(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월07일
(11) 등록번호 10-1683343
(24) 등록일자 2016년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) *C09K 11/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0113495
(22) 출원일자 2014년08월28일
심사청구일자 2014년08월28일
(65) 공개번호 10-2015-0027701
(43) 공개일자 2015년03월12일
(30) 우선권주장
1020130103029 2013년08월29일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120137940 A*
KR1020130031157 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
서영수
서울특별시 노원구 노원로 214 3동 104호 (하계동,삼익선경아파트)
김효선
서울특별시 광진구 능동로34길 81 203호 (능동)
유제승
서울특별시 광진구 군자로15길 32 (군자동)
(74) 대리인
특허법인이상

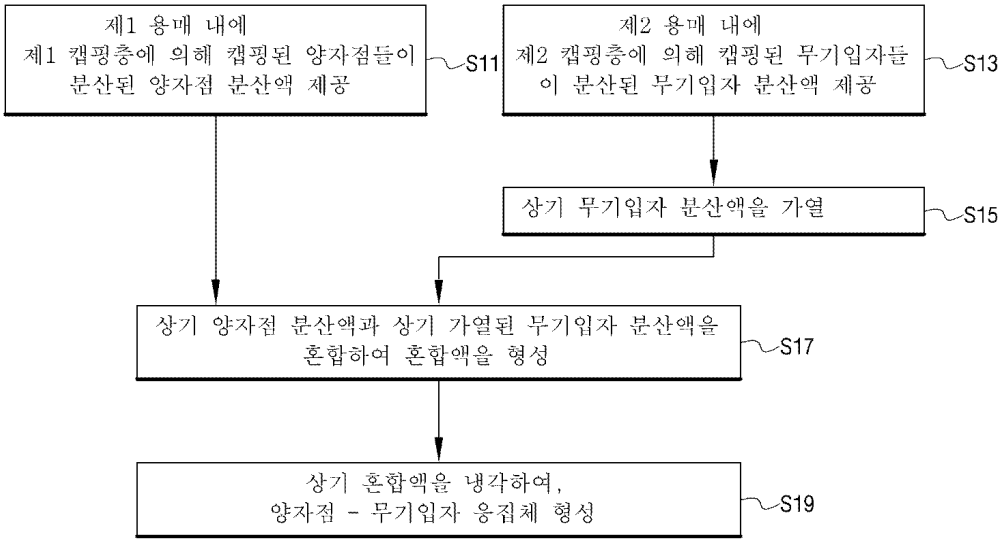
전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 **양자점-무기입자 응집체 및 이를 포함하는 광학요소**

(57) 요 약

양자점-무기입자 응집체 및 이를 구비하는 광학요소를 제공한다. 양자점-무기입자 응집체는 양자점을 구비한다. 다수 개의 무기입자들이 상기 양자점을 둘러싼다. 무기입자들이 양자점을 둘러싼 형태의 양자점-무기입자 응집체에서, 무기입자들에 의해 양자점이 안정화되면서 고온의 환경에서도 내부 양자효율을 유지할 수 있는 등, 내열성이 향상될 수 있다. 또한, 양자점을 무기입자들이 부분부분 둘러싸게 되므로, 양자점을 무기층이 완전히 감싸는 경우에 비해 양자점으로의 광유입 및 광방출 효율이 향상 즉, 양자효율이 향상될 수 있다.

대 표 도



명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 캡핑층을 구비하는 양자점; 및

상기 양자점의 외부에 응집되고 제2 캡핑층을 구비하는 다수 개의 무기입자들을 포함하고,

상기 양자점과 상기 무기입자의 몰비는 1:4 내지 1:12이고,

상기 제1 캡핑층과 상기 제2 캡핑층은 동일 또는 서로 다른 비극성 유기기들을 갖고, 상기 제1 캡핑층의 비극성 유기기들과 상기 제2 캡핑층의 비극성 유기기들은 서로 맞물린(inter-digitate) 양자점-무기입자 응집체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 캡핑층은 상기 비극성 유기기를 갖는 포스핀 옥사이드, 포스핀, 아민, 유기산, 포스폰산, 포스핀산, 티올(thiol), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층인 양자점-무기입자 응집체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제1 캡핑층에 구비된 비극성 유기기는 C6-C20의 알킬기 또는 아릴기인 양자점-무기입자 응집체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 캡핑층은 상기 비극성 유기기를 갖는 포스핀 옥사이드, 포스핀, 아민, 유기산, 포스폰산, 포스핀산, 티올(thiol), 실란, 알콕시 실란, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층인 양자점-무기입자 응집체.

청구항 5

제1항 또는 제4항에 있어서,

상기 제2 캡핑층에 구비된 비극성 유기기는 C6-C20의 알킬기 또는 아릴기인 양자점-무기입자 응집체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 무기입자는 티타늄 산화물, 실리콘 산화물, 또는 알루미늄 산화물인 양자점-무기입자 응집체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 양자점은 단일층 또는 코아-쉘 형태의 다중층 구조를 가지며,

상기 양자점의 각 층은 CdS, CdO, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, MnS, MnO, MnSe, MnTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTE, HgO, HgS, HgSe, HgTe, Al2O3, Al2S3, Al2Se3, Al2Te3, Ga2O3, Ga2S3, Ga2Se3, Ga2Te3, In2O3, In2S3, In2Se3, In2Te3, SiO2, GeO2, SnO2, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbO2, PbS, PbSe, PbTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, BP, Si, Ge, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질층인 양자점-무기입자 응집체.

청구항 8

제1 용매 내에 제1 비극성 유기기들을 갖는 제1 캡핑층을 구비하는 양자점들이 분산된 양자점 분산액을 제공하는 단계;

제2 용매 내에 제2 비극성 유기기들을 갖는 제2 캡핑층을 구비하는 무기입자들이 분산된 무기입자 분산액을 제공하는 단계;

상기 무기입자 분산액을 가열하는 단계;

상기 양자점 분산액과 상기 가열된 무기입자 분산액을 혼합하여 혼합액을 형성하되, 상기 혼합액 중 양자점과 상기 무기입자의 몰비는 1:4 내지 1:12인 단계;

상기 혼합액을 냉각시켜 상기 제1 비극성 유기기들과 상기 제2 비극성 유기기들이 서로 맞물린(inter-digitate) 양자점-무기입자 응집체를 형성하는 단계를 포함하는 양자점-무기입자 응집체 형성방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1 용매는 비극성 용매이고, 상기 제2 용매도 비극성 용매인 양자점-무기입자 응집체 형성방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제1 용매는 비극성 용매이고, 상기 제2 용매는 비극성 용매와 극성 용매의 혼합용매인 양자점-무기입자 응집체 형성방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 제1 캡핑층은 상기 제1 비극성 유기기를 갖는 포스핀 옥사이드, 포스핀, 아민, 유기산, 포스폰산, 포스핀산, 티올(thiol), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층인 양자점-무기입자 응집체 형성방법.

청구항 13

제8항 또는 제12항에 있어서,

상기 제1 캡핑층에 구비된 제1 비극성 유기기는 C6-C20의 알킬기 또는 아릴기인 양자점-무기입자 응집체 형성방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 제2 캡핑층은 상기 제2 비극성 유기기를 갖는 포스핀 옥사이드, 포스핀, 아민, 유기산, 포스폰산, 포스핀산, 티올(thiol), 실란, 알콕시 실란, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층인 양자점-무기입자 응집체 형성방법.

청구항 15

제8항 또는 제14항에 있어서,

상기 제2 캡핑층에 구비된 제2 비극성 유기기는 C6-C20의 알킬기 또는 아릴기인 양자점-무기입자 응집체 형성방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노복합체에 관한 것으로 구체적으로는 양자점과 무기입자의 복합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 양자점은 수 나노미터 크기의 코어(core) 또는 코어-쉘(core-shell) 구조를 갖는 반도체 입자로서 입자의 크기에 따라 여기(excitation)을 통하여 얻은 에너지를 다양한 파장의 빛으로 방출하므로 특히, LED 조명 분야 응용에 효과적이다. 이러한 양자점이 LED 분야에 응용되기 위해서는 수지용액에 분산하여 사용하는 것이 일반적이다.

[0003] 그러나, 양자점은 산소나 수분과 같은 산화 환경이나 고온에 노출 시에도 양자점의 물리화학적인 변환에 의한 양자효율의 감소가 문제가 되고 있는 실정이다. 특히, LED 등의 실제 용도에 양자점을 적용하기 위해 경화성 수지 내에서의 장기 안정성 검증 방법인, 산화 환경과 고온에서의 가속수명실험의 결과를 보면, 처리시간에 따라 양자효율이 급격히 감소하는 것으로 알려져 있다. 이로 인해 양자점의 상업적 응용에 제한을 받고 있다.

[0004] 대한민국 등록특허 제1203173호는 산화규소층에 의해 둘러싸인 양자점을 제시하고 있다. 그러나, 산화규소층이 양자점을 완전히 둘러싸고 있어 광방출에 어려움이 있을 수 있다. 또한, 산화규소층을 졸-겔반응을 통해 형성하므로 공정단가가 높으며, 또한 졸-겔반응을 위해 첨가되는 산 또는 염기로 인해 양자점 손상이 발생할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 양자점의 양자효율을 장기간 동안 안정적으로 유지할 수 있게 하는 양자점-무기입자 응집체를 제공함에 있다.

[0006] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 양자점의 양자효율을 더욱 향상시킬 수 있는 양자점-무기입자 응집체를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 양자점-무기입자 응집체를 제공한다. 상기 응집체는 양자점과, 상기 양자점의 외부에 응집된 다수 개의 무기입자들을 구비한다.

[0008] 상기 양자점은 제1 캡핑층에 의해 캡핑되며, 상기 무기입자들의 각각은 제2 캡핑층에 의해 캡핑될 수 있다.

[0009] 상기 제1 캡핑층은 비극성 유기 리간드일 수 있다. 상기 제1 캡핑층은 비극성 유기기를 갖는 포스핀 옥사이드, 포스핀, 아민, 유기산, 포스폰산, 포스핀산, 티올(thiol), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층일 수 있다.

[0010] 상기 제2 캡핑층은 비극성 유기 리간드일 수 있다. 상기 제2 캡핑층은 비극성 유기기를 갖는 포스핀 옥사이드, 포스핀, 아민, 유기산, 포스폰산, 포스핀산, 티올(thiol), 실란, 알콕시 실란, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층일 수 있다.

[0011] 상기 제1 캡핑층과 상기 제2 캡핑층은 동일 또는 서로 다른 비극성 유기 리간드들일 수 있다. 이 경우, 상기 제1 캡핑층의 비극성 유기기와 상기 제2 캡핑층의 비극성 유기기는 서로 맞물릴(inter-digitate) 수 있다.

[0012] 상기 무기입자는 티타늄 산화물, 실리콘 산화물, 또는 알루미늄 산화물일 수 있다. 상기 양자점은 단일층 또는 코아-쉘 형태의 다중층 구조를 가지며, 상기 양자점의 각 층은 CdS, CdO, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, MnS, MnO, MnSe, MnTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTE, HgO, HgS, HgSe, HgTe, Al2O3, Al2S3, Al2Se3, Al2Te3, Ga2O3, Ga2S3, Ga2Se3, Ga2Te3, In2O3, In2S3, In2Se3, In2Te3, SiO2, GeO2, SnO2, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbO2, PbS, PbSe, PbTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, BP, Si, Ge, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질층일 수 있다.

[0013] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 양자점-무기입자 응집체 형성방법을 제공한다. 먼저, 제1 용매 내에 양자점들이 분산된 양자점 분산액을 제공한다. 제2 용매 내에 무기입자들이 분산된 무기입자 분산액

을 제공한다. 상기 무기입자 분산액을 가열한다. 상기 양자점 분산액과 상기 가열된 무기입자 분산액을 혼합하여 혼합액을 형성한다. 상기 혼합액을 냉각시켜 양자점-무기입자 응집체를 형성한다.

[0014] 상기 양자점은 제1 캡핑층에 의해 캡핑되며, 상기 무기입자들의 각각은 제2 캡핑층에 의해 캡핑될 수 있다. 상기 제1 용매는 비극성 용매이고, 상기 제2 용매도 비극성 용매일 수 있다. 이와는 달리, 상기 제1 용매는 비극성 용매이고, 상기 제2 용매는 비극성 용매와 극성 용매의 혼합용매일 수 있다. 상기 혼합액 중 양자점과 무기입자의 몰비는 1:4 ~ 1:12일 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 실시예들에 따르면, 무기입자들이 양자점을 둘러싼 형태의 양자점-무기입자 응집체를 형성할 수 있다. 이 경우, 무기입자들에 의해 양자점이 안정화되면서 고온의 환경에서도 내부 양자효율을 유지할 수 있는 등, 내열성이 향상될 수 있다. 또한, 양자점을 무기층이 완전히 감싸는 것이 아닌 무기입자들에 의해 부분부분 둘러싸이게 되므로, 양자점을 무기층이 완전히 감싸는 경우에 비해 양자점으로의 광유입 및 광방출 효율이 향상 즉, 양자효율이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점-무기입자 응집체의 제조방법을 나타낸 플로우챠트이다.

도 2a는 도 1을 참조하여 설명한 방법으로 제조된 양자점-무기입자 응집체를 나타낸 개략도이다.

도 2b는 도 2a의 A를 확대하여 나타낸 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 광학요소를 나타낸 단면도이다.

도4는 실험예 2에서 제조한 양자점-실리카나노입자 응집체를 촬영한 TEM 사진이다.

도 5 및 도 6은 실험예 3 및 비교예 1에서 각각 제조한 발광다이오드들의 시간에 따른 광발광 세기의 변화를 나타내는 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다. 본 명세서에서, 어떤 층이 다른 층 상에 위치한다고 함은 이들 층들이 직접적으로 접해있는 것 뿐 아니라 이들 층들 사이에 또 다른 층(들)이 위치하는 것을 의미할 수 있다.

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점-무기입자 응집체의 제조방법을 나타낸 플로우챠트이다.

[0019] 도 1을 참조하면, 제1 용매 내에 양자점들이 분산된 양자점 분산액을 제공한다(S11). 상기 각 양자점은 제1 캡핑층에 의해 캡핑되어 있을 수 있다.

[0020] 상기 양자점은 단일층 또는 코아-쉘 형태의 다중층 구조를 가질 수 있다. 상기 양자점의 각 층은 CdS, CdO, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, MnS, MnO, MnSe, MnTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTE, HgO, HgS, HgSe, HgTe, Al2O3, Al2S3, Al2Se3, Al2Te3, Ga2O3, Ga2S3, Ga2Se3, Ga2Te3, In2O3, In2S3, In2Se3, In2Te3, SiO2, GeO2, SnO2, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbO2, PbS, PbSe, PbTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, BP, Si, Ge, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질층이거나 이러한 물질을 포함할 수 있다.

[0021] 상기 제1 캡핑층은 상기 양자점의 표면에 배위 결합된 리간드층 또는 자기조립 단분자막으로서, 상기 제1 용매 내에서 양자점들 사이의 응집을 방지할 수 있다. 또한, 상기 제1 캡핑층은 비극성 유기 리간드일 수 있다. 일 예로서, 상기 캡핑층은 비극성 유기기를 갖는 포스핀 옥사이드, 포스핀, 아민, 유기산, 포스폰산, 포스핀산, 티올(thiol), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층일 수 있다. 상기 비극성 유기기는 장쇄 알킬기 또는 아릴기일 수 있고, 상기 장쇄 알킬기는 C6 내지 C20의 알킬기, 일 예로서, 직쇄 알킬기일 수 있다. 일 예로서, 상기 제1 캡핑층은 헥실포스폰산(HPA), 테트라데실포스폰산(TDPA), 옥틸포스핀산(OPA), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine, TOP), 트리-(n)-옥틸포스핀 옥사이드(TOPO), 스테아르산, 팔미트산, 올레일아민

(oleylamine), 옥틸아민, 트리옥틸아민, 헥사데실아민, 옥타데실아민, 헥사데실아민, 도데실아민, 라우르산, 올레산, 옥탄티올, 도데칸티올, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층일 수 있다.

[0022] 상기 제1 용매는 양자점들을 분산시킬 수 있는 용매일 수 있다. 상기 양자점 분산액 내에서 상기 제1 캡핑층은 용해되어 상기 제1 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점들이 분산안정화될 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 캡핑층이 비극성을 갖는 경우 상기 제1 용매는 비극성 용매, 일 예로서 벤젠(benzene), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 씨클로헥산(cyclohexane), 또는 사염화탄소(carbon tetrachloride)일 수 있다.

[0023] 한편, 제2 용매 내에 무기입자들이 분산된 무기입자 분산액을 제공한다(S13). 상기 각 무기입자는 제2 캡핑층에 의해 캡핑되어 있을 수 있다. 상기 제2 용매는 상기 제2 캡핑층에 의해 캡핑된 무기입자들을 분산시킬 수 있는 용매일 수 있다.

[0024] 상기 무기입자는 무기나노입자일 수 있다. 상기 무기입자는 티타늄 산화물, 실리콘 산화물, 또는 알루미늄 산화물일 수 있다.

[0025] 상기 제2 캡핑층은 상기 무기입자의 표면에 배위 결합된 리간드층 또는 자기조립 단분자막으로서, 상기 제2 용매 내에서 무기입자들 사이의 응집을 방지할 수 있다. 또한, 상기 제2 캡핑층은 비극성 유기 리간드일 수 있다. 일 예로서, 상기 제2 캡핑층은 비극성 유기기를 갖는 포스핀 옥사이드, 포스핀, 아민, 유기산, 포스폰산, 포스핀산, 티올(thiol), 실란, 알콕시 실란, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층일 수 있다. 상기 비극성 유기기는 장쇄 알킬기 또는 아릴기일 수 있고, 상기 장쇄 알킬기는 C6 내지 C20의 알킬기, 일 예로서, 직쇄 알킬기일 수 있다. 일 예로서, 상기 캡핑층은 헥실포스폰산(HPA), 테트라데실포스폰산(TDPA), 옥틸포스핀산(OPA), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine, TOP), 트리-(n)-옥틸포스핀 옥사이드(TOPO), 스테아르산, 팔미트산, 올레일아민(oleylamine), 옥틸아민, 트리옥틸아민, 헥사데실아민, 옥타데실아민, 헥사데실아민, 도데실아민, 라우르산, 올레산, 옥탄티올, 도데칸티올, 헥사데실트라이메톡시실란, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층일 수 있다.

[0026] 상기 제2 용매는 상기 제2 캡핑층에 의해 캡핑된 무기입자들을 분산시킬 수 있는 용매일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 캡핑층이 비극성을 갖는 경우 상기 제2 용매는 비극성 용매, 일 예로서 벤젠(benzene), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 씨클로헥산(cyclohexane), 또는 사염화탄소(carbon tetrachloride)일 수 있다. 나아가, 상기 제1 용매 및 상기 제2 용매는 동일한 용매일 수 있고, 예를 들어 톨루엔(toluene)일 수 있다.

[0027] 이러한 무기입자는 그의 표면 또는 상기 캡핑층의 일부에 극성 작용기 일 예로서, 하이드록실기가 일부 존재할 수 있다. 이 경우, 상기 제2 캡핑층은 상온에서는 상기 제2 용매 내에서 완전히 용해되기 어려우며, 이에 따라 상기 제2 캡핑층에 의해 캡핑된 무기입자는 상온에서는 상기 제2 용매 내에 분산 안정화되기는 어렵다. 따라서, 상기 무기입자 분산액은 상온에서 불투명할 수 있다.

[0028] 상기 제2 용매는 상기 비극성 용매와 극성 용매의 혼합용매일 수 있다. 상기 극성 용매는 에탄올(ethanol), NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone), MEK (methyl ethyl ketone), DMF (NN-dimethyl form amide), 또는 물일 수 있다. 상기 제2 용매 내에서 상기 극성 용매는 약 5 내지 약 15wt%로 첨가될 수 있다.

[0029] 상기 무기입자 분산액을 가열하여 상기 제2 캡핑층에 의해 캡핑된 무기입자를 분산 안정화시킨다(S15). 이 경우, 상기 무기입자 분산액이 투명하게 변할 수 있다. 상기 무기입자 분산액 내의 제2 용매가 앞서 설명한 바와 같이, 비극성 용매와 극성 용매의 혼합용매인 경우, 상기 가열된 무기입자 분산액 내에서 무기입자의 분산성은 더욱 향상될 수 있다.

[0030] 이 후, 상기 양자점 분산액과 상기 가열된 무기입자 분산액을 혼합하여 혼합액을 형성한다(S17). 상기 혼합액 중 양자점과 무기입자의 몰비는 1:4 ~ 1:12 일 수 있다. 상기 무기입자 분산액 내의 제2 용매가 앞서 설명한 바와 같이, 비극성 용매와 극성 용매의 혼합용매인 경우, 상기 제1 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점은 상기 혼합액 내에서 분산이 불안정해질 수 있다. 다시 말해서, 상기 무기입자 분산액 내의 제2 용매가 앞서 설명한 바와 같이, 비극성 용매와 극성 용매의 혼합용매인 경우, 상기 혼합액 내에서 상기 제2 캡핑층에 의해 캡핑된 무기입자는 분산성이 향상되는 반면 상기 제1 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점은 분산성이 오히려 감소할 수 있다.

[0031] 한편, 상기 혼합액을 형성하기 전에 상기 양자점 분산액 또한 가열할 수 있다.

[0032] 상기 혼합액, 상기 가열된 무기입자 분산액, 또는 상기 가열된 양자점 분산액의 온도는 상기 양자점이 손상되지 않을 수 있도록 약 150도(℃) 이하일 수 있다. 다만, 상기 혼합액 내에서 상기 제2 캡핑층이 충분히 용해되기 위해서는 상기 혼합액 또는 상기 가열된 무기입자 분산액의 온도의 온도는 약 80도(℃) 이상일 수 있다. 따라

서, 상기 제1 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점 및 상기 제2 캡핑층에 의해 캡핑된 무기입자 모두는 분산 안정화되어 서로 잘 섞여 있을 수 있다.

[0033] 이어서, 상기 혼합액을 냉각시킨다(S19). 이 과정에서 상기 제1 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점과 상기 제2 캡핑층에 의해 캡핑된 무기입자는 응집하면서, 양자점-무기입자 응집체를 형성할 수 있다. 구체적으로, 앞서 설명한 바와 같이, 온도가 낮아짐에 따라 상기 제2 캡핑층에 의해 캡핑된 무기입자는 분산 안정도가 낮아지게 되면서 응집하게 된다. 이 때, 무기입자는 주변에 고르게 분산되어 있는 양자점과 함께 응집하게 된다. 이 경우, 상기 제1 캡핑층 내의 비극성 유기기, 일 예로서 알킬체인과 상기 제2 캡핑층 내의 비극성 유기기, 일 예로서 알킬체인이 서로 맞물리면서(inter-digitate), 안정화된 양자점-무기입자 응집체가 형성될 수 있다. 혼합액 내의 양자점과 무기입자의 몰비를 상술한 바와 같이 조절하는 경우, 무기입자들이 양자점을 둘러싼 형태의 양자점-무기입자 응집체를 형성할 수 있다. 이 경우, 무기입자들에 의해 양자점이 안정화되면서 고온의 환경에서도 내부 양자효율을 유지할 수 있는 등, 내열성이 향상될 수 있다. 또한, 양자점을 무기층이 완전히 감싸는 것이 아닌 무기입자들에 의해 부분부분 둘러싸이게 되므로, 양자점을 무기층이 완전히 감싸는 경우에 비해 양자점으로의 광유입 및 광방출 효율이 향상 즉, 양자효율이 향상될 수 있다. 이와 더불어서, 상기 양자점-무기입자 응집체를 형성할 때 졸-겔 반응을 사용하지 않음에 따라 공정단가를 낮출 수 있고, 또한 졸-겔 반응에서 사용하여야 하는 산 또는 염기를 사용하지 않음에 따라 양자점의 손상을 억제할 수 있다.

[0034] 냉각 후의 상기 혼합액의 온도는 상온일 수 있다. 상기 혼합액을 냉각함에 있어서, 냉각속도는 약 1도/분(℃/min) 내지 약 200도/분(℃/min)일 수 있다. 냉각속도 또는 혼합액 내의 양자점과 무기입자의 몰비에 따라, 만들어지는 양자점-무기입자 응집체의 형태와 크기가 달라질 수 있으며 또한 그 형태에 따라 양자점의 안정성이 변화할 수 있으므로, 냉각속도 및 혼합액 내의 양자점과 무기입자의 몰비를 적절하게 제어할 필요가 있을 수 있다.

[0035] 도 2a는 도 1을 참조하여 설명한 방법으로 제조된 양자점-무기입자 응집체를 나타낸 개략도이다. 도 2b는 도 2a의 A를 확대하여 나타낸 개략도이다.

[0036] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 양자점-무기입자 응집체(10)는 제1 캡핑층(11b)에 의해 캡핑된 양자점(11a)과 이를 둘러싸는 다수 개의 제2 캡핑층(17b)에 의해 캡핑된 무기입자들(17a)을 구비할 수 있다. 이 때, 상기 제1 캡핑층(11b) 내의 비극성 유기기와 상기 제2 캡핑층(17b) 내의 비극성 유기기가 서로 맞물릴 수 있다(inter-digitate). 그 결과, 안정화된 양자점-무기입자 응집체(10)가 형성될 수 있다.

[0037] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 광학요소를 나타낸 단면도이다.

[0038] 도 3을 참조하면, 소자 영역 및 상기 소자 영역을 둘러싸는 주변 영역을 구비하는 베이스 기판(50)을 제공한다. 상기 베이스 기판(50)은 실리콘 기판, 금속 기판, 세라믹 기판 또는 수지기판일 수 있다. 상기 소자 영역은 후술하는 발광다이오드 반도체 칩이 실장되는 영역이고, 상기 주변영역은 그 외의 영역일 수 있다.

[0039] 상기 베이스 기판(50)은 그의 소자 영역 상에 본딩 패드들(71, 72)을 구비할 수 있다. 상기 베이스 기판(50)의 주변 영역 상에 캐버티(80a)를 갖는 하우징(80)을 배치할 수 있다. 상기 캐버티(80a) 내에 상기 본딩 패드들(71, 72)의 일부들이 노출될 수 있다. 상기 하우징(80)은 실리콘, 금속, 세라믹 또는 수지로 형성될 수 있다. 상기 베이스 기판(50)과 상기 하우징(80)은 서로 분리되지 않은 일체형일 수 있다.

[0040] 상기 캐버티(80a) 내에 노출된 본딩 패드들 중 하나(71)에 발광다이오드 칩(C)를 배치한다. 상기 발광다이오드 칩(C)은 n형 반도체층, p형 반도체층 및 이들 사이에 개재된 활성층을 구비한다. 이러한 발광다이오드 칩(C)은 상기 n형 반도체층과 상기 p형 반도체층 사이에 전계를 인가할 때, 전자와 정공이 재결합하면서 발광한다. 상기 발광다이오드 칩(C)은 GaAlAs계, AlGaIn계, AlGaInP계, AlGaInPAs계, GaN계 중 어느 하나일 수 있다. 또한, 상기 발광다이오드 칩(C)은 가시광, 자외선광 또는 적외선광을 방출하는 소자일 수 있다. 상기 발광다이오드 칩(C)의 n 전극과 p 전극을 와이어들(W)을 통해 상기 본딩 패드들(71, 72)에 각각 전기적으로 연결될 수 있다.

[0041] 한편, 도 1을 참조하여 설명한 방법으로 제조된 양자점-무기입자 응집체가 분산된 분산액을 제공할 수 있다. 상기 분산액 내의 용매는 톨루엔, 에탄올, 또는 이들의 혼합용매일 수 있다. 상기 분산액 내에 양자점(미도시) 또는 형광체(미도시)가 더 포함될 수도 있다. 상기 분산액을 봉지 수지와 혼합하여 코팅액을 형성할 수 있다.

상기 봉지 수지는 경화성 수지일 수 있다. 일 예로서, 상기 봉지 수지는 에폭시 수지, 페놀수지, 폴리에스테르, 실리콘 수지(silicone resion), 아크릴레이트 수지, 우레탄-아크릴레이트 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다. 상기 봉지 수지는 황변 가능성이 적은 실리콘 수지일 수 있다.

[0042] 상기 발광다이오드 칩(C) 상에 상기 코팅액를 도팅(dotting)하여 광변환층(60)을 형성할 수 있다. 상기 광변환층(60)을 형성하는 것은 상기 코팅액를 도팅한 후, 상기 도팅된 코팅액를 경화시키는 것을 더 포함할 수 있다. 상기 코팅액을 도팅하는 것은 프린팅법 또는 디스펜싱법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0043] 상기 광변환층(60) 내에서 양자점-무기입자 응집체는 분산 배치될 수 있다. 또한, 양자점-무기입자 응집체는 무기입자들이 양자점을 둘러싼 형태를 가지므로, 무기입자들에 의해 양자점이 안정화되면서 발광다이오드가 동작할 때의 고온의 환경에서도 양자효율을 유지할 수 있다.

[0044] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0045] [실험예들; Examples]

[0046] <u>실험예 1 : 실리카 나노 입자 분산액 제조</u>

[0047] 평균 지름 11nm의 건식 실리카(fumed silica) 12g을 400 ml 톨루엔에 넣고 교반기를 이용하여 분산시킨 후, 헥사데실트라이메톡시실란(hexadecyltrimethoxysilane)을 4g을 넣고 섞어 주었다. 상기 용액을 초음파 배쓰 내에 넣고 70℃에서 60W로 초음파를 가해주었다. 4시간 동안 반응시킨 후에 트라이메틸메톡시실란(Trimethylmethoxysilane) 1g을 넣어 주고, 8시간 동안 반응을 지속하였다. 이 후, 상온으로 식히고 400ml의 에탄올을 넣고 원심분리하여 표면처리된 실리카 나노입자를 수득하였다. 표면처리된 실리카를 약 10mg/ml의 농도로 10wt% 에탄올을 포함한 톨루엔에 분산하여 실리카 나노입자 분산액 준비하였다.

[0048]

[0049] <u>실험예 2 : 양자점-실리카나노입자 응집체 제조</u>

[0050] 실험예 1에서 준비한 실리카 분산액 0.35ml (실리카 3.5 mg에 해당됨)을 톨루엔 2.5ml에 넣고 110℃ 정도로 가열하여 투명하게 변화시켰다. 한편, 헥사데실아민을 캡핑층으로 구비하는 CdSe/ZnS 코아-쉘 양자점을 25 mg/ml의 농도로 톨루엔에 분산시켜 양자점 분산액을 만들었다. 상기 가열된 실리카 분산액 내에 상기 양자점 분산액 0.075ml (양자점 1.5 mg에 해당됨)을 넣고 교반하여 혼합액을 만든 후, 상온으로 식혔다. 이 후, 감압회전농축기를 사용하여 용매를 적당히 제거하여 양자점-실리카 나노입자 응집체와 용매의 혼합액을 얻었다.

[0051] <u>실험예 3 : 양자점-실리카 나노입자 응집체를 구비하는 발광다이오드 제조</u>

[0052] 실험예 2의 양자점-실리카 나노입자 응집체와 용매의 혼합액을 실리콘 레진 0.5g과 혼합한 후, 감압회전농축기를 사용하여 상온에서 용매를 모두 제거하였다. 용매가 제거된 양자점-실리카 나노입자 응집체를 함유하는 실리콘 레진 15 mg을 파란색 발광다이오드 상에 주입한 후 120℃에서 10 시간동안 경화하였다.

[0053] <u>비교예 1 : 양자점을 구비하는 발광다이오드 제조</u>

[0054] 헥사데실아민을 캡핑층으로 구비하는 CdSe/ZnS 코아-쉘 양자점을 20 mg/ml의 농도로 톨루엔에 분산시켜 양자점 분산액을 만들었다. 양자점 1.5mg을 함유하는 양자점 분산액과 실리콘 레진 0.5g을 혼합한 후, 감압회전농축기를 사용하여 상온에서 용매를 모두 제거하였다. 양자점을 함유하는 실리콘 레진 15mg을 파란색 발광다이오드 상에 주입한 후 120℃에서 10 시간동안 경화하였다.

[0055] 도4는 실험예 2에서 제조한 양자점-실리카나노입자 응집체를 촬영한 TEM 사진이다.

[0056] 도 4를 참조하면, 양자점은 진한 색의 점으로 상대적으로 과량인 실리카 나노입자는 회색의 점으로 보이고

있다. 사진에서 보이는 바와 같이 양자점들은 서로 응집되어 있지 않음을 알 수 있고, 또한 각 양자점이 다수개의 실리카 나노입자에 둘러싸여 응집된 것으로 관찰된다. 이는 도 2에서 제시한 개략도와 일치함을 알 수 있다.

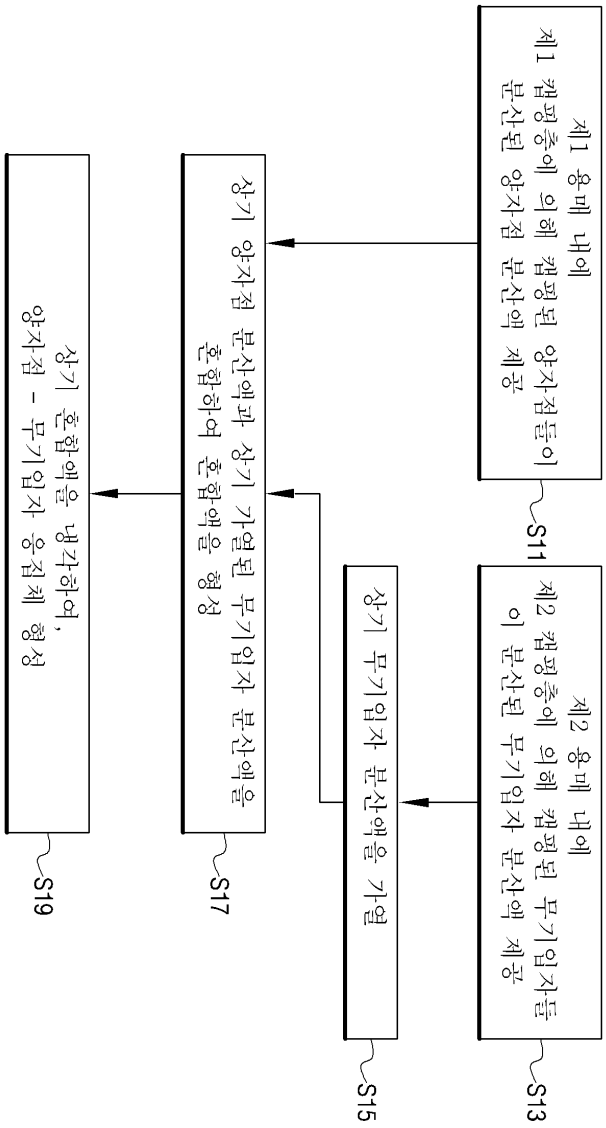
[0057] 도 5 및 도 6은 실험예 3 및 비교예 1에서 각각 제조한 발광다이오드들을 60mA, 3.2V의 조건에서 동작시키면서 광발광(photoluminescence, PL) 세기를 LED 광속 측정장비를 이용하여 측정한 후, 시간에 따른 광발광 세기의 변화를 나타내는 그래프들이다.

[0058] 도 5 및 도 6을 참조하면, 실험예 3에 따른 발광다이오드(도 5)는 시간 경과에 따라 광발광 세기 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 반면, 비교예 1에 따른 발광다이오드(도 6)는 시간 경과에 따라 광발광 세기가 8일 경과후 약 40%로 크게 감소됨을 알 수 있다. 이로부터 비교예 1의 경우, 시간 경과에 따라 열에 의해 양자점의 손상된 것으로 보인다. 그러나, 실험예 3의 경우, 12일 경과 후에도 광발광 세기가 약 93%를 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 이는 양자점은 실리카 나노입자에 의해 둘러싸여 있어 내열성이 향상됨에 따른 결과인 것으로 판단된다.

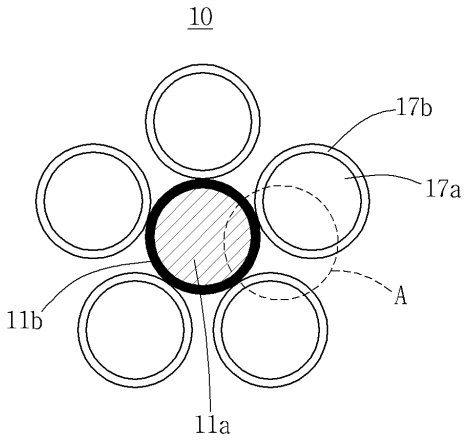
[0059] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

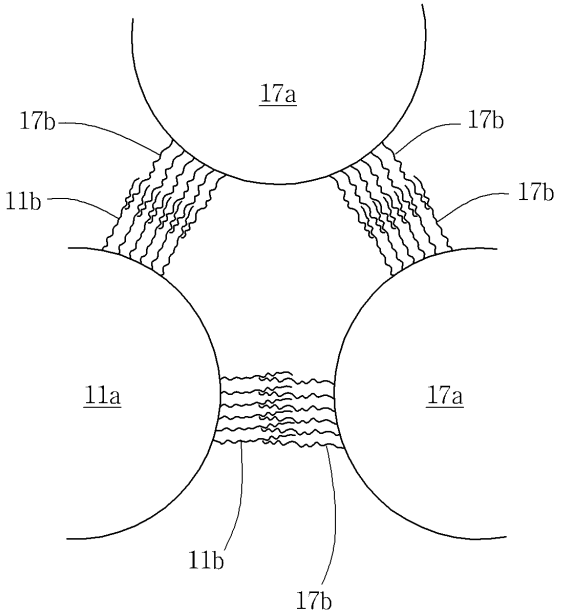
도면1


제1 용매 내에
제1 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점들이
분산된 양자점 분산액 제공
S11
제2 용매 내에
제2 캡핑층에 의해 캡핑된 무기입자들
이 분산된 무기입자 분산액 제공
S13
상기 무기입자 분산액을 가열
S15
상기 양자점 분산액과 상기 가열된 무기입자 분산액을
혼합하여 혼합액을 형성
S17
상기 혼합액을 냉각하여,
양자점 - 무기입자 응집체 형성
S19

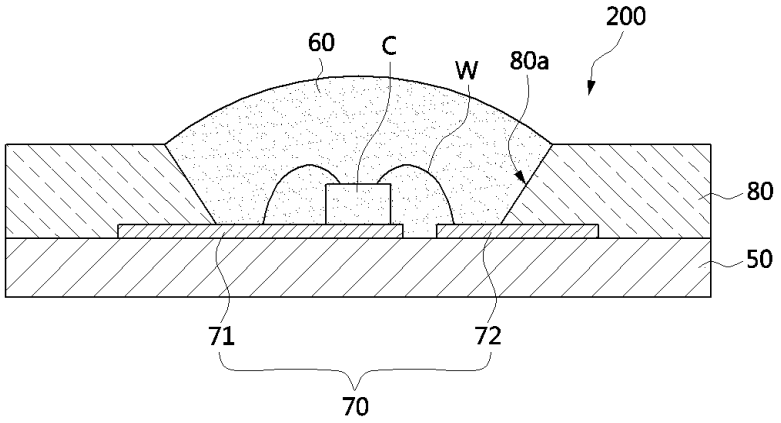
도면2a


10
17b
17a
A
11b
11a

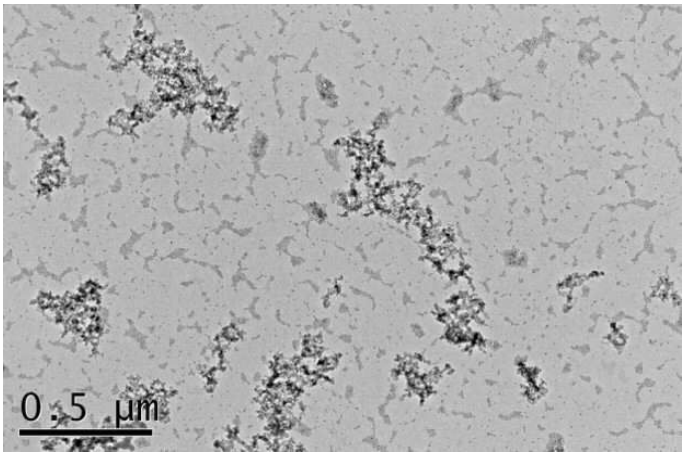
도면2b


17a
17b
17b
11b
17b
11a
17a
11b
17b

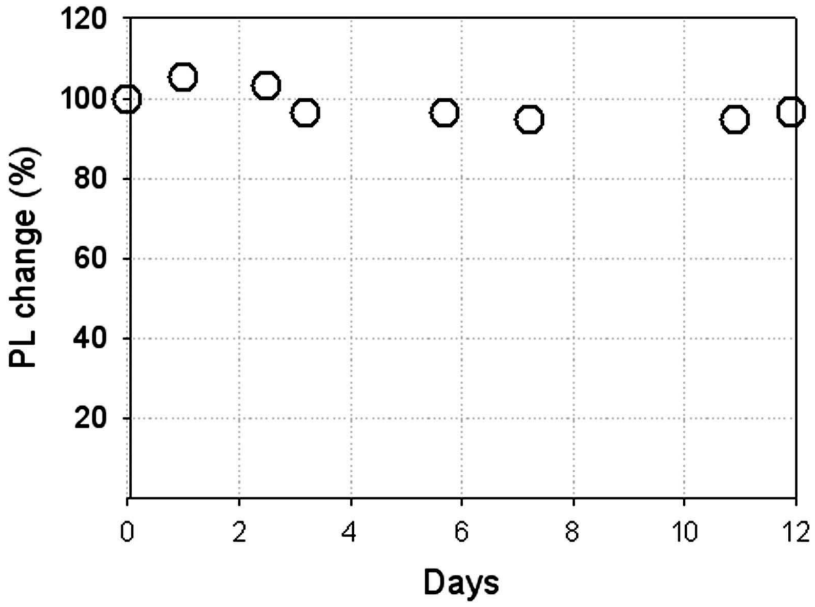
도면3


200
60
C
W
80a
80
50
71
72
70

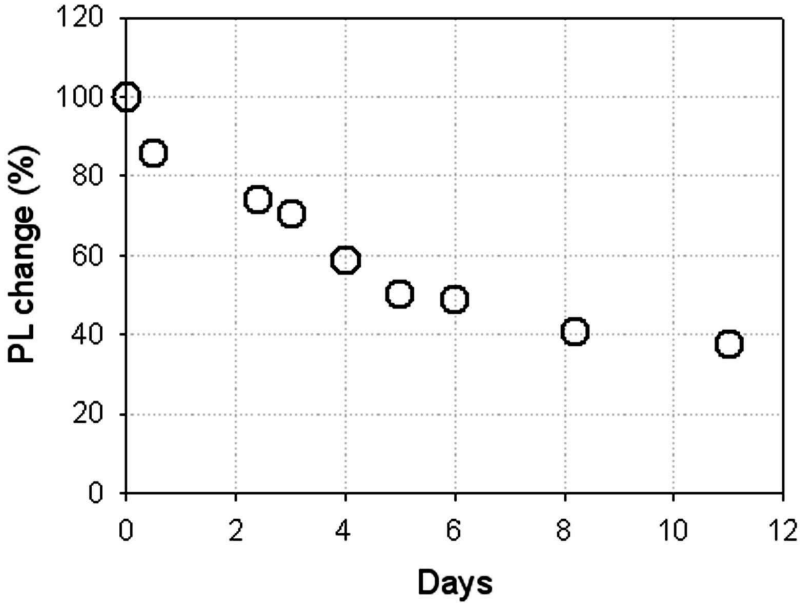
도면4


0.5 μm

도면5


120
100
80
60
40
20
PL change (%)
0
2
4
6
8
10
12
Days

도면6


120
100
80
60
40
20
0
PL change (%)
0
2
4
6
8
10
12
Days