(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0093550
(43) 공개일자 2011년08월18일

(51) Int. Cl.
H01L 33/50 (2010.01) *B82B 1/00* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0058485
(22) 출원일자 2010년06월21일
심사청구일자 2010년06월21일
(30) 우선권주장
1020100012140 2010년02월09일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김성현
서울특별시 강남구 대치3동 66 쌍용아파트 5동 1008호
정원근
서울특별시 송파구 신천동 파크리오 213-1903
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

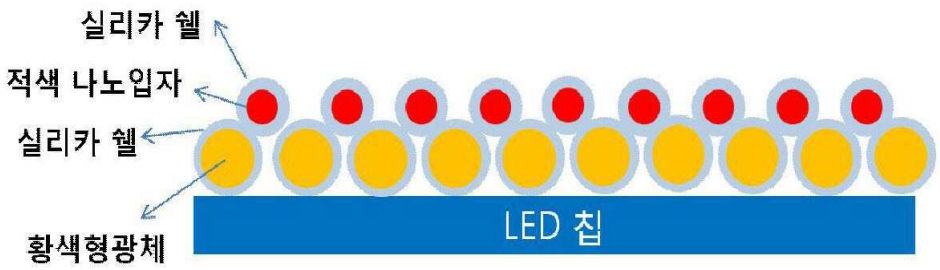
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 연색성이 우수한 백색 발광 다이오드 및 이의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 백색 발광 다이오드 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드는 1) 황색 발광 형광체, 및 2) 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자를 포함한다. 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드는 발광 효율, 연색성 등이 우수한 특징이 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

유홍정

서울 강북구 미아7동 SK아파트 140동 1201호

김지현

서울특별시 강남구 역삼2동 역삼래미안아파트 104-605

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009K000661

부처명 한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 21C뉴프론티어연구개발사업

연구과제명 유무기 나노발광소재를 이용한 백색광용 고효율 에너지 절약소재 개발

기여율

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2009년 04월 01일 ~ 2010년 03월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

1) 황색 발광 형광체, 및

2) 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자

를 포함하는 백색 발광 다이오드.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 1) 황색 발광 형광체는 YAG계($Y_3Al_5O_{12}$: Ce), TAG계($Tb_3Al_5O_{12}$: Ce), 실리케이트계, 황화물계, 질화물계, 산질화물계, 폴리[2,5-비스(3,7-디메틸옥틸옥시)-1,4-페닐렌-비닐렌](poly[2,5-bis(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene-vinylene]), 폴리[9,9-디-(2-에틸헥실)-플루오레닐-2,7-디일](poly[9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-diyl]) 및 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸-헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌](poly[2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene])으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 1) 황색 발광 형광체는 초음파 분무 열분해 방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 1) 황색 발광 형광체는 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 쉘을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 2) 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자의 코어와 쉘 사이에 ZnSe를 포함하는 쉘을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 2)의 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자는 CdSe, InP, InGaP 및 $CuInS_2$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 2) 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자의 함량은 1) 황색 발광 형광체의 총중량을 기준으로 0.01 ~ 10 중량%인 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 백색 발광 다이오드의 연색지수 값은 65 ~ 95인 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드.

청구항 9

a) 황색 발광 형광체, 및 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자를 포함하는 코팅 조성물을 제조하는 단계, 및

b) 상기 코팅 조성물을 청색 발광 다이오드 표면 상에 코팅하는 단계

를 포함하는 백색 발광 다이오드의 제조방법.

청구항 10

a) 청색 발광 다이오드 표면 상에 황색 발광 형광체를 포함하는 조성물을 코팅하는 단계, 및

b) 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자를 포함하는 조성물을 코팅하는 단계

를 포함하는 백색 발광 다이오드의 제조방법.

청구항 11

a) 청색 발광 다이오드 표면 상에, 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자를 포함하는 조성물을 코팅하는 단계, 및

b) 황색 발광 형광체를 포함하는 조성물을 코팅하는 단계

를 포함하는 백색 발광 다이오드의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 황색 형광체에 반도체 발광 나노 입자를 첨가 형광체로 사용함으로써, 높은 연색성의 백색 발광 다이오드를 구현할 수 있는 기술에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 황색 형광체에 적색 파장을 가지는 반도체 발광 나노 입자를 첨가하면, 황색 형광체로부터 나오는 빛 에너지가 적색 파장으로 전이되어 연색성이 높아지는 원리를 이용한 백색 발광 다이오드 제조방법이다.

[0002] 본 출원은 2010년 2월 9일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2010-0012140호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

배 경 기 술

[0003] 종래의 백색 발광 장치는 서로 다른 색을 발하는 발광 유기 단분자나 고분자를 결합하여 전계 발광으로 백색광을 발현하는 방법을 취하고 있다. 발광 유기 분자 중 특히 청색을 발하는 유기 분자의 경우 광감쇄 현상으로 인하여 광적 안정도가 낮아 수명이 길지 않다.

[0004] 또한, 백색 발광 소자는 질화물계 반도체 소자인 발광 다이오드 칩에서 방출되는 청색광과, 상기 반도체 소자 상에 도포된 YAG계 형광체가 상기 청색광의 일부를 흡수하여 여기 발광시키는 황색광의 혼합광에 의하여 백색광을 구현하는 것이 알려져 있다. 여기 광원인 GaN 청색 LED(발광 다이오드)로부터 이 청색을 흡수하여 황색을 내는 YAG 형광체와 GaN 청색 LED 자체로부터의 청색을 결합하여 백색광을 구현하는 것인데, 이 방법은 낮은 비용과 전원회로가 간단한 반면, 발광 효율이 낮으며, YAG 형광체로부터 얻어지는 황색에 적색 영역이 거의 포함되지 않는 관계로 연색성 지수가 낮은 백색광이 발현되어 천연의 자연광을 얻기 어려운 단점이 있다. 또한, 자외

선 발광 다이오드 칩 상에 적색, 녹색 및 청색 형광체를 도포하여 백색 발광 다이오드를 구현하는 방법으로 YAG 보다는 변환 효율이 높으나 수명이 짧고 LED의 고효율화가 필요한 문제가 있다.

[0005] 한편, 멀티칩 형태로 적색, 녹색 및 청색 발광 다이오드 칩을 조합하여 백색광을 구현하기도 한다. 어느 정도의 고발광 효율이 나타나나, 각각의 LED 칩에 대한 전원 회로가 필요하고 비용이 고가이며, 동작 전압의 불균일성, 주변온도에 따라 각각의 칩의 출력변화 등이 생겨 연색성을 항상 양호하게 유지하기 힘들다.

[0006] 최근에는 멀티칩 형태의 문제점을 조금 개선하여, 청색 발광 다이오드칩과 녹색 발광 다이오드 칩을 몰딩부에 봉지하고, 몰딩부에 적색 형광체를 포함하여 백색광을 구현하는 방법도 시도되고 있다. 여기에 사용되는 적색 형광체들은 적은 양의 양이온 불순물을 도핑하여 이를 발광하여 액티베이터로 작용하는 방식을 취하고 있는데, 도핑되는 Eu 이온 등의 양이 매우 적기 때문에 충분한 발광이 일어나지 않아 충분한 적색광을 구현하지 못하여 완벽한 백색을 구현하기 어렵다. 충분한 양을 도핑하려고 하는 경우 농도 퀀칭 문제가 발생하여, 오히려 발광 휘도가 감소하는 문제가 있다. 지금까지 많이 사용되고 있는 설파이드계 적색 형광체들이나 ZnSe : Pb 같은 적색을 나타낼 수 있는 형광체들은 호스트와 게스트의 형태를 취하고 있는데, 이들은 대부분 비슷한 문제점들을 가지고 있어서 연색성이 높은 백색광을 만들어 내는 데에 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 황색 발광 형광체에 소량의 반도체 발광 나노 입자를 첨가함으로써 높은 효율을 유지하면서, 높은 연색성을 동시에 갖는 백색 발광 다이오드를 제조하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 이에 본 발명은,

[0009] 1) 황색 발광 형광체, 및

[0010] 2) 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자

[0011] 를 포함하는 백색 발광 다이오드를 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은

[0013] a) 황색 발광 형광체, 및 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자를 포함하는 코팅 조성물을 제조하는 단계, 및

[0014] b) 상기 코팅 조성물을 청색 발광 다이오드 표면 상에 코팅하는 단계

[0015] 를 포함하는 백색 발광 다이오드의 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은

[0017] a) 청색 발광 다이오드 표면 상에 황색 발광 형광체를 포함하는 조성물을 코팅하는 단계, 및

[0018] b) 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자를 포함하는 조성물을 코팅하는 단계

[0019] 를 포함하는 백색 발광 다이오드의 제조방법을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은

[0021] a) 청색 발광 다이오드 표면 상에, 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자를 포함하는 조성물을 코팅하는 단계, 및

[0022] b) 황색 발광 형광체를 포함하는 조성물을 코팅하는 단계

[0023] 를 포함하는 백색 발광 다이오드의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드는 청색과 황색의 조합만으로 구현된 백색 발광 다이오드 소자에 적색 발광 반도체 발광 나노 입자를 첨가함으로써, 백색 발광 다이오드의 연색 지수가 향상되었다. 반도체 발광 나노 입자의 높은 광 전환율로 인해서 10% 미만의 소량 첨가만으로도 그 효과가 충분히 나타났으며, 백색 발광 다이오드의 효율 역시 높은 상태를 유지할 수 있었다.

[0025] 특히, 본 발명에 따른 반도체 발광 나노 입자는 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자인 것을 특징으로 함으로써, 높은 발광 효율과 높은 연색성을 가지는 백색 발광 다이오드를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드의 일구체예를 개략적으로 나타낸 도이다.

도 2는 종래의 고상법으로 합성된 황색 YAG 형광체를 나타낸 도이다.

도 3은 본 발명의 일구체예에 따른 분무 열분해방법으로 합성된 황색 YAG 형광체를 나타낸 도이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 백색 발광 다이오드의 전기 발광 강도(EL intensity)를 나타낸 도이다.

도 5는 본 발명의 비교예 1에 따른 백색 발광 다이오드의 전기 발광 강도(EL intensity)를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0028] 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드는 1) 황색 발광 형광체, 및 2) 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자를 포함한다.

[0029] 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드에 있어서, 상기 1) 황색 발광 형광체의 구체적인 예로는 YAG계($Y_3Al_5O_{12}$: Ce), TAG계($Tb_3Al_5O_{12}$: Ce), 실리케이트계, 황화물계, 질화물계, 산질화물계, 폴리[2,5-비스(3,7-디메틸옥틸옥시)-1,4-페닐렌-비닐렌](poly[2,5-bis(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene-vinylene]), 폴리[9,9-디-(2-에틸헥실)-플루오레닐-2,7-디일](poly[9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-diyl]), 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸-헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌](poly[2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0030] 상기 1) 황색 발광 형광체의 제조시, 종래에는 고상법을 이용하였으나, 제조되는 황색 발광 형광체의 입자의 크기와 모양이 불균일한 문제점이 있었다. 반면에, 본 발명에 있어서, 상기 1) 황색 발광 형광체는 균일한 크기의 구형 입자를 제조하기 위하여, 초음파 분무 열분해 방법을 이용하여 제조하는 것이 바람직하다. 상기 초음파 분무 열분해 방법의 구체적인 예로서, 황색 발광 형광체가 YAG계인 경우에는 $Y(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_3$, 및 이들의 수화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 물에 용해시키는 단계, 초음파를 이용하여 분사한 후, 에어로졸 형태를 형성하는 단계, 및 필터로 여과한 후 포집하는 단계를 포함하는 방법으로 제조할 수 있다.

[0031] 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드에 있어서, 상기 1) 황색 발광 형광체는 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 쉘을 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 특히, 상기 실리카(SiO_2)의 쉘을 포함하는 황색 발광 형광체는 분산성이 향상될 수 있어서, 황색 발광 형광체 간의 응집을 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 종래의 에폭시, 투명 고분자 등과 혼합하여 코팅하는 경우보다 백색 발광 다이오드의 효율을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0032] 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드는 상기 2) 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카

(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 2) 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자의 쉘은 실리카(SiO_2)를 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 실리카(SiO_2)를 포함하는 반도체 발광 나노 입자는 분산성이 향상될 수 있어서, 반도체 발광 나노 입자 간의 응집을 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 종래의 에폭시, 투명 고분자 등과 혼합하여 코팅하는 경우보다 백색 발광 다이오드의 효율을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0033] 상기 2) 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자의 쉘은 ZnSe 등과 같이 코어보다 큰 밴드갭을 가지는 물질을 포함하는 쉘을 추가로 포함할 수 있다. 이 때, 상기 실리카(SiO_2)를 포함하는 쉘은 반도체 발광 나노 입자의 최외각 쉘로서 포함되는 것이 바람직하다.

[0034] 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드에 있어서, 상기 2)의 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자의 구체적인 예로는 CdSe, InP, InGaP, $CuInS_2$ 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0035] 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드에 있어서, 상기 2) 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자의 함량은 1) 황색 발광 형광체의 총중량을 기준으로 0.01 ~ 10 중량%인 것이 바람직하다. 상기 2) 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자의 함량이 1) 황색 발광 형광체의 총중량을 기준으로 0.01 중량% 미만인 경우에는 본 발명의 효과가 발현되지 않을 수 있고, 10 중량%를 초과하는 경우에는 에너지 전이가 심하게 발생하여 적색 영역에서의 발광이 지배적인 현상이 발생할 수 있으므로 바람직하지 않다.

[0036] 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드의 일구체예를 하기 도 1에 나타내었다.

[0037] 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드는 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자인 것을 특징으로 함으로써, 높은 발광 효율과 높은 연색성을 가지는 백색 발광 다이오드를 제조할 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드의 연색지수 값은 65 ~ 95, 바람직하게는 85 ~ 93으로서 매우 우수한 연색성을 나타낼 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드의 제조방법의 일구체예는 a) 황색 발광 형광체, 및 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자를 포함하는 코팅 조성물을 제조하는 단계, 및 b) 상기 코팅 조성물을 청색 발광 다이오드 표면 상에 코팅하는 단계를 포함한다.

[0040] 또한, 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드의 제조방법의 일구체예는 a) 청색 발광 다이오드 표면 상에 황색 발광 형광체를 포함하는 조성물을 코팅하는 단계, 및 b) 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자를 포함하는 조성물을 코팅하는 단계를 포함한다.

[0041] 또한, 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드의 제조방법은 a) 청색 발광 다이오드 표면 상에, 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고, 실리카(SiO_2), PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자를 포함하는 조성물을 코팅하는 단계, 및 b) 황색 발광 형광체를 포함하는 조성물을 코팅하는 단계를 포함한다.

[0042] 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드의 제조방법에 있어서, 황색 발광 형광체, 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자 등에 대한 내용은 전술한 바와 동일하므로, 이에 대한 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0043] 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드의 제조방법에 있어서, 황색 발광 형광체, 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자 등을 청색 발광 다이오드 표면 상에 코팅하는 방법은 당 기술분야에 알려진 방법을 이용할 수 있고, 예컨대 스핀 코팅 등의 방법을 이용할 수 있다.

[0044] 상기와 같이, 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드는 황색 발광 형광체 및 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입

자를 서로 혼합하여 청색 발광 다이오드 표면 상에 코팅하여 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 상기 황색 발광 형광체와 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자 각각을 별도로 청색 발광 다이오드 표면 상에 코팅하여 제조할 수 있다.

[0045] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0046] **<실시예>**

[0047] **<실시예 1>**

[0048] **1) YAG : Ce($Y_3Al_5O_{12}$: Ce^{3+})의 합성**

[0049] YAG : Ce는 초음파 분무 열분해 방법을 이용하여 합성하였다. 전구체로 $Y_2(NO_3)_3$, $Al_2(NO_3)_3$를 3 : 5 몰수 비, 활성제로 사용되는 $Ce(NO_2)_3$은 $Y_2(NO_3)_3$ 대비 10 몰%로 D.I water에 용해시킨 후, 초음파를 이용하여 분사하고 에어로졸 형태를 형성하였다. 그 후에, 900℃에서 3시간 동안 반응시킨 후, 필터로 여과하고 포집하여 YAG : Ce 형광체 분말을 얻었다.

[0050] 본 발명에 따른 분무 열분해 방법으로 합성된 황색 YAG 형광체를 하기 도 3에 나타내었다.

[0051] **2) CdSe/ZnSe 나노 입자의 합성**

[0052] CdO(0.45g)에 스테아릭산(stearic acid, 8g)을 첨가한 후, 150℃ 질소 분위기에서 60분간 가열하면서 CdO를 분해시켰다. CdO 분해 후, 혼합 용매인 TOPO(trioctylphosphine oxide, 8g)와 HDA(hexadecylamine, 12g)를 첨가한 후, 다시 150℃에서 30분간 가열하면서 카드뮴(Cadmium) 전구체와 용매를 충분히 혼합하였다. 150℃에서, 셀레늄(Selenium) 파우더(0.78g)를 TOP(9.8ml) 혼합하여, CdO가 담겨있는 플라스크에 주입하였다.

[0053] CdSe 나노 입자를 원하는 크기만큼 성장시키기 위해 8시간 동안 150℃에서 220℃까지 서서히 온도를 증가시켰다. 이렇게 합성된 CdSe 나노 입자에 ZnSe 쉘을 입히기 위해서, 아연 스테아레이트(Zinc stearate, 6.32g)와 TOP-Se(0.39g - 4.9ml)를 전구체로 하였다. 220℃에서 아연 스테아레이트(Zinc stearate)를 먼저 주입한 후, 60분간 혼합하고, 다시 TOP-Se를 주입하여 60분간 혼합하였다.

[0054] **3) 백색 발광 다이오드의 제작**

[0055] 첨가 형광체로써 합성된 반도체 발광 나노 입자를 황색 발광 형광체와 동시에 실리콘 겔에 넣어서 1시간 동안 교반 후, 청색 발광 다이오드 표면에 코팅하고, 80℃에서 1시간 정도 경화시키면서, 백색 발광 다이오드를 제조하였다. 이 때, 첨가 형광체로써의 반도체 발광 나노 입자는 황색 형광체 대비 5 중량%로 조절하였다.

[0056] 상기 실시예 1에 따른 백색 발광 다이오드의 전기 발광 강도(EL intensity)를 하기 도 4에 나타내었다. 상기 실시예 1에 따른 백색 발광 다이오드의 연색성 지수를 측정한 결과는 92.3이었다.

[0057] **<실시예 2>**

[0058] 상기 실시예 1에서, 백색 발광 다이오드의 제조시 첨가 형광체로써 합성된 반도체 발광 나노 입자를 황색 발광 형광체와 동시에 실리콘 겔에 넣는 대신에, 황색 발광 형광체만 실리콘 겔에 넣어서 1시간 동안 교반한 조성물을 청색 발광 다이오드 표면에 코팅한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 백색 발광 다이오드를 제조하였다.

[0059] 상기 실시예 2에 따른 백색 발광 다이오드의 연색성 지수를 측정한 결과는 67.7 이었다.

[0060] **<비교예1>**

[0061] **1) YAG : Ce($Y_3Al_5O_{12}$: Ce^{3+})의 합성**

[0062] YAG : Ce는 고상법을 이용하여 합성하였다. 전구체로 Y_2O_3, Al_2O_3,를 3:5 몰수 비, CeO_2를 Y_2O_3 대비 10 몰%로 혼합하여 D.I water에 용해시킨 후, 24시간 동안 볼 밀링을 통해 시료를 혼합하였다. 혼합된 시료를 1,400℃ 이상의 질소/수소(95/5) 환원 분위기에서 3시간 동안 열처리 공정을 수행하여 YAG : Ce 형광체 분말을 얻었다.

[0063] 고상법으로 합성된 황색 YAG 형광체를 하기 도 2에 나타내었다.

[0064] **2) 백색 발광 다이오드의 제작**

[0065] 청색 발광(460nm)의 InGaN LED에 YAG : Ce 형광체를 에폭시 수지에 혼합한 조성물을 코팅하였다. 온도를 100℃까지 서서히 올리면서 경화시켰다.

[0066] 상기 비교예 1에 따른 백색 발광 다이오드의 전기 발광 강도(EL intensity)를 하기 도 5에 나타내었다. 상기 비교예 1에 따른 백색 발광 다이오드의 연색성 지수를 측정한 결과는 67.6 이었다.

[0067] **<비교예 2>**

[0068] 상기 실시예 1에서, 백색 발광 다이오드의 제조시 첨가 형광체로써의 반도체 발광 나노 입자를 황색 형광체 대비 15 중량%로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 백색 발광 다이오드를 제조하였다.

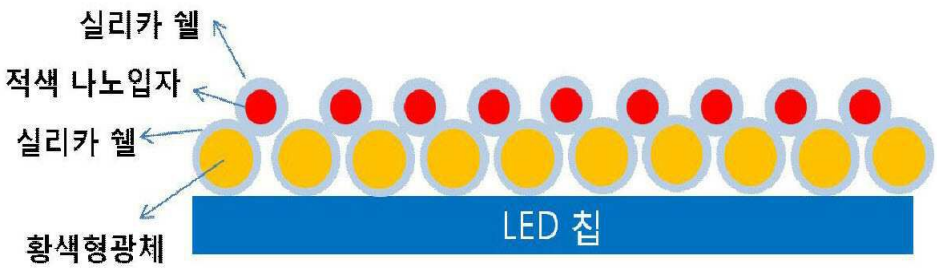
[0069] 상기 비교예 2에 따른 백색 발광 다이오드의 연색성 지수를 측정한 결과는 89.5 이었다.

[0070] 상기 실험결과로부터, 본 발명에 따른 백색 발광 다이오드는 청색과 황색의 조합만으로 구현된 백색 발광 다이오드 소자에 적색 발광 반도체 발광 나노 입자를 첨가함으로써, 백색 발광 다이오드의 연색 지수가 향상됨을 알 수 있다. 반도체 발광 나노 입자의 높은 광 전환율로 인해서 10% 미만의 소량 첨가만으로도 그 효과가 충분히 나타났으며, 백색 발광 다이오드의 효율 역시 높은 상태를 유지할 수 있었다. 또한, 본 황색형광체의 합성방법에 상관없이, 연색지수 향상제로써, 나노입자가 적용이 가능하다.

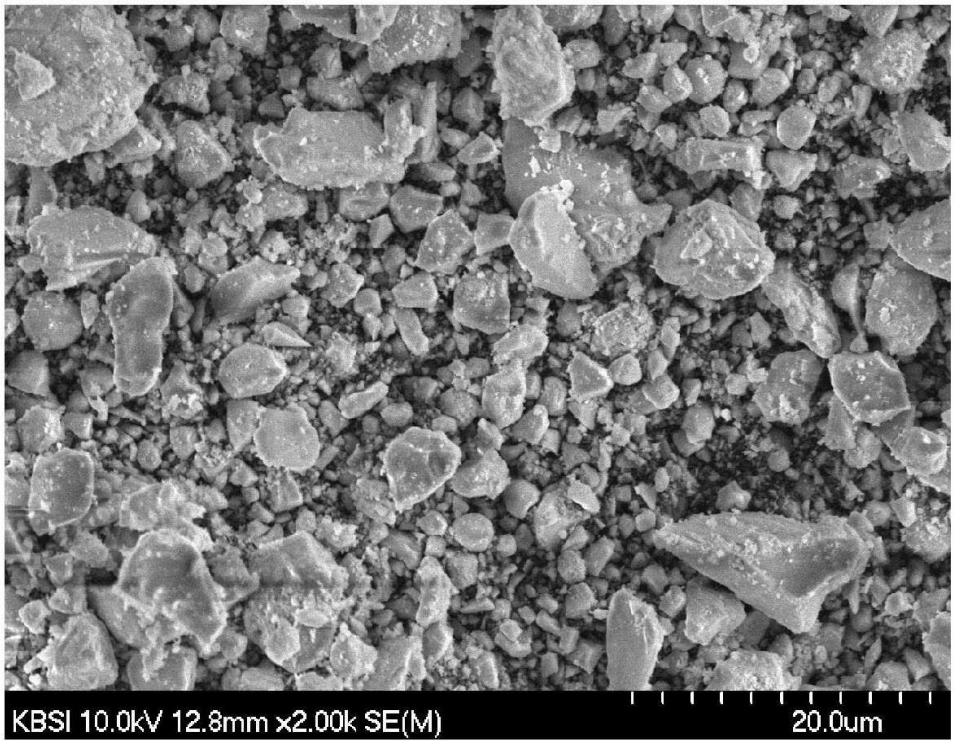
[0071] 특히, 본 발명에 따른 반도체 발광 나노 입자는 600 ~ 650nm에서 발광하는 나노 입자를 코어로 하고 실리카, PS(polystyrene), PMMA(polymethylmethacrylate) 및 PC(polycarbonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 반도체 발광 나노 입자인 것을 특징으로 함으로써, 높은 발광 효율과 높은 연색성을 가지는 백색 발광 다이오드를 제조할 수 있다.

도면

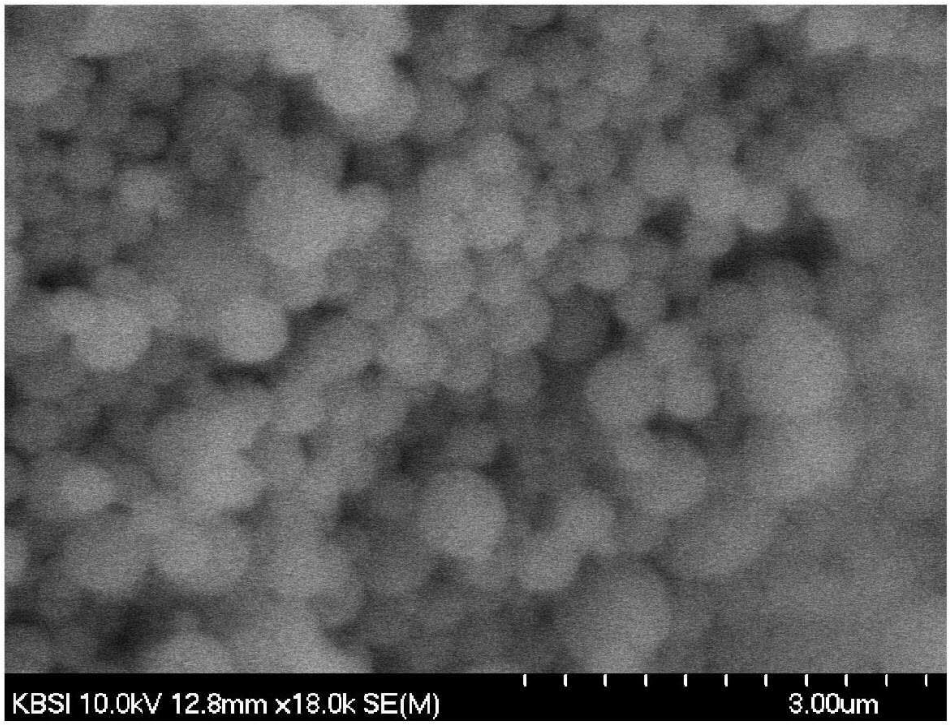
도면1



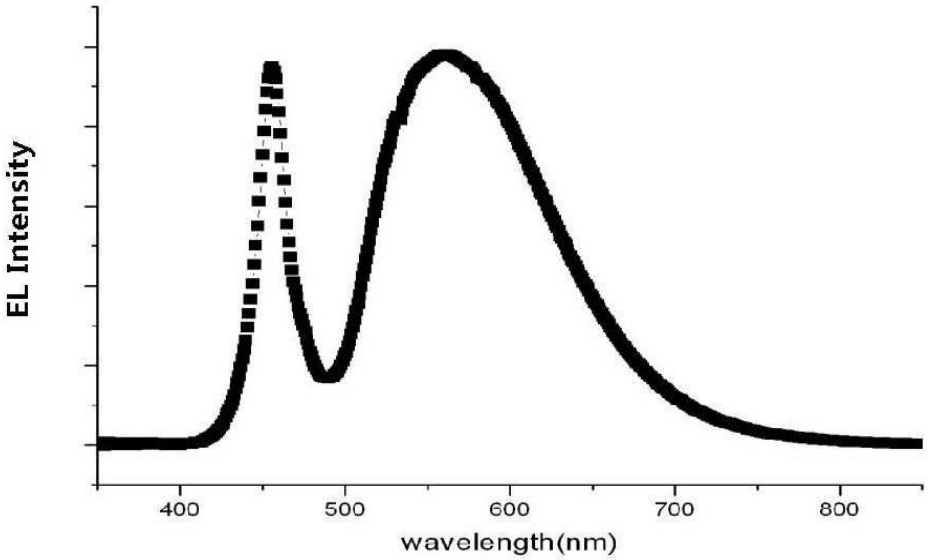
도면2


KBSI 10.0kV 12.8mm x2.00k SE(M)
20.0um

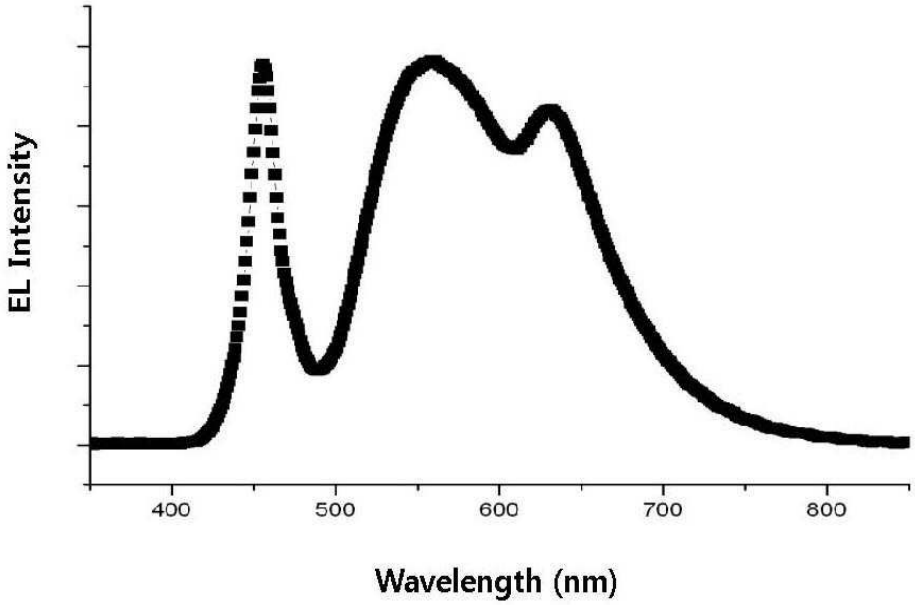
도면3


KBSI 10.0kV 12.8mm x18.0k SE(M)
3.00um

도면4


EL Intensity
400
500
600
700
800
wavelength(nm)

도면5


EL Intensity
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)