



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월18일

(11) 등록번호 10-1586506

(24) 등록일자 2016년01월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 5/24 (2006.01) B05D 5/12 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7016188

(22) 출원일자(국제) 2008년12월19일

심사청구일자 2013년11월13일

(85) 번역문제출일자 2010년07월20일

(65) 공개번호 10-2010-0114040

(43) 공개일자 2010년10월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/087771

(87) 국제공개번호 WO 2009/086161

국제공개일자 2009년07월09일

(30) 우선권주장

61/015,483 2007년12월20일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2005530005 A*

WO2007043569 A1*

US20050215689 A1

US20070153362 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

시마 나노 테크 이스라엘 리미티드

이스라엘 38900 인더스트리얼 파크 케사레 타쉬쉬 12

(72) 발명자

가바 아케이디

미국 미네소타주 55305 미네톤카 아파트 216 사우쓰 플리마우스 로드 2210

데 라 베가 페르난도

이스라엘 30900 지크론 야코브 비알릭 스트리트 7

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 7 항

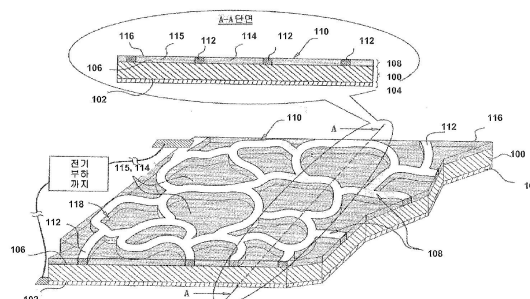
심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 충전제 재료를 포함하는 투명한 전도성 코팅

(57) 요약

일반적으로 빛에 투명하고 투명한 충전제 재료를 함유하는 불규칙 형상 셀을 한정하는 적어도 부분적으로 결합된 나노 입자로 형성된 전도성 트레이스의 네트워크 유사 패턴을 포함하는 물품이 개시된다. 일구체예에서, 충전제 재료는 금속 산화물 또는 전도성 중합체와 같은 전도성 재료이다. 다른 구체예에서, 충전제 재료는 하나의 기재로부터 다른 기재로 네트워크를 이동시키는 데에 사용될 수 있는 접착제이다. 용매 상 내의 나노 입자 및 수상 내의 충전제 재료를 함유하는 에멀션이 기재에 코팅된 물품의 바람직한 형성 방법도 개시된다. 에멀션을 건조시키고 나노 입자를 자기 조립하여 트레이스를 형성시키고, 충전제 재료를 셀에 증착시킨다. 본 발명의 물품이 소자 내에서 투명 전극을 형성하는 전기발광 소자도 개시된다.

대표도



(72) 발명자

그랜스트롬 에릭 엘

미국 미네소타주 55422 골든 벨리 골든 벨리 로드
5715

망골리니 로렌조

미국 미네소타주 55114 세인트 폴 프랭클린 애버뉴
2565

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

- a. 전도성 나노 입자를 포함하는 연속 상을 포함하는 액상 에멀션을 제1 기재의 표면에 도포하는 단계;
- b. 상기 액상 에멀션을 건조시키고, 이어서 빛에 투명한 불규칙 형상 셀을 획정(劃定)하는 적어도 부분적으로 결합된 나노 입자로 형성된 트레이스의 네트워크 유사 패턴을 포함하는 투명한 전도성 코팅을 형성하는 단계; 및
- c. 투명한 충전제 재료를 도포하여 코팅의 셀의 적어도 일부를 적어도 부분적으로 충전하는 단계를 포함하는 물품의 형성 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 충전제 재료는 접착제인 것인 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 접착제와 접촉되어 있는 제1 기재에 대향하는 물품 측에 제2 기재를 부착시키는 단계를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 제1 기재를 물품으로부터 제거하는 단계를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

제21항에 있어서, 상기 투명한 충전제 재료는 접착제이고, 상기 방법은

- i. 상기 접착제로 코팅된 표면을 갖는 제2 기재를 제공하는 단계;

- ii. 상기 제2 기재의 접착제-코팅된 표면을 상기 투명한 전도성 코팅과 접촉시켜 라미네이트를 형성하는 단계; 및
 - iii. 제1 기재를 제거하여 상기 접착제로 투명한 전도성 코팅의 셀의 적어도 일부를 적어도 부분적으로 충전하는 단계
- 를 포함하는 방법.

청구항 29

제21항에 있어서, 상기 충전제 재료는 전도성인 방법.

청구항 30

제21항에 있어서, 상기 충전제 재료는 내마모성, 내굽힘성, 내습성 또는 이의 임의의 조합인 방법.

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원

[0002]

본 출원은 35 USC § 119(e) 하에서 2007년 12월 20일 출원된 미국 가출원 제61/015,483호의 우선권 주장을 청구하며, 이의 전체 내용은 본 명세서에서 참고로 인용한다.

[0003]

기술 분야

[0004]

본 발명은 빛에 투명한 불규칙 형상 셀(random-shaped cell)을 한정하는 적어도 부분적으로 결합된 나노 입자로 형성된 전도성 트레이스(trace)의 패턴을 포함하는 투명한 전도성 코팅에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 빛에 투명한 불규칙 형상 셀을 한정하는 전도성 트레이스에, 코팅된 에멀션으로부터 제조된 나노 입자를 자기 조립하여 형성된 투명한 전도성 코팅에 관한 것이다. 투명 전극과 같은 이러한 투명한 전도성 코팅을 포함하는 전기발광 소자도 본 발명의 범위에 포함된다. 코팅 조성물 및 투명한 전도성 코팅의 형성 방법도 개시된다.

배경 기술

[0005]

투명한 전도성 코팅은 다양한 전자 소자에 유용하다. 이 코팅은 전자기(EMI) 차폐 및 정전기 소산과 같은 다수의 기능을 제공하며, 매우 다양한 용도에서 광 투과 전도성 층 및 전극으로서 작용한다. 이러한 용도는 터치 스크린 디스플레이, 와이어리스 전자 보드, 광전지 소자, 전도성 직물 및 섬유, 유기 발광 다이오드(OLED), 전기 발광 소자, 및 e-페이퍼와 같은 전기영동 디스플레이를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0006]

US20050214480 및 W02006/35735에 개시된 것과 같은 투명한 전도성 코팅을 에멀션으로부터 코팅된 전도성 나노 입자의 자기 어셈블리로부터 기재 상에 형성시키고 건조시킨다. 나노 입자는 빛에 투명하고 광학 현미경으로 볼 수 있는 불규칙 형상 셀의 네트워크 유사 전도성 패턴으로 자기 조립된다. 이러한 코팅은 추가의 가공 또는 특별한 제품 용도를 위해 코팅을 변형시키기 위해 종종 코팅의 셀 내의 전도성, 구조 강화, 반사 방지 특성 등과

같은 추가의 특성을 필요로 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

발명의 개요

본 발명은 코팅의 셀 내에 특정의 투명한 충전제 재료를 배치하여 상기 기재한 투명한 코팅에 향상된 또는 추가의 기능성을 제공한다.

과제의 해결 수단

본 발명은 일반적으로 빛에 투명하고 적어도 일부가 투명한 충전제 재료로 적어도 부분적으로 충전된 불규칙 형상 셀을 한정하는 적어도 부분적으로 결합된 나노 입자로 형성된 전도성 트레이스의 네트워크 유사 패턴을 포함하는 물품에 관한 것이다. 충전제 재료는 전도성, 반전도성 또는 비전도성일 수 있다.

전도성 충전제 재료는 일반적으로 10^2 내지 10^8 ohm/sq 범위의 저항을 가질 수 있다. 전도성 충전제 재료의 예는 금속 산화물, 예컨대 인듐 주석 산화물(ITO) 및 안티몬 주석 산화물(ATO), 및 전도성 중합체, 예컨대 PEDOT, PEDOT:PSS, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 또는 이의 유도체 또는 혼합물을 포함한다. 전도성 충전제 재료는 또한 금속 나노 입자 또는 나노 와이어의 저밀도 매트릭스 또는 어레이를 포함한다. 전도성 충전제 재료는 투명한 전도성 코팅의 전도성을 완화시키고 셀의 중심으로 전하를 운반하기 위한 전기발광 소자, OLED 디스플레이 및 박막 광전지 소자와 같은 특정한 전기 소자에 유용하다.

반전도성 재료, 예컨대 퀀텀 닷(quantum dot), 규소, 게르마늄, 화합물 무기 반도체 또는 유기 반도체도 태양 전지 및 OLED 디스플레이와 같은 일부 소자에 유용한 충전제 재료이다. 탄소 나노 튜브와 같은 일부 재료를 재료에 따라 전도성 및 비전도성 목적 모두에 대해 충전제 재료로서 사용할 수 있다.

비전도성 또는 절연성 충전제 재료도 물품에 특정한 물리적 특성을 부여하거나, 또는 하나의 기재로부터 다른 기재로 물품을 이동시키는 것과 같은 추가 가공 및 전환을 돕는 데에 사용할 수 있다. 물품에 물리적 특성을 부여하는 데에 유용한 비전도성 재료의 예는 반사 방지 재료, 예컨대 유리 프리트, 유리구, 질산규소, 일산화규소, 이산화규소 또는 이산화티탄을 포함한다. 다른 반사 방지 충전제는 중합되어 반사 지수가 낮은 중합체를 형성시킬 수 있는 저 반사 지수 중합체 및/또는 단량체 및 올리고머를 포함할 수 있다. 내마모성, 내굴힘성, 내습성, 산소 내성 또는 UV 보호를 부여하는 다른 충전제 재료를 사용할 수 있다. 소자의 다른 기재 또는 층에 물품이 적층되는 것을 돕는 데에 에폭시를 비롯한, 접착제로서 작용하는 충전제 재료를 사용할 수 있다.

물품은 통상적으로 물품의 1 이상의 표면 상에 기재를 갖는다. 기재는 투명한 전도성 코팅이 원래 형성된 기재, 또는 형성 후에 코팅이 이동된 기재일 수 있다. 물품 자체는 가요성이기 때문에, 이를 가요성 기재 상에 지지시킬 경우 가요성 광전지 소자 및 가요성 전기발광 소자와 같은 가요성 소자의 형성에 사용할 수 있다.

일구체예에서, 충전제 재료는 셀을 완전히 충전하고, 이는 셀 위쪽에 연장된다. 이는 산소, 수분 또는 마모에 대해 물품에 배리어 보호를 제공하기 위해 설계된 충전제 재료에 유용하다. 충전제 재료가 편평 또는 평활한 물품 표면을 제공하는 것도 바람직하다. 다른 용도에서, 접착제 충전제 재료가 물품의 표면을 평활하게 하기 위해 설계되거나 하나의 기재로부터 다른 기재로 물품을 이동시키는 데에 사용되는 것도 바람직하다.

다른 구체예에서, 충전제 재료는 셀의 정상부 이하의 수준으로 셀에 충전된다. 이는 반사 방지 특성에 사용되는 전도성 충전제 재료 또는 충전제에 유용할 수 있다.

본 발명의 다른 구체예는 인광체 층, 유전체 층 및 상대 전극을 포함하는 전기발광 소자에 통상적으로 사용되는 다른 층과 함께 투명 전극으로서 본 발명의 물품을 포함하는 전기발광 소자인데, 상기 상대 전극은 통상적으로 불투명하거나 또는 부분적으로 불투명하다.

본 발명의 다른 측면은 전도성 나노 입자를 포함하는 연속 상 및 충전제 재료를 포함하는 불연속 상을 갖는 에멀션을 포함하는 액상 코팅 조성물에 관한 것인데, 상기 에멀션은 기재에 코팅시 일반적으로 빛에 투명하고 적어도 일부가 충전제 재료로 충전된 불규칙 형상 셀을 한정하는 적어도 부분적으로 결합된 나노 입자로 형성된 트레이스의 네트워크 유사 패턴을 포함하는 투명한 전도성 코팅을 형성한다. 바람직한 구체예에서, 연속 상은 수비화성 용매를 포함하고, 불연속 상은 물 또는 수산화성 용매를 포함한다. 에멀션에 사용하기에 바람직한

나노 입자는 은, 구리, 탄소, 흑연, 또는 이의 혼합물 또는 합금이다. 바람직한 충전제 재료는 전도성 중합체, 예컨대 PEDOT, PEDOT:PSS, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 또는 이의 유도체 또는 혼합물을 포함한다.

[0018] 본 발명의 다른 측면은 에멀션의 불연속 상에 충전제 재료를 함유하는 상기 기재한 액상 코팅 조성물을 기재의 표면에 도포하는 단계, 및 코팅 조성물을 건조시키는 단계를 포함하는, 본 발명의 물품의 형성 방법에 관한 것이다. 바람직하게는 물품을 소결에 의해 추가로 가공하여 나노 입자를 추가로 결합시켜 전도성을 향상시킨다. 기재로부터 물품을 제거하고 이를 제품의 다른 기재 또는 부품에 이동시켜서 물품을 추가로 가공할 수 있다.

[0019] 물품의 형성 방법의 다른 구체예는 (a) 전도성 나노 입자를 포함하는 연속 상을 포함하는 액상 에멀션을 기재의 표면에 도포하는 단계; (b) 에멀션을 건조시키고, 이어서 일반적으로 빛에 투명한 불규칙 형상 셀을 한정하는 적어도 부분적으로 결합된 나노 입자로 형성된 트레이스의 네트워크 유사 패턴을 포함하는 투명한 전도성 코팅을 형성시키는 단계; 및 (c) 투명한 충전제 재료를 코팅의 셀의 적어도 일부에 도포하는 단계를 포함한다. 이 방법의 바람직한 구체예에서, 충전제 재료는 습윤 코팅에 의해 투명한 코팅에 도포되는 접착제이다. 그 다음 코팅을 제2 기재에 부착시키기 위한 추가의 가공에 접착제를 사용할 수 있다. 이는 우선 기제가 제거되어 원래의 노출된 물품의 표면 윤곽 없이 평활한 표면을 갖는 물품을 노출시키게 하는 데에 특히 유용하다.

[0020] 본 발명의 다른 측면을 도면 및 하기 상세한 설명에서 설명할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 코팅의 셀이 충전제 재료로 충전된 본 발명의 물품을 도시한다.
 도 2는 셀 내 충전제 재료가 코팅의 트레이스 위에 연장되는 물품을 도시한다.
 도 3은 간단한 광전지 형태의 본 발명의 물품의 제조 방법의 예시적인 다이어그램이다.
 도 4는 투명 전극을 형성하는 본 발명의 물품을 포함하는 간단한 전기발광 소자를 도시한다.
 도 5는 실시예 1의 전기발광 소자의 사진이다.
 도 6은 실시예 3의 전기발광 소자의 사진이다.
 도 7은 실시예 4의 전기발광 소자의 사진이다.
 도 8은 실시예 5의 전기발광 소자의 사진이다.
 도 9는 샘플을 샘플의 평면에 평행하게 접근한 각으로부터 이미지화할 때 보이는 결과로 나온 편평화/평활화 표면을 갖는 제2 기재에 이동시킨 후, 접착제 충전제를 포함하는 투명한 전도성 코팅의 주사 전자 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 바람직한 구체예의 상세한 설명

[0023] 이제 도 1을 참조하는데, 이는 광전지 소자에서 투명한 전면 전극으로서 사용하기 위해 물품을 변경시키는, 기재 상에 형성된 본 발명의 물품의 간단한 예시이다. 기재(100)는 이의 아래쪽 표면(102)에 전극(104)이 형성된 반도체 층(100)이다.

[0024] 기재(100)의 표면(106) 상에, 적어도 부분적으로 결합된 나노 입자의 수집물로 형성된 전도성 트레이스(112)의 패턴(110)을 포함하는 투명한 전도성 코팅("TCC") 층(108)이 형성된다. 이러한 트레이스는 일반적으로 나노 입자를 포함하지 않고 일반적으로 빛에 투명한 셀(114)을 한정한다. 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "나노 입자"는 코팅되어 균일한 코팅을 형성할 수 있는 정도로 액체에 분산되기에 충분히 작은 미세 입자를 지칭한다. 이는 일반적으로 약 3 μm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 입자이다. 바람직하게는, 평균 입자 크기는 1 μm 미만이고, 가장 바람직하게는 입자는 1 이상의 치수가 0.1 μm 미만 범위인 소위 "나노" 크기 범위에 있다.

[0025] 도 3을 참조하여 더욱 상세히 하기에서 설명하는 바와 같이, 나노 입자가 연속 상에 포함된 액상 에멀션을 TCC 층(108)의 형성에 사용한다. 바람직한 구체예에서, 연속 상은 불연속 상보다 더 빨리 증발되어, 제어된 방식으로 에멀션 액적 유착에 의해 불연속 상 셀을 성장시킨다. 에멀션을 건조시키면 광 투과 셀(114)보다 빛을 상당히 덜 전달하는 트레이스(112)로 둘러싸인 별개의 광 투과 셀(114)을 포함하는 패턴(110)이 생성된다. 셀(114)

및 주변 트레이스(112)에 의해 생성된 패턴은 광 현미경에 의해 관찰 가능한 네트워크 유사 특성을 갖는다.

[0026] 바람직한 구체예에서, 유증수 에멀션의 증착 후에 패턴(110)이 형성되는데, 여기서 연속 상은 거기에 분산된 나노 입자를 갖는 유기 용매를 포함하고, 불연속 상은 물 또는 수산화성 용매를 포함한다. 에멀션 건조시 에멀션의 유기 상에 가용성인 재료, 예컨대 유리 전구체를 트레이스(112)에 혼입하여 내접촉성을 향상시킬 수 있다. 또한, 에멀션 건조시 에멀션의 계면(에멀션의 수상과 유상 사이에 전이 층을 한정하는 구역)에 대해 친화도를 갖는 재료를 트레이스(112)에 혼입할 수 있다. 하기 기재된 특정 충전제 재료와 같은, 에멀션의 수상에 가용성 또는 분산성이 있는 재료를 셀(114) 내에 증착시킬 것이다.

[0027] 나노 입자는 전도성 금속, 또는 은, 금, 백금, 팔라듐, 니켈, 코발트, 구리 또는 이의 조합의 군에서 선택되나 이에 한정되지 않는 금속 합금을 비롯한 금속의 혼합물을 포함할 수 있다. 적절한 금속 나노 입자는 은, 은-구리 합금, 은 팔라듐 또는 다른 은 합금, 또는 미국 특허 제5,476,535호("고순도 초미세 금속 분말의 제조 방법") 및 PCT 출원 WO 2004/000491 A2("고순도 금속 나노 분말의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 나노 분말")에 기재된, 야금 화학 공정(MCP)으로서 공지된 공정에 의해 제조된 금속 또는 금속 합금을 포함한다. 나노 입자는 코팅하거나 코팅하지 않을 수 있고, 응집되거나 응집되지 않을 수 있다.

[0028] 전도성 나노 입자는 또한 금속 산화물, 금속 염, 전도성 중합체, 탄소 유도체, 예컨대 카본 블랙, 흑연, 풀러렌 또는 다른 탄소 동소체를 포함할 수 있다. 상기 입자의 전구체 또는 배합물도 사용할 수 있다.

[0029] 전도성 나노 입자는 반드시 배제적으로 그런 것은 아니지만 대부분 전도성 네트워크의 트레이스(112)의 일부가 될 수 있다. 상기 언급한 전도성 입자 외에, 트레이스(112)는 또한 금속 산화물(예컨대 ATO 또는 ITO) 또는 전도성 중합체 또는 이의 조합과 같은 다른 추가의 전도성 재료를 포함할 수 있다. 이들 추가의 전도성 재료는 예컨대 입자, 용액 또는 겔화 입자(이에 한정되지 않음)와 같은 다양한 형태로 공급될 수 있다.

[0030] 본 명세서에 상기 기재한 유형의 에멀션 및 전도성 트레이스(112)를 제조하기 위한 이의 용도는 출원인/양도인의 특허 공보 US20050215689 및 WO2006135735에 개시되어 있는데, 이의 개시 내용은 본 명세서에서 참고로 인용한다. 통상적으로, 트레이스(112)의 폭은 40 미크론 미만이고, 높이는 20 미크론 미만이며, 평균 셀 직경은 1,000 미크론 미만이고, 일부 경우 예컨대 5 미크론 정도로 훨씬 작다. 일반적으로, 트레이스(112)에 의한 음영으로 인해 빛이 유입되지 않는 기재(100)의 전체 표면(106)의 %는 다른 용도에서는 50% 이상 만큼 높을 수도 있지만, 다수의 용도에 대해 바람직하게는 15%보다 높지 않다. 또한, 트레이스(112)는 텍스처(texture) 및 반사 방지 특성을 제공할 수 있다.

[0031] TCC 층(108)의 셀(114)은 광 투과성 충전제 재료(115)로 충전된다. 충전제 재료(115)는 도 1에 도시된 바와 같이 셀을 형성하는 트레이스(112)의 정상부 이하의 수준으로 셀을 충전할 수 있거나, 또는 도 2에 도시된 바와 같이 셀을 완전히 충전하여 셀 위쪽에 연장될 수 있다. 선택되는 충전제 재료, 충전제 재료의 소정의 기능, 및 셀 내 충전제 재료의 형성 방법에 따라 선택이 달라진다.

[0032] 충전제 재료(115)는 전도성이어서 이에 따라 전체 코팅의 전도성에 더 큰 균질성 또는 균일성을 제공하여 셀의 중심으로의 전하의 수송을 더욱 용이하게 할 수 있다. 전도성 충전제는 일반적으로 10^2 내지 10^8 ohm/sq 범위의 저항을 갖는다. 적절한 충전제 재료는 통상적으로 연속 필름을 형성시키는 재료, 예컨대 투명한 금속 산화물, 예컨대 인듐 주석 산화물 또는 안티몬 주석 산화물 또는 전도성 중합체 또는 이의 조합이다. 전도성 충전제 재료는 또한 탄소 나노 튜브를 포함하나 이에 한정되지 않는 다른 전도성 화학종을 포함할 수 있다. 대안적으로, 소량의 전도성 나노 입자 또는 나노 막대, 예컨대 은 나노 입자 또는 은 나노 와이어를 사용할 수 있다. 하나의 바람직한 구체예에서, 전도성 충전제 재료는 전도성 중합체, 예컨대 PEDOT, PEDOT:PSS, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 및 이의 유도체 및 혼합물이다.

[0033] 그 자체가 층으로서 존재하는 경우, PEDOT:PSS 또는 적절한 전도성 산화물과 같은 전도성 충전제 재료는 기재 상에 증착시 약 10^2 ohm/sq보다 큰 비교적 높은 표면 저항을 제공함이 밝혀졌다. 셀(114) 내에 전도성 중합체를 배치함으로써, 투명한 전도성 중합체만이 투명한 전도성 층의 형성에 사용된 경우보다 조합된 막의 시트 저항이 훨씬 적어진다. 전기발광 소자의 경우 하기에 예시된 것과 같이, TCC의 셀에 ATO와 같은 충전제 재료를 포함시킴으로써, 충전제 재료가 포함되지 않는 소자에 비해 소자의 전체 휘도가 상당히 증가한다.

[0034] 충전제(115)는 전도성 대신에 또는 전도성 외에, 기계적 보호, 특히 내마모성 또는 내긋힘성 보호 뿐 아니라, 수분, 산소, 자외선 또는 다른 환경적 도전에 대한 보호와 같은 다른 기능을 제공하는 데에 사용될 수 있다. 충전제 재료는 또한 반사 방지 특성을 제공하는 데에 사용될 수 있는데, 이의 예로는 유리 프린트, 유리구, 질산규

소, 일산화규소, 이산화규소, 이산화티탄 또는 산화아연이 있다. 예로서, 분무 또는 화학 증착과 같은 간단한 기술을 이용하거나, 또는 에멀션의 수상에 수용성 TiO_2 나노 입자, 나노 막대 또는 나노 와이어를 첨가하여 수백 μm 두께의 층에 TiO_2 의 반사 방지 코팅을 증착시킬 수 있다. 이러한 반사 방지 코팅을 형성하는 다른 방법은 에멀션의 수상에 아세트산아연, 질산아연, 티탄 이소프로폭시드와 같은 전구체를 첨가하여, 반사 방지 층이 열 처리 후에 직접 형성되도록 하는 것이다. 이러한 기능을 제공하는 충전제 재료는 반드시 전도성일 필요는 없지만, 일반적으로 전도성이다.

[0035] 충전제 재료(115)는 또한 규소, 게르마늄, 화합물 무기 반도체, 유기 반도체 또는 퀀텀 닷과 같은 반전도성 재료일 수 있다. 이들 충전제 재료는 태양 전지와 같은 몇몇 소자에 사용된다.

[0036] 충전제 재료(115)는 또한 통상적인 유전체 용도에 사용되는 것과 같은 고 유전 상수 재료일 수 있다. 이들 재료는 셀 및 네트워크 구조 전체에 인가된 장(field)/전류에 더 양호한 균일성을 제공한다.

[0037] 전도성 충전제 재료 및 비전도성 충전제 재료 모두 트레이스(112) 높이에서 평활한 전체 표면을 형성시키는 데에 사용될 수 있다. 예컨대, 전도성 또는 비전도성의 투명한 재료, 예컨대 전도성 중합체를 셀(114)을 충전하고 평활하게 하며 소자 내에 그리고 소자로부터 전하를 전도하는 것을 돕는 데에 적용할 수 있다. 바람직한 구체예에서, TCC 층의 조도는 < 5 미크론, 바람직하게는 < 2.5 미크론, 더욱 바람직하게는 < 0.5 미크론, 가장 바람직하게는 < 0.15 미크론(150 nm)이다. TCC 층의 평활도는 고품질 OLED 디스플레이와 같은 특정 소자의 제조에서 중요할 수 있다.

[0038] 충전제 재료(115)는 또한 TCC 층의 정상부 상에서 추가의 층(중합체, 기재 등)을 부착하거나 적층하게 되는 "아교" 또는 감압 접착제(PSA) 또는 감열 접착제일 수 있다. 이는 TCC가 형성되어 이에 따라 TCC 층의 평활한 측이 노출되는 원래 기재의 제거를 가능하게 할 수 있는데, 이는 후속의 소자 건조(construction)에서 또는 특별한 제품 용도에 대해 더욱 바람직한 기재로의 이동을 촉진하는 데에 있어서 바람직할 수 있다. 에폭시 접착제 또는 UV 경화성 아크릴 접착제가 접착성 충전제 재료의 예이다.

[0039] 충전제(115)는 또한 "경질 코팅" 또는 "눈부심 방지(anti glare)" 코팅 또는 디스플레이 막에 사용되는 것과 유사한 다른 코팅일 수 있다. 이는 또한 편광자일 수 있다. 이는 또한 대전 방지 재료 또는 오염 방지 재료일 수 있다. 빛을 선택적으로 흡수 및 방출하는 재료 또는 상기의 조합도 사용할 수 있다.

[0040] 도 1의 물품은 단독으로 존재할 수 있거나, 또는 가요성 또는 강성 기재 상에 형성되거나 배치될 수 있다. 기재는 강성 또는 가요성일 수 있고, 중합체, 종이, 세라믹, 유리, 규소, 산화물, 반도체 또는 라미네이트 재료를 포함하나 이에 한정되지 않는 재료로부터 구성될 수 있다. 다수의 제품 용도에 바람직한 기재는 폴리에스테르 필름, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 주성분으로 하는 폴리에스테르 필름이다.

[0041] 전도성 트레이스(112)에 의해 형성된 패턴(110)은 일반적으로 소결 후 시트 저항이 0.005 내지 20 ohm/sq, 바람직하게는 50 ohm/sq 미만, 더욱 바람직하게는 20 ohm/sq 미만, 가장 바람직하게는 10 ohm/sq 이하이다. 시트 저항은 후속의 패턴의 전기 도금에 의해 감소될 수 있다.

[0042] TCC 층(108)은 전자기 스펙트럼의 가시광선, NIR, IR 및/또는 UV 영역의 전달을 필요로 하는 소자에 특히 유용하다. 용어 "광 투과"는 본 명세서에서 용어 "투명한"과 상호 교환적으로 사용되며, 30% 이상, 바람직하게는 50% 이상, 더욱 바람직하게는 70% 이상의 광 투과를 지칭한다. 가시광선의 투과를 필요로 하는 용도에 대해, 400 내지 700 nm의 파장 범위에서 투과를 측정하며, 더욱 특정하게는 550 nm에서 측정할 수 있다.

[0043] 충전제 재료(215)가 트레이스(112)의 정상부 위쪽에 연장된 것 외에는 도 1에 도시된 물품과 유사한 본 발명에 따른 다른 물품의 간단한 도식인 도 2를 이제 참조한다. 충전제 재료(215)가 트레이스의 조도를 완화하며, 이는 상기 주지된 바와 같이 트레이스(112)를 소자의 층 중 다른 기재에 부착시킬 접착제 재료일 수 있다.

[0044] 도 1의 소자의 경우에서와 같이, 도 2에 도시된 소자는 단독으로 존재할 수 있거나, 또는 가요성 또는 강성 기재 상에 형성 또는 배치될 수 있다. 소자는 편평한 표면 또는 만곡된 표면으로 형성될 수 있다. 기재는 거친 표면 및/또는 비편평 표면을 가질 수 있다.

[0045] 도 1 및 도 2에 도시된 것과 같은 물품의 제조 방법의 간단화된 다이아그램인 도 3을 이제 참조한다. 도 3에서 보이는 것과 같이, 기재 어셈블리 또는 다수의 기재 어셈블리(302)가 제공된다.

[0046] 기재 어셈블리(302)는 유리, 종이, 세라믹 및 직물과 같이 가요성 또는 강성일 수 있다. 이러한 기재는 중합체, 예컨대 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카르보네이트, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸 메

타크릴레이트(PMMA), 공중합체 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 기재(302)는 편평한 표면 또는 만곡된 표면을 가질 수 있으며, 표면은 평활하거나 거칠 수 있다.

[0047] 특정 특성을 개선시키기 위해, 기재를 예비 처리할 수 있고 및/또는 기재는 TCC 제제의 코팅 전에 도포된 예비 코팅 층을 가질 수 있다. 예컨대, 기재는 TCC 코팅 부착을 개선시키기 위한 프라이머 층을 가질 수 있거나, 또는 기재는 긁힘 및 손상에 대한 기계적 내성을 제공하기 위해 도포된 하드 코트 층을 가질 수 있다.

[0048] 예컨대 물리적 수단 또는 화학적 수단에 의해 표면을 세정하거나 변경하기 위해 예비 처리를 수행할 수 있다. 이러한 수단은 코로나, 플라즈마, UV 노광, 레이저, 글로우 방전, 마이크로파, 화염 처리, 화학적 에칭, 기계적 에칭 또는 인쇄를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 이러한 처리는 깨끗한 기재에, 또는 필름 공급자가 이미 프라이머 예비 코팅을 배치했거나 또는 기재의 표면을 예비 처리한 기재에 적용할 수 있다.

[0049] 예비 처리 단계는 추후의 코팅, 인쇄 및 증착 단계 직전에 오프라인으로 또는 온라인으로 수행할 수 있다. 이러한 기재의 물리적 처리는 작은 실험실 규모로 또는 롤투롤 공정을 비롯한 더 큰 산업적 규모로 배워 공정 장비 또는 연속 코팅 장비에 의해 수행할 수 있다.

[0050] 기재 어셈블리(302)를 에멀션 코팅 스테이션(306)에 공급한다. 에멀션 코팅 스테이션(306)에서, 에멀션(307)을 기재 어셈블리(302)의 표면(310)에 도포한다.

[0051] 에멀션(307)은 바람직하게는 수상에 PEDOT:PSS와 같은 충전제 재료를, 그리고 에멀션의 유기상에 분산된 전도성 나노 입자를 갖는 상기 설명한 바의 유중수 에멀션이다. 형성시키려는 소정 용매와 입자의 혼합을 위해, 기계적 교반, 볼 밀 혼합에 의해, 그리고 균질화기 또는 초음파 혼합을 이용하여 분산을 달성할 수 있다.

[0052] 에멀션(307)은 다이 코팅, 바 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 스핀 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 그라비아 인쇄, 롤 코팅 및 블레이드 코팅과 같은 임의의 적절한 기술에 의해 에멀션 코팅 스테이션(306)에서 도포할 수 있다. 단일 또는 다중 패스 코팅 장비를 이용하여 실험실 규모 또는 산업적 규모 공정을 에멀션 코팅 스테이션(906)에서 채용할 수 있다. 에멀션(307)은 1 내지 200 미크론, 더욱 바람직하게는 5 내지 200 미크론의 습윤 에멀션 두께를 제공하기 위해 기재 어셈블리(302)의 표면(301)에 도포해야 한다.

[0053] 표면에 에멀션을 도포하는 단계를 코팅 기구에 의한 표면의 직접 접촉 없이 수행할 수 있다는 것이 본 발명의 특별한 특징이다. 예컨대, 나이프 갭 코터, 에어 나이프 코터, 콤팩트 코터, 슬롯 다이 또는 커튼 코터를 사용하는 코팅은 코팅 기구에 의한 기재 표면(310)과의 직접 접촉을 필요로 하지 않는다. 이는 통상적으로 기재와의 직접 접촉을 수반하는 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄 및 바 코팅과 대조적이다. 비접촉 인쇄 기술을 이용할 경우, 기재 표면(310)에 존재하는 섬세하거나 민감한 특징부(feature)는 덜 손상 또는 변형되는 경향이 있다.

[0054] 표면(310)에 에멀션(307)을 도포한 후, 참조 부호 312로 표시되는 바와 같이 주위 온도 이상의 온도를 적용하거나 적용하지 않고 에멀션(307)으로부터 용매를 증발시킨다. 바람직하게는, 나머지 코팅을 참조 부호 314로 표시되는 바와 같이 약 실온 내지 약 850℃ 범위의 온도에서 소결시켜 표면(310)에 TCC 층(320)을 제공한다. 소결은 바람직하게는 주위 대기 압력에서 실시한다.

[0055] 대안적으로 또는 추가로, 참조 부호 314로 표시된 소결 공정의 전부 또는 일부는 소결 공정을 유도하는 화학 물질의 존재 하에 실시할 수 있다. 적절한 화학 물질의 예는 포름알데히드 또는 산, 예컨대 포름산, 아세트산 및 염산을 포함한다. 화학 물질은 증착된 입자가 노출된 액체 또는 증기의 형태일 수 있다. 대안적으로, 이러한 화학 물질을 증착 전에 나노 입자를 포함하는 조성물에 혼입할 수 있거나, 또는 기재 상에 입자를 증착시킨 후 나노 입자 상에 증착시킬 수 있다.

[0056] 공정은 또한 참조 부호 316으로 표시되는 바와 같은 소결후 처리를 포함할 수 있는데, 여기서는 전극 층(920)이 추가로 소결되거나, 어닐링 처리되거나, 또는 열, 레이저, UV, 산 또는 다른 처리 및/또는 금속 염, 염기 또는 이온성 액체와 같은 화학 물질에의 노출을 이용하여 후처리될 수 있다. 처리된 TCC 층(320)은 물, 또는 산 용액, 아세톤 또는 기타 적절한 액체와 같은 다른 화학 세정액으로 세정할 수 있다. 코팅의 후처리는 작은 실험실 규모로 또는 롤투롤 공정을 비롯한 더 큰 산업적 규모로 배워 공정 장비 또는 연속 코팅 장비에 의해 수행할 수 있다.

[0057] TCC 층(320)은 소결 후 시트 저항이 0.005 Ω/sq 내지 5 kΩ/sq, 바람직하게는 50 ohm/sq 미만, 더욱 바람직하게는 20 ohm/sq 미만, 가장 바람직하게는 10 ohm/sq 이하인 것을 특징으로 한다. 시트 저항은 TCC 층(320)의 전기 도금과 같은 기술을 이용하여 더 감소시킬 수 있다.

[0058] TCC 층(320)의 형성에 약 350℃ 이하의 온도에서 저온 증착 및 처리 방법론을 이용할 수 있다는 것이 또한 공정

의 특별한 특징이다. 저온 액상 가공은 특히 TCC 층(320)이 대규모 표면 상에 형성되고 특정 중합체 기재와 같은 감열성 기재의 사용을 가능하게 할 경우 비교적 낮은 비용으로 실시할 수 있다.

- [0059] 상이한 셀 크기를 얻고 셀이 특정 소자에 최적인 기능을 얻도록 조정하기 위해 TCC 층(320)의 형성을 제어할 수 있다는 것이 또한 공정의 특별한 특징이다. 셀 크기를 제어하기 위해 TCC를 형성하기 전에 기재 상에서 프라이머를 사용하는 예시를 하기 실시예 1 내지 5에 나타낸다.
- [0060] 도 3에 도시된 바와 같은 단일 단계 공정에서 에멀션 제제에 충전제 재료를 적용하는 것에 대한 대안으로서, 용액으로부터의 증착과 같은 코팅의 형성 후에 상기 기재한 방법 중 임의의 것에 의한 코팅 및 직접 인쇄, 예컨대 잉크젯 또는 플루이드 인쇄와 같은 통상적인 방법에 의해 충전제 재료를 도포할 수 있다. 도포되는 충전제 재료에 따라 다른 증착 및 특징부 형성 방법, 예컨대 증기 증착, 리소그래피, 광학 리소그래피, 에칭, 가용화, 감압 승화, 감압 증발에 의한 금속 증착, 스퍼터링, 이온 충격, 전기 도금, 무전기 도금, 레이저 패터닝, 레이저 삭마 또는 상기한 것의 조합을 이용할 수 있다.
- [0061] TCC 제거 스테이션(322)에서, TCC 층(320)이 기재 어셈블리(302)로부터 분리되어, 분리 또는 독립된 TCC 층(326)을 형성시킨다. 기재 어셈블리(302)로부터의 TCC 층(320)의 분리는 스크레이핑, 박리, 나이프 분리 또는 부동(floating)과 같은 물리적 방법에 의해, 또는 이형체의 용해 또는 가열과 같은 화학적 방법에 의해 달성할 수 있다. 이형체 또는 박리 층의 존재, 또는 부착제의 존재도 전극 층(320)의 제거를 가능하게 하는 데에 이용할 수 있다.
- [0062] 공정은 또한 참조 부호 328로 표시되는 바와 같은 변형 단계를 포함할 수 있는데, 여기서는 TCC 층(326)이 신장 또는 변형되어 전도성 트레이스의 패턴 내의 광 투과 영역의 형상을 변화시킨다. 예컨대, 신장이 일어나서 패턴(340)에 의해 도시된 바와 같은 패턴 내 셀의 중형비를 증가시킬 수 있다.
- [0063] 패턴(320 또는 340)을 갖는 분리된 TCC 층(326)을 광전지 소자로서 추후에 사용하기 위해 반도체 어셈블리와 같은 다른 기재(330)에 이동시킬 수 있다. 반도체 기재 어셈블리(330)는 그 위에 TCC 층(33)이 형성된, 도 1 및 도 2에 도시된 반도체 기재(100, 200)와 유사한 반도체 기재(331)를 포함한다. 참조 부호 316과 관련하여 상기 설명한 바와 같이 참조 부호 336으로 도시된 바와 같은 추가의 처리 단계를 실시할 수 있다.
- [0064] 나머지 설명 뿐 아니라 실시예 1 내지 5는 전기발광 소자 내 투명 전극으로서 사용되는 본 발명의 물품을 추가로 설명 및 예시할 것이다.
- [0065] 전기발광 소자는 일반적으로 AC 전압에 의한 전원을 사용하여 인광체 층 내의 전계를 변화시켜 인광체가 발광하게 한다. 인광체는 통상적으로 특징적인 파장에서 인광하여 특정 색을 발광하는 분말이다. 통상적으로 높은 발광 효율을 제공하도록 인광체의 입자 크기를 선택한다(참조: 듀폰 간행물 L-1233, 06/00, "Processing Guide for DuPont LuxPrint Electroluminescent Inks")
- [0066] 본 발명의 물품은 다양한 전기발광 소자, 및 발광 다이오드(OLED 및 폴리-LED 포함), e-페이퍼, 옥외 조명 및 내부 자동차 조명을 포함하나 이에 한정되지 않는 용도에 사용할 수 있다. 이러한 소자는 가요성 또는 강성일 수 있다.
- [0067] 전기발광 소자는 예컨대 다수의 층을 포함하며, 이러한 소자는 하기 층을 포함할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다: 기재, 투명한 전도성 전극 층, 인광체 층, 유전체 층(또는 "절연" 층), 및 반드시 그렇지는 않지만 통상적으로 적어도 부분적으로 불투명한 상대 전극. 대안적으로, 기재가 상대 전극에 인접하도록 소자를 조립할 수 있다.
- [0068] 전기발광 소자의 일부로서 적절하고, 광 투과 전도성 전극으로서 본 명세서에 기재된 유형의 투명한 전도성 코팅을 포함하는 구조물의 구체예를 도 4에 도시한다. 도 4에서, TCC 층을 기재 위에 배치한 후, 인광체 층을 TCC 층의 정상부에 배치하고, 이어서 유전체 층을 인광체 층 위에 배치한 후, 상대 전극을 유전체 층의 정상부에 배치한다. 캡슐화 보호 층도 카운터 층 위에 배치할 수 있다. TCC 층과 인광체 층 사이의 유전체 층도 이러한 구조물에 포함시킬 수 있다. 유전체 층의 통상적인 기능은 전계를 균일하게 하는 것, 소자의 단락을 방지하는 것, 화학종이 인광체 층으로 확산되는 것을 방지하는 것, 인가된 장을 더욱 효과적으로 전달하는 것 및 빛을 반사하는 것을 포함한다.
- [0069] 전기발광 소자에 사용하기에 바람직한 충전제 재료는 투명한 전도성 재료이다. 투명한 금속 산화물, 예컨대 인듐 주석 산화물 및 안티몬 주석 산화물, 및 전도성 중합체, 예컨대 PEDOT, PEDOT/PSS, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 및 이의 혼합물 및 유도체가 특히 바람직하다. 이들 충전제 재료를 예컨대 입자, 용액

또는 겔화 입자를 포함하나 이에 한정되지 않는 다양한 형태로 제공할 수 있다. 이는 스퍼터링 또는 용액으로부터의 증착을 포함하나 이에 한정되지 않는 다양한 공지된 방법 중 임의의 것에 의해 도포할 수 있다. 특히 전도성 중합체의 경우 가장 바람직한 충전제 재료의 도포 방법은 단일 단계 공정에서 에멀전의 수상에 재료를 포함시키고 TCC 층 및 충전제를 코팅하는 것이다. 대안적으로, 중합체의 전구체, 예컨대 단량체, 올리고머 및 중합체 블록을 제제에 혼입시킨 후, 추후의 단계에서 코팅 후 동일계에서 중합시킬 수 있다.

[0070] 추가의 유전체 층이 투명한 전도성 전극 층과 인광체 층 사이에 존재할 수 있다. 임의로, 추가의 투명한 전도성 층도 제1의 투명한 전도성 전극 층의 정상부 위에 증착시키거나 거기에 존재할 수 있다. 이러한 층은 그 층 아래에 있는 층에 평활 기능을 추가로 제공할 수 있다. 기계적 또는 환경적 보호를 제공하는 기능을 하는 추가의 층도 소자에, 특히 소자의 최외층, 예컨대 기체에 대항하는 소자 측에 캡슐화 재료를 포함하는 층 상에 존재할 수 있다.

[0071] 전기발광 소자에 대해, 투명한 전도성 전극 층에 대한 시트 저항은 통상적으로 400 ohm/sq 미만, 바람직하게는 250 ohm/sq 미만, 더욱 바람직하게는 100 ohm/sq 미만이다. 이 층의 광 투과도("투명도")는 통상적으로 > 75%이다. 전도성 패턴 라인에 의해 분리된 광 투과 셀 영역을 갖는 네트워크 유사 패턴을 갖는 투명한 전도성 전극을 사용하는 본 명세서에 기재된 기술을 이용시, 시트 저항은 통상적으로 < 50 ohm/sq, 바람직하게는 < 10 ohm/sq 이고, 층 시트 저항에 대한 ≤ 5 ohm/sq의 값조차도 일상적으로 달성된다. 이에 따라 투명 전극 상의 은 버스 바(bus bar)를 인쇄해야 할 필요성이 없어진다. 이러한 시트 저항 값은 통상적으로 60 ohm/sq보다 큰 ITO의 시트 저항 값과 비교될 수 있다.

[0072] 바람직한 구체예에서, TCC 전극의 네트워크 유사 패턴 내 광 투과 셀의 평균 크기는 인광체 층 내 인광체 입자의 크기 정도이다. 즉, 셀 크기는 바람직하게는 인광체 입자의 평균 크기의 약 3 배 이하, 더욱 바람직하게는 인광체 입자의 크기의 2 배 이하이다. 이러한 크기 비는 인광체 입자가 전극 사이에서 생성되는 전계에 의해 여기될 수 있게 하는 데에 유리하다. 셀 크기의 효과는 TCC 셀이 투명한 전도성 충전제 재료로 충전되는 경우 덜 현저할 수도 있다.

[0073] 본 발명에 따라 제조된 전기발광 소자는 유전체 층을 더 포함한다. 이 층은 듀폰의 Luxprint 8153과 같은 상업적인 스크린 인쇄 후막 페이스트로부터 형성시킬 수 있다. 적절한 유전 물질은 티탄산바륨, 지르코늄티탄산납 또는 니오븀산납을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0074] EL 소자의 인광체 층은 고강도의 교류 전계 제공시 발광하고 백색, 녹색, 황색 또는 다른 색을 제공하는 인광체 입자를 포함한다. 이러한 입자는 듀폰, 아체슨(Acheson), 도시바 또는 실바니아를 포함하나 이에 한정되지 않는 공급자 및 제조자에 의해 공급된다. 이는 아연, 카드뮴, 망간, 알루미늄, 규소 또는 다양한 희토류 금속 또는 전이 금속 화합물 또는 이의 조합의 산화물, 황화물, 셀렌화물, 할로겐화물 또는 규산염과 같은 호스트 재료로부터 제조할 수 있다. 재료는 금속 산화물, 금속 할로겐화물, 금속 칼코겐화물 또는 이의 조합, 예컨대 금속 옥소할로겐화물, 금속 규산염, 금속 붕산염, 금속 인산염, 금속 알루미늄산염 및 금속 황화물을 포함할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 동일한 리스트에서 활성화제를 선택하여 호스트 재료에 첨가하여 방출 시간을 연장할 수 있다. 대안적으로, 니켈과 같은 퀀치(quench) 재료를 사용하여 잔광을 퀀칭하고 부패를 단축시킬 수 있다. 인광체 재료의 특정 예는 황화아연, 황화아연은(zinc sulfide silver), 황화카드뮴, 유로퓸으로 활성화된 산화이트륨 황화물(yttrium oxide-sulfide), 알루미늄산스트론튬을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 인광체 입자를 캡슐화하여 수분과 같은 환경적인 인자로부터 보호할 수 있거나, 이를 캡슐화하지 않을 수도 있다. 인광체 입자는 통상적으로 평균 공칭 크기가 약 0.05 내지 약 50 미크론이고, 바람직하게는 평균 공칭 크기가 약 10 내지 약 40 미크론이다. 발광 중합체와 같은 다른 발광 재료도 상기 언급한 인광체 입자 유형 대신에 또는 이와 함께 사용할 수 있다. 본 명세서에서 참고로 인용하는 US7361413에 언급된 바의 박막 발광 재료 및 발광 중합체를 비롯한 발광 재료 및 인광체 입자도 본 발명의 인광체 층에 사용할 수 있다.

[0075] 일반적으로, 전계는 인가된 전압에 비례하고, 전극 분리 거리에 반비례한다. 따라서, 전압을 상승시키거나 전극 사이의 층의 총 두께를 최소화시켜 휘도를 증가시킬 수 있다.

[0076] EL 소자의 제2 전극은 통상적으로 불투명하거나 부분적으로 불투명할 수 있다. 이는 층 영역을 완전히 덮거나 부분적으로 덮을 수 있다. 제2 전극은 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 스퍼터링 또는 코팅을 포함하나 이에 한정되지 않는 임의의 공지된 방법에 의해 전도성 잉크를 증착시켜 형성시킬 수 있다. 잉크는 전도성 탄소 또는 은, 또는 이의 조합을 포함할 수 있다. 스크린 인쇄된 은 버스 바는 통상적으로 제2 전극에 대한 탄소 코팅과 관련하여 당업계에 공지되어 있다. 바람직한 구체예에서, 전도성 잉크는 나노은 입자, 예컨대 시마 나노테크의 상업적으로 구입 가능한 IJ242-54 잉크를 포함한다.

- [0077] 수분 또는 가스 진입을 방지하기 위해, 또는 안전 또는 절연을 목적으로, 캡슐화 층을 EL 소자에 제공할 수 있다. 가요성 소자의 투명한 측 위의 캡슐화 층을 배리어 막 또는 중합체 재료를 포함하나 이에 한정되지 않는 재료에 의해 제공할 수 있다. 이들 재료 뿐 아니라 유리 및 다른 강성의 투명한 배리어 재료를 비가요성 소자에 배리어를 제공하는 데에 사용할 수 있다. 소자의 비투명 측에 대해, 재료는 임의의 적절한 배리어 재료일 수 있다. 캡슐화 층은 UV 경화성 성분, 예컨대 UV 활성화 올리고머, 단량체 및 광 개시제를 포함할 수 있다.
- [0078] 또한, 전기발광 소자에는 전원이 필요하다. 전원은 직류(DC) 또는 교류(AC)일 수 있다. 바람직하게는, 전원은 30 내지 200 V 및 50 내지 1000 Hz 범위의 AC, 예컨대 80 내지 120 V AC 및 400 Hz에서의 AC 전압원, 또는 표준 110 V 및 60 Hz 전원이다.
- [0079] 본 명세서에 기재된 소자 중 임의의 것에 대한 복합 소자는 가요성 또는 강성일 수 있으며, 발광 영역(예컨대 치수, 형상, % 덮임률), 밝기(또는 통상적으로 fL 또는 cd/m²로 측정된 "광도" 또는 "휘도"), 조도, 시간의 함수로서의 휘도, 전류, 전기 용량, 전력 소비, 효율(예컨대 루멘/와트로 표시됨), 층 접착, 전력 소비, 열 생성, 진동 및 충격 저항의 함수를 포함하나 이에 한정되지 않는 측정 가능한 특성을 기준으로 특성화될 수 있다. 휘도 특성은 통상적으로 대조군, 예컨대 ITO 대조군에 대해 측정한다.
- [0080] 본 발명의 특별한 특징은 특히 설명한 전극 재료의 낮은 시트 저항으로 인해, 면적이 > 60 cm², 심지어 > 1 m² 및 > 2 m² 인 비교적 대형의 EL 소자를 제조할 수 있다는 것이다. 또한, 본 발명의 투명한 전도성 전극을 사용하면, 별개의 버스 바를 사용할 필요 없이 이러한 크기의 소자의 폭 및 길이와 거의 동일한 휘도를 달성할 수 있다.
- [0081] 전기발광 소자의 전극의 제공을 목적으로 하는 투명한 전도성 코팅의 증착은 제제의 성분을 선택하는 단계, 선택한 분산액 성분을 혼합하는 단계, 분산액으로부터 에멀션을 제조하는 단계, 선택된 습윤 두께로 선택된 기재 상에 생성된 제제를 코팅하는 단계, 및 그 다음 코팅을 건조시켜 용매를 제거하는 단계를 포함한다.
- [0082] 성분의 혼합은 기계적 교반, 볼 밀 혼합, 균질화기 또는 초음파 혼합 장비를 포함하나 이에 한정되지 않는 임의의 공지된 방법에 의해 달성할 수 있다. 혼합 순서, 시간 및 온도를 각각의 제제에 대해 최적화할 수 있다.
- [0083] 제조 중에 그리고 그 후에, 보관 동안, 코팅 전에 그리고 코팅 동안 다양한 특성에 대해 TCC 제제를 시험하고 특성화할 수 있다. 이러한 시험은 입자 크기 분포, 점도, 금속 로딩, 표면 장력, 안정성 및 침강을 포함할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 공정은 사용할 때까지 코팅 중간체 또는 최종 제제를 보관하는 단계, 및 증착 전에 가열 및/또는 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있다. 분산액 및 에멀션의 평균 입자 크기는 바람직하게는 사용 전에 보관 기간 동안 안정하다.
- [0084] 에멀션을 배취 코팅 또는 연속 코팅 장비 및 공정을 이용하여 선택된 기재 상에 직접 코팅할 수 있다. 코팅할 기체는 상기 논의한 바와 같이 예비 처리할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 코팅 및 소자 조립 단계는 작은 실험실 규모로 또는 몰투몰 공정을 비롯한 더 큰 산업적 규모로 배취 또는 연속 공정으로 수행할 수 있다. 코팅의 증착은 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄 및 막대로 늘이기(bar spreading)를 포함하나 이에 한정되지 않는 당업계에 공지된 다양한 인쇄 또는 코팅 기술 중 임의의 것에 의해 수행할 수 있다. 코팅에 의한 증착은 핸드 코터, 딥 코터, 스핀 코터, 스프레이 코터, 바 코터, 콤팩트 코터, 다이 코터, 슬롯 다이 코터, 그라비아 코터, 롤 코터, 역 롤 코터, 나이프 코터, 블레이드 코터, 로드(rod) 코터, 압출 코터, 커튼 코터 또는 임의의 다른 공지된 코팅 또는 계측 장치와 같은 접촉 또는 비접촉 코팅을 통해 달성할 수 있다. 코팅은 단일 패스 공정 또는 다중 패스 공정을 수반할 수 있다. 습윤 코팅 두께는 바람직하게는 100 미크론 미만, 더욱 바람직하게는 60 미크론 미만이다.
- [0086] 본 발명의 일구체예에서, 코팅 공정은 광 투과 셀 영역에 전도성 중합체 또는 금속 산화물과 같은 투명한 전도성 재료를 포함하는 단일 층 전극의 증착을 수반한다. 바람직한 구체예에서, 코팅용 재료를 일단계 원판 공정으로 모두 증착시켜 광 투과 셀 영역에 투명한 전도성 재료를 포함하는 투명한 전도성 층을 제공한다.
- [0087] 기재 또는 하지 층을 TCC 코팅 제제로 코팅한 후, 증발에 의해, 예컨대 실온 조건에서의 건조에 의해 또는 열 처리에 의해 용매를 제거한다. 제제에 UV 경화 성분을 사용하는 경우, 그 다음 코팅된 제제를 중합, 경화 및/또는 고정을 위해 UV 램프에 노광시킨다.
- [0088] 그 다음, 경화, 소결, 패터닝, 부착 또는 다른 특성 개선을 위한 코팅 후 처리 단계를 예컨대 열, 레이저, 마이크로파, 자외선 또는 화학적 노출 단계 또는 이의 조합에 의해 추가로 적용할 수 있다. 산 용액, 아세톤 또는 다른 유기 용매 세정 단계를 포함하나 이에 한정되지 않는 코팅 후 세정 단계, 예컨대 물 및/또는 다른 화학적

세정액으로의 세정 단계도 적용할 수 있다. TCC 층의 전기 도금과 같은 기술을 이용하여 시트 저항을 감소시킬 수도 있다.

[0089] 코팅의 후처리에는 작은 실험실 규모로 또는 롤투롤 공정을 비롯한 더 큰 산업적 규모로 배워 공정 장비 또는 연속 코팅 장비에 의해 수행할 수 있다.

[0090] 기재 또는 의도하는 EL 소자의 다른 적절한 층 위에 TCC 제제를 증착시킨 후, 결과로 나온 투명 전극 층을 건조막 두께, 표면 상의 균질도, 전기 시트 저항, 부피 저항률, 표면 에너지, 부착, 평균 셀 크기, 셀 크기 분포, 라인 높이, 라인 두께, 광 투과도, 헤이즈, 습윤성, 신축성, 가요성, 피로, 굽힘, 비틀림을 견디는 능력, 및 굽힘, 문지르기, 롤링, 압축 또는 다른 기계적 작용에 대한 내성을 포함하나 이에 한정되지 않는 다양한 측정 가능한 특성의 측면에서 특성화할 수 있다.

[0091] 인광체 층, 유전체 층 또는 상대 전극과 같은 층을 비롯한 소자의 추가의 층 또는 특징부를 다양한 기술에 의해 증착시킬 수 있다. 이들 기술은 상기 기재한 방법 중 임의의 것에 의한 인쇄 또는 코팅, 또는 스퍼터링, 용액으로부터의 증착, 증기 증착, 리소그래피, 에칭, 가용화, 감압 승화, 감압 증발에 의한 증착, 이온 충격, 전기 도금, 무전해 도금, 레이저 패터닝, 레이저 삭마 또는 상기한 것의 조합을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 이들 공정은 소정 재료의 단일 또는 다중 패스를 수반할 수 있다. 추가의 층 또는 특징부를 작은 실험실 규모로 또는 롤투롤 공정을 비롯한 더 큰 산업적 규모로 배워 공정 장비 또는 연속 코팅 장비에 의해 도포할 수 있다. 일반적으로, 층이 도포될 때 핀홀과 같은 결함이 회피되어야 한다.

[0092] **실시예**

[0093] 하기의 비한정적인 실시예에 의해 본 발명을 추가로 예시한다. 실시예 1 내지 5의 전기발광 소자에 대해 보고된 휘도 값은 80 ohm/sq ITO 대조군(PET 상의 ITO, Cat.# TMOx-80-ST504-7, 한국 소재 에스케이씨 제품)에 대한 %로 제공한 것이다.

[0094] 비교예 1: 충전제 재료를 포함하지 않는 EL 소자(41 마이크론 셀 크기)

[0095] 하기 조성을 갖는 투명한 전도성 코팅 층을 US2005/0215689에 개시된 방법에 따라 제조하였다.

재료	중량%
Byk 410	0.24
Span 60	0.14
아닐린	0.08
Cymel 303	0.07
K-flex XM 307	0.21
Nacure 2501	0.25
시클로헥사논	4.32
롤루엔	63.00
P204	3.43
수상(수중 0.02% Byk-348)	28.27
총	100%

[0096]

[0097] 기재는 광학 등급 PET 기재(Skyrol SH34, 한국 소재 에스케이씨 제품)였다. 막의 TCC 코팅 층의 정상부 위에, 인광체 층(E80-01 EL 페이스트, 이스라엘 소재 모비캠 제품)을 배치한 후, 유전체 층(D80-01 유전체 페이스트, 이스라엘 소재 모비캠 제품) 및 상대 전극(EL16, 아체슨 제품)을 배치하여 가요성 EL 소자를 조립하였다. TCC 층이 충전제 재료를 포함하지 않는 것을 제외하고는 도 4에 결과로 나온 EL 소자를 개략 도시하였다.

[0098] 100 V AC 400 Hz 전원에 연결시, 소자는 도 5에 도시된 바와 같이 발광하였다. 결과로 나온 EL 소자의 TCC 코팅막 특성 및 선택된 특성을 하기 표 1에 제공하였다. TCC 전극 층의 평균 셀 크기는 41 μ m였고, ITO 대조군에 대한 소자의 휘도는 41.3%였다.

[0099] 비교예 2: 충전제 재료를 포함하지 않는 EL 소자(202 마이크론 셀 크기)

[0100] 하기 조성을 갖는 투명한 전도성 코팅 층을 US2005/0215689에 개시된 방법에 따라 제조하였다.

재료	중량%
Byk 410	0.28
Span 60	0.16
아닐린	0.09
Cymel 303	0.08
K-flex XM 307	0.24
Nacure 2501	0.29
시클로헥사논	5.04
톨루엔	56.84
P204	4.00
수상(수중 0.02% Byk-348)	32.98
총	100%

[0101]

[0102] 기재는 아세톤 용액 중 0.28 중량%의 폴리[디메틸실록산-코-[3-(2-(2-히드록시에톡시)에톡시)프로필]메틸실록산](알드리치 Cat. No. 480320) 및 0.60 중량%의 Synperonic NP30(플루카 Cat. No 86209)으로 구성된 프라이머로 코팅된 토레이 인더스트리즈로부터 얻은 광학 등급 PET 막(Toray Lumirror U46)이었다. 재료를 손으로 진탕하여 혼합하였다. 약 3 ml의 재료를 기재 재료의 8.5"×11" 샘플의 한 쪽 가장자리 전체에 증착시키고, 와이어로 짠 막대기를 사용하여 막 전체에 펼쳐서 공칭 12 마이크로 (습윤) 두께의 코팅을 생성시켰다. 샘플을 약 1 분 동안 실온 및 실내 습도 조건에서 건조시켰다. TCC 층은 평균 셀 크기가 202 μm 였다. 이는 실시예 1에서와 동일한 일반적인 구조를 갖는 EL 소자의 조립에 사용하였고, 휘도는 ITO에 비해 20.3%였다. 이것은 실시예 1에서의 소자의 휘도보다 훨씬 적다. 실시예 1의 더 작은 평균 셀 크기는 인광체 입자의 크기와 대략 동일한 반면, 이 실시예의 더 큰 셀 크기는 평균 인광체 크기의 $\geq 4\times$ 였다.

[0103] 실시예 3: ATO 충전제 재료를 포함하는 EL 소자

[0104] 실시예 2에 사용된 TCC 코팅 및 기재를 ATO 페이스트(AT 80-01 투명한 전도성 페이스트, 이스라엘 소재의 모비캠 제품)를 TCC 코팅의 정상부 위에 25 내지 30 μm 의 습윤 두께로 코팅한 다음, 가요성 EL 소자를 조립하는 데에 사용하였다. 이에 따라 광 투과 셀을 ATO로 충전하였다. 건조 후, 인광체 층을 배치한 후, 유전체 층 및 상대 전극을 배치하였다. 결과로 나온 EL 소자를 도 4에 개략적으로 도시하였다.

[0105] 100 V AC 400 Hz 전원에 접속시, 소자는 도 6에 도시된 바와 같이 발광하였다. 실시예 3 하에서 결과로 나온 EL 소자의 TCC 코팅 막 특성 및 선택된 특성을 하기 표 1에 제공하였다. TCC 전극 층의 평균 셀 크기는 202 μm 였고, ITO 대조군에 대한 소자의 휘도는 71.7%였다. 이 휘도 값은 실시예 1 및 실시예 2 양쪽의 샘플에 비해 개선되었다.

[0106] 실시예 4: ATO 충전제 재료를 포함하는 EL 소자(204 마이크로 셀 크기)

[0107] 실시예 2와 동일한 조성의 투명한 전도성 코팅 재료를 우선 실시예 2에 기재된 바의 프라이머로 처리한 광학 등급 PET 기재 상에서 제조하였다. 막의 TCC 코팅 층의 정상부 위에 ATO 용액을 15 내지 17 μm 의 습윤 두께로 코팅되도록, 가요성 EL 소자를 이 코팅 막으로 조립하였다. ATO 재료는 적어도 부분적으로 TCC 패턴의 광 투과 셀 영역으로 충전하였다. 건조 후, 인광체 층을 배치한 후, 유전체 층 및 상대 전극을 배치하였다. 결과로 나온 EL 소자도 도 4에 개략적으로 도시하였다.

[0108] 100 V AC 400 Hz 전원에 접속시, 소자는 도 7에 도시된 바와 같이 발광하였다. 실시예 4 하에서 결과로 나온 EL 소자의 TCC 코팅 막 특성 및 선택된 특성을 하기 표 1에 제공하였다. TCC 전극 층의 평균 셀 크기는 204 μm 였고, ITO 대조군에 대한 소자의 휘도는 87.7%였다. 이 휘도 값은 실시예 1, 2 및 3의 샘플에 비해 개선되었다.

[0109] 실시예 5: PEDOT:PSS 충전제 재료를 포함하는 EL 소자(56 마이크로 셀 크기)

[0110] 수상에 물, 황산도데실나트륨 및 Baytron 성분을 포함하는 하기 에멀션 제제를 제조하고, PET 기재(Skyrol SH34, 한국 소재 에스케이씨 제품)에 코팅하여, 광 투과 셀 영역이 PEDOT:PSS 전도성 중합체를 포함하는 단일 단계로 TCC 전극 층을 형성시켰다.

재료	중량%
Byk 410	0.15
Disperyk 106	0.06
Span 60	0.18
도데실황산나트륨	0.02
아닐린	0.10
2-아미노-1-부탄올	0.15
Cymel 1168	0.20
K-flex 148	0.13
Nacure 2501	0.20
메틸시클로헥산	8.7
톨루엔	52.0
시클로헥사논	3.9
물	16.1
Baytron-P (PEDOT:PSS 용액)	16.1
은 나노 분말(Cima NanoTech P204)	2.1
총	100%

[0111]

[0112]

그 다음 TCC 코팅의 정상부 위에 인광체 층을 배치한 후, 유전체 층 및 상대 전극을 배치하여 가요성 EL 소자를 조립하였다. 결과로 나온 EL 소자를 도 4에 개략 도시하였다.

[0113]

100 V AC 400 Hz 전원에 접속시, 소자는 도 9에 도시된 바와 같이 발광하였다. 실시예 5 하에서 결과로 나온 EL 소자의 TCC 코팅 막 특성 및 선택된 특성을 하기 표 1에 제공하였다. 이 실시예의 TCC 전극 층의 평균 셀 크기는 56 μm 였고, ITO 대조군에 대한 소자의 휘도는 62.2%로서, 실시예 1 및 2에 비해 개선되었다.

실시예 1 내지 5 의 TCC 층 및 EL 소자의 특성

TCC 막 특성		EL 램프 특성							
실시예	평균 투과도	평균 헤이즈	평균 저항		평균 셀 크기	라인 높이	라인 폭	휘도*	전류
	(%)	(%)	II	=					
실시예 1 (TCC-F2-06)	70.4	11.4	5.0	Ohm/sq	41	1.4	7.4	41.3	1.11
				Ohm/sq	μm	μm	μm	%	I, Ma
실시예 2 (TCC-F3-02)	84.6	3.4	3.2	Ohm/sq	202	4.5	18.3	20.3	0.63
용액으로부터의 ATO 증착 이용, 25 내지 30 마이크로 습윤 두께:									

표 1

실시예 3 (TCC- F3-02)	84.6	3.4	3.2	3.2	3.2	202	4.5	18.3	71.1	1.85
용액으로부터의 ATO 증착 이용, 15 내지 17 마이크로 습윤 두께:										
실시예 4 (TCC- F3-02)	84.5	3.0	3.5	3.4	204	ND	17.1	87.7	ND	
셀 영역에 PEDOT:PSS 사용:										
실시예 5	75.3	5.8	ND	50.0	56	ND	13.6	62.6	1.32	

* 보도된 모든 휘도 수준은 80 ohm/sq ITO 대조. 샘플(Cat.# TMOx-80-ST504-7, 한국 소재 에스케이씨 제품)에 대한 것임.
ND = 미측정

[0115]

[0116]

실시예 6(TCC의 코팅 이동)

[0117]

하기 공정에 따라 절연/접착 재료로 충전된 투명한 전도성 코팅을 하나의 기재 위에 제조하고, 다른 기재로 이동시켜서, 실질적으로 편평한 노출된 표면을 남겼다.

[0118]

4 mm 두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 기재(Toray Lumirror U46)를 사용하였다.

[0119]

기재 상에 프라이머의 층을 증착시켰다. 프라이머는 아세톤 용액 중 0.28 중량%의 폴리[디메틸실록산-코-[3-(2-(2-히드록시에톡시)에톡시)프로필]메틸실록산](알드리치 Cat. No. 480320) 및 0.60 중량%의 Synperonic NP30 (플루카 Cat. No 86209)으로 구성되었다. 재료를 손으로 진탕하여 혼합하였다. 약 3 ml의 재료를 기재 재료의 8.5"×11" 샘플의 한 쪽 가장자리 전체에 증착시키고, 와이어로 싼 막대기를 사용하여 막 전체에 펼쳐서 공칭 12 마이크로 (습윤) 두께의 코팅을 생성시켰다. 샘플을 약 1 분 동안 실온 및 실내 습도 조건에서 건조시켰다.

[0120] 초음파 분산 시스템을 사용하여 하기 재료를 철저히 혼합하여 에멀션을 제조하였다.

성분	%
Byk 410	0.282%
Span 60	0.161%
시클로헥사논	5.073%
아닐린	0.093%
톨루엔	57.167%
은 나노 입자 (Cima NanoTech P204)	4.025%
수상	33.199%
총	100.000%

[0121]

[0122] 상기 표에 있는 수상계는 그 자체로 수중 0.02 중량%의 BYK 348 용액으로 구성되었다.

[0123]

약 3 ml의 재료를 상기 기재한 바의 프라이머로 코팅된 기재 재료의 8.5"×11" 샘플의 한 쪽 가장자리 전체에 증착시키고, 와이어로 뾰 막대기를 사용하여 막 전체에 펼쳐서 공칭 30 미크론 (습윤) 두께의 코팅을 생성시켰다. 샘플을 약 90 초 동안 실온 및 실내 습도 조건에서 건조시켰다. 이어서 이를 2 분 동안 150℃ 오븐에 넣었다.

[0124]

이 단계에서, PET 기재 상의 투명한 전도성 막을 생성시켰다. 이후의 단계는 막의 충전 및 이동을 가능하게 한다.

[0125]

LUV04(타이완 소재의 지금의 선택)(PET 상에 경질 코팅을 제조하기 위한 아세트산에틸 용액 중 아크릴 단량체 및 광 개시제로 구성된 32.17% 고체)를 Mayer 막대기 #10을 이용하여 U46의 제2 기재 상에 도포하였다. 이 코팅으로부터의 용매를 실험실 후드에서 건조시킨 후, 이 코팅된 기재를 30 초 동안 150℃에서 가열하였다.

[0126]

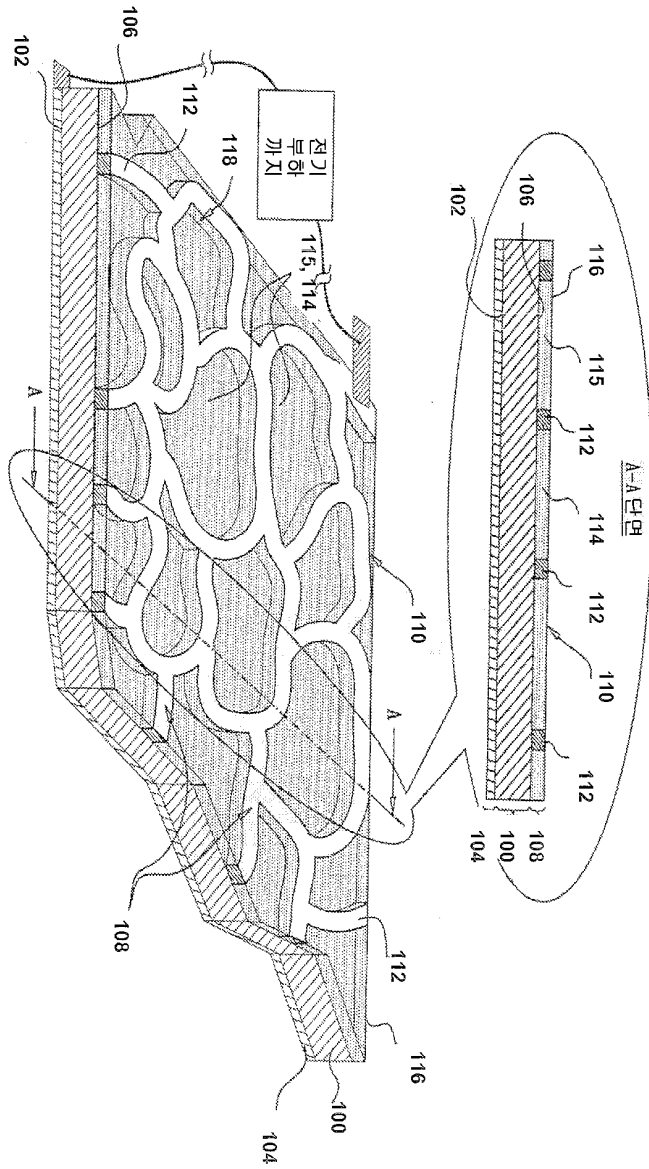
LUV04 코팅된 기재 및 투명한 전도성 메쉬 기재를 Prolam Photo 6 Roller Laminator를 이용하여 함께 적층하였다. 라미네이션 조건은 130℃ 및 라미네이터 속도 6이었다. 이어서 적층된 샘플을 5 분 동안 254 nm 파장의 UV 램프 하에서 경화시켰다. UV 경화 후, 막을 손으로 수동 스트리핑하였다. 투명한 전도성 코팅을 LUV04 코팅된 기재 상에 이동시키고, 패턴의 셀을 접착제 재료로 충전하였다. 이 이동시킨 막을 추가 5 분 동안 재차 UV 램프 하에 두어 LUV04 성분을 완전히 중합시켰다. 그 다음, 샘플을 1 내지 2 분 동안 1M HCl 용액에 침지시키고, 증류수로 세정한 후, 2 분 동안 150℃에서 건조시켰다. 이동시킨 샘플의 시트 저항은 간격 4 내지 10 Ω/□이었다. 모든 샘플은 테이프 시험 및 펜으로 긁기 후에도 저항에 변화가 없었다.

[0127]

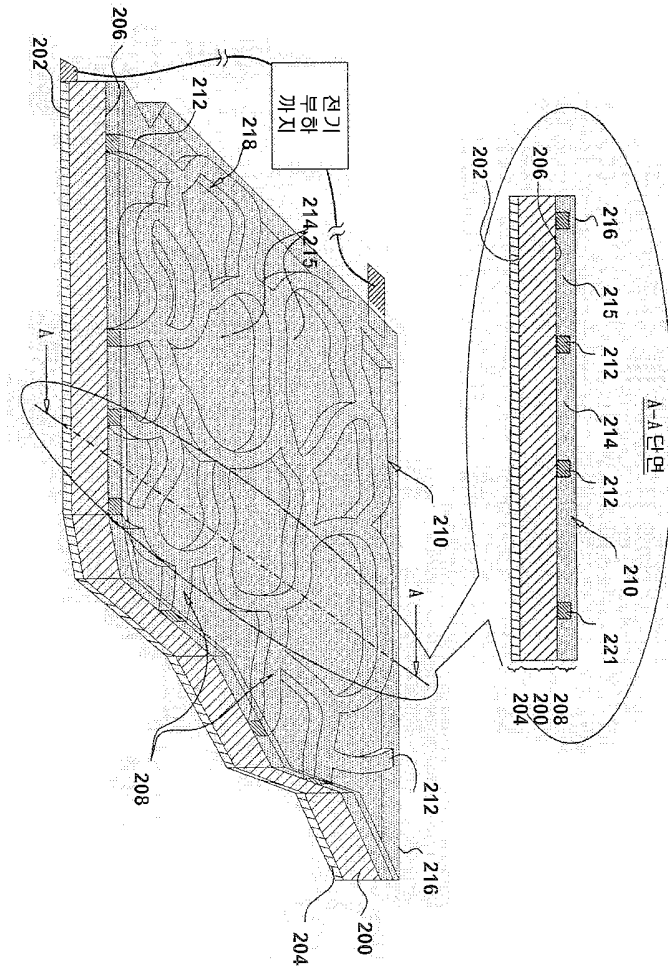
다른 기재로 이동시킨 후, 접착제로 구성된 충전제를 포함하는 투명한 전도성 재료의 주사 전자 현미경 사진을 도 9에 나타냈다.

도면

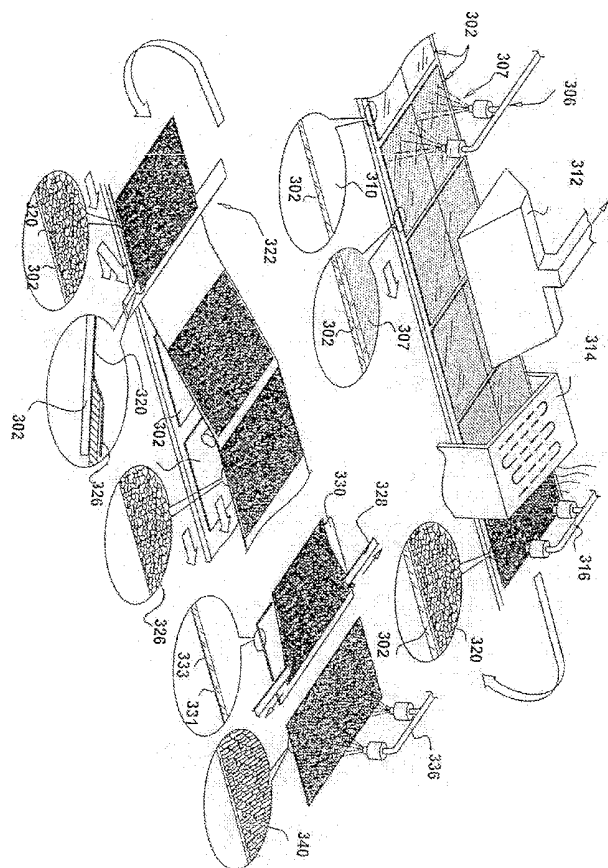
도면1



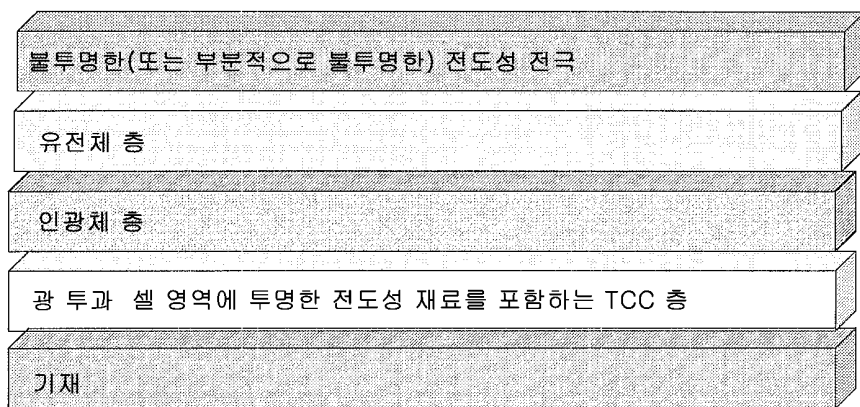
도면2



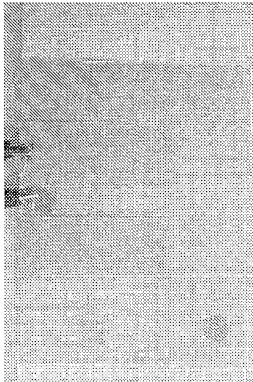
도면3



도면4

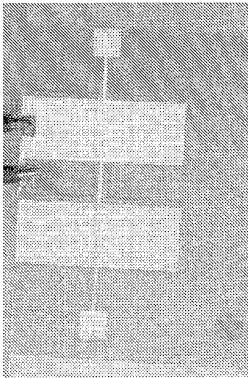


도면5



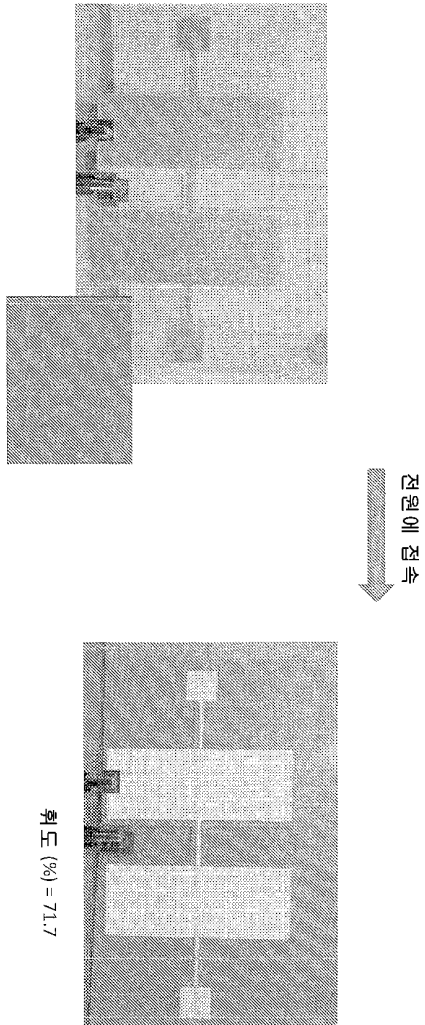
실시예 1에 따른 소자

전면에 전속
↓

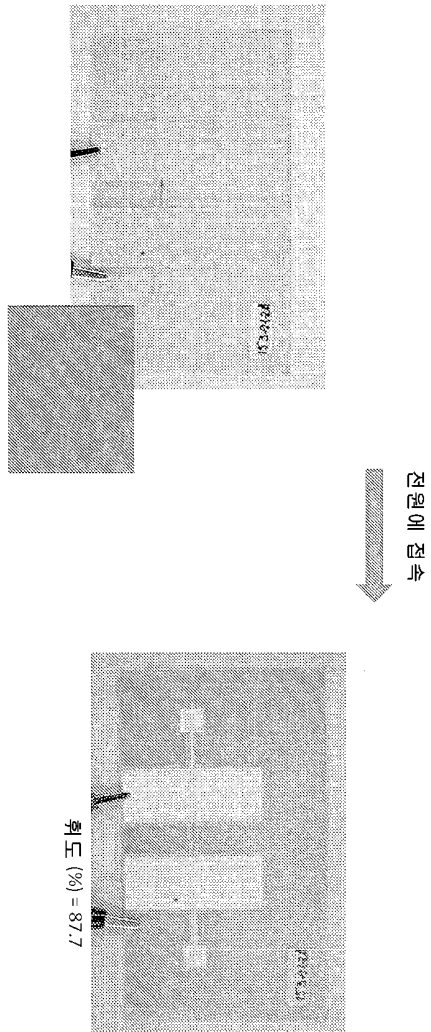


투도 (%) = 41.3

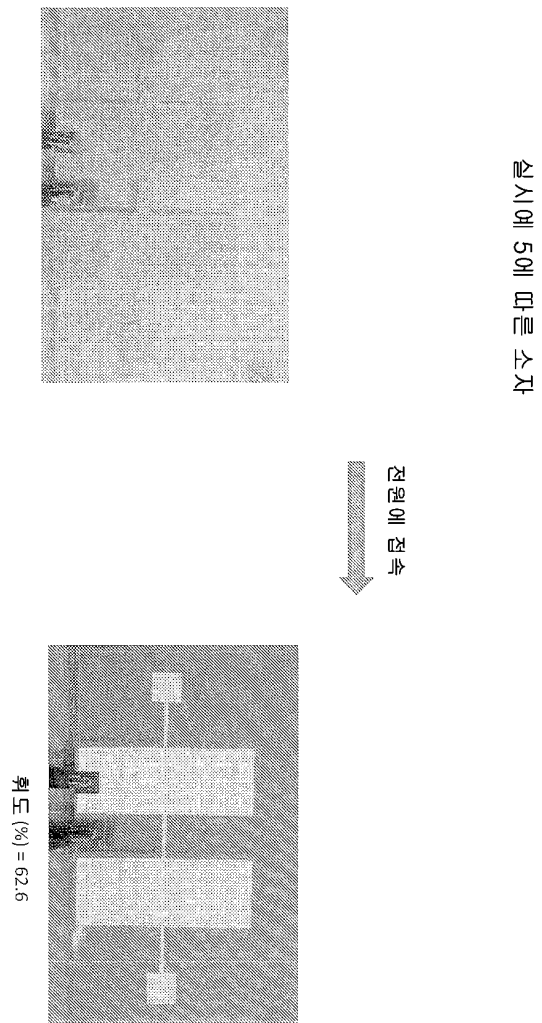
도면6



도면7



도면8



도면9

