(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0024185
(43) 공개일자 2022년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) *C08K 9/04* (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01) *C09K 11/70* (2006.01)
C09K 11/72 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/02 (2013.01)
C08K 9/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7042662
(22) 출원일자(국제) 2020년05월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년12월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/020686
(87) 국제공개번호 WO 2020/250663
국제공개일자 2020년12월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-110307 2019년06월13일 일본(JP)
JP-P-2019-142425 2019년08월01일 일본(JP)

전체 청구항 수 : 총 25 항

(71) 출원인
쇼에이 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 2초메 1반 1고
(72) 발명자
기도 마코토
일본 사가켄 도스시 후지노키마치 아자와카자쿠라 5방 3 쇼에이 가가쿠 가부시키가이샤 도스 사업소 내
모리야마 다카후미
일본 사가켄 도스시 후지노키마치 아자와카자쿠라 5방 3 쇼에이 가가쿠 가부시키가이샤 도스 사업소 내
사사키 히로카즈
일본 사가켄 도스시 후지노키마치 아자와카자쿠라 5방 3 쇼에이 가가쿠 가부시키가이샤 도스 사업소 내
(74) 대리인
한양특허법인

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

(57) 요 약

반도체 나노 입자의 표면에, 리간드가 배위된 반도체 나노 입자 복합체로서, 상기 반도체 나노 입자는, In 및 P를 함유하는 코어와, 1층 이상의 셸을 갖는 코어/셸형 반도체 나노 입자이고, 상기 반도체 나노 입자는, 추가로 할로겐을 포함하며, 상기 반도체 나노 입자에 있어서, 원자 환산으로, In에 대한 할로겐의 몰비는, 0.80~15.00이고, 상기 리간드는, 하기 일반식 (1) : $HS\text{-}R_1\text{-}COO\text{-}R_2$ (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 1종 이상 포함하며, 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값은 9.20 이상이고, 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 700 이하이며, 또한 상기 리간드 전체의 평균 SP값은 9.10~11.00인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체이다. 본 발명에 의하면, 반도체 나노 입자의 높은 형광 양자 효율(QY)을 유지한 채, 극성을 갖는 분산매에 고질량 분율로 분산 가능한 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

(52) CPC특허분류
C09K 11/08 (2013.01)
C09K 11/70 (2013.01)
C09K 11/72 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

반도체 나노 입자의 표면에, 리간드가 배위된 반도체 나노 입자 복합체로서,

상기 반도체 나노 입자는, In 및 P를 함유하는 코어와, 1층 이상의 셸을 갖는 코어/셸형 반도체 나노 입자이고,

상기 반도체 나노 입자는, 추가로 할로겐을 포함하며, 상기 반도체 나노 입자에 있어서, 원자 환산으로, In에 대한 할로겐의 몰비는, 0.80~15.00이고,

상기 리간드는, 하기 일반식 (1):

$HS-R_1-COO-R_2$ (1)

(일반식 (1) 중, R_1은 탄소수 1~3의 알킬렌기를 나타내고, R_2는 친수기를 나타낸다.)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 1종 이상 포함하며,

상기 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값은 9.20 이상이고, 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 700 이하이며,

또한 상기 리간드 전체의 평균 SP값은 9.10~11.00인 것

을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 300 이상 700 이하인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 300 이상 600 이하인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 4

청구항 2 또는 청구항 3에 있어서,

상기 리간드와 반도체 나노 입자의 질량비(리간드/반도체 나노 입자)가 1.00 이하인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 5

청구항 2 또는 청구항 3에 있어서,

상기 리간드와 반도체 나노 입자의 질량비(리간드/반도체 나노 입자)가 0.70 이하인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 6

청구항 2 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리간드와 반도체 나노 입자의 질량비(리간드/반도체 나노 입자)가 0.40 이상인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 300 미만인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 리간드와 반도체 나노 입자의 질량비(리간드/반도체 나노 입자)가 0.40 이하인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리간드 전체에서 차지하는 상기 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 함유율이 40mol% 이상인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리간드 전체에서 차지하는 상기 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 함유율이 50mol% 이상인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리간드 전체에서 차지하는 상기 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 함유량이 60mol% 이상인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셸 중 적어도 1개가 ZnSe로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 13

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셸이 2층 이상이며, 상기 셸의 최외층이 ZnS로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 14

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셸이, 적어도, ZnSe로 형성되는 상기 코어의 외측 표면을 덮는 제1 셸과, ZnS로 형성되는 당해 제1 셸의 외측 표면을 덮는 제2 셸로 이루어지는 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 15

청구항 1 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 중의 R_2는 올리고에틸렌글리콜기, 폴리에틸렌글리콜기 및 알콕시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 16

청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 중의 R_2의 카복실기에 결합하지 않는 말단기가, 알킬기, 알케닐기 및 알키닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 17

청구항 1 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리간드는 지방족 리간드를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 지방족 리간드는, 지방족 티올, 지방족 카복실산 및 지방족 포스핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 19

청구항 1 내지 청구항 18 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반도체 나노 입자 복합체의 정제 후의 양자 효율이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 20

청구항 1 내지 청구항 19 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반도체 나노 입자 복합체의 발광 스펙트럼의 반치폭이 38nm 이하인 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 21

청구항 1 내지 청구항 20 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노 입자 복합체가, 유기 분산매에 분산된, 반도체 나노 입자 복합체 분산액.

청구항 22

청구항 1 내지 청구항 20 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노 입자 복합체가, 모노머 또는 프리폴리머에 분산된, 반도체 나노 입자 복합체 조성물.

청구항 23

청구항 1 내지 청구항 20 중 어느 한 항에 기재된 반도체 나노 입자 복합체가, 고분자 매트릭스 중에 분산된, 반도체 나노 입자 복합체 경화막.

청구항 24

In 및 P를 함유하는 코어와, 1층 이상의 셸을 갖는 코어/셸형 반도체 나노 입자이고, 추가로 할로겐을 포함하며, 원자 환산으로, In에 대한 할로겐의 몰비가 0.80~15.00인 반도체 나노 입자에, 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를 갖는 표면 수식용 화합물을 접촉시킴으로써 얻어지는 반도체 나노 입자 복합체로서,

상기 표면 수식용 화합물은, 하기 일반식 (1):

$HS-R_1-COO-R_2$ (1)

(일반식 (1) 중, R_1은 탄소수 1~3의 알킬렌기를 나타내고, R_2는 친수기를 나타낸다.)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 1종 이상 포함하며,

상기 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값은 9.20 이상이고, 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 700 이하이며,

또한 상기 표면 수식용 화합물 전체의 평균 SP값은 9.10~11.00인 것

을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

청구항 25

청구항 24에 있어서,

상기 표면 수식용 화합물은, 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를, 타단측에 지방족기를 갖는 지방족기 함유 표면 수식용 화합물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 반도체 나노 입자 복합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 양자 가둠 효과가 발현될수록 미소한 반도체 나노 입자(양자 도트, QD)는, 입경에 의존한 밴드 갭을 갖는다. 광 여기, 전하 주입 등의 수단에 의해서 반도체 나노 입자 내에 형성된 여기자는, 재결합에 의해 밴드 갭에 따른 에너지의 광자를 방출하기 때문에, 반도체 나노 입자의 조성과 그 입경을 적절히 선택함으로써, 원하는 파장에서의 발광을 얻을 수 있다.

[0003] 반도체 나노 입자는, 연구 초기에는 Cd나 Pb를 포함하는 원소를 중심으로 검토가 행해져 왔는데, Cd나 Pb가 특정 유해 물질 사용 제한 등의 규제 대상 물질이기 때문에, 근래에는 비Cd계, 비Pb계의 반도체 나노 입자의 연구가 이루어져 오고 있다.

[0004] 반도체 나노 입자는, 디스플레이 용도, 생체 표지 용도, 태양 전지 용도 등, 여러 가지 용도로의 응용이 시도되고 있다. 디스플레이 용도로서는 QD 필름, QD 패터닝, 자발광형 디바이스(QLED) 등으로의 응용이 기대되고 있다.

[0005] 도 2에, 종래의 디스플레이에 있어서 광원으로부터의 파장을 변환하기 위한 장치 구성의 개략을 도시한다. 도 2에 도시한 바와 같이, 광원에는 청색 LED(101)가 이용되고 있으며, 우선은, 이 청색광을 백색광으로 변환하는 것이 행해지고 있다. 청색광으로부터 백색광으로의 변환에는, 반도체 나노 입자를 수지 중에 분산시켜 두께가 100㎛ 정도의 필름형상으로 형성하여 이루어지는 QD 필름(102)이 적절하게 이용되고 있다. QD 필름(102)과 같은 파장 변환층에 의해서 얻어진 백색광은, 추가로, 컬러 필터(R)(104), 컬러 필터(G)(105), 및 컬러 필터(B)(106)에 의해서, 각각 적색광, 녹색광, 및 청색광으로 변환된다. 또한, 도 2에 있어서는, 편광판은 생략되어 있다.

[0006] 최근, 도 1에 도시한 바와 같이, QD 필름을 이용하지 않고 QD 패터닝을 파장 변환층으로서 이용하는 타입의 디스플레이(편향판은 도시하지 않음)의 개발이 진행되고 있다. 도 1에 도시한 타입의 디스플레이에서는, 광원인 청색 LED(1)로부터의 청색광을 백색광으로 변환하지 않고, QD 패터닝(7, 8)을 이용하여 청색광으로부터 적색광 혹은 청색광으로부터 녹색광으로 직접 변환한다. QD 패터닝(7, 8)은, 수지 중에 분산된 반도체 나노 입자를 패터닝함으로써 형성되고, 두께는 디스플레이의 구조 상의 제한으로부터 5㎛~10㎛ 정도가 된다. 또한, 청색에 대해서는, 광원인 청색 LED(1)로부터의 청색광을, 확산제를 포함하는 확산층(9)을 투과시킨 것이 이용된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 2013-136498호 공보

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) 진 타사키 저자, 「반도체 양자 도트, 그 합성법과 생명 과학으로의 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

[0009] 반도체 나노 입자 및 반도체 나노 입자 복합체는, 일반적으로 분산매에 분산되어 분산액으로서 조제되고, 각 분야에 응용된다. 특히, 디스플레이 용도에 있어서는, 글리콜에테르류, 및 글리콜에테르에스테르류 등의 극성 유기 분산매에 분산시킨 분산액을 사용하여, 상기 분산액을 경화시킴으로써, QD 필름, 및 QD 패터닝 등의 경화막을 형성시킨다. 그리고, 파장 변환 효율을 높이기 위해서, 상기 경화막 중의 반도체 나노 입자의 질량 분율은 높은 것이 요구되고 있다.

[0010] 그런데, 비극성 분산매 중에서 합성된 반도체 나노 입자 및 반도체 나노 입자 복합체는, 소수성이 높기 때문에, 비극성 분산매로의 분산은 용이하나, 극성 분산매로의 분산은 어려웠다.

[0011] 비극성 분산매 중에서 합성되는 반도체 나노 입자 및 반도체 나노 입자 복합체는, 쌍극자간력이나 수소 결합력이 작다고 추정된다. 그로 인해, 극성 분산매 중에서도, 유기 용매 중에서 합성된 반도체 나노 입자와 동일하게, 쌍극자간력이나 수소 결합력이 작은 톨루엔, 클로로포름에는 반도체 나노 입자의 분산이 가능하다. 그러나, 이들 극성 분산매는 독성이 강하기 때문에, 실용성이 없다.

[0012] 반도체 나노 입자를 극성 분산매에 분산 가능하게 하는 방법으로서는, 리간드 교환법이 알려져 있다. 리간드 교환법은, 반도체 나노 입자의 표면에 리간드를 결합시켜 얻은 반도체 나노 입자 복합체에 포함되는 리간드를, 친수기를 갖는 리간드로 치환하는 방법이다. 이로써 얻어지는 반도체 나노 입자 복합체는, 극성 분산매에 분산시키는 것이 가능하다. 그러나, 비특허문헌 1~비특허문헌 5, 및 특허문헌 1에 개시되어 있는 반도체 나노 입자 복합체는, 반도체 나노 입자의 극성 분산매로의 분산은 가능하게 되나, 발광 효율이 저하된다고 하는 문제가 있었다.

[0013] 또한, 반도체 나노 입자를 극성 분산매에 분산 가능하게 하는 방법으로서는, 그 밖에, 캡슐화법이 알려져 있는데, 캡슐화법은, 반도체 나노 입자의 표면에 리간드를 결합시켜 얻은 반도체 나노 입자 복합체에, 추가로 양친매성 폴리머를 피복하는 방법이기 때문에, 반도체 나노 입자에 대한 분산제의 양이 증가해 버려, 반도체 나노 입자의 고질량 분율화가 어려워져 버리므로, 적용이 어렵다.

[0014] 이러한 것으로부터, 반도체 나노 입자 복합체에는, 반도체 나노 입자의 높은 형광 양자 효율(QY)을 유지한 채, 극성을 갖는 분산매에 고질량 분율로 분산 가능한 것이 요구되고 있다.

[0015] 또, QD 필름, 및 QD 패터닝 등의 경화막을 형성할 때, 상기 분산액을 경화하는 경화 방법에는 모든 경화 방법이 이용되는데, 경화 방법이 열경화인 경우에는, 반도체 나노 입자 복합체의 분산액에 열이 가해지기 때문에, 반도체 나노 입자 및 반도체 나노 입자 복합체에는 내열성이 필요해진다.

[0016] 또, QD 필름, 및 QD 패터닝 등의 경화막을 형성할 때, 상기 분산액을 경화하는 방법에는 모든 경화 방법이 이용되는데, 경화 방법에 따라서는(예를 들어, 잉크젯용 등), 상기 분산액이 저점도인 것이 요구되는 경우가 있다.

[0017] 따라서, 본 발명의 목적은, 반도체 나노 입자의 높은 형광 양자 효율(QY)을 유지한 채, 극성을 갖는 분산매에 고질량 분율로 분산 가능한 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다. 또, 본 발명의 목적은, 반도체 나노 입자의 높은 형광 양자 효율(QY)을 유지한 채, 극성을 갖는 분산매에 고질량 분율로 분산 가능한 것에 더해, 내

열성이 높고, 내열성이 요구되는 용도에 있어서 유용한 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다. 또, 본 발명의 목적은, 반도체 나노 입자의 높은 형광 양자 효율(QY)을 유지한 채, 극성을 갖는 분산매에 고질량 분율로 분산 가능한 것에 더해, 분산매에 분산시켰을 때의 분산액의 점도가 낮고, 분산액의 점도가 낮은 것이 요구되는 용도에 유용한 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기 과제는, 이하의 본 발명에 의해 해결된다.

[0019] 즉, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (1)은, 반도체 나노 입자의 표면에, 리간드가 배위된 반도체 나노 입자 복합체로서, 상기 반도체 나노 입자는, In 및 P를 함유하는 코어와, 1층 이상의 셸을 갖는 코어/셸형 반도체 나노 입자이고,

[0020] 상기 반도체 나노 입자는, 추가로 할로겐을 포함하며, 상기 반도체 나노 입자에 있어서, 원자 환산으로, In에 대한 할로겐의 몰비는, 0.80~15.00이고,

[0021] 상기 리간드는, 하기 일반식 (1):

[0022] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0023] (일반식 (1) 중, R_1은 탄소수 1~3의 알킬렌기를 나타내고, R_2는 친수기를 나타낸다.)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 1종 이상 포함하며,

[0024] 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값은 9.20 이상이고, 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 700 이하이며,

[0025] 또한 상기 리간드 전체의 평균 SP값은 9.10~11.00인 것

[0026] 을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0027] 또, 본 발명 (2)는, 상기 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 300 이상 700 이하인 것을 특징으로 하는 (1)의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0028] 또, 본 발명 (3)은, 상기 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 300 이상 600 이하인 것을 특징으로 하는 (1)의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0029] 또, 본 발명 (4)는, 상기 리간드와 반도체 나노 입자의 질량비(리간드/반도체 나노 입자)가 1.00 이하인 것을 특징으로 하는 (2) 또는 (3)의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0030] 또, 본 발명 (5)는, 상기 리간드와 반도체 나노 입자의 질량비(리간드/반도체 나노 입자)가 0.70 이하인 것을 특징으로 하는 (2) 또는 (3)의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0031] 또, 본 발명 (6)은, 상기 리간드와 반도체 나노 입자의 질량비(리간드/반도체 나노 입자)가 0.40 이상인 것을 특징으로 하는 (2)~(5) 중 어느 하나의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0032] 또, 본 발명 (7)은, 상기 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 300 미만인 것을 특징으로 하는 (1)의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0033] 또, 본 발명 (8)은, 상기 리간드와 반도체 나노 입자의 질량비(리간드/반도체 나노 입자)가 0.40 이하인 것을 특징으로 하는 (7)의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0034] 또, 본 발명 (9)는, 상기 리간드 전체에서 차지하는 상기 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 함유율이 40mol% 이상인 것을 특징으로 하는 (1)~(8) 중 어느 하나의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0035] 또, 본 발명 (10)은, 상기 리간드 전체에서 차지하는 상기 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 함유율이 50mol% 이상인 것을 특징으로 하는 (1)~(8) 중 어느 하나의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0036] 또, 본 발명 (11)은, 상기 리간드 전체에서 차지하는 상기 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 함유량이 60mol% 이상인 것을 특징으로 하는 (1)~(8) 중 어느 하나의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이

다.

[0037] 또, 본 발명 (12)는, 상기 셸 중 적어도 1개가 ZnSe로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 (1)~(11) 중 어느 하나의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0038] 또, 본 발명 (13)은, 상기 셸이 2층 이상이며, 상기 셸의 최외층이 ZnS로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 (1)~(12) 중 어느 하나의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0039] 또, 본 발명 (14)는, 상기 셸이, 적어도, ZnSe로 형성되는 상기 코어의 외측 표면을 덮는 제1 셸과, ZnS로 형성되는 당해 제1 셸의 외측 표면을 덮는 제2 셸로 이루어지는 것을 특징으로 하는 (1)~(13) 중 어느 하나의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0040] 또, 본 발명 (15)는, 상기 일반식 (1) 중의 R_2는 올리고에틸렌글리콜기, 폴리에틸렌글리콜기 및 알콕시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 (1)~(14) 중 어느 하나의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0041] 또, 본 발명 (16)은, 상기 일반식 (1) 중의 R_2의 카복실기에 결합하지 않는 말단기가, 알킬기, 알케닐기 및 알키닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 (1)~(15) 중 어느 하나의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0042] 또, 본 발명 (17)은, 상기 리간드는 지방족 리간드를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 (1)~(16) 중 어느 하나의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0043] 또, 본 발명 (18)은, 상기 지방족 리간드는, 지방족 티올, 지방족 카복실산 및 지방족 포스핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 (17)의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0044] 또, 본 발명 (19)는, 상기 반도체 나노 입자 복합체의 정제 후의 양자 효율이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 (1)~(18) 중 어느 하나의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0045] 또, 본 발명 (20)은, 상기 반도체 나노 입자 복합체의 발광 스펙트럼의 반치폭이 38㎚ 이하인 것을 특징으로 하는 (1)~(19) 중 어느 하나의 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0046] 또, 본 발명 (21)은, (1)~(20) 중 어느 하나의 반도체 나노 입자 복합체가, 유기 분산매에 분산된 반도체 나노 입자 복합체 분산액을 제공하는 것이다.

[0047] 또, 본 발명 (22)는, (1)~(20) 중 어느 하나의 반도체 나노 입자 복합체가, 모노머 또는 프리폴리머에 분산된 반도체 나노 입자 복합체 조성물을 제공하는 것이다.

[0048] 또, 본 발명 (23)은, (1)~(20) 중 어느 하나의 반도체 나노 입자 복합체가, 고분자 매트릭스 중에 분산된 반도체 나노 입자 복합체 경화막을 제공하는 것이다.

[0049] 또, 본 발명 (24)는, In 및 P를 함유하는 코어와, 1층 이상의 셸을 갖는 코어/셸형 반도체 나노 입자이고, 추가로 할로겐을 포함하며, 원자 환산으로, In에 대한 할로겐의 몰비가 0.80~15.00인 반도체 나노 입자에, 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를 갖는 표면 수식용 화합물을 접촉시킴으로써 얻어지는 반도체 나노 입자 복합체로서,

[0050] 상기 표면 수식용 화합물은, 하기 일반식 (1):

[0051] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0052] (일반식 (1) 중, R_1은 탄소수 1~3의 알킬렌기를 나타내고, R_2는 친수기를 나타낸다.)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 1종 이상 포함하며, 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값은 9.20 이상이고, 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 700 이하이며,

[0053] 또한 상기 표면 수식용 화합물 전체의 평균 SP값은 9.10~11.00인 것

[0054] 을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0055] 또, 본 발명 (25)는, 상기 표면 수식용 화합물은, 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를, 타단측에 지방족기를 갖는 지방족기 함유 표면 수식용 화합물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 (24)의 반도체 나노

입자 복합체를 제공하는 것이다.

[0056] 또한, 본원에 있어서 「~」로 나타내는 범위는, 그 양단에 나타내는 숫자를 포함한 범위로 한다.

발명의 효과

[0057] 본 발명에 의하면, 반도체 나노 입자의 높은 형광 양자 효율(QY)을 유지한 채, 극성을 갖는 분산매에 고질량 분율로 분산 가능한 반도체 나노 입자 복합체를 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 반도체 나노 입자의 높은 형광 양자 효율(QY)을 유지한 채, 극성을 갖는 분산매에 고질량 분율로 분산 가능한 것에 더해, 내열성이 높고, 내열성이 요구되는 용도에 있어서 유용한 반도체 나노 입자 복합체를 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 반도체 나노 입자의 높은 형광 양자 효율(QY)을 유지한 채, 극성을 갖는 분산매에 고질량 분율로 분산 가능한 것에 더해, 분산매에 분산시켰을 때의 분산액의 점도가 낮고, 분산액의 점도가 낮은 것이 요구되는 용도에 유용한 반도체 나노 입자 복합체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0058] 도 1은 QD 디바이스를 도시한 모식도이다.

도 2는 QD 디바이스를 도시한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] (반도체 나노 입자 복합체)

[0060] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (A)는, 반도체 나노 입자의 표면에, 리간드가 배위된 반도체 나노 입자 복합체로서,

[0061] 상기 반도체 나노 입자는, In 및 P를 함유하는 코어와, 1층 이상의 셸을 갖는 코어/셸형 반도체 나노 입자이고,

[0062] 상기 반도체 나노 입자는, 추가로 할로겐을 포함하며, 상기 반도체 나노 입자에 있어서의 In에 대한 할로겐의 몰비가, 원자 환산으로, 0.80~15.00이고,

[0063] 상기 리간드는, 하기 일반식 (1):

[0064] $HS\text{-}R_1\text{-}COO\text{-}R_2$ (1)

[0065] (일반식 (1) 중, R_1은 탄소수 1~3의 알킬렌기를 나타내고, R_2는 친수기를 나타낸다.)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 1종 이상 포함하며,

[0066] 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값은 9.20 이상이고, 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 700 이하이며,

[0067] 또한 상기 리간드 전체의 평균 SP값은 9.10~11.00인 것

[0068] 을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체이다.

[0069] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체는, 반도체 나노 입자의 표면에 리간드가 배위된 반도체 나노 입자와 리간드의 복합체이다. 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체는, 반도체 나노 입자와 리간드를 접촉시킴으로써 얻어진 것이다.

[0070] 본 발명에 있어서, 반도체 나노 입자 복합체란, 발광 특성을 갖는 반도체의 나노 입자 복합체이다. 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체는 340nm~480nm의 광을 흡수하고, 발광 피크 파장이 400nm~750nm의 광을 발광하는 입자이다.

[0071] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체의 발광 스펙트럼의 반치폭(FWHM)은 38nm 이하인 것이 바람직하고, 또 35nm 이하인 것이 바람직하다. 발광 스펙트럼의 반치폭이 상기 범위임으로써, 반도체 나노 입자 복합체를 디스플레이 등에 응용했을 때에 혼색을 저감할 수 있다.

[0072] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체의 형광 양자 효율(QY)은 80% 이상인 것이 바람직하고, 85% 이상인 것이 보다 바람직하다. 반도체 나노 입자 복합체의 형광 양자 효율이 80% 이상임으로써, 반도체 나노 입자를 응용에 이용할 때, 보다 효율적으로 색 변환이 가능하다.

[0073] 본 발명에 있어서, 반도체 나노 입자 복합체의 광학 특성을, 양자 효율 측정 시스템을 이용하여 측정할 수 있다. 반도체 나노 입자 복합체를 분산액에 분산시키고, 여기광을 쬐어 발광 스펙트럼을 얻는다. 여기서 얻어진 발광 스펙트럼으로부터 재여기되어 형광 발광한 만큼의 재여기 형광 발광 스펙트럼을 뺀 재여기 보정 후의 발광 스펙트럼으로부터 형광 양자 효율(QY)과 반치폭(FWHM)을 산출한다. 분산액은 예를 들어 노말헥산이나 PGMEA, 클로로포름 등을 들 수 있다.

[0074] (반도체 나노 입자)

[0075] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체를 구성하는 반도체 나노 입자는, In 및 P를 함유하는 코어와, 1층 이상의 셸을 갖는 코어/셸형 반도체 나노 입자이다. 반도체 나노 입자에 있어서, 셸은 적어도 1층 있으면 되고, 반도체 나노 입자로서는, 예를 들어, 코어와 1층의 셸로 이루어지는 코어/셸형의 반도체 나노 입자, 코어와 2층의 셸로 이루어지는 코어/셸형의 반도체 나노 입자, 코어와 3층 이상의 셸로 이루어지는 코어/셸형의 반도체 나노 입자를 들 수 있다. 특히 셸이 2층 이상으로 이루어짐으로써, 반도체 나노 입자의 형광 양자 효율을 유지할 수 있고, 반도체 나노 입자 복합체로서도 높은 형광 양자 효율을 갖는 것이 가능해진다. 또, 반도체 나노 입자의 구조로서는, 셸이 코어의 표면 중 적어도 일부를 덮고 있으면 되나, 셸이 코어의 표면 전체를 덮는 구조가 바람직하고, 셸이 코어의 표면 전체를 균일하게 덮고 있는 구조가 특히 바람직하다.

[0076] 셸은, Zn 및 Se를 포함하는 조성의 셸을 포함하고 있는 것이 바람직하고, 셸 중 적어도 1개가 ZnSe로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 반도체 나노 입자가 2층 이상의 셸을 갖고 있는 경우, 최외층이 Zn 및 S를 포함하는 조성의 셸인 것이 바람직하고, ZnS인 것이 더 바람직하다.

[0077] 특히, 셸이, 적어도, ZnSe로 형성되어 있고, 코어 입자의 외측 표면을 덮는 제1 셸과, ZnS로 형성되어 있으며, 제1 셸의 외측 표면을 덮는 제2 셸로 이루어지는 경우, 형광 양자 효율을 높일 수 있다.

[0078] 본 발명의 효과를 해치지 않는 이상, 셸 중의 조성이 반드시 양론 조성일 필요는 없고, 각 셸 중에 Zn, Se, S 이외의 원소를 포함하고 있어도 되며, 셸 중에서 셸을 구성하는 원소의 비율이 변화하는 구배형의 셸을 1개 이상 갖고 있어도 된다.

[0079] 여기서, 본 발명에 있어서, 셸이 코어 중 적어도 일부를 덮고 있는지의 여부나, 셸 내부의 원소 분포에 대해서는, 예를 들어, 투과형 전자 현미경을 이용한 에너지 분산형 X선 분광법(TEM-EDX)을 이용하여 조성 분석 해석함으로써 확인할 수 있다.

[0080] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체에 따르는 반도체 나노 입자는, 할로겐을 포함한다. 반도체 나노 입자 중의 In에 대한 할로겐의 몰비는, 원자 환산으로, 0.80~15.00, 바람직하게는 1.00~15.00이다. 반도체 나노 입자에 함유되는 할로겐은, F, Cl, Br이 바람직하다. 반도체 나노 입자가 할로겐을 상기 범위에서 포함함으로써, 높은 형광 양자 효율, 좁은 반치폭을 얻을 수 있고, 또한, 후술하는 반도체 나노 입자 복합체의 합성시에, 응집체의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 할로겐은 반도체 나노 입자의 코어와 셸의 계면 및/또는 반도체 나노 입자의 셸 중에 존재함으로써, 상기 서술한 효과를 보다 볼 수 있다.

[0081] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체에 따르는 반도체 나노 입자 중, In에 대한 P의 몰비는, 원자 환산으로, 0.20~0.95인 것이 바람직하다. 또한, In에 대한 Zn의 몰비는, 원자 환산으로, 10.00~60.00인 것이 바람직하다.

[0082] 반도체 나노 입자를 구성하는 원소의 분석에 대해서는, 고주파 유도 결합 플라즈마 발광 분석 장치(ICP) 혹은 형광 X선 분석 장치(XRF)를 이용하여 행할 수 있다.

[0083] 이하에 반도체 나노 입자의 제작 방법에 관한 예를 개시한다.

[0084] In의 전구체, P의 전구체, 및 필요에 따라서 첨가물을 용매 중에서 혼합하여 얻어진 전구체 혼합액을 가열함으로써, 반도체 나노 입자의 코어를 형성할 수 있다. 용매로서는 배위성 용매나 비배위성 용매가 이용된다.

[0085] 용매의 예로서는, 1-옥타데센, 헥사데칸, 스쿠알란, 올레일아민, 트리옥틸포스핀, 및 트리옥틸포스핀옥시드 등을 들 수 있다.

[0086] In의 전구체로서는, 상기 In을 포함하는 아세트산염, 카복실산염, 및 할로겐 화물 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0087] P의 전구체로서는, 상기 P를 포함하는 유기 화합물이나 가스를 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 전구체가 가스인 경우에는, 상기 가스 이외를 포함하는 전구체 혼합액에 가스를 주입하면서 반응시킴으로써 코

어를 형성시킬 수 있다.

[0088] 반도체 나노 입자는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 이상, In 및 P 이외의 원소를 1종 또는 그 이상 포함하고 있어도 되고, 그 경우에는 상기 원소의 전구체를 코어 형성시에 첨가하면 된다. 첨가물로서는, 예를 들어, 분산제로서 카복실산, 아민류, 티올류, 포스핀류, 포스핀옥시드류, 포스핀산류, 및 포스폰산류 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 분산제는 용매를 겸할 수도 있다.

[0089] 반도체 나노 입자의 코어를 형성 후, 필요에 따라서 할로겐화물을 더함으로써, 반도체 나노 입자의 발광 특성을 향상시킬 수 있다.

[0090] 어느 실시 형태에서는, In 전구체, 및 필요에 따라서 분산제를 용매 중에 첨가한 전구체 용액을 진공하에서 혼합하고, 일단 100℃~300℃에서 6시간~24시간 가열한 후, 추가로 P 전구체를 첨가하여 200℃~400℃에서 3분~60분 가열 후, 냉각한다. 추가로 할로겐 전구체를 첨가하여, 25℃~300℃, 바람직하게는 100℃~300℃, 보다 바람직하게는 150℃~280℃에서 가열 처리함으로써, 코어 입자를 포함하는 코어 입자 분산액을 얻을 수 있다.

[0091] 합성된 코어 입자 분산액에, 셸 형성 전구체를 첨가함으로써, 반도체 나노 입자는 코어/셸 구조를 취하여, 형광 양자 효율(QY) 및 안정성을 높일 수 있다.

[0092] 셸을 구성하는 원소는 코어 입자의 표면에서 합금이나 헤테로 구조, 또는 아몰퍼스 구조 등의 구조를 취하고 있다고 생각되나, 일부는 확산에 의해 코어 입자의 내부로 이동하고 있는 것도 생각할 수 있다.

[0093] 첨가된 셸 형성 원소는, 주로 코어 입자의 표면 부근에 존재하여, 반도체 나노 입자를 외적 인자로부터 보호하는 역할을 갖고 있다. 반도체 나노 입자의 코어/셸 구조는 셸이 코어 중 적어도 일부를 덮고 있는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 코어 입자의 표면 전체를 균일하게 덮고 있는 것이 바람직하다.

[0094] 어느 실시 형태에서는, 상기 서술한 코어 입자 분산액에 Zn 전구체와 Se 전구체를 첨가 후, 150℃~300℃, 바람직하게는 180℃~250℃에서 가열하고, 그 후 Zn 전구체와 S 전구체를 첨가하여, 200℃~400℃, 바람직하게는 250℃~350℃에서 가열한다. 이로써 코어/셸형의 반도체 나노 입자를 얻을 수 있다.

[0095] 여기서, 특별히 한정되는 것은 아니나, Zn 전구체로서는, 아세트산 아연, 프로피온산 아연 및 미리스트산 아연 등의 카복실산염이나, 염화아연 및 브롬화아연 등의 할로겐화물, 디에틸아연 등의 유기염 등을 이용할 수 있다.

[0096] Se 전구체로서는, 트리부틸포스핀셀레니드, 트리옥틸포스핀셀레니드 및 트리스(트리메틸실릴)포스핀셀레니드 등의 포스핀셀레니드류, 벤젠셀레놀 및 셀레노시스테인 등의 셀레놀류, 및 셀렌/옥타데센 용액 등을 사용할 수 있다.

[0097] S 전구체로서는, 트리부틸포스핀술피드, 트리옥틸포스핀술피드 및 트리스(트리메틸실릴)포스핀술피드 등의 포스핀술피드류, 옥탄티올, 도데칸티올 및 옥타데칸티올 등의 티올류, 및 유황/옥타데센 용액 등을 사용할 수 있다.

[0098] 셸의 전구체는 미리 혼합하여, 한 번에, 혹은 여러 차례로 나누어 첨가해도 되고, 각각 따로따로 한 번에, 혹은 여러 차례로 나누어 첨가해도 된다. 셸 전구체를 여러 차례로 나누어 첨가하는 경우에는, 각 셸 전구체 첨가 후에 각각 온도를 바꾸어 가열해도 된다.

[0099] 본 발명에 있어서 반도체 나노 입자의 제작 방법은 특별히 한정되지 않으며, 상기에 개시한 방법 외, 종래 행해지고 있는, 핫 인젝션법이나, 균일 용매법, 역미셀(逆micelle)법, CVD법 등에 의한 제작 방법이나, 임의의 방법을 채용해도 상관없다.

[0100] (리간드)

[0101] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체는, 상기 반도체 나노 입자의 표면에 리간드가 배위된 것이다. 여기서 말하는 배위란, 배위자가 반도체 나노 입자의 표면에 화학적으로 영향을 주고 있는 것을 나타낸다. 반도체 나노 입자의 표면에 배위 결합이나 다른 임의의 결합 양식(예를 들어 공유 결합, 이온 결합, 수소 결합 등)으로 결합하고 있어도 되고, 혹은 반도체 나노 입자의 표면 중 적어도 일부에 배위자를 갖고 있는 경우에는, 반드시 결합을 형성하고 있지 않아도 된다.

[0102] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체에 있어서, 반도체 나노 입자에 배위되는 리간드는, 하기 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 포함한다.

[0103] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0104] 일반식 (1) 중, R_1은 탄소수 1~3의 알킬렌기를 나타내고, R_2는 친수기를 나타낸다. 즉, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르는, R_1의 한쪽에 -SH가 결합하고, 다른쪽에 -COO-R_2가 결합하고 있는 화합물이다. 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체에 있어서, 반도체 나노 입자에 배위되는 리간드는, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 1종을 포함하고 있어도 되고, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 2종 이상을 포함하고 있어도 된다.

[0105] 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르가 반도체 나노 입자에 배위됨으로써, 형광 양자 효율이 높고, 반치폭이 좁은 반도체 나노 입자 복합체를 얻을 수 있다.

[0106] 일반식 (1) 중, R_1로서는, 메틸렌기(-CH_2-), 에틸렌기(-CH_2CH_2-), 프로필렌기(-$CH_2CH_2CH_2$-), 메틸에틸렌기(-$CH(CH_3)$-), 디메틸메틸렌기(-$C(CH_3)_2$-)를 들 수 있다.

[0107] 일반식 (1)에 있어서, R_2는 친수기이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 알킬기, 알키닐기, 알케닐기, 알콕시기, 히드록시기, 알데히드기, 카복실기, 아미노기, 이미노기, 니트로기, 시아노기, 비닐기, 아릴기, 할로게노기, 케톤기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 실록산 결합 등의 기를 포함하는 친수기를 들 수 있다. R_2는, 올리고에틸렌글리콜기, 폴리에틸렌글리콜기 또는 알콕시기를 갖는 친수기가 바람직하고, 올리고에틸렌글리콜기 또는 폴리에틸렌글리콜기인 것이 특히 바람직하다. R_2가, 올리고에틸렌글리콜기, 폴리에틸렌글리콜기 또는 알콕시기를 갖는 친수기임으로써 반도체 나노 입자를 극성 용매 중에 고농도로 분산시킬 수 있다. 또한, 일반식 (1)에 있어서, R_2의 카복실기에 결합하지 않는 측의 말단기가, 알킬기, 알케닐기 및 알키닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다. R_2의 카복실기에 결합하지 않는 측의 말단기가, 알킬기, 알케닐기 및 알키닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나임으로써, 반도체 나노 입자 복합체 간의 상호 작용을 억제하여, 반도체 나노 입자를 극성 용매 중에 고농도로 분산시킬 수 있다.

[0108] 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량은, 700 이하이다. 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 700 이하임으로써, 반도체 나노 입자를 극성 용매에 고농도로 분산시키는 것이 가능해진다.

[0109] 또한, 본 발명에 있어서, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량은, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 평균 분자량을 가리킨다. 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 평균 분자량에 대해서는, GPC법(겔 침투 크로마토그래피)을 이용하여 측정해, 얻어진 값의 수평균을 평균 분자량(수평균 분자량 Mn)으로 한다.

[0110] 또한, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값은, 9.20 이상, 바람직하게는 9.20~12.00이다. SP값이 상기 범위임으로써, 반도체 나노 입자를 극성 용매 중에 분산시키는 것이 가능해진다. 여기서, SP값은 Y-MB법에 의해 계산하여 결정된다. 본 발명에 있어서, 리간드로서, 2종류 이상의 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 이용하는 경우에는, 각각의 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값에 각각의 메르캅토 지방산 에스테르의 체적분율을 곱한 후, 모두 더한 SP값을 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값으로 한다. 예를 들어, 반도체 나노 입자에, SP값 A_1의 메르캅토 지방산 에스테르가 P_1체적%, SP값 A_2의 메르캅토 지방산 에스테르가 P_2체적%…로 배위되어 있는 경우, 메르캅토 지방산 에스테르 SP값은 이하의 식 (2)로 표시된다.

[0111] 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값=Σ(Ai×Pi/100) (2)

[0112] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체에 있어서, 리간드로서, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르 이외의 리간드를 포함할 수 있다. 이러한 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르 이외의 리간드로서는, 일단측에 반도체 나노 입자에 배위되는 결합성의 기를 갖고 있는 화합물이면, 특별히 제한되지 않으며, 반도체 나노 입자에 배위되는 화합물로서 사용 가능하고, 또한, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르와의 병용으로, 리간드 전체의 평균 SP값을, 9.20~11.00, 바람직하게는 9.20~10.00로 조절할 수 있는 것이면 된다.

[0113] 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르 이외의 리간드의 SP값은, 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 7.50~15.00, 특히 바람직하게는 7.50~15.00이다.

[0114] 반도체 나노 입자에 배위되는 리간드 전체의 평균 SP값은, 9.20~11.00, 바람직하게는 9.20~10.00이다. 반도체

나노 입자에 배위되는 리간드 전체의 평균 SP값이 상기 범위에 있음으로써, 반도체 나노 입자를 극성 용매 중에 분산시키는 것이 가능해진다. 리간드의 SP값은 Y-MB법을 이용하여 구조식으로부터 산출할 수 있다. 반도체 나노 입자에 배위되는 리간드가 복수종인 경우에는, 각 리간드의 SP값에 리간드의 체적분율을 곱한 후, 모두 더한 전체 리간드의 평균 SP값을 리간드의 SP값으로 한다. 예를 들어, 반도체 나노 입자에, SP값 A_1의 리간드가 P_1체적%, SP값 A_2의 리간드가 P_2체적%…로 배위되어 있는 경우, 전체 리간드의 평균의 SP값은 이하의 식 (3)으로 표시된다.

[0115] 전체 리간드의 평균의 SP값=Σ(Ai×Pi/100) (3)

[0116] 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르 이외의 리간드로서는, 지방족 리간드가 바람직하다. 리간드로서, 지방족 리간드를 포함함으로써, 반도체 나노 입자를 극성 용매 중에 고농도로 분산할 수 있다. 또한, 보다 폭넓은 범위의 SP값의 유기 용매에도 분산이 가능해진다. 또, 후술하는 조성물 그리고 분산액에 적용할 때에, 분산매의 선택 사항을 넓히는 것이 가능해진다.

[0117] 지방족 리간드로서는, 지방족 티올, 지방족 카복실산, 지방족 포스핀, 지방족 포스핀옥시드, 지방족 아민 등을 들 수 있고, 반도체 나노 입자와의 배위력의 강도로부터, 지방족 티올, 지방족 카복실산 및 지방족 포스핀 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하다. 또, 지방족 리간드의 지방족기는, 치환기나 헤테로 원자를 포함해도 된다.

[0118] 리간드 전체에서 차지하는 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 함유율은, 40mol% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50mol% 이상, 더 바람직하게는 60mol% 이상이다. 리간드 전체에서 차지하는 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 함유율을 상기 범위로 함으로써, 반도체 나노 입자를 극성 용매 중에 고농도로 분산하고, 또한 양자 효율을 높일 수 있다.

[0119] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (A)로서는, 이하의 제1 형태를 들 수 있다. 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (A)의 제1 형태는, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (A) 중, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이, 300 이상 700 이하, 바람직하게는 300 이상 600 이하인 반도체 나노 입자 복합체이다.

[0120] 즉, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (A)의 제1 형태는, 반도체 나노 입자의 표면에, 리간드가 배위된 반도체 나노 입자 복합체로서,

[0121] 상기 반도체 나노 입자는, In 및 P를 함유하는 코어와, 1층 이상의 셸을 갖는 코어/셸형 반도체 나노 입자이고,

[0122] 상기 반도체 나노 입자는, 추가로 할로겐을 포함하며, 상기 반도체 나노 입자에 있어서, 원자 환산으로, In에 대한 할로겐의 몰비는, 0.80~15.00이고,

[0123] 상기 리간드는, 하기 일반식 (1):

[0124] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0125] (일반식 (1) 중, R_1은 탄소수 1~3의 알킬렌기를 나타내고, R_2는 친수기를 나타낸다.)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 1종 이상 포함하며,

[0126] 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값은 9.20 이상이고, 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 300 이상 700 이하, 바람직하게는 300 이상 600 이하이며,

[0127] 또한 상기 리간드 전체의 평균 SP값은 9.10~11.00인 것

[0128] 을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체이다. 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이, 상기 범위에 있음으로써, 반도체 나노 입자가 유기 용매 중에 분산하기 위해서 충분한 입체 장해가 확보되어, 보다 고농도로 분산시키는 것이 가능해지고, 또한, 반도체 나노 입자 복합체의 내열성이 향상한다. 또한, 본 발명에 있어서, 내열성이란, 반도체 나노 입자 복합체를 어느 온도하에서 열처리했을 때에, 열처리 전에 분산되어 있던 용매에 열처리 후에도 재분산 가능한 것을 의미한다.

[0129] 내열성의 평가의 실시 형태 중 하나로서, 반도체 나노 입자 복합체를 대기 분위기 중, 180℃에서 1시간 처리한 후, 반도체 나노 입자 복합체의 양용매에 재분산하는지의 여부로 판단한다. 내열성이 충분하지 않은 반도체 나노 입자 복합체는, 리간드의 변성 또는 이탈에 의해서, 가열 후의 양용매로의 분산성이 현저하게 저하한다.

[0130] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (A)의 제1 형태에서는, 리간드와 반도체 나노 입자의 질량비(리간드/반도체

나노 입자)가, 1.00 이하인 것이 바람직하고, 0.70 이하인 것이 더 바람직하다. 리간드와 반도체 나노 입자의 질량비(리간드/반도체 나노 입자)가, 상기 범위에 있음으로써, 반도체 나노 입자 복합체의 내열성을 유지하면서, 반도체 나노 입자를 극성 용매에 고농도로 분산시키는 것이 가능해진다.

[0131] 또, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (A)의 제1 형태에서는, 리간드와 반도체 나노 입자의 질량비(리간드/반도체 나노 입자)가, 0.40 이상인 것이 바람직하다. 리간드와 반도체 나노 입자의 질량비(리간드/반도체 나노 입자)가, 상기 범위에 있음으로써, 반도체 나노 입자 복합체의 내열성을 유지하면서, 반도체 나노 입자를 극성 용매에 고농도로 분산시키는 것이 가능해진다.

[0132] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (A)로서는, 이하의 제2 형태를 들 수 있다. 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (A)의 제2 형태는, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (A) 중, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이, 300 미만인 반도체 나노 입자 복합체이다.

[0133] 즉, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (A)의 제2 형태는, 반도체 나노 입자의 표면에, 리간드가 배위된 반도체 나노 입자 복합체로서,

[0134] 상기 반도체 나노 입자는, In 및 P를 함유하는 코어와, 1층 이상의 셸을 갖는 코어/셸형 반도체 나노 입자이고,

[0135] 상기 반도체 나노 입자는, 추가로 할로겐을 포함하며, 상기 반도체 나노 입자에 있어서, 원자 환산으로, In에 대한 할로겐의 몰비는, 0.80~15.00이고,

[0136] 상기 리간드는, 하기 일반식 (1):

[0137] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0138] (일반식 (1) 중, R_1은 탄소수 1~3의 알킬렌기를 나타내고, R_2는 친수기를 나타낸다.)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 1종 이상 포함하며,

[0139] 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값은 9.20 이상이고, 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 300 미만, 바람직하게는 100 이상 300 미만이며,

[0140] 또한 상기 리간드 전체의 평균 SP값은 9.10~11.00인 것

[0141] 을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체이다. 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이, 상기 범위에 있음으로써, 반도체 나노 입자 복합체를 고질량 분율로 분산시켜도 분산액의 점도를 낮출 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 반도체 나노 입자 복합체를 고질량 분율로 분산시켰을 때의 분산액의 점도가 낮다는 것은, 반도체 나노 입자 복합체를, 반도체 나노 입자의 질량 비율로 30.0질량%가 되도록, 이소보닐 아크릴레이트에 분산시켰을 때에, 25℃에 있어서의 점도가 30cp 이하인 것을 의미한다.

[0142] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (A)의 제2 형태에서는, 리간드와 반도체 나노 입자의 질량비(리간드/반도체 나노 입자)가, 0.40 이하인 것이 바람직하다. 리간드와 반도체 나노 입자의 질량비(리간드/반도체 나노 입자)가, 상기 범위에 있음으로써, 반도체 나노 입자 복합체를 분산시킨 분산액의 점도의 증가를 억제하면서, 반도체 나노 입자를 극성 용매에 고농도로 분산시키는 것이 가능해진다.

[0143] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)는, In 및 P를 함유하는 코어와, 1층 이상의 셸을 갖는 코어/셸형 반도체 나노 입자이고, 추가로 할로겐을 포함하며, 원자 환산으로, In에 대한 할로겐의 몰비가 0.80~15.00인 반도체 나노 입자에, 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를 갖는 표면 수식용 화합물을 접촉시킴으로써 얻어지는 반도체 나노 입자 복합체로서,

[0144] 상기 표면 수식용 화합물은, 하기 일반식 (1):

[0145] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0146] (일반식 (1) 중, R_1은 탄소수 1~3의 알킬렌기를 나타내고, R_2는 친수기를 나타낸다.)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 1종 이상 포함하며,

[0147] 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값은 9.20 이상이고, 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 700 이하이며,

[0148] 또한 상기 표면 수식용 화합물 전체의 평균 SP값은 9.10~11.00인 것

[0149] 을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체이다.

[0150] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)는, 반도체 나노 입자에, 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를 갖는 표면 수식용 화합물을 접촉시킴으로써 얻어지는 반도체 나노 입자 복합체이다. 반도체 나노 입자에 표면 수식용 화합물을 접촉시키는 방법은, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 반도체 나노 입자의 분산액에, 표면 수식용 화합물을 첨가하는 방법을 들 수 있다. 표면 수식용 화합물의 반도체 나노 입자로의 결합력에 따라서는, 표면 수식용 화합물을 첨가할 때에 가열이나 교반을 수반해도 된다.

[0151] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)에 따르는 반도체 나노 입자는, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (A)에 따르는 반도체 나노 입자와 동일하다.

[0152] 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를 갖는 표면 수식용 화합물에 따르는 결합성기로서는, 티올기, 카복실산기, 포스핀기, 포스핀옥시드기, 아민기 등을 들 수 있다. 일단측에 반도체 나노 입자에 결합성기를 갖는 표면 수식용 화합물로서는, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (A)에 따르는 리간드를 들 수 있다.

[0153] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)에서는, 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를 갖는 표면 수식용 화합물로서, 하기 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 포함한다.

[0154] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0155] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)에 있어서, 표면 수식용 화합물인 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르는, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (A)에 있어서의 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르와 동일하다.

[0156] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)에 있어서, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를, 표면 수식용 화합물로서 이용함으로써, 형광 양자 효율이 높고, 반치폭이 좁은 반도체 나노 입자 복합체를 얻을 수 있다.

[0157] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)에 있어서, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량은, 700 이하이다. 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 700 이하임으로써, 반도체 나노 입자를 극성 용매에 고농도로 분산시키는 것이 가능해진다.

[0158] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)에 있어서, 또한, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값은, 9.20 이상, 바람직하게는 9.20~12.00이다. SP값이 상기 범위임으로써, 반도체 나노 입자를 극성 용매 중에 분산시키는 것이 가능해진다.

[0159] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)에 있어서, 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를 갖는 표면 수식용 화합물로서, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르 이외의 표면 수식용 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르 이외의 표면 수식용 화합물로서는, 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성의 기를 갖고 있는 화합물이면, 특별히 제한되지 않으며, 반도체 나노 입자의 표면 수식용의 화합물로서 사용 가능하고, 또한, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르와의 병용으로, 표면 수식용 화합물 전체의 평균 SP값을, 9.20~11.00, 바람직하게는 9.20~10.00으로 조절할 수 있는 것이면 된다.

[0160] 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르 이외의 표면 수식용 화합물의 SP값은, 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 7.00~15.00, 특히 바람직하게는 7.50~15.00이다.

[0161] 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를 갖는 표면 수식용 화합물 전체의 평균 SP값은, 9.20~11.00, 바람직하게는 9.20~10.00이다. 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를 갖는 표면 수식용 화합물 전체의 평균 SP값이 상기 범위에 있음으로써, 반도체 나노 입자를 극성 용매 중에 분산시키는 것이 가능해진다.

[0162] 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르 이외의 표면 수식용 화합물로서는, 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를 갖고, 타단측에 지방족기를 갖는 지방족기 함유 표면 수식용 화합물이 바람직하다. 표면 수식용 화합물로서, 지방족기 함유 표면 수식용 화합물을 포함함으로써, 반도체 나노 입자를 극성 용매 중에 고농도로 분산할 수 있다. 또한, 보다 폭넓은 범위의 SP값의 유기 용매에도 분산이 가능해진다. 또, 후술하는 조성물 그리고 분산액에 적용할 때에, 분산매의 선택 사항을 넓히는 것이 가능해진다.

[0163] 지방족기 함유 표면 수식용 화합물로서는, 지방족 티올, 지방족 카복실산, 지방족 포스핀, 지방족

포스핀옥시드, 지방족 아민 등을 들 수 있고, 반도체 나노 입자와의 배위력의 강도로부터, 지방족 티올, 지방족 카복실산 및 지방족 포스핀 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하다. 또, 지방족기 함유 표면 수식용 화합물의 지방족기는, 치환기나 헤테로 원자를 포함해도 된다.

[0164] 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를 갖는 표면 수식용 화합물 전체에서 차지하는 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 함유율은, 40mol% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50mol% 이상, 더 바람직하게는 60mol% 이상이다. 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를 갖는 표면 수식용 화합물 전체에서 차지하는 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 함유율을 상기 범위로 함으로써, 반도체 나노 입자를 극성 용매 중에 고농도로 분산하고, 또한 양자 효율을 높일 수 있다.

[0165] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)로서는, 이하의 제1 형태를 들 수 있다. 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)의 제1 형태는, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B) 중, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이, 300 이상 700 이하, 바람직하게는 300 이상 600 이하인 반도체 나노 입자 복합체이다.

[0166] 즉, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)의 제1 형태는, In 및 P를 함유하는 코어와, 1층 이상의 셸을 갖는 코어/셸형 반도체 나노 입자이고, 추가로 할로겐을 포함하며, 원자 환산으로, In에 대한 할로겐의 몰비가 0.80~15.00인 반도체 나노 입자에, 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를 갖는 표면 수식용 화합물을 접촉시킴으로써 얻어지는 반도체 나노 입자 복합체로서,

[0167] 상기 표면 수식용 화합물은, 하기 일반식 (1):

[0168] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0169] (일반식 (1) 중, R_1은 탄소수 1~3의 알킬렌기를 나타내고, R_2는 친수기를 나타낸다.)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 1종 이상 포함하며,

[0170] 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값은 9.20 이상이고, 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이, 300 이상 700 이하, 바람직하게는 300 이상 600 이하이며,

[0171] 또한 상기 표면 수식용 화합물 전체의 평균 SP값은 9.10~11.00인 것

[0172] 을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체이다. 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이, 상기 범위에 있음으로써, 반도체 나노 입자가 유기 용매 중에 분산하기 위해서 충분한 입체 장해가 확보되어, 보다 고농도로 분산시키는 것이 가능해지고, 또한, 반도체 나노 입자 복합체의 내열성이 향상된다.

[0173] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)의 제1 형태에서는, 표면 수식용 화합물과 반도체 나노 입자의 질량비(표면 수식용 화합물/반도체 나노 입자)가, 1.00 이하인 것이 바람직하고, 0.70 이하인 것이 더 바람직하다. 표면 수식용 화합물과 반도체 나노 입자의 질량비(표면 수식용 화합물/반도체 나노 입자)가, 상기 범위에 있음으로써, 반도체 나노 입자 복합체의 내열성을 유지하면서, 반도체 나노 입자를 극성 용매에 고농도로 분산시키는 것이 가능해진다.

[0174] 또, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)의 제1 형태에서는, 표면 수식용 화합물과 반도체 나노 입자의 질량비(표면 수식용 화합물/반도체 나노 입자)가, 0.40 이상인 것이 바람직하다. 표면 수식용 화합물과 반도체 나노 입자의 질량비(표면 수식용 화합물/반도체 나노 입자)가, 상기 범위에 있음으로써, 반도체 나노 입자 복합체의 내열성을 유지하면서, 반도체 나노 입자를 극성 용매에 고농도로 분산시키는 것이 가능해진다.

[0175] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)로서는, 이하의 제2 형태를 들 수 있다. 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)의 제2 형태는, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B) 중, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이, 300 미만인 반도체 나노 입자 복합체이다.

[0176] 즉, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)의 제2 형태는, In 및 P를 함유하는 코어와, 1층 이상의 셸을 갖는 코어/셸형 반도체 나노 입자이고, 추가로 할로겐을 포함하며, 원자 환산으로, In에 대한 할로겐의 몰비가 0.80~15.00인 반도체 나노 입자에, 일단측에 반도체 나노 입자에 결합하는 결합성기를 갖는 표면 수식용 화합물을 접촉시킴으로써 얻어지는 반도체 나노 입자 복합체로서,

[0177] 상기 표면 수식용 화합물은, 하기 일반식 (1):

[0178] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0179] (일반식 (1) 중, R_1은 탄소수 1~3의 알킬렌기를 나타내고, R_2는 친수기를 나타낸다.)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 1종 이상 포함하며,

[0180] 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값은 9.20 이상이고, 상기 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이, 300 미만, 바람직하게는 100 이상 300 미만이며,

[0181] 또한 상기 표면 수식용 화합물 전체의 평균 SP값은 9.10~11.00인 것

[0182] 을 특징으로 하는 반도체 나노 입자 복합체이다. 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이, 상기 범위에 있음으로써, 반도체 나노 입자 복합체를 분산시킨 분산액의 점도를 낮출 수 있다.

[0183] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 (B)의 제2 형태에서는, 표면 수식용 화합물과 반도체 나노 입자의 질량비(표면 수식용 화합물/반도체 나노 입자)가, 0.40 이하인 것이 바람직하다. 표면 수식용 화합물과 반도체 나노 입자의 질량비(표면 수식용 화합물/반도체 나노 입자)가, 상기 범위에 있음으로써, 반도체 나노 입자 복합체를 분산시킨 분산액의 점도의 증가를 억제하면서 반도체 나노 입자를 극성 용매에 고농도로 분산시키는 것이 가능해진다.

[0184] (정제에 대해)

[0185] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체는, 필요에 따라서, 반응 용액으로부터 분리 정제할 수 있다. 정제 방법으로서, 반도체 나노 입자 복합체를, 빈용매를 이용하여 응집시킨 후, 반도체 나노 입자 복합체를 분리하는 방법을 이용한다.

[0186] 일실시 형태에 있어서, 아세톤 등의 극성 전환 용매를 첨가함으로써 반도체 나노 입자 복합체를 분산액으로부터 석출시킬 수 있다. 석출한 반도체 나노 입자 복합체를 여과 또는 원심 분리에 의해 회수할 수 있고, 한편, 미반응의 출발 물질 및 다른 불순물을 포함하는 상등액은 폐기 또는 재이용할 수 있다. 이어서 석출한 반도체 나노 입자 복합체를 새로운 분산매로 세정하여, 재차 분산시킬 수 있다. 이 정제 프로세스를, 예를 들어, 2~4회, 또는 원하는 순도에 도달할 때까지, 반복할 수 있다.

[0187] 본 발명에 있어서, 반도체 나노 입자 복합체의 정제 방법으로서, 상기에 개시한 방법 외, 예를 들어, 응집, 액-액 추출, 증류, 전착, 사이즈 배제 크로마토그래피 및/또는 한외 여과나 임의의 방법을 단독으로 또는 조합하여 사용해도 된다.

[0188] (반도체 나노 입자 복합체 분산액)

[0189] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체는, 극성 분산매에 분산되어, 반도체 나노 입자 복합체 분산액을 형성할 수 있다. 본 발명에 있어서, 반도체 나노 입자 복합체가 분산매에 분산되어 있는 상태란, 반도체 나노 입자 복합체와 분산매를 혼합시킨 경우에, 반도체 나노 입자 복합체가 침전하지 않는 상태, 혹은 육안으로 보기 가능한 탁함(흐림)으로서 잔류하지 않는 상태인 것을 나타낸다. 또한, 반도체 나노 입자 복합체가 분산매에 분산되어 있는 것을 반도체 나노 입자 복합체 분산액과 나타낸다.

[0190] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체는, SP값이 8.50 이상의 유기 분산매, 또 SP값이 9.00 이상의 유기 분산매나 SP값이 10.00 이상의 유기 분산매에도 분산되어, 반도체 나노 입자 복합체 분산액을 형성한다.

[0191] 여기에서의 SP값은, 상기 극성 리간드의 SP값의 결정 방법과 동일하게, 한센 용해도 파라미터로부터 산출한 값이다. 한센 용해도 파라미터는, 핸드북, 예를 들어 “Hansen Solubility Parameters：A User ' s Handbook", 제2판, C.M.Hansen(2007), 중의 값이나, Hanson 및 Abbot et al.에 의해서 제공되고 있는 Practice(HSPiP) 프로그램(제2판)을 이용하여 결정할 수 있다. 상기 핸드북에 기재가 없는 유기 분산매에 대해서는 Y-MB법에 의해 계산하여 결정할 수 있다.

[0192] 본 발명에서는, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 분산액의 유기 분산매로서, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 노말프로필알코올 등의 알코올류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 등의 케톤류, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 이소프로필, 아세트산 노말프로필, 아세트산 노말부틸, 젖산 에틸 등의 에스테르류, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르 등의 글리콜에테르류, 에틸렌글리콜

아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 디프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 글리콜에테르에스테르류 등이 선택된다. 이들 유기 분산매에, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체를 분산시킴으로써, 후술하는 경화막이나 수지로의 분산에 응용할 때에, 반도체 나노 입자 복합체의 분산성을 유지한 채 사용할 수 있다.

[0193] 특히, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체에 있어서는, 유기 분산매로서, 알코올류, 글리콜에테르류 및 글리콜에테르에스테르류 등의 극성 유기 분산매를 선택하는 것이 가능해진다. 이들 유기 분산매에 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체를 분산시킴으로써, 후술하는 경화막이나 수지로의 분산에 응용할 때에, 반도체 나노 입자 복합체의 분산성을 유지한 채 사용할 수 있다. 특히, 포토레지스트의 분야에서는 PGMEA 및 PGME가 희석 용매로서 일반적으로 이용되고 있고, 반도체 나노 입자 복합체가 PGMEA 및 PGME에 분산 가능하면, 반도체 나노 입자 복합체를 포토레지스트 분야에 널리 응용할 수 있다.

[0194] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체는, 상기 서술한 구성을 취함으로써, 반도체 나노 입자 복합체를 고질량 분율로 유기 분산매에 분산시킬 수 있고, 그 결과, 반도체 나노 입자 복합체 분산액 중에 있어서의 반도체 나노 입자의 질량 분율을 20질량% 이상, 또 30질량% 이상, 또 35질량% 이상으로 할 수 있다.

[0195] 또한, 본 발명에서는, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 분산액의 분산매로서, 모노머를 선택할 수 있다. 모노머는, 특별히 한정되지 않으나, 반도체 나노 입자의 응용처를 폭넓게 선택할 수 있는 (메타)아크릴모노머인 것이 바람직하다. (메타)아크릴모노머는 반도체 나노 입자 복합체 분산액의 응용에 따라, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, 이소아밀(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 3,5,5-트리메틸시클로헥사놀(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 에틸카르비톨(메타)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트, 2-에틸헥실디글리콜아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 2-페녹시디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 2-페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트(n≒2), 테트라히드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥실에틸(메타)아크릴레이트, 이소보닐옥실에틸(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아다만틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, ω-카르복시-폴리카프로락톤(n≒2)모노아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시에틸(메타)아크릴레이트, (2-메틸-2-에틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸(메타)아크릴레이트, (3-에틸옥세탄-3-일)메틸(메타)아크릴레이트, o-페닐페놀에톡시(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노(메타)아크릴레이트, 디에틸아미노(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸프탈산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸헥사히드로프탈산, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸인산, 아크릴로일모르폴린, 디메틸아크릴아미드, 디메틸아미노프로필아크릴아미드, 이소프로필아크릴아미드, 디에틸아크릴아미드, 히드록시에틸아크릴아미드, 및 N-아크릴로일옥시에틸헥사히드로프탈이미드 등의 (메타)아크릴모노머로부터 선택된다. 이들을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종류 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 특히 아크릴모노머는 반도체 나노 입자 복합체 분산액의 응용에 따라, 라우릴(메타)아크릴레이트, 및 1,6-헥사디올디(메타)아크릴레이트로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0196] 또, 본 발명에서는, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 분산액의 분산매로서, 프리폴리머를 선택할 수 있다. 프리폴리머는 특별히 한정되지 않으나, 아크릴 수지 프리폴리머, 실리콘 수지 프리폴리머, 및 에폭시 수지 프리폴리머를 들 수 있다.

[0197] (반도체 나노 입자 복합체 조성물)

[0198] 본 발명에서는, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 분산액의 분산매로서, 모노머 또는 프리폴리머를 선택하여, 반도체 나노 입자 복합체 조성물을 형성할 수 있다. 즉, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 조성물은, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체가, 모노머 또는 프리폴리머에 분산된 반도체 나노 입자 복합체 조성물이다. 모노머 또는 프리폴리머는, 특별히 한정되지 않으나, 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 라디칼 중합성 화합물, 실록산 화합물, 에폭시 화합물, 이소시아네이트 화합물, 및 페놀 유도체 등을 들 수 있다. 모노머로서는, 예를 들어, 상기 서술한 분산매로서 이용되는 모노머를 들 수 있다. 또, 프리폴리머로서는, 상기 서술한 분산매로서

이용되는 프리폴리머를 들 수 있다.

[0199] 또한, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 조성물은, 가교제를 포함할 수 있다. 가교제는, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 조성물 중의 모노머의 종류에 의해서, 다관능 (메타)아크릴레이트, 다관능 실란 화합물, 다관능 아민, 다관능 카복실산, 다관능 티올, 다관능 알코올, 및 다관능 이소시아네이트 등으로부터 선택된다.

[0200] 또한, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 조성물은, 펜탄, 헥산, 시클로헥산, 이소헥산, 헵탄, 옥탄 및 석유 에테르 등의 지방족 탄화수소류, 알코올류, 케톤류, 에스테르류, 글리콜에테르류, 글리콜에테르에스테르류, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 미네랄 스피릿 등의 방향족 탄화수소류, 및 디클로로메탄 및 클로로포름 등의 할로겐화 알킬 등, 경화에 영향을 주지 않는 각종 유기 용매를 추가로 포함할 수 있다. 또한, 상기의 유기 용매는, 반도체 나노 입자 복합체 조성물의 희석용뿐만이 아닌, 유기 분산매로서도 이용할 수 있다. 즉, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체를 상기의 유기 용매에 분산시켜, 반도체 나노 입자 복합체 분산액으로 하는 것도 가능하다.

[0201] 또, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 조성물은, 반도체 나노 입자 복합체 조성물 중의 모노머의 종류에 의해서, 적절한 개시제나 산란제, 촉매, 바인더, 계면 활성제, 밀착 촉진제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 응집 방지제, 및 분산제 등을 포함해도 된다.

[0202] 또한, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 조성물, 혹은 후술하는 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 경화막의 광학 특성을 향상시키기 위해서, 반도체 나노 입자 복합체 조성물은, 산란제를 포함해도 된다. 산란제는 산화티탄이나 산화아연 등의 금속 산화물이며, 이들의 입경은 100nm~500nm인 것이 바람직하다. 산란의 효과의 관점에서, 산란제의 입경은 200nm~400nm인 것이 더 바람직하다. 산란제가 포함됨으로써, 흡광도가 2배 정도 향상한다. 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 조성물의 산란제의 함유량은, 조성물에 대해서 2질량%~30질량%인 것이 바람직하며, 조성물의 패턴성의 유지의 관점에서 5질량%~20질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0203] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체의 구성에 의해, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 조성물 중의 반도체 나노 입자의 질량 분율을 30질량% 이상으로 할 수 있다. 반도체 나노 입자 복합체 조성물 중의 반도체 나노 입자의 질량 분율을 30질량%~95질량%로 함으로써, 후술하는 경화막 중에도 고질량 분율로 반도체 나노 입자 복합체 및 반도체 나노 입자를 분산시킬 수 있다.

[0204] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 조성물을, 10㎛의 막으로 했을 때, 상기 막의 법선 방향으로부터의 파장 450nm의 광에 대한 흡광도가 1.0 이상인 것이 바람직하고, 1.3 이상인 것이 보다 바람직하며, 1.5 이상인 것이 더 바람직하다. 이로써, 백 라이트의 광을 효율적으로 흡수할 수 있기 때문에, 후술의 경화막의 두께를 저감할 수 있어, 적용하는 디바이스를 소형화할 수 있다.

[0205] (희석 조성물)

[0206] 희석 조성물은, 상기 서술한 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 조성물이 유기 용매로 희석되어 이루어지는 것이다.

[0207] 반도체 나노 입자 복합체 조성물을 희석하는 유기 용매는 특별히 한정되는 것이 아니며, 예를 들어, 펜탄, 헥산, 시클로헥산, 이소헥산, 헵탄, 옥탄 및 석유 에테르 등의 지방족 탄화수소류, 알코올류, 케톤류, 에스테르류, 글리콜에테르류, 글리콜에테르에스테르류, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 미네랄 스피릿 등의 방향족 탄화수소류, 및 디클로로메탄, 클로로포름 등의 할로겐화알킬 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 폭넓은 수지로의 용해성 및 도막시의 피막 균일성의 관점에서는, 글리콜에테르류 및 글리콜에테르에스테르류가 바람직하다.

[0208] (반도체 나노 입자 복합체 경화막)

[0209] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 경화막이란, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체를 함유한 막이며, 경화되어 있는 것을 나타낸다. 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 경화막은, 상기 서술한 반도체 나노 입자 복합체 조성물 또는 희석 조성물을 막형상으로 경화함으로써 얻어진다.

[0210] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 경화막은, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체에 따르는 반도체 나노 입자와 반도체 나노 입자의 표면에 배위된 리간드와, 고분자 매트릭스를 포함하고 있다. 바꾸어 말하면, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 경화막은, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체가, 고분자 매트릭스에 분산된 경화막이다.

[0211] 고분자 매트릭스로서는, 특별히 한정되지 않으나, (메타)아크릴 수지, 실리콘 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 말레산 수지, 부티랄 수지, 폴리에스테르 수지, 멜라민 수지, 페놀 수지, 폴리우레탄 수지 등을 들 수 있다.

또한, 상기 서술한 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 조성물을 경화시킴으로써, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 경화막을 얻어도 된다. 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 경화막은, 가교제를 추가로 포함해도 된다.

[0212] 막을 경화시키는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 열처리, 자외선 처리 등 막을 구성하는 조성물에 적절한 경화 방법에 의해, 막을 경화할 수 있다.

[0213] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 경화막 중에 포함되는, 반도체 나노 입자와 반도체 나노 입자의 표면에 배위된 리간드는, 상기 서술한 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체를 구성하고 있는 것이 바람직하다. 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 경화막 중에 포함되는 반도체 나노 입자 복합체를 상기 서술한 바와 같은 구성으로 함으로써, 반도체 나노 입자 복합체를 보다 고질량 분율로 경화막 중에 분산시키는 것이 가능하다. 반도체 나노 입자 복합체 경화막 중의 반도체 나노 입자의 질량 분율은 30질량% 이상인 것이 바람직하고, 또 40질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 단, 70질량% 이상으로 하면, 막을 구성하는 조성물이 적어지고, 막을 경화 형성하는 것이 어려워진다.

[0214] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 경화막은, 반도체 나노 입자 복합체를 고질량 분율로 함유하고 있기 때문에, 반도체 나노 입자 복합체 경화막의 흡광도를 높일 수 있다. 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 경화막을 10㎛의 두께로 했을 때, 반도체 나노 입자 복합체 경화막의 법선 방향으로부터의 파장 450nm의 광에 대해서, 흡광도는 1.0 이상이 바람직하고, 1.3 이상인 것이 보다 바람직하며, 1.5 이상인 것이 더 바람직하다.

[0215] 또한, 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 경화막에는, 높은 발광 특성을 갖는 반도체 나노 입자 복합체를 함유하고 있기 때문에, 발광 특성이 높은 반도체 나노 입자 복합체 경화막을 제공할 수 있다. 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 경화막의 형광 양자 효율은 70% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 더 바람직하다.

[0216] 본 발명의 반도체 나노 입자 복합체 경화막의 두께는, 반도체 나노 입자 복합체 경화막을 적용하는 디바이스의 소형화를 위해서, 50㎛ 이하인 것이 바람직하고, 20㎛ 이하인 것이 보다 바람직하며, 10㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0217] (반도체 나노 입자 복합체 패터닝막 및 표시 소자)

[0218] 반도체 나노 입자 복합체 패터닝막은, 상기 서술한 반도체 나노 입자 복합체 조성물 또는 희석 조성물을 막형상으로 패턴 형성함으로써 얻을 수 있다. 반도체 나노 입자 복합체 조성물 및 희석 조성물을 패턴 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 스핀 코트, 바 코트, 잉크젯, 스크린 인쇄, 및 포토리소그래피 등을 들 수 있다.

[0219] 표시 소자는, 상기의 반도체 나노 입자 복합체 패터닝막을 이용하는 것이다. 예를 들어, 반도체 나노 입자 복합체 패터닝막을 파장 변환층으로서 이용함으로써, 우수한 형광 양자 효율을 갖는 표시 소자를 제공할 수 있다.

[0220] 본 명세서에 기재된 구성 및/또는 방법은 예로서 나타내어지고, 다수의 변형 형태가 가능하기 때문에, 이들 구체예 또는 실시예는 한정의 의미로 봐서는 안되는 것을 이해하기 바란다. 본 명세서에 기재된 특정 순서 또는 방법은, 다수의 처리 방법 중 하나를 나타낼 수 있다. 따라서, 설명 및/또는 기재되는 여러 가지의 행위는, 설명 및/또는 기재되는 순서로 행할 수 있고, 또는 생략할 수도 있다. 마찬가지로 상기 서술한 방법의 순서는 변경 가능하다.

[0221] 본 개시된 주제는, 본 명세서에 개시되는 여러 가지의 방법, 시스템 및 구성, 그리고 다른 특징, 기능, 행위, 및/또는 성질의 모든 신규이고 또한 자명하지 않은 조합 및 부차적 조합, 그리고 그들의 모든 균등물을 포함한다.

[0222] **실시예**

[0223] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0224] (리간드)

[0225] 이하와 같이 하여, 실시예 및 비교예에서 이용하는 리간드 단체를 제작했다. 또한, 이하에서, PEG란, 폴리에틸렌글리콜쇄를 가리키며, 「$-(CH_2CH_2O)_n-CH_3$」으로 표시되는 구조이다.

[0226] <리간드 단체의 제작>

[0227] (메르캅토프로피온산 1,1-디메틸-3-옥소부틸의 조정 방법)

[0228] 플라스크에 4.2g의 3-메르캅토프로피온산(40mmol)과 4.7g의 디아세톤알코올(40mmol), 5.4g의 1-히드록시벤조트리아졸(40mmol), 100mL의 염화메틸렌 및 7.7g의 염산 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드(40mmol)를 질소 분위기하에서 혼합했다. 용액을 실온에서 60분간 반응시킨 후, 반응 용액을 분액 로트에 옮기고 포화 중조수, 물, 포화 식염수를 이용하여 차례로 세정했다. 얻어진 유기상을 황산 마그네슘을 이용하여 건조한 후, 여과해 증발로 농축했다. 이 농축물을 헥산 및 아세트산 에틸을 전개 용매로 하는 컬럼 크로마토그래피에 의해서 정제하여 목적으로 하는 리간드(메르캅토프로피온산 1,1-디메틸-3-옥소부틸)를 얻었다.

[0229] (티오글리콜산 PEG 에스테르(분자량 470)의 조제 방법)

[0230] 플라스크에 3.7g의 티오글리콜산(40mmol)과 19.2g의 메톡시 PEG-OH(분자량 400, 48mmol), 및 0.2g의 농황산을 질소 분위기하에서 혼합했다. 용액을 60℃에서 교반하면서, 30mmHg 이하로 감압하여 24시간 반응했다. 반응 용액을 실온까지 냉각 후 톨루엔에 용해하고, 포화 중조수, 물, 포화 식염수를 이용하여 차례로 세정했다. 얻어진 유기상을 황산 마그네슘을 이용하여 건조한 후, 유기상을 여과해 증발로 농축하여 목적으로 하는 리간드(티오글리콜산 PEG 에스테르, 분자량 470)를 얻었다.

[0231] (티오글리콜산 PEG 에스테르(분자량 760)의 조제 방법)

[0232] 메톡시 PEG-OH(분자량 400, 48mmol)를 메톡시PEG-OH(분자량 690, 48mmol)로 바꾸고, 상기와 동일하게 조제를 행함으로써, 분자량 760의 티오글리콜산 PEG 에스테르를 얻었다.

[0233] (3-메르캅토프로피온산 PEG 에스테르(분자량 550)의 조제 방법)

[0234] 플라스크에 4.2g의 3-메르캅토프로피온산(40mmol)과 21.6g의 메톡시PEG-OH(분자량 450, 48mmol), 및 0.2g의 농황산을 질소 분위기하에서 혼합했다. 용액을 60℃에서 교반하면서, 30mmHg 이하로 감압하여 24시간 반응했다. 반응 용액을 실온까지 냉각 후 톨루엔에 용해하고, 포화 중조수, 물, 포화 식염수를 이용하여 차례로 세정했다. 얻어진 유기상을 황산 마그네슘을 이용하여 건조한 후, 유기상을 여과해 증발로 농축하여 목적으로 하는 리간드(3-메르캅토프로피온산 PEG 에스테르, 분자량 550)를 얻었다.

[0235] (3-메르캅토프로피온산 PEG 에스테르(분자량 640)의 조제 방법)

[0236] 메톡시 PEG-OH(분자량 450, 48mmol)를 메톡시 PEG-OH(분자량 550, 48mmol)로 바꾸고, 상기와 동일하게 조제를 행함으로써, 분자량 760의 3-메르캅토프로피온산 PEG 에스테르를 얻었다.

[0237] (3-메르캅토프로피온산 2-[2-(2-아세톡시에톡시)에톡시]에틸의 조정 방법)

[0238] 플라스크에 2.1g의 3-메르캅토프로피온산(20mmol), 1.2g의 아세트산(20mmol), 7.2g의 트리에틸렌글리콜(48mmol), 100mL의 톨루엔 및 0.2g의 농황산을 질소 분위기하에서 혼합했다. 플라스크에 딘 스타크(Dean-Stark) 장치를 장착하여, 용액을 110℃에서 교반하면서, 24시간 반응했다. 반응 용액을 실온까지 냉각 후, 포화 중조수, 물, 포화 식염수를 이용하여 차례로 세정했다. 얻어진 유기상을 황산 마그네슘을 이용하여 건조한 후, 여과해 증발로 농축했다. 이 농축물을 헥산 및 아세트산 에틸을 전개 용매로 하는 컬럼 크로마토그래피에 의해서 정제하여 목적으로 하는 리간드(3-메르캅토프로피온산 2-[2-(2-아세톡시에톡시)에톡시]에틸)을 얻었다.

[0239] (6-메르캅토헥산산 PEG 에스테르의 조제 방법)

[0240] 플라스크에 5.9g의 6-메르캅토헥산산(40mmol)과 19.2g의 메톡시 PEG-OH(분자량 400, 48mmol), 및 0.2g의 농황산을 질소 분위기하에서 혼합했다. 용액을 60℃에서 교반하면서, 30mmHg 이하로 감압하여 24시간 반응했다. 반응 용액을 실온까지 냉각 후 톨루엔에 용해하고, 포화 중조수, 물, 포화 식염수를 이용하여 차례로 세정했다. 얻어진 유기상을 황산 마그네슘을 이용하여 건조한 후, 유기상을 여과하여 증발로 농축해 목적으로 하는 리간드(6-메르캅토헥산산 PEG 에스테르, 분자량 530)를 얻었다.

[0241] (3-메르캅토프로피온산 2-[2-(2-레불린옥시에톡시)에톡시]에틸의 조정 방법)

[0242] 플라스크에 2.1g의 3-메르캅토프로피온산(20mmol), 2.3g의 레불린산(20mmol), 6.0g의 트리에틸렌글리콜(40mmol), 5.4g의 1-히드록시벤조트리아졸(40mmol), 100mL의 염화메틸렌 및 7.7g의 염산 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드(40mmol)를 질소 분위기하에서 혼합했다. 용액을 실온에서 60분간 반응시킨 후, 반응 용액을 분액 로트로 옮기고 포화 중조수, 물, 포화 식염수를 이용하여 차례로 세정했다. 얻어진 유기상을 황산 마그네슘을 이용하여 건조한 후, 여과하여 증발로 농축했다. 이 농축물을 헥산 및 아세트산 에틸을 전개 용매로 하는 컬럼 크로마토그래피에 의해서 정제하여 목적으로 하는 리간드(3-메르캅토프로피온산 2-[2-(2-레불

린옥시에톡시)에톡시]에틸)를 얻었다.

[0243] (3-메르캅토프로피온산 2-[2-[2-(2-헥실옥시에톡시)에톡시]에톡시]에틸의 조제 방법)

[0244] 플라스크에 4.2g의 3-메르캅토프로피온산(40mmol)과 13.4g의 테트라에틸렌글리콜모노헥실에테르(48mmol), 100mL의 톨루엔 및 0.2g의 농황산을 질소 분위기하에서 혼합했다. 플라스크에 딘 스타크 장치를 장착하고, 용액을 110℃에서 교반하면서, 24시간 반응했다. 반응 용액을 실온까지 냉각 후, 포화 중조수, 물, 포화 식염수를 이용하여 차례로 세정했다. 얻어진 유기상을 황산 마그네슘을 이용하여 건조한 후, 여과해 증발로 농축했다. 이 농축물을 헥산 및 아세트산 에틸을 전개 용매로 하는 컬럼 크로마토그래피에 의해서 정제하여 목적으로 하는 리간드(3-메르캅토프로피온산 2-[2-[2-(2-헥실옥시에톡시)에톡시]에톡시]에틸)를 얻었다.

[0245] [실시예 1]

[0246] 이하의 방법에 따라서, InP계 반도체 나노 입자 복합체의 제작을 행했다.

[0247] (코어 입자의 제작)

[0248] 아세트산 인듐(0.3mmol)과 올레산 아연(0.6mmol)을, 올레산(0.9mmol)과 1-도데칸티올(0.1mmol)과 옥타데센(10mL)의 혼합물에 더하고, 진공하(＜20Pa)에서 약 120℃로 가열하여, 1시간 반응시켰다. 진공하에서 반응시킨 혼합물을 25℃, 질소 분위기하로 하고, 트리스(트리메틸실릴)포스핀(0.2mmol)을 더한 후, 약 300℃로 가열하여, 10분간 반응시켰다. 반응액을 25℃로 냉각하여, 옥탄산 클로라이드(1.1mmol)를 주입하며, 약 250℃에서 30분간 가열 후, 25℃로 냉각하여, InP계 반도체 나노 입자의 분산액을 얻었다.

[0249] (셸 형성용의 전구체)

[0250] 셸의 제작에 있어서, 우선은 이하의 전구체의 조제를 행했다.

[0251] (Zn 전구체 용액의 조제)

[0252] 40mmol의 올레산 아연과 75mL의 옥타데센을 혼합하여, 진공하에서 110℃로 1시간 가열하여, [Zn]=0.4M의 Zn 전구체를 조제했다.

[0253] (Se 전구체(셀렌화트리옥틸포스핀)의 조제)

[0254] 22mmol의 셀렌 분말과 10mL의 트리옥틸포스핀을 질소 중에서 혼합하여, 모두 녹을 때까지 교반해 [Se]=2.2M의 셀렌화트리옥틸포스핀을 얻었다.

[0255] (S 전구체(황화트리옥틸포스핀)의 조제)

[0256] 22mmol의 유황 분말과 10mL의 트리옥틸포스핀을 질소 중에서 혼합하여, 모두 녹을 때까지 교반해 [S]=2.2M의 황화트리옥틸포스핀을 얻었다.

[0257] 상기와 같이 하여 얻어진 각 전구체를 이용해, 상기 InP계 반도체 나노 입자(코어)의 표면에 다음과 같이 하여 셸의 형성을 행했다.

[0258] (셸의 형성)

[0259] 코어의 분산액을 200℃까지 가열했다. 250℃에 있어서 6.0mL의 Zn 전구체 용액과 2.0mL 셀렌화트리옥틸포스핀에 첨가하고, 30분간 반응시켜 InP계 반도체 나노 입자의 표면에 ZnSe 셸을 형성했다. 또한, 4.0mL의 Zn 전구체 용액과 1.8mL의 황화트리옥틸포스핀을 첨가하고, 280℃로 승온하여 1시간 반응시켜 ZnS 셸을 형성했다.

[0260] 얻어진 반도체 나노 입자를, STEM-EDS에 의해서 관찰한 결과, 코어/셸 구조로 되어 있는 것이 확인되었다.

[0261] 합성으로 얻어진 코어/셸형 구조의 반도체 나노 입자가 분산되어 있는 용액에 탈수 아세톤을 더해, 반도체 나노 입자를 응집시켰다. 이어서, 원심 분리(4000rpm, 10분간) 후, 상등액을 제거하여, 반도체 나노 입자를 헥산에 재분산시켰다. 이것을 반복하여, 정제된 반도체 나노 입자를 얻었다.

[0262] (조성 분석)

[0263] 반도체 나노 입자의 원소 분석은, 고주파 유도 결합 플라즈마 발광 분석 장치(ICP) 그리고 형광 X선 분석 장치(XRF)를 이용하여 행했다. ICP 측정에서는 정제한 반도체 나노 입자를 아세트산으로 용해하여 가열 후, 물에 희석해 ICP 발광 분석 장치(Shimadzu Corporation 제조, ICPS-8100)를 이용하여 검량선법으로 측정했다. XRF 측정은 분산액을 여과지에 함침시킨 것을 샘플 홀더에 넣어 형광 X선 분석 장치(Rigaku Corporation 제조,

ZSX100e)를 이용하여 정량 분석을 행했다. 반도체 나노 입자의 In에 대한 할로겐의 몰비를 표 1에 기재했다.

[0264] (반도체 나노 입자 복합체의 제작)

[0265] 플라스크에, 정제한 반도체 나노 입자를 질량비로 10질량%가 되도록 1-옥타데센에 분산시킨 반도체 나노 입자 1-옥타데센 분산액을 조제했다. 조제한 반도체 나노 입자 1-옥타데센 분산액 10.0g을 플라스크에 넣어, 메르캅토 지방산 에스테르로서 티오글리콜산 PEG 에스테르(분자량 470)를 3.6g, 비극성 리간드로서 도데칸티올을 0.4g 첨가하고, 질소 분위기하에서 110℃, 60분간 교반하여, 25℃까지 냉각함으로써, 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다. 상기 반도체 나노 입자 복합체를 포함하는 반응 용액을 원심 분리관으로 옮기고, 4000G에서 20분간 원심 분리하면, 투명한 1-옥타데센상과 반도체 나노 입자 복합체상으로 분리되었다. 1-옥타데센상을 제거하여, 남은 반도체 나노 입자 복합체상을 회수했다.

[0266] 얻어진 반도체 나노 입자 복합체상에 아세톤 5.0mL를 더해, 분산액을 제작했다. 얻어진 분산액에 50mL의 노말헥산을 더하고, 4000G에서 20분간 원심 분리했다. 원심 분리 후, 투명한 상등액을 제거하여, 침전물을 회수했다. 이 조작을 여러 차례 반복하여, 정제된 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0267] ＜분석＞

[0268] (리간드의 분자량의 측정)

[0269] 리간드의 분자량의 측정을, 액체 크로마토그래프(LC-20 : Shimadzu Corporation)를 이용하여 GPC법에 의해 행했다. 우선, 리간드를 THF(테트라히드로푸란)에 용해시켜, 용리액을 얻었다. 컬럼(KF-801, KF-803, KF-805 : Shodex)에 용리액을 주입하여, 얻어진 분자량 분포 곡선으로부터 수평균 분자량을 산출했다. 이때, 표준 물질에는 평균 분자량이 기존의 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol READY__CAL SET Mp 102-40,000 : Aldrich)을 이용했다.

[0270] (형광 양자 효율 측정)

[0271] 반도체 나노 입자 복합체의 광학 특성은 형광 양자 효율 측정 시스템(Otsuka Electronics Co., Ltd. 제조, QE-2100)을 이용하여 측정했다. 합성으로 얻어진 반도체 나노 입자 복합체를 분산매에 분산시키고, 450nm의 단일광을 여기광으로서 맞게 하여 발광 스펙트럼을 얻었다. 여기서 얻어진 발광 스펙트럼으로부터 재여기되어 형광 발광한 만큼의 재여기 형광 발광 스펙트럼을 제외한 재여기 보정 후의 발광 스펙트럼으로부터 형광 양자 효율(QY)과 반치폭(FWHM)을 산출했다. 분산매는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)를 이용했다. 얻어진 결과를 표 2에 기재했다.

[0272] (^{1}H-NMR 측정)

[0273] 정제된 반도체 나노 입자 복합체에 대해서, 반도체 나노 입자에 배위되어 있는 리간드를, 핵자기 공명(NMR) 장치(JEOL Ltd. 제조 JNM-LA400)를 이용하여 분석했다. 모든 측정에 있어서 용매에는 중(重)클로로포름을, 화학 시프트 내 표준 물질에는 테트라메틸실란을 사용하여, ^{1}H-NMR을 측정했다. 실시예 1에서 얻어진 반도체 나노 입자 복합체로부터는 0.8~1.6ppm 부근에 도데칸티올의 알킬기에 기인하는 시그널과, 3.5~4.0ppm 부근에 폴리에틸렌글리콜 골격에 기인하는 시그널이 각각 관측되었다. 이들 시그널의 면적비로부터, 각 리간드의 존재비를 산출했다. 각 리간드의 존재비를 바탕으로, 전체 리간드의 평균 SP값과, 전체 리간드에 대한 메르캅토 지방산 에스테르의 비율을 산출했다. 얻어진 결과를 표 1 및 표 3에 기재했다.

[0274] (열 중량 분석)

[0275] 정제된 반도체 나노 입자 복합체를 시사열 중량 분석(DTA-TG)으로 550℃까지 가열 후, 10분 유지하고, 강온했다. 분석 후의 잔류 질량을 반도체 나노 입자의 질량으로 하고, 이 값으로부터 반도체 나노 입자 복합체 중의 리간드와 반도체 나노 입자의 질량비(리간드/반도체 나노 입자)를 확인했다. 얻어진 결과를 표 1 및 표 3에 기재했다.

[0276] (분산성 시험)

[0277] 상기 질량비를 참고로, 반도체 나노 입자 복합체에, 반도체 나노 입자의 농도가 각각 20.0질량%, 30.0질량%, 35.0질량%가 되도록 유기 분산매를 첨가하고, 그 때의 분산 상태를 확인했다. 분산되어 있는 것에는 「○」를, 침전, 및 탁함이 관찰된 것에는 「×」를 표 2 및 표 4에 기재했다. 또한, 분산매에는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)를 이용했다.

[0278] (여과성 시험)

[0279] 반도체 나노 입자의 농도가 20.0질량%의 반도체 나노 입자 복합체 PGMEA 분산액을 조제 가능했던 샘플에 대해서, 여과성 시험을 실시했다. 20질량%의 반도체 나노 입자 복합체 PGMEA 용액 1mL를 실린지에 칭량하여, 구경 0.45μm의 PTFE 실린지 필터(필터경 13mm)를 이용하여 여과했다. 1장의 실린지 필터로 여과할 수 있던 것에는 「○」를, 도중에 막힘을 일으킨 것에는 「×」를 표 2 및 표 4에 기재했다.

[0280] (내열성 시험)

[0281] 50mg의 반도체 나노 입자 복합체를 샘플관에 칭량하여, 대기 분위기하, 180℃에서 60분간 가열했다. 샘플을 실온까지 공랭하여, 1mL의 클로로포름을 첨가하고, 그 때의 분산 상태를 확인했다. 분산되어 있는 것에는 「○」를, 침전, 및 탁함이 관찰된 것에는 「×」을 표 2 및 표 4에 기재했다.

[0282] (점도의 측정)

[0283] 반도체 나노 입자 복합체를, 반도체 나노 입자의 농도가 30.0질량%가 되도록, 이소보닐아크릴레이트에 분산시켜, 분산액을 조제했다. 이어서, 얻어진 분산액을, 25℃에서 TA Instruments 제조 AR-2000 레오미터에 의해 점도를 측정했다. 측정은, $0.1s^{-1}$에서 예비 전단을 1분간 행한 후, $0.1s^{-1}$로부터 $1000s^{-1}$까지 전단 속도를 변화시켜 행했다. $100s^{-1}$에 있어서의 점도가 30cp 이하인 경우를 「◎」, 30cp를 초과하고 60cp 이하인 경우를 「○」, 60cp를 초과하고 있는 경우를 「×」로 하여, 표 2 및 표 4에 기재했다. 또한, 30질량%의 반도체 나노 입자 복합체 이소보닐아크릴레이트 분산액을 조제할 수 없었던 샘플에는 -(하이픈)을 기재했다.

[0284] (실시예 2)

[0285] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산 PEG 에스테르(분자량 550)를 3.2g, 지방족 리간드로서 올레산을 0.8g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0286] (실시예 3)

[0287] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 티오글리콜산 PEG 에스테르(분자량 470)를 3.2g, 지방족 리간드를 대신하여 3-메르캅토프로피온산 에틸헥실을 0.8g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0288] (실시예 4)

[0289] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산 PEG 에스테르(분자량 640)를 6.4g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 0.8g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0290] (실시예 5)

[0291] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 티오글리콜산 PEG 에스테르(분자량 470)를 2.8g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 1.2g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0292] (실시예 6)

[0293] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 티오글리콜산 PEG 에스테르(분자량 470)를 2.4g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 1.6g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0294] (실시예 7)

[0295] 코어 입자의 분산액의 제작시에 0.45mmol의 옥탄산 클로라이드를, 반도체 나노 입자 복합체를 제작시에 메르캅토 지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산 PEG 에스테르(분자량 550)를 3.6g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 0.4g 이용한 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0296] (실시예 8)

[0297] 코어 입자의 분산액의 제작시에 2.5mmol의 옥탄산 클로라이드를, 반도체 나노 입자 복합체를 제작시에 메르캅토

지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산 PEG 에스테르를 3.8g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 0.2g 이용한 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0298] (실시예 9)

[0299] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산 2-[2-[2-(2-헥실옥시에톡시)에톡시]에톡시]에틸을 3.6g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 0.4g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0300] (실시예 10)

[0301] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산 2-[2-(2-레불린옥시에톡시)에톡시]에틸을 3.8g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 0.2g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0302] (실시예 11)

[0303] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산 1,1-디메틸-3-옥소부틸을 3.6g, 지방족 리간드로서 트리옥틸포스핀을 0.4g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0304] (실시예 12)

[0305] 코어 입자의 분산액의 제작시에 0.45mmol의 옥탄산 클로라이드를, 반도체 나노 입자 복합체를 제작시에 메르캅토 지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산 3-메톡시부틸을 3.2g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 0.8g 이용한 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0306] (실시예 13)

[0307] 코어 입자의 분산액의 제작시에 2.5mmol의 옥탄산 클로라이드를, 반도체 나노 입자 복합체를 제작시에 메르캅토 지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산1,1-디메틸-3-옥소부틸을 3.2g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 0.8g 이용한 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0308] (실시예 14)

[0309] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산 3-메톡시부틸을 2.8g, 지방족 리간드로서 도데칸티올 1.2g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0310] (실시예 15)

[0311] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산 2-[2-(2-아세톡시에톡시)에톡시]에틸을 3.8g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 0.05g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0312] (실시예 16)

[0313] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산 3-메톡시부틸을 2.8g, 지방족 리간드를 대신하여 벤젠티올을 1.2g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0314] (실시예 17)

[0315] 셸 형성 반응에 있어서, ZnSe 셸을 형성한 후, Zn 전구체 용액과 황화트리옥틸포스핀을 첨가하지 않고 실온에 냉각했다. 또한, 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산 1,1-디메틸-3-옥소부틸을 3.2g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 0.8g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0316] (비교예 1)

[0317] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 티오글리콜산 PEG 에스테르(분자량 760)를 9.6g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 0.8g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노

입자 복합체를 얻었다.

[0318] (비교예 2)

[0319] 코어 입자의 분산액의 제작시에 4.5mmol의 옥탄산 클로라이드를, 반도체 나노 입자 복합체를 제작시에 메르캅토 지방산 에스테르로서 티오글리콜산 PEG 에스테르(분자량 470)를 3.6g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 0.4g 이용한 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0320] (비교예 3)

[0321] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 6-메르캅토헥산산 PEG 에스테르를 3.2g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 0.8g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0322] (비교예 4)

[0323] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 티오글리콜산 PEG 에스테르(분자량 470)를 2.0g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 2.0g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다. 또한, 형광 양자 수율 측정에는 용매로서 클로로포름을 이용했다.

[0324] (비교예 5)

[0325] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르를 첨가하지 않고, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 4.0g 이용하여, 질소 분위기하에서 110℃, 60분간 교반하고, 25℃까지 냉각함으로써, 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다. 상기 반도체 나노 입자 복합체를 포함하는 반응 용액을 원심 분리관으로 옮기고, 아세톤 100mL를 더해 4000G에서 20분간 원심 분리하면, 투명한 상등액과 반도체 나노 입자 복합체상으로 분리되었다. 상등액을 제거하여, 남은 반도체 나노 입자 복합체상을 회수했다. 얻어진 반도체 나노 입자 복합체상에 노말헥산 5.0mL를 더해, 분산액을 제작했다. 얻어진 분산액에 50mL의 아세톤을 더하고, 4000G에서 20분간 원심 분리했다. 원심 분리 후, 투명한 상등액을 제거하여, 침전물을 회수했다. 이 조작을 여러 차례 반복했다. 그 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다. 또한, 형광 양자 수율 측정에는 용매로서 노말헥산을 이용했다.

[0326] (비교예 6)

[0327] 코어 입자의 분산액의 제작시에 0.2mmol의 옥탄산 클로라이드를, 반도체 나노 입자 복합체를 제작시에 메르캅토 지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산 3-메톡시부틸을 3.2g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 0.8g 이용한 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0328] (비교예 7)

[0329] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서 메르캅토 지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산 에틸헥실을 3.2g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 0.8g 이용하여, 질소 분위기하에서 110℃, 60분간 교반하고, 25℃까지 냉각함으로써, 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다. 상기 반도체 나노 입자 복합체를 포함하는 반응 용액을 원심 분리관으로 옮기고, 아세톤 100mL를 더해 4000G에서 20분간 원심 분리하면, 투명한 상등액과 반도체 나노 입자 복합체상으로 분리되었다. 상등액을 제거하여, 남은 반도체 나노 입자 복합체상을 회수했다. 얻어진 반도체 나노 입자 복합체상에 노말헥산 5.0mL를 더해, 분산액을 제작했다. 얻어진 분산액에 50mL의 아세톤을 더하고, 4000G에서 20분간 원심 분리했다. 원심 분리 후, 투명한 상등액을 제거하여, 침전물을 회수했다. 이 조작을 여러 차례 반복했다. 그 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다. 또한, 형광 양자 수율 측정에는 용매로서 클로로포름을 이용했다.

[0330] (비교예 8)

[0331] 반도체 나노 입자 복합체를 제작하는 공정에서, 메르캅토 지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산 2-히드록시에틸을 3.2g, 지방족 리간드로서 트리옥틸포스핀을 0.8g 이용한 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다. 이 반도체 나노 입자 복합체는 클로로포름 및 PGMEA에 대해서 분산되지 않아, 형광 양자 수율 측정을 실시할 수 없었다.

[0332] (비교예 9)

[0333] 코어 입자의 분산액의 제작시에 4.5mmol의 옥탄산 클로라이드를, 반도체 나노 입자 복합체를 제작시에 메르캅토

지방산 에스테르로서 3-메르캅토프로피온산-3-메톡시부틸을 3.6g, 지방족 리간드로서 도데칸티올을 0.4g 이용한 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0334] (비교예 10)

[0335] 코어 입자의 분산액의 제작시에, 옥탄산 클로라이드를 첨가하지 않았던 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0336] (비교예 11)

[0337] 코어 입자의 분산액의 제작시에, 아세트산 인듐을 대신하여 염화인듐을 0.3mmol 첨가하고, 옥탄산 클로라이드를 첨가하지 않았던 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 반도체 나노 입자 복합체를 얻었다.

[0338] 코어 입자의 분산액의 제작시에 첨가한 염화인듐은 합성 중에 염화수소를 부생성물로서 발생시킨다. 그로 인해, 최종적으로 얻어지는 반도체 나노 입자에 있어서, 할로겐 전구체를 코어 입자 분산액의 제작시에 할로겐 전구체를 첨가한 것과 비교하여, 반도체 나노 입자 중의 할로겐의 함유량이 줄어드는 것이 판명되었다.

[0339] 또한, 표 1~표 4에 기재되어 있는 약호의 의미는 다음과 같다.

[0340] MPAE : 메르캅토 지방산 에스테르

[0341] QD : 반도체 나노 입자

[0342] DDT : 도데칸티올

[0343] TOP : 트리옥틸포스핀

[0344] EHMP : 3-메르캅토프로피온산 에틸헥실

[0345] PGMEA : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0346] [표 1]

	반도체 나노 입자		반도체 나노 입자 복합체								
			리간드 종류		리간드 분자량	SP값			MPAE/전체 리간드 [mol비]	리간드/반도체 나노입자 [질량비]
	반도체 구조	할로겐/In [mol비]	MPAE	지방족 리간드 Or 그 외 리간드	MPAE	MPAE	지방족 리간드 Or 그 외 리간드	전체 리간드의 평균		
실시예1	InP/ZnSe/ZnS	3.70	티오글리콜산 PEG에스테르	DDT	470	9.60	8.31	9.47	0.79	0.59
실시예2	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-메르캅토프로피온산 PEG에스테르	올레산	550	9.49	8.58	9.31	0.67	0.64
실시예3	InP/ZnSe/ZnS	3.90	티오글리콜산 PEG에스테르	EHMP	470	9.60	8.92	9.47	0.65	0.61
실시예4	InP/ZnSe/ZnS	3.90	3-메르캅토프로피온산 PEG에스테르	DDT	640	9.46	8.31	9.34	0.72	0.82
실시예5	InP/ZnSe/ZnS	3.80	티오글리콜산 PEG에스테르	DDT	470	9.60	8.31	9.28	0.56	0.54
실시예6	InP/ZnSe/ZnS	3.90	티오글리콜산 PEG에스테르	DDT	470	9.60	8.31	9.15	0.44	0.47
실시예7	InP/ZnSe/ZnS	0.90	3-메르캅토프로피온산 PEG에스테르	DDT	550	9.49	8.31	9.40	0.82	0.69
실시예8	InP/ZnSe/ZnS	14.00	3-메르캅토프로피온산 PEG에스테르	DDT	550	9.49	8.31	9.45	0.91	0.72
실시예9	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-메르캅토프로피온산2-[2-(2-(2-헥실옥시에톡시)에톡시]에톡시]에틸	DDT	367	9.22	8.31	9.13	0.83	0.51
실시예10	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-메르캅토프로피온산 2-[2-(2-레불린옥시에톡시)에톡시]에틸	옥탄산	336	10.12	9.71	10.10	0.89	0.43
실시예11	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-메르캅토프로피온산 1,1-디메틸-3-옥소부틸	TOP	204	9.61	7.61	9.41	0.94	0.28
실시예12	InP/ZnSe/ZnS	0.90	3-메르캅토프로피온산 3-메틸시부틸에스테르	DDT	192	9.53	8.31	9.28	0.81	0.27
실시예13	InP/ZnSe/ZnS	14.00	3-메르캅토프로피온산 1,1-디메틸-3-옥소부틸	DDT	204	9.61	8.31	9.35	0.80	0.28
실시예14	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-메르캅토프로피온산 3-메틸시부틸	DDT	192	9.53	8.31	9.16	0.71	0.32
실시예15	InP/ZnSe/ZnS	3.90	3-메르캅토프로피온산2-[2-(2-아세톡시에톡시)에톡시]에틸	DDT	280	10.18	8.31	10.08	0.93	0.35
실시예16	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-메르캅토프로피온산 3-메틸시부틸	벤젠티올	192	9.53	10.14	9.69	0.61	0.22
실시예17	InP/ZnSe	3.90	3-메르캅토프로피온산 1,1-디메틸-3-옥소부틸	DDT	204	9.61	8.31	9.35	0.80	0.28

[0347]

[0348] [표 2]

	광학 특성		분산성 시험			여과성	내열 시험 후 재분산성	분산액의 점도 평가
	형광 양자 효율 (%)	반치폭 (nm)	PGMEA					
			20질량%	30질량%	35질량%			
실시예1	91	34	○	○	○	○	○	○
실시예2	87	33	○	○	○	○	○	○
실시예3	88	33	○	○	○	○	○	○
실시예4	90	33	○	○	×	○	○	○
실시예5	84	33	○	○	○	○	○	○
실시예6	81	34	○	○	○	○	○	○
실시예7	86	34	○	○	○	○	○	○
실시예8	89	36	○	○	○	○	○	○
실시예9	86	33	○	○	○	○	○	○
실시예10	85	33	○	○	○	○	○	○
실시예11	90	33	○	○	○	○	×	◎
실시예12	85	34	○	○	○	○	×	◎
실시예13	91	35	○	○	○	○	×	◎
실시예14	86	33	○	○	○	○	×	◎
실시예15	88	33	○	○	○	○	×	◎
실시예16	85	33	○	○	×	○	×	◎
실시예17	83	33	○	○	○	○	×	◎

[0349]

[0350] [표 3]

	반도체 나노 입자		반도체 나노 입자 복합체								
			리간드 종류		리간드 분자량	SP값			MPAE /전체 리간드 [mol비]	리간드/ 반도체 나노 입자 [질량비]
	반도체 구조	할로겐/In [mol비]	MPAE	지방족 리간드 Or 그 외 리간드	MPAE	MPAE	지방족 리간드 Or 그 외 리간드	전체 리간드의 평균		
비교예1	InP/ZnSe/ZnS	3.90	티오글리콜산 PEG에스테르	DDT	760	9.55	8.31	9.46	0.76	1.27
비교예2	InP/ZnSe/ZnS	15.50	티오글리콜산 PEG에스테르	DDT	470	9.60	8.31	9.47	0.79	0.54
비교예3	InP/ZnSe/ZnS	3.80	6-메르캅토헥산산 PEG에스테르	DDT	530	9.13	8.31	9.05	0.77	0.59
비교예4	InP/ZnSe/ZnS	3.90	티오글리콜산 PEG에스테르	DDT	470	9.60	8.31	8.96	0.30	0.45
비교예5	InP/ZnSe/ZnS	3.70	없음	DDT	-	0.00	8.31	8.31	-	0.25
비교예6	InP/ZnSe/ZnS	0.60	3-메르캅토프로피온산 3-메톡시부틸	DDT	192	9.53	8.31	9.28	0.81	0.27
비교예7	InP/ZnSe/ZnS	3.90	3-메르캅토프로피온산 2-에틸헥실	DDT	218	8.92	8.31	8.80	0.79	0.27
비교예8	InP/ZnSe/ZnS	3.90	3-메르캅토프로피온산 2-하드록시에틸	TOP	150	12.19	7.61	11.27	0.91	0.25
비교예9	InP/ZnSe/ZnS	15.30	3-메르캅토프로피온산 3-메톡시부틸	DDT	192	9.53	8.31	9.41	0.90	0.32
비교예10	InP/ZnSe/ZnS	0.00	티오글리콜산 PEG에스테르	DDT	470	9.60	8.31	9.47	0.79	0.59
비교예11	InP/ZnSe/ZnS	0.10	티오글리콜산 PEG에스테르	DDT	470	9.60	8.31	9.47	0.79	0.59

[0351]

[0352] [표 4]

	광학 특성		분산성 시험			여과성	내열 시험 후 재분산성	분산액의 점도 평가
	형광 양자 효율 (%)	반치폭 (nm)	PGMEA					
			20질량%	30질량%	35질량%			
비교예1	85	33	○	×	×	○	○	×
비교예2	65	50	○	○	○	×	○	×
비교예3	75	33	○	×	×	○	○	×
비교예4	74	33	×	×	×	-	○	-
비교예5	77	34	×	×	×	-	○	-
비교예6	72	39	○	○	○	×	×	×
비교예7	90	33	×	×	×	-	×	-
비교예8	-	-	×	×	×	-	-	-
비교예9	63	51	○	○	○	×	○	×
비교예10	52	55	○	○	○	×	×	×
비교예11	64	52	○	○	○	×	×	×

[0353]

[0354] 상기 결과로부터 알 수 있듯이, 실시예 1~17에서는, 반도체 나노 입자 복합체는, 높은 형광 양자 효율(QY)을 갖고, 또한, 극성을 갖는 분산매로의 분산성이 우수하여, 고질량 분율에서의 분산이 가능하다.

[0355] 한편, 메르캅토 지방산 에스테르를 이용하지 않는 비교예 5, 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 너무 큰 비교예 1, 메르캅토 지방산 에스테르의 SP값이 너무 낮은 비교예 3 및 비교예 7, 리간드 전체의 평균 SP가 너무 낮은 비교예 4, 리간드 전체의 평균 SP가 너무 높은 비교예 8은, 모두, 극성을 갖는 분산매로의 분산성이 나빠, 고질량 분율에서의 분산이 어렵다. 또, 비교예 2, 비교예 6, 비교예 9, 비교예 10 및 비교예 11은, 반도체 나노 입자의 할로겐/In이 본 발명에 규정된 범위로부터 벗어나 있기 때문에, 형광 양자 효율이 낮고, 또 여과성도 낮았다.

[0356] 또, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 300 이상 700 이하의 범위에 있는 실시예 1~10은, 내열성이 우수하고, 본 발명 중, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르로서, 분자량이 300 이상 700 이하인 것을 이용한 반도체 나노 입자 복합체는, 특히 내열성이 중시되는 용도에 적절한 것을 알았다. 또한, 실시예 1~10은, 분산매에 분산시켰을 때의 분산액의 점도는, 분자량이 300 미만인 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 이용하는 실시예 11~17에 비하면 높기는 하지만, 특히 분산매의 저점도화가 요구되는 용도 이외이면, 사용 가능하다.

[0357] 또, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르의 분자량이 300 이하의 범위에 있는 실시예 11~17은, 분산매를 분산시켰을 때의 분산액의 점도가 낮다. 이것으로부터, 본 발명 중, 실시예 11~17과 같이, 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르로서, 분자량이 300 미만인 것을 이용한 반도체 나노 입자 복합체는, 분자량이 300 이상 700 이하인 일반식 (1)로 표시되는 메르캅토 지방산 에스테르를 이용하는 실시예 1~10과 같은 내열성은 갖지 않으나, 내열성보다 분산액의 저점도화가 중시되는 용도에 적절한 것을 알았다.

부호의 설명

[0358] 1, 101 청색 LED

3, 103 액정

7, 8 QD 패터닝

9 확산층

11 코어

12 셸

102 QD 필름

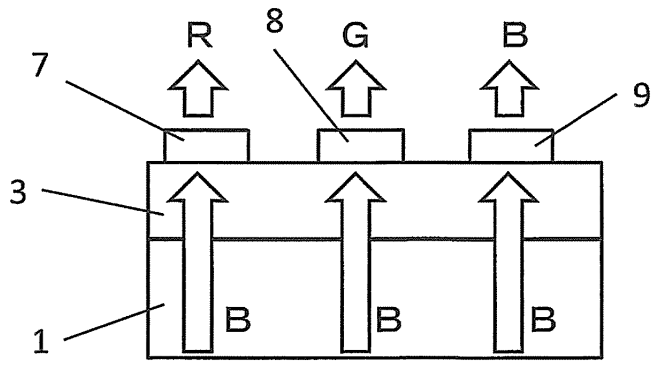
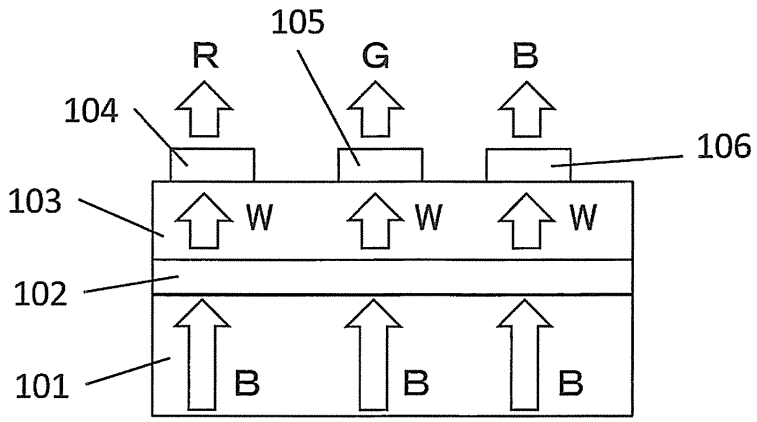
104 컬러 필터(R)

105 컬러 필터(G)

106 컬러 필터(B)

도면

도면1



도면2