

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 3월 24일 (24.03.2022) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2022/060171 A1

(51) 국제특허분류: C09K 11/02 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/012828

(22) 국제출원일: 2021년 9월 17일 (17.09.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보: 10-2020-0121269 2020년 9월 21일 (21.09.2020) KR

(71) 출원인: 포항공과대학교 산학협력단 (POSTECH RESEARCH AND BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 77, Gyeongsangbuk-do (KR).

(72) 발명자: 김성지 (KIM, Sungjee); 37837 경상북도 포항시 남구 새천년대로 306, 111-1601, Gyeongsangbuk-do (KR). 권용주 (KWON, Yongju); 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 77, Gyeongsangbuk-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809, 10층, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW,

KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

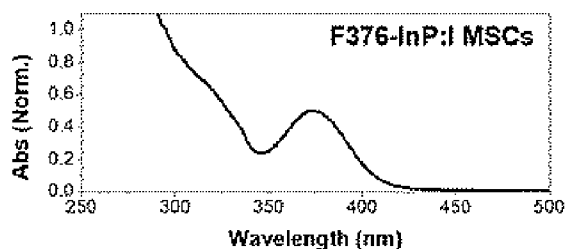
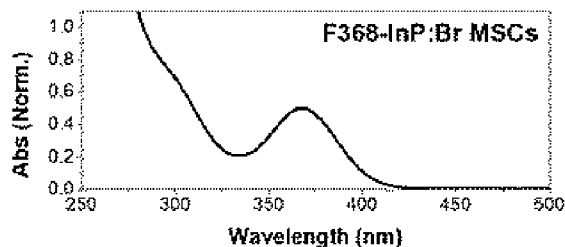
공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: HALOGEN ELEMENT-DOPED NANOCLUSTER CONTAINING GROUP III AND V ELEMENTS, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: III족 및 V족 원소를 포함하는 할로젠 원소 도핑 나노클러스터 및 이의 제조방법

[도1]



(57) Abstract: The present invention relates to a halogen element-doped nanocluster containing group III and V elements, and a method for producing same, and more specifically, to a halogen element-doped nanocluster produced through a reaction between: a precursor nanocluster containing group III elements and group V elements; and a halogen precursor compound.

(57) 요약서: 본 발명은 III족 및 V족 원소를 포함하는 할로젠 원소 도핑 나노클러스터 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 전구체 나노클러스터와 할로젠 전구 화합물과의 반응을 통해 제조된 할로젠 원소 도핑 나노클러스터에 관한 것이다.



WO 2022/060171 A1

명세서

발명의 명칭: III족 및 V족 원소를 포함하는 할로젠 원소 도핑 나노클러스터 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 III족 및 V족 원소를 포함하는 할로젠 원소 도핑 나노클러스터 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 전구체 나노클러스터와 할로젠 전구 화합물과의 반응을 통해 제조된 할로젠 원소 도핑 나노클러스터에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 특정 개수의 금속 원자와 리간드로 구성되는 나노클러스터(nanocluster) 또는 거대원자(superatom)는 입자가 가지는 정전위상 전자(valence electron)가 새롭게 정의되는 거대원자 오비탈 이론을 따르며, 이를 하나의 거대한 원자로 보는 이론이다.
- [3] 나노클러스터는 원자 하나 또는 나노입자 대비 안정적이며, 금속적인 성질보다 분자적인 성질이 강해 나노입자와는 전혀 다른 광학적 및 전기화학적 성질을 가진다. 특히, 나노클러스터는 금속 원자의 개수, 금속 원자의 종류 및 리간드 등에 따라 광학적, 전기적 및 촉매적 성질이 민감하게 달라짐에 따라, 매우 다양한 분야에서 나노클러스터에 관한 연구가 활발하게 진행 중이다.
- [4] 반도체 나노입자는 발광효율이 높으며, 유기 염료 물질에 비해 광표백 현상에 대한 내구성이 뛰어난 장점을 가진다. 또한 나노입자 물질과 그 크기를 조절하여 가시광선에서 근적외선에 이르는 넓은 범위의 발광파장을 얻을 수 있으며, 특히 반도체 나노입자의 크기를 선택적으로 조절하여 좁은 색순도를 가지는 다양한 발광색을 구현할 수 있다. 반도체 나노입자의 우수한 광학적 특성을 응용하여 디스플레이, 태양전지, 생체 이미징과 같은 산업 및 의학 분야에 적용시키려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 상기와 같은 분야에 반도체 나노입자를 활용하기 위해서는 발광 스펙트럼에서 반치전폭(full-width at half-maximum, FWHM), 양자효율, 발광의 깜박임(blinking), 광안정성과 같은 광학적 특성이 중요하게 고려될 수 있다. 현재 이온결합성 물질인 카드뮴 칼코제나이드 기반의 II족-VI족 반도체 나노입자의 경우 좁은 발광의 반치전폭, 높은 양자효율과 같이 우수한 광학 특성을 가지지만 독성물질이 포함되어 있기에 해당 산업 전반 응용에 있어서 한계가 있다.
- [5] 중금속 오염에 의한 생물 독성 위험을 극복하기 위하여 비중금속성 물질을 이용한 III족-V족 기반 반도체 나노입자의 개발이 진행되어 왔다. 예를 들어, III족-V족 기반의 InP 나노입자의 경우, 생체 독성이 낮고 발광 파장대가 가시광선 영역에 있기 때문에 카드뮴 칼코제나이드 나노입자를 대체하는 물질로 대두되고 있다. 그러나 III족-V족 기반의 InP 나노입자 성장 시, 결정 내의

결합 엔탈피와 표면 에너지 사이의 균형점을 찾아가는 과정에서 비평형상태의 여러 경로들을 통과하게 되어 불균질한 입자가 얻어지며, 형상의 조절의 한계를 보여 응용 면에서 많은 제약을 받고 있다.

- [6] 최근에는 이러한 문제를 해결하기 위해 반응 중간체로 합성되는 나노클러스터 자체를 전구체로 이용하여 균일한 나노입자를 합성하는 연구가 주목받고 있다. 크기가 2 nm 이하인 III족-V족 반도체 나노클러스터를 나노입자 합성 전구체로 응용할 경우 일반적인 나노입자 합성 전구체인 분자 전구체를 이용하는 것보다 크기 균질도가 높은 나노입자를 합성할 수 있다.

- [7] 또한 반도체 나노클러스터를 합성 전구체로 응용할 경우 나노막대, 나노와이어, 나노벨트 등의 다양한 모양을 가지는 반도체 나노구조체 개발이 가능하다. 다양한 모양의 반도체 나노구조체는 우수한 전기적, 광학적, 기계적, 열적 특성을 나타내기 때문에 화학 및 생물학적 센서, 전계효과 트랜지스터, 발광 다이오드 등의 디바이스 분야에서 응용될 수 있다. 일 예로 반도체 나노클러스터를 전구체로 활용하여 제조된 일차원 나노구조체의 경우 편광과 같은 독특한 광특성때문에 다양한 이점을 가진다.

- [8] 그러나 현재까지 보고된 연구 결과들은 II족-VI족 카드뮴 기반 반도체 나노클러스터가 다수 보고되어 있고, III족-V족 반도체 나노클러스터는 극히 제한적인 종류만 보고되어 있는 실정이다. III족-V족 반도체 나노클러스터는 II족-VI족 반도체 나노클러스터에 비해 보다 우수한 응용성을 가지고 있는 점에서 보다 다양한 유도체를 제공함으로써 화학 및 생물학적 센서, 전계효과 트랜지스터, 발광 다이오드 등의 디바이스 분야에서 매우 유용한 소재로 활용될 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 따라서, 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 III족 및 V족 원소를 포함하는 할로젠 원소 도핑 나노클러스터 및 이의 제조방법을 제공함에 있다. 보다 구체적으로는, III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 전구체 나노클러스터와 할로젠 전구 화합물과의 반응을 통해 할로젠 원소 도핑 나노클러스터를 제공하고, 다양한 할로젠 도핑 함량을 가지는 나노클러스터 및 이의 제조방법을 제공함에 있다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은, III족 원소 및 V족 원소를 포함하고 하기 화학식 1로 표시되는 할로젠 원소 도핑 나노클러스터를 제공한다.

- [11] [화학식 1]

- [12] $M^I_x M^V_y L_z X_k$

- [13] (상기 화학식 1에서 x는 20 내지 60의 정수, y는 4 내지 36의 정수, z는 10 내지 120의 정수, k는 2 내지 50의 정수, M^I 은 III족 원소, M^V 는 V족 원소, X는 할로젠

원자, L은 알킬카르복실, 알케닐카르복실, 알킬카보닐, 알케닐카보닐, 알킬옥시, 알케닐옥시 또는 아릴옥시의 리간드이다.)

- [14] 일 측면에 따르면, 상기 할로젠 원소 도핑 나노클러스터는 368nm에서 최대 흡수파장을 가지며, X는 Br일 수 있다.
- [15] 일 측면에 따르면, 상기 할로젠 원소 도핑 나노클러스터는 376nm에서 최대 흡수파장을 가지며, X는 I일 수 있다.
- [16] 일 측면에 따르면, 상기 할로젠 원소 도핑 나노클러스터는 386nm에서 최대 흡수파장을 가지는 전구체 나노클러스터에서 유래된 것일 수 있다.
- [17] 일 측면에 따르면, 상기 할로젠 원소 도핑 나노 클러스터에서 M^1 은 In이며, M^2 는 P일 수 있다.
- [18] 일 측면에 따르면, 상기 전구체 나노클러스터는 $In_{37}P_{20}(O_2CR)_{51}$ 일 수 있다. (R은 (C1-C20)알킬 또는 (C2-C2-)알케닐을 의미한다)
- [19] 일 측면에 따르면, 상기 할로젠 원소 도핑 나노 클러스터는 polytwistane 구조를 가질 수 있다.
- [20] 일 측면에 따르면, 상기 할로젠 원소 도핑 나노클러스터는 1 내지 3 nm의 직경을 가질 수 있다.
- [21] 일 측면에 따르면, 상기 할로젠 원소 도핑 나노클러스터로부터 할로젠 원소 도핑 나노입자를 제조할 수 있다.
- [22] 또한 본 발명은 할로젠 원소 도핑 나노클러스터의 제조방법을 제공하며, III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 전구체 나노클러스터를 제조하는 제1단계; M^1X_3 용액에 상기 전구체 나노클러스터를 혼합하여 반응용액을 제조하는 제2단계; 및 상기 반응용액을 가열하여 반응하는 제3단계;를 포함한다.
- [23] 일 측면에 따르면, 상기 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 전구체 나노클러스터를 제조하는 단계는, $M^1(C2-C4 \text{ 알킬카르복실})_3$, C6-C16 지방산 및 포스핀 전구체 화합물을 혼합 및 반응하는 것일 수 있다.
- [24] 일 측면에 따르면, 상기 제3단계에서 가열온도는 20 내지 170°C일 수 있다.
- [25] 일 측면에 따르면, 상기 제2단계에서, 전구체 나노클러스터 분자에 대해 M^1X_3 분자가 과량의 당량으로 투입될 수 있다.

발명의 효과

- [26] 본 발명에 의하면, III족 및 V족 원소를 포함하는 할로젠 원소 도핑 나노클러스터 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다. 보다 구체적으로는, 본 발명에 따른 III족 및 V족 원소를 포함하는 할로젠 원소 도핑 나노클러스터는 2 nm 이하에 속하여, 분자의 구조가 열역학적 국소점에 해당하여 작은 크기임에도 불구하고 특이적으로 안정한 구조로 존재하는 매직 크기 클러스터(magic-size cluster, MSC)의 구조이다.
- [27] 또한 본 발명에 의하면, III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 전구체 나노클러스터와 할로젠 전구 화합물의 반응조건을 조절함으로써 다양한 할로젠

도핑 함량을 가지며, III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 전구체 나노클러스터의 최대 흡수파장과 상이한 최대 흡수파장을 가지는 나노클러스터를 제공할 수 있다.

- [28] 본 발명에 따른 할로젠 원소 도핑 나노클러스터를 나노입자 합성 전구체로 응용시, 일반적인 나노입자 합성 전구체인 분자 전구체를 이용하는 것보다 나노입자의 크기 균질도 및 물리화학적 특성이 균일한 나노입자가 높은 재현성으로 합성될 수 있다. 특히 나노입자의 형상을 자유롭게 조절할 수 있는 전구체로서 바람직하게 활용될 수 있다. 예시적으로, 할로젠 원소 도핑 나노클러스터를 전구체로 사용하여 비등방성 나노입자를 합성함으로써, 비등방성 나노입자가 가지는 우수한 전기적, 광학적, 기계적 및 열적 특성에 의해 화학 및 생물학적 센서, 전계효과 트랜지스터, 발광 다이오드 등의 디바이스 분야에서 바람직하게 응용될 수 있으며, 할로젠 원소가 도핑됨에 따라 기존의 III족 및 V족 원소의 반도체 나노입자 대비 차별화된 물리화학적 특성을 구현할 수 있는 잠재성을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [29] 도 1은 F368-InP:Br 나노클러스터, F376-InP:I 나노클러스터의 흡수 스펙트럼이다.
- [30] 도 2는 F368-InP:Br 나노클러스터를 386-InP MSCs와 28 당량의 InBr₃를 이용하여 상온에서 135°C로 승온하여 화학 변환 합성한 성장 과정의 흡수 스펙트럼이다.
- [31] 도 3는 386-InP MSCs, F368-InP:Br 나노클러스터의 TEM 이미지이다.
- [32] 도 4은 386-InP MSCs, F368-InP:Br 나노클러스터의 XRD 패턴이다.
- [33] 도 5은 386-InP MSCs, F368-InP:Br 나노클러스터의 EXAFS 스펙트럼이다.
- [34] 도 6은 386-InP MSCs, F368-InP:Br 나노클러스터의 In 3d_{3/2} XPS 스펙트럼이다.
- [35] 도 7는 386-InP MSCs와 반응하는 InBr₃의 당량을 변화 시키며 상온에서 F368-InP:Br 나노클러스터를 화학 변환 합성한 결과의 흡수 스펙트럼이다. 386-InP MSCs 대비 각각 (a) 7, (b) 10, (c) 14, (d) 28, (e) 56, (f) 112 당량의 InBr₃이 반응한 것을 의미한다.
- [36] 도 8는 386-InP MSCs와 반응하는 InBr₃의 당량을 변화 시키며 F368-InP:Br 나노클러스터를 화학 변환 합성 시 원소비 분석 결과이다. In, P, Br의 원소 분석은 EDX 측정, MA의 정량값은 전체 나노클러스터의 전하가 0임을 가정하여 계산하였다.
- [37] 도 9는 F376-InP:I 나노클러스터를 386-InP MSCs와 28 당량의 InI₃를 이용하여 상온에서 150°C로 승온하여 화학 변환 합성한 성장 과정의 흡수 스펙트럼이다.
- [38] 도 10는 386-InP MSCs, F376-InP:I 나노클러스터의 TEM 이미지이다.
- [39] 도 11은 386-InP MSCs, F376-InP:I 나노클러스터의 XRD 패턴이다.
- [40] 도 12은 386-InP MSCs, F376-InP:I 나노클러스터의 EXAFS 스펙트럼이다.

- [41] 도 13은 386-InP MSCs, F376-InP:I 나노클러스터의 In 3d_{3/2} XPS 스펙트럼이다.
- [42] 도 14는 386-InP MSCs와 반응하는 InI₃의 당량을 변화 시키며 상온에서 F376-InP:I 나노클러스터를 화학 변환 합성한 결과의 흡수 스펙트럼이다. 386-InP MSCs 대비 각각 (a) 7, (b) 10, (c) 14, (d) 28, (e) 56, (f) 112 당량의 InI₃이 반응한 것을 의미한다.
- [43] 도 15는 386-InP MSCs와 반응하는 InI₃의 당량을 변화 시키며 F376-InP:I 나노클러스터를 화학 변환 합성 시 원소비 분석 결과이다. In, P, I의 원소 분석은 EDX 측정, MA의 정량값은 전체 나노클러스터의 전하가 0임을 가정하여 계산하였다.
- [44] 도 16은 386-InP MSCs와 반응하는 InI₃가 7 당량일 때, 합성되는 F376-InP:I 나노클러스터의 ³¹P NMR 스펙트럼이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [45] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 III족 및 V족 원소를 포함하는 할로젠 원소 도핑 나노클러스터 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [46] 또한 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [47] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [48] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에서 ‘포함하다’ 또는 ‘가지다’ 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [49] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에서 최대 흡수파장의 수치는 최대 흡수파장 수치의 $\pm 2\%$ 의 오차범위를 포함하는 것일 수 있다.
- [50] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에서 나노클러스터(nanocluster)는 수퍼아톰(superatom) 또는 매직 크기 클러스터(magic-size cluster, MSC)와 동일한 의미로 사용된다.
- [51]
- [52] 반도체 나노입자의 구조나 형상을 정확하게 조절하기 위한 합성방법은

지속적으로 연구되어져 왔지만, 주로 구형의 입자나 결정면을 가지는 나노결정형 입자 등이 합성되었다. 나노로드, 나노판상형 입자와 같은 종횡비가 큰 반도체 나노입자 등이 개발된 바 있지만, 우수한 광학적, 전기적 특성을 가지는 비등방성 나노입자를 높은 재현성으로 합성한 연구는 보고되지 않았다. 특히 II족-VI족 반도체 나노입자의 구조나 형상을 조절하기 위한 연구는 다수 수행된 반면, InP, GaP, InAs 등의 III족-V족 반도체 나노입자의 비등방성을 구현하기 위한 연구는 일부만 보고되었다. 이는 III족-V족 반도체는 II족-VI족 반도체에 비해 공유결합적 성질이 보다 강하기 때문에 서로 다른 결정면 사이의 대비가 보다 완만하여 대체로 구형의 입자나 결정면을 가지는 나노결정형 입자의 합성이 더 선호되기 때문이다.

- [53] 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 나노클러스터를 나노입자 합성 전구체로 이용하여 균일한 나노입자가 합성될 수 있음을 발견하고 이에 대한 연구를 심화하였으며, 특정 반응물 및 반응조건에서 할로젠 원소가 나노클러스터에 다양한 함량으로 도핑될 수 있음을 확인하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [54] 본 발명에 따른 III족 및 V족 원소를 포함하는 할로젠 원소 도핑 나노클러스터는 나노입자의 합성 전구체로 바람직하게 사용될 수 있으며, 나노입자의 크기 균질도 및 물리화학적 특성이 균일한 나노입자가 높은 재현성으로 합성될 수 있다. 특히 할로젠 원소 도핑 나노클러스터를 전구체로 사용하여 비등방성 나노입자를 합성함으로써, 비등방성 나노입자가 가지는 우수한 전기적, 광학적, 기계적 및 열적 특성을 가질 수 있을 뿐만 아니라, 할로젠 원소가 도핑됨에 따라 기존의 III족 및 V족 원소의 반도체 나노입자 대비 차별화된 물리화학적 특성을 구현할 수 있다.
- [55] 전술한 바와 같은 작용효과를 구현하기 위해, 본 발명에 따른 할로젠 원소 도핑 나노클러스터는 화학식 1을 만족하는 나노클러스터임을 특징으로 한다.
- [56] [화학식 1]
- [57] $M^1_x M^2_y L_z X_k$
- [58] 상기 화학식 1에서 x는 20 내지 60의 정수, y는 4 내지 36의 정수, z는 10 내지 120의 정수, k는 2 내지 50의 정수, M^1 은 III족 원소, M^2 는 V족 원소, X는 할로젠 원자, L은 알킬카르복실, 알케닐카르복실, 알킬카보닐, 알케닐카보닐, 알킬옥시, 알케닐옥시 또는 아릴옥시의 리간드이다.
- [59] 구체적으로, L은 C2-C20 알킬카르복실, C2-C20 알케닐카르복실, C2-C20 알킬카보닐, C2-C20 알케닐카보닐, C1-C20 알킬옥시, C1-C20 알케닐옥시 또는 C6-C20 아릴옥시의 리간드일 수 있으며, 보다 구체적으로, L은 C10-C20 알킬카르복실, C10-C20 알케닐카르복실, C10-C20 알킬카보닐, C10-C20 알케닐카보닐, C10-C20 알킬옥시, C10-C20 알케닐옥시 또는 C6-C12 아릴옥시의 리간드일 수 있다.
- [60] 비한정적으로 나노클러스터에 포함되는 III족 원소 및 V족 원소의 총 합은 20 내지 160일 수 있고, 구체적으로 60 내지 140일 수 있다.

- [61] 일 양태에 따르면, M^1 은 III족 원소로서 Al, Ga, In 또는 Tl일 수 있으며, M^2 는 V족 원소로서 P, As, Sb 또는 Bi일 수 있다. 예시적인 조합으로는 GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs 또는 InSb 등일 수 있으나 이에 제한받지 않는다. 바람직한 일 양태에 따르면 M^1 과 M^2 가 조합된 반도체 화합물은 InP일 수 있다.
- [62] 일 양태에 따르면, 할로젠 원소 X는 Br일 수 있으며, 구체적으로 Br이 InP 나노클러스터에 도핑된 것일 수 있다. 구체적인 일 양태에 따르면, 상기 Br이 도핑된 나노클러스터는 368nm에서 최대 흡수파장을 가질 수 있다. 구체적인 예를 들어, 386nm에서 최대 흡수파장을 가지는 386-InP 나노클러스터는 $In_{37}P_{20}(O_2CR)_{51}$ ($R=C13$ 알킬)로 표시될 수 있으며, 상기 386-InP 나노클러스터에 Br이 도핑됨에 따라 단파장 방향으로 최대 흡수파장이 이동되어 368nm에서 최대 흡수파장을 가질 수 있다.
- [63] 도핑되는 Br의 양은 할로젠 전구 화합물의 당량을 조절함으로써 용이하게 조절될 수 있다. 예를 들어, 368nm에서 최대 흡수파장을 가지는 Br 도핑 나노클러스터인 F368-InP:Br의 경우, 인듐 1몰에 대해, 브롬 원소(Br)는 0.1 내지 0.8몰의 함량으로 도핑될 수 있으며, 구체적으로 0.15 내지 0.7몰의 함량, 보다 구체적으로 0.18 내지 0.68몰의 함량으로 도핑될 수 있다. 한편 브롬이 도핑됨에 따라, 인의 함량은 0.25 내지 0.5몰의 함량으로 포함될 수 있으며, 구체적으로 0.28 내지 0.47몰, 보다 구체적으로 0.31 내지 0.44몰의 함량으로 포함될 수 있다.
- [64] 일 양태에 따르면, 할로젠 원소 X는 I일 수 있으며, 구체적으로 I가 InP 나노클러스터에 도핑된 것일 수 있다. 구체적인 일 양태에 따르면, 상기 I가 도핑된 나노클러스터는 376nm에서 최대 흡수파장을 가질 수 있다. 구체적인 예를 들어, 386nm에서 최대 흡수파장을 가지는 386-InP 나노클러스터는 $In_{37}P_{20}(O_2CR)_{51}$ ($R=C13$ 알킬)로 표시될 수 있으며, 상기 386-InP 나노클러스터에 I가 도핑됨에 따라 단파장 방향으로 최대 흡수파장이 이동되어 376nm에서 최대 흡수파장을 가질 수 있다.
- [65] 도핑되는 I의 양은 할로젠 전구 화합물의 당량을 조절함으로써 용이하게 조절될 수 있다. 예를 들어, 376nm에서 최대 흡수파장을 가지는 I 도핑 나노클러스터인 F376-InP:I의 경우, 인듐 1몰에 대해, 요오드 원소(I)는 0.1 내지 0.6몰의 함량으로 도핑될 수 있으며, 구체적으로 0.12 내지 0.55몰의 함량, 보다 구체적으로 0.15 내지 0.53몰의 함량으로 도핑될 수 있다. 한편 요오드가 도핑됨에 따라, 인의 함량은 0.25 내지 0.4몰의 함량으로 포함될 수 있으며, 구체적으로 0.28 내지 0.38몰, 보다 구체적으로 0.31 내지 0.35몰의 함량으로 포함될 수 있다.
- [66] 일 양태에 따르면, F376-InP:I 및 F368-InP:Br는 polytwistane 구조를 가지는 것일 수 있다.
- [67] 전술한 바와 같은 할로젠 원소 도핑 나노클러스터는 1 내지 3 nm의 평균 입경을 가질 수 있으며, 구체적으로 1 내지 2 nm의 입경을 가질 수 있으나 이에 제한받지 않는다.

- [68] 또한 본 발명은 하기 화학식 1을 만족하는 할로젠 원소 도핑 나노클러스터의 제조방법을 제공하며, 상기 제조방법은 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 전구체 나노클러스터를 제조하는 제1단계; M^1X_3 용액에 상기 전구체 나노클러스터를 혼합하여 반응용액을 제조하는 제2단계; 및 상기 반응용액을 가열하여 반응하는 제3단계를 포함한다.
- [69] [화학식 1]
- [70] $M^1_x M^2_y L_z X_k$
- [71] 상기 화학식 1에서 x는 20 내지 60의 정수, y는 4 내지 36의 정수, z는 10 내지 120의 정수, k는 2 내지 50의 정수, M^1 은 III족 원소, M^2 는 V족 원소, X는 할로젠 원자, L은 알킬카르복실, 알케닐카르복실, 알킬카보닐, 알케닐카보닐, 알킬옥시, 알케닐옥시 또는 아릴옥시의 리간드이다.
- [72] 상기 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 전구체 나노클러스터를 제조하는 제1단계는, $M^1(C2-C4 \text{ 알킬카르복실})_3$, C6-C16 지방산 및 포스핀 전구체 화합물을 혼합 및 반응하여 얻어지는 것일 수 있다. 이때 포스핀 전구체 화합물은 트리스(트리알킬실릴)포스핀 화합물일 수 있으며, 이때 알킬기는 C1-C4 알킬기일 수 있다. 구체적인 예로 트리스(트리메틸실릴)포스핀, 트리스(트리에틸실릴)포스핀, 트리스(트리프로필실릴)포스핀일 수 있다.
- [73] $M^1(C2-C4 \text{ 알킬카르복실})_3$ 과 포스핀 전구체 화합물의 몰비는 1:0.1 내지 1:10일 수 있으며, 구체적으로 1:0.1 내지 1:2, 보다 구체적으로 1:0.2 내지 0.8일 수 있다. 또한 $M^1(C2-C4 \text{ 알킬카르복실})_3$ 과 C6-C16 지방산의 몰비는 1:1 내지 1:10일 수 있으며, 구체적으로 1:2 내지 1:5일 수 있다.
- [74] 반응용매로는 지방족 용매일 수 있으며, C10-C30의 지방족 용매일 수 있다. 구체적으로 C10-C30 알켄계 용매, 보다 구체적으로 C12-C20 알켄계 용매일 수 있다.
- [75] $M^1(C2-C4 \text{ 알킬카르복실})_3$ 은 구체적으로 $In(Ac)_3$ 일 수 있다. C6-C16 지방산은 장쇄 지방산으로서 포화 지방산 또는 불포화 지방산일 수 있으며, 구체적으로 미리스트산일 수 있다.
- [76] 제1단계의 반응온도는 70 내지 170°C의 온도범위일 수 있으며, 비활성 기체 분위기에서 수행될 수 있다.
- [77] 제1단계에서 얻어진 전구체 나노클러스터는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [78] [화학식 2]
- [79] $M^1_a M^2_b L_c$
- [80] 상기 화학식 2에서 a는 20 내지 60의 정수, b는 10 내지 30의 정수, c는 10 내지 100의 정수, M^1 은 III족 원소, M^2 는 V족 원소, L은 알킬카르복실, 알케닐카르복실, 알킬카보닐, 알케닐카보닐, 알킬옥시, 알케닐옥시 또는 아릴옥시의 리간드이다.
- [81] 보다 구체적으로, L은 C2-C20 알킬카르복실, C2-C20 알케닐카르복실, C2-C20 알킬카보닐, C2-C20 알케닐카보닐, C1-C20 알킬옥시, C1-C20 알케닐옥시 또는 C6-C20 아릴옥시의 리간드일 수 있으며, 보다 구체적으로, L은 C10-C20

알킬카르복실, C10-C20 알케닐카르복실, C10-C20 알킬카보닐, C10-C20 알케닐카보닐, C10-C20 알킬옥시, C10-C20 알케닐옥시 또는 C6-C12 아릴옥시의 리간드일 수 있다.

- [82] 비한정적이고 구체적인 일 예시로, 전구체 나노클러스터는 $\text{In}_{37}\text{P}_{20}(\text{O}_2\text{CR})_{51}$ ($\text{R}=\text{C13}$ 알킬)일 수 있고, 상기 나노클러스터를 합성하기 위한 반응물로는, $\text{In}(\text{Ac})_3$, 미리스트산 및 트리스(트리메틸실릴)포스핀이 사용될 수 있다.
- [83] 전구체 나노클러스터가 합성된 후, 제2단계에서 $\text{M}'\text{X}_3$ 용액에 상기 전구체 나노클러스터를 혼합하여 반응용액을 제조한다. 상기 제2단계에서, 전구체 나노클러스터 분자에 대해 $\text{M}'\text{X}_3$ 분자가 과량의 당량으로 투입될 수 있으며, 구체적으로, 전구체 나노클러스터 분자 1몰에 $\text{M}'\text{X}_3$ 분자가 7 내지 560 몰이 투입되어 혼합될 수 있다.
- [84] 제3단계에서는 상기 반응용액을 가열함으로써 할로젠 원소가 도핑된 나노클러스터가 제조될 수 있다.
- [85] 제3단계에서, 전구체 나노클러스터와 $\text{M}'\text{X}_3$ 의 반응온도는 20 내지 170°C일 수 있으며, 구체적으로 80 내지 내지 170°C일 수 있고, 비활성 기체 분위기에서 수행될 수 있다. 이때 도핑하고자하는 할로젠 원소의 종류, 함량에 따라 반응온도는 다르게 설정될 수 있다. 예를 들어, Br을 도핑할 경우 120 내지 150°C의 온도범위에서 교반 가열하여 반응을 수행할 수 있다. 또한 I를 도핑할 경우 135 내지 165°C의 온도범위에서 교반 가열하여 반응을 수행할 수 있다.
- [86] 전술한 바와 같이 본 발명에 따라 합성된 할로젠 원소 도핑 나노클러스터는 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 나노입자의 합성 전구체로서, 바람직하게 할로젠 원소가 도핑된 나노입자의 합성을 위해 바람직하게 활용될 수 있다.
- [87] 이하 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명한다. 아래에서 설명하는 실시예는 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 실시예에 한정되지 않는다.
- [88] [실시예 1] F368-InP:Br 나노클러스터의 합성
- [89] F368-InP:Br 나노클러스터의 화학 변환 합성의 경우 386 nm 파장에서 밴드흡수를 나타내는 InP 나노클러스터 (InP MSCs, 386-InP MSCs)를 전구체로 이용하였다. 합성 단계는 386-InP MSCs 합성, 인듐 브로마이드 전구체 준비, 전구체 혼합의 세가지 단계로 이루어진다.
- [90] (1) 386-InP MSCs 합성: 0.8 mmol 인듐 아세테이트, 2.9 mmol 미리스트산(MA), 20 mL 1-옥타데센 용매를 혼합 후 110°C 온도에서 0.4 mmol 트리스(트리메틸실릴)포스핀 전구체를 주입하여 질소 환경에서 2시간 반응 후 종료한다.
- [91] (2) 인듐 브로마이드 전구체 준비: 10 mL 1-옥타데센 용매에 0.25 mmol 인듐 브로마이드 전구체를 분산 후 110°C 온도에서 반응 용액을 진공 상태에서 1시간 교반 가열하고 25°C 온도로 낮춘다.
- [92] (3) 386-InP MSCs와 인듐 브로마이드(InBr_3)의 혼합: 합성한 386-InP MSCs 용액

20 mL를 인듐 브로마이드 용액과 상온에서 혼합 후 135°C로 승온, 질소 환경에서 반응시킨다.

- [93] 386-InP MSCs와 28당량의 인듐 브로마이드를 상온에서 혼합 후 135°C까지 승온시키면 F368-InP:Br 나노클러스터가 화학 변환을 통해 합성된다. 도 2를 참조하면, 흡수밴드가 연속적으로 변하지 않고 비연속적으로 양자화된 변환 패턴을 보이는 것을 알 수 있다.
- [94] [실시예 2] F368-InP:Br 나노클러스터의 크기 특성 규명
- [95] F368-InP:Br 나노클러스터 합성 시 이용한 386-InP MSCs와 개발한 F368-InP:Br 나노클러스터의 크기 특성 관찰 결과, 도 3을 참조하면, TEM 이미지에서 386-InP MSCs, F368-InP:Br 나노클러스터는 평균 1.7 nm 직경으로 확인되었다. F368-InP:Br 나노클러스터의 경우 386-InP MSCs보다 흡수밴드가 단파장이므로 크기가 더 작을 것으로 추정되지만 TEM으로 크기 구별이 어려운 것으로 보인다.
- [96] [실시예 3] F368-InP:Br 나노클러스터의 구조 특성 규명
- [97] F368-InP:Br 나노클러스터 합성 시 이용한 386-InP MSCs와 합성된 F368-InP:Br 나노클러스터의 구조 특성 분석 결과, 도 4를 참조하면, 386-InP MSCs, F368-InP:Br 나노클러스터의 XRD 패턴이 유사하여 두 종 모두 알려진 polytwistane 구조로 확인되었다.
- [98] 도 5를 참조하면, EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 분석 결과, 386-InP MSCs는 In-O 결합, In-P 결합이 각각 2.099 Å, 2.528 Å 값으로 측정되었으며 2.528 Å의 In-P 결합은 polytwistane 구조를 가질 때의 평균 결합길이이다. 또한 합성된 F368-InP:Br 나노클러스터의 EXAFS 스펙트럼 분석 결과 In-O 결합, In-P 결합이 각각 2.142 Å, 2.512 Å 값으로 측정되었으며 polytwistane 구조가 가질 수 있는 In-P 결합 길이로 나타나 F368-InP:Br 나노클러스터는 polytwistane 구조를 가짐을 확인하였다.
- [99] [실시예 4] F368-InP:Br 나노클러스터의 표면 특성 규명
- [100] 도 6을 참조하면, F368-InP:Br 나노클러스터 합성 시 이용한 386-InP MSCs와 F368-InP:Br 나노클러스터의 표면 리간드 분석 결과 F368-InP:Br 나노클러스터의 XPS 스펙트럼에서 In 3d_{5/2} 피크의 binding energy 값이 445.3 eV로 386-InP MSCs의 binding energy 값인 444.8 eV 보다 크며 In 표면에 Br이 결합되어 있는 것으로 확인되었다.
- [101] [실시예 5] F368-InP:Br 나노클러스터 합성 시 Br 도핑 함량 조절
- [102] F368-InP:Br 나노클러스터의 인듐 대비 브로마이드의 상대양(Br/In)을 조절하기 위해 386-InP MSCs와 반응시키는 인듐 브로마이드의 양을 7 내지 112 당량으로 조절하여 도 7과 같이 상온에서 반응시켰다. 반응시키는 인듐 브로마이드의 양을 386-InP MSCs 대비 7 (도7a), 10 (도7b), 14 (도7c), 28 (도7d), 56 (도7e), 112 (도7f) 당량으로 조절 시 높은 당량 일수록 상온에서 합성 속도가 빠른 것으로 나타났다. 최종 합성된 F369-InP:Br 나노클러스터의 흡수 스펙트럼의 흡수밴드는 368 nm로 유사하였다.

- [103] [실시예 6] F368-InP:Br 나노클러스터의 조성 특성 규명
- [104] 도 8을 참조하면, EDX 원소 분석 결과 F368-InP:Br 나노클러스터의 인듐 대비 브로마이드의 상대양(Br/In)이 386-InP MSCs와 반응시키는 인듐 브로마이드의 양이 28 당량일 때 0.53으로 확인되었다. 반응시키는 인듐 브로마이드의 양을 386-InP MSCs 대비 7, 14, 28, 56, 112 당량으로 조절 시 흡수 스펙트럼의 변화는 없으나 인듐 대비 브로마이드의 상대양이 0.18~0.68까지 변화되었다. 정량된 Br 양으로 나노클러스터의 전체 중성 전하를 만족시키지 못하므로 미리스테이트 리간드가 동시에 표면에 결합하고 있을 것으로 예상된다.
- [105] [실시예 7] F376-InP:I 나노클러스터의 합성
- [106] F376-InP:I 나노클러스터의 화학 변환 합성의 경우 386 nm 파장에서 밴드흡수를 나타내는 InP 나노클러스터(InP MSCs, 386-InP MSCs)를 전구체로 이용하였다. 합성 단계는 386-InP MSCs 합성, 인듐 아이오다이드 전구체 준비, 전구체 혼합의 세가지 단계로 이루어진다.
- [107] (1) 386-InP MSCs 합성: 0.8 mmol 인듐 아세테이트, 2.9 mmol 미리스트산, 20 mL 1-옥타데센 용매를 혼합 후 110°C 온도에서 0.4 mmol 트리소(트라이메틸실릴)포스핀 전구체를 주입하여 질소 환경에서 2시간 반응 후 종료한다.
- [108] (2) 인듐 아이오다이드 전구체 준비: 10 mL 1-옥타데센 용매에 0.25 mmol 인듐 아이오다이드 전구체를 분산 후 110°C 온도에서 반응 용액을 진공 상태에서 1시간 교반 가열하고 25 °C 온도로 낮춘다.
- [109] (3) 386-InP MSCs와 인듐 아이오다이드(InI₃)의 혼합: 합성한 386-InP MSCs 용액 20 mL를 인듐 아이오다이드 용액과 상온에서 혼합 후 150°C로 승온, 질소 환경에서 반응시킨다.
- [110] 386-InP MSCs와 28당량의 인듐 아이오다이드를 상온에서 혼합 후 150°C까지 승온시키면 F376-InP:I 나노클러스터가 화학 변환을 통해 합성된다. 도 9를 참조하면, 흡수밴드가 연속적으로 변하지 않고 비연속적으로 양자화된 변환 패턴을 보이는 것을 알 수 있다.
- [111] [실시예 8] F376-InP:I 나노클러스터의 크기 특성 규명
- [112] 도 10을 참조하면, F376-InP:I 나노클러스터 합성 시 이용한 386-InP MSCs와 개발한 F376-InP:I 나노클러스터의 크기 특성 관찰 결과, TEM 이미지에서 386-InP MSCs, F376-InP:I 나노클러스터는 평균 1.7 nm 직경으로 확인되었다. F376-InP:I 나노클러스터의 경우 386-InP MSCs보다 흡수밴드가 단파장이므로 크기가 더 작을 것으로 추정되나 TEM으로 크기 구별이 어려운 것으로 보인다.
- [113] [실시예 9] F376-InP:I 나노클러스터의 구조 특성 규명
- [114] F376-InP:I 나노클러스터 합성 시 이용한 386-InP MSCs와 합성된 F376-InP:I 나노클러스터의 구조 특성 분석 결과, 도 11을 참조하면, 386-InP MSCs, F376-InP:I 나노클러스터의 XRD 패턴이 유사하여 두 종 모두 알려진 polytwistane 구조로 확인되었다.

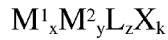
- [115] 도 12를 참조하면, EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 분석 결과 386-InP MSCs는 In-O 결합, In-P 결합이 각각 2.099 Å, 2.528 Å 값으로 측정되었으며 2.528 Å의 In-P 결합은 polytwistane 구조를 가질 때의 평균 결합길이이다. 또한 합성된 F376-InP:I 나노클러스터의 EXAFS 스펙트럼 분석 결과 In-O 결합, In-P 결합이 각각 2.149 Å, 2.506 Å 값으로 측정되었으며 polytwistane 구조가 가질 수 있는 In-P 결합 길이로 나타나 F376-InP:I 나노클러스터는 polytwistane 구조를 가짐을 확인하였다.
- [116] [실시예 10] F376-InP:I 나노클러스터의 표면 특성 규명
- [117] 도 13을 참조하면, F376-InP:I 나노클러스터 합성 시 이용한 386-InP MSCs와 F376-InP:I 나노클러스터의 표면 리간드 분석 결과 F376-InP:I 나노클러스터의 XPS 스펙트럼에서 In 3d_{5/2} 피크의 binding energy 값이 444.8 eV로 386-InP MSCs의 binding energy 값인 444.8 eV 과 유사한 것으로 나타났다.
- [118] [실시예 11] F376-InP:I 나노클러스터 합성 시 I 도핑 함량 조절
- [119] 도 14를 참조하면, F376-InP:I 나노클러스터의 인듐 대비 아이오다이드의 상대양(I/In)을 조절하기 위해 386-InP MSCs와 반응시키는 인듐 아이오다이드의 양을 7 내지 112 당량으로 조절하여 상온에서 반응시켰다. 반응시키는 인듐 아이오다이드의 양을 386-InP MSCs 대비 7 (도14a), 10 (도14b), 14 (도14c), 28 (도14d), 56 (도14e), 112 (도14f) 당량으로 조절 시 높은 당량 일수록 상온에서 합성 속도가 빠른 것으로 나타났다. 최종 합성된 F376-InP:I 나노클러스터의 흡수 스펙트럼의 흡수밴드는 376 nm로 유사하였다.
- [120] [실시예 12] F376-InP:I 나노클러스터의 조성 특성 규명
- [121] 도 15를 참조하면, EDX 원소 분석 결과 F376-InP:I 나노클러스터의 인듐 대비 아이오다이드의 상대양(I/In)이 386-InP MSCs와 반응시키는 인듐 아이오다이드의 양이 28 당량일 때 0.53으로 확인되었다. 반응시키는 인듐 아이오다이드의 양을 386-InP MSCs 대비 7, 14, 28, 56, 112 당량으로 조절 시 흡수 스펙트럼의 변화는 없으나 인듐 대비 아이오다이드의 상대양이 0.15~0.53까지 변화되었다. 정량된 I 양으로 나노클러스터의 전체 중성 전하를 만족시키지 못하므로 미리스테이트 리간드가 동시에 표면에 결합하고 있을 것으로 예상된다.
- [122] 도 16을 참조하면, 386-InP MSCs와 반응하는 InI₃가 7 당량일 때, 합성되는 F376-InP:I 나노클러스터의 ³¹P NMR 스펙트럼 분석 결과 클러스터를 구성하는 P의 피크가 정수배로 적분되어 총 26개의 P가 검출되었다. 이는 13개의 P로 구성된 2 종류의 클러스터가 혼합되어 있는 것을 의미한다.

청구범위

- [청구항 1] III족 원소 및 V족 원소를 포함하고 하기 화학식 1을 만족하는, 할로젠 원소 도핑 나노클러스터.
[화학식 1]
 $M^1_x M^2_y L_z X_k$
(상기 화학식 1에서 x는 20 내지 60의 정수, y는 4 내지 36의 정수, z는 10 내지 120의 정수, k는 2 내지 50의 정수, M^1 은 III족 원소, M^2 는 V족 원소, X는 할로젠 원자, L은 알킬카르복실, 알케닐카르복실, 알킬카보닐, 알케닐카보닐, 알킬옥시, 알케닐옥시 또는 아릴옥시의 리간드이다.)
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 할로젠 원소 도핑 나노클러스터는 368nm에서 최대 흡수파장을 가지며, X는 Br인, 할로젠 원소 도핑 나노클러스터.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 할로젠 원소 도핑 나노클러스터는 376nm에서 최대 흡수파장을 가지며, X는 I인, 할로젠 원소 도핑 나노클러스터.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 할로젠 원소 도핑 나노클러스터는 386nm에서 최대 흡수파장을 가지는 전구체 나노클러스터에서 유래된 것인, 할로젠 원소 도핑 나노클러스터.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 M^1 은 In이며, M^2 는 P인, 할로젠 원소 도핑 나노클러스터.
- [청구항 6] 제4항에 있어서,
상기 전구체 나노클러스터는 $In_{37}P_{20}(O_2CR)_{51}$ 인, 할로젠 원소 도핑 나노클러스터.
(R은 C1-C20의 알킬 또는 C2-C20의 알케닐을 의미한다.)
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 할로젠 원소 도핑 나노클러스터는 polytwistane 구조를 가지는, 할로젠 원소 도핑 나노클러스터.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 할로젠 원소 도핑 나노클러스터는 1 내지 3 nm의 직경을 가지는, 할로젠 원소 도핑 나노클러스터.
- [청구항 9] 제1항에 따른 할로젠 원소 도핑 나노클러스터로부터 제조된 할로젠 원소 도핑 나노입자.
- [청구항 10] III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 전구체 나노클러스터를 제조하는 제1단계;
 M^1X_3 용액에 상기 전구체 나노클러스터를 혼합하여 반응용액을 제조하는 제2단계; 및

상기 반응용액을 가열하여 반응하는 제3단계;
 를 포함하는, 하기 화학식 1을 만족하는 할로젠 원소 도핑
 나노클러스터의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 x는 20 내지 60의 정수, y는 4 내지 36의 정수, z는 10 내지 120의 정수, k는 2 내지 50의 정수, M¹은 III족 원소, M²는 V족 원소, X는 할로젠 원자, L은 알킬카르복실, 알케닐카르복실, 알킬카보닐, 알케닐카보닐, 알킬옥시, 알케닐옥시 또는 아릴옥시의 리간드이다.)

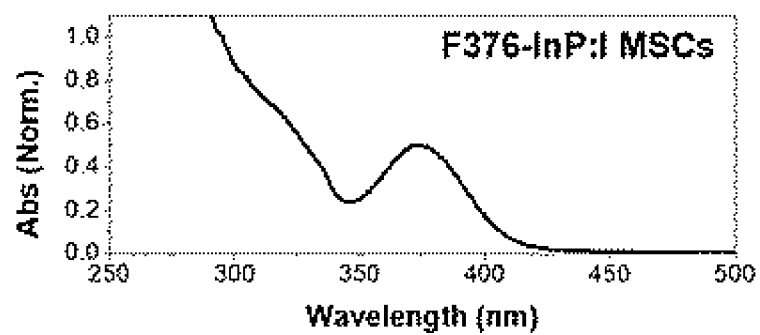
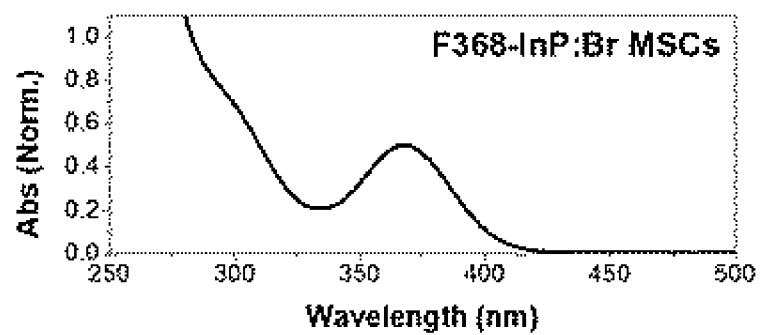
[청구항 11] 제10항에 있어서,
 상기 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 전구체 나노클러스터를
 제조하는 단계는,

M¹(C2-C4 알킬카르복실)₃, C6-C16 지방산 및 포스핀 전구체 화합물을
 혼합 및 반응하는 것인, 할로젠 원소 도핑 나노클러스터의 제조방법.

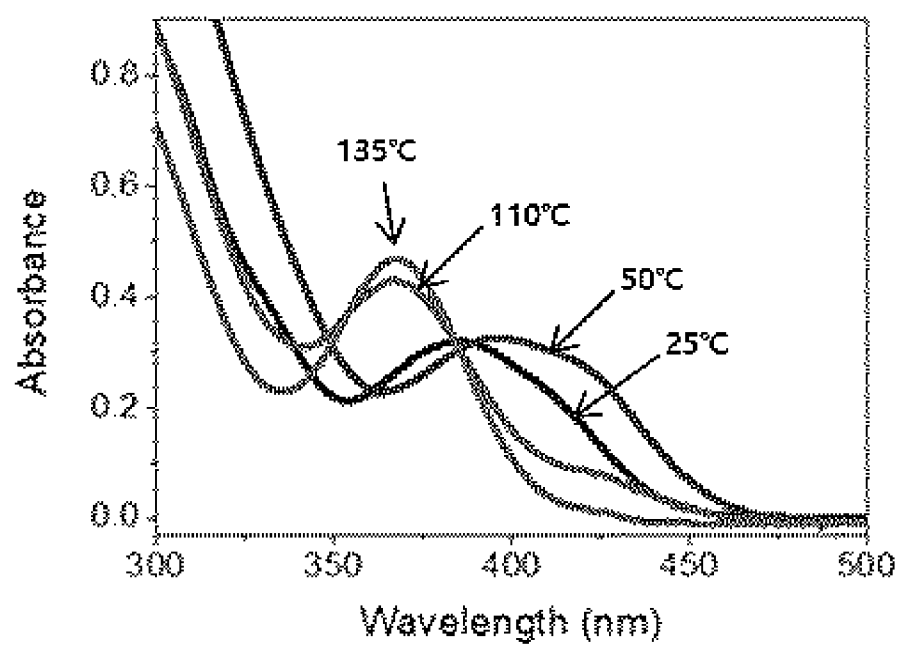
[청구항 12] 제10항에 있어서,
 상기 제3단계에서 가열온도는 20 내지 170°C인, 할로젠 원소 도핑
 나노클러스터의 제조방법.

[청구항 13] 제10항에 있어서,
 상기 제2단계에서, 전구체 나노클러스터 분자에 대해 M¹X₃ 분자가 과량의
 당량으로 투입되는 것인, 할로젠 원소 도핑 나노클러스터의 제조방법.

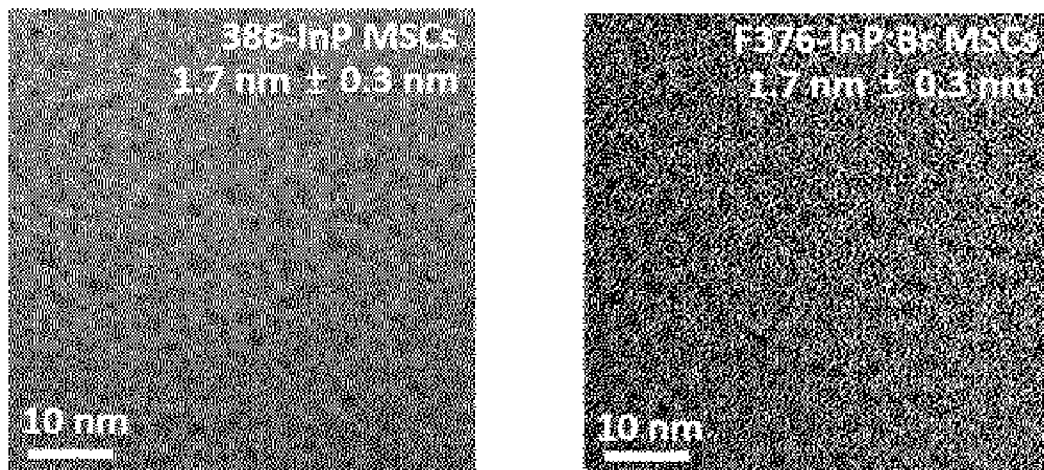
[도1]



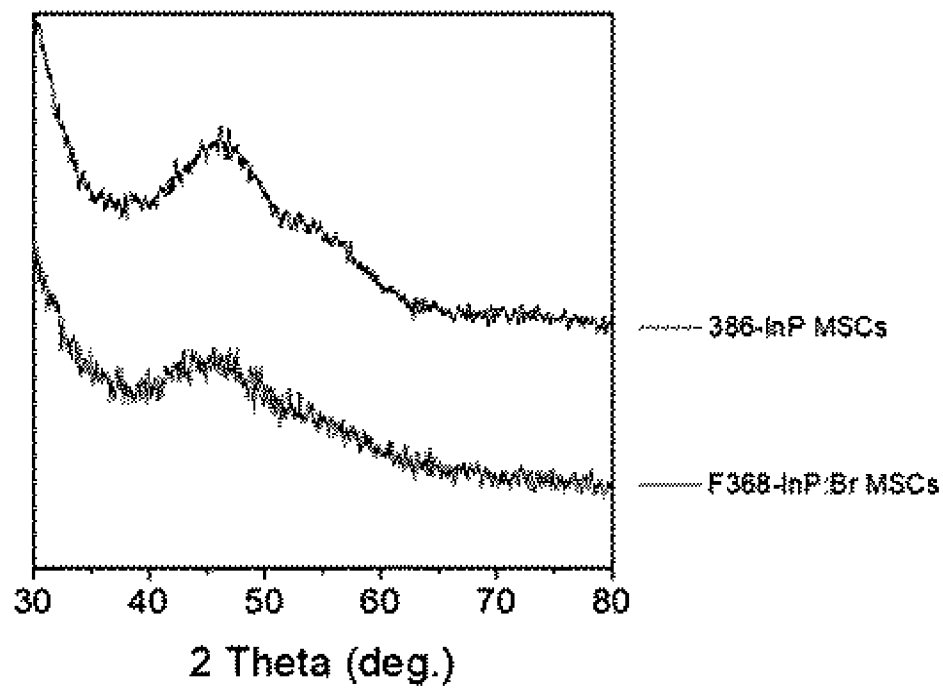
[도2]



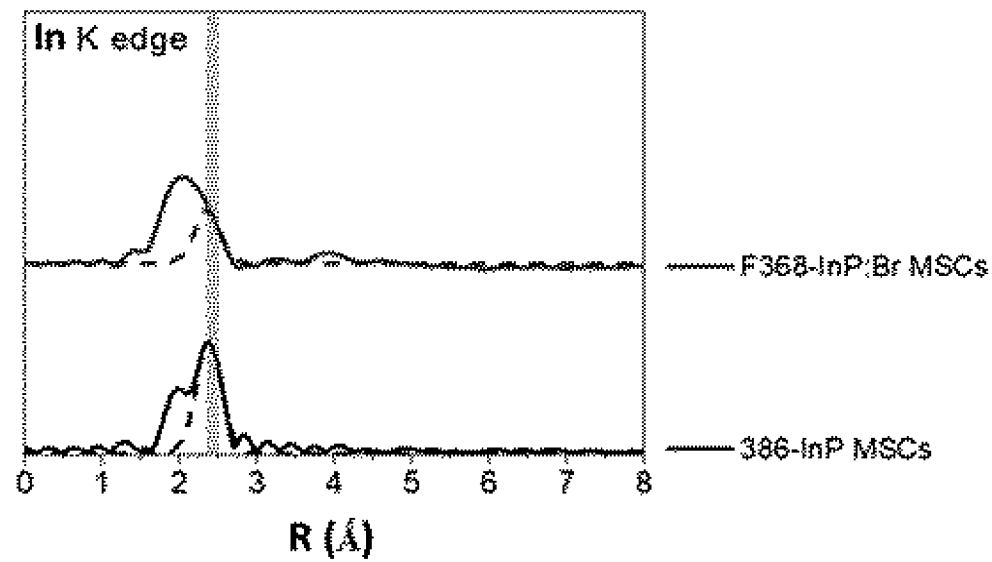
[도3]



[도4]

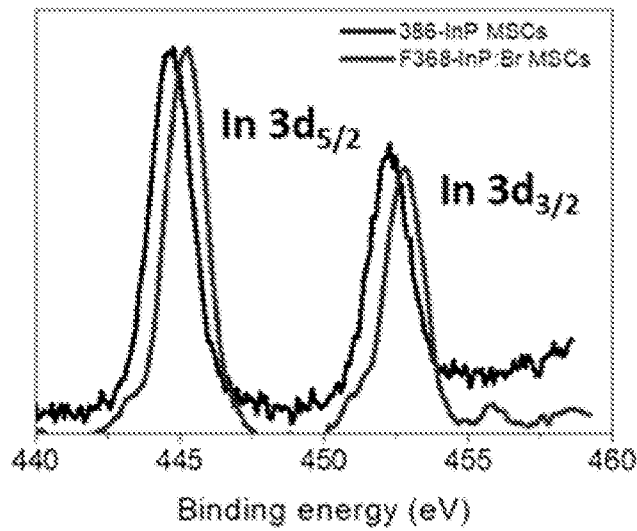


[도5]

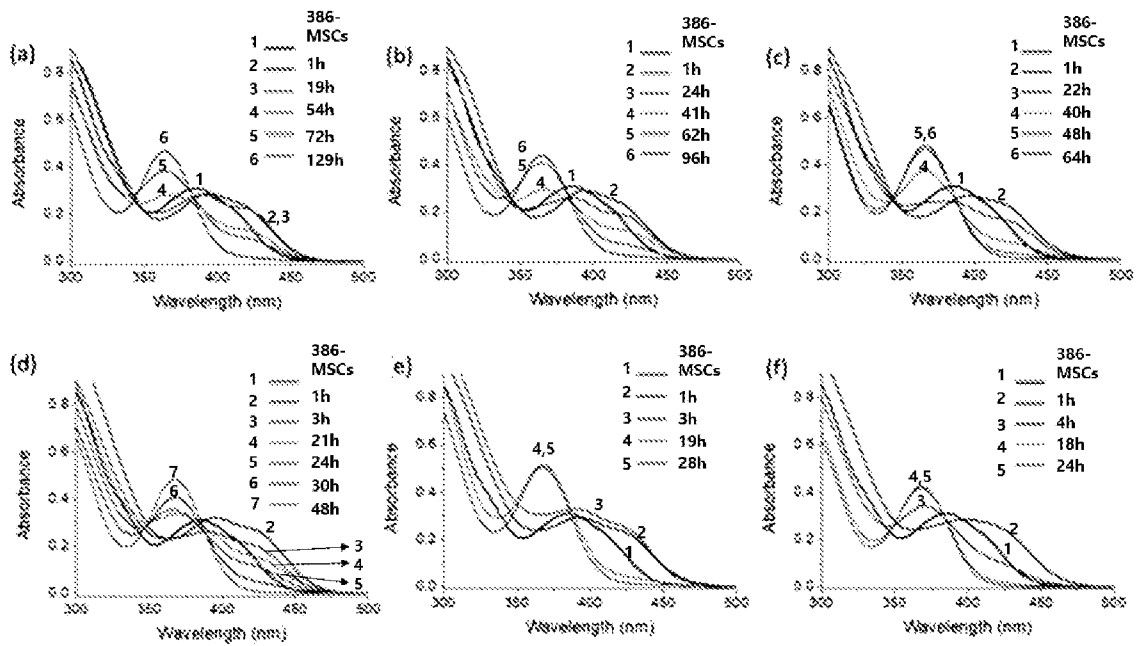


3/7

[도6]



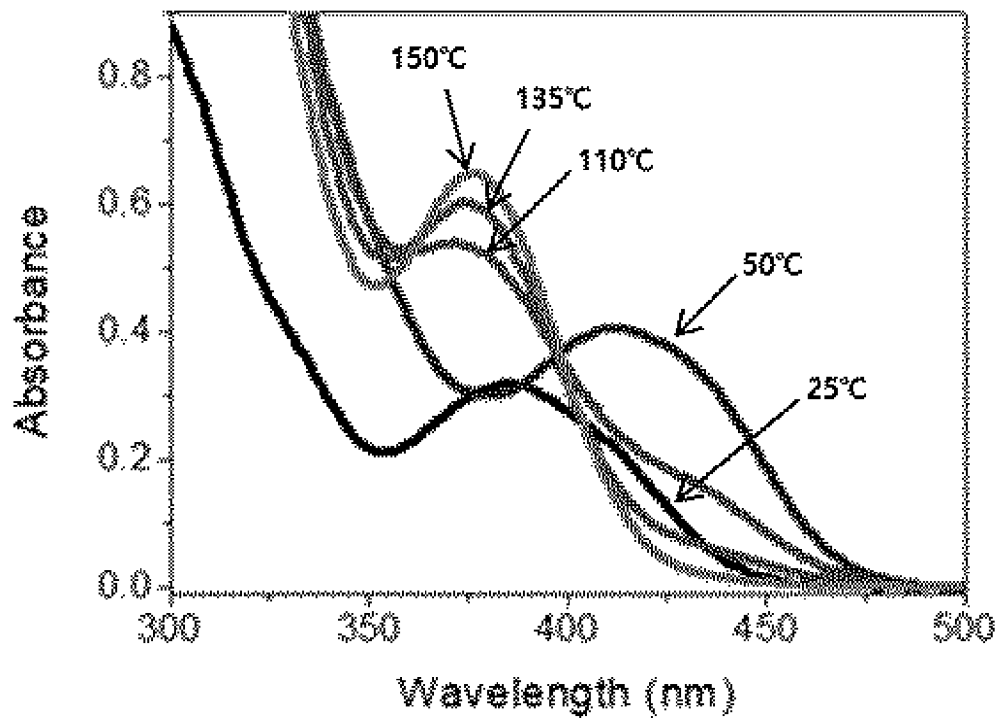
[도7]



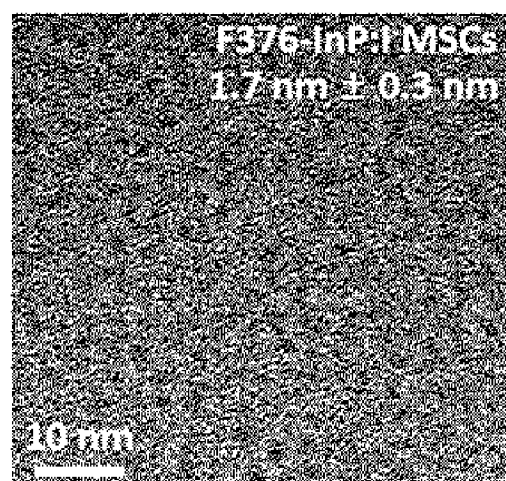
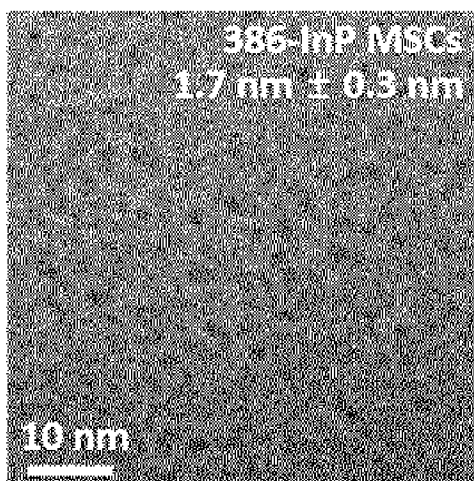
[도8]

F368-InP:Br MSCs				
InBr ₃ (eq)	In	P	Br	MA
7	1.0	0.44	0.18	1.5
14	1.0	0.31	0.39	1.7
28	1.0	0.33	0.53	1.5
56	1.0	0.36	0.46	1.5
112	1.0	0.43	0.68	1.0

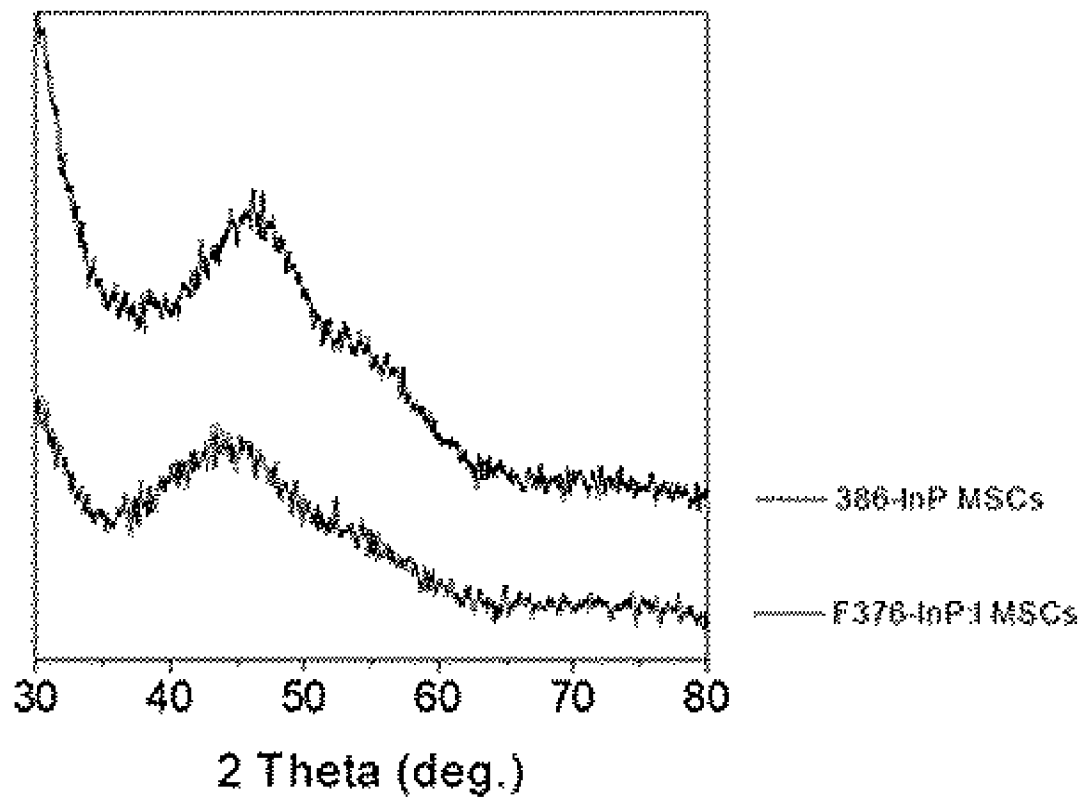
[도9]



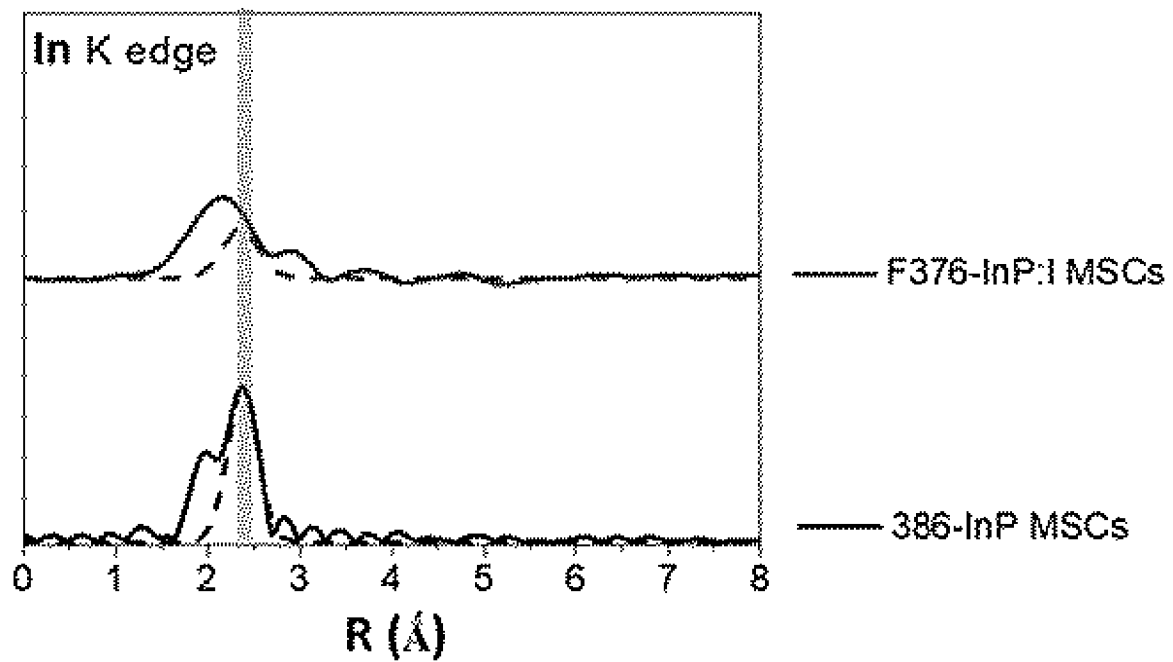
[도10]



[도11]

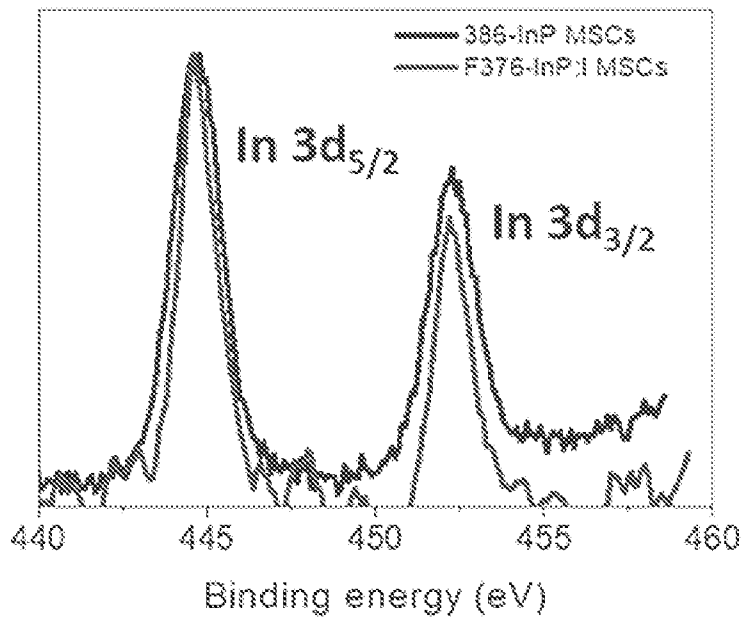


[도12]

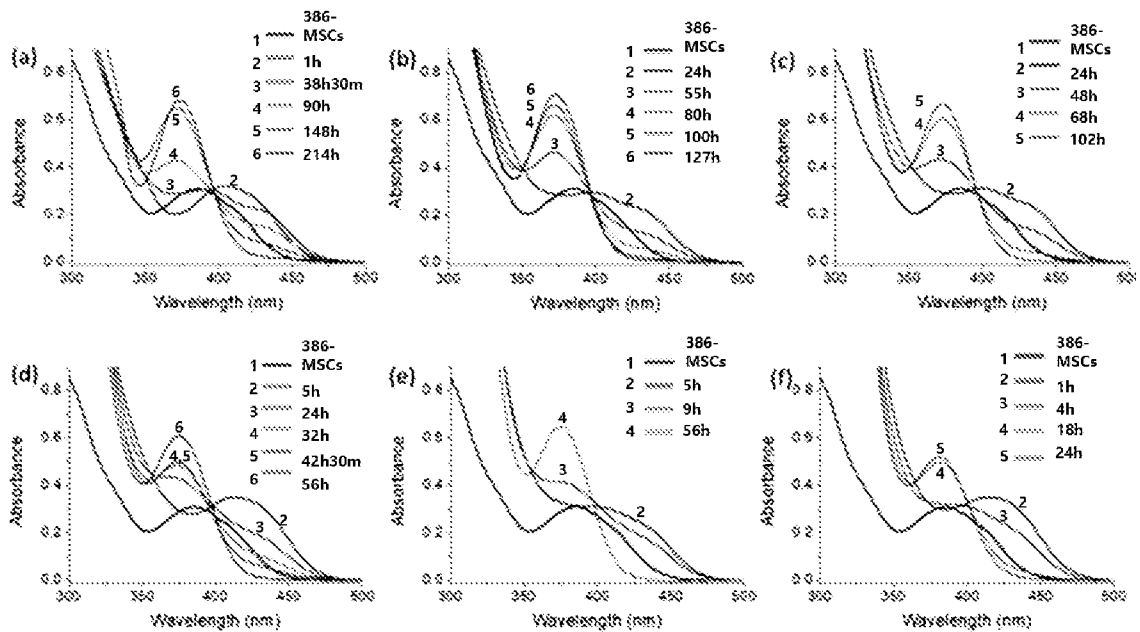


6/7

[도13]



[도14]

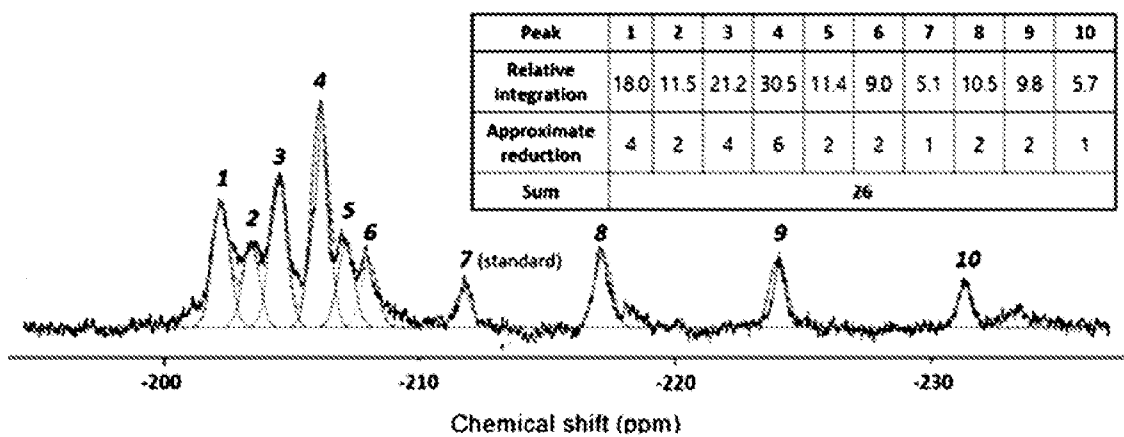


7/7

[도15]

F376-InP:I MSCs				
InI ₃ (eq)	In	P	I	MA
7	1.0	0.35	0.15	1.8
14	1.0	0.31	0.50	1.6
28	1.0	0.32	0.53	1.5
56	1.0	0.31	0.42	1.7
112	1.0	0.32	0.49	1.6

[도16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/012828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/02(2006.01); B82Y 40/00(2011.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 11/02(2006.01); C09K 11/56(2006.01); C09K 11/87(2006.01); H01L 21/00(2006.01); H01L 51/00(2006.01); H01L 51/50(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: III족(group III), V족(group V), 나노클러스터(nanocluster), 할로젠(halogen), 도핑(doping), 나노입자(nanoparticle), F368-InP:Br, F376-InP:I

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020-154511 A1 (UNIVERSITY OF WASHINGTON) 30 July 2020 (2020-07-30) See claims 1-27.	1-13
A	FRIEDFELD, Max R. et al. Effects of Zn ²⁺ and Ga ³⁺ doping on the quantum yield of cluster-derived InP quantum dots. The Journal of Chemical Physics. 19 November 2019(online publication date), vol. 151, no. 19, article no. 194702, inner pp. 1-9. See entire document.	1-13
A	KR 10-2017-0074585 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 30 June 2017 (2017-06-30) See entire document.	1-13
A	KR 10-2014-0074120 A (TORAY CHEMICAL KOREA INC.) 17 June 2014 (2014-06-17) See entire document.	1-13
PX	KWON, Yongju et al. Indium phosphide magic-sized clusters: chemistry and applications. NPG Asia Materials. 23 April 2021 (online publication date), vol. 13, no. 1, article no. 37, inner pp. 1-16. See inner pages 2, 5-9 and 11-14; and figures 3 and 5.	1,4-7,9-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 2022

Date of mailing of the international search report

10 January 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/012828

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020-154511	A1	30 July 2020	None			
KR	10-2017-0074585	A	30 June 2017	CN	106957652	A	18 July 2017
				EP	3184603	A1	28 June 2017
				EP	3184603	B1	20 February 2019
				US	10074770	B2	11 September 2018
				US	10559712	B2	11 February 2020
				US	11011672	B2	18 May 2021
				US	2017-0179338	A1	22 June 2017
				US	2019-0006556	A1	03 January 2019
				US	2020-0220043	A1	09 July 2020
KR	10-2014-0074120	A	17 June 2014	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09K 11/02(2006.01); B82Y 40/00(2011.01)n		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09K 11/02(2006.01); C09K 11/56(2006.01); C09K 11/87(2006.01); H01L 21/00(2006.01); H01L 51/00(2006.01); H01L 51/50(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: III족(group III), V족(group V), 나노클러스터(nanocluster), 할로겐(halogen), 도핑(doping), 나노입자(nanoparticle), F368-InP:Br, F376-InP:I		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2020-154511 A1 (UNIVERSITY OF WASHINGTON) 2020.07.30 청구항 1-27	1-13
A	FRIEDFELD, MAX R. 등, "Effects of Zn ²⁺ and Ga ³⁺ doping on the quantum yield of cluster-derived InP quantum dots", The Journal of Chemical Physics, 2019년 11월 19일(온라인 공개일), 151권, 19호, 기사번호 194702, 내부페이지 1-9 문서 전체	1-13
A	KR 10-2017-0074585 A (삼성전자주식회사) 2017.06.30 문서 전체	1-13
A	KR 10-2014-0074120 A (도레이케미칼 주식회사) 2014.06.17 문서 전체	1-13
PX	KWON, YONGJU 등, "Indium phosphide magic-sized clusters: chemistry and applications", NPG Asia Materials, 2021년 4월 23일(온라인 공개일), 13권, 1호, 기사번호 37, 내부페이지 1-16 내부페이지 2, 5-9, 11-14; 도면 3, 5	1,4-7,9-13
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년01월10일(10.01.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년01월10일(10.01.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2020-154511 A1	2020/07/30	없음	
KR 10-2017-0074585 A	2017/06/30	CN 106957652 A	2017/07/18
		EP 3184603 A1	2017/06/28
		EP 3184603 B1	2019/02/20
		US 10074770 B2	2018/09/11
		US 10559712 B2	2020/02/11
		US 11011672 B2	2021/05/18
		US 2017-0179338 A1	2017/06/22
		US 2019-0006556 A1	2019/01/03
		US 2020-0220043 A1	2020/07/09
KR 10-2014-0074120 A	2014/06/17	없음	