(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0091787
(43) 공개일자 2018년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 25/08 (2006.01) *C01G 9/00* (2006.01)
B82Y 20/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 25/08 (2013.01)
C01G 9/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0090688(분할)
(22) 출원일자 2018년08월03일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2016-0110522
원출원일자 2016년08월30일
심사청구일자 2016년08월30일

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

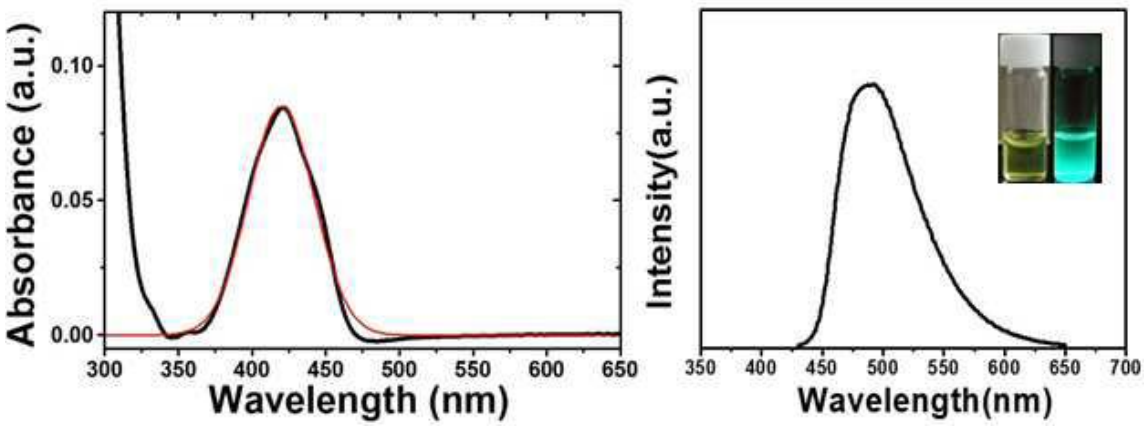
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **매직 사이즈드 메탈 포스파이드 나노크리스탈**

(57) 요 약

본 발명은 비배위성 용매, III족 양이온의 전구체, 제1리간드 및 제2리간드에 배위된 백린(white phosphorus)을 혼합하여 열분해 반응에 의해 나노크리스탈을 합성하는 나노크리스탈 합성단계 및 합성된 상기 나노크리스탈을 침전시키는 침전단계를 포함하는 메탈 포스파이드 나노크리스탈의 제조방법에 관한 것으로, 입자크기가 1.5 내지 2nm이고, 430 내지 550nm의 파장의 발광영역(emission range)을 갖는 매직 사이즈드(magic-sized) 메탈 포스파이드 나노크리스탈, M_xP_y(x,y는 10 내지 100 사이의 정수)의 구조식을 가지며, 발광스펙트럼의 반값전폭(FWHM)이 100nm 이하이고, 적어도 코어에서 30%의 포토루미네선스(photoluminescence) 양자 수율을 가진 메탈 포스파이드 나노크리스탈을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B82Y 20/00 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
C01P 2006/60 (2013.01)
(72) 발명자
반형우
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
최용훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
조진희
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명 세 서

청구범위

청구항 1

입자크기가 1.5 내지 2nm이고, 430 내지 550nm의 파장의 발광영역(emission range)을 갖는 매직 사이즈드(magic-sized) 메탈 포스파이드 나노크리스탈.

청구항 2

입자크기가 1.5 내지 2nm이고, 430 내지 550nm의 파장의 발광영역(emission range)을 갖는 매직 사이즈드(magic-sized) 메탈 포스파이드 클러스터를 포함하는 나노크리스탈.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 메탈 포스파이드 클러스터는 메탈(metal) 원자와 포스포러스(phosphorus) 원자가 일정 비율로 결합되어 있는 입자로서, 구조식 M_xP_y(x,y는 10 내지 100 사이의 정수)으로 표현되며, 상기 x, y가 상기 범위 내의 특정 정수일 때 안정한 구조를 가지는 나노크리스탈.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 메탈 포스파이드 클러스터가 특정 원자 수로 이루어져 상기 나노크리스탈이 균일한 입자 크기 분포를 갖는 것을 특징으로 하는 나노크리스탈.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 나노크리스탈은 밴드 갭 에너지(band gap energy, E_g)가 2.5 내지 3.0 eV 인 것을 특징으로 하는 나노크리스탈.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 나노크리스탈은 상기 메탈 포스파이드 클러스터 코어의 표면에 ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, GaAs, GaN, GaP, GaSb, GaS, GaSe, GaTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe, InAs, InN, InP, InSb, InS, InSe, InTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, AlAs, AlN, AlP, AlSb, MgO, MgS, MgSe, MgTe, CdZnS, CdZnSe, CdSSe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, GaAsP, GaTeSe, GaLnSe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, InGaAs, InAsP, InSeTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe 및 ZnSSe 로 구성되는 군에서 선택되는 쉘 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노크리스탈.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 나노크리스탈은 발광스펙트럼의 반값전폭(FWHM)이 100nm 이하이고, 적어도 코어에서 30%의 포토루미네선스(photoluminescence) 양자 수율을 갖는 것을 특징으로 하는 나노크리스탈.

청구항 8

복수의 매직 사이즈드 클러스터를 포함하는 조성물로서,

입자크기가 1.5 내지 2nm이고, 430 내지 550nm의 파장의 발광영역(emission range)을 갖는 매직 사이즈드(magic-sized) 메탈 포스파이드 클러스터를 포함하는 나노크리스탈 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 나노크리스탈 조성물은 상기 입자크기 범위 내에서 2 이상의 특정 크기를 갖는 메탈 포스파이드 클러스터들을 포함하여 불연속적인 입자크기 분포를 갖는 것을 특징으로 하는 나노크리스탈 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 매직 사이즈드 메탈 포스파이드 나노크리스탈에 관한 것으로 더욱 구체적으로는 메탈 포스파이드로 형성된 매직 사이즈드 특성 및 발광 특성을 갖는 나노크리스탈에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 나노크리스탈(Nanocrystal)은 나노 크기의 결정질 입자로서 나노 크기의 단결정 자체나 나노 크기의 단결정들이 집합된 형태이다. 나노크리스탈의 형태는 크게 차원에 따라 구분되는데, 0차원에 해당하는 점이나 단일 구(sphere), 1차원에 해당하는 나노선, 나노막대 등, 2차원에 해당하는 나노디스크 등이 있다.

[0003] 0차원에 해당하는 형태인 점은 양자점(Quantum Dot)이라고도 부르며 나노 크기의 단결정들이 집합된 형태로서 빛 등의 에너지로 에너지 준위를 높이면 빛을 방출하고, 입자의 크기에 따라 방출하는 빛의 파장이 달라지므로 색상을 조절할 수 있는 특징이 있다.

[0004] 나노크리스탈은 일반적으로 카드뮴(Cd)을 포함한 다양한 무기물을 이용하여 제조된다. 그러나 카드뮴의 경우 독성이 매우 높기 때문에 인체 및 환경에 해롭고, 이에 따라 각종 규제에서 사용을 제한하고 있는 추세이다.

[0005] 이러한 추세에 따라 카드뮴이 없는 친환경 나노크리스탈을 개발하고자 3-5 족 나노크리스탈 개발을 시도하고 있고, 이중 가장 활발히 연구가 진행되고 있는 나노크리스탈은 포스파이드(phosphide)를 이용한 나노크리스탈이다.

[0006] 포스파이드 나노크리스탈을 합성할 때, 인원(phosphorus source)으로는 다양한 물질이 사용되고 있으며, 주로 Tris(trimethylsilyl)phosphine(TMSP) 또는 Tris(dimethylamino)phosphine(TDAP)을 사용하고 있다. 그러나 상기 인원 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.

[0007] 이에 인원 물질로 백린(white phophorus)을 사용하여 나노크리스탈을 합성할 수 있는 방법에 대한 연구가 진행중이다. 백린은 적인(red phophorus)을 승화시킨 물질로서, 백린을 나노크리스탈 합성 반응에 이용하면 기존의 TMSP, TDAP를 이용할 때보다 반응 속도가 느려지기 때문에 나노크리스탈 크기 조절이 상대적으로 수월해지고 이 때문에 밴드갭 조절까지 용이해 진다.

[0008] 백린을 이용한 나노크리스탈의 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 힘 든 금속 나트륨을 사용하여 반응성이 큰 Na_3P로 나노크리스탈을 합성하므로, 대량 생산에 어려움이 있고, $Na_XP(X<3)$형태의 불순물이 수반되는 단점이 있으며, 나노크리스탈의 크기를 조절하지 못하는 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 1. 한국등록특허 제10-0675963호 (2007.01.23)

(특허문헌 0002) 2. 한국등록특허 제10-0549402호 (2006.01.27)

(특허문헌 0003) 3. 한국공개특허 제10-2014-0075038호 (2014.06.19)

(특허문헌 0004) 4. 미국등록특허 US 5,505,928 (1996.04.09)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로 백린을 사용하면서도 안정적으로 반응시켜 매직 사이즈드 특성 및 발광 특성을 갖는 메탈 포스파이드 나노크리스탈을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 그러나 본 발명의 목적들은 상기에 언급된 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 입자크기가 1.5 내지 2nm이고, 430 내지 550nm의 파장의 발광영역(emission range)을 갖는 매직 사이즈드(magic-sized) 메탈 포스파이드 나노크리스탈을 제공한다.

[0013] 또한 본 발명은 입자크기가 1.5 내지 2nm이고, 430 내지 550nm의 파장의 발광영역(emission range)을 갖는 매직 사이즈드(magic-sized) 메탈 포스파이드 클러스터를 포함하는 나노크리스탈을 제공한다.

[0014] 상기 메탈 포스파이드 클러스터는 메탈(metal) 원자와 포스포러스(phosphorus) 원자가 일정 비율로 결합되어 있는 입자로서, 구조식 M_XP_Y (x, y는 10 내지 100 사이의 정수)으로 표현되며, 상기 x, y가 상기 범위 내의 특정 정수일 때 안정한 구조를 가지는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한 상기 메탈 포스파이드 클러스터는 특정 원자 수로 이루어져 상기 나노크리스탈이 균일한 입자 크기 분포를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한 상기 나노크리스탈은 발광스펙트럼의 반값전폭(FWHM)이 100nm 이하이고, 적어도 코어에서 30%의 포토루미네선스(photoluminescence) 양자 수율을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한 본 발명은 복수의 매직 사이즈드 클러스터를 포함하는 조성물로서, 입자크기가 1.5 내지 2nm이고, 430 내지 550nm의 파장의 발광영역(emission range)을 갖는 매직 사이즈드(magic-sized) 메탈 포스파이드 클러스터를 포함하는 나노크리스탈 조성물을 제공한다.

[0018] 또한 상기 나노크리스탈 조성물은 상기 입자크기 범위 내에서 2 이상의 특정 크기를 갖는 메탈 포스파이드 클러스터들을 포함하여 불연속적인 입자크기 분포를 갖는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은 특정 원자 수로 이루어져 균일한 크기를 갖는 매직 사이즈드 특성을 가지며, 특정 파장의 발광 영역의 우수한 발광 특성을 갖는 메탈 포스파이드 나노크리스탈을 제공할 수 있다.

[0020] 본 발명은 백린을 금속염 형태로 사용하지 않기 때문에 반응이 안정적이어서 대량 생산에 적합하고, 진공화(degassing) 온도를 조절함으로써 나노크리스탈의 크기를 쉽게 조절하여 발광 성능이 매우 우수한 메탈 포스파

이드 나노크리스탈을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 나노크리스탈 합성단계의 개략도를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 합성된 나노크리스탈의 UV-vis 흡수 및 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 합성된 나노크리스탈의 합성 중 시간에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하에 본 발명을 상세하게 설명하기에 앞서, 본 명세서에 사용된 용어는 특정의 실시예를 기술하기 위한 것일 뿐 첨부하는 특허청구의 범위에 의해서만 한정되는 본 발명의 범위를 한정하려는 것은 아님을 이해하여야 한다. 본 명세서에 사용되는 모든 기술용어 및 과학용어는 다른 언급이 없는 한은 기술적으로 통상의 기술을 가진 자에게 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다.

[0023] 본 명세서 및 청구범위의 전반에 걸쳐, 다른 언급이 없는 한 포함(comprise, comprises, comprising)이라는 용어는 언급된 물건, 단계 또는 일군의 물건, 및 단계를 포함하는 것을 의미하고, 임의의 어떤 다른 물건, 단계 또는 일군의 물건 또는 일군의 단계를 배제하는 의미로 사용된 것은 아니다.

[0024] 한편, 본 발명의 여러 가지 실시예들은 명확한 반대의 지적이 없는 한 그 외의 어떤 다른 실시예들과 결합될 수 있다. 특히 바람직하거나 유리하다고 지시하는 어떤 특징도 바람직하거나 유리하다고 지시한 그 외의 어떤 특징 및 특징들과 결합될 수 있다. 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예 및 이에 따른 효과를 설명하기로 한다.

[0025] **1. 메탈 포스파이드 나노크리스탈의 제조방법**

[0026] 본 발명의 일실시예에 따른 메탈 포스파이드 나노크리스탈(metal phosphide nanocrystal)의 제조방법은 열분해 반응을 이용하여 III족 원소(M)를 포함하는 포스파이드(phosphide)로 구성되는 매직 사이즈드(magic-sized) 특성 및 발광(luminescence) 특성을 갖는 나노크리스탈을 제조하는 방법이다.

[0027] 본 발명에 따라 제조된 메탈 포스파이드 나노크리스탈은 특정 원자 수로 이루어져 일정한 크기를 갖는 매직 사이즈드 특성을 가지며, 특정 파장의 발광 영역을 갖는 발광 특성을 갖는다.

[0028] 본 발명에 따른 메탈 포스파이드 나노크리스탈 제조방법은 비배위성 용매, III족 양이온의 전구체, 하기 화학식 1의 제1리간드 및 하기 화학식 2의 제2리간드에 배위된 백린을 혼합하여 열분해 반응에 의해 나노크리스탈을 합성하는 나노크리스탈 합성단계(S1)를 포함한다.

[0029] [화학식 1] RCOOH

[0030] (이때, R은 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20}알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20}알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{14}아릴기)

[0031] [화학식 2] PR_nH_{3-n}

[0032] (이때, R은 C_{10}-C_{30}알킬기, n은 1 내지 3의 정수)

[0033] 본 발명의 일실시예에 따른 나노크리스탈 합성단계(S1)는 히트-업(heat-up) 방식의 제1 실시예 및 핫 인젝션(hot injection) 방식의 제2 실시예로 나누어 설명한다. 도 1에 본 발명의 일실시예에 따른 나노크리스탈 합성단계의 개략도를 나타내었다.

[0034] 제1 실시예에 따른 나노크리스탈 합성단계(S11)는 대량생산에 적합한 히트-업(heat-up) 방식으로서, 비배위성 용매에 III족 양이온의 전구체를 혼합하여 제1용액을 제조하는 단계(S111), 상기 제1용액과 화학식 1의 제1리간드를 포함하는 제2용액을 혼합하는 단계(S112) 및 상기 화학식 2의 제2리간드에 배위된 백린(white phosphorus)을 포함하는 제3용액을 제조하고, 제2용액이 혼합된 제1용액과 제3용액을 혼합하는 단계(S113) 및 제1용액, 제2용액과 제3용액의 혼합물을 가열하여 반응시키는 단계(S114)를 포함하여 나노크리스탈을 합성한다.

[0035] 제1용액을 제조하는 단계(S111)는 비배위성 용매에 III족 양이온의 전구체를 반응기에 넣어 혼합하는 단계이다.

[0036] 비배위성 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. 바람직하게는 1-octadecene(ODE)을 사용하는 것이 좋다.

[0037] III족 양이온의 전구체는, III족 원소의 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 클로라이드(chloride), 아세테이트(acetate), 미리스테이트(Myristate), 미리스테이트 아세테이트(Myristate Acetate), 미리스테이트 2 아세테이트(Myristate 2 Acetate), 트리메틸(Trimethyl), 알킬(Alkyl) 및 아릴(Aryl) 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 바람직하게는 III족 원소는 인듐(Indium)인 것이 좋고, 더욱 바람직하게는 인듐 전구체는 아세틸아세토네이트 화합물인 것이 좋다.

[0038] 또한 제1용액을 제조하는 단계(S111)는 비배위성 용매에 III족 양이온의 전구체를 반응기에 넣어 혼합한 후 진공화(degassing)하는 단계를 포함한다. 진공화는 반응기 내부의 공기 중 수분을 빼 주는 것으로서, 진공화 시 온도는 90 내지 120℃에서 실시되는 경우 발광 특성이 우수한, 즉 발광 강도가 높은 메탈 포스파이드 나노크리스탈을 제조할 수 있어 바람직하다.

[0039] 상온과 달리 진공화 온도를 높일수록 III족 양이온의 전구체에서 양이온과 결합되어 있던 물질이 반응에 참여하는 양이 줄게 되어 큰 입자 크기의 나노크리스탈을 제조할 수 있다. 즉, 진공화 온도를 조절하여 제조되는 나노크리스탈의 입자 크기를 조절할 수 있다. 진공화 시간은 60분 이상 이루어지는 것이 좋다.

[0040] 또한 제1용액을 제조하는 단계(S111)는 진공화를 실시한 후 반응기 내부를 불활성 기체로 퍼징(purging)시킬 수 있고, 불활성 기체는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 제논 및 라돈으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용한다.

[0041] 또한 제1용액을 제조하는 단계(S111)는 상기 온도에서 진공화가 실시된 제1용액을 상온(15 내지 25℃)까지 식힘으로써 상온에서 제2용액 및 제3용액과 혼합되도록 한다.

[0042] 제2용액을 혼합하는 단계(S112)는 상기 화학식 1의 제1리간드를 포함하는 제2용액을 제조하고, 상기 제조된 제1용액과 혼합하는 단계이다. 즉 제2용액을 상온의 제1용액이 들어있는 반응기에 넣어 혼합한다.

[0043] 제1리간드는 카르복실산(carboxylic acid) 계열 화합물, 포스폰산(phosphonic acid) 계열 화합물이거나, 상기 두 화합물의 혼합물을 사용한다. 더욱 구체적으로 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, 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. 바람직하게는 올레산 (Oleic acid) 을 사용하는 것이 좋다.

[0044] 제2용액이 혼합된 제1용액과 제3용액을 혼합하는 단계(S113)는 상기 화학식 2의 제2리간드에 백린(white phosphorus)을 배위시켜 제3용액을 제조하고, 제조된 제3용액을 상기 제1용액과 제2용액이 혼합된 혼합물과 혼합하는 단계이다. 즉 제3용액을 상온의 제1용액과 제2용액이 혼합된 혼합물이 들어있는 반응기에 넣어 혼합한다.

[0045] 제2리간드의 종류에 따라 제조되는 나노크리스탈의 크기를 조절할 수 있다. 제2리간드는 알킬포스핀(alkylphosphine) 계열 화합물을 사용한다. 더욱 구체적으로 알킬포스핀 계열 화합물은 트리에틸 포스핀(triethyl phosphine), 트리부틸 포스핀(tributyl phosphine), 트리옥틸 포스핀(trioctyl phosphine), 트리페닐 포스핀(triphenyl phosphine) 및 트리시클로헥실 포스핀(tricyclohexyl phosphine)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는 트리옥틸 포스핀(trioctyl phosphine)을 사용하는 것이 좋다.

[0046] 상기 제2리간드에 백린(white phosphorus)을 첨가하여 제2리간드 화합물에 백린을 배위시킨다. 제2리간드에 백린을 배위시켜 제3용액을 제조한다. 제1리간드와 제2리간드에 배위된 백린의 비율은 백린 및 제1리간드의 몰비가 1:0.1 내지 1:10 범위 내 이도록 한다. 제2리간드에 배위된 백린에 대한 제1리간드의 몰비가 0.1 미만인 경우 제1용액 내의 III족 양이온의 전구체를 충분히 안정화시킬 수 없어 금속 형태로 석출되는 문제가 있고, 10을 초과하는 경우 제1용액 내의 III족 양이온의 전구체가 과도하게 안정화되어 제2리간드에 배위된 백린과 반응

을 하지 않는 문제가 있다.

[0047] 제2리간드에 백린을 첨가하는 경우, 백린이 제2리간드에 배위됨으로써 새로운 유기 복합체를 형성한 제3용액 형태로 제2용액이 혼합된 제1용액과 혼합한 후 가열하여 열분해 반응시킬 때 더욱 안정적인 반응이 가능하도록 한다.

[0048] 상기 제조된 제1용액과 제3용액의 혼합 비율은 제1용액의 III족 양이온의 전구체 및 제2용액의 백린의 몰비가 1:0.1 내지 1:1 범위 내 이도록 혼합한다. III족 양이온의 전구체에 대한 백린의 몰비가 0.1 미만인 경우 나노크리스탈 합성 효율이 떨어지는 문제점이 있고, 1을 초과할 경우 발광 특성이 현저하게 떨어지는 문제점이 있다.

[0049] 제2용액이 혼합된 제1용액과 제3용액의 혼합물을 가열하여 반응시키는 단계(S114)는 제조된 제1용액 및 제2용액. 제3용액의 혼합물을 가열함으로써 열분해 반응을 일으키는 단계이다.

[0050] 가열 온도는 250 내지 350℃ 이다. 더욱 구체적으로는 5 내지 10 ℃/min 의 속도로 가열하여 상기 범위의 온도에 도달하게 함으로써 열분해 반응을 일으킨다. 가열 온도가 150℃ 미만인 경우 충분한 열분해 반응이 일어나지 않는 문제가 있고, 400℃ 초과인 경우 반응 속도는 향상되지만 반응 물질이 변질되는 문제가 있다.

[0051] 상기 온도로 가열한 후 20분 이상 가열된 온도를 유지하여 메탈 포스파이드 나노크리스탈을 합성한다. 20분 이상 가열된 온도를 유지하여야 일정한 크기를 갖는 매직 사이즈드 특성을 갖는 나노크리스탈이 합성된다.

[0052] 제2 실시예에 따른 나노크리스탈 합성단계(S12)는 소량 생산에 적합한 핫 인젝션(hot injection) 방식으로서, 비배위성 용매에 III족 양이온의 전구체를 혼합하여 제조한 제1용액을 가열하는 단계(S121), 상기 화학식 1의 제1리간드를 포함하는 제2용액을 가열된 제1용액과 혼합하는 단계(S122), 상기 화학식 2의 제2리간드에 백린(white phosphorus)을 배위시켜 제조한 제3용액을 제조하고, 상기 가열된 제2용액이 혼합되어 있는 제1용액과 제3용액을 혼합하는 단계(S123) 및 상기 제1용액, 제2용액 및 제3용액의 혼합물의 온도를 유지하여 열분해 반응시키는 단계(S124)를 포함하여 나노크리스탈을 합성한다.

[0053] 제2 실시예에 따른 나노크리스탈 합성단계(S12)는 제1 실시예에 따른 나노크리스탈 합성단계(S11)와는 달리 제1용액과 제2용액, 제3용액을 혼합하기 이전에 제1용액을 가열한 후 가열된 온도에서 제2용액과 제3용액을 순차적으로 빠르게 투입하여 나노크리스탈을 합성한다.

[0054] 제1용액을 가열하는 단계(S121)는 먼저 비배위성 용매에 III족 양이온의 전구체를 반응기에 넣어 혼합하여 제1용액을 제조한 후 제조된 제1용액을 가열하는 단계이다.

[0055] 비배위성 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. 바람직하게는 1-octadecene(ODE)을 사용하는 것이 좋다.

[0056] III족 양이온의 전구체는, III족 원소의 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 클로라이드(chloride), 아세테이트(acetate), 미리스테이트(Myristate), 미리스테이트 아세테이트(Myristate Acetate), 미리스테이트 2 아세테이트(Myristate 2 Acetate), 트리메틸(Trimethyl), 알킬(Alkyl) 및 아릴(Aryl) 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 바람직하게는 III족 원소는 인듐(Indium)인 것이 좋고, 더욱 바람직하게는 인듐 전구체는 아세틸아세토네이트 화합물인 것이 좋다.

[0057] 또한 제1용액을 가열하는 단계(S121)는 비배위성 용매에 III족 양이온의 전구체를 반응기에 넣어 혼합한 후 진공화(degassing)하는 단계를 포함한다. 진공화는 반응기 내부의 공기에 포함된 수분을 빼주는 것으로서, 진공화 시 온도는 제한되지 않지만 90 내지 120℃에서 실시되는 경우 발광 특성이 우수한, 즉 발광 강도가 높은 메탈 포스파이드 나노크리스탈을 제조할 수 있어 바람직하다.

[0058] 상온과 달리 진공화 온도를 높일수록 III족 양이온의 전구체에서 양이온과 결합되어 있던 물질이 반응에 참여하는 양이 줄게 되어 큰 입자 크기의 나노크리스탈을 제조할 수 있다. 즉, 진공화 온도를 조절하여 제조되는 나노크리스탈의 입자 크기를 조절할 수 있다. 진공화 시간은 60분 이상 이루어지는 것이 좋다.

[0059] 또한 제1용액을 가열하는 단계(S121)는 진공화를 실시한 후 반응기 내부를 불활성 기체로 퍼징(purging)시킬 수 있고, 불활성 기체는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 제논 및 라돈으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용한다.

[0060] 제1용액을 가열하는 단계(S121)는 제1 실시예에 따른 나노크리스탈 합성단계(S11)에서 진공화가 실시된 제1용액을 상온까지 식히는 것과는 달리 진공화가 실시된 온도에서 250 내지 350℃로 가열한다. 더욱 구체적으로는 10 내지 15 ℃/min 의 속도로 가열하여 상기 범위의 온도에 도달하게 한다.

[0061] 제2용액을 혼합하는 단계(S122)는 상기 화학식 1의 제1리간드를 포함하는 제2용액을 상기 범위의 온도로 가열된 제1용액에 빠르게 투입하여 혼합하는 단계이다.

[0062] 제2용액은 상기 화학식 1의 제1리간드를 포함한다. 제1리간드는 카복실산 계열 화합물이며 구체적인 예는 제1실시예에서 기술한 것과 동일하다.

[0063] 제3용액을 혼합하는 단계(S123)는 상기 제2리간드에 백린(white phosphorus)을 첨가하여 제3용액을 제조하고, 상기 범위의 온도로 가열된 제2용액이 혼합된 제1용액에 제3용액을 빠르게 투입하는 단계이다. 제2리간드는 알킬포스핀(alkylphosphine) 계열 화합물을 사용한다. 알킬포스핀 계열 화합물의 구체적인 예는 제1실시예에서 기술한 것과 동일하다.

[0064] 제1리간드와 제2리간드에 배위된 백린의 비율은 백린 및 제1리간드의 몰비가 1:0.1 내지 1:10 범위 내 이도록 한다. 제2리간드에 배위된 백린에 대한 제1리간드의 몰비가 0.1 미만인 경우 제1용액 내의 III족 양이온의 전구체를 충분히 안정화시킬 수 없어 금속 형태로 석출되는 문제가 있고, 10 을 초과하는 경우 제1용액 내의 III족 양이온의 전구체가 과도하게 안정화되어 제2리간드에 배위된 백린과 반응을 하지 않는 문제가 있다.

[0065] 제2리간드에 백린을 첨가하는 경우, 백린이 제2리간드에 배위됨으로써 새로운 유기 복합체를 형성한 제3용액 형태로 제2용액이 혼합된 제1용액과 혼합한 후 가열하여 열분해 반응시킬 때 더욱 안정적인 반응이 가능하도록 한다.

[0066] 상기 제조된 제1용액과 제3용액의 혼합 비율은 제1용액의 III족 양이온의 전구체 및 제3용액의 백린의 몰비가 1:0.1 내지 1:1 범위 내 이도록 혼합한다. III족 양이온의 전구체에 대한 백린의 몰비가 0.1 미만인 경우 나노크리스탈 합성 효율이 떨어지는 문제점이 있고, 1을 초과할 경우 발광 특성이 현저하게 떨어지는 문제점이 있다.

[0067] 열분해 반응시키는 단계(S124)는 250 내지 350℃로 가열된 제1용액에 제2용액과 빠르게 투입되고 곧바로 제3용액이 투입된 혼합물의 가열된 온도를 유지하여 고온에서 짧은 시간 동안 열분해 반응을 시켜 메탈 포스파이드 나노크리스탈을 합성하는 단계이다.

[0068] 열분해 반응시키는 단계(S124)는 250 내지 350℃로 가열된 제1용액에 제2용액과 빠르게 투입되고 곧바로 제3용액을 투입한 뒤 20분 내지 60분 유지하여 열분해 반응을 통해 나노크리스탈을 합성한다. 20분 이상 온도를 유지하여야 나노크리스탈이 합성되며, 60분 이내로 특정 원자 수로 이루어져 일정한 크기를 갖는 매직 사이즈드 특성을 갖는 나노크리스탈이 합성된다.

[0069] 본 발명에 따른 메탈 포스파이드 나노크리스탈 제조방법은 상기 나노크리스탈 합성단계(S1) 후 합성된 상기 나노크리스탈을 침전시키는 침전단계(S2)를 포함하여 침전된 나노크리스탈을 얻는다.

[0070] 본 발명의 일실시예에 따른 침전단계(S2)는 합성된 나노크리스탈이 포함된 용액에 반 용매(anti-solvent)를 첨가하여 나노크리스탈을 침전시키는 단계이다.

[0071] 반 용매는 에탄올, 메탄올, 부탄올, 프로판올, 아이소프로필알코올, 테트라하이드로퓨란, 다이메틸설폭시드, 디메틸포름아미드 및 아세톤 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0072] 본 발명의 또 다른 일실시예에 따른 메탈 포스파이드 나노크리스탈 콜로이드 용액의 제조방법은 본 발명에 따른 침전단계(S2)에서 얻은 침전된 나노크리스탈을 비극성 용매에 분산시키는 분산단계(S3)를 포함하여 메탈 포스파이드 나노크리스탈 콜로이드 용액을 제조한다.

[0073] 더욱 구체적으로 메탈 포스파이드 나노크리스탈 콜로이드 용액의 제조방법은 비배위성 용매, III족 양이온의 전구체, 상기 화학식 1의 제1리간드 및 상기 화학식 2의 제2리간드에 배위된 백린(white phosphorus)을 혼합하여 열분해 반응에 의해 나노크리스탈을 합성하는 나노크리스탈 합성단계(S1), 합성된 나노크리스탈을 침전시키는 침전단계(S2) 및 침전된 나노크리스탈을 비극성 용매에 분산시키는 분산단계(S3)를 포함한다.

[0074] 본 발명의 일실시예에 따른 분산단계(S3)는 침전된 나노크리스탈을 비극성 용매에 분산시키는 단계로서, 콜로이드 상의 나노크리스탈을 제조할 수 있다.

[0075] 비극성 용매는 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.

[0076] 본 발명의 또 다른 일실시예에 따른 코어/쉘 나노크리스탈의 제조방법은 상기 나노크리스탈 합성단계(S1), 상기 침전단계(S2) 및 상기 분산단계(S3)를 포함하여 얻은 메탈 포스파이드 나노크리스탈 콜로이드 용액에 유기 리간드를 혼합하여 반응시킨 후, 쉘 성분 전구체를 첨가하여 메탈 포스파이드 나노크리스탈에 쉘 층을 형성하는 단계(S4)를 포함한다. 쉘 층을 형성함으로써 나노크리스탈의 발광 강도를 현저하게 증가시킬 수 있다.

[0077] 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), 테트라데실포스폰산 (TDPA) 및 옥틸포스핀산 (OPA)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0078] 쉘 층은 ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, GaAs, GaN, GaP, GaSb, GaS, GaSe, GaTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe, InAs, InN, InP, InSb, InS, InSe, InTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, AlAs, AlN, AlP, AlSb, MgO, MgS, MgSe, MgTe, CdZnS, CdZnSe, CdSSe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, GaAsP, GaTeSe, GaLnSe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, InGaAs, InAsP, InSeTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe 및 ZnSSe 로 구성되는 군에서 선택되는 층일 수 있다.

[0079] 예를 들어 ZnSSe 쉘 층을 형성하는 경우 메탈 포스파이드 나노크리스탈 콜로이드 용액에 유기 리간드를 혼합하여 반응시킨 후 아연 전구체, 셀레늄 황 전구체를 첨가하여 메탈 포스파이드 코어에 ZnSSe 쉘 층을 형성한다.

[0080] 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.

[0081] 황 전구체는 이에 한정되지는 않지만, 황 분말, 트리메틸실릴설퍼(trimethylsilyl sulfur), 비스(트리메틸실릴)설파이드 및 알킬 티올(alkyl thiol)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0082] 쉘 층을 형성하는 단계(S4)는 더욱 구체적으로 메탈 포스파이드 나노크리스탈 콜로이드 용액에 유기 리간드를 주입한 후 150 내지 250에서 10분 내지 1시간 동안 반응시킨다. 그 후 상기 용액에 쉘 성분 전구체 및 용매를 같은 온도에서 1 내지 20분 동안 서서히 주입한다. 여기에 반 용매를 첨가하여 코어/쉘(메탈 포스파이드/ZnS) 나노크리스탈을 침전시킬 수 있다.

[0083] **2. 매직 사이즈드 메탈 포스파이드 나노크리스탈**

[0084] 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 나노크리스탈은 메탈 포스파이드 나노크리스탈로서 매직 사이즈드(magic-sized) 특성 및 발광(luminescence) 특성을 갖는다. 더욱 구체적으로 본 발명에 따라 제조된 메탈 포스파이드 나노크리스탈은 특정 원자 수로 이루어져 균일한 크기를 갖는 매직 사이즈드 특성을 가지며, 특정 파장의 발광 영역을 갖는 발광 특성을 갖는다.

[0085] 나노크리스탈은 단결정 또는 다결정 배열된 원소로 이루어진 100nm 이하의 입자로서, 양자(quantum)로서 거동하여 동일한 원소로 이루어진 벌크 물질과는 다른 광학적, 전기적 특성을 나타낸다. 나노 크기의 입자로서 입자의 크기가 보어 반경(Bohr radius) 보다 작아 양자 제한 효과(quantum confinement effect)에 의해 불연속적인 밴드 갭(band gap)을 가지게 되며, 입자의 크기를 조절함으로써 광학적, 전기적 특성을 변화시킬 수 있다.

[0086] 본 발명에 따른 메탈 포스파이드 나노크리스탈은 입자 크기가 1.5 내지 2nm인 범위 내에서 매직 사이즈드 특성을 갖는다. 여기서 매직 사이즈드 특성이라 함은 나노크리스탈이 성장함에 있어서 연속적으로 크기가 성장하여 연속적인 크기 분포를 갖는 것이 아니라, 성장함에 있어서 특정 크기에서 안정화되어 일정한 크기를 갖는 것을 의미한다. 여기서 일정한 크기라 함은 특정 크기의 메탈 포스파이드 나노크리스탈만이 존재하는 경우뿐만 아니

라 특정 크기의 메탈 포스파이드 나노크리스탈이 다량 존재하고 상기 특정 크기 이외의 메탈 포스파이드 나노크리스탈이 소량 존재하는 경우를 포함한다.

[0087] 또 다른 측면에서 본, 본 발명에 따른 나노크리스탈은 메탈 포스파이드 클러스터(clusters)를 포함하는 것으로서 메탈 포스파이드 클러스터의 집합체(aggregate)를 의미하는 것일 수 있다. 여기서 클러스터(cluster)는 단일 원자, 분자 또는 다른 종류의 원자가 수백 내지 수천 개 이내로 뭉쳐 있거나 결합되어 있는 입자를 의미하고, 메탈 포스파이드 클러스터는 메탈(metal) 원자와 포스포러스(phosphorus) 원자가 일정 비율로 결합되어 수백 내지 수천 개 이내로 결합되어 있는 입자를 의미한다.

[0088] 본 발명에 따른 메탈 포스파이드 클러스터는 메탈(metal) 원자와 포스포러스(phosphorus) 원자가 특정 비율로 결합되어 M_xP_y(x,y는 10 내지 100 사이의 정수)구조식으로 나타낼 수 있으며, 상기 x, y가 상기 범위 내의 특정 정수일 때 안정한 구조를 갖는다. 따라서 메탈 포스파이드 클러스터의 성장 시, 특정 정수, 즉 특정 원자수로 이루어진 메탈 포스파이드 클러스터가 균일한 크기로 얻어지는 매직 사이즈드 특성을 나타낸다.

[0089] 본 발명에 따른 메탈 포스파이드 나노크리스탈은 1.5 내지 2nm인 범위 내의 특정 크기를 갖는 메탈 포스파이드 클러스터를 포함하여 균일한 크기 분포를 갖는 매직 사이즈드 특성을 갖는다.

[0090] 여기서 균일한 크기 분포라 함은 특정 크기의 메탈 포스파이드 클러스터들 만이 존재하는 경우뿐만 아니라 특정 크기의 메탈 포스파이드 클러스터들이 다량 존재하고 상기 특정 크기 이외의 메탈 포스파이드 클러스터들이 소량 존재하는 경우를 포함하는 의미로 사용되었다.

[0091] 또한 본 발명에 따른 매직 사이즈드 메탈 포스파이드 나노크리스탈은 시간에 따른 나노크리스탈의 UV-vis 흡수 스펙트럼이 입자의 연속적인 성장을 보이지 않고 성장함에 있어서 특정 크기에서 안정화되어 일정한 크기를 갖기 때문에 불연속적으로 성장하는 클러스터의 특성을 갖는다.

[0092] 또한 본 발명에 따른 매직 사이즈드 메탈 포스파이드 나노크리스탈은 430 내지 550nm 파장의 발광 영역(emission range)을 갖는 발광 특성을 갖는다. 본 발명에 따른 메탈 포스파이드 나노크리스탈은 입자의 크기가 1.5 내지 2nm 로서 매우 작아 에너지를 흡수하여 여기(excitation) 상태로 된 후 흡수한 에너지(빛)를 다시 내놓으면서 특정 파장의 빛을 방출하는 발광(luminescence)을 하게 되는데 이때의 발광 파장은 430 내지 550nm 로서 청록색 계열의 빛을 내는 발광 특성을 갖는다.

[0093] 또한 본 발명에 따른 메탈 포스파이드 나노크리스탈은 균일한 크기의 매직 사이즈드 특성에 의하여 발광 스펙트럼 측정 시, 발광 파장 영역에서의 반치전폭(Full width at half maximum, FWHM)이 100nm 이하로서 발광 색의 순도가 우수하고, 완화된 조건에서의 발광이 가능하다.

[0094] 또한 본 발명에 따른 메탈 포스파이드 나노크리스탈은 쉘 층을 제외한 코어에서 30% 이상의 포토루미네선스(photoluminescence) 양자 수율(quantum yield)을 갖는다. 양자 수율은 흡수한 광자의 개수에 대한 발광 시 방출한 광자의 개수의 비율을 의미하는 것으로 본 발명에 따른 메탈 포스파이드 나노크리스탈은 쉘 층이 없이도 적어도 코어에서 30% 이상의 양자 수율을 갖는다.

[0095] 또한 본 발명에 따른 메탈 포스파이드 나노크리스탈은 2.5 내지 3.0 eV 의 밴드 갭 에너지(band gap energy, E_g)를 갖는다. 나노크리스탈 내의 전자는 나노크리스탈을 구성하는 메탈 및 포스포러스 원자의 상호 작용에 의해 상기 원자 고유의 에너지 준위보다 넓은 에너지 밴드(energy band)를 형성하게 된다. 나노크리스탈을 이루는 원자와 원자의 간격은 매우 작기 때문에 원자 궤도를 순환하는 전자는 인접한 원자의 영향을 받게 되고, 이러한 영향으로 인한 전자의 속도 증감은 전자의 운동 에너지를 변화시킨다. 이로 인하여 나노크리스탈에서는 전자가 가질 수 있는 에너지 값의 범위가 넓어져 일정한 폭을 갖는 에너지 밴드를 형성한다.

[0096] 넓어진 에너지 밴드를 형성하는 나노크리스탈은 원자의 간격이 가까워짐에 따라 넓어진 에너지 밴드가 겹쳐지게 되는데, 가전자(valence electron)로 형성된 낮은 에너지 밴드를 가전대역(valence band), 비어 있는 전자 궤도로 형성된 높은 에너지 밴드를 전도대역(conduction band)이라 하고, 이 두 대역의 간격을 밴드 갭 에너지(band gap energy, E_g)라고 한다.

[0097] 즉 본 발명에 따른 메탈 포스파이드 나노크리스탈은 1.5 내지 2.0nm 범위 내의 균일한 입자 크기를 갖는 매직 사이즈드 특성을 가지며, 2.5 내지 3.0 eV 의 상대적으로 넓은 밴드 갭 에너지를 가져 430 내지 550nm 의 넓은 발광 파장 영역을 갖는다.

[0098] 또한 본 발명은 코어/쉘 나노크리스탈로서, 본 발명에 따른 매직 사이즈드 특성을 갖는 메탈 포스파이드 클러스

터 코어의 표면에 쉘 층을 더 포함하는 매직 사이즈드 메탈 포스파이트 코어/쉘 나노크리스탈을 제공한다.

[0099] 쉘 층은 ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, GaAs, GaN, GaP, GaSb, GaS, GaSe, GaTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe, InAs, InN, InP, InSb, InS, InSe, InTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, AlAs, AlN, AlP, AlSb, MgO, MgS, MgSe, MgTe, CdZnS, CdZnSe, CdSSe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, GaAsP, GaTeSe, GaLnSe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, InGaAs, InAsP, InSeTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe 및 ZnSSe 로 구성되는 군에서 선택되는 층일 수 있다.

[0100] 본 발명은 또한 복수의 매직 사이즈드 클러스터를 포함하는 조성물로서, 본 발명에 따른 매직 사이즈드 메탈 포스파이드 클러스터를 포함하는 나노크리스탈 조성물을 제공한다. 나노크리스탈 조성물은 매직 사이즈드 특성을 갖는 메탈 포스파이드 클러스터가 비극성 용매에 분산된 용액일 수 있다.

[0101] 본 발명에 따른 메탈 포스파이드 나노크리스탈 조성물은 1.5 내지 2nm인 범위 내에서 1 이상 또는 2 이상의 특정 크기를 갖는 메탈 포스파이드 클러스터들을 포함하여 불연속적인 크기 분포를 갖는다.

[0102] 여기서 불연속적인 크기 분포라 함은 1 이상 또는 2 이상의 특정 크기를 갖는 메탈 포스파이드 클러스터들 만이 존재하는 경우뿐만 아니라 1 이상 또는 2 이상의 특정 크기를 갖는 메탈 포스파이드 클러스터들이 다량 존재하고, 상기 특정 크기 이외의 메탈 포스파이드 클러스터들이 소량 존재하는 경우를 포함하는 의미로 사용되었다.

[0103] 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.

[0104] < 실시예 1: 히트-업(Heat-up) 방식 >

[0105] Round flask에 1-octadecene(ODE) 4ml, Indium acetylacetonate (In(acac)3) 0.5mmol 를 넣어 제1용액을 제조하고 110에서 1시간 동안 진공화한 후 혼합물을 상온까지 식혔다. 상온의 제1 용액에 제2용액인 Oleic acid 3.0 mmol 을 혼합하고, 제3용액인 Trioctylphosphine(TOP) 에 배위된 white phosphorus 0.25 mmol 을 혼합한 후 질소분위기 하에서 30분 만에 상온에서 275℃까지 가열하였다. 275℃에서 30분 동안 온도를 유지시켜준 후 다시 상온까지 온도를 낮추어 식히고 메탄올과 아세톤의 10:1 혼합 용매로 합성된 나노크리스탈을 침전시킨 후 washing을 통해 InP 나노크리스탈을 수득하였다. 수득한 InP 나노크리스탈을 헥산에 분산시켜 InP 나노크리스탈 콜로이드 용액을 제조하였다.

[0106] < 실시예 2 : 핫 인젝션(Hot injection) 방식 >

[0107] Round flask에 1-octadecene(ODE) 4ml, Indium acetylacetonate (In(acac)3) 0.5mmol 를 넣어 제1용액을 제조하고 110℃에서 1시간동안 진공화시킨다. 제조된 제1용액을 질소분위기 하에서 20분 만에 110℃에서 275℃까지 가열하였다. 제2용액인 Oleic acid 3.0 mmol 과 제3용액인 Trioctylphosphine(TOP) 에 배위된 white phosphorus 0.25 mmol 을 상기 제조된 제1용액과 혼합한 후 275℃에서 30분 동안 온도를 유지시켜준 후 다시 상온까지 온도를 낮추어 식히고 메탄올과 아세톤의 10:1 혼합 용매로 나노크리스탈을 침전시킨 후 washing을 통해 InP 나노크리스탈을 수득하였다. 수득한 InP 나노크리스탈을 헥산에 분산시켜 InP 나노크리스탈 콜로이드 용액을 제조하였다.

[0108] < 비교예 1 >

[0109] 0.5 mmol의 In(acetylacetonate)3, 1.25 mmol의 올레산(oleic acid) 및 4 mL의 ODE를 3 neck flask에 넣고, 상온(15 내지 25℃)에서 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 300℃로 올려 30분 간 반응을 진행하였다. 30분이 지난 후 온도를 내리고, 부탄올과 아세톤의 3:1 혼합 용매로 나노크리스탈을 침전시킨 후 washing을 통해 InP 나노크리스탈을 수득하였다. 수득한 InP 나노크리스탈을 헥산에 분산시켜 InP 나노크리스탈 콜로이드 용액을 제조하였다.

[0110] < 비교예 2 >

[0111] 0.5 mmol의 In(acetylacetonate)3, 1.25 mmol의 올레산(oleic acid) 및 4 mL의 ODE를 3 neck flask에 넣고, 상온(15 내지 25℃)에서 진공화(degassing)한 후 Ar 퍼징(purging)을 실시했으며, 300℃로 온도를 올렸다.

[0112] 상기 용액의 온도가 300℃에 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 나노크리스탈을 합성했다. 30분이 지난 후 온도를 내리고, 부탄올과 아세톤의 3:1 혼합 용매로 나노크리스탈을 침전

시킨 후 washing을 통해 InP 나노크리스탈을 수득하였다. 수득한 InP 나노크리스탈을 헥산에 분산시켜 InP 나노크리스탈 콜로이드 용액을 제조하였다.

[0113] < 실험예 1 : UV-vis 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼 측정>

[0114] 상기 실시예 및 비교예에 따라 합성된 나노크리스탈의 발광 특성을 측정하기 위하여 UV-vis 흡수 스펙트럼 및 포토루미네선스(Photoluminescence, PL) 스펙트럼을 분광광도계(Cary Eclipse, VARIAN)로 측정하였다. 도 2에 상기 실시예 및 비교예에 따라 합성된 나노크리스탈의 UV-vis 흡수 및 PL 스펙트럼을 나타내었으며, 도 3에 합성 중 시간에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 도 3에 나타나는 것과 같이 합성 중 시간에 따른 UV-Vis 흡수 스펙트럼은 InP 나노크리스탈이 연속 성장을 하지 않고 불연속 성장을 하는 것을 나타낸다. 이는 매직사이즈드 클러스터의 성장 특성으로서 본 발명의 실시예에 따라 제조된 InP 나노크리스탈이 매직사이즈 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

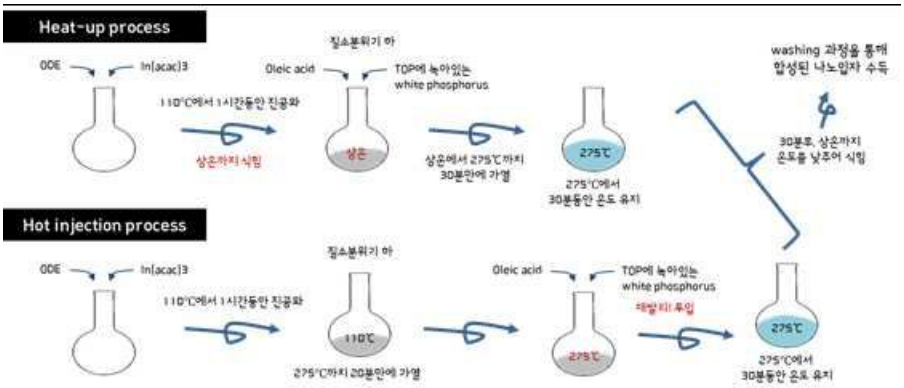
[0115] < 실험예 2: 합성 중 시간에 따른 나노크리스탈의 UV-vis 흡수 스펙트럼 >

[0116] 상기 실시예 1에 따라 합성 중 시간에 따른 나노크리스탈의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타나는 것과 같이 합성 시간이 30분인 경우에 특정 파장 영역에서 높은 흡수 피크를 갖는 입자가 합성된 것을 확인할 수 있다.

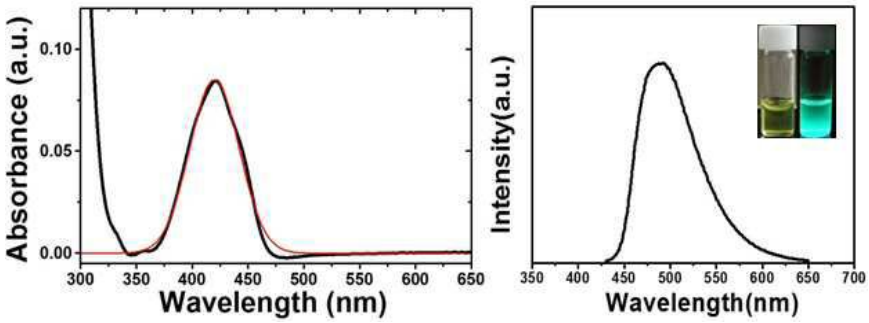
[0117] 전술한 각 실시예에서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다. 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

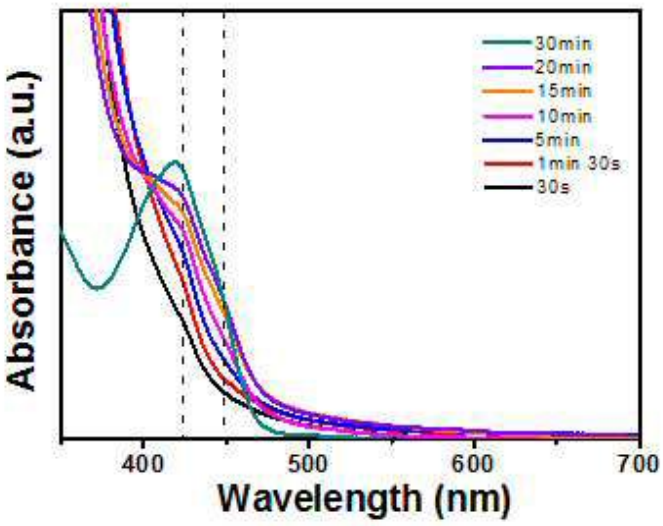
도면1



도면2



도면3


30min
20min
15min
10min
5min
1min 30s
30s
Absorbance (a.u.)
400
500
600
700
Wavelength (nm)