



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0080423
(43) 공개일자 2019년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 7/20 (2018.01) B05D 1/18 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
H01L 29/772 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09D 7/20 (2018.01)
B05D 1/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0182858

(22) 출원일자 2017년12월28일

심사청구일자 2017년12월28일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

박영돈

인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 12, 송도
코오롱 더 프라우 2단지

김건우

경기도 의정부시 평화로244번길 25 유원아파트
1708호

(74) 대리인

차준용

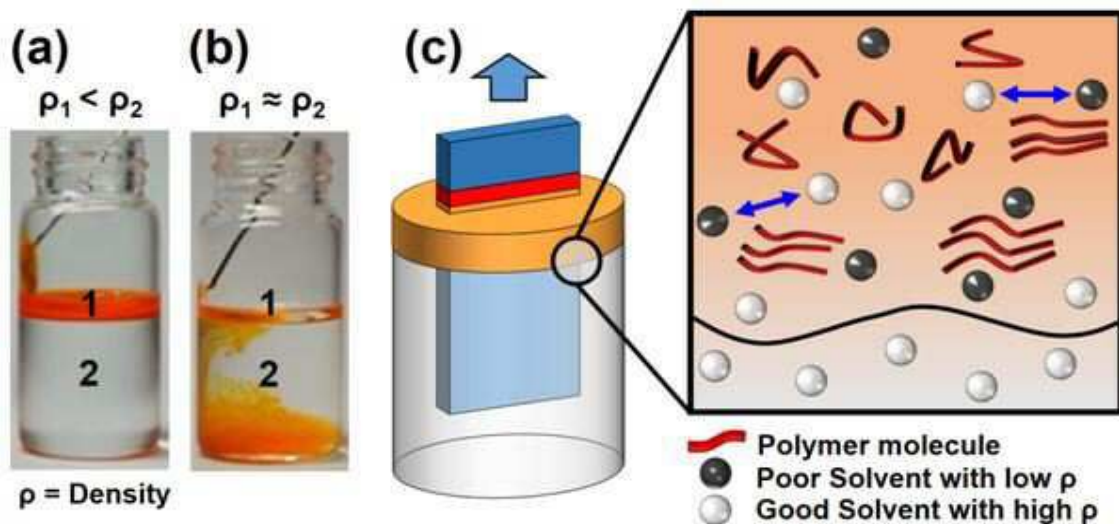
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 2상 딥코팅용 조성물 및 이를 이용한 고분자 박막의 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 2상(Bi-phasic) 딥코팅용 조성물 및 이를 이용한 반도체 고분자 박막의 형성 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 밀도가 높은 양용매를 아래쪽에 위치시키고, 밀도가 낮은 한계성 용매에 P3TH를 용해시켜 위쪽에 위치시켜, 두 용매의 용해 파라미터 차이로 인한 용매 상호작용에 의하여 균일하면서도 결정성이 높은 박막을 얻을 수 있고, 이를 채용한 소자의 전기적 성능을 크게 향상시킬 수 있는 반도체 고분자 박막의 형성 방법, 이를 통해 형성된 반도체 고분자 박막, 및 이를 포함한 전계효과 트랜지스터(FETs)에 관한 것이다. 본 발명의 2상 딥코팅 시스템은 1상의 경우보다 용질의 양을 획기적으로 줄일 수 있으며, 하부 용매를 달리하여 코팅 용액의 안정성 및 박막 표면의 결정화도를 조절할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B05D 7/24 (2013.01)

H01L 21/02118 (2013.01)

H01L 29/772 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1D1A1B03931906

부처명 교육부

연구관리전문기관 인천대학교 산학협력단

연구사업명 일반연구자 지원사업

연구과제명 상분리가 조절된 MOF/공액고분자 혼성박막 기반의 고성능 기체센서 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인천대학교

연구기간 2016.11.01 ~ 2019.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

고밀도 염소화 양용매는 하부에 위치하고,

저밀도 반도체 고분자 용액은 상기 양용매 상부에 위치하여 상기 양용매와 고분자 용액은 상분리(phase separation)가 일어나 계면이 형성된 2상 딥 코팅용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고밀도 염소화 양용매는 클로로포름, 클로로벤젠 또는 디클로로벤젠 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 2상 딥 코팅용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 반도체 고분자 용액은 한계성 용매(Marginal solvent)인 자일렌(Xylene)에 폴리사이오펜(Polythiophene)을 용해시킨 것을 특징으로 하는 2상 딥 코팅용 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 폴리사이오펜은 폴리(3-헥실사이오펜)(Poly(3-hexylthiophene); P3HT)인 것을 특징으로 하는 2상 딥 코팅용 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 폴리사이오펜은 고분자 용액에 대하여 0.7 부피% 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 2상 딥 코팅용 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상부 용매와 하부 용매의 밀도차이는 0.25g/cm^3 이상인 것을 특징으로 하는 2상 딥 코팅용 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상부 용매와 하부 용매의 한센 용해도 파라미터(Hansen solubility parameter)의 차이는 0.9 내지 2.4인 것을

특징으로 하는 2상 딥 코팅용 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 계면에서는 염소화 양용매와 고분자 용매가 혼합되어 반도체 고분자의 용해도-유도 응집(solubility-induced aggregation)이 일어나는 것을 특징으로 하는 2상 딥 코팅용 조성물.

청구항 9

폴리사이오펜을 자일렌에 혼합하여 85 ~ 90℃로 가열하여 폴리사이오펜 용액을 제조하는 단계;

용기에 고밀도 염소화 양용매를 첨가하는 단계;

폴리사이오펜 용액을 상기 양용매와 계면을 형성하도록 양용매 위에 적하하여 2상 딥 코팅 용액을 제조하는 단계;

상기 2상 딥 코팅 용액에 기판을 침지시키는 단계;및

상기 기판을 회수하는 단계를 포함하는 반도체 고분자 박막의 형성 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 기판의 회수 속도가 증가할수록 반도체 고분자 박막의 두께가 증가하는 것을 특징으로 하는 반도체 고분자 박막의 형성 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

염소화 양용매가 클로로포름인 경우, 상기 2상 딥 코팅 용액을 제조한 후 3분 이내의 숙성 시간을 갖는 것을 특징으로 하는 반도체 고분자 박막의 형성 방법.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 의하여 형성된 반도체 고분자 박막.

청구항 13

제12항에 따른 반도체 고분자 박막을 포함하는 전계효과 트랜지스터(Field-Effect Transistors; FETs).

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 2상(Bi-phasic) 딥코팅용 조성물 및 이를 이용한 반도체 고분자 박막의 형성 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 밀도가 높은 양용매를 아래쪽에 위치시키고, 밀도가 낮은 한계성 용매에 P3TH를 용해시켜 위쪽에 위치시켜, 두 용매의 용해 파라미터 차이로 인한 용매 상호작용에 의하여 균일하면서도 결정성이 높은 박막을

[0001]

을 수 있고, 이를 채용한 소자의 전기적 성능을 크게 향상시킬 수 있는 반도체 고분자 박막의 형성 방법, 이를 통해 형성된 반도체 고분자 박막, 및 이를 포함한 전계효과 트랜지스터(FETs)에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 유기 전계효과 트랜지스터(OFETs)는 유연하고, 착용할 수 있고, 생체 적합형 전자 기기에 적용할 수 있기 때문에 지난 20년 동안 광범위하게 연구되어 왔다. 전자 프린팅(Electronics printing)은 저비용 솔루션 프로세스로 정교한 회로를 사용하여 넓은 영역에 걸쳐 통합된 OFET를 신속하게 제조할 수 있는 유망한 기술이다. 예를 들어, 닥터 블레이드 코팅, 바 코팅, 잉크젯 프린팅 및 딥 코팅과 같은 전자 장치 제조를 위한 다양하고 신뢰성 있는 솔루션-프린팅 기술이 개발되었다. 이러한 기술은 OFET 장치에서 효율적인 전하 수송을 보장하는 분자 배향뿐만 아니라 균일하고 부드러운 형태 및 바람직한 결정 구조를 갖는 고분자 박막을 생성하도록 최적화되었다.
- [0004] 이러한 솔루션 처리 방법 중 딥 코팅 기술은 학술 연구 및 산업 생산에 광범위하게 활용되었다. 딥 코팅 기술로 가능한 미세 조정은 다양한 곡선형 템플릿에서 낮은 거칠기(roughness)를 갖는 균일한 대면적(large-area) 고분자 박막의 제조뿐만 아니라 효율적인 전하 캐리어 이송을 위한 공액 고분자(conjugated polymer)의 자기 조립을 가능하게 한다.
- [0005] 그러나 딥 코팅 공정은 사용 범위가 제한되고, 일반적으로 저장조를 채우기 위해 다량의 고분자 용액이 필요하므로 규모의 확장을 어렵게 만드는 결점이 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해, 상분리(phase-separated) 용매 시스템을 사용하는 2상(bi-phasic) 딥 코팅으로 알려진 새로운 딥 코팅 방법이 개발되었다. 2상(bi-phasic) 딥 코팅에서는 화학 용액의 쓸데없는 주요 부분이 무한히 재사용 가능한 불활성(inert) 액상으로 대체된다. 이러한 구성에서, 넓은 표면의 코팅은 최소 용액 부피로 달성될 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) Hye Su Kim, Jin Yeong Na, Yeong Don Park. Polym. Kor. (2014) 38, 188.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 2상(bi-phasic) 딥 코팅을 하기 위해서는 안정된 2상 상태(state)를 형성할 수 있는 적절한 용매의 쌍(pair)을 선택하는 것이 중요하다. 이러한 2상 상태(state)는 저밀도 용매와 고밀도 용매를 사용하여 형성될 수 있다. 비록 2상 상태가 오랫동안 안정되어 있더라도, 한 쌍의 용매는 2상 계면(interface)에서 어느 정도 혼합될 것이다. 이는 상부 용액(upper solution)에 용해된 고분자 물질이 저지상(low-lying phase)의 용매에 의해 영향을 받는다는 것을 의미한다. 결정성 고분자의 분자 구조와 이의 용액 상태에서 자기 조립(self-assembly)은 생성된 막 형태뿐만 아니라 분자 배열에도 영향을 미칠 수 있다. 따라서 밀도가 높은 용매를 아래에, 밀도가 낮은 용매를 위쪽에 위치시킨 2 상 상태에서의 효과를 연구하는 것은 매우 중요하며, 지금까지 거의 연구되지 않았다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은 고밀도 염소화 양용매는 하부에 위치하고, 저밀도 반도체 고분자 용액은 상기 양용매 상부에 위치하여 상기 양용매와 고분자 용액은 상 분리(chase separation)가 일어나 계면이 형성된 2상 딥 코팅용 조성물을 제공한다.
- [0011] 본 발명자는 2상 딥 코팅에서 하부 2차 용매의 변화가 상부 공액 고분자 박막에 미치는 영향을 체계적으로 조사하였다. 본 발명자는 클로로포름(CF), 클로로벤젠(CB) 및 디클로로벤젠(DCB)의 세 가지 염소화 용매를 비교하였

으며, 이들은 밀도가 높고 한센 용해도 파라미터가 서로 다르기 때문에 하부 용매로 선택되었다.

[0012] 자일렌(Xyl)은 밀도가 낮은 상층 용매로 선택되었으며, 이는 상기 반도체 고분자를 용 고온에서 완전히 용해시킨다.

[0013] 상기 반도체 고분자로 폴리티오펜(Polythiophene), 더욱 상세하게는 알킬 측쇄를 함유하는 폴리티오펜, 예를 들어 폴리(3-알킬사이오펜), 바람직하게는 폴리(3-헥실사이오펜)(Poly(3-hexylthiophene); P3HT)을 사용할 수 있다. 상기 폴리(3-알킬사이오펜) 분자는 견고한 방향족(고리형) 백본 및 사이오펜의 3-위치에 존재하는 가용성 알킬 사슬로 구성된다. 본 발명에 따르면, 상부 용매와 하부 용매의 밀도차이는 0.25g/cm^3 보다 커야한다. 두 용매의 밀도 차이가 충분히 크지 않으면 두 용매 사이의 계면이 붕괴되어 불안정한 2상 시스템이 되기 때문이다. 상기 밀도차이는 크면 클수록 효과적이다.

[0014] 상부 용매와 하부 용매의 한센 용해도 파라미터(Hansen solubility parameter)의 차이는 0.9 내지 2.4인 것이 바람직하다. 상기 계면에서는 염소화 양용매와 고분자 용매가 혼합되어 반도체 고분자의 용해도-유도 응집(solubility-induced aggregation)이 일어나야 하는데 한센 용해도 파라미터의 차이가 커지면 상부 용매와 하부 용매가 충분히 혼합되지 않기 때문이다.

[0016] 본 발명의 다른 실시 예에 따르면, 폴리티오펜을 자일렌에 혼합하여 85 ~ 90℃로 가열하여 폴리티오펜 용액을 제조하는 단계; 용기에 고밀도 염소화 양용매를 첨가하는 단계; 폴리티오펜 용액을 상기 양용매와 계면을 형성하도록 양용매 위에 적하하여 2상 딥 코팅 용액을 제조하는 단계; 상기 2상 딥 코팅 용액에 기판을 침지시키는 단계; 및 상기 기판을 회수하는 단계를 포함하는 반도체 고분자 박막의 형성 방법을 제공한다. 적하 단계는 폴리티오펜 용액을 한꺼번에 넣어 상기 용매들 간의 경계면이 흐트러지게 혼합되는 것보다 경계면이 안정적으로 유지되도록 한 방울씩 떨어뜨리면서 서서히 넣어주는 적하 방식(add dropwise)이 좋다.

[0017] 상기 기판의 회수 속도는 1~10 mm/s인 것이 바람직하며, 염소화 양용매가 클로로포름인 경우, 상기 2상 딥 코팅 용액을 제조한 후 3분 이내의 숙성 시간을 갖는 것이 바람직하다. 염소화 양용매가 클로로포름인 경우에는 3분 이상의 용매 숙성 시간으로 처리된 박막은 수백 마이크로미터 크기로 P3HT 침전물을 함유하고 있어 균일한 박막 피복(coverage)을 거의 달성하지 못하기 때문이다.

[0018] 본 발명의 다른 실시 예에 따르면, 상기와 같은 방법에 따라 형성된 반도체 고분자 박막, 및 이를 포함하는 전계효과 트랜지스터(Field-Effect Transistors; FETs)가 제공된다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면 용해 파라미터 차이에 의한 용매 교환에 의하여 적은 고분자 용액으로 높은 결정성 박막을 제조할 수 있어 1상의 딥코팅 방법에 비하여 용질의 양을 획기적으로 줄일 수 있고, 박막 표면의 균일성과 더불어 박막 내의 분자정렬성, 결정화도, 전하 운반체 수송(전하 이동도) 및 고분자 FETs 소자의 성능을 크게 향상시킬 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 2상 코팅 시스템은 하부 용매를 달리하여 박막 표면의 결정화도 및 코팅 용액의 안정성을 조절할 수 있는 장점이 있다.

[0022] 따라서 본 발명의 2상 딥 코팅 방법은 광범위한 상업적 응용을 위해 견고하고 효과적인 유기 전자 장치의 설계 및 개발에 중요한 이점을 제공할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 (a) 상부 및 하부 용매의 밀도 차이가 큰 경우; (b) 상부 및 하부 용매의 밀도 차이가 작은 경우의 2상 시스템 사진이며; (c)는 2상 시스템의 계면에서 용매 내부 혼합의 개략도이다.

도 2는 다양한 에이징 시간 이후 P3HT를 포함하는 Xyl/CF, Xyl/CB 및 Xyl/DCB 2상 시스템, 및 자일렌의 사진이다.

도 3a는 다양한 시효 시간 이후 염소화 용매로 희석된 미리 용해된(pre-dissolved) P3HT:Xyl 용액의 사진이고,

도 3b 내지 3e는 P3HT 회석 용액의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸다((b) Xyl/CF, (c) Xyl/CB, (d) Xyl/DCB, (e) Xyl only).

도 4a는 2상 용매 Xyl/CF, Xyl/CB 및 Xyl/DCB로 딥 코팅된 P3HT 박막의 표준화된 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타내고, 삽화도(inset)는 (0-0)과 (0-2) 피크의 강도 비율을 나타낸다. 도 4b는 2상 시스템으로부터의 딥 코팅 박막의 회수 속도의 함수로서 (0-0) 및 (0-1)의 피크 강도의 비율을 나타내고, 삽화는 딥 코팅 박막의 회수 속도에 따른 엑시톤 대역폭(W)의 변화를 나타낸다. 도 4c는 2상 용매 Xyl/CF, Xyl/CB 및 Xyl/DCB로 딥 코팅된 P3HT 박막의 원자력 현미경 사진이다.

도 5는 1~10 mm/s 범위의 회수 속도에서 2상 용매 (a) Xyl/CF, (b) Xyl/CB 및 (c) Xyl/DCB로 딥 코팅된 P3HT 필름의 UV-Vis 흡수 스펙트럼과 (d) 다양한 회수속도에서 2상 시스템으로 딥 코팅된 P3HT 필름의 두께를 나타낸다.

도 6은 다양한 시효시간 동안 2상 용매 Xyl/CF, Xyl/CB 및 Xyl/DCB로 딥 코팅된 P3HT 박막의 광학 현미경 사진이다.

도 7a 내지 7c는 1~10 mm/s 범위의 회수 속도에서 2상 용매 (a) Xyl/CF, (b) Xyl/CB 및 (c) Xyl/DCB로 딥 코팅된 P3HT 필름의 선형(왼쪽 축) 및 로그(오른쪽 축) 스케일에서 게이트 전압 대 드레인 전류의 플롯을 나타내며 (고정 드레인 전압 -80V), 도 7d는 다양한 회수 속도에 따른 2상 용매로 딥 코팅된 P3HT 박막의 평균 전계효과 이동도의 변화를 나타내고, 삽화는 시효 시간에 따른 평균 전계효과 이동도의 변화를 나타낸다.

도 8은 두 용매 간의 HSP 차이가 2상 시스템 및 고분자 응집체에서의 내부혼합에 어떻게 영향을 미치는지에 대한 개략도이다.

도 9는 1 내지 10 mm / s 범위의 다양한 회수 속도에 대하여 2상 용매에서 딥 코팅된 P3HT 필름의 577nm에서 표준화된 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸다((a) Xyl/CF, (b) Xyl/CB 및 (c) Xyl/DCB).

도 10은 2상 시스템에서 딥 코팅된 박막의 로그(두께) 대 로그(회수 속도)의 플롯을 나타낸다.

도 11은 1 내지 10분의 숙성 시간 및 10 mm/s의 회수 속도조건에서 2상 시스템으로 딥 코팅된 P3HT 박막의 선형(왼쪽 축)과 로그(오른쪽 축) 스케일에서 -80V의 고정 드레인 전압에 대한 게이트 전압 대 드레인 전류 플롯이다((a) Xyl/CB 및 (b) Xyl/DCB).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0027] 실시예: 폴리사이오펜 박막 및 OFET의 제조

[0028] Rieke Metals, Inc.로부터 입수한 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT, Mw = 37 kDa)을 추가적인 정제 없이 사용하였다. 고도로 도핑된 n-타입 Si 웨이퍼를 트랜지스터 기판뿐만 아니라 게이트 전극으로 사용하였다.

[0029] 300nm 두께의 열적으로 성장된 SiO₂ 층을 게이트 유전체를 사용하였다. 기판(Substrate)을 아세톤 및 에탄올에서 30분 동안 초음파를 이용하여 세척한 후 진공 하에서 밤새 건조시켰다.

[0030] 헥사메틸디실라잔(HMDS)(Aldrich)을 각 SiO₂/Si 기판에 스핀 코팅을 통해 도포하고 각 유전체층과 유기 활성층 사이의 유기 중간층 물질로 사용 하였다.

[0031] 3mL 바이알을 고밀도 용매 CF, CB 및 DCB로 채웠다.

[0032] 그 다음 0.2 mL의 P3HT 용액(0.7 부피%)을 각 고밀도 용매의 표면에 조심스럽게 적하하였다. Xyl:P3HT 용액은 90℃에서 15 분간 교반하여 용해를 완결시켰다.

[0033] 주어진 2상 시스템을 여러 시간 동안 숙성시킨 후, 기판을 다양한 속도(1, 3, 5, 7, 10 mm/s)로 2상 용액으로 회수하였다.

[0034] 소스 및 드레인 전극은 섀도우 마스크를 통해 금(Au)을 증발시킴으로써 P3HT 층 상에 증착되었다. 동일한 P3HT 필름을 UV-vis 흡수 측정을 위해 Si 기판 대신 투명 유리 기판에 제조하였다.

[0036] **실험조건**

[0037] UV-vis 흡광도 스펙트럼은 UV-vis 분광 광도계(Thermo Scientific, Genesys 10S)를 사용하여 기록하였다.

[0038] P3HT 박막의 두께는 엘립소미터(J. A. Woollam Co. Inc.)로 측정하였다.

[0039] 박막의 모폴로지는 원자현미경(AFM)(Multimode 8, Bruker) 및 광학현미경(OM; OLYMPUS BX51)를 사용하여 관찰하였다.

[0040] OFET의 전기적 성능은 반도체 분석기(Keithley 4200-SCS)를 이용하여 실온 및 진공 상태에서 측정 하였다.

[0041] 전계효과 이동도는 드레인 전류(I_D) 대 게이트 전압(V_G)의 트랜스퍼 플롯으로부터 포화 영역에서 하기의 식에 의거하여 계산하였다.

[0042]
$$I_D = \frac{WC_i}{2L} \mu (V_G - V_T)^2$$

[0043] 여기서 W와 L은 각각 트랜지스터 채널 폭(1000 μ m)과 길이(100 μ m)이다. μ 는 정공 이동도(hole mobility)이다. V_T 는 문턱 전압이고, C_i 는 이산화 실리콘 게이트 유전체의 단위 면적당 커패시턴스이다($10.8 \times 10^{-9} \text{ Fcm}^{-2}$).

[0045] **실험예**

[0046] (1) 2상 딥 코팅 공정을 위한 용매 테스트

[0047] 본 발명자는 세가지의 다른 용매인 클로로포름(CF), 클로로벤젠(CB) 및 디클로로벤젠(DCB)을 2상 딥코팅 공정에서 고밀도를 갖는 하부 용매로 테스트하였으며, 저밀도의 상부 용매는 자일렌(Xylene)을 사용하였다. 하부 용매와 상부 용매의 밀도의 차이는 0.25 gcm^{-3} 보다 크다.

[0048] 본 발명자는 P3HT:Xy1 용액이 고밀도의 하부 용매 위에 첨가될 때 형성된 2 상 용액 상태를 조사하였다(도 1a).

[0049] 고밀도 용매인 CF, CB 및 DCB에 P3HT:Xy1 용액을 첨가하여 형성된 2상 상태는 육안으로 보았을 때 모두 안정한 것으로 확인되었다. 두 용매의 밀도 차이가 충분히 크지 않으면 두 용매 사이의 계면이 붕괴되어 불안정한 2상 시스템이 된다(도 1b).

[0050] 그러나 두 가지 상이한 용매가 2상 계면에서 만날 때마다 일부 용매의 내부혼합(intermixing)이 발생하고, 이는 용액 상태에서 고분자 응집에 영향을 미치며 나아가 기판 위에 코팅 이후 박막 상태의 분자 구조에도 영향을 미친다(도 1c).

[0051] 고분자 배열에 대한 하부 및 상부 용매 사이의 상호작용 효과를 시각적으로 체계적으로 특성화하기 위하여, 본 발명자는 밀도가 낮은 용매로 자일렌을 선택하였다. P3HT는 Xy1에 대하여 중간(intermediate) 용해도를 갖으며, 시간이 지남에 따라 용액 상태에서 P3HT 응집(aggregation)이 유도된다.

[0053] (2) 2상 시스템에서 P3HT의 흡광도 변화

[0054] 2상 시스템에서 P3HT 용액의 색상 변화를 시간의 함수로 모니터링 하였다(도 2).

[0055] P3HT는 자일렌에 중간 용해도를 가지고 있기 때문에 상부 용매는 완전히 용해되도록 가열해야 한다. 그 다음 상온에서 고분자 응집체가 형성되면서 자일렌 용액의 색이 주황색에서 보라색으로 변하게 된다.

[0056] P3HT:Xy1/CF 2상 용액 상태가 형성된 후, P3HT:Xy1 용액의 색상은 2~3분 내에 주황색에서 암갈색으로 변한다. 그러나 Xy1/CB 및 Xy1/DCB 2상 시스템의 경우에는 10분이 지나도 색 변화가 관찰되지 않았다.

[0057] 2 상 Xy1/염소화(chlorinated) 용매 시스템에서 P3HT 용액의 흡수 스펙트럼을 관찰하였다.

[0058] 부피비가 0.7:1인 사전 용해된 P3HT:Xy1 용액을 염소화 용매 CF, CB 및 DCB에 첨가했다(도 3a). 도 3b는 Xy1/CF 용매의 경우 분자간 상호 작용과 관련된 흡수 피크가 시간에 따라 그 강도가 증가하는 것을 보여준다.

- [0059] 이러한 변화는 P3HT 응집이 시간에 따라 증가한다는 것을 보여주는 순수한 Xyl 용액의 스펙트럼 변화와 일치한다. 이러한 결과는 Xyl/CF 혼합 용매의 사용이 순수한 자일렌 용매와 유사한 범위에서 P3HT 분자의 응집을 유도한다는 것을 나타낸다. 한편, Xyl/CB 및 Xyl/DCB의 흡수 스펙트럼은 시간이 지나도 변화가 없었다.
- [0060] 이러한 결과는 HSP(Hanssen solubility parameter)를 사용하여 설명할 수 있다. 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 HSP 차이 $\Delta \delta$ (MPa^{1/2}) 는 Xyl/CB(1.5) 및 Xyl/DCB(2.4)보다 Xyl/CF(0.9)에서 더 작게 나타난다.
- [0061] 따라서, 상부 자일렌 용매는 하부 용매 CF와 강하게 혼합될 것으로 예상되고, 이는 P3HT 분자가 용해도-유도 응집(solubility-induced aggregation)이 발생하도록 유도한다. 대조적으로, CB 및 DCB는 CF만큼 Xyl과 혼합될 것으로 예상되지 않으므로 완전히 가용화된 상태를 유지한다.
- [0063] (3) 회수 속도에 따른 박막의 흡광도 변화
- [0064] 도 4a는 1분의 숙성시간(aging time) 후 5 mm/s의 회수 속도(withdrawal speed) 조건에서 Xyl/CF, Xyl/CB 및 Xyl/DCB의 2상 용액으로 딥 코팅된 P3HT 박막 흡수 스펙트럼을 도시한다. 3분이 지나면 P3HT가 Xyl/CF 2 상 시스템에서 침전되기 때문에, 딥 코팅은 3분 이내의 용매 숙성시간 동안 수행되었다.
- [0065] 580 및 608nm에서의 P3HT 박막의 흡수 피크는 분자간 상호 작용, 특히 $\pi-\pi$ 전이에 기인하며, 527nm의 (0-2) 피크에 대한 608nm의 (0-0) 피크 강도 비율은 결정화도와 상관 관계가 있다.
- [0066] 605nm에서의 분자간 흡수 피크의 강도는 Xyl/CB 및 Xyl/DCB에서 처리된 박막보다 Xyl/CF로 처리된 박막에서 더 크게 나타났다.
- [0067] 본 발명자는 (0-0) 및 (0-2) 피크의 강도의 비율이 Xyl/CF 박막에서 가장 높고, Xyl/DCB 박막에서 가장 낮다는 것을 발견하였다. 이러한 결과는 2상 용매로 딥-코팅된 박막의 구조가 용액 상태에서 고분자의 분자 형태(conformation)에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 나타낸다.
- [0068] Xyl/CF 2상 시스템에서 용매의 내부혼합(intermixing)은 생성된 P3HT 박막의 성질에 강한 영향을 미치는 P3HT 사전 응집을 유도한다. 대조적으로, Xyl/DCB 시스템에서 DCB 용매는 Xyl에 의한 P3HT 결정의 유도를 제한하고, 결과적으로 얻어진 박막은 높은 비등점에도 불구하고 약한 결정화를 나타낸다.
- [0070] 딥 코팅된 박막 결정성의 회수 속도에 대한 의존성을 평가하기 위해, Xyl/염소화 용매 2상 시스템으로 처리된 P3HT 박막의 정규화된 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 비교 하였다(도 9).
- [0071] P3HT 분자가 응집하여 결정 구조를 형성할 때, 558 및 608nm에서 분자간 전자 구조로 유래된 진동(vibronic) 밴드가 나타난다. Xyl/CF에서 처리된 P3HT 박막의 흡수 스펙트럼은 분자간 진동 밴드 중 하나인 608nm에서 강하게 뚜렷한 (0-0) 전이 피크를 포함하며, 이는 P3HT 사슬의 잘 배열된 응집체의 형성을 나타낸다.
- [0072] 그러나 Xyl/CB에서 처리된 P3HT 박막의 흡수 스펙트럼에서 608nm의 (0-0) 피크는 약간 낮은 강도를 갖는다. 또한 Xyl/DCB에서 처리된 P3HT 박막의 스펙트럼에서 610nm의 (0-0) 피크는 약하게 나타난다. 이러한 결과는 모든 처리된 박막의 흡수 스펙트럼에서 진동 피크의 세기는 회수 속도와 무관하다는 것을 의미한다.
- [0073] 흡수 스펙트럼에서 낮은 에너지 밴드는 분자 내 및 분자간 배열(ordering)과 관련된 고분자 사슬 컨쥬게이션 길이에 대한 정보를 제공한다. Spano 모델을 사용하고 결정질 영역이 약하게 상호 작용하는 H-응집체(H-aggregate)로 구성되었다고 가정할 때, A_{0-0} 및 A_{0-1} 진동 밴드는 자유 엑시톤 대역폭(free exciton bandwidth) (W)을 계산하는데 적합할 수 있으며, 이는 [수학식 1]에 의하여 개별 고분자 사슬의 컨쥬게이션 길이와 관련이 있다.

[0075] [수학식 1]

$$\frac{A_{0-0}}{A_{0-1}} \approx \frac{n_{0-0}}{n_{0-1}} \left(\frac{1 - 0.24W/E_p}{1 + 0.073W/E_p} \right)^2$$

[0076]

[0078] 여기서 A_{0-0} 및 A_{0-1} 은 각각 (0-0) 및 (0-1) 전이의 강도이고, E_p 는 대칭 비닐 스트레치(symmetric vinyl stretch)의 진동 에너지이다(180 meV로 가정).

[0080] Xy1/CF, Xy1/CB, 및 Xy1/DCB로부터 딥 코팅된 박막에 대하여 산출된 W 값을 도 4b에서 비교 하였다. Xy1/CF로 처리된 박막의 W 값은 회수 속도에 관계없이 일정하다(0.043 eV).

[0081] 대조적으로 Xy1/CB 및 Xy1/DCB로 처리된 박막은 Xy1/CF로 처리된 박막보다 더 높은 0.052 eV 및 0.061 eV의 W 값을 갖는다. 이러한 결과는 더 많은 혼합을 일으키는 2상 용매, 즉 Xy1/CF가 CB 및 DCB를 함유하는 2상 용매보다 더 긴 컨쥬게이션 길이와 더 강한 $\pi-\pi$ 상호 작용을 갖는 P3HT를 형성할 수 있다는 것을 나타낸다.

[0083] (4) AFM 상 이미지

[0084] 원자력 현미경(AFM)은 딥 코팅된 P3HT 박막의 표면 형태를 결정하는데 사용되었다(도 4c).

[0085] 3개의 박막을 5 mm/s 로 Xy1/CF, Xy1/CB 및 Xy1/DCB에서 회수하였다. AFM 이미지는 Xy1/CF 처리 P3HT 박막이 길이가 300nm 이상 잘 배열된 두꺼운 나노 와이어를 포함하고 있음을 명확하게 보여준다.

[0086] 반면에 Xy1/CB 및 Xy1/DCB로 처리된 박막은 결정질 라멜라 층상(crystalline lamellar packed phase)의 작은 영역을 포함한다. Xy1/CF로 처리된 박막의 섬유(fibrillar) 결정질 형태는 상온에서 Xy1에 대한 P3HT의 낮은 용해도로 인한 용해도-매개 결정화로부터 유래될 수 있다.

[0087] 이 결과는 UV-Vis 결과와 일치하며, 2상 딥 코팅 공정에서 P3HT의 결정화는 계면에서의 상부 및 하부 용매의 혼합에 의하여 크게 영향을 받는다는 것을 나타낸다.

[0088] 마지막으로, HSP 용해도 파라미터에서 가장 작은 차이가 Xy1/CF 용매 쌍에서 발생하며, 이는 P3HT의 용해도-유도 결정화 및 잘 조직화된 나노 섬유 결정질 형태를 초래한다.

[0090] (5) 회수 속도가 P3HT 박막의 두께에 미치는 영향

[0091] 딥 코팅 회수 속도가 P3HT 박막의 두께에 미치는 영향을 알아보기 위해, 다양한 회수 속도에서 2상 용액으로 딥 코팅된 박막의 UV-vis 흡수 스펙트럼 및 두께를 측정하였다(도 5).

[0092] 회수 속도가 1에서 10mm/s로 증가함에 따라 P3HT 박막의 흡광도가 전반적으로 증가한다. 특히 580nm에서 (0-1) 피크의 강도는 0.3에서 0.8로 증가하였으며, 이는 램버트의 법칙(Lambert's law)에 따라 딥 코팅된 박막의 두께와 직접적으로 연관될 수 있다.

[0093] 딥 코팅된 박막의 두께는 정상 상태의 뉴턴 유체(Newtonian fluid)에 대해 란다우 및 레비치(Landau and Levich) 모델을 적용하여 결정할 수 있다.

[0094] 기관 속도(일반적으로 1 ~ 10mm/s 범위)와 액체 점도(η)가 낮으면, 밸런스는 액체-증기 표면 장력(γ_{LV})에 대한 점성 저항(viscous drag)의 비율에 의해 조절된다.

[0096] [수학식 2]

$$h_0 = 0.94(\eta U_0)^{2/3} \gamma_{LV}^{-1/6} (\rho g)^{-1/2}$$

[0099] 여기서, h_0 는 처리된 박막의 두께, η 는 액체 점도, U_0 는 회수 속도, γ_{LV} 는 액체-증기 표면 장력, ρ 는 액체 밀도, g 는 중력 가속도이다. 두께 h_0 는 UV-Vis 결과로부터 산출되었고 회수 속도의 함수로서 나타내었으며, 상기 플롯은 거듭 제곱의 법칙(power law)을 적용할 수 있다.

- [0100] Xyl/CF로 처리된 박막의 power 지수는 1~10 mm/s 범위의 회수 속도에서 0.669로 산출되었다(도 10).
- [0101] [수학식 2]에 따르면, 지수는 l_0 의 차수(order)의 2/3이며, 이는 Xyl/CF 2상 시스템이 용매 증발과 모세관(capillary) 공급이 균형을 이루는 평형 상태에서 배수 모드(draining mode)를 유지함을 의미한다.
- [0102] 그러나, Xyl/CB 및 Xyl/DCB로 딥 코팅된 박막의 두께는 회수 속도에 대한 의존성이 약하다. Xyl/CB 및 Xyl/DCB로 처리된 박막에 대한 l_0 의 지수는 각각 0.486 및 0.081이다.
- [0103] 이러한 결과가 가능한 이유는 CB 및 DCB의 증발 속도가 너무 낮아 모세관 공급을 보상(compensate)할 수 없기 때문에 배수 모드에서 모세관 모드(capillary mod)로 전환된다.
- [0104] 모세관 모드에서, 용매 증발은 드라이 라인(drying line)의 움직임보다 느려서, 이는 모세관힘(capillary force)을 통해 전구체 용액에 의하여 매니스커스(meniscus)로부터 연속적인 dragging을 유발한다.
- [0105] 이 결과는 2상 용매 시스템에서의 하부 용매가 박막 두께와 회수 속도의 관계를 결정하는 증발 및 모세관 힘 양쪽 모두에 상당한 영향을 미친다는 것을 나타낸다.
- [0107] (6) 숙성시간에 따른 광학 현미경 이미지
- [0108] 다양한 시간 간격 동안 숙성(aging)한 후 2상 용액으로 딥 코팅된 박막 형태의 광학 현미경 (OM) 이미지를 도 6에 나타내었다.
- [0109] 여기서 Xyl/CF 용액의 색이 주황색에서 암갈색으로 변하는 것을 확인하였으며, 이는 P3HT 응집이 숙성시간에 따라 증가한다는 것을 의미한다.
- [0110] Xyl/CF 2상 용액으로 딥 코팅하고 1분 동안 숙성된 필름은 기판을 완전히 덮고 매끄러운 표면 토폴로지(topology)를 갖는다. 그러나 숙성 시간이 3분보다 길어지면, 처리된 박막은 수백 마이크로미터 크기로 P3HT 침전물을 함유하고 있어 균일한 박막 피복(coverage)을 거의 달성하지 못한다.
- [0111] 대조적으로, Xyl/CB 및 Xyl/DCB 용액으로 처리된 박막은 숙성시간에 관계없이 균일하고 매끄러운 박막 형태를 갖는다.
- [0112] 따라서, 2 상 용액에서 강한 P3HT 응집은 침전물 및 비균질성 및 거친 표면 형태를 초래한다. Xyl/CF 2상 용액으로 균일하고 완전한 커버리지 박막을 제조하기 위해서는, 용액 노화 시간을 감소시키기 위해 딥 코팅 처리가 신속하게 수행되어야 한다. 안정한 Xyl/CB 및 Xyl/DCB 2상 용액에서는 긴 숙성시간 동안에도 매끄러운 박막 형태를 생성한다.
- [0114] (7) 박막의 전기적 특성
- [0115] 2상 용매로부터 처리된 P3HT 막의 전기적 특성을 조사하기 위해, P3HT 막의 전계효과 이동도는 top-contact geometry를 갖는 OFET에서 결정되었다.
- [0116] 누적 모드(accumulation mode)에서 작동하는 OFET에 대한 일반적인 드레인 전류(I_D) 대 게이트 전압(V_G) 관계를 도 7에 도시하였다.
- [0117] Xyl/CF 처리된 P3HT 박막의 전류 및 전계효과 이동도는 회수 속도가 증가함에 따라 서서히 증가하고 7 mm/s에서 포화에 도달한다. 전하 캐리어 이동도의 이러한 증가는 회수 속도의 증가로 인한 막 두께의 증가로부터 기인한다.
- [0118] 최대 이동도는 $4.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로 측정되었다. Xyl/CB 처리된 P3HT 박막에서도 7 mm/s에서 최대 이동도가 $3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로 유사하게 나타났다. Xyl/DCB 처리된 박막은 3 ~ 10 mm/s의 범위에서 $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 가장 낮은 이동도를 나타내는 것으로 나타났다.
- [0119] 전계효과 이동도의 경향은 UV-vis 및 AFM 결과에 의해 확인된 바와 같이 2상 용매로부터 처리된 P3HT 박막의 결정성의 경향과 일치한다. 내부혼합된(intermixed) 하부 용매 CF와 Xyl의 HSP 값 간에는 약간의 차이만 있기 때문에 CF를 포함하는 2상 시스템은 결정성 및 나노 와이어 형성 및 높은 이동도를 갖는 막을 생성한다.

[0120] 반대로, DCB와 Xy1의 HSP 파라미터에는 큰 차이가 있기 때문에, 이러한 2상 시스템은 낮은 결정성과 낮은 이동도를 가진 필름을 생성한다.

[0121] 또한, P3HT 박막의 전기적 특성의 변화를 다양한 숙성시간 및 10mm/s의 회수 속도로 측정하였다(도 11). 도 7D의 삽입도(inset)를 참고하면, 박막에서 심한 P3HT 응집이 발생하기 때문에, 3분보다 긴 숙성시간에서 Xy1/CF로 처리된 P3HT 박막은 트랜지스터의 성능을 나타내지 않는다.

[0122] Xy1/CF로 처리된 P3HT 박막의 경우 전계효과 이동성은 모든 숙성시간 동안 유지되며, 즉 신뢰성있는 장기(long-term) 안정성을 제공한다.

[0124] (8) 용해도 파라미터를 이용한 용매와 고분자의 호환성 예측

[0125] 용해도 파라미터는 용매와 고분자의 호환성을 예측하는데 사용할 수 있다. 유사한 용해도 파라미터를 갖는 액체는 혼화성(miscible)이 있을 것으로 예측할 수 있으며, 고분자는 고분자의 HSP값과 많이 차이가 없는 HSP값을 갖는 용매에 용해된다.

[0126] 상기 HSP는 용해도(solubility) 및 분산성(dispersivity)의 척도이며, 고분자, 아스팔텐(asphaltene), 안료(pigment) 및 나노물질의 특성을 분석하는데 널리 사용되었다. 힐데브란트 용해도 파라미터(δ)는 응집(cohesive) 에너지 밀도의 제곱근으로 정의된다.

[0128] [수학식 3]

$$\delta = \sqrt{u/v}$$

[0130] 여기서 u (J mol^{-1})는 몰 응집 에너지이고 v ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)는 몰 부피이다.

[0132] 용질 및 용매 종(species)의 δ 값이 서로 비슷할수록 용해도가 높아진다는 점을 유의해야 한다. 그러나 힐데브란트(δ)는 분산력 이외의 특정 분자 상호 작용을 갖는 용액에 적용할 수 없다.

[0133] 따라서 Hansen은 3성분 용해도 파라미터(δ_D , δ_P , δ_H)를 정의하기 위하여 응집 에너지(u)를 분산(D), 극성(P) 및 수소 결합(H) 상호 작용의 기여로 나누었다(즉 $u = u_D + u_P + u_H$).

[0135] [수학식 4]

$$\delta_D = \sqrt{u_D/v}, \quad \delta_P = \sqrt{u_P/v}, \quad \delta_H = \sqrt{u_H/v}$$

[0136] 이들 항들은 수학식 3 및 수학식 4에 따라 일반화될 수 있다.

[0139] [수학식 5]

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

[0141] 3D HSP 공간에서 용해도는 용매와 용질 종 사이의 수정된 거리 R_a 로 표시된다.

[0143] [수학식 6]

$$[0144] \quad R_a = \sqrt{4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2}$$

[0146] 이는 Hansen이 경험적 테스트의 결과를 설명하기 위하여 도입한 분산 요소에 대한 가중치 계수 "4" 때문에 정상 거리와 다르다. HSP 공간에서의 용질-용매 거리 R_a 가 짧을수록 용해도가 높아진다는 점에 유의해야 한다.

[0147] 용해구법(solubility sphere method)은 용해도 데이터로부터 고체 용질의 HSP 값의 결정 및 다른 용매에서의 용해도 예측을 위하여 일반적으로 사용된다. 이 방법은 양용매(good solvent)가 용질에서 임계 반경 R_0 이내에 위치하고($R_a < R_0$), 반면 빈용매(poor solvent)는 이 반경 외측에 위치한다($R_a > R_0$)는 원칙에 기초한다.

[0149] 표 1에서는 2상 시스템에서 용매 HSP값의 차이를 나타낸다.

[0150] Xyl과 CF 사이의 값이 가장 작고($0.9 \text{ MPa}^{1/2}$), Xyl과 CB 사이의 값은 $1.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 이고 Xyl과 DCB는 $2.4 \text{ MPa}^{1/2}$ 이다. 그런 다음 HSP 공간에서 용매 쌍에 대한 R_a 값을 계산할 수 있다. 이 값은 다음 순서로 증가한다: $3.77 \text{ MPa}^{1/2}$ (Xyl/CF), $4.25 \text{ MPa}^{1/2}$ (Xyl/CB), 및 $6.47 \text{ MPa}^{1/2}$ (Xyl/DCB).

[0151] 따라서, Xyl/CB 및 Xyl/DCB보다 Xyl/CF에서 내부혼합을 위한 호환성(compatibility)이 높다. 이러한 계산은 상부 P3HT:Xyl와 하부 양용매의 2상 분리 거동(separation behavior)에 대한 통찰력을 제공한다(도 8).

[0152] 각각의 2상 시스템을 준비하기 위해, 한계 용매 Xyl은 온도 90°C 에서 P3HT를 용해시키고 이 용액은 고밀도의 염소화된 양용매 상단에 첨가된다. 상부 Xyl-P3HT 및 하부 양용매는 안정한 2상 시스템을 형성하지만, 하부 염소화된 양용매 및 P3HT의 분자 호환성은 계면에서 용매가 교환될 정도로 충분히 높다.

[0153] 따라서, 계면 근처에서 상부 용액은 Xyl-양용매-P3HT라는 세 가지 성분을 가질 것으로 예상된다.

[0154] 양용매는 용액 상태에서 주로 P3HT 분자 근처의 공간을 차지하며, 이로 인해 완전히 풀어진(relaxed) P3HT 코일의 형상을 이룬다. 만약 상호혼합(intermix)된 양용매가 Xyl과의 상호 작용에서 작은 R_a 값을 갖는다면, Xyl 용매 분자는 용액 상태에서 P3HT 분자 구조에 영향을 줄 수 있다.

[0155] 시간이 지남에 따라, P3HT 응집은 용액에서 미리 형성된(preformed) 나노와이어 구조를 생성하기 위해 더 진행된다.

[0156] 인해 P3HT 분자로부터 밀려나게 되고, 이는 DCB/Xyl의 경우에서와 같이 응집없이 안정한 용액을 만든다. 따라서 2상 시스템에서 상부 및 하부 용매의 HSP 값의 차이는 중요하다.

[0158] [표 1] P3HT 및 각종 용매의 물성 및 용해도 변수

	P3HT	Xylene (Xyl)	Chloroform (CF)	Chlorobenzene (CB)	Dichlorobenzene (DCB)
Density (g/cm ³)	-	0.86	1.49	1.11	1.25
$\Delta\delta$ (P3HT)	-	1.9	1	0.4	0.5
$\Delta\delta$ (XYL)	1.9	-	0.9	1.5	2.4
δ (MPa ^{1/2})	20.0	18.1	19.0	19.6	20.5
δ_d (MPa ^{1/2})	18.5	17.9	17.8	19.0	19.2
δ_p (MPa ^{1/2})	5.3	0.7	3.1	4.3	6.6
δ_h (MPa ^{1/2})	5.3	2.8	5.7	3.3	3.3
R_a (XYL)	5.37	-	3.77	4.25	6.47
R_a (P3HT)	-	5.37	2.64	2.45	2.77
B.P (°C)	-	138	61	131	180

[0159]

[0161] 결과 검토

[0162] 본 발명자는 하부 용매의 특성을 상부 용액에서의 고분자 응집 및 안정성, 결과적인 박막 형태 및 장치 특성에 대한 2상 딥 코팅 시스템에서의 효과를 체계적으로 조사하였다.

[0163] 본 발명자는 HSP 값을 사용하여 상부 용액 상태에서 고분자 응집체 및 안정성이 하부 용매의 영향에 따라 숙성 시간의 함수로 어떻게 전개되는지 해석 하였다.

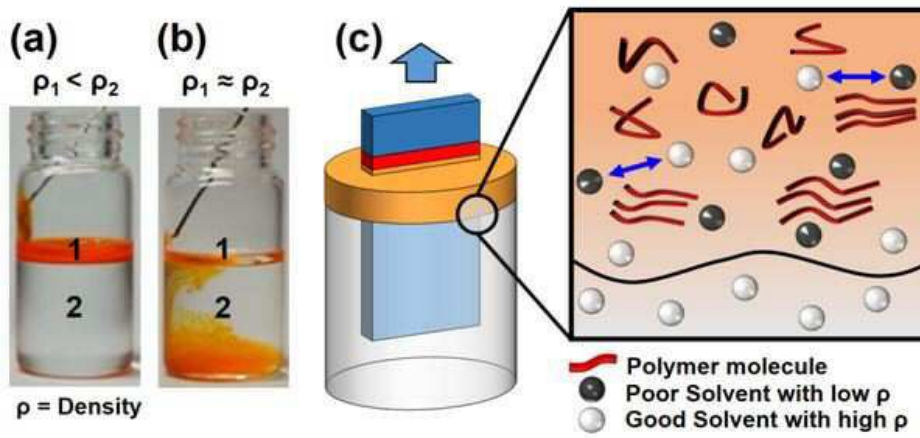
[0164] 상부 및 하부 용매의 호환성은 용해도에 의해 유도된 P3HT 응집 결과를 결정하며, 이것은 P3HT의 결정화 정도 및 생성된 박막의 균일성에 영향을 미친다.

[0165] 고분자 결정성 및 박막 형태는 전계효과 트랜지스터의 전하 캐리어 이동도와 많은 상관 관계가 있다.

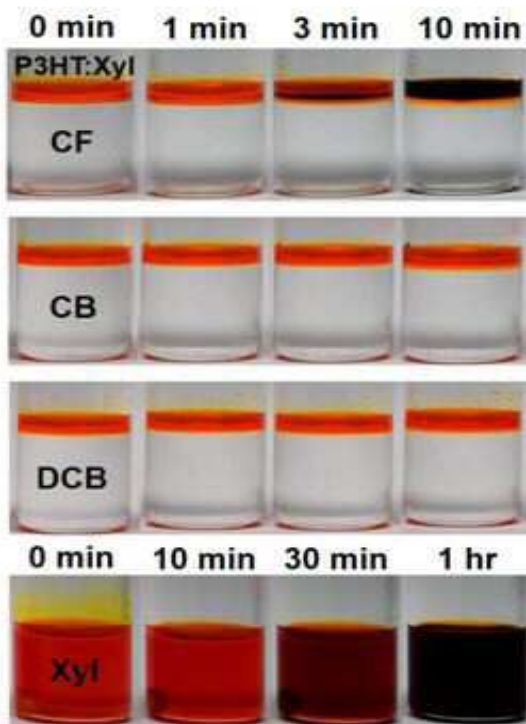
[0166] 본 발명의 2상 딥 코팅 방법은 광범위한 상업적 응용을 위해 견고하고 효과적인 유기 전자 장치의 설계 및 개발에 중요한 이점을 제공할 수 있을 것이다.

도면

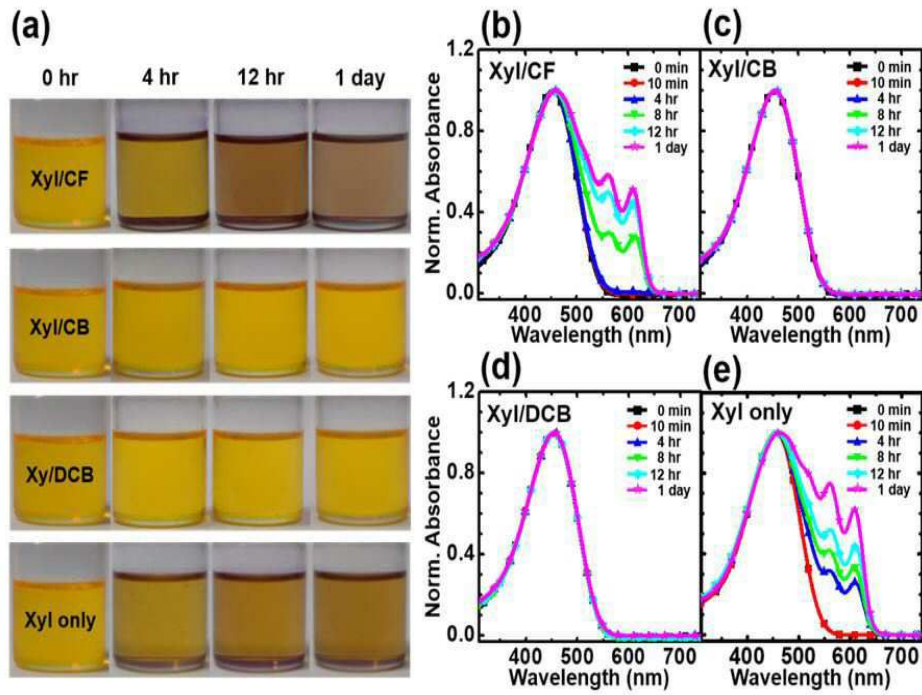
도면1



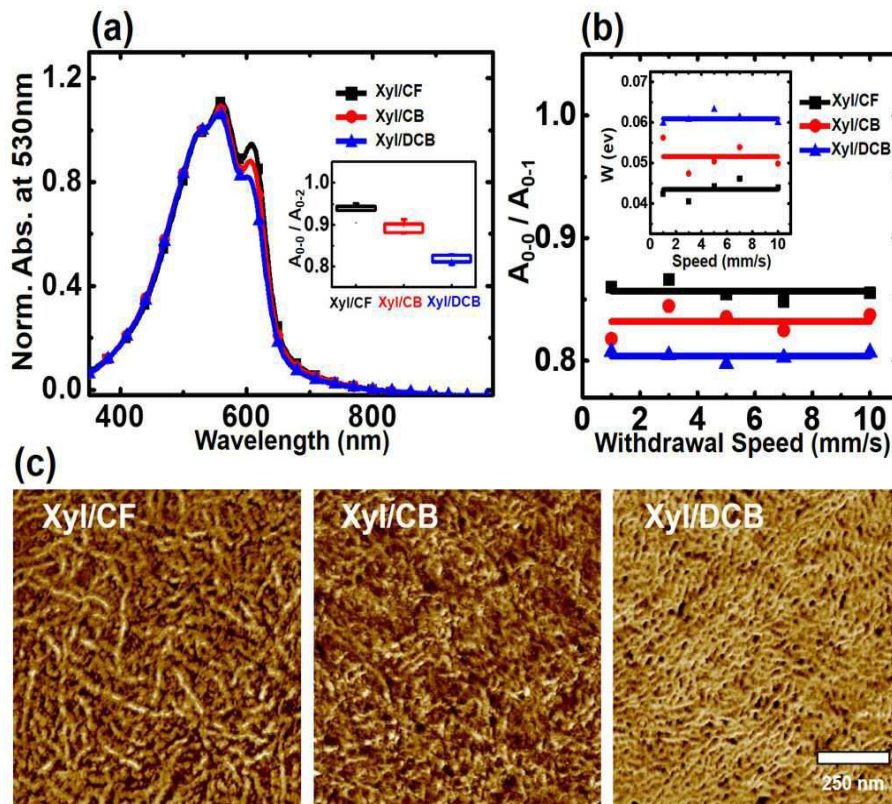
도면2



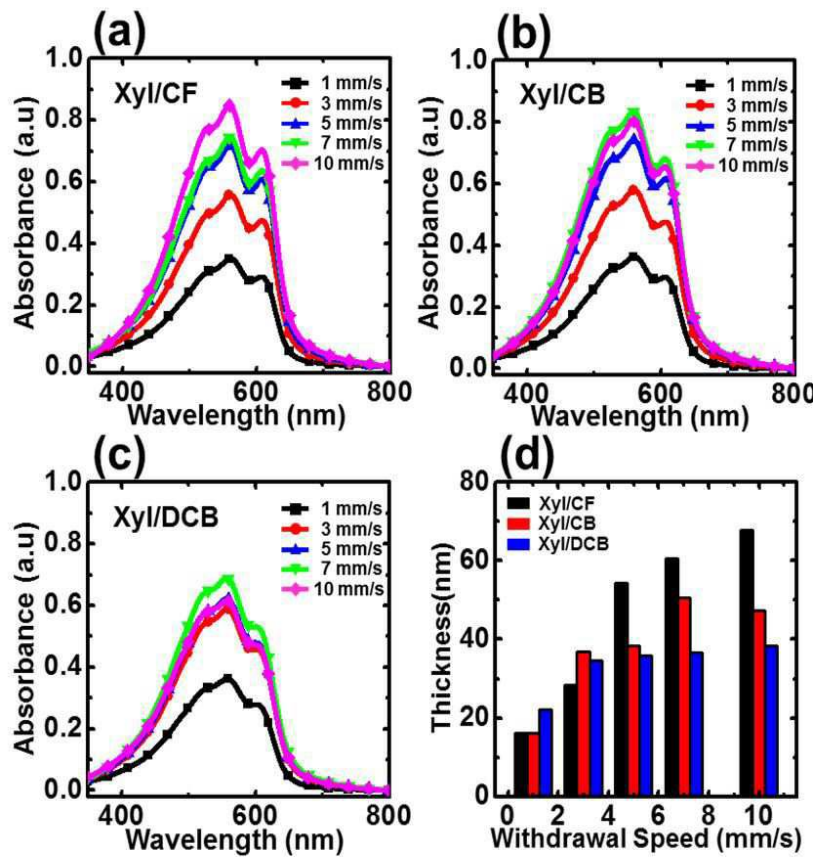
도면3



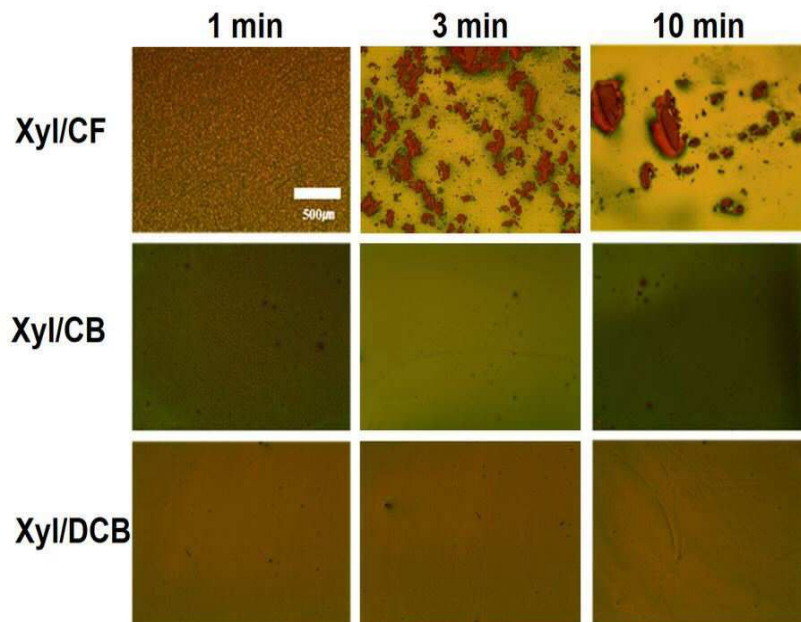
도면4



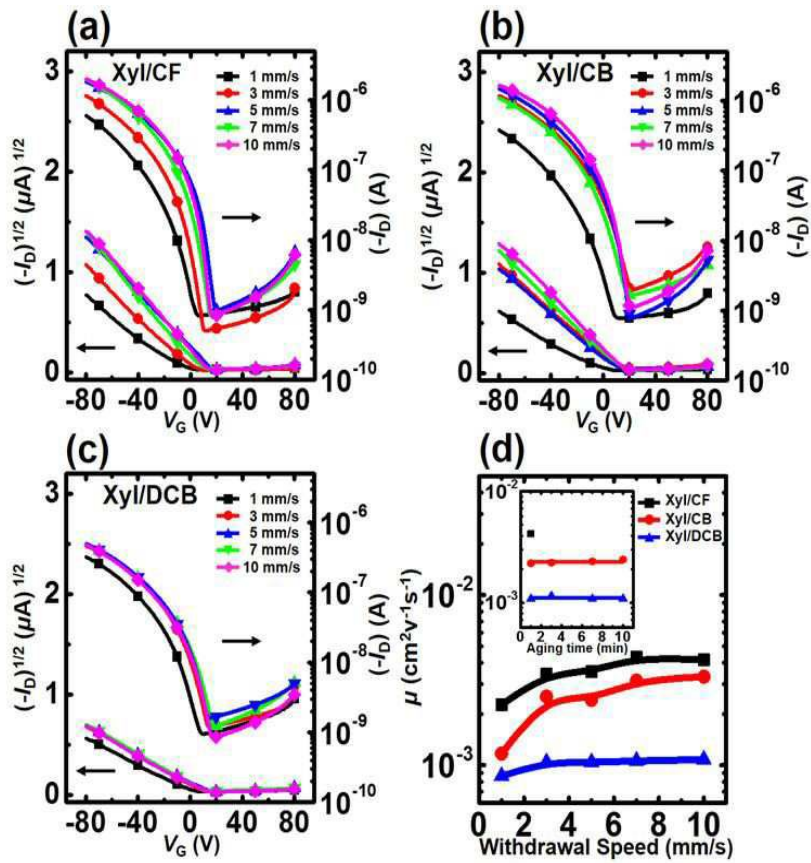
도면5



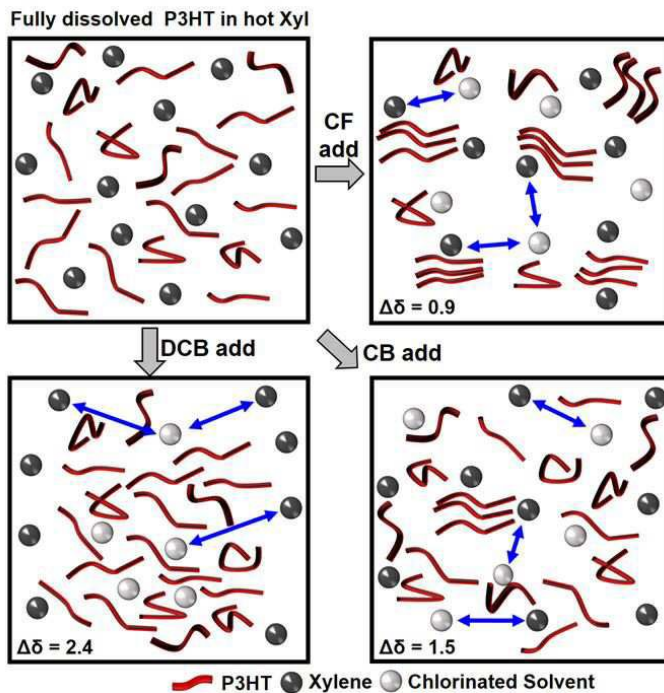
도면6



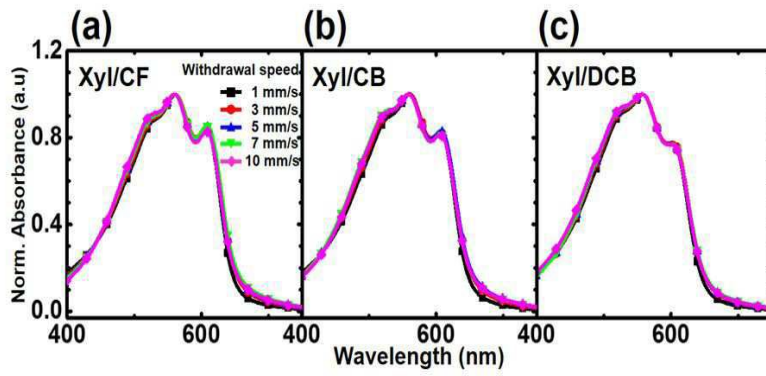
도면7



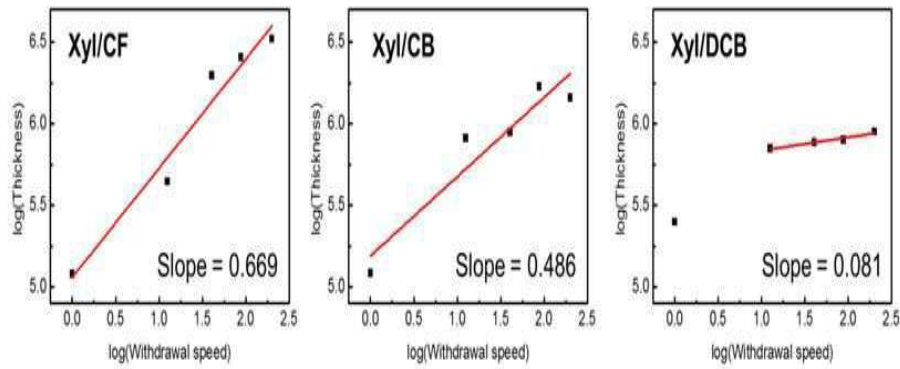
도면8



도면9



도면10



도면11

