

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 8월 15일 (15.08.2024)



(10) 국제공개번호
WO 2024/167347 A1

- (51) 국제특허분류:
G06F 3/01 (2006.01) *G06F 3/14* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2024/001917
- (22) 국제출원일: 2024년 2월 8일 (08.02.2024)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2023-0017782 2023년 2월 10일 (10.02.2023) KR
- (71) 출원인: 서울대학교산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 08826 서울특별시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이태우 (LEE, Tae-Woo); 06617 서울특별시 서초구 서초대로 385, Seoul (KR). 주환우 (ZHOU, Huanyu); 08814 서울특별시 관악구 대학5길 33, Seoul (KR). 한신정 (HAN, Shin Jung); 31156 충청남도 천안시 서북구 불당24로 38, Chungcheongnam-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 피씨알 (PCR INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06158 서울특별시 강남구 테헤란로 441, 10층, Seoul (KR).

AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

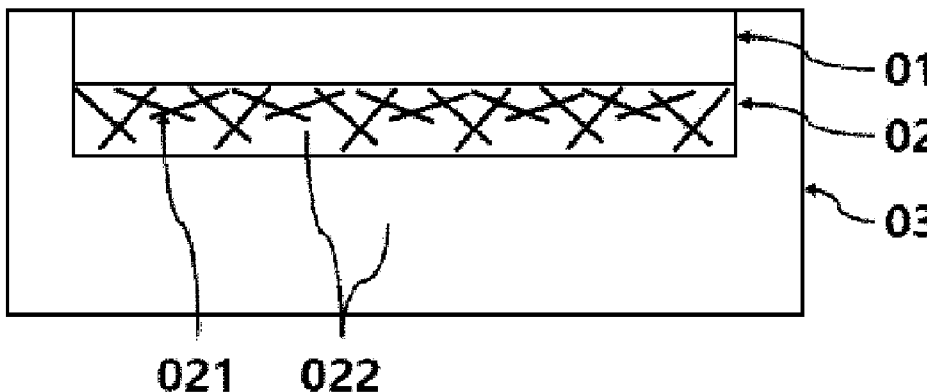
공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,

(54) Title: STRETCHABLE ELECTRODE, STRETCHABLE ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE COMPRISING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 스트레처블 전극, 이를 포함하는 스트레처블 유기 발광 소자 및 이의 제조방법

10



(57) Abstract: The present invention relates to a stretchable electrode, a stretchable organic light-emitting diode comprising same, and a method for manufacturing the stretchable electrode and the stretchable organic light-emitting diode. Specifically, the present invention provides a stretchable electrode having a low resistance change upon stretching and an adjustable work function, and a stretchable organic light-emitting diode that includes same and satisfies both elasticity and high luminous efficiency.

(57) 요약서: 본 발명은 스트레처블 전극, 이를 포함하는 스트레처블 유기 발광 소자 및 스트레처블 전극 및 스트레처블 유기 발광 소자의 제조 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 연신에 따른 저항 변화가 낮고 일함수의 조절이 가능한 스트레처블 전극과, 이를 포함하며 신축성 및 높은 발광 효율을 만족하는 스트레처블 유기 발광 소자를 제공한다.

WO 2024/167347 A1

명세서

발명의 명칭: 스트레처블 전극, 이를 포함하는 스트레처블 유기 발광 소자 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 2023년 2월 10일에 한국특허청에 제출된 한국 특허출원 제 10-2023-0017782호의 출원일의 이익을 주장하며 그 내용 전부는 본 발명에 포함된다.
- [2] 본 발명은 스트레처블 전극, 이를 포함하는 스트레처블 유기 발광 소자 및 스트레처블 전극 및 스트레처블 유기 발광 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 사물인터넷(IoT)의 발달과 더불어 웨어러블 디바이스의 시장의 규모는 크게 증가하고 있다. 그 중에서도 웨어러블 기기의 휴대성 착용성의 측면에서 신축성을 만족하는 스트레처블 디스플레이가 주목받고 있으며 이를 사용한 복합 웨어러블 시스템에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.
- [4] 유기 발광 소자(OLED)의 발광 방식은 크게 인광 방식과 형광 방식으로 나뉘며, 기존의 형광 방식은 단일항 여기자(Singlet exciton)만 활용해 내부발광효율이 25%수준에 그치므로, 발광 효율을 향상시키기 위하여 삼중항 여기자(Triplet exciton)까지 활용하려는 측면에서 역계간전이(Reverse inter-system crossing)를 이용한 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 방식과 계간 전이(Inter-system crossing)를 이용한 인광(Phosphorescence) 방식의 방향으로 나뉘어 많은 연구들이 진행되고 있는 실정이다.
- [5] 그러나, 현재까지도 스트레처블 유기 발광 소자에서는 효율적인 전하 주입을 할 수 없는 관계로 삼중항 여기자를 충분히 활용하는 시스템이 보고된 바가 없으며, 스트레처블한 유기 발광 소자에서 보고된 가장 높은 외부양자효율(EQE)은 Liu et. al의 논문(High-efficiency stretchable light-emitting polymers from thermally activated delayed fluorescence. Nat. Mater. 22, 737-745, 2023)에서 보고된 바와 같이 3.3%에 그치므로, 스트레처블 유기 발광 소자 시스템에서 효율적인 전하 주입을 할 수 있는 스트레처블 전극을 개발하는 것은 이 분야에서 극복하기 힘든 과제로 남아 있는 실정이다.
- [6] 또한, 높은 효율의 스트레처블 유기 발광 소자를 달성하려면 신축성 전극으로부터 효율적인 전하 주입이 필요하며, 이는 전기적 접촉 면적, 일함수 조정 가능성, 연신 시에도 유지되는 전기 전도성 등 전극의 여러 중요한 요소와 관련이 있다. 신축성 전극을 제공하기 위해서, 전도성 재료를 신축성이 있는 엘라스토머에 분산시키거나 매립을 하는 시도가 있어왔으나 전도성 나노와이어를 비롯한 전도성 재료의 제한된 전기적 접촉 면적, 고정된 일함수 및 낮은 광투과율로 인해 스트레처블 유기 발광 소자에 적용에 한계가 있었다.

- [7] 이러한 문제를 해결하기 위해 전도성 2차원 물질의 도입이 가능하다. 전도성 나노와이어 표면에 2차원 물질을 적용한 후, 이를 엘라스토머 표면에 함께 매립하여 일함수 조절, 2차원 전기적 접촉 및 신축성 등의 특성을 동시에 확보함으로써 기존 신축성 전극의 문제를 해결할 수 있다. 이러한 접근법에는 그래핀, 환원된 산화그래핀(Reduced Graphene Oxide, RGO), 맥신 등이 포함된다. 그러나 그래핀은 화학 기상 증착(Chemical Vapor Deposition, CVD) 방법으로 제조될 때 높은 비용이 드는 단점이 있다. 또한 RGO의 표면을 기능화(Functionalization)하여 용액 공정성을 향상시킬 수 있으나, 전도성과 투과도 측면에서 다른 전도성 2차원 물질을 완전히 대체하기는 어렵다. 이에 따라 고전도성을 갖는 용액 처리 가능한 2차원 물질로서 맥신이 가장 바람직하다고 평가된다. 맥신은 화학적 박리가 가능하다는 장점이 있지만, 용액 공정에 적용하기 위해서는 맥신 자체의 안정성 문제를 해결해야 한다. 이러한 문제는 맥신 플레이크의 층간 간격(d-spacing) 때문에 물 분자(약 0.27nm)가 쉽게 침투할 수 있는 문제에서 기인한다. 따라서 용액 공정 시 맥신 d-spacing이 증가하는 것을 방지하고, 물 분자의 크기보다 작게 조절하여 전극의 박리 문제를 해결할 필요가 있다.
- [8] 또한, 이러한 전극으로 스트레처블 광전 소자 분야, 특히 태양전지와 광전 다이오드에서 고효율을 달성하기 위해, 스트레처블 전극 개발의 필요성도 점점 커지고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 제1과제는 효율적인 전하 및 정공의 주입이 가능하며 전기 전도도 및 광투과율이 높은 스트레처블 전극을 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 제2과제는 발광효율이 높은 스트레처블 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 제3과제는 공정이 간편하며 발광효율이 높은 스트레처블 유기 발광 소자를 제조할 수 있는 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [12] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 본 발명의 일 실시상태는 엘라스토머를 포함하는 기재층; 상기 기재층에 적어도 일부가 매립된 전도성 나노와이어를 포함하는 전도성층; 및 상기 전도성층 상에 위치하고 맥신을 포함하는 접촉층으로서, 상기 접촉층의 외주면은 상기 기재층에 의해 둘러싸여 있는 것인 접촉층;을 포함하는 스트레처블 전극으로서, 상기 맥신의 층간 간격(d-spacing)은 1.01 nm 내지 1.27 nm인 것인 스트레처블 전극을 제공한다.

- [14] 본 발명의 다른 일 실시상태는 캐소드, 상기 캐소드과 마주하는 애노드, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 위치한 스트레처블 발광층, 및 상기 애노드 및 스트레처블 발광층 사이에 위치한 스트레처블 정공주입층을 포함하는 스트레처블 유기 발광 소자로서, 상기 캐소드 및 애노드는 상기 스트레처블 전극인 것인 스트레처블 유기 발광 소자를 제공한다.
- [15] 본 발명의 다른 일 실시상태는 상기 스트레처블 유기 발광 소자의 제조 방법으로서, 상기 스트레처블 전극을 준비하는 단계; 상기 스트레처블 전극 상에 스트레처블 정공주입층 형성용 용액을 코팅하여 스트레처블 정공주입층을 형성하는 단계; 상기 스트레처블 정공주입층 상에 스트레처블 유기발광층 형성용 용액을 코팅하여 스트레처블 유기발광층을 형성하는 단계; 및 상기 스트레처블 유기발광층 상에 상기 스트레처블 전극을 위치시키고 열처리하는 단계;를 포함하는 제조 방법을 제공한다.
- [16] 상기 스트레처블 전극을 준비하는 단계는, 기판 상에 맥신을 포함하는 용액을 코팅하여 접촉층을 형성하는 단계; 상기 접촉층을 열처리하여 상기 맥신의 층간 간격(d-spacing)을 1.01 nm 내지 1.27 nm로 조절하는 단계; 상기 열처리된 접촉층 상에 전도성 나노와이어를 포함하는 용액을 코팅하여 전도성층을 형성하는 단계; 상기 전도성층 상에 엘라스토머를 포함하는 용액을 코팅하여 기재층을 형성하고 적층체를 얻는 단계; 및 상기 적층체로부터 상기 기판을 분리하는 단계;를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [17] 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극은 일함수의 조절이 가능하고, 연신에 따른 저항 변화가 낮을 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극은 수분 안정성이 우수하여 용액 공정에 적합할 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 유기 발광 소자는 발광 효율이 높으며 신축성을 만족할 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시상태에 따른 제조 방법은 공정이 간편하며 발광효율이 높은 스트레처블 유기 발광 소자를 제조할 수 있다.
- [21] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서 및 첨부된 도면으로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1a 내지 1d는 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극의 단면도이다.
- [23] 도 2는 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극에서의 전하 수송 경로를 모식적으로 나타낸 도면이다.
- [24] 도 3은 맥신을 포함하는 접촉층, 전도성 나노와이어 및 계면에 위치하는 맥신 바인더를 위에서 바라본 모습을 모식적으로 나타낸 도면이다.

- [25] 도 4는 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극을 사용한 액추에이터 소자의 단면도이다.
- [26] 도 5는 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 유기 발광 소자의 단면도이다.
- [27] 도 6은 제3전극과 전해질을 더 포함하는 자체 동작이 가능한 스트레처블 유기 발광 소자의 단면도이다.
- [28] 도 7은 본 발명의 일 실시상태에 따른 자체 동작이 가능한 스트레처블 유기 발광 소자 및 외부 자극에 반응하여 색을 변환하는 기존의 방식에 대해 여러 특성을 대비하여 나타낸 도면이다.
- [29] 도 8은 엑시플렉스를 형성하는 공동 호스트에서 인광성 도펀트로 에너지 전달이 일어나는 메커니즘을 나타낸 도면이다.
- [30] 도 9는 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 발광층의 재료의 예시를 나타낸 도면이다.
- [31] 도 10은 실시예 1의 제조 과정에서 촬영한 맥신을 포함하는 접촉층(Mxene), 접촉층 상에 형성된 은 나노와이어(Mxene/AgNW) 및 맥신과 은 나노와이어의 계면에 위치하는 맥신 바인더(Mxene/AgNW/binder)에 대한 원자힘현미경(AFM) 이미지이다.
- [32] 도 11은 실시예 1 및 참조예 1에서 제조한 전극과 SEBS에 대한 라만 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- [33] 도 12는 실시예 1 및 참조예 1에서 제조한 전극에 대한 XRD 그래프를 나타낸 도면이다.
- [34] 도 13은 실시예 1 및 참조예 1에서 제조한 전극에 대한 O 1s XPS 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- [35] 도 14는 실시예 1, 참조예 1 및 비교예 2의 전극에 대한 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- [36] 도 15는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 전극에 대한 수화 안정성 실험 결과를 나타낸 도면이다.
- [37] 도 16는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 전극에 대해 DI water 코팅 이후 맥신을 포함하는 접촉층을 촬영한 AFM 이미지이다.
- [38] 도 17은 실시예 1, 실시예 2 및 참조예 1 내지 3의 전극의 전기 전도도(Conductivity) 및 캐리어 이동도(Carrier mobility)를 나타낸 도면이다.
- [39] 도 18은 실시예 1, 3 및 4의 전극의 550 nm 에서의 광투과율과 면저항(Rs)을 나타낸 도면이다.
- [40] 도 19는 실시예 1, 3, 4 및 5의 전극의 일함수(Work Function)을 나타낸 도면이다.
- [41] 도 20a은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2의 전극에 대한 정적 연신 실험의 결과를 나타낸 도면이다.
- [42] 도 20b는 실시예 1 및 비교예 2의 전극에 대한 사이클링 연신 실험의 결과를 나타낸 도면이다.

- [43] 도 21은 실시예 1의 스트레처블 전극을 연신 전, 40%의 연신율로 연신한 시점 및 회복시킨 후의 전극의 맥신층을 촬영한 AFM 이미지이다.
- [44] 도 22a는 TADF 기반의 스트레처블 발광층(4CzIPN:PU)과 인광 기반의 스트레처블 발광층(Ir(ppy)₃acac:PU)의 Magneto-PL 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- [45] 도 22b는 TADF 기반의 스트레처블 발광층(4CzIPN:PU)과 인광 기반의 스트레처블 발광층(Ir(ppy)₃acac:PU)의 TRPL 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- [46] 도 23은 열가소성 폴리우레탄과 SEBS 엘라스토머를 발광층의 매트릭스로서 포함하는 스트레처블 발광층에 대한 원자힘 현미경 이미지이다.
- [47] 도 24는 SEBS 엘라스토머 기판 상에 증착된 인광 기반의 스트레처블 발광층에 대해 인장 변형 및 비틀기 변형을 가할 때 촬영한 사진과, 인장 변형율(ϵ)이 0%, 100% 및 200%일 때 촬영한 광학 현미경 이미지이다.
- [48] 도 25a는 제조예 4의 용액을 사용하여 제조된 스트레처블 정공주입층의 깊이에 따른 XPS 분석 UPS 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- [49] 도 25b는 제조예 4의 용액을 사용하여 제조된 스트레처블 정공주입층의 깊이에 따른 일함수와 F 1s 원자 함량을 나타낸 도면이다.
- [50] 도 26은 실시예 7에서 제조한 스트레처블 유기 발광 소자의 에너지 밴드를 모식적으로 나타낸 도면이다.
- [51] 도 27은 실시예 7에서 제조한 스트레처블 유기 발광 소자의 전류 밀도(Current density), 휘도(luminance), 외부양자효율(EQE) 및 전류 효율(current efficiency) 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [52] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [53] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [54] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.
- [55] 본원 명세서 전체에서 "액추에이터(actuator)"는 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환하여 기계적 동작을 가능하게 하는 소자를 의미한다.
- [56] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[57] <스트레처블 전극>

- [58] 다양한 스트레처블 소자에 적용되기 위해서, 스트레처블 전극은 기계적 신축성과 동시에 높은 전기 전도성이 요구된다. 특히, 본 발명의 기술적 제2과제로서 제공하고자 하는 고효율의 스트레처블 유기 발광 소자(Intrinsically-stretchable organic light-emitting diodes, ISOLED)을 달성하기 위해, 스트레처블 전극은 기계

적 신축성 및 높은 전기 전도성은 물론이고, 투명성을 가질 것, 전극 일함수가 조절 가능할 것 및 효율적인 전하 및 정공의 주입의 가능할 것이 요구된다.

- [59] 본 발명의 일 실시상태는 엘라스토머를 포함하는 기재층; 상기 기재층에 적어도 일부가 매립된 전도성 나노와이어를 포함하는 전도성층; 및 상기 전도성층 상에 위치하고 맥신을 포함하는 접착층으로서, 상기 접착층의 외주면은 상기 기재층에 의해 둘러싸여 있는 것인 접착층;을 포함하는 스트레처블 전극으로서, 상기 맥신의 층간 간격(d-spacing)은 1.01 nm 내지 1.27 nm인 것인 스트레처블 전극을 제공한다.
- [60] 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극은 접착층으로서 맥신을 포함하므로 맥신 표면의 작용기 치환에 의한 표면 개질을 통하여 전극의 일함수 조절이 용이할 수 있다.
- [61] 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극은 연신에 따른 저항 변화가 낮을 수 있고, 전기 전도도(electrical conductivity) 및 캐리어 이동도(carrier mobility)가 높을 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극은 스트레처블 전극의 인장 변형률이 40%일 때 하기 식 1로 계산되는 저항 변화율이 100% 이하일 수 있다. 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극은 인장 변형률이 60%일 때 하기 식 1로 계산되는 저항 변화율이 300% 이하일 수 있다.
- [62] [식 1]
- [63] 저항 변화율(%) = $[(R - R_0) / R_0] \times 100$ (상기 R_0 는 인장 변형을 겪지 않은 스트레처블 전극에 대해 측정된 저항 값이며, 상기 R 는 인장 변형된 스트레처블 전극에 대해 측정된 저항 값이다.)
- [64] 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극은 상기 맥신의 층간 간격(d-spacing)이 1.01 nm 내지 1.27 nm임으로써 물 분자가 맥신의 층 사이에 삽입될 수 없으므로 수분 안정성이 뛰어날 수 있고, 용액 공정에 적합하다.
- [65] 상기 접착층에 포함된 맥신의 층간 간격은 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석을 통해 측정할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 접착층에 포함된 맥신의 층간 간격은 상기 맥신의 XRD 스펙트럼에서 (002) 피크의 2 세타(theta, θ) 값과 하기 수학식 1로 표현되는 브래그 법칙(Bragg's Law)을 통해 계산될 수 있다.
- [66] [수학식 1]
- [67] $2d\sin\theta = n\lambda$
- [68] (여기서, d 는 층간 간격(d-spacing)이고, n 은 상수이고, λ 는 X-선의 파장이고, θ 는 결정면과 입사된 빛 사이의 각도이다.)
- [69] 본 발명의 일 실시상태에 따르면 상기 X-선의 파장은 0.15418 nm 일 수 있다.
- [70] 상기 접착층에 포함된 맥신의 층간 간격은 1.01 nm 내지 1.27 nm이다. 예를 들어, 상기 접착층에 포함된 맥신의 층간 간격은 1.01 nm, 1.02 nm, 1.03 nm, 1.04 nm, 1.05 nm, 1.06 nm, 1.07 nm, 1.08 nm, 1.09 nm, 1.10 nm, 1.11 nm, 1.12 nm, 1.13 nm, 1.14 nm, 1.15 nm, 1.16 nm, 1.17 nm, 1.18 nm, 1.19 nm, 1.20 nm, 1.21 nm, 1.22 nm, 1.23 nm, 1.24 nm, 1.25 nm, 1.26 nm, 1.27 nm 중 어느 하나일 수 있다. 또한 바람직

하게는 상기 접촉층에 포함된 맥신의 층간 간격은 1.03 nm 내지 1.20 nm일 수 있다. 상기 접촉층에 포함된 맥신의 층간 간격이 상술한 범위를 만족할 경우, 상기 접촉층의 용액 공정성이 향상되고, 이를 포함하는 스트레처블 전극은 용액 공정으로 제작되는 발광다이오드에 적용될 수 있다.

- [71] 상기 접촉층에 포함된 맥신의 층간 간격의 조절은 맥신에 열을 가해주면서 맥신 층간에 갇혀있는 물분자를 빼줌으로써 수행될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 맥신을 포함하는 접촉층에 대하여 질소 또는 Ar 분위기에서 핫플레이트를 통한 열처리, 진공 오븐을 통한 열처리, 공기중의 핫 플레이트를 통한 열처리 등 방법을 통해 상기 접촉층에 포함된 맥신의 층간 간격을 상술한 범위로 조절할 수 있다.
- [72] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열처리 온도는 100°C 내지 200°C일 수 있다. 예를 들면 100 °C, 105 °C, 110 °C, 115 °C, 120 °C, 125 °C, 130 °C, 135 °C, 140 °C, 145 °C, 150 °C, 155 °C, 160 °C, 165 °C, 170 °C, 175 °C, 180 °C, 185 °C, 190 °C, 195 °C, 200 °C 일 수 있다. 바람직하게는 120 °C 이상 150 °C 일 수 있다.
- [73] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열처리 시간은 5 분 내지 60분 일 수 있다. 예를 들면 5분, 6분, 7분, 8분, 9분, 10분, 11분, 12분, 13분, 14분, 15분, 16분, 17 분, 18분, 19분, 20분, 21분, 22분, 23분, 24분, 25분, 26분, 27분, 28분, 29분, 30분, 31분, 32분, 33분, 34분, 35분, 36분, 37분, 38분, 39분, 40분, 41분, 42분, 43분, 44분, 45분, 46분, 47분, 48분, 49분, 50분, 51분, 52분, 53분, 54분, 55분, 56분, 57분, 58분, 59분, 60분일 수 있다.
- [74] 도 1a 내지 1d는 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극의 단면도이다.
- [75] 도 1a 및 1b를 참고하면, 상기 스트레처블 전극(10)은 엘라스토머(022)를 포함하는 기재층(03); 상기 기재층(03)에 적어도 일부가 매립된 전도성 나노와이어(021)를 포함하는 전도성층(02); 및 상기 전도성층(02) 상에 위치하고 맥신을 포함하는 접촉층(01);을 포함하며, 상기 접촉층(01)의 외주면은 상기 기재층(03)에 의해 둘러싸여 있는 구조를 가진다. 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극은 상술한 구조를 가짐으로써 신축성이 우수하며, 연신에 따른 저항 변화가 낮을 수 있다.
- [76] 도 1c를 참고하면, 상기 스트레처블 전극(10)은 상기 기재층(03)의 측면 부분의 전부 또는 일부가 제거되어 도 1c에 표현된 것과 같은 구조를 가질 수 있다. 상기 크기 조정 과정은 전극의 신축성, 면저항 및 투과도에 영향을 주지 않는다.
- [77] 또한, 도 1d를 참고하면, 상기 스트레처블 전극(10)은 상기 접촉층(01) 상에 일함수 조절층(04)를 더 포함할 수 있다. 상기 일함수 조절층을 더 포함함으로써 전극의 일함수의 조절이 가능할 수 있다.
- [78] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 기재층의 두께는 1 μm 내지 1000 μm 일 수 있다.

- [79] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 기재층에 적어도 일부가 매립된 전도성 나노와이어는 기재층 표면 1 nm 내지 1000 nm까지 매립될 수 있다. 예를 들어 기재층 표면에서 1 nm, 2 nm, 3 nm, 4 nm, 5 nm, 6 nm, 7 nm, 8 nm, 9 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm, 30 nm, 40 nm, 50 nm, 60 nm, 70 nm, 80 nm, 90 nm, 100 nm, 200 nm, 300 nm, 400 nm, 500 nm, 600 nm, 700 nm, 800 nm, 900 nm, 1000 nm 까지 매립될 수 있다.
- [80] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 맥신을 포함하는 접촉층의 두께는 1 nm 내지 100 nm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 맥신을 포함하는 접촉층의 두께는 2 nm 내지 80 nm, 2 nm 내지 75 nm, 2 nm 내지 50 nm, 2 nm 내지 30 nm, 2 nm 내지 20 nm 또는 2 nm 내지 10 nm일 수 있으며, 바람직하게는 2 내지 10 nm일 수 있다. 상기 맥신을 포함하는 접촉층의 두께가 2 nm 내지 10 nm인 경우 이를 포함하는 스트레처블 전극의 투과도가 향상될 수 있다.
- [81] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 접촉층에 포함된 맥신의 조성은 $M_{n+1}X_n$ 또는 $M_{n+1}X_nT_x$ 으로 표현될 수 있다. 여기서, M은 전이 금속이고, X는 탄소(C), 질소(N) 또는 이들의 조합이고, T_x 는 옥사이드(O), 히드록사이드(OH), 플루오라이드(F) 또는 이들의 조합을 포함하는 표면 종단(surface termination)을 의미할 수 있고, n은 1 내지 4의 정수일 수 있다. 또한, 상기 M과 X는 단 한 종류로 한정되지 않고, 여러 원소 동시에 사용될 수 있다. 예를 들어, 맥신의 조성은 $Ti_2C_1T_x$ (n=1), $Ti_3C_2T_x$ (n=2), $Nb_4C_3T_x$ (n=3), $Mo_5C_4T_x$ (n=4), $V_5C_4T_x$ (n=4)등으로 표현될 수 있다.
- [82] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 맥신은 2차원의 층상 구조를 갖는 맥신 플레이크를 1개 이상 포함할 수 있다. 하나의 맥신 플레이크는 1 nm 내지 5 nm의 두께를 가질 수 있고, 1 μm 내지 100 μm 의 크기를 가질 수 있다.
- [83] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 맥신을 포함하는 접촉층은 상기 맥신 플레이크 사이 공간에 상기 엘라스토머가 들어가 기재층에 반 매립된 구조를 갖거나, 또는 상기 기재층에 반 매립되지 않는 구조일 수도 있다.
- [84] 상기 전도성 나노와이어는 상기 맥신을 포함하는 접촉층 아래에서 전도성 네트워크를 형성할 수 있다. 따라서, 상기 스트레처블 전극을 연신할 때, 상기 접촉층에 포함된 맥신 플레이크 간 거리가 멀어지며 크랙(crack)이 발생하지만, 상기 전도성 나노와이어에 의해 형성되는 전도성 네트워크가 다리(bridging) 역할을 함으로써 연신에도 전도성 경로가 유지될 수 있어 전극의 저항 변화가 낮으며 지속적인 연신에도 전극의 전도도 열화가 발생하지 않을 수 있다.
- [85] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전도성 나노와이어는 전도성 금속, 전도성 비금속, 탄소나노튜브(CNT), 금속 산화물, 준금속, 전도성 중합체와 같은 전도성 물질을 포함하며, 종횡비(길이/폭)가 10 이상인 와이어 형상의 입자일 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 나노와이어는 은 나노와이어, 구리 나노와이어, 금 나노와이어, 탄소나노튜브, 탄소나노플레이트 또는 이중금속이 코팅된 금속나노와이어 일 수 있으나, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다.

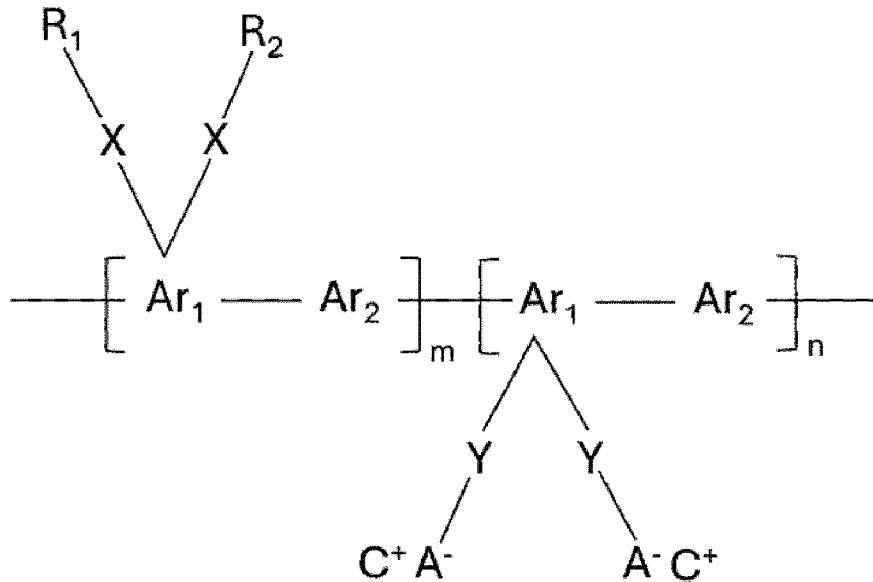
- [86] 바람직하게는, 상기 전도성 나노와이어는 그 표면에 수소 결합이 가능한 작용기를 포함할 수 있다. 상기 상기 전도성 나노와이어가 표면에 수소 결합이 가능한 작용기를 포함함으로써 후술할 맥신 바인더와의 수소 결합을 통해 상기 맥신 플레이크와 접촉되어 있을 수 있으며, 심한 수준의 연신이 일어나도 맥신 플레이크와 분리되지 않고 전도성 네트워크를 통해 전도성 경로를 유지할 수 있다.
- [87] 도 2는 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극에서의 전하 수송 경로를 모식적으로 나타낸 도면이다. 도 2를 참고하면, 상기 스트레처블 전극에서의 전하 수송은 접촉층에 포함된 맥신 플레이크(2D 물질) 간 호핑 수송(hopping transport)과 접촉층 아래의 전도성 나노와이어(1D 물질) 간 밴드 수송(band transport) 두 가지 수송에 의한다. 맥신 플레이크에서 단거리 전하 수송은 밴드 전송에 의해 지배되는 반면, 장거리 전하 수송은 열 활성화 호핑에 의존하는 것으로 알려져 있으며, 이는 장거리 전하 수송에서 호핑 전하 수송이 속도의 제한 요소임을 시사한다. 상기 스트레처블 전극은 접촉층 아래에 위치하는 전도성 나노와이어를 포함함으로써 전하 수송이 맥신 플레이크(2D 물질)간 호핑 수송뿐만 아니라 전도성 나노와이어(1D 물질) 간 밴드 수송에 의해 이루어지므로 전기 전도도 및 전하 이동도가 우수할 수 있다.
- [88] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 엘라스토머는 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리우레탄(PU), 스티렌 부타디엔 스티렌(SBS), 스티렌 에틸렌 부틸렌 스티렌(SEBS), 에코플렉스(ecoflex), 하이드로젤(hydrogel), 유기젤(organogel), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리스티렌(PS), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리 메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아미드(Polyimide), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리(n-비닐카르바졸)(PVK), 폴리비닐클로라이드(PVC), 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 단일 공중합체(Homo copolymer), 교대 공중합체(Alternating copolymer), 불규칙 공중합체(Random copolymer), 블록 공중합체(Block copolymer), 멀티블록 공중합체 (Multiblock copolymer) 또는 그라프트 공중합체(Graft copolymer)일 수 있다. 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상술한 엘라스토머는 수소 결합을 포함하는 것으로 자가 치유 가능할 수 있다.
- [89] 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극은 상기 맥신과 상기 전도성 나노와이어 사이의 계면 및 상기 전도성 나노와이어 사이의 계면에 위치하며, 상기 맥신과 전도성 나노와이어를 접착하는 맥신 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [90] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 맥신 바인더는 $M_{n+1}X_nT_x$ 으로 표현되는 맥신을 포함하고, 여기서, M은 전이 금속이고, X는 탄소(C), 질소(N) 또는 이들의 조합이고, T_x 는 옥사이드(O), 히드록사이드(OH), 플루오라이드(F) 또는 이들의 조합을 포함하는 표면 종단(surface termination)이고, n은 1 내지 4의 정수일 수 있다. 상기 맥신 바인더가 옥사이드(O), 히드록사이드(OH), 플루오라이드(F) 또는 이들의 조합을 포함하는 표면 종단을 포함함으로써, 수소 결합을 통해 접촉층에 포함된 맥신과 전도성 나노와이어 사이를 접착시킬 수 있다.

- [91] 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극이 상기 맥신 바인더를 더 포함하는 경우, 맥신과 전도성 나노와이어 사이의 계면 및 전도성 나노와이어 사이의 계면에서 접촉 저항(contact resistance)을 감소시킬 수 있고 따라서 스트레처블 전극의 전기 전도도 및 신축성이 향상될 수 있다.
- [92] 도 3은 맥신을 포함하는 접촉층, 전도성 나노와이어 및 계면에 위치하는 맥신 바인더를 위에서 바라본 모습을 모식적으로 나타낸 도면이다. 도 3을 참고하면, 맥신 바인더는 플루오라이드기(-F) 또는 히드록사이드기(-OH)와 같은 표면 종단 그룹들을 가지고 있어 수소결합과 같은 분자간 상호작용을 할 수 있으며, 전도성 나노와이어가 서로 교차하는 계면과 전도성 나노와이어가 접촉층과 접하는 계면에서 맥신 바인더가 집중되어 존재하며 수소 결합을 통해 상기 맥신과 전도성 나노와이어를 접착하는 바인더의 역할을 할 수 있다.
- [93] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 스트레처블 전극은 상기 접촉층의 표면을 개질하여 일함수 조절층을 형성함으로써 상기 전극의 일 함수를 조절할 수 있다. 상기 일함수 조절층에 포함된 물질과 접촉층에 포함된 맥신 사이에서 전하 이동이 일어나며, 따라서 전자의 준위가 달라지며 전극의 일함수가 변할 수 있다. 여기서, 일함수란 열역학적으로 전자가 1/2의 확률로 존재할 수 있는 에너지 준위를 의미한다.
- [94] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 스트레처블 전극은 상기 접촉층의 표면에 전자 주개 그룹(electron donating group)을 포함하는 물질을 도포하여 표면 개질함으로써 상기 전극의 일함수를 감소시킬 수 있으며, 전자 받개 그룹(Electron Withdrawing Group)을 포함하는 물질을 도포하여 표면 개질함으로써 상기 전극의 일함수를 증가시킬 수 있다.
- [95] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 스트레처블 전극의 일함수는 2.0 eV 내지 7.0 eV일 수 있다. 예를 들어 2.0 eV, 2.1 eV, 2.2 eV, 2.3 eV, 2.4 eV, 2.5 eV, 2.6 eV, 2.7 eV, 2.8 eV, 2.9 eV, 3.0 eV, 3.1 eV, 3.2 eV, 3.3 eV, 3.4 eV, 3.5 eV, 3.6 eV, 3.7 eV, 3.8 eV, 3.9 eV, 4.0 eV, 4.1 eV, 4.2 eV, 4.3 eV, 4.4 eV, 4.5 eV, 4.6 eV, 4.7 eV, 4.8 eV, 4.9 eV, 5.0 eV, 5.1 eV, 5.2 eV, 5.3 eV, 5.4 eV, 5.5 eV, 5.6 eV, 5.7 eV, 5.8 eV, 5.9 eV, 6.0 eV, 6.1 eV, 6.2 eV, 6.3 eV, 6.4 eV, 6.5 eV, 6.6 eV, 6.7 eV, 6.8 eV, 6.9 eV 및 7.0 eV에서 선택되는 두 숫자의 낮은 값이 하한 값이고 높은 값이 상한 값을 가지는 범위를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 스트레처블 전극의 일함수는 3.79 eV 내지 5.71 eV의 범위일 수 있다.
- [96] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 일함수 조절층을 포함하지 않는, 즉 접촉층의 표면이 개질되지 않은 스트레처블 전극의 일함수는 4.0 eV 내지 5.0 eV일 수 있다.
- [97] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 일함수 조절층은 폴리에틸렌이민(polyethylene imine, PEI); 폴리에틸렌이민 에톡시레이티드(polyethyleneimine ethoxylated, PEIE); 폴리[9,9-비스(3'-(N,N-디메틸)-N-에틸암모늄-프로필-2,7-플로렌)-알트-2,7-(9,9-디옥틸플로렌)]디브로마이드(Poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dim

ethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] dibromide, PFN-Br); 하기 화학식 1로 표현되는 고분자 화합물; 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 상술한 물질을 포함하는 일함수 조절층을 포함하는 스트레처블 전극의 일함수는 일함수 조절층을 포함하지 않은 경우보다 감소될 수 있다. 구체적으로, 상술한 물질을 포함하는 일함수 조절층을 포함하는 스트레처블 전극의 일함수는 2.0 eV 내지 4.0 eV일 수 있다. 상술한 물질을 포함하는 일함수 조절층을 포함하는 스트레처블 전극은 후술할 스트레처블 유기 발광 소자의 캐소드로 사용될 수 있다.

[98] [화학식 1]

[99]



[100] 상기 화학식 1에서, Ar₁ 및 Ar₂는 공액 구조를 가진 주사슬로서, 각각 독립적으로 플루오렌(fluorene), 스피로플루오렌(spirofluorene), 카바졸(carbazole), 티오펜(thiophene), 페닐렌(phenylene), 페닐렌 비닐렌(phenylene vinylene) 및 이들의 유도체 중에서 선택되는 적어도 하나이거나, 보다 더 구체적으로는 하기 제1 화합물 군에서 선택되는 어느 하나이고,

[101] m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 1,000,000의 정수이고,

[102] 반복단위수의 비율 m:n는 0.1:0.9 내지 1:0을 만족하는 것이고,

[103] A는 SO₃⁻, PO₃²⁻ 및 CO₂⁻ 중에서 선택되는 어느 하나이고,

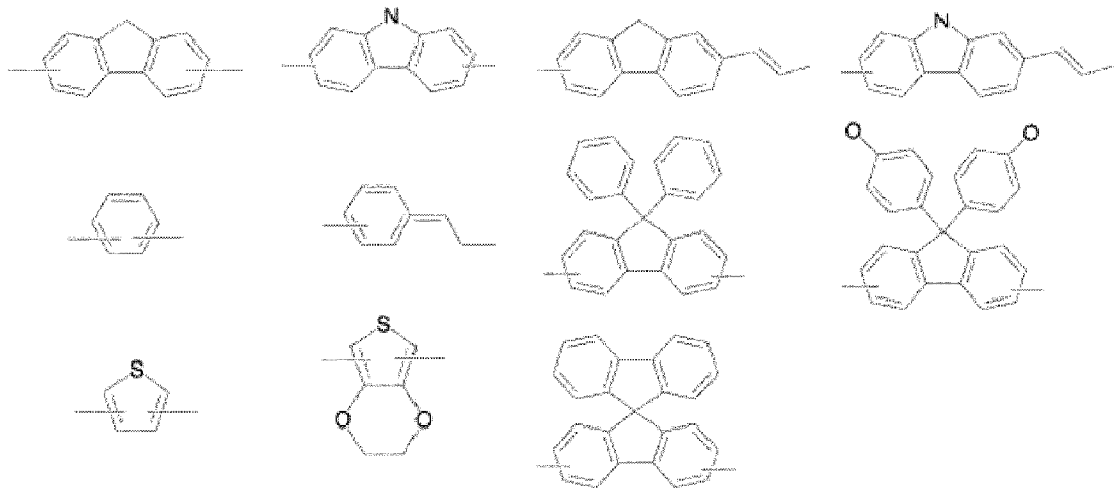
[104] C⁺는 H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺ 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[105] X는 -C_nH_{2n}-O-(n은 1내지 20의 정수)이고, Y는 -C_nH_{2n}-(n은 1내지 20의 정수)이며,

[106] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 크라운 에테르 화합물의 탄소와 결합된다:

[107] [제1 화합물군]

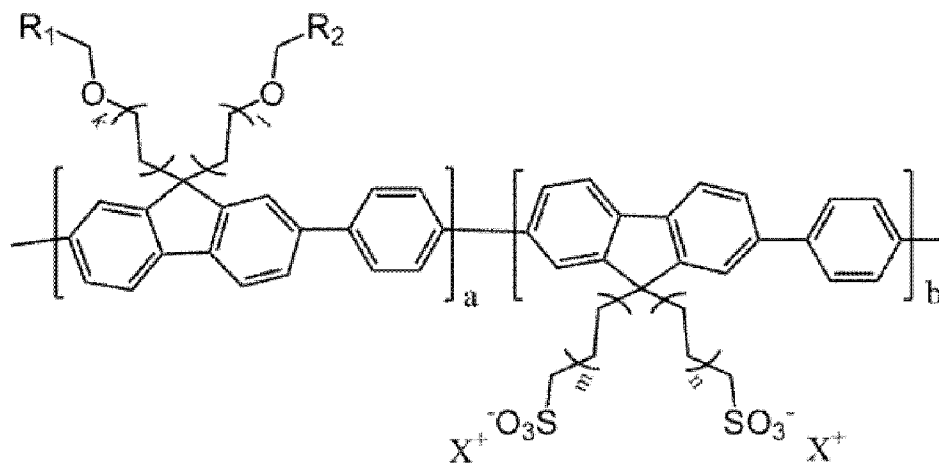
[108]



[109] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표현되는 고분자 화합물은 하기 화학식 2로 표현되는 고분자 화합물일 수 있다

[110] [화학식 2]

[111]

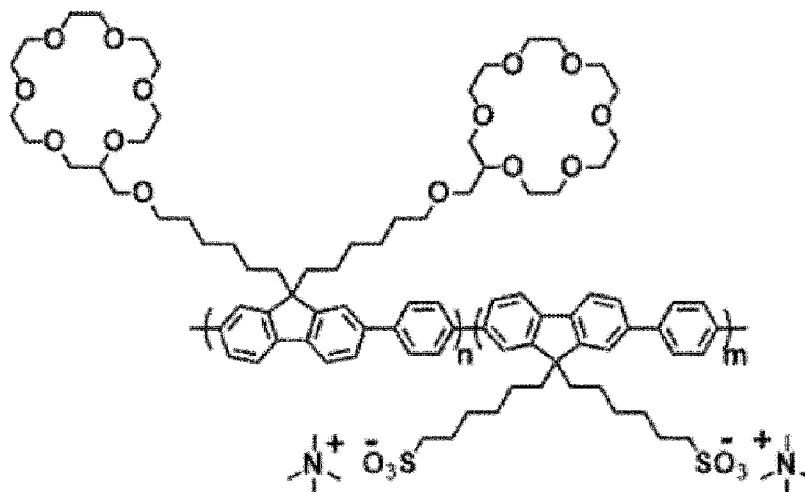


[112] 상기 화학식 2에서, k, l, m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이고, 반복 단위수의 비율 a:b는 0.1:0.9 내지 1:0을 만족하는 것이고, X⁺는 NH₄⁺이고, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 크라운 에테르 화합물의 탄소와 결합된다.)

[113] 보다 구체적으로, 상기 화학식 2로 표현되는 고분자 화합물은 하기 화학식 3으로 표현되는 고분자 화합물일 수 있다.

[114] [화학식 3]

[115]

**Cn6-FPS**

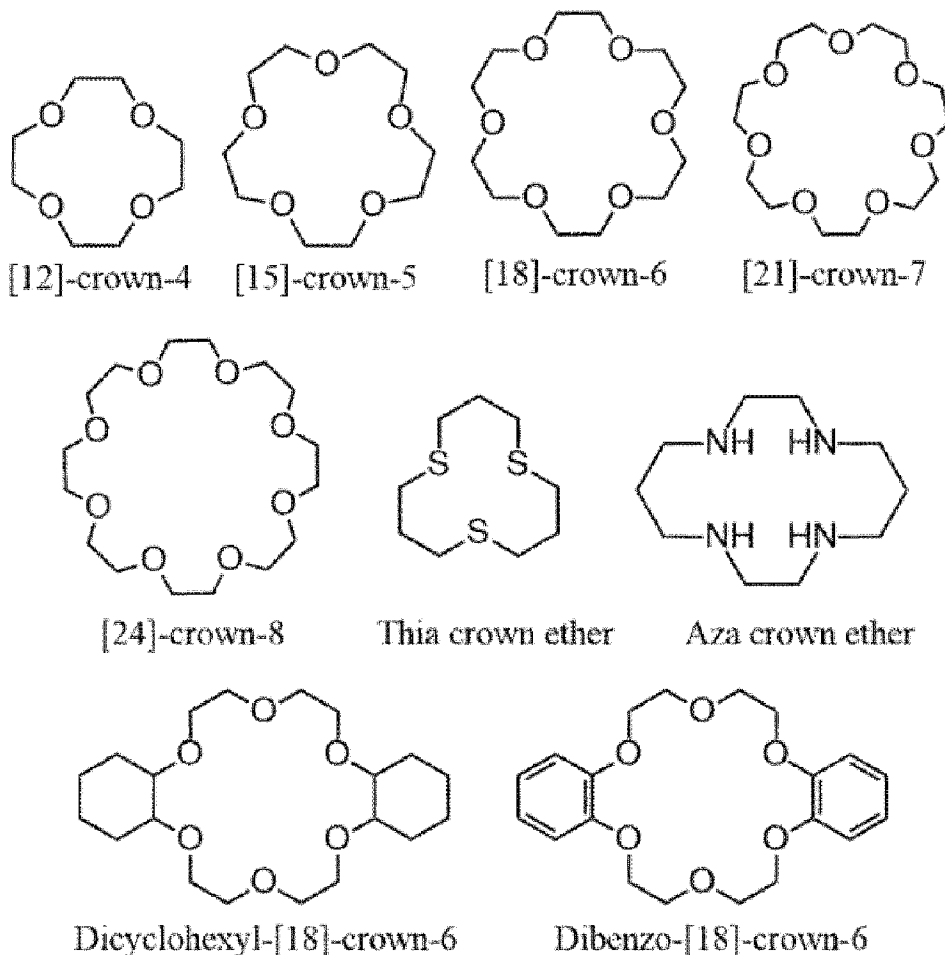
[116] 상기 화학식 3에서 n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 100의 정수이다.

[117] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표현되는 고분자 화합물은 중량평균 분자량이 5,000,000 g/mol 이하 500 g/mol 이상일 수 있다.

[118] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 치환 또는 비치환된 크라운 에테르 화합물은 하기 제2 화합물군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[119] [제2 화합물군]

[120]



[121] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표현되는 고분자 화합물은 폴리플루오렌계 음이온성 공액화 고분자로서, 테트라메틸암모늄(TMA^+)을 카운터이온으로 갖는 18-crown-6 부착된 폴리(플루오렌-co-페닐렌) 설포네이트일 수 있다.

[122] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 일함수 조절층은 과불화 유기화합물, AuCl_3 , HNO_3 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 상술한 물질을 포함하는 일함수 조절층을 포함하는 스트레처블 전극의 일함수는 일함수 조절층을 포함하지 않은 경우보다 증가될 수 있다. 구체적으로, 상술한 물질을 포함하는 일함수 조절층을 포함하는 스트레처블 전극의 일함수는 5.0 eV 내지 7.0 eV일 수 있다. 상술한 물질을 포함하는 일함수 조절층을 포함하는 스트레처블 전극은 후술할 스트레처블 유기 발광 소자의 애노드로 사용될 수 있다.

[123] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 과불화 유기화합물은 과불화 알킬 할라이드(perfluorinated alkyl halides), 과불화 아릴 할라이드(perfluorinated aryl halide), 플루오로클로로 알켄(fluorochloroalkene), 과불화알콜(perfluoroalcohol), 과불화아민(perfluoroamine), 과불화카르복실산(perfluorocarboxylic acid), 과불화설포산(perfluorosulfonic acid) 또는 이들의 유도체일 수 있으나 이에 제한되는 것은

아니다. 예를 들어, 상기 과불화 알킬 할라이드 및 과불화 아릴 할라이드는 트리플루오로아이오도메탄 (trifluoroiodomethane), 펜타플루오로에틸 아이오다이드 (pentafluoroethyl iodide), 과불화옥틸브로마이드 (perfluorooctyl bromide, perflubron), 디클로로디플루오로메탄 (dichlorodifluoromethane) 및 이들의 유도체일 수 있다. 예를 들어, 상기 플루오로클로로 알켄은 클로로트리플루오로에틸렌 (chlorotrifluoroethylene), 디클로로디플루오로에틸렌 (Dichlorodifluoroethylene) 및 이들의 유도체일 수 있으며, 상기 과불화카르복실산 (perfluorocarboxylic acid)은 트리플루오로아세트산 (trifluoroacetic acid), 헵타플루오로부티릭산 (heptafluorobutyric acid), 펜타플루오로벤조익산 (pentafluorobenzoic acid), 과불화옥타노익산 (perfluorooctanoic acid), 과불화노나노익산 (perfluorononanoic acid) 및 이들의 유도체일 수 있다. 예를 들어, 상기 과불화설펜산은 트리플릭산 (triflic acid), 과불화부탄설펜산 (perfluorobutanesulfonic acid), 과불화부탄설펜아마이드 (perfluorobutane sulfonamide), 과불화옥탄설펜산 (perfluorooctanesulfonic acid) 및 이들의 유도체일 수 있다.

- [124] 본 발명의 일 실시 상태에 따른 스트레처블 전극은 550nm의 파장에서의 광투과율이 85% 이상 95% 이하, 87% 이상 95% 이하 또는 90% 이상 95% 이하를 만족할 수 있다. 상기 스트레처블 전극은 550nm의 파장에서의 광투과율이 상술한 범위를 만족함으로써 투명성을 만족할 수 있으며, 유기 발광 소자에 적용하기에 적합할 수 있다.
- [125] 본 발명의 일 실시 상태에 따른 스트레처블 전극은 면저항(Sheet resistance, Rs)이 40 Ω/sq 이하, 35 Ω/sq 이하, 또는 30 Ω/sq 이하 또는 5 Ω/sq 이하일 수 있으며, 1 Ω/sq 이상일 수 있다.
- [126] 본 발명의 일 실시 상태에 따른 스트레처블 전극은 후술할 스트레처블 유기 발광 소자 외에도 자체 동작이 가능한 액추에이터 소자에 사용될 수 있다. 맥신은 2차원 물질이므로 이온의 층간 삽입(intercalation)이 가능하므로 본 발명의 일 실시 상태에 따른 스트레처블 전극은 액추에이터 소자의 전극으로서 사용될 수 있다.
- [127] 도 4는 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극을 사용한 액추에이터 소자의 단면도이다.
- [128] 본 발명의 일 실시 상태에 따르면, 상기 액추에이터 소자(200)는 제1 전극, 상기 제1 전극과 마주하는 제2 전극, 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 게재된 전해질(60)을 포함하며, 상기 제1 전극 및 제2 전극이 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극(10)인 것일 수 있다.
- [129] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 전극 및 제2 전극은 전해질(60) 물질과의 접착성을 향상시키기 위해 폴리머가 첨가된 것일 수 있다. 예를 들어 상기 제1 전극 및 제2 전극은 맥신을 포함하는 접착층에 PEDOT:PSS와 같은 폴리머가 더 첨가된 것인 복합재를 포함할 수 있다. 상기 접착층에 폴리머를 첨가함으로써 바인딩 특성, 전기 전도도 또는 이온 삽입(ion intercalation)의 특성을 개선할 수 있다.

- [130] 본 발명의 일 실시 상태에 따르면, 상기 전해질(60)은 이온성 유전체 물질을 포함할 수 있다. 상기 이온성 유전체 물질은 양이온과 음이온이 인가되는 전기적 신호에 따라서 분극이 형성되거나 분리되는 것을 특징으로 하며, 이온을 포함하는 금속, 세라믹, 고분자, 반도체, 유전체 등의 재료를 포함하며, 이에 국한되지 않는다.
- [131] 예를 들어, 상기 이온성 유전체 물질은 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, Methyl-tributylammonium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, Methylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-Dodecyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium, N-Methyl-N-trioctylammonium, N-Butyl-N-methylpyrrolidinium, Triethylsulphonium, Tetraethylammonium, Tetrabutylphosphonium, Methyltrioctylammonium, 3-Methyl-1-propylpyridinium, 1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium, 1-Hexyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-octylimidazolium, 1-Butyl-4-methylpyridinium, 1,3-Dimethylimidazolium, 4-(3-Butyl-1-imidazolio)-1-butanefulfonic acid, 3-(Triphenylphosphonio)propane-1-sulfonic acid, 1-Allyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)-imidazolium, 1-Methyl-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-octyl)-imidazolium의 양이온과 chloride, methanesulfonate, methylsulfate, hydrogensulfate, tetrachloroaluminate, acetate, methyl sulfate, thiocyanate, ethyl sulfate, tetrafluoroborate, dicyanamide, hexafluoroantimonate, hexafluorophosphate, bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide, trifluoromethane sulfonate, iodide, nitrate, bromide, bis(pentafluoroethylsulfonyl)-imide, tosylate, octyl sulfate, bis(2,4,4-trimethyl-pentyl)phosphinate, decanoate, thiosalicylate, triflate 2-(2-methoxyethoxy)-ethyl sulfate, nonafluorobutanefulfonate, benzoate, heptadecafluorooctanesulfonate의 음이온을 포함하는 군으로부터 선택되는 이온성 도펀트를 포함할 수 있으며, 또는 이들의 블렌드를 포함할 수 있다.
- [132] <스트레처블 유기 발광 소자>
- [133] 본 발명의 다른 일 실시상태는 캐소드, 상기 캐소드과 마주하는 애노드, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 위치한 스트레처블 발광층, 및 상기 애노드 및 스트레처블 발광층 사이에 위치한 스트레처블 정공주입층을 포함하는 스트레처블 유기 발광 소자로서, 상기 캐소드 및 애노드는 상기 스트레처블 전극인 것인 스트레처블 유기 발광 소자를 제공한다.
- [134] 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 유기 발광 소자는 발광 효율이 높으며 신축성을 만족할 수 있다.
- [135] 도 5는 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 유기 발광 소자의 단면도이다.
- [136] 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 유기 발광 소자(100)는 캐소드(20), 상기 캐소드(20)과 마주하는 애노드(30), 상기 캐소드(20) 및 애노드(30) 사이에

위치한 스트레처블 발광층(40), 상기 애노드(30) 및 스트레처블 발광층(40) 사이에 위치한 스트레처블 정공주입층(50)을 포함하며, 상기 캐소드 및 애노드는 전술한 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극이다. 스트레처블 유기 발광 소자(100)는 필요에 따라, 캐소드(20) 및 스트레처블 발광층(40) 사이에 전자주입층(미도시) 및 전자수송층(미도시) 중 하나 이상을 더 포함할 수도 있으며, 스트레처블 발광층(40) 및 스트레처블 정공주입층(50) 사이에 정공수송층(미도시)를 더 포함할 수도 있다.

- [137] 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 유기 발광 소자는 제3전극과 전해질을 더 포함할 수 있으며, 제3전극과 전해질을 더 포함함으로써 전기적 신호를 동시에 빛과 움직임의 형태로 출력할 수 있는 자체 동작이 가능한 스트레처블 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.
- [138] 도 6은 제3전극과 전해질을 더 포함하는 자체 동작이 가능한 스트레처블 유기 발광 소자의 단면도이다.
- [139] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 자체 동작이 가능한 스트레처블 유기 발광 소자(300)는 본 발명에 따른 스트레처블 유기 발광 소자에서 애노드(30)와 마주보는 제3전극으로서 스트레처블 전극(10)과, 상기 스트레처블 전극(10) 및 애노드(30) 사이에 게재된 전해질(60)을 포함하는 것일 수 있다. 상기 제3전극으로서의 스트레처블 전극은 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 전극일 수 있다.
- [140] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 자체 동작이 가능한 스트레처블 유기 발광 소자는 전기적 신호를 받아 발광할 수 있으며, 동시에 자체적인 기계적 움직임을 발생시킬 수 있다. 즉 상기 자체 동작이 가능한 스트레처블 유기 발광 소자는 액추에이터이자 디스플레이로서 빛, 움직임 또는 빛 및 움직임을 동시에 구현할 수 있다. 또한, 상기 자체 동작이 가능한 스트레처블 유기 발광 소자는 구동 전압이 낮고 직류 구동이며 전기 발광 효율이 높을 수 있다.
- [141] 나아가, 상기 자체 동작이 가능한 스트레처블 유기 발광 소자는 외부 미세 자극 신호를 증폭하여 움직임과 빛으로 출력하여 위험신호 표시와 위험을 회피하는 기능을 모방하여 소프트 로봇, 신경보철, 보철 형태에 이용될 수 있다.
- [142] 도 7은 본 발명의 일 실시상태에 따른 자체 동작이 가능한 스트레처블 유기 발광 소자 및 외부 자극에 반응하여 색을 변환하는 기존의 방식에 대해 여러 특성을 대비하여 나타낸 도면이다. 빛 형태뿐만 아니라 표시장치의 기계적 움직임을 통해서도 신호 출력이 가능한 멀티모달(Multi Modal)형 디스플레이 소자를 구현하기 위한 기존 방식으로서, 예를 들어 논문(ACS Nano 2017, 11, 11350/ Adv. Func. Mater. 2019, 29, 1806383/ Adv. Func. Mater. 2018, 28, 1801847/ Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2014, 111, 12998)에 개시된 것과 같은 수동형 색변환 시스템(Passive method), 그리고 논문(Science 2016, 351, 107/ Nat. Mater. 2020, 19, 182)에 개시된 것과 같은 자체 발광형 소프트 로봇 시스템(Active method)이 있다. 도 7을 참고하면, 본 발명의 일 실시상태에 따른 자체 동작이 가능한 스트레처블 유

기 발광 소자는 기존 방식의 멀티모달형 디스플레이 소자에 비해 구동 전압이 낮고, 직류 구동이며, 전기 발광 효율이 좋을 수 있다.

[143] 이하에서는 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 유기 발광 소자에 포함된 스트레처블 발광층 및 스트레처블 정공주입층에 대해 보다 자세히 설명한다.

[144] <스트레처블 발광층>

[145] 상기 스트레처블 발광층(40)은 애노드에서 유입된 정공(h)과 캐소드에서 유입된 전자(e)가 결합하여 엑시톤을 형성하고, 엑시톤이 기저상태로 전이하면서 광이 방출됨으로써 발광을 일으키는 역할을 한다.

[146] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 스트레처블 발광층은 열가소성 폴리우레탄 매트릭스; 상기 열가소성 폴리우레탄 매트릭스에 분산되고 엑시플렉스를 형성하는 공동 호스트; 및 상기 열가소성 폴리우레탄 매트릭스에 분산된 인광성 도펀트;를 포함할 수 있다.

[147] 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 유기 발광 소자는 상기 스트레처블 발광층을 포함함으로써 연신 시에도 높은 수준의 발광 효율을 유지할 수 있으며, 기계적으로 견고하여 200%의 인장 변형을 견딜 수 있다.

[148] 상기 스트레처블 발광층에서 삼중항을 효율적으로 수집하기 위해서는 스핀 플립(spin-flip) 프로세스를 통해 비방사성 삼중항을 방사성 단일항 또는 삼중항으로 변환해야 한다. 기존의 TADF 방식의 발광층을 사용한 스트레처블 유기 발광 소자는 연신에 의한 기계적 변형이 가해지면, 발광층에 포함된 분자 간(inter-molecular) 거리가 변할 수 있으며, 이에 따라 스핀-궤도 결합(spin-orbit coupling; SOC)은 감소될 수 있다. 연신에 의한 SOC의 감소는 스핀플립(spin-flip) 프로세스를 방해하여 결국 삼중항 수집 효율의 저하를 가져온다. 반면, 상기 스트레처블 발광층은 상기 열가소성 폴리우레탄 매트릭스에 분산된 강한 SOC를 가진 인광성 도펀트를 포함함으로써, 연신에 의한 기계적 변형 아래에서도 삼중항 수집 효율이 높게 유지될 수 있다.

[149] 도 8은 엑시플렉스를 형성하는 공동 호스트에서 인광성 도펀트로 에너지 전달이 일어나는 메커니즘을 나타낸 도면이다. 도 8을 참고하면, 전자 수송성 호스트(TPBi)와 정공 수송성 호스트(TCTA)로 구성되는 공동 호스트는 엑시플렉스를 형성할 수 있으며, 엑시플렉스의 에너지는 Foster 또는 dexter 방식으로 인광성 도펀트(Ir(ppy)2acac)에 전달된다. 이 때, 이러한 에너지 전달은 외부 연신에 의해 영향을 받지 않으므로, 연신 시에도 높은 수준의 발광 효율을 유지할 수 있는 스트레처블 발광층이 제공될 수 있다. 또한, 상기 스트레처블 발광층은 엑시플렉스를 형성하는 공동 호스트를 포함함으로써 재결합 영역이 확장되면서 균형 잡힌 전하 캐리어 주입이 달성될 수 있다.

[150] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 엑시플렉스를 형성하는 공동 호스트는 전자 수송성 호스트 및 정공 수송성 호스트의 조합으로 이루어 질 수 있다.

[151] 상기 전자 수송성 호스트는 공지의 전자 수송 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 전자 수송성 호스트는 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-히드록시퀴

놀린)알루미늄 (tris(8-hydroxyquinoline) aluminum : Alq3), 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)-4-(페닐페놀라토)알루미늄 (Bis(2-methyl-8-quinolinolate)-4-(phenylphenolato)aluminium : Balq), 비스(10-히드록시벤조 [h] 퀴놀리나토)베릴륨 (bis(10-hydroxybenzo [h] quinolinato)-beryllium : Bebq2), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline : BCP), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline : Bphen), 2,2',2''-(벤젠-1,3,5-트리일)-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸) ((2,2',2''-(benzene-1,3,5-triyl)- tris(1-phenyl-1H-benzimidazole : TPBI), 3-(4-비페닐)-4-(페닐-5-tert-부틸페닐-1,2,4-트리아졸 (3-(4-biphenyl)-4-phenyl -5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole : TAZ), 4-(나프탈렌-1-일)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 (4-(naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole : NTAZ), 2,9-비스(나프탈렌-2-일)-4,7-디페닐 -1,10-페난트롤린 (2,9- bis(naphthalen-2-yl)-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline : NBphen), 트리스 (2,4,6-트리메틸-3-(피리딘-3-일)페닐)보란 (Tris(2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane : 3TPYMB), 페닐-디파이레닐포스핀 옥사이드 (Phenyl-dipyrenylphosphine oxide : POPy2), 3,3',5,5'- 테트라[(m-피리딜)-펜-3-일]비페닐 (3,3',5,5'-tetra[(m-pyridyl)-phen-3-yl]biphenyl : BP4mPy), 1,3,5-트리[(3-피리딜)-펜-3-일]벤젠 (1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene : TmPyPB), 1,3-비스 [3,5-디(피리딘-3-일)페닐]벤젠 (1,3-bis[3,5-di(pyridin-3-yl) phenyl]benzene : BmPyPhB), 비스(10- 히드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨 (Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium : Bepq2), , 디페닐 비스(4-(피리딘-3-일)페닐)실란 (Diphenylbis(4-(pyridin-3-yl)phenyl)silane : DPPS) 및 1,3,5-트리(p-피리드-3-일-페닐)벤젠 (1,3,5-tri(p-pyrid-3-yl-phenyl)benzene : TpPyPB), 1,3-비스 [2-(2,2'-비피리딘-6-일)-1,3,4-옥사디아조-5-일]벤젠 (1,3-bis[2-(2,2'-bipyridine-6-yl)-1,3,4-oxadiaz-5-yl]benzene : Bpy-OXD), 6,6'-비스[5-(비페닐-4-일)-1,3,4-옥사디아조-2-일]-2,2'-비피리딜 (6,6'-bis[5- (biphenyl-4-yl)-1,3,4-oxadiaz-2-yl]-2,2'-bipyridyl : BP-OXD-Bpy), TSPO1(diphenylphosphine oxide-4-(triphenylsilyl)phenyl), TPBi(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠), 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), 2,5-디아릴 실롤 유도체(PyPySPyPy), 퍼플루오리네이티드 화합물(PF-6P) 및 COTs (Octasubstituted cyclooctatetraene)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [152] 상기 정공 수송성 호스트는 공지의 정공 수송 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 정공 수송성 호스트는 1,3-비스(카바졸-9-일)벤젠 (1,3-bis(carbazol-9-yl)benzene: MCP), 1,3,5-트리스(카바졸-9-일)벤젠 (1,3,5-tris(carbazol-9-yl)benzene : TCP), 4,4',4''-트리스(카바졸-9-일)트리페닐아민 (4,4',4''-tris(carbazol-9-yl)triphenylamine : TCTA), 4,4'-비스(카바졸-9-일)비페닐 (4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl: CBP), N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘 (N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl) -benzidine : NPB), N,N'-비스(나프탈렌-2-일)-N,N'- 비스(페닐)-벤지딘 (N,N'-bis(naphthalen-2-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine : β- NPB), N,N'-비

스 (나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-2,2'-디메틸벤지딘 (N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-2,2'-dimethylbenzidine : α -NPD), 디-[4, -(N,N-디톨일-아미노)-페닐]시클로헥산 (Di-[4, -(N,N-ditolyl-amino)-phenyl]cyclohexane : TAPC), N,N,N',N'-테트라-나프탈렌-2-일-벤지딘 (N,N,N',N'-tetra-naphthalen-2-yl-benzidine : β -TNB) 및 N4,N4,N4',N4'-tetra(biphenyl-4-yl)biphenyl-4,4'-diamine(TPD15), poly(9,9-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine) (PFB), poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl) diphenylamine)(TFB), poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)- bis-N,N'-phenylbenzidine) (BFB), poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-methoxyphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1, 및 4-phenylenediamine)(PFMO)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [153] 상기 엑시플렉스를 형성하는 정공 수송성 호스트와 전자 수송성 호스트의 조합은 예를 들면, mCP:B3PYMPM, TCTA:B3PYMPM, TCTA:TPBi, TCTA:3TPYMB, TCTA:BmPyPB, TCTA:BSFM, CBP:B3PYMPM 또는 NPB:BSFM일 수 있으며, 바람직하게는 TCTA:TPBi의 조합일 수 있다. 정공 수송성 호스트와 전자 수송성 호스트가 TCTA:TPBi의 조합인 경우 TPBi와 TCTA의 평면 구조의 대면 정렬은 열가소성 폴리우레탄 매트릭스 농도 변화에 따른 엑시플렉스의 스핀-궤도 결합(SOC) 변화를 최소화할 수 있다.
- [154] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 스트레처블 발광층이 열가소성 폴리우레탄 매트릭스를 포함함으로써 트랩 희석(trap dilution)으로 인해 발광층의 광발광(PL) 강도와 수명이 향상될 수 있으며, 상기 매트릭스에 분산된 공동 호스트 및 인광성 도펀트가 잘 분산되고 상분리가 일어나지 않아 연신 시에도 높은 수준의 발광 효율을 유지할 수 있다.
- [155] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 인광성 도펀트는 상기 엑시플렉스의 삼중항 에너지보다 작은 삼중항 에너지를 갖는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 인광성 도펀트는 이리듐(Ir), 백금(Pt), 오스뮴(Os), 루테튬(Lu) 또는 레늄(Re)과 같은 중금속(heavy metal)과 유기 리간드의 착물(complex)일 수 있다.
- [156] 예를 들어, 상기 인광성 도펀트는 Ir(ppy)2acac, Ir(ppy)3, Ir(ppy)2(bmp), Ir(3mppy)3, Ir(dmppy-pro)2tmd, Ir(npv)2acac, Ir(mppy)3, fac-Ir(ppy)3, FIr4mpic, Ir(Fppy)3, Ir(tfpd)2pic, FK306, FCNIrPic, fac-Ir(dpbic)3, mer-Ir(pmi)3, FIrN4, Bepp2, mer-Ir(pmb)3, fac-Ir(Pmb)3, FIr6 (Bis(2,4-difluorophenylpyridinato)-tetrakis(1-pyrazolyl)borate iridium(III)), Ir(piq-dm)2(acac), Ir(dmpq)2(acac), Eu(TTA)3phen, Ir(2-phq)2(acac), Ir(2-phq)3, Ir(piq)2(acac), Ir(piq)3, Ir(phq)2tpy, Hex-Ir(phq)2(acac), Ir(flq)2(acac), Ir(dmppy-ph)2tmd, Ir(ppy)3-Bp 및 Ir(dmpq)3로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 물질 명칭은 제품명 또는 약칭으로 표현된 것이다.
- [157] 도 9는 본 발명의 일 실시상태에 따른 스트레처블 발광층의 재료의 예시를 나타낸 도면이다.

[158] <스트레처블 정공주입층>

[159] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 스트레처블 정공주입층은 계면활성제, 전도성 고분자 및 과불화 화합물을 포함할 수 있다. 상기 스트레처블 정공주입층은 계면활성제, 전도성 고분자 및 과불화 화합물을 포함함으로써, 상기 스트레처블 정공주입층은 상기 스트레처블 유기발광층 방향으로 점진적으로 증가하는 일함수를 가질 수 있으며, 우수한 신축성을 달성할 수 있다. 구체적으로, 상기 과불화 화합물의 낮은 표면 에너지로 인해 상기 스트레처블 정공주입층 표면 근처에 불소 원자가 집중된 자기 조립 층이 형성되어 상기 스트레처블 정공주입층의 두께 방향으로 불소 함량이 감소함에 따라 일함수가 점진적으로 변화할 수 있고, 상기 계면활성제는 가소제(plasticizer)로서 상기 스트레처블 정공주입층 재료의 유리 전이 온도를 감소시킬 수 있어 신축성을 확보할 수 있도록 할 수 있다.

[160] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전도성 고분자는 당업계에서 통상적으로 사용되는 재료를 포함할 수 있으며, 스트레처블 전극의 전도성 물질층에 포함되는 전도성 고분자의 예시로서 전술한 것들을 사용할 수도 있다. 바람직하게는, 상기 전도성 고분자는 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate)를 포함할 수 있다. 상기 전도성 고분자가 PEDOT:PSS를 포함하는 경우, 상기 계면활성제에 의해 PEDOT 과 PSS 사이의 상분리가 유도되며 상기 스트레처블 정공주입층의 신축성이 더욱 향상될 수 있다.

[161] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 과불화 화합물은 과불화 알킬 할라이드(perfluorinated alkyl halides), 과불화 아릴 할라이드(perfluorinated aryl halide), 플루오로클로로 알켄(fluorochloroalkene), 과불화알콜(perfluoroalcohol), 과불화아민(perfluoroamine), 과불화카르복실산(perfluorocarboxylic acid), 과불화설폰산(perfluorosulfonic acid) 또는 이들의 유도체일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 과불화 알킬 할라이드 및 과불화 아릴 할라이드는 트리플루오로아이오도메탄(trifluoroiodomethane), 펜타플루오로에틸 아이오다이드(pentafluoroethyl iodide), 과불화옥틸브로마이드(perfluorooctyl bromide, perflubron), 디클로로디플루오로메탄(dichlorodifluoromethane) 및 이들의 유도체일 수 있다. 예를 들어, 상기 플루오로클로로 알켄은 클로로트리플루오로에틸렌(chlorotrifluoroethylene), 디클로로디플루오로에틸렌(Dichlorodifluoroethylene) 및 이들의 유도체일 수 있으며, 상기 과불화카르복실산(perfluorocarboxylic acid)은 트리플루오로아세트산(trifluoroacetic acid), 헵타플루오로부티릭산(heptafluorobutyric acid), 펜타플루오로벤조익산(pentafluorobenzoic acid), 과불화옥타노익산(perfluorooctanoic acid), 과불화노나노익산(perfluorononanoic acid) 및 이들의 유도체일 수 있다. 예를 들어, 상기 과불화설폰산은 트리플릭산(triflic acid), 과불화부탄설폰산(perfluorobutanesulfonic acid), 과불화부탄설폰아마이드(perfluorobutane sulfonamide), 과불화옥탄설폰산(perfluorooctanesulfonic acid) 및 이들의 유도체일 수 있다.

[162] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 계면활성제(surfactant)는 동일 분자내 친수성(Hydrophilic)과 소수성(hydrophobic)의 두개에 상반된 작용기를 동시에 갖는 양친매성(amphiphatic) 물질로, 액체와 기체, 액체와 액체 또는 액체와 고체 사이의 경계면에서 흡착되어 여러가지 물리적 현상을 나타나게 하는 역할을 할 수 있다. 상기 계면활성제(surfactant)의 역할은 표면 장력(surface tension)을 낮추거나, 유화(emulsify)시키거나, 습윤성(wettability), 기포성(foamability)을 향상시키거나 또는 가용화능(solubilization)하는 역할을 할 수 있다. 특히 계면활성제가 나노입자의 표면에 배위결합을 통해서 결합하여 리간드 역할을 수행할 때, 나노입자의 분산성을 높일 수 있다. 계면활성제의 예로는 음이온성 계면활성제 (sulfate (예: ammonium lauryl sulfate, sodium lauryl sulfate, sodium dodecyl sulfate, sodium laureth sulfate, sodium myreth sulfate), sulfonate(예: dioctyl sodium sulfosuccinate, perfluorooctanesulfonate, perfluorobutanesulfonate, linear alkylbenzene sulfates), phosphate esters, carboxylates(예:sodium stearate, sodium lauroyl sarcosinate, perfluorononanoate, perfluorooctanoate)를 포함하는 형태), 양이온성 계면활성제(primary, secondary, tertiary, quaternary ammonium cation을 포함하는 형태), 그리고 Benzalkonium chloride, Dimethyldioctadecylammonium chloride, Trimethylglycine, Choline과 같은 사차 암모늄 양이온 (Quaternary ammonium cation), 그리고 양이온과 음이온을 같은 물질에 동시에 가지는 양쪽성 (Zwitterionic 혹은 amphoteric) 계면활성제, 그리고 fatty alcohols cetyl alcohol, stearyl alcohol, cetostearyl alcohol (consisting predominantly of cetyl and stearyl alcohols), oleyl alcohol등의 긴 사슬의 알콜 (long chain alcohols)과 같은 비이온성 계면활성제 (Nonionic surfactant) 를 들 수 있다.

[163] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 비이온성 계면활성제는 폴리소르베이트 (Polysorbate), 폴리에틸렌글리콜 (PEG, Polyethylene glycol), 노녹시놀-9 (Nonoxynol-9), 옥토시놀-9 (Triton X-100, Octoxynol-9), 알킬 폴리글루코사이드 (APG, Alkyl polyglucoside), 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 공중합체 (Ethylene oxide/propylene oxide copolymers), 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 비이온성 계면활성제로 사용될 수 있는 화합물의 제품명으로는 Zonyl FS-300, Zonyl FSN, Zonyl FSN-100, Zonyl FSO-100, ACH SN104, Andisil SP 19, ECO Tween 20, ECO Tween 40, ECO Tween 60, ECO Tween 80, ECO Tween 85, Span, Triton X-100, Triton X-102, Triton X-114, Triton X-405 및 Triton X-4이 있다.

[164] <스트레처블 유기 발광 소자의 제조 방법>

[165] 본 발명의 다른 일 실시상태는 상기 스트레처블 유기 발광 소자의 제조 방법으로서, 상기 스트레처블 전극을 준비하는 단계; 상기 스트레처블 전극 상에 스트레처블 정공주입층 형성용 용액을 코팅하여 스트레처블 정공주입층을 형성하는 단계; 상기 스트레처블 정공주입층 상에 스트레처블 유기발광층 형성용 용액을 코팅하여 스트레처블 유기발광층을 형성하는 단계; 및 상기 스트레처블 유기발

광층 상에 상기 스트레처블 전극을 위치시키고 열처리하는 단계;를 포함하는 제조 방법을 제공한다.

- [166] 상기 스트레처블 전극을 준비하는 단계는, 기판 상에 맥신을 포함하는 용액을 코팅하여 접촉층을 형성하는 단계; 상기 접촉층을 열처리하여 상기 맥신의 층간 간격(d-spacing)을 1.01 nm 내지 1.27 nm로 조절하는 단계; 상기 열처리된 접촉층 상에 전도성 나노와이어를 포함하는 용액을 코팅하여 전도성층을 형성하는 단계; 상기 전도성층 상에 엘라스토머를 포함하는 용액을 코팅하여 기재층을 형성하고 적층체를 얻는 단계; 및 상기 적층체로부터 상기 기판을 분리하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [167] 상기 스트레처블 전극을 준비하는 단계가 상기 접촉층을 열처리하여 상기 맥신의 층간 간격(d-spacing)을 1.01 nm 내지 1.27 nm로 조절하는 단계를 포함함으로써 제조된 전극은 수분 안정성을 가지며, 수분이 있는 환경에서 전극의 열화 및 손상이 발생하지 않으므로, 용액 공정에 사용하기에 적합할 수 있다.
- [168] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 접촉층을 열처리하는 온도는 100°C 내지 200°C일 수 있다. 예를 들면 100 °C, 105 °C, 110 °C, 115 °C, 120 °C, 125 °C, 130 °C, 135 °C, 140 °C, 145 °C, 150 °C, 155 °C, 160 °C, 165 °C, 170 °C, 175 °C, 180 °C, 185 °C, 190 °C, 195 °C, 200 °C 일 수 있다. 바람직하게는 120 °C 이상 150 °C 일 수 있다.
- [169] 본 발명에 따른 제조 방법은 용액 공정으로서, 사용되는 각 용액들은 본 발명에 따른 스트레처블 유기 발광 소자 및 스트레처블 전극에 대해서 상술한 구성 성분 및 각 구성 성분에 대해 적절한 용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [170] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 접촉층을 형성하는 단계에 사용되는 맥신 용액의 농도는 4 mg/mL 내지 15 mg/mL일 수 있다. 구체적으로, 상기 맥신 용액의 농도는 4 mg/mL, 5 mg/mL, 6 mg/mL, 7 mg/mL, 8, mg/mL, 9 mg/mL, 10 mg/mL, 11 mg/mL, 12 mg/mL, 13 mg/mL, 14 mg/mL 및 15 mg/mL에서 선택되는 두 숫자의 낮은 값이 하한 값이고 높은 값이 상한 값을 가지는 범위를 가질 수 있다. 상기 맥신 용액의 농도가 상술한 범위를 만족함으로써, 필름 형태의 접촉층이 형성될 수 있으며, 접촉층의 전도도가 우수할 수 있다.
- [171] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 스트레처블 전극을 준비하는 단계는 상기 기재층을 형성하고 적층체를 얻는 단계 이전에 상기 전도성층 상에 희석된 맥신 용액을 코팅하여 맥신 바인더를 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [172] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 희석된 맥신 용액의 농도는 0.1 mg/mL 이상 3 mg/mL 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 희석된 맥신 용액의 농도는 0.1 mg/mL, 0.2 mg/mL, 0.3 mg/mL, 0.4 mg/mL, 0.5 mg/mL, 0.6 mg/mL, 0.7 mg/mL, 0.8 mg/mL, 0.9 mg/mL, 1.0 mg/mL, 1.1 mg/mL, 1.2 mg/mL, 1.3 mg/mL, 1.4 mg/mL, 1.5 mg/mL, 1.6 mg/mL, 1.7 mg/mL, 1.8 mg/mL, 1.9 mg/mL, 2.0 mg/mL, 2.1 mg/mL, 2.2 mg/mL, 2.3 mg/mL, 2.4 mg/mL, 2.5 mg/mL, 2.6 mg/mL, 2.7 mg/mL, 2.8 mg/mL, 2.9 mg/mL 및 3.0 mg/mL 에서 선택되는 두 숫자의 낮은 값이 하한 값이고 높은 값이

상한 값을 가지는 범위를 가질 수 있다. 상기 회석된 맥신 용액의 농도가 상술한 범위를 만족함으로써, 상기 맥신 바인더 형성 과정에서 접착층과 별개의 필름층이 형성되지 않고, 모세관 현상에 의해 전도성 나노와이어 및 맥신의 계면으로 이동하여 상기 계면에서 수소 결합과 같은 상호 작용을 촉진하여 접착력을 확보할 수 있다.

[173] 본 발명에 따른 제조 방법에서 용액을 코팅하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 스핀 코팅(spin-coating), 드랍 캐스팅(drop casting) 또는 잉크젯 프린팅(ink-jet printing) 방식일 수 있다.

[174] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 스트레처블 전극을 준비하는 단계에서 상기 접착층을 형성하는 단계는 스핀 코팅에 의해 수행되는 것이 바람직할 수 있다. 상기 접착층을 형성하는 단계가 스핀 코팅에 의해 수행되는 경우, 맥신의 층 사이에 포함되어 있을 수 있는 물 분자가 제거되어 상기 접착층을 열처리하는 단계에서 맥신의 층간 간격이 잘 조절될 수 있다.

[175] <생체 신경 모방형 시스템>

[176] 본 발명의 다른 일 실시상태는 본 발명에 따른 스트레처블 유기 발광 소자를 적용한 생체 신경 모방형 시스템을 제공할 수 있다.

[177] 구체적으로, 본 발명에 따른 스트레처블 유기 발광 소자는 생체 신경 모방형 시스템의 출력 장치로서 적용될 수 있다.

[178] 상기 생체 신경 모방형 시스템은 감각 신경계 장치, 운동 신경계 장치 및 인공 시냅스 소자를 포함할 수 있다. 상기 인공 시냅스 소자는 시냅스 전 신호를 입력받아 시냅스 후 신호로 출력하며, 적어도 하나의 인공 센서나 생체 기관으로부터 온 감각 신호를 처리하여 적어도 하나의 인공 운동 기관이나 생체 기관을 조절하고 자극하는 역할을 한다.

[179] 또한, 전기적 신호를 동시에 빛과 움직임의 형태로 출력할 수 있는 본 발명에 따른 자체 동작이 가능한 스트레처블 유기 발광 소자를 사용한 생체 신경 모방형 시스템에서는 외부 미세 자극 신호를 증폭하여 움직임과 빛으로 출력하여 위험 신호 표시와 위험을 회피하는 기능을 모방할 수 있어 소프트 로봇, 신경보철, 보철 형태에 이용될 수 있다.

[180] 상기 생체 신경 모방형 시스템에 대한 내용으로서 한국 공개 특허 제 10-2023-0162561호, 한국 등록 특허 제10-2191817호 및 한국 등록 특허 제 10-2246807호에 기재된 내용이 본 발명에 포함될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[181] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

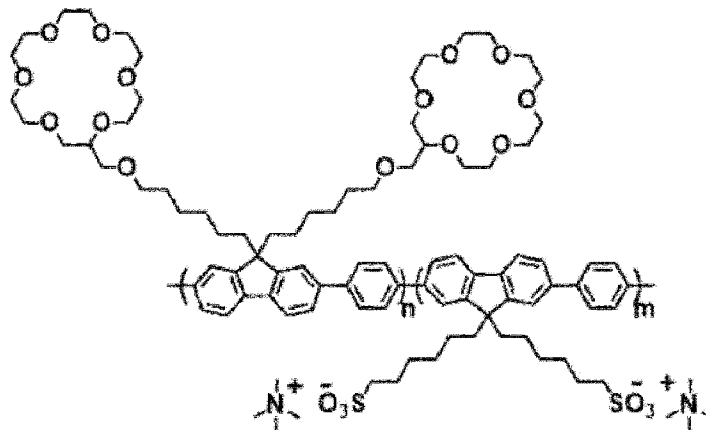
[182] 제조예 1: 맥신 합성

[183] 선행 문헌(*Huanyu Zhou et al., Adv. Mater.* 2022, 34, 2206377)에 서술된 방법을 이용하여, 맥신($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)을 합성하였다.

[184] 제조예 2: Cn6-FPS의 제조

[185] 선행 문헌(*Huanyu Zhou et al., Adv. Mater.* 2022, 34, 2203040)에 서술된 방법을 이용하여, 하기 화학식으로 표현되는 Cn6-FPS(18-crown-6 attached poly(fluorene-co-phenylene) sulfonate with tetramethylammonium (TMA⁺) counterions)을 합성하였다.

[186]



Cn6-FPS

[187] <스트레처블 전극>

[188] 실시예 1: 맥신-접촉 스트레처블 전극(MXene-contact stretchable electrodes, MCSE)의 제조

[189] 먼저, 아세톤 및 이소프로필알코올(IPA)를 용매로 사용하여 유리 기판을 초음파 처리하고, 상기 유리 기판에 15분 동안 자외선 세정(UV Ozone) 처리를 하였다. 그런 다음, 제조예 1에서 제조한 맥신(MXene)을 포함하는 용액(8 mg/mL in DI water)을 상기 유리 기판 표면이 덮이도록 도포하고 자가 조립(self-assembly)을 위하여 3분 동안 대기하였다. 그런 다음, 2000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하고, 6000 rpm으로 90초 동안 스핀 코팅하여 맥신 용액의 용매를 증발시켜 상기 유리 기판 상에 맥신을 포함하는 접촉층을 형성하였다.

[190] 질소 분위기의 글러브 박스(Glove box)에서 상기 접촉층이 코팅된 유리 기판을 150 °C의 온도로 2시간 동안 열처리 하여 접촉층에 포함된 맥신의 층간 간격을 감소시켰다.

[191] 그런 다음, 은 나노와이어(AgNW)를 포함하는 용액(2.5 mg/mL in 이소프로필알코올(IPA))을 상기 접촉층 상에 도포하고, 2000 rpm로 60초간 스핀 코팅하여 AgNW를 포함하는 전도성층을 형성하였다. 그런 다음, 공기 분위기 하에서 120 °C의 온도로 10분 동안 열처리 하여 AgNW/AgNW 및 AgNW/MXene 계면 모두에서 상호작용을 촉진했다.

- [192] 계면에서의 상호 작용을 더욱 향상시키기 위해서, 제조예 1의 맥신을 포함하는 희석된 맥신 용액(0.5 mg/mL in DI water)을 상기 전도성층 상에 도포하고, 2000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하여 AgNW/AgNW 및 AgNW/MXene 사이의 계면에 위치하며 수소 결합을 통해 AgNW/AgNW 및 AgNW/MXene을 접착하는 맥신 바인더를 형성하였다.
- [193] 그런 다음, SEBS(스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 코폴리머, Asahi KaseiTM H1062) 엘라스토머를 포함하는 용액(180 mg/mL in toluene) 0.4 mL를 상기 전도성층 상에 드롭 캐스트(drop cast)방식으로 도포하고, 용매를 증발시켜 기재층을 형성하였다. 이 때, 최종 전극에서 상기 접착층의 외주면이 상기 기재층에 의해 둘러싸여 있는 구조를 구현하기 위하여 형성된 전도성층과 접착층을 완전히 덮도록 상기 SEBS 용액을 도포하였다.
- [194] 그런 다음, 유리 기판-MXene 접착층-AgNW 전도성층-SEBS 기재층의 적층체를 물에 넣어 상기 적층체로부터 유리 기판을 분리시켜 맥신-접착 스트레처블 전극을 제조하였다.
- [195] 실시예 2
- [196] 맥신 바인더를 형성하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 맥신-접착 스트레처블 전극을 제조하였다.
- [197] 실시예 3: 일함수가 증가된 맥신-접착 스트레처블 전극(MXene-contact stretchable electrodes for anode application, A-MCSE)의 제조
- [198] 애노드 용도의, 높은 일함수를 갖는 A-MCSE를 제조하기 위해 실시예 1에서 제조한 MCSE의 접착층 상에 과불화술폰산(PFSA) 희석용액(2wt% in IPA)을 3000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅한 후 100 °C에서 5분간 열처리하여 일함수 조절층을 형성하였다.
- [199] 실시예 4: 일함수가 감소된 맥신-접착 스트레처블 전극(MXene-contact stretchable electrodes for cathode application, C-MCSE)의 제조
- [200] 캐소드 용도의, 낮은 일함수를 갖는 C-MCSE를 제조하기 위해 실시예 1에서 제조한 MCSE의 접착층 상에 폴리에틸렌이민(PEI, Sigma-Aldrich) 용액(0.5 wt% in 2-메톡시에탄올)을 3000 rpm으로 60초 동안 스핀코팅한 후, 90 °C에서 5분 동안 열처리 하여 일함수 조절층을 형성하였다.
- [201] 실시예 5: 일함수가 감소된 맥신-접착 스트레처블 전극(MXene-contact stretchable electrodes for cathode application, C-MCSE)의 제조
- [202] 캐소드 용도의, 낮은 일함수를 갖는 C-MCSE를 제조하기 위해 실시예 1에서 제조한 MCSE의 접착층 상에 제조예 2의 Cn6-FPS를 포함하는 용액(1.5 mg/mL in 2-메톡시에탄올)을 3000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅한 후, 90 °C에서 5분 동안 열처리 하여 일함수 조절층을 형성하였다.
- [203] 실시예 6: 패턴 형성된 맥신-접착 스트레처블 전극
- [204] 실시예 1에서, 맥신을 포함하는 접착층을 형성하기 이전에, 하기와 같이 유리 기판 상에 포토레지스트 패턴층을 형성하였으며, 유리 기판으로부터 전극 적층

체를 분리하기 이전에 아세톤에 30초 동안 담가 패턴층을 제거한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통해 패턴 형성된 맥신-접촉 스트레처블 전극을 제조하였다.

- [205] 먼저, 포지티브 포토레지스트(PR, AZ GXR-601)을 상기 유리 기판에 도포하고 4000 rpm으로 60초 동안 코팅하여 1 μm 두께의 포토레지스트층을 형성하였고, 이어서, 상기 포토레지스트층을 120 °C에서 3분간 소프트 베이킹하여 용매를 제거하고 유리 기판과 접착력을 향상시켰다. 그런 다음, UV를 상기 기판에 조사하여 후속 패터닝 프로세스를 위한 बैं크 구조를 형성하고, 상기 기판은 현상액(AZ 300 MIF)에 30초 동안 담갔다. 상기 기판을 탈이온수(DIW)로 철저히 헹구어 과도한 현상액을 제거하고, 포토레지스트의 완전한 가교를 보장하기 위해 120°C에서 3분 동안 하드 베이킹하여 포토레지스트 패턴층을 유리 기판상에 형성하였다.

[206] **참조예 1**

[207]

- [208] *먼저, 아세톤 및 이소프로필알코올(IPA)를 용매로 사용하여 유리 기판을 초음파 처리하고, 상기 유리 기판에 15분 동안 자외선 세정(UV Ozone) 처리를 하였다,

- [209] 그런 다음, 맥신(MXene) 용액(8 mg/mL in DI water)을 상기 유리 기판 표면이 덮이도록 도포하고 3분동안 대기하였다. 첫번째로 2000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하고, 두번째로 6000 rpm으로 90초 동안 스핀 코팅하여 맥신 용액의 용매를 증발시켜 유리 기판 상에 맥신층을 형성하였다. 질소 분위기의 글러브 박스(Glove box)에서 상기 맥신층이 형성된 유리 기판을 150 °C의 온도로 2시간 동안 열처리하여 맥신의 층간 간격을 시켜, 맥신층-유리 기판으로 구성된 전극을 얻었다

[210] **참조예 2**

- [211] 상기 참조예 1에서 얻은 맥신층이 코팅된 유리 기판을 질소 분위기의 글러브 박스(Glove box)에서 150 °C의 온도로 2시간 동안 열처리 하였다. 그런 다음, 은 나노와이어(AgNW)를 포함하는 용액(2.5 mg/mL in 이소프로필알코올(IPA))을 상기 맥신층 상에 도포하고, 2000 rpm로 60초간 스핀 코팅하여 은 나노와이어를 맥신층 상에 위치시킨 후, 공기 분위기 하에서 120°C의 온도로 10분 동안 열처리 하여 은 나노와이어를 포함하는 전도성층-맥신층-유리 기판으로 구성된 전극을 얻었다.

[212] **참조예 3**

- [213] 상기 참조예 2에서 얻은 전도성층-맥신층-유리 기판의 적층체에 대해, 상기 전도성층 상에 제조예 1의 맥신을 포함하는 희석된 맥신 용액(0.5 mg/mL in DI water)을 도포하고, 2000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하여 맥신 바인더를 형성하여 맥신 바인더가 형성된 전도성층-맥신층-유리 기판으로 구성된 전극을 얻었다.

[214] **비교예 1**

- [215] 실시예 1에서 상기 접착층이 코팅된 유리 기판을 열처리하지 않아 맥신의 층간 간격을 감소시키지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 스트레처블 전극을 제조하였다.
- [216] **비교예 2**
- [217] 먼저, 아세톤 및 이소프로필알코올(IPA)를 용매로 사용하여 유리 기판을 초음파 처리하였다. 그런 다음, 은 나노와이어(AgNW)를 포함하는 용액(2.5 mg/mL in 이소프로필알코올(IPA))을 상기 유리 기판 상에 도포하고, 2000 rpm로 60초간 2번 스핀 코팅하고, 공기 분위기 하에서 150 °C의 온도로 10분 동안 열처리 하여 AgNW/AgNW 계면에서 상호 작용을 촉진했다.
- [218] 그런 다음, SEBS(스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 코폴리머, Asahi Kasei™ H1062) 엘라스토머를 포함하는 용액(180 mg/mL in toluene) 0.4 mL를 상기 은 나노와이어 상에 드롭 캐스트(drop cast) 방식으로 도포하고, 용매를 증발시켜 기재층을 형성한 후, 물에 넣어 상기 유리 기판을 분리시켜 SEBS 기재층에 은 나노와이어가 매립된 스트레처블 전극을 제조하였다.
- [219] **비교예 3**
- [220] 먼저, 화학 기상 증착법(CVD)를 이용하여 구리(Cu) 호일 위에 단일층 그래핀을 성장시켰다. 구체적으로, 구리 호일을 석영 튜브에 삽입하고 15sccm의 H₂를 사용하여 1060°C로 가열한 다음 30분 동안 어닐링한 후, 그래핀 전구체인 CH₄ 가스를 60 sccm으로 30분 동안 공급하여 그래핀을 성장시킨 후 실온으로 빠르게 냉각하여 구리 호일 상에 단층 그래핀 필름을 합성하였다.
- [221] 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)(996k, Sigma-Aldrich) 용액(4.6g/100ml 클로로벤젠 용매)을 지지 폴리머 층으로 그래핀/구리 호일 위에 스핀 코팅한 다음 공기 중에서 1시간 동안 건조했다. 그런 다음 구리 호일을 과황산암모늄((NH₄)₂S₂O₈) 에칭액을 사용하여 5시간 동안 제거한 다음, PMMA/그래핀 필름을 탈이온수 위에 부유시켜 잔류 에칭액을 씻어냈다. 상기 구리 호일면의 그래핀은 표면 장력으로 인해 스크롤 모양으로 말리게 되며, 이어서, 그래핀 스크롤로 장식된 PMMA/그래핀 필름을 세척한 유리기판으로 전사하고 아세톤을 사용하여 1시간 동안 행구어 PMMA 지지층을 제거하여 그래핀층-유리 기판으로 구성된 전극을 얻었다.
- [222] **<실험예 1. 맥신-접착 스트레처블 전극의 물성 분석>**
- [223] **(1) 맥신층 및 전도성 나노와이어의 형상 관찰**
- [224] 실시예 1의 제조 과정에서 형성된 맥신을 포함하는 접착층, 접착층 상에 형성된 은 나노와이어 및 맥신과 은 나노와이어의 계면에 위치하는 맥신 바인더의 형상을 관찰하기 위해 원자힘현미경(Atomic Force Microscopy, NX-10, Park System)으로 각각의 이미지를 촬영하였다.
- [225] 도 10은 실시예 1의 제조 과정에서 촬영한 맥신을 포함하는 접착층(Mxene), 접착층 상에 형성된 은 나노와이어(Mxene/AgNW) 및 맥신과 은 나노와이어의 계면에 위치하는 맥신 바인더(Mxene/AgNW/binder)에 대한 원자힘현미경(AFM) 이미지이다.

- [226] 도 10을 참고하면, 맥신 바인더가 은 나노와이어가 서로 교차하는 계면과 은 나노와이어가 맥신층과 접하는 계면에 위치하고 있음을 확인하였다.
- [227] **(2) 맥신-접촉 스트레처블 전극의 물리화학적 특성 분석**
- [228] 실시예 1 및 참조예 1에서 제조한 전극과 SEBS에 대해 라만 분광 분석을 수행하였다. 도 11은 실시예 1 및 참조예 1에서 제조한 전극과 SEBS에 대한 라만 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 도 11을 참고하면, 실시예 1에서 제조한 전극에서는 맥신에 해당하는 피크(Flake) 및 맥신의 표면종단 그룹에 해당하는 피크(Tx) 및 SEBS에 대응하는 피크가 관찰되어, 실시예 1의 제조 과정에서 맥신을 포함하는 접촉층이 SEBS에서 분리되지 않고 잘 전사된 것을 확인하였다.
- [229] 실시예 1, 참조예 1 및 비교예 1에서 제조한 전극에 대한 X선 회절(XRD) 분석을 수행하여 맥신의 층간 간격을 측정하였다. 도 12는 실시예 1 및 참조예 1에서 제조한 전극에 대한 XRD 그래프를 나타낸 도면이다. 도 12를 참고하면, 맥신층(맥신을 포함하는 접촉층)에 대해 열처리를 수행한 실시예 1 및 참조예 1의 전극은 맥신의 층간 간격이 1.11 nm 및 1.19 nm로 측정되어 물 분자의 크기인 1.27 nm 미만이므로 용액 공정에 적합함을 확인하였다. 그러나, 맥신을 포함하는 접촉층에 대해 열처리를 수행하지 않은 비교예 1의 전극에 대해 측정된 맥신의 층간 간격은 1.33 nm로 1.27 nm보다 크므로 용액 공정에 사용할 경우 물 분자의 층간 삽입으로 인한 열화가 예상되었다.
- [230] 수소 결합의 정도를 확인하기 위하여 실시예 1 및 참조예 1에서 제조한 전극에 대해서 고해상도(high resolution) O 1s XPS 분석을 수행하고, 실시예 1, 참조예 1 및 비교예 2의 전극에 대해서 푸리에 변환 적외선 분광 분석(FT-IR)을 수행하였다. 도 13은 실시예 1 및 참조예 1에서 제조한 전극에 대한 O 1s XPS 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 도 14는 실시예 1, 참조예 1 및 비교예 2의 전극에 대한 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 도 13을 참고하면, 수소 결합을 나타내는 Ti-OH에 대응하는 피크의 세기가 참조예 1의 전극보다 실시예 1의 전극에서 강한 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 14를 참고하면, 비교예 1의 FR-IR 스펙트럼에서 확인 가능한 은 나노와이어에 대응하는 1652 cm⁻¹의 피크가 실시예 1의 FR-IR 스펙트럼에서 1645-1로 이동하였고, 참조예 1의 FR-IR 스펙트럼에서 확인 가능한 맥신에 대응하는 3443 cm⁻¹의 피크가 실시예 1의 FR-IR 스펙트럼에서 3427-1로 이동하였음을 확인하였다. 이러한 피크의 이동은 이는 맥신 바인더의 존재로 인해 맥신과 은 나노와이어 사이 및 은 나노와이어 사이의 계면에서 수소 결합이 늘어났음을 시사한다.
- [231] **(3) 맥신의 층간 간격 조절에 따른 수분 안정성 확인**
- [232] 맥신의 층간 간격이 1.11 nm로 측정된 상기 실시예 1의 전극과 맥신의 층간 간격은 1.33 nm로 측정된 상기 비교예 1의 전극에 대하여, 전극의 수화 안정성을 평가하였다.
- [233] 구체적으로, 수화 안정성 실험을 위해 전극의 전기 접점은 접촉 저항에 영향을 미치지 않도록 구리 테이프를 사용하여 차폐되었다. DI water를 전극에 코팅하

기 전 후로, Keithley 2400 소스 미터로 -2V에서 2V까지 0.1V 증분으로 스캔하여 전류-전압 곡선 기울기의 변화를 측정하였다. 도 15는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 전극에 대한 수화 안정성 실험 결과를 나타낸 도면이다. 도 16는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 전극에 대해 DI water 코팅 이후 맥신을 포함하는 접촉층을 촬영한 AFM 이미지이다. 도 15 및 16을 참고하면, 맥신을 포함하는 접촉층에 대해 열처리를 수행하지 않은 비교예 1의 전극은 DI water 코팅 이후 상당한 성능의 저하가 일어나고 손상된 부분이 나타난 반면, 맥신을 포함하는 접촉층에 대해 열처리를 수행한 실시예 1의 전극은 DI water 코팅 후 성능의 저하가 없고 형태적인 변화도 없어 수분에 대한 안정성이 뛰어난 것을 확인하였다.

[234] **(4) 맥신-접촉 스트레처블 전극의 광학적 특성 및 전기적 특성 분석**

[235] 실시예 1, 실시예 2 및 참조예 1 내지 3의 전극에 대하여, 전기 전도도 및 캐리어 이동도를 측정하였다.

[236] 수분의 영향으로부터 실험의 안정성을 확보하기 위하여, 스핀 코팅된 필름의 접촉 저항에 대한 영향을 방지하도록 전극의 전기 접점은 구리 테이프를 사용하여 차폐되었다. 전극의 전기 전도도는 Keithley 2400 소스 미터를 사용하여 -2V에서 2V까지 0.1V 증분으로 스캔하여 전류-전압 곡선 기울기의 변화를 측정하여 계산하였으며, 캐리어 이동도는 홀 효과 분석 (Hall-effect analysis, HMS-5000, Ecopia Co. Ltd)을 사용하여 측정되었다.

[237] 도 17은 실시예 1, 실시예 2 및 참조예 1 내지 3의 전극의 전기 전도도 (Conductivity) 및 캐리어 이동도 (Carrier mobility)를 나타낸 도면이다.

[238] 도 17을 참고하면, 참조예 1 내지 3의 전극은 접촉면이 은 나노와이어가 위치한 맥신층의 표면이므로, 맥신층 상에 은 나노와이어를 도포한 경우와 추가로 맥신 바인더를 형성한 경우에서 전기 전도도는 향상되었으나, 캐리어 이동성은 감소하는 양상을 보였다. 반면 실시예 1 및 2의 전극은 은 나노와이어가 맥신층과 SEBS 기재층 사이에 존재하여 접촉면에 드러나지 않으므로 전기 전도도와 캐리어 이동성이 동시에 우수할 수 있었다. 나아가, 맥신 바인더를 더 형성한 실시예 1의 전극에서 캐리어 이동성이 현저히 증가함을 확인하였다.

[239] 실시예 1, 실시예 3 및 실시예 4의 전극에 대하여, 550 nm에서의 광투과율과 면저항을 측정하였다. 광학 투과율은 분광 광도계 (PerkinElmer, Lambda 465)를 사용하여 UV-가시광선 분광법을 사용하여 측정하였으며, 면저항(R_s)은 Keithley 2400 소스 미터에 연결된 4점 프로브 방법을 사용하여 결정되었다.

[240] 도 18은 실시예 1, 3 및 4의 전극의 550 nm에서의 광투과율과 면저항(R_s)을 나타낸 도면이다. 도 18을 참고하면, 실시예 1, 3 및 4의 전극 모두 550 nm에서의 광투과율이 85%이상을 만족하며 우수한 투명성을 가지며, 동시에 면저항이 $30 \Omega/\text{sq}$ 이하를 만족하여 전도성 또한 우수함을 확인하였다.

[241] 나아가, 참조예 1 및 비교예 3의 전극에 대하여, 상기와 같은 방법으로 맥신층과 그래핀층의 면저항을 측정하였다. 참조예 1의 맥신층의 면저항은 $120 \Omega/\text{sq}$ 이고,

비교예 3의 그래핀층의 면저항은 $500 \Omega/\text{sq}$ 으로 측정되어 맥신층의 면저항이 그 래핀에 비해 현저히 낮음을 확인하였다.

[242] **(5) 맥신-접촉 스트레처블 전극의 일함수**

[243] 자외선 광전자 분광법(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)를 이용하여, 실시예 1, 3, 4 및 5의 전극의 일함수를 측정하였다.

[244] 일함수 측정은 헬륨-가스 방전 램프(21.2 eV의 여기자 에너지 및 200 meV의 에너지 분해능)가 장착되고 샘플링 면적을 $100 \mu\text{m}$ 의 직경으로 하는 자외선 광전자 분광법 측정 기기(Axis Ultra DLD, Kratos Inc.)를 이용하였고, 15V 샘플 바이어스를 사용하여 정전기 축적을 줄였다.

[245] 도 19는 실시예 1, 3, 4 및 5의 전극의 일함수(Work Function)를 나타낸 도면이다. 도 19를 참고하면, 표면을 개질하지 않은 맥신-접촉 스트레처블 전극(MCSE)의 일함수는 4.73 eV, PFSA로 표면 개질한 맥신-접촉 스트레처블 전극(A-MCSE)의 일함수는 5.71 eV, PEI로 표면 개질한 맥신-접촉 스트레처블 전극(MCSE/PEI)의 일함수는 3.99 eV, Crown-CPE로 표면 개질한 맥신-접촉 스트레처블 전극(C-MCSE)의 일함수는 3.79 eV이었다. 표면 개질 물질에 따라 3.70 eV ~ 5.71 eV의 범위를 갖도록 일함수 조절이 가능함을 확인하였다.

[246] **(6) 맥신-접촉 스트레처블 전극에 대한 연신 실험**

[247] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2의 전극에 대하여 정적 연신 실험(static stretching test)과 사이클링 연신 실험(cyclic stretching test)을 수행하였다.

[248] 정적 연신 실험에서는 전극을 커스텀 제조된 연신 장치에 부착하고, 일관된 접촉 저항을 유지하기 위해 연신 장치의 견고한 부분에 접촉을 고정했다. 공용 갈륨-인듐(EGaIn)을 접촉 영역에 적용하고 접촉 패드로서 구리 테이프로 보완하였다. Keithley 6500 디지털 멀티 미터를 사용하여 구리 접촉 패드 사이의 선형 저항을 기록했다. 상기 연신 장치는 초기 길이가 10mm인 전극 시편을 10 mm/분의 속도로 시편의 인장 변형률이 100%가 될 때까지 연신시켰다. 사이클링 연신 실험에서 전극 시편은 실시간 저항 측정을 통해 100mm min^{-1} 에서 0에서 40%의 인장 변형률까지 연신시키는 사이클을 500회 수행하였다.

[249] 도 20a는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2의 전극에 대한 정적 연신 실험의 결과를 나타낸 도면이다. 도 20b는 실시예 1 및 비교예 2의 전극에 대한 사이클링 연신 실험의 결과를 나타낸 도면이다.

[250] 하기 표 1에 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2의 전극에 대해 인장 변형률에 따른 하기 식 1로 계산되는 저항 변화율을 나타내었다.

[251] [식 1]

[252] 저항 변화율(%) = $[(R-R_0)/R_0] \times 100$ (상기 R_0 는 인장 변형을 겪지 않은 스트레처블 전극에 대해 측정한 저항 값이며, 상기 R 는 인장 변형된 스트레처블 전극에 대해 측정한 저항 값이다.)

[253] [표1]

	인장 변형율	20%	40%	60%	80%	90%
저항 변화율 = $[(R-R_0)/R_0]$ $\times 100$	비교예 2	209%	553%	1140%	2108%	2849%
	실시예 2	122%	327%	640%	1140%	1540%
	실시예 1	42%	98%	256%	654%	940%

[254] 도 20a 및 상기 표 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극은 은 나노 와이어가 엘라스토머 기재에 함침된 기존의 전극인 비교예 2에 비해 인장 변형률이 증가함에 따른 저항 변화가 작음을 확인하였다. 또한, 맥신 바인더를 형성한 실시예 1의 전극에서는 연신에 의한 변형에 따른 저항 변화가 현저히 감소함을 확인하였다. 또한 도 20b를 참고하면, 사이클링 연신 실험에서는 40%의 인장 변형률로 전극을 늘렸다 회복시키는 과정을 반복하였는데, 본 발명에 따른 전극에서는 사이클 반복 횟수에 따른 저항 변화가 작음을 확인하였다. 도 21은 실시예 1의 스트레처블 전극을 연신 전, 40%의 연신율로 연신한 시점 및 회복시킨 후의 전극의 맥신층을 촬영한 AFM 이미지이다. 도 21을 참고하면, 40%의 인장 변형률로 전극 시편을 연신한 시점에서 열린 크랙이 발생하나, 은 나노와이어가 상기 크랙에서 다리역할을 하며 전기전도도를 유지할 수 있게 한다. 즉, 맥신은 2차원 물질이므로 연신시 크랙이 생기더라도 은 나노와이어가 형성한 전도성 네트워크가 전기가 흐를수 있는 경로(conducting path)를 제공할 수 있음을 시사한다.

[255] <스트레처블 발광층>

[256] 제조예 3: 인광 기반의 스트레처블 발광층 형성용 용액

[257] 사이클로헥사논(cyclohexanone)과 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran; THF)의 부피 대 부피 비율이 10:1인 용매에 열가소성 폴리우레탄(PU, Tecoflex SG-80A)를 용해시켜 열가소성 폴리우레탄 용액 2 mg/mL을 얻었다.

[258] 상기 열가소성 폴리우레탄 용액을 글러브 박스 내에서 1시간 이상 교반한 후, 동일한 글러브 박스에서 인광성 도펀트로서 $\text{Ir(ppy)}_2\text{acac}$ 0.9mg, 공동 호스트로서 TCTA 5 mg 및 TPBi 5 mg을 상기 열가소성 폴리우레탄 용액 1 mL에 용해시켜 인광 기반 스트레처블 발광층 형성용 용액을 제조하였다.

[259] 비교제조예 1: TADF 기반의 스트레처블 발광층 형성용 용액

[260] 상기 제조예 3에서 얻은 열가소성 폴리우레탄 용액에, 1.5 mg/mL의 농도로 4CzIPN을 용해 시켜 TADF 기반의 스트레처블 발광층 형성용 용액을 제조하였다.

[261] 비교제조예 2: SEBS 엘라스토머를 사용한 스트레처블 발광층 형성용 용액

[262] 상기 제조예 3에서, 상기 열가소성 폴리우레탄 용액 대신에 SEBS(스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 코폴리머, Asahi KaseiTM H1062) 엘라스토머를 포함하는 용액 (180 mg/mL in toluene)을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 인광 기반 스트레처블 발광층 형성용 용액을 제조하였다.

[263] <실험예 2. 스트레처블 발광층의 물성 분석>

[264] (1) TADF 기반의 발광층 및 인광 기반 스트레처블 발광층의 비교 실험

- [265] 먼저, 제조예 3 및 비교제조예 1에서 제조한 스트레처블 발광층 형성용 용액을 각각 SEBS 기판 상에 2000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅한 후, 제조예 3으로부터 제조된 TADF 기반의 스트레처블 발광층과 비교제조예 1로부터 제조된 인광 기반의 스트레처블 발광층을 실험 시편으로 준비하였다.
- [266] 상기 제조예 3 및 비교제조예 1로부터 제조된 스트레처블 발광층에 대해 자기 광발광(Magneto-PL) 및 시간분해 광발광(Time Resolved Photoluminescence; TRPL) 분석을 수행하였다. 상기 스트레처블 발광층의 정상 상태와 50%의 변형률(ϵ)로 인장시킨 상태에서 Magneto-PL과 시간분해 광발광 분석을 각각 수행하였다.
- [267] Magneto-PL은 405 nm 레이저를 광원으로 사용하여 자기장의 함수로 PL 강도를 기록하였으며, TRPL 스펙트럼은 스트릭 카메라(streak camera, Usho Optical Systems Co. Ltd.의 Hamamatsu Photonics)와 337 nm 질소 펄스 레이저를 사용하여 얻었다.
- [268] 도 22a는 TADF 기반의 스트레처블 발광층(4CzIPN:PU)과 인광 기반의 스트레처블 발광층(Ir(ppy)₂acac:PU)의 Magneto-PL 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- [269] 도 22b는 TADF 기반의 스트레처블 발광층(4CzIPN:PU)과 인광 기반의 스트레처블 발광층(Ir(ppy)₂acac:PU)의 TRPL 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- [270] 도 22a 및 도 22b를 참고하면, TADF 분자인 4CzIPN을 포함하는 발광층은 연신됨에 따라 상기 분자간 거리가 증가하고, SOC를 크게 감소시키며, 결과적으로 삼중항 수집 효율이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한, TADF 분자인 4CzIPN을 포함하는 발광층은 50%의 인장 변형율 조건에서 PL 피크가 약 12nm 적색 이동하였는데, 이는 인장 변형에 따른 4CzIPN 분자의 국부적 응집으로 인해 더 넓은 방출 스펙트럼이 야기된 것을 나타낸다.
- [271] 반면에, 본 발명의 일 실시상태에 따른 것인 인광 기반의 스트레처블 발광층은 연신에 따른 인장 변형 조건 아래에서도 강한 SOC로 인해 삼중항 수집 효율이 유지되는 것을 확인하였으며, 50%의 인장 변형율 조건에서 PL 피크도 전혀 이동하지 않았다. 즉, 상기 인광 기반의 스트레처블 발광층은 변형 시 무결성을 가지므로, 본 발명에서 구현하고자 하는 스트레처블 유기발광 소자에 적용하기에 적합함을 확인하였다.
- [272] **(2) 열가소성 폴리우레탄의 효과 확인**
- [273] 제조예 3 및 비교제조예 2에서 제조한 스트레처블 발광층 형성용 용액을 사용하여 상기(1) TADF 기반의 발광층 및 인광 기반 스트레처블 발광층의 비교 실험에서와 같은 방법으로 인광 기반의 스트레처블 발광층을 실험 시편으로서 준비하였다.
- [274] 도 23은 열가소성 폴리우레탄과 SEBS 엘라스토머를 발광층의 매트릭스로서 포함하는 스트레처블 발광층에 대한 원자힘 현미경 이미지이다. 도 23을 참고하면, 발광층의 매트릭스로서 비극성인 SEBS 엘라스토머를 사용한 경우에는 상분

리 "G 응집현상이 관찰되는 반면, 열가소성 폴리우레탄을 사용한 경우에는 다른 물질과의 상용성이 우수함을 확인하였다.

[275] **(3) 인광 기반 스트레처블 발광층의 인장 변형 실험**

[276] 제조예 3에서 제조한 스트레처블 발광층 형성용 용액을 SEBS 엘라스토머를 포함하는 기판 상에 2000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하여 얻은 스트레처블 발광층을 실험 시편으로 준비하였다.

[277] 상기 스트레처블 발광층을 실험 시편에 대해 2축(biaxial) 인장 변형 및 비틀기 변형을 가하며 이미지를 촬영하였으며, 인장 변형율(ϵ)이 0%, 100% 및 200%일 때 광학 현미경 이미지를 촬영하였다.

[278] 도 24는 SEBS 엘라스토머 기판 상에 증착된 인광 기반의 스트레처블 발광층에 대해 인장 변형 및 비틀기 변형을 가할 때 촬영한 사진과, 인장 변형율(ϵ)이 0%, 100% 및 200%일 때 촬영한 광학 현미경 이미지이다. 도 24를 참고하면, SEBS 엘라스토머 기판 상에 증착된 인광 기반의 스트레처블 발광층은 2축(biaxial) 인장 변형 및 비틀기 변형에도 발광 성능이 우수하게 발휘됨을 확인하였으며, 인장 변형율(ϵ)이 100% 일 때는 물론 200%인 경우에도 크랙이 형성되지 않았음을 확인하였다.

[279] **<스트레처블 정공주입층>**

[280] **제조예 4: 스트레처블 정공주입층 형성용 용액**

[281] 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(PEDOT:PSS, Clevios™ P VP AI4083)에 1 wt%로 Triton-X 100을 첨가하여 혼합물을 얻고, 이 혼합물과 과불화술폰산(PFSA)을 1:1.5 중량 대 중량 비율로 혼합하여 스트레처블 정공주입층 형성용 용액의 제조하였다.

[282] **<실험예 3. 스트레처블 정공주입층 물성 분석>**

[283] **(1) 층두께 방향의 농도 구배 및 일함수 구배의 확인**

[284] 먼저, 제조예 4에서 제조한 스트레처블 정공주입층 형성용 용액을 깨끗이 세정된 유리 기판 상에 2000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅한 후, 물에 넣어 상기 유리 기판을 분리시켜, 제조예 4으로부터 제조된 스트레처블 정공주입층을 실험 시편으로 준비하였다.

[285] 상기 스트레처블 정공주입층의 층두께 방향으로의 원자 농도 및 일함수의 구배를 확인하기 위하여, 상기 스트레처블 정공주입층에 대해 Ar 스퍼터 에칭을 0초, 80초, 120초 및 200초 수행한 시점에서의 위치(각각 P1, P2, P3 및 P4)에 대하여 X선 광전자 분광(XPS) 분석과 자외선 광전자 분광(UPS) 스펙트럼 분석을 수행하였다. XPS 분석은 단색광 Al K α 방사선 소스(1486.6 eV)를 이용하여 스캐닝 하였으며, UPS 분석은 상기 실험예 1의 (3) 맥신-접촉 스트레처블 전극의 일함수에 설명된 것과 같은 방식으로 수행하였다.

[286] 도 25a는 제조예 4의 용액을 사용하여 제조된 스트레처블 정공주입층의 깊이에 따른 XPS 분석 UPS 분석 결과를 나타낸 도면이다. 도 25b는 제조예 4의 용액을 사용하여 제조된 스트레처블 정공주입층의 깊이에 따른 일함수와 F 1s 원자 함량

을 나타낸 도면이다. 도 25a를 참고하면, 스퍼터 에칭 시간이 0초 및 80초 일 때 불소 원자의 함량이 높았으며, 이는 과불화 화합물인 PFSA가 스트레처블 정공주입층 표면 근처에 불소 원자가 집중된 자기 조립 층을 형성함을 나타낸다. 도 25b를 참고하면, 불소 원자는 높은 이온화 포텐셜을 가지므로, 불소 원자의 농도가 감소함에 따라 일함수는 감소가 감소하며, 스트레처블 정공주입층은 깊이에 따라 일함수 구배를 가짐을 확인하였다.

[287] <스트레처블 유기 발광 소자>

[288] 실시예 7: 스트레처블 유기 발광 소자(ISOLED)의 제조

[289] 제조예 4에서 제조한 스트레처블 정공주입층 형성용 용액은 소자 제작에 사용되기 전 1시간 동안 롤러에서 혼합되었으며, 제조예 3에서 제조한 스트레처블 발광층 형성용 용액은 소자 제작에 사용되기 12시간 전에 준비되었다.

[290] 먼저 상기 스트레처블 정공주입층 형성용 용액을 0.45 μm 주사기 PVDF 필터를 통해 필터링한 다음, 실시예 2의 A-MCSE의 일함수 조절층 상에 4000rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하였다. 그 후, 주변 공기 분위기에서 100°C에서 30분 동안 열처리를 거쳐 THF의 용매 공격에 저항하는 조밀한 스트레처블 정공주입층을 형성했다. 이 때, 형성된 스트레처블 정공주입층의 두께는 대략 82 nm였다.

[291] 스트레처블 정공주입층을 형성한 후 기판을 글러브 박스 환경으로 옮겼다. 먼저 상기 스트레처블 발광층 형성용 용액을 0.2 μm 주사기 PVDF 필터를 통해 필터링한 다음, 상기 스트레처블 정공주입층 상에 3000rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하였다. 그 후, 90°C에서 5분 동안 열처리하여 상기 스트레처블 발광층을 형성하였다. 이 때, 형성된 스트레처블 발광층의 두께는 대략 약 50 nm였다.

[292] 그런 다음, 상기 스트레처블 발광층과 실시예 3의 스트레처블 전극 사이에 전기적 인터페이스를 설정하기 위해 전극을 상기 스트레처블 발광층 상에 부드럽게 배치하고 핀셋으로 눌러 갇힌 기포가 배출되도록 했다. 그런 다음 적층체를 50°C에서 15분 동안 열처리하여 견고한 전기적 접촉을 보장하여 스트레처블 유기 발광 소자를 제작하였다. 전기적 연결을 확립하기 위해 구리 테이프가 사용되었다. 마지막으로 상기 스트레처블 유기 발광 소자를 산소와 습기로부터 보호하기 위해 글러브 박스 내에서 드롭캐스트를 통해 SEBS 필름의 두 층 사이에 상기 스트레처블 유기 발광 소자를 캡슐화했다.

[293] 도 26은 실시예 7에서 제조한 스트레처블 유기 발광 소자의 에너지 밴드를 모식적으로 나타낸 도면이다.

[294] <실험예 4. 스트레처블 유기 발광 소자의 성능 평가>

[295] 실시예 7에서 제조한 스트레처블 유기 발광 소자의 성능을 평가하기 위하여, 질소 기체로 채워진 글러브 박스 내에서, 상기 발광 소자의 전류 밀도(Current density), 휘도(luminance), 외부양자효율(EQE), 전류 효율(current efficiency)을 측정하였다. 방사성 특성은 교정된 광검출기와 분광계가 장치에 수직인 회전 암에 장착된 각도 측정 설정을 사용하여 평가되었다.

[296] 도 27은 실시예 7에서 제조한 스트레처블 유기 발광 소자의 전류 밀도(Current density), 휘도(luminance), 외부양자효율(EQE) 및 전류 효율(current efficiency) 나타낸 도면이다.

[297] 도 27을 참고하면, 실시예 7에서 제조한 스트레처블 유기 발광 소자의 전류 밀도, 휘도, 외부양자효율(EQE) 및 전류 효율 모두 우수한 수준을 만족함을 확인할 수 있다. 하기 표 2에 실시예 7에서 제조한 본 발명에 따른 스트레처블 유기 발광 소자의 특성 및 성능을 나타내었다.

[298] [표2]

	발광유 형	삼중항 수집 여 부(Y/N)	싱글/멀 티 컴포 넌트	최대 변형 율(%)	전류 효 율 (cd/A)	외부 양 자 효율, EQE (%)	최대 휘 도 (cd/m ²)
실시예 7	인광	Y	멀티	100	45.3	14.8	1962

[299] 상기 표 2에서, 최대 변형율(%)은 발광 소자의 휘도가 초기 휘도의 50%로 감소하는 시점에서의 인장 변형률(%)을 의미한다. 상기 표 2을 참고하면, 본 발명에 따른 스트레처블 유기 발광 소자는 기존에 보고된 방식의 스트레처블 유기 발광 소자에 비해, 높은 전류 효율, 외부 양자 효율 및 최대 휘도를 갖는 것을 확인할 수 있다. 나아가, 발광 소자의 휘도가 초기 휘도의 50%로 감소하는 시점에서의 인장 변형률이 100%에 달하며, 신축성이 우수하면서도 늘어난 상태에서도 발광 성능이 뛰어난 것을 확인할 수 있다.

[300] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

[301] [부호의 설명]

[302] 01: 맥신을 포함하는 접촉층

[303] 02: 전도성층

[304] 03: 기재층

[305] 04: 일함수 조절층

[306] 021: 전도성 나노와이어

[307] 022: 엘라스토머

[308] 10: 스트레처블 전극

[309] 20: 캐소드

[310] 30: 애노드

[311] 40: 스트레처블 유기발광층

[312] 50: 스트레처블 정공주입층

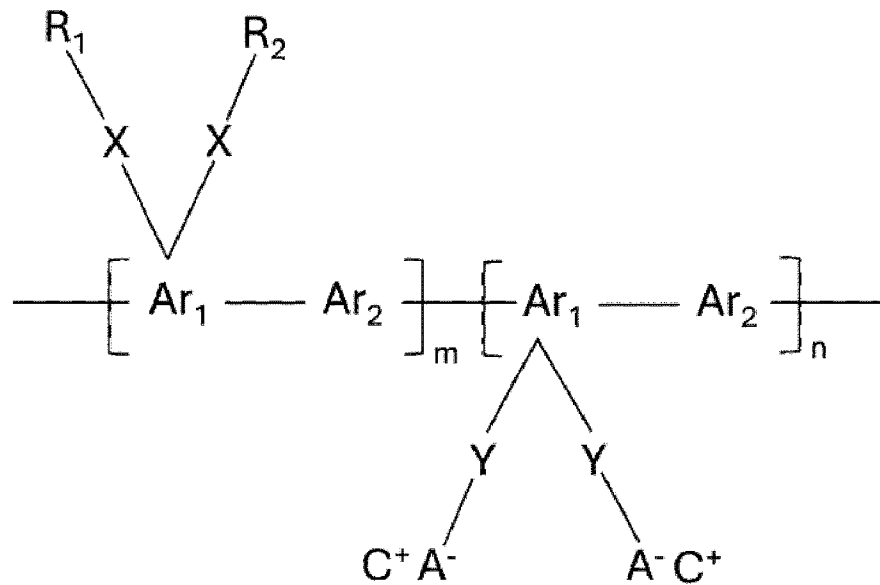
[313] 60: 전해질

[314] 100: 스트레처블 유기 발광 소자

- [315] 200: 액추에이터 소자
- [316] 300: 자체 동작이 가능한 스트레처블 유기 발광 소자.

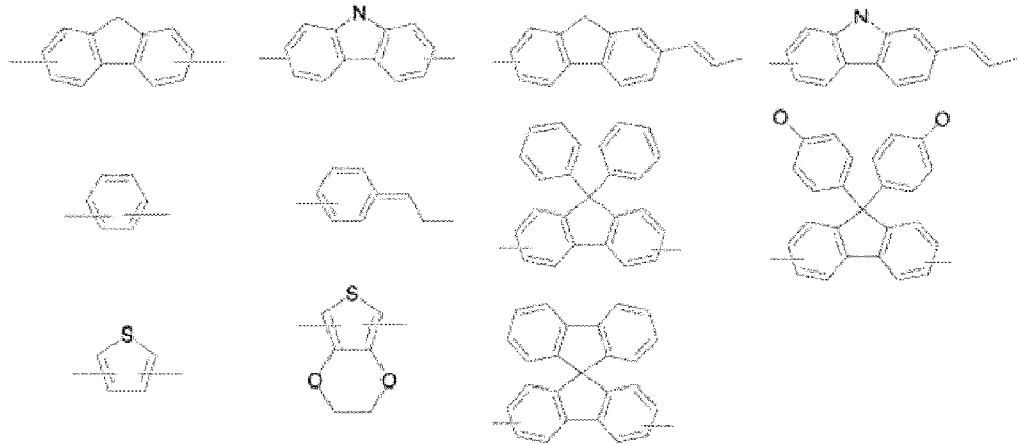
청구범위

- [청구항 1] 엘라스토머를 포함하는 기재층;
상기 기재층에 적어도 일부가 매립된 전도성 나노와이어를 포함하는 전도성층; 및
상기 전도성층 상에 위치하고 맥신을 포함하는 접착층으로서, 상기 접착층의 외주면은 상기 기재층에 의해 둘러싸여 있는 것인 접착층;을 포함하는 스트레처블 전극으로서,
상기 맥신의 층간 간격(d-spacing)은 1.01 nm 내지 1.27 nm인 것인 스트레처블 전극.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 맥신과 상기 전도성 나노와이어 사이의 계면 및 상기 전도성 나노와이어 사이의 계면에 위치하며, 상기 맥신과 전도성 나노와이어를 접착하는 맥신 바인더를 더 포함하는 스트레처블 전극.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서,
상기 맥신 바인더는 $M_{n+1}X_nT_x$ 으로 표현되는 맥신을 포함하고,
여기서, M은 전이 금속이고,
X는 탄소(C), 질소(N) 또는 이들의 조합이고,
 T_x 는 옥사이드(O), 히드록사이드(OH), 플루오라이드(F) 또는 이들의 조합을 포함하는 표면 종단(surface termination)이고,
n은 1 내지 4의 정수인 것인 스트레처블 전극.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 스트레처블 전극의 일함수는 2.0 eV 내지 7.0 eV인 것인 스트레처블 전극.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 접착층 상에 일함수 조절층을 더 포함하고,
상기 일함수 조절층은 폴리에틸렌이민 (polyethylene imine, PEI); 폴리에틸렌이민 에톡시레이티드 (polyethyleneimine ethoxylated, PEIE); 폴리[9,9-비스(3'-(N,N-디메틸)-N-에틸암모늄-프로필-2,7-플로렌)-알트-2,7-(9,9-디옥틸플로렌)]디브로마이드 (Poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] dibromide, PFN-Br); 하기 화학식 1로 표현되는 고분자 화합물; 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 스트레처블 전극.
- [화학식 1]



상기 화학식 1에서, Ar₁ 및 Ar₂는 공액 구조를 가진 주사슬로서, 각각 독립적으로 플루오렌(fluorene), 스피로플루오렌(spirofluorene), 카바줄(carbazole), 티오펜(thiophene), 페닐렌(phenylene), 페닐렌 비닐렌(phenylene vinylene) 및 이들의 유도체 중에서 선택되는 적어도 하나이거나, 보다 구체적으로는 하기 제1 화합물군에서 선택되는 어느 하나이고, m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 1,000,000의 정수이고, 반복단위수의 비율 m:n는 0.1:0.9 내지 1:0을 만족하는 것이고, A는 SO₃⁻, PO₃²⁻ 및 CO₂⁻ 중에서 선택되는 어느 하나이고, C⁺는 H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺ 중에서 선택되는 어느 하나이고, X는 -C_nH_{2n}-O-(n은 1내지 20의 정수)이고, Y는 -C_nH_{2n}-(n은 1내지 20의 정수)이며, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 크라운 에테르 화합물의 탄소와 결합된다:

[제1 화합물군]



[청구항 6] 청구항 1에 있어서,
 상기 접촉층 상에 일함수 조절층을 더 포함하고,
 상기 일함수 조절층은 과불화 유기화합물, AuCl_3 , HNO_3 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 스트레처블 전극.

[청구항 7] 청구항 1에 있어서,
 상기 스트레처블 전극은 550nm의 파장에서의 광투과율이 85% 이상 95% 이하인 것인 스트레처블 전극.

[청구항 8] 청구항 1에 있어서,
 상기 스트레처블 전극은 면저항이 $1 \Omega/\text{sq}$ 이상 $30 \Omega/\text{sq}$ 이하인 것인 스트레처블 전극.

[청구항 9] 청구항 1에 있어서,
 상기 스트레처블 전극의 인장 변형률이 40%일 때 하기 식 1로 계산되는 저항 변화율이 100% 이하인 것인 스트레처블 전극.

[식 1]

저항 변화율(%) = $[(R - R_0)/R_0] \times 100$ (상기 R_0 는 인장 변형을 겪지 않은 스트레처블 전극에 대해 측정된 저항 값이며, 상기 R 는 인장 변형된 스트레처블 전극에 대해 측정된 저항 값이다.)

[청구항 10] 상기 스트레처블 전극의 인장 변형률이 60%일 때 하기 식 1로 계산되는 저항 변화율이 300% 이하인 것인 스트레처블 전극.

[식 1]

저항 변화율(%) = $[(R - R_0)/R_0] \times 100$ (상기 R_0 는 인장 변형을 겪지 않은 스트레처블 전극에 대해 측정된 저항 값이며, 상기 R 는 인장 변형된 스트레처블 전극에 대해 측정된 저항 값이다.)

[청구항 11] 캐소드, 상기 캐소드과 마주하는 애노드, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 위치한 스트레처블 발광층, 및 상기 애노드 및 스트레처블 발광층 사이에

위치한 스트레처블 정공주입층을 포함하는 스트레처블 유기 발광 소자로
서,

상기 캐소드 및 애노드는 청구항 1에 따른 스트레처블 전극인 것인 스트레처블 유기 발광 소자.

[청구항 12] 청구항 11에 있어서,

상기 캐소드는 청구항 5에 따른 스트레처블 전극인 것인 스트레처블 유기 발광 소자.

[청구항 13] 청구항 11에 있어서,

상기 애노드는 청구항 6에 따른 스트레처블 전극인 것인 스트레처블 유기 발광 소자.

[청구항 14] 청구항 11에 있어서,

상기 스트레처블 발광층은 열가소성 폴리우레탄 매트릭스;

상기 열가소성 폴리우레탄 매트릭스에 분산되고 엑시플렉스를 형성하는 공동 호스트; 및

상기 열가소성 폴리우레탄 매트릭스에 분산된 인광성 도펀트;를 포함하는 것인 스트레처블 유기 발광 소자.

[청구항 15] 청구항 11에 있어서,

상기 스트레처블 정공주입층은 계면활성제, 전도성 고분자 및 과불화 화합물을 포함하는 것인 스트레처블 유기 발광 소자.

[청구항 16] 청구항 15에 있어서,

상기 스트레처블 정공주입층은 상기 스트레처블 유기발광층 방향으로 점진적으로 증가하는 일함수를 갖는 것인 스트레처블 유기 발광 소자.

[청구항 17] 청구항 11에 따른 스트레처블 유기 발광 소자의 제조 방법으로서,

청구항 1에 따른 스트레처블 전극을 준비하는 단계;

상기 스트레처블 전극 상에 스트레처블 정공주입층 형성용 용액을 코팅하여 스트레처블 정공주입층을 형성하는 단계;

상기 스트레처블 정공주입층 상에 스트레처블 유기발광층 형성용 용액을 코팅하여 스트레처블 유기발광층을 형성하는 단계; 및

상기 스트레처블 유기발광층 상에 상기 스트레처블 전극을 위치시키고 열처리하는 단계;를 포함하는 제조 방법.

[청구항 18] 청구항 17에 있어서,

상기 스트레처블 전극을 준비하는 단계는,

기판 상에 맥신을 포함하는 용액을 코팅하여 접착층을 형성하는 단계;

상기 접착층을 열처리하여 상기 맥신의 층간 간격(d-spacing)을 1.01 nm 내지 1.27 nm로 조절하는 단계;

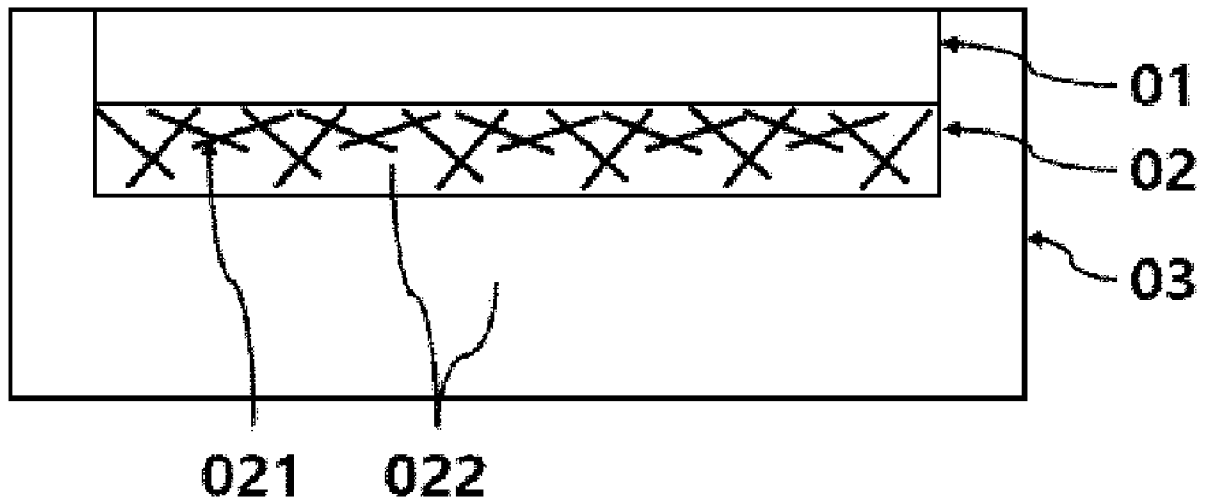
상기 열처리된 접착층 상에 전도성 나노와이어를 포함하는 용액을 코팅하여 전도성층을 형성하는 단계;

상기 전도성층 상에 엘라스토머를 포함하는 용액을 코팅하여 기재층을 형성하고 적층체를 얻는 단계; 및
상기 적층체로부터 상기 기판을 분리하는 단계;를 포함하는 것인 제조 방법.

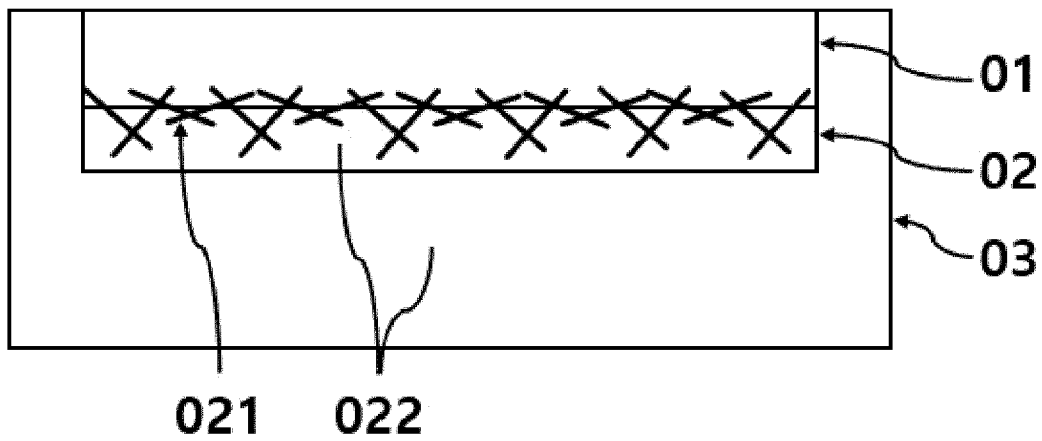
[청구항 19] 청구항 18에 있어서,
상기 스트레처블 전극을 준비하는 단계는,
상기 기재층을 형성하고 적층체를 얻는 단계 이전에 상기 전도성층 상에 희석된 맥신 용액을 코팅하여 맥신 바인더를 형성하는 단계를 더 포함하는 것인 제조 방법.

[청구항 20] 청구항 18에 있어서,
상기 접착층을 형성하는 단계는 스핀 코팅에 의해 수행되는 것인 제조 방법.

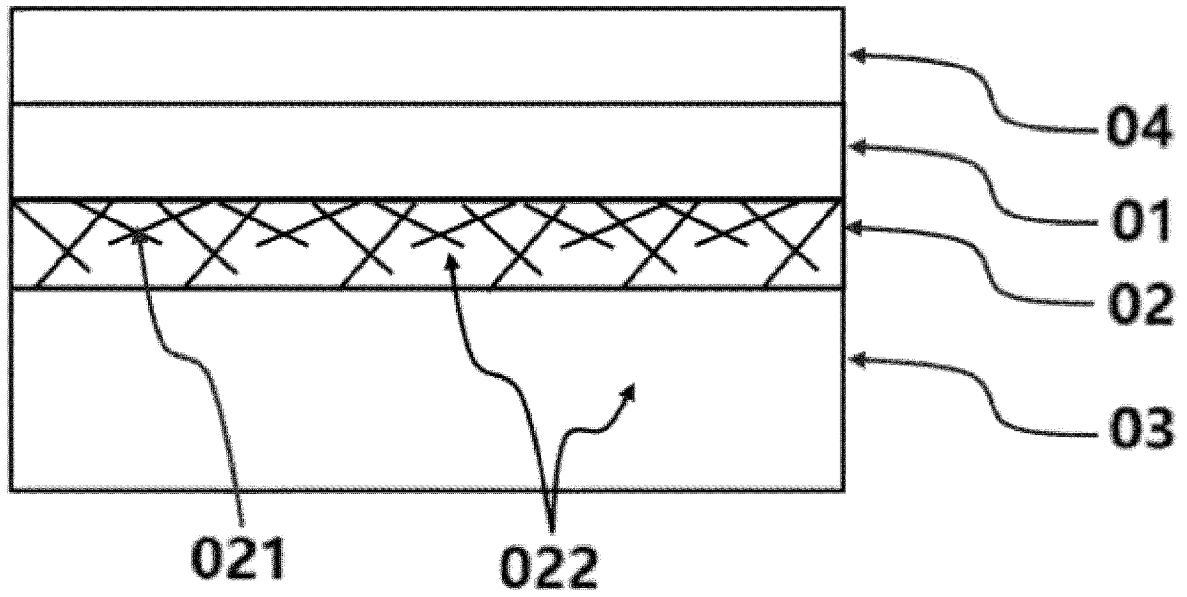
[도 1a]

10

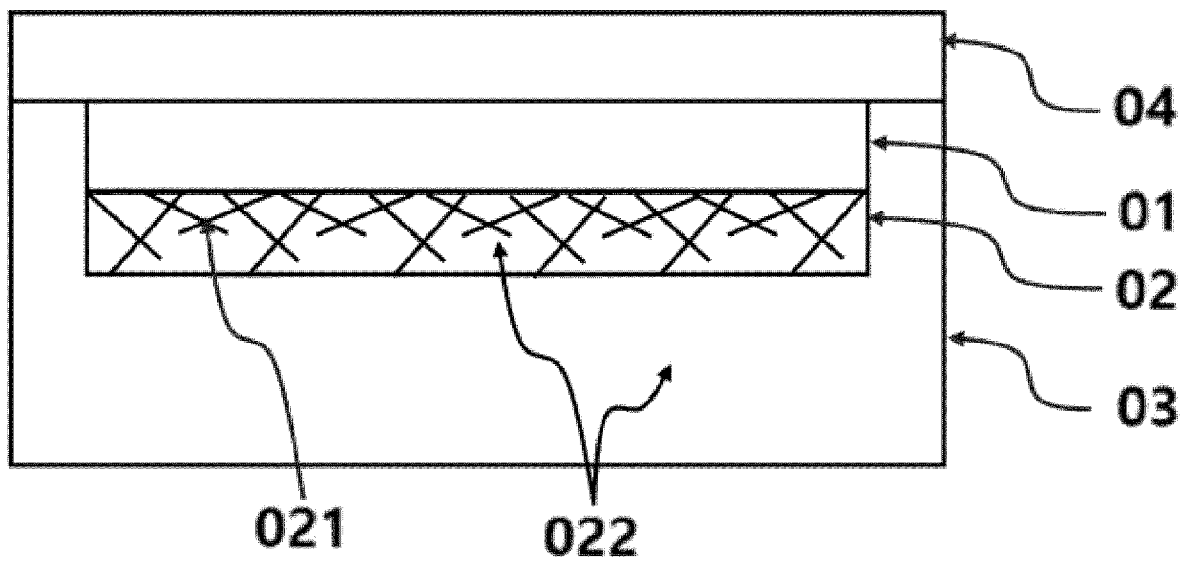
[도 1b]

10

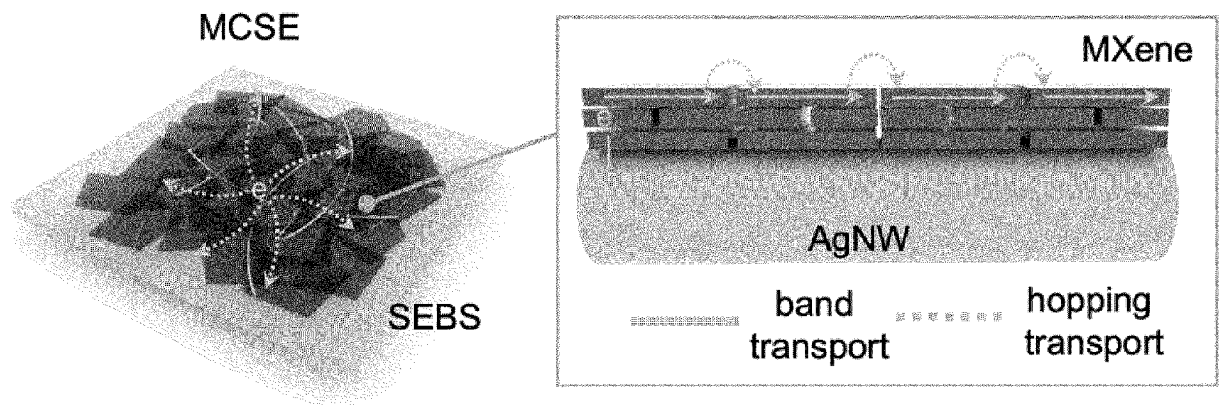
[도1c]

10

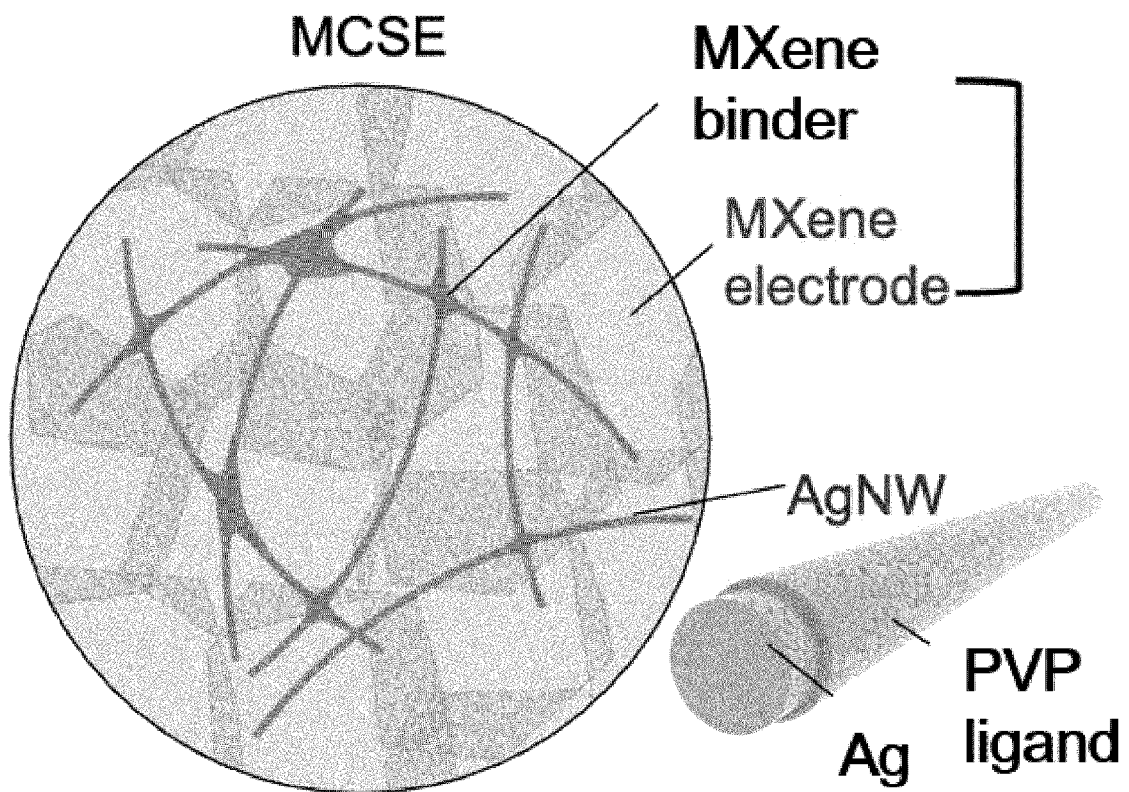
[도1d]

10

[도2]



[도3]



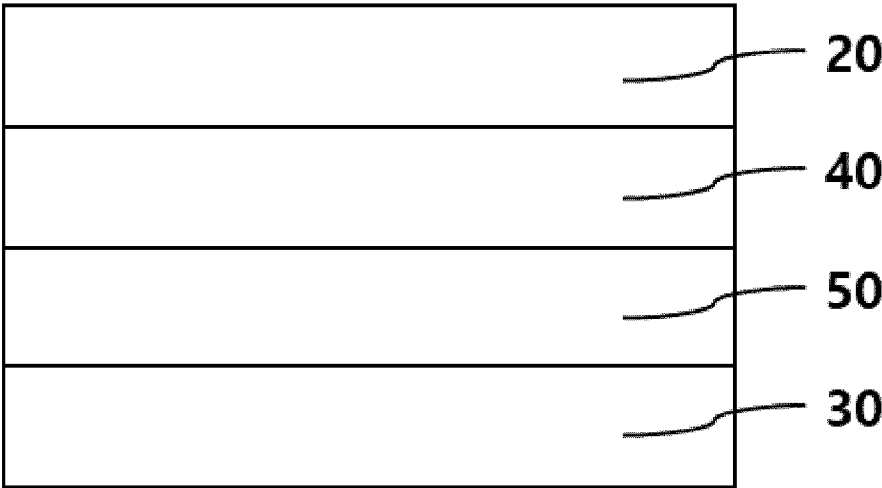
[도4]

200



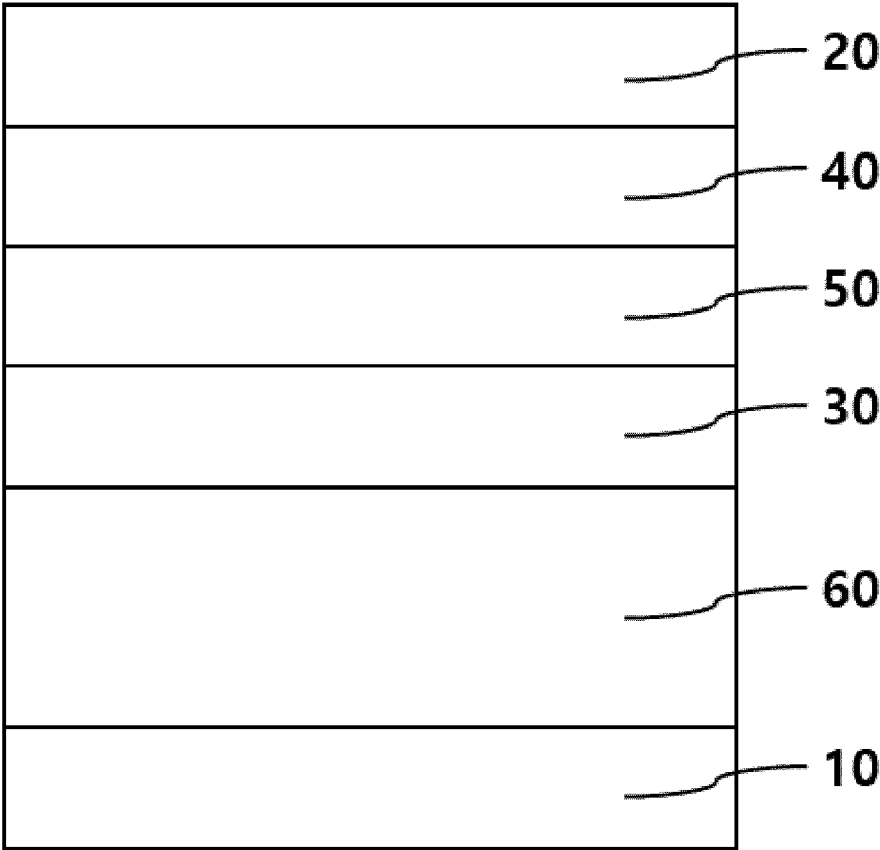
[도5]

100



[도6]

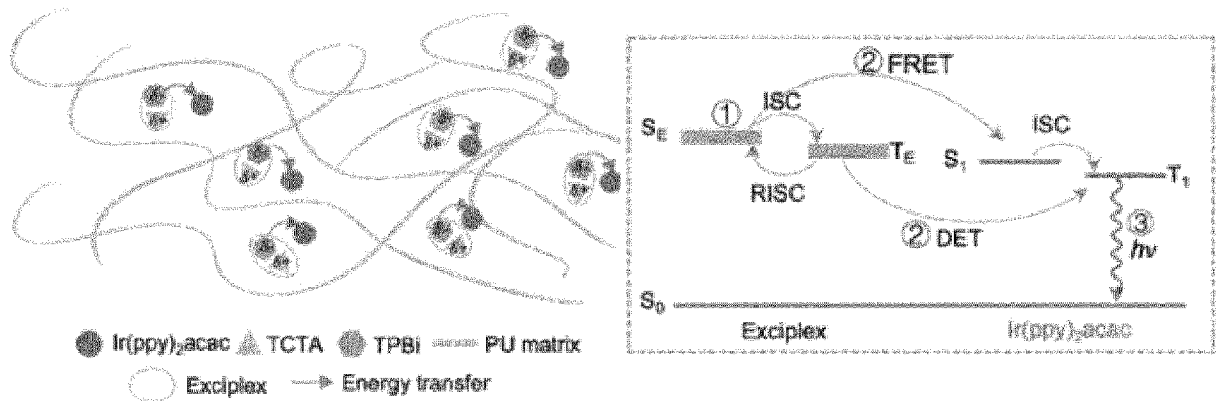
300



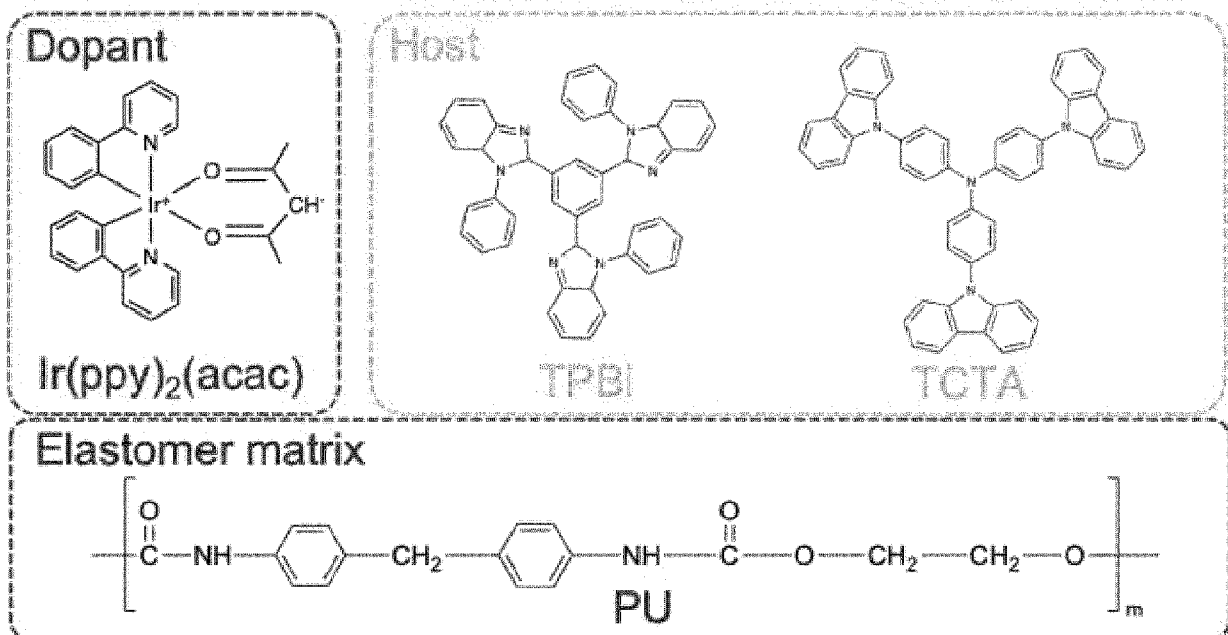
[도7]

	작동 전압	전압 유형	구동 에너지	발광효율	데이터 신호 처리
수동형 색변환 시스템	낮음	-	열/전기	-	X
자체 발광형 소프트 로봇 시스템	높음	AC	공기압력	낮음	X
자체 동작이 가능한 스트레처블 유기 발광 소자	낮음	DC	전기	높음	O

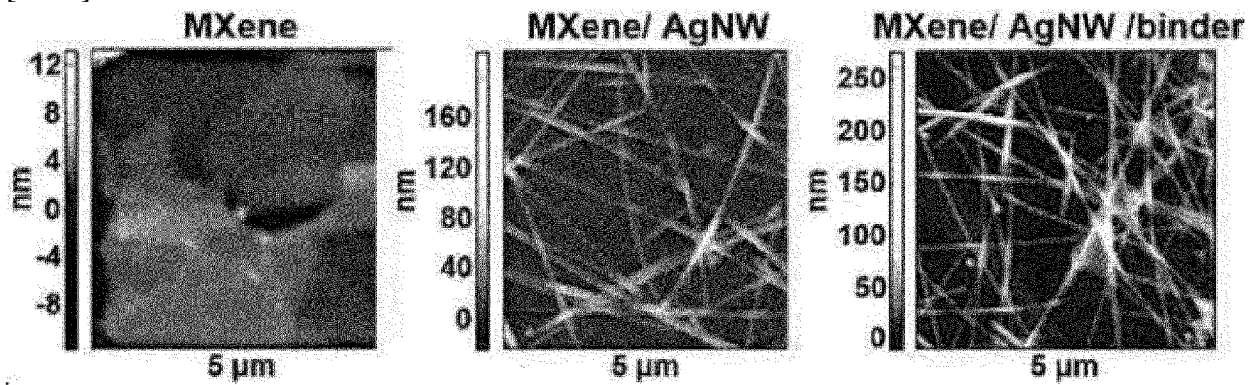
[도8]



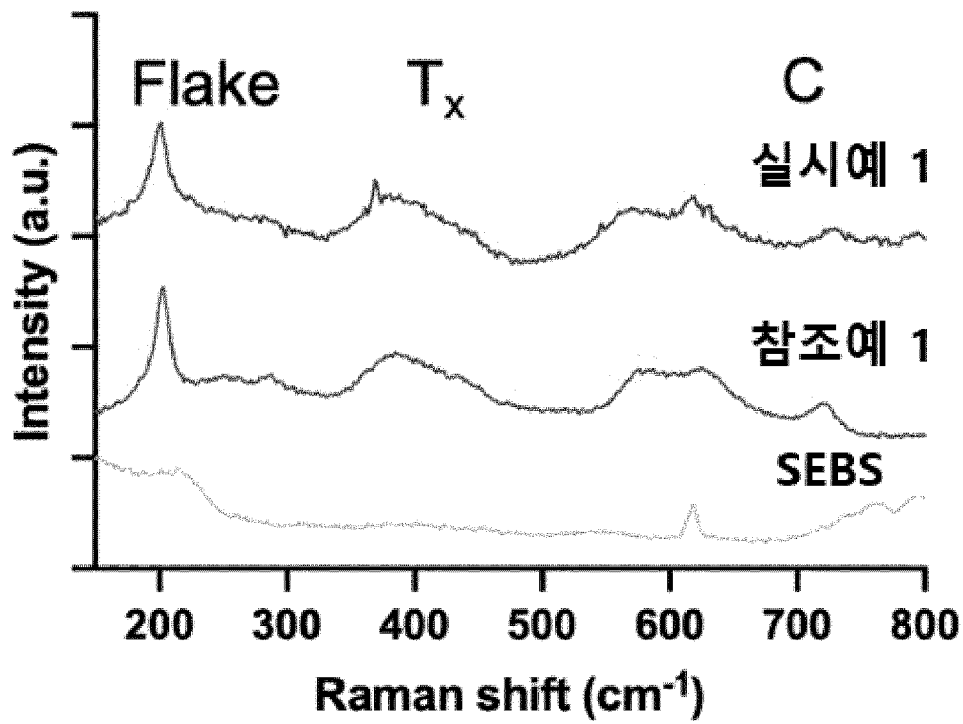
[도9]



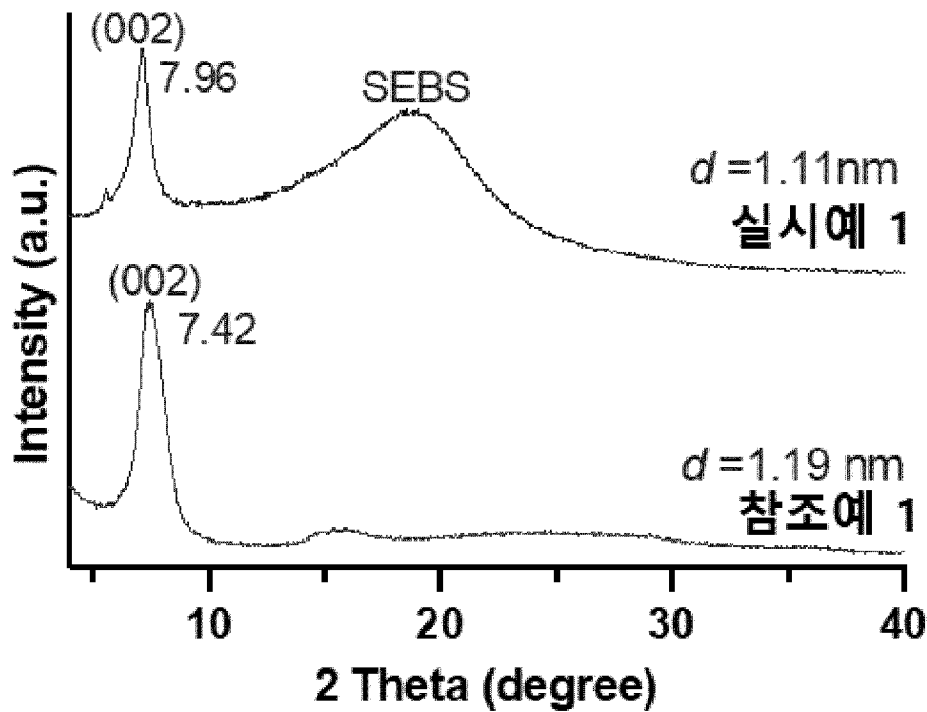
[도10]



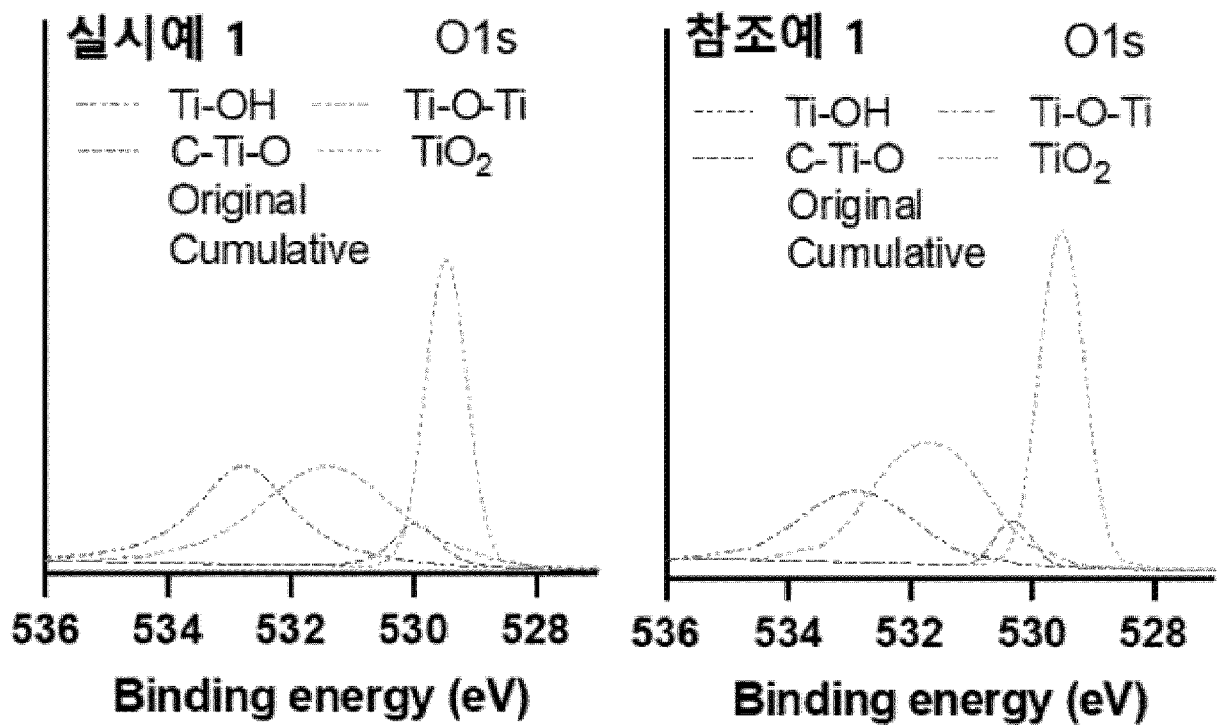
[도11]



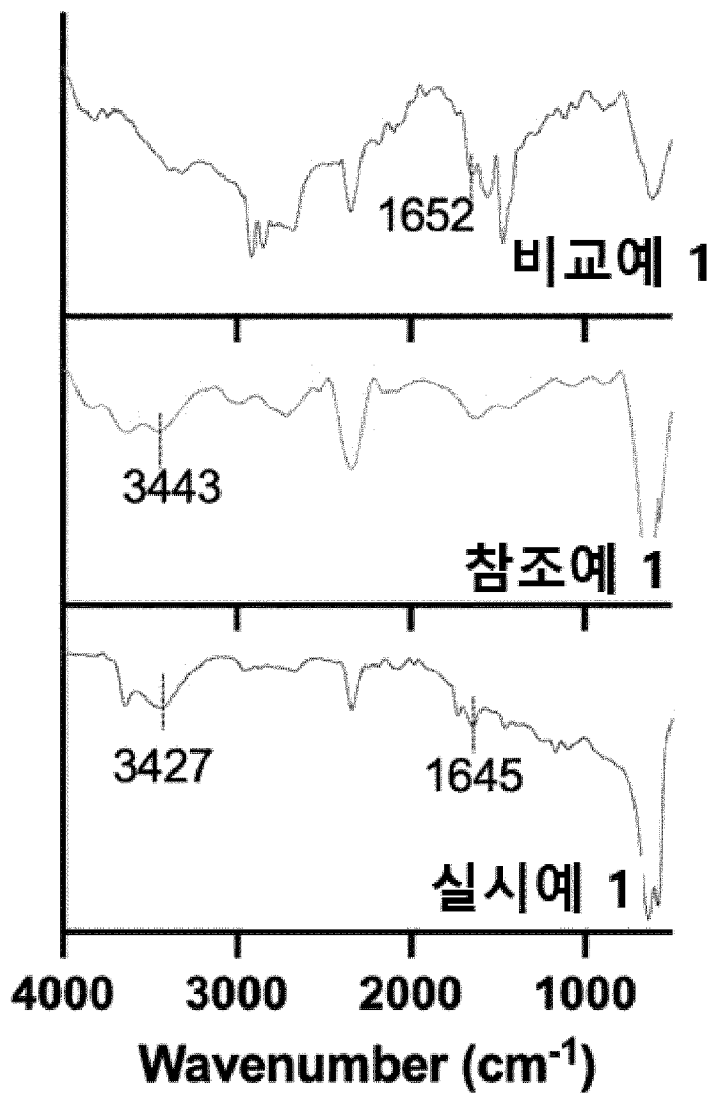
[도12]



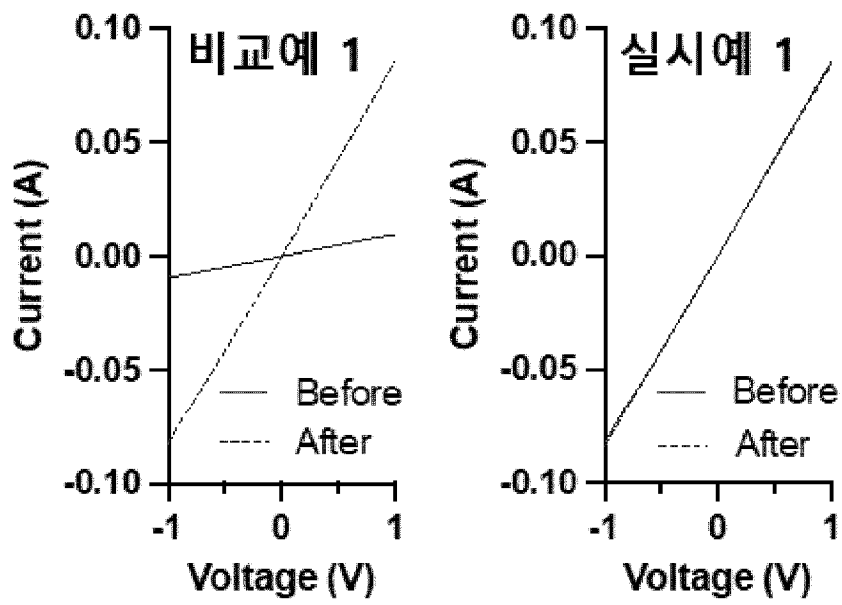
[도13]



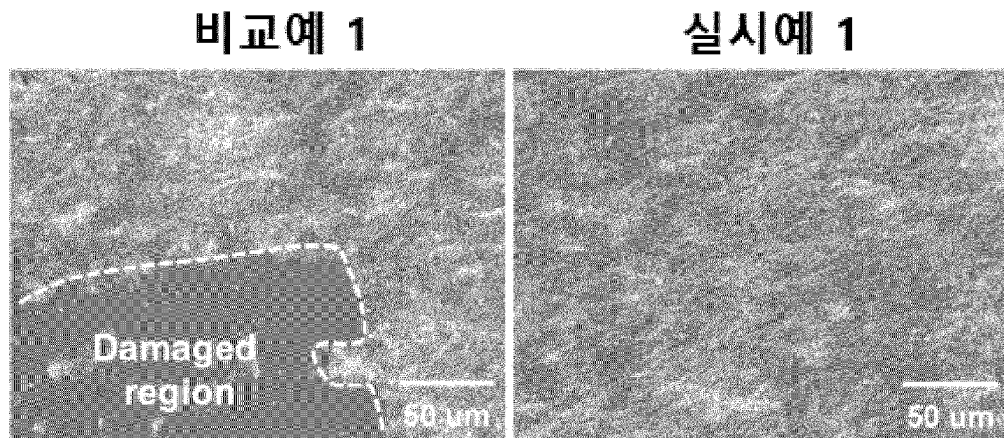
[도14]



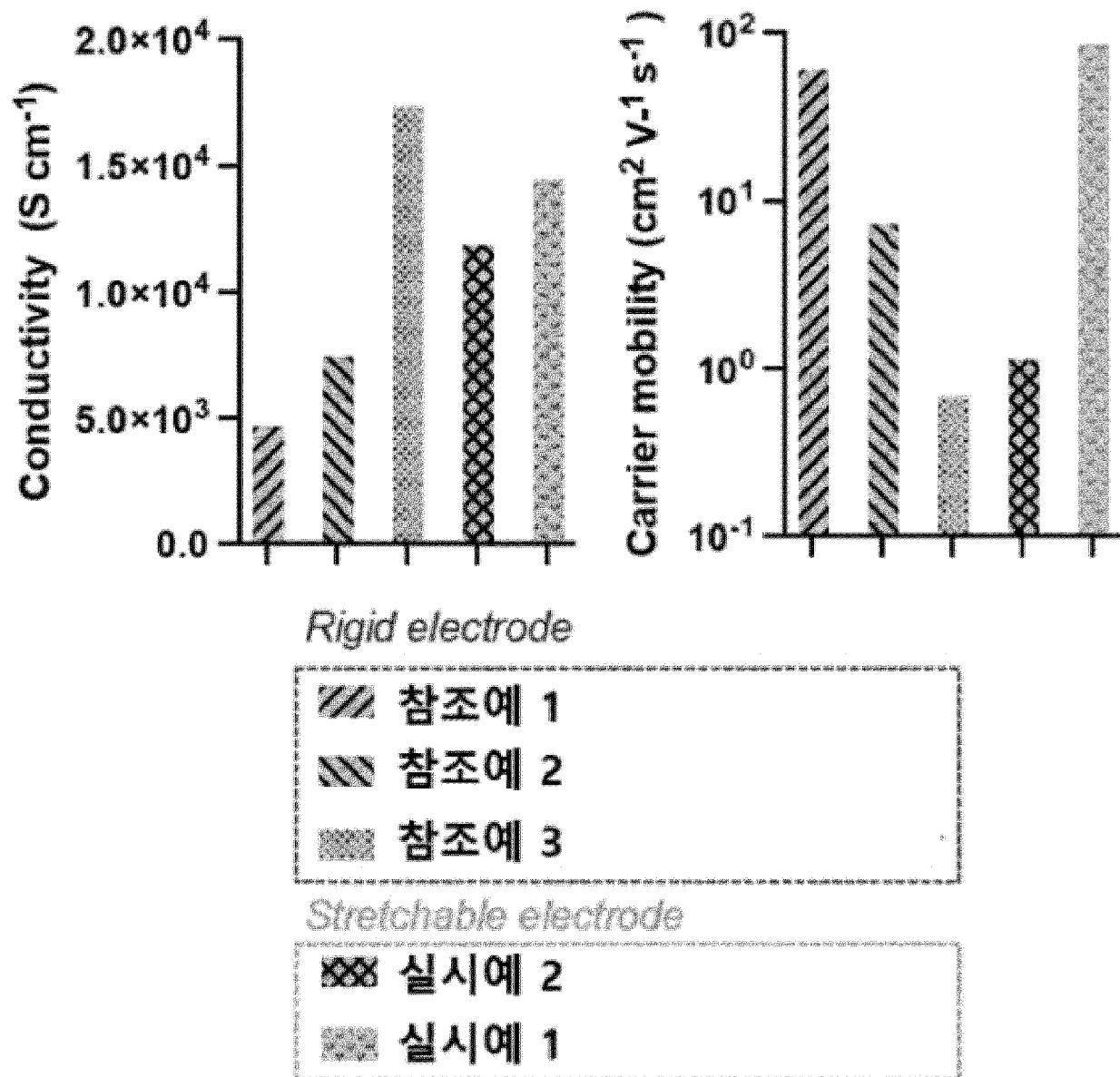
[도15]



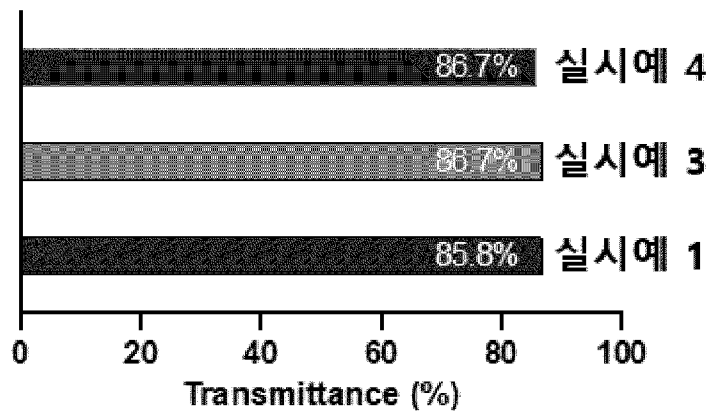
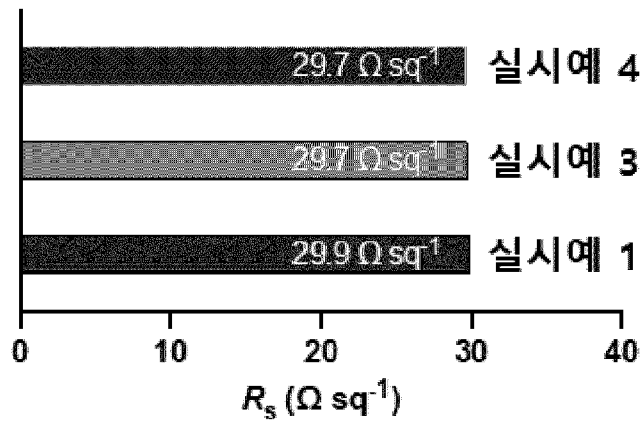
[도16]



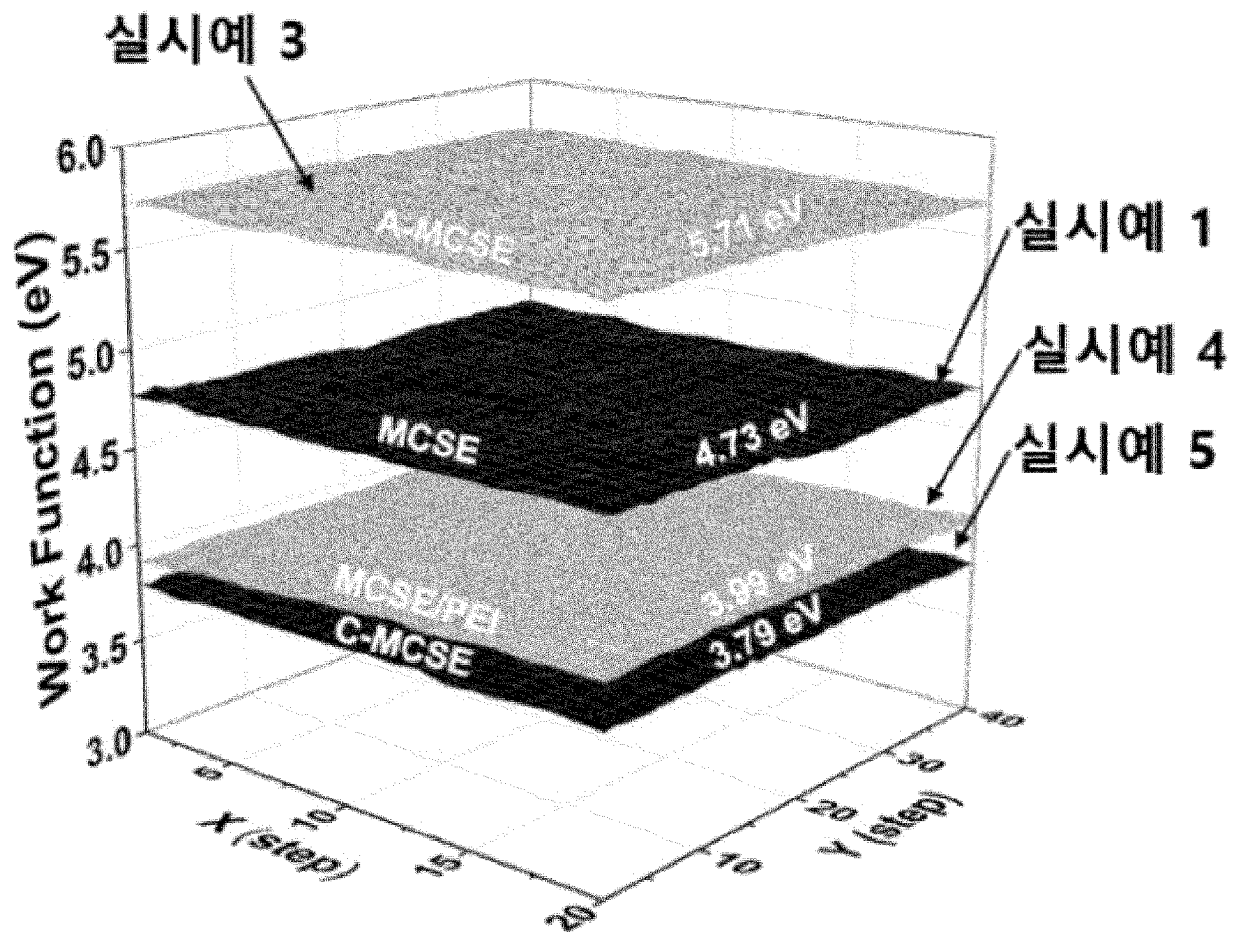
[도17]



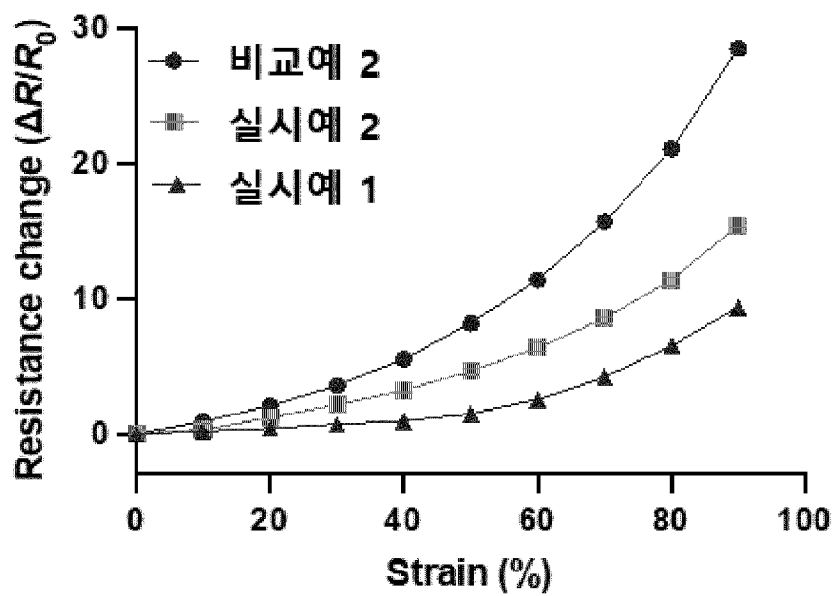
[도18]



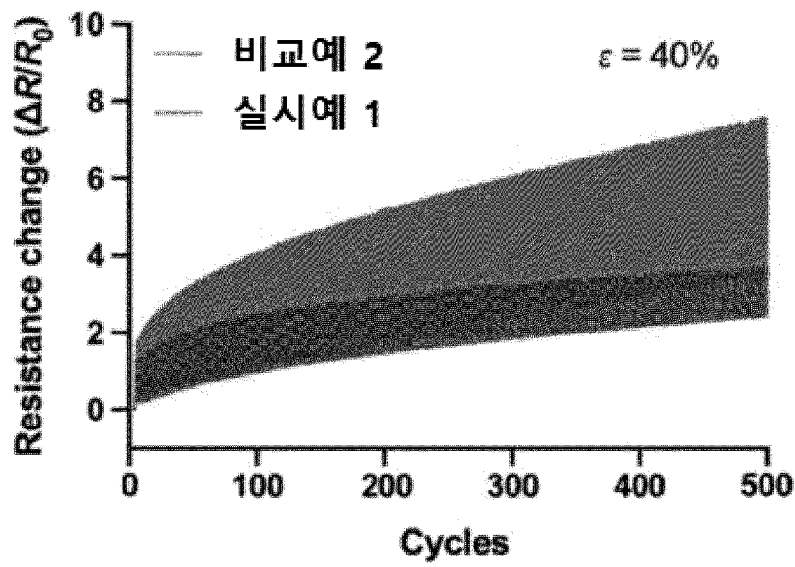
[도19]



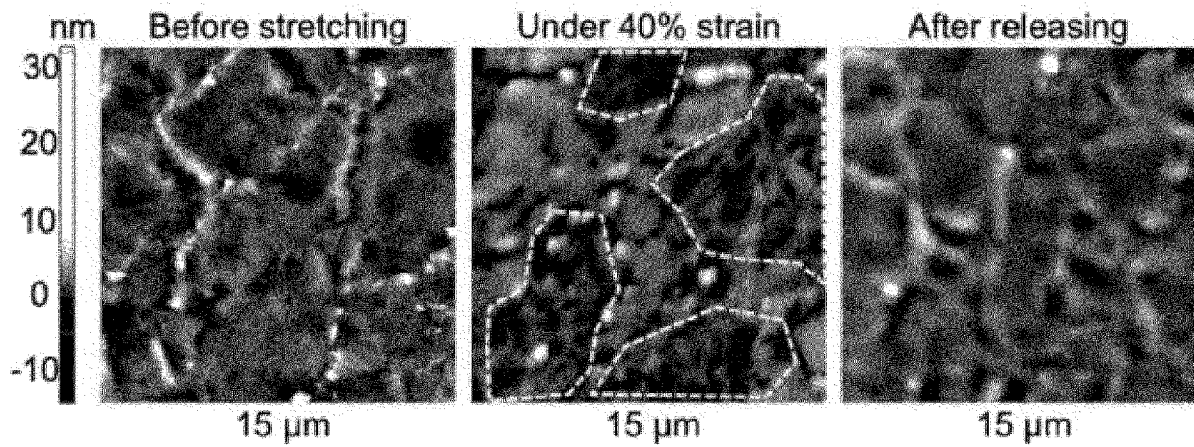
[도20a]



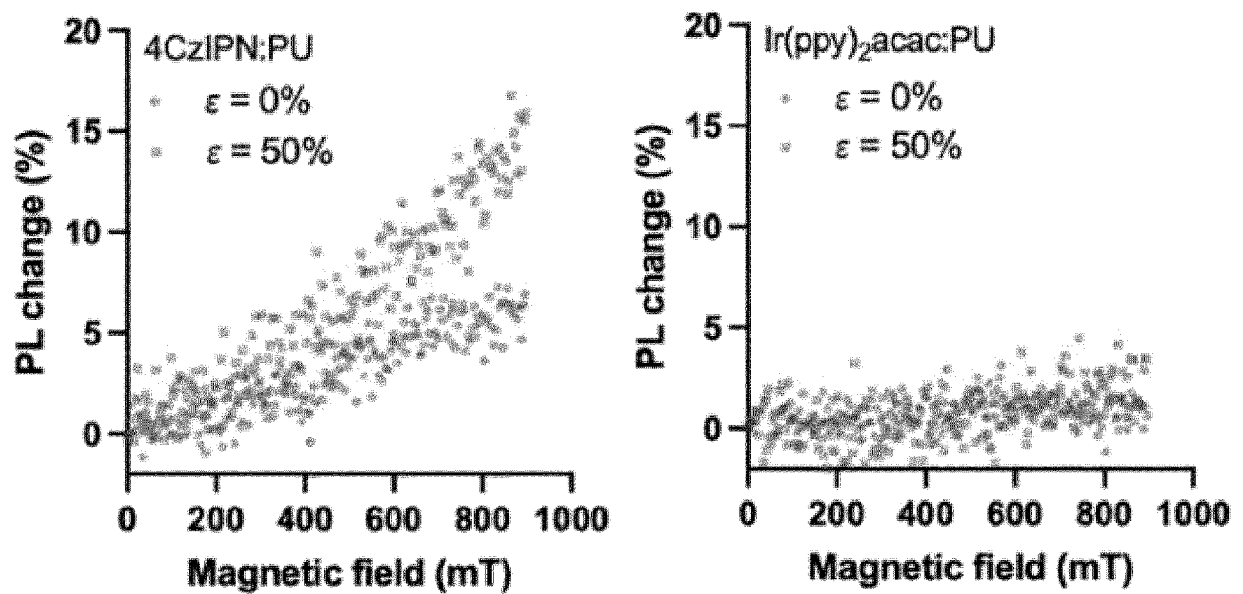
[도20b]



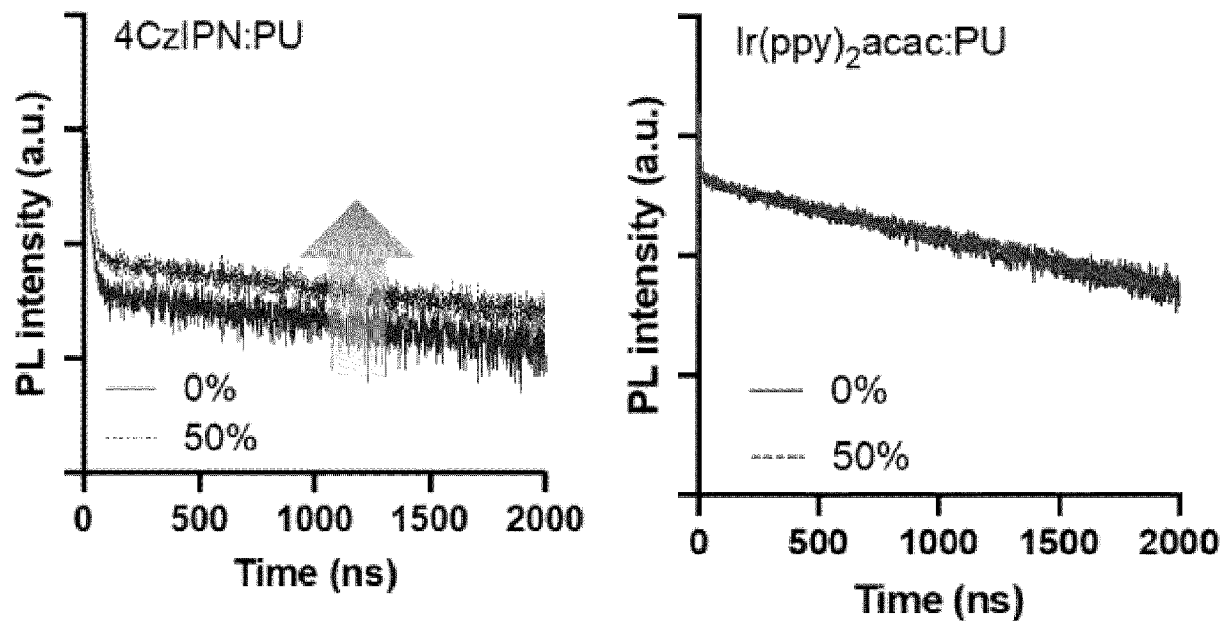
[도21]



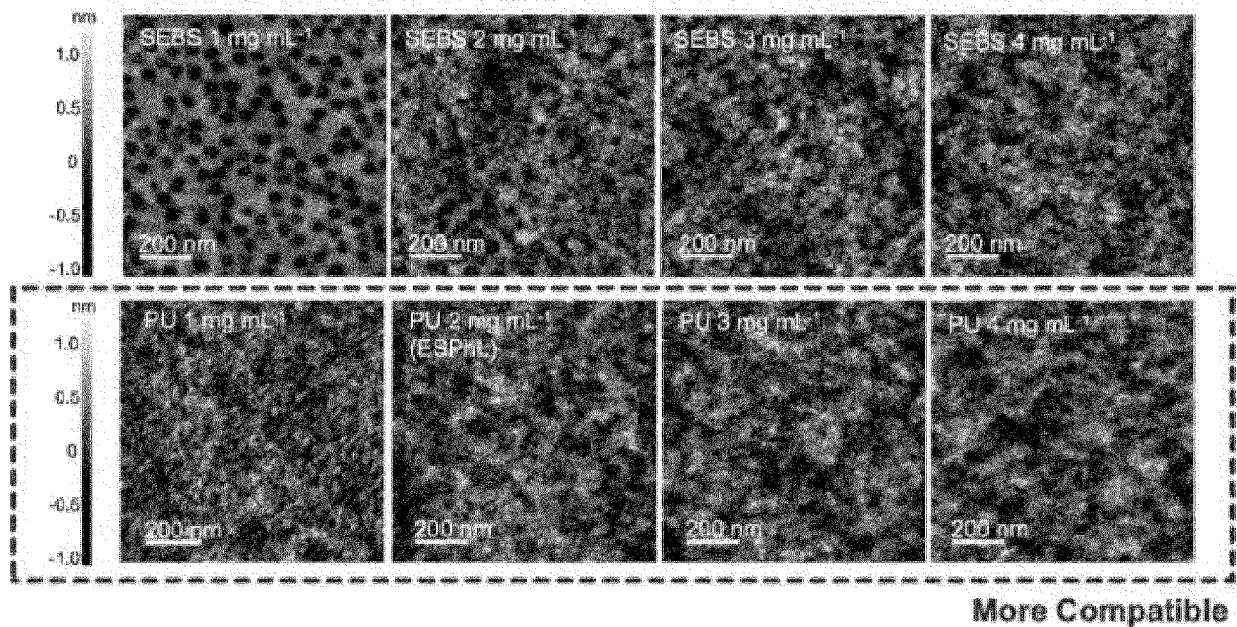
[도22a]



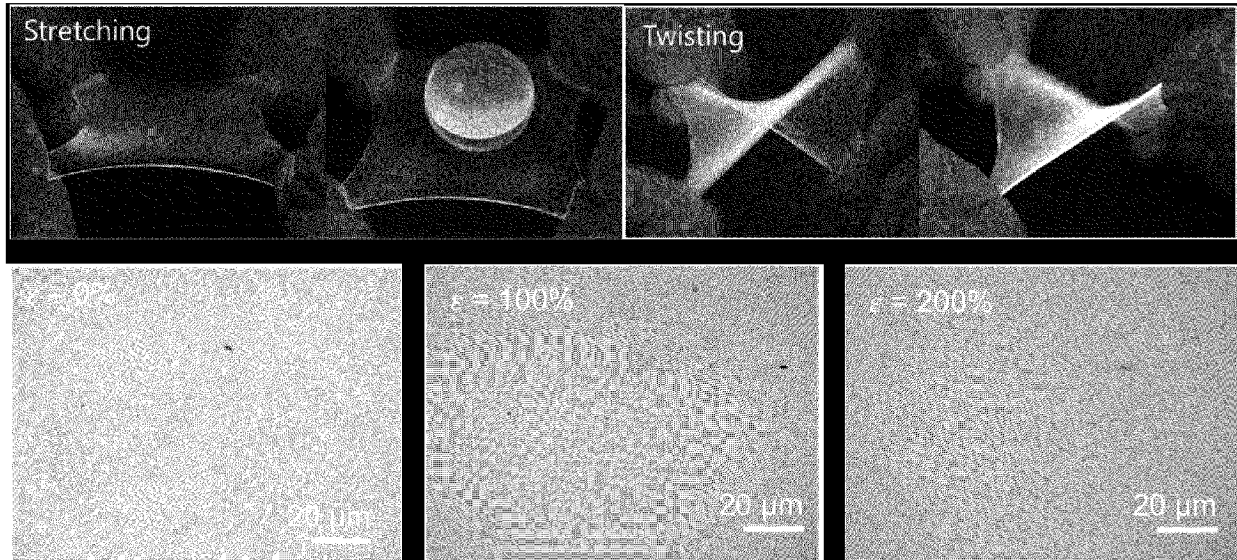
[도22b]



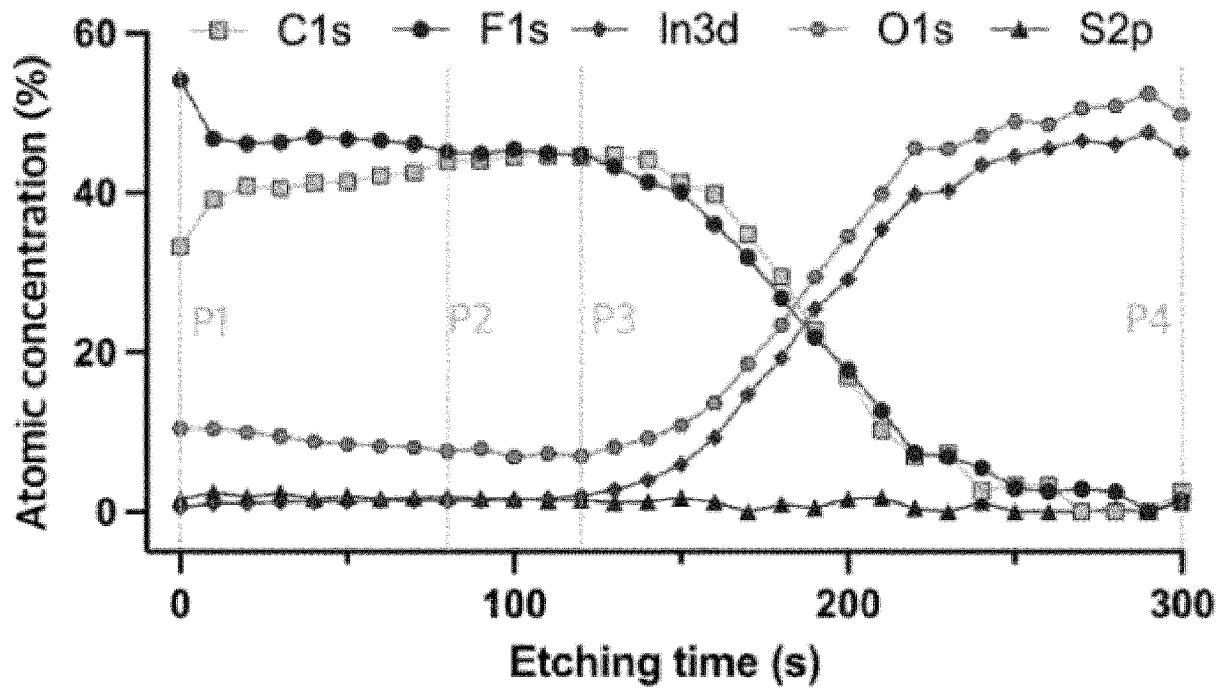
[도23]



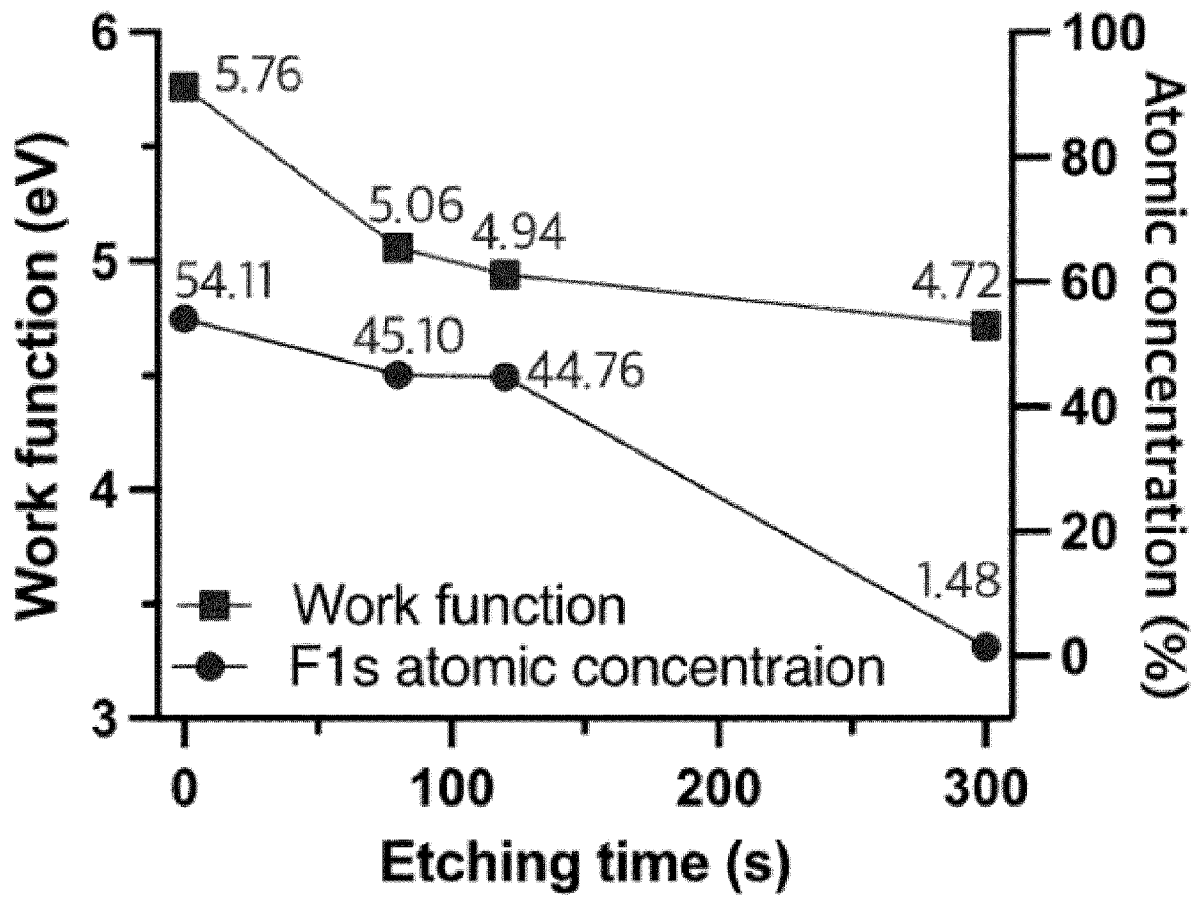
[도24]



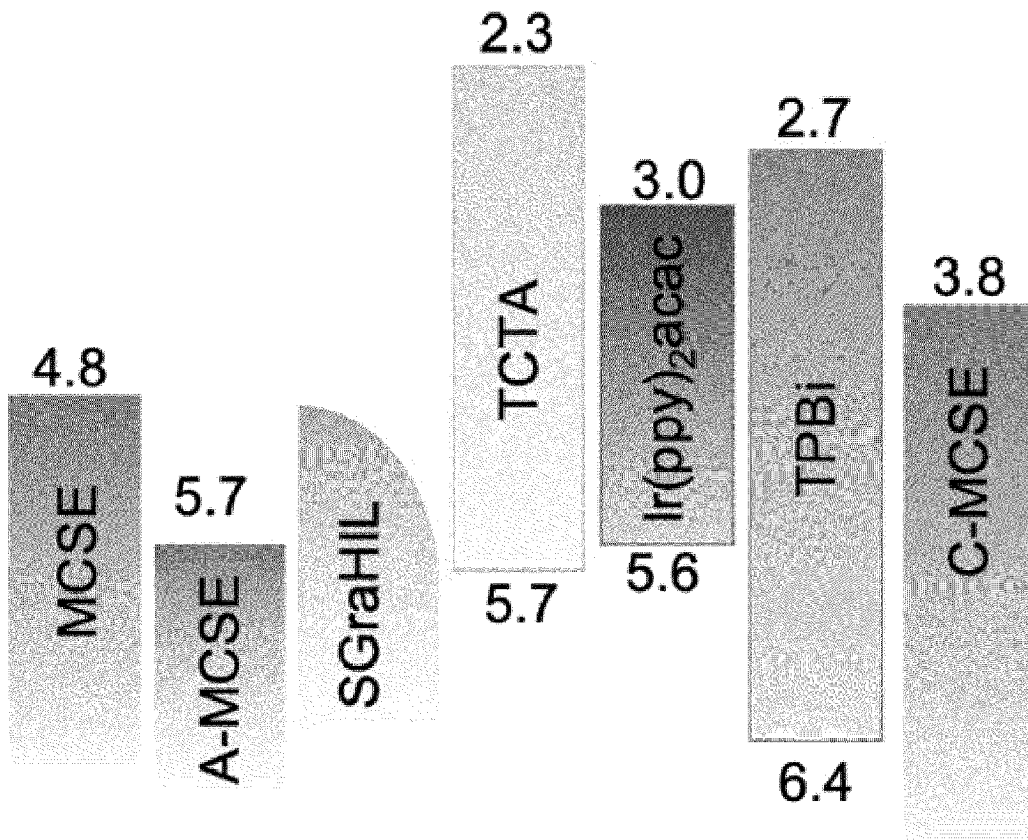
[도25a]



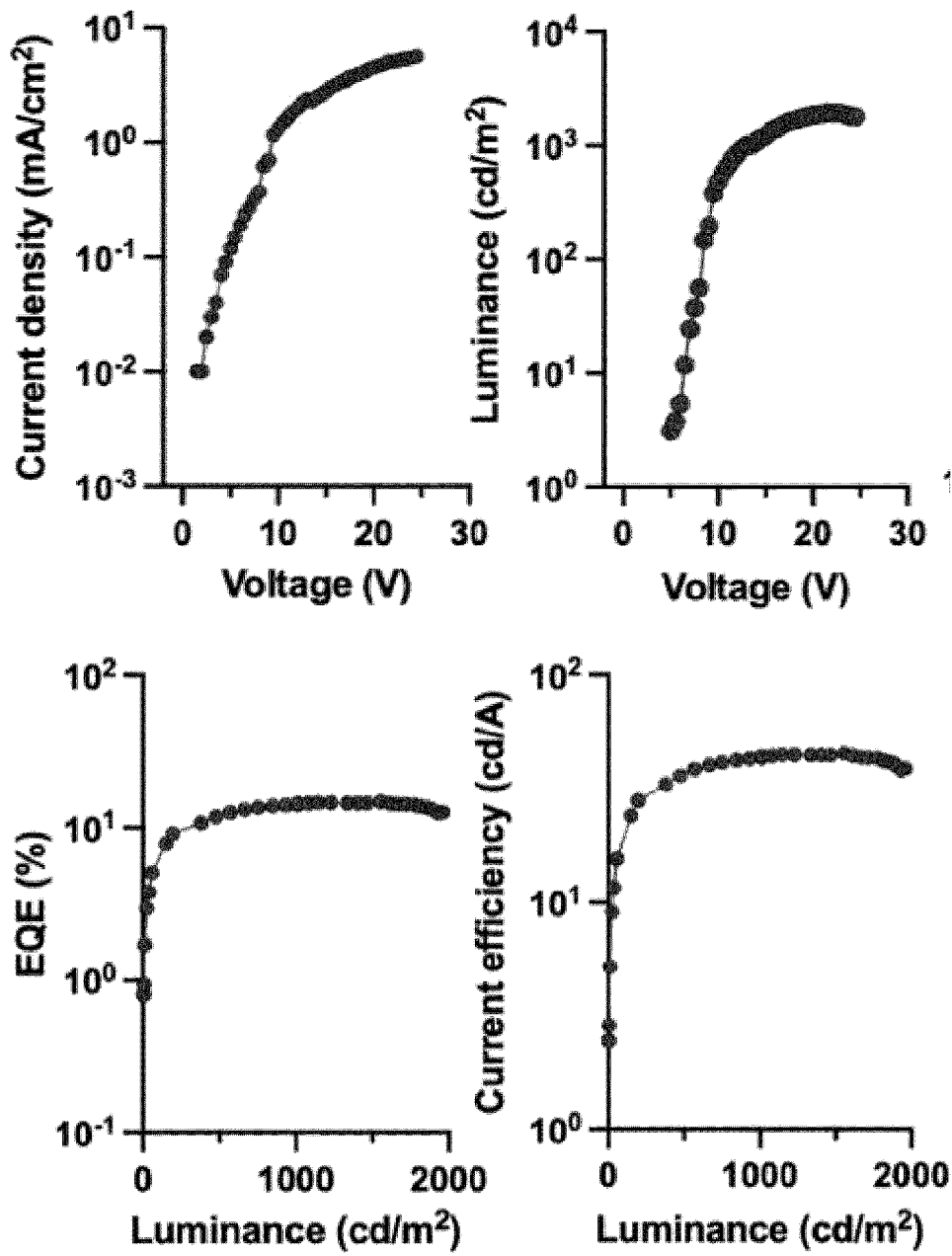
[도25b]



[도26]



[도27]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/001917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G06F 3/01**(2006.01)i; **G06F 3/14**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G06F 3/01(2006.01); C01B 21/082(2006.01); C08J 3/09(2006.01); H01B 1/02(2006.01); H01B 1/12(2006.01);
H01L 51/52(2006.01); H05K 9/00(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 맥신(MXene), 층간 간격(d-spacing), 나노와이어(nanowire), 전극
(electrode), 스트레처블(stretchable), 바인더(binder), 정공주입층(hole injection layer), 일함수(work function)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WANG, Pengchang et al. Scalable Solution-Processed Fabrication Approach for High-Performance Silver Nanowire/MXene Hybrid Transparent Conductive Films. article. nanomaterials. pp. 1-12, 21 May 2021. [Retrieved on 07 May 2024]. Retrieved from <https://www.mdpi.com/2079-4991/11/6/1360>. See pages 1-3; and figure 1.	1-20
Y	US 2021-0261415 A1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 26 August 2021 (2021-08-26) See paragraphs [0063], [0089] and [0124].	1-20
Y	KR 10-2021-0086926 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 09 July 2021 (2021-07-09) See paragraphs [0071], [0077], [0093]-[0098], [0111], [0163], [0173] and [0206]-[0208]; claims 11 and 16-17; and figure 1.	4,6-8,11-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 May 2024

Date of mailing of the international search report

14 May 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CHEN, Jiaxin et al. Work-Function-Tunable MXenes Electrodes to Optimize p-CsCu2I3/n-Ca2Nb3-xTaxO10 Junction Photodetectors for Image Sensing and Logic Electronics. ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS. volume 32, issue 24, pp. 1-8, 09 March 2022. [Retrieved on 07 May 2024]. Retrieved from < https://doi.org/10.1002/adfm.202201066 >. See page 1.	5,12
Y	KR 10-2020-0124946 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 04 November 2020 (2020-11-04) See paragraphs [0001]-[0002] and [0084]; and figure 1.	9-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/001917

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2021-0261415	A1	26 August 2021	None			
KR	10-2021-0086926	A	09 July 2021	KR	10-2301616	B1	14 September 2021
KR	10-2020-0124946	A	04 November 2020	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G06F 3/01(2006.01); G06F 3/14(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G06F 3/01(2006.01); C01B 21/082(2006.01); C08J 3/09(2006.01); H01B 1/02(2006.01); H01B 1/12(2006.01); H01L 51/52(2006.01); H05K 9/00(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 맥신(MXene), 층간 간격(d-spacing), 나노와이어(nanowire), 전극(electrode), 스트레처블(stretchable), 바인더(binder), 정공주입층(hole injection layer), 일함수(work function)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	PENGCHANG WANG 등, 'Scalable Solution-Processed Fabrication Approach for High-Performance Silver Nanowire/MXene Hybrid Transparent Conductive Film', article, nanomaterials, 페이지 1-12, 2021.05.21 [검색일: 2024.05.07]. 출처 < https://www.mdpi.com/2079-4991/11/6/1360 > 페이지 1-3; 및 도면 1	1-20
Y	US 2021-0261415 A1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY 등) 2021.08.26 단락 [0063], [0089], [0124]	1-20
Y	KR 10-2021-0086926 A (서울대학교산학협력단) 2021.07.09 단락 [0071], [0077], [0093]-[0098], [0111], [0163], [0173], [0206]-[0208]; 청구항 11, 16-17; 및 도면 1	4,6-8,11-20
Y	JIAXIN CHEN 등, 'Work-Function-Tunable MXenes Electrodes to Optimize p-CsCu2I3/n-Ca2Nb3-xTaxO10 Junction Photodetectors for Image Sensing and Logic Electronics', ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, volume 32, issue 24, page 1-8, 2022.03.09 [검색일 2024.05.07]. 출처 < https://doi.org/10.1002/adfm.202201066 > 페이지 1	5,12

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2024년05월14일(14.05.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년05월14일(14.05.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

양정록

전화번호 +82-42-481-5709

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2020-0124946 A (동우 화인켐 주식회사) 2020.11.04 단락 [0001]-[0002], [0084]; 및 도면 1	9-10

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2021-0261415 A1	2021/08/26	없음	
KR 10-2021-0086926 A	2021/07/09	KR 10-2301616 B1	2021/09/14
KR 10-2020-0124946 A	2020/11/04	없음	