



- (51) 국제특허분류:
H01L 33/50 (2010.01) H01L 33/48 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/002264
- (22) 국제출원일: 2014년 3월 18일 (18.03.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0028648 2013년 3월 18일 (18.03.2013) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 136-701 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 한창수 (HAN, Chang-Soo); 139-795 서울시 노원구 중계로 184, 107 동 1202 호, Seoul (KR). 우주연 (WOO, Ju Yeon); 467-759 경기도 이천시 부발읍 경충대로 2092 번길 39-52, 103-1402, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 137-130 서울시 서초구 바우피로 225 한마음빌딩 4층, Seoul (KR).

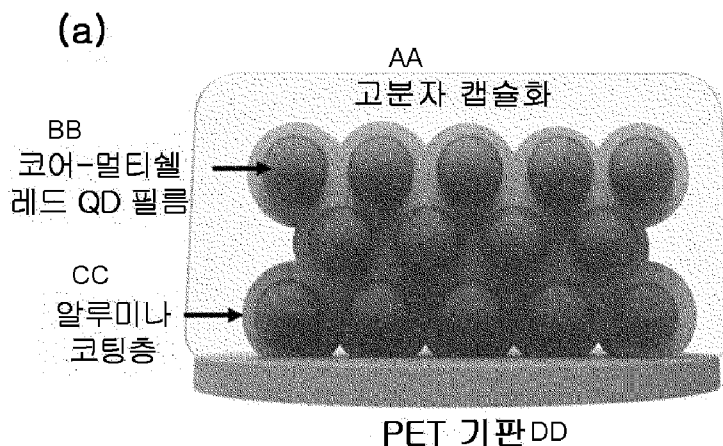
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, 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, SA, 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: COLOR CONVERSION FILM COMPRISING INORGANIC COATING LAYER AND POLYMER COATING LAYER, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 무기 코팅층 및 고분자 코팅층을 포함하는 색변환 필름 및 이의 제조방법



AA ... Polymer encapsulation
BB ... Core-multishell red QD film
CC ... Alumina coating layer
DD ... PET substrate

(57) Abstract: The present invention relates to a color conversion film comprising an inorganic coating layer and a polymer coating layer, and a method for manufacturing the same. The present invention can provide a color conversion film which includes a transparent substrate, a color conversion luminescent layer formed by a color conversion luminescent material coated on the upper surface of the transparent substrate, and an inorganic coating layer for filling pores and voids between the surface of the color conversion luminescent material forming the color conversion luminescent layer and the color conversion luminescent material, thereby having excellent stability to air, moisture, photooxidation, and the like.

(57) 요약서: 본 발명은 무기 코팅층 및 고분자 코팅층을 포함하는 색변환 필름 및 이의 제조방법에 관한 것으로 투명기판, 투명기판 상면에 색변환 발광물질이 코팅된 색변환 발광층 및 색변환 발광층을 이루는 색변환 발광물질의 표면 및 색변환 발광물질 사이의 기공을 채우는 무기 코팅층을 포함함으로써, 공기, 습기 및 광산화 반응 등에 대하여 우수한 안정성을 보이는 색변환 필름을 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 무기 코팅층 및 고분자 코팅층을 포함하는 색변환 필름 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 물리적, 화학적, 열적 및 수분 안정성을 향상시킬 수 있는 색변환 필름, 이의 제조방법 및 이를 이용한 발광소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 양자점(quantum dot)은 수 나노 크기의 결정 구조를 가진 반도체 물질로서, 수백에서 수천 개 정도의 원자로 구성되어 있다. 양자점은 크기가 매우 작기 때문에 단위 부피당 표면적이 넓고, 대부분의 원자들이 나노 결정의 표면에 존재하며, 양자 구속(quantum confinement) 효과 등을 나타낸다. 이러한 양자 구속의 효과에 의하여 양자점의 크기 조절만으로 발광 파장을 조절할 수 있고, 우수한 색 순도 및 높은 PL(photoluminescence) 발광 효율 등의 특성을 가질 수 있다.
- [3] 이러한 특성 때문에 양자점은 상업적으로 상당한 관심이 있어 왔으며, 광자장치, LED, 생물라벨, 태양전지, FET(field-effect transistors) 등과 같은 다양한 장치들에 적용될 수 있다.
- [4] 최근 들어, 주목받는 양자점의 응용분야들 중에서 차세대 LED를 들 수 있다.
- [5] LED는 다양한 용도로서 현대 생활에 있어서 점점 더 중요해지고 있으나, 기존의 무기물 형광체는 발광효율이 낮으며 연색성 지수가 낮아 자연광에 가까운 다양한 파장의 빛을 방출하지 못하는 한계가 있었다.
- [6] 청색 LED가 근년에 실용화되면서, 청색 LED를 인광체 재료와 조합하여 이용한 백색 발광 장치의 개발이 활발하게 추구하고 있다. LED를 광원으로 하는 백색 발광 장치는 기존의 백색 광원보다 전력 소비가 더 적고 사용 가능한 수명이 더 긴 것으로 기대되기 때문에, 그것을 액정 패널의 백라이트, 실내 및 실외 조명 기구, 자동차 패널의 백라이트, 자동차 프런트라이트 및 신호 광원, 프로젝션 장치 내의 광원 등에서 응용하는 쪽으로 개발이 진행중이다.
- [7] 그러나 현재의 기술 수준의 LED의 제조는 복잡한 기법을 수반하고, 특히 색변환 재료(color converter materials)의 적용에 있어서 그러하다.
- [8] 색변환 재료로 양자점을 이용하는 경우, 양자점을 광학적으로 투명한 LED 봉지재(encapsulants) 내에 분산시킨 후, 고상 LED의 상부에 위치하여 제조한다. 상업적으로 적용하기 위해서는, 상기 양자점은 충분히 단일 분산된 채로 유지되면서, 광학적 손실 없이 LED 봉지물질 내에 결합되어야 한다. 하지만 LED 봉지재 내에 형성 시 양자점들의 응집 현상과 유해 종의 침투에 의한 산화 및 분해 현상이 발생할 수 있어, 그 결과 광학적 특성 감소와 수명저하가 발생한다.
- [9] 따라서 양자점들의 응집 현상과 유해 종의 침투에 의한 산화 및 분해 현상을

방지할 수 있는 기술이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명의 목적은 수분 및 유해 종의 침투를 방지하여 물리적, 화학적, 열적 및 수분 안정성을 향상시킬 수 있는 색변환 필름을 제공하는데 있다.
- [11] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 색변환 필름을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.
- [12] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 색변환 필름을 이용한 발광소자를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [13] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 색변환 필름은 투명기판; 상기 투명기판 상면에 색변환 발광물질이 코팅된 색변환 발광층; 및 상기 색변환 발광물질의 표면을 코팅하고, 색변환 발광물질 사이의 공극을 채우는 무기 코팅층;을 포함할 수 있다.
- [14] 상기 무기 코팅층 상면에 고분자 코팅층을 추가로 형성할 수 있다.
- [15] 상기 투명기판은 플라스틱기판, 퀴츠(quartz)기판 및 유리기판으로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있으며, 상기 색변환 발광물질은 양자점(QD), 무기형광물질, 유기형광물질, 유기발광물질 및 인광물질로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [16] 상기 색변환 발광층의 두께는 10 내지 1000 nm일 수 있다.
- [17] 상기 무기 코팅층은 ALD(Atomic Layer Deposition) 증착방법으로 형성된 것일 수 있다.
- [18] 상기 무기 코팅층은 알루미늄 산화물, 실리콘 산화물, 실리콘 질화물, 실리콘 산화질화물, 마그네슘 산화물, 인듐 산화물, 하프늄산화물, 아연산화물, 주석산화물, 타니타늄산화물, 망간산화물, 텅스텐산화물 및 마그네슘 불화물로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있으며, 무기 코팅층의 두께는 0.5 내지 500 nm일 수 있다.
- [19] 상기 고분자 코팅층은 실리콘계 수지, 에폭시계 수지, 아크릴계 수지, 폴리우레탄계 수지 및 폴리이미드계 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자 수지로 형성된 것일 수 있으며, 고분자 코팅층의 두께는 50 nm 내지 50 μ m일 수 있다.
- [20] 또한, 상기한 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 색변환 필름의 제조방법은 투명기판을 구비하는 단계; 상기 투명기판을 기판의 상변화 온도 이하로 가열하면서 투명기판의 상면에 용매에 분산된 색변환 발광물질을 코팅하여 색변환 발광층을 형성하는 단계; 및 상기 색변환 발광층에 ALD(Atomic Layer Deposition) 증착방법으로 무기 코팅층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [21] 상기 무기 코팅층 상면에 1종 이상의 고분자 수지를 혼합한 후 혼합된 고분자

물질을 코팅하여 고분자 코팅층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [22] 상기 색변환 발광물질은 양자점(QD), 무기형광물질, 유기형광물질, 유기발광물질 및 인광물질로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 상기 무기 코팅층은 알루미늄 산화물, 실리콘 산화물, 실리콘 질화물, 실리콘 산화질화물, 마그네슘 산화물, 인듐 산화물, 하프늄산화물, 아연산화물, 주석산화물, 타니타늄산화물, 망간 산화물, 텅스텐산화물 및 마그네슘 불화물로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다.
- [23] 상기 고분자 수지는 실리콘계 수지, 에폭시계 수지, 아크릴계 수지, 폴리우레탄계 수지 및 폴리이미드계 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [24] 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 발광소자는 상기에서 제조된 색변환 필름을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [25] 본 발명의 색변환 필름은 색변환 발광물질이 코팅된 색변환 발광층에 무기 코팅층을 형성하여 색변환 발광물질의 확산과 분해를 억제하고 열을 효과적으로 방열하는 장벽 역할을 하며, 무기 코팅층 상면에 고분자 코팅층을 형성하여 유해한 종(예컨대, 산소, 습기, 산화제, 자유 라디칼 등)의 통로 또는 확산을 방지하는 2차적인 보호장벽의 역할을 함으로써 물리적, 화학적, 열적 및 수분 안정성을 향상시킬 수 있다. 상기 두 코팅층에 의하여 외부 환경 및 이후 공정 단계들에 덜 민감하게 된다.
- [26] 또한, 본 발명의 색변환 필름을 발광소자에 적용하여 높은 밝기, 긴 수명, 우수한 장기 안정성 및 다양한 색상을 발광하는 데 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따라 ALD 증착방법을 이용하여 QD층에 알루미늄 코팅층을 증착한 단면도이다.
- [28] 도 1b는 알루미늄 코팅층이 증착되기 전인 QD층의 TEM이미지이다.
- [29] 도 1c는 본 발명의 일 실시예에 따라 알루미늄 코팅층을 증착한 후의 TEM이미지이다.
- [30] 도 1d는 알루미늄 코팅층이 증착되기 전인 QD층의 EDX프로파일이다.
- [31] 도 1e는 본 발명의 일 실시예에 따라 알루미늄 코팅층을 증착한 후의 EDX 프로파일이다.
- [32] 도 1f는 본 발명의 일 실시예에 따라 알루미늄 코팅층을 증착한 후의 단면 TEM이미지이다.
- [33] 도 1g는 본 발명의 일 실시예에 따라 알루미늄 코팅층을 증착한 후의 Al 요소 EDX 맵핑이다.
- [34] 도 2a 내지 2c는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 색변환 필름 및 알루미늄 코팅층이 증착되기 전인 QD층만 형성된 필름이 다양한 주변 환경에 따라

변화되는 양자수율 그래프이다.

[35] 도 3a 내지 3f는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 색변환 필름 및 알루미늄 나 코팅층이 증착되기 전인 QD층만 형성된 필름이 다양한 주변 환경에 따라 변화되는 PL 방출 그래프이다.

[36] 도 4a는 본 발명의 다른 실시예에 따라 QD층에 알루미늄 나 코팅층 및 고분자 코팅층을 증착한 단면도이다.

[37] 도 4b는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 색변환 필름이 UV 빛에 노출 시 변화되는 광학 흡수 스펙트럼이다.

[38] 도 4c는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 색변환 필름이 UV 빛에 노출 시 변화되는 PL 방출 그래프이다.

[39] 도 4d는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 색변환 필름이 다양한 환경에 따라 변화되는 양자수율 그래프이다.

[40] 도 5a는 비교예 1에 따라 제조된 색변환 필름이 다양한 환경에 따라 변화되는 양자수율 그래프이다.

[41] 도 5b 내지 5d는 비교예 1에 따라 제조된 색변환 필름이 다양한 환경에 따라 변화되는 PL 방출 그래프이다.

[42] 도 6a는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 색변환 필름을 이용한 LED 장치 구조의 사시도이다.

[43] 도 6b는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 색변환 필름을 적용한 LED장치의 디스플레이 이미지와 조명 특성이다.

[44] 도 6c는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 색변환 필름을 적용한 LED 장치에 UV 빛이 노출 시 시간에 따른 EL스펙트럼이다.

[45] 도 6d 내지 6f는 세 개의 색변환 필름을 적용한 LED 장치가 다양한 환경에 따라 변화되는 발광강도를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[46] 본 발명은 물리적, 화학적, 열적 및 수분 안정성을 향상시킬 수 있는 색변환 필름, 이의 제조방법 및 이를 이용한 LED에 관한 것이다.

[47]

[48] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[49] 본 발명의 색변환 필름은 투명기판; 상기 투명기판 상면에 색변환 발광물질이 코팅된 색변환 발광층; 및 상기 색변환 발광층을 이루는 색변환 발광물질의 표면을 코팅하고, 색변환 발광물질 사이의 공극을 채우는 무기 코팅층;을 포함한다. 또한, 상기 무기 코팅층 상면에 고분자 코팅층이 추가로 형성될 수 있으며, 고분자 코팅층은 무기 코팅층을 캡슐형태로 모두 덮는 구조이다.

[50] 상기 투명기판은 조사된 광에 대하여 투명도가 30%이상, 바람직하게는 30 내지 95%라면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 플라스틱기판, 퀴즈(quartz)기판 및 유리기판으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 들 수 있다.

또한, 상기 플라스틱기판으로는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌(PE), 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC) 및 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다. 상기 투명기판의 투명도가 30% 미만인 투명기판을 사용하는 경우에는 색변화 발광물질의 고유한 색상이 발광되지 않을 수 있다.

[51] 상기 색변화 발광층은 투명기판 상면에 나노입자인 색변화 발광물질이 코팅된 것으로서, 색변화 발광물질 사이사이에 공극이 형성되어 있는 층이다(도 1a의 좌측 이미지). 상기 색변화 발광물질은 크기에 따라 다른 색상으로 발광하므로 적용되는 장치에 필요한 색상에 따라 필요한 크기의 색변화 발광물질을 사용하는 것이 좋으나, 바람직하게는 평균입경이 3 내지 15 nm인 나노입자이다.

[52] 색변화 발광물질로는 양자점(QD), 무기형광물질, 유기형광물질, 유기발광물질 및 인광물질로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있으며, 바람직하게는 양자점(QD)을 들 수 있다.

[53] 이러한 색변화 발광물질을 투명기판 상면에 코팅하는 방법은 스핀코팅, 바코팅, 딥코팅, 스프레이코팅 등이 있으나, 점도 및 균일도를 고려할 때 스프레이코팅하는 것이 바람직하다.

[54] 양자점의 경우 색변화 발광층의 두께는 10 내지 1000 nm, 바람직하게는 50 내지 200 nm이다. 색변화 발광층의 두께가 상기 하한치 미만인 경우에는 발광특성이 저하될 수 있으며, 상기 상한치 초과인 경우에는 색변화 발광물질들 사이의 공극에 무기물질이 충분히 채워지지 않을 수 있으며 무기 코팅층을 형성하기 위하여 많은 시간과 비용이 소요될 수 있다.

[55] 상기 무기 코팅층은 색변화 발광층의 전도성 및 캐리어 이동도를 향상시키고, 색변화 발광물질의 확산과 분해를 억제하며 견고한 구조를 제공할 뿐만 아니라 열을 효과적으로 방열하는 장벽 역할을 하여 투명기판의 내열성을 향상시킬 수 있는 것으로서, 구체적으로 알루미늄 산화물, 실리콘 산화물, 실리콘 질화물, 실리콘 산화질화물, 마그네슘 산화물, 인듐 산화물, 하프늄산화물, 아연산화물, 주석산화물, 타니타늄산화물, 망간산화물, 텅스텐산화물 및 마그네슘 불화물로 이루어진 군에서 선택된 1종을 들 수 있다.

[56] 무기 코팅층의 두께는 0.5 내지 500 nm, 바람직하게는 5 내지 100 nm, 보다 바람직하게는 5 내지 20 nm이다. 무기 코팅층의 두께가 상기 하한치 미만인 경우에는 색변화 발광물질 사이의 공극에 무기물질이 채워지지 않을 수 있으며, 상기 상한치 초과인 경우에는 효과는 향상되지 않으면서 증착시간 및 비용이 상승한다.

[57] 이러한 무기 코팅층은 통상의 증착방법을 이용하여 코팅할 수 있으나, 바람직하게는 ALD(Atomic Layer Deposition) 증착방법으로 코팅하는 것이다. 통상의 증착방법을 사용하면 색변화 물질 사이의 공극에 무기물질이 채워지지 않고 색변화 물질 표면에만 코팅되지만, ALD 증착방법을 사용하면 색변화 물질 사이의 공극에 무기물질이 채워질 뿐만 아니라 색변화 물질이 응집되지 않도록

할 수 있다.

- [58] ALD 증착원리는 불화성 가스(Ar)에 의해서 운반된 반응물을 증착하고자 하는 대상에 공급하여 하나의 원자층이 증착되는 원리으로써, 하나의 반응물이 증착 대상물에 화학 흡착이 일어난 후 제 2반응물을 증착하여 화학 흡착이 일어나면서 박막이 형성되는 반응원리이다. 보다 상세히 설명하면 A물질 반응물을 공급하면 증착 대상물 표면과 반응하여 화학 흡착하게 된다. A물질 반응물이 대상물 표면에 원자층으로 증착되면, 자기 제한적 반응(Self-limiting reaction)에 의해 A물질 반응 기체가 많이 공급되어도 더 이상 반응을 하지 않는다. A물질 반응물이 더 이상 반응을 하지 않은 상태에서 A물질 제거가스(purge gas)를 이용하여 A물질을 외부로 제거한다. 이 후 B물질 반응물을 상기 A물질과 같은 방법으로 공급하면 A물질과 B물질이 반응하여 화학 흡착하게 되고, 자기 제한적 반응에 의해 더 이상 반응을 하지 않게 된다. 이때 B물질을 제거가스를 통해 외부로 제거한다. 이러한 과정을 1사이클이라 하고, 이러한 사이클을 반복하여 원하는 두께의 막을 증착하는 것이다.
- [59] 상기 고분자 코팅층은 외부 환경으로부터 유해한 종(예컨대, 산소, 습기, 산화제, 자유 라디칼 등)의 통로 또는 확산을 방지하기 위하여 2차적인 보호장벽의 역할을 하는 것으로서, 색변환 발광층에 대한 산소 및 수분의 접촉을 효과적으로 차단하여 색변환 필름의 안정성 및 신뢰성을 확보할 수 있다. 고분자 코팅층은 실리콘계 수지, 에폭시계 수지, 아크릴계 수지, 폴리우레탄계 수지 및 폴리이미드계 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자 수지로 형성된 것이다.
- [60] 고분자 코팅층의 두께는 50 nm 내지 50 μ m, 바람직하게는 100 nm 내지 5 μ m, 보다 바람직하게는 500 내지 900 nm이다. 고분자 코팅층의 두께가 상기 하한치 미만인 경우에는 2차 보호장벽으로서의 성능이 감소될 수 있으며, 상기 상한치 초과인 경우에는 효과는 향상되지 않으면서 증착시간 및 비용이 상승한다.
- [61] 상기 고분자 코팅층은 스핀코팅, 바코팅, 딥코팅, 스프레이코팅 등으로 형성될 수 있으나, 점도 및 균일도를 고려할 때 스핀코팅으로 형성되는 것이 바람직하다.
- [62] 이와 같이 제조된 색변환 필름으로 가장 안정적인 구조는 투명기판/색변환 발광층/무기 코팅층/고분자 코팅층이며, 다음으로 안정적인 구조는 투명기판/색변환 발광층/무기 코팅층이다. 투명기판/색변환 발광층/무기 코팅층/고분자 코팅층 구조의 색변환 필름은 매우 거친 환경에서 테스트하는 28일 동안 광루미네센스(PL) 또는 양자수율(QY)의 감소가 보이지 않는다.
- [63]
- [64] 본 발명의 색변환 필름은 발광 다이오드(LED : Light Emitting Diode), 반도체 레이저(LD : Laser Diode), 고체 레이저(Solid Laser), 광자장치, 생물라벨, 태양전지, 프랜지스터(TFTs) 등의 발광소자에 적용할 수 있다. 특히 LED에 적용할 경우 호스트 봉지재 상단에 장착하여 높은 밝기, 긴 수명, 우수한 장기

안정성 및 다양한 색상을 발광하는 데 이용할 수 있다.

[65]

[66] 또한, 본 발명의 색변환 필름의 제조방법을 제공하는데 있다.

[67]

본 발명의 색변환 필름 제조방법은 투명기판을 구비하는 단계; 상기 투명기판을 기판의 상변화 온도 이하로 가열하면서 투명기판의 상면에 용매에 분산된 색변환 발광물질을 코팅하여 색변환 발광층을 형성하는 단계; 및 상기 색변환 발광층에 ALD(Atomic Layer Deposition) 증착방법으로 무기 코팅층을 형성하는 단계;를 포함한다. 또한, 상기 무기 코팅층 상면에 1종 이상의 고분자 수지를 혼합한 후 혼합된 고분자 물질을 코팅하여 고분자 코팅층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[68]

먼저, 투명기판을 구비한 후 색변환 발광물질의 응집을 방지하기 위하여 용매에 분산된 색변환 발광물질 분산액을 상기 투명기판의 상면에 코팅하여 색변환 발광층을 형성한다. 이때, 투명기판은 용매의 증발을 가속화하기 위해 코팅하는 동안 가열패드를 사용하여 필름의 상변화 온도(예컨대, 플라스틱 기판의 경우 40 내지 200 °C, 퀴츠(quartz) 및 유리 기판의 경우 40 내지 300 °C)이하로 가열된다.

[69]

다음으로, 상기 색변환 발광층에 ALD시스템을 사용하여 무기 코팅층을 형성한다. ALD 시스템을 사용하는 동안 투명기판의 온도는 90 내지 110 °C, 운전 압력은 0.1 내지 0.3 Torr, 펄스시간은 40 내지 60 ms, 퍼지시간은 5 내지 20 초, 캐리어 가스인 아르곤의 유량은 40 내지 70 sccm이다.

[70]

다음으로, 상기 무기 코팅층 상면에 1종 이상의 고분자 수지를 혼합한 후 혼합된 고분자 물질을 코팅하여 고분자 코팅층을 형성한다. 또한, 거품을 제거하기 위하여 0.5 내지 2 bar에서 5 내지 20분 동안 진공 오븐에서 처리할 수 있다.

[71]

상기 형성된 색변환 필름은 100 내지 150 °C에서 1 내지 4시간 동안 열처리하여 경화시키는 것이 바람직하다.

발명의 실시를 위한 형태

[72]

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[73]

실시예 1 내지 3. 기판/QD/알루미나 구조의 필름 제조

[74]

623 nm 레드-발광하는 CdSe/CdS/ZnS 코어-다중껍질 QD(Nanodot HE series, QD Solutions Co.) 0.1 중량%를 헥산 99.9 중량%에 분산시킨 QD 분산액 5 ml를 스프레이 코팅으로 PET기판에 코팅하여 135 nm 두께의 색변환 발광층(QD층)을 형성한다. 상기 스프레이 코팅 시 가열패드를 이용하여 PET기판을 80 °C로 가열한다.

- [75] 트리메틸알루미늄(trimethylaluminium, TMA, 97%) 및 산소로 ALD시스템(PLUS200, QUROS)을 이용하여 상기 QD층에 무정형 Al_2O_3 를 증착, 예컨대 QD 입자 표면에 Al_2O_3 를 증착시키고 QD 입자 사이의 공극에 Al_2O_3 를 충전시켜 각각 5, 10 및 20 nm 두께(QD 입자 표면에 코팅된 두께)의 알루미늄 코팅층을 형성한 후 115 °C로 2시간 동안 열처리하여 기관/QD/알루미나 구조의 색변환 필름을 제조하였다.
- [76]
- [77] 상기 ALD 시스템을 이용하여 Al_2O_3 를 증착시키는 방법을 설명하면 다음과 같다.
- [78] 먼저, 챔버 내의 압력을 진공펌프 이용하여 수 mTorr를 유지한 후, N_2 제거기를 통해 챔버 내부의 압력을 조절한다. 이때 챔버 내부의 압력은 0.1 Torr로 하는 것이 바람직하며 기관의 온도는 100 °C로 한다. 상기 챔버 내부의 압력이 안정화된 상태에서 가스분사장치 TMA 배관을 통해 TMA 물질을 3초 동안 흐르게 하고, 증착 반응 후 잔류하는 TMA 물질은 퍼지 가스에 의해 씻겨나가고 기관과 강한 물리적 결합을 하고 있던 한 층의 TMA 물질로 이루어진 층을 형성한다. 이 후 상기 기관 표면에 형성된 TMA 물질로 이루어진 층에 O_2 배관을 통해 O_2 를 3초 동안 흐르게 하고 플라즈마를 발생시킨다. 증착 반응 후 잔류하는 O_2 와 반응 부산물은 퍼지 가스로 제거한다. 이러한 과정에서 상기 TMA 물질층과 O_2 가 화학 흡착 반응을 하여 Al_2O_3 층이 형성된다. 이때 펄스시간은 50 ms, 퍼지시간은 10초, 아르곤의 유량은 50 sccm이다.
- [79]
- [80] 실시예 4. 기관/QD/알루미나/실리콘고분자 구조의 필름 제조
- [81] 상기 실시예 2와 동일하게 실시하되, 알루미나 코팅층 상면에 열경화 실리콘 수지 혼합물(OE-6630 A 및 B를 1:4의 중량비로 혼합)을 1 bar에서 10분 동안 진공 오븐에서 처리한 실리콘 수지 혼합물을 스핀 코터(Ace-200, Dong Ah Trade Corp.)를 이용하여 500 rpm으로 120초 동안 스핀하여 900 nm 두께의 실리콘고분자 코팅층을 형성한 후 115 °C로 2시간 동안 열처리하여 기관/QD/알루미나/실리콘고분자 구조의 색변환 필름을 제조하였다.
- [82]
- [83] 비교예 1. 기관/QD/실리콘고분자 구조의 필름 제조
- [84] 열경화 실리콘 수지 혼합물(OE-6630 A 및 B를 1:4의 중량비로 혼합)을 제조한 후 열경화 실리콘 수지 혼합물 0.15 g과, CdSe/CdS/ZnS 코어-다중껍질 QD(Nanodot HE series, QD Solutions Co.) 0.1 중량%를 헥산 99.9 중량%에 분산시킨 QD 분산액 0.0003 g을 혼합한 다음 헥산을 제거하기 위하여 상기 혼합물을 진공 챔버에 넣어 1 bar에서 30분 동안 거품을 형성한다. 유리 기관 상에 상기 혼합물을 스핀 코터로 코팅한 후 솔루션을 제거한 다음 115 °C에서 2시간 동안 열 처리하여 기관/QD/실리콘고분자 구조의 색변환 필름을 제조하였다. 마지막으로, QD/실리콘고분자 구조의 색변환 필름은 유리기관에서

분리된다.

[85]

[86] **시험예 1. 알루미늄 코팅층 형성 전과 후의 TEM이미지 및 EDX 프로파일**

[87] 도 1a는 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따라 ALD 증착방법을 이용하여 QD층에 알루미늄 코팅층을 증착한 단면도이며, 도 1b는 알루미늄 코팅층이 증착되기 전인 QD층의 TEM이미지이고, 도 1c는 본 발명의 실시예 2에 따라 10 nm 두께로 알루미늄 코팅층을 증착한 후의 TEM이미지이며, 도 1d는 알루미늄 코팅층이 증착되기 전인 QD층의 EDX(energy dispersive spectroscopy)프로파일이고, 도 1e는 본 발명의 실시예 2에 따라 10 nm 두께로 알루미늄 코팅층을 증착한 후의 EDX 프로파일이고, 도 1f는 본 발명의 실시예 2에 따라 10 nm 두께로 알루미늄 코팅층을 증착한 후의 단면 TEM이미지이며(스케일 바: 10 nm), 도 1g는 본 발명의 실시예 2에 따라 10 nm 두께로 알루미늄 코팅층을 증착한 후의 Al 요소 EDX 맵핑이다.

[88] 발광 특성에 관하여 QD의 불안정성을 극복하고 더 강력한 구조를 제공하며 원자, 분자 및 가스 확산을 억제하는 보호장벽으로 역할을 하기 위하여 무정형 알루미늄으로 QD 표면 코팅 및 QD 입자 사이의 공극을 채운다(도 1a).

[89] 또한, QD층(도 1b)에 비하여 QD층에 알루미늄 코팅층이 증착(도 1c)됨으로써 보다 밀집되게 패킹되고 얇은 코팅 두께가 모든 영역에서 균일한 것으로 보인다. 뿐만 아니라, 알루미늄 코팅층이 증착되기 전에는 EDX프로파일 상에 Cd, Se, Zn 및 S만이 검출되었으나(도 1d), 알루미늄 코팅층이 증착된 후에는 Al이 검출되는 것으로 확인되었다(도 1e).

[90] 도 1f에 도시된 바와 같이, QD 입자의 표면을 덮는 알루미늄 코팅층 및 QD 입자 사이의 공극이 알루미늄으로 충전된 알루미늄 코팅층을 확인하였다. 이때 QD의 결정구조는 유지된다. 또한, Al요소 EDX맵핑으로부터 QD 입자의 표면을 덮는 알루미늄 코팅층과 QD 입자 사이의 공극에 채워진 알루미늄 코팅층이 동일한 조직인 것으로 확인되었다(도 1g).

[91]

[92] **시험예 2. 다양한 환경에서 색변환 필름(QD/알루미늄) 및 QD층만 형성된 필름에 대한 QY변화**

[93] 도 2a는 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 색변환 필름 및 알루미늄 코팅층이 증착되기 전인 QD층만 형성된 필름이 습도 및 열 환경에 따라 변화되는 양자수율 그래프이며, 도 2b는 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 색변환 필름 및 알루미늄 코팅층이 증착되기 전인 QD층만 형성된 필름이 UV빛에 따라 변화되는 양자수율 그래프이고, 도 2c는 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 색변환 필름 및 알루미늄 코팅층이 증착되기 전인 QD층만 형성된 필름이 열 환경에 따라 변화되는 양자수율 그래프이다.

[94] 도 2a 내지 2c는 다양한 환경에 노출된 색변환 필름에 대한 시간의 흐름에 따른 양자수율(QY) 그래프이다. 알루미늄 코팅층이 증착되기 전인 QD층만 형성된

필름(No ALD)의 QY는 솔루션일 때(QD 분산액, 74%)보다 감소된 55%를 보이는데, 낮은 QY는 QD의 표면 산화 및 디그리데이션(degradation) 때문이다. 반면, 알루미늄 코팅 후 알루미늄 코팅층의 두께에 따라 QY는 패시베이션(표면에 보호막을 씌움)을 통해 여기(extinction) 유동성이 증가하여 55%에서 67%까지 약간 증가한다.

- [95] 상용화되는 수준인 85 °C 및 85% 상대습도의 신뢰성 테스트 조건에 노출 시 알루미늄 코팅층의 두께에 따른 색변환 필름 및 QD층만 형성된 필름(No ALD)의 QY는 7일 동안 빠르게 저하되었다. 그 후에 소폭 변화를 나타내었다(도 2a). 이 결과의 주된 이유는 에너지가 넘치는 산화반응을 통해 표면에서 직접 상호작용하여 QY를 해소하기 위한 수분의 작동 때문이며, 이 과정은 처음 며칠 안에 완료된다. 증가된 알루미늄 코팅층 두께로 QY가 약간 증가되지만, 더 중요한 개선은 없다.
- [96] UV 빛($2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 352nm)에 노출 시 알루미늄 코팅층의 두께에 따른 색변환 필름 및 QD층만 형성된 필름(No ALD)의 QY는 점차 시간이 흐르면서 감소된다(도 2b). UV 빛은 QD 표면에서 화학반응에 참여할 수 있는 전자 및 홀에 의해 산화 및 숙성/소결로 열 활성화 프로세스를 알릴 수 있다. 이는 형태학 및 화학 변화를 이끈다.
- [97] 100 °C의 열에 노출 시 알루미늄 코팅층의 두께에 따른 색변환 필름은 열 노화 방지에 효과가 있는 것을 확인하였으며, QD층만 형성된 필름(No ALD)은 QY가 크게 감소되는 것을 확인하였다(도 2c). 색변환 필름이 효율적으로 열을 발산하는 열 절연 및 열 배쓰(bath)로 역할을 할 수 있는 것을 알루미늄 코팅층의 존재 때문이다. 그러나 알루미늄 코팅층이 QD입자 사이에 충분히 채워지지 않은 경우에는 열 노화 방지 효과가 급격히 저하된다.
- [98]
- [99] **시험예 3. 다양한 환경에서 색변환 필름(QD/알루미늄) 및 QD층만 형성된 필름에 대한 PL발광 변화**
- [100] 도 3a는 알루미늄 코팅층이 증착되기 전인 QD층만 형성된 필름이 열 환경에 따라 변화되는 PL 방출 그래프이고, 도 3b는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 색변환 필름이 열 환경에 따라 변화되는 PL 방출 그래프이며, 도 3c는 알루미늄 코팅층이 증착되기 전인 QD층만 형성된 필름이 습도 및 열 환경에 따라 변화되는 PL 방출 그래프이고, 도 3d는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 색변환 필름이 습도 및 열 환경에 따라 변화되는 PL 방출 그래프이며, 도 3e는 알루미늄 코팅층이 증착되기 전인 QD층만 형성된 필름이 UV 빛 환경에 따라 변화되는 PL 방출 그래프이고, 도 3f는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 색변환 필름이 UV 빛 환경에 따라 변화되는 PL 방출 그래프이다.
- [101] 도 3a 및 도 3b는 시간에 따라 100 °C의 열에 노출된 QD층만 형성된 필름(No ALD) 및 10 nm두께로 알루미늄 코팅층이 코팅된 실시예 2에 따라 제조된 색변환 필름에 대한 PL방출 그래프이다.

- [102] QD층만 형성된 필름(No ALD)은 예상대로 화학반응에 의해 초래된 영구적인 구조 디그리테이션(degradation)으로 인하여 28일 이내에 PL 발광의 빠른 손실을 경험했다(도 3a). 그러나 시간이 흐름에 따라 실시예 2에 따라 제조된 색변환 필름의 열 디그리테이션(degradation)은 효과적인 열 분산으로 인해 적어졌다(도 3b).
- [103] 도 3c 및 도 3d는 시간에 따라 85 °C 열 및 85% 상대습도에 노출된 QD층만 형성된 필름(No ALD) 및 실시예 2에 따라 제조된 색변환 필름에 대한 PL방출 그래프이다.
- [104] QD층만 형성된 필름(No ALD)의 PL강도는 시간이 흐를수록 감소하는 것을 확인하였으며(도 3c), 실시예 2에 따라 제조된 색변환 필름의 PL강도는 QD층만 형성된 필름(No ALD)의 PL강도에 비하여 약간 상승하기는 하였으나 안정성이 많이 향상된 정도는 아니다(도 3d).
- [105] 도 3e 및 도 3f는 시간에 따라 UV 빛에 노출된 QD층만 형성된 필름(No ALD) 및 실시예 2에 따라 제조된 색변환 필름에 대한 PL방출 그래프이다.
- [106] UV 빛 하에서 QD층만 형성된 필름(No ALD)은 시간이 흐를수록 PL 강도가 점차적으로 감소하는 것으로 보이며(도 3e), 실시예 2에 따라 제조된 색변환 필름의 PL강도는 QD층만 형성된 필름(No ALD)의 PL강도에 비하여 약간 상승하기는 하였으나 눈에 띄는 정도 변화는 없었다(도 3f).
- [107] 이러한 결과를 바탕으로, 알루미늄 코팅층이 QD 표면에 강력한 패시베이션을 제공하지만, 좁은 틈새 공간의 불완전 충전 때문에 색변환 필름에서 QD 표면 확산, 산화 또는 디그리테이션을 억제하지 못한 것으로 판단된다. 또한, 알루미늄 코팅 후 유해 종은 산화, 디그리테이션 및 QY에서 콘시퀀트드롭(consequent drop)을 일으킬 수 있도록 알루미늄 코팅층을 통해서 QD의 표면으로 이동될 수 있다. 그러므로 매우 안정적인 색변환 필름의 제조를 위해서는 표면 코팅이 더 필요하다.
- [108]
- [109] 시험예 4. 실시예 4에 따라 제조된 색변화 필름의 특성
- [110] 도 4a는 본 발명의 실시예 4에 따라 QD층에 알루미늄 코팅층 및 고분자 코팅층을 증착한 단면도이며, 도 4b는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 색변환 필름이 UV 빛에 노출 시 변화되는 광학 흡수 스펙트럼이고, 도 4c는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 색변환 필름이 UV 빛에 노출 시 변화되는 PL 방출 그래프이며, 도 4d는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 색변환 필름이 다양한 환경에 따라 변화되는 양자수율 그래프이다.
- [111] 도 4a에 도시된 바와 같이, 실시예 4에 따라 제조된 색변환 필름은 알루미늄 코팅층이 QD 입자의 표면 및 QD 입자 사이의 공극에 충전되도록 형성되고, 상기 알루미늄 코팅층 상면, 구체적으로는 알루미늄 코팅층을 덮도록 고분자 코팅층이 형성된다.
- [112] 도 4b에 도시된 바와 같이, 실시예 4에 따라 제조된 색변환 필름의 광학 흡수

스펙트럼은 시간의 흐름에 따라 이동하지 않는 것으로 확인되었다. 이는 실시예 4에 따라 제조된 색변환 필름 구조가 QD의 전기-광학 동작에 영향을 주지 않고 QD표면 확산, 산화 및 디그레이션을 억제할 수 있다는 것을 확인하였다.

[113] 또한, 도 4c에 도시된 바와 같이, 실시예 4에 따라 제조된 색변환 필름의 PL 스펙트럼 최대 강도는 시간이 흐름에 따라 변화되지 않았다.

[114] 또한, 도 4d에 도시된 바와 같이, 세 가지 다른 환경에 따른 실시예 4에 따라 제조된 색변환 필름의 QY는 알루미늄 코팅층에 의하여 트랩 패시베이션(passivation)의 66%정도이고, QY에서 무시할 변화는 28일 후에 발생된다.

[115] 실시예 4에 따라 제조된 색변환 필름은 주변 환경에 대하여 가장 안정적이며, LED 기반의 발광장치와 같은 어플리케이션에 적합하다. 또한, 실시예 4에 따라 제조된 색변환 필름은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 색변환 필름에 비하여 가장 우수한 것을 확인하였다.

[116]

[117] **시험예 5. 다양한 환경에서 비교예 1에 따라 제조된 색변화 필름의 QY 및 PL발광 변화**

[118] 도 5a는 비교예 1에 따라 제조된 색변화 필름이 다양한 환경에 따라 변화되는 양자수율 그래프이며, 도 5b는 비교예 1에 따라 제조된 색변화 필름이 습도 및 열 환경에 따라 변화되는 PL 방출 그래프이고, 도 5c는 비교예 1에 따라 제조된 색변화 필름이 UV 빛 환경에 따라 변화되는 PL 방출 그래프이며, 도 5d는 비교예 1에 따라 제조된 색변화 필름이 열 환경에 따라 변화되는 PL 방출 그래프이다.

[119] 도 5a는 다양한 환경에 노출된 비교예 1에 따라 제조된 색변화 필름에 대한 시간의 흐름에 따른 양자수율(QY) 그래프이다.

[120] 비교예 1에 따라 제조된 색변화 필름의 초기 QY는 필름을 형성하는 동안 100 °C의 고온에서 실리콘 수지에 QD 및 다른 사이드 반응의 응집 때문에 43%로 감소된다. 시간이 흐름에 따라 85 °C 열 및 85% 습도와, UV 빛에 노출된 비교예 1에 따라 제조된 색변화 필름의 QY는 크게 저하되지 않았다. 반면, 100 °C에서 노출된 비교예 1에 따라 제조된 색변화 필름의 QY는 28일 후 30%이상 저하되었다.

[121] 이는 화학반응을 일으키지 않는 고분자에 의해 원인이 된 남아있는 사이드 반응 때문이다.

[122] 도 5b 내지 도 5d는 시간에 따라 다양한 환경에 노출된 비교예 1에 따라 제조된 색변화 필름에 대한 PL방출 그래프이다.

[123] 비교예 1에 따라 제조된 색변화 필름의 PL강도는 알루미늄 코팅층을 형성하는 경우에 비하여 습한 환경에 덜 민감하다는 것을 확인하였다(도 5b). 또한, UV 빛에 노출된 비교예 1에 따라 제조된 색변화 필름의 PL강도는 시간이 흐름에 따라 10%이하로 감소하고, 28일 동안 매우 안정적으로 남아 있었다(도 5c). 그러나 100 °C에서 노출된 비교예 1에 따라 제조된 색변화 필름의 PL 강도는 80%

이상 감소되는 것으로 확인되었다(도 5d).

- [124] 이러한 결과는 비교예 1에 따라 제조된 색변환 필름의 구조가 잠재적으로 손상하는 환경 조건으로부터 QD를 보호하는데 사용되기는 하지만 열 유도 산화 및 디그리테이션을 방지하는데 적합하지 않다는 것을 나타낸다.

[125]

[126] **시험예 6. 색변환 필름을 포함하는 LED**

- [127] 기존 형광체에 비하여, QD의 사용은 방출 파장, 넓은 흡수 특성, 좁은 방출 대역 및 낮은 분산을 조정할 수 있는 능력과 같은 잠재적인 중요한 장점이 있다. LED 캡슐 매체에 직접 양자점을 적용하는 것보다 양자효율이 적은 실시예 4에서 제조된 색변환 필름(도 4d)을 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같이 실시예 4에서 제조된 색변환 필름을 적용하면 다양한 환경 조건에서 밝고, 수명이 길며, 덜 민감한 LED를 제공할 수 있다.

- [128] 도 6a는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 색변환 필름을 이용한 LED 장치 구조의 사시도이다.

- [129] 레드-발광 QD기반의 LED 장치를 조작하려면, 색변환 물체로 사용된 실시예 4에 따라 제조된 색변환 필름은 실리콘 밀봉제(30SHM, Okong)를 사용하여 청색 LED칩(TKF 01B450 blue power die, $\lambda_{\max}=455$ nm, non-epoxy moulding packages, Trikaizer)에 장착된다.

- [130] 도 6b는 실시예 4에 따라 제조된 색변환 필름을 적용한 LED장치의 디스플레이 이미지와 조명 특성을 보여준다. 실시예 4에 따라 제조된 색변환 필름은 연한 오렌지 빛을 나타내며, 방출된 빛은 블루 LED 칩과 레드 색변환 필름의 조합으로 밝은 자주빛-레드를 방출한다.

- [131] 도 6c는 LED 장치에 80 mA의 순방향 전류를 공급하고 UV 빛에 노출될 때 시간에 따른 EL스펙트럼을 보여준다. 28일 후, 실시예 4에 따라 제조된 색변환 필름 기반의 레드 LED 장치는 EL강도의 감소없이 지속적으로 밝게 빛나는 것을 확인하였다.

- [132] 도 6d는 UV 빛에 노출된 세 개의 QD-LED에 대하여 시간이 지남에 따른 발광변화를 보였다. QD층만 형성된 필름(No ALD) 기반 LED 장치의 초기 발광은 $21 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 이고, 시간이 지남에 따라 발광 강도가 큰 폭으로 감소하였다. 또한, 실시예 2에서 제조된 색변환 필름 기반의 LED 장치(빨간색 선)를 사용시 QD층만 형성된 필름(No ALD) 기반 LED 장치보다 발광이 증가하지만, 시간이 지남에 따라 발광 강도가 감소하였다. 한편, 실시예 4에서 제조된 색변환 필름 기반 LED 장치의 발광 강도(파란색 선)는 실시예 2에서 제조된 색변환 필름 기반의 LED 장치에 비하여 증가하고, 변화 없이 28일 동안 발광이 지속된다.

- [133] 도 6e는 85 °C 열 및 85% 습도에 노출될 때 시간에 따른 EL스펙트럼이다. QD층만 형성된 필름(No ALD) 기반 LED 장치 및 실시예 2에서 제조된 색변환 필름 기반의 LED 장치는 시간이 지남에 따라 발광 강도가 감소하였으나, 실시예 4에서 제조된 색변환 필름 기반 LED 장치의 발광 강도는 세 개의 LED 장치 중

가장 우수하며 변화 없이 28일 동안 발광이 지속된다.

[134] 도 6f는 100 °C 열에 노출될 때 시간에 따른 EL스펙트럼이다. QD층만 형성된 필름(No ALD) 기반 LED 장치 및 실시예 2에서 제조된 색변환 필름 기반의 LED 장치는 시간이 지남에 따라 발광 강도가 감소하였으나, 실시예 4에서 제조된 색변환 필름 기반 LED 장치의 발광 강도는 세 개의 LED 장치 중 가장 우수하며 변화 없이 28일 동안 발광이 지속된다.

[135] 상기 거친 주변 환경에도 불구하고, 실시예 4에서 제조된 색변환 필름은 LED 장치의 발광의 장기적인 안정성을 크게 향상시킨다. 가장 안정적인 색변환 필름 기반의 LED장치는 실시예 4에서 제조된 색변환 필름을 사용하여 달성할 수 있다.

[136]

[137] 장치

[138] TEM 사진은 300 kV에서 TEM 시스템(Tecnai G2 F30 STwin, FEI)을 사용하여 획득하였으며, 색변환 필름의 단면 TEM샘플은 이온-빔 시스템(NOVA200, FEI)에 초점을 맞춘 듀얼-빔을 사용하여 준비하였다.

[139] EDS데이터는 TEM 이미지에서 표시되는 전체 입자의 여러 곳에서 획득했다.

[140] 또한, 광 흡수, PL 및 QY는 상온에서 UV-vis 분광광도계(SD-1000, Scinco), 형광계(Fluorolog, Horiba Jobin Yvon) 및 완전한 QY측정 시스템(C-9920-02, Hamamatsu)를 사용하여 특성화하였다.

[141] 온도 및 습도 챔버(TH-ME-065, JEIO Tech)는 색변환 필름에 열 및 습기의 영향을 연구하는데 사용되며, 열 연구를 위하여 색변환 필름은 100 °C의 진공 오븐(OV-11, JEIO Tech) 내부에 구비된다.

[142] UV램프는 2 mW·cm⁻² 의 352 nm 빛으로 색변환 필름을 조명하는데 사용된다. EL 및 휘도는 Keithley 2400 디지털 소스 미터에 의해 제어된 4V 및 80 mA에서 LED 스펙트럼 광 측정 시스템(CSLMS LED 1060, Labsphere)을 사용하여 적분구(integrating sphere)에서 평가된다.

산업상 이용가능성

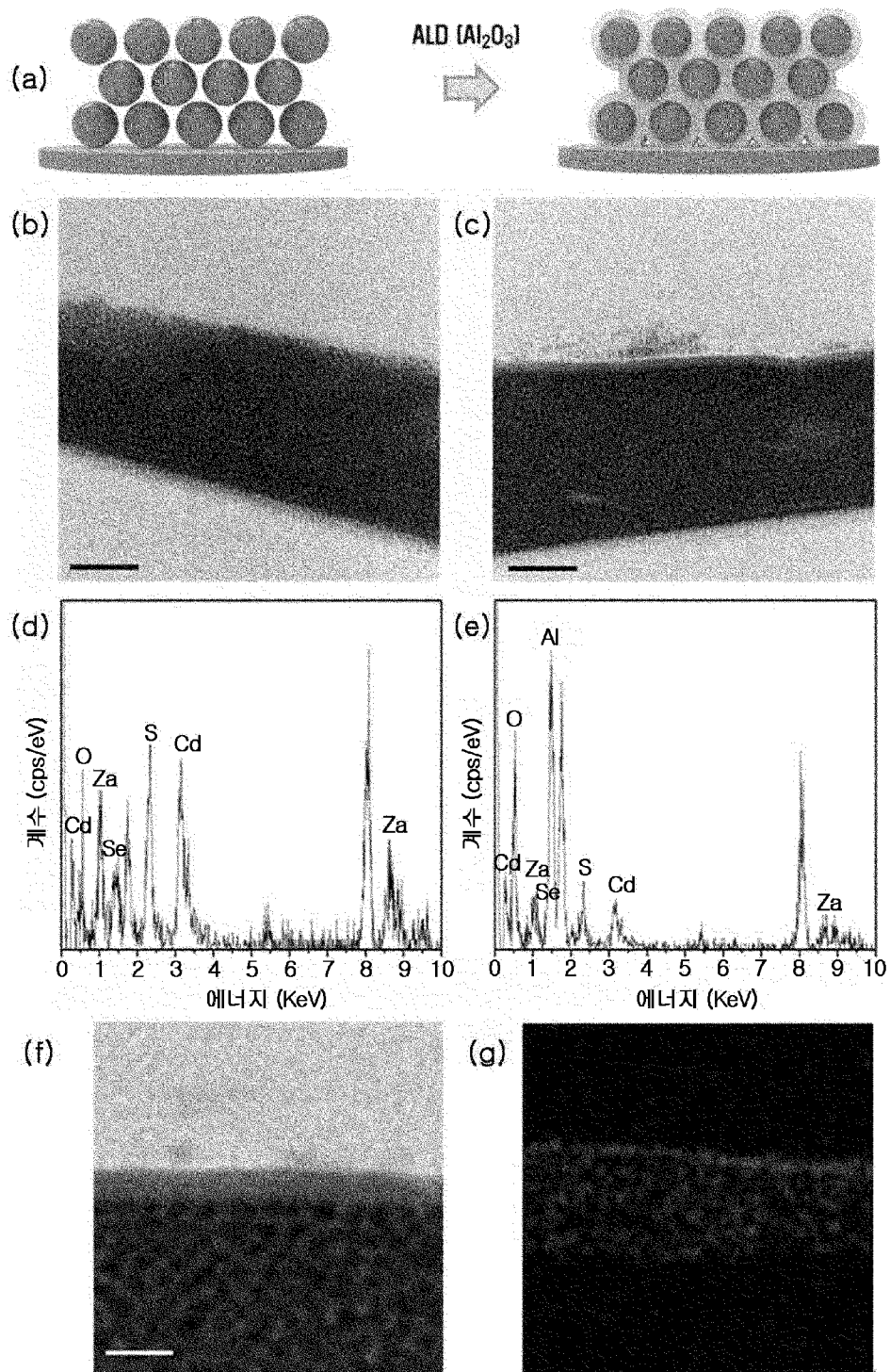
[143] 본 발명의 색변환필름은 액정패널, 편광판, 백라이트유닛, 액정 셀 등에 작용이 가능합니다.

청구범위

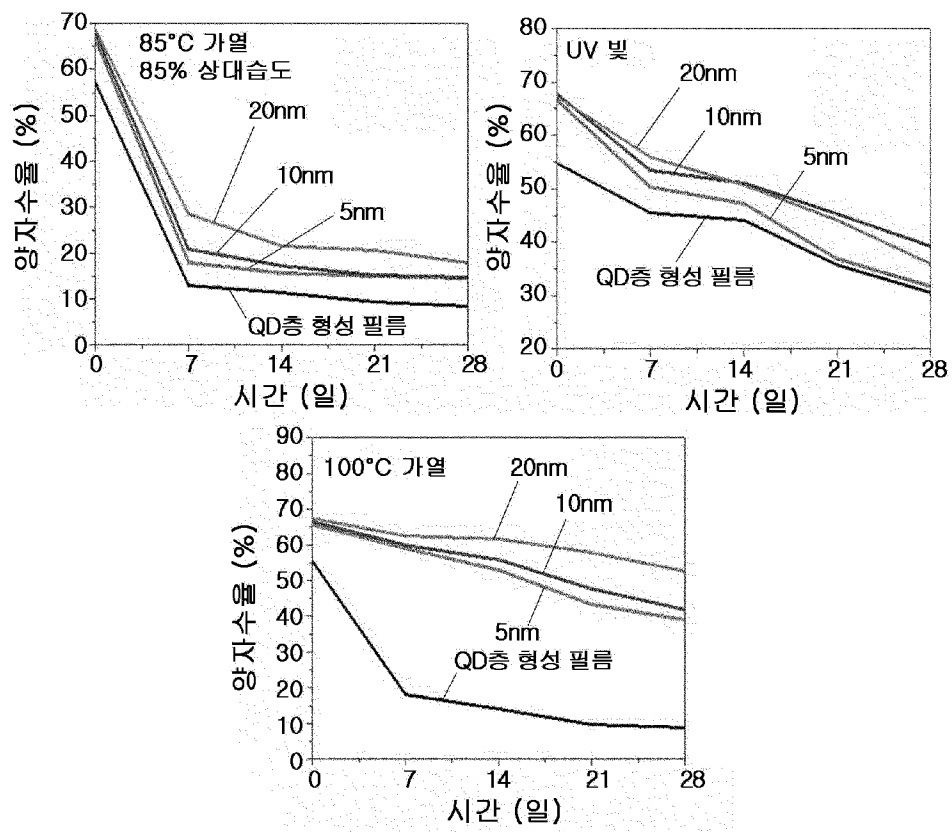
- [청구항 1] 투명기판;
상기 투명기판 상면에 색변환 발광물질이 코팅된 색변환 발광층;
및
상기 색변환 발광물질의 표면을 코팅하고, 색변환 발광물질
사이의 공극을 채우는 무기 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로
하는 색변환 필름.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 무기 코팅층 상면에 고분자 코팅층을 추가로
형성하는 것을 특징으로 하는 색변환 필름.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 투명기판은 투명도가 30%이상인 것을
특징으로 하는 색변환 필름.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 투명기판은 플라스틱기판, 퀴츠(quartz)기판
및 유리기판으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로
하는 색변환 필름.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 색변환 발광물질은 양자점(QD),
무기형광물질, 유기형광물질, 유기발광물질 및 인광물질로
이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 색변환
필름.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 색변환 발광층의 두께는 10 내지 1000 nm인
것을 특징으로 하는 색변환 필름.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 무기 코팅층은 ALD(Atomic Layer
Deposition) 증착방법으로 형성된 것을 특징으로 하는 색변환 필름.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 무기 코팅층은 알루미늄 산화물, 실리콘
산화물, 실리콘 질화물, 실리콘 산화질화물, 마그네슘 산화물, 인듐
산화물, 하프늄산화물, 아연산화물, 주석산화물, 타니타늄산화물,
망간 산화물, 텅스텐산화물 및 마그네슘 불화물로 이루어진
군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 색변환 필름.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 무기 코팅층의 두께는 0.5 내지 500 nm인
것을 특징으로 하는 색변환 필름.
- [청구항 10] 제2항에 있어서, 상기 고분자 코팅층은 실리콘계 수지, 에폭시계
수지, 아크릴계 수지, 폴리우레탄계 수지 및 폴리이미드계 수지로
이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자 수지로 형성된 것을
특징으로 하는 색변환 필름.
- [청구항 11] 제2항에 있어서, 상기 고분자 코팅층의 두께는 50 nm 내지 50 μ m인
것을 특징으로 하는 색변환 필름.
- [청구항 12] 투명기판을 구비하는 단계;
상기 투명기판을 필름의 상변화 온도이하로 가열하면서

- 투명기판의 상면에 용매에 분산된 색변환 발광물질을 코팅하여 색변환 발광층을 형성하는 단계; 및
상기 색변환 발광층에 ALD(Atomic Layer Deposition) 증착방법으로 무기 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 색변환 필름의 제조방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 무기 코팅층 상면에 1종 이상의 고분자 수지를 혼합한 후 혼합한 고분자 물질을 코팅하여 고분자 코팅층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 색변환 필름의 제조방법.
- [청구항 14] 제12항에 있어서, 상기 색변환 발광물질은 양자점(QD), 무기형광물질, 유기형광물질, 유기발광물질 및 인광물질로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 색변환 필름의 제조방법.
- [청구항 15] 제12항에 있어서, 상기 무기 코팅층은 알루미늄 산화물, 실리콘 산화물, 실리콘 질화물, 실리콘 산화질화물, 마그네슘 산화물, 인듐 산화물, 하프늄산화물, 아연산화물, 주석산화물, 타니타늄산화물, 망간 산화물, 텅스텐산화물 및 마그네슘 불화물로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 색변환 필름의 제조방법.
- [청구항 16] 제13항에 있어서, 상기 고분자 수지는 실리콘계 수지, 에폭시계 수지, 아크릴계 수지, 폴리우레탄계 수지 및 폴리이미드계 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 색변환 필름의 제조방법.
- [청구항 17] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따라 제조된 색변환 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

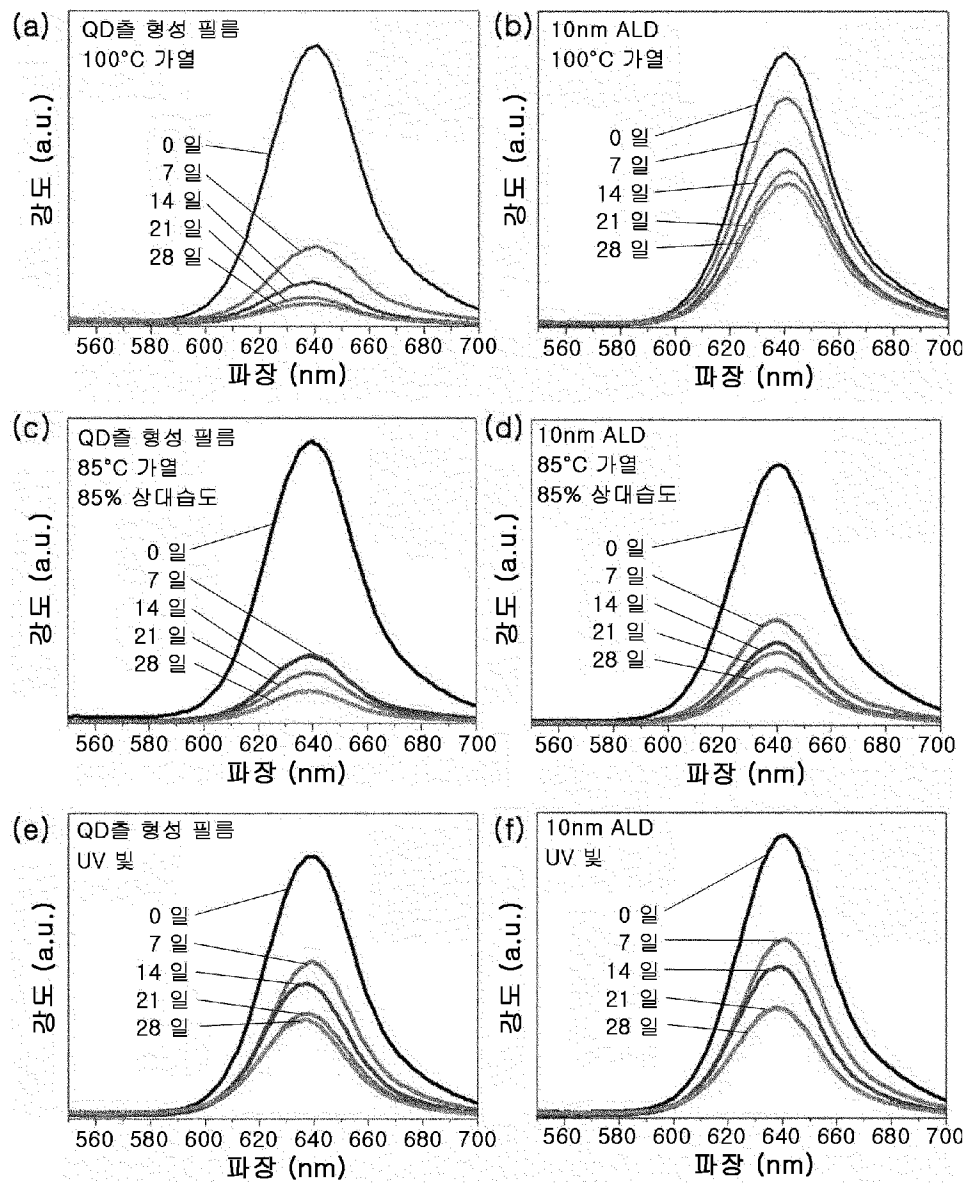
[Fig. 1]



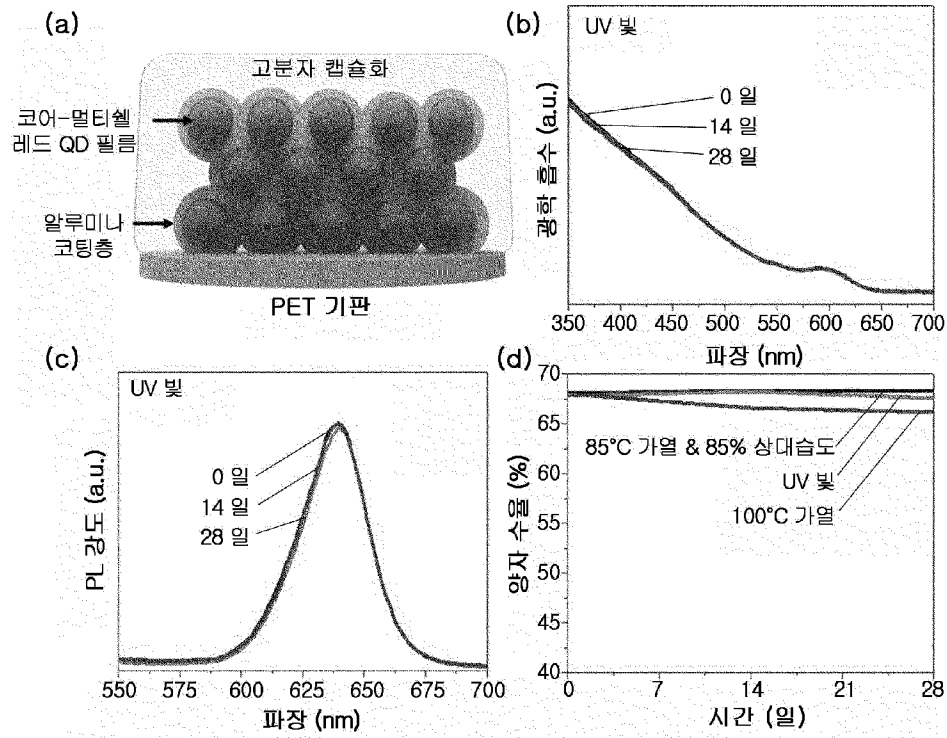
[Fig. 2]



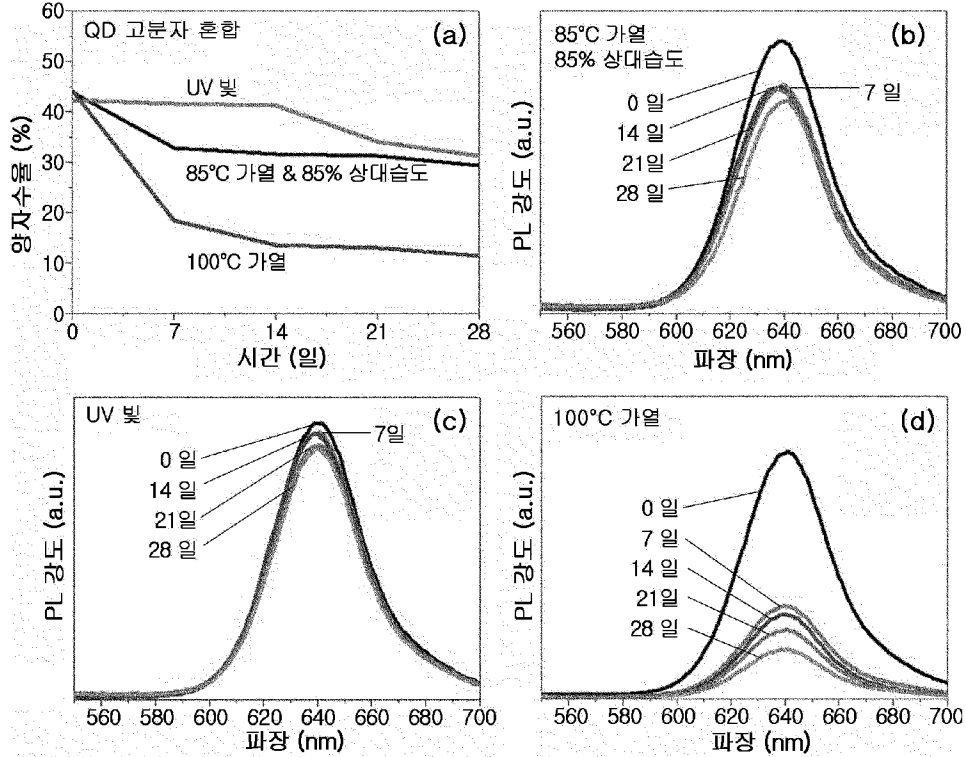
[Fig. 3]



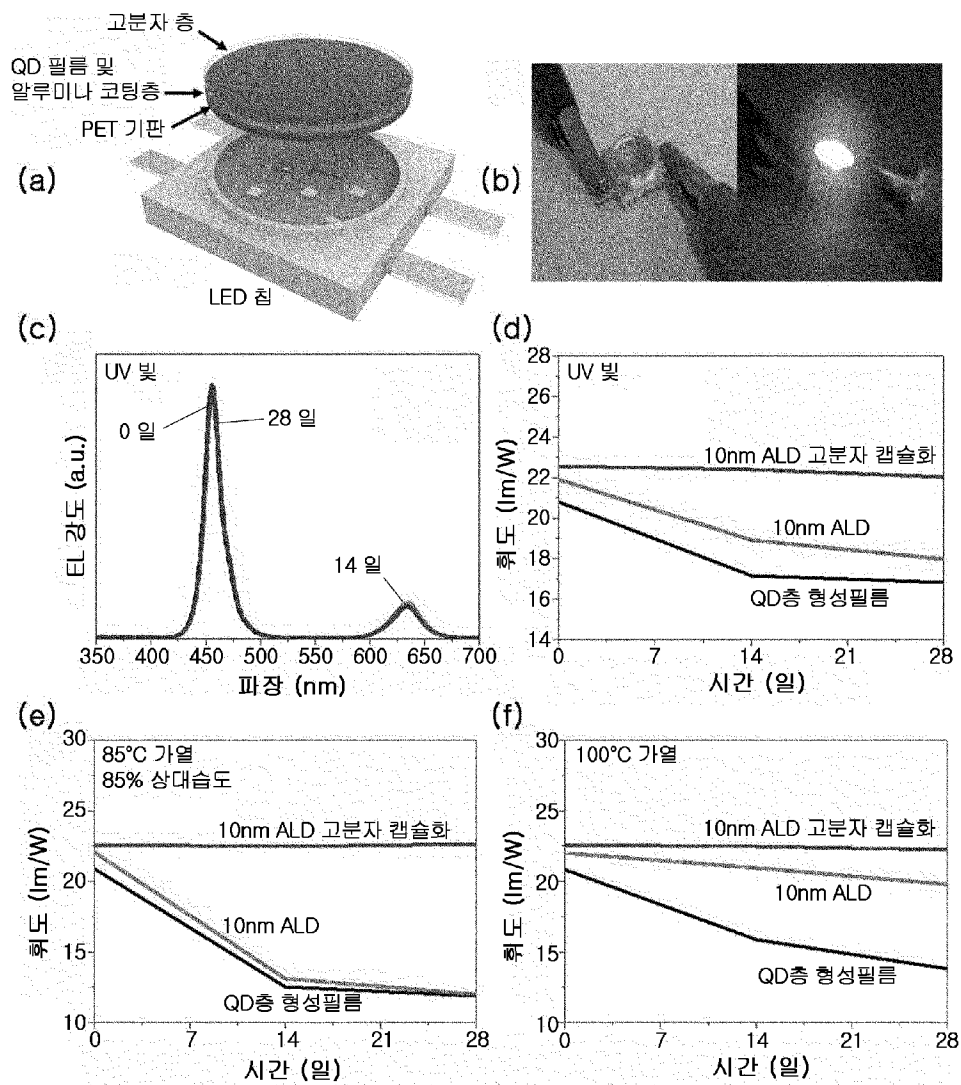
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/002264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 33/50(2010.01)i, H01L 33/48(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 33/50; F21S 2/00; H05B 33/14; B82Y 20/00; G02B 5/23; G02B 5/02; G02F 1/1335; H01L 33/48

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: LED, transparent substrate, fluorescence dye, quantum dot, ALD evaporation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0074899 A (LG ELECTRONICS INC.) 06 July 2012 See abstract; claims 1-5; paragraphs [0034], [0041], [0043]-[0044]	1-5,9
Y		6-8,10,11,17
A		12-16
X	KR 10-2012-0067167 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 25 June 2012 See abstract; claims 1, 8; paragraphs [0046], [0062], [0075]-[0076], [0079]-[0081], [0087]; figures 1-2	12-16
Y		6-8,10,11,17
A		1-5,9
A	KR 10-2009-0091552 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 28 August 2009 See abstract; claims 1-21; paragraphs [0021]-[0068]; figures 1-6	1-17
A	KR 10-2008-0068526 A (KISMART CORPORATION) 23 July 2008 See abstract; claims 1-58; paragraphs [0112]-[0117]; figures 1a-1c	1-17



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

24 APRIL 2014 (24.04.2014)

Date of mailing of the international search report

25 APRIL 2014 (25.04.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-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/KR2014/002264

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0074899 A	06/07/2012	CN102918667 A	06/02/2013
		EP 2660885 A1	06/11/2013
		US 2013-0016499 A1	17/01/2013
		WO 2012-091312 A1	05/07/2012
KR 10-2012-0067167 A	25/06/2012	JP 2012-129195A	05/07/2012
		US 2012-0156436 A1	21/06/2012
KR 10-2009-0091552 A	28/08/2009	JP 05049301B2	17/10/2012
		JP 2009-200041A	03/09/2009
		US 2009-0212695 A1	27/08/2009
		US 8004186 B2	23/08/2011
KR 10-2008-0068526 A	23/07/2008	EP 1947670 A2	23/07/2008
		EP 1947670 A3	30/09/2009
		JP 2008-179781A	07/08/2008
		US 2008-0176066 A1	24/07/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01L 33/50(2010.01)i, H01L 33/48(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 33/50; F21S 2/00; H05B 33/14; B82Y 20/00; G02B 5/23; G02B 5/02; G02F 1/1335; H01L 33/48 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: LED, 투명기관, 형광물질, 양자점, ALD 증착		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0074899 A (엘지전자 주식회사) 2012.07.06 요약; 청구항 제1-5항; 식별번호 [0034],[0041],[0043]-[0044] 참조	1-5,9
Y		6-8,10,11,17
A		12-16
X	KR 10-2012-0067167 A (한국과학기술연구원) 2012.06.25 요약; 청구항 제1,8항; 식별번호 [0046],[0062],[0075]-[0076],[0079]-[0081],[0087]; 도1-2 참조	12-16
Y		6-8,10,11,17
A		1-5,9
A	KR 10-2009-0091552 A (한국과학기술연구원) 2009.08.28 요약, 청구항 제1-21항; 식별번호 [0021]-[0068], 도1-6 참조	1-17
A	KR 10-2008-0068526 A (키스마트 코퍼레이션) 2008.07.23 요약; 청구항 제1-58항; 식별번호 [0112]-[0117]; 도면 1a-1c 참조	1-17
☐ 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 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 04월 24일 (24.04.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 04월 25일 (25.04.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 차건숙 전화번호 +82-42-481-8214 

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2014/002264

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0074899 A	2012/07/06	CN102918667 A EP 2660885 A1 US 2013-0016499 A1 WO 2012-091312 A1	2013/02/06 2013/11/06 2013/01/17 2012/07/05
KR 10-2012-0067167 A	2012/06/25	JP 2012-129195A US 2012-0156436 A1	2012/07/05 2012/06/21
KR 10-2009-0091552 A	2009/08/28	JP 05049301B2 JP 2009-200041A US 2009-0212695 A1 US 8004186 B2	2012/10/17 2009/09/03 2009/08/27 2011/08/23
KR 10-2008-0068526 A	2008/07/23	EP 1947670 A2 EP 1947670 A3 JP 2008-179781A US 2008-0176066 A1	2008/07/23 2009/09/30 2008/08/07 2008/07/24