

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0122679 (43) 공개일자 2012년11월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/70 (2006.01) C09K 11/00 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0040981 (22) 출원일자 2011년04월29일 심사청구일자 2011년04월29일	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 주식회사 세종소재 경기도 수원시 영통구 신원로 270 (원천동) (72) 발명자 성윤모 경기도 성남시 분당구 내정로 24, 한진6단지아파트 604동 2501호 (정자동, 정든마을) 우성란 서울특별시 중구 서소문로 10-4 (중림동) 하호 인천광역시 연수구 해송로 143, 웰카운티아파트 110동 1401호 (송도동) (74) 대리인 한양특허법인	

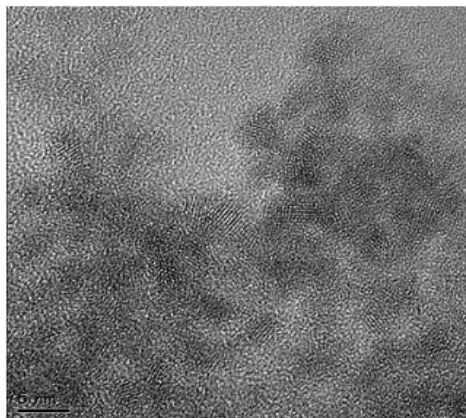
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 인듐포스파이드 양자점의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 양자점의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 독성이 낮은 인의 선구 물질을 사용하여, 안전하면서도 낮은 온도의 반응으로 결정성이 높은 인듐포스파이드를 형성할 수 있는 나노 재료인, 인듐포스파이드 양자점의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2010-BS-101002-001
부처명	한국산업기술진흥원
연구사업명	국제공동기술개발사업
연구과제명	Development of high-performance thermoelectric composites and sputtering targets by SPS(2010-BS-101002-001)
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2010.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

톨루엔 용매 하에서, 인듐화합물, 트리스-다이메틸아미노포스핀 및 도데실아민을 혼합한 후, 가열하여 제조하는 것을 특징으로 하는 인듐포스파이드 양자점 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 인듐화합물은 인듐할라이드, 인듐나이트레이트, 인듐아세테이트 및 인듐하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 인듐포스파이드 양자점 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 인듐화합물, 트리스-다이메틸아미노포스핀 및 도데실아민은 1: 1 ~ 3 : 10 ~ 20의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 인듐포스파이드 양자점 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 가열은 150 내지 200℃의 온도 조건에서 10 내지 40 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 인듐포스파이드 양자점 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 인듐포스파이드 양자점의 직경은 2 nm 내지 9 nm인 것을 특징으로 하는 인듐포스파이드 양자점 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 혼합단계는 인듐화합물, 트리스-다이메틸아미노포스핀 및 도데실아민을 60 내지 80℃에서 용해시키는 것을 특징으로 하는 인듐포스파이드 양자점 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 가열 단계 이후, 상온에서 서서히 식힌 후, 얻어지는 반응물을 톨루엔, 메탄올 또는 그들의 혼합물로 세척하여 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 인듐포스파이드 양자점 제조방법.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7에 의해 제조된 직경 2 nm 내지 9 nm의 인듐포스파이드 양자점.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 양자점의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 독성이 낮은 인의 선구 물질을 사용하여, 안전하면서도 낮은 온도의 반응으로 결정성이 높은 인듐포스파이드를 형성할 수 있는 나노 재료인, 인듐포스파이드 양자점의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 양자점(quantum dot)은 빛 등의 에너지를 가하면 빛을 발하는 나노 크기의 반도체 입자로서, 입자의 크기를 변화시켜서 파장을 선택할 수 있으며, 결과적으로 방출하는 색을 변화시킬 수 있다. 이와 같은 원리를 양자 제한 효과라고 한다.

[0003] 양자역학에서 운동량을 가진 모든 물질입자에 수반되는 파동 즉 드브로이파 길이는 물질에 따라 다른데 반도체의 경우는 약 10 nm수준 정도이다. 따라서, 드브로이파 길이 보다 작은 10 nm 이하의 반도체 나노입자들은 그 입자의 크기만 약간 조절하면 수십 가지 색깔로 만들 수 있어, 디스플레이, 기록소자 및 각종 센서 그리고 나노

컴퓨터 등의 차세대 전자제품 개발뿐만 아니라 생물, 의학 등 그 응용 범위는 다양하다.

- [0004] 양자점을 합성하는 방법은 크게 두 가지 방법으로 나누어진다. 즉, “top-down” 접근 (bulk to nano)와 “bottom-up” 접근 (molecule to nano) 로 구분된다.
- [0005] 첫 번째 “top-down” 방법은 bulk 물질을 조각 내는 방법을 통하여 3차원 입자를 더 낮은 차원의 나노입자로 만든다. 이러한 접근법은 주로 레이저 등의 광원을 이용하는 리소그래피 (Lithography)을 통해 이루어졌다. 이 방법은 양자점의 크기를 쉽고 정확하게 조절할 수 있는 장점과 원하는 위치에 만들 수 있다는 장점을 가지고 있으나, 10nm 이하의 범주의 나노입자에 대해서는 거의 불가능하다는 단점을 가지고 있다.
- [0006] 두 번째 “bottom-up” 방법은 주로 화학적 분자나 원자 선구 물질을 통한 용액상과 고온의 선구 물질을 용매를 이용하여 유기금속화학을 만드는 합성 방법으로 첫 번째 방법에서 드러난 단점을 보완 할 수 있다. 그러나 이 방법 또한 아직까지 대량의 양자점을 저렴하게 생산하기에는 기술적으로 해결해야 할 점이 많다.
- [0007] 화학합성법에 의한 인듐포스파이드(InP)의 합성은 미국의 A.J.Nozik 등은 염화인듐과 소듐 옥살레이트(sodium oxalate)를 반응시켜 인듐 옥살레이트(indium oxalate)를 얻고 인듐 옥살레이트를 콜로이드 안정제(stabilizing agent)인 트리페닐포스핀 옥사이드(triphenylphosphine-oxide)와 트리페닐포스핀(triphenylphosphine)의 혼합물 존재 하에서 트리스 트리메틸실릴포스핀
- [0008] (tris(trimethylsilyl)phosphine)과 반응시켜 인듐포스파이드(InP)의 나노입자를 제조하는 방법을 개발하였다. (J. Phys. Chem. B 1997, 101, 4904)
- [0009] $\text{InCl}_3 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{InCl}_2\text{O}_4$
- [0010] $\text{InCl}_2\text{O}_4 + \text{P}(\text{SiMe}_3)_3 \rightarrow \text{InP}$
- [0011] 이 방법은 화학적 방법으로 인듐포스파이드(InP)의 나노입자를 제조하는 하나의 방법으로서의 의미는 있으나, 반응 온도가 300도의 고온이며 선구 물질인 트리스 트리메틸실릴포스핀(tris(trimethylsilyl)phosphine)이 자연발화 및 폭발성을 가져 취급이 까다로우며, 가격이 초고가여서 상업화하기에 적합하지 않다.
- [0012] 상기의 제조방법은 그 후 독일의 D.V.Talapin에 의하여 개량되었다. 즉 염화인듐(indium chloride)을 도데실아민(dodecylamine, DDA) 존재 하에서 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine)과 반응시켜 염화인듐(indium chloride)과 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine)의 금속착체(metal complex)를 만든 후 이를 다시 트리스-트리메틸실릴포스핀(tris(trimethylsilyl)phosphine)과 반응시켜 인듐포스파이드(InP)의 나노입자를 제조하는 방법을 개발하였다. (Colloids and Surfaces A 2002, 202, 145)
- [0013] $\text{InCl}_3 + \text{TOP} \rightarrow \text{InCl}_3\text{-TOP complex}$
- [0014] $\text{InCl}_3\text{-TOP} + \text{P}(\text{SiMe}_3)_3 \rightarrow \text{InP(TOP capped)}$
- [0015] 이 방법은 상기의 A. J. Nozik등의 방법 보다 간편하다는 장점은 있으나, 이 방법 또한 자연발화 및 폭발성을 가져 취급이 까다로우며 가격 또한 초고가인 트리스-트리메틸실릴포스핀 (tris(trimethylsilyl) phosphine)을 사용되므로 여전히 상업화하기에는 적합하지 않다는 문제점을 가지고 있다.
- [0016] 발광 특성을 갖는 반도체 나노크리스탈(NCs)은 양자제한효과로부터 광학적 특성을 갖는다. 이러한 이유로 발광 다이오드(LED), 레이저(laser) 그리고 생체물질(biological label)에 사용된다. 2-6족의 황화카드뮴(CdS), 셀레늄화카드뮴(CdSe)나 텔루륨화카드뮴(CdTe)와 같은 나노크리스탈(NCs)은 가장 쉽게 얻을 수 있는 물질로 많이 연구되고 있으나 이 물질들의 독성 때문에 사용이 제한되고 있다.
- [0017] 이러한 단점을 극복하기 위하여 2-6족이 아닌 3-5족이 연구되고 있는데, 인듐포스파이드가 속하는 3-5족은 2-6족과 같이 강한 공유결합의 넓은 파장 조절 범위를 가지고 있으나 상대적으로 독성이 적다.
- [0018] 인듐포스파이드는 TOPO(Trioctylphosphine oxide), TOP(Trioctylphosphine), 또는 DDA (Dodecylamine)과 같은

배위 용매를 사용한 염화인듐과 트리스 - 트리메틸실릴포스핀(tris(trimethylsilyl)phosphine)의 할로젠류소화 반응으로 만들어져 왔다. 이 경우 한 용기 내에서 반응(one-pot reaction) 으로 250도(℃) 이상의 고온으로 합성되었다.

[0019] 그러나 이 방법에 사용되는 트리스-트리메틸실릴포스핀(tris(trimethylsilyl)phosphine, $P(Si(CH_3)_3)_3$)이 자연 발화 및 폭발성을 가져 취급이 까다로우며, 가격이 초고가여서 상업화하기에는 적합하지 않다.

[0020] 이러한 문제점은 Matsumoto et al.에 의해서 대체 선구 물질의 사용으로 해결되었다. 기존의 트리스-트리메틸실릴포스핀 대신 더 안전하고 구하기 쉬운 인화물(phosphorous)의 선구 물질로 트리스-다이메틸아미노포스핀(Tris(dimethylamino)phosphine, $P(N(CH_3)_2)_3$)을 사용하게 되었다.

[0021] 그러나, 역시 일반적인 TOPO의 사용으로 300도 이상의 높은 온도에서 합성이 이루어졌다.

[0022] 본 연구실에서는 안전한 트리스-다이메틸아미노포스핀을 사용하면서 용매열(solvothermal)방법을 이용하여 한 용기 내 반응으로 200도 이하의 낮은 온도에서 양자점을 생산하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0023] 상술한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 제조 공정이 단순하고, 경제적인 제조 단가, 공정상의 안정성 향상 및 크기가 균일하고 우수한 결정성을 가지는 양자점을 제조하는 방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0024] 본 발명은 톨루엔 용매 하에서, 인듐화합물, 트리스-다이메틸아미노포스핀(Tris(dimethylamino)phosphine) 및 도데실아민(dodecylamine)을 혼합한 후, 가열하여 제조하는 것을 특징으로 하는 인듐포스파이드 양자점 제조방법 및 이에 의해 제조되는 인듐포스파이드 양자점을 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 인듐포스파이드 양자점의 제조방법은 제조 공정이 단순하고, 종래에 비해 낮은 반응 온도에서 이루어지며, 공정상의 안정성이 향상될 뿐만 아니라 제조 단가를 낮추었다. 또한, 본 발명의 방법으로 제조된 인듐포스파이드 나노입자의 양자점은 크기가 균일하고 우수한 결정성을 가지며, 본 발명의 단순한 제조 공정으로 대량 생산이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 인듐포스파이드 나노입자 양자점에 대한 XRD 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 인듐포스파이드 나노입자 양자점에 대한 TEM(Transmission Electron Microscope, 투과전자현미경) 사진이다.

도 3은 본 발명에 따라 합성된 인듐포스파이드 나노입자 양자점의 성분을 EDX(Energy Dispersive X-ray)를 이용하여 분석한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0028] 본 발명은 광학적 특징을 가지는 양자점 제조방법에 관한 것으로 한 용기 내에서 합성되는 간단한 공정으로 안전한 선구 물질을 이용하여 대량의 양자점 합성이 가능하다.

[0029] 본 발명은 톨루엔 용매 하에서, 인듐화합물, 트리스-다이메틸아미노포스핀(Tris(dimethylamino)phosphine) 및 도데실아민(Dodecylamine, DDA)을 혼합한 후, 가열하여 제조하는 인듐포스파이드 양자점 제조방법에 관한 것이다.

[0030] 본 발명은 하기 반응식 1로 수행되는 인듐포스파이드(InP)의 나노입자 양자점을 제조하는 방법이다.

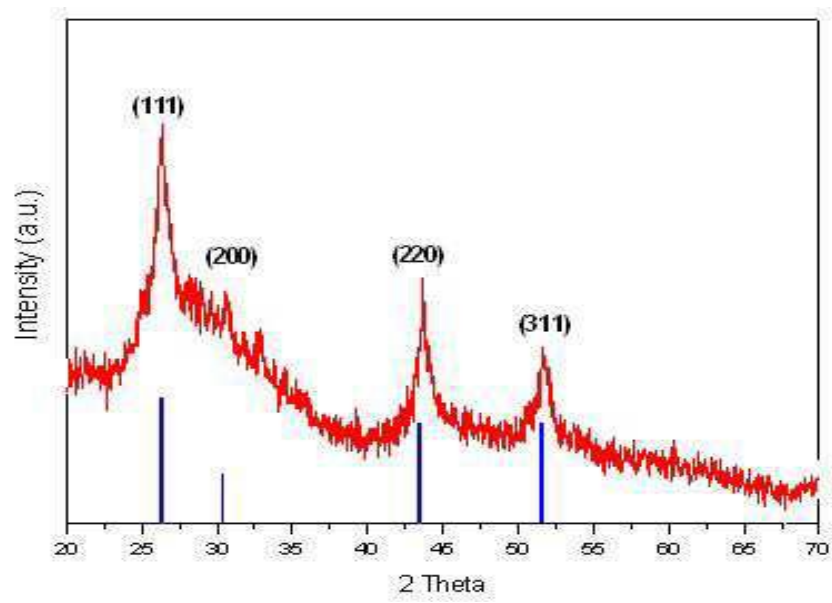
[0031] [반응식 1]

- [0032] $\text{InCl}_3 + \text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3 + \text{DDA} \rightarrow \text{InP} + \text{부산물}$
- [0033] 본 발명의 인듐포스파이드 양자점을 제조하는 반응 원료 물질인 인듐화합물로는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않지만, 인듐할라이드, 인듐나이트레이트, 인듐아세테이트 및 인듐하이드록사이드 중에서 선택된 인듐염 화합물이 사용되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 인듐할라이드를 사용하며, 가장 바람직하게는 염화인듐을 사용할 수 있다.
- [0034] 본 발명은 인듐포스파이드 양자점의 배위 용매로는 도데실아민(Dodecylamine, DDA)을 사용하고, 인 원료로는 트리스-다이메틸아미노포스핀을 선택하여 사용하였다.
- [0035] 인듐포스파이드 양자점의 배위 용매로서 종래에는 트라이옥틸포스핀 (Trioctylphosphine, TOP) 또는 트라이옥틸포스핀 옥사이드(Trioctylphosphine Oxide, TOPO)가 대부분 사용되었으나, 본 발명에서는 도데실아민을 사용하였다. 상기 도데실아민을 배위 용매로 사용하므로, 알킬 사슬이 있어서 각각의 양자점들을 뭉침이 없게 만들어 주는 역할을 한다.
- [0036] 또한, 종래에는 인 원료인 트리스-트라이메틸실릴포스핀이 사용되어 공정상 폭발 위험성이 있으며 제조단가가 매우 상승하는 단점이 있었다.
- [0037] 본 발명에서는 인 원료로 일반적으로 사용되는 알드리치 시약 기준, 1g에 약 28만원인 고가의 트리스-트리메틸실릴포스핀의 사용을 배제하고, 알드리치 시약 기준 25ml에 약 27만5천원으로 값이 저렴하고, 구하기 쉬운 트리스-다이메틸아미노포스핀을 도입하여, 제조 단가를 낮추고 공정상 안정성을 높였다.
- [0038] 상기 인듐화합물, 트리스-다이메틸아미노포스핀 및 도데실아민은 1: 1 ~ 3 : 10 ~ 20의 몰비로 혼합되는 될 수 있으며, 바람직하게는 1 : 1 ~ 2 : 10 ~ 20 몰비로 혼합되며, 1 : 1.4 ~ 1.7 : 14 ~ 16 몰비로 혼합되는 것이 보다 바람직하며, 가장 바람직하게는 1 : 1.52 : 15 몰비로 혼합될 수 있다.
- [0039] 본 발명은 톨루엔 용매 하에서, 인듐화합물, 트리스-다이메틸아미노포스핀과 도데실아민을 각각 상기의 몰비로 혼합한 후, 테프론 재질의 오토클레이브에 봉합한 후 가열하여 제조되는 것이 바람직하다. 이때, 인듐화합물 : 도데실아민의 몰비가 1 : 2 미만인 경우 입자들이 응집되며 나노입자 양자점이 생성되지 않는다.
- [0040] 상기 혼합단계는 인듐화합물, 트리스-다이메틸아미노포스핀 및 도데실아민을 60 내지 80℃에서 용해시키는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 상기 물질을 테프론 재질의 오토클레이브에 봉합한 후 60 내지 80℃에서 용해시키는 것이다.
- [0041] 상기 가열은 150 내지 200℃의 온도 조건에서 10 내지 40 시간 동안 수행되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 150 내지 180℃의 온도 조건에서 15 내지 30 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0042] 이때, 상기 반응온도가 150 ℃ 미만이면 인듐포스파이드 나노입자 양자점이 형성되지 않거나, 그 크기가 1nm 이하로 너무 작게 합성되어, 해당파장이 380nm이하로 작아지게 되므로 가시광선 영역(380nm ~ 770nm)을 벗어나 가시광선 내의 빛을 낼 수 없다. 상기 반응온도가 200℃를 초과하면 에너지 효율면에서 좋지 않으며, 인듐포스파이드 양자점의 크기가 10nm를 벗어나게 되어 양자제한 효과가 없어질 수 있다는 문제점을 있다.
- [0043] 또한, 종래의 반응온도에 비하여 낮은 온도에서 반응할 때, 반응에 이용되는 에너지 소모가 적어지므로 대량 합성시 보다 바람직하게 이용될 수 있다.

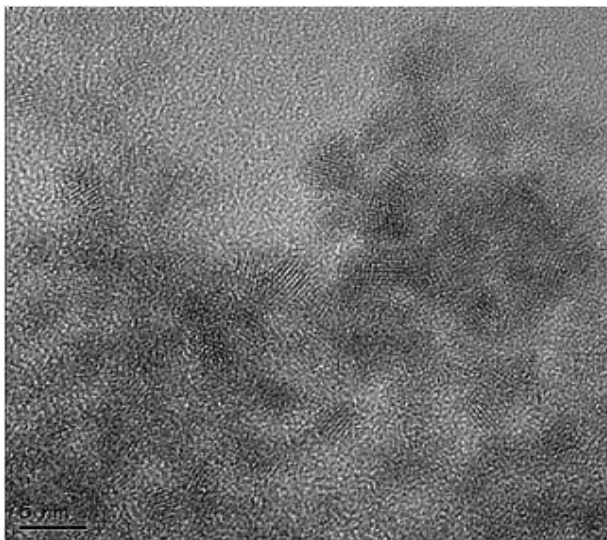
- [0044] 또한, 상기 가열 단계 이후, 10 내지 30℃의 상온에서 서서히 식힌 후, 얻어지는 반응물을 톨루엔, 메탄올 또는 그들의 혼합물로 세척하여 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 인듐포스파이드 양자점의 직경은 2 nm 내지 9 nm인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 2 내지 6nm의 직경을 가진다.
- [0046] 인듐포스파이드 양자점의 직경이 상기 범위 내에 포함될 경우, 나노 양자점에서 양자 제한 효과를 가지며, 가시광선 내에서 해당 파장에 해당하는 빛을 볼 수 있다.
- [0047] 본 발명은 새로운 인 원료의 사용과 상대적으로 낮은 온도에서 인듐포스파이드 양자점의 제조할 수 있다. 또한, 종래의 값비싸고 위험한 트리스-트리메틸실리코스를 값싸고 안전한 트리스-다이메틸아미노포스핀으로 대체함으로써, 제조 단가가 낮은 인듐포스파이드 양자점의 제조 방법을 제공할 수 있는 효과가 있다.
- [0048] 본 발명은 상기 기재된 제조방법에 의해 제조되는 인듐포스파이드 양자점을 제공한다.
- [0049] 상기 인듐포스파이드 양자점의 직경은 2 nm 내지 9 nm인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 2 내지 6nm의 직경을 가진다.
- [0050] 또한, 본 발명은 본 발명의 양자점 제조방법에 의해 제조된 인듐포스파이드 양자점을 이용하여 광학소자, 바이오 소자 및 전자기적 소재를 제공할 수 있으나, 이에 한정하지 않고 당업계에서 응용할 수 있는 분야에서 이용될 수 있다.
- [0051] 하기 실시예 등을 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0052] **실시예 : 인듐포스파이드 양자점의 제조**
- [0053] 글러브 박스(glove-box) 내 알콘 기류 하에서 50ml 테프론 재질의 오토클레이브(autoclave)에 염화인듐 0.4g, 트리스-다이메틸아미노포스핀0.5ml, 도데실아민 5g을 toluene 5ml에 넣는다. 이 오토클레이브는 봉합하여 글러브 박스 외로 빼낸 후 70도에서 한 시간 동안 녹인 후 다시 180도로 24시간 동안 가열한 후 상온으로 서서히 식힌다. 상기에서 얻어진 반응물을 톨루엔 및 메탄올로 세척한 후 건조하여 3~5nm의 결정성인 인듐포스파이드 나노입자 양자점을 제조하였다.
- [0054] 상기 양자점을 X-선회절분석(XRD)한 결과는 도 1에 나타내었으며, 고해상투과전자현미경(HRTEM)을 통해 관측한 이미지는 도 2에 나타내었다.
- [0055] 또한, 본 발명에 따라 합성된 인듐포스파이드 나노입자 양자점의 성분 분석(EDX)을 결과를 도 3에 나타내었다. 분석 결과, 인듐(In), 인(P)으로 구성되어 있으며, 구리(Cu)는 TEM 분석을 위하여 준비한 TEM Grid (전자현미경 샘플 격자판)의 성분이다.

도면

도면1



도면2



도면3

