



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월18일
(11) 등록번호 10-1319728
(24) 등록일자 2013년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C09K 11/02 (2006.01)
C08K 9/10 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0016841
(22) 출원일자 2013년02월18일
심사청구일자 2013년02월18일
(65) 공개번호 10-2013-0105344
(43) 공개일자 2013년09월25일
(30) 우선권주장
1020120027039 2012년03월16일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070113321 A*
KR1020080006906 A*
US20060208223 A1
JP2011142336 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
서영수
서울특별시 노원구 하계동 삼익선경 3-104
박상율
서울특별시 성동구 성수동 롯데캐슬 107동 1802호
(74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 30 항

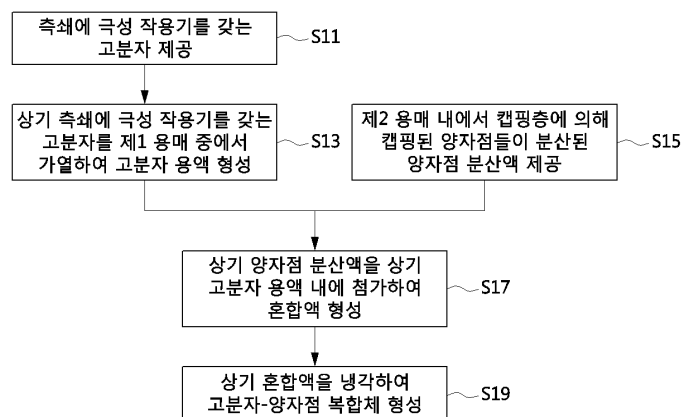
심사관 : 신상훈

(54) 발명의 명칭 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체, 상기 복합체의 제조 방법, 상기 복합체를 포함하는 발광다이오드 패키지, 및 상기 발광다이오드 패키지의 제조방법

(57) 요약

마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체, 상기 복합체의 제조 방법, 상기 복합체를 포함하는 발광다이오드 패키지, 및 상기 발광다이오드 패키지의 제조방법을 제공한다. 상기 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체를 제조하기 위해, 먼저 측쇄에 극성 작용기를 갖는 고분자를 제1 용매 중에서 가열하여 고분자 용액을 형성한다. 제2 용매 내에 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점들이 분산된 양자점 분산액을 상기 고분자 용액 내에 첨가하여 혼합액을 형성한다. 상기 혼합액을 냉각시켜 고분자 매트릭스 내에 상기 양자점들이 분산된 양자점-고분자 복합체를 형성한다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415122140
부처명	지식경제부
연구사업명	산업원천기술개발
연구과제명	양자점 표면개질 및 폴리머 분산기술
주관기관	세종대학교 산학협력단
연구기간	2012.04.01 ~ 2013.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

촉매에 극성작용기를 갖는 고분자를 제1 용매 중에서 가열하여 고분자 용액을 형성하는 단계;

제2 용매 내에 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점들이 분산된 양자점 분산액을 상기 고분자 용액 내에 첨가하여 혼합액을 형성하는 단계; 및

상기 혼합액을 냉각시켜 고분자 매트릭스 내에 상기 양자점들이 분산된 양자점-고분자 복합체를 형성하는 단계를 포함하는 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자는 결정성 고분자인 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고분자는 70도에서 200도(℃) 사이의 연화점을 갖는 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 극성작용기는 산소성분을 포함하는 작용기인 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 산소성분은 -OH, -COOH, -COH, -O-, 또는 -CO 인 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 고분자는 부분 산화된 고분자인 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제6항에 있어서,

상기 고분자의 주쇄는 폴리올레핀, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 고분자는 부분 산화된 폴리올레핀, 부분 산화된 폴리스티렌, 부분 산화된 폴리에스터, 부분 산화된 폴리카보네이트, 부분 산화된 폴리아마이드, 부분 산화된 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자인 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 고분자는 부분 산화된 폴리올레핀 왁스인 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 10

제1항 또는 제6항에 있어서,

상기 고분자는 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자와 폴리말레산무수물(polymaleic anhydride)의 공중합체인 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 고분자는 폴리올레핀-폴리말레산무수물 공중합체 왁스인 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 고분자는 1 내지 100 mgKOH/g의 산가를 갖는 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 고분자는 3 내지 40 mgKOH/g의 산가를 갖는 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 고분자는 싸이클릭 에테르(cyclic ether), 이소시아네이트(isocyanate), 아크릴레이트(acrylate) 및 싸이올(thiol)로 이루어진 군에서 선택되는 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 갖는 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 제1 용매와 상기 제2 용매는 서로 같은 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 16

제1항 또는 제15항에 있어서,

상기 제1 용매와 상기 제2 용매는 비극성 용매인 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 제1 용매와 상기 제2 용매는 서로에 관계없이 벤젠(benzene), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 싸클로헥산(cyclohexane), 또는 사염화탄소(carbon tetrachloride)인 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 고분자 용액을 형성하는 단계에서 가열 온도는 90 내지 130도(℃)인 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 혼합액을 냉각시키는 속도는 1도/분(℃/min) 내지 200도/분(℃/min)인 양자점-고분자 복합체 제조방법.

청구항 20

측쇄에 극성작용기를 갖는 결정성 고분자를 포함하여, 적층된 다수의 결정성 판들과 상기 결정성 판들 사이에 배치된 무정형 고분자를 포함하는 구조를 갖는 고분자 매트릭스; 및

상기 고분자 매트릭스의 상기 결정성 판들 사이에 분산되고 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점들을 포함하는 양자점-고분자 복합체.

청구항 21

삭제

청구항 22

제20항에 있어서,

상기 고분자는 부분 산화된 폴리올레핀 왁스 또는 폴리올레핀-폴리말레산무수물 공중합체 왁스인 양자점-고분자 복합체.

청구항 23

제20항에 있어서,

상기 고분자는 3 내지 40 mgKOH/g의 산가를 갖는 양자점-고분자 복합체.

청구항 24

제20항에 있어서,

상기 고분자는 싸이클릭 에테르(cyclic ether), 이소시아네이트(isocyanate), 아크릴레이트(acrylate) 및 싸이올(thiol)로 이루어진 군에서 선택되는 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 갖는 양자점-고분자 복합체.

청구항 25

상부면 상에 발광다이오드가 실장된 베이스 기판을 제공하는 단계; 및

양자점-고분자 복합체가 분산된 분산액과 봉지 수지를 혼합한 혼합액을 상기 베이스 기판의 상부면 상에 제공하는 단계를 포함하되,

상기 양자점-고분자 복합체는,

측쇄에 극성작용기를 갖는 결정성 고분자를 포함하여, 적층된 다수의 결정성 판들과 상기 결정성 판들 사이에 배치된 무정형 고분자를 포함하는 구조를 갖는 고분자 매트릭스; 및 상기 고분자 매트릭스의 상기 결정성 판들 사이에 분산되고 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점들을 포함하는 발광다이오드 패키지 제조방법.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 봉지 수지는 에폭시 수지, 페놀수지, 폴리에스테르, 실리콘 수지, 아크릴레이트 수지, 우레탄-아크릴레이트 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 발광다이오드 패키지 제조방법.

청구항 27

제25항에 있어서,

상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 싸이클릭 에테르(cyclic ether), 이소시아네이트(isocyanate), 아크릴레이트(acrylate) 및 싸이올(thiol)로 이루어진 군에서 선택되는 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 갖고,

상기 혼합액을 상기 베이스 기판 상에 제공한 후, 상기 고분자를 경화하는 단계를 더 포함하는 발광다이오드 패키지 제조방법.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 봉지 수지를 경화시킴과 동시에 상기 고분자도 경화되는 발광다이오드 패키지 제조방법.

청구항 29

상부면 상에 발광다이오드가 실장된 베이스 기판; 및

상기 베이스 기판의 상부면 상에 상기 발광다이오드를 덮는 광변환층을 포함하되,

상기 광변환층은 봉지 수지 내에 분산된 양자점-고분자 복합체를 포함하고,

상기 양자점-고분자 복합체는,

측쇄에 극성작용기를 갖는 결정성 고분자를 포함하여, 적층된 다수의 결정성 판들과 상기 결정성 판들 사이에 배치된 무정형 고분자를 포함하는 구조를 갖는 고분자 매트릭스; 및 상기 고분자 매트릭스의 상기 결정성 판들 사이에 분산되고 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점들을 포함하는 발광다이오드 패키지.

청구항 30

제29항에 있어서,

상기 봉지 수지는 에폭시 수지, 페놀수지, 폴리에스테르, 실리콘 수지, 아크릴레이트 수지, 우레탄-아크릴레이트 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 발광다이오드 패키지.

청구항 31

제29항에 있어서,

상기 고분자는 사이클릭 에테르(cyclic ether), 이소시아네이트(isocyanate), 아크릴레이트(acrylate) 및 싸이올(thiol)로 이루어진 군에서 선택되는 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 갖고,

상기 고분자는 상기 경화가능한 치환기로 인해 경화된 발광다이오드 패키지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 양자점에 관한 것으로 구체적으로는 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 양자점은 수 나노미터 크기의 코어(core) 또는 코어-셸(core-shell) 구조를 갖는 반도체 입자로서 입자의 크기에 따라 여기(excitation)를 통하여 얻은 에너지를 다양한 파장의 빛으로 방출하므로 특히, LED 조명 분야 응용에 효과적이다. 이러한 양자점이 LED 분야에 응용되기 위해서는 수지용액에 분산하여 사용하는 것이 일반적이다.

[0003] 그러나 양자점은 입자들간의 응집력이 매우 커 분산성이 떨어지고 이로 인해 양자효율이 떨어지는 문제점이 발생하는 것으로 알려져 있다. 또한 산소나 수분과 같은 산화 환경이나 고온에 노출 시에도 양자점의 물리화학적 인 변환에 의한 양자효율의 감소도 문제가 되고 있는 실정이다. 이와 같은 양자점간의 응집(aggregation)을 경감하기 위해 기존의 경우, 양자점의 표면에 트리-n-옥틸포스핀 옥사이드(tri-n-octylphosphine oxide; TOPO), 올레익산, 스테아르산, 팔미트산, 옥타데실아민, 헥사데실아민 등의 리간드를 배위하여 양자점간의 응집을 방지하여 양자점의 안정성을 높이하고자 하는 시도가 있었다 (US 7,056,471 등). 그러나 이러한 양자점을 경화성 수지용액에 분산할 경우 양자점 간의 응집이 발생하거나 양자효율이 감소하고 수지의 경화후에도 지속적으로 양자효율이 감소하는 현상이 발생한다.

[0004] 또한 LED등의 실제 용도에 양자점을 적용하기 위해 필요한 경화성 수지내에서의 장기 안정성 검증 방법인, 산화 환경과 고온에서의 가속수명시험의 결과를 보면, 처리시간에 따라 양자효율이 급격히 감소하는 것으로 알려져 있다. 이로 인해 양자점의 상업적 응용에 제한을 받고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 양자점 분산성이 뛰어나고 장기간 동안 양자효율을 안정적으로 유지하는 양자점-고분자 복합체를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체 제조방법의 일 예를 제공한다. 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 제1 용매 중에서 가열하여 고분자 용액을 형성한다. 제2 용매 내에 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점들이 분산된 양자점 분산액을 상기 고분자 용액 내에 첨가하여 혼합액을 형성한다. 상기 혼합액을 냉각시켜 고분자 매트릭스 내에 상기 양자점들이 분산된 양자점-고분자 복합체를 형성한다.
- [0007] 상기 고분자는 결정성 고분자일 수 있다. 상기 고분자는 70도에서 200도(℃) 사이의 연화점을 가질 수 있다. 상기 극성작용기는 산소성분을 포함하는 작용기일 수 있다. 상기 산소성분은 -OH, -COOH, -COH, -O-, 또는 -CO일 수 있다.
- [0008] 상기 고분자는 부분 산화된 고분자일 수 있다. 상기 고분자의 주쇄는 폴리올레핀, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자 일 수 있다. 상기 고분자는 부분 산화된 폴리올레핀, 부분 산화된 폴리스티렌, 부분 산화된 폴리에스터, 부분 산화된 폴리카보네이트, 부분 산화된 폴리아마이드, 부분 산화된 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자 일 수 있다. 상기 고분자는 부분 산화된 폴리올레핀 왁스일 수 있다.
- [0009] 상기 고분자는 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자와 폴리말레산무수물(polymaleic anhydride)의 공중합체일 수 있다. 일 예로서, 상기 고분자는 폴리올레핀-폴리말레산무수물 공중합체 왁스일 수 있다.
- [0010] 상기 고분자는 1 내지 100 mgKOH/g의 산가를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자는 3 내지 40 mgKOH/g의 산가를 가질 수 있다.
- [0011] 상기 고분자는 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 가질 수 있다.
- [0012] 상기 제1 용매와 상기 제2 용매는 서로 같을 수 있다. 상기 제1 용매와 상기 제2 용매는 비극성 용매일 수 있다. 일 예로서, 상기 제1 용매와 상기 제2 용매는 서로에 관계없이 벤젠(benzene), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 씨클로헥산(cyclohexane), 또는 사염화탄소(carbon tetrachloride)일 수 있다.
- [0013] 상기 고분자 용액을 형성하는 단계에서 가열 온도는 약 90 내지 130도일 수 있다. 상기 혼합액을 냉각시키는 속도는 1도/분(℃/min) 내지 200도/분(℃/min)일 수 있다.
- [0014] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체를 제공한다. 상기 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체는 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자 매트릭스를 포함한다. 상기 고분자 매트릭스 내에 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점들이 분산된다.
- [0015] 상기 고분자는 결정성 고분자일 수 있다. 상기 고분자는 부분 산화된 폴리올레핀 왁스 또는 폴리올레핀-폴리말레산무수물 공중합체 왁스일 수 있다. 상기 고분자는 3 내지 40 mgKOH/g의 산가를 가질 수 있다. 상기 고분자는 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 가질 수 있다.
- [0016] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 측면은 발광다이오드 패키지의 제조방법을 제공한다. 먼저, 상부면 상에 발광다이오드가 실장된 베이스 기판을 제공한다. 이 후, 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체가 분산된 분산액과 봉지 수지를 혼합한 혼합액을 상기 베이스 기판의 상부면 상에 제공한다. 상기 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체는 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 포함하는 고분자 매트릭스 내에 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점들이 분산되어 있다.
- [0017] 상기 봉지 수지는 에폭시 수지, 페놀수지, 폴리에스테르, 실리콘 수지, 아크릴레이트 수지, 우레탄-아크릴레이트 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 수지일 수 있다.
- [0018] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 가질 수 있다. 이 경우 상기 혼합액을 상기 베이스 기판 상에 제공한 후, 상기 고분자를 경화할 수 있다. 또는 상기 봉지 수지를 경화시킴과 동시에 상기 고분자도 경화될 수 있다. 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 측면은 발광다이오드 패키지를 제공한다. 발광다이오드 패키지는 상부면 상에 발광다이오드가 베이스 기판을 구비한다. 상기 베이스

기판의 상부면 상에 상기 발광다이오드를 덮는 광변환층이 배치된다. 상기 광변환층은 봉지 수지 내에 분산된 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체들을 포함한다. 상기 각 양자점-고분자 복합체는 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 포함하는 고분자 매트릭스와 상기 고분자 매트릭스 내에 분산되고 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점들을 구비한다.

[0019] 상기 고분자는 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 가질 수 있고, 상기 고분자는 경화가능한 치환기들로 인해 경화될 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 실시예들에 따르면, 고분자 용액과 양자점 분산액의 혼합액을 냉각시키는 과정에서 고분자의 측쇄에 배치된 극성 작용기는 고분자들이 자기조합하여 마이크로 캡슐을 형성할 때, 양자점들과 상호작용을 증진시키어 양자점들을 고분자 매트릭스 혹은 자기조합 구조물 내로 포획하고 동시에 안정적으로 분산 배치시킬 수 있다. 이와 더불어, 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체 내의 고분자 매트릭스는 양자점을 산소나 수분등을 포함하는 산화 환경과 고온의 외부 환경으로부터 보호해줄 수 있다. 또한 상기 마이크로 캡슐은 다양한 고분자 혹은 수지 용액과 용융액 내에 쉽게 분산되어 용매 제거 후 혹은 냉각 후 혹은 경화 후에도 분산성을 유지한다. 그 결과, 장기간 동안 양자효율을 안정적으로 유지할 수 있게 한다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 마이크로 입자의 제조방법을 나타낸 플로우차트이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점-고분자 복합체의 제조방법을 나타낸 플로우차트이다.
- 도 3a는 도 2를 참조하여 설명한 방법으로 제조된 양자점-고분자 복합체 마이크로 캡슐을 나타낸 개략도이다.
- 도 3b는 도 3a의 A 부분을 확대하여 나타낸 사시도이고, 도 3c는 도 3b의 절단선 I-I'를 따라 취해진 단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 양자점-고분자 복합체의 제조방법을 나타낸 플로우차트이다.
- 도 5는 도 4를 참조하여 설명한 방법으로 제조된 양자점-고분자 복합체를 나타낸 개략도이다.
- 도 6a는 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학요소를 나타낸 단면도이다.
- 도 6b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학요소를 나타낸 사시도이다.
- 도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학요소를 나타낸 단면도이다.
- 도 8은 실시예 1에 따라 얻어진 고분자 용액에서 톨루엔을 제거한 후에 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 9는 실시예 2에 따라 얻어진 결과물을 촬영한 주사전자현미경 사진이다.
- 도 10은 실시예 3에 따라 얻어진 결과물을 촬영한 투사전자현미경(TEM) 사진이다.
- 도 11은 실시예 1과 실시예 3에 따라 얻어진 결과물의 X선 회절(X-Ray Diffraction; XRD) 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 12는 비교예 1과 실시예 4에서 제조한 광학요소들을 365 nm 파장의 UV 램프 아래에서 광학적으로 촬영한 사진이다.
- 도 13은 비교예 1과 실시예 4에서 제조한 광학요소들을 상온에서 방치한 후 경과시간에 따른 필름의 절대양자효율(Absolute quantum yield)을 나타낸 그래프이다.
- 도 14는 비교예 2과 실시예 6에서 제조한 발광다이오드들을 온도 85℃, 상대습도 85%로 조절한 항온항습기에 보관한 후, 보관시간에 따른 광발광 세기의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 15는 비교예 2과 실시예 7에서 제조한 발광다이오드들을 온도 85℃, 상대습도 85%로 조절한 항온항습기에 보관한 후, 보관시간에 따른 광발광 세기의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 16은 비교예 2과 실시예 9에서 제조한 발광다이오드들을 온도 85℃, 상대습도 85%로 조절한 항온항습기에 보관한 후, 보관시간에 따른 광발광 세기의 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0023] 본 명세서에서, 어떤 층이 다른 층 "상"에 위치한다고 함은 이들 층들이 직접적으로 접해있는 것 뿐 아니라 이들 층들 사이에 또 다른 층(들)이 위치하는 것을 의미한다.
- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 마이크로 고분자 입자의 제조방법을 나타낸 플로우차트이다.
- [0025] 도 1을 참조하면, 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 제공한다(S1).
- [0026] 상기 고분자의 주쇄는 일 예로서, 폴리올레핀, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자의 주쇄는 폴리올레핀, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 호모 폴리머이거나, 폴리올레핀, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 둘 이상을 포함하는 코폴리머일 수 있다. 나아가, 상기 고분자의 주쇄는 결정질 고분자, 일 예로서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀일 수 있다.
- [0027] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 상기 극성작용기의 비율에 의존하는 산가(acid value)를 나타낼 수 있는데, 일 예로서 약 1 내지 약 100 mgKOH/g의 산가, 구체적으로는 약 3 내지 약 40 mgKOH/g의 산가를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 고분자는 소정의 분자량 분포를 갖는 왁스일 수 있다. 이러한 고분자는 약 70도에서 약 200도(°C) 사이, 일 예로서 약 70도에서 약 160도(°C) 사이, 다른 예로서 약 80도에서 약 150도(°C) 사이의 연화점(softening point) 분포를 갖는 물질일 수 있다. 상기 극성작용기는 산소성분(oxygen moiety)을 포함할 수 있다. 일 예로서, 상기 산소성분은 -OH, -COOH, -COH, -O-, -CO 등일 수 있다.
- [0028] 상기 측쇄에 산소성분을 포함하는 극성작용기를 갖는 고분자는 부분 산화된 고분자일 수 있다. 부분 산화된 고분자는 산소성분이 주쇄 또는 측쇄에 불규칙하게 도입된 고분자로서, 부분 산화된 폴리올레핀, 부분 산화된 폴리스티렌, 부분 산화된 폴리에스터, 부분 산화된 폴리카보네이트, 부분 산화된 폴리아마이드, 부분 산화된 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 부분 산화된 고분자는 결정성 고분자인 부분 산화된 폴리올레핀 일 수 있다. 상기 부분 산화된 폴리올레핀은 부분 산화된 폴리에틸렌, 부분 산화된 폴리프로필렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 부분 산화된 폴리에틸렌은 소정의 분자량 분포를 갖는 부분 산화된 폴리올레핀 왁스 일 예로서, 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스 또는 폴리프로필렌 왁스일 수 있다. 상기 부분 산화된 폴리올레핀 왁스는 약 70도에서 약 200도(°C) 사이, 일 예로서 약 70도에서 약 160도(°C) 사이, 다른 예로서 약 80도에서 약 150도(°C) 사이의 연화점 분포를 갖는 물질일 수 있다.
- [0029] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자와 폴리말레산무수물(polymaleic anhydride)의 공중합체 일 예로서, 폴리에틸렌-폴리말레산무수물 공중합체, 폴리프로필렌-폴리말레산무수물 공중합체, 또는 폴리스티렌-폴리말레산무수물 공중합체일 수 있다. 구체적으로, 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 소정의 분자량 분포를 가지는 폴리올레핀-폴리말레산무수물 공중합체 왁스 일 예로서, 폴리에틸렌-폴리말레산무수물 공중합체 왁스, 폴리프로필렌-폴리말레산무수물 공중합체 왁스, 또는 폴리스티렌-폴리말레산무수물 공중합체 왁스일 수 있고, 약 70도에서 약 200도(°C) 사이, 일 예로서 약 70도에서 약 160도(°C) 사이, 다른 예로서 약 80도에서 약 150도(°C) 사이의 연화점 분포를 갖는 물질일 수 있다.
- [0030] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 추가적으로 경화가능한 치환기를 가질 수 있다. 일 예로서, 상기 고분자는 측쇄에 에폭시드(epoxide) 또는 옥세탄(oxetane) 등의 사이클릭 에테르(cyclic ether), 이소시아네이트(isocyanate), 아크릴레이트(acrylate) 또는 싸이올(thiol)을 함유할 수 있다. 구체적으로, 상기 극성작용기가 -OH, -COOH 등의 산소성분을 포함하는 경우, 상기 고분자의 -OH기들 중 일부 및/또는 -COOH기들 중 일부는 에폭시드(epoxide) 또는 옥세탄(oxetane) 등의 사이클릭 에테르(cyclic ether), 이소시아네이트(isocyanate), 아크릴레이트(acrylate) 또는 싸이올(thiol)로 치환될 수 있다.
- [0031] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 용매 중에서 가열하여 고분자 용액을 형성한다(S3). 상기 용매는 적

어도 특정온도 범위에서 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 용해 수 있는 용매일 수 있다. 일 예로서, 상기 고분자가 비극성을 갖는 경우 상기 용매는 비극성 용매일 수 있다. 상기 용매는 벤젠(benzene), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 씨클로헥산(cyclohexane), 또는 사염화탄소(carbon tetrachloride)일 수 있다.

[0032] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 상온에서는 상기 용매에 용해되지 않을 수 있다. 따라서, 상기 고분자를 상기 용매 중에서 가열함으로써 상기 고분자를 상기 용매에 용해할 수 있고 그 결과 고분자 용액을 형성할 수 있다. 이 때, 가열온도는 상기 고분자가 충분히 용해될 수 있도록 약 80 내지 약 130도(℃)일 수 있다.

[0033] 이어서, 상기 고분자 용액을 냉각하여 마이크로 고분자 입자를 형성한다(S9). 상기 냉각과정에서 상기 고분자는 재결정화 또는 자기조립되어, 적어도 일부가 결정질인 고분자 매트릭스를 구비하는 고분자 마이크로 입자를 형성할 수 있다. 상기 재결정화 과정에서, 상기 고분자의 측쇄에 구비된 극성작용기 일 예로서, 산소성분은 상기 고분자의 자기조립(self-assemble) 속도를 빠르게 할 수 있다. 냉각 후의 상기 혼합액의 온도는 상온일 수 있다. 상기 혼합액을 냉각함에 있어서, 냉각속도는 약 1도/분(℃/min) 내지 약 200도/분(℃/min)일 수 있다. 그 이유는 냉각속도에 따라 (혹은 용액의 농도에 따라) 만들어 지는 마이크로 입자의 형태와 크기가 달라질 수 있기 때문이다.

[0034] 위에서 설명한 단계들은 연속식 반응기를 사용하여 수행할 수 있다. 일 예로서, 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 용매 중에서 가열하여 고분자 용액을 형성하는 단계(S3)는 고온 용액조에서, 상기 고분자 용액을 냉각하여 마이크로 고분자 입자를 형성하는 단계(S9)는 냉각조에서, 또한 상기 마이크로 고분자 입자를 회수하는 단계는 회수조에서 수행하되, 상기 고온 용액조, 상기 냉각조, 및 상기 회수조는 서로 연결되어 연속식 반응기를 구성할 수 있다.

[0035] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체의 제조방법을 나타낸 플로우차트이다.

[0036] 도 2를 참조하면, 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 제공한다(S11). 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자는 도 1을 참조하여 설명한 고분자와 실질적으로 동일하다.

[0037] 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 제1 용매 중에서 가열하여 고분자 용액을 형성한다(S13). 상기 고분자는 상온에서는 상기 제1 용매에 용해되지 않을 수 있다. 따라서, 상기 고분자를 상기 제1 용매 중에서 가열함으로써 상기 고분자를 상기 제1 용매에 용해할 수 있고 그 결과 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자 용액을 형성할 수 있다. 이 때, 가열온도는 상기 고분자가 충분히 용해될 수 있도록 약 80 내지 약 130도(℃)일 수 있다. 또한, 상기 고분자 용액 내에서 상기 고분자의 농도는 0.1mg/ml에서 100mg/ml 일 수 있다.

[0038] 한편, 제2 용매 내에 캡핑층에 의해 캡핑된 양자점들이 분산된 양자점 분산액을 제공한다(S15).

[0039] 상기 양자점은 단일층 또는 코어-셸 형태의 다중층 구조를 가질 수 있다. 상기 양자점의 각 층은 CdS, CdO, CdSe, CdTe, 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, 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, InN, InP, InAs, InSb, BP, Si, Ge, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0040] 상기 캡핑층은 상기 양자점의 표면에 배위 결합된 리간드층일 수 있고, 상기 용매 내에서 양자점들 사이의 응집을 방지할 수 있다. 상기 캡핑층은 비극성을 나타내는 장쇄 알킬 또는 아릴기를 갖는 포스핀 옥사이드, 유기 아민, 유기산, 포스포산 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층일 수 있다. 일 예로서, 상기 캡핑층은 트리-n-옥틸포스핀 옥사이드(TOPO), 스테아르산, 팔미트산, 옥타데실아민, 헥사데실아민, 도데실아민, 라우르산, 올레산 헥실포스폰산 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층일 수 있다.

[0041] 상기 제2 용매는 상기 캡핑된 양자점들을 분산시킬 수 있는 용매일 수 있다. 이 후, 상기 양자점 분산액을 상기 고분자 용액 내에 첨가하여 혼합액을 형성한다(S17). 상기 혼합액 중 양자점과 고분자의 무게비는 1:1000에서 1:1사이 일 수 있다.

[0042] 상기 혼합액의 온도는 상기 양자점이 손상되지 않을 수 있도록 약 150도(℃) 이하일 수 있다. 다만, 상기 혼합액 내에서 상기 고분자가 충분히 용해되기 위해서는 상기 혼합액의 온도는 약 80도(℃) 이상일 수 있다. 상기 혼합액 내에서 상기 고분자는 용해되어 있을 수 있고 또한, 상기 캡핑층을 포함하는 양자점 또한 양호한 분산도

를 나타낼 수 있다. 그 결과, 상기 혼합액 내에서 상기 양자점과 상기 고분자는 서로 잘 섞여 있을 수 있다.

[0043] 이를 위해, 상기 제1 및 제2 용매들은 적어도 상기 혼합액의 온도 범위에서 서로 섞임성 있는 용매일 수 있다.

[0044] 일 예로서, 상기 제1 및 제2 용매들은 상기 고분자를 용해 수 있는 용매임과 동시에 상기 양자점의 캡핑층을 용해시킬 수 있는 공통용매일 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자와 상기 캡핑층을 이루는 물질이 비극성을 갖는 경우 상기 공통 용매는 비극성 용매일 수 있다. 이 경우, 상기 제1 용매와 상기 제2 용매는 서로에 관계없이 벤젠(benzene), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 씨클로헥산(cyclohexane), 또는 사염화탄소(carbon tetrachloride)일 수 있다. 나아가, 상기 제1 용매와 상기 제2 용매는 동일한 용매일 수 있고, 예를 들어 톨루엔(toluene)일 수 있다.

[0045] 다른 예로서, 상기 제1 용매와 상기 제2 용매가 서로 섞일 수만 있으면 되고, 공통용매가 아니거나 또는 동일한 극성을 갖지 않을 수도 있다. 이 경우, 상기 제1 용매는 비극성 용매 예를 들어, 벤젠(benzene), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 씨클로헥산(cyclohexane), 또는 사염화탄소(carbon tetrachloride)일 수 있고, 상기 제2 용매는 에탄올(ethanol), NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone), MEK (methyl ethyl ketone), DMF (NN-dimethyl form amide), 또는 물일 수 있다.

[0046] 이어서, 상기 혼합액을 냉각시킨다(S19). 이 과정에서 상기 고분자는 재결정화되면서 고분자 매트릭스를 형성하고, 다수 개의 상기 양자점들은 상기 결정질 고분자 매트릭스 내에 트랩되어, 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체를 형성할 수 있다. 상기 양자점들은 상기 고분자 매트릭스 내에서 불규칙하게 분산분포될 수 있다. 이때, 상기 고분자의 측쇄에 배치된 극성 작용기는 상기 고분자의 자기조립(self-assemble) 속도를 빠르게 하고 또한 상기 양자점들을 트랩하는 트랩 사이트로서의 역할을 할 수 있다.

[0047] 냉각 후의 상기 혼합액의 온도는 상온일 수 있다. 상기 혼합액을 냉각함에 있어서, 냉각속도는 약 1도/분($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 내지 약 200도/분($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)일 수 있다. 냉각속도 또는 앞서 설명한 상기 고분자 용액 내에서의 고분자의 농도에 따라 만들어지는 양자점-고분자 복합체의 형태와 크기가 달라질 수 있으며 그 형태에 따라 양자점의 안정성이 변화할 수 있으므로, 냉각속도 및 고분자의 농도를 적절하게 제어할 필요가 있을 수 있다.

[0048] 위에서 설명한 단계들은 연속식 반응기를 사용하여 수행할 수 있다. 일 예로서, 상기 측쇄에 극성작용기를 갖는 고분자를 용매 중에서 가열하여 고분자 용액을 형성하는 단계(S13)는 고온 용액조에서, 상기 양자점 분산액을 상기 고분자 용액 내에 첨가하여 혼합액 형성하는 단계(S17)는 혼합조에서, 상기 혼합액을 냉각하여 고분자-양자점 복합체를 형성하는 단계(S19)는 냉각조에서, 또한 상기 고분자-양자점 복합체를 회수하는 단계는 회수조에서 수행하되, 상기 고온 용액조, 상기 혼합조, 상기 냉각조, 및 상기 회수조는 서로 연결되어 연속식 반응기를 구성할 수 있다.

[0049] 도 3a은 도 2를 참조하여 설명한 방법으로 제조된 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체를 나타낸 개략도이다.

[0050] 도 3a을 참조하면, 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체(10)는 고분자 매트릭스(15), 상기 고분자 매트릭스(15) 내에 분산되어 위치하는 다수 개의 양자점들(11)을 구비한다. 상기 각 양자점(11)의 외곽 즉, 상기 양자점(11)과 상기 고분자 매트릭스(15) 사이에 각 양자점(11)을 감싸는 캡핑층(13)이 배치될 수 있다.

[0051] 상기 고분자 매트릭스(15)는 측쇄에 극성 작용기를 갖는 고분자의 매트릭스로서, 상기 고분자의 극성 작용기는 상기 양자점들(11)을 트랩하기 위한 트랩 사이트로 작용할 수 있다. 따라서, 상기 고분자 매트릭스(15) 내에 상기 양자점들(11)이 안정적으로 위치할 수 있다. 이를 위해, 상기 고분자의 산가(acid value)는 약 1 내지 약 100 mgKOH/g일 수 있다. 한편, 상기 극성 작용기는 고분자 매트릭스에 대한 결합으로 작용할 수 있다. 이러한 결합은 상기 고분자 매트릭스(15)의 내습성을 약화시킬 수 있다. 따라서, 상기 고분자의 산가는 약 40 mgKOH/g 이하, 예를 들어 약 30 mgKOH/g 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자의 산가는 약 3 내지 약 40 mgKOH/g, 더 구체적으로는 약 3 내지 약 30 mgKOH/g의 산가를 나타낼 수 있다.

[0052] 또한 상기 고분자가 결정질 고분자인 경우에, 상기 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체(10)는 특정 형태를 가질 수 있다. 상기 고분자의 주쇄가 폴리올레핀, 일 예로서, 상기 고분자가 부분 산화된 폴리올레핀 특히, 부분 산화된 폴리올레핀 왁스인 경우에, 상기 마이크로 캡슐 즉, 상기 양자점-고분자 복합체(10)는 아몬드와 유사한 형태 또는 타원체(ellipsoidal solid)의 형태를 가질 수 있다. 이 때, 캡슐의 장축 방향(즉, X축 방향)의 길이는 수 내지 수십 μm 예를 들어, 1 내지 20 μm , 단축 방향(즉, Y축 방향)의 길이는 수 내지 수십 μm 예를 들어, 1 내지 10 μm 일 수 있고, 또한 두께(즉, Z축 방향의 길이)는 수십 nm에서 수 μm 예를 들어, 100 nm에서 2 μm 일 수

있다.

- [0053] 상기 고분자가 비극성 고분자인 경우, 예를 들어 그의 주쇄가 폴리올레핀인 경우, 구체적으로는 상기 고분자가 폴리올레핀 왁스인 경우에 상기 고분자 매트릭스(15)는 비극성으로 인해 흡습성이 적고 또는 수분차단성은 우수하여 고온고습조건에서도 상기 양자점(11)의 손상을 방지할 수 있다. 그 결과, 상기 양자점-고분자 복합체(10)는 장시간동안 우수한 양자효율을 안정적으로 유지할 수 있다.
- [0054] 앞서 설명한 바와 같이, 상기 고분자가 경화가능한 치환기를 추가적으로 갖는 경우에는, 상기 고분자 매트릭스(15)는 경화과정을 거치게 될 수 있고, 경화과정을 거친 후에는 상기 경화가능한 치환기들이 경화될 수 있어, 수분차단성과 내열성이 더욱 향상되어 더 효과적으로 상기 양자점들(11)의 손상을 방지할 수 있다.
- [0055] 도 3b는 도 3a의 A 부분을 확대하여 나타낸 사시도이고, 도 3c는 도 3b의 절단선 I-I'를 따라 취해진 단면도이다.
- [0056] 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 도 3a를 참조하여 설명한 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체 내에서 고분자 매트릭스(15)와 양자점(11)의 배치관계가 설명될 수 있다. 그러나, 이러한 배치관계는 실험적으로 예측된 것이며 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 고분자 매트릭스(15)는 차례로 적층된 다수의 결정성 판들과 판들 사이에 배치된 무정형 고분자를 구비할 수 있다. 일 예로서, 고분자 매트릭스(15)의 주쇄가 폴리올레핀 특히 폴리에틸렌인 경우, 고분자 매트릭스(15)는 차례로 적층된 다수의 육각형의 판들을 구비할 수 있다. 하나의 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체 내에 이러한 판 적층체는 다수 개 존재할 수 있고, 서로 그 방향을 달리하여 적층될 수도 있다.
- [0058] 양자점들(11)은 고분자 매트릭스(15)의 다수의 결정성 판들 사이에 배치될 수 있다. 상기 각 양자점(11)의 외곽 즉, 상기 양자점(11)과 상기 고분자 매트릭스(15) 사이에 각 양자점(11)을 감싸는 캡핑층(13)이 배치될 수 있다.
- [0059] 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체의 제조방법을 나타낸 플로우차트이다. 도 5는 도 4를 참조하여 설명한 방법으로 제조된 양자점-고분자 복합체를 나타낸 개략도이다.
- [0060] 도 4 및 도 5를 참조하면, 도 2와 같은 절차(S11, S13, S15, S17, S19)를 거쳐 얻어진 양자점-고분자 복합체의 표면 즉, 고분자 매트릭스의 표면을 무기물질(20)로 패시베이션할 수 있다(S21). 상기 무기물질(20)은 무기물 입자들일 수 있다. 상기 무기물 입자들은 티타늄 산화물, 실리콘 산화물, 알루미늄 산화물, 그래핀, 그래핀 산화물, 또는 탄소나노튜브일 수 있다. 이러한 무기물 입자들 중 적어도 두 종류의 입자들이 양자점-고분자 복합체의 표면 상에 배치될 수 있는데, 이 경우 이중층의 무기물질 패시베이션층(20)이 형성될 수 있다. 일 예로서, 양자점-고분자 복합체의 표면 상에 실리콘 산화물층이 배치된 후, 실리콘 산화물층 상에 다시 티타늄 산화물층이 배치될 수 있다.
- [0061] 상기 무기물 입자들 중 일부 일 예로서, 티타늄 산화물, 실리콘 산화물, 알루미늄 산화물은 졸-겔법을 사용하여 형성될 수 있다. 또한, 양자점-고분자 복합체의 표면 즉, 고분자 매트릭스를 이루는 고분자가 어느 정도의 산가 예를 들어, 1 내지 100 mgKOH/g 구체적으로, 3 내지 40 mgKOH/g의 산가를 가지고 있을 때, 양자점-고분자 복합체의 표면 상에 무기물 입자의 부착율이 향상될 수 있다.
- [0062] 상기 무기물질(20)은 상기 마이크로캡슐의 열안정성을 향상시킬 수 있고 혹은 내습성 향상, 기타 오염 물질로부터의 차단막의 역할을 할 수 있다. 또한 상기 무기물질(20)은 양자점-고분자 복합체들(10) 사이의 응집을 방지할 수 있다. 따라서, 상기 무기물질(20)로 패시베이션된 양자점-고분자 복합체는 분말 형태의 제품으로 생산될 수 있다.
- [0063] 도 6a는 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학요소를 나타낸 단면도이다. 도 6b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학요소를 나타낸 사시도이다.
- [0064] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, 베이스 기판(50)을 제공할 수 있다. 상기 베이스 기판(50)은 플레이트 형태(도 6a) 또는 튜브 형태(도 6b)를 가질 수 있다. 이러한 베이스 기판(50)은 광투과성 기판으로, 유리 또는 고분자 필름

일 수 있다. 상기 고분자 필름은 폴리이미드(polyimide) 필름 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate)필름일 수 있다.

[0065] 상기 베이스 기판(50) 상에 도 2 또는 도 4를 참조하여 설명한 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체들이 분산된 분산액을 제공할 수 있다. 상기 분산액 내의 용매는 톨루엔 혹은 에탄올일 수 있다. 상기 분산액을 제공하는 것은 상기 베이스 기판(50)의 일면 상에 상기 분산액을 코팅하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 베이스 기판(50)이 플레이트 형태(도 6a)를 갖는 경우 상기 베이스 기판(50)의 상부면 상에 상기 분산액을 습식 코팅 예컨대, 스프레이 코팅 또는 바 코팅하는 것일 수 있다. 한편, 상기 베이스 기판(50)이 튜브 형태(도 6b)를 갖는 경우 상기 베이스 기판(50)의 내부면 상에 상기 분산액을 모세관 현상을 사용하여 코팅하는 것일 수 있다.

[0066] 이 후, 상기 용매는 제거되어 광변환층(60)을 형성할 수 있다. 상기 광변환층(60)은 상기 양자점-고분자 복합체들을 구비하는 층으로, 상기 광변환층(60) 내에서 상기 양자점-고분자 복합체들은 입자 상태로 분산 배치되어 있는 형태로 존재할 수 있다. 상기 광변환층(60)을 형성하는 것은 상기 분산액을 코팅한 후, 상기 코팅된 분산액을 경화시키는 것을 더 포함할 수 있다.

[0067] 이러한 광학요소(100)는 별도의 광원 상에 배치될 수 있고, 상기 광변환층(60) 내의 상기 양자점-고분자 복합체들은 상기 광원으로부터 방출되는 광을 변환시켜 원하는 파장 영역의 광으로 변환시킬 수 있다.

[0068] 도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학요소를 나타낸 단면도이다.

[0069] 도 7을 참조하면, 소자 영역 및 상기 소자 영역을 둘러싸는 주변 영역을 구비하는 베이스 기판(50)을 제공한다. 상기 베이스 기판(50)은 실리콘 기판, 금속 기판, 세라믹 기판 또는 수지기판일 수 있다. 상기 소자 영역은 후술하는 발광다이오드 반도체 칩이 실장되는 영역이고, 상기 주변영역은 그 외의 영역일 수 있다.

[0070] 상기 베이스 기판(50)은 그의 소자 영역 상에 본딩 패드들(71, 72)을 구비할 수 있다. 상기 베이스 기판(50)의 주변 영역 상에 캐버티(80a)를 갖는 하우징(80)을 배치할 수 있다. 상기 캐버티(80a) 내에 상기 본딩 패드들(71, 72)의 일부들이 노출될 수 있다. 상기 하우징(80)은 실리콘, 금속, 세라믹 또는 수지로 형성될 수 있다. 상기 베이스 기판(50)과 상기 하우징(80)은 서로 분리되지 않은 일체형일 수 있다.

[0071] 상기 캐버티(80a) 내에 노출된 본딩 패드들 중 하나(71)에 발광다이오드 칩(C)을 배치한다. 상기 발광다이오드 칩(C)은 n형 반도체층, p형 반도체층 및 이들 사이에 개재된 활성층을 구비한다. 이러한 발광다이오드 칩(C)은 상기 n형 반도체층과 상기 p형 반도체층 사이에 전계를 인가할 때, 전자와 정공이 재결합하면서 발광한다. 상기 발광다이오드 칩(C)은 GaAlAs계, AlGaIn계, AlGaInP계, AlGaInPAs계, GaN계 중 어느 하나일 수 있다. 또한, 상기 발광다이오드 칩(C)은 가시광, 자외선광 또는 적외선광을 방출하는 소자일 수 있다. 상기 발광다이오드 칩(C)의 n 전극과 p 전극을 와이어들(W)을 통해 상기 본딩 패드들(71, 72)에 각각 전기적으로 연결될 수 있다.

[0072] 한편, 도 2 또는 도 4를 참조하여 설명한 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체들이 분산된 분산액을 제공할 수 있다. 상기 분산액을 봉지 수지(용액)와 혼합하여 코팅액을 형성할 수 있다. 상기 봉지 수지는 경화성 수지일 수 있다. 일 예로서, 상기 봉지 수지는 에폭시 수지, 페놀수지, 폴리에스테르, 실리콘 수지(silicone resin), 아크릴레이트 수지, 우레탄-아크릴레이트 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.

[0073] 상기 발광다이오드 칩(C) 상에 상기 코팅액을 도팅(dotting)하여 광변환층(60)을 형성할 수 있다. 상기 광변환층(60)을 형성하는 것은 상기 코팅액을 도팅한 후, 상기 도팅된 코팅액을 경화시키는 것을 더 포함할 수 있다. 상기 양자점-고분자 복합체 내의 고분자 (매트릭스)가 경화가능한(crosslinkable) 치환기를 갖는 경우에, 상기 혼합액을 경화시키는 과정에서 상기 경화성 수지가 경화됨과 동시에 상기 고분자 (매트릭스)도 경화될 수 있다. 상기 경화성 수지 내에는 경화제가 함유되어 있을 수 있는데, 이 경화제는 상기 양자점-고분자 복합체 내로 유입되어 상기 고분자 (매트릭스)를 경화시킬 수 있다. 상기 혼합액을 도팅하는 것은 프린팅법 또는 디스펜싱법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0074] 상기 광변환층(60)은 상기 발광다이오드 칩(C)에서 발생된 광을 더 낮은 파장의 광으로 변환시켜 적절한 색을 나타내는 소자를 구현할 수 있다. 일 예로서, 상기 발광다이오드 칩(C)이 자외선을 발생시키는 소자인 경우에, 상기 광변환층(60) 내에 적색 양자점, 녹색 양자점 및 청색 양자점을 구비시켜 백색 소자를 구현할 수 있고, 상기 발광다이오드가 청색을 발생시키는 소자인 경우에 상기 광변환층(60) 내에 황색 양자점을 구비시켜 백색 소자를 구현할 수 있다. 혹은 상기 발광다이오드가 청색을 발생시키는 소자인 경우에 상기 광변환층(60) 내에 황색 무기형광체와 양자점을 구비시켜 백색 소자를 구현할 수 있다. 상기 양자점-고분자 복합체를 제조할 때, 서

로 다른 색으로 변환시킬 수 있는 다수 개의 양자점들을 하나의 양자점-고분자 복합체 내에 포함시키도록 제조할 수 있다. 이와는 달리, 상기 혼합액 내에 서로 다른 색으로 변환시킬 수 있는 양자점들을 각각 구비하는 다수 종류의 양자점-고분자 복합체들을 혼합시킬 수도 있다.

[0075] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0076] [실험예들; Examples]

[0077] **비교예 1**

[0078] 에폭시 다이아크릴레이트 올리고머 (Epoxy diacrylate oligomer) 3 g에 MEK 0.75 g을 첨가한 경화성 수지 용액을 준비하고 90℃로 가열하였다. 헥사데실아민을 캡핑층으로 구비하는 CdSe/ZnS 코어-셸 양자점을 20 mg/ml의 농도로 톨루엔에 분산시켜 양자점 분산액을 만들었다. 상기 양자점 분산액 0.3 ml과 상기 경화성 수지 용액을 혼합한 후, 60 mg의 UV 경화 개시제 (irgacure 184)을 첨가하여 코팅액을 제조하였다. 상기 코팅액을 45℃로 유지시키고, 140 μ m 두께의 광학용 PET 필름 위에 바 코터(bar coater)를 이용하여 10 μ m 두께로 코팅하였다. 이후, UV 조사기를 이용하여 코팅층을 경화시켰다.

[0079] **비교예 2**

[0080] 헥사데실아민을 캡핑층으로 구비하는 CdSe/ZnS 코어-셸 양자점을 20 mg/ml의 농도로 톨루엔에 분산시켜 양자점 분산액을 만들었다. 상기 양자점 분산액 0.3 ml와 실리콘 레진 1g을 혼합한 후, 감압회전농축기를 사용하여 상온에서 용매를 모두 제거하였다. 용매가 제거된 분산액 15mg을 파랑색 발광다이오드 상에 주입한 후 100 ℃에서 10 시간동안 경화하였다.

[0081] **실시예 1**

[0082] 20ml 유리병에 톨루엔 5g을 넣고 이어서 산가 약 17 (mgKOH/g)을 갖는 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스 50mg을 넣고 교반하면서 100-110℃로 투명해질 때까지 가열하여 고분자 용액을 준비한다. 이 후, 가열기구를 제거하고 상온으로 식힌다.

[0083] **실시예 2**

[0084] 실시예 1의 결과로 얻은 상온으로 식힌 고분자 용액을 원심분리하여 상등액을 버리고 침전물을 수득하였다. 이 후, 침전물에 3ml의 에탄올을 넣은 후 섞어주었다. 여기에 TEOS(Tetraethyl orthosilicate) 0.3 ml과 암모니아수 0.2 ml을 차례로 넣고 5시간 동안 교반하였다. 이 후, 원심분리하여 상등액을 제거하고 에탄올로 한번 세척하였다. 수득한 침전물은 70 ℃에서 24시간 동안 열풍 오븐에서 말렸다.

[0085] **실시예 3**

[0086] 20ml 유리병에 톨루엔 5g을 넣고 이어서 산가 약 17 (mgKOH/g)을 갖는 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스 50mg을 넣고 교반하면서 100-110℃로 투명해질 때까지 가열하여 고분자 용액을 준비한다. 헥사데실아민을 캡핑층으로 구비하는 CdSe/ZnS 코어-셸 양자점을 20 mg/ml의 농도로 톨루엔에 분산시켜 양자점 분산액을 만들었다. 약 100-110℃의 상기 고분자 용액 0.75g에 양자점 분산액 0.3ml을 첨가하고 교반하여 혼합액을 만든 후, 상온으로 식힌다.

[0087] **실시예 4**

[0088] 20ml 유리병에 톨루엔 5g을 넣고 이어서 산가 약 3 (mgKOH/g)을 갖는 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스 50mg을 넣고

교반하면서 100-110℃로 투명해질 때까지 가열하여 고분자 용액을 준비한다. 헥사데실아민을 캡핑층으로 구비하는 CdSe/ZnS 코어-셸 양자점을 20 mg/ml의 농도로 톨루엔에 분산시켜 양자점 분산액을 만들었다. 약 100-110℃의 상기 고분자 용액 0.75g에 양자점 분산액 0.3ml을 첨가하고 교반하여 혼합액을 만든 후, 상온으로 식힌다.

[0089] 실시예 5

상기 실시예 3의 상온으로 식힌 혼합액 0.75 g을 에폭시 다이아크릴레이트 올리고머 (Epoxy diacrylate oligomer) 3g과 혼합하여 코팅액을 준비하였다. 이 코팅액에 60 mg의 UV 경화 개시제(ircacure 184)를 골고루 섞은 후, 바 코터(bar coater)를 이용하여 140 μm 두께의 광학용 PET 필름 위에 10 μm 두께로 코팅하였다. 이후, UV 조사기를 이용하여 코팅층을 경화시켰다.

[0091] 실시예 6

상기 실시예 3의 상온으로 식힌 혼합액 0.75 g을 실리콘 레진 1g과 혼합한 후, 감압회전농축기를 사용하여 상온에서 용매를 모두 제거하였다. 용매가 제거된 분산액 15mg을 파란색 발광다이오드 상에 주입한 후 100 ℃에서 10 시간동안 경화하였다.

[0093] 실시예 7

상기 실시예 4의 상온으로 식힌 혼합액 0.75 g을 실리콘 레진 1g과 혼합한 후, 감압회전농축기를 사용하여 상온에서 용매를 모두 제거하였다. 용매가 제거된 분산액 15mg을 파란색 발광다이오드 상에 주입한 후 100 ℃에서 10 시간동안 경화하였다.

[0095] 실시예 8

20ml 유리병에 톨루엔 5g을 넣고 이어서 산가 약 37 (mgKOH/g)을 갖는 부분 산화된 폴리프로필렌 왁스 50mg을 넣고 교반하면서 100-110℃로 투명해질 때까지 가열하여 고분자 용액을 준비한다. 이 후, 가열기구를 제거하고 상온으로 식힌다.

[0097] 실시예 9

20ml 유리병에 톨루엔 5g을 넣고 이어서 산가 약 37 (mgKOH/g)을 갖는 부분 산화된 폴리프로필렌 왁스 50mg을 넣고 교반하면서 100-110℃로 투명해질 때까지 가열하여 고분자 용액을 준비한다. 헥사데실아민을 캡핑층으로 구비하는 CdSe/ZnS 코어-셸 양자점을 20 mg/ml의 농도로 톨루엔에 분산시켜 양자점 분산액을 만들었다. 약 100-110℃의 상기 고분자 용액 0.75g에 양자점 분산액 0.3ml을 첨가하고 교반하여 혼합액을 만든 후, 상온으로 식힌다. 식힌 혼합액 0.75 g을 실리콘 레진 1g과 혼합한 후, 감압회전농축기를 사용하여 상온에서 용매를 모두 제거하였다. 용매가 제거된 분산액 15mg을 파란색 발광다이오드 상에 주입한 후 100 ℃에서 10 시간동안 경화하였다.

하기 표 1에 비교예들 1 및 2, 그리고 실험예들 1 내지 9의 조건들을 정리하여 나타냈다.

표 1

	양자점 분산액		고분자 용액		경화성 수지	무기 패시베이션
	양자점, 캡핑층	분산매	고분자 (산가(mgKOH/g))	용매		
실시예 1	-	-	부분 산화된 폴리에틸렌왁스 (산가: 17)	톨루엔	-	-

실시예 2	-	-	부분 산화된 폴리에틸렌왁스 (산가: 17)	톨루엔	-	실리콘 산화물
실시예 3	CdSe/ZnS 코아-셸 양자점, 헥사테실아민	톨루엔	부분 산화된 폴리에틸렌왁스 (산가: 17)	톨루엔	-	-
실시예 4	CdSe/ZnS 코아-셸 양자점, 헥사테실아민	톨루엔	부분 산화된 폴리에틸렌왁스 (산가: 3)	톨루엔		-
실시예 5	CdSe/ZnS 코아-셸 양자점, 헥사테실아민	톨루엔	부분 산화된 폴리에틸렌왁스 (산가 17)	톨루엔	에폭시 다이아크릴레이트 올리고머	-
실시예 6	CdSe/ZnS 코아-셸 양자점, 헥사테실아민	톨루엔	부분 산화된 폴리에틸렌왁스 (산가: 17)	톨루엔	실리콘 레진	
실시예 7	CdSe/ZnS 코아-셸 양자점, 헥사테실아민	톨루엔	부분 산화된 폴리에틸렌왁스 (산가: 3)	톨루엔	실리콘 레진	
실시예 8			부분 산화된 폴리프로필렌 왁스 (산가: 37)	톨루엔		
실시예 9	CdSe/ZnS 코아-셸 양자점, 헥사테실아민	톨루엔	부분 산화된 폴리프로필렌 왁스 (산가: 37)	톨루엔	실리콘 레진	
비교예 1	CdSe/ZnS 코아-셸 양자점, 헥사테실아민	톨루엔	-	-	에폭시 다이아크릴레이트 올리고머	-
비교예 2	CdSe/ZnS 코아-셸 양자점, 헥사테실아민	톨루엔	-	-	실리콘 레진	-

- [0101] 도 8은 실시예 1에 따라 얻어진 고분자 용액에서 톨루엔을 제거한 후에 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [0102] 도 8을 참조하면, 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스는 재결정화 과정에서 타원체 또는 아몬드 형태를 갖는 고분자 마이크로 입자를 생성함을 알 수 있다.
- [0103] 도 9는 실시예 2에 따라 얻어진 결과물을 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [0104] 도 9를 참조하면, 도 8을 참조하여 설명한 고분자 마이크로 입자 상에 무기 패시베이션층이 형성된 것을 알 수 있다. 상기 무기 패시베이션층은 실리콘 산화물 입자들로 이루어진 층이다.
- [0105] 도 10은 실시예 3에 따라 얻어진 결과물을 촬영한 투사전자현미경(TEM) 사진이다.
- [0106] 도 10을 참조하면, 아몬드 또는 타원체 형태의 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체가 얻어진 것을 알 수 있다(a). 여기서, 마이크로 캡슐의 에지부분을 확대촬영한 결과, 고분자 매트릭스 내에 다수 개의 양자점들이 균질하게 분산배치되되, 외곽부분에는 양자점들이 위치하지 않는 순수 고분자 매트릭스가 배치되어 안 쪽의 양자점들을 감싸고 있는 것을 알 수 있다(b).
- [0107] 도 11은 실시예 1과 실시예 3에 따라 얻어진 결과물의 X선 회절(X-Ray Diffraction; XRD) 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [0108] 도 11을 참조하면, 실시예 1에 따라 얻어진 고분자 마이크로 입자는 폴리에틸렌 결정구조의 전형적인 스펙트럼을 보여주는 것을 알 수 있다. 이로부터 결정화도(crystallinity)는 약 67% 정도인 것으로 예측할 수 있다. 한편, 실시예 3에 따라 얻어진 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체 또한 실시예 1에 따라 얻어진 고분자 마

이크로 입자와 거의 동일한 스펙트럼을 보여주는 것을 알 수 있다. 이로부터, 실시예 3에 따라 얻어진 마이크로 캡슐형 양자점-고분자 복합체의 내부 구조는, 도 3b 및 도 3c를 참조하여 설명한 바와 같이 폴리에틸렌으로 이루어진 결정성 판들 사이에 양자점들이 배치된 것으로 예측될 수 있다.

[0109] 도 12는 비교예 1과 실시예 5에서 제조한 광학요소들을 365 nm 파장의 UV 램프 아래에서 광학적으로 촬영한 사진이다.

[0110] 도 12를 참조하면, 실시예 5의 광학요소가 비교예 1의 광학요소에 비해 더 균질한 색상을 나타냄을 알 수 있다. 비교예 1의 경우, 에폭시 수지 내에 양자점들이 균질하게 분산되지 못하고 응집된 것으로 파악된다. 그러나, 실시예 5의 경우, 마이크로 캡슐내 (즉, 고분자 매트릭스 내) 양자점이 거의 균질하게 분포하고 또한 에폭시 수지 내에 양자점-고분자 복합체가 거의 균질하게 분포함에 따라 균질한 색상을 나타내는 것으로 파악된다.

[0111] 도 13은 비교예 1과 실시예 5에서 제조한 광학요소들을 상온에서 방치한 후 경과시간에 따른 필름의 절대양자효율 (Absolute quantum yield)을 나타낸 그래프이다.

[0112] 도 13을 참조하면, 실시예 5에 따른 광학요소는 시간 경과에 따라 절대양자효율 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 반면, 비교예 1에 따른 광학요소는 시간 경과에 따라 절대양자효율이 크게 감소됨을 알 수 있다. 비교예 1의 경우, 시간 경과에 따라 양자점의 손상이 발생된 것으로 보인다. 그러나, 실시예 5의 경우, 양자점은 고분자 매트릭스 내에 존재하는데, 고분자 매트릭스의 내습성으로 인해 양자점의 손상이 거의 발생하지 않아 시간이 경과하더라도 절대양자효율을 유지하는 것으로 파악된다.

[0113] 도 14는 비교예 2과 실시예 6에서 제조한 발광다이오드들을 온도 85℃, 상대습도 85%로 조절된 항온항습기에 보관한 후, 보관기간에 따라 광발광(photoluminescence, PL) 세기를 LED 광속 측정장비를 이용하여 측정한 후, 보관시간에 따른 광발광 세기의 변화를 나타내는 그래프이다.

[0114] 도 14를 참조하면, 실시예 6에 따른 발광다이오드는 시간 경과에 따라 광발광 세기 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 반면, 비교예 2에 따른 발광다이오드는 시간 경과에 따라 광발광 세기가 크게 감소됨을 알 수 있다. 이로부터 비교예 2의 경우, 시간 경과에 따라 수분에 의해 양자점의 손상된 것으로 보인다. 그러나, 실시예 6의 경우, 양자점은 고분자 매트릭스 내에 존재하고, 고분자 매트릭스의 내습성으로 인해 양자점의 손상이 거의 발생하지 않아 시간이 경과하더라도 광발광 세기를 유지하는 것으로 파악된다.

[0115] 도 15는 비교예 2과 실시예 7에서 제조한 발광다이오드들을 온도 85℃, 상대습도 85%로 조절된 항온항습기에 보관한 후, 보관기간에 따라 광발광(PL) 세기를 LED 광속 측정장비를 이용하여 측정한 후, 보관시간에 따른 광발광 세기의 변화를 나타내는 그래프이다.

[0116] 도 15를 참조하면, 실시예 7에 따른 발광다이오드는 시간 경과에 따라 광발광 세기 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 반면, 비교예 2에 따른 발광다이오드는 시간 경과에 따라 광발광 세기가 크게 감소됨을 알 수 있다. 이는 도 14를 참조하여 설명한 실시예 6과 비교예 2에 따른 발광다이오드들의 광발광 세기 변화와 유사하다. 따라서, 실시예 7의 경우 실시예 6과 마찬가지로 양자점이 고분자 매트릭스 내에 존재하여 고분자 매트릭스의 내습성으로 인해 양자점의 손상이 거의 발생하지 않은 것으로 보인다.

[0117] 다만, 도 14와 도 15를 동시에 참조하면, 부분 산화된 폴리에틸렌왁스의 산가가 3인 경우(실시예 7)가 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스의 산가가 17인 경우(실시예 6)에 비해, 광발광 세기가 더 빠른 시간 내에 감소하는 것으로 나타났다. 그러나, 100일이 경과한 후에도 최초 단계(항온 항습 실험 전, day=0)의 광발광 세기에 비해 더 높은 광발광 세기를 나타냄을 알 수 있다. 따라서, 고분자 매트릭스의 산가가 3인 경우에도 양자점을 효과적으로 트랩하여 고분자 매트릭스 내에 양자점의 분산을 유도할 수 있음을 알 수 있다.

[0118] 도 16은 비교예 2과 실시예 9에서 제조한 발광다이오드들을 온도 85℃, 상대습도 85%로 조절된 항온항습기에 보관한 후, 보관기간에 따라 광발광(PL) 세기를 LED 광속 측정장비를 이용하여 측정한 후, 보관시간에 따른 광발

광 세기의 변화를 나타내는 그래프이다.

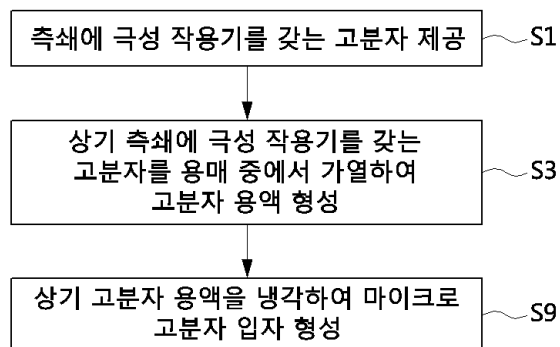
[0119] 도 16을 참조하면, 실시예 9에 따른 발광다이오드는 시간 경과에 따라 광발광 세기 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 반면, 비교예 2에 따른 발광다이오드는 시간 경과에 따라 광발광 세기가 크게 감소됨을 알 수 있다. 이는 도 14 또는 도 15를 참조하여 설명한 실시예들 6 및 7과 비교예 2에 따른 발광다이오드들의 광발광 세기 변화와 유사하다. 따라서, 실시예 9의 경우 실시예들 6 및 7과 마찬가지로 양자점이 고분자 매트릭스 내에 존재하여 고분자 매트릭스의 내습성으로 인해 양자점의 손상이 거의 발생하지 않은 것으로 보인다.

[0120] 도 14 및 도 16을 동시에 참조하면, 부분 산화된 폴리프로필렌왁스(산가 37)를 사용한 경우(실시예 9)가 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스(산가 17)를 사용한 경우(실시예 6)와 비교하여 40일까지 거의 유사한 광발광 세기 변화를 보여준다. 이로부터 부분 산화된 폴리프로필렌 왁스 또한 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스와 마찬가지로 양자점을 효율적으로 트랩할 수 있음을 알 수 있다.

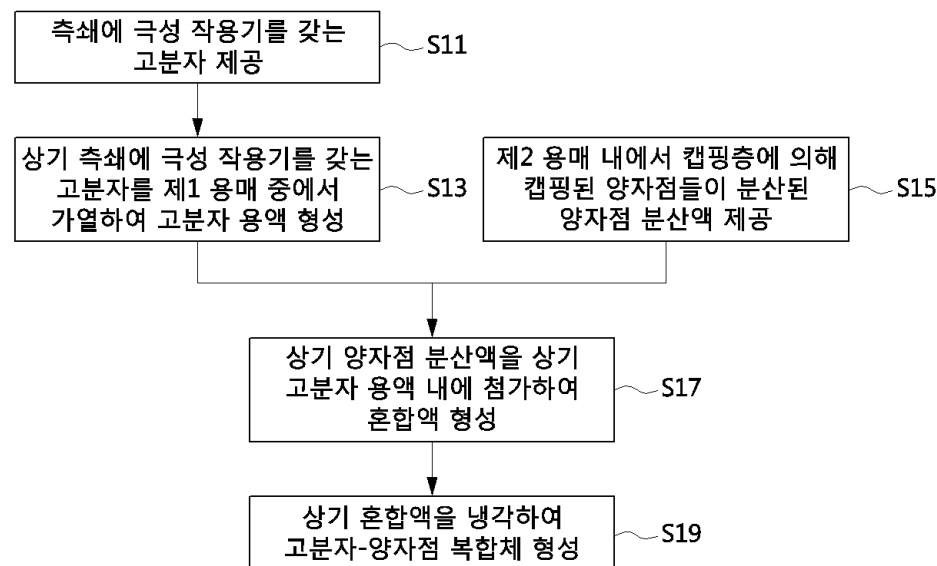
[0121] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

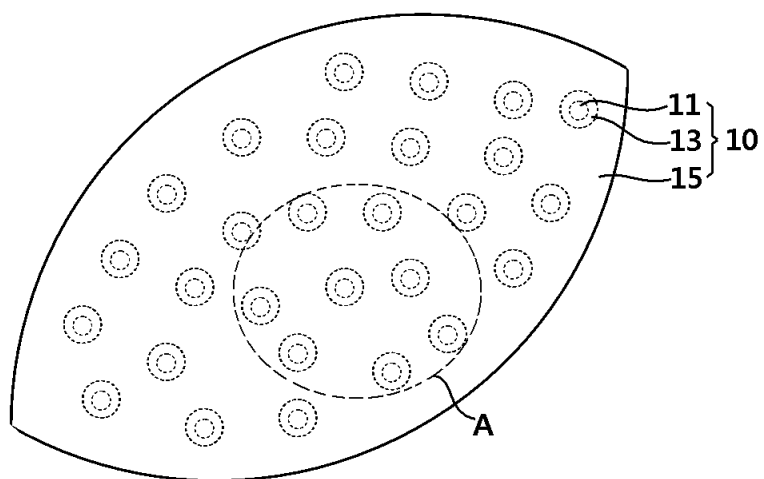
도면1



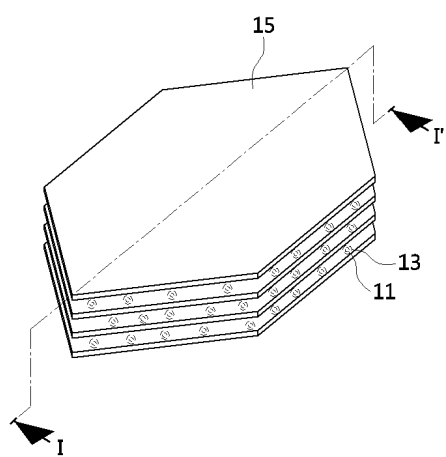
도면2



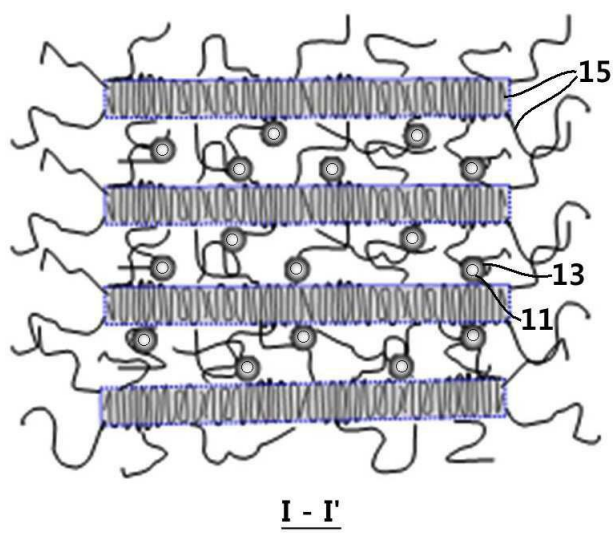
도면3a



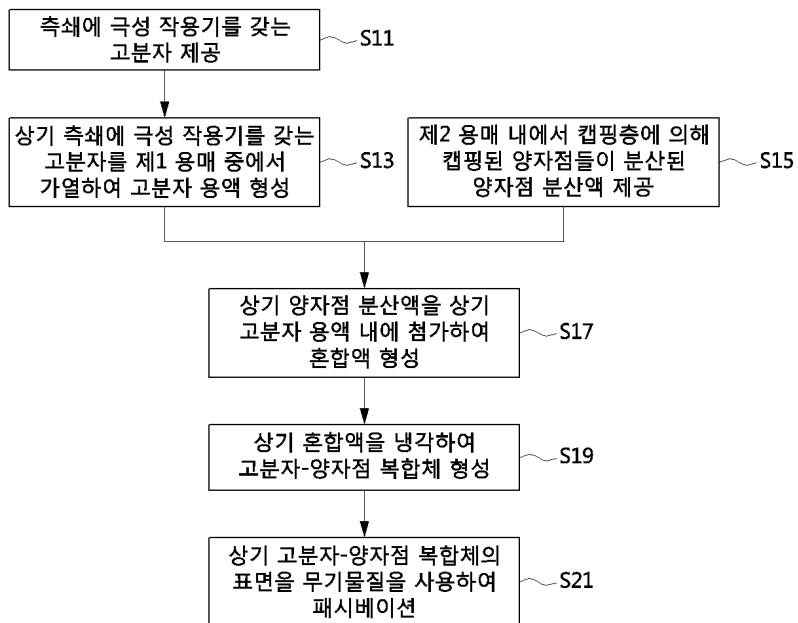
도면3b



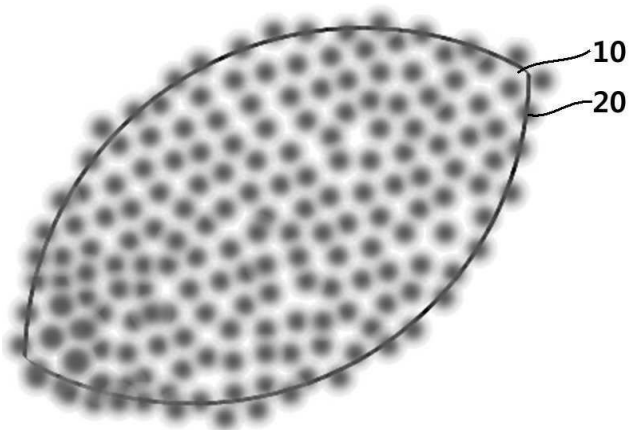
도면3c



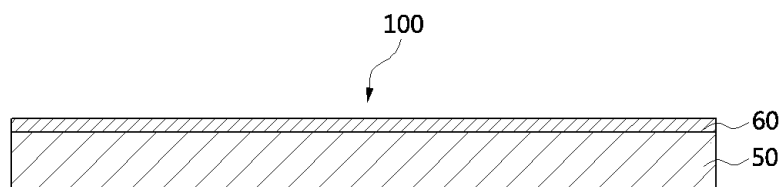
도면4



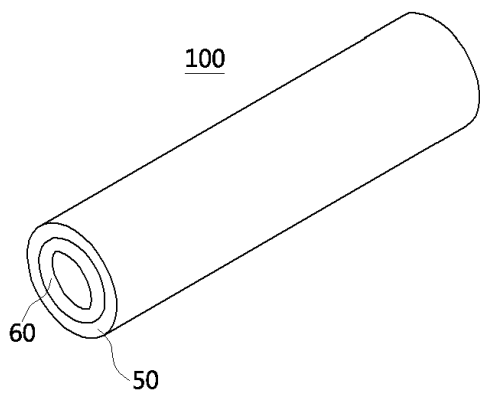
도면5



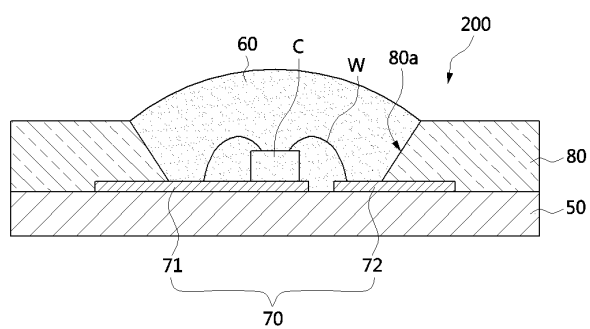
도면6a



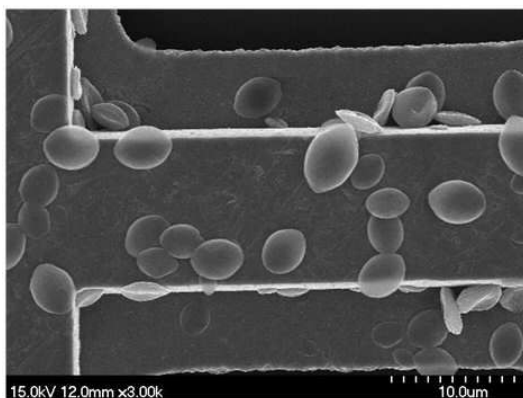
도면6b



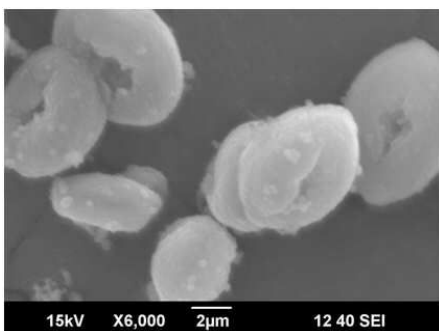
도면7



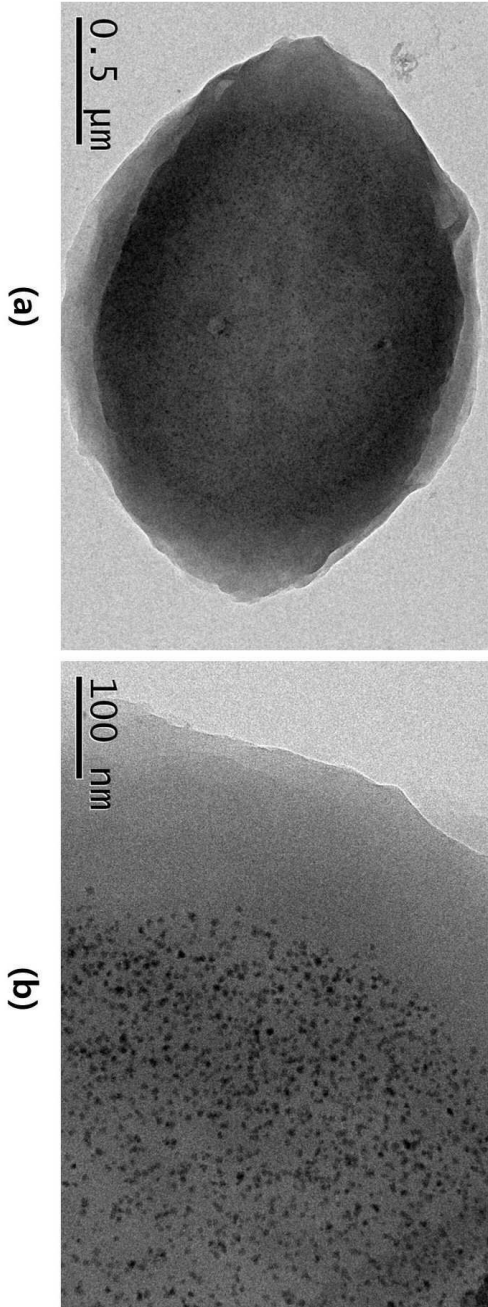
도면8



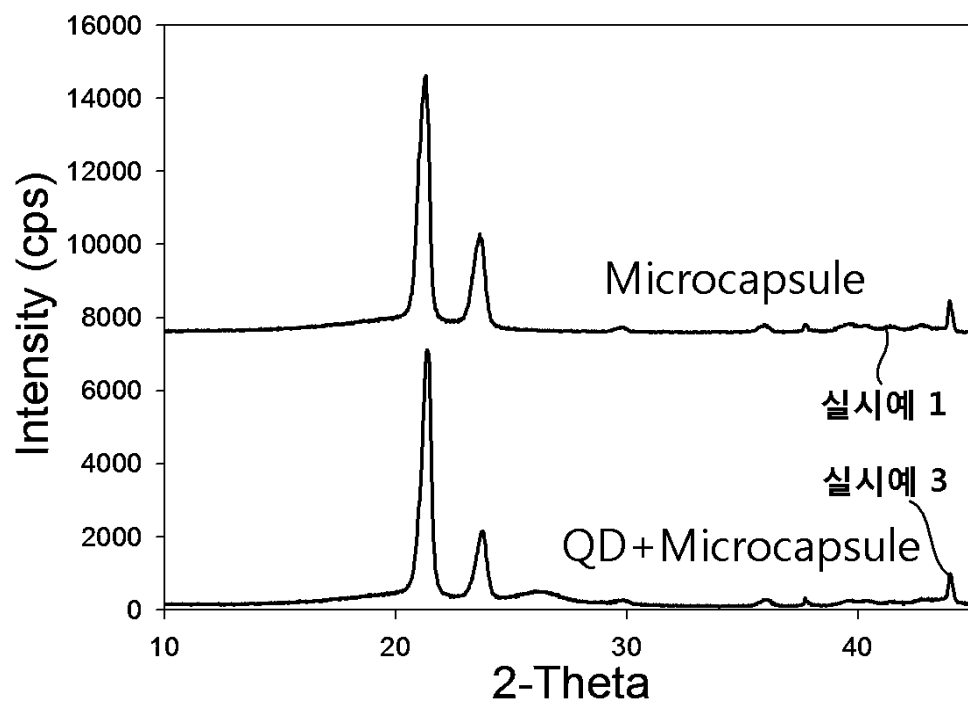
도면9



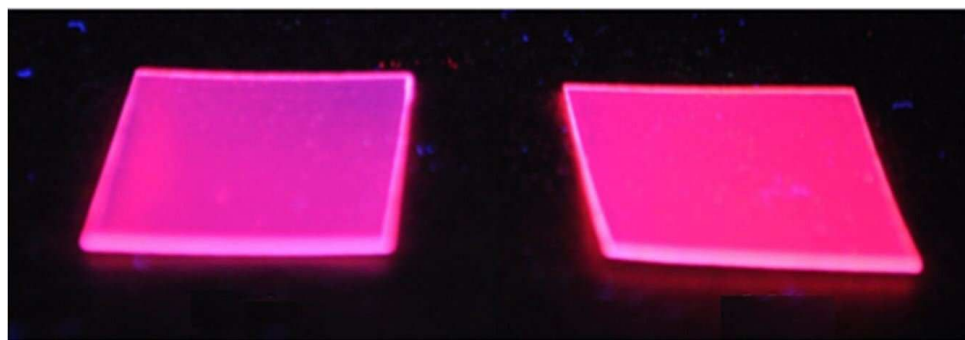
도면10



도면11



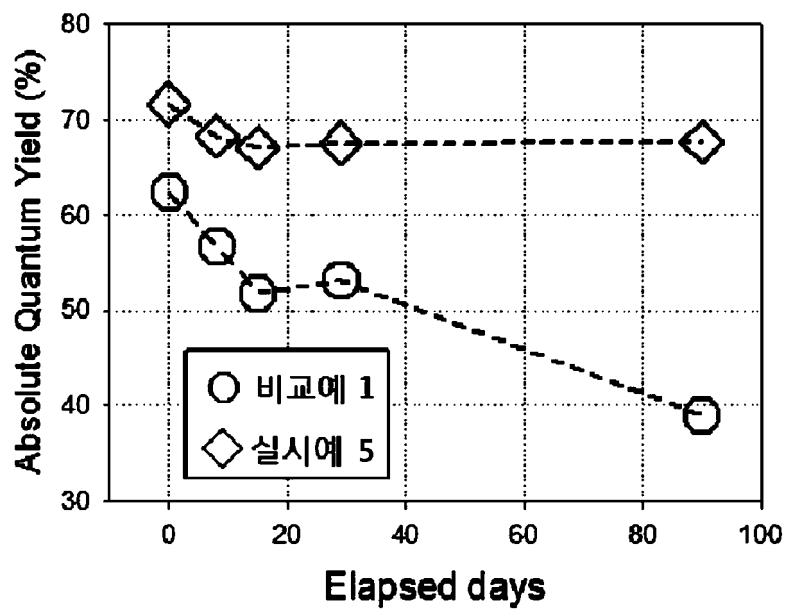
도면12



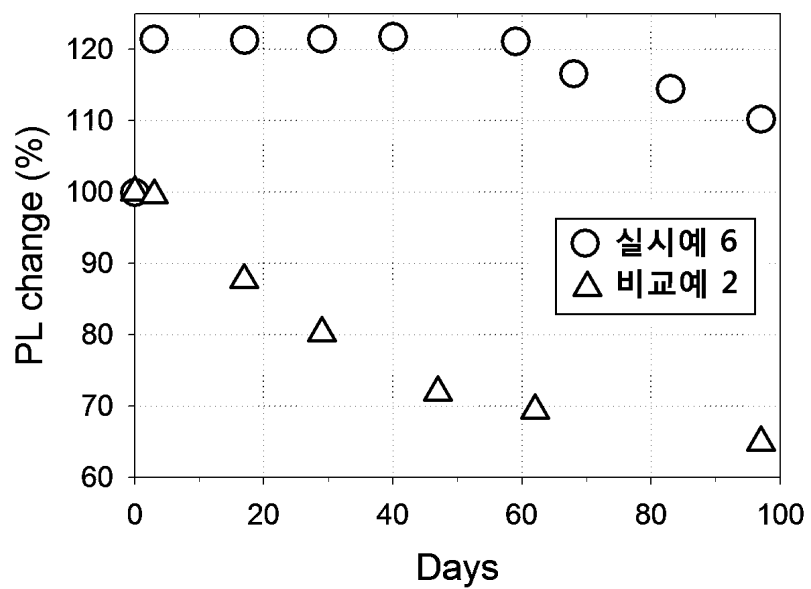
비교예 1

실시예 5

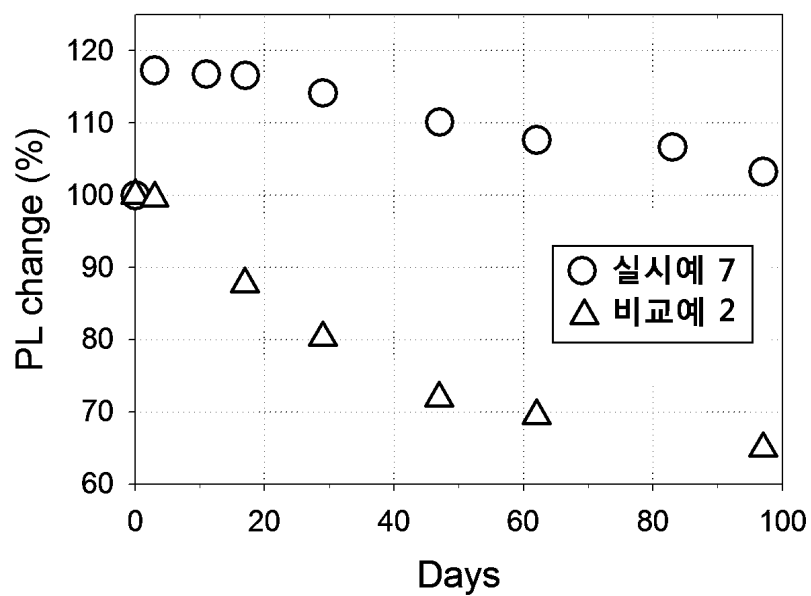
도면13



도면14



도면15



도면16

