

# 마이크로리액터를 이용한 전구체 유속에 따른 CdSe/ZnS 양자점의 광학특성

박지영<sup>a,b</sup> · 정다운<sup>a</sup> · 주 원<sup>a</sup> · 서한욱<sup>a</sup> · 좌용호<sup>b</sup> · 김범성<sup>a,c,\*</sup>  
<sup>a</sup>한국생산기술연구원 한국희소금속산업기술센터, <sup>b</sup>한양대학교 융합화학공학과,  
<sup>c</sup>과학기술연합대학원대학교 희소소재 및 반도체 패키징 공학

## Optical Characteristics of CdSe/ZnS Quantum Dot with Precursor Flow Rate Synthesized by using Microreactor

Ji Young Park<sup>a,b</sup>, Da-Woon Jeong<sup>a</sup>, Won Ju<sup>a</sup>, Han Wook Seo<sup>a</sup>,  
Yong-Ho Choa<sup>b</sup>, and Bum Sung Kim<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Korea Institute for Rare Metals, Korea Institute of Industrial Technology,  
Incheon Metropolitan City 21999, Korea

<sup>b</sup>Department of Fusion Chemical Engineering, Hanyang University, Gyeonggi-do 15588, Korea

<sup>c</sup>Department of Critical Materials and Semiconductor Packaging Engineering, University of Science  
and Technology, Daejeon Metropolitan City 34113, Korea

(Received March 26, 2016; Revised April 1, 2016; Accepted April 4, 2016)

**Abstract** High-quality colloidal CdSe/ZnS (core/shell) is synthesized using a continuous microreactor. The particle size of the synthesized quantum dots (QDs) is a function of the precursor flow rate; as the precursor flow rate increases, the size of the QDs decreases and the band gap energy increases. The photoluminescence properties are found to depend strongly on the flow rate of the CdSe precursor owing to the change in the core size. In addition, a gradual shift in the maximum luminescent wave ( $\lambda_{\max}$ ) to shorter wavelengths (blue shift) is found owing to the decrease in the QD size in accordance with the quantum confinement effect. The ZnS shell decreases the surface defect concentration of CdSe. It also lowers the thermal energy dissipation by increasing the concentration of recombination. Thus, a relatively high emission and quantum yield occur because of an increase in the optical energy emitted at equal concentration. In addition, the maximum quantum yield is derived for process conditions of 0.35 ml/min and is related to the optimum thickness of the shell material.

**Keywords:** Quantum Dots, Core/Shell, Micro-Reactor, Passivation, Photoluminescence

### 1. 서 론

나노 물질 중에서 양자점 형광체는 벌크 상태와는 매우 다른 독특한 물리적, 화학적 특성으로 인해 발광다이오드(LED), 진단시약, 태양전지와 같은 다양한 응용분야에 적용되고 있다[1-3]. 나노결정의 크기가 보여 반경보다 작아지게 되면 전도대에 있는 전자들과 가전자대 내에 있는 홀들은 모든 방향으로 운동에 제한을 받게 된다. 이 경우

전자와 홀은 모든 방향에 대해 에너지 레벨이 불연속이 되는 양자제한효과가 나타나게 된다[4]. 양자점 형광체는 같은 물질의 경우에도 가전자대와 전도대 간격인 밴드갭 에너지(Eg) 조절에 따라 크기가 다양한 스펙트럼이 나타난다. 일반적으로 밴드갭이 좁을수록 장파장의 빛을 방출하며 양자구속효과를 통해 크기에 따라 청색에서 적색까지 빛을 다양하게 방출할 수 있다[5-6]. 물질에 따라 양자점의 특성도 함께 변하며 일반적으로 코어(Core)라고

\*Corresponding Author: Bum Sung Kim, TEL: +82-32-458-5119, FAX: +82-32-850-0304, E-mail: bskim15@kitech.re.kr

불리는 양자점 그 자체로는 발광 특성이 양호하지 않은 것으로 알려져 있다. 이러한 현상을 극복하기 위해 코어의 주변을 다른 밴드갭 에너지를 갖는 물질(shell)로 주위를 감싸주어 코어/셸 구조를 구현하여 효율을 극대화시키는 방법이 제안되어 왔다. 특히, 가시광선 영역에서 발광현상을 갖는 대표적인 양자점 코어물질은 1.72 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 CdSe이며, ZnS( $E_g=3.54$  eV)와 같이 밴드갭 에너지가 크고 격자불일치도(Lattice Mismatch)가 작은 물질을 셸에 적용하여 양자점의 효율과 안정성을 동시에 높일 수 있는 것으로 보고되고 있다. 따라서, 양자점의 크기가 작을수록 표면이 불안정하고 밴드갭의 에너지가 크기 때문에 최적 크기의 코어를 균일하게 합성하는 것과 셸 두께를 정밀하게 제어하는 것이 최종 발광특성 영향을 미치는 가장 큰 변수로 작용한다[7].

본 연구에서는 우선 합성한 CdSe 코어와 셸(ZnS)을 합성하기 위한 전구체의 비율을 변수로 코어/셸 구조를 갖는 양자점을 구현하여 최적의 발광특성을 갖는 실험조건을 도출하였다. 이를 위해 전구체 등 합성물질을 마이크로펌프로 미세한 내열튜브에 정밀하게 주입하여 유체상태에서 설정한 온도구간을 통과시켜 양자점을 합성하는 마이크로리액터(micro-reactor)를 활용하였다. 마이크로리액터로 합성된 양자점은 일반적인 합성기구인 용기반응법에 비해 온도 균일성이 우수하여 입자의 크기분포가 작고 연속 합성이 가능한 장점을 가지고 있다[8-10].

## 2. 실험방법

CdSe/ZnS 양자점을 합성하기 위해 CdSe의 출발 물질인 Cd와 Se의 전구체를 각각 제조하였다. Cd전구체는 cadmium acetate dehydrate (CAD, 98%, Aldrich), 1-octadecene (ODE, technical grade, Aldrich), oleic acid (OA, 99%, Aldrich), dodecylamine (DDA, 98%, Aldrich)를 적용하였다. CAD (0.08 g, 0.3 mmol)와 OA (0.53 ml), ODE (24.47 ml)을 삼구 플라스크에 담고 교반을 진행하면서 200°C까지 승온 후 30분동안 유지시켜 탈 가스를 진행하고 용해 시켰다. 상온까지 온도 하강 후 DDA (2.4 ml)를 첨가하였다. Se 전구체 제조를 위해 Se 분말 (99%, Aldrich, 0.06 g, 0.75 mmol)와 ODE (21.55 ml), trioctylphosphine (TOP, technical grade, Aldrich, 3.45 ml)를 삼구 플라스크에 담아 상온에서 교반과 함께 1시간 용해시켰다. 이 후 Cd와 Se 전구체를 상온에서 혼합하여 코어 합성을 위한 전구체로 사용하였다. 또한, 셸(ZnS) 제조를 위해 ZnS 전구체로서 Zinc diethyl- dithiocarbamate (97%, Aldrich, 3.7312 g, 10 mmol)와 ODE (21 ml), OA (4 ml)를 삼구 플라스크에 담고 TOP (5 ml)을 첨가 후 80°C 에서 15분, 120°C에서 75

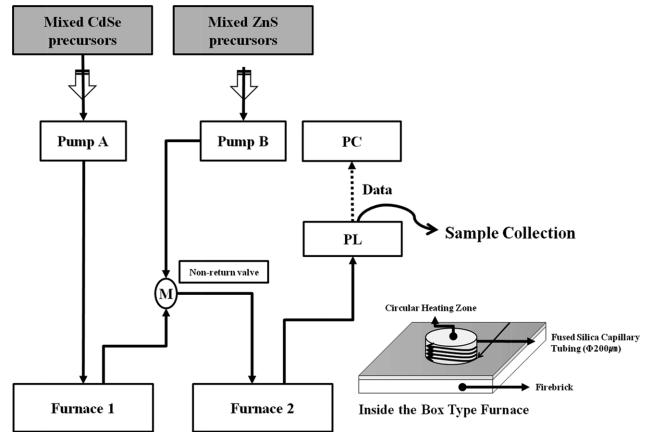


Fig. 1. Schematic of the microreactor used for CdSe/ZnS QDs synthesis.

분동안 탈 가스와 동시에 용해를 시켰다.

CdSe/ZnS 양자점 합성하기 위한 반응기 구조를 그림 1에 도시하였다. Cd와 Se 전구체의 혼합 용액은 펌프 A를 통해 제어되어 합성로1 구간에서 CdSe 양자점 합성을 유도하였다. 합성된 CdSe는 펌프 B를 통해 제어된 ZnS 전구체와 공기접촉 없이 혼합되어 합성로2에서 CdSe/ZnS 양자점이 형성되도록 유도하였다. CdSe와 ZnS의 합성온도는 예비실험의 결과를 바탕으로 각각 270°C, 160°C로 고정하였고, 내열튜브는 용융 실리카(fused silica capillary tube) 재질의 모세관 (내경: 200  $\mu$ m)을 선택했다. 유속조절 프로그래밍으로 Cd와 Se 전구체의 혼합 용액의 유속을 펌프 A를 사용하여 0.35에서 0.5 ml/min 범위에서 0.05 ml 단위로 증가시킨 공정변수를 적용하였다. 변수분리를 위해 펌프 B로 제어되는 ZnS 전구체의 유속은 0.1 ml/min으로 고정하였다. 합성 과정의 CdSe/ZnS 양자점의 광학적 특성은 수집공간 직전에 설치된 이동식 분광검출기(PL) 및 365 nm 파장의 빛을 조사하여 가시적으로 발광색을 모니터링하였다. 합성된 양자점은 자외선-가시광선 분광광도계(UV-VIS Spectrometer, OPTIZEN 2120UV)와 365 nm 레이저가 장착된 광발광도계(Photoluminescence, Oceanopics Maya2000 Pro-Spectrometer)를 활용하여 공정변수에 따른 양자점의 특성변화를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 ZnS 전구체의 유속을 0.1 ml/min로 고정한 상태에서 Cd와 Se 전구체의 혼합 용액의 유속을 0.35에서 0.5 ml/min 범위로 증가시킨 조건에서 합성된 CdSe/ZnS 양자점의 자외선-가시광선 분광광도 측정 결과이다. 전구체 혼합 용액의 유속이 0.35에서 0.5 ml/min으로 증가함에 따라 최대흡수파장과 이를 이용하여 계산한 에너지 밴드

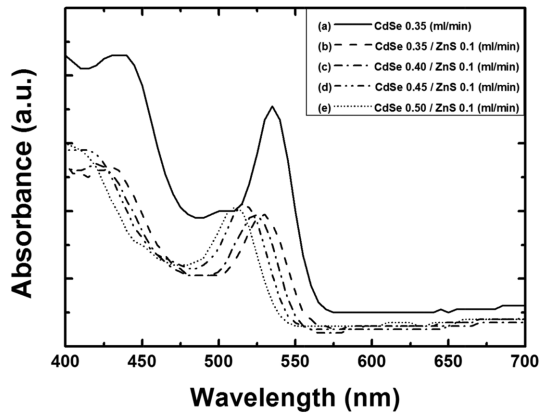


Fig. 2. UV-visible absorbance of (a) Core 0.35 ml/min and Core/shell quantum dot fixed ZnS mixture precursor flow rate 0.1 ml/min with different Core flow rate of (b) 0.35 ml/min, (c) 0.40 ml/min, (d) 0.45 ml/min, and (e) 0.50 ml/min.

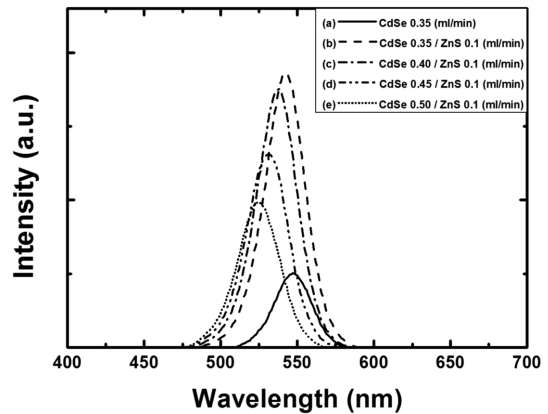


Fig. 3. PL emission spectra of (a) Core 0.35 ml/min and Core/shell quantum dot fixed ZnS mixture precursor flow rate 0.1 ml/min with different Core flow rate of (b) 0.35 ml/min, (c) 0.40 ml/min, (d) 0.45 ml/min, and (e) 0.50 ml/min.

갭( $E_g$ )은 각각 (a) 535 nm, 2.32 eV (b) 530 nm, 2.34 eV (c) 525 nm, 2.36 eV, (d) 515 nm, 2.41 eV, (e) 510 nm, 2.43 eV를 나타내었다. Cd와 Se 전구체의 혼합 용액의 유속이 증가함에 따라 흡수파장이 감소하여 단파장 쪽으로 감소 하는 경향을 확인할 수 있다. 양자점은 전구체의 농도, 반응시간 및 반응온도를 공정변수로 핵생성 및 성장의 제어를 통해 크기조절이 가능하여 양자제한효과에 의한 광학적인 특성이 조절할 수 있다. 본 연구에서는 전구체의 농도와 반응온도를 고정한 조건이며, 유속은 반응구간에 머무르는 시간과 반비례 관계로 이를 조절하여 반응시간을 제어할 수 있다. 합성된 CdSe/ZnS 양자점의 발광은 밴드갭에서 빛에 의해 전자가 들뜨고 다시 안정화되는 과정이다. 같은 온도에서는 반응시간이 감소할수록 상대적으로 작은 크기의 양자점이 형성되어 높은 밴드갭의 효과로 단파장의 광 에너지를 흡수한다. 반면, 상대적으로 충분히 성장하여 조대한 양자점을 형성한 경우 낮은 밴드갭 효과로 장파장의 광에너지를 흡수 및 방출한다[8]. 따라서, 흡수파장 감소 현상은 유속이 증가함에 따라 CdSe 코어가 성장할 수 있는 시간이 점차 감소하여 코어입자 크기 감소로 밴드갭 증가가 일어난 것으로 판단된다.

그림 3은 Cd와 Se 전구체의 혼합 용액의 유속을 0.35에서 0.5 ml/min 범위로 증가시킨 조건에서 합성된 CdSe/ZnS 양자점의 광발광도계(Photoluminescence) 측정 결과이다. 혼합 용액의 유속 0.35 ml/min (그림 3(a))의 조건에서 합성된 코어 양자점의 발광 파장은 547 nm였으며 셸 제조를 위한 전구체와 함께 유속이 증가함에 따라 점차 감소하여 0.5 ml/min (그림 3(e)) 조건에서 524 nm로 감소하였다. 이러한 유속 증가에 따른 최대발광파장( $\lambda_{max}$ ) 감소 거동은 그림 3(b), (c), (d)에서도 관찰되었다. 그림 2의 자외선-가시광선 분광광도 측정 결과에서 고찰한 바와 같

이 양자점의 크기가 작아지면서 최대 발광 파장( $\lambda_{max}$ )이 단파장 쪽으로 이동하는 것으로 이해할 수 있다[11].

또한, 상대비교를 위해 제조한 코어만 존재하는 조건 (0.35 ml/min)의 경우 동일한 농도에서 흡광도(그림 2(a))는 셸이 존재하는 조건의 시료보다 상대적으로 높았지만, 발광강도(그림 3(a))는 최대 발광강도 조건으로 측정된 그림 3(b) 조건대비 약 70% 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 비표면적이 넓은 CdSe 코어의 표면은 상대적으로 높은 에너지에 기인한 여기자의 광 결합을 억제하는 결합이 존재하여 광 발생에 영향을 주고 있는 것으로 판단된다. 비방사 재결합(nonradiative recombination)으로 에너지가 광으로 방출되지 못하고 열에너지로 방출되어 발광강도의 절대값이 낮아지게 된다. 따라서, 본 연구에서 적용한 셸(ZnS)은 표면의 결합을 부동태화(passivation)시켜 발광강도가 증가한 것으로 판단된다[7]. 그러나, 상

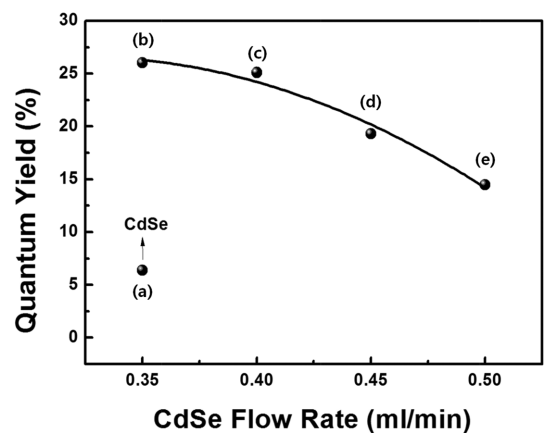


Fig. 4. Quantum yield of (a) Core 0.35 ml/min and Core/shell quantum dot fixed ZnS mixture precursor flow rate 0.1 ml/min with different Core flow rate of (b) 0.35 ml/min, (c) 0.40 ml/min, (d) 0.45 ml/min, and (e) 0.50 ml/min.

대적으로 큰 밴드갭을 갖는 물질을 셀에 적용한 효과는 본 실험으로 수집한 결과로는 변수를 분리하여 직접해석할 수 없었다.

본 실험조건에서 합성된 양자점의 양자수율(Quantum Yield)을 그림 4에 도시하였다. 그림 3의 결과와 같이 Cd와 Se 전구체의 혼합 용액의 유속이 0.35 ml/min인 CdSe/ZnS 조건(그림 4(b))에서 26%의 최대 양자수율을 나타냈다. 또한, 혼합 용액의 유속이 증가함에 따라 점차 낮아져 약 25.1% (그림 4(c)), 19.3% (그림 4(d)) 및 14.5% (그림 4(e))로 급격하게 하락하는 것을 확인 할 수 있었다. 상대적으로 작은 크기의 양자점 코어에 형성된 ZnS의 두께는 동일농도의 전구체가 전량 반응에 참여했을 경우 조대한 CdSe 양자점 코어가 형성된 경우보다 두꺼울 가능성이 높다. 따라서, 이러한 현상은 CdSe 코어의 크기가 감소함에 따라 비표면적이 증가하여 표면에 형성된 ZnS의 두께와 관련된 것으로 해석된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 미세한 내열튜브에 전구체를 정밀하게 주입하여 유체상태에서 반응을 유도하는 마이크로리액터(micro-reactor)를 활용하여 코어(CdSe)합성을 위한 혼합용액의 유량을 변수로 코어(CdSe)/셀(ZnS) 구조를 갖는 양자점의 합성에 성공하였다. 유량이 증가함에 따라 반응시간 감소 효과로 양자점의 크기가 감소하여 밴드갭 에너지가 증가하고 최대발광파장( $\lambda_{max}$ )이 단파장 쪽으로 이동하는 경향을 확인할 수 있었다. CdSe의 표면에 존재하는 ZnS는 코어의 표면결함을 줄여 열에너지로 소멸되는 재결합의 농도를 낮추어 광에너지 방출량을 늘려 동일한 농도에서 상대적으로 높은 발광강도와 양자수율을 나타냈다. 또한, 최대 양자수율을 보인 CdSe/ZnS 공정조건 0.35 ml/min을 도출하였으며 이것은 셀 물질의 최적 두께와 관련

된 것으로 고찰하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국생산기술연구원의 희소금속산업 경제 협력권 산업 육성 사업(과제번호: A0104 00068)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### References

- [1] V. L. Colvin, M. C. Schlamp and A. P. Alivisatos: Nature, **370** (1994) 354.
- [2] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss and A. P. Alivisatos: Science, **281** (1998) 2013.
- [3] S. K. Poznyak, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko and H. Weller: Nano Lett., **4** (2004) 693.
- [4] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald and L. E. Brus: Annu. Rev. Phys. Chem., **41** (1990) 477.
- [5] J. Qiu, J. M. Depuydt, H. Cheng and M. A. Haase: Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 2992.
- [6] M. Kumar, M. K. Sharan and M. Sharon: Thin Solid Films, **312** (1998) 139.
- [7] B. O. Dabbousi, J. R. Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen and M. G. Bawendi: J. Phys. Chem. B, **101** (1997) 9463.
- [8] N. S. A. Eom, T. S. Kim, Y. H. Choa and B. S. Kim: Kor. J. Mater. Res., **22** (2012) 140 (Korean).
- [9] N. S. A. Eom, T.-S. Kim, Y.-H. Choa and B. S. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **19** (2012) 442 (Korean).
- [10] D.-W. Jeong, B. Swain, C. J. Lee, T.-Y. Seong, K.-T. Park and B. S. Kim: Int. J. Appl. Ceram. Technol., **13** (2015) 223.
- [11] Y.-T. Kwon, N. S. A. Nu, Y.-M. Choi, B.-S. Kim, T.-S. Kim, C.-G. Lee, K.-J. Lee and Y.-H. Choa: J. Nanosci. Nanotechnol., **14** (2014) 7636.