



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0080149
(43) 공개일자 2009년07월24일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 33/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0005966

(22) 출원일자 2008년01월21일

심사청구일자 2008년01월21일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김지현

서울 성북구 안암동5가 고려대학교 공과대학 화공
생명공학과

방준하

서울 성북구 안암동5가 고려대학교 공과대학 화공
생명공학과

(74) 대리인

송경근

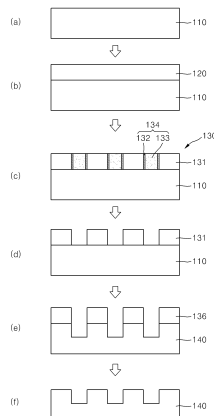
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법

(57) 요약

발광다이오드 제조방법이 개시된다. 본 발명에 따른 발광다이오드 제조방법은 발광다이오드(Light Emitting Diode ; LED) 발광면에 폴리에틸렌옥사이드-폴리메틸메타크릴레이트-폴리스티렌 삼중블록공중합체(poly(ethylene oxide-b-methyl methacrylate-b-styrene ; PEO-b-PMMA-PS)를 이용하여 삼중블록공중합체막을 형성한다. 그리고 삼중블록공중합체막이 폴리스티렌 기지(matrix) 영역 내에 발광다이오드 발광면에 수직한 폴리에틸렌옥사이드 영역과 폴리메틸메타크릴레이트 영역으로 이루어진 실린더 형상의 미세구조를 갖는 형태가 되도록, 삼중블록공중합체막을 어닐링한다. 그리고 어닐링된 삼중블록공중합체막 중 폴리에틸렌옥사이드 영역 및 폴리메틸메타크릴레이트 영역을 제거하여 나노패턴으로 이루어진 나노템플레이트를 형성하고, 나노템플레이트를 이용하여 발광다이오드 발광면을 식각한다. 본 발명에 따르면, 삼중블록공중합체를 이용하여 저온에서 두꺼운 나노템플레이트를 형성 시킴으로써, 발광다이오드 발광면에 복수 개의 종장형 나노 홈을 규칙적으로 형성시킬 수 있어 우수한 광추출 효율을 갖는 발광다이오드를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

발광다이오드(Light Emitting Diode ; LED) 발광면에 폴리에틸렌옥사이드-폴리메틸메타크릴레이트-폴리스티렌 삼중블록공중합체(poly(ethylene oxide-b-methyl methacrylate-b-styrene ; PEO-b-PMMA-PS)를 이용하여 삼중블록공중합체막을 형성하는 단계;

상기 삼중블록공중합체막이 폴리스티렌 기지(matrix) 영역 내에 상기 발광다이오드 발광면에 수직한 폴리에틸렌옥사이드 영역과 폴리메틸메타크릴레이트 영역으로 이루어진 실린더 형상의 미세구조를 갖는 형태가 되도록, 상기 삼중블록공중합체막을 어닐링하는 단계;

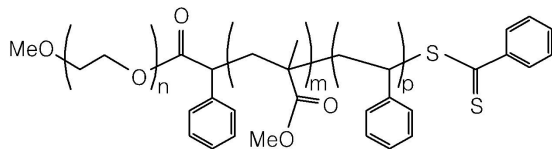
상기 어닐링된 삼중블록공중합체막 중 상기 폴리에틸렌옥사이드 영역 및 상기 폴리메틸메타크릴레이트 영역을 제거하여 나노패턴으로 이루어진 나노템플레이트를 형성하는 단계; 및

상기 나노템플레이트를 이용하여 상기 발광다이오드 발광면을 식각하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 삼중블록공중합체는 하기 식 1로 표시되고, 하기 식 1에서 m, n, p는 물분율로서, p는 0.65 내지 0.85인 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법.



(1)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 삼중블록공중합체는 폴리스티렌 기지 영역 내에 폴리에틸렌옥사이드 영역과 폴리메틸메타크릴레이트 영역으로 이루어진 실린더 형상의 미세구조를 갖는 형태인 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 삼중블록공중합체막을 형성하는 단계는 상기 삼중블록공중합체를 2,000 내지 6,000 rpm의 속도로 스핀코팅하여 도포되는 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 삼중블록공중합체막은 25 내지 300 nm의 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 삼중블록공중합체의 수평균분자량은 15,000 내지 150,000인 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 삼중블록공중합체를 어닐링하는 단계는 용매를 통한 어닐링(solvent annealing) 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 용매는 벤젠인 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 용매를 통한 어닐링은 상온에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 용매를 통한 어닐링은 상대습도 70 내지 90%의 분위기에서 수행하는 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌옥사이드 영역과 폴리메틸메타크릴레이트 영역으로 이루어진 실린더 형상의 미세구조는 중심부가 폴리에틸렌옥사이드 영역으로 형성되고 외부가 폴리메틸메타크릴레이트 영역으로 이루어진 코어-셸(core-shell) 형태인 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 나노플레이트를 형성하는 단계는,

상기 어닐링된 삼중블록공중합체막의 상부에서 200 내지 400 nm의 파장을 갖는 UV를 조사하여 상기 어닐링된 삼중블록공중합체막에 포함된 폴리메틸메타크릴레이트 영역을 제거하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 나노패턴은 상기 발광다이오드 발광면에 수직인 실린더 형상으로 형성되는 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 발광다이오드 발광면에 수직인 실린더 형상의 직경은 20 내지 300nm인 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 발광다이오드 발광면을 식각하는 단계는 불소(F)를 함유하는 가스 및 염소(Cl)를 함유하는 가스 중 적어도

하나를 이용하여 식각하는 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 발광다이오드는 AlGaIn, AlGaAs, GaN, SiC, Si, GaAs, SiGe, GaP 및 ZnO 중에서 선택된 1종 이상으로 이루어진 것을 특징으로 하는 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 발광다이오드의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 광추출 효율이 우수한 발광다이오드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 발광다이오드(Light Emitting Diode ; LED)는 전류가 가해지면 다양한 색상의 빛을 발생시키기 위한 반도체 장치이다. 발광다이오드에서 발생하는 빛의 색상은 주로 발광다이오드의 반도체를 구성하는 화합물에 의해 정해진다. 이러한 발광다이오드는 필라멘트에 기초한 발광소자에 비해 긴 수명, 낮은 전원, 우수한 초기 구동 특성, 높은 진동 저항 및 반복적인 전원 단속에 대한 높은 공차 등의 여러 장점을 갖기 때문에 그 수요가 지속적으로 증가하고 있다.
- <3> 발광다이오드의 발광부를 이루는 GaP, GaN, ZnO 등과 같은 화합물 반도체 물질은 광학적 굴절률(refractive index) 값이 2.1~3.5 정도로 높기 때문에 발광다이오드의 내부로 입사한 빛의 대부분이 전반사(total internal reflection) 효과 또는 광도파로 효과(light piping effect)에 의해서 발광다이오드 내부에 갇혀서 밖으로 빠져 나오지 못하게 된다. 즉, 상당한 양의 빛이 발광다이오드의 발광면과 공기의 계면으로부터 전반사 되어서 발광다이오드 내에 가둬지거나 발광다이오드의 내부를 구성하는 물질 또는 전극들에 흡수되어 열로 손실됨으로써 광추출 효율이 매우 낮은 문제가 있다.
- <4> 광추출 효율을 높이기 위하여 일반적으로 발광다이오드 발광면에 반사 방지막으로 굴절률 1.5 정도의 단층막을 형성하는 것이 행해지고 있으나, 발광부와 반사 방지막의 굴절률차가 비교적 크기 때문에, 만족스러운 광추출 효율을 얻기가 어렵다. 또한, 염산, 황산, 과산화수소 또는 이들의 혼합액을 통하여 피라미드 모양의 미세 구조물 형상으로 발광면을 식각하는 습식식각법은 식각속도를 제어하기가 어려울 뿐만 아니라, 발광다이오드를 구성하는 화합물반도체의 기관 결정성의 영향을 받아 노출면 방위에 의해 발광면에 불균일한 조면을 형성하며, 식각속도를 제어하기가 어려워 식각 깊이를 조절하기 어려운 문제가 있다. 그리고, 엑스레이, 전자빔 레이저 등을 통하여 발광다이오드 발광면에 나노미터 크기의 규칙적 구조를 형성하는 식각방법은 광도파로 효과에 의한 광손실을 억제하여 고효율 구현하는 데는 성공하였지만 고비용, 저생산성의 문제가 있어서 실용적이지 않다.
- <5> 한편, 대한민국 등록특허공보 제10-0567296호에서는 저비용 소재이며 자기조립성에 의한 상 분리 구조를 갖는 블록공중합체를 이용하여 발광다이오드의 발광면에 미세한 요철을 형성시킴으로써 발광다이오드의 광추출 효율을 높이려는 시도가 개시되어 있다. 그러나, 상기 등록특허의 경우, 10만 이상 1000만 이하의 고분자량을 갖는 블록공중합체에 1000이상 30000이하의 저분자량의 호모중합체를 블렌딩하여 사용하기 때문에 상 분리 구조의 형성이 느릴 뿐만 아니라 호모중합체의 영향으로 인하여 상 분리 형상이 일정하지 않아 패턴이 균일하지 않고 재현성이 떨어지는 문제가 있었다. 또한, 고분자량의 블록공중합체를 사용하기 때문에 240℃ 이상의 고온 어닐링 공정이 필요하며, 큰 분자량으로 인하여 분자량 분포도 넓어짐에 따라 발광다이오드의 발광면에 형성되는 요철 패턴이 균일하지 않다는 것도 단점으로 작용하였다.
- <6> 한편, 상기 등록특허에서는 발광다이오드의 발광면 상에 직접 블록공중합체를 코팅하는데, 상기 발광면이 소수성인 경우에는 스티렌블록과의 상호작용이 강하고, 친수성인 경우에는 메틸메타크릴레이트블록과의 상호작용이 강하기 때문에 자기조립시 발광면에 수평한 방향으로 상분리가 일어나서 광추출 효율이 매우 열악하게 되는 문제점이 있다. 또한, 자기조립을 위한 어닐링 공정시 발광다이오드 자체에 대하여 장시간에 걸친 고온처리가 불가피하기 때문에 열에 의한 악영향으로 인해 소자의 수명이 저하된다는 문제점이 있다. 그리고 상기 등록특허에 이용된 블록공중합체를 발광다이오드 발광면 상에 두껍게 코팅하는 것이 용이치 않아, 발광다이오드 발광면을

깊게 식각하고자 하는 경우에는 별도의 금속 마스크가 필요하게 되어 공정이 복잡하게 되고 많은 비용이 소요되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <7> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 발광다이오드의 발광면에 두께의 제어가 용이하고 저온 공정이 가능하며 수직방향으로 방향성이 제어된 복수개의 규칙적인 나노크기 요철을 갖는 나노템플레이트를 이용한 발광다이오드 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

- <8> 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한, 본 발명에 따른 발광다이오드 제조방법은 발광다이오드(Light Emitting Diode ; LED) 발광면에 폴리에틸렌옥사이드-폴리메틸메타크릴레이트-폴리스티렌 삼중블록공중합체(poly(ethylene oxide-b-methyl methacrylate-b-styrene ; PEO-b-PMMA-PS)를 이용하여 삼중블록공중합체막을 형성하는 단계; 상기 삼중블록공중합체막이 폴리스티렌 기지(matrix) 영역 내에 상기 발광다이오드 발광면에 수직인 폴리에틸렌옥사이드 영역과 폴리메틸메타크릴레이트 영역으로 이루어진 실린더 형상의 미세구조를 갖는 형태가 되도록, 상기 삼중블록공중합체막을 어닐링하는 단계; 상기 어닐링된 삼중블록공중합체막 중 상기 폴리에틸렌옥사이드 영역 및 상기 폴리메틸메타크릴레이트 영역을 제거하여 나노패턴으로 이루어진 나노템플레이트를 형성하는 단계; 및 상기 나노템플레이트를 이용하여 상기 발광다이오드 발광면을 식각하는 단계;를 갖는다.

효 과

- <9> 본 발명에 따르면, 삼중블록공중합체를 이용하여 저온에서 두꺼운 나노템플레이트를 형성시킴으로써, 발광다이오드 발광면에 복수 개의 종장형 나노 홈을 규칙적으로 형성시킬 수 있어 우수한 광추출 효율을 갖는 발광다이오드를 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <10> 이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법의 바람직한 실시예에 대해 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- <11> 도 1은 본 발명에 따른 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법에 대한 바람직한 일 실시예의 수행과정을 나타낸 도면이다.
- <12> 도 1을 참조하면, 우선 발광다이오드(110) 발광면 상에 폴리에틸렌옥사이드-폴리메틸메타크릴레이트-폴리스티렌 삼중블록공중합체(poly(ethylene oxide-b-methyl methacrylate-b-styrene ; PEO-b-PMMA-b-PS)를 이용하여 삼중블록공중합체막(120)을 형성한다.
- <13> 본 발명에 사용되는 폴리에틸렌옥사이드-폴리메틸메타크릴레이트-폴리스티렌 삼중블록공중합체(poly(ethylene oxide-b-methyl methacrylate-b-styrene ; PEO-b-PMMA-b-PS)는 리빙프리라디칼중합(living free radical polymerization)에 의하여 제조될 수 있다. 리빙프리라디칼중합은 크게 원자이동라디칼중합(Atom Transfer Radical Polymerization ; ATRP), 가역첨가단편연쇄이동(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer ; RAFT)중합 및 니트로시드-개재중합(Nitroxide-Mediated Polymerization ; NMP)의 세 가지로 분류될 수 있다. PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체는 상술한 세 가지 방법 중 어느 하나를 이용하여 제조될 수 있다. 다만 RAFT 중합법이 NMP법에 비하여 단량체 및 중합조건의 선택폭이 넓고, ATRP법과 같이 별도의 촉매가 필요치 않은 장점을 가지고 있다.
- <14> 도 2에는 상술한 방법들 중 RAFT법에 따른 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체의 개략적인 제조흐름도를 나타내었다. 도 2를 참조하면, 우선 모노메톡시(monomethoxy) PEO를 브롬화페닐아세트산(α -bromophenylacetic acid)과 반응시켜 PEO-RAFT 매크로이니시에이터(macrominitiator)(도 2의 화학식 1)를 제조한다. 이때 DCC(dicyclohexylcarbodiimide)와 DPTS(dimethylamido)pyridinium 4-toluenesulfonate)를 촉매로 이용한다. 그리고 브롬화페닐마그네슘(phenylmagnesium bromide)과 황화탄소(CS₂)를 반응시켜 디티오에스테르

(dithioester)를 합성한다.

- <15> 이와 같이 합성된 디티오에스테르를 PEO-RAFT 매크로이니시에이터(도 2의 화학식 1)와 반응시켜 도 2의 화학식 2로 표현되는 물질을 제조한다. 다음으로 MMA를 중합하기 위하여, 도 2의 화학식 2로 표현되는 물질과 MMA를 혼합하고 가열하여 PEO-b-PMMA 블록공중합체(도 1의 화학식 3)를 제조한다. 이때 라디칼 중합개시제로는 AIBN을 사용하며, 반응온도는 70℃ 정도이다. 그리고 PEO-b-PMMA 블록공중합체(도 1의 화학식 3)와 스티렌을 110℃에서 반응시켜 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체(도 1의 화학식 4)를 제조한다. 여기서 n, m 및 p는 물분율을 의미하며, p는 0.65 내지 0.85의 범위로 설정된다.
- <16> 이는 PS의 물분율이 0.65 내지 0.85의 범위에서 설정되는 것을 의미한다. PS의 물분율이 0.65 내지 0.85의 범위에 있게 되면, PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체는 PS 기지(matrix) 영역 내에 PEO-PMMA로 이루어진 실린더(cylinder) 형상의 미세구조를 갖는 형태가 된다. PEO-PMMA로 이루어진 실린더 형상의 구조는 PEO 영역이 중심을 이루고 PMMA 영역이 PEO 영역의 주변을 둘러싸는 코어-셸(core-shell) 형태이다. 그러나 PS의 물분율이 0.65보다 작게 되면 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체는 PS 기지 영역 내의 PEO-PMMA 영역이 라멜라(lamellar) 형태의 미세구조를 갖는다. 그리고 PS의 물분율이 0.85보다 크게 되면 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체는 PS 기지 영역 내의 PEO-PMMA 영역이 구형의 미세구조를 갖는다. 발광다이오드(110) 발광면에 흡을 만들기 위해서는 PEO-PMMA 영역의 미세구조가 실린더 형상의 미세구조를 가져야 하므로 PS의 물분율은 0.65 내지 0.85의 범위에서 설정되는 것이 바람직하다. 이때 실린더의 지름은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 가시광선 영역의 빛에 대하여 Rayleigh 산란을 일으키기 위해서는 20 내지 300nm인 것이 바람직하다.
- <17> 상술한 바와 같은 방법으로 제조된 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체를 이용하여 발광다이오드(110) 발광면 상에 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)을 형성한다. 발광다이오드(110)는 AlGaIn, AlGaAs, GaN, SiC, Si, GaAs, SiGe, GaP 및 ZnO로 이루어진 군으로부터 선택된 물질로 이루어진 것일 수 있다.
- <18> 그리고 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)을 형성하는 방법은 특별히 제한되는 것은 아니며 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체를 용해시킨 톨루엔 용액으로 스핀코팅할 수 있다. 스핀코팅은 2,000 내지 6,000 rpm의 속도로 회전시키며 수행될 수 있다. 스핀코팅 속도가 2,000rpm 미만일 경우에는 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)의 두께가 두꺼워지게 되어 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)의 나노구조의 제어가 어려울 수 있다. 그리고 스핀코팅 속도가 6,000rpm을 초과할 경우 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)의 두께가 얇아지게 되어 나노패턴 형성이 어려울 수 있다.
- <19> PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)을 이루는 삼중블록공중합체의 수평균분자량은 15,000 내지 150,000인 것이 바람직하다. 삼중블록공중합체의 수평균분자량이 15,000 미만일 경우에는 나노크기로 각 영역이 구분되는 나노구조가 형성되지 않을 수 있다. 그리고 150,000을 초과할 경우에는 분자량이 커서 삼중블록공중합체의 엔트로피가 감소하므로 상대적으로 삼중블록공중합체의 PS과 PMMA 사이에 척력이 기능하기 때문에 나노크기가 아닌 수 μ m의 매크로 형태의 구조가 형성될 수 있다.
- <20> 그리고 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)은 25 내지 300nm의 두께로 도포될 수 있다. PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)의 두께가 25nm보다 작을 경우에는 원하는 나노패턴 형성이 어려울 수 있고, PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)의 두께가 300nm보다 클 경우에는 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)의 나노구조의 제어가 어렵게 된다. PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체를 이용하여 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)을 형성하면 100nm 이상의 두꺼운 나노패턴이 형성된 박막을 도포하는 것이 가능하므로 후속공정에서 발광다이오드(100)를 깊게 식각하고자 할 때도 금속 마스크(mask)가 필요 없게 된다.
- <21> 다음으로 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)이 형성된 발광다이오드(110)를 어닐링하여 균일한 나노구조를 형성한다. 어닐링은 용매를 통한 어닐링(solvent annealing) 방법을 이용하는 것이 바람직하다. 용매를 통한 어닐링은 벤젠 용매를 이용하여 수행하며, 상온에서 어닐링하는 것이 가능하다.
- <22> 상술한 바와 같이 PS의 물분율이 0.65 내지 0.85인 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체로 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)을 형성한 경우에는 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)은 PS 기지 영역 내에 PEO-PMMA로 이루어진 실린더 형상의 미세구조가 존재하는 형태가 된다. 이러한 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)을 용매를 통한 어닐링을 수행하게 되면, 도 3에 도시된 바와 같이 PS 기지 영역(131) 내에 발광다이오드(110)와 수직한 PEO-PMMA로 이루어진 실린더 형상의 미세구조(134)가 균일하게 형성된다. 이때 PEO-PMMA로 이루어진 실린더 형상의 미세구조(134)는 도 3에 도시된 바와 같이, PEO 영역(133)이 중심부에 위치하고 PMMA 영역(132)이 PEO 영역(133)을 둘러싸고 있는 코어-셸 형태이다.

- <23> 이와 같이 PS 기지 영역(131) 내에 발광다이오드(110)와 수직한 PEO-PMMA로 이루어진 실린더 형상의 미세구조(134)를 균일하게 형성하기 위해서, 용매를 통한 어닐링을 수행할 때의 상대습도는 70 내지 90%의 범위로 설정되는 것이 바람직하다.
- <24> 도 4(a)는 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(120)을 12시간 동안 상대습도를 70%보다 작게 유지하면서 용매를 통한 어닐링을 한 경우의 SFM(scanning force microscopy) 사진이고, 도 4(b)는 상대 습도를 70%보다 크게 유지하면서 용매를 통한 어닐링을 한 경우의 SFM 사진이다.
- <25> 도 4(a)에 도시된 바와 같이, 상대습도를 70%보다 작게 유지하면서 용매를 통한 어닐링을 수행한 경우에는 PEO-PMMA로 이루어진 실린더 형상의 미세구조가 발광다이오드(110)와 평행하게 형성되었음을 알 수 있다. 그러나 도 4(b)에 도시된 바와 같이, 상대습도를 70%보다 크게 유지하면서 용매를 통한 어닐링을 수행한 경우에는 PEO-PMMA로 이루어진 실린더 형상의 미세구조가 발광다이오드(110) 발광면에 수직하게 형성되었음을 알 수 있다. 그리고 상대습도를 90%보다 크게 유지하며 용매를 통한 어닐링을 수행한 경우에는 표면 거칠기가 증가하게 된다. 따라서 발광다이오드(110)에 홈을 형성시키기 위한 마스크로 사용되기 위해서는 상대습도가 70 내지 90%의 범위에서 설정되는 것이 바람직하다.
- <26> 다음으로, 어닐링된 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(130) 중 PEO 영역(133)과 PMMA 영역(132)을 제거하여 규칙적으로 정렬된 나노패턴으로 이루어진 나노템플레이트를 형성하는 단계가 수행된다. PS 기지 영역(131)과 PMMA 영역(132)은 각각 상이한 건식 식각물을 갖기 때문에, 상대적으로 식각률이 높은 PMMA 영역(132)을 선택적으로 식각하여 제거하는 것이 용이하다. 그리고 PMMA 영역(132)에 의해 둘러싸여 있는 PEO 영역(133)은 PMMA 영역(132)이 제거되면 손쉽게 떨어져 나간다. 이와 같이 PMMA 영역(132)과 PEO 영역(133)을 제거하면, 어닐링된 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(130)은 PMMA 영역(132)과 PEO 영역(133)의 형상에 대응되는 형상을 갖는 나노패턴이 형성된다. 즉, 상기 나노패턴의 형상은 PMMA 영역(132)과 PEO 영역(133)의 형상에 기인하여 발광다이오드(110)에 수직한 형상이 된다. 이때, PS 기지 영역(131)은 수직방향으로 밀집되어 견고한 유리상의 고체패턴이 그대로 유지되므로 발광다이오드(110) 발광면 상에는 PS 기지 영역(131)의 구조체인 나노패턴으로 이루어진 나노템플레이트(136)가 형성된다.
- <27> 나노템플레이트(136)에 형성된 나노패턴은 PEO-PMMA로 이루어진 실린더 형상의 미세구조(134)가 제거된 것이므로, 나노템플레이트(136)에 형성된 나노패턴은 PEO-PMMA로 이루어진 실린더의 직경과 유사하게 20 내지 300nm이다.
- <28> 상세하게는, 어닐링된 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(130)에 포함된 PMMA 영역(132)은 어닐링된 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막(130)의 상부에서 200 내지 400nm의 파장을 갖는 UV를 조사하여 광분해시킴으로써 제거될 수 있다. 이때 조사되는 UV의 파장이 200nm 미만일 경우에는 UV 소스를 구하기 어려울 뿐만 아니라 에너지가 높아서 PS 기지 영역(131)도 쉽게 분해된다. 그리고 조사되는 UV의 파장이 400nm를 초과하는 경우에는 PMMA 영역(132)의 분해가 어려울 수 있다. 따라서 바람직하게는 254nm의 파장 및 $20 \sim 30 \text{ J/cm}^2$ 의 에너지를 갖는 UV를 조사하여 PMMA 영역(132)을 완전히 광분해시킬 수 있다. 그리고 아세트산과 증류수를 이용하여 PMMA 영역(132)과 PEO 영역(133)을 완전히 제거시킬 수 있다.
- <29> 이와 같이 PMMA 영역(132)과 PEO 영역(133)을 제거시키면 도 1(d)와 같은 구조가 되며, 도 1(d)의 사시도를 도 5에 나타내었다. 그리고 상대습도 90%에서 벤젠을 통한 어닐링을 하고 UV 처리를 통해 PMMA 영역(132)과 PEO 영역(133)을 제거시킨 투과전자현미경(transmission electron microscopy ; TEM) 사진을 도 6에 나타내었다.
- <30> 도 6의 밝게 표현된 부분이 도 5의 참조번호 137에 해당하는 부분으로 PMMA 영역(132)과 PEO 영역(133)이 제거된 개구부에 해당한다. 즉 도 6에 도시된 바와 같이 PMMA 영역(132)과 PEO 영역(133)을 제거하게 되면 균일한 나노패턴으로 이루어진 나노템플레이트(136)를 형성시킬 수 있게 된다.
- <31> 다음으로, 나노템플레이트(136)를 이용하여 발광다이오드(110) 발광면을 식각하는 단계가 수행된다. PS 기지 영역(131)은 수직방향으로 밀집된 고체 상태이기 때문에 식각에 대한 저항성이 크므로, PS 기지 영역(131)을 마스크로 하여 나노패턴(137)에 대응되도록 발광다이오드(110) 발광면을 식각할 수 있게 된다. 이때, 플로린계 가스 또는 클로린계 가스를 사용하여 건식 식각을 할 수 있는데, PS 기지 영역(131)의 나노패턴(137)이 PS 기지 영역(131)과 접한 발광다이오드(110) 발광면에 전사되고, 발광다이오드(110) 발광면을 패터닝으로 식각할 수 있다. 이 경우, 습식식각과 달리 언더컷이 방지되며, 발광다이오드(110) 발광면과 수직방향으로 식각방향을 제어할 수 있다. 한편, 상기 플로린계 가스 또는 클로린계 가스는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, CF_4 또는 BCl_3 를 사용할 수 있다. 그리고 발광다이오드(110) 발광면을 식각한

후 나노템플레이트(136)를 제거하면 광전효율이 향상된 패터닝된 발광다이오드(140)를 제조할 수 있다.

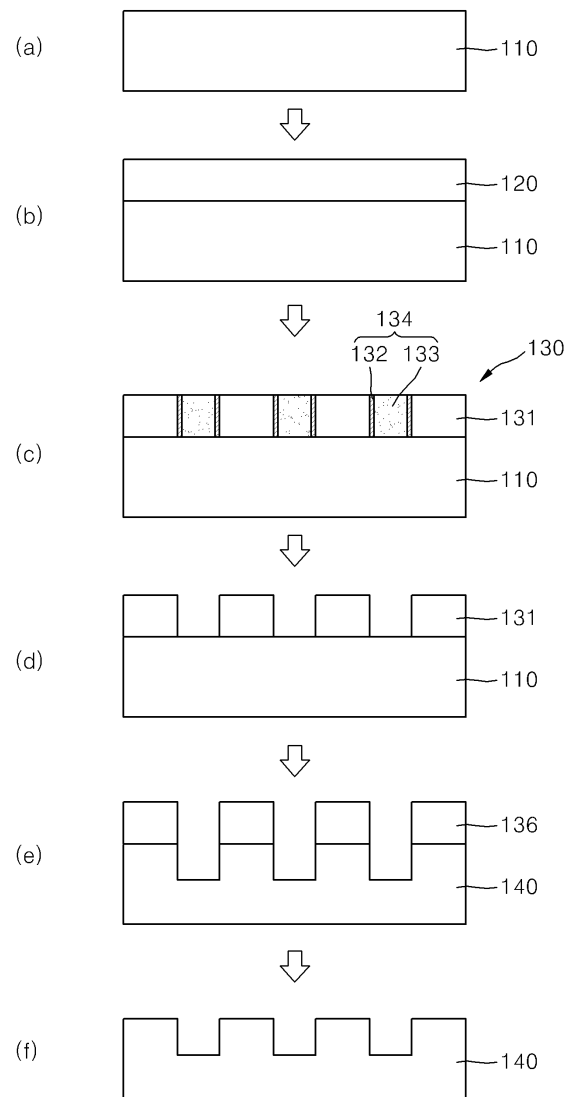
- <32> 이와 같이 형성된 패터닝된 발광다이오드(140) 발광면의 나노 패턴은 발광다이오드(140) 발광면에 수직한 실린더 형상으로 형성된다. 그리고 실린더 형상의 직경은 나노템플레이트(136)의 직경과 유사하게 20 내지 300nm의 범위가 된다.
- <33> 상술한 방법으로 제조된 패터닝된 발광다이오드(140)의 AFM(atomic force microscopy) 사진을 도 7에 도시하였다. 도 7에 도시된 바와 같이 패터닝된 발광다이오드(140)는 니들 라이크 형태의 홈이 균일하게 형성되어 광추출 효율이 향상되게 된다.
- <34> 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특징의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

도면의 간단한 설명

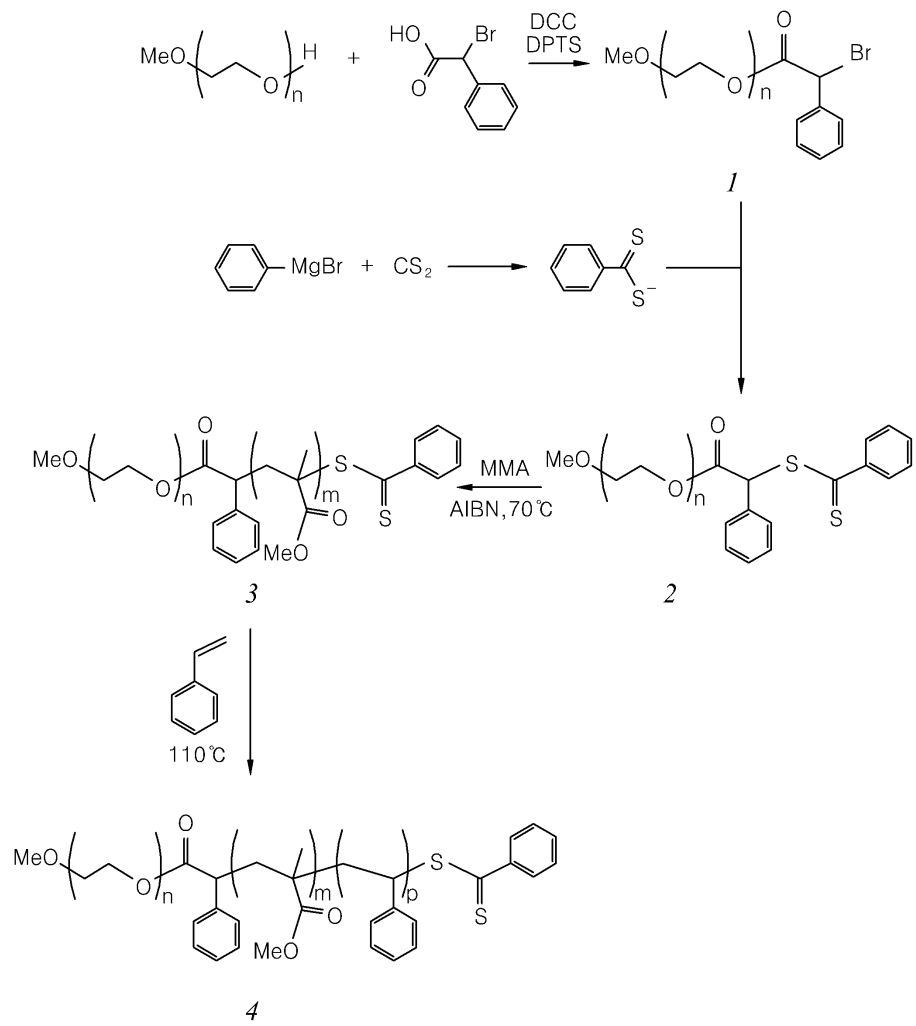
- <35> 도 1은 본 발명에 따른 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법에 대한 바람직한 일 실시예의 수행과정을 나타낸 도면이다.
- <36> 도 2에는 본 발명에 이용되는 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체의 개략적인 제조흐름도를 나타내었다.
- <37> 도 3은 본 발명에 따른 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법에 있어서, 용매를 통한 어닐링을 수행한 후의 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막의 미세구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- <38> 도 4(a)는 PEO-b-PMMA-b-PS 삼중블록공중합체막을 12시간 동안 상대습도를 70%보다 작게 유지하면서 용매를 통한 어닐링을 한 경우의 SFM(scanning force microscopy) 사진이고, 도 4(b)는 상대 습도를 70%보다 크게 유지하면서 용매를 통한 어닐링을 한 경우의 SFM 사진이다.
- <39> 도 5는 본 발명에 따른 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법에 있어서, 나노템플레이트의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- <40> 도 6은 상대습도 90%에서 벤젠을 통한 어닐링을 하고 UV 처리를 통해 PMMA 영역과 PEO 영역을 제거시킨 투과전자현미경(transmission electron microscopy ; TEM) 사진이다.
- <41> 도 7은 본 발명에 따른 삼중블록공중합체를 이용한 발광다이오드 제조방법으로 제조된 발광다이오드 발광면의 AFM(atomic force microscopy) 사진이다.

도면

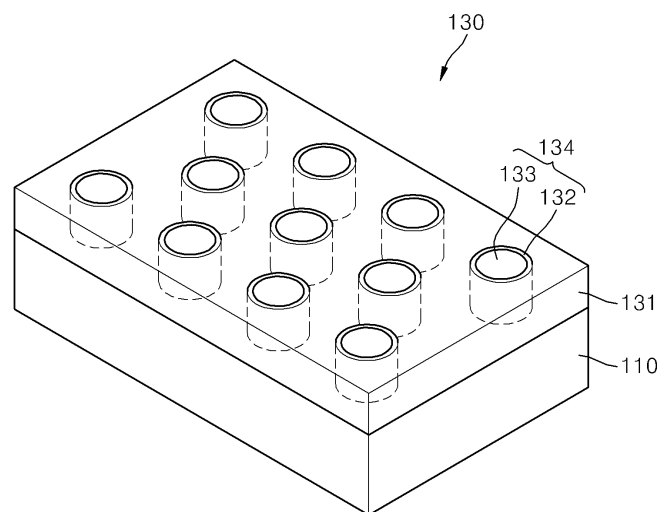
도면1



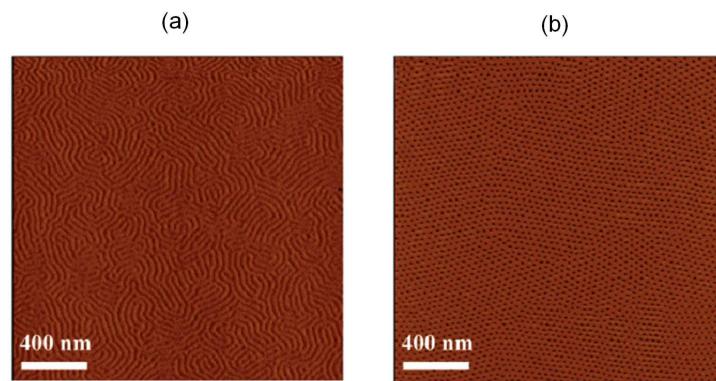
도면2



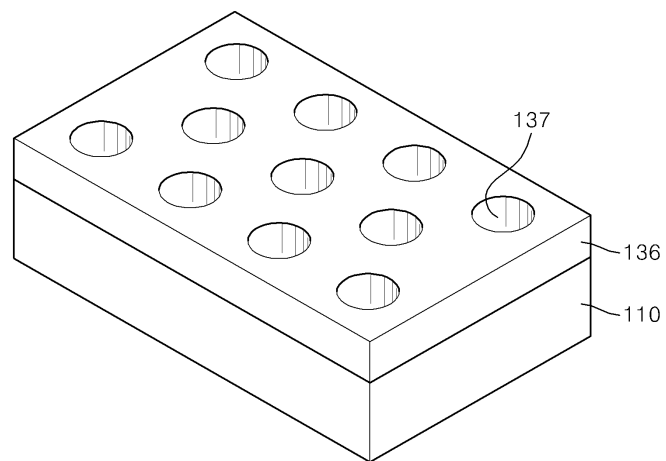
도면3



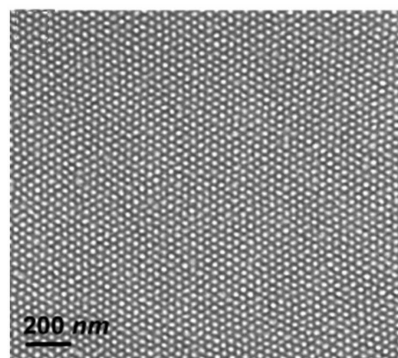
도면4



도면5



도면6



도면7

