



- (51) 국제특허분류:
C09K 11/02 (2006.01) C09K 11/54 (2006.01)
C09K 11/70 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/013266
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 4일 (04.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0078028 2015년 6월 2일 (02.06.2015) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 윤진섭 (YOUN, Jinsuop); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 권오범 (KWON, Obum); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 이준우 (LEE, Jun Woo); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 공의현 (KONG, Euihyun); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 김종기 (KIM, Jonggi); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 박상천 (PARK, Sang Cheon); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR).

박은유 (PARK, Onyou); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 우희제 (WOO, Heeje); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 조성서 (CHO, Sungseo); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 한현주 (HAN, Hyunjo); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 06234 서울시 강남구 논현로 85길 70, 13층, Seoul (KR).

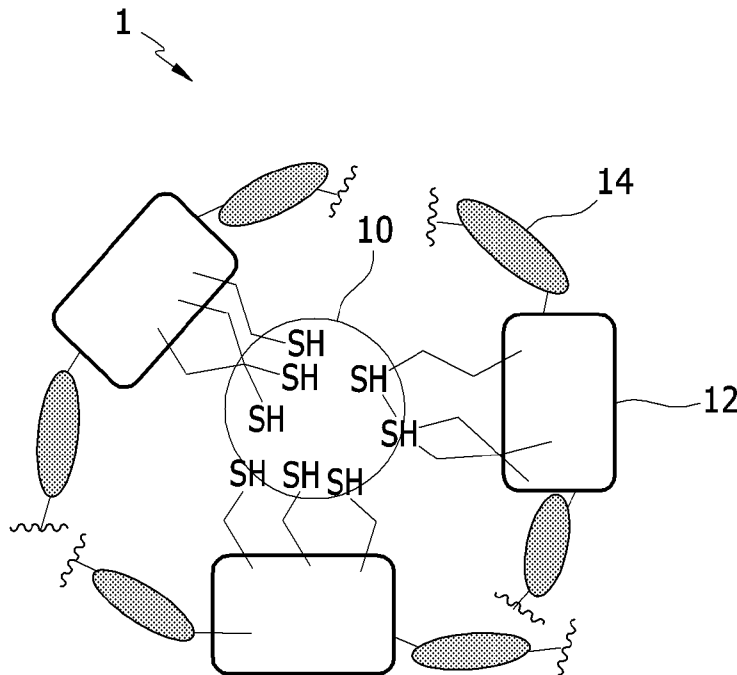
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: QUANTUM DOTS, COMPOSITION COMPRISING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING QUANTUM DOTS

(54) 발명의 명칭 : 양자점, 이를 포함하는 조성물 및 양자점의 제조방법



(57) Abstract: Provided are quantum dots passivated with oligomers or polymers which are formed by a reaction of a first monomer having three or more thiol groups (-SH) at a terminal with a second monomer comprising two or more functional groups that can react with the thiol groups at the terminal, and a spacer group located between the two or more functional groups.

(57) 요약서: 말단에 3 개 이상의 티올기(-SH)를 가지는 제 1 모노머 및 말단에 상기 티올기와 반응할 수 있는 2 개 이상의 작용기(functional group)와 상기 2 개 이상의 작용기 사이에 위치하는 스페이서기(spacer group)를 포함하는 제 2 모노머를 반응시켜 형성된 올리고머 또는 폴리머로 패시베이션(passivation)된 양자점을 제공한다.



TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, **공개:**

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 양자점, 이를 포함하는 조성물 및 양자점의 제조방법 기술분야

- [1] 양자점, 이를 포함하는 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 양자점(quantum dot)은 수 나노 크기의 결정 구조를 가진 반도체 물질로서, 수백에서 수천 개 정도의 원자로 구성되어 있다.
- [3] 양자점은 크기가 매우 작기 때문에 단위 부피당 표면적이 넓고, 양자 구속(quantum confinement) 효과 등을 나타낸다. 따라서 반도체 물질 자체의 고유한 특성과는 다른 독특한 물리화학적 특성을 나타낸다.
- [4] 특히, 양자점의 크기를 조절하는 방법 등을 통하여 양자점의 광전자로서의 특성을 조절할 수 있으며, 디스플레이 소자 또는 생체 발광 표지 소자 등으로의 응용 개발이 이루어지고 있다.
- [5] 일반적으로 양자점을 디스플레이 소자 등에 적용 시 양자점을 분산시킬 수 있는 매트릭스 수지로 실리콘(silicone) 수지를 사용하고 있다. 그러나 이러한 실리콘 수지는 양자점의 표면에 존재하는 유기 리간드와 상용성(compatibility)이 좋지 않아서 양자점의 응집(aggregation)이 발생하고, 이때 양자점 표면에 존재하는 유기 리간드의 손실이 발생할 수 있으며, 이로 인하여 소자의 효율이 감소될 수 있다.

발명의 상세한 설명

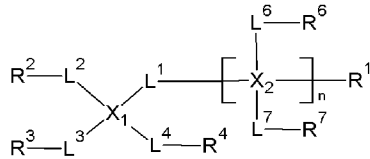
기술적 과제

- [6] 일 구현예는 양자점의 표면을 효율적으로 패시베이션(passivation)하여 산소와 수분에 대한 안정성이 우수하고 열안정성과 광안정성이 우수하고 필름 제조 시 사용되는 용매나 매트릭스 수지에 대한 분산성이 우수한 양자점을 제공한다.
- [7] 다른 구현예는 상기 양자점을 포함하는 조성물을 제공한다.
- [8] 또 다른 구현예는 상기 양자점의 제조방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [9] 일 구현예에 따르면, 말단에 3개 이상의 티올기(-SH)를 가지는 제1 모노머 및 말단에 상기 티올기와 반응할 수 있는 2개 이상의 작용기(functional group)와 상기 2개 이상의 작용기 사이에 위치하는 스페이서기(spacer group)를 포함하는 제2 모노머를 반응시켜 형성된 올리고머 또는 폴리머로 패시베이션(passivation)된 양자점을 제공한다.
- [10] 상기 올리고머 또는 폴리머는 말단에 티올기를 포함하는 다중자리(multidentate) 리간드일 수 있다.
- [11] 상기 올리고머 또는 폴리머는 양자점 표면에 삼차원(three-dimensional) 네트워크를 형성하여 양자점을 패시베이션할 수 있다.

- [15]



- [21] 상기 제1 모노머는 디펜타에리트리톨 헥사키스(3-머캅토프로피오네이트)(di pentaerythritol hexakis(3-mercaptopropionate), DHM), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)(pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)), 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트)(trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토아세테이트)(pentaerythritol tetrakis(3-mercaptoacetate)), 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토아세테이트)(trimethylolpropane tris(3-mercaptoacetate)), 트리스[2-(3-머캅토프로피오닐옥시)에틸]이소시아누레이트(tris[2-(3-mercaptopropionyloxy)ethyl]isocyanurate), 트리티오시아누릭 에시드(tricyanuric acid) 및

이들의 조합에서 선택될 수 있다.

[22] 상기 제2 모노머는 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[23] [화학식 2]

[24]
$$\left[R^{12} \right]_q - L - \left[R^{11} - Y^1 \right]_p$$

[25] 상기 화학식 2에서,

[26] L은 스페이서기이고,

[27] R^{12} 은 수소, 티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알키닐기에서 선택되고,

[28] R^{11} 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기, 서로 인접하지 않는 적어도 하나의 메틸렌기($-\text{CH}_2-$)가 에테르($-\text{O}-$), 설폰닐($-\text{S}(=\text{O})_2-$), 카르보닐($-\text{C}(=\text{O})-$), 설파이드($-\text{S}-$), 설폭사이드($-\text{S}(=\text{O})-$), 에스테르($-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$), 아마이드($-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^a-$)(여기서 R^a 은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임), 이민($-\text{NR}^b-$)(여기서 R^b 은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임) 및 이들의 조합에서 선택되는 치환기로 교체된 C1 내지 C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴렌기 및 이들의 조합에서 선택되고,

[29] Y^1 은 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 작용기, 티올기 및 이들의 조합에서 선택되고,

[30] p는 0 이상의 정수이고, q는 2 이상의 정수이며, p+q는 L의 결합가수를 초과하지 않는다.

[31] 상기 스페이서기는 4개 이상의 탄소수를 가지는 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 2개 이상이 모노사이클릭 링이 하나 이상의 링커에 의해 연결되거나 융합된 치환 또는 비치환된 사이클로알킬렌기 또는 헤테로사이클로알킬렌기; 2개 이상의 방향족 링이 하나 이상의 링커에 의해 연결되거나 융합된 치환 또는 비치환된 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기; 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.

[32] 상기 제2 모노머는 트리시클로데칸 디메탄올
 디(메타)아크릴레이트(tricyclodecane dimethanol di(meth)acrylate) 등의
 사이클로알칸디올 디(메타)아크릴레이트; 헥산디올
 디(메타)아크릴레이트(hexanediol di(meth)acrylate), 1,8-옥탄디올
 디(메타)아크릴레이트(1,8-octanediol di(meth)acrylate), 1,9-노난디올
 디(메타)아크릴레이트(1,9-nonanediol di(meth)acrylate), 1,10-데칸디올
 디(메타)아크릴레이트(1,10-decanediol di(meth)acrylate) 등의 알칸디올
 디(메타)아크릴레이트;
 2,2'-(에틸렌디옥시디에탄)디티올(2,2'-(ethylenedioxydiethane)dithiol);
 9,9-비스[4-(2-(메타)아크릴로일옥시 에톡시)]

페닐]플루오렌(9,9-bis[4-(2-acryloyloxy ethoxy) phenyl]fluorene);
 2,2-비스[4-((메타)아크릴옥시 폴리프로폭시]페닐]프로판(2,2-bis[4-(acryloxy polypropoxy)phenyl]propane); 디프로필렌 글리콜
 디(메타)아크릴레이트(dipropylene glycol di(meth)acrylate) 등의 알킬렌 글리콜
 디(메타)아크릴레이트; 트리스(2-(메타)아크릴옥시에틸)
 이소시아누레이트(tris(2-acryloxyethyl) isocyanurate); 트리메틸올 프로판
 트리(메타)아크릴레이트(trimethylol propane tri(meth)acrylate), 디트리메틸올
 프로판 테트라(메타)아크릴레이트(ditrimethylol propane tetra(meth)acrylate);
 2,2-비스[4-((메타)아크릴옥시에톡시]페닐]프로판(2,2-bis[4-((meth)acryloxy ethoxy)phenyl]propane); 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트(neopentyl glycol di(meth)acrylate) 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

- [33] 상기 올리고머 또는 폴리머는 패시베이션된 양자점 100 중량부에 대하여 약 80 내지 약 100 중량부의 양으로 존재할 수 있다.
- [34] 다른 구현예에 따르면, 말단에 3개 이상의 티올기(-SH)를 가지는 제1 모노머 및 말단에 상기 티올기와 반응할 수 있는 2개 이상의 작용기(functional group)와 상기 2개 이상의 작용기 사이에 위치하는 스페이서기(spacer group)를 포함하는 제2 모노머를 반응시켜 형성된 올리고머 또는 폴리머로 패시베이션된 양자점; 매트릭스 폴리머의 모노머 및 용매를 포함하는 조성물을 제공한다.
- [35] 상기 1 모노머, 제2 모노머 및 양자점은 상기한 바와 같다.
- [36] 상기 매트릭스 폴리머의 모노머는 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 실리콘 수지, 티올-엔 수지 및 이들의 조합에서 선택되는 폴리머를 제공하는 모노머일 수 있다.
- [37] 상기 용매는 톨루엔, 벤젠, 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라하이드로퓨란, 트리옥틸아민, 크실렌, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아마이드 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.
- [38] 상기 패시베이션된 양자점은 조성물 전체 중 약 0.1 내지 약 20 중량%로 포함될 수 있다.
- [39] 또 다른 구현예에 따르면, 3개 이상의 티올기(-SH)를 가지는 제1 모노머 및 말단에 상기 티올기와 반응할 수 있는 2개 이상의 작용기(functional group)와 상기 2개 이상의 작용기 사이에 위치하는 스페이서기(spacer group)를 포함하는 제2 모노머를 반응시켜 형성된 다중자리(multidentate) 올리고머를 포함하는 용액을 제조하고,
- [40] 상기 용액에 양자점을 혼합하여 상기 다중자리 올리고머의 티올기를 양자점의 표면에 부착시키는 단계를 포함하는
- [41] 패시베이션된 양자점의 제조방법을 제공한다.
- [42] 또 다른 구현예는 상기 패시베이션된 양자점을 포함하는 필름을 제공한다.
- [43] 또 다른 구현예는 상기 필름을 포함하는 소자를 제공한다.

발명의 효과

- [44] 상기 올리고머 또는 폴리머로 패시베이션된 양자점은 산소나 수분에 안정하며 열안정성과 광안정성이 우수하고, 필름 제조 시 사용되는 용매나 매트릭스 수지에 잘 분산될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [45] 도 1은 일 구현예에 따른 패시베이션된 양자점을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [46] 도 2는 실시예 1에 따른 올리고머 용액을 용매를 제거한 후 얻은 매트릭스의 ¹H NMR 측정결과를 보인 도면이다.
- [47] 도 3과 도 4는 각각 실시예 1과 실시예 2의 양자점 용액을 각각 도포하여 용매를 제거한 후 얻어진 필름의 투과 전자 현미경 사진이다.
- [48] 도 5는 패시베이션되지 않은 적색 양자점 용액으로부터 얻어진 필름의 투과 전자 현미경 사진이다.
- [49] 도 6은 실시예 1 및 실시예 2에 따른 패시베이션된 양자점과 패시베이션되지 않은 양자점(비교예 1)을 이용하여 제조된 샘플의 120의 온도에서 공기 조건에서 시간에 따른 PL 강도를 측정한 결과를 보인 도면이다.
- [50] 도 7과 도 8은 각각 실시예 1의 패시베이션된 양자점과 패시베이션되지 않은 양자점(비교예 1)의 UV 노출 환경에 시간에 따른 PL 강도 측정한 결과를 보인 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [51] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 구현예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.
- [52] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다.
- [53] 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [54] 이하에서 별도의 정의가 없는 한, "치환"이란, C1 내지 C30의 알킬기, C2 내지 C30의 알킬닐기, C6 내지 C30의 아릴기, C7 내지 C30의 알킬아릴기, C1 내지 C30의 알콕시기, C1 내지 C30의 헤테로알킬기, C3 내지 C30의 헤테로알킬아릴기, C3 내지 C30의 사이클로알킬기, C3 내지 C15의 사이클로알케닐기, C6 내지 C30의 사이클로알킬닐기, C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 할로젠(-F, -Cl, -Br 또는 -I), 히드록시기(-OH), 니트로기(-NO₂), 시아노기(-CN), 아미노기(NRR', 여기서 R과 R'은 서로 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C6 알킬기임), 아지도기(-N₃),

아미디노기(-C(=NH)NH₂), 히드라지노기(-NHNH₂), 히드라조노기(=N(NH₂), 알데히드기(-C(=O)H), 카르바모일기, 티올기(-SH), 에스테르기(-C(=O)OR, 여기서 R은 C1 내지 C6 알킬기 또는 C6 내지 C12 아릴기임), 카르복실기 또는 그것의 염, 술폰산기(-SO₃H) 또는 그것의 염(-SO₃M, 여기서 M은 유기 또는 무기 양이온임), 인산(-PO₃H₂) 이나 그것의 염(-PO₃MH 또는 -PO₃M₂, 여기서 M은 유기 또는 무기 양이온임), 아크릴로일옥시기(acryloyloxy group), 메타크릴로일옥시기(methacryloyloxy group) 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.

- [55] 또한 이하에서 별도의 정의가 없는 한, "헤테로" 란, 고리(ring) 내에 N, O, S, Si, P, C(=O), S(=O) 및 S(=O)₂에서 선택된 헤테로 원소 또는 헤테로원소-함유 작용기를 1 내지 4개 포함한 것을 의미한다. 고리의 전체 멤버는 3 내지 10일 수 있다.
- [56] 본 명세서에서, 알칸은 C6 내지 C30의 알칸을 의미하고 알킬렌은 C6 내지 C30의 알킬렌을 의미한다.
- [57] 본 명세서에서 "이들의 조합"이란 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 합금, 블렌드, 상호치환체, 반응 생성물 등을 의미한다.
- [58] 일 구현예에 따르면, 말단에 3개 이상의 티올기(-SH)를 가지는 제1 모노머 및 말단에 상기 티올기와 반응할 수 있는 2개 이상의 작용기(functional group)와 상기 2개 이상의 작용기 사이에 위치하는 스페이서기(spacer group)를 포함하는 제2 모노머를 반응시켜 형성된 올리고머 또는 폴리머로 패시베이션된 양자점을 제공한다.
- [59] 이하에서 도 1을 참조하여 일 구현예에 따른 양자점을 상세히 설명한다.
- [60] 도 1은 일 구현예에 따른 패시베이션된 양자점을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [61] 도 1을 참조하면, 일 구현예에 따른 패시베이션된 양자점(1)은 양자점(bare QD, 10)의 표면을 둘러싸는 올리고머 또는 폴리머를 포함한다. 상기 올리고머 또는 폴리머는 양자점의 리간드를 치환하여 양자점의 표면에 부착되는 킬레이팅 도메인(chelating domain)(12)과 스페이서기(14)를 포함한다. 상기 올리고머 또는 폴리머의 말단에 존재하는 티올기가 양자점 표면에 결합하는 앵커기(anchor group) 역할을 할 수 있다.
- [62] 상기 올리고머 또는 폴리머는 말단에 티올기를 포함하는 다중자리(multidentate) 리간드일 수 있다. 상기 티올기는 양자점(10)의 표면과 결합하여 양자점(10)을 패시베이션시키면서 다중자리 리간드도 다른 다중자리 리간드와 서로 결합하여 삼차원(three-dimensional) 네트워크를 형성함으로써 양자점(10)을 안정화할 수 있다.
- [63] 또한 상기 올리고머 또는 폴리머는 2개 이상의 양자점을 패시베이션하는 데 사용될 수도 있다. 스페이서기에 의하여 양자점간에 일정 거리가 유지되므로 양자점의 응집현상은 발생하지 않으므로 분산성을 향상시킬 수 있다.
- [64] 상기 양자점(10)은 적색, 녹색, 황색, 청색 등을 발광하는 양자점일 수 있다.

상기 상기 양자점은 II-VI족 화합물, III-V족 화합물, IV-VI족 화합물, IV족 원소, IV족 화합물 또는 이들의 조합일 수 있다.

- [65] 상기 II-VI족 화합물은 CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, 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, HgZnSTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 사원소 화합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 III-V족 화합물은 GaN, GaP, GaAs, GaSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, InN, InP, InAs, InSb 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물; GaNP, GaNAs, GaNSb, GaPAs, GaPSb, AlNP, AlNAs, AlNSb, AlPAs, AlPSb, InNP, InNAs, InNSb, 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 선택될 수 있다. 상기 IV-VI족 화합물은 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 선택될 수 있다. 상기 IV족 원소는 Si, Ge 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 IV족 화합물은 SiC, SiGe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

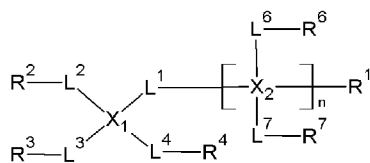
- [66] 일 구현예에서, 상기 양자점(10)은 InP 양자점; InP 코어 및 ZnS, ZnSe 셸을 포함하는 양자점 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.

- [67] 상기 올리고머 또는 폴리머는 말단에 3개 이상의 티올기(-SH)를 가지는 제1 모노머 및 말단에 상기 티올기와 반응할 수 있는 2개 이상의 작용기(functional group)와 상기 2개 이상의 작용기 사이에 위치하는 스페이서기(spacer group)를 포함하는 제2 모노머를 반응시켜 제조된다.

- [68] 상기 제1 모노머는 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

- [69] [화학식 1]

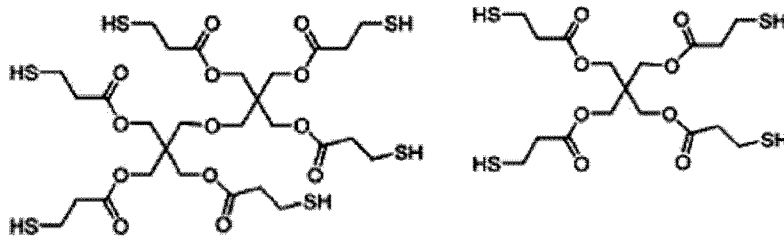
- [70]



- [71] 상기 화학식 1에서,

- [72] X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 탄소, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴렌기(예를 들어 치환 또는 비치환된 페닐렌기), 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 헤테로아릴렌기(예를 들어 이소시아누레이트기(isocyanurate group), 트리아진기(triazine group) 등), 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬렌기 및 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클로알킬렌기에서 선택되고,
- [73] L^1 내지 L^7 은 각각 독립적으로 단일결합; 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐렌기; 및 서로 인접하지 않는 적어도 하나의 메틸렌기($-\text{CH}_2-$)가 설포닐($-\text{S}(=\text{O})_2-$), 카르보닐($-\text{C}(=\text{O})-$), 에테르($-\text{O}-$), 설파이드($-\text{S}-$), 설폭사이드($-\text{S}(=\text{O})-$), 에스테르($-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$), 아마이드($-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^a-$)(여기서 R^a 은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임), 이민($-\text{NR}^b-$)(여기서 R^b 은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임) 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기 또는 C2 내지 C30의 알케닐렌기에서 선택되고,
- [74] R^1 내지 R^7 은 각각 독립적으로 수소, 티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알키닐기에서 선택되고,
- [75] n 은 0, 1 또는 2의 정수이고, n 이 0인 경우 R^1 내지 R^4 중 적어도 3개는 티올기이고, n 이 1 또는 2인 경우 R^1 내지 R^7 중 적어도 3개는 티올기이다.
- [76] 상기 제1 모노머는 그 구조에 따라 티올기를 3 내지 10개 포함할 수 있다. 상기 제1 모노머의 구체적인 예로는 하기 화학식 1a의 디펜타에리트리톨 헥사키스(3-머캅토프로피오네이트)(dipentaerythritol hexakis(3-mercaptopropionate), DHM), 하기 화학식 1b의 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)(pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)), 하기 화학식 1c의 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트)(trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)), 하기 화학식 1d의 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토아세테이트)(pentaerythritol tetrakis(3-mercaptoacetate)), 하기 화학식 1e의 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토아세테이트)(trimethylolpropane tris(3-mercaptoacetate)), 하기 화학식 1f의 트리스[2-(3-머캅토프로피오닐옥시)에틸]이소시아누레이트(tris[2-(3-mercaptopropionyloxy)ethyl]isocyanurate), 하기 화학식 1g의 트리티오시아누릭 에시드(tricyanuric acid) 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.
- [77] [화학식 1a] [화학식 1b]

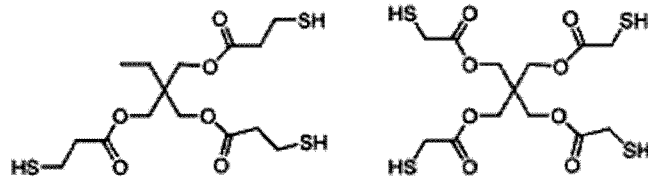
[78]



[79]

[화학식 1c] [화학식 1d]

[80]

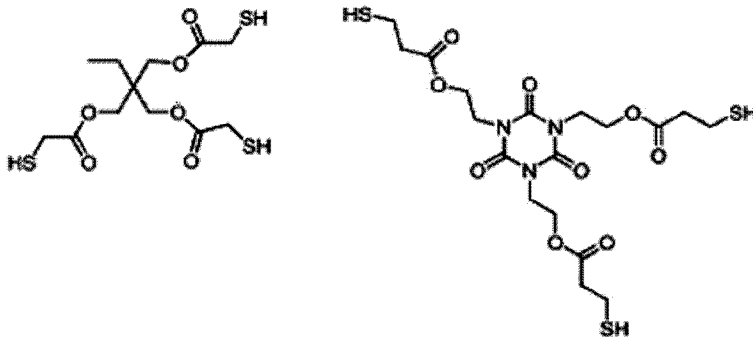


[81]

[82]

[화학식 1e] [화학식 1f]

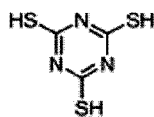
[83]



[84]

[화학식 1g]

[85]



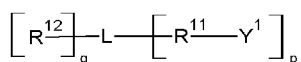
[86]

상기 제2 모노머는 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[87]

[화학식 2]

[88]



[89]

상기 화학식 2에서,

[90]

L은 스페이서기이고,

[91]

R^{12} 은 수소, 티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지

- C30의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬닐기에서 선택되고,
- [92] R¹¹은 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기, 서로 인접하지 않는 적어도 하나의 메틸렌기(-CH₂-)가 에테르(-O-), 설폰닐(-S(=O)₂-), 카르보닐(-C(=O)-), 설파이드(-S-), 설폭사이드(-S(=O)-), 에스테르(-C(=O)O-), 아마이드(-C(=O)NR^a-)(여기서 R^a은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임), 이민(-NR^b-)(여기서 R^b은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임) 및 이들의 조합에서 선택되는 치환기로 교체된 C1 내지 C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴렌기 및 이들의 조합에서 선택되고,
- [93] Y¹은 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 작용기, 티올기 및 이들의 조합에서 선택되고,
- [94] p는 2 이상의 정수이고, q는 0이상의 정수이며, p+q는 L의 결합가수를 초과하지 않는다.
- [95] 상기 스페이서기는 4개 이상, 예를 들어 6 또는 8개 이상의 탄소수를 가지는 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 2개 이상이 모노사이클릭 링이 하나 이상의 링커에 의해 연결되거나 융합된 치환 또는 비치환된 사이클로알킬렌기 또는 헤테로사이클로알킬렌기; 2개 이상의 방향족 링이 하나 이상의 링커에 의해 연결되거나 융합된 치환 또는 비치환된 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기; 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.
- [96] 상기 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 작용기는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬닐기, 아크릴로일옥시기(acryloyloxy group), 메타크릴로일옥시기(methacryloyloxy group), 고리 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기 및 고리 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기에서 선택될 수 있다.
- [97] 상기 알케닐기 또는 알킬닐기의 보다 구체적인 예로는 비닐기, 알릴기, 에티닐기(ethynyl group) 등이 있고, 고리 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기 또는 고리 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기의 구체적인 예로는, 노보넨(norbornene)기, 말레이미드기, 나드이미드(nadimide)기, 테트라하이드로프탈이미드기 및 이들의 조합에서 선택에서 선택될 수 있다.
- [98] 상기 스페이서기로서 알킬렌기의 서로 인접하지 않는 메틸렌기는 에테르(-O-), 설폰닐(-S(=O)₂-), 카르보닐(-C(=O)-), 설파이드(-S-), 설폭사이드(-S(=O)-), 에스테르(-C(=O)O-), 아마이드(-C(=O)NR^a-)(여기서 R^a은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임), 이민(-NR^b-)(여기서 R^b은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임) 및 이들의 조합에서 선택되는 치환기로 교체(replace)될 수 있다.
- [99] 상기 스페이서기에 포함되는 링커는 단일결합 또는 C1 내지 C10의 치환 또는 비치환된 알킬렌기일 수 있다. 여기에서 상기 알킬렌기의 서로 인접하지 않는

메틸렌기는 에테르(-O-), 설퍼닐(-S(=O)₂-), 카르보닐(-C(=O)-), 설파이드(-S-), 설퍼사이드(-S(=O)-), 에스테르(-C(=O)O-), 아마이드(-C(=O)NR^a-)(여기서 R^a은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임), 이민(-NR^b-)(여기서 R^b은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임) 및 이들의 조합에서 선택되는 치환기로 교체될 수 있다.

- [100] 상기 제1 모노머는 그 구조에 따라 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 작용기, 티올기 및 이들의 조합에서 선택되는 작용기(Y¹)를 3 내지 10개 포함할 수 있다. 상기 제2 모노머의 구체적인 예로는 트리시클로데칸 디메탄올 디(메타)아크릴레이트(tricyclodecane dimethanol di(meth)acrylate, A-DCP) 등과 같은 사이클로알칸디올 디(메타)아크릴레이트; 헥산디올 디(메타)아크릴레이트(hexanediol di(meth)acrylate), 1,8-옥탄디올 디(메타)아크릴레이트(1,8-octanediol di(meth)acrylate), 1,9-노난디올 디(메타)아크릴레이트(1,9-nonanediol di(meth)acrylate), 1,10-데칸디올 디(메타)아크릴레이트(1,10-decanediol di(meth)acrylate) 등의 알칸디올 디(메타)아크릴레이트; 2,2'-(에틸렌디옥시디에탄)디티올(2,2'-(ethylenedioxydiethane)dithiol); 9,9-비스[4-(2-(메타)아크릴로일옥시 에톡시)페닐]플루오렌(9,9-bis[4-(2-acryloyloxy ethoxy) phenyl]fluorene); 2,2-비스[4-((메타)아크릴옥시 프로폭시)페닐]프로판(2,2-bis[4-(acryloxy polypropoxy)phenyl]propane); 디프로필렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(dipropylene glycol di(meth)acrylate) 등의 알킬렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트; 트리스(2-(메타)아크릴옥시에틸) 이소시아누레이트(tris(2-acryloxyethyl) isocyanurate); 트리메틸올 프로판 트리(메타)아크릴레이트(trimethylol propane tri(meth)acrylate), 디트리메틸올 프로판 테트라(메타)아크릴레이트(ditrimethylol propane tetra(meth)acrylate); 2,2-비스[4-((메타)아크릴옥시에톡시)페닐]프로판(2,2-bis[4-((meth)acryloxy ethoxy)phenyl]propane); 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트(neopentyl glycol di(meth)acrylate) 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.
- [101] 상기 올리고머 또는 폴리머는 패시베이션된 양자점 100 중량부에 대하여 약 80 내지 약 100중량부의 양으로 존재할 수 있다. 상기 범위에서 양자점을 안정적으로 패시베이션할 수 있다.
- [102] 다른 구현예에 따르면, 말단에 3개 이상의 티올기(-SH)를 가지는 제1 모노머 및 말단에 상기 티올기와 반응할 수 있는 2개 이상의 작용기(functional group)와 상기 2개 이상의 작용기 사이에 위치하는 스페이서기(spacer group)를 포함하는 제2 모노머를 반응시켜 형성된 올리고머 또는 폴리머로 패시베이션된 양자점; 매트릭스 폴리머의 모노머 및 용매를 포함하는 조성물을 제공한다.
- [103] 상기 1 모노머, 제2 모노머 및 양자점은 상기한 바와 같다.
- [104] 상기 매트릭스 폴리머의 모노머는 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 실리콘 수지 및 티올-엔 수지에서 선택되는 폴리머를 제공하는 모노머일 수 있다.

- [105] 상기 용매는 톨루엔, 벤젠, 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라하이드로퓨란, 트리옥틸아민, 크실렌, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아마이드 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.
- [106] 상기 패시베이션된 양자점은 조성물 전체 중 약 0.1 내지 약 20 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 조성물이 도포에 적합한 점도를 가질 수 있다.
- [107] 또 다른 구현예에 따르면, 3개 이상의 티올기(-SH)를 가지는 제1 모노머 및 말단에 상기 티올기와 반응할 수 있는 2개 이상의 작용기(functional group)와 상기 2개 이상의 작용기 사이에 위치하는 스페이서기(spacer group)를 포함하는 제2 모노머를 반응시켜 형성된 다중자리(multidentate) 올리고머를 포함하는 용액을 제조하고,
- [108] 상기 용액에 양자점을 혼합한 후 상기 다중자리 올리고머의 티올기를 양자점의 표면에 부착시키는 단계를 포함하는, 패시베이션된 양자점의 제조방법을 제공한다.
- [109] 상기 제1 모노머와 제2 모노머의 반응은 촉매를 사용하여 진행할 수도 있다. 양자점이 존재하지 않은 상태에서 촉매를 사용하므로 양자점의 양자효율에는 영향을 미치지 않는다. 또한 상기 반응은 양자점 용액에 주로 사용되는 용매를 사용하므로 양자점의 양자효율을 감소시키지 않는다.
- [110] 상기 다중자리 올리고머는 말단에 존재하는 작용기가 서로 반응하여 폴리머를 형성할 수 있다.
- [111] 또한 올리고머 또는 폴리머로 패시베이션된 양자점의 정제없이 바로 기체에 도포하기 위한 양자점 조성물에 사용될 수 있으므로 최종 생성물의 수율을 향상시킬 수 있다.
- [112] 상기 패시베이션된 양자점은 표면이 안정적으로 올리고머 또는 폴리머로 감싸져 있어서(encapsulate) 공기중의 수분이나 산소에 노출되었을 때 열화되는 것을 방지할 수 있다. 이로써 높은 수준의 양자효율을 나타낼 수 있으며, 내산화성과 내화학성도 개선할 수 있다.
- [113] 상기 조성물은 알려진 방법으로 기체에 도포되어 필름으로 제조될 수 있다. 상기 도포는 스크린인쇄, 임프린팅(imprinting), 스핀 코팅, 딥핑, 잉크젯팅, 롤코팅, 플로우 코팅(flow coating), 드롭 캐스팅, 스프레이 코팅, 롤 프린팅 등의 방법으로 실시할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [114] 상기 양자점은 다양한 분야의 소자에 적용될 수 있으며, 예컨대 발광 다이오드(LED), 태양 전지, 바이오 센서(biosensor), 이미지 센서(image sensor), 백라이트 유닛, 조명 등에 유용하게 사용될 수 있다.
- [115] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 발명의 범위가 제한되어서는 안된다.
- [116] [실시예]
- [117] 실시예 1

- [118] 상기 화학식 1a의 디펜타에리트리톨 헥사키스(3-머캅토프로피오네이트) 1.6g (Mw = 785.05, 2.04 mmol, Sigma-Aldrich)과 트리사이클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트(tricyclodecane dimethanol diacrylate, A-DCP)(Sigma-Aldrich) 933 mg(Mw = 304, 3.26 mmol)을 톨루엔 12 mL에 교반하며 녹였다. 트리에틸아민(Et₃N) 0.1 mL을 첨가한 후 상온에서 4시간 교반하여 올리고머 용액을 제조하였다.
- [119] J. Nanopart. Res. 2013, 1750에 소개된 합성법에 따라 InP 코어/ZnS 셸의 적색 양자점을 합성하였고 용매로 클로로포름은 대정화금에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 적색 양자점 (ca. 16 μ M, 30 mL) 용액을 상기 올리고머 용액에 첨가한 후 3시간 상온(24)에서 교반하여 양자점 용액을 얻었다. 이 양자점 용액은 정제 없이 바로 양자점 조성물로 사용된다.
- [120] 실시예 2
- [121] 상기 화학식 1a의 디펜타에리트리톨 헥사키스(3-머캅토프로피오네이트)(Mw = 783.05, 986mg, 0.92 mmol)과 2,2'-(에틸렌디옥시디에탄)디티올 (Mw = 182.3, 1.55g, 6.44 mmol)을 250mL 삼각 플라스크에 첨가한다. 디메틸 설펍사이드(DMSO)20mL, 테트라하이드로퓨란(THF) 20 mL 및 탈이온수(DI water) 55mL를 삼각 플라스크에 첨가 후 반응물의 온도를 35 로 유지한 채 24시간 강하게 교반하였다. 얻어진 현탁(suspension) 혼합액에 에틸 아세테이트(EtOAc) 150 mL을 이용하여 희석한 후 분별 깔대기(separatory funnel)로 옮긴 후 층 분리를 하였다. 물 층을 제거한 후 유기층을 탈이온수 200 mL을 이용하여 씻은 후 층 분리를 하였다. 이 과정을 5번 반복한 후 염수(brine) 100 mL로 한번 더 유기층을 씻은 후 층 분리한 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 진공 필터하여 MgSO₄를 제거한 후 유기층을 감압증류하여 농축하였다. 분리한 화학식 1a와 2,2'-(에틸렌디옥시디에탄)디티올의 반응물 매트릭스를 THF 10 mL에 녹여서 올리고머 용액을 얻은 후 100mL 둥근 바닥 플라스크로 옮겼다.
- [122] J. Nanopart. Res. 2013, 1750에 소개된 합성법에 따라 InP 코어/ZnS 셸의 적색 양자점을 합성하였고 용매로 클로로포름은 대정화금에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 적색 양자점 (ca. 16 μ M) 용액 10mL를 상기 둥근 바닥 플라스크에 첨가한 후 4시간 동안 상온(24)에서 강하게 교반하여 양자점 용액을 얻었다. 이 양자점 용액은 정제 없이 바로 양자점 조성물로 사용된다.
- [123] 양자점의 패시베이션 확인
- [124] 실시예 1에 따른 올리고머 용액을 용매를 제거한 후 얻은 매트릭스의 ¹H NMR을 도 2에 도시한다.
- [125] 도 2는 실시예 1에 따른 올리고머 용액에서 용매를 제거한 후 얻은 매트릭스의 ¹H NMR 측정결과를 보인 도면이다. 도 2로부터 화학식 1a의 디펜타에리트리톨 헥사키스(3-머캅머캅토프로피오네이트)와 A-DCP(Sigma-Aldrich) 가 반응한 올리고머가 얻어짐을 알 수 있다.
- [126] 상기 실시예 1과 실시예 2의 양자점 용액을 이용하여 각각 도포하여 용매를 제거한 후 얻어진 필름의 투과 전자 현미경 사진을 각각 도 3과 도 4에 도시한다.

비교를 위하여 패시베이션되지 않은 적색 양자점 용액으로부터 얻어진 필름의 투과 전자 현미경 사진도 도 5에 도시한다. 도 3과 도 4는 각각 실시예 1과 실시예 2의 양자점 용액을 각각 도포하여 용매를 제거한 후 얻어진 필름의 투과 전자 현미경 사진이고, 도 5는 패시베이션되지 않은 적색 양자점 용액으로부터 얻어진 필름의 투과 전자 현미경 사진이다. 도 3과 도 4의 필름에는 양자점이 서로 일정 간격을 두고 균일하게 분포되나 도 5의 필름에는 양자점이 서로 응집되어 존재함을 확인할 수 있다.

[127] 패시베이션된 양자점의 열안정성

[128] 실시예 1 및 실시예 2에서 얻어진 양자점 용액 각각 500 μ l와 클로로포름 3 mL를 혼합하여 희석하였다. 희석된 양자점 용액 2g에 A-DCP(Sigma-Aldrich) 20g을 혼합한 후 10분 동안 교반하여 양자점 조성물을 제조하였다. 용매를 증발시킨 후 얻어진 샘플의 120의 온도에서 공기 조건에서 시간에 따른 PL 강도를 측정하여 도 6에 도시한다. 샘플은 도 6에 도시된 시간 간격으로 얻었다. 도 6은 실시예 1 및 실시예 2에서 얻어진 패시베이션된 양자점 및 패시베이션되지 않은 양자점(비교예 1)의 시간에 따른 PL 강도를 도시한 도면이다. 도 6을 참고하면 실시예 1과 실시예 2에 따른 시간에 따른 양자점의 PL 강도의 편차가 적음에 비하여 비교예 1은 3시간 후에 급격히 PL 강도가 감소하였고 29시간 뒤에는 거의 PL 강도가 측정되지 않음을 알 수 있다. 이로부터 실시예 1과 실시예 2의 양자점이 패시베이션되지 않은 양자점(비교예 1)에 비하여 열안정성이 우수함을 알 수 있다.

[129] 패시베이션된 양자점의 광안정성

[130] 실시예 1 및 실시예 2에서 얻어진 양자점 용액 각각 500 μ l와 A-DCP(Sigma-Aldrich) 20g을 혼합한 후 10분 동안 교반하여 양자점 조성물을 제조하였다. 평가시간 별로 샘플을 채취하고 UV 장비(14.7W Lamp, Wavelength 280 내지 360nm peaked at 306nm)에 투입한 후 PL을 측정하였다. 패시베이션되지 않은 양자점 용액(비교예 1)도 같은 방법으로 샘플을 얻고 PL을 측정하였다. 실시예 1과 비교예의 PL 강도 측정결과를 각각 도 7과 도 8에 도시하였다. 도 7과 도 8은 각각 실시예 1의 패시베이션된 양자점과 패시베이션되지 않은 양자점(비교예 1)의 UV 노출 환경에 시간에 따른 PL 강도 측정한 결과를 보인 도면이다. 도 7과 도 8을 보면 실시예 1의 양자점의 PL 강도는 시간에 따른 변화가 적으나 비교예의 양자점의 PL 강도는 1일 경과 후 PL 강도가 현격히 감소하였다. 이로부터 실시예 1의 양자점의 광안정성이 패시베이션되지 않은 양자점(비교예 1)에 비하여 우수함을 알 수 있다.

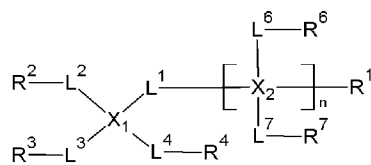
[131] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

[132] <부호의 설명>

- [133] 1: 패시베이션된 양자점 10: 양자점
- [134] 12: 킬레이팅 도메인 14: 스페이서기
- [135]
- [136]

청구범위

- [청구항 1] 말단에 3개 이상의 티올기(-SH)를 가지는 제1 모노머 및 말단에 상기 티올기와 반응할 수 있는 2개 이상의 작용기(functional group)와 상기 2개 이상의 작용기 사이에 위치하는 스페이서기(spacer group)를 포함하는 제2 모노머를 반응시켜 형성된 올리고머 또는 폴리머로 패시베이션(passivation)된 양자점.
- [청구항 2] 제1항에서,
상기 올리고머 또는 폴리머는 말단에 티올기를 포함하는 다중자리(multidentate) 리간드인 양자점.
- [청구항 3] 제1항에서,
상기 올리고머 또는 폴리머는 양자점 표면에 삼차원(three-dimensional) 네트워크를 형성하는 양자점.
- [청구항 4] 제1항에서,
상기 양자점은 InP 양자점; InP 코어 및 ZnS, ZnSe 셸을 포함하는 양자점; 및 이들의 조합에서 선택되는 양자점.
- [청구항 5] 제1항에서,
상기 제1 모노머는 하기 화학식 1로 표현되는 화합물인, 양자점:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 탄소, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬렌기 및 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클로알킬렌기에서 선택되고,

L^1 내지 L^7 은 각각 독립적으로 단일결합; 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐렌기; 및 적어도 하나의 메틸렌(-CH₂-)이 설폰닐(-S(=O)₂-), 카르보닐(-C(=O)-), 에테르(-O-), 설파이드(-S-), 설폭사이드(-S(=O)-), 에스테르(-C(=O)O-), 아마이드(-C(=O)NR^a-)(여기서 R^a은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임), 이민(-NR^b-)(여기서 R^b은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임) 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기 또는 C2 내지 C30의 알케닐렌기에서 선택되고,

R¹ 내지 R⁷은 각각 독립적으로 수소, 티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알키닐기에서 선택되고,

n은 0, 1 또는 2의 정수이고, n이 0인 경우 R¹ 내지 R⁴중 적어도 3개는 티올기이고, n이 1 또는 2인 경우 R¹ 내지 R⁷중 적어도 3개는 티올기이다.

[청구항 6]

제1항에서,

상기 제1 모노머는 디펜타에리트리톨

헥사키스(3-머캅토프로피오네이트)(di pentaerythritol hexakis(3-mercaptopropionate), DHM), 펜타에리트리톨

테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)(pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)), 트리메틸올프로판

트리스(3-머캅토프로피오네이트)(trimethylolpropane

tris(3-mercaptopropionate)), 펜타에리트리톨

테트라키스(3-머캅토아세테이트)(pentaerythritol

tetrakis(3-mercaptoacetate)), 트리메틸올프로판

트리스(3-머캅토아세테이트)(trimethylolpropane

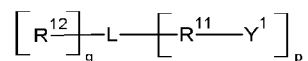
tris(3-mercaptoacetate)),

트리스[2-(3-머캅토프로피오닐옥시)에틸]이소시아누레이트(tris[2-(3-mercaptopropionyloxy)ethyl]isocyanurate), 트리티오시아누릭 에시드(tricyanuric acid) 및 이들의 조합에서 선택되는 것인 양자점.

[청구항 7]

상기 제2 모노머는 하기 화학식 2로 표현되는 화합물인, 양자점:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

L은 스페이서기이고,

R¹²은 수소, 티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기,

치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3

내지 C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의

사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의

헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의

알케닐기 및 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알키닐기에서

선택되고,

R¹¹은 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기, 서로 인접하지 않는 적어도 하나의 메틸렌기(-CH₂-)가 에테르(-O-), 설폰닐(-S(=O)₂-), 카르보닐(-C(=O)-), 설파이드(-S-), 설피록사이드(-S(=O)-), 에스테르(-C(=O)O-), 아마이드(-C(=O)NR^a-)(여기서 R^a은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임), 이민(-NR^b-)(여기서 R^b은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임) 및 이들의 조합에서 선택되는 치환기로 교체된 C1 내지 C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴렌기 및 이들의 조합에서 선택되고,

Y¹은 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 작용기, 티올기 및 이들의 조합에서 선택되고,

p는 0 이상의 정수이고, q는 2이상의 정수이며, p+q는 L의 결합가수를 초과지 않는다.

[청구항 8]

제1항에서,

상기 스페이서기는 4개 이상의 탄소수를 가지는 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 2개 이상이 모노사이클릭 링이 하나 이상의 링커에 의해 연결되거나 융합된 치환 또는 비치환된 사이클로알킬렌기 또는 헤테로사이클로알킬렌기; 2개 이상의 방향족 링이 하나 이상의 링커에 의해 연결되거나 융합된 치환 또는 비치환된 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기; 및 이들의 조합에서 선택되는 것인, 양자점.

[청구항 9]

제1항에서,

상기 제2 모노머는 사이클로알칸디올 디(메타)아크릴레이트, 알칸디올

디(메타)아크릴레이트, 2,2'-(에틸렌디옥시디에탄)디티올(2,2'-(ethylenedioxydiethane)dithiol), 9,9-비스[4-(2-(메타)아크릴로일옥시에톡시)페닐]플루오렌(9,9-bis[4-(2-acryloyloxy ethoxy)phenyl]fluorene), 2,2-비스[4-((메타)아크릴옥시

폴리프로폭시]페닐]프로판(2,2-bis[4-(acryloxy polypropoxy]phenyl]propane), 알킬렌 글리콜

디(메타)아크릴레이트, 트리스(2-(메타)아크릴옥시에틸)

이소시아누레이트(tris(2-acryloxyethyl) isocyanurate), 트리 메틸올 프로판 트리(메타)아크릴레이트(trimethylol propane

tri(meth)acrylate), 디트리메틸올 프로판

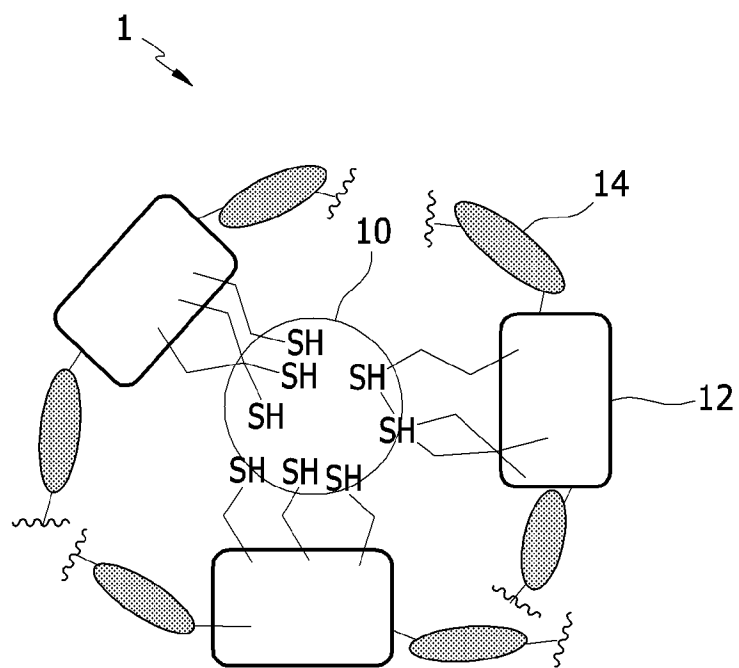
테트라(메타)아크릴레이트(ditrimethylol propane

tetra(meth)acrylate),

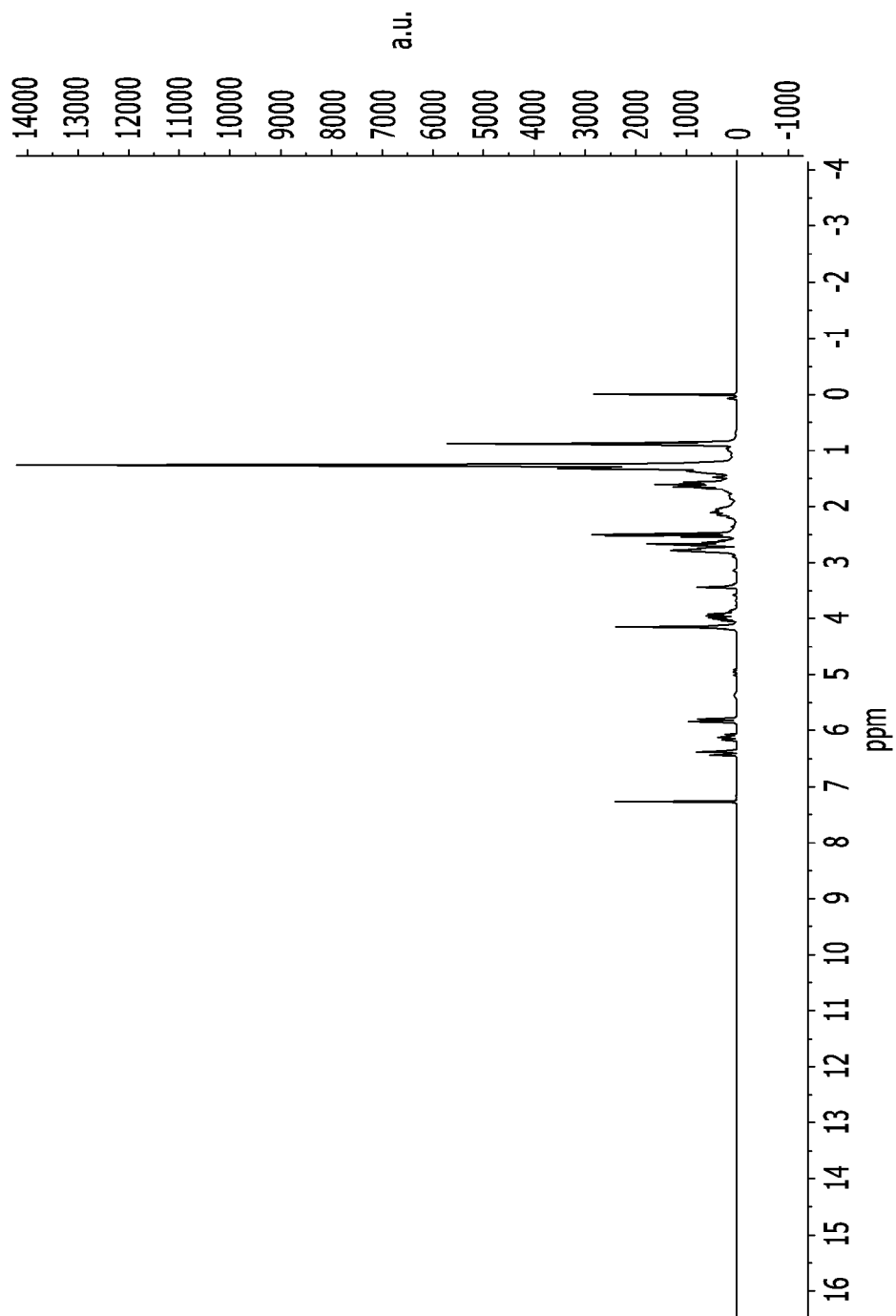
2,2-비스[4-((메타)아크릴옥시에톡시)페닐]프로판(2,2-bis[4-((meth)acryloxy ethoxy]phenyl]propane), 네오펜틸글리콜

- 디(메타)아크릴레이트(neopentyl glycol di(meth)acrylate) 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 양자점.
- [청구항 10] 제1항에서,
상기 올리고머 또는 폴리머는 패시베이션된 양자점 100 중량부에 대하여 약 80 내지 약 100 중량부의 양으로 존재하는 양자점.
- [청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 따른 양자점;
매트릭스 폴리머의 모노머; 및
용매를 포함하는 조성물.
- [청구항 12] 제11항에서,
상기 매트릭스 폴리머의 모노머는 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 실리콘 수지 티올-엔 수지 및 이들의 조합에서 선택되는 폴리머를 제공하는 모노머인 조성물.
- [청구항 13] 제11항에서,
상기 용매는 톨루엔, 벤젠, 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라하이드로퓨란, 트리옥틸아민, 크실렌, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아마이드 및 이들의 조합에서 선택되는 조성물.
- [청구항 14] 제11항에서,
상기 패시베이션된 양자점은 조성물 전체 중 약 0.1 내지 약 20 중량%로 포함되는 조성물.
- [청구항 15] 3개 이상의 티올기(-SH)를 가지는 제1 모노머 및 말단에 상기 티올기와 반응할 수 있는 2개 이상의 작용기(functional group)와 상기 2개 이상의 작용기 사이에 위치하는 스페이서기(spacer group)를 포함하는 제2 모노머를 반응시켜 형성된 다중자리(multidentate) 올리고머를 포함하는 용액을 제조하고, 상기 용액에 양자점을 혼합하여 상기 다중자리 올리고머의 티올기를 양자점의 표면에 부착시키는 단계를 포함하는 패시베이션된 양자점의 제조방법.
- [청구항 16] 제1항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 따른 양자점을 포함하는 필름.
- [청구항 17] 제1항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 따른 양자점을 포함하는 소자.

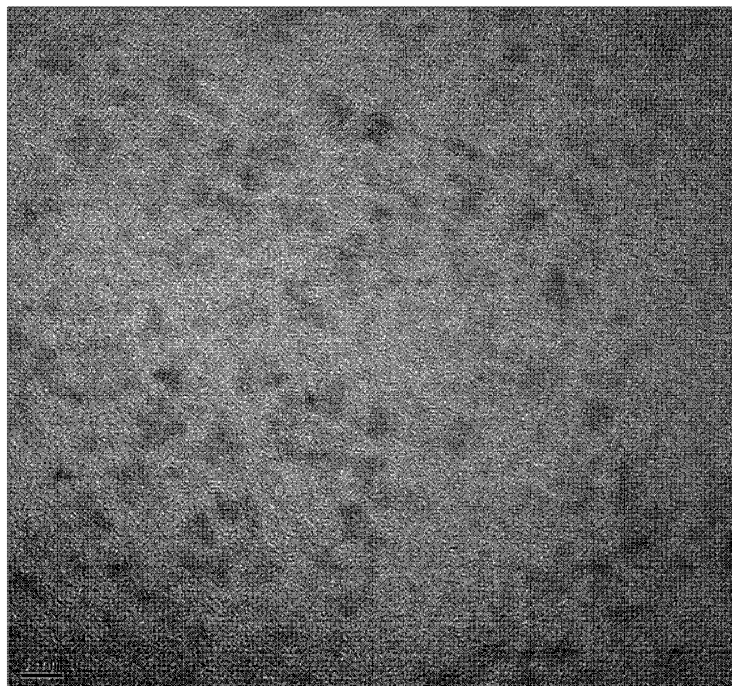
[Fig. 1]



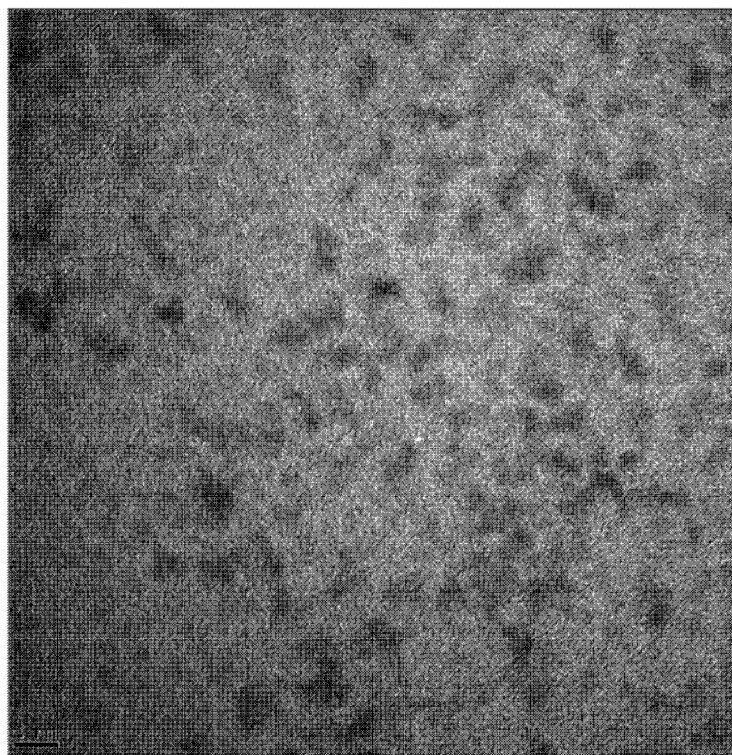
[Fig. 2]



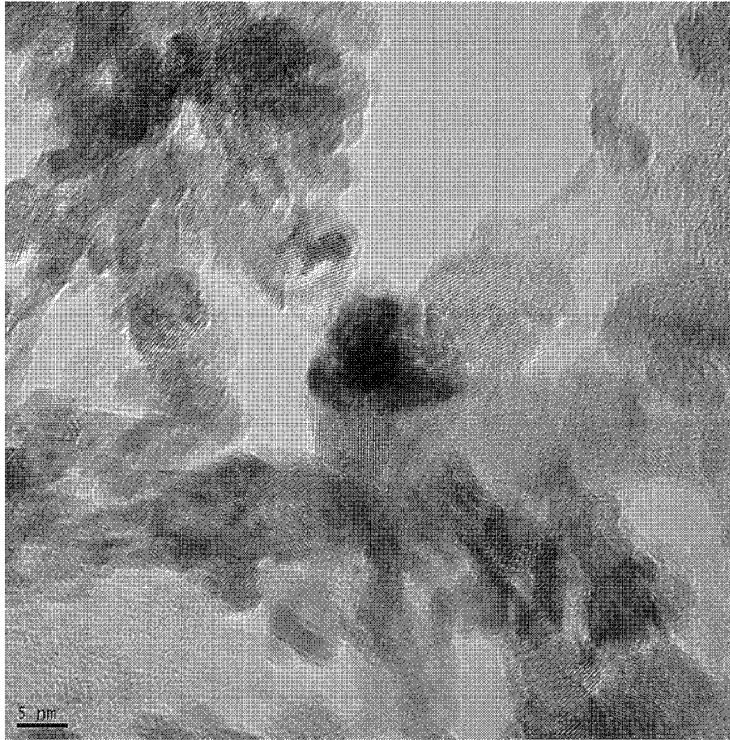
[Fig. 3]



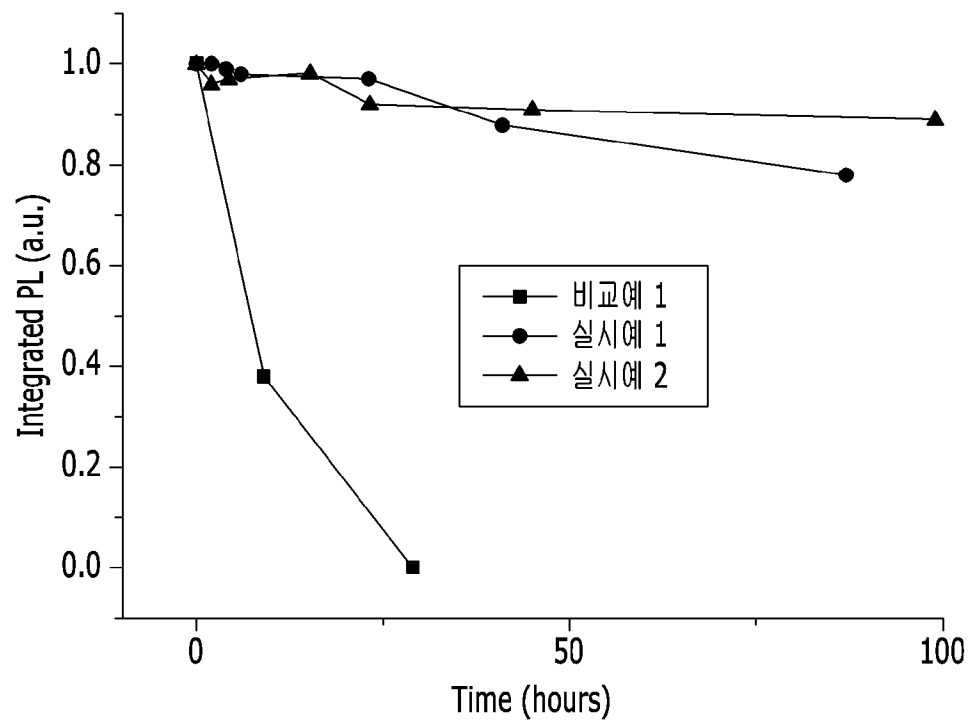
[Fig. 4]



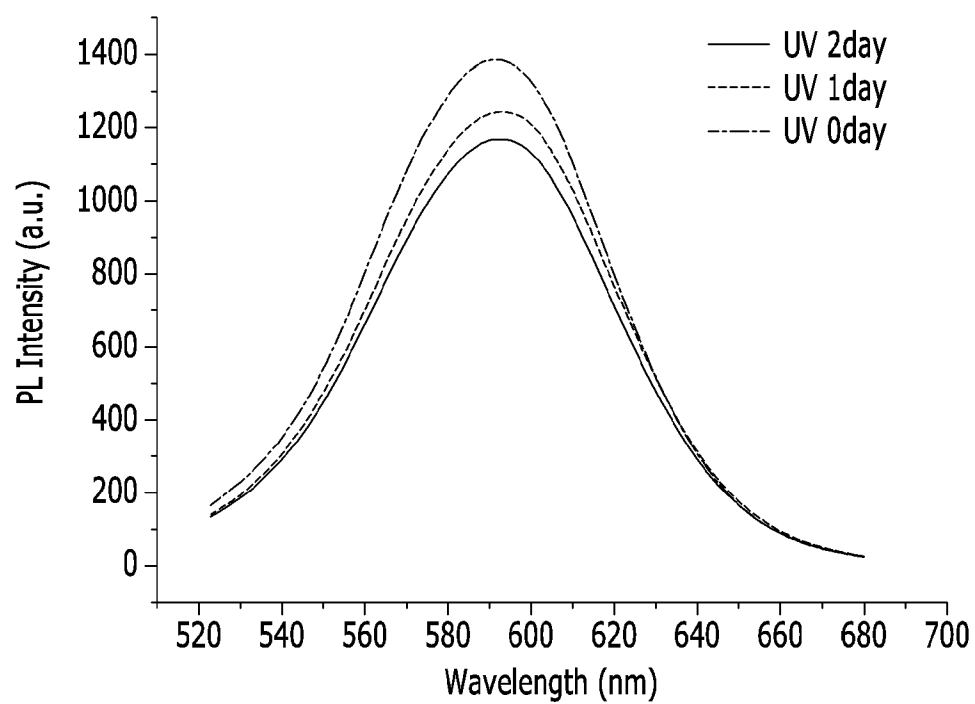
[Fig. 5]



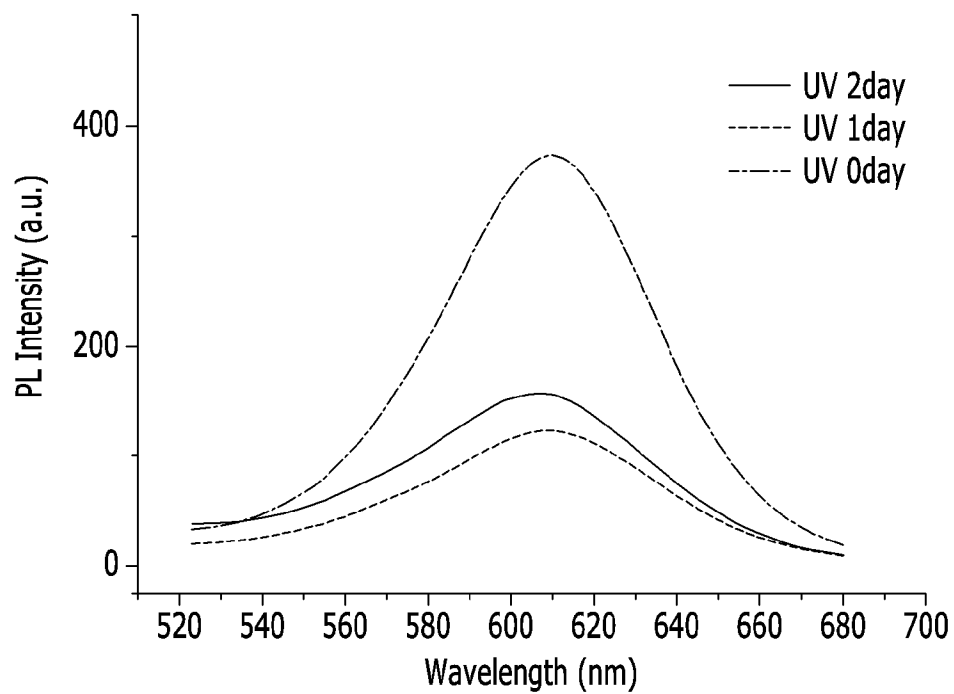
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/013266**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09K 11/02(2006.01)i, C09K 11/70(2006.01)i, C09K 11/54(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 11/02; C08K 3/00; A61K 51/12; A61K 9/14; C09D 183/16; H01L 31/0224; H01L 51/52; C09D 183/14; B32B 3/10; C07C 59/68; C09K 11/70; C09K 11/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: quantum dot, thiol group, first monomer, second monomer, passivation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0034013 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 02 April 2015 See abstract; paragraphs [24]-[29], [46] and [82]-[86].	1-8,10,15-17
Y		11-14
A		9
Y	KR 10-2007-0048996 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 10 May 2007 See paragraph [85]; claims 1, 4-5 and 7.	11-14
A	KR 10-2007-0101293 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 16 October 2007 See abstract; paragraphs [10]-[32] and [85].	1-17
A	US 2014-0238480 A1 (VANDERBILT UNIVERSITY) 28 August 2014 See abstract; claims 15 and 16.	1-17
A	US 2011-0104052 A1 (BARNETT, Bradley Powers et al.) 05 May 2011 See abstract; paragraphs [134], [151], [152], [161] and [471].	1-17
A	US 2010-0117110 A1 (PARK, Jong - Jin et al.) 13 May 2010 See abstract; paragraphs [35], [45], [80] and [82].	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 MARCH 2016 (28.03.2016)

Date of mailing of the international search report

28 MARCH 2016 (28.03.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/013266

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0034013 A	02/04/2015	US 2015-0083970 A1	26/03/2015
KR 10-2007-0048996 A	10/05/2007	KR 10-1146667 B1	24/05/2012
		US 2007-0102676 A1	10/05/2007
		US 7691295 B2	06/04/2010
KR 10-2007-0101293 A	16/10/2007	CN 101094898 A	26/12/2007
		CN 101094898 B	17/07/2013
		EP 1846527 A1	24/10/2007
		EP 1846527 B1	06/08/2008
		JP 2008-525626 A	17/07/2008
		KR 10-1233918 B1	15/02/2013
		US 2008-0194721 A1	14/08/2008
		US 7582685 B2	01/09/2009
		WO 2006-071907 A1	06/07/2006
US 2014-0238480 A1	28/08/2014	NONE	
US 2011-0104052 A1	05/05/2011	EP 2229147 A2	22/09/2010
		WO 2009-073193 A2	11/06/2009
		WO 2009-073193 A3	23/12/2009
US 2010-0117110 A1	13/05/2010	KR 10-2010-0053409 A	20/05/2010
		US 8642991 B2	04/02/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09K 11/02(2006.01)i, C09K 11/70(2006.01)i, C09K 11/54(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09K 11/02; C08K 3/00; A61K 51/12; A61K 9/14; C09D 183/16; H01L 31/0224; H01L 51/52; C09D 183/14; B32B 3/10; C07C 59/68; C09K 11/70; C09K 11/54

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양자점, 티올기, 제1모노머, 제2모노머, 패시베이션

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0034013 A (삼성전자주식회사) 2015.04.02 요약; 단락 [24]-[29], [46] 및 [82]-[86] 참조.	1-8, 10, 15-17
Y		11-14
A		9
Y	KR 10-2007-0048996 A (삼성전자주식회사) 2007.05.10 단락 [85]; 청구항 1, 4-5 및 7 참조.	11-14
A	KR 10-2007-0101293 A (쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니) 2007.10.16 요약; 단락 [10]-[32] 및 [85] 참조.	1-17
A	US 2014-0238480 A1 (VANDERBILT UNIVERSITY) 2014.08.28 요약; 청구항 15 및 16 참조.	1-17
A	US 2011-0104052 A1 (BARNETT, BRADLEY POWERS 등) 2011.05.05 요약; 단락 [134], [151], [152], [161] 및 [471] 참조.	1-17
A	US 2010-0117110 A1 (PARK, JONG-JIN 등) 2010.05.13 요약; 단락 [35], [45], [80] 및 [82] 참조.	1-17

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 03월 28일 (28.03.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 03월 28일 (28.03.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

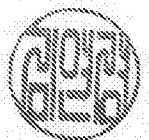
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김연정

전화번호 +82-42-481-3325



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0034013 A	2015/04/02	US 2015-0083970 A1	2015/03/26
KR 10-2007-0048996 A	2007/05/10	KR 10-1146667 B1	2012/05/24
		US 2007-0102676 A1	2007/05/10
		US 7691295 B2	2010/04/06
KR 10-2007-0101293 A	2007/10/16	CN 101094898 A	2007/12/26
		CN 101094898 B	2013/07/17
		EP 1846527 A1	2007/10/24
		EP 1846527 B1	2008/08/06
		JP 2008-525626 A	2008/07/17
		KR 10-1233918 B1	2013/02/15
		US 2008-0194721 A1	2008/08/14
		US 7582685 B2	2009/09/01
		WO 2006-071907 A1	2006/07/06
US 2014-0238480 A1	2014/08/28	없음	
US 2011-0104052 A1	2011/05/05	EP 2229147 A2	2010/09/22
		WO 2009-073193 A2	2009/06/11
		WO 2009-073193 A3	2009/12/23
US 2010-0117110 A1	2010/05/13	KR 10-2010-0053409 A	2010/05/20
		US 8642991 B2	2014/02/04