(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0105547
(43) 공개일자 2013년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 1/00 (2006.01) *C09K 11/02* (2006.01)
H01L 33/50 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0028213
(22) 출원일자 2013년03월15일
심사청구일자 2013년03월15일
(30) 우선권주장
1020120027039 2012년03월16일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
서영수
서울특별시 노원구 하계동 삼익선경 3-104
박상율
서울특별시 성동구 성수동 롯데캐슬 107동 1802호
(74) 대리인
특허법인이상

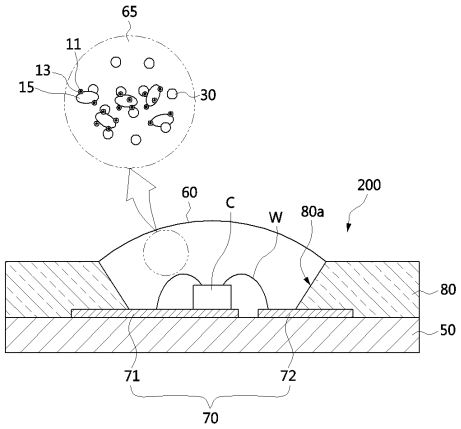
전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 발명의 명칭 **고분자 마이크로 입자를 포함하는 광학요소 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

광학 요소 및 이의 제조방법을 제공한다. 광학 요소는 베이스 기판을 구비한다. 베이스 기판의 일면 상에 광변환층이 배치된다. 광변환층은 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 함유하는 고분자 마이크로 입자 및 양자점을 구비한다.

대 표 도 - 도4a



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345154676
부처명	교육과학기술부
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	플렉서블 투명 1-2차원 탄소나노소재의 밴드갭 엔지니어링 및 유기반도체 적용 연구
주관기관	세종대학교 산학협력단
연구기간	2009.09.01 ~ 2012.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

베이스 기판; 및

상기 베이스 기판의 일면 상에 배치된 광변환층을 포함하되,

상기 광변환층은 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 함유하는 고분자 마이크로 입자 및 양자점을 구비하는 광학 요소.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 결정성 고분자인 광학 요소.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 70도에서 200도(℃) 사이의 연화점을 갖는 광학 요소.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 극성작용기는 산소성분을 포함하는 작용기인 광학 요소.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 산소성분은 -OH, -COOH, -COH, -O-, 또는 -CO 인 광학 요소.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 부분 산화된 고분자인 광학 요소.

청구항 7

제1항 또는 제6항에 있어서,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자의 주쇄는 폴리올레핀, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 광학 요소.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 부분 산화된 폴리올레핀, 부분 산화된 폴리스티렌, 부분 산화된 폴리에스터, 부분 산화된 폴리카보네이트, 부분 산화된 폴리아마이드, 부분 산화된 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자인 광학 요소.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 부분 산화된 폴리올레핀 왁스인 광학 요소.

청구항 10

제1항 또는 제6항에 있어서,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자와 폴리말레산무수물(polymaleic anhydride)의 공중합체인 광학요소.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 폴리올레핀-폴리말레산무수물 공중합체 왁스인 광학 요소.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 1 내지 100 mgKOH/g의 산가를 갖는 광학 요소.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 3 내지 40 mgKOH/g의 산가를 갖는 광학 요소.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 갖고,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 경화가능한 치환기들로 인해 경화된 광학 요소.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 고분자 마이크로 입자는 무기물질로 패시베이션된 광학 요소.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 무기물질은 티타늄 산화물, 실리콘 산화물, 알루미늄 산화물, 그래핀, 그래핀 산화물, 및 탄소나노튜브로 이루어진 군에서 선택되는 무기물의 입자인 광학 요소.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 고분자 마이크로 입자는 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자에 비해 평균분자량이 큰 고분자량 고분자를 더 함유하는 광학 요소.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 고분자량 고분자는 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자의 주쇄와 동일한 고분자인 광학 요소.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서,

상기 고분자량 고분자는 LDPE 또는 HDPE인 광학 요소.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 고분자량 고분자는 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자 100 중량부에 대해 5 내지 30 중량부로 함유되는 광학 요소.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 베이스 기판은 광투과성 고분자 필름 또는 유리 기판인 광학 요소.

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 베이스 기판은 그의 상부에 발광다이오드가 실장된 기판이고,

상기 광변환층은 상기 고분자 마이크로 입자 및 상기 양자점이 봉지 수지 내에 분산된 층인 광학 요소.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 봉지 수지 내에 분산된 형광체를 더 포함하는 광학 요소.

청구항 24

베이스 기판을 제공하는 단계; 및

측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 함유하는 고분자 마이크로 입자 및 양자점이 분산된 분산액을 상기 베이스 기판의 일면 상에 제공하는 단계를 포함하는 광학 요소 제조방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 베이스 기판은 플레이트형 기판이고,

상기 분산액을 상기 베이스 기판의 일면 상에 제공하는 것은 상기 분산액을 상기 베이스 기판의 상부면 상에 코팅하는 것인 광학 요소 제조방법.

청구항 26

제24항에 있어서,

상기 베이스 기판은 튜브형 기판이고,

상기 분산액을 상기 베이스 기판의 일면 상에 제공하는 것은 상기 분산액을 상기 베이스 기판의 내부면 상에 모세관 현상을 사용하여 코팅하는 것인 광학 요소 제조방법.

청구항 27

제24항에 있어서,

상기 베이스 기판은 그의 상부에 발광다이오드가 실장된 기판이고,

상기 분산액을 상기 베이스 기판 상에 제공하는 것은 상기 분산액에 봉지 수지를 혼합한 혼합액을 상기 베이스 기판 상에 제공하는 것인 광학 요소 제조방법.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 갖고,

상기 봉지 수지를 경화시킴과 동시에 상기 경화가능한 치환기도 경화되는 광학 요소 제조방법.

청구항 29

제24항에 있어서,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 갖고,

상기 분산액을 상기 베이스 기판 상에 제공한 후, 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 경화하는 단계를 더 포함하는 광학 요소 제조방법.

청구항 30

측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 용매 중에서 가열하여 고분자 용액을 형성하는 단계;

상기 고분자 용액을 냉각시켜 고분자 마이크로 입자를 얻는 단계를 포함하는 고분자 마이크로 입자 제조방법.

청구항 31

제30항에 있어서,

상기 고분자 마이크로 입자의 표면을 무기물질로 패시베이션하는 단계를 더 포함하는 고분자 마이크로 입자 제조방법.

청구항 32

제30항에 있어서,

상기 고분자 용액은 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자에 비해 평균분자량이 큰 고분자량 고분자를 더 함유하는 고분자 마이크로 입자 제조방법.

청구항 33

측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 함유하고 결정질인 고분자 매트릭스를 구비하고, 타원체의 형태를 갖는 고분자 마이크로 입자.

청구항 34

제33항에 있어서,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 부분 산화된 폴리올레핀 왁스인 고분자 마이크로 입자.

청구항 35

제33항에 있어서,

상기 고분자 마이크로 입자의 표면을 패시베이션하는 무기물질을 더 포함하는 고분자 마이크로 입자.

청구항 36

제33항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자에 비해 평균분자량이 큰 고분자량 고분자를 더 함유하는 고분자 마이크로 입자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광학요소에 관한 것으로 구체적으로는 양자점을 포함하는 광학요소에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 양자점은 수 나노미터 크기의 코어(core) 또는 코어-쉘(core-shell) 구조를 갖는 반도체 입자로서 입자의 크기

에 따라 여기(excitation)을 통하여 얻은 에너지를 다양한 파장의 빛으로 방출하므로 특히, LED 조명 분야 응용에 효과적이다. 이러한 양자점이 LED 분야에 응용되기 위해서는 수지용액에 분산하여 사용하는 것이 일반적이다.

[0003] 그러나 양자점은 입자들간의 응집력이 매우 커 분산성이 떨어지고 이로 인해 양자효율이 떨어지는 문제점이 발생하는 것으로 알려져 있다. 또한 산소나 수분과 같은 산화 환경이나 고온에 노출 시에도 양자점의 물리화학적인 변환에 의한 양자효율의 감소도 문제가 되고 있는 실정이다. 이와 같은 양자점간의 응집(aggregation)을 경감하기 위해 기존의 경우, 양자점의 표면에 트리-n-옥틸포스핀 옥사이드(tri-n-octylphosphine oxide; TOPO), 올레익산, 스테아르산, 팔미트산, 옥타데실아민, 헥사데실아민 등의 리간드를 배위하여 양자점간의 응집을 방지하여 양자점의 안정성을 높이고자 하는 시도가 있었다 (US 7,056,471 등). 그러나 이러한 양자점을 경화성 수지용액에 분산할 경우 양자점 간의 응집이 발생하거나 양자효율이 감소하고 수지의 경화후에도 지속적으로 양자효율이 감소하는 현상이 발생한다.

[0004] 또한 LED등의 실제 용도에 양자점을 적용하기 위해 필요한 경화성 수지내에서의 장기 안정성 검증 방법인, 산화환경과 고온에서의 가속수명실험의 결과를 보면, 처리시간에 따라 양자효율이 급격히 감소하는 것으로 알려져 있다. 이로 인해 양자점의 상업적 응용에 제한을 받고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 장기간 동안 발광효율을 안정적으로 유지할 수 있는 양자점을 포함하는 광학요소를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 광학 요소를 제공한다.상기 광학 요소는 베이스 기판을 구비한다. 상기 베이스 기판의 일면 상에 광변환층이 배치된다. 상기 광변환층은 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 함유하는 고분자 마이크로 입자 및 양자점을 구비한다.

[0007] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 결정성 고분자일 수 있다. 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 70도에서 200도(℃) 사이의 연화점을 가질 수 있다. 상기 극성작용기는 산소성분을 포함하는 작용기일 수 있다. 상기 산소성분은 -OH, -COOH, -COH, -O-, 또는 -CO일 수 있다. 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 부분 산화된 고분자일 수 있다.

[0008] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자의 주쇄는 폴리올레핀, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 부분 산화된 폴리올레핀, 부분 산화된 폴리스티렌, 부분 산화된 폴리에스터, 부분 산화된 폴리카보네이트, 부분 산화된 폴리아마이드, 부분 산화된 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 부분 산화된 폴리올레핀 왁스일 수 있다.

[0009] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자와 폴리말레산무수물(polymaleic anhydride)의 공중합체일 수 있다. 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 폴리올레핀-폴리말레산무수물 공중합체 왁스일 수 있다.

[0010] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 1 내지 100 mgKOH/g의 산가를 가질 수 있다. 나아가, 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 3 내지 40 mgKOH/g의 산가를 가질 수 있다.

[0011] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 갖고, 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 경화가능한 치환기들로 인해 경화되어 있을 수 있다.

[0012] 상기 고분자 마이크로 입자는 무기물질로 패시베이션된 것일 수 있다. 상기 무기물질은 티타늄 산화물, 실리콘 산화물, 알루미늄 산화물, 그래핀, 그래핀 산화물, 및 탄소나노튜브로 이루어진 군에서 선택되는 무기물의 입자일 수 있다.

[0013] 상기 고분자 마이크로 입자는 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자에 비해 평균분자량이 큰 고분자량 고분자를 더 함유할 수 있다. 상기 고분자량 고분자는 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자의 주쇄와 동일한 고분

자일 수 있다. 상기 고분자량 고분자는 LDPE 또는 HDPE일 수 있다. 상기 고분자량 고분자는 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자 100 중량부에 대해 5 내지 30 중량부로 함유될 수 있다.

[0014] 상기 베이스 기판은 광투과성 고분자 필름 또는 유리 기판일 수 있다. 한편, 상기 베이스 기판은 그의 상부에 발광다이오드가 실장된 기판일 수 있다. 이 경우, 상기 광변환층은 상기 고분자 마이크로 입자 및 상기 양자점이 봉지 수지 내에 분산된 층일 수 있다. 상기 광변환층은 상기 봉지 수지 내에 분산된 형광체를 더 함유할 수 있다.

[0015] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 광학 요소 제조방법을 제공한다. 먼저, 베이스 기판을 제공한다. 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 함유하는 고분자 마이크로 입자 및 양자점이 분산된 분산액을 상기 베이스 기판의 일면 상에 제공한다.

[0016] 상기 베이스 기판은 플레이트형 기판이고, 상기 분산액을 상기 베이스 기판의 일면 상에 제공하는 것은 상기 분산액을 상기 베이스 기판의 상부면 상에 코팅하는 것일 수 있다. 한편, 상기 베이스 기판은 튜브형 기판이고, 상기 분산액을 상기 베이스 기판의 일면 상에 제공하는 것은 상기 분산액을 상기 베이스 기판의 내부면 상에 모세관 현상을 사용하여 코팅하는 것일 수 있다.

[0017] 상기 베이스 기판은 그의 상부에 발광다이오드가 실장된 기판일 수 있다. 이 경우, 상기 분산액을 상기 베이스 기판 상에 제공하는 것은 상기 분산액에 봉지 수지를 혼합한 혼합액을 상기 베이스 기판 상에 제공하는 것일 수 있다. 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 가질 수 있다. 상기 봉지 수지를 경화시킴과 동시에 상기 경화가능한 치환기도 경화될 수 있다.

[0018] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 갖는 경우, 상기 분산액을 상기 베이스 기판 상에 제공한 후, 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 경화하는 단계를 더 포함할 수도 있다.

[0019] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 고분자 마이크로 입자 제조방법을 제공한다. 먼저, 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 용매 중에서 가열하여 고분자 용액을 형성한다. 상기 고분자 용액을 냉각시켜 고분자 마이크로 입자를 얻는다. 상기 고분자 마이크로 입자의 표면을 무기물질로 패시베이션할 수 있다. 상기 고분자 용액은 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자에 비해 평균분자량이 큰 고분자량 고분자를 더 함유할 수 있다.

[0020] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 고분자 마이크로 입자 를 제공한다. 상기 고분자 마이크로 입자는 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 함유하고 결정질인 고분자 매트릭스를 구비하고, 타원체의 형태를 갖는다. 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 부분 산화된 폴리올레핀 왁스일 수 있다. 상기 고분자 마이크로 입자의 표면을 무기물질이 패시베이션할 수 있다. 상기 고분자 매트릭스는 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자에 비해 평균분자량이 큰 고분자량 고분자를 더 함유할 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 실시예들에 따르면, 고분자 마이크로 입자 내에 함유된 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자로 인해, 상기 고분자 마이크로 입자의 표면에는 극성작용기가 노출될 수 있다. 이러한 극성작용기로 인해 양자점은 상기 고분자 마이크로 입자의 표면에 부착될 수 있다. 상기 고분자 마이크로 입자는 상기 광변환층 내에서 양호하게 분산될 수 있으므로, 상기 양자점 또한 양호하게 분산될 수 있다. 이로 인해, 광변환 효율이 증가할 수 있다. 또한, 상기 고분자 마이크로 입자는 비극성으로 인해 함습성이 적고 또는 수분차단성이 우수하므로, 이에 부착된 양자점을 고온/고습의 환경으로부터 보호할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 마이크로 입자의 제조방법을 나타낸 플로우챠트이다.

도 2a은 도 1를 참조하여 설명한 방법으로 제조된 고분자 마이크로 입자를 나타낸 개략도이다.

도 2b는 도 2a의 고분자 마이크로 입자의 정면과 측면을 나타낸 개략도이다.

도 2c는 도 2a의 고분자 마이크로 입자의 일부분 즉, A 부분을 확대하여 나타낸 사시도이고, 도 2d는 도 2c의 절단선 I-I ′ 를 따라 취해진 단면도이다.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 마이크로 고분자 입자를 개략도이다.

도 4a는 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학요소를 나타낸 단면도이다.

도 4b 및 도 4c는 본 발명의 다른 실시예들에 따른 광학요소들을 나타낸 단면도들이다.

도 5a는 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학요소를 나타낸 단면도이다.

도 5b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학요소를 나타낸 사시도이다.

도 6은 실시예 1에 따라 얻어진 고분자 마이크로 입자 용액에서 톨루엔을 제거한 후에 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 7은 실시예 2에 따라 얻어진 결과물을 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 8 및 도 9는 각각 실시예 4와 실시예 5에 따라 얻어진 고분자 마이크로 입자를 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 10a, 도 11a, 도 12a, 및 도 13a는 각각 비교예 1, 실시예 8, 실시예 7. 및 실시예 6에 따른 발광다이오드들의 고온/고습 환경 보관 시간에 따른 파장별 세기를 나타낸 그래프들이다.

도 10b, 도 11b, 도 12b, 및 도 13b는 각각 비교예 1, 실시예 8, 실시예 7. 및 실시예 6에 따른 발광다이오드들의 고온/고습 환경 보관 시간에 따른 광발광 비(photoluminescence rate)을 나타낸 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0024] 본 명세서에서, 어떤 층이 다른 층 "상"에 위치한다고 함은 이들 층들이 직접적으로 접해있는 것 뿐 아니라 이들 층들 사이에 또 다른 층(들)이 위치하는 것을 의미한다.

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 마이크로 입자의 제조방법을 나타낸 플로우챠트이다.

[0026] 도 1을 참조하면, 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 제공한다(S1). 상기 고분자의 주쇄는 일 예로서, 폴리올레핀, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자의 주쇄는 폴리올레핀, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 호모폴리머이거나, 폴리올레핀, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 둘 이상을 포함하는 코폴리머일 수 있다. 나아가, 상기 고분자의 주쇄는 결정질 고분자, 일 예로서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀일 수 있다.

[0027] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 상기 극성작용기의 비율에 의존하는 산가 (acid value)를 나타낼 수 있는데, 일 예로서 약 1 내지 약 100 mgKOH/g의 산가, 구체적으로는 약 3 내지 약 40 mgKOH/g의 산가를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 고분자는 소정의 분자량 분포를 갖는 왁스일 수 있다. 이러한 고분자는 약 70도에서 약 200도(℃) 사이, 일 예로서 약 70도에서 약 160도(℃) 사이, 다른 예로서 약 80도에서 약 150도(℃) 사이의 연화점 (softening point) 분포를 갖는 물질일수 있다. 상기 극성작용기는 산소성분(oxygen moiety)을 포함할 수 있다. 일 예로서, 상기 산소성분은 -OH, -COOH, -COH, -O-, -CO 등일 수 있다.

[0028] 상기 측쇄에 산소성분을 포함하는 극성작용기를 갖는 고분자는 부분 산화된 고분자일 수 있다. 부분 산화된 고분자는 산소성분이 주쇄 또는 측쇄에 불규칙하게 도입된 고분자로서, 부분 산화된 폴리올레핀, 부분 산화된 폴리스티렌, 부분 산화된 폴리에스터, 부분 산화된 폴리카보네이트, 부분 산화된 폴리아마이드, 부분 산화된 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 부분 산화된 고분자는 결정성 고분자인 부분 산화된 폴리올레핀 일 수 있다. 상기 부분 산화된 폴리올레핀은 부분 산화된 폴리에틸렌, 부분 산화된 폴리프로필렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 부분 산화된 폴리에틸렌은 소정의 분자량 분포를 갖는 부분 산화된 폴리올레핀 왁스 일 예로서, 부분 산회된 폴리에틸렌 왁스 또는 폴리프로필렌 왁스일 수 있다. 상기 부분 산화된 폴리올레핀 왁스는 약 70도에서 약 200도

(℃) 사이, 일 예로서 약 70도에서 약 160도(℃) 사이, 다른 예로서 약 80도에서 약 150도(℃) 사이의 연화점 분포를 갖는 물질일수 있다.

[0029] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자와 폴리말레산무수물(polymaleic anhydride)의 공중합체 일 예로서, 폴리에틸렌-폴리말레산무수물 공중합체, 폴리프로필렌- 폴리말레산무수물 공중합체, 또는 폴리스티렌-폴리말레산무수물 공중합체일 수 있다. 구체적으로, 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 소정의 분자량 분포를 가지는 폴리올레핀-폴리말레산무수물 공중합체 왁스 일 예로서, 폴리에틸렌-폴리말레산무수물 공중합체 왁스, 폴리프로필렌- 폴리말레산무수물 공중합체 왁스, 또는 폴리스티렌-폴리말레산무수물 공중합체 왁스일 수 있고, 약 70도에서 약 200도(℃) 사이, 일 예로서 약 70도에서 약 160도(℃) 사이, 다른 예로서 약 80도에서 약 150도(℃) 사이의 연화점 분포를 갖는 물질일수 있다.

[0030] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 추가적으로 경화가능한 치환기를 가질 수 있다. 일 예로서, 상기 고분자는 측쇄에 에폭시드(epoxide) 또는 옥세탄(oxetane) 등의 싸이클릭 에테르(cyclic ether), 이소시아네이트(isocyanate), 아크릴레이트(acrylate) 또는 싸이올(thiol)을 함유할 수 있다. 구체적으로, 상기 극성작용기가 -OH, -COOH 등의 산소성분을 포함하는 경우, 상기 고분자의 -OH기들 중 일부 및/또는 -COOH기들 중 일부는 에폭시드(epoxide) 또는 옥세탄(oxetane) 등의 싸이클릭 에테르(cyclic ether), 이소시아네이트(isocyanate), 아크릴레이트(acrylate) 또는 싸이올(thiol)로 치환될 수 있다.

[0031] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 용매 중에서 가열하여 고분자 용액을 형성한다(S3). 상기 용매는 적어도 특정온도 범위에서 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 용해할 수 있는 용매일 수 있다. 일 예로서, 상기 고분자가 비극성을 갖는 경우 상기 용매는 비극성 용매일 수 있다. 상기 용매는 벤젠(benzene), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 씨클로헥산(cyclohexane), 또는 사염화탄소(carbon tetrachloride)일 수 있다.

[0032] 상기 용매 내에 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자에 비해 평균분자량이 큰 고분자 즉, 고분자량 고분자를 추가할 수 있다. 상기 고분자량 고분자는 일 예로서, 폴리올레핀, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자를 포함할 수 있다. 상기 고분자량 고분자는 측쇄에 극성작용기를 구비하고 있지 않을 수 있고, 또한 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자의 주쇄와 동일한 종류의 고분자일 수 있다. 일 예로서, 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자의 주쇄가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀인 경우에, 상기 고분자량 고분자는 폴리에틸렌 즉, LDPE(Low Density Poly Ethylene) 또는 HDPE(High Density Poly Ethylene)일 수 있다. 상기 고분자량 고분자의 평균분자량과 관계있는 용융지수는 10 내지 70 g/min(@ 190℃/2.16kg)일 수 있다. 상기 고분자 용액 내에서 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자 100 중량부에 대해 상기 고분자량 고분자는 5 내지 30 중량부로 함유될 수 있다.

[0033] 상기 고분자는 상온에서는 상기 용매에 용해되지 않을 수 있다. 따라서, 상기 고분자를 상기 용매 중에서 가열함으로써 상기 고분자를 상기 용매에 용해할 수 있고 그 결과 고분자 용액을 형성할 수 있다. 이 때, 가열온도는 상기 고분자가 충분히 용해될 수 있도록 약 80 내지 약 130도(℃)일 수 있다.

[0034] 이어서, 상기 고분자 용액을 냉각하여 고분자 마이크로 입자를 형성한다(S9). 상기 냉각과정에서 상기 고분자는 재결정화 또는 자기조립되어, 적어도 일부가 결정질인 고분자 매트릭스를 구비하는 고분자 마이크로 입자를 형성할 수 있다. 상기 재결정화 과정에서, 상기 고분자의 측쇄에 구비된 극성작용기 일 예로서, 산소성분은 상기 고분자의 자기조립(self-assemble) 속도를 빠르게 할 수 있다.

[0035] 냉각 후의 상기 혼합액의 온도는 상온일 수 있다. 상기 혼합액을 냉각함에 있어서, 냉각속도는 약 1도/분(℃/min) 내지 약 200도/분(℃/min)일 수 있다. 그 이유는 냉각속도에 따라 (혹은 용액의 농도에 따라) 만들어 지는 마이크로 입자의 형태와 크기가 달라질 수 있기 때문이다. 상기 고분자량 고분자가 추가된 경우, 이 과정에서 상기 고분자량 고분자 또한 재결정화 또는 자기조립될 수 있다.

[0036] 위에서 설명한 단계들은 연속식 반응기를 사용하여 수행할 수 있다. 일 예로서, 상기 고분자 용액을 형성하는 단계(S3)는 고온 용액조에서, 상기 고분자 용액을 냉각하여 고분자 마이크로 입자를 형성하는 단계(S9)는 냉각조에서, 또한 상기 고분자 마이크로 입자를 회수하는 단계는 회수조에서 수행하되, 상기 고온 용액조, 상기 냉각조, 및 상기 회수조는 서로 연결되어 연속식 반응기를 구성할 수 있다.

[0037] 도 2a은 도 1를 참조하여 설명한 방법으로 제조된 고분자 마이크로 입자를 나타낸 개략도이다. 도 2b는 도 2a의 고분자 마이크로 입자의 정면과 측면을 나타낸 개략도이다. 도 2c는 도 2a의 고분자 마이크로 입자의 일부

분 즉, A 부분을 확대하여 나타낸 사시도이고, 도 2d는 도 2c의 절단선 I-I ′ 를 따라 취해진 단면도이다.

[0038] 도 2a, 도 2b, 도 2c, 도 2d를 참조하면, 마이크로 고분자 입자(15)는 측쇄에 극성 작용기를 갖는 고분자를 함유하는 고분자 매트릭스로 이루어진다. 또한, 도 1을 참조하여 설명한 바와 같이, 상기 고분자 매트릭스는 추가적으로 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자에 비해 평균분자량이 큰 고분자 즉, 고분자량 고분자를 함유할 수 있다.

[0039] 상기 측쇄에 극성 작용기를 갖는 고분자가(상기 고분자량 고분자가 포함된 경우 고분자량 고분자 또한) 결정질 고분자인 경우에, 상기 마이크로 고분자 입자(15)는 특정 형태를 가질 수 있다. 상기 고분자의 주쇄가 폴리올레핀, 일 예로서, 상기 고분자가 부분 산화된 폴리올레핀 특히, 부분 산화된 폴리올레핀 왁스이고 상기 고분자량 고분자가 포함된 경우 상기 고분자량 고분자가 폴리올레핀인 경우에, 상기 고분자 마이크로 입자(15)는 아몬드와 유사한 형태 또는 타원체(ellipsoidal solid)의 형태를 가질 수 있다. 이 때, 입자의 장축 방향(즉, X축 방향, x)의 길이는 수 내지 수십㎛ 예를 들어, 1 내지 20㎛, 단축 방향(즉, Y축 방향, y)의 길이는 수 내지 수십㎛ 예를 들어, 1 내지 10㎛일 수 있고, 또한 두께(즉, Z축 방향의 길이, z)는 수십 nm에서 수 ㎛ 예를 들어, 100 nm에서 2㎛일 수 있다.

[0040] 또한, 고분자 마이크로 입자(15)의 내부는 차례로 적층된 다수의 결정성 판들과 판들 사이에 배치된 무정형 고분자를 구비할 수 있다. 일 예로서, 고분자 마이크로 입자(15)를 이루는 고분자의 주쇄가 폴리올레핀 특히 폴리에틸렌인 경우, 고분자 마이크로 입자(15)는 차례로 적층된 다수의 육각형의 판들을 구비할 수 있다. 하나의 고분자 마이크로 입자(15) 내에 이러한 판 적층체는 다수 개 존재할 수 있고, 서로 그 방향을 달리하여 적층될 수도 있다.

[0041] 상기 고분자가 비극성 고분자, 예를 들어 그의 주쇄가 폴리올레핀인 경우, 구체적으로는 상기 측쇄에 극성 작용기를 갖는 고분자가 폴리올레핀 왁스이고 상기 고분자량 고분자가 포함된 경우 고분자량 고분자 또한 폴리올레핀인 경우에, 상기 마이크로 고분자 입자(15)는 비극성으로 인해 함습성이 적고 또는 수분차단성이 우수할 수 있다.

[0042] 또한, 상기 고분자량 고분자가 포함된 경우 상기 고분자량 고분자는 평균 분자량이 상기 측쇄에 극성 작용기를 갖는 고분자에 비해 크므로, 상기 고분자 마이크로 입자(15)의 용융 점도를 향상시킬 수 있다. 부연하면, 상기 고분자 마이크로 입자(15)가 발광다이오드 동작 시에 발생하는 열과 같은 100도 이상에 이르는 고온 환경에 놓이는 경우에도, 상기 고분자량 고분자를 첨가한 경우에는 용융시 흐름 정도를 감소시킬 수 있다. 이 경우, 상기 고분자 마이크로 입자(15)의 형태 유지 가능성이 높아질 수 있고, 이에 따라 상기 고분자 마이크로 입자(15)의 내열성 또는 열안정성이 향상될 수 있다. 그러나, 이러한 이론에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 앞서 설명한 바와 같이, 상기 고분자가 경화가능한 치환기를 추가적으로 갖는 경우에는, 상기 마이크로 고분자 입자(15)는 경화과정을 거치게 될 수 있고, 경화과정을 거친 후에는 상기 경화가능한 치환기들이 경화될 수 있어, 수분차단성과 내열성이 더욱 향상될 수 있다.

[0044] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 마이크로 고분자 입자를 개략도이다.

[0045] 도 3을 참조하면, 도 1과 같은 절차 (S1, S3, S9)를 거쳐 얻어진 고분자 마이크로 입자(15)의 표면을 무기물질(20)로 패시베이션할 수 있다. 상기 무기물질(20)은 무기물 입자들일 수 있다. 상기 무기물 입자들은 티타늄 산화물, 실리콘 산화물, 알루미늄 산화물, 그래핀, 그래핀 산화물, 또는 탄소나노튜브일 수 있다. 이러한 무기물 입자들 중 적어도 두 종류의 입자들이 고분자 마이크로 입자(15)의 표면 상에 배치될 수 있는데, 이 경우 이중층의 무기물질 패시베이션층(20)이 형성될 수 있다. 일 예로서, 고분자 마이크로 입자(15)의 표면 상에 실리콘 산화물층이 배치된 후, 실리콘 산화물층 상에 다시 티타늄 산화물층이 배치될 수 있다.

[0046] 상기 무기물 입자들 중 일부 일 예로서, 티타늄 산화물, 실리콘 산화물, 알루미늄 산화물은 졸-겔법을 사용하여 형성될 수 있다. 또한, 고분자 마이크로 입자(15)를 이루는 고분자가 어느 정도의 산가 예를 들어, 1 내지 100 mgKOH/g 구체적으로, 3 내지 40 mgKOH/g의 산가를 가지고 있을 때, 고분자 마이크로 입자(15)의 표면 상에 무기물 입자의 부착율이 향상될 수 있다.

[0047] 상기 무기물질(20)은 상기 고분자 마이크로 입자(15)의 열안정성을 향상시킬 수 있고 혹은 내습성 향상, 기타 오염 물질로부터의 차단막의 역할을 할 수 있다. 또한 상기 무기물질(20)은 고분자 마이크로 입자들(15) 사이의 응집을 방지할 수 있다. 따라서, 상기 무기물질(20)로 패시베이션된 고분자 마이크로 입자(15)는 분말 형태의

제품으로 생산될 수도 있다.

[0048] 도 4a는 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학요소를 나타낸 단면도이다.

[0049] 도 4a를 참조하면, 소자 영역 및 상기 소자 영역을 둘러싸는 주변 영역을 구비하는 베이스 기판(50)을 제공한다. 상기 베이스 기판(50)은 실리콘 기판, 금속 기판, 세라믹 기판 또는 수지기판일 수 있다. 상기 소자 영역은 후술하는 발광다이오드 반도체 칩이 실장되는 영역이고, 상기 주변영역은 그 외의 영역일 수 있다.

[0050] 상기 베이스 기판(50)은 그의 소자 영역 상에 본딩 패드들(71, 72)을 구비할 수 있다. 상기 베이스 기판(50)의 주변 영역 상에 캐버티(80a)를 갖는 하우징(80)을 배치할 수 있다. 상기 캐버티(80a) 내에 상기 본딩 패드들(71, 72)의 일부들이 노출될 수 있다. 상기 하우징(80)은 실리콘, 금속, 세라믹 또는 수지로 형성될 수 있다. 상기 베이스 기판(50)과 상기 하우징(80)은 서로 분리되지 않은 일체형일 수 있다.

[0051] 상기 캐버티(80a) 내에 노출된 본딩 패드들 중 하나(71)에 발광다이오드 칩(C)를 배치한다. 상기 발광다이오드 칩(C)은 n형 반도체층, p형 반도체층 및 이들 사이에 개재된 활성층을 구비한다. 이러한 발광다이오드 칩(C)은 상기 n형 반도체층과 상기 p형 반도체층 사이에 전계를 인가할 때, 전자와 정공이 재결합하면서 발광한다. 상기 발광다이오드 칩(C)은 GaAlAs계, AlGaIn계, AlGaInP계, AlGaInPAs계, GaN계 중 어느 하나일 수 있다. 또한, 상기 발광다이오드 칩(C)은 가시광, 자외선광 또는 적외선광을 방출하는 소자일 수 있다. 상기 발광다이오드 칩(C)의 n 전극과 p 전극을 와이어들(W)을 통해 상기 본딩 패드들(71, 72)에 각각 전기적으로 연결될 수 있다.

[0052] 한편, 도 2a 또는 도 3을 참조하여 설명한 마이크로 고분자 입자(15) 및 캡핑층(13)에 의해 캡핑된 양자점(11)이 분산된 분산액을 제공할 수 있다. 상기 분산액 내에 형광체(30)가 추가 분산될 수 있다. 상기 분산액 내의 용매는 톨루엔 혹은 에탄올일 수 있다. 상기 분산액을 봉지 수지(용액, 65)와 혼합하여 코팅액을 형성할 수 있다. 상기 봉지 수지(65)는 경화성 수지일 수 있다. 일 예로서, 상기 봉지 수지(65)는 에폭시 수지, 페놀수지, 폴리에스테르, 실리콘 수지(silicone resion), 아크릴레이트 수지, 우레탄-아크릴레이트 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다. 상기 봉지 수지(65)는 황변 가능성이 적은 실리콘 수지일 수 있다.

[0053] 상기 발광다이오드 칩(C) 상에 상기 코팅액를 도팅(dotting)하여 광변환층(60)을 형성할 수 있다.

[0054] 상기 고분자 마이크로 입자(15) 내에 함유된 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자로 인해, 상기 고분자 마이크로 입자(15)의 표면에는 극성작용기가 노출될 수 있다. 이러한 극성작용기로 인해 상기 캡핑층(13)에 의해 캡핑된 양자점(11)과 상기 형광체(30)는 상기 고분자 마이크로 입자(15)의 표면에 부착될 수 있다. 상기 고분자 마이크로 입자(15)는 상기 광변환층(60) 내에서 양호하게 분산될 수 있다. 그 결과, 상기 고분자 마이크로 입자(15)의 표면 상에 부착된 양자점(11) 또한 양호하게 분산될 수 있다.

[0055] 상기 양자점(11)은 단일층 또는 코아-쉘 형태의 다중층 구조를 가질 수 있다. 상기 양자점(11)의 각 층은 CdS, CdO, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, MnS, MnO, MnSe, MnTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTE, HgO, HgS, HgSe, HgTe, Al2O3, Al2S3, Al2Se3, Al2Te3, Ga2O3, Ga2S3, Ga2Se3, Ga2Te3, In2O3, In2S3, In2Se3, In2Te3, SiO2, GeO2, SnO2, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbO2, PbS, PbSe, PbTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, BP, Si, Ge, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0056] 상기 캡핑층(13)은 상기 양자점(11)의 표면에 배위 결합된 리간드층일 수 있고, 상기 용매 내에서 양자점들 사이의 응집을 방지할 수 있다. 상기 캡핑층(13)은 비극성을 나타내는 장쇄 알킬 또는 아릴기를 갖는 포스핀 옥사이드, 유기 아민, 유기산, 포스폰산 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층일 수 있다. 일 예로서, 상기 캡핑층(13)은 트리-n-옥틸포스핀 옥사이드(TOPO), 스테아르산, 팔미트산, 옥타데실아민, 헥사데실아민, 도데실아민, 라우르산, 올레산 헥실포스폰산 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층일 수 있다.

[0057] 상기 광변환층(60)을 형성하는 것은 상기 코팅액를 도팅한 후, 상기 도팅된 코팅액를 경화시키는 것을 더 포함할 수 있다. 상기 고분자 마이크로 입자(15) 내의 고분자 (매트릭스)가 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 갖는 경우에, 상기 혼합액을 경화시키는 과정에서 상기 봉지 수지(65)가 경화됨과 동시에 상기 고분자 (매트릭스)도 경화될 수 있다. 상기 봉지 수지(65) 내에는 경화제가 함유되어 있을 수 있는데, 이 경화제는 상기 고분

자 마이크로 입자(15) 내로 유입되어 상기 고분자 (매트릭스)를 경화시킬 수 있다. 상기 혼합액을 도팅하는 것은 프린팅법 또는 디스펜싱법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0058] 상기 광변환층(60) 내에서 상기 고분자 마이크로 입자(15), 캡핑층(13)에 의해 캡핑된 양자점(11), 및 형광체(30)이 분산 배치될 수 있다. 다만, 앞서 설명한 바와 같이 상기 캡핑층(13)에 의해 캡핑된 양자점(11)과 상기 형광체(30)는 상기 고분자 마이크로 입자(15)의 표면에 부착되어 있을 수 있다. 이로 인해, 앞서 설명한 바와 같이 상기 광변환층(60) 내에서도 상기 양자점(11)의 분산도가 우수할 수 있다. 상기 고분자 마이크로 입자(15)는 비극성으로 인해 함습성이 적고 또는 수분차단성이 우수하므로, 이에 부착된 양자점(11)을 고온/고습의 환경으로부터 보호할 수 있다. 이와 더불어서, 상기 고분자 마이크로 입자(15)의 형태가 도 2a 및 도 2b에서 설명된 바와 같이 비교적 납작한 타원체의 형상을 가지므로, 상기 고분자 마이크로 입자(15)는 질량에 비해 표면적이 넓을 수 있다. 이 결과, 상기 고분자 마이크로 입자(15)의 표면에 흡착하는 양자점의 양이 증가될 수 있고, 또한 상기 고분자 마이크로 입자(15)로 인해 상기 광변환층(60)의 내습성이 증가될 수 있다. 또한, 상기 고분자 마이크로 입자(15) 내에 고분자량 고분자가 포함된 경우, 상기 고분자 마이크로 입자(15)의 내열성 또는 열안정성이 향상될 수 있으므로, 이에 부착된 양자점(11)의 내열성 또는 열안정성 또한 향상시킬 수 있다.

[0059] 상기 광변환층(60)은 상기 발광다이오드 칩(C)에서 발생된 광을 더 낮은 파장의 광으로 변환시켜 적절한 색을 나타내는 소자를 구현할 수 있다. 일 예로서, 상기 발광다이오드 칩(C)이 자외선을 발생시키는 소자인 경우에, 상기 광변환층(60) 내에 적색 양자점, 녹색 양자점 및 청색 양자점를 구비시켜 백색 소자를 구현할 수 있고, 상기 발광다이오드가 청색을 발생시키는 소자인 경우에 상기 광변환층(60) 내에 황색 양자점를 구비시켜 백색 소자를 구현할 수 있다.

[0060] 혹은 상기 발광다이오드가 청색을 발생시키는 소자인 경우에 상기 광변환층(60) 내에 황색 또는 녹색 무기형광체와 적색 양자점을 구비시켜 백색 소자를 구현할 수 있다. 이 경우, 조명용으로 적합한 따뜻한 백색(warm white)을 구현할 수 있다. 이 때, 적색 광변환체로서 양자점을 사용함으로써, 적색 형광체를 사용하는 경우에 비해 단가 측면에서 유리하고 또한 양자점의 뛰어난 광변환효율은 형광체 대비 사용량을 크게 줄일 수 있다.

[0061] 도 4b 및 도 4c는 본 발명의 다른 실시예들에 따른 광학요소들을 나타낸 단면도들이다. 본 실시예에 따른 광학요소는 후술하는 것을 제외하고는 도 4a를 참조하여 설명한 광학요소와 유사하다.

[0062] 도 4b 및 도 4c를 참조하면, 발광다이오드 칩(C) 상에 형광체(30)가 분산되고 제1 봉지 수지(63)를 포함하는 형광체 광변환층(60a)을 형성할 수 있다. 이 후, 상기 형광체 광변환층(60a) 상에 고분자 마이크로 입자(15) 및 캡핑층(13)에 의해 캡핑된 양자점(11)이 분산되고 제2 봉지 수지(65)를 포함하는 양자점 광변환층(60b)를 형성할 수 있다. 상기 형광체 광변환층(60a)과 상기 양자점 광변환층(60b)은 광변환층(60)을 구성한다.

[0063] 상기 양자점 광변환층(60b)은 코팅액의 도팅에 의해 형성될 수도 있고(도 4b), 또는 별도의 필름 형태로 상기 형광체 광변환층(60a) 상에 형성될 수도 있다(도 4c).

[0064] 도 5a는 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학요소를 나타낸 단면도이다. 도 5b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학요소를 나타낸 사시도이다. 본 실시예에 따른 광학요소는 후술하는 것을 제외하고는 도 4a를 참조하여 설명한 광학요소와 유사할 수 있다.

[0065] 도 5a 및 도 5b을 참조하면, 베이스 기판(50)을 제공할 수 있다. 상기 베이스 기판(50)은 플레이트 형태(도 6a) 또는 튜브 형태(도 6b)를 가질 수 있다. 이러한 베이스 기판(50)은 광투과성 기판으로, 유리 또는 고분자 필름일 수 있다. 상기 고분자 필름은 폴리이미드(polyimide) 필름 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate)필름일 수 있다.

[0066] 상기 베이스 기판(50) 상에 도 2a 또는 도 3를 참조하여 설명한 고분자 마이크로 입자(15) 및 캡핑층(13)에 의해 캡핑된 양자점(11)이 분산된 분산액을 제공할 수 있다. 상기 분산액 내에 형광체(30)가 추가 분산될 수 있다. 상기 분산액 내의 용매는 톨루엔 혹은 에탄올일 수 있다.

[0067] 상기 분산액을 제공하는 것은 상기 베이스 기판(50)의 일면 상에 상기 분산액을 코팅하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 베이스 기판(50)이 플레이트 형태(도 5a)를 갖는 경우 상기 베이스 기판(50)의 상부면 상에 상기 분산액을 습식 코팅 예컨대, 스프레이 코팅 또는 바 코팅하는 것일 수 있다. 한편, 상기 베이스 기판(50)이 튜브 형태(도 5b)를 갖는 경우 상기 베이스 기판(50)의 내부면 상에 상기 분산액을 모세관 현상을 사용하여 코팅하는

것일 수 있다.

[0068] 이 후, 상기 용매는 제거되어 광변환층(60)을 형성할 수 있다. 상기 광변환층(60)을 형성하는 것은 상기 분산액를 코팅한 후, 상기 코팅된 분산액를 경화시키는 것을 더 포함할 수 있다.

[0069] 상기 광변환층(60) 내에서 상기 고분자 마이크로 입자(15), 캡핑층(13)에 의해 캡핑된 양자점(11), 및 형광체(30)이 분산 배치될 수 있다. 다만, 앞서 설명한 바와 같이 상기 캡핑층(13)에 의해 캡핑된 양자점(11)과 상기 형광체(30)는 상기 고분자 마이크로 입자(15)의 표면에 부착되어 있을 수 있다.

[0070] 이러한 광학요소(100)는 별도의 광원 상에 배치될 수 있고, 상기 광변환층(60) 내의 상기 양자점(11)과 형광체(30)가 상기 광원으로부터 방출되는 광을 변환시켜 원하는 파장 영역의 광으로 변환시킬 수 있다. 일 예로서, 상기 광원이 청색 광원인 경우에, 상기 형광체(30)는 황색 또는 녹색 형광체일 수 있고, 상기 양자점(11)은 적색 양자점일 수 있다.

[0071] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0072] [실험예들; Examples]

[0073] **비교예 1 : 발광다이오드 제조**

[0074] 헥사데실아민을 캡핑층으로 구비하는 CdSe/ZnS 코아-쉘 양자점을 20 mg/ml의 농도로 톨루엔에 분산시켜 양자점 분산액을 만들었다. 상기 양자점 분산액 0.3 ml와 실리콘 레진 1g을 혼합한 후, 감압회전농축기를 사용하여 상온에서 용매를 모두 제거하였다. 용매가 제거된 분산액 15mg을 파란색 발광다이오드 상에 주입한 후 100 ℃에서 10 시간동안 경화하였다.

[0075] **실시예 1 : 고분자 마이크로 입자 제조**

[0076] 20ml 유리병에 톨루엔 5g을 넣고 이어서 산가 약 17 (mgKOH/g)을 갖는 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스 50mg을 넣고 교반하면서 100-110℃로 투명해질 때까지 가열하여 고분자 용액을 준비한다. 이 후, 가열기구를 제거하고 상온으로 식힌다.

[0077] **실시예 2 : 고분자 마이크로 입자 제조**

[0078] 실시예 1의 결과로 얻은 상온으로 식힌 고분자 용액을 원심분리하여 상등액을 버리고 침전물을 수득하였다. 이 후, 침전물에 3ml의 에탄올을 넣은 후 섞어주었다. 여기에 TEOS(Tetraethyl orthosilicate) 0.3 ml과 암모니아수 0.2 ml을 차례로 넣고 5시간 동안 교반하였다. 이 후, 원심분리하여 상등액을 제거하고 에탄올로 한번 세척하였다. 수득한 침전물은 70 ℃에서 24시간 동안 열풍 오븐에서 말렸다.

[0079] **실시예 3 : 고분자 마이크로 입자 제조**

[0080] 20ml 유리병에 톨루엔 5g을 넣고 이어서 산가 약 37 (mgKOH/g)을 갖는 부분 산화된 폴리프로필렌 왁스 50mg을 넣고 교반하면서 100-110℃로 투명해질 때까지 가열하여 고분자 용액을 준비한다. 이 후, 가열기구를 제거하고 상온으로 식힌다.

[0081] **실시예 4 : 고분자 마이크로 입자 제조**

[0082] 20ml 유리병에 톨루엔 5g을 넣고 이어서 산가 약 17 (mgKOH/g)을 갖는 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스와 LDPE를 넣고 교반하면서 100-110℃로 투명해질 때까지 가열하여 고분자 용액을 준비한다. 이 때, 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스와 LDPE의 무게합은 50mg였고, 이 중 LDPE의 무게비가 5wt%, 10wt%, 또는 20wt%가 되도록 고분자 용액을 준비하였다. 이 후, 가열기구를 제거하고 용액을 천천히 교반하면서 상온으로 식힌다. 감압회전농축기를

사용하여 상온에서 용매를 모두 제거하여 고분자 마이크로 입자를 수득하였다.

[0083] **실시예 5 : 고분자 마이크로 입자 제조**

[0084] LDPE 대신에 HDPE를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법을 사용하여 고분자 마이크로 입자를 수득하였다.

[0085] **실시예 6 : 발광다이오드 제조**

[0086] 20ml 유리병에 톨루엔 5g을 넣고 이어서 산가 약 17 (mgKOH/g)을 갖는 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스 50mg을 넣고 교반하면서 100-110℃로 투명해질 때까지 가열하여 고분자 용액을 준비한다. 이 후, 가열기구를 제거하고 상온으로 식혀 고분자 마이크로 입자가 톨루엔 내에 분산된 고분자 마이크로 입자 분산액을 얻었다. 한편, 헥사데실아민을 캡핑층으로 구비하는 CdSe/ZnS 코아-쉘 양자점을 20 mg/ml의 농도로 톨루엔에 분산시켜 양자점 분산액을 만들었다. 상기 양자점 분산액 0.3 ml, 상기 고분자 마이크로 입자 분산액 0.75g, 그리고 실리콘 레진 1g을 혼합한 후, 감압회전농축기를 사용하여 상온에서 용매를 모두 제거하였다. 용매가 제거된 분산액 15mg을 파란색 발광다이오드 상에 주입한 후 100 ℃에서 10 시간동안 경화하였다.

[0087] **실시예 7 : 발광다이오드 제조**

[0088] 산가 약 17 (mgKOH/g)을 갖는 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스 대신에 산가 약 3(mgKOH/g)인 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스를 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법을 사용하여 발광다이오드를 제조하였다.

[0089] **실시예 8 : 발광다이오드 제조**

[0090] 산가 약 17 (mgKOH/g)을 갖는 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스 대신에 산가 약 0(mgKOH/g)인 폴리에틸렌 왁스를 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법을 사용하여 발광다이오드를 제조하였다.

[0091] 하기 표 1에 비교예 1, 그리고 실험예들 1 내지 8의 조건들을 정리하여 나타었다.

표 1

[0092]

	양자점, 캡핑층	고분자 용액		경화성 수지	무기 패시베이션
		고분자 (산가(mgKOH/g)	용매		
실시예 1	-	부분 산화된 폴리에틸렌왁스 (산가: 17)	톨루엔	-	-
실시예 2	-	부분 산화된 폴리에틸렌왁스 (산가: 17)	톨루엔	-	실리콘 산화물
실시예 3	-	부분 산화된 **폴리프로필렌** 왁스 (산가: 37)	톨루엔	-	-
실시예 4	-	부분 산화된 폴리에틸렌왁스 (산가: 17) LDPE	톨루엔	-	-

실시예 5	-	부분 산화된 폴리에틸렌왁스 (산가: 17) HDPE	톨루엔	-	-
실시예 6	CdSe/ZnS 코아-쉘 양자점, 헥사데실아민	부분 산화된 폴리에틸렌왁스 (산가: 17)	톨루엔	실리콘 레진	-
실시예 7	CdSe/ZnS 코아-쉘 양자점, 헥사데실아민	부분 산화된 폴리에틸렌왁스 (산가: 3)	톨루엔	실리콘 레진	-
실시예 8	CdSe/ZnS 코아-쉘 양자점, 헥사데실아민	폴리에틸렌왁스 (산가: 0)	톨루엔	실리콘 레진	-
비교예 1	CdSe/ZnS 코아-쉘 양자점, 헥사데실아민	-	-	실리콘 레진	-

[0093] 도 6은 실시예 1에 따라 얻어진 고분자 마이크로 입자 용액에서 톨루엔을 제거한 후에 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[0094] 도 6을 참조하면, 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스는 재결정화 과정에서 타원체 또는 아몬드 형태를 갖는 고분자 마이크로 입자를 생성함을 알 수 있다.

[0095] 도 7은 실시예 2에 따라 얻어진 결과물을 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[0096] 도 7을 참조하면, 도 6을 참조하여 설명한 고분자 마이크로 입자 상에 무기 패시베이션층이 형성된 것을 알 수 있다. 상기 무기 패시베이션층은 실리콘 산화물 입자들로 이루어진 층이다.

[0097] 도 8 및 도 9는 각각 실시예 4와 실시예 5에 따라 얻어진 고분자 마이크로 입자를 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[0098] 도 8 및 도 9를 참조하면, LDPE 또는 HDPE를 넣어준 경우에도 타원체 또는 아몬드 형태를 갖는 고분자 마이크로 입자가 얻어짐을 알 수 있다. 이는 LDPE 또는 HDPE를 넣지 않은 경우(도 6, 실시예 1)와 비교할 때 입자 모양이 크게 변하지 않음을 알 수 있다. 다만, LDPE를 넣어준 경우(도 8)에는 입자의 두께가 다소 증가한 것으로 보여진다. 또한, HDPE를 넣어준 경우(도 9)에는 입자 측부의 표면이 다소 거친 것을 알 수 있다. 이는 HDPE의 결정화도가 높기 때문에 발생한 것으로 추정되나, 이러한 이론에 한정되는 것은 아니다.

[0099] 도 10a, 도 11a, 도 12a, 및 도 13a는 각각 비교예 1, 실시예 8, 실시예 7. 및 실시예 6에 따른 발광다이오드들의 고온/고습 환경 보관 시간에 따른 파장별 세기를 나타낸 그래프들이다. 도 10b, 도 11b, 도 12b, 및 도 13b는 각각 비교예 1, 실시예 8, 실시예 7. 및 실시예 6에 따른 발광다이오드들의 고온/고습 환경 보관 시간에 따른 광발광 비(photoluminescence rate)을 나타낸 그래프들이다. 이 때, 발광다이오드들은 온도 85℃, 상대습도 85%로 조절한 항온항습기에 보관한 후, 보관기간에 따라 광발광(PL) 세기를 LED 광속 측정장비를 이용하여 측정하였다. 광발광 비는 최초 광발광 세기를 기준으로 계산되었다.

[0100] 도 10a 및 도 10b를 참조하면, 보관기간에 따라 발광다이오드 자체에서 발생하는 460nm 파장을 갖는 청색광의 광량은 일정하게 유지되는 것으로 보아, 양자점이 흡수하는 청색광의 흡수량은 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 그러나, 양자점의 광변환으로 인해 발생하는 630nm의 적색광의 세기는 고온/고습에서의 보관기관이 길어짐에 따라 점차로 감소함을 알 수 있다. 약 17일이 경과한 후의 적색광의 세기는 최초 상태에 비해 약 14%가 감소한 것을 알 수 있다.

[0101] 이로부터, 광전변환층 내에 고분자 마이크로 입자가 첨가되지 않은 경우 고온/고습 환경에서 양자점의 광변환 효율이 크게 감소함을 알 수 있다.

[0102] 도 11a 및 도 11b를 참조하면, 고온/고습 환경에서 약 21일이 경과한 후, 적색광의 세기는 최초 상태에 비해 광발광이 약 15% 정도 감소한 것을 알 수 있다.

[0103] 약 15%의 광발광 감소가 일어난 시점이 비교예 1(도 10a, 도 10b)에 비해 다소 늦추어진 것을 고려할 때, 산가가 0 (mgKOH/g)인 폴리에틸렌 왁스를 사용하여 만든 고분자 마이크로 입자를 광전변환층 내에 추가한 경우(실시예 8, 도 11a, 도 11b)가 고분자 마이크로 입자를 첨가하지 않은 경우(비교예 1, 도 10a, 도 10b)에 비해 다소 향상된 것을 알 수 있다. 이러한 향상은 고분자 마이크로 입자가 광전변환층 내에 포함됨에 따라 광전변환층의 내습성 향상에 기인할 수 있다. 그러나, 향상 정도가 크지는 않은데, 이는 산가가 0인 폴리에틸렌 왁스는 측쇄에 극성작용기를 거의 포함하지 않아 이로부터 형성된 고분자 마이크로 입자가 양자점을 그의 표면 상에 효과적으로 흡착시키지 못한 결과로 이해된다.

[0104] 도 12a, 도 12b, 도 13a, 및 도 13b를 참조하면, 고분자 마이크로 입자를 만들 때 산가가 3 (mgKOH/g)인 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스를 사용한 경우(실시예 7, 도 12a, 도 12b), 고온/고습 환경에서 약 21일이 경과한 후, 최초 상태에 비해 광발광이 약 3% 정도 감소한 것을 알 수 있다. 또한, 고분자 마이크로 입자를 만들 때 산가가 17 (mgKOH/g)인 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스를 사용한 경우(실시예 6, 도 13a, 도 13b), 고온/고습 환경에서 약 21일이 경과한 후, 최초 상태에 비해 광발광이 오히려 약 9% 정도 증가한 것을 알 수 있다.

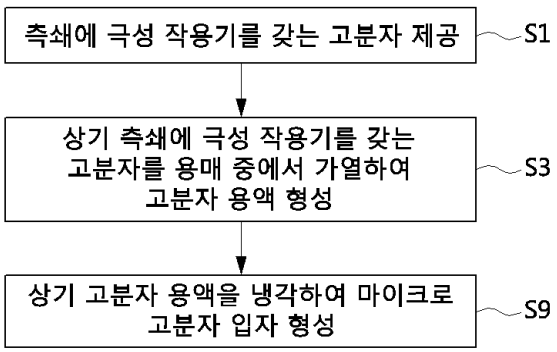
[0105] 이러한 결과로부터 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스를 사용하여 고분자 마이크로 입자를 형성한 경우(실시예들 6, 7)가, 고분자 마이크로 입자를 광전변환층 내에 첨가하지 않은 경우(비교예 1, 도 10a, 도 10b) 또는 산가 0 (mgKOH/g)인 폴리에틸렌 왁스를 사용하여 생성한 고분자 마이크로 입자를 광전변환층 내에 첨가한 경우(실시예 8, 도 11a, 도 11b)에 비해, 고온/고습 환경에서 광발광의 감소를 크게 억제하는 것을 알 수 있다. 이는 측쇄에 극성 작용기를 갖는 고분자를 사용하여 고분자 마이크로 입자를 형성하는 경우, 앞서 설명한 바와 같이 고분자 마이크로 입자의 표면에 양자점을 흡착할 수 있어, 수분으로부터 양자점을 보호할 수 있기 때문인 것으로 이해된다.

[0106] 이와 더불어, 실시예들 6 내지 8에 따른 발광다이오드는 적색광의 초기 세기가 약 1e-3(측정장비에서 측정된 보정전 상대값)정도로, 비교예 1에 따른 발광다이오드에 비해 크게 향상된 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 고분자 마이크로 입자를 광전변환층 내에 첨가함에 따라 양자점의 분산도가 향상된 것에 기인하는 것으로 판단된다. 특히, 측쇄에 극성 작용기를 갖는 고분자를 사용한 경우 고분자 마이크로 입자의 표면 상에 양자점을 흡착시켜, 분산도가 더욱 향상된 것으로 판단된다.

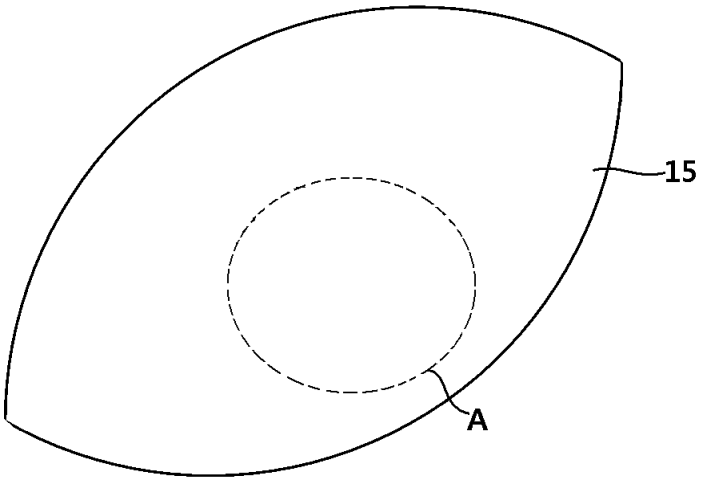
[0107] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

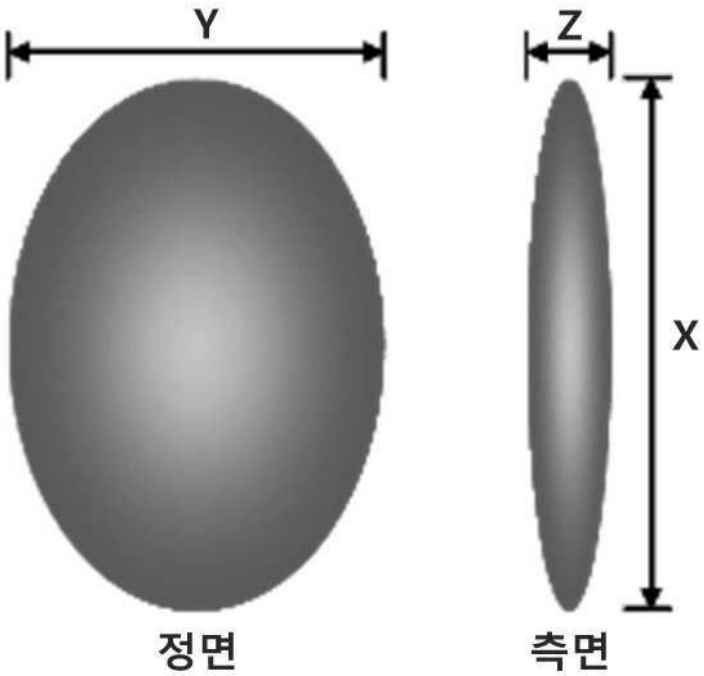
도면1



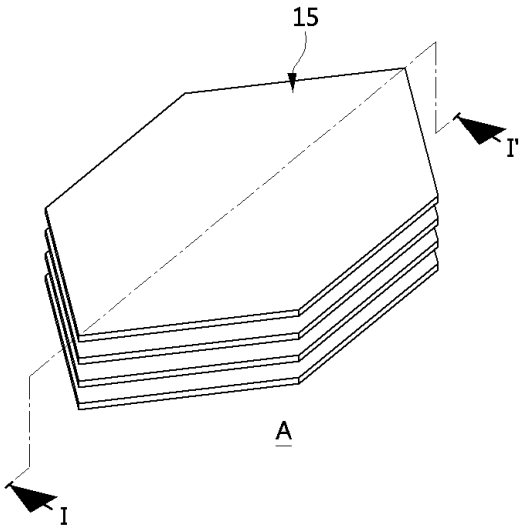
도면2a



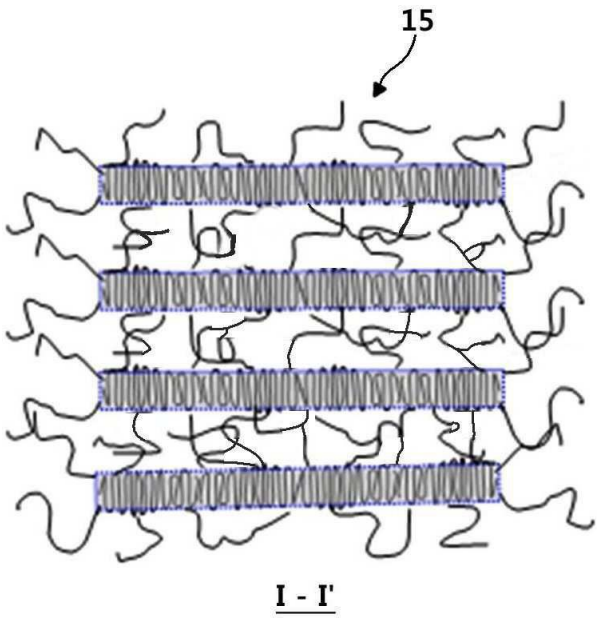
도면2b



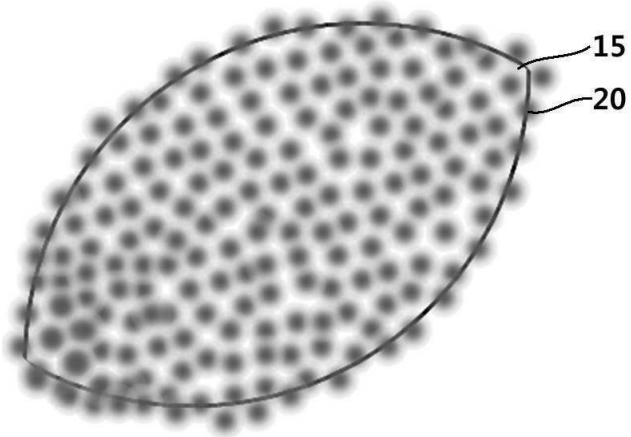
도면2c



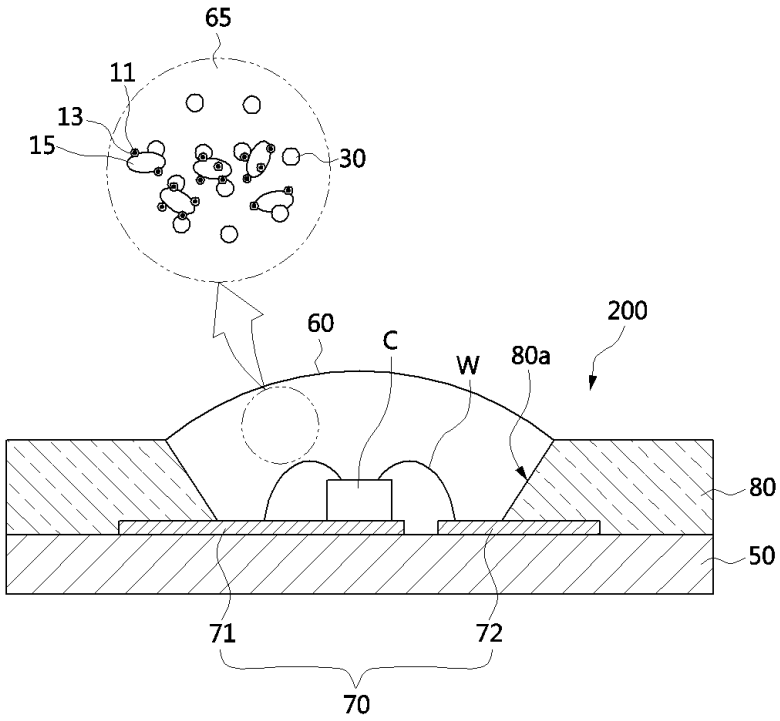
도면2d



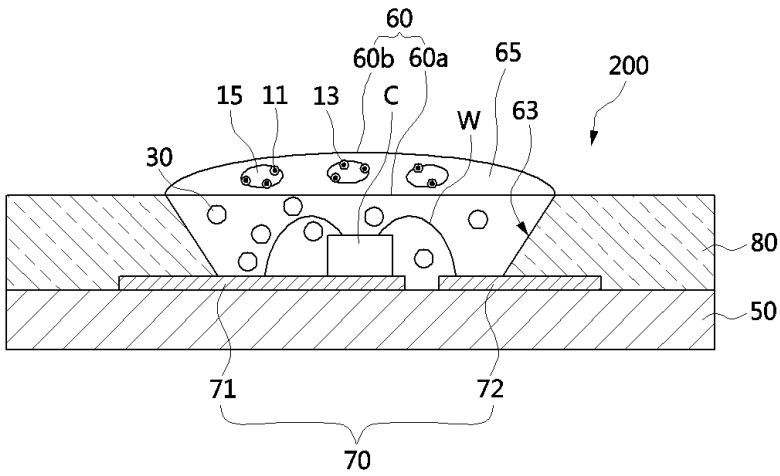
도면3



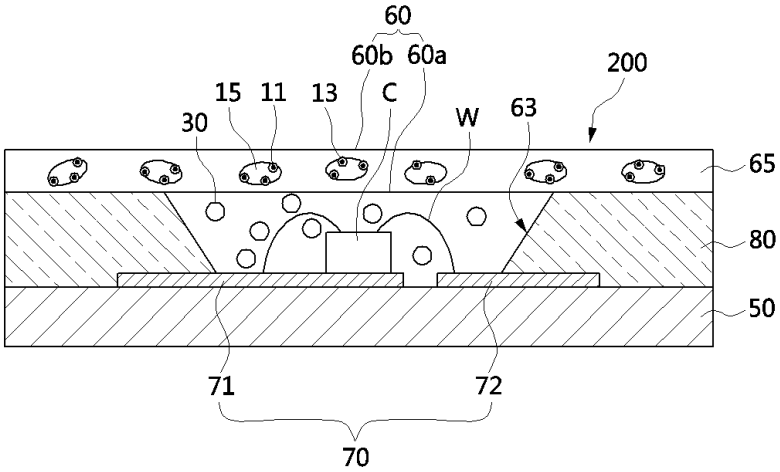
도면4a


65
11
13
15
30
60
C
W
80a
200
80
50
71
72
70

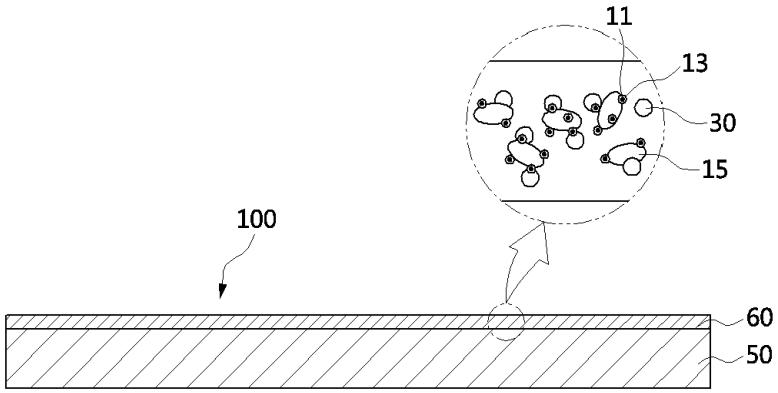
도면4b


60
60b
60a
65
200
15
11
13
C
W
63
30
80
50
71
72
70

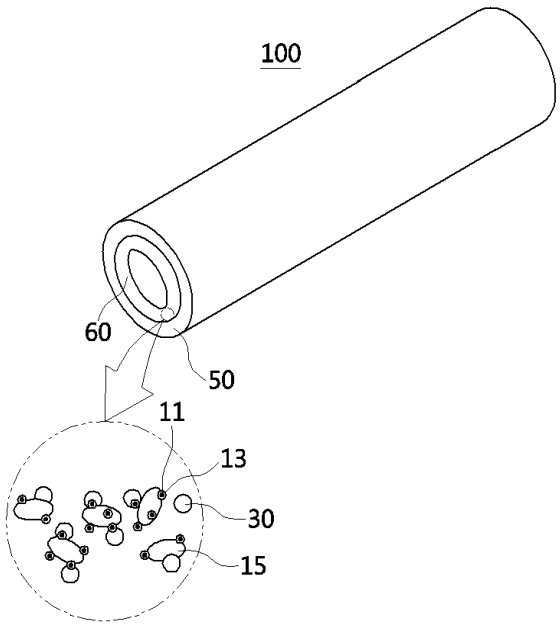
도면4c



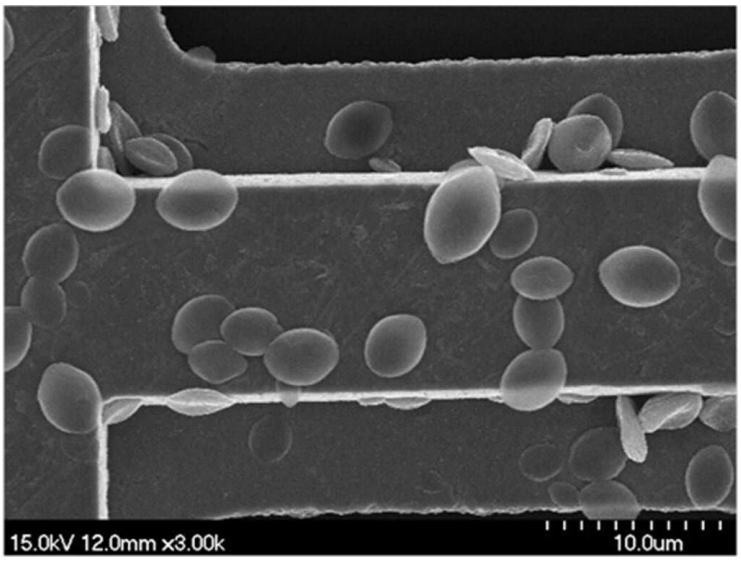
도면5a



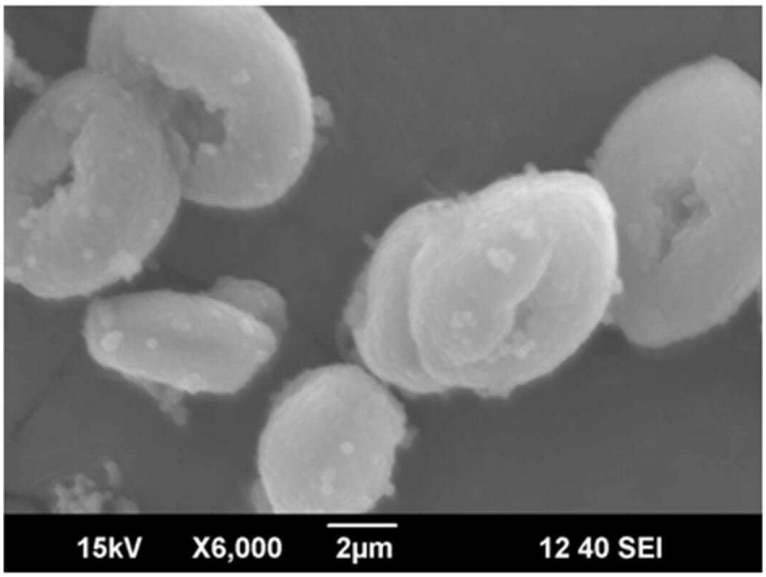
도면5b



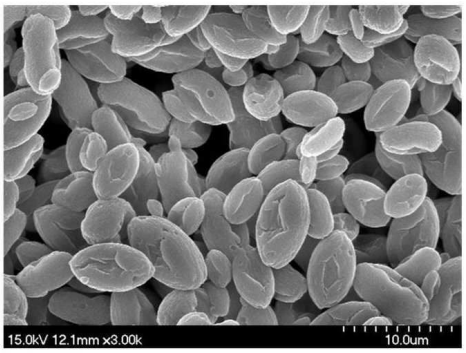
도면6



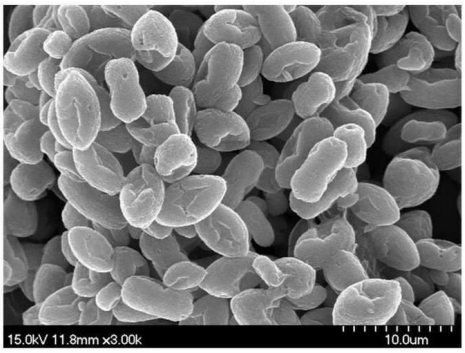
도면7



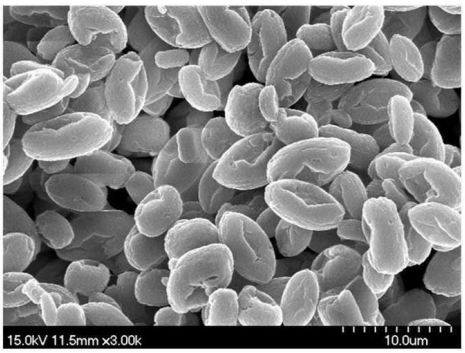
도면8



LDPE 5wt%
(a)

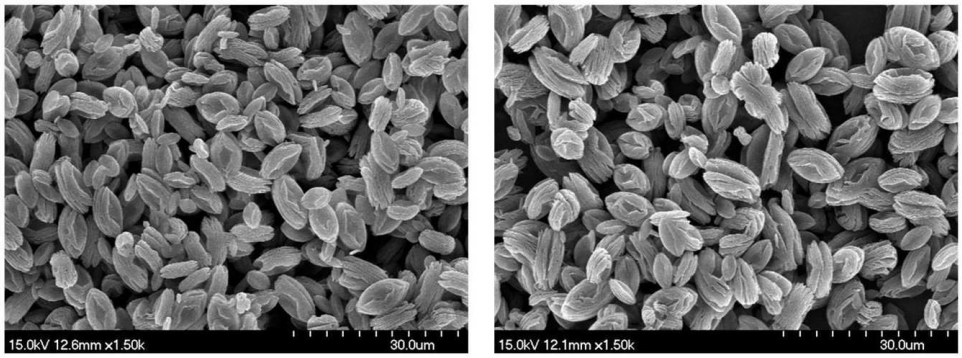


LDPE 10wt%
(b)



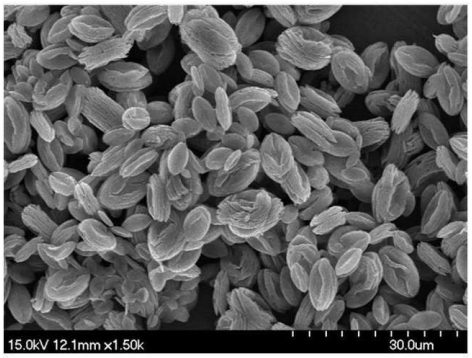
LDPE 20wt%
(c)

도면9



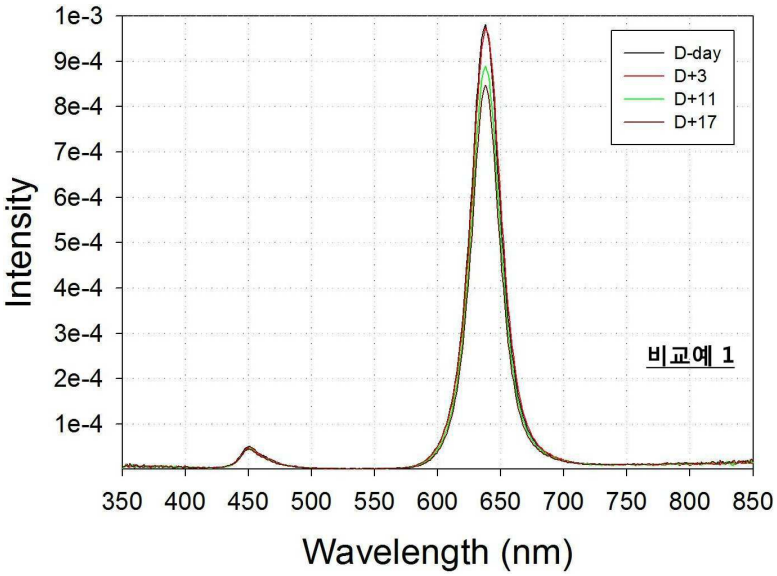
HDPE 5wt%
(a)

HDPE 10wt%
(b)

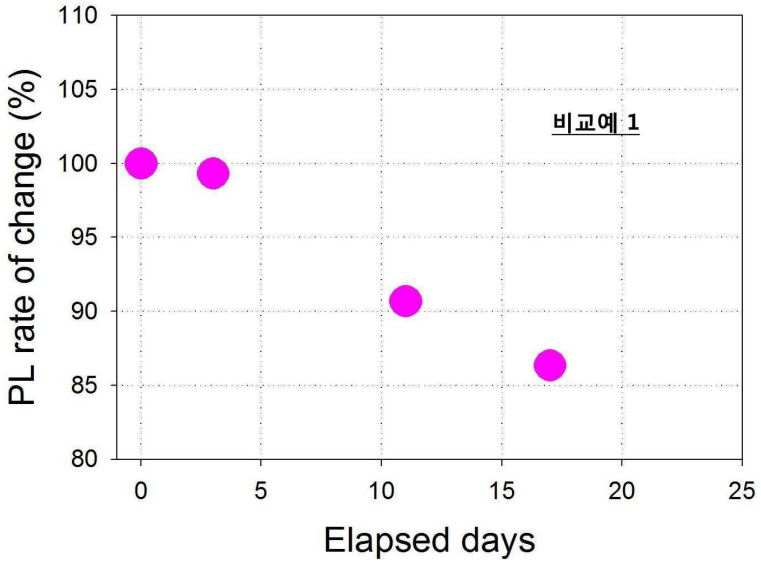


HDPE 20wt%
(c)

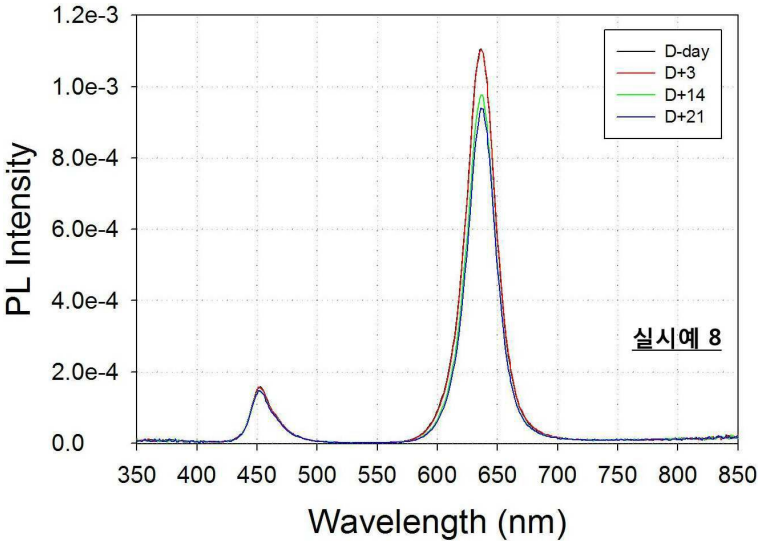
도면10a



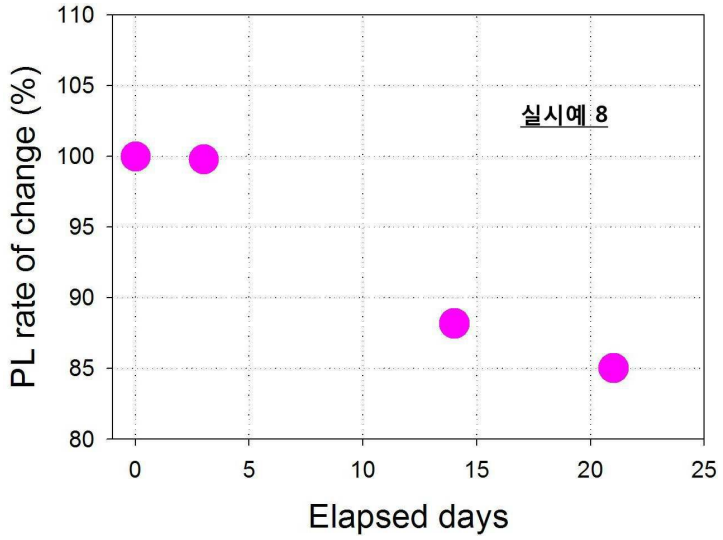
도면10b


110
105
100
95
90
85
80
PL rate of change (%)
0
5
10
15
20
25
Elapsed days
비교예 1

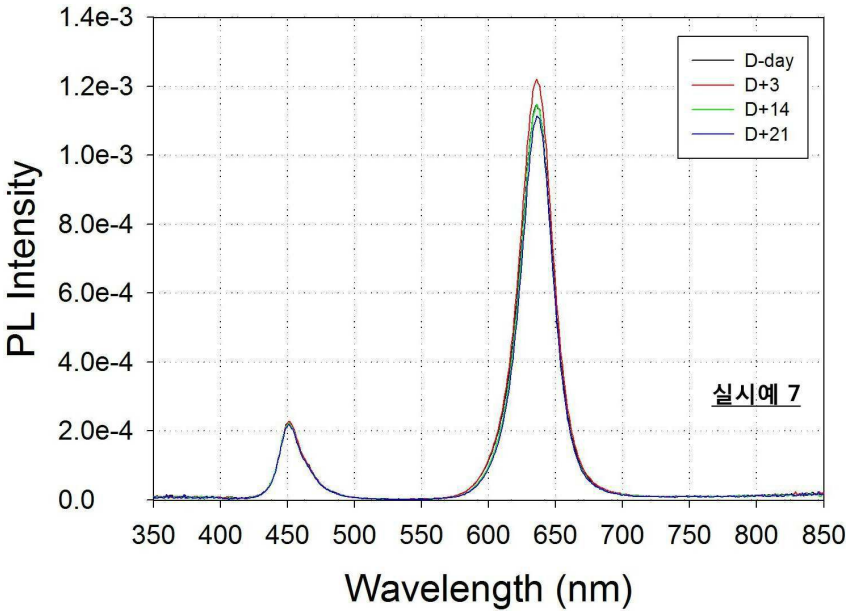
도면11a


1.2e-3
1.0e-3
8.0e-4
6.0e-4
4.0e-4
2.0e-4
0.0
PL Intensity
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
850
Wavelength (nm)
D-day
D+3
D+14
D+21
실시예 8

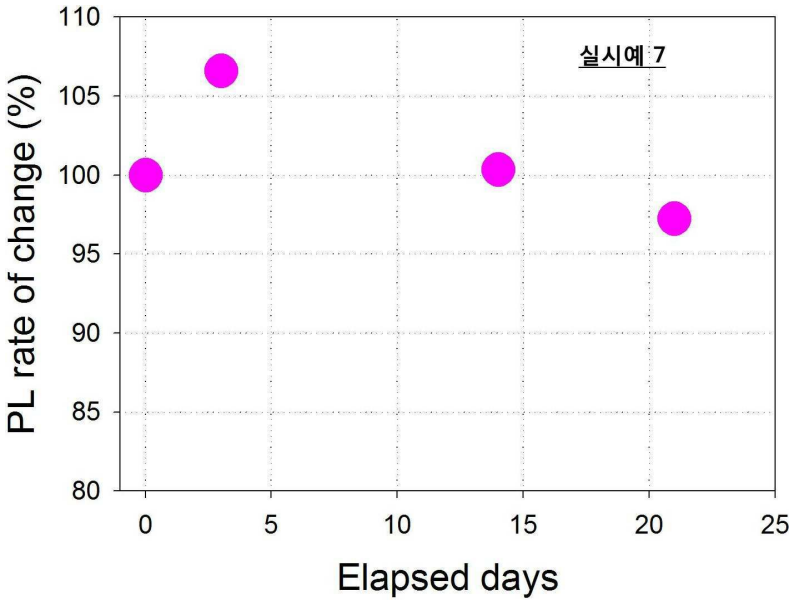
도면11b


PL rate of change (%)
110
105
100
95
90
85
80
0
5
10
15
20
25
Elapsed days
실시예 8

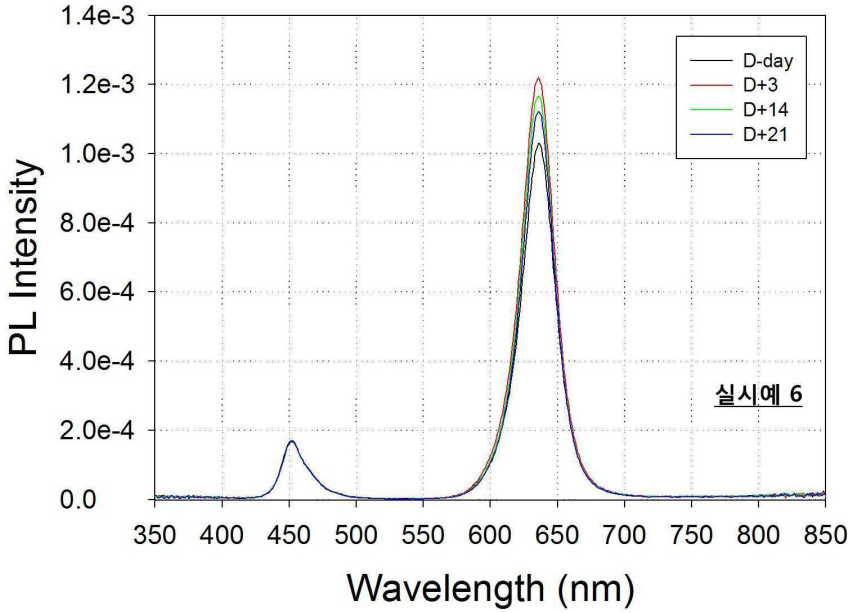
도면12a


PL Intensity
1.4e-3
1.2e-3
1.0e-3
8.0e-4
6.0e-4
4.0e-4
2.0e-4
0.0
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
850
Wavelength (nm)
D-day
D+3
D+14
D+21
실시예 7

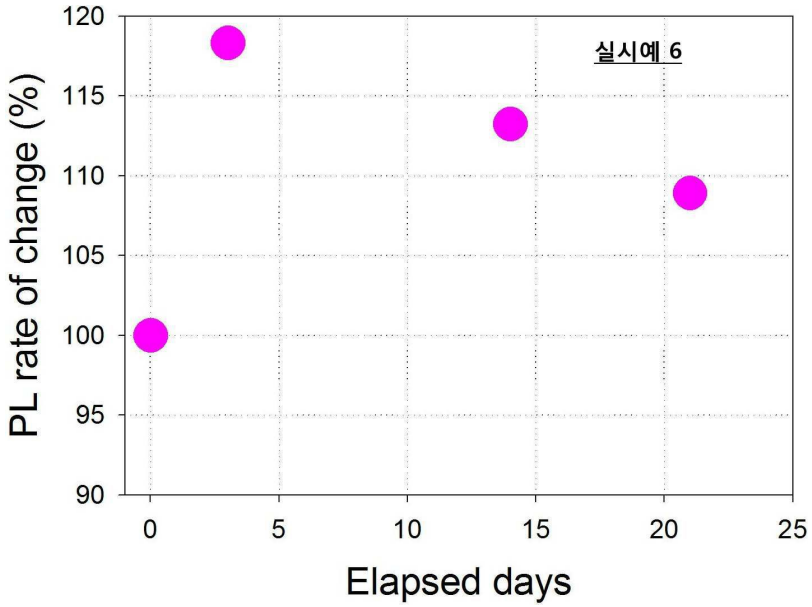
도면12b


실시예 7
PL rate of change (%)
110
105
100
95
90
85
80
0
5
10
15
20
25
Elapsed days

도면13a


D-day
D+3
D+14
D+21
실시예 6
PL Intensity
1.4e-3
1.2e-3
1.0e-3
8.0e-4
6.0e-4
4.0e-4
2.0e-4
0.0
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
850
Wavelength (nm)

도면13b


실시예 6
PL rate of change (%)
120
115
110
105
100
95
90
0
5
10
15
20
25
Elapsed days