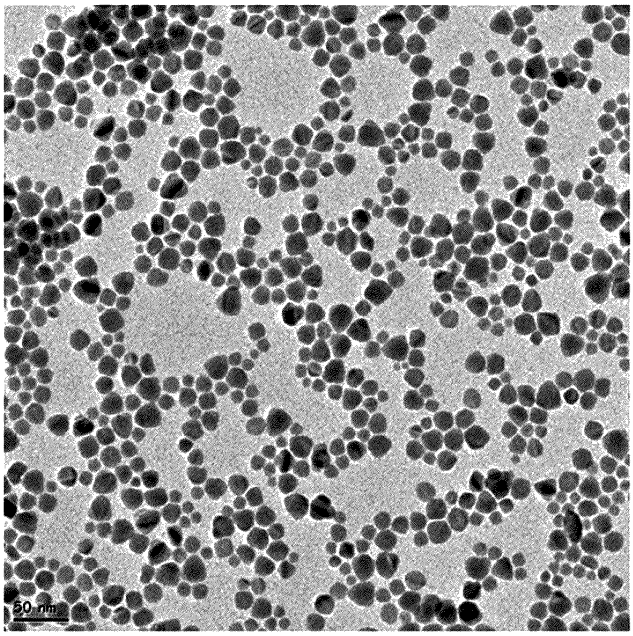


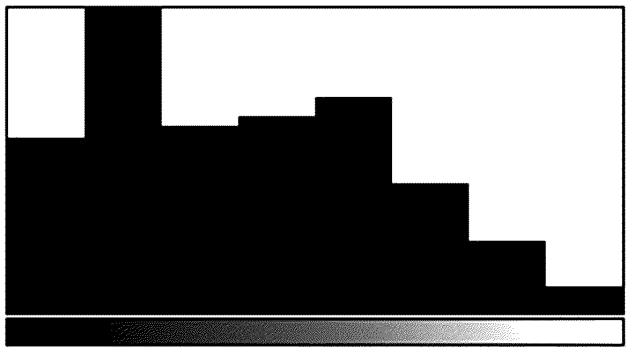


5.128205299 13.998580933

Count: 208	Min: 5.128205299
Mean: 8.593344037	Max: 13.998580933
StdDev: 1.772360041	Mode: 8.454596162 (54)
Bins: 8	Bin Width: 1.108796954

도면6

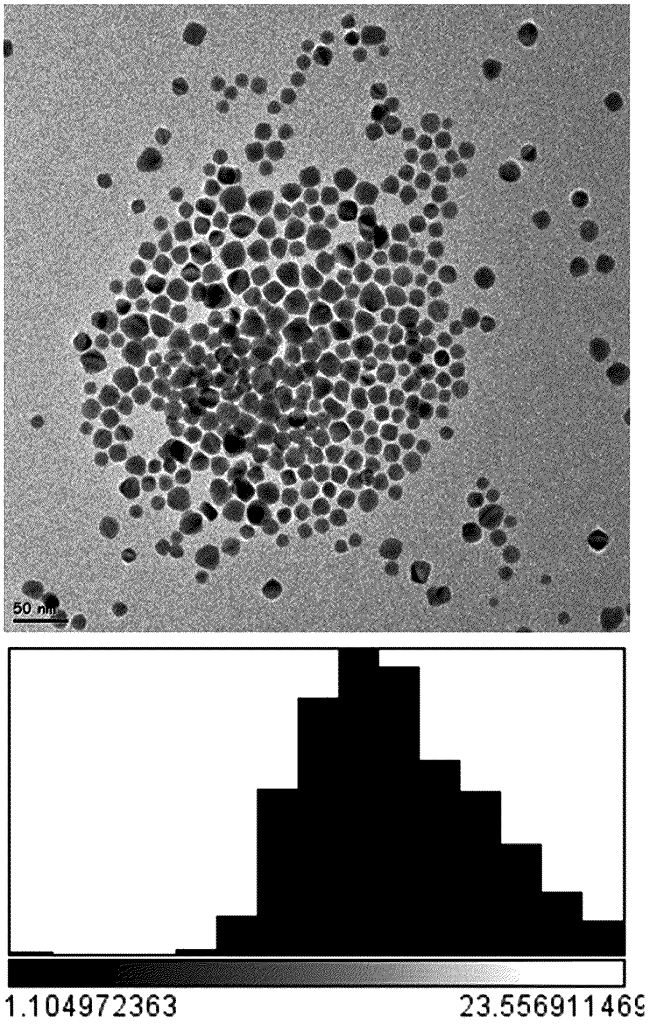




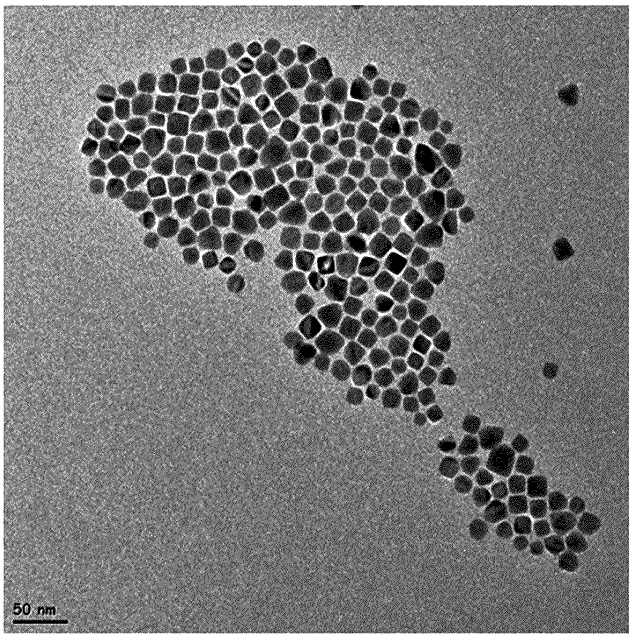
7.394031048 22.99530410

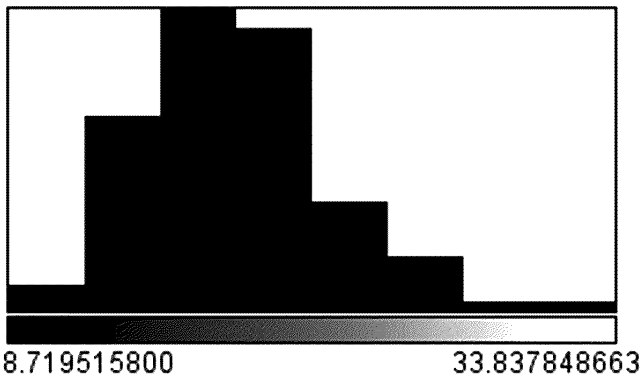
Count: 232 Min: 7.394031048
Mean: 13.452752724 Max: 22.995304108
StdDev: 3.658153344 Mode: 9.344190180 (54)
Bins: 8 Bin Width: 1.950159132

도면7


50 nm
1.104972363
23.556911469
Count: 470
Mean: 15.071389893
StdDev: 3.236359673
Bins: 15
Min: 1.104972363
Max: 23.556911469
Mode: 13.079339886 (88
Bin Width: 1.496795940

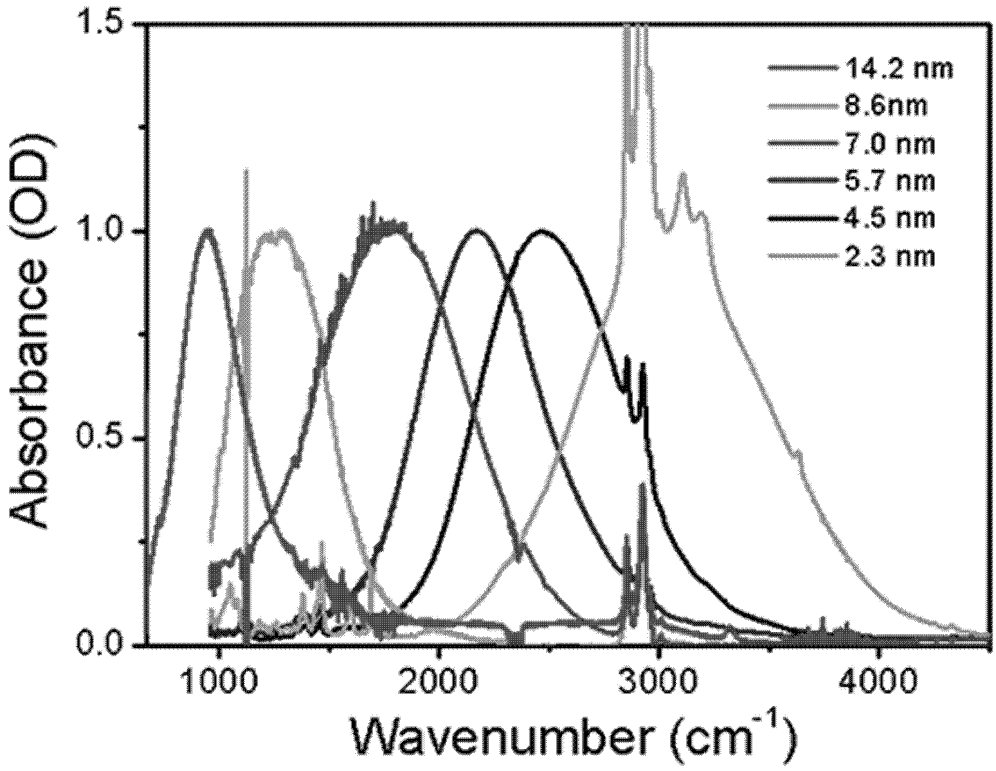
도면8



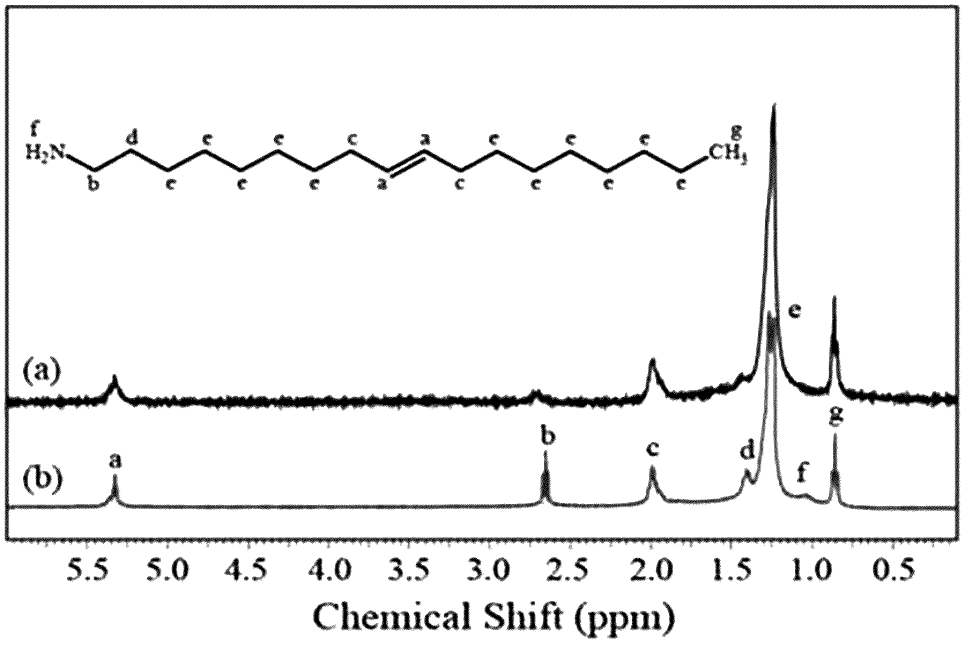


Count: 437	Min: 8.719515800
Mean: 18.230164827	Max: 33.837848663
StdDev: 4.067594864	Mode: 14.999099016 (133)
Bins: 8	Bin Width: 3.139791608

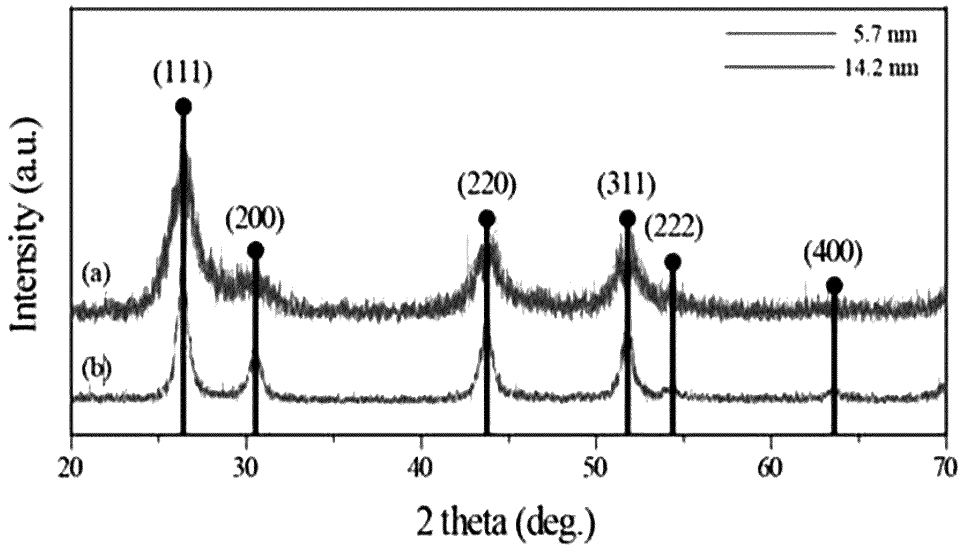
도면9


1.5
1.0
0.5
0.0
Absorbance (OD)
1000
2000
3000
4000
Wavenumber (cm-1)
14.2 nm
8.6nm
7.0 nm
5.7 nm
4.5 nm
2.3 nm

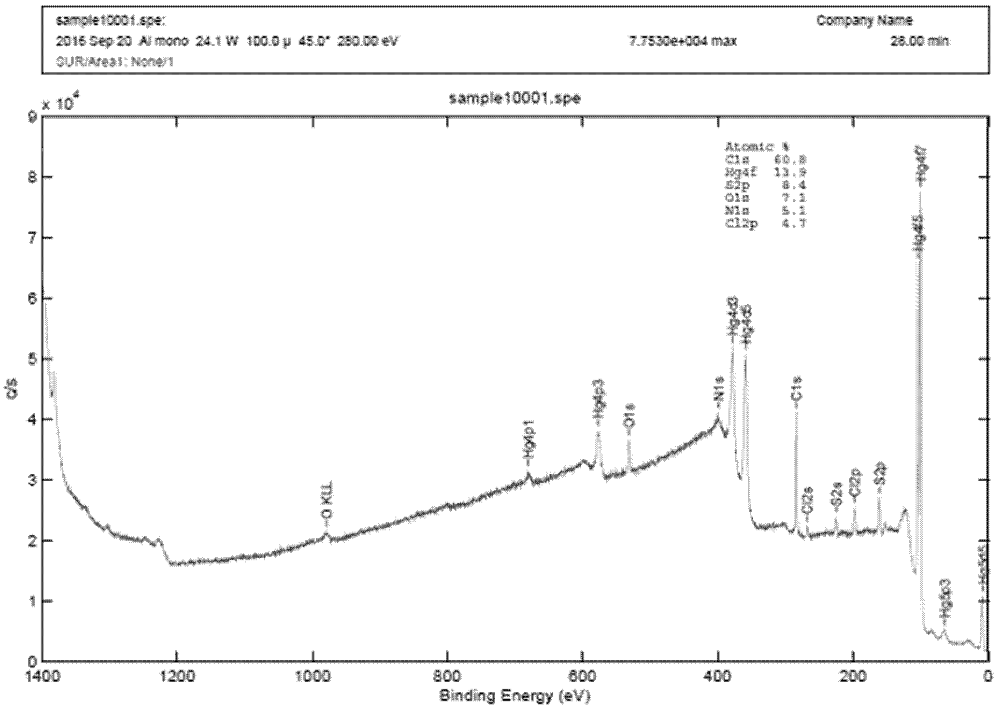
도면10


f
H2N
d
c
c
c
a
c
c
c
g
CH3
b
e
e
e
a
c
e
e
e
(a)
(b)
a
b
c
d
e
f
g
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
Chemical Shift (ppm)

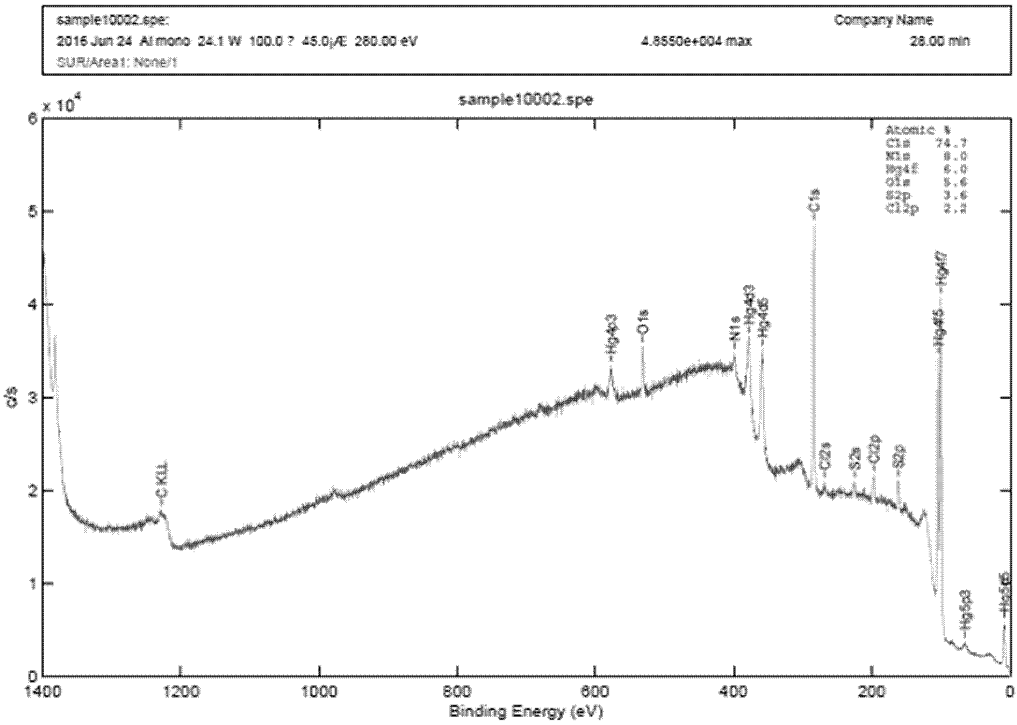
도면11


5.7 nm
14.2 nm
(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
(400)
(a)
(b)
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
2 theta (deg.)

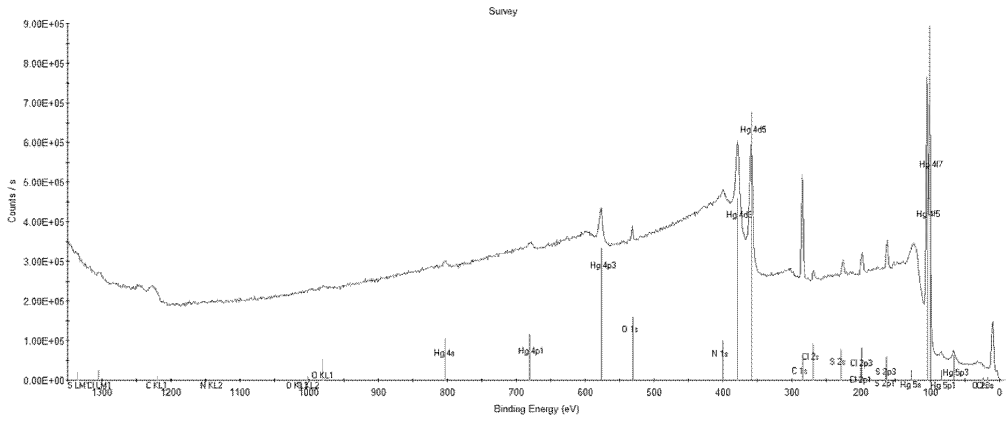
도면12


sample10001.spe:
2016 Sep 20 Al mono 24.1 W 100.0 µ 45.0° 280.00 eV
SUR/Area1: None/1
Company Name
7.7530e+004 max
28.00 min
sample10001.spe
x 10^4
Atomic %
C1s 60.8
Hg4f 13.9
S2p 8.4
O1s 7.1
N1s 5.1
Cl2p 4.7
O KLL
Hg4p1
Hg4p3
O1s
N1s
Hg4d3
Hg4d5
C1s
Cl2s
S2s
Cl2p
S2p
Hg4f7
Hg4f5
Hg4p3
c/s
Binding Energy (eV)

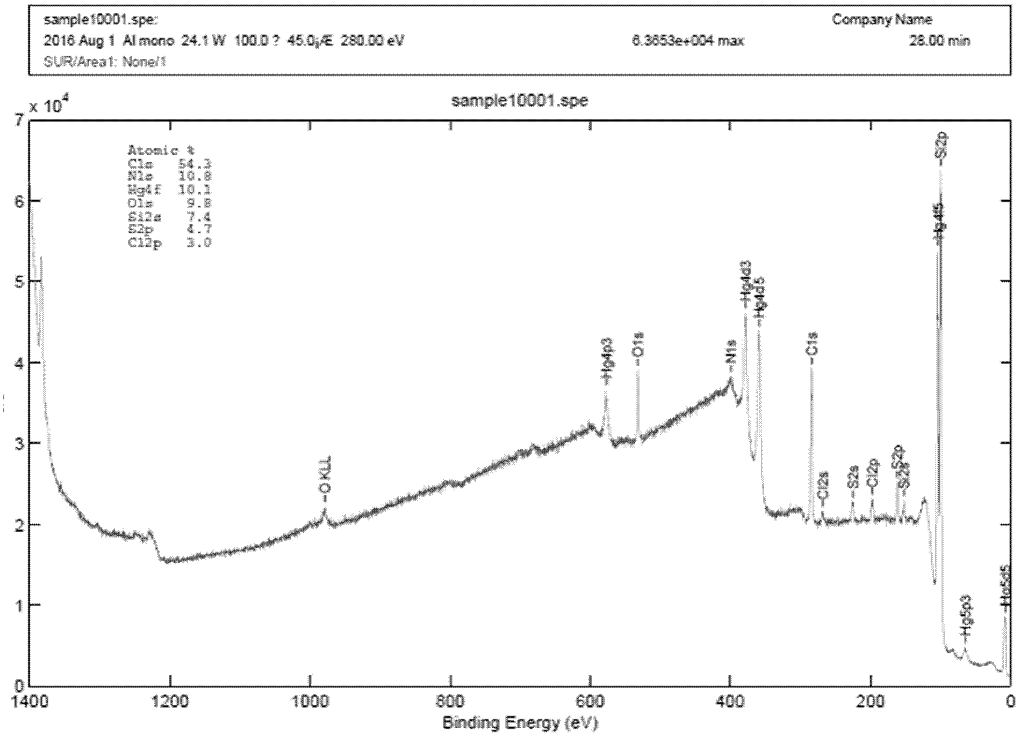
도면13


sample10002.spe:
Company Name
2016 Jun 24 Al mono 24.1 W 100.0 ? 45.0μE 280.00 eV
4.8550e+004 max
28.00 min
SUR/Area1: None/1
sample10002.spe
x 10^4
C/s
Binding Energy (eV)
C KLL
Hg4p3
O 1s
N1s
Hg4d3
Hg4d5
C1s
Cl2s
S2s
Cl2p
S2p
Hg4f7
Hg4f5
Hg5p3
Hg5d5
Atomic %
C1s 74.7
N1s 8.0
Hg4f7 6.0
O1s 5.6
S2p 3.6
Cl2p 2.1

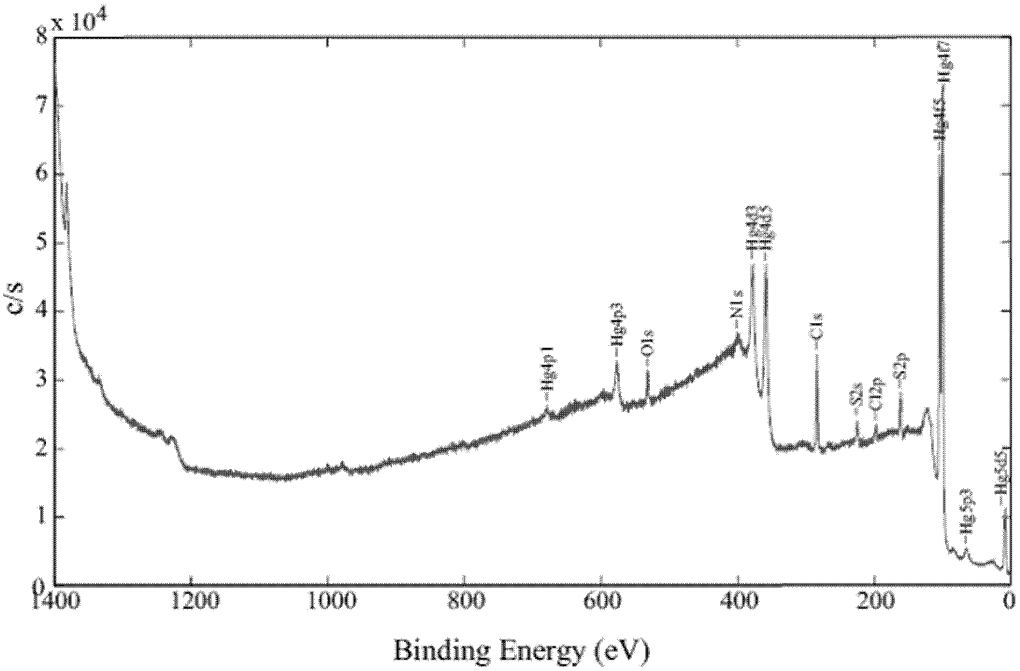
도면14


Survey
Counts / s
Binding Energy (eV)
Hg4d5
Hg4f7
Hg4f5
Hg4d3
Hg4p3
O 1s
Hg4s
Hg4p1
N 1s
Cl2s
C 1s
S 2s
Cl2p3
S 2p3
Cl2p1
S 2p1
Hg5s
Hg5p1
Hg5p3
O KL1
C KL1
N KL2
O KL2,3

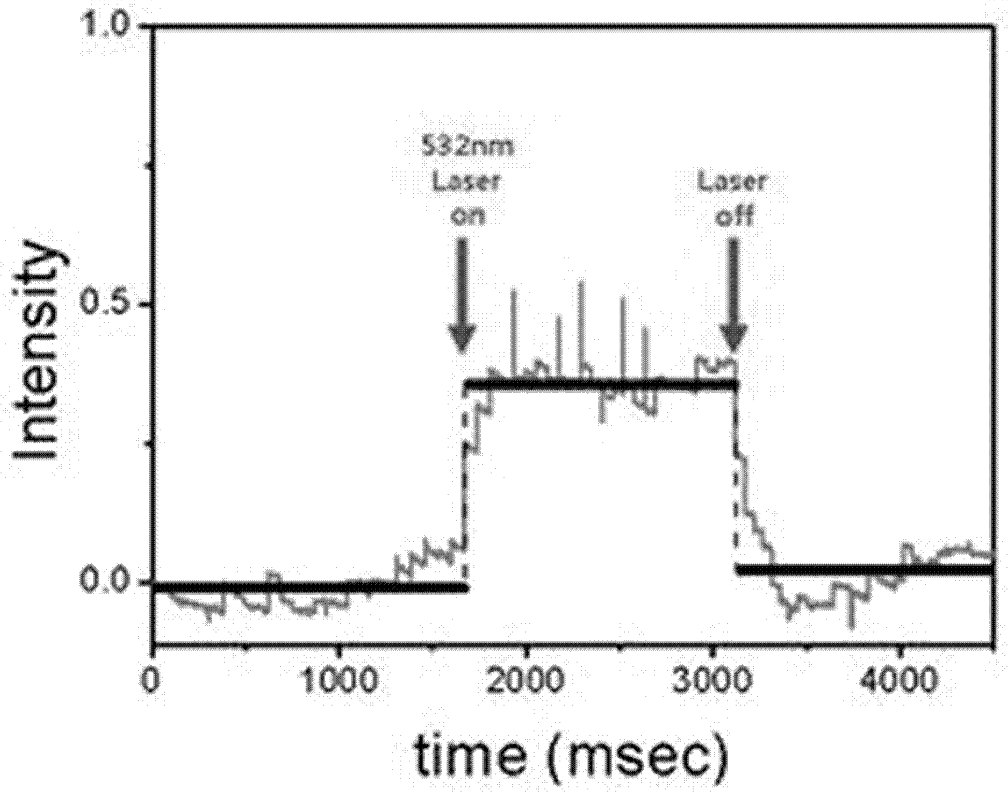
도면15


sample10001.spe:
Company Name
2016 Aug 1 Al mono 24.1 W 100.0 ? 45.0/E 280.00 eV
6.3653e+004 max
28.00 min
SUR/Area1: None/1
sample10001.spe
x 10^4
Atomic %
C1s 54.3
N1s 10.8
Hg4f 10.1
O1s 9.8
Si2s 7.4
S2p 4.7
Cl2p 3.0
O KLL
Hg4p3
O1s
N1s
Hg4d3
Hg4d5
C1s
Cl2s
S2s
Cl2p
S2p
Si2s
Si2p
Hg4f5
Hg5p3
Hg5d5
Binding Energy (eV)

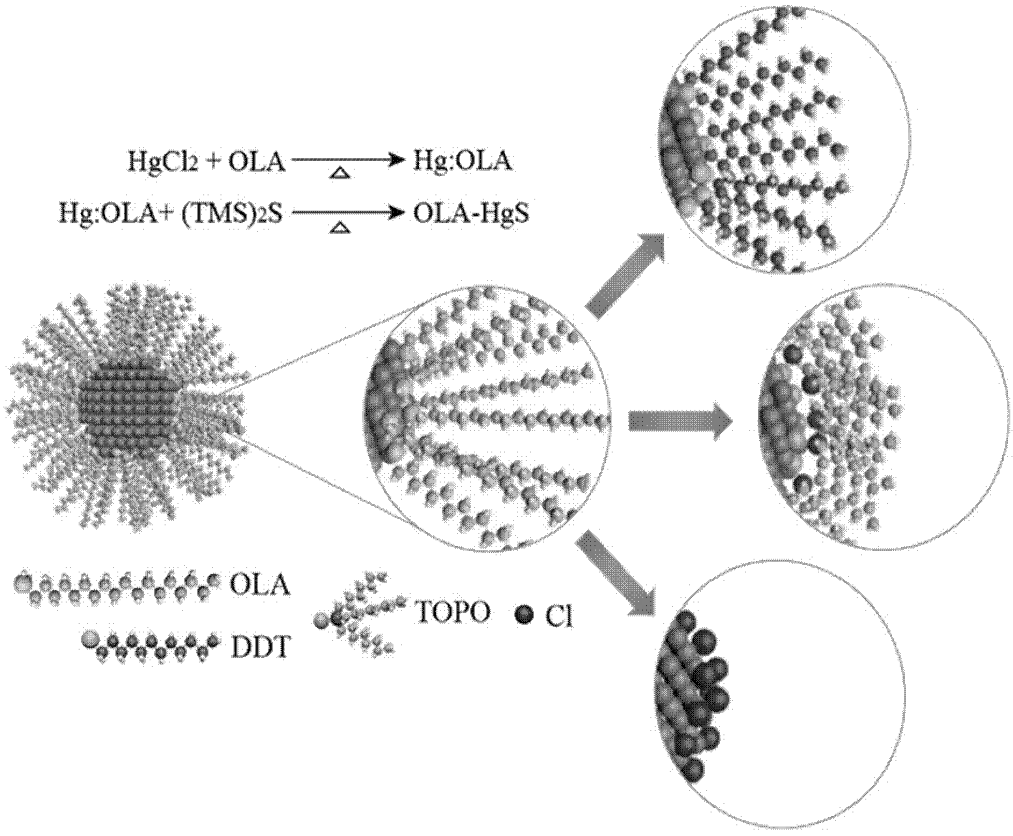
도면16


x 10^4
c/S
Hg4p1
Hg4p3
O1s
N1s
Hg4d3
Hg4d5
C1s
S2s
Cl2p
S2p
Hg4f5
Hg4f7
Hg 5p3
Hg5d5
Binding Energy (eV)

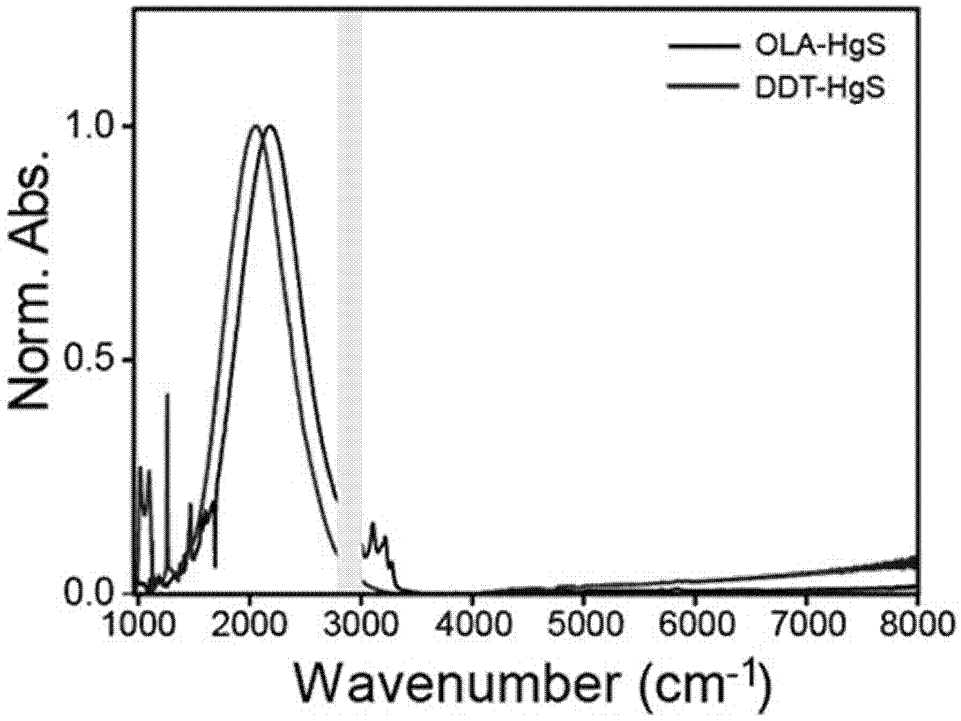
도면17


1.0
0.5
0.0
Intensity
532nm
Laser
on
Laser
off
0
1000
2000
3000
4000
time (msec)

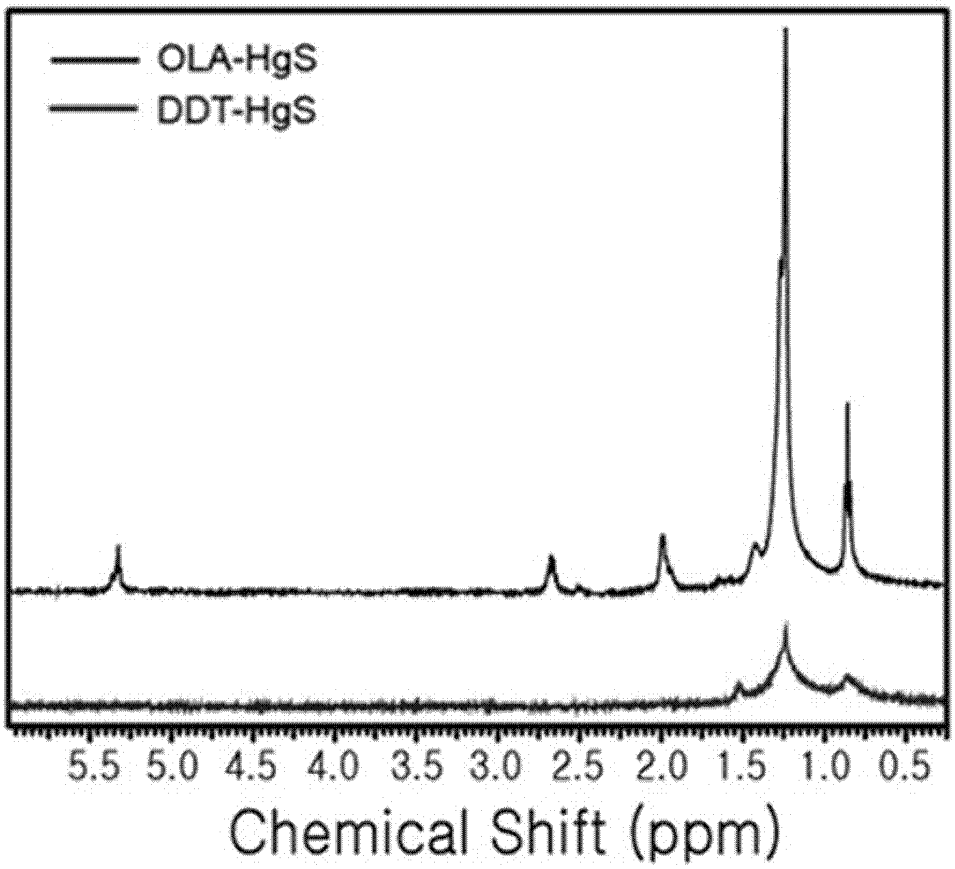
도면18


HgCl2 + OLA
Hg:OLA
Hg:OLA+ (TMS)2S
OLA-HgS
OLA
DDT
TOPO
Cl

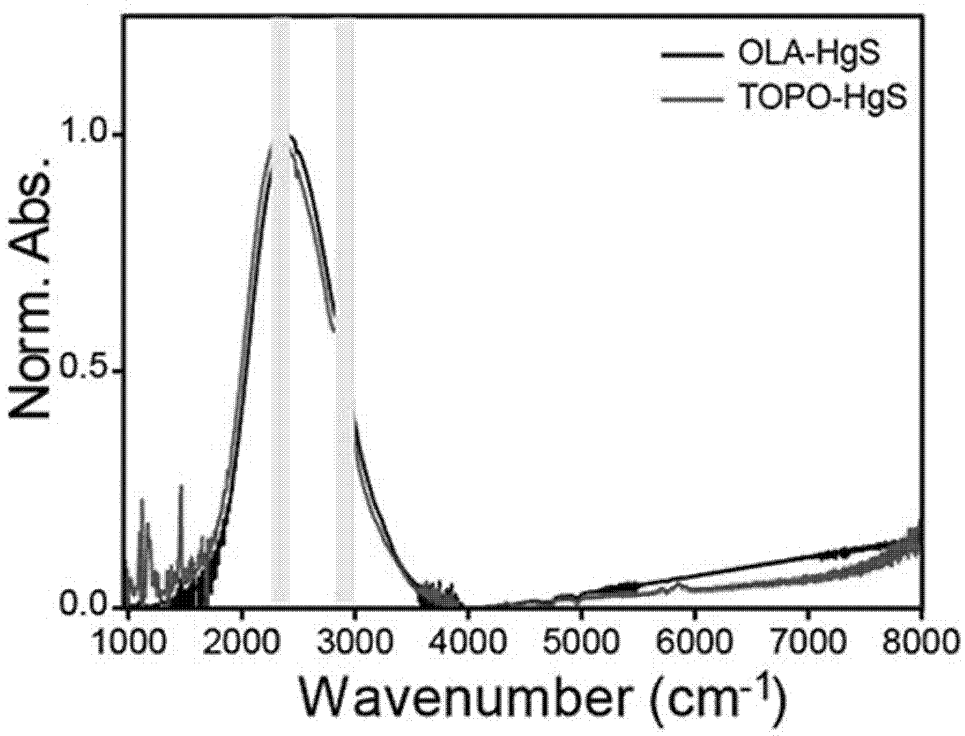
도면19


OLA-HgS
DDT-HgS
Norm. Abs.
1.0
0.5
0.0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
Wavenumber (cm-1)

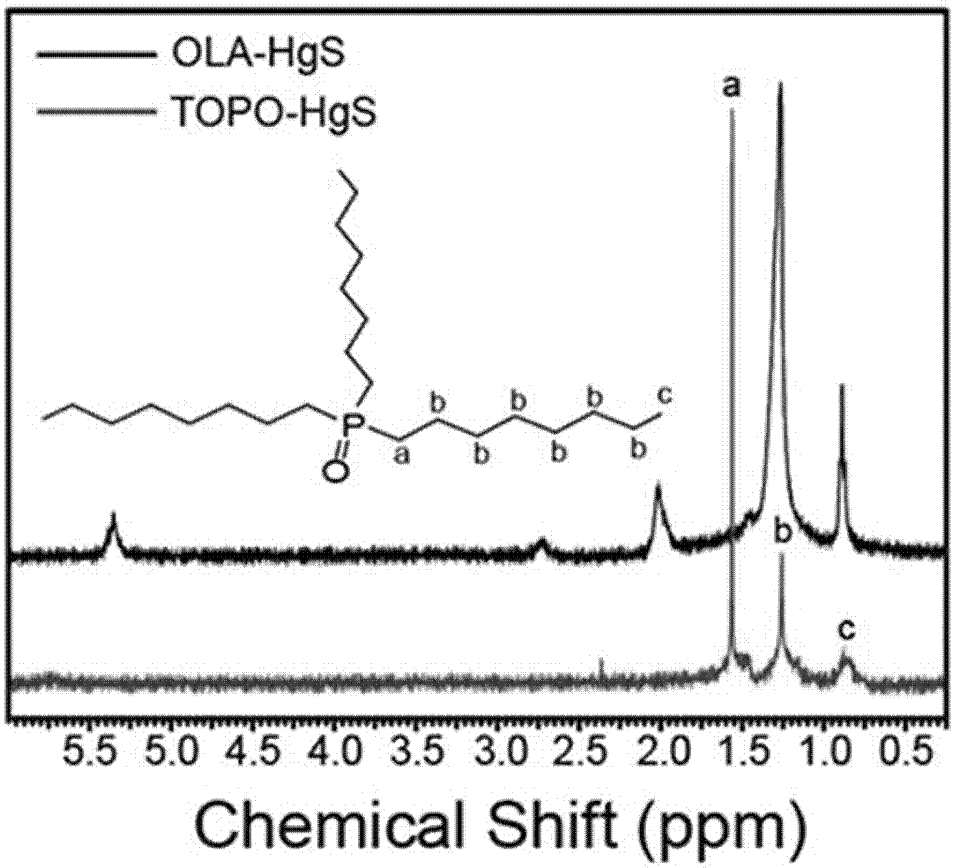
도면20


OLA-HgS
DDT-HgS
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
Chemical Shift (ppm)

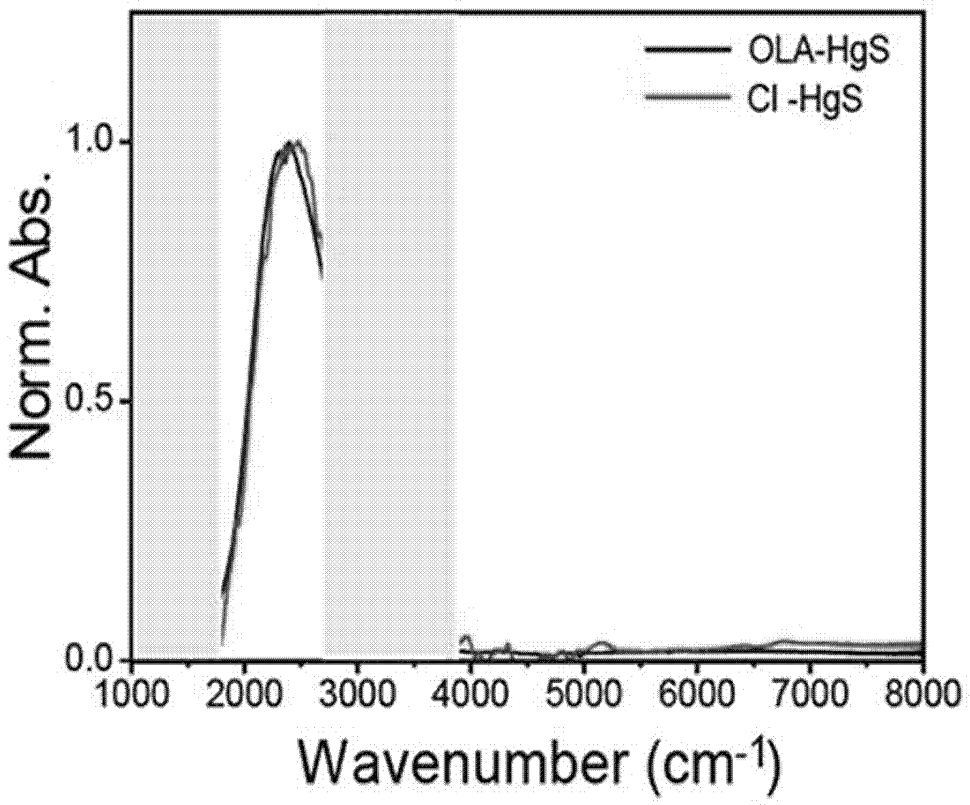
도면21


OLA-HgS
TOPO-HgS
Norm. Abs.
1.0
0.5
0.0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
Wavenumber (cm-1)

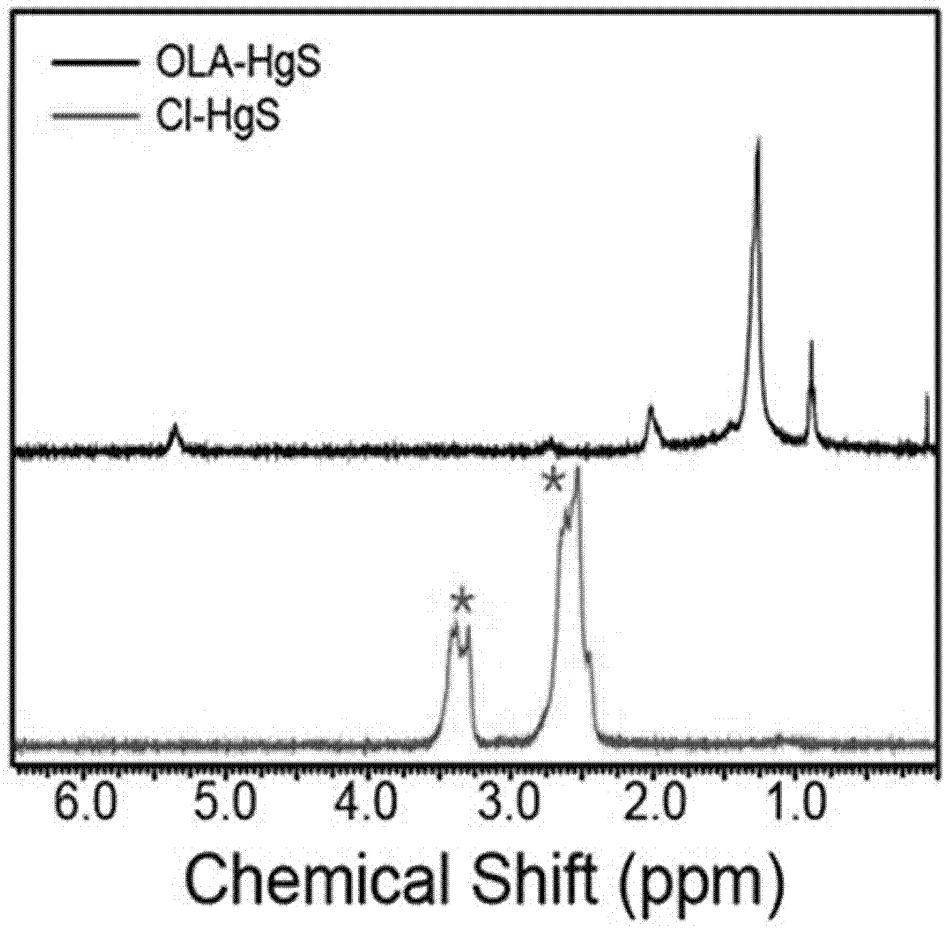
도면22


OLA-HgS
TOPO-HgS
a
b
c
P
O
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
Chemical Shift (ppm)

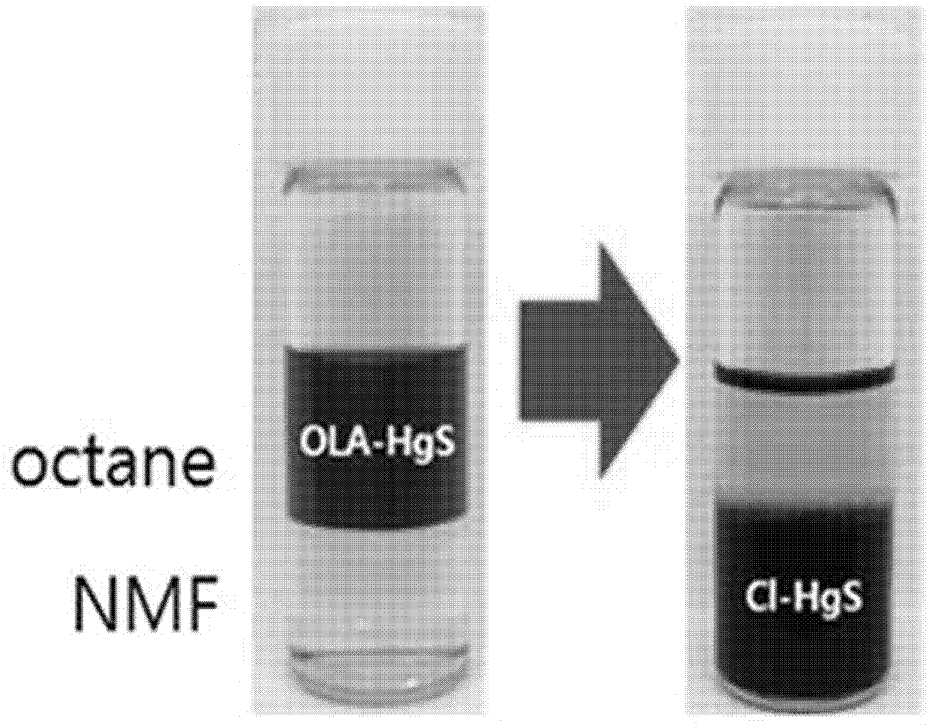
도면23


OLA-HgS
Cl -HgS
Norm. Abs.
1.0
0.5
0.0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
Wavenumber (cm-1)

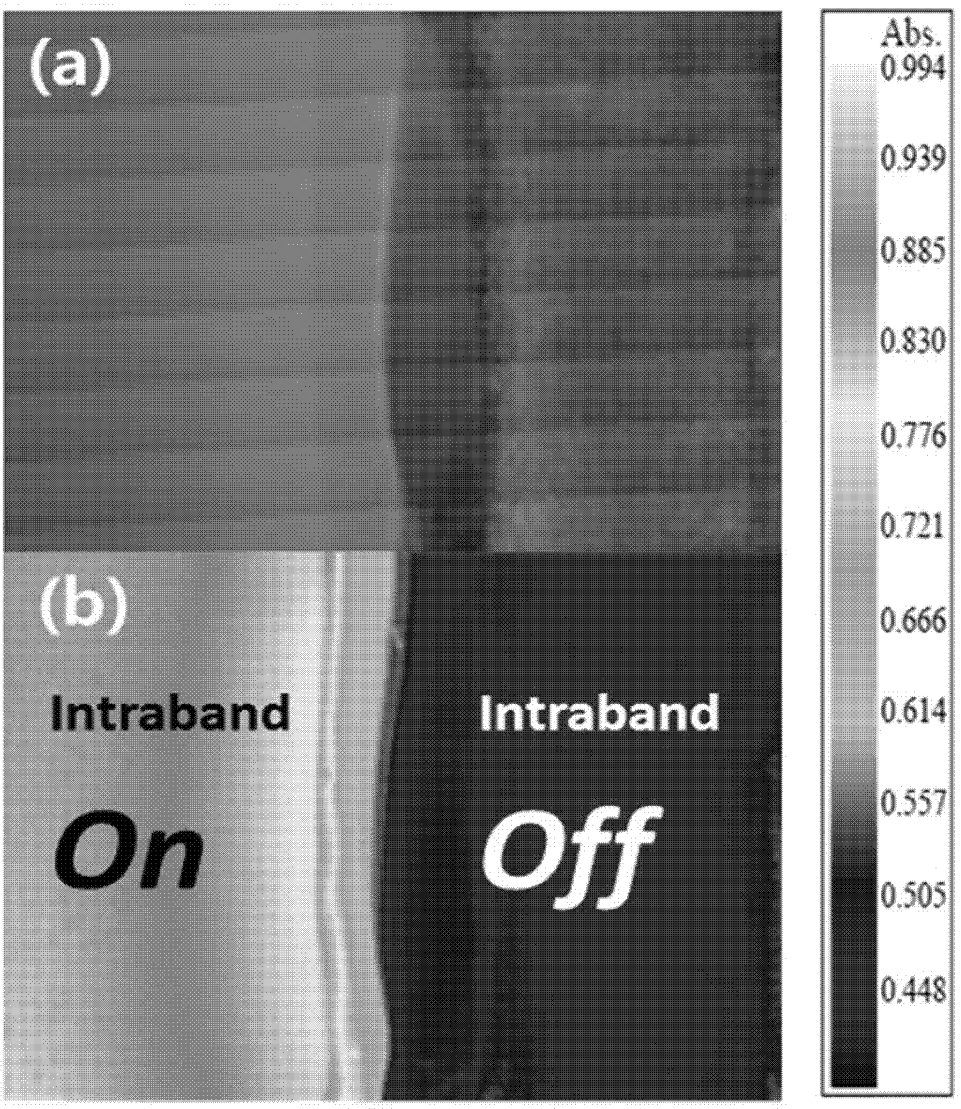
도면24


OLA-HgS
Cl-HgS
*
*
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
Chemical Shift (ppm)

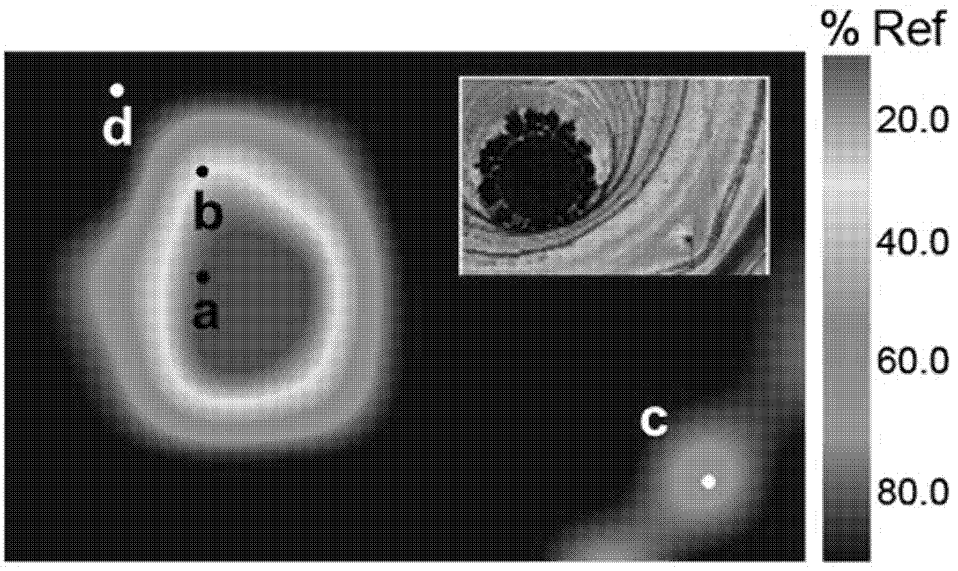
도면25


octane
NMF
OLA-HgS
Cl-HgS

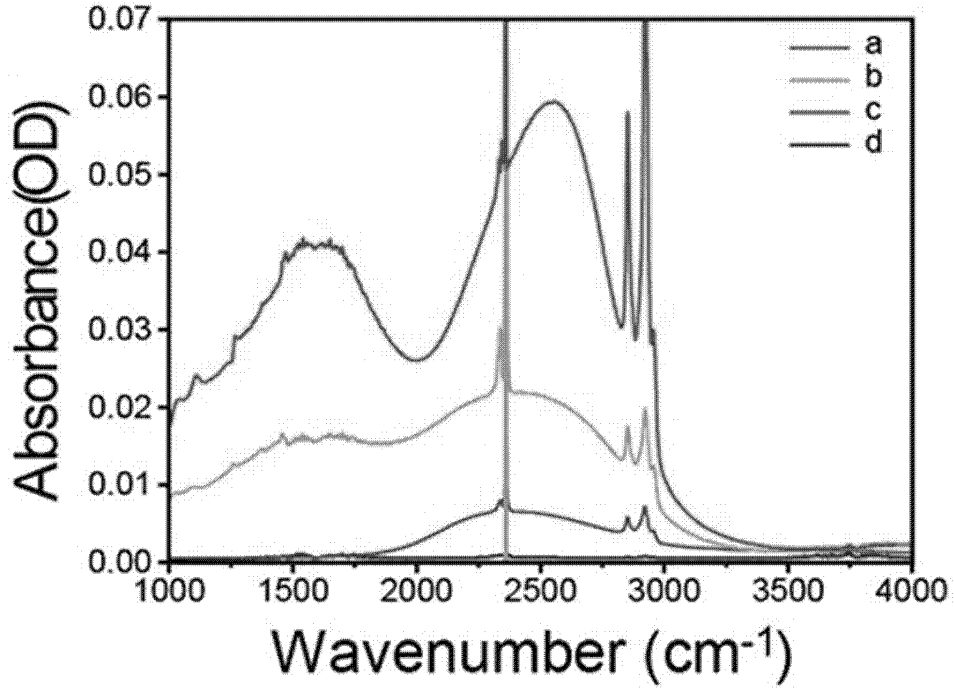
도면26


(a)
(b)
Intraband
On
Intraband
Off
Abs.
0.994
0.939
0.885
0.830
0.776
0.721
0.666
0.614
0.557
0.505
0.448

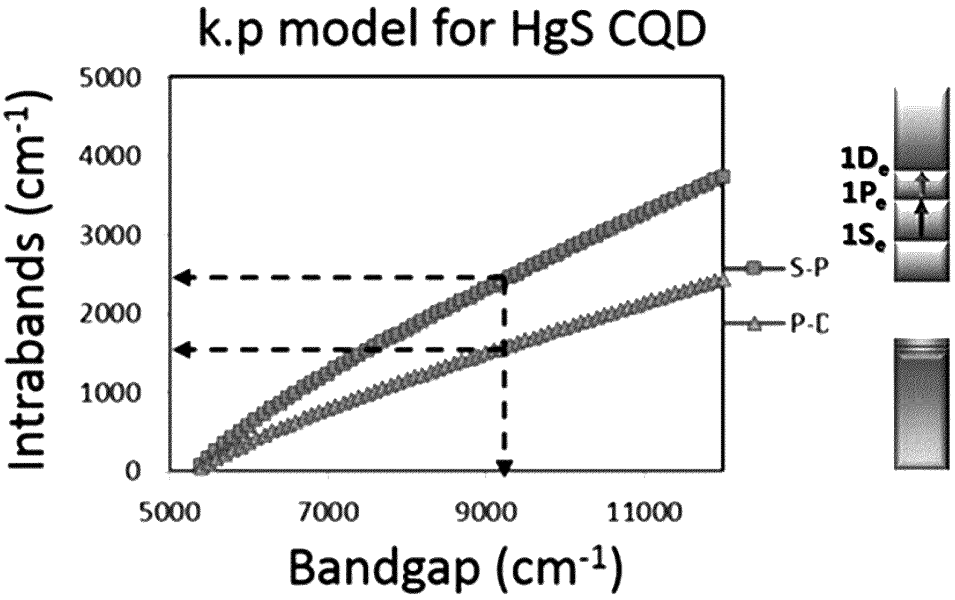
도면27


d
b
a
c
% Ref
20.0
40.0
60.0
80.0

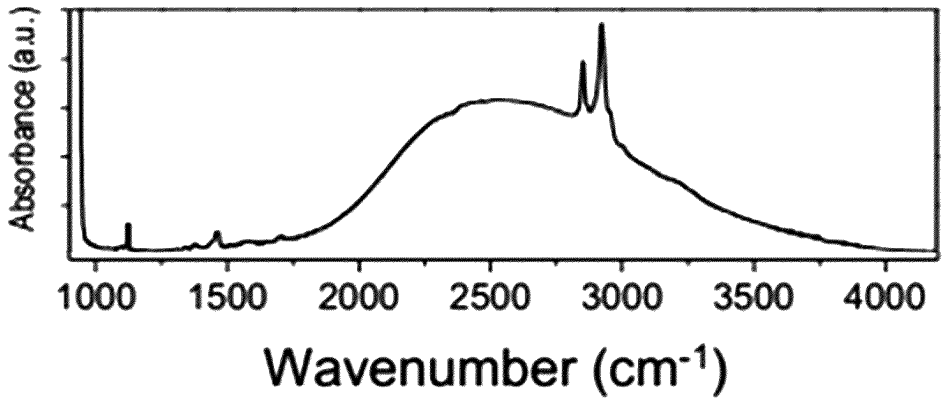
도면28


Absorbance(OD)
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Wavenumber (cm-1)
a
b
c
d

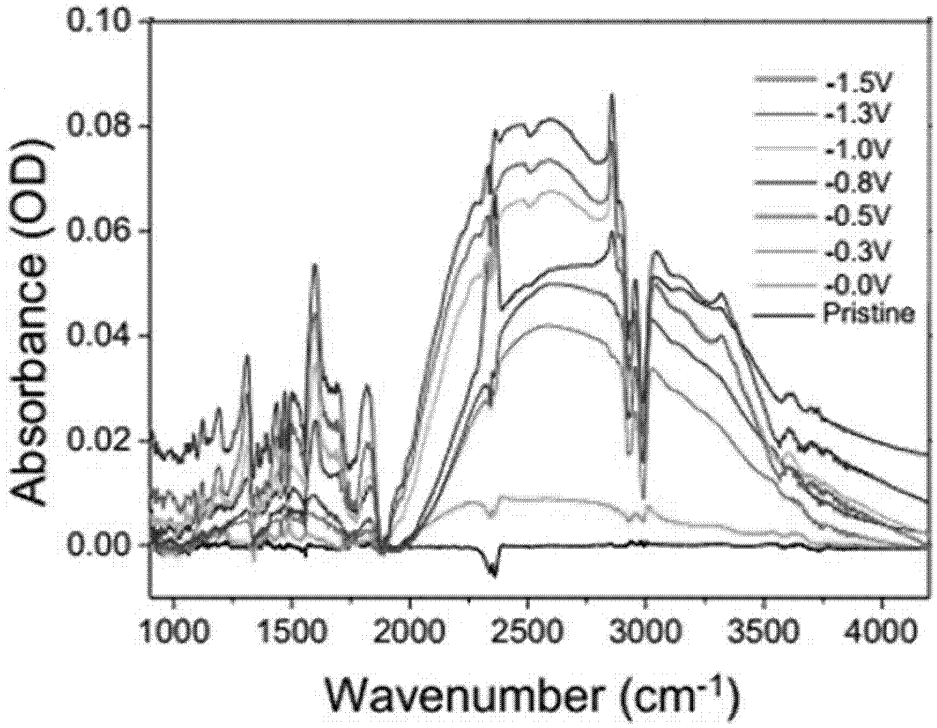
도면29


k.p model for HgS CQD
Intrabands (cm-1)
5000
4000
3000
2000
1000
0
5000
7000
9000
11000
Bandgap (cm-1)
S-P
P-D
1De
1Pe
1Se

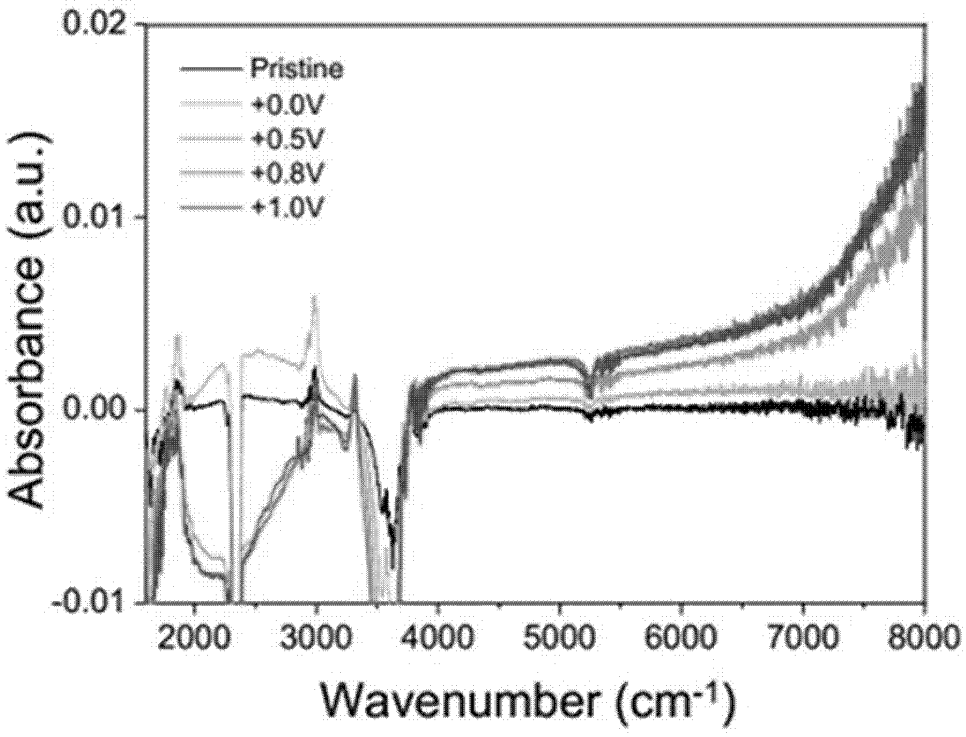
도면30


Absorbance (a.u.)
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Wavenumber (cm-1)

도면31


0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
Absorbance (OD)
-1.5V
-1.3V
-1.0V
-0.8V
-0.5V
-0.3V
-0.0V
Pristine
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Wavenumber (cm-1)

도면32


0.02
0.01
0.00
-0.01
Absorbance (a.u.)
Pristine
+0.0V
+0.5V
+0.8V
+1.0V
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
Wavenumber (cm-1)