(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0096886
(43) 공개일자 2025년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) *C08K 9/04* (2006.01)
C09D 11/52 (2014.01) *C09D 5/22* (2006.01)
C09D 7/62 (2018.01) *C09K 11/70* (2006.01)
G02B 5/20 (2022.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/025 (2021.01)
C08K 9/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7020640(분할)
(22) 출원일자(국제) 2020년05월29일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2021-7039052
원출원일자(국제) 2020년05월29일
심사청구일자 2023년05월17일
(85) 번역문제출일자 2025년06월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/021464
(87) 국제공개번호 WO 2020/241872
국제공개일자 2020년12월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-103239 2019년05월31일 일본(JP)
JP-P-2019-103240 2019년05월31일 일본(JP)

(71) 출원인
소에이 가가쿠 고교 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 2초메 1반 1고
(72) 발명자
키도 마코토
일본국 사가켄 토스시 후지노키마치 아자와카자쿠라 5반 3고 소에이 가가쿠 고교 가부시키가이샤 토스 지교쇼 내
사사키 히로카즈
일본국 사가켄 토스시 후지노키마치 아자와카자쿠라 5반 3고 소에이 가가쿠 고교 가부시키가이샤 토스 지교쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
강일우

전체 청구항 수 : 총 9 항

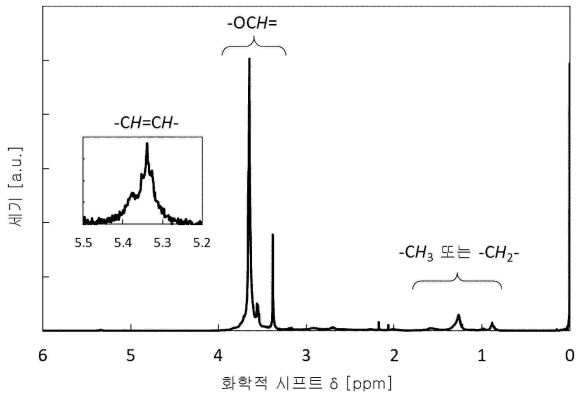
(54) 발명의 명칭 **반도체 나노입자 복합체 분산액, 반도체 나노입자 복합체, 반도체 나노입자 복합체 조성물 및 반도체 나노입자 복합체 경화막**

(57) 요 약

반도체 나노입자가 높은 형광 양자 효율(QY)을 유지한 채, 극성을 가지는 분산매에 고질량 분율로 분산된 반도체 나노입자 복합체 분산액을 제공한다.

본 발명의 1양태에 관계된 반도체 나노입자 복합체 분산액은, 반도체 나노입자 복합체가 유기 분산매에 분산된 분산액으로서, 상기 반도체 나노입자 복합체는, 지방족 싸이올 리간드 및 극성 리간드를 포함하는 2종 이상의 리간드와, 상기 리간드가 표면에 배위된 반도체 나노입자로 이루어지고, 상기 리간드는 유기기와 배위성 기로 이루어지고, 상기 극성 리간드는, 상기 유기기에 친수성 관능기를 포함하고, 상기 유기 분산매의 SP값은 8.5 이상이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09D 11/52 (2013.01)
C09D 5/22 (2013.01)
C09D 7/62 (2018.01)
C09K 11/70 (2013.01)
G02B 5/20 (2022.01)
(72) 발명자
모리야마 타카후미
일본국 사가켄 토스시 후지노키마치 아자와카자쿠라 5반 3고 소에이 가가쿠 고교 가부시키가이샤 토스 지교쇼 내
미쯔카 유코
일본국 사가켄 토스시 후지노키마치 아자와카자쿠라 5반 3고 소에이 가가쿠 고교 가부시키가이샤 토스 지교쇼 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

반도체 나노입자의 표면에, 지방족 싸이올 리간드 및 극성 리간드를 포함하는 2종 이상의 리간드가 배위된 반도체 나노입자 복합체로서,

상기 리간드는 유기기와 배위성 기로 이루어지고,

상기 지방족 싸이올 리간드는, 상기 유기기가 지방족 탄소화(炭化) 수소기이고, 또한 상기 배위성 기가 메르캅토기이고,

상기 극성 리간드는, 상기 유기기에 친수성 관능기를 포함하고,

상기 지방족 싸이올 리간드와 상기 극성 리간드의 질량비(지방족 싸이올 리간드/극성 리간드)가 0.05~1.00인,

반도체 나노입자 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 지방족 싸이올 리간드의 탄소수가 6~14인, 반도체 나노입자 복합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 극성 리간드의 분자량이 600 이하인, 반도체 나노입자 복합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리간드 전체에서 차지하는 상기 지방족 싸이올 리간드와 상기 극성 리간드의 합계 질량 분율이 0.7 이상인, 반도체 나노입자 복합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 극성 리간드의 상기 유기기가, 하이드록실기, 카복실기, 카보닐기, 아미노기, 에터 결합, 에스터 결합 및 실록세인 결합 중 적어도 하나를 가지는, 반도체 나노입자 복합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 극성 리간드의 상기 유기기가 에터 결합을 포함하는, 반도체 나노입자 복합체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 극성 리간드의 배위성 기가 메르캅토기인, 반도체 나노입자 복합체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체가 분산매에 분산된 반도체 나노입자 복합체 조성물로서,

상기 분산매는 모노머 또는 프레폴리머인,

반도체 나노입자 복합체 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체가 고분자 매트릭스 속에 분산된,

반도체 나노입자 복합체 경화막.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 반도체 나노입자 복합체 분산액, 반도체 나노입자 복합체, 반도체 나노입자 복합체 조성물 및 반도체 나노입자 복합체 경화막에 관한 것이다.

[0002] 본 출원은, 2019년 5월 31일자로 출원된 일본 특허출원 제2019-103239호 및 동일자로 출원된 일본 특허출원 제2019-103240호에 기초하는 우선권을 주장하며, 상기 일본 특허출원에 기재된 모든 기재 내용을 원용하는 것이다.

배 경 기 술

[0003] 양자 가둠(confinement) 효과가 발현할 정도로 미소한 반도체 나노입자는, 입경에 의존한 밴드갭을 가진다. 광여기, 전하 주입 등의 수단에 의해서 반도체 나노입자 내에 형성된 여기자는, 재결합에 의해 밴드갭에 따른 에너지의 광자를 방출하기 때문에, 반도체 나노입자의 조성과 그의 입경을 적절히 선택하는 것에 의해, 원하는 파장에서의 발광을 얻을 수 있다.

[0004] 반도체 나노입자는, 연구 초기는 Cd이나 Pb을 포함하는 원소를 중심으로 검토가 행해져 왔지만, Cd이나 Pb이 특정 유해 물질 사용 제한 등의 규제 대상 물질인 것으로 인해, 근래에는 비Cd계, 비Pb계의 반도체 나노입자의 연구가 이루어져 오고 있다.

[0005] 반도체 나노입자는, 디스플레이 용도, 생체표식 용도, 태양전지 용도 등, 다양한 용도로의 응용이 시도되고 있으며, 특히 디스플레이 용도로서는, 반도체 나노입자를 필름화해서 파장 변환층으로서의 이용이 시작되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본공개특허 특개2013-136498호 공보

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 진 타카시(神隆) 저, 「반도체 양자점, 그의 합성법과 생명과학에의 응용」, 생산과 기술, 제63권, 제2호, p.58-63, 2011년

(비특허문헌 0002) Fabien Dubois et al, “A Versatile Strategy for Quantum Dot Ligand Exchange” J.AM.CHEM.SOC Vol.129, No.3, p.482-483, 2007

(비특허문헌 0003) Boon-Kin Pong et al, “Modified Ligand-Exchange for Efficient Solubilization of CdSe/ZnS Quantum Dots in Water: A Procedure Guided by Computational Studies” Langmuir Vol.24, No.10, p.5270-5276, 2008

(비특허문헌 0004) Samsulida Abd. Rahman et al, “Thiolate-Capped CdSe/ZnS Core-Shell Quantum Dots for the Sensitive Detection of Glucose” Sensors Vol.17, No.7, p.1537, 2017

(비특허문헌 0005) Whitney Nowak Wenger et al, “Functionalization of Cadmium Selenide Quantum Dots

with Poly(ethylene glycol): Ligand Exchange, Surface Coverage, and Dispersion Stability" Langmuir, Vol.33, No.33, pp8239-8245, 2017

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 반도체 나노입자 및 반도체 나노입자 복합체는 일반적으로 분산매에 분산시킬 수 있고, 분산액으로서 조제되어, 각 분야에 응용된다. 특히, 실용성을 부여하기 위해서는 SP값이 8.5 이상인 분산매에 분산시키는 것이 요망된다.

[0009] 비극성 분산매 속에서 합성된 반도체 나노입자 및 반도체 나노입자 복합체는, 소수성이 높기 때문에, 비극성 분산매에의 분산은 용이하지만, SP값이 8.5 이상인 극성 분산매에의 분산은 곤란했다.

[0010] 비극성 분산매 속에서 합성되는 반도체 나노입자 및 반도체 나노입자 복합체는, 쌍극자 간 힘이나 수소 결합력이 작다고 추정된다. 그 때문에, SP값 8.5 이상의 극성 분산매 중에서도, 유기 용매 속에서 합성된 반도체 나노입자와 마찬가지로 쌍극자 간 힘이나 수소 결합력이 작은 톨루엔, 클로로폼(클로로포름)에는 반도체 나노입자의 분산이 가능하다. 그러나, 이들 극성 분산매는 독성이 강하기 때문에, 실용성이 없다.

[0011] 반도체 나노입자를 SP값 8.5 이상의 극성 분산매에 분산 가능하게 하는 방법으로서는, 리간드 교환법, 혹은 캡슐화법이 알려져 있다.

[0012] 리간드 교환법은, 반도체 나노입자의 표면에 리간드를 결합시켜서 얻은 반도체 나노입자 복합체에 포함되는 리간드를, 친수기를 가지는 리간드로 치환하는 방법이다. 이것에 의해서 얻어지는 반도체 나노입자 복합체는, 극성 분산매에 분산시키는 것이 가능하다. 그러나, 비특허문헌 1 내지 비특허문헌 5, 및 특허문헌 1에 개시되어 있는 반도체 나노입자 복합체는, 반도체 나노입자의 극성 분산매에의 분산은 가능하게 되지만, 발광 효율이 저하한다고 하는 문제가 있다.

[0013] 캡슐화법은, 반도체 나노입자의 표면에 리간드를 결합시켜서 얻은 반도체 나노입자 복합체에, 또 양친매성 폴리머를 피복하는 방법이다. 그러나, 캡슐화법을 행하면, 반도체 나노입자에 대한 분산제의 양이 늘어나기 때문에 반도체 나노입자의 고질량 분율화가 곤란해진다.

[0014] 그래서 본 발명은, 상기의 문제점을 해결하기 위하여, 반도체 나노입자가 높은 형광 양자 효율(QY)을 유지한 채, 극성을 가지는 분산매에 고질량 분율로 분산된 반도체 나노입자 복합체 분산액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명에 관계된 반도체 나노입자 복합체 분산액은,

[0016] 반도체 나노입자 복합체가 유기 분산매에 분산된 분산액으로서,

[0017] 상기 반도체 나노입자 복합체는, 지방족 싸이올(티올) 리간드 및 극성 리간드를 포함하는 2종 이상의 리간드와, 상기 리간드가 표면에 배위된 반도체 나노입자로 이루어지고,

[0018] 상기 리간드는 유기기와 배위성 기로 이루어지고,

[0019] 상기 극성 리간드는, 상기 유기기에 친수성 관능기를 포함하고,

[0020] 상기 유기 분산매의 SP값은 8.5 이상인,

[0021] 반도체 나노입자 복합체 분산액이다.

[0022] 또한, 본원에 있어서 「~(내지)」로 나타내는 범위는, 그의 양단에 나타내는 숫자를 포함한 범위로 한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 의하면, 반도체 나노입자가 높은 형광 양자 효율(QY)을 유지한 채, 극성을 가지는 분산매에 고질량 분율로 분산된 반도체 나노입자 복합체 분산액을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은, 실시예에 있어서의 반도체 나노입자 복합체를 1H-NMR에 의해서 분석한 결과를 도시하는 그래프이다.

도 2는, 실시예에서 사용한 리간드를 1H-NMR에 의해서 분석한 결과를 도시하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] (반도체 나노입자 복합체)

[0026] 본 발명에 관계된 반도체 나노입자 복합체는 반도체 나노입자의 표면에 2종 이상의 리간드가 배위되어 있다. 본 발명에 관계된 반도체 나노입자 복합체는, 높은 발광 특성을 가지고, 또한, 분산매나 경화막 속에 고질량 분율로 분산시키는 것이 가능하다.

[0027] 본 발명에 있어서, 반도체 나노입자 복합체란, 발광 특성을 가지는 반도체의 나노입자 복합체이다. 본 발명의 반도체 나노입자 복합체는 340 ㎚~480 ㎚의 광을 흡수하고, 발광 피크 파장이 400 ㎚~750 ㎚인 광을 발광하는 입자이다.

[0028] 반도체 나노입자 복합체의 발광 스펙트럼의 반값폭(FWHM)은 40 ㎚ 이하인 것이 바람직하고, 나아가서는 35 ㎚ 이하인 것이 바람직하다. 발광 스펙트럼의 반값폭이 상기 범위인 것에 의해, 반도체 나노입자 복합체를 디스플레이 등에 응용했을 때에 혼색을 저감할 수 있다.

[0029] 상기 반도체 나노입자 복합체의 형광 양자 효율(QY)은 80% 이상인 것이 바람직하고, 85% 이상인 것이 보다 바람직하다. 반도체 나노입자 복합체의 형광 양자 효율이 80% 이상인 것에 의해, 보다 효율 높게(효율적으로) 색변환을 할 수 있다. 본 발명에 있어서, 반도체 나노입자 복합체의 형광 양자 효율은 양자 효율 측정 시스템을 이용하여 측정할 수 있다.

[0030] -반도체 나노입자-

[0031] 상기 반도체 나노입자 복합체를 구성하는 반도체 나노입자는, 전술한 형광 양자 효율, 및 반값폭과 같은 발광 특성을 만족시키는 것이면 특별히 한정되지 않고, 1종류의 반도체로 이루어지는 입자라도 되고, 2종류 이상의 다른 반도체로 이루어지는 입자이더라도 된다. 2종류 이상의 다른 반도체로 이루어지는 입자인 경우에는, 그들 반도체로 코어쉘 구조를 구성하고 있어도 된다. 예를 들면, Ⅲ족 원소 및 Ⅴ족 원소를 함유하는 코어와, 상기 코어의 적어도 일부를 덮는 Ⅱ족 및 Ⅵ족 원소를 함유하는 쉘을 가지는 코어쉘형 입자이더라도 된다. 여기서, 상기 쉘은 다른 조성으로 이루어지는 복수의 쉘을 가지고 있어도 되고, 쉘 중에서 쉘을 구성하는 원소의 비율이 변화하는 구배형(勾配型) 쉘을 하나 이상 가지고 있어도 된다.

[0032] Ⅲ족 원소로서는, 구체적으로는 In, Al 및 Ga을 들 수 있다.

[0033] Ⅴ족 원소로서는, 구체적으로는 P, N 및 As를 들 수 있다.

[0034] 코어를 형성하는 조성으로서는, 특별히 한정은 없지만, 발광 특성의 관점에서는 InP이 바람직하다.

[0035] Ⅱ족 원소로서는, 특별히 한정은 없지만, 예를 들면 Zn 및 Mg 등을 들 수 있다.

[0036] Ⅵ족 원소로서는, 예를 들면, S, Se, Te 및 O를 들 수 있다.

[0037] 쉘을 형성하는 조성으로서는, 특별히 한정은 없지만, 양자 가둠 효과의 관점에서는, ZnS, ZnSe, ZnSeS, ZnTeS 및 ZnTeSe 등이 바람직하다. 특히 반도체 나노입자의 표면에 Zn 원소가 존재하고 있는 경우, 본 발명의 효과를 보다 발휘할 수 있다.

[0038] 복수의 쉘을 가지는 경우, 전술한 조성의 쉘이 적어도 하나 포함되어 있으면 된다. 또, 쉘 중에서 쉘을 구성하는 원소의 비율이 변화하는 구배형 쉘을 가지고 있는 경우, 쉘은 반드시 조성 표기 그대로의 조성일 필요는 없다.

[0039] 여기서, 본 발명에 있어서, 쉘이 코어의 적어도 일부를 덮고 있는지 어떤지나, 쉘 내부의 원소 분포는, 예를 들면, 투과형 전자현미경을 이용한 에너지 분산형 X선 분광법(TEM-EDX)을 이용하여 조성 분석 해석하는 것에 의해 확인할 수 있다.

[0040] 본 발명에 있어서, 반도체 나노입자의 평균 입경은 투과형 전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰되는 입자 화상에 있어서, 10개 이상의 입자의 입경을 면적 원 상당 지름(Heywood 지름)으로 산출하는 것에 의해 측정할 수 있다.

발광 특성의 점에서, 입도 분포는 좁은 것이 바람직하고, 입경의 변동 계수가 15% 이하인 것이 바람직하다. 여기서, 변동 계수란 「변동 계수=입경의 표준 편차/평균 입경」으로 정의된다. 변동 계수가 15% 이하인 것에 의해, 보다 입도 분포가 좁은 반도체 나노입자가 얻어지고 있는 것의 지표가 된다.

[0041] 이하에, 반도체 나노입자의 제작 방법에 관한 예를 개시한다.

[0042] Ⅲ족의 전구체, Ⅴ족의 전구체, 및 필요에 따라 첨가물을 용매 속에서 혼합하여 얻어진 전구체 혼합액을 가열함으로써, 반도체 나노입자의 코어를 형성할 수 있다.

[0043] 용매로서는 배위성 용매나 비배위성 용매가 이용된다. 용매의 예로서는, 1-옥타데센(옥타데켄), 헥사데케인(헥사데칸), 스쿠알란, 올레일아민, 트라이옥틸포스파인(트리옥틸포스핀), 및 트라이옥틸포스파인옥사이드(트리옥틸포스핀옥시드) 등을 들 수 있다.

[0044] Ⅲ족의 전구체로서는, 상기 Ⅲ족 원소를 포함하는 아세트산(초산)염, 카복실산(카르본산)염, 및 할로젠화물(할로겐화물) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0045] Ⅴ족의 전구체로서는, 상기 Ⅴ족 원소를 포함하는 유기 화합물이나 가스를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 전구체가 가스인 경우에는, 상기 가스 이외를 포함하는 전구체 혼합액에 가스를 주입하면서 반응시킴으로써 코어를 형성할 수 있다.

[0046] 반도체 나노입자는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 한, Ⅲ족, 및 Ⅴ족 이외의 원소를 1종 또는 그 이상 포함하고 있어도 되고, 그 경우는 상기 원소의 전구체를 코어 형성 시에 첨가하면 된다.

[0047] 첨가물로서는, 예를 들면, 분산제로서 카복실산, 아민류, 싸이올(티올)류, 포스파인(포스핀)류, 포스파인옥사이드류, 포스파인산류, 및 포스폰산류 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 분산제는 용매를 겸할 수도 있다.

[0048] 반도체 나노입자의 코어를 형성 후, 필요에 따라 할로젠화물을 더함으로써, 반도체 나노입자의 발광 특성을 향상시킬 수 있다.

[0049] 어떤 실시형태에서는, In 전구체, 및 필요에 따라 분산제를 용매 속에 첨가한 금속 전구체 용액을 진공 하에서 혼합하고, 일단 100℃~300℃로 6시간~24시간 가열한 후, 또 P 전구체를 첨가해서 200℃~400℃로 3분~60분 가열 후, 냉각시킨다. 또 할로젠 전구체를 첨가하여, 25℃~300℃, 바람직하게는 100℃~300℃, 보다 바람직하게는 150℃~280℃로 가열 처리함으로써, 코어 입자를 포함하는 코어 입자 분산액을 얻을 수 있다.

[0050] 합성된 코어 입자 분산액에, 쉘 형성 전구체를 첨가하는 것에 의해, 반도체 나노입자는 코어쉘 구조를 취해, 형광 양자 효율(QY) 및 안정성을 높일 수 있다.

[0051] 쉘을 구성하는 원소는 코어 입자의 표면에서 합금이나 헤테로 구조, 또는 아몰퍼스 구조 등의 구조를 취하고 있다고 생각되지만, 일부는 확산에 의해 코어 입자의 내부로 이동하고 있는 것도 생각된다.

[0052] 첨가된 쉘 형성 원소는, 주로 코어 입자의 표면 부근에 존재하며, 반도체 나노입자를 외적 인자로부터 보호하는 역할을 갖고 있다. 반도체 나노입자의 코어쉘 구조는 쉘이 코어의 적어도 일부를 덮고 있는 것이 바람직하고, 더욱더 바람직하게는 코어 입자의 표면 전체를 균일하게 덮고 있는 것이 바람직하다.

[0053] 어떤 실시형태에서는, 전술한 코어 입자 분산액에 Zn 전구체와 Se 전구체를 첨가 후, 150℃~300℃, 바람직하게는 180℃~250℃로 가열하며, 그 후 Zn 전구체와 S 전구체를 첨가하여, 200℃~400℃, 바람직하게는 250℃~350℃로 가열한다. 이것에 의해 코어쉘형 반도체 나노입자를 얻을 수 있다.

[0054] 여기서, 특별히 한정하는 것은 아니지만, Zn 전구체로서는, 아세트산 아연, 프로피온산 아연 및 미리스트산(미리스틴산) 아연 등의 카복실산염이나, 염화 아연 및 브로민화(臭化) 아연 등의 할로젠화물, 다이에틸아연 등의 유기염 등을 이용할 수 있다.

[0055] Se 전구체로서는, 트라이뷰틸포스파인셀레나이드, 트라이옥틸포스파인셀레나이드 및 트리스(트라이메틸실릴)포스파인셀레나이드 등의 포스파인셀레나이드류, 벤젠셀레놀 및 셀레노시스테인 등의 셀레놀류, 및 셀레늄(셀렌)/옥타데센 용액 등을 사용할 수 있다.

[0056] S 전구체로서는, 트라이뷰틸포스파인설파이드(트리부틸포스핀술피드), 트라이옥틸포스파인설파이드 및 트리스(트라이메틸실릴)포스파인설파이드 등의 포스파인설파이드류, 옥테인싸이올, 도데케인싸이올 및 옥타데케인싸이올 등의 싸이올류, 및 유황(硫黄)/옥타데센 용액 등을 사용할 수 있다.

[0057] 쉘의 전구체는 미리 혼합하여, 한번에, 혹은 복수회로 나누어 첨가해도 되며, 각각 따로따로 한번에, 혹은 복수회로 나누어 첨가해도 된다. 쉘 전구체를 복수회로 나누어 첨가하는 경우는, 각 쉘 전구체 첨가 후에 각각 온도를 바꾸어 가열해도 된다.

[0058] 본 발명에 있어서 반도체 나노입자의 제작 방법은 특별히 한정되지 않고, 상기에 나타낸 방법 외에, 종래 행해지고 있는, 핫 인젝션법이나, 균일 용매법, 역마이셀(reverse micelle)법, CVD법 등에 의한 제작 방법이나, 임의의 방법을 채용해도 상관없다.

[0059] －리간드－

[0060] 본 발명에 있어서, 반도체 나노입자 복합체는 상기 반도체 나노입자의 표면에 리간드가 배위된 것이다. 여기서 기술하는 배위(配位)란, 배위자가 반도체 나노입자의 표면에 화학적으로 영향을 미치고 있는 것을 표현한다. 반도체 나노입자의 표면에 배위 결합이나 다른 임의의 결합 양식(예를 들면 공유 결합, 이온 결합, 수소 결합 등)으로 결합되어 있어도 되고, 혹은 반도체 나노입자의 표면의 적어도 일부에 배위자를 가지고 있는 경우에는, 반드시 결합을 형성하고 있지 않아도 된다.

[0061] 본 발명에 있어서, 반도체 나노입자에 배위되는 리간드는, 유기기와 배위성 기로 이루어진다. 반도체 나노입자의 표면에는, 지방족 싸이올 리간드 및 극성 리간드를 포함하는 2종 이상의 리간드가 배위되어 있다. 지방족 싸이올 리간드는, 유기기가 지방족 탄소화(탄화) 수소기이고, 배위성 기가 메르캅토기이다. 또, 극성 리간드는, 유기기에 친수성 관능기를 포함한다.

[0062] 지방족 싸이올 리간드의 유기기는, 탄소수가 6～14인 지방족 탄소화 수소기인 것이 바람직하다. 지방족 싸이올 리간드의 유기기의 구조는, 곧은 사슬(直鎖), 분기(分岐), 또는 비방향 고리(環)의 어느것이라도 되고, 유기기의 탄소수가 6～14의 범위에 있는 것에 의해 높은 형광 양자 효율가 얻어진다. 상기 지방족 싸이올 리간드는, 헥세인(헥산)싸이올, 옥테인(옥탄)싸이올, 데케인(데칸)싸이올, 및 도데케인(도데칸)싸이올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 복수인 것이 바람직하다. 지방족 싸이올 리간드에 이들 리간드를 채용함으로써, 보다 높은 형광 양자 효율이 얻어진다.

[0063] 지방족 싸이올 리간드의 배위성 기는 메르캅토기이기 때문에, 지방족 싸이올 리간드는 반도체 나노입자의 표면에 강고하게 배위시킬 수 있다.

[0064] 극성 리간드는 유기기에 친수성 관능기를 가진다. 상기 친수성 관능기로서는, 예를 들면, 하이드록실기, 카복실기, 카보닐기, 아미노기, 에터(에테르) 결합, 에스터(에스테르) 결합 및 실록세인(실록산) 결합 중 적어도 하나가 선택된다. 극성 리간드의 유기기에 친수성 관능기를 가짐으로써, 극성을 가지는 분산매에의 분산이 가능해진다. 특히 극성 리간드의 유기기에 에터 결합을 포함하는 경우, 높은 형광 양자 효율이 얻어지고, 또한 폭넓은 극성 분산매에 분산 가능해진다. 폭넓은 극성 분산매에 분산 가능하면, 리간드가 반도체 나노입자의 표면에 배위된 반도체 나노입자 복합체를 수지에 함유시키는 용도로 이용할 때, 리간드와 수지의 반응이 거의 일어나지 않기 때문에, 수지의 선택 폭이 넓어지는 것으로 이어진다.

[0065] 극성 리간드의 배위성 기는, 반도체 나노입자에의 배위의 세기(Intensity)로부터, 메르캅토기 또는 카복실기가 바람직하고, 특히 메르캅토기가 바람직하다.

[0066] 극성 리간드의 분자량은 50 이상, 600 이하인 것이 바람직하고, 50 이상, 450 이하인 것이 더욱더 바람직하다. 분자량이 600 이하인 리간드를 사용함으로써, 반도체 나노입자 복합체의 사이즈 및 체적이 커지는 것을 억제하여, 반도체 나노입자 복합체를 분산액이나 조성물, 경화막 등에 응용할 때에, 이들에 대한 반도체 나노입자 복합체의 질량 분율을 높게 하는 것이 용이해진다. 한편, 분자량이 50 이상이면 입체 장해의 효과가 충분히 발휘되어, 응집 등의 발생을 억제할 수 있다.

[0067] 또한, 반도체 나노입자 복합체에 있어서의 극성 리간드의 분자량을 상술한 범위로 함으로써, 상기 반도체 나노입자 복합체는, 후술하는 유기 분산매에 고질량 분율로 분산 가능해진다.

[0068] 지방족 싸이올 리간드와 극성 리간드의 질량비(지방족 싸이올 리간드/극성 리간드)는, 0.05～1.00이면 된다. 상기 질량비가 이 범위에 있음으로써, 높은 형광 양자 효율이 얻어진다. 상기 지방족 싸이올 리간드와 극성 리간드가 질량비(지방족 싸이올 리간드/극성 리간드)로 1.00을 넘으면, SP값 8.5 이상의 극성 분산매에의 분산이 곤란해질 수 있다. 상기 질량비(지방족 싸이올 리간드/극성 리간드)는, 0.10～1.00인 것이 보다 바람직하고, 0.20～0.80인 것이 더욱 바람직하다.

[0069] 또, 리간드가 상기 지방족 싸이올 리간드와 상기 극성 리간드 이외의 리간드를 포함하는 경우는, 전(全)리간드

에 대해서 상기 지방족 싸이올 리간드와 극성 리간드의 합계 질량 분율이 0.7 이상인 것이 바람직하다. 상기 질량 분율을 0.7 이상으로 하는 것에 의해, 반도체 나노입자 복합체는, 극성 분산매에의 분산이 용이해지고, 또, 형광 양자 효율이 낮아지지 않도록 할 수 있다. 상기 리간드 전체에서 차지하는 상기 지방족 싸이올 리간드와 상기 극성 리간드의 합계 질량 분율은, 0.8 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0070] 반도체 나노입자의 표면에 배위되어 있는 상기 지방족 싸이올 리간드와 극성 리간드의 질량비는 1H-NMR을 이용하여 정량할 수 있다. 얻어진 반도체 나노입자 복합체를 중수소화 용매(重溶媒, deuterated solvent)에 분산시키고, 자장 안에서 전자파(電磁波)를 주어 1H의 핵자기 공명을 일으키게 하고, 이 때 얻어지는 자유 유도 감쇠 신호를 푸리에(Fourier) 해석하여, 1H-NMR 스펙트럼을 얻는다. 1H-NMR 스펙트럼은 리간드종의 구조에 대응한 위치에 특징적인 시그널을 주기 때문에, 이들 시그널의 위치와 적분 강도비로부터, 각 리간드의 종류를 동정(同定)하여, 비율을 산출한다. 중수소화 용매는 예를 들면 $CDCl_3$, 아세톤-d6, N-헥세인 D14 등을 들 수 있다.

[0071] (반도체 나노입자 복합체의 제조 방법)

[0072] 이하에 반도체 나노입자 복합체의 제조 방법에 관한 예를 개시한다.

[0073] 반도체 나노입자에의 리간드의 배위 방법에 제한은 없지만, 리간드의 배위력(配位力)을 이용한 배위자 교환법을 이용할 수 있다. 구체적으로는, 전술한 반도체 나노입자의 제조 과정에서 사용한 유기 화합물이 반도체 나노입자의 표면에 배위된 상태인 반도체 나노입자를, 목적으로 하는 리간드와 액상(液相)으로 접촉시킴으로써, 목적으로 하는 리간드가 반도체 나노입자 표면에 배위된 반도체 나노입자 복합체를 얻을 수 있다. 이 경우, 통상, 후술하는 바와 같은 용매를 사용한 액상 반응으로 하지만, 사용하는 리간드가 반응 조건에 있어서 액체인 경우에는 리간드 자신을 용매로 하고, 다른 용매를 첨가하지 않는 반응 형식을 취하는 것도 가능하다.

[0074] 또, 리간드를 배위시키기 전에 후술하는 바와 같은 정제 공정과 재분산 공정을 행하면, 원하는 리간드를 용이하게 배위시킬 수 있다.

[0075] 또한, 반도체 나노입자의 합성 시에 비배위성 용매를 이용한 경우, 원하는 리간드가 배위될 때에 반도체 나노입자 표면의 결함 생성을 최소한으로 억제할 수 있어, 형광 양자 효율의 저하를 방지할 수 있다.

[0076] 어떤 실시형태에서는, 반도체 나노입자 제조 후의 반도체 나노입자 함유 분산액을 정제 후, 재분산시킨 후, 지방족 싸이올 리간드를 포함하는 용매를 첨가하고, 또 극성 리간드를 포함하는 용매를 첨가하고, 질소 분위기 하에서 50℃~200℃로, 1분~120분간 교반함으로써, 원하는 반도체 나노입자 복합체를 얻을 수 있다. 지방족 싸이올 리간드와 극성 리간드는 동시에 첨가해도 상관없다.

[0077] 반도체 나노입자 그리고 반도체 나노입자 복합체는 하기와 같이 정제할 수 있다. 1실시형태에 있어서, 아세톤 등의 극성 전환 용매를 첨가하는 것에 의해서 반도체 나노입자 복합체를 분산액으로부터 석출시킬 수 있다. 석출된 반도체 나노입자 복합체를 여과 또는 원심 분리에 의해 회수할 수 있고, 한편, 미반응의 출발 물질 및 다른 불순물을 포함하는 웃물(맑은물)은 폐기 또는 재이용할 수 있다. 그 다음에 석출된 반도체 나노입자 복합체는 또다른 분산매로 세정하여, 다시 분산시킬 수 있다. 이 정제 프로세스는, 예를 들면, 2 내지 4회, 또는 원하는 순도에 도달할 때까지, 반복할 수 있다.

[0078] 본 발명에 있어서, 반도체 나노입자 복합체의 정제 방법은 특별히 한정되지 않고, 상기에 나타낸 방법 외에, 예를 들면, 응집, 액액(液液) 추출, 증류, 전착(電着), 사이즈 배제 크로마토그래피 및/또는 한외(限外) 여과나 임의의 방법을 단독으로 또는 조합해서 사용할 수 있다.

[0079] (반도체 나노입자 복합체 분산액)

[0080] 본 발명의 반도체 나노입자 복합체 분산액에 포함되는 반도체 나노입자 복합체는, 상술한 본 발명의 반도체 나노입자 복합체의 구성을 채용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 반도체 나노입자 복합체가 분산매에 분산되어 있는 상태란, 반도체 나노입자 복합체와 분산매를 혼합시킨 경우에, 반도체 나노입자 복합체가 침전하지 않는 상태, 혹은 눈으로 관찰 가능한 탁함으로서 잔류하지 않는 상태인 것을 표현한다. 또한, 반도체 나노입자 복합체가 분산매에 분산되어 있는 것을 반도체 나노입자 복합체 분산액으로 표현한다.

[0081] 본 발명의 반도체 나노입자 복합체는 유기 분산매에 분산시켜, 반도체 나노입자 복합체 분산액을 형성할 수 있다. 본 발명의 반도체 나노입자 복합체는 SP값이 8.5 이상인 유기 분산매, 나아가서는 SP값이 9.0 이상인 유기 분산매나 SP값이 10.0 이상인 유기 분산매에도 분산시켜, 반도체 나노입자 복합체 분산액을 형성한다.

[0082] 여기서의 SP값은 힐데브란드 용해도 파라미터이고, 한센 용해도 파라미터로부터 산출한 값이다. 한센 용해도 파

라미터는, 핸드북, 예를 들면 “Hansen Solubility Parameters： A User's Handbook”, 제2판, C.M. Hansen (2007), 중의 값이나, Hanson 및 Abbot et al.에 의해서 제공되어 있는 Practice(HSPiP) 프로그램(제2판)을 이용하여 결정할 수 있다.

[0083] 지방족 싸이올 리간드와 극성 리간드의 질량비를 전술한 비율로 함으로써, 유기 분산매로서 헥세인(헥산), 아세톤, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA), 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME), 아이소프로필알코올(IPA), 아이소보닐(이소보르닐)아크릴레이트(IBOA), 에탄올, 및 메탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느것인가 1종 이상의 유기 분산매에 반도체 나노입자 복합체를 분산시키는 것이 가능해진다. 특히, 유기 분산매로서, 알코올류, 케톤류, 에스터류, 글라이콜에터류 및 글라이콜에터에스터류 등의 극성 유기 분산매를 선택하는 것이 가능해진다. 이들 유기 분산매에 분산시킴으로써, 후술하는 경화막이나 수지에의 분산에 응용할 때에, 반도체 나노입자 복합체의 분산성을 유지한 채 사용할 수 있다. 특히, 포토레지스트의 분야에서는 PGMEA 및 PGME가 희석 용매로서 일반적으로 이용되고 있으며, 반도체 나노입자 복합체가 PGMEA 및 PGME에 분산 가능하면, 반도체 나노입자 복합체를 포토레지스트 분야에 널리 응용할 수 있다.

[0084] 반도체 나노입자 복합체가 상술한 구성을 취함으로써, 반도체 나노입자 복합체를 고질량 분율로 유기 분산매에 분산시킬 수 있고, 그 결과, 반도체 나노입자 복합체 분산액 속에 있어서의 반도체 나노입자의 질량 분율을 20질량% 이상, 나아가서는 25질량% 이상, 나아가서는 35질량% 이상으로 할 수 있다.

[0085] 나아가서, 본 발명에 있어서, 반도체 나노입자 복합체 분산액의 분산매로서 모노머를 선택할 수 있다. 모노머는 특별히 한정하지 않지만, 반도체 나노입자의 응용처를 폭넓게 선택할 수 있는 (메타)아크릴 모노머인 것이 바람직하다. (메타)아크릴 모노머는 반도체 나노입자 복합체 분산액의 응용에 따라, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 뷰틸(메타)아크릴레이트, 아이소뷰틸(메타)아크릴레이트, 아이소아밀(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 아이소데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 아이소보닐(메타)아크릴레이트, 3, 5, 5-트라이메틸사이클로헥산올(메타)아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 다이사이클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 에틸캐비톨(메타)아크릴레이트, 메톡시트라이에틸렌글라이콜아크릴레이트, 2-에틸헥실다이글라이콜아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글라이콜아크릴레이트, 메톡시다이프로필렌글라이콜아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 2-페녹시다이에틸렌글라이콜(메타)아크릴레이트, 2-페녹시폴리에틸렌글라이콜(메타)아크릴레이트(n≒2), 테트라하이드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시뷰틸(메타)아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐옥실에틸(메타)아크릴레이트, 아이소보닐옥실에틸(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 다이메틸아다만틸(메타)아크릴레이트, 다이사이클로펜테닐옥시에틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, ω-카르복시-폴리카프로락톤(n≒2)모노아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시에틸(메타)아크릴레이트, (2-메틸-2-에틸-1, 3-다이옥솔레인-4-일)메틸(메타)아크릴레이트, (3-에틸옥세테인-3-일)메틸(메타)아크릴레이트, o-페닐페놀에톡시(메타)아크릴레이트, 다이메틸아미노(메타)아크릴레이트, 다이에틸아미노(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸프탈산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산, 글라이시딜(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸인산, 아크릴로일모르폴린, 다이메틸아크릴아마이드, 다이메틸아미노프로필아크릴아마이드, 아이소프로필아크릴아마이드, 다이에틸아크릴아마이드, 하이드록시에틸아크릴아마이드, 및 N-아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈이미드 등의 (메타)아크릴 모노머로부터 선택된다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있으며, 2종류 이상 혼합해서 사용할 수도 있다. 특히 아크릴 모노머는 반도체 나노입자 복합체 분산액의 응용에 따라, 라우릴(메타)아크릴레이트, 및 1, 6-헥사다이올다이(메타)아크릴레이트로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0086] 또한, 반도체 나노입자 복합체 분산액의 분산매로서, 프레폴리머를 선택할 수 있다. 프레폴리머는 특별히 한정하지 않지만, 아크릴 수지 프레폴리머, 실리콘 수지 프레폴리머, 및 에폭시 수지 프레폴리머를 들 수 있다.

[0087] 본 발명의 반도체 나노입자 복합체 분산액은, 형광 양자 효율(QY)은 80% 이상인 것이 바람직하고, 85% 이상인 것이 보다 바람직하다. 반도체 나노입자 복합체 분산액의 형광 양자 효율이 80% 이상인 것에 의해, 보다 효율 높게(효율적으로) 색변환을 할 수 있다. 반도체 나노입자 복합체 분산액의 형광 양자 효율은 양자 효율 측정 시스템을 이용하여 측정할 수 있다.

[0088] (반도체 나노입자 복합체 조성물)

[0089] 본 발명에 있어서, 반도체 나노입자 복합체 분산액의 분산매로서 모노머 또는 프레폴리머를 선택하여, 반도체

나노입자 복합체 조성물을 형성할 수 있다.

[0090] 모노머 또는 프레폴리머는, 특별히 한정하지 않지만, 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 라디칼 중합성 화합물, 실록세인(실록산) 화합물, 에폭시 화합물, 아이소시아네이트 화합물, 및 페놀 유도체 등을 들 수 있다.

[0091] 나아가서, 반도체 나노입자 복합체 조성물은 가교제를 첨가해도 된다.

[0092] 가교제는 반도체 나노입자 복합체 조성물 속의 모노머의 종류에 따라서, 다관능 (메타)아크릴레이트, 다관능 실레인(실란) 화합물, 다관능 아민, 다관능 카복실산, 다관능 싸이올, 다관능 알코올, 및 다관능 아이소시아네이트 등으로부터 선택된다.

[0093] 나아가서, 반도체 나노입자 복합체 조성물 속에 펜테인(펜탄), 헥세인(헥산), 사이클로헥세인, 아이소헥세인, 헵테인(헵탄), 옥테인(옥탄) 및 석유 에터 등의 지방족 탄소화 수소류, 알코올류, 케톤류, 에스터류, 글라이콜에터류, 글라이콜에터에스터류, 벤젠, 톨루엔, 자일렌(크실렌) 및 미네랄스피릿 등의 방향족 탄소화 수소류, 및 다이클로로메테인(디클로로메탄) 및 클로로폼(클로로포름) 등의 할로젠화 알킬 등, 경화에 영향을 미치지 않는 각종 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기의 유기 용매는, 반도체 나노입자 복합체 조성물의 희석용으로서 뿐만 아니라, 유기 분산매로서도 이용할 수 있다. 즉, 본 발명의 반도체 나노입자 복합체를 상기의 유기 용매에 분산시켜서, 반도체 나노입자 복합체 분산액으로 하는 것도 가능하다.

[0094] 또, 반도체 나노입자 복합체 조성물은, 반도체 나노입자 복합체 조성물 속의 모노머의 종류에 따라서, 적절한 개시제나 산란제, 촉매, 바인더, 계면활성제, 밀착 촉진제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 응집 방지제, 및 분산제 등을 포함해도 된다.

[0095] 나아가서, 반도체 나노입자 복합체 조성물, 혹은 후술하는 반도체 나노입자 복합체 경화막의 광학 특성을 향상시키기 위해서, 반도체 나노입자 복합체 조성물에 산란제를 포함해도 된다. 산란제는 산화 타이타늄(티탄)이나 산화 아연 등의 금속 산화물이고, 이들의 입경은 100 ㎚～500 ㎚인 것이 바람직하다. 산란 효과의 관점에서, 산란제의 입경은 200 ㎚～400 ㎚인 것이 더욱더 바람직하다. 산란제가 포함됨으로써, 흡광도가 2배 정도 향상된다. 산란제의 함유량은 조성물에 대해서 2질량%～30질량%인 것이 바람직하고, 조성물의 패턴성 유지의 관점에서 5질량%～20질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0096] 본 발명의 반도체 나노입자 복합체의 구성에 의해, 반도체 나노입자 복합체 조성물 속의 반도체 나노입자의 질량 분율을 30질량% 이상으로 할 수 있다. 반도체 나노입자 복합체 조성물 속의 반도체 나노입자의 질량 분율을 30질량%～95질량%로 함으로써, 후술하는 경화막 속에도 고질량 분율로 반도체 나노입자 복합체 그리고 반도체 나노입자를 분산시킬 수 있다.

[0097] 본 발명의 반도체 나노입자 복합체 조성물은, 10 ㎛의 막으로 했을 때, 상기 막의 법선 방향으로부터의 파장 450 ㎚의 광에 대한 흡광도가 1.0 이상인 것이 바람직하고, 1.3 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.5 이상인 것이 더욱더 바람직하다. 이것에 의해, 백라이트의 광을 효율적으로 흡수할 수 있기 때문에, 후술하는 경화막의 두께를 저감할 수 있어, 적용하는 디바이스를 소형화할 수 있다.

[0098] (희석 조성물)

[0099] 희석 조성물은, 전술한 본 발명의 반도체 나노입자 복합체 조성물이 유기 용매로 희석되어 이루어지는 것이다.

[0100] 반도체 나노입자 복합체 조성물을 희석시키는 유기 용매는 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 펜테인, 헥세인, 사이클로헥세인, 아이소헥세인, 헵테인, 옥테인 및 석유 에터 등의 지방족 탄소화 수소류, 알코올류, 케톤류, 에스터류, 글라이콜에터류, 글라이콜에터에스터류, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 미네랄스피릿 등의 방향족 탄소화 수소류, 및 다이클로로메테인, 클로로폼 등의 할로젠화 알킬 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 폭넓은 수지에의 용해성 및 도막 시의 피막 균일성의 관점에서는, 글라이콜에터류 및 글라이콜에터에스터류가 바람직하다.

[0101] (반도체 나노입자 복합체 경화막)

[0102] 본 발명에 있어서, 반도체 나노입자 복합체 경화막이란 반도체 나노입자 복합체를 함유한 막이고, 경화되어 있는 것을 표현한다. 반도체 나노입자 복합체 경화막은, 전술한 반도체 나노입자 복합체 조성물 또는 희석 조성물을 막형(膜狀)으로 경화시킴으로써 얻을 수 있다.

[0103] 반도체 나노입자 복합체 경화막은, 반도체 나노입자와 반도체 나노입자의 표면에 배위된 리간드와, 고분자 매트릭스를 포함하고 있다.

[0104] 고분자 매트릭스로서는 특별히 한정은 없지만, (메타)아크릴 수지, 실리콘 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 말레산(말레인 산) 수지, 부티랄 수지, 폴리에스터 수지, 멜라민 수지, 페놀 수지, 폴리우레탄 수지 등을 들 수 있다. 또한, 전술한 반도체 나노입자 복합체 조성물을 경화시킴으로써 반도체 나노입자 복합체 경화막을 얻어도 된다. 반도체 나노입자 복합체 경화막은 가교제를 더 포함해도 된다.

[0105] 막을 경화시키는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 열 처리, 자외선 처리 등 막을 구성하는 조성물에 적합한 경화 방법에 의해 경화시킬 수 있다.

[0106] 반도체 나노입자 복합체 경화막 속에 포함되는, 반도체 나노입자와 반도체 나노입자의 표면에 배위된 리간드는, 전술한 반도체 나노입자 복합체를 구성하고 있는 것이 바람직하다. 본 발명의 반도체 나노입자 복합체 경화막 속에 포함되는 반도체 나노입자 복합체를 전술한 바와 같은 구성으로 함으로써, 반도체 나노입자 복합체를 보다 고질량 분율로 경화막 속에 분산시키는 것이 가능하다. 반도체 나노입자 복합체 경화막 속의 반도체 나노입자의 질량 분율은 30질량% 이상인 것이 바람직하고, 나아가서는 40질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 다만, 70질량% 이상으로 하면, 막을 구성하는 조성물이 적어져서, 막을 경화시켜 형성하는 것이 곤란해진다.

[0107] 본 발명의 반도체 나노입자 복합체 경화막은, 반도체 나노입자 복합체를 고질량 분율로 함유하고 있기 때문에, 반도체 나노입자 복합체 경화막의 흡광도를 높일 수 있다. 반도체 나노입자 복합체 경화막을 10 ㎛의 두께로 했을 때, 반도체 나노입자 복합체 경화막의 법선 방향으로부터의 파장 450 ㎚의 광에 대해서, 흡광도는 1.0 이상이 바람직하고, 1.3 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.5 이상인 것이 더욱더 바람직하다.

[0108] 나아가서, 본 발명의 반도체 나노입자 복합체 경화막에는, 높은 발광 특성을 가지는 반도체 나노입자 복합체를 함유하고 있기 때문에, 발광 특성이 높은 반도체 나노입자 복합체 경화막을 제공할 수 있다. 반도체 나노입자 복합체 경화막의 형광 양자 효율은 70% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 더욱더 바람직하다.

[0109] 반도체 나노입자 복합체 경화막의 두께는, 반도체 나노입자 복합체 경화막을 적용하는 디바이스를 소형화하기 위해서, 50 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 20 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 ㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0110] (반도체 나노입자 복합체 패터닝막 및 표시 소자)

[0111] 반도체 나노입자 복합체 패터닝막은, 전술한 반도체 나노입자 복합체 조성물 또는 희석 조성물을 막형으로 패턴 형성함으로써 얻을 수 있다. 반도체 나노입자 복합체 조성물 및 희석 조성물을 패턴 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 스핀 코트, 바 코트, 잉크젯, 스크린 인쇄, 및 포토리소그래피 등을 들 수 있다.

[0112] 표시 소자는, 상기의 반도체 나노입자 복합체 패터닝막을 이용하는 것이다. 예를 들면, 반도체 나노입자 복합체 패터닝막을 파장 변환층으로서 이용함으로써, 우수한 형광 양자 효율을 가지는 표시 소자를 제공할 수 있다.

[0113] 본 발명의 반도체 나노입자 복합체 분산액은, 이하의 구성을 채용한다.

[0114] (1) 반도체 나노입자 복합체가 유기 분산매에 분산된 분산액으로서,

[0115] 상기 반도체 나노입자 복합체는, 지방족 싸이올 리간드 및 극성 리간드를 포함하는 2종 이상의 리간드와, 상기 리간드가 표면에 배위된 반도체 나노입자로 이루어지고,

[0116] 상기 리간드는 유기기와 배위성 기로 이루어지고,

[0117] 상기 극성 리간드는, 상기 유기기에 친수성 관능기를 포함하고,

[0118] 상기 유기 분산매의 SP값은 8.5 이상인,

[0119] 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0120] (2) 상기 유기 분산매의 SP값이 9.0 이상인,

[0121] 상기 (1)에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0122] (3) 상기 유기 분산매가, 알코올류, 케톤류, 에스터류, 글라이콜에터류, 및 글라이콜에터에스터류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합 분산매인,

[0123] 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0124] (4) 상기 유기 분산매가, 아세톤, PGMEA, PGME, IPA, 에탄올, 및 메탄올로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의

혼합 분산매인,

[0125] 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0126] (5) 상기 유기 분산매가, 글라이콜에터류, 및 글라이콜에터에스터류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합 분산매인,

[0127] 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0128] (6) 상기 유기 분산매가, PGMEA, 및 PGME로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합 분산매인,

[0129] 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0130] (7) 상기 반도체 나노입자 복합체 분산액의 형광 양자 효율이 80% 이상인,

[0131] 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0132] (8) 상기 지방족 싸이올 리간드와, 상기 극성 리간드의 질량비(지방족 싸이올 리간드/극성 리간드)가 0.05~1.00인,

[0133] 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0134] (9) 상기 지방족 싸이올 리간드의 탄소수가 6~14인,

[0135] 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0136] (10) 상기 지방족 싸이올 리간드가, 헥세인싸이올, 옥테인싸이올, 및 도데케인싸이올 중의 하나 또는 복수인,

[0137] 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0138] (11) 상기 극성 리간드의 분자량이 600 이하인,

[0139] 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0140] (12) 상기 극성 리간드의 분자량이 450 이하인,

[0141] 상기 (1) 내지 (11) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0142] (13) 상기 극성 리간드의 유기기가 하이드록실기, 카복실기, 카보닐기, 아미노기, 에터 결합, 에스터 결합 및 실록세인 결합 중 적어도 하나를 가지는,

[0143] 상기 (1) 내지 (12) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0144] (14) 상기 극성 리간드의 유기기가 에터 결합을 가지는,

[0145] 상기 (1) 내지 (13) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0146] (15) 상기 극성 리간드의 배위성 기가 메르캅토기 또는 카복실기인,

[0147] 상기 (1) 내지 (14) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0148] (16) 상기 극성 리간드의 배위성 기가 메르캅토기인,

[0149] 상기 (1) 내지 (15) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0150] (17) 상기 표면 리간드 전체에서 차지하는 상기 지방족 싸이올 리간드와 상기 극성 리간드의 합계 질량 분율이 0.7 이상인,

[0151] 상기 (1) 내지 (16) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0152] (18) 상기 표면 리간드 전체에서 차지하는 상기 지방족 싸이올 리간드와 상기 극성 리간드의 합계 질량 분율이 0.8 이상인,

[0153] 상기 (1) 내지 (17) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0154] (19) 상기 반도체 나노입자의 표면 조성에 Zn을 함유하는,

[0155] 상기 (1) 내지 (18) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0156] (20) 상기 반도체 나노입자 복합체의 형광 양자 효율이 80% 이상인,

[0157] 상기 (1) 내지 (19) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0158] (21) 상기 반도체 나노입자 복합체의 형광 양자 효율이 85% 이상인,

[0159] 상기 (1) 내지 (20) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0160] (22) 상기 반도체 나노입자 복합체의 발광 스펙트럼의 반값폭이 40 ㎚ 이하인,

[0161] 상기 (1) 내지 (21) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0162] (23) 상기 반도체 나노입자 복합체의 발광 스펙트럼의 반값폭이 35 ㎚ 이하인,

[0163] 상기 (1) 내지 (22) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0164] (24) 상기 반도체 나노입자가 In 및 P을 포함하는,

[0165] 상기 (1) 내지 (23) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0166] (25) 상기 반도체 나노입자의 상기 반도체 나노입자 복합체 분산액에 대한 질량 분율이 20질량% 이상인,

[0167] 상기 (1) 내지 (24) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0168] (26) 상기 반도체 나노입자의 상기 반도체 나노입자 복합체 분산액에 대한 질량 분율이 25질량% 이상인,

[0169] 상기 (1) 내지 (25) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0170] (27) 상기 유기 분산매가, 모노머 또는 프레폴리머인,

[0171] 상기 (1) 내지 (26) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0172] 또, 본 발명의 반도체 나노입자 복합체 조성물 및 반도체 나노입자 복합체 경화막은, 이하의 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0173] (28) 반도체 나노입자 복합체 조성물의 제조 방법으로서,

[0174] 상기 (1) 내지 (27) 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체 분산액에 가교제 및 분산매의 어느 하나 혹은 양쪽(둘 다)을 첨가하는,

[0175] 반도체 나노입자 복합체 조성물의 제조 방법.

[0176] (29) 반도체 나노입자 복합체 경화막의 제조 방법으로서,

[0177] 상기 (28)에 기재된 반도체 나노입자 복합체 조성물의 제조 방법에 의해서 얻어진 반도체 나노입자 복합체 조성물을 경화시키는,

[0178] 반도체 나노입자 복합체 경화막의 제조 방법.

[0179] 본 발명의 반도체 나노입자 복합체는, 이하의 구성을 채용한다.

[0180] <1> 반도체 나노입자의 표면에, 지방족 싸이올 리간드 및 극성 리간드를 포함하는 2종 이상의 리간드가 배위된 반도체 나노입자 복합체로서,

[0181] 상기 리간드는 유기기와 배위성 기로 이루어지고,

[0182] 상기 지방족 싸이올 리간드는, 상기 유기기가 지방족 탄소화 수소기이고, 또한 상기 배위성 기가 메르캅토기이고,

[0183] 상기 극성 리간드는, 상기 유기기에 친수성 관능기를 포함하고,

[0184] 상기 지방족 싸이올 리간드와 상기 극성 리간드의 질량비(지방족 싸이올 리간드/극성 리간드)가 0.05~1.00인,

[0185] 반도체 나노입자 복합체.

[0186] <2> 상기 반도체 나노입자 복합체는, SP값 8.5 이상의 유기 분산매에 분산 가능한,

[0187] 상기 <1>에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0188] <3> 상기 반도체 나노입자 복합체는, SP값 9.0 이상의 유기 분산매에 분산 가능한,

[0189] 상기 <1> 또는 <2>에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0190] <4> 상기 유기 분산매가, 알코올류, 글라이콜에터류, 및 글라이콜에터에스터류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합 분산매인,

[0191] 상기 <2> 또는 <3>에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0192] <5> 상기 유기 분산매가 아세톤, PGMEA, PGME, IPA, 에탄올, 및 메탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합 분산매인,

[0193] 상기 <2> 내지 <4> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0194] <6> 상기 지방족 싸이올 리간드의 탄소수가 6~14인,

[0195] 상기 <1> 내지 <5> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0196] <7> 상기 지방족 싸이올 리간드가, 헥세인싸이올, 옥테인싸이올, 데케인싸이올 및 도데케인싸이올 중의 하나 또는 복수인,

[0197] 상기 <1> 내지 <6> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0198] <8> 상기 극성 리간드의 분자량이 600 이하인,

[0199] 상기 <1> 내지 <7> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0200] <9> 상기 극성 리간드의 분자량이 450 이하인,

[0201] 상기 <1> 내지 <8> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0202] <10> 상기 리간드 전체에서 차지하는 상기 지방족 싸이올 리간드와 상기 극성 리간드의 합계 질량 분율이 0.7 이상인,

[0203] 상기 <1> 내지 <9> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0204] <11> 상기 리간드 전체에서 차지하는 상기 지방족 싸이올 리간드와 상기 극성 리간드의 합계 질량 분율이 0.8 이상인,

[0205] 상기 <1> 내지 <10> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0206] <12> 상기 극성 리간드의 상기 유기기가, 하이드록실기, 카복실기, 카보닐기, 아미노기, 에터 결합, 에스터 결합 및 실록세인 결합 중 적어도 하나를 가지는,

[0207] 상기 <1> 내지 <11> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0208] <13> 상기 극성 리간드의 상기 유기기가 에터 결합을 포함하는,

[0209] 상기 <1> 내지 <12> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0210] <14> 상기 극성 리간드의 배위성 기가 메르캅토기 또는 카복실기인,

[0211] 상기 <1> 내지 <13> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0212] <15> 상기 극성 리간드의 배위성 기가 메르캅토기인,

[0213] 상기 <1> 내지 <14> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0214] <16> 상기 반도체 나노입자 복합체가, 상기 유기 분산매에 분산 가능하고, 상기 반도체 나노입자의 질량 분율로 20질량% 이상으로 되도록 분산 가능한,

[0215] 상기 <2> 내지 <15> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0216] <17> 상기 반도체 나노입자 복합체가, 상기 유기 분산매에 분산 가능하고, 상기 반도체 나노입자의 질량 분율로 25질량% 이상으로 되도록 분산 가능한,

[0217] 상기 <2> 내지 <16> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0218] <18> 상기 반도체 나노입자 복합체의 형광 양자 효율이 80% 이상인,

[0219] 상기 <1> 내지 <17> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0220] <19> 상기 반도체 나노입자 복합체의 형광 양자 효율이 85% 이상인,

[0221] 상기 <1> 내지 <18> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0222] <20> 상기 반도체 나노입자 복합체의 발광 스펙트럼의 반값폭이 40 ㎚ 이하인,

[0223] 상기 <1> 내지 <19> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0224] <21> 상기 반도체 나노입자 복합체의 발광 스펙트럼의 반값폭이 35 ㎚ 이하인,

[0225] 상기 <1> 내지 <20> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0226] <22> 상기 반도체 나노입자가 In 및 P을 포함하는,

[0227] 상기 <1> 내지 <21> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0228] <23> 상기 반도체 나노입자는 그 반도체 나노입자의 표면에 Zn을 함유하는,

[0229] 상기 <1> 내지 <22> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체.

[0230] 본 발명의 반도체 나노입자 복합체 분산액은, 이하의 구성을 채용한다.

[0231] <24> 상기 <1> 내지 <23> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체가 유기 분산매에 분산된 반도체 나노입자 복합체 분산액.

[0232] 본 발명의 반도체 나노입자 복합체 조성물은, 이하의 구성을 채용한다.

[0233] <25> 상기 <1> 내지 <23> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체가 분산매에 분산된 반도체 나노입자 복합체 조성물로서,

[0234] 상기 분산매는 모노머 또는 프레폴리머인,

[0235] 반도체 나노입자 복합체 조성물.

[0236] 본 발명의 반도체 나노입자 복합체 경화막은, 이하의 구성을 채용한다.

[0237] <26> 상기 <1> 내지 <23> 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노입자 복합체가 고분자 매트릭스 속에 분산된,

[0238] 반도체 나노입자 복합체 경화막.

[0239] 본 명세서에 기재된 구성 및/또는 방법은 예로서 나타내어지고, 다수의 변형 형태가 가능하기 때문에, 이들의 구체예 또는 실시예는 한정의 의미라고 간주해서는(보아서는) 안된다는 것이 이해될 것이다. 본 명세서에 기재된 특정의 순서 또는 방법은, 다수의 처리 방법의 하나를 표현할 수 있다. 따라서, 설명 및/또는 기재되는 갖가지 행위는, 설명 및/또는 기재되는 순서로 행할 수 있고, 또는 생략할 수도 있다. 마찬가지로 전술한 방법의 순서는 변경 가능하다.

[0240] 본 개시의 주제는, 본 명세서에 개시되는 갖가지 방법, 시스템 및 구성, 그리고 다른 특징, 기능, 행위, 및/또는 성질의 모든 신규하면서 또한 자명하지 않은 조합 및 부차적 조합, 그리고 그들의 모든 균등물을 포함한다.

[0241] **실시예**

[0242] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0243] [실시예 1]

[0244] 이하의 방법에 따라서, InP계 반도체 나노입자 복합체의 제작을 행했다.

[0245] (코어)

[0246] 아세트산(酢酸) 인듐(0.3 ㎜ol)과 올레인산 아연(0.6 ㎜ol)을, 올레인산(0.9 ㎜ol)과 1-도데케인싸이올(0.1 ㎜ol)

과 옥타데센(10 mL)의 혼합물에 더하고, 진공 하(<20 Pa)에서 약 120℃로 가열하여, 1시간 반응시켰다. 진공 하에서 반응시킨 혼합물을 25℃, 질소 분위기 하로 해서, 트리스(트라이메틸실릴)포스파인(0.2 mmol)을 더한 후, 약 300℃로 가열하여, 10분간 반응시켰다. 반응액을 25℃로 냉각시키고, 옥테인산 클로라이드(0.45 mmol)를 주입해서, 약 250℃로 30분간 가열 후, 25℃로 냉각시켜서, InP계 반도체 나노입자의 분산액을 얻었다.

[0247] 이 InP계 반도체 나노입자를 코어로서 사용하고, 코어 표면에 이하와 같이 쉘을 형성해서 코어쉘형 반도체 나노입자를 제작하고, 광학 특성의 측정을 행했다.

[0248] (쉘 전구체)

[0249] 쉘의 제작에 있어서, 우선은 이하의 전구체의 조제를 행했다.

[0250] <Zn 전구체 용액의 조제>

[0251] 40 mmol의 올레인산 아연과 75 mL의 옥타데센을 혼합하고, 진공화에 의해 110℃로 1시간 가열하여, [Zn]=0.4M의 Zn 전구체를 조제했다.

[0252] <Se 전구체(셀레늄화 트라이옥틸포스파인)의 조제>

[0253] 22 mmol의 셀레늄 분말과 10 mL의 트라이옥틸포스파인을 질소 속에서 혼합하고, 모두 녹을 때까지 교반해서 [Se]=2.2M의 셀레늄화 트라이옥틸포스파인을 얻었다.

[0254] <S 전구체(황화 트라이옥틸포스파인)의 조제>

[0255] 22 mmol의 유황 분말과 10 mL의 트라이옥틸포스파인을 질소 속에서 혼합하고, 모두 녹을 때까지 교반해서 [S]=2.2M의 황화 트라이옥틸포스파인을 얻었다.

[0256] 상기와 같이 해서 얻어진 각 전구체를 이용하여, 상기 InP계 반도체 나노입자(코어)의 표면에 다음과 같이 해서 쉘의 형성을 행했다.

[0257] (쉘)

[0258] 코어의 분산액을 200℃까지 가열했다. 200℃에 있어서 0.75 mL의 Zn 전구체 용액, 셀레늄화 트라이옥틸포스파인(Se 전구체)을 동시에 첨가하고, 30분간 반응시켜 InP계 반도체 나노입자의 표면에 ZnSe 쉘을 형성했다.

[0259] 나아가서, 1.5 mL의 Zn 전구체 용액과 0.6 mmol의 황화 트라이옥틸포스파인(S 전구체)을 첨가하고, 250℃로 승온시켜 1시간 반응시키고 ZnS 쉘을 형성했다.

[0260] 합성으로 얻어진 반도체 나노입자의 반응 용액을 아세톤에 더하고, 잘 혼합한 후 원심 분리했다. 원심 가속도는 4000 G로 했다. 침전물을 회수하고, 침전물에 노말헥세인을 더하여, 분산액을 제작했다. 이 조작을 수회 반복하여, 정제된 반도체 나노입자를 얻었다.

[0261] (리간드)

[0262] -리간드 단체(單體)의 제작-

[0263] <PEG-SH의 조제 방법>

[0264] 플라스크에 210 g의 메톡시 PEG-OH(분자량 400) 및 93 g의 트라이에틸아민을 담고(넣고), 420 mL의 THF(테트라하이드로퓨란)에 용해시켰다. 용액을 0℃로 냉각시키고, 반응열로 반응 용액의 온도가 5℃를 넘지 않도록 주의하면서, 질소 분위기 하에서 51 g의 메테인설폰산 클로라이드를 서서히 적하했다. 그 후, 반응 용액을 실온으로 승온시켜 2시간 교반했다. 이 용액을 클로로폼-수계(水系)로 추출하여, 유기상(有機相)을 회수했다. 얻어진 용액을 황산 마그네슘으로 건조시키고, 황산 마그네슘을 여과로 없앤(제거한) 후, 여과액을 에바포레이션(증발)에 의해 농축시켜서, 오일상태의 중간체를 얻었다. 이것을 다른 플라스크로 옮기고, 질소 분위기 하에서 400 mL의 1.3M의 싸이오 요소(尿素) 수용액을 더했다. 용액을 2시간 환류(還流)시킨 후, 21 g의 NaOH를 더하고, 또 1.5시간 환류시켰다. 반응 용액을 실온까지 냉각시키고, 1M HCl 수용액을 pH=7이 될 때까지 더해, 중화시켰다. 얻어진 용액을 클로로폼-수계로 추출하고, 목적으로 하는 리간드(PEG-SH, 분자량 400)를 얻었다.

[0265] <N-아세틸-N-(2-메르캅토에틸)프로페인아마이드의 조제 방법>

[0266] 1.2 g(10 mmol)의 N-(2-sulfanylethyl)acetamide 및 1.7 mL(12 mmol)의 트라이에틸아민을 100 mL의 둥근바닥(丸底) 플라스크에 담고, 30 mL의 탈수 다이클로로메테인에 용해시켰다. 용액을 0℃로 냉각시키고, 질소 분위기

하에서 0.87 mL(10 mmol)의 프로파노일(프로피오닐, 프로피온산)클로라이드를, 용액의 온도가 5℃ 이상으로 되지 않도록 주의하면서 천천히 적하했다. 적하 종료 후, 반응 용액을 실온까지 승온시켜, 2시간 교반했다. 반응 용액을 여과하고, 여과액을 클로로폼으로 희석시켰다. 용액을 10% HCl 수용액, 10% Na_2CO_3 수용액, 포화 NaCl 수용액의 순으로 추출하여 유기상을 회수했다. 유기상을 에바포레이션으로 농축시킨 후, 헥세인-아세트산에틸 혼합 용매를 전개 용매로 한 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 목적물을 얻었다.

[0267] <PEG-COOH의 조제 방법>

[0268] 메톡시 PEG-OH(분자량 350,15 g)를 톨루엔(100 mL)에 60℃로 용해시키고, 4.2 g의 칼륨 tert-뷰톡사이드를 더해, 6시간 반응시켰다. 그 후, 5.5 g의 에틸브로모아세테이트를 혼합물에 첨가하고, PEG 속의 하이드록실기는 아세트산 에틸기에 의해서 보호했다. 혼합물을 여과하고, 여과액을 다이에틸에터 속에서 침전시켰다. 침전을 1M NaOH 용액(40 mL)에 용해시키고, NaCl(10 g)을 더하고, 실온에서 1시간 교반해서 PEG 말단의 에틸기를 제외시켰다. 이 용액을 6M HCl의 첨가에 의해 pH 3.0으로 조정했다. 얻어진 용액을 클로로폼-수계로 추출하여, 분자량 400의 PEG-COOH를 얻었다.

[0269] 메톡시 PEG-OH(분자량 350,15 g)를 메톡시 PEG-OH(분자량 550,21 g)로 바꾸어, 상기와 마찬가지로 조제를 행함으로써, 분자량 600의 PEG-COOH를 얻었다.

[0270] 메톡시 PEG-OH(분자량 350,15 g)를 메톡시 PEG-OH(분자량 700,26 g)로 바꾸어, 상기와 마찬가지로 조제를 행함으로써, 분자량 700의 PEG-COOH를 얻었다.

[0271] 메톡시 PEG-OH(분자량 350,15 g)를 메톡시 PEG-OH(분자량 950,36 g)로 바꾸어, 상기와 마찬가지로 조제를 행함으로써, 분자량 1000의 PEG-COOH를 얻었다.

[0272] <TBP-S의 조제 방법>

[0273] 질소 분위기 하에서 플라스크에 3.2 g의 유황을 담고, 25 mL의 트라이뷰틸포스파인을 더하고, 밤새도록(終夜) 교반해서 TBP-S를 얻었다.

[0274] <TOP-S의 조제 방법>

[0275] 질소 분위기 하에서 플라스크에 3.2 g의 유황을 담고, 50 mL의 트라이옥틸포스파인을 더하고, 밤새도록 교반해서 TOP-S를 얻었다.

[0276] (반도체 나노입자 복합체의 제작)

[0277] 플라스크에, 정제된 반도체 나노입자를 질량비로 10질량%로 되도록 1-옥타데센에 분산시킨 반도체 나노입자 1-옥타데센 분산액을 조제했다. 조제된 반도체 나노입자 1-옥타데센 분산액 10.0 g을 플라스크에 담고, 지방족 싸이올 리간드로서 도데케인싸이올(DDT)을 0.2 g 첨가하고, 또 극성 리간드로서 PEG-SH를 4 g 첨가하고, 질소 분위기 하에서 110℃, 60분간 교반해서, 25℃까지 냉각시킴으로써, 반도체 나노입자 복합체를 얻었다. 상기 반도체 나노입자 복합체를 포함하는 반응 용액을 원심관으로 옮겨, 4000 G로 20분간 원심 분리하면, 투명한 1-옥타데센 상(相)과 반도체 나노입자 복합체 상으로 분리되었다. 1-옥타데센 상을 없애고, 남은 반도체 나노입자 복합체 상을 회수했다.

[0278] 얻어진 반도체 나노입자 복합체 상에 아세톤 5.0 mL를 더해, 분산액을 제작했다. 얻어진 분산액에 50 mL의 노말헥세인을 더하고, 4000 G로 20분간 원심 분리했다. 원심 분리 후, 투명한 웃물을 없애고, 침전물을 회수했다. 이 조작을 수회 반복하여, 정제된 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0279] (반도체 나노입자 복합체의 광학 특성 측정)

[0280] 반도체 나노입자 복합체의 광학 특성은 형광 양자 효율 측정 시스템(오오츠카 덴시(大塚電子)제, QE-2100)을 이용하여 측정했다. 얻어진 반도체 나노입자 복합체를 분산매에 분산시키고, 450 ㎚의 단일 광을 쬐어주어 발광 스펙트럼을 얻고, 여기서 얻어진 발광 스펙트럼으로부터 재여기되어 형광 발광한 만큼(분량)의 재여기 형광 발광 스펙트럼을 제거한 재여기 보정 후의 발광 스펙트럼으로부터 형광 양자 효율(QY)과 반값폭(FWHM)을 산출했다. 분산매로는 PGMEA를 이용했다.

[0281] (반도체 나노입자 복합체의 분산성 시험)

[0282] 정제된 반도체 나노입자 복합체를 시차 열중량 분석(DTA-TG)으로 550℃까지 가열 후, 10분 유지하고, 강온시켰다. 분석 후의 잔류 질량을 반도체 나노입자의 질량으로 하고, 이 값으로부터 반도체 나노입자 복합체 속에 대

한 반도체 나노입자의 질량비를 확인했다.

[0283] 상기 질량비를 참고로, 반도체 나노입자의 질량 분율이 20질량%로 되도록, 반도체 나노입자 복합체에 유기 분산매를 첨가하고, 그 때의 분산 상태를 확인했다. 분산되어 있던 것에는 ○를, 침전, 및 탁함이 관찰된 것에는 ×를 표 1-1 내지 표 1-7에 기재했다.

[0284] 표 2에는 유기 분산매에 PGMEA를 이용하여, 반도체 나노입자의 질량 분율을 20질량%~35질량%로 했을 때의 분산 상태를, 분산된 것에는 ○를, 침전, 및 탁함이 관찰된 것에는 ×를 기재했다.

[0285] 또한, 분산매로서 2종류의 유기 분산매를 이용하는 경우는, 1:1의 체적비로 혼합한 혼합 분산매를 이용했다.

[0286] 정제된 반도체 나노입자 복합체에 대하여, 반도체 나노입자에 배위되어 있는 리간드를, 핵자기 공명(NMR) 장치(니혼 덴시(日本電子) 주식회사제 JNM-LA400)를 이용하여 측정했다. 모든 측정에 있어서 용매에는 중(重)클로로폼을, 화학 시프트(Chemical shift)의 내(內)표준 물질에는 테트라메틸실레인(테트라메틸실란)을 사용했다.

[0287] 도 1은, 실시예 1에서 제작한 반도체 나노입자 복합체를 1H-NMR로 측정한 결과이다. 0.8 ppm~2.5 ppm 부근과 3.5 ppm~4.0 ppm, 5.4 ppm 부근에 시그널이 관찰되었다. 또한, 도 2는, 도데케인싸이올, 올레인산 및 PEG-SH의 1H-NMR 스펙트럼을 도시한다.

[0288] 도 1, 및 도 2로부터, 0.8 ppm~2.5 ppm 부근과 5.4 ppm 부근의 시그널은 지방족 싸이올 리간드의 알킬기와 탄소-탄소 이중 결합에 각각 기인한다는 것을 알 수 있고, 3.5 ppm~4.0 ppm 부근의 시그널은 극성 리간드의 에터 결합에 기인한다는 것을 알 수 있었다. 즉, 도데케인싸이올, 올레인산 및 PEG-SH의 시그널을 서로 더함으로써, 실시예 1의 NMR 스펙트럼에서 얻어진 시그널을 모두 모순 없이 설명할 수 있고, 이런 점으로부터, 실시예 1의 반도체 나노입자 복합체는 리간드로서 도데케인싸이올, 올레인산 및 PEG-SH를 포함한다는 것을 알 수 있다.

[0289] 나아가서, 도 1과 도 2의 비교로부터, 0.8 ppm~2.5 ppm 부근의 시그널은 도데케인싸이올 및 올레인산에, 3.5 ppm~4.0 ppm의 시그널은 PEG-SH에, 5.4 ppm 부근의 시그널은 올레인산에 각각 귀속한다는 것을 알 수 있다. 이들 시그널의 면적비로부터, 각 리간드의 존재비를 도데케인싸이올 : 올레인산 : PEG-SH=8 : 3 : 89로 계산했다. 이와 같이, 1H-NMR 스펙트럼보다 각 시그널의 위치와 피크 면적으로부터, 리간드의 종류와 존재비를 결정할 수 있다.

[0290] (실시예 2)

[0291] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 도데케인싸이올을 0.5 g, 극성 리간드로서 PEG-SH를 4.0 g 이용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0292] (실시예 3)

[0293] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 도데케인싸이올을 1.0 g, 극성 리간드로서 PEG-SH를 1.5 g 이용하고, 또 올레인산을 0.5 g 더한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0294] (실시예 4)

[0295] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 도데케인싸이올을 1.0 g, 극성 리간드로서 N-아세틸-N-(2-메르캅토에틸)프로페인아마이드를 1.5 g 이용하고, 또 올레인산을 0.5 g 더한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0296] (실시예 5)

[0297] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 도데케인싸이올을 0.3 g과, 헥세인싸이올을 0.2 g 사용하고, 또, 극성 리간드로서 PEG-SH를 4.0 g 이용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0298] (실시예 6)

[0299] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 도데케인싸이올을 0.2 g, 극성 리간드로서 트라이에틸렌글라이콜모노메틸싸이올(TEG-SH)을 1.5 g 이용하고, 또 올레인산을 0.5 g 더한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0300] (실시예 7)

[0301] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 옥테인싸이올을 0.5 g, 극성 리간드로서 N-아세틸-N-(2-메르캅토에틸)프로페인아마이드를 4.0 g 이용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0302] (실시예 8)

[0303] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 헥세인싸이올을 0.5 g, 극성 리간드로서 N-아세틸-N-(2-메르캅토에틸)프로페인아마이드를 4.0 g 이용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0304] (실시예 9)

[0305] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 헥세인싸이올을 0.5 g, 극성 리간드로서 PEG-SH를 4.0 g 이용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0306] (실시예 10)

[0307] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 데케인싸이올을 1.0 g, 극성 리간드로서 N-아세틸-N-(2-메르캅토에틸)프로페인아마이드를 4.0 g 이용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0308] (실시예 11)

[0309] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 도데케인싸이올을 0.2 g, 극성 리간드로서 PEG-COOH(분자량 400)를 6.0 g 이용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0310] (실시예 12)

[0311] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 도데케인싸이올을 0.5 g, 극성 리간드로서 3-메르캅토프로피온산메틸을 2.0 g 이용하고, 또 올레인산을 0.5 g 더한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0312] (실시예 13)

[0313] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 도데케인싸이올을 0.5 g, 극성 리간드로서 PEG-COOH(분자량 600)를 6.0 g 이용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0314] (실시예 14)

[0315] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 도데케인싸이올을 0.5 g, 극성 리간드로서 PEG-COOH(분자량 750)를 7.5 g 이용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0316] (실시예 15)

[0317] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 도데케인싸이올을 0.5 g, 극성 리간드로서 PEG-COOH(분자량 1000)를 10.0 g 이용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0318] (실시예 16)

[0319] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 도데케인싸이올을 0.5 g, 극성 리간드로서 PEG-SH를 4.0 g 이용하고, 또 올레인산을 1.5 g 첨가한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0320] (비교예 1)

[0321] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드를 더하지 않고, 극성 리간드로서 PEG-SH를 4.0 g 이용하고, 또 트라이뷰틸포스파인(TBP)을 4.0 g 첨가한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0322] (비교예 2)

[0323] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드를 더하지 않고, 극성 리간드로서 PEG-SH를 4.0 g 이용하고, 또 트라이옥틸포스파인(TOP)을 4.0 g 첨가한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0324] (비교예 3)

[0325] 플라스크에, 실시예 1과 마찬가지 방법으로 정제된 반도체 나노입자 복합체 1.0 g, 아이소프로판올 10 mL 및 PEG-SH 4.0 g을 담았다. 이 용액을 질소 분위기 하에서 80℃로 180분간 교반하고, 25℃까지 냉각시켰다. 반응 용액에 50 mL의 노말헥세인을 더하고, 4000 G로 20분간 원심 분리했다. 원심 분리 후, 투명한 웃물을 없애고, 침전물을 회수했다. 침전물에 5.0 mL의 아세톤을 더해, 분산액을 제작했다. 얻어진 분산액에 50 mL의 노말헥세인을 더하고, 4000 G로 20분간 원심 분리했다. 원심 분리 후, 투명한 웃물을 없애고, 침전물을 회수했다. 이 조작을 수회 반복하여, 정제된 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0326] (비교예 4)

[0327] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올 리간드로서 도데케인싸이올을 2.0 g, 극성 리간드로서 N-아세틸-N-(2-메르캅토에틸)프로페인아마이드를 1.0 g 이용하고, 또 올레인산을 1.0 g 첨가했다. 그 후, 질소 분위기 하에서 110℃로, 60분간 교반해서, 25℃까지 냉각시켰다. 상기 반응 용액에 노말헥세인 5.0 mL를 더해, 분산액을 제작했다. 얻어진 분산액에 50 mL의 아세톤을 더하고, 4000 G로 20분간 원심 분리했다. 원심 분리 후, 투명한 웃물을 없애고, 침전물을 회수했다. 이 조작을 수회 반복하여, 정제된 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0328] 비교예 4의 반도체 나노입자 복합체는 PGMEA에 분산되지 않았기 때문에, 광학 특성은 노말헥세인에 분산시켜서 측정을 행했다.

[0329] (비교예 5)

[0330] 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 지방족 싸이올을 첨가하지 않고, 또, 반도체 나노입자 복합체를 제작하는 공정에서, 극성 리간드로서 PEG-SH를 4.0 g 이용하고, 또 올레인산을 1.0 g 첨가한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방법으로 반도체 나노입자 복합체를 얻었다.

[0331] 얻어진 반도체 나노입자 복합체의 발광 특성과 리간드 질량비, 분산매에의 분산 상태를 표 1-1 내지 표 1-7에 기재했다.

[0332] 또한, 표 1-1 내지 표 1-7에 나타내어져 있는 약호(略號)의 의미는 다음과 같다.

[0333] QY : 형광 양자 효율

[0334] FWHM : 발광 스펙트럼의 반값폭

[0335] QD : 반도체 나노입자(양자점)

[0336] DDT : 도데케인싸이올

[0337] Hex-SH : 헥세인싸이올

[0338] Oct-SH : 옥테인싸이올

[0339] Dec-SH : 데케인싸이올

[0340] OA : 올레인산

[0341] [표 1-1]

	지방족 싸이올 리간드	극성 리간드		그밖의 리간드	각 리간드의 질량비			지방족 싸이올 리간드/극성 리간드	QD 복합체 광학 특성		분산성		
		종류	분자량		지방족 싸이올 리간드	극성 리간드	그밖의 리간드		QY (%)	FWHM (nm)	분산매	SP값	분산 유무
실시예1	DDT	PEG-SH	430	OA	5	92	3	0.05	88	36	헥세인	7.28	×
											IBOA	8.90	○
											아크릴산 메틸	9.37	○
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	○
											메탄올 + 에탄올	13.64	○
											PGMEA + 에탄올	11.06	○
											PEGMEA + 메탄올	11.64	○
실시예2	DDT	PEG-SH	430	OA	15	81	4	0.19	92	37	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	○
실시예3	DDT	PEG-SH	430	OA	37	45	18	0.82	91	37	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	×
											메탄올	14.38	×

[0342]

[0343] [표 1-2]

[0344]

	지방족 싸이올 리간드	극성 리간드		그밖의 리간드	각 리간드의 질량비			지방족 싸이올 리간드/극성 리간드	QD 복합체 광학 특성		분산성		
		종류	분자량		지방족 싸이올 리간드	극성 리간드	그밖의 리간드		QY (%)	FWHM (nm)	분산매	SP값	분산 유무
실시예4	DDT	N-아세틸-N-(2-메르캅토에틸) 프로페인아마이드	175	OA	35	47	18	0.74	91	37	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	×
											메탄올	14.38	×
실시예5	DDT Hex-SH	PEG-SH	430	OA	15	82	3	0.18	91	34	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	○
실시예6	DDT	TEG-SH (트라이에틸렌 글라이콜 모노메틸 싸이올)	180	OA	19	71	10	0.27	90	36	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	×

[0345] [표 1-3]

[0346]

	지방족 싸이올 리간드	극성 리간드		그밖의 리간드	각 리간드의 질량비			지방족 싸이올 리간드/극성 리간드	QD 복합체 광학 특성		분산성		
		종류	분자량		지방족 싸이올 리간드	극성 리간드	그밖의 리간드		QY (%)	FWHM (nm)	분산매	SP값	분산 유무
실시예7	Oct-SH	N-아세틸-N-(2-메르캅토에틸) 프로피온아마이드	175	OA	15	80	5	0.19	85	37	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	○
실시예8	Hex-SH	N-아세틸-N-(2-메르캅토에틸) 프로피온아마이드	175	OA	12	82	6	0.15	82	37	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	○
실시예9	Hex-SH	PEG-SH	430	OA	10	84	6	0.12	82	37	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	○

[0347] [표 1-4]

	지방족 싸이올 리간드	극성 리간드		그밖의 리간드	각 리간드의 질량비			지방족 싸이올 리간드/극성 리간드	QD 복합체 광학 특성		분산성		
		종류	분자량		지방족 싸이올 리간드	극성 리간드	그밖의 리간드		QY (%)	FWHM (nm)	분산매	SP값	분산 유무
실시예10	Dec-SH	N-아세틸-N-(2-메르캅토에틸) 프로피온아마이드	175	OA	18	78	4	0.23	91	37	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	○
실시예11	DDT	PEG-COOH	400	OA	10	86	4	0.12	82	38	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	○
실시예12	DDT	3-메르캅토프로피온산 메틸	120	OA	21	66	13	0.32	89	37	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	×
											메탄올	14.38	×

[0348]

[0349] [표 1-5]

[0350]

	지방족 싸이올 리간드	극성 리간드		그밖의 리간드	각 리간드의 질량비			지방족 싸이올 리간드/극성 리간드	QD 복합체 광학 특성		분산성		
		종류	분자량		지방족 싸이올 리간드	극성 리간드	그밖의 리간드		QY (%)	FWHM (nm)	분산매	SP값	분산 유무
실시예13	DDT	PEG-COOH	600	OA	10	87	3	0.115	85	38	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	○
실시예14	DDT	PEG-COOH	750	OA	8	89	3	0.09	86	38	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	○
실시예15	DDT	PEG-COOH	1000	OA	5	92	3	0.05	85	38	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	○
실시예16	DDT	PEG-SH	430	OA	8	60	32	0.13	75	39	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	×
											메탄올	14.38	×

[0351] [표 1-6]

	지방족 싸이올 리간드	극성 리간드		그밖의 리간드	각 리간드의 질량비			지방족 싸이올 리간드/극성 리간드	QD 복합체 광학 특성		분산성		
		종류	분자량		지방족 싸이올 리간드	극성 리간드	그밖의 리간드		QY (%)	FWHM (nm)	분산매	SP값	분산 유무
비교예1	없음	PEG-SH	430	TBP, OA	0	80	20	0.00	72	42	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	○
비교예2	없음	PEG-SH	430	TBP, OA	0	75	25	0.00	62	45	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	○
비교예3	DDT	PEG-SH	430	OA	2	97	1	0.02	74	37	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	○

[0352]

[0353] [표 1-7]

	지방족 싸이올 리간드	극성 리간드		그밖의 리간드	각 리간드의 질량비			지방족 싸이올 리간드/극성 리간드	QD 복합체 광학 특성		분산성		
		종류	분자량		지방족 싸이올 리간드	극성 리간드	그밖의 리간드		QY (%)	FWHM (nm)	분산매	SP값	분산 유무
비교예4	DDT	N-아세틸-N-(2-메르캅토에틸) 프로피온아마이드	175	OA	55	25	20	2.20	85	38	헥세인	7.28	○
											PGMEA	9.41	×
											PGME	9.77	×
											아세톤	9.75	×
											에탄올	12.97	×
											메탄올	14.38	×
비교예5	없음	PEG-SH	430	OA	0	80	20	0.00	72	38	헥세인	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											아세톤	9.75	○
											에탄올	12.97	○
											메탄올	14.38	○

[0354]

[0355] [표 2]

	PGMEA에의 분산성 시험	
	반도체 나노입자 질량 분율	
실시예1	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○
실시예2	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○
실시예3	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○
실시예4	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○
실시예5	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○

	PGMEA에의 분산성 시험	
	반도체 나노입자 질량 분율	
실시예6	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○
실시예7	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○
실시예8	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○
실시예9	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○
실시예10	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○

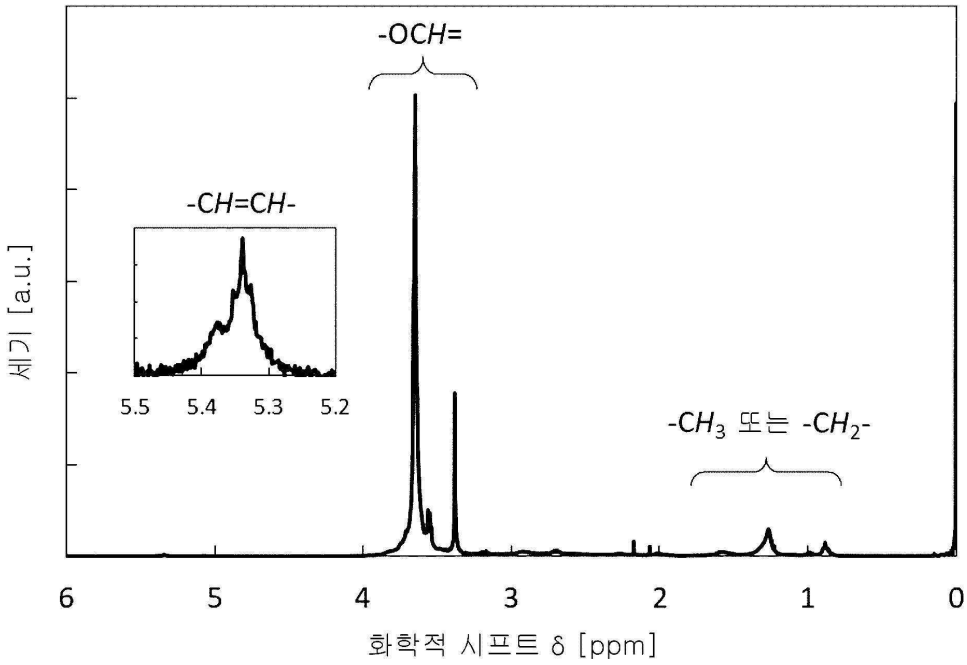
	PGMEA에의 분산성 시험	
	반도체 나노입자 질량 분율	
실시예11	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○
실시예12	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○
실시예13	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	×
	35질량%	×
실시예14	20질량%	○
	25질량%	×
	30질량%	×
	35질량%	×
실시예15	20질량%	○
	25질량%	×
	30질량%	×
	35질량%	×
실시예16	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○

	PGMEA에의 분산성 시험	
	반도체 나노입자 질량 분율	
비교예1	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○
비교예2	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○
비교예3	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○
비교예4	20질량%	×
	25질량%	×
	30질량%	×
	35질량%	×
비교예5	20질량%	○
	25질량%	○
	30질량%	○
	35질량%	○

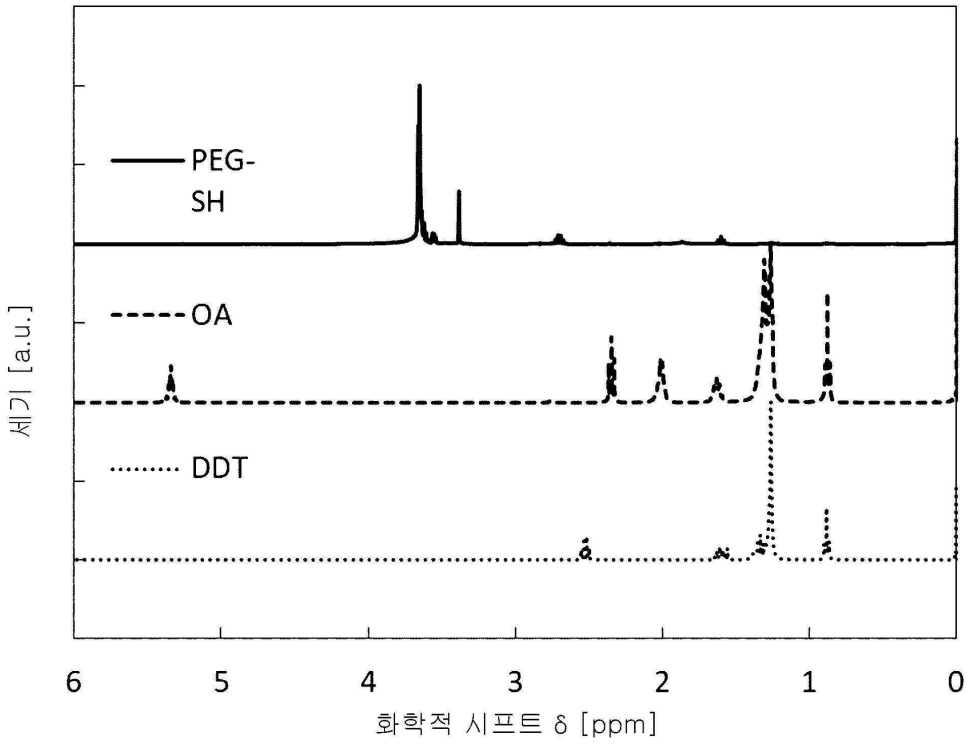
[0356]

도면

도면1


-OCH=
-CH=CH-
5.5
5.4
5.3
5.2
-CH3 또는 -CH2-
세기 [a.u.]
6
5
4
3
2
1
0
화학적 시프트 δ [ppm]

도면2


PEG-SH
OA
DDT
세기 [a.u.]
6
5
4
3
2
1
0
화학적 시프트 δ [ppm]