(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0036107
(43) 공개일자 2021년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) *C08F 297/02* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C09K 11/88* (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/025 (2021.01)
C08F 297/026 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0118128
(22) 출원일자 2019년09월25일
심사청구일자 2019년09월25일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
방준하
서울특별시 서초구 방배로37길 26-9, 102동 507호
고재완
서울특별시 강동구 천호대로 1077, 102동 3306호
(74) 대리인
정은열, 김태훈

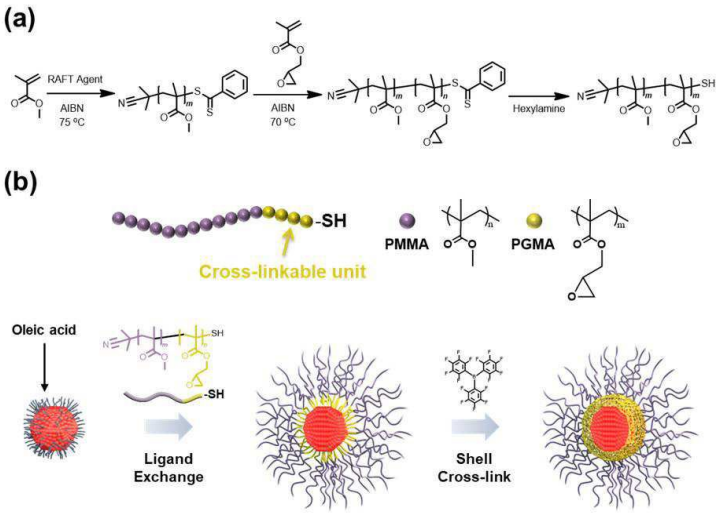
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **기능성 고분자 리간드로 봉지된 열 및 화학적 안정성이 우수한 양자점, 이의 제조방법 및 이를 이용한 열안정성이 우수한 양자점 광학필름**

(57) 요 약

본 발명은 기능성 고분자 리간드로 봉지(캡슐화)된 열 및 화학적 안정성이 우수한 양자점 및 이를 이용한 열안정성이 우수한 양자점 광학 필름과 그 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따르면 양자점의 표면을 고분자 중합체로 코팅시킴에 따라 양자점의 안정성 및 양자점 광학필름의 내구성 및 분산성이 동시에 해결되는 바, 광 발광 방식의 양자점 소자의 효율을 대폭 향상시킬 수 있다. 따라서, 본 다양한 발광 응용 분야, 특히 고출력 발광 소스에서 QD를 실용적으로 사용할 수 있는 길을 열어 주어 디스플레이, 바이오이미징, 조명, 태양전지 등 다양한 분야에서 상업적으로 널리 활용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08K 3/08 (2013.01)
C08K 9/10 (2013.01)
C09K 11/883 (2013.01)
G02B 1/04 (2013.01)
C08F 2438/03 (2013.01)
C08J 2333/08 (2013.01)
C08J 2333/10 (2013.01)
C08J 2333/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2019012685
부처명 미래창조과학부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업 〉 나노 · 소재원천기술개발사업 〉 나노 · 소재원천기술개발사업
연구과제명 표면처리 기술을 통한 광소재 안정성 기술 개발 및 특성 평가
기 여 율 30/100
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2016.08.01 ~ 2021.07.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2019029590
부처명 미래창조과학부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공분야기초연구사업 〉 중견연구자지원사업 〉 중견연구
연구과제명 ROMP 기반의 기능성 병솔형 고분자 합성 및 리튬이온전지/수소 연료전지용 차세대 고분자 소재 개발
기 여 율 40/100
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2018.03.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2019013620
부처명 미래창조과학부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업 〉 창의소재디스커버리사업 〉 창의소재디스커버리사업
연구과제명 인공 공감각 유기 일렉트로닉스 소재 디스커버리
기 여 율 30/100
과제수행기관명 연세대학교 산학협력단
연구기간 2018.07.16 ~ 2024.07.15

명 세 서

청구범위

청구항 1

코어-쉘 구조의 양자점 및 상기 양자점 표면에 티올 말단의 가교성 고분자 리간드를 도입하여 코어-쉘 구조의 양자점을 캡슐화한 것을 특징으로 하고,

상기 가교성 고분자 리간드는 메틸메타크릴레이트와 글리시딜메타크릴레이트 반복 단위의 블록 공중합체 (폴리(메틸메타크릴레이트-*b*-글리시딜메타크릴레이트))인 것을 특징으로 하는 양자점.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코어-쉘 구조의 양자점은 상기 폴리글리시딜메타크릴레이트 내부 쉘 (inner shell) 및 폴리메틸메타크릴레이트 외부 브러시 (outer brush) 구조로 이루어진 두 개의 층으로 캡슐화된 것을 특징으로 하는 양자점.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양자점은 CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, HgS, HgSe, HgTe, MgSe 및 MgS 중에서 선택되는 어느 하나의 이원소 화합물을 코어로 하고,

CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, MgZnSe 및 MgZnS 중에서 선택되는 어느 하나의 삼원소 화합물을 쉘로 하는 양자점.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양자점은 GaN, GaP, GaAs, GaSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, InN, InP, InAs 및 InSb 중에서 선택되는 어느 하나의 이원소 화합물을 코어로 하고,

CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, MgZnSe 및 MgZnS 중에서 선택되는 어느 하나의 삼원소 화합물을 쉘로 하는 양자점.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양자점은 CdSe/ZnCdS 코어/쉘 구조 또는 InP/ZnSeS 코어/쉘 구조인 것을 특징으로 하는 양자점.

청구항 6

고분자 매트릭스 내에 제1항에 따른 양자점을 복수 개 포함하는 양자점-폴리머 복합체 광학 필름.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 고분자 메트릭스는 폴리메틸아크릴레이트, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이크 및 폴리부틸메타크릴레이트 중에서 선택되는 어느 하나의 아크릴레이트계열의 폴리머로 제조된 것을 특징으로 하는 양자점-폴리머 복합체 광학 필름.

청구항 8

(a) 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)-RAFT 중합 마크로 개시제를 준비하는 단계,

(b) P(MMA-*b*-GMA)-RAFT (폴리(메틸메타크릴레이트-*b*-글리시딜메타크릴레이트)) 블록 공중합체를 수득하는 단계,

(c) 말단에 티올기에 도입하여 P(MMA-*b*-GMA)-SH를 수득하는 단계 및

(d) 올레산 (OA, oleic acid) 결합 양자점과 상기 P(MMA-*b*-GMA)-SH를 리간드 교환 반응을 수행하여 P(MMA-*b*-GMA)-QD (양자점)을 수득하는 단계,

(e) PGMA 블록의 양이온 개환 중합을 통하여 양자점을 둘러싸는 가교된 내부 쉘층을 형성하여 양자점을 캡슐화하는 단계를 포함하고,

상기 양자점은 코어-쉘 구조이며, 상기 양자점 표면이 폴리글리시딜메타크릴레이트 내부 쉘 (inner shell) 및 폴리메틸메타크릴레이트 외부 브러시 (outer brush) 구조로 이루어진 두 개의 층으로 캡슐화된 것을 특징으로 하는 양자점의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (e) 단계의 PGMA 블록 양이온 개환 중합은 상온에서 루이스 산 촉매 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 양자점의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 기능성 고분자 리간드로 봉지(캡슐화)된 열 및 화학적 안정성이 우수한 양자점 및 이를 이용한 열안정성이 우수한 양자점 광학 필름과 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 양자점 (Quantum Dot, QD)은 3-5족, 또는 2-6족의 반도체 화합물로 이루어진 수십 nm 이하의 크기를 가지는 나노 결정으로서, 반도체 나노 결정과 관련된 수많은 학술 연구 및 산업 분야에서 계속하여 연구되어 왔다. 특히, 양자점은 양자 구속 효과로 인하여 발광 파장을 손쉽게 제어할 수 있으며 비교적 균일한 크기로 합성할 수 있기 때문에 색순도가 높다는 장점을 지니고 있다. 이러한 장점들로 인하여 디스플레이, 바이오이미징, 조명, 태양전지 분야 등에서 널리 활용되고 있다.

[0003] 그러나, 이러한 장점을 갖는 특성에도 불구하고, 열, 산화 및 수분과 같은 외부 자극에 의해서 양자점의 표면이 상당히 불안정하여 광 효율이 저하되어 양자점을 각종 분야에 도입하는 데 있어서의 큰 문제점이 되고 있다. 이러한 문제점은 양자점의 표면이 산화되어 광 효율이 상당히 떨어지거나 리간드의 탈착으로 인하여 용액 내에서 응집 현상을 일으키는 등 공정 적합성을 떨어트리기 때문에 이를 해결하기 위하여 계속적으로 노력해 왔다.

[0004] 또한, 대부분의 양자점들을 수지나 매트릭스 등에 분산시키면 양자점 표면의 성질과 수지의 화학적 성질이 상이하기 때문에 컬러 필터와 같은 광 발광 방식의 양자점 필름 내에서 응집 현상을 일으키기 매우 쉽다. 특히 양자점이 밀도 있게 정렬된 양자점 필름 내에서는 서로 간의 에너지 교환이 용액 상에서보다 비교적 두드러지기 때문에, 이 과정을 통해 양자점 필름의 광 변환 효율과 같은 여러 성능이 예상보다 낮은 수치를 보여주게 된다.

[0005] 따라서, 이를 해결하기 위해 양자점 자체의 안정성을 끌어올림과 동시에 표면 성질을 제어하여 광 발광 (Photoluminescence) 방식의 양자점 필름 내에서의 분산성을 향상시키는 기술의 확보가 필수적이라 할 수 있다.

[0006] 최근에는 여러 접근법 중에서 양자점의 표면에 기능성 유기 또는 무기 물질을 코팅하는 방법을 통해 외부로부터 표면을 보호하는 봉지 기술이 보고되었으며, 이는 간단하면서도 경제적으로 안정성을 향상시킨다는 점에서 큰 이목을 끌었으며, 이러한 접근법을 통해 양자점의 표면을 봉지시킬 경우, 외부 환경으로부터 양자점의 표면을 보호하여 산화 과정을 억제할 수 있기 때문에 양자점의 안정화 및 내구성 확보에 상당히 기여한 바 있다.

[0007] 하지만 종래 기술은 표면 처리 공정에서의 가혹한 조건으로 인해 양자점의 광 효율이 떨어진다는 한계점을 여전히 지니고 있으며, 더욱이 표면 성질을 자유롭게 제어하는 데 실패하여 필름 내에서의 분산성을 확보하지 못한다는 문제점도 지니고 있었기 때문에 양자점 광학 필름에 적용하기까지의 걸림돌을 완전하게 해결하지 못한 실

정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 온화한 조건에서의 양자점 표면 처리 공정을 통하여 양자점 표면이 기능성 고분자 리간드로 봉지(캡슐화)되어 열적, 그리고 화학적 안정성이 우수한 코어-쉘 구조의 양자점 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 이러한 고안정성의 코어-쉘 구조의 양자점이 고르게 분산된 양자점-폴리머 복합체 광학필름을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 코어-쉘 구조의 양자점 및 상기 양자점 표면에 티올 말단의 가교성 고분자 리간드를 도입하여 코어-쉘 구조의 양자점 표면을 봉지(캡슐화)한 것을 특징으로 하는 열 및 화학적 안정성이 우수한 코어-쉘 구조의 양자점을 제공한다.

[0011] 본 발명에 따른 양자점에 있어서, 상기 가교성 고분자 리간드는 한 쪽 블록은 가교성 단량체, 한 쪽 블록은 일반적인 단량체로 이루어진 블록 공중합체 형태로서, 가교성 단량체 블록은 양자점 표면을 둘러싸는 내부 쉘 구조를 형성하고, 일반적인 단량체 블록은 외부 브러시 구조를 형성하도록 설계된다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 가교성 고분자 리간드는 외부 브러시 구조를 형성하는 메틸메타크릴레이트와 내부 쉘 구조를 형성하는 글리시딜메타크릴레이트를 각각 반복 단위로 하는 블록 공중합체, 즉 (폴리(메틸메타크릴레이트-*b*-글리시딜메타크릴레이트))일 수 있다.

[0013] 즉, 본 발명에 따른 상기 코어-쉘 구조의 양자점은 상기 폴리글리시딜메타크릴레이트 내부 쉘 (inner shell) 및 폴리메틸메타크릴레이트 외부 브러시 (outer brush) 구조로 이루어진 두 개의 층으로 캡슐화된 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명에 있어서, 상기 양자점의 코어는 CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, HgS, HgSe, HgTe, MgSe 및 MgS 중에서 선택되는 어느 하나의 이원소 화합물이거나, GaN, GaP, GaAs, GaSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, InN, InP, InAs 및 InSb 중에서 선택되는 어느 하나의 이원소 화합물일 수 있으며, 상기 양자점의 쉘은 CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, MgZnSe 및 MgZnS 중에서 선택되는 어느 하나의 삼원소 화합물일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, CdSe/ZnCdS 코어/쉘 구조 또는 InP/ZnSeS 코어/쉘 구조일 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기와 같은 특징적 구조의 양자점을 아크릴레이트 계열의 고분자 매트릭스 내에 포함하여 고안정성의 코어-쉘 구조의 양자점이 고르게 분산된 양자점-폴리머 복합체 광학필름을 제공한다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 고분자 메트릭스는 폴리메틸아크릴레이트, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이크 및 폴리부틸메타크릴레이트 중에서 선택되는 어느 하나의 아크릴레이트계열의 폴리머일 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 상기와 같은 특징적 구조의 양자점에 대한 제조방법을 제공한다.

[0021] (a) 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)-RAFT 중합 마크로 개시제를 준비하는 단계,

[0022] (b) P(MMA-*b*-GMA)-RAFT (폴리(메틸메타크릴레이트-*b*-글리시딜메타크릴레이트)) 블록 공중합체를 수득하는 단계,

[0023] (c) 말단에 티올기에 도입하여 P(MMA-*b*-GMA)-SH를 수득하는 단계,

[0024] (d) 올레산 (OA, oleic acid) 결합 양자점과 상기 P(MMA-*b*-GMA)-SH를 리간드 교환 반응을 수행하여 P(MMA-*b*-GMA)-QD (양자점)을 수득하는 단계,

[0025] (e) PGMA 블록의 양이온 개환 중합을 통하여 양자점을 둘러싸는 가교된 내부 쉘층을 형성하여 양자점을 캡슐화

하는 단계.

[0026] 상기 양자점은 코어-쉘 구조이며, 상기 양자점 표면이 폴리글리시딜메타크릴레이트 내부 쉘 (inner shell) 및 폴리메틸메타크릴레이트 외부 브러시 (outer brush) 구조로 이루어진 두 개의 층으로 캡슐화된 것을 특징으로 한다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (e) 단계의 PGMA 블록 양이온 개환 중합은 상온에서 루이스 산 촉매 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 것으로서, 추가적인 열이나 광을 요구하지 않는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따르면 양자점의 표면을 고분자 중합체로 코팅시킴에 따라 양자점의 안정성 및 양자점 광학필름의 내구성 및 분산성이 동시에 해결되는 바, 광 발광 방식의 양자점 소자의 효율을 대폭 향상시킬 수 있다. 따라서, 본 다양한 발광 응용 분야, 특히 고출력 발광 소스에서 QD를 실용적으로 사용할 수 있는 길을 열어 주어 디스플레이, 바이오이미징, 조명, 태양전지 등 다양한 분야에서 상업적으로 널리 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명에 따른 (a) RAFT 중합에 의한 P(MMA-*b*-GMA)-SH 블록 공중합체 리간드의 합성 절차이고, (b) 가교성 PGMA 블록 (상단), 리간드 교환 및 쉘 가교 공정 (하단)을 함유하는 기능성 블록 공중 합체 리간드의 개략도이다.

도 2는 본 발명에 따른 리간드 교환 및 가교 반응 과정에서 CdSe/ ZnCdS 및 InP/ZnSeS 양자점의 광학 특성을 나타낸 결과이다.

도 3은 열 노출 시간 (톨루엔, 100 ℃)에 따른 QD의 PL QY 결과로서, (a) CdSe/ZnCdS QD, (b) InP/ZnSeS QD이며, 검은색 사각형은 QD-OA, 파란색 삼각형은 QD-PMMA, 빨간색 원은 QD-쉘 가교 P(MMA-*b*-GMA)이다.

도 4는 OA-QD (검은색 사각형), PMMA-QD (파란색 삼각형) 및 P(MMA-*b*-XGMA)-QD (빨간색 원)에 대한 화학적 및 공기 안정성을 확인한 결과로서, (a)는 주변 공기에 노출시의 InP/ZnSeS 양자점 및 (b)는 40 mM H_2O_2를 첨가하여 산화 에칭 조건에 노출된 CdSe/ZnCdS 양자점에 대한 PL QY Trace이며, (c)는 H_2O_2에 노출시 CdSe/ZnCdS 양자점의 PL 피크 이동이고, (d) 2 시간 동안 H_2O_2에 노출된 후 OA 리간드 (상부) 및 P(MMA-*b*-XGMA)-SH 리간드 (하부)로 캡핑된 CdSe/ZnCdS 양자점의 XPS 스펙트럼이다.

도 5는 QD-PMMA 나노 복합체 필름에 대한 TEM 탑-뷰 이미지 (a-d), TEM 단면 이미지 (e-h) 및 AFM 높이 프로파일 (5 μm x 5 μm) (i-l)로서, (a, e 및 I)는 OA로 캡핑된 CdSe/ZnCdS 양자점을 포함하는 것이며, (b, f 및 j)는 P(MMA-*b*-XGMA)-SH 리간드로 캡핑된 CdSe/ZnCdS 양자점을 포함하는 것이고, (c, g 및 k)는 OA로 캡핑된 InP/ZnSeS 양자점을 포함하는 것이며, (d, h 및 l)는 P(MMA-*b*-XGMA)-SH 리간드로 캡핑된 InP/ZnSeS 양자점을 포함하는 것이다. (a-d) 및 (e-h)에서의 스케일 바는 각각 200 nm 및 100 nm이며, (i-l)의 S_q 값은 필름의 표면 거칠기에 해당하는 평균 제곱근 높이이다.

도 6은 다양한 어닐링 시간에서 QD-나노복합체 필름에 대한 PL 감쇠를 보여주는 그래프로서, (a)는 OA 리간드로 캡핑된 CdSe/ZnCdS QD, (b)는 P(MMA-*b*-XGMA)-SH 리간드로 캡핑된 CdSe/ZnCdS QD, (c)는 OA 리간드로 캡핑된 InP/ZnSeS QD, (d)는 P(MMA-*b*-XGMA)-SH 리간드로 캡핑된 nP/ZnSeS QD이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 이러한 실시예 및 실험예는 본 발명을 구체적으로 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이러한 실시예 및 실험예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0032] 가역적 첨가-분절 연쇄이동 (reversible addition-fragmentation chain transfer) 중합법에 의해서 한 쪽 블록은 가교성 단량체, 한 쪽 블록은 일반적인 단량체로 이루어진 블록 공중합체 형태의 기능성 고분자 리간드를 합성하고, 양자점과 기능성 고분자 리간드를 혼합하여 표면이 개질된 양자점을 수득하고, 이후 적절한 루이스 산 촉매를 가하여 고분자 리간드의 한 쪽 블록을 가교시켜 양자점의 표면을 봉지(캡슐화)시킴으로써 고안정성의 코

어-쉘 구조의 양자점을 제조한다.

[0033] 본 발명에 따라 제조된 고안정성의 코어-쉘 구조의 양자점에 대해서 열 또는 산화제 등과 같은 가혹한 조건 하에서 안정성을 확인하였으며, 해당 양자점을 또한 아크릴레이트 계열의 고분자 매트릭스 내에 분산시켜 양자점 광학필름을 제조한 후에 광학필름의 분산성 및 안정성을 확인하였다.

[0035] **<실시예>**

[0036] (1) 본 발명에 있어서, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란 (THF), 메틸이소부틸케톤 (MIBK), 메탄올, n-헥산, 메틸메타크릴레이트 (MMA), 글리시딜메타크릴 레이트 (GMA), 2-시아노-2-프로필벤조디티오에이트 (CPBD), 2,2'-아조비스 부티로니트릴 (AIBN), 헥실아민, 트리스(펜타플루오로페닐)보란은 모두 시그마-알드리치사 (Sigma-Aldrich)로부터 구입하였다. QD-나노 복합체 필름 (M_n = 60,000 g/mol, PDI = 1.11)의 PMMA 단일 중합체를 Polymer Source로부터 구입하였다.

[0037] 또한, 인듐아세테이트 ($In(acet)_3$, 99.995%), 팔미트산 (PA, 99%), 1-옥타데센 (ODE, 90%), 아연아세테이트 ($Zn(acet)_2$, 99.995%), 올레산 (OA, 99 %), 트리-n-옥틸포스핀 (TOP, 99%), Se (99.99%, 분말), S (99.998%, 분말) 및 트리옥틸아민 (TOA, 99%)을 UniAm으로부터 구입하였다. 또한, 카드뮴옥사이드 (CdO, ≥99.99%), 1-도데칸티올 (DDT, ≥98%), 염화아연 ($ZnCl_2$, ≥99.995% 무수) 및 미리스트산 (MA, ≥99%)은 각각 시그마-알드리치사 (Sigma-Aldrich)로부터 구입하였다. 또한, 트리스(트리메틸실릴)포스핀 ($(TMS)_3P$, 99%)은 SK 케미칼로부터 구입 하였다. 모든 무수 유기 용매는 대정(한국)에서 구입하였으며, 모든 화학 물질은 추가 정제 없이 받은 그대로 사용하였다.

[0039] **(2) 전구체의 제조**

[0040] 스톡 전구체 용액 (1-옥타데센 (ODE) 중 0.5 M 카드뮴올레에이트 [$Cd(OA)_2$]; ODE 중 0.5 M 아연올레에이트 [Zn(OA)]; 0.5 M 인듐팔미테이트 [$In(PA)_3$]; 트리-n-옥틸포스핀 중 2 M 셀레늄 (TOPSe) 및 TOP 중 2 M 황 (TOPS)을 준비하고, 각각 사용하기 전에 Ar 분위기에 보관하였다.

[0042] **(3) CdSe/ZnCdS 코어/쉘 양자점의 합성**

[0043] 이전에 알려진 합성 절차에 따라 합성하였으며, 모든 양자점 합성은 Schlenk line technique을 통하여 수행하였다.

[0044] 가. CdO (1 mmol), MA (3 mmol) 및 ODE (15 mL)를 3구 플라스크에서 혼합하고 불활성 조건 하에서 240 ℃까지 가열하여 $Cd(MA)_2$ 착물을 형성하였다. 반응물이 투명하게 된 후, TOPSe 용액 (0.25 mL)을 반응 플라스크에 신속하게 주입하여 CdSe-코어 (반지름 = 2 nm)를 형성하였다.

[0045] 나. 270 ℃에서 3분 후에 3 mL의 $Zn(OA)_2$ 용액 및 1 mmol의 DDT를 순차적으로 주입하여 0.5 nm 두께의 $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$-내부 쉘 (inner shell)을 형성하였다. 반응을 30분 동안 수행하고, $Cd(OA)_2$ (2 mL), $Zn(OA)_2$ (4 mL) 및 TOPS (1.5 mL)를 1분 이내에 플라스크에 별도로 첨가하여 3 nm 두께의 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$-외부 쉘 (outer shell)을 형성하고, 반응을 10 분 동안 진행시켰다. 최종 생성물을 침전/재분산 방법으로 여러 차례 정제하고 추가 사용을 위해 톨루엔에 분산시켰다.

[0047] **(4) InP/ZnSeS 코어/쉘 양자점의 합성**

[0048] 가. $In(PA)_3$ (0.5 mmol) 및 ODE (10 mL)를 3구 플라스크에 넣고 진공 하에서 110 ℃까지 가열하고, Ar로 채운 후에 반응 플라스크를 270 ℃까지 가열하였다. 반응 플라스크에 $(TMS)_3P$ (0.25 mmol) 및 TOP (1.25 mL)의 혼합 용액을 빠르게 주입하여 핵을 형성하였다. 반응 온도를 승온하여 20분 동안 유지하고 냉각시켜 반응을 완료시켰다. 생성된 InP 코어 양자점을 아세톤에서 침전/톨루엔에 재분산하는 방법을 통해 정제하였다. 최종 InP 양자점

을 톨루엔 (100 mg/mL)에 분산시키고 추가 반응을 위해 냉장고에 보관하였다.

[0049] 나. ZnSe 및 ZnS 쉘 성장을 위하여, $Zn(OA)_2$ (1.5 mL) 및 ODE (10 mL)를 3구 플라스크에 넣고 진공 하에서 110 ℃까지 가열하고, Ar로 채운 후, 0.1 mL의 InP QD 용액을 반응 플라스크에 천천히 첨가하고 300 ℃까지 가열하였다. ZnSe 쉘의 성장을 위해 승온하면서 원하는 양의 TOPSe 전구체를 반응 플라스크에 주입하였다. 30분 반응 후 원하는 양의 $Zn(OA)_2$ 및 TOPS를 반응 플라스크에 별도로 주입하여 ZnS 쉘을 성장시키고 310 ℃에서 1시간 동안 반응을 진행시켰다. 생성된 양자점을 침전/재분산하는 방법으로 2 회 정제하고 톨루엔에 분산시켰다.

[0051] **(5) RAFT 중합에 의한 P(MMA-*b*-GMA)-SH의 합성**

[0052] 티올-말단으로 종결된 가교성 중합체 리간드는 RAFT (가역적 첨가-분절 연쇄이동, reversible addition-fragmentation chain transfer) 중합을 통하여 합성하였다.

[0053] 가. 먼저, MMA (5 g, 49.94 mmol), CPBD (0.096 g, 0.43 mmol), AIBN (0.071 g, 0.043 mmol)을 Schlenk flask에 혼합하고 아르곤 퍼지에 의해 탈기시켰다. 중합을 75 ℃에서 24시간 동안 수행하고 반응 혼합물을 차가운 메탄올에 부어 PMMA-RAFT 중합 마크로 개시제의 분홍색 분말을 수득하였다. 분자량 (M_n) 및 다분산 지수 (PDI)는 각각 9,300 g/mol 및 1.23이었다.

[0054] 나. 다음, PGMA 블록을 첨가하기 위해, PMMA-RAFT 마크로 개시제 (3 g, 0.32 mmol)를 GMA (1.6 g, 11.26 mmol) 및 AIBN (0.0053 g, 0.032 mmol)과 혼합하고 70 ℃에서 6 시간 동안 중합시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 차가운 메탄올에 부어 분홍색 분말로서 P(MMA-*b*-GMA)-RAFT 블록 공중합체를 수득 하였다. 블록 공중합체의 M_n 및 PDI는 각각 12,100 g/mol 및 1.21이었다.

[0055] 다. 최종적으로, 말단 고정 티올기 (-SH)는 RAFT 말단기를 헥실 아민 (무수 THF 중 4 당량)으로 친핵성 치환하여 제조하였다. 용액 색이 분홍색에서 옅은 황색으로 변할 때까지 밤새 교반한 다음, 차가운 메탄올에 침전시키고 진공에서 건조시켜 P(MMA-*b*-GMA)-SH를 백색 분말로서 생성하였다.

[0057] **(6) 리간드 교환 (Ligand exchange)**

[0058] 순수한 올레산 (OA) 리간드의 중합체 리간드로의 치환은 단일-상 반응에서 수행하였다. 2 mL 톨루엔에 용해된 10 mg의 QD를 3 mL의 톨루엔 용액에 용해된 40 mg의 P(MMA-*b*-GMA)-SH와 혼합하였다. 리간드 교환 반응을 48시간 동안 수행하고, 생성된 중합체-그래프팅된 양자점 (P(MMA-*b*-GMA)-QD)를 과량의 차가운 n-헥산으로 침전시켜 종결시켰다. 이후, 침전물을 톨루엔으로 재분산시키고 침전/재분산 사이클을 3 회 반복하여 결합되지 않은 중합체 또는 OA 리간드를 제거하였다.

[0060] **(7) PGMA 블록의 가교에 의한 캡슐화 절차**

[0061] PGMA 블록의 양이온 개환 중합을 통하여 QD를 둘러싸는 가교된 층을 형성하기 위해, 정제된 P(MMA-*b*-GMA)-QD를 MIBK에 용해시키고, 이어서 트리스(펜타플루오로페닐)보란을 첨가하여 PGMA에서 총 계산된 양의 에폭시기의 4 당량 PGMA 블록에서 에폭시기의 중합을 개시하였다. 반응 플라스크를 24 시간 동안 유지하여 가교 반응을 완료시키고, 이어서 결과물을 과량의 n-헥산으로 침전시키고 톨루엔에 재분산시켰다.

[0063] **(8) QD-PMMA 나노 복합 필름의 제조**

[0064] 사용하기 전에 유리 기판을 15분 동안 초음파 처리하여 아세톤, 메탄올, 이소프로필 알코올로 순차적으로 세정하였다. QD 및 PMMA 단일 중합체를 톨루엔 (각각 0.5 wt% 및 1 wt%)에 용해시켜 복합 용액을 제조한 후에 이어서 4000 rpm으로 스핀 캐스팅하여 박막을 제조하였다. BOE (buffered oxide etch) 용액의 표면에 플롯팅하여 탑-뷰 TEM을 위한 필름을 제조하고 TEM 그리드로 옮겼다. 집속 이온빔 (FIB, focused ion beam) 밀링에 의해 얇은 단면 샘플 (약 100 nm 두께)을 수득하였다.

[0066] **(9) 중합체 리간드의 특성 확인**

[0067] 중합체 리간드의 특성은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 및 NMR을 통하여 확인하였다. 용리액으로서 THF를 갖는 Waters GPC를 사용하였고, 선형 PS 표준에 의한 보정에 의해 M_n 계산을 수행하였다. 리간드 교환을 모니터링하기 위해, QD의 유체역학적 직경을 BI-200SM (616 nm 레이저, Brookhaven Instruments Corporation)을 사용하여 동적 광산란 (DLS)에 의해 측정하였다. 샘플을 실온에서 톨루엔으로 희석시켰다. 또한, 광학 특성화를 위해, 흡수 및 방출 스펙트럼을 V-670 UV-visible/NIR 분광계 (Jasco Corporation) 및 Fluoromax-4 분광계 (Horiba Scientific)로 얻었다.

[0068] 용액의 PL 양자효율 (QY)은 형광 강도를 기준으로 CdS/CdSe/CdS 구형 양자 우물 (반경 5.1 nm, 절대 PL QY = 90%) 용액의 형광 강도와 비교하여 추정되었으며 모든 측정은 450 nm의 여기 파장에서 동일한 광학 밀도 (OD = 0.1)에서 수행하였다. PMMA 매트릭스에서의 양자점 몰폴로지는 200 kV (Tecnai 20 전자 현미경)에서 작동하는 투과 전자 현미경 (TEM)을 통하여 확인하였으며, 시간-분해 분광 PL 실험은 시간-상관 단광자 계수 (TCSPC) 방법을 사용하여 수행하였다. 본 발명에 따른 용액 또는 필름의 샘플을 520 nm 펄스 (LDH-P-C-520, Picoquant)에 의해 여기시키고, 샘플로부터 방출된 시간 분해 PL 신호는 모노크로메이터에 의해 스펙트럼 분해되고, 최종적으로 포토멀티플라이어관 (광전자 증배관, PMT)에 의해 검출된다. 시간 분해 PL 실험 설정은 약 0.2 ns이다.

[0070] **<실험예 및 결과>**

[0071] **가.** 하기 도 1의 (a) 반응식에 도시된 바와 같이, M_n이 9.3 kg/mol (PMMA) 및 2.8 kg/mol (PGMA)인 P(MMA-*b*-GMA)-SH 리간드는 RAFT 중합을 통해 합성하였다.

[0072] PMMA는 용액 공정에 의해 제조된 다양한 광학 필름에서 나노 복합체로서 활용을 만족하도록 유기 용매에 대한 높은 용해성과 함께 우수한 광학 투명성을 가져서 본 발명에서 이를 선택하고, 양자점의 주변을 덮는 PGMA 블록은 이러한 중합체 네트워크 구조가 표면 결함의 형성을 효과적으로 차단할 수 있다는 점에서 가교된 네트워크의 형성을 통해 열 안정성을 향상 시키도록 본 발명에서 설계하였다.

[0073] 이어서, 생성된 P(MMA-*b*-GMA)-SH 중합체 리간드를 깨끗한 양자점 분산액과 혼합하여 리간드 교환을 진행시켰다.

[0074] 동적 광산란 (DLS)에 의해 모니터링된 바와 같이, 리간드 교환 공정 후 CdSe/ZnCdS (또는 InP/ZnSeS) 양자점 (QD)의 유체 역학적 직경은 13.5 (7.8) nm에서 27.1 (21.0) nm로 크게 증가하여 긴 중합체 리간드를 나타내고, QD에서 짧은 천연 올레산 (OA) 리간드를 효과적으로 대체한다. 또한, 리간드의 티올 말단기가 QD의 표면에 테더링되어 있기 때문에, 생성된 코어-쉘 구조의 양자점 (QD)은 PGMA 내부 쉘 (inner shell) 및 PMMA 외부 브러시 (outer brush)로 구성된 2 개의 독특한 층으로 캡슐화된다 (하기 도 1의 (b)).

[0076] **나.** 하기 도 2에서는 보는 바와 같이, 도 2의 (a) 및 (b)는 각각, (a) CdSe/ZnCdS QD 및 (b) InP/ZnSeS QD에 대한 표준화된 UV-vis 흡광도 (점선) 및 광 발광 (PL) 스펙트럼 (굵은 선)으로서, 아래쪽의 검정색은 올레산 (OA)으로 덮힌 (capped) QD를 나타내고, 중간의 파란색은 P(MMA-*b*-GMA)-SH로 테더링된 (tethered) QD를 나타내며, 상단의 빨간색은 본 발명에 따른 PGMA 내부 쉘 (inner shell) 및 PMMA 외부 브러시 (outer brush)로 구성된 2 개의 독특한 층으로 캡슐화된 (Encapsulated) PGMA 가교 P(MMA-*b*-XGMA)-QD를 나타낸다. 하기 도 2의 UV-vis 및 PL 스펙트럼은 각각 시각적 선명도를 위해 수직으로 이동하고, 삽입은 각 QD의 TEM 이미지에 해당하며, 스케일 바는 20 nm이다.

[0077] 도 2의 (c)는 동일한 P(MMA-*b*-GMA)-SH 리간드에 연결되어 있지만, CdSe/ZnCdS QD (검은색 사각형) 및 InP/ZnSeS QD (빨간색 원)을 각각 상이한 방법으로 가교된 PL QY 결과이다. UV 가교 공정 하에서는 감소 (검정색 및 빨간색으로 표시)하지만, 본 발명에 따른 에폭시드 양이온 개환 중합을 통하여 가교 공정 하에서는 변하지 않고 유지됨을 확인할 수 있다.

[0079] **다.** QD 주변의 효과적인 가교 네트워크를 구현하기 위해서는 적어도 두 가지 전제 조건, 즉 QD 표면상의 중합체 리간드의 높은 면적 밀도 (즉, 충분한 표면 커버리지)와, QD의 광 물리학 적 특성에 영향을 줄 수 있는 QD 표면의 원하지 않는 부반응을 피하기 위한 온화한 가교 반응 조건을 충족하여야 한다.

[0080] 열 중력 분석 결과 리간드 교환 공정 후 폴리머 리간드의 면적 사슬 밀도는 PGMA 블록의 후속 가교에 충분한 1 chain/nm^2에 해당한다.

[0081] 본 발명에서는 양자점 표면에 대한 바람직하지 않은 물리적 또는 화학적 부작용을 피하기 위해, 본 발명자들은 QD의 가교 및 상응하는 캡슐화를 위해 주위 조건 하에서 루이스 산 촉매, 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 함께 에폭시드의 양이온 개환 중합을 사용하였다.

[0082] 하기 도 2 (a) 및 (b)에 도시된 바와 같이, CdSe/ZnCdS 및 InP/ZnSeS 양자점 (QD)의 광학 스펙트럼은 양이온 개환 중합에 의한 리간드 교환 및 셸 가교 후에 거의 변화하지 않으며, 이는 QD 캡슐화 프로세스 전체에 걸쳐QD의 광 물리학적 특성이 그대로 남아 있음을 의미한다. 리간드 교환 단계 동안 PL QY에서 약간의 감소 (5%)는 리간드 교환 프로세스 동안 QD 표면 상에 홀 트랩 형성에 기인하는 것이며, QD의 PL QY는 본 발명에 따른 PGMA 가교 방법에 크게 의존하는 것을 알 수 있다 (하기 도 2 (c)).

[0083] 도 2 (C)에서 파란색 화살표로 표시된 루이스 산 촉매를 사용한 본 발명에 따른 PGMA의 가교에 대한 온화한 반응 조건과 대조적으로, 종래의 UV 가교 방법은 QD의 PL QY의 현저한 감소를 가져온다 (QD 유형에 관계없이 검은색 화살표로 표시).

[0085] **라.** 양자점의 열 안정성을 조사하기 위해, OA, PMMA 단일 중합체 (M_n = 12,000 g/mol) 및 가교된 P(MMA-*b*-GMA) (P(MMA-*b*-XGMA)로 표시)로 캡핑된 양자점을 톨루엔에 분산시키고 다양한 시간 동안 100 ℃에서 어닐링하였다 (도 3). 그 결과, 점진적인 PL QY 감소를 나타내는 OA-QD 및 PMMA-QD와는 달리, P(MMA-*b*-XGMA)-QD는 높은 온도에서도 PL QY를 유지하며, 가교된 내부 셸이 양자점의 열적 안정성을 크게 향상시킨다는 것을 확인할 수 있다.

[0086] 산소의 존재 하 고온에서, 표면상의 황 원자 (S^{2-})는 SO_x^-의 형태로 산화되기 쉽고 전자 전하 트랩 사이트로서 작용하는 표면상에 보상되지 않은 아연 원자를 남겨두기 쉽고, 표면 트랩 밀도의 증가는 비방사성 재조합 채널을 에스컬레이션하여 양자점에서 PL QY를 감소시킨다. 또한, 리간드 해리도 양자점 표면상의 양이온 원자 (Zn, Cd)와 티올 (S^-) 사이의 결합이 상승된 온도에서 불안정한 경우 유사한 메커니즘에 따라 PL 퀸칭 (PL quenching)에 기여하게 된다.

[0087] 본 발명에 따르면 가교된 셸 구조는 티올-말단 리간드의 해리 과정을 효과적으로 억제할 수 있으며, 또한 가교 중합체 셸은 양자점 표면과 외부 환경 사이의 절연층으로 작용하여, 표면 원자의 화학적 산화를 방해한다. 이 두 가지 시너지 효과를 통하여 본 발명에 따른 캡슐화된 QD는 고온에서 3 시간 동안 어닐링한 후에도 PL QY를 초기값의 85% 이상으로 유지한다.

[0089] **마.** 본 발명에 따른 P (MMA-b-XGMA)-QD의 산화에 대한 강화된 안정성은 양자점 용액을 대기 또는 산화성 에칭제 (과산화수소, H_2O_2)에 직접 노출시켜서 추가로 확인하였다.

[0090] 도 4의 (a)에서 보는 바와 같이, P(MMA-*b*-XGMA)-QD는 공기에 노출 된 상태에서 OA-QD 또는 PMMA-QD (InP/ZnSeS QD)보다 견고성이 뛰어나며, OA-QD 및 PMMA-QD의 PL 감소는 산화가 일어나는 분위기에서 활성 산소 종에 기인한다. QD 주변의 조밀하게 가교된 중합체 네트워크는 O_2와 같은 작은 기체 종을 완벽하게 차단할 수는 없지만 캡슐화를 통하 약한 QD 표면과 방출 코어를 스크리닝함으로써 산화 가능성을 충분히 감소시킬 수 있기 때문이다.

[0091] 또한, CdSe/ZnCdS QD는 InP/ZnSeS QD (1.9 nm)보다 두꺼운 셸 (3.5 nm)을 갖기 때문에 H_2O_2에 직접 노출시켜 가혹한 조건에서 산화에 대한 안정성을 확인하였다 (도 4의 (b)). QD 분산액에 40 mM의 H_2O_2를 첨가하면 OA-QD 및 PMMA-QD의 PL QY가 급격히 감소한다. QD는 대략 1 시간의 에칭 후 응집되고 침전된다. 또한, PL 피크는 도 4의 (c)에 도시된 바와 같이 적색 편이된다. 이와는 대조적으로, 캡슐화된 CdSe/ZnCdS QD는 QD 표면상의 보호 가교 셸로 인해 H_2O_2로 에칭한 후에도 PL 피크의 현저한 응집 및 적색-시프트를 나타내지 않는다. 또한, 산화에 대한 보호 셸의 효과를 모니터링하기 위해, 2 시간의 H_2O_2 에칭 후 X-선 광전자 분광법 (XPS)에 의해 CdSe/ZnCdS QD의 표면을 조사하였으며, 도 4의 (d) S2p 피크는 QD 셸 (160.7 eV) 및 결합된 티올 (161.8 eV)로부터의 피크의 공존을 보여준다. 셸 가교된 CdSe/ZnCdS QD (하단)의 경우에는 OA-캡핑된 QD (상부)에서 관찰되는 황 산화의 결과로 인한 황산염 피크 (168.6 eV)가 없었으며, 이를 통하여 본 발명에 따른 보호 셸이 효과적으로 산화 공정을

억제함을 알 수 있다.

[0093] **사.** QD의 대규모 응집은 높은 헤이즈 및 위치 의존적 광학 품질과 같은 제품의 재현성이 열악해지기 때문에 매트릭스에서 QD의 균일한 분포는 솔루션 기반 장치 제조 공정에 있어서 매우 중요하고 기본적인 요구 사항이라 할 수 있다. 또한, QD의 응집으로 인한 입자 간 거리가 가까워지면 광 여기 된 여기자가 비 방사성 재조합 과정을 겪을 확률을 높이는 QD 사이의 여기자 이동이 촉진된다.

[0094] PMMA에서 QD의 분산 품질을 입증하기 위하여, OA-QD 및 P(MMA-*b*-XGMA)-QD를 갖는 복합 필름을 제조하고 TEM에 의해 그 특성을 규명하였다.

[0095] 도 5의 (a) 및 (c)에 도시된 바와 같이, OA-QD는 주로 비혼화성 PMMA 및 지방족 리간드로 인하여 스핀-캐스트 PMMA 필름 내에서 대규모로 응집된다. 이와는 대조적으로, 본 발명에 따라 외부 PMMA 브러시 층을 갖는 캡슐화된 QD는 어떠한 응집도 없이 PMMA 매트릭스 내에 잘 분산되어있음을 확인할 수 있다 (도 5 (b) 및 (d)).

[0096] 또한, 단면 TEM 이미지로부터 확인할 수 있는 바와 같이, OA-QD가 필름의 상부 표면 및 하부 계면으로 분리되는 반면에, P(MMA-*b*-XGMA)-QD는 필름 두께 전체에 잘 분포되어 있음을 명확히 확인할 수 있다.

[0097] 또한, QD-나노 복합체 필름의 표면 형태는 도 4의 (i)-(l)에 도시된 바와 같이 AFM에 의해 조사되었다. 먼저 구조적 불안정성이 명백하게 관찰된 OA-QDs 나노 복합체 필름 (도 5 (i) 및 (k))의 높이 프로파일을 조사하였다. PMMA 필름의 거칠기는 주로 PMMA ($\gamma_{PMMA\text{-}air}$ = 41.1 mJ/m^2)보다 낮은 표면 에너지 ($\gamma_{OA\text{-}air}$ = 32.1 mJ/m^2)를 갖는 비혼화성 OA-QD의 응집에 기인한다. 그러나, 본 발명에 따른 P(MMA-*b*-XGMA)-QDs 나노 복합체 필름에서는 부드럽고 균일한 높이 프로파일이 얻어졌고 (도 5 (j) 및 (l)), 이러한 QD는 표면 분리/응집 없이 필름 두께 전체에 잘 분포되어 있음이 탑-뷰 및 단면 TEM 이미지에서 확인할 수 있는 결과와 일치한다.

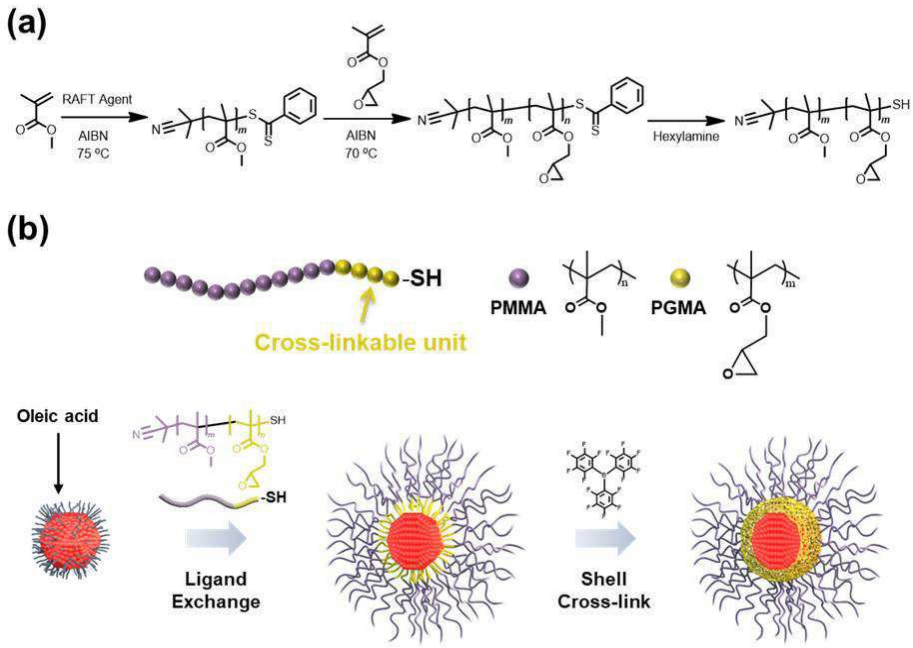
[0099] **아.** 나노 복합체 필름에서 쉘 가교 QD의 열 안정성을 평가하기 위해, 시간-상관 단광자 계수 (TCSPC, time-correlated single-photon counting) 측정을 사용하여 필름에서 QD의 광 물리적 특성을 특성화하였다 (도 6).

[0100] 100 ℃에서 열 어닐링 후 OA-QD에 빠른 감쇠 성분이 나타난다 (도 5 (a) 및 (c)). 이는 열에 노출되는 경우에 빠른 비 방사성 재조합 공정이 높아지는 것을 나타낸다. 이와는 대조적으로, 본 발명에 따른 P(MMA-*b*-XGMA)-QD의 PL 감쇠 곡선은 QD 유형 (도 6 (b) 및 (d))에 관계없이 열 어닐링시 거의 변하지 않으며, QD-나노 복합체 필름의 광 물리학적 특성이 가교 쉘에 의해서 그대로 유지되는 것을 확인할 수 있다.

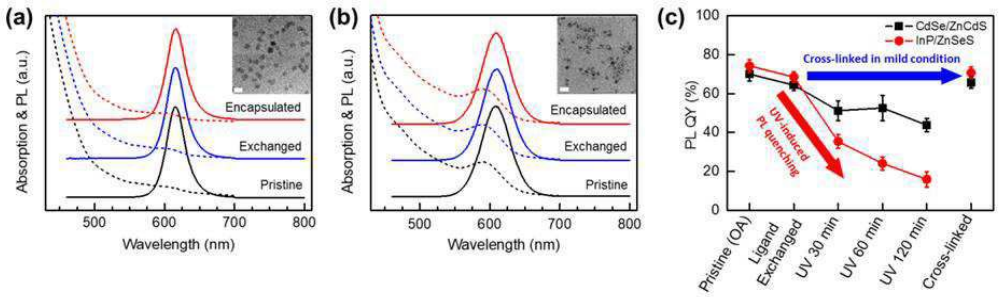
[0102] **자.** 상기에서 살펴본 바와 같이, 양자점 (QD)의 안정성 향상은 매우 중요한 사항으로서, 현재 개발된 많은 방법들은 광학 장치와 같은 최종 제품에 적용하기에는 본질적인 한계나 어려움이 있다. 본 발명에서는 QD 표면에 보호 쉘을 형성하기 위해 QD에 가교 고분자 리간드를 도입하고, QD의 원래 PL QY가 영향을 받지 않도록 온화한 주변 조건 하에서 가교 반응을 수행한다. 그 결과 본 발명에서는 쉘 가교 결합된 QD의 안정성이 현저히 개선되어 열 및 화학 산화와 같은 열악한 외부 환경을 견딜 수 있음을 증명한다. 이는 QD의 안정성을 향상시키기 위한 매우 간단하면서도 효율적인 전략으로서 QD의 고유 구조나 형상을 정교하게 조작할 필요가 없다. 따라서, 본 발명에 따르면 다양한 발광 응용 분야, 특히 고출력 발광 소스에서 QD를 실용적으로 사용할 수 있는 길을 열어 주어 디스플레이, 바이오이미징, 조명, 태양전지 등 다양한 분야에서 상업적으로 널리 활용될 수 있다.

도면

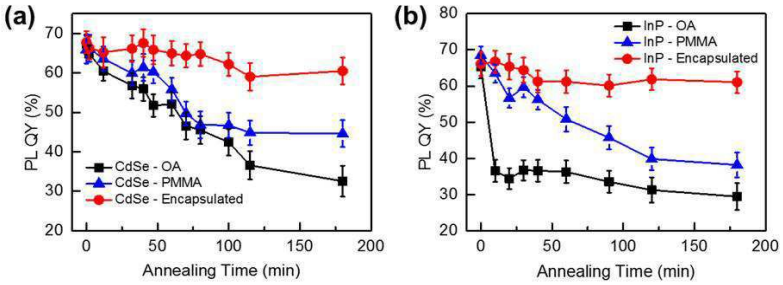
도면1



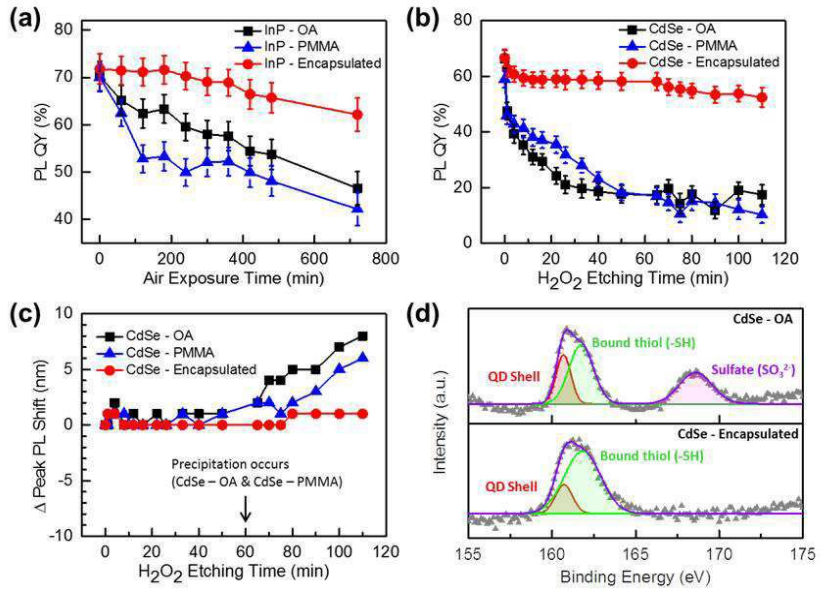
도면2



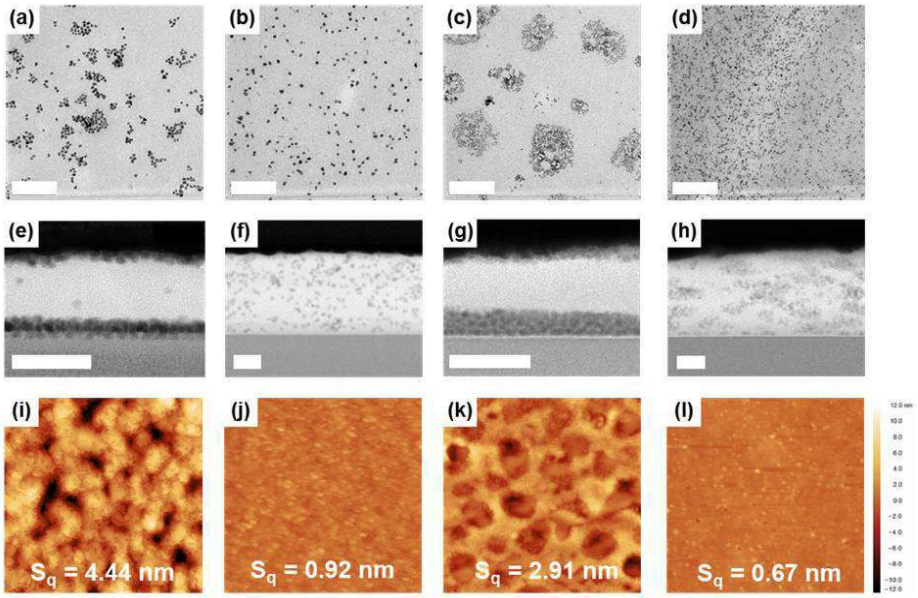
도면3



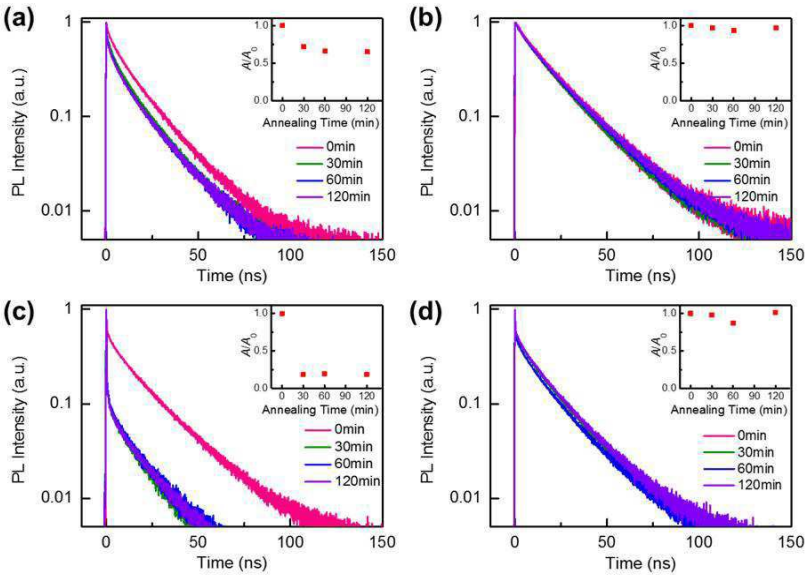
도면4


(a)
InP - OA
InP - PMMA
InP - Encapsulated
PL QY (%)
Air Exposure Time (min)
(b)
CdSe - OA
CdSe - PMMA
CdSe - Encapsulated
PL QY (%)
H2O2 Etching Time (min)
(c)
CdSe - OA
CdSe - PMMA
CdSe - Encapsulated
Δ Peak PL Shift (nm)
Precipitation occurs
(CdSe – OA & CdSe – PMMA)
H2O2 Etching Time (min)
(d)
CdSe - OA
Bound thiol (-SH)
QD Shell
Sulfate (SO3 2-)
CdSe - Encapsulated
Bound thiol (-SH)
QD Shell
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)

도면5


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
(j)
(k)
(l)
Sq = 4.44 nm
Sq = 0.92 nm
Sq = 2.91 nm
Sq = 0.67 nm

도면6


(a)
(b)
(c)
(d)
PL Intensity (a.u.)
Time (ns)
A/A0
Annealing Time (min)
0min
30min
60min
120min