

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 1월 30일 (30.01.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/017793 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 33/36 (2010.01) H01L 33/38 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/006540
- (22) 국제출원일: 2013년 7월 22일 (22.07.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0080457 2012년 7월 24일 (24.07.2012) KR
10-2013-0086065 2013년 7월 22일 (22.07.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM. LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 한희 (HAN, Hee); 305-738 대전시 유성구 문지
동 104-1 번지 엘지화학 기술연구원내, Daejeon (KR).
김경준 (KIM, Kyungjun); 305-738 대전시 유성구 문지
동 104-1 번지 엘지화학 기술연구원내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 김애라 (KIM, Aera); 135-919 서울시 강남구
테헤란로 52길 21 4층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

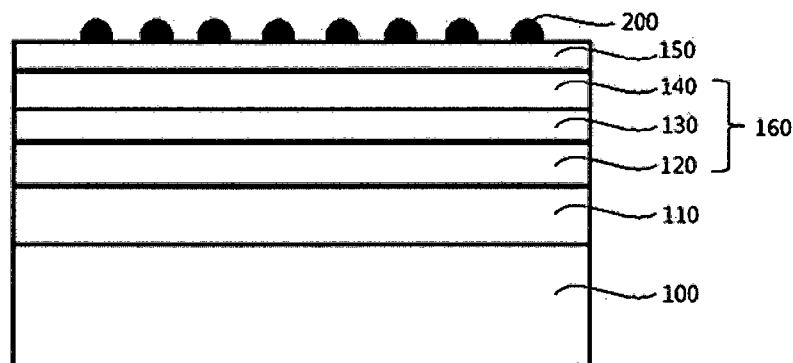
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR FORMING METAL PARTICLE LAYER, AND LIGHT-EMITTING ELEMENT PRODUCED USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 금속입자층 형성 방법 및 이를 이용하여 제조된 발광소자



(57) Abstract: The present invention relates to a method for forming, in a simpler manner, a metal layer having an uneven structure, and to a method for producing a light-emitting element using same to improve optical extraction efficiency. The present invention includes a step of bringing a base material that is oxidized so as to be capable of generating electrons into contact with an activation solution which contains a metal compound, an organic acid activating agent, and a complexing agent. The base material is oxidized by the organic acid activating agent so as to generate the electrons, and the metal compound is reduced by the electrons and is extracted as metal particles onto the surface of the base material to form a metal particle layer.

(57) 요약서: 본 발명은 요철 구조를 갖는 금속층을 보다 간단한 방법으로 형성할 수 있는 방법 및 이를 이용하여 광추출 효율을 향상시킬 수 있는 발광소자의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따르면, 산화되어 전자를 발생할 수 있는 기재를, 금속화합물, 유기산 활성화제 및 착화제를 포함하는 활성화 용액과 접촉시키는 단계를 포함하며, 상기 기재는 상기 유기산 활성화제에 의해 산화되어 전자를 발생시키고, 상기 금속화합물은 상기 전자에 의해 환원되어 상기 기재의 표면에 금속입자로 석출되어 금속입자층을 형성하는 것인, 금속입자층 형성 방법이 제공된다.

WO 2014/017793 A1

명세서

발명의 명칭: 금속입자층 형성 방법 및 이를 이용하여 제조된 발광소자

기술분야

- [1] 본 발명은 요철 구조를 갖는 금속층을 보다 간단한 방법으로 형성할 수 있는 방법 및 이를 이용하여 광추출 효율을 향상시킬 수 있는 발광소자의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 발광소자(light emitting device)는 PN 접합에 순방향으로 전류를 흐르게 함으로써 빛을 발생시키는 반도체 소자이다.
- [3] 반도체를 이용한 발광소자는 전기 에너지를 빛 에너지로 변환하는 효율이 높고 수명이 5~10년 이상으로 길며 전력 소모와 유지 보수 비용을 크게 절감할 수 있는 장점이 있어서 차세대 조명 기기 응용 분야에서 주목 받고 있다.
- [4] 발광소자 제조를 위한 질화갈륨계 화합물 반도체의 성장에는 주로 사파이어 기판이 이용된다. 일반적으로 저출력 질화갈륨계 발광소자는 결정 구조가 성장된 사파이어 기판을 리드프레임에 올린 후 두 개의 전극을 상부에 연결하는 방식으로 제작된다. 이때 열 방출 효율을 개선하기 위하여 사파이어 기판을 약 80 마이크론 이하의 두께로 얇게 하여 리드 프레임에 붙이게 된다. 사파이어 기판의 열전도도는 약 $50 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 이기 때문에 그 두께를 80 마이크론 정도로 하더라도 열저항이 매우 커서 원하는 열방출 특성을 얻기 어렵다.
- [5] 따라서 고출력 질화갈륨계 발광소자의 경우는 열방출 특성을 보다 개선하기 위하여 플립칩 본딩 방식이 사용되고 있다. 플립칩 본딩 방식은 발광 다이오드 구조가 만들어진 칩을 열전도도가 우수한 실리콘 웨이퍼(열전도도 약 $150 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 또는 AlN 세라믹 기판(열전도도 약 $180 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 등의 서브마운트에 뒤집어 부착시키는 것으로, 이 경우 서브마운트 기판을 통하여 열이 방출되므로 사파이어 기판을 통하여 열을 방출하는 경우보다 열방출 효율이 향상될 수 있으나, 그 향상 정도가 만족할 만한 수준은 아니고 제조 공정이 복잡한 문제점이 있다.
- [6] 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 최근에는 사파이어 기판을 제거하여 제조하는 수직형 LED가 주목받고 있다. 수직형 LED는 발광 구조물로부터 레이저 리프트 오프(laser lift-off; LLO) 방법으로 사파이어 기판을 제거한 후 패키징함으로써 제조할 수 있으며 열방출 효율이 가장 우수한 구조로 알려져 있다. 또한 레이저 리프트 오프 방법은 플립칩 본딩 방식과는 달리 제조공정이 간단하다는 장점이 있다.
- [7] 또한 플립칩 방식의 경우 발광 면적이 칩 면적의 약 60% 정도인데 비하여 사파이어 기판이 제거된 수직형 LED의 경우 발광면적이 칩 면적의 90% 정도에

이르므로 사파이어 기판이 제거된 구조를 갖는 것이 보다 우수한 특성을 나타낸다.

- [8] 그러나, 사파이어 기판이 제거된 수직형 LED는 종래의 발광소자에 비해 낮은 광추출 효율을 보이는데 그 이유는 다음과 같다. 사파이어 기판이 제거된 LED 구조에 에폭시와 같은 몰딩재 또는 형광체가 혼합된 몰딩재를 씌워서 발광소자가 제작되는데, 이때, 질화갈륨(GaN)과 몰딩재 간의 큰 굴절률 차에 의하여 LED 구조에서 발생된 빛의 상당 부분이 외부로 방출되지 않고 전반사되어 다시 발광 구조물 쪽으로 진행하여 소멸하게 된다. 질화갈륨의 굴절률은 약 2.6 이므로, 몰딩재의 굴절률을 약 1.5 정도로 가정할 경우 두 물질의 접합 면에서 전반사되는 빛의 양은 약 9% 정도가 되어 광추출 효율의 많은 개선이 요구된다.
- [9] 이를 해결하기 위해서 사파이어 기판을 제거하고 전극 배선을 형성하기 전 혹은 후의 단계에서 노출된 p-형 질화갈륨층의 표면에 요철을 형성하는 방법에 대한 연구가 수행되고 있다. 예를 들어 전반사시 발생되는 소멸파를 이용한 기술로서, V자형 융기부가 생겨진 기판 위에 융기형 구조를 성장시켜 발광 구조물을 만들게 되면 구조물의 디자인에 따라 소멸파의 보강 결합이 발생되어 광추출이 향상되도록 하는 기술이 개시되어 있다[Appl. Phys. Lett. 94, 091102 (2009)]. 그러나, 충분한 광추출 효율 개선을 위해서 추가의 연구가 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 보다 간단한 공정으로 요철 구조를 갖는 금속층을 형성할 수 있는 방법 및 이를 이용하여 광추출 효율을 향상시킬 수 있는 발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [11] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [12] 산화되어 전자를 발생할 수 있는 기재를,
- [13] 금속화합물, 유기산 활성화제 및 착화제를 포함하는 활성화 용액과 접촉시키는 단계를 포함하며,
- [14] 상기 기재는 상기 유기산 활성화제에 의해 산화되어 전자를 발생시키고,
- [15] 상기 금속화합물은 상기 전자에 의해 환원되어 상기 기재의 표면 상에 금속입자로 석출되어 금속입자층을 형성하는 것인, 금속입자층 형성 방법을 제공한다.
- [16] 본 발명에 있어서, 상기 금속입자층은 나노 크기의 요철 구조를 가질 수 있다.
- [17] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 요철은 10 내지 1,000nm의 높이를 갖는 것일 수 있다.
- [18] 본 발명에 있어서, 상기 기재는 인듐, 주석, 아연, 알루미늄, 갈륨, 안티몬,

- 이리듐, 루테튬, 니켈, 은, 금으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 기체는 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), IZTO(indium zinc tin oxide), IAZO(indium aluminum zinc oxide), IGZO(indium gallium zinc oxide), IGTO(indium gallium tin oxide), AZO(aluminum zinc oxide), ATO(antimony tin oxide), GZO(gallium zinc oxide), IrOx, RuOx, Ni, Ag, Au로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속입자층을 형성하기 이전에 상기 기체가 공기 중의 산소와 만나 형성되는 금속산화막을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [21] 본 발명에 있어서, 상기 금속입자층을 형성하는 단계는 상기 기체를 상기 활성화 용액에 1회 이상 침지하여 수행될 수 있다.
- [22] 본 발명에 있어서, 상기 금속화합물은 팔라듐, 은, 금, 구리, 갈륨, 티타늄, 탄탈륨, 루테튬, 주석, 백금 또는 이들의 합금을 포함하는 금속염, 금속 산화물 및 금속 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [23] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 활성화 용액 중 금속화합물의 농도는 0.001 내지 5g/L 일 수 있다.
- [24] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 유기산 활성화제는 탄소수 1 ~ 10의 유기산일 수 있다.
- [25] 구체적으로, 상기 유기산 활성화제는 구연산(citric acid), 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 사과산(malic acid), 주석산(tartaric acid), 초산(acetic acid), 푸마르산(fumaric acid), 젖산(lactic acid), 포름산(formic acid), 프로피온산(propionic acid), 부티르산(butyric acid), 이미노디아세트산(iminodiacetic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid) 및 아스코르빈산(ascorbic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [26] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 유기산 활성화제는 탄소수 2 내지 10의 지방족 폴리카르복시산(aliphatic polycarboxylic acid) 일 수 있다.
- [27] 본 발명에 있어서, 상기 착화제는 HCl, HF, 및 NH_4F 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [28] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 활성화 용액은 알킬렌글리콜 모노알킬 에테르를 더 포함할 수 있다.
- [29] 본 발명은 또한 전술한 방법으로 제조된, 금속화합물의 환원에 의해 석출된 금속입자로 이루어진 금속입자층을 포함하는 소자를 제공한다.
- [30] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 기판 상에 발광 구조물, 전극층 및 금속입자층이 순차적으로 형성되어 있는 발광소자로서, 상기 금속입자층이 전술한 방법에 따른 금속화합물의 환원에 의해 석출된 금속 입자로 형성된 것인 발광소자가 제공된다.

- [31] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 발광 구조물은 n형 반도체층/활성층/p형 반도체층이 순차적으로 적층된 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [32] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전극층은 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), IZTO(indium zinc tin oxide), IAZO(indium aluminum zinc oxide), IGZO(indium gallium zinc oxide), IGTO(indium gallium tin oxide), AZO(aluminum zinc oxide), ATO(antimony tin oxide), GZO(gallium zinc oxide), IrOx, RuOx, Ni, Ag 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 이용하여 형성된 것일 수 있다.
- [33] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 발광소자는 저출력용 발광 다이오드, 고출력 플립형 발광 다이오드, 수직형 발광 다이오드, 또는 유기 발광 다이오드일 수 있다.

발명의 효과

- [34] 본 발명에 따르면, 금속화합물을 유기산 활성화제를 포함하는 활성화 용액과 접촉시키는 습식 공정에 의해 환원시켜 금속입자를 석출함으로써 보다 간단한 공정으로 요철 구조의 금속입자층을 형성할 수 있다. 본 발명에 따른 금속입자층을 발광소자에 적용시 보다 간단한 공정으로 발광소자의 광추출 효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [35] 도 1a 내지 도 1c는 본 발명의 일 실시예에 따른 발광소자의 제조과정에 따른 구조를 개략적으로 도시하는 단면도이다.
- [36] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 전극층 상에 요철 구조 금속입자층이 형성된 경우의 광 경로를 도시하는 도면이다.
- [37] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 요철 구조 금속입자층의 표면을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 배율에 따라 관찰한 사진이다.
- [38] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 요철 구조 금속입자층의 Pd 성분을 전계 방출형 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 확인한 결과이다.
- [39] 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 금속입자층을 관찰한 SEM 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [40] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [41] 본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [42] 또한 본 발명에 있어서, 각 층 또는 요소가 각 층들 또는 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 층 또는 요소가 직접 각 층들 또는 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 층 또는 요소가 각 층 사이, 대상체, 기재 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.

- [43] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [44] 본 발명은 습식법에 의해 균일한 나노 크기의 요철구조를 갖는 금속입자층을 형성할 수 있는 방법에 관한 것이다.
- [45] 구체적으로 본 발명에 따른 방법은, 산화되어 전자를 발생할 수 있는 기재를, 금속화합물, 유기산 활성화제 및 착화제를 포함하는 활성화 용액과 접촉시키는 단계를 포함하며, 상기 기제는 상기 유기산 활성화제에 의해 산화되어 전자를 발생시키고, 상기 금속화합물은 상기 전자에 의해 환원되어 상기 기제의 표면 상에 금속입자로 석출되어 금속입자층을 형성하도록 한다.
- [46] 본 발명은 물리적 또는 화학적 식각 공정을 수행하는 대신 금속염 환원에 의한 습식 공정에 의해 금속 나노 입자를 석출시켜 나노 크기의 요철 구조를 포함하는 금속입자층을 형성할 수 있다. 본 발명의 방법에 따르면, 물리화학적 식각 공정에 의한 구조물 손상 등의 문제점을 해결할 수 있다.
- [47] 본 발명에 있어서, 금속입자층은 금속 화합물의 환원 반응에 의해 석출된 금속 입자에 의해 형성되기 때문에 자연스럽게 형성된 나노 크기의 요철 구조를 복수 개로 포함할 수 있다. 상기 나노 크기는 요철 구조는 석출된 금속 입자의 크기와 상응하며, 수십 나노 내지 수천 나노 크기가 될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속입자층은 약 10 내지 약 1,000nm, 바람직하게는 약 30 내지 약 500 nm의 높이를 갖는 요철 구조물을 형성할 수 있다.
- [48] 한편, 상기 요철 구조물의 높이는 기재와 활성화 용액의 접촉시간을 조절하거나 접촉횟수를 조절함으로써 제어할 수 있다. 예를 들면, 상기 기재를 상기 활성화 용액에 1회 이상 수회 반복하여 침지함으로써 석출되는 금속입자가 보다 많아져 요철 구조의 높이가 커지도록 할 수 있다.
- [49] 본 발명에 있어서, 상기 기제는 인듐, 주석, 아연, 알루미늄, 갈륨, 안티몬, 이리듐, 루테튬, 니켈, 은, 금으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 상기 기제에는 유기산 활성화제와 접촉함으로써 산화되어 전자를 발생할 수 있는 성분이 포함되는 것이 바람직하다.
- [50] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 기제가 발광소자의 투명 전극일 수 있는데, 이 경우 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), IZTO(indium zinc tin oxide), IAZO(indium aluminum zinc oxide), IGZO(indium gallium zinc oxide), IGTO(indium gallium tin oxide), AZO(aluminum zinc oxide), ATO(antimony tin oxide), GZO(gallium zinc oxide), IrOx, RuOx, Ni, Ag, Au로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 둘 이상의 성분이 포함되는 경우를 예로 들면, RuOx/ITO, Ni/IrOx/Au, 및 Ni/IrOx/Au/ITO 일 수 있다.
- [51] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 기제는 산화가 가능한 성분을 포함하고

있기 때문에, 상기 금속입자층을 형성하기 이전에 상기 기체가 공기 중의 산소와 만나 형성되는 금속산화막을 형성할 수 있다. 따라서 금속입자층을 형성하기 전에 이러한 금속산화막을 제거하는 것이 바람직할 수 있다.

[52] 본 발명에 있어서, 기체와 접촉되는 활성화 용액은 금속화합물, 유기산 활성화제 및 착화제를 포함하고 있다.

[53] 상기 금속화합물은 팔라듐, 은, 금, 구리, 갈륨, 티타늄, 탄탈륨, 루테튬, 주석, 백금 또는 이들의 합금을 포함하는 금속염, 금속 산화물 및 금속 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[54] 상기 활성화 용액 내의 금속 화합물의 농도는 약 0.001 내지 약 5g/L, 바람직하게는 약 0.001 내지 약 0.5g/L 일 수 있다. 농도가 0.001 g/L 미만으로 너무 낮으면 금속 나노 입자를 형성할 수 없고, 5g/L을 초과하여 너무 높으면 금속 입자가 지나치게 커지는 문제점이 있다.

[55] 본 발명에 있어서, 활성화제는 무기산이 아닌 유기산인 것을 특징으로 한다. 상기 유기산 활성화제는 금속 화합물의 환원 반응을 촉진하는 역할을 한다. 상기 유기산 활성화제는 탄소수 1 ~ 10 의 유기산일 수 있으며, 무기산과 비교하여 기체를 과도하게 식각하지 않으면서 금속화합물의 환원을 촉진하므로 나노구조의 금속입자층 형성에 더욱 유리하다.

[56] 구체적으로, 상기 유기산 활성화제는 구연산(citric acid), 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 사과산(malic acid), 주석산(tartaric acid), 초산(acetic acid), 푸마르산(fumaric acid), 젖산(lactic acid), 포름산(formic acid), 프로피온산(propionic acid), 부티르산(butyric acid), 이미노디아세트산(iminodiacetic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid) 및 아스코르빈산(ascorbic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[57]

[58] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 유기산 활성화제는 탄소수 2 내지 10 의 지방족 폴리카르복산(aliphatic polycarboxylic acid) 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 2개 내지 10개의 카르복실기를 함유할 수 있다.

[59] 상기 유기산 활성화제를 사용하여 활성화 용액의 pH를 1 내지 6 으로 조절하는 경우 금속입자층의 형성이 더 용이할 수 있으며, 특히 탄소수 2 내지 10의 지방족 폴리카르복산을 사용할 때 금속입자층의 요철 구조가 더욱 세밀하고 균일하게 형성될 수 있어 가장 바람직하다.

[60] 상기 착화제는 상기 금속 화합물의 금속 이온과 리간드를 형성하는 역할을 한다. 상기 착화제로는 예를 들어 HF, NH_4F , 또는 HCl 등을 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속화합물이 염화물인 경우 염산(HCl)을 착화제로 사용하는 것이 바람직하다.

[61] 상기 착화제는 금속 화합물의 금속 이온과 리간드를 형성한 후 상기 금속 화합물의 금속과 치환반응을 함으로써 기체 표면에 나노 크기의 금속입자가

석출되도록 한다. 예를 들어, 상기 금속 화합물로 염화팔라듐을 사용하고 상기 착화제로 염산을 사용할 경우 하기 반응식 1과 같은 반응으로 기재 표면에 팔라듐 입자가 석출되어 요철 구조를 갖는 금속입자층이 형성될 수 있다.

[62] [반응식 1]

[63] $(\text{PdCl}_4)^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$

[64] 상기 활성화 용액은 용액의 안정성을 위하여 알킬렌글리콜 모노알킬 에테르를 더 포함할 수 있다. 상기 알킬렌글리콜 모노알킬에테르는 예를 들어, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노프로필에테르, 트리에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 트리프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 트리프로필렌글리콜 모노프로필에테르 및 트리프로필렌글리콜 모노부틸에테르로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[65] 본 발명에 따른 금속입자층 형성 방법은 나노 크기의 요철 구조가 필요한 다양한 소자 제조에 사용될 수 있다. 예를 들면, 발광 소자 등이 있다.

[66] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 기판 상에 발광 구조물, 전극층 및 금속입자층이 순차적으로 형성되어 있는 발광소자로서, 상기 금속입자층이 전술한 방법에 따른 금속화합물의 환원에 의해 석출된 금속 입자로 형성된 것인 발광소자가 제공된다.

[67] 이하에서는 본 발명의 일 실시예로서 발광소자를 구체적으로 설명하나 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아님은 물론이다.

[68] 본 발명의 금속입자층 형성방법을 이용한 발광소자는, 기판 상에 발광 구조물을 형성하는 단계, 상기 발광 구조물 상에 전극층을 형성하는 단계 및 상기 전극층 상에 본 발명에 따른 습식법을 이용하여 금속입자층을 형성하는 단계에 의해 제조될 수 있다.

[69] 본 발명에 따라 제조된 발광소자는 발광 구조물로부터 방출되는 빛의 내부 전반사를 최소화함으로써 광추출 효율 증대를 도모하고자 금속염 환원의 습식 공정에 의해 금속 나노입자를 석출시킴으로써 요철 구조의 금속입자층을 전극층 상에 형성하는 것을 특징으로 한다.

[70] 도 1a 내지 도 1c는 본 발명의 일 실시예에 따른 발광소자의 제조과정에 따른 구조를 개략적으로 도시한 단면도이다.

[71] 도 1a에서, 본 발명의 일 실시예에 따른 발광소자의 제조를 위해 먼저

기관(100) 상에 발광 구조물(160)을 형성한다.

- [72] 기관(100)은 예를 들어, 사파이어(Al_2O_3), 실리콘 카바이드(SiC), 갈륨 나이트라이드(GaN), 징크 옥사이드(ZnO), 또는 알루미늄 나이트라이드(AlN) 중 적어도 하나로 형성될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 기관(100)은 사파이어 기관일 수 있다. 사파이어(Al_2O_3)는 알루미늄이 2300°C 이상에서 단결정으로 성장된 결정체로서, 화학적, 열적으로 안정적이어서 고온 공정이 가능하고 높은 결합에너지와 유전 상수를 갖는 장점이 있다.
- [73] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 발광 구조물(160)은 복수의 질화물계 반도체층을 성장시켜 형성할 수 있다. 구체적으로 발광 구조물(160)은 예를 들어, n형 반도체층(120), 활성층(130) 및 p형 반도체층(140)을 포함하며, n형 반도체층(120)으로부터 제공되는 전자 및 p형 반도체층(140)으로부터 제공되는 정공이 활성층(130)에서 재결합(recombination)됨으로써 빛을 생성할 수 있다.
- [74] 발광 구조물(160)은 예를 들어, 금속 유기 화학 증착법(MOCVD; Metal Organic Chemical Vapor Deposition), 화학 증착법(CVD; Chemical Vapor Deposition), 플라즈마 화학 증착법(PECVD; Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), 분자선 성장법(MBE; Molecular Beam Epitaxy), 또는 수소화물 기상 성장법(HVPE; Hydride Vapor Phase Epitaxy) 등의 방법을 이용하여 형성될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 발광 구조물(160)은 금속 유기화학 기상 증착법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [75] n형 반도체층(120) 및 p형 반도체층(140)은 $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ 의 조성식(여기서, $0 \leq x \leq 1$)을 갖는 질화갈륨계 반도체 물질일 수 있으며, 상기 질화갈륨계 화합물의 성분비를 조절함으로써 장파장에서부터 단파장까지의 발광다이오드를 자유롭게 제작할 수 있다.
- [76] n형 반도체층(120)은 활성층(130)에 전자를 공급하는 층으로서, n형 도전성 불순물이 도핑된 GaN 층 또는 GaN/AlGaN 층으로 형성될 수 있다. 상기 n형 도전성 불순물로는 예를 들면 Si, Ge, Sn 등을 사용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, n형 반도체층(120)은 Si가 도핑된 GaN 층 또는 GaN/AlGaN 층으로 형성될 수 있다.
- [77] 도 1a 내지 1c에는 n형 반도체층(120)을 예시적으로 단층으로 도시하였으나, n형 반도체층(120)은 단층 또는 다층으로 형성될 수 있으며, 본 발명은 이에 대해 한정하지는 않는다.
- [78] 활성층(130)은 n형 반도체층(120) 상에 형성되며, 다중 양자우물(Multi-Quantum Well) 구조의 InGaN/GaN 층으로 형성되거나, 하나의 양자 우물층 또는 더블헤테로 구조로도 형성될 수 있다.
- [79] p형 반도체층(140)은 p형 도전성 불순물이 도핑된 GaN 층 또는 GaN/AlGaN 층으로 형성될 수 있다. 상기 p형 도전성 불순물로는 예를 들면 Mg, Zn, Be 등을 사용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, p형 반도체층(140)은 Mg가 도핑된 GaN 층 또는 GaN/AlGaN 층으로 형성될 수 있다.

- [80] 도 1a 내지 1c에는 p형 반도체층(140)을 예시적으로 단층으로 도시하였으나, p형 반도체층(140)도 단층 또는 다층으로 형성될 수 있으며, 본 발명은 이에 대해 한정하지는 않는다. 이에 따라 발광 구조물(160)은 N-P 접합, P-N 접합, N-P-N 접합 및 P-N-P 접합 구조 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [81] 한편 도 1a에 도시된 바와 같이, 발광 구조물(160) 및 기판(100) 사이에는 둘 사이의 격자 상수 차이를 완화하기 위해 버퍼층(110)이 더 형성될 수도 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 버퍼층(110)은 도핑되지 않은 순수한 GaN 층으로 형성될 수 있으며, 소자의 특성 및 공정 조건에 따라 생략될 수도 있다.
- [82] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 발광 구조물(160)은 전면 발광 또는 배면 발광 구조를 갖는 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode, OLED)일 수 있다.
- [83] 유기 발광 다이오드는 두 개의 전극 사이에 유기물층을 배열하고 전계를 가하여 주입된 전자와 정공이 유기물 내에서 재결합하여 형성되는 여기자(exciton)가 기저 상태로 떨어지면서 빛을 내는 소자이다. 상기 유기 발광 다이오드는 재료, 발광 메커니즘, 발광 방향, 구동 방법 등에 따라서 다양하게 분류할 수 있는데, 발광 구조에 따라서 나누어 보면 유리 기판 방향으로 빛을 방출하는 배면 발광(bottom emission)과 유리 기판의 반대 방향으로 방출하는 전면 발광(top emission)으로 나눌 수 있다. 본 발명의 발광소자의 제조 방법은, 예를 들어 배면 발광(bottom emission)의 유기 발광 다이오드에 적용하여 광추출 효율을 향상시킬 수 있다.
- [84] 도 1b에 도시된 바와 같이, 발광 구조물(160) 형성 후 발광 구조물(160) 상에 전극층(150)이 형성된다.
- [85] 전극층(150)은 전기전도성을 가지는 투명 도전층일 수 있다. 예를 들어, 전극층(150)은 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), IZTO(indium zinc tin oxide), IAZO(indium aluminum zinc oxide), IGZO(indium gallium zinc oxide), IGTO(indium gallium tin oxide), AZO(aluminum zinc oxide), ATO(antimony tin oxide), GZO(gallium zinc oxide), IrOx, RuOx, RuOx/ITO, Ni, Ag, Ni/IrOx/Au, 및 Ni/IrOx/Au/ITO 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 이용하여 단층 또는 다층으로 형성할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전극층(150)은 e-빔 증착(e-beam evaporation) 방법 또는 스퍼터링(sputtering) 방법 등으로 형성될 수 있으나, 이에 제한되지는 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용하는 방법이 이용될 수 있다.
- [86] 이때, 전극층(150)과 공기 중의 산소가 만나 자연 발생적으로 금속 산화막이 발생할 수 있다. 따라서, 상기 금속 산화막을 제거하는 공정을 더 수행할 수 있다. 상기 금속 산화막 제거 공정은 발광 구조물(160) 및 전극층(150)이 형성된 기판을 유기산 용액에 침지하여 실시될 수 있다.
- [87] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속 산화막 제거공정은 유기산 및 탈이온수(de-ionized water)를 포함하는 약 0.2 내지 약 20 중량%의 유기산 수용액에 약 30초 내지 약 10분간 침지시켜 실시될 수 있다. 이후 다시 순수한

탈이온수에 침지하여 세정한 후 질소 기체로 기판을 건조시킴으로써 금속 산화막을 제거할 수 있다.

- [88] 상기 유기산은 활성화 용액에 첨가되는 활성화제와 동일하거나 다를 수 있다. 예를 들어 구연산(citric acid), 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 사과산(malic acid), 주석산(tartaric acid), 초산(acetic acid), 푸마르산(fumaric acid), 젖산(lactic acid), 포름산(formic acid), 프로피온산(propionic acid), 부티르산(butyric acid), 이미노디아세트산(iminodiacetic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid), 또는 아스코르빈산(ascorbic acid)과 같은 유기산을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [89] 다음으로 도 1c에 도시된 바와 같이, 전극층(150) 상에 나노 크기의 요철 구조를 포함하는 금속입자층(200)이 형성된다.
- [90] 본 발명의 일 실시예에 따른 발광소자의 제조방법에서, 발광 구조물(160)의 광추출 향상을 위해 금속입자층(200)을 형성한다. 즉, 광추출 향상에 유리한 요철 형성을 위해 물리적 또는 화학적 식각 공정을 수행하는 대신 금속염 환원에 의한 습식 공정에 의해 금속 나노 입자를 석출시켜 나노 크기의 요철 구조를 포함하는 금속입자층(200)을 형성한다. 본 발명의 방법에 따르면, 물리화학적 식각 공정에 의한 발광 구조물(160) 손상 등의 문제점을 해결할 수 있다.
- [91] 보다 구체적으로, 발광 구조물(160) 및 전극층(150)이 형성된 기판(100)을 금속 화합물, 유기산 활성화제 및 착화제를 포함하는 활성화 용액에 침지시켜 전극층(150) 상에 금속 입자를 석출시킴으로써 나노 크기의 요철 구조를 포함하는 금속입자층(200)을 형성한다.
- [92] 상기 금속 화합물은 팔라듐, 은, 금, 구리, 갈륨, 티타늄, 탄탈륨, 루테튬, 주석, 백금 또는 이들의 합금을 포함하는 금속염, 금속 염화물, 금속 산화물, 금속 수화물 등이 될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 화합물로 염화팔라듐(PdCl_2)과 같은 금속 염화물을 사용할 수 있다.
- [93] 상기 활성화 용액 내의 금속 화합물의 농도는 약 0.001 내지 약 5g/L, 바람직하게는 약 0.001 내지 약 0.5g/L 일 수 있다. 농도가 0.001 g/L 미만으로 너무 낮으면 금속 나노 입자를 형성할 수 없고, 5g/L을 초과하여 너무 높으면 금속 입자가 지나치게 커지는 문제점이 있다.
- [94] 상기 유기산 활성화제는 금속 화합물의 환원 반응을 촉진하는 역할을 한다. 또한 전극층(150)을 미세하게 식각하여 전반사를 감소시키는 이중의 역할을 할 수 있다. 상기 활성화제로는 예를 들어 구연산(citric acid), 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 사과산(malic acid), 주석산(tartaric acid), 초산(acetic acid), 푸마르산(fumaric acid), 젖산(lactic acid), 포름산(formic acid), 프로피온산(propionic acid), 부티르산(butyric acid), 이미노디아세트산(iminodiacetic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid), 아스코르빈산(ascorbic acid), 또는 기타 지방족 폴리카르본산(aliphatic

polycarboxylic acid) 등과 같은 유기산을 사용할 수 있다.

- [95] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 활성화제로는 전극층(150)을 과도하게 식각하지 않으면서 금속 화합물의 환원 반응을 촉진하기 위해서 구연산과 같은 유기산을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 활성화제로 유기산을 포함하여 상기 활성화 용액의 pH를 1 내지 6로 조절하는 경우 금속입자층(200)의 형성이 더 용이할 수 있다. 또한 상기 활성화제로 유기산, 특히 구연산과 같은 폴리카르본산을 포함할 때 금속입자층(200)의 요철 구조가 더 세밀하고 균일하게 형성될 수 있다.
- [96] 상기 착화제는 상기 금속 화합물의 금속 이온과 리간드를 형성하는 역할을 한다. 상기 착화제로는 예를 들어 HF, NHF₄, 또는 HCl 등을 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 착화제로 염산(HCl)을 사용할 수 있다.
- [97] 상기 착화제는 금속 화합물의 금속 이온과 리간드를 형성한 후 상기 금속 화합물의 금속과 치환반응을 함으로써 전극층(150)의 표면에 금속이 나노 크기로 석출되어 금속입자층(200)이 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 화합물로 염화팔라듐을 사용하고 상기 착화제로 염산을 사용할 경우 하기 반응식 1과 같은 반응으로 전극층(150)의 표면에 팔라듐 입자가 석출되어 요철 구조를 갖는 금속입자층(200)이 형성될 수 있다.
- [98] 금속입자층(200)은 금속 화합물의 환원 반응에 의해 석출된 금속 입자에 의해 형성되기 때문에 나노 크기의 요철 구조를 복수 개로 포함한다. 또한 상기 나노 크기는 석출된 금속 입자의 크기와 상응하며, 수십 나노 내지 수천 나노 크기가 될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 약 10 내지 약 1,000nm, 바람직하게는 약 30 내지 약 500 nm의 높이를 갖는 요철 구조물을 형성할 수 있다.
- [99] 또한 금속입자층(200)의 요철 구조물의 크기를 보다 크게 하기 위하여, 필요에 따라 활성화 용액에 기판을 침지시켜 전극층(150) 상에 금속 나노 입자를 석출시키는 단계를 반복하여 실시할 수 있다. 상기 활성화 용액에 침지시키는 회수를 조절함으로써 적절한 크기의 요철 구조를 갖는 금속입자층(200)을 형성하는 것이 가능하다.
- [100] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 전극층 상에 요철 구조의 금속입자층이 형성된 경우의 광 경로를 도시하는 도면이다.
- [101] 도 2를 참고하면, 전극층 상에 나노 크기의 금속으로 이루어진 요철 구조가 형성됨으로써 고굴절율을 달성할 수 있고 광구속 중심이 상향으로 이동하여 광추출 효율이 향상될 수 있다.
- [102] 따라서, 평탄한 표면을 갖는 전극층에 비하여 본 발명은 빛의 전반사를 현저하게 감소시켜 발광소자의 광추출 효율을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [103] 본 발명에 따라 전극층 상에 요철 구조의 금속입자층을 구비하는 발광소자는, 저출력용 발광 다이오드, 고출력 플립형 발광 다이오드, 수직형 발광 다이오드, 유기 발광 다이오드(Organic Light Emitting Diode; OLED) 또는 그 외 발광소자에 제한 없이 적용 가능하다.

- [104] 상기 습식 공정에 의해 전극층 상에 요철 구조의 금속입자층을 형성하는 단계 이후 각 종 소자 제조방법은 본 발명이 속하는 기술분야에서 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [105] 예를 들어, 본 발명의 일 실시예에 따르면 레이저 리프트-오프 공정을 이용하여 기판(100)을 제거할 수 있다. 상기 레이저 리프트-오프 공정을 수행하여 기판(100)으로부터 분리되어 노출된 n형 반도체층의 표면을 식각하여 요철을 형성 후, n형 반도체층의 표면에 도전성 물질을 증착하여 n형 전극을 일정 간격으로 복수 개 형성한다. 이때, n형 전극 증착을 위한 트렌치를 일정 간격으로 미리 형성할 수 있다. 이후, 레이저 스크라이빙(scribing)이나 다이싱(dicing) 후, 칩 브레이킹(chip breaking) 공정을 수행하여 개별 LED 소자로 분리하여 발광 다이오드 소자를 완성할 수 있다.
- [106] 이하에서, 본 발명에 따른 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[107] 실시예

- [108] 사파이어(Al_2O_3) 기판(100) 상에 MOCVD(metal-organic chemical vapor deposition)의 방법으로 GaN 을 포함하는 버퍼층(110), Si가 도핑된 GaN을 포함하는 n형 반도체층(120), InGaN/GaN의 활성층(130) 및 Mg가 도핑된 GaN을 포함하는 p형 반도체층(140)을 차례로 형성하였다.
- [109] 상기 p형 반도체층(140) 상에 스퍼터링의 방법으로 100 nm 두께의 ITO(indium tin oxide) 투명 전극층(150)을 형성하였다. 상기 투명 전극층(150)이 형성된 기판을 1 중량%의 구연산 및 탈이온수를 포함하는 수용액에 3분간 침지시킨 후 다시 탈이온수에 1분간 침지하였다. 다음에 질소(N_2) 기체로 건조하여 투명 전극층 상에 형성된 산화막을 제거하였다.
- [110] 0.01g/L의 염화팔라듐(PdCl_2), 10 g/L의 구연산, 및 35 중량%의 염산(HCl)이 혼합된 활성화 용액에 10분간 침지시킨 후, 탈이온수에서 10초 동안 침지를 2번 실시함으로써 투명 전극층 상에 나노 크기의 요철 구조를 포함하는 금속입자층을 형성하였다.

[111]

[112] 비교예

- [113] 구연산 대신 불산(HF)을 사용한 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 금속입자층을 형성하였다.

[114]

[115] 실험 결과

- [116] 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 형성된 요철 구조를 포함하는 금속입자층 표면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 배율에 따라

관찰한 사진이다. 도 3에서, 사진 (a) 내지 (f)는 각각 2,500배, 10,000배, 50,000배, 80,000배, 130,000배, 및 200,000배로 확대한 것이다. 도 3을 참조하면, 약 10 내지 약 200nm의 높이를 갖는 나노 크기의 요철 구조가 형성되었음을 알 수 있다.

[117] 도 4는 실시예에 따라 형성된 요철 구조를 포함하는 금속입자층 표면을 전계 방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 이용하여 원소 구성을 분석한 결과를 나타낸 것이다. 도 4를 참고하면, Pd를 포함하는 요철 구조가 형성되었음을 알 수 있다.

[118] 도 5는 전처리후 ITO 기판 표면 및 실시예 및 비교예에서 제조된 금속입자층을 관찰한 SEM 이미지이다. 도 5로부터 본 발명의 실시예에 따라 유기산을 사용한 경우의 금속입자층은 무기산을 사용한 비교예의 경우보다 금속입자의 크기가 작아지고 밀도는 확연히 증가하였음을 알 수 있다. 또한 비교예의 경우 ITO 기판 표면이 식각되어 Pd 금속입자가 생성이 원활하지 않은 것도 발견되었다.

[119] 이와 같이 본 발명에 따른 방법으로 형성된 금속입자층은 균일한 나노입자층을 형성하기 때문에 발광소자 적용시 20% 이상의 광추출 효율 증대를 기대할 수 있고, 고출력 소자 동작시에도 5% 이하의 적은 효율 감소를 기대할 수 있다.

산업상 이용가능성

[120] 본 발명에 따르면, 금속화합물을 유기산 활성화제를 포함하는 활성화 용액과 접촉시키는 습식 공정에 의해 환원시켜 금속입자를 석출함으로써 보다 간단한 공정으로 요철 구조의 금속입자층을 형성할 수 있다. 본 발명에 따른 금속입자층을 발광소자에 적용시 보다 간단한 공정으로 발광소자의 광추출 효율을 향상시킬 수 있다.

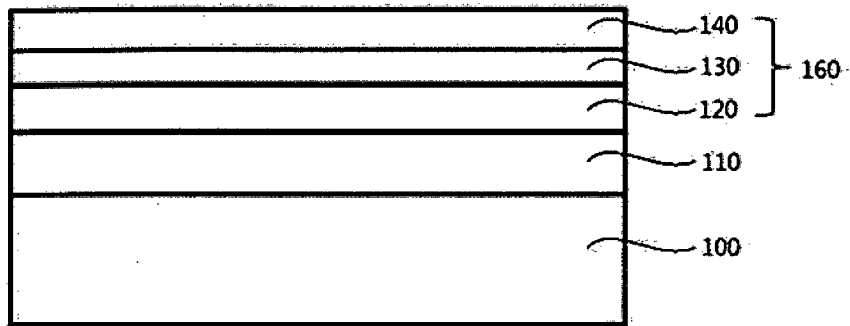
청구범위

- [청구항 1] 산화되어 전자를 발생할 수 있는 기재를,
금속화합물, 유기산 활성화제 및 착화제를 포함하는 활성화 용액과 접촉시키는 단계를 포함하며,
상기 기재는 상기 유기산 활성화제에 의해 산화되어 전자를 발생시키고,
상기 금속화합물은 상기 전자에 의해 환원되어 상기 기재의 표면 상에 금속입자로 석출되어 금속입자층을 형성하는 것인, 금속입자층 형성 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 금속입자층은 나노 크기의 요철 구조를 갖는 것인 방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 요철은 10 내지 1,000nm의 높이를 갖는 것인 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 기재는 인듐, 주석, 아연, 알루미늄, 갈륨, 안티몬, 이리듐, 루테튬, 니켈, 은, 금으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 기재는 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), IZTO(indium zinc tin oxide), IAZO(indium aluminum zinc oxide), IGZO(indium gallium zinc oxide), IGTO(indium gallium tin oxide), AZO(aluminum zinc oxide), ATO(antimony tin oxide), GZO(gallium zinc oxide), IrOx, RuOx, Ni, Ag 및 Au 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 금속입자층을 형성하기 이전에 상기 기재가 공기 중의 산소와 만나 형성되는 금속산화막을 제거하는 단계를 더 포함하는 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 금속입자층을 형성하는 단계는 상기 기재를 상기 활성화 용액에 1회 이상 침지하여 수행되는 것인 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 금속화합물은 팔라듐, 은, 금, 구리, 갈륨, 티타늄, 탄탈륨, 루테튬, 주석, 백금 또는 이들의 합금을 포함하는 금속염, 금속 산화물 및 금속 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,

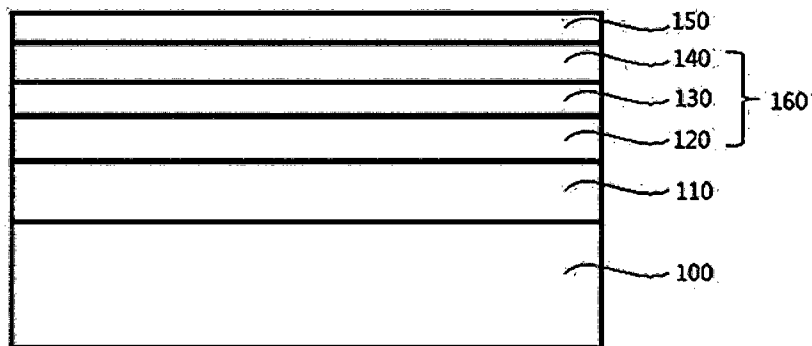
- [청구항 10] 상기 활성화 용액 중 금속화합물의 농도는 0.001 내지 5g/L인 방법.
제1항에 있어서,
상기 유기산 활성화제는 탄소수 1 ~ 10 의 유기산인 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 유기산 활성화제는 구연산(citric acid), 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 사과산(malic acid), 주석산(tartaric acid), 초산(acetic acid), 푸마르산(fumaric acid), 젖산(lactic acid), 포름산(formic acid), 프로피온산(propionic acid), 부티르산(butyric acid), 이미노디아세트산(iminodiacetic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid) 및 아스코르빈산(ascorbic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인 방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 유기산 활성화제는 탄소수 2 내지 10 의 지방족 폴리카르본산(aliphatic polycarboxylic acid) 인 방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 착화제는 HCl, HF, 및 NHF_3 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인 방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서, 상기 활성화 용액은 알킬렌글리콜 모노알킬 에테르를 더 포함하는 것인 방법.
- [청구항 15] 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된, 금속화합물의 환원에 의해 석출된 금속입자로 이루어진 금속입자층을 포함하는 소자.
- [청구항 16] 기판 상에 발광 구조물, 전극층 및 금속입자층이 순차적으로 형성되어 있는 발광소자이며, 상기 금속입자층은 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 금속화합물의 환원에 의해 석출된 금속 입자로 형성된 것인 발광소자.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 발광 구조물은 n형 반도체층/활성층/p형 반도체층이 순차적으로 적층된 구조를 갖는 것인 발광소자.
- [청구항 18] 제16항에 있어서,
상기 전극층은 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), IZTO(indium zinc tin oxide), IAZO(indium aluminum zinc oxide), IGZO(indium gallium zinc oxide), IGTO(indium gallium tin oxide), AZO(aluminum zinc oxide), ATO(antimony tin oxide), GZO(gallium zinc oxide), IrOx, RuOx, Ni, Ag 및 Au 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 이용하여 형성된 것인 발광소자.
- [청구항 19] 제16항에 있어서, 상기 발광소자는 저출력용 발광 다이오드, 고출력 플립형 발광 다이오드, 수직형 발광 다이오드, 또는 유기

발광 다이오드인 발광소자.

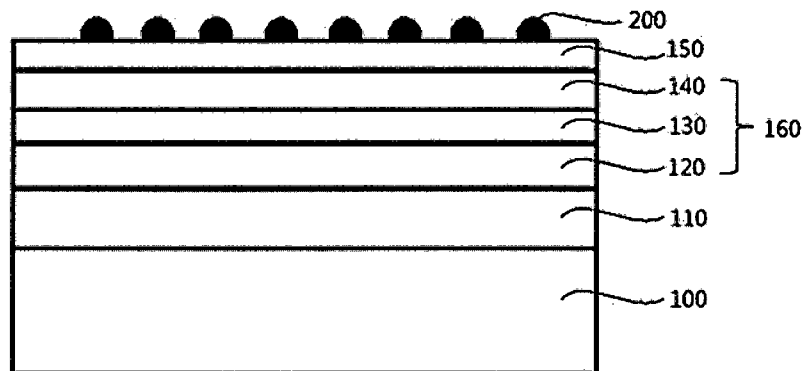
[Fig. 1a]



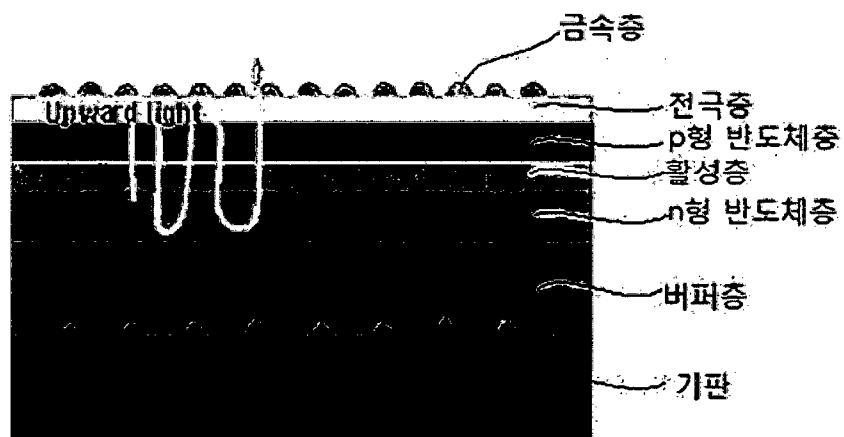
[Fig. 1b]



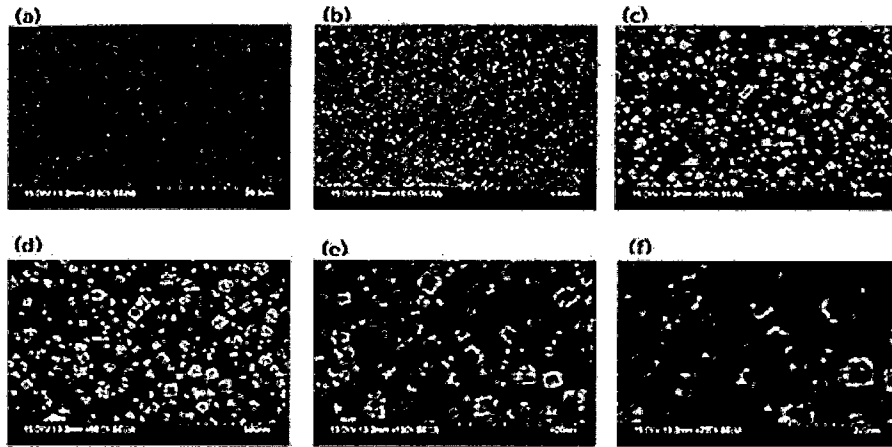
[Fig. 1c]



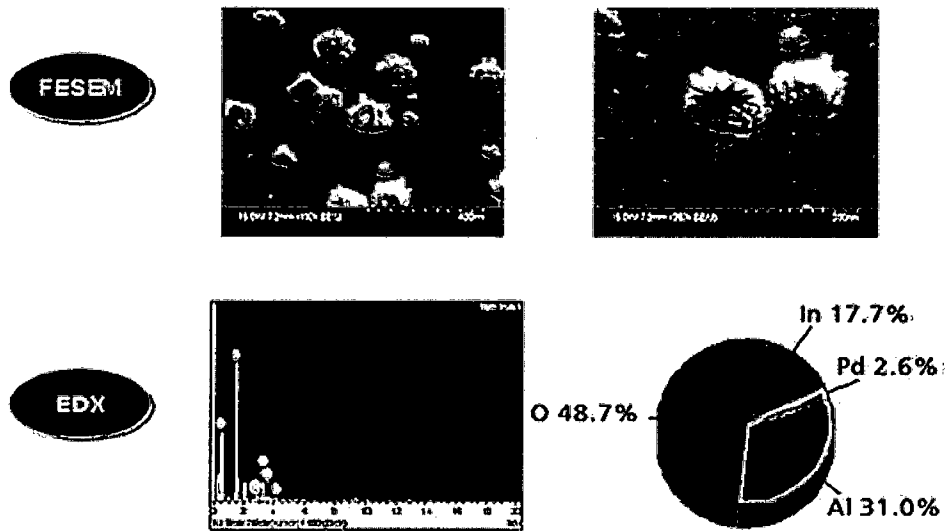
[Fig. 2]



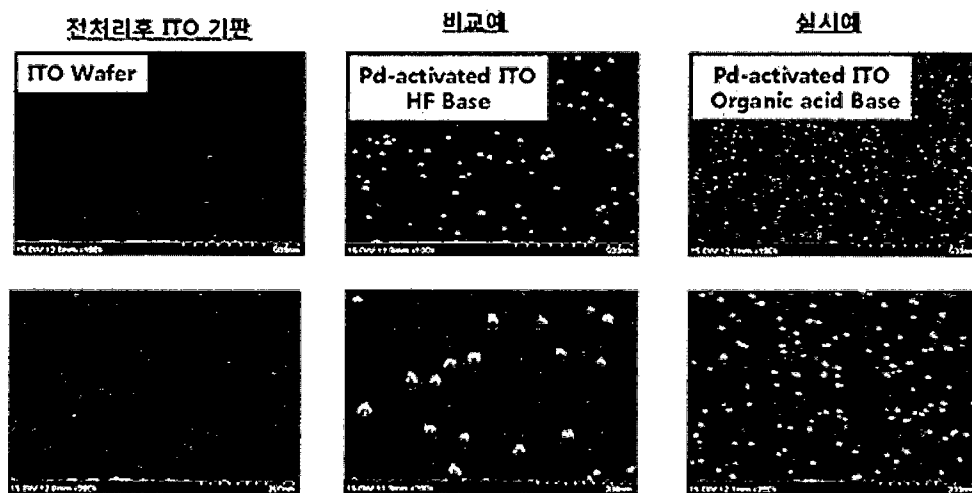
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/006540**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 33/36(2010.01)i, H01L 33/38(2010.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 33/36; C25D 5/00; H01L 33/00; H01L 33/04; B01D 57/02; C23C 28/02; H01L 33/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: activation liquid, oxidation, reduction, metal particle, eduction, light emitting device

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008-0105560 A1 (TSENG, Yu Tsan et al.) 08 May 2008 See abstract, paragraphs [0024]-[0026], claim 1 and figures 1(a)-1(b).	1-15
Y		16-19
Y	KR 10-2012-0014677 A (INHA-INDUSTRY PARTNERSHIP INSTITUTE) 20 February 2012	16-19
A	See paragraphs [0048]-[0063], claim 8 and figure 2.	1-15
A	KR 10-1134191 B1 (INDUSTRIAL COOPERATION FOUNDATION CHONBUK NATIONAL UNIVERSITY) 09 April 2012 See abstract, paragraphs [0055]-[0117], claim 1 and figure 1.	1-19
A	US 7776196 B2 (FUJIMOTO, Akira et al.) 17 August 2010 See column 5, line 59-column 6, line 62, claim 1 and figures 2A-3D.	1-19
A	US 2008-0303034 A1 (HUANG, Kuo Chin et al.) 11 December 2008 See abstract, paragraphs [0018]-[0023], claims 1, 11 and figures 1A-1B.	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 OCTOBER 2013 (23.10.2013)

Date of mailing of the international search report

24 OCTOBER 2013 (24.10.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/006540

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2008-0105560 A1	08/05/2008	TW 200821404 A TW 1339221 B	16/05/2008 21/03/2011
KR 10-2012-0014677 A	20/02/2012	NONE	
KR 10-1134191 B1	09/04/2012	NONE	
US 7776196 B2	17/08/2010	JP 2008-080461 A JP 4250651 B2 US 2008-0078678 A1	10/04/2008 08/04/2009 03/04/2008
US 2008-0303034 A1	11/12/2008	TW 200849647 A US 2009-0275156 A1 US 8263991 B2	16/12/2008 05/11/2009 11/09/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 33/36(2010.01)i, H01L 33/38(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 33/36; C25D 5/00; H01L 33/00; H01L 33/04; B01D 57/02; C23C 28/02; H01L 33/38

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 활성화 용액, 산화, 환원, 금속입자, 석출, 발광소자

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2008-0105560 A1 (YU TSAN TSENG 외) 2008.05.08 요약, 단락 [0024]-[0026], 청구항 1 및 도면 1(a)-1(b) 참조.	1-15
Y		16-19
Y	KR 10-2012-0014677 A (인하대학교 산학협력단) 2012.02.20 단락 [0048]-[0063], 청구항 8 및 도면 2 참조.	16-19
A		1-15
A	KR 10-1134191 B1 (전북대학교 산학협력단) 2012.04.09 요약, 단락 [0055]-[0117], 청구항 1 및 도면 1 참조.	1-19
A	US 7776196 B2 (AKIRA FUJIMOTO 외) 2010.08.17 칼럼 5, 라인 59 - 칼럼 6, 라인 62, 청구항 1 및 도면 2A-3D 참조.	1-19
A	US 2008-0303034 A1 (KUO CHIN HUANG 외) 2008.12.11 요약, 단락 [0018]-[0023], 청구항 1, 11 및 도면 1A-1B 참조.	1-19

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 10월 23일 (23.10.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 10월 24일 (24.10.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

박혜련

전화번호 +82-42-481-3463



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/006540

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2008-0105560 A1	2008/05/08	TW 200821404 A TW I339221 B	2008/05/16 2011/03/21
KR 10-2012-0014677 A	2012/02/20	없음	
KR 10-1134191 B1	2012/04/09	없음	
US 7776196 B2	2010/08/17	JP 2008-080461 A JP 4250651 B2 US 2008-0078678 A1	2008/04/10 2009/04/08 2008/04/03
US 2008-0303034 A1	2008/12/11	TW 200849647 A US 2009-0275156 A1 US 8263991 B2	2008/12/16 2009/11/05 2012/09/11