

분자 끈을 활용한 CdSe/ZnS 양자 점의 향상된 배열

조근태 · 이종현 · 남혜진 · 정덕영[†]

성균관대학교 화학과, 성균 나노과학원, 기초과학연구소
440-746 경기도 수원시 장안구 천천동 300
(2008년 6월 9일 접수, 2008년 12월 1일 채택)

Molecular Linker Enhanced Assembly of CdSe/ZnS Core-Shell Quantum Dots

Geun Tae Cho, Jong Hyeon Lee, Hye Jin Nam and Duk-Young Jung[†]

Department of Chemistry-BK21 and Sungkyunkwan Advanced Institute of Nanotechnology, Institute of Basic Sciences,
Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi 440-746, Korea
(Received 9 June 2008; accepted 1 December 2008)

요 약

양자 점을 이용한 QD-LED(Quantum Dot - Light Emitting Device)의 소자 제작을 하기 위해서는 양자 점의 균일한 배열이 중요하다. 핵-껍질(core-shell) 구조의 CdSe/ZnS 양자 점을 기판에 고 밀도, 고 균일도로 배열하기 위하여 두 종류의 분자 끈(molecular linker)을 사용하였고, 공정의 단순화와 비용 절감을 위하여 고분자 도장인 PDMS (polydimethylsiloxane)를 이용한 미세접촉인쇄방법으로 양자 점들을 배열하였다. TiO₂/ITO 기판에 양자 점을 고정 시켜주는 역할을 하는 분자 끈으로는 2-carboxyethylphosphonic acid(CAPO)를 사용하였고, 양자 점 사이의 인력을 향상시켜주는 분자 끈으로는 1,6-hexanedithiol(HDT)을 사용하였다. 양자 점들의 배열 특성을 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)과 원자 힘 현미경(AFM, atomic force microscope)으로 분석하였고, 광 발광분광기(PL, photoluminescence spectroscopy)로 발광특성을 측정하였다.

Abstract – QDs-LEDs(quantum dot light emitting device) should contain well-organized arrays of QDs on an electron transport layer. Thin films of CdSe/ZnS core-shell QDs were successfully fabricated on TiO₂ substrates by using PDMS stamp and micro contact printing method. 2-Carboxyethylphosphonic acid(CAPO) and 1,6-hexanedithiol(HDT) were employed as molecular linkers in assembling CdSe/ZnS core-shell QDs with high-density and uniform array. The CAPO increased the binding strength between the QDs and the substrates, and the HDT induced the strong inter-particle attractions of assembled QDs. The assembling properties of QDs thin films were characterized by SEM, AFM, optical microscope and photoluminescence spectroscopy(PL).

Key words: Quantum Dot, Molecular Linker, Micro Contact Printing, Surface Modification, Nanoparticle Assembly

1. 서 론

차세대 디스플레이로 주목 받고 있는 발광다이오드(LED, Light Emitting Device)는 기본적으로 전류를 흘려서 p-n 접합 또는 활성층에서 전자-정공의 결합에 의해 전기장발광(electroluminescence)을 일으키는 소자이다. LED는 자연스러운 색감, 빠른 응답성, 고휘도, 저전력 등의 장점이 있으나, 짧은 소자 수명과 가격경쟁력이 약한 것이 단점이다.

양자 점(QD, Quantum dot)을 이용한 QD-LED는 OLED(Organic Light Emitting Devices)와 유사한 소자구조에 발광체로 양자 점을 사용한 차세대 디스플레이 광원으로써, 양자 점의 양자구속효과에 의하여 발광하는 것이다. QD-LED는 발광체가 좁은 발광 반폭값

(FWHM, Full-Width at Half-Maximum Value)을 가지며, 무기물이기 때문에 소자의 수명이 길고, 크기에 따른 밴드 갭 조절이 가능하며, 적절한 열 안정성을 가진다. 또한 용액을 사용한 공정이 가능하며, 발광층의 두께가 수 나노미터 수준으로 조밀하게 분포되어 빛을 발함으로써 발광효율을 획기적으로 개선할 수 있다[2-14].

본 연구에서는 QD-LED의 발광물질로 사용할 양자 점을 PDMS 도장을 이용한 소프트 리소그래피 방법중의 하나인 미세접촉인쇄법(μ CP, micro-contact printing)으로 인쇄하여 선택적으로 배열함으로써, 진공장비를 사용하지 않고 공정단가와 시간을 절약할 수 있는 방법을 개발하였다. 소프트 리소그래피는 빠르고 값싸게 1 μ m 이상의 형상과 구조물을 손쉽게 제작하기에 용이하며, 초기투자비용이 거의 필요 없고, 실험방법도 간단하다. 또한 일반 실험실 환경에서 실행될 수 있고, 빛의 회절이나 투명도에 의한 제약이 없으며, 새로운 형태의 표면, 대면적 프린팅과 패터닝, 광학적 구조물 그리고 포

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dyjung@skku.edu

토리소그래피 공정으로 만들어지기 어려운 시스템에도 적용 될 수 있다[15-17].

이미 LED의 발광 층에 양자 점을 사용한 소자제작에 대한 연구가 보고된 바 있으나, 현재까지 양자 점들의 균일한 배열을 위하여 기판에 양자 점을 고정시키고, 양자 점과 양자 점 간의 고정에 대한 연구는 아직 미흡한 상태이다[18, 19]. 따라서 본 연구에서는 소프트 리소그래피 기술을 QD-LED 제작에 응용하여 발광 층에 양자 점을 간단한 방법으로 배열하고, 기판과 양자 점, 양자 점과 양자 점 사이의 고정력을 갖추기 위하여 두 종류의 분자 끈을 사용하였으며, 균일하고 용액의 세척에도 씻겨 나가지 않는 양자 점의 배열을 목표로 실험을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 양자 점 용액과 분자 끈 화합물

전자 수송층(ETL, electron transport layer)인 TiO₂ 기판과 양자 점 사이를 연결시켜주는 분자 끈으로 Aldrich사의 2-carboxyethylphosphonic acid(CAPO)를 사용하였고, 양자 점들 사이를 연결시켜주는 분자 끈으로는 Aldrich사의 1,6-hexanedithiol(HDT)를 사용하였다. 양자 점은 trioctylphosphine oxide(TOPO) 물질로 안정화 된 핵-껍질(core-shell) 형태의 CdSe/ZnS 나노입자로서 Evident사의 EviDot® (Maple red-orange, λ_{em}=620±10 nm)을 사용하였다. 양자 점 용액의 농도는 UV/Vis. 분광기를 사용하여 결정하였고, 620 nm에서 흡광도 값이 1이 되었을 때를 기준으로 실험을 진행하였다. 양자 점 용액의 흡광도 값이 1일 때의 농도를 기준으로 무수 헥산에 부피 비 4%로 희석한 용액을 사용하였다.

2-2. 기판의 표면 처리

기판을 50 mM의 CAPO 에탄올 용액에 TiO₂/ITO/Glass를 2시간 담근 후에 꺼내서 에탄올로 세척하였다. 기판에 증착된 CAPO의 안정적인 고정화를 위해 100 °C 핫플레이트위에 10분간 가열하였다. 기판에 증착된 CAPO의 카복실기의 리간드 치환 반응에 의하여 양자 점과 공유결합을 이루게 되고 양자 점을 기판에 고정시켜주는 역할을 한다. 양자 점이 기판에 붙는 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

2-3. PDMS 도장의 제작과 미세접촉인쇄

PDMS는 Dow corning의 Sylgard 184를 사용하였다. 플라스틱 컵에 실리콘 중합체와 촉매를 10:1의 무게 비로 넣고 5분간 충분히 저어준 뒤 미리 준비해 놓은 기판에 붓는다. 기판에 부어준 PDMS의 기포를 제거한 후에 80 °C 오븐에서 2시간 동안 굳힌다. 열 증합된 PDMS를 기판에서 떼어내서 도장으로 사용하였다.

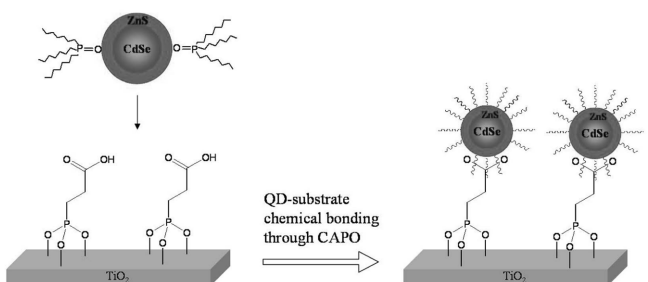


Fig. 1. Bonding model of QDs on CAPO/TiO₂ substrate.

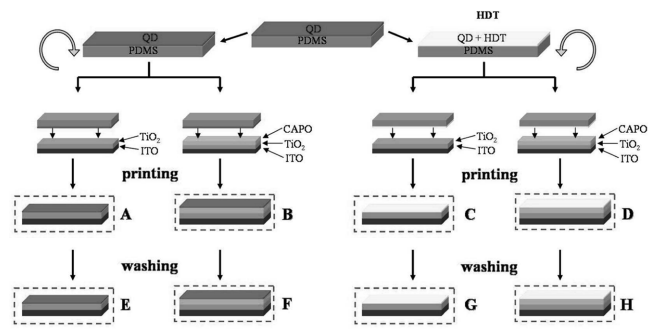


Fig. 2. Schematic illustrations of the printed QDs thin films on substrates by using micro contact printing.

기판에 미세접촉인쇄방법으로 양자 점을 기판에 균일하게 코팅하기 위해서 CdSe/ZnS 양자 점 용액을 요철이 없는 PDMS에 도포한 후 3,000 rpm으로 스핀 코팅하여 PDMS에 양자 점 박막을 만들었다. 그 후 양자 점들 사이의 결합력을 높이기 위하여 0.1 M HDT 용액을 도포한 뒤 스핀 코팅한다. 양자 점이 코팅되어있는 PDMS 표면을 반대 방향으로 기판에 인쇄한다. 양자 점들과 기판에 대한 분자 끈 화합물의 효과적인 결합력을 비교하기 위하여 CAPO 처리를 한 기판과 하지 않은 기판을 비교하였고, 양자 점들 사이의 결합력을 확인하기 위해 HDT의 사용 여부에 따른 결과를 비교하였다. 각 실험에 대한 개요를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 A는 CAPO 처리를 하지 않은 기판에 양자 점 인쇄를 한 것이고, B는 CAPO 처리 기판에 양자 점을 인쇄 한 것이다. C는 CAPO 처리를 하지 않은 기판에 HDT를 사용하여 양자 점 인쇄를 한 것이고, D는 CAPO 처리를 한 기판에 HDT를 사용하여 양자 점 인쇄를 한 것이다. Fig. 2의 E, F, G, H는 기판 A, B, C, D를 각각 헥산으로 세척하였다. 인쇄한 양자 점의 형상과 발광세기, 두께의 측정은 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-7000F)과 광학현미경(OM, ZEISS Axiovert 200 MAT), 광발광 분광기(PL, Photoluminescence spectroscope, Thermo Spectronic AMINCO·Bowman® Series 2), 원자 힘 현미경(AFM, Veeco)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 분자 끈을 사용하여 인쇄 한 양자 점의 형광세기 비교

표면처리를 하지 않은 TiO₂ 기판과 CAPO 처리를 한 TiO₂ 기판에 PDMS 도장을 사용하여 양자 점을 인쇄한 다음 형광현미경을 통해 양자 점의 밝기를 비교하였으며 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 A와 B는 PDMS 도장에 양자 점 용액을 스핀 코팅으로 도포 한 후 CAPO 처리를 하지 않은 TiO₂ 기판(A)과 처리를 한 TiO₂ 기판(B)에 인쇄한 결과이고, C와 D는 인쇄를 한 A와 B의 기판을 헥산으로 세척한 결과이다.

A와 B의 기판을 헥산으로 세척한 시료인 E와 F는 모두 양자 점들의 밝기가 현저히 감소하는 현상을 관찰하였고, 기판에 인쇄되어있던 다량의 양자 점들이 헥산에 씻겨 나갔음을 유추할 수 있었다. 헥산 세척한 G시료의 경우는 형광세기가 크게 감소하였으나 CAPO 처리한 D를 헥산 세척한 H시료의 경우 형광차이는 발견할 수 없었다.

지금까지의 연구 보고에서도 배열된 양자 점들의 배열밀도에 대

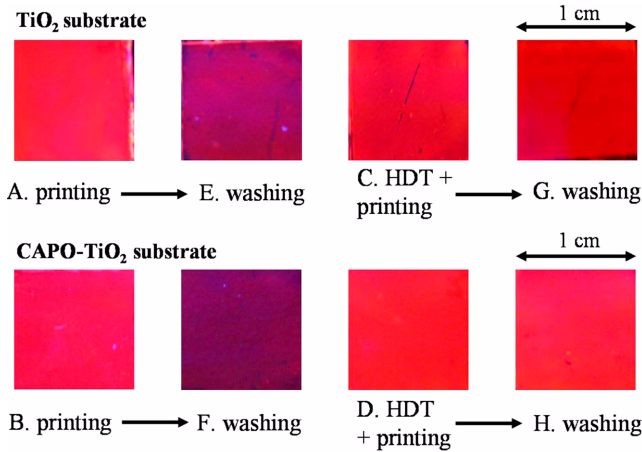


Fig. 3. Fluorescence microscope images of the printed and the washed QDs thin films on substrates.

한 발광세기의 측정이 없었다. AFM을 사용하여 양자 점들의 배열 밀도를 측정 한 보고에서는, 양자 점들의 배열 밀도가 1 μm²의 면적에서 평균 88% 정도이며 균일하게 배열되지 않았고, 많은 균열이 있으며, 최대 98% 이상의 배열 밀도를 보이더라도 300 nm² 정도의 극히 좁은 공간에서의 배열모습을 보고하였다[2, 18]. 본 실험에서는 양자 점들의 세척 전과 후의 확실한 밝기의 차이와 1 cm² 이상의 넓은 면적에 배열된 양자 점들의 발광효과를 손쉽게 간편하게 정량화 하기 위하여 위와 같은 샘플의 PL(λ_{em}=340 nm, HV=500 V, scan area = 470~700 nm)을 측정하였고 Fig. 4에 나타내었다. PL 측정 결과는 형광현미경 측정결과와 동일하게 Hexan 세척을 하지 않은 A와 B, C와 D 기판의 차이는 거의 없었으나, Hexan 세척을 하였을 때는

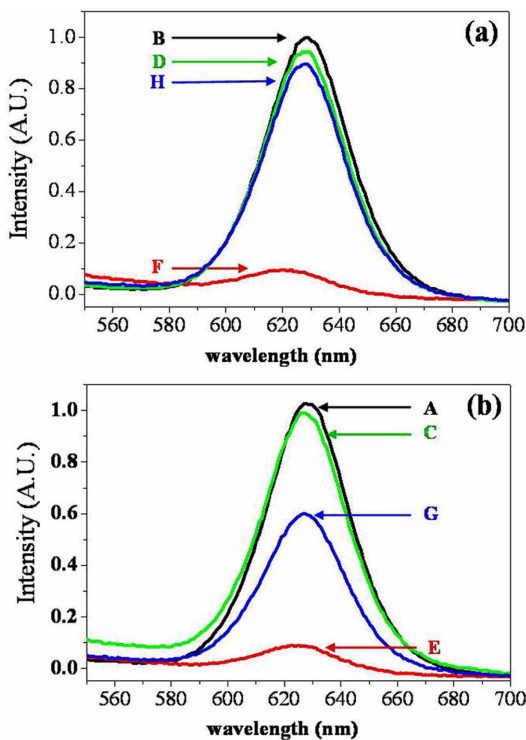


Fig. 4. Comparison of photoluminescence spectra of QDs thin films on CAPO/TiO₂ substrate (a) and on bare TiO₂ substrate (b).

CAPO와 HDT를 사용한 H를 제외한 E, F, G 기판의 발광세기는 현격히 줄어든 것을 확인하였다. CAPO와 HDT를 사용하여 인쇄 한 양자 점들은 Hexan 세척에도 씻겨나가지 않고 기판에 효과적으로 고정됨을 확인할 수 있었다.

인쇄 과정에서 발생 할 수 있는 양자 점의 손실을 확인하기 위하여, 인쇄 후 PDMS 도장에 대한 발광 측정하였고 인쇄 전 후 차이 점이 없음을 확인하였다. 따라서 Fig. 4의 A와 C, 그리고 B와 D의 소량의 상대적 발광세기 감소 현상은 HDT 분자 끈 도입과정에서 발생하는 양자 점 손실에 의한 결과임을 확인하였다. 그러나 이러한 양자 점 감소 현상은 약 3% 미만으로, 전체적인 양자 점 전이 결과에는 큰 영향이 없음을 알 수 있다.

3-2. 분자 끈을 사용하여 배열된 양자 점의 SEM 분석

Fig. 5는 TiO₂ 기판에 양자 점들을 인쇄한 결과와 인쇄 후 Hexan 세척을 하였을 때와 HDT를 사용하여 인쇄하였을 때의 SEM 사진이다. 미세접촉인쇄를 한 기판(A)의 결과 보다 인쇄 후 Hexan 세척을 한 기판(E)의 결과에서 양자 점들이 떨어져 나가는 것이 확인되었다. 이러한 결과는 기판 표면에 어떠한 화학적 처리도 하지 않았기 때문에 양자 점을 기판에 고정시킬 수 있는 직접적인 결합력이 약하여 세척 과정에서 많은 양자 점들의 손실이 초래되었기 때문이다[2, 14, 18]. HDT 분자 끈을 사용하여 인쇄 한 TiO₂ 기판(C)은 HDT를 사용하지 않은 기판(A)과 SEM 사진상의 차이점은 없었지만, 인쇄 후 Hexan 세척을 하였을 때 기판(G) 표면에 균열이 생겼음을 확인할 수 있었다. HDT를 사용하여 양자 점들 사이의 결합력 증가로 E 기판 보다는 많은 수의 양자 점들이 세척 후에도 고정되어 있지만, 기판과 양자 점들 사이의 결합력이 약하여, 결과적으로 세척 과정에서 균열이 발생한 것으로 예상된다. 이 결과는 Fig. 3과 4의 발광세기와 부합하여, 이들의 상대적 발광 세기 감소는 세척 과정에서 발생하는 양자 점들의 절대적 양의 감소되었기 때문에 발생한 것으로 예상된다.

Fig. 6은 CAPO 처리된 TiO₂ 기판에 양자 점을 인쇄 한 시료와 인쇄 후 Hexan 세척한 시료에 대한 SEM 사진이다. B기판과 인쇄 후 Hexan 세척한 F기판은 SEM 결과 양자 점의 배열에는 큰 차이를 보이지 않았고, 특히 F기판의 결과는 E기판(Fig. 5)과 달리 표면에 결점이 없는 것을 확인하였다. Fig. 4의 PL 결과와 비교하면 여러 층으로 쌓여있던 양자 점들이 세척과정 동안 씻겨져 나감으로 발광세

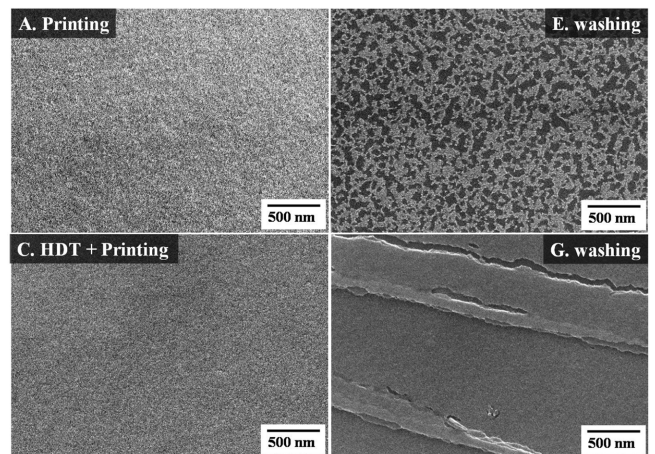


Fig. 5. Scanning electron micrographs of QDs thin films on TiO₂ substrates.

기는 줄었으나, 기판에 처리한 CAPO와의 작용으로 기판과 접해있는 부분의 양자 점들은 씻겨나가지 않은 것을 알 수 있다. 또한 HDT를 추가로 사용하여 인쇄 한 기판(D)과 헥산 세척을 한 기판(H)의 양자 점들의 배열형태에 차이가 없었으며, Fig. 4의 PL 결과에서도 발광세기의 변화가 없어 양자 점들이 처음 인쇄했을 때의 양을 유지하고 있음을 관찰하였다. 결과적으로, CAPO 분자 끈이 기판표면과 마주 닿아있는 양자 점들을 매우 잘 고정화시키며, HDT 분자 끈은 위층의 양자 점들을 서로 고정시켜서 발광세기가 거의 변함이

없는 것을 확인하였다. 금, 은 나노입자들을 2차원 혹은 3차원으로 배열하기 위해 기존의 용액상에서 카복실기나 티올기가 붙은 분자 끈을 사용하여 나노입자간 인력을 증가시켜 나노입자 박막을 만든 연구[20-22]와 같이 HDT가 양자 점들 사이의 인력을 향상시켜 세척과정에도 떨어져 나가지 않는 매우 높은 배열밀도를 가지는 균일한 박막을 형성하였다.

3-3. 미세접촉인쇄에 의한 양자 점의 패터닝

기판에 배열된 양자 점 막의 패터를 형성하기 위하여 디자인된 패터를 가진 1차 PDMS 표면에 CdSe/ZnS 양자 점 용액을 도포한 후 3,000 rpm으로 스핀 코팅하여 양자 점 박막을 만들었다. 그 후 양자 점들끼리의 결합력을 높이기 위하여 0.1 M HDT 용액을 도포한 뒤 스핀 코팅한다. 양자 점이 뿌려져 있는 1차 PDMS를 패터의 반대 방향으로 되어있는 부분을 요철 없는 2차 PDMS 표면에 인쇄하여 원하는 모양의 패터를 전이한 후, 2차 PDMS를 CAPO 처리된 기판에 인쇄한다(Fig. 7).

Fig. 8은 패터가 있는 PDMS 도장을 사용하여 양자 점 패터를 형성하였을 때, HDT 분자 끈을 적용한 후 인쇄를 한 결과와 그 후 헥산 세척을 하였을 때 패터 라인이 변화하는지에 대한 확인을 한 SEM 사진이다. 오른쪽 사진의 왼쪽 사진은 세척 후의 변화를 자세히 관찰하기 위해 패터 외각을 더 확대한 사진이다. HDT를 사용하여 인쇄를 하면 헥산 세척 후에도 패터의 외각이 변하지 않고 양자 점들이 안정적으로 고정화 되어 있음을 확인하였다.

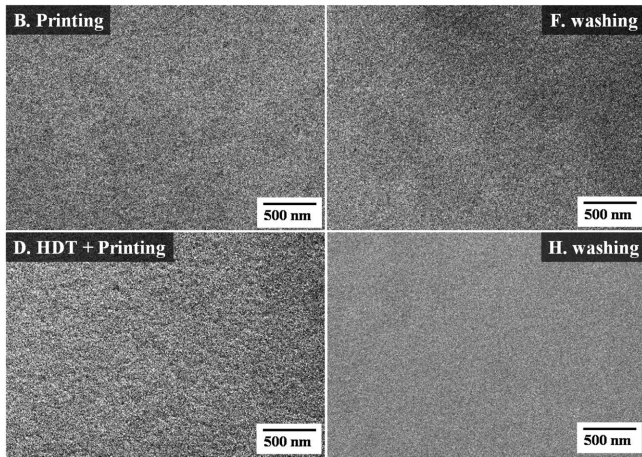


Fig. 6. Scanning electron micrographs of QDs thin films on CAPO/TiO₂ substrates.

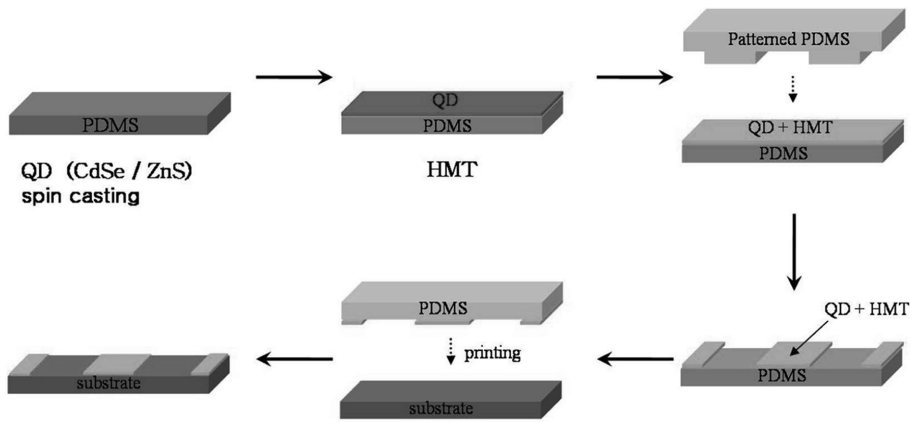


Fig. 7. Schematic illustration of the patterned QDs thin films by using micro contact printing.

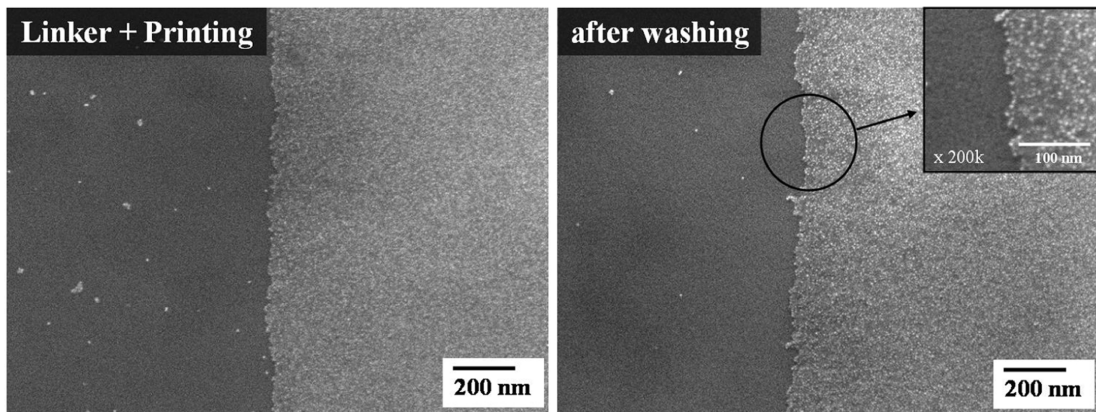


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the patterned QDs thin films, showing stability after washing.

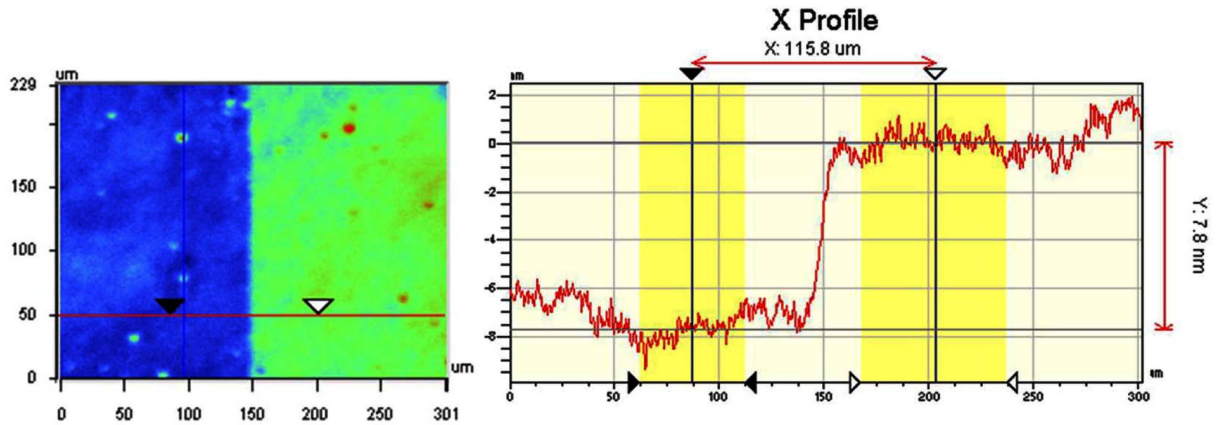


Fig. 9. AFM analyses of patterned QDs thin films.

3-4. 패턴된 양자 점의 AFM 분석

Fig. 9는 패턴된 양자 점의 AFM 분석 결과이다. 측정 결과 양자 점 박막의 평균높이는 7.8 nm였으며, 6 nm 크기의 양자 점들이 단층 혹은 이층으로 쌓여있음을 알 수 있다. TiO_2 박막의 평균 표면 거칠기는 3.75 nm, 양자 점의 평균 표면 거칠기는 3.02 nm로 측정된 것으로 보아 양자 점 박막의 두께는 일정하지만, TiO_2 의 표면이 균일하지 않아서 인쇄된 양자 점 박막의 표면이 거친 것으로 추정된다.

4. 결 론

미세접촉인쇄 방법을 사용하여 효과적으로 수 나노 두께의 고밀도를 가지는 CdSe/ZnS core-shell 양자 점 박막을 TiO_2 기판에 형성할 수 있었고, CAPO와 HDT 분자 끈을 사용하여 인쇄된 양자 점들을 안정화할 수 있었다. CAPO 분자 끈의 적용으로 기판과 양자 점의 직접적인 화학결합을 유도하여 효과적으로 기판에 양자 점을 고정하였다. HDT 분자 끈은 양자 점들 사이의 결합력을 증가하여 추가로 발생하는 세척공정에서 배열된 양자 점의 고정화를 유도하였고, SEM과 PL 측정 결과, 양자 점 박막의 손실과 균열이 발생하지 않았음을 확인하였다. 특히, 요철을 가지는 PDMS 도장을 사용하여 손쉽게 양자 점 박막의 패턴을 형성하였다. 본 연구의 결과는 양자 점 물질뿐 아니라 반도체 나노입자의 효과적이고 저비용의 박막화 방법을 제시하였다. 특히 나노 물질들의 안정화를 위한 효과적인 분자 끈 화합물의 사용으로 다양한 형태의 입자들을 조직적으로 배열할 수 있는 방법을 제시하였다. 또한 본 연구 결과는 나노 입자를 사용한 반도체 소자나 디스플레이 소자 제작에 공정 단계와 시간을 절약할 수 있는 대체 기술로 발전할 것으로 기대한다.

감 사

본 연구는 성균관대학교 2단계 BK-21 프로그램, 중점연구소(과제번호: KRF 2005-005-J11902)의 지원을 받아 수행된 연구이며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kido, J., *Electroluminescence*, Nippon Jitsugyo publishing Co., Ltd.(2003).

2. Coe, S., Woo, W. K., Bawendi, M. and Bulović, V., "Electroluminescence from Single Monolayers of Nanocrystals in Molecular Organic Devices," *Nature*, **420**(6917), 800-803(2002).
3. Guyot, P. and Coe, S., "Quantum Dots: An Emerging Class Of Soluble Optical Nanomaterials," *Material Matters*, **2**(1), 10-12(2007).
4. Ivanov, S. A., Nanda, J., Piryatinski, A., Achermann, M., Balet, L. P., Bezel, I. V., Anikeeva, P. O., Tretiak, S. and Klimov, V. I., "Light Amplification Using Inverted Core/Shell Nanocrystals: Towards Lasing in the Single-Exciton Regime," *J. Phys. Chem. B*, **108**(30), 10625-10630(2004).
5. Zhong, X., Xie, Y., Zhang, Y., Basche, T. and Knoll, W., "Composition-Tunable $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ Nanocrystals with High Luminescence and Stability," *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(28), 8589-8594(2003).
6. Zhong, X., Xie, Y., Zhang, Y., Basche, T. and Knoll, W., "High-Quality Violet- to Red-Emitting ZnSe/CdSe Core/Shell Nanocrystals," *Chem. Mater.*, **17**(16), 4038-4042(2005).
7. Xie, R., Zhong, X. and Basche, T., "Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of Type-II Core/Shell Semiconductor Nanocrystals with ZnTe Cores," *Adv. Mater.*, **17**(22), 2741-2745(2005).
8. Bailey, R. E. and Nie, S., "Alloyed Semiconductor Quantum Dots: Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size," *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(23), 7100-7106(2003).
9. Li, J. J., Wang, Y. A., Guo, W., Keay, J. C., Mishima, T. D., Johnson, M. B. and Peng, X., "Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(41), 12567-12575(2003).
10. Zhong, X., Feng, T., Knoll, W. and Han, M., "Alloyed $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ Nanocrystals with Highly Narrow Luminescence Spectral Width," *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(44), 13559-13563(2003).
11. Reiss, P., Bleuse, J. and Pron, A., "Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion," *Nano Lett.*, **2**(7), 781-784(2002).
12. Talapin, D. V., Koeppel, R., Gotzinger, S., Kornowski, A., Lupton, J. M., Rogach, A. L., Benson, O., Feldmann, J. and Weller, H., "Highly Emissive Colloidal CdSe/CdS Heterostructures of Mixed Dimensionality," *Nano Lett.*, **3**(12), 1677-1681(2003).
13. Steckel, J. S., Zimmer, J. P., Coe, S., Stott, N. E., Bulović, V. and Bawendi, M. G., "Blue Luminescence from (CdS)ZnS Core-Shell Nanocrystals," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**(16), 2154-2158(2004).

14. Zhao, J., Bardecker, J. A., Munro, A. M., Liu, M. S., Niu, Y., Ding, I. K., Luo, J., Chen, B., Jen, A. K. Y. and Ginger, D. S., "Efficient CdSe/CdS Quantum Dot Light-Emitting Diodes Using a Thermally Polymerized Hole Transport Layer," *Nano Lett.*, **6**(3), 463-467(2006).
15. Xia, Y. and Whitesides, G. M., "Soft Lithography," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**(5), 550-575(1998).
16. Xia, Y. and Whitesides, G. M., "SOFT LITHOGRAPHY," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **28**, 153-184(1998).
17. Geissler, M. and Xia, Y., "Patterning: Principles and Some Developments," *Adv. Mater.*, **16**(15), 1249-1269(2004).
18. Coe, S., Steckel, J. S., Woo, W. K., Bawendi, M. G. and Bulović, V., "Large-Area Ordered Quantum-Dot via Phase Separation during Spin-Casting," *Adv. Funct. Mater.*, **15**(7), 1117-1124(2005).
19. Coe-Sullivan, S., Steckel, J. S., Kim, L. A., Bawendi, M. G. and Bulović, V., "Method for Fabrication of Saturated RGB Quantum dot Light-emitting Devices," *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **5739**, 108-115(2005).
20. Han, L., Maye, M., Leibowitz, F. L., Nam, K. L. and Zhong, C. J., "Quartz-crystal Microbalance and Spectrophotometric Assessments of Inter-core and Inter-shell Reactivities in Nanoparticle Thin Film Formation and Growth," *J. Mater. Chem.*, **11**(4), 1258-1264(2001).
21. Wang, G. R., Wang, L., Rendeng, Q., Wang, J., Luo, J. and Zhong, C. J., "Correlation Between Nanostructural Parameters and Conductivity Properties for Molecularly-mediated Thin Film Assemblies of Gold Nanoparticles," *J. Mater. Chem.*, **17**(5), 457-462(2007).
22. Wang, L., Shi, X., Kariuki, N. N., Schadt, M., Wang, G. R., Rendeng, Q., Choi, J., Luo, J., Lu, S. and Zhong, C. J., "Array of Molecularly Mediated Thin Film Assemblies of Nanoparticles: Correlation of Vapor Sensing with Interparticle Spatial Properties," *J. Am. Chem. Soc.*, **129**(7), 2161-2161(2007).