

미세유체반응기를 이용한 core/shell 연속 합성 시스템을 이용한 CdSe/ZnS 양자점 합성 및 분석

홍명환 · 주소영 · 강이승 · 이찬기*

고등기술연구원 신소재공정센터

Synthesis and analysis CdSe/ZnS quantum dot with a Core/shell Continuous Synthesis System Using a Microfluidic Reactor

Myung Hwan Hong, So Young Joo, Lee-Seung Kang and Chan Gi Lee*

Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Korea

(Received April 4, 2018; Revised April 9, 2018; Accepted April 25, 2018)

Abstract Core/shell CdSe/ZnS quantum dots (QDs) are synthesized by a microfluidic reactor-assisted continuous reactor system. Photoluminescence and absorbance of synthesized CdSe/ZnS core/shell QDs are investigated by fluorescence spectrophotometry and online UV-Vis spectrometry. Three reaction conditions, namely; the shell coating reaction temperature, the shell coating reaction time, and the ZnS/CdSe precursor volume ratio, are combined in the synthesis process. The quantum yield of the synthesized CdSe QDs is determined for each condition. CdSe/ZnS QDs with a higher quantum yield are obtained compared to the discontinuous microfluidic reactor synthesis system. The maximum quantum efficiency is 98.3% when the reaction temperature, reaction time, and ZnS/CdSe ratio are 270°C, 10 s, and 0.05, respectively. Obtained results indicate that a continuous synthesis of the Core/shell CdSe/ZnS QDs with a high quantum efficiency could be achieved by isolating the reaction from the external environment.

Keywords: Quantum dot, Microfluidic reactor, CdSe/ZnS, Quantum yield, Continuous synthesis system

1. 서 론

콜로이드 반도체 나노결정(Nanocrystals, NCs) 또는 양자점(Quantum dots, QDs)은 벌크(bulk) 소재와는 달리 입자크기가 엑시톤 보어 반경보다 작아 양자 구속 효과(Quantum confinement effect)에 의해 비연속적인 에너지 준위를 가지게 되어 이에 따른 전기적, 광학적 특성이 입자 크기에 따라 큰 변화를 나타내어 디스플레이, 조명, 바이오센서, 광전지 및 광 촉매와 같이 다양한 응용분야에 이상적인 소재로써 많은 관심을 받고있다[1-4]. 특히, 양자점을 제조함에 있어서 높은 양자 효율과 안정성의 II-VI족 반도체인 카드뮴계열에 대한 연구가 가장 많이 진행되고 있으며 양자점이 갖는 발광 효율(Quantum yield, QY)은 소재의 적용에 있어 매우 중요한 특성이다[5-8]. 하지만

양자점은 높은 비표면적을 가지기 때문에 표면 결함에 의한 여기 된 전자의 손실로 발광효율이 낮아지는 문제점이 있어 높은 발광 효율을 갖는 나노결정을 제조하기 위해서 나노결정의 핵 표면에 ZnX(X=S, Se) 계열의 껍질을 씌워 핵/껍질(core/shell) 형태로 제조한다[5,9]. 반도체 양자점을 제조하는 주된 합성방법에는 크게 두 가지로 고온에서 입자를 성장시키는 상향식(bottom-up) 공정의 고온 주입(hot-injection)방법과 벌크로부터 더 낮은 차원인 입자의 형태로 소형화시켜 제조하는 하향식(top-down) 방법이 있다[10,11]. CdSe 나노결정을 제조함에 있어서 주로 연구되고 있는 방법은 고온주입방법으로, 고온에서 양자점 합성 전구체를 신속하게 주입시켜 양자점을 합성하는 방식으로 양자점의 핵 생성 및 성장이 용이하다[12]. 하지만 고온주입방식을 통한 양자점 합성은 온도제어 및 균일한 혼합이

*Corresponding Author: Chan Gi Lee, TEL: +82-31-330-7495, FAX: +82-31-330-7116, E-mail: cglee@iae.re.kr

어려워 가장 중요한 요소인 나노결정 입자크기 제어가 어렵다. 입자크기 제어의 한계 극복을 위하여 연속흐름공정이 가능한 미세유체반응기(microfluidic reactor)에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다[13-17]. 미세유체반응기는 반응 온도 및 시간을 정확하게 조절이 가능하기 때문에 우수한 반응 제어, 높은 생산 신뢰성 그리고 높은 안정성 등의 특성을 가지고 있다[16-20]. 이러한 미세유체반응기를 사용하여 양자점을 제조하게 되면, 각 전구체의 주입 속도와 혼합 조건의 제어가 가능하여 양자점의 입자크기 조절 및 균일한 입도 제조의 재현성을 확보할 수 있다. 하지만 단일 미세유체반응기를 이용한 core/shell 합성의 경우, core 합성 후 shell 전구체와 혼합하는 과정을 거치기 때문에 이때 외부환경으로의 노출 및 생산성 저하의 문제를 야기 할 수 있다. 본 연구에서는 외부환경 노출을 차단하고 별도의 혼합 과정이 필요 없는 core/shell 연속 합성 시스템을 구축하여 CdSe/ZnS 양자점을 합성하였다. 반응 온도, 반응시간, ZnS/CdSe 비율을 조절하여 실험을 진행하였다. 또한, UV-vis 흡광도 분석 및 photoluminescence(PL) 분석을 통하여 공정 조건에 따른 흡광 파장, 발광 파장, FWHM, 양자 효율의 특성 변화를 알아보기 위하여 합성과 동시에 실시간으로 UV-vis 흡광도를 측정하였으며 합성 후 샘플의 PL을 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1. CdSe, ZnS 전구체 제조

CdSe/ZnS core/shell 양자점 합성 실험을 위하여 Cd와 Se, ZnS 전구체를 제조하였다. 우선, Cd 전구체는 50 ml의 3-neck 플라스크에 cadmium acetate dihydrate ($Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 대정화금, 98%) 0.0003 mol, oleic acid ($CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$, Sigma-Aldrich Corp., 90%) 0.0015 mol, 1-octadecene (ODE, Sigma-Aldrich

Corp., 90%) 19.3 g을 혼합 후 아르곤 분위기에서 180°C, 1시간 동안 교반하여 준비하였다. Se 전구체는 selenium powder (Sigma-Aldrich Corp., 99.99%) 0.00075 mol, trioctylphosphine (TOP, Sigma-Aldrich Corp., 97%) 0.0075 mol, ODE 17 g을 혼합 후 1시간 동안 교반하여 준비하였다. 제조된 Cd와 Se 전구체 내 이온의 농도는 각각 0.006 mol/l과 0.015 mol/l이다. Cd와 Se 전구체 제조 후 Cd와 Se 전구체와 함께 dodecylamine (DDA, Sigma-Aldrich Corp., 98%) 2 g을 혼합하여 CdSe 전구체를 준비하였다.

ZnS 전구체는 TOP 10 ml에 Zinc diethyldithiocarbamate (ZDEC, Sigma-Aldrich Corp., 97%) 0.0005 mol을 혼합 후 1시간 동안 교반하여 준비하였다.

2.2. CdSe/ZnS 양자점 합성

본 연구에서는 연속 반응 시스템의 효과를 보기 위하여 단일 미세유체반응기와 core/shell 연속 반응이 가능한 연속 반응 시스템을 이용하여 CdSe/ZnS 양자점을 합성하였으며 그림 1에 본 실험에 사용된 연속 반응 시스템의 개략도를 나타내었다. 그림 1에서 볼 수 있듯이, 연속 합성 시스템은 2개의 주사기 펌프, 2개의 히팅맨틀에 의해 가열되는 실리콘 오일 중탕, 2개의 미세유체반응기, 실시간 UV-Vis 분광분석기로 이루어져 있다. Core 전구체 투입 주사기 펌프는 CdSe 전구체를 일정한 유속으로 내경 200 μm , 외경 350 μm 을 가지는 일정 길이의 실리카 미세관을 이용한 원형의 미세유체반응기로 투입하게 된다. CdSe 전구체는 미세유체반응기를 통과하며 반응기 내에서 양자점이 합성되고 바로 혼합기로 투입된다. 이때, CdSe core 합성 조건은 반응온도 270°C, 반응시간 5 sec로 합성하였다. 혼합기에서는 미세유체반응기에 의해 합성된 CdSe core 양자점과 shell 전구체 투입 주사기 펌프에 의해 투입되는 ZnS shell 전구체를 혼합하여 ZnS shell 코팅을 위한 두번째 미세유체반응기로 투입된다. 두번째

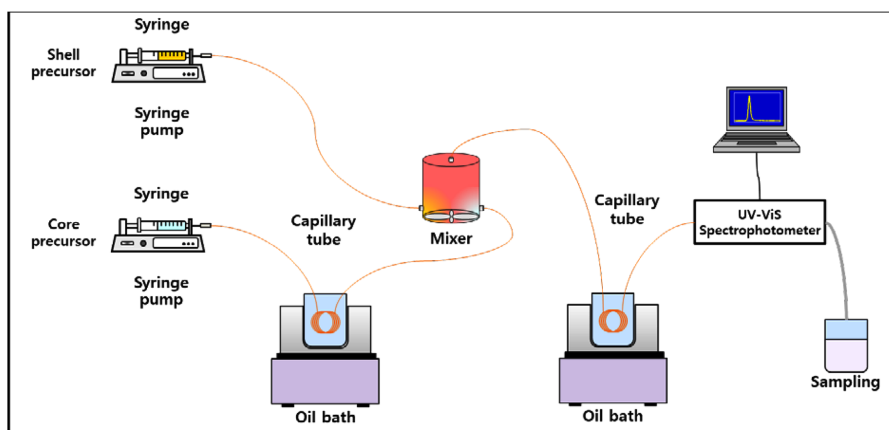


Fig. 1. Schematic diagram of the core/shell continuous synthesis system using microfluidic reactor.

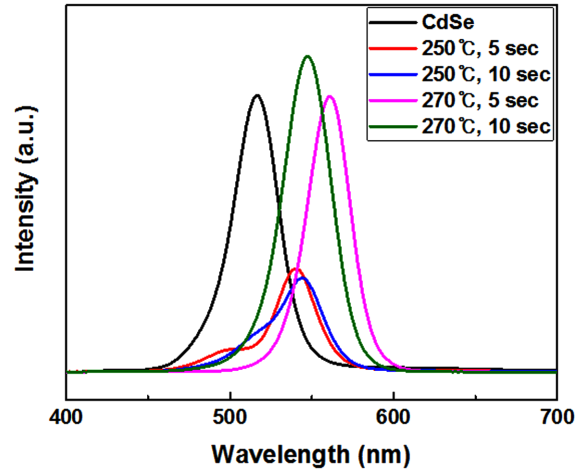
Table 1. Reaction conditions for ZnS shell coating

Volume ratio of ZnS/ CdSe	0.01	0.03	0.04	0.05	0.06
(Total flow rate) : $\mu\text{l min}^{-1}$	(1.5)	(4.5)	(6.0)	(7.5)	(9.0)
	0.07	0.08	0.09	0.1	
	(10.5)	(12.0)	(13.5)	(15.0)	
Reaction time : sec	5	10			
(Capillary length) : cm	(40)	(80)			
Reaction temperature : $^{\circ}\text{C}$	250	270			

미세유체반응기에서 합성된 CdSe/ZnS 양자점은 장비에 장착이 된 UV-vis 분광계를 이용하여 광 흡수도를 실시간으로 모니터링 하였으며 합성 후 CdSe/ZnS 양자점에 대해서 PL분석을 하였다. 단일 미세유체반응기를 이용한 실험에서는 하나의 주사기 펌프와 하나의 미세유체반응기를 이용하여 CdSe core 합성 후 vial에서 교반을 통하여 ZnS shell 전구체와 혼합 후 다시 주사기 펌프와 미세유체반응기를 이용하여 ZnS shell을 coating 하였다. 합성 조건에 따른 양자점 특성 변화를 관찰하고자 반응시간 2 조건, CdSe core와 ZnS shell 전구체 부피 비율 9 조건, 반응온도 2 조건, 총 36 조건의 연속 반응 시스템을 이용한 실험을 진행하였으며 표 1에 그 실험 조건을 나타내었다. 반응시간은 미세유체반응기의 길이를 통하여 조절하였으며 CdSe와 ZnS 전구체 비율은 펌프를 통한 투입 속도를 조절하여 제어하였다.

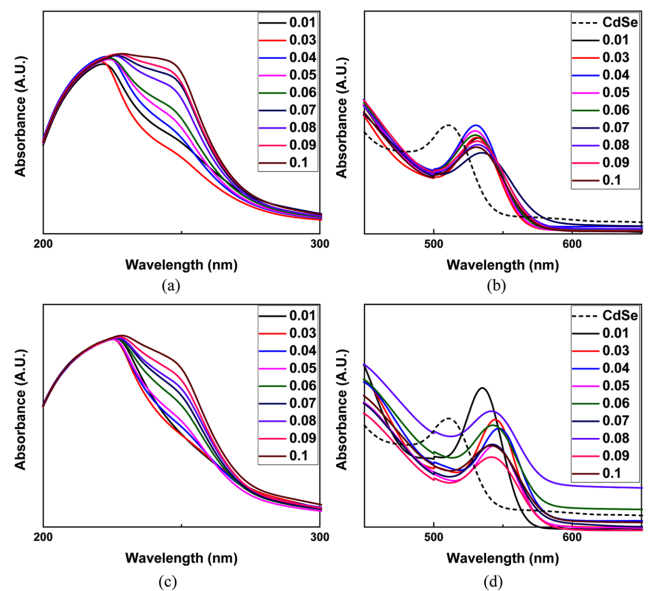
3. 결과 및 고찰

본 실험에 앞서 core/shell 연속 합성 시스템과 비교를 위하여 단일 미세유체 반응 기를 이용한 CdSe core 및 CdSe/ZnS core/shell 실험을 진행하여 각 반응온도 및 반응 시간에 따라 최대 양자 효율을 나타내는 조건의 PL 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. CdSe의 경우 PL peak는 517 nm에서 나타났으며 양자 효율은 79.9%로 확인되었다. CdSe/ZnS core/shell 합성 후 발광 peak와 양자 효율은 반응 조건에 따라 반응온도 250 $^{\circ}\text{C}$, 반응시간 5 sec에서 ZnS/CdSe 비율 0.05일 때 540 nm, 34.4%, 반응온도 250 $^{\circ}\text{C}$, 반응시간 10 sec에서 ZnS/CdSe 비율 0.01일 때 544 nm, 33.8%, 반응온도 270 $^{\circ}\text{C}$, 반응시간 5 sec에서 ZnS/CdSe 비율 0.08일 때 557 nm, 67.4%, 반응온도 270 $^{\circ}\text{C}$, 반응시간 10 sec에서 ZnS/CdSe 비율 0.07일 때 547 nm, 93.8%로 확인 되었다. 반응 온도와 시간의 증가에 따른 발광 peak의 red-shift는 ZnS shell 두께 증가함에 따라 shell로의 여기자의 부분적인 누출 증가에 의한 것으로 기존 문헌에도 보고된 바가 있다[9, 21, 22]. 반응온도 270 $^{\circ}\text{C}$, 반응시간 5 sec 조건의 경우, 반응 온도 270 $^{\circ}\text{C}$, 반응시간 10 sec보다

**Fig. 2. Photoluminescence of synthesized CdSe and CdSe/ZnS using one micro fluidic reactor.**

짧은 발광 파장이 예상되나 측정결과 약 13 nm 긴 발광 파장을 나타내었는데 이는 ZnS shell 대비 약 10 nm의 장 파장에서 발광을 하는 CdZnS shell이 형성되었을 가능성이 있는 것으로 판단된다[23].

그림 3에 반응시간 5 sec, 반응온도 250 $^{\circ}\text{C}$, 270 $^{\circ}\text{C}$ 일 때, ZnS/CdSe 비율에 따른 흡광도 분석 결과를 나타내었다. 그림 3의 (a), (c)에서 확인 할 수 있듯이 ZnS의 비율이 증가함에 따라 225 nm에서 265 nm의 자외선 영역 파장에서 흡광도가 점점 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 CdSe에 비해 밴드갭이 큰 ZnS shell에 의한 빛의 직접 흡수가

**Fig. 3. UV-vis absorption of synthesized CdSe/ZnS according to ZnS/CdSe ratio with 250 $^{\circ}\text{C}$, 5 sec at (a) 200 nm to 300 nm wavelength and (b) 450 nm to 650 nm wavelength and 270 $^{\circ}\text{C}$, 5 sec at (a) 200 nm to 300 nm wavelength and (b) 450 nm to 650 nm wavelength.**

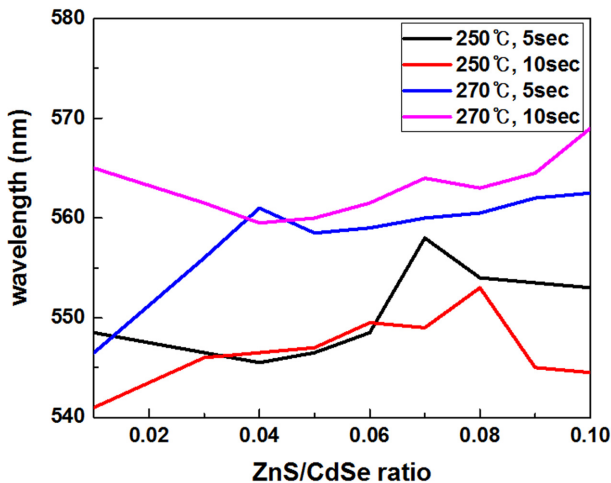


Fig. 4. Photoluminescence peak wavelength as a function of ZnS/CdSe ratio under each synthesis conditions.

ZnS shell의 두께가 두꺼워 짐에 따라 증가하는 것으로 이러한 흡수 스펙트럼은 기존 문헌에서도 보고된 바 있다 [9]. 그림 3의 (b), (d)에서 확인 할 수 있듯이 CdSe의 흡광 peak는 510 nm에서 나타났으나 CdSe/ZnS의 경우 흡광 peak이 CdSe에 비해 red-shift 되어 530 nm에서 547 nm의 범위에서 확인되었다. 형성 온도 250°C일 때 흡광 peak는 530 nm에서 535 nm의 범위에서 확인 하였으며 270°C일 때는 542 nm에서 547 nm의 범위에서 250°C 대비 장파장에서 흡광 peak를 확인하였다. 이러한 반응 조건에 따른 흡광 peak의 red-shift는 shell 두께가 증가함에 따라, shell로 여겨지는 부분적인 누출 증가에 의한 것이다[9, 21, 22].

그림 4는 ZnS shell 반응온도 및 시간에 따른 CdSe, ZnS 비율과 발광 peak간의 상관관계를 보여주고 있다. 반응온도 250°C에서 546 nm에서 558 nm의 발광 peak 파장이 확인 되었으며 270°C에서 556 nm에서 563 nm의 발광 peak 파장이 확인 되어 그림 3의 흡광도 분석 결과와 유사하게 반응온도 270°C에서 250°C 대비 장파장의 발광 peak을 확인 하였다. 또한, 반응온도 270°C에서 발광 peak의 파장이 점점 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 앞서 언급한 바와 같이 shell 두께의 증가에 의한 것으로 판단된다[9, 21, 22]. 반응온도 270°C, 반응시간 5 sec, ZnS/CdSe 전구체 비율이 0.01일 경우 낮은 ZnS 전구체 비율로 인하여 얇은 shell이 형성되어 흡광 peak 파장과 발광 파장 peak가 반응온도 250°C와 비슷한 파장을 나타내는 것으로 판단된다.

그림 5는 ZnS shell 반응온도 및 시간에 따른 CdSe, ZnS 비율과 발광 peak FWHM간의 상관관계를 보여주고 있다. FWHM의 경우 shell 형성 온도나 시간에 따라 큰 차이가 없는 것으로 나타났으며 반응온도 270°C, 반응시간 5 sec 일 때, 다른 조건에 비해 조금 낮은 FWHM을 나타냄을

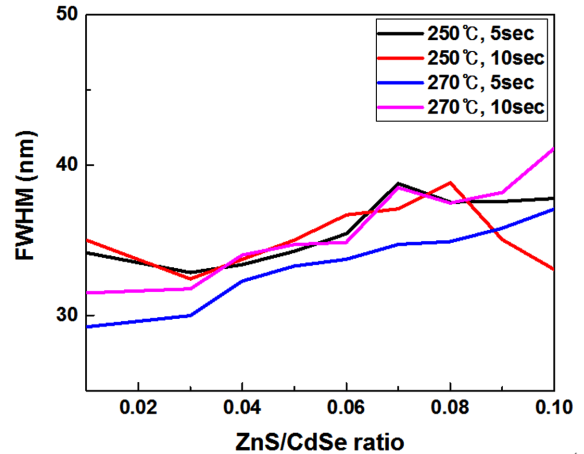


Fig. 5. FWHM of photoluminescence as a function of ZnS/CdSe ratio under each synthesis conditions.

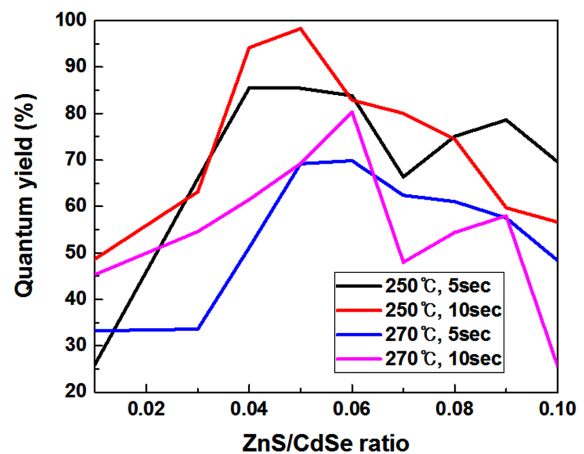


Fig. 6. Quantum yield as a function of ZnS/CdSe ratio under each synthesis conditions.

확인 하였다. 모든 조건에서 ZnS 전구체 비율이 증가함에 따라 FWHM이 증가하는 것을 확인 하여 ZnS 비율 증가에 따라 합성되는 양자점 균일도가 낮아지는 것을 확인하였다.

그림 6은 ZnS shell 반응온도 및 시간에 따른 CdSe, ZnS 비율과 양자 효율 간의 상관관계를 보여주고 있다. 모든 합성 조건에서 양자 효율은 ZnS 비율이 증가 함에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 보이며 최고 양자 효율은 ZnS/CdSe 비율 0.04~0.06 사이에서 나타나는 것을 확인할 수 있다. 반응온도 270°C, 반응시간 10 sec 일 때, ZnS/CdSe 비율 0.05에서 98.3%의 최대 양자 효율을 나타내는 것을 확인 하였으며 반응온도 270°C, 반응시간 5 sec 조건에서는 ZnS/CdSe 비율 0.04에서 85.5%의 양자 효율을 나타냈다. 반응온도 270°C에서는 250°C 대비 비교적 양자 효율이 낮게 확인 되었는데 반응시간 5 sec에서는 ZnS/

CdSe 비율 0.06일 때 69.8%의 최대 양자 효율이 확인 되었으며 반응시간 10 sec에서는 ZnS/CdSe 비율 0.06일 때 80.4%의 최대 양자 효율을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 미세유체반응기가 포함된 core/shell 연속 합성 시스템을 이용하여 성공적으로 CdSe/ZnS core/shell 양자점을 합성 할 수 있었다. UV-vis 흡광도와 PL 측정을 통하여 합성 조건 변화에 따른 shell coating 후 광학적 특성의 변화를 관찰 할 수 있었으며 합성 온도가 높을 때 흡광 및 발광 peak가 낮은 온도에 비해 red-shift 되는 것을 확인 할 수 있었다. 또한, ZnS 전구체 비율에 따라 양자 효율은 모든 조건에서 증가하다가 감소하는 경향을 확인 하였으며 반응온도 250°C에서 270°C 대비 높은 양자 효율을 나타냈다. 최고 양자 효율은 반응온도 250°C, 반응시간 10 sec, ZnS/CdSe 비율 0.05일 때 98.3% 였으며 이때 발광 peak 파장은 547 nm였다. 이는 단일 미세유체반응기를 이용한 결과에서 최대 양자 효율 조건의 발광 peak 파장과 동일하지만 양자 효율이 약 4.5% 증가한 결과이다. 또한 단일미세유체반응기를 이용한 최고 양자 효율의 CdSe/ZnS 양자점 합성 조건은 반응온도 270°C, 반응시간 10 sec, ZnS/CdSe 비율 0.07로 최대 양자 효율의 합성 조건이 다른 것은 연속 반응 시스템의 전체적인 유로 길이가 길어짐에 따른 압력 차이에 의한 것으로 판단 된다. 본 연구를 통하여 core/shell 연속 합성 시스템을 이용, core/shell 양자점 합성 시 외부 환경을 완벽히 차단함으로써 높은 양자 효율의 CdSe/ZnS 합성에 성공하였으며 본 시스템을 이용하면 외부 환경에 민감한 양자점의 양자 효율을 효과적으로 높일 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 “경제협력권산업육성사업”의 지원으로 수행된 연구입니다.

References

- [1] K. Kim, J. Y. Woo, D. C. Lee, J. Lee, S. Jeong and D. Kim: *Sci. Rep.*, **7** (2017) 43581.
- [2] H. McDaniel, N. Fuke, N. S. Makarov, J. M. Pietryga and V. I. Klimov: *Nature*, **4** (2013) 2887.
- [3] L. Sun, J. J. Choi, D. Stachnik, A. C. Bartnik, B. Hyun, G. G. Malliaras, T. Hanrath and F. W. Wise: *Nat. Nanotechnol.*, **7** (2012) 369.
- [4] T. P. A. Ruberu, N. C. Nelson, I. I. Slowing and J. J. Vela: *J. Phys. Chem. Lett.*, **3** (2012) 2798.
- [5] S. Taniguchi, M. Green, S. B. Rizvi and A. Seifalian: *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 2877.
- [6] D. J. Norris, N. Yao, F. T. Charnock and T. A. Kennedy: *Nano Lett.*, **1** (2001) 3.
- [7] C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi: *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 8706.
- [8] W. R. Ware and B. A. Baldwin: *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) 1194.
- [9] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-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.
- [10] Y. Wang and Y. Xia: *Nano Lett.*, **4** (2004) 2047.
- [11] N. S. A. Eom, T. Kim, Y. Choa and B. S. Kim: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **19** (2012) 442.
- [12] H. Zhang, X. Peng, L. Sun and F. Liu: *MATEC Web of Conferences*, **26** (2015) 01006.
- [13] A. Jahn, J. E. Reiner, W. N. Vreeland, D. L. DeVoe, L. E. Locascio and M. Gaitan: *J. Nanopart. Res.*, **10** (2008) 925.
- [14] J. W. Hong and S. R. Quake: *Nat. Biotechnol.*, **21** (2003) 1179.
- [15] A. Abou-Hassan, O. Sandre and V. Cabuil: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 6268.
- [16] J. B. Edel, R. Fortt, J. C. deMello and A. J. deMello: *ChemComm*, **10** (2002) 1136.
- [17] E. M. Chan, R. A. Mathies, and A. P. Alivisatos: *Nano Lett.*, **3** (2003) 199.
- [18] J. I. Park, A. Saffari, S. Kumar, A. Günther and E. Kumacheva: *Annu. Rev. Mater. Res.*, **40** (2010) 415.
- [19] A. J. Demello, *Nature*, **442** (7101) 394.
- [20] D. N. Adamson, D. Mustafi, J. X. Zhang, B. Zheng and R. F. Ismagilov: *Lab Chip*, **6** (2006) 1178.
- [21] A. V. Baranov, Yu. P. Rakovich, J. F. Donegan, T. S. Perova, R. A. Moore, D. V. Talapin, A. L. Rogach, Y. Masumoto, and I. Nabiev: *Phys. Rev. B* **68** (2003) 165306.
- [22] H. Zhu, N. Song and T. Lian: *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 15038.
- [23] H. Zhu, A. Prakash, D. N. Benoit, C. J. Jones and V. L. Colvin: *Nanotechnology*. **21** (2010) 255604.