



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0010853
(43) 공개일자 2016년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/54 (2006.01) C09K 11/88 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/54 (2013.01)
C09K 11/88 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0101656
(22) 출원일자 2015년07월17일
심사청구일자 2015년07월17일
(30) 우선권주장
1020140090433 2014년07월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
김상희
서울 마포구 마포대로 33, 한화오벨리크 101-1318 (도화동)
최재봉
서울 성북구 북악산로1가길 6
정옥현
경기 성남시 분당구 중앙공원로 53, 132동 403호 (서현동, 시범단지삼성한신아파트)
(74) 대리인
이상훈

전체 청구항 수 : 총 20 항

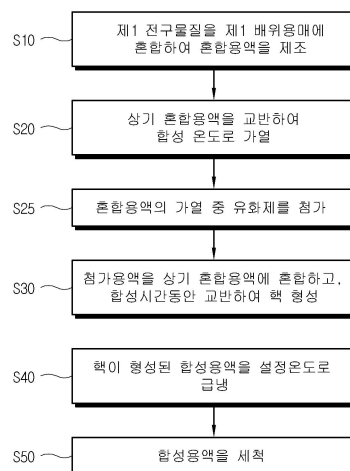
(54) 발명의 명칭 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 제1전구물질을 반응용기에 담겨진 제1배위용매에 혼합한 후 교반하여 혼합용액을 만드는 단계와; 상기 혼합용액을 교반하면서 합성온도로 가열하는 단계와; 상기 합성온도에서 제2전구물질을 제2배위용매에 혼합한 첨가용액을 상기 혼합용액과 혼합하여 합성시간동안 핵을 형성하여 합성용액을 만드는 단계와; 상기 합성시간이 경과한 후, 상기 합성용액을 설정된 냉각속도로 설정온도까지 급냉하는 단계;를 포함하는 것을 요지로 한다.

이에 의해, 형광발광대역이 540 nm 대의 녹색 형광나노입자와, 580 nm 대의 주황색 형광나노입자의 제조가 가능하며, 이를 통해 백색광의 효율을 증가시켜 광학 및 디스플레이에의 응용 가능성을 극대화할 수 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

제1전구물질을 반응용기에 담겨진 제1배위용매에 혼합한 후 교반하여 혼합용액을 만드는 단계와;

상기 혼합용액을 교반하면서 합성온도로 가열하는 단계와;

상기 합성온도에서 제2전구물질을 제2배위용매에 혼합한 첨가용액을 상기 혼합용액과 혼합하여 합성시간동안 핵을 형성하여 합성용액을 만드는 단계와;

상기 합성시간이 경과한 후, 상기 합성용액을 설정된 냉각속도로 설정온도까지 급냉하는 단계;를 포함하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼합용액을 교반하면서 합성온도로 가열하는 단계는, 상기 혼합용액의 온도가 180 ~ 200 °C 범위에서 유화제를 첨가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1전구물질은 카드뮴 옥사이드(cadmium oxide)로 마련되고, 상기 제1배위용매는 라우릴산(lauryl acid)으로 마련되는 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2전구물질은 셀레늄(Selenium)으로 마련되고, 상기 제2배위용매는 TOP(Trioctylphosphine)으로 마련되는 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 혼합용액을 만드는 단계는 교반속도가 300 ~ 310 rpm 으로 마련되는 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

파장이 570 ~ 590 nm의 주황색(Orange-Yellow)을 갖는 반도체 형광나노입자의 제조시, 상기 합성시간은 5 ~ 7초인 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 합성온도는 상기 반응용기의 대기온도(Ambient Temperature)가 275 ~ 285 °C 또는 상기 혼합용액의 온도가 310 ~ 320°C 중 어느 하나로 마련되는 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 합성시 교반속도는 480 ~ 520 rpm으로 마련되는 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 설정온도는 200℃ 이하로 마련되고, 상기 냉각속도는 10℃ 냉각될 때 마다 5 ~ 9초 범위에서 냉각이 되도록 마련되는 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

파장이 520 ~ 560 nm의 녹색(Green)을 갖는 반도체 형광나노입자의 제조시, 상기 합성시간은 3 ~ 7초인 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 합성온도는 상기 반응용기의 대기온도(Ambient Temperature)가 275 ~ 285 ℃ 또는 상기 혼합용액의 온도가 310 ~ 320℃ 중 어느 하나로 마련되는 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 합성시 교반속도는 740 ~ 860 rpm 으로 마련되는 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 교반속도는 상기 합성용액과 상기 반응용기 내면의 접촉면적이 120 cm² 미만인 경우 745 ~ 755 rpm으로 마련되고, 상기 접촉면적이 120 ~ 180 cm² 이하인 경우 845 ~ 855 rpm으로 마련되는 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 설정온도는 100℃ 이하로 마련되되, 상기 냉각속도는 상기 설정온도 170℃까지는 10℃ 냉각될 때 마다 5 ~ 9초 범위에서 냉각이 되도록 마련되고, 상기 설정온도 170℃ 미만에서는 10℃ 냉각될 때 마다 6 ~ 14초 범위에서 냉각이 되도록 마련되는 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 합성용액을 급냉하는 단계는 상기 반응용기의 외부에 1종 또는 2종 이상의 혼합가스 냉매를 분사시키는 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 합성용액을 유기용매를 이용하여 세척하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 17

파장이 570 ~ 590 nm의 주황색(Orange-Yellow)을 갖는 반도체 형광나노입자를 제조하기 위한 것으로서,

제1전구물질인 카드뮴 옥사이드(cadmium oxide) 분말을 제1배위용매인 라우릴산(lauryl acid) 혼합하여 혼합용액을 만드는 단계와;

상기 혼합용액을 300 ~ 350 rpm의 교반속도로 교반하면서 가열하는 단계와;

상기 혼합용액의 온도가 180 ~ 200 °C 범위에서 유화제를 첨가하는 단계와;

상기 혼합용액을 상기 반응용기의 대기온도(Ambient Temperature)가 275 ~ 285 °C 또는 상기 혼합용액의 온도가 310 ~ 320°C 중 어느 하나로 마련되는 합성온도에 도달할 때까지 가열하는 단계와;

상기 합성온도에서 제2전구물질인 셀레늄(Selenium) 분말을 제2배위용매인 TOP (Trioctylphosphine)에 혼합한 첨가용액을 상기 혼합용액과 혼합하여 합성용액을 만드는 단계와;

상기 합성용액을 5 ~ 7초의 합성시간동안 480 ~ 520 rpm의 교반속도로 교반하여 핵을 형성하는 단계와;

상기 합성시간이 경과한 후, 상기 합성용액을 200°C 이하의 설정온도로 10°C 냉각될 때 마다 5 ~ 9초 범위의 냉각속도로 급냉하는 단계; 를 포함하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 18

파장이 520 ~ 560 nm의 녹색(Green)을 갖는 반도체 형광나노입자를 제조하기 위한 것으로서,

제1전구물질인 카드뮴 옥사이드(cadmium oxide) 분말을 제1배위용매인 라우릴산(lauryl acid) 혼합하여 혼합용액을 만드는 단계와;

상기 혼합용액을 300 ~ 350 rpm의 교반속도로 교반하면서 가열하는 단계와;

상기 혼합용액의 온도가 180 ~ 200 °C 범위에서 유화제를 첨가하는 단계와;

상기 혼합용액을 상기 반응용기의 대기온도(Ambient Temperature)가 275 ~ 285 °C 또는 상기 혼합용액의 온도가 310 ~ 320°C 중 어느 하나로 마련되는 합성온도에 도달할 때까지 가열하는 단계와;

상기 합성온도에서 제2전구물질인 셀레늄(Selenium) 분말을 제2배위용매인 TOP (Trioctylphosphine)에 혼합한 첨가용액을 상기 혼합용액과 혼합하여 합성용액을 만드는 단계와;

상기 합성용액을 3 ~ 7초의 합성시간동안 740 ~ 860 rpm의 합성 교반속도로 교반하여 핵을 형성하는 단계와;

상기 합성시간이 경과한 후, 상기 합성용액을 설정된 냉각속도로 100°C 이하의 설정온도까지 급냉하는 단계; 를 포함하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 합성 교반속도는 상기 합성용액과 상기 반응용기 내면의 접촉면적이 120 cm² 미만인 경우 745 ~ 755 rpm으로 마련되고, 상기 접촉면적이 120 ~ 180 cm² 이하인 경우 845 ~ 855 rpm으로 마련되는 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 냉각속도는 상기 설정온도 170°C까지는 10°C 냉각될 때마다 5 ~ 9초의 범위로 마련되고, 상기 설정온도 170°C 미만에서는 10°C 냉각될 때마다 6 ~ 14초의 범위로 마련되는 것을 특징으로 하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 형광나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 특히, 형광발광대역이 540 nm 대의 녹색 형광나노입자와, 580 nm 대의 주황색 형광나노입자의 제조가 가능하여, 이를 통해 백색광의 효율을 증가시켜 광학 및 디스플레이에의 응용 가능성을 극대화할 수 있는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업의 발달로 인해 광학분야에 다양한 발전이 이루어지고 있으며, 특히 형광물질의 이용은 디스플레이산업 및 전자 및 의학 분야에 그 사용이 점차 증가되는 추세에 있다.

[0003] 이러한 실정에도 불구하고 형광물질은 여전히 고가이며, 광탈색 (Photobleaching)에 매우 민감한 단점을 지니고 있어 이를 극복하기 위한 연구가 진행되고 있다. 근래 전기적 및 광학적으로 기존의 형광물질보다 안정한 반도체 형광나노입자가 이를 극복할 수 있는 하나의 방법으로 제시되고 있으며 연구가 활발히 진행 중이다.

[0004] 반도체 형광나노입자는 퀀텀닷(quantum dots 또는 양자점)이라고 불리고 있으며, 양자 제한 효과(Quantum confinement effects)에 의해 흡수(Absorption)와 방출(Emission) 파장이 조절되는 물질로서, 각종 디스플레이, 광전 변환 소자(Photovoltaics), 생체 이미지(Bioimaging) 및 LED의 백색광의 효율 증가 목적으로 널리 이용되고 있다.

[0005] 특히, 카드뮴 셀레나이드(CdSe) 기반의 반도체 형광나노입자인 퀀텀닷은 화학적 합성시 입자크기의 제어가 가능하며, 이를 통하여 가시광선영역에서 발광스펙트럼을 획득할 수 있는 장점이 존재한다.

[0006] 한편, 기존의 조명용 LED의 단점인 백색광의 효율이 낮은 점을 보완할 목적으로, 최근 반도체 형광나노입자인 퀀텀닷을 LED의 발광물질로 이용하는 사례가 늘고 있다.

[0007] 조명용 LED의 백색광 구현방법으로는, 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색을 내는 3개의 LED를 조합하여 백색을 구현하거나, 청색 LED를 광원으로 사용하여 황색 형광체를 여기시킴으로써 백색을 구현하는 방법이 있다.

[0008] 이 중에서, 후자의 경우, 발광 효율은 우수한 반면, CRI(color rendering index)가 낮으며, 전류 밀도에 따라 CRI가 변하는 특징으로 인해 태양광에 가까운 백색광을 얻기가 어렵다는 단점이 있다.

[0009] 백색광을 구현하는 다른 방법으로는 자외선 발광 LED를 광원으로 이용하여 삼원색 형광체를 여기시켜 백색을 만드는 방법이 있다. 이 방법은 고전류하에서의 사용이 가능하며, 색감이 우수하여 가장 활발하게 연구가 진행 중이다.

[0010] 그런데, 광학 또는 디스플레이 분야 특히, 조명용 LED의 백색광 효율증가와 같은 분야에 응용하기 위해서는 삼원색(적색/녹색/청색)의 형광물질이 필요하며, 형광물질을 반도체 형광나노입자인 퀀텀닷으로 대체할 경우, 적색, 녹색 및 청색 영역의 퀀텀닷의 제조가 필요하다.

[0011] 그런데, 기존에 합성되는 반도체 형광나노입자는 주로 적색(red)이 주종을 이루고 있을 뿐, 녹색(Green) 또는 주황색(Orange-Yellow)의 경우에는 적절한 제조방법이 제안되지 않은 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국 특허등록 제10-1000331호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은, 반도체 형광나노입자, 특히, 형광발광대역이 540 nm 대의 녹색 형광나노입자와, 580 nm 대의 주황색 형광나노입자의 제조가 가능하여, 이를 통해 백색광의 효율을 증가시켜 광학 및 디스플레이에의

응용 가능성을 극대화할 수 있는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 제1전구물질을 반응용기에 담겨진 제1배위용매에 혼합한 후 교반하여 혼합용액을 만드는 단계와; 상기 혼합용액을 교반하면서 합성온도로 가열하는 단계와; 상기 합성온도에서 제2전구물질을 제2배위용매에 혼합한 첨가용액을 상기 혼합용액과 혼합하여 합성시간동안 핵을 형성하여 합성용액을 만드는 단계와; 상기 합성시간이 경과한 후, 상기 합성용액을 설정된 냉각속도로 설정온도까지 급냉하는 단계;를 포함하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법에 의해 달성된다.
- [0015] 여기서, 상기 혼합용액을 교반하면서 합성온도로 가열하는 단계는, 상기 혼합용액의 온도가 180 ~ 200 ℃ 범위에서 유화제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0016] 여기서, 상기 제1전구물질은 카드뮴 옥사이드(cadmium oxide)로 마련되고, 상기 제1배위용매는 라우릴산(lauryl acid)으로 마련될 수 있다.
- [0017] 또한, 상기 제2전구물질은 셀레늄(Selenium)으로 마련되고, 상기 제2배위용매는 TOP(Trioctylphosphine)으로 마련될 수 있다.
- [0018] 한편, 상기 혼합용액을 만드는 단계는 교반속도가 300 ~ 310 rpm 으로 마련될 수 있다.
- [0019] 여기서, 파장이 570 ~ 590 nm의 주황색(Orange-Yellow)을 갖는 반도체 형광나노입자의 제조시에는, 상기 합성시간은 5 ~ 7초로 할 수 있다. 이 경우, 상기 합성온도는 상기 반응용기의 대기온도(Ambient Temperature)가 275 ~ 285 ℃ 또는 상기 혼합용액의 온도가 310 ~ 320℃ 중 어느 하나로 마련될 수 있으며, 상기 합성시 교반속도는 480 ~ 520 rpm으로 마련될 수 있고, 상기 설정온도는 200℃ 이하로 마련되고, 상기 냉각속도는 10℃ 냉각될 때 마다 5 ~ 9초 범위에서 냉각이 되도록 마련될 수 있다.
- [0020] 한편, 파장이 520 ~ 560 nm의 녹색(Green)을 갖는 반도체 형광나노입자의 제조시에는, 상기 합성시간은 3 ~ 7초로 마련되고, 상기 합성온도는 상기 반응용기의 대기온도(Ambient Temperature)가 275 ~ 285 ℃ 또는 상기 혼합용액의 온도가 310 ~ 320℃ 중 어느 하나로 마련될 수 있으며, 상기 합성시 교반속도는 740 ~ 860 rpm 으로 마련될 수 있다. 여기서, 상기 교반속도는 상기 합성용액과 상기 반응용기 내면의 접촉면적이 120 cm² 미만인 경우 745 ~ 755 rpm으로 마련되고, 상기 접촉면적이 120 ~ 180 cm² 이하인 경우 845 ~ 855 rpm으로 마련되는 것이 바람직하다. 한편, 상기 설정온도는 100℃ 이하로 마련되되, 상기 냉각속도는 상기 설정온도 170℃까지는 10℃ 냉각될 때 마다 5 ~ 9초 범위에서 냉각이 되도록 마련되고, 상기 설정온도 170℃ 미만에서는 10℃ 냉각될 때 마다 6 ~ 14초 범위에서 냉각이 되도록 마련될 수 있다.
- [0021] 한편, 상기 각 실시예에 있어서, 상기 합성용액을 급냉하는 단계는 상기 반응용기의 외부에 1종 또는 2종 이상의 혼합가스 냉매를 분사시키는 방법이 사용될 수 있다.
- [0022] 한편, 상기 각 실시예에 있어서, 상기 합성용액을 유기용매를 이용하여 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0023] 한편, 상기 목적은, 본 발명의 다른 실시예에 따라, 파장이 570 ~ 590 nm의 주황색(Orange-Yellow)을 갖는 반도체 형광나노입자를 제조하기 위한 것으로서, 제1전구물질인 카드뮴 옥사이드(cadmium oxide) 분말을 제1배위용매인 라우릴산(lauryl acid) 혼합하여 혼합용액을 만드는 단계와; 상기 혼합용액을 300 ~ 350 rpm의 교반속도로 교반하면서 가열하는 단계와; 상기 혼합용액의 온도가 180 ~ 200 ℃ 범위에서 유화제를 첨가하는 단계와; 상기 혼합용액을 상기 반응용기의 대기온도(Ambient Temperature)가 275 ~ 285 ℃ 또는 상기 혼합용액의 온도가 310 ~ 320℃ 중 어느 하나로 마련되는 합성온도에 도달할 때까지 가열하는 단계와; 상기 합성온도에서 제2전구물질인 셀레늄(Selenium) 분말을 제2배위용매인 TOP (Trioctylphosphine)에 혼합한 첨가용액을 상기 혼합용액과 혼합하여 합성용액을 만드는 단계와; 상기 합성용액을 5 ~ 7초의 합성시간동안 480 ~ 520 rpm의 교반속도로 교반하여 핵을 형성하는 단계와; 상기 합성시간이 경과한 후, 상기 합성용액을 200℃ 이하의 설정온도로 10℃ 냉각될 때 마다 5 ~ 9초 범위의 냉각속도로 급냉하는 단계;를 포함하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법에 의해서도 달성된다.
- [0024] 또는, 상기 목적은, 본 발명의 다른 실시예에 따라, 파장이 520 ~ 560 nm의 녹색(Green)을 갖는 반도체 형광나노입자를 제조하기 위한 것으로서, 제1전구물질인 카드뮴 옥사이드(cadmium oxide) 분말을 제1배위용매인 라우

릴산(lauryl acid) 혼합하여 혼합용액을 만드는 단계와; 상기 혼합용액을 300 ~ 350 rpm의 교반속도로 교반하면서 가열하는 단계와; 상기 혼합용액의 온도가 180 ~ 200 ℃ 범위에서 유화제를 첨가하는 단계와; 상기 혼합용액을 상기 반응용기의 대기온도(Ambient Temperature)가 275 ~ 285 ℃ 또는 상기 혼합용액의 온도가 310 ~ 320℃ 중 어느 하나로 마련되는 합성온도에 도달할 때까지 가열하는 단계와; 상기 합성온도에서 제2전구물질인 셀레늄(Selenium) 분말을 제2배위용매인 TOP (Trioctylphosphine)에 혼합한 첨가용액을 상기 혼합용액과 혼합하여 합성용액을 만드는 단계와; 상기 합성용액을 3 ~ 7초의 합성시간동안 740 ~ 860 rpm의 합성 교반속도로 교반하여 핵을 형성하는 단계와; 상기 합성시간이 경과한 후, 상기 합성용액을 설정된 냉각속도로 100℃ 이하의 설정온도까지 급냉하는 단계;를 포함하는 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법에 의해서도 달성된다.

[0025] 이 경우, 상기 합성 교반속도는 상기 합성용액과 상기 반응용기 내면의 접촉면적이 120 cm² 미만인 경우 745 ~ 755 rpm으로 마련되고, 상기 접촉면적이 120 ~ 180 cm² 이하인 경우 845 ~ 855 rpm으로 마련될 수 있다.

[0026] 또한, 상기 냉각속도는 상기 설정온도 170℃까지는 10℃ 냉각될 때마다 5 ~ 9초의 범위로 마련되고, 상기 설정온도 170℃ 미만에서는 10℃ 냉각될 때마다 6 ~ 14초의 범위로 마련될 수 있다.

발명의 효과

[0027] 따라서, 본 발명에 따른 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법에 따르면, 반도체 형광나노입자 특히, 형광발광대역이 540 nm 대의 녹색 형광나노입자와, 580 nm 대의 주황색 형광나노입자의 제조가 가능함으로써, d이를 통해 백색광의 효율을 증가시켜 광학 및 디스플레이에의 응용 가능성을 극대화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은, 본 발명의 일실시예에 따른 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법의 흐름도,

도 2는, 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법의 흐름도,

도 3은, 본 발명의 또다른 실시예에 따른 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법의 흐름도,

도 4는, 본 발명에 따라 제조된 반도체 형광나노입자의 형광발광 상태사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0030] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 광학 및 디스플레이 응용을 위한 반도체 형광나노입자의 제조방법은, 제1전구물질을 반응용기에 담겨진 제1배위용매에 혼합한 후 교반하여 혼합용액을 만드는 단계(S10)와; 상기 혼합용액을 교반하면서 합성온도로 가열하는 단계(S20)와; 상기 합성온도에서 제2전구물질을 제2배위용매에 혼합한 첨가용액을 상기 혼합용액과 혼합하여 합성시간동안 핵을 형성하여 합성용액을 만드는 단계(S30)와; 상기 합성시간이 경과한 후, 상기 합성용액을 설정된 냉각시간 동안 설정온도로 급냉하는 단계(S40);를 포함한다.

[0031] 여기서, 상기 혼합용액의 가열 중 유화제를 첨가하는 단계(S25)와, 상기 합성용액을 유기용매를 이용하여 세척하는 단계(S50)을 더 포함할 수 있다.

[0032] 이하, 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0033] 제1단계(S10)는 제1전구물질을 반응용기에 담겨진 제1배위 용매에 혼합한 후 교반하여 혼합용액을 만든다.

[0034] 본 발명에 따른 반도체 형광나노입자는 다양한 전구물질이 사용될 수 있는 바, 예를 들어, 카드뮴(Cadmium)과 셀레나이드(Selenide)로 구성된 CdSe형태로 마련될 수 있다.

[0035] 이 경우, 상기 제1전구물질은 카드뮴 옥사이드(cadmium oxide)로 마련되고, 상기 제1배위용매는 라우릴산

(lauryl acid)으로 마련될 수 있으며, 상기 제2전구물질은 셀레늄(Selenium)으로 마련되고, 상기 제2배위용매는 TOP(Trioctylphosphine)으로 마련될 수 있다.

[0036] 여기서, 상기 제1전구물질 및 제2전구물질은 분말(파우더) 형태로 마련되어 상기 제1배위용매 및 제2배위용매에 혼합될 수 있다.

[0037] 이하에서, 본 발명의 실시예에 대한 구체적인 설명에 있어 카드뮴 셀레나이드(CdSe)를 예로 들어 설명하나, 본 발명의 적용이 상기 예시된 전구물질에 한정되는 것은 아니며, 반도체 형광나노입자의 제조에 가능한 것으로 공지된 다양한 종류의 전구물질이 제한없이 적용될 수 있음은 물론이다.

[0038] 제2단계(S20)는 상기 혼합용액을 교반하면서 합성온도로 가열한다.

[0039] 상기 제1전구물질과 제1배위용매를 혼합하여 혼합용액을 만드는 단계는, 구체적으로, 파우더 상태인 카드뮴 옥사이드(cadmium oxide)를 먼저 라우릴산(lauryl acid)과 혼합한 후 약 200℃에서 공기와 차단된 조건(반응용기 내)에서 액체로 변환시키는 단계를 거친다. 이때 온도를 서서히 증가시켜 혼합용액이 맑은 갈색에서 연한 적색을 가지도록 할 수 있는 데, 너무 급격한 온도 변화는 핵의 생성을 방해하는 문제점이 발생될 수 있다.

[0040] 따라서, 본 발명에서는 카드뮴 셀레나이드(CdSe) 형태의 핵을 형성하기 위한 전단계인 상기 혼합용액 제조단계에서, 분말형태의 상기 제1전구물질인 카드뮴 옥사이드(cadmium oxide)를 액체화시키는 혼합온도로 180~ 200℃로 결정하여 추후 핵 형성단계(S30)에서 효과적으로 핵의 생성되도록 한다. 추가로, 혼합용액의 제조시 교반속도는 300 ~ 350 rpm, 바람직하게는 300 ~ 310 rpm으로 하는 것이 좋다.

[0041] 상기 유화제를 첨가하는 단계(S25)는, 상기 혼합용액의 온도가 180 ~ 200 ℃ 범위에서 수행될 수 있다. 상기 유화제는 제1전구물질의 표면을 처리하여 제2전구물질과의 핵 형성이 원활하게 이루어질 수 있도록 한다.

[0042] 여기서, 상기 혼합용액을 제조하는 동안, 상기 제2전구물질을 상기 제2배위용매에 혼합하여 첨가용액을 제조한다.

[0043] 구체적으로는, 분말 형태의 셀레늄(selenium)을 배위용매인 TOP (Trioctylphosphine)와 혼합한 후 액체화시키는 단계로, 초음파를 이용하여 먼저 셀레늄(selenium) 입자를 잘게 분해하고 배위용매에 균일하게 분산되도록 유도할 수 있다. 이 경우, 진술한 상기 혼합용액에 상기 첨가용액을 혼합하였을 때 균일한 크기범위(5%내외)의 핵을 형성할 수 있다.

[0044] 여기서, 상기 혼합용액에 상기 첨가용액을 혼합할 때, 제1전구물질과 제2전구물질의 중량비가 1 : 3 ~ 10 정도가 되도록 할 수 있다.

[0045] 제3단계(S30)는 상기 합성온도에서 제2전구물질을 제2배위용매에 혼합한 첨가용액을 상기 혼합용액과 혼합하여 합성시간 동안 핵을 형성하여 합성용액을 만든다.

[0046] 구체적으로, 상기 혼합용액이 완전히 액화된 후 온도를 증가시켜 합성온도인 약 280℃에 도달하면, 교반속도를 500 rpm으로 증가시키고, 앞서 준비한 상기 첨가용액을 첨가하여 핵을 형성한다. 즉 상기 혼합용액(cadmium oxide-lauryl acid)의 온도가 280℃에 도달하면 첨가용액(selenium-Top)을 유리주사기를 이용하여 공기가 차단된 조건에서 상기 반응용기 내로 신속히 주사하여 합성시간(5 ~ 7초 또는 3 ~ 7초) 동안 핵의 형성이 되도록 하여 균일한 크기의 반도체 형광나노입자(퀀텀닷)을 회수한다.

[0047] 상기 합성시간 및 합성온도 그리고 교반속도는 핵 형성시 결정의 크기에 관련된 것으로, 합성 시간이 길어질수록 핵의 크기가 커지고 제조된 반도체 형광나노입자(퀀텀닷)는 적색화(red-shift)하는 현상이 있다. 또한 합성온도의 유지도 하나의 결정적인 이슈인데, 비교적 낮은 온도인 200℃에서는 주로 핵의 크기가 커져 적색 형광을 나타내는 경향이 있다.

[0048] 따라서, 상기 합성시간, 합성온도 및 교반속도는 만들고자 하는 반도체 형광나노입자의 색깔에 따라 최적의 범위를 설정해야 한다.

[0049] 먼저, 파장이 570 ~ 590 nm의 주황색(Orange-Yellow)을 갖는 반도체 형광나노입자의 제조시, 상기 합성시간은 5 ~ 7초로 할 수 있다. 이 경우, 상기 합성온도는 상기 반응용기의 대기온도(Ambient Temperature)가 275 ~ 285℃ 또는 상기 혼합용액의 온도가 310 ~ 320℃ 중 어느 하나로 설정한다.

[0050] 여기서, 상기 합성온도는 상기 혼합용액의 온도를 측정하는 것이 가장 바람직하나, 교반 중에 상기 혼합용액의 온도를 측정하는 것이 용이하지 않을 뿐 아니라, 교반에 영향을 미칠 수 있으므로, 보조적으로 상기 반응용기의

대기온도를 측정하여 사용한다. 또한, 상기 합성시 교반속도는 480 ~ 520 rpm의 범위에서 마련되는 것이 바람직하다.

- [0051] 한편, 파장이 520 ~ 560 nm의 녹색(Green)을 갖는 반도체 형광나노입자의 제조시에는, 상기 합성시간은 3 ~ 7초의 범위에서 마련될 수 있다.
- [0052] 이 경우, 상기 합성온도는 상기 반응용기의 대기온도(Ambient Temperature)가 275 ~ 285 °C 또는 상기 혼합용액의 온도가 310 ~ 320°C 중 어느 하나로 마련될 수 있다.
- [0053] 또한, 상기 합성시 교반속도는 740 ~ 860 rpm 으로 마련될 수 있다.
- [0054] 여기서, 상기 합성시의 교반속도는 상기 합성용액과 상기 반응용기 내면의 접촉면적에 따라 달라지는 데, 이는 접촉면적이 넓을수록 교반에 영향을 주어 핵 형성이 저하되기 때문이다.
- [0055] 따라서, 본원 출원인의 반복적인 실험결과, 상기 합성용액과 상기 반응용기 내면의 접촉면적이 120 cm² 미만인 경우 745 ~ 755 rpm으로 마련되고, 상기 접촉면적이 120 ~ 180 cm² 이하인 경우 845 ~ 855 rpm으로 마련되는 것이 바람직함을 알 수 있었다.
- [0056] 제4단계(S40)는 상기 합성시간이 경과한 후, 상기 합성용액을 설정된 냉각속도로 설정온도까지 급냉한다.
- [0057] 본 발명에서는 이러한 급냉단계를 통해 균일한 크기의 반도체 형광나노입자를 회수할 수 있다. 이렇게 급냉단계를 통하여 생성된 균일한 크기의 반도체 형광나노입자는 형광효율이 증가하며, 차후 조명용 LED에 응용할 경우 균일한 코팅막 형성의 유도에도 관여하게 된다.
- [0058] 상기 합성조건과 마찬가지로, 상기 설정온도 및 냉각속도 또한 만들고자 하는 반도체 형광나노입자의 색깔에 따라 다르게 설정한다.
- [0059] 먼저, 파장이 570 ~ 590 nm의 주황색(Orange-Yellow)을 갖는 반도체 형광나노입자의 제조시에는 상기 설정온도는 200°C 이하로 마련되고, 상기 냉각시간은 10°C 냉각될 때 마다 5 ~ 9초 범위에서 냉각이 되도록 마련되는 것이 바람직하다.
- [0060] 한편, 파장이 520 ~ 560 nm의 녹색(Green)을 갖는 반도체 형광나노입자의 제조시에는, 상기 설정온도는 100°C 이하로 마련되되, 상기 냉각시간은 상기 설정온도 170°C까지는 10°C 냉각될 때 마다 5 ~ 9초 범위에서 냉각이 되도록 마련되고, 상기 설정온도 170°C 미만에서는 10°C 냉각될 때 마다 6 ~ 14초 범위에서 냉각이 되도록 마련되는 것이 바람직하다.
- [0061] 여기서, 상기 합성용액을 급냉하는 방법은 다양한 종류로 마련될 수 있으며, 예를 들어, 상기 반응용기의 외부에 1종 또는 2종 이상의 혼합가스 냉매(예를 들어, 휘발성 유기용매)를 분사시키는 방법이 사용될 수 있다.
- [0062] 제5단계(S50)는 합성용액을 유기용매를 이용하여 세척한다.
- [0063] 마지막으로, 상기 형성된 반도체 형광나노입자를 이용하여 조명용 LED의 응용에 이용할 수 있도록 LED의 표면에 적절한 두께의 코팅막을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0064] 전술한 바와 같이, 균일한 크기의 반도체 형광나노입자는 형광효율이 증가하며, 차후 조명용 LED에 응용할 경우 균일한 코팅막 형성의 유도에도 관여하게 된다. 따라서, 형성된 반도체 형광나노입자의 형광 발광 유무를 시각적 및 정량적으로 분석하는 것이 바람직하다.
- [0065] 즉, 반도체 형광나노입자를 유기용매에 분산시켜 형광발광의 유무 및 정량적 분석을 수행하는데, 반도체 형광나노입자를 분산시키는 용매의 종류로는 실리콘 오일, PDMS(polydimethylsiloxane) 또는 이와 비슷한 종류의 점성을 가지는 물질로 사용될 수 있다. 이는 점성을 가진 물질에 반도체 형광나노입자가 분사되도록 제어하는 것과, 콜로이드 상태의 반도체 형광나노입자를 유체제어 기술을 접목시켜 적절한 압력을 이용하여 분사를 유도하는 것을 의미하며, 이 때 적절한 압력은 10~50 psi의 범위를 갖도록 수행할 수 있다.
- [0066] 제조된 반도체 형광나노입자는 도 4에 도시된 바와 같이, 클로로포름 유기용매에 분산시키고, 365nm의 UV파장에 노출시켰을 경우 각각, 밝은 녹색과 밝은 주황색의 형광을 발광하게 된다. UV파장을 이용한 형광발광은 가시적으로 형광의 존재 유무를 확인하는 과정으로 수행될 수 있다. 정확한 형광발광 대역은 반도체 형광나노입자를 형광스펙트럼을 통하여 확인하는 범위에서 시행될 수 있다.

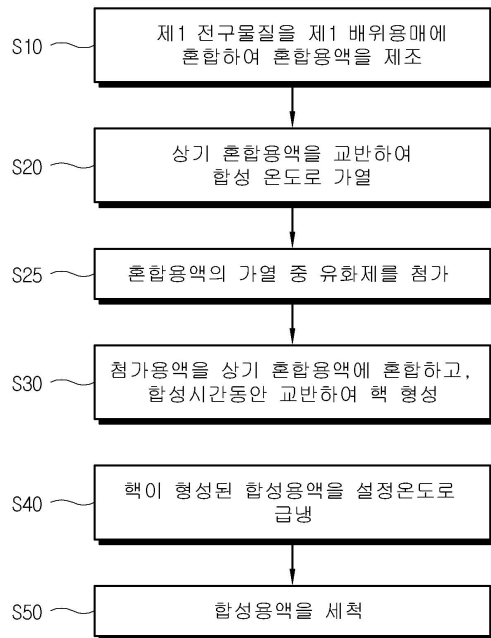
- [0067] 상기 균일한 분산 및 형광발광을 확인을 위해 이용되는 유기용매는 톨루엔(toluene)또는 클로로포름(chloroform) 이외에도 다양한 종류가 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0068] 도 2를 참조하여, 본 발명의 다른 실시예에 따른 파장이 570 ~ 590 nm의 주황색(Orange-Yellow)을 갖는 반도체 형광나노입자를 제조하기 방법을 설명한다.
- [0069] 설명에 앞서, 후술한 실시예들에서는 전술한 실시예와 중복되는 설명은 생략하고, 각 실시예에서의 차이점을 중점적으로 설명한다.
- [0070] 도 2를 참조하면, 본 실시예는, 제1전구물질인 카드뮴 옥사이드(cadmium oxide) 분말을 제1배위용매인 라우릴산(lauryl acid) 혼합용액을 만드는 단계(S110)와; 상기 혼합용액을 300 ~ 350 rpm의 교반속도로 교반하면서 가열하는 단계(S120)와; 상기 혼합용액의 온도가 180 ~ 200 °C 범위에서 유화제를 첨가하는 단계(S130)와; 상기 혼합용액을 상기 반응용기의 대기온도(Ambient Temperature)가 275 ~ 285 °C 또는 상기 혼합용액의 온도가 310 ~ 320°C 중 어느 하나로 마련되는 합성온도에 도달할 때까지 가열하는 단계(S140)와; 상기 합성온도에서 제2전구물질인 셀레늄(Selenium) 분말을 제2배위용매인 TOP (Trioctylphosphine)에 혼합한 첨가용액을 상기 혼합용액과 혼합하여 합성용액을 만드는 단계(S150)와; 상기 합성용액을 5 ~ 7초의 합성시간동안 480 ~ 520 rpm의 교반속도로 교반하여 핵을 형성하는 단계(S160)와; 상기 합성시간이 경과한 후, 상기 합성용액을 200°C 이하의 설정온도로 10°C 냉각될 때 마다 5 ~ 9초 범위에서 냉각되는 냉각속도로 급냉하는 단계(S170);를 포함한다.
- [0071] 한편, 도 3을 참조하여, 파장이 520 ~ 560 nm의 녹색(Green)을 갖는 반도체 형광나노입자를 제조하는 방법을 설명하면, 제1전구물질인 카드뮴 옥사이드(cadmium oxide) 분말을 제1배위용매인 라우릴산(lauryl acid) 혼합용액을 만드는 단계(S210)와; 상기 혼합용액을 300 ~ 350 rpm의 교반속도로 교반하면서 가열하는 단계(S220)와; 상기 혼합용액의 온도가 180 ~ 200 °C 범위에서 유화제를 첨가하는 단계(S230)와; 상기 혼합용액을 상기 반응용기의 대기온도(Ambient Temperature)가 275 ~ 285 °C 또는 상기 혼합용액의 온도가 310 ~ 320°C 중 어느 하나로 마련되는 합성온도에 도달할 때까지 가열하는 단계(S240)와; 상기 합성온도에서 제2전구물질인 셀레늄(Selenium) 분말을 제2배위용매인 TOP (Trioctylphosphine)에 혼합한 첨가용액을 상기 혼합용액과 혼합하여 합성용액을 만드는 단계(S250)와; 상기 합성용액을 3 ~ 7초의 합성시간동안 740 ~ 860 rpm의 합성 교반속도로 교반하여 핵을 형성하는 단계(S260)와; 상기 합성시간이 경과한 후, 상기 합성용액을 100°C 이하의 설정온도로 설정된 냉각시간동안 급냉하는 단계(S27);를 포함한다.
- [0072] 여기서, 상기 합성 교반속도는 상기 합성용액과 상기 반응용기 내면의 접촉면적이 120 cm² 미만인 경우 745 ~ 755 rpm으로 마련되고, 상기 접촉면적이 120 ~ 180 cm² 이하인 경우 845 ~ 855 rpm으로 마련되는 것이 바람직하다.
- [0073] 한편, 상기 합성용액을 급냉하는 단계는, 상기 설정온도 170°C까지는 10°C 냉각될 때마다 5 ~ 9초의 냉각속도로 냉각하는 단계(S271)와, 상기 설정온도 170°C 미만에서는 10°C 냉각될 때마다 6 ~ 14초의 냉각속도로 냉각하는 단계(S275)를 포함한다.

부호의 설명

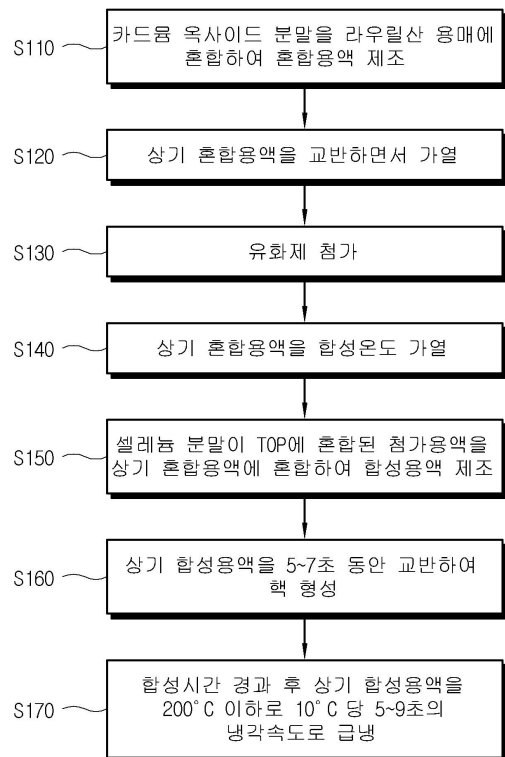
- [0074] S10 : 제1단계 S20 : 제2단계
S25 : 제2-1단계 S30 : 제3단계
S40 : 제4단계 S50 : 제5단계

도면

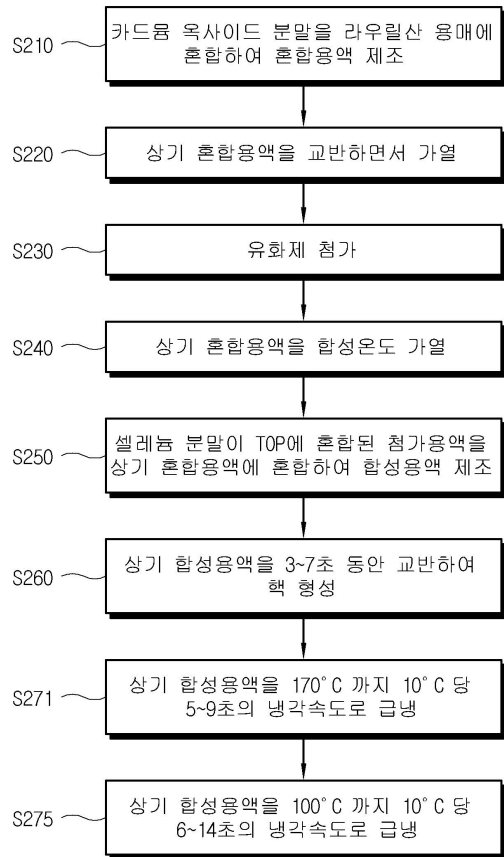
도면1



도면2



도면3



도면4

