

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 1월 2일 (02.01.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/004927 A1

(51) 국제특허분류:

C08J 5/18 (2006.01) *C08L 33/00* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) *C08F 2/50* (2006.01)
C09K 11/02 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08K 9/10 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)

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.

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/007711

(22) 국제출원일: 2019년 6월 26일 (26.06.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0075242 2018년 6월 29일 (29.06.2018) KR

(71) 출원인: (주)이노큐디 (INNO QD CO., LTD) [KR/KR]; 16954 경기도 용인시 기흥구 흥덕1로 13, 1206호, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 최재균 (CHOI, Jae Gyun); 16809 경기도 용인시 수지구 성북2로 174, 110동 903호, Gyeonggi-do (KR). 권오관 (KWON, Oh Kwan); 14046 경기도 안양시 동안구 평촌대로 253번길 18, 616동 1401호, Gyeonggi-do (KR). 부종욱 (BU, Jong Uk); 13602 경기도 성남시 분당구 불정로 119, 804동 101호, Gyeonggi-do (KR). 박철 (PARK, Chul); 16908 경기도 용인시 기흥구 용구대로 2460, 105동 1202호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 김병필 (KIM, Byeong Pil); 06627 서울시 서초구 사임당로 174, 903호, 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,

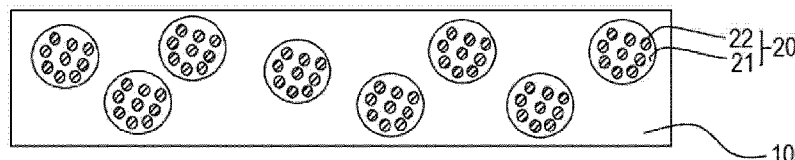
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING QUANTUM DOT FILM, QUANTUM DOT FILM PREPARED THEREBY, AND WAVELENGTH CONVERSION SHEET AND DISPLAY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 양자점 필름의 제조방법, 이로써 제조된 양자점 필름, 및 이를 포함하는 파장변환 시트 및 디스플레이



50

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a quantum dot film in which encapsulated quantum dots are dispersed, which improves the quantum dot efficiency by uniformly dispersing quantum dots in a matrix resin, and which can prevent deterioration of the quantum dots by encapsulation. The present invention also relates to the quantum dot film prepared thereby, and a wavelength conversion sheet and a display comprising same.

(57) 요약서: 본 발명은 매트릭스 수지 내 양자점을 균일하게 분산시켜 양자점 효율이 향상되고, 캡슐화를 통해 양자점의 열화를 방지할 수 있는 캡슐화된 양자점이 분산된 양자점 필름의 제조방법, 이로써 제조된 양자점 필름, 이를 포함하는 파장변환 시트 및 디스플레이에 관한 것이다.



WO 2020/004927 A1

명세서

발명의 명칭: 양자점 필름의 제조방법, 이로써 제조된 양자점 필름, 및 이를 포함하는 파장변환 시트 및 디스플레이

기술분야

- [1] 본 발명은 캡슐화된 양자점이 분산된 양자점 필름의 제조방법, 이로써 제조된 양자점 필름을 포함하는 파장변환 시트 및 디스플레이에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 양자점(QD: Quantum Dot)은 수 나노미터 크기를 갖는 초미세 반도체 입자를 말한다. 상기 양자점은 빛에 노출되면 불안정한 상태의 전자가 전도대에서 가전자대로 내려오면서 특정 주파수의 빛을 방출한다.
- [3] 통상 양자점은 입자가 작을수록 짧은 파장의 빛이 발생하고, 입자가 클수록 긴 파장의 빛을 방출한다. 따라서 양자점의 크기를 조절하면 원하는 파장의 가시광선을 표현하고, 여러 크기의 양자점을 이용하여 다양한 색을 동시에 구현할 수도 있다. 따라서, 양자점의 크기를 제어하여 원하는 천연색을 구현할 수 있으며, 색재현율이 좋고 휘도 또한 양호하여 차세대 광원으로 주목받고 있다.
- [4] 양자점은 필름으로 형성 후 양측에 배리어 필름을 장착하여 파장변환 시트를 제작하고, 이를 LCD(Liquid Crystal Display) 백라이트 유닛의 도광판에 적용하고 있다. 상기 백라이트 유닛에서 조사되는 청색광이 양자점 시트를 통과하면, 적색 양자점은 적색으로, 녹색 양자점은 녹색으로 변환되어 발광하고, 청색광은 그대로 발산되어, 풀컬러(full color)의 구현이 가능하다. 이러한 QD를 이용한 디스플레이는 자연광에 가까운 청색과 녹색과 적색의 조합이 가능하여, 기존의 형광체가 내지 못했던 넓은 범위의 자연광에 가까운 색상을 발현할 수 있다는 이점이 있다.
- [5] 종래 양자점 필름은 경화성 수지에 양자점을 혼합한 후, 도막을 형성하는 방식으로 제조된다. 상기 양자점은 수 나노미터의 크기를 갖기 때문에 서로 간의 뭉침 현상이 발생하여 경화성 수지 내에 균일한 분산을 이루기가 어려워 발광 균일성이 크게 저하된다. 특히, 양자점의 외부로부터 침투하는 수분이나 공기(즉, 산소)와 접촉하여 광 변환 효율이 급격히 저하되며, 디스플레이의 수명이 저하되는 문제가 있다.
- [6] 또한, 파장변환 시트는 다층 구조 형태로 제작되는데, 양자점 필름과 배리어 필름 간 부착력이 낮을 경우 수분 및 공기의 침투가 더욱 용이해져 양자점 필름에 배리어 필름으로부터 박리되고, 양자점이 산화된다는 문제가 발생한다.
- [7] 이 문제는 소수성의 수지로 양자점을 캡슐화하는 방식으로 극복할 수 있는데, 상기 소수성의 수지가 배리어 필름과의 낮은 부착력을 나타내 또 다른 문제를 양산한다.

- [8] 최근, 양자점의 균일한 분산과 배리어 필름과의 부착력을 위해, 양자점을 캡슐화된 형태로 입자화하고, 이 캡슐화된 양자점을 배리어 필름과 높은 밀착력을 갖는 수지로 매트릭스 수지 내 분산하는 방식이 제안되었다. 그러나 이렇게 제조된 양자점 필름은 양자점의 캡슐화 시 서로 응집되는 문제가 발생하여 입자 크기 분포가 매우 넓어 발광 효율이 낮아지는 문제가 발생하였다.
- [9] 이를 위해 대한민국 등록특허 제10-1396871호에서는 양자점의 표면을 폴리에틸렌계 왁스(Polyethylene-based wax), 폴리프로필렌계 왁스(Polypropylene-based wax) 또는 아마이드계 왁스(Amide-based wax)로 캡슐화하여 분산 안정성, 자외선 안정성 및 열/수분 안정성을 높이고자 하는 시도가 있었다. 상기 왁스는 1 mg KOH/g 내지 200 mg KOH/g 범위의 산가를 갖는 극성 왁스로서, 통상 소수성의 양자점과 혼합 시 균일한 분산을 이루기 어려운 문제가 발생하였다.
- [10] 상기 특허 이외에 다수의 특허에서 왁스를 이용하여 캡슐화하는 방식이 제안되었다. 일례로, US 9,534,313, US 2002-0096795 및 US 2006-0286378 등에서 왁스의 사용을 언급하고 있다. 그러나 이들 특허에서는 단순히 공지된 왁스의 내용만을 언급하고 있을 뿐 구체적인 실시예나 이를 이용하여 양자점의 분산이나 효과에 대해선 전혀 제시하고 있지 않다. 더욱이 이들 특허 모두 파장변환 시트에 대한 언급이 전혀 없다.
- [11] 한편, 양자점을 갖는 파장변환 시트 제조와 관련하여 에멀전을 이용한 방식이 제안되었다.
- [12] 대한민국 공개특허 제10-2016-0069393호 및 제10-2013-0027317호에는 소수성 고분자, 양자점 및 톨루엔이 갖는 소수성과 물과 같은 극성 용매에 분산시켜 극성/비극성 차이에 의해 에멀전을 제조하였다. 이어, 에멀전 내 용매를 제거하여 분말 상태의 양자점-고분자 비드를 수득하고, 이를 아크릴계 모노머와 혼합하여 콜로이드를 제조하고, 이를 경화함으로써 양자점 필름을 제조하였다. 상기 방식은 캡슐화와 경화를 각각 수행함으로써 균일한 크기 캡슐화된 양자점을 제조할 수 있다고 하였으나, 용매(물, 톨루엔 등)의 제거시 양자점-고분자 비드 간의 응집이 발생하고, 아크릴계 모노머 내에서 낮은 분산성으로 인해 실질적으로 균일한 입자 제조가 어렵다는 점이 있다. 또한, 용매 제거, 분말 수득 등 공정이 복잡해지고 비용이 증가하는 문제가 발생하였다.
- [13] 이에, 대한민국 공개특허 제10-2017-0092934호에서는 소수성 고분자, 양자점을 내부상으로 하고, 외부상으로 아크릴계 수지를 사용한 에멀전을 제시하였다. 양자점 필름을 제조하기 위해 상기 에멀전을 기판 상에 코팅 후 수은 등을 사용하여 1회의 자외선 경화를 수행하였다. 이 방식은 공정이 간단하다는 이점이 있으나, 1회 자외선 경화 만으로 내부상을 이루는 액적 간 유착이 발생하여 양자점의 캡슐화를 안정적으로 이룰 수 없었다.
- [14] [선행기술문헌]

- [15] (1) 대한민국 공개특허 제10-2016-0069393호, (2016.06.16), 광 변환 복합재의 제조방법, 광 변환 복합재, 이를 포함하는 광변환 시트, 백라이트 유닛 및 표시장치
- [16] (2) 대한민국 공개특허 제10-2013-0027317호 (2013.03.15), 양자점 복합체 및 이의 제조 방법
- [17] (3) 대한민국 공개특허 제10-2017-0092934호 (2017.08.14), 광학 필름용 조성물 및 이를 포함하는 광학 필름
- [18] (4) 대한민국 등록특허 제10-1396871호 (2014년05월19일), 복합체, 이를 포함하는 조성물 및 장치
- [19] (5) US 9,534,313 (2017-01-03), Particles including nanoparticles dispersed in solid wax, method and uses thereof
- [20] (6) US 2002-0096795 (2003-03-04), Encapsulation of discrete quanta of fluorescent particles
- [21] (7) US 2006-0286378 (2006-12-21), Nanostructured composite particles and corresponding processes

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [22] 이에 본 발명자들은 상기한 문제를 다각적으로 고려하여 연구를 지속적으로 수행하였으며, 에멀전 형태의 조성물을 설계하였고, 특히 비극성의 폴리올레핀계 왁스 및 양자점을 포함하여 에멀전의 내부상을 제조하고, 광경화가 가능한 외부상을 제조하여, 상기 내부상 및 외부상의 경화를 서로 다른 방법으로 각각 수행할 때 양자점의 분산성, 입자의 균일성, 공정 상의 편의성, 배리어 필름에 대한 부착력 등 여러 가지 면에서 이점이 있으며, 얻어진 양자점 필름 및 파장변환 시트의 물성이 개선됨을 확인하였다.
- [23] 따라서, 본 발명은 경화성 에멀전 조성물을 이용한 양자점 필름의 제조방법 및 이렇게 제조된 양자점 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [24] 또한, 본 발명은 상기 양자점 필름을 포함하는 파장변환 시트 및 이를 구비한 디스플레이를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [25] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 매트릭스 수지 내 캡슐화 수지에 의해 양자점이 캡슐화된 입자가 분산된 양자점 필름 제조를 위해,
- [26] 양자점 및 비극성 폴리올레핀계 왁스를 포함하는 내부상(inner phase)과, 광경화성 중합 화합물 및 광개시제를 포함하는 외부상(outer phase)으로 이루어지며, 상기 외부상에 내부상이 액적 상태로 분산된 경화성 에멀전 조성물을 제조하는 단계;
- [27] 상기 경화성 에멀전 조성물을 비극성 폴리올레핀계 왁스의 용점 이하로 낮춰 내부상의 양자점을 캡슐화하는 단계; 및

- [28] 얻어진 분산액을 광조사하여 외부상의 경화를 수행하는 단계를 포함하여 제조한다.
- [29] 이때 상기 비극성 폴리올레핀계 왁스가 하기 화학식 1 및 화학식 2의 반복 구조를 포함한다.
- [30] [화학식 1]
- [31] $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_a-$
- [32] [화학식 2]
- [33] $-\text{[CH}_2\text{-CHR}_1\text{]}_b-$
- [34] (상기 화학식 1 및 2에서, R_1 은 C1~C15의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, $0.01 \leq b \leq 0.96$ 이고, $a+b=1$ 을 만족한다.)
- [35] 상기 비극성 폴리올레핀계 왁스는 중량평균분자량이 300 내지 30,000이고, 용점이 40 내지 180°C인 것을 특징으로 한다.
- [36] 또한, 상기 비극성 폴리올레핀계 왁스는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 왁스, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 왁스, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 왁스 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [37] 또한, 본 발명은 한 쌍의 배리어 필름 사이에 상기 양자점 필름이 개재된 파장변환 시트 및 이를 구비한 디스플레이를 제공한다.

발명의 효과

- [38] 본 발명에서 제시하는 경화성 에멀전 조성물은 에멀전을 이용한 방식으로 제조함에 따라 종래 제조 공정 중 양자점이 응집되는 문제를 해소하여 양자점을 갖는 양자점 필름을 안정적으로 제조할 수 있다.
- [39] 이렇게 제조된 양자점 필름은 매트릭스 수지 내 양자점을 고농도로 균일하게 분산시켜 양자점의 변환 효율을 높일 수 있으며, 양자점을 캡슐화하는 캡슐화 수지와 매트릭스 수지를 구성하는 수지로 인해 외부로부터 수분이나 산소 침투를 방지하고, 광학적으로 우수한 광투과도를 지닐 뿐만 아니라 양자점의 열화를 방지한다.
- [40] 상기 양자점 필름은 디스플레이용 파장변환 시트에 적용 가능하며, 고품위의 화면을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [41] 도 1은 본 발명에 따른 양자점 필름을 보여주는 단면도이다.
- [42] 도 2는 본 발명에 따른 캡슐화된 양자점 입자의 다른 예시에 대한 단면도이다.
- [43] 도 3은 세라믹 나노 입자를 사용한 경우 양자점 간 뭉침을 억제하는 것을 보여주는 모식도이다.
- [44] 도 4는 세라믹 나노 입자에 의한 열의 흡수를 보여주는 모식도이다.
- [45] 도 5는 이중 캡슐화된 양자점을 포함하는 양자점 필름의 단면도이다.
- [46] 도 6은 세라믹 나노 입자를 포함하는 캡슐화된 양자점 입자를 보여주는 단면도이다.

- [47] 도 7은 본 발명에 따른 경화성 에멀전 조성물을 이용한 양자점 필름의 제조를 보여주는 순서도이다.
- [48] 도 8은 경화성 에멀전 조성물의 제조를 보여주는 모식도이다.
- [49] 도 9는 경화성 에멀전 조성물을 이용하는 양자점 필름의 제조를 보여주는 모식도이다.
- [50] 도 10은 본 발명의 일 구현예에 따른 파장변환 시트를 보여주는 단면도이다.
- [51] 도 11은 실시예 2, 도 12는 실시예 4, 도 13은 비교예 2에서 제조한 파장변환 시트의 형광 현미경 이미지이다.
- [52] [부호의 설명]
- [53] 10: 매트릭스 수지 20: 캡슐화된 입자
- [54] 21: 캡슐화 수지 22: 양자점
- [55] 23: 세라믹 나노 입자 50: 양자점 필름
- [56] 60: 제1배리어 필름 70: 제2배리어 필름
- [57] 100: 파장변환 시트

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [58] 도 1은 본 발명에 따른 양자점 필름의 단면도이다.
- [59] 도 1을 보면, 양자점 필름(50)은 매트릭스 수지(10) 내에 캡슐화 수지(21)에 의해 양자점(22)이 캡슐화된 입자(20)가 분산된 구조를 갖는다.
- [60] 본 발명에 따른 양자점 필름(50)은 캡슐화된 입자(20)가 매트릭스 수지(10) 내 균일하게 분산된 구조를 가지며, 이를 위해 제조 방법에 있어 경화성 에멀전 조성물 형태로 제조하되, 내부상으로 비극성 폴리올레핀계 왁스를 사용하여 양자점을 캡슐화하고, 광조사를 통해 외부상의 광경화를 독립적으로 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [61] 경화성 에멀전 조성물
- [62] 양자점을 이용한 필름의 제조에 있어 양자점의 균일한 분산은 매우 강조되고 있다. 양자점들이 필름 내에 분산이 잘 이루어지지 않는다면 거시적으로는 색 변환에 편차가 일어날 수 있고 미세하게는 양자점 간 에너지 이동으로 인해 그 효율이 매우 떨어질 수 있다.
- [63] 본 발명은 상기한 구조의 양자점 필름(50)을 제조하기 위해, 내부상 및 외부상이 존재하는 에멀전 형태의 경화성 에멀전 조성물을 제조하고, 상기 에멀전을 통해 양자점(22)의 캡슐화 및 매트릭스 수지(10)의 경화를 수행하되, 서로 다른 경화 시스템을 이용하여 제조한다.
- [64] '에멀전'은 서로 섞이지 않는 2개 이상의 상(phase) 중 어느 한 영역은, 층 내에서 외부상(outer phase, 또는 연속상(continuous phase))을 형성하고 있고, 다른 하나의 영역은 상기 외부상 내에 분산되어 내부상(inner phase, 또는 분산상(dispersed phase))을 이루고 있는 형태의 층을 의미할 수 있다. 상기에서 내부상 및 외부상은 각각 고상, 반고상 또는 액상일 수 있고, 서로 동일한 상이거나, 다른 상일 수

있다. 통상적으로 에멀전은 서로 섞이지 않는 2개 이상의 액상에 대하여 주로 사용되는 용어이지만, 본 출원에서의 용어 에멀전은 반드시 2개 이상의 액상에 의해서 형성된 에멀전만 의미하는 것은 아니다.

[65] 본 발명의 경화성 에멀전 조성물은 내부상에 양자점(22) 및 캡슐화 수지(21)를 포함하고, 외부상에는 매트릭스 수지(10) 제조를 위한 광경화성 중합 화합물이 존재하며, 이들은 소수성/친수성의 특성으로 인해 서로 상분리된다.

[66] 이때 '소수성'은 물과 같은 수성 용매에 대해 낮은 분자간 인력을 나타내는 물질을 의미하고, '친수성'은 물과 같은 수성 용매에 대해 높은 분자간 인력을 나타내는 물질을 의미한다. 이때 상기 소수성 및 친수성의 구분의 기준은 서로 상대적인 것으로 상분리 되어 각자의 영역을 형성할 수 있을 정도라면, 특별히 제한되지 않는다.

[67] 본 발명의 경화성 에멀전 조성물은 양자점(22) 및 캡슐화 수지(21)가 액적 상태로 소수성인 영역을 이루고, 광경화성 중합 화합물이 친수성인 영역을 이루며, 이들은 서로 섞이지 않는 2개의 영역들이 서로 분리되어 있다는 점을 확인할 수 있는 상태가 된다는 것을 의미한다. 이러한 상분리로 인해 내부상 및 외부상 각각의 경화를 독립적으로 수행할 수 있다. 또한, 캡슐화 수지(21)의 경화는 온도 조절(예, 열의 인가 또는 열의 제거)에 의해 가능하고, 매트릭스 수지(10)는 광의 조사에 의해 가능함에 따라, 캡슐화 수지(21) 및 매트릭스 수지(10) 각각의 경화를 안정적으로 수행할 수 있다.

[68] 특히, 본 발명의 경화성 에멀전 조성물은 양자점(22)을 고농도로 사용할 수 있으며, 액적의 크기가 일정함에 따라 캡슐화 수지(21)에 의해 양자점(22)이 캡슐화된 입자(20)의 크기가 균일하다.

[69] 이하 경화성 에멀전 조성물의 구체적인 구성에 대해 상세히 설명한다.

[70] (i) 내부상 조성물

[71] '내부상 조성물(Inner phase composition)'은 경화성 에멀전 조성물 내 불연속적으로 분산되어 존재하는 조성을 의미한다. 상기 내부상 조성물은 캡슐화된 입자(20)를 제조하기 위한 것으로, 양자점(22) 및 캡슐화 수지(21)를 포함한다.

[72] 양자점(22)은 양자 고립 효과(quantum confinement effect)를 통해, 광원으로부터 주입되는 광을 흡수한 다음 양자점(22)이 갖는 밴드갭에 대응하는 파장을 갖는 광의 파장을 변환시켜 출사한다.

[73] 상기 양자점(22)은 II-VI족, III-V족, IV-VI족, IV족 반도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 반도체를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 양자점(22)은, 예를 들면, CdS, CdO, CdSe, CdTe, Cd₃P₂, Cd₃As₂, ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, MnS, MnO, MnSe, MnTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, HgI₂, AgI, AgBr, Al₂O₃, Al₂S₃, Al₂Se₃, Al₂Te₃, Ga₂O₃, Ga₂S₃, Ga₂Se₃, Ga₂Te₃, In₂O₃, In₂S₃, In₂Se₃, In₂Te₃, SiO₂, GeO₂, SnO₂, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbO₂, PbS, PbSe, PbTe, AlN, AlP,

AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, GaInP₂, InN, InP, InAs, InSb, In₂S₃, In₂Se₃, TiO₂, BP, Si, Ge, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 반도체 결정을 포함하는 단일층 또는 다중층 구조의 입자일 수 있다.

[74] 또한, 상기 양자점(22)은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe과 같은 II-VI족 화합물 반도체 나노결정, GaN, GaP, GaAs, InP, InAs와 같은 III-V족 화합물 반도체 나노결정 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 상기 중심 입자는 코어/셸 구조를 가질 수 있고, 상기 중심 입자의 코어 및 셸(Shell) 각각은 상기 예시한 화합물들을 포함할 수 있다. 상기 예시한 화합물들은 각각 단독으로 또는 2 이상이 조합되어 상기 코어나 셸에 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 중심 입자는 CdSe를 포함하는 코어 및 ZnS를 포함하는 셸을 갖는 CdSe-ZnS(코어/셸) 구조를 가질 수 있다.

[75] 또한, 양자점(22)의 입자는 코어/셸 구조 또는 얼로이 구조를 가질 수 있다. 코어 셸 구조를 갖는 양자점(22)은 씨드의 결정 구조를 성장 시킴에 있어 다른 성분을 넣어 다양한 모습으로 셸 층을 성장시킬 수 있다. 코어 셸 구조를 형성시키는 경우 고발광효율, 고발광 선명도 등의 특성을 만족시키면서 열적 안정성 또는 절연성과 같은 다른 특성도 동시에 만족시킬 수 있는 장점이 있다. 이러한 코어/셸 구조 또는 얼로이 구조를 갖는 양자점(22) 입자는 CdSe/ZnS, CdSe/ZnSe/ZnS, CdSe/CdS_x(Zn_{1-y}Cd_y)S/ZnS, CdSe/CdS/ZnCdS/ZnS, InP/ZnS, InP/Ga/ZnS, InP/ZnSe/ZnS, PbSe/PbS, CdSe/CdS, CdSe/CdS/ZnS, CdTe/CdS, CdTe/ZnS, CuInS₂/ZnS, Cu₂SnS₃/ZnS 일 수 있다.

[76] 또한, 양자점(22)은 페로브스카이트 나노결정 입자일 수 있다. 페로브스카이트는 ABX₃, A₂BX₄, ABX₄ 또는 A_{n-1}B_nX_{3n+1}(n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고, 상기 A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, 상기 B는 금속 물질이고, 상기 X는 할로젠 원소일 수 있다.

[77] 상기 유기암모늄은 아미디늄계 유기이온, (CH₃NH₃)_n, ((C_xH_{2x+1})_nNH₃)₂(CH₃NH₃)_n, (RNH₃)₂, (C_nH_{2n+1}NH₃)₂, (CF₃NH₃)₂, (CF₃NH₃)_n, ((C_xF_{2x+1})_nNH₃)₂(CF₃NH₃)_n, ((C_xF_{2x+1})_nNH₃)₂ 또는 (C_nF_{2n+1}NH₃)₂이고(n은 1이상인 정수, x는 1이상인 정수), 상기 알칼리금속 물질은 Na, K, Rb, Cs 또는 Fr일 수 있다. 상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po, 또는 이들의 조합의 이온이고, 상기 X는 Cl, Br, I 이온 또는 이들의 조합일 수 있다.

[78] 또한, 양자점은 도핑된 페로브스카이트 나노결정 입자일 수 있다. 상기 도핑된 페로브스카이트는 ABX₃, A₂BX₄, ABX₄ 또는 A_{n-1}B_nX_{3n+1}(n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고, 상기 A의 일부가 A'로 치환되거나, 상기 B의 일부가 B'로 치환되거나, 상기 X의 일부가 X'로 치환된 것을 특징으로 하고, 상기 A 및 A'는 유기암모늄이고, 상기 B 및 B'는 금속물질이고, 상기 X 및 X'는 할로젠 원소일 수 있다.

[79] 이때, 상기 A 및 A'는 아미디늄계 유기이온, (CH₃NH₃)_n, ((C_xH_{2x+1})_nNH₃)₂(CH₃NH₃)_n, (RNH₃)₂, (C_nH_{2n+1}NH₃)₂, (CF₃NH₃)₂, (CF₃NH₃)_n, ((C_xF_{2x+1})_nNH₃)₂(CF₃NH₃)_n, ((C_xF_{2x+1})_nNH₃)₂ 또는 (C_nF_{2n+1}NH₃)₂이고(n은 1이상인 정수, x는 1이상인 정수), 상기 B 및 B'는 금속물질이고, 상기 X 및 X'는 할로젠 원소일 수 있다.

$n\text{NH}_3)_2$ 또는 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{NH}_3)_2$ 이고 (n 은 1이상인 정수, x 는 1이상인 정수), 상기 B 및 B'는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi 또는 Po이고, 상기 X 및 X'는 Cl, Br 또는 I일 수 있다.

- [80] 상기 양자점(22)은 구형, 타원형, 로드형, 와이어, 피라미드, 입방체 또는 다른 기하학적 또는 비기하학적 형상일 수 있다. 통상 구형 또는 타원형의 나노 입자로, 평균 입경이 1 내지 10nm를 가지며, 그 크기에 따라 발광 파장이 달라지므로, 적절한 크기의 양자점(22)을 선택하여 원하는 색깔의 광을 얻을 수 있다. 통상 입도가 더 큰 양자점(22)은, 동일한 재료로부터 제조되었지만 입도가 더 작은 양자점(22)과 비교하였을 때, 더 낮은 에너지의 광을 방출한다. 본 발명에서는 상기 양자점(22)으로, 예를 들면, 청색광을 적색광으로 변환시키는 양자점(22), 청색광을 녹색광으로 변환시키는 양자점(22) 및 녹색광을 적색광으로 변환시키는 양자점(22)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [81] 특히 양자점(22)은 용매(예, 톨루엔)에 분산된 콜로이드(또는 분산액) 상태로 공급되며 표면 안정화를 위해 리간드가 부착된 형태로 공급된다. 이때 리간드는 소수성의 유기 리간드로서 양자점(22)의 분산성을 높이고 이들끼리 서로 뭉치는 현상을 막아준다. 상기 리간드는 사용 전에 제거하거나 다른 리간드로 치환시켜 사용한다. 상기 리간드는 서로 인접한 양자점(22)이 쉽게 서로 응집되어 소광(quenching)되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 상기 리간드는 양자점(22)과 결합하여, 양자점(22)이 소수성을 갖도록 한다. 이에 따라, 양자점(22) 및 상기 리간드를 포함하는 양자점(22)을 코팅층 또는 필름 형성용 수지(resin)에 분산시키는 경우, 리간드가 없는 양자점(22)에 비해 수지에 대한 분산성이 향상될 수 있다.
- [82] 상기 리간드는 화학식 $-(\text{CH}_2)_p-\text{R}_2$ ($1 \leq p \leq 40$, $\text{R}_2 = \text{OH}$, CO_2H , NH_2 , SH , 또는 PO)로 표시될 수 있다. 바람직하기로, $6 \leq p \leq 30$ 이고, CH_2 로 표시되는 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.
- [83] 구체적인 예로, 상기 리간드로는 헥사데실아민(hexadecylamine), 옥타데실아민(octadecyl amine), 옥틸아민(octylamine), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine), 트리페놀포스핀(triphenolphosphine), t-부틸포스핀(t-butylphosphine), 트라이옥틸포스핀 산화물(trioctylphosphine oxide), 피리딘(pyridine) 또는 싸이오펜(thiophene)일 수 있으며, 바람직하기로는 옥타데실아민일 수 있다.
- [84] 캡슐화 수지(21)는 복수 개의 양자점(22)을 캡슐화하여 매트릭스 수지(10) 내 균일하게 분산을 이룰 수 있는 것으로, 소수성 특성으로 인해 양자점(22)과 상용성이 좋아 이들과 함께 균일하게 내부상으로 존재할 수 있다. 상기 캡슐화 수지(21)는 소수성을 갖는 수지면 어느 것이든 가능하나 바람직하기로 왁스계 화합물이 사용될 수 있다. 이들은 열에 의해 고상화가 일어날 수 있는 화합물이다.

- [85] 왁스계 화합물은 상온에서는 고체 상태이나 40 내지 180°C에서 용점을 가져 상기 용점 이상으로 온도를 높이면 유체로 변하는 것으로, 수백에서 수만의 분자량을 갖는 수지이다. 상기 수지로는 원료에 따라 석유 왁스, 동물성 천연왁스, 식물성 천연왁스, 및 합성 왁스가 있다. 그중 본 발명에서는 폴리올레핀계 왁스, 바람직하기로 비극성(non-polar, 또는 무극성) 폴리올레핀계 왁스이다.
- [86] 분자는 원자 배열에 따라 극성 및 비극성을 나타내며, 극성은 극성끼리 비극성은 비극성끼리 혼합된다. 통상 극성의 결합력은 비극성 결합력보다 높기 때문에 극성 분자 간 결합을 비극성 분자가 깨트릴 수 없어 이들 간 혼합이 이루어지지 않는다.
- [87] 이전에서 설명한 양자점은 분산을 위해 그 표면에 리간드가 결합된 상태로 존재하며, 그 중 옥타데실아민과 같은 리간드는 비극성을 나타낸다. 즉, 액상 상태의 캡슐화 수지(21)는 사슬의 뒤얽힘(chain entanglement) 상태로 느슨하게 존재하고, 이 사슬 사이에 양자점(22)이 존재한다.
- [88] 특히, 본 발명의 비극성 폴리올레핀계 왁스는 사슬이 무질서하고 지저분하게 배열되는 것이 아니라 고분자 사슬이 펼쳐진 후 접힌 상태가 다발을 형성하는 라멜라(lamella) 모형으로 존재한다. 이에 양자점(22)이 라멜라를 이루는 사슬 사이 사이에 안전하게 안착한다. 이에 온도 저하에 의해 상기 캡슐화 수지(21)의 고상화가 이루어지면서 사슬 사이에 존재하는 양자점(22)을 캡슐화 수지(21)가 포접하게 된다. 이때 양자점(22) 표면의 리간드는 소수성을 가짐과 동시에 비극성을 나타낸다. 이에, 양자점(22)을 캡슐화하기 위한 수지로 극성 고분자를 사용할 경우 양자점(22)이 캡슐화 수지(21)의 사슬 보다는 외부에 존재하여 상기 양자점(22)이 고분자 내에 균일하게 포접되지 않는다. 비극성 분자의 결합은 반데르 발스 작용에 의해 이루어지며, 본 발명에서는 비극성을 갖는 고분자를 사용할 경우 상기 양자점(22)의 리간드와 반데르 발스 작용이 일어난다. 이로 인해 양자점(22)이 뒤얽힌 상태의 고분자 사슬 사이 또는 이 근처에 존재하여 다량의 양자점(22)의 보다 균일하게 포접할 수 있다.
- [89] 폴리올레핀계 왁스 중 대표적인 왁스로는 폴리에틸렌계 왁스가 있다. 상기 폴리에틸렌계 왁스는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 의 반복 단위를 가지며, CH_2 의 대칭 구조를 가짐에 비극성을 나타낸다. 양자점(22)의 리간드가 폴리에틸렌계 왁스의 CH_2 사슬 사이에 존재하는데, 이때 C에 연결된 H 대신 소수성의 치환기가 존재할 경우 이 치환기가 팔(arm)로 작용하여 상기 양자점(22)이 고분자에 보다 용이하게 고정될 수 있다. 통상 소수성의 증가는 치환기의 종류 및 길이에 따라 달라질 수 있다.
- [90] 본 발명에서는 CH_2 의 H 중 일부를 알킬기로 치환함으로써 비극성을 유지함과 동시에 소수성을 높이고, 상기 양자점(22)의 리간드와 반데르 발스 작용의 기회를 높인다. 구체적으로, 알킬기로 치환된 비극성 폴리올레핀계 왁스는 하기 화학식 1 및 화학식 2의 반복 구조를 포함한다.

- [91] [화학식 1]
- [92] $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_a\text{-}$
- [93] [화학식 2]
- [94] $-\text{[CH}_2\text{-CHR}_1\text{]}_b\text{-}$
- [95] (상기 화학식 1 및 2에서, R_1 은 C1~C15의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, $0.01 \leq b \leq 0.96$ 이고, $a+b=1$ 을 만족한다.)
- [96] 바람직하기로, 상기 R_1 은 C1 내지 C15의 알킬기, 더욱 바람직하기로 C1 내지 C10의 알킬기이다. 이때 상기 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 이소프로필기, t-부틸기, 이소부틸기, 2-메틸-펜틸기, 2-에틸-헥실기, 2-프로필-헵틸기, 2-부틸-옥틸기일 수 있다. 상기 R_1 의 탄소수가 증가할수록 소수성이 증가하며, 양자점(22)을 보다 용이하게 포접할 수 있다. 그러나 너무 길면 양자점(22)의 침투를 방해할 수 있으므로, 상기 탄소수의 범위 내의 치환기를 갖는 것이 유리하다.
- [97] 이때 R_1 이 알킬기인 경우, 그 알킬기는 1종 이상의 알킬기일 수 있다. 즉, 화학식 1과 함께 화학식 2의 반복 단위가 주쇄를 이룰 경우, R_1 은 메틸기뿐만 치환되거나(예, HDPE), 메틸기, 프로필기 및/또는 헥실기와 같이 2종 이상으로 치환될 수 있다.
- [98] 또한, 상기 b 는 알킬기의 치환도와 관련된 것으로, 그 수치가 높을수록 알킬기의 치환도가 높음을 의미한다. 상기 알킬기의 치환도가 높으면 소수성은 증가하나, 과도한 치환의 '왁스'로서의 물성, 즉, 용융점이 높아져 에멀전 조성물의 제조가 곤란해진다. 이에 a 및 b 의 수치 한정이 중요하다.
- [99] 구체적으로 b 는 0.01~0.50이고, 더욱 바람직하기로 0.03~0.30이고, 이때 a 의 수치는 $a+b=1$ 을 만족하는 범위를 갖는다.
- [100] 또한, 본 발명의 비극성 폴리올레핀계 왁스는 분자량이 300 내지 30,000, 바람직하기로 700 내지 25,000, 더욱 바람직하기로 1000 내지 20,000이고, 융점이 40 내지 180°C, 바람직하기로 90 내지 170°C, 더욱 바람직하기로 100 내지 160°C일 수 있다.
- [101] 본 발명의 구체적인 예에 따르면, 상기 비극성 폴리올레핀계 왁스는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 왁스일 수 있다. 이때 상기 HDPE, LDPE, 및 LLDPE는 제조방법에 따른 밀도 차이에 의한 것으로, HDPE는 0.941 g/cm³ 이상, LDPE는 0.915-0.925 g/cm³, LLDPE는 0.915-0.925 g/cm³의 범위를 갖는다.
- [102] 본 발명의 비극성 폴리올레핀계 왁스의 기술은 종래 제안된 기술과 하기와 같은 차이점이 있다. 즉, 기존에는 양자점의 캡슐화를 위해 폴리에틸렌계 왁스를 사용하는 기술이 제안되었다. 그러나 폴리에틸렌은 본질적으로 비극성이므로 이를 극성의 다른 소재, 즉 양자점과 함께 혼합하여 사용할 때는 계면에서의 약한 상호작용으로 인해 양자점의 캡슐화가 용이하지 않다. 이로 인해

폴리에틸렌계 왁스를 극성기를 갖는 치환기로 개질하는 방식이 사용되고 있으나, 공정 상의 비용이 증가하였다. 통상 양자점이 소수성을 나타내기 때문에 극성기로 치환된 폴리에틸렌계 왁스의 사용은 충분한 양의 양자점 포접이 용이하지 않은 문제가 있다. 특히, 에멀전 조성물 형태로 제조하여 필름을 제조할 경우 극성-비극성 문제로 분산 안정성이 낮은 문제가 있다. 그러나 상기 화학식 1 및 2의 반복 구조를 갖는 비극성 폴리올레핀계 왁스를 사용함으로써 상기한 문제를 원천적으로 차단할 수 있다. 더욱이 시판되는 양자점(22)의 리간드 처리가 필요하지 않다는 점에서 공정 비용을 낮추고 공정을 단순화할 수 있기 때문에 유리하다.

- [103] 한편, 필요한 경우 내부상 조성물은 양자점(22)의 분산 및 캡슐화 수지(21)의 분산을 위해 용매를 더욱 포함한다. 이때 용매는 비극성 용매가 사용될 수 있다. 상기 비극성 용매로는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 사이클로로헥산 및 이소파라핀을 포함하는 지방족 탄화수소계 용매, 톨루엔, 벤젠, 디클로로벤젠 및 클로로벤젠을 포함하는 방향족 탄화수소계 용매, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 및 디에틸에테르를 포함하는 에테르계 용매, 및 기타 염화메틸렌 등의 용매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 가능하다. 이들 용매는 양자점(22) 구입시 분산액 형태로 공급시 분산액일 수 있다. 상기 용매는 제조 공정 중에만 사용될 수 있으며, 최종 경화성 에멀전 조성물에서는 존재하지 않는다.

[104] (ii) 외부상 조성물

- [105] '외부상 조성물(Outer phase composition)'은 경화성 에멀전 조성물의 외부에 연속적으로 존재하는 조성을 의미한다. 상기 외부상 조성물은 광경화성 중합 화합물 및 광개시제를 포함한다.
- [106] 매트릭스 수지(10)를 구성하는 수지는 광학적 투명성을 유지하고, 양자점 필름(50)의 특성 상 타 필름(예, 배리어 필름, 도 15의 60, 70)에 부착시킨 형태로 사용하여야 하므로, 타 필름에 대한 높은 부착력을 가져야 하며 이러한 특성을 만족시킬 수 있는 성질의 수지가 사용될 수 있다.
- [107] 본 발명의 매트릭스 수지(10)는 활성 에너지선에 의해 중합이 일어나는 광경화 수지가 가능하며, 에멀전을 이용한 제조방법에 적합하도록 상기 캡슐화 수지(21)와는 달리 친수성을 갖는 수지가 가능하다.
- [108] '광경화성 수지'는 UV, EB, 방사선 등의 강한 활성 에너지선으로 분자쇄에 라디칼이 생성됨에 따라 가교화가 되는 성분이다. 파장수가 200~400nm의 자외선을 점착제 내 포함된 광 개시제가 흡수하여 반응성을 나타낸 후, 수지의 주 성분인 모노머와 반응하여 중합을 이루어 경화된다. 광경화형 수지에 내에 포함된 광 개시제가 UV를 받으면 광중합 반응이 개시되어 수지의 주성분인 올리고머와 단량체가 중합되어 경화된다.
- [109] 바람직하기로, 매트릭스 수지(10)는 아크릴계 고분자가 가능하다. 상기 아크릴계 고분자는 아크릴계 올리고머, 아크릴계 모노머 및 이들의 조합으로 이루어진 1종 이상의 조성의 중합을 통해 제조될 수 있으며, 최종 경화 후 얻어진

매트릭스 수지(10)가 아크릴계 수지가 될 수 있다.

[110] 아크릴계 올리고머는 에폭시 아크릴레이트 수지일 수 있다.

[111] 에폭시 아크릴레이트 수지는 에폭시 수지의 에폭사이드(epoxide)기가 이크릴기로 치환된 수지로, 예를 들면, 상기 에폭시 아크릴레이트 수지는 비스페놀-A 글리세롤레이트 디아크릴레이트(bisphenol A glycerolate diacrylate), 비스페놀-A 에톡실레이트 디아크릴레이트(bisphenol A ethoxylate diacrylate), 비스페놀-A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트(bisphenol A glycerolate dimethacrylate), 비스페놀-A 에톡실레이트 디메타크릴레이트(bisphenol A ethoxylate dimethacrylate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 일 수 있다. 에폭시 아크릴레이트 수지는 에폭시 수지와 마찬가지로 주쇄 특성으로 인해 낮은 투습율 과 투기율을 갖는다.

[112] 사용 가능한 아크릴계 모노머는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지된 바의 것이면 어느 것이든 사용할 수 있다. 대표적으로, 상기 아크릴계 모노머는 불포화기 함유 아크릴계 모노머, 아미노기 함유 아크릴계 모노머, 에폭시기 함유 아크릴계 모노머, 및 카르복실산기 함유 아크릴계 모노머로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단일 중합체 또는 공중합체가 사용될 수 있다.

[113] 불포화기 함유 아크릴계 모노머로는 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, i-프로필아크릴레이트, i-프로필메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, i-부틸아크릴레이트, i-부틸메타크릴레이트, sec-부틸아크릴레이트, sec-부틸메타크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 3-히드록시프로필아크릴레이트, 3-히드록시프로필메타크릴레이트, 2-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시부틸메타크릴레이트, 3-히드록시부틸아크릴레이트, 3-히드록시부틸메타크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 2-메톡시에틸메타크릴레이트, 2-페녹시에틸아크릴레이트, 2-페녹시에틸메타크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜아크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜메타크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜메타크릴레이트, 메톡시프로필렌글리콜아크릴레이트, 메톡시프로필렌글리콜메타크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜메타크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트, 디시클로펜타디에틸아크릴레이트,

디시클로펜타디에틸메타크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필메타크릴레이트, 글리세롤모노아크릴레이트, 글리세롤모노메타크릴레이트 등이 가능하다.

- [114] 아미노기 함유 아크릴계 모노머로는 2-아미노에틸아크릴레이트, 2-아미노에틸메타크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸아크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 2-아미노프로필아크릴레이트, 2-아미노프로필메타크릴레이트, 2-디메틸아미노프로필아크릴레이트, 2-디메틸아미노프로필메타크릴레이트, 3-아미노프로필아크릴레이트, 3-아미노프로필메타크릴레이트, 3-디메틸아미노프로필아크릴레이트, 3-디메틸아미노프로필메타크릴레이트 등이 가능하다.

- [115] 에폭시기 함유 아크릴계 모노머로는 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 글리시딜옥시에틸 아크릴레이트, 글리시딜옥시에틸 메타아크릴레이트, 글리시딜옥시프로필 아크릴레이트, 글리시딜옥시프로필 메타아크릴레이트, 글리시딜옥시부틸 아크릴레이트, 글리시딜옥시부틸 메타아크릴레이트 등이 가능하다.

- [116] 카르복실산기 함유 아크릴계 모노머는 아크릴산, 메타아크릴산, 아크릴로일옥시아세트산, 메타아크릴로일옥시아세트산, 아크릴로일옥시프로피온산, 메타아크릴로일옥시프로피온산, 아크릴로일옥시부티르산, 메타아크릴로일옥시부티르산 등이 가능하다.

- [117] 광개시제는 100nm 내지 400nm의 파장을 갖는 자외선 영역의 빛을 흡수하여 분자의 분해에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 것이라면 그 종류에 관계없이 사용할 수 있다.

- [118] 구체적으로는, 광개시제로는, 벤조인계, 히드록시 케톤계, 아미노케톤계 또는 포스핀 옥시드계 광개시제 등이 사용될 수 있다. 구체적으로는, 벤조인, 벤조인 메틸에테르, 벤조인 에틸에테르, 벤조인 이소프로필에테르, 벤조인 n-부틸에테르, 벤조인 이소부틸에테르, 아세토페논, 디메틸아미노 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-몰포리노-프로판-1-온, 4-(2-히드록시에톡시)페닐-2-(히드록시-2-프로필)케톤, 벤조페논, p-페닐벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 디클로로벤조페논, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 2-아미노안트라퀴논, 2-메틸티오잔톤(thioxanthone), 2-에틸티오잔톤, 2-클로로티오잔톤, 2,4-디메틸티오잔톤, 2,4-디에틸티오잔톤, 벤질디메틸케탈, 아세토페논 디메틸케탈, p-디메틸아미노 안식향산 에스테르, 올리고[2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판논] 및 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥시드 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 광개시제는 단독 사용 또는 혼합형태로 사용할 수

있다.

- [119] 상기 외부상 조성물은 점도 조절, 광개시제 등의 용해를 위해 용매를 더욱 포함한다. 이때 용매는 극성 용매로 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 아세톤, 디메틸포름아마이드 등일 수 있고, 바람직하기로는 물을 사용한다. 상기 용매는 분산을 위해서만 사용하며 감압, 가압 또는 가열 등의 방법으로 제거되어 최종 경화성 에멀전 조성물에서는 제외된다.
- [120] 또한, 상기 외부상 조성물은 가교를 위한 가교제를 더욱 포함할 수 있다. 본 발명에 사용되는 가교제의 구체적인 예로는, 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌기의 수가 2 내지 14개인 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 2-트리스아크릴로일옥시메틸에틸프탈산, 프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌기의 수가 2 내지 14개인 폴리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메타)아크릴레이트 및 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 가교제는 각각 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다. 가교제는 조성물 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [121] (iii) 추가 물질
- [122] 본 발명의 경화성 에멀전 조성물의 내부상 조성물 및 외부상 조성물은 여러 가지 목적으로 추가의 물질을 더욱 포함할 수 있다.
- [123] 추가 물질로 세라믹 나노 입자가 사용되며, 이는 내부상 및 외부상 조성물 중 어느 하나에 사용될 수 있으며, 바람직하기로 내부상 조성물에 첨가된다.
- [124] 도 2는 본 발명에 따른 캡슐화된 입자(20)의 다른 예시로서, 캡슐화된 입자(20) 내에 양자점(22)과 세라믹 나노 입자(23)가 분산된 구조를 갖는다.
- [125] 상기 세라믹 나노 입자(23)는 양자점(22)과 함께 사용하여 양자점(22) 간 뭉침(aggregation)을 최소화할 수 있다. 즉, 양자점(22)간에 뭉침현상이 있으면 발광 파장과 반치폭(FWHM)이 변하게 된다. 구체적으로, 양자점(22)이 두개 뭉치면 그만큼 양자점(22)의 크기가 증가한 기능이 되어서 일례로서 청색광을 녹색광으로 변환시키는 양자점(22)의 크기가 2nm ~ 2.5nm인데, 녹색광 양자점(22)이 두개 뭉치면 4 nm ~ 5nm 양자점(22)으로 크기의 변화가 발생되어 변환되는 녹색광의 파장과 반치폭(FWHM)이 증가하게 되어 정확한 형광 효과가 나타나지 않는다.
- [126] 도 3은 세라믹 나노 입자(23)를 사용한 경우 양자점(22) 간 뭉침을 억제하는 것을 보여주는 모식도이다. 도 3(a)를 보면, 양자점(22)은 서로 뭉쳐 존재하고, 세라믹 나노 입자(23)를 첨가한 도 3(b)를 보면, 상기 양자점(22)은 세라믹 나노 입자(23)를 사이에 두고 서로 이격하여 존재함을 알 수 있다.
- [127] 또한, 상기 세라믹 나노 입자(23)는 디스플레이 구동 중 발생하거나

양자점(22)의 발광 시 발생하는 열을 외부(또는 매트릭스 수지(10) 측)로 방출하여 양자점(22)의 열화를 방지하여 양자점 필름(50)의 신뢰성을 높이고, 장기간 안정성을 증가시킨다.

- [128] 도 4는 세라믹 나노 입자(23)에 의한 열의 흡수를 보여주는 모식도이다. 도 4(a)를 참조하면, 하나의 예로서 녹색 양자점(22)을 사용해서 청색광(blue light)이 녹색 양자점(22)에 입사되면 녹색광(green light)으로 변환되어 발광한다. 이 과정에서 청색광의 에너지 중에서 일부는 열로 변환됨으로서 양자점(22)의 온도가 올라간다. 양자점(22)의 경우 온도에 따른 발광 효율의 변화가 크게 나타난다. 즉, 양자점(22)이 발광할시 주변의 온도가 올라갈수록 발광 효율은 감소하게 되며, 온도가 감소하게 되면 이와 반대로 발광 효율은 증가한다. 이에 발광 효율을 높이기 위해선 온도를 낮추는 것이 유리하다.
- [129] 이에 도 4(b)에 나타난 바와 같이, 세라믹 나노 입자(23)를 혼합하여 사용할 경우, 상기 양자점(22)에서 발생한 열이 세라믹 나노 입자(23)로 전달(화살표)된다. 그 결과, 세라믹 나노 입자(23)가 양자점(22)에서 발생한 열을 흡수함으로써 양자점(22)의 온도를 낮출 수 있어서 안정성을 높일 수 있다.
- [130] 전술한 바의 세라믹 나노 입자(23)의 기능은 종래 세라믹 입자가 광 산란을 통해 광 변환 효율을 높이는 것과는 다른 기능을 한다.
- [131] 이러한 효과를 위해선, 세라믹 나노 입자(23)는 캡슐화된 양자점(22) 입자(20), 매트릭스 수지(10) 중 어느 하나 이상에 포함될 수 있으나, 바람직하기로 양자점(22)과 함께 캡슐화될때 상기 효과를 발휘한다.
- [132] 사용 가능한 세라믹 나노 입자(23)는 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 산화텅스텐, 산화아연 등의 산화물 및 Si_3N_4 와 같은 질화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용 가능하다.
- [133] 이러한 세라믹 나노 입자(23)는 평균 입경이 5nm 내지 450nm의 나노미터 크기가 보다 바람직하다. 만약, 그 크기가 상기 범위 미만이면 입자끼리 응집이 발생하여 균일하게 분산이 어렵고, 반대로 상기 범위를 초과할 경우 상대적으로 양자점(22)의 사용량이 줄어들어 양자점 필름(50)의 광 변환 효율을 낮출 수 있다.
- [134] 또한, 세라믹 나노 입자(23)의 함량은 양자점(22) 100 중량부 대비 100 내지 500 중량부, 바람직하기로 150 내지 400 중량부의 함량으로 사용한다. 그 함량이 상기 범위를 초과할 경우 광 흡수가 증가하여 광 변환 효율이 저하되거나 막의 불균일성 및 투명도가 저하된다.
- [135] 추가 가능한 물질로는 계면활성제가 있다.
- [136] 계면활성제는 액적 표면에 결합되어 액적의 응집을 방지하고, 액적의 형태가 유지될 수 있도록 한다 보다 구체적으로는, 계면활성제의 일측은 무극성 용매인 액적의 표면 측에 위치하고, 다른 일측은 극성 용매 측으로 배치되면서, 계면활성제들이 액적을 둘러싸 액적의 형태가 유지될 수 있도록 한다 한편, 상기 계면활성제의 농도에 따라 액적의 크기를 조절할 수 있으며, 예를 들면,

계면활성제의 농도가 커질수록 액적의 크기가 작아지게 된다. 상기 계면활성제로는 실리콘계, 불소계, 에스테르계, 양이온계, 음이온계, 비이온계, 양성 계면활성제 등이 바람직하게 사용될 수 있으며, 구체적으로 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르류, 폴리에틸렌글리콜디에스테르류, 소르비탄지방산에스테르류, 지방산변성폴리에스테르류, 3급아민변성폴리우레탄류, 폴리에틸렌이민류 등을 들 수 있다.

- [137] 상기 실리콘계 계면활성제는 예를 들면 시판품으로서 다우코닝 도레이 실리콘사의 DC3PA, DC7PA, SH11PA, SH21PA, SH8400 등이 있고, GE 도시바 실리콘사의 TSF-4440, TSF-4300, TSF-4445, TSF-4446, TSF-4460, TSF-4452 등이 있다.
- [138] 상기 불소계 계면활성제는 예를 들면 시판품으로서 다이닛본 잉크 가가꾸 고교사의 메가피스 F-470, F-471, F-475, F-482, F-489 등이 있다. 또한, 그 외에 사용 가능한 시판품으로는 KP(신에쓰 가가꾸 고교(주)), 폴리플로우(POLYFLOW)(교에이샤 가가꾸(주)), 에프톱(EFTOP)(토켄 프로덕츠사), 메가팩(MEGAFAC)(다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주)), 플로라드(Flourad)(스미또모 쓰리엠(주)), 아사히가드(Asahi guard), 서플론(Surflon)(이상, 아사히 클라스(주)), 솔스퍼스(SOLSPERSE)(Lubrisol), EFKA(EFKA 케미칼스사), PB 821(아지노모토(주)), Disperbyk-series(BYK-chemi) 등을 들 수 있다.
- [139] 상기 양이온계 계면활성제의 구체적인 예로는 스테아릴아민염산염이나 라우릴트리메틸암모늄클로라이드 등의 아민염 또는 4급 암모늄염 등을 들 수 있다.
- [140] 상기 음이온계 계면활성제의 구체적인 예로는 라우릴알코올황산에스테르나트륨이나 올레일알코올황산에스테르나트륨 등의 고급 알코올 황산에스테르염류, 라우릴황산나트륨이나 라우릴황산암모늄 등의 알킬황산염류, 도데실벤젠술폰산나트륨이나 도데실나프탈렌술폰산나트륨 등의 알킬아릴술폰산염류 등을 들 수 있다.
- [141] 상기 비이온계 계면활성제의 구체적인 예로는 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌아릴에테르, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르, 그 밖의 폴리옥시에틸렌 유도체, 옥시에틸렌/옥시프로필렌 블록 공중합체, 소르비탄지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비톨지방산에스테르, 글리세린지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민 등을 들 수 있다.
- [142] 상기 예시된 계면활성제는 각각 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [143] 또한, 추가 가능한 물질로는 전술한 바의 광산란제가 가능하다. 이때 광산란제는 내부상 조성물 및 외부상 조성물의 어느 곳이라도 첨가될 수 있다.

특히, 내부상 조성물에만 광산란제를 실질적으로 위치시키면, 산란 효과의 극대화 및 그에 따른 파장 변환 효율 향상을 도모할 수 있다.

[144] 이외에도, 자외선 흡수제, 광안정제, 산화 방지제, 황변 방지제, 블루잉제, 분산제, 난연제, 염료, 충전제, 유기 또는 무기 안료, 이형제, 유동성 조정제, 레벨링제, 소포제, 증점제, 침강 방지제, 대전 방지제, 흐림 방지제 등을, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 적절히 배합할 수 있다.

[145] 한편, 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 캡슐화된 양자점(22)은 캡슐화 수지(21)와 서로 같거나 다른 수지를 통해 이중 캡슐화가 가능하다.

[146] 도 5는 이중 캡슐화된 양자점(22)을 포함하는 양자점 필름(50)의 단면도이다. 도 5를 참조하면, 매트릭스 수지(10) 내에 이중 캡슐화된 양자점(22)이 균일하게 분산된다.

[147] 이중 캡슐화된 양자점(22)은 캡슐화 수지(21)로 한번 더 캡슐화함에 따라 외부로부터 수분 또는 산소를 보다 효과적으로 차단하여 양자점(22)의 산화 또는 필름 양 말단의 들뜸을 방지하여 양자점(22)의 광 변환 효율을 높일 뿐만 아니라 양자점 필름(50)의 수명을 증가시킬 수 있다.

[148] 이중 캡슐화시 양자점(22)의 1차 캡슐화 및 2차 캡슐화는 전술한 바의 비극성 폴리올레핀계 왁스가 사용될 수 있으며, 서로 동일하거나 유사한 수지를 사용한다.

[149] 1차 캡슐화 및 2차 캡슐화는 에멀전 조성물을 이용한 방식으로 제조될 수 있다. 이때 1차 캡슐화는 극성 용매 상에 캡슐화 수지(21) 및 양자점(22)이 분산된 에멀전을 이용하여 제조하고, 2차 캡슐화는 상기 1차 캡슐화된 양자점(22)을 본 발명에서 설명하는 바의 에멀전을 이용한 방법을 따른다.

[150] 1차 및 2차 캡슐화는 코팅층의 형태로 사용하며, 그 두께는 0.1 내지 10 μm , 바람직하기로 0.5 내지 5 μm 로 사용한다. 또는, 1차 캡슐화 수지(21) 100 중량부 대비 0.1 내지 15 중량부, 바람직하기로 1 내지 5 중량부로 사용한다. 만약 그 두께 또는 함량이 상기 범위 미만이면 양자점이 캡슐화되지 않을 확률이 높아져서 신뢰성에 취약한 문제가 발생하고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하면 캡슐 양자점을 파장변환 시트로 제작하여 표시장치에 배치할 경우 발광 균일도가 저하되는 문제가 발생하므로, 상기 범위 내에서 적절히 사용한다.

[151] 이중 캡슐화 방식은 에멀전 조성물을 이용한 방식으로 제조될 수 있다.

[152] 먼저, 혼합기에 극성 용매를 주입한다. 별도의 혼합기에 캡슐화 수지(21) 및 양자점(22)을 첨가하여 분산액을 제조한다. 상기 분산액을 극성 용매를 주입하여, 극성-비극성 특성으로, 상분리 현상이 일어나 연속상의 극성 용매 내에 비극성 용매, 캡슐화 수지(21) 및 양자점(22)이 분산상으로 존재한다. 이어, 캡슐화 수지(21)의 종류에 따라 다양한 방법으로 양자점(22)을 캡슐화한다. 얻어진 캡슐화된 입자(20)는 용매 제거 후 회수하여 후속의 매트릭스 수지(10)와 캡슐화 수지(21)를 이용한 캡슐화 공정을 더욱 포함한다.

[153] 이때 이중 캡슐화는 세라믹 나노 입자(34)를 포함하여 이루어질 수 있다. 도 6은

세라믹 나노 입자(24)를 포함하는 캡슐화된 양자점(22) 입자를 보여주는 모식도이다. 상기 세라믹 나노 입자(24)를 포함함으로써 전술한 바의 세라믹 나노 입자(24)의 사용에 따른 효과를 확보할 수 있다.

[154] 이때 제조방법은 양자점(22)과 함께 허용량의 세라믹 나노 입자(24)를 사용하고, 구체적인 방법은 전술한 이중 캡슐화 방식을 따른다.

[155] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 내부상 조성물은 경화성 에멀전 조성물 전체 100 중량%를 만족하도록 양자점(22) 0.1 내지 5 중량%, 바람직하기로 0.5 내지 3 중량%, 캡슐화 수지(21) 0.5 내지 25 중량%, 바람직하기로 2.5 내지 15 중량%를 포함하고, 여기에 가교제, 가교촉진제, 촉매, 및 기타 첨가제는 각각 0.001 내지 10 중량%로 사용한다.

[156] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 외부상 조성물은 경화성 에멀전 조성물 전체 100 중량%를 만족하도록, 광경화성 중합 화합물 65 내지 90 중량%, 바람직하기로 75 내지 87 중량%를 포함하고, 광개시제 0.1 내지 2 중량%, 바람직하기로 0.5 내지 1.5 중량%를 포함한다.

[157] 양자점 필름의 제조방법

[158] 도 7은 본 발명에 따른 경화성 에멀전 조성물을 이용한 양자점 필름(50)의 제조를 보여주는 순서도이다.

[159] 도 7을 참조하면, 경화성 에멀전 조성물은

[160] (S1) 양자점 및 비극성 폴리올레핀계 왁스를 포함하는 내부상(inner phase)과, 광경화성 중합 화합물 및 광개시제를 포함하는 외부상(outer phase)으로 이루어지며, 상기 외부상에 내부상이 액적 상태로 분산된 경화성 에멀전 조성물을 제조하는 단계;

[161] (S2) 상기 경화성 에멀전 조성물을 비극성 폴리올레핀계 왁스의 용점 이하로 낮춰 내부상의 양자점을 캡슐화하는 단계; 및

[162] (S3) 얻어진 분산액을 광조사하여 외부상의 경화를 수행하는 단계를 포함한다.

[163] 상기 경화성 에멀전 조성물의 내부상의 캡슐화와 외부상의 경화를 수행하여 이루어지며, 각각의 공정은 독립적으로 수행한다. 이하 각 단계별로 상세히 설명한다.

[164] 본 발명은 비극성 폴리올레핀계 왁스를 사용하여 공기 중의 산소나 수분에 대한 안정성이 높아져 양자점 산화에 의한 수명 및 성능 저하를 방지할 수 있는 이점이 있다.

[165] 도 8은 경화성 에멀전 조성물의 제조를 보여주는 모식도이고, 도 9는 경화성 에멀전 조성물을 이용하는 양자점 필름의 제조를 보여주는 모식도이다. 이하 도 8 및 도 9를 참조하여 각 단계를 자세히 설명한다.

[166] (S1) 경화성 에멀전 조성물 제조 단계

[167] 먼저, 혼합기(A)에 고상의 비극성 폴리올레핀계 왁스(21')를 주입 후 상기 비극성 폴리올레핀계 왁스의 용점 이상으로 열을 인가하여 액상 상태의 캡슐화 수지(21a)로 전환시킨다.

- [168] 비극성 폴리올레핀계 왁스의 용점은 왁스계 화합물의 종류에 따라 달라질 수 있으며, 저밀도 폴리에틸렌 왁스의 경우 80 내지 140°C의 용점을 가지므로, 이 온도로 열을 인가하여 액상화한다.
- [169] 액상 상태로의 전환은 별도의 교반 공정 없이 열의 인가를 통해 수행한다.
- [170] 다음으로, 상기 액상 상태의 캡슐화 수지(21a)에 일정량의 양자점(22)을 투입하여 균일하게 혼합함으로써 내부상 조성물(i)을 제조한다. 이때 혼합은 캡슐화 수지(21a)가 액상 상태를 유지할 수 있도록 가온된 상태에서 수행한다.
- [171] 양자점(22)은 통상 유기 용매에 분산된 형태로 공급되며, 상기 캡슐화 수지(21a)와 혼합하기 전, 또는 혼합 후 제거하여 내부상 조성물(i) 내 용매가 존재하지 않도록 한다. 용매의 제거는 통상적으로 사용하는 가열 또는 감압 방법에 의해 사용이 가능하다.
- [172] 이때 혼합기(A)의 교반기를 작동하여 양자점이 액상 상태의 캡슐화 수지(21a)에 균일하게 분산되도록 한다. 상기 교반은 혼합기의 크기 및 각 조성의 함량에 따라 달라지나 100 내지 5000 rpm 수준으로 교반할 수 있다. 혼합 시간은 균일하게 혼합할 수 있는 수준으로, 통상 1분 내지 30분 동안 수행한다.
- [173] 다음으로, 혼합기의 온도를 내려 액상 상태의 내부상 조성물(i)을 고상화한다. 고상화는 비극성 폴리올레핀계 왁스의 용점 이하, 바람직하기로 상온으로 혼합기의 온도를 낮춤으로써 이뤄질 수 있다. 이때 고상의 캡슐화 수지(21a) 내에 양자점(22)이 균일하게 분산된다.
- [174] 내부상 조성물(i)은 액상 상태로 외부상 조성물(ii)과 혼합하여 경화성 에멀전 조성물을 제조할 수 있으나, 공정 상의 편의를 위해 고상 형태로 전환시킨 후 경화성 에멀전 조성물의 제조에 적용한다.
- [175] 다음으로, 별도의 혼합기(B)에 광경화성 중합 화합물과 광개시제를 첨가하여 외부상 조성물(ii)을 제조한다.
- [176] 이때 혼합기(B)는 에멀전 제조에 통상적으로 유화를 위한 장비를 적용하여 유화시킴으로써 형성할 수 있다. 상기 유화를 위한 장비는 유화기(homogenizer) 또는 초음파 발생기(sonicator)일 수 있고, 바람직하게는 유화기(homogenizer)일 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 유화를 위한 장비의 종류를 한정하는 것은 아니다.
- [177] 본 외부상 조성물(ii)의 제조는 상온에서 수행하며, 균일한 혼합을 위해 교반을 수행한다. 이때 교반은 혼합기의 크기 및 각 조성의 함량에 따라 달라지나 100 내지 5000 rpm 수준으로 교반할 수 있다. 혼합 시간은 균일하게 혼합할 수 있는 수준으로, 통상 1분 내지 30분 동안 수행한다.
- [178] 다음으로, 상기 외부상 조성물(ii)에 내부상 조성물(i)을 첨가 후 혼합기(B)를 가온하여 내부상 조성물(i) 내 비극성 폴리올레핀계 왁스를 용융시킨다.
- [179] 상기 가온은 비극성 폴리올레핀계 왁스의 용점 이상으로 이루어지며, 상기 비극성 폴리올레핀계 왁스가 액상으로 전환됨에 따라 액체 상태의 내부상 조성물(i)과 외부상 조성물(ii)이 소수성/친수성의 물성 차이로 인해 상분리 되어

- 내부상 조성물(i)이 액적 상태로 존재하는 경화성 에멀전 조성물이 제조된다.
- [180] 이러한 방법으로 제조된 경화성 에멀전 조성물은 내부상 조성물(i)이 0.1 μm 내지 100 μm , 바람직하기로 1 μm 내지 10 μm 의 크기의 액적으로 존재하고, 연속상으로 외부상 조성물(ii)이 존재한다.
- [181] 이때 액적의 크기는 내부상 조성물(i) 및 외부상 조성물(ii)의 함량비를 통해 제어 가능하다. 바람직하기로, 내부상 조성물(i)과 외부상 조성물(ii)의 혼합 비율은 중량비로 0.1 : 99.9 내지 20 : 80, 바람직하게는 10 : 90 내지 5 : 95 정도일 수 있다. 상기 혼합 비율이 상기 범위를 벗어날 경우, 액적이 형성되지 않거나, 양자점(22) 간의 거리가 가까워져 분산이 저해되고, 광 변환 효율 저하가 발생할 수 있다.
- [182] 또한, 액적의 크기는 계면활성제의 사용을 통해 제어 가능하다. 사용 가능한 계면활성제로는 전술한 바의 계면활성제가 사용될 수 있으며, 이들은 내부상 조성물(i)의 제조 또는 외부상 조성물(ii)의 제조 공정 중 어느 하나의 공정에 첨가되는 형태로 사용될 수 있다.
- [183] 상기 얻어진 경화성 에멀전 조성물은 비극성 폴리올레핀계 왁스가 액상 상태로 유지될 수 있도록 용점 이상으로 가온된 상태를 유지한다.
- [184] (S2) 내부상인 양자점의 캡슐화 단계
- [185] 상기 (S1) 단계에서 얻어진 경화성 에멀전 조성물의 온도를 낮춰 비극성 폴리올레핀계 왁스의 고상화를 통해 내부상에서의 양자점(22)을 비극성 폴리올레핀계 왁스로 캡슐화한다.
- [186] 이때 혼합기의 온도를 상온까지 서서히 온도를 낮추어 냉각시키거나 급랭시킴으로써 냉각 속도를 조절한다. 냉각 속도가 빠른 경우, 즉 액상 상태의 비극성 폴리올레핀계 왁스의 온도를 급격하게 낮추면 비극성 폴리올레핀계 왁스가 형성하는 캡슐화된 입자(20)의 크기가 작아질 수 있다 반대로, 상기 온도를 서서히 낮추면 상기 캡슐화된 입자(20)의 크기가 커질 수 있다. 통상 분당 0.1 $^{\circ}\text{C}$ 내지 2 $^{\circ}\text{C}$ 의 속도로 냉각하여 마이크론 크기의 캡슐화된 입자(20)를 안정적으로 제조한다.
- [187] 냉각이 완료되면, 경화성 에멀전 조성물은 외부상 조성물(ii) 내에 캡슐화된 입자(20)가 분산된 분산액 상태로 얻어진다.
- [188] 에멀전 상태에서 캡슐화는 액적 내에서만 일어나며, 결과적으로 하나의 액적에서 하나의 캡슐화된 입자(20)가 얻어져 마이크론미터 수준의 캡슐화된 입자(20)를 얻을 수 있다. 이들 캡슐화된 입자(20)는 지속적인 혼합이 이루어지는 상태에서 제조되며, 각 입자(20)들은 서로 간에 뭉침없이 독립적으로 존재한다.
- [189] 분산액은 별도의 후처리 없이 다음 단계에 적용된다.
- [190] (S3) 외부상의 광경화 단계
- [191] 다음으로, (S2) 단계에서 얻어진 분산액에 광조사를 실시하여 외부상의 광경화를 수행한다.
- [192] 이때 필름 형태로 제조하기 위해, 상기 분산액은 기판 상에 코팅 후 도막을

형성한 후, 여기에 광 조사를 수행하는 방식을 따른다.

- [193] 기판은 유리 기판 또는 플라스틱 기판이 될 수 있다. 바람직하기로, 플라스틱 기판이 사용되며, 더욱 바람직하기로 후속에서 설명되는 배리어 필름(도 10의 60, 또는 70)일 수 있다. 또는, 상기 기판은 플레이트형 기판, 튜브형 기판, 또는 상부에 발광 다이오드가 실장된 기판이고, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [194] 코팅 방식은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지의 습식 코팅 방식이 사용될 수 있다. 일례로, 얇고 균일한 도막을 형성하기 위해 딥 코팅, 플로우 코팅, 스프레이 코팅, 롤 코팅, 스핀 코팅 또는 그라비아 코팅 등의 방법을 이용할 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 코팅 시 도막의 두께는 건조 후 및 광경화 후 도막의 두께가 줄어듦을 고려하여 설정할 수 있으며, 최종 두께의 1.5 내지 5배의 두께로 설정한다. 이에, 코팅은 1회 이상 수행할 수 있다.
- [195] 건조는 이 기술분야에 일반적으로 알려져 있는 어떠한 방법으로 행할 수 있다. 건조는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 열풍가열방식, 또는 유도가열방식으로 행할 수 있다. 상기 열풍가열 방식인 경우에는 상기 조성물을 40 내지 80°C에서 10 내지 50초 동안 열풍 처리하여 건조할 수 있다. 유도가열 방식인 경우에는 주파수 범위 1 내지 50MHz, 전력 1 내지 15KW로 5 내지 20초 동안 수행할 수 있다. 이러한 건조를 통해 외부상 조성물(ii) 내 잔류하는 수분, 또는 용매 등을 완전히 제거한다. 상기 수분 또는 용매는 양자점 필름(50)의 물성을 저하시킨다.
- [196] 건조가 완료된 도막은 외부상 조성물(ii)에서 매트릭스 수지(10a) 내에 캡슐화된 양자점 입자(20)가 균일하게 분산된 구조를 갖는다.
- [197] 이 도막에 광을 조사하여 외부상 조성물(ii)을 광경화시켜 매트릭스 수지(10)를 제조함으로써 양자점 필름(50)을 얻을 수 있다.
- [198] 광경화는 광원으로부터 활성 에너지를 방출하여 도막에 조사하는 방식으로 수행한다.
- [199] 상기 광원으로는 원자외선, 자외선, 근자외선, 적외선 등의 광선, X선, γ 선 등의 전자파외에, 전자선, 프로톤선, 중성 자선 등을 이용할 수 있으나, 경화 속도, 조사 장치의 입수의 용이성, 가격 등으로부터 자외선 조사에 의한 경화가 유리하다.
- [200] 자외선 조사를 행할 때의 광원으로서, 고압 수은등, 무전극 램프, 초고압 수은등, 카본 아크등, 제논등, LED 램프, 메탈할라이드 램프, 케미컬 램프, 블랙라이트 등이 이용된다. 상기 고압 수은 램프의 경우에는, 예컨대, 약 5mJ/cm² 내지 약 3000mJ/cm², 구체적으로는 약 400mJ/cm² 내지 약 1500mJ/cm²의 조건에서 행해진다.
- [201] 그리고, 조사시간은, 광원의 종류, 광원과 도막과의 거리, 도막 두께, 그 외의 조건에 따라서도 다르지만, 통상은, 수초 내지 수십초, 경우에 따라서는 수분의 1초여도 된다.
- [202] 전술한 바에 따라 제조된 양자점 필름(50)은 도 1에 도시한 바와 같이 양자점(22)이 비극성 폴리올레핀계 왁스와 같은 캡슐화 수지(21)에 의해

- 캡슐화된 입자(20)가 매트릭스 수지(10)에 균일하게 분산된 구조를 갖는다.
- [203] 본 발명에서 제시하는 경화성 에멀전 조성물은 에멀전을 이용한 방식으로 제조함에 따라 종래 제조 공정 중 양자점(22)들끼리 응집되는 문제를 해소하여 매트릭스 수지(10) 내에 양자점(22)이 고농도로 균일하게 분산된 양자점 필름(50)을 안정적으로 제조할 수 있다.
- [204] 특히, 경화성 에멀전 조성물 내 내부상인 액적이 그대로 고상화됨에 따라 캡슐화된 입자(20)의 크기가 일정하며, 매우 좁은 분포의 입자 크기 분포를 갖는다. 이러한 방법은 종래 캡슐화된 입자를 별도로 제조할 경우와 비교될 수 있다. 즉, 별도로 캡슐화된 입자를 제조할 경우 양자점(22)끼리 응집되어 캡슐화된 입자의 크기가 수 내지 수천 마이크로미터까지 넓은 범위의 입자 크기 분포도를 갖는다. 통상 입자 크기 분포도는 양자점 필름 내 양자점의 분산과 직접적으로 관련이 있으며, 이는 전체적인 양자점의 광변환 효율과 연관이 있다. 즉, 매트릭스 수지 내 양자점들이 균일하게 분포될수록 막 전체에 걸쳐 양자점의 광변환 효율이 균일하게 일어나는 이점이 있다.
- [205] 또한, 공정 자체가 경화성 에멀전 조성물을 별도의 처리 없이 양자점(22)의 캡슐화와 매트릭스 수지(10)의 제조(광경화)를 이룰 수 있어, 공정 자체가 매우 단순해질 수 있으며, 양자점 필름(50)의 대량 생산을 위한 롤투롤 공정을 쉽게 도입할 수 있다.
- [206] 종래 왁스계 화합물을 이용한 양자점의 캡슐 및 광경화를 통한 매트릭스 수지의 제조방법이 제시되었다. 이러한 방법은 에멀전이 아닌 용매 상에서 양자점을 캡슐화한 후 건조 후 캡슐화된 입자를 수득하고, 이를 광경화 조성물에 첨가하는 방식으로 제조하고 있다. 이로 인해, 공정 자체가 불필요한 용매, 건조, 입자 수득이라는 공정이 필수적으로 수행되어야 하여, 공정 비용이 높아지고 공정이 복잡해지는 문제가 있다.
- [207] 더불어, 본 발명에서는 양자점(22)의 캡슐화와 광경화에 의한 매트릭스 수지(10)의 제조가 각각 독립적으로 이뤄짐에 따라, 캡슐화된 입자(20)의 캡슐화 품질 및 매트릭스 수지(10)의 품질 또한 높아진다. 즉, 종래 에멀전 조성물을 이용하여 1회의 자외선 경화를 통해 양자점 필름을 제조하는 기술이 제안되었으나, 이 기술의 경우 액적 간 유착이 발생하여 양자점의 캡슐화를 안정적으로 이룰 수 없었다. 이에, 본 발명에서는 캡슐화와 광경화의 독립적인 방법의 수행으로 인해 양자점(22)의 캡슐화를 안정적으로 수행할 수 있다.
- [208] 특히, 상기 언급한 종래 방식의 경우 조성물의 분산 안정성을 고려하여 매트릭스 수지에 대한 캡슐화된 입자의 함량을 높이는데 한계가 있다. 그러나 본 발명과 같이 에멀전을 이용한 방식으로 수행할 경우 액적의 크기가 전체적으로 균일하고 높은 분산 안정성을 가져 캡슐화된 입자(20)의 함량, 즉, 매트릭스 수지(10) 내 존재하는 양자점(22)의 함량을 효과적으로 높일 수 있다.
- [209] 상기한 공정 기술로 제조된 본 발명의 양자점 필름(50)은 매트릭스 수지(10) 100 중량부에 대해 캡슐화된 양자점(22) 입자는 0.5 내지 20 중량부,

바람직하기로 1 내지 10 중량부로 포함한다. 또한, 캡슐화된 입자(20)에서, 양자점(22)은 0.1 내지 10 중량부, 바람직하기로 캡슐화 수지(21)는 0.1 내지 20 중량부, 바람직하기로 0.5 내지 10 중량부의 범위를 갖는다.

[210] 상기 매트릭스 수지(10), 양자점(22) 및 캡슐화 수지(21)의 함량비는 양자점(22)의 균일한 분산, 광 변환 효율과 함께 양자점 필름(50)의로서의 광투명성, 강도 등의 특성을 고려하여 설계된다. 만약, 양자점(22)의 함량이 상기 범위 미만이면 광 변환 효과가 미미하여 광 변환 효율이 저하되고, 너무 과도하면 균일한 분산이 어려운 문제가 있다. 또한, 캡슐화 수지(21)의 함량이 상기 범위 미만이면, 양자점(22)을 충분히 포접하기가 어려우며, 반대로 상기 범위를 초과하면 양자점 필름(50)의 투명도가 저하된다.

[211] 또한, 본 발명에 따른 파장변환 필름(50)은 두께가 50 내지 300 μm , 바람직하기로 70 내지 180 μm 를 갖는다. 특히, 캡슐화 수지(21)로 소수성 수지를 사용함에 따라 수분 및 공기로부터 양자점(22)을 효과적으로 보호할 수 있다. 또한, 매트릭스 수지(10)로서 사용하는 아크릴계 수지는 기판, 후속에서 설명되는 배리어 필름에 대한 부착력이 우수하여, 외부로부터 수분이나 산소의 침투를 효과적으로 방지하여 양자점(22)의 산화를 방지할 수 있다. 더불어, 캡슐화된 입자(20), 즉 양자점(22)이 매트릭스 수지(10) 내 0.1 내지 10 중량부, 바람직하기로 0.5 내지 2 중량부의 수준의 높은 함량(즉, 고농도)으로 분산이 가능하여 광변환 효율을 더욱 높일 수 있다.

[212] 상기 양자점 필름(50)은 디스플레이용 파장변환 시트에 적용 가능하며, 고색재현의 화면을 구현할 수 있다.

[213] 파장변환 시트

[214] 본 발명에 따른 양자점 필름(50)은 파장변환 시트로 사용할 수 있다.

[215] 본 명세서에서 언급하는 '파장변환 시트'는 광원으로부터 출사되는 광의 파장을 변환시킬 수 있는 필름을 의미한다. 일례로, 광원이 약 430nm 내지 약 470nm 사이의 파장대를 갖는 청색광을 출사할 경우 상기 청색광을 약 520nm 내지 약 560nm 사이의 파장대를 가지는 녹색광 및/또는 약 600nm 내지 약 660nm 사이의 파장대를 가지는 적색광으로 변환시킬 수 있다.

[216] 도 10은 본 발명의 일 구현예에 따른 파장변환 시트를 보여주는 단면도이다. 도 10을 참조하면, 파장변환 시트(100)은 제1배리어 필름(60) 및 제2배리어 필름(70) 사이에 양자점 필름(50)이 배치된다.

[217] 제1배리어 필름 및 제2배리어 필름(60, 70)은 양자점 필름(50)을 지지하고, 보호하기 위한 것으로, 보다 구체적으로는, 외부 공기 중 수분이나 산소 등이 양자점 필름(50)으로 투입되어 양자점(22)이 산화되는 것을 방지한다.

[218] 상기 제1배리어 및 제2 배리어 필름(60, 70)은 수분 및/또는 산소에 대해 차단성이 높은 단일 물질 또는 복합 물질을 포함할 수 있다 예를 들면, 상기 제1배리어 필름 및 제2배리어 필름은 수분 및/또는 산소에 대한 차단성이 높은 고분자, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드,

폴리비닐알코올, 에틸렌 비닐 알코올, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 클로라이드, 나일론, 폴리아미노 에테르, 사이클로올레핀계 호모 폴리머 또는 코폴리머를 포함할 수 있다.

- [219] 한편, 도면 상에는, 상기 제1배리어 필름 및 상기 제2배리어 필름(60, 70)이 단일층으로 도시되어 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 제1배리어 필름 및 상기 제2배리어 필름(60, 70)은 다중층으로 형성될 수도 있다. 예를 들면, 상기 제1배리어 필름 및 제2배리어 필름(60, 70)은 베이스 기재 및 상기 베이스 기재 상에 배치된 보호막이 적층된 구조일 수 있다.
- [220] 예를 들면, 상기 제1배리어 필름 및 제2배리어 필름(60, 70)은 베이스 기재 상에 수분 및/또는 산소에 대한 차단성이 높은 무기막 또는 유-무기 하이브리드막이 코팅된 형태일 수 있으며, 이때, 상기 무기막 또는 유-무기 하이브리드막은 Si, Al 등의 산화물 또는 질화물을 주성분으로 한 것일 수 있다. 한편, 이 경우, 상기 베이스 기재로는 광 투과율 및 내열성이 높은 고분자 필름이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 환형 올레핀 공중합체(COC), 환형올레핀 중합체(COP) 등을 포함하는 고분자 필름이 사용될 수 있다.
- [221] 상기 제1배리어 필름 및 제2배리어 필름(60, 70)은, 37.8°C, 100% 상대습도 조건 하에서 투습율이 $10^{-1} \text{g/m}^2/\text{day}$ 내지 $10^{-3} \text{g/m}^2/\text{day}$ 정도이고, 23°C, 0% 상대습도 조건 하에서, 투기율이 $10^{-1} \text{cc/m}^2/\text{day/atm}$ 내지 $10^{-2} \text{cc/m}^2/\text{day/atm}$ 정도인 것이 바람직하다.
- [222] 또한, 상기 제1배리어 필름 및 제2배리어 필름(60, 70)의 직선 투과율은 420nm ~ 680nm 가시광선 영역에서 88% 내지 95% 정도인 것이 바람직하다.
- [223] 본 발명에 따른 파장변환 시트(100)의 제조는 제1배리어 필름 및 제2 배리어 필름(60, 70) 사이에 상기 언급한 바의 경화성 에멀전 조성물을 이용하여 제조가 가능하다. 이때 파장변환 시트(100)은 내부상 조성물의 캡슐화 수지(21)의 종류에 따라 상기 언급한 3가지 방법 중 어느 하나의 방법을 채용하여 제조가 가능하다.
- [224] 일례로, 본 발명에 따른 방법을 이용한 방법은,
- [225] (S1) 내부상 조성물의 온도를 낮춰 캡슐화된 입자(20)를 제조하고,
- [226] (S2) 캡슐화된 입자(20)가 분산된 조성물을 제1배리어 필름 및 제2배리어 필름 중 어느 하나의 필름 상에 도포하여 도막을 형성하고,
- [227] (S3) 상기 도막 상에 상기 제1배리어 필름 및 제2배리어 필름 중 나머지 하나를 배치하고,
- [228] (S4) 광을 조사하여 도막을 경화시킴에 따라 양자점 코팅층(50)을 제조하여 제1배리어 필름/양자점 코팅층/제2배리어 필름(60/50/70)이 적층된 파장변환 시트(100)를 제작한다.
- [229] 이렇게 제조된 파장변환 시트(100)는 총 두께가 70 μm 내지 300 μm 이고, 헤이즈가 5 % 내지 45 %를 갖는다.

[230] 디스플레이

- [231] 한편, 양자점은 광 발광이 가능하여, 본 발명의 파장변환 시트는 디스플레이에 적용 가능하다.
- [232] LCD(Liquid crystal display) 기반으로는 광 발광을 이용하여 고휘도, 고색재현이 가능한 디스플레이를 구현하고 있다. 이에 LCD 패널의 경우 백라이트 유닛(BLU: Back Light Unit)에 상기 파장변환 시트를 적용할 수 있다. 일반적인 구조의 LCD 패널의 경우 BLU(Backlight unit)로부터 나오는 빛의 2/3 정도가 컬러필터(color filter)에 의해서 흡수가 이루어져서 광 변환 효율 측면에서 좋지 않다.
- [233] 이에 본 발명의 파장변환 시트를 LCD 패널과 백라이트 유닛에 적용한 QD를 이용한 디스플레이는 필름 내의 양자점이 백라이트인 청색광을 각각 녹색 및 적색으로 변환시키고 청색 빛이 일부 그대로 투과되어 색순도가 높은 백색 빛을 생성시키고 이로 인해 높은 휘도와 색재현성을 구현할 수 있다. 또한, 양자점의 등방향 발광 특성으로 시야각이 좋아지며, 액정의 두께를 줄일 수 있어 응답속도도 향상시킬 수 있다.
- [234] 상기 디스플레이는 본 발명에서 특별히 한정되지 않으며, TV, 모니터, 태블릿, 스마트폰, 개인 휴대정보 단말기(PDA), 게이밍 장치, 전자 리딩 (reading) 장치 또는 디지털 카메라 등과 같은 디스플레이 장치의 BLU(Backlight Unit)에 적용된다.
- [235] 또한, 본 발명의 파장변환 시트는 실내 또는 실외 조명, 무대 조명, 장식 조명, 액센트 조명 또는 박물관 조명 등에 사용될 수 있고, 이 외에도 원예학이나, 생물학에서 필요한 특별한 파장 조명 등에 사용될 수 있으나, 상기 조명 장치가 적용될 수 있는 용도가 상기에 제한되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[236] [실시예]

- [237] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 예시한다. 다만, 이하의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[238] **실시예 1~5 및 비교예 1~3**

[239] (1) 경화성 에멀전 조성물 제조

- [240] 10 ml 유리병에 톨루엔 25 g을 넣고 폴리올레핀계 왁스 25 mg 및 양자점 분산액 0.06 ml을 투입한 후, 톨루엔을 제거하여 내부상 조성물을 제조하였다. 상기 양자점 분산액은 옥타데실아민을 캡핑층으로 구비하는 CdSe계 양자점(상품명: Nanodot-HE, Ecoflux사, 한국)을 20 mg/ml의 농도로 톨루엔에 분산시켜 제조하였다.

- [241] 우레탄 아크릴레이트 올리고머 (Urethane acrylate oligomer) 0.5 g에 UV 경화 개시제 (irgacure 184)를 분산한 광경화성 수지 용액을 준비하였다. 상기 내부상

조성물을 광경화성 수지 용액과 혼합 후 감압회전농축기를 사용하여 용매를 모두 제거한 코팅액을 제조하였다.

[242] (2) 파장변환 시트 제조

[243] 상기 제조된 경화성 에멀전 조성물을 100 rpm으로 교반하면서 100 내지 110 °C로 투명해질 때까지 가열 후 다시 상온으로 온도로 낮추어 내부상의 폴리에틸렌 왁스를 고상화하여 캡슐화된 양자점 입자가 분산된 분산액을 얻었다.

[244] 상기 분산액을 PET 기재의 제 1 배리어 필름(i-component, 50 μm)과 제 2 배리어 필름(icomponent, 50 μm) 사이에 도포하고, 상기 도막에 1000mJ/cm²의 광량으로 1 분 동안 UV에 노광하여 경화시켜 파장변환 시트를 제조하였다. 이때 캡슐화된 양자점 입자를 포함하는 양자점 필름의 두께는 80 μm 이었다.

[245]

[246] 상기 실시예 및 비교예에서 사용된 폴리올레핀계 왁스의 치환기 및 치환도를 하기 표 1에 나타내었다. 이때 C1은 메틸기를 의미하며, C6는 헥실기, 1-메틸-펜틸기, 2-메틸-펜틸기, 1-에틸-부틸기, 2-에틸-부틸기 등 탄소수가 6개인 알킬기를 모두 포함한다. 이는 C3, C10 및 C18에서도 동일하게 탄소수가 각각의 숫자를 만족하도록 선형 또는 가지형의 모든 알킬기일 수 있다.

[247] [표1]

	R ₁	-[CH ₂ -CH ₂] _a -[CH ₂ -CHR ₁] _b - (a+b=1)	
		a	b
실시예 1	C1	0.90	0.10
실시예 2	C6	0.95	0.05
실시예 3	C10	0.97	0.03
실시예 4	C3, C6 혼재	0.75	0.25
실시예 5	C1	0.10	0.90
비교예 1	H	0.50	0.50
비교예 2	C18	0.98	0.02
비교예 3	COOH	0.95	0.05

[248] **비교예 4**

[249] (1) 광경화 콜로이드 조성물

[250] 톨루엔 100 ml에 왁스계 화합물로서 폴리에틸렌 왁스(상품명: Licowax PED 136, Clariant사, 스위스)를 5 g을 혼합한 후, 약 110 °C로 온도를 상승시킴으로써 상기 폴리에틸렌 왁스를 용해시켜 왁스 용액을 제조하였다. 톨루엔 1 ml에 약 20 mg의 CdSe계 양자점(상품명: Nanodot-HE, Ecoflux사, 한국)이 분산된 용액을, 상기 왁스 용액에 첨가하여 혼합한 후, 상온으로 냉각시켜 캡슐 녹색 양자점이

분산된 용액을 제조하였다.

[251] 상기 용액을, BASF사(회사명, 독일)에서 구입한 우레탄아크릴레이트 및 광개시제(diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide, TPO)와 혼합하였다. TPO는 우레탄아크릴레이트 100 중량부에 대해 약 0.8 중량부 혼합하였다. 이후 증발기(evaporator)를 이용하여 톨루엔을 제거하여 우레탄아크릴레이트, 캡슐화된 양자점 및 광개시제가 혼합된 코팅 조성물을 제조하였다.

[252] 이때, 상기 코팅 조성물에서, 우레탄아크릴레이트 100 중량부에 대해서, 캡슐 양자점은 약 5 중량부가 포함되었다.

[253] (2) 파장변환 시트 제조

[254] 제1 배리어 필름(i-component사, 한국) 상에 우레탄아크릴레이트, 캡슐 양자점 및 광개시제가 혼합된 코팅 조성물을 약 80 μ m의 두께로 코팅하여 코팅층을 형성하였다.

[255] 상기 제1 배리어 필름과 실질적으로 동일한 제2 배리어 필름을 준비하여 상기 코팅층 상에 제2 배리어 필름과 접촉하도록 덮고, 자외선을 조사하여 상기 코팅층을 경화시킴으로써 파장 변환층을 형성하였다.

[256] **실험예 1: 분산 안정성 평가**

[257] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 경화성 에멀전 조성물의 분산 안정성을 하기와 같이 측정하였다.

[258] 분산 안정성은 투과도 측정장치인 Cary-4000(상품명: Agilent사, 미국)을 이용하여 실시예 및 비교예의 경화성 에멀전 조성물을 제조한 직후의 투과도(분산 직후의 투과도)를 측정하고, 이를 상온에 방치하여 1개월이 경과한 후 투과도(1개월 후의 투과도)를 측정한 후 그 차이를 계산하였다.

[259] (식 1)

[260] $\text{투과도 차이}(\%) = \text{분산 직후의 투과도}(\%) - 1\text{개월 후의 투과도}(\%)$

[261] 상기 투과도 차이는 분산 안정성과 관련된 것으로, 분산 안정성이 좋지 못한 경우에는 시간이 경과함에 따라 침전이 생겨 투과도가 증가하게 되고, 그 결과 투과도의 차이가 큰 값을 갖게 된다. 즉, 투과도 차이가 낮을수록 분산 안정성이 높음을 의미하고, 투과도 차이가 높을수록 분산 안정성이 낮음을 의미한다.

[262] [표2]

구분	투과도 차이(%)
실시예 1	8.4
실시예 2	3.2
실시예 3	7.5
실시예 4	5.1
실시예 5	7.9
비교예 1	9.8
비교예 2	12.3
비교예 3	15.1

[263] 상기 표 2를 보면, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5의 경화성 에멀전 조성물은 투과도 차이가 낮아 시간이 경과하더라도 침전 또는 응집 발생이 거의 없어 우수한 분산 안정성을 확보할 수 있음을 알 수 있다. 이와 비교하여, 비교예 1 및 2의 조성물은 실시예 3 대비 약 5배 가량의 투과도 차이를 보여, 분산 안정성이 낮음을 알 수 있다.

[264] 또한, 실시예 1 내지 5와 비교예 1을 비교하면, 수소 대신 알킬기가 일부 치환될 경우 투과도가 향상되고, 비교예 2와 비교하면 알킬기가 치환되더라도 C18인 경우 오히려 투과도가 낮아질 수 있음을 알 수 있다.

[265] **실험예 2: 캡슐화된 양자점 입자 분산 상태**

[266] 파장변환 시트 내 양자점의 분산 상태를 확인하기 위해, 실시예 2, 실시예 4 및 비교예 3에서 제조한 파장변환 시트를 형광 현미경을 이용하여 측정하였고, 얻어진 결과를 도 11 내지 도 13에 나타내었다.

[267] 도 11은 실시예 2, 도 12는 실시예 4, 도 13은 비교예 3에서 제조한 파장변환 시트의 형광 현미경 이미지이다. 도 11 내지 도 13을 참조하면, 실시예 2 및 4의 시트는 배리어 필름의 코팅 방향에 따라 양자점이 응집 현상 없이 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 이와 비교하여, 비교예 3의 파장변환 시트는 양자점의 응집 현상이 발생함을 알 수 있다.

[268] 이러한 결과를 통해, 본 발명에 따라 제조된 파장변환 시트는 시트 전면에 걸쳐 실질적으로 균일한 광특성, 즉 파장 변환 효과를 나타내 우수한 광변환 효율을 발휘할 수 있음을 알 수 있다.

[269] **실험예 3: 양자 효율 측정**

[270] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 파장변환 시트의 양자 효율(QY: quantum yield)을 확인하기 위해, 절대양자효율 측정기(상품명: C9920-02, HAMAMATSU사, 일본)를 이용하여 측정하였다. 측정 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[271] [표3]

구분	양자 효율(%)
실시예 1	89.2
실시예 2	94.5
실시예 3	89.9
실시예 4	92.7
실시예 5	89.7
비교예 1	88.1
비교예 2	85.4
비교예 3	83.2
비교예 4	82.8

[272] 상기 표 3을 참조하면, 본 발명에 따라 제조된 파장변환 시트의 양자 효율이 비교예 1 및 2의 파장변환 시트 대비 높은 수치를 나타내었다.

[273] 양자 효율은 매트릭스와 양자점 간의 상용성과 관련된 것으로, 매트릭스 내 양자점이 응집되어 존재할 경우 이 응집 현상으로 인한 소광 현상을 유발하여 양자 효율 저하라는 문제점을 가져온다. 낮은 양자 효율은 색 순도를 저하시켜 디스플레이에 적용시 원하는 색의 구현이 어려워진다. 이에, 본 발명의 실시예 1 내지 4에서 제조된 파장변환 시트는 양자점이 응집 없이 매트릭스 전체에 걸쳐 균일하게 분포되어 최소 85% 이상의 높은 양자 효율을 나타내, 디스플레이 적용시 높은 색 순도를 발휘할 수 있다.

[274] 또한, 실시예 1 내지 4와 비교예 1 및 2를 비교하면, 수소 대신 알킬기가 일부 치환되되, 알킬기가 치환될 수록, 치환된 알킬기의 탄소수가 제한될 경우 양자 효율이 더욱 향상될 수 있음을 알 수 있다.

[275] **실험예 4: 신뢰도 특성**

[276] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 파장변환 시트의 광학 특성을 측정하였다.

[277] 청색 발광다이오드를 포함하는 발광다이오드 패키지 상부에 파장 변환 시트를 배치하고, 상기 파장 변환 시트의 상부에 2장의 휘도향상필름(BEF, 3M사)과 반사편광필름(DBEF, 3M사)을 배치한 표시장치에서, 분광 방사 휘도계(Spectroradiometer, 상품명: CS-2000, KONICA MINOLTA사, 일본)를 이용하여 CIE 1931 색좌표 및 휘도를 측정하였다.

[278] 이어, 하기 신뢰성 조건에서 다시 색좌표 및 휘도를 측정하였고, 이의 차이를 계산하였다. 신뢰성 조건 : 고온(85°C), 고온/고습(65°C/95% RH) @ 1,000hr

[279] [표4]

	초기 (0hr)			최종(1,000hr)			Δ		
	색좌표(CIE1931)		휘도(nit)	색좌표(CIE1931)		휘도(nit)	색좌표(CIE1931)		휘도 Drop(%)
	x	y		x	y		x	y	
실시예 1	0.222	0.181	8502	0.205	0.169	7813	-0.017	-0.012	8.1
실시예 2	0.221	0.185	8534	0.212	0.176	8107	-0.009	-0.009	5.0
실시예 3	0.226	0.183	8505	0.211	0.170	7855	-0.015	-0.013	7.6
실시예 4	0.219	0.185	8512	0.210	0.171	7910	-0.009	-0.014	7.1
실시예 5	0.226	0.181	8501	0.213	0.166	7832	-0.013	-0.015	7.9
비교예 1	0.225	0.186	8492	0.212	0.169	7708	-0.019	-0.018	9.2
비교예 2	0.231	0.178	8489	0.209	0.161	7530	-0.022	-0.017	11.3
비교예 3	0.218	0.179	8481	0.196	0.150	7219	-0.022	-0.029	14.9

[280] 상기 표 4를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 파장변환 시트를 장착한 경우 신뢰도 시험 이후 CIE 1931 색좌표의 변화가 크지 않으며, 휘도 저하가 낮게 나타났다.

[281] 실시예 1 내지 4와 비교예 1을 비교하면, 수소 대신 알킬기가 치환된 일부를 포함하는 폴리에틸렌 왁스가, 수소만으로 이루어진 비교예 1의 왁스를 사용한 것 대비 색좌표 및 휘도 면에서 우수한 결과를 나타내었다. 또한, 비교예 2와 비교하면, 알킬기가 치환되더라도 탄소수가 한정되는 경우에만 파장변환 시트의 물성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[282] 이와 비교하여 비교예 3의 파장변환 시트는 색좌표가 -0.022, -0.029(x, y)로 그 변화가 심하였으며, 휘도 저하 또한 15% 이상으로 크게 저하됨을 알 수 있다. 이러한 결과를 통해, 비교예 3의 파장변환 시트는 신뢰도 시험 도중 외부로부터의 수분 및 산소로 인한 양자점의 산화가 발생하여 휘도 저하 및 원하는 색을 충분히 발휘할 수 없음을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

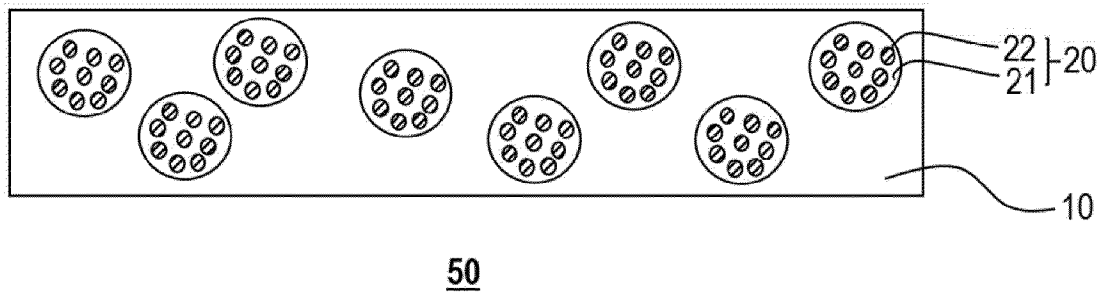
- [283] 본 발명에 따른 양자점 필름 및 이를 구비한 파장변환 시트는 디스플레이에 적용 가능하다.

청구범위

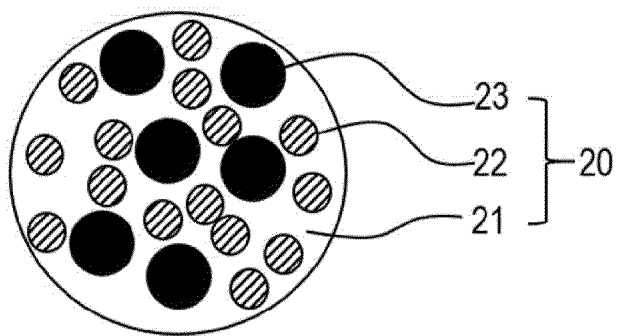
- [청구항 1] 매트릭스 수지 내 캡슐화 수지에 의해 양자점이 캡슐화된 입자가 분산된 양자점 필름 제조를 위해,
양자점 및 비극성 폴리올레핀계 왁스를 포함하는 내부상(inner phase)과, 광경화성 중합 화합물 및 광개시제를 포함하는 외부상(outer phase)으로 이루어지며, 상기 외부상에 내부상이 액적 상태로 분산된 경화성 에멀전 조성물을 제조하는 단계;
상기 경화성 에멀전 조성물을 비극성 폴리올레핀계 왁스의 융점 이하로 낮춰 내부상의 양자점을 캡슐화하는 단계; 및
얻어진 분산액을 광조사하여 외부상의 경화를 수행하는 단계를 포함하고,
상기 비극성 폴리올레핀계 왁스가 하기 화학식 1 및 화학식 2의 반복 구조를 포함하는, 양자점 필름의 제조방법:
[화학식 1]
 $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_a-$
[화학식 2]
 $-\text{[CH}_2\text{-CHR}_1\text{]}_b-$
(상기 화학식 1 및 2에서, R_1 은 C1~C15의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, $0.01 \leq b \leq 0.96$ 이고, $a+b=1$ 을 만족한다.)
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 비극성 폴리올레핀계 왁스는 중량평균분자량이 300 내지 30,000인, 양자점 필름의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 비극성 폴리올레핀계 왁스는 융점이 40 내지 180°C인, 양자점 필름의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 비극성 폴리올레핀계 왁스는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 왁스, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 왁스, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 왁스 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 양자점 필름의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 내부상은 비극성 폴리올레핀계 왁스의 융점 이상에서 양자점과 혼합하여 제조하는 것인, 양자점 필름의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 광경화성 중합 화합물은 아크릴계 올리고머, 아크릴계 모노머 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종인, 양자점 필름의 제조방법.

- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 광개시제는 벤조인계, 히드록시 케톤계, 아미노케톤계, 포스핀 옥시드계 광개시제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 양자점 필름의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 경화성 에멀전 조성물은 내부상 및 외부상 중 어느 하나 이상의 상에 세라믹 나노 입자, 가교제, 촉매, 계면활성제, 및 용매로 이루어진 군에서 선택된 1종을 더욱 포함하는, 양자점 필름의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 용매는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 사이클로로헥산 및 이소파라핀을 포함하는 지방족 탄화수소계 용매; 톨루엔, 벤젠, 디클로로벤젠 및 클로로벤젠을 포함하는 방향족 탄화수소계 용매; 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 및 디에틸에테르를 포함하는 에테르계 용매; 염화메틸렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 양자점 필름의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 세라믹 나노 입자는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 산화텅스텐, 산화아연, 및 Si_3N_4 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 양자점 필름의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
추가로 상기 양자점은 비극성 폴리올레핀계 왁스로 1차 코팅된 것인, 양자점 필름의 제조방법.
- [청구항 12] 제1항의 방법으로 제조되며,
광경화형 수지를 포함하는 매트릭스 수지; 및
상기 매트릭스 수지 내 분산되며, 비극성 폴리올레핀계 왁스로 캡슐화된 양자점 입자가 분산된 양자점 필름.
- [청구항 13] 한 쌍의 배리어 필름 사이에 제12항에 따른 양자점 필름이 개재된
파장변환 시트.

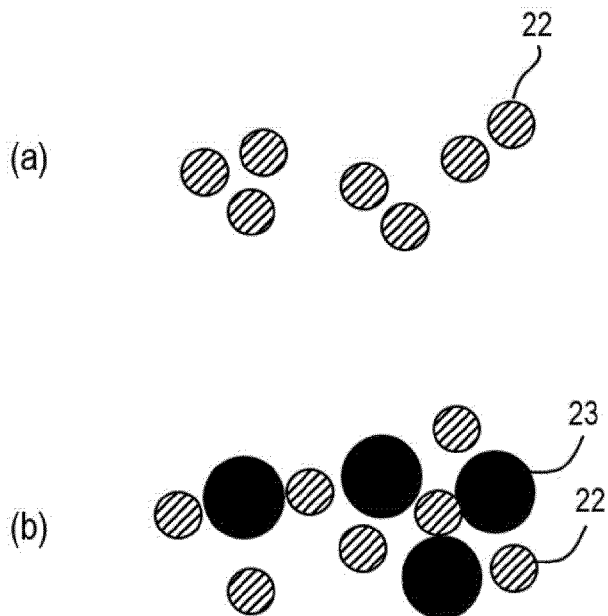
[도1]



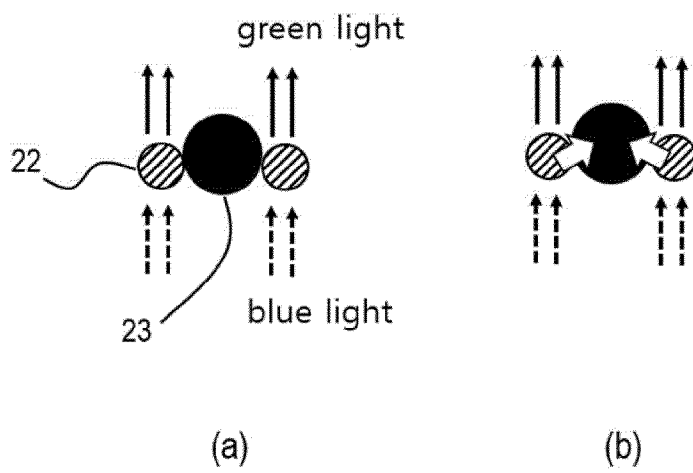
[도2]



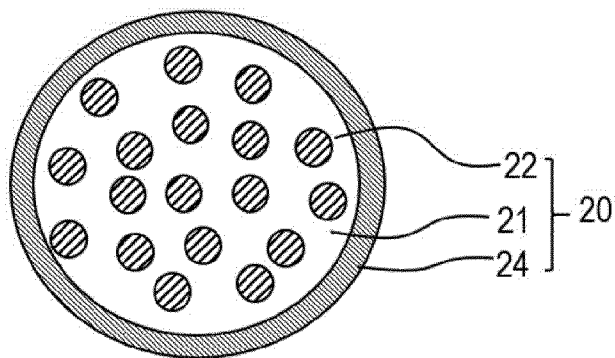
[도3]



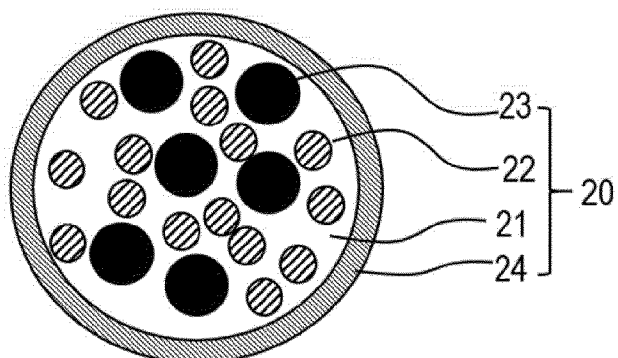
[도4]



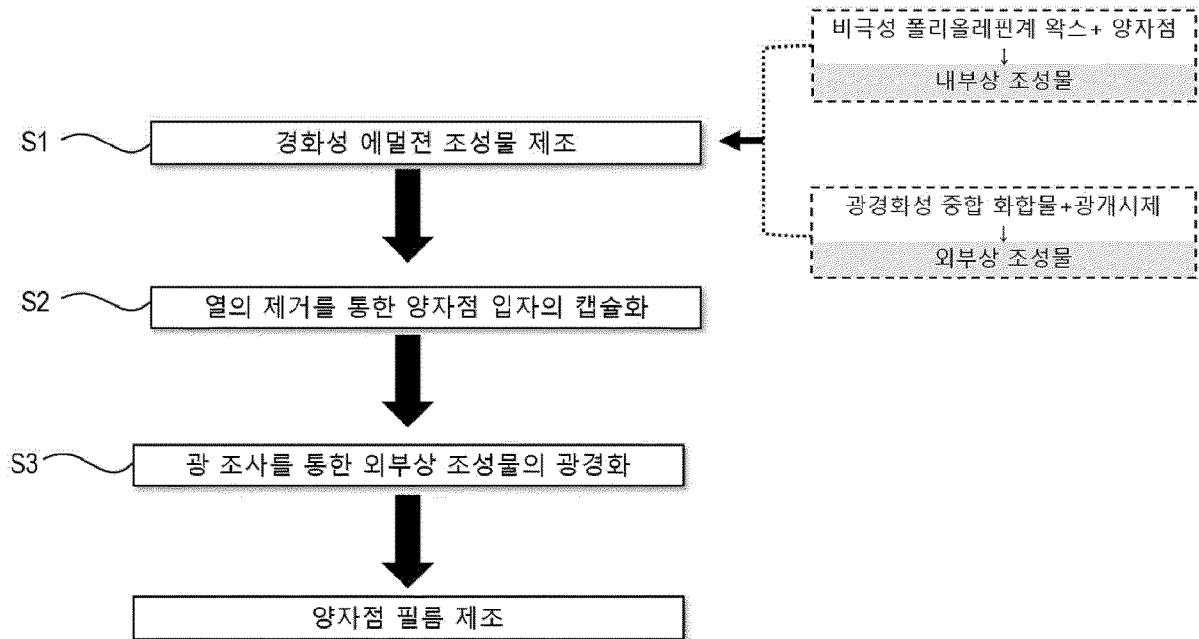
[도5]



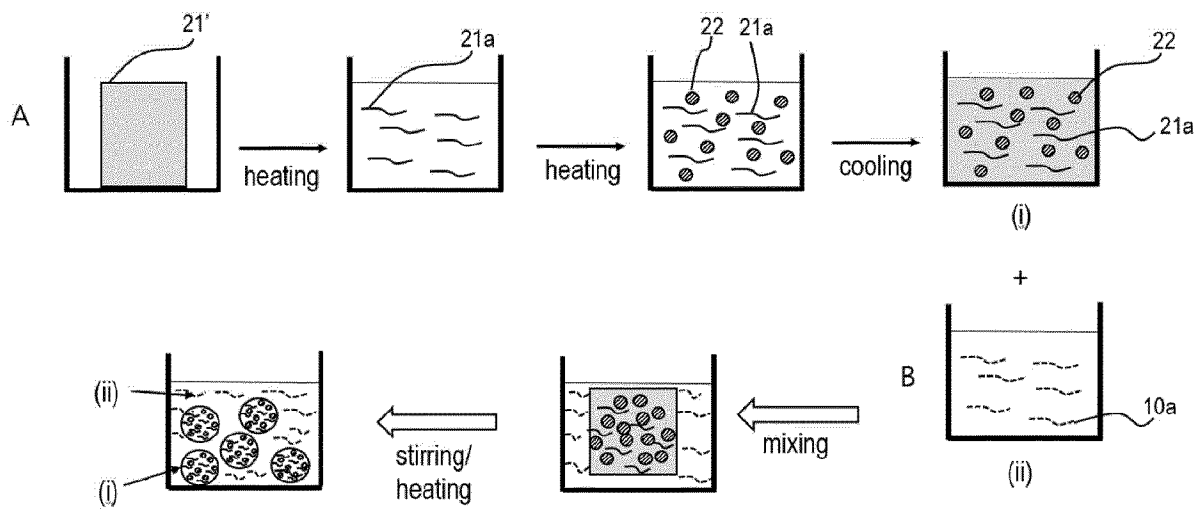
[도6]



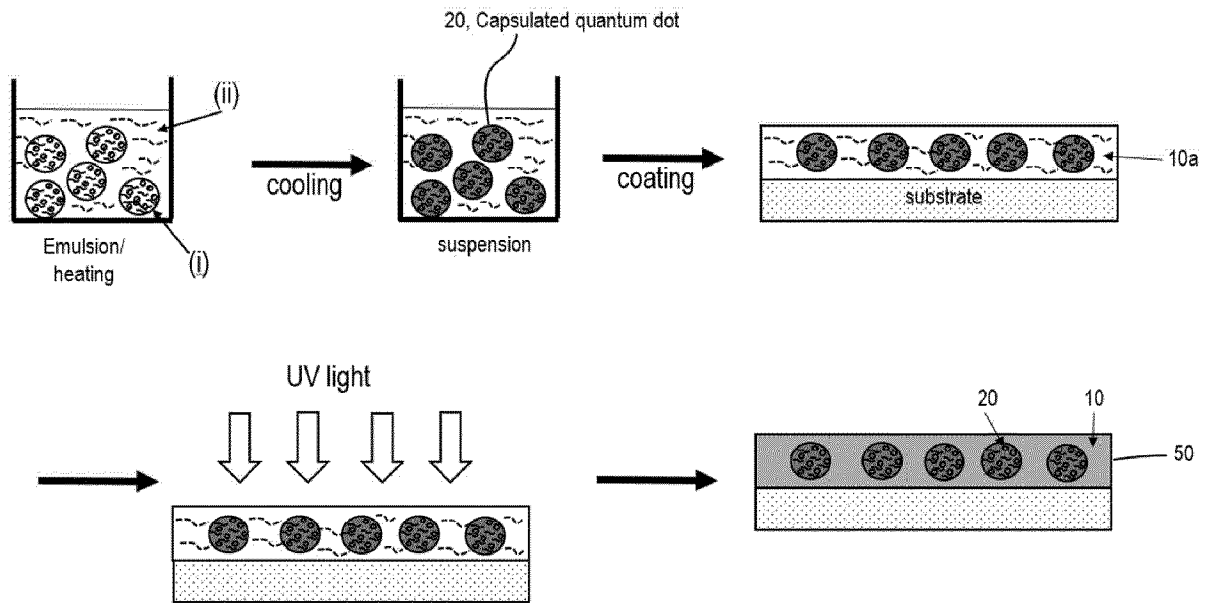
[도7]



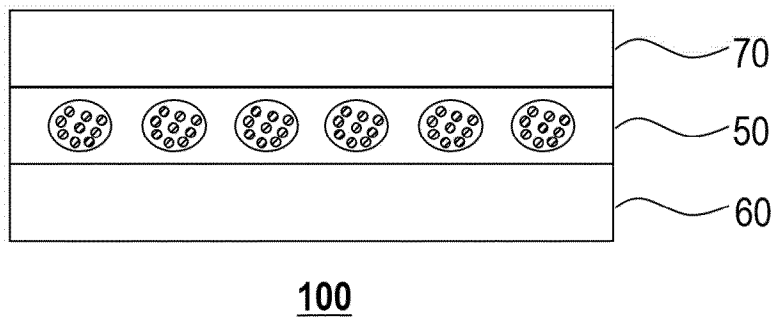
[도8]



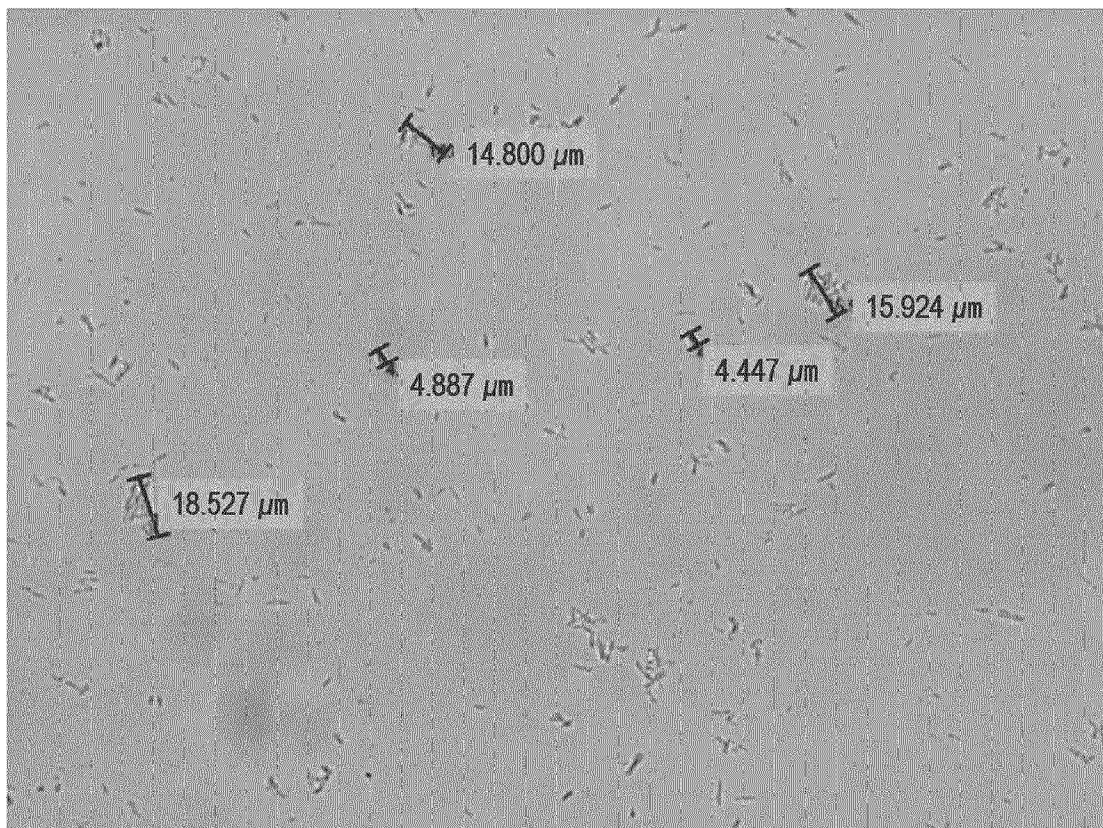
[도9]



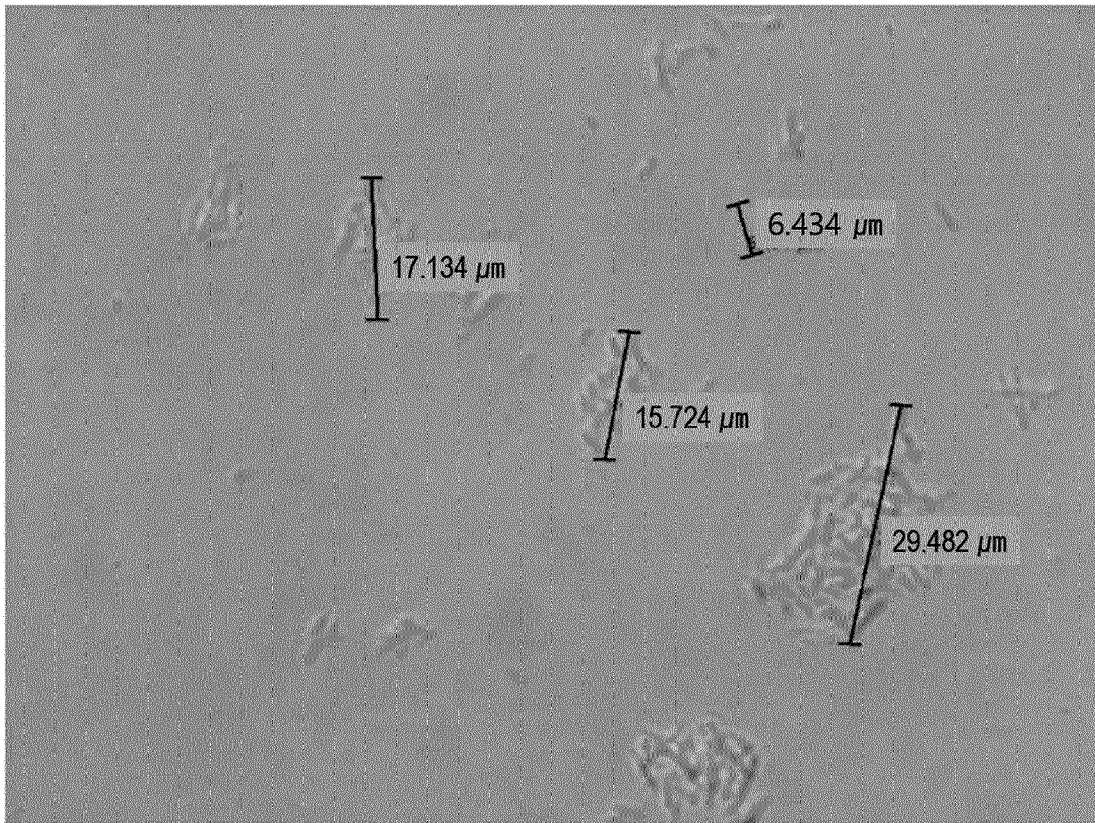
[도10]



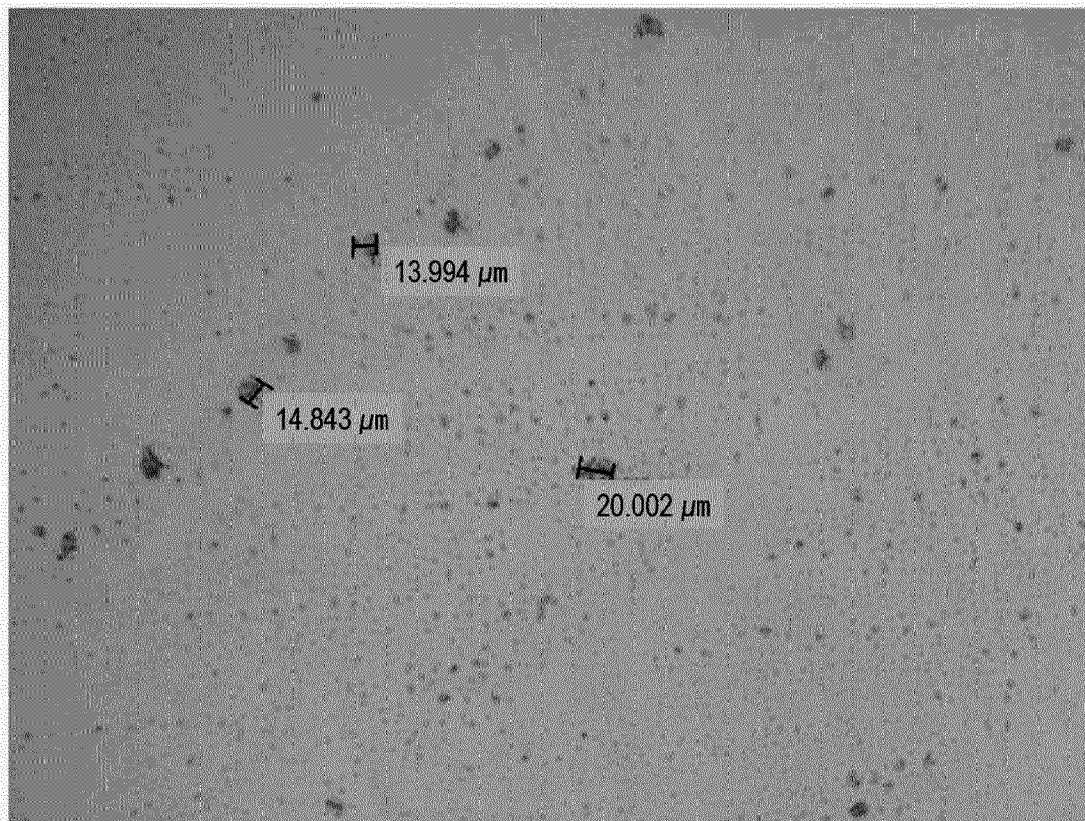
[도11]



[도12]



[도13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/007711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/18(2006.01)i, G02B 5/20(2006.01)i, C09K 11/02(2006.01)i, C08K 9/10(2006.01)i, C08L 33/00(2006.01)i, C08F 2/50(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08K 3/34(2006.01)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)

C08J 5/18; B82B 1/00; C01B 33/021; C08F 2/50; C09K 11/00; C09K 11/02; C09K 11/06; C09K 11/08; G02B 5/20; C08K 9/10; C08L 33/00; C08K 3/22; C08K 3/34

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: quantum-dot film, capsulation, quantum-dot, matrix resin, nonpolar polyolefin wax, emulsion, melting point, inner phase, outer phase

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1396871 B1 (LMS CO., LTD.) 19 May 2014 See claims 1-6, 15-18; and paragraphs [0095], [0101], [0102], [0132].	1-13
A	JP 2016-111292 A (FUJIFILM CORP.) 20 June 2016 See claims 1, 4, 6-10, 16, 17.	1-13
A	KR 10-2010-0120011 A (CHOI, Kyoung Jae) 12 November 2010 See claims 1-10.	1-13
A	KR 10-2013-0105344 A (INDUSTRY ACADEMY COOPERATION FOUNDATION OF SEJONG UNIVERSITY) 25 September 2013 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2016-0004524 A (HANWHA ADVANCED MATERIALS CORPORATION) 13 January 2016 See the entire document.	1-13
PX	KR 10-1906445 B1 (INNO QD) 10 October 2018 See claims 1-13. ※ The above document is the registered document for priority of the present international application.	1-13



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

25 SEPTEMBER 2019 (25.09.2019)

Date of mailing of the international search report

01 OCTOBER 2019 (01.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/007711

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1396871 B1	19/05/2014	KR 10-1426448 B1	05/08/2014
		KR 10-1426449 B1	05/08/2014
		KR 10-1503290 B1	18/03/2015
		KR 10-1525770 B1	04/06/2015
		KR 10-1575143 B1	07/12/2015
		KR 10-2014-0060215 A	19/05/2014
		KR 10-2014-0060216 A	19/05/2014
		KR 10-2014-0060218 A	19/05/2014
		KR 10-2014-0060222 A	19/05/2014
		KR 10-2014-0060449 A	20/05/2014
		KR 10-2014-0144167 A	18/12/2014
		US 2015-0285444 A1	08/10/2015
		US 2015-0301257 A1	22/10/2015
		US 2016-0068749 A1	10/03/2016
		US 9884992 B2	06/02/2018
		WO 2014-073893 A1	15/05/2014
		WO 2014-073894 A1	15/05/2014
		WO 2014-073895 A1	15/05/2014
JP 2016-111292 A	20/06/2016	JP 6363487 B2	25/07/2018
		US 10203554 B2	12/02/2019
		US 2017-0277002 A1	28/09/2017
		WO 2016-092805 A1	16/06/2016
KR 10-2010-0120011 A	12/11/2010	KR 10-1250859 B1	04/04/2013
KR 10-2013-0105344 A	25/09/2013	CN 104640957 A	20/05/2015
		CN 104640957 B	08/09/2017
		CN 107502336 A	22/12/2017
		EP 2826836 A1	21/01/2015
		EP 2826836 A4	06/01/2016
		KR 10-1319728 B1	18/10/2013
		KR 10-1500829 B1	11/03/2015
		KR 10-1574842 B1	08/12/2015
		KR 10-1574845 B1	08/12/2015
		KR 10-1584852 B1	14/01/2016
		KR 10-1627464 B1	07/06/2016
		KR 10-1790676 B1	21/11/2017
		KR 10-2013-0105345 A	25/09/2013
		KR 10-2013-0105346 A	25/09/2013
		KR 10-2013-0105544 A	25/09/2013
		KR 10-2013-0105547 A	25/09/2013
		KR 10-2013-0105589 A	25/09/2013
		KR 10-2015-0071004 A	25/06/2015
		KR 10-2015-0071005 A	25/06/2015
		US 10069044 B2	04/09/2018
		US 2015-0072092 A1	12/03/2015
		WO 2013-137689 A1	19/09/2013

Information on patent family members

PCT/KR2019/007711

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0004524 A	13/01/2016	None	
KR 10-1906445 B1	10/10/2018	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 5/18(2006.01)i, G02B 5/20(2006.01)i, C09K 11/02(2006.01)i, C08K 9/10(2006.01)i, C08L 33/00(2006.01)i, C08F 2/50(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08K 3/34(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 5/18; B82B 1/00; C01B 33/021; C08F 2/50; C09K 11/00; C09K 11/02; C09K 11/06; C09K 11/08; G02B 5/20; C08K 9/10; C08L 33/00; C08K 3/22; C08K 3/34

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: 양자점 필름(quantum-dot film), 캡슐화(capsulation), 양자점(quantum-dot), 매트릭스 수지(matrix resin), 비극성 폴리올레핀계 왁스(nonpolar polyolefin wax), 에멀전(emulsion), 융점(melting point), 내부상(inner phase), 외부상(outer phase)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1396871 B1 (주식회사 엘엠에스) 2014.05.19 청구항 1-6, 15-18; 및 단락 [0095], [0101], [0102], [0132] 참조.	1-13
A	JP 2016-111292 A (FUJIFILM CORP.) 2016.06.20 청구항 1, 4, 6-10, 16, 17 참조.	1-13
A	KR 10-2010-0120011 A (최경재) 2010.11.12 청구항 1-10 참조.	1-13
A	KR 10-2013-0105344 A (세종대학교산학협력단) 2013.09.25 전문 참조.	1-13
A	KR 10-2016-0004524 A (한화첨단소재 주식회사) 2016.01.13 전문 참조.	1-13
PX	KR 10-1906445 B1 ((주)이노큐디) 2018.10.10 청구항 1-13 참조. ※ 본 국제출원의 우선권 출원의 등록 공보임.	1-13

☐ 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
- “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
- “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “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

2019년 09월 25일 (25.09.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 10월 01일 (01.10.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1396871 B1	2014/05/19	KR 10-1426448 B1 KR 10-1426449 B1 KR 10-1503290 B1 KR 10-1525770 B1 KR 10-1575143 B1 KR 10-2014-0060215 A KR 10-2014-0060216 A KR 10-2014-0060218 A KR 10-2014-0060222 A KR 10-2014-0060449 A KR 10-2014-0144167 A US 2015-0285444 A1 US 2015-0301257 A1 US 2016-0068749 A1 US 9884992 B2 WO 2014-073893 A1 WO 2014-073894 A1 WO 2014-073895 A1	2014/08/05 2014/08/05 2015/03/18 2015/06/04 2015/12/07 2014/05/19 2014/05/19 2014/05/19 2014/05/19 2014/05/20 2014/12/18 2015/10/08 2015/10/22 2016/03/10 2018/02/06 2014/05/15 2014/05/15 2014/05/15
JP 2016-111292 A	2016/06/20	JP 6363487 B2 US 10203554 B2 US 2017-0277002 A1 WO 2016-092805 A1	2018/07/25 2019/02/12 2017/09/28 2016/06/16
KR 10-2010-0120011 A	2010/11/12	KR 10-1250859 B1	2013/04/04
KR 10-2013-0105344 A	2013/09/25	CN 104640957 A CN 104640957 B CN 107502336 A EP 2826836 A1 EP 2826836 A4 KR 10-1319728 B1 KR 10-1500829 B1 KR 10-1574842 B1 KR 10-1574845 B1 KR 10-1584852 B1 KR 10-1627464 B1 KR 10-1790676 B1 KR 10-2013-0105345 A KR 10-2013-0105346 A KR 10-2013-0105544 A KR 10-2013-0105547 A KR 10-2013-0105589 A KR 10-2015-0071004 A KR 10-2015-0071005 A US 10069044 B2 US 2015-0072092 A1 WO 2013-137689 A1	2015/05/20 2017/09/08 2017/12/22 2015/01/21 2016/01/06 2013/10/18 2015/03/11 2015/12/08 2015/12/08 2016/01/14 2016/06/07 2017/11/21 2013/09/25 2013/09/25 2013/09/25 2013/09/25 2013/09/25 2015/06/25 2015/06/25 2018/09/04 2015/03/12 2013/09/19

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2016-0004524 A

2016/01/13

없음

KR 10-1906445 B1

2018/10/10

없음