



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월09일  
(11) 등록번호 10-1486533  
(24) 등록일자 2015년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)  
H01L 31/042 (2014.01)

(21) 출원번호 10-2013-0111066

(22) 출원일자 2013년09월16일

심사청구일자 2013년09월16일

(56) 선행기술조사문헌

KR101294835 B1\*

Liu, Tzu-Yu, et al., Non-injection and low-temperature approach to colloidal photoluminescent PbS nanocrystals with narrow bandwidth, J. Phys. Chem. C, 2009, Vol.113, pp. 2301-2308.\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국기계연구원

대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)

(72) 발명자

정소희

대전광역시 유성구 대덕대로556번길 45, B동 101호 (도룡동, 쌍용빌라)

최혜경

충청북도 청주시 상당구 중흥로 196, 206동 1602호 (용암동, 중흥마을2단지부영아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김민태

전체 청구항 수 : 총 11 항

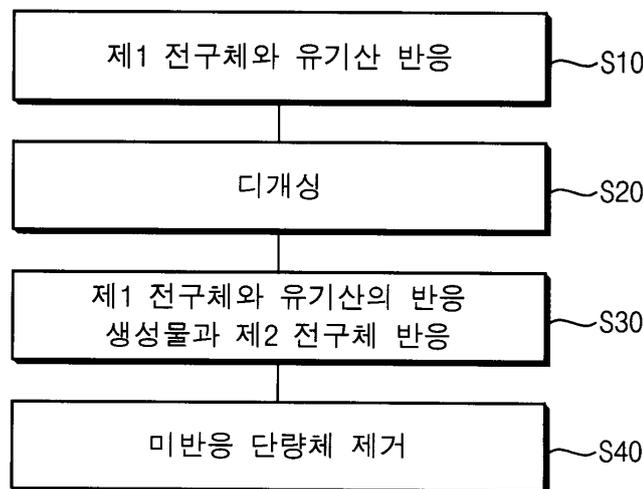
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 양자점 제조방법 및 이를 이용한 솔라셀 제조방법

(57) 요약

개시된 양자점 제조방법은, 탄소수가 12 이하인 저분자량 유기산 및 올레인산을 포함하는 유기산 혼합물을 14족 원소를 포함하는 제1 전구체와 반응시키는 단계 및 상기 유기산 혼합물과 상기 제1 전구체의 반응 생성물과 16족 원소를 포함하는 제2 전구체와 반응시키는 단계를 포함한다. 상기 방법에 따르면, 공기에 대한 안정성이 개선된 양자점 및 솔라셀을 얻을 수 있으며, 양자점의 크기 및 형상의 조절이 용이하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**송정훈**

광주광역시 남구 원효천2길 16 (송하동)

**김용현**

대전광역시 유성구 상대로 17, 303동 1601호 (상대동, 도안신도시 한라비발디 아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0031566

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 교과부-국가연구개발사업(II)

연구과제명 핫캐리어 생성 및 수집 제어 기술 (2/9)

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

탄소수가 12 이하인 저분자량 유기산 및 올레인산을, 9:1 내지 7:3의 몰비로 포함하는 유기산 혼합물을 14족 원소를 포함하는 제1 전구체와 반응시키는 단계; 및

상기 유기산 혼합물과 상기 제1 전구체의 반응 생성물과 16족 원소를 포함하는 제2 전구체와 반응시키는 단계를 포함하는 양자점 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 저분자량 유기산은 포름산(formic acid), 아세트산(acetic acid), 프로피온산(propionic acid), 발레릭산(valeric acid), 부티르산(butyric acid), 헥사노익산(hexanoic acid), 카프릴산(caprylic acid), 카프릭산(capric acid) 및 라우릭산(lauric acid)으로 이루어지는 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 제조방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 제1 전구체는, 납 아세테이트(Lead acetate), 납 아세테이트 삼수화물(Lead acetate trihydrate), 납 브로마이드(Lead bromide), 납 클로라이드(Lead chloride), 납 플루오라이드(Lead fluoride), 납 옥사이드(Lead oxide), 납 퍼클로레이트(Lead perchlorate), 납 나이트레이트(Lead nitrate), 납 설페이트(Lead sulfate), 납 카보네이트(Lead carbonate), 납 아세틸아세토네이트(Lead acetylacetonate), 납 시트레이트(Lead citrate), 납 플루라이드(Lead fluoride), 납 나프탈레네이트(Lead naphthenate), 주석 아세테이트(Tin acetate), 주석 비스아세틸아세토네이트(Tin bisacetylacetonate), 주석 브로마이드(Tin bromide), 주석 클로라이드(Tin chloride), 주석 클로라이드 이수화물(Tin chloride dihydrate), 주석 클로라이드 오수화물(Tin chloride pentahydrate), 주석 플루오라이드(Tin fluoride), 주석 옥사이드(Tin oxide), 주석 설페이트(Tin sulfate), 주석 아이오다이드(Tin iodide), 디페닐 주석 디클로라이드(Diphenyltin dichloride), 게르마늄 테트라클로라이드(Germanium tetrachloride), 게르마늄 옥사이드(Germanium oxide), 게르마늄 에톡사이드(Germanium ethoxide), 게르마늄 브로마이드(Germanium bromide), 게르마늄 아이오다이드(Germanium iodide), 테트라메틸 게르마늄(Tetramethyl germanium), 트리메틸 게르마늄 클로라이드(Trimethyl germanium chloride), 트리메틸 게르마늄 브로마이드(Trimethyl germanium bromide) 및 트리에틸 게르마늄 클로라이드(Triethyl germanium chloride)로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 제조방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 제2 전구체는, 트리-n-옥틸포스핀 셀레나이드(tri-n-octylphosphine selenide), 트리-n-부틸포스핀 셀레나이드(tri-n-butylphosphine selenide), 디에틸 디셀레나이드(Diethyl diselenide), 디메틸 셀레나이드(Dimethylselenide), 비스(트리메틸 실리) 셀레나이드(bis(trimethylsilyl)selenide), 셀렌-트리페닐포스핀(Se-TPP), 트리-n-옥틸포스핀 텔루라이드(tri-n-octylphosphine telluride), 트리-n-부틸포스핀 텔루라이드(tri-n-butylphosphine telluride), 비스(트리메틸실리) 텔루라이드(bis(trimethylsilyl) telluride), 텔루르-트리페닐포스핀(Te-TPP), 설퍼-트리옥틸포스핀(S-TOP), 설퍼-트리부틸포스핀(S-TBP), 설퍼-트리페닐포스핀(S-TPP), 설퍼-트리옥틸아민(S-TOA), 비스(트리메틸실리)설퍼이드(bis(trimethylsilyl) sulfide), 트리메틸실릴설퍼이드(trimethylsilyl sulfide), 트리메틸실릴 설퍼(trimethylsilyl sulfur), 황화 암모늄 및 황화 나트륨으로 이루어지는 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 제조방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 유기산 혼합물과 상기 제1 전구체의 반응은 유기 용매 내에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 양자점 제조방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 용매는 1-옥타데신 및 트리옥틸아민으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하

는 것을 특징으로 하는 양자점 제조방법.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 유기산 혼합물과 상기 제1 전구체를 반응시키는 단계는 진공 또는 불활성 분위기에서 이루어지며, 반응 부산물을 제거하기 위한 디개싱 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 제조방법.

**청구항 9**

기판 위에 투명 전극을 형성하는 단계;  
 상기 투명 전극 위에 금속 산화물층을 형성하는 단계;  
 상기 금속 산화물층 위에 제1항의 방법으로 제조된 양자점을 도포하여 양자점층을 형성하는 단계; 및  
 상기 양자점층 위에 대향전극을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 솔라셀 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 양자점층을 형성하는 단계는, 상기 양자점을 도포한 후, 리간드 치환을 위하여 에탄다이싸이올을 제공하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 솔라셀 제조방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 양자점층을 형성하는 단계는, 상기 에탄다이싸이올을 제공한 후, 40 내지 100 °C에서 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 솔라셀 제조방법.

**청구항 12**

제9항에 있어서, 상기 대향 전극을 형성하기 전에, 상기 양자점층 위에 전이금속 산화물층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 솔라셀 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 양자점 제조방법에 관한 것이며, 보다 자세하게는 양자점 제조방법 및 솔라셀 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 양자점은 반도체 특성을 가지고 있는 수십 나노미터 이하의 크기를 갖는 나노 입자로서, 양자 제한 효과에 의해 벌크 입자와는 다른 특성을 갖는다. 구체적으로, 양자점의 크기에 따라 밴드갭이 달라지게 되어 흡수하는 파장을 변화시킬 수 있고, 작은 크기로 인한 양자 제한 효과는 벌크 물질에서 볼 수 없는 새로운 광학적, 전기적, 물리적 특성을 보인다.

[0003] 최근에는 이러한 양자점을 이용하여 솔라셀(태양전지)과 같은 광전 변환 소자를 제조하는 기술이 주목받고 있으며, 양자점의 사이즈 및 모양 조절을 위하여 콜로이드 화학 합성 방법이 널리 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 이러한 콜로이드 화학 합성 방법으로 합성된 양자점은 공기 노출에 대한 안정성을 확보하기 어려워 안정적으로 광전 변환 소자 등에 응용하기가 어렵다는 문제점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 본 발명의 기술적 과제는 이러한 점에서 착안된 것으로, 공기 노출에 대한 안정성을 확보할 수 있는 양자점 제

조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 기술적 과제는, 상기 양자점 제조방법을 이용한 솔라셀의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 상기한 본 발명의 목적을 실현하기 위한 실시예에 따른 양자점 제조방법에 따르면, 탄소수가 12 이하인 저분자량 유기산 및 올레인산을 포함하는 유기산 혼합물을 14족 원소를 포함하는 제1 전구체와 반응시키는 단계, 및 상기 유기산 혼합물과 상기 제1 전구체의 반응 생성물과 16족 원소를 포함하는 제2 전구체와 반응시키는 단계를 포함한다.

[0008] 일 실시예에서, 상기 저분자량 유기산은 포름산(formic acid), 아세트산(acetic acid), 프로피온산(propionic acid), 발레릭산(valeric acid), 부티르산(butyric acid), 헥사노익산(hexanoic acid), 카프릴산(caprylic acid), 카프릭산(capric acid) 및 라우릭산(lauric acid)으로 이루어지는 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함한다.

[0009] 일 실시예에서, 상기 제1 전구체는, 납 아세테이트(Lead acetate), 납 아세테이트 삼수화물(Lead acetate trihydrate), 납 브로마이드(Lead bromide), 납 클로라이드(Lead chloride), 납 플루오라이드(Lead fluoride), 납 옥사이드(Lead oxide), 납 퍼클로레이트(Lead perchlorate), 납 나이트레이트(Lead nitrate), 납 설페이트(Lead sulfate), 납 카보네이트(Lead carbonate), 납 아세틸아세토네이트(Lead acetylacetonate), 납 시트레이트(Lead citrate), 납 플로라이드(Lead fluoride), 납 나프탈레네이트(Lead naphthenate), 주석 아세테이트(Tin acetate), 주석 비스아세틸아세토네이트(Tin bisacetylacetonate), 주석 브로마이드(Tin bromide), 주석 클로라이드(Tin chloride), 주석 클로라이드 이수화물(Tin chloride dihydrate), 주석 클로라이드 오수화물(Tin chloride pentahydrate), 주석 플루오라이드(Tin fluoride), 주석 옥사이드(Tin oxide), 주석 설페이트(Tin sulfate), 주석 아이오다이드(Tin iodide), 디페닐 주석 디클로라이드(Diphenyltin dichloride), 게르마늄 테트라클로라이드(Germanium tetrachloride), 게르마늄 옥사이드(Germanium oxide), 게르마늄 에톡사이드(Germanium ethoxide), 게르마늄 브로마이드(Germanium bromide), 게르마늄 아이오다이드(Germanium iodide), 테트라메틸 게르마늄(Tetramethyl germanium), 트리메틸 게르마늄 클로라이드(Trimethyl germanium chloride), 트리메틸 게르마늄 브로마이드(Trimethyl germanium bromide) 및 트리에틸 게르마늄 클로라이드(Triethyl germanium chloride)로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함한다.

[0010] 일 실시예에서, 상기 제2 전구체는, 트리-n-옥틸포스핀 셀레나이드(tri-n-octylphosphine selenide), 트리-n-부틸포스핀 셀레나이드(tri-n-butylphosphine selenide), 디에틸 디셀레나이드(Diethyl diselenide), 디메틸 셀레나이드(Dimethylselenide), 비스(트리메틸 실리) 셀레나이드(bis(trimethylsilyl)selenide), 셀렌-트리페닐포스핀(Se-TPP), 트리-n-옥틸포스핀 텔루라이드(tri-n-octylphosphine telluride), 트리-n-부틸포스핀 텔루라이드(tri-n-butylphosphine telluride), 비스(트리메틸 실리) 텔루라이드(bis(trimethylsilyl) telluride), 텔루르-트리페닐포스핀(Te-TPP), 셀퍼-트리옥틸포스핀(S-TOP), 셀퍼-트리부틸포스핀(S-TBP), 셀퍼-트리페닐포스핀(S-TPP), 셀퍼-트리옥틸아민(S-TOA), 비스(트리메틸 실리)설퍼이드(bis(trimethylsilyl) sulfide), 트리메틸실릴설퍼이드(trimethylsilyl sulfide), 트리메틸실릴 셀퍼(trimethylsilyl sulfur), 황화 암모늄 및 황화 나트륨으로 이루어지는 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함한다.

[0011] 일 실시예에서, 상기 유기산 혼합물과 상기 제1 전구체의 반응은 유기 용매 내에서 이루어진다.

[0012] 일 실시예에서, 상기 용매는 1-옥타데신 및 트리옥틸아민으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함한다.

[0013] 일 실시예에서, 상기 저분자량 유기산 및 올레인산의 몰비는 9:1 내지 7:3이다.

[0014] 일 실시예에서, 상기 유기산 혼합물과 상기 제1 전구체를 반응시키는 단계는 진공 또는 불활성 분위기에서 이루어지며, 반응 부산물을 제거하기 위한 디개싱 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기한 본 발명의 목적을 실현하기 위한 실시예에 따른 솔라셀 제조방법에 따르면, 기판 위에 투명 전극을 형성하는 단계, 상기 투명 전극 위에 금속 산화물층을 형성하는 단계, 상기 금속 산화물층 양자점을 도포하여 양자점층을 형성하는 단계 및 상기 양자점층 위에 대향전극을 형성하는 단계를 포함한다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 상기 양자점층을 형성하는 단계는, 상기 양자점을 도포한 후, 리간드 치환을 위하여 에탄다이싸이올 제공하는 단계를 더 포함한다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 상기 양자점층을 형성하는 단계는, 상기 에탄다이싸이올 제공한 후, 40 내지 100 °C에서 열처리하는 단계를 더 포함한다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 대향 전극을 형성하기 전에, 상기 양자점층 위에 전이금속 산화물층을 형성하는 단계를 더 포함한다.

**발명의 효과**

[0019] 본 발명에 따르면, 공기에 대한 안정성이 개선된 양자점 및 솔라셀을 얻을 수 있으며, 양자점의 크기 및 형상의 조절이 용이하다.

**도면의 간단한 설명**

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 제조방법을 도시한 순서도이다.

도 2 내지 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 솔라셀 제조방법을 도시한 단면도들이다.

도 7은 실시예 1에서 얻어진 양자점의 흡수 스펙트럼(Absorption) 을 도시한 그래프이다.

도 8은 실시예 1에서 얻어진 양자점 입자의 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0021] 이하, 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 보다 상세하게 설명하기로 한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0022] 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 제조방법을 도시한 순서도이다.

[0024] 도 1을 참조하면, 먼저 14족 원소를 포함하는 제1 전구체와 유기산을 반응시킨다(S10).

[0025] 구체적으로, 상기 14족 원소를 포함하는 제1 전구체를 용매에 분산시킨다. 상기 14족 원소를 포함하는 제1 전구체는, 납 아세테이트(Lead acetate), 납 아세테이트 삼수화물(Lead acetate trihydrate), 납 브로마이드(Lead bromide), 납 클로라이드(Lead chloride), 납 플루오라이드(Lead fluoride), 납 옥사이드(Lead oxide), 납 퍼클로레이트(Lead perchlorate), 납 니트레이트(Lead nitrate), 납 설페이트(Lead sulfate), 납 카보네이트(Lead carbonate), 납 아세틸아세토네이트(Lead acetylacetonate), 납 시트레이트(Lead citrate), 납 플루오라이드(Lead fluoride), 납 나프탈레네이트(Lead naphthenate), 주석 아세테이트(Tin acetate), 주석 비스아세틸아세토네이트(Tin bisacetylacetonate), 주석 브로마이드(Tin bromide), 주석 클로라이드(Tin chloride), 주석 클로라이드 이수화물(Tin chloride dihydrate), 주석 클로라이드 오수화물(Tin chloride pentahydrate), 주석 플루오라이드(Tin fluoride), 주석 옥사이드(Tin oxide), 주석 설페이트(Tin sulfate), 주석 아이오다이드(Tin iodide), 디페닐 주석 디클로라이드(Diphenytin dichloride), 게르마늄 테트라클로라이드(Germanium tetrachloride), 게르마늄 옥사이드(Germanium oxide), 게르마늄 에톡사이드(Germanium ethoxide), 게르마늄 브로마이드(Germanium bromide), 게르마늄 아이오다이드(Germanium iodide), 테트라메틸 게르마늄(Tetramethyl germanium), 트리메틸 게르마늄 클로라이드(Trimethyl germanium chloride), 트리메틸 게르마늄 브로마이드(Trimethyl germanium bromide), 트리에틸 게르마늄 클로라이드(Triethyl germanium chloride) 등을 포함할 수

있으며, 바람직하게는 납 옥사이드와 같은 납 화합물을 포함한다.

- [0026] 상기 유기산은 저분자량 유기산을 포함한다. 상기 저분자량 유기산은 탄소수가 12 이하인 유기산일 수 있다. 예를 들어, 상기 저분자량 유기산으로는 포름산(formic acid), 아세트산(acetic acid), 프로피온산(propionic acid), 발레릭산(valeric acid), 부티르산(butyric acid), 헥사노익산(hexanoic acid), 카프릴산(caprylic acid), 카프릭산(capric acid), 라우릭산(lauric acid) 등이 사용될 수 있으며, 이들은 각각 단독으로 또는 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0027] 바람직하게, 상기 유기산은 저분자량 유기산 및 올레인산(oleic acid)의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 유기산 및 올레인산의 몰비는 약 10:1 내지 1:1일 수 있으며, 바람직하게는 약 9:1 내지 7:3일 수 있다. 상기 유기산으로서, 상기 저분자량 유기산만을 사용하거나, 상기 올레인산에 대한 상기 저분자량 유기산의 몰비가 과도하게 클 경우, 양자점 입자의 직경이 증가하여 광전 특성이 저하될 수 있으며, 상기 올레인산에 대한 유기산의 몰비가 과소할 경우, 공기 노출에 대한 안정성이 저하될 수 있다.
- [0028] 또한, 상기와 같이 저분자량 유기산 및 올레인산의 혼합물을 이용할 경우, 저분자량 유기산 및 올레인산의 비율을 조절하여, 양자점의 크기 및 형상을 조절하는 것이 용이하다.
- [0029] 다른 실시예에서, 상기 유기산은 올레인산 및 할로겐 화합물을 포함할 수 있다. 상기 할로겐 화합물 상기 제1 전구체와 반응하여, 할로겐 리간드를 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 할로겐 화합물로는 암모늄 클로라이드, 암모늄 브로마이드 등이 사용될 수 있다.
- [0030] 상기 용매는 유기 용매이다. 구체적으로, 상기 용매는 하이드로카본 또는 아민을 포함할 수 있다.
- [0031] 예를 들어, 상기 하이드로카본으로는 헥산, 도데칸, 데칸, 언데칸, 테트라데칸, 헥사데칸, 1-헥사데신, 1-옥타데신 등이 사용될 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 혼합되어 사용될 수 있으며, 바람직하게는 1-옥타데신이 사용될 수 있다.
- [0032] 예를 들어, 상기 아민으로는, 올레일 아민(oleyl amine), 도데실 아민(dodecyl amine), 라우릴 아민(lauryl amine), 옥틸 아민(octyl amine), 트리옥틸 아민(trioctyl amine), 다이옥틸 아민(dioctyl amine), 헥사데실 아민(hexadecyl amine) 등이 사용될 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 혼합되어 사용될 수 있으며, 바람직하게는 트리옥틸아민이 사용될 수 있다.
- [0033] 상기 14족 원소를 포함하는 제1 전구체와 상기 유기산의 반응은 가열에 의해 진행된다. 예를 들어, 상기 제1 전구체와 상기 유기산의 혼합물은 약 80℃ 내지 약 150℃에서 진행될 수 있다. 바람직하게, 상기 반응은 진공에서 진행되거나, 질소 가스, 아르곤 가스 등을 포함하는 불활성 분위기에서 진행된다.
- [0034] 바람직하게, 상기 제1 전구체와 상기 유기산의 반응을 촉진하기 위하여 디개싱(degassing)을 수행한다(S20). 상기 디개싱은, 반응의 부산물을 제거함으로써, 상기 제1 전구체와 상기 유기산 반응 평형을 이동시켜, 반응을 촉진한다. 상기 디개싱은 약 1시간 내지 5시간 동안 수행될 수 있다.
- [0035] 다음으로, 상기 제1 전구체와 상기 유기산의 반응 생성물과 제2 전구체를 반응시킨다(S30).
- [0036] 상기 제2 전구체는 16족 원소를 포함한다. 예를 들어, 상기 제2 전구체로는, 트리-n-옥틸포스핀 셀레나이드(tri-n-octylphosphine selenide), 트리-n-부틸포스핀 셀레나이드(tri-nbutylphosphine selenide), 디에틸 디셀레나이드(Diethyl diselenide), 디메틸 셀레나이드(Dimethylselenide), 비스(트리메틸실리) 셀레나이드(bis(trimethylsilyl)selenide), 셀렌-트리페닐포스핀(Se-TPP), 트리-n-옥틸포스핀 텔루라이드(tri-n-octylphosphine telluride), 트리-n-부틸포스핀 텔루라이드(tri-nbutylphosphine telluride), 비스(트리메틸실리) 텔루라이드(bis(trimethylsilyl) telluride), 텔루르-트리페닐포스핀(Te-TPP), 설퍼-트리옥틸포스핀(S-TOP), 설퍼-트리부틸포스핀(S-TBP), 설퍼-트리페닐포스핀(S-TPP), 설퍼-트리옥틸아민(S-TOA), 비스(트리메틸실리)설퍼이드(bis(trimethylsilyl) sulfide), 트리메틸실릴설퍼이드(trimethylsilyl sulfide), 트리메틸실릴 설퍼(trimethylsilyl sulfur), 황화 암모늄, 황화 나트륨 등이 사용될 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 혼합되어 사용될 수 있으며, 바람직하게는, 트리메틸실릴설퍼이드(trimethylsilyl sulfide)와 같은 황 화합물이 사용될 수 있다.
- [0037] 상기 제1 전구체와 상기 유기산의 반응 생성물과 제2 전구체와의 반응은 가열에 의해 진행된다. 예를 들어, 상기 반응은 약 80℃ 내지 약 350℃에서 진행될 수 있으며, 바람직하게는 약 80℃ 내지 약 150℃에서 진행될 수 있다.

- [0038] 상기 제1 전구체와 상기 유기산의 반응 생성물과 제2 전구체와의 반응은 quenching에 의해 빠르게 종료되는 것이 바람직하다. 상기 반응 종료를 위해 헥산 및 얼음물 등이 이용될 수 있다.
- [0039] 다음으로, 미반응 단량체를 제거한다(S40). 구체적으로, 상기 반응 용액에 알코올 등의 비용매를 가하여, 응집이 발생하면, 원심분리를 이용하여 침전시키고, 다시 용매에 재분산하여 미반응 단량체를 제거한다.
- [0040] 본 발명의 실시예에 따르면, 14족-16족 원소를 포함하는 양자점을 얻을 수 있다. 예를 들어, 상기 양자점은 SnO<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub>, SnSe<sub>2</sub>, SnTe<sub>2</sub>, PbS, PbSe, PbTe, GeO<sub>2</sub>, GeS<sub>2</sub>, GeSe<sub>2</sub>, GeTe<sub>2</sub> 등의 이원소 화합물 또는 SnSeS, SnSeTe, SnSTe, PbSeS, PbSeTe, PbSTe, SnPbS, SnPbSe, SnPbTe, SnOS, SnOSe, SnOTe, GeOS, GeOSe, GeOTe 등의 삼원소 화합물 또는 SnPbSSe, SnPbSeTe, SnPbSTe 등의 사원소 화합물을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 PbS, PbSe와 같은 납-칼코겐 양자점을 포함한다. 상기 양자점은 약 1 내지 100nm의 직경을 가질 수 있으며, 바람직하게는 약 1 내지 10nm의 직경을 갖는다.
- [0041] 본 발명의 실시예에 따르면, 14족-16족 양자점의 제조에 있어서, 저분자량 유기산을 이용함으로써, 리간드의 크기를 줄일 수 있으며, 이는 양자점에서, 공기노출에 약한 (100)면보다 공기노출에 강한(표면 에너지가 낮은) (111)면의 비율을 증가시킴으로써, 안정적인 양자점을 얻을 수 있다.
- [0042] 이하에서는 상기에서 얻어진 양자점을 이용하여 솔라셀을 제조하는 방법을 설명하기로 한다.
- [0043] 도 2 내지 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 솔라셀 제조방법을 도시한 단면도들이다.
- [0044] 도 2를 참조하면, 베이스 기판(110) 위에 투명전극(120)을 형성한다.
- [0045] 상기 베이스 기판(110)은 태양광이 조사되는 곳으로 통상적으로 솔라셀에서 사용되는 기판을 사용할 수 있다. 예를들어, 기판(110)은 유리, PET(polyethyleneterephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polypropylene), PI(polyimide), PC(polycarbonate), PS(polystyrene), POM(polyoxyethylene), TAC(triacetyl cellulose)등의 투명성 물질로 제조될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0046] 상기 투명전극(120)은 예를 들어 ITO(Indium Tin Oxide), FTO(fluorine doped tin oxide), AZO(aluminum doped zinc oxide), IZO(indium zinc oxide)등의 물질로 형성될 수 있으며, 이에 한정되지는 않는다.
- [0047] 도 3을 참조하면, 상기 투명전극(120) 위에 금속산화물층(130)을 형성한다. 상기 금속산화물층(130)은 양자점층(140)에서 생성되는 캐리어 중에서 전자를 투명전극(120)으로 이동시키는 기능을 한다. 이를 위해, 금속산화물층(130)은 n-type의 넓은 밴드갭을 가지는 금속산화물(무기산화물) 또는 흡광성을 가지는 n-type의 무기반도체로 형성될 수 있다. 예를 들어, 금속산화물층(130)은 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>), 산화주석(SnO<sub>2</sub>), 산화아연(ZnO), 삼산화텅스텐(WO<sub>3</sub>), 산화니오븀(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 티탄산스트론튬(TiSrO<sub>3</sub>) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 금속산화물층(130)은 금속산화물 분말을 포함하는 페이스트를 코팅한 후, 소성하여 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 코팅방법으로 스프레이, 스프인코팅, 딥코팅, 닥터블레이드 및 프린팅 중에서 선택된 어느 하나의 방법을 사용하고, 보다 바람직하게는 닥터 블레이드나 프린팅 방법을 사용한다. 상기 닥터 블레이드나 프린팅 방법을 사용하는 경우 매우 쉽게 균일한 막을 형성할 수 있는 장점이 있다. 또한, 코팅 후에 약 50 내지 100℃의 온도에서 건조하고 약 400 내지 550℃의 온도에서 소성하는 과정을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0049] 도 4를 참조하면, 상기 금속산화물층(130) 위에 양자점층(140)을 형성한다. 상기 양자점층(140)은 양자점 분말과 용매를 포함하는 조성물을 코팅하여 형성될 수 있다. 상기 양자점 분말은 기설명된 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양자점이다. 상기 용매로는 헥산 등이 사용될 수 있다.
- [0050] 상기 양자점층(140)은 리간드 교환을 위하여 추가 단계를 거칠 수 있다. 구체적으로, 상기 양자점층(140)에 에탄다이싸이올 또는 하이드록실 아민과 같은 리간드 교환 물질을 제공하여, 바람직하게는 에탄다이싸이올을 사용한다.
- [0051] 다음으로, 상기 양자점층(140)이 코팅된 기판을 저온 열처리한다. 저온 열처리한 양자점층의 경우, 열처리 과정에서 양자점끼리 부착되어, 필름의 부피는 감소하게 되는 경향이 있으나 양자점 사이의 전자결합에너지는 증가하게 된다. 상기와 같이 부착된 양자점의 형태는 밀집한 규칙격자의 형태를 가지고 있어, 양자점의 분리가 거의 일어나지 않게 하는 장점이 있다. 상기 저온처리는 양자점의 구속효과는 유지하면서 전도도는 증가될 수 있는 온도인 것이 바람직하다. 상기 온도에 따르면 셀레늄화납(PbSe) 및 황화납(PbS) 양자점의 경우 열처리 온도는 약 40 내지 100 ℃인 것이 바람직하며, 약 75 ℃인 것이 더욱 바람직하다. 하지만 일정 온도 이상으로 열처리하

게 되면 양자점간의 벌크화가 일어나 전도도는 감소하게 된다.

[0052] 다음으로, 상기 저온 열처리가 수행된 기판을 리간드로 재봉지할 수 있다. 상기 저온 열처리 단계를 거리는 동안, 표면의 리간드가 제거되어 양자점층(140)이 손상될 염려가 있는데, 이를 방지하기 위함이다.

[0053] 도 5 및 도 6을 참조하면, 상기 양자점층(140) 위에 전이금속 산화물층(150) 및 대향전극(160)을 차례대로 형성한다. 상기 전이금속 산화물층(150)은 산화텅스텐(WO3), 산화몰리브덴(MoO3), 산화철(Fe2O3), 산화바나듐(VO2) 및 산화크롬(Cr2O3)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며 이에 한정되지 않는다. 상기 전이금속 산화물층(150)은 필요에 따라 생략될 수 있다.

[0054] 상기 대향전극(160)은 백금, 금, 알루미늄 등의 도전성 물질로 형성될 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.

[0055] 본 발명의 실시예에 따르면, 양자점층의 안정성을 증가시켜, 신뢰성이 개선된 솔라셀을 제조할 수 있다.

[0056] 이하에서는 구체적인 양자점 합성예를 통하여, 본 발명의 실시예를 설명하기로 한다.

[0057] 실시예 1

[0058] 0.3 ml의 올레인산, 0.96 ml의 헥사노익산(올레인산:헥사노익산의 몰비는 약 2:8) 및 10 ml의 옥타데신(octadecene) 혼합액에 PbO 0.46 g을 주입한 후 120 °C의 온도로 녹여 전구체 용액을 제조하였다. 그리고 전구체 용액을 90 °C로 낮춘 후, 4 ml의 옥타데신에 녹인 210 μl의 트리메틸실리 설피이드를 주입하였다. 다음으로, 헥산과 얼음물을 이용하여 반응을 빠르게 종료(quenching)시켜 양자점을 형성하였다. 상기 용액에 헥산과 에탄올을 1:2의 비율로 투입하고, 원심분리하는 단계를 3회 반복하여 PbS 양자점 침전물을 수득하였다. TEM(transmission electron microscopy)을 통해 측정된 상기 양자점의 직경은 약 5 내지 10 nm였다.

[0059] 도 7은 실시예 1에서 얻어진 양자점의 흡수 스펙트럼(Absorption) 을 도시하며, 도 8은 실시예 1에서 얻어진 양자점 입자의 사진이다.

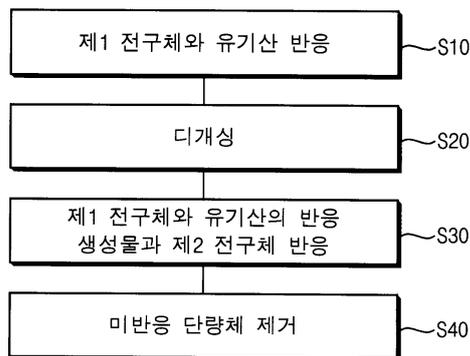
**산업상 이용가능성**

[0060] 본 발명은 양자점을 이용하는 각종 전자 소자 및 솔라셀등에 이용될 수 있다.

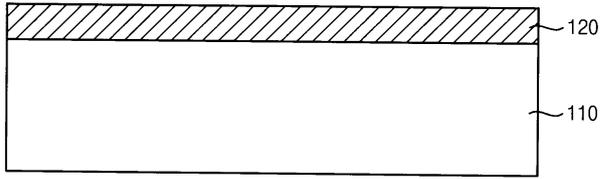
[0061] 이상에서는 실시예들을 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

**도면**

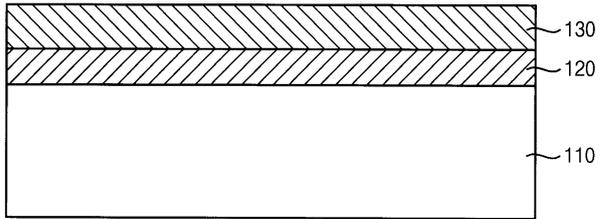
**도면1**



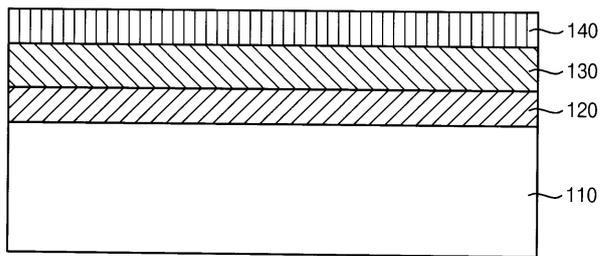
도면2



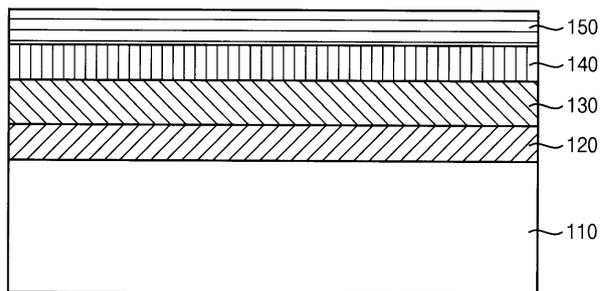
도면3



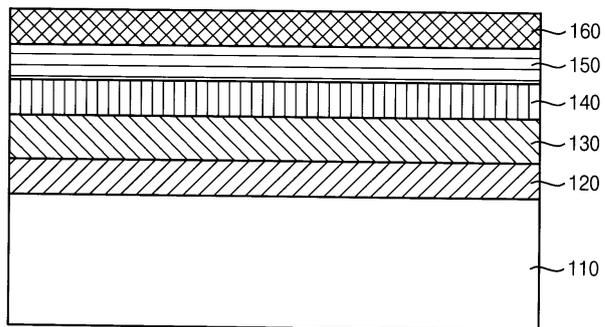
도면4



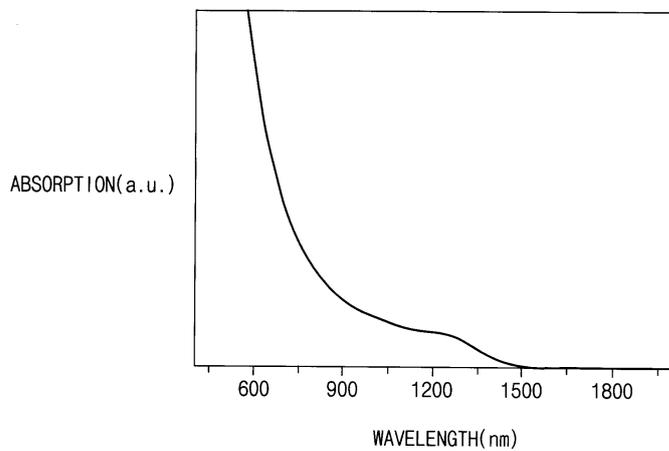
도면5



도면6



도면7



도면8

