



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년09월10일  
 (11) 등록번호 10-1180980  
 (24) 등록일자 2012년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B82B 3/00 (2006.01) B01J 19/00 (2006.01)  
 B01F 15/02 (2006.01) B01F 15/06 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2010-0013417  
 (22) 출원일자 2010년02월12일  
 심사청구일자 2010년02월12일  
 (65) 공개번호 10-2011-0093391  
 (43) 공개일자 2011년08월18일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2009108401 A\*  
 KR1020100046507 A  
 US7144458 B1  
 Lab on a Chip, Vol. 8, pp. 451-455, 2008년 3월\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국기계연구원  
 대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)  
 (72) 발명자  
 한창수  
 대전광역시 유성구 반석동 양지마을 에미지아파트 509-602호  
 김덕중  
 대전광역시 서구 청사로 70, 108동 402호 (월평동, 누리아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인 신지, 문호지, 박진석, 유경열

전체 청구항 수 : 총 11 항

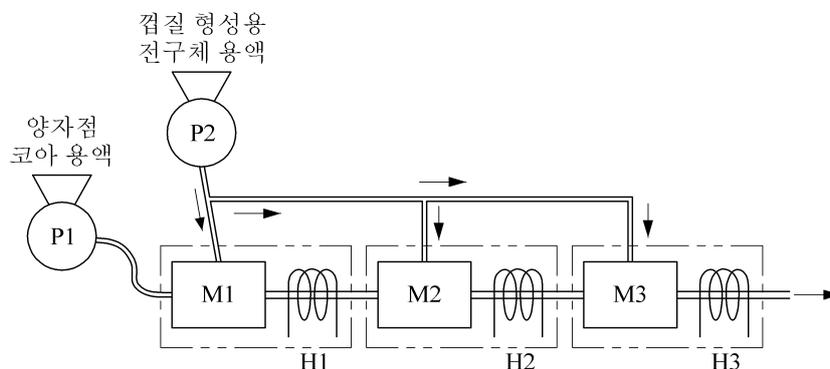
심사관 : 최신혜

(54) 발명의 명칭 **다중껍질 양자점의 제조장치 및 제조방법**

**(57) 요약**

나노 크기의 반도체성 결정인 양자점 제조 기술이 개시된다. 일 실시예에 따른 양자점 제조 장치는 적어도 하나의 펌프를 이용하여 양자점 코어 용액을 공급하는 양자점 코어 용액 공급장치, 껍질 형성용 전구체 용액을 공급하는 전구체 용액 주입장치, 전구체 용액 주입장치로부터 공급되는 껍질 형성용 전구체 용액이 주입되는 주입부가 복수 개이며, 복수 개의 주입부 각각을 통해 주입된 껍질 형성용 전구체 용액과 양자점 코어 용액이 혼합되도록 일렬로 배치되어 있는 복수 개의 혼합기, 그리고 복수 개의 혼합기 각각에서 혼합된 용액이 통과하는 배관을 가열하는 가열부를 포함한다. 이러한 제조 장치를 이용하면, 껍질의 두께에 대한 제어를 향상시킬 수가 있으며 정밀한 다중 껍질 구조의 양자점을 제조할 수가 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**김준동**

대전광역시 유성구 신성로68번길 20, 301호 (신성동)

**정소희**

대전광역시 유성구 노은동 매봉마을 201-1802

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호

부처명            과학기술부

연구사업명        기업수탁과제

연구과제명        나노소재의 합성, 분리 및 생산기술 개발

주관기관           한국기계연구원

연구기간           2009년 02월 01일 ~ 2010년 01월 31일

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

적어도 하나의 펌프를 이용하여 양자점 코아 용액을 공급하는 양자점 코아 용액 공급장치;

겉질 형성용 전구체 용액을 공급하는 전구체 용액 주입장치;

상기 전구체 용액 주입장치로부터 공급되는 상기 겉질 형성용 전구체 용액이 주입되는 주입부가 복수 개이며, 상기 복수 개의 주입부 각각을 통해 주입된 상기 겉질 형성용 전구체 용액과 상기 양자점 코아 용액이 혼합되도록 일렬로 배치되어 있는 복수 개의 혼합기; 및

상기 복수 개의 혼합기 각각에서 혼합된 용액이 통과하는 배관을 가열하는 가열부를 포함하는 다중 겉질 양자점의 제조 장치.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다중 겉질 양자점의 제조 장치는 상기 전구체 용액 주입 장치를 하나만 포함하고, 상기 하나의 전구체 용액 주입 장치로부터 상기 복수 개의 혼합기 각각으로 상기 겉질 형성용 전구체 용액이 공급되는 것을 특징으로 다중 겉질 양자점의 제조 장치.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다중 겉질 양자점의 제조 장치는 상기 전구체 용액 주입 장치를 복수 개 포함하고, 상기 복수의 전구체 용액 주입 장치 각각으로부터 상기 복수 개의 혼합기 각각으로 상기 겉질 형성용 전구체 용액이 공급되는 것을 특징으로 하는 다중 겉질 양자점의 제조 장치.

### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 복수의 전구체 용액 주입 장치는 독립적으로 주입 양과 속도를 조절하면서 상기 겉질 형성용 전구체 용액을 공급하는 것을 특징으로 하는 다중 겉질 양자점의 제조 장치.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 가열부는 각각 독립적으로 온도 조절이 가능한 복수의 가열 영역을 갖는 것을 특징으로 하는 다중 겉질 양자점의 제조 장치.

### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 복수의 가열 영역이 가열되는 시간이 다른 것을 특징으로 하는 다중 겉질 양자점의 제조 장치.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 가열부는 상기 복수 개의 혼합기를 포함하여 상기 배관을 전체적으로 가열하는 것을 특징으로 하는 다중 겉질 양자점의 제조 장치.

### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 복수 개의 혼합기 중의 전부 또는 일부는 유입되는 두 용액 각각을 내부적으로 다중의 스트립으로 형성하여 혼합되도록 하는 미세 유로 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 다중 껍질 양자점의 제조 장치.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 가열부를 통과하여 출력되는 용액을 급격히 식히기 위한 냉각부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다중 껍질 양자점의 제조 장치.

**청구항 10**

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 다중 껍질 양자점의 제조 장치의 전부 또는 일부는 진공 공간에 밀폐되거나 또는 가스가 충전되어 있는 공간에 밀폐되어 있는 것을 특징으로 하는 다중 껍질 양자점의 제조 장치.

**청구항 11**

적어도 하나의 펌프를 이용하여 양자점 코어 용액을 공급하는 양자점 코어 용액 주입 단계;

상기 양자점 코어 용액과 혼합되도록 껍질 형성용 전구체 용액을 공급하는 전구체 용액 주입 단계; 및

껍질이 형성되도록 상기 혼합된 용액이 흐르는 배관을 가열하는 가열 단계를 포함하고,

다중 껍질이 형성되도록 상기 전구체 용액 주입 단계와 상기 가열 단계를 반복하는 것을 특징으로 하는 다중 껍질 양자점의 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 나노 크기의 반도체성 결정인 양자점 제조 기술과 관련된다.

**배경기술**

[0002] 양자점(Quantum Dot, QD)이란 3차원적으로 제한된 크기를 가지는 반도체성 나노크기 입자로서, 벌크(bulk) 상태에서 반도체성 물질이 가지고 있지 않는 우수한 광학적, 전기적 특성을 나타낸다. 예를 들어, 양자점은 같은 물질로 만들어지더라도 입자의 크기에 따라서 방출하는 빛의 색상이 달라질 수 있다. 이와 같은 특성에 의하여, 양자점은 차세대 고휘도 발광 다이오드(Light Emitting Diode, LED), 바이오 센서(bio sensor), 레이저, 태양전지 나노 소재 등으로 주목을 받고 있다.

[0003] 종래 이러한 양자점은 주로 실험실에서 고온의 용매에 차가운 전구체를 빠르게 주입시켜 핵을 생성하고, 온도를 가하여 성장시키는 방법으로 생산해왔다. 그러나 반응의 제어가 잘되지 않아 원하는 입자의 크기를 조절할 수 없고 반응량에 따라 조건이 달라져 균일성 확보를 위한 후공정의 손실 등으로 인해 극히 소량을 생산하는데 그치고 있다. 이를 대량화하기 위해 용량이 큰 반응기를 사용하면 전체적으로 균일성과 품질이 저하되는 문제가 발생하게 된다. 양자점의 경우 입자의 크기는 광학적/전기적인 특성에 직접적으로 영향을 미치므로, 입경의 균일성은 곧 양자점의 품질을 의미하고, 그 균일성이 일정 이하이면 양자점으로서의 특성을 잃게 되어 상업적으로 가치가 저하된다.

[0004] 한편, 단일층 양자점은 유기 계면활성제(organic surfactant)에 의해서 보호되지만, 양이온, 음이온 표면(cationic, anionic surface)을 동시에 보호하지 못한다. 이러한 양자점의 표면을 다른 종류의 반도체 물질로 둘러싸면(coating or capping), 두 가지 표면이 모두 보호되므로 매우 안정한 양자점을 얻을 수 있다. 그리고 여러 가지 종류의 반도체 물질을 조합하여 이중층 양자점을 형성하면, 밴드 갭 엔지니어링(band gap engineering)이 가능할 것으로 예상된다.

[0005] 이와 같이, 양자점을 보다 안정화시키고 또한 밴드 갭 엔지니어링을 통해 다양한 어플리케이션이 가능할 수 있도록 고안된 것이 코어의 표면에 껍질(shell)이 코팅되어 있는 코어/껍질(core/shell) 구조의 양자점(shell quantum dot)이다. 껍질은 통상적으로 하나 또는 복수의 막(layer)으로 구성될 수 있으며, 이를 다중 껍질 양자점(multi-shell quantum dot)이라고도 한다. 껍질이 다층막으로 형성되는 경우에는 양자점에 대한 보호

효과가 더욱 뛰어나다.

[0006] 미국특허 제6,682,596호에는 전구체와 용매를 섞은 후 일정한 속도로 고온의 열전도성 튜브에 흘려서 양자점을 생산하는 방법이 개시되어 있다. 양자점을 보호하는 껍질도 동일한 방법으로 형성할 수 있다. 이 방법을 이용하는 경우에는 소량 생산일 경우에는 입경의 균일성은 우수하지만, 유량을 증가시킬 경우에는 양자점의 크기 또는 껍질의 두께가 불균일해질 뿐만 아니라 가는 튜브에서의 혼합 과정에 불안정성이 존재하여 생산량이 극히 소량에 그치는 문제점을 가지고 있으며, 또한 껍질을 제조하는 과정에서 동일 또는 상이한 전구체를 시간 간격을 두고 일정량을 주입할 필요가 있는 경우에 이를 해결하기 어려운 문제점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명이 해결하려는 하나의 과제는 종래에 비해 대량으로 고품질의 다중 껍질 양자점을 제조하기 위한 장치 및 공정을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 진술한 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 양상에 따른 양자점 제조 장치는 양자점 코아에 복수의 껍질이 코팅되어 있는 다중 껍질 양자점(multi-shell quantum dot)을 형성하기 위하여, 두 개 또는 그 이상의 반응기를 직렬로 연결하여 사용한다. 직렬로 연결된 반응기들 중에서는 첫 번째 반응기에서는 양자점 코아 용액과 껍질 형성용 전구체 용액이 혼합되어서 가열되어 양자점 코아의 표면 상에 껍질이 형성된다. 그리고 그 이후의 반응기에는 껍질을 갖는 양자점 코아 용액과 껍질 형성용 전구체 용액이 혼합되어서 가열되어 양자점 코아에 형성된 껍질 상에 추가로 껍질이 형성된다.

[0009] 특히, 다중 껍질을 형성하기 위하여 필요한 경우에는 양자점 제조 장치는 껍질 형성용 반응기를 세 개 이상 구비할 수 있는데, 세 번째 및 그 이후의 반응기에서도 껍질을 형성하기 위한 껍질 형성용 전구체 용액이 주입되어서, 그 직전 반응기에서 만들어진 결과물(하나 또는 그 이상의 껍질을 갖는 양자점 코아 용액)과 혼합된 다음 가열되어 양자점 코아에 껍질이 추가로 형성될 수도 있다. 이 경우에 껍질을 형성하기 위한 껍질 형성용 전구체 용액은 하나의 전구체 용액 주입 장치로부터 분배되어 각각의 반응기로 주입되거나 또는 복수의 전구체 용액 주입 장치 각각으로부터 각각의 반응기로 주입될 수 있다. 이러한 본 발명의 실시예에 의하면, 주입되는 껍질 형성용 전구체가 시간적, 공간적으로 분배되어 공급되기 때문에 껍질을 형성하는 반응을 적절히 제어하여 껍질의 두께를 보다 정밀하게 조절할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에서는 다중 껍질을 형성하기 위하여 단일 형태의 전구체(예컨대, 단일분자 전구체)를 이용할 수 있다. 단일분자 전구체를 이용하는 다중 껍질 양자점의 제조공정에서는 양자점 코아를 제조하는 공정을 직렬로 반복하여 연결하여 먼저 코아/껍질(core/shell) 구조를 만들 수 있다. 그리고 다시 코아/셸 구조의 외부에 껍질을 추가로 입히기 위하여, 상기 코아/껍질 구조를 형성하는 공정과 같은 공정을 추가하면 다중 껍질 양자점의 제조가 가능하다. 다만, 이러한 공정은 껍질을 형성하기 위한 전구체를 한꺼번에 주입해서 다중 껍질을 만들기 때문에, 제조 공정상 껍질의 두께를 정밀하게 조절하면서 입히기가 매우 어려운 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여, 본 발명의 실시예에서는 양자점 위에 하나의 껍질을 형성하기 위해 동종 또는 이종의 전구체를 시간 간격을 두고 반응 공정에 주입하기 위해 복수 개의 혼합기를 배치하며, 하나 또는 복수의 용액 주입 장치를 이용하여 이 혼합기에 전구체 용액을 나누어서 주입한다. 그리고 본 발명에서 사용되는 복수 개의 혼합기 및/또는 용액 주입장치는 전체가 일체로 같은 온도에서 관리되거나 또는 각각의 전구체의 반응에 적합한 서로 다른 온도로 관리될 수 있다.

[0011] 양자점 코아 용액에 하나의 껍질 형성용 전구체 용액으로만 껍질을 형성하는 공정의 경우(즉, 껍질을 형성하기 위한 전구체 용액을 한꺼번에 주입하는 경우)에는, 어느 정도 껍질이 형성되고 나면 반응이 중단되거나 새로운 코어의 생성을 유도하는 등의 부작용이 발생할 수 있다. 껍질의 형성이 잘 이루어지지 않을 경우 양자점의 발광 효율이 감소한다. 또한 표면 분자의 변화에 매우 민감한 발광 특성을 나타낼 수 있다. 따라서 껍질의 형성을 위해 합성된 코아에 이종의 전구체를 투입할 경우 이종 전구체 간의 반응을 최소화하고 코어 표면에서 반응을 통해 껍질 형성이 유도 될 수 있도록 주입되는 전구체의 양을 조절하는 것이 필요하다. 즉, 여러 차례 시간간격을 두고 전구체를 주입하는 것이 보다 균일하고 두껍게 껍질을 입힐 수 있는 장점이 있다.

[0012] 이와 같이, 본 발명은 기존에 플라스크(flask) 상에서 구현되는 다중 껍질 양자점의 제조 방법을 유동형 양자점 제조장치에서 구현했다는데 그 의미가 있다고 할 수 있다. 이를 위해 직렬로 연결된 복수의 혼합기, 하나

또는 복수의 전구체 용액 주입 장치, 및/또는 하나 또는 복수의 가열기를 도입하였다. 이에 의하여, 각각의 혼합기로 공급되는 전구체의 양을 미세하게 조절하는 것이 가능하다. 뿐만 아니라, 복수의 혼합기, 복수의 전구체 용액 주입 장치, 및/또는 하나 또는 복수의 가열기를 도입하면, 각각의 혼합기로 주입되는 전구체의 종류나 조성을 변화시킬 수가 있기 때문에, 기존의 유동형 양자점 제조장치에서 구현이 어려웠던 다양한 전구체의 연속 주입을 통해 서로 다른 조성을 갖는 다중 껍질 양자점의 제조까지 가능하다.

**발명의 효과**

[0013] 본 발명에 따른 다중 껍질 양자점의 제조 장치에 의하면, 하나 또는 그 이상의 전구체를 한꺼번에 반응기(혼합기)로 공급하는 것이 아니라 시간 차이를 두고서 직렬로 연결된 복수의 반응기(혼합기)로 조금씩 그 양을 조절하면서 공급할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 제조 장치를 이용하면, 껍질이 형성되는 반응을 보다 정밀하게 제어할 수가 있으며, 그 결과 다중 껍질 양자점을 구성하는 껍질의 두께의 균일성을 향상시킬 수가 있다. 뿐만 아니라, 껍질을 형성하기 위하여 공급되는 전구체의 종류나 혼합 비율 등을 변경하면서 각각의 반응기로 공급할 수 있기 때문에, 각각의 껍질에서 서로 다른 조성을 갖는 다중 껍질 양자점을 제조할 수가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다중 껍질 양자점의 제조장치의 전체적인 구성을 대략적으로 보여 주는 구성도이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 다중 껍질 양자점의 제조장치의 전체적인 구성을 대략적으로 보여 주는 구성도이다.

도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 다중 껍질 양자점의 제조장치의 전체적인 구성을 대략적으로 보여 주는 구성도이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 이용될 수 있는 양자점 코어 제조 장치의 일례의 전체적인 구성을 개략적으로 보여 주는 도면이다.

도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 다중 껍질 양자점 제조 장치의 전체적인 구성을 개략적으로 도시한 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0015] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명한다. 사용되는 용어들은 실시예에서의 기능을 고려하여 선택된 용어들로서, 그 용어의 의미는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 후술하는 실시예들에서 사용된 용어의 의미는, 본 명세서에 구체적으로 정의된 경우에는 그 정의에 따르며, 구체적인 정의가 없는 경우는 당업자들이 일반적으로 인식하는 의미로 해석되어야 할 것이다.

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다중 껍질 양자점의 제조장치의 전체적인 구성을 대략적으로 보여 주는 구성도이다. 도 1을 참조하면, 다중 껍질 양자점의 제조장치는 적어도 하나의 펌프를 이용하여 양자점 코어 용액을 공급하는 양자점 코어 용액 공급장치(P1), 껍질 형성용 전구체 용액을 공급하는 전구체 용액 주입장치(P2), 양자점 코어 용액과 껍질 형성용 전구체 용액이 혼합되거나 또는 껍질을 갖는 양자점 코어 용액과 껍질 형성용 전구체 용액이 혼합되며, 혼합된 용액이 통과하는 배관을 통해 일렬로 연결된 복수의 혼합기(M1, M2, M3), 및 복수의 혼합기(M1, M2, M3) 각각에서 혼합된 용액이 통과하는 배관을 가열하는 가열부(H1, H2, H3)를 포함한다.

[0017] 양자점 코어 용액 공급장치(P1)는 양자점 코어를 포함하는 용액을 균일한 유량과 일정한 속도로 제1 혼합기(M1)로 주입한다. 이를 위하여, 양자점 코어 용액 공급장치(P1)는 적어도 하나의 펌프를 포함할 수 있으며, 이 펌프를 구동하여 제1 혼합기(M1)로 양자점 코어 용액을 공급할 수 있다. 양자점 코어의 종류나 크기, 구성 성분 등에 특별한 제한이 없으며, 양자점 코어 용액을 생성하거나 준비하는 방법에도 특별한 제한이 없다. 예를 들어, 양자점 코어 용액 공급장치(P1)는 복수의 펌프로부터 각각 공급되는 전구체 용액을 혼합하여 형성된 양자점 코어 용액을 제1 혼합기(M1)로 공급하기 위하여 하나 또는 그 이상의 펌프를 추가로 포함할 수 있다. 양자점 코어 용액 공급장치(P1)를 통해 공급되는 양자점 코어는 도 4에 도시되어 있는 것과 같은 양자점 제조 장치를 이용하여 제조된 것일 수 있다.

[0018] 전구체 용액 주입장치(P2)는 껍질 형성용 전구체 용액을 균일한 유량과 일정한 속도로 제1, 제2, 및 제3 혼합

기(M1, M2, M3) 각각으로 주입한다. 전구체 용액 주입장치(P2)는 제1, 제2, 및 제3 혼합기(M1, M2, M3) 각각으로 단일분자 전구체 용액을 공급하기 위한 하나의 펌프를 포함하며, 이 펌프에서 공급된 전구체 용액이 복수의 혼합기(M1, M2, M3)로 일정한 양씩 분산되어 주입될 수 있다. 또는, 겹질 형성용 화합물(단일 분자 전구체)을 형성하기 위한 복수의 전구체 용액을 별도로 공급하고, 이 복수의 전구체 용액이 혼합기(M1, M2, M3)에서 혼합되거나 또는 그 이전에 혼합되어 혼합기(M1, M2, M3)로 공급될 수 있다.

[0019] 도 1에 도시되어 있는 다중 겹질 양자점의 제조장치는 하나의 전구체 용액 주입장치만을 포함한다. 이 경우에, 하나의 전구체 용액 주입장치에서 공급되는 겹질 형성용 전구체 용액은 배관을 통해 일정한 분량씩 분산되어 혼합기(M1, M2, M3)로 공급된다. 반면, 도 3에 도시되어 있는 다중 겹질 양자점의 제조장치는 혼합기(M1, M2, M3)의 개수에 상응하는 복수의 전구체 용액 주입장치(P2, P2', P2'')를 포함한다(도 1과 도 3의 장치의 조합으로서, 혼합기의 개수와 전구체 용액 주입장치의 개수가 다를 수도 있다는 것은 당업자에게 자명하다). 이 경우에, 각 전구체 용액 주입장치(P2, P2', P2'')는 동일한 전구체 용액을 소량씩 각각의 혼합기(M1, M2, M3)로 공급하거나 또는 서로 다른 전구체 용액(겹질 형성용 전구체 용액 A, B, C)을 소량씩 각각의 혼합기(M1, M2, M3)로 공급할 수도 있다. 어떤 경우이든, 본 발명의 실시예에 따른 다중 겹질 양자점의 제조장치는 겹질 형성용 전구체 용액이 분산되어서 반응기로 공급되며, 이를 위하여 반응기는 겹질 형성용 전구체 용액이 주입되는 복수의 주입부를 갖는다.

[0020] 이와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 장치에서는 혼합기(M1, M2, M3) 각각으로 주입되는 겹질 형성용 전구체 용액의 양을 정밀하게 조절할 수 있으며 또한 소량씩 분산하여 복수의 주입부를 통해 주입될 수 있다. 그리고 혼합기(M1, M2, M3)는 직렬로 연결되어 있으며, 이전 혼합기에서 혼합되어 반응된 결과물(겹질을 갖는 양자점 용액)이 이후 혼합기로 주입된다. 그 결과 본 발명의 실시예에 의하면, 겹질을 형성하기 위한 반응을 제어할 수가 있으므로, 양자점 코어(또는 겹질을 갖는 양자점 코어)의 외면에 형성되는 겹질의 두께를 정밀하게 제어할 수 있으며, 균일한 두께를 갖는 다중 겹질 양자점의 형성이 가능하다.

[0021] 그리고 본 발명의 실시예에 따른 장치는 다중 겹질을 균일하게 형성할 수 있도록 배관을 통해 일렬로 연결된 복수의 혼합기(M1, M2, M3)를 포함한다. 도 1 내지 도 4에서는 3개의 혼합기(M1, M2, M3)만 도시되어 있지만 이것은 예시적인 것이다. 혼합기(M1, M2, M3)는 둘 이상의 용액을 잘 혼합하기 위한 수단 또는 두 가지 이상의 용액이 혼합되는 공간을 가리키는 것으로서, 그 구조나 형상에 특별한 제한이 없다. 예를 들어, 혼합기(M1, M2, M3)의 전부 또는 일부는 유입되는 두 용액 각각을 내부적으로 다중의 스트림으로 형성하여 혼합되도록 하는 미세 유로 구조를 가질 수 있다. 혼합기(M1, M2, M3)에서 혼합된 용액은 배관을 통해 흐른다.

[0022] 제1 혼합기(M1)로는 양자점 코어 용액 주입장치(P1)에서 공급되는 양자점 코어 용액과 겹질 형성용 전구체 용액이 주입되어서 서로 혼합된다. 그리고 제2 및 제3 혼합기(M2, M3)는 각각 이전 혼합기(M1, M2)에서 혼합된 용액을 이용하여 형성된 겹질을 갖는 양자점 코어 용액과 겹질 형성용 전구체 용액이 주입되어서 서로 혼합된다. 이를 위하여, 각 혼합기(M1, M2, M3)는 배관을 통해 서로 일렬로 연결되어 있다.

[0023] 가열부(H1, H2, H3)는 복수의 혼합기(M1, M2, M3) 각각에서 혼합된 용액이 통과하는 배관을 가열하기 위한 수단으로서, 혼합된 용액에 열 에너지를 공급하여 양자점 코어 또는 겹질을 갖는 양자점 코어의 외면에 겹질 형성 반응이 일어나도록 하는 수단이다. 가열부(H1, H2, H3)의 종류나 구조, 형상 등에는 특별한 제한이 없으며, 배관을 통해 흐르는 용액을 가열하기 위한 수단이면 어떤 종류든 사용될 수 있다. 가열부(H1, H2, H3)에서 설정되는 온도는 겹질 형성 반응의 온도, 배관을 통해 흐르는 용액의 유량이나 속도 등을 고려하여 적절히 결정된다.

[0024] 가열부(H1, H2, H3)는 도 1에 도시된 것과 같이, 각 혼합기(M1, M2, M3)로부터 혼합된 용액이 유출되는 배관마다 독립적으로 설치될 수 있다. 이 경우에, 각 가열부(H1, H2, H3)의 온도 및/또는 가열 시간 등은 독립적으로 제어 가능하다는 것은 자명하다. 따라서, 가열부(H1, H2, H3) 각각의 온도는 반드시 동일할 필요는 없으며, 가열부(H1, H2, H3)마다 온도가 서로 다를 수도 있다. 예를 들어, 겹질을 형성하는 온도가 단계마다 상이한 경우(예를 들어, 양자점 코어의 외면에 가장 안쪽의 겹질이 형성되는 온도와 이미 형성된 겹질의 표면에 추가로 겹질이 형성되는 온도가 상이하거나 혼합된 용액의 유량이나 유속이 상이한 경우 등)에 각 가열부(H1, H2, H3)의 온도는 이를 고려하여 달라질 수 있다.

[0025] 이와는 달리, 다중 겹질 양자점의 제조장치는 전체를 가열하는 하나의 가열부(H4)만을 포함할 수 있다. 이러한 다중 겹질 양자점의 제조장치의 일례는 도 2에 도시되어 있는데, 도 2를 참조하면 다중 겹질 양자점의 제조장치는 혼합기(M1, M2, M3) 및 이 혼합기(M1, M2, M3)로부터 용액이 배출되어 흐르는 배관을 가열하는 하나의 가열부(H4)만을 포함한다. 하나의 가열부(H4)를 포함하는 장치는 복수의 가열부(H1, H2, H3)를 포함하는

장치(도 1 또는 도 3 참조)에 비하여 장치의 구성을 보다 단순화할 수 있다. 이 경우에, 가열부(H4)는 복수의 가열 영역으로 구분되어 있으며, 각 가열 영역이 각 혼합기(M1, M2, M3)의 출구에 연결된 배관을 독립적으로 가열할 수도 있다.

[0026] 그리고 다중 껍질 양자점의 제조장치는 각 가열부(H1, H2, H3, H4) 각각에서 배출되는 용액을 급격히 식히기 위한 냉각부(도시하지 않음)를 더 구비할 수 있다. 가열부(H1, H2, H3, H4)를 거치면서 성장한 양자점 코아 또는 두꺼워진 껍질은 냉각부를 거치면서 코아의 성장 및/또는 껍질의 형성이 완전히 중단된다. 냉각부는 배관을 통해 물 제킷으로 순환수가 공급되는 수냉식일 수 있지만 여기에만 한정되는 것은 아니며, 공랭식 등 다양한 방법이 이용될 수 있다. 완성된 다중 껍질 양자점들이 포함된 용액은 용기(도시하지 않음)로 배출된다.

[0027] 이와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 다중 껍질 양자점의 제조장치는 서로 직렬로 연결되어 있는 다중의 반응기들, 즉 혼합기(M1, M2, M3) 및 이로부터 유출되어 흐르는 배관을 가열하는 가열부(H1, H2, H3)를 포함하는데, 다중의 반응기들 각각에서는 껍질을 형성하기 위한 반응이 시간적, 공간적으로 독립적으로 일어난다. 이를 위하여, 다중의 반응기들 각각으로 하나 또는 그 이상의 전구체 용액(예컨대, 단일분자 전구체 용액)이 소정의 양만큼 분할되어 공급될 수 있도록, 다중의 반응기들 각각에는 주입관이 개별적으로 연결되어 있을 수 있다. 각 주입관으로 공급되는 전구체 용액은 하나의 전구체 용액 주입 장치(도 1 및 도 2 참조)로부터 공급되거나 또는 복수의 전구체 용액 주입 장치(도 3 참조) 각각으로부터 공급될 수 있다.

[0028] 후자의 경우에, 복수의 전구체 용액 주입 장치 각각으로부터 다중의 반응기들 각각으로 공급되는 전구체 용액은 동일한 전구체 용액이거나 또는 서로 다른 전구체 용액일 수 있다. 후자의 경우에는 예컨대, 코아를 형성하기 위한 전구체 용액과 껍질을 형성하기 위한 전구체 용액이 서로 혼합되어 있으면서, 그 혼합 비율이 반응기의 위치에 따라서 점진적으로 변화할 수도 있다. 도면에 도시하지는 않았지만, 용액 주입 장치들 각각으로부터 주입되는 양은 자동으로 조절될 수 있으며, 다중 껍질 양자점의 제조 장치는 이를 위한 수단을 더 포함할 수 있다.

[0029] 펌프들(P1, P2)은 균일한 유량으로 공급하는 유량 펌프로서, 양자점 코아 용액 또는 껍질 형성용 전구체 용액 각각을 균일한 유량과 일정한 속도로 혼합기(M1, M2, M3)로 주입한다. 그러나 본 발명은 펌프들(P1, P2)의 펌핑 속도 또는 공급하는 유량이 일정한 경우로 제한되는 것은 아니며 목적에 따라 다양하게 제어할 수 있음을 주목해야 한다. 예를 들어, 양자점 코아 용액과 껍질 형성용 전구체 용액(또는 도 3의 경우에는 각 펌프로부터 공급되는 껍질 형성용 전구체 용액)은 독립적인 별도의 펌프로 공급될 수도 있고, 하나의 구동원에 연결되어 동일한 유량을 공급하는 복수의 채널을 구비한 단일의 유량 펌프를 통해 공급될 수도 있다. 두 전구체 용액은 동일한 유량으로 공급될 수도 있고 상이한 유량으로 공급될 수도 있다. 전구체 비율에 따라 양자점 크기나 특성이 달라질 수 있다.

[0030] 제1 반응기는 펌프들(P1, P2)로부터 공급되는 양자점 코아 용액과 껍질 형성용 전구체 용액을 혼합하며, 또한 혼합된 용액을 흐르도록 하면서 가열하여 양자점 코아의 외면에 껍질을 형성한다. 이를 위하여, 제1 반응기는 복수의 용액을 혼합하기 위한 혼합기(mixer)와 함께 혼합된 용액이 흐르는 배관을 가열하여 껍질을 형성하기 위한 가열로를 포함할 수 있다. 이러한 제1 반응기를 구현하는 방법에는 특별한 제한이 없는데, 혼합된 용액(또는 생성물)의 유동을 유지하면서 양자점 코아의 외면에 껍질을 형성하기 위한 기존의 공지된 반응기의 구성과 동일하거나 또는 추후에 개발되는 다른 반응기가 될 수도 있다.

[0031] 제1 펌프(P1)로부터 공급되는 양자점 코아 용액을 형성하는 방법에도 특별한 제한이 없다. 예를 들어, 기존의 방법대로 전구체와 용매를 섞은 후 일정한 속도로 고온의 열전도성 튜브에 흘려서 양자점을 생산할 수 있다. 또는 본 출원의 출원인과 동일한 출원인에 의하여 2008년 10월 27일자로 출원된 한국특허출원 제2008-105368호, "복수의 가열 영역을 가지는 양자점 제조 장치 및 양자점 제조 방법"이나 한국특허출원 제2008-105369호, "양자점 제조 장치 및 제조 방법"에 개시되어 있는 양자점 제조 장치의 구성과 동일한 장치를 이용하여 양자점을 생성할 수 있는데, 위의 한국특허출원은 참조에 의하여 본 명세서에 완전히 결합된다.

[0032] 도 4는 양자점 제조 장치의 구성의 일례를 보여 주는 도면으로서, 위의 한국특허출원에 개시되어 있는 양자점 제조 장치의 구성과 실질적으로 동일하다. 도 4를 참조하면, 양자점 제조 장치는 펌프들로부터 각각 공급되는 복수의 전구체 용액들이 혼합되는 혼합기(12)와, 혼합된 전구체 용액이 통과하는 동안 각각이 상이한 온도 영역에서 동작하는 두 개의 가열부(14, 16)를 포함한다. 가열부들(14, 16)은 핵 성장을 위한 제 1 온도 영역에서 동작하는 제 1 가열부(14)와, 핵을 성장시키는 제 2 온도 영역에서 동작하는 제 2 가열부(16)를 포함한다. 두 개의 가열부(14, 16)는 별도의 가열로(furnace)로 구현될 수도 있고, 하나의 가열로에서 독립적으로 온도 조절 가능한 두 개의 가열 영역으로 구현될 수도 있다. 여기서 혼합된 전구체 용액이 제 1 가열부(14)

를 통과하는 시간이 제 2 가열부(16)를 통과하는 시간보다 짧도록 제 1 가열부(14)가 제 2 가열부(16)에 비해 통과 길이가 짧게 형성될 수 있다.

[0033] 이와 같이, 다중 껍질 양자점의 제조장치에서는 종류의 껍질을 입히는 데 있어서도 화학적으로 한꺼번에 주입하여 장기간 반응시키는 것보다 동일한 전구체를 여러 번 시간차를 두고 주입하는 것이 더 화학적으로 고품질의 껍질을 형성할 수 있다. 예를 들어, CdSe 코어에 ZnS 껍질을 입히는 경우에 합성된 CdSe 코어에 껍질을 형성하는 전구체를 주입하여 반응을 유도한다. 이 때 ZnS를 형성하는 전구체가 코어의 표면에서만 반응하여 껍질을 형성함이 바람직하므로 ZnS 전구체가 용액에 남지 않고 표면에서 완전히 반응할 정도의 양을 시간차를 두고 주입하는 공정이 요구된다. ZnS를 형성하는 전구체는 diethylzinc와 bistrimethylsilylsulfide의 혼합 용액이나 diethyldithiocarbamate 등의 단일분자 전구체를 사용할 수도 있고, 또는 Zn 전구체와 S 전구체를 교대로 주입하는 것이 가능하다. 이는 Succesive Ionic Layer Adsorption Reaction의 반응 기작과 동일하게 껍질을 형성하는 방법이다.

[0034] 전술한 바와 같이, 본 실시예에 있어서 CdSe 코어를 형성하는 공정은 본 특허의 출원인과 동일한 출원인에 의하여 2008년 10월 27일자로 출원된 한국특허출원 제2008-105368호, "복수의 가열 영역을 가지는 양자점 제조 장치 및 양자점 제조 방법"이나 한국특허출원 제2008-105369호, "양자점 제조 장치 및 제조 방법"에 개시되어 있는 제조 방법과 동일할 수 있다. 그리고 ZnS 껍질은 다음과 같이 형성될 수 있다.

[0035] 보다 구체적으로, ZnS 껍질을 형성하기 위한 전구체로 Zn와 S를 동시에 제공할 수 있는 단일분자 전구체의 하나인 zinc diethyldithiocarbamate를 trioctyl phosphine과 oleylamine의 혼합 용액에 녹여 준비한다. 그리고 이렇게 만들어진 ZnS 전구체 용액과 flow reactor에서 형성된 CdSe 용액은 각각 펌프를 통해 믹서로 공급한다. 펌프는 균일한 유량으로 공급하는 유량 펌프이다. 유량 펌프의 펌핑 속도는 통상 0.01~1000 ml/min 범위이다. ZnS 전구체 용액은 독립적인 별도의 펌프로 공급될 수도 있고, 하나의 구동원에 연결되어 동일한 유량을 공급하는 복수의 채널을 구비한 단일의 유량 펌프를 통해 공급될 수도 있다. ZnS 전구체 용액은 CdSe 용액과 동일한 유량으로 공급될 수도 있고 상이한 유량으로 공급될 수도 있다. ZnS 전구체 용액의 총량은 CdSe의 크기에 따라 달라진다. CdSe의 크기에 따라 원하는 일정한 두께의 ZnS 껍질을 형성하기 위한 전구체 몰 수가 달라지기 때문이다. ZnS 전구체는 예컨대, 1개에서 10개의 주입을 통해 반응이 이루어질 수 있다. ZnS와 CdSe간의 lattice mismatch로 인한 껍질형성의 어려움으로 CdS 등 다른 재료를 사용하여 껍질을 형성할 수 있다. CdS는 단독 혹은 ZnS이전 껍질로 사용될 수 있고  $Cd_xZn_{1-x}S_x$ 의 다양한 조성의 껍질이 사용될 수도 있다. CdS 형성은 역시 단일 분자 전구체인 cadmium diethyldithiocarbamate를 합성하여 수행할 수 있다.

[0036] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 다중 껍질 양자점 제조 장치의 전체적인 구성을 개략적으로 도시한 도면이다. 본 실시예는 다중 껍질 양자점 제조 장치가 전체를 가열하기 위한 하나의 가열부(H4)를 포함한다는 점에서, 각 배관을 독립적으로 가열하기 위하여 복수의 가열부(H1, H2, H3)를 포함하는 전술한 실시예와 상이하다. 그 이외의 사항은 도 1을 참조하여 전술한 것과 동일할 수 있으므로, 불필요한 중복 설명을 피하기 위하여 구체적인 설명은 생략한다.

[0037] 도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 다중 껍질 양자점 제조 장치의 전체적인 구성을 개략적으로 도시한 도면이다. 본 실시예는 다중 껍질 양자점 제조 장치가 복수의 혼합기(M1, M2, M3) 각각으로 껍질 형성용 전구체 용액을 공급하기 위한 전구체 용액 주입 장치(P2, P2', P2'')를 포함한다는 점에서, 하나의 전구체 용액 주입 장치(P2)로부터 복수의 혼합기(M1, M2, M3) 각각으로 껍질 형성용 전구체 용액을 공급하는 전술한 실시예와 상이하다. 이 경우에, 각 전구체 용액 주입 장치(P2, P2', P2'')로부터 서로 다른 조성의 전구체 용액을 공급할 수 있다는 것은 전술한 바와 같다. 그 이외의 사항은 도 1을 참조하여 전술한 것과 동일할 수 있으므로, 불필요한 중복 설명을 피하기 위하여 구체적인 설명은 생략한다.

[0038] 도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 다중 껍질 양자점 제조 장치의 전체적인 구성을 개략적으로 도시한 도면이다. 도 5에 도시된 제조 장치는 장치의 일부가 밀폐된 공간에 위치한다는 점에서 전술한 제조 장치와 차이가 있다. 이러한 제조 장치는 양자점의 코어나 껍질을 제조하는 공정에서 일어나는 반응이 매우 반응성이 높거나(reactive) 또는 독성이 큰 가스가 발생할 가능성이 높은 경우 등에 유용하게 적용될 수 있다. 밀폐된 공간은 진공이거나 또는 불활성 가스 등과 같은 반응성이 약한 가스로 충전되어 있을 수 있다.

[0039] 그리고 도 5에서는 다중 껍질 양자점 제조 장치의 일부가 밀폐된 것으로 도시되어 있으나, 장치의 전체가 밀폐될 수도 있다. 그리고 도 5에서 밀폐된 공간에 위치하는 용액 주입 장치의 개수 등은 임의적이라는 것은 당업자에게 자명하다. 예를 들어, 높은 반응성에 따른 위험을 방지하거나 또는 반응을 제어하기 위하여, 또

는 독성이 큰 가스가 유출되는 것을 방지하기 위하여, 제조 장치의 전체를 진공이나 특정 가스(예를 들어 질소, 아르곤 등)로 채워진 공간 안에 넣고서 밀폐되도록 할 수 있다. 또는, 전체 제조 공정 중에서 일부만 반응성이 낮거나 독성 가스 발생의 여지가 낮은 경우에는, 반응성이 높거나 독성 가스의 발생 가능성이 높은 제조 장치의 일부는 밀폐된 공간에 두고, 나머지 일부는 밀폐된 공간의 외부에 두고서 상기 밀폐된 공간의 와는 관 등을 통해 연결할 수 있다. 즉, 전체 제조 장치 중에서 반응성이 특별히 큰 부분만 밀폐된 공간에 넣을 수 있다.

[0040] 이상의 설명은 본 발명의 실시예에 불과할 뿐, 이 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상이 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 기술 사상은 특허청구범위에 기재된 발명에 의해서만 특정되어야 한다. 따라서 본 발명의 기술 사상을 벗어나지 않는 범위에서 전술한 실시예는 다양한 형태로 변형되어 구현될 수 있다는 것은 당업자에게 자명하다.

**부호의 설명**

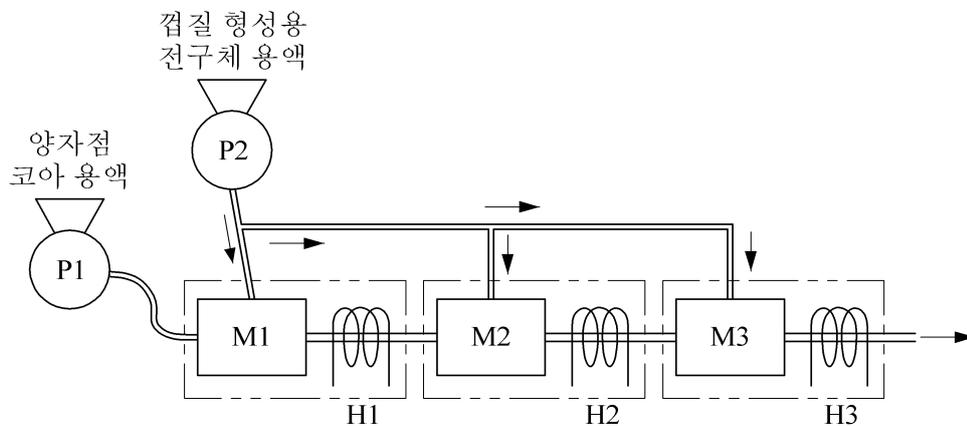
[0041] P1, P2, P2', P2'' : 펌프

M1, M2, M3, 12 : 혼합기

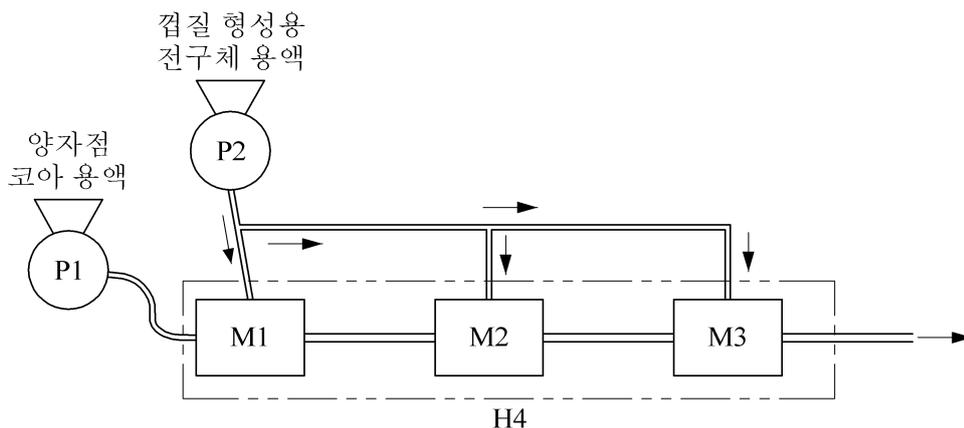
H1, H2, H3, H4, 14, 16 : 가열부

**도면**

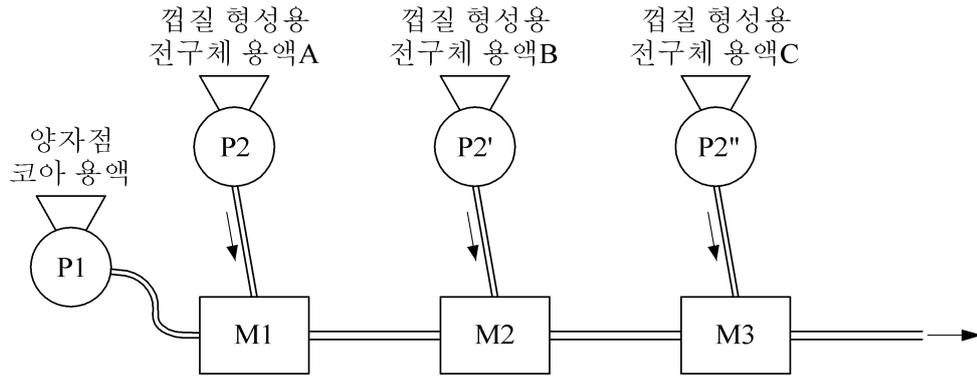
**도면1**



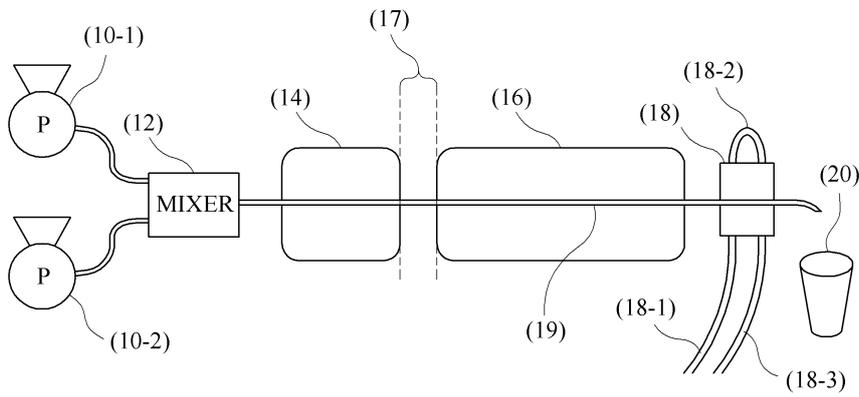
**도면2**



도면3



도면4



도면5

