



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0037751
(43) 공개일자 2009년04월16일

(51) Int. Cl.

C09K 11/54 (2006.01) C09K 11/56 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0103253

(22) 출원일자 2007년10월12일

심사청구일자 2007년10월12일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김성현

서울 강남구 대치3동 66 쌍용아파트 5동 1008호

박관희

충남 홍성군 은하면 학산리 565-1

유홍정

서울 강북구 미아동 1353 21/12 SK북한산시티아파트 140동 1201호

(74) 대리인

현중철

전체 청구항 수 : 총 20 항

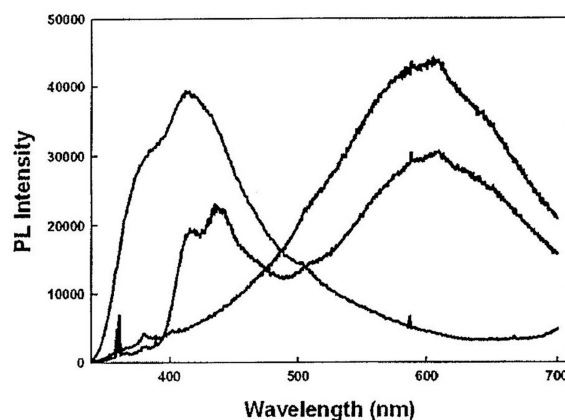
(54) 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법, 그로부터 제조된 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물 및 이를 사용하여 제작된 백색발광소자

(57) 요약

본 발명은 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법, 그로부터 제조된 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물 및 이를 사용하여 제작된 백색발광소자에 관한 것에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 질산카드뮴 수용액과 디옥틸설포숙시네이트를 디에틸 에테르에 녹인 용액을 혼합한 후 교반하여 제1 카드뮴 전구체 혼합용액을 제조하는 단계; 카드뮴 아세테이트와 디옥틸설포숙시네이트를 헵탄에 녹인 용액을 혼합한 후 교반하여 제2 카드뮴 전구체 혼합용액을 제조하는 단계; 상기 제1 카드뮴 전구체 혼합용액과 제2 카드뮴 전구체 혼합용액에 각각 캡핑제를 첨가하고 교반한 다음, 황 전구체 용액을 투입하여 반응시킴으로써 제1 황화카드뮴 반응용액 및 제2 황화카드뮴 반응용액을 제조하는 단계; 상기 제1 황화카드뮴 반응용액 및 제2 황화카드뮴 반응용액을 각각 방치하여 제1 상층액 및 제2 상층액을 분리하는 단계; 상기 제1 상층액 및 제2 상층액 각각의 액체를 증발시켜 얻어진 결과물에 침전 용매를 첨가하여 침전시키고 침전물을 여과하여 제1 황화카드뮴 나노입자 및 제2 황화카드뮴 나노입자를 제조하는 단계; 및 상기 제1 황화카드뮴 나노입자 및 제2 황화카드뮴 나노입자를 혼합하여 황화카드뮴 나노입자 혼합물을 제조하는 단계를 포함하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법, 그로부터 제조된 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물 및 이를 사용하여 제작된 백색발광소자에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 각기 다른 방법에 의해서 제조되어 서로 다른 발광 영역을 갖는 황화카드뮴 나노입자를 혼합함으로써 손쉽고 경제적인 제조방법으로 우수한 백색발광 특성을 나타내는 백색발광물질을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M102KP010006-07K1601-00610

부처명 과학기술부

연구사업명 21세기 프론티어 연구개발 사업/ 이산화탄소 저감 및처리기술 개발 사업단

연구과제명 신반응에 의한 백색광용 고효율 에너지 절약소재 개발

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2002년 10월 01일 ~ 2008년 03월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

질산카드뮴 수용액과 디옥틸설포숙시네이트를 디에틸 에테르에 녹인 용액을 혼합한 후 교반하여 제1 카드뮴 전구체 혼합용액을 제조하는 단계;

카드뮴 아세테이트와 디옥틸설포숙시네이트를 헵탄에 녹인 용액을 혼합한 후 교반하여 제2 카드뮴 전구체 혼합용액을 제조하는 단계;

상기 제1 카드뮴 전구체 혼합용액과 제2 카드뮴 전구체 혼합용액에 각각 캡핑제를 첨가하고 교반한 다음, 황 전구체 용액을 투입하여 반응시킴으로써 제1 황화카드뮴 반응용액 및 제2 황화카드뮴 반응용액을 제조하는 단계;

상기 제1 황화카드뮴 반응용액 및 제2 황화카드뮴 반응용액을 각각 방치하여 제1 상층액 및 제2 상층액을 분리하는 단계;

상기 제1 상층액 및 제2 상층액 각각의 액체를 증발시켜 얻어진 결과물에 침전 용매를 첨가하여 침전시키고 침전물을 여과하여 제1 황화카드뮴 나노입자 및 제2 황화카드뮴 나노입자를 제조하는 단계; 및

상기 제1 황화카드뮴 나노입자 및 제2 황화카드뮴 나노입자를 혼합하여 황화카드뮴 나노입자 혼합물을 제조하는 단계

를 포함하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 질산카드뮴 수용액의 농도는 0.03M 내지 0.05M인 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 디옥틸설포숙시네이트를 디에틸 에테르에 녹인 용액에 있어서, 상기 디옥틸설포숙시네이트의 농도는 0.03M 내지 0.07M인 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 카드뮴 아세테이트의 농도는 0.005M 내지 0.02M인 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 디옥틸설포숙시네이트를 헵탄에 녹인 용액에 있어서, 상기 디옥틸설포숙시네이트의 농도는 0.05M 내지 0.2M인 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제1 카드뮴 전구체 혼합용액 및 제2 카드뮴 전구체 혼합용액을 제조하기 위한 교반속도는 400rpm 내지 600rpm이고, 교반시간은 10분 내지 30분인 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 캡핑제는 도데칸티올, 1-티오글리세롤 또는 그 혼합물이며, 상기 캡핑제의 첨가량은 0.1ml 내지 0.5ml인 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 캡핑제 첨가 후의 교반속도는 400rpm 내지 600rpm이고, 교반시간은 5분 내지 20분인 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 황 전구체 용액은 황화나트륨 용액, 트리메틸실릴 설퍼 용액, 알킬 티올 용액 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 제1 카드뮴 전구체 혼합용액에 투입되는 황 전구체 용액의 농도는 0.03M 내지 0.05M인 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 제2 카드뮴 전구체 혼합용액에 투입되는 황 전구체 용액의 농도는 0.005M 내지 0.02M인 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2 카드뮴 전구체 혼합용액과 황 전구체 용액의 반응은 20℃ 내지 30℃의 온도에서, 400rpm 내지 600rpm으로, 20분 내지 40분 동안 교반하며 수행되는 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2 상층액 각각의 액체 증발은 회전증발기를 사용하여 45℃ 내지 55℃의 감압 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 침전 용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 제1 황화카드뮴 나노입자 및 제2 황화카드뮴 나노입자의 혼합은, 상기 제1 황화카드뮴 나노입자 100 중량부에 대해서 상기 제2 황화카드뮴 나노입자 40 내지 50 중량부를 혼합함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 따른 방법에 의해서 제조된 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 조성물은 580nm 내지 620nm에서 발광하는 제1 황화카드뮴 나노입자 및 380nm 내지 420nm에서 발광하는 제2 황화카드뮴 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 제1 황화카드뮴 나노입자의 평균 입경은 4.5nm 내지 5.1nm이고, 상기 제2 황화카드뮴 나노입자의 평균 입경은 4.0nm 내지 4.5nm인 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물.

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 황화카드뮴 나노입자의 형태가 구형, 막대형, 트리포드형, 테트라포드형, 입방체형, 박스형 또는 스타형인 것을 특징으로 하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물.

청구항 20

제16항에 따른 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물을 사용하여 제작된 백색발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법, 그로부터 제조된 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물 및 이를 사용하여 제작된 백색발광소자에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 각기 다른 방법에 의해서 제조되어 서로 다른 발광 영역을 갖는 황화카드뮴 나노입자를 혼합함으로써 손쉽고 경제적인 제조방법으로 우수한 백색발광 특성을 나타내는 백색발광물질을 제공할 수 있는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법, 그로부터 제조된 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물 및 이를 사용하여 제작된 백색발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 나노미터 크기를 갖는 금속 반도체 화합물은 그 물리화화적인 성질과 광전자 성질이 기존의 마이크로미터 크기의 입자와는 전혀 다르다. 이러한 성질을 이용하여 최근에 나노 반도체 화합물을 분자회로, 광전소자 및 센서 등에 응용하려는 연구들이 진행되고 있다.
- <3> 황화카드뮴 (CdS), 황화아연 (ZnS) 또는 텔루륨카드뮴 (CdTe) 등과 같은 2-6족 화합물들은 벌크 상태일 경우 에너지 갭이 근적외선 영역에 해당되지만, 크기가 작아짐에 따라서 에너지 갭의 증가와 양자 효과로 인해서 가시광선 영역의 에너지 갭을 갖는 것으로 알려져 있어서 가시광선 영역의 광소자 소재로 사용될 수 있다. 일반적으로, 입자가 나노크기일 경우에는 벌크 상태일 때와는 달리 에너지가 불연속적으로 존재하게 되며, 이러한 성질을 이용하여 바닥 상태의 전자에 전기 에너지를 가해서 들뜬 상태로 여기시킨 후, 전기 에너지의 공급을 중단하면 들뜬 상태의 전자가 다시 바닥 상태로 되면서 특정 파장의 빛이 방출된다. 특히, 2~6족 원소들의 경우에는 그 입자가 나노 크기일 경우에는 밴드 갭이 가시광선 영역에 해당되기 때문에 입자의 크기를 조절해서 빛의 삼원색을 얻을 수 있고, 이를 조합하여 백색광을 실현하는 것도 가능해지게 된다. 더욱이, 나노입자를 이용한 가시광선용 광소자는 기존의 조명제품들에 비해서 에너지 소모량이 획기적으로 감소된다는 장점을 갖는다.
- <4> 기존에 백색광을 제조할 수 있는 기술은 유기계 발광소자를 이용하는 방법과 무기계 발광소자를 이용하는 2가지 방법이 존재하였으나, 유기계 발광소자는 발광 수명이 짧은 관계로 조명용으로는 적합하지 않기 때문에 백색광 연구는 대부분 무기계 발광소자를 제조하여 응용하는 방법으로 진행되고 있다.
- <5> 백색조명용 무기계 발광소자 분야는 질화물 반도체인 GaN 계통의 물질을 이용하는 방법과, 2~6족 금속 반도체 화합물을 이용하는 방법으로 구분되는데, 질화물 반도체인 GaN 계통의 물질을 이용하는 백색광 연구는 제조과정이 복잡하고, 녹색구현이 안되며, 생산비용이 매우 높다는 단점이 있다. 한편, 나노입자를 이용한 발광 소자에 관한 연구는 제조과정이 간단하고, 생산비용이 저렴하다는 장점을 갖지만, 정확한 물성제어 및 발색의 어려움이 있기 때문에 아직은 선진국에서도 개발 초기 단계에 있는 실정이다. 그러나, 반도체 발광소자에 의한 백색광 조명은 기존의 백열전등과 형광등을 대신할 조명 수단으로 최소한 2배 이상의 전기 에너지 절약과 10배 이상의 수명시간을 향상시킬 수 있으며, 점등 속도가 빠르고 내충격성이 크다는 장점을 갖는다. 또한, 실험실 규모의 장치로도 상용화가 가능한 에너지 소재 분야로서, 환경오염물질 및 이산화탄소 배출량 저감에도 기여하는 바가 크기 때문에 향후 그 연구개발이 점차 확대될 것으로 기대되고 있다.
- <6> 백색조명용 무기계 발광소자 개발에 관한 상기 2가지 방법에 대한 기술개발동향을 살펴보면, GaN 계통의 물질을 이용하는 방법의 경우, 해외에서는 니치아 화학, 오스람, GE, 필립스 등의 기업들이, 국내에서는 나리지온 등의 기업들이 활발한 연구활동을 전개하고 있다. GaN 계통의 물질을 이용하는 방법에는 청색의 발광소자 칩 위에 형광물질을 결합하여 백색광을 제조하는 방법과, 적색, 녹색, 청색의 칩을 각각 조합하여 백색광을 얻는 2가지 방법이 개발되어 있지만, 첫 번째 방법은 칩 하나 당 효율이 1.5~2.0 루멘 정도로 매우 낮다는 문제점이 있고, 두 번째 방법은 녹색 구현이 어렵고, 단파장인 청색 칩의 광이 장파장인 적색 칩에 흡수되어 전체 발광효율을 저하시킨다는 문제점이 있다.
- <7> 나노입자를 이용한 백색발광 소자개발의 경우, 해외에서는 MIT 대학, 버클리 대학, 막스-플랑크 연구소, 동경 농공대 등이, 국내에서는 한국표준연구원, 광주과학원 등이 활발한 연구활동을 전개하고 있으며, 최근에는 나노입자가 갖는 물리적 특성을 이용한 신기능 소자개발 분야를 중심으로 활발한 연구가 이루어지고 있다.
- <8> 한편, 종래에 제조방법을 조절함으로써 다양한 파장에서 발광하는 황화카드뮴 나노입자를 제조하는 방법에 관한 연구가 공지된 바 있으며, 예를 들어 미국공개특허공보 제20060062720A1호에 따르면, 서로 다른 파장을 동시에

사용하여 백색광을 발광하는 발광재료의 제조방법이 개시되어 있고, 대한민국 공개특허공보 제2005-0112939호에 따르면, 다중 파장에서 발광하는 황화카드뮴 나노 결정을 제조함으로써 백색광에 가까운 빛을 발광하는 황화카드뮴 나노결정을 제공하는 방법이 개시되어 있으며, 또한 서로 다른 희토류 물질을 도핑함으로써 백색광을 구현하고자 하는 기술들도 공지된 바 있다.

- <9> 그러나, 상기 방법들은 서로 다른 파장을 동시에 사용하여 백색광을 구현하기 때문에 백색광 구현과정이 번거롭고, 우수한 백색광 구현이 불가능하며, 희토류 물질들에 대해서만 제한적으로 발광 파장을 갖기 때문에 다양한 발광 파장의 조절이 불가능하다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <10> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 과제는 손쉽고 경제적인 제조방법에 의해서 서로 다른 발광영역을 갖는 황화카드뮴 나노입자들을 제조하고, 제조된 나노입자들을 혼합함으로써 우수한 백색발광 특성을 나타내는 백색발광물질을 제공할 수 있는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <11> 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 과제는 상기 방법에 의해서 제조된 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물을 제공하는 것이다.
- <12> 또한, 본 발명이 이루고자 하는 세 번째 과제는 상기 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물을 사용하여 제작된 백색발광소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <13> 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위해서,
- <14> 질산카드뮴 수용액과 디옥틸설포숙시네이트를 디에틸 에테르에 녹인 용액을 혼합한 후 교반하여 제1 카드뮴 전구체 혼합용액을 제조하는 단계;
- <15> 카드뮴 아세테이트와 디옥틸설포숙시네이트를 헵탄에 녹인 용액을 혼합한 후 교반하여 제2 카드뮴 전구체 혼합용액을 제조하는 단계;
- <16> 상기 제1 카드뮴 전구체 혼합용액과 제2 카드뮴 전구체 혼합용액에 각각 캡핑제를 첨가하고 교반한 다음, 황 전구체 용액을 투입하여 반응시킴으로써 제1 황화카드뮴 반응용액 및 제2 황화카드뮴 반응용액을 제조하는 단계;
- <17> 상기 제1 황화카드뮴 반응용액 및 제2 황화카드뮴 반응용액을 각각 방치하여 제1 상층액 및 제2 상층액을 분리하는 단계;
- <18> 상기 제1 상층액 및 제2 상층액 각각의 액체를 증발시켜 얻어진 결과물에 침전 용매를 첨가하여 침전시키고 침전물을 여과하여 제1 황화카드뮴 나노입자 및 제2 황화카드뮴 나노입자를 제조하는 단계; 및
- <19> 상기 제1 황화카드뮴 나노입자 및 제2 황화카드뮴 나노입자를 혼합하여 황화카드뮴 나노입자 혼합물을 제조하는 단계
- <20> 를 포함하는 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법을 제공한다.
- <21> 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 질산카드뮴 수용액의 농도는 0.03M 내지 0.05M일 수 있다.
- <22> 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따르면, 상기 디옥틸설포숙시네이트를 디에틸 에테르에 녹인 용액에 있어서, 상기 디옥틸설포숙시네이트의 농도는 0.03M 내지 0.07M일 수 있다.
- <23> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 카드뮴 아세테이트의 농도는 0.005M 내지 0.02M일 수 있다.
- <24> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 디옥틸설포숙시네이트를 헵탄에 녹인 용액에 있어서, 상기 디옥틸설포숙시네이트의 농도는 0.05M 내지 0.2M일 수 있다.
- <25> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 제1 카드뮴 전구체 혼합용액 및 제2 카드뮴 전구체 혼합용액을 제조하기 위한 교반속도는 400rpm 내지 600rpm이고, 교반시간은 10분 내지 30분일 수 있다.
- <26> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 캡핑제는 도데칸티올, 1-티오글리세롤 또는 그 혼합물이며, 상기 캡핑제의 첨가량은 0.1ml 내지 0.5ml일 수 있다.

- <27> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 캡핑제 첨가 후의 교반속도는 400rpm 내지 600rpm이고, 교반시간은 5분 내지 20분일 수 있다.
- <28> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 황 전구체 용액은 황화나트륨 용액, 트리메틸실릴 설퍼 용액, 알킬 티올 용액 또는 그 혼합물일 수 있다.
- <29> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 제1 카드뮴 전구체 혼합용액에 투입되는 황 전구체 용액의 농도는 0.03M 내지 0.05M일 수 있다.
- <30> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 제2 카드뮴 전구체 혼합용액에 투입되는 황 전구체 용액의 농도는 0.005M 내지 0.02M일 수 있다.
- <31> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 제1 및 제2 카드뮴 전구체 혼합용액과 황 전구체 용액의 반응은 20℃ 내지 30℃의 온도에서, 400rpm 내지 600rpm으로, 30분 내지 60분 동안 교반하며 수행될 수 있다.
- <32> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 제1 및 제2 상층액 각각의 액체 증발은 회전증발기를 사용하여 45℃ 내지 55℃의 감압 상태에서 수행될 수 있다.
- <33> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 침전 용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올 또는 그 혼합물일 수 있다.
- <34> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 제1 황화카드뮴 나노입자 및 제2 황화카드뮴 나노입자의 혼합은, 상기 제1 황화카드뮴 나노입자 100 중량부에 대해서 상기 제2 황화카드뮴 나노입자 40 내지 60 중량부를 혼합함으로써 수행될 수 있다.
- <35> 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위해서, 상기 방법에 의해서 제조된 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물을 제공한다.
- <36> 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 조성물은 580nm 내지 620nm에서 발광하는 제1 황화카드뮴 나노입자 및 380nm 내지 420nm에서 발광하는 제2 황화카드뮴 나노입자를 포함할 수 있다.
- <37> 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따르면, 상기 제1 황화카드뮴 나노입자의 평균 입경은 4.5nm 내지 5.1nm이고, 상기 제2 황화카드뮴 나노입자의 평균 입경은 4.0nm 내지 4.5nm일 수 있다.
- <38> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 황화카드뮴 나노입자의 형태가 구형, 막대형, 트리포드형, 테트라포드형, 입방체형, 박스형 또는 스타형일 수 있다.
- <39> 또한, 본 발명은 상기 세 번째 과제를 달성하기 위해서, 상기 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물을 사용하여 제작된 백색발광소자를 제공한다.
- <40> 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.
- <41> 본 발명은 각기 다른 방법에 의해서 제조되어 서로 다른 발광 영역을 갖는 황화카드뮴 나노입자를 혼합함으로써 손쉽고 경제적인 제조방법으로 우수한 백색발광 특성을 나타내는 백색발광물질을 제공할 수 있다.
- <42> 본 발명에 따른 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조방법은,
- <43> 1) 서로 다른 방법에 의해서 제1 및 제2 카드뮴 전구체 혼합용액을 제조하는 단계, 2) 제조된 각각의 전구체 혼합용액에 대해서 캡핑 반응을 수행하고, 황 전구체 용액을 투입하여 제1 및 제2 황화카드뮴 반응용액을 제조하는 단계, 3) 각각의 반응용액에 대해서 상층액들을 분리하는 단계, 4) 상기 상층액들에 대해서 침전 및 여과 과정을 거침으로써 제1 및 제2 황화카드뮴 나노입자를 제조하는 단계, 및 5) 이를 혼합하여 혼합 조성물을 제조하는 5 단계 과정을 포함하며, 각 단계를 보다 상세히 설명하면 하기와 같다.
- <44> 먼저, 제1 및 제2 카드뮴 전구체 혼합용액의 제조는 각기 서로 다른 방법에 의해서 수행되며, 제1 카드뮴 전구체 혼합용액의 경우, 질산카드뮴 수용액과 디옥틸설폭소시네이트를 디에틸 에테르에 녹인 용액을 혼합한 후 교반하여 제조되고, 제2 카드뮴 전구체 혼합용액의 경우, 카드뮴 아세테이트와 디옥틸설폭소시네이트를 헵탄에 녹인 용액을 혼합한 후 교반하여 제조된다. 본 발명에서 카드뮴 전구체 혼합용액의 제조에 사용되는 질산카드뮴 수용액 및 카드뮴 아세테이트는 공기 중에서 비교적 안정하면서도 전구체 주입 과정에서 유독한 가스 등을 발생시키지 않는 물질이므로 백색발광물질의 제조에 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 후술하는 바와 같이, 전구체로서 질산카드뮴 수용액을 사용하여 제조된 황화카드뮴 나노입자는 적색 영역인 580nm 내지 620nm에서

발광하고, 전구체로서 카드뮴 아세테이트를 사용하여 제조된 황화카드뮴 나노입자는 청색 영역인 380nm 내지 420nm에서 발광하므로, 양자를 소정의 비율로 혼합하는 경우 우수한 백색발광 조성물을 얻을 수 있게 된다.

- <45> 제1 카드뮴 전구체 혼합용액의 제조에 있어서, 상기 질산카드뮴 수용액의 농도는 0.03M 내지 0.05M일 수 있고, 상기 디옥틸설포숙시네이트의 농도는 0.03M 내지 0.07M일 수 있는데, 상기 질산카드뮴 수용액의 농도가 너무 높거나 낮은 경우에는 생성된 나노입자의 응집이나 생성량 및 크기 조절이 어렵다는 문제점이 있고, 상기 디옥틸설포숙시네이트의 농도가 너무 높거나 낮은 경우에는 과도한 유기물 코팅으로 인한 나노입자의 저항 증가 또는 코팅되는 유기물 부족으로 인한 나노입자의 안정성이 낮아진다는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.
- <46> 또한, 제2 카드뮴 전구체 혼합용액의 제조에 있어서, 상기 카드뮴 아세테이트의 농도는 0.005M 내지 0.02M일 수 있고, 상기 디옥틸설포숙시네이트의 농도는 0.05M 내지 0.2M일 수 있는데, 상기 카드뮴 아세테이트의 농도와 상기 디옥틸설포숙시네이트의 농도가 상술한 범위를 벗어나는 경우에는 앞서 제1 카드뮴 전구체 혼합용액의 제조에서 서술한 바와 동일한 문제점이 있어서 바람직하지 않다.
- <47> 상기 제1 및 제2 카드뮴 전구체 혼합용액에서, 디옥틸설포숙시네이트는 카드뮴 전구체와 반응하여 카드뮴 착물을 형성함으로써 카드뮴 전구체를 안정화시키고, 반응속도를 용이하게 조절하며, 생성되는 황화카드뮴 나노입자의 입경을 균일하게 유지해 주고, 혼합용액 중의 카드뮴이 고르게 분산되는 역할을 한다.
- <48> 한편, 제1 및 제2 카드뮴 전구체 혼합용액은 충분한 교반을 통해서 구성 성분들이 완전하게 혼합되도록 하는 것이 바람직한데, 이에 제한되는 것은 아니지만, 교반속도는 400rpm 내지 600rpm이고, 교반시간은 10분 내지 30분일 수 있다.
- <49> 다음으로, 전술한 바와 같이 제조된 제1 및 제2 카드뮴 전구체 혼합용액에 대해서는 캡핑 반응 및 황 전구체 용액과의 반응을 통한 황화반응이 수행된다. 상기 카드뮴 전구체 혼합용액들에 대해서 캡핑 반응을 수행하는 이유는 나노입자들의 분산 안정성을 향상시키기 위함이며, 이때 사용되는 캡핑제로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 도데칸티올, 티오글리세롤 또는 그 혼합물 등을 예로 들 수 있고, 첨가량은 0.1ml 내지 0.5ml일 수 있다. 상기 캡핑제의 첨가량이 너무 작은 경우에는 나노입자의 분산안정성이 저하된다는 문제점이 있고, 너무 많은 경우에는 나노입자의 저항이 증가한다는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.
- <50> 원활한 캡핑 반응을 위해서는 캡핑제의 첨가 후 혼합용액을 교반시켜 주어야 하며, 교반속도는 400rpm 내지 600rpm이고, 교반시간은 5분 내지 20분일 수 있다.
- <51> 캡핑 반응이 끝난 제1 및 제2 카드뮴 전구체 혼합용액은 황 전구체 용액과 반응하여 황화카드뮴 나노입자를 생성하게 된다. 이때, 황 전구체 용액으로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 황화나트륨 용액, 트리메틸실릴 설퍼 용액, 알킬 티올 용액 또는 그 혼합물일 수 있으며, 그 농도는 황화카드뮴 나노입자의 수율을 유지하고 비교적 균일한 입경의 나노입자들을 얻기 위해서 일정 수준으로 유지되는 것이 바람직하다. 구체적으로, 제1 카드뮴 전구체 혼합용액에 투입되는 황 전구체 용액의 농도는 0.03M 내지 0.05M일 수 있으며, 제2 카드뮴 전구체 혼합용액에 투입되는 황 전구체 용액의 농도는 0.005M 내지 0.02M일 수 있다.
- <52> 카드뮴 전구체 혼합용액과 황 전구체 용액 사이에서 충분한 반응이 이루어질 수 있도록 하기 위해서는, 반응온도를 20℃ 내지 30℃로 유지한 상태에서, 혼합용액을 400rpm 내지 600rpm으로, 30분 내지 60분 동안 교반하는 것이 바람직하다.
- <53> 다음 단계로는, 제1 및 제2 카드뮴 전구체 혼합용액과 황 전구체 용액 사이의 반응에 의해서 생성된 제1 및 제2 황화카드뮴 반응용액을 각각 방치하여 제1 상층액 및 제2 상층액을 분리하는 단계가 수행된다.
- <54> 상기 제1 및 제2 황화카드뮴 반응용액을 방치하는 경우, 상층액과 하층액으로 상분리 현상이 발생되며, 이 중 상층액에 디에틸 에테르 또는 헵탄이 위치하게 되고, 상기 상층액 중에 본 발명에 따라서 수득하고자 하는 황화카드뮴 나노입자들이 분포하게 된다.
- <55> 이어서, 상기 상층액 중에 존재하는 황화카드뮴 나노입자를 분리해냄으로써 제1 및 제2 황화카드뮴 나노입자를 제조하게 되는데, 이는 상기 제1 상층액 및 제2 상층액 각각의 액체를 증발시킨 다음, 결과물에 침전 용매를 첨가하여 침전시키고, 상기 침전물을 여과함으로써 수행될 수 있다.
- <56> 이때, 상기 제1 및 제2 상층액 각각의 액체 증발은 회전증발기를 사용하여 45℃ 내지 55℃의 감압 상태에서 수행될 수 있으며, 침전 용매로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 에탄올, 메탄올, 프로판올 또는 그 혼합물을 사용할 수 있다.

- <57> 마지막으로, 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물을 제조하기 위해서는 상기와 같이 제조된 제1 및 제2 황화카드뮴 나노입자를 소정의 혼합비로 혼합하는 과정이 수행되어야 한다. 본 발명에서 의도하는 바에 따라, 우수한 백색광을 발광할 수 있도록 하기 위해서는, 상기 조성물이 상기 제1 황화카드뮴 나노입자 100 중량부에 대해서 상기 제2 황화카드뮴 나노입자 40 내지 60 중량부를 포함하는 것이 바람직하다.
- <58> 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위해서, 상기 방법에 의해서 제조된 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물을 제공한다.
- <59> 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물은 적색 영역인 580nm 내지 620nm에서 발광하는 제1 황화카드뮴 나노입자 및 청색 영역인 380nm 내지 420nm에서 발광하는 제2 황화카드뮴 나노입자를 포함함으로써, 조성물 전체적으로는 우수한 백색발광 특성을 나타낸다.
- <60> 조성물 중의 제1 황화카드뮴 나노입자의 평균 입경은 4.5nm 내지 5.1nm이고, 상기 제2 황화카드뮴 나노입자의 평균 입경은 4.0nm 내지 4.5nm이며, 그 형태는 구형, 막대형, 트리포드형, 테트라포드형, 입방체형, 박스형 또는 스타형일 수 있다.
- <61> 마지막으로, 본 발명은 상기 세 번째 과제를 달성하기 위해서, 상기 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물을 사용하여 제작된 백색발광소자를 제공한다.
- <62> 본 발명에 따른 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물은 에너지 효율이 개선된 조명제품, 디스플레이, 광전소자 및 센서 등의 다양한 분야에 적용가능하며, 특히 백색발광소자의 발광층 형성용으로 사용될 수도 있다. 본 발명에 따른 백색발광소자는, 상기 황화카드뮴 나노입자 조성물을 일반적인 무기 형광체 도포방법에 의해서 도포한 층을 발광층으로서 포함할 수 있으며, 기타 통상의 발광소자 제조방법에 따라서 제작될 수 있다.

효 과

- <63> 본 발명에 따르면, 각기 다른 방법에 의해서 제조되어 서로 다른 발광 영역을 갖는 황화카드뮴 나노입자를 혼합함으로써 손쉽고 경제적인 제조방법으로 우수한 백색발광 특성을 나타내는 백색발광물질을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <64> 실시예. 본 발명에 따른 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물의 제조
- <65> 0.04M의 질산카드뮴 수용액과 0.05M의 디옥틸설포숙시네이트 (상품명: Aerosol OT, 미국 Cytec사 제조)를 디에틸에테르에 녹인 용액을 반응기에 주입하고 20분 동안 500rpm으로 교반하여 완전하게 혼합되도록 하였다. 이어서, 0.12ml의 도데칸티올을 첨가하고 다시 10분 동안 500rpm으로 교반하여 캡핑 (capping) 반응을 수행한 다음, 0.04M의 황화나트륨 수용액을 주입하고 완전하게 반응될 수 있도록 25℃의 온도에서, 500rpm으로, 30분 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 용액을 수분 동안 방치하여 상층액 및 하층액으로 상분리가 이루어지도록 하였으며, 상층액인 디에틸에테르층만을 분리해 내었다. 분리된 상층액으로부터 과량의 용액을 회전증발기 (rotary evaporator)를 사용하여 50℃의 감압상태에서 증발시키고, 에탄올 100ml를 첨가하여 부반응물 및 미반응 디옥틸설포숙시네이트 등의 제거 및 입자 침전을 수행하였다. 에탄올의 첨가 후 약 30분 정도가 경과한 다음에 침전된 입자를 여과 종이 (기공 47nm)를 사용하여 거르고, 상온 상압의 상태에서 건조시킴으로써 제1 황화카드뮴 나노입자 0.45g을 제조하였다.
- <66> 한편, 0.01M의 카드뮴 아세테이트와 0.1M의 디옥틸설포숙시네이트 (상품명: Aerosol OT, 미국 Cytec사 제조)를 헵탄에 녹인 용액을 반응기에 주입하고 20분 동안 500rpm으로 교반하여 완전하게 혼합되도록 하였다. 이어서, 0.12ml의 도데칸티올을 첨가하고 다시 10분 동안 500rpm으로 교반하여 캡핑 (capping) 반응을 수행한 다음, 0.01M의 황화나트륨 수용액을 주입하고 완전하게 반응될 수 있도록 25℃의 온도에서, 500rpm으로, 20분 동안 교반하였다. 이후, 상기 제1 황화카드뮴 나노입자에 대한 제조방법과 동일한 요령으로 상분리, 과량의 용액 증발, 에탄올 첨가, 여과 및 건조 반응을 수행하여 제2 황화카드뮴 나노입자 0.25g을 제조하였다.
- <67> 상기 제조된 제1 황화카드뮴 나노입자 및 제2 황화카드뮴 나노입자를 5:2의 중량비로 혼합함으로써 본 발명에 따른 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물을 제조하였다.
- <68> 도 1에는 본 발명에 따른 제1 황화카드뮴 나노입자, 제2 황화카드뮴 나노입자 및 이를 혼합한 황화카드뮴 나노입자 조성물에 대한 발광 스펙트럼 (Photoluminescence Spectrum)을 도시하였다. 도 1을 참조하면, 제1 황화카드뮴 나노입자는 적색 영역에 해당되는 600nm 근방에서 발광하며, 제2 황화카드뮴 나노입자는 청색 영역에 해당

되는 400nm 근방에서 발광한다. 한편, 두 가지 황화카드뮴 나노입자를 혼합하여 얻은 조성물에 대한 발광 스펙트럼 결과 역시 각각의 황화카드뮴 나노입자의 발광 피크와 동일한 위치에서 발광 피크를 가지며, 조성물 전체 적로는 우수한 백색발광 특성을 나타낸다.

산업이용 가능성

<69> 본 발명에 따른 백색발광 황화카드뮴 나노입자 조성물은 에너지 효율이 개선된 조명제품, 디스플레이, 광전소자 및 센서 등의 다양한 분야에 적용가능하다.

도면의 간단한 설명

<70> 도 1은 본 발명에 따른 제1 황화카드뮴 나노입자, 제2 황화카드뮴 나노입자 및 이를 혼합한 황화카드뮴 나노입자 조성물에 대한 발광 스펙트럼 (Photoluminescence Spectrum)을 도시한 것이다.

도면

도면1

