



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월12일  
 (11) 등록번호 10-2009927  
 (24) 등록일자 2019년08월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 11/02* (2006.01) *B82B 1/00* (2017.01)  
*B82B 3/00* (2017.01) *C09K 11/06* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7015625
- (22) 출원일자(국제) 2012년09월14일  
 심사청구일자 2017년09월14일
- (85) 번역문제출일자 2014년06월09일
- (65) 공개번호 10-2014-0102210
- (43) 공개일자 2014년08월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/055625
- (87) 국제공개번호 WO 2013/070320  
 국제공개일자 2013년05월16일
- (30) 우선권주장  
 13/485,756 2012년05월31일 미국(US)  
 (뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP2006513458 A\*  
 (뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 58 항

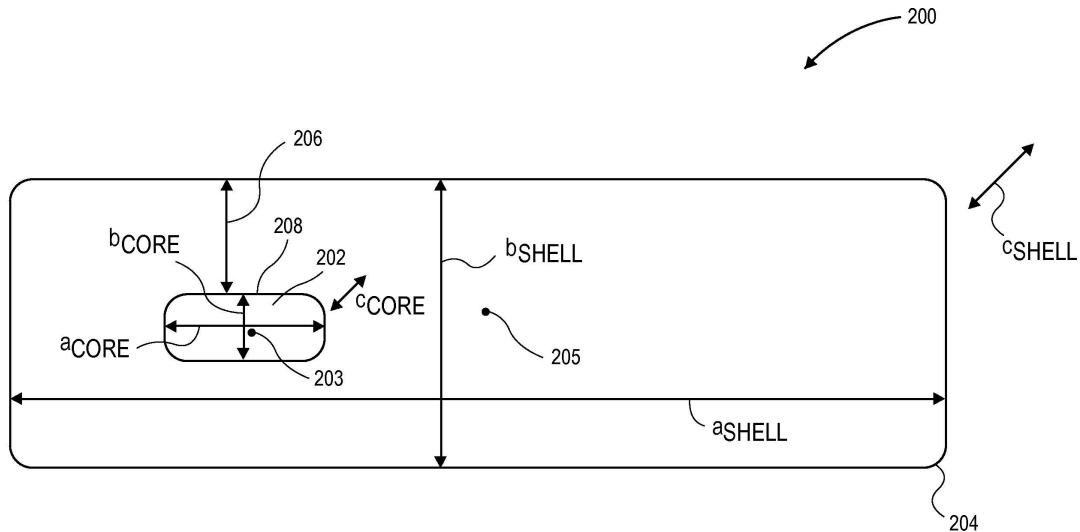
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 나노결정 코어 및 나노결정 쉘을 지닌 반도체 구조물

**(57) 요 약**

본 발명은 나노결정 코어 및 상응하는 나노결정 쉘을 지닌 반도체 구조물에 관한 것이다. 일례에서, 반도체 구조물은 제 1 반도체 물질로 구성되고 1.0 초과 내지 2.0 미만의 가로세로비를 지니는 이방성 나노결정 코어를 포함한다. 또한, 반도체 구조물은 이방성 나노결정 코어를 적어도 부분적으로 둘러싸는 상이한 제 2 반도체 물질로 구성된 나노결정 쉘을 포함한다.

**대 표 도**



(56) 선행기술조사문현

US20110220194 A1

WO2011092647 A2

JP2006083219 A

JP2008516782 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(30) 우선권주장

61/557,653 2011년11월09일 미국(US)

61/558,964 2011년11월11일 미국(US)

61/558,974 2011년11월11일 미국(US)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

반도체 구조물로서,

제 1 반도체 물질을 포함하며 1.0 초과 내지 2.0 미만의 가로세로비를 지니는 이방성 나노결정 코어; 및  
이방성 나노결정 코어를 완전히 둘러싸는 상이한 제 2 반도체 물질을 포함하는 나노결정 쉘을 포함하고,  
나노결정 쉘은 센터를 지니고, 나노결정 쉘은 제1 축을 따라 제1 방향으로 연장되고 이방성 나노결정 코어는 제  
1 축을 따라 제1 방향으로 나노결정 쉘에 대해 센터를 벗어나 배치되고, 나노결정 쉘은 제1 축에 대해 직각인  
제2 축을 따라 제2 방향으로 연장되고 이방성 나노결정 코어는 또한 제2 축을 따라 제2 방향으로 나노결정 쉘에  
대해 센터를 벗어나 배치되고, 나노결정 쉘은 제2 방향으로보다 제1 방향으로 더 긴, 반도체 구조물.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제 1항에 있어서, 이방성 나노결정 코어의 가로세로비가 1.01 내지 1.2의 범위 내에 있는, 반도체 구조물.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

제 1항에 있어서, 나노결정 쉘이 이방성 나노결정 쉘과 이방성 나노결정 코어 사이의 계면에서 이방성 나노결정  
코어를 둘러싸는 이방성 나노결정 쉘이고, 이방성 나노결정 쉘이 그러한 계면에서 트랩 상태를 패시베이션시키  
거나 감소시키는, 반도체 구조물.

#### 청구항 10

제 1항에 있어서, 나노결정 쉘이 이방성 나노결정 쉘과 이방성 나노결정 코어 사이의 계면에서 이방성 나노결정  
코어를 둘러싸는 이방성 나노결정 쉘이고, 이방성 나노결정 쉘이 그러한 계면에서 트랩 상태를 비활성화시키는  
(deactivate), 반도체 구조물.

#### 청구항 11

제 1항에 있어서, 나노결정 쉘이 로드형 나노결정 쉘인, 반도체 구조물.

**청구항 12**

제 1항에 있어서, 제 1 및 제 2 반도체 물질이 각각 II-VI족 물질, III-V족 물질, IV-VI족 물질, I-III-VI족 물질, 및 II-IV-VI족 물질로 이루어진 군으로부터 선택되는, 반도체 구조물.

**청구항 13**

제 12항에 있어서, 제 1 및 제 2 반도체 물질이 둘 모두 II-VI족 물질이고, 제 1 반도체 물질이 카드뮴 셀레나이드(CdSe)이고, 제 2 반도체 물질이 카드뮴 설파이드 (CdS), 징크 설파이드 (ZnS), 및 징크 셀레나이드 (ZnSe)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 반도체 구조물.

**청구항 14**

제 1항에 있어서, 부분적으로 또는 전체적으로 나노결정 쉘을 둘러싸는 나노결정 외각 쉘을 추가로 포함하고, 상기 나노결정 외각 쉘은 제 1 및 제 2 반도체 물질과 상이한 제 3 반도체 물질을 포함하는, 반도체 구조물.

**청구항 15**

제 14항에 있어서, 제 1 반도체 물질이 카드뮴 셀레나이드(CdSe)이고, 제 2 반도체 물질이 카드뮴 설파이드 (CdS)이고, 제 3 반도체 물질이 징크 설파이드 (ZnS)인, 반도체 구조물.

**청구항 16**

제 14항에 있어서, 나노결정 외각 쉘이 나노결정 쉘을 완전히 둘러싸는, 반도체 구조물.

**청구항 17**

제 1항에 있어서, 반도체 구조물의 가로세로비가 1.5 내지 10 범위인, 반도체 구조물.

**청구항 18**

제 1항에 있어서, 나노결정 쉘이 장축 및 단축을 지니고, 장축의 길이가 5 내지 40 나노미터 범위이고, 단축의 길이가 나노결정 쉘의 단축과 평행한 이방성 나노결정 코어의 직경보다 1 내지 5 나노미터 범위로 큰, 반도체 구조물.

**청구항 19**

제 18항에 있어서, 이방성 나노결정 코어의 직경이 2 내지 5 나노미터 범위인, 반도체 구조물.

**청구항 20**

제 1항에 있어서, 이방성 나노결정 코어의 직경이 2 내지 5 나노미터 범위이고, 나노결정 쉘의 단축을 따르는 이방성 나노결정 코어 상의 나노결정 쉘의 두께가 제 2 반도체 물질의 1 내지 5 나노미터 범위인, 반도체 구조물.

**청구항 21**

제 1항에 있어서, 제 1 및 제 2 반도체 물질이 단결정인, 반도체 구조물.

**청구항 22**

제 1항에 있어서, 이방성 나노결정 코어 및 나노결정 쉘이 양자점(quantum dot)을 형성하는, 반도체 구조물.

**청구항 23**

제 22항에 있어서, 양자점이 90% 이상의 광발광 양자 수율(PLQY)을 지니는, 반도체 구조물.

**청구항 24**

제 22항에 있어서, 양자점으로부터의 발광이 나노결정 코어로부터 나오는, 반도체 구조물.

### 청구항 25

제 24항에 있어서, 이방성 나노결정 코어로부터의 발광이 양자점으로부터의 총 발광의 75% 이상인, 반도체 구조물.

### 청구항 26

제 22항에 있어서, 양자점의 흡광 스펙트럼 및 발광 스펙트럼이 비-중첩인, 반도체 구조물.

### 청구항 27

제 22항에 있어서, 양자점에 대한 엑시톤(exciton) 피크에서의 흡광도 대비(versus) 400 나노미터에서의 흡광도에 대한 양자점의 흡광도 비율이 5 내지 35의 범위인, 반도체 구조물.

### 청구항 28

제 22항에 있어서, 양자점이 하향-변환(down-converting) 양자점인, 반도체 구조물.

### 청구항 29

제 22항에 있어서, 양자점이 상향-전이(up-shifting) 양자점인, 반도체 구조물.

### 청구항 30

양자점으로서,

제 1 반도체 물질을 포함하는 나노결정 코어; 및

나노결정 코어를 완전히 둘러싸는 상이한 제 2 반도체 물질을 포함하는 나노결정 쉘을 포함하며,

나노결정 쉘은 센터를 지니고, 나노결정 쉘은 제1 축을 따라 제1 방향으로 연장되고 이방성 나노결정 코어는 제1 축을 따라 제1 방향으로 나노결정 쉘에 대해 센터를 벗어나 배치되고, 나노결정 쉘은 제1 축에 대해 직각인 제2 축을 따라 제2 방향으로 연장되고 이방성 나노결정 코어는 또한 제2 축을 따라 제2 방향으로 나노결정 쉘에 대해 센터를 벗어나 배치되고, 나노결정 쉘은 제2 방향으로보다 제1 방향으로 더 길고, 양자점은 90% 이상의 광발광 양자 수율(PLQY)을 지니는, 양자점.

### 청구항 31

제 30항에 있어서, 양자점으로부터의 발광이 나노결정 코어로부터 나오는, 양자점.

### 청구항 32

제 31항에 있어서, 나노결정 코어로부터의 발광이 양자점으로부터의 총 발광의 75% 이상인, 양자점.

### 청구항 33

제 30항에 있어서, 양자점의 흡광 스펙트럼 및 발광 스펙트럼이 비-중첩인, 양자점.

### 청구항 34

제 30항에 있어서, 양자점에 대한 엑시톤 피크에서의 흡광도 대비 400 나노미터에서의 흡광도에 대한 양자점의 흡광도 비율이 5 내지 35의 범위인, 양자점.

### 청구항 35

제 30항에 있어서, 양자점이 하향-변환 양자점인, 양자점.

### 청구항 36

제 30항에 있어서, 나노결정 코어가 1.0 초과 내지 2.0 미만의 가로세로비를 지닌 이방성 나노결정 코어인, 양자점.

### 청구항 37

제 36항에 있어서, 이방성 나노결정 코어의 가로세로비가 1.01 내지 1.2 범위인, 양자점.

### 청구항 38

제 30항에 있어서, 나노결정 쉘이 로드형 나노결정 쉘인 양자점.

### 청구항 39

삭제

### 청구항 40

제 30항에 있어서, 나노결정 코어가 과셋화되는(faceted), 양자점.

### 청구항 41

삭제

### 청구항 42

발광 다이오드; 및

복수의 제 30항에 따른 양자점을 포함하는, 조명 장치.

### 청구항 43

제 42항에 있어서, 각각의 양자점으로부터의 발광이 나노결정 코어로부터 나오는, 조명 장치.

### 청구항 44

제 43항에 있어서, 나노결정 코어로부터의 발광이 양자점으로부터의 총 발광의 75% 이상인, 조명 장치.

### 청구항 45

제 42항에 있어서, 각각의 양자점의 흡광 스펙트럼 및 발광 스펙트럼이 비-중첩인, 조명 장치.

### 청구항 46

제 42항에 있어서, 양자점에 대한 액시톤 피크에서의 흡광도 대비 400 나노미터에서의 흡광도에 대한 각각의 양자점의 흡광도 비율이 5 내지 35의 범위인, 조명 장치.

### 청구항 47

제 42항에 있어서, 각각의 양자점이 하향-변환 양자점인, 조명 장치.

### 청구항 48

반도체 구조물을 제조하는 방법으로서,

제 1 반도체 물질로부터 1.0 초과 내지 2.0 미만의 가로세로비를 지니는 이방성 나노결정 코어를 형성시키고,

이방성 나노결정 코어를 완전히 둘러싸기 위해 상이한 제 2 반도체 물질로부터 나노결정 쉘을 형성시키는 것을 포함하고,

나노결정 쉘은 제1 축을 따라 제1 방향으로 연장되고 이방성 나노결정 코어는 제1 축을 따라 제1 방향으로 나노결정 쉘에 대해 센터를 벗어나 배치되고, 나노결정 쉘은 제1 축에 대해 직각인 제2 축을 따라 제2 방향으로 연장되고 이방성 나노결정 코어는 또한 제2 축을 따라 제2 방향으로 나노결정 쉘에 대해 센터를 벗어나 배치되고, 나노결정 쉘은 제2 방향으로보다 제1 방향으로 더 긴, 방법.

### 청구항 49

제 48항에 있어서,

나노결정 쉘을 형성시키기 전에, 이방성 나노결정 코어를 계면활성제를 지닌 용액 중에서 안정화시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 50

제 49항에 있어서, 계면활성제가 옥타데실포스폰산(ODPA)인 방법.

#### 청구항 51

제 49항에 있어서, 계면활성제가 이방성 나노결정 코어에 대한 리간드로서 작용하고,

나노결정 쉘을 형성시키기 전에, 계면활성제 리간드를 제 2 리간드로 대체시키는 것을 추가로 포함하며, 상기 제 2 리간드는 상기 계면활성제 리간드보다 불안정한, 방법.

#### 청구항 52

제 51항에 있어서, 제 2 리간드가 일차 아민 및 이차 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 53

제 48항에 있어서, 나노결정 쉘을 형성시키는 것이 계면활성제의 혼합물의 존재 하에 제 2 반도체 물질을 형성시키는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 54

제 53항에 있어서, 계면활성제의 혼합물이 옥타데실포스폰산(ODPA)과 헥실포스폰산(HPA)의 혼합물을 포함하는 방법.

#### 청구항 55

제 54항에 있어서, 나노결정 쉘을 형성시키는 것이 HPA에 대한 ODPA의 비를 조정함으로써 나노결정 쉘의 가로세로비를 조정하는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 56

제 54항에 있어서, 계면활성제의 혼합물의 존재 하에 제 2 반도체 물질을 형성시키는 것이 트리옥틸포스핀 옥사이드(TOPO) 및 트리옥틸포스핀(TOP)으로 이루어진 군으로부터 선택된 용매를 사용하는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 57

제 48항에 있어서, 이방성 나노결정 코어를 형성시키는 것이 350 내지 380°C 범위의 온도에서 형성시키는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 58

제 48항에 있어서, 이방성 나노결정 코어를 형성시키는 것이 300 내지 400°C 범위의 온도에서 계면활성제의 존재 하에 카드뮴 옥사이드(CdO) 및 셀레늄(Se)으로부터 카드뮴 셀레나이드(CdSe) 나노결정을 형성시키고, 종료 전에 반응을 정지시키는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 59

제 58항에 있어서, 나노결정 쉘을 형성시키는 것이 120 내지 380°C 범위의 온도에서 카드뮴 옥사이드(CdO) 및 황(S)로부터, CdSe 나노결정 상에, 카드뮴 설파이드(CdS) 나노결정 층을 형성시키고, 종료 전에 반응을 정지시키는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 60

제 48항에 있어서, 나노결정 쉘을 형성시키는 것이 로드형 나노결정 쉘을 형성시키는 것을 포함하는 방법.

**청구항 61**

삭제

**청구항 62**

제 1 반도체 물질을 포함하는 이방성 나노결정 코어; 및

이방성 나노결정 코어를 부분적으로 또는 전체적으로 둘러싸는 상이한 제 2 반도체 물질을 포함하는 나노결정 쉘을 포함하고,

이방성 나노결정 코어는 나노결정 쉘에 대해 비대칭 배향으로 배치되는, 반도체 구조물.

**청구항 63**

제 62항에 있어서, 나노결정 쉘이 이방성 나노결정 코어를 완전히 둘러싸는 반도체 구조물.

**청구항 64**

제 62항에 있어서, 나노결정 쉘이 부분적으로만 이방성 나노결정 코어를 둘러싸서, 이방성 나노결정 코어의 일부가 노출되는, 반도체 구조물.

**청구항 65**

제 62항에 있어서, 나노결정 쉘이 장축을 지니고, 이방성 나노결정 코어가 장축을 따라 센터를 벗어나 배치되는, 반도체 구조물.

**청구항 66**

제 62항에 있어서, 나노결정 쉘이 단축을 지니고, 이방성 나노결정 코어가 단축을 따라 센터를 벗어나 배치되는, 반도체 구조물.

**청구항 67**

제 66항에 있어서, 나노결정 쉘이 장축을 지니고, 이방성 나노결정 코어가 또한 장축을 따라 센터를 벗어나 배치되는, 반도체 구조물.

**발명의 설명****기술 분야**

[0001]

관련 출원의 교차-참조

[0002]

본 출원은 2011년 11월 9일 출원된 미국 가출원 제 61/557,653호, 2011년 11월 11일 출원된 미국 가출원 제 61/558,965호, 및 2011년 11월 11일 출원된 미국 가출원 제 61/558,974호의 이익을 청구하며, 이들의 전체 내용은 본원에 참조로서 포함된다.

[0003]

기술 분야

[0004]

본 발명의 구체예는 발광 다이오드 (LED)에 대한 양자점, 및 특히, 나노결정 코어 및 상응하는 나노결정 쉘을 갖는 반도체 구조물 분야에 속한다.

**배경 기술**

[0005]

높은 광발광 양자 수율 (PLQY)을 갖는 양자점은 고체 상태 조명 적용에 사용된 하향-변환 (down-converting) 나노복합물에서 하향-변환 물질로서 적용 가능할 수 있다. 하향-변환 물질은 조명 적용 특히, 발광 다이오드 (LED)에서 성능, 효율 및 색상 선택을 개선하는데 사용된다. 이러한 적용에서, 양자점은 특정 제 1 (이용 가능하거나 선택된) 광장, 일반적으로 청색의 광을 흡수하며, 그 후, 제 2 광장에서, 일반적으로, 적색 또는 녹색의 광을 방출한다.

**발명의 내용**

[0006] **요약**

본 발명의 구체예는 나노결정 코어 및 상응하는 나노결정 쉘을 갖는 반도체 구조물을 포함한다.

구체예에서, 반도체 구조물은 제 1 반도체 물질로 이루어지며, 가로세로비가 1.0 내지 2.0 (단, 1.0 및 2.0은 포함되지 않음)인 이방성 나노결정 코어를 포함한다. 반도체 구조물은 또한, 이방성 나노결정 코어를 적어도 부분적으로 둘러싸는 상이한 제 2 반도체 물질로 이루어진 나노결정 쉘을 포함한다.

또 다른 구체예에서, 양자점은 제 1 반도체 물질로 이루어진 나노결정 코어를 포함한다. 또한, 양자점은 나오 결정 코어를 적어도 부분적으로 둘러싸는 상이한 제 2 반도체 물질로 이루어진 나노결정 쉘을 포함한다. 양자점은 90% 이상의 광발광 양자 수율(PLQY)를 지닌다.

또 다른 구체예에서, 조명 장치는 발광 다이오드를 포함한다. 조명 장치는 또한 복수의 양자점을 포함한다. 각각의 양자점은 제 1 반도체 물질로 이루어진 나노결정 코어와 나노결정 코어를 적어도 부분적으로 둘러싸는 상이한 제 2 반도체 물질로 이루어진 나노결정 쉘을 포함한다. 각각의 양자점의 광발광 양자 수율 (PLQY)은 90% 이상이다.

또 다른 구체예에서, 반도체 구조물을 제작하는 방법은, 제 1 반도체 물질로부터의 이방성 나노결정 코어를 형성시키는 것을 포함한다. 이방성 나노결정 코어는 가로세로비가 1.0 초과 내지 2.0 미만인 이방성 나노결정 코어를 형성하는 것을 포함한다. 나노결정 쉘은 이방성 나노결정 코어를 적어도 부분적으로 둘러싸도록 상이한 제 2 반도체 물질로부터 형성된다.

또 다른 구체예에서, 반도체 구조물은 제 1 반도체 물질로 구성된 이방성 나노결정 코어를 포함한다. 반도체 구조물은 또한 이방성 나노결정 코어를 적어도 부분적으로 둘러싸는 상이한 제 2 반도체 물질로 구성된 나노결정 쉘을 포함한다. 이방성 나노결정 코어는 나노결정 쉘에 대해 비대칭 배향으로 배치된다.

### **도면의 간단한 설명**

도 1은 통상적인 양자점에 대한 과장에 따른 종래의 코어/쉘 흡수 (왼쪽 y-축) 및 방출 스펙트럼 강도 (오른쪽 y-축)의 플롯을 나타낸다.

도 2는 본 발명의 구체예에 따른, 양자점의 획단면의 개략도를 도시한다.

도 3은 본 발명의 구체예에 따른, 절대 광발광 양자 수율을 측정하기 위한 적분구의 개략도를 도시한다.

도 4는 본 발명의 구체예에 따른, 광발광 양자 수율의 측정에 사용된 샘플 및 기준 발광 스펙트럼에 대한 나노미터 과장에 따른 광양자 수의 플롯이다.

도 5는 본 발명의 구체예에 따른, 적색 CdSe/CdS 코어/쉘 양자점에 대한 UV-Vis 흡수 스펙트럼 및 광발광 방출 스펙트럼을 포함하는 플롯이다.

도 6은 본 발명의 구체예에 따른, 녹색 CdSe/CdS 코어/쉘 양자점에 대한 UV-Vis 흡수 스펙트럼 및 광발광 방출 스펙트럼을 포함하는 플롯이다.

도 7은 본 발명의 구체예에 따른, 반도체 구조물을 코팅하기 위한 역미쉘 접근법에서의 작업을 도시한다.

도 8은 본 발명의 구체예에 따른, 완전한 실리카 캡슐화를 갖는 실리카 코팅된 CdSe/CdS 코어/쉘 양자점의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지이다.

도 9A-C는 본 발명의 구체예에 따른, 양자점 통합을 위한 가능한 복합 조성물의 개략적인 대표를 도시한다.

도 10은 본 발명의 구체예에 따른 코어/쉘 CdSe/CdS 양자점 샘플의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지이다.

도 11은 본 발명의 구체예에 따른, PLQY가 96%인 CdSe/CdS 코어/쉘 양자점에 대한 UV-Vis 흡수 스펙트럼 및 광발광 방출 스펙트럼을 포함하는 플롯이다.

도 12는 본 발명의 구체예에 따른, PLQY가 96%인 CdSe/CdS 양자점 샘플의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지이다.

### **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

나노결정 코어 및 상응하는 나노결정 쉘을 갖는 반도체 구조물이 본원에 기술되어 있다. 하기 설명에서, 본 발명의 구체예에 대한 완전한 이해를 제공하기 위해, 많은 특정한 상세한 내용 예컨대, 특정한 양자점 기하학 구

조 및 효율이 제시된다. 본 발명의 구체예는 이러한 특정한 상세한 내용 없이도 실시될 수 있음이 당업자에게는 자명할 것이다. 다른 예에서, 널리 공지된 관련 장치 예컨대, 다양한 많은 적용가능한 발광 다이오드 (LED)는 본 발명의 구체예를 불필요하게 불명료하지 않게 하기 위하도록 상세하게 기술되지 않는다. 게다가, 도면에 도시된 다양한 구체예는 예시적인 대표도이며, 반드시 일정한 비율로 나타낼 필요는 없음을 이해해야 한다.

[0015] 본원에는 높은 광발광 양자 수율 (PLQY)을 갖는 양자점 및 이러한 양자점을 제조하고 캡슐화하는 방법이 기술되어 있다. 높은 PLQY는 종래의 양자점에서 발견된 결함 및 자가 흡수를 현저하게 감소시키는 합성 공정을 이용하여 달성된다. 생성된 양자점의 기하학 구조는 로드(rod) 형 웰로 웰드된 비-구형 양자점 코어를 포함할 수 있다. 코어/웰 쌍의 가로세로비 또는 부피비는 상기 쌍을 제작하는데 이용된 반응 공정을 모니터링함으로써 조절될 수 있다. PLQY가 높은 양자점 조성물의 용도가 또한 기술되어 있으며, 이는 고체 상태 조명을 포함한다. 기타 적용은 광전변환 소자의 제작 및 생물학적 이미징을 포함한다.

[0016] 기준으로서, 카드뮴 설파이드 (CdS) 나노로드 웰에 삽입된 구형의 카드뮴 셀레나이드 (CdSe) 코어를 기반으로 하는 양자점이 보고되었다. 이러한 양자점의 PLQY는 높지 않다. 전형적으로, 종래의 코어/웰 양자점은 감소된 PLQY에 원인이 될 수 있는 수개의 구조적 결함을 갖는다. 예를 들어, 하향-전이 (down-shifting) 적용에 사용된 종래의 코어/웰 양자점은 전형적으로, 중복되는 흡수 및 방출 프로파일을 갖는다. 프로파일 중복은, 양자점의 흡수 및 방출 둘 모두가 코어 양자점의 크기, 형상 및 조성에 의해 조절되고, 웰은 존재하는 경우, 표면에 대한 단지 패시베이션 층으로서 사용되게 하는, 코어 물질의 선택으로 인한 것일 수 있다. 그러나, 종래 배열은 현저한 자가-흡수 (하향-전이된 광의 재-흡수)를 초래하며, 이는 측정된 PLQY를 감소시킨다. 따라서, 전형적인 종래의 코어/웰 양자점 PLQY는 80% 미만이며, 이는 종종 장치 적용에 충분히 높지 않다. 또한, 종래 코어/웰 양자점은 부분적으로 코어/웰 물질의 부적당한 부피로 인한 자가 흡수를 갖는다.

[0017] 예로서, 도 1은 통상적인 양자점에 대한 파장에 따른 종래의 코어/웰 흡수 및 방출 스펙트럼 강도의 플롯 (100)을 도시한다. 흡수 스펙트럼 (102a, 102b, 102c)은 상이한 두께의 웰 (a, b, c)을 갖는 동일한 크기의 코어에 대한 CdSe 코어 나노로드의 흡수 스펙트럼이다. 도 1은 또한, 레이저 광에 노출된 후 3개의 코어/웰 양자점의 방출 스펙트럼 (104a, 104b, 104c)을 도시한다. 흡수 스펙트럼 및 방출 스펙트럼은 각각의 두께의 웰에 대해 중복된다.

[0018] 종래 양자점의 낮은 PLQY는 또한, 불량한 나노결정 표면 및 결정 품질로 인한 것이다. 불량한 품질은, 90%를 초과하는 PLQY를 달성하기 위해 나노결정 표면을 처리하거나 테일링 (tailoring)하는 합성 기법에 있어서의 종래의 역량 결여로부터 기인할 수 있다. 예를 들어, 표면은 트랩 (trap) 상태로서 작용하는 많은 댕글링 결합을 가질 수 있어 방출 및 따라서, PLQY를 감소시킨다. 이러한 문제를 해소하기 위한 종래의 접근법은 매우 얇은 웰 예를 들어, 약 1/2개 단층 내지 5개 단층, 또는 약 1.5nm 이하의 두께의 웰을 사용하여 웰의 에피택셜 성질을 보존하는 것을 포함하였다. 그러나, 단지 50-80%의 PLQY가 달성되었다. 이러한 시스템에서는, 상당한 자가-흡수가 유지될 수 있으며, 이는 많은 기기 적용에서 PLQY를 감소시킨다. 기타 접근법은 19개 이하의 단층, 또는 약 6nm의 매우 큰 부피의 웰 물질을 나노미터-크기 양자점상에서 성장시키고자 하는 시도를 포함하였다. 그러나, 결과는 코어와 쉐어 물질 사이의 부조화된 격자 상수로 인해 만족스럽지 못하였다.

[0019] 통상적으로, 구형 웰은 코어/웰 양자점 시스템을 제작하기 위해 구형 코어상에서 성장한다. 그러나, 너무 많은 부피의 웰 물질이 코어에 첨가되면, 웰은 종종 변형으로 인해 균열이 발생할 것이다. 변형은 결함을 유도하며, PLQY를 감소시킨다. 그 후, 양자점으로부터의 밴드-엣지 방출이 남겨져, 전자 결함 상태로부터 기인한 방사성 및 비방사성 둘 모두의 붕괴 채널과 경쟁한다. 크기-의존적 밴드-엣지 발광 효율을 개선시키기 위해 패시베이션제로서 유기 분자를 사용하면서, 입자의 용해도와 가공도를 보전하는 시도가 이루어졌다. 그러나, 불행하게도, 유기 분자 패시베이션에 의한 패시베이션은 종종 불완전하거나 가역적이어서, 양자점 표면의 일부 영역을 분해 영향하에 예컨대, 광-산화에 노출시킨다. 일부 경우에, 리간드 분자 자체의 화학적 분해 또는 이의 다른 리간드와의 교환은 불량한 품질의 양자점 제작을 초래한다.

[0020] 본 발명의 하나 이상의 구체예는 양자점 품질 및 성향, 및 제작된 양자점의 PLQY에 대한 영향의 하나 이상의 상기 문제점을 해소한다. 한 접근법에서, 양자점 입자 계면의 품질은 통상적인 시스템에 비해 개선된다. 예를 들어, 일 구체예에서, 제작된 (예를 들어, 성장한) 양자점의 높은 PLQY 및 온도 안정도는, 전자-홀 쌍에 대한 비-방사성 재결합 경로를 제공하는 내부 (시드/로드 계면에서) 및 외부 (로드 표면에서) 계면 결함의 패시베이션 또는 제거에 중심을 두고 있으며, 그렇지 않으면 상기 재결합 경로는 바람직한 방사성 재결합 경로와 경쟁하게 된다. 이러한 접근법은 일반적으로, 양자점 입자의 실온 PLQY의 최대화와 동시에 일어날 수 있다. 따라서, 양자점 포논 (phonon)에 의해 보조된 양자점으로부터의 열 탈출 경로는 열 여기된 캐리어에 대한 주요 탈출 메

카니즘으로서 경감된다. 이러한 트랩 상태의 화학적 또는 물리적 상태가 현상학적으로 조사되지 않았지만, 표면에서 적합하게 조율된 전자 밀도는 트랩 상태를 불활성화시킬 수 있다. 이러한 패시베이션은 특히 증가된 온도에서 중요하며, 여기서 캐리어는 더 많은 여유 가지의 이러한 상태에 접근하기에 충분한 열 에너지를 갖는다.

[0021] 구체예에서, 본원에 기술된 접근법은 트랩 상태 불활성화의 개념을 활용한다. 게다가, 시간에 따른 이러한 불활성화 영향의 유지는 외부 환경으로부터 양자점 계면 및/또는 가장 외측면을 절연시킴으로써 달성된다. 표면 상태의 불활성화는 또한, 특히, 입자중 일부가 하나 초파의 엑시톤을 갖는 것이 가능하다면, 폴리머 복합물이 하이 플러스 광원 (SSL의 경우에서와 같이)에 노출되는 경우, 양자점을 포함하는 폴리머 복합물의 제작에 중요하다. 다중-엑시톤은 단일 엑시톤 상태로의 오제 재결합 (Auger recombination)을 통해 방사성으로 또는 비-방사성으로 결합될 수 있다. 비-패시베이션된 양자점 시스템에 있어서, 오제 비율은 입자 부피 및 엑시톤 개체군으로 증가된다. 그러나, 구체예에서, (예를 들어, CdS)의 두껍고, 고품질의 비대칭 켈은 잘-형성된 시드 (예를 들어, CdSe)상에서 성장하여 오제 비율 증가를 경감시킨다.

[0022] 본원에 기재된 하나 이상의 구체예는 코어/쉘 양자점의 최적화된 합성을 포함한다. 특정 실시예에서, 높은 PLQY 및 온도 안정한 양자점은 CdSe/CdS 코어-쉘 나노로드로부터 제작된다. 발광 다이오드(LED) 인광체 대신에 양자점을 최적화시키기 위하여, 양자점의 온도 안정성이 향상되고, 전체 PLQY가 증가된다. 그러한 개선된 성능은 양자점에 대하여 높은 흡수 및 좁은 방출 프로파일을 유지하면서 달성된다. 하나의 그러한 구체예에서, 본원에 기재된 물질 시스템은 코어/쉘 구조를 사용함으로써 흡수 및 방출의 개별 최적화를 위해 조정된다. 코어 물질은 주로 방출을 제어하고, 쉘 물질은 주로 흡수를 제어한다. 기재된 시스템은 흡수 및 방출의 개별 최적화를 가능하게 하며, 양자점 물질에 의한 어떠한 방출된 광의 재흡수(즉, 자가-흡수)를 최소화시키기 위해서 흡수와 방출의 중첩을 아주 조금만 제공한다.

[0023] 여러 인자가 나노결정 코어와 나노결정 쉘 페어링을 지니는 양자점에 대한 최적화된 기하구조를 확립하기 위해서 서로 얹혀 있을 수 있다. 참조로, 도 2는 본 발명의 구체예에 따른 양자점의 개략적인 획단면도를 도시한 것이다. 도 2를 참조하면, 반도체 구조물(예, 양자점 구조물)(200)은 나노결정 쉘(204)에 의해 둘러싸인 나노결정 코어(202)를 포함한다. 나노결정 코어(202)는 길이 축( $a_{CORE}$ ), 폭 축( $b_{CORE}$ ) 및 깊이 축( $c_{CORE}$ )을 지니고, 깊이 축은 도 2에 나타나 있는 평면의 내외로 제공되어 있다. 마찬가지로, 나노결정 쉘(204)은 길이 축( $a_{SHELL}$ ), 폭 축( $b_{SHELL}$ ) 및 깊이 축( $c_{SHELL}$ )을 지니고, 깊이 축은 도 2에 나타나 있는 평면의 내외로 제공되어 있다. 나노결정 코어(202)는 센터(203)를 지니고, 나노결정 쉘(204)은 센터(205)를 지닌다. 나노결정 쉘(204)은 도 2에 또한 도시되어 있는 바와 같이, (206)의 정도까지 b-축 방향으로 나노결정 코어(202)를 둘러싼다.

[0024] 하기는 본 발명의 구체예에 따라 도 2에 제공된 파라미터를 참조로 하여 최적화를 위해 조정될 수 있는 양자점의 속성이다. 나노결정 코어(202)의 직경(a, b 또는 c) 및 가로세로비(예를 들어, a/b)는 방출 파장을 위한 개략적인 조정을 위해 제어될 수 있다(점점 더 적색인 방출을 제공하기 위한 더 높은 값). 더 적은 전체 나노결정 코어는 공간에 대한 보다 큰 표면 비율을 제공한다. 206에 따른 나노결정 쉘의 폭은 수율 최적화 및 양자제한을 위해 조정되어 표면 효과의 적색-변환 및 완화를 제어하기 위한 방법을 제공할 수 있다. 그러나, 변형율에 대한 고려 사항이 206의 두께의 값을 최적화시키는 경우를 위해 설명되어야 한다. 쉘의 길이( $a_{SHELL}$ )는 증가된 광 흡수뿐만 아니라 보다 긴 복사 붕괴 시간을 제공하기 위해 조정가능하다. 구조물(200)의 전체 가로세로비(예, 대부분의  $a_{SHELL}/b_{SHELL}$  및  $a_{SHELL}/c_{SHELL}$ )는 PLQY에 직접적으로 영향을 주도록 조정될 수 있다. 한편, 200에 대한 전체 표면/부피 비율은 더 적은 표면 결함을 제공하고, 더 높은 광발광을 제공하고, 자가-흡수를 제한하도록 비교적 더 적게 유지될 수 있다. 도 2를 다시 참조하면, 쉘/코어 계면(207)은 전위 및 변형 부위를 막기 위해 조정될 수 있다. 하나의 그러한 구체예에서, 하기에 보다 상세하게 기재되는 바와 같이, 주입 온도 및 혼합 파라미터, 계면활성제의 사용, 및 전구체의 반응성 제어 중 하나 이상의 조정함으로써 고품질의 계면이 얻어진다.

[0025] 본 발명의 구체예에 따르면, 고 PLQY 양자점은 이방성 코어를 사용하는 코어/쉘 페어링을 기초로 한다. 도 2를 참조하면, 이방성 코어는 축  $a_{CORE}$ ,  $b_{CORE}$  또는  $c_{CORE}$  중 하나가 남은 축 하나 또는 둘 모두와 상이한 코어이다. 그러한 이방성 코어의 가로세로비는 1 초파의 수를 제공하도록 축  $a_{CORE}$ ,  $b_{CORE}$  또는  $c_{CORE}$  중 가장 큰 축을 축  $a_{CORE}$ ,  $b_{CORE}$  또는  $c_{CORE}$  중 가장 짧은 축으로 나눔으로써 결정된다(이방성 코어는 1의 가로세로비를 지님). 이방성 코어의 외면은 1 초파의 가로세로비를 제공하도록 둑글거나 구부러진 에지를 지닐 수 있거나(예를 들어, 타원체와 같은), 패셋화될(faceted) 수 있다(예를 들어, 직선 또는 긴 사각 또는 육각 기둥과 같은) (구체, 사각기둥, 및 육각 기둥은 모두 본 발명의 구체예로 유지하는데 1의 가로세로비를 지니는 것으로 간주되는 것을 주

지하라).

[0026] 양자점에 대한 이방성 나노결정 코어를 위한 실행가능한 가로세로비는 PLQY의 최대화를 위해 선택될 수 있다. 예를 들어, 본질적으로 이방성인 코어는 PLQY를 증가시키는데 이점을 제공할 수 없고, 너무 큰 가로세로비(예를 들어, 2 또는 그 초과)를 지니는 코어는 주위 쉘을 형성하는 경우에 합성적으로 그리고 기하학적으로 어려움을 줄 수 있다. 또한, 코어와 상이한 물질로 구성된 쉘에 코어를 엔베딩하는 것은 또한 생성된 양자점의 PLQY를 향상시키는데 이용될 수 있다.

[0027] 이에 따라서, 하나의 구체예에서, 반도체 구조물은 제 1 반도체 물질로 구성되고 1.0 초과 내지 2.0 미만의 가로세로비를 지니는 이방성 나노결정 코어를 포함한다. 반도체 구조물은 또한 이방성 나노결정 코어를 적어도 일부 둘러싼 상이한 제 2 반도체 물질로 구성된 나노결정 쉘을 포함한다. 하나의 그러한 구체예에서, 이방성 나노결정 코어의 가로세로비는 대체로 1.01 내지 1.2의 범위이고, 특정 구체예에서, 대체로 1.1 내지 1.2의 범위이다. 동근 엣지의 경우에, 이후 나노결정 코어는 실질적으로, 그러나 완벽하지는 않게 구체일 수 있다. 그러나, 나노결정 코어는 대신에 파셋화될 수 있다. 하나의 구체예에서, 이방성 나노결정 코어는 하기 실시예에서 보다 구체적으로 기재되는 바와 같이, 나노결정 쉘에 대하여 비대칭 배향으로 배치된다.

[0028] 양자점 구조물에서 PLQY의 최대화를 위한 또 다른 고려사항은 주위 쉘 내에 코어의 비대칭 배향을 제공하는 것이다. 예를 들어, 도 2를 다시 참조하면, 코어(202)의 센터(203)는 (예를 들어, 상이한 공간점을 지니는) 쉘(202)의 센터(205)와 어긋날 수 있다. 하나의 구체예에서, 반도체 구조물은 제 1 반도체 물질로 구성된 이방성 나노결정 코어를 포함한다. 반도체 구조물은 또한 이방성 나노결정 코어를 적어도 일부 둘러싼 상이한 제 2 반도체 물질로 구성된 나노결정 쉘을 포함한다. 이방성 나노결정 코어는 나노결정 쉘에 대하여 비대칭 배향으로 배치된다. 하나의 그러한 구체예에서, 나노결정 쉘은 장축(예를 들어,  $a_{\text{SHELL}}$ )을 지니고, 이방성 나노결정 코어는 장축을 따라 센터 밖으로 배치된다. 또 다른 그러한 구체예에서, 나노결정 쉘은 단축(예를 들어,  $b_{\text{SHELL}}$ )을 지니고, 이방성 나노결정 코어는 단축을 따라 센터 밖으로 배치된다. 그러나, 추가의 또 다른 구체예에서, 나노결정 쉘은 장축(예를 들어,  $a_{\text{SHELL}}$ ) 및 단축(예를 들어,  $b_{\text{SHELL}}$ )을 지니고, 이방성 나노결정 코어는 장축과 단축 둘 모두를 따라 센터 밖으로 배치된다.

[0029] 상기 기재된 나노결정 코어 및 나노결정 쉘 페어링을 참조하면, 하나의 구체예에서, 나노결정 쉘은 이방성 나노결정 코어를 완전히 둘러싼다. 그러나, 대안적인 구체예에서, 나노결정 쉘은 이방성 나노결정 코어를 일부만 둘러싸기 때문에 예를 들어, 테트라포드(tetrapod) 기하구조 또는 배열과 같이 이방성 나노결정 코어의 일부를 노출시킨다. 하나의 구체예에서, 나노결정 쉘은 이방성 나노결정 쉘과 이방성 나노결정 코어 사이의 계면에서 이방성 나노결정 코어를 둘러싸는 이방성 나노결정 쉘, 예컨대, 나노-로드이다. 이방성 나노결정 쉘은 계면에서 트랩 상태를 패시베이션(passivation)시키거나 감소시킨다. 이방성 나노결정 쉘은 또한, 또는 대신에, 계면에서 트랩 상태를 비활성화시킬 것이다.

[0030] 상기 기재된 나노결정 코어 및 나노결정 쉘 페어링을 다시 참조하면, 구체예에서, 제 1 및 제 2 반도체 물질(각각 코어 및 쉘)은 각각 II-VI 족 물질, III-V 족 물질, IV-VI 족 물질, I-III-VI 족 물질, 또는 II-IV-VI 족 물질과 같은 물질이지만, 이로 제한되지 않으며, 하나의 구체예에서 단결정이다. 하나의 그러한 구체예에서, 제 1 및 제 2 반도체 물질은 둘 모두 II-VI 족 물질이고, 제 1 반도체 물질은 카드뮴 셀레나이드(CdSe)이고, 제 2 반도체 물질은 카드뮴 설파이드(CdS), 아연 설파이드(ZnS), 또는 아연 셀레나이드(ZnSe)와 같은 물질이지만, 이로 제한되지 않는다. 하나의 구체예에서, 반도체 구조물은 추가로 나노결정 쉘을 적어도 일부 둘러싸는 나노결정 외부 쉘을 포함하고, 하나의 구체예에서, 나노결정 외부 쉘은 나노결정 쉘을 완전히 둘러싼다. 나노결정 외부 쉘은 제 1 및 제 2 반도체 물질과 상이한 제 3 반도체 물질로 구성된다. 특정의 그러한 구체예에서, 제 1 반도체 물질은 카드뮴 셀레나이드(CdSe)이고, 제 2 반도체 물질은 카드뮴 설파이드(CdS)이며, 제 3 반도체 물질은 아연 설파이드(ZnS)이다.

[0031] 상기 기재된 나노결정 코어 및 나노결정 쉘 페어링을 다시 참조하면, 하나의 구체예에서, 반도체 구조물(즉, 전체적으로 코어/쉘 페어링)은 대략적으로 1.5 내지 10, 특정 구체예에서 3 내지 6 범위의 가로세로비를 지닌다. 하나의 구체예에서, 나노결정 쉘은 장축과 단축을 지닌다. 장축은 약 5 내지 40나노미터 범위의 길이를 지닌다. 단축은 나노결정 쉘의 단축과 평행인 이방성 나노결정 코어의 직경보다 약 1 내지 5 나노미터 큰 길이를 지닌다. 특정의 그러한 구체예에서, 이방성 나노결정 코어는 약 2 내지 5 나노미터 범위의 직경을 지닌다. 또 다른 구체예에서, 이방성 나노결정 코어는 약 2 내지 5 나노미터 범위의 직경을 지닌다. 나노결정 쉘의 단축을 따른 이방성 나노결정 코어에 대한 나노결정 쉘의 두께는 제 2 반도체 물질의 약 1 내지 5 나노미터 범위

이다.

[0032] 상기 기재된 나노결정 코어 및 나노결정 웰 페어링을 다시 참조하면, 하나의 구체예에서, 이방성 나노결정 코어 및 나노결정 웰은 양자점은 형성한다. 하나의 그러한 구체예에서, 양자점은 90% 이상의 광발광 양자 수율(PLQY)을 지닌다. 양자점으로부터의 방출은 대부분, 또는 완전히 나노결정 코어로부터일 수 있다. 예를 들어, 하나의 구체예에서, 이방성 나노결정 코어로부터의 방출은 양자점으로부터의 전체 방출의 적어도 약 75%이다. 양자점의 흡수 스펙트럼 및 방출 스펙트럼은 본질적으로 중첩될 수 없다. 예를 들어, 하나의 구체예에서, 양자점에 대한 엑시톤 피크에서 흡수에 대한 400 나노미터에서의 흡수를 기준으로 한 양자점의 흡수 비율은 약 5 내지 35 범위이다.

[0033] 하나의 구체예에서, 상기 기재된 나노결정 코어와 나노결정 웰 페어링을 기초로 한 양자점은 하향-전환 양자점이다. 그러나, 대안적인 구체예에서, 양자점은 상향-전이 양자점이다. 어느 경우에나, 조명 장치는 발광 다이오드와 상기 기재된 것과 같은 복수의 양자점을 포함할 수 있다. 양자점은 LED에 가깝게 적용될 수 있으며, LED로부터 방출된 광의 하향-전환 또는 상향-전이를 제공한다. 따라서, 본 발명에 따른 반도체 구조물은 고체 상태의 조명에 유리하게 사용될 수 있다. 가시 스펙트럼은 사람의 눈에 보이는 약 380nm 내지 약 780nm의 파장을 지니는 상이한 색의 광을 포함한다. LED는 본원에 기재된 반도체 구조물에 의해 하향-전환되는(또는 상향-전이되는) UV 또는 청색 광을 방출할 것이다. 어떠한 적합한 색상 비율의 반도체 구조물이 본 발명의 장치에 사용될 수 있다. 본 발명의 구체예에 따른 LED 장치는 어떠한 이용 가능한 청색 광을 적색, 녹색, 황색, 오렌지색, 청색, 남색, 보라색 또는 다른 색으로 하향-전환시킬 수 있는 충분한 양의 본원에 기재된 반도체 구조물(예를 들어, 양자점)을 이에 도입할 수 있다.

[0034] 본 발명의 구체예에 따른 반도체 구조물은 예를 들어, 다음 환경들 중 하나 이상에서 생물학적 이미징에 유리하게 사용될 수 있다: 형광 공명 에너지 전달 분광학(fluorescence resonance energy transfer: FRET) 분석, 유전자 기술, 세포 단백질의 형광 표지, 세포 추적, 병원체 및 독소 검출, 생체내 동물 이미징 또는 종양 생물학 연구. 이에 따라서, 본 발명의 구체예는 본원에 기재된 양자점을 지니는 프로브를 고려하고 있다.

[0035] 본 발명의 구체예에 따른 반도체 구조물은 높은 PLQY가 중요한 층으로 된 광기전력 전지에 유리하게 사용될 수 있다. 이에 따라서, 본 발명의 구체예는 본원에 기재된 양자점을 사용한 광기전력 장치를 고려하고 있다.

[0036] CdSe 양자점을 제작하기 위한 다양한 합성법이 있다. 예를 들어, 하나의 구체예에서, 불활성 분위기(예를 들어, 초고순도(UHP) 아르곤)하에, 고온(예를 들어, 350 내지 380°C)에서, 카드뮴 옥사이드(CdO)를 계면활성제(예를 들어, 옥타데실포스포산(ODPA)) 및 용매(예를 들어, 트리옥틸포스파인 옥사이드(TOPO); 트리옥틸포스파인(ODPA))의 존재에서 해리시킨다. 생성된 Cd<sup>2+</sup> 양이온을 용매화된 셀레늄 음이온(Se<sup>2-</sup>)에 빠르게 주입시킴으로써 노출시켜, 작은 CdSe 시드를 형성시키는 핵생성의 경우를 야기한다. 시드는 계속해서 성장하여 용액중에서 이 용가능한 잔류하는 Cd<sup>2+</sup> 및 Se<sup>2-</sup>을 사용하고, 그 동안 생성된 양자점은 용액(ODPA)중의 계면활성제와 표면 상호 작용에 의해 안정화된다. CdSe 시드의 가로세로비는 용액중의 Cd 농도에 대한 ODPA의 비율로 나타나는 바와 같이, 전형적으로 1 내지 2이다. 이러한 코어의 품질 및 최종 크기는 이로 제한되지는 않지만, 반응 시간, 온도, 시약 농도, 계면활성제 농도, 반응 중 수분 함량, 또는 혼합 속도와 같은 몇몇 변수에 의해 영향을 받는다. 반응은 좁은 크기 분포의 CdSe 시드(투과 전자 현미경(transmission electron microscopy: TEM)에 의해 평가됨), 전형적으로 약간 원통형인 시드 모양(또한 TEM에 의해 평가됨) 및 시간에 따른 용액 안정성을 나타내는 CdSe 시드(용액 중 PLQY 및 산란에 의해 평가됨)를 목표로 한다.

[0037] 불활성 대기(예를 들어, UHP 아르곤) 하에서, CdSe 시드 또는 나노결정상 코어 상에서 카드뮴 셀파이드(CdS) 웰을 성장시키기 위하여, 카드뮴 옥사이드(CdO)는 고온(예를 들어, 350 내지 380°C)에서 계면활성제(예를 들어, ODPA 및 헥실포스포산(HPA)) 및 용매(예를 들어, TOPO 및/또는 TOP)의 존재 하에 해리된다. 용액 중의 얻어진 Cd<sup>2+</sup> 양이온은 용매화된 황 음이온(S<sup>2-</sup>) 및 CdSe 코어에 빠른 주입에 의해 노출된다. CdSe 코어 주변에서 CdS 웰의 즉각적인 성장이 일어난다. 단쇄 및 장쇄 포스포산 둘 모두의 사용은 구조의 c-축을 따라 향상된 성장 속도를 증진시키고, a-축을 따라 보다 느린 성장을 촉진시켜, 로드형 코어/웰 나노물질을 형성시킨다.

[0038] CdSe/CdS 코어-웰 양자점들은 문현에서 상당한 양자 수율(예를 들어, 70 내지 75%)를 나타내는 것으로 기술되어 있다. 그러나, 이러한 시스템에서 표면 트랩 상태(전체적인 광발광 양자 수율을 감소시킴)의 지속성은 다양한 인자들, 예를 들어 코어-웰 계면에서의 변형, 패시베이션(passivation)을 필요로 하는 보다 큰 양자점 표면적을 초래하는 높은 가로세로비(코어/웰 페어링의 로드 폭에 대한 로드 길이의 비), 또는 웰의 불량한 표면 안정화

(이로 제한되지 않음)에서 일어난다.

[0039] 통상적인 합성 절차 하에서 형성된 양자점의 특성에 대한 상기 합성 한계를 다루기 위하여, 일 구체예에서, 양자점 물질에서 표면 트랩 상태의 소스를 이동시키거나 제거하기 위해 다면적 접근법이 사용된다. 예를 들어, 코어/쉘 페어링 성장 동안 보다 낮은 반응 온도는 CdSe-CdS 계면에서 보다 느린 성장을 나타내어, 각 물질에 가장 낮은 변형 위치로 배양하는데 충분한 시간을 제공한다. 가로세로비는 용액 중의 계면활성제의 상대적 비율을 변경시킴으로써, 그리고 온도를 제어함으로써 조절된다. 반응에서 ODPA/HPA 비율을 증가시키면, 손쉬운 HPA 계면활성제를 더욱 방해적인 ODPA 계면활성제로 대체시킴으로써 코어/쉘 페어링의 단부에서 빠른 성장을 늦춘다. 또한, 낮은 반응 온도는 또한, 코어/쉘 페어링의 단부에서 느린 성장에 기여하기 위해 사용된다. 이러한 변수들을 조절함으로써, 코어/쉘 페어링의 가로세로비는 양자 수율에 대해 최적화된다. 하나의 이러한 구체예에서, 최적의 계면활성제 비율을 결정한 후에, 전체 계면활성제 농도는 용액 중의 제조된 양자점의 장시간 안정성을 유지하면서 PLQY 최대치를 위치시키도록 조정된다. 또한, 일 구체예에서, 시드 또는 코어의 가로세로비(예를 들어, 시드/쉘 페어링과는 상반됨)는 그 위에 고품질의 쉘 성장을 위한 적절한 기하학적 구조를 제공하기 위해 1.0 초과 내지 2.0의 범위로 제한된다.

[0040] 다른 양태에서, CdSe와 CdS 사이의 계면을 개선시키기 위한 추가적이거나 대안적인 전략은, 일 구체예에서, 반응 이전에 CdSe 코어의 표면을 화학적으로 처리하는 것을 포함한다. CdSe 코어는 CdS 성장 조건에 도입하기 전에 장쇄 계면활성제(ODPA)에 의해 안정화된다. 반응성 리간드 교환은 ODPA 계면활성제를 제거하기 보다 용이한 리간드들(예를 들어, 1차 또는 2차 아민)로 대체하기 위해 사용될 수 있으며, 이는 CdSe 코어와 CdS 성장 시약들 간의 개선된 반응을 촉진시킨다.

[0041] 용액 중의 PLQY에 영향을 미치는 상기 인자들 이외에, 자가-흡수는, 이러한 물질들이 필름으로 주조될 때 PLQY에 악영향을 미칠 수 있다. 이러한 현상은, CdSe 코어가 다른 양자점에 의해 방출되는 광을 재흡수할 때 일어날 수 있다. 일 구체예에서, 동일한 CdSe 코어 주변의 CdS 쉘의 두께는 양자점 구조를 포함하는 필름에서 입자 농도를 동일하거나 보다 낮게 유지하면서, 코어/쉘 페어링 당 흡수되는 광의 양을 증가시키기 위해 증가된다. 쉘 형성 반응에 보다 많은 Cd 및 S의 첨가는 보다 많은 쉘 성장을 야기시키면서, 최적의 계면활성제 비가 코어/쉘 페어링의 요망되는 가로세로비 및 용해도의 타겟팅을 가능하게 한다.

[0042] 이에 따라, 일 구체예에서, 상술된 양자점 구조와 같은 반도체 구조를 제조하는 전체 방법은 제 1 반도체 재료로부터 이방성 나노결정상 코어를 형성시키는 것을 포함한다. 나노결정상 쉘은 이방성 나노결정상 코어를 적어도 일부 둘러싸기 위하여 상이한 제 2 반도체 재료로부터 형성된다. 하나의 이러한 구체예에서, 이방성 나노결정상 코어는 상술된 바와 같이, 1.0 초과 내지 2.0의 가로세로비를 갖는다.

[0043] 나노결정상 코어 및 나노결정상 쉘 페어링을 제조하기 위한 상술된 일반적인 방법을 참조로 하여, 일 구체예에서, 나노결정상 쉘을 형성시키기 전에, 이방성 나노결정상 코어는 계면활성제를 함유한 용액에서 안정화된다. 하나의 이러한 구체예에서, 계면활성제는 옥타데실포스폰산(ODPA)이다. 다른 이러한 구체예에서, 계면활성제는 이방성 나노결정상 코어를 위한 리간드로서 작용한다. 이러한 구체예에서, 이러한 방법은 나노결정상 쉘을 형성시키기 전에, 계면활성제 리간드를 제 2 리간드로 대체하는 것을 추가로 포함하며, 이러한 제 2 리간드는 계면활성제 리간드 보다 더욱 불안정하다. 특정의 이러한 구체예에서, 제 2 리간드는 1차 아민 또는 2차 아민과 같은 것이고, 이로 제한되지 않는다.

[0044] 나노결정상 코어 및 나노결정상 쉘 페어링을 제조하기 위한 상술된 일반적인 방법을 다시 참조하여, 일 구체예에서, 나노결정상 쉘을 형성시키는 것은 계면활성제들의 혼합물의 존재 하에 제 2 반도체 물질을 형성시키는 것을 포함한다. 하나의 이러한 구체예에서, 계면활성제들의 혼합물은 옥타데실포스폰산(ODPA) 및 헥실포스폰산(HPA)의 혼합물을 포함한다. 특정의 이러한 구체예에서, 나노결정상 쉘을 형성시키는 것은 ODPA 대 HPA의 비를 조정함으로써 나노결정상 쉘의 가로세로비를 조정하는 것을 포함한다. 계면활성제들의 혼합물의 존재 하에 제 2 반도체 물질을 형성시키는 것은 또한, 트리옥틸포스핀 옥사이드(TOPO) 및 트리옥틸포스핀(TOP)과 같은(이로 제한되지 않음) 용매를 사용하는 것일 수 있거나, 대신에 용매를 사용하는 것을 포함할 수 있다.

[0045] 나노결정상 코어 및 나노결정상 쉘 페어링을 제조하기 위한 상술된 일반적인 방법을 다시 참조하여, 일 구체예에서, 이방성 나노결정상 코어를 형성하는 것은 대략 350 내지 380°C 범위의 온도에서 형성시키는 것을 포함한다. 일 구체예에서, 이방성 나노결정상 코어를 형성시키는 것은 대략 300 내지 400°C 범위의 온도에서 계면활성제의 존재 하에 카드뮴 옥사이드(CdO) 및 셀레늄(Se)으로부터 카드뮴 셀레나이드(CdSe) 나노결정을 형성시키는 것을 포함한다. 이러한 반응은 완료 이전에 저지된다. 하나의 이러한 구체예에서, 나노결정상 쉘을 형성시키는 것은 대략 120 내지 380°C 범위의 온도에서 카드뮴 옥사이드(CdO) 및 황(S)으로부터 CdSe 나노결정 상에

카드뮴 설파이드(CdS) 나노결정상 층을 형성시키는 것을 포함한다. 이러한 반응은 또한 완료 전에 저지된다.

[0046] 제조된 반도체 구조물의 가로세로비는 여러 방법들 중 하나에 의해 조절될 수 있다. 예를 들어, 리간드 교환은 계면활성제 및/또는 리간드를 변화시키고 셀의 성장 동력학(growth kinetics) 및 이에 따라 가로세로비를 변경시키기 위해 사용될 수 있다. 코어/셀 성장 동안 코어 농도를 변화시키는 것은 또한 이용될 수 있다. 코어 농도의 증가 및/또는 계면활성제의 농도 감소는 보다 낮은 가로세로비 코어/셀 페어링을 야기시킨다. CdS의 경우에 S와 같은 셀 물질의 농도를 증가시키면, 코어/셀 페어링의 단부 상에서의 성장 속도가 증가할 것이고, 보다 길고 보다 높은 가로세로비의 코어/셀 페어링을 야기시킬 것이다.

[0047] 상기에서 언급된 바와 같이, 본 발명의 일 구체예에서, 나노결정상 코어는 코어 계면활성제를 제거하기 보다 용이한 리간드들(예를 들어, 1차 또는 2차 아민)으로 대체하는 반응성 리간드 교환을 일으켜서, CdSe 코어와 CdS 성장 시약들 간의 보다 양호한 반응을 촉진시킨다. 일 구체예에서, 본원에서 사용되는 코어들은 이와 함께 결합되거나 회합되는 리간드들을 갖는다. 부착(attachment)은 배위 결합(dative bonding), 반 데르 발스 힘, 공유 결합, 이온 결합 또는 다른 힘 또는 결합, 및 이들의 조합에 의해 이루어질 수 있다. 코어와 함께 사용되는 리간드는 나노결정들의 표면에 결합하기 위해 하나 이상의 작용기들을 포함할 수 있다. 특정의 이러한 구체예에서, 리간드는 소수성 용매에 대한 친화력을 갖는 작용기를 갖는다.

[0048] 일 구체예에서, 셀 성장 동안 보다 낮은 반응 온도는 코어/셀 계면에서 보다 느린 성장을 나타낸다. 임의의 특정 이론 또는 원리에 의해 제한하고자 하는 것은 아니지만, 이러한 방법이 코어 및 셀 시드 결정 둘 모두를 성장 동안 이들의 가장 낮은 변형 위치로 배향시키는 것을 가능하게 할 것으로 여겨진다. 코어/셀 페어링 구조의 단부에서의 성장은 용이하고, 이용 가능한 전구체의 농도에 의해 주로 지배된다(예를 들어, CdS의 셀의 경우에, 이는 Cd, S:TOP). 코어/셀 페어링의 측면에서의 성장은 코어/셀 페어링의 표면 상에서 안정화 리간드에 의해 더욱 강력하게 영향을 받는다. 리간드들은 반응 용액과 코어/셀 페어링 구조의 표면 간에 평형 상태로 존재할 수 있다. 보다 낮은 반응 온도는 이러한 평형 상태를 표면 상에 있는 보다 많은 리간드 쪽으로 기울어질 수 있고, 이는 이를 성장 전구체가 이러한 표면을 접근하는데 더욱 어렵게 한다. 이에 따라, 폭 방향에서의 성장은 보다 낮은 온도에 의해 방해되어, 보다 높은 가로세로비 코어/셀 페어링을 야기시킨다.

[0049] 상술된 반도체 또는 양자점 구조 및 이러한 반도체 또는 양자점 구조물을 제조하는 방법의 일반적인 고려사항에서, 일 구체예에서, 양자점은 가시광(예를 들어, 적색, 오렌지색, 황색, 녹색, 청색, 인디고(indigo) 및 보라색, 그러나 특히 적색 및 녹색) 영역에서 방출하면서, 청색 또는 자외선(V) 영역에서 흡광도를 갖도록 제조된다. 상술된 양자점들은 유리하게 제한된 자가-흡수를 갖는 높은 PLQY를 가질 수 있고, 코어에 대한 좁은 크기 분포를 지니고, 시간에 따른 코어 안정성을 제공하고(예를 들어, PLQY 및 용액 중에서의 산란에 의해 평가됨), 정제 단계 동안 주생성물 손실을 나타내지 않을 수 있다. 상기 구체예들 중 하나 이상에 따라 제조된 양자점들은 분리된 흡수 및 방출 영역을 가질 수 있으며, 여기서, 흡수는 셀에 의해 조절되며, 방출은 코어에 의해 조절된다. 하나의 이러한 구체예에서, 코어의 직경은 방출 칼라와 연관성이 있으며, 예를 들어, 3 내지 5.5 나노미터로 진행하는 코어 직경은 대략 녹색→황색→적색 방출 진행과 연관성이 있다.

[0050] 양자점과 같은 반도체 구조물, 및 이러한 구조물을 제조하는 방법과 관련한 상술된 구체예를 참조하여, 결정 결함의 개념 또는 이의 이동의 개념이 시사될 수 있다. 예를 들어, 결정 결함은 코어/셀 페어링의 계면에서, 또는 코어 또는 셀의 표면에서 나노결정상 코어 또는 나노결정상 셀을 형성시킬 수 있거나 이의 형성을 방해할 수 있다. 일 구체예에서, 결정 결함은 자유 표면, 무질서(disorder), 불순물, 공격자점(vacancy) 및 틈새(interstitial), 전위, 격자 진동, 또는 입자 경계 중 하나 이상에 의해 야기되는 결정 대칭구조로부터 벗어남이다. 이러한 벗어남은 구조적 결함 또는 격자 결함으로서 지칭될 수 있다. 여기자에 대한 언급은 여기된 전자 및 관련 홀에 의해 형성된 결정에서 에너지의 이동 농도를 지칭한다. 여기자 피크는 밴드 갭을 가로지르기 위해 바닥 상태의 전자에 대한 최소 에너지와 연관성이 있는 흡수 스펙트럼에서의 피크로서 정의된다. 코어/셀 양자점 흡수 스펙트럼은 보다 짧은 파장에서 보다 큰 일련의 중첩 피크로서 나타난다. 이들의 별개의 전자 에너지 수준으로 인하여, 각 피크는 별개의 전자-홀(여기자) 에너지 수준 사이의 에너지 전이에 해당한다. 양자점은 흡수 개시로서도 지칭되는 제 1 여기자 피크의 파장 보다 긴 파장을 갖는 광을 흡수하지 않는다. 제 1 여기자 피크의 파장, 및 모든 후속 피크들은 양자점의 조성 및 크기의 함수이다. 흡광도 비는 제 1 여기자 피크에서 코어/셀 나노결정의 흡광도에 의해 나누어진 400 nm에서의 코어/셀 나노결정의 흡광도이다. 광발광 양자수율(PLQY)은 흡수된 광자의 수에 대한 방출된 광자의 수의 비율로서 정의된다.

[0051] 본원에 기술된 코어/셀 페어링은 타입 1 밴드 정렬을 가질 수 있으며, 예를 들어, 코어 밴드 갭은 셀의 밴드 갭 내에 끼워넣어진다. 방출 파장은 코어 나노결정의 크기 및 형상을 조절함으로써 결정될 수 있으며, 이는 코어

의 밴드 캡을 조절한다. 방출 파장은 또한 쉘의 크기 및 형상을 조절함으로써 조작될 수 있다. 일 구체예에서, 쉘 물질의 양/부피는 코어 물질의 것에 비해 더욱 크다. 그 결과, 흡수 개시 파장은 주로 쉘 밴드 캡에 의해 조절된다. 본 발명의 일 구체예에 따른 코어/쉘 양자점은 이후에 코어로 이동되는 쉘에서 발생되는 전자-정공 쌍을 가져서, 코어 양자점으로부터 재결합 및 방출을 야기시킨다. 바람직하게, 방출은 실질적으로 양자점의 코어로부터인 것이다.

[0052] 광발광 양자 수율(Photoluminescence Quantum Yield: PLQY)의 측정은 문헌[Laurent Porres et al. "Absolute Measurements of Photoluminescence Quantum Yields of Solutions Using an Integrating Sphere", Journal of Fluorescence (2006) DOI: 10.1007/s10895-005-0054-8, Springer Science+Business Media, Inc.]에 개시된 방법에 따라서 수행될 수 있다. 예를 들어, 도 3은 본 발명의 구체예에 따른 절대 광발광 양자 수율을 측정하기 위한 적분구(integrating sphere: 300)의 개략도를 예시하고 있다. 적분구(300)는 샘플 홀더(302), 분광계(304), 보정된 광원(306), 및 자외선(UV) LED(308)를 포함한다. 도 4는, 본 발명의 구체예에 따른, 광발광 양자 수율의 측정에 사용되는 샘플 및 기준샘플 방출 스펙트럼에 대한 나노미터 파장의 함수로서 광자수의 플롯(400)이다. 플롯(400)을 참조하면, 샘플에 대한 여기 및 방출 피크 둘 모두가 기준샘플에 대한 상응하는 여기 및 방출 피크에 대해서 보정된다.

[0053] 구체예에서, PLQY는 Labsphere™ 6" 적분구, Labsphere™ LPS-100-0105 보정된 백색광원, 3.8W, 405nm Thorlabs™ M405L2 UV LED 및 Ocean Optics™ USB4000-VIS-NIR 분광계로 측정된다. 분광계 및 UV LED는 Ocean Optics™ UV-Vis 광섬유를 사용하여 구체에 커플링된다. 분광계 섬유는 여기 광원에 대해서 90도로 구체의 측면에 포트(port)내의 렌즈에 부착된다. 렌즈는 플랫 배플(flat baffle)의 뒤에 있어서 확산 광만이 렌즈에 도달하게 한다. 보정된 백색광원은 여기 광원 및 분광계 포트 둘 모두에 대해서 90°로 구체의 측면내의 포트에 부착된다. 주문 제작 샘플 홀더가 고형 및 용액(큐벳) 샘플을 고정시키고 샘플을 직접 및 간접 측정 위치 사이로 회전시키기 위해서 사용된다. 샘플 홀더는 확산바롭 확산 반사 물질로 코팅된다. 측정값이 기록되기 전에, 보정된 백색광원이 파장의 함수(파장에 대한 초당 광자수의 상대적인 세기로의 변형)로서 분광계를 보정하기 위해서 사용된다. PLQY를 측정하기 위해서, 기준 샘플이 구체에 삽입되고 여기 광원 LED 신호가 기록된다. 이러한 기준 샘플은 일반적으로는, 단지 양자점의 성질을 측정하기 위해서, 블랭크(blank), 예컨대, 용매 또는 양자점이 없는 샘플을 함유하는 큐벳이다. 매트릭스의 성질을 측정하는 것이 바람직한 경우에, 블랭크는 단지 기판일 수 있다. 이어서, 샘플이 구체 내로, 직접 측정을 위한 직접 빔 라인에 그리고 간접 측정을 위해서 빔을 벗어나게 삽입된다. 스펙트럼이 기록되고 여기 및 방출 밴드로 분할되고, 그 각각이 적분되며, 흡수된 광자당 방출된 광자의 수가 광발광 양자 수율(PLQY)이고, 이러한 광발광 양자 수율은 기준 샘플 여기와 샘플 여기의 차이로 나눈 샘플 방출과 기준 샘플 방출 사이의 차이와 동일하다.

[0054] 본 발명의 구체예에 다른 양자점은 90 내지 100%, 또는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 91% 이상, 더욱 바람직하게는 92% 이상, 더욱 바람직하게는 93% 이상, 더욱 바람직하게는 94% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상, 더욱 바람직하게는 96% 이상, 더욱 바람직하게는 97% 이상, 더욱 바람직하게는 98% 이상, 더욱 바람직하게는 99% 이상 및 가장 바람직하게는 100%의 PLQY를 지닌다. 도 5는 본 발명의 구체예에 따른, 레드 CdSe/CdS 코어/쉘 양자점에 대한 UV-Vis 흡수 스펙트럼(502) 및 광발광 방출 스펙트럼(504)을 포함하는 플롯(500)이다. 양자점은 기본적으로는 중첩 흡수 및 방출 밴드를 지니지 않으며 약 24의 흡수율을 지닌다. PLQY는 617nm에서 94%인 것으로 측정되었다. 평균 길이(투과전자현미경(TEM) 데이터로부터)는  $27 \text{ nm} \pm 3.3 \text{ nm}$ 이다. 평균 폭(TEM 데이터로부터)은  $7.9 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$ 이다. 평균 가로세로비(TEM 데이터로부터)는  $3.5 \pm 0.6$ 이다. 도 6은, 본 발명의 구체예에 따른, 그런 CdSe/CdS 코어/쉘 양자점에 대한 UV-Vis 흡수 스펙트럼(602) 및 광발광 방출 스펙트럼(604)을 포함하는 플롯(600)이다. 양자점은 작은 범위의 중첩 흡수 및 방출 밴드를 지니며 16(플러스 또는 마이너스 1)의 흡수율을 지닌다.

[0055] 또 다른 양태에서, 나노결정 코어 및 상응하는 나노결정 쉘, 및 절연 코팅을 지닌 반도체 구조물이 기술된다. 특히, 코팅된 양자점 구조물 및 이러한 구조물을 제조하는 방법이 하기에서 기술된다. 일 구체예에서, 코어/쉘 양자점은 90 내지 100%의 광발광 양자 수율(photoluminescence quantum yield)을 지닌 조성물을 형성시키는 방법에 의해 실리카로 코팅된다. 한 가지 이러한 구체예에서, 반도체 구조물은 역미셀법(reverse micelle method)을 사용하여 실리카로 코팅된다. 양자점은 발광이 실질적으로 코어로부터 나오도록 조작될 수 있다.

[0056] 종래 기술의 양자점은 90% 초과의 PLQY를 달성할 수 있는 방식으로 나노결정 표면을 처리할 수 없는 종래의 합성 기술에 따라 불량한 나노결정 표면 및 결정 품질을 지닐 수 있다. 예를 들어, 나노결정 코어/쉘 페어링의 표면은 발광을 감소시키고, 이에 따라 PLQY를 감소시키는 트랩 상태(trap state)로서 작용하는 다수의 댕글링(dangling) 결합을 지닐 수 있다. 양자점 표면을 개질시키는 종래 기술은 양자점을 실리카로 코팅하는 것을 포

함한다. 그러나, 종래 기술의 실리카 코팅된 양자점은 고체 상태 조명 장치에서의 지속되는 사용에 필요한 PLQY를 달성하지 못한다.

[0057] 통상적인 방법에 있어서, 실리카 코팅은 한번에 하나 초과의 입자(예를 들어, 양자점 구조물)를 캡슐화할 수 있거나, 통상적인 방법들은 불완전한 캡슐화를 초래하였다. 그러한 한 가지 통상적인 방법은 자가-조립 미셀을 사용하여 양자점을 실리카로 코팅하는 것을 포함하였다. 이 방법은 미셀을 형성시키기 위해 다량의 극성 용매의 존재를 필요로 한다. 이러한 요건은 극성 용매 환경이 캡슐화 미셀을 생성시키게 하고, 이에 따라 그러한 기술을 수성 기반 적용, 예컨대 생물학적 태깅(tagging) 및 이미지화로 한정시킨다. 부착되어 있는 리간드 또는 소수성 계면활성제를 지닌 양자점은 수용액에 불용성이 있고, 이에 따라 실리카는 마이크로 에멀젼의 수성 도메인 내 나노결정과 함께 침전될 수 없다. 리간드 교환 반응이 요구될 수 있고, 이에 따라 이것은 표면 품질의 열화를 유도한다. 그러나, 통상적인 양자점 시스템은 종종 용액 중 구조물을 유지시키고, 양자점의 표면을 보호하고 패시베이션시키기 위해 포스폰산, 아민 및 카르복실산과 같은 리간드의 약한 부여 반데르 발스 결합(dative Van der Waals bonding)에 의존한다.

[0058] 양자점의 제품으로의 통합은 가공 동안 용액 환경, 및 궁극적으로 캡슐화에 사용되는 플라스틱 또는 젤과의 화학적 상용성을 위해 보호가 필요할 수 있다. 이러한 상용성 없이, 입자는 예를 들어, 고체 상태 조명 제품에서는 허용되지 않는 일인, 매트릭스 내에서 자신들을 응집하고/거나 재분배할 가능성이 있다. 또한, 표면의 보호 및 전자적으로 균일한 환경의 유지는 비-방사 경로(non-radiative pathway)(트랩)의 밀도가 최소화되고, 방출 에너지(색상)이 가능한 한 균일하게 되게 한다. 나아가, 표면이 산소와 같은 환경적 분해물질과의 추가의 화학 반응으로부터 보호된다. 이는 양자점이 200°C와 같이 높은 온도 및 고에너지 광에 의한 일정한 고강도 조명을 견디어야 하는, LED 적용에 대해 특히 중요하다. 그러나, 종래 기술 양자점 리간드의 약한 표면 결합은 이들이 양자점 표면으로의 분해물질의 접근을 허용하기 때문에, LED 제품의 가공 및 요구되는 장기간 성능에 대해 비이상적이다.

[0059] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 코어/쉘 양자점이 높은 PLQY를 지닌 구조물을 제공하기 위해 실리카 및 그 밖의 리간드로 코팅된다. 일 구체예는, 실리카 쉘에서 각각의 양자점을 개별적으로 캡슐화하여 매우 안정된 높은 PLQY의 양자점 입자를 형성시키는 콜-겔 공정을 이용한다. 본원에서 기재되는 코팅된 양자점은 유리하게는 시간 경과시 CdSe 코어 안정성을 위해 협소한 크기 분포를 지닐 수 있다(PLQY 및 용액 중 산란에 의해 평가됨).

[0060] 일반적인 구체예에서, 반도체 구조물은 제 1 반도체 재료로 구성된 나노결정 코어를 포함한다. 또한, 반도체 구조물은 적어도 부분적으로 나노결정 코어를 둘러싸는 상이한 제 2 반도체 재료로 구성된 나노결정 쉘을 포함한다. 절연층은 나노결정 쉘 및 나노결정 코어를 캐슬화, 예를 들어, 코팅한다. 따라서, 코팅된 반도체 구조물은 상기 기재된 양자점과 같은, 코팅된 구조물을 포함한다. 예를 들어, 일 구체예에서, 나노결정 코어는 이방성이다. 예를 들어, 1.0 초과 내지 2.0 미만의 가로세로비를 지닌다. 또 다른 예로, 일 구체예에서, 나노결정 코어는 이방성이고, 나노결정 쉘 내에서 비대칭으로 배향된다. 일 구체예에서, 나노결정 코어 및 나노결정 쉘은 양자점을 형성한다.

[0061] 상기 기재된 코팅된 나노결정 코어 및 나노결정 쉘 페어링과 관련하여, 한 구체예에서, 절연체층은 나노결정 쉘에 직접 결합된다. 그러한 한 구체예에서, 절연체층은 나노결정 쉘의 가장 바깥쪽 표면을 패시베이션시킨다. 또 다른 구체예에서, 절연체층은 절연체층 외부의 환경에 불침투성인 나노결정 쉘 및 나노결정 코어를 위한 장벽을 제공한다. 어떠한 경우에, 절연체층은 단지 단일의 나노결정 쉘/나노결정 코어 페어링만을 캡슐화시킬 수 있다. 구체예에서, 반도체 구조물은 나노결정 쉘과 절연체층 사이에서, 나노결정 쉘을 적어도 부분적으로 둘러싼 나노결정 외부 쉘을 추가로 포함한다. 나노결정 외부 쉘은 쉘의 반도체 물질과 상이하고, 아마도, 코어의 반도체 물질과 상이한 제 3의 반도체 물질로 구성된다.

[0062] 다시 상기 기재된 코팅된 나노결정 코어 및 나노결정 쉘 페어링과 관련하여, 한 구체예에서, 절연체층은 비제한적으로 실리카 ( $\text{SiO}_x$ ), 티타늄 옥사이드 ( $\text{TiO}_x$ ), 지르코늄 옥사이드 ( $\text{ZrO}_x$ ), 알루미나 ( $\text{AlO}_x$ ), 또는 하프니아 ( $\text{HfO}_x$ )와 같은 물질의 층으로 구성된다. 그러한 한 구체예에서, 층은 대략 3 - 30 나노미터 범위의 두께를 갖는 실리카의 층이다. 한 구체예에서, 절연체층 비정질 층이다.

[0063] 다시 상기 기재된 코팅된 나노결정 코어 및 나노결정 쉘 페어링과 관련하여, 한 구체예에서, 절연체층의 외부 표면은 리간드-비함유이다. 그러나, 대안적인 구체예에서, 절연체층의 외부 표면은 리간드-작용기화된다. 그러한 한 구체예에서, 절연체층의 외부 표면은, 비제한적으로 하나 이상의 가수분해될 수 있는 기를 지니는 실란 또는 작용성 또는 비작용성 바이포달 (bipodal) 실란과 같은 리간드로 리간드-작용기화된다. 그러한 또 다른

구체예에서, 절연체층의 외부 표면은, 비제한적으로 화학식  $(R^1O)_3SiR^2$ ;  $(R^1O)_2SiR^2R^3$ ;  $(R^1O)SiR^2R^3R^4$ 의 3개, 2개 또는 1개의 불활성 또는 유기작용성 치환기를 지닌 모노-, 디- 또는 트리- 알콕시실란 (여기서  $R^1$ 은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 또는 부틸이고,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 동일하거나 상이하며, H 치환기, 알킬, 알켄, 알킨, 아릴, 할로게노-유도체, 알코올 (모노, 디, 트리, 폴리) 에틸렌글리콜, (2차, 3차, 4차) 아민, 디아민, 폴리아민, 아지드, 이소시아네이트, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에폭시, 에테르, 알데하이드, 카르복실레이트, 에스테르, 안하이드라이드, 포스페이트, 포스핀, 메르캅토, 티올, 설포네이트이다), 및 일반 구조  $(R^1O)_3Si-(CH_2)_n-R-(CH_2)_n-Si(RO)_3$ 을 지닌 선형 또는 환형 실란 (여기서 R 및  $R^1$ 은 H 또는 알킬, 알켄, 알킨, 아릴, 할로게노-유도체, 알코올 (모노, 디, 트리, 폴리) 에틸렌글리콜, (2차, 3차, 4차) 아민, 디아민, 폴리아민, 아지드, 이소시아네이트, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에폭시, 에테르, 알데하이드, 카르복실레이트, 에스테르, 안하이드라이드, 포스페이트, 포스핀, 메르캅토, 티올, 설포네이트로 구성된 군으로부터 선택되는 유기 치환기이다), 및 선형 또는 환형 클로로실란 또는 아자실란과 같은 리간드로 리간드-작용기화된다. 그러한 또 다른 구체예에서, 절연체층의 외부 표면은, 비제한적으로 실리카 표면에 비제한적으로 공유, 이온성, H-결합, 또는 반데르발스 힘과 같은 화학적 또는 비화학적 상호작용에 의해 결합하기 위한 작용기를 갖는 유기 또는 무기 화합물과 같은 리간드로 리간드-작용기화된다. 또한 또 다른 상기 구체예에서, 절연체층의 외부 표면은 비제한적으로 메톡시 및 에톡시 실란 ( $MeO)_3Si$ 알릴,  $(MeO)_3Si$ 비닐,  $(MeO)_2SiMe$ 비닐,  $(EtO)_3Si$ 비닐,  $EtOSi$ (비닐)<sub>3</sub>, 모노-메톡시 실란, 클로로-실란, 또는 1,2-비스-(트리에톡시실릴)에탄과 같은 리간드로 리간드-작용기화된다. 어떠한 경우에, 한 구체예에서, 절연체층의 외부 표면은 반도체 구조물을 용해성, 분산성, 열 안정성, 광-안정성, 또는 이들의 조합을 부여하도록 리간드-작용기화된다. 예를 들어, 한 구체예에서, 절연체층의 외부 표면은 소분자, 올리고머, 폴리머 또는 거대분자를 절연체층의 외부 표면에 연결시키기 위해 중간 링커와 반응하기에 적합한 OH 기를 포함하고, 중간 링커는 비제한적으로 에폭사이드, 카르보닐디이미다졸, 염화시아누르산, 또는 시오시아네이트와 같은 것이다.

[0064]

다시 상기 기재된 코팅된 나노결정 코어 및 나노결정 쉘 페어링과 관련하여, 한 구체예에서, 나노결정 코어는 대략 2 - 5 나노미터 범위의 직경을 지닌다. 나노결정 쉘은 장축과 단축을 갖는데, 장축은 약 5 - 40 나노미터 범위의 길이를 갖고, 단축은 나노결정 코어의 직경보다 큰 약 1 - 5 나노미터 범위의 길이를 갖는다. 절연체층은 장축과 동축인 축을 따라 약 1 - 20 나노미터 범위의 두께를 갖고 단축과 동축인 축을 따라 약 3 - 30 나노미터 범위의 두께를 갖는다.

[0065]

조명 장치는 발광 다이오드 및, 예컨대 발광 다이오드로부터 흡수한 빛을 하향 변환하도록 작용하는 복수의 반도체 구조물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 한 구체예에서, 각각의 반도체 구조물은 제 1 반도체 물질로 구성된 나노결정 코어 및 나노결정 코어를 적어도 부분적으로 둘러싼 상이한 제 2 반도체 물질로 구성된 나노결정 쉘을 지니는 양자점을 포함한다. 각각의 양자점은 적어도 90%의 광발광 양자 수율(photoluminescence quantum yield)(PLQY)을 지닌다. 절연체층은 각각의 양자점을 캡슐화한다.

[0066]

앞서 간략히 전술한 바와 같이, 절연층(insulator layer)은 나노결정 쉘 및 이방성 나노결정 코어를 캡슐화하도록 형성될 수 있다. 예를 들면, 일 구체예에서, 실리카 층은 역 미셀 졸-겔 반응(reverse micelle sol-gel reaction)을 사용하여 형성된다. 그러한 일 구체예에서, 역 미셀 졸-겔 반응의 사용은 나노결정 쉘/나노결정 코어 한쌍을 제1 비-극성 용매 내에 용해시켜 제1 용액을 형성하는 것을 포함한다. 이어서, 제1 용액은, 3-아미노프로필트리메톡시실란(APTMS), 3-머캅토-트리케톡시실란 또는, 포스폰산 또는 카르복시산 작용기를 포함하는 실란 등과 같은, 그러나 이에 제한되지 종(species)과 함께, 제2 비극성 용매 내에 용해된 계면활성제를 가지는 제2 용액에 첨가된다. 이어서, 암모늄 하이드록사이드 및 테트라오르쏘실리케이트(TEOS)가 제2 용액에 첨가된다.

[0067]

따라서, 본 발명에 따라 실리카로 코팅된 반도체 나노결정은 역미셀 방법과 같은 졸-겔 반응에 의하여 제조될 수 있다. 예를 들면, 도 7은 본 발명의 일 구체예에 따라, 반도체 구조를 코팅하는 역미셀 접근법에 의한 작업을 도시하고 있다. 도 7의 A부분을 참조하면, 양자점 혼탁로구조(QDH)(702)(예: 나노결정 코어/쉘 쌍)는 다수의 TOPO 리간드(704) 및 TOP 리간드(706)에 결합되어 있다. B부분을 참조하면, 다수의 TOPO 리간드(704) 및 TOP 리간드(706)가 다수의  $Si(OCH_3)_3(CH_2)_3NH_2$  리간드(708)로 교체된다. B부분의 구조는, 도 7의 C부분에서 묘사된 바와 같이, TEOS( $Si(OEt)_4$ ) 및 암모늄 하이드록사이드( $NH_4OH$ )와 반응한 뒤, QDH(702)를 둘러싼 실리카 코팅(710)을 형성한다. 도 8은 본 발명의 일 구체예에 따라, 완결된 실리카 캡슐화를 가지는 CdSe/CdS 코어/쉘 양자

점(804)으로 코팅된 실리카(802)의 투과전자현미경(TEM) 이미지(800)이다. 따라서, 역미셀은 암모늄 하이드록사이드 및 실리카 코팅의 소스인 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)를 첨가한 뒤에 형성된다. TEOS는 미셀을 통해 확산되고, 암모니아에 의하여 가수분해되어 양자점의 표면 상에 균일한 SiO<sub>2</sub>쉘을 형성한다. 이러한 접근법은 우수한 유연성을 제공하여 다른 크기의 양자점을 포함할 수 있다. 이러한 일 구체예에서, 형성되는 절연층의 두께는 제2 용액에 첨가되는 TEOS의 함량에 의존한다.

[0068] 코팅된 나노결정 코어 및 나노결정 쉘 쌍을 형성하는 상기 전술된 방법을 또한 참조하여, 일 구체예에서는, 제1 및 제2 비-극성 용매가 사이클로헥산이다. 일 구체예에서, 코팅층을 형성하는 것은 실리카 층을 형성하는 것을 포함하며, 디옥틸 소디움 설포숙시네이트(AOT) 및 테트라오르쏘실리케이트(TEOS)의 조합을 사용하는 것을 추가로 포함한다. 그러나, 또 다른 구체예에서, 상기 층을 형성하는 것은 실리카 층을 형성하는 것을 포함하며, 폴리옥시에틸렌(5) 노닐페닐에테르 및 테트라오르쏘실리케이트(TEOS)의 조합을 사용하는 것을 추가로 포함한다. 그러나, 또 다른 구체예에서, 상기 층을 형성하는 것은 실리카 층을 형성하는 것을 포함하며, CTAB(세틸트리메틸암모늄 브로마이드)와 같은 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 비-인온성 계면활성제 또는 Pluronic F 127(에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 블록 코폴리머)와 같은 플루론(pluronic) 계면 활성제 및 계면활성제의 혼합물을 사용하는 것을 추가로 포함한다.

[0069] 실리카 쉘의 성장의 개시 시, 그 쉘의 최종 크기는 반응 용액 내의 TEOS 양과 직접적으로 관련이 있을 수 있다. 본 발명의 구체예에 따른 실리카 코팅은 코어/쉘 QDH와 등각(conformal)하거나 또는 비등각(non-conformal)일 수 있다. 실리카 코팅은 약 3nm 내지 30nm의 두께일 수 있다. c-축(c-axis)에 따른 실리카 코팅 두께는 약 1nm 만큼 작거나 또는 약 20nm 만큼 클 수 있다. a-축(a-axis)에 따른 실리카 코팅 두께는 약 3nm 내지 30nm 일 수 있다. 실리카 쉘링(shelling)이 완료되면, 그 생성물은 임의의 잔여 리간드를 제거하기 위해 용매로 세척된다. 상기 실리카 코팅된 양자점(quantum dot)은 이후 폴리머 매트릭스로 도입되거나 또는 추가로 표면 관능화(surface functionalization) 처리될 수 있다. 하지만, 본 발명의 구체예에 따른 실리카 쉘은 또한 매트릭스 내 용해성, 분산성, 열 안정성 및 광-안정성을 부여하기 위해 리간드로 관능화될 수 있다.

[0070] 또 다른 측면에서, 양자점 복합체 조성물을 기술한다. 예를 들어, 상기 기재된 양자점(코팅된 양자점 포함)은 매트릭스 물질 내에 내장되어 매트릭스로서 플라스틱 또는 다른 물질을 이용한 복합체를 만들 수 있다. 일 구체예에서, 매트릭스 물질과 90 내지 100%의 광 광발광 양자 수율을 갖는 실리카 코팅된 코어/쉘 양자점을 포함하는 복합체 조성물이 형성된다. 이러한 양자점은 LED 응용(LED applications) 내 하향 변환(down converting)에 적합한 매트릭스 물질 내로 도입될 수 있다.

[0071] 종래의 접근법에 의해 형성된 복합체는 통상 입자 응집을 초래할 수 있는 매트릭스 물질 전반에 걸친 양자점의 비균일 분산으로 어려움을 겪는다. 응집은 광 출력을 감소시키는 방사 냉각(emission quenching)에 이를 수 있을 만큼 심각할 수 있다. 또 다른 문제는 양자점과 매트릭스간의 상용성의 결여로, 이는 복합체 성능을 감소시킨다. 물질 상용성의 결여는 통상적인 용도에 배치될 때 복합체 고장(failure)이 개시될 수 있는 폴리머/양자점 계면에서의 불연속성(discontinuity)을 도입시킬 수 있다.

[0072] 이에 따라, 강하고, 열적 열화에 저항성이 있고, 화학적 열화에 저항성이 있고, 코팅된 양자점과 커플링제 사이에 양호한 접착을 제공하며, 커플링제와 폴리머 매트릭스 사이에 양호한 접착을 제공하는, 매트릭스 내 양자점 조성물을 가지는 복합체 물질에 대한 요구가 남아있다. 하기 기재된 구체예는 발광 다이오드를 포함하는 고체상 발광 장치에 적합한 높은 PLQY를 갖는 고굴절률 필름을 제조하기 위한 복합체 매트릭스로 도입된 양자점을 포함한다.

[0073] 일 구체예에서, 양자 점을 매트릭스 물질 내로 결합시키기 위한 접근 방법에는 양자 점을 실리카 쉘로 코팅하고 그 실리카 쉘을 2개의 반응성 작용기를 지닌 실란 커플링제와 적절한 조건 하에 반응시키는 것이 포함된다. 이러한 방식은 축합 반응(실란의 한쪽 말단을 실리카 표면에 결합시키고 분자의 다른 한쪽 말단을 매트릭스 내로 통합되도록 남겨둠)을 일으킨다. 다른 방법들에는 매트릭스 물질 내에 금속 옥사이드 나노결정과 같은 경화성 물질을 사용하는 것이 포함된다. 경화성 물질에서, 금속 옥사이드 나노결정은 티타네이트 또는 지르코네이트 커플링제 뿐만 아니라 실란 커플링제를 통해 폴리머 매트릭스에 연결되며, 여기서 커플링제의 금속 원자들은 금속 옥사이드 나노결정의 산소 원자들에 연결된다. 금속 옥사이드는 일반적으로 고차의 굴절률을 지니지 않으므로, 금속 옥사이드 나노결정을 결합시키는 경화성 물질은 보통 고체-상 소자에서 LED에 의해 방출된 양자들의 광추출 효율을 개선하기에 충분한 굴절률을 달성할 수 없다. 시도되는 또 다른 접근 방법은 매트릭스 물질 내에 황화아연(ZnS)을 포함하는 높은 굴절률의 물질이다. 높은 굴절률의 물질의 제조에서, ZnS 콜로이드는 매트릭스 물질 내의 올리고머 백본상에 존재하는 이소시아네이트 작용기들에 연결된 히드록실 작용기들을 지닌 리간

드를 이용하여 합성된다.

[0074] 일반적인 구체예에서, 복합재는 매트릭스 물질을 포함한다. 복수 개의 반도체 구조물들(예컨대 전술한 구조물들과 같은, 코팅되거나 코팅되지 않은 코어/셀 페어링을 지닌 양자 점 구조물들)은 매트릭스 물질에 내장된다. 일 구체예에서, 조명 기구에는 발광 다이오드 및 발광 다이오드를 코팅하는 복합재가 포함된다. 복합재는 양자 점들을 전술한 매트릭스 물질에 내장함에 의해 형성될 수 있다.

[0075] 전술한 복합재와 관련하여, 일 구체예에서, 복수 개의 반도체 구조물들 각각은 매트릭스 물질과 가교되거나, 매트릭스 물질에 의해 극성 결합되거나, 매트릭스 물질에 테더링된다. 일 구체예에서, 복수 개의 반도체 구조물들 각각은 공유 결합, 배위 결합, 또는 이온 결합에 의해 매트릭스 물질에 결합된다. 예로써, 도 9A 내지 9C는 본 발명의 일 구체예에 따라 양자 점 통합을 위한 가능한 복합재 컴포지션의 도식 표현을 설명한다. 도 9A에 관하여, 나노결정 코어 (902A) 및 셀 (904A) 페어링은 다중 및 체인간 결합을 통한 활성 가교에 의해 폴리머 매트릭스 (906A) 내로 결합되어, 가교된 컴포지션 (908A)을 형성한다. 도 9B에 관하여, 나노결정 코어 (902B) 및 셀 (904B) 페어링은 극성-기반의 화학적 유사성 및 용해에 의해 폴리머 매트릭스 (906B) 내로 결합되어, 극성 기반의 컴포지션 (908B)을 형성한다. 도 9C에 관하여, 나노결정 코어 (902C) 및 셀 (904C) 페어링은 희소 (sparse) 결합 및 화학적 유사성에 의한 반응성 테더링에 의해 폴리머 매트릭스 (906C) 내로 결합되어, 반응성 테더링 기반의 컴포지션 (908C)을 형성한다.

[0076] 상기 기술된 복합체를 다시 참조하면, 일 구체예에서, 하나 이상의 반도체 구조는 추가로 절연층의 외측 표면과 공유 결합한 커플링제를 포함한다. 예를 들어, 이러한 하나의 구체예에서, 절연층은 실리카( $\text{SiO}_x$ ) 층을 포함하거나 실리카 층이며, 커플링제는 실란 커플링제로, 예를 들어,  $\text{X}_n\text{SiY}_{4-n}$ 의 화학식을 가지고, 이때 X는 매트릭스 물질과 결합 가능한 작용기이며, 히드록실, 알콕시, 이소시아네이트, 카르복실, 에폭시, 아민, 우레아, 비닐, 아미드, 아미노플라스트 및 실란과 같은 것이지만, 이에 제한되지 않으며, Y는 히드록실, 페녹시, 알콕시, 히드록실 에테르, 실란 또는 아미노플라스트와 같은 작용기로, 이에 제한되지 않으며, n은 1, 2 또는 3이다. 다른 구체예에서, 그러나, 커플링제는 티타네이트 커플링제 또는 지르코네이트 커플링제와 같은 것이지만, 이에 제한되지 않는다. 용어 캡핑제, 캡핑 리간드, 리간드 및 커플링제는 상기 기술된 바와 같이 상호 교체하여 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 하며, 일반적으로, 나노 입자에 부착된 또는 부착 가능한 원자, 분자 또는 다른 화학적 개체(chemical entity) 또는 모이어티를 포함할 수 있다. 부착은 부여 결합(dative bonding), 공유 결합, 이온 결합, 반데르발스 힘(Van der Waals force) 또는 다른 힘 또는 결합일 수 있다.

[0077] 다작용성 모이어티(multiple functional moieties)를 가지는 실란 커플링제를 사용하여 실리카 코팅된 양자점 (quantum dot)의 실리카 표면을 변형시키는 경우, 실리카 셀의 표면에 대한 커플링 및 매트릭스 물질 및/또는 기타 매트릭스 첨가제에 대한 커플링이 가능해질 수 있다. 이러한 접근은 가능한한 최소의 노력(예를 들어, 반응 에너지)을 이용하여 복합체 매트릭스 전반에 걸친 균일한 분산을 제공한다. 실리카 코팅된 양자점 및 매트릭스 수지에 보다 강한 물리적 및/또는 화학적 결합이 나타난다. 또한, 실란 커플링 조성물은 반드시 무기물인 실리카 코팅된 양자점, 및 유기물일 수 있는 폴리머 매트릭스와 호환되어야 한다. 임의의 특정 이론 또는 원리에 얹매이지 않고, 실란 커플링제 상의 반응성 작용기가 실리카 및/또는 매트릭스 수지의 표면 상의 작용기와 상호 작용할 때 실란 커플링제는 실란 및 매트릭스 수지 사이에 다리를 형성하는 것으로 여겨진다. 관여하는 작용기가 자연에서 일반적으로 극성이기 때문에, 커플링제는 친수성이며 수성 크기 조성물(aqueous size composition)에서 쉽게 분산하는 경향이 있다.

[0078] 본 발명의 구체예에 적합한 매트릭스 물질은 다음 기준을 만족할 수 있다: 임의로, 매트릭스 물질은 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Vis spectrometer)로 측정시 400-700nm 범위에서 90%를 초과하는 투과율을 갖고 투명할 수 있다. 매트릭스 물질은 400-700nm 범위에서 약 1.0 내지 2.0, 바람직하게는 1.4 초과의 높은 굴절률을 가질 수 있다. 필요한 경우 매트릭스 물질은 LED 표면에 우수한 접착력을 갖고/갖거나 자기-지원 애플리케이션(self-supporting applications)을 위해 충분히 단단하다. 매트릭스 물질은 넓은 온도 범위, 예를 들어 -40°C 내지 150°C, 및 긴 시간 동안(전형적으로  $1-10\text{W/cm}^2$ 의  $450\text{nm}$ 의 청색광인 광도에서 50,000시간 이상) 이들 특성을 보유할 수 있다.

[0079] 그러므로, 일 구체예에서, 상기 복합체와 관련하여, 절연층은 실리카( $\text{SiO}_x$ ) 층으로 구성되고, 상기 매트릭스 물질은 실록산 공중합체로 구성된다. 또 다른 구체예에서, 매트릭스 물질은 400-700nm 범위의 빛에 대해 90%를 초과하는 자외선-가시광선 분광광도계 투과율을 갖는다. 일 구체예에서, 매트릭스 물질은 400-700nm의 빛에 대해 대략 1-2 범위의 굴절률을 갖는다. 일 구체예에서, 매트릭스 물질은 -40-250°C의 온도 범위에서 열적으로 안정

하다. 일 구체예에서, 매트릭스 물질은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리아크릴아미드, 폴리이미드, 폴리에테르, 폴리비닐에테르, 폴리스티렌, 폴리옥사이드, 폴리카보네이트, 폴리실록산, 폴리셀론, 폴리안하이드라이드, 폴리아민, 에폭시, 폴리아크릴, 폴리비닐에스테르, 폴리우레탄, 말레산수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 폐놀 수지, 푸란 수지와 같은 폴리머, 폴리머 배합물, 폴리머 합금, 또는 이들의 혼합물로 구성되나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 일 구체예에서, 매트릭스 물질은 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리메틸페닐실록산, 폴리디페닐실록산 및 폴리디에틸실록산과 같은 폴리실록산으로 구성되나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 일 구체예에서, 매트릭스 물질은 디메틸실록산 또는 메틸하이드로겐 실록산과 같은 실록산으로 구성되나, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0080] 추가로, 일 구체예에서, 상기 복합체와 관련하여, 복수의 반도체 구조는 매트릭스 물질에서 균질하게 내장된다. 일 구체예에서, 상기 복합체는 매트릭스 물질에 내장된 배합제(compounding agent)를 추가로 포함한다. 배합제는 항산화제, 안료, 염료, 정전기 방지제, 필러, 난연제, 자외선 안정제, 또는 충격 보강제와 같은 것일 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 또 다른 구체예에서, 복합체는 매트릭스 물질에 내장된 촉매를 추가로 포함한다. 이러한 촉매는 티올 촉매 또는 백금 촉매와 같은 것일 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0081] 따라서, 구체예에서, 제조 방법은 매트릭스 물질 중 반도체 구조가 내장된 복수의 반도체 구조물(또는 매트릭스 물질 중 미리 형성된 반도체 구조물을 내장)의 형성을 포함한다. 상기 일 구체예에서, 매트릭스 물질 중 복수의 반도체 구조물을 내장하는 것은 복수의 반도체 구조물과 매트릭스 물질과의 가교 결합, 반응성 테더링 또는 이온 결합을 포함한다. 일 구체예에서, 방법은, 매트릭스 물질 내의 복수의 반도체 구조물의 내장에 앞서, 반도체 구조물을 위한 절연층의 표면 관능화(surface-functionalizing)를 추가로 포함한다. 상기 일 구체예에서, 표면 관능화는 절연층을 실란 커플링제로 처리하는 것을 포함한다. 그러나, 대체예에서, 코팅된 반도체 구조물은 리간드-없는 절연층을 이용하여 매트릭스 내에 내장된다.

[0082] 다른 구체예에서, 실리카 코팅된 양자점 표면에서의 간단한 치환은 원하지 않은 추가적 점도 없이 안정한 인테그레이션(integration)에 효과적이고, 실리콘 젤과 같은 저점도 제품의 생성에 적합하다. 본 발명의 일 구체예에서, 복합체는 탄성 네트워크를 형성하기 위하여, 실란기 통하여 매트릭스와 가교 결합하고 적절한 수의 실란기를 보유한, 양자점을 포함한다. 또한, 다양한 기질에 적합한 접착력이 가능하다. 더욱이, 실리콘-기재 매트릭스가 사용될 수 있다. 상기 폴리머의 구조는 가교 결합된 조성 중 마이크로 구조를 형성하여 수득될 수 있고, 그렇게 함으로써 우수한 기계적 강도를 갖는 가교 결합된 폴리머 화합물을 생성한다. 게다가, 반응성 실란기의 분포로 인해 가교 결합 후 고탄성이 수득될 수 있다.

#### 합성 절차의 예

[0084] 실시예 1: CdSe 코어 나노결정의 합성. 0.560g(560mg)의 ODPA 고체를 3-넥 25ml 둥근 바닥 플라스크에 첨가하고, 6g의 TOPO 고체를 플라스크에 첨가하였다. 0.120g(120mg)의 CdO 고체를 플라스크에 첨가하였다. 밀봉된 플라스크 및 내부 시약(CdO, ODPA, TOPO)을 이용하여, 반응물을 유동 UHP 아르곤 기체 하에서 120°C로 가열하였다. 반응 혼합물이 액체가 되면, 800RPM으로 교반을 시작하여, CdO와 ODPA를 완전하게 분산시켰다. 온도가 약 120°C가 되면, 반응 혼합물의 탈가스(degas)를 시작하였는데: 표준 탈가스는 시스템이 유지할 수 있을 만큼의 낮은 정도의 진공에서, 바람직하게는 10 내지 30torr에서 30분 동안 진행된다. 첫번째 탈가스 후, 반응물을 유동 UHP 아르곤 가스로 전환하였다. 반응 온도를 280°C로 올려 CdO를 분리하였다. 분리는 CdO에 대한 일반적인 빨간색의 손실을 동반하였다. CdO의 분리 후, 두 번째 탈가스 단계 동안 120°C까지 반응물을 냉각시켰다. 바람직하게는 이러한 단계는 천천히 진행된다. 일 구체예에서, 이는 40도의 증가를 가져왔고 각 단계에서 평형이 유지되게 하였다. 반응 혼합물이 약 120°C까지 냉각되었을 때, 두 번째 탈가스 단계를 시작하였다. 두 번째 탈가스는 가능한 한 가장 낮은 진공 수준에서 일반적으로 1시간이다. 두 번째 탈가스 후, 유동 UHP 아르곤으로 반응을 다시 전환시켰다. 반응 혼합물을 가열하였다. 온도가 280°C를 초과하여 증가할 때 반응 용액 내로 3.0g의 TOP를 주입하였다. 반응 용액을 370°C에서 평형을 유지시켰다. 반응이 370°C에서 평형을 유지할 때, 0.836g의 14% Se:TOP 저장 용액(stock solution)을 용액 내로 주입하였다. 코어로부터의 요망되는 가시적인 배출이 달성될 때까지 반응을 진행하였다. CdSe 코어의 경우, 시간은 보통 5 내지 10분이다. 반응을 중단시키기 위해: 반응을 통해 UHP 아르곤을 교반시키고 흐르게 하는 것을 계속하면서, 플라스크의 바깥쪽에 질소를 불로잉(blowing)함으로써 용액을 빠르게 냉각시켰다. 반응 온도가 약 80°C일 때, 반응 용액을 공기 중에 노출시키고 약 6mL의 톨루엔을 주입하였다. 반응 용액에 2-프로판올(IPA)의 첨가를 통해 CdSe 나노결정을 침전시켰다. 바람직하게는 혼합물은 요망되는 침전을 달성하기 위해 약 50/50(부피부) 반응 용액/IPA이 되어야 한다. 6000RPM으로 5분 동안 원심 분리기를 사용하였다. 가능한 한 적은 양(2mL 미만)의 톨루엔에 CdSe 고체를 재용해시켰다. IPA를 사용하여 CdSe를 다시 침전시켰다. 원심 분리기를 사용하였다. 상층액(supernatant

liquid)을 끓겨 담았다. 무수 툴루엔에서 CdSe 고체를 용해시켰다.

[0085] 실시예\_2: 90% 초과의 PLQY를 갖는 CdSe/CdS 코어-쉘 나노결정 혼합물을 합성. 0.290g(290mg)의 ODPA를 등근 바닥 플라스크 내로 끓겼다. 0.080g(80mg)의 헥실포스폰산을 플라스크 내로 끓겼다. 3g의 TOPO를 플라스크 내로 끓겼다. 0.090g(90mg)의 CdO 고체를 반응 플라스크 내로 끓겼다. 플라스크가 밀봉되고 시약들(CdO, ODPA, TOPO, HPA)이 내부에 있는 상태에서, 유동 UHP 아르곤 가스 하에서 반응을 120°C까지 가열하였다. 약 60°C에서 반응 혼합물이 액체가 될 때, CdO, ODPA 및 HPA를 완전히 분산시키기 위해 800RPM으로 교반을 시작하였다. 온도가 120°C에 머물 때, 반응 혼합물의 탈가스를 시작하였다. 탈가스 단계 후, 유동 UHP 아르곤 가스로 반응을 다시 전환시켰다. CdO를 분리시키기 위해 반응의 온도를 280°C까지 증가시켰다. 반응의 온도 설정값을 320°C로 증가시켰다. 온도가 280°C를 초과할 때까지 반응 용액 내로 1.5g의 TOP를 주입하였다. 반응이 320°C에서 평형을 유지할 때, 1.447g의 7.4% S:TOP 저장 용액과 0.235g의 농도-조절된 CdSe 시드 스톡(seed stock)의 혼합물을 반응 용액 내로 주입하였다. 온도 조절계의 설정값을 즉시 300°C로 감소시켰다. 쉘의 요망되는 길이 및 폭을 만들기 위해 필수적인 필요 시간 동안 반응이 진행되도록 하여, 1.5 내지 10, 보다 바람직하게는 3 내지 6의 형상비(aspect ratio)를 갖는 로드(rod)를 생산하였다. 쉘 성장을 위한 반응 온도는 120°C 내지 380°C, 바람직하게는 260°C 내지 320°C, 보다 바람직하게는 290°C 내지 300°C이다.

[0086] 400 nm 및 CdSe 엑시톤 피크에서의 흡광도를 결정하기 위해 샘플을 시험함으로써 상기 반응은 모니터링된다. CdSe 엑시톤 피크에서의 흡광도에 의해 나뉘지는 400 nm에서의 흡광도가 약 25-30일 때 상기 반응이 중단되는 것이 가장 바람직하나, 본 발명은 상기 흡광도 비율이 약 6 내지 약 100, 바람직하게는 약 15-35인 경우도 고려한다. 이것은, "성장의 멈춤(stopping the growth)"으로서, 원하는 경우, 쉘(shell)의 성장을 중지시키기 위해 이용가능하고 해당기술분야에 공지된 임의의 방법이 이용될 수 있음을 의미한다. 일부 방법들은 다른 방법들에 비해 쉘 성장의 중지를 보다 빠르게 유도할 수 있을 것이다.

[0087] 흡광도의 측정은 반응의 지속적인 모니터링을 위해 플로 인젝션 분석(flow injection analysis)을 포함하는 방법과 같은 UV-VIS 분광분석법에 의해 수행될 수 있다. 일 구체예에서, 상기 반응은 히팅 맨틀(heating mantle)을 제거하고 반응 용기를 냉각시킴으로써 중단되거나 억제된다. 반응 온도가 대략 80°C 근처일 때, 반응 용액이 공기 중에 노출되고 대략 4-6 mL의 툴루엔이 주입된다. 상기 반응 용액을 네 개의 작은 원심분리관으로 각각의 관에서 동등한 부피가 되도록 이동시킴으로써 양자점이 정제된다. 상기 반응 용액에 2-프로판올(IPA)을 첨가하여 QDH 생성물을 침전시킨다. 원심분리 후에, 상청액이 끓겨진다. 상기 QDH은 가능한 적은 양(예컨대, 대략 2 mL 이하)의 툴루엔에서 재용해되고, 하나의 원심분리관에서 재농축된다. 상기 침전 및 원심분리 단계가 반복된다. 이어서, 최종 고체 생성물은 대략 2 g의 툴루엔에서 용해된다.

[0088] 실시예\_3: 6-100의 흡광도 비율을 갖는 CdSe/CdS 양자점의 합성. 6-100의 흡광도 비율을 갖도록 실시예 2에 따라 양자점을 조작하였다. 도 10은, 본 발명의 구체예에 따라, 코어/쉘(1002/1004) CdSe/CdS 양자점을 지닌 샘플의 투과형 전자 현미경(TEM) 이미지 1000이다. 상기 TEM 이미지 1000은, 반도체 구조 1002/1004 중에 적 충결함으로 인한 저밀도로부터 추론될 수 있는 구조적 결함이 실질적으로 없으며, 다른 가지적인 결함도 실질적으로 존재하지 않음을 나타낸다.

[0089] 실시예\_4: PLQY=96%를 지닌 CdSe/CdS 레드(red) 양자점의 합성. 6-100의 흡광도 비율을 갖으며 606 nm에서 96%의 PLQY를 갖도록 양자점을 조작하였다. 평균 길이(TEM 데이터로부터 얻음)는 22.3 nm ± 3.1 nm이다. 평균 너비(TEM 데이터로부터 얻음)는 6.0 nm ± 0.6 nm이다. 평균 가로세로비(TEM 데이터로부터 얻음)는 3.8 ± 0.6이다. 도 11은, 본 발명의 구체예에 따라 96%의 PLQY를 갖는 CdSe/CdS 코어/쉘 양자점에 대한 UV-Vis 흡광도 스펙트럼 1102 및 광발광성(photoluminescent) 방출 스펙트럼 1104를 포함하는 도면 1100이다. 상기 양자점은 본질적으로 흡수 밴드 및 방출 밴드가 중첩되지 않는다. 도 12는, 본 발명의 실시예에 부합되게 실시예 4에 따라 조작된 CdSe/CdS 양자점 1202를 지닌 샘플의 투과형 전자 현미경(TEM) 이미지 1200이다.

[0090] 실시예\_5: 양자점 구조에 대한 반응성 리간드의 교환. 실시예 2로부터 농도를 맞춘 CdSe 스톡 0.235g을 반응성 교환 화합물인 트리메틸실릴피롤리딘(TMS-Pyr)에 대하여 20분간 진공 환경에서 노출시켜서 완전히 혼합하였다. 20분 후에, 알콜(통상적으로 2-프로판올 또는 메탄올)을 혼합물에 추가하여 TMS-Pyr 제제의 반응성을 중지시켰고, 반응성이 있는 교환된 CdSe 입자를 침전시켰다. 침전된 입자는 6000 RPM에서 5분간 원심분리하였다. 이에 의해 형성된 상층액을 제거하였고 침전물은 실시예 2에 기재된 과정에 사용하기 위해 무수 툴루엔 0.235g에 다시 용해시켰다. 반응성 리간드 교환은 로드(rod) 성장 전에 양자점 중심부의 표면 또는 합성 후의 중심부/외피 입자의 표면에 다수의 바람직한 표면 기능성을 도입하기 위해 사용하였다.

[0091] 실시예\_6: 디옥틸 나트륨 설포숙시네이트(AOT)를 이용한 코팅 반도체 나노결정 중심부/외피와 실리카의 결합

(pairing). 대략 4.5g의 AOT를 사이클로헥산 50 mL에 용해시켰다. QDH 0.5g은 메탄올로 침전시켰고, 이후에 헥산 내 다시 용해시켰다. 3-아미노프로필트리메톡시실란(APTMS) 20  $\mu$ L를 추가하였고 30분 동안 교반하였다. 수산화암모늄(NH<sub>4</sub>OH, 29 중량%) 900  $\mu$ L를 용액에 추가하였고, 이후에 TEOS 600  $\mu$ L를 즉시 추가하였다. 용액은 약 16시간 동안 교반하여 실리카 외피가 나노결정을 코팅할 때까지 혼합물이 반응하게 하였다. 실리카 코팅된 입자들은 메탄올로 침전시켰고 침전된 입자는 원심분리를 사용하여 상층액으로부터 분리시켰다. 이산화규소 ( $\text{SiO}_2$ ) 코팅된 입자들은 툴루엔 내에 재-분산시키거나 사이클로헥산 내 남겨둘 수 있다.

[0092] 실시예 7: 이게팔(IGEPAL) CO-520을 이용한 반도체 나노결정의 실리카 코팅. 대략 4.46g의 Igepal CO-520(폴리옥시에틸렌 (5) 노닐페닐에테르)는 50 mL의 사이클로헥산에 용해시켰서 혼합되게 하였다. "n"은 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10이고, 바람직하게는 툴루엔에 녹인 양자점 약 5. 0.5그램을 추가하였다. 3-APTMS 20  $\mu$ L를 추가하였고 약 30분 동안 교반하였다. 수산화암모늄(29 중량%) 900  $\mu$ L를 용액에 추가하였고, 이후에 TEOS 600  $\mu$ L를 즉시 추가하였다. 용액은 1600 rpm에서 약 16시간 동안 교반하여 실리카 외피가 나노결정을 코팅할 때까지 혼합물을 반응시켰다. 마이셀(micelle)은 IPA에 의해 깨어졌고 원심분리를 사용하여 수집하였다. 이산화규소 코팅된 입자들은 중합체 병합을 위해 툴루엔 내에 재-분산시키거나 사이클로헥산 내 남겨둘 수 있다.

[0093] 실시예 8: 메톡시 실란 결합제. 실리카-껍질이 있는 중심부-외피 양자점은 1 부피 ( $\text{MeO})_3\text{SiR}$ (R은 알릴 또는 비닐)에 대하여 20 부피인 툴루엔 내에 분산시켰고, 즉시 교반하여 결합 반응을 발생하게 하였다. 기능성을 갖는 입자들은 분리하여 IPA 침전에 의해 정제하였고, 6000 rpm에서 10분간 원심분리시켰다. 상기 공정은 2회 이상 반복하였다. 정제된 입자는 알려진 양의 툴루엔 또는 중합체 용액 내에 분산시켰다.

[0094] 실시예 9: 양자점/폴리머 제조. 필름을 제조하기 위해, 사용된 폴리머 매트릭스의 용매 호환성(solvent compatibility)에 따라, 알려진 질량의 양자점이 녹아있는 툴루엔 또는 사이클로헥산을 첨가하였다. 매트릭스와의 극성 일치(polarity match), 또는 점도 또는 캐스트 필름에서의 용매 방출률(solvent evolution)의 증가 또는 감소를 원한다면, 다른 용매 또한 용해에 사용될 수 있다.

[0095] 실시예 10: 필름 캐스팅. 약 360  $\mu$ l의 QDH 폴리머를 12 mm의 둥근 글라스(glass round)에 드롭 캐스팅(drop casting)하여 복합 조성물을 제조하였다. 폴리머 용매에 첨가된 양자점의 양은 최종 QDH 필름에서의 다른 흡광도에 대해 맞춰질 수 있다. 필름을 캐스팅한 후에, 큰 표면 결함(surface imperfections)이 없는 필름을 만들기 위해서는 용매의 느린 증발이 중요하다. 툴루엔에 녹아있는 QDH-폴리머 용액은 흡 후드 배출구에서 증발되도록 허용된다. 필름은 스테인레스 플레이트 정도에 캐스트된다. 일단 필름이 건조되면 PLQY 및 UV-Vis 특성에 대해 분석된다.

[0096] 실시예 11: 실리카-막(silica-shelled)의 양자점의 표면은 다양한 메톡시 및 에톡시 실란들을 이용하여 기능화되었다:  $(\text{MeO})_3\text{SiAllyl}$ ,  $(\text{MeO})_3\text{SiVinyl}$ ,  $(\text{MeO})_2\text{SiMeVinyl}$ ,  $(\text{EtO})_3\text{SiVinyl}$ ,  $\text{EtOSi}(\text{Vinyl})_3$ . 기능화된 실리카-막의 양자점은 그 후에 가교 첨가제(additives for crosslinking)와 함께, 또는 실록산(siloxanes)에 사용되는 EVA 또는 디비닐실란 경우에 TAIC와 같은 다른 추가적인 가교 보조제 없이 표준 폴리머 배합(standard polymer formulation)에 사용되었다.

[0097] 실시예 12: 일 양태에서, 올레핀(olefin) 기는 EVA 경우에 라디칼 메커니즘을 통해 또는 실록산의 경우 수소 규소화 반응(hydrosilylation)을 통해 가교 과정에 참가할 수 있는 것이 바람직하다. 알릴(Allyl) 및 비닐(vinyl)이 바람직하나, 다른 올레핀이 포함될 수 있다.

[0098] 실시예 13: 일 양태에서, 가교 정도는 양자점의 실리카 표면에 높은 밀도의 올레핀 기를 가진 양자점을 이용하여 증가시킬 수 있다.

[0099] 실시예 14: 극성 이용. 실리카-막 입자의 표면은 LED에 사용되는 폴리실록산(polysiloxanes)과 같은 폴리머 매트릭스와 양립성을 최대화하기 위해 유기-치환된(organo-substituted) 실란으로 변형되며, 따라서 이의 특성은 이식된 기능기에 의해 변형된다.

[0100] 실시예 15: Pt 촉매. 백금-기반 촉매가 실시예 9 내지 14에 도입될 수 있다. 기능화된 실리카 입자에 더하여, 경쟁 또는 상호 보완적인 두 촉매가 가교에 이용될 수 있다.

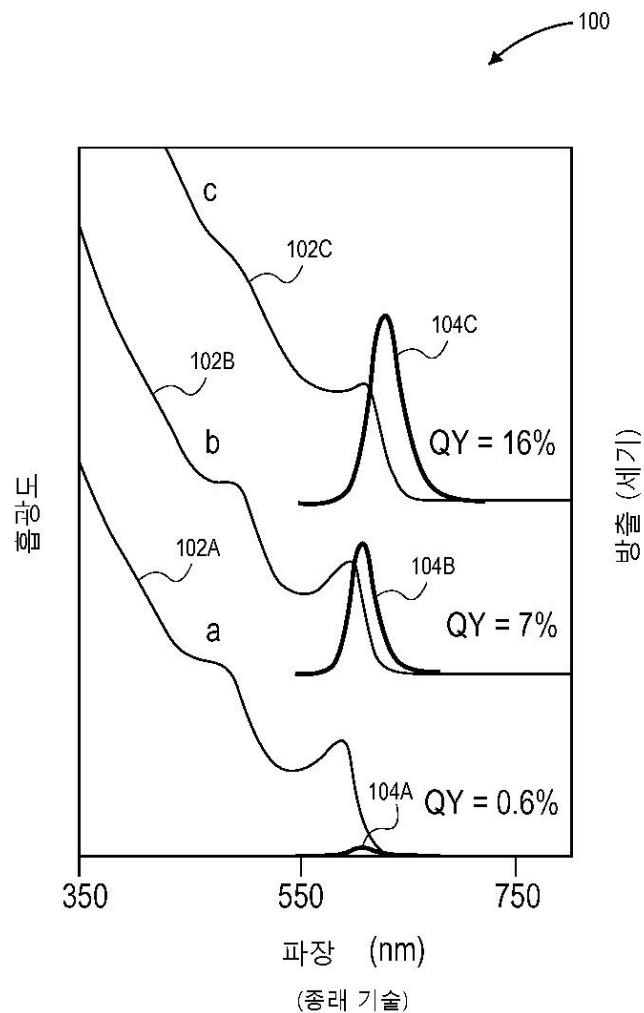
[0101] 실시예 16: 티올(Thiol) 촉매. 실시예 15의 Pt 촉매는 티올-엔(thiol-ene) 반응의 티올 촉매로 대체된다. 디-티올 또는 다기능 티올이 사용된다. 이와 같은 접근은 열경화를 대신해 UV 경과가 가능하게 한다.

[0102] 따라서, 나노결정 코어 및 이에 상응하는 나노결정 쉘을 갖는 반도체 구조가 개시된다. 본 발명의 양태에 따르면, 반도체 구조는 제 1 반도체 소재로 구성되고 1.0 및 2.0 사이의 가로세로비(aspect ratio)를 가지나 포함하

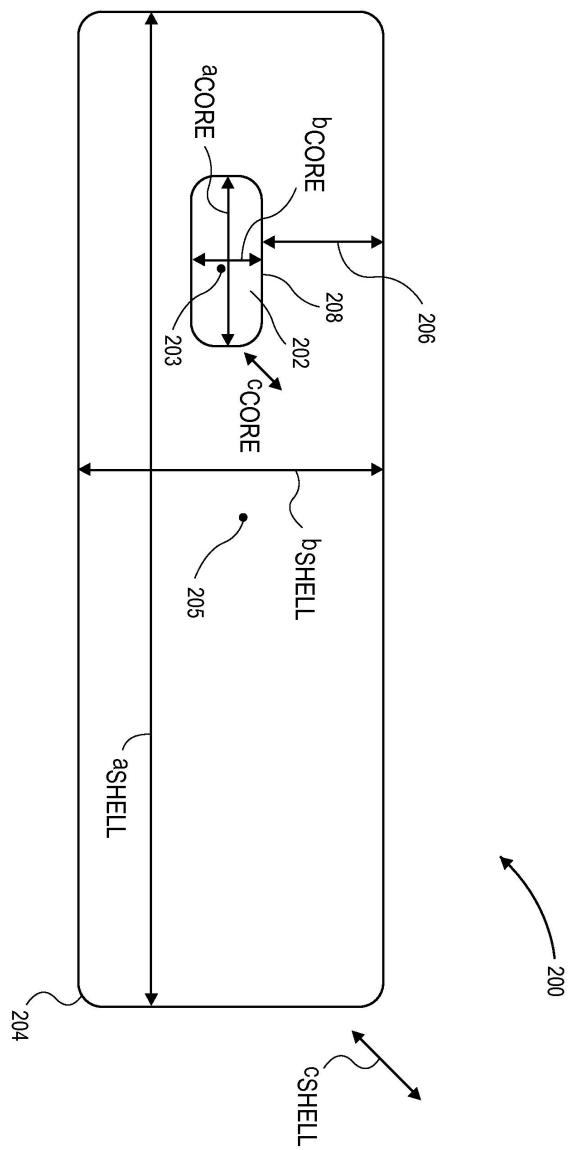
지는 않는 이방성 나노결정 코어를 포함한다. 반도체 구조는 또한 적어도 부분적으로 이방성 나노결정 코어를 둘러싸는 다른 제 2 반도체 소재로 구성된 나노결정 쉘을 포함한다. 일 양태에서, 이방성 나노결정 코어 및 나노결정 쉘은 양자점의 형성을 한다.

## 도면

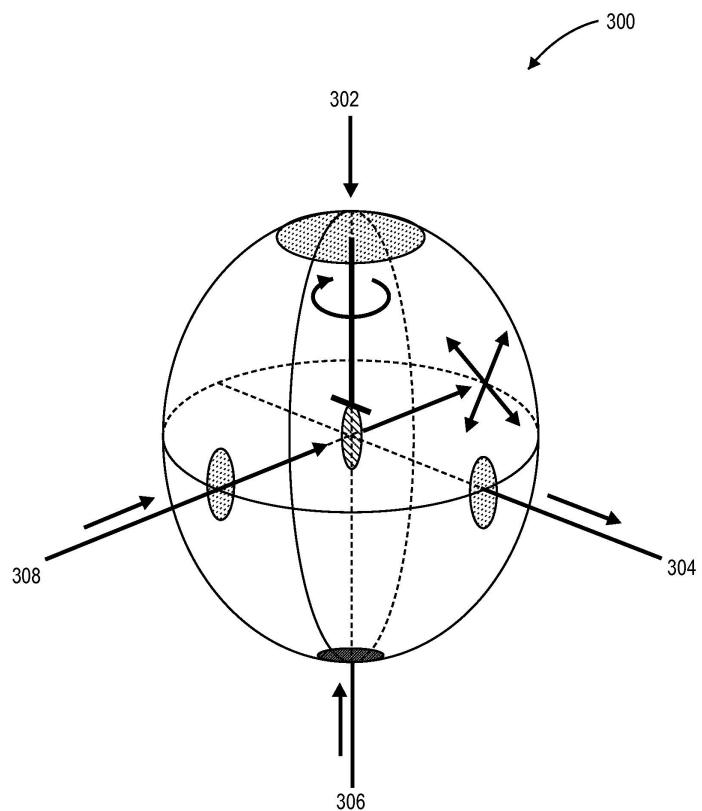
### 도면1



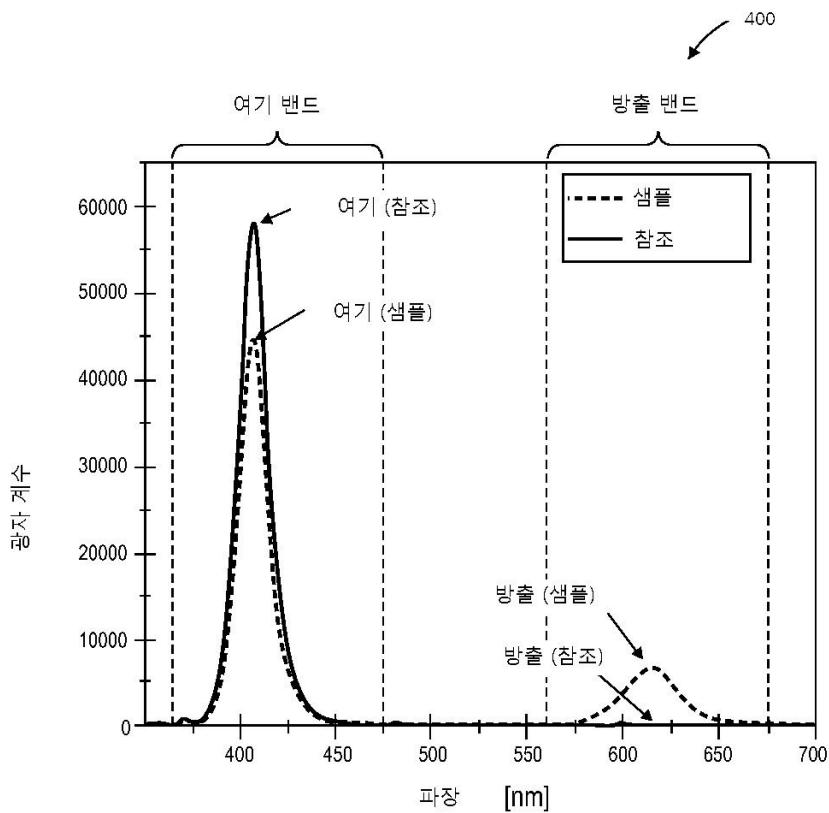
도면2



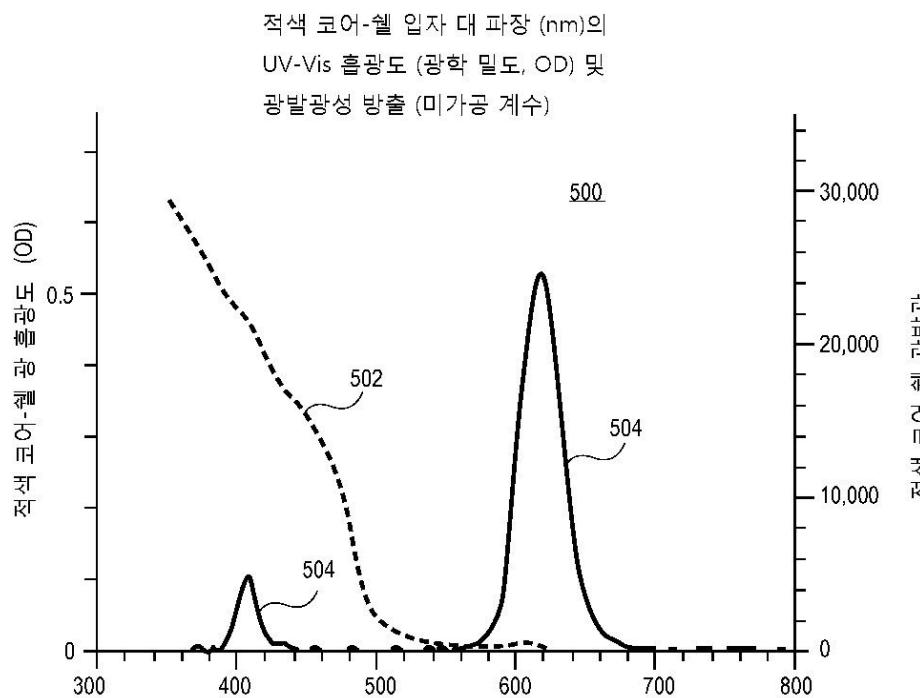
도면3



도면4

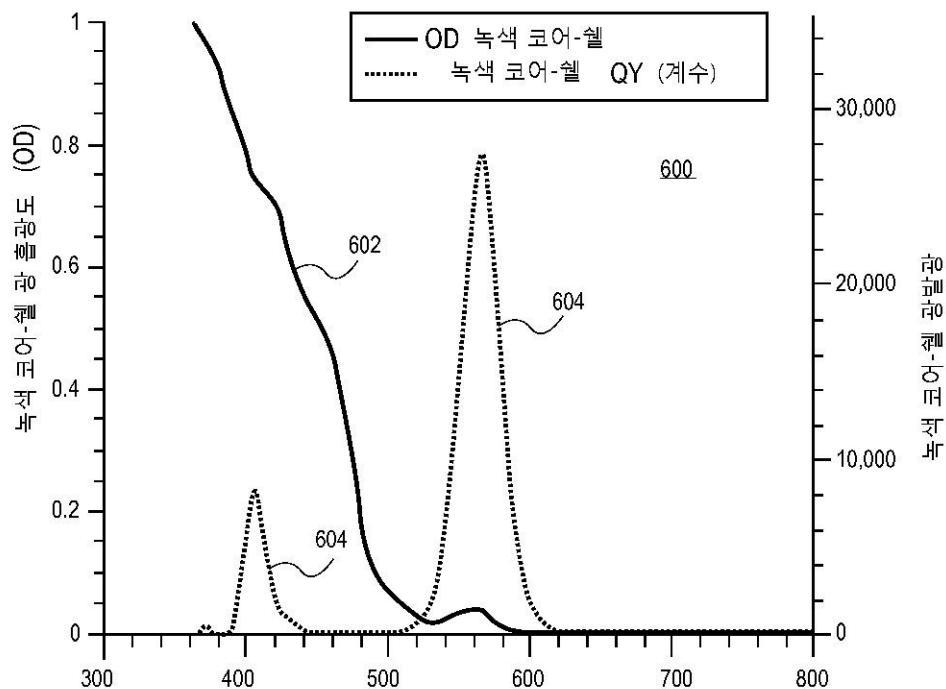


도면5

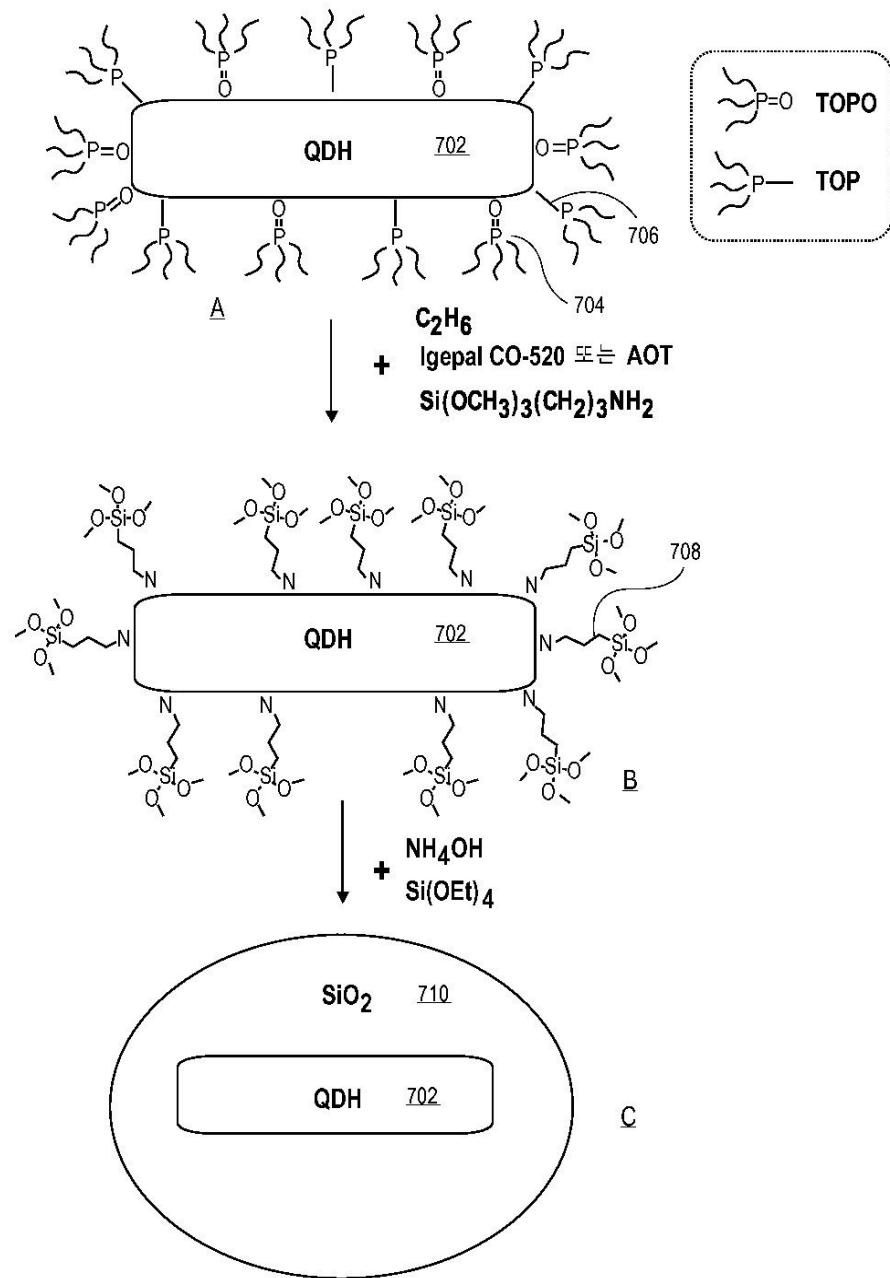


## 도면6

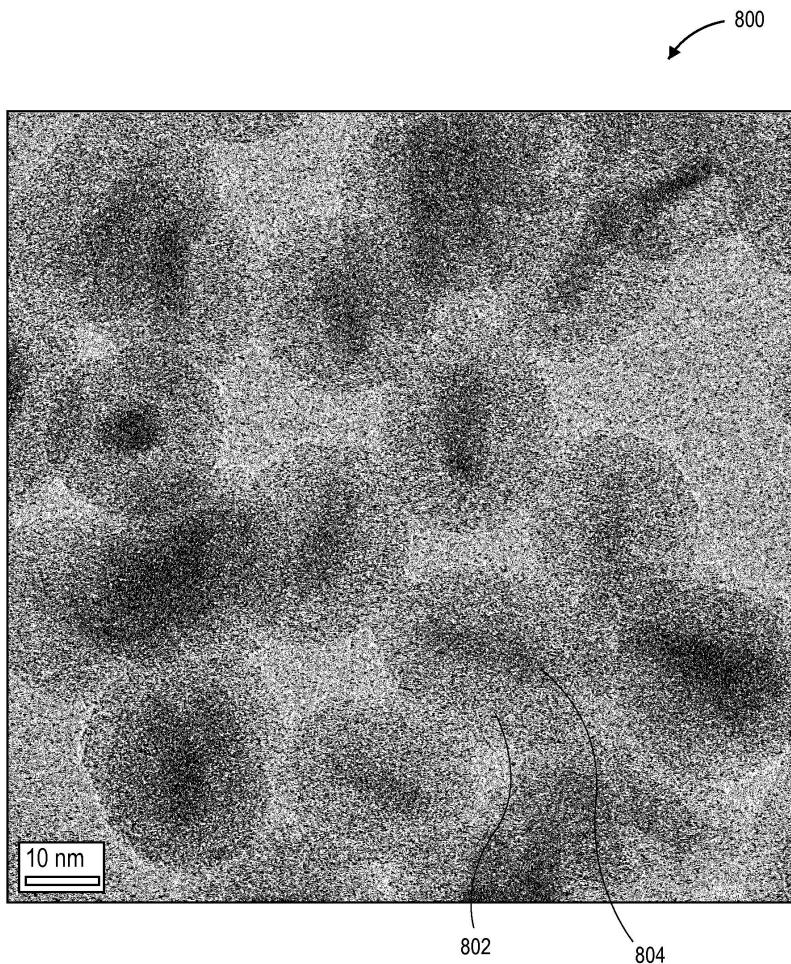
녹색 코어-쉘 입자 대 파장 (nm)의  
UV-Vis 흡광도 (광학 밀도, OD) 및  
광발광성 방출 (미가공 계수)



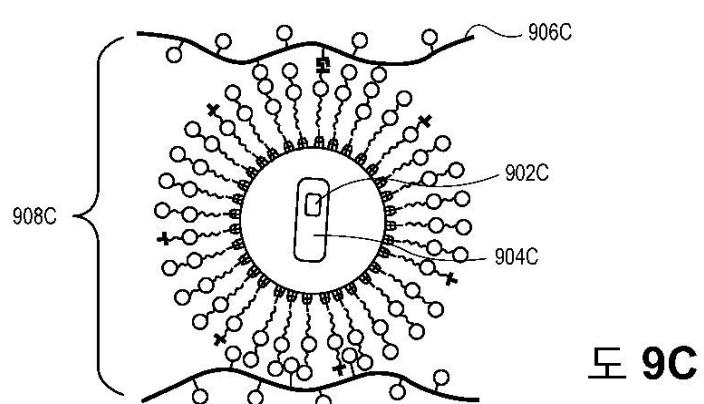
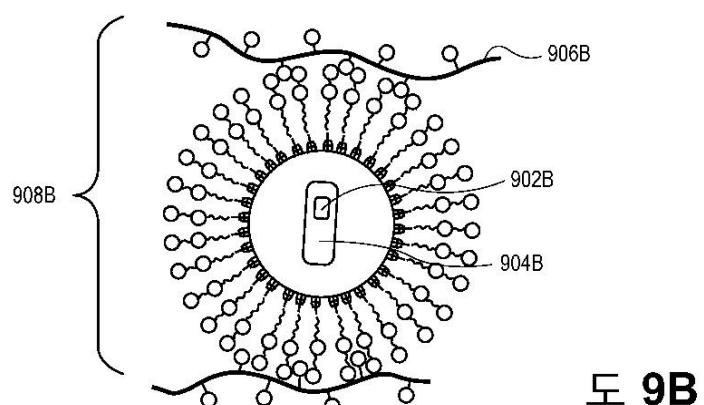
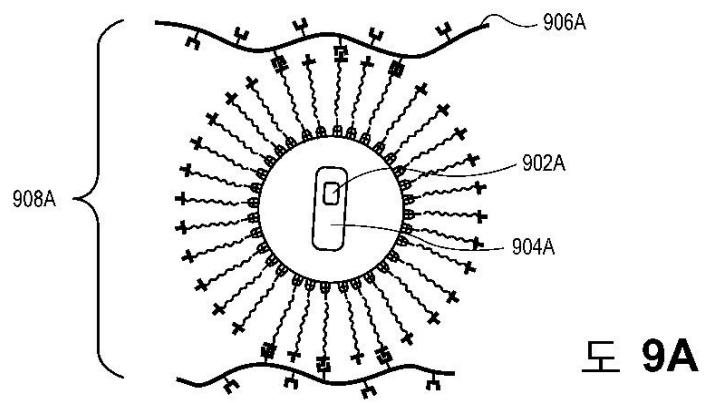
## 도면7



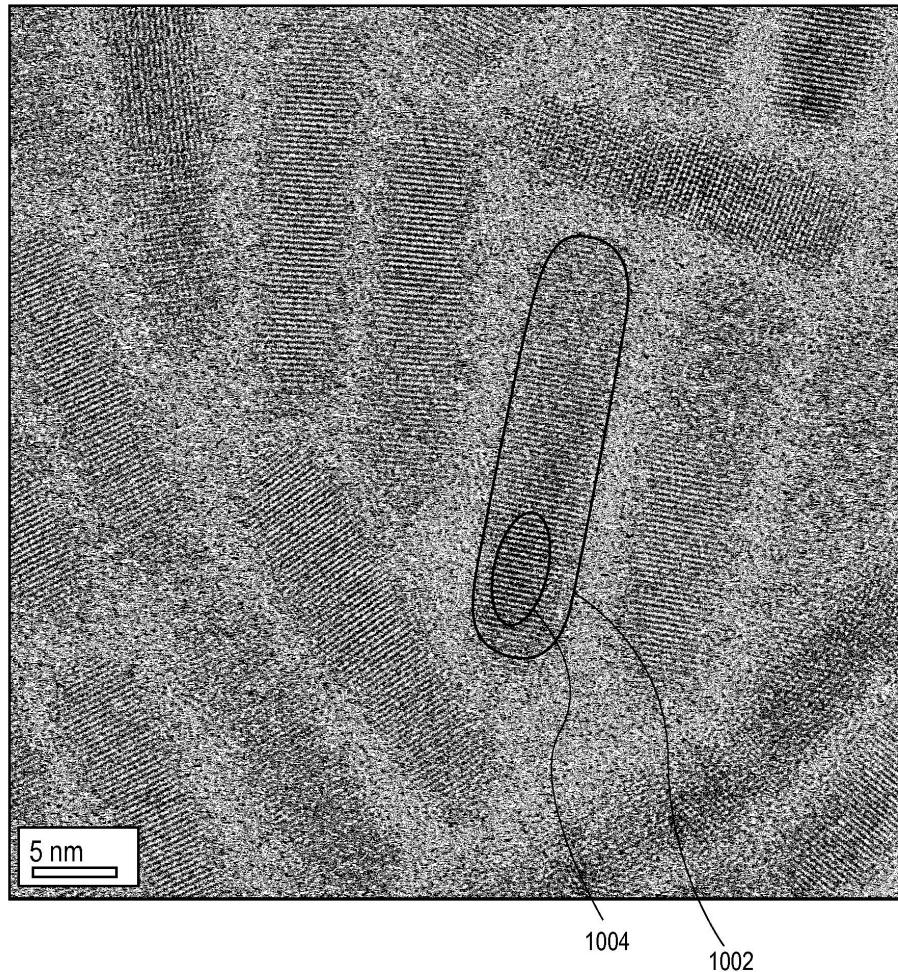
도면8



도면9

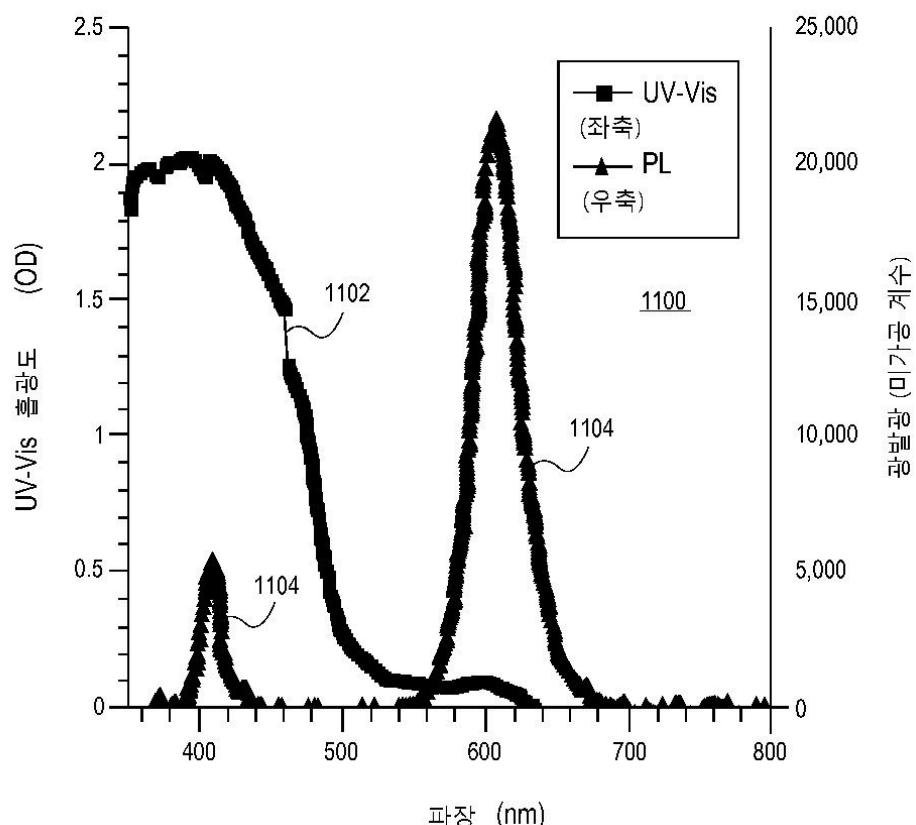


도면10



## 도면11

UV-Vis 흡광도 분광법 및 PL 양자 수율



도면12

