



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월27일
(11) 등록번호 10-1690210
(24) 등록일자 2016년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 65/332 (2006.01) C07C 59/125 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) H01L 21/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7020492
(22) 출원일자(국제) 2009년02월24일
심사청구일자 2013년12월11일
(85) 번역문제출일자 2010년09월13일
(65) 공개번호 10-2010-0138925
(43) 공개일자 2010년12월31일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2009/000510
(87) 국제공개번호 WO 2009/106810
국제공개일자 2009년09월03일
(30) 우선권주장
61/031,218 2008년02월25일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005519143 A*
W02004065362 A2*
JP2003286292 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
나노코 테크놀로지스 리미티드
영국, 맨체스터 엠 13 9엔티, 그래프톤 스트리트 46
(72) 발명자
피켓, 니켈
영국, 런던, 씨알0 6제이큐, 이스트 크로이덴, 라이어 로드 23
맥케른, 마크 크리스토퍼
영국 지엘18 1큐디, 글로스터셔, 뉴벤트, 아커만스 오차드 16, 웨벌리
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권혁수, 송윤호

전체 청구항 수 : 총 10 항

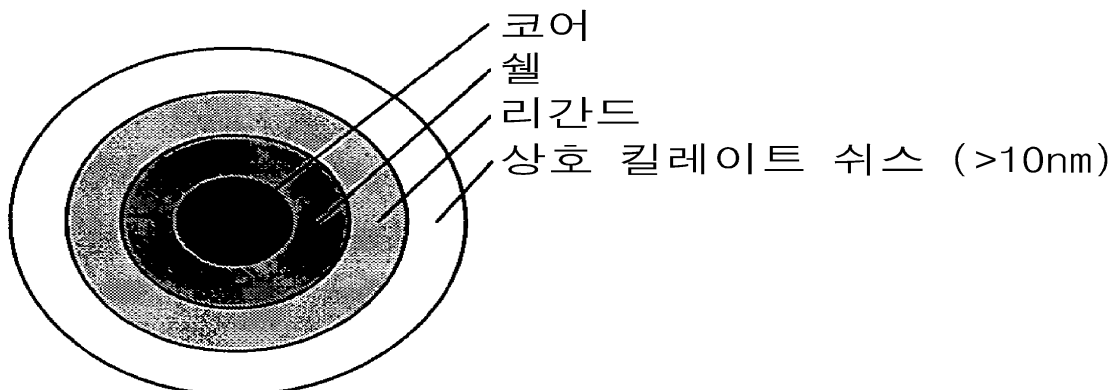
심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 반도체 나노입자 캐핑물질

(57) 요약

반도체 나노입자 캐핑 리간드들, 그들의 제조 및 사용. 본 발명의 일 양상은 화학식(I)를 갖는 리간드를 제공하며, 상기 화학식(I)에서 m은 대략 8 내지 대략 45의 범위를 가진다. 본 발명의 다른 양상은 화학식(II)의 화합물을 형성하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 폴리(에틸렌글리콜)를 포함하는 제1반도체 물질을 제공하는 단계와 상기 제1반도체 물질을 나노입자 표면의 킬레이트를 위한 기능기를 포함하는 제2반도체물질과 반응하는 단계를 포함한다.

대표도



(72) 발명자

다니엘스, 스티븐

영국, 피알3 0에이치에이, 캐터룰, 스톤 라인, 하
이필드

커민스, 시오반

영국, 에스와이8 1에이치에이, 루들로, 1 줄리안
로드, 더 퍼즈

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

화학식
$$XO-(CH_2CH_2O)_m-Y$$
 를 갖는 화합물을 형성하는 방법으로,

상기 화학식에서, X는 H, CH₃ 및 -CH₂CO₂H 중 적어도 하나이고,

Y는 p-톨루엔 술폰산염, 카르복실기, -CH₂CO₂H 또는 -PhCO₂H, SiPh₂^tBu, 페닐기, -CH₂Ph, 티올, 아미노, 디티오카르바마토, 포스폰산, 포스핀산, 비닐, 아세틸렌, 아릴, 헤테로아릴로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 하나이고,

m은 8 내지 45이고,

상기 방법은:

폴리(에틸렌글리콜)을 포함하는 제1출발물질을 제공하는 단계; 그리고

상기 제1출발물질을 나노입자 표면의 킬레이트를 위한 기능기를 포함하는 제2출발물질과 반응하는 단계를 포함하며,

상기 화합물은 상호 킬레이션을 통해서 나노입자의 표면에 결합한 리간드와 배위결합하는 화합물 형성 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 제1출발물질은 말단 수산기를 포함하고, 상기 제2출발물질은 이탈기를 포함하고, 상기 제1출발물질을 상기 제2출발물질과 반응하는 단계는 상기 이탈기를 분리하는 것을 포함하는 화합물 형성 방법

청구항 9

청구항 7 또는 청구항 8에 있어서, 상기 화합물로 적어도 하나의 나노입자를 캐핑하는 단계를 더 포함하는 화합물 형성 방법.

청구항 10

화학식
$$XO-(CH_2CH_2O)_m-Y$$
 를 갖는 화합물로 적어도 하나의 나노입자를 캡핑하는 것을 포함하는 캡핑된 나노입자들을 생성하는 방법으로서,

상기 화학식에서, X는 H, CH₃ 및 -CH₂CO₂H 중 적어도 하나이고,

Y는 p-톨루엔 술폰산염, 카르복실기, -CH₂CO₂H 또는 -PhCO₂H, SiPh₂^tBu, 페닐기, -CH₂Ph, 티올, 아미노, 디티오카르바마토, 포스폰산, 포스핀산, 비닐, 아세틸렌, 아릴, 헤테로아릴로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 하나이고,

m은 8 내지 45이고,

상기 화합물은 상호 킬레이션을 통해서 나노입자 표면에 결합한 리간드와 배위결합하는 캡핑된 나노입자를 생성하는 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

청구항 9에 있어서, 상기 적어도 하나의 나노입자는 적어도 하나의 반도체 물질을 포함하는 화합물 형성 방법.

청구항 15

화학식
$$XO-(CH_2CH_2O)_m-Y$$
 를 갖는 화합물로 캡핑된 나노입자들로서,

상기 화학식에서, X는 H, CH₃ 및 -CH₂CO₂H 중 적어도 하나이고,

Y는 p-톨루엔 술폰산염, 카르복실기, -CH₂CO₂H 또는 -PhCO₂H, SiPh₂^tBu, 페닐기, -CH₂Ph, 티올, 아미노, 디티오카르바마토, 포스폰산, 포스핀산, 비닐, 아세틸렌, 아릴, 헤테로아릴로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 하나이고,

m은 8 내지 45이고,

상기 화합물은 상호 킬레이션을 통해서 나노입자 표면에 결합한 리간드와 배위결합하는 캡핑된 나노입자들.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

청구항 15에 있어서, 상기 적어도 하나의 나노입자는 적어도 하나의 반도체 물질을 포함하는 캐핑된 나노입자들.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

청구항 7에 있어서,

상기 리간드는 미리스트산, 헥사데실아민 그리고 트리옥틸포스핀옥사이드로 이루어진 그룹에서 선택되는 화합물 형성 방법.

청구항 24

청구항 10에 있어서,

상기 리간드는 미리스트산, 헥사데실아민 그리고 트리옥틸포스핀옥사이드로 이루어진 그룹에서 선택되는 캐핑된 나노입자들을 생성하는 방법.

청구항 25

청구항 15에 있어서,

상기 리간드는 미리스트산, 헥사데실아민 그리고 트리옥틸포스핀옥사이드로 이루어진 그룹에서 선택되는 캐핑된 나노입자들.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 나노입자 캐핑 리간드, 그 제조 및 기능화된 반도체 나노입자 제법에의 사용에 관련된 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 나노입자의 크기는 물질의 전기적 특성을 시사하는데, 밴드갭 에너지는 양자 제한 효과로 인해 반도체 나노입자의 크기에 반비례한다. 또한, 나노입자의 큰 표면-부피 비율은 나노입자의 물리적 화학적 특성에 중대한 영향을 미친다.

[0003] 단일-코어 나노입자는 전형적으로 그 표면에 에피택시 성장 제2 반도체 물질의 셸(shell)을 갖는 단일 반도체 코어 물질을 포함한다. 셸 물질은 일반적으로 넓은 밴드갭을 가지며 코어 반도체 물질과 비슷한 격자 치수를 갖는다. 셸을 추가하는 목적은 코어 표면의 결함을 제거하고 덩글링 결함을 제거하여 전하 반송자를 전하 내부에 제한하고 비-방사 재결합(non-radiative recombination)의 중심(center)으로 작용할 수 있는 표면상태로부터 멀리하기 위한 것이다.

[0004] 그럼에도 불구하고, 코어 표면, 코어-셸, 그리고 코어-다중셸 나노입자들은 아주 반응성이 높은 덩글링 결함을 가질 수 있다. 이 같은 나노입자들은 유기 리간드 분자로 그 표면 원자를 캐핑(capping)하여 보호될 수 있다.

유기 리간드 분자는 입자 복합체(agglomeration)를 억제하고, 주변 화학적 환경으로부터 입자를 보호하며, (적어도 코어 나노입자에 있어서) 전기적 안정화를 제공한다. 캐핑 리간드 화합물로 코어의 성장 그리고/또는 나노입자의 셸 형성에 사용되는 용매일 수 있다. 또는 캐핑 리간드 화합물은 불활성 용매에 녹아 코어의 성장 그리고/또는 나노입자의 셸 형성에 사용될 수 있다. 어느 경우이든지, 리간드 화합물은 나노입자의 표면 금속 원자들에 비공유전자쌍(lone-pair electrons)을 제공하여 나노입자의 표면을 캐핑한다.

[0005] 나노입자는 전형적으로 친유성(lipophilic) 리간드 화합물의 존재하에서 합성되며, 이로 인해 합성되는 나노입자는 비극성 매질(non-polar media)에 용해된다. 이 같은 용해를 감소하거나 제거하기 위해서 리간드 화합물은 더 높은 극성의 다른 리간드 화합물로 교체될 수 있다. 하지만, 이로 인해 나노입자 양자 수율이 감소하게 된다.

[0006] 합성된 반도체 나노입자는 다양한 응용에 사용될 수 있다. 예를 들어, 나노입자는 광-여기(photo-excitation), 전자-여기, 또는 다른 형태의 여기(excitation)에 의해서 외인성으로 여기될 수 있으며, 이는 전자-정공 재결합 및 그로 인한 소정 파장의 광, 예를 들어 가시광선에 의한 광자의 방출을 야기한다. 하지만, 지금까지 이 같은 응용에서 표면이 기능화된 나노입자의 사용이 표면 기능화에 따른 양자 수율의 감소로 인해 제한적이었다.

발명의 내용

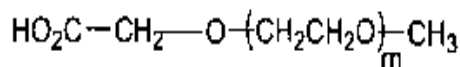
해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 표면이 기능화된 반도체 나노입자 제조 방법을 사용하여 상술한 문제점들의 적어도 하나 이상을 제거하거나 완화시키는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 반도체 나노입자를 위한 캐핑 리간드 및 그 전구체의 제조에 관련된 것이다. 여기에 개시된 캐핑 리간드는 바람직하게는 나노입자의 합성에 그리고 합성중에 사용되며, 그 결과 높은 양자 수율 및 극성을 갖는 나노입자가 합성된다. 합성된 나노입자는 다양한 응용에 사용될 수 있다. 예를 들어 디스플레이 분야에 적용될 경우에 나노입자가 소자 혹은 투명 재질에 포함될 수 있고, 물 및 물-기반 용매 같은 극성 용매에 포함될 수 있다. 합성된 나노입자는 또한 잉크, 폴리머 또는 유리에 포함될 수 있다. 또는 세포, 생체분자, 금속, 분자 등에 부착될 수 있다. 본 발명은 따라서 표면이 기능화된 나노입자가 이 같은 응용에 제한적이었던 종래 기술의 표면 기능화 방법이 가진 문제점을 극복한다.

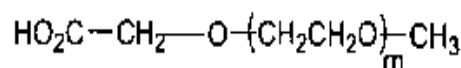
[0009] 일 양상에서, 본 발명의 구현예들은 하기 화학식의 화합물의 조제 및 사용을 양자점 나노입자(quantum dot nanoparticles)의 생산 및 캐핑에 적용하는 것을 특징으로 한다:



[0010]

[0011] 상기 화학식에서 m은 0과 대략 4500 사이, 더 바람직하게는 0과 대략 450 사이, 더욱 바람직하게는 0과 대략 70 사이이다.

[0012] 특별한 구현예들에서 m은 대략 8, 대략 13, 대략 17, 또는 대략 45이다. 이들 화합물은 코어 성장 그리고/또는 양자점 나노입자들의 셸을 위한 리간드 화합물로 적절하다.



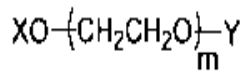
[0013] 본 발명의 일 양상은 상기 화학식 $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{CH}_3$ 를 갖는 리간드를 제공하는데, 여기서 m은 대략 8 내지 45의 범위를 갖는다.

[0014] 바람직한 실시예에서, 상기 리간드는 나노입자의 코어(이 코어는 적어도 하나의 반도체 물질을 포함함)에 근접하여 위치할 수 있다.

[0015] 다른 바람직한 실시예에서, 상기 리간드는 나노입자의 셸(이 셸은 선택적으로 적어도 하나의 반도체 물질을 포함할 수 있음)에 근접하여 위치할 수 있다.

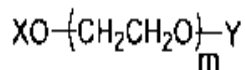
[0016] 상기 리간드는 용매내에 있을 수 있으며, 이 경우 상기 용매는 적어도 하나의 나노입자 전구체 물질을 포함하는 것이 바람직하다.

[0017] 다른 양상에 있어서, 본 발명의 구현예들은 하기 화학식의 화합물을 합성하는 방법에 특징이 있다:



[0018]

[0019] 이 화학식에서 m은 위에서 정의한 바와 같으며, X는 H, -CH₃, 또는 -CH₂CO₂H 를 포함하거나 이것(들)으로 필수적으로 구성되고, Y는 p-톨루엔 술폰산염, 카르복시기(예를 들어 -CH₂CO₂H 또는 -PhCO₂H), SiPh₂^tBu, 페닐기(예를 들어, -CH₂Ph), 티올, 아미노, 디티오카르바마토(dithiocarbamate), 포스폰산, 포스핀산, 비닐, 아세틸렌, 아릴, 헤테로아릴 등을 포함하거나 이것(들)으로 필수적으로 구성될 수 있다.



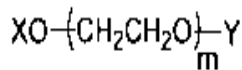
[0020] 본 발명의 다른 양상은 화학식 $XO-(CH_2CH_2O)_m-Y$ 를 갖는 화합물의 제조 방법을 제공하는데, 상기 방법은:

[0021] 폴리(에틸렌글리콜)을 포함하는 제1 출발물질을 제공하는 단계; 그리고

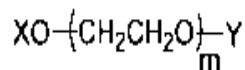
[0022] 상기 제1출발물질과 나노입자의 표면 킬레이트를 위한 기능화기를 포함하는 제2출발물질을 반응시키는 단계를 포함한다.

[0023] 바람직하게 상기 제1출발물질은 말단 수산기(hydroxyl group)를 포함하고, 상기 제2출발물질은 이탈기(leaving group)를 포함하며, 상기 반응 단계는 상기 이탈기를 킬레이트하는 것을 포함한다.

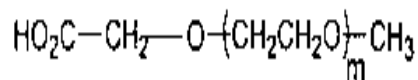
[0024] 상기 방법은 상기 화합물로 적어도 하나의 나노입자를 캐핑하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 또 다른 양상은 캐핑된 나노입자를 제조하는 방법에 관련되며, 이 방법은 상술한 방법은 진행한 후 화학



식 $XO-(CH_2CH_2O)_m-Y$ 의 화합물로 적어도 하나의 나노입자를 캐핑하는 단계를 포함한다. 더 나아가서,



본 발명의 다른 양상은 위에서 정의된 화학식 $XO-(CH_2CH_2O)_m-Y$ 의 화합물로 캐핑된 나노입자를 제공한다.



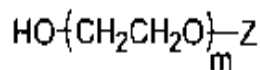
[0025] 본 발명의 또 다른 양상에 따르면, 각각이 화학식 $HO_2C-CH_2-O-(CH_2CH_2O)_m-CH_3$ 를 갖는 리간드로 캐핑되고 실질적으로 광 투명 물질 내에 배치된 복수의 나노입자를 갖는 디스플레이 소자가 제공된다.

[0026] 바람직한 실시예에서, 상기 디스플레이 소자는 나노입자가 가시광선을 방출하도록 복수의 나노입자를 여기하는 수단을 더 포함한다. 또한, 바람직하게 각각의 나노입자는:

[0027] 제1반도체 물질; 그리고

[0028] 상기 제1반도체 물질과 다른 제2반도체 물질을 포함하는 셀을 포함한다.

[0029] 상기에서 정의된 방법들은 바람직하게 화학식 X-W를 가지며 적절하게 기능화된 분자에 결합하는 단계를 포함하며, 폴리(에틸렌글리콜) 출발물질의 수산기 기능성(functionality)은 하기 화학식을 가지며:



[0030]

[0031] 여기서 m은 위에서 정의된 바와 같으며, Z는 H 또는 -CH₃ 를 포함하거나 이것(들)으로 필수적으로 구성된다. X

는 예를 들어 할로젠, p-톨루엔 술폰산염, 메실($\text{CH}_3\text{-S(O)}_2\text{-O-}$) 또는 OH와 같은 친핵체 등의 이탈기를 포함하거나 또는 이탈기로 필수적으로 구성된다. W는 카르복실기 또는 티올기와 같이 나노입자의 표면을 킬레이트하는 적절한 기능기(functional group)를 포함하거나 기능기로 필수적으로 구성된다.

[0032]

Z는 사전에 기능화되어 머리부(head group)를 포함하여 X-W 와 $\text{HO-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{-Z}$ 의 반응 생성물로 형성되는 리간드로 캐핑되고 나노입자가 원하는 용해도를 갖도록 할 수 있다. 또는 Z는 여기에 한정되는 것은 아니며 p-톨루엔 술폰산염, 카르복실기(예를 들어 $\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 또는 $\text{-PhCO}_2\text{H}$), SiPh_2Bu , 페닐기(예를 들어, $\text{-CH}_2\text{Ph}$), 티올, 아미노, 디티오카르바마토(dithiocarbamato), 포스폰산, 포스핀산, 비닐, 아세틸렌, 아릴, 헤테로아릴 등과 같은

머리부를 포함하도록 X-W 와 $\text{HO-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{-Z}$ 의 반응 후에 변형될 수 있다.

[0033]

바람직한 실시예에서 상기 리간드는 화학식 $\text{XO-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{-Y}$ 를 가지며, 여기서 X는 -CH_3 를 포함하거나 이것으로 필수적으로 구성되고, m은 폴리(에틸렌글리콜) 메틸 에테르(~350) 출발물질 및 리간드 화합물 모두에서 대략 8이다. Y는 폴리(에틸렌글리콜) 메틸 에테르(분자량 약 350) 출발물질에서 H를 포함하거나 이것으로 필수적으로 구성되고 리간드 화합물에서 $\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 를 포함하거나 이것으로 필수적으로 구성된다.

[0034]

더 바람직한 양상에서, 위에서 정의된 캐핑 리간드를 포함하는 반도체 양자점 나노입자를 제공하고 리간드를 나노입자 표면에 결합하기 위한 표준 합성 방법을 채택하여 상기 반도체 양자점 나노입자를 생산하는 방법을 제공한다.

[0035]

위에서 정의한 캐핑 리간드로 캐핑된 나노입자에 포함된 본 발명에 따른 반도체 물질은 각각 2개, 3개 또는 4개의 서로 다른 이온을 포함하는 2원계, 3원계 또는 4원계 물질을 포함하여, 주기율표의 2 내지 6 족에서 하나 또는 그 이상의 이온을 포함할 수 있다. 예시적으로 나노입자는 예를 들어 이들에 한정되는 것은 아니며, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, InP, InAs, InSb, AlP, AlS, AlAs, 미뉴 GaN, GaP, GaAs, GaSb, PbS, PbSe, Si, Ge, 이들의 조합과 같은 코어 반도체 물질을 포함한다. 나노입자는 바람직하게는 약 20nm 이하의 평균 지름을 갖는 코어를 가지며, 더 바람직하게는 15nm, 더 더욱 바람직하게는 2 내지 5nm를 갖는 코어를 가진다.

[0036]

위에서 언급하였듯이, 바람직하지 않은 낮은 양자 효과를 야기하는 나노입자 표면의 결함 및 덩글링 결합에서 발생하는 비-방사 재결합 전자-정공 재결합과 관련된 문제를 해소하기 위하여, 나노입자 코어가 반도체 물질과 같이 코어와는 다른 물질로 하나 또는 그 이상의 층(이하 '셸')으로 코팅될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 리간드를 사용하여 캐핑된 나노입자는 하나 이상의 셸을 포함할 수 있다. 각 셸에 포함된 물질은 원소 주기율표의 2 내지 6족의 하나 또는 그 이상에서 선택된 이온들을 포함한다. 나노입자가 둘 이상의 셸을 포함할 경우, 각 셸은 바람직하게 다른 물질로 형성된다. 예시적인 코어/셸 물질에서, 코어는 위에서 언급된 물질 중 하나로 형성되고 셸은 코어 물질과 유사한 격자 치수를 가지며 큰 밴드갭 에너지를 갖는 반도체 물질로 구성된다. 예시적인 셸은 여기에 한정되는 것은 아니며 ZnS, MgS, MgSe, MgTe, GaN을 포함한다. 전하 반송자를 코어 내에 표면 상태에서부터 멀리 제한하면 높은 안정성 및 양자 수율을 갖는 양자점들을 제공할 수 있다.

[0037]

두 층이 격자 구조가 비슷하지 않은 반도체 나노입자 층들에 인접하여 제공되는 경우에, 두 물질층 사이에 그레이드 층(graded layer)을 삽입하여 두 물질의 인터페이스에 존재하는 격자 변형(lattice strain)을 완화할 수 있다. 그레이드 층은 전형적으로 두 인접층 각각에서 모두는 아니지만 이온들 대부분을 포함하며, 이들 이온의 비율은 코어에서 셸까지 다르다. 코어에 인접한 그레이드 층 영역은 코어 물질에 상기 이온들의 적어도 하나의 대부분을 포함하고 셸에 인접한 그레이드 층 영역은 셸 물질에 상기 이온들의 적어도 하나의 대부분을 포함한다.

[0038]

본 발명에 따른 리간드로 캐핑될 수 있는 양자점 나노입자들의 평균 직경은 방출 파장을 변형하도록 다양하게 나타날 수 있다. 에너지 준위 그리고 이에 따른 양자점 형광 발광이 양자점의 원료물질 및 크기에 의해 제어될 수 있다. 일반적으로 같은 물질로 만들어진 양자점들은 크기가 클수록 더 확실한 적색 발광을 가진다. 양자점들이 대략 1 내지 15nm의 직경을, 더 바람직하게는 1 내지 10nm의 직경을 가지는 것이 바람직하다. 양자점들은 대략 400 내지 900nm 파장의 광, 더 바람직하게는 400 내지 700nm 파장의 광을 발광한다.

[0039] 전형적으로 코어, 코어/셸, 또는 코어/다중셸 나노입자들 생산에 적용된 코어 그리고/또는 셸 공정 결과, 나노입자들은 적어도 부분적으로 표면 결합 리간드, 예를 들어 미리스트산(myristic acid), 헥사데실아민(hexadecylamine), 그리고/또는 트리옥틸포스핀옥사이드(trioctylphosphineoxide)로 코팅된다. 이 같은 리간드들은 전형적으로 코어 그리고/또는 셸 공정이 수행되는 용매로부터 유도된다. 이 같은 유형의 리간드가 비-극성 매질에서 나노입자들의 안정성을 향상시키고 전자 안정화를 제공하고 그리고/또는 상술한 바와 같이 바람직하지 않은 나노입자 복합체(agglomeration) 형성을 방지하지만, 이 같은 리간드들은 통상 수성 용매와 같이 높은 극성 매질에서 나노입자들이 안정적으로 분산 또는 용해되는 것을 방지한다.

[0040] 바람직한 실시예들에서, 본 발명은 수용액과 양립하고, 안정적이며 크기가 작고 높은 양자 수율을 갖는 양자점들을 제공한다. 친유성 표면 결합 리간드(들)(예를 들어 헥사데실아민, 트리옥틸포스핀옥사이드, 미리스트산을 포함)이 코어 그리고/또는 셸 공정의 결과로 양자점들의 표면에 조직화되지만, 이 리간드들은 완전히 혹은 부분적으로 다른 리간드들, 예를 들어 본 발명이 속한 기술분야에서 잘 알려진 표준 방법을 사용하는 본 발명에 따른 리간드들로 대체될 수 있으며 또는 본 발명의 리간드들은 표준 방법을 사용하는 것에 의해서 존재하는 친유성 표면 결합 리간드들과 상호 킬레이트될 수 있다.

[0041] 본 발명은 제한적이지 않은 도면 및 실시예들을 참조하여 단지 예시적으로 더 설명될 것이다.

발명의 효과

[0042] 본 발명의 실시 예들에 따르면 양자점들은 수용액과 양립하고, 안정적이며 크기가 작고 높은 양자 수율을 갖는다.

도면의 간단한 설명

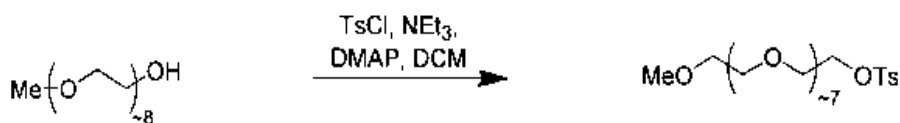
[0043] 도 1은 양자점 나노입자의 개략적 도해를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예

[0045] 유리제품이 (120℃) 오븐에서 밤새도록 건조되었다. 디클로로메탄(dichloromethane: DCM)과 트리에틸아민(triethylamine: TEA)이, 적어도 1시간 환류로 가열된 이후에, 수소화칼슘으로부터 증류되었다. 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)이, 적어도 1시간 환류로 가열된 이후에, 나트륨/벤조페논으로부터 증류되었다. 폴리(에틸렌글리콜)이 높은 진공상태에서 1시간 동안 120℃에서 가열되었다. 다른 모든 시약들은 상업적 공급자로부터 받은 채로 사용되었다. 모든 반응 혼합물들은 자기적으로 휘어지고 디니트로젠(dinitrogen) 가스 분위기에서 수행되었다.

[0046] 폴리(옥시에틸렌 글리콜)₃₅₀ 모노메틸 에테르 p-톨루엔 술폰산염의 제조

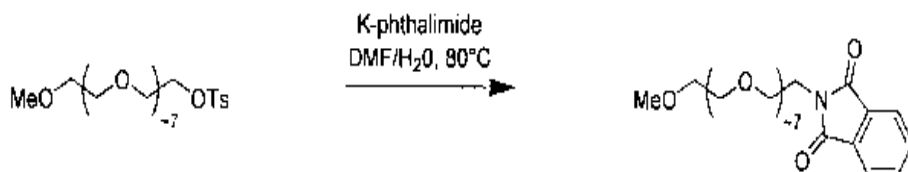


[0047]

[0048] 스킴 1: 폴리(옥시에틸렌 글리콜)₃₅₀ 모노메틸 에테르 p-톨루엔 술폰산염의 제조

[0049] DCM(80mL)에 녹은 TsCl(27.792g, 143.00 mmol) 용액이 적하방식(drop-wise)으로 2시간에 걸쳐 얼음-냉각된 DCM(75mL)에 녹은 폴리(옥시에틸렌 글리콜)₃₅₀ 모노메틸 에테르(50.000g, 143.00 mmol), 트리에틸아민(40.30mL, 290.0 mmol) 및 DMAP(0.177g, 1.4 mmol) 용액에 첨가되었으며, 그 결과 혼합물이 상온상태에서 밤새도록 교반되었다. 결과 반응 혼합물이 순차적으로 증류수(2x200 mL), 중탄산나트륨(sodium bicarbonate)(2x100 mL), 시트르산 용액(2x100 mL)로 세척되었고, 무수 나트륨황산염으로 건조되었으며, 감압(reduced pressure)하에서 여과되고 농축되어 황색 오일을 얻었다. 이 황색 오일이 헥산(3x200 mL)에 용해되었고 반응하지 않은 TsCl이 여과에 의해 반응 혼합물로부터 분리되었다. 여과물이 환원 압력하에서 농축되어 창백한 황색 오일인 폴리(옥시에틸렌 글리콜)₃₅₀ 모노메틸 에테르 p-톨루엔 술폰산염이 얻어졌다.

[0050] 모노메틸 에테르 폴리(옥시에틸렌 글리콜)₃₅₀ 프탈이미드의 합성



[0051]

[0052] 스킴 2: 모노메틸 에테르 폴리(옥시에틸렌 글리콜)₃₅₀ 프탈이미드의 합성

[0053] 프탈이미드칼륨(2.679g, 14.48 mmol)이 DMF(45mL)/물(6mL)에 녹은 폴리(옥시에틸렌 글리콜)₃₅₀ 모노메틸 에테르 p-톨루엔 술포산염(5.000g, 9.65 mmol) 용액에 첨가되었고 이후에 밤새 교반되었다 (80℃).

[0054] 반은 혼합물이 상온에서 냉각되었으며, DCM(100mL)에 녹은 후에 순차적으로 증류수(6x500 mL), 포화 브라인(brine)(6x500 mL)(DMF 제거), 증류수(500mL)로 세척되었고, 무수 마그네슘황산염으로 건조되고, 감압(reduced pressure)하에서 여과되고 농축되었다. 생성된 오일이 DCM 최소 볼륨에서 용해된 후 환산 압력하에서 여과되고 농축되어 모노메틸 에테르 폴리(옥시에틸렌 글리콜)₃₅₀ 프탈이미드가 얻어졌다.

[0055] 모노메틸 에테르 폴리(옥시에틸렌 글리콜)₃₅₀ 프탈이미드 화합물의 프탈이미드 기(group)는, 리간드에게 나노입자들의 표면에 결합하는 능력을 부여하고 그리고/또는 리간드가 결합하는 나노입자의 용해도를 변형하는 능력을 부여하는, 다른 기(아미노기 예를 들어 -NH₂, 염기로 처리될 때)로 쉽게 전환될 수 있는 말단 기능기의 한 예이다.

[0056] 폴리(옥시에틸렌 글리콜)₃₅₀ 모노메틸 에테르 아세트산의 합성

[0057] 테트라하이드로퓨란(500 mL)에 녹은 브로로아세트산(162.83 g, 1.1719 moles) 용액이 적하방식으로 (0℃) 교반 냉각된 테트라하이드로퓨란(500 mL)에 녹은 수산화나트륨(93.744 g, 2.3436 moles) 현탁액에 첨가되었다. 사전에 (120℃, 높은 진공, 1시간) 건조된 폴리(에틸렌 글리콜)₃₅₀ 모노메틸 에테르가 테트라하이드로퓨란(150 mL)에 녹은 후 상기 반응 혼합물에 적하방식으로 첨가되었다. 그 결과 반응 혼합물이 밤새도록 상온상태로 교반되었다.

[0058] 반은 혼합물이 얼음에 쏟아 부어지고, pH 1로 산성화된 후 감압 하에서 농축되어 백색의 고체 부유된(suspended) 황색 오일이 얻어졌다. 이 오일이 CH₂Cl₂(2.5L)에 용해된 후 여과에 의해 백색 고체가 분리되었다. 여과물이 포화 NaHCO₃ (5x50 mL)로 세척된 후 감압하에서 농축되어 황색 오일이 얻어졌다. 이 오일이 물(2에L) 용해된 후 디에틸에테르(5x50mL)로 세척되었다. 결과 액상(약 pH 3)이 1M HCl_{aq} 로 약 pH 1로 산성화된 후 디에틸에테르(50mL)로 세척되었다. 결과 액상이 감압하에서 농축되어 무색의 오일 298.78g 이 얻어졌다.

[0059] 양자점들의 캐핑

[0060] 본 발명의 실시예들에 양립할 수 있는 대표적인 양자점 물질들은 예를 들어 CdSe, GaAs, InAs, CuInS₂, CuInSe₂, CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 를 포함한다. 나노입자 합성은 예를 들어 미합중국 특허 번호 6,379,635호 및 진행중인 미합중국 특허출원 번호 11/579,050 및 11/588,880에 개시된 기술들을 사용하여 이루어질 수 있다. 나노입자들은 전통적인 기술들(예: XRD, UV/Vis/Near-IR 스펙트로메트리, SEM, TEM, EDAX, 광발광 스펙트로메트리, 원소 분석)을 사용하여 그 특징을 분석할 수 있다.

[0061] 양자점들은 본 명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 사람에게 잘 알려진 적절한 방법들 중 하나를 사용하여 상술한 리간드들(예: 폴리(에틸렌 글리콜)₃₅₀ 모노메틸 에테르 아세트산)로 캐핑될 수 있으며, 양자점 캐핑은 선택적으로 리간드 교환 그리고/또는 리간드 상호 킬레이트 방법론을 포함할 수 있다.

도면

도면1

