

Effects of barrier film on optical properties of quantum dot film

Jung-Il Lee, Young-Ju Kim and Jeong Ho Ryu[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received March 16, 2020)

(Revised April 8, 2020)

(Accepted April 13, 2020)

Abstract Quantum dot efficiency was increased to evaluate reliability and optical characteristics using incidental materials. Quantum dot was manufactured by wrapping a sandwich type quantum layer using a product with a barrier property to prevent water and oxygen because it is vulnerable to oxygen and moisture. We used the three quantum dot films consisting of quantum dot only and quantum dot products consisting of film and barrier film combined with PET in the quantum dot product to evaluate the change over 650 hours under high temperature and high humidity conditions at 60°C and 90% humidity. As a result, the quantum dot product with Barrier Film has lowered luminance by 8%, CIE x by 2% and CIE y by 8%. Quantum dot products exposed to moisture and oxygen were oxidized and measured low before measurement.

Key words Barrier film, Quantum dot film, Optical properties, Reliability, PET

베리어 필름이 양자점 필름의 광특성에 미치는 영향

이정일, 김영주, 류정호[†]

한국교통대학교 신소재공학전공, 충주, 27469

(2020년 3월 16일 접수)

(2020년 4월 8일 심사완료)

(2020년 4월 13일 게재확정)

요약 양자점은 산소와 수분에 취약하기 때문에 수분과 산소를 막아줄 수 있는 베리어 특성을 가진 제품을 이용하여 샌드위치 형식 양자점 층을 감싸는 형태로 제조하여 양자점의 광학적 신뢰성을 평가하였다. 다른 보호막이 없는 양자점 레진으로만 이루어진 필름, 양자점 필름과 PET를 합지한 필름 및 베리어 필름을 합지한 양자점 필름, 3가지를 이용하여 온도 60°C, 습도 90%인 고온고습 조건에서 650시간 동안 변화를 평가를 진행하였다. 베리어 필름과 합지한 양자점 필름 제품은 휘도와 CIE x 및 CIE y 값이 유지되는 반면 PET와 합지한 양자점 필름 제품은 휘도 8%, CIE x 2% 및 CIE y 8%가 낮아졌다. 또한 수분과 산소에 그대로 노출되었던 양자점 필름 제품은 측정 전부터 산화되어 낮게 측정되었으며 최종적으로 휘도 12%, CIE x 9% 및 CIE y 14%가 낮게 측정되었다.

1. 서론

양자점(quantum dot) LCD는 양자점 필름 타입, 레일 타입, 온칩 타입 및 포토레지스트 타입 등이 활발히 연구되어 지고 있다. 양자점 레일 타입의 경우 blue LED의 빛이 도광판으로 향하기 전에 얇은 지름의 유리관 내부에 빨간색과 초록색 양자점을 채운 후 밀봉한 것으로 양자점 유리관을 통과한 빛은 흰색 빛으로 변하며 도광판을 지나 빛을 방출하는 형식이다. 이 점은 양자점의 사용량을 줄일 수 있어 재료의 원가 절감이 가능하며 유

리관 밀봉으로 수분과 산소에 취약한 양자점 재료 특성의 신뢰성을 개선할 수 있지만 LED 바로 앞에 위치하여 내열성에 문제가 있다[1-6].

최근에는 LED 온칩 타입이 많은 연구가 이루어지고 있으나 LED의 바로 위에 얹어지는 형식이기 때문에 빛과 열에 직접적으로 노출되어 신뢰성이 매우 중요하게 요구 되어지는 방법이다. 또한 포토레지스타 타입인 색필터(color filter)에 양자점을 적용한 방법이 있다. 백라이트에서 보내지는 빛은 색필터에 의한 빛흡수로 2/3 정도가 손실되어진다. 하지만 색필터에 양자점을 적용할 경우 광효율은 향상될 것으로 기대된다. 하지만 양산화를 위해서는 많은 문제가 많기 때문에 어려움을 겪고 있다. 현재 가장 상용화되어 있는 필름타입의 양자점은 기

[†]Corresponding author
E-mail: jhryu@ut.ac.kr

존 LCD 공정에 크게 다른 공정이 없어 공정 적용에 용이하며 양자점은 고굴절 레진과 배합되어 다른 입자들 과 함께 필름을 형성하여 발광으로 생성된 광특성을 향상시킨다. 이러한 필름 공정은 습식 코팅에 의한 공정으로 이루어진다[7-10].

어떤 임의의 물질이 자신이 포함된 계에서 다른 계로 전달되는 것을 막는 것을 베리어(barrier)라 하며, 이러한 성질을 갖는 물질을 베리어 물질이라고 한다. 디스플레이에서 활용되기 전에는 베리어 필름은 음식물 포장 공정에서 많이 사용되었다. 식품의 신선도 유지를 위하여 습기나 산소를 차단하여 포장재 역할로 사용 되어왔다. 최근 현대 사회에서 플라스틱 필름을 베이스로 한 액정 표시패널 또는 유기발광 다이오드와 산소와 수분에 취약한 양자점을 이용한 LCD TV가 출시됨에 따라 높은 수준의 기체 차단성을 요구하고 있다. 식품 포장용 투습율 기준은 $10^2 \sim 10^{-1} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 수준의 차단성을 가지면 되었지만 유기 발광 다이오드 디스플레이에 적용하기 위해서는 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 의 높은 수분 차단성과 함께 높은 가시광 투과율이 요구된다. 또한, 양자점을 이용한 LCD TV에서 양자점 보호 목적으로 베리어 필름이 적용되고 있는데 이때는 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 의 투습율이 요구되고 있다[11-15].

현재 사용되고 있는 베리어 필름에는 유기물계 필름, 가스 차단 특성과 방습성, 차광성, 보향성 등이 우수한 알루미늄 증착 필름 및 투명 증착 필름 등이 있다. 현재 광학용 베리어 필름은 투명성을 필요로하기 때문에 투명 증착 필름을 사용하고 있다. 본 논문에서는 다른 보호막이 없는 양자점 레진으로만 이루어진 필름과, 양자점 필름과 PET(polyethylene terephthalate)를 합치한 필름 및 베리어 필름을 합치한 양자점 필름의 3가지를 이용하여 온도 60도, 습도 90 %인 고온고습 조건에서 650시간 동안 광특성 변화를 평가하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 초록색 양자점과 빨간색 양자점의 비율

을 1.2:0.7로 계산 후 일반 광학용 고굴절 레진과 배합하였다. 배합 장비는 일반 교반기를 사용하였으며 바인더 레진의 경우 점도가 300 cps로 높지 않은 것을 채택하여 사용하였다. 점도가 높으면 필름 제작 시 두께 편차로 인해 정확한 비교가 어렵기 때문에 낮은 점도의 제품을 선택하는 것이 유리하다. 총 100 g 배합에서 광학용 모노머 88.9 g, 초록색 양자점과 빨간색 양자점 1.9 g 으로 배합을 하였다. 추가적으로 층간 분리 및 레진의 분산을 위하여 분산제 BYK-111을 0.1 g 소량 첨가 후 배합하였다. 분산제의 함량은 제조사의 추천 양에 따랐으며 양자점 레진에 영향을 주지 않을 만큼 최소한을 투입하였다.

양자점 필름은 양자점 레진을 필름화하기 위하여 양면에 광학용 필름을 사용하게 된다. 이때 사용되는 베리어 필름의 수분 및 산소 차단 효과를 확인하는 실험을 진행하였다. 베리어 필름은 수분 및 산소 차단을 위한 베리어 필름으로 Al 층이 증착되어진 PET 필름이 사용된다. 유연성 있는 PET 필름 위에 Al층이 5~10 nm로 증착되어진 것으로 투과율이 높은 제품이 사용되었다. 베리어 필름의 유무에 따라 온도 60°C 습도 90 %인 신뢰성 조건에서 광 특성의 변화율을 650시간 동안 관찰하는 실험을 하였다. 48시간, 72시간, 168시간, 192시간에서 650시간까지 휘도 및 색좌표와 파장, 파장 반치 폭을 측정하여 각 시간 별로 광 특성의 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

양자점은 공기 중에 노출되었을 때 산소와 수분에 빠르게 산화되어 열화되고 고분자수지 속에 배합이 되어있는 상태에서도 공기 중에 노출되면 지속적인 산화가 일어나게 된다. 이러한 이유로 신뢰성을 확보하지 않으면 양자점의 신뢰성에 문제가 발생하게 된다. 양자점을 제품화하기 위하여 여러 가지 방법이 있으나 신뢰성 개선과 시트화 제조를 하여 기존 LCD 제품에 그대로 적용할 수 있는 방법이 효율적이다. 이 방법은 양자점을 양면에서 수분과 산소를 막아주기 때문에 신뢰성에서 우수한

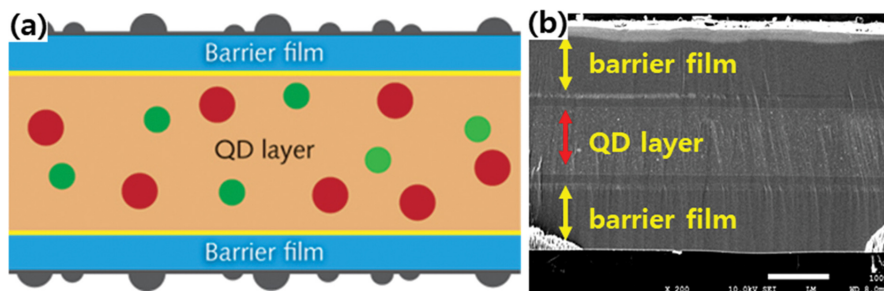


Fig. 1. (a) Schematic diagram and FE-SEM image (b) of barrier film for QD layer.

Table 1
Optical reliability data for QD, PED and barrier QD films

Time	QD film			PET QD film			Barrier QD film		
	Lv	CIE x	CIE y	Lv	CIE x	CIE y	Lv	CIE x	CIE y
0	392	0.2034	0.1300	465	0.2118	0.1525	557	0.2327	0.1852
48	381	0.2004	0.1245	502	0.2166	0.1616	572	0.2346	0.1884
72	374	0.2008	0.1247	495	0.2169	0.1609	575	0.2352	0.1593
168	358	0.1982	0.1195	474	0.2153	0.1556	578	0.2358	0.1900
192	350	0.1938	0.1128	460	0.2114	0.1493	575	0.2337	0.1876
216	347	0.1938	0.1126	457	0.2115	0.1490	578	0.2344	0.1887
240	339	0.1943	0.1131	448	0.2118	0.1484	577	0.2348	0.1892
360	324	0.1904	0.1904	442	0.2105	0.1457	577	0.2346	0.1884
480	317	0.1889	0.1047	441	0.2104	0.1460	575	0.2344	0.1882
648	306	0.1849	0.0985	427	0.2074	0.1403	577	0.2338	0.1870

효과를 볼 수 있다. 베리어 필름 또한 광학필름이기 때문에 투과도가 우수해야 한다. 양자점 필름의 수분과 산소를 막아주기 위해서는 베리어 필름 자체의 투습율이 낮아야 할 필요가 있다. Figure 1에는 본 연구에서 QD film의 광학적 신뢰성 특성 분석을 위하여 제작한 barrier film의 모식도와 실제 FE-SEM 이미지를 보여주고 있다.

Table 1에는 베리어 막이 없는 양자점 레진을 일정 두께로 경화만 진행하여 제조한 필름을 온도 60°C, 습도 90%인 조건에서 신뢰성을 진행하여 측정된 휘도(Lv) 및 색좌표(CIE x, y) 변화값을 보여주고 있다. 산소와 습도에 그대로 노출시켰기 때문에 측정 시작 데이터 값이 초기 값이 아닌 산화가 진행된 값이라고 보여진다. 또한 고온고습 챔버에 투입되면 보통 aging 효과에 의해 최초 48시간까지 광 특성 값이 증가하는 경향을 보이는데 베리어 막이 없는 양자점 필름은 낮은 신뢰성으로 인해 aging 효과에 의한 광 특성 증가도 보이지 않았다. 650시간 뒤 결과는 휘도 22% 저하, CIE x, CIE y는 각각 9%와 24%가 감소하였다고 보여 지나 실제 초기 값은 더 높았을 것이라 예상하기 때문에 더 많은 값이 떨어졌을 것이라 사료된다. 베리어 막이 없는 양자점 필름의 색 좌표는 절대 값으로 CIE 0.001 단위로 관리가 되어야 하기 때문에 0.03씩 변화는 제품으로써 가치가 없다고 보아야 한다. 이러한 이유로 양자점 필름은 barrier 특성을 가진 제품과 함께 할 수밖에 없는 재료이다.

Table 1의 PET 필름만으로 양자점을 감싸 측정된 신뢰성 데이터에는 최초 72시간까지 aging 효과로 인해 초기값 대비 휘도는 6%, CIE x 값 2%, CIE y 값은 6% 증가하였다. 하지만 168시간 측정부터 광특성은 낮아지는 경향성이 나타나기 시작했다. 결국 650시간 신뢰성 후에는 휘도는 8%, CIE x 값 2%, CIE y 값은 8% 저하되는 결과가 나타났다. 아무런 베리어 막이 없는 양자점 필름 보다는 우수한 결과가 나왔지만 상용화하기 위해서는 부족한 결과라고 볼 수 있다.

또한 AI 증착 베리어 필름의 투습율에서 최초 360시

간까지 aging 효과로 인해 초기 값 대비 휘도는 2%, CIE x 값 1%, CIE y 값은 2% 증가하였다. 이 경우, aging 효과가 낮게 나타나는데 이것은 열에 의한 aging 또한 막아 준 것으로 사료된다. 650시간 이후에도 휘도 및 색 좌표 값은 초기 수준보다 오히려 높은 수준으로 나타났다. 이로써 AI 베리어 필름의 수분 및 산소 차단성으로 양자점 필름의 열화 및 산화 방지를 통해 신뢰성 문제를 해결할 수 있다는 것을 확인하였다.

Figure 2에는 PET 필름과 베리어 필름을 합친 복합 필름으로 제조된 양자점 필름과 PET 필름만으로 제조된 양자점 필름의 온도 60°C, 습도 90%인 분위기에서 광학적 신뢰성을 휘도, CIE x 및 CIE y에 대해서 650시간 동안 변화율을 도식적으로 표시하였다. 베리어 필름 막을 덮은 양자점 필름의 경우 최초 48시간부터 고온고습에 영향을 받지 않고 오히려 aging 효과로 광특성이

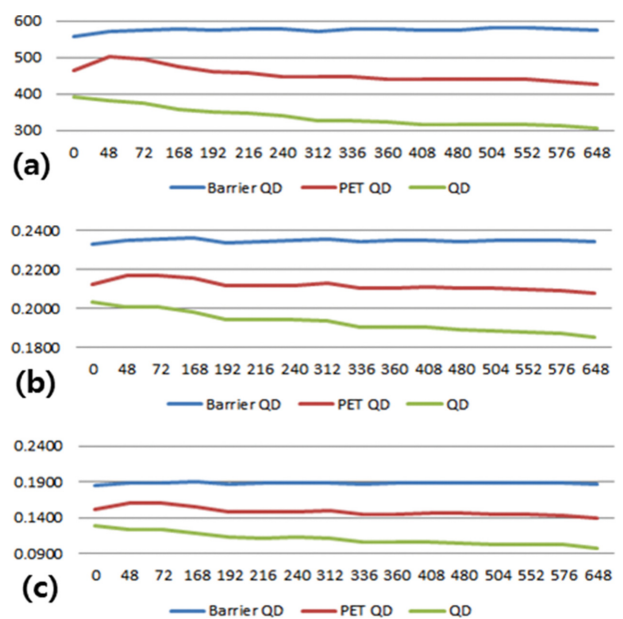


Fig. 2. Variation of optical reliability data for QD, PED and barrier QD films.

높게 나타났다. 결국 최종 650시간에 이르러서는 휘도가 3% 증가하였고 색 좌표의 경우 신뢰성 실험 전과 동일한 값으로 나타났다. Al증착 베리어 필름이 양자점 필름의 수분과 산소 누출을 효과적으로 방지하는 것으로 사료된다. PET 막을 덮은 양자점 필름의 경우 최초 72시간까지는 휘도 및 색좌표가 aging 효과로 증가하였으나 168시간 이후부터 광 특성이 하락하는 결과가 나타났다.

PET도 수분 및 산소를 막아주는 효과가 있으나 장시간 효과를 보지 못했다. 결과적으로 휘도는 8% 하락하였고 CIE x는 2%, CIE y는 8%까지 떨어지는 결과가 나왔다. 베리어 막이 아무것도 없는 양자점 필름의 경우 신뢰성 시작 전부터 휘도와 색좌표 값이 떨어지기 시작했다. 결과적으로 휘도는 12%, CIE x 값은 9%, CIE y 값은 24%까지 떨어지는 결과가 나타났다.

4. 결 론

양자점은 산소와 수분에 취약하기 때문에 수분과 산소를 막아줄 수 있는 베리어 특성을 가진 제품을 이용하여 샌드위치 형식 양자점 층을 감싸는 형태로 제조하여 양자점의 광학적 신뢰성을 평가하였다. 다른 보호막이 없는 양자점 레진으로만 이루어진 필름과 양자점 필름과 PET를 합지한 필름, 베리어 필름을 합지한 양자점 필름, 3가지를 이용하여 온도 60°C, 습도 90%인 고온고습 조건에서 650시간 동안 변화를 평가를 진행하였다. 베리어 필름과 합지한 양자점 필름 제품은 휘도와 CIE x 및 CIE y 값이 유지되는 반면 PET와 합지한 양자점 필름 제품은 휘도 8% CIE x 2% 및 CIE y 8%가 낮아졌다. 또한 수분과 산소에 그대로 노출되었던 양자점 필름 제품은 측정 전부터 산화되어 낮게 측정되었으며 최종적으로 휘도 12% CIE x 9% 및 CIE y 14%가 낮게 측정되었다. 이로써 양자점 필름 제품은 양자점 층들을 감싸는 필름의 투습율이 낮을수록 제품의 신뢰성이 좋아지는 경향을 볼 수 있었고 수분과 산소에 약한 특성이 증명되었다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NO. 2019 R111A3A01062662).

References

- [1] K. Kakinuma, "Technology of wide color gamut backlight with light-emitting diode for liquid crystal display television", *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 4330.
- [2] R.J. Xie, N. Hirotsuki and T. Takeda, "Wide color gamut backlight for liquid crystal displays using three-band phosphor-converted white light-emitting diodes", *Appl. Phys. Express* 2 (2009) 022401.
- [3] J.H. Oh, H. Kang, M. Ko and Y.R. Do, "Analysis of wide color gamut of green/red bilayered freestanding phosphor film-capped white LEDs for LCD backlight", *Opt. Express* 23 (2015) A791.
- [4] N. Moriya, M. Sugawara, R. Harada, T. Kageyama and K. Matsushima, "New color filter for light-emitting diode back light", *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) 1637.
- [5] H. Zhan, Z. Xu, C. Tian, Y. Wang, M. Chen, W. Kim, Z. Bu, X. Shao and S. Lee, "Achieving standard wide color gamut by tuning led backlight and color filter spectrum in LCD", *J. Soc. Inf. Disp.* 22 (2014) 545.
- [6] H. Chen, R. Zhu, G. Tan, M.C. Li, S.L. Lee and S.T. Wu, "Enlarging the color gamut of liquid crystal displays with a functional reflective polarizer", *Opt. Express* 25 (2017) 102.
- [7] S. Coe-Sullivan, "Optoelectronics: Quantum dot developments", *Nat. Photonics* 3 (2009) 315.
- [8] E. Jang, S. Jun, H. Jang, J. Lim, B. Kim and Y. Kim, "White-light-emitting diodes with quantum dot color converters for display backlights", *Adv. Mater.* 22 (2010) 3076.
- [9] S. Kim, S.H. Im and S.W. Kim, "Performance of light-emitting-diode based on quantum dots", *Nanoscale* 5 (2013) 5205.
- [10] J.H. Oh, H. Kang, M. Ko and Y.R. Do, "Analysis of wide color gamut of green/red bilayered freestanding phosphor film-capped white LEDs for LCD backlight", *Opt. Express* 23 (2015) A791.
- [11] J.S. Steckel, J. Ho, C. Hamilton, J. Xi, C. Breen, W. Liu, P. Allen and S. Coe-Sullivan, "Quantum dots: The ultimate down-conversion material for LCD displays", *J. Soc. Inf. Disp.* 23 (2015) 294.
- [12] H.J. Kim, M.H. Shin, H.G. Hong, B.S. Song, S.K. Kim, W.H. Koo, J.G. Yoon, S.Y. Yoon and Y.J. Kim, "Enhancement of optical efficiency in white OLED display using the patterned photoresist film dispersed with quantum dot nanocrystals", *J. Disp. Technol.* 12 (2016) 526.
- [13] H.J. Kim, M.H. Shin and Y.J. Kim, "Optical efficiency enhancement in white organic light-emitting diode display with high color gamut using patterned quantum dot film and long pass filter", *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 08RF01.
- [14] Z. Luo, Y. Chen and S.T. Wu, "Wide color gamut LCD with a quantum dot backlight", *Opt. Express* 21 (2013) 26269.
- [15] J. Ma, X. Ye and B. Jin, "Structure and application of polarizer film for thin-film-transistor liquid crystal displays", *Displays* 32 (2011) 49.