(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월17일
(11) 등록번호 10-2191894
(24) 등록일자 2020년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 9/06 (2006.01) *C08G 77/26* (2006.01)
C08G 77/452 (2006.01) *C08G 77/54* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) *H01L 33/56* (2010.01)
(52) CPC특허분류
C08K 9/06 (2013.01)
C08G 77/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7004805
(22) 출원일자(국제) 2017년07월14일
심사청구일자 2020년07월13일
(85) 번역문제출일자 2019년02월18일
(65) 공개번호 10-2019-0031289
(43) 공개일자 2019년03월25일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/067809
(87) 국제공개번호 WO 2018/015284
국제공개일자 2018년01월25일
(30) 우선권주장
62/363,502 2016년07월18일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100097620 A*
US20150188006 A1*
KR1020160127041 A
US20070092736 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에이제트 일렉트로닉 머티어리얼스 (룩셈부르크) 에스.에이.알.엘.
룩셈부르크 엘-1648 플레이스 기욤 II 46
(72) 발명자
그로텐뮐러 랄프
독일 65199 비스바덴 쉔베르크슈트라쎄 35
카사스 가르시아-밍궐란 아브라함
독일 65183 비스바덴 슈발바허 슈트라쎄 44
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 서진화

(54) 발명의 명칭 **LED 밀봉 물질용 제형**

(57) 요 약

본 발명은, LED용의 수증기에 대한 장벽 특성이 우수한 고 굴절성 밀봉 물질의 제조에 적합한 제형, 상기 제형으로부터 수득가능한 고 굴절률 및 수증기에 대한 우수한 장벽 특성을 갖는 LED용 밀봉 물질, 및 상기 밀봉 물질을 포함하는 발광 장치(LED)에 관한 것이다. 상기 제형은 제1 반복 단위 U^1 및 제2 반복 단위 U^2; 및 표면 개질된 나노 입자를 포함하며, 상기 표면 개질된 나노 입자는 어떠한 이산화지르코늄도 함유하지 않는다.

(52) CPC특허분류
C08G 77/452 (2013.01)
C08G 77/54 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
C08L 83/08 (2013.01)
C08L 83/10 (2013.01)
C08L 83/14 (2013.01)
H01L 33/56 (2013.01)
C08K 2201/011 (2013.01)
C08K 2201/019 (2013.01)
(72) 발명자
기타 후미오
독일 65185 비스바덴 라인슈트라쎄 105
바그너 디터
독일 65207 비스바덴 하켄바움 1

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 반복 단위 U^1 및 제2 반복 단위 U^2를 포함하는 중합체로서, 상기 제1 반복 단위 U^1은 화학식 I로 나타내어지고, 상기 제2 반복 단위 U^2는 화학식 II로 나타내어지는, 중합체; 및

어떠한 이산화지르코늄도 함유하지 않는 표면 개질된 나노 입자

를 포함하고, 상기 중합체가 화학식 I로 나타내어지는 하나 이상의 추가의 반복 단위 U^1을 포함하며, 여기서, 상기 하나 이상의 추가의 반복 단위 U^1은 상기 제1 반복 단위 U^1과는 상이한, 제형.

[화학식 I]

$-[-SiR^1R^2-NR^5-]-$

[화학식 II]

$-[-SiR^3R^4-[O-SiR^3R^4-]_a-NR^5-]-$

상기 화학식 I 및 II에서,

R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 각각의 발생 시, 서로 독립적으로, 수소, 오가닐(organyl) 및 오가노헤테릴 그룹으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고,

a는 1 내지 60의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 표면 개질된 나노 입자가, M^2O, $M^3_2O_3$, $M^{4a}O_2$, $M^2M^{4b}O_3$, M^2S, M^2SO_3, M^2SO_4, $M^2_2SiO_4$, M^3N, $M^{4b}C$, $M^{4b}SiO_4$ 및 다이아몬드로부터 선택되는 하나 이상의 무기 나노 입자 물질을 포함하는 표면 개질된 나노 입자이고, 여기서, M^2는 2가 금속 원소이고, M^3은 3가 금속 원소이고, M^{4a}는 Zr을 제외한 4가 금속 원소이고, M^{4b}는 4가 금속 원소인, 제형.

청구항 3

제2항에 있어서,

M^2는, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Sn 및 Pb로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 2가 금속 원소이고;

M^3은, Sc, Y, Lu, Cr, Mn, Fe, B, Al 및 Ga로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 3가 금속 원소이고;

M^{4a}는, Zr을 제외하고 Ti, Hf, Si, Ge 및 Sn으로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 4가 금속 원소이고;

M^{4b}는 Ti, Zr, Hf, Si, Ge 및 Sn으로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 4가 금속 원소인, 제형.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 나노 입자의 표면이, 알킬-알콕시실란, 알케닐-알콕시실란 및 아릴-알콕시실란으로부터 선택되는 표면 개질제로 개질되는, 제형.

청구항 5

제1항에 있어서, R^1 및 R^2가 각각의 발생 시, 서로 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 페닐인, 제형.

청구항 6

제1항에 있어서, R^3 및 R^4가 서로 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 40의 알킬, 또는 페닐인, 제형.

청구항 7

제1항에 있어서, R^5는 각각의 발생 시, 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 페닐인, 제형.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제형이, 에테르, 사이클릭 에테르, 케톤, 에스테르, 혼합된 에테르/에스테르 용매, 탄화수소, 및 방향족 용매로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 용매(들)를 포함하며, 여기서, 상기 용매(들)에서의 하나 이상의 수소 원자는 염소 또는 불소 원자로 임의로 치환될 수 있는, 제형.

청구항 9

제1항에 기재된 제형의 제조방법으로서,

제1 반복 단위 U^1과 제2 반복 단위 U^2를 함유하는 중합체를 표면 개질된 나노 입자들의 분산물과 혼합하고, 여기서 상기 표면 개질된 나노 입자는 어떠한 이산화지르코늄도 함유하지 않는, 제조방법.

청구항 10

(a) 제1항에 기재된 제형을 제공하는 단계; 및

(b) 상기 제형을 70 내지 300℃의 온도에서 1 내지 24시간 동안 경화시키는 단계에 의해 수득가능한, LED용 밀봉 물질.

청구항 11

제10항에 기재된 밀봉 물질을 포함하는, LED.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 밀봉 물질이 컨버터(converter) 층에 포함되는, LED.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 밀봉 물질이, 인광체 및/또는 양자 물질로부터 선택되는 하나 이상의 컨버터를 포함하는 컨버터 층에 포함되는, LED.

청구항 14

(a) 제1항에 기재된 제형을 LED 전구체에 도포하는 단계; 및

(b) 상기 제형을 70 내지 300℃의 온도에서 1 내지 24시간 동안 경화시키는 단계를 포함하는, LED의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 단계 (a)에서 LED 전구체에 도포되는 상기 제형이, 인광체 및/또는 양자 물질로부터 선택되는 하나 이상의 컨버터를 포함하는 컨버터 층의 일부를 형성하는, LED의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 제형이, 단계 (a)에서 분산, 스크린 프린팅, 스텐실 프린팅, 분무 코팅, 슬롯 코팅, 스핀 코팅, 또는 잉크젯 프린팅에 의해 도포되는, LED의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 발광 장치(LED)용의 고 굴절성 밀봉 물질의 제조에 적합한 제형, 상기 제형으로부터 수득가능한 높은 굴절률을 갖는 LED용 밀봉 물질, 및 상기 고 굴절성 밀봉 물질을 포함하는 LED에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 LED용의 고 굴절성 밀봉 물질의 제조에 적합한 제형의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 제형의 사용에 의한 LED의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 제형은 LED용, 특히, 굴절률이 높은 컨버터(converter) 층을 갖는 인광체-전환 LED(pc-LED)용 밀봉 물질의 제조에 특히 적합하다. 또한, 상기 제형은 보다 빠른 경화 속도로 인해 보다 효율적인 가공성을 허용한다. 본 발명에 따른 밀봉 물질은, 저온 의존성을 나타내는 높은 굴절률을 제공함으로써, 광 출력이 증가되고 색점 안정성(colour point stability)이 개선된 고성능 LED의 제조를 가능하게 한다. 또한, 상기 밀봉 물질은 수증기에 대한 개선된 장벽 특성을 나타낸다.

배 경 기 술

[0002] 적합한 LED용 밀봉 물질을 찾기 위한 LED 산업에서의 수요가 높다. 이러한 물질은 몇 가지 문제점이 있다.

[0003] i. 밀봉 물질은 기계적 및/또는 광학적 특성의 열화 없이 고온을 견뎌야 한다.

[0004] ii. 밀봉 물질은 광학 투명도 및 고온 내성 외에, 높은 굴절률의 유리한 특성을 가질 필요가 있다.

[0005] iii. 밀봉 물질의 고강도의 방사선에 대한 노출을 견디는 능력이 높을 필요가 있다.

[0006] iv. 매우 연질의 겔 물질로부터 경질 플라스틱 물질에 이르기까지 광범위하게 탄성 계수가 다양할 수 있는 밀봉 물질에 대한 요구가 있다.

[0007] LED는 높은 열 유량(flux) 및 높은 광 유량을 생성할 수 있다. LED 패키지 및 밀봉 물질은 열 및/또는 방사선(자외선(UV) 및/또는 가시 광선(VIS) 방사선)에 노출될 때 안정하게 실행될 필요가 있다. 올바른 밀봉 물질은 LED 성능의 개선에 중요한 역할을 한다. 지금까지, 많은 밀봉 물질은 LED의 사용 수명 동안, 다른 것들 중 투과율 손실의 문제를 겪고 있다. 하기에서, 주요 밀봉 물질의 장점 및 나머지 단점을 나타낸다. 규소계 물질은 이들의 유리한 광학적, 기계적 및 에이징 특성으로 인해 현재 시장을 우세하게 점하고 있다. 실리콘 리플렉터(reflector)는 명도 성능을 개선하고, 우수한 내열성 및 광열 안정성을 보인다. 실리콘계 리플렉터를 사용하면, LED 광 강도가 약간 저하되며, 이들은 98% 이상의 고효율로 광을 반사한다. 칩 상의 보호 필름으로서의 실리콘은 높은 내열성을 나타낸다. 실리콘은 백색 LED를 제조하기 위해 인광체와 배합될 수 있다. 실리콘은 쉽게 분배되거나 성형될 수 있다. 주요 응용 분야는 LED와 같은 일반 조명 제품 및 액정 디스플레이(LCD)의 백라이팅 제품이다.

[0008] 실리콘의 단점 중 하나는 이들이 투과성 및 가스 침투성이 높다는 것이다. 승온에서는 회로 기판으로부터 탈기되는 화학 오염 물질, 예를 들어 휘발성 유기 화합물(VOC)이 변색을 유발할 수 있다. VOC는 LED의 열화를 가속하거나 LED 성능을 저하시킬 수 있다. 화학적 비상용성의 영향은 청색 및 백색 LED에서 보였으나, 적색 또는 녹색 LED에서는 보이지 않았다. 실리콘은 수분 침투성도 있어 열화를 촉진하고 LED 성능을 감소시킨다. 실리콘의 또 다른 단점은 높은 CTE(320ppm/℃, Electronic Packaging and Interconnection Handbook)이다. 굴절률도 높아야한다.

[0009] 유리의 장점은 우수한 광학 특성과 내구성이다. 이는 고급 적용 분야에 대해 매력적이다. 그러나, 유리의 명확한 단점은 표준 LED 제조 공정과의 비상용성이다.

[0010] 에폭사이드는 우수한 접착력, 내약품성 및 내열성, 양호-내지-우수한(good-to-excellent) 기계적 특성, 및 매우 우수한 전기 절연 특성으로 잘 알려져 있다. 그러나, 에폭사이드는 에이징 특성이 약하다. 이들은 높은 수분 흡수율로 인한 낮은 내습성 및 특히 단파장 광에 대한 낮은 투과율로 인한 낮은 내광성을 나타낸다.

[0011] 적합한 밀봉 물질의 선택은 UV 및 고온, 및 이의 가공성에 대한 에이징 안정성에 의해 크게 좌우된다. LED를 제조하기 위해 준비되는 밀봉 물질 및 상응하는 중합체 제형은 몇 가지 요건을 만족시킬 필요가 있다. 수증기

및 기계적 및 광학적 안정성에 대한 최적의 장벽 특성 외에도, 높은 굴절률이 요구된다. 일반적인 질화갈륨 LED 칩의 굴절률은 약 2.4이다. LED 칩을 떠나 낮은 굴절률을 갖는 밀봉 물질로 들어가는 광은 계면에서의 전반사에 의해 제한된다. 밀봉 물질의 굴절률이 높을수록 상기 효과가 완화되므로, LED의 밝기가 증가한다. 지금까지, 굴절률이 1.54 이하인 페닐 실리콘이 고굴절률 밀봉 물질로서 사용되었다. 이러한 물질의 결점은, 열 안정성 및 광학 안정성을 제한하는 방향족 그룹의 존재이다. 또한, 실리콘과 나노 입자의 집합을 유도하는 대부분의 다른 물질과의 비상용성으로 인해, 안정한 분산물을 제조하기 위한 실리콘과 높은 굴절률을 갖는 나노 입자와의 혼합이 어렵다.

[0012] 따라서, 낮은 온도 의존성을 갖는 높은 굴절률을 가지며, 증가된 광 출력, 개선 된 색점 안정성 및 수증기에 대한 장벽 특성을 갖는 고성능 LED의 제조를 가능하게 하는 신규한 밀봉 물질에 대한 강한 요구가 있다. 또한, 상기 신규한 밀봉 물질의 효율적인 제조를 가능하게 하는 신규한 제형에 대한 강한 요구가 있다.

[0013] 지금까지, 공기 중에서의 150° 에이징 이상의 열 열화에 의한 황변에 대한 내성을 동반하는 높은 굴절률 및 높은 투명성을 갖는 LED 밀봉 물질은 보고되지 않았다(Kim et al., 2010, Chemistry of Materials).

[0014] WO 2012/067766은, 폴리실라잔 결합 층을 포함하는 LED를 개시한다. 상기 결합 층은 일반적으로 (메트)아크릴레이트 단량체를 추가로 포함한다.

[0015] WO 2014/062871 A1은 매트릭스 및 하나 이상의 충전재를 포함하는 LED용 복합 물질에 관한 것이며, 여기서, 상기 매트릭스는 무기 코어 및 중합체성 쉘을 포함하는 코어-쉘 입자 어셈블리이다. 상기 무기 코어는 질화알루미늄, 산화알루미늄, 텔루륨화카드뮴, 티탄산바륨, 이산화티탄, 이산화지르코늄, 황화아연, 또는 이들의 조합으로부터 형성될 수 있다. 상기 중합체성 쉘은 아크릴 중합체, 폴리스티렌, 스티렌 공중합체, 폴리실록산, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 조합으로부터 형성될 수 있다.

[0016] WO 2015/007778 A1은, 특정 오가노폴리실라잔계 LED용 신규한 밀봉 물질을 소개한다. 폴리실라잔/폴리실록산 공중합체는 밀봉 중합체로서 US 2015/0188006 A1에 개시되어 있다. 폴리실라잔/폴리실록산 블록 공중합체는 WO 2002/068535 A1로부터도 공지되어 있다.

[0017] EP 2 733 117 A2는 무기 미세 입자 산란 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이며, 여기서, 공극을 포함하는 무기 미세 입자 층은 광 산란 효과를 통해 높은 광 추출 효과를 달성하도록 LED 계면 또는 투명 기판 상에 형성되고, 평탄화 층은 높은 평탄성 및 높은 경도를 보이도록 상기 무기 미세 입자 층 상에 형성된다.

[0018] US 2009/0272996 A1은 인광체-전환된 LED에 관한 것이며, 여기서, 광 추출 효율 및 색 온도 분포 균일성은 나노 입자 및 광 산란 입자를 광원에 인접하게 도입함으로써 개선된다.

[0019] 그러나, 최신 기술로부터 공지된 LED 밀봉 물질은, 특히 보다 우수한 LED 특성, 예를 들어 향상된 효율 및 개선된 색점 안정성과 관련하여 개선의 여지를 남긴다.

[0020] [발명의 기술적 과제 및 목적]

[0021] LED용 밀봉 물질을 제조하기 위한 다양한 중합체 제형이 제안되어 왔다. 그러나, 이러한 중합체 제형 및 수득된 밀봉 물질을 개선하여, 이들이 증가된 광 출력, 특히 에이징 후의, 개선된 색점 안정성, 및 수증기에 대한 향상된 장벽 특성을 갖는 컨버터 층으로 인해 증가된 효율을 갖는 LED의 효율적인 제조를 가능하게 하는 계속적인 필요성이 있다. 또한, 온도에 따라 최소로 의존하는 높은 굴절율을 갖는 신규한 밀봉 물질에 대한 강한 요구가 있다.

[0022] 따라서, 종래 기술의 단점을 극복하고, 증가된 광 출력 및 개선된 색점 안정성을 갖는 LED용 고 굴절성 밀봉 물질의 제조에 적합한 신규한 중합체 제형을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. LED용 고 굴절성 밀봉 물질의 제조에 적합한 중합체 제형의 제조방법을 제공하는 것이 본 발명의 또 다른 목적이다. 또한, 상기 고 굴절성 밀봉 물질을 포함하고 수증기에 대한 향상된 장벽 특성을 갖는 LED를 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. 또한, 상기 중합체 제형을 효율적인 방식으로 사용함으로써 LED를 제조하는 방법을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다.

[0023] 본 발명에 따른 중합체 제형은, LED용, 특히 높은 굴절률을 갖는 컨버터 층을 갖는 인광체-전환된 LED(pc-LED)용 밀봉 물질의 제조에 특히 적합하다. 또한, 중합체 제형은 통상적인 중합체 제형보다 빠른 경화 속도를 나타내므로, 보다 효율적인 가공성을 가능하게 한다. 본 발명의 밀봉 물질은 낮은 온도 의존성을 갖는 높은 굴절률을 제공하여, 증가된 광 출력, 향상된 색점 안정성 및 수증기에 대한 향상된 장벽 특성을 갖는 고성능 LED

의 제조를 가능하게 한다.

발명의 내용

[0024] 놀랍게도, 본 발명자들은 상기 목적들이 다음을 포함하는 제형에 의해 개별적으로 또는 임의의 조합으로 해결될 수 있다는 것을 발견했다:

[0025] 제1 반복 단위 U^1 및 제2 반복 단위 U^2를 포함하는 중합체로서, 상기 제1 반복 단위 U^1은 화학식 I로 나타내어지고, 상기 제2 반복 단위 U^2는 화학식 II로 나타내어지는, 중합체; 및

[0026] 어떠한 이산화지르코늄도 함유하지 않는 표면 개질된 나노입자를 포함하는, 제형.

[0027] [화학식 I]

[0028] $-[-SiR^1R^2-NR^5-]-$

[0029] [화학식 II]

[0030] $-[-SiR^3R^4-[O-SiR^3R^4-]_a-NR^5-]-$

[0031] 상기 화학식 I 및 II에서,

[0032] R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 각각의 발생 시, 서로 독립적으로, 수소, 오가닐(organyl) 및 오가노헤테릴 그룹으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고,

[0033] a는 1 내지 60의 정수이다.

[0034] 또한, LED용 밀봉 물질이 제공되며, 상기 밀봉 물질은,

[0035] (a) 본 발명에 따른 제형을 제공하는 단계; 및

[0036] (b) 상기 제형을 70 내지 300℃의 온도에서 1 내지 24시간 동안 경화시키는 단계에 의해 수득가능하다.

[0037] 본 발명의 밀봉 물질을 포함하는 LED가 추가로 제공된다.

[0038] 또한, 제1 반복 단위 U^1 및 제2 반복 단위 U^2를 포함하는 중합체를 표면 개질된 나노입자들의 분산물과 혼합하며, 상기 표면 개질된 나노입자가 어떠한 이산화지르코늄도 함유하지 않는, 본 발명에 따른 제형의 제조 방법이 제공된다.

[0039] 마지막으로, 본 발명은 다음 단계들을 포함하는 LED의 제조방법을 제공한다:

[0040] (a) 본 발명에 따른 제형을 LED 전구체에 도포하는 단계; 및

[0041] (b) 상기 제형을 70 내지 300℃의 온도에서 1 내지 24시간 동안 경화시키는 단계.

[0042] 바람직한 추가의 양태들이 하기 종속항에 개시된다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은, PGMEA에 40wt%로 분산된 분산물 1의 표면 개질된 나노 입자의 흡수 스펙트럼을 도시한다.

도 2는, 동적 광 산란 장치로 측정한 PGMEA 중 1wt%로 분산된 분산물 1의 표면 개질된 나노 입자의 입자 크기 분포를 도시한다.

도 3은, 온도의 함수로서 굴절률을 도시한다.

■ 분산물 1:중합체 1 = 80:20

○ 분산물 1:중합체 1 = 50:50

◆ 중합체 2

□ 메틸 실리콘

…… 선형 피트(linear fit)(■, ○, 및 ◆)

----- 선형 피트(□)

도 4는, 25℃에 대한 온도의 함수로서 굴절률의 상대적 변화를 도시한다.

■ 분산물 1:중합체 1 = 80:20

○ 분산물 1:중합체 1 = 50:50

◆ 중합체 2

□ 메틸 실리콘

…… 선형 피트(■, ○, 및 ◆)

----- 선형 피트(□)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 본원에서 사용되는 용어 "밀봉 물질" 또는 "밀봉제"는, 컨버터를 덮거나(cover) 감싸는(enclose) 물질을 의미한다. 바람직하게는, 밀봉 물질은 하나 이상의 컨버터를 포함하는 컨버터 층의 일부를 형성한다. 컨버터 층은 각각의 응용 유형에 따라 반도체 광원(LED 칩) 상에 직접 배열되거나, 또는 다르게는 이로부터 떨어져 배열될 수 있다. 컨버터 층은 상이한 두께를 갖는 필름 또는 균일한 두께를 갖는 필름으로서 존재할 수 있다. 밀봉 물질은 LED 디바이스의 외부 환경에 대한 장벽을 형성하여, 컨버터 및/또는 LED 칩을 보호한다. 밀봉 물질은 컨버터 및/또는 LED 칩과 직접 접촉하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 밀봉 물질은, LED 칩 및/또는 리드 프레임 및/또는 금 와이어, 및/또는 솔더(플립 칩), 충전 물질, 컨버터 및 1차 및 2차 광학재(optic)를 포함하는 LED 패키지의 일부를 형성한다. 밀봉 물질은 LED 칩 및/또는 리드 프레임 및/또는 금 와이어를 덮을 수 있으며, 컨버터를 포함할 수 있다. 밀봉 물질은 외부 환경 영향에 대한 표면 보호 물질의 기능을 가지며, 에이징 안정성을 의미하는 장기 신뢰성을 보장한다. 바람직하게는, 밀봉 물질을 포함하는 컨버터 층은 1㎛ 내지 1cm, 보다 바람직하게는 10㎛ 내지 1mm의 두께를 갖는다.

[0045] 외부 환경 영향은 화학적 또는 물리적 영향, 예를 들어 수분, 화학 물질(예를 들어, 산, 염기, 다른 물질 내의 산소), 온도 또는 기계적 충격 또는 응력일 수 있다. 밀봉제는 -55 내지 +260℃의 내온도성을 나타낸다. 본 발명의 밀봉 물질은 컨버터의 결합제, 예를 들어 인광체 분말 또는 양자 물질(예를 들어, 양자점)로서 작용할 수 있다. 밀봉제는 주요 광학 기능(렌즈)을 제공하기 위해 성형될 수도 있다.

[0046] 용어 "층" 및 "층들"은 적용 동안 상호교환가능하게 사용된다는 것을 유의해야 한다. 당업자는, 물질의 단일 "층"이 실제로는 물질의 다수의 개별 층들을 포함할 수 있는 것을 이해할 것이다. 마찬가지로, 물질의 다수의 "층들"은 기능적으로 단일 층으로서 간주될 수 있다. 즉, "층"이라는 용어는 물질의 균질한 층을 나타내지는 않는다. 단일 "층"은 하위 층에 국한되는 다양한 물질 농도 및 조성을 포함할 수 있다. 이들 하위 층은 단일 형성 단계로 또는 다중 단계로 형성될 수 있다. 특별히 달리 언급하지 않는 한, 요소가 물질의 "층" 또는 "층들"을 포함하는 것으로 개시함으로써 청구범위에 구체화된 본 발명의 범위를 제한하고자 의도하는 것은 아니다.

[0047] 본 명세서에서 사용되는 용어 "LED"는, 반도체 광원(LED 칩), 리드 프레임, 배선, 솔더(플립 칩), 컨버터, 충전 물질, 밀봉 물질, 1차 광학재 및/또는 2차 광학재 중 하나 이상을 포함하는 LED 디바이스를 의미한다. LED는 반도체 광원(LED 칩) 및/또는 리드 프레임 및/또는 금 와이어 및/또는 솔더(플립 칩)을 포함하는 LED 전구체로부터 제조될 수 있다. LED 전구체에서, LED 칩 또는 컨버터는 밀봉 물질에 의해 둘러싸여지지 않는다. 일반적으로, 밀봉 물질 및 컨버터는 컨버터 층의 일부를 형성한다. 이러한 컨버터 층은 각각의 유형의 적용에 따라, LED 칩 상에 직접 배열되거나, 다르게는 그로부터 떨어져 배열될 수 있다.

[0048] 여기서 사용되는 용어 "컨버터"는, 제1 파장의 광을 제2 파장의 광으로 전환하는 물질을 의미하며, 상기 제2 파장은 상기 제1 파장과는 상이하다. 컨버터는 인광체 또는 양자 물질이다.

[0049] "인광체"는 하나 이상의 발광 중심을 포함하는 형광 무기 물질이다. 발광 중심은 활성제 원소, 예를 들어 희토류 금속 원소, 예를 들어 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu, 및/또는 전이 금속 원소의 원자 또는 이온, 예를 들어 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au 및 Zn, 및/또는 주족 금속 원소의 원자 또는 이온, 예를 들어 Na, Tl, Sn, Pb, Sb 및 Bi에 의해 형성된다. 적합한 인광체의 예는, 석류석, 실리케이트, 오르토실리케이트, 티오갈레이트, 황화물, 질화물, 규소계 옥시니트릴, 니트리도실리케이트, 니트리도알루미늄

실리케이트, 옥소니트리도실리케이트, 옥소니트리도알루미늄실리케이트 및 희토류 도핑된 시알론계 인광체를 포함한다. 본 발명의 의미 내의 인광체는, 특정 파장 범위의 전자기 방사선, 바람직하게는 청색 및/또는 자외선(UV) 전자기 방사선을 흡수하고, 상기 흡수된 전자기 방사선을 상이한 파장 범위를 갖는 전자기 방사선으로, 바람직하게는 가시(VIS) 광으로, 예를 들어 자색, 청색, 녹색, 황색, 주황색, 또는 적색 광으로 전환시키는 물질이다.

[0050] "양자 물질"은 입자 크기, 조성 및 형상을 조절함으로써 광범위하게 조정가능한 물리적 특성을 갖는 나노 물질 부류를 형성하는 반도체 나노 입자이다. 이러한 종류의 물질 중 가장 명백한 크기 의존 특성은 조정가능한 형광 방출이다. 조정가능성은 양자 구속 효과에 의해 제공되는데, 입자 크기가 감소되면 '상자 속 입자(particle in box)' 거동으로 이어져, 밴드 갭 에너지의 청색 이동 및 그에 따른 광 방출이 발생한다. 예를 들어, 이러한 방식에서, CdSe 나노 입자의 방출은 직경이 ~6.5nm인 입자에 대해 660nm로부터 직경이 ~2nm인 입자에 대해 500nm까지 조정할 수 있다. 유사한 거동이 UV(예를 들어, ZnSe, CdS를 사용함)로부터 가시 광선 범위(예를 들어, CdSe, InP를 사용)를 통하여 근-IR(예를 들어, InAs를 사용함)까지의 넓은 스펙트럼 범위에 대해 허용되는 나노 입자로 제조할 때, 다른 반도체에 대해 달성될 수 있다. 나노 입자 형상의 변경이 특히 막대 형상이 우세한 다수의 반도체 시스템에서 입증되었다. 나노 막대는 구형 입자로부터 개질된 특성을 보여준다. 예를 들어, 이들은 긴 막대 축을 따라 분극된 방출을 나타내는 반면, 구형 입자는 비분극된 방출을 나타낸다. 또한, 본 발명자들은 나노 막대가 광학 이득(optical gain)에서 유리한 특성을 가지며 레이저 물질로서의 사용 가능성을 제시한다는 것을 보였다(Banin et al., Adv. Mater., (2002) 14, 317). 또한, 단일 나노 막대는 외부 전기장 하에서 고유의 거동을 나타내는 것을 보이며, 방출은 가역적으로 개시되거나 종료될(switched on or off) 수 있다(Banin et al., Nano Letters., (2005) 5, 1581).

[0051] 본원에서 사용되는 "나노 입자"는, <100nm, 바람직하게는 ≤95nm, 보다 바람직하게는 ≤90nm, 보다 더 바람직하게는 ≤85nm, 보다 더 바람직하게는 ≤80nm, 보다 더 바람직하게는 ≤75nm, 보다 더 바람직하게는 ≤70nm, 보다 더 바람직하게는 ≤65nm, 보다 더 바람직하게는 ≤60nm, 보다 더 바람직하게는 ≤55nm, 보다 더 바람직하게는 ≤50nm, 보다 더 바람직하게는 ≤45nm, 보다 더 바람직하게는 ≤40nm, 보다 더 바람직하게는 ≤35nm, 보다 더 바람직하게는 ≤30nm, 보다 더 바람직하게는 ≤25nm, 가장 바람직하게는 ≤20nm의 직경을 갖는 입자이다.

[0052] 용어 "중합체"는, 단독중합체, 공중합체, 예를 들어 블록, 랜덤 및 교호 공중합체, 삼원 공중합체, 사원 중합체 등, 및 이들의 블렌드 및 변형물을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 또한, 달리 구체적으로 제한되지 않는 한, 용어 "중합체"는 물질의 모든 가능한 구성 이성질체를 포함해야 한다. 이러한 구성은 아이소택틱(isotactic), 신디오택틱(syndiotactic), 및 어택틱(atactic) 대칭을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 중합체는, 낮은 상대 질량의 분자(즉, 단량체)로부터 실제로 또는 개념적으로 유도된 단위(즉, 반복 단위)의 다중 반복을 필수적으로 포함하는 구조의 높은 상대 분자 질량의 분자이다.

[0053] 본원에 사용되는 용어 "단량체"는, 중합을 거쳐 중합체의 필수 구조에 구성 단위(반복 단위)를 제공할 수 있는 분자를 의미한다.

[0054] 본원에 사용되는 용어 "단독중합체"는 (실제, 암시적 또는 가상의) 단량체로부터 유도되는 중합체를 나타낸다.

[0055] 본원에서 사용되는 용어 "공중합체"는 일반적으로, 중합체가 상응하는 반복 단위의 하나 이상의 화학종을 함유하는 하나 이상의 단량체 화학종으로부터 유도되는 임의의 중합체를 의미한다. 일양태에서, 공중합체는 둘 이상의 화학종의 단량체의 반응 생성물이며, 따라서 상응하는 반복 단위의 둘 이상의 화학종을 포함한다. 공중합체는 2, 3, 4, 5 또는 6가지의 화학종의 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 세 가지 단량체 화학종의 공중합에 의해 수득되는 공중합체는, 삼원 공중합체로도 나타낼 수 있다. 네 가지 단량체 화학종의 공중합에 의해 수득되는 공중합체는 사원 중합체로도 나타낼 수 있다. 공중합체는 블록, 랜덤 및/또는 교호 공중합체로서 존재할 수 있다.

[0056] 본원에서 사용되는 용어 "블록 공중합체"는, 인접한 블록들이 구조적으로 상이한, 즉, 인접한 블록들이 상이한 화학종의 단량체로부터 또는 동일한 화학종의 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함하지만, 상이한 조성 또는 배열 분포(sequence distribution)의 반복 단위를 갖는 공중합체를 의미한다.

[0057] 또한, 본원에서 사용되는 용어 "랜덤 공중합체"는, 쇄 중의 임의의 주어진 위치에 제공된 반복 단위를 발견할 확률이 인접한 반복 단위의 성질과 무관한, 거대 분자로 형성된 중합체를 나타낸다. 일반적으로, 랜덤 공중합체에서, 반복 단위의 배열 분포는 베르누이 통계를 따른다.

[0058] 본원에 사용되는 용어 "교호 공중합체"는 교호 배열로 두 가지 화학종의 반복 단위를 포함하는 거대 분자로 구

성되는 공중합체를 나타낸다.

[0059] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "오가닐"은, 관능 유형에 관계없이, 탄소 원자에서 하나의 자유 원자가를 갖는 임의의 유기 치환 그룹을 나타내는데 사용된다.

[0060] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "오가노헤테릴"은 탄소를 함유하며, 따라서 유기이지만, 헤테로 원자인 탄소 이외의 다른 원자에서 자유 원자가를 갖는 임의의 1가그룹을 나타내기 위해 사용된다.

[0061] 본원에 사용되는 용어 "헤테로 원자"는, H 또는 C 원자가 아닌 유기 화합물 내의 원자를 의미하는 것으로 이해될 것이며, 바람직하게는 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge 또는 이들의 조합을 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0062] 3개 이상의 C 원자의 쇄를 포함하는 오가닐 또는 오가노헤테릴 그룹은 스피로 및/또는 융합된 환을 포함하는 직쇄, 분지쇄 및/또는 사이클릭일 수 있다.

[0063] 바람직한 오가닐 및 오가노헤테릴 그룹은, 알킬, 알콕시, 알킬카보닐, 알콕시카보닐, 알킬카보닐옥시 및 알콕시카보닐옥시를 포함하며, 이들 각각은 임의로 치환되고 탄소수 1 내지 40, 바람직하게는 1 내지 25, 매우 바람직하게는 1 내지 18이며, 또한 임의로 탄소수 6 내지 40, 바람직하게는 6 내지 25의 아릴 또는 아릴옥시로 치환되며, 또한 알킬아릴옥시, 아릴카보닐, 아릴옥시카보닐, 아릴카보닐옥시 및 아릴옥시카보닐옥시를 포함하며, 이들 각각은 임의로 치환되고 탄소수 6 내지 40, 바람직하게는 7 내지 40이며, 모든 이들 그룹은 임의로 하나 이상의 헤테로 원자, 바람직하게는 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 및 Ge로부터 선택되는 헤테로 원자를 포함한다.

[0064] 오가닐 또는 오가노헤테릴 그룹은 포화되거나 포화되지 않은 비사이클릭(acyclic) 그룹, 또는 포화되거나 포화되지 않은 사이클릭 그룹일 수 있다. 포화되지 않은 비사이클릭 또는 사이클릭 그룹이 바람직하며, 특히 아릴, 알케닐 및 알키닐 그룹(특히 에티닐)이 바람직하다. C_1-C_{40} 오가닐 또는 오가노헤테릴 그룹이 비사이클릭인 경우, 상기 그룹은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. C_1-C_{40} 오가닐 또는 오가노헤테릴 그룹은, 예를 들어 C_1-C_{40} 알킬 그룹, C_1-C_{40} 플루오로알킬 그룹, C_1-C_{40} 알콕시 또는 옥사알킬 그룹, C_2-C_{40} 알케닐 그룹, C_2-C_{40} 알키닐 그룹, C_3-C_{40} 알릴 그룹, C_4-C_{40} 알킬디에닐 그룹, C_4-C_{40} 폴리에닐 그룹, C_2-C_{40} 케톤 그룹, C_2-C_{40} 에스테르 그룹, C_6-C_{18} 아릴 그룹, C_6-C_{40} 알킬아릴 그룹, C_6-C_{40} 아릴알킬 그룹, C_4-C_{40} 사이클로알킬 그룹, C_4-C_{40} 사이클로알케닐 그룹 등을 포함한다. 상기 그룹들 중, C_1-C_{20} 알킬 그룹, C_1-C_{20} 플루오로알킬 그룹, C_2-C_{20} 알케닐 그룹, C_2-C_{20} 알키닐 그룹, C_3-C_{20} 알릴 그룹, C_4-C_{20} 알킬디에닐 그룹, C_2-C_{20} 케톤 그룹, C_2-C_{20} 에스테르 그룹, C_6-C_{12} 아릴 그룹, 및 C_4-C_{20} 폴리에닐 그룹 각각이 바람직하다. 탄소 원자를 갖는 그룹과 헤테로 원자를 갖는 그룹의 조합, 예를 들어 알키닐 그룹, 바람직하게는 실릴 그룹으로 치환된 에티닐, 바람직하게는 트리알킬실릴 그룹도 포함한다.

[0065] 본원에서 사용되는 용어 "아릴" 및 "헤테로아릴"은, 바람직하게는 축합된 환을 포함할 수도 있으며, 임의로 하나 이상의 그룹 L로 치환되는 탄소수 4 내지 30의 모노-, 바이- 또는 트리사이클릭 방향족 또는 헤테로방향족 그룹을 의미하며, 여기서, L은, 할로겐, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, $-C(=O)NR^0R^{00}$, $-C(=O)X^0$, $-C(=O)R^0$, $-NH_2$, $-NR^0R^{00}$, -SH, $-SR^0$, $-SO_3H$, $-SO_2R^0$, -OH, $-NO_2$, $-CF_3$, $-SF_5$, 임의로 치환되는 실릴로부터 선택되며, 또는 임의로 치환되며 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 40의 오가닐 또는 오가노헤테릴이며, 바람직하게는 임의로 불화되는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알콕시, 티아알킬, 알킬카보닐, 알콕시카보닐 또는 알콕시카보닐옥시, 및 상기 및 하기에 제공되는 의미를 갖는 R^0, R^{00}, X^0이다.

[0066] 매우 바람직한 치환체 L은, 할로겐으로부터, 가장 바람직하게는 F, 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬, 알콕시, 옥사알킬, 티오알킬, 플루오로알킬 및 플루오로알콕시, 또는 알케닐, 및 탄소수 2 내지 12의 알키닐로부터 선택된다.

[0067] 특히 바람직한 아릴 및 헤테로아릴 그룹은, 페닐이며, 여기서, 하나 이상의 CH 그룹은, N, 나프탈렌, 티오펜, 셀레노펜, 티에노티오펜, 디티에노티오펜, 플루오렌 및 옥사졸로 대체되며, 이들 모두는 비치환될 수 있거나 상기 정의된 L로 단일치환(monosubstituted) 또는 다중치환(polysubstituted)될 수 있다. 매우 바람직한 환은, 피롤, 바람직하게는 N-피롤, 푸란, 피리딘, 바람직하게는 2-피리딘 또는 3-피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 트리아졸, 테트라졸, 피라졸, 이미다졸, 이소티아졸, 티아졸, 티아디아졸, 이속사졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 티오펜, 바람직하게는 2-티오펜, 셀레노펜, 바람직하게는 2-셀레노펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 티에노[2,3-

b]티오펜, 푸로[3,2-b]푸란, 푸로[2,3-b]푸란, 셀레노[3,2-b]셀레노펜, 셀레노[2,3-b]셀레노펜, 티에노[3,2-b]셀레노펜, 티에노[3,2-b]푸란, 인돌, 이소인돌, 벤조[b]푸란, 벤조[b]티오펜, 벤조[1,2-b;4,5-b']디티오펜, 벤조[2,1-b;3,4-b']디티오펜, 퀴놀, 2-메틸퀴놀, 이소퀴놀, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 벤조티아졸, 벤즈이소티아졸, 벤즈이속사졸, 벤즈옥사디아졸, 벤즈옥사졸, 벤조티아디아졸로부터 선택되며, 이들 모두는 비치환될 수 있거나, 상기 정의된 L로 단일치환 또는 다중치환될 수 있다. 아릴 및 헤테로아릴 그룹의 추가의 예는 이후 나타내는 그룹들로부터 선택되는 것이다.

[0068] 알킬 또는 알콕시 라디칼, 즉, 말단 CH_2 그룹이 -O-로 대체되는 라디칼은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄(또는 선형)이다. 이러한 알킬 및 알콕시 라디칼의 적합한 예는, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥속시, 헵톡시, 옥톡시, 노녹시, 데콕시, 운데콕시, 도데콕시, 트리데콕시 또는 테트라데콕시이다. 바람직한 알킬 및 알콕시 라디칼은 탄소수 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10이다. 이러한 바람직한 알킬 및 알콕시 라디칼의 적합한 예는, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥속시, 헵톡시, 옥톡시, 노녹시 및 데콕시로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0069] 하나 이상의 CH_2 그룹이 -CH=CH-로 대체되는 알케닐 그룹은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이며, 탄소수 2 내지 10이고, 따라서 바람직하게는 비닐, 프로프-1-에닐, 또는 프로프-2-에닐, 부트-1-에닐, 부트-2-에닐 또는 부트-3-에닐, 펜트-1-에닐, 펜트-2-에닐, 펜트-3-에닐 또는 펜트-4-에닐, 헥스-1-에닐, 헥스-2-에닐, 헥스-3-에닐, 헥스-4-에닐 또는 헥스-5-에닐, 헵트-1-에닐, 헵트-2-에닐, 헵트-3-에닐, 헵트-4-에닐, 헵트-5-에닐 또는 헵트-6-에닐, 옥트-1-에닐, 옥트-2-에닐, 옥트-3-에닐, 옥트-4-에닐, 옥트-5-에닐, 옥트-6-에닐 또는 옥트-7-에닐, 논-1-에닐, 논-2-에닐, 논-3-에닐, 논-4-에닐, 논-5-에닐, 논-6-에닐, 논-7-에닐 또는 논-8-에닐, 데크-1-에닐, 데크-2-에닐, 데크-3-에닐, 데크-4-에닐, 데크-5-에닐, 데크-6-에닐, 데크-7-에닐, 데크-8-에닐 또는 데크-9-에닐이다.

[0070] 특히 바람직한 알케닐 그룹은, C_2-C_7-1E-알케닐, C_4-C_7-3E-알케닐, C_5-C_7-4-알케닐, C_6-C_7-5-알케닐 및 C_7-6-알케닐, 특히 C_2-C_7-1E-알케닐, C_4-C_7-3E-알케닐 및 C_5-C_7-4-알케닐이다. 특히 바람직한 알케닐 그룹의 예는, 비닐, 1E-프로페닐, 1E-부테닐, 1E-펜테닐, 1E-헥세닐, 1E-헵테닐, 3-부테닐, 3E-펜테닐, 3E-헥세닐, 3E-헵테닐, 4-펜테닐, 4Z-헥세닐, 4E-헥세닐, 4Z-헵테닐, 5-헥세닐, 6-헵테닐 등이다. 탄소수 5 이하의 알케닐 그룹이 일반적으로 바람직하다.

[0071] 옥사알킬 그룹, 즉, 1개의 CH_2 그룹이 -O-로 치환된 그룹은 예를 들어 바람직하게는, 직쇄 2-옥사프로필(= 메톡시메틸), 2-(에톡시메틸) 또는 3-옥사부틸(= 2-메톡시에틸), 2-, 3-, 또는 4-옥사펜틸, 2-, 3-, 4-, 또는 5-옥사헥실, 2-, 3-, 4-, 5-, 또는 6-옥사헵틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-옥사옥틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-옥사노닐 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6-,7-, 8- 또는 9-옥사데실이다. 옥사알킬, 즉, 1개의 CH_2 그룹이 -O-로 대체된 그룹은 예를 들어 바람직하게는, 직쇄 2-옥사프로필(= 메톡시메틸), 2-옥사부틸(= 에톡시메틸) 또는 3-옥사부틸(= 2-메톡시에틸), 2-, 3-, 또는 4-옥사펜틸, 2-, 3-, 4-, 또는 5-옥사헥실, 2-, 3-, 4-, 5-, 또는 6-옥사헵틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-옥사옥틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-옥사노닐 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6-,7-, 8- 또는 9-옥사데실이다.

[0072] 1개의 CH_2 그룹이 -O-로 대체되고 1개는 -C(O)-로 대체된 알킬 그룹에서, 이러한 라디칼들은 바람직하게는 이웃한다. 따라서, 이러한 라디칼들은 함께 카보닐옥시 그룹 -C(O)-O- 또는 옥시카보닐 그룹 -O-C(O)-를 형성한다. 바람직하게는 상기 그룹은 직쇄이고 탄소수 2 내지 6이다. 따라서 이는 바람직하게는, 아세틸옥시, 프로피오닐옥시, 부티릴옥시, 펜타노일옥시, 헥사노일옥시, 아세틸옥시메틸, 프로피오닐옥시메틸, 부티릴옥시메틸, 펜타노일옥시메틸, 2-아세틸옥시에틸, 2-프로피오닐옥시-에틸, 2-부티릴옥시에틸, 3-아세틸옥시프로필, 3-프로피오닐옥시프로필, 4-아세틸옥시부틸, 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 프로폭시카보닐, 부톡시카보닐, 펜톡시카보닐, 메톡시카보닐메틸, 에톡시-카보닐메틸, 프로폭시카보닐메틸, 부톡시카보닐메틸, 2-(메톡시카보닐)에틸, 2-(에톡시카보닐)에틸, 2-(프로폭시-카보닐)에틸, 3-(메톡시카보닐)프로필, 3-(에톡시카보닐)프로필, 및 4-(메톡시카보닐)-부틸로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0073] 2개 이상의 CH_2 그룹이 -O- 및/또는 -C(O)O-로 대체되는 알킬 그룹은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이고 탄소수 3 내지 12이다. 따라서 이는 바람직하게는, 비스-카복시-메틸, 2,2-비스-카복시-에

틸, 3,3-비스-카복시-프로필, 4,4-비스-카복시-부틸, 5,5-비스-카복시-펜틸, 6,6-비스-카복시-헥실, 7,7-비스-카복시-헵틸, 8,8-비스-카복시-옥틸, 9,9-비스-카복시-노닐, 10,10-비스-카복시-데실, 비스-(메톡시카보닐)-메틸, 2,2-비스-(메톡시카보닐)-에틸, 3,3-비스-(메톡시카보닐)-프로필, 4,4-비스-(메톡시카보닐)-부틸, 5,5-비스-(메톡시카보닐)-펜틸, 6,6-비스-(메톡시카보닐)-헥실, 7,7-비스-(메톡시카보닐)-헵틸, 8,8-비스-(메톡시카보닐)-옥틸, 비스-(에톡시카보닐)-메틸, 2,2-비스-(에톡시카보닐)-에틸, 3,3-비스-(에톡시카보닐)-프로필, 4,4-비스-(에톡시카보닐)-부틸, 및 5,5-비스-(에톡시카보닐)-헥실로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

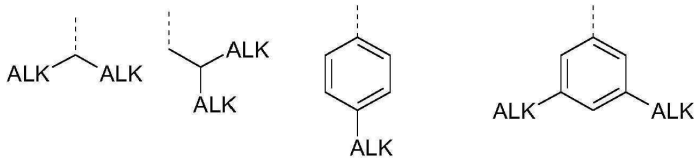
[0074] 티오알킬 그룹, 즉, 1개의 CH_2 그룹이 -S-로 대체된 그룹은 바람직하게는, 직쇄 티오메틸(-SCH_3), 1-티오에틸(-SCH-$_2CH_3$), 1-티오프로필(= -$SCH_2CH_2CH_3$), 1-(티오부틸), 1-(티오펜틸), 1-(티오헥실), 1-(티오헵틸), 1-(티오옥틸), 1-(티오노닐), 1-(티오데실), 1-(티오운데실) 또는 1-(티오도데실)이며, 여기서, 바람직하게는 sp^2 혼성화된 비닐 탄소 원자에 인접한 CH_2 그룹이 대체된다.

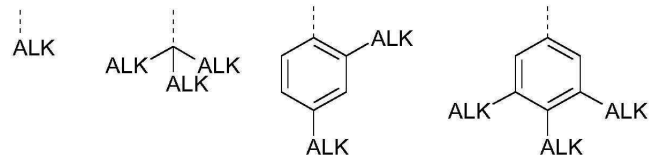
[0075] 플루오로알킬 그룹은 바람직하게는 퍼플루오로알킬인 C_iF_{2i+1}, 특히 CF_3, C_2F_5, C_3F_7, C_4F_9, C_5F_{11}, C_6F_{13}, C_7F_{15} 또는 C_8F_{17}, 매우 바람직하게는 C_6F_{13}, 또는 부분 불화된 알킬, 특히 1,1-디플루오로알킬이며, 여기서, i는 1 내지 15의 정수이고, 이들 모두는 직쇄 또는 분지쇄이다.

[0076] 알킬, 알콕시, 알케닐, 옥사알킬, 티오알킬, 카보닐 및 카보닐옥시 그룹은 비카이랄(achiral) 또는 카이랄 그룹일 수 있다. 특히 바람직한 카이랄 그룹은 예를 들어, 2-부틸(= 1-메틸프로필), 2-메틸부틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, 특히 2-메틸부틸, 2-메틸부톡시, 2-메틸펜톡시, 3-메틸펜톡시, 2-에틸-헥속시, 1-메틸헥속시, 2-옥틸옥시, 2-옥사-3-메틸부틸, 3-옥사-4-메틸-펜틸, 4-메틸헥실, 2-헥실, 2-옥틸, 2-노닐, 2-데실, 2-도데실, 6-메톡시옥톡시, 6-메틸옥톡시, 6-메틸옥타노일옥시, 5-메틸헵틸옥시-카보닐, 2-메틸부티릴옥시, 3-메틸발레로일옥시, 4-메틸헥사노일옥시, 2-클로로프로피오닐옥시, 2-클로로-3-메틸부티릴옥시, 2-클로로-4-메틸-발레릴-옥시, 2-클로로-3-메틸발레릴옥시, 2-메틸-3-옥사펜틸, 2-메틸-3-옥사-헥실, 1-메톡시프로필-2-옥시, 1-에톡시프로필-2-옥시, 1-프로폭시프로필-2-옥시, 1-부톡시프로필-2-옥시, 2-플루오로옥틸옥시, 2-플루오로데실옥시, 1,1,1-트리플루오로-2-옥틸옥시, 1,1,1-트리플루오로-2-옥틸, 2-플루오로메틸옥틸옥시이다. 2-헥실, 2-옥틸, 2-옥틸옥시, 1,1,1-트리플루오로-2-헥실, 1,1,1-트리플루오로-2-옥틸 및 1,1,1-트리플루오로-2-옥틸옥시가 매우 바람직하다.

[0077] 바람직한 비카이랄 분지형 그룹은 이소프로필, 이소부틸(= 메틸프로필), 이소펜틸(= 3-메틸부틸), tert-부틸, 이소프로폭시, 2-메틸-프로폭시 및 3-메틸부톡시이다.

[0078] 바람직한 양태에서, 오가닐 및 오가노헤테릴 그룹은 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 30의 1급, 2급 또는 3급 알킬 또는 알콕시(여기서, 1개 이상의 H 원자는 임의로 F로 대체된다), 또는 임의로 알킬화되거나 알콕실화되며 탄소수 4 내지 30인 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴옥시로부터 선택된다. 이러한 유형 중 매우 바람직한 그룹은 다음 화학식들로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다:

[0079] 

[0080] 

[0081] 상기 화학식들에서, "ALK"는 임의로 불화되는, 바람직하게는 선형인, 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12의 알킬 또는 알콕시를 나타내며, 3급 그룹이 매우 바람직하게는 탄소수 1 내지 9인 경우, 점선은 상기 그룹이 부착되는 환에 대한 연결을 나타낸다. 모든 ALK 서브그룹이 동일한 것이 상기 그룹들 중 특히 바람직하다.

[0082] -CY^1=CY^2-는 바람직하게는 -CH=CH-, -CF=CF- 또는 -CH=C(CN)-이다.

[0083] 본원에서 사용되는 "할로겐"은 F, Cl, Br 또는 I, 바람직하게는 F, Cl 또는 Br을 포함한다.

[0084] 본 발명의 목적을 위하여, 용어 "치환되는"은 존재하는 1개 이상의 수소가 본원에 정의되는 바와 같은 그룹 R^S로 대체되는 것을 나타내기 위해 사용된다.

[0085] R^S는 각각의 발생 시, 독립적으로, 본원에 정의된 바와 같은 임의의 그룹 R^T, 탄소수 1 내지 40의 오가닐 또는 오가노헤테릴로 이루어지는 그룹으로부터 선택되며, 여기서, 상기 오가닐 또는 오가노헤테릴은 1개 이상의 그룹 R^T로 추가로 치환될 수 있고 바람직하게는 헤테로 원자인 N, O 및 S를 포함하여 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1개 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 40이며, 여기서, 상기 오가닐 또는 오가노헤테릴은 1개 이상의 그룹 R^T로 추가로 치환될 수 있다.

[0086] R^S로서 적합한 오가닐 또는 오가노헤테릴의 바람직한 예는, 각각의 발생 시, 독립적으로, 페닐, 1개 이상의 그룹 R^T로 치환되는 페닐, 알킬 및 1개 이상의 그룹 R^T로 치환되는 알킬로부터 선택될 수 있으며, 여기서, 상기 알킬은 탄소수가 1 이상, 바람직하게는 5 이상, 보다 바람직하게는 10 이상, 가장 바람직하게는 15 이상이고/이상이거나 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 25 이하, 가장 바람직하게는 20 이하이다. 예를 들어, R^S로서 적합한 알킬은 불화된 알킬, 즉, 1개 이상의 수소가 불소로 대체된 알킬, 및 과불화된 알킬, 즉, 모든 수소가 불소로 대체된 알킬도 포함할 수 있는 것에 주목한다.

[0087] R^T는 각각의 발생 시, 독립적으로, F, Br, Cl, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, $-C(O)NR^0R^{00}$, $-C(O)X^0$, $-C(O)R^0$, $-NH_2$, $-NR^0R^{00}$, -SH, $-SR^0$, $-SO_3H$, $-SO_2R^0$, -OH, $-OR^0$, $-NO_2$, $-SF_5$ 및 $-SiR^0R^{00}R^{000}$으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다. 바람직한 R^T는 F, Br, Cl, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, $-C(O)NR^0R^{00}$, $-C(O)X^0$, $-C(O)R^0$, $-NH_2$, $-NR^0R^{00}$, -SH, $-SR^0$, -OH, $-OR^0$ 및 $-SiR^0R^{00}R^{000}$으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0088] R^0, R^{00} 및 R^{000}은 각각의 발생 시, 서로 독립적으로, H, F, 탄소수 1 내지 40의 오가닐 또는 오가노헤테릴로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다. 상기 오가닐 또는 오가노헤테릴은 바람직하게는 탄소수 5 이상, 보다 바람직하게는 10 이상, 가장 바람직하게는 15 이상이다. 상기 오가닐 또는 오가노헤테릴은 바람직하게는 탄소수 30 이하, 보다 더 바람직하게는 25 이하, 가장 바람직하게는 20 이하이다. 바람직하게는, R^0, R^{00} 및 R^{000}은 각각의 발생 시, 서로 독립적으로, H, F, 알킬, 불화된 알킬, 알케닐, 알키닐, 페닐 및 불화된 페닐로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, R^0, R^{00} 및 R^{000}은 각각의 발생 시, 서로 독립적으로, H, F, 알킬, 불화된, 바람직하게는 과불화된, 알킬, 페닐 및 불화된, 바람직하게는 과불화된, 페닐로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0089] 예를 들어 R^0, R^{00} 및 R^{000}으로서 적합한 알킬은 과불화된 알킬, 즉, 모든 수소가 불소로 대체된 알킬도 포함하는 것에 주목한다. 알킬의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, tert-부틸(또는 "t-부틸"), 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실 및 에이코실($-C_{20}H_{41}$)로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0090] X^0는 할로겐이다. 바람직하게는 X^0는 F, Cl 및 Br로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0091] 본 발명은 제1 반복 단위 U^1 및 제2 반복 단위 U^2를 포함하는 중합체; 및 표면 개질된 나노 입자를 포함하는 제형에 관한 것이며, 여기서, 상기 표면 개질된 나노 입자는 어떠한 이산화지르코늄도 함유하지 않는다.

[0092] 바람직한 양태에서, 중합체는 제1 반복 단위 U^1과 상이한 적어도 하나의 추가의 반복 단위 U^1을 포함한다. 상기 중합체가 하나 이상의 추가의 반복 단위 U^1을 포함하는 경우, 이러한 추가의 반복 단위 U^1들은 서로 상호적으로 상이하다. 보다 바람직하게는, 중합체는 제1 반복 단위 U^1과 상이하고 서로 상호간에 상이한 2, 3 또는 4개의 추가의 반복 단위 U^1을 포함한다.

[0093] 바람직한 양태에서, 중합체는 제2 반복 단위 U^2와 상이한 적어도 하나의 추가의 반복 단위 U^2를 포함한다. 상기

중합체가 하나 이상의 추가의 반복 단위 U^2를 포함하는 경우, 이러한 추가의 반복 단위 U^2들은 서로 상호적으로 상이하다. 보다 바람직하게는, 중합체는 제2 반복 단위 U^2와 상이하고 서로 상호간에 상이한 2, 3 또는 4개의 추가의 반복 단위 U^2를 포함한다.

[0094] 보다 바람직한 양태에서, 중합체는 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 추가의 반복 단위 U^1 및 하나 이상의 추가의 반복 단위 U^2를 포함한다.

[0095] 바람직하게는, 중합체는 공중합체, 예를 들어 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체 또는 적어도 하나의 랜덤 배열 섹션 및 적어도 하나의 블록 배열 섹션을 포함하는 공중합체이다. 보다 바람직하게는, 중합체는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체이다.

[0096] 상기 제1 반복 단위 U^1은 화학식 I로 나타내어진다:

[0097] [화학식 I]

[0098] $-[-SiR^1R^2-NR^5-]-$

[0099] 상기 화학식 I에서,

[0100] R^1, R^2 및 R^5는 본원에 정의된 바와 같다.

[0101] 상기 제2 반복 단위 U^2는 화학식 II로 나타내어진다:

[0102] [화학식 II]

[0103] $-[-SiR^3R^4-[-O-SiR^3R^4-]_a-NR^5-]-$

[0104] 상기 화학식 II에서,

[0105] R^3, R^4 및 R^5 및 표시 "a"는 본원에 정의된 바와 같다.

[0106] 상기 추가의 반복 단위 U^1은 화학식 I로 나타내어지며, 여기서, 상기 추가의 반복 단위 U^1은 상기 제1 반복 단위 U^1과는 상이하다.

[0107] a는 1 내지 60, 바람직하게는 1 내지 50의 정수이다. 보다 바람직하게는, a는 40 내지 50의 정수(장쇄 단량체 M^2), 보다 더 바람직하게는 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 및 50으로 이루어지는 그룹 중 임의의 하나의 정수일 수 있거나, 1 내지 4의 정수(단쇄 단량체 M^2), 보다 더 바람직하게는 1, 2, 3 및 4로 이루어지는 그룹 중 임의의 하나의 정수일 수 있다.

[0108] R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 각각의 발생 시, 서로 독립적으로, 수소, 오가닐 및 오가노헤테릴 그룹으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0109] 바람직한 오가닐 그룹은 각각의 발생 시, 독립적으로, 알킬, 치환된 알킬, 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 알케닐, 치환된 알케닐, 알카디에닐, 치환된 알카디에닐, 알키닐, 치환된 알키닐, 아릴, 및 치환된 아릴로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0110] 보다 바람직한 오가닐 그룹은 각각의 발생 시, 독립적으로, 알킬, 치환된 알킬, 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 알케닐, 치환된 알케닐, 알카디에닐 및 치환된 알카디에닐로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0111] 보다 더 바람직한 오가닐 그룹은 각각의 발생 시, 독립적으로, 알킬, 치환된 알킬, 알케닐, 치환된 알케닐, 알카디에닐 및 치환된 알카디에닐로 이루엉지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0112] 보다 더욱더 바람직한 오가닐 그룹은 각각의 발생 시, 독립적으로, 알킬 및 치환된 알킬로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0113] 가장 바람직한 오가닐 그룹은 각각의 발생 시, 독립적으로, 알킬로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0114] 바람직한 알킬은, 탄소수 1 이상 40 이하, 바람직하게는 30 또는 20 이하, 보다 바람직하게는 15 이하, 보다 더욱더 바람직하게는 10 이하, 가장 바람직하게는 5 이하인 알킬로부터 선택될 수 있다.

[0115] 탄소수 1 이상 5 이하인 알킬은, 예를 들어, 독립적으로, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소-펜틸(2,2-메틸-부틸) 및 네오-펜틸(2,2-디메틸-프로필)로 이루어지는 그룹으로부터; 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필 및 이소-프로필로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 보다 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

[0116] 바람직한 사이클로알킬은, 탄소수 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 가장 바람직하게는 5 이상인 사이클로알킬로부터 선택될 수 있다. R^1 및 R^2와 관련하여 바람직한 사이클로알킬은, 탄소수 30 이하, 바람직하게는 25 이하, 보다 바람직하게는 20 이하, 보다 더 바람직하게는 15 이하, 가장 바람직하게는 10 이하의 사이클로알킬로부터 선택될 수 있다.

[0117] 사이클로알킬의 바람직한 예는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 및 사이클로옥틸로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0118] 바람직한 알케닐은, 탄소수 2 이상 20 이하, 보다 바람직하게는 15 이하, 보다 더 바람직하게는 10 이하, 가장 바람직하게는 6 이하의 알케닐로부터 선택될 수 있다. 상기 알케닐은 분자 내의 임의의 위치에 C=C 이중 결합을 포함할 수 있으며, 예를 들어, C=C 이중 결합은 말단 또는 비-말단일 수 있다.

[0119] 탄소수 2 이상 10 이하의 알케닐은 비닐 또는 알릴, 바람직하게는 비닐일 수 있다.

[0120] 바람직한 알카디에닐은, 탄소수 4 이상 20 이하, 보다 바람직하게는 15 이하, 보다 더 바람직하게는 10 이하, 가장 바람직하게는 6 이하의 알카디에닐로부터 선택될 수 있다. 상기 알케닐은 분자 내의 임의의 위치에 2개의 C=C 이중 결합을 포함할 수 있고, 단, 2개의 C=C 이중 결합은 서로 인접하지 않으며, 예를 들어, C=C 이중 결합은 말단 또는 비-말단일 수 있다.

[0121] 탄소수 4 이상 6 이하의 알카디에닐은 예를 들어, 부타디엔 또는 헥사디엔일 수 있다.

[0122] 바람직한 아릴은, 탄소수 6 이상 30 이하, 바람직하게는 24 이하의 아릴일 수 있다.

[0123] 아릴의 바람직한 예는, 페닐, 나프틸, 페난트레닐, 안트라세닐, 테트라세닐, 벤즈[a]안트라세닐, 펜타세닐, 크리세닐, 벤조[a]피레닐, 아줄레닐, 페릴레닐, 인데닐, 플루오레닐로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 여기서, 이들 중 임의는 1개 이상의 (예를 들어 2, 3 또는 4개의) CH 그룹이 N으로 대체된다. 이들 중 페닐, 나프틸 및 이들 중 임의는 1개 이상의 (예를 들어 2, 3 또는 4개의) CH 그룹이 N으로 대체된다. 페닐이 가장 바람직하다.

[0124] 바람직한 양태에서, R^1 및 R^2는 각각의 발생 시, 서로 독립적으로, 수소, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 페닐이다.

[0125] 보다 바람직한 양태에서, R^1 및 R^2는 각각의 발생 시, 서로 독립적으로, 수소 또는 메틸이다.

[0126] 바람직한 양태에서, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, 수소, 또는 탄소수 1 내지 40의 알킬, 또는 페닐이다.

[0127] 보다 바람직한 양태에서, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, 메틸 또는 페닐이다.

[0128] 바람직한 양태에서, R^5는 각각의 발생 시, 독립적으로, 수소, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 페닐이다.

[0129] 보다 바람직한 양태에서, R^5는 각각의 발생 시, 독립적으로, 수소 또는 메틸이다.

[0130] 당업자는 제1 반복 단위 U^1 및 제2 반복 단위 U^2를 포함하는 중합체의 치환체 R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5에 관한 상기 언급된 바람직한 그리고 보다 바람직한 양태를 임의의 원하는 방식으로 자유롭게 조합할 수 있는 것으로 이해된다.

[0131] 바람직하게는, 본 발명에서 사용되는 중합체는, GPC로 측정하여, 1,000g/mol 이상, 보다 바람직하게는 2,000g/mol 이상, 보다 더 바람직하게는 3,000g/mol 이상의 분자량 M_w를 갖는다. 바람직하게는, 중합체의 분자량 M_w는 100,000g/mol 이하이다. 보다 바람직하게는, 중합체의 분자량 M_w는 3,000 내지 50,000g/mol의 범위이

다.

[0132] 필요시, 중합체의 분자량은, 불화-촉매된 가교결합에 의해 또는 염기-촉매된 가교결합에 의해 변경될 수 있으며, 바람직하게는 증가될 수 있다. 이러한 방법들은 당업자에게 널리 공지되어 있다.

[0133] 본 발명의 중합체는 현재 사용되는 표준 물질, 예를 들어 페닐실리콘 또는 오가노폴리실라잔에 비해 우수한 내열성 및/또는 수명을 특징으로 한다.

[0134] 어떠한 이산화지르코늄도 함유하지 않는 표면 개질된 나노 입자는, 모든 이산화지르코늄을 불포함하는 표면 개질된 나노 입자이다.

[0135] 바람직하게는, 어떠한 이산화지르코늄도 함유하지 않는 표면 개질된 나노 입자는, 표면이 표면 개질제로 개질된 무기 입자이다.

[0136] 바람직한 양태에서, 어떠한 이산화지르코늄도 함유하지 않는 표면 개질된 나노 입자는, $M^{2}O$, $M^{3}_{2}O_{3}$, $M^{4a}O_{2}$, $M^{2}M^{4b}O_{3}$, $M^{2}S$, $M^{2}SO_{3}$, $M^{2}SO_{4}$, $M^{2}_{2}SiO_{4}$, $M^{3}N$, $M^{4b}C$, $M^{4b}SiO_{4}$ 및 다이아몬드로부터 선택되는 하나 이상의 무기 나노 입자 물질을 함유하는 표면 개질된 나노 입자이며, 여기서, M^{2}는 2가 금속 원소이고, M^{3}은 3가 금속 원소이고, M^{4a}는 Zr을 제외한 4가 금속 원소이고, M^{4b}는 4가 금속 원소이다.

[0137] 바람직하게는, M^{2}는, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Sn 및 Pb로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 2가 금속 원소이고; M^{3}은 Sc, Y, Lu, Cr, Mn, Fe, B, Al 및 Ga로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 3가 금속 원소이고; M^{4a}는 Zr을 제외하고 Ti, Hf, Si, Ge 및 Sn으로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 4가 금속 원소이고; M^{4b}는 Ti, Zr, Hf, Si, Ge 및 Sn으로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 4가 금속 원소이다.

[0138] 보다 바람직하게는, M^{2}는 Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Zn 및 Pb로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 2가 금속 원소이고; M^{3}은 Fe, B, Al 및 Ga로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 3가 금속 원소이고; M^{4a}는 Zr을 제외하고 Ti, Hf 및 Si로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 4가 금속 원소이고; M^{4b}는 Ti, Zr, Hf 및 Si로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 4가 금속 원소이다.

[0139] 가장 바람직하게는, M^{2}는 Zn 및 Pb로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 2가 금속 원소이고; M^{3}은 Fe 및 Al로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 3가 금속 원소이고; M^{4a}는 Zr을 제외하고 Ti 및 Si로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 4가 금속 원소이고; M^{4b}는 Ti, Zr 및 Si로 이루어지는 목록으로부터 선택되는 4가 금속 원소이다.

[0140] 본 발명에 따른 제형에서 사용될 표면 개질된 나노 입자를 제조하기 위한 특히 바람직한 무기 나노 입자 물질을 하기 표 1에 제공한다. 표 1에 나타낸 예는 예시적인 목적일 뿐이며, 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다. 적합한 무기 나노 입자 물질은, 예를 들어 질화물, 티탄산염, 다이아몬드, 산화물, 황화물, 아황화산염, 황산염, 규산염 및 탄화물이다.

[0141] [표 1]

표면 개질된 나노 입자를 제조하기 위한 특히 바람직한 무기 나노 입자

물질 및 이들의 굴절률(RI).

무기 나노 입자 물질	굴절률 (RI)
질화알루미늄 [AlN]	2.2
티탄산바륨 [$BaTiO_3$]	2.4
다이아몬드 [C]	2.4
산화철 [Fe_2O_3]	2.9
황화납 [PbS]	3.9
탄화규소 [SiC]	2.6
이산화티탄 (예추석) [TiO_2]	2.5
이산화티탄 (금홍석) [TiO_2]	2.9

[0142]

[0143] 일반적으로, 균질한 물질의 굴절률(RI)은 기본 물질 자체로서 보다 높은 RI를 갖는 나노 입자의 첨가에 의해 증가될 수 있다. 표면 개질된 나노 입자가 충분히 작고 기본 물질에 균질하게 분산된다면, 혼성 물질의 RI는 두 RI의 평균이다. 표 1에 나타낸 무기 나노 입자 물질은 높은 굴절률을 갖는 것으로 잘 알려져 있으며, 나노 입자로서 입수할 수 있다.

[0144] 본원에서 사용되는 무기 나노 입자는, 직경이 <100nm, 바람직하게는 ≤95nm, 보다 바람직하게는 ≤90nm, 보다 더 바람직하게는 ≤85nm, 보다 더 바람직하게는 ≤80nm, 보다 더 바람직하게는 ≤75nm, 보다 더 바람직하게는 ≤70nm, 보다 더 바람직하게는 ≤65nm, 보다 더 바람직하게는 ≤60nm, 보다 더 바람직하게는 ≤55nm, 보다 더 바람직하게는 ≤50nm, 보다 더 바람직하게는 ≤45nm, 보다 더 바람직하게는 ≤40nm, 보다 더 바람직하게는 ≤35nm, 보다 더 바람직하게는 ≤30nm, 보다 더 바람직하게는 ≤25nm, 가장 바람직하게는 ≤20nm인 입자이다.

[0145] 나노 입자의 입자가 >100nm이면, 제형이 불투명하거나 탁해진다. 따라서, 표 1의 무기 나노 입자 물질의 직경은, 이로부터 제조되는 표면 개질된 나노 입자의 직경이 <100nm, 바람직하게는 ≤95nm, 보다 바람직하게는 ≤90nm, 보다 더 바람직하게는 ≤85nm, 보다 더 바람직하게는 ≤80nm, 보다 더 바람직하게는 ≤75nm, 보다 더 바람직하게는 ≤70nm, 보다 더 바람직하게는 ≤65nm, 보다 더 바람직하게는 ≤60nm, 보다 더 바람직하게는 ≤55nm, 보다 더 바람직하게는 ≤50nm, 보다 더 바람직하게는 ≤45nm, 보다 더 바람직하게는 ≤40nm, 보다 더 바람직하게는 ≤35nm, 보다 더 바람직하게는 ≤30nm, 보다 더 바람직하게는 ≤25nm, 가장 바람직하게는 ≤20nm가 되는 것이 바람직하다.

[0146] 바람직하게는, 표면 개질된 나노 입자의 제조에 사용되는 무기 나노 입자 물질은 RI가 ≥2이다.

[0147] 바람직하게는, 본 발명에 따른 제형에서 사용되는 표면 개질된 나노 입자는, 표면 개질제, 보다 바람직하게는 유기 표면 개질제로 표면이 개질된다. 이러한 표면 개질제는, 무기 나노 입자 물질의 표면을 덮는 표면 코팅, 바람직하게는 유기 표면 코팅을 제공한다. 이러한 표면 개질된 나노 입자는 실록사잔 중합체 제형 중 균질한 분산물을 제조하게 한다. 표면 개질은 집합 또는 침전 없이 유기 용매 중 나노 입자의 안정한 분산물을 수득하고, 실록사잔 중합체와의 반응 또는 집합을 피하기 위해 필요하다.

[0148] 바람직하게는, 나노 입자의 표면은, 알킬-알콕시실란, 알케닐-알콕시실란 또는 아릴-알콕시실란으로부터 선택되는 표면 개질제로 개질된다. 이러한 알킬-알콕시실란, 알케닐-알콕시실란 또는 아릴-알콕시실란은 무기 나노 입자 물질의 표면의 결합 위치에서 반응하여, 무기 나노 입자 물질의 표면의 결합 자리에 공유 결합을 형성한다.

[0149] 특히 바람직한 알킬-알콕시실란, 알케닐-알콕시실란 및 아릴-알콕시실란은, $RSi(OR')_3$, $R_2Si(OR')_2$ 또는 $R_3Si(OR')_1$로 나타내어지며, 여기서, R 및 R'는 각각의 발생시 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 알킬 그룹, 탄소수 2 내지 20의 직쇄 알케닐 그룹, 탄소수 3 내지 20의 분지쇄 알킬 또는 알케닐 그룹, 탄소수 3 내지 20의 사이클릭 알킬 또는 알케닐 그룹, 및 탄소수 4 내지 6의 아릴 또는 헤테로아릴 그룹로 이루어지는 그룹으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서, 1개 이상의 수소 원자는 임의로 F로 대체될 수 있다.

[0150] 보다 바람직하게는, R은 각각의 발생시, 독립적으로, 수소, 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, *n*-부틸, 이소-부틸, *sec*-부틸, *t*-부틸, *n*-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 3-메틸부트-2-일, 2-메틸부트-2-일, 2,2-디메틸프로필, *n*-헥실, 2-헥실, 3-헥실, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 2-메틸펜트-2-일, 3-메틸펜트-2-일, 2-메틸펜트-3-일, 3-메틸펜트-3-일, 2-에틸부틸, 3-에틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 2,3-디메틸부트-2-일, 2,2-디메틸부틸, *n*-헵틸, *n*-옥틸, 이소-옥틸, *n*-노닐 및 *n*-데실, *n*-도데실, *n*-헥사데실, *n*-옥타데실, 비닐, 알릴, 1-부테닐, 1-펜테닐, 1-헥세닐, 1-헵테닐, 1-옥테닐 및 페닐로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, R'는 각각의 발생시, 독립적으로, 메틸 및 에틸로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0151] 특히 바람직한 알킬-알콕시실란은, 예를 들어 메틸-트리메톡시실란, 메틸-트리에톡시실란, 트리메틸-메톡시실란, 트리메틸-에톡시실란, 에틸-트리메톡시실란, 에틸-트리에톡시실란, 트리에틸-메톡시실란, 트리에틸-에톡시실란, 프로필-트리메톡시실란, 프로필-트리에톡시실란, 트리프로필-메톡시실란, 트리프로필-에톡시실란, n-헥실-트리메톡시실란 및 n-헥실-트리에톡시실란이다.

[0152] 특히 바람직한 알케닐-알콕시실란은, 예를 들어 비닐-트리메톡시실란, 비닐-트리에톡시실란, 트리비닐-메톡시실란, 트리비닐-에톡시실란, 알릴-트리메톡시실란, 알릴-트리에톡시실란, 트리알릴-메톡시실란 및 트리알릴-에톡시실란이다.

[0153] 특히 바람직한 아릴-알콕시실란은, 예를 들어 페닐-트리메톡시실란 및 페닐-트리에톡시실란이다.

[0154] 나노 입자의 표면을 알킬-알콕시실란, 알케닐-알콕시실란 및/또는 페닐-알콕시실란으로 개질하기 위한 널리 공지된 기술은, 예를 들어 US 2008/0317794 A1, US 2005/0154124 A1 및 문헌[J.Mater.Chem., 2009, 19, 2884-2901]에 개시되어 있다. 일반적으로, 단쇄 실란과 장쇄 실란의 혼합물은 나노 입자의 표면을 완전히 덮기 위해, 그리고 긴 알킬 쇄의 상호 반발에 의한 집합을 피하기 위해 사용된다.

[0155] 유리하게는, 나노 입자는 분산물으로서 직접 사용된다. 나노 입자가 고체로서만 입수가능한 경우에는, 우선 이들을 물에 또는 비극성 또는 극성 비양성자성 용매, 바람직하게는 유기 용매일 수 있는 임의의 다른 용매에 분산시켜야 한다.

[0156] 나노 입자 분산물을 위한 적합한 유기 용매의 바람직한 예는, 에테르, 사이클릭 에테르, 케톤, 에스테르, 혼합된 에테르/에스테르 용매, 탄화수소, 방향족 용매 및 이들 중 임의의 것들의 임의의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 여기서, 용매 중 1개 이상의 수소 원자는 염소 또는 불소 원자로 임의로 치환될 수 있다.

[0157] 에테르의 바람직한 예는, 메틸-tert-부틸에테르, 디-에틸에테르, 메틸-이소부틸에테르, 메틸-이소프로필에테르, 디-n-프로필에테르, 디-이소프로필에테르, 메틸-사이클로펜틸에테르, 디-부틸에테르 및 디-펜틸에테르, 및 에틸렌글리콜-디메틸에테르, 에틸렌글리콜-디에틸에테르, 프로필렌글리콜-디메틸에테르, 프로필렌글리콜-디에틸에테르, 디에틸렌글리콜-디메틸 에테르 및 디프로필렌글리콜-디메틸 에테르와 같은 폴리에테르의 모든 이성질체이다.

[0158] 사이클릭 에테르의 바람직한 예는, 테트라하이드로푸란(THF), 2-메틸-테트라하이드로푸란, 1,3-디옥솔란, 테트라하이드로피란 및 1,4-디옥산이다.

[0159] 케톤의 바람직한 예는, 아세톤, 메틸-에틸-케톤, 메틸-이소부틸-케톤, 2- 또는 3-, n- 또는 이소-펜타논, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, n- 또는 이소-, 2- 또는 3-헥사논, n- 또는 이소-, 2-, 3- 또는 4-헵타논이다.

[0160] 에스테르의 바람직한 예는, 메틸-아세테이트, 에틸-아세테이트, 프로필-아세테이트, n-부틸-아세테이트, 이소-부틸-아세테이트, tert-부틸 아세테이트, 아디프산 디메틸 에스테르, 메틸-벤조에이트, 디메틸석시네이트 및 γ-부티로락톤 및 γ- 또는 ε-발레로락톤과 같은 사이클릭 에스테르이다.

[0161] 혼합된 에테르/에스테르 용매의 바람직한 예는, 2-메톡시-프로필 아세테이트 (PGMEA), 부틸 글리콜 아세테이트, 에틸렌글리콜-메틸에테르-아세테이트 및 에틸렌글리콜-에틸에테르-아세테이트이다.

[0162] 탄화수소의 바람직한 예는, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸과 같은 선형 탄화수소, 및 예를 들어 이소-옥탄과 같은 분지형 이성질체, 및 사이클로펜탄, 사이클로 헥산 및 데칼린과 같은 사이클릭 탄화수소, 및 예를 들어 통속명 벤진, 페트롤에테르 하에 공지된 혼합물, 예를 들어 상표명 Shellsol® 및 Isopar® 하에 입수가능한 화이트 스피릿(white spirit) 및 미네랄 스피릿(mineral spirit)이다.

[0163] 방향족 용매의 바람직한 예는, 벤젠, 톨루엔, 오르토-자일렌, 메타-자일렌, 파라-자일렌, 클로로 벤젠, 디클로로 벤젠, 아니솔 및 메틸 아니솔 및 이들 중 임의의 것들의 임의의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0164] 상기 개시된 바와 같이, 표면 개질된 나노 입자는 물 중의 또는 비극성 또는 극성 비양성자성 용매, 바람직하게는 유기 용매일 수 있는 임의의 다른 적합한 용매 중의 분산물으로서 유리하게 사용된다.

[0165] 따라서, 본 발명의 제형은 하나 이상의 적합한 용매를 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 적합한 용매는 중합체를 포함하는 상기 제형에 포함되며, 표면 개질된 나노 입자는, 상기 제형의 성분들이 그 안에서 충분한 가용성을 갖는 한, 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, 상기 적합한 용매는 비극성 또는 극성 비양성자성 용매, 바람직하게는 유기 용매일 수 있다.

[0166] 제형에 대해 적합한 유기 용매의 바람직한 예는, 에테르, 사이클릭 에테르, 케톤, 에스테르, 혼합된 에테르/에스테르 용매, 탄화수소, 방향족 용매 및 이들 중 임의의 것들의 임의의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 여기서, 상기 용매 중 1개 이상의 수소 원자는 염소 또는 불소 원자로 임의로 치환될 수 있다.

[0167] 에테르의 바람직한 예는, 메틸-tert-부틸에테르, 디-에틸에테르, 메틸-이소부틸에테르, 메티-이소프로필에테르, 디-n-프로필에테르, 디-이소프로필에테르, 메틸-사이클로펜틸에테르, 디-부틸- 및 디-펜틸에테르의 모든 이성질체, 및 에틸렌글리콜-디메틸에테르, 에틸렌글리콜-디에틸에테르, 프로필렌글리콜-디메틸에테르, 프로필렌글리콜-디에틸에테르, 디에틸렌글리콜-디메틸 에테르 및 디프로필렌글리콜-디메틸 에테르와 같은 폴리에테르이다.

[0168] 사이클릭 에테르의 바람직한 예는, 테트라하이드로푸란(THF), 2-메틸-테트라하이드로푸란, 1,3-디옥솔란, 테트라하이드로피란 및 1,4-디옥산이다.

[0169] 케톤의 바람직한 예는, 아세톤, 메틸-에틸-케톤, 메틸-이소부틸-케톤, 2- 또는 3-, n- 또는 이소-펜타논, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, n- 또는 이소-, 2- 또는 3-헥사논, n- 또는 이소-, 2-, 3- 또는 4-헵타논이다.

[0170] 에스테르의 바람직한 예는, 메틸-아세테이트, 에틸-아세테이트, 프로필-아세테이트, n-부틸-아세테이트, 이소-부틸-아세테이트, tert-부틸 아세테이트, 아디프산 디메틸 에스테르, 메틸-벤조에이트, 디메틸석시네이트, 및 γ-부티로락톤 및 γ- 또는 ε-발레로락톤과 같은 사이클릭 에스테르이다.

[0171] 혼합된 에테르/에스테르 용매의 바람직한 예는, 2-메톡시-프로필 아세테이트(PGMEA), 부틸 글리콜 아세테이트, 에틸렌글리콜-메틸에테르-아세테이트 및 에틸렌글리콜-에틸에테르-아세테이트이다.

[0172] 탄화수소의 바람직한 예는, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸과 같은 선형 탄화수소, 및 예를 들어 이소-옥탄과 같은 분지형 이성질체, 및 사이클로펜탄, 사이클로 헥산 및 데칼린과 같은 사이클릭 탄화수소, 및 예를 들어 통속명 벤진, 페트롤에테르 하에 공지된 혼합물, 예를 들어 상표명 Shellsol® 및 Isopar® 하에 입수가능한 화이트 스피릿 및 미네랄 스피릿이다.

[0173] 방향족 용매의 바람직한 예는, 벤젠, 톨루엔, 오르토-자일렌, 메타-자일렌, 파라-자일렌, 클로로 벤젠, 디클로로 벤젠, 아니솔 및 메틸 아니솔 및 이들 중 임의의 것들의 임의의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0174] 제형에서 사용되는 용매(들)은, 이들이 본 발명의 제형을 LED에 도포하기 위해 사용되는 개별 도포 방법에 맞춰지도록 선택되거나 개질된다.

[0175] 바람직하게는, 제형 중 중합체와 표면 개질된 나노 입자의 총 함량은, 본 발명의 제형을 LED에 도포하기 위해 사용되는 개별 도포 방법에 따라, 5 내지 99wt% 범위이다. 본 발명의 제형은 임의의 공지된 도포 방법, 예를 들어, 분산, 스크린 프린팅, 스텐실 프린팅, 분무 코팅, 슬롯 코팅 및 다른 방법, 예를 들어 스핀 코팅 및 잉크젯 프린팅에 의해 도포될 수 있다.

[0176] 예를 들어, 분산이 사용되는 경우, 중합체와 표면 개질된 나노 입자의 총 함량은 70 내지 99.9wt%, 보다 바람직하게는 90 내지 99.9wt%의 범위인 것이 바람직하다.

[0177] 예를 들어, 스크린 프린팅 또는 스텐실 프린팅이 사용되는 경우, 중합체와 표면 개질된 나노 입자의 총 함량이 50 내지 99.9wt%, 보다 바람직하게는 70 내지 99.9wt%의 범위인 것이 바람직하다.

[0178] 예를 들어, 분무 코팅이 사용되는 경우, 중합체와 표면 개질된 나노 입자의 총 함량이 5 내지 30wt%, 보다 바람직하게는 5 내지 25wt%, 가장 바람직하게는 5 내지 20wt%의 범위인 것이 바람직하다.

[0179] 예를 들어, 슬롯 코팅이 사용되는 경우, 중합체와 표면 개질된 나노 입자의 총 함량이 50 내지 99.9wt%, 보다 바람직하게는 70 내지 99wt%의 범위인 것이 바람직하다.

[0180] 예를 들어, 스핀 코팅이 사용되는 경우, 중합체와 표면 개질된 나노 입자의 총 함량이 5 내지 90wt%, 보다 바람직하게는 20 내지 80wt%의 범위인 것이 바람직하다.

[0181] 예를 들어, 잉크젯 프린팅이 사용되는 경우, 중합체와 표면 개질된 나노 입자의 총 함량이 5 내지 99wt%, 보다 바람직하게는 20 내지 95wt%의 범위인 것이 바람직하다.

[0182] 예를 들어, 분무 코팅이 사용되는 경우, 바람직한 용매 시스템은, 비점이 <90℃인 용매 A) 및 비점이 >90℃인 용매 B)를 포함한다. 저비점 용매 A)는 바람직하게는 에스테르, 에테르 및/또는 케톤 용매이고, 고비점 용매 B)는 바람직하게는 에스테르, 에테르, 알칸 및/또는 방향족 용매이다.

[0183] 또한, 본 발명의 제형의 제조방법이 제공되는데, 여기서, 상기에서 정의된 바와 같은 제1 반복 단위 U^1 및 제2 반복 단위 U^2를 포함하는 중합체는 표면 개질된 나노 입자의 분산물과 혼합되고, 상기 표면 개질된 나노 입자는 어떠한 이산화지르코늄도 함유하지 않는다. 상기 분산물에서, 표면 개질된 나노 입자는 물 또는 상기한 바와 같은 임의의 다른 적합한 용매일 수 있는 액체에 분산된다.

[0184] 또한, 중합체는 용액 형태로 제공되는 것이 바람직하다. 중합체를 위한 용매에 대해, 상기 용매가 충분한 양으로 중합체를 용해시킬 수 있는 한 특별히 제한되지 않는다. 일반적으로, 중합체는 표면 개질된 나노 입자가 분산되어 있는 액체와 동일하거나 유사하거나 적어도 상용가능한 적합한 용매에 용해된다.

[0185] 중합체에 대해 적합한 용매의 바람직한 예는, 물, 에테르, 사이클릭 에테르, 케톤, 에스테르, 혼합된 에테르/에스테르 용매, 탄화수소, 방향족 용매 및 이들 중 임의의 것들의 임의의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 여기서, 용매 중 1개 이상의 수소 원자는 염소 또는 불소 원자로 임의로 치환될 수 있다.

[0186] 에테르의 바람직한 예는, 메틸-tert-부틸에테르, 디-에틸에테르, 메틸-이소부틸에테르, 메티-이소프로필에테르, 디-n-프로필에테르, 디-이소프로필에테르, 메틸-사이클로펜틸에테르, 디-부틸- 및 디-펜틸에테르의 모든 이성질체, 및 에틸렌글리콜-디메틸에테르, 에틸렌글리콜-디에틸에테르, 프로필렌글리콜-디메틸에테르, 프로필렌글리콜-디에틸에테르, 디에틸렌글리콜-디메틸 에테르 및 디프로필렌글리콜-디메틸 에테르와 같은 폴리에테르이다.

[0187] 사이클릭 에테르의 바람직한 예는, 테트라하이드로푸란(THF), 2-메틸-테트라하이드로푸란, 1,3-디옥솔란, 테트라하이드로피란 및 1,4-디옥산이다.

[0188] 케톤의 바람직한 예는, 아세톤, 메틸-에틸-케톤, 메틸-이소부틸-케톤, 2- 또는 3-, n- 또는 이소-펜타논, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, n- 또는 이소-, 2- 또는 3-헥사논, n- 또는 이소-, 2-, 3- 또는 4-헵타논이다.

[0189] 에스테르의 바람직한 예는, 메틸-아세테이트, 에틸-아세테이트, 프로필-아세테이트, n-부틸-아세테이트, 이소-부틸-아세테이트, tert-부틸 아세테이트, 아디프산 디메틸 에스테르, 메틸-벤조에이트, 디메틸석시네이트, 및 γ-부티로락톤 및 γ- 또는 ε-발레로락톤과 같은 사이클릭 에스테르이다.

[0190] 혼합된 에테르/에스테르 용매의 바람직한 예는, 2-메톡시-프로필 아세테이트(PGMEA), 부틸 글리콜 아세테이트, 에틸렌글리콜-메틸에테르-아세테이트 및 에틸렌글리콜-에틸에테르-아세테이트이다.

[0191] 탄화수소의 바람직한 예는, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸과 같은 선형 탄화수소, 및 예를 들어 이소-옥탄과 같은 분지형 이성질체, 및 사이클로펜탄, 사이클로 헥산 및 데칼린과 같은 사이클릭 탄화수소, 및 예를 들어 통속명 벤진, 페트롤에테르 하에 공지된 혼합물, 예를 들어 상표명 Shellsol® 및 Isopar® 하에 입수가능한 화이트 스피릿 및 미네랄 스피릿이다.

[0192] 방향족 용매의 바람직한 예는, 벤젠, 톨루엔, 오르토-자일렌, 메타-자일렌, 파라-자일렌, 클로로 벤젠, 디클로로 벤젠, 아니솔 및 메틸 아니솔 및 이들 중 임의의 것들의 임의의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0193] 상기 제형을 제조하기 위해 사용되는 용매(들)은, 이들이 본 발명의 제형을 LED 전구체에 도포하기 위해 사용되는 개별 도포 방법에 대해 적합하도록 선택되거나 개질된다. 예를 들어, 용매의 증발 및 동시 필름 형성 동안, 표면 개질된 나노 입자의 분산성은 감소되어야 하며, 가시 광에 대한 투명한 코팅을 방지하는 입자형 구조를 형성할 수 있는 물질들의 집합은 발생하지 않아야 한다. 양호한 코팅 결과 및 신뢰할 수있는 데이터는, 용매, 예를 들어 에테르, 에스테르, 케톤, 탄화수소 및 방향족 용매를 사용하여 달성될 수 있다.

[0194] 바람직하게는, 제형은, 컨버터, 점도 개질제, 계면활성제, 필름 형성에 영향을 미치는 첨가제, 증발 거동에 영향을 미치는 첨가제 및 가교결합제로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 가장 바람직하게는, 상기 제형은 컨버터를 추가로 포함한다.

[0195] 바람직한 양태에서, 표면 개질된 나노 입자의 분산물은 중합체 용액에 첨가된 후 혼합된다. 이러한 바람직한 양태의 대안으로서, 중합체 용액이 표면 개질된 나노 입자 용액에 첨가된 후 혼합될 수 있다.

[0196] 본 발명의 제형은 주위 온도, 즉, 25℃에서 제조되는 것이 바람직하지만, 승온에서 제조될 수도 있다.

[0197] 또한, LED용 밀봉 물질이 제공되며, 상기 밀봉 물질은,

[0198] (a) 본 발명에 따른 제형을 제공하는 단계; 및

[0199] (b) 상기 제형을 70 내지 300℃의 온도에서 1 내지 24시간 동안 경화시키는 단계에 의해 수득가능하다.

[0200] 단계 (b)의 경화는, 핫 플레이트, 퍼니스, 또는 기상 챔버에서 실시되는 것이 바람직하다.

[0201] 바람직하게는, 단계 (b)의 경화는, 100 내지 280℃, 보다 바람직하게는 120 내지 270℃, 가장 바람직하게는 150 내지 250℃의 온도의 핫 플레이트에서 실시된다.

[0202] 다른 바람직한 양태에서, 단계 (b)의 경화는, 100 내지 280℃, 보다 바람직하게는 120 내지 270℃, 가장 바람직하게는 150 내지 250℃의 퍼니스에서 실시된다.

[0203] 다른 바람직한 양태에서, 단계 (b)의 경화는, 70 내지 95℃, 보다 바람직하게는 80 내지 90℃의 온도의, 50 내지 99%, 보다 바람직하게는 60 내지 95%, 가장 바람직하게는 80 내지 90%의 상대 습도를 갖는 기상 챔버에서 실시된다.

[0204] 바람직하게는, 경화 시간은, 도포 두께, 중합체의 단량체 조성, 및 경화 방법에 따라 2 내지 20시간, 보다 바람직하게는 3 내지 18시간, 가장 바람직하게는 4 내지 16시간이다.

[0205] 또한, 본 발명의 밀봉 물질을 포함하는 LED가 제공된다. 특히 본원에서, 반도체 광원(LED 칩) 및 하나 이상의 컨버터, 바람직하게는 인광체 또는 양자 물질을 포함하는 LED가 바람직하다. LED는 바람직하게는 백색 발광이거나, 특정 색점(컬러-온-디멘드(color-on-demand) 이론)을 갖는 광을 방출한다. 컬러-온-디멘드 개념은 하나 이상의 인광체를 사용하는 pc-LED(인광체 전환된 LED)를 사용하여 특정 색점을 갖는 빛을 생성하는 것을 의미한다.

[0206] 본 발명에 따른 LED의 바람직한 양태에서, 반도체 광원(LED 칩)은 특히 화학식 $In_iGa_jAl_kN$(여기서, $0 \leq i$, $0 \leq j$, $0 \leq k$이고, $i + j + k = 1$이다)의 발광 질화칼륨알루미늄인듐이다. 이들은 다양한 구조의 발광 LED 칩일 수 있다.

[0207] 본 발명에 따른 LED의 바람직한 양태에서, LED는 ZnO, TCO(transparent conducting oxide: 투명 전도성 산화물), ZnSe 또는 SiC계 발광 배열이다.

[0208] 본 발명에 따른 광원의 추가의 바람직한 양태에서, LED는 전계 발광 및/또는 광 발광을 나타내는 광원이다.

[0209] 본 발명의 밀봉 물질이 LED의 컨버터 층에 포함되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 컨버터 층은 밀봉 물질 및 컨버터, 보다 바람직하게는 인광체 및/또는 양자 물질을 포함한다. 컨버터 층은 각각의 적용 유형에 따라, 반도체 광원(LED 칩)에 직접 배열되거나, 다르게는 이로부터 떨어져 배열될 수 있다(후자의 배열은 "원격 인광체 기술"도 포함한다). 원격 인광체 기술의 이점은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어, 간행물[Japanese J. of Appl. Phys. Vol. 44, No. 21 (2005), L649-L651]에 의해 밝혀졌다.

[0210] 반도체 광원(LED 칩)과 컨버터 층 사이의 광학 커플링은, 광 전도성 배열에 의해서도 달성될 수 있다. 이는 반도체가 중앙 위치에 설치되고, 광 전도성 디바이스, 예를 들어 광학 섬유에 의해 컨버터 층에 광학적으로 커플링될 수 있게 한다. 이러한 방식으로, 라이트 스크린 및 광원에 커플링되는 광 도파관을 형성하도록 배열될 수

있는 하나 또는 여러 종류의 인광체로만 구성되는 조명 요구에 적합한 램프를 달성하는 것이 바람직하다. 이러한 방식으로, 전기 설치에 유리한 위치에 강한 광원을 배치할 수 있고, 추가의 전기적 케이블링(cabling)하지 않는 대신 광학 도파관의 배치에 의해서만 모든 원하는 위치에서 광학 도파관에 커플링되는 인광체를 포함하는 램프를 설치할 수 있다.

[0211] 바람직하게는, 컨버터는 인광체, 즉, 발광 특성을 갖는 물질이다. 용어 "발광"은 인광 및 형광 둘 다를 포함하는 것으로 의도된다.

[0212] 본 발명의 목적을 위해, 인광체의 유형은 특별히 제한되지 않는다. 적합한 인광체는 당업자에게 널리 공지되어 있고, 상업적 공급원으로부터 쉽게 얻을 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 용어 "인광체"는 전자기 스펙트럼의 하나의 파장에서 흡수하고 상이한 파장에서 방출하는 물질을 포함하는 것으로 의도된다.

[0213] 적합한 인광체의 예는 하나 이상의 방출 중심을 포함하는 입자 형태의 무기 형광 물질이다. 이러한 방사 센터는, 예를 들어, 바람직하게는 희토류 원소, 전이 금속 원소, 주족 원소 및 이들의 임의의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 원자 또는 이온인 일명 활성제의 사용에 의해 형성될 수 있다. 적합한 희토류 원소의 예는, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 적합한 전이 금속 원소의 예는, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au 및 Zn으로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 적합한 주족 원소의 예는, Na, Tl, Sn, Pb, Sb 및 Bi로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 적합한 인광체의 예는, 석류석, 실리케이트, 오르토실리케이트, 티오갈레이트, 황화물, 질화물, 규소계 옥시니트릴, 니트리도실리케이트, 니트리도알루미늄실리케이트, 옥소니트리도실리케이트, 옥소니트리도알루미늄실리케이트 및 희토류 도핑된 시알론계 인광체를 포함한다.

[0214] 적합한 황색 인광체는, 예를 들어, Ce로 도핑된 $(Gd,Y)_3(Al,Ga)_5O_{12}$, 예를 들어 상업적으로 입수가능한 세륨 도핑된 이트륨 알루미늄 석류석(빈번하게는 "Ce:YAG" 또는 "YAG:Ce"로 축약됨); 또는 Y, Gd, La 및 Lu로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 M을 포함하는 $Th_{3-x}M_xO_{12}$:Ce(TAG); 또는 $Sr_{2-x-y}Ba_xCa_ySiO_4$:Eu를 포함할 수 있거나, 이들에 기초할 수 있다.

[0215] 녹색 인광체의 예는 $SrGa_2S_4$:Eu; $Sr_{2-y}Ba_ySiO_4$:Eu 및/또는 $SrSi_2O_2N_2$:Eu로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0216] LED의 컨버터 층의 컨버터로서 사용될 수 있는 인광체는, 예를 들어, $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$, $BaSi_2O_5:Pb^{2+}$, $Ba_xSr_{1-x}F_2:Eu^{2+}$, $BaSrMgSi_2O_7:Eu^{2+}$, $BaTiP_2O_7$, $(Ba,Ti)_2P_2O_7:Ti$, $Ba_3WO_6:U$, $BaY_2F_8:Er^{3+},Yb^{+}$, $Be_2SiO_4:Mn^{2+}$, $Bi_4Ge_3O_{12}$, $CaAl_2O_4:Ce^{3+}$, $CaLa_4O_7:Ce^{3+}$, $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $CaAl_2O_4:Mn^{2+}$, $CaAl_4O_7:Pb^{2+},Mn^{2+}$, $CaAl_2O_4:Tb^{3+}$, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}:Eu^{2+}$, $Ca_2B_5O_9Br:Eu^{2+}$, $Ca_2B_5O_9Cl:Eu^{2+}$, $Ca_2B_5O_9Cl:Pb^{2+}$, $CaB_2O_4:Mn^{2+}$, $Ca_2B_2O_5:Mn^{2+}$, $CaB_2O_4:Pb^{2+}$, $CaB_2P_2O_9:Eu^{2+}$, $Ca_5B_2SiO_{10}:Eu^{3+}$, $Ca_{0.5}Ba_{0.5}Al_{12}O_{19}:Ce^{3+},Mn^{2+}$, $Ca_2Ba_3(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$, SiO_2 중 $CaBr_2:Eu^{2+}$, SiO_2 중 $CaCl_2:Eu^{2+}$, SiO_2 중 $CaCl_2:Eu^{2+},Mn^{2+}$, $CaF_2:Ce^{3+}$, $CaF_2:Ce^{3+},Mn^{2+}$, $CaF_2:Ce^{3+},Tb^{3+}$, $CaF_2:Eu^{2+}$, $CaF_2:Mn^{2+}$, $CaF_2:U$, $CaGa_2O_4:Mn^{2+}$, $CaGa_4O_7:Mn^{2+}$, $CaGa_2S_4:Ce^{3+}$, $CaGa_2S_4:Eu^{2+}$, $CaGa_2S_4:Mn^{2+}$, $CaGa_2S_4:Pb^{2+}$, $CaGeO_3:Mn^{2+}$, SiO_2 중 $CaI_2:Eu^{2+}$, SiO_2 중 $CaI_2:Eu^{2+},Mn^{2+}$, $CaLaBO_4:Eu^{3+}$, $CaLaB_3O_7:Ce^{3+},Mn^{2+}$, $Ca_2La_2BO_{6.5}:Pb^{2+}$, $Ca_2MgSi_2O_7$, $Ca_2MgSi_2O_7:Ce^{3+}$, $CaMgSi_2O_6:Eu^{2+}$, $Ca_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$, $Ca_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$, $CaMgSi_2O_6:Eu^{2+},Mn^{2+}$, $Ca_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Mn^{2+}$, $CaMoO_4$, $CaMoO_4:Eu^{3+}$, $CaO:Bi^{3+}$, $CaO:Cd^{2+}$, $CaO:Cu^{+}$, $CaO:Eu^{3+}$, $CaO:Eu^{3+},Na^{+}$, $CaO:Mn^{2+}$, $CaO:Pb^{2+}$, $CaO:Sb^{3+}$, $CaO:Sm^{3+}$, $CaO:Tb^{3+}$, CaO:Tl, $CaO:Zn^{2+}$, $Ca_2P_2O_7:Ce^{3+}$, α-$Ca_3(PO_4)_2:Ce^{3+}$, β-$Ca_3(PO_4)_2:Ce^{3+}$, $Ca_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$, $Ca_5(PO_4)_3Cl:Mn^{2+}$, $Ca_5(PO_4)_3Cl:Sb^{3+}$, $Ca_5(PO_4)_3Cl:Sn^{2+}$, β-$Ca_3(PO_4)_2:Eu^{2+},Mn^{2+}$, $Ca_5(PO_4)_3F:Mn^{2+}$, $Ca_5(PO_4)_3F:Sb^{3+}$, $Ca_5(PO_4)_3F:Sn^{2+}$, α-$Ca_3(PO_4)_2:Eu^{2+}$, β-$Ca_3(PO_4)_2:Eu^{2+}$, $Ca_2P_2O_7:Eu^{2+}$, $Ca_2P_2O_7:Eu^{2+},Mn^{2+}$, $CaP_2O_6:Mn^{2+}$, α-$Ca_3(PO_4)_2:Pb^{2+}$, α-$Ca_3(PO_4)_2:Sn^{2+}$, β-$Ca_3(PO_4)_2:Sn^{2+}$, β-$Ca_2P_2O_7:Sn,Mn$, α-$Ca_3(PO_4)_2:Tr$, $CaS:Bi^{3+}$, $CaS:Bi^{3+},Na$, $CaS:Ce^{3+}$,

$CaS:Eu^{2+}$, $CaS:Cu^{+},Na^{+}$, $CaS:La^{3+}$, $CaS:Mn^{2+}$, $CaSO_4:Bi$, $CaSO_4:Ce^{3+}$, $CaSO_4:Ce^{3+},Mn^{2+}$, $CaSO_4:Eu^{2+}$, $CaSO_4:Eu^{2+},Mn^{2+}$, $CaSO_4:Pb^{2+}$, $CaS:Pb^{2+}$, $CaS:Pb^{2+},Cl$, $CaS:Pb^{2+},Mn^{2+}$, $CaS:Pr^{3+},Pb^{2+},Cl$, $CaS:Sb^{3+}$, $CaS:Sb^{3+},Na$, $CaS:Sm^{3+}$, $CaS:Sn^{2+}$, $CaS:Sn^{2+},F$, $CaS:Tb^{3+}$, $CaS:Tb^{3+},Cl$, $CaS:Y^{3+}$, $CaS:Yb^{2+}$, $CaS:Yb^{2+},Cl$, $CaSiO_3:Ce^{3+}$, $Ca_3SiO_4Cl_2:Eu^{2+}$, $Ca_3SiO_4Cl_2:Pb^{2+}$, $CaSiO_3:Eu^{2+}$, $CaSiO_3:Mn^{2+},Pb$, $CaSiO_3:Pb^{2+}$, $CaSiO_3:Pb^{2+},Mn^{2+}$, $CaSiO_3:Ti^{4+}$, $CaSr_2(PO_4)_2:Bi^{3+}$, β-$(Ca,Sr)_3(PO_4)_2:Sn^{2+}Mn^{2+}$, $CaTi_{0,9}Al_{0,1}O_3:Bi^{3+}$, $CaTiO_3:Eu^{3+}$, $CaTiO_3:Pr^{3+}$, $Ca_5(VO_4)_3Cl$, $CaWO_4$, $CaWO_4:Pb^{2+}$, $CaWO_4:W$, $Ca_3WO_6:U$, $CaYAlO_4:Eu^{3+}$, $CaYBO_4:Bi^{3+}$, $CaYBO_4:Eu^{3+}$, $CaYB_{0,8}O_{3,7}:Eu^{3+}$, $CaY_2ZrO_6:Eu^{3+}$, $(Ca,Zn,Mg)_3(PO_4)_2:Sn$, CeF_3, $(Ce,Mg)BaAl_{11}O_{18}:Ce$, $(Ce,Mg)SrAl_{11}O_{18}:Ce$, $CeMgAl_{11}O_{19}:Ce:Tb$, $Cd_2B_6O_{11}:Mn^{2+}$, $CdS:Ag^{+},Cr$, $CdS:In$, $CdS:In,Te$, $CdS:Te$, $CdWO_4$, CsF, CsI, $CsI:Na^{+}$, $CsI:Tl$, $(ErCl_3)_{0,25}(BaCl_2)_{0,75}$, $GaN:Zn$, $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$, $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr,Ce$, $GdNbO_4:Bi^{3+}$, $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, $Gd_2O_2SPr^{3+}$, $Gd_2O_2S:Pr,Ce,F$, $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$, $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$, $KAI_{11}O_{17}:Tl^{+}$, $KGa_{11}O_{17}:Mn^{2+}$, $K_2La_2Ti_3O_{10}:Eu$, $KMgF_3:Eu^{2+}$, $KMgF_3:Mn^{2+}$, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, $LaAl_3B_4O_{12}:Eu^{3+}$, $LaAlB_2O_6:Eu^{3+}$, $LaAlO_3:Eu^{3+}$, $LaAlO_3:Sm^{3+}$, $LaAsO_4:Eu^{3+}$, $LaBr_3:Ce^{3+}$, $LaBO_3:Eu^{3+}$, $(La,Ce,Tb)PO_4:Ce:Tb$, $LaCl_3:Ce^{3+}$, $La_2O_3:Bi^{3+}$, $LaOBr:Tb^{3+}$, $LaOBr:Tm^{3+}$, $LaOCl:Bi^{3+}$, $LaOCl:Eu^{3+}$, $LaOF:Eu^{3+}$, $La_2O_3:Eu^{3+}$, $La_2O_3:Pr^{3+}$, $La_2O_2S:Tb^{3+}$, $LaPO_4:Ce^{3+}$, $LaPO_4:Eu^{3+}$, $LaSiO_3Cl:Ce^{3+}$, $LaSiO_3Cl:Ce^{3+},Tb^{3+}$, $LaVO_4:Eu^{3+}$, $La_2W_3O_{12}:Eu^{3+}$, $LiAlF_4:Mn^{2+}$, $LiAl_5O_8:Fe^{3+}$, $LiAlO_2:Fe^{3+}$, $LiAlO_2:Mn^{2+}$, $LiAl_5O_8:Mn^{2+}$, $Li_2CaP_2O_7:Ce^{3+},Mn^{2+}$, $LiCeBa_4Si_4O_{14}:Mn^{2+}$, $LiCeSrBa_3Si_4O_{14}:Mn^{2+}$, $LiInO_2:Eu^{3+}$, $LiInO_2:Sm^{3+}$, $LiLaO_2:Eu^{3+}$, $LuAlO_3:Ce^{3+}$, $(Lu,Gd)_2SiO_5:Ce^{3+}$, $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$, $Lu_2Si_2O_7:Ce^{3+}$, $LuTaO_4:Nb^{5+}$, $Lu_{1-x}Y_xAlO_3:Ce^{3+}$, $MgAl_2O_4:Mn^{2+}$, $MgSrAl_{10}O_{17}:Ce$, $MgB_2O_4:Mn^{2+}$, $MgBa_2(PO_4)_2:Sn^{2+}$, $MgBa_2(PO_4)_2:U$, $MgBaP_2O_7:Eu^{2+}$, $MgBaP_2O_7:Eu^{2+},Mn^{2+}$, $MgBa_3Si_2O_8:Eu^{2+}$, $MgBa(SO_4)_2:Eu^{2+}$, $Mg_3Ca_3(PO_4)_4:Eu^{2+}$, $MgCaP_2O_7:Mn^{2+}$, $Mg_2Ca(SO_4)_3:Eu^{2+}$, $Mg_2Ca(SO_4)_3:Eu^{2+},Mn^{2}$, $MgCeAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$, $Mg_4(F)GeO_6:Mn^{2+}$, $Mg_4(F)(Ge,Sn)O_6:Mn^{2+}$, $MgF_2:Mn^{2+}$, $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$, $Mg_8Ge_2O_{11}F_2:Mn^{4+}$, $MgS:Eu^{2+}$, $MgSiO_3:Mn^{2+}$, $Mg_2SiO_4:Mn^{2+}$, $Mg_3SiO_3F_4:Ti^{4+}$, $MgSO_4:Eu^{2+}$, $MgSO_4:Pb^{2+}$, $(Mg,Sr)Ba_2Si_2O_7:Eu^{2+}$, $MgSrP_2O_7:Eu^{2+}$, $MgSr_5(PO_4)_4:Sn^{2+}$, $MgSr_3Si_2O_8:Eu^{2+},Mn^{2+}$, $Mg_2Sr(SO_4)_3:Eu^{2+}$, $Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$, $MgWO_4$, $MgYBO_4:Eu^{3+}$, $Na_3Ce(PO_4)_2:Tb^{3+}$, $NaI:Tl$, $Na_{1,23}K_{0,42}Eu_{0,12}TiSi_4O_{11}:Eu^{3+}$, $Na_{1,23}K_{0,42}Eu_{0,12}TiSi_5O_{13}*xH_2O:Eu^{3+}$, $Na_{1,29}K_{0,46}Er_{0,08}TiSi_4O_{11}:Eu^{3+}$, $Na_2Mg_3Al_2Si_2O_{10}:Tb$, $Na(Mg_{2-x}Mn_x)LiSi_4O_{10}F_2:Mn$, $NaYF_4:Er^{3+},Yb^{3+}$, $NaYO_2:Eu^{3+}$, P46(70%) + P47(30%), $SrAl_{12}O_{19}:Ce^{3+}$, Mn^{2+}, $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, $SrAl_4O_7:Eu^{3+}$, $SrAl_{12}O_{19}:Eu^{2+}$, $SrAl_2S_4:Eu^{2+}$, $Sr_2B_5O_9Cl:Eu^{2+}$, $SrB_4O_7:Eu^{2+}(F,Cl,Br)$, $SrB_4O_7:Pb^{2+}$, $SrB_4O_7:Pb^{2+},Mn^{2+}$, $SrB_8O_{13}:Sm^{2+}$, $Sr_xBa_yCl_zAl_2O_{4-z/2}:Mn^{2+}$, Ce^{3+}, $SrBaSiO_4:Eu^{2+}$, SiO_2 중 $Sr(Cl,Br,I)_2:Eu^{2+}$, SiO_2 중 $SrCl_2:Eu^{2+}$, $Sr_5Cl(PO_4)_3:Eu$, $Sr_wF_xB_4O_{6.5}:Eu^{2+}$, $Sr_wF_xB_yO_z:Eu^{2+}$, Sm^{2+}, $SrF_2:Eu^{2+}$, $SrGa_{12}O_{19}:Mn^{2+}$, $SrGa_2S_4:Ce^{3+}$, $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$, $SrGa_2S_4:Pb^{2+}$, $SrIn_2O_4:Pr^{3+},Al^{3+}$, $(Sr,Mg)_3(PO_4)_2:Sn$, $SrMgSi_2O_6:Eu^{2+}$, $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$, $Sr_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$, $SrMoO_4:U$, $SrO*3B_2O_3:Eu^{2+},Cl$, β-$SrO*3B_2O_3:Pb^{2+}$, β-$SrO*3B_2O_3:Pb^{2+},Mn^{2+}$, α-$SrO*3B_2O_3:Sm^{2+}$, $Sr_6P_5BO_{20}:Eu$, $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$, $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+},Pr^{3+}$, $Sr_5(PO_4)_3Cl:Mn^{2+}$, $Sr_5(PO_4)_3Cl:Sb^{3+}$, $Sr_2P_2O_7:Eu^{2+}$, β-$Sr_3(PO_4)_2:Eu^{2+}$, $Sr_5(PO_4)_3F:Mn^{2+}$, $Sr_5(PO_4)_3F:Sb^{3+}$, $Sr_5(PO_4)_3F:Sb^{3+},Mn^{2+}$, $Sr_5(PO_4)_3F:Sn^{2+}$, $Sr_2P_2O_7:Sn^{2+}$, β-$Sr_3(PO_4)_2:Sn^{2+}$, β-$Sr_3(PO_4)_2:Sn^{2+},Mn^{2+}(Al)$, $SrS:Ce^{3+}$, $SrS:Eu^{2+}$, $SrS:Mn^{2+}$, $SrS:Cu^{+},Na$, $SrSO_4:Bi$, $SrSO_4:Ce^{3+}$, $SrSO_4:Eu^{2+}$, $SrSO_4:Eu^{2+},Mn^{2+}$, $Sr_5Si_4O_{10}Cl_6:Eu^{2+}$, $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$, $SrTiO_3:Pr^{3+}$,

$SrTiO_3:Pr^{3+},Al^{3+}$, $Sr_3WO_6:U$, $SrY_2O_3:Eu^{3+}$, $ThO_2:Eu^{3+}$, $ThO_2:Pr^{3+}$, $ThO_2:Tb^{3+}$, $YAl_3B_4O_{12}:Bi^{3+}$, $YAl_3B_4O_{12}:Ce^{3+}$, $YAl_3B_4O_{12}:Ce^{3+},Mn$, $YAl_3B_4O_{12}:Ce^{3+},Tb^{3+}$, $YAl_3B_4O_{12}:Eu^{3+}$, $YAl_3B_4O_{12}:Eu^{3+},Cr^{3+}$, $YAl_3B_4O_{12}:Th^{4+},Ce^{3+},Mn^{2+}$, $YAlO_3:Ce^{3+}$, $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, $Y_3Al_5O_{12}:Cr^{3+}$, $YAlO_3:Eu^{3+}$, $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3r}$, $Y_4Al_2O_9:Eu^{3+}$, $Y_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}$, $YAlO_3:Sm^{3+}$, $YAlO_3:Tb^{3+}$, $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$, $YAsO_4:Eu^{3+}$, $YBO_3:Ce^{3+}$, $YBO_3:Eu^{3+}$, $YF_3:Er^{3+},Yb^{3+}$, $YF_3:Mn^{2+}$, $YF_3:Mn^{2+},Th^{4+}$, $YF_3:Tm^{3+},Yb^{3+}$, $(Y,Gd)BO_3:Eu$, $(Y,Gd)BO_3:Tb$, $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$, $Y_{1,34}Gd_{0,60}O_3(Eu,Pr)$, $Y_2O_3:Bi^{3+}$, $YOBr:Eu^{3+}$, $Y_2O_3:Ce$, $Y_2O_3:Er^{3+}$, $Y_2O_3:Eu^{3+}$(YOE), $Y_2O_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$, $YOCl:Ce^{3+}$, $YOCl:Eu^{3+}$, $YOF:Eu^{3+}$, $YOF:Tb^{3+}$, $Y_2O_3:Ho^{3+}$, $Y_2O_2S:Eu^{3+}$, $Y_2O_2S:Pr^{3+}$, $Y_2O_2S:Tb^{3+}$, $Y_2O_3:Tb^{3+}$, $YPO_4:Ce^{3+}$, $YPO_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$, $YPO_4:Eu^{3+}$, $YPO_4:Mn^{2+},Th^{4+}$, $YPO_4:V^{5+}$, $Y(P,V)O_4:Eu$, $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$, $YTaO_4$, $YTaO_4:Nb^{5+}$, $YVO_4:Dy^{3+}$, $YVO_4:Eu^{3+}$, $ZnAl_2O_4:Mn^{2+}$, $ZnB_2O_4:Mn^{2+}$, $ZnBa_2S_3:Mn^{2+}$, $(Zn,Be)_2SiO_4:Mn^{2+}$, $Zn_{0,4}Cd_{0,6}S:Ag$, $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S:Ag$, $(Zn,Cd)S:Ag,Cl$, $(Zn,Cd)S:Cu$, $ZnF_2:Mn^{2+}$, $ZnGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$, $ZnGa_2S_4:Mn^{2+}$, $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$, $(Zn,Mg)F_2:Mn^{2+}$, $ZnMg_2(PO_4)_2:Mn^{2+}$, $(Zn,Mg)_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$, $ZnO:Al^{3+},Ga^{3+}$, $ZnO:Bi^{3+}$, $ZnO:Ga^{3+}$, ZnO:Ga, ZnO-CdO:Ga, ZnO:S, ZnO:Se, ZnO:Zn, $ZnS:Ag^{+},Cl^{-}$, ZnS:Ag,Cu,Cl, ZnS:Ag,Ni, ZnS:Au,In, ZnS-CdS(25-75), ZnS-CdS(50-50), ZnS-CdS(75-25), ZnS-CdS:Ag,Br,Ni, $ZnS-CdS:Ag^{+},Cl$, ZnS-CdS:Cu,Br, ZnS-CdS:Cu,I, $ZnS:Cl^{-}$, $ZnS:Eu^{2+}$, ZnS:Cu, $ZnS:Cu^{+},Al^{3+}$, $ZnS:Cu^{+},Cl^{-}$, ZnS:Cu,Sn, $ZnS:Eu^{2+}$, $ZnS:Mn^{2+}$, ZnS:Mn,Cu, $ZnS:Mn^{2+},Te^{2+}$, ZnS:P, $ZnS:P^{3-},Cl^{-}$, $ZnS:Pb^{2+}$, $ZnS:Pb^{2+},Cl^{-}$, ZnS:Pb,Cu, $Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$, $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, $Zn_2SiO_4:Mn^{2+},As^{5+}$, $Zn_2SiO_4:Mn,Sb_2O_2$, $Zn_2SiO_4:Mn^{2+},P$, $Zn_2SiO_4:Ti^{4+}$, $ZnS:Sn^{2+}$, ZnS:Sn,Ag, $ZnS:Sn^{2+},Li^{+}$, ZnS:Te,Mn, ZnS-ZnTe:Mn^{2+}, $ZnSe:Cu^{+},Cl$ 및/또는 $ZnWO_4$이다.

[0217] 마지막으로, 본 발명은 다음 단계들을 포함하는 LED의 제조방법을 제공한다:

[0218] (a) 본 발명에 따른 제형을 LED 전구체에 도포하는 단계; 및

[0219] (b) 상기 제형을 70 내지 300℃의 온도에서 1 내지 24시간 동안 경화시키는 단계.

[0220] 바람직하게는, LED 전구체는 반도체 광원(LED 칩) 및/또는 리드 프레임 및/또는 금 와이어 및/또는 솔더(플립 칩)을 포함한다. LED 전구체는 컨버터 및/또는 제1 광학재 및/또는 제2 광학재를 임의로 추가로 포함할 수 있다.

[0221] 컨버터 층은 각각의 적용 유형에 따라, 반도체 광원(LED 칩) 상에 직접 배열되거나, 다르게는 이로부터 떨어져 배열될 수 있다. 밀봉 물질은 LED 디바이스의 외부 환경에 대한 장벽을 형성하여, 컨버터 및/또는 LED 칩을 보호한다. 밀봉 물질은 컨버터 및/또는 LED 칩과 직접 접촉하는 것이 바람직하다. 밀봉 물질은 LED 칩 및/또는 리드 프레임 및/또는 금 와이어 및/또는 솔더(플립 칩), 충전재, 컨버터 및 1 차 및 2 차 광학재를 포함하는 LED 디바이스의 일부일 수 있다.

[0222] 단계 (a)에서 LED 전구체에 도포되는 제형은 컨버터 층의 일부를 형성하는 것이 바람직하다. 컨버터 층이 LED 칩에 직접 접촉되거나 이로부터 원격 배열되는 것이 더 바람직할 수 있다.

[0223] 바람직하게는, 컨버터 층은 상기에서 정의된 바와 같은 인광체 및/또는 양자 물질을 추가로 포함한다.

[0224] 제형은 단계 (a)에서 LED에 대해 1㎛ 내지 1cm, 보다 바람직하게는 10㎛ 내지 1㎜의 두께의 층으로 도포되는 것이 더 바람직하다. 바람직한 양태에서, 제형은 1 내지 200㎛, 보다 바람직하게는 5 내지 150㎛, 가장 바람직하게는 10 내지 100㎛의 두께를 갖는 얇은 층으로서 도포된다. 다른 바람직한 양태에서, 제형은 200㎛ 내지 1cm, 보다 바람직하게는 200㎛ 내지 5㎜, 가장 바람직하게는 200㎛ 내지 1㎜의 두께를 갖는 두꺼운 층으로서 도포된다.

[0225] 본 발명의 제형은 임의의 적합한 도포 방법, 예를 들어 분산, 스크린 프린팅, 스텐실 프린팅, 분무 코팅, 슬롯 코팅 및 다른 방법에 의해 도포될 수 있다. 다르게는, 제형은 임의의 다른 적합한 방법, 예를 들어 스핀 코팅

또는 잉크젯 프린팅에 의해 도포될 수 있다.

[0226] 분산의 경우, 높은 함량의 중합체 및 표면 개질된 나노 입자를 갖는 제형이 사용된다. 스크린 프린팅의 경우, 특정한 보다 높은 점도를 갖는 제형이 요구된다. 점도는 중합체의 분자량을 조절함으로써 또는 소량의 용매를 첨가함으로써 조정할 수 있다.

[0227] 분무 코팅의 경우, 다소 높은 희석이 필요하며, 일반적으로 분무 코팅 제형은 70 내지 95wt%의 총 용매 함량을 포함한다. 분무 코팅 제형의 용매 함량이 매우 높기 때문에, 분무 코팅 제형은 용매의 유형에 매우 민감하다. 분무 코팅 제형은 고비점 및 저비점 용매의 혼합물로 제조되는 것이 일반적인 인식이다(예를 들어, 문헌 [Organic Coatings: Science and Technology, Z.W. Wicks et al., page 482, 3rd Edition (2007), John Wiley & Sons, Inc.]).

[0228] 예를 들어, 분산이 사용되는 경우, 중합체, 표면 개질된 나노 입자와 컨버터의 총 함량은, 70 내지 99.9wt%, 보다 바람직하게는 90 내지 99.9wt%의 범위인 것이 바람직하다. 분산을 위한 일반적인 용액은, 10 내지 35wt%의 중합체, 25 내지 40wt%의 표면 개질된 나노 입자, 30 내지 50wt%의 컨버터, <1wt%의 용매, 및 <1wt%의 기타 첨가제를 함유하며, 분산 제형의 성분들의 각각의 wt%는 총 합이 100wt%이다. 상기 용매는 순수한 용매 또는 상기 개시된 바와 같은 여러 용매들의 혼합물이다.

[0229] 예를 들어, 스크린 프린팅 또는 스텐실 프린팅이 사용되는 경우, 중합체, 표면 개질된 나노 입자와 컨버터의 총 함량은 50 내지 99.9wt%, 보다 바람직하게는 70 내지 99.9wt%의 범위인 것이 바람직하다. 스크린 프린팅 또는 스텐실 프린팅을 위한 일반적인 용액은 10 내지 15wt%의 중합체, 20 내지 30wt%의 표면 개질된 나노 입자, 40 내지 60wt%의 컨버터, 10 내지 15wt%의 용매, 및 <1wt%의 기타 첨가제를 함유하며, 스크린 프린팅 또는 스텐실 프린팅 제형의 성분들의 각각의 wt%는 총 합이 100wt%이다. 상기 용매는 순수한 용매 또는 상기 개시된 바와 같은 여러 용매들의 혼합물이다.

[0230] 예를 들어, 분무 코팅이 사용되는 경우, 중합체, 표면 개질된 나노 입자와 컨버터의 총 함량은 5 내지 30wt%, 보다 바람직하게는 5 내지 25wt%, 가장 바람직하게는 5 내지 20wt%의 범위인 것이 바람직하다. 분무 코팅을 위한 일반적인 용액은 2 내지 5wt%의 중합체, 4 내지 12wt%의 표면 개질된 나노 입자, 6 내지 20wt%의 컨버터, 70 내지 90wt%의 용매, 및 <1wt%의 기타 첨가제를 함유하며, 분무 코팅 제형의 성분들의 각각의 wt%는 총 합이 100wt%이다. 상기 용매는 순수한 용매 또는 상기 개시된 바와 같은 여러 용매들의 혼합물이다.

[0231] 예를 들어, 슬롯 코팅이 사용되는 경우, 중합체, 표면 개질된 나노 입자와 컨버터의 총 함량은 50 내지 99.9wt%, 보다 바람직하게는 70 내지 99wt%의 범위인 것이 바람직하다. 슬롯 코팅을 위한 일반적인 용액은 10 내지 15wt%의 중합체, 20 내지 30wt%의 표면 개질된 나노 입자, 40 내지 60wt%의 컨버터, 5 내지 15wt%의 용매, 및 <1wt%의 기타 첨가제를 함유하며, 슬롯 코팅 제형의 성분들의 각각의 wt%는 총 합이 100wt%이다. 상기 용매는 순수한 용매 또는 상기 개시된 바와 같은 여러 용매들의 혼합물이다.

[0232] 적합한 제형은 바람직하게는 시험 방법에 기재된 바와 같이 측정하여 1mPa·s 이상 100,000mPa·s 이하의 점도를 갖는다. 제형의 도포 동안, 제형의 점도는 조성물이 침착되는 온도를, 예를 들어 10 내지 60℃로 변화시킴으로써 임의로 변경될 수 있다. 저점도는 일반적으로 1 내지 100mPa·s의 범위인 반면, 고점도는 일반적으로 100mPa·s 이상이다.

[0233] 분무 코팅 도포를 위한 바람직한 용매 시스템은 두 그룹의 용매(들) A)와 B)로 구성된다. A)는 <90℃의 비점을 특징으로 하는 하나의 용매 또는 둘 이상의 용매의 혼합물이다. 그룹 A)의 바람직한 용매는, 메틸 아세테이트 또는 에틸 아세테이트와 같은 에스테르, THF와 같은 에테르, 또는 메틸-에틸 케톤과 같은 케톤이다. B)는 >90℃의 비점을 특징으로 하는 하나의 용매 또는 둘 이상의 용매의 혼합물이다. 그룹 B)의 바람직한 용매는, 부틸 아세테이트와 같은 에스테르, 디-부틸 에테르와 같은 에테르, 및 헵탄, 옥탄, 노난 또는 데칸과 같은 알칸, 및 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌과 같은 방향족 용매이다.

[0234] 제형은 단계 (a)에서 LED 전구체에 도포된 후, 단계 (b)에서 70 내지 300℃의 온도에서 1 내지 24시간 동안 경화된다.

[0235] 바람직하게는, 단계 (b)의 경화는 핫 플레이트, 퍼니스 또는 기후 챔버에서 실시된다.

[0236] 바람직하게는, 단계 (b)의 경화는 100 내지 280℃, 보다 바람직하게는 120 내지 270℃, 가장 바람직하게는 150 내지 250℃의 온도에서 핫 플레이트 상에서 실시된다.

[0237] 다른 바람직한 양태에서, 단계 (b)의 경화는 100 내지 280℃, 보다 바람직하게는 120 내지 270℃, 가장 바람직하게는 150 내지 250℃의 퍼니스에서 실시된다.

[0238] 다른 바람직한 양태에서, 단계 (b)의 경화는 50 내지 99%, 보다 바람직하게는 60 내지 95%, 가장 바람직하게는 80 내지 90%의 범위의 상대 습도를 갖는, 70 내지 95℃, 보다 바람직하게는 80 내지 90℃의 온도의 기후 챔버에서 실시된다.

[0239] 바람직하게는, 경화 시간은, 도포 두께, 조성물의 단량체 조성, 및 경화 방법에 따라 2 내지 20시간, 보다 바람직하게는 3 내지 18시간, 가장 바람직하게는 4 내지 16시간이다.

[0240] 본 발명에 따른 LED는, 단 몇 가지의 비제한적인 예를 언급하자면, 예를 들어 액정(LC) 디스플레이, 교통 신호등, 옥외용 디스플레이, 광고판, 일반 조명용 백라이트용으로 사용될 수 있다.

[0241] 본 발명에 따른 전형적인 LED 패키지는, LED 칩 및/또는 리드 프레임 및/또는 금 와이어 및/또는 솔더(플립 칩) 및/또는 충전재, 컨버터, 본 발명의 밀봉 물질 및 1 차 및 2 차 광학재를 포함한다. 밀봉 물질은 외부 환경 영향에 대한 표면 보호 물질의 기능을 가지며, 특히 노화 안정성에 대한 장기 신뢰성을 보장한다. 예를 들어, 본 발명에 따라, 발광 다이오드는 US 6,274,924 B1 및 US 6,204,523 B1에 개시된 것과 유사하게 구성된다.

[0242] 또한, US 2014/0369036 A1에 개시된 것과 같은 LED 필라멘트는 패키지 접착 층으로서 본 발명의 밀봉 물질을 사용하여 제조될 수 있다. 이러한 LED 필라멘트는 기판, 상기 기판의 적어도 일측면 상에 고정된 발광 유닛, 상기 발광 유닛의 주변부에 둘러싸인 패키지 접착 층을 포함한다. 기판은 연장된 바 구조로 구성된다. 발광 유닛은, 상기 기판 상에 규칙적으로 분포되고 순차적으로 서로 연속적으로 연결된 복수의 청색광 칩 및 적색광 칩을 포함한다. 패키지 접착 층은 컨버터를 포함하는 본 발명에 따른 밀봉 물질로 제조된다.

[0243] 본 발명은 이하의 실시예들에 의해 추가로 설명되며, 이는 결코 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다. 당업자는 첨부된 청구범위에서 한정되는 바와 같은 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명에 대한 다양한 변형, 추가 및 변경이 이루어질 수 있음을 인정할 것이다.

[0244] **시험 방법**

[0245] 중합체의 분자량을 폴리스티렌 표준에 대한 GPC로 측정했다. 용리액으로서 테트라하이드로푸란과 (용리액의 총 중량 대비) 1.45wt%의 헥사메틸디실라잔 혼합물을 사용했다. 컬럼은 Shodex KS-804 및 2xKS-802 및 KS-801였다. 검출기는 Agilent 1260 굴절률 검출기였다.

[0246] 점도는 3rpm의 회전 속도 및 25℃의 온도에서 Brookfield 원추형 스핀들 RC3-50-1이 장착된 Brookfield 유량계 R/S plus를 사용하여 측정했다.

[0247] **실시예**

[0248] 표 2에 나타낸 바와 같이 최대 4개의 단량체 단위로 구성되는 하기의 실록사잔 중합체를 실시예에서 사용했다:

[0249] $-[Si(CH_3)_2-NH]_a-[Si(H)CH_3-NH]_b-[Si(CH_3)_2-O]_c-[SiH_2-NH]_d-$

[0250] [표 2]

중합체 1 내지 7의 조성.

중합체	mol% a	mol% b	mol% c	mol% d	분자량 [g/mol]
중합체 1(1)	50	50	0	0	5,500
중합체 2(1)	25	25	50	0	7,700
중합체 3(2)	40	40	20	0	6,600
중합체 4(1)	40	40	20	0	7,300
중합체 5(1)	40	20	40	0	8,700
중합체 6(2)	20	40	40	0	10,100
중합체 7(1)	30	20	30	20	8,300

(1) 랜덤 공중합체 (2) 블록 공중합체

[0251]

[0252] 중합체 1은 MERCK Performance Materials Germany GmbH로부터 상표명 Durazane 1050으로 입수가능하다.

[0253] **중합체 2, 4, 5 및 7(랜덤 공중합체)의 제조**

[0254] 모든 출발 물질은 상업적 공급원으로부터, 예를 들어 미국 소재 Gelest Inc.로부터 디클로로실란을, Sigma-Aldrich로부터 디클로로메틸실란 및 디클로로디메틸실란을, 그리고 ABCR로부터 α,ω-디클로로-디메틸실리콘을 수득했다.

[0255] 일반 절차: 4l의 가압 용기를 0℃에서 1,500g의 액체 암모니아 및 3bar와 5bar 사이의 압력으로 충전했다. 표 3에 나타낸 바와 같은 디클로로실란 단량체의 혼합물 850g을 3시간에 걸쳐 천천히 첨가했다. 생성되는 반응 혼합물을 추가로 3시간 동안 교반한 후, 교반기를 정지시키고, 하부 상을 단리하고 증발시켜, 용해된 암모니아를 제거했다. 여과 후, 무색의 점성 오일이 남았다.

[0256] [표 3]

중합체 2, 4, 5 및 7의 제조에 사용된 단량체.

중합체	단량체
중합체 2	250g 의 $Cl_2Si(H)CH_3$, 600g 의 Cl-[$Si(CH_3)_2$-O]$_2$-$Si(CH_3)_2$-Cl
중합체 4	347g 의 $Cl_2Si(H)CH_3$, 194g 의 $Cl_2Si(CH_3)_2$, 307g 의 Cl-$Si(CH_3)_2$-O-$Si(CH_3)_2$-Cl
중합체 5	88g 의 $Cl_2Si(H)CH_3$, 662g 의 Cl-$Si(CH_3)_2$-O-$Si(CH_3)_2$-Cl
중합체 7	163g 의 Cl_2SiH_2, 185g 의 $Cl_2Si(H)CH_3$, 498g 의 Cl-$Si(CH_3)_2$-O-$Si(CH_3)_2$-Cl

[0257]

[0258] **중합체 3 및 6(블록 공중합체)의 제조**

[0259] 출발 물질은 상업적 공급원으로부터, 예를 들어 Sigma-Aldrich로부터 디클로로메틸실란 및 디클로로디메틸실란을, 그리고 ABCR로부터 α,ω-비스하이드록시-디메틸실리콘을 수득했다.

[0260] 일반 절차: 2l의 플라스크를 질소 대기하에서 1,000g의 n-헵탄 및 디클로로실란 단량체들의 혼합물 및 표 4에

나타낸 바와 같은 실라놀-말단화 폴리디메틸실록산으로 충전했다. 0℃의 온도에서, 용액을 통해 암모니아를 천천히 6시간 동안 버블링시켰다. 염화암모늄의 침전이 관찰되었다. 고형 염화암모늄을 여과에 의해 제거하여 투명한 여과물을 얻고, 감압하에 증발시켜 이로부터 용매를 제거했다. 무색의 저점도의 액체를 수득했다.

[0261] [표 4]

표 4: 중합체 3 및 6 의 제조에 사용된 단량체.

중합체	단량체
중합체 3	20.6g 의 $Cl_2Si(H)CH_3$, 24.9g 의 $Cl_2Si(CH_3)_2$, 5.8g 의 $HO\text{-}[Si(CH_3)_2\text{-}O]_5\text{-}H$
중합체 6	26.2g 의 $Cl_2Si(H)CH_3$, 15.4g 의 $Cl_2Si(CH_3)_2$, 16.8g 의 $HO\text{-}[Si(CH_3)_2\text{-}O]_{45}\text{-}H$

[0262]

[0263] 분자량을 다음 GPC 조건을 사용하여 분석했다: 용리액은 THF와 1.45wt%의 헥사메틸디실라잔 혼합물을 사용했으며, 컬럼은 Shodex KS-804 및 2 x KS-802 및 KS-801였고, 검출기는 Agilent 1260 굴절률 검출기였다. 보정은 폴리스티렌 표준으로 완료했다.

[0264] 유기 용매 중의 표면 개질된 나노 입자 분산물을 하기 일반 절차를 사용하여 제조했다:

[0265] 다음의 원료를 사용했다: Sigma-Aldrich로부터 입수가능한 20wt%의 수계 TiO_2 분산물, US Research Nanomaterials Inc.로부터 입수가능한 고형 $BaTiO_3$ 나노 입자, 및 SkySpring Nanomaterials Inc.로부터 입수가능한 고형 AlN 나노 입자.

[0266] 나노 입자가 고형 물질로 입수 가능한 경우, 이들을 초음파 처리로 1:3 물/이소프로판올 혼합물에 5wt%로 분산시켰다. 나노 입자를 수계 분산물으로 사용가능한 경우, 용매를 증류에 의해 이소프로판올로 부분적으로 변화시켜, >75:25의 이소프로판올:물의 비를 얻는다. 나노 입자를 알콜계 분산물으로 사용가능한 경우, 상기 물질을 전달된 대로 사용했다. 나노 입자 분산물의 고형분은 희석에 의해 또는 용매의 일부의 증발에 의해 20wt%로 조정했다. 100g의 20wt%의 나노 입자 분산물에 7g의 물을 첨가하고, 온도를 60℃로 증가시켰다. 60℃에서, 1.5g의 트리메틸-메톡시실란과 3.0g의 n-헥실트리메톡시실란 혼합물을 4시간에 걸쳐 연속적으로 첨가했다. 혼합물을 60℃에서 4시간 동안 추가로 교반했다. 이후, 150g의 PGMEA를 첨가하고, 분산물을 50℃ 및 <40mbar의 압력에서 증발시켜 100g으로 농축시켰다. 추가량의 150g의 PGMEA를 첨가하고, 분산물을 50℃ 및 <40mbar의 압력에서 증발시켜 다시 100g으로 농축시켰다. 마지막으로, 100g의 PGMEA 중 대략 23% 농축된 표면 코팅된 나노 입자 분산물을 수득했다. 분산물의 외관은 입자 크기에 따라 투명 내지 유백색이다.

[0267] 분산물 1: PGMEA 중의 20wt%의 TiO_2 나노 입자 분산물

[0268] 분산물 2: PGMEA 중의 20wt%의 $BaTiO_3$ 나노 입자 분산물

[0269] 분산물 3: PGMEA 중의 20wt%의 AlN 나노 입자 분산물

[0270] 다음에서, 실록사잔 중합체를 표면 개질된 나노 입자 분산물과 혼합하여, 밀봉 물질용 제형을 제조했다. 밀봉 물질의 굴절률을, 3inch Si 웨이퍼 상에 필름 두께 1㎛으로 상기 제형을 스핀 코팅하고, 150℃의 핫 플레이트 상에서 4시간 동안 필름을 경화시킴으로써 측정했다. 측정 도구는 25℃에서 594nm에서 작동하는 Metricon사의 Prism Coupler Model 2010/M이었다. 표 5는 중합체와 표면 개질된 나노 입자의 각각의 중량비를 나타낸다.

[0271] [표 5]

표 5: 밀봉 물질용 제형 및 굴절률.

제형	굴절률 25°C 및 594nm 에서
A: 1:1.5 의 중량비의 중합체 1 + 분산액 1	1.62
B: 1:1.5 의 중량비의 중합체 1 + 분산액 2	1.61
C: 1:1.5 의 중량비의 중합체 1 + 분산액 3	1.60

[0272]

[0273] 밀봉 물질의 굴절률을 실록사잔 중합체 대 표면 개질된 나노 입자의 비를 변화시킴으로써 조정할 수 있다. 중합체 1 및 중합체 2를 각각 표 6 및 7에 나타낸 바와 같이 상이한 비율로 분산물 1 및 분산물 2와 혼합했다.

[0274] [표 6]

표 6: 중합체 1 및 분산액 1 의 중량비.

중량비 중합체 1 : 분산액 1	굴절률 594nm 및 25°C 에서
100 : 0	1.50
50 : 50	1.57
30 : 70	1.67
20 : 80	1.72

[0275]

[0276] [표 7]

표 7: 중합체 2 및 분산액 2 의 중량비.

중량비 중합체 2 : 분산액 2	굴절률 594nm 및 25°C 에서
100 : 0	1.48
50 : 50	1.57
30 : 70	1.63
20 : 80	1.69

[0277]

[0278] 임의의 물질의 굴절률은 항상 어느 정도 온도 의존성이다. LED 적용의 경우, 밀봉제/결합제의 굴절률을 변경하면 광학 조건이 변경된다. 따라서, LED 디바이스의 색상 및 명도는 온도 의존성이다. 따라서, 온도 의존성이 낮은(일반적으로 온도가 증가함에 따라 감소하는) 굴절률을 갖는 밀봉제/결합제가 바람직하다. 도 4에 도시된 바와 같이, 실록사잔계 물질은 메틸실리콘 및 페닐실리콘과 비교하여 가열시 굴절률(RI)의 현저하게 더 적은 감소를 나타낸다.

[0279] LED 디바이스에 대한 유용성을 보여주기 위해, PGMEA 중 중합체와 PGMEA 중 표면 개질된 실리콘 캡핑된 나노 입자를 1:2 내지 1:4의 중량비로 인광체 컨버터 입자(isiphor® YYG 545 200, Merck KGaA로부터 입수가능함)와 블렌딩하고, 에틸 아세테이트로 희석한 뒤, 상기 블렌드를 LED 패키지(Excelitas로부터 입수가능함) 상에 고정

된 LED 칩 상에 40 내지 80㎛ 두께의 층으로서 분무 코팅했다. 이후, 중합체를 경화시키기 위해, 상기 LED를 150℃의 핫 플레이트 상에 8시간 동안 배치했다.

[0280] LED 칩 상의 인광체의 양을, CIE 정의에 따라 x = 0.350 및 y = 0.330의 색점에 도달하도록 조정했다. LED를 대기 조건에서 1.5A의 전류로 1,000시간 동안 작동했고, 색상 좌표의 변화를 측정했다. 일반적으로 허용되는 1,000시간 후의 색상 좌표 편차는 +/-1%이다. 표준 물질로서 메틸실리콘(OE-6370, DowCorning, 굴절률 = 1.41) 및 페닐실리콘(OE-6550, DowCorning, 굴절률 = 1.54)을 사용했다. 측정된 색점 편차는 다음 표 8에 나타낸다.

[0281] [표 8]

표 8: 색점 편차.

제형 (중량비)	Δx/Δy 1,000 시간 후(1)
페닐실리콘 : 인광체 = 1 : 3	+0.008 / +0.010
메틸실리콘 : 인광체 = 1 : 3	+0.003 / +0.002
페닐실리콘 : 분산액 1 : 인광체 = 1 : 1 : 3.5	–(2)
메틸실리콘 : 분산액 1 : 인광체 = 1 : 1 : 3.5	–(2)
중합체 4 : 인광체 = 1 : 3	+0.002 / +0.003
중합체 6 : 인광체 = 1 : 3	+0.003 / +0.003
중합체 4 : 분산액 1 : 인광체 = 1 : 1 : 3.5	+0.003 / +0.002
중합체 5 : 분산액 2 : 인광체 = 1 : 2 : 4	+0.003 / +0.003
중합체 6 : 분산액 3 : 인광체 = 1 : 2 : 4	+0.004 / +0.004

(1) 측정 오차 = +/- 0.001

(2) 메틸실리콘 또는 페닐실리콘은 분산액 1, 2 및 3 중에 함유된 표면 개질된 나노 입자들과 혼화성이 아니다. 혼합 후 또는 건조 후, 집합이 일어나고 백색 침전물이 형성된다.

[0282]

[0283] 이들 실시예는 LED 조건 하에서 밀봉 재료의 안정성을 입증한다. 메틸실리콘은 우수한 안정성을 갖는 것으로 알려져 있지만, 굴절률은 1.41에 불과하다. 페닐실리콘은 1.54의 굴절률을 갖지만, 이의 안정성이 훨씬 떨어진다. 결과적으로, 색상 좌표에서 상당한 이동이 관찰된다. 실록사잔-표면 개질된 나노 입자 밀봉 물질은, 메틸실리콘에 필적하는 안정성을 나타내며, 1.45부터 1.70까지 굴절률의 보다 넓은 범위를 커버할 수 있다.

[0284] 순수 실록사잔 제형 및 표면 개질된 실리콘 캡핑된 나노 입자를 포함하는 실록사잔 제형의 경화 특성을, 순수 실록사잔 제형 및 실록사잔-표면 개질된 나노 입자 제형을 일반 유리 볼에 상이한 혼합비로 붓고, 진공 및 수분 배제 하에 모든 용매를 증발시켜, 0.5㎜의 무용매 물질의 필름 두께를 제공하여 비교했다. 이후, 유리 볼을 주위 조건 하에 150℃의 핫 플레이트에 4시간 동안 배치하여, 필름의 점착성을 확인했다(표 9).

[0285] [표 9]

표 9: 경화 특성 및 필름 특성

물질	150°C 에서 4 시간 후의 필름
중합체 6(순수 실록사잔)	끈적함
중합체 6 : 분산액 1 = 1:1 (w/w)	약간 끈적함
중합체 6 : 분산액 1 = 1:2 (w/w)	건조함

[0286]

[0287] 따라서, 표면 개질된 나노 입자의 첨가는 실록사잔 중합체의 경화를 가속하여, 높은 처리량의 효율적인 LED 제조 공정으로 이어진다.

[0288] 또한, 수증기에 대한 장벽 특성을, 0.2㎛ 공극 크기 PTFE 필터 디스크 상에 제형을 코팅하고, 150℃에서 4시간 동안(메틸 실리콘) 또는 85℃ 및 85% 상대 습도의 기후 챔버에서 16시간 동안(순수한 실록사잔 및 실록사잔-표면 개질된 나노 입자 제형) 물질을 경화시킴으로써 분석했다. 수증기 투과율(WVTR: water vapor transmission rate)의 측정을 38℃의 온도 및 90%의 상대 습도에서 MOCON Permatron-W 1/50로 실시했다. 상기 물질들을 100 내지 150㎛의 필름 두께로 캐리어로서 0.2㎛ 공극 크기 PTFE 필터 디스크 상에 코팅했다. 메틸 실리콘의 수는를 100%로 표준화했다(표 10).

[0289] [표 10]

표 10: 수증기 투과율

물질	WVTR [%,메틸 실리콘을 100%로 세팅]
메틸 실리콘 (1)	100
페닐 실리콘 (2)	27
순수 실록사잔(3)	15
중합체 3 : 분산액 1 = 1:1 (w/w)	12

(1) 메틸 실리콘 = Dow Corning OE 6370

(2) 페닐 실리콘 = Dow Corning OE 6550

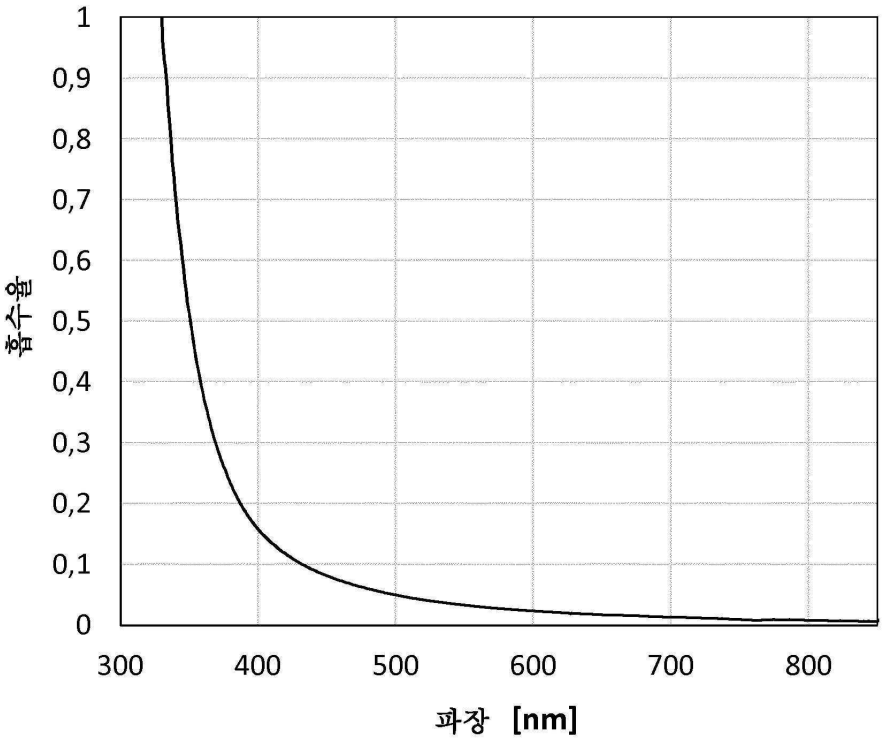
(3) 중합체 3

[0290]

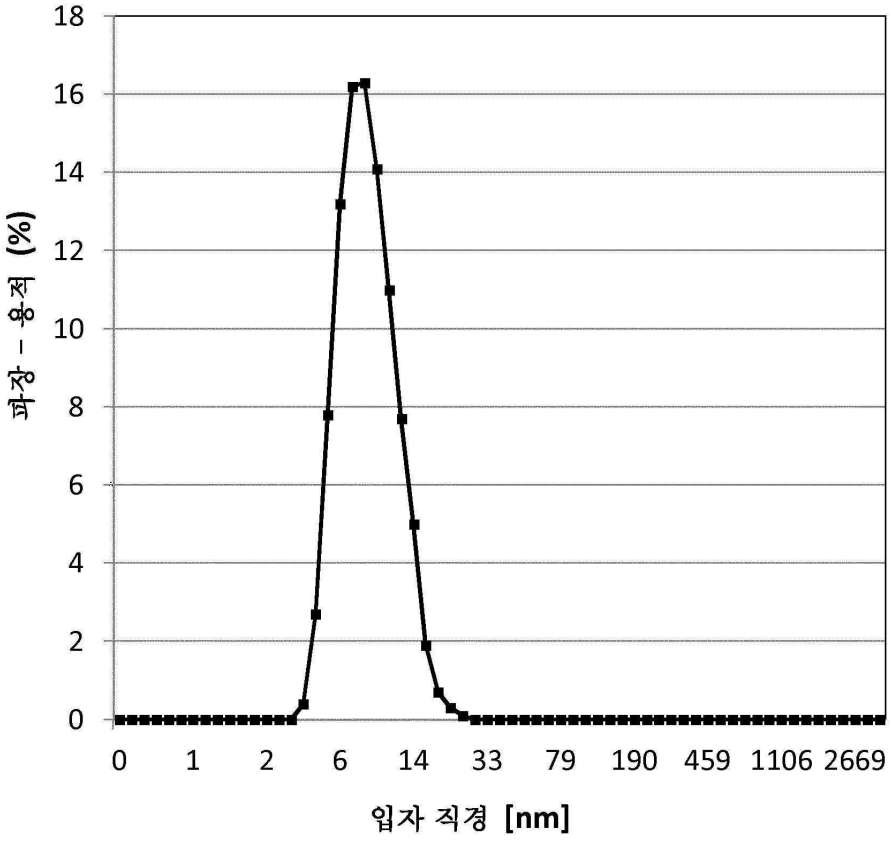
[0291] 상기 표 10에 나타낸 바와 같이, 실록사잔-표면 개질된 나노 입자 제형은 순수한 실록사잔 또는 메틸 실리콘 제형과 비교시 수증기에 대한 보다 우수한 보호를 제공한다. 따라서, 본 발명에 따른 제형은 광 컨버터 입자의 보다 우수한 보호를 가능하게 하고, 통상적으로 열화된 인광체의 감소된 전환 효율의 결과로서 색 변화를 초래하는 수분에 의한 컨버터 물질의 가능한 열화를 방지한다.

도면

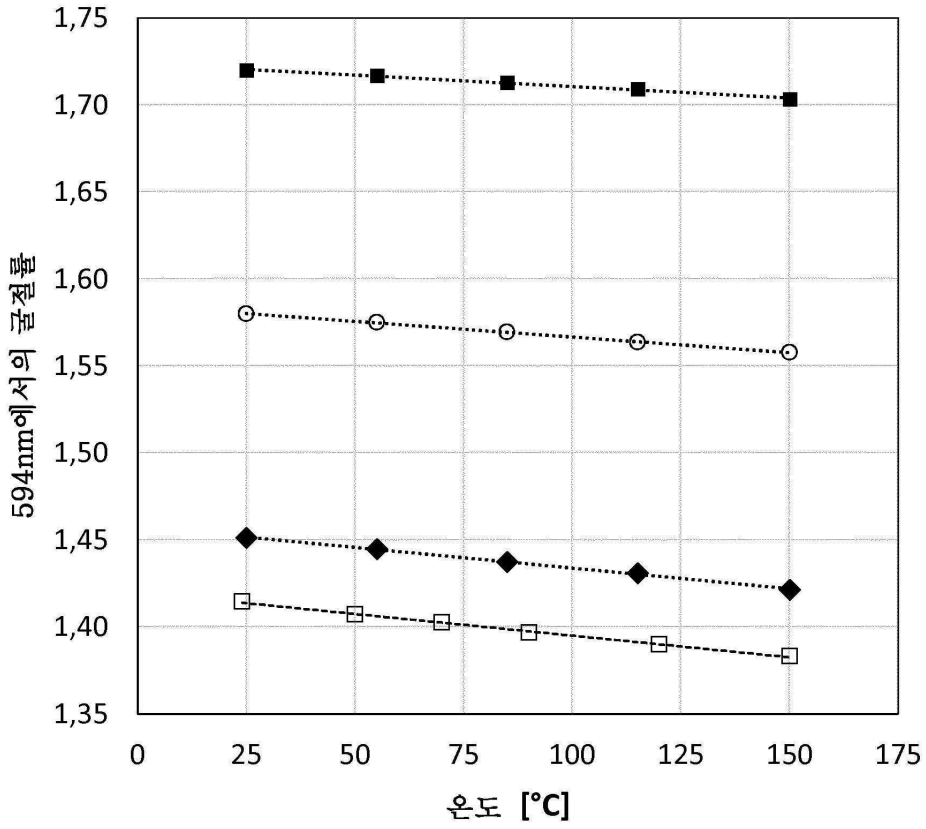
도면1


1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
흡수율
300
400
500
600
700
800
파장 [nm]

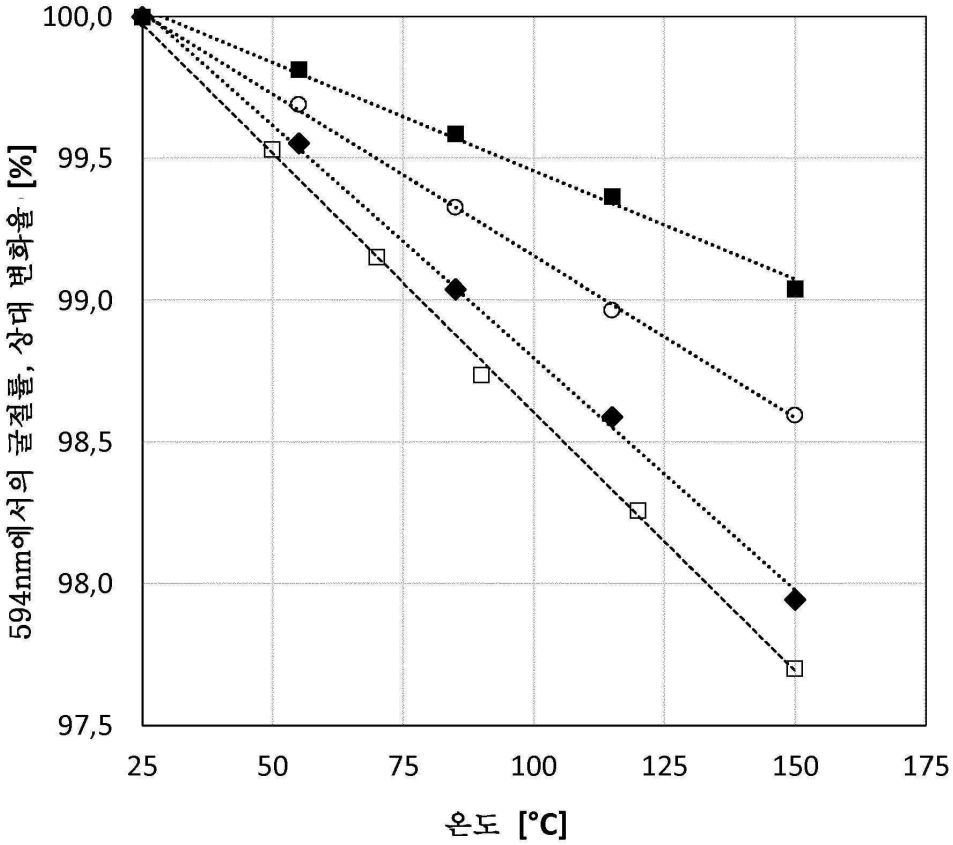
도면2


18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
파장 – 용적 (%)
0
1
2
6
14
33
79
190
459
1106
2669
입자 직경 [nm]

도면3


1,75
1,70
1,65
1,60
1,55
1,50
1,45
1,40
1,35
594nm에서의 굴절률
0
25
50
75
100
125
150
175
온도 [°C]

도면4


100,0
99,5
99,0
98,5
98,0
97,5
594nm에서의 굴절률, 상대 변화율 [%]
25
50
75
100
125
150
175
온도 [°C]