

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0030906
(43) 공개일자 2020년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/02 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)

C09K 11/56 (2006.01) C09K 11/88 (2006.01)

B82Y 20/00 (2017.01) B82Y 30/00 (2017.01)

B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/02 (2013.01)

C09K 11/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0109723

(22) 출원일자 2018년09월13일

심사청구일자 2018년09월13일

(71) 출원인

육성화학주식회사

부산광역시 금정구 개좌로 174 (회동동)

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

박중남

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김현중

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

리앤목특허법인

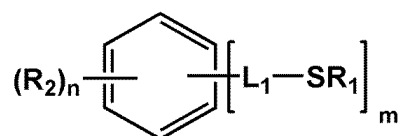
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 표면 개질된 무기나노발광체 및 이의 제조방법

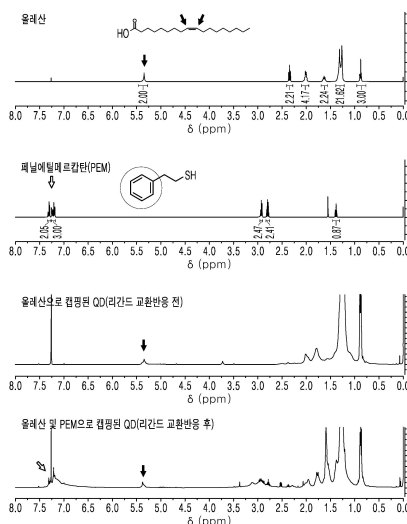
(57) 요약

무기나노결정; 및 상기 무기나노결정 표면에 결합된 리간드를 포함하며, 상기 리간드는 제1 리간드 및 제2 리간드를 포함하고, 상기 제1 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하고, 상기 제2 리간드는 카복실레이트기를 포함하는 유기기를 포함하는 무기 나노 발광체가 제공된다.

[화학식 1]



대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 11/565 (2013.01)

C09K 11/883 (2013.01)

B82Y 20/00 (2013.01)

B82Y 30/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

무기나노결정; 및

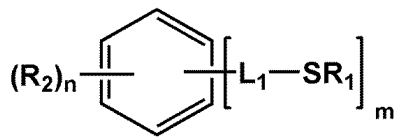
상기 무기나노결정 표면에 결합된 리간드를 포함하며,

상기 리간드는 제1 리간드 및 제2 리간드를 포함하고,

상기 제1 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하고,

상기 제2 리간드는 카복실레이트기를 포함하는 유기기를 포함하는, 무기 나노 발광체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

L_1 은 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{10} 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{10} 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{10} 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{60} 아릴렌기, 및 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{60} 헤테로아릴렌기 중에서 선택되고,

m 은 1 내지 6의 정수 중에서 선택되고, 상기 m 이 2 이상인 경우 $-[L_1-SH]$ 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

R_1 은 수소 또는 상기 무기나노결정과의 결합 사이트이고,

R_2 은 수소, 중수소, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{10} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{10} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{10} 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{10} 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{60} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{60} 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{60} 아릴티오기, 및 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{60} 헤테로아릴기 중에서 선택되고,

n 은 0 내지 5의 정수 중에서 선택되고, n 이 2 이상인 경우 R_1 은 서로 동일하거나 상이하고,

m 과 n 의 합은 6이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 무기나노결정은 II족-VI족 화합물, III족-V족 화합물, IV족-VI족 화합물, IV족 원소, IV족 화합물 및 이들의 조합, 및 이들의 합금 중에서 선택되는, 무기 나노 발광체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 무기나노결정은 제1 무기나노결정을 포함하는 코어 및 상기 코어 상에 배치되고 제2 무기나노결정을 포함

하는 셀을 포함하는, 무기 나노 발광체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 무기나노결정은 CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, CdTe, CdSeS, CdSeTe, CdZnS, CdZnSe, GaN, GaP, GaAs, GaInP, GaInN, InP, InAs, InZnP 및 ZnO 중 선택된 1종 이상의 화합물 또는 이들의 합금을 포함하고,

상기 제2 무기나노결정은 CdS, CdSe, CdZnS, ZnSe, ZnSeS, ZnS, ZnTe, CdTe, CdO, ZnO, InP, GaN, GaP, GaInP, GaInN, HgS, HgTe 및 HgSe 중 선택된 1종 이상의 화합물 또는 이들의 합금을 포함하는, 무기 나노 발광체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 무기나노결정의 평균 입경은 3 nm 내지 20 nm인, 무기 나노 발광체.

청구항 6

제1항에 있어서,

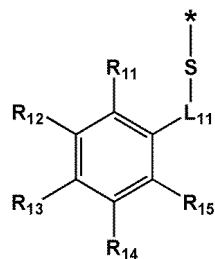
상기 화학식 1에서, L_1 은 메틸렌기, 에틸렌기, 및 프로필렌기; 및 C_1-C_3 알킬기가 치환된 메틸렌기, 에틸렌기, 및 프로필렌기 중에서 선택되는, 무기 나노 발광체

청구항 7

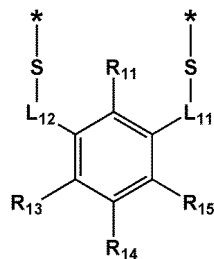
제1항에 있어서,

상기 제1 리간드는 하기 화학식 1-1 내지 1-3으로 표시되는, 무기 나노 발광체:

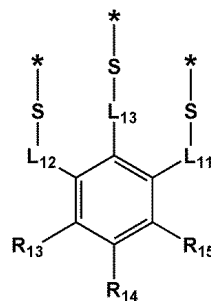
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



상기 화학식 1-1 내지 1-3에서,

상기 L_{11} 내지 L_{13} 은 각각 제1항의 L_1 에 관한 설명을 참조하고, 상기 R_{11} 내지 R_{15} 는 각각 제1항의 R_1 에 관한 설명을 참조한다.

청구항 8

제7항에 있어서,

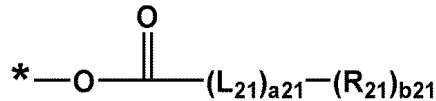
상기 R_{11} 내지 R_{15} 는 모두 수소인, 무기 나노 발광체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제2 리간드는 하기 화학식 2로 표시되는 유기기를 포함하는, 무기 나노 발광체:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

L_{21} 은 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 헤테로시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{60}$ 아릴렌기, 및 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{60}$ 헤테로아릴렌기, 중에서 선택되고,

a_{21} 은 1 내지 10의 정수 중에서 선택되고, a_{21} 이 2 이상인 경우 L_{21} 은 서로 동일하거나 상이하고,

R_{21} 은 수소, 중수소, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알케닐기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알키닐기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 헤테로시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{60}$ 아릴기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{60}$ 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{60}$ 아릴티오기, 및 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{60}$ 헤테로아릴기, 중에서 선택되고,

b_{21} 은 1 내지 10의 정수 중에서 선택되고, b_{21} 이 2 이상인 경우 R_{21} 은 서로 동일하거나 상이하고,

*는 무기나노결정 표면과의 결합사이트이다.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제1 리간드 및 상기 제2 리간드의 몰비율은 99:1 내지 30:70인, 무기 나노 발광체.

청구항 11

카복실레이트기를 포함하는 유기화합물로 캡핑된 무기나노결정 및 벤조-티올게 화합물을 접촉시키는 단계;를 포함하는, 무기 나노 발광체의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 무기나노결정 및 상기 벤조-티올게 화합물은 1:5 내지 1:50의 중량비를 갖는, 무기 나노 발광체의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 접촉시키는 단계는, 상기 무기나노결정과 상기 벤조-티올게 화합물은 180°C 내지 220°C 하에서 1시간 내지 3시간 동안, 비활성 분위기에서 반응시키는 단계를 포함하는, 무기 나노 발광체의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

벤조-티올게 화합물은 2mmol 초과 10mmol 미만의 농도를 갖는, 무기 나노 발광체의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 무기 나노 발광체; 및

유기용매를 포함하고;

상기 유기용매는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)를 포함하는 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면 개질된 무기나노발광체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 무기 나노 발광체 또는 양자점은 크기 및 조성을 조절함에 의해 상이한 에너지 밴드 갭을 가질 수 있고, 이에 따라 다양한 파장 대역의 광을 방출할 수 있다. 따라서, 이러한 무기 나노 발광체 또는 양자점은 다양한 표시 장치의 발광 재료로서 각광받고 있다.

[0003] 한편, 무기 나노 발광체를 발광 재료로 사용하기 위해서는 다양한 유기 용매에 대한 우수한 분산성이 요구되며, 분산성의 개선을 위하여 무기 나노 발광체의 표면에 유기 리간드를 치환하는 다양한 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 하지만, 발광 양자 효율을 일정수준 유지하면서도, 컬러필터 제조용 용매인 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PEGMA)를 포함하는 용매에 대한 분산성이 우수한 무기 나노 발광체에 대한 보고는 현재까지 없으며, 여전히 산업계의 요구가 존재하는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 양호한 발광 양자 효율을 보유하면서도, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PEGMA)를 포함하는 용매에 대한 분산성이 우수한 무기 나노 발광체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 일 측면에 따르면, 무기나노결정; 및

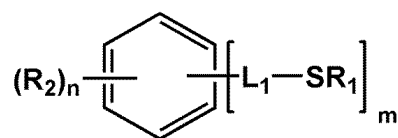
[0007] 상기 무기나노결정 표면에 결합된 리간드를 포함하며,

[0008] 상기 리간드는 제1 리간드 및 제2 리간드를 포함하고,

[0009] 상기 제1 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하고,

[0010] 상기 제2 리간드는 카복실레이트기를 포함하는 유기기를 포함하는, 무기 나노 발광체가 제공된다:

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 상기 화학식 1에서,

[0014] L_1 은 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 헤테로시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{60}$ 아릴렌기, 및 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{60}$ 헤테로아릴렌기 중에서 선택되고,

[0015] m 은 1 내지 6의 정수 중에서 선택되고, 상기 m 이 2 이상인 경우, $-\text{[L}_1\text{-SH]}$ 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

[0016] R_1 은 수소 또는 상기 무기나노결정 표면과의 결합 사이트이고,

[0017] R₂은 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₁₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₁₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴티오기, 및 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로아릴기 중에서 선택되고,

[0018] n은 0 내지 5의 정수 중에서 선택되고, n이 2 이상인 경우 R₁은 서로 동일하거나 상이하고,

[0019] m과 n의 합은 6이다.

[0020] 다른 측면에 따르면, 상기 무기나노결정과 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 접촉시키는 단계;를 포함하는, 무기 나노 발광체의 제조방법이 제공된다.

[0021] 또 다른 측면에 따르면, 상기 무기 나노 발광체; 및 분산용매를 포함하는 조성물이 제공된다.

발명의 효과

[0022] 무기나노결정은 그 표면에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1 리간드를 포함하는 것에 의하여, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PEGMA)를 포함하는 용매에 대한 분산성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 올레산으로 캡핑된 무기나노결정을 페닐에틸메르캅탄(PEM)으로 표면 개질 하기 이전 및 이후의 ¹H-NMR 데이터이다.

도 2(a)는 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 제조한 샘플에 대한 자연광에서의 사진 및 도 2(b)는 온 상태의 UV 램프 하에서의 사진이다.

도 3은 실시예 2 내지 6 및 비교예 3의 샘플에 대한 광발광(PL) 스펙트럼이다.

도 4는 실시예 7 내지 11 및 비교예 4에서 제조한 샘플에 대한 광발광(PL) 스펙트럼이다.

도 5는 실시예 9, 12 및 13, 및 비교예 5에서 제조한 샘플에 대한 광발광(PL) 스펙트럼이다.

도 6은 실시예 14 내지 16, 및 비교예 6 내지 8에서 제조한 샘플에 대한 광발광(PL) 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0025] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0026] 이하에서, "약" 또는 "대략"은, 측정 오차 및 특정 량의 측정과 연관된 오차 (즉, 측정 시스템의 한계)를 고려하여, 기술자에 의해 결정된 특정 값에 대한 허용가능한 오차 범위 내에서 제시된 값 및 평균을 포함한다. 예를 들어, "약"은 하나 이상의 표준 편차, 또는 제시된 값의 30%, 20%, 10% or 5% 내를 의미할 수 있다.

[0027] 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용된 모든 용어(기술적 용어 및 과학적 용어)는 본원이 속하는 기술 분야의 통상의 기술자에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 또한, 일반적으로 사용되는 사전에서 정의된 것과 같은 용어들은 관련 기술분야 및 본원의 맥락에서 그들의 의미에 부합하는 의미로 해석되어야

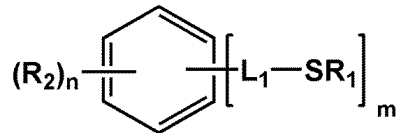
할 것이고, 본원에서 특별히 정의되지 않는 한, 이상적이거나 지나치게 형식적인 의미로 해석되어서는 안된다.

[0028] 이하에서, "제1" 및 "제2" 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는 데 사용될 수 있으나, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되어서는 안되며, 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로 사용된다.

[0029] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 무기 나노 발광체, 이의 제조 방법, 및 상기 무기 나노 발광체 및 분산제를 포함하는 조성물에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0030] 일 구현예에 따르면, 무기나노결정; 및 상기 무기나노입자 표면에 결합된 리간드를 포함하고, 상기 리간드는 제 1 리간드 및 제2 리간드를 포함하고, 상기 제1 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하고, 상기 제 2 리간드는 카복실레이트기를 포함하는 유기기를 포함하는 무기 나노 발광체가 제공된다:

[0031] [화학식 1]



[0032]

[0033] 상기 화학식 1에서, L_1 , R_1 , R_2 , m 및 n 에 관한 내용은 후술한다.

[0034] 일 구현예에 따르면, 상기 무기나노결정은 II족-VI족 화합물, III족-V족 화합물, IV족-VI족 화합물, IV족 원소, IV족 화합물 및 이들의 조합, 및 이들의 합금 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 상기 무기나노결정은 외부광을 흡수하여 특정 영역의 파장 범위를 갖는 광을 외부로 방출할 수 있는 재료로서, 양자점으로도 불린다. 상기 무기나노결정은 크기가 매우 작기 때문에 양자 구속 효과가 나타나는데, 상기 양자 구속 효과는 물체가 나노 미터 크기 이하로 작아지는 경우 그 물체의 밴드갭이 커지는 현상을 의미한다. 이에 따라, 상기 무기나노결정의 밴드갭보다 큰 에너지를 갖는 파장의 광이 상기 무기나노결정에 조사되는 경우, 상기 무기나노결정은 해당 광을 흡수하여 들뜬 상태로 전이되고, 특정 파장의 광을 방출하면서 바닥 상태로 돌아온다. 이때, 방출된 광의 파장은 상기 밴드갭에 해당하는 값을 갖는다.

[0036] 예를 들어, 상기 II-VI족계 화합물 반도체 나노결정은 CdO, CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, MgSe, MgS 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물; CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, MgZnSe, MgZnS 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 삼원소 화합물; 및 HgZnTeS, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe 및 HgZnSTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 사원소 화합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있거나, 또는 이들의 합금일 수 있다.

[0037] 예를 들어, 상기 III-V족계 화합물 반도체 나노결정은 GaN, GaP, GaAs, AlN, AlP, AlAs, InN, InP, InAs, InSb 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물; GaNP, GaNAs, GaNSb, GaPAs, GaPSb, AlNP, AlNAs, AlNSb, AlPAs, AlPSb, InNP, InNAs, InPAs, InPSb, GaAlNP, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 삼원소 화합물; 및 GaAlNAs, GaAlNSb, GaAlPAs, GaAlPSb, GaInNP, GaInNAs, GaInNSb, GaInPAs, GaInPSb, InAlNP, InAlNAs, InAlNSb, InAlPAs, InAlPSb 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 사원소 화합물로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 이들의 합금일 수 있다.

[0038] 예를 들어, IV-VI족계 화합물 반도체 나노결정은 SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물; SnSeS, SnSeTe, SnSTe, PbSeS, PbSeTe, PbSTe, SnPbS, SnPbSe, SnPbTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 삼원소 화합물; 및 SnPbSSe, SnPbSeTe, SnPbSTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 사원소 화합물로 이루어진 군에서 선택되거나, 이들의 합금일 수 있다.

[0039] 예를 들어, IV족 원소로는 Si, Ge 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0040] 예를 들어, IV족계 화합물로는 SiC, SiGe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물, 또는 이들의 합금일 수 있다.

[0041] 이때, 이원소 화합물, 삼원소 화합물 또는 사원소 화합물은 균일한 농도로 입자 내에 존재하거나, 농도 분포가 부분적으로 다른 상태로 나누어져 동일 입자 내에 존재하는 것일 수 있다. 또한 하나의 무기나노결정이 다른 무기나노결정을 둘러싸는 코어/셸 구조를 가질 수도 있다. 코어와 셸의 계면은 셸에 존재하는 원소의 농도가 중심

으로 갈수록 낮아지는 농도 구배(gradient)를 가질 수 있다.

- [0042] 상기 무기나노결정은 코어 및 코어를 덮는 셸을 포함하는 코어-셸 구조를 포함할 수 있다.
- [0043] 일 구현예에 따르면, 상기 무기나노결정은 제1 무기나노결정을 포함하는 코어 및 상기 코어 상에 배치되고 제2 무기나노결정을 포함하는 셸을 포함할 수 있다.
- [0044] 예를 들어, 상기 제1 무기나노결정은 CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, CdTe, CdSeS, CdSeTe, CdZnS, CdZnSe, GaN, GaP, GaAs, GaInP, GaInN, InP, InAs, InZnP 및 ZnO 중 선택된 1종 이상의 화합물 또는 이들의 합금을 포함하고,
- [0045] 상기 제2 무기나노결정은 CdS, CdSe, CdZnS, ZnSe, ZnSeS, ZnS, ZnTe, CdTe, CdO, ZnO, InP, GaN, GaP, GaInP, GaInN, HgS, HgTe 및 HgSe 중 선택된 1종 이상의 화합물 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.
- [0046] 일 구현예에 따르면, 상기 무기나노결정은 CdS-ZnS, CdSe-CdS, CdSe-ZnS, CdSe-CdZnS, CdSe-ZnSe, CdSe-ZnSeS, CdSe-ZnTe, CdTe-CdSe, CdTe-ZnS, CdTe-HgTe, ZnSe-ZnS, ZnSe-ZnSeS, ZnTe-CdSe, ZnTe-CdTe, HgS-CdS, HgS-ZnS, HgSe-CdS, HgSe-CdSe, HgTe-CdS, GaP-GaN, InP-CdS, InP-CdSe, InP-ZnSe, InP-ZnSeS, InP-ZnSe-ZnS, InP-GaP, InZnP-ZnS, InZnP-ZnSe, InZnP-ZnSeS), 또는 InP-ZnS를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 무기나노결정은 InP-ZnS를 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 무기나노결정 중 코어의 평균 입경은 2 nm 내지 10 nm이고, 셸의 평균 두께는 1 nm 내지 10 nm일 수 있다. 또한, 무기나노결정의 평균 입경은 3 nm 내지 20 nm일 수 있다.
- [0048] 무기나노결정은 동일한 물질로 구성되더라도, 그 입경의 크기에 따라 발광 파장이 달라진다. 무기나노결정의 입경이 작아질수록 단파장의 광을 방출한다.
- [0049] 또한, 무기나노결정의 형상은 구형, 피라미드형, 나노 와이어, 다중 가지형(multi-arm) 또는 입방체의 나노 입자, 나노 튜브, 나노 섬유, 나노 판상 입자 등의 형태일 수 있으나, 이에 한정되지 않으며, 당해 분야에서 일반적으로 사용하는 형태라면 모두 사용될 수 있다.
- [0050] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중, L_1 은 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{10} 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{10} 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{10} 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 헤테로시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 아릴렌기, 및 치환 또는 비치환된 C_1-C_{60} 헤테로아릴렌기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 예를 들어, 상기 L_1 은 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{10} 알케닐렌기일 수 있다.
- [0052] 예를 들어, 상기 L_1 은 메틸렌기, 에틸렌기, 및 프로필렌기; 및 중수소, 메틸기, 에틸기, 및 프로필기 중에서 선택된 치환기로 치환된 메틸렌기, 에틸렌기, 및 프로필렌기 중에서 선택될 수 있다.
- [0053] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중, m 은 1 내지 6의 정수 중에서 선택되고, 상기 m 이 2 이상인 경우, $-[L_1-SH]$ 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0054] 예를 들어, m 은 1, 2 또는 3일 수 있다.
- [0055] 예를 들어, 상기 m 이 2 이상인 경우, $-[L_1-SH]$ 는 모두 동일할 수 있다.
- [0056] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중, R_1 은 수소 또는 상기 무기나노결정 표면과의 결합사이트일 수 있다. 예를 들어, 상기 R_1 은 무기나노결정 표면과의 결합사이트일 수 있다.
- [0057] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중, R_2 는 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{10} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{10} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{10} 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{10} 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 헤테로시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 아릴옥시기, 치

환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴티오기, 및 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로아릴기 중에서 선택될 수 있다.

[0058] 예를 들어, R₁은 수소, 중수소, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기; 및 중수소, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 및 이소프로필기 중에서 선택된 치환기로 치환된 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기; 중에서 선택될 수 있다.

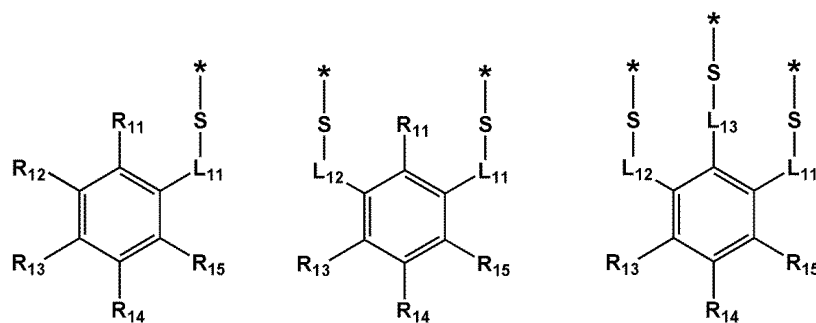
[0059] 예를 들어, R₁은 수소일 수 있다.

[0060] 일 구현예에 따르면, n은 0 내지 5의 정수 중에서 선택되고, n이 2 이상인 경우 R₁은 서로 동일하거나 상이하다.

[0061] 일 구현예에 따르면, m과 n의 합은 6일 수 있다. m의 값과 n의 값의 합이 6이 되도록 선택될 수 있다.

[0062] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 리간드는 하기 화학식 1-1 내지 1-3으로 표시될 수 있다.

[0063] [화학식 1-1] [화학식 1-2] [화학식 1-3]



[0064]

[0065] 상기 화학식 1-1 내지 1-3에서,

[0066] 상기 L₁₁ 내지 L₁₃은 각각 전술한 L₁에 관한 설명을 참조하고, 상기 R₁₁ 내지 R₁₅는 각각 전술한 R₁에 관한 설명을 참조하고, *는 무기나노결정 표면과의 결합사이트를 의미한다.

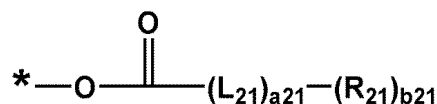
[0067] 예를 들어, 상기 화학식 1-1 내지 1-3 중, 상기 R₁₁ 내지 R₁₅는 모두 수소일 수 있다.

[0068] 예를 들어, 상기 화학식 1-1 내지 1-3 중, 상기 L₁₁은 *-(CH₂)₂-*일 수 있고, 이때 * 및 *'는 인접한 원자와의 결합사이트이다.

[0069] 일 구현예에 따르면, 상기 제2 리간드는 카복실레이트기를 포함하는 유기기를 포함할 수 있다.

[0070] 예를 들어, 상기 제2 리간드는 하기 화학식 2로 표시되는 유기기를 포함할 수 있다:

[0071] [화학식 2]



[0072]

[0073] 상기 화학식 2에서,

[0074] L₂₁은 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₁₀알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴렌기, 및 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로아릴렌기, 중에서 선택되고,

[0075] a₂₁은 1 내지 10의 정수 중에서 선택되고, a₂₁이 2 이상인 경우 L₂₁은 서로 동일하거나 상이하고,

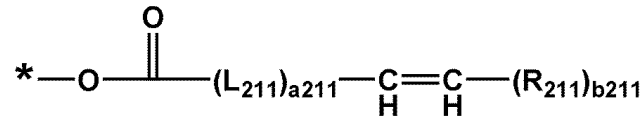
[0076] R₂₁은 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₁₀알케닐기, 치환 또는 비치환된

C₂-C₁₀알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴티오기, 및 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로아릴기, 중에서 선택되고,

b₂₁은 1 내지 10의 정수 중에서 선택되고, b₂₁이 2 이상인 경우 R₂₁은 서로 동일하거나 상이하고,

*는 무기나노결정 표면과의 결합사이트이다.

예를 들어, 상기 제2 리간드는 하기 화학식 2-1로 표시될 수 있다:



L₂₁₁은 치환 또는 비치환 C₁-C₈ 알킬렌기이고, 및 치환 또는 비치환된 C₂-C₈알케닐렌기 중에서 선택되고,

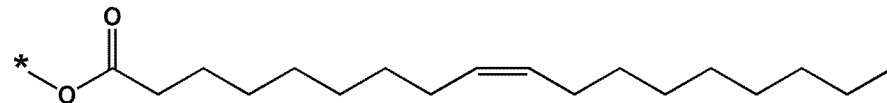
a₂₁₁은 1 내지 8의 정수 중에서 선택되고,

R₂₁₁은 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C₂-C₁₀알케닐기 중에서 선택되고,

b₂₁₁은 1 내지 10의 정수 중에서 선택된다.

예를 들어, 상기 제2 리간드는 하기 화학식 2-2로 표시될 수 있다:

[화학식 2-2]



일 구현예에 따르면, 상기 무기 나노 발광체 중에, 상기 제1 리간드 및 상기 제2 리간드의 몰비율은 99:1 내지 30:70일 수 있다.

예를 들어, 상기 제1 리간드 및 상기 제2 리간드의 몰 비율은 90:10 내지 30:70, 80:20 내지 30:70, 70:30 내지 30:70, 60:40 내지 30:70, 50:50 내지 30:70, 40:60 내지 30:70, 99:1 내지 40:60, 99:1 내지 50:50, 99:1 내지 60:40, 99:1 내지 70:30, 80:20 내지 70:30, 또는 80:20 내지 60:40일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니고, 해당 범위 내에 임의의 중량비들의 조합이 모두 포함될 수 있다.

후술하겠지만, 일 구현예에 따른 무기 나노 발광체는 무기나노결정을 캐핑하고 있는 올레산과 같은 카복실레이트기를 포함한 유기기 중 일부를 벤조-티올계 리간드로 치환하는 것에 의하여 제조될 수 있으며, 이렇게 표면 개질된 무기나노결정은 표면 교환 이전에 비해 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA)에 대한 향상된 분산성을 갖는다. 또한, 무기 나노 발광체 표면에 결합된 벤조-티올계 리간드(제1 리간드)는 벤젠 고리들 간의 $\pi-\pi$ 상호인력에 의하여 구조적 안정성을 가짐으로써, 향상된 발광 효율 및 장수명 특성을 가질 수 있다.

또한, 일 구현예에 따른 무기 나노 발광체는 약 45 nm 이하의 발광 파장 스펙트럼의 반치폭(full width of half maximum, FWHM)을 가질 수 있으며, 이 범위에서 색순도나 색재현성을 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 일 구현예에 따른 무기 나노 발광체로부터 방출되는 광은 전 방향으로 방출되는 바, 광 시야각도 향상될 수 있다.

일 측면에 따르면, 카복실레이트기를 포함하는 유기화합물로 캡핑된 무기나노결정 및 벤조-티올계 화합물을 접촉시키는 단계;를 포함하는, 무기 나노 발광체의 제조방법이 제공된다.

일 구현예에 따르면, 상기 접촉시키는 단계 이전에, 상기 카복실레이트기를 포함하는 유기화합물로 캡핑된 무기나노결정을 실온에서 진공하에 1시간 유지시키는 단계를 포함할 수 있다.

일 구현예에 따르면, 상기 무기나노결정 및 상기 벤조-티올계 화합물은 1:5 내지 1:50의 중량비를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

예를 들어, 상기 무기나노결정 및 상기 벤조-티올계 화합물은 1:5 내지 1:40, 1:5 내지 1:30, 1:5 내지 1:20,

1:5 내지 1:15, 1:5 내지 1:13, 1:5 내지 1:10, 1:5 내지 1:9, 1:5 내지 1:8, 또는 1:5 내지 1:7의 중량비를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니고, 상기 범위 내에 포함된 임의의 중량비 범위가 모두 포함될 수 있다.

- [0096] 일 구현예에 따르면, 상기 접촉시키는 단계는, 상기 무기나노결정과 상기 벤조-티올계 화합물을 180℃ 내지 220℃ 하에서 1시간 내지 3시간 동안, 비활성 분위기에서 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0097] 예를 들어, 반응 온도는 180℃ 내지 210℃, 180℃ 내지 200℃, 190℃ 내지 220℃, 또는 200℃ 내지 220℃일 수 있다.
- [0098] 예를 들어, 반응 시간은 1시간 내지 2시간, 또는 2 시간 내지 3시간, 또는 2시간일 수 있다.
- [0099] 예를 들어, 상기 비활성 분위기는, 질소 분위기 또는 아르곤 분위기일 수 있다.
- [0100] 일 구현예에 따르면, 상기 벤조-티올계 화합물은 2mmol 초과 10mmol 미만의 농도를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 벤조-티올계 화합물은 3mmol 이상 10mmol 미만, 4mmol 이상 10mmol 미만, 5mmol 이상 10mmol 미만, 2mmol 초과 9mmol 이하, 2mmol 초과 8mmol 이하, 2mmol 초과 7mmol 이하, 2mmol 초과 6mmol 이하, 2mmol 초과 5mmol 이하, 3mmol 이상 9mmol 이하, 3mmol 이상 8mmol 이하, 3mmol 이상 7mmol 이하, 3mmol 이상 6mmol 이하, 4mmol 이상 8mmol 이하, 4mmol 이상 7mmol 이하, 4mmol 초과 6mmol 이하, 또는 5mmol일 수 있다.
- [0101] 일 구현예에 따르면, 상기 접촉시키는 단계 이후에, 상기 벤조-티올계 화합물로 표면 개질된 무기나노결정을 유기용매로 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0102] 예를 들어, 상기 유기 용매는 에탄올, 아세톤, 클로로포름, 아세토나이트릴, 헥산, 톨루엔, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0103] 다른 측면에 따르면, 상기 무기 나노 발광체; 및 유기용매를 포함하고; 상기 유기용매는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PEMEA)를 포함하는 조성물이 제공된다.
- [0104] 치환기의 일반적 정의
- [0105] 본 명세서 중 C₁-C₁₀알킬기는, 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형 지방족 탄화수소 1가(monovalent) 그룹을 의미하며, 구체적인 예에는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, ter-부틸기, 펜틸기, iso-아밀기, 헥실기 등이 포함된다. 본 명세서 중 C₁-C₁₀알킬렌기는 상기 C₁-C₆₀알킬기와 동일한 구조를 갖는 2가(divalent) 그룹을 의미한다.
- [0106] 본 명세서 중 C₂-C₁₀알케닐기는, 상기 C₂-C₁₀알킬기의 중간 또는 말단에 하나 이상의 탄소 이중 결합을 포함한 탄화수소 그룹을 의미하며, 이의 구체적인 예에는, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기 등이 포함된다. 본 명세서 중 C₂-C₁₀알케닐렌기는 상기 C₂-C₁₀알케닐기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.
- [0107] 본 명세서 중 C₂-C₁₀알키닐기는, 상기 C₂-C₁₀알킬기의 중간 또는 말단에 하나 이상의 탄소 삼중 결합을 포함한 탄화수소 그룹을 의미하며, 이의 구체적인 예에는, 에티닐기, 프로피닐기 등이 포함된다. 본 명세서 중 C₂-C₁₀알키닐렌기는 상기 C₂-C₁₀알키닐기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.
- [0108] 본 명세서 중 C₁-C₁₀알콕시기는, -OA₁₀₁(여기서, A₁₀₁은 상기 C₁-C₁₀알킬기임)의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 이의 구체적인 예에는, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로필옥시기 등이 포함된다.
- [0109] 본 명세서 중 C₃-C₁₀시클로알킬기는, 탄소수 3 내지 10의 1가 포화 탄화수소 모노시클릭 그룹을 의미하며, 이의 구체예에는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등이 포함된다. 본 명세서 중 C₃-C₁₀시클로알킬렌기는 상기 C₃-C₁₀시클로알킬기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.
- [0110] 본 명세서 중 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기는, N, O, Si, P 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 고리-형성 원자로서 포함한 탄소수 1 내지 10의 1가 모노시클릭 그룹을 의미하며, 이의 구체예에는 1,2,3,4-옥사트리아졸리딘닐기(1,2,3,4-oxatriazolidinyl), 테트라히드로퓨라닐기(tetrahydrofuranlyl), 테트라히드로티오페닐기 등이 포함된다. 본 명세서 중 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬렌기는 상기 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.

- [0111] 본 명세서 중 C_3 - C_{10} 시클로알케닐기는 탄소수 3 내지 10의 1가 모노시클릭 그룹으로서, 고리 내에 적어도 하나의 이중 결합을 가지나, 방향족성(aromaticity)을 갖지 않는 그룹을 의미하며, 이의 구체예에는 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기 등이 포함된다. 본 명세서 중 C_3 - C_{10} 시클로알케닐렌기는 상기 C_3 - C_{10} 시클로알케닐기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.
- [0112] 본 명세서 중 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기는 N, O, Si, P 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 고리-형성 원자로서 포함한 탄소수 1 내지 10의 1가 모노시클릭 그룹으로서, 고리 내에 적어도 하나의 이중 결합을 갖는다. 상기 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기의 구체예에는, 4,5-디히드로-1,2,3,4-옥사트리아졸일기, 2,3-디히드로퓨라닐기, 2,3-디히드로티오펜일기 등이 포함된다. 본 명세서 중 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐렌기는 상기 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.
- [0113] 본 명세서 중 C_6 - C_{60} 아릴기는 탄소수 6 내지 60개의 카보시클릭 방향족 시스템을 갖는 1가(monovalent) 그룹을 의미하며, C_6 - C_{60} 아릴렌기는 탄소수 6 내지 60개의 카보시클릭 방향족 시스템을 갖는 2가(divalent) 그룹을 의미한다. 상기 C_6 - C_{60} 아릴기의 구체예에는, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 크라이세닐기 등을 포함된다. 상기 C_6 - C_{60} 아릴기 및 C_6 - C_{60} 아릴렌기가 2 이상의 고리를 포함할 경우, 상기 2 이상의 고리들은 서로 축합될 수 있다.
- [0114] 본 명세서 중 C_1 - C_{60} 헤테로아릴기는 N, O, Si, P 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 고리-형성 원자로서 포함하고 탄소수 1 내지 60개의 헤테로시클릭 방향족 시스템을 갖는 1가 그룹을 의미하고, C_1 - C_{60} 헤테로아릴렌기는 N, O, Si, P 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 고리-형성 원자로서 포함하고 탄소수 1 내지 60개의 헤테로시클릭 방향족 시스템을 갖는 2가 그룹을 의미한다. 상기 C_1 - C_{60} 헤테로아릴기의 구체예에는, 피리디닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 피리다지닐기, 트리아지닐기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기 등이 포함된다. 상기 C_1 - C_{60} 헤테로아릴기 및 C_1 - C_{60} 헤테로아릴렌기가 2 이상의 고리를 포함할 경우, 2 이상의 고리들은 서로 축합될 수 있다.
- [0115] 본 명세서 중 C_6 - C_{60} 아릴옥시기는 $-OA_{102}$ (여기서, A_{102} 는 상기 C_6 - C_{60} 아릴기임)를 가리키고, 상기 C_6 - C_{60} 아릴티오기(arylthio)는 $-SA_{103}$ (여기서, A_{103} 은 상기 C_6 - C_{60} 아릴기임)를 가리킨다.
- [0116] 본 명세서 중, 상기 치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌기, 치환된 C_2 - C_{10} 알케닐렌기, 치환된 C_3 - C_{10} 시클로알킬렌기, 치환된 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬렌기, 치환된 C_3 - C_{10} 시클로알케닐렌기, 치환된 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐렌기, 치환된 C_6 - C_{60} 아릴렌기, 치환된 C_1 - C_{60} 헤테로아릴렌기, 치환된 C_1 - C_{10} 알킬기, 치환된 C_2 - C_{10} 알케닐기, 치환된 C_2 - C_{10} 알키닐기, 치환된 C_1 - C_{10} 알콕시기, 치환된 C_3 - C_{10} 시클로알킬기, 치환된 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬기, 치환된 C_3 - C_{10} 시클로알케닐기, 치환된 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기, 치환된 C_6 - C_{60} 아릴기, 치환된 C_6 - C_{60} 아릴옥시기, 치환된 C_6 - C_{60} 아릴티오기, 및 치환된 C_1 - C_{60} 헤테로아릴기 중 적어도 하나는,
- [0117] 중수소(-D), -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1 - C_{10} 알킬기, C_2 - C_{10} 알케닐기, C_2 - C_{10} 알키닐기 및 C_1 - C_{10} 알콕시기;
- [0118] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_3 - C_{10} 시클로알킬기, C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬기, C_3 - C_{10} 시클로알케닐기, C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기, C_6 - C_{60} 아릴기, C_6 - C_{60} 아릴옥시기, C_6 - C_{60} 아릴티오기, C_1 - C_{60} 헤테로아릴기, $-\text{Si}(Q_{11})(Q_{12})(Q_{13})$, $-\text{N}(Q_{11})(Q_{12})$, $-\text{B}(Q_{11})(Q_{12})$, $-\text{C}(=\text{O})(Q_{11})$, $-\text{S}(=\text{O})_2(Q_{11})$ 및 $-\text{P}(=\text{O})(Q_{11})(Q_{12})$ 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C_1 - C_{10} 알킬기, C_2 - C_{10} 알케닐기, C_2 - C_{10} 알키닐기 및 C_1 - C_{10} 알콕시기;
- [0119] C_3 - C_{10} 시클로알킬기, C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬기, C_3 - C_{10} 시클로알케닐기, C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기, C_6 - C_{60} 아릴기, C_6 - C_{60} 아릴옥시기, C_6 - C_{60} 아릴티오기, 및 C_1 - C_{60} 헤테로아릴기;
- [0120] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1 -

C₁₀알킬기, C₂-C₁₀알케닐기, C₂-C₁₀알키닐기, C₁-C₁₀알콕시기, C₃-C₁₀시클로알킬기, C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, C₁-C₆₀헤테로아릴기, -Si(Q₂₁)(Q₂₂)(Q₂₃), -N(Q₂₁)(Q₂₂), -B(Q₂₁)(Q₂₂), -C(=O)(Q₂₁), -S(=O)₂(Q₂₁) 및 -P(=O)(Q₂₁)(Q₂₂) 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C₃-C₁₀시클로알킬기, C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, 및 C₁-C₆₀헤테로아릴기; 및

[0121] -Si(Q₃₁)(Q₃₂)(Q₃₃), -N(Q₃₁)(Q₃₂), -B(Q₃₁)(Q₃₂), -C(=O)(Q₃₁), -S(=O)₂(Q₃₁) 및 -P(=O)(Q₃₁)(Q₃₂);

[0122] 중에서 선택되고,

[0123] 상기 Q₁₁ 내지 Q₁₃, Q₂₁ 내지 Q₂₃ 및 Q₃₁ 내지 Q₃₃은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C₁-C₁₀알킬기, C₂-C₁₀알케닐기, C₂-C₁₀알키닐기, C₁-C₁₀알콕시기, C₃-C₁₀시클로알킬기, C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기, C₁-C₆₀헤테로아릴기, 비페닐기 및 터페닐기 중에서 선택될 수 있다.

[0124] 본 명세서 중 "비페닐기"는 "페닐기로 치환된 페닐기"를 의미한다. 상기 "비페닐기"는, 치환기가 "C₆-C₆₀아릴기"인 "치환된 페닐기"에 속한다.

[0125] 본 명세서 중 "터페닐기"는 "비페닐기로 치환된 페닐기"를 의미한다. 상기 "터페닐기"는, 치환기가 "C₆-C₆₀아릴기"로 치환된 C₆-C₆₀아릴기"인 "치환된 페닐기"에 속한다.

[0126] 본 명세서 중 * 및 *'은, 다른 정의가 없는 한, 해당 화학식 중 이웃한 원자와의 결합 사이트를 의미한다

[0127] [실시예]

[0128] **평가예 1 (표면 개질 평가)**

[0129] 올레산으로 캡핑된 InP-ZnS 무기나노결정에 대하여, 페닐에틸메르캅탄(phenylethyl mercaptan(PEM))으로 표면 개질하기 이전과 이후에, ¹H-NMR을 측정하였고, 그 결과를 도 1에 표시하였다. 도 1을 참조하면, 올레산 캡핑된 InP-ZnS 무기나노결정의 NMR에서는 5.4 ppm 근방에서 올레산의 불포화 탄화수소 모이어티를 나타내는 피크가 관찰됨을 알 수 있고, PEM 표면 개질 후에는 PEM 중 벤젠 고리를 나타내는 7.0~7.5 ppm에서의 다중피크가 표면 개질된 무기나노결정에서도 관찰되었다. 또한, 표면 개질 후에 측정된 NMR 데이터로부터 피크 면적을 계산하여, 올레산 및 PEM의 함유량을 계산한 결과, 표면개질 후, 올레산 및 PEM은 28.32 몰% 및 71.68 몰%로 존재한다는 것이 확인 되었다.

[0130] **실시예 1**

[0131] 올레산으로 캡핑된 InP-ZnS 무기나노결정 100 mg을 1-옥타데센(1-Octadecene) 중에 혼합하였다. 이어서, 페닐에틸메르캅탄(phenylethyl mercaptan(PEM)) (691.15 mg, 5 mmol)을 100℃에서, 아르곤 분위기 하에서 첨가하고 교반한 후, 유기용매로 위상하였다. 이후에, 결과 생성물을 PGMEA 용매 중에 분산시켜서 실시예 1의 샘플을 제조하였다.

[0132] **비교예 1 및 2**

[0133] PEM 대신에, 2-메르캅토에탄올(ME) 및 3-메르캅토프로피온산(MPA)을 각각 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 2 및 3의 샘플을 각각 제조하였다.

[0134] **평가예 2 (리간드 종류에 따른 PGMEA 용매 분산성 평가)**

[0135] 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 제조한 샘플에 대하여, 발광 파장, 반치폭, 및 발광 양자 효율을 계산하여 하기 표에서 나타내었다. 또한, 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 제조한 샘플에 대한 자연광에서의 사진 및 온 상태의 UV 램프 하에서의 사진을 얻은 후, 도 2(a) 및 도 2(b)에서 보여진다.

[0136] 광 발광 스펙트럼은 QE-2000 (Otsuka Electronics)를 사용하여 조사 파장 365 nm에서의 광 발광 스펙트럼을 얻었다.

[0137] 양자 효율은 샘플로부터 광 발광시에 방출된 포톤의 개수를 샘플에 의해 흡수된 포톤의 개수로 나눈 것이다.

양자 효율은 QE-2000 (Otsuka Electronics)를 사용하여 측정하였다.

표 1

샘플	리간드	발광 파장 (nm)	반치폭 (nm)	발광 양자효율 (%)
실시예 1	PEM	519.36	43.54	40.85
비교예 1	ME	-	-	-
비교예 2	MPA	-	-	-

상기 표에서 보는 바와 같이, 비교예 1 및 2의 경우 PGMEA 중에 무기 나노 발광체가 분산되지 않기 때문에, 발광 파장, 반치폭, 발광 양자효율 데이터를 얻을 수 없었다. 이와 대조적으로, PEM을 리간드로서 포함하는 무기 나노 발광체의 경우 PGMEA에 대한 분산성이 우수함을 알 수 있다.

실시예 2

올레산으로 캡핑된 InP-ZnS 무기나노결정 100 mg을 1-옥타데센(1-Octadecene) 중에 혼합하였다. 이어서, 페닐 에틸메르캅탄(phenylethyl mercaptan(PEM)) 69.12 mg (0.5mmol)을 200℃, 아르곤 분위기 하에서 첨가하고 3시간 동안 교반한 후, 유기용매로 워싱하였다. 이후에, 결과 생성물을 PGMEA 용매 중에 분산시킴으로써 실시예 2의 샘플을 제조하였다.

실시예 3 내지 6

PEM의 함량을 276.46 mg (2mmol), 691.15 mg (5mmol), 1382.30 mg (10mmol), 및 2764.60 mg (20mmol)로 변경한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법에 의하여 실시예 3 내지 6의 샘플을 제조하였다.

비교예 3

헥산 용매 중에 보관된, 실시예 2에서 사용된 InP-ZnS 무기나노결정을 비교예 3의 샘플로 사용하였다.

평가예 2 (PEM 리간드 농도에 따른 양자효율 평가)

상기 실시예 2 내지 6 및 비교예 3의 샘플에 대하여, 광발광(PL) 스펙트럼을 얻었고, 이를 도 3에 나타내었다. 또한, 상기 실시예 2 내지 6 및 비교예 3의 샘플에 대하여 발광 파장, 발광 광스펙트럼의 반치폭, 광발광 양자효율을 측정하여 하기 표 2에 기술하였다.

표 2

샘플	리간드 첨가량	용매	발광파장 (nm)	반치폭 (nm)	발광 양자효율 (%)	상대 양자효율 (%)
비교예 3	-	헥산	524.96	40.95	80.43	100
실시예 2	0.5mmol	PGMEA	533.07	41.90	35.23	43.80
실시예 3	2mmol		532.22	43.05	39.49	49.10
실시예 4	5mmol		525.68	41.99	60.23	74.89
실시예 5	10mmol		527.57	43.56	52.77	65.61
실시예 6	20mmol		530.89	44.67	44.01	54.72

상기 표에서 보는 바와 같이, PEM 리간드의 첨가량이 5mmol 미만인 경우 발광 양자효율이 현저히 저하되고, 10 mmol을 초과하는 경우에도 발광 양자효율이 현저히 저하됨을 확인할 수 있다. 따라서, PEM 리간드의 최적 함량은 5 mmol 내외인 것을 알 수 있다.

실시예 7

올레산으로 캡핑된 InP-ZnS 무기나노결정 100 mg을 1-옥타데센(1-Octadecene) 중에 혼합하였다. 이어서, 페닐 에틸메르캅탄(phenylethyl mercaptan(PEM)) 691.15 mg (5 mmol)을 200℃, 아르곤 분위기 하에서 첨가하고 1시간 동안 교반한 후, 유기용매로 워싱하였다. 이후에, 결과 생성물을 PGMEA 용매 중에 분산시킴으로써 실시예 7

의 샘플을 제조하였다.

[0152] 실시예 8 내지 11

[0153] 반응 시간을 2시간, 3시간, 6시간, 및 9시간으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법에 의하여, 실시예 8 내지 11의 샘플을 제조하였다.

[0154] 비교예 4

[0155] 헥산 용매 중에 보관된, 실시예 7에서 사용된 InP-ZnS 무기나노결정을 비교예 4의 샘플로 사용하였다.

[0156] 평가예 3 (반응시간에 따른 양자효율 평가)

[0157] 실시예 7 내지 11 및 비교예 4에서 제조한 샘플에 대하여, 광발광(PL) 스펙트럼을 얻었고, 이를 도 4에 나타내었다. 또한, 상기 실시예 7 내지 11 및 비교예 4의 샘플에 대하여 발광 파장, 발광 광스펙트럼의 반치폭, 광발광 양자 효율을 측정하여 하기 표 3에 기술하였다.

표 3

샘플	반응시간 (hr)	용매	발광파장 (nm)	반치폭 (nm)	발광 양자효율 (%)	상대 양자효율 (%)
비교예 4	-	헥산	526.21	41.71	82.26	100
실시예 7	1	PGMEA	527.92	42.26	53.76	65.35
실시예 8	2		527.63	42.66	60.89	74.02
실시예 9	3		528.80	42.52	54.03	65.68
실시예 10	6		532.11	45.30	24.77	30.11
실시예 11	9		531.29	45.24	10.99	13.36

[0159] 상기 표에서 보는 바와 같이, 반응 시간이 2시간인 경우에 가장 높은 양자 효율을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 반응 시간이 3시간을 초과하는 경우 양자 효율이 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는, 반응 시간이 3시간을 초과하는 경우 리간드의 기화로 인해 무기 나노 발광체 표면에 리간드의 함량이 감소하고, 그 결과 PGMEA에 대한 분산성이 저하되기 때문이라고 생각된다.

[0160] 실시예 12

[0161] 올레산으로 캡핑된 InP-ZnS 무기나노결정 100 mg을 1-옥타데센(1-Octadecene) 중에 혼합하였다. 이어서, 페닐 에틸메르캡탄(phenylethyl mercaptan(PEM)) 691.15 mg (5mmol)을 220℃, 아르곤 분위기 하에서 첨가하고 3시간 동안 교반한 후, 유기용매로 워싱하였다. 이후에, 결과 생성물을 PGMEA 용매 중에 분산시킴으로써 실시예 12의 샘플을 제조하였다.

[0162] 실시예 13

[0163] 반응 온도를 250℃로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 12와 동일한 방법에 의하여 실시예 13의 샘플을 제조하였다.

[0164] 비교예 5

[0165] 헥산 용매 중에 보관된, 실시예 12에서 사용된 InP-ZnS 무기나노결정을 비교예 5의 샘플로 사용하였다.

[0166] 평가예 4 (반응 온도에 따른 양자 효율 평가)

[0167] 실시예 9, 12 및 13, 및 비교예 5에서 제조한 샘플에 대하여, 광발광(PL) 스펙트럼을 얻었고, 이를 도 5에 나타내었다. 또한, 상기 실시예 9, 12 및 13, 및 비교예 5의 샘플에 대하여 발광 파장, 발광 광스펙트럼의 반치폭, 광발광 양자 효율을 측정하여 하기 표 4에 기술하였다.

표 4

샘플	반응온도 (°C)	용매	발광파장 (nm)	반치폭 (nm)	발광 양자효율 (%)	상대 양자효율 (%)
비교예 5	-	헥산	526.21	41.71	82.26	100
실시예 9	200	PGMEA	528.80	42.52	54.03	65.68
실시예 12	220		528.72	44.13	50.00	60.78
실시예 13	250		529.53	45.56	28.77	34.97

상기 표에서 보는 바와 같이, 반응 온도가 200°C에서 점차 높아짐에 따라 양자 효율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 리간드의 기화로 인해 무기 나노 발광체의 분산성이 감소함에 따른 것이라고 생각된다.

실시예 14 내지 16

534nm, 593nm, 및 615nm의 발광 파장을 갖는, 올레산으로 캡핑된 InP-ZnS 무기나노결정 100 mg을 1-옥타데센(1-Octadecene) 중에 혼합하였다. 이어서, 페닐에틸메르캅탄(phenylethyl mercaptan(PEM)) 691.15 mg (5 mmol)을 200°C, 아르곤 분위기 하에서 첨가하고 2시간 동안 교반한 후, 유기용매로 워싱하였다. 이후에, 결과 생성물을 PGMEA 용매 중에 분산시킴으로써 실시예 14 내지 16의 샘플을 각각 제조하였다.

비교예 6

헥산 용매 중에 보관된, 실시예 14에서 사용된 InP-ZnS 무기나노결정을 비교예 6의 샘플로 사용하였다.

비교예 7

헥산 용매 중에 보관된, 실시예 15에서 사용된 InP-ZnS 무기나노결정을 비교예 7의 샘플로 사용하였다.

비교예 8

헥산 용매 중에 보관된, 실시예 16에서 사용된 InP-ZnS 무기나노결정을 비교예 8의 샘플로 사용하였다.

평가예 5 (발광 파장에 따른 양자 효율 평가)

실시예 14 내지 16, 및 비교예 6 내지 8에서 제조한 샘플에 대하여, 광발광(PL) 스펙트럼을 얻었고, 이를 도 6에 나타내었다. 또한, 상기 실시예 14 내지 16, 및 비교예 6 내지 8의 샘플에 대하여 발광 파장, 발광 광스펙트럼의 반치폭, 광발광 양자 효율을 측정하여 하기 표 5에 기술하였다.

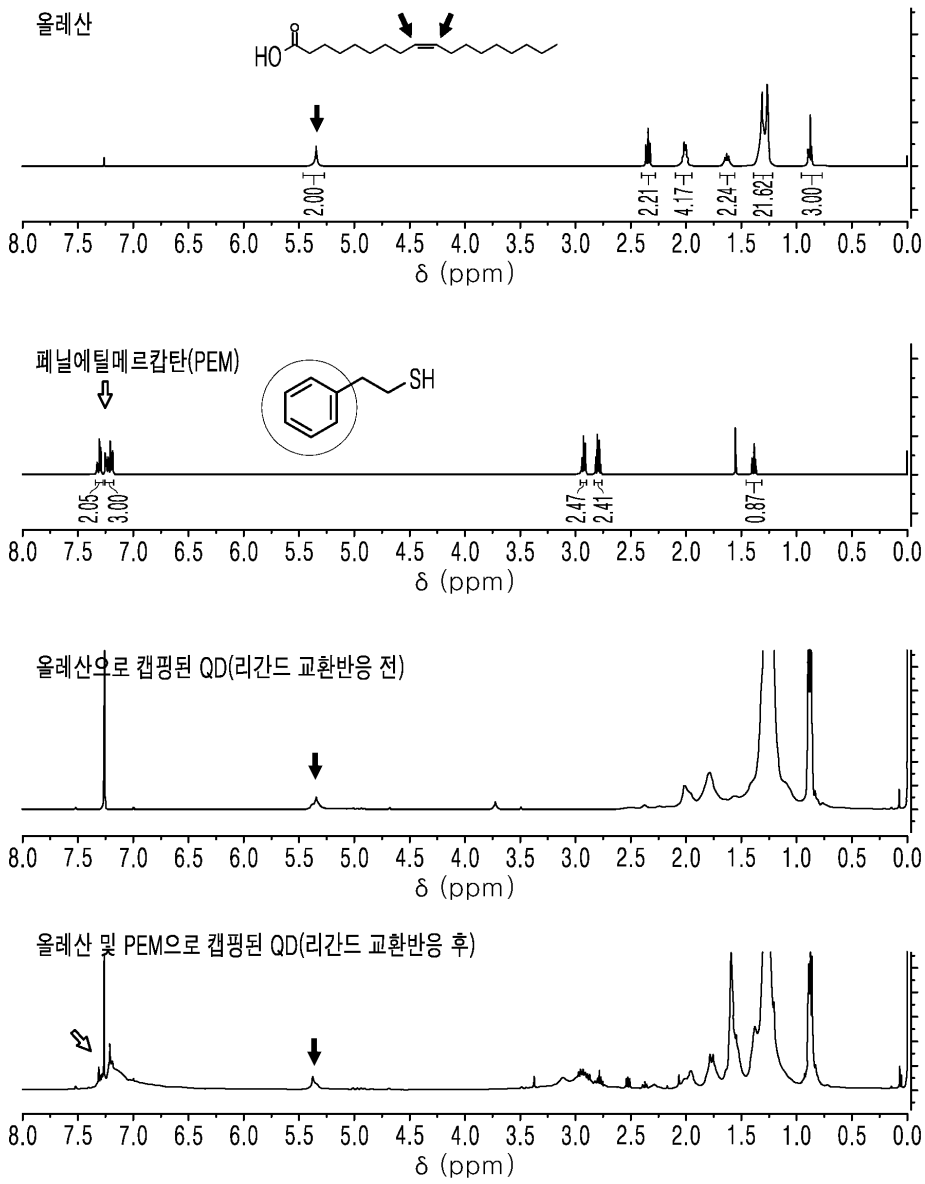
표 5

샘플	발광파장 (nm)	용매	발광파장 (nm)	반치폭 (nm)	발광 양자효율 (%)	상대 양자효율 (%)
비교예 6	534nm	헥산	534.83	41.99	84.61	100
실시예 14		PGMEA	536.22	42.93	49.85	58.92
비교예 7	593nm	헥산	593.44	49.62	77.69	100
실시예 15		PGMEA	594.45	49.19	60.30	77.62
비교예 8	615nm	헥산	615.01	52.19	70.99	100
실시예 16		PGMEA	616.50	51.39	54.05	76.14

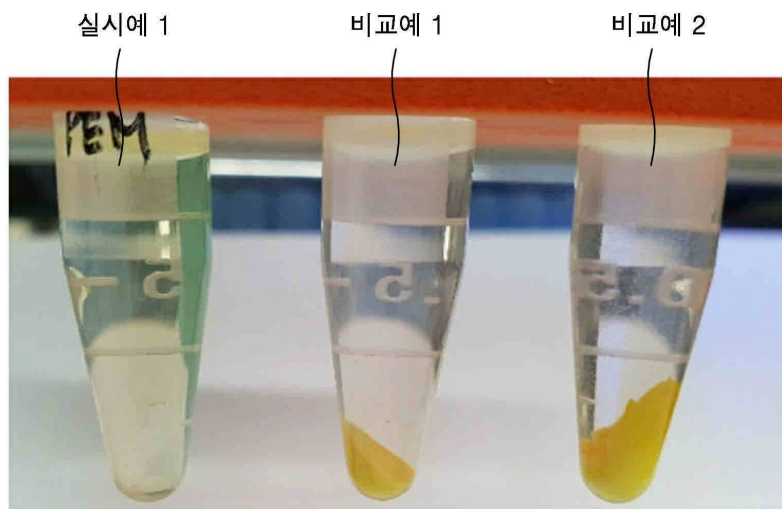
상기 표에서 보는 바와 같이, PEM을 포함하는 녹색, 오렌지색, 적색 발광의 무기 나노 발광체는 우수한 양자 효율 보존율을 보임을 확인했다.

도면

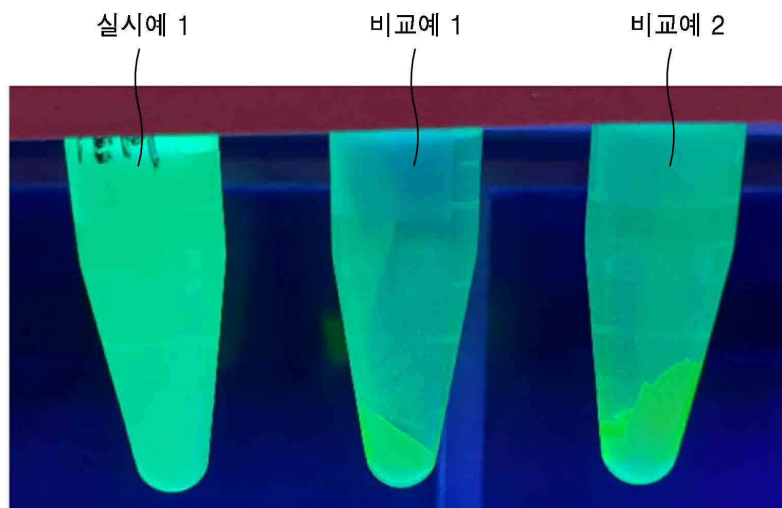
도면1



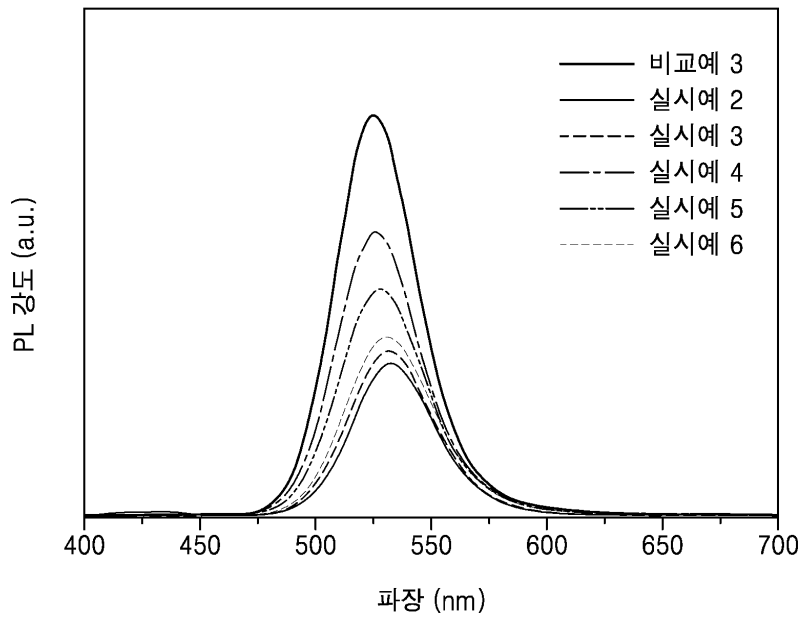
도면2a



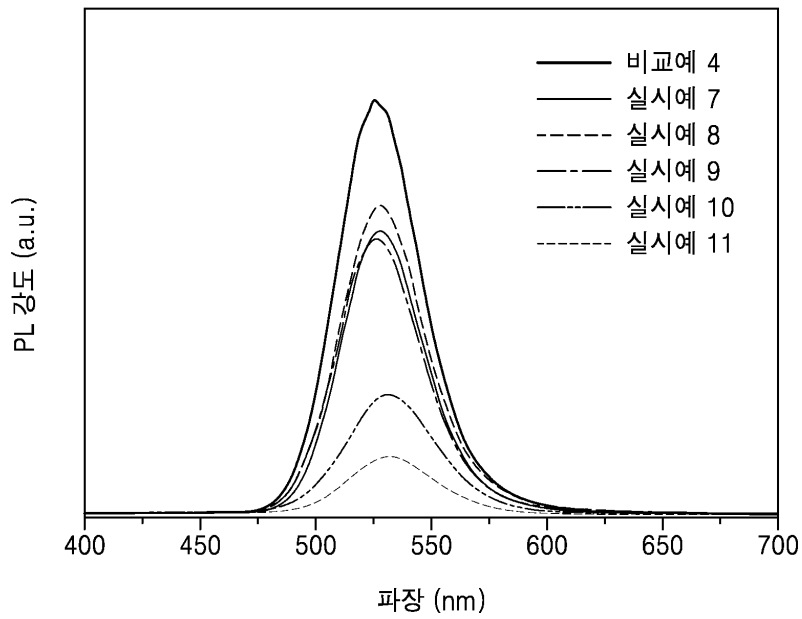
도면2b



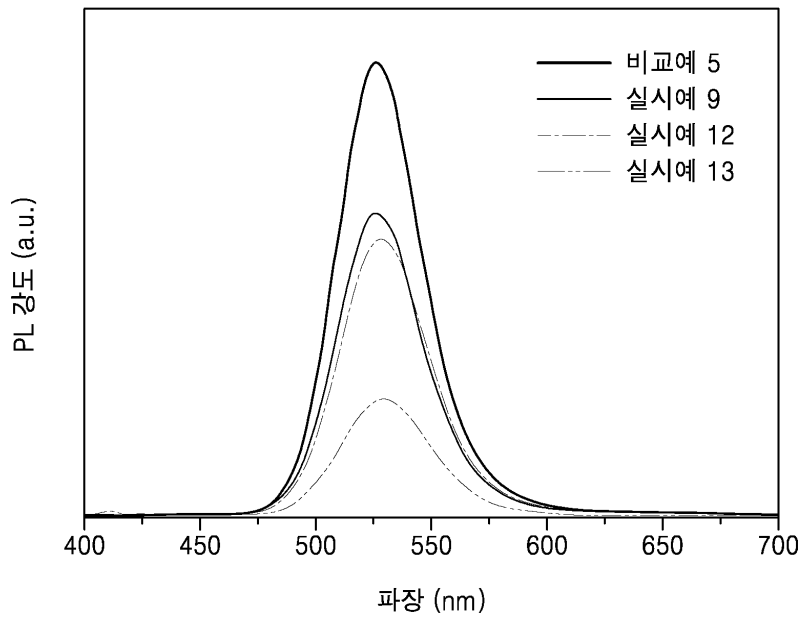
도면3



도면4



도면5



도면6

