

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2022 년 3 월 24 일 (24.03.2022)



(10) 국제공개번호

WO 2022/060173 A1

(51) 국제특허분류:

C09K 11/02 (2006.01)

C09K 11/62 (2006.01)

C01B 25/08 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/012831

(22) 국제출원일:

2021 년 9 월 17 일 (17.09.2021)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0121262 2020 년 9 월 21 일 (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). 방규현 (BANG, Gyuhyun); 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).

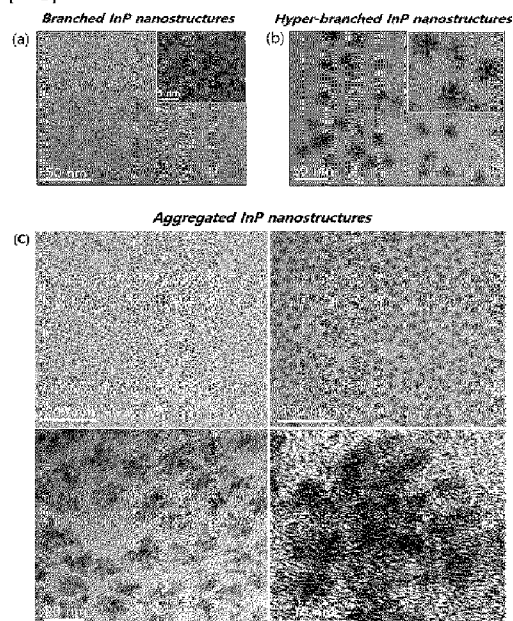
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK,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

(54) Title: ANISOTROPIC NANOPARTICLES CONTAINING SEMICONDUCTOR COMPOUNDS OF GROUP III AND GROUP V ELEMENTS AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: III족 및 V족 원소의 반도체 화합물을 포함하는 비등방성 나노입자 및 이의 제조방법

[도1]



(57) Abstract: The present invention relates to anisotropic nanoparticles containing semiconductor compounds of group III and group V elements and a manufacturing method therefor and, more specifically, to anisotropic nanoparticles and a manufacturing method therefor, wherein the anisotropic nanoparticles have an irregular shape, such as a branched structure, a hyper-branched/dendrimer structure, or an aggregated structure with an irregular needle-shaped surface, in which two or more anisotropic shaped unit structures containing semiconductor compounds of group III and group V elements are combined.

(57) 요약서: 본 발명은 III족 및 V족 원소의 반도체 화합물을 포함하는 비등방성 나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, III족 원소 및 V족 원소의 반도체 화합물을 포함하는 비등방적 형상의 단위 구조체가 둘 이상 결합되어 가지형 구조, 하이퍼가지형/덴드리머 구조 또는 불규칙 침상표면을 가지는 응집체 구조 등의 불규칙 형상을 가지는 비등방성 나노입자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예
외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: III족 및 V족 원소의 반도체 화합물을 포함하는 비등방성 나노입자 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 III족 및 V족 원소의 반도체 화합물을 포함하는 비등방성 나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, III족 원소 및 V족 원소의 반도체 화합물을 포함하는 비등방적 형상의 단위 구조체가 둘 이상 결합되어 불규칙 형상을 가지는 비등방성 나노입자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 중금속 오염에 의한 생물 독성 위험을 극복하기 위하여 비중금속성 물질을 이용한 III족-V족 기반 반도체 나노입자의 개발이 진행되어 왔다. 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.
- [5] 최근 반도체 나노입자 성장 경로에서 반응 중간체인 1-2 nm 크기의 나노클러스터가 분리되어 합성되는 연구 결과가 보고되었다(Chem. Mater. 2016, 28, pp. 8119-8122). III족-V족 반도체 나노클러스터는 크기가 2 nm 이하의 크기를 가지며, 이를 이용하여 더 큰 크기의 나노클러스터를 제조하기 위한 연구 결과도 보고되었다(Chem. Mater. 2018, 30, 11, pp. 3623-3627).

- [6] 그러나 현재까지 보고된 연구 결과들은 III족-V족 반도체 나노클러스터 또는 III족-V족 반도체 나노입자의 형상은 구형의 형상을 가지거나 등방성 나노결정 입자의 형상만이 보고되어 있는 실정이다. 그러나 비등방성 형상의 III족-V족 반도체 나노입자 및 이를 제조하기 위한 높은 재현성의 균질한 나노입자 제조방법은 우수한 전기적, 광학적, 기계적, 열적 특성을 나타내기 때문에, 화학 및 생물학적 센서, 전계효과 트랜지스터, 발광 다이오드 등의 디바이스 분야에서 기존의 구형 또는 나노결정 입자에 비해 매우 효과적으로 활용될 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 따라서, 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 III족 및 V족 원소의 반도체 화합물을 포함하는 비등방성 나노입자 및 이의 제조방법을 제공함에 있다. 보다 구체적으로는, III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 반도체 화합물 나노클러스터를 분리하고 이를 합성 전구체로 활용하여, 가지형 구조, 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조의 비등방성 나노입자, 및 불규칙 침상 표면을 가지는 응집체형 비등방성 나노입자를 제공하고, 동시에 이의 제조방법을 제공함에 있다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 반도체 화합물을 포함하는 비등방적 형상의 단위 구조체가 둘 이상 결합되어 불규칙 형상을 가지는 비등방성 나노입자로서, 상기 반도체 화합물은 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [9] 일 측면에 따르면, 상기 단위 구조체는 일측 방향으로 신장된 1차원 형상일 수 있다.
- [10] 일 측면에 따르면, 상기 비등방성 나노입자는 가지형 구조, 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조를 가질 수 있다.
- [11] 일 측면에 따르면, 상기 가지형 구조의 비등방성 나노입자는 바이-포드형, 트리-포드형, 테트라-포드형 및 5 이상의 다차-포드형으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [12] 일 측면에 따르면, 상기 가지형 구조의 비등방성 나노입자의 평균 입경은 1 내지 5 nm일 수 있다.
- [13] 일 측면에 따르면, 상기 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조의 비등방성 나노입자의 평균 입경은 10 내지 50 nm일 수 있다.
- [14] 일 측면에 따르면, 상기 비등방성 나노입자는 불규칙 침상 표면을 가지는 응집체일 수 있다.
- [15] 일 측면에 따르면, 상기 비등방성 나노입자는 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 나노클러스터로부터 유래된 것일 수 있다.
- [16] 일 측면에 따르면, 상기 반도체 화합물은 인듐 포스파이드(InP)일 수 있다.

- [17] 일 측면에 따르면, 상기 비등방성 나노입자는 zinc-blende 구조를 가질 수 있다.
- [18] 또한 본 발명은 비등방성 나노입자의 제조방법을 제공하며, III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 나노클러스터를 제조하는 단계; $M^I(C2-C18 \text{ 알킬카르복실})_3$ 또는 M^IX_3 용액에 상기 나노클러스터를 혼합하여 반응용액을 제조하는 단계; 및 상기 반응용액을 가열하여 반응하는 단계;를 포함한다. (M^I 은 III족 원소이며, X는 할로젠을 의미한다)
- [19] 일 측면에 따르면, 상기 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 나노클러스터를 제조하는 단계는, $M^I(C2-C4 \text{ 알킬카르복실})_3$, C6-C16 지방산 및 포스핀 전구체 화합물을 혼합 및 반응하여 얻어지는 것일 수 있다.
- [20] 일 측면에 따르면, 상기 반응용액의 제조단계는, $M^I(C6-C16 \text{ 알킬카르복실})_3$ 용액에 상기 나노클러스터를 혼합하여 반응용액을 제조하며, 비등방성 나노입자는 가지형 구조를 가지는 것일 수 있다.
- [21] 일 측면에 따르면, 상기 반응용액의 제조단계는, $M^I(C2-C4 \text{ 알킬카르복실})_3$ 용액에 상기 나노클러스터를 혼합하여 반응용액을 제조하며, 비등방성 나노입자는 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조를 가지는 것일 수 있다.
- [22] 일 측면에 따르면, 상기 반응용액의 제조단계는, M^IX_3 용액에 상기 나노클러스터를 혼합하여 반응용액을 제조하며, 비등방성 나노입자는 불규칙 침상 표면을 가지는 응집체일 수 있다.

발명의 효과

- [23] 본 발명에 의하면, III족 및 V족 원소의 반도체 화합물을 포함하는 비등방성 나노입자 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다. 보다 구체적으로는, 본 발명에 의하면 크기가 2 nm 이하에 속하는 III족-V족 반도체 나노클러스터를 나노입자 합성 전구체로 응용하고 반응조건을 설계함으로써 일반적인 나노입자 합성 전구체인 분자 전구체를 이용하는 것보다 크기 균질도가 높고 비등방성을 가지는 나노입자가 합성될 수 있다. 비등방성 반도체 나노입자는 우수한 전기적, 광학적, 기계적 및 열적 특성을 나타내기 때문에 화학 및 생물학적 센서, 전계효과 트랜지스터, 발광 다이오드 등의 디바이스 분야에서 바람직하게 응용될 수 있다.
- [24] 본 발명에 따른 가지형 구조의 비등방성 나노입자는 나노입자 중심으로부터 뻗어 나온 가지가 빛을 흡수하는 안테나 역할을 하여 태양 전지 또는 광검출기의 응용에 이점을 가지며 비등방 구조로 인해 전자와 정공의 공간 분리가 일어나 발광 효율 감소의 원인이 되는 Auger recombination이 억제되는 등의 독특한 특성을 가진다.
- [25] 또한 본 발명에 따른 불규칙 침상 표면을 가지는 응집체 형상의 나노입자는 빛에 의해 형성된 전자와 정공의 이동도가 높기 때문에 태양 전지 또는 광검출의 응용에 이점을 가진다. 또한 응집체 구조는 기공을 포함하고 있기 때문에 높은 표면적을 가지며 담지 및 방출이 가능한 구조적 특성을 가진다. 이러한 특성은

- 분자 센서, 치료/진단 목적의 캐리어 또는 광촉매 등의 산업적 응용이 가능하다.
- [26] 또한 본 발명에 따른 III족 및 V족 원소의 반도체 화합물을 포함하는 비등방성 나노입자의 제조방법은 가지형 구조, 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조 및 불규칙 침상 표면을 가지는 응집체 형상을 구조 형성제(structure-directing agent)나 후처리 공정을 사용하지 않고서도 높은 재현성으로 제공할 수 있어 높은 산업적 유용성을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 (a) 가지형 구조, (b) 하이퍼가지/덴드리머 구조, (c) 응집체 구조 InP 나노입자의 TEM 이미지이다.
- [28] 도 2는 가지형 구조 InP 나노입자를 합성하기 위해 386-InP MSCs와 56당량의 $\text{In}(\text{My})_3$ 를 상온에서 혼합 후 220도까지 승온시키는 과정에서 (a) 110-220도, (b) 220도에서 0분부터 30분까지의 흡수 스펙트럼이다.
- [29] 도 3은 가지형 구조 InP 나노입자를 합성하기 위해 386-InP MSCs와 56당량의 $\text{In}(\text{My})_3$ 를 상온에서 혼합 후 220°C에 도달하였을 때 합성된 샘플(~2 nm NPs)의 (a) XRD, (b) TEM 이미지이다.
- [30] 도 4는 가지형 구조 InP 나노입자를 합성하기 위해 386-InP MSCs와 56당량의 $\text{In}(\text{My})_3$ 를 상온에서 혼합 후 220도까지 승온시킨 후 (a) 30초, (b) 45초, (c) 90초, (d) 5분, (e) 10분, (f) 30분에 합성된 샘플의 TEM 이미지이다.
- [31] 도 5는 가지형 구조 InP 나노입자 성장 과정의 모식도이다.
- [32] 도 6은 가지형 구조 InP 나노입자를 합성하기 위해 386-InP MSCs와 56당량의 $\text{In}(\text{My})_3$ 를 상온에서 혼합 후 220도까지 승온시킨 후 20분 반응시킨 샘플의 크기 선택 분리 후 얻은 (a) 저배율, (b) 고배율 TEM 이미지이다.
- [33] 도 7은 386-InP MSCs와 가지형 구조 InP 나노입자(InP BNSc)의 XRD 스펙트럼이다.
- [34] 도 8은 하이퍼가지/덴드리머 구조 InP 나노입자를 합성하기 위해 386-InP MSCs와 112당량의 $\text{In}(\text{Ac})_3$ 를 상온에서 혼합 후 220도까지 승온시키는 과정의 흡수 스펙트럼이다.
- [35] 도 9는 하이퍼가지/덴드리머 구조 InP 나노입자를 합성하기 위해 386-InP MSCs와 112당량의 $\text{In}(\text{Ac})_3$ 를 상온에서 혼합 후 220도까지 승온시키는 과정에서 (a) 210도, (b) 220도 샘플의 TEM 이미지이다.
- [36] 도 10은 하이퍼가지/덴드리머 구조 InP 나노입자(InP HBNSs and DLNSs)의 XRD 스펙트럼이다.
- [37] 도 11은 하이퍼가지/덴드리머 구조 InP 나노입자를 합성하기 위해 전체 전구체 농도를 (a) 고농도 (0.66 mM 386-InP MSCs, 74 mM $\text{In}(\text{Ac})_3$), (b) 저농도 (0.44 mM 386-InP MSCs, 50 mM $\text{In}(\text{Ac})_3$)로 하였을 때 얻은 샘플의 TEM 이미지이다.
- [38] 도 12는 응집체 구조 InP 나노입자 성장 과정의 흡수 스펙트럼이다.
- [39] 도 13은 응집체 구조 InP 나노입자 성장 과정의 TEM 이미지이다.

- [40] 도 14는 응집체 구조 InP 나노입자의 격자 구조가 보이는 HR-TEM 이미지이다.
- [41] 도 15는 응집체 구조 InP 나노입자의 (a) HAADF-STEM 이미지와 tilting 각도 (b) -20도, (c) -10도, (d) 0도, (e) 10도, (f) 20도의 TEM 이미지이다.
- [42] 도 16은 (a) 응집체 구조 InP 나노입자(InP TANSs)와 InP 나노입자의 BET 스펙트럼과 (b) 응집체 구조 InP 나노입자의 구멍 크기를 BJH plot을 기반으로 나타내는 그래프이다.
- [43] 도 17는 응집체 구조 InP 나노입자의 XRD 스펙트럼이다.
- [44] 도 18은 응집체 구조 InP 나노입자의 XRD 스펙트럼을 Gaussian fitting, Scherrer's 식을 통해 구한 single domain size이다.
- [45] 도 19는 응집체 구조 InP 나노입자 합성 시 용매 ODE 양 조절을 통해 전체 전구체 농도를 (a) 2배, (b) 1배, (c) 0.5배 조건에서 합성된 샘플의 TEM 이미지이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [46] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 III족 및 V족 원소의 반도체 화합물을 포함하는 비등방성 나노입자 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.
- [47] 또한 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [48] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [49] 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.
- [50] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에서 나노클러스터(nanocluster)는 슈퍼아том(superatom) 또는 매직 크기 클러스터(magic-size cluster, MSC)와 동일한 의미로 사용된다.
- [51] 반도체 나노입자의 구조나 형상을 정확하게 조절하기 위한 합성방법은 지속적으로 연구되어져 왔지만, 주로 구형의 입자나 결정면을 가지는 나노결정형 입자 등이 합성되었다. 나노로드, 나노판상형 입자와 같은 중형비가

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.

- [52] 이러한 이유로 III족-V족 반도체 나노입자에 비등방성을 구현하기 위해 구조 형성제(structure-directing agent)나 후처리 공정을 사용하는 방법을 고려할 수 있음에도 불구하고 현재까지 비등방성 III족-V족 반도체 나노입자는 보고된 바 없다. 본 출원인은 구조 형성제(structure-directing agent)나 후처리 공정을 사용하지 않고, III족-V족 반도체 나노클러스터를 나노입자 합성 전구체로 응용하고 반응조건을 설계함으로써, 크기 균질도가 높고 비등방성 III족-V족 반도체 나노입자를 높은 재현성으로 합성됨을 발견하였다.
- [53] 또한, 이러한 기술을 보다 심화하여 연구하는 과정에서 특정 반응물에 따라 III족-V족 반도체 나노클러스터와 반응 중 가지형 구조, 덴드리머 구조 및 불규칙 침상 표면을 가지는 응집체 형상을 자유롭게 조절할 수 있음을 확인하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [54] 본 발명에 따른 비등방성 나노입자는 반도체 화합물을 포함하는 비등방적 형상의 단위 구조체가 둘 이상 결합되어 불규칙 형상을 가지는 비등방성 나노입자로서, 상기 반도체 화합물은 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 것이다.
- [55] 상기 비등방적 형상의 단위 구조체는 비등방성 나노입자를 구성하는 것으로, 일측 방향으로 신장된 1차원 형상을 가진다.
- [56] 통상적으로 구조적 특성을 가진 물질은 차원 수에 따라 3차원(3D), 2차원(2D), 1차원(1D), 0차원(0D) 물질로 구분될 수 있다. 특히 결정학적 성질을 가지며, 이에 따라 광학적 및 전기적 성질을 달리하는 물질의 경우, 같은 원소로 이루어진 물질이라도 차원수가 달라지면 원자들 사이의 결합 특성이 달라지게 되어 물질의 특성이 크게 달라질 수 있다. 특히 등방성 형상의 나노구조체에 비해 비등방성 형상의 나노구조체는 상이한 전기적, 광학적, 기계적 및 열적 특성을 나타내므로, 나노입자가 비등방성을 구현할 수 있도록 하기 위해 단위 구조체가 비등방성을 가지는 것이 바람직할 수 있다.
- [57] 1차원 형상은 선형의 형상을 의미하는 것으로, 나노로드, 나노침상, 나노튜브 또는 나노와이어 등의 형상을 의미할 수 있고, 바람직하게 나노로드 형상일 수 있다. 상기 단위 구조체는 일측 방향으로 신장됨에 따라 종횡비가 1을 초과하며, 구체적으로 1.5 이상, 2 이상 또는 5 이상일 수 있으며, 비한정적으로 100 이하일 수 있다.
- [58] 둘 이상의 비등방적 형상의 단위 구조체는 서로 결합되어 비등방성 나노입자를

형성하지만, 바람직한 양태로서, 하나의 단위 구조체의 신장된 방향과는 상이한 방향으로 서로 결합되는 것일 수 있다. 이에 따라 비등방성 나노입자는 가지형 구조(branched structure) 또는 하이퍼가지형 구조(hyperbranched structure)/덴드리머형 구조(dendritic structure)를 가질 수 있다.

- [59] 일 양태에 따른 가지형 구조의 비등방성 나노입자는 바이-포드형(bi-pod), 트리-포드형(tri-pod), 테트라-포드형(tetra-pod) 및 5 이상의 다차-포드형으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 비한정적으로 가지의 수는 8 이하일 수 있다. 바람직하게, 비등방성 나노입자는 가지가 2개인 바이-포드형(bi-pod), 가지가 3개인 트리-포드형(tri-pod), 가지가 4개인 테트라-포드형(tetra-pod) 비등방성 나노입자일 수 있다.
- [60] 상기 가지형 구조의 비등방성 나노입자의 평균 입경은 1 내지 5 nm일 수 있으며, 구체적으로 2 내지 4 nm일 수 있다.
- [61] 일 양태에 따른 하이퍼가지형 구조 또는 덴드리머 구조의 비등방성 나노입자는 다수의 단위 구조체가 결합되어 하나의 입자에 다수의 가지가 포함된 구조를 의미한다. 구체적으로 가지의 수는 10 이상일 수 있고, 비한정적으로 100 이하일 수 있다. 상기 하이퍼가지형 구조 또는 덴드리머 구조는 하나의 단위 구조체의 일 말단에 복수개의 단위 구조체가 결합되고, 다시 결합된 각각의 단위 구조체의 일 말단에 복수개의 단위 구조체가 결합되어 중심(core)에서부터 나뭇가지 모양의 일정한 단위구조가 반복적으로 뻗어 나오는 구조를 형성한다. 이에 따라 하이퍼가지형 구조 또는 덴드리머 구조의 비등방성 나노입자의 평균 입경은 10 내지 100 nm일 수 있으며, 구체적으로 10 내지 50 nm, 보다 구체적으로 15 내지 25nm일 수 있다.
- [62] 일 양태에 따른 비등방성 나노입자는 불규칙 침상 표면을 가지는 응집체 구조를 가지는 것일 수 있다. 응집체 구조는 가지형 구조, 하이퍼가지형 구조 또는 덴드리머 구조 등이 응집되어 불규칙한 형태로 결합되어, 전체적으로 구형의 형상을 가지되 표면은 불규칙한 침상 표면을 가진다.
- [63] 본 명세서에서, "구형(spherical)"이란 용어, 또는 이의 다른 동의어는 실질적으로 둥근-공의 형상(round-ball geometry)을 지칭한다. 상기 용어는 나노입자가 일측 방향으로 신장된(elongated) 형태를 취하지 않고 비신장된(non-elongated) 모양을 반영하기 위해 사용되는 것으로, 전자현미경으로 관찰되는 입자의 전체적인 형상이 구형 형상을 가지는 것을 의미할 뿐 완벽하게 구형일 필요는 없다.
- [64] 상기 응집체 구조를 가지는 비등방성 나노입자의 평균 입경은 평균 입경은 10 내지 100 nm일 수 있으며, 구체적으로 10 내지 50 nm, 보다 구체적으로 15 내지 25nm일 수 있다. 상기 응집체 구조를 가지는 비등방성 나노입자는 기공을 포함할 수 있으며, 10 내지 500 cc/mg의 기공 특성을 포함할 수 있다. 기공의 평균 반지름은 1 내지 5 nm, 구체적으로 1 내지 3 nm일 수 있다.
- [65] 바람직하게, 상기 비등방성 나노입자는 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는

나노클러스터로부터 유래된 것이다. 나노클러스터는 열역학적으로는 가장 안정한 형태는 아니지만, 합성과정에서 얻어지는 동력학적 안정한(kinetically stable) 중간체를 의미한다. 비한정적으로 나노클러스터에 포함되는 III족 원소 및 V족 원소의 총 합은 20 내지 100일 수 있고, 구체적으로 30 내지 70일 수 있다.

나노클러스터는 III족 원소 및 V족 원소만으로 구성되지는 않으며, 알킬카르복실, 알케닐카르복실, 알킬카보닐, 알케닐카보닐, 알킬옥시, 알케닐옥시 또는 아릴옥시와 같은 리간드가 결합된 형태를 취한다.

[66] 구체적으로 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 나노클러스터는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[67] [화학식 1]

[68] $M^1_x M^2_y L_z$

[69] 상기 화학식 1에서 x는 20 내지 60의 정수, y는 10 내지 30의 정수, z는 10 내지 100의 정수, M^1 은 III족 원소, M^2 는 V족 원소, L은 알킬카르복실, 알케닐카르복실, 알킬카보닐, 알케닐카보닐, 알킬옥시, 알케닐옥시 또는 아릴옥시의 리간드이다.

[70] 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.

[71] 상기 나노클러스터는 반응 과정에서 파편(fragment)와 단량체(monomer)로 분해될 수 있으며, 분해된 물질은 구형의 비정질 나노입자를 형성한 후 용액에 존재하는 시드와 결합함으로써 가지형, 하이퍼가지형 구조 또는 덴드리머 구조의 나노입자를 형성하는 것으로 추측된다. 이때 나노클러스터의 파편화(fragmentation)에는 III족 원소의 알킬카르복실 화합물과 지방산이 파편화 반응을 가속화 또는 지연시킬 수 있다. 예시적으로, III족 원소의 C6-C16 알킬카르복실 화합물과 C6-C16 지방산의 병용은 파편화 반응을 가속화 또는 지연하면서 매우 효과적으로 비등방성 나노입자의 생성을 유도할 수 있어 바람직하다.

[72] 상기 반응을 통해 합성된 비등방성 나노입자는 열역학적으로 안정한 zinc-blende 구조를 가질 수 있다. 전술한 바와 같이 나노클러스터로부터 분해된 구형의 나노입자는 비정질 성질을 가짐에도 불구하고, 용액에 존재하는 시드와 결합하면서 가지형 구조를 형성하고 동시에 zinc-blende 구조로 전환된다.

[73] 일 양태에 따른 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 비등방성 나노입자는 InP, InAs, GaAs 등의 반도체 나노입자일 수 있으며, 바람직하게 InP 반도체 나노입자일 수 있다.

[74] 또한 본 발명은 비등방성 나노입자의 제조방법을 제공하며, 상기 제조방법은 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 나노클러스터를 제조하는 단계; M^1 (C2-C18

알킬카르복실)₃ 또는 M^IX₃ 용액에 상기 나노클러스터를 혼합하여 반응용액을 제조하는 단계; 및 상기 반응용액을 가열하여 반응하는 단계;를 포함한다. 이때 M^I은 III족 원소이며, X는 할로젠을 의미한다.

- [75] 상기 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 나노클러스터를 제조하는 단계는, M^I(C2-C4 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.
- [76] M^I(C2-C4 알킬카르복실)₃과 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^I(C2-C4 알킬카르복실)₃과 C6-C16 지방산의 몰비는 1:1 내지 1:10일 수 있으며, 구체적으로 1:2 내지 1:5일 수 있다.
- [77] 반응용매로는 지방족 용매일 수 있으며, C10-C30의 지방족 용매일 수 있다. 구체적으로 C10-C30 알켄계 용매, 보다 구체적으로 C12-C20 알켄계 용매일 수 있다.
- [78] M^I(C2-C4 알킬카르복실)₃의 금속 M^I은 Al, Ga, In 등의 3족 원소를 의미하며, 구체적으로 In(Ac)₃일 수 있다. C6-C16 지방산은 장쇄 지방산으로서 구체적으로 미리스트산일 수 있다.
- [79] 반응온도는 70 내지 170°C의 온도범위일 수 있으며, 비활성 기체 분위기에서 수행될 수 있다.
- [80] 비한정적이고 구체적인 일 예시로, 나노클러스터는 In₃₇P₂₀(O₂CR)₅₁ (R=C13 알킬)일 수 있고, 상기 나노클러스터를 합성하기 위한 반응물로는, In(Ac)₃, 미리스트산 및 트리스(트리메틸실릴)포스핀이 사용될 수 있다.
- [81] 상기 나노클러스터에 M^I(C2-C18 알킬카르복실)₃ 또는 M^IX₃ 용액을 혼합함에 따라 제조되는 반응용액의 구성에 따라 다양한 형태의 비등방성 나노입자가 제조될 수 있다.
- [82] 일 양태에 따르면 가지형 구조를 가지는 비등방성 나노입자를 제조하기 위해서는 M^I(C6-C16 알킬카르복실)₃ 용액을 혼합하여 반응용액을 제조하고 가열하는 단계를 포함한다. M^I(C6-C16 알킬카르복실)₃에 포함되는 C6-C16 알킬카르복실 화합물은 나노클러스터의 합성에 사용되는 C6-C16 지방산과 동일한 물질이 바람직하게 사용될 수 있다.
- [83] 나노클러스터와 M^I(C6-C16 알킬카르복실)₃의 반응온도는 150 내지 300°C일 수 있으며, 구체적으로 180 내지 250도일 수 있다.
- [84] 반응 완료 후, 정제 과정이 포함될 수 있으며, 공지의 정제 수단을 통해 비등방성 나노입자가 분리되고 정제될 수 있다. 예시적으로 방향족 용매 및 알코올의 혼합 용매에서 시료를 혼합하고 원심분리를 통해 정제 과정이 수행될 수 있다.

- [85] 일 양태에 따르면 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조를 가지는 비등방성 나노입자를 제조하기 위해서는 $M^I(C_2-C_4 \text{ 알킬카르복실})_3$ 용액을 혼합하여 반응용액을 제조하고 가열하는 단계를 포함한다. $M^I(C_2-C_4 \text{ 알킬카르복실})_3$ 의 구체적 예시로는 $In(Ac)_3$ 일 수 있다. 반응온도 및 정제과정은 가지형 구조와 동일한 조건일 수 있으며, 상세한 설명은 생략한다.
- [86] 일 양태에 따르면 불규칙 침상 표면을 가지는 응집체형 구조를 가지는 비등방성 나노입자를 제조하기 위해서는 M^IX_3 용액을 혼합하여 반응용액을 제조하고 가열하는 단계를 포함한다. M^IX_3 의 구체적 예시로는 $InCl_3$ 일 수 있다. 반응온도 및 정제과정은 가지형 구조와 동일한 조건일 수 있으며, 상세한 설명은 생략한다.
- [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] 가지형 구조의 InP 나노입자의 합성
- [89] 가지형 구조의 InP 나노입자는 $In(Ac)_3$, 미리스트산(HMy), 트리스(트리메틸실릴)포스핀(TMS3P)을 이용하여 (1) 386-InP 나노클러스터(MSCs) 합성, (2) $In(My)_3$ 용액 준비, (3) 386-InP MSCs와 $In(My)_3$ 반응, (4) 크기 선택성 정제의 4가지 단계로 이루어진다.
- [90]
- [91] (1) 386-InP MSCs 합성: 386 nm에서 최대흡수 파장을 가지는 나노클러스터인 386-InP MSCs를 합성하기 위해, 0.8 mmol $In(Ac)_3$, 2.9 mmol 미리스트산, 20 mL 1-옥타데센 용매를 혼합 후 110°C 온도에서 0.4 mmol 트리스(트라이메틸실릴)포스핀 전구체를 주입하여 질소 환경에서 2시간 반응 후 종료한다. 보다 상세한 합성조건은 Dylan C. Gary et al., J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, pp. 1510-1513이 참조될 수 있다.
- [92] (2) $In(My)_3$ 용액 준비: 4 mL 1-옥타데센 (ODE) 용매에 0.3 mmol $In(Ac)_3$, 0.9 mmol 미리스트산 전구체 분산 후 110°C 온도에서 반응 용액을 진공 상태에서 2시간 교반 가열한 후 온도를 상온으로 낮춘다.
- [93] (3) 386-InP MSCs와 $In(My)_3$ 반응: (1)의 합성된 386-InP MSCs 용액의 8 mL를 (2)의 $In(My)_3$ 용액 4 mL와 상온에서 혼합한 뒤 질소 환경에서 220°C까지 온도를 승온한다. 220°C에 도달한 후 20분 반응시킨 후 반응을 종료 시킨다.
- [94] (4) 크기 선택성 정제: (3)에서 합성된 샘플 1 mL, 톨루엔 9 mL, 메탄올 4 mL 혼합 후 원심 분리 정제 한다. 원심 분리 정제 조건은 3000 rpm에서 3분동안 수행된다. 정제를 통해 얻어진 가지형 구조의 InP 나노입자는 도1a에 도시되어 있다.
- [95] [실시예 2] 가지형 구조의 InP 나노입자의 성장 과정 분석
- [96] 가지형 구조의 InP 나노입자가 성장하는 과정의 광학 특성, 모양 특성을 분석하였다. 도 2a를 참조하면, 386-InP MSCs와 $In(My)_3$ 전구체 혼합 후 상온에서

220도로 승온시키는 과정 중, 110도에서 386-InP MSCs의 특징적인 흡수 피크가 386 nm에서 관찰되고 이후 220도까지 가열하였을 때, 흡수도가 감소하면서 386-InP MSCs가 소멸된다. 220도에 도달하였을 때, 도3a에서 도시된 바와 같이 약 2 nm 직경의 입자가 형성되며, 이 입자의 경우 도3b의 XRD 분석 결과 비정질에 가까운 것으로 나타났다.

[97] 약 2 nm 직경의 비정질 클러스터 형성 이후, 220도에서 반응을 지속하면, 도4 a, b에 도시된 바와 같이 30초, 45초에 합성된 샘플에서 정사면체 모양의 seed 형성이 일어난다. 이후 도4c, d, e, f에 도시된 바와 같이, 이 seed에서 가지가 자라는 것을 확인할 수 있으며, 도2b에 도시된 바와 같이, 약 700 nm 장파장까지 흡수하는 특성이 나타난다.

[98] 도 5는 386-InP MSCs로부터 가지형 구조의 InP 나노입자가 성장하는 과정을 나타낸 모식도이다. 초기 386-InP MSCs는 가열시 파편화에 의해 fragment, monomer로 변환되고 이로부터 2 nm 크기의 비정질 클러스터와 가지형 구조의 InP 나노입자의 seed가 형성되며 seed로부터 fragment 혹은 비정질 클러스터의 접합으로 가지가 성장한다.

[99] [실시예 3] 가지형 구조의 InP 나노입자의 모양 및 구조 분석

[100] 386-InP MSCs와 In(My)₃ 전구체의 반응으로 인한 최종 합성물은 2 nm 비정질 클러스터와 가지형 구조의 InP 나노입자가 혼합되어 있다. 이를 크기 선택성 정제를 통해 가지형 구조의 InP 나노입자를 분리하여 모양 및 구조를 분석하였다. TEM을 통해 가지형 구조의 InP 나노입자 양상을 수준에서 관찰한 결과, 도6a에 도시된 바와 같이 가지 길이 및 가지 수가 다양한 것으로 나타났다. HR-TEM (High Resolution-Transmission Electron Microscopy) 관찰 결과, 도6b에 도시된 바와 같이 가지가 1개인 mono-pods, 가지가 2개인 bipods, 가지가 3개인 tripods, 가지가 4개인 tetrapods 등으로 구성되어 있다. 도7은 합성된 가지형 구조의 InP 나노입자는 XRD 측정 결과 zinc-blende 구조를 가지는 것을 도시하고 있다.

[101] [실시예 4] 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조 InP 나노입자 합성

[102] 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조 InP 나노입자는 In(Ac)₃, 미리스트산, 트리스(트리메틸실릴)포스핀을 이용하여 (1) 386-InP MSCs 합성, (2) In(Ac)₃ 용액 준비, (3) 386-InP MSCs와 In(Ac)₃ 반응, (4) 크기 선택성 정제의 네가지 단계로 이루어진다. 이중 (1) 단계와 (4) 단계는 실시예 1과 동일하므로 생략하고 (2) 단계와 (3) 단계를 상술하면 다음과 같다.

[103]

[104] (2) In(Ac)₃ 용액 준비: 4 mL 1-옥타데센 (ODE) 용매에 0.6 mmol In(Ac)₃ 전구체 분산 후 110°C 온도에서 반응 용액을 진공 상태에서 2시간 교반 가열한 후 온도를 상온으로 낮춘다.

[105] (3) 386-InP MSCs와 In(Ac)₃ 반응: (1)의 합성된 386-InP MSCs 용액의 8 mL를 (2)의 In(Ac)₃ 용액 4 mL와 상온에서 혼합한 뒤 질소 환경에서 220°C까지 온도를

승온한다. 220°C에 도달한 후 20분 반응시킨 후 반응을 종료 시킨다.

[106] [실시예 5] 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조 InP 나노입자 성장 과정 분석

[107] 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조의 InP 나노입자가 성장하는 과정의 광학 특성, 모양 특성을 분석하였다. 386-InP MSCs와 $\text{In}(\text{Ac})_3$ 전구체 혼합 후 상온에서 220도로 승온시키는 과정 중 도8에 도시된 바와 같이, 상온에서 386-InP MSCs의 특징적인 흡수 피크가 386 nm에서 관찰되고 이후 210도까지 가열하였을 때, 흡수도가 감소하면서 386-InP MSCs가 소멸된다. 이 때, 약 700 nm 장파장까지 흡수하는 물질이 형성되고 TEM 관찰 결과, 도9a에 도시된 바와 같이 가지형 구조의 InP 나노입자가 먼저 형성되는 것으로 보인다. 220도에 도달하였을 때, 도9b에 도시된 바와 같이 약 700 nm 장파장 흡수도가 증가하면서 최종적으로 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조의 InP 나노입자가 형성된다.

[108] [실시예 6] 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조 InP 나노입자 모양 및 구조 분석

[109] 386-InP MSCs와 $\text{In}(\text{Ac})_3$ 전구체의 반응으로 인한 최종 합성물은 2 nm 비정질 클러스터와 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조 InP 나노입자가 혼합되어 있다. 이를 크기 선택성 정제를 통해 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조 InP 나노입자를 분리하여 모양 및 구조를 분석하였다. 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조 InP 나노입자는 도9b에 도시된 바와 같이 약 20 nm 크기로 균일하게 분포되어 있다. 도10은 합성된 하이퍼가지형(InP HBNSs) 또는 덴드리머 구조(InP DLNSs) InP 나노입자는 XRD 측정 결과 zinc-blende 구조를 가지는 것을 도시하고 있다.

[110] [실시예 7] 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조 InP 나노입자의 크기 조절

[111] 도11은 386-InP MSCs와 $\text{In}(\text{Ac})_3$ 전구체의 반응시 전체 전구체 농도를 변화시키면 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조 InP 나노입자의 크기가 조절됨을 보여주고 있다. 전체 전구체가 고농도 (0.66 mM 386-InP MSCs, 74 mM $\text{In}(\text{Ac})_3$) 조건 일 때, 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조 나노입자 크기가 30-40 nm 이다. 전체 전구체가 저농도 (0.44 mM 386-InP MSCs, 50 mM $\text{In}(\text{Ac})_3$) 조건일 때, 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조 나노입자 크기가 평균 20 nm 이다. 고농도 조건에서 더 큰 크기로 형성되므로 초기 형성된 가지형 구조의 나노입자의 응집에 의한 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조 성장 기작으로 추측된다.

[112] [실시예 8] 응집체 구조의 InP 나노입자 합성

[113] 응집체 구조의 InP 나노입자는 인듐 아세테이트 ($\text{In}(\text{Ac})_3$), InCl_3 , 미리스트산 (HMy), 트리스(트리메틸실릴)포스핀 (TMS_3P)을 이용하여 (1) 386-InP MSCs 합성, (2) InCl_3 용액 준비, (3) 386-InP MSCs와 InCl_3 반응의 세가지 단계로 이루어진다. 이중 (1) 단계는 실시예 1과 동일하므로 생략하고 (2) 단계와 (3) 단계를 상술하면 다음과 같다.

[114]

[115] (2) InCl_3 용액 준비: 4 mL 1-옥타데센 (ODE) 용매에 0.4 mmol InCl_3 전구체 분산 후 110°C 온도에서 반응 용액을 진공 상태에서 2시간 교반 가열한 후 온도를 상온으로 낮춘다.

- [116] (3) 386-InP MSCs와 InCl_3 반응: (1)의 합성된 386-InP MSCs 용액의 8 mL를 (2)의 InCl_3 용액 4 mL와 상온에서 혼합한 뒤 진공 환경에서 2시간 반응 시킨다. 이후 150°C까지 온도를 승온하고 1시간 30분 후 반응을 종료 시킨다. 이 때 최종적으로 합성된 샘플은 도1c와 같이 응집체 구조 InP 나노입자이다.
- [117] [실시예 9] 응집체 구조 InP 나노입자 성장 과정 분석
- [118] 도 12에 도시된 바와 같이, 응집체 구조의 InP 나노입자가 성장하는 과정의 광학 특성, 모양 특성을 분석하였다. 386-InP MSCs와 InCl_3 전구체 혼합 후 상온에서 150도로 승온시키는 과정 중, 130도에서 초기 전구체로 사용되는 386-InP MSCs의 특징적인 흡수 밴드가 사라지고 399 nm에서 특징적인 흡수 밴드가 나타난다. 이 때 399 nm에서 특징적인 흡수 밴드를 가지는 중간체는 F399-InP:Cl MSCs (399 nm에서 특징적인 흡수 밴드를 가지고 Cl을 포함하는 InP 물질의 MSCs family)이다. F399-InP:Cl MSCs가 150도에 도달한 이후 2분까지 관찰된다. 이 때, 약 600 nm 부근의 장파장까지 흡수하는 물질이 같이 형성된다. TEM 이미지 관찰 결과 도 13에 도시된 바와 같이, 약 2 nm 크기를 가지는 F399-InP:Cl MSCs가 1차원으로 정렬된 모양과 3-4 nm 직경의 나노입자가 형성되었다. 150도에서 30분 반응 이후, F399-InP:Cl MSCs는 모두 소멸되고 3-4 nm 직경의 나노입자가 불균일하게 응집되기 시작한다 (도12, 도13). 150도에서 1시간 30분 반응 이후, 모든 나노입자가 균일하게 응집되어 최종적으로 응집체 구조 InP 나노입자가 합성된다 (도12, 도13 참조). 해당 실험 조건에서 초기 형성된 seed의 응집이 균일하게 일어난다.
- [119] [실시예 10] 응집체 구조 InP 나노입자의 모양 및 구조 분석
- [120] 386-InP MSCs와 InCl_3 전구체의 반응으로 인한 최종 합성물 응집체 구조 InP 나노입자의 모양 및 구조를 분석하였다. 도1c를 참조하면, 응집체 구조 InP 나노입자는 앙상블 수준에서 약 20 nm 크기로 균일하다. 도 14를 참조하면, HR-TEM (High Resolution-Transmission Electron Microscopy) 관찰 결과 응집체 구조 나노입자는 결정 격자가 일부분만 fusion 되어 있다. 이를 통해 다결정(poly-crystalline) 특성을 알 수 있으며, 응집된 이후 일부만 fusion이 일어난 것으로 추측된다. 결정 격자 간격은 약 0.33 nm 로 (111) InP 결정면 간의 간격에 해당한다. 도 15를 참조하면, HAADF-STEM (High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy) 이미지와 TEM tilting 이미지를 통해 3차원 응집체 구조를 관찰할 수 있다.
- [121] 응집체 구조 나노입자(InP TANSs) 내부는 기공(pore)이 관찰되며 다공성 특성을 가진다. 다공성 특성은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 실험을 통해 기공이 없는 InP 나노입자 대조군(INP NPs)과 비교하여 확인하였다. 나노입자는 도16a에 도시된 바와 같이, 약 60 cc/mg 다공성 특성을 나타내낸다. 기공 크기의 경우 도 16b를 참조하면, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 식 계산 결과 평균 반지름 1.6 nm으로 나타났다
- [122] 도 17을 참조하면, 응집체 구조 InP 나노입자는 XRD 측정 결과 zinc-blende

구조에 해당한다. 다결정(Polycrystalline) 특성을 가지는 응집체 구조 InP 나노입자의 단결정 도메인(single crystalline domain)의 평균 크기는 XRD 패턴과 Scherrer's 식을 통한 계산 결과 약 5.7 nm로 나타났다. (도18 참조).

[123] [실시예 11] 응집체 구조 InP 나노입자의 크기 조절

[124] 도 19를 참조하면, 386-InP MSCs와 InCl₃ 전구체의 반응시 전체 전구체 농도를 변화시키면 응집체 구조 InP 나노입자의 크기가 조절될 수 있다. 전체 전구체의 농도가 0.88 mM 386-InP MSCs, 100 mM InCl₃ 조건 일 때, 약 20 nm 직경으로 응집되며, 전체 전구체 농도가 2배 높으면 약 30 nm 직경, 전체 전구체 농도가 0.5배로 낮으면 약 13 nm 직경으로 응집된다. 고농도 조건에서 더 큰 크기로 형성되므로 초기 형성된 seed 나노입자의 응집에 의한 응집체 구조 성장 기작으로 추측된다.

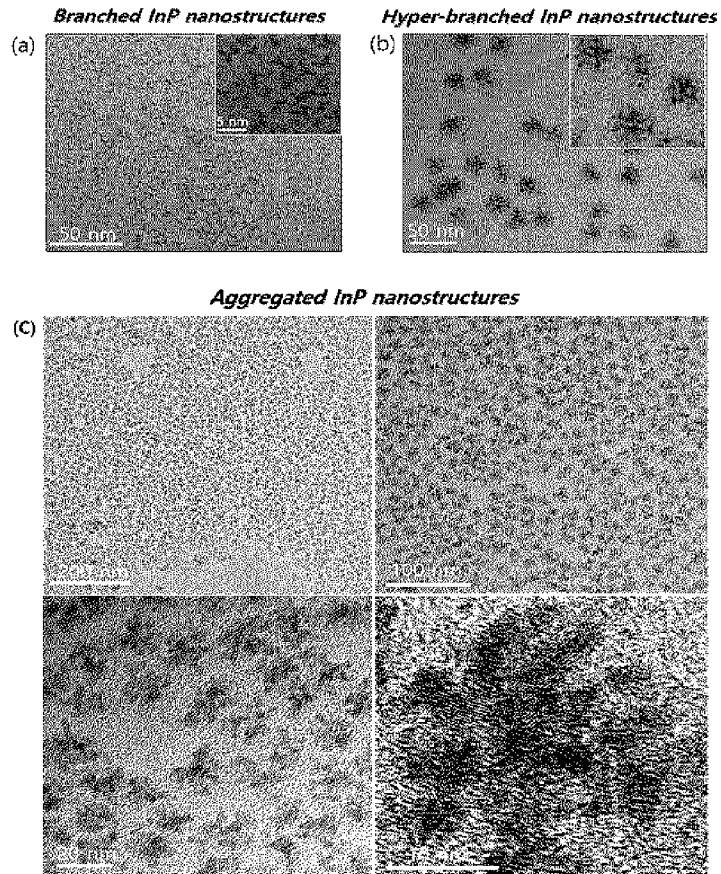
청구범위

- [청구항 1] 반도체 화합물을 포함하는 비등방적 형상의 단위 구조체가 둘 이상 결합되어 불규칙 형상을 가지는 비등방성 나노입자로서, 상기 반도체 화합물은 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 것인, 비등방성 나노입자.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 단위 구조체는 일측 방향으로 신장된 1차원 형상인, 비등방성 나노입자.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 비등방성 나노입자는 가지형 구조, 하이퍼가지형 또는 텐드리머 구조를 가지는, 비등방성 나노입자.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 가지형 구조의 비등방성 나노입자는 바이-포드형, 트리-포드형, 테트라-포드형 및 5 이상의 다차-포드형으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인, 비등방성 나노입자.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 가지형 구조의 비등방성 나노입자의 평균 입경은 1 내지 5 nm인, 비등방성 나노입자.
- [청구항 6] 제3항에 있어서, 상기 하이퍼가지형 또는 텐드리머 구조의 비등방성 나노입자의 평균 입경은 10 내지 50 nm인, 비등방성 나노입자.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 비등방성 나노입자는 불규칙 침상 표면을 가지는 응집체인, 비등방성 나노입자.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 비등방성 나노입자는 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 나노클러스터로부터 유래된 것인 비등방성 나노입자.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 반도체 화합물은 인듐 포스파이드(InP)인, 비등방성 나노입자.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 비등방성 나노입자는 zinc-blende 구조를 가지는, 비등방성 나노입자.
- [청구항 11] III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 나노클러스터를 제조하는 단계; $M^I(C_2-C_{18} \text{ 알킬카르복실})_3$ 또는 $M^I X_3$ 용액에 상기 나노클러스터를 혼합하여 반응용액을 제조하는 단계; 및 상기 반응용액을 가열하여 반응하는 단계; 를 비등방성 나노입자의 제조방법.

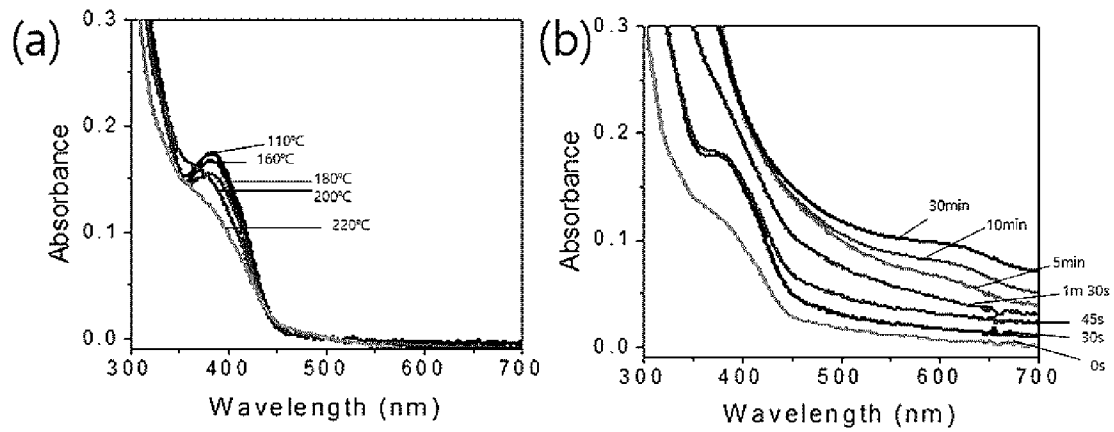
(M'은 III족 원소이며, X는 할로젠을 의미한다)

- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 III족 원소 및 V족 원소를 포함하는 나노클러스터를 제조하는 단계는,
M'(C2-C4 알킬카르복실)₃, C6-C16 지방산 및 포스핀 전구체 화합물을 혼합 및 반응하여 얻어지는 것인, 비등방성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 반응용액의 제조단계는, M'(C6-C16 알킬카르복실)₃ 용액에 상기 나노클러스터를 혼합하여 반응용액을 제조하며,
비등방성 나노입자는 가지형 구조를 가지는 것인, 비등방성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 반응용액의 제조단계는, M'(C2-C4 알킬카르복실)₃ 용액에 상기 나노클러스터를 혼합하여 반응용액을 제조하며,
비등방성 나노입자는 하이퍼가지형 또는 덴드리머 구조를 가지는 것인, 비등방성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 반응용액의 제조단계는, M'X₃ 용액에 상기 나노클러스터를 혼합하여 반응용액을 제조하며,
비등방성 나노입자는 불규칙 침상 표면을 가지는 응집체인, 비등방성 나노입자의 제조방법.

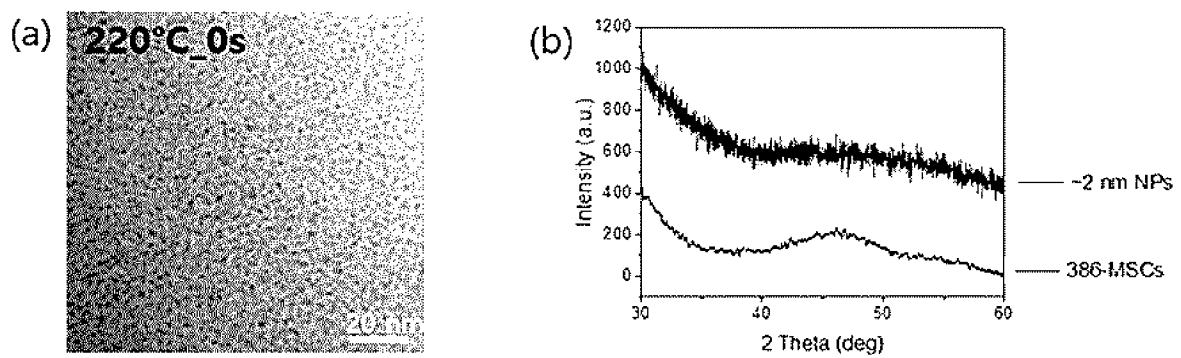
[도1]



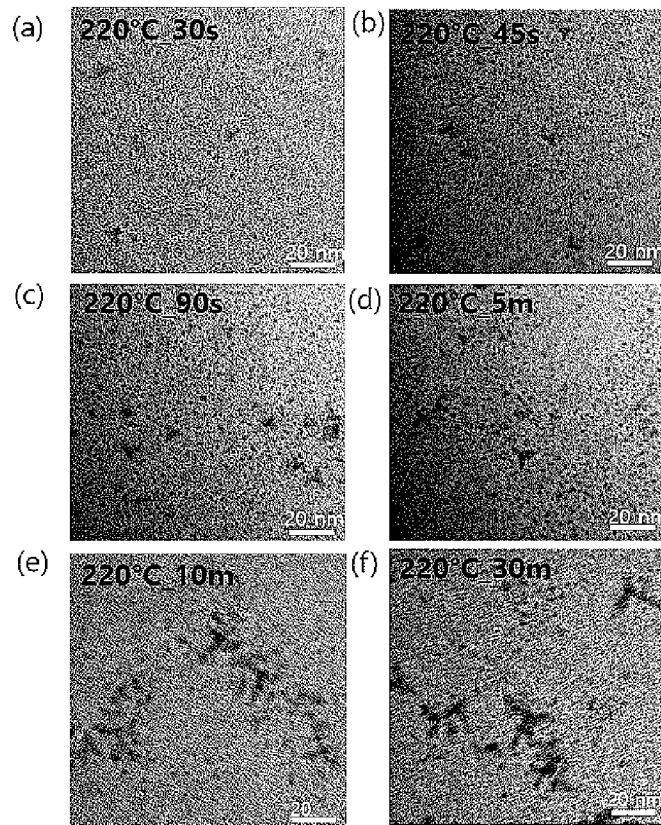
[도2]



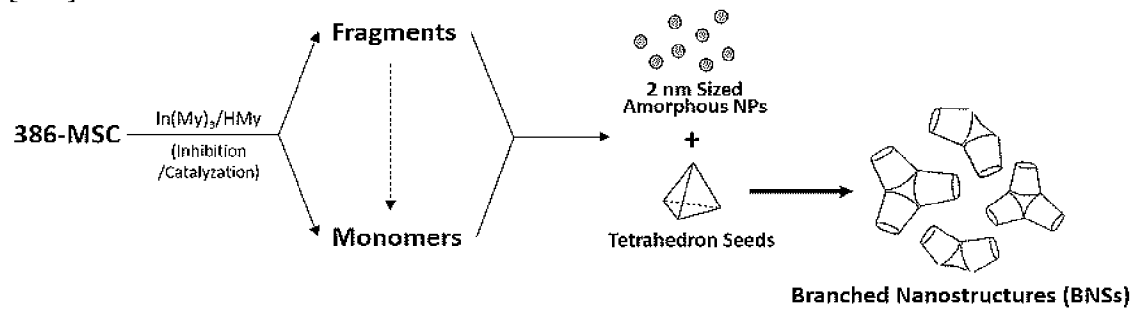
[도3]



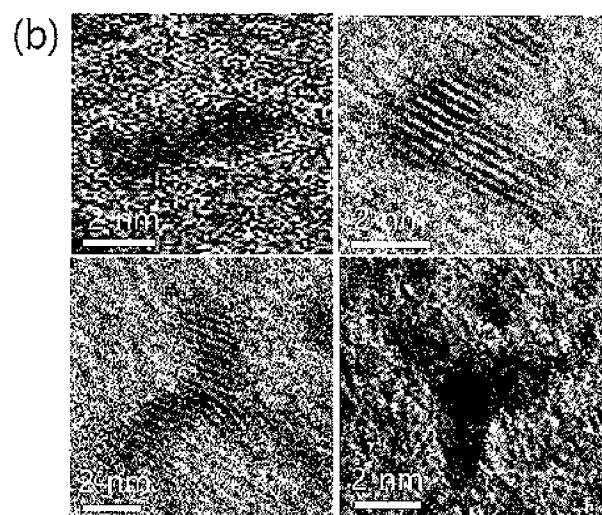
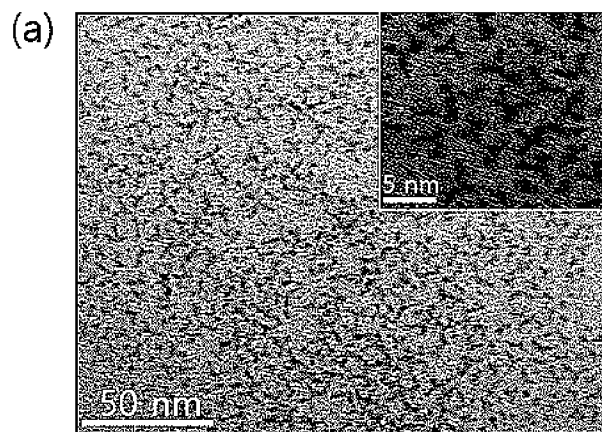
[도4]



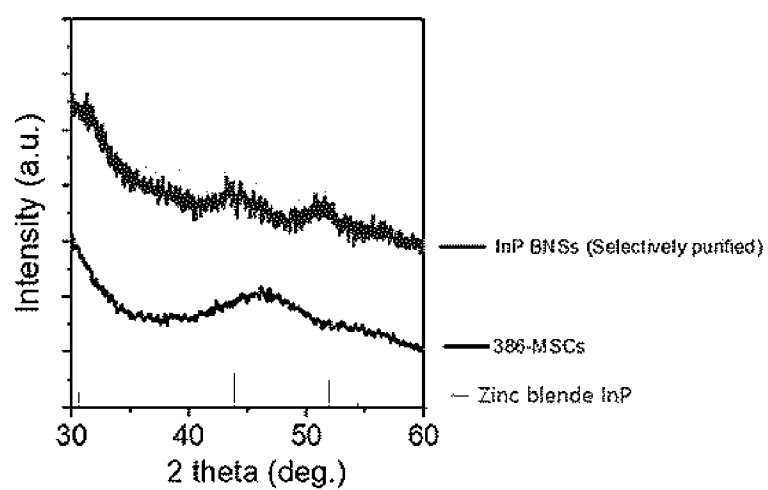
[도5]



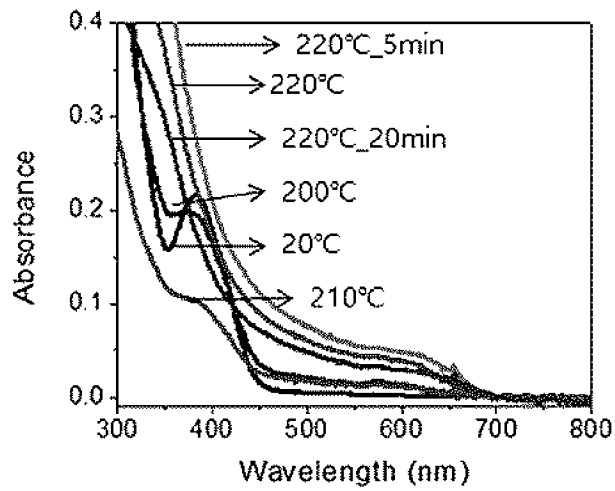
[도6]



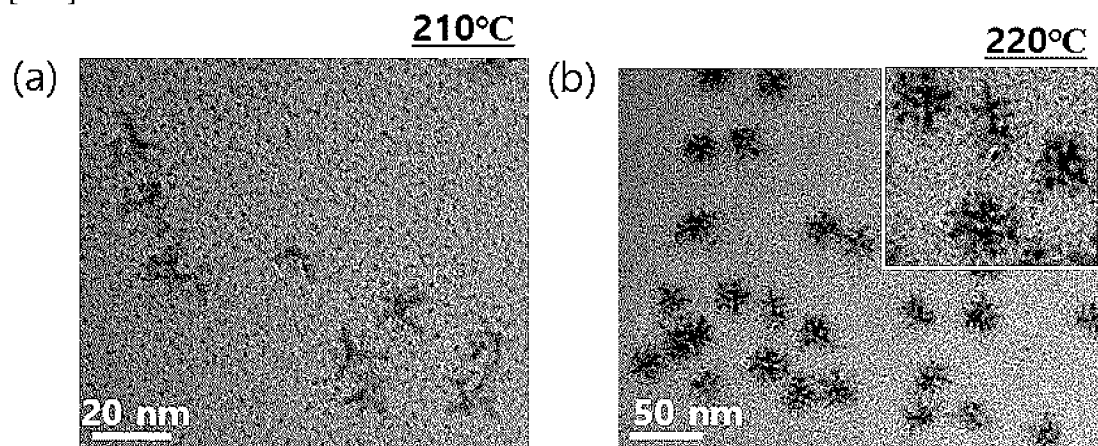
[도7]



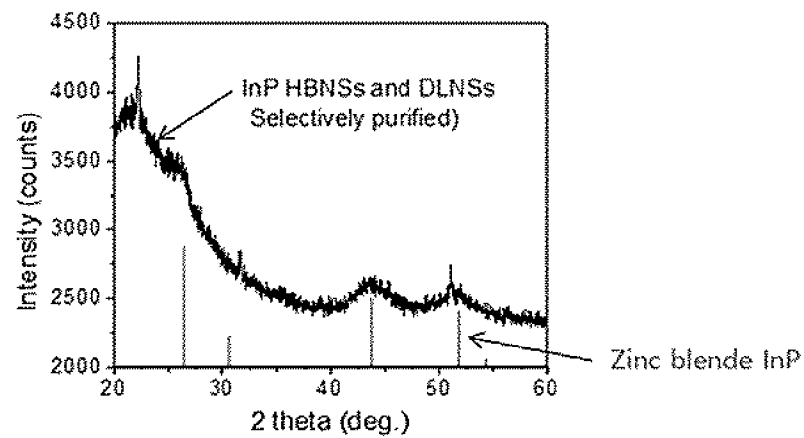
[도8]



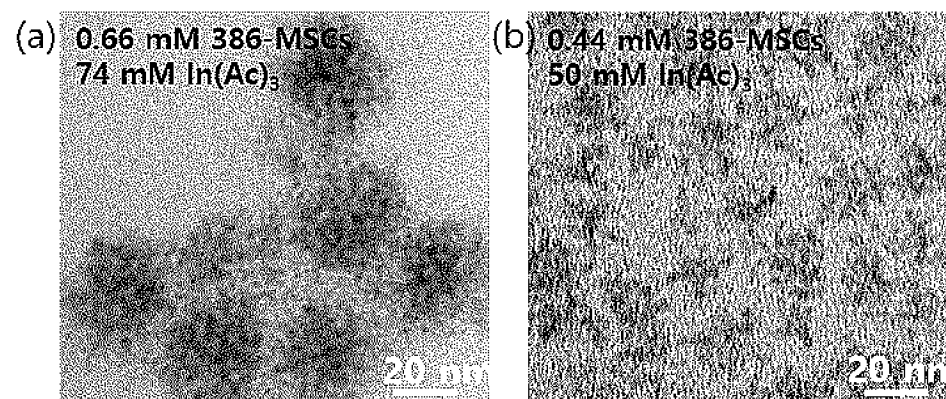
[도9]



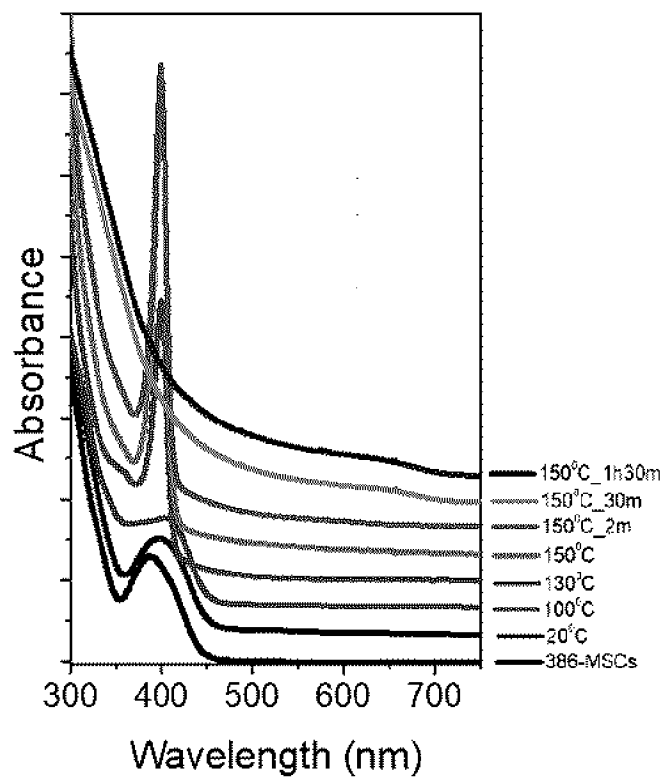
[도10]



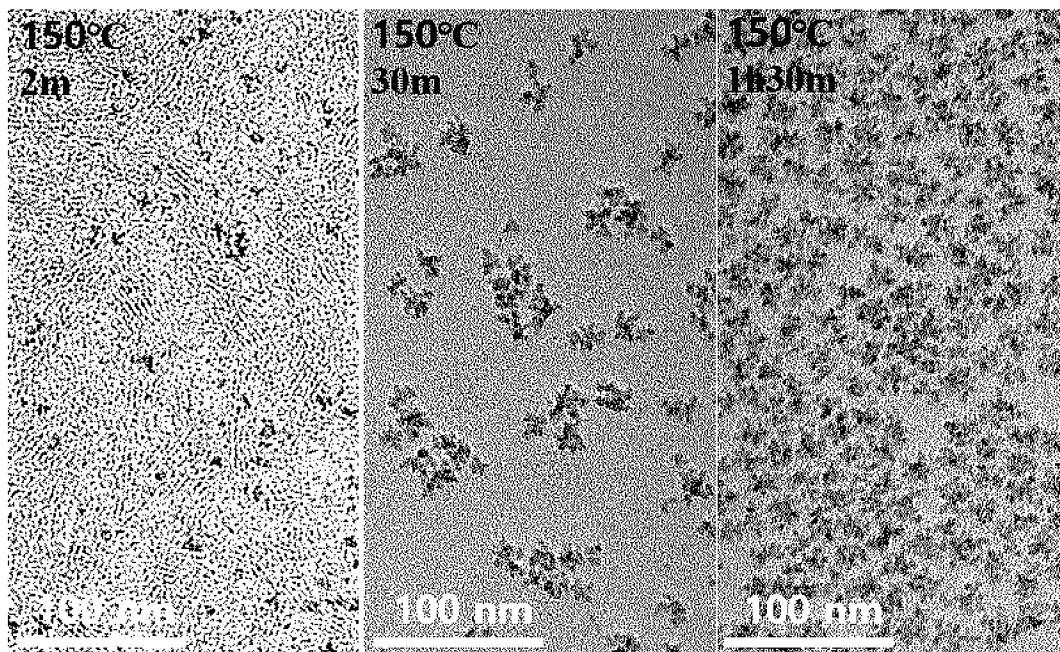
[도11]



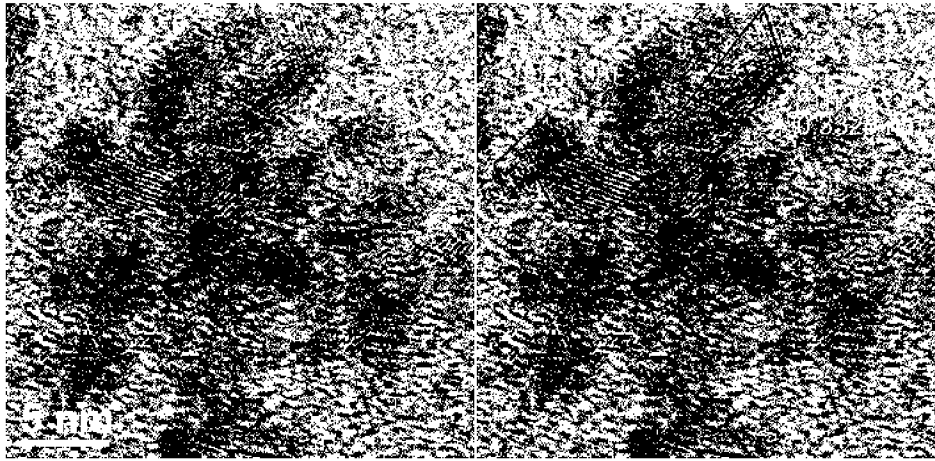
[도12]



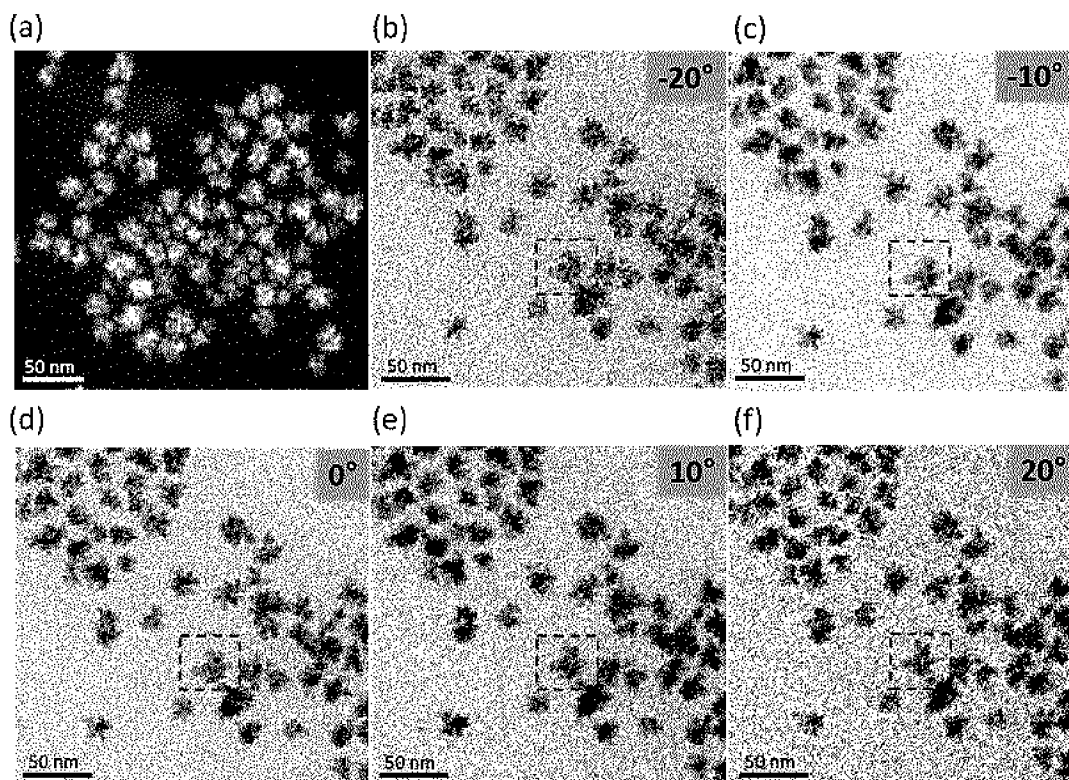
[도13]



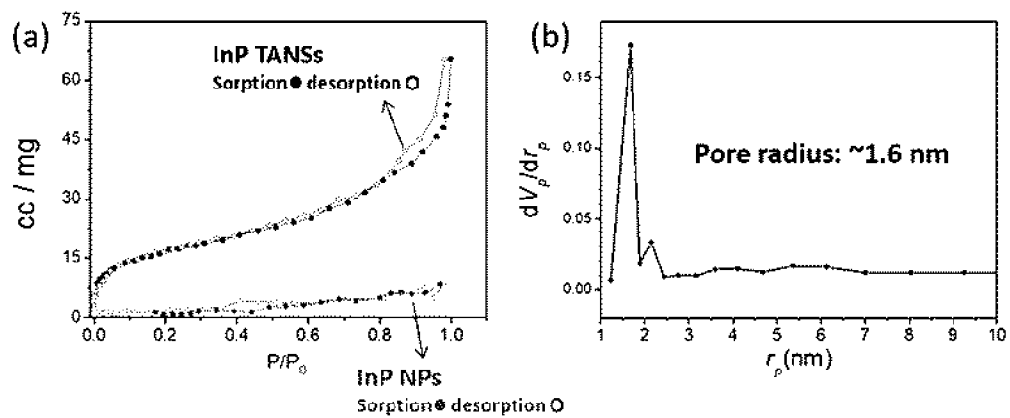
[도14]



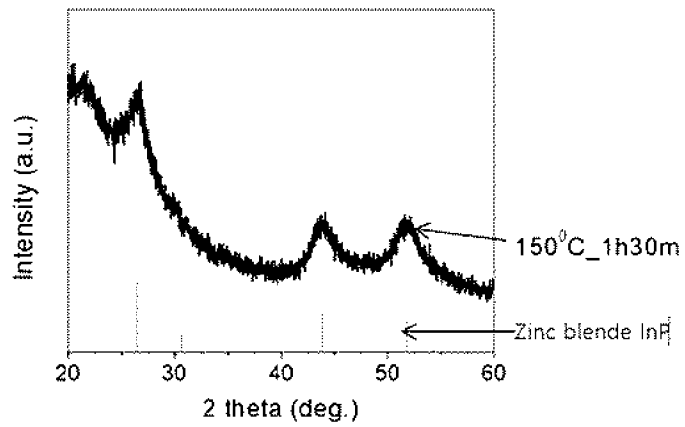
[도15]



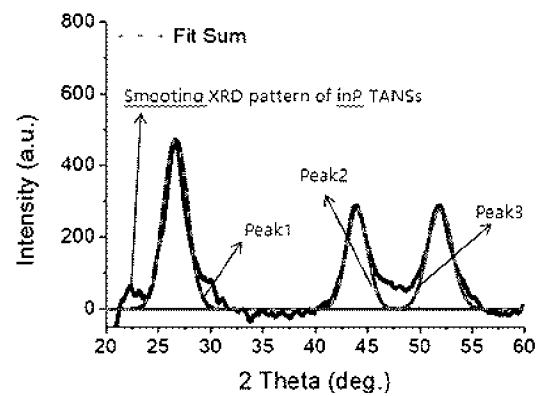
[도16]



[도17]



[도18]

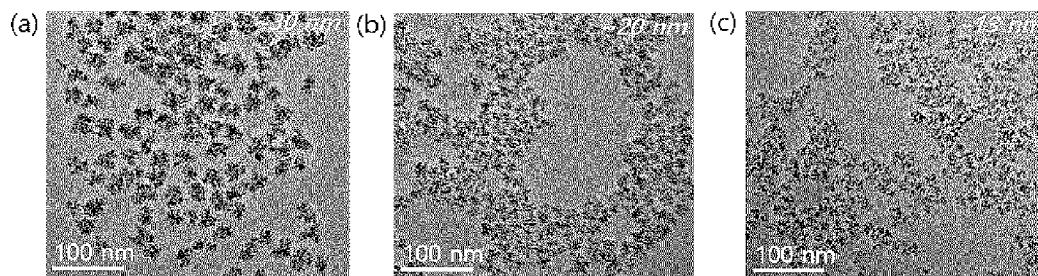


Scherrer's formula:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad K: 0.9, \quad \lambda: 1.540 \text{ \AA}$$

Fitting	Plane	Bragg angle (θ)	FWHM (β)	Mean size (nm)
Peak 1	(111)	26.64	2.92	6.51
Peak 2	(220)	43.98	2.34	5.81
Peak 3	(311)	51.88	3.52	5.71

[도19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/012831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/02(2006.01)i; C09K 11/62(2006.01)i; C01B 25/08(2006.01)i; 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); C01B 25/08(2006.01); C09K 11/08(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: 비등방성 나노입자(anisotropic nanoparticle), 반도체(semiconductor), III족(group III), V족(group V), 나노클러스터(nanocluster), 가지형(branch), 덴드리머(dendrimer), 응집체(aggregate), 인듐 아세테이트(indium acetate), 인듐 미리스테이트(indium myristate), 인듐 클로라이드(indium chloride)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KWON, Yongju et al. Synthesis of InP branched nanostructures by controlling the intermediate nanoclusters. Journal of Materials Chemistry C. 03 December 2019 (publication date), vol. 8, no. 3, pp. 11 18-1124. See abstract; pages 1119-1123; formula 1; and figures 1-4. (This document is a document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.)	1-6,8-14
A		7,15
A	PALENCIA, Cristina et al. The future of colloidal semiconductor magic-size clusters. ACS Nano. 31 January 2020 (publication date), vol. 14, no. 2, pp. 1227-1235. See entire document.	1-15
A	GARY, Dylan C. et al. Two-step nucleation and growth of InP quantum dots via magic-sized cluster intermediates. Chemistry of Materials. 30 January 2015 (publication date), vol. 27, no. 4, pp. 1432-1441. See entire document.	1-15
A	JP 2013-189367 A (FUJIFILM CORP.) 26 September 2013 (2013-09-26) See entire document.	1-15



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

24 December 2021

Date of mailing of the international search report

24 December 2021

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

International application No.

PCT/KR2021/012831

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	XIE, Renguo et al. Nucleation kinetics vs chemical kinetics in the initial formation of semiconductor nanocrystals. Journal of the American Chemical Society. 23 September 2009 (online publication date), vol. 131, no. 42, pp. 15457-15466. See entire document.	1-15
A	NING, Jiajia et al. Controlling anisotropic growth of colloidal ZnSe nanostructures. Journal of the American Chemical Society. 30 August 2018 (publication date), vol. 140, no. 44, pp. 14627-14637. See entire document.	1-15
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 abstract; inner pages 2-5 and 11-14; table 2; and figure 8.	1-6,8-14
PX	KIM, Sung Jee. Magic sized clusters for nanocrystal chemistry. Symposium in 126th general meeting of the KCS. 19-21 October 2020. See abstract.	1-6,8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/012831

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2013-189367	A	26 September 2013	JP	5705160 B2	22 April 2015
				US	2014-0084212 A1	27 March 2014
				US	9281447 B2	08 March 2016
				WO	2012-165117 A1	06 December 2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09K 11/02(2006.01)i; C09K 11/62(2006.01)i; C01B 25/08(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)n		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09K 11/02(2006.01); C01B 25/08(2006.01); C09K 11/08(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: 비등방성 나노입자(anisotropic nanoparticle), 반도체(semiconductor), III 족(group III), V족(group V), 나노클러스터(nanocluster), 가지형(branch), 덴드리머(dendrimer), 응집체(aggregate), 인듐 아세테이트(indium acetate), 인듐 미리스테이트(indium myristate), 인듐 클로라이드(indium chloride)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KWON, YONGJU 등, "Synthesis of InP branched nanostructures by controlling the intermediate nanoclusters", Journal of Materials Chemistry C, 2019년 12월 3일 (공개일), 8권, 3호, 페이지 1118-1124 요약; 페이지 1119-1123; 도식 1; 도면 1-4 (본 문헌은 출원인에 의해 '신규성 상실의 예외'가 선언된 문헌임.)	1-6,8-14
A		7,15
A	PALENCIA, CRISTINA 등, "The future of colloidal semiconductor magic-size clusters", ACS Nano, 2020년 1월 31일(공개일), 14권, 2호, 페이지 1227-1235 전문	1-15
A	GARY, DYLAN C. 등, "Two-step nucleation and growth of InP quantum dots via magic-sized cluster intermediates", Chemistry of Materials, 2015년 1월 30일(공개일), 27권, 4호, 페이지 1432-1441 전문	1-15
A	JP 2013-189367 A (FUJIFILM CORP.) 2013.09.26 전문	1-15
☒ 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		
국제조사의 실제 완료일 2021년12월24일(24.12.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년12월24일(24.12.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 한인호 전화번호 +82-42-481-3362

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	XIE, RENGUO 등, "Nucleation kinetics vs chemical kinetics in the initial formation of semiconductor nanocrystals", Journal of the American Chemical Society, 2009년 9월 23일(온라인 공개일), 131권, 42호, 페이지 15457-15466 전문	1-15
A	NING, JIAJIA 등, "Controlling anisotropic growth of colloidal ZnSe nanostructures", Journal of the American Chemical Society, 2018년 8월 30일(공개일), 140권, 44호, 페이지 14627-14637 전문	1-15
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 요약; 내부페이지 2-5, 11-14; 표 2; 도면 8	1-6,8-14
PX	KIM, SUNG JEE, "Magic sized clusters for nanocrystal chemistry", Symposium in 126th general meeting of the KCS, 2020년 10월 19-21일 요약	1-6,8-10

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2013-189367 A	2013/09/26	JP 5705160 B2	2015/04/22
		US 2014-0084212 A1	2014/03/27
		US 9281447 B2	2016/03/08
		WO 2012-165117 A1	2012/12/06