



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0018036
(43) 공개일자 2018년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/70 (2006.01) B01J 6/00 (2006.01)
C09K 11/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/70 (2013.01)
B01J 6/008 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0102909
(22) 출원일자 2016년08월12일
심사청구일자 2016년08월12일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박종남
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
손재성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

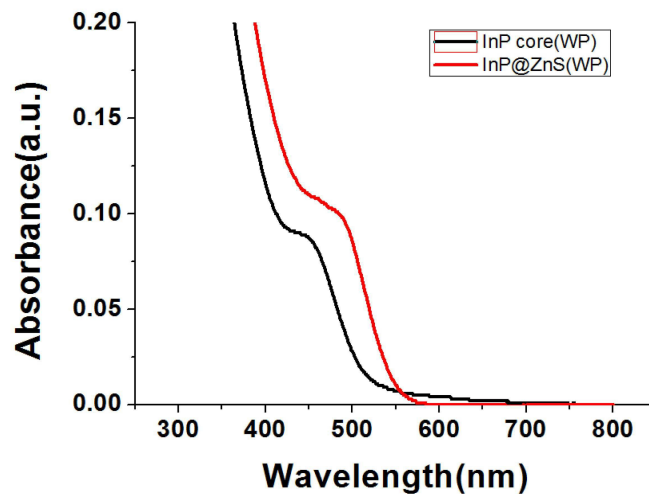
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 InP 양자점의 제조방법 및 InP/ZnS 코어/셸 양자점의 제조방법

(57) 요약

InP 양자점의 제조방법 및 InP/ZnS 코어/셸 양자점의 제조방법에 관한 것으로, a) 인듐 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 가열하며 진공화하는 단계; 및 b) 상기 단계 a)의 반응기에 백린(white phosphorus)을 첨가하여, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물과 상기 백린을 열분해 반응시켜 InP(인듐 포스파이드) 양자점을 합성하는 단계를 포함하는 InP 양자점의 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 11/62 (2013.01)

(72) 발명자

방은별

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

최용훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

조진희

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

서요한

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2.150422.01

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재부품기술개발사업(RCMS)

연구과제명 연색지수 92이상을 갖는 플렉서블 조명을 위한 CD-FREE 나노발광소재

기 여 율 1/1

주관기관 (재)대구경북과학기술원

연구기간 2015.06.01~2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 인듐 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 가열하며 진공화하는 단계; 및
- b) 상기 단계 a)의 반응기에 백린(white phosphorus)을 첨가하여, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물과 상기 백린을 열분해 반응시켜 InP(인듐 포스파이드) 양자점을 합성하는 단계를 포함하는 InP 양자점의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 a) 인듐 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 가열하며 진공화 하는 단계;는,

a) 인듐 전구체, 아연 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 가열하며 진공화 하는 단계;인 것인 InP 양자점의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 a) 인듐 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 가열하며 진공화하는 단계;는,

상온 내지 140℃로 수행되는 것인 InP 양자점의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 b) 단계는, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물을 120 내지 180℃의 온도로 가열한 후, 백린을 첨가하여 120 내지 180℃ 온도에서 열분해 반응시키는 단계;를 포함하는 것인 InP 양자점의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 b) 단계는, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물에 백린을 첨가한 후 120 내지 180℃ 온도로 가열함으로써 열분해 반응시키는 단계;를 포함하는 것인 InP 양자점의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 b) 단계에서, 상기 백린은 알킬포스핀(alkylphosphine) 계열의 계면활성제와 같이 첨가되는 것인 InP 양자점의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 백린과 알킬 포스핀의 몰비율(백린:알킬 포스핀)은 1:5 내지 1:100 것인 InP 양자점의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 알킬포스핀 계열의 계면활성제는 트리에틸 포스핀(triethyl phosphine), 트리부틸 포스핀(tributyl phosphine), 트리옥틸 포스핀(trioctyl phosphine), 트리페닐 포스핀(triphenyl phosphine) 및 트리스클로헥실 포스핀(tricyclohexyl phosphine)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것인 InP 양자점의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 a) 단계는, 진공화를 실시한 후 반응기 상기 반응기 내부를 불활성기체로 퍼징(purging)시키는 단계를 더 포함하는 것인 InP 양자점의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 b) 단계 후,

c) 반응매(anti-solvent)를 첨가하여 양자점을 침전시킨 후, 상기 양자점을 비극성용매에 분산시키는 단계;를 더 포함하는 것인 InP 양자점의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 비극성용매는 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 이상인 것인 InP 양자점의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 인듐 전구체는, 인듐 클로라이드(Indium(III) chloride), 인듐 브로마이드(Indium(III) bromide), 인듐 아이오다이드(Indium(III) Iodide), 인듐 클로라이드(Indium(I) chloride), 인듐 브로마이드(Indium(I) bromide), 인듐 아이오다이드(Indium(I) Iodide) 및 인듐 할라이드(Indium halide) 계열로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 InP 양자점의 제조방법.

청구항 13

제2항에 있어서,

상기 a) 단계의 아연 전구체는, 아연 클로라이드(Zinc chloride), 아연 브로마이드(Zinc bromide), 아연 아이오다이드(Zinc Iodide) 및 아연 할라이드(Zinc halide) 계열로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 InP 양자점의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 용매는 Butylamine, Octylamine, Dodecylamine, Oleylamine, Hexadecylamine 및 primary amines 로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상인 것인 InP 양자점의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 인듐 전구체와 백린의 몰비(인듐:백린)의 몰비는, 1:0.7 내지 1:1.5인 것인 InP 양자점의 제조방법.

청구항 16

a) 인듐 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 가열하며 진공화하는 단계,

b) 상기 단계 a)의 반응기에 백린(white phosphorus)을 첨가하여, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물과 상기 백린을 열분해 반응시켜 InP(인듐 포스파이드) 양자점을 합성하는 단계,

c) 상기 단계 b)에서 제조된 InP 양자점을 비극성용매에 분산시키는 단계, 및

d) 상기 단계 c)의 InP 양자점이 분산된 비극성 용매에 아연 전구체, 및 황 전구체를 첨가하여 InP 양자점에 ZnS 셸 층을 형성하는 단계;

를 포함하는, InP/ZnS 코어/셸 양자점의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 a) 인듐 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 가열하며 진공화하는 단계는,

a) 인듐 전구체, 아연 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 진공화하는 단계인 것인 InP/ZnS 코어/셸 양자점의 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 b) 단계에서, 상기 백린은 알킬포스핀(alkylphosphine) 계열의 계면활성제와 같이 첨가되는 것인 InP/ZnS 코어/셸 양자점의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 백린과 알킬 포스핀의 몰비율(백린:알킬 포스핀)은 1:5 내지 1:100인 것인 InP/ZnS 코어/셸 양자점의 제조방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 알킬포스핀 계열의 계면활성제는 트리에틸 포스핀(triethyl phosphine), 트리부틸 포스핀(tributyl phosphine), 트리옥틸 포스핀(trioctyl phosphine), 트리페닐 포스핀(triphenyl phosphine) 및 트리스클로헥실 포스핀(tricyclohexyl phosphine)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것인 InP/ZnS 코어/셸 양자점의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 백린(white phosphorus)을 이용한 InP 양자점의 제조에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 양자점(Quantum dot, QD)이란 입자의 크기가 작아짐에 따라 양자구속효과(quantum confinement effect)에 의해 벌크(Bulk)상태에서 가지고 있지 않은 광학적 특성을 가지는 반도체성 물질을 의미한다.

[0004] 이러한 양자점은 크기를 조절함에 따라 밴드갭(band gap)을 조절할 수 있고 그에 따라 같은 물질이라도 크기에 따라 다양한 색깔의 빛을 낼 수 있다는 장점이 있다. 이런 장점으로 인해 양자점은 발광 다이오드(Light emitting diode), 태양전지, 바이오센서(Bio sensor) 등의 나노소재로 주목을 받고 있다

[0005] CdSe, CdS 등은 대표적인 II-VI족 화합물 반도체로써 높은 발광효율을 가지고 좁은 발광 반치폭(Full width at half maximum, FWHM)을 가지는 장점이 있지만 독성 물질인 Cd^{2+} 를 포함하고 있어 환경적으로 유해하다는 단점을 가지고 있다.

[0006] 이를 해결하기 위한 방안으로 III-V족 화합물 반도체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있고, InP는 가장 대표적인 III-V족 화합물 반도체 물질이다.

[0007] InP는 가시광선 영역에서부터 근적외선 영역까지 넓은 발광 스펙트럼을 보유하고 있으면서도 준수한 양자효율을 가지고 있고, 이론적으로 CdSe와 비슷한 발광 반치폭을 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0008] 또한 Cd^{2+} 를 포함하고 있지 않은 물질이기 때문에 환경적으로 안전하다고 알려져 있어 다양한 방면으로 응용이 가능하다.

[0010] 이러한 InP 양자점을 합성하기 위해 많은 연구들이 진행되어 왔고, 특히 P 전구체로 $P(TMS)_3$ (tris(trimethylsilyl)phosphine)을 사용한 연구가 활발히 진행되었다. 노직(Nozik) 그룹은 트리옥틸포스핀(Trioctylphosphine, TOP)/트리옥틸포스핀 옥사이드(Trioctylphosphine oxide, TOPO)의 혼합물을 용매로 한 합성에서 $P(TMS)_3$ 를 P 전구체로 사용해 InP 양자점을 합성했고(J. Phys. Chem. 1995, 99, 7754), 쑹(Peng) 그룹은 옥타데센(Octadecene, ODE)를 용매로 하고 여러 가지 fatty acids, amines, phosphines 등을 리간드로 사용하면서 $P(TMS)_3$ 를 이용한 InP 양자점을 합성을 했다(Nano Lett. 2002, 2, 1027).

[0012] 하지만 이러한 합성은 P 전구체로 사용되는 $P(TMS)_3$ 가 자연 발화하는 성질을 가지고 심한 독성을 가지고 있다는 것에서 문제점이 있다. 또한 이 물질의 위험성으로 인해 국내 수입이 금지되어 있으며 매우 고가의 물질이다. 따라서 InP 양자점 합성 시 $P(TMS)_3$ 를 대체할 수 있는 새로운 P 전구체가 필요한 상황이다.

[0014] $P(TMS)_3$ 를 대체하기 위한 노력으로 상대적으로 안전하고 값이 싼 $P(DMA)_3$ (tris(trisdimethylamino)phosphine)을 사용하거나 $P(DEA)_3$ (tris(diethylamino)phosphine)을 사용한 연구가 진행되었다.

- [0015] 양(Yang) 그룹에서는 올레이아민(Oleylamine)을 용매 및 리간드로 사용하면서 $P(DMA)_3$ 를 이용해 InP 양자점을 합성했고(J. Nanoparticle Res. 2013, 15, 1750), 지거 헨스(Zeger Hens)그룹은 올레이아민(Oleylamine) 시스템에서 $P(DEA)_3$ 를 사용해 InP 양자점을 합성했다(Chem mater. 2015, 27, 4893).
- [0016] 하지만 이러한 노력에도 더 다양하고 값이 싼 P 전구체가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 발광이 우수한 인듐 포스파이드 양자점의 제조방법 및 InP/ZnS 코어/셸 양자점의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0020] 본 발명의 일 구현예에서는, a) 인듐 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 가열하며 진공화하는 단계; 및 b) 상기 단계 a)의 반응기에 백린(white phosphorus)을 첨가하여, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물과 상기 백린을 열분해 반응시켜 InP(인듐 포스파이드) 양자점을 합성하는 단계를 포함하는 InP 양자점의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 상기 a) 인듐 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 가열하며 진공화 하는 단계;는, a) 인듐 전구체, 아연 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 가열하며 진공화 하는 단계;일 수 있다.
- [0022] 상기 a) 인듐 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 가열하며 진공화하는 단계;는, 상온 내지 140℃로 수행될 수 있다.
- [0023] 상기 b) 단계는, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물을 120 내지 180℃의 온도로 가열한 후, 백린을 첨가하여 120 내지 180℃ 온도에서 열분해 반응시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 b) 단계는, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물에 백린을 첨가한 후 120 내지 180℃ 온도로 가열함으로써 열분해 반응시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 b) 단계에서, 상기 백린은 알킬포스핀(alkylphosphine) 계열의 계면활성제와 같이 첨가될 수 있다.
- [0026] 상기 백린과 알킬 포스핀의 몰비율(백린:알킬 포스핀)은 1:5 내지 1:100 일 수 있다.
- [0027] 상기 알킬포스핀 계열의 계면활성제는 트리에틸 포스핀(triethyl phosphine), 트리부틸 포스핀(tributyl phosphine), 트리옥틸 포스핀(trioctyl phosphine), 트리페닐 포스핀(triphenyl phosphine) 및 트리스클로헥실 포스핀(tricyclohexyl phosphine)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0028] 상기 a) 단계는, 진공화를 실시한 후 반응기 상기 반응기 내부를 불활성기체로 퍼징(purging)시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 b) 단계 후, c) 반응매(anti-solvent)를 첨가하여 양자점을 침전시킨 후, 상기 양자점을 비극성용매에 분산시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 비극성용매는 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.
- [0031] 상기 a) 단계의 인듐 전구체는, 인듐 클로라이드(Indium(III) chloride), 인듐 브로마이드(Indium(III) bromide), 인듐 아이오다이드(Indium(III) Iodide), 인듐 클로라이드(Indium(I) chloride), 인듐 브로마이드(Indium(I) bromide), 인듐 아이오다이드(Indium(I) Iodide) 및 인듐 할라이드(Indium halide) 계열로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0032] 상기 a) 단계의 아연 전구체는, 아연 클로라이드(Zinc chloride), 아연 브로마이드(Zinc bromide), 아연 아이오다이드(Zinc Iodide) 및 아연 할라이드(Zinc halide) 계열로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

- [0033] 상기 a) 단계의 용매는 Butylamine, Octylamine, Dodecylamine, Oleylamine, Hexadecylamine 및 primary amines 로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0034] 상기 인듐 전구체와 백린의 몰비(인듐:백린)의 몰비는, 1:0.7 내지 1:1.5일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, a) 인듐 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 가열하며 진공화하는 단계, b) 상기 단계 a)의 반응기에 백린(white phosphorus)을 첨가하여, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물과 상기 백린을 열분해 반응시켜 InP(인듐 포스파이드) 양자점을 합성하는 단계, c) 상기 단계 b)에서 제조된 InP 양자점을 비극성용매에 분산시키는 단계, 및 d) 상기 단계 c)의 InP 양자점이 분산된 비극성 용매에 아연 전구체, 및 황 전구체를 첨가하여 InP 양자점에 ZnS 셸 층을 형성하는 단계;를 포함하는, InP/ZnS 코어/셸 양자점의 제조방법을 제공한다.
- [0037] 상기 a) 인듐 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 가열하며 진공화하는 단계는, a) 인듐 전구체, 아연 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 진공화하는 단계일 수 있다.
- [0038] 상기 b) 단계에서, 상기 백린은 알킬포스핀(alkylphosphine) 계열의 계면활성제와 같이 첨가될 수 있다.
- [0039] 상기 백린과 알킬 포스핀의 몰비율(백린:알킬 포스핀)은 1:5 내지 1:100일 수 있다.
- [0040] 상기 알킬포스핀 계열의 계면활성제는 트리에틸 포스핀(triethyl phosphine), 트리부틸 포스핀(tributyl phosphine), 트리옥틸 포스핀(trioctyl phosphine), 트리페닐 포스핀(triphenyl phosphine) 및 트리스클로헥실 포스핀(tricyclohexyl phosphine)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

발명의 효과

- [0042] 본 발명에 따른 양자점 제조 방법은, 반응이 안정적이어서 대량 생산에 적합하다.
- [0043] 또한, 양자점을 콜로이드 상으로 제조하는 것이 가능하여 활용 범위가 넓다.
- [0044] 또한, 본 발명의 제조 방법을 이용하면, 발광성능이 우수한 인듐 포스파이드 양자점을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0046] 도 1은 실시예 1 및 2의 UV-vis 흡수 스펙트럼 결과이다.
- 도 2는 실시예 1 및 2의 PL 특성 평가 결과이다.
- 도 3은 실시예 1 및 2의 UV-lamp 발광특성이다.
- 도 4 및 도 5는 실시예 1 및 2의 TEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0049] 본 발명은 a) 인듐 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 진공화하는 단계, 및 b) 상기 단계 a)의 반응기에 백린(white phosphorus)을 첨가하여, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물과 상기 백린을 열분해 반응시켜 InP(인듐 포스파이드) 양자점을 합성하는 단계를 포함하는, InP 양자점의 제조방법을 제공한다.
- [0051] a) 인듐 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 진공화하는 단계에 대해서 아래에 자세히 서술하였다.
- [0052] 우선 선택적으로, a) 단계에 아연 전구체를 추가로 투입할 수 있다. 이는 코어의 형성에 도움을 줄 수 있다. 보다 구체적으로, 아연 전구체를 처음 시작부터 같이 넣어줌으로써 InP 가 형성될 때 Zn는 밖으로 계속 밀리고

(InP가 ZnP 보다 더 쉽게 생성되면서 결정성 및 내부 결함을 줄여주는 역할) core 표면의 dangling bond를 줄여 줄 수 있다.

- [0053] 상기 a) 단계에서 진공화(degassing)는 상기 반응기 내부의 공기를 빼주는 것으로서, 진공화 실시 온도는 이에 한정되지는 않지만, 상온 내지 140℃ 또는 120℃일 수 있고, 상기 조건을 만족할 시 발광 강도가 높은 InP 양자점을 제조할 수 있다.
- [0054] 이 때 상온은 외부 에너지가 없는 일반 대기 상태를 의미하며, 지역/시간에 따라 상이할 수 있는 개념이다.
- [0055] 상기 진공화를 실시한 후 반응기 내부를 불활성기체로 퍼징(purging)시킬 수 있고, 상기 불활성기체는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 제논 및 라돈으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0056] 상기 인듐 전구체는, 인듐 클로라이드(Indium(III) chloride), 인듐 브로마이드(Indium(III) bromide), 인듐 아이오다이드(Indium(III) Iodide), 인듐 클로라이드(Indium(I) chloride), 인듐 브로마이드(Indium(I) bromide), 인듐 아이오다이드(Indium(I) Iodide) 및 인듐 할라이드(Indium halide) 계열로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 바람직하게는 인듐 클로라이드(Indium(III) chloride)일 수 있다.
- [0057] 상기 아연 전구체는, 아연 클로라이드(Zinc chloride), 아연 브로마이드(Zinc bromide), 아연 아이오다이드(Zinc Iodide) 및 아연 할라이드(Zinc halide) 계열로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0058] 상기 용매는, Butylamine, Octylamine, Dodecylamine, Oleylamine, Hexadecylamine 및 primary amines 로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0060] b) 상기 단계 a)의 반응기에 백린(white phosphorus)을 첨가하여, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물과 상기 백린을 열분해 반응시켜 InP(인듐 포스파이드) 양자점을 합성하는 단계에 대해서 아래에 자세히 서술하였다.
- [0061] 상기 b) 단계는, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물을 120 내지 180℃ 또는 150℃의 온도로 가열한 후, 백린을 첨가하여 120 내지 180℃ 또는 150℃ 온도에서 열분해 반응을 시킬 수 있는데, 이러한 열분해 방법은 고온 주입(Hot Injection) 방법으로써, 상기 방법을 사용하게 되면 고온에서 짧은 시간 동안에 양자점을 제조할 수 있다는 장점이 있다.
- [0062] 인듐 전구체, 아연 전구체 및 용매의 혼합물의 가열 온도가 상기 온도 범위 보다 낮으면 이후의 고온 주입 반응이 잘 이루어지지 않으며, 240℃보다 높으면 반응 속도는 향상되나, 반응 물질의 변질이 발생하는 문제가 있다.
- [0063] 인듐 전구체와 백린의 몰비(인듐:백린)는 이에 한정되지는 않지만, 1:0.7 내지 1:1.5일 수 있다. 인듐 전구체에 대한 백린의 몰비가 0.7 미만일 경우, InP 양자점 합성 효율이 떨어지며 분산성이 좋지 않을 수 있고, 인듐 전구체에 대한 백린의 몰비가 1.5을 초과할 경우 발광 특성이 현저히 나빠진다.
- [0064] 상기 열분해 반응에서, 백린을 첨가할 시, 알킬포스핀(alkylphosphine) 계열의 계면활성제를 함께 첨가할 수 있고, 같이 첨가하면 백린과 알킬포스핀 계열의 계면활성제가 결합하여 새로운 유기 복합체를 형성하게 되고, 이로써 더욱 안정적인 반응이 가능하여 대량 생산에 더욱 적합해진다.
- [0065] 상기 백린과 알킬 포스핀의 몰비율(백린:알킬 포스핀)은 1:5 내지 1:100일 수 있다. 보다 구체적으로, 1:5 내지 1:10일 수 있다. 이러한 범위는 만족하는 경우, 표면결함을 줄이고 분산성 또한 좋아지는 장점이 있다.
- [0066] 상기 알킬포스핀 계열의 계면활성제는 이에 한정되지는 않지만, 트리에틸 포스핀(triethyl phosphine), 트리부틸 포스핀(tributyl phosphine), 트리옥틸 포스핀(trioctyl phosphine), 트리페닐 포스핀(triphenyl phosphine) 및 트리스클로헥실 포스핀(tricyclohexyl phosphine)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0068] 상기 b) 단계 후, c) 반응매(anti-solvent)를 첨가하여 양자점을 침전시킨 후, 상기 양자점을 비극성용매에 분산시키는 단계를 추가로 실시할 수 있다.
- [0069] 상기 반응매는 에탄올, 메탄올, 부탄올, 프로판올, 아이소프로필알코올, 테트라하이드로퓨란, 다이메틸설폭시드, 디메틸포름아미드 및 아세톤 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0070] 또한, 상기 비극성용매는 헥산, 톨루엔, 벤젠, 옥테인, 클로로포름, 클로로벤젠, 테트라하이드로퓨란(THF), 펜테

인, 헵테인, 데케인, 염화메틸렌, 1,4-디옥세인(1,4-dioxane), 디에틸에테르(diethyl ether), 사이클로헥세인 및 다이클로로벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 비극성 용매에 분산시킴으로써 콜로이드 상의 InP 양자점을 제조할 수 있다.

[0071] 본 발명은 a) 인듐 전구체, 선택적으로 아연 전구체 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 진공화하는 단계, b) 상기 단계 a)의 반응기에 백린(white phosphorus)을 첨가하여, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물과 상기 백린을 열분해 반응시켜 InP(인듐 포스파이드) 양자점을 합성하는 단계, c) 상기 단계 b)에서 제조된 InP 양자점을 비극성용매에 분산시키는 단계, 및 d) 상기 단계 c)에서 제조된 InP 양자점 용액에 선택적인 유기 리간드, 아연 전구체 및 황 전구체를 첨가하여 InP 양자점에 ZnS 셸 층을 형성하는 단계를 포함하는, InP/ZnS 코어/셸 양자점의 제조방법을 제공한다.

[0073] 상기 a), b), 및 c) 단계는 상기 InP 양자점의 제조방법에 서술된 바와 동일한 바, 상기 d) 상기 단계 c)에서 제조된 InP 양자점 용액에 아연 전구체 및 황 전구체를 첨가하여 InP 양자점에 ZnS 셸 층을 형성하는 단계에 대해서 아래에 자세히 서술하였다.

[0074] 상기 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 과옥사이드(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.

[0075] 상기 황 전구체는 이에 한정되지는 않지만, 황 분말, 트리메틸실릴 설퍼(trimethylsilyl sulfur), 도데칸사이올(dodecanthiol) 및 알킬 티올(alkyl thiol)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0076] 상기 d) 단계를 상세히 설명하자면, 양자점 용액에 아연 전구체를 210℃ 온도에서 주입하였다. 1분 정도의 시간이 지난 후, 바로 다시 황 전구체를 주입한다. 상기 d) 단계 후 반응매를 첨가하여 InP/ZnS 코어/셸 양자점을 침전시킬 수 있다. InP 양자점에 ZnS 셸을 형성하면, 발광 강도가 현저히 증가한다.

[0078] 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 실시 예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0080] <실시예 1. Hot Injection 방법으로 InP 양자점 제조>

[0081] 0.3 mmol의 인듐 클로라이드(Indium(III) chloride), 1.47 mmol의 아연 클로라이드(Zinc chloride) 및 3.3 mL의 올레일아민(oleylamine)를 50mL의 3 neck flask에 넣고, 120℃에서 진공화(degassing)한 후 Ar 퍼징(purging)을 실시했으며, 150℃로 온도를 올렸다.

[0082] 상기 용액의 온도가 150℃에 도달하면, 1.3 mL의 Triethylphosphine(TOP)와 백린(white phosphorus)을 혼합(WP 0.3 mmol : TOP 3 mmol)한 용액을 주사기를 이용하여 상기 용액에 빠르게 주입한 후, 30분 간 반응을 진행시켜 양자점을 합성했다. 30분이 지난 후 온도를 내리고, 반응매(antisolvent)인 부탄올과 아세톤 및 에탄올의 1:2:2 혼합 용매로 양자점을 침전시킨 후, 양자점을 비극성용매인 헥산에 분산시켰다.

[0084] <실시예 2. InP/ZnS 코어/셸 양자점 제조>

[0085] 0.3 mmol의 인듐 클로라이드(Indium(III) chloride), 1.47 mmol의 아연 클로라이드(Zinc chloride) 및 3.3 mL

의 올레일아민(oleylamine)를 50ml의 3 neck flask에 넣고, 120℃에서 진공화(degassing)한 후 Ar 퍼징(purging)을 실시했으며, 150℃로 온도를 올렸다.

[0086] 상기 용액의 온도가 150℃에 도달하면, 1.3 mL의 Triethylphosphine(TOP)와 백린(white phosphorus)을 혼합한 용액을 주사기를 이용하여 상기 용액에 빠르게 주입한 후, 30분 간 반응을 진행시켜 양자점을 합성했다.

[0087] ZnS shell을 쌓기 위해 210℃로 온도를 올린 후, Zinc oleate를 4ml 주입한다. 1분 후 dodecanthiol 1.8ml를 주입하고 1시간 30분 동안 반응시킨다. 1시간 30분이 지난 후 온도를 내리고, 반응매(antisolvent)인 부탄올과 아세톤 및 에탄올의 1:2:2 혼합 용매로 양자점을 침전시킨 후, 양자점을 비극성용매인 헥산에 분산시켰다.

[0089] <실험예 1. UV-vis 흡수 스펙트럼 및 PL 특성>

[0090] 상기에서 제조된 실시 예들의 UV-vis 흡수 스펙트럼 및 PL 특성을 분광광도계(Cary Eclipse, VARIAN)로 측정하였다.

[0091] 실시예 1과 실시예 2의 결과는 도 1와 도 2에 기재하였다. 실시예 1과 실시예 2의 발광 특성을 UV lamp로 확인하였으며, 이를 각각 사진으로 촬영하여 도 3에 기재하였다.

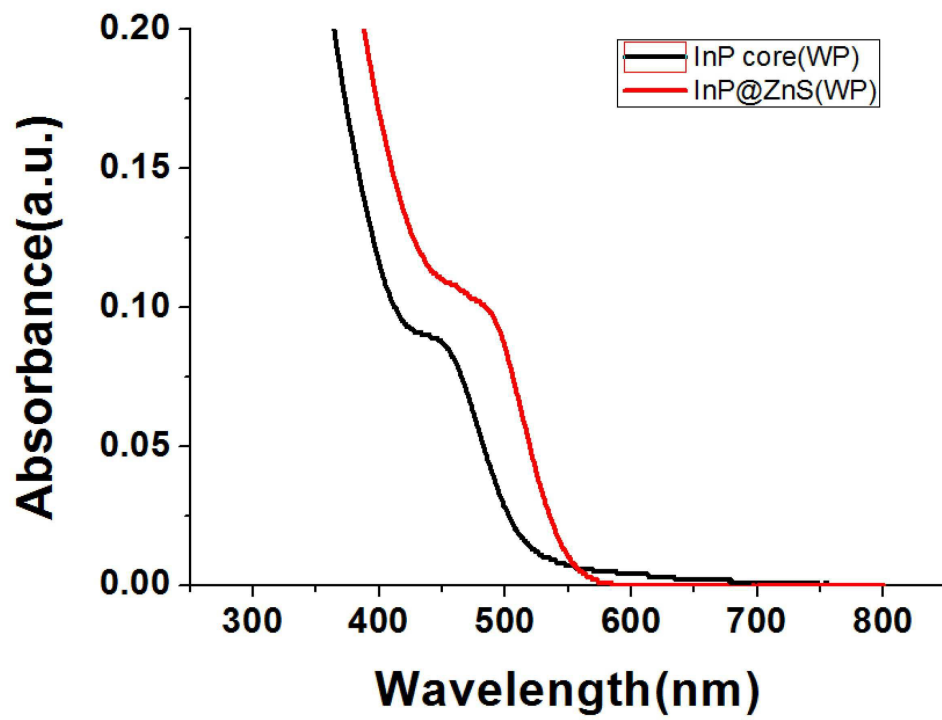
[0093] <실험예 2. InP 양자점의 TEM 이미지>

[0094] 실시예 1과 실시예 2의 양자점 TEM 이미지를 도 4 및 도 5에 기재하였다. 실시예 1(도 4)의 경우 양자점 크기가 대략 1~2nm이고, 실시예 2(도 5)는 양자점 크기가 대략 4nm정도이다. 이로부터 InP 나노 입자가 형성되었음을 알 수 있다.

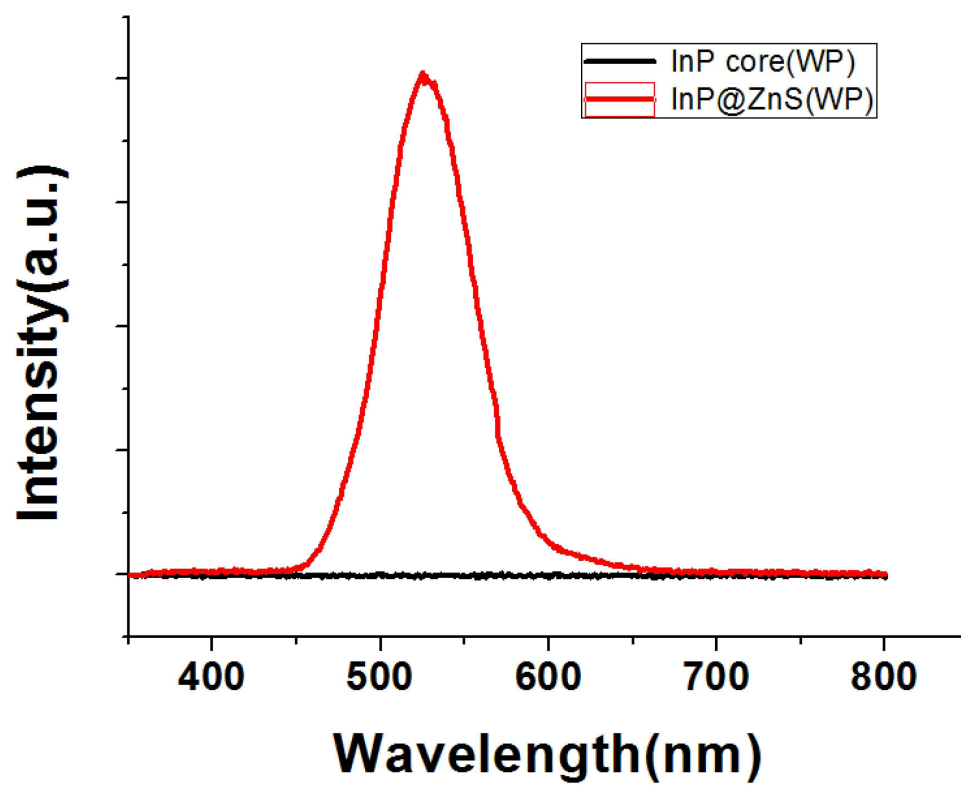
[0096] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



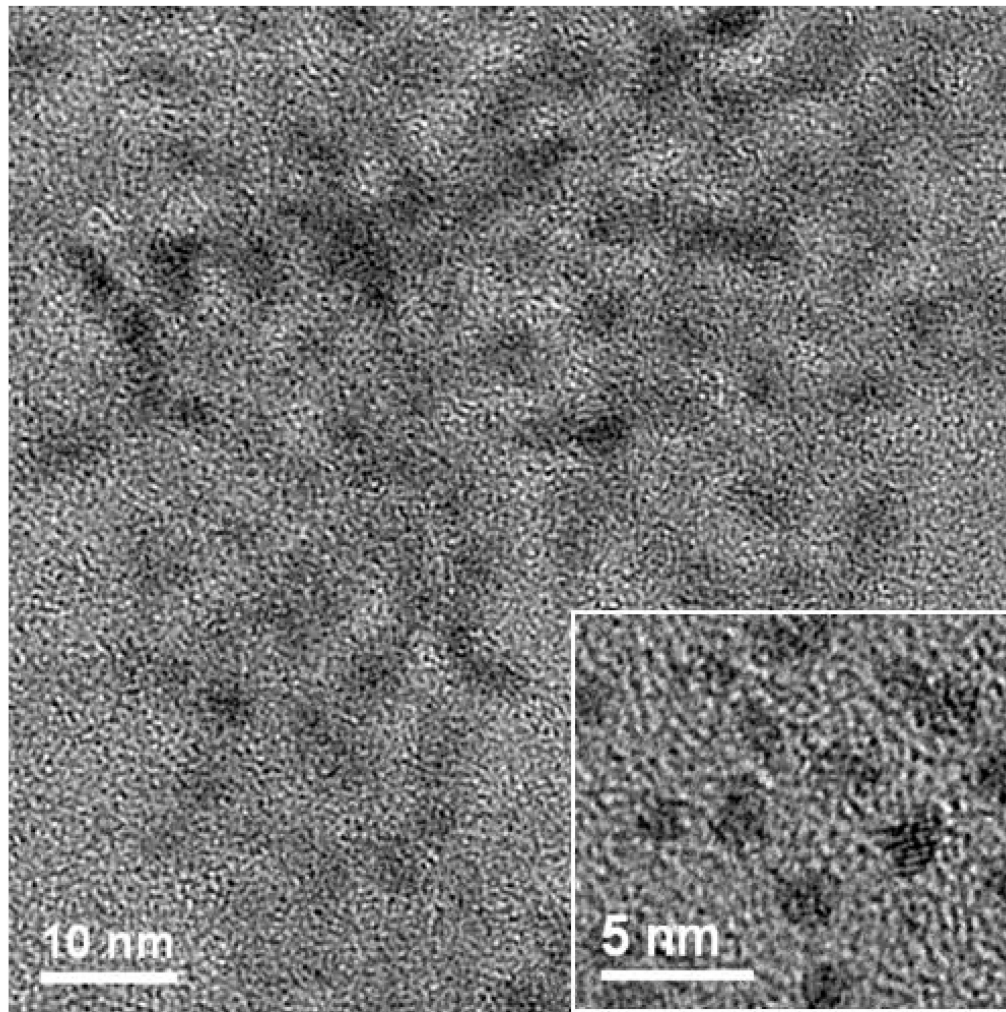
도면2



도면3



도면4



도면5

