



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0110995
(43) 공개일자 2007년11월21일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0043760

(22) 출원일자 2006년05월16일

심사청구일자 2006년07월13일

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자

장은주

대전 유성구 전민동 세종아파트 109동 801호

전신애

경기도 성남시 분당구 구미동 까치마을 주공2단지 아파트 206동603호

임정은

경기도 성남시 분당구 서현동 효자촌대우아파트 620-1701

(74) 대리인

김학제, 문혜정

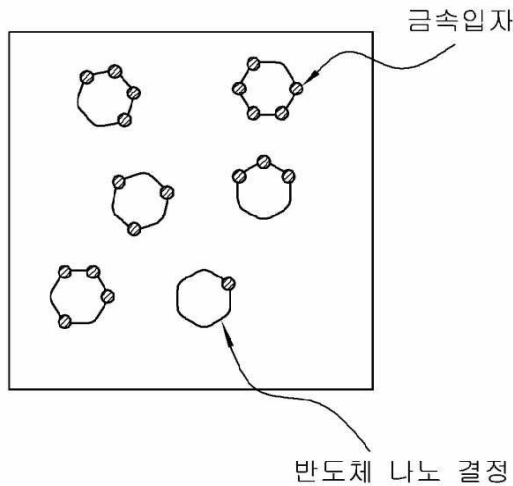
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 반도체 나노결정-금속 복합체 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 반도체 나노결정의 표면에 하나 이상의 금속입자가 결합된 반도체 나노결정-금속 복합체 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 반도체 나노결정-금속 복합체는 종래 반도체 나노결정의 기본 특성 외에도 광전(photo current) 특성 및 향상된 결합성을 가지므로 반도체 나노결정의 응용을 넓힐 수 있으며, 본 발명의 반도체 나노결정-금속 복합체는 별도의 복잡한 공정을 거치지 않고 상온에서 용이하게 합성될 수 있다.

대표도 - 도1a



특허청구의 범위

청구항 1

반도체 나노결정에 하나 이상의 금속입자가 결합된 반도체 나노결정-금속 복합체.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 반도체 나노결정의 형태는 구형, 정사면체(tetrahedron), 원통형, 막대형, 삼각형, 원판형(disc), 트리포드(tripod), 테트라포드(tetrapod), 큐브(cube), 박스(box), 스타(star), 튜브(tube)로 이루어진 군에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 반도체 나노결정-금속 복합체.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 금속입자는 상기 반도체 나노결정의 표면에 결합되는 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정-금속 복합체.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 금속입자는 상기 반도체 나노결정의 모서리(edge) 혹은 끝단에 결합되는 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정-금속 복합체.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 금속입자가 상기 반도체 나노결정 둘레의 연속적인 층을 형성하도록 되어 있는 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정-금속 복합체.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 반도체 나노결정-금속 복합체가 상기 반도체 나노결정으로 구성된 코어와 상기 금속입자로 구성된 셸로 구성되는 코어-셸 형태인 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정-금속 복합체.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 금속입자는 금속 나노입자인 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정-금속 복합체.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 반도체 나노결정을 구성하는 물질이 II-VI족 또는 III-V족 및 IV-VI족, IV족 반도체 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 반도체 나노결정-금속 복합체.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 반도체 나노결정을 구성하는 물질이 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, PbS, PbSe, PbTe, AlN, AlP, AlAs, GaN, GaP, GaAs, InN, InP, InAs, 또는 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 반도체 나노결정-금속 복합체.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 금속입자는 Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Ni, Fe 및 Co로 이루어진 군에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 반도체 나노결정-금속 복합체.

청구항 11

제 1항에 따른 반도체 나노결정-금속 복합체를 포함하는 소자.

청구항 12

(a) 반도체 나노결정을 합성하는 단계;

(b) 합성된 반도체 나노결정을 금속전구체와 혼합한 후 금속 전구체를 환원시켜 반도체 나노결정에 금속입자를

결합시키는 단계를 포함하는 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 (b) 단계의 금속입자는 상기 반도체 나노결정의 표면에 결합되는 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법.

청구항 14

제 12항에 있어서, 상기 (b) 단계의 금속전구체는 유기용매에 용해가능한 유기금속착물을 용매 및 분산제에 넣고 반응시켜 형성하는 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법.

청구항 15

제 12항에 있어서, 상기 (b) 단계의 반응을 상온에서 진행하는 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법.

청구항 16

제 12항에 있어서, 상기 (b) 단계의 금속입자는 Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Ni, Fe, Co 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법.

청구항 17

제 14항에 있어서, 상기 용매가 톨루엔(toluene), 클로로포름(chloroform), 헥산(hexane), 올레일아민(oleylamine), 트리옥틸아민(trioctylamine), 옥타데켄(octadecene), 및 옥틸에테르(octyl ether) 로 이루어진 군에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법.

청구항 18

제 14항에 있어서, 상기 분산제가 올레인산(oleic acid), 스테아르산(stearic acid), 팔미트산(palmitic acid), 헥실 포스포늄산(hexyl phosphonicacid), n-옥틸 포스포늄산(n-octyl phosphonicacid), 테트라데실 포스포늄산(tetradecyl phosphonicacid), 옥타데실포스포늄산(octadecyl phosphonic acid), 트리옥틸 포스핀(trioctylphosphine), 트리옥틸 포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide), n-옥틸 아민(n-octyl amine), 헥사데실아민(hexadecyl amine), 헥실 티올(hexyl thiol), 옥틸 티올(octyl thiol) 및 옥타데실 티올(octadecyl thiol)로 이루어진 군에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법.

청구항 19

제 12항의 방법에 의해 제조된 반도체 나노결정-금속 복합체.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<12> 본 발명은 반도체 나노결정-금속 복합체 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 반도체 나노결정의 표면에 1개 이상의 금속입자가 결합된 반도체 나노결정-금속 복합체 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

<13> 반도체 나노결정(Semiconductor Nanocrystal, "양자점(Quantum Dot)"이라고도 함)은 수 나노 크기의 결정 구조를 가진 물질로, 수백에서 수천 개 정도의 원자로 구성되어 있다. 이렇게 작은 크기의 물질은 단위 부피 당 표면적이 넓어 대부분의 원자들이 표면에 존재하게 되고, 양자제한(quantum confinement) 효과 등을 나타내게 되어, 물질 자체의 고유한 특성과는 다른 독특한 전기적, 자기적, 광학적, 화학적, 기계적 특성을 가지게 된다. 즉, 반도체 나노결정의 물리적인 크기를 조절함으로써 다양한 특성을 조절하는 것이 가능해진다. 이러한, 반도체 나노결정의 다양한 특성을 응용하여 디스플레이, 바이오프로브 등이 개발되고 있다.

- <14> 미국 특허 제 6,501,091호는 반도체 나노결정을 발광물질로 사용하는 LED 등 전기소자에 대하여 개시하고 있으며, 미국 특허 제 6,727,065호는 반도체 나노결정(QD)에 연결제(linking agent), 친화물질(affinity molecule)을 차례로 결합하여 대상이 되는 바이오 물질을 측정하는 프로브(probe)로 사용하는 방법에 관하여 개시하고 있다.
- <15> 상기 종래기술에서는 반도체 나노결정의 기본 특성 자체를 이용하고 있으므로 응용분야에 제한이 있으며, 바이오 에세이 등에 응용하기 위해서는 반도체 나노결정의 표면에 여러 개의 연결물질을 결합시켜야 되는데, 이와 같이 하기 위한 공정이 복잡하고 반응성이 떨어지는 단점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <16> 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 반도체 나노결정의 특성을 다양화할 수 있으며, 반응성이 향상된 반도체 나노결정-금속 복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <17> 본 발명의 다른 목적은 별도의 장치를 사용하거나 복잡한 공정을 거치지 않고 상온에서 실시할 수 있는 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <18> 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 하나의 양상은 반도체 나노결정에 하나 이상의 금속입자가 결합된 반도체 나노결정-금속 복합체에 관계한다.
- <19> 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 양상은
- <20> (a) 반도체 나노결정을 합성하는 단계; 및
- <21> (b) 합성된 반도체 나노결정을 금속전구체와 혼합한 후 금속 전구체를 환원시켜 반도체 나노결정에 금속입자를 결합시키는 단계를 포함하는 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법에 관계한다.
- <22> 이하, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- <23> 본 발명의 한 측면은 반도체 나노결정에 금속입자가 결합된 반도체 나노결정-금속 복합체에 관한 것이다. 보다 상세하게는 반도체 나노결정의 표면에 1개 이상의 금속입자가 결합된 반도체 나노결정-금속 복합체에 관한 것이다.
- <24> 본 발명의 반도체 나노결정에 결합되는 금속입자는 반도체 나노결정 표면에 직접 결합될 수 있다.
- <25> 본 발명의 반도체 나노결정의 형태는 구형, 정사면체(tetrahedron), 원통형, 막대형(rod), 삼각형, 원판형(disc), 트리포드(tripod), 테트라포드(tetrapod), 큐브(cube), 박스(box), 스타(star), 튜브(tube) 등 다양한 형태를 지닐 수 있다. 본 발명의 반도체 나노결정에 결합되는 금속입자의 위치는 특별히 제한되지는 않으며, 상기 반도체 나노결정의 모서리(edge) 혹은 끝단에 결합될 수 있다. 이와 같은 본 발명의 반도체 나노결정-금속 복합체의 구조는 도 1a 에서 도 1c에 나타내었다.
- <26> 도 1a는 본 발명의 반도체 나노결정이 구형일 경우에 형성될 수 있는 반도체 나노결정-금속 복합체 구조의 모식도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 하나의 실시예에서 본 발명의 복합체는 구형 반도체 나노결정의 표면에 금속 입자가 하나 이상 결합된 구조를 가질 수 있다.
- <27> 도 1b는 본 발명의 반도체 나노결정이 막대형일 경우에 형성될 수 있는 반도체 나노결정-금속 복합체 구조의 모식도이며, 도 1c는 본 발명의 반도체 나노결정이 트리포드 및 테트라포드형일 경우에 형성될 수 있는 반도체 나노결정-금속 복합체 구조의 모식도이다. 도 1c에 도시된 바와 같이, 본 발명의 복합체가 트리포드 또는 테트라포드 등의 가지상(dendrite)으로 형성되는 경우에는 각 가지의 끝단에 금속 입자가 결합될 수 있다.
- <28> 본 발명의 반도체 나노결정에 금속입자를 연속적으로 반응시키면 반도체 나노결정 표면에 결합된 금속입자들이 서로 연결되어 반도체 나노결정을 둘러싸는 연속적인 층을 형성할 수 있는데, 이 경우 반도체 나노결정과 금속입자가 코어셸 형태의 반도체 나노결정-금속 복합체를 구성할 수 있다.
- <29> 이와 같은 본 발명의 코어-셸 형태의 반도체 나노결정-금속 복합체의 구조를 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 구형, 막대형, 테트라포드형 등 다양한 형태의 반도체 나노결정으로 이루어진 코어와 이를 둘러싸는 금속입자로 이루어지는 셸이 형성될 수 있다.

- <30> 본 발명에 따른 반도체 나노결정-금속 복합체의 반도체 나노결정을 구성하는 물질은 반도체 나노결정으로 양자 제한효과를 갖는 물질이면 모두 사용될 수 있으며, 구체적으로는 II-VI족 또는 III-V족 및 IV-VI족, IV족 반도체 화합물 또는 상기 물질의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다.
- <31> 상기 반도체 나노결정으로 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, PbS, PbSe, PbTe, AlN, AlP, AlAs, GaN, GaP, GaAs, InN, InP, InAs, 또는 상기 물질의 혼합물을 예로 들 수 있다.
- <32> 본 발명의 금속입자는 나노결정의 표면에 결합될 수 있는 금속이면 모두 가능하며, 구체적으로는 Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Ni, Fe, Co로 이루어진 군에서 선택될 수 있지만 이에 제한되지 않는다.
- <33> 또한, 본 발명의 금속입자의 크기는 특별히 제한되지 않지만, 수 나노 내지 수십 나노 크기의 금속나노입자일 수 있다.
- <34> 본 발명에 따른 반도체 나노결정-금속 복합체는 우수한 광전(photo current) 특성을 가지며, 또한, 본 발명에 따른 반도체 나노결정-금속 복합체는 복잡한 공정 없이 실온에서도 합성이 용이하다.
- <35> 본 발명의 반도체 나노결정-금속 복합체는 반도체 나노구조와 금속 나노구조의 특성이 혼합되어 양자화된 에너지 레벨로 여기된 전자가 금속 나노구조로 전이되어 공명현상을 일으키는 등 새로운 특성을 갖는다.
- <36> 본 발명의 반도체 나노결정-금속 복합체는 광여기 발광스펙트럼 측정 시에 반도체 나노결정과 달리 발광특성이 사라지거나 약해질 수 있는데, 이는 반도체-금속복합체 내에서 엑시톤의 재조합이 덜 일어나고 전하 분리가 일어나거나 금속 구조로 인해서 반도체 나노결정 상의 비발광 재결합(Auger Recombination)이 일어나기 때문인 것으로 추론된다.
- <37> 본 발명의 반도체 나노결정-금속 복합체는 광전특성을 이용하여 태양전지나 광센서와 같은 광전 특성을 이용하는 여러 가지 소자에 적용될 수 있다.
- <38> 또한, 본 발명의 반도체 나노결정-금속 복합체는 반도체 나노결정에 결합된 금속입자가 기능기를 가진 유기물들과 용이하게 강한 공유결합을 형성할 수 있기 때문에 반도체 나노결정의 특징을 이용할 수 있는 배열 (array)등에 적용될 수 있으므로 바이오 에세이 등 다양한 분야에서 사용 가능하다.
- <39> 본 발명의 반도체 나노결정-금속 복합체는 태양전지나 광센서와 같은 광전 특성을 이용하는 다양한 전자 소자에 적용될 수 있다.
- <40> 본 발명의 다른 측면은 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법에 관한 것이다.
- <41> 본 발명의 제조방법은
- <42> (a) 반도체 나노결정을 합성하는 단계;
- <43> (b) 합성된 반도체 나노결정을 금속전구체와 혼합한 후 금속 전구체를 환원시켜 반도체 나노결정에 금속입자를 결합시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <44> 보다 구체적으로, 상기 (a) 단계에서 반도체 나노결정은 각각 해당 원소를 포함하는 전구체를 사용하여 본 발명이 속하는 기술 분야에 알려져 있는 통상의 방법을 이용하여 합성할 수 있다. 예를 들어, 금속전구체와 칼코젠 화합물(chalcogenide) 전구체 각각 용매 및 분산제에 넣거나, 금속과 칼코젠 화합물 원소를 모두 포함하고 있는 단일 화합물을 넣고, 이들을 혼합하여 균일하게 교반하면서 온도를 올리고 불활성 분위기를 유지하면서 반응시켜 형성할 수 있다. 이 때 합성되는 반도체 결정의 형태를 조절하기 위하여 전구체의 농도, 반응 온도, 계면활성제(surfactant)의 종류 등을 바꾸어 볼 수 있다.
- <45> 상기 (a) 단계의 반도체 나노결정을 형성하는 방법 중 금속전구체와 칼코젠 화합물 전구체를 사용하는 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법을 사용하는 경우에, 상기 (a) 단계의 금속전구체로는 디메틸 아연(dimethyl zinc), 디에틸 아연 (diethyl zinc), 아연 아세테이트(Zinc acetate), 아연 아세틸아세토네이트 (Zinc acetylactetonate), 아연 아이오다이드(Zinc iodide), 아연 브로마이드(Zinc bromide), 아연 클로라이드(Zinc chloride), 아연 플루오라이드(Zinc fluoride), 아연 카보네이트(Zinc carbonate), 아연 시아나이드(Zinc cyanide), 아연 니트레이트(Zinc nitrate), 아연 옥사이드(Zinc oxide), 아연 퍼옥사이드(Zinc peroxide), 아연 퍼클로레이트(Zinc perchlorate), 아연 설페이트(Zinc sulfate), 디메틸 카드뮴(dimethyl cadmium), 디에틸 카드뮴(diethyl cadmium), 카드뮴 아세테이트(Cadmium acetate), 카드뮴 아세틸아세토네이트(Cadmium acetylactetonate), 카드뮴 아이오다이드(Cadmium iodide), 카드뮴 브로마이드(Cadmium bromide), 카드뮴 클로

라이드(Cadmium chloride), 카드뮴 플루오라이드(Cadmium fluoride), 카드뮴 카보네이트(Cadmium carbonate), 카드뮴 나이트레이트(Cadmium nitrate), 카드뮴 옥사이드(Cadmium oxide), 카드뮴 퍼클로레이트(Cadmium perchlorate), 카드뮴 포스파이드(Cadmium phosphide), 카드뮴 설페이트(Cadmium sulfate), 수은 아세테이트(Mercury acetate), 수은 아이오다이드(Mercury iodide), 수은 브로마이드(Mercury bromide), 수은 클로라이드(Mercury chloride), 수은 플루오라이드(Mercury fluoride), 수은 시아나이드(Mercury cyanide), 수은 나이트레이트(Mercury nitrate), 수은 옥사이드(Mercury oxide), 수은 퍼클로레이트(Mercury perchlorate), 수은 설페이트(Mercury sulfate), 납 아세테이트(Lead acetate), 납 브로마이드(Lead bromide), 납 클로라이드(Lead chloride), 납 플루오라이드(Lead fluoride), 납 옥사이드(Lead oxide), 납 퍼클로레이트(Lead perchlorate), 납 나이트레이트(Lead nitrate), 납 설페이트(Lead sulfate), 납 카보네이트(Lead carbonate), 주석 아세테이트(Tin acetate), 주석 비스아세틸아세토네이트(Tin bisacetylacetonate), 주석 브로마이드(Tin bromide), 주석 클로라이드(Tin chloride), 주석 플루오라이드(Tin fluoride), 주석 옥사이드(Tin oxide), 주석 설페이트(Tin sulfate), 게르마늄 테트라클로라이드(Germanium tetrachloride), 게르마늄 옥사이드(Germanium oxide), 게르마늄 에톡사이드(Germanium ethoxide), 갈륨 아세틸아세토네이트(Gallium acetylacetonate), 갈륨 클로라이드(Gallium chloride), 갈륨 플루오라이드(Gallium fluoride), 갈륨 옥사이드(Gallium oxide), 갈륨 나이트레이트(Gallium nitrate), 갈륨 설페이트(Gallium sulfate), 인듐 클로라이드(Indium chloride), 인듐 옥사이드(Indium oxide), 인듐 나이트레이트(Indium nitrate), 인듐 설페이트(Indium sulfate)를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<46> 상기 (a) 단계의 반도체 나노결정을 형성하는 방법 중 금속전구체와 칼코겐 화합물 전구체를 사용하는 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법을 사용하는 경우에, 상기 (a)단계의 칼코겐 화합물 전구체로는 핵산 싸이올, 옥탄 싸이올, 데칸 싸이올, 도데칸 싸이올, 헥사데칸 싸이올, 머캡토 프로필 실란 등과 같은 알킬 싸이올 화합물, 설퍼-트리옥틸포스핀(S-TOP), 설퍼-트리부틸포스핀(S-TBP), 설퍼-트리페닐포스핀(S-TTP), 설퍼-트리옥틸아민(S-TOA), 트리메틸실릴 설퍼(Trimethylsilyl sulfur), 황화 암모늄, 황화 나트륨, 셀렌-트리옥틸포스핀(Se-TOP), 셀렌-트리부틸포스핀(Se-TBP), 셀렌-트리페닐포스핀(Se-TTP), 텔루르-트리부틸포스핀(Te-TBP), 텔루르-트리페닐포스핀(Te-TTP), 트리메틸실릴 포스핀(trimethylsilyl phosphine) 및 트리에틸포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리시클로헥실포스핀을 포함하는 알킬 포스핀(alkyl phosphine), 알세닉 옥사이드(Arsenic oxide), 알세닉 클로라이드(Arsenic chloride), 알세닉 설페이트(Arsenic sulfate), 알세닉 브로마이드(Arsenic bromide), 알세닉 아이오다이드(Arsenic iodide), 나이트릭 옥사이드(Nitroud oxide), 나이트릭산(Nitric acid), 암모늄 나이트레이트(Ammonium nitrate) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<47> 본 발명에 따른 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계에서 사용가능한 용매로는 탄소수 6 내지 22의 일차 알킬 아민, 탄소수 6 내지 22의 이차 알킬 아민, 및 탄소수 6 내지 22의 삼차 알킬 아민; 탄소수 6 내지 22의 일차 알코올, 탄소수 6 내지 22의 이차 알코올 및 탄소수 6 내지 22의 삼차 알코올; 탄소수 6 내지 22의 케톤 및 에스테르; 탄소수 6 내지 22의 질소 또는 황을 포함한 헤테로 고리 화합물(heterocyclic compound); 탄소수 6 내지 22의 알칸, 탄소수 6 내지 22의 알켄, 탄소수 6 내지 22의 알킨; 트리옥틸포스핀, 트리옥틸포스핀 옥사이드를 예로 들 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.

<48> 또한, 본 발명에 따른 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계의 분산제로는 말단에 COOH기를 가진 탄소수 6 내지 22의 알칸 또는 알켄; 말단에 POOH기를 가진 탄소수 6 내지 22의 알칸 또는 알켄; 또는 말단에 SOOH기를 가진 탄소수 6 내지 22의 알칸 또는 알켄; 및 말단에 NH₂기를 가진 탄소수 6 내지 22의 알칸 또는 알켄을 예로 들 수 있다.

<49> 구체적으로, 상기 분산제로는 올레인산(oleic acid), 스테아르산(stearic acid), 팔미트산(palmitic acid), 헥실 포스포늄산(hexyl phosphonicacid), n-옥틸 포스포늄산(n-octyl phosphonicacid), 테트라데실 포스포늄산(tetradecyl phosphonicacid), 옥타데실포스포늄산(octadecyl phosphonic acid), n-옥틸 아민 (n-octyl amine), 헥사데실아민(hexadecyl amine)을 예로 들 수 있다.

<50> (b) 단계에서는, 이렇게 제조된 반도체 나노결정을 금속입자 형성을 위한 금속전구체와 혼합한 후 금속 전구체를 환원시켜 반도체 나노결정에 금속입자를 결합시킨다.

<51> 본 발명의 제조방법에서, 상기 (b) 단계의 금속 전구체는 유기 용매에 용해가 가능한 해당 금속의 유기금속착물을 용매 및 분산제에 넣고 녹여서 형성되며, 금속 전구체 형성에 사용되는 금속은 나노결정의 표면에 결합될 수 있는 금속이면 모두 가능하며, 구체적으로는 Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Ni, Fe, Co 로 이루어진 군에서 선택될 수 있

다. 이에 해당하는 유기금속 착물의 예들은 암모니움 테트라클로로아우레이트, 하이드로젠 테트라브로모아우레이트, 하이드로젠 테트라클로로아우레이트, 포타슘 디시아노아우레이트, 포타슘 테트라브로모아우레이트, 포타슘 테트라클로로아우레이트, 소듐테트라브로모아우레이트, 디-n-부틸틴 디라우레이트, 은 아세테이트, 은 브로마이드, 은 카보네이트, 은 클로라이드, 은 크로메이트, 은 사아나이드, 은 시클로헥사네부티레이트(Silver cyclohexanebutyrate), 은 2-에틸헥사노에이트, 은 (I) 플루오라이드, 은 (II) 플루오라이드, 은 헥사브로모카르보레인, 은 헥사플루오로안티모네이트, 은 헥사플루오로아르세네이트, 은 헥사플루오로포스페이트, 은 아이오다이드, 은 나이트레이트, 은 퍼클로레이트, 은 퍼클로레이트 모노하이드레이트, 은 페리네이트(Silver perrhenate), 은 포스페이트, 은 설페이트, 은 텔루라이드, 은 테트라플루오로보레이트, 은 티오시아네이트, 은 트리플루오로아세테이트, 은 트리플루오로메탄설포네이트, 은 텅스테이트, 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵타디오네이트 은, 트리메틸포스핀(헥사플루오로아세틸아세토네이트)은, 비닐트리에틸실란(헥사플루오로아세틸아세토네이트)은, 비스(N,N'-디-sec-부틸아세틸아미디네이트)디구리(Cu), 비스(6,6,7,7,8,8,8-헵타플루오로-2,2-디메틸-3,5-옥타디오네이트)구리, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵타디오네이트)구리, 비스(트리페닐포스핀)구리 나이트레이트, 브로모(1,10-펜난트롤린)(트리페닐포스핀)구리, 구리 (I) 아세테이트, 구리 (II) 아세테이트, 구리 (II) 아세틸아세토네이트, 구리 (I) 브로마이드 구리 (II) 브로마이드, 구리 i-부티레이트, 구리 카보네이트, 구리 (I) 클로라이드, 구리 (II) 클로라이드, 구리 사아나이드, 구리 시클로헥사네부티레이트, 구리 에틸아세토아세테이트, 구리 2-에틸헥사노에이트, 구리 (II) 플루오라이드, 구리 폼메이트, 구리 글루코네이트, 구리 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 구리 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 구리 아이오다이드, 구리 나프텐에이트, 구리 네오도데카노에이트, 구리 나이트레이트, 구리, 구리 퍼클로레이트, 구리 페닐아세틸라이드, 구리 프탈로시아닌, 구리 설페이트, 무수 구리 테트라플루오로보레이트, 구리 (I) 티오시아네이트, 구리 (II) 트리플루오로아세틸아세토네이트, 구리 (II) 트리플루오로메탄설포네이트, 시클로펜타디에닐(트리에틸포스핀)구리, (1,10-펜난트롤린)비스(트리페닐포스핀)구리 나이트레이트 디클로로메탄, 테트라아민구리 설페이트, 테트라키스(아세토니트릴)구리 헥사플루오로포스페이트, 트리메틸포스핀(헥사플루오로아세틸아세토네이트)구리, 암모니움 헥사클로로플라티네이트, 암모니움 테트라클로로플라티네이트, 바륨 테트라시아노플라티네이트, 비스(에틸렌디아민)플래티늄 클로라이드, 비스(트리-t-부틸포스핀)플래티늄, 클로로플라틴산 헥사하이드레이트, 1,1-시클로부탄디카복실레이트디아민플래티늄, 디아민플래티늄 니트리트, 디브로모(1,5-시클로옥타디엔)플래티늄, 디클로로비스(벤조니트릴)플래티늄, 시스-디클로로비스(디에틸설파이드)플래티늄, 시스-디클로로비스(피리딘)플래티늄, 시스-디클로로비스(트리에틸포스핀)플래티늄, 시스-디클로로비스(트리페닐포스핀)플래티늄, 디클로로(1,5-시클로옥타디엔)플래티늄, 디클로로디아민 플래티늄, 디-뮤-클로로-디클로로비스(에틸렌)디플래티늄, 디클로로(디시클로펜타디에닐)플래티늄, 디하이드로젠 헥사하이드록시플라티네이트, 디-뮤-이오도비스(에틸렌디아민)디플래티늄 나이트레이트, 디이오도(1,5-시클로옥타디엔)플래티늄, 이오도트리메틸플래티늄, 플래티늄 아세틸아세토네이트, 플래티늄 브로마이드 플래티늄 클로라이드, 플래티늄 사아나이드, 플래티늄 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 플래티늄 아이오다이드, 테트라아민플래티늄 클로라이드, 테트라아민플래티늄, 테트라아민플래티늄 나이트레이트, 테트라클로로디아민 플래티늄, 테트라키스(트리플루오로포스핀)플래티늄, (트리메틸)시클로펜타디에닐플래티늄, (트리메틸)메틸시클로펜타디에닐플래티늄, 포타슘 비스(옥살레이트)팔라티네이트, 포타슘 헥사브로모플라티네이트, 포타슘 헥사클로로플라티네이트, 포타슘 헥사시아노플라티네이트, 포타슘 테트라브로모플라티네이트, 포타슘 테트라클로로플라티네이트, 포타슘 테트라시아노플라티네이트, 포타슘 테트라니트로플라티네이트, 포타슘 트리클로로아민플라티네이트, 포타슘 트리클로로(에틸렌)팔라티네이트, 소듐헥사클로로플라티네이트 헥사하이드레이트, 소듐테트라클로로플라티네이트, 알릴팔라듐 클로라이드 다이머, 비스(아세테이트)트리페닐포스핀팔라듐, 비스[1,2-비스(디페닐포스피노)에탄]팔라듐, 비스(디벤질 인텐아세톤)팔라듐, 비스(트리-t-부틸포스핀)팔라듐, 비스(트리시클로헥실포스핀)팔라듐, 디(아세테이트)디시클로헥실페닐포스핀팔라듐, 디아민팔라듐 니트리트, 디--브로모비스(트리-t-부틸포스피노)디팔라듐, 디클로로비스(아세토니트릴)팔라듐, 디클로로비스(벤조니트릴)팔라듐, 디클로로(1,2-비스(디페닐포스피노)에탄)팔라듐, 디클로로(1,3-비스(디페닐포스피노)프로판)팔라듐, 트랜스-디클로로비스(트리시클로헥실포스핀)팔라듐, 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐, 트랜스-디클로로비스(트리-o-톨일포스핀)팔라듐, 디클로로(1,5-시클로옥타디엔)팔라듐, 트랜스-디클로로디아민 팔라듐, 팔라듐 아세테이트, 팔라듐 아세틸아세토네이트, 팔라듐 브로마이드 팔라듐 클로라이드, 팔라듐 사아나이드, 팔라듐 아이오다이드, 팔라듐 나이트레이트, 팔라듐 트리플루오로아세테이트, 테트라아민팔라듐 나이트레이트 용액, 테트라아민 팔라듐 테트라클로로팔라테이트, 테트라키스(아세토니트릴)팔라듐 테트라플루오로보레이트, 테트라키스(트리페닐포스핀), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐, 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈, 비스(시클로펜타디에닐)니켈, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄 니켈 클로라이드, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판 니켈 클로라이드, 비스(에틸시클로펜타디에닐)니켈, 비스(펜타메틸시클로펜타디에닐)니켈, 비스(i-프로필시클로펜타디에닐)니켈, 비스(테트라메틸시클로펜타디에닐)니켈, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵타디오네이트)니켈, 비스

(트리페닐포스핀)니켈 브로마이드 비스(트리페닐포스핀)니켈 클로라이드, 비스(트리페닐포스핀)니켈 디카르보닐, 디클로로[1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]니켈, 헥사아민니켈 클로라이드, 헥사아민니켈 아이오다이드, 니켈 아세테이트, 니켈 아세틸아세토네이트, 니켈 브로마이드 니켈 카보네이트, 니켈 카르보닐, 니켈 클로라이드, 니켈 시클로헥사네부티레이트, 니켈 2-에틸헥사노에이트, 니켈 플루오라이드, 니켈 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 니켈 하이드록시아세테이트, 니켈 아이오다이드, 니켈 나프텐에이트, 니켈 나이트레이트, 니켈 옥살레이트, 니켈 퍼클로레이트, 니켈 프탈로시아닌, 니켈 스테아레이트, 니켈 테트라플루오로보레이트, 니켈 티오시아네이트, 니켈 트리플루오로아세틸아세토네이트, 포타슘 헥사플루오로니켈에이트, 포타슘 테트라시아노니켈에이트 하이드레이트, 비스(시클로펜타디에닐)코발트, 비스(N,N'-디-i-프로필아세트아미디네이트)코발트, 코발트 아세테이트, 코발트 아세틸아세토네이트, 코발트 브로마이드 코발트 카보네이트, 코발트 카르보닐, 코발트 클로라이드, 코발트 시트레이트, 코발트 시클로헥사네부티레이트, 코발트 2-에틸헥사노에이트, 코발트 플루오라이드, 코발트 아이오다이드, 코발트 나이트레이트, 코발트 퍼클로레이트, 코발트 포스페이트, 코발트 프탈로시아닌, 코발트 스테아레이트, 코발트 티오시아네이트, 시클로펜타디에닐코발트 디카르보닐, 헥사아민코발트 클로라이드, 테트라코발트 도데카카르보닐, 포타슘 헥사시아노코발트에이트, 소듐코발트카르보란, 소듐(시클로펜타디에닐)트리스(디메틸포스피노)코발트에이트, 소듐헥사니트리토코발트에이트, 비스(시클로펜타디에닐)아이언, 비스(에틸시클로펜타디에닐)아이언, 비스(펜타메틸시클로펜타디에닐)아이언, 비스(i-프로필시클로펜타디에닐)아이언, 비스(테트라메틸시클로펜타디에닐)아이언, 시클로헥사디엔 아이언 트리카르보닐, 아이언 아세테이트, 아이언 아세틸아세토네이트, 아이언 브로마이드 아이언 클로라이드, 아이언 도데카카르보닐 아이언 플루오라이드, 아이언 아이오다이드, 아이언 나이트레이트, 아이언 노나카르보닐, 아이언 펜타카르보닐, 아이언 퍼클로레이트, 아이언 프탈로시아닌, 아이언 i-프로폭시드, 아이언 스테아레이트, 아이언 테트라플루오로보레이트, 아이언 트리플루오로아세틸아세토네이트 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

<52> 본 발명의 제조방법에서, 상기 (b) 단계의 금속전구체 형성에 사용되는 분산제는 올레인산 (oleic acid), 스테아르산 (stearic acid), 팔미트산 (palmitic acid), 헥실 포스포늄산 (hexyl phosphonicacid), n-옥틸 포스포늄산 (n-octyl phosphonicacid), 테트라데실 포스포늄산 (tetradecyl phosphonicacid), 옥타데실포스포늄산 (octadecyl phosphonic acid), 트리옥틸 포스핀 (trioctylphosphine), 트리옥틸 포스핀 옥사이드 (trioctylphosphine oxide), n-옥틸 아민 (n-octyl amine), 헥사데실아민 (hexadecyl amine), 헥실 티올(hexyl thiol), 옥틸 티올(octyl thiol), 옥타데실 티올(octadecyl thiol) 등으로 이루어진 군에서 선택될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

<53> 본 발명에서 금속 전구체를 환원시키는 방법으로는 금속입자를 제조하기 위한 전구체 용액에 전 단계에서 합성된 반도체 나노결정의 용액을 가하여 일정 시간 교반하는 방법을 사용할 수 있다. 이때, 반응온도는 특별히 제한되지 않는데, 별도의 가열처리를 행하지 않고 상온에서 반응을 진행해도 본 발명의 반도체 나노결정-금속 복합체를 충분히 합성할 수 있다.

<54> 본 발명의 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법에 있어서, 상기 (b) 단계의 금속입자는 반도체 나노결정의 표면에 결합될 수 있다.

<55> 그리고, 상기 (b) 단계에서 반도체 나노결정에 결합되는 금속입자의 위치는 특별히 제한되지 않지만, 도 1에 도시된 바와 같이, 반도체 나노결정의 각진 부분인 모서리 혹은 끝단 등에 우선적으로 결합될 수 있다.

<56> 본 발명의 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법에 있어서, 상기 (b) 단계에서 금속전구체의 농도나 종류, 반응 시간을 조절하면 반도체 나노결정의 표면 위에 금속입자가 다량으로 환원되면서 연속적 혹은 불연속적인 금속입자 층이 형성할 수 있다. 이 경우 반도체 나노결정의 코어와 금속입자의 셸로 이루어지는 코어-셸 구조를 형성할 수 있다. 이렇게 형성된 코어-셸 구조의 반도체 금속 복합체의 구조를 도 2에 도시하였다.

<57> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

<58> **실시예 1. 구형 반도체 나노결정-금속 복합체 (CdSeS /Au)합성**

<59> 트리옥틸아민 (trioctylamine, 이하 "TOA") 16g과 올레인 산 (Oleic acid) 0.5g, 카드뮴 옥사이드 0.4 mmol을 동시에 환류 콘덴서가 설치된 100 ml 플라스크에 넣고, 이를 교반하면서 반응 온도를 300℃로 조절하여 카드뮴 전구체 용액을 형성하였다. 이와 별도로 Se 분말은 트리옥틸포스핀 (trioctylphosphine, 이하 "TOP"에 녹여서 Se 농도가 0.1M 정도인 Se-TOP 착물 (complex) 용액을 만들고, S 분말은 TOP에 녹여서 S 농도가 4M 정도인 S-TOP 착물 용액을 준비하였다.

<60> 카드뮴 전구체 용액에 S-TOP 착물 용액 0.5ml와 Se-TOP 착물 용액 0.5ml의 혼합물을 빠른 속도로 주입하고 4분 정도 더 교반시켜 CdSeS 나노결정을 형성하였다.

<61> 골드 오레이트 (HAuCl₄) 0.017g을 테트라하이드로퓨란 (Tetrahydrofuran, 이하 "THF"에 녹이고, 올레일아민 (Oleylamine, 이하 "OAm") 4ml를 더하여 골드 전구체 용액을 제조하였다. 이 용액에 합성한 CdSeS 1wt% 톨루엔 용액 1 ml를 넣고 상온에서 3시간 동안 교반하여 CdSeS/Au 반도체 나노결정-금속 복합체를 형성하였으며, CdSeS/Au 반도체 나노결정-금속 복합체의 투과전자현미경 사진을 도 3에 표시하였다. 도 3에 도시한 바와 같이, 구형 반도체 나노결정의 표면에 하나 이상의 금속 입자들이 결합되어 복합체가 형성되었음을 확인할 수 있다.

<62> **실시에 2. 막대형 반도체 나노결정-금속 복합체 (CdSeS /Au)합성**

<63> 트리옥틸포스핀 옥사이드 (trioctylphosphine, 이하 "TOPO") 2.2g과 옥타데실포스폰산 (Octadecylphosphonic acid) 1.07g, 카드뮴 옥사이드 0.205 g을 동시에 환류 콘덴서가 설치된 100 ml 플라스크에 넣고, 이를 교반하면서 반응 온도를 330℃로 조절하여 카드뮴 전구체 용액을 형성하였다. 이와 별도로 Se 분말 0.063g, 트리부틸포스핀 (tributylphosphine, 이하 "TBP") 0.23mL 과 TOP 1.74ml과 톨루엔 0.3ml를 섞어 녹여서 Se 착물 용액을 준비하였다. 상기 카드뮴 전구체 용액에 Se착물 용액을 주입하면서, 반응온도를 280도로 낮추고, 6분 정도 교반하여 CdSeS 나노결정을 형성하였다.

<64> 골드 오레이트 (HAuCl₄) 0.017g을 THF에 녹이고, OAm 4mL를 더하여 골드 전구체 용액을 제조한다. 이 용액에 상기 합성한 CdSe 막대 1wt% 톨루엔 용액 1 ml를 넣고 상온에서 3시간 동안 교반하여 CdSe/Au 반도체 나노결정-금속 복합체를 형성하였으며, 막대형 CdSe/Au 반도체 나노결정-금속 복합체의 투과전자현미경 사진을 도 4에 표시하였다.

<65> 또한 수득된 반도체 나노결정-금속 복합체의 STEM 사진을 도 5a에 도시하였고, EDS 분석을 통해 반도체 나노결정-금속 복합체의 성분을 분석한 결과를 도 5b에 표시하였다. 도 5b에 도시된 바와 같이, 수득된 반도체 나노결정-금속 복합체에서는 Cd, Se, Au의 성분이 분석되었다.

<66> **실험예 1. 구형 반도체 나노결정-금속 복합체의 특성 평가**

<67> 구형 반도체 나노결정-금속 복합체의 특성을 평가하기 위해서, 실시예 1에 의해 제조된 구형 반도체 나노결정-금속 복합체와, 금속전구체와 반응하지 않은 반도체 나노결정(QD) 각각의 입자형성 반응이 종결되면, 반응 혼합물의 반응온도를 가능한 빨리 상온으로 떨어뜨리고, 비용매(non solvent)인 에탄올을 부가하여 원심 분리를 실시하였다. 원심 분리된 침전물을 제외한 상청액은 따라서 버리고, 침전물은 톨루엔에 1wt% 정도로 분산시켰다. 이렇게 합성된 CdSeS 나노결정과, CdSeS/Au 반도체 나노결정-금속 복합체 용액 각각에 대해 흡수 스펙트럼과 광여기 발광 스펙트럼 (photoluminescence)을 측정하여 각각 도 6과 도 7에 표시하였다.

<68> CdSeS 나노반도체의 경우 최초 흡수 최대 파장은 580nm에서 나타났고, 발광 파장의 최대점은 약 598nm에서 나타났고, 반폭(Full width half maximum)은 약 30nm으로 나타났는데 비해, CdSeS/Au 반도체 나노결정-금속 복합체는 최초 흡수 최대 파장은 582nm에서 나타났고, 발광 파장은 10배로 증가시켜 나타내었으나, 발광특성이 거의 나타나지 않았다.

<69> **실험예 2. 막대형 반도체 나노결정-금속 복합체의 특성 평가**

<70> 막대형 반도체 나노결정-금속 복합체의 특성을 평가하기 위해서, 실시예 2에 의해 제조된 막대형 반도체 나노결정-금속 복합체와, 금속전구체와 반응하지 않은 반도체 나노결정(QD) 각각의 입자형성반응이 종결되면, 반응 혼합물의 반응온도를 가능한 빨리 상온으로 떨어뜨리고, 비용매(non solvent)인 에탄올을 부가하여 원심 분리를 실시하였다. 원심 분리된 침전물을 제외한 상청액은 따라서 버리고, 침전은 톨루엔에 1wt% 정도로 분산시켰다. 이렇게 합성된 막대형 CdSe 나노결정과, CdSeS/Au 반도체 나노결정-금속 복합체 용액 각각을 흡수 스펙트럼을 측정하여 도 8에 같이 표시하였다.

<71> 막대형 CdSeS 나노반도체의 경우 최초 흡수 최대 파장은 570nm에서 나타났는데 비해, 막대형 CdSeS/Au 반도체 나노결정-금속 복합체는 최초 흡수 최대 파장이 분리되어 나타나지 않았다.

발명의 효과

<72> 본 발명에 따른 반도체 나노결정-금속 복합체는 반도체와 금속의 특성이 혼합되어 우수한 광전(photo current) 특성을 가지며, 금속입자로 인하여 반도체 나노결정과 다른 물질 사이의 결합성이 향상되어 반도체 나노결정의

응용을 넓힐 수 있다.

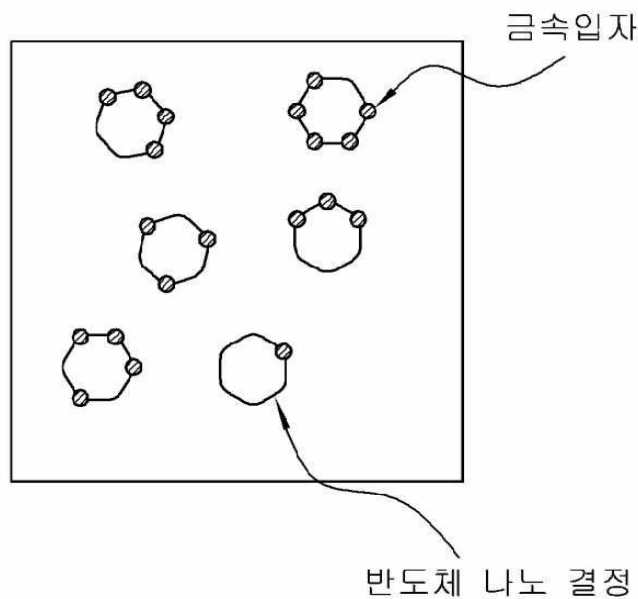
<73> 또한, 본 발명에 따른 반도체 나노결정-금속 복합체의 제조방법에 의하면 별도의 장치를 사용하거나 복잡한 공정을 거치지 않고 상온에서도 상기 복합체를 용이하게 합성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

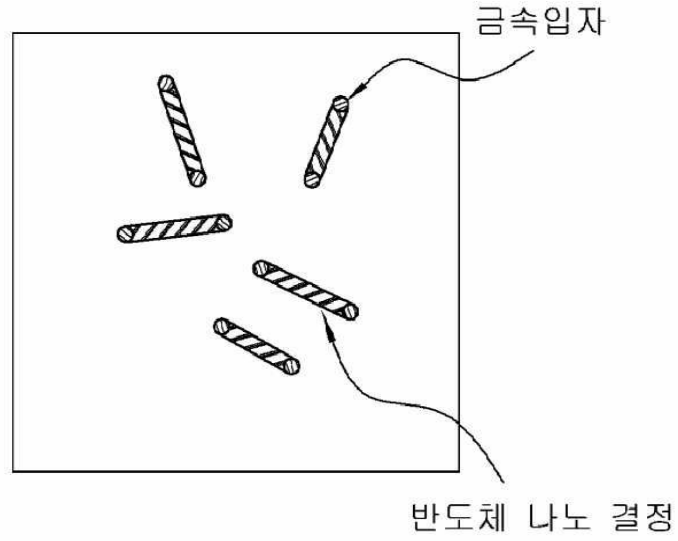
- <1> 도 1a는 본 발명의 반도체 나노결정이 구형일 경우에 형성될 수 있는 반도체 나노결정-금속 복합체 구조의 모식도이며,
- <2> 도 1b는 본 발명의 반도체 나노결정이 막대형일 경우에 형성될 수 있는 반도체 나노결정-금속 복합체 구조의 모식도이며,
- <3> 도 1c는 본 발명의 반도체 나노결정이 트리포드 및 테트라포드형일 경우에 형성될 수 있는 반도체 나노결정-금속 복합체 구조의 모식도이고,
- <4> 도 2는 본 발명의 반도체 나노결정 위에 결합된 금속입자가 층을 이루는 코어셸 타입의 반도체 나노결정-금속 복합체 구조의 모식도이며,
- <5> 도 3은 실시예 1에서 수득한 반도체 나노결정-금속 복합체의 투과전자 현미경사진이고,
- <6> 도 4는 실시예 2에서 수득한 반도체 나노결정-금속 복합체의 투과전자 현미경사진이며,
- <7> 도 5a는 실시예 2에서 수득한 반도체 나노결정-금속 복합체의 STEM 사진이고,
- <8> 도 5b는 실시예 2에서 수득한 반도체 나노결정-금속 복합체의 EDS 분석 결과이며,
- <9> 도 6은 실시예 1에서 수득한 반도체 나노결정 및 반도체 나노결정-금속 복합체 용액 각각에 대한 흡수 스펙트럼이고,
- <10> 도 7은 실시예 1에서 수득한 반도체 나노결정 및 반도체 나노결정-금속 복합체 용액 각각에 대한 광여기 발광 스펙트럼이며,
- <11> 도 8은 실시예 2에서 수득한 반도체 나노결정 및 반도체 나노결정-금속 복합체 용액 각각에 대한 흡수 스펙트럼이다.

도면

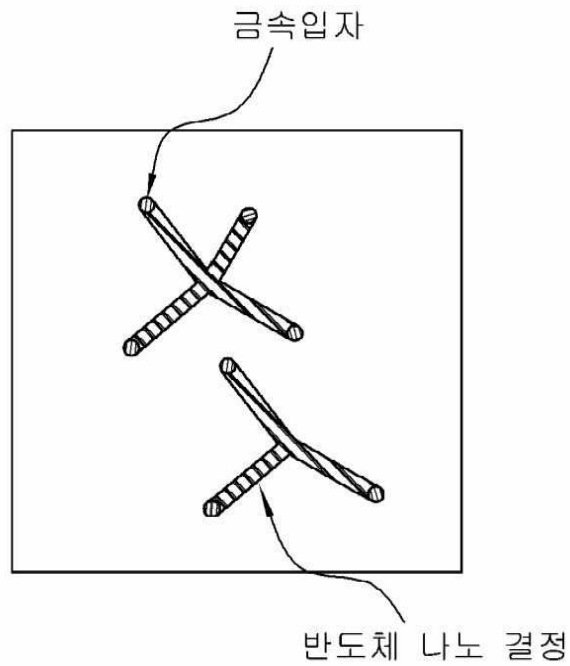
도면1a



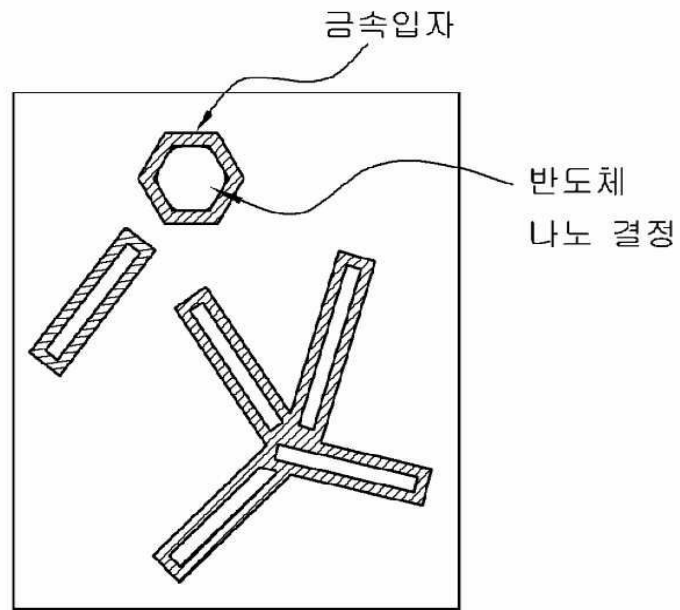
도면1b



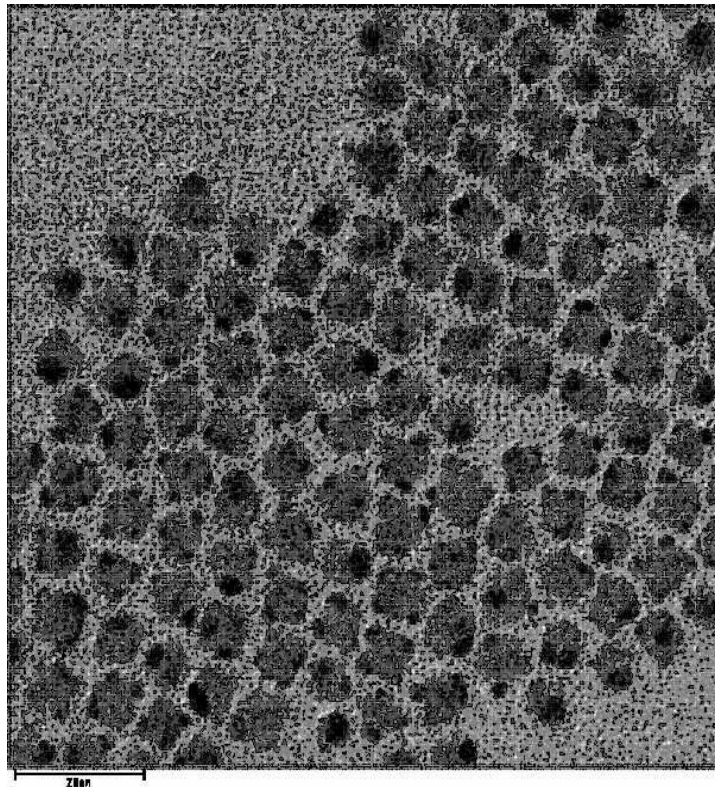
도면1c



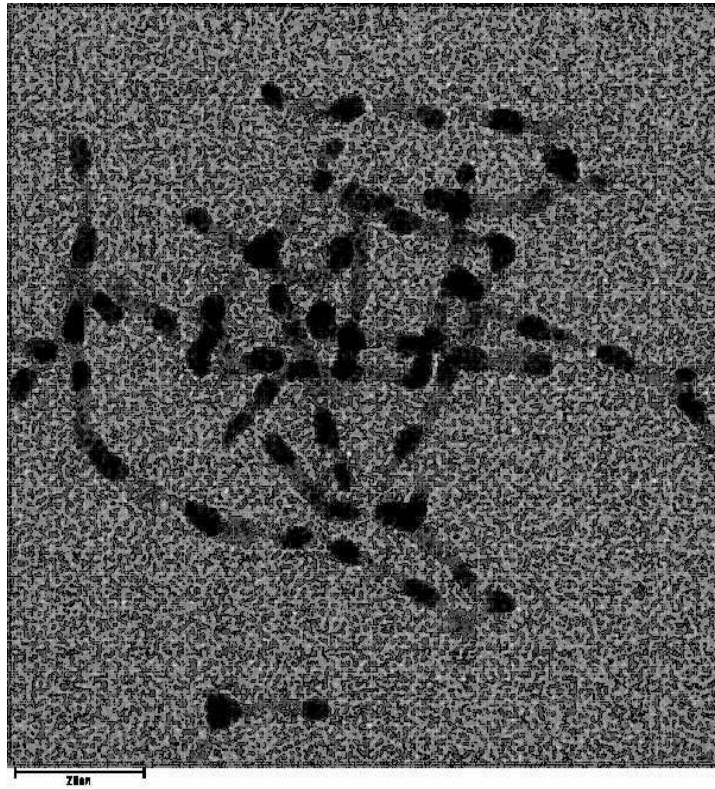
도면2



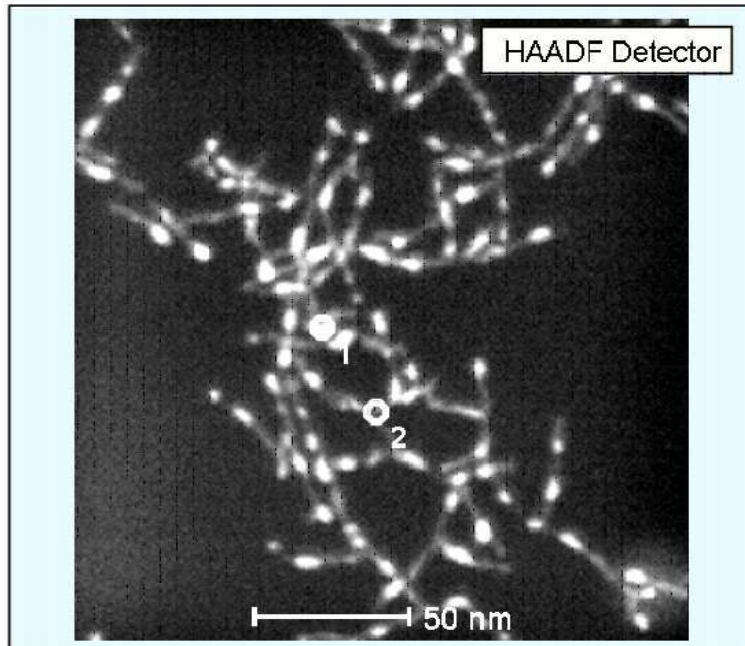
도면3



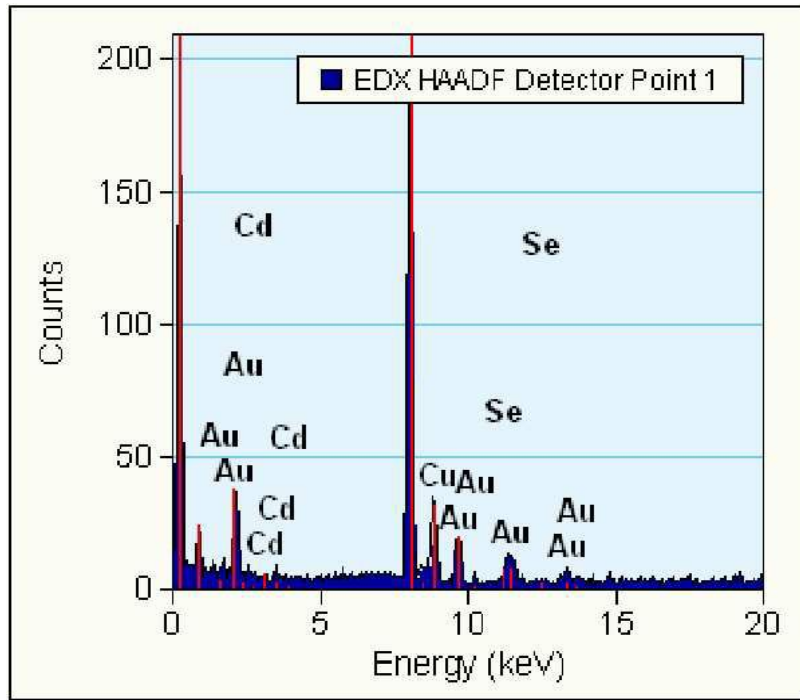
도면4



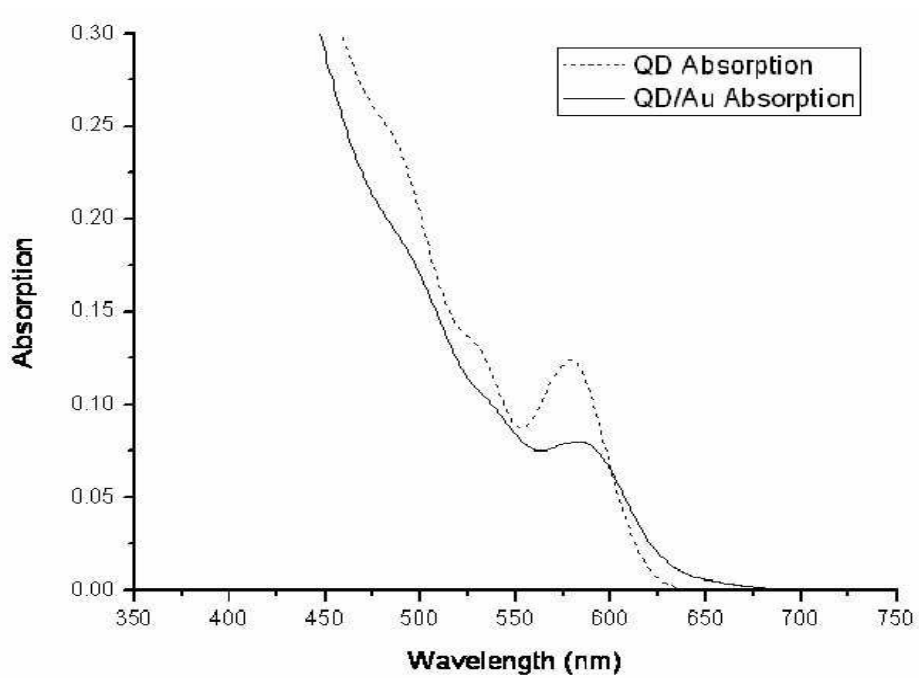
도면5a



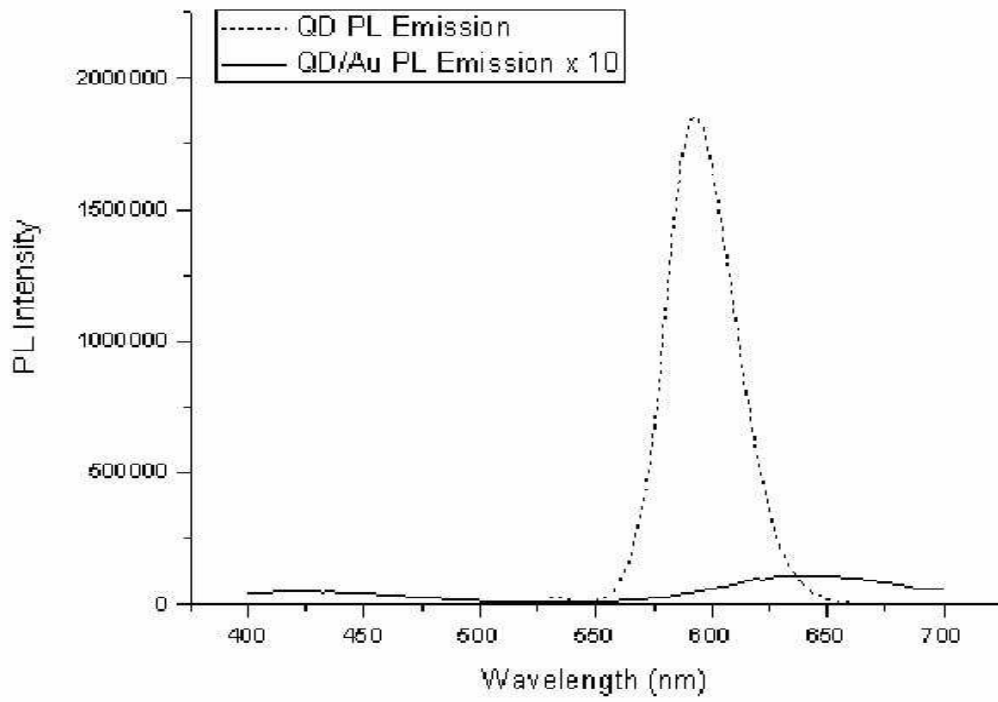
도면5b



도면6



도면7



도면8

