

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020년 12월 10일 (10.12.2020) WIPO | PCT

WO 2020/246784 A1

(51) 국제특허분류:

C09K 11/65 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) B82Y 20/00 (2011.01)
C08K 3/04 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/007180

(22) 국제출원일: 2020년 6월 3일 (03.06.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0066185 2019년 6월 4일 (04.06.2019) KR

(71) 출원인: 부경대학교 산학협력단 (PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 48547 부산시 남구 신선로 365, Busan (KR).

(72) 발명자: 양현경 (YANG, Hyun Kyoung); 48547 부산시 남구 신선로 365, 한미르관 908호, Busan (KR). 박성준 (PARK, Sung Jun); 48547 부산시 남구 신선로 365, 한미르관 907호, Busan (KR).

(74) 대리인: 남건필 등 (NAM, Gun Pil et al.); 07299 서울시 영등포구 경인로 775, 에이스하이테크시티2동 508호, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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).

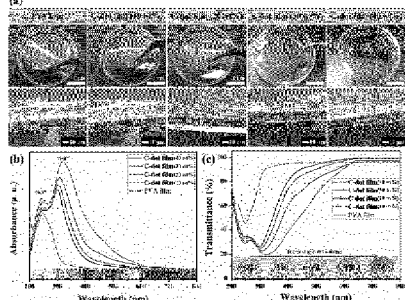
공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: METHOD FOR SYNTHESIZING CARBON QUANTUM DOTS, AND METHOD FOR MANUFACTURING UV LIGHT- AND BLUE LIGHT-BLOCKING FILM

(54) 발명의 명칭: 탄소 양자점 합성 방법 및 UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법

[도3]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for synthesizing carbon quantum dots capable of effectively blocking UV light and blue light from application devices composed of white LEDs, and a method for manufacturing a UV light- and blue light-blocking film, and the method for manufacturing a UV light- and blue light-blocking film, of the present invention, comprises the steps of: hydrothermally synthesizing a liquid hydrocarbon aqueous solution in a high-pressure reactor; dispersing the synthesized product in a polymer aqueous solution; and applying a dispersion solution, and then drying same.

(57) 요약서: 본 발명은 백색 LED로 이루어진 응용기기들의 UV광 및 청색광을 효과적으로 차단할 수 있는 탄소 양자점 합성 방법 및 UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법은 액상 탄소화수소 수용액을 고압 반응기에서 수열 합성하는 단계, 합성된 생성물을 고분자 수용액에 분산시키는 단계 및 분산 용액을 도포한 후 건조시키는 단계를 포함한다.



WO 2020/246784 A1

명세서

발명의 명칭: 탄소 양자점 합성 방법 및 UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 탄소 양자점 합성 방법 및 UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 백색 LED로 이루어진 응용기기들의 UV광 및 청색광을 효과적으로 차단할 수 있는 탄소 양자점 합성 방법 및 UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 기존의 상용화된 백색 LED는 조명, 컴퓨터, 휴대폰, 자동차, TV, 전광판 등 여러 기기들에 적용되고 있어 직, 간접적으로 사람들의 눈에 노출되고 있으며, 사람의 눈에 악영향(시신경의 손상, 광수용체 파괴, 안구 피로, 백내장, 녹내장, 황반 변성, 각막 염증 등)을 끼치는 청색 영역(~450nm)이 높은 비율로 존재하는 문제점이 있다.
- [3] 이러한 문제점을 해결하기 위한 UV광, 청색광 차단 종류로는 필름과 다이크로익 필터(dichroic filter)가 있는데, 상용화된 차단 필름의 경우 특정 파장(청색 영역: ~450nm)을 흡수하여 필터 내부에 광을 저장하여 차단하는 원리이다. 이 경우, 차단 필름의 투과도에 의해 백색 LED에서 나오는 광의 효율이 감소하게 된다.
- [4] 또한, 다이크로익 필터의 경우 원하지 않는 특정 파장을 반사시켜 차단하는 원리를 이용하는데, 입사각에 매우 민감하여 지정된 입사각이 아닌 경로로 빛이 입사되는 경우 특정 파장을 차단하지 못하는 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명의 일 목적은 UV광 및 청색광을 효과적으로 차단할 수 있는 탄소 양자점 합성 방법 및 이에 의해 합성된 탄소 양자점을 제공하는 것이다.
- [6] 본 발명의 다른 목적은 UV광 및 청색광을 효과적으로 차단할 수 있는 UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법 및 이에 의해 제조된 UV광 및 청색광 차단 필름을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 일 목적을 위한 탄소 양자점 합성 방법은 액상 탄화수소 수용액을 고압 반응기에서 수열 합성함을 포함한다.
- [8] 이때, 상기 액상 탄화수소는 아세톤, 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 이소프로필알코올, 이소프로필에테르, 아세트산 에틸, 뷰탄올, 헵탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 옥탄, 펜탄올, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 헥산, 페놀, 피롤, 올레산, 아세트산, 자일렌, 스타이렌, 디메틸포름아마이드, 이메틸

일산화황, 피리딘, 다이에틸 에테르, 테트라하이드로퓨란, 폼아마이드, 벤조나이트릴, 트리에틸아민, 테트라린, 벤질알코올, 아세트산 뷰틸, 아니솔, 벤조나이트릴, 트리클로로에틸렌, 다이뷰틸 에테르 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

- [9] 또한, 상기 수열 합성은 100°C 내지 200°C의 온도로 수행하고, 탄소 양자점이 합성될 때까지 수행할 수 있다.
- [10] 일 실시예로, 상기 액상 탄화수소는 아세톤이고, 상기 수열 합성은 100°C 내지 200°C의 온도로 탄소 양자점이 합성될 때까지 수행할 수 있다.
- [11] 또한, 상기 수열 합성에서 합성된 생성물을 여과하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [12] 한편, 본 발명의 다른 목적을 위한 탄소 양자점은 상기 방법을 통해 합성되고, 표면에 하이드록시기, 에스테르기, 카보닐기 및 산 중에서 선택된 어느 하나 이상의 표면 작용기를 포함할 수 있으며, 2.5 내지 9nm의 직경을 갖는 구 형상을 갖는다.
- [13] 이러한 탄소 양자점은 320nm 이하의 자외선 영역에서 광을 흡수하며, 230 내지 250nm 범위의 파장 영역에서 하나 이상의 광흡수피크를 가지고, 280 내지 320nm 범위의 파장 영역에서 하나 이상의 광흡수피크를 가질 수 있다.
- [14] 한편, 본 발명의 또 다른 목적을 위한 UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법은 액상 탄화수소 수용액을 고압 반응기에서 수열 합성하는 단계, 합성된 생성물을 고분자 수용액에 분산시키는 단계 및 분산 용액을 도포한 후 건조시키는 단계를 포함한다.
- [15] 여기서, 상기 액상 탄화수소는 아세톤, 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 이소프로필알코올, 이소프로필에테르, 아세트산 에틸, 뷰탄올, 헵탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 옥탄, 펜탄올, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 헥산, 페놀, 피롤, 올레산, 아세트산, 자일렌, 스타이렌, 디메틸포름아마이드, 이메틸 일산화황, 피리딘, 다이에틸 에테르, 테트라하이드로퓨란, 폼아마이드, 벤조나이트릴, 트리에틸아민, 테트라린, 벤질알코올, 아세트산 뷰틸, 아니솔, 벤조나이트릴, 트리클로로에틸렌, 다이뷰틸 에테르 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하며, 상기 고분자 수용액은 폴리비닐알코올(PVA), 에틸렌비닐알콜 공중합체(EVOH), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리젓산(PLA), 폴리글리콜산(PGA), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리히드록시부틸산(PHB), 폴리메틸 메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol), 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane), 폴리아크릴릭산(Polyacrylic acid), 폴리스티렌(Polystyrene), 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [16] 또한, 상기 수열 합성하는 단계는 100°C 내지 200°C의 온도로 수행하고, 탄소 양자점이 합성될 때까지 수행할 수 있다.
- [17] 한편, 상기 분산시키는 단계에서, 탄소 양자점을 고분자 수용액 전체 중량을

기준으로 10 내지 40wt% 첨가하는 것이 바람직하다.

[18] 또한, 수열 합성하는 단계에서 합성된 생성물을 여과하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 건조시키는 단계는 80 내지 100°C의 온도에서 수행될 수 있다.

[19] 일 실시예로, 상기 액상 탄화수소는 아세톤이고, 상기 수열 합성하는 단계는 100°C 내지 200°C의 온도로 탄소 양자점이 합성될 때까지 수행하며, 상기 분산시키는 단계에서, 탄소 양자점을 고분자 수용액 전체 중량을 기준으로 10 내지 40wt% 첨가하는 것이 더욱 바람직하다.

[20] 한편, 본 발명의 또 다른 실시 형태인 UV광 및 청색광 차단 필름은 상기 방법을 통해 제조되며, UV광 차단율이 50% 이상이고, 청색광 차단율이 25% 이상이며, 상기 필름은 500nm 이상의 가시광선 영역에서, 광 투과율이 70% 이상인 특성을 갖는다.

[21] 또한, 상기 필름은 320nm 이하의 자외선 영역에서 광을 흡수하며, 230 내지 250nm 범위의 파장 영역에서 하나 이상의 광흡수피크를 가지고, 280 내지 320nm 범위의 파장 영역에서 하나 이상의 광흡수피크를 가질 수 있다.

[22] 한편, 상기 필름의 두께는 15 μ m 이하인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[23] 본 발명에 따르면, 액상 탄화수소 수용액을 200°C 이하의 온도에서 수열 합성시켜 기존의 방법에 비해서 효율적으로 탄소 양자점을 제조할 수 있으며, 제조된 탄소 양자점이 UV광 및 청색광을 흡수하고, 청색광의 일부를 녹색광으로 변환함으로써 사람의 눈에 악영향을 미치는 UV광 및 청색광을 효과적으로 차단할 수 있다.

[24] 특히, 본 발명의 탄소 양자점은 특히 230 내지 250nm 범위의 파장 영역에서 하나 이상의 광흡수피크를 가지고, 280 내지 320nm 범위의 파장 영역에서 하나 이상의 광흡수피크를 가지기에, 320nm 이하의 자외선 영역의 광흡수율이 높으며, 특히, 피부 조직에 유해한 280-315nm의 파장 범위를 갖는 UV-B광을 효과적으로 흡수하여 효과적으로 차단할 수 있는 장점이 있다.

[25] 또한, 본 발명에 따라 제조된 탄소 양자점을 포함하는 필름은 UV광 및 청색광을 효과적으로 차단할 수 있을 뿐만 아니라, 가시광선 영역(>500nm)에서 70% 이상의 투명도를 나타내어, 기존의 상용화된 백색 LED의 UV광 또는 청색광을 차단하면서도 밝은 빛을 제공할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[26] 도 1a 내지 1c에 본 발명의 실시예에 따라 합성된 탄소 양자점의 TEM 이미지, FE-TEM 이미지 및 크기 분포를 순서대로 도시한 도면이다.

[27] 도 1d 내지 도 1i는 각각 본 발명의 실시예에 따라 합성된 탄소 양자점의 XRD 패턴, Raman 스펙트럼, FT-IR 스펙트럼, XPS 조사 스펙트럼, XPS 정밀 조사 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

[28] 도 2a는 본 발명의 실시예에 따른 탄소 양자점의 자외선(UV), 가시광선 및

적외선(IR) 영역에서의 UV-VIS 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[29] 도 2b 및 2c는 상이한 파장의 여기시의 탄소 양자점의 PL 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[30] 도 2d는 일광, UV광 및 청색광 여기 하에서 촬영한 탄소 양자점의 이미지를 나타낸다.

[31] 도 3(a)는 본 발명의 필름 제조 방법에 따라 제조된 실시예 1 내지 4 및 비교예를 나타낸 이미지이다.

[32] 도 3(b)는 비교예 및 실시예 1 내지 4의 자외선(UV), 가시광선 및 적외선(IR) 영역에서의 UV-VIS 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[33] 도 3(c)는 비교예 및 실시예 1 내지 4의 투과율 스펙트럼 및 이미지를 도시한 도면이다.

[34] 도 4(a)는 본 발명의 필름의 청색광 차단 특성 실험을 개략적으로 나타낸 도면이며, 도 4(b)는 각 예의 투과된 청색광 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 4(c)는 각 예의 청색광 차단율을 도시한 도면이다.

[35] 도 4(d)는 InGaN LED 칩(9W, 460nm)을 사용하여 청색광을 조사시킨 유리, 청색광 차단 필터, PVA 필름 및 실시예 4의 이미지를 나타낸다.

[36] 도 5(a)는 본 발명의 필름의 청색광 차단 특성 실험을 개략적으로 나타낸 도면이며, 도 5(b)는 청색 레이저 다이오드에 의해 여기된 유리, 청색광 차단 필터, PVA 필름 및 실시예 1 내지 4의 이미지를 나타낸 도면이다.

[37] 도 6(a)는 본 발명의 필름의 UV광 차단 특성 실험을 개략적으로 나타낸 도면이며, 도 6(b)는 각 예의 투과된 UV광 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 6(c)는 각 예의 UV광 차단율을 도시한 도면이다.

[38] 도 7(a)는 청색 InGaN LED 칩, YAG:Ce³⁺ 필름을 포함하는 백색 LEDs를 사용한 필름의 광차단 특성 실험을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[39] 도 7(b)-7(f)는 실시예 1 내지 4 및 비교예들을 사용한 LED의 전자 형광 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[40] 도 7(g)는 실시예 1 내지 4 및 비교예의 상관색 온도(CCT)값을 나타낸 그래프이다.

[41] 도 7(h)는 실시예 1 내지 4 및 비교예들을 사용한 LED의 CIE 좌표를 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

[42] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에

대해 사용하였다.

- [43] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [44] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [45] 본 발명의 탄소 양자점 합성 방법은 액상 탄화수소 수용액을 고압 반응기에서 수열 합성함을 포함한다.
- [46] 여기서, 상기 액상 탄화수소는 산소를 가지고 있지 않거나 하나 정도의 산소를 가진 저분자량의 액상 탄화수소일 수 있고, 아세톤, 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 이소프로필알코올, 이소프로필에테르, 아세트산 에틸, 뷰탄올, 헵탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 옥탄, 펜탄올, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 헥산, 페놀, 피롤, 올레산, 아세트산, 자일렌, 스타이렌, 디메틸포름아마이드, 이메틸 일산화황, 피리딘, 다이에틸 에테르, 테트라하이드로퓨란, 폼아마이드, 벤조나이트릴, 트리에틸아민, 테트라린, 벤질알코올, 아세트산 뷰틸, 아니솔, 벤조나이트릴, 트리클로로에틸렌, 다이뷰틸 에테르 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하며, 아세톤인 것이 가장 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [47] 또한, 상기 수열 합성은 고압 반응기에서 100°C 내지 200°C의 온도로 탄소 양자점이 합성될 때까지 수행하는 것이 바람직하다.
- [48] 수열 합성에서의 온도가 100°C 미만인 경우, 충분한 열이 가해지지 않아 탄소 양자점이 합성되지 않고, 가열 온도가 200°C를 초과하는 경우에는 280 내지 320nm 범위의 파장 영역에서 광흡수피크가 나타나지 않게 됨에 따라, 320nm 이하의 UV광의 흡수율, 특히 280-315nm의 파장 범위를 갖는 UV-B광의 흡수율이 낮아지게 되며, 청색광 또한 일부분만 흡수하게 되어, 효과적으로 UV광 및 청색광을 차단할 수 없게 된다.
- [49] 따라서, 수열 합성은 100°C 내지 200°C의 온도로 탄소 양자점이 합성될 때까지 약 8 내지 12시간 동안 수행하는 것이 가장 바람직하다.
- [50] 한편, 본 발명은 수열 합성에서 합성된 생성물을 여과하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [51] 합성된 생성물은 탄소 양자점, 방향족 기름, 침전물 등의 유기물이 포함되어 있으며, 예를 들어, 합성된 생성물을 멤브레인 필터를 사용하여 크기가 큰 생성물을 1차적으로 여과한 뒤, 1000 Da 투석막을 사용하여 여과 여액을 12시간 동안 투석함으로써 정제하고, 다시 멤브레인 필터를 사용하여 최종 여과하여 합성된 탄소 양자점을 수득할 수 있다.
- [52] 그러나 상기 예에 제한되는 것은 아니며, 다른 여과 수단을 사용하여 합성된 생성물을 여과할 수도 있다.
- [53] 한편, 본 발명의 다른 실시 형태로, 전술한 합성 방법으로 합성된 탄소 양자점을 들 수 있다.
- [54] 상기 탄소 양자점은 하이드록시기, 에스테르기, 카보닐기 및 산 중에서 선택된 어느 하나 이상의 표면 작용기를 포함하며, 2.5 내지 9nm의 직경을 갖는 구형상일 수 있다.
- [55] 이러한 탄소 양자점은 320nm 이하의 자외선 영역에서 광을 흡수하며, 230 내지 250nm 범위의 파장 영역에서 하나 이상의 광흡수피크를 가지고, 280 내지 320nm 범위의 파장 영역에서 하나 이상의 광흡수피크를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [56] 즉, 320nm 이하의 자외선 영역에서 둘 이상의 광흡수피크를 가짐으로써, 320nm 이하의 자외선 영역의 광흡수율이 높으며, 따라서 피부 조직에 유해한 280-315nm의 파장 범위를 갖는 UV-B광을 효과적으로 흡수하여 효과적으로 차단할 수 있다.
- [57] 또한, 상기 탄소 양자점은 청색광 및 UV광을 흡수하고, 청색광의 일부를 녹색광으로 변환함으로써 사람의 눈에 악영향을 미치는 UV광 및 청색광을 효과적으로 차단할 수 있다.
- [58] 한편, 본 발명은 또 다른 실시 형태인 UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법을 제공할 수 있으며, UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법은 액상 탄화수소 수용액을 고압 반응기에서 수열 합성하는 단계, 합성된 생성물을 고분자 수용액에 분산시키는 단계 및 분산 용액을 도포한 후 건조시키는 단계를 포함한다.
- [59] 먼저, 액상 탄화수소 수용액을 고압 반응기에서 수열 합성하는 단계가 진행된다.
- [60] 상기 액상 탄화수소는 산소를 가지고 있지 않거나 하나 정도의 산소를 가진 저분자량의 액상 탄화수소일 수 있고, 아세톤, 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 이소프로필알코올, 이소프로필에테르, 아세트산 에틸, 뷰탄올, 헵탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 옥탄, 펜탄올, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 헥산, 페놀, 피롤, 올레산, 아세트산, 자일렌, 스타이렌, 디메틸포름아마이드, 이메틸 일산화황, 피리딘, 다이에틸 에테르, 테트라하이드로퓨란, 폼아마이드, 벤조나이트릴, 트리에틸아민, 테트라린, 벤질알코올, 아세트산 뷰틸, 아니솔, 벤조나이트릴, 트리클로로에틸렌, 다이뷰틸 에테르 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하며, 아세톤인

것이 가장 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [61] 또한, 상기 수열 합성하는 단계는 고압 반응기에서 100°C 내지 200°C의 온도로 탄소 양자점이 합성될 때까지 수행하는 것이 바람직하다.
- [62] 상기 수열 합성하는 단계의 온도가 100°C 미만인 경우, 충분한 열이 가해지지 않아 탄소 양자점이 합성되지 않고, 가열 온도가 200°C를 초과하는 경우에는 280 내지 320nm 범위의 파장 영역에서 광흡수피크가 나타나지 않게 됨에 따라, 320nm 이하의 UV광의 흡수율, 특히 280-315nm의 파장 범위를 갖는 UV-B광의 흡수율이 낮아지게 되며, 청색광 또한 일부분만 흡수하게 되어, 효과적으로 UV광 및 청색광을 차단할 수 없게 된다.
- [63] 따라서, 수열 합성하는 단계는 100°C 내지 200°C의 온도로 탄소 양자점이 합성될 때까지 약 8 내지 12시간 동안 수행하는 것이 가장 바람직하다.
- [64] 또한, 본 발명은 수열 합성하는 단계에서 합성된 생성물을 여과하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 단계는 전술한 탄소 양자점 합성 방법과 동일하게 진행되므로, 설명을 생략하도록 한다.
- [65] 이후, 합성된 생성물을 고분자 수용액에 분산시키는 단계를 진행한다.
- [66] 구체적으로, 합성된 생성물로 탄소 양자점을 사용하는 것이 바람직하며, 고분자 수용액은 폴리비닐알코올(PVA), 에틸렌비닐알콜 공중합체(EVOH), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리젓산(PLA), 폴리글리콜산(PGA), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리히드록시부틸산(PHB), 폴리메틸 메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌글리콜 (Polyethylene glycol), 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane), 폴리아크릴릭산(Polyacrylic acid), 폴리스티렌(Polystyrene), 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [67] 또한, 분산시키는 단계에서, 상기 탄소 양자점을 고분자 수용액 전체 중량을 기준으로 10 내지 40wt% 첨가하는 것이 바람직한데, 10 wt% 미만으로 첨가하는 경우, 탄소 양자점의 함유량이 미미하여 UV광 및 청색광 차단 효과가 미미하게 되고, 40wt%를 초과하는 경우에는 제조되는 필름의 투명도가 현저히 낮아지게 되기 때문이다.
- [68] 상기 분산시키는 단계를 완료한 후, 분산 용액을 도포한 후 건조시키는 단계가 수행된다. 이때, 건조시키는 단계는 80 내지 100°C의 온도에서 하루 이상 수행되는 것이 바람직하며, 이를 통해 탄소 양자점을 함유하는 UV광 및 청색광 차단 효율이 우수한 필름을 제조할 수 있다.
- [69] 상기 방법을 통해 제조된 필름은, UV광 차단율이 50% 이상이고, 청색광 차단율이 25% 이상이며, 500nm 이상의 가시광선 영역에서, 광 투과율이 70% 이상인 특성을 나타낸다.
- [70] 또한, 상기 필름은 320nm 이하의 자외선 영역에서 광을 흡수하며, 230 내지 250nm 범위의 파장 영역에서 하나 이상의 광흡수피크를 가지고, 280 내지 320nm

범위의 파장 영역에서 하나 이상의 광흡수피크를 가질 수 있다.

[71] 따라서, 본 발명에 따라 제조된 필름은, 320nm 이하의 자외선 영역에서 둘 이상의 광흡수피크를 가짐으로써, 320nm 이하의 자외선 영역의 광흡수율이 높으며, 따라서 피부 조직에 유해한 280-315nm의 파장 범위를 갖는 UV-B광을 효과적으로 흡수하여 차단할 수 있다.

[72] 또한, 본 발명의 필름은 UV광 및 청색광을 차단할 뿐만 아니라, 가시광선 영역(>500nm)에서 70% 이상의 투명도를 나타내어, 기존의 상용화된 백색 LED의 UV광 또는 청색광을 차단하면서도 밝은 빛을 제공할 수 있는 장점이 있고, UV-B광을 차단하기 위한 자동차의 코팅 필름, 유리창의 코팅 필름 등으로도 다양하게 활용 가능하다.

[73] 한편, 상기 필름의 두께는 15 μ m 이하인 것이 바람직하다.

[74] 이하 본 발명의 다양한 실시예들 및 실험예들에 대해 상술한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 일부 실시예에 불과한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[75]

[76] 탄소 양자점 합성

[77] 아세톤(20mL) 및 초순수(DI water, 20mL)를 비커에 도입한 후, 마그네틱 교반기를 사용하여 30분 동안 교반하였다(혼합용액 1). 이후 혼합용액 1을 Teflon 라이너(80mL 용량 및 50% 충전물)를 갖는 스테인리스-강 고압반응기 내로 옮긴 후, 2°C/min의 속도로 150°C로 가열하고, 200 rpm의 자기 교반 하에 10시간 동안 유지시켰다.

[78] 반응 종료 후, 고압반응기를 25°C로 서서히 냉각시키고, 0.2 μ m 멤브레인 필터(CHM, Spain)를 사용하여 용액을 여과하여 큰 응집체를 제거하였다.

[79] 다음으로, 합성된 생성물을 1000Da 투석막(분자량 cutoff 1000 Da, Spectra/Por[®] 6, 공칭 평면 폭 45 mm, 직경 29 mm, USA)를 사용하여 24시간 동안 정제하였다. 이후, 0.2 μ m 멤브레인 필터를 사용하여 여과함으로써 합성된 탄소 양자점을 수득하였다.

[80]

[81] 탄소 양자점의 구조적 특성

[82] 도 1a 내지 1c에 본 발명의 실시예에 따라 합성된 탄소 양자점의 TEM 이미지, FE-TEM 이미지 및 크기 분포를 순서대로 도시하였다.

[83] 도 1a 및 1b를 참조하면, 탄소 양자점은 구형을 가지며, 그래파이트 탄소(graphitic carbon)의 (100) 및 (002) 피크에 각각 상응하는 0.23nm 및 0.41nm(도면에 도시되지 않음)의 격자 간격을 나타냈다. 이를 통해 본 발명의 탄소 양자점이 높은 결정성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[84] 또한, 도 1c를 참조하면, 탄소 양자점의 직경은 주로 ~5nm 에 분포하였으며, 2.5 내지 9 nm의 직경을 갖는 것을 알 수 있었다.

[85] 한편, 탄소 양자점의 XRD 패턴은 2 θ =20.4°(nm) 및 2 θ =41°(nm)에서 넓은 피크를

보였고, 이는 (002) 및 (100) 면을 갖는 무질서한 탄소 원자에 기인한다(도 1d 참조).

[86] 또한, 도 1e에 도시된 Raman 스펙트럼에서, 두 개의 주요 피크가 나타난 것을 확인할 수 있다.

[87] 구체적으로, 1374cm^{-1} 에서 D 밴드(sp^3 결합) 및 1374cm^{-1} 에서 G 밴드(sp^2 탄소)가 나타났다. D 밴드는 무질서화된 그래파이트의 종단 면에 땀글링 본드(dangling bond)를 갖는 탄소 원자의 진동에 기인한다. G 밴드는 그래파이트의 E_{2g} 모드에 상응하며, 이는 2차원(2D) 육방정계 격자에서 sp^2 결합된 탄소 원자의 진동에 기인한다.

[88] 일반적으로, 결합 있는 탄소 구조의 존재는 G 밴드가 D 밴드보다 높은 강도를 나타낼 때 낮게 된다. 본 발명의 탄소 양자점의 I_G/I_D 강도비는 ~ 1.1 이었으며, 이는 본 발명의 탄소 양자점의 높은 결정성을 의미한다.

[89] 도 1f는 탄소 양자점의 FTIR 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 1f를 참조하여 탄소 양자점의 표면 작용기를 확인할 수 있다.

[90] 구체적으로, 도 1f에 나타난 바와 같이, 탄소 양자점은 하이드록시기(O-H), C-H, 에스테르기($\text{C}=\text{O}$), $\text{C}=\text{C}$, C-O 및 C-O-C에 각각 대응되는 3421cm^{-1} , 2981cm^{-1} , 1741cm^{-1} , 1633cm^{-1} , 1478cm^{-1} , 1045cm^{-1} 에서 넓고 강한 피크를 나타냈다. 이를 통해, 본 발명의 탄소 양자점은 하이드록실기, 에스테르기, 카보닐기 및 산과 같은 다양한 표면 작용기를 포함하고 있는 것을 알 수 있었다.

[91] 한편, 탄소 양자점의 XPS 스펙트럼을 나타낸 도 2g를 참조하면, 탄소 양자점은 284.9 eV (C_{1s})와 532.6 eV (O_{1s})에서 두 개의 우세한 피크를 나타냈으며, 이들의 상대적인 함량은 71.6%(C) 및 28.4%(O)으로 측정되었다.

[92] 구체적으로, 도 1h 및 1i를 참조하면, C_{1s} 는 284.7 eV 에서 $\text{C}=\text{C}(\text{sp}^2)$, 286.5 eV 에서 $\text{C}=\text{O}(\text{sp}^2)$ 및 288.2 eV 에서 $\text{O}-\text{C}=\text{O}(\text{sp}^2)$ 에 기인하는 세 개의 밴드로 디콘볼루션되었고, O_{1s} 는 $531.7\text{ eV}(\text{C}=\text{O})$ 및 $532.9\text{ eV}(\text{C}-\text{O})$ 의 두 밴드로 디콘볼루션된 것을 알 수 있었다.

[93]

[94] 탄소 양자점의 광학 특성

[95] 도 2a는 본 발명의 실시예에 따른 탄소 양자점의 자외선(UV), 가시광선 및 적외선(IR) 영역에서의 UV-VIS 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 2b 및 2c는 상이한 파장의 여기시의 탄소 양자점의 PL 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[96] 도 2a에 도시된 바와 같이, 탄소 양자점의 흡수 스펙트럼은 UV 영역에서 두 개의 강한 피크를 나타냈다. 구체적으로, 하나는 $\text{C}=\text{C}$ 결합의 $\pi-\pi^*$ 전이에 기인하는 242 nm 에서 강한 피크를 나타냈고, 다른 하나는 $\text{C}=\text{O}$ 결합의 $n-\pi^*$ 전이에 기인하는 296 nm 에서 강한 피크를 나타냈다.

[97] 즉, 본 발명의 탄소 양자점은 320 nm 이하의 UV광, 특히 피부 조직에 유해한 $280\text{--}315\text{ nm}$ 의 파장 범위를 갖는 UV-B광을 효과적으로 흡수하는 것으로 나타났다.

- [98] 또한, 도 2b 및 도 2c를 참조하면, 탄소 양자점이 380nm 내지 520nm의 파장 범위에서 20nm씩 증가하여 각각 여기될 때, 해당되는 방출 피크는 450nm에서 560nm까지 적색 변이되는 것을 알 수 있었다. 즉, 본 발명에 따른 탄소 양자점은 440nm의 여기 하에서 516 nm의 강한 녹색 형광을 나타냈다.
- [99] 도 2d는 일광, UV광 및 청색광 여기 하에서 촬영한 탄소 양자점의 이미지를 나타낸다. 도 2d에 나타난 바와 같이, 탄소 양자점은 일광, UV광 및 청색광 여기에서 각각 밝은 노란색, 청색 및 녹색 색상을 나타냈다.
- [100]
- [101] 필름 제조
- [102] 폴리비닐알코올(PVA, MW=1500g/mol) 분말 1.0g을 20mL 초순수에 도입한 후 투명한 용액이 얻어질 때까지 마그네틱 교반기를 사용하여 90°C에서 격렬하게 교반한 후, 상온으로 냉각시켰다.
- [103] 이후, 적당량의 PVA 용액을 4개의 비이커에 붓고, 본 발명의 실시예에 따른 탄소 양자점을 PVA 용액에 상이한 함량(10, 20, 30 및 40 wt%)으로 첨가하고, 혼합물을 1시간 동안 교반하여 탄소 양자점이 분산된 균질 용액을 각각 제조하였다.
- [104] 다음으로, 균질 용액을 각각 파이펫을 사용하여 페트리 접시에 도포한 후, 90°C에서 하루 동안 건조시켜 탄소 양자점을 포함하는 고품질의 투명하고 유연한 필름을 제조하였다.
- [105] 제조된 필름은 탄소 양자점의 함량에 따라 각각 실시예 1(C-dot film(10wt%)), 실시예 2(C-dot film(20wt%)), 실시예 3(C-dot film(30wt%)), 실시예 4(C-dot film(40wt%))로 명명하였다.
- [106] 비교예로, 탄소 양자점을 포함하지 않는 PVA 용액을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조한 PVA 필름을 준비하였다.
- [107]
- [108] 필름 특성
- [109] 도 3(a)는 상기 필름 제조 방법에 따라 제조된 실시예 1 내지 4 및 비교예를 나타낸 이미지이다.
- [110] 도 3(a)를 참조하면, 실시예 1(C-dot film(10wt%))에서 실시예 4(C-dot film(40wt%))로 갈수록 필름의 색이 어두워지는 것을 확인할 수 있다. 즉, 필름에 함유된 탄소 양자점의 함량이 증가함에 따라 제조된 필름의 색이 어두워지는 것을 알 수 있었다.
- [111] 반면, 실시예 1 내지 실시예 4의 필름의 두께는 ~14 - 15 μ m로 측정되어, 필름에 함유된 탄소 양자점의 함량이 증가하여도 필름의 두께는 큰 변화가 없는 것으로 여겨진다.
- [112] 도 3(b)는 비교예 및 실시예 1 내지 4의 자외선(UV), 가시광선 및 적외선(IR) 영역에서의 UV-VIS 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- [113] 도 3(b)를 참조하면, 비교예인 PVA 필름의 경우, 단지 하나의 흡수 피크가

- 관찰되며, 비교예의 흡수 피크는 260nm를 중심으로 하는 밴드를 나타낸다.
- [114] 반면, 탄소 양자점을 포함하는 실시예 1 내지 4의 경우, 각각 두 개의 흡수 피크가 관찰된다. 실시예 1 내지 4의 첫 번째 흡수 피크는 ~248nm를 중심으로 하며, 이는 C=C 결합의 $\pi-\pi^*$ 전이에 기인한다. 두 번째 흡수 피크는 C=O의 $n-\pi^*$ 전이에 기인된 ~313nm를 중심으로 나타난다.
- [115] 즉, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 경우, 비교예에 비해 UV광, 특히 피부 조직에 유해한 280-315nm의 파장 범위를 갖는 UV-B광을 효과적으로 흡수하는 것을 알 수 있다.
- [116] 또한, 필름의 흡수 강도는 실시예 1에서 실시예 4로 갈수록 점차 증가하는 것으로 나타나, 필름 내의 탄소 양자점 함량이 증가함에 따라 필름의 흡수 강도가 증가하는 것을 알 수 있었다.
- [117] 도 3(c)는 비교예 및 실시예 1 내지 4의 투과율 스펙트럼 및 이미지를 도시한 도면이다.
- [118] 도 3(c)에 도시된 바와 같이, 비교예인 PVA 필름의 광 투과율은 가시광선 영역에서 90% 이상이었다.
- [119] 실시예 1 내지 4의 경우에는, 청색광 영역을 제외하고는 70%(가시광선 영역) 이상을 나타냈다. 또한, 광 투과율은 실시예 1에서 실시예 4로 갈수록 감소하는 것으로 나타나, 광 투과율은 필름 내의 탄소 양자점 함유량이 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있었다.
- [120] 즉, 도 3(c)의 이미지를 참조하면, 필름 내의 탄소 양자점 함유량이 증가함에 따라, 실시예 1 내지 4의 필름은 흰색에서 점차 어두운 갈색으로 변화하였으며, 모든 필름은 투명하였다.
- [121]
- [122] 필름의 청색광 차단 특성
- [123] 실험예 1
- [124] 필름의 청색광 차단 특성을 조사하기 위해, InGaN LED 칩(9W, 460nm)을 사용하여, 각각 실시예 1 내지 4, 비교예로서 PVA 필름, 유리 및 청색광 차단 필터(HD, CRYSTAL)에 청색광을 조사하였다(도 4(a) 참조). 이후, 투과된 청색광 스펙트럼을 도 4(b)에 도시하였고, 각 예에 따른 청색광 차단율을 도 4(c)에 도시하였다.
- [125] 도 4(b) 및 4(c)를 참조하면, 비교예인 유리, 청색광 차단 필터 및 PVA 필름은 청색광의 강도가 높게 나타났으며, 청색광 차단율이 10.2%로 이하로 나타나, 460nm 영역의 청색광을 거의 차단하지 못하는 것을 확인할 수 있었다.
- [126] 반면, 실시예 1 내지 4의 경우 청색광 차단율이 25.2% 이상으로 나타났으며, 특히 실시예 1에서 4(즉, C-1에서 C-4)로 갈수록 청색광 차단율이 높아지는 것으로 보아, 필름 내의 탄소 함유량이 높아질수록 460nm 영역에서의 광 차단율이 높아지는 것으로 여겨진다.
- [127] 구체적으로, 유리, 청색광 차단 필터 및 PVA 필름의 청색광 차단율은 각각

7.4%, 10.2% 및 10.8% 였으며, 실시예 1 내지 4의 경우, 실시예 1(25.2%), 실시예 2(46.5%), 실시예 3(53.8) 및 실시예 4(82.3%)로 측정되었다. 이는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 청색광 차단율이 PVA 필름에 비해, 각각 2.47배, 4.56배, 5.27배 및 8.07배 높다는 것을 의미한다.

[128] 한편, 실시예 1 내지 4의 녹색광의 강도는 실시예 1에서 실시예 4로 갈수록 증가하였으며, 이를 통해 필름 내의 탄소 양자점 함유량이 높아짐에 따라 녹색광의 강도는 증가하는 것을 알 수 있었다.

[129] 도 4(d)는 InGaN LED 칩(9W, 460nm)을 사용하여 청색광을 조사시킨 유리, 청색광 차단 필터, PVA 필름 및 실시예 4의 이미지를 나타낸다.

[130] 도 4(d)를 참조하면, 비교예인 유리, 청색광 차단 필터, PVA 필름의 경우, 청색광의 강도가 거의 변하지 않은 것을 알 수 있다. 반면, 실시예 4의 경우, LED 칩의 청색광 강도는 비교예들에 비해 현저하게 약한 것을 알 수 있다.

[131]

[132] 실험예 2

[133] 필름의 청색광 차단 특성을 조사하기 위해, 청색 레이저 다이오드(LD<200 mW, 405nm)를 사용하여, 각각 실시예 1 내지 4, 비교예로서 PVA 필름, 유리 및 청색광 차단 필터(HD, CRYSTAL)에 청색광을 투과시킨 후(도 5(a) 참조), 청색 레이저 다이오드에 의해 여기된 유리, 청색광 차단 필터, PVA 필름 및 실시예 1 내지 4의 이미지를 도 5(b)에 도시하였다.

[134] 비교예인 유리 및 PVA 필름의 경우, 투과된 청색광의 강도가 청색 레이저의 청색광 강도와 유사하였다. 그러나, 청색광 차단 필터를 사용한 경우, 대부분의 청색광이 차단되기에 매우 약한 청색광 강도를 나타냈다.

[135] 실시예 1 내지 4의 경우, 투과된 청색광의 강도는 필름의 탄소 양자점의 함유량이 증가함에 따라 점차적으로 감소하였으며, 청색광은 장파장으로 변환되어 육안으로 확인할 수 있었다.

[136] 특히, 탄소 양자점이 30wt% 이상으로 함유되는 경우에 필름을 투과하는 청색광의 양이 현저하게 감소되게 되며, 40wt%의 탄소 양자점이 함유된 필름(실시예 4)의 경우에는 청색광을 완전히 차단하는 것을 확인하였다.

[137]

[138] 필름의 UV광 차단 특성

[139] 필름의 UV광 차단 특성을 조사하기 위해, InGaN LED 칩(9W, 460nm) 대신에 UV LED 칩(3W, 370nm)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 실험을 수행하였다(도 6(a) 참조). 이후, 투과된 UV광 스펙트럼을 도 6(b)에 도시하였고, 각 예에 따른 UV광 차단율을 도 6(c)에 도시하였다.

[140] 도 6(b) 및 6(c)를 참조하면, 비교예인 유리 및 PVA 필름은 370nm 영역의 UV광을 거의 차단하지 못하는 것을 확인할 수 있었다.

[141] 반면, 실시예 1 내지 4의 경우 UV광 차단율이 51.4% 이상으로 나타났으며, 특히 실시예 1에서 4(즉, C-1에서 C-4)로 갈수록 UV광 차단율이 높아지는 것으로

보아, 필름 내의 탄소 함유량이 높아질수록 370nm 영역에서의 광 차단율이 높아지는 것으로 여겨진다.

[142] 구체적으로, 유리 및 PVA 필름의 UV광 차단율은 각각 3.6%, 31.7% 였으며, 실시예 1 내지 4의 경우, 실시예 1(51.4%), 실시예 2(85.8%), 실시예 3(93.8%) 및 실시예 4(95.9%)로 측정되었다.

[143] 특히, 실시예 3 및 4의 경우, 자외선 하에서 필름의 UV광 차단율은 90% 이상으로 우수하였으며, 이는 청색광 차단 필터의 UV광 차단율(94.1%)과 거의 유사하게 나타났다.

[144]

[145] 필름의 응용

[146] 일반 조명에서의 필름 응용 가능성을 확인하기 위해, 청색 InGaN LED 칩, YAG:Ce³⁺ 필름을 포함하는 백색 LEDs를 사용하여, 실시예 1 내지 4, 비교예로서 PVA 필름 및 청색광 차단 필터(HD, CRYSTAL)에 광을 조사하였다(도 7a 참조).

[147] 도 7(b)-7(f)는 실시예 1 내지 4 및 비교예들을 사용한 LED의 전자 형광 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[148] 도 7(b)를 참조하면, 청색광 차단 필터 및 PVA 필름을 사용한 경우, LED의 청색광 세기는 필름을 사용하지 않은 경우와 거의 차이가 없었다.

[149] 그러나, 도 7(c)-7(f)에 도시된 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 경우 탄소 양자점의 함유량이 증가함에 따라, 청색광 영역이 황색광 영역에 비해 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

[150] 위와 같이, 청색광 영역의 감소로 인해서, 상관색 온도(CCT) 값은 감소하게 되며, LED 광의 색은 차가운 색에서 따뜻한 색으로 점진적으로 바뀌게 된다(도 7(g) 참조).

[151] 그러나, 청색광 차단 필터 및 PVA 필름의 경우, LED 광의 상관색 온도(CCT) 값은 낮은 청색광 차단율로 인하여 거의 변화하지 않았다.

[152] 도 7(h)는 실시예 1 내지 4 및 비교예들을 사용한 LED의 CIE 좌표를 나타낸 도면이며, 실시예 1 내지 4 및 비교예들에 따른 상세한 CIE 좌표 및 상관색 온도(CCT)를 하기 표 1에 나타내었다.

[153]

[표1]

	CIE 좌표	CCT 온도(K)
No film	(0.284, 0.328)	8240
청색광 차단 필터	(0.290, 0.330)	7811
PVA 필름	(0.291, 0.341)	7563
실시예 1	(0.326, 0.350)	5722
실시예 2	(0.350, 0.419)	5030
실시예 3	(0.369, 0.465)	4703
실시예 4	(0.412, 0.492)	4343

- [154] 이러한 결과를 통해, 본 발명의 실시예에 따른 탄소 양자점을 포함하는 필름을 UVe 또는 청색 기반의 일반 조명에 적용하여, 인간의 눈에 해로운 UV광에서 청색광까지의 영역을 차단할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [155] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 액상 탄화수소 수용액을 고압 반응기에서 수열 합성함을 포함하는, 탄소 양자점 합성 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 액상 탄화수소는 아세톤, 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 이소프로필알코올, 이소프로필에테르, 아세트산 에틸, 뷰탄올, 헵탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 옥탄, 펜탄올, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 헥산, 페놀, 피롤, 올레산, 아세트산, 자일렌, 스타이렌, 디메틸포름아마이드, 이메틸 일산화황, 피리딘, 다이에틸 에테르, 테트라하이드로퓨란, 폼아마이드, 벤조나이트릴, 트리에틸아민, 테트라린, 벤질알코올, 아세트산 뷰틸, 아니솔, 벤조나이트릴, 트리클로로에틸렌, 다이뷰틸 에테르 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 탄소 양자점 합성 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 수열 합성은 100°C 내지 200°C의 온도로 수행하고,
탄소 양자점이 합성될 때까지 수행하는 것을 특징으로 하는, 탄소 양자점 합성 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 액상 탄화수소는 아세톤이고,
상기 수열 합성은 100°C 내지 200°C의 온도로 탄소 양자점이 합성될 때까지 수행하는 것을 특징으로 하는, 탄소 양자점 합성 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 수열 합성에서 합성된 생성물을 여과하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 탄소 양자점 합성 방법.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따라 합성되고,
표면에 하이드록시기, 에스테르기, 카보닐기 및 산 중에서 선택된 어느 하나 이상의 표면 작용기를 포함하는 것인, 탄소 양자점.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 탄소 양자점은 2.5 내지 9nm의 직경을 갖는 구 형상인 것인, 탄소 양자점.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 탄소 양자점은 320nm 이하의 자외선 영역에서 광을 흡수하며,
230 내지 250nm 범위의 파장 영역에서 하나 이상의 광흡수피크를 가지고,
280 내지 320nm 범위의 파장 영역에서 하나 이상의 광흡수피크를 갖는 것을 특징으로 하는, 탄소 양자점.
- [청구항 9] 액상 탄화수소 수용액을 고압 반응기에서 수열 합성하는 단계;
합성된 생성물을 고분자 수용액에 분산시키는 단계; 및

분산 용액을 도포한 후 건조시키는 단계;를 포함하는, UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법.

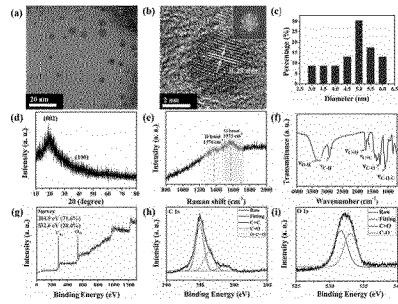
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
 상기 액상 탄화수소는 아세톤, 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 이소프로필알코올, 이소프로필에테르, 아세트산 에틸, 부탄올, 헵탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 옥탄, 펜탄올, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 헥산, 페놀, 피롤, 올레산, 아세트산, 자일렌, 스타이렌, 디메틸포름아마이드, 이메틸 일산화황, 피리딘, 다이에틸 에테르, 테트라하이드로퓨란, 폼아마이드, 벤조나이트릴, 트리에틸아민, 테트라린, 벤질알코올, 아세트산 부틸, 아니솔, 벤조나이트릴, 트리클로로에틸렌, 다이부틸 에테르 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
 상기 고분자 수용액은 폴리비닐알코올(PVA), 에틸렌비닐알코올 공중합체(EVOH), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리젯산(PLA), 폴리글리콜산(PGA), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리히드록시부틸산(PHB), 폴리메틸 메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌글리콜 (Polyethylene glycol), 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane), 폴리아크릴릭산(Polyacrylic acid), 폴리스티렌(Polystyrene), 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법.
- [청구항 12] 제9항에 있어서,
 상기 수열 합성하는 단계는 100°C 내지 200°C의 온도로 수행하고, 탄소 양자점이 합성될 때까지 수행하는 것을 특징으로 하는, UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
 상기 분산시키는 단계에서, 탄소 양자점을 고분자 수용액 전체 중량을 기준으로 10 내지 40wt% 첨가하는 것을 특징으로 하는, UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법.
- [청구항 14] 제9항에 있어서,
 상기 수열 합성하는 단계에서 합성된 생성물을 여과하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법.
- [청구항 15] 제9항에 있어서,
 상기 건조시키는 단계는 80 내지 100°C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는, UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법.
- [청구항 16] 제9항에 있어서,
 상기 액상 탄화수소는 아세톤이고,

상기 수열 합성하는 단계는 100°C 내지 200°C의 온도로 탄소 양자점이 합성될 때까지 수행하며,

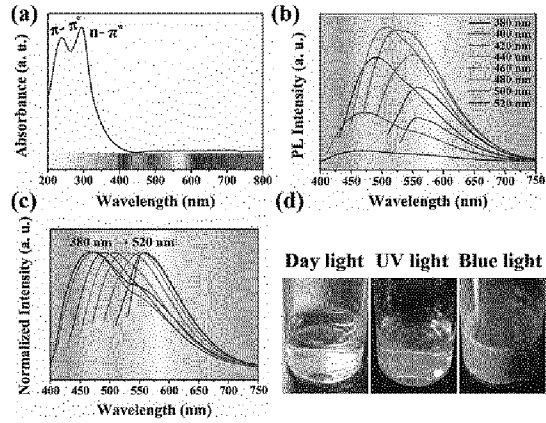
상기 분산시키는 단계에서, 탄소 양자점을 고분자 수용액 전체 중량을 기준으로 10 내지 40wt% 첨가하는 것을 특징으로 하는, UV광 및 청색광 차단 필름 제조 방법.

- [청구항 17] 제9항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따라 제조되고,
UV광 차단율이 50% 이상이고, 청색광 차단율이 25% 이상인 것인, UV광 및 청색광 차단 필름.
- [청구항 18] 제17항에 있어서,
500nm 이상의 가시광선 영역에서, 상기 필름의 광 투과율은 70% 이상인 것을 특징으로 하는, UV광 및 청색광 차단 필름.
- [청구항 19] 제17항에 있어서,
상기 필름은 320nm 이하의 자외선 영역에서 광을 흡수하며,
230 내지 250nm 범위의 파장 영역에서 하나 이상의 광흡수피크를 가지고,
280 내지 320nm 범위의 파장 영역에서 하나 이상의 광흡수피크를 갖는 것을 특징으로 하는, UV광 및 청색광 차단 필름.
- [청구항 20] 제17항에 있어서,
상기 필름의 두께는 15 μ m 이하인 것을 특징으로 하는, UV광 및 청색광 차단 필름.

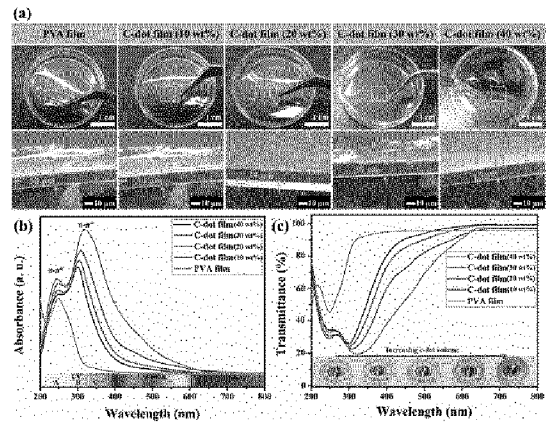
[도1]



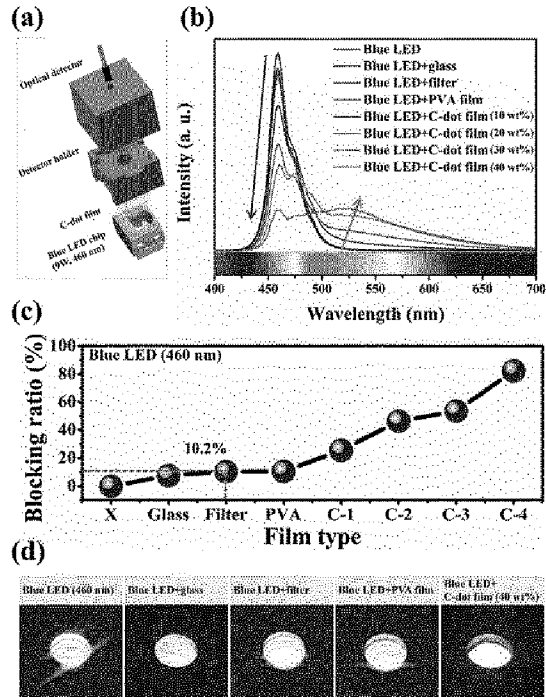
[도2]



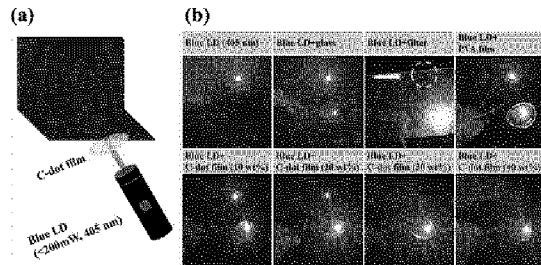
[도3]



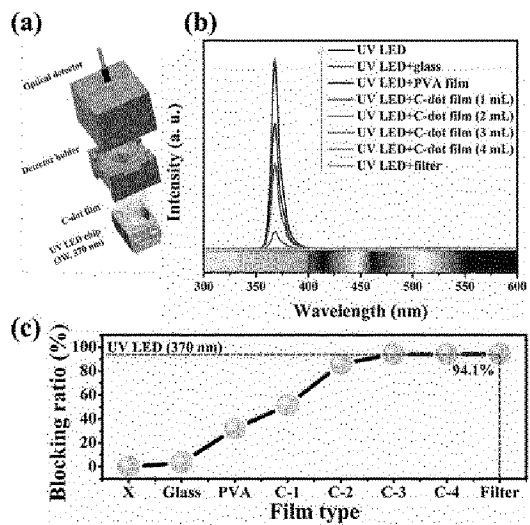
[도4]



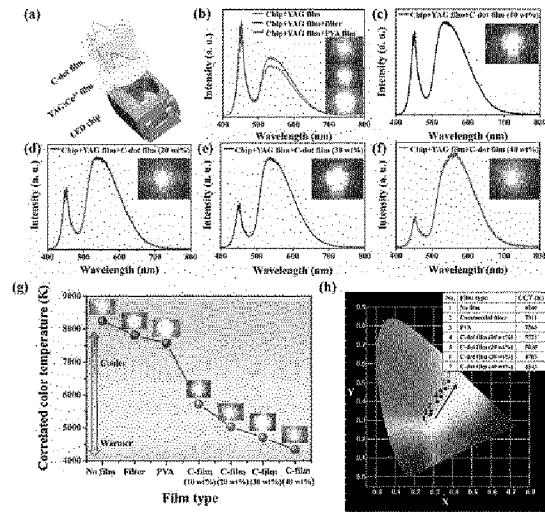
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/007180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/65(2006.01)i; **C08J 5/18**(2006.01)i; **C08K 3/04**(2006.01)i; **C08L 101/00**(2006.01)i; B82Y 20/00(2011.01)n; B82Y 40/00(2011.01)n

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)

C09K 11/65; B01J 21/18; B01J 35/02; B82Y 15/00; C09D 11/03; C09K 11/02; H01L 33/04; H01L 33/50; C08J 5/18; C08K 3/04; C08L 101/00; B82Y 20/00; B82Y 40/00

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: 탄소 양자점(carbon quantum dot), 수열 반응(hydrothermal reaction), 고압 반응기(high press reactor), 청색광(bule light)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1403534 B1 (PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 03 June 2014. See paragraphs [0016], [0031]-[0064] and [0113] and claims 1 and 7.	1-8
Y		9-20
Y	KR 10-2016-0067812 A (PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 14 June 2016. See paragraphs [0032] and [0043]-[0051].	9-20
X	PARK, Sung Jun et al. Ultraviolet to blue blocking and wavelength convertible films using carbon dots for interrupting eye damage caused by general lighting. Nano Energy. 2019, vol. 60, pp. 87-94(Published online on 13 March 2019). See abstract and pages 87-93. * The above document is a document declaring exceptions to lack of novelty in the earlier application that serves as a basis for claiming priority of the present international application.	1-20



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

22 October 2020

Date of mailing of the international search report

22 October 2020

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon, Republic of Korea
35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/007180**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0041430 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 22 April 2019. See paragraph [0310] and claims 18 and 21.	1-20
A	KR 10-2018-0120334 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 06 November 2018. See paragraphs [0019]-[0020].	1-20
A	JP 2018-035035 A (KANSAI UNIV) 08 March 2018. See paragraph [0016] and claim 1.	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/007180

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-1403534	B1	03 June 2014	WO	2014-193089	A1	04 December 2014
KR	10-2016-0067812	A	14 June 2016	KR	10-1599760	B1	04 March 2016
KR	10-2019-0041430	A	22 April 2019	CN	109652076	A	19 April 2019
				US	2019-0112523	A1	18 April 2019
KR	10-2018-0120334	A	06 November 2018	None			
JP	2018-035035	A	08 March 2018	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09K 11/65(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i, B82Y 20/00(2011.01)n, B82Y 40/00(2011.01)n

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09K 11/65; B01J 21/18; B01J 35/02; B82Y 15/00; C09D 11/03; C09K 11/02; H01L 33/04; H01L 33/50; C08J 5/18; C08K 3/04; C08L 101/00; B82Y 20/00; B82Y 40/00

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: 탄소 양자점(carbon quantum dot), 수열반응(hydrothermal reaction), 고압 반응기(high press reactor), 청색광(blue light)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1403534 B1 (부경대학교 산학협력단) 2014.06.03 단락 [0016], [0031]-[0064], [0113] 및 청구항 1, 7	1-8
Y		9-20
Y	KR 10-2016-0067812 A (부경대학교 산학협력단) 2016.06.14 단락 [0032], [0043]-[0051]	9-20
X	PARK, SUNG JUN 등, Ultraviolet to blue blocking and wavelength convertible films using carbon dots for interrupting eye damage caused by general lighting, Nano Energy, 2019년, 60권, 페이지 87-94(2019.03.13 온라인 공개) 요약 및 페이지 87-93 *위 문헌은 본 국제출원의 우선권주장의 기초가 되는 선출원에서 `공지에외주장`된 문헌임	1-20
A	KR 10-2019-0041430 A (삼성전자주식회사) 2019.04.22 단락 [0310] 및 청구항 18, 21	1-20
A	KR 10-2018-0120334 A (성균관대학교산학협력단) 2018.11.06 단락 [0019]-[0020]	1-20
A	JP 2018-035035 A (KANSAI UNIV) 2018.03.08 단락 [0016] 및 청구항 1	1-20

☐ 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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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

2020년 10월 22일 (22.10.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 10월 22일 (22.10.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

한인호

전화번호 +82-42-481-3362



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1403534 B1	2014/06/03	WO 2014-193089 A1	2014/12/04
KR 10-2016-0067812 A	2016/06/14	KR 10-1599760 B1	2016/03/04
KR 10-2019-0041430 A	2019/04/22	CN 109652076 A	2019/04/19
		US 2019-0112523 A1	2019/04/18
KR 10-2018-0120334 A	2018/11/06	없음	
JP 2018-035035 A	2018/03/08	없음	