(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0063587
(43) 공개일자 2023년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) *C08F 292/00* (2006.01)
C09K 11/56 (2006.01) *C09K 11/62* (2006.01)
C09K 11/88 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
B82Y 20/00 (2017.01) *B82Y 40/00* (2017.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/02 (2013.01)
C08F 292/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0148799
(22) 출원일자 2021년11월02일
심사청구일자 2021년11월02일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
이강택
서울특별시 서대문구 연세로 50,연세대학교 제1공학관 357호(신촌동)
조준희
서울특별시 서대문구 연세로 50,연세대학교 제1공학관 457호(신촌동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

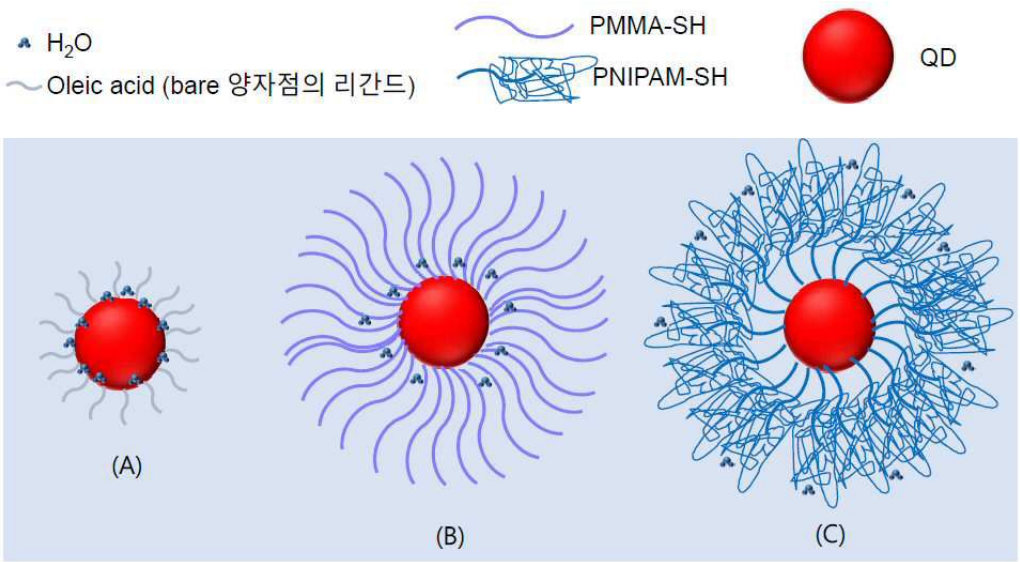
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **양자점/고분자 나노복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 광학필름**

(57) 요 약

본 발명은 본 발명은 양자점/고분자 나노복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 광학필름에 관한 것으로, 보다 상세하게는 표면이 티올기 말단을 갖는 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 고분자 매트릭스에 고르게 분산시켜 양자점/고분자 나노복합체를 제조함으로써 고온 다습한 환경에서 열과 습기에 대한 안정성이 우수한 이점이 있다. 또한 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점과 고분자 매트릭스 사이의 우수한 친화성으로 인해 고른 분산성을 가져 양자 효율, 발광 효율 및 색변환 효율을 현저하게 향상시킬 수 있으며, 물 분자의 침투를 방해하여 낮은 임계 용액 온도 이상에서 양자점 산화를 방지할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09K 11/025 (2021.01)
C09K 11/56 (2013.01)
C09K 11/62 (2013.01)
C09K 11/883 (2013.01)
G02B 1/04 (2013.01)
B82Y 20/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

(72) 발명자
이승준
서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 제1공학관 457(신촌동)

허호석
서울특별시 서대문구 연세로 50,연세대학교 제1공학관 457호(신촌동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711133936
과제번호 2018R1A5A1024127
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학분야(S/ERC)
연구과제명 코팅기반 화학공정 연구센터
기 여 율 1/3
과제수행기관명 서울대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711136872
과제번호 2021M3H4A3A01062963
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 함께달리기
연구과제명 전계발광용 신규조성 나노광소재 합성 및 소자 평가
기 여 율 1/3
과제수행기관명 한국과학기술원
연구기간 2021.04.26 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711111370
과제번호 2020R1A2B5B01002310
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업
연구과제명 친환경 형광나노입자 코팅공정 개발 및 Micro-LED 응용
기 여 율 1/3
과제수행기관명 연세대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

고분자 매트릭스; 및

상기 고분자 매트릭스에 분산된 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점;을 포함하고,

상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점은 양자점 표면에 결합되어 있는 리간드가 티올기 말단을 갖는 열 감응성 고분자로 리간드 교환 반응에 의해 그래프트된 것인 양자점/고분자 나노복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 중량평균분자량이 100,000 내지 300,000 g/mol이고,

폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이크 및 폴리부틸메타크릴레이트 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자 수지인 것인 양자점/고분자 나노복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열 감응성 고분자는 중량평균분자량이 500 내지 30,000 g/mol이고,

폴리(N-이소프로필아크릴아미드)(poly(N-isopropylacrylamide)), 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate)), 폴리[2-(디메틸아미노)에틸 메타아크릴레이트(poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]), 폴리[2-(디에틸아미노)에틸 메타아크릴레이트(poly[2-(diethylamino)ethyl methacrylate]), 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)(poly(N,N-dimethylacrylamide)), 폴리(N,N-디에틸아크릴아미드)(poly(N,N-diethylacrylamide)), 폴리(비닐카프로락탐)(poly(vinylcaprolactame)), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리(비닐메틸에테르)(poly(vinylmethylether)), 폴리하이드록시에틸메타아크릴레이트(polyhydroxyethylmethacrylate), 폴리(펜타펩타이드)(Poly(pentapeptide)), 폴리(N-(3-아미노프로필)메타아크릴아미드)(poly(N-(3-aminopropyl)methacrylamide)), 폴리에틸렌(polyethylene) 및 폴리프로필렌(polypropylene)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 양자점/고분자 나노복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 열 감응성 고분자는 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점의 전체 함량에 대해 10 내지 40 중량%로 그래프트된 것인 양자점/고분자 나노복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양자점은 단일층 구조, 코어/쉘의 이중 구조 또는 코어/제1 쉘/제2 쉘의 3중 구조인 것인 양자점/고분자 나노복합체.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 양자점은 InP, InN, InSb, InAs, ZnSe, ZnTe, ZnO, HgSe, HgTe 및 MgSe 중에서 선택되는 어느 하나의 이원소 화합물을 코어로 하고,

상기 코어를 감싸며, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, MgZnSe 및 MgZnS 중에서 선택되는 어느 하나의 삼원소 화합물을 제1 쉘로 하고,

상기 제1 쉘을 감싸며, ZnS, HgS 및 MgS 중에서 선택되는 어느 하나의 이원소 화합물을 제2 쉘로 하는 코어/제1 쉘/제2 쉘의 3중 구조인 것인 양자점/고분자 나노복합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 양자점의 리간드는 올레산, 올레일아민, 올레일아연, 옥틸아민, 트리옥틸아민, 헥사데실아민, 옥탄티올, 도데칸티올 및 시스테아민으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 양자점/고분자 나노복합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점은 상기 양자점/고분자 나노복합체 100 중량%에 대하여 1 내지 40 중량%를 포함하는 것인 양자점/고분자 나노복합체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 양자점/고분자 나노복합체는 85℃/85% RH의 고온 다습한 환경에서 절대양자 효율(QE_{film})이 65% 이상이고, 발광 효율이 6 lm/W 이상이며, 색변환 효율이 40% 이상인 것인 양자점/고분자 나노복합체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 양자점/고분자 나노복합체를 포함하는 광학필름.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 광학필름은 두께가 10 내지 300 ㎛인 것인 광학필름

청구항 12

제1항 내지 제9항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 양자점/고분자 나노복합체를 포함하는 발광 다이오드.

청구항 13

제1항 내지 제9항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 양자점/고분자 나노복합체를 포함하는 광전자 장치.

청구항 14

표면에 리간드가 결합된 양자점 용액을 제조하는 단계;

상기 양자점 용액에 티올기 말단을 갖는 열 감응성 고분자를 혼합하여 리간드 교환 반응에 의해 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 제조하는 단계;

유기용매에 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점 및 고분자 매트릭스를 투입하고, 초음파 처리하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 혼합물을 기판 상에 코팅한 후 경화시켜 양자점/고분자 나노복합체를 제조하는 단계;

를 포함하는 양자점/고분자 나노복합체의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 제조하는 단계에서 리간드 교환 반응은 20 내지 30 ℃의 온도에서 10 내지 30 시간 동안 수행하는 것인 양자점/고분자 나노복합체의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 제조하는 단계는 양자점 용액 100 중량%에 대하여 열 감응성 고분자 10 내지 40 중량%를 혼합하는 것인 양자점/고분자 나노복합체의 제조방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 혼합물은 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점 1 내지 40 중량% 및 고분자 매트릭스 60 내지 99 중량%를 포함하는 것인 양자점/고분자 나노복합체의 제조방법.

청구항 18

제14항에 있어서,

상기 유기용매는 o-디클로로벤젠, m-디클로로벤젠, p-디클로로벤젠, 1,3,5-트리메틸벤젠 및 에틸벤젠으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 양자점/고분자 나노복합체의 제조방법.

청구항 19

제14항에 있어서,

상기 양자점/고분자 나노복합체를 제조하는 단계에서 경화는 120 내지 180 Torr의 압력 하에 40 내지 70 ℃에서 30분 내지 5 시간 동안 수행하는 것인 양자점/고분자 나노복합체의 제조방법.

청구항 20

제14항에 있어서,

상기 양자점 용액의 리간드는 올레산이고,

상기 고분자 매트릭스는 중량평균분자량이 120,000 내지 160,000 g/mol인 폴리메틸메타크릴레이트이고,

상기 열 감응성 고분자는 중량평균분자량이 2,000 내지 4,000 g/mol인 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)이고,

상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 제조하는 단계에서 리간드 교환 반응은 23 내지 25 ℃의 온도에서 22 내지 26 시간 동안 수행하고,

상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 제조하는 단계는 양자점 용액 100 중량%에 대하여 열 감응성 고분자 26 내지 30 중량%를 혼합하는 것이고,

상기 양자점은 InP/ZnSeS/ZnS의 3중 구조이고,

상기 혼합물은 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점 7 내지 13 중량% 및 고분자 매트릭스 87 내지 93 중량%를 포함하고,

상기 유기용매는 o-디클로로벤젠이고,

상기 양자점/고분자 나노복합체를 제조하는 단계에서 경화는 140 내지 160 Torr의 압력 하에 50 내지 60 ℃에서 2 내지 3 시간 동안 수행하고,

상기 양자점/고분자 나노복합체는 85℃/85% RH의 고온 다습한 환경에서 절대양자 효율(QE_{film})이 70% 이상이고, 발광 효율이 7 lm/W 이상이며, 색변환 효율이 45% 이상인 것인 양자점/고분자 나노복합체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 양자점/고분자 나노복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 광학필름에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 열과 습기에 노출될 때 양자점(quantum dot, QD)의 광분해는 QD의 광범위한 응용을 방해하는 주요 요인이다. QD의 광발광 특성에 있어 이러한 광분해의 해로운 영향 때문에 이를 방지하기 위한 상당한 노력이 필요하다.

[0003] 기존에는 Cd 기반 QD이 다른 유형의 QD에 비해 우수한 광발광 양자 효율(PLQY)과 더 높은 안정성을 가져 이에 대해 광범위하게 연구되었다. 그러나 RoHS(Restriction of Hazardous Substances) 지침의 구현에 따라 2003년에는 전기 및 전자 장치에서 Cd 사용을 엄격하게 제한하였다. 이에 따라 Cd 기반 양자점을 대체할 수 있는 새로운 소재에 대한 연구가 진행되었다.

[0004] 최근 다양한 Cd-free QD 중에서 InP 기반 QD가 가장 유망한 후보로 간주되었다. 그러나 InP 기반 QD의 안정성 문제(예: 열 및 습기)는 아직 해결되지 않고 있다. 열과 습기에 대한 InP 기반 QD의 안정성을 개선하기 위해 점층적이거나 두꺼운 쉘의 합성 및 안정한 입자로 캡슐화를 하는 등 다양한 접근법이 연구되었다.

[0005] 그러나 InP QD의 쉘을 설계하는 것은 InP 합성 환경 때문에 어려운데, InP 양자점은 공유 결합이 약한 Cd 기반 양자점보다 더 높은 온도를 필요로 하기 때문이다. InP 코어 합성 중 온도가 상승하면 원치 않는 부반응(예: 물생성)이 유발되는데, 이는 격자구조 불일치 및 결정 간격 형성을 통해 안정적인 쉘 형성을 방해한다. 게다가 실리카와 같은 안정한 입자로 양자점을 물리적으로 캡슐화할 경우 복합체 매트릭스 내에 분산될 때 광 산란이 발생하는 문제가 있다.

[0006] 따라서 Cd을 포함하지 않으면서 기존 양자점이 가진 고온 다습한 환경에서의 낮은 안정성 문제를 해결하는 동시에 우수한 광발광 양자 효율을 가지는 새로운 양자점 소재에 대한 연구개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1865220호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 고온 다습한 환경에서 열과 습기로부터의 안정성이 향상된 양자점/고분자 나노복합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 양자점과 고분자 사이의 우수한 친화성으로 고른 분산을 유도하여 광학 물성이 향상된 양자점/고분자 나노복합체를 포함하는 광학필름을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 양자점/고분자 나노복합체를 포함하는 발광 다이오드를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0011] 또한 본 발명은 양자점/고분자 나노복합체를 포함하는 광전자 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0012] 또한 본 발명은 양자점/고분자 나노복합체의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 고분자 매트릭스; 및 상기 고분자 매트릭스에 분산된 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점;을 포함하고, 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점은 양자점 표면에 결합되어 있는 리간드가 티올기 말단을 갖는 열 감응성 고분자로 리간드 교환 반응에 의해 그래프트된 것인 양자점/고분자 나노복합체를 제공한다.

[0014] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 양자점/고분자 나노복합체를 포함하는 광학필름을 제공한다.

[0015] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 양자점/고분자 나노복합체를 포함하는 발광 다이오드를 제공한다.

[0016] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 양자점/고분자 나노복합체를 포함하는 광전자 장치를 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 표면에 리간드가 결합된 양자점 용액을 제조하는 단계; 상기 양자점 용액에 티올기 말단을 갖는 열 감응성 고분자를 혼합하여 리간드 교환 반응에 의해 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 제조하는 단계; 유기용매에 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점 및 고분자 매트릭스를 투입하고, 초음파 처리하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 기판 상에 코팅한 후 경화시켜 양자점/고분자 나노복합체를 제조하는 단계;를 포함하는 양자점/고분자 나노복합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 양자점/고분자 나노복합체는 표면이 티올기 말단을 갖는 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 고분자 매트릭스에 고르게 분산시켜 양자점/고분자 나노복합체를 제조함으로써 고온 다습한 환경에서 열과 습기에 대한 안정성이 우수한 이점이 있다.

[0019] 또한 본 발명에 따른 양자점/고분자 나노복합체는 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점과 고분자 매트릭스 사이의 우수한 친화성으로 인해 고른 분산성을 가져 양자 효율, 발광 효율 및 색변환 효율을 현저하게 향상시킬 수 있으며, 물 분자의 침투를 방해하여 낮은 임계 용액 온도 이상에서 양자점 산화를 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명에 따른 리간드가 표면에 결합된 양자점(QD)(A), 본 발명의 일 구현예에 따른 양자점(QD-PMMA)(B) 및 다른 구현예에 따른 양자점(QD-PNIPAM)(C)을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 양자점/고분자 나노복합체를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명의 비교예 1에서 제조된 InP/ZnSeS/ZnS(bare QD) 양자점에 대하여 흡수 및 방출 스펙트럼(A) 및 TEM 이미지(B)이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 QD-PMMA 및 실시예 2에서 제조된 QD-PNIPAM에 대하여 흡수 및 방출 스펙트럼(A, C) 및 TEM 이미지(B, D)이다.

도 5는 본 발명의 비교예 1의 bare QD과 실시예 2의 QD-PNIPAM(A) 및 실시예 1의 QD-PMMA(B)에 대한 FTIR 스펙

트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 2의 QD-PNIPAM과 비교예 1의 bare QD에 대한 XPS 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 비교예 1의 bare QD(B) 및 실시예 1의 QD-PMMA(A)에 대한 O1S 광전자 피크의 XPS 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 비교예 1의 bare QD/PMMA 용액 및 QD/PMMA 나노복합체의 이미지(A), 실시예 1의 QD-PMMA/PMMA 용액 및 QD-PMMA/PMMA 나노복합체의 이미지(B), 실시예 2의 QD-PNIPAM/PMMA 용액 및 QD-PNIPAM/PMMA 나노복합체의 이미지(C), 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 나노복합체에 대한 투과 스펙트럼 그래프(D) 및 60 mA 순방향 바이어스에서의 전기발광 스펙트럼 그래프(E)이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 양자점/고분자 나노복합체에 대하여 85℃/85% RH에서 최대 30일까지의 절대 양자 효율(QE_{film})(A)과 테스트 전, 직후, 90일 후의 절대 양자 효율(QE_{film})(B)을 측정한 결과 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 양자점/고분자 나노복합체에 대하여 (A) 25℃/85% RH 및 (B) 85℃/2.5% RH에서 최대 30일 동안 각 나노복합체의 절대 QE_{film} 값을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

[0022] 본 발명은 양자점/고분자 나노복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 광학필름에 관한 것이다.

[0023] 앞서 설명한 바와 같이, 고온 다습한 환경에서 InP 기반 양자점(QD)은 열과 습기에 낮은 안정성을 가지므로 양자점의 실질적인 어플리케이션으로의 적용 및 상용화에 어려움이 있었다. 본 발명에서는 표면이 티올기 말단을 갖는 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 고분자 매트릭스에 고르게 분산시켜 양자점/고분자 나노복합체를 제조함으로써 고온 다습한 환경에서 열과 습기에 대한 안정성이 우수한 이점이 있다. 또한 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점과 고분자 매트릭스 사이의 우수한 친화성으로 인해 고른 분산성을 가져 양자 효율, 발광 효율 및 색변환 효율을 현저하게 향상시킬 수 있으며, 물 분자의 침투를 방해하여 낮은 임계 용액 온도 이상에서 양자점 산화를 방지할 수 있다.

[0024] 구체적으로 본 발명은 고분자 매트릭스; 및 상기 고분자 매트릭스에 분산된 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점;을 포함하고, 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점은 양자점 표면에 결합되어 있는 리간드가 티올기 말단을 갖는 열 감응성 고분자로 리간드 교환 반응에 의해 그래프트된 것인 양자점/고분자 나노복합체를 제공한다.

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 리간드가 표면에 결합된 양자점(QD)(A), 본 발명의 일 구현예에 따른 양자점(QD-PMMA)(B) 및 다른 구현예에 따른 양자점(QD-PNIPAM)(C)을 개략적으로 나타낸 도면이다. 상기 도 1을 참조하면, 양자점의 표면에 리간드가 결합된 구조의 양자점과 상기 양자점의 표면에 결합되어 있는 리간드가 티올기 말단을 갖는 열 감응성 고분자인 PMMA 또는 PNIPAM으로 그래프트된 양자점을 각각 보여준다. 특히 상기 QD-PNIPAM의 경우 상기 QD-PMMA에 비해 조밀한 장벽을 형성함으로 인해 양자점 표면으로부터 물 분자가 멀리 떨어져 있어 물 분자의 침투를 효과적으로 방해하여 낮은 임계 용액 온도 이상에서 양자점 산화를 방지할 수 있음을 보여준다.

[0026] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 양자점/고분자 나노복합체를 개략적으로 나타낸 모식도이다. 상기 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 양자점/고분자 나노복합체는 고분자 매트릭스 내에 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점이 우수한 친화성으로 인해 고르게 분산되어 있는 것을 보여준다.

[0027] 상기 고분자 매트릭스는 투명도가 우수하며, 열과 습기로부터 양자점을 의 내구성이 우수할 뿐만 아니라 환경 안정성이 우수한 고분자 수지를 사용할 수 있다. 상기 고분자 매트릭스의 고분자 수지는 중량평균분자량이 100,000 내지 300,000 g/mol, 바람직하게는 105,000 내지 200,000 g/mol, 가장 바람직하게는 120,000 내지 160,000 g/mol일 수 있다.

[0028] 상기 고분자 매트릭스의 구체적인 예로는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이크 및 폴리부틸메타크릴레이트 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 고분자 매트릭스는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이크 및 폴리

부틸메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자 수지일 수 있고, 가장 바람직하게는 폴리메틸메타크릴레이트일 수 있다.

[0029] 상기 폴리메틸메타크릴레이트는 다른 고분자 매트릭스에 비해 투명성이 더욱 우수하며, 높은 환경 안정성을 가지며, 상업적 이용 가능성 및 취급 용이성이 우수한 특성이 있다. 이로 인해 디스플레이 응용 분야에서 가장 널리 사용되는 고분자 중 하나이다.

[0030] 상기 열 감응성 고분자는 상기 양자점 표면에 그래프트되어 양자점을 보호하고, 고온 다습한 환경에서 열과 습기로부터 양자점의 산화 및 부식을 방지하여 안정성을 향상시키는 역할을 할 수 있다.

[0031] 상기 열 감응성 고분자는 중량평균분자량이 500 내지 30,000 g/mol, 바람직하게는 1,000 내지 20,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 1,500 내지 10,000 g/mol, 가장 바람직하게는 2,000 내지 4,000 g/mol일 수 있다.

[0032] 상기 열 감응성 고분자의 구체적인 예로는 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)(poly(N-isopropylacrylamide)), 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate)), 폴리[2-(디메틸아미노)에틸 메타아크릴레이트(poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]), 폴리[2-(디에틸아미노)에틸 메타아크릴레이트(poly[2-(diethylamino)ethyl methacrylate]), 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)(poly(N,N-dimethylacrylamide)), 폴리(N,N-디에틸아크릴아미드)(poly(N,N-diethylacrylamide)), 폴리(비닐카프로락탐)(poly(vinylcaprolactame)), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리(비닐메틸에테르)(poly(vinylmethylether)), 폴리하이드록시에틸메타아크릴레이트(polyhydroxyethylmethacrylate), 폴리(펜타펩타이드)(Poly(pentapeptide)), 폴리(N-(3-아미노프로필)메타아크릴아미드)(poly(N-(3-aminopropyl)methacrylamide)), 폴리에틸렌(polyethylene) 및 폴리프로필렌(polypropylene)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0033] 바람직하게는 상기 열 감응성 고분자는 폴리(N-이소프로필아크릴아미드), 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)일 수 있다. 특히 상기 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)는 다른 열 감응성 고분자에 비해 아크릴로일기를 가지고 있어 고분자 매트릭스와의 상용성 및 열 감응성 특성이 매우 우수하며, 이로 인해 상기 고분자 매트릭스 내에 고르게 분산될 수 있다.

[0034] 즉, 상기 열 감응성 고분자와 고분자 매트릭스가 서로 동일하거나 유사한 화학 조성을 가져 표면 고분자 사슬이 양자점 입자 간의 인력을 효과적으로 차단하여 고분자 매트릭스 내 양자점의 분산성을 향상시킬 수 있다. 이 외에도 양자점 표면으로부터 물 분자의 침투를 효과적으로 방지하여 낮은 임계 용액 온도 이상의 온도에서 산화를 방지할 수 있다.

[0035] 상기 열 감응성 고분자는 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점의 전체 함량에 대해 10 내지 40 중량%, 바람직하게는 15 내지 37 중량%, 더욱 바람직하게는 22 내지 34 중량%, 가장 바람직하게는 26 내지 30 중량%로 그래프트된 것일 수 있다. 상기 열 감응성 고분자의 함량이 10 중량% 미만이면 열과 습기로부터 양자점의 안정성이 급격하게 저하될 수 있고, 반대로 40 중량% 초과이면 양자점 표면에 과도하게 그래프트되어 양자 효율, 발광 효율 및 색변환 효율이 감소할 수 있다.

[0036] 상기 양자점은 단일층 구조, 코어/쉘의 이중 구조 또는 코어/제1 쉘/제2 쉘의 3중 구조일 수 있고, 바람직하게는 코어/제1 쉘/제2 쉘의 3중 구조일 수 있다.

[0037] 상기 코어/제1 쉘/제2 쉘의 3중 구조는 InP, InN, InSb, InAs, ZnSe, ZnTe, ZnO, HgSe, HgTe 및 MgSe 중에서 선택되는 어느 하나의 이원소 화합물을 코어로 하고, 상기 코어를 감싸며, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, MgZnSe 및 MgZnS 중에서 선택되는 어느 하나의 삼원소 화합물을 제1 쉘로 하고, 상기 제1 쉘을 감싸며, ZnS, HgS 및 MgS 중에서 선택되는 어느 하나의 이원소 화합물을 제2 쉘로 하는 구조일 수 있다. 가장 바람직하게는 상기 양자점은 InP/ZnSeS/ZnS의 3중 구조일 수 있다. 상기 InP/ZnSeS/ZnS 양자점은 Cd를 포함하지 않아 안정적이며, 다양한 소재로의 응용 가능성이 우수하다.

[0038] 상기 양자점의 리간드는 올레산, 올레일아민, 올레일아연, 옥틸아민, 트리옥틸아민, 헥사데실아민, 옥탄티올, 도데칸티올 및 시스테아민으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 올레산, 올레일아민 및 올레일아연으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 올레산일 수 있다.

[0039] 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점은 양자점 표면에 결합되어 있는 리간드가 티올기 말단을 갖는 열 감응성 고분자로 리간드 교환 반응에 의해 그래프트된 것일 수 있다. 상기 열 감응성 고분자로 양자점 표면을 그래프트화하게 되면 양자점 표면을 캡슐화한 구조에 비해 양자점 표면에서 더욱 조밀하고 밀접한 장벽을 형성하여 외부의 열 및 습기로부터 양자점을 보호할 수 있다. 또한 기존의 실리카 입자로 캡슐화한 양자점과 비교하

여 광 산란이 발생하지 않아 안정성이 우수하다.

[0040] 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점은 상기 양자점/고분자 나노복합체 100 중량%에 대하여 1 내지 40 중량%, 바람직하게는 3 내지 35 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 7 내지 13 중량%를 포함할 수 있다. 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점의 함량이 1 중량% 미만이면 낮은 양자점 함량으로 인해 양자 효율, 발광 효율 및 색변환 효율이 현저하게 저하될 수 있고, 반대로 40 중량% 초과이면 상기 양자점/고분자 나노복합체 내에서 매우 인접한 양자점 사이에 FRET(Forster resonance energy transfer, 펠스터 공명 에너지 전이), 재흡수(reabsorption) 현상에 의해 양자 효율의 현저한 감소 및 발광 파장의 적색 이동(red-shift)을 발생시키고, 이로 인해 결과적으로 상기 양자점/고분자 나노복합체가 포함된 디바이스 구현을 저하시킬 수 있다.

[0041] 상기 양자점/고분자 나노복합체는 표면이 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 고분자 매트릭스 내에 고르게 분산시킨 구조를 형성함으로써 85℃/85% RH의 고온 다습한 환경에서 절대양자 효율(QE_{film})이 65% 이상이고, 발광 효율이 6 lm/W 이상이며, 색변환 효율이 40% 이상일 수 있고, 바람직하게는 절대양자 효율(QE_{film})이 70% 이상이고, 발광 효율이 7 lm/W 이상이며, 색변환 효율이 45% 이상의 향상된 효율을 가질 수 있다.

[0042] 한편, 본 발명은 본 발명에 따른 양자점/고분자 나노복합체를 포함하는 광학필름을 제공한다.

[0043] 상기 광학필름은 두께가 10 내지 300 ㎛, 바람직하게는 30 내지 250 ㎛, 더욱 바람직하게는 100 내지 200 ㎛, 가장 바람직하게는 140 내지 160 ㎛일 수 있다. 이때, 상기 광학필름의 두께가 10 ㎛ 미만이면 여기 파장(excitation light)이 통과하는 경로가 짧아 이에 인해 경로상 발광하는 양자점의 양이 적을 수 있고, 반대로 300 ㎛ 초과이면 재흡수(reabsorption) 현상이 지배적으로 발생하여 양자점이 포함된 상기 양자점/고분자 복합체의 효율이 현저하게 감소할 수 있다.

[0044] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 양자점/고분자 나노복합체를 포함하는 발광 다이오드를 제공한다.

[0045] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 양자점/고분자 나노복합체를 포함하는 광전자 장치를 제공한다.

[0046] 또한, 본 발명은 표면에 리간드가 결합된 양자점 용액을 제조하는 단계; 상기 양자점 용액에 티올기 말단을 갖는 열 감응성 고분자를 혼합하여 리간드 교환 반응에 의해 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 제조하는 단계; 유기용매에 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점 및 고분자 매트릭스를 투입하고, 초음파 처리하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 기판 상에 코팅한 후 경화시켜 양자점/고분자 나노복합체를 제조하는 단계;를 포함하는 양자점/고분자 나노복합체의 제조방법을 제공한다.

[0047] 상기 표면에 리간드가 결합된 양자점 용액을 제조하는 단계는 통상의 방법에 의해 수행될 수 있으며, 바람직하게는 제1 양자점 전구체 및 리간드를 혼합하여 코어 혼합물을 제조하는 단계; 상기 코어 혼합물에 제2 양자점 전구체를 혼합하여 코어 표면에 제1 쉘이 성장된 코어/제1 쉘 혼합물을 제조하는 단계; 상기 코어/제1 쉘 혼합물에 제3 양자점 전구체를 혼합하여 코어/제1 쉘의 표면에 제2 쉘이 성장된 코어/제1 쉘/제2 쉘 양자점을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0048] 상기 제1 양자점 전구체는 InP, InN, InSb, InAs, ZnSe, ZnTe, ZnO, HgSe, HgTe 및 MgSe 중에서 선택되는 어느 하나의 이원소 화합물을 형성하기 위한 전구체일 수 있다.

[0049] 상기 제2 양자점 전구체는 ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, MgZnSe 및 MgZnS 중에서 선택되는 어느 하나의 삼원소 화합물을 형성하기 위한 전구체일 수 있다.

[0050] 상기 제3 양자점 전구체는 ZnS, HgS 및 MgS 중에서 선택되는 어느 하나의 이원소 화합물을 형성하기 위한 전구체일 수 있다.

[0051] 상기 양자점 용액의 리간드는 올레산, 올레일아민, 올레일아연, 옥틸아민, 트리옥틸아민, 헥사데실아민, 옥탄티올, 도데칸티올 및 시스테아민으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 올레산, 올레일아민 및 올레일아연으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 올레산일 수 있다.

[0052] 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 제조하는 단계에서 리간드 교환 반응은 20 내지 30 ℃의 온도에서 10 내지 30 시간, 바람직하게는 22 내지 27 ℃의 온도에서 15 내지 28 시간, 가장 바람직하게는 23 내지 25 ℃의 온도에서 22 내지 26 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 리간드 교환 반응은 상기 양자점 표면에 결합되어 있는 리간드를 티올기 말단을 갖는 열 감응성 고분자로 리간드 교환하여 양자점 표면을 그래프트시키는 것일 수 있다. 이때, 상기 리간드 교환 반응은 온도 및 시간 조건을 모두 만족하지 않으면 양자점 표면에 열 감응성 고

분자가 충분히 그래프트화되지 않거나, 리간드 교환된 후 떨어져 나온 기존의 리간드 및 리간드 반응에 참여하지 못한 열 감응성 고분자가 잔여하여 양자 효율, 발광 효율 등의 양자점 성능 발현이 저하될 수 있다.

[0053] 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 제조하는 단계는 양자점 용액 100 중량%에 대하여 열 감응성 고분자 10 내지 40 중량%, 바람직하게는 15 내지 37 중량%, 더욱 바람직하게는 22 내지 34 중량%, 가장 바람직하게는 26 내지 30 중량%를 혼합할 수 있다.

[0054] 상기 혼합물은 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점 1 내지 40 중량% 및 고분자 매트릭스 60 내지 99 중량%를 포함할 수 있다. 특히 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점은 바람직하게는 3 내지 35 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 7 내지 13 중량%를 포함할 수 있다.

[0055] 상기 유기용매는 o-디클로로벤젠, m-디클로로벤젠, p-디클로로벤젠, 1,3,5-트리메틸벤젠 및 에틸벤젠으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 o-디클로로벤젠(o-dichlorobenzene, o-DCB)일 수 있다. 특히 상기 o-디클로로벤젠은 다른 유기용매 보다 끓는점이 높아 광학필름 제조 시 용매의 증발 속도를 낮추고 균일한 광학필름을 형성할 수 있는 이점이 있다.

[0056] 상기 양자점/고분자 나노복합체를 제조하는 단계에서 경화는 120 내지 180 Torr의 압력 하에 40 내지 70 ℃에서 30분 내지 5 시간, 바람직하게는 130 내지 170 Torr의 압력 하에 45 내지 65 ℃에서 1 내지 4 시간, 가장 바람직하게는 140 내지 160 Torr의 압력 하에 50 내지 60 ℃에서 2 내지 3 시간 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 경화 압력, 온도 및 시간 조건 중 어느 하나라도 만족하지 않으면 상기 양자점/고분자 나노복합체가 충분히 경화되지 않거나 과도하게 경화되어 나노구조체의 내구성 및 기계적 물성이 저하될 수 있고, 이로 인해 양자 효율, 발광 효율 및 색변환 효율에 악영향을 미칠 수 있다.

[0057] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 양자점/고분자 나노복합체의 제조방법에 있어서, 상기 11가지 조건들을 달리하여 양자점/고분자 나노복합체를 제조하고, 이를 포함하는 광학필름을 제조하였다. 상기 광학필름에 대해 고분자 매트릭스 내 양자점의 분산성, 광 안정성, 내구성, 화학적 및 기계적 물성을 통상의 방법에 의해 각각 측정하였다.

[0058] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건들을 모두 만족하였을 때 고분자 매트릭스 내에 양자점이 응집 없이 균일하고 고르게 분산되었으며, 광 안정성, 내구성, 화학적 안정성 및 기계적 물성이 고르게 우수하여 양자 효율이 80% 이상 현저하게 증가하였다.

[0059] ① 상기 양자점 용액의 리간드는 올레산이고, ② 상기 고분자 매트릭스는 중량평균분자량이 120,000 내지 160,000 g/mol인 폴리메틸메타크릴레이트이고, ③ 상기 열 감응성 고분자는 중량평균분자량이 2,000 내지 4,000 g/mol인 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)이고, ④ 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 제조하는 단계에서 리간드 교환 반응은 23 내지 25 ℃의 온도에서 22 내지 26 시간 동안 수행하고, ⑤ 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 제조하는 단계는 양자점 용액 100 중량%에 대하여 열 감응성 고분자 26 내지 30 중량%를 혼합하는 것이고, ⑥ 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점을 제조하는 단계는 양자점 용액 100 중량%에 대하여 열 감응성 고분자 26 내지 30 중량%를 혼합하고, ⑦ 상기 양자점은 InP/ZnSeS/ZnS의 3중 구조이고, ⑧ 상기 혼합물은 상기 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점 7 내지 13 중량% 및 고분자 매트릭스 87 내지 93 중량%를 포함하고, ⑨ 상기 유기용매는 o-디클로로벤젠이고, ⑩ 상기 양자점/고분자 나노복합체를 제조하는 단계에서 경화는 140 내지 160 Torr의 압력 하에 50 내지 60 ℃에서 2 내지 3 시간 동안 수행하고, ⑪ 상기 양자점/고분자 나노복합체는 85℃/85% RH의 고온 다습한 환경에서 절대양자 효율(QE_{film})이 70% 이상이고, 발광 효율이 7 lm/W 이상이며, 색변환 효율이 45% 이상일 수 있다.

[0060] 다만, 상기 11가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 고분자 매트릭스 내에 양자점이 일부 응집되어 고른 분산이 이루어지지 않았고, 내구성 및 화학적 안정성이 기대 수준에 미치지 못하였으며, 광 안정성이 좋지 않아 양자 효율이 40% 이상 급격하게 감소하였다. 또한 양자점/고분자 나노복합체 내 일부 양자점 표면으로 물 분자가 침투되어 부분 산화 현상이 발생하였다.

[0061] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0062] **실시예 1: QD-PNIPAM/PMMA 나노복합체의 제조**

[0063] [재료성분]

[0064] 염화인듐($InCl_3$, 99.999%, 미량 금속 기준), 염화아연($ZnCl_2$, 99.999%, 미량 금속 기준), 올레일아민(OLA, > 98%, 1차 아민), 트리스(디메틸아미노)포스핀(97%), 셀레늄(Se, 99.999%, 분말, -100 메쉬, 미량 금속 기준), 황(S, 99.5%, 분말), 아연 스테아레이트($ZnSt_2$, 퓨럼, 10 내지 12% Zn 기준), 아연 아세테이트($Zn(OAc)_2$, 99.99%, 미량 금속 기준), 트리옥틸포스핀(TOP, 97%), 1-옥타데센(1-ODE, 기술 등급, 90%), 올레산(OLA, 기술 등급, 90%), 1-도데칸티올(1-DDT, > 98%), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA, 평균 MW 120,000 g/mol) 및 티올 말단 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)(PNIPAM-SH, 99.99%, 평균 MW 3000 g/mol)는 Aldrich에서 구입했다. 클로로포름(> 99.5%), 1,2-디클로로벤젠(O-DCB, > 99.0%), 에탄올(99.9%), n-헥산(> 95.0%) 및 아세톤(> 99.8%)은 대정화학에서 구입하였으며, 티올 말단 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA-SH, 99.99%, 평균 MW 3000 g/mol)는 폴리머 소스(Polymer Source)에서 구입하였다. 모든 화학 물질은 추가 정제 없이 사용되었다.

[0065] (1) InP/ZnSeS/ZnS 양자점(QD)의 합성

[0066] 적색 발광을 갖는 InP/ZnSeS/ZnS 양자점(QDs)은 다음과 같은 방법으로 합성되었다. $InCl_3$(0.45 mmol), $ZnCl_2$(2.2 mmol) 및 OLA(6 mL)를 50 mL 3구 플라스크에 투입하고, 25 ℃에서 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 이어서, 상기 혼합물을 부드럽게 교반하면서 120 ℃로 천천히 가열하고, 압력이 15 mTorr에 도달할 때까지 진공을 뽑았다. 그 다음 상기 혼합물을 Ar 흐름 하에서 190 ℃로 가열하고, 트리스(디메틸아미노)포스핀(tris(dimethylamino)phosphine, 0.35 mL)을 첨가하고 30분 동안 반응시켜 InP 코어 혼합물을 성장시켰다.

[0067] ZnSeS 중간 쉘의 성장을 위해 Se 스톡 용액(0.12 mmol Se + 1 mL TOP), Zn 스톡 용액(1.58 mmol $ZnSt_2$ + 4 mL 1-ODE), Se가 풍부한 SeS 스톡 용액(0.06 mmol Se + 2 mmol S + 1.6 mL TOP), S가 풍부한 SeS 스톡 용액(0.02 mmol Se + 4 mmol S + 2 mL TOP) 및 올레일아연(3 mmol $Zn(OAc)_2$ + 3 mL OA; 용해 및 180 ℃에서 사용)를 미리 준비해두었다.

[0068] 상기 InP 코어 혼합물에 Se 스톡 용액을 첨가하고 200 ℃에서 30분 동안 반응시켰다. 이어서 반응온도를 220 ℃로 올린 후 Zn 스톡 용액을 첨가하여 30분간 반응시켰다. 그 다음 Se가 풍부한 SeS 원액을 240 ℃에서 첨가한 후, 260 ℃에서 Zn 용액을 첨가하고, S가 풍부한 SeS 용액을 280 ℃에서 첨가하고 매 주입 시 30분 반응으로 첨가하였다. 그런 다음 300 ℃에서 Zn 스톡 용액을 첨가하고 60분 동안 반응시켰다. 이어서 1-DDT(5mL)를 첨가하고 60분간 반응시켜 InP 코어의 표면 상에 ZnSeS 중간 쉘이 성장된 InP/ZnSeS 혼합물을 제조하였다.

[0069] 상기 InP/ZnSeS 혼합물을 190 ℃로 냉각한 후 올레산아연을 첨가하고 120분 동안 반응시켜 ZnS 외부 쉘을 성장시켰다. 마지막으로 반응 용기를 아세톤에 침지하여 급속 냉각한 후 상기 제1 반응물을 헥산/에탄올 혼합물로 재분산 및 원심분리를 통해 반복적으로 정제하여 표면에 올레산 리간드가 결합된 구조의 InP/ZnSeS/ZnS 양자점을 수득하였다. 합성된 InP/ZnSeS/ZnS 양자점은 클로로포름에 분산한 후 냉장고에 보관하였다.

[0070] (2) 열 감응성 고분자가 그래프트된 양자점(QD-PMMA)의 제조

[0071] 상기 InP/ZnSeS/ZnS 양자점(QD)의 올레산 리간드를 티올기 말단을 갖는 열 감응성 고분자로 리간드-교환 반응을 실시하여 고분자가 그래프트된 양자점을 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 10 mL의 클로로포름(63 mg/mL)에 분산된 InP/ZnSeS/ZnS 양자점에 250 mg의 PMMA-SH를 투입한 후 강하게 교반하면서 25 ℃에서 24 시간 동안 리간드 교환 반응시켜 반응물을 수득하였다. 그 다음 상기 반응물을 클로로포름/에탄올 혼합용액으로 침전 및 재분산 과정을 통해 세척하여 리간드 교환 반응에 의해 표면에 열 감응성 고분자가 그래프트된 양자점인 QD-PMMA를 제조하였다. 제조된 QD-PMMA은 O-DCB 용매에 혼합하여 분산시켰다.

[0072] (3) 양자점/고분자(QD-PMMA/PMMA) 나노복합체의 제조

[0073] O-DCB에 상기 QD-PMMA 10 중량% 및 고분자 매트릭스인 PMMA 90 중량%로 혼합한 후 초음파 처리하여 혼합물을 제조하였다. 그 다음 초음파 처리된 혼합물을 표면 처리된 유리 슬라이드(25 ㎛ 25 mm)에 블레이드 코팅한 후 코팅된 기판을 55 ℃로 미리 설정된 진공 오븐에 넣었다. 그 다음 압력이 150 Torr에 도달할 때까지 챔버를 천천히 탈기하고 이 압력에서 2시간 동안 경화시켰다. 이어서 온도를 25 ℃로 낮추고 기판을 24 시간 동안 진공 상태로 유지한 후 잔류 용매와 불순물을 제거하여 양자점/고분자 나노복합체인 QD-PMMA/PMMA를 제조하였다. 생성된 QD-PMMA/PMMA는 150 ㎛의 균일한 두께를 갖는 필름 형태로 제조하였다.

[0074] **실시예 2: QD-PNIPAM/PMMA 나노복합체의 제조**

[0075] 10 mL의 클로로포름(63 mg/mL)에 분산된 InP/ZnSeS/ZnS 양자점에 250 mg의 PNIPAM-SH를 투입한 후 강하게 교반

하면서 25 ℃에서 반응시켜 혼합물을 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 QD-PNIPAM/PMMA 나노복합체를 제조하였다.

[0076] **비교예 1: QD/PMMA 나노복합체의 제조**

[0077] O-DCB에 고분자가 그래프트되지 않은 순수 InP/ZnSeS/ZnS 양자점과 PMMA를 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 QD/PMMA 나노복합체를 제조하였다.

[0078] **실험예 1: 흡수 및 방출 스펙트럼 및 TEM 분석**

[0079] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 QD-PMMA, QD-PNIPAM 및 InP/ZnSeS/ZnS(bare QD)에 대하여 흡수 및 방출 스펙트럼, 광발광 양자 수율(PLQY) 및 입자 형태를 확인하기 위해 분광형광계(FP-8500, Jasco), UV-vis 분광광도계(V-730, Jasco) 및 투과전자현미경(TEM, JEM-2100, JEOL)을 이용하여 측정하였다. 그 결과는 도 3 및 4에 나타내었다.

[0080] 도 3은 상기 비교예 1에서 제조된 InP/ZnSeS/ZnS(bare QD) 양자점에 대하여 흡수 및 방출 스펙트럼(A) 및 TEM 이미지(B)이다.

[0081] 도 4는 상기 실시예 1에서 제조된 QD-PMMA 및 실시예 2에서 제조된 QD-PNIPAM에 대하여 흡수 및 방출 스펙트럼(A, C) 및 TEM 이미지(B, D)이다.

[0082] 상기 도 3 및 4를 참조하면, 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 각 양자점은 627 nm의 파장 영역에서 최대값(λmax)을 갖는 좁은 방출 영역과 넓은 흡광 영역을 나타내었다. 특히 상기 실시예 1 및 2의 흡수 및 방출 스펙트럼은 상기 비교예 1(bare QD)의 흡수 및 방출 스펙트럼과 거의 동일하였다. 이때 상기 비교예 1(Bare QD), 실시예 1(QD-PMMA) 및 실시예 2(QD-PNIPAM)의 광발광 양자 수율(Photoluminescence Quantum Yield, PLQY)은 각각 79.6, 69.7, 72.9%였다. 상기 비교예 1(Bare QD)와 비교하여 상기 실시예 1 및 2는 약간 더 낮은 PLQY를 나타내었는데, 이는 티올기로 표면 개질하는 동안 원래 양자점 표면에 결합된 리간드인 올레산이 분리됨으로써 PLQY가 감소한 것임을 알 수 있었다. 후술하는 실험예 2의 FTIR 분광법 및 XPS 측정 결과를 통해 양자점의 표면이 열 감응성 고분자로 그래프트된 것을 추가로 확인하였다.

[0083] **실험예 2: FTIR 및 XPS 스펙트럼 분석**

[0084] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 양자점(QD)에 대하여 열 감응성 고분자로 그래프트된 양자점의 결합 구조를 확인하기 위해 FTIR 분광법 및 XPS를 사용하여 양자점 표면의 고분자 개질 여부를 확인하였다. 그 결과는 도 5 내지 7에 나타내었다.

[0085] 도 5는 상기 비교예 1의 bare QD과 실시예 2의 QD-PNIPAM(A) 및 실시예 1의 QD-PMMA(B)에 대한 FTIR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 5를 참조하면, 상기 비교예 1(bare QD)과 비교하였을 때 상기 실시예 2(QD-PNIPAM)의 경우 1540 cm^{-1}(NH 굽힘) 및 1650 cm^{-1}(C=O 신축)에서 PNIPAM의 특징적인 피크를 나타내었고, 상기 실시예 1(QD-PMMA)의 경우 1735 cm^{-1}(C=O 포화 에스테르) 피크를 나타내었다. 이러한 피크 결과들을 통해 양자점(QD) 표면이 PNIPAM 및 PMMA 리간드로 각각 그래프트되었음을 알 수 있었다.

[0086] 도 6은 상기 실시예 2의 QD-PNIPAM과 비교예 1의 bare QD에 대한 XPS 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0087] 도 7은 상기 비교예 1의 bare QD(B) 및 실시예 1의 QD-PMMA(A)에 대한 O1S 광전자 피크의 XPS 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0088] 상기 도 6 및 7을 참조하면, 상기 실시예 2(QD-PNIPAM)는 450 eV 및 533.1 eV의 바인딩 에너지에서 각각 N1S 피크 및 O1S 광전자 피크를 나타내었고, 상기 실시예 1의 QD-PMMA는 533.1 eV(O-C)의 바인딩 에너지에서 O1S 광전자 피크를 나타내었다. 이러한 피크 결과들을 통해 양자점(QD) 표면이 PNIPAM 및 PMMA 리간드로 각각 그래프트되었음을 알 수 있었다.

[0089] **실험예 3: 투명 스펙트럼 및 전기발광 스펙트럼 분석**

[0090] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 필름 형태의 양자점/고분자 나노복합체에 대하여 양자점의 분산도, 투명 스펙트럼, 전기발광 스펙트럼 및 디스플레이 장치로의 적용 가능성을 확인하였다. 전계발광 스펙트럼은 적분구 시스템이 있는 분광형광계(QE-1000, Otsuka Electronics)를 사용하여 측정되었다. 열 감응성 고분자가 그래프트된 양자점의 화학 구조는 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광기(Spectrum 2, Perkin-Elmer)와 X선 광전자 분광기(XPS, K-Alpha plus, Thermo Fisher Scientific)를 사용하여 확인하였다. 그 결과는 도 8 및 표 1에 나타

내었다.

[0091] 도 8은 상기 비교예 1의 bare QD/PMMA 용액 및 QD/PMMA 나노복합체의 이미지(A), 실시예 1의 QD-PMMA/PMMA 용액 및 QD-PMMA/PMMA 나노복합체의 이미지(B), 실시예 2의 QD-PNIPAM/PMMA 용액 및 QD-PNIPAM/PMMA 나노복합체의 이미지(C), 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 나노복합체에 대한 투과 스펙트럼 그래프(D) 및 60 mA 순방향 바이어스에서의 전기발광 스펙트럼 그래프(E)이다.

[0092] 상기 도 8을 참조하면, 상기 비교예 1의 bare QD/PMMA 용액(A)은 PMMA 용액 내에서 분산 상태가 좋지 않은 것을 알 수 있었다. 지속적인 교반 없이 30분 이내에 많은 수의 양자점(QD)이 침전되었고 QD와 PMMA 사이의 낮은 상용성으로 인해 투명도가 낮은 것을 알 수 있었다. 이와 대조적으로, 상기 실시예 1의 QD-PMMA/PMMA 용액 및 실시예 2의 QD-PNIPAM/PMMA 용액은 각 양자점 표면에 그래프트된 열 감응성 고분자의 아크릴로일기와 고분자 매트릭스 사이의 우수한 친화력으로 인해 양자점의 함유량이 10 중량%로 고농도 상태에서도 고분자 매트릭스 내 양자점의 분산도가 현저하게 향상된 것을 확인하였으며, 이로 인해 더 나은 투명도를 나타내었다.

[0093] 또한 상기 도 8에서 상기 비교예 1의 bare QD/PMMA 나노복합체는 심각한 응집이 발생하였으나, 상기 실시예 1의 QD-PMMA/PMMA 나노복합체 및 실시예 2의 QD-PNIPAM/PMMA 나노복합체는 고분자 매트릭스와 같거나 유사한 화학 조성을 가진 표면 고분자 사슬이 입자 간 인력을 효과적으로 차단하고 고분자 매트릭스 내 양자점의 분산도를 높여 주기 때문에 향상된 분산 및 투명도를 나타내는 것을 확인하였다. 이를 통해, 상기 실시예 1 및 2의 열 감응성 고분자가 그래프트된 양자점을 포함함으로써 각 나노복합체의 투과율은 상기 비교예 1의 필름 투과율 보다 상당히 높은 것을 알 수 있었다.

[0094] 하기 표 1은 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 양자점/고분자 나노복합체에 대해 디스플레이 장치로의 적용 가능성을 알아보기 위해 청색 LED 위에서 각각의 나노복합체에 대한 전계발광 측정 결과를 나타낸 것이다.

표 1

[0095]

구분	절대 양자 효율 (QE_{film})(%)	발광 효율 (lm/W)	색변환 효율 (%)
비교예 1 (Bare QD/PMMA)	54.3	2.6	24.5
실시예 1 (QD-PMMA/PMMA)	68.5	7.3	42.0
실시예 2 (QD-PNIPAM/PMMA)	70.1	7.1	45.5

[0096] 상기 표 1의 결과에 의하면, 상기 비교예 1의 Bare QD/PMMA 나노복합체는 양자점의 응집으로 인해 가장 낮은 절대 양자 효율(QE_{film}) 값을 나타내는 반면에 상기 실시예 1의 QD-PMMA/PMMA 나노복합체 및 실시예 2의 QD-PNIPAM/PMMA 나노복합체는 열 감응성 고분자가 그래프트된 양자점을 포함함으로 인해 용액 상태의 PLQY에 비해서는 약간 낮지만 보다 높은 절대 양자 효율(QE_{film}) 값을 나타내었다.

[0097] 또한 상기 비교예 1의 bare QD/PMMA 나노복합체는 F☉rster 공명 에너지 전달(FRET) 및 재흡수로 인해 가장 낮은 발광 효율을 보였을 뿐만 아니라 양자점의 심각한 응집으로 인해 적색 편이된 λ_{max}를 나타내었다. 반면에 상기 실시예 1의 QD-PMMA/PMMA 나노복합체 및 실시예 2의 QD-PNIPAM/PMMA 나노복합체는 발광 효율이 상기 비교예 1의 bare QD/PMMA 나노복합체 보다 훨씬 더 높았으며, 이는 기존의 Cd 기반 양자점을 포함하는 나노복합체와 비슷한 수준의 발광 효율이다. 특히, 상기 실시예 2의 경우 양자점이 고분자 매트릭스 내에서 균일하고 고른 분산성을 가짐으로써 발광 효율 및 색변환 효율이 가장 고르게 우수한 것을 알 수 있었다.

[0098] **실험예 4: 고온 안정성 테스트 후 QE_{film} 변화 분석**

[0099] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 양자점/고분자 나노복합체에 대하여 열 및 습기로부터의 고온 안정성을 평가하기 위해 85℃/85% RH의 고온 다습한 시험조건에서 미리 설정된 항온 항습기(C-CTHC, 창신과학)를 이용하여 장기간 안정성 시험을 실시하였으며, 모든 실험은 3회 수행되었고, 오차 막대는 표준 편차를 나타내었다. 그 결과는 도 9에 나타내었다.

[0100] 도 9는 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 양자점/고분자 나노복합체에 대하여 85℃/85% RH에서 최대 30일까지의 절대 양자 효율(QE_{film})(A)과 테스트 전, 직후, 90일 후의 절대 양자 효율(QE_{film})(B)을 측정한 결과 그래프이다. 상기 그래프에서 (숫자는 nm 단위의 λ_{max}를 나타내었다. 상기 도 9의 (A)를 참조하면, 상기 비교예 1(bare QD/PMMA 나노복합체)의 경우 고온에서 물과 산소와 접촉할 때 생성된 표면 결함이 양자점의 형광(Photoluminescence, PL)을 심하게 퀀칭(quenching)하기 때문에 30일 동안 절대 양자 효율(QE_{film})이 28%까지 빠르고 지속적으로 감소하였다.

[0101] 이와 대조적으로, 상기 실시예 1의 QD-PMMA/PMMA 나노복합체와 실시예 2의 QD-PNIPAM/PMMA 나노복합체는 열 감응성 고분자가 그래프트된 양자점을 포함함으로 인해 절대 양자 효율(QE_{film}) 값이 30일 동안 각각 48%(QD-PMMA/PMMA)와 63%(QD-PNIPAM/PMMA)로 천천히 감소했으며, 이는 상기 비교예 1의 bare QD/PMMA 나노복합체에 비해 상당히 높은 값이었다. 다만, 상기 실시예 1의 QD-PMMA/PMMA 나노복합체는 QE_{film} 값이 처음 3일 동안 약간 증가하여 광활성화를 보였다. 광활성화는 QD의 표면 결함이 물과 산소 분자에 의해 패시베이션되어 양자 효율(QY)이 증가하는 현상이다. 광활성화는 영구적이거나 가역적이지 않으며 광부식으로 인해 결과적으로 더 심각한 표면 결함을 생성하여 장기적으로 QE_{film}의 감소와 QD 크기의 감소로 인한 λ_{max}의 청색 이동을 초래하게 된다. 이로 인해 광활성화가 발생된 상기 실시예 1의 경우 QD의 장기 안정성이 다소 좋지 않은 것을 알 수 있었다.

[0102] 상기 실시예 1에서 제조된 QD-PMMA/PMMA 나노복합체의 광활성화 현상은 PMMA가 소수성이더라도 최대 2 중량%까지 물을 흡수할 수 있기 때문에 PMMA 리간드가 있는 경우에도 물 분자의 침투가 발생했음을 알 수 있었다. 즉, 상기 실시예 1에서 제조된 QD-PMMA/PMMA 나노복합체는 양자점의 표면 개질 과정에서 표면 결함이 발생하였으며, 물 및 산소 분자와의 접촉 시 산화가 되면서 표면을 패시베이션하는 효과로 인해 처음 3일 동안 QE_{film}이 증가한 것임을 확인하였다. 또한 광 활성화 후 QE_{film}의 후속 감소는 산화 상태의 분리에 의한 광 부식으로 인한 PL 퀀칭이 원인임을 알 수 있었다. 다만, 상기 실시예 1의 QD-PMMA/PMMA 나노복합체에서 양자점을 둘러싸는 PMMA층은 침투하는 물 분자로부터 양자점 표면을 어느 정도 손상시키는 것을 보호함으로써 QD-PMMA/PMMA의 상대적으로 높은 QE_{film}을 보존한 것을 알 수 있었다.

[0103] 한편, 상기 실시예 2의 QD-PNIPAM/PMMA 나노복합체는 안정성 테스트 전반에 걸쳐 상기 실시예 1의 QD-PMMA/PMMA 나노복합체 보다 우수한 안정성을 나타냈으며, 눈에 띄는 광활성화 없이 QE_{film}이 약간 감소한 것을 확인하였다. 이는 PNIPAM 리간드의 온도 감응성 특성에 기인한 것임을 알 수 있었다. 상기 PNIPAM는 아민기와 물 분자 사이의 수소 결합과 이소프로필기 또는 아민기 간의 분자간 및 분자 내 인력이 온도에 따라 팽창 또는 수축을 유발하는 특성이 있다. 이로 인해 임계 용액 온도(LCST)(32 내지 34 ℃) 보다 낮은 온도에서는 팽창하면서 친수성을 띄며, LCST 이상에서는 수축하면서 소수성을 띈다. 또한 LCST 이상에서 나노입자 표면에 PNIPAM이 존재하면 강한 소수성 인력을 통해 입자의 소수성이 크게 증가하게 된다. 이러한 특성으로 인해 85 ℃(LCST 이상)에서 PNIPAM의 수축으로 인한 소수성 인력이 QD 표면과 코어에 대해 물 분자의 침투에 대한 조밀한 장벽으로 작용한 것임을 알 수 있었다. 이는 상기 도 8의 (A)에 제시된 안정성 테스트 결과와 일치하였다.

[0104] 또한 상기 도 9의 (B)를 참조하면, 안정성 테스트 후 실온에서 나노복합체를 보관하고 추가 광부식이 발생할 수 있으므로 QE_{film}의 변화를 모니터링하여 안정성 테스트 종료 90일 이후 나노복합체의 QE_{film} 값을 측정한 결과, 상기 실시예 2의 QD-PNIPAM/PMMA 나노복합체가 안정성 테스트 후 QE_{film}과 λ_{max}에서 모두 가장 작은 변화를 나타냄을 확인하였다. 이는 광 부식이 무시할 만한 수준으로 낮은 것으로 보아 광 부식에 대해 높은 안정성을 가지는 것을 알 수 있었다.

[0105] **실험예 5: 저온 안정성 테스트 후 QE_{film}의 변화 분석**

[0106] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 양자점/고분자 나노복합체에 대하여 열 감응성 PNIPAM 리간드의 영향을 추가로 조사하기 위해 온도를 LCST(25 ℃) 미만으로 낮추고 RH를 85%로 유지하여 저온 안정성 테스트를 수행하였다. 모든 실험은 3회 수행되었고, 오차 막대는 표준 편차를 나타내었으며, 그 결과는 도 10에 나타내었다.

[0107] 도 10은 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 양자점/고분자 나노복합체에 대하여 (A) 25℃/85% RH 및 (B) 85℃/2.5% RH에서 최대 30일 동안 각 나노복합체의 절대 QE_{film} 값을 나타낸 그래프이다. 상기 도 10의 (A)를 참조하면, 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 각 양자점/고분자 나노복합체는 모두 안정성 테스트 조건(85℃/85% RH) 보다 테스트 전반에 걸쳐 더 높은 QE_{film} 값을 나타내었다. 상기 실시예 1의 QD-PMMA/PMMA 및 실시예 2의

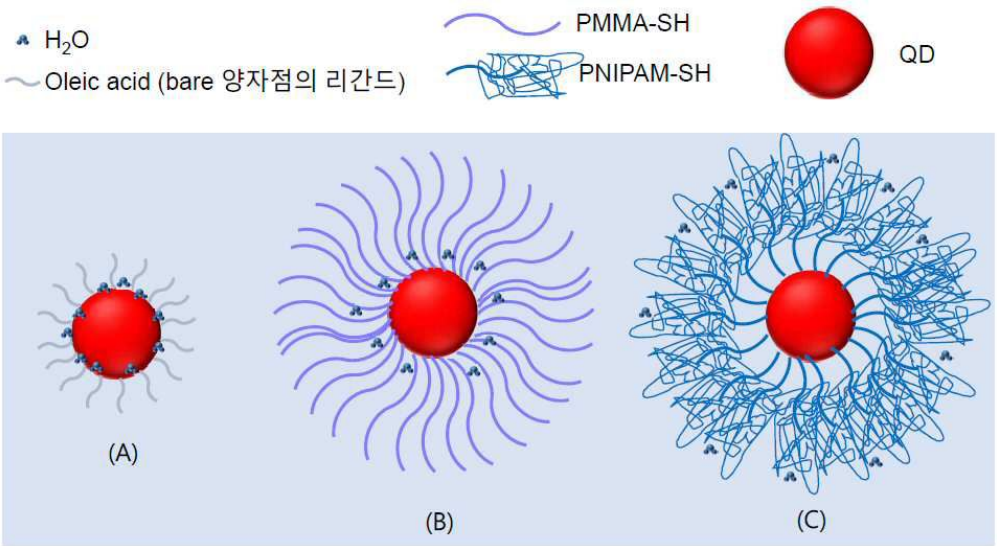
QD-PNIPAM/PMMA에 대한 QE_{film} 값 추이는 유사하였고 4%만 감소하였는데, 이러한 결과는 PNIPAM이 LCST 미만의 온도에서 친수성이더라도 상기 실시예 1의 QD-PNIPAM/PMMA에 대한 안정성이 예상외로 높았음을 알 수 있었다. 일반적으로 25 ℃ 대기압에서 85% RH 공기의 절대 수분 함량은 1.7%인데, 85 ℃(38%) 보다 현저히 낮은 반면 이러한 온도에서의 절대 산소 함량 차이는 10% 정도 밖에 차이가 나지 않는다. 이에 따라 고온에서 InP 코어의 산화를 촉진하려면 물과 산소가 모두 필요하기 때문에 상당히 낮은 수분 함량을 가지기 때문에 산화가 25℃/85% RH에서 무시할 수 있는 수준임을 알 수 있었다.

[0108] 상기 도 10의 (B)는 수분이 나노복합체의 안정성에 미치는 영향을 온도의 영향과 분리하기 위해 25℃/85% RH에서 공기와 유사한 양의 물을 함유한 85℃/2.5% RH에서 안정성 테스트를 수행한 결과를 나타낸 것으로, 상기 실시예 1의 QD-PMMA/PMMA 및 실시예 2의 QD-PNIPAM/PMMA의 QE_{film} 값이 85℃/2.5% RH에서 거의 일정하게 유지되는 반면에 상기 비교예 1의 bare QD/PMMA의 QE_{film} 값은 상당히 감소했음을 확인하였다. 이러한 결과는 열 감응성 고분자가 그래프트된 양자점을 포함하는 나노복합체의 안정성이 수분 함량이 충분히 낮을 때 고온의 영향을 크게 받지 않는 것을 알 수 있었다. 이에 따라 친수성 PNIPAM 리간드에도 불구하고 QD는 25℃에서 산화로부터 잘 보호될 수 있었고, 상기 실시예 2의 QD-PNIPAM/PMMA의 안정성은 LCST 이하에서도 상기 실시예 1의 QD-PMMA/PMMA의 안정성만큼 높은 것을 확인하였다. 따라서 양자점 표면에 열 감응성 PNIPAM 리간드가 그래프트되었을 때 열과 습기에 대한 양자점/고분자 나노복합체의 안정성 저하를 효과적으로 방지할 수 있음을 알 수 있었다.

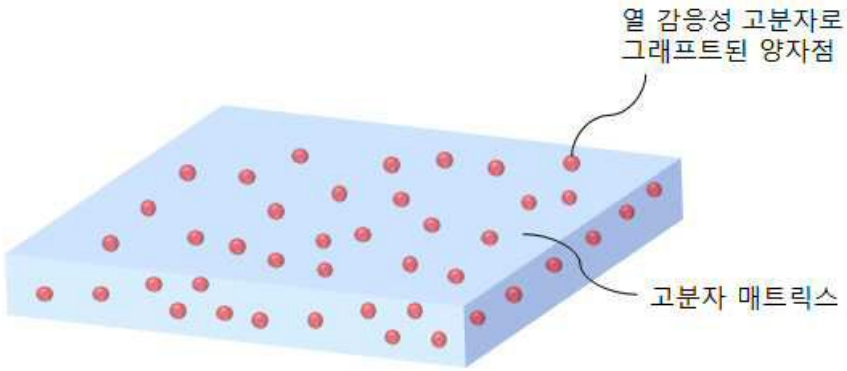
[0109] 이상과 같이, 기존의 InP 기반 양자점은 RoHS 지침에 따라 엄격한 규제 대상인 Cd 기반 양자점의 대안으로 간주되지만 열과 습기에 대해 낮은 안정성을 가져 그 활용이 제한되었다. 안정성에 영향을 미치는 다양한 요인 중 특히 열과 습기에 대한 노출은 사용 중 양자점의 안정성을 저하시키는 가장 일반적인 요인이다. 상기 실시예 1, 2에서는 PNIPAM 또는 PMMA와 같은 열 감응성 고분자를 양자점 표면의 리간드로 그래프트함으로써 양자점/고분자 나노복합체의 안정성을 향상시킬 수 있었다. 특히 상기 실시예 2의 QD-PNIPAM/PMMA 나노복합체는 LCST 이상에서 PNIPAM의 수축이 물 분자의 침투를 방지하여 QD 표면의 산화 및 부식 반응을 방지하기 때문에 85℃/85% RH의 테스트 조건에서 QE_{film}를 대부분 유지하였다. LCST(25℃/85% RH)에서도 QD-PNIPAM/PMMA 나노복합체의 안정성은 대기의 낮은 수분 함량으로 인해 산화가 무시할 수준이었기 때문에 상기 실시예 1의 QD-PMMA/PMMA 나노복합체 안정성과 유사하였다. 따라서 양자점 표면에 열 감응성 고분자를 그래프팅하면 양자점/고분자 나노복합체의 분산과 광학적 특성을 향상시킬 뿐만 아니라 고온 다습에서 안정성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

도면

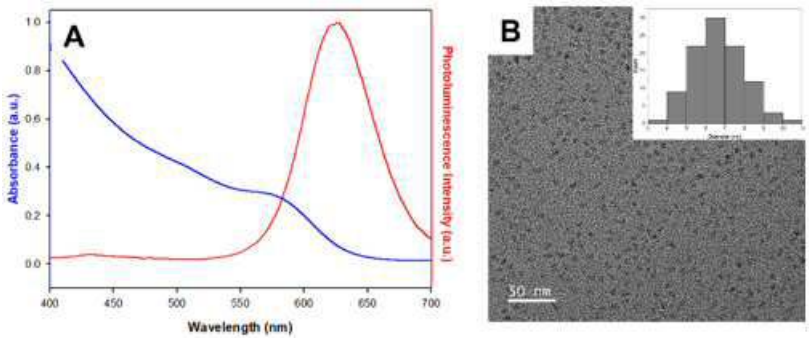
도면1



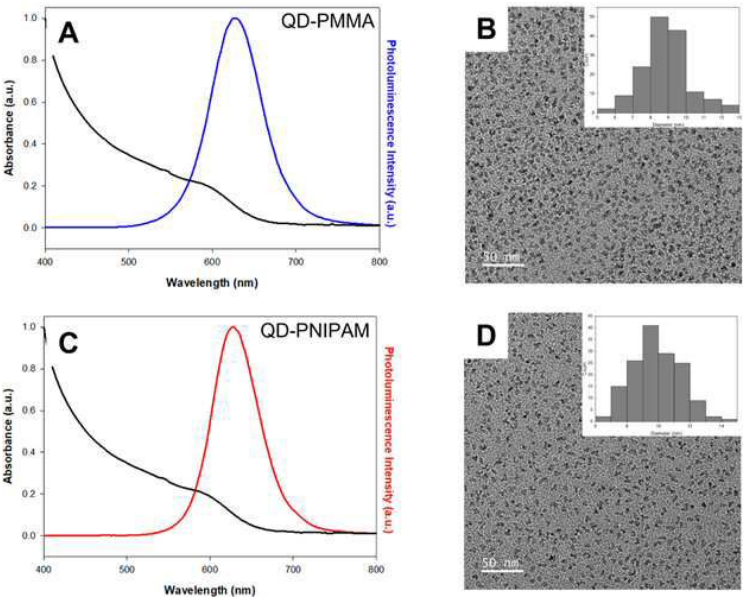
도면2


열 감응성 고분자로
그래프트된 양자점
고분자 매트릭스

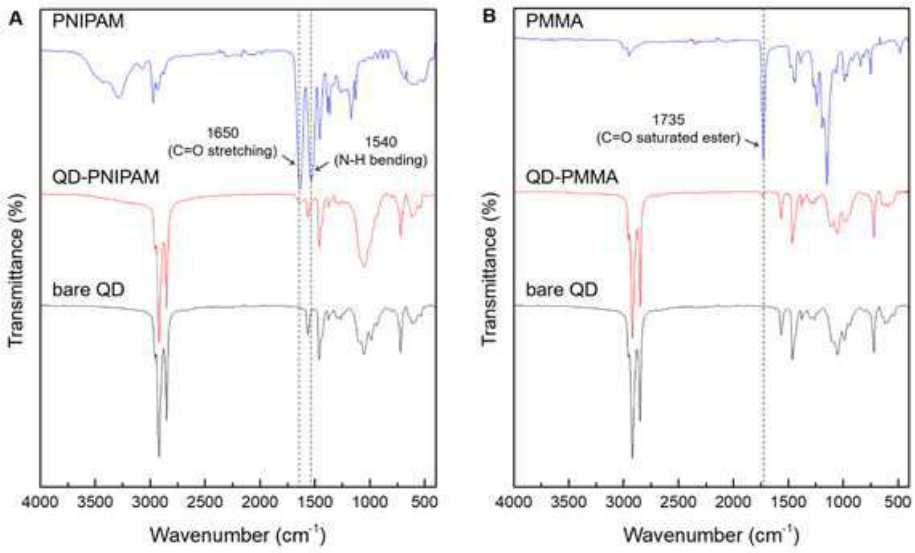
도면3


A
Absorbance (a.u.)
Photoluminescence Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
B
50 nm

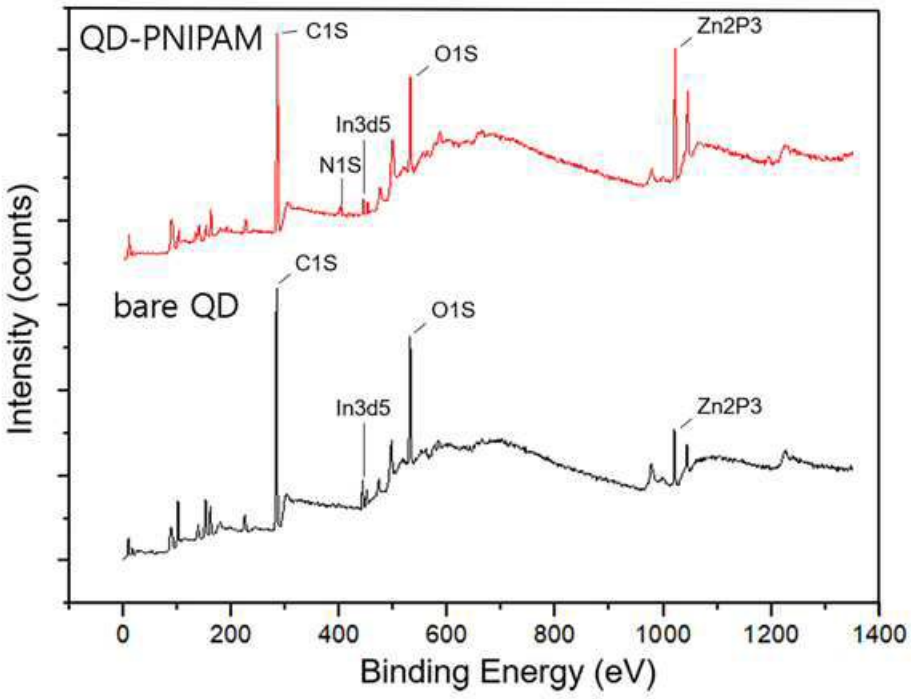
도면4


A
QD-PMMA
Absorbance (a.u.)
Photoluminescence Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
B
50 nm
C
QD-PNIPAM
Absorbance (a.u.)
Photoluminescence Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
D
50 nm

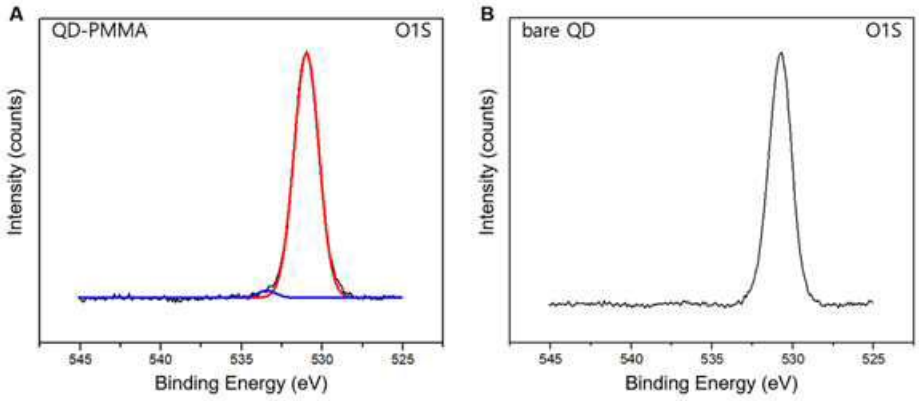
도면5


A
PNIPAM
1650
(C=O stretching)
1540
(N-H bending)
QD-PNIPAM
bare QD
Transmittance (%)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wavenumber (cm-1)
B
PMMA
1735
(C=O saturated ester)
QD-PMMA
bare QD
Transmittance (%)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wavenumber (cm-1)

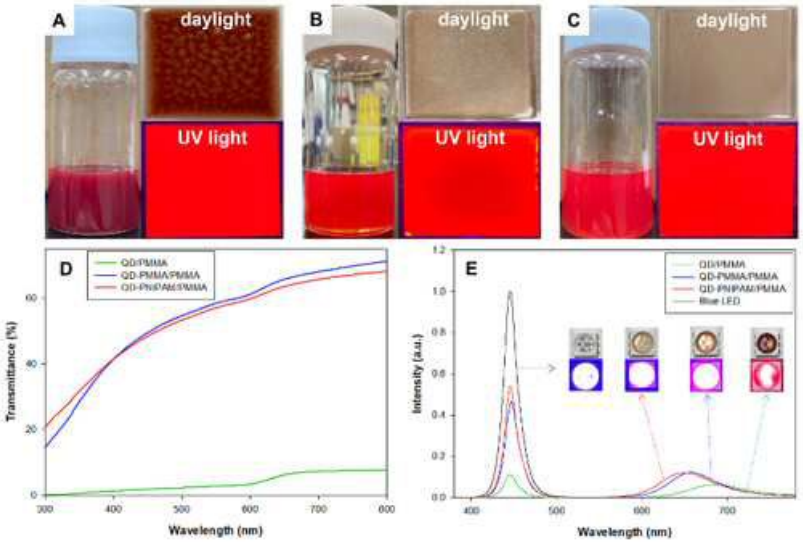
도면6


QD-PNIPAM
C1S
O1S
Zn2P3
In3d5
N1S
bare QD
C1S
O1S
In3d5
Zn2P3
Intensity (counts)
0 200 400 600 800 1000 1200 1400
Binding Energy (eV)

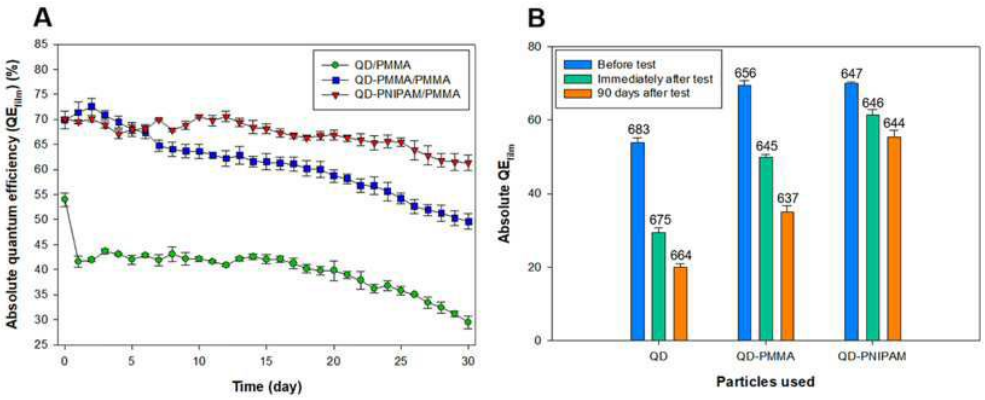
도면7


A
QD-PMMA
O1S
Intensity (counts)
545
540
535
530
525
Binding Energy (eV)
B
bare QD
O1S
Intensity (counts)
545
540
535
530
525
Binding Energy (eV)

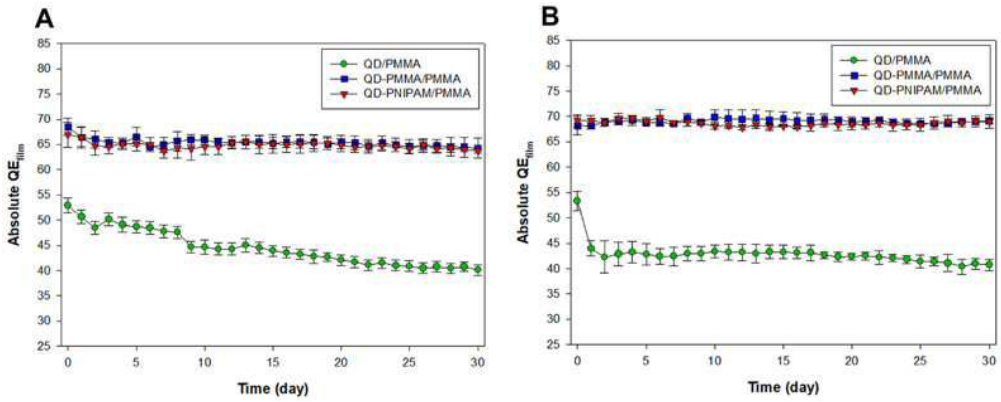
도면8


A
daylight
UV light
B
daylight
UV light
C
daylight
UV light
D
QD/PMMA
QD-PMMA/PMMA
QD-PNIPAM/PMMA
Transmittance (%)
Wavelength (nm)
E
QD/PMMA
QD-PMMA/PMMA
QD-PNIPAM/PMMA
Blue LED
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)

도면9


A
QD/PMMA
QD-PMMA/PMMA
QD-PNIPAM/PMMA
Absolute quantum efficiency (QEfilm) (%)
Time (day)
B
Before test
Immediately after test
90 days after test
683
675
664
656
645
637
647
646
644
Absolute QEfilm
QD
QD-PMMA
QD-PNIPAM
Particles used

도면10


A
B
QD/PMMA
QD-PMMA/PMMA
QD-PNIPAM/PMMA
Absolute QE$_{film}$
Time (day)