

장시간 안정성을 위한 CdSe/ZnS 양자점의 표면처리 기술

박현수 · 정다운^a · 김범성^a · 주소영^b · 이찬기^b · 김우병*

단국대학교 에너지공학과, ^a한국생산기술연구원 한국희소금속산업기술센터, ^b고등기술연구원 신소재공정센터

Surface Treatment Method for Long-term Stability of CdSe/ZnS Quantum Dots

Hyun-Su Park, Da-Woon Jeong^a, Bum-Sung Kim^a, So-Yeong Joo^b,
Chan-Gi Lee^b, and Woo-Byoung Kim*

Department of Energy Engineering, Dankook University, Cheonan 16890, Republic of Korea

^aKorea Institute for Rare Metals, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 21999, Republic of Korea

^bAdvanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Republic of Korea

(Received January 26, 2017; Revised February 13, 2017; Accepted February 16, 2017)

Abstract We have investigated the washing method of as-synthesized CdSe/ZnS core/shell structure quantum dots (QDs) and the effective surface passivation method of the washed QDs using PMMA. The quantum yield (QY%) of as-synthesized QDs decreases with time, from 79.3% to 21.1%, owing to surface reaction with residual organics. The decreased QY% is restored to the QY% of as-synthesized QDs by washing. However, the QY% of washed QDs also decreases with time, owing to the absence of surface passivation layer. On the other hand, the PMMA-treated QDs maintained a relatively higher QY% after washing than that of the washed QDs that were kept in toluene solution for 30 days. Formation of the PMMA coating layer on CdSe/ZnS QD surface is confirmed by HR-TEM and FT-IR. It is found that the PMMA surface coating, when combined with washing, is useful to be applied in the storage of QDs, owing to its long-term stability.

Keywords: Quantum Dots, Long-term stability, CdSe/ZnS, PMMA

1. 서 론

벌크 반도체 소재에서 나타나지 않는 독특한 물리적, 화학적 특성으로 인해 반도체 양자점(quantum dots, QDs)에 대한 연구가 지난 10년간 활발하게 진행되었다[1, 2]. 양자점은 높은 발광효율(photoluminescence), 광안정성(photo stability), 다양한 파장의 발광(tunable emission), 그리고 좋은 전자수송특성으로 인해 최근 광전자소자에 응용되고 있으며 이를 활용한 디스플레이(display)가 제조되고 있다[3, 4]. 디스플레이 이외에도 바이오 라벨(bio-label)[5, 6], LED[7], 태양 전지(photovoltaic)[8] 등의 고기능성 구현을 위한 핵심소재로 주목 받고 있어, 반도체 양자점 소재의 개발과 고효율화에 대한 연구가 지속적으로 수행되고 있다. 그러나 이런

양자점 소재의 경우 단일 코어만을 사용할 경우 큰 비표면적, 높은 표면결함준위, 그리고 높은 산화력으로 인해 산소와 수분과 같은 외부 환경에 대한 안정성이 기존 벌크 소재에 비해 현저하게 낮아지는 문제점을 갖고 있다[9]. 이를 해결하기 위해 다양한 타입의 코어/셸 구조를 활용하여 양자점을 제조하고 있다[10-13].

코어/셸 구조를 통해 양자점의 양자효율 감소를 최소화할 수 있으나 반응 잔류 유기물과의 셸의 양자점 원자와의 반응으로 인한 양자효율 감소 및 표면 산화반응 등으로 인해 장시간 안정성은 여전히 해결되지 못하였다[14]. 따라서 일부 연구에서는 코어/셸 구조를 만든 후 유기물을 통해 표면에 passivation을 하는 연구가 진행되고 있다[15-25]. 유기물을 통한 표면처리는 표면 passivation효과와 함께

*Corresponding Author: Woo-Byoung Kim, TEL: +82-41-550-3681, FAX: +82-41-559-7914, E-mail: woo7838@dankook.ac.kr

양자점 활용의 관점에서 고분자 수지와의 배합의 장점을 갖고 있다(e.g., QDs imbedded polymer films)[26-29]. 그러나, 고분자 표면처리를 위해서는 합성과정에서 잔류한 전구체의 유기물의 제거를 위한 세정공정이 필요하다[30, 31]. 양자점을 합성한 후 세정공정을 수행하지 않을 경우 잔류 유기물들이 양자점 표면의 원자와 결합하여 용해되어 양자점의 효율이 급격하게 감소하는 문제점을 갖고 있다.

따라서, 본 연구에서는 양자점을 제조하여 다양한 세정 조건을 통해 최적의 양자점 세정조건을 연구하였다. 또한 양자점 세정 후 고분자를 통해 표면처리하여 양자효율 변화를 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 양자점 제조

2.1.1. S-Se 전구체 제조

반응 용기에 0.014 mM Selenium(Se, 99.99%, Sigma-Aldrich Inc., USA)과 0.14 mM Sulfur(S, 99.98%, Sigma-Aldrich Inc., USA)를 4.986 g의 Trioctylphosphine(TOP, 90%, Sigma-Aldrich Inc., USA)과 상온에서 교반자를 이용한 교반 반응을 실시 하여 TOP-S-Se 화합물을 제조하였다.

2.2.1. Zn-Cd 전구체 제조

아르곤(Ar) 분위기에서 3구 플라스크에 Oleic acid(90%, Sigma-Aldrich Inc., USA) 16.63 g과 1-Octadecene(90%, Sigma-Aldrich Inc., USA) 47.40 g이 혼합된 용액과 0.014 mM Cadmium oxide(99.99%, Sigma-Aldrich Inc., USA)와 0.14 mM Zinc acetate(99.99%, Sigma-Aldrich Inc., USA)를 혼합하여 Zn-Cd 화합물을 제조하였다. 제조된 Zn-Cd 화합물의 수분 및 가스를 제거하기 위해 160°C에서 30분 동안 교반 반응을 실시하여 탈가스 하였다.

CdSe/ZnS 양자점 제조

위와 같이 제조된 Zn-Cd 화합물을 TOP-S-Se 화합물과의 반응을 위해 310°C까지 가열하였다. 승온된 Zn-Cd 화합물이 포함된 3구 플라스크의 주입구에 TOP-S-Se 화합물을 빠르고 주입시키고 310°C에서 열처리 후 냉각하여 다층셀 구조의 양자점을 제조하였다.

양자점 세정 및 표면처리

합성한 양자점은 전구체에 포함 된 TOP, Oleic acid와 1-Octadecene 등이 포함되어 있어 이를 제거하기 위해 toluene 과 ethyl alcohol을 이용하여 수행하였다. 표 1은 양자점 세정에 사용된 용액 조건을 나타낸 표로써 조건에 따라 용

Table 1. QY% of as-synthesized QDs after 15th days kept in the solution and of washed QDs by various composition of washing solutions.

Sample	Washing Solutions (QDS: Toluene: Ethyl alcohol)	QY(%, 6G)
Ref	-	21.1
[1]	1:0:5	80.1
[2]	1:1:4	80.2
[3]	1:1:5	83.6
[4]	1:1:10	86.0

매와 혼합한 후 15000 rpm에서 10분동안 원심분리를 실시 하였다. 세정한 양자점은 표면처리를 위해 toluene용액에 재분산하였다. 표 1은 4가지 세정 조건에 사용된 용액 조건을 나타내었다. 세정한 양자점의 고분자 표면처리를 하기 위해 본 연구에서는 아크릴계 고분자인 poly methyl methacrylate(PMMA, Mw ~120,000, Sigma-Aldrich Inc., USA) 이용하였다. PMMA를 toluene에 용해 시킨 후 세정한 양자점을 넣어 마그네틱 교반기를 통해 교반하여 양자점 표면에 PMMA 코팅을 수행하였다. UV-visible분석기를 이용하여 양자점의 광학밀도(Optical density, O.D.)는 0.09로 고정 하였다. PL 분석은 PL emission 분석기를 이용하여 Xe 램프를 통한 빛 조사하는 조건에서 1 cm의 석영 큐벳에 양자점 용액을 넣어 양자효율을 측정하였다. 비교를 위해 표준 염료인 로다민6G(Rhodamin 6G, QY=95%, Sigma-Aldrich Inc., USA)를 통해 양자효율을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 합성한 양자점의 UV-visible 분석기와 PL emission 분석기를 통해 분석한 흡광도 및 PL emission 결과와 합성 15일 후의 PL emission 결과를 나타내었다. UV-visible의 흡광도 분석결과, 합성한 양자점은 520 nm와 465 nm에서 1차, 2차의 CdSe 전자흡수대를 확인할 수 있다[10]. 또한 PL emission을 분석한 결과 526 nm에서 발광 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 발광강도를 통해 합성한 양자점의 양자효율을 다음 식을 이용하여 계산하였다[32].

$$Q = Q_R \left(\frac{I}{J_R} \right) \left(\frac{OD_R}{OD} \right) \left(\frac{n^2}{nR^2} \right)$$

I 는 integrated fluorescence 강도, n 은 refractive index of solvent, OD 는 optical density(absorption), 그리고 R 은 로다민 6G를 나타낸다. 합성한 양자점의 양자효율을 계산한 결과 79.3%를 확인하였다. 합성 15일 경과 후 양자점의 발광피크는 이동하지 않았으나 발광피크의 강도가 급격하

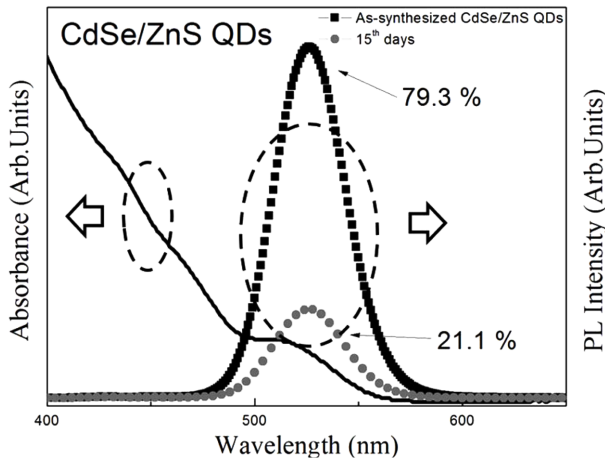


Fig. 1. UV-vis absorption of the as-synthesized CdSe/ZnS QDs and PL emission spectra obtained for the as-synthesized CdSe QDs and kept QDs in the solution for 15th days.

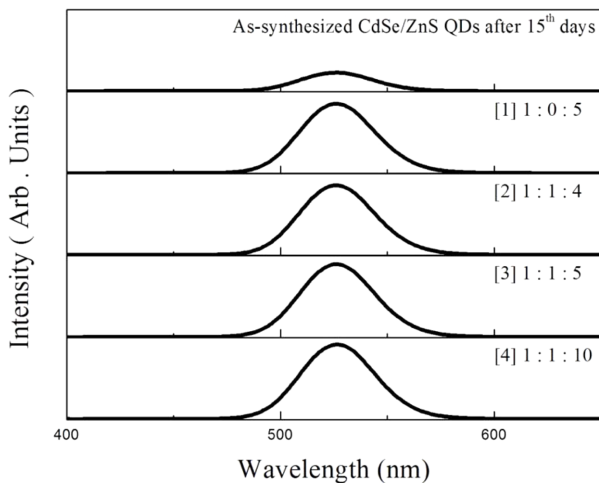


Fig. 2. PL emission spectra obtained for the as-synthesized CdSe QDs after kept QDs in the solution for 15th days and for washed by various composition of washing solutions(table 1).

게 감소하여 양자효율은 약 21.1%로 분석되었다. 15일 동안 산화와 같은 반응을 통한 입도의 변화는 발생하지 않았으나, 표면에 위치한 원자의 분포가 매우 크기 때문에 결합 농도가 증가하여 양자효율이 감소한 것으로 판단된다[33]. 합성에 사용한 잔류 유기물이 표면에 흡착된 유기물과 결합하여 여기된 전자와 재결합준위를 제공한 것으로 예상된다. 따라서 결합준위가 표면에 흡착된 유기물에 의해 형성되었다면, 세정 공정을 통해 유기물을 제거하여 합성 초기의 양자효율을 갖게 될 것으로 판단된다[34]. 그림 2는 4가지 세정조건(표 1)으로 세정한 양자점의 PL 분석결과를 나타내고 있다. Ethyl alcohol만을 사용하여 세정(표 1

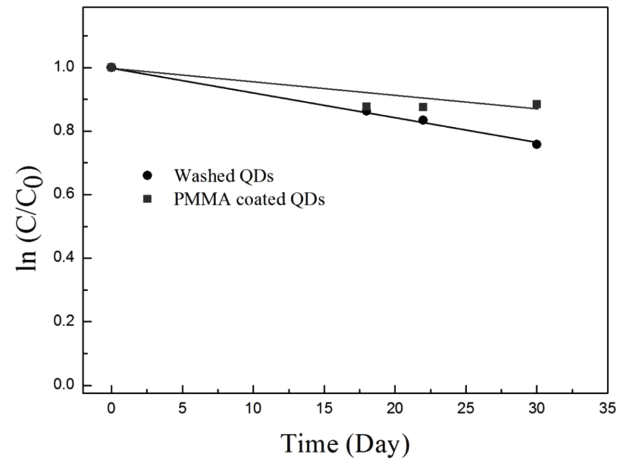


Fig. 3. Changes of PL emission spectra as a function of time, (a) the washed QDs by washing condition [4] in table 1 and (b) the surface treated by 0.0001M PMMA.

sample[1])한 양자점의 양자효율은 80.0%로 분석되었다. Toluene(표 1 sample[2-4])을 첨가한 용액을 통해 세정한 경우 단일 ethyl alcohol사용한 조건보다 높은 양자효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 ethyl alcohol을 통해 세정할 경우 합성한 양자점을 침전시켜 유기잔류물과 양자점을 분리하여 유기잔류물을 제거하지만 표면에 흡착된 유기물의 경우 완벽하게 제거되지 않는다. 그러나 toluene을 사용한 경우 표면의 유기잔류물이 용해되어 양자점의 양자효율이 증가한 것으로 판단된다. 따라서 최적의 세정 조건을 위해 다양한 toluene과 ethyl alcohol조건을 통해 세정한 결과 QDs:toluene:ethyl alcohol=1:1:10 비율로 세정한 경우 가장 높은 양자효율인 86.0%를 나타내는 것을 확인하였다. 최초 합성한 양자점의 효율이 79.3%인 점을 생각하면 세정을 통해 양자점 표면에 존재하는 미반응 유기물이 전부 제거된 것을 확인할 수 있다.

그림 3은 세정 후 시간에 따른 양자효율 변화를 나타내고 있다. 세정한 양자점은 그림 1에서의 세정을 하지 않은 양자점에 비해 양자효율이 감소속도가 낮은 것을 확인할 수 있으나, 세정 공정을 통해 표면의 유기물을 제거하였기 때문에 용액 중 용존산소 혹은 수산화기 등과 반응으로 인해 양자효율이 감소한 것을 확인할 수 있다. 따라서 세정 후 양자점의 양자효율 감소를 최소화 하기 위해 안정적인 표면처리 유기물이 요구된다. 본 연구에서는 고분자와의 적합성을 위해 아크릴계 유기물인 PMMA를 이용하여 표면처리를 수행하였다. 아크릴계를 선택한 가장 큰 이유는 아크릴계 고분자의 경우 UV를 통한 경화가 가능하여 양자점의 열에 의한 효율감소를 억제할 수 있기 때문이다. 그림 3은 0.0001 M의 PMMA를 통해 표면처리한 양

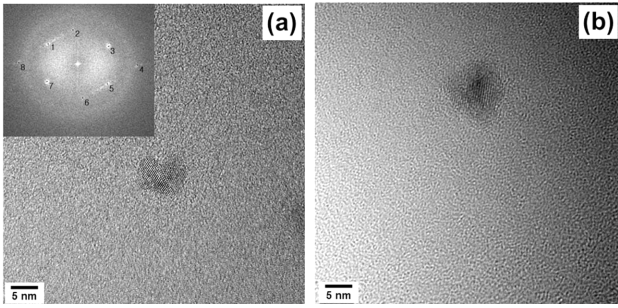


Fig. 4. HR-TEM images of as-synthesized CdSe/ZnS QDs (a) and surface coated by PMMA (b). (The related fast Fourier-transform (FFT) pattern is inserted into the (a))

자점의 시간에 따른 양자효율 변화를 분석한 결과이다. 그림에서 확인 할 수 있는 것처럼 PMMA 처리에 따라서 양자효율이 처리하지 않은 양자점에 비해 감소속도가 낮은 것을 확인할 수 있다. 세정 후 양자점은 30일 동안 약 24%의 양자효율이 감소하였으나 PMMA를 통해 표면처리한 양자점은 30일 동안 약 12%의 양자효율이 감소하였다. 양자점의 표면에 유기물이 코팅되어 있는 경우 외부의 산소등의 확산이 억제되어 양자점의 효율이 크게 저하되지 않은 것으로 판단된다. 표면에 코팅된 PMMA를 확인하기 위해 HR-TEM과 FT-IR을 통해 분석하였다.

그림 4는 합성한 양자점의 HR-TEM을 통해 분석한 미세구조를 나타낸다. 그림과 같이 합성한 코어/셸 양자점은 약 6-7 nm를 나타내는 것을 확인할 수 있으며, fast Fourier-transform(FFT) 분석결과(그림 4 (a)) 코어인 CdSe와 셸인 ZnS의 패턴을 확인할 수 있다. 각각의 결정상과 결정면은 표 2에 정리하였다. 코어인 CdSe의 경우 (101)면이 주로 관찰되었고, 셸인 ZnS의 경우 (102)면과 (110)면이 주로 관찰되었다. 이상의 결과를 통해 합성한 양자점이 코어/셸 구조를 형성한 것을 확인할 수 있다. 그림 4 (b)의 경우 PMMA 처리로 인해 양자점 표면에 유기물 코팅층을 확인할 수 있다. 그러나 TEM을 통해 분석한 유기물 표면처리

Table 2. Crystal structure and plane of CdSe/ZnS core/shell measured from FFT of HR-TEM images.

No. FFT Patterns	d-spacing(nm)	Crystal	
		structure	Plane
1	0.317	ZnS	(102)
2	0.328	CdSe	(102)
3	0.319	ZnS	(102)
4	0.189	ZnS	(110)
5	0.315	ZnS	(102)
6	0.326	CdSe	(101)
7	0.320	ZnS	(102)
8	0.191	ZnS	(110)

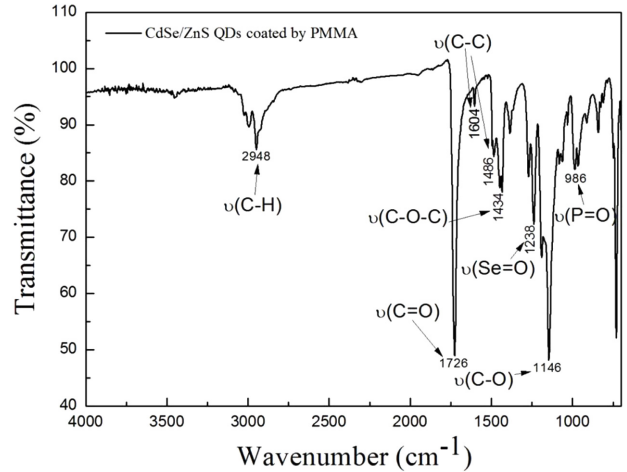


Fig. 5. FT-IR spectra of the surface treated CdSe/ZnS QDs by 0.0001M of PMMA solutions.

가 명확하지 않아 분석한 결과 보충하기 위해 FT-IR을 통해 파장에 따른 투과율(%)을 분석하였다. 그림 5와 같이 PMMA의 주요 피크인 C-H, C=O, C-C, C-O-H 그리고 C-O stretching 피크를 각각 2948, 1726, 1486, 1434 그리고 1146 cm^{-1} 에서 확인 할 수 있다. 또한 용매로 사용된 toluene의 주요 피크인 C-H, C-C 그리고 C-O-H stretching 피크를 각각 2948, 1604 그리고 1434 cm^{-1} 에서 확인 할 수 있으며 1238과 986 cm^{-1} 에서 각각 확인되는 Se=O과 P=O stretching 피크를 통해 합성한 양자점이 CdSe/ZnS의 코어/셸 구조인 것을 확인할 수 있다. 이상의 결과를 통해 PMMA 표면처리를 통해 셸 표면에 유기물이 형성된 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 장시간 수명안정성이 요구되는 양자점의 유기물을 통한 표면처리 기술과 유기물 표면처리를 위한 합성 양자점의 세정기술 개발을 하였다. 각각 제조한 S-Se 전구체와 Zn-Cd 전구체를 혼합하여 약 6-7 nm의 CdSe/ZnS 코어/셸 구조를 갖는 양자점을 합성하였으며, 다양한 세정용액을 통해 잔류 유기물을 제거하였다. 또한, PMMA를 이용하여 표면에 유기물 passivation 층을 형성하였다. 합성 후 시간에 따라 감소한 양자점의 양자효율을 세정공정을 통해 잔류 유기물을 제거하여 합성 직후의 양자효율까지 향상시켰다. 또한 세정한 양자점을 PMMA를 통해 표면처리하여 장시간 안정성을 확보하였다. 이상의 결과를 통해 본 연구에서는 합성한 양자점의 장시간 안정성을 개발하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 경제협력권산업육성사업(No. R-2016-00534)의 지원으로 수행된 연구입니다.

References

- [1] K. Sun, M. Vasudev, H. Jung, J. Yang, A. Kar, Y. Li, K. Reinhardt, P. Snee, M. A. Stroschio and M. Dutta: *Microelectron. J.*, **40** (2009) 644.
- [2] S. Cordero, P. Carson, R. Estabrook, G. Strouse and S. Buratto: *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 12137.
- [3] V. Colvin, M. Schlamp and A. P. Alivisatos: *Nature*, **370** (1994) 354.
- [4] C. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi: *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 8706.
- [5] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman and H. Mattoussi: *Nat. Mater.*, **4** (2005) 435.
- [6] W. C. Chan, D. J. Maxwell, X. Gao, R. E. Bailey, M. Han and S. Nie: *Curr. Opin. Biotechnol.*, **13** (2002) 40.
- [7] Q. Sun, Y. A. Wang, L. S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C. Yang and Y. Li: *Nat. Photon.*, **1** (2007) 717.
- [8] V. Aroutiounian, S. Petrosyan, A. Khachatryan and K. Touryan: *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 2268.
- [9] D. S. English, L. E. Pell, Z. Yu, P. F. Barbara and B. A. Korgel: *Nano Lett.*, **2** (2002) 681.
- [10] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest: *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 468.
- [11] A. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. Carroll and L. E. Brus: *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 1327.
- [12] M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray and M. G. Bawendi: *Chem. Mater.*, **8** (1996) 173.
- [13] P. Reiss, M. Protiere and L. Li: *small*, **5** (2009) 154.
- [14] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich and A. P. Alivisatos: *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 7019.
- [15] V. V. Breus, C. D. Heyes and G. U. Nienhaus: *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 18589.
- [16] B. Pong, B. L. Trout and J. Lee: *Langmuir*, **24** (2008) 5270.
- [17] X. Hu, X. Zhang and W. Jin: *Electrochim. Acta*, **94** (2013) 367.
- [18] W. R. Algar and U. J. Krull: *ChemPhysChem*, **8** (2007) 561.
- [19] D. Liu, F. Wu, C. Zhou, H. Shen, H. Yuan, Z. Du, L. Ma and L. S. Li: *Sensor. Actuator. B: Chem.*, **186** (2013) 235.
- [20] A. Giri, N. Goswami, P. Lemmens and S. K. Pal: *Mater. Res. Bull.*, **47** (2012) 1912.
- [21] C. Carrillo-Carrión, B. M. Simonet and M. Valcárcel: *Anal. Chim. Acta*, **792** (2013) 93.
- [22] H. Yang and Y. J. Kim: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **19** (2012) 177.
- [23] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase and H. Weller: *Nano Lett.*, **1** (2001) 207.
- [24] Y. Kwon, Y. Choi, K. Kim, C. Lee, K. Lee, B. Kim and Y. Choa: *Surf. Coating Tech.*, **259** (2014) 83.
- [25] S. H. Anh, G. C. Choi, Y. K. Beak, Y. K. Kim and Y. D. Kim: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **19** (2012) 362.
- [26] N. Al-Hosiny, S. Abdallah, M. Moussa and A. Badawi: *J. Polym. Res.*, **20** (2013) 76.
- [27] I. Suárez, H. Gordillo, R. Abargues, S. Albert and J. Martínez-Pastor: *Nanotechnology*, **22** (2011) 435202.
- [28] L. Hu, H. Wu, L. Du, H. Ge, X. Chen and N. Dai: *Nanotechnology*, **22** (2011) 125202.
- [29] Y. Kwon, N. S. A. Eom, Y. Choi, B. Kim, T. Kim, C. Lee, K. Lee and Y. Choa: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14** (2014) 7636.
- [30] J. M. Haremza, M. A. Hahn, T. D. Krauss, S. Chen and J. Calcines: *Nano Lett.*, **2** (2002) 1253.
- [31] R. M. Santana, T. D. Oliveira, S. S. M. Rodrigues, C. Frigerio, J. L. Santos and M. Korn: *Talanta*, **135** (2015) 27.
- [32] J. Lakowicz: *Topics in Fluorescence Spectroscopy*. Kluwer Academic/plenum Publishers, New York (1999).
- [33] H. S. Hong, K. S. Park, C. G. Lee, B. S. Kim, L. S. Kang and Y. H. Jin: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **19** (2012) 451.
- [34] A. H. Ip, S. M. Thon, S. Hoogland, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, R. Debnath, L. Levina, L. R. Rollny, G. H. Carey, A. Fischer, K. W. Kemp, I. J. Kramer, Z. Ning, A. J. Labelle, K. W. Chou, A. Amassian and E. H. Sargent: *Nat. Nano.*, **7** (2012) 577.