



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0054676
(43) 공개일자 2018년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) C09K 11/56 (2006.01)
C09K 11/70 (2006.01) C09K 11/88 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/02 (2013.01)
C09K 11/565 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7010184
(22) 출원일자(국제) 2016년09월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년04월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/051213
(87) 국제공개번호 WO 2017/048608
국제공개일자 2017년03월23일
(30) 우선권주장
62/218,779 2015년09월15일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
팔라조토 마이클 씨
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
차크라보르티 사스와타
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

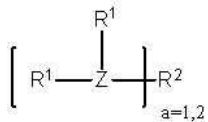
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 첨가제 안정화된 복합 나노입자

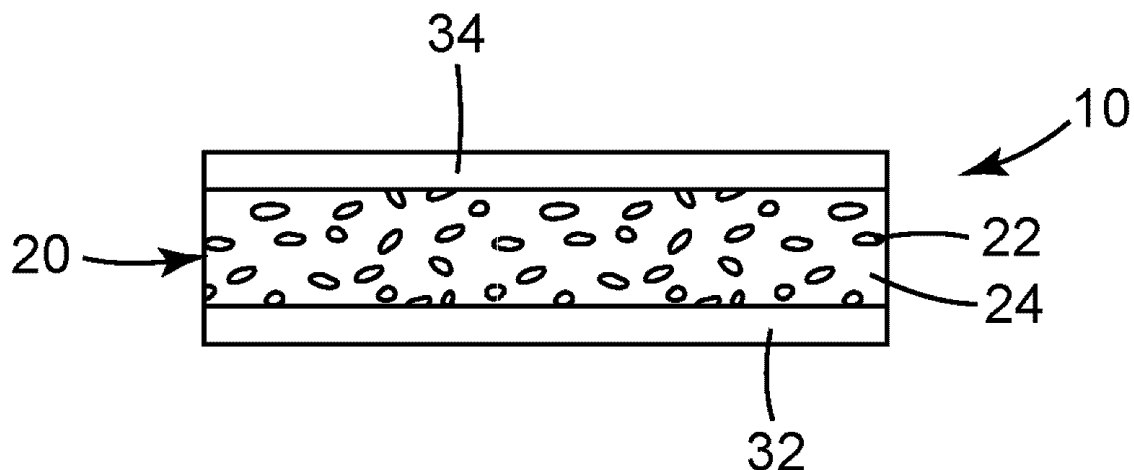
(57) 요약

형광 반도체 코어/셀 나노입자(바람직하게는, 나노결정); 및 하기 화학식 I의 안정화 첨가제를 포함하는 복합 입자:

[화학식 I]



대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 11/70 (2013.01)

C09K 11/883 (2013.01)

(72) 발명자

마호니 웨인 에스

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

줄리 가이 디

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

에케르트 카리사 엘

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(30) 우선권주장

62/234,067 2015년09월29일 미국(US)

62/241,177 2015년10월14일 미국(US)

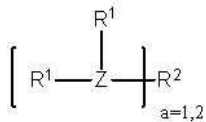
명세서

청구범위

청구항 1

형광 코어/셸(core/shell) 나노입자 및 하기 화학식 I의 안정화 첨가제를 포함하는 복합 입자:

[화학식 I]



상기 식에서,

R^1 은 알킬, 아릴, 알카릴 및 아르알킬을 포함하는 하이드로카빌 기이며;

R^2 는 a가 1인 경우 R^1 이고, a가 2인 경우 2가 하이드로카빌 기이고,

Z는 P, As 또는 Sb이다.

청구항 2

제1항에 있어서, Z가 As 또는 Sb인, 복합 입자.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 R^1 기 중 하나 이상이 아릴 또는 알카릴 기인, 복합 입자.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 R^1 기 중 2개 이상이 아릴 또는 알카릴 기인, 복합 입자.

청구항 5

제1항에 있어서, R^1 이 페닐인, 복합 입자.

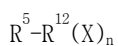
청구항 6

제1항에 있어서, R^2 가 C_1-C_4 알킬렌인, 복합 입자.

청구항 7

제1항에 있어서, 하기 화학식 III의 나노입자 표면에 결합된 표면 개질 리간드를 추가로 포함하는 복합 입자:

[화학식 III]



상기 식에서,

R^5 는 C_2 내지 C_{30} 의 탄소 원자를 갖는 (헤테로)하이드로카빌 기이며;

R^{12} 는 알킬렌, 아릴렌, 알카릴렌 및 아르알킬렌을 포함하는 하이드로카빌 기이고;

n은 1 이상이며;

X는 리간드 기이다.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코어가 InP, CdS 또는 CdSe를 포함하는, 복합 입자.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀이 마그네슘 또는 아연-함유 화합물을 포함하는, 복합 입자.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀이 다층(multilayered) 셀인, 복합 입자.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 다층 셀이 상기 코어를 오버코팅(overcoating)하고, 셀레늄화아연 및 황화아연을 포함하는 내부 셀을 포함하는, 복합 입자.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 다층 셀이 상기 내부 셀을 오버코팅하고, 황화아연 또는 MgS를 포함하는 외부 셀을 포함하는, 복합 입자.

청구항 13

제1항에 있어서,

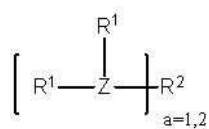
InP 코어;

상기 코어를 오버코팅하고, 셀레늄화아연 및 황화아연을 포함하는 내부 셀; 및

상기 내부 셀을 오버코팅하고, 황화아연을 포함하는 외부 셀

을 포함하는 형광 반도체 코어/셀 나노입자, 및 하기 화학식 I의 안정화 첨가제를 포함하는 복합 입자:

[화학식 I]



상기 식에서,

R^1 은 알킬, 아릴, 알카릴 및 아르알킬이며;

R^2 는 2가 하이드로카빌 기이고;

Z는 P, As 또는 Sb이다.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 복합 입자 및 담체 유체를 포함하는 조성물.

청구항 15

중합체성 결합제 중에 분산되어 있는 담체 유체의 액적(droplet) 중에 분산되어 있는 제14항의 복합 입자를 포함하는 조성물.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, 상기 중합체성 결합제가 폴리실록산, 플루오로탄성중합체, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카프로락톤, 폴리카프로락탐, 폴리우레탄, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이

트, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 폴리메타크릴아미드를 포함하는, 조성물.

청구항 17

2개의 배리어(barrier) 필름 사이에 경화된 중합체성 결합제 중에 분산되어 있는 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 복합 입자를 포함하는 용품.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 복합 입자가 상기 경화된 중합체성 결합제 중에 분산되어 있는 담체 유체의 액적 중에 분산되어 있는, 용품.

청구항 19

제1 배리어 층;

제2 배리어 층; 및

상기 제1 배리어 층과 상기 제2 배리어 층 사이의 양자점 층을 포함하는 양자점 필름 용품(quantum dot film article)으로서, 상기 양자점 층은 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 복합 입자를 포함하고, 상기 복합 입자는 담체 유체 중에 분산되어 있으며, 중합체성 결합제 중에 분산되어 있는, 양자점 필름 용품.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 양자점 층이 담체 유체 중에 분산되어 있는 복합 입자의 액적을 포함하는, 양자점 필름 용품.

청구항 21

제1항의 복합 입자를 포함하는 조성물로서, 코어가 InP를 포함하며, 상기 입자가 중합체성 또는 비중합체성 담체 유체 중에 분산되어 있는, 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 복합 입자가 중합체성 결합제 중에 분산되어 있는 실리콘 담체 유체의 액적 중에 분산되어 있는, 조성물.

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001] 양자점 향상 필름(Quantum Dot Enhancement Film; QDEF)이 LCD 디스플레이용 광원으로 사용된다. 적색 및 녹색 양자점은 청색 LED를 광원으로 갖는 QDEF에 사용되어, 색의 전체 스펙트럼(full spectrum)을 제공한다. 이는 전형적인 LCD 디스플레이에 걸쳐 색역(color gamut)을 개선하고, LED 디스플레이와 비교하여 낮은 에너지 소비를 유지하는 이점을 갖는다.

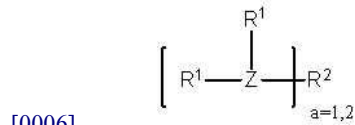
[0002] 양자점이 합성되면, 이들은 종종 양자점 외부 표면에 결합하는 유기 리간드로 처리된다. 유기 리간드 및/또는 첨가제로 안정화된 콜로이드 양자점 나노입자(바람직하게는, 나노결정)는 표면 트랩(trap)의 부동태화, 담체 유체(또는 용매) 또는 경화된 중합체성 결합제 중의 분산 안정성의 제어, 응집 및 분해에 대한 안정화 및 합성 동안 나노입자(바람직하게는, 나노결정) 성장의 반응속도(kinetics)에 영향을 주는 것으로 인해 개선된 양자 수율을 가질 수 있다. 따라서, 유기 리간드 및/또는 첨가제를 최적화하는 것이 QDEF에서 최적의 양자 수율, 가공성 및 기능적 수명을 달성하는 데 중요하다.

발명의 내용

[0003] 형광을 발할 수 있고 양자점 항상 필름에 사용하기에 적합한 복합 입자가 제공된다.

[0004] 일 측면에서, 본 발명은 형광 반도체 코어/셸(core/shell) 나노입자(바람직하게는, 나노결정); 및 코어/셸 나노입자와 조합된, 하기 화학식 I의 안정화 첨가제를 포함하는 복합 입자를 제공한다:

[0005] [화학식 I]



[0007] 상기 식에서,

[0008] R^1 은 아릴, 알카릴, 알킬 또는 아르알킬을 포함하는 하이드로카빌 기이며, 바람직하게는 적어도 하나의 R^1 은 아릴 또는 알카릴이고, 더욱 바람직하게는 적어도 2개는 아릴 또는 알카릴이며;

[0009] R^2 는 a가 1인 경우 R^1 이고, a가 2인 경우 C_1-C_{10} 2가 알킬렌이며,

[0010] Z는 P, As 또는 Sb이다.

[0011] 일부 실시형태에서, Z는 As 또는 Sb로부터 선택된다. 일부 실시형태에서, 화학식 I의 안정화 첨가제 화합물은 아래첨자 a가 2이고, R^2 가 선형 또는 분지형일 수 있으며, 바람직하게는 선형인 C_1-C_{10} 2가 알킬렌이 되도록 선택된다. 일부 실시형태에서, 아래첨자 a는 1, 2이고, 바람직하게는 3개의 R^1 기가 아릴 또는 알카릴이다. 일부 실시형태에서, 아래첨자 a는 2이고, 적어도 2개, 바람직하게는 3개, 더욱 바람직하게는 4개의 R^1 기가 아릴 또는 알카릴이다.

[0012] 일 측면에서, 본 발명은 형광 반도체 코어/셸 나노입자(바람직하게는, 나노결정); 및 코어/셸 나노입자와 조합되거나, 이에 부착되거나, 이와 관련된 화학식 I의 안정화 첨가제를 포함하는 복합 입자를 제공한다. 형광 반도체 코어/셸 나노입자는 InP 코어; 코어를 오버코팅(overcoating)하고, 셀레늄화아연 및 황화아연을 포함하는 내부 셸; 및 내부 셸을 오버코팅하고, 황화아연을 포함하는 외부 셸을 포함한다.

[0013] 복합 입자는 광학 디스플레이에서 사용하기 위한 코팅 및 필름에 사용될 수 있다. 형광 반도체 나노입자는 광의 제2 파장보다 짧은 광의 제1 파장에 의해 여기되는 경우, 광의 제2 파장에서 형광 신호를 방출한다.

[0014] 본 명세서에 사용되는 바와 같이,

[0015] "알킬"은 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형 포화 1가 탄화수소를 의미한다.

[0016] "알킬렌"은 선형 또는 분지형 불포화 2가 탄화수소를 의미한다.

[0017] "알케닐"은 선형 또는 분지형 불포화 탄화수소를 의미한다.

[0018] "아릴"은 5 내지 18개의 고리 원자를 함유하는 방향족 기이며, 포화, 불포화 또는 방향족일 수 있는 임의의 융합 고리를 함유할 수 있다. 아릴 기의 예에는 페닐, 나프틸, 바이페닐, 페난트릴 및 안트라실이 포함된다. 헤테로아릴은 1 내지 3개의 헤테로원자, 예컨대 질소, 산소 또는 황을 함유하는 아릴이며, 융합 고리를 함유할 수 있다. 헤테로아릴 기의 일부 예는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐 및 벤즈티아졸릴이다. 아릴 기는 하나 이상의 알킬, 알콕시 또는 할로 기로 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0019] "알카릴"은 아릴 기, 예컨대 메틸페닐에 부착된 알킬 기를 의미한다.

[0020] "아릴렌"은 다가 방향족, 예를 들어 페닐렌, 나프탈렌 등을 의미한다.

[0021] "아르알킬"은 알킬렌에 부착된 아릴 기를 갖는 상기에 정의된 기를 의미한다.

[0022] 용어 "하이드로카빌"은 알킬, 아릴, 아르알킬 및 알킬아릴을 포함하는 데 사용된다. 하이드로카빌 기는 1가, 2가 또는 다가일 수 있다.

[0023] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "복합 입자"는 전형적으로 코어/셸 나노입자(바람직하게는, 나노결정)의

형태인 나노입자를 지칭하며, 코어/셀 나노입자와 조합되거나, 이에 부착되거나, 이와 관련된 안정화 첨가제를 갖는다. 이러한 복합 입자는 "양자점"으로서 유용한데, 이는 반도체 재료의 사용의 결과로서 근자외선(near UV) 내지 원적외선(far IR) 범위에서 조정가능한 방출을 갖는다.

[0024] 용어 "나노입자"는 평균 입자 직경이 0.1 내지 1000 나노미터(nm)의 범위, 예컨대 0.1 내지 100 nm의 범위 또는 1 내지 100 nm의 범위인 입자를 지칭한다. 용어 "직경"은 실질적으로 구형인 입자의 직경뿐만 아니라 구조체의 최단축을 따른 거리도 지칭한다. 평균 입자 직경을 측정하기에 적합한 기술에는, 예를 들어, 주사 터널링 현미경법(scanning tunneling microscopy), 광 산란 기술 및 투과 전자 현미경법이 포함된다.

[0025] 나노입자의 "코어"는 셀이 적용되지 않은 나노입자(바람직하게는, 나노결정) 또는 코어/셀 나노입자의 내부 부분을 의미하는 것으로 이해된다. 나노입자의 코어는 균질한 조성을 가질 수 있거나, 이의 조성은 코어 내부 깊이에 따라 변할 수 있다. 많은 재료가 알려져 있고 코어 나노입자에서 사용되며, 하나 이상의 셀을 코어 나노입자에 적용하기 위한 많은 방법이 당업계에 알려져 있다. 코어는 하나 이상의 셀과는 상이한 조성을 갖는다. 코어는 전형적으로 코어/셀 나노입자의 셀과는 상이한 화학 조성을 갖는다.

[0026] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "화학 방사선"은 전자기 스펙트럼의 임의의 파장 범위의 방사선을 지칭한다. 화학 방사선은 전형적으로 자외선 파장 범위, 가시광선 파장 범위, 적외선 파장 범위 또는 이들의 조합 내에 있다. 당업계에 알려진 임의의 적합한 에너지 공급원이 화학 방사선을 제공하기 위해 사용될 수 있다.

[0027] 본 발명의 상기의 개요는 본 발명의 각각의 개시되는 실시형태 또는 모든 구현 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 하기 설명은 예시적인 실시형태를 더욱 구체적으로 예시한다. 본 출원 전체에 걸쳐 여러 곳에서, 예의 목록을 통해 지침이 제공되며, 이 예는 다양한 조합으로 사용될 수 있다. 각각의 경우에, 열거된 목록은 단지 대표적인 군으로서의 역할을 하며, 배타적인 목록으로 해석되어서는 안 된다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 양자점을 포함하는 예시적인 필름 용품의 에지(edge) 영역의 개략 측면도이다.

도 2는 양자점 필름을 형성하는 예시적인 방법의 흐름도이다.

도 3은 양자점 용품을 포함하는 디스플레이의 실시형태의 개략도이다.

도 4는 백색 점(색상) 측정 시스템을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명은 화학 방사선에 의해 여기되는 경우 형광을 낼 수 있는 형광 반도체 나노입자를 함유하는 복합 입자를 제공한다. 복합 입자는 광학 디스플레이에서 사용하기 위한 코팅 및 필름에 사용될 수 있다.

[0030] 형광 반도체 나노입자는 적합하게 여기되는 경우 형광 신호를 방출한다. 이들은 제2 파장보다 짧은 화학 방사선의 제1 파장에 의해 여기되는 경우 화학 방사선의 제2 파장에서 형광을 낸다. 일부 실시형태에서, 형광 반도체 나노입자는 전자기 스펙트럼의 자외 영역 내의 광의 파장으로 여기되는 경우 전자기 스펙트럼의 가시 영역에서 형광을 낼 수 있다. 다른 실시형태에서, 형광 반도체 나노입자는 전자기 스펙트럼의 자외선 또는 가시 영역에서 여기되는 경우 적외선 영역에서 형광을 낼 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 형광 반도체 나노입자는 자외선 영역에서 광의 더 짧은 파장에 의해 여기되는 경우 자외선 영역에서 형광을 낼 수 있거나, 가시 영역에서 광의 더 짧은 파장에 의해 여기되는 경우, 가시 영역에서 형광을 낼 수 있거나, 자외선 영역에서 광의 더 짧은 파장에서 여기되는 경우 적외선 영역에서 형광을 낼 수 있다. 형광성 반도체 나노입자는 종종, 예를 들어, 1200 nm 이하, 1000 nm 이하, 900 nm 이하 또는 800 nm 이하와 같은 파장 범위에서 형광을 낼 수 있다. 예를 들어, 형광 반도체 나노입자는 종종 400 내지 800 nm 범위에서 형광을 낼 수 있다.

[0031] 나노입자는 평균 입자 직경이 0.1 nm 이상, 0.5 nm 이상 또는 1 nm 이상이다. 나노입자의 평균 입자 직경은 1000 nm 이하, 500 nm 이하, 200 nm 이하, 100 nm 이하, 50 nm 이하, 20 nm 이하 또는 10 nm 이하이다. 특히 1 내지 10 nm 규모의 크기를 가진 반도체 나노입자는 최첨단 기술을 위한 가장 유망한 진보된 재료의 범주로서 알려져 왔다.

[0032] 반도체 재료에는 주기율표의 2족-16족, 12족-16족, 13족-15족, 14족-16족 및 14족 반도체의 원소 또는 착물이 포함된다(1 내지 18족의 현대 족 넘버링 시스템(modern group numbering system)을 사용). 일부 적합한 양자점에는 금속 인화물, 금속 셀레늄화물, 금속 텔루륨화물 또는 금속 황화물이 포함된다. 예시적인 반도체 재료

에는 Si, Ge, Sn, BN, BP, BAs, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, BeS, BeSe, BeTe, MgS, MgSe, MgTe, GeS, GeSe, GeTe, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbS, PbSe, PbTe, CuF, CuCl, CuBr, CuI, Si₃N₄, Ge₃N₄, Al₂O₃, (Ga, In)₂(S, Se, Te)₃, Al₂CO, CaS, CaSe, CaTe, SrS, SrSe, SrTe, BaS, BaSe, BaTe 및 둘 이상의 이러한 반도체의 적절한 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 이러한 반도체 재료는 코어, 하나 이상의 셸 층 또는 둘 모두에 사용될 수 있다.

[0033] 소정 실시형태에서, 예시적인 금속 인화물 양자점에는 인화인듐 및 인화갈륨이 포함되고, 예시적인 금속 셀레늄 화물 양자점에는 셀레늄화카드뮴, 셀레늄화납 및 셀레늄화아연이 포함되며, 예시적인 금속 황화물 양자점에는 황화카드뮴, 황화납 및 황화아연이 포함되고, 예시적인 금속 텔루륨화물 양자점에는 텔루륨화카드뮴, 텔루륨화납 및 텔루륨화아연이 포함된다. 다른 적합한 양자점에는 비소화갈륨 및 인듐 갈륨 인화물이 포함된다. 예시적인 반도체 재료가 미국 뉴욕주 트로이 소재의 에비던트 써모일렉트릭스(Evident Thermoelectrics) 및 미국 캘리포니아주 밀피타스 소재의 나노시스 인코포레이티드(Nanosys Inc.)로부터 시판된다.

[0034] 본 발명에 사용하기 위한 나노결정(또는 다른 나노구조체)은 당업자에게 알려진 임의의 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 적합한 방법이 2004년 3월 10일에 출원된 미국 특허 출원 제10/796,832호, 미국 특허 제6,949,206호(화이트포드(Whiteford)) 및 2004년 6월 8일에 출원된 미국 가특허 출원 제60/578,236호에 개시되어 있으며, 이들 각각의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 본 발명에 사용하기 위한 나노결정(또는 다른 나노구조체)은 임의의 적합한 재료, 적합하게는 무기 재료, 더욱 적합하게는 무기 전도성 또는 반전도성 재료로부터 제조될 수 있다. 적합한 반도체 재료에는 미국 특허 출원 제10/796,832호에 개시된 것들이 포함되고, II족-VI족, III족-V족, IV족-VI족 및 IV족 반도체를 비롯한 임의의 유형의 반도체가 포함된다. 적합한 반도체 재료에는 Si, Ge, Sn, Se, Te, B, C(다이아몬드를 포함함), P, BN, BP, BAs, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, AlN, AlP, As, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, BeS, BeSe, BeTe, MgS, MgSe, GeS, GeSe, GeTe, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbS, PbSe, PbTe, CuF, CuCl, CuBr, CuI, Si₃N₄, Ge₃N₄, Al₂O₃, (Ga, In)₂(S, Se, Te)₃, Al₂CO 및 둘 이상의 이러한 반도체의 적절한 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0035] 소정 측면에서, 반도체 나노결정 또는 다른 나노구조체는 p-형 도펀트 또는 n-형 도펀트로 이루어진 군으로부터의 도펀트를 포함할 수 있다. 본 발명에 유용한 나노결정(또는 다른 나노구조체)은 또한 12족-16족 또는 13족-15족 반도체를 포함할 수 있다. 12족-16족 또는 13족-15족 반도체 나노결정 및 나노구조체의 예에는 주기율표 16족으로부터의 임의의 원소, 예컨대 S, Se 및 Te, Po와 12족으로부터의 원소, 예컨대 Zn, Cd 및 Hg의 임의의 조합; 주기율표 15족으로부터의 임의의 원소, 예컨대 N, P, As, Sb 및 Bi와 13족으로부터의 원소, 예컨대 B, Al, Ga, In 및 Tl의 임의의 조합이 포함된다.

[0036] 다른 적합한 무기 나노구조체에는 금속 나노구조체가 포함된다. 적합한 금속에는 Ru, Pd, Pt, Ni, W, Ta, Co, Mo, Ir, Re, Rh, Hf, Nb, Au, Ag, Ti, Sn, Zn, Fe, FePt 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0037] 임의의 알려진 방법이 나노결정 인광체의 제조에 사용될 수 있지만, 무기 나노물질 인광체의 제어된 성장을 위한 용액상 콜로이드법(solution-phase colloidal method)을 사용하는 것이 적합하다. 문헌[Alivisatos, A. P., "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots," Science 271:933 (1996)]; 문헌[X. Peng, M. Schlamp, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, "Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS Core/Shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility," J. Am. Chem. Soc. 30:7019-7029 (1997)]; 및 문헌[C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites," J. Am. Chem. Soc. 115:8706 (1993)]을 참조한다. 이러한 제조 공정 기술은 클린 룸(clean room) 및 고가의 제조 장비를 필요로 하지 않으면서 저비용으로 가공성을 가능하게 한다. 이러한 방법에서, 고온에서 열분해되는 금속 전구체가 유기 계면활성제 분자의 고온 용액으로 신속하게 주입된다. 이러한 전구체는 승온에서 분해되고 반응하여 나노결정을 핵화(nucleate)한다. 이러한 초기 핵화 단계 후에, 단량체를 성장하는 결정에 첨가함으로써 성장 단계가 시작된다. 결과적으로, 결정성 나노입자의 표면을 코팅하는 유기 계면활성제 분자를 갖는 용액 중에 독립형(freestanding) 결정성 나노입자가 존재한다.

[0038] 이러한 처리 방법을 이용하여, 초기 핵화 사건(event)으로서 수초에 걸쳐 합성이 발생한 다음, 승온에서 수분 동안 결정 성장이 일어난다. 온도, 존재하는 계면활성제의 유형, 전구체 재료 및 단량체에 대한 계면활성제의 비와 같은 파라미터를 변화시켜, 이 반응의 성질 및 진행을 변화시킬 수 있다. 온도는 핵화 사건의 구조 상

(structural phase), 전구체의 분해 속도 및 성장 속도를 제어한다. 유기 계면활성제 분자는 나노결정 형상의 제어 및 용해도 모두를 조절한다.

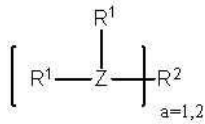
- [0039] 반도체 나노결정에서는, 나노결정의 밴드 에지 상태(band edge state)로부터 광-유도 방출이 일어난다. 나노결정으로부터의 밴드-에지 방출은 표면 전자 상태로부터 기원한 방사성 및 비방사성 감쇠 채널과 경합한다(문헌 [X. Peng, et al., J. Am. Chem. Soc. 30:7019-7029 (1997)]). 결과적으로, 땀글링 결합(dangling bond)과 같은 표면 결함의 존재는, 비방사성 재조합 중심을 제공하여 방출 효율을 저하시키는 데 기여한다. 표면 트랩 상태를 부동태화(passivate)하고 제거하는 효율적이고 영구적인 방법은 이러한 나노결정의 표면 상에서 무기 셀 재료를 에피택셜하게(epitaxially) 성장시키는 것이다(문헌 [X. Peng, et al., J. Am. Chem. Soc. 30:7019-7029 (1997)]). 셀 재료는, (예를 들어, 코어에 대해 전자 및 정공을 편재화하는 잠재적인 단계를 제공하기 위하여 더 큰 밴드갭(bandgap)을 사용하여) 전자 수준이 코어 재료에 대해 유형 I이 되도록 선택될 수 있다. 결과적으로, 비방사성 재조합의 가능성이 감소될 수 있다.
- [0040] 코어-셀 구조체는 셀 재료를 함유하는 유기금속 전구체를 코어 나노결정을 함유하는 반응 혼합물에 첨가함으로써 얻어진다. 이러한 경우에는, 핵화 사건에 이어서 성장하기 보다는, 코어가 핵으로서 작용하고 셀이 핵의 표면으로부터 성장한다. 반응의 온도는 셀 재료의 나노결정의 독립적인 핵화를 방지하면서, 코어 표면에 대한 셀 재료 단량체의 첨가를 촉진하기 위해 낮게 유지된다. 반응 혼합물에서 계면활성제는 셀 재료의 성장을 제어하고 용해도를 보장하기 위해 존재한다. 균일하고 에피택셜하게 성장한 셀은 두 물질 사이에 낮은 격자 부정합(lattice mismatch)이 있는 경우 얻어진다. 추가로, 구형의 형상은 큰 곡률 반경으로부터의 계면 변형(interfacial strain) 에너지를 최소화하기 위해 작용하며, 이로써 나노결정 시스템의 광학 특성을 열화시킬 수 있는 전위(dislocations)의 형성을 방지한다.
- [0041] 적합한 실시형태에서, 알려진 합성 방법을 사용하여 셀 재료로서 ZnS가 사용될 수 있으며, 그 결과 고품질의 방출이 얻어진다. 상기와 같이, 예를 들어, 코어 재료가 개질되면, 필요에 따라, 이러한 재료는 용이하게 대체될 수 있다. 추가의 예시적인 코어 및 셀 재료가 본 명세서에 기재되어 있고/있거나 본 기술 분야에 알려져 있다.
- [0042] 양자점의 다수의 응용에 있어서, 재료를 선택하는 데 2가지 인자가 전형적으로 고려된다. 첫 번째 인자는 가시광을 흡수 및 방출하는 능력이다. 이러한 사항을 고려하면, InP가 매우 바람직한 베이스 재료가 된다. 두 번째 인자는 재료의 광발광 효율(양자 수율)이다. 일반적으로, 12족-16족 양자점(예컨대 셀렌화카드뮴)은 13족-15족 양자점(예컨대 InP) 보다 높은 양자 수율을 갖는다. 이전에 제조된 InP 코어의 양자 수율은 매우 낮아(<1%), 양자 수율을 개선하고자 하는 시도로 코어로서 InP를 가지며 셀로서 밴드갭이 더 높은 다른 반도체 화합물(예를 들어, ZnS)을 갖는 코어-셀 구조를 추구하여 왔다.
- [0043] 따라서, 본 발명의 형광 반도체 나노입자(즉, 양자점)는 코어 및 코어를 적어도 부분적으로 둘러싸는 셀을 포함한다. 코어/셀 나노입자는 2개의 별개의 층, 즉 반도체 또는 금속 코어, 및 절연 재료 또는 반도체 재료의 코어를 둘러싸는 셀을 가질 수 있다. 코어는 종종 제1 반도체 재료를 함유하고, 셀은 종종 제1 반도체 재료와 상이한 제2 반도체 재료를 함유한다. 예를 들어, 제1의 12족 내지 16족(예를 들어, CdSe) 반도체 재료가 코어에 존재할 수 있고, 제2의 12족 내지 16족(예를 들어, ZnS) 반도체 재료가 셀에 존재할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 소정 실시형태에서, 코어는 금속 인화물(예를 들어, 인화인듐(InP), 인화갈륨(GaP), 인화알루미늄(AIP)), 금속 셀레늄화물(예를 들어, 셀레늄화카드뮴(CdSe), 셀레늄화아연(ZnSe), 셀레늄화마그네슘(MgSe)) 또는 금속 텔루륨화물(예를 들어, 텔루륨화카드뮴(CdTe), 텔루륨화아연(ZnTe))을 포함한다. 소정 실시형태에서, 코어는 금속 인화물(예를 들어, 인화인듐) 또는 금속 셀레늄화물(예를 들어, 셀레늄화카드뮴)을 포함한다. 본 발명의 소정의 바람직한 실시형태에서, 코어는 금속 인화물(예를 들어, 인화인듐)을 포함한다.
- [0045] 셀은 단일 층 또는 다층(multilayered)일 수 있다. 일부 실시형태에서, 셀은 다층 셀이다. 셀은 본 명세서에 기재된 코어 재료 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 소정 실시형태에서, 셀 재료는 반도체 코어보다 더 높은 밴드갭 에너지를 갖는 반도체 재료일 수 있다. 다른 실시형태에서, 적합한 셀 재료는 반도체 코어에 대하여 우수한 전도대(conduction band) 및 가전자대(valent band) 오프셋(offset)을 가질 수 있으며, 일부 실시형태에서, 전도대는 코어의 전도대보다 더 높을 수 있고 가전자대는 코어의 가전자대보다 더 낮을 수 있다. 예를 들어, 소정의 실시형태에서, 가시 영역에서 에너지를 방출하는, 예를 들어 CdS, CdSe, CdTe, ZnSe, ZnTe, GaP, InP 또는 GaAs와 같은 반도체 코어, 또는 근 IR 영역에서 에너지를 방출하는, 예를 들어 InP, InAs, InSb, PbS 또는 PbSe와 같은 반도체 코어는, 자외 영역에서 밴드갭 에너지를 갖는, 예를 들어 ZnS, GaN 및 칼코겐화마그네슘, 예컨대 MgS, MgSe 및 MgTe와 같은 셀 재료로 코팅될 수 있다. 다른 실시형태에서, 근 IR 영역에서 방출하는 반도체 코어는 가시 영역에서 밴드갭 에너지를 갖는 재료, 예컨대 CdS 또는 ZnSe로 코팅될 수 있다.

- [0046] 코어/셀 나노입자의 형성은 다양한 방법에 의해 수행될 수 있다. 반도체 코어를 제조하기에 유용한 적합한 코어 및 셀 전구체가 본 기술 분야에 알려져 있으며, 2족 원소, 12족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소 및 이들의 염 형태를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 전구체는 금속 원자(M⁺), 예컨대 Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Ga, In, Al, Pb, Ge, Si 또는 염 형태, 및 반대 이온(X⁻)을 포함하는 금속 염(MX⁻), 또는 유기 금속 중, 예컨대 다이알킬 금속 착물을 포함할 수 있다. 코팅된 반도체 나노결정 코어 및 코어/셀 나노결정의 제조는, 예를 들어, 문헌[Dabbousi et al. (1997) *J. Phys. Chem. B* 101:9463], 문헌[Hines et al. (1996) *J. Phys. Chem.* 100: 468-471] 및 문헌[Peng et al. (1997) *J. Amer. Chem. Soc.* 119:7019-7029]에서 뿐만 아니라, 미국 특허 제8,283,412호(리우(Liu) 등) 및 국제 특허 출원 공개 WO 2010/039897호(틸스키(Tulsky) 등)에서 찾을 수 있다.
- [0047] 본 발명의 소정의 바람직한 실시형태에서, 셀은 금속 황화물(예를 들어, 황화아연 또는 황화카드뮴)을 포함한다. 소정 실시형태에서, 셀은 아연 함유 화합물(예를 들어, 황화아연 또는 셀레늄화아연)을 포함한다. 소정 실시형태에서, 다층 셀은 코어를 오버코팅하고, 셀레늄화아연 및 황화아연을 포함하는 내부 셀을 포함한다. 소정 실시형태에서, 다층 셀은 내부 셀을 오버코팅하고, 황화아연을 포함하는 외부 셀을 포함한다.
- [0048] 일부 실시형태에서, 셀/코어 나노입자의 코어는 금속 인화물, 예컨대 인화인듐, 인화갈륨 또는 인화알루미늄을 함유한다. 셀은 황화아연, 셀레늄화아연 또는 이들의 조합을 함유한다. 더욱 특정한 일부 실시형태에서, 코어는 인화인듐을 함유하고, 셀은 셀레늄화아연 및 황화아연 모두를 함유하는 내부 셀, 및 황화아연을 함유하는 외부 셀로 다층화된다.
- [0049] 셀(들)의 두께는 실시형태 중에서 달라질 수 있으며, 나노결정의 형광 파장, 양자 수율, 형광 안정성 및 다른 광안정성 특성에 영향을 줄 수 있다. 당업자는 원하는 특성을 얻도록 적절한 두께를 선택할 수 있고, 적절한 두께의 셀(들)을 얻기 위해 코어/셀 나노입자의 제조 방법을 수정할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 형광 반도체 나노입자(즉, 양자점)의 직경은 형광 파장에 영향을 줄 수 있다. 양자점의 직경은 종종 형광 파장과 직접 관련된다. 예를 들어, 평균 입자 직경이 약 2 내지 3 nm인 셀레늄화카드뮴 양자점은 가시 스펙트럼의 청색 또는 녹색 영역에서 형광을 내는 경향이 있는 반면, 평균 입자 직경이 약 8 내지 10 nm인 셀레늄화카드뮴 양자점은 가시 스펙트럼의 적색 영역에서 형광을 내는 경향이 있다.
- [0051] 형광 반도체 나노입자를 안정화 첨가제와 조합시켜 담체 유체에서 이들의 분산성을 향상시킨다. 즉, 안정화 첨가제는 담체 유체 및 조성물의 임의의 다른 성분(예를 들어, 중합체성 재료, 중합체성 재료의 전구체 또는 이들의 조합)과 형광 반도체 나노입자의 상용성을 증가시키는 경향이 있다.
- [0052] 안정화는 형광 반도체 나노입자를 안정화 첨가제 또는 형광 반도체 나노입자와 조합한 안정화 첨가제의 조합물과 조합하는 단계를 포함하며, 이는 형광 반도체 나노입자의 안정성 및/또는 양자 수율을 향상시킨다. 이러한 관점에서, "조합", "부착" 또는 "부착된"은 안정화 첨가제, 형광 반도체 나노입자 및 임의의 담체 유체의 (예를 들어, 수동 혼합, 기계적 혼합에 의한) 안정적인 분산액을 생성하여, 결과적으로 양자점의 양자 수율 및 안정성을 이들의 의도된 용도에 적합하게 증가시키는 것을 지칭한다. 첨가제와 형광 나노입자의 조합은 양자점 입자가 분해(예를 들어, 광- 또는 열-분해)되는 것을 방지할 수 있다.
- [0053] 다양한 방법을 사용하여 형광 반도체 나노입자를 안정화 첨가제와 조합시킬 수 있다. 예를 들어, 첨가제 및 형광 반도체 나노입자를 장기간(예를 들어, 5분 이상, 1시간 이상, 5시간 이상, 10시간 이상, 15시간 이상 또는 20시간 이상) 동안 실온에서 분산시키거나, 승온(예를 들어, 50 °C 이상, 60 °C 이상, 80 °C 이상 또는 90 °C 이상)에서 가열할 수 있다.
- [0054] 필요한 경우, 분산 과정의 임의의 부산물 또는 분산 과정에서 사용된 임의의 용매는, 예를 들어, 증류, 회전식 증발에 의해 제거되거나, 나노입자를 침전시키고 혼합물을 원심분리한 후 액체를 디칸팅하여(decanting) 나노입자 조합된 첨가제를 남김으로써 제거될 수 있다. 일부 실시형태에서, 형광 반도체 나노입자는 분말로 건조된다. 다른 실시형태에서, 분산 과정에 사용된 용매는 나노입자가 포함된 조성물에 사용되는 임의의 담체 유체와 상용성(즉, 혼화성)이다. 이러한 실시형태에서, 분산 과정에 사용되는 용매의 적어도 일부는 형광 반도체 나노입자가 분산되어 있는 담체 유체 중에 포함될 수 있다.
- [0055] 일부 실시형태에서, 안정화 첨가제는 형광 반도체 나노입자 표면에 부착되는 표면 개질 리간드로서 작용할 수 있고, 형광 반도체 나노입자의 표면 특성을 개질할 수 있다. 첨가제는, 예를 들어, 흡착, 흡수, 이온 결합 형성, 공유 결합 형성, 수소 결합 형성 또는 이들의 조합에 의해 표면에 부착될 수 있다.

[0056] 양자 효율(문헌에서 양자 수율로도 알려짐)은 흡수되는 광자 당 일어나는 규정 사건(defined event)의 수(예를 들어, 나노입자에 의해 흡수되는 광자 당 나노입자에 의해 방출되는 광자의 수)이다. 따라서, 본 발명의 하나의 일반적인 실시형태는 45% 이상, 50% 이상, 55% 이상 또는 60% 이상의 양자 효율을 나타내는 나노입자의 집단(population)을 제공한다.

[0057] 형광 나노입자는 하기 화학식 I의 안정화 첨가제와 조합된다:

[0058] [화학식 I]



[0059]

[0060] 상기 식에서,

[0061] R^1 은 아릴, 알카릴, 알킬 또는 아르알킬을 포함하는 하이드로카빌 기이며, 바람직하게는 적어도 하나의 R^1 은 아릴 또는 알카릴이고, 더욱 바람직하게는 적어도 2개는 아릴 또는 알카릴이며;

[0062] R^2 는 a가 1인 경우 R^1 이고, a가 2인 경우 C_1-C_{10} 2가 알킬렌이고,

[0063] Z는 P, As 또는 Sb이다.

[0064] 대표적인 아릴 기에는 페닐, 톨릴, 바이페닐 및 나프틸이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 각각의 R^1 은 임의로 할라이드 또는 알콕시 기로 치환될 수 있다.

[0065] 대표적인 포스핀 첨가제에는 트라이메틸포스핀, 트라이에틸포스핀, 트라이-n-프로필포스핀, 트라이아이소프로필포스핀, 트라이-n-부틸포스핀, 트라이-sec-부틸포스핀, 트라이-i-부틸포스핀, 트라이-t-부틸포스핀, 트라이사이클로헥실포스핀, 트라이알릴포스핀, 트라이사이클로헥실포스핀, 트라이페닐포스핀, 트라이나프틸포스핀, 트라이-p-톨릴포스핀, 트라이-o-톨릴포스핀, 트라이-m-톨릴포스핀, 트라이벤질포스핀, 트라이(p-트라이플루오로메틸페닐)포스핀, 트리스(트라이플루오로메틸)포스핀, 트라이(p-플루오로페닐)포스핀, 트라이(p-트라이플루오로메틸페닐)포스핀, 알릴다이페닐포스핀, 벤질다이페닐포스핀, 비스(2-푸릴)포스핀, 비스(4-메톡시페닐)페닐포스핀, 비스(4-메틸페닐)포스핀, 비스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)포스핀, t-부틸비스(트라이메틸실릴)포스핀, t-부틸다이페닐포스핀, 사이클로헥실다이페닐포스핀, 다이알릴페닐포스핀, 다이벤질포스핀, 다이부틸페닐포스핀, 다이부틸포스핀, 다이-t-부틸포스핀, 다이사이클로헥실포스핀, 다이에틸페닐포스핀, 다이-i-부틸포스핀, 다이메틸페닐포스핀, 다이메틸(트라이메틸실릴)포스핀, 다이페닐메틸포스핀, 다이페닐프로필포스핀, 다이페닐(p-톨릴)포스핀, 다이페닐(트라이메틸실릴)포스핀, 다이페닐비닐포스핀, 다이비닐페닐포스핀, 에틸다이페닐포스핀, (2-메톡시페닐)메틸 페닐포스핀, 다이-n-옥틸페닐포스핀, 트리스(2,6-다이메톡시페닐)포스핀, 트리스(2-푸릴)포스핀, 트리스(2-메톡시페닐)포스핀, 트리스(3-메톡시페닐)포스핀, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀, 트리스(3-메톡시프로필)포스핀, 트리스(2-티에닐)포스핀, 트리스(2,4,6-트라이메틸페닐)포스핀, 트리스(트라이메틸실릴)포스핀, 아이소프로필다이페닐포스핀, 다이사이클로헥실페닐포스핀, (+)-네오메틸다이페닐포스핀, 트라이벤질포스핀, 다이페닐(2-메톡시페닐)포스핀, 다이페닐(펜타플루오로페닐)포스핀, 비스(펜타플루오로페닐)페닐포스핀 및 트리스(펜타플루오로페닐)포스핀이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 예시적인 바이텐테이트 포스핀 첨가제(화학식 I, a=2)에는 (R)-(+) -2,2'-비스(다이페닐포스피노)-1,1'-바이나프틸; 비스(페닐포스피노)메탄 및 1,2-비스(페닐포스피노)에탄, 비스(다이페닐포스피노)메탄, 1,3-비스(다이페닐포스피노)프로판 및 1,4-비스(다이페닐포스피노)부탄이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0066] 당업자는 예시된 포스핀이 화학식 II에서와 같이 상응하는 아르신 및 스티빈으로 치환될 수 있음을 이해할 것이다.

[0067] 일부 실시형태에서, 안정화 첨가제는 하기 화학식 II의 스티빈 및 아르신으로부터 선택된다:

[0068] [화학식 II]

[0069] $Z^1(R^7)_3$

- [0070] 상기 식에서, Z^1 은 비소 또는 안티몬이고, R^7 은 알킬, 아릴, 알카릴 및 아르알킬을 포함하는 하이드로카빌 기로부터 선택된다. 더욱 특히, R^7 은 선형 및 분지형 C_1 - C_{10} 알킬, C_5 - C_{10} 사이클로알킬, C_6 - C_{18} 아릴 및 C_7 - C_{18} 아르알킬로부터 선택될 수 있으며, 각각의 상기 치환기는 선형 또는 분지형 C_1 - C_5 알킬로 임의로 치환될 수 있다. 대표적인 알킬 기에는 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실 및 도데실이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 대표적인 사이클로알킬 기에는 사이클로펜틸 및 사이클로헥실이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 대표적인 아릴 기에는 페닐, o-톨릴, 바이페닐 및 나프틸이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 대표적인 아르알킬 기에는 벤질 및 페닐에틸(즉, $-CH_2CH_2PH$)이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0071] 대표적인 아르신에는 트라이페닐아르신, 트라이톨릴아르신 및 트라이나프틸아르신이 포함된다.
- [0072] 대표적인 스티빈에는 트라이페닐스티빈 및 트라이톨릴스티빈이 포함된다.
- [0073] InP는 먼저 도데실숙신산(DDSA) 및 라우르산(LA)과 결합한 후, 에탄올로부터 침전시킴으로써 정제될 수 있으므로, 침전된 양자점은 유체 담체 중에 분산되기 전에, 이에 부착된 산 작용성 리간드의 일부를 가질 수 있다. 유사하게, CdSe 양자점은, 본 발명의 리간드에 의해 작용화되기 전에, 이들의 제조의 결과로서 아민-작용성 리간드로 작용화될 수 있다. 결과적으로, 양자점은 본 발명의 안정화 첨가제 및 나노입자의 원래 합성으로부터 생성된 리간드 또는 표면 개질 첨가제의 조합물로 작용화될 수 있다.
- [0074] 결과적으로, 양자점은 하기 화학식 III의 리간드로 표면 개질될 수 있다:
- [0075] [화학식 III]
- [0076] $R^5-R^{12}(X)_n$
- [0077] 상기 식에서,
- [0078] R^5 는 C2 내지 C30의 탄소 원자수를 갖는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;
- [0079] R^{12} 는 알킬렌, 아릴렌, 알카릴렌 및 아르알킬렌을 포함하는 하이드로카빌 기이며;
- [0080] n은 1 이상이고;
- [0081] X는 $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-P(O)(OH)_2$, $-OP(O)(OH)$, $-OH$ 및 $-NH_2$ 를 포함하는 리간드 기이다.
- [0082] 이러한 추가의 표면 개질 리간드는 화학식 I의 안정화 첨가제로 작용화되는 경우 첨가될 수 있거나, 합성의 결과로서 나노입자에 부착될 수 있다. 이러한 추가의 표면 개질제는 본 발명의 안정화 첨가제의 중량 이하의 양으로 존재하며, 바람직하게는 리간드의 양에 대하여 10 중량% 이하의 양으로 존재한다.
- [0083] 형광 반도체 나노입자를 리간드 화합물로 표면 개질하기 위하여 다양한 방법이 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 미국 특허 제7160613호(바웬디(Bawendi) 등) 및 제8,283,412호(리우 등)에 기재된 것과 유사한 절차를 사용하여 표면 개질제를 첨가할 수 있다. 예를 들어, 리간드 화합물 및 형광 반도체 나노입자를 승온(예를 들어, 50 °C 이상, 60 °C 이상, 80 °C 이상 또는 90 °C 이상)에서 연장된 시간(예를 들어, 1시간 이상, 5시간 이상, 10시간 이상, 15시간 이상 또는 20시간 이상) 동안 가열할 수 있다.
- [0084] 필요한 경우, 합성 과정의 임의의 부산물 또는 표면-개질 과정에서 사용된 임의의 용매는, 예를 들어, 증류, 회전식 증발에 의해, 또는 나노입자를 침전하고 혼합물을 원심분리한 후, 액체를 디캔팅하여 표면-개질된 나노입자를 남김으로써 제거될 수 있다. 일부 실시형태에서, 표면-개질된 형광 반도체 나노입자는 표면-개질 후에 분말로 건조된다. 다른 실시형태에서, 표면 개질에 사용된 용매는 나노입자가 포함된 조성물에 사용되는 임의의 담체 유체와 상용성(즉, 혼화성)이다. 이러한 실시형태에서, 표면-개질 반응에 사용되는 용매의 적어도 일부는 표면-개질된 형광성 반도체 나노입자가 분산되어 있는 담체 유체 중에 포함될 수 있다.
- [0085] 화학식 I 및 화학식 II의 안정화 첨가제는 분산 조성물 내의 응집된 형광성 반도체 나노입자의 수를 감소시키는 데 적어도 부분적으로 작용할 수 있다. 응집된 형광성 반도체 나노입자의 형성은 분산 조성물의 형광 특성 또는 양자 효율을 변경시킬 수 있다.
- [0086] 복합 나노입자(즉, 안정화 첨가제와 조합된 형광 반도체 나노입자)는 종래의 전자장치, 반도체 장치, 전기 시스

템, 광학 시스템, 소비자 전자기기, 산업용 또는 군용 전자기기, 및 나노결정, 나노와이어(nanowire: NW), 나노로드(nanorod), 나노튜브(nanotube), 감지 응용(sensing application) 및 발광 다이오드(LED) 조명 응용 및 나노리본(nanoribbon) 기술에서 사용될 수 있다.

- [0087] 형광성 반도체 나노입자 및 안정화 첨가제를 포함하는 안정화된 나노입자는 (a) 임의의 담체 유체 및 (b) 중합체성 결합제(binder), 중합체성 결합제의 전구체 또는 이들의 조합을 함유하는 용액 중에 분산될 수 있다. 안정화된 나노입자는 중합체성 또는 비중합체성 담체 유체 중에 분산될 수 있는데, 이는 이어서 중합체성 결합제 중에 분산되어, 담체 유체 중에 나노입자의 액적(droplet)을 형성하여 결과적으로 중합체성 결합제 중에 분산된다.
- [0088] 분산 조성물에는 바람직하게는 비수성 담체 유체가 포함된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "비수성"은 어떠한 물도 의도적으로 조성물에 첨가되지 않음을 의미한다. 그러나, 소량의 물이 다른 성분 중에 불순물로서 존재할 수 있거나, 표면 개질 과정 또는 중합 과정의 반응 부산물로서 존재할 수 있다. 담체 유체는 전형적으로 형광성 반도체 나노입자의 안정화 첨가제 및 표면 개질 리간드와 상용성(즉, 혼화성)이 되도록 선택된다.
- [0089] 적합한 담체 유체에는 방향족 탄화수소(예를 들어, 톨루엔, 벤젠 또는 자일렌), 지방족 탄화수소, 예컨대 알칸(예를 들어, 사이클로헥산, 헵탄, 헥산 또는 옥탄), 알코올(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올 또는 부탄올), 케톤(예를 들어, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤 또는 사이클로헥사논), 알데하이드, 아민, 아마이드, 에스테르(예를 들어, 아밀 아세테이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 또는 메톡시프로필 아세테이트), 글리콜(예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 헥실렌 글리콜 또는 글리콜 에테르, 예컨대 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼(Dow Chemical)로부터 상표명 도와놀(DOWANOL)로 시판되는 것들), 에테르(예를 들어, 다이에틸 에테르), 다이메틸 설펝사이드, 테트라메틸설펝, 할로카본(예를 들어, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름 또는 하이드로플루오로에테르) 또는 이들의 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 바람직한 담체 유체에는 방향족 탄화수소(예를 들어, 톨루엔), 지방족 탄화수소, 예컨대 알칸이 포함된다.
- [0090] 임의적 비중합체성 담체 유체는 불활성이고, 25 °C에서 액체이며, 비등점이 ≥ 100 °C, 바람직하게는 ≥ 150 °C이고; 하나의 액체 화합물 또는 액체 화합물의 혼합물일 수 있다. 제조에 사용된 유기 용매가 제거될 때 담체 유체는 남아 있도록 더 높은 비등점이 바람직하다.
- [0091] 일부 실시형태에서, 담체 유체는 올리고머 또는 중합체성 담체 유체이다. 중합체성 담체는 형광 나노입자와 조합된 첨가제를 박막으로 추가 가공하기에 바람직한 중간 점도의 매질을 제공한다. 중합체성 담체는 바람직하게는 첨가제 조합된 형광 나노입자와 균일한 분산을 형성하지만, 바람직하게는 경화성 중합체성 결합제와 비상용성이도록 선택된다. 중합체성 담체는 25 °C에서 액체이며, 폴리실록산, 예컨대 폴리다이메틸실록산, 퍼플루오로폴리에테르를 포함하는 액체 플루오르화 중합체, (폴리(아크릴레이트), 폴리에테르, 예컨대 폴리(에틸렌 글리콜), 폴리(프로필렌 글리콜) 및 폴리(부틸렌 글리콜)을 포함한다. 바람직한 중합체성 폴리실록산은 폴리다이메틸실록산이다.
- [0092] 안정화 첨가제는 바람직하게는 실온에서 담체 유체 중에 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상의 양으로 용해된다.
- [0093] 양자점이 종종 유기 용매 중에서 제조되므로, 담체 유체는 임의의 유기 용매를 분리하고 제거할 수 있다.
- [0094] 리간드/첨가제 작용화된 나노입자 및 담체 유체는 욕안으로 관찰할 때 바람직하게는 투과성인 용액 또는 분산액을 형성한다. 마찬가지로, 분산 조성물에 포함되는 중합체성 재료의 임의의 전구체는 담체 유체에서 용해되며, 바람직하게는 인간의 욕안으로 관찰할 때 바람직하게는 투과성인 코팅을 형성한다. 용어 "투과성"은 가시광선 스펙트럼(약 400 내지 700 nm 파장)에서 입사광의 85% 이상을 투과시킴을 의미한다.
- [0095] 중합체성 결합제 또는 수지는 바람직하게는 경화되는 경우 산소 및 수분을 차단하기 위한 배리어(barrier) 특성을 제공한다. 물 및/또는 산소가 양자점 용품으로 들어가면, 양자점이 열화되어, 결국 자외광 또는 청색광 조사에 의해 여기될 때 광을 방출하지 못하게 될 수 있다. 라미네이트 에지를 따른 양자점 열화를 늦추거나 없애는 것이, 예를 들어, 핸드헬드(handheld) 장치 및 태블릿에 이용되는 것과 같은 더 작은 전자 장치 내의 디스플레이의 사용 수명을 연장시키는 데 특히 중요하다.
- [0096] 예시적인 중합체성 결합제에는 폴리실록산, 플루오로탄성중합체, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카프로락톤, 폴리카프로락탐, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에스테르, 폴리카보네

이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 폴리메타크릴아미드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

- [0097] 중합체성 결합체 또는 수지의 적합한 전구체에는 상기 열거된 중합체성 재료를 제조하는 데 사용되는 임의의 전구체 재료가 포함된다. 예시적인 전구체 재료에는 폴리아크릴레이트로 중합될 수 있는 아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트를 형성하도록 중합될 수 있는 메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드를 형성하도록 중합될 수 있는 아크릴아미드, 폴리메타크릴아미드를 형성하도록 중합될 수 있는 메타크릴아미드, 폴리에스테르를 형성하도록 중합될 수 있는 에폭시 수지와 다이카르복실산, 폴리에테르를 형성하도록 중합될 수 있는 다이에폭사이드, 폴리우레탄을 형성하도록 중합될 수 있는 아이소시아네이트와 폴리올 또는 폴리에스테르를 형성하도록 중합될 수 있는 폴리올과 다이카르복실산이 포함된다.
- [0098] CdSe와 같은 일부 실시형태에서, 중합체성 결합체는 임의로, 출원인의 공개류 중인 WO 2015095296호(에케르트(Eckert) 등)에 기재된 바와 같은 방사선-경화성 아크릴레이트; 미국 특허 제62/148219호(쿠이(Qui) 등, 2015년 4월 16일에 출원됨)에 기재된 바와 같은 티올-에폭시 수지, 미국 특허 제62/148212호(쿠이 등, 2015년 4월 16일에 출원됨)에 기재된 바와 같은 티올-알켄-에폭시 수지; 미국 특허 제62/080488호(쿠이 등, 2014년 11월 17일에 출원됨)에 기재된 바와 같은 티올-알켄 수지 및 미국 특허 제61/950281호(쿠이 등, 2014년 3월 10일에 출원됨)에 기재된 바와 같은 티올 실리콘을 추가로 포함하는 열 경화성 에폭시-아민 조성물이다.
- [0099] 일부 바람직한 실시형태에서, 중합체성 결합체는 하기 일반 화학식을 갖는 방사선-경화성 올리고머이다:
- [0100] $R^{olig}-(L^1-Z^1)_d$
- [0101] 상기 식에서,
- [0102] R^{olig} 기는 우레탄, 폴리우레탄, 에스테르, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리올레핀, 폴리부타디엔 및 에폭시를 포함하고;
- [0103] L^1 은 연결 기이며;
- [0104] Z^1 은 펜던트 자유-라디칼 중합성 기, 예컨대 (메트)아크릴로일, 비닐 또는 알킬닐이고, 바람직하게는 (메트)아크릴레이트이며;
- [0105] d는 1 보다 크고, 바람직하게는 2 이상이다.
- [0106] 올리고머 세그먼트와 에틸렌계 불포화 말단기 사이의 연결 기 L^1 에는 알킬렌, 아릴렌, 헤테로알킬렌 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 2가 또는 더욱 고차 가수의 기, 및 카보닐, 에스테르, 아미드, 설포아미드 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 임의의 2가 기가 포함된다. L^1 은 비치환되거나 또는 알킬, 아릴, 할로 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다. L^1 기는 전형적으로 30개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 일부 화합물에서, L^1 기는 20개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 6개 이하의 탄소 원자 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 예를 들어, L^1 은 알킬렌, 아릴 기로 치환된 알킬렌, 또는 아릴렌, 알킬 에테르 또는 알킬 티오에테르 연결 기와 조합된 알킬렌일 수 있다.
- [0107] 펜던트, 자유 라디칼 중합성 작용기 Z^1 은 비닐, 비닐 에테르, 에틸닐 및 (메트)아크릴로일로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 이는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드 기를 포함한다.
- [0108] 올리고머 기 R^{olig} 는 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리에폭사이드, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리설포아미드, 폴리부타디엔, 수소화 폴리올레핀(수소화 폴리부타디엔, 아이소프렌 및 에틸렌/프로필렌 공중합체를 포함함) 및 폴리카보네이트 올리고머 사슬로부터 선택될 수 있다.
- [0109] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 "(메트)아크릴화 올리고머"는 2개 이상의 펜던트 (메트)아크릴로일 기를 가지며, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정될 때 중량 평균 분자량(M_w)이 1,000 g/몰 이상, 전형적으로는 50,000 g/몰 미만인 중합체성 분자를 의미한다.
- [0110] (메트)아크릴로일 에폭시 올리고머는 에폭시 수지의 다작용성 (메트)아크릴레이트 에스테르 및 아미드, 예컨대 비스페놀-A 에폭시 수지의 (메트)아크릴화 에스테르이다. 시판되는 (메트)아크릴화 에폭시의 예에는 미국 뉴저

지주 우드랜드 파크 소재의 사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드(Cytec Industries, Inc.)로부터 입수가 가능한 상표명 에베크릴(EBECRYL) 600(분자량 525의 비스페놀 A 에폭시 다이아크릴레이트), 에베크릴 605(25% 트라이프로필렌글리콜 다이아크릴레이트를 포함하는 에베크릴 600), 에베크릴 3700(분자량 524의 비스페놀-A 다이아크릴레이트) 및 에베크릴 3720H(20% 헥산다이올 다이아크릴레이트를 포함하는 분자량 524의 비스페놀 A 다이아크릴레이트); 미국 오하이오주 신시내티 소재의 BASF 코포레이션으로부터 입수가 가능한 포토머(PHOTOMER) 3016(비스페놀 A 에폭시 아크릴레이트), 포토머 3016-40R(에폭시 아크릴레이트와 40% 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트의 블렌드) 및 포토머 3072(개질된 비스페놀 A 아크릴레이트, 등); 및 미국 뉴저지주 우드랜드 파크 소재의 사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 입수가 가능한 에베크릴 3708(개질된 비스페놀 A 에폭시 다이아크릴레이트)로 알려진 것들이 포함된다.

[0111] (메트)아크릴화 우레탄은 하이드록시 말단화된 아이소시아네이트 연장된 폴리올, 폴리에스테르 또는 폴리에테르의 다작용성 (메트)아크릴레이트 에스테르이다. (메트)아크릴화 우레탄 올리고머는, 예를 들어, 다이아이소시아네이트 또는 다른 다가 아이소시아네이트 화합물을 다가 폴리올(폴리에테르 및 폴리에스테르 폴리올을 포함함)과 반응시켜, 아이소시아네이트 말단화된 우레탄 예비중합체를 얻음으로써 합성될 수 있다. 다가 산(예를 들어, 테레프탈산 또는 말레산)을 다가 알코올(예를 들어, 에틸렌 글리콜 또는 1,6-헥산다이올)과 반응시킴으로써 폴리에스테르 폴리올이 형성될 수 있다. 아크릴레이트 작용화된 우레탄 올리고머를 제조하는 데 유용한 폴리에테르 폴리올은, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리(테트라하이드로푸란), 폴리(2-메틸-테트라하이드로푸란), 폴리(3-메틸-테트라하이드로푸란) 등으로부터 선택될 수 있다. 대안적으로, 아크릴화 우레탄 올리고머의 폴리올 결합은 폴리카보네이트 폴리올일 수 있다.

[0112] 후속적으로, 하이드록실 기를 갖는 (메트)아크릴레이트는, 이어서 상기 예비중합체의 말단 아이소시아네이트 기와 반응할 수 있다. 방향족 아이소시아네이트 및 바람직한 지방족 아이소시아네이트 모두는 우레탄과 반응하여 올리고머를 얻기 위해 사용될 수 있다. (메트)아크릴화 올리고머를 제조하는 데 유용한 다이아이소시아네이트의 예는 2,4-톨릴렌 다이아이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 다이아이소시아네이트, 1,3-자일릴렌 다이아이소시아네이트, 1,4-자일릴렌 다이아이소시아네이트, 1,6-헥산 다이아이소시아네이트, 아이소포론 다이아이소시아네이트 등이다. 아크릴화 올리고머를 제조하는 데 유용한 하이드록시 말단화된 아크릴레이트의 예에는 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, α-하이드록시부틸 아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0113] (메트)아크릴화 우레탄 올리고머는, 예를 들어 적어도 2개의 아크릴레이트 작용기 및 일반적으로 약 6개 미만의 작용기를 갖는 임의의 우레탄 올리고머일 수 있다. 적합한 (메트)아크릴화 우레탄 올리고머가 또한 시판되는데, 예를 들어, 헨켈 코포레이션(Henkel Corp.)으로부터 입수가 가능한 상표명 포토머 6008, 6019, 6184(지방족 우레탄 트리아크릴레이트); UCB 케미칼(Chemical)로부터 입수가 가능한 에베크릴 220(분자량 1000의 6작용성 방향족 우레탄 아크릴레이트), 에베크릴 284(12%의 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트로 희석된 분자량 1200의 지방족 우레탄 다이아크릴레이트), 에베크릴 4830(10%의 테트라 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트로 희석된 분자량 1200의 지방족 우레탄 다이아크릴레이트) 및 에베크릴 6602(40%의 트라이메틸올프로판 에폭시 트리아크릴레이트로 희석된 분자량 1300의 3작용성 방향족 우레탄 아크릴레이트); 및 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Co.)로부터 입수가 가능한 사토머 CN1963, 963E75, 945A60, 963B80, 968 및 983으로 알려진 것들과 같은 것이다.

[0114] 이러한 재료의 특성은 아이소시아네이트의 유형, 폴리올 개질제의 유형, 반응성 작용기 및 분자량의 선택에 따라 달라질 수 있다. 다이아이소시아네이트는 우레탄 아크릴레이트 합성에서 널리 사용되며, 방향족 및 지방족 다이아이소시아네이트로 나누어질 수 있다. 방향족 다이아이소시아네이트는 방향족 우레탄 아크릴레이트의 제조에 사용되는데, 방향족 우레탄 아크릴레이트는 지방족 우레탄 아크릴레이트보다 상당히 더 저가이지만, 백색 또는 밝은색 기재 상에서 현저하게 황변되는 경향이 있다. 지방족 우레탄 아크릴레이트는 지방족 다이아이소시아네이트를 포함하는데, 지방족 다이아이소시아네이트는 동일한 작용기, 유사한 폴리올 개질제 및 유사한 분자량을 포함하는 방향족 우레탄 아크릴레이트보다 약간 더 많은 가용성을 보인다.

[0115] 경화성 조성물은 하기의 반응 생성물로부터 얻어질 수 있는 작용화된 폴리(메트)아크릴레이트 올리고머를 포함할 수 있다: (a) 중합체로 단일- 또는 공-중합가능한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위 50 내지 99 중량부, (b) 펜던트 자유-라디칼 중합성 작용기를 갖는 단량체 단위 1 내지 50 중량부. 이러한 재료의 예는 루시트 인터내셔널(Lucite International)(미국 테네시주 콜도바 소재)로부터 상표명 엘바사이트(Elvacite) 1010, 엘바사이트 4026 및 엘바사이트 4059로 입수가 가능하다.

- [0116] (메트)아크릴화 폴리(메트)아크릴레이트 올리고머는 아크릴 또는 탄화수소 중합체와 다작용성 (메트)아크릴레이트 희석제의 블렌드를 포함할 수 있다. 적합한 중합체/희석제 블렌드에는, 예를 들어 에베크릴 303, 745 및 1710과 같은 시판되는 제품이 포함되며, 이들 모두는 미국 뉴저지주 우드랜드 파크 소재의 사이텍 인터스트리즈 인코포레이티드로부터 입수가능하다.
- [0117] 경화성 조성물은 (메트)아크릴화 폴리부타디엔 올리고머를 포함할 수 있으며, 이는 카르복실- 또는 하이드록실-작용화된 폴리부타디엔으로부터 얻어질 수 있다. 카르복실 또는 하이드록시 작용화된 폴리부타디엔은 유리 -OH 또는 -COOH 기를 포함하는 폴리부타디엔을 지칭하고자 의도된다. 카르복실 작용화된 폴리부타디엔이 알려져 있으며, 예를 들어 미국 특허 제3,705,208호(나카무타(Nakamuta) 등)에 기재되어 있고, 상표명 닛소(Nisso) PB C-1000(미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 닛소 아메리카(Nisso America))으로 시판된다. 카르복실 작용화된 폴리부타디엔은 또한 하이드록실 작용화된 폴리부타디엔(즉, 유리 하이드록실 기를 갖는 폴리부타디엔)과, 예를 들어 미국 특허 제5,587,433호(보엑켈러(Boeckeler)), 미국 특허 제4,857,434호(클링거(Klinger)) 및 미국 특허 제5,462,835호(밀레(Mirle))에 기재된 것과 같은 환형 무수물의 반응에 의해 얻어질 수 있다.
- [0118] 본 발명에 따른 공정에서 사용되기에 적합한 카르복실 및 하이드록실 작용화된 폴리부타디엔은, 카르복실 및/또는 하이드록실 기 이외에도, 부타디엔의 중합으로부터 유도된 단위를 함유한다. 폴리부타디엔(PDB)은 일반적으로 1 내지 4개의 시스 단위/1 내지 4개의 트랜스 단위/1개 또는 2개의 단위를 a/b/c 비로 포함하며, 이때 a, b 및 c의 범위는 0 내지 1이고, $a+b+c=1$ 이다. 작용화된 폴리부타디엔의 수평균 분자량(M_n)은 바람직하게는 200 내지 10000 Da이다. M_n 은 더욱 바람직하게는 1000 Da 이상이다. M_n 은 더욱 바람직하게는 5000 Da 이하이다. -COOH 또는 -OH 작용기는 일반적으로 1.5 내지 9, 바람직하게는 1.8 내지 6이다.
- [0119] 예시적인 하이드록실 및 카르복실 폴리부타디엔에는, 제한 없이, 아토피나(Atofina)에 의해 상용되는 폴리 BD R-20LM(하이드록실 작용화된 PDB, $a=0.2$, $b=0.6$, $c=0.2$, M_n 1230) 및 폴리 BD R45-HT(하이드록실 작용화된 PDB, $a=0.2$, $b=0.6$, $c=0.2$, M_n 2800), 미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 닛소 아메리카로부터 얻을 수 있는 닛소-PB G-1000(하이드록실 작용화된 PDB, $a=0$, $b<0.15$, $c>0.85$, M_n 1250-1650), 닛소-PB G-2000(하이드록실 작용화된 PDB, $a=0$, $b<0.15$, $c>0.85$, M_n 1800-2200), 닛소-PB G-3000(하이드록실 작용화된 PDB, $a=0$, $b<0.10$, $c>0.90$, M_n 2600-3200), 닛소-PB C-1000(카르복실 작용화된 PDB, $a=0$, $b<0.15$, $c>0.85$, M_n 1200-1550)이 포함된다.
- [0120] 하이드록실 작용화된 폴리부타디엔과 환형 무수물의 반응으로부터 얻어진 카르복실 작용화된 폴리부타디엔의 반응으로부터 얻어진 카르복실 작용화된 폴리부타디엔이 사용되는 경우, 이러한 환형 무수물에는 바람직하게는 프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 글루타르산 무수물, 석신산 무수물, 도데세닐석신산 무수물, 말레산 무수물, 트라이멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물이 포함된다. 무수물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 하이드록실 작용화된 폴리부타디엔으로부터의 카르복실 작용화된 폴리부타디엔의 제조에 사용되는 무수물의 양은 일반적으로 폴리부타디엔에 존재하는 -OH 기의 몰 당량 당 0.8 몰 당량 이상, 바람직하게는 0.9 몰 당량 이상, 더 바람직하게는 0.95 몰 당량 이상이다.
- [0121] 카르복실 작용화된 폴리부타디엔의 반응 생성물인 (메트)아크릴화 폴리부타디엔 올리고머는 (메트)아크릴화 모노에폭사이드를 사용하여 제조될 수 있다. (메트)아크릴화 모노-에폭사이드가 알려져 있다. 사용될 수 있는 (메트)아크릴화 모노-에폭사이드의 예는 글리시딜 (메트)아크릴레이트 에스테르, 예컨대 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 4-하이드록시부틸아크릴레이트 글리시딜에테르, 비스페놀-A 다이글리시딜에테르 모노아크릴레이트이다. (메트)아크릴화 모노-에폭사이드는 바람직하게는 글리시딜아크릴레이트 및 글리시딜메타크릴레이트로부터 선택된다. 대안적으로, 하이드록실 작용화된 폴리부타디엔의 반응 생성물인 (메트)아크릴화 폴리부타디엔 올리고머가 (메트)아크릴레이트 에스테르, 또는 할라이드를 사용하여 제조될 수 있다.
- [0122] 사용될 수 있는 일부 (메트)아크릴화 폴리부타디엔에는, 예를 들어, 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니에 의해 제조된 릭아크릴(Ricacryl) 3100 및 릭아크릴 3500 및 미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 닛소 아메리카로부터 입수가능한 닛소 TE-2000이 포함된다. 대안적으로, 다른 메타크릴화 폴리부타디엔이 사용될 수 있다. 이들은 개질된 에스테르화 액체 폴리부타디엔 다이올로 구성된 액체 폴리부타디엔 수지의 다이메타크릴레이트를 포함한다. 이들은 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니에 의해 제조된, 상표명 CN301, CN303 및 CN307로 입수가능하다. 본 발명의 실시형태에 어떤 메타크릴화 폴리부타디엔을 사용하느냐에 상관없이, 메타크릴화 폴리부타디엔은 사슬 당 약 2 내지 약 20개의 많은 메타크릴레이트 기를 포함할 수 있다.
- [0123] 대안적으로, 아크릴레이트 작용화된 올리고머는 폴리에스테르 아크릴레이트 올리고머, 아크릴화 아크릴 올리고

며, 아크릴화 에폭시 올리고머, 폴리카보네이트 아크릴레이트 올리고머 또는 폴리에테르 아크릴레이트 올리고머 일 수 있다. 유용한 에폭시 아크릴레이트 올리고머는 사토머 컴퍼니(미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재)로부터의 CN2003B를 포함한다. 유용한 폴리에스테르 아크릴레이트 올리고머에는 사토머 컴퍼니(미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재)로부터의 CN293, CN294 및 CN2250, 2281, 2900, 및 유씨비 케미칼즈(미국 조지아주 스머나 소재)로부터의 에베크릴 80, 657, 830 및 1810이 포함된다. 적합한 폴리에테르 아크릴레이트 올리고머에는 사토머 컴퍼니(미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재)로부터의 CN501, 502 및 551이 포함된다. 유용한 폴리카보네이트 아크릴레이트 올리고머는 미국 특허 제6,451,958호(미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 사토머 테크놀로지 컴퍼니 인코포레이티드(Sartomer Technology Company Inc.))에 따라 제조될 수 있다.

[0124] (메트)아크릴화 올리고머를 포함하는 각각의 실시형태에서, 경화성 결합제 조성물은 임의로, 여전히 바람직하게는, 기재 상에 코팅될 수 있도록 경화성 조성물의 점도를 감소시키기에 충분한 양으로 희석 단량체를 포함한다. 일부 실시형태에서, 조성물은 올리고머성 성분의 점도를 10000 센티푸아즈 미만으로 감소시켜, 가공성을 개선하기 위해 약 70 중량% 이하의 희석 단량체를 포함할 수 있다.

[0125] 유용한 단량체는 바람직하게는, 이와 고도로 중합성인 (메트)아크릴화 올리고머 중에 가용성 또는 혼화성이다. 유용한 희석제는 모노- 및 폴리에틸렌계 불포화 단량체, 예컨대 (메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴아미드이다. 적합한 단량체는 전형적으로 수평균 분자량이 450 g/mol 이하이다. 희석 단량체는 바람직하게는 조성물을 경화시키는 데 사용되는 방사선의 과정에서 최소 흡광도를 갖는다. 이러한 희석 단량체에는, 예를 들어, n-부틸 아크릴레이트, 아이소부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸-헥실아크릴레이트, 아이소옥틸아크릴레이트, 카프로락톤아크릴레이트, 아이소데실아크릴레이트, 트라이데실아크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 메톡시-폴리에틸렌글리콜-모노메타크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴-아크릴레이트, 에톡시-에톡시에틸 아크릴레이트 및 에톡실화-노닐아크릴레이트가 포함될 수 있다. 2-에틸-헥실아크릴레이트, 에톡시-에톡시에틸 아크릴레이트, 트라이데실아크릴레이트 및 에톡실화 노닐아크릴레이트가 특히 바람직하다. 하나의 에틸렌계 불포화 기 및 상응하는 단일중합체의 유리 전이 온도가 50 °C 이상인, 본 발명에 적합한 고 T_g 단량체에는, 예를 들어 N-비닐피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴로일모르폴린, 아이소보르닐메타크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트 및 아크릴아미드가 포함된다.

[0126] 더욱이, 희석 단량체는 평균 2개 이상의 자유 라디칼 중합성 기를 함유할 수 있다. 이러한 반응성 기가 3개 이상인 희석제가 마찬가지로 존재할 수 있다. 이러한 단량체의 예에는 하기가 포함된다: C₂-C₁₈ 알킬렌다이올다이(메트)아크릴레이트, C₃-C₁₈ 알킬렌트라이올트라이(메트)아크릴레이트, 이들의 폴리에테르 유사체 등, 예컨대 1,6-헥산다이올다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판트라이(메트)아크릴레이트, 트라이에틸렌글리콜다이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트라이(메트)아크릴레이트, 및 트라이프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트 및 다이-트라이메틸올프로판 테트라아크릴레이트.

[0127] 적합한 바람직한 희석 단량체에는, 예를 들어 벤질 (메트)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트; 페녹시-2-메틸에틸 (메트)아크릴레이트; 페녹시에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 1-나프틸옥시 에틸 아크릴레이트; 2-나프틸옥시 에틸 아크릴레이트; 페녹시 2-메틸에틸 아크릴레이트; 페녹시에톡시에틸 아크릴레이트; 2-페닐페녹시 에틸 아크릴레이트; 4-페닐페녹시 에틸 아크릴레이트; 및 페닐 아크릴레이트가 포함된다.

[0128] 바람직한 희석 단량체에는 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트 및 트라이사이클로데칸 다이메탄올 다이아크릴레이트가 포함된다. 페녹시에틸 아크릴레이트는 사토머로부터 상표명 "SR339"로; 이터널 케미칼 컴퍼니 리미티드(Eternal Chemical Co. Ltd)로부터 상표명 "이터머(Etermer) 210"로; 및 토아고세이 컴퍼니 리미티드(Toagosei Co. Ltd)로부터 상표명 "TO-1166"로 시판된다. 벤질 아크릴레이트는 일본 오사카시 소재의 오사카 오가닉 케미칼(Osaka Organic Chemical)로부터 시판된다. 트라이사이클로데칸 다이메탄올 다이아크릴레이트는 사토머로부터 상표명 "SR833 S"로 시판된다.

[0129] 이러한 임의적 단량체(들)는 약 5 중량% 이상의 양으로 중합성 조성물 중에 존재할 수 있다. 임의적 단량체(들)는 전형적으로 총 경화성 조성물의 약 70 중량% 이하이다. 일부 실시형태에서, 희석 단량체의 총량은 약 10 중량% 내지 약 50 중량%의 범위이다.

[0130] 자유-라디칼 경화성 중합체성 결합제를 사용하는 경우, 경화성 조성물은 광개시제를 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량% 범위의 양으로 추가로 포함한다.

[0131] 유용한 광개시제에는 다작용성 (메트)아크릴레이트를 자유 라디칼에 의해 광경화시키는 데 유용한 것으로 알려

진 것들이 포함된다. 예시적인 광개시제에는 벤조인 및 이의 유도체, 예컨대 알파-메틸벤조인; 알파-페닐벤조인; 알파-알릴벤조인; 알파-벤질벤조인; 벤조인 에테르, 예컨대 벤질 다이메틸 케탈(예를 들어, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프(BASF)로부터의 "이르가큐어(IRGACURE) 651"), 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 n-부틸 에테르; 아세토페논 및 이의 유도체, 예컨대 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판(예를 들어, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프로부터의 "다로큐르(DAROCUR) 1173") 및 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤(예를 들어, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프로부터의 "이르가큐어 184"); 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판(예를 들어, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프로부터의 "이르가큐어 907"); 2-벤질-2-(다이메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부탄(예를 들어, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프로부터의 "이르가큐어 369") 및 포스핀 옥사이드 유도체, 예컨대 에틸-2,4,6-트라이메틸벤조일페닐포스피네이트(예를 들어, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프로부터의 "TPO-L") 및 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프로부터 입수가능한 이르가큐어 819(페닐비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)포스핀 옥사이드)가 포함된다.

[0132]

다른 유용한 광개시제에는, 예를 들어, 피발로인 에틸 에테르, 아니소인 에틸 에테르, 안트라퀴논류(예를 들어, 안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 1,4-다이메틸안트라퀴논, 1-메톡시안트라퀴논, 또는 벤즈안트라퀴논), 할로메틸트라이아진, 벤조페논 및 이의 유도체, 요오도늄 염 및 설포늄 염, 티타늄 착물, 예컨대 비스(에타₅-2,4-사이클로헥사다이엔-1-일)-비스[2,6-다이플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐]티타늄(예를 들어, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프로부터의 "CGI 784DC"); 할로메틸-니트로벤젠(예를 들어, 4-브로모메틸 니트로벤젠), 모노- 및 비스-아실포스핀(예를 들어, "이르가큐어 1700", "이르가큐어 1800", "이르가큐어 1850", 및 "다로큐르 4265")이 포함된다.

[0133]

일부 실시형태에서, 중합체성 결합체는 양이온 중합을 수행하는 것으로 알려진 공정에 의해 경화되거나 중합될 수 있는 에폭시 화합물이며, 1,2-, 1,3- 및 1,4-환형 에테르(1,2-, 1,3- 및 1,4-에폭사이드로도 불림)를 포함한다. 적합한 에폭시 결합체는, 예를 들어 미국 특허 제6,777,460호에 기재된 에폭시 결합체를 포함할 수 있다. 특히, 유용한 환형 에테르에는 지환족 에폭시, 예컨대 사이클로헥센 옥사이드 및 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼로부터 입수가능한 ERL™ 및 UVR™ 시리즈 유형의 결합체, 예컨대 비닐사이클로헥센 옥사이드, 비닐사이클로헥센 다이옥사이드, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산 카르복실레이트, 비스-(3,4-에폭시사이클로헥실) 아디페이트 및 2-(3,4-에폭시사이클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시)사이클로헥센-메타-다이옥산이 포함되며; 글리시딜 에테르 유형 에폭시 결합체, 예컨대 프로필렌 옥사이드, 에피클로로하이드린, 스티렌 옥사이드, 글리시돌, 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르 및 이러한 재료의 사슬 연장된 버전, 예컨대 에폰(EPON) 828, 에폰 1001, 에폰 1004, 에폰 1007, 에폰 1009 및 에폰 2002 또는 다른 제조자로부터의 이들의 등가물, 비스페놀 A의 수소화 다이글리시딜 에테르인 에포넥스(EPONEX) 1510, 1,4-부탄다이올의 다이글리시딜 에테르인 헬록시(HELOXY) 67, 사이클로헥산 다이메탄올의 다이글리시딜 에테르인 헬록시™ 107 또는 다른 제조자로부터의 이들의 등가물을 포함하는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 레졸루션 퍼포먼스 프로덕츠(Resolution Performance Products)로부터 입수가능한 에폰, 에포넥스 및 헬록시 시리즈 유형의 에폭시 결합체, 다이사이클로헥사다이엔 다이옥사이드, 에폭시화 식물유, 예컨대 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 아토피나로부터 "비콜록스(VIKOLOX)" 및 "비코플렉스(VIKOFLEX)" 결합체로 입수가능한 에폭시화 아마인유 및 에폭시화 대두유, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 크라톤 폴리머스(Kraton Polymers)로부터 입수가능한 L-207과 같은 에폭시화 크라톤 리퀴드 폴리머스(KRATON LIQUID POLYMERS), 에폭시화 폴리부타디엔, 예컨대 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 아토피나로부터의 폴리 BD(POLY BD) 결합체, 1,4-부탄다이올 다이글리시딜 에테르, 페놀포름알데하이드의 폴리글리시딜 에테르 및 예를 들어 DENTM 에폭시화 페놀 노블락 결합체, 예컨대 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능한 DEN 431 및 DEN 438, 에폭시화 크레졸 노블락 결합체, 예컨대 스위스 바젤 소재의 반티코 아게(Vantico AG)로부터 입수가능한 아랄다이트(ARALDITE) ECN 1299, 레소르시놀 다이글리시딜 에테르 및 에폭시화 폴리스티렌/폴리부타디엔 블렌드, 예컨대 에포프렌즈(Epofriendz) 결합체, 예컨대 미국 뉴저지주 포트 리 소재 다이셀 유에스에이 인코포레이티드(Daicel USA Inc.)로부터 입수가능한 이포프렌즈(EPOFRIEND) A1010 및 레소르시놀 다이글리시딜 에테르가 또한 포함된다.

[0134]

고분자량의 폴리올에는 분자량(Mn)이 200 내지 20,000 범위인 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 옥사이드 중합체, 예컨대 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능한 카보왁스(CARBOWAX) 폴리에틸렌옥사이드 재료, 분자량이 200 내지 5,000 범위인 카프로락톤 폴리올, 예컨대 다우(Dow)로부터 입수가능한 톤(TONE) 폴리올 재료, 분자량이 200 내지 4,000 범위인 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 예컨대 듀폰(DuPont)으로부터 입수가능한 테라탄(TERATHANE) 재료 및 바스프로부터의 POLYTHF 250, 폴리에틸렌 글리콜, 예컨대 다우로부터 입

수가능한 PEG™ 200, 하이드록실-말단화된 폴리부타디엔 결합제, 예컨대 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 아토피나로부터 입수가능한 폴리 BD 재료, 페녹시 결합제, 예컨대 사우스캐롤라이나주 록힐 소재의 페녹시 어소시에이츠(Phenoxy Associates)로부터 시판되는 것들, 또는 다른 제조업자에 의해 공급되는 등가의 재료가 포함된다.

[0135] 함께 블렌딩될 수 있는 하나 이상의 에폭시 결합제를 포함하는 것도 본 발명의 범주 내에 있다. 함께 블렌딩될 수 있는 하나 이상의 모노 또는 폴리-알코올을 포함하는 것도 본 발명의 범주 내에 있다. 상이한 유형의 결합제 및 알코올이 임의의 비율로 존재할 수 있다.

[0136] 비닐 에테르 단량체를 양이온 경화성 재료로 사용하는 것이 본 발명의 범주 내에 있다. 비닐 에테르-함유 단량체는 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, tert-부틸 비닐 에테르, 아이소부틸 비닐 에테르, 트라이에틸렌글리콜 다이비닐 에테르(미국 뉴저지주 웨인 소재의 인터내셔널 스페셜티 프로덕츠(International Specialty Products)로부터 입수가능한 라피-큐어(RAPI-CURE) DVE-3)), 1,4- 사이클로헥산다이메탄올 다이비닐 에테르(라피-큐어 CHVE, 인터내셔널 스페셜티 프로덕츠), 트라이메틸올프로판 트라이비닐 에테르(미국 뉴저지주 마운트 올리브 소재의 바스프 코포레이션으로부터 입수가능함) 및 노스캐롤라이나주 그린스보로 소재의 모플렉스(Morflex)로부터의 벡토머(VECTOMER) 다이비닐 에테르 결합제, 예컨대 벡토머 2010, 벡토머 2020, 벡토머 4010 및 벡토머 4020 또는 다른 제조자로부터의 이들의 등가물일 수 있다. 2개 이상의 비닐 에테르 결합제의 블렌드를 사용하는 것이 본 발명의 범주 내에 있다.

[0137] 하나 이상의 비닐 에테르 결합제와 블렌딩된 하나 이상의 에폭시 결합제를 사용하는 것도 본 발명의 범주 내에 있다. 상이한 유형의 결합제가 임의의 비율로 존재할 수 있다.

[0138] 바람직한 에폭시 결합제에는 ERL 및 UVR 유형의 결합제, 특히 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3, 4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트, 비스-(3,4-에폭시사이클로헥실) 아디페이트 및 2-(3, 4-에폭시사이클로헥실-5,5-스피로-3, 4-에폭시) 사이클로헥센-메타-다이옥산 및 2,2-비스-p-(2, 3-에폭시프로폭시) 페닐프로판 및 이러한 재료의 사슬 연장된 버전을 포함하는 비스페놀 A 에폰 유형 결합제, 및 에포넥스 1510 및 헬록시 107 및 68 유형의 결합제가 포함된다. 2002년 2월 21일에 공개된 미국 특허 공개 제2002/0022709호에 기재된 바와 같은 이러한 에폭시의 정제된 버전이 또한 본 발명에 유용하다.

[0139] 에폭시 단량체를 함유하는 조성물을 제조하는 경우, 하이드록시-작용성 재료를 첨가할 수 있다. 하이드록실-작용성 성분은 재료의 혼합물 또는 블렌드로 존재할 수 있으며, 모노-및 폴리하이드록실 함유 재료를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 하이드록시-작용성 재료는 적어도 하나의 다이올이다. 사용되는 경우, 하이드록실-작용성 재료는 사슬 연장, 및 경화 동안 에폭시의 과도한 가교결합, 예를 들어, 경화된 조성물의 인성의 증가를 방지하는 데 도움을 줄 수 있다.

[0140] 존재하는 경우, 유용한 하이드록실-작용성 재료에는 약 2 내지 약 18개의 탄소 원자 및 2 내지 5개, 바람직하게는 2 내지 4개의 하이드록시 기를 갖는 지방족, 지환족 또는 알칸올-치환된 아렌 모노- 또는 폴리-알코올 또는 이들의 조합이 포함된다. 유용한 모노-알코올에는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 2-메틸-2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-펜탄올, 네오펜틸 알코올, 3- 펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 2-페녹시에탄올, 사이클로펜탄올, 사이클로헥산올, 사이클로헥실메탄올, 3-사이클로헥실-1-프로판올, 2-노르보르난메탄올 및 테트라하이드로프루필 알코올이 포함될 수 있다.

[0141] 본 발명에 유용한 폴리올에는 약 2 내지 약 18개의 탄소 원자 및 2 내지 5개, 바람직하게는 2 내지 4개의 하이드록실 기를 갖는 지방족, 지환족 또는 알칸올-치환된 아렌 폴리올 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 유용한 폴리올의 예에는 1,2-에탄다이올, 1,2-프로판다이올, 1,3- 프로판다이올, 1,4-부탄다이올, 1,3-부탄다이올, 2-메틸-1,3-프로판다이올, 2,2-다이메틸-1, 3-프로판다이올, 2-에틸-1, 6-헥산다이올, 1,5-펜탄다이올, 1,6-헥산다이올, 1,8-옥탄다이올, 네오펜틸 글리콜, 글리세롤, 트라이메틸올프로판, 1,2,6-헥산트리올, 트라이메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 퀴니톨, 만니톨, 소르비톨, 다이에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 글리세린, 2-에틸-2-(하이드록시메틸)-1,3-프로판다이올, 2-에틸-1,3- 펜탄다이올, 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 1,4-벤젠-다이메탄올 및 폴리알콕시화 비스페놀 A 유도체가 포함된다. 다른 유용한 폴리올의 예가 미국 특허 제4,503,211호에 개시되어 있다.

[0142] 동일한 단량체에 양이온 중합성 부분 및 자유-라디칼 중합성 부분을 모두 가지는 2작용성 단량체, 예를 들어, 글리시딜 메타크릴레이트 또는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트와 같은 것이 본 발명에 유용하다.

[0143] 자유 라디칼 중합성 단량체, 예컨대 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 첨가하는 것도 본 발명의 범주 내에

있다. 이러한 단량체의 첨가는, 얻을 수 있는 물리적 특성 및 공정 옵션의 범위를 넓힌다. 2개 이상의 중합성 단량체가 존재하는 경우, 이들은 임의의 비율로 존재할 수 있다.

[0144] 적합한 양이온성 광개시제는 지방족 또는 방향족 IVA-VIIA(CAS 버전) 중심 오늄 염, 바람직하게는 I-, S-, P- 및 C-중심 오늄 염(예컨대 설폭소늄, 다이아릴요오도늄, 트리아릴설폭소늄, 카보늄 및 포스포늄으로부터 선택되는 것들) 및 가장 바람직하게는 I- 및 S-중심 오늄 염(예컨대 설폭소늄, 다이아릴요오도늄 및 트리아릴설폭소늄으로부터 선택되는 것들)(이때 "아릴"은 4개 이하의 독립적으로 선택된 치환기를 갖는 비치환되거나 치환된 방향족 부분을 의미함)을 포함하는 유기 오늄 양이온, 예를 들어, 문헌[photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization, 2nd Edition, J. V. Crivello & K. Dietliker, John Wiley and Sons, 1998, pp. 275 to 298] 및 미국 특허 제4,250,311호, 제3,708,296호, 제4,069,055호, 제4,216,288호, 제5,084,586호 및 제5,124,417호 및 본 명세서에 참고로 포함된 이러한 설명에 기재된 것들로부터 선택된다.

[0145] 양자점 층은 임의의 유용한 양의 양자점을 가질 수 있으며, 일부 실시형태에서 양자점 층은 양자점 층(양자점 및 중합체성 결합제)의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 1 중량%의 양자점을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 안정화된 양자점을 광학 밀도가 10 이상이 되도록 하는 양으로 유체 담체에 첨가하는데, 이때 경로 길이 1 cm의 셀의 용액에 대한 광학 밀도는 440 nm에서의 흡광도로 정의된다.

[0146] 분산 조성물은 또한 당업계에 알려진 바와 같이 계면활성제(즉, 레벨링제(leveling agent)), 중합 개시제 및 다른 첨가제를 함유할 수 있다.

[0147] 일반적으로, 안정화 첨가제/양자점, 임의의 표면-개질 리간드, 중합체성 결합제 및 담체 유체(중합체성 또는 비 중합체성)를 배합하고 고전단 혼합하여 분산액을 생성한다. 중합체성 결합제는 상용성이 제한되도록 그리고 담체 유체가 중합체성 결합제 중에 분리된 비응집 상을 형성하도록 선택된다. 이어서, 중합체성 결합제 중에 분산되어 있는 나노입자 및 안정화 첨가제를 함유하는 담체 유체의 액적을 포함하는 분산액을 코팅하고, 열적으로, 자유-라디칼에 의해, 또는 둘 모두에 의해 경화시켜, 분산된 구조로 고정(lock)하고, 분산된 양자점으로부터 산소와 물을 배제한다.

[0148] 자유 라디칼 중합성 중합체성 결합제를 포함하는 경화성 조성물은, 바람직하게는 250 내지 500 nm의 파장에서 성분을 중합하기 위해 활성화 UV 또는 가시광 방사선으로 조사될 수 있다. UV 광원은 다음과 같은 2가지 유형일 수 있다: 1) (예를 들어 미국 버지니아주 스틸링 소재의 일렉트로닉 인스트루먼테이션 앤드 테크놀로지 인코포레이티드(Electronic Instrumentation & Technology, Inc.)에 의해 제조된 유비맵(UVIMAP)TM UM 365 L-S 복사계를 사용하여 미국 국립 표준기술연구소(United States National Institute of Standards and Technology)에 의해 승인된 절차에 따라 측정될 때) 280 내지 400 nm의 파장 범위에 걸쳐 대체로 10 mW/cm² 이하를 제공하는 블랙라이트와 같은 비교적 낮은 광 세기의 광원, 및 2) (예를 들어 미국 버지니아주 스틸링 소재의 일렉트로닉 인스트루먼테이션 앤드 테크놀로지 인코포레이티드에 의해 제조된 파워팩(PowerPuck)TM 복사계를 사용하여 미국 국립 표준기술연구소에 의해 승인된 절차에 따라 측정될 때) 320 내지 390 nm의 파장 범위에서 대체로 10 내지 5000 mW/cm²의 세기를 제공하는, 중압 및 고압 수은 아크 램프, 무전극 수은 램프, 발광 다이오드, 수은-제논 램프, 레이저 등과 같은 비교적 높은 광 세기의 광원.

[0149] 도 1을 참조하면, 양자점 용품(10)은 제1 배리어 층(32), 제2 배리어 층(34) 및 제1 배리어 층(32)과 제2 배리어 층(34) 사이의 양자점 층(20)을 포함한다. 양자점 층(20)은 중합체성 결합제(24) 중에 분산되어 있는 복수의 양자점(22)을 포함하며, 이는 경화되거나 경화되지 않을 수 있다.

[0150] 양자점 층은 임의의 유용한 양의 양자점을 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 양자점을 광학 밀도가 10 이상이 되도록 하는 양으로 유체 담체에 첨가하는데, 경로 길이 1 cm의 셀의 용액에 대한 광학 밀도는 440 nm에서의 흡광도로 정의된다.

[0151] 배리어 층(32, 34)은, 예를 들어, 산소, 물 및 수증기와 같은 환경적 오염물에 대한 노출로부터 양자점(22)을 보호할 수 있는 임의의 유용한 재료로 형성될 수 있다. 적합한 배리어 층(32, 34)에는 중합체, 유리 및 유전체 재료의 필름이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일부 실시형태에서, 배리어 층(32, 34)에 적합한 재료에는, 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 같은 중합체; 산화규소, 산화티타늄 또는 산화알루미늄(예를 들어, SiO₂, Si₂O₃, TiO₂, 또는 Al₂O₃)과 같은 산화물; 및 이들의 적합한 조합이 포함된다.

[0152] 더욱 특히, 배리어 필름은 다양한 구성으로부터 선택될 수 있다. 전형적으로 배리어 필름은 응용에 따라 요구되는 특정 수준의 산소 및 물 투과율을 갖도록 선택된다. 일부 실시형태에서, 배리어 필름은 수증기 투과율

(WVTR)이 38 °C 및 100% 상대 습도에서 약 0.005 g/m²/일 미만; 일부 실시형태에서, 38 °C 및 100% 상대 습도에서 약 0.0005 g/m²/일 미만; 일부 실시형태에서, 38 °C 및 100% 상대 습도에서 약 0.00005 g/m²/일 미만이다. 일부 실시형태에서, 가요성 배리어 필름은 WVTR이 50 °C 및 100% 상대 습도에서 약 0.05, 0.005, 0.0005 또는 0.00005 g/m²/일 미만 또는 심지어 85 °C 및 100% 상대 습도에서 약 0.005, 0.0005, 0.00005 g/m²/일 미만이다. 일부 실시형태에서, 배리어 필름은 산소 투과율이 23 °C 및 90% 상대 습도에서 약 0.005 g/m²/일 미만; 일부 실시형태에서, 23 °C 및 90% 상대 습도에서 약 0.0005 g/m²/일 미만; 일부 실시형태에서, 23 °C 및 90% 상대 습도에서 약 0.00005 g/m²/일 미만이다.

[0153] 예시적인 유용한 배리어 필름에는 원자층 침착, 열 증발, 스퍼터링 및 화학 증착에 의해 제조되는 무기 필름이 포함된다. 유용한 배리어 필름은 전형적으로 가요성이며 투명하다. 일부 실시형태에서, 유용한 배리어 필름은 무기/유기물을 포함한다. 무기/유기물 다층을 포함하는 가요성 울트라-배리어 필름이, 예를 들어, 미국 특허 제 7,018,713호(패디아스(Padiyath) 등)에 기재되어 있다. 이러한 가요성 울트라-배리어 필름은 중합체 필름 기재 상에 배치된 제1 중합체 층을 가질 수 있으며, 이는 적어도 하나의 제2 중합체 층에 의해 분리된 둘 이상의 무기 배리어 층으로 오버코팅된다. 일부 실시형태에서, 배리어 필름은 중합체 필름 기재 상에 배치된 제1 중합체 층과 제2 중합체 층(224) 사이에 개재된 하나의 무기 배리어 층을 포함한다.

[0154] 일부 실시형태에서, 양자점 용품(10)의 각각의 배리어 층(32, 34)은 상이한 재료 또는 조성의 적어도 2개의 하위 층을 포함한다. 일부 실시형태에서, 이러한 다층 배리어 구조물은 배리어 층(32, 34) 내의 핀홀 결함 정렬(pinhole defect alignment)을 더욱 효과적으로 감소시키거나 제거하여, 경화된 중합체성 결합제(24)로의 산소 및 수분 침투에 대한 더욱 효과적인 차폐를 제공한다. 양자점 용품(10)은, 양자점 층(20)의 어느 한쪽 또는 양쪽 면 상에, 임의의 적합한 재료 또는 배리어 재료들의 조합 및 임의의 적합한 수의 배리어 층 또는 하위 층을 포함할 수 있다. 배리어 층 및 하위 층의 재료, 두께, 및 수는 특정 응용에 따라 달라질 것이며, 적합하게는 양자점 용품(10)의 두께를 최소화하면서 배리어 보호 및 양자점(22)들의 휘도(brightness)를 최대화하도록 선택될 것이다. 일부 실시형태에서, 각각의 배리어 층(32, 34)은 그 자체로 라미네이트 필름, 예를 들어 이중 라미네이트 필름인데, 각각의 배리어 필름 층은 롤-투-롤(roll-to-roll) 또는 라미네이트 제조 공정에서 주름 형성을 없애기에 충분히 두껍다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 배리어 층(32, 34)은 이들의 노출된 표면 상에 산화물 층을 갖는 폴리에스테르 필름(예를 들어, PET)이다.

[0155] 양자점 층(20)은 양자점 또는 양자점 재료(22)의 하나 이상의 집단을 포함할 수 있다. 예시적인 양자점 또는 양자점 재료(22)는, 청색 LED로부터의 청색 1차 광이, 양자점에 의해 방출되는 2차 광으로 하향-변환(down-conversion) 시에 녹색 광 및 적색 광을 방출한다. 적색, 녹색, 및 청색 광의 각각의 부분은 양자점 용품(10)을 포함하는 디스플레이 장치에 의해 방출되는 백색 광을 위해 요구되는 백색 점을 달성하도록 제어될 수 있다. 양자점 용품(10)에 사용하기 위한 예시적인 양자점(22)에는 ZnS 셸을 갖는 InP가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 본 명세서에 기재된 양자점 용품에 사용하기에 적합한 양자점에는 CdSe/ZnS, InP/ZnS, PbSe/PbS, CdSe/CdS, CdTe/CdS 또는 CdTe/ZnS를 포함하는 코어/셸 형광 나노결정이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0156] 예시적인 실시형태에서, 나노입자는 안정화 첨가제, 유체 담체를 포함하며, 경화된 중합체성 결합제 중에 분산되어 있다. 양자점 및 양자점 재료(22)는, 예를 들어, 미국 캘리포니아주 밀피타스 소재의 나노시스 인코포레이티드(Nanosys Inc.)로부터 시판된다.

[0157] 하나 이상의 실시형태에서, 양자점 층(20)은 선택적으로 산란 비드(scattering bead) 또는 입자를 포함할 수 있다. 이러한 산란 비드 또는 입자의 굴절률은 경화된 중합체성 결합제(24)의 굴절률과 0.05 이상만큼, 또는 0.1 이상만큼 상이하다. 이러한 산란 비드 또는 입자는, 예를 들어, 실리콘, 아크릴, 나일론 등과 같은 중합체, 또는 TiO₂, SiO_x, AlO_x 등과 같은 무기 재료, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 양자점 층(20) 내에 산란 입자를 포함하는 것은 양자점 층(20)을 통과하는 광학 경로 길이를 증가시킬 수 있으며 양자점 흡수 및 효율을 개선할 수 있다. 다수의 실시형태에서, 산란 비드 또는 입자는 평균 입자 크기가 1 내지 10 마이크로미터(μm) 또는 2 내지 6 μm이다. 일부 실시형태에서, 양자점 재료(20)는 선택적으로 건식 실리카와 같은 충전제를 포함할 수 있다.

[0158] 일부 바람직한 실시형태에서, 산란 비드 또는 입자는, 미국 오하이오주 콜럼버스 소재의 모멘티브 스페셜티 케미칼즈 인코포레이티드(Momentive Specialty Chemicals Inc.)로부터 각각 2.0, 3.0, 4.5 및 6.0 μm의 입자 크

기로 입수가능한 토스펄(Tospearl)tm 120A, 130A, 145A 및 2000B 구형 실리콘 수지이다.

- [0159] 양자점 층(20)의 경화된 중합체성 결합제(24)는, 배리어 층(32, 34)을 형성하는 재료에 접촉하여 라미네이트 구조물을 형성하고, 양자점(22)을 위한 보호 매트릭스를 또한 형성하는 중합체성 결합제 또는 결합제 전구체로부터 형성될 수 있다. 일 실시형태에서, 경화된 중합체성 결합제(24)는 에폭시 아민 중합체 및 임의의 방사선-경화성 메타크릴레이트 화합물을 경화시킴으로써 형성된다.
- [0160] 도 2를 참조하면, 다른 측면에서, 본 발명은, 제1 배리어 층 상에 양자점을 포함하는 중합체성 결합제 조성물을 코팅하는 단계(102) 및 양자점 재료 상에 제2 배리어 층을 배치하는 단계(104)를 포함하는, 양자점 필름 용품을 형성하는 방법(100)에 관한 것이다. 일부 실시형태에서, 상기 방법(100)은 방사선 경화성 (메트)아크릴레이트 화합물을 중합하여(예를 들어, 방사선 경화시켜) 부분적으로 경화된 양자점 재료를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0161] 일부 실시형태에서, 결합제 조성물은 가열에 의해 경화되거나 경질화될 수 있다. 다른 실시형태에서, 결합제 조성물은 또한 방사선, 예를 들어, 자외(UV) 광과 같은 방사선을 적용함으로써 경화되거나 경질화될 수 있다. 경화 또는 경질화 단계는 UV 경화, 가열 또는 둘 모두를 포함할 수 있다. 제한하고자 하지 않는 일부 예시적인 실시형태에서, UV 경화 조건은 약 10 mJ/cm² 내지 약 4000 mJ/cm²의 UVA, 더욱 바람직하게는 약 10 mJ/cm² 내지 약 1000 mJ/cm²의 UVA를 적용하는 것을 포함할 수 있다. 가열 및 UV 광은 또한 단독으로 또는 조합으로 적용되어 결합제 조성물의 점도를 증가시킬 수 있으며, 이는 코팅 및 가공 라인에서의 더 용이한 취급을 가능하게 할 수 있다.
- [0162] 일부 실시형태에서, 결합제 조성물은 위에 놓이는(overlying) 배리어 필름(32, 34) 사이에 라미네이션 후에 경화될 수 있다. 따라서, 결합제 조성물의 점도의 증가는 라미네이션 직후의 코팅 품질과 연관된다. 코팅 또는 라미네이팅 직후에 경화시킴으로써, 일부 실시형태에서, 경화된 결합제는 결합제 조성물이 감압 접착제(PSA)로 작용하는 정도로 점도를 증가시켜, 경화 동안 라미네이트를 함께 유지하고 경화 동안 결합을 크게 감소시킨다. 일부 실시형태에서, 전통적인 열 경화와 비교할 때, 결합제의 방사선 경화는 코팅, 경화 및 웨브 취급에 대해 더 큰 제어를 제공한다.
- [0163] 일단 적어도 부분적으로 경화되면, 결합제 조성물은 양자점(22)을 위한 보호 지지 경화된 중합체성 결합제(24)를 제공하는 중합체 네트워크를 형성한다.
- [0164] 에지 침입을 비롯한 침입은 경화된 중합체성 결합제(24) 내로의 수분 및/또는 산소의 침입으로 인한 양자점 성능의 손실로 정의된다. 다양한 실시형태에서, 경화된 결합제(24) 내로의 수분 및 산소의 에지 침입은 85 °C에서 1주일 후에 약 1.25 mm 미만, 85 °C에서 1주일 후에 약 0.75 mm 미만 또는 85 °C에서 1주일 후에 약 0.5 mm 미만이다. 다양한 실시형태에서, 경화된 중합체성 결합제 내로의 산소 투과는 약 80 (cc.밀)/(m²일) 미만 또는 약 50 (cc.밀)/(m²일) 미만이다. 다양한 실시형태에서, 경화된 중합체성 결합제의 수증기 투과율은 약 15 (20 g/m².밀.일) 미만 또는 약 10 (20 g/m².밀.일) 미만이어야 한다.
- [0165] 다양한 실시형태에서, 양자점 층(20)의 두께는 약 80 μm 내지 약 250 μm이다.
- [0166] 도 3은 본 명세서에 기재된 양자점 용품을 포함하는 디스플레이 장치(200)의 실시형태의 개략도이다. 이러한 예시는 단지 예로서 제공되며, 제한하고자 의도하는 것은 아니다. 디스플레이 장치(200)는, 예를 들어 발광 다이오드(LED)와 같은 광원(204)을 갖는 백라이트(202)를 포함한다. 광원(204)은 방출 축(235)을 따라 광을 방출한다. 광원(204)(예를 들어, LED 광원)은 입력 에지(208)를 통해, 후방 반사기(212)를 갖는 중공 광 재순환 공동(210) 내로 광을 방출한다. 후방 반사기(212)는 주로 경면 반사기, 확산 반사기 또는 이들의 조합일 수 있으며, 바람직하게는 고도로 반사성이다. 백라이트(202)는, 양자점(222)이 분산되어 있는 보호 결합제(224)를 포함하는 양자점 용품(220)을 추가로 포함한다. 경화된 보호 중합체성 결합제(224)는, 단일 층 또는 다수의 층을 포함할 수 있는 중합체 배리어 필름(226, 228)과 양측 표면에서 접경하고 있다.
- [0167] 디스플레이 장치(200)는, 디스플레이 장치를 통해 축 상으로 진행되는 광의 양을 증가시킬 수 있는 다수의 지향 재순환 필름 또는 층(이는 디스플레이의 축에 더 근접한 방향으로 축의 광을 방향전환시키는 표면 구조물을 갖는 광학 필름임)을 포함하는 전방 반사기(230)를 추가로 포함하며, 이는 관찰자에게 보이는 이미지의 휘도 및 대비(contrast)를 증가시킨다. 전방 반사기(230)는 편광기와 같은 다른 유형의 광학 필름을 또한 포함할 수 있다. 한 가지 비제한적인 예에서, 전방 반사기(230)는 하나 이상의 프리즘형 필름(232) 및/또는 이득 확산기(gain diffuser)를 포함할 수 있다. 프리즘형 필름(232)은 광원(204)의 방출 축(235)에 평행하게 또는 수직으로 배향될 수 있는 축을 따라 연장된 프리즘을 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 프리즘형 필름의 프리즘 축

은 교차될 수 있다. 전방 반사기(230)는 다층 광학 편광 필름, 확산 반사 편광 필름 등을 포함할 수 있는 하나 이상의 편광 필름(234)을 추가로 포함할 수 있다. 전방 반사기(230)에 의해 방출된 광은 액정(LC) 패널(280)로 들어간다. 백라이팅 구조체 및 필름의 다수의 예를, 예를 들어 미국 특허 제2011/0051047호에서 찾을 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 추가로 예시하기 위하여 제공되며, 본 발명을 어떠한 방식으로든 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예

모든 재료는 상업적 공급처로부터 얻었고, 받은 그대로 사용하였다.

[표 1]

명칭	설명	공급처
TPP	트라이페닐포스핀	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)
SbPh ₃	트라이페닐안티몬	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)
DPPM	비스(다이페닐포스피노)메탄	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사
DPPE	1,2-비스(다이페닐포스피노)에탄	일본 도쿄 소재의 TCI
DPPP	1,3-비스(다이페닐포스피노)프로판	미국 매사추세츠주 뉴베리포트 소재의 스트렘 케미칼스(Strem Chemicals)
TOP	트라이옥틸포스핀	미국 매사추세츠주 뉴베리포트 소재의 스트렘 케미칼스
TOPO	트라이옥틸포스핀 옥사이드	미국 매사추세츠주 뉴베리포트 소재의 스트렘 케미칼스
P(CH ₃) ₃	트라이사이클로헥실포스핀	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사
녹색 InP / 옥타데신	InP/ZnS 양자점 재료를 나노시스로부터 얻어, 입수된 그대로 사용하였다.	미국 캘리포니아주 밀피타스 소재의 나노시스
녹색 InP / 헵탄	헵탄 중의 InP/ZnS 양자점 재료를 나노시스로부터 얻어, 입수된 그대로 사용하였다.	미국 캘리포니아주 밀피타스 소재의 나노시스
녹색 InP / 실리콘	미국 특허 출원 제 2010/0276638 호에 기재된 바와 같이, 광학 밀도가 25 인 실리콘 담체 유체 중에 분산되어 있는 InP/ZnS 양자점 재료	미국 캘리포니아주 밀피타스 소재의 나노시스
적색 InP / 실리콘	미국 특허 출원 제 2010/0276638 호에 기재된 바와 같이, 광학 밀도가 25 인 실리콘 담체 유체 중에 분산되어 있는 InP/ZnS 양자점 재료	미국 캘리포니아주 밀피타스 소재의 나노시스
2 밀 배리어 필름	미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 “FTB-M-50”으로 입수가 가능한 2 밀(~51 마이크로미터) 배리어 필름	미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니
TPO-L	상표명 “이르가큐어 TPO-L”로 입수가 가능한 액체 광개시제, 에틸(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐포스피네이트	미국 미시간주 와이언도트 소재의 바스프 레진스(BASF Resins)
CN2003B	상표명 “CN2003B”로 입수가 가능한 개질된 에폭시 아크릴레이트	미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재 사토머 유에스에이 엘엘씨
SR833 S	상표명 “SR833 S”로 입수가 가능한 트라이사이클로로메칸 다이메탄올 다이아크릴레이트	미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재 사토머 유에스에이 엘엘씨

시험 방법

캐리(CARY) 60 UV-Vis 분광계를 사용하여 양자점 샘플의 UV-VIS 스펙트럼을 측정하였다.

양자 수율 측정

형광 셀은 NSG 프리시전 셀(Precision Cell)의 것이다.

양자 수율을 일본 하마마츠 소재의 하마마츠 포토닉스(Hamamatsu Photonics)로부터 입수가 가능한 하마마츠 절대 PL 양자 수율 분광계(HAMAMATSU ABSOLUTE PL QUANTUM YIELD SPECTROMETER) C11347 상에서 측정하였다. 모든 측정에 440 nm의 여기 파장을 사용하였다. 내장된 프로그램을 사용하여 방출 스펙트럼을 분석하여 원하는 스펙트럼 양을 계산하였다. 내장된 보정 프로그램을 사용하여 방출 스펙트럼의 자체 흡수(self-absorption)를 보정

하여, 보정된 양자 수율을 얻었다. 보정된 스펙트럼 곡선에서 최대 피크의 피크 위치를 확인하였다.

[0178] % 광 투과율(%T)

[0179] BYK 헤이즈가드 플러스(HAZEGUARD PLUS)(미국 메릴랜드주 콜럼비아 소재)를 사용하여 퍼센트 투과율(%T)을 측정하였다. 모든 양자 수율(EQE)은 절대 PL 양자 수율 분광계 C11347(미국 뉴저지주 미들섹스 소재의 하마마츠 코포레이션)을 사용하여 측정하였다.

[0180] 백색 점(색상)

[0181] 구축된 QDEF 필름을 재순환(recycling) 시스템(도 4)에 넣고, 비색계(미국 캘리포니아주 챗스워스 소재의 포토 리서치 인코포레이티드(Photo Research, Inc.)로부터 상표명 "PR650"으로 입수가능함)로 측정하여, 백색 점(색상)을 정량화하였다. 청색 LED 광을 함유하는 이득 큐브를 적색 및 녹색 양자점을 함유하는 QDEF 필름 및 미세-복제된 휘도 향상 필름(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠으로부터 상표명 "VIKUITI BEF"로 입수가능함)과 함께 사용하였다. 도 4에 도시된 재순환 시스템에서 백색 점을 얻었다.

[0182] 구축된 필름(310)을 재순환 시스템(300)(도 4)에 넣고, 미국 캘리포니아주 챗스워스 소재의 포토 리서치 인코포레이티드로부터 상표명 PR650으로 입수가능한 비색계(302)로 측정하여, 색상을 정량화하였다. 청색 LED 광을 함유하는 이득 큐브(304)를 적색 및 녹색 양자점을 함유하는 필름(310) 및 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠으로부터 상표명 VIKUITI BEF로 입수가능한 미세-복제된 휘도 향상 필름(308)과 함께 사용하였다. 이러한 재순환 시스템에서 백색 점을 얻었다.

[0183] 색상을 다음과 같이 측정하였다: 도 4에 예시된 바와 같이, (1) 85 °C 및 152 와트/스테라디안/m²에서 작동한 후; (2) 65 °C/95% RH에서 인큐베이션한 후 및 (3) 85 °C에서 인큐베이션한 후.

[0184] 필름 구축 뒤 초기 백색 점을 측정하고 CIE1931 (x,y) 규칙(convention)을 사용하여 정량화하였다. QDEF가 장기간 작동 동안 동일한 색상을 유지하는 것이 이상적이다. 대부분의 광-향상이 장치에서 처음 10 내지 20시간 후 또는 85 °C에서 에이징한(aging) 후 관찰되었다. 상기 작용은 비가역적이다.

[0185] 실시예 1 내지 실시예 7(EX-1 내지 EX-7): 안정화 첨가제의 성능

[0186] 아르곤 분위기 하에 엠브라운 랩마스터 SP 글러브 박스 워크스테이션(MBRAUN LABMASTER SP glove box workstation)에서 양자점 용액을 제조하였다.

[0187] 공기 중에 취급할 수 있는 안정화 첨가제의 특정량을 글러브 박스 워크스테이션에 넣기 전에 유리 바이알에서 칭량하였다. 시험에 사용될 모든 용기 및 장비를 글러브 박스의 대기실(antechamber)에 넣고 적어도 15분 동안 펌핑한 후, 용품을 글러브 박스에 가져오는 데 사용되는 자동 펌프/재충전 사이클을 시작하였다.

[0188] 일단 글러브 박스에서, 불활성 분위기 하에서 취급되어야 하는 안정화 첨가제를 적절한 유리 바이알에 칭량하였다. 이어서, 어떤 양자점 재료도 첨가되지 않은 톨루엔 블랭크(blank) 및 비교예(CE-1)로서 추가의 안정화 첨가제를 함유하지 않은 바이알과 함께 10 밀리리터의 톨루엔을 각각의 바이알에 피펫팅하였다(pipetted). 각 바이알의 용액을 수동으로 교반하여 첨가제/리간드 모두가 용해되었는지 확인하였다. 이어서, 50 마이크로리터의 InP/녹색/옥타데신 양자점 용액을 첨가한 후, 수동으로 교반하였다. 각 시험 용액 4 밀리리터를 별개의 형광 셀로 피펫팅하였다. 각각의 형광 셀을 고무 격막으로 밀봉하고, 밀봉된 셀을 글러브 박스로부터 제거하여 양자 수율을 측정하였다. 내장된 프로그램을 사용하여 방출 스펙트럼을 분석하여 원하는 스펙트럼 양을 계산하였다. 내장된 보정 프로그램을 사용하여 방출 스펙트럼의 자체 흡수를 보정하여, 보정된 양자 수율을 얻었다. 보정된 스펙트럼 곡선에서 최대 피크의 피크 위치를 확인하였다. 양자 수율 측정 결과가 표 2에 요약되어 있다.

[0189] [표 2]

실시예	첨가제	첨가제의 양 (mg)	양자 수율 (보정된)	피크 파장 (nm)	피크 FWHM* (nm)
CE-1	없음	N/A	0.79	530	42.1
EX-1	TPP	10.8 mg	0.84	530	42.1
EX-2	SbPh ₃	10.1	0.84	530	42.1
EX-3	DPPM	9.9	0.84	528	42.1
EX-4	DPPE	10.4	0.82	530	42.1
EX-5	P(CH ₃) ₃	10.7	0.71	530	42.2
CE-3	TOPO	10.0	0.70	530	43.4
EX-7	TOP	10.2	0.76	529	42.9

*FWHM = 반치전폭 (full width half-maximum)

[0190]

[0191] 양자점 농축물(용액 A)의 제조

[0192] "용액 A"라고 불리는 양자점 농축물을, 표 3에 나타난 상대적인 양을 사용하여 실리콘 중의 InP 양자점을 사용하여 제조하였다.

[0193] [표 3]

용액 A

재료	중량 %
녹색 InP/실리콘, 광학 밀도 = 25	81.82
적색 InP/실리콘, 광학 밀도 = 25	18.18

[0194]

[0195] 중합체성 아크릴레이트 결합제 제제(용액 B)의 제조

[0196] "용액 B"로 불리는 아크릴레이트 결합제 제제를 제조하기 위해, 표 4에 나타난 성분을 배합하고 균일해질 때까지 혼합하였다.

[0197] [표 4]

용액 B

재료	중량 %
CN2003B	49.7
SR833S	49.7
TPO-L	0.7

[0198]

[0199] 트라이페닐포스핀을 포함하는 양자점 농축물(용액 C)의 제조

[0200] 표 5에 나타난 양에 따라, 실리콘 담체 유체 중의 InP 양자점과 트라이페닐포스핀(TPP) 안정화 첨가제를 배합하여 "용액 C"로 불리는 양자점 농축물을 제조하고, 80 °C에서 10분 동안 교반하면서 가열하였다.

[0201] [표 5]

용액 C

재료	중량 %
실리콘 중의 녹색 InP, 광학 밀도 = 25	80.82
실리콘 중의 적색 InP, 광학 밀도 = 25	17.18
TPP	2.00

[0202]

[0203] 비교예 2(CE-2): 아크릴레이트 결합제 및 실리콘 중의 InP 양자점을 사용한 QDEF의 제조(트라이페닐포스핀이 첨가되지 않음)

[0204] 양자점 농축물(용액 A)을 용액 A의 16.0 중량% 및 용액 B의 84.0 중량%의 상대량으로 아크릴레이트 결합제(용액 B)에 첨가하였다. 양자점 농축물 및 결합제의 용액을 카울레스(Cowles)-블레이드 혼합기로 3분 동안 1400 rpm으로 혼합하였다. 이러한 혼합물을 나이프 코팅기를 사용하여, 2개의 2 밀(약 51 μm) 배리어 필름 사이에 100 μm의 두께로 코팅하였다. 이어서, 코팅을 60초 동안 385 nm에서 클리어스톤(CLEARSTONE) UV LED 램프를 사용하여 자외선으로 경화시켰다.

[0205] 실시예 8(EX-8): 아크릴레이트 매트릭스 및 실리콘 중의 InP 양자점을 사용하고, 트라이페닐포스핀이 첨가된 QDEF의 제조

[0206] 양자점 농축물 용액(용액 C)을 용액 C의 16.0 중량% 및 용액 B의 84.0 중량%의 상대량으로 아크릴레이트 중합체 성 결합제(용액 B)에 첨가하였다. 양자점 농축물 및 결합제의 용액을 카울레스-블레이드 혼합기로 3분 동안 1400 rpm으로 혼합하였다. 이러한 혼합물을 나이프 코팅기를 사용하여, 2개의 2 밀(약 51 μm) 배리어 필름 사이에 100 μm 의 두께로 코팅하였다. 이어서, 코팅을 60초 동안 385 nm에서 클리어스톤 UV LED 램프를 사용하여 자외선으로 경화시켰다.

[0207] 코팅을 초기에, 85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1주간 에이징한 후, 수명 스크리닝 박스(lifetime screening box)에서 1주간 에이징한 후(85 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 152 와트/스테라디안/ m^2 의 광 세기에서 에이징함) 시험하였다. 초기 시험 결과는 표 6에 요약된 바와 같고; 85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1주간 에이징한 후의 시험 결과는 표 7에 요약된 바와 같으며; 85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 152 와트/스테라디안/ m^2 의 광 세기를 사용하여 1주간 에이징한 후의 시험 결과는 표 8에 요약된 바와 같았다.

[0208] [표 6]

에 이 정 없음

샘플	결합제 용액	양자점 농축물	%T	탁도	투명도	휘도 (칸델라/ m^2)	X	Y	EQE
CE-2	B	실리콘 중의 InP (용액 A)	81.9	101	4.4	303.6	0.2416	0.2207	72%
EX-8	B	실리콘 중의 InP + 2 wt% TPP (용액 C)	82.4	101	5.1	288.3	0.2443	0.2204	70%

[0209]

[0210] [표 7]

85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1주간 에이징함

샘플	결합제	양자점 농축물	Δ 휘도 (백분율로)	Δ X, Y	Δ EQE (백분율로)
CE-2	용액 B	실리콘 중의 InP (용액 A)	-12.8	0.019	-6.4
EX-8	용액 B	실리콘 중의 InP + 2 wt% TPP (용액 C)	-4.3	0.007	-5.1

[0211]

[0212] [표 8]

85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 152 와트/스테라디안/ m^2 의 광 세기를 사용하여 1주간 에이징함

샘플	결합제	양자점 농축물	Δ 휘도 (백분율로)	Δ X	Δ Y	Δ X, Y
CE-2	용액 B	실리콘 중의 InP (용액 A)	-40.3%	0.010	0.080	0.08
EX-8	용액 B	실리콘 중의 InP + 2 wt% TPP (용액 C)	-39.8%	0.010	0.080	0.08

[0213]

[0214] 실시예 9 내지 실시예 12: InP 양자점의 광 노출에 대한 안정성

[0215] (안정화 첨가제가 있거나 없는) 양자점 용액의 제조 및 양자 수율의 측정은 실시예 1 내지 실시예 7에 입증된 것과 동일한 절차를 따랐다. 녹색 InP/헵탄 농축물을 이러한 실험에서 사용하였다. 420 nm를 중심으로 하는 스펙트럼 출력을 갖는 2개의 필립스(Philips) TLD 전구를 사용하여 2시간 동안 용액을 조사하였다. 이어서, 조사된 용액의 양자 수율을 측정하였다. 표 9는 조사시 InP 용액의 양자 수율 변화를 비교한 것이다.

[0216] [표 9]

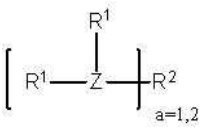
실시예	첨가제	양 (mg)	양자 수율		양자 수율 변화
			조사 전	조사 후	
CE-4	첨가제 없음	N/A	0.575	0.358	-38%
EX-9	TPP	10.3	0.727	0.657	-10%
Ex-10	DPPM	10.2	0.722	0.618	-14%
Ex-11	DPPE	9.8	0.731	0.632	-14%
Ex-12	DPPP	10.5	0.729	0.691	-5%

[0217]

[0218] 본 발명은 하기의 실시형태를 제공한다:

[0219] 실시형태 1은 형광 반도체 코어/셀 나노입자; 및 코어/셀 나노입자와 조합된 안정화 첨가제를 포함하는 복합 입자이며, 이때 안정화 첨가제는 하기 화학식 I의 것이다:

[0220] [화학식 I]



[0221]

[0222] 실시형태 2는 아래첨자 a가 2이고, R²가 2가 하이드로카빌 기인, 실시형태 1의 복합 입자이다.

[0223] 실시형태 3은 아래첨자 a가 1 또는 2이고, Z가 Sb 또는 As로부터 선택되는, 실시형태 1의 복합 입자이다.

[0224] 실시형태 4는 담체 유체 중에 분산되어 있는, 실시형태 1 내지 실시형태 3 중 어느 하나의 복합 입자이다.

[0225] 실시형태 5는 코어가 제1 반도체 재료를 포함하고, 셀이 제1 반도체 재료와 상이한 제2 반도체 재료를 포함하는, 실시형태 1 내지 실시형태 4 중 어느 하나의 복합 입자이다.

[0226] 실시형태 6은 코어가 금속 인화물 또는 금속 셀렌화물을 포함하는, 실시형태 1 내지 실시형태 4 중 어느 하나의 복합 입자이다.

[0227] 실시형태 7은 코어가 InP 또는 CdSe를 포함하는, 실시형태 1 내지 실시형태 4 중 어느 하나의 복합 입자이다.

[0228] 실시형태 8은 셀이 아연-함유 화합물을 포함하는, 실시형태 1 내지 실시형태 4 중 어느 하나의 복합 입자이다.

[0229] 실시형태 9는 셀이 다층 셀인, 실시형태 1 내지 실시형태 8 중 어느 하나의 복합 입자이다.

[0230] 실시형태 10은 다층 셀이 코어를 오버코팅하고, 셀렌화아연과 황화아연을 포함하는 내부 셀을 포함하는, 실시형태 9의 복합 입자이다.

[0231] 실시형태 11은, 다층 셀이 내부 셀을 오버코팅하고, 황화아연을 포함하는 외부 셀을 포함하는, 실시형태 10의 복합 입자이다.

[0232] 실시형태 12는 안정화 첨가제가 실온에서 담체 유체에 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상의 양으로 용해되는, 실시형태 1 내지 실시형태 11 중 어느 하나의 복합 입자이다.

[0233] 실시형태 13은 InP 코어; 코어를 오버코팅하고, 셀레늄화아연 및 황화아연을 포함하는 내부 셀; 및 내부 셀을 오버코팅하고, 황화아연을 포함하는 외부 셀을 포함하는 형광 반도체 코어/셀 나노입자; 및 실시형태 1 내지 실시형태 4 중 어느 하나의 안정화 첨가제를 포함하는 복합 입자이다.

[0234] 실시형태 14는

[0235] 제1 배리어 층;

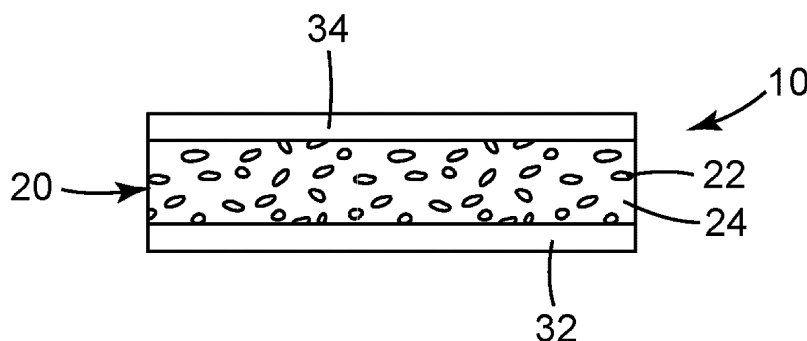
[0236] 제2 배리어 층; 및

[0237] 제1 배리어 층과 제2 배리어 층 사이의 양자점 층을 포함하며, 상기 양자점 층은 중합체성 결합제 중에 분산되어 있는 실시형태 1 내지 실시형태 13 중 어느 하나의 복합 입자를 포함하는 양자점 필름 용품이다.

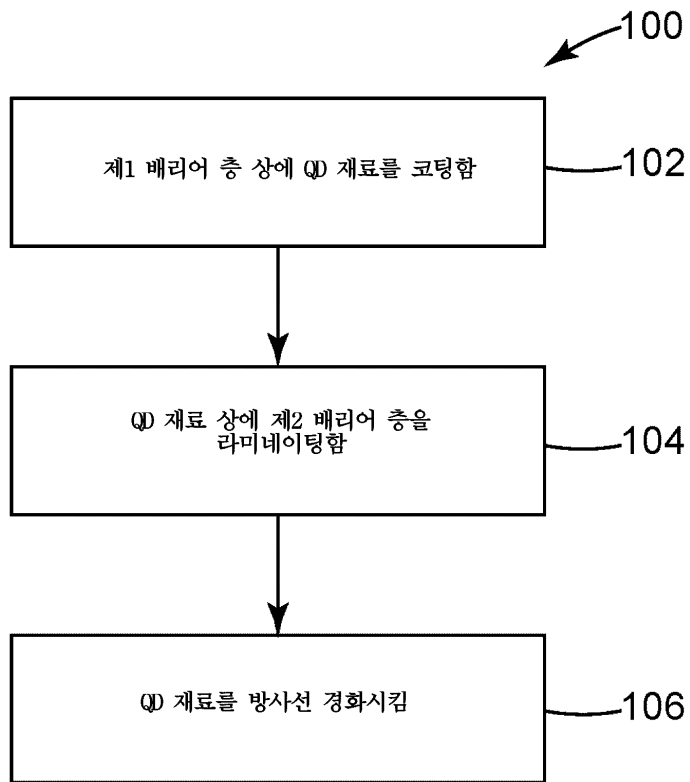
- [0238] 실시형태 15는 양자점 층이 중합체성 결합제 중에 분산되어 있는 중합체성 또는 비중합체성 담체 유체 중에 분산되어 있는 복합 입자의 액적을 포함하는, 실시형태 14의 용품이다.
- [0239] 실시형태 16은 중합체성 결합제 조성물이 광개시제를 추가로 포함하는, 실시형태 14 또는 실시형태 15의 용품이다.
- [0240] 실시형태 17은 중합체성 결합제가 1 내지 10 μm 범위의 평균 크기를 갖는 산란 입자를 추가로 포함하는, 실시형태 14 내지 실시형태 16 중 어느 하나의 실시형태의 용품이다.
- [0241] 실시형태 18은 제1 및 제2 배리어 층 중 적어도 하나가 적어도 하나의 중합체성 필름을 포함하는, 실시형태 14 내지 실시형태 17 중 어느 하나의 실시형태의 용품이다.
- [0242] 실시형태 19는 실시형태 14 내지 실시형태 18 중 어느 하나의 필름 용품을 포함하는 디스플레이 장치이다.
- [0243] 실시형태 20은 실시형태 1 내지 실시형태 13 중 어느 하나의 복합 입자를 제1 중합체성 필름 상에 코팅하는 단계를 포함하는 용품의 형성 방법으로서, 상기 중합체성 결합제 조성물의 복합 입자는 방사선 경화성 메타크릴레이트 화합물 및 광개시제를 포함하는, 방법이다.
- [0244] 실시형태 21은 실시형태 1 내지 실시형태 13 중 어느 하나의 복합 입자가 중합체성 결합제 중에 분산되어 있는 담체 유체의 액적 또는 중합체 담체 중에 분산되어 있는, 실시형태 20의 방법이다.
- [0245] 실시형태 22는 중합체성 결합제 조성물을 경화시키는 단계를 추가로 포함하는, 실시형태 20 또는 실시형태 21의 방법이다.
- [0246] 실시형태 23은 제2 중합체성 필름을 중합체성 결합제 조성물 상에 적용하는 단계를 추가로 포함하는, 실시형태 20 내지 실시형태 22 중 어느 하나의 방법이다.
- [0247] 실시형태 24는 하기 화학식 III의 나노입자 표면에 결합된 표면-개질 리간드를 추가로 포함하는, 실시형태 1 내지 실시형태 13 중 어느 하나의 복합 입자이다:
- [0248] [화학식 III]
- [0249] $\text{R}^5\text{-R}^{12}(\text{X})_n$.
- [0250] 실시형태 25는 InP 코어; 코어를 오버코팅하고, 셀레늄화아연 및 황화아연을 포함하는 내부 셀; 및 내부 셀을 오버코팅하고, 황화아연을 포함하는 외부 셀을 포함하는 형광 반도체 코어/셀 나노입자; 실시형태 1 내지 실시형태 3 중 어느 하나의 안정화 첨가제, 실리콘 담체 중에 분산되어 있는 나노 입자 및 아크릴레이트 중합체성 결합제를 포함하는 복합 입자의 조성물이다.
- [0251] 실시형태 26은 아크릴레이트 수지 결합제가 에폭시 아크릴레이트 올리고머 결합제인, 실시형태 25의 조성물이다.

도면

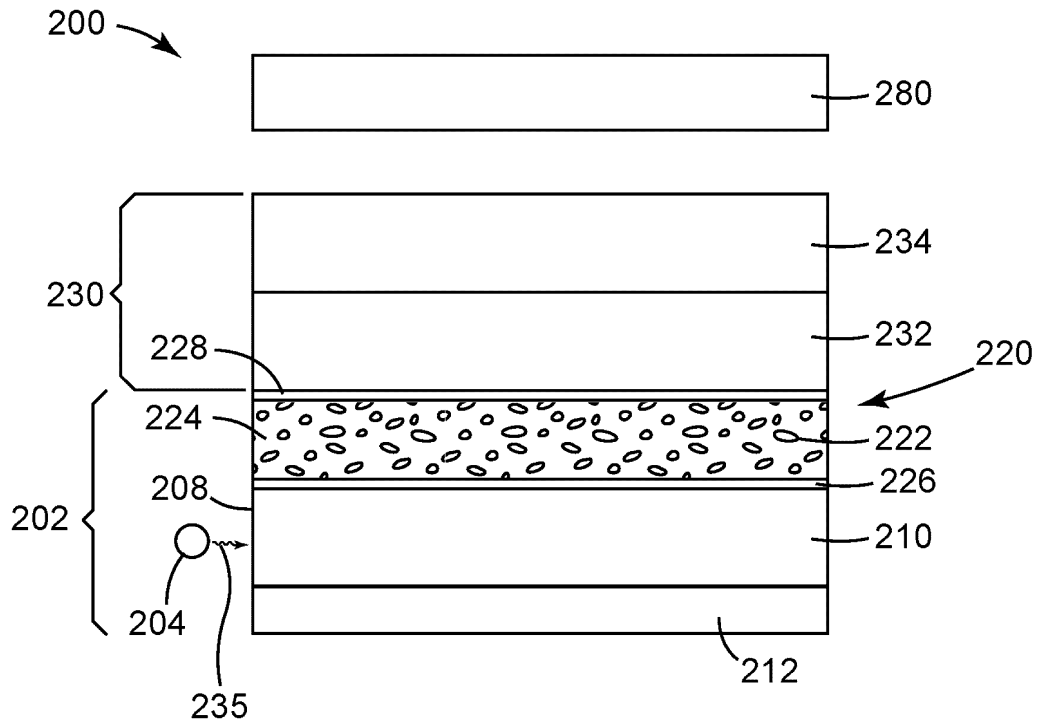
도면1



도면2



도면3



도면4

