

## 콜로이드 양자점 합성의 다양한 연구 개발 동향

정재용<sup>a</sup> · 홍종팔<sup>b</sup> · 김영국<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>재료연구소 분말/세라믹연구본부, <sup>b</sup>라미나(주)

### Recent Developments in Synthesis of Colloidal Quantum Dots

Jae-Yong Jung<sup>a</sup>, Jong-Pal Hong<sup>b</sup> and Young-Kuk Kim<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Powder&Ceramics Division, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwondaero, Changwon, 51508, Republic of Korea

<sup>b</sup>Laminar Co. Ltd., #512, 27, Dunchon-daero 457beon-gil, Jungwon-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do, 462-806, Republic of Korea

(Received July 4, 2018; Revised July 27, 2018; Accepted July 13, 2018)

**Abstract** Over the last decade, the study of the synthesis of semiconductor colloidal quantum dots has progressed at a tremendous rate. Colloidal quantum dots, which possess unique spectral-luminescent characteristics, are of great interest in the development of novel materials and devices, which are promising for use in various fields. Several studies have been carried out on hot injection synthesis methods. However, these methods have been found to be unsuitable for large-capacity synthesis. Therefore, this review paper introduces synthesis methods other than the hot injection synthesis method, to synthesize quantum dots with excellent optical properties, through continuous synthesis and large capacity synthesis. In addition, examples of the application of synthesized colloid quantum dots in displays, solar cells, and bio industries are provided.

**Keywords:** Colloidal Quantum dots, Synthesis, Applications, LED, Solar cell

### 1. 서 론

양자점(Quantum dot, QD)은 그림 1(a)와 같이 0차원의 구(Sphere) 형태를 띠는 직경 2-10 나노미터(nm) 정도의 크기를 갖는 입자로, 벌크와 동일한 조성임에도 불구하고 특이한 광학적, 전기적 특성을 나타낸다. 이는 물질의 크기가 작아지면서 본래 무기 결정이 가지고 있는 연속적인 에너지 상태로 구성된 에너지 밴드가 불연속으로 변하게 되어 특성이 변화하기 때문이다. 즉, 전자(Electron)와 정공(Hole) 그리고 이들의 정전기적 결합체인 엑시톤(Exciton) 등이 양자점 내부에서 공간적 제약에 의해 나타난 현상으로 특히 입자의 크기가 보어 반경(Bohr radius)보다 작아지면 양자 제한 효과가 매우 강하고 크게 나타나므로 이러한 제한 현상이 물질이 가지고 있는 밴드갭을 불연속

적으로 만들게 된다[1, 2]. 또한 그림 1(b)와 같이 입자 크기에 따라 밴드갭이 변하게 되면 전도대(Conduction band)와 가전자대(Valence band)에서 전자와 정공의 움직임이 달라지면 광학적, 전기적 특성이 변하고 이는 나노입자의 크기를 조절하면서 양자 제한 효과를 조절하여 우리가 원하는 특성을 쉽게 이끌어 낼 수 있음을 의미한다[3-6]. 이러한 양자점은 밴드갭 이상의 에너지 영역대에서 폭 넓게 빛을 흡수하고 좁은 선폭의 발광스펙트럼을 나타내며 그림 1(c)와 같이 그 크기와 모양을 제어함으로써 발광 파장을 손쉽게 조절할 수 있다. 이러한 특징을 가진 콜로이드 양자점은 지난 30년간 그의 구조와 광학적 특성간의 연관성을 체계적으로 분석하고, 이를 다양한 형태의 전기, 전자, 센서, 바이오 등의 소재로 활용하고자 하는 연구가 활발히 진행되어 왔다[7-9].

최근에는 그림 2와 같이 콜로이드 양자점의 형광

\*Corresponding Author: Young-Kuk Kim, TEL: +82-55-280-3343, FAX: +82-55-280-3391, E-mail: voice21@kims.re.kr

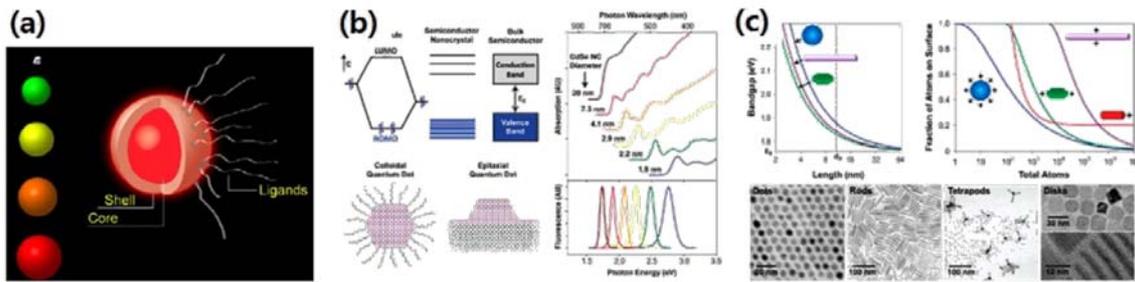


Fig. 1. (a) Quantum dot scheme, (b) Electronic energy states of a semiconductor in the transition from discrete molecules to nano sized crystals and bulk crystals. Blue shading denotes ground state electron occupation and Absorption (upper) and fluorescence (lower) spectra of CdSe semiconductor nanocrystals showing quantum confinement and size tunability (c) Impact of shape on the electronic and surface properties of semiconductor nanocrystals [1-3].

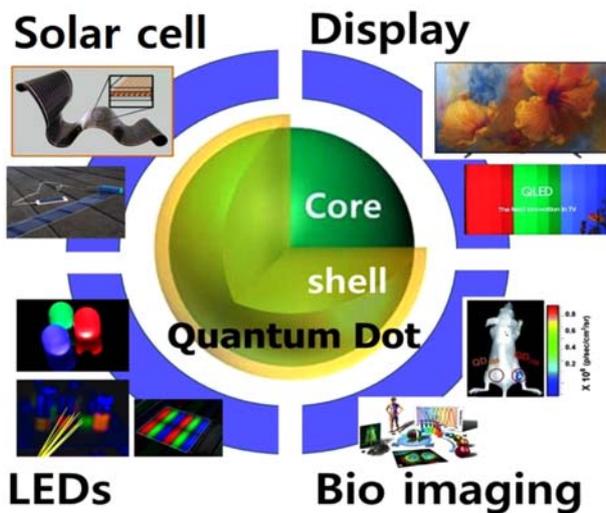


Fig. 2. Various applications of colloidal quantum dots [7-10].

(Photoluminescence) 현상과 전계발광(Electroluminescence) 현상을 이용한 디스플레이, 조명 분야에 많이 적용되고 있으며, 특히 광 발광을 이용한 제품은 2013년 Nanosys와 3M에 의해 액정 디스플레이(Liquid crystal display, LCD)의 Back Light Unit (BLU)에 색변환 및 휘도 향상 목적으로 적용되어 상품화 되었고, 2014년 삼성전사에서 인듐포스파이드(InP) 양자점 필름을 적용한 TV를 상품화하였다 [10]. 또한 환경오염 및 탄소 기반 에너지 고갈 문제에 대안으로 청정 에너지원 개발에 박차를 가하고 있는 시점에서 많은 연구자들은 태양에서 형성 된 광 에너지를 전기 에너지로 변환 시키는 태양전지 개발에 많은 관심을 가지고 접근하고 있다. 이러한 태양전지에 양자점의 특성인 나노입자 크기 조절을 통하여 자유로운 에너지 준위를 바탕으로 가시광영역 뿐만 아니라 적외선 영역의 빛을 활용할 수 있는 넓은 스펙트럼 태양광을 활용할 수 있어 차세대 태양전지로 각광받고 있다[11, 12]. 그 외에 양자점의 표면 리간드(Ligand) 전환 및 표면 코팅 등을 통해 생체 조직으로부터 나오는 빛을 흡수, 산란, 자가 형광을 고려하여 적

외선 형광 영역에서의 빛을 방출하는 형광체가 개발되어 조직, 기관, 세포 및 분자 수준에서의 생체 현상을 관찰 수 있는 바이오 이미징(Bio imaging) 산업에 응용 및 연구 개발이 활발히 이루어 지고 있다[13, 14]. 이러한 다양한 산업에 적용중인 양자점의 합성은 고온의 전구체 용액에 전구체 용액을 주입하여 합성하는 고온 주입법(Hot injection) 방식의 합성과 전구체 열분해(Pyrolysis) 방식이 대표적이다 [15]. 특히 고온 주입법을 통해 매우 좁은 입자 크기분포를 가지며, 그 결과 좁은 발광스펙트럼을 나타내는 양자점의 합성이 가능하게 되었다. 본 리뷰에서는 양자점 합성의 기초가 되는 핵 생성과 핵 성장의 이론을 간단하게 정리하고 양자점 합성의 가장 대표적인 고온 주입법 기반 합성법과 이외에 안정성이 뛰어나고 광학적 특성이 뛰어난 양자점 합성 방법과 대용량 및 연속으로 합성하기 위한 방법 등의 연구 동향들에 대하여 소개하고자 한다.

## 2. 핵 생성(Nucleation)과 성장(Growth) 이론

### 2.1. 핵 생성

입자 합성에 있어 핵 생성 과정(그림 3(a))은 주로 벌크 내의 결정 핵 생성 과정과 마찬가지로 핵은 결정 성장을 위한 템플릿 역할을 한다. 균질 핵 생성(Homogeneous nucleation) 과정에서는 핵이 용액 내에서 균일하게 형성되는 반면, 불균질 핵생성(Inhomogeneous nucleation)에서는 핵이 결정 경계나 표면, 불순물 등 구조적으로 불균질한 부분에서 형성된다. 또한 생성 된 핵은 표면 반응과 단량체(Monomer)가 입자 표면으로 확산되어 입자가 성장하게 된다. 열역학적 고려로부터 초기 핵(Embryo)의 크기가 임계 반경 이하면 다시 용해되는 반면 반경이 임계 반경보다 큰 값을 가질 경우 입자가 형성되고 성장하게 된다[16-18]. 하지만 이러한 현상만으로 나노 입자의 핵 생성과 성장 시 입자 크기의 분포 차이를 설명하지 못한다. 따라서 나노 입자의 핵 생성 및 성장 과정은 LaMer 메커니즘에

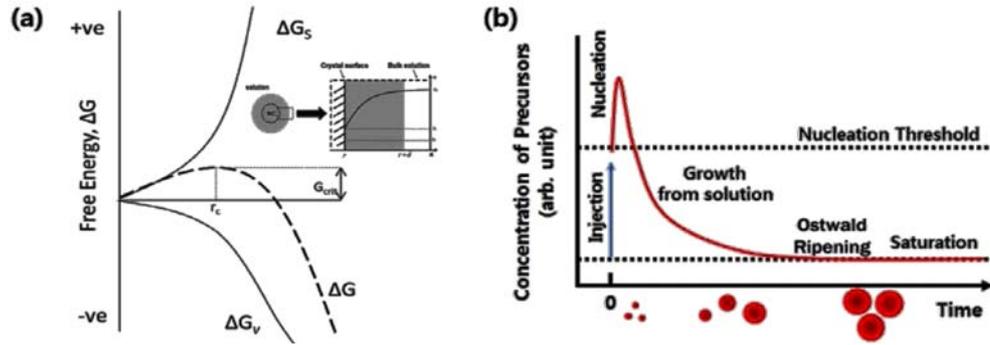


Fig. 3. (a) Free energy diagram for nucleation explaining the existence of a “critical nucleus.” and (b) Schematic LaMer plot illustrating the process [16-26].

의해 그림 3(b)와 같이 크게 세 부분으로 나눌 수 있다. 첫 번째로 자유 단량체들의 급격한 농도 증가, 두 번째로 단량체가 폭발적인 핵 생성(Burst nucleation) 과정을 거쳐 용액 내에서의 자유 단위체들의 농도가 상당히 줄어들고 그 이후에는 더 이상의 핵이 생겨나지 않는 단계, 마지막 세 번째로 핵의 생성 후 확산 영역 내의 단위체들에 의한 이동으로 인한 핵의 성장 단계이다[19, 20].

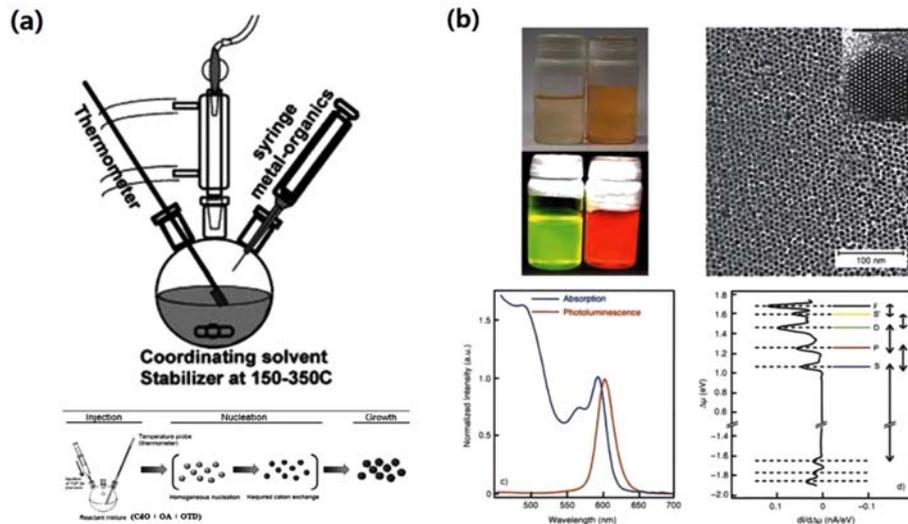
## 2.2. 입자 성장

생성된 핵은 다양한 방식으로 성장하면서 입자 크기가 증가하고 크기 분포가 변화하게 된다. 오스트발트 숙성(Ostwald ripening)은 깁스-톰슨(Gibbs-Thomson) 관계에 의해 나노입자의 크기 변화에 따른 입자의 용해성의 차이로 일어난다. 용액 내의 작은 입자들은 높은 용해성과 표면 에너지를 가짐으로써 용액 내로 다시 용해되고, 이로 인해 더 큰 입자들이 더 커질 수 있도록 한다. 다이제스티브 숙성(Digestive ripening)은 오스트발트 숙성의 역과정(Reverse process)으로 이 경우, 보다 작은 입자가 보다 큰 입자를 녹임으로써 입자가 성장하게 된다[21, 22]. 이러한 과정을 거쳐 입자들끼리 합체(Coalescence)되고 어떤 경우 특정한 방향으로 입자간 합체가 발생하여 일정하게 정렬된 결정의 입자가 생성된다[23, 24]. 더불어 입자 내 성장은 시간에 따라 단량체가 입자 표면을 따라 확산하며 입자의 형상이 변하는 과정을 말한다. 이 과정은 특정한 조건에서 일어나는데, 용액 내의 단량체 에너지가 나노입자의 결정 면(Facet)들 중 하나의 결정 면에서 보다 낮을 때 발생하게 된다. 즉, 입자의 표면 에너지가 벌크 용액과 거의 동일하다는 것을 의미하고, 이 경우에는 순 확산 현상(Net diffusion)이 없다. 이처럼 입자 표면으로 단량체의 흐름이 없게 되면 시스템 내의 유일한 불안정성은 입자 자체의 여러 면들의 표면 에너지이고 에너지가 높은 면은 녹고 낮은 면은 성장하게 되어 입자 내 성장 메커니즘이 이루어진다[25, 26].

## 3. 콜로이드 양자점 합성 동향

### 3.1. 고온주입법에 의한 양자점 합성

균일한 입자크기분포를 가지며 발광효율이 우수한 양자점을 합성하기 위해 가장 널리 사용되는 방법은 그림 4(a)와 같이 고온의 용액에 저온의 전구체 용액을 주입하는 고온주입법이다. 이러한 고온 주입법에 기반한 양자점 합성법은 II 족 전구체가 포함되어 있는 반응기 내에 VI 족 전구체를 주입하여 양자점 입자가 생성 될 수 있는 포화 농도상태 이상의 조건, 즉 과포화 조건(Super-saturation)을 제공하면 먼저 양자점 핵(Nucleation)이 생성되고, 이 후 핵 생성에 참여하지 않은 전구체들이 핵의 표면과 추가적으로 반응하면서 양자점이 성장(Growth)하게 된다. 특히 단량체 농도가 높으면 표면적 차이로 인해 작은 입자는 빨리 성장하고, 비교적 큰 입자는 천천히 성장한다. 그 결과 입자 크기가 균일해져 단분산에 가까워지는 size focusing이 발생한다. 이후 용기 내 전구체의 농도가 임계 농도 이하로 떨어지게 되면, 더 작은 크기의 입자는 녹아 나가고 크기가 더 큰 입자는 성장하는 조대화(Ostwald ripening) 과정이 진행되어 양자점의 크기 분포가 커지게 된다. 따라서 입자의 조대화 현상이 일어나기 전에 반응기의 온도를 낮추어 화학반응을 종결함으로써 균일한 분포를 가지는 양자점을 합성한다[27, 28]. 고온주입법을 이용하여 합성 할 수 있는 양자점은 II-VI 족(ex: CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe 등), III-V 족(ex: InP, InAs), IV-VI 족(ex: PbS, PbSe, PbTe), IV 족(ex: Ge, Si) 및 I-III 족(ex:  $Cu_xIn_xS_{1-y}Se_y$ ) 등이 있다. 양자점 합성에 있어 반응온도와 반응농도, 결정면과 결합하는 리간드의 종류 등이 핵생성 농도, 양자점 성장 속도 및 양자점의 모양을 결정한다. 양자점의 결정면에 따라 결정면 표면에 결합하는 유기 리간드(Ligand)와의 결합 에너지가 변화한다. 이러한 에너지 차이를 활용하여 특정 결정 방향으로 양자점 결정의 성장을 촉진하여 구형이 아닌 막대형, 별모양, 사면체형 등 다



**Fig. 4. (a) As NCs grow with time, a size series of NCs may be isolated by periodically removing aliquots from the reaction vessel, Representation of the simple synthetic apparatus employed in the preparation of monodisperse NC samples. (b) Remarkable properties of CdSe nanocrystals (NCs) prepared by the hot-injection solvothermal synthesis together with the exciton luminescence spectrum [29-35].**

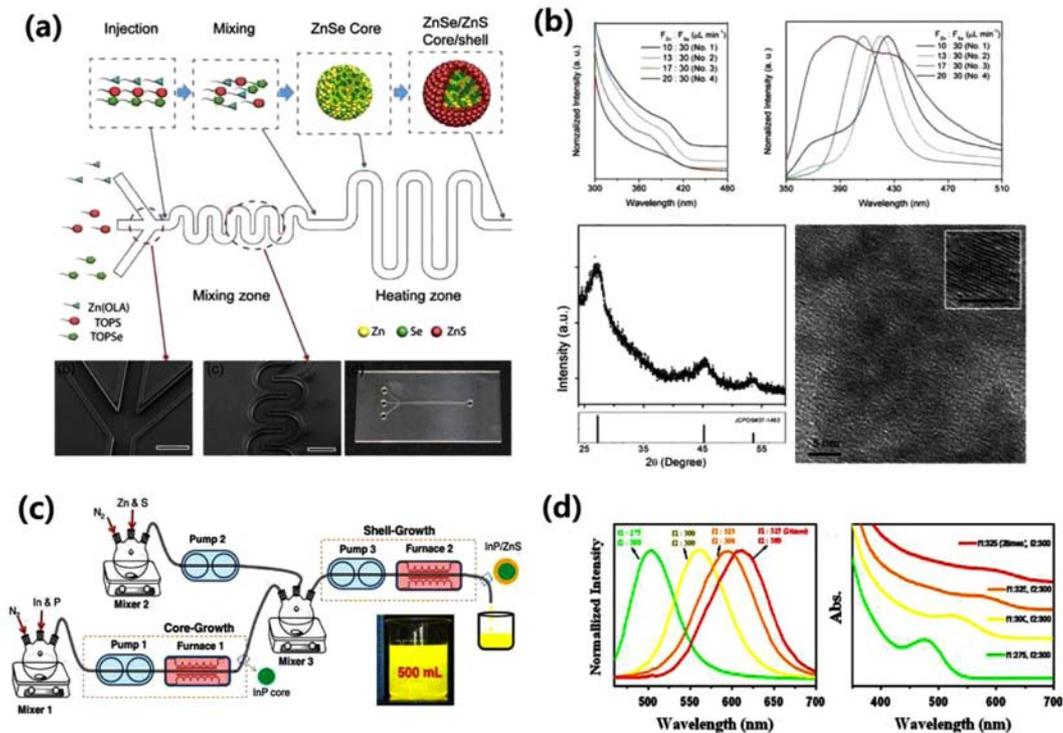
양한 형태의 나노 구조체 합성 또한 가능하다. 고온 주입법으로 합성되는 양자점 중 가장 대표적인 CdSe 양자점은 그림 4(b)와 같이 양이온에 해당하는 카드뮴(Cadmium, Cd)이나 아연(Zinc, Zn) 등의 전구체를 고온의 반응기에 넣고 입자 분산을 위한 표면 리간드로 사용 될 올레인산(Oleic acid, OA) 등 지방산과 함께 끓는점(Boiling point)이 높은 1-Octadecene, ethyl ether 등과 같은 유기 용매를 사용하여 녹인다. 카드뮴과 아연 전구체가 일정 온도 이상이 되면 지방산과 반응하여 지방산염을 형성하고 셀레늄(Selenium, Se)이나 황(Sulfur, S)은 트릴옥스핀(Trioctylphosphine, TOP)과 같은 IV족 원소와 결합하여 용해시킬 수 있는 결합성 용매(Coordinating solvent)에 미리 녹인 후, Cd와 Zn가 용해되어 있는 반응기에 핵 생성 온도에서 빠르게 투입한다. 일정 시간이 지나면 양자점이 형성 되며 반응시간은 사용되는 물질에 따라 다르다. 이러한 핵 생성으로 형성된 양자점 자체는 매우 큰 표면적-부피비를 가지기 때문에 유기 리간드와 결합하였음에도 불구하고 불안정한 상태이다. 또한 유기 리간드와 결합하지 못한 표면의 경우 결정결합이 끊어진 상태(Dangling bond)로 양자점의 밴드갭 내에 넓은 에너지 분포를 가지는 새로운 에너지 준위를 형성하게 되어 광여기로 인해 발생하는 전하-정공 쌍의 비발광형 재결합(Non-radiative recombination)을 유도하여 양자점의 발광 특성을 저하시키고 양자수율(Quantum yield, QY)이 낮아지게 된다. 이러한 현상을 막기 위해 양자점 표면에 양자점보다 더 큰 밴드갭 에너지를 갖는 껍질(shell)을 둘러싸게 하여 핵-껍질(core-shell) 구조를 형성하는 경우가 많다. 핵

-껍질 구조에서 핵과 껍질은 동일한 결정구조를 가지며 상호간에 원자 배열이 동일하여 계면에서 결합 발생을 최소화시키도록 구성된다. 이러한 방식을 통해 거의 100%에 육박하는 양자수율을 가지는 양자점 합성도 보고된 바 있으며 현재 다양한 조성의 양자점에 대해 이러한 접근 방식이 보편화되어 있다[29-31]. 고온 주입법은 주입하는 전구체 물질을 바꾸어 비카드뮴계 양자점인 인듐 포스파이드(Indium phosphide, InP) 양자점 합성에도 응용 할 수 있다. InP에 대해 고온 주입법은 기상 전구체를 사용하는 합성 방법도 이루어지고 있다. 특히 P의 전구체로 유독성 기체인 phosphine (PH<sub>3</sub>)을 주입하여 사용하는 방식도 가능하며 전구체 자체의 유독성으로 인해 기체 자체를 바로 주입하기 보다는 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>에 염산을 떨어뜨려 phosphine 기체를 생성시키고 이 기체를 고온의 In 전구체 용액에 도입하여 InP 양자점을 합성하기도 한다[32, 33]. 고온 주입법에 의한 양자점 합성은 주로 소용량의 양자점 합성에 국한되어 있으며 대용량 합성을 위해 고온의 대용량 반응기 내에 전구체를 주입하는 경우 극심한 반응기 내 온도 불균일 발생과 전구체 농도 불균일 발생으로 크기 및 조성 분포가 넓은 입자가 합성되고 그로 인해 광학적 특성이 나빠지는 문제점이 발생한다[34, 35]. 이러한 문제점을 개선하여 광학적 특성이 뛰어난 양자점을 합성하기 위해 대용량 반응기 내에 다량의 전구체를 주입하는 회분식(batch) 반응 공정이 아닌 다양한 연속합성(Continuous synthesis) 방법의 연구가 활발히 진행되고 있다.

### 3.2. 미세유체 반응기(Micro-fluidic reactor) 방법을 이용한 양자점 합성

미세 유체 반응 시스템은 금속 재질의 튜브형 반응기(Tubular reactor)와 유사한 형태로 유리, 플라스틱 등의 소재에 리소그래피 등으로 형성시킨 미세유로를 가지는 반응기이다. 튜브형 반응기에 많이 사용되는 금속은 가공이 용이하고 높은 열전달, 내화학성과 기계적인 안정성을 바탕으로 고온, 고압 공정에 사용되고 있으나, 불투명한 재질로 특정한 화학 합성 또는 재료의 합성 과정에서 내부를 지속적으로 관찰 할 수 없는 문제점을 가진다. 또한, 기계적 가공에 의존한 제조 방식으로 채널의 폭, 넓이가 큰 한계점을 가진다[36]. 양자점 합성에 직접 적용하는 경우 국부적인 온도/농도 불균일이 발생할 가능성이 높아 금속 재 튜브형 반응기는 직접 사용되기 어렵다. 한편 소프트 리소그래피(Soft lithography)의 개발로 미세유로 형성이 용이한 PDMS(Polydimethylsiloxane) 등 연성소재를 이용한 미세 유체 반응기 제조가 가능해졌다. PDMS는 높은 투과성, 안정성, 생체 안정성을 기반으로 다양한 연구분야에 사용되고 있으며 다양한 형태 및 크기로 쉽게 성형이 가

능하다[37]. 하지만 양자점 합성 시 사용되는 유기 용매가 PMDS 장치에 손상을 주어 사용하기 어려우므로 안정적인 유리 등을 가공하여 미세 유체 반응기를 제작하여 사용하고 있다[38, 39]. 미세 유체 반응기를 이용한 나노 물질 합성 방법은 미세 채널을 이용하여 원료를 지속적으로 흘려주면서 화학 반응을 시켜주는 연속반응방법(Continuous reaction method)과 미세 액적을 형성하여 액적 내부에서 화학 반응이 일어나는 미세 액적 반응 방법(Microdroplet-based reaction method)으로 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 원료를 지속적으로 흘려주면서 화학 반응을 시켜주는 연속 반응 방법은 그림 5(a)와 같이 일반적인 미세 채널에 원료 용액을 지속적으로 흘려주면서 제어하는 경우로 별도의 교반 채널을 설계하여 최소 2개 이상의 원료 물질이 장치의 도입부를 통하여 주입된다. 이렇게 주입된 용액은 교반 채널을 통과하면서 원료 물질이 혼합되어 화학 반응이 일어나는 방법으로 주로 양자점 합성에 이용된다. 산화카드뮴을 지방산 또는 1차 알킬아민(primary alkylamine) 또는 트리옥틸포스핀옥사이드(Tryoctylphosphine oxide, TOPO)와 함께 플라스크에 넣고 190°C에서 녹여 균질한



**Fig. 5.** (a) Schematic illustration of ZnSe/ZnS core/shell synthetic process using a continuous-flow thermoplastic-based microfluidic reaction system. SEM images of inlet and mixing zone in the microfluidic device, photograph of the microfluidic device. (b) UV/vis absorption and PL spectra of ZnSe QDs with different flow rate of Zn and fixed flow rate of Se precursor solutions, XRD pattern and TEM images of pristine ZnSe QDs. (c) Schematic of a hybrid flow reactor. Precursors are mixed by magnetic stirrers in the flask mixers 1-3 for several minutes, and then hydraulic pumps(pumps1-3) transport the solutions to the attached furnaces 1 and 2. Core QDs are produced in furnace 1 and core/shell QDs in furnace 2. The photograph of the flask on the right shows yellow QDs synthesized in 1h (d) InP/ZnS QDs emission and absorption spectra of the QDs synthesized at different growth temperatures [37-45].

전구용액을 합성한 후 TOP에 녹인 Se와 함께 미세 유체 반응기에 각각 주입한다. 이때 합성 온도는 180~280°C 이고 합성 된 양자점은 온도변화에 따라 다양한 크기 분포가 가능하였으며 그 결과 가시광영역의 발광 스펙트럼 위치가 달랐다(그림 5(b))[39-43]. 또한 비카드뮴계 양자점인 인듐포스파이드 양자점은 그림 5(C), 그림 5(d)와 같이 In과 P 전구체를 액상으로 녹여 미세유체 합성법을 적용하여 합성이 가능하였고, 합성 된 InP/ZnS 양자점은 합성 온도에 따라 노랑, 초록, 빨강 등의 가시광영역에서 발광하였으며, 반치폭은 61~81 nm 이었고 이로부터 미세 유체 반응 방법으로 카드뮴계과 비카드뮴계 양자점을 연속 합성 방법으로 합성이 가능함을 보였다[44, 45].

### 3.3. TCR (Taylor-Couette flow reactor)를 활용한 양자점 연속 합성

광학적 특성이 뛰어나고 크기가 균일한 양자점을 연속적으로 대량 합성하기 위해 사용되는 테일러 유체 흐름을 이용한 반응기는 두 개의 원통으로 이루어져 있으며, 환봉 형태의 원기둥 외곽에 파이프 타입의 원통이 감싸고 있는 형태이다. 외부 원통은 고정되어 있으며, 내부 원통이 회전함에 따라 독특한 유동 특성이 나타나는 것을 말한다. 내부 원통이 회전을 할 때 유체들이 외부 원통 방향으로

나가려는 힘이 생겨 회전 속도가 올라 갈수록 불안정한 상태가 되어 축 방향에 따라 규칙적이며 서로 반대 방향으로 회전하는 고리쌍 배열의 와류가 형성되는데 이를 테일러 흐름이라 한다[46-48]. 테일러 유체 흐름의 생성 원리는 내부 원통의 회전 속도를 변화시킴으로써 쉽게 난류를 발생 시킬 수 있으므로 유체의 안정성을 연구하는데 많이 이용되고 있다. Rayleigh는 최초로 비점성 유체에 관하여 안정성 해석을 수행하였다. 점성 유체에 대해 Taylor는 선형 이론에 근거하여 임계 Taylor 수보다 큰 영역에서 테일러 와류가 발생한다고 보고하였다[49, 50]. 이러한 유동 특성을 가진 테일러 유체 흐름 반응기를 이용하여 그림 6(a), 그림 6(b)와 같이 전기, 복합재료, 에너지 저장 장치 등의 다양한 분야에 사용되고 있는 산화 그래핀(Graphene oxide)의 대용량 합성에 성공한 연구 사례가 있으며[51, 52], 태양광 발전의 재료와 디스플레이 장치 재료로 사용이 가능하여 최근 큰 주목을 받고 있는 페로브스카이트(Perovskite) 양자점을 합성한 연구 또한 보고 되었다(그림 6(c)). 이때 연속으로 합성 된 페로브스카이트는 세슘(Cesium, Cs)과 납(Lead, Pb)을 올레인산 500 mL, 올레일아민(Oleylamine, OAm) 500 mL, 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF) 5 L 용액에 녹인 후 테일러 유체 반응기에 20 mL/min의 속도로 반응기 내부에 주입하

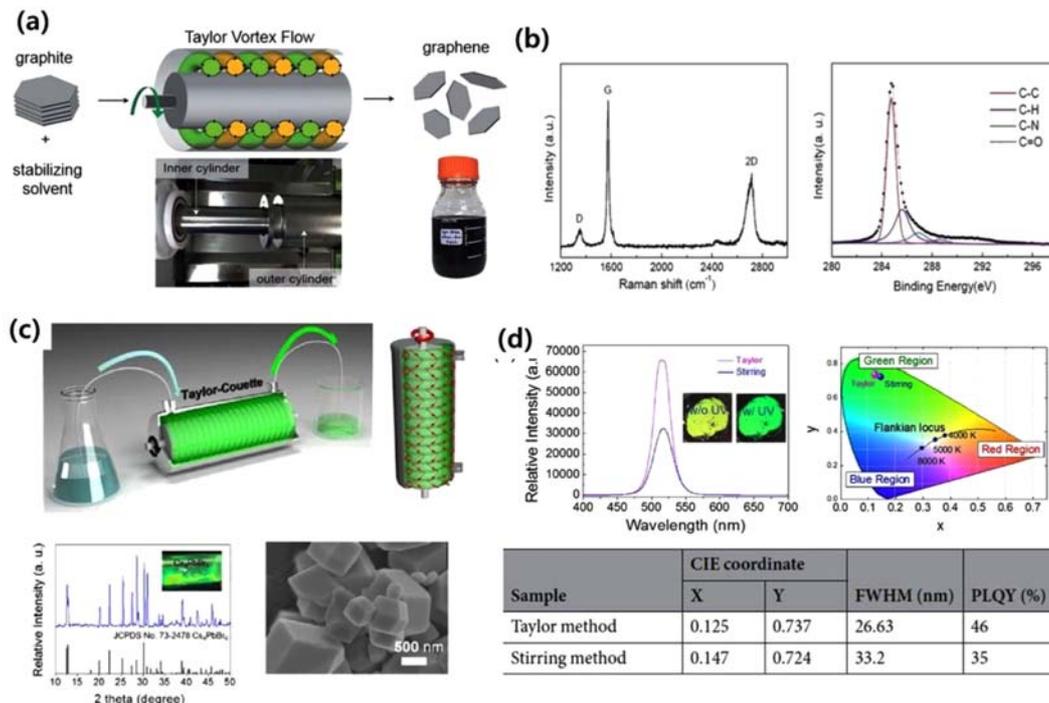


Fig. 6. (a) Schematic of the shear-exfoliation of graphite into few-layer graphene by a Taylor Vortex flow. Photographs shows a Taylor-Couette flow reactor and the graphene dispersions produced by shear exfoliation. (b) Raman and XPS spectra of the exfoliated graphene flakes (c) Scheme of Synthesis and XRD Patterns, SEM Image of Cs4PbBr6 Perovskite Material. (d) Photoluminescence Properties and CIE Color Space of Cs4PbBr6 Perovskite Material, Overall Luminous Characteristics with Synthetic Technique [49-54].

였으며 내부 실린더를 1000 rpm으로 회전시켜 생성된 와류로 가시광영역에서 발광하는 페로브스카이트 입자의 대용량 연속 합성이 가능해졌다. 이때, 그림 6(d)와 같이 일반적인 교반 방식으로 대용량 합성 한 시편은 반치폭이 33 nm 였으나 테일러 유체 반응기로 합성 된 양자점의 반치폭은 26 nm로 더 나은 결과를 나타내었으며 양자효율 또한 약 10% 앞선 결과로 TCR을 이용하여 광학적 특성이 더욱 뛰어난 양자점 대용량 연속 합성이 가능하였다 [53]. 더불어 최근에는 CdSe 양자점의 합성에도 성공적으로 적용되어 TCR을 이용하여 가시광 발광 특성이 우수하여 반가폭 33 nm, 양자수율 90% 양자점 나노 입자를 안정적으로 연속 합성하여 고품질 대량생산이 가능한 공정을 개발하였다[55].

#### 3.4. Microwave irradiation을 이용한 양자점 합성

한편 마이크로웨이브를 가열원으로 이용하면 저항가열식 열원을 사용하는 기존의 고온 주입법과 달리 용매 자체의 가열이 가능하여 저온 합성이 가능하고 에너지를 절약할 수 있으며, 친환경적이고 반응 조건을 쉽게 조절할 수 있는 장점을 지니고 있다. 또한 양자점 합성 시 단일 공정으로 합성이 가능하고 유기용매를 사용하지 않고 물

을 사용하여 CdSe 등과 같은 양자점을 합성 할 수 있는 최대의 장점을 가지고 있다. 그림 7(a), (b), (c)에 마이크로웨이브를 이용한 양자점 합성 및 결과를 간단하게 나타내었다. 우선 카드뮴 재료로는  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 셀레늄을 싸이오글리콜릭 산(Thioglycolic acid, TGA) 등을 함께 반응기 내의 증류수에 함께 넣고 80W 마이크로웨이브 전자기파를 유도하여 120°C 대기 중에서 10분동안 합성을 실시한다. 합성 된 CdSe 양자점은 4.8 nm 크기이며, 약 640 nm에서 발광하였다. 이러한 광학적 특성을 가진 CdSe 양자점을 YAG:Ce<sup>3+</sup> 형광체와 함께 섞어 WLED를 구현하는 등의 연구가 보고 되었다. 또한 바이오 산업에 양자점을 적용하기 위해 물에 유기 용매를 사용하지 않고 물에 분산 잘되고 광학적 특성이 뛰어난 양자점을 마이크로웨이브 방식으로 합성하기 위한 연구도 진행 중에 있다[54-58]. 다만 양자점 합성을 위한 용매가 마이크로파를 흡수하는 물, 알코올 등 OH기를 가지는 극성 용매로 한정되어 비극성 용매가 주로 사용되는 기존의 양자점 합성 공정을 직접 적용이 어렵다. 또한 아직 연속합성 공정의 적용이 미비하여 양자점의 상용화, 실용화를 위해 요구되는 대량생산 기술에는 적용이 아직은 어려운 실정이다.

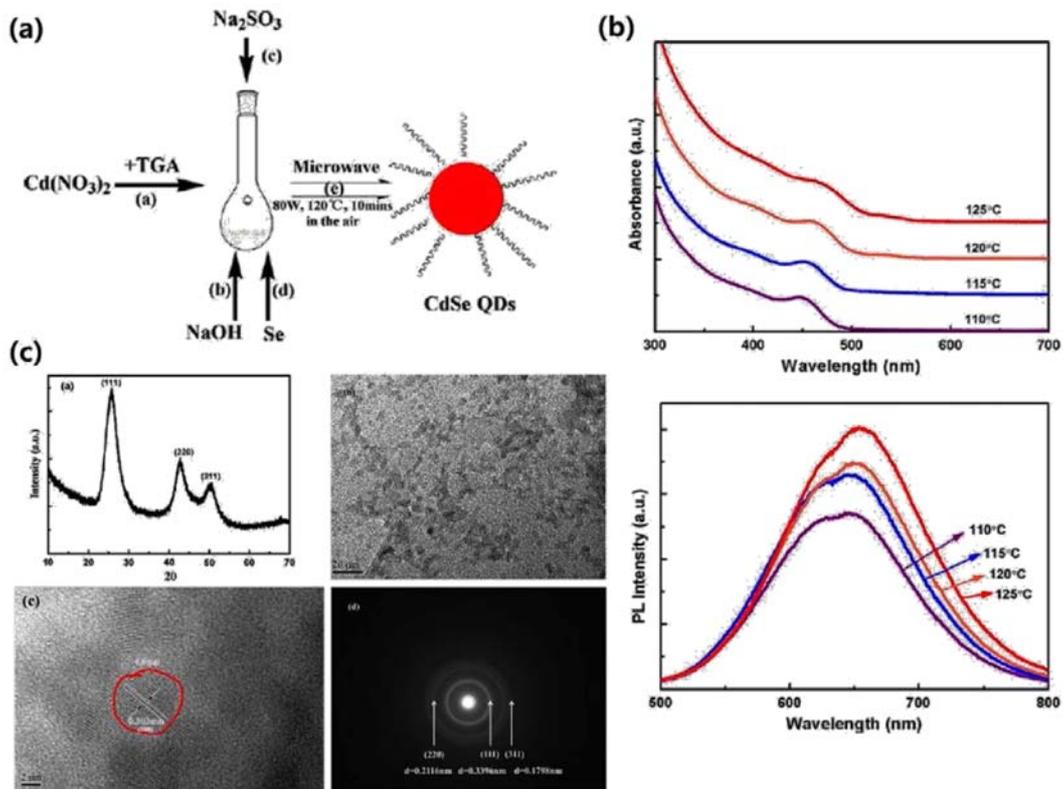


Fig. 7. (a) The schematic diagram for synthesis of CdSe QDs (the experimental procedure was from step. (b) UV-visible absorption and PL spectra of CdSe QDs prepared at different temperatures for 10 min with 80W microwave power and 1.6 Cd<sup>2+</sup>/Se molar ratio. (c) The XRD pattern, TEM, HRTEM images and SAED of CdSe QDs prepared at 120 C for 10 min under the 80W microwave power [55-58].

#### 4. 결론 및 전망

기존의 양자점 합성 방법인 고온주입법 이외에 미세 유체 반응법, 테일러 유체 반응기법, 마이크로웨이브 등을 사용하여 광학적 특성이 뛰어난 양자점의 대량 연속 합성이 가능하다. 양자점의 상용화 및 보급확대를 위해서는 균일하며 광학적 특성이 우수한 양자점의 대량 연속합성 기술의 확보가 요구되며 상기 공정기술의 적용 및 최적화를 통해 이러한 목적 달성이 가능하다. 대량 생산된 광학적 특성이 뛰어난 양자점의 보급 및 일반화를 통해 현재 일부 영역으로 국한되어 있는 양자점의 응용분야를 확대할 수 있고, 나아가 양자점 만의 독특한 전기적, 광학적 특성을 활용하여 기존에 가능하지 않았던 새로운 양자점 응용 소자의 개발이 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 재료연구소 주요사업(PNK5590)과 중소벤처기업부의 기술혁신개발사업(S2528762)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### References

[1] A. M. Smith and S. Nie: *Acc. Chem. Res.*, **43** (2009) 190.  
 [2] H. Goesmann and C. Feldmann: *Angewandte Chemie International Edition*, **49** (2010) 1362.  
 [3] P. Reiss, M. Protiere and L. Li: *Small* **5** (2009) 154.  
 [4] V. I. Klimov: *Nanocrystal Quantum Dots*, CRC Press (2010) 1.  
 [5] J. Y. Kim, O. Voznyy, D. Zhitomirsky and E. H. Sargent: *Adv Mater.*, **25** (2013) 4986.  
 [6] D. V. Talapin, J. Lee, M. V. Kovalenko and E. V. Shevchenko: *Chem. Rev.*, **110** (2009) 389.  
 [7] S. A. Ivanov, A. Piryatinski, J. Nanda, S. Tretiak, K. R. Zavadil, W. O. Wallace, D. Werder and V. I. Klimov: *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 11708.  
 [8] S. K. Panda, S. G. Hickey, H. V. Demir and A. Eychmüller: *Angewandte Chemie*, **123** (2011) 4524.  
 [9] N. Pradhan and X. Peng: *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 3339.  
 [10] S. M. Hwang, J. B. Lee, S. H. Kim and J. H. Ryu: *J. of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, **22** (2012) 233.  
 [11] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno and P. V. Kamat: *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 2385.  
 [12] C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Shiang, S. E. Henrichs, and J. R. Heath: *Science*, **277** (1997) 1978.  
 [13] X. Wu, H. Liu, J. Liu, K. N. Haley, J. A. Treadway, J. P. Larson, N. Ge, F. Peale and M. P. Bruchez: *Nat. Biotech-*

*nol.* **21** (2003) 41.  
 [14] W. Liu, M. Howarth, A. B. Greytak, Y. Zheng, D. G. Nocera, A. Y. Ting and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 1274.  
 [15] H. Lee, M. Wang, P. Chen, D. R. Gamelin, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel and M. K. Nazeeruddin: *Nano Letters*, **9** (2009) 4221.  
 [16] J. Lim, B. G. Jeong, M. Park, J. K. Kim, J. M. Pietryga, Y. Park, V. I. Klimov, C. Lee, D. C. Lee and W. K. Bae: *Adv. Mater.*, **26** (2014) 8034.  
 [17] V. K. LaMer and R. H. Dinegar: *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 4847.  
 [18] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961) 35.  
 [19] V. K. L. Mer: *Ind. Eng. Chem.*, **44** (1952) 1270.  
 [20] J. W. Mullin: *Crystallization*(Ed.), Butterworth-Heinemann (2001) 1.  
 [21] M. Niederberger and H. Cölfen: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** (2006) 3271.  
 [22] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich and A. P. Alivisatos: *Nature*, **404** (2000) 59.  
 [23] V. F. Puntès, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, and A. P. Alivisatos: *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 12874.  
 [24] I. Robinson, S. Zacchini, L. D. Tung, S. Maenosono and N. T. Thanh: *Chem. Mater.*, **21** (2009) 3021.  
 [25] Z. Tang and N. A. Kotov: *Adv Mater.*, **17** (2005) 951.  
 [26] C. Wagner: *Zeitschrift Für Elektrochemie, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, **65** (1961) 581.  
 [27] H. Zheng, R. K. Smith, Y. Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen and A. P. Alivisatos: *Science*, **324** (2009) 1309.  
 [28] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 2385.  
 [29] A. Saha, K. V. Chellappan, K. S. Narayan, J. Ghatak, R. Datta and R. Viswanatha: *J. Phys. Chem. Lett.*, **4** (2013) 3544.  
 [30] X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang and X. Peng: *Nature*, **515** (2014) 96.  
 [31] C. B. Murray, C. R. Kagan and M. G. Bawendi: *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **30** (2000) 545.  
 [32] C. de Mello Donegá, P. Liljeroth and D. Vanmaekelbergh: *Small*, **1** (2005) 1152.  
 [33] S. G. Kwon and T. Hyeon: *Small*, **7** (2011) 2685.  
 [34] S. Asokan, K. M. Krueger, V. L. Colvin and M. S. Wong: *Small*, **3** (2007) 1164.  
 [35] Z. A. Peng and X. Peng: *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 1389.  
 [36] L. Li and P. Reiss: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, (2008) 11588.  
 [37] D. R. Larson, W. R. Zipfel, R. M. Williams, S. W. Clark, M. P. Bruchez, F. W. Wise and W. W. Webb: *Science*, **300** (2003) 1434.  
 [38] D. Loss and D. P. DiVincenzo: *Phys. Rev. A*, **57** (1998) 120.  
 [39] D. M. Ratner, E. R. Murphy, M. Jhunjhunwala, D. A.

- Snyder, K. F. Jensen and P. H. Seeberger: Chem. Commun., (2005) 578.
- [40] W. Lin, Y. Wang, S. Wang and H. Tseng: Nano Today, **4** (2009) 470.
- [41] K. W. Wang, K. G. Lee, T. J. Park, Y. Lee, J. Yang, D. H. Kim, S. J. Lee and J. Y. Park: Biotechnol. Bioeng., **109** (2012) 289.
- [42] R. Kikkeri, P. Laurino, A. Odedra and P. H. Seeberger: Angew. Chem. Int. Ed., **49** (2010) 2054.
- [43] B. Kwon, K. G. Lee, T. J. Park, H. Kim, T. J. Lee, S. J. Lee and D. Y. Jeon: Small, **8** (2012) 3257.
- [44] A. Günther and K. F. Jensen: Lab on a Chip, **6** (2006) 1487.
- [45] S. Gómez-de Pedro, C. S. Martínez-Cisneros, M. Puyol and J. Alonso-Chamarro: Lab on a Chip, **12** (2012) 1979.
- [46] K. Kim, S. Jeong, J. Y. Woo and C. Han: Nanotechnology, **23** (2012) 065602.
- [47] O. I. Micic, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague, and A. J. Nozik: J. Phys. Chem., **98** (1994) 4966.
- [48] R. G. Larson, E. S. Shaqfeh and S. J. Muller: J. Fluid Mech., **218** (1990) 573.
- [49] S. J. Muller, R. G. Larson and E. S. Shaqfeh: Rheol. Acta, **28** (1989) 499.
- [50] R. D. Moser, P. Moin and A. Leonard: J. of Computational Physics, **52** (1983) 524.
- [51] P. S. Marcus: J. Fluid Mech., **146** (1984) 45.
- [52] B. Eckhardt, S. Grossmann and D. Lohse: J. Fluid Mech., **581** (2007) 221.
- [53] T. S. Tran, S. J. Park, S. S. Yoo, T. Lee and T. Kim: RSC Adv., **6** (2016) 12003.
- [54] Y. H. Song, S. H. Choi, W. K. Park, J. S. Yoo, S. B. Kwon, B. K. Kang, S. R. Park, Y. S. Seo, W. S. Yang and D. H. Yoon: Sci. Rep., **8** (2018) 2009.
- [55] [http://www.kims.re.kr/v17/bbx/content.php?co\\_id=02\\_02\\_02](http://www.kims.re.kr/v17/bbx/content.php?co_id=02_02_02)
- [56] T. Xuan, J. Liu, H. Li, H. Sun, L. Pan, X. Chen and Z. Sun: RSC Adv., **5** (2015) 7673.
- [57] S. Kalytchuk, S. Gupta, O. Zhovtiuk, A. Vaneski, S. V. Kershaw, H. Fu, Z. Fan, E. C. Kwok, C. Wang and W. Y. Teoh: J. Phys. Chem. C, **118** (2014) 16393.
- [58] Y. Huang, Y. Lan, Q. Yi, H. Huang, Y. Wang and J. Lu: Chem. Res. Chin. Univ., **32** (2016) 16.
- [59] M. R. Hodlur and K. M. Rabinal: Chem. Eng. J., **244** (2014) 82.
- [60] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi and V. Bulović: Nat. Photonics, **7** (2013) 13.