



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0042001
(43) 공개일자 2025년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) H10K 50/11 (2023.01)
H10K 50/15 (2023.01) H10K 50/16 (2023.01)
H10K 50/86 (2023.01) H10K 85/10 (2023.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2022.01)
H10K 50/11 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2023-0125102

(22) 출원일자 2023년09월19일

심사청구일자 2023년09월19일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

오진영

경기도 안양시 동안구 흥안대로145번길 5, 스위트홈 A-502(호계동)

강성준

서울특별시 서초구 반포대로 275, 래미안 퍼스티지 아파트 115동 2601호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김연권

전체 청구항 수 : 총 20 항

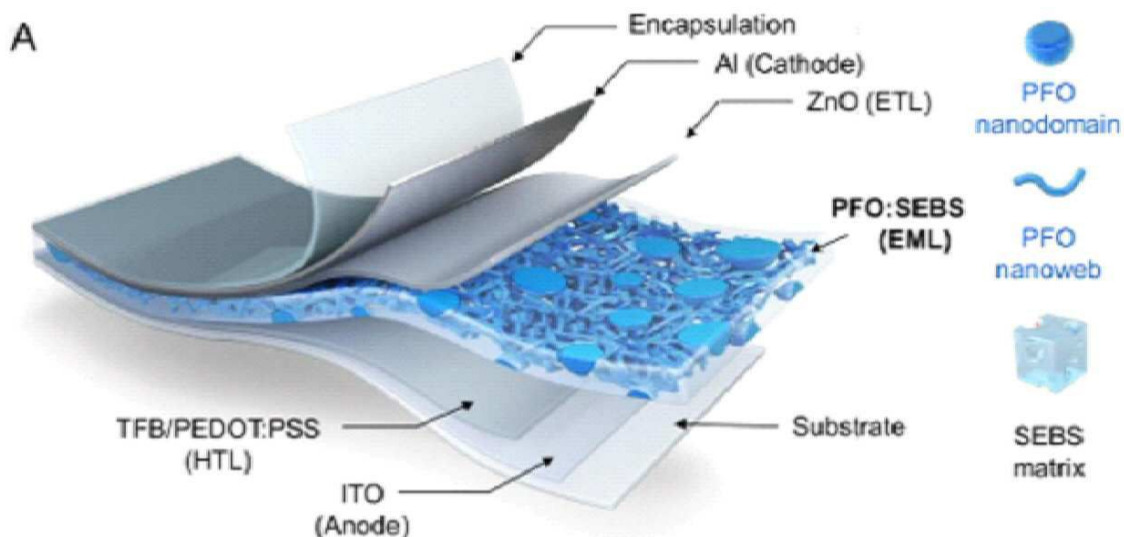
(54) 발명의 명칭 신축성 발광 혼합 조성물, 이를 이용하여 제조된 신축성 발광 혼합 필름 및 이를 포함하는 신축성 고분자 발광 다이오드 소자

(57) 요약

본 발명은 적색·녹색·청색(RGB) 발광 고분자와 비극성 탄성체의 고분자 혼합물(blend)로 만들어진 삼원색의 신축성 발광 혼합 조성물, 이를 이용하여 제조된 신축성 발광 혼합 필름 및 이를 포함하는 신축성 고분자 발광 다이오드(PLED) 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 신축성 발광 혼합 필름은 변형(strain) 하에서 효율적인 발광을 구현하기 위해 탄성체 내에서 상호 연결된 발광 고분자의 다차원 나노도메인(nanodomain)으로 구성할 수 있다.

신축성 고분자 발광 다이오드(PLED) 소자는 낮은 턴온(turn-on) 전압(< 5 V_{on})에서 1,000 cd/m² 이상의 휘도를 나타냈고, 1,000회 반복 연신 후에도 최대 100% 변형률까지 안정적인 발광 성능을 유지할 수 있다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H10K 50/15 (2023.02)

H10K 50/16 (2023.02)

H10K 50/86 (2023.02)

H10K 85/10 (2023.02)

C09K 2211/1425 (2013.01)

(72) 발명자

정민우

경기도 광명시 광덕산로 26, 106동 3601호(하안동,
광명 두산위브트레지움)

마진현

경기도 용인시 기흥구 서그내로 46-2 에코빌 505
호(서천동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711180462
 과제번호 2021R1C1C1009925
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 우수신진연구
 연구과제명 다이나믹 분자 결합 기반 자가치유 고분자 반도체 소재 연구(3/5)
 기 여 율 60/100
 과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
 연구기간 2021.03.01 ~ 2026.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345366155
 과제번호 2020R1A6A1A03048004
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 중점연구소지원(이공계분야)
 연구과제명 [대학중점연구소_디스플레이부품소재지역혁신센터] 미래형 친환경 디스플레이 기술

연구(4/10)

기 여 율 10/100
 과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
 연구기간 2020.06.01 ~ 2029.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415184819
 과제번호 20016252
 부처명 산업통상자원부
 과제관리(전문)기관명 한국산업기술기획평가원
 연구사업명 시장선도형차세대센서기술개발(2021)
 연구과제명 로봇의 정교한 조작을 위한 하이브리드형 고성능 멀티모달 전자피부 센서 및 확장형

모듈(3/3)

기 여 율 5/100
 과제수행기관명 (주)피지오닉스
 연구기간 2021.04.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415185327
 과제번호 20015898
 부처명 산업통상자원부
 과제관리(전문)기관명 한국산업기술기획평가원
 연구사업명 소재부품기술개발-패키지형(혁신법)
 연구과제명 서스테이너블 소재 적용 친환경 타이어용 고무배합 기술 개발(3/4)
 기 여 율 5/100
 과제수행기관명 (주)미래에스아이

연구기간 2021.04.01 ~ 2024.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415186478
 과제번호 20012710

부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술기획평가원
연구사업명	소재부품기술개발-전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명	고내열 고감성 실리콘계 엔지니어링 열가소성 탄성체 개발-2단계 1차년도(4/5)
기 여 율	5/100
과제수행기관명	(주)영폴리머
연구기간	2020.08.01 ~ 2024.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업	
과제고유번호	1345358501
과제번호	2019R1A6C1010052
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	핵심연구센터조성지원과제(2023년도)
연구과제명	[핵심연구지원센터조성지원과제] 광전 소재 소자 분석 전문센터(5/6)
기 여 율	5/100
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2025.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업	
과제고유번호	1415183135
과제번호	P0017363
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원
연구사업명	기능성유무기복합소재실용화전문인력양성사업
연구과제명	기능성 유무기 복합소재 실용화 전문인력 양성(3/5)
기 여 율	5/100
과제수행기관명	한국석유화학협회
연구기간	2021.03.01 ~ 2026.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업	
과제고유번호	1711182347
과제번호	2021R1A2C1009442
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구과제
연구과제명	[중견연구 유형1-1] 고정밀 전자구조 제어를 통한 저에너지 광 감지용 고투명 광센
서 연구	
기 여 율	5/100
과제수행기관명	경희대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

신축성 발광 혼합 조성물에 있어서,

상기 신축성 발광 혼합 조성물은 적색 발광 고분자, 녹색 발광 고분자 및 청색 발광 고분자 중 어느 하나를 포함하는 발광 고분자, 탄성체 및 용매를 포함하고,

상기 신축성 발광 혼합 조성물 내에서 상기 발광 고분자는 상기 탄성체로부터 복수개의 나노도메인(nanodomain)으로 상분리되는 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 발광 고분자의 표면 에너지 및 상기 탄성체의 표면 에너지 간의 차이에 의해 상기 발광 고분자는 상기 탄성체로부터 상분리되어 상기 복수개의 나노도메인을 형성하는 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 발광 고분자 및 상기 탄성체의 혼합비에 따라 상기 상분리의 정도가 조절되는 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 발광 고분자 및 상기 탄성체의 혼합비에 따라 상기 발광 고분자는 상기 복수개의 나노도메인 및 복수개의 나노웹(nanoweb)으로 상분리되고,

상기 복수개의 나노도메인 및 상기 복수개의 나노웹은 상호 연결되는 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 적색 발광 고분자 및 상기 탄성체는 9:1 내지 1:9의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 녹색 발광 고분자 및 상기 탄성체는 9:1 내지 1:9의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 청색 발광 고분자 및 상기 탄성체는 9:1 내지 1:9의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 발광 고분자는 비극성인 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 탄성체는 비극성인 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 탄성체는 SEBS(Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene) 블록 공중합체, SBS(Styrene-Butadiene-Styrene) 블록 공중합체, SIS(Styrene-Isoprene-Styrene) 블록 공중합체, SBR(Styrene-Butadiene Rubber) 블록 공중합체 및 SEPS(Styrene-Ethylene-Propylene-Styrene) 블록 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 발광 고분자는 컨쥬게이션(conjugation) 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 적색 발광 고분자는 적색 발광 스피로 공중합체(red-light-emitting spiro-copolymer) 또는 PPV 기반 공중합체(PPV-based copolymer)인 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 녹색 발광 고분자는 녹색 발광 스피로 공중합체(green-light-emitting spiro-copolymer)인 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 청색 발광 고분자는 PFO(Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl) 또는 폴리플루오렌 공중합체 (Polyfluorene copolymer)인 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 조성물.

청구항 15

제1항에 따른 신축성 발광 혼합 조성물을 이용하여 제조되고,

상기 신축성 발광 혼합 조성물 내에서 상기 발광 고분자는 상기 탄성체로부터 복수개의 나노도메인(nanodomain)으로 상분리되는 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 필름(film).

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 신축성 발광 혼합 필름을 변형(strain) 시 상기 발광 고분자의 구조는 보존되고, 상기 탄성체가 변형되는 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 필름(film).

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 신축성 발광 혼합 필름의 두께는 50nm 내지 130nm인 것을 특징으로 하는 신축성 발광 혼합 필름(film).

청구항 18

하부전극 상에 형성된 정공 주입층(HTL);

상기 정공 주입층 상에 형성되고, 제12항에 따른 신축성 발광 혼합 필름을 포함하는 발광층(EML);

상기 발광층 상에 형성된 전자 수송층(ETL); 및

상기 전자 수송층 상에 형성된 상부전극

을 포함하는 신축성 고분자 발광 다이오드(PLED) 소자.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 신축성 발광 혼합 필름은 상기 발광 고분자 및 상기 탄성체의 혼합비에 따라 상기 발광 고분자가 상기 복수개의 나노도메인 및 복수개의 나노웹(nanoweb)으로 상분리되고,

상기 복수개의 나노도메인 및 상기 복수개의 나노웹은 상호 연결되어 전하의 등방성(isotropic) 수송이 가능하게 하는 것을 특징으로 하는 신축성 고분자 발광 다이오드(PLED) 소자.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 복수개의 나노도메인 및 상기 복수개의 나노웹은 상호 연결되어 상기 신축성 고분자 발광 다이오드 소자를 100%의 변형률로 변형(strain) 시에도 전하가 재결합되는 것을 특징으로 하는 신축성 고분자 발광 다이오드

(PLED) 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신축성 발광 혼합 조성물, 이를 이용하여 제조된 신축성 발광 혼합 필름 및 이를 포함하는 신축성 고분자 발광 다이오드 소자에 관한 것이다. 보다 상세하게는 발광 고분자 및 탄성체를 이용하여 우수한 신축성, 탄성, 전기적 성능 등을 구현한 삼원색 신축성 발광 혼합 필름 및 이를 포함하는 삼원색 고분자 발광 다이오드 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 신축성을 나타내는 스트레처블(stretchable) 디스플레이는 사용자 상호작용(interactive)에 대한 적용을 확장하기 위한 차세대 디스플레이 형태로 상당한 주목을 받고 있다. 그 중 고분자 발광 다이오드(Polymer Light-Emitting Diode; PLED) 소자는 플렉서블(flexible) 디스플레이의 발전으로 이어졌다. 최근 스트레처블 PLED는 기존에 보고된 발광 캐패시터 및 전기화학적 발광 장치와 같은 스트레처블 발광 소자 대비 높은 기계적 신축성, 색순도, 색가변성, 해상도 패터닝, 전력효율 등의 장점으로 고해상도 스트레처블 디스플레이의 핵심 부품으로 자리잡고 있다.

[0004] 스트레처블 PLED를 상용화하기 위해서는 스트레처블 디스플레이 제작을 위한 스트레처블 발광 필름의 개발이 필수적이며, 다양한 유형의 필름이 보고되고 있는데 이들은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 첫번째는 비본질적으로(extrinsically) 신축성이 있는 재료, 그리고 두번째는 본질적으로(intrinsically) 신축성이 있는 재료이다.

[0005] 비본질적으로(extrinsically) 신축성이 있는 PLED는 주름/버클, 구불구불한 구조 및 단단한 섬과 같은 구조 변형 공학을 기반으로 한다. 이러한 접근법은 기존의 고분자 발광 재료에 적용될 수 있지만 변형, 장치 밀도 및 인간 피부의 변형에 적용하기 위해 광 산란과 관련하여 여전히 해결해야 할 과제가 있다.

[0006] 본질적으로(intrinsically) 신축성이 있는 PLED의 경우 분자 디자인, 분자 상호 작용 제어 및 나노 구속 효과에서 상당한 발전이 보고되고 있다. 예를 들어 Kim 연구단은 가소제를 사용하여 분자 상호작용 공학에 기반한 본질적으로 신축성 있는 발광 고분자 필름을 소개했다. 이들은 계면활성제를 가소제로 사용하여 발광 고분자의 분자 결합을 제어함으로써 기존 발광 고분자(super yellow)의 고유한 신축성을 향상시킬 수 있음을 입증하였다. 이는 얇은 고분자 사슬의 분자 슬라이딩을 유도하여 기존의 고휘도($> 1,000 \text{ cd/m}^2$) 발광 고분자 필름의 고유 연신성을 향상시켰다. 그러나 가소제로 개발된 신축성 발광 필름은 근본적으로 탄성이 아닌 연성을 지니고 있어 탄성 기판이 없으면 비가역적인 분자 미끄러짐과 피로 파괴(fatigue failure)를 일으킬 수 있다. 따라서 본질적으로 신축성 있는 PLED를 개발하기 위해서는 높은 발광 성능과 함께 변형 하에서 기계적으로 우수한 탄성 발광 필름(film)이 필요하다.

[0007] 발광 고분자와 탄성체(elastomer)의 고분자 혼합물(blend)은 발광 고분자 필름에 탄성을 제공하기 위한 유망한 전략으로 제안되었다. 나노구속 효과(Nanoconfinement effect)는 신축성이 없는 컨쥬게이트드 고분자(conjugated polymer)를 본질적으로 신축성이 있는 나노구속(nanoconfined) 탄성체 공간(space)으로 바꾸는 것으로 보고되었는데, 그 이유는 탄성체 매트릭스에서 나노구속 컨쥬게이트드 고분자의 증가된 사슬 동역학이 그 영률(Young's modulus)을 상당히 감소시킬 수 있기 때문이다. 이와 관련하여 Zhang 연구단은 먼저 본질적으로 신축성이 있는 발광 고분자 필름에 나노구속 효과를 적용하였다. 폴리우레탄(PU)에 나노구속된 슈퍼 옐로우(super yellow) 나노섬유는 이전에 보고된 본질적으로 신축성이 있는 발광 필름보다 높은 신축성(100% 변형률)과 더 높은 휘도(경질 기판에서 0% 변형률에서 $15,631 \text{ cd/m}^2$)를 나타냈다.

[0008] 풀 컬러 디스플레이를 개발하려면 본질적으로 신축성을 갖는 3개의 기본 발광(적색, 녹색 및 청색; RGB) 필름의 제작이 필수적이다. 이전 연구에서 RGB 발광 재료 및 탄성체 매트릭스와의 혼합의 확장성을 보고했지만, 탄성체 혼합물을 기반으로 하는 신축성 RGB 발광 필름에 대한 연구는 아직 초기 단계이다. 또한, 기존에 보고된 나노섬유 기반의 혼합 필름보다 발광 효율을 향상시키기 위한 혼합 필름의 향상된 형태학에서는 기판에서 수평 전류를 선호하는 연구가 계속 진행 중이다. 따라서 수직 전류를 선호하는 본질적으로 신축성이 있고 고휘도의 RGB 발광

필름은 신축성이 있는 폴 컬러 PLED에 여전히 필요하다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) J.-H. Kim, J.-W. Park, Intrinsically stretchable organic light-emitting diodes. Sci. Adv. 7, eabd9715 (2021).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 일 목적은 본질적으로 신축성이 있는 PLED를 제공 및 이를 위해 높은 발광 성능과 변형(strain) 하에서 기계적으로 우수한 탄성 발광 필름(film)을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 폴 컬러 디스플레이에 적용을 위해 신축성을 갖는 3개의 기본 발광(적색, 녹색 및 청색; RGB) 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명에 따른 신축성 발광 혼합 조성물은 신축성 발광 혼합 조성물에 있어서, 상기 신축성 발광 혼합 조성물은 적색 발광 고분자, 녹색 발광 고분자 및 청색 발광 고분자 중 어느 하나를 포함하는 발광 고분자, 탄성체 및 용매를 포함하고, 상기 신축성 발광 혼합 조성물 내에서 상기 발광 고분자는 상기 탄성체로부터 복수개의 나노도메인(nanodomain)으로 상분리된다.
- [0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 발광 고분자의 표면 에너지 및 상기 탄성체의 표면 에너지 간의 차이에 의해 상기 발광 고분자는 상기 탄성체로부터 상분리되어 상기 복수개의 나노도메인을 형성할 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 발광 고분자 및 상기 탄성체의 혼합비에 따라 상기 상분리의 정도가 조절될 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 있어서, 상기 발광 고분자 및 상기 탄성체의 혼합비에 따라 상기 발광 고분자는 상기 복수개의 나노도메인 및 복수개의 나노웹(nanoweb)으로 상분리되고, 상기 복수개의 나노도메인 및 상기 복수개의 나노웹은 상호 연결될 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 있어서, 상기 적색 발광 고분자 및 상기 탄성체는 9:1 내지 1:9의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 적색 발광 고분자 및 상기 탄성체는 9:1 내지 1:9의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 있어서, 상기 적색 발광 고분자 및 상기 탄성체는 9:1 내지 1:9의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 있어서, 상기 발광 고분자는 비극성일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄성체는 비극성일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄성체는 SEBS(Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene) 블록 공중합체, SBS(Styrene-Butadiene-Styrene) 블록 공중합체, SIS(Styrene-Isoprene-Styrene) 블록 공중합체, SBR(Styrene-Butadiene Rubber) 블록 공중합체 및 SEPS(Styrene-Ethylene-Propylene-Styrene) 블록 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0024] 일 실시형태에 있어서, 상기 발광 고분자는 컨쥬게이션(conjugation) 구조를 갖을 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 있어서, 상기 적색 발광 고분자는 적색 발광 스피로 공중합체(red-light-emitting spiro-copolymer) 또는 PPV 기반 공중합체(PPV-based copolymer)일 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 있어서, 상기 녹색 발광 고분자는 녹색 발광 스피로 공중합체(green-light-emitting spiro-

copolymer)일 수 있다.

- [0027] 일 실시형태에 있어서, 상기 청색 발광 고분자는 PFO(Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl) 또는 폴리플루오렌 공중합체(Polyfluorene copolymer)일 수 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 신축성 발광 혼합 필름(film)은 본 발명에 따른 신축성 발광 혼합 조성물을 이용하여 제조되고, 상기 신축성 발광 혼합 조성물 내에서 상기 발광 고분자는 상기 탄성체로부터 복수개의 나노도메인(nanodomain)으로 상분리된다.
- [0029] 일 실시형태에 있어서, 상기 신축성 발광 혼합 필름을 변형(strain) 시 상기 발광 고분자의 구조는 보존되고, 상기 탄성체가 변형될 수 있다.
- [0030] 일 실시형태에 있어서, 상기 신축성 발광 혼합 필름의 두께는 50mm 내지 130mm인 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명에 따른 신축성 고분자 발광 다이오드(PLED) 소자는 하부전극 상에 형성된 정공 주입층(HTL), 상기 정공 주입층 상에 형성되고, 제12항에 따른 신축성 발광 혼합 필름을 포함하는 발광층(EML), 상기 발광층 상에 형성된 전자 수송층(ETL) 및 상기 전자 수송층 상에 형성된 상부전극을 포함한다.
- [0032] 일 실시형태에 있어서, 상기 신축성 발광 혼합 필름은 상기 발광 고분자 및 상기 탄성체의 혼합비에 따라 상기 발광 고분자가 상기 복수개의 나노도메인 및 복수개의 나노웹(nanoweb)으로 상분리되고, 상기 복수개의 나노도메인 및 상기 복수개의 나노웹은 상호 연결되어 전하의 등방성(isotropic) 수송이 가능하게 할 수 있다.
- [0033] 일 실시형태에 있어서, 상기 복수개의 나노도메인 및 상기 복수개의 나노웹은 상호 연결되어 상기 신축성 고분자 발광 다이오드 소자를 100%의 변형률로 변형(strain) 시에도 전하가 재결합될 수 있다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 발광 고분자와 탄성체를 특정 중량비로 혼합함으로써 발광 고분자와 탄성체를 원하는 정도로 상분리시킬 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 신축성 발광 혼합 조성물에서 발광 고분자의 구형(spherical) 나노도메인(nanodomain)은 발광 고분자의 1차원(1D) 나노웹(nanoweb)과 분자 네트워크로 상호 연결될 수 있다. 상기 나노도메인과 나노웹 하이브리드 네트워크는 다차원으로 상분리된 형태학적 구조를 가질 수 있다. 이와 같은 구조는 신축성 발광 혼합 조성물을 포함하는 필름을 변형(strain)하더라도 이와 무관하게 등방성(isotropic) 전하 수송을 가능하게 하여 광전기적 열화 없이 효율적인 전하 수송과 전하의 재결합을 구현할 수 있다. 따라서, 신축성 발광 혼합 필름을 포함하는 PLED 소자는 최대 100% 변형(strain) 시까지 전극에서 주입된 전자와 정공을 기계적 손상 없이 효율적으로 재결합시킬 수 있다. 이로 인해 PLED 소자는 100% 변형률 조건에서 1,000회의 반복 연신 동안 $1,000\text{cd/m}^2$ 이상의 고휘도를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1a 내지 도 1k는 나노도메인과 나노웹 네트워크 구조를 형성한 유기 발광 고분자의 본질적으로 신축성 있는 혼합 필름에서 신축성과 전하 수송성의 향상을 도식화한 것이다.
- 도 2a 내지 도 2k는 신축성 있는 PLED 소자에 관한 것이다.
- 도 3a 내지 도 3i는 적색, 녹색 및 청색 블렌드 필름의 신축성 및 다양한 변형 조건에서의 발광 성능을 나타낸 것이다.
- 도 4a 내지 도 4h는 적색, 녹색, 청색 혼합 필름의 기계적 내성 및 내구성 평가 결과이다.
- 도 5a 및 도 5b는 발광 필름의 영률을 분석한 결과이다.
- 도 6은 다양한 혼합비에서 균열이 시작되는 변형률(crack onset strain) 분석 결과이다.
- 도 7은 주름형성법(wrinkle formation method)을 이용한 영률(탄성 계수) 계산의 개략도이다.
- 도 8a 및 도 8b는 단일 필름(neat film) 및 혼합된 적색, 녹색, 청색 발광 필름(blend film)을 대상으로 탈이온

수(DI-water)와 요오드화메틸렌 (diiodomethane) 각각에 대한 표면 에너지 및 접촉각(CA)을 측정한 결과이다.

도 9는 용해도 매개변수를 사용한 Hansen Solubility Spheres를 계산한 결과이다.

도 10은 혼합 필름의 나노 형태학적 분석 결과이다.

도 11a 내지 도 11c는 PFO 단일(neat) 필름의 2D GIWAX 분석 결과이다.

도 12a 내지 도 12d는 PFO:SEBS 4:6 혼합 필름의 2D GIWAX 패턴이다.

도 13a 내지 도 13f는 다양한 변형 조건하에서 PFO:SEBS 4:6 혼합 필름의 편광된 UV-vis 분광법으로 분석한 결과이다.

도 14a 내지 도 14f는 청색 PLED의 에너지 대역 정렬을 나타낸 것이다.

도 15a 내지 도 15e는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/PFO:SEBS/ZnO/Al 소자 구조를 갖는 PLED 소자의 전류 밀도-전압-휘도(J-V-L) 특성을 나타낸 그래프이다.

도 16은 순수 PFO(neat PFO) 및 PFO:SEBS 혼합 발광층의 시간 분해 광발광(TRPL) 스펙트럼이다.

도 17a 및 도 17b는 각각 정공 전용 소자(HOD) 및 전자 전용 소자(EOD)에서 전하 캐리어 수송 특성 평가를 한 결과이다.

도 18a 및 도 18b는 발광 필름의 영률에 관한 것이다.

도 19는 균열이 시작되는 변형률에 관한 결과이다.

도 20a 및 도 20b는 발광 필름의 영률을 나타낸 것이다.

도 21은 균열이 시작되는 변형률을 측정한 결과이다.

도 22는 최적화된 3원색 발광 혼합 용액의 전단 응력 및 전단 점도에 관한 그래프이다.

도 23은 혼합 필름의 나노 형태학적 분석 결과이다.

도 24는 혼합 필름의 나노 형태학적 분석 결과이다.

도 25a 내지 도 25d는 SP-red 및 SP-green 발광 고분자 혼합 필름의 GIWAX 분석 결과이다.

도 26a 내지 도 26f는 SP-red:SEBS 4:6 혼합 필름의 편광 UV-vis 분광학 그래프이다.

도 27a 내지 도 27f는 SP-green:SEBS 4:6 혼합 필름의 편광 UV-vis 분광학 그래프이다.

도 28a 내지 도 28f는 적색 PLED의 에너지 대역 정렬에 관한 것이다.

도 29a 내지 도 29f는 녹색 PLED의 에너지 대역 정렬에 관한 것이다.

도 30a 내지 도 30f는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/SP-red:SEBS/ZnO/Al 소자 구조를 갖는 PLED 소자의 전류 밀도-전압-휘도(J-V-L) 특성을 나타낸 결과이다.

도 31a 내지 도 31f는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/SP-red:SEBS/ZnO/Al 소자 구조를 갖는 PLED 소자의 전류 밀도-전압-휘도(J-V-L) 특성을 나타낸 결과이다.

도 32a 및 도 32b는 평균 수명을 비교하기 위한 순수 및 혼합 발광층의 시간 분해 광발광(TRPL) 스펙트럼이다.

도 33a 내지 도 33d는 전하 캐리어 수송 특성 평가를 위한 정공 전용 소자(HOD) 및 전자 전용 소자(EOD)에 관한 그래프이다.

도 34는 전사 인쇄 방법의 순서도이다.

도 35a 내지 도 35c는 스핀 코팅 속도에 따른 필름 두께 및 휘도를 나타낸 그래프이다.

도 36a 내지 도 36f는 연신된 SP-red:SEBS 혼합 필름을 사용한 PLED 소자의 전기발광 특성에 관한 그래프이다.

도 37a 내지 도 37f는 연신된 SP-green:SEBS 혼합 필름을 사용한 PLED 소자의 전기발광 특성에 관한 그래프이다.

도 38a 내지 도 38f는 연신된 PFO:SEBS 혼합 필름을 사용한 PLED 소자의 전기발광 특성에 관한 그래프이다.

도 39a 내지 도 39d는 유연한(flexible) PLED 소자 제작에 관한 것이다.

도 40은 PFO:SEBS(혼합비 4:6), SP-red:SEBS(혼합비 3:7) 및 SP-green:SEBS(혼합비 2:8)는 다양한 변형(strain) 조건에서 혼합 필름의 광학(OM) 이미지이다.

도 41은 서로 다른 변형률에서 PFO:SEBS, SP-red:SEBS 및 SP-green:SEBS 혼합 필름의 AFM 위상 이미지를 나타낸 것으로, 나노형태학을 분석한 결과이다.

도 42a 및 도 42b는 3D 나노형태학을 분석한 결과이다.

도 43a 내지 도 43f는 25% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 PFO:SEBS 필름을 포함하는 PLED 소자의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다.

도 44a 내지 도 44f는 50% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 PFO:SEBS 필름을 포함하는 PLED 소자의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다.

도 45a 내지 도 45f는 75% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 PFO:SEBS 필름을 포함하는 PLED 소자의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다.

도 46a 내지 도 46f는 100% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 PFO:SEBS 필름을 포함하는 PLED 소자의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다.

도 47a 내지 도 47f는 25% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 SP-red:SEBS 필름을 포함하는 PLED 소자의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다.

도 48a 내지 도 48f는 50% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 SP-red:SEBS 필름을 포함하는 PLED 소자의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다.

도 49a 내지 도 49f는 75% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 SP-red:SEBS 필름을 포함하는 PLED 소자의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다.

도 50a 내지 도 50f는 100% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 SP-red:SEBS 필름을 포함하는 PLED 소자의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다.

도 51a 내지 도 51f는 25% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 SP-green:SEBS 필름을 포함하는 PLED 소자의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다.

도 52a 내지 도 52f는 50% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 SP-green:SEBS 필름을 포함하는 PLED 소자의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다.

도 53a 내지 도 53f는 75% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 SP-green:SEBS 필름을 포함하는 PLED 소자의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다.

도 54a 내지 도 54f는 100% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 SP-green:SEBS 필름을 포함하는 PLED 소자의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다.

도 55a 및 도 55b는 스트레칭(연신) 내구성 시험 결과이다.

도 56은 휘도 비교 그래프이다.

도 57a 내지 도 57f는 EML 필름을 2축(bi-axial) 연신 시험한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0040] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0041] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른

양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

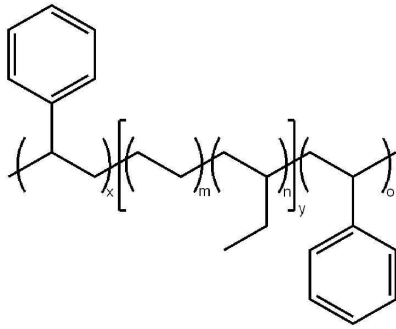
- [0042] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0043] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0044] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0046] 본 명세서에서 신축성 발광 혼합 조성물 또는 신축성 발광 혼합 필름은 발광 고분자와 탄성체를 포함하고, 단일 발광 조성물은 발광 고분자만을 포함한다.
- [0047] 본 명세서에서 나노도메인(nanodomain)은 탄성체와 상분리되어 구형으로 응집된 발광 고분자이고, 나노웹(nanoweb)은 탄성체와 상분리되어 나노스케일의 반도체 그물망 구조가 펼쳐지는 형태를 갖고, 1차원으로 응집된 발광 고분자를 의미한다.
- [0048] 본 명세서에서 변형(strain)은 연신(stretch) 및 굽힘(bending)을 포함하고, 변형률(%)은 초기 상태 대비 변형시킨 길이의 비를 의미한다.
- [0049] 본 명세서에서 균열이 시작되는 변형률(crack onset strain)은 필름 또는 소자를 점진적으로 변형시킬 때 처음으로 균열이 발생하는 변형률의 임계값을 의미한다.
- [0051] 신축성을 보유한 발광 혼합 필름은 웨어러블 디스플레이에 있어 매우 중요한 소재이다. 그러나 슈퍼 옐로우(Super Yellow) 계열로 제한된 신축성 발광 혼합 필름으로 인해 색상 범위가 황색으로 제한되었다. 피부색과 유사한 풀 컬러 디스플레이를 개발하기 위해서는 본질적으로 신축성이 있는 3가지 1차 발광 재료(적색, 녹색 및 청색; RGB)가 필수적이다.
- [0052] 이에 본 발명은 기존의 RGB 발광 고분자와 탄성체의 혼합물로 만든 본질적으로 신축성이 있는 RGB 발광 필름을 제공한다. 이를 위한 신축성 발광 혼합 조성물을 심각한 상분리를 억제하면서 균일한 혼합을 위해 낮은 상대 엔지니어링 밀도 및 Flory-Huggins 상호 작용 매개변수(χ) 값을 이용하여 설계하고자 한다.
- [0054] 발광 고분자 및 탄성체 혼합물을 포함하는 신축성 발광 혼합 필름은 단일 발광 고분자 필름과 유사한 결정 구조(결정성)를 가질 수 있다.
- [0056] 신축성 발광 혼합 필름은 100% 변형률까지 기계적 손상을 없이 초기(변형 이전) 결정성을 유지할 수 있다. 즉, 신축성 발광 혼합 필름은 발광 고분자의 결정 구조에 있어 변형(strain)에 의해 영향을 받지 않을 수 있다. 신축성 발광 혼합 필름 변형시 발광 고분자의 나노 구조는 보존되고, 탄성체가 주로 변형될 수 있다. 즉, 탄성체가 주로 발광 고분자를 대신하여 가해진 변형(외력)을 흡수할 수 있다. 이 때문에 신축성 발광 혼합 필름을 변형하더라도 전계발광(EL), 광발광(PL), 휘도에 영향을 미치지 않고 이들 특성이 유지된다.
- [0058] 본 발명에 따른 신축성 발광 혼합 조성물은 신축성 발광 혼합 조성물에 있어서, 신축성 발광 혼합 조성물은 적색 발광 고분자, 녹색 발광 고분자 및 청색 발광 고분자 중 어느 하나를 포함하는 발광 고분자, 탄성체 및 용매를 포함하고, 신축성 발광 혼합 조성물 내에서 발광 고분자는 탄성체로부터 복수개의 나노도메인(nanodomain)으로 상분리된다. 신축성 발광 혼합 조성물은 PLED(고분자 발광 다이오드) 소자에 있어서 EML(발광층)으로 사용할 수 있다.

- [0060] 일 실시형태에 따라서는, 발광 고분자의 표면 에너지 및 탄성체의 표면 에너지 간의 차이에 의해 발광 고분자는 탄성체로부터 상분리되어 복수개의 나노도메인을 형성할 수 있다. 신축성 발광 혼합 조성물에서 나노 수준에서 상분리가 발생할 수 있다. 이와 같은 상분리는 발광 고분자와 탄성체 사이의 표면 에너지 차이에서 비롯될 수 있다. 신축성 발광 혼합 조성물은 균일한 나노 상분리를 나타내며, 이는 발광 고분자와 탄성체가 부분적으로 혼합될 수 있음을 의미한다.
- [0062] 일 실시형태에 따라서는, 발광 고분자 및 탄성체의 혼합비에 따라 상기 상분리의 정도가 조절될 수 있다. 즉, 상기 혼합비에 따라 추가되는 도메인의 크기가 달라질 수 있다.
- [0064] 발광 고분자와 탄성체의 표면 에너지의 차이가 적을수록 발광 고분자와 탄성체 간의 혼화성이 높아지고, 침투가 수월해지면서 상분리의 형태가 나노도메인과 나노웹으로 결정될 수 있다.
- [0065] 일 실시형태에 따라서는, 발광 고분자 및 탄성체의 혼합비에 따라 발광 고분자는 복수개의 나노도메인 및 복수개의 나노웹(nanoweb)으로 상분리되고, 복수개의 나노도메인 및 복수개의 나노웹은 상호 연결될 수 있다.
- [0066] 즉, 표면 에너지가 유사한 발광 고분자와 탄성체가 혼합됨에 따라 나노도메인 및 나노웹이 형성될 수 있다. 이때 발광 고분자의 혼합 비율이 적을 때는 발광 고분자의 나노도메인 여러 개가 탄성체 내에 작게 형성되고 상분리가 비교적 명확하게 나타날 수 있다. 하지만 발광 고분자의 혼합 비율이 증가함에 따라 발광 고분자 나노도메인들의 크기가 증가할 수 있다.
- [0067] 형성된 나노도메인과 나노웹은 서로 연결되고, 나노웹을 통해 하나의 나노도메인과 인접한 나노도메인이 커다란 네트워크 구조를 형성할 수 있다. 즉, 복수개의 나노도메인은 나노웹을 통해 연결될 수 있다. 이러한 상분리 네트워크 구조는 이후 PLED 소자를 구현하여 전하를 이동시킬 때 전하의 수송 통로가 되므로 전하의 이동성이 향상될 수 있다.
- [0069] 적색, 녹색 및 청색 신축성 발광 혼합 조성물에서는 나노도메인 기반 나노웹 상분리가 발생할 수 있다. 이때 나노도메인 기반 나노웹 상분리는 나노도메인 및 나노웹 간의 상호 연결된 상분리를 의미한다. 나노도메인 및 나노웹 상분리는 수평방향 및 수직방향 모두로 전류 수송을 유리하게 한다.
- [0070] 적색 발광 고분자와 탄성체 간의 표면 에너지 차이는 녹색 발광 고분자와 탄성체 간의 표면 에너지 차이 및 청색 발광 고분자와 탄성체 간의 표면 에너지 차이보다 클 수 있다. 발광 고분자와 탄성체 간의 표면 에너지 차이가 클수록 상분리는 심화될 수 있다. 다만, 적색 발광 고분자의 경우에도 탄성체와 표면 에너지가 유사한 편이고, 적색 발광 고분자 및 탄성체를 이용하여 제조한 신축성 발광 혼합 필름을 연신 시 발광 특성이 잘 유지되기 때문에 녹색 및 청색 발광 고분자만큼은 아니더라도 분자 수준의 나노웹이 형성될 수 있다.
- [0072] 이하에서는, 신축성 발광 혼합 조성물에서 발생하는 상분리에 대해 상세히 살펴보려고 한다. RGB 3가지의 주요 신축성 발광 혼합 조성물은 탄성체에서 발광 고분자의 다차원 나노도메인(nanodomain)을 가질 수 있다. 발광 고분자의 구형(spherical) 나노도메인(nanodomain)은 발광 고분자의 1차원(1D) 나노웹(nanoweb) 형태로 즉, 분자 네트워크 형태로 상호 연결될 수 있다. 따라서 신축성 발광 혼합 조성물을 발광층으로 포함하여 제조된 소자는 최대 100% 변형시까지 전극에서 주입된 전자와 정공을 기계적 손상 없이 효율적으로 재결합시킬 수 있다. 이로 인해 소자는 $1,000\text{cd/m}^2$ 이상의 변형 불변의(strain-invariant) 고휘도를 나타낼 수 있다. 구체적으로는 단단한 기관에서 100% 변형 시, 적색 PLED 소자는 $1,731\text{cd/m}^2$, 녹색 PLED 소자는 $1,807\text{cd/m}^2$ 및 청색 PLED 소자는 $2,167\text{cd/m}^2$ 의 휘도를 나타낼 수 있다. 또한, 본질적으로 신축성이 있고 기계적으로 내구성이 있는 RGB PLED 소자는 최대 1,000회의 반복 연신 주기까지 100% 변형률에서 $1,000\text{cd/m}^2$ 이상의 휘도를 유지할 수 있다.
- [0074] 일 실시형태에 따라서는, 적색 발광 고분자 및 탄성체는 9:1 내지 1:9의 중량비로 혼합될 수 있다. 바람직하게는 적색 발광 고분자 및 탄성체는 5:5 내지 2:8일 수 있다. 더욱 바람직하게는 적색 발광 고분자 및 탄성체는

3:7의 중량비로 혼합될 수 있다.

- [0075] 일 실시형태에 따라서는, 녹색 발광 고분자 및 탄성체는 9:1 내지 1:9의 중량비로 혼합될 수 있다. 바람직하게는 녹색 발광 고분자 및 탄성체는 5:5 내지 2:8일 수 있다. 더욱 바람직하게는 녹색 발광 고분자 및 탄성체는 2:8의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0076] 일 실시형태에 따라서는, 청색 발광 고분자 및 탄성체는 9:1 내지 1:9의 중량비로 혼합될 수 있다. 바람직하게는 청색 발광 고분자 및 탄성체는 5:5 내지 3:7일 수 있다. 더욱 바람직하게는 청색 발광 고분자 및 탄성체는 4:6의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0077] 신축성 발광 혼합 필름에서 적색, 녹색 또는 청색 발광 고분자는 상기 범위에서부터 균일한 표면이 형성될 수 있다. 균일한 표면이 형성됨은 발광 고분자와 탄성체의 상분리가 균일하게 일어남을 의미하고, 이는 곧 신축성 발광 혼합 필름이 구조적으로 안정함을 의미한다.
- [0078] 신축성 발광 혼합 조성물에서 탄성체를 상기 범위 미만으로 혼합하거나 적색, 녹색 또는 청색 발광 고분자를 상기 범위를 초과하여 혼합하면, 신축성 발광 혼합 조성물의 영률(Young's modulus)이 급격히 증가하여 신축성 발광 혼합 조성물을 이용하여 제조된 신축성 발광 혼합 필름은 경직되고 딱딱해질 수 있다. 탄성체의 혼합비가 증가할수록 영률이 감소하는 경향이 있는데, 상기 탄성체 혼합비부터 영률이 크게 감소하며 상기 탄성체 혼합비를 넘어서면 영률 값이 포화되기 때문에 그 이상으로 탄성체를 더 혼합시키더라도 탄성체로 인한 영률 감소 효과는 증가하지 않을 수 있다. 영률이 100 MPa 이하일때 인간의 피부와 비슷한 정도의 탄성을 구현할 수 있기 때문에 영률의 목표치는 100 MPa 이하로 설정할 수 있다.
- [0079] 또한, 탄성체를 상기 범위 미만으로 혼합하거나 적색, 녹색 또는 청색 발광 고분자를 상기 범위를 초과하여 혼합하면, 신축성 발광 혼합 조성물을 이용하여 제조된 신축성 발광 혼합 필름에 있어서, 균열이 시작되는 변형률(crack onset strain)이 급격히 감소하여 신축성이 좋지 않은 필름이 구현될 수 있다. 탄성체를 상기 혼합비 이상을 혼합시 신축성 발광 혼합 필름은 균열 시작 변형률이 100% 이상으로 크게 증가할 수 있으며, 우수한 신축성을 가질 수 있다.
- [0080] 반면, 신축성 발광 혼합 조성물에서 탄성체를 상기 범위를 초과하여 혼합하거나 적색, 녹색 또는 청색 발광 고분자를 상기 범위 미만으로 혼합하면, 신축성 발광 혼합 조성물을 포함하는 발광 다이오드 소자의 휘도가 급격히 감소할 수 있다. 적색, 녹색 또는 청색 발광 고분자의 혼합비는 발광 다이오드 소자의 휘도와 비례하는 경향이 있으며, 적색, 녹색 또는 청색 발광 고분자는 상기 혼합비 미만에서 휘도가 현저히 감소할 수 있으나, 상기 혼합비 내에서는 적색, 녹색 또는 청색 발광 고분자만을 포함하는 발광 다이오드 소자와 비교하였을 때 비슷한 정도의 휘도 값을 유지할 수 있다. 발광 고분자의 나노도메인과 상호 연결된 나노웹에 의한 침투(percolation) 경로로 인해 전자의 이동이 용이할 수 있다. 즉, 발광 고분자가 상분리된 형태 중 하나인 나노웹 구조는 탄성체 매트릭스 사이를 침투하여 연결시킬 수 있다.
- [0081] 또한, 탄성체는 절연 소재일 수 있다. 탄성체의 절연 특성은 발광 고분자의 전하 트랩(trap) 밀도를 감소시킬 수 있다. 신축성 발광 혼합 조성물을 포함하는 발광 다이오드 소자에서 탄성체의 존재로 인해 전하 트랩 밀도가 희석되어 전하의 이동도가 향상되므로 발광 다이오드 소자는 우수한 휘도를 나타낼 수 있다.
- [0083] 일 실시형태에 따라서는, 발광 고분자는 비극성일 수 있다. 또한, 일 실시형태에 따라서는, 탄성체는 비극성일 수 있다. 만약 탄성체와 발광 고분자 중 하나는 극성, 하나는 비극성을 띤다면 표면 에너지 차이가 극심해지면서 상분리가 심하게 일어나 탄성체 매트릭스 내에 발광 고분자가 균일하게 분포한 형태를 구현할 수 없다. 일반적으로 극성이 큰 물질일수록 표면 에너지 수치가 높아진다.
- [0085] 일 실시형태에 따라서는, 탄성체는 SEBS(Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene) 블록 공중합체, SBS(Styrene-Butadiene-Styrene) 블록 공중합체, SIS(Styrene-Isoprene-Styrene) 블록 공중합체, SBR(Styrene-Butadiene Rubber) 블록 공중합체 및 SEPS(Styrene-Ethylene-Propylene-Styrene) 블록 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 바람직하게는 탄성체는 SEBS일 수 있다.
- [0086] SEBS의 화학식은 아래와 같다.

[0087] [화학식 1]



[0088]

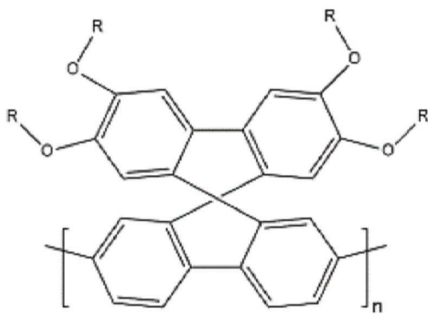
[0090] 일 실시형태에 따라서는, 발광 고분자는 켄쥬게이션(conjugation) 구조를 가질 수 있다. 켄쥬게이션 구조는 전자의 이동성을 향상시키며, 이로 인해 켄쥬게이션 고분자는 전기 전도성을 나타낼 수 있다. 또한, 켄쥬게이션 구조는 강한 응집 및 분자간 상호작용을 유도하고, 이는 곧 발광 고분자 소재의 단단한 (rigid) 성질로 이어질 수 있다.

[0092] 일 실시형태에 따라서는, 적색 발광 고분자는 적색 발광 스피로 공중합체(red-light-emitting spiro-copolymer) 또는 PPV 기반 공중합체(PPV-based copolymer)일 수 있다. 바람직하게는 적색 발광 고분자는 적색 발광 스피로 공중합체일 수 있다. 더욱 바람직하게는 적색 발광 고분자는 SPR-001(이하, SP-red로 명명)을 사용할 수 있다. SPR-001은 180,000 g/mol의 중량평균분자량을 가진다.

[0094] 일 실시형태에 따라서는, 녹색 발광 고분자는 녹색 발광 스피로 공중합체(green-light-emitting spiro-copolymer)일 수 있다. 바람직하게는, 녹색 발광 스피로 공중합체로는 SPG-01T(이하, SP-green로 명명)을 사용할 수 있다.

[0095] SPG-01T의 화학식은 아래와 같고, 400,000 g/mol 이상의 중량평균분자량을 가진다.

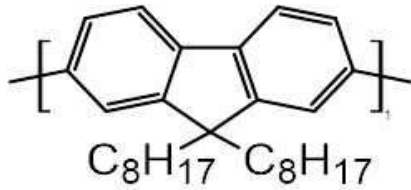
[0096] [화학식 2]



[0097]

[0099] 일 실시형태에 따라서는, 청색 발광 고분자는 PF0(Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl) 또는 폴리플루오렌 공중합체(Polyfluorene copolymer)일 수 있다. 바람직하게는 청색 발광 고분자는 PF0일 수 있다. PF0의 화학식은 아래와 같고, 20,000 g/mol 이상의 중량평균분자량을 가진다.

[0100] [화학식 3]



[0101]

[0103] 신축성 발광 혼합 조성물을 구성하는 용매는 톨루엔(toluene), 클로로폼(chloroform), 클로로벤젠(chlorobenzene) 및 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran; THF)으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 바람직하게는 용매는 톨루엔일 수 있다.

[0105] 본 발명에 따른 신축성 발광 혼합 필름(film)은 본 발명에 따른 신축성 발광 혼합 조성물을 이용하여 제조되고, 신축성 발광 혼합 조성물 내에서 발광 고분자는 탄성체로부터 복수개의 나노도메인(nanodomain)으로 상분리된다.

[0106] 신축성 발광 혼합 필름은 발광 고분자와 탄성체 간 표면 에너지 차이로 인해 발광 고분자가 나노도메인으로 상분리되어 변형(strain) 하에서 발광 성능이 안정적으로 유지될 수 있다. 표면 에너지 차이가 적을수록 발광 고분자와 탄성체 간의 혼화도가 높으며, 높은 혼화도는 1차원 나노웍 형태로의 상분리가 가능하게 한다. 발광 고분자 나노도메인과 나노웍은 하이브리드 네트워크 형태로 다차원 상분리될 수 있다. 이러한 네트워크 구조는 신축성 발광 혼합 필름을 포함하는 발광 다이오드에서 전하의 등방성(isotropic) 수송을 가능하게 하고, 신축성 발광 혼합 필름을 구조적으로 변형(strain)시키더라도 전하들의 재결합이 용이하게 수 있다. 이로 인해 변형(strain)시에도 신축성 발광 혼합 필름 및 발광 다이오드의 이색비가 유지되므로 발광 다이오드는 변형(strain)과 무관하게 발광 성능이 유지될 수 있다.

[0107] 또한, 탄성체 내에서 발광 고분자의 하이브리드 네트워크 구조는 전하의 수직 및 수평(병렬) 수송을 용이하게 할 수 있다. 따라서 신축성 발광 혼합 필름 및 이를 포함하는 발광 다이오드는 2축(bi-axial) 변형(strain)에서도 기계적 손상 없이 전기적 특성이 유지될 수 있다.

[0109] 일 실시형태에 따라서는, 신축성 발광 혼합 필름을 변형(strain) 시 발광 고분자의 구조는 보존되고, 탄성체가 변형될 수 있다. 즉, 신축성 발광 혼합 필름에 가해지는 외력을 탄성체가 흡수하기 때문에 발광 고분자의 나노상분리 구조는 형태가 유지될 수 있다. 이로 인해 신축성 발광 혼합 필름은 우수한 기계적 내구성을 가질 수 있으며, 신축성 발광 혼합 필름을 발광 다이오드의 발광층으로 사용시, 변형(strain) 하에서도 고휘도를 달성할 수 있다. 따라서 이러한 신축성 발광 혼합 필름은 신축성 디스플레이로의 활용에 효과적일 수 있다.

[0111] 일 실시형태에 따라서는, 신축성 발광 혼합 필름의 두께는 50mm 내지 130mm일 수 있다. 바람직하게는 신축성 발광 혼합 필름의 두께는 70mm일 수 있다. 발광 혼합 필름의 두께가 50mm 미만 또는 130mm를 초과하면, 발광층 내 전자와 정공이 만나 발광하는 부분이 상부전극 또는 하부전극 쪽에 지나치게 치우치게 되어 광 소산이 발생할 수 있다.

[0113] 본 발명에 따른 신축성 고분자 발광 다이오드(PLED) 소자는 하부전극 상에 형성된 정공 주입층(HTL), 정공 주입층 상에 형성되고, 본 발명에 따른 신축성 발광 혼합 필름을 포함하는 발광층(EML), 발광층 상에 형성된 전자 수송층(ETL) 및 전자 수송층 상에 형성된 상부전극을 포함한다.

[0114] 보다 상세하게는, 신축성 고분자 발광 다이오드 소자는 기판, 하부전극, 정공 주입층, 발광층, 전자 수송층, 상부전극을 포함하도록 적층된 구조일 수 있다.

[0115] 기판은 신축성 고분자 발광 다이오드 소자의 지지체 부분으로 유리, 스테인리스 스틸, PET(polyethyleneterephthalate), PEN (polyethylene naphthalate), PES (polyethersulphone) 및

PC(polycarbonate)를 포함하는 플라스틱, 석영 및 금속 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 기관으로는 투명한 소재를 사용하는 것이 바람직하다. 발광 다이오드는 전면 또는 후면에서 발광 특성을 측정하는데, 본 발명에서는 상부전극으로 금속을 사용하며, 이에 따라 불투명한 기관을 사용할 경우 발광특성을 파악하는데 어려움이 발생할 수 있다.

[0116] 하부전극은 기관 상에 형성되며, 애노드(anode)일 수 있다. 하부전극은 정공 주입층으로 정공을 주입한다. 하부전극은 투명 전극일 수 있고, 이때 하부전극은 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), AZO(Al-doped zinc oxide), ZnO, SnO₂ 및 In₂O₃를 포함하는 금속 산화물, 금속망(metal mesh) 및 그래핀(graphene) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또는 하부전극은 금속 필름층일 수 있고, 이때 하부전극은 Ag, Cu, Fe, Cr, W, Al, Mo, Zn, Ni, Pt, Pd, Co, In, Sn, V, Ru, Mg, Ta, Ir, Zr 및 이들의 합금 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0117] 정공 주입층(HIL)은 하부전극 상에 형성되며, 하부전극을 통해 전류가 흘러 발광 다이오드 소자가 작동할 때 정공이 유입되는 부분이다. 정공 주입층은 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, PEDOT:PSS, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0118] 발광층(EML)은 정공 주입층 상에 형성되며 신축성 고분자 발광 다이오드 소자의 발광이 일어나는 부분이다. 발광층에서는 하부전극과 상부전극으로부터 각각 주입된 정공과 전자가 결합하고, 이때 생성된 여기자가 바닥 상태로 되돌아가며 특정 파장의 빛을 방출함으로써 발광이 일어난다.

[0119] 전자 수송층(ETL)은 발광층 상에 형성되며, 발광 다이오드 소자에서 발광층으로 전자를 수송하는 부분이다. 전자 수송층은 ZnO, Alq₃ 등을 포함할 수 있다.

[0120] 상부전극은 전자 수송층 상에 형성되며, 캐소드(cathode)일 수 있고, 전자를 주입하는 역할을 한다. 상부전극은 하부전극과 동일한 재료를 사용할 수 있다. 상부전극은 투명 전극일 수 있고, 이때 상부전극은 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), AZO(Al-doped zinc oxide), ZnO, SnO₂, In₂O₃, 금속망(metal mesh) 및 그래핀(graphene) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또는 상부전극은 Al, Ag, Ca, Ca/Mg, Ca/Ag, Mg:Ag, Sm, Sm/Ag, Sm/Au, Yb/Au, Yb/Ag, Au, Al/SiO₂:Al 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0122] 일 실시형태에 따라서는, 신축성 발광 혼합 필름은 발광 고분자 및 탄성체의 혼합비에 따라 발광 고분자가 복수개의 나노도메인 및 복수개의 나노웹(nanoweb)으로 상분리되고, 복수개의 나노도메인 및 복수개의 나노웹은 상호 연결되어 전하의 등방성(isotropic) 수송이 가능할 수 있다.

[0123] 일 실시형태에 따라서는, 복수개의 나노도메인 및 복수개의 나노웹은 상호 연결되어 신축성 고분자 발광 다이오드 소자를 100%의 변형률로 변형(strain) 시에도 전하가 재결합될 수 있다.

[0124] 신축성 고분자 발광 다이오드(PLED) 소자는 5V 미만의 낮은 턴온 전압에서 최대 100% 변형률까지 1,000 cd/m²를 초과하는 높은 휘도를 나타낼 수 있다. 이러한 휘도는 10,000 변형 주기(cycle)동안 지속될 수 있다. 또한, 신축성 고분자 발광 다이오드(PLED) 소자는 100% 변형 후 원 상태로 회복시 103 cd/m² 보다 높은 휘도를 나타낼 수 있고, 턴온(turn on) 전압이 5V 미만일 수 있다. 5V 미만의 낮은 턴온 전압은 전기적 장기 안정성과 전자 피부 및 의료 분야 등 웨어러블 디스플레이 응용 분야에 활용시 소모 전력의 절약을 가능하게 한다.

[0125] 나노 섬유 기반의 발광 혼합 조성물은 PLED 소자로 구현 시 수평 방향으로만 전류가 원활히 흐르지만, 본 발명에 따른 신축성 고분자 발광 다이오드(PLED) 소자는 상호 연결된 네트워크 구조의 발광층으로 인해 수평 및 수직방향으로 전하의 수송이 용이하다. 이로 인해, 신축성 고분자 발광 다이오드(PLED) 소자는 굽힘(bending) 반경 5mm에서 굽힘 각도 100° 까지 발광 성능을 유지할 수 있다. 또한, 신축성 고분자 발광 다이오드(PLED) 소자는 변형률 30%로 2축(bi-axial) 연신시 1,000cd/m² 이상의 휘도를 나타낼 수 있다.

[0127] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0129] [실시예 1-1 ~ 1-6] 적색 혼합 필름

[0130] 톨루엔에 발광 고분자로 적색 발광 스피로 공중합체(SPR-001, Sigma-Aldrich사 구입, product No. 900444, 평균 분자량 180,000)와 탄성체로 SEBS를 아래 표 1과 같은 중량비로 혼합한 신축성 적색 발광 고분자 용액을 80℃에서 2시간 동안 교반하였다. 이때 용액은 1 중량%의 농도로 제작하였다. 적색 발광 고분자 용액을 60초 동안 1,000rpm에서 TFB 필름 위에 스핀 코팅하고 진공 오븐에서 30분 동안 130℃에서 어닐링했다.

[0132] [비교예 1] 적색 단일 필름

[0133] SEBS의 혼합을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 적색 단일 필름을 제조하였다.

[0135] [실시예 2-1 ~ 2-6] 녹색 혼합 필름

[0136] 발광 고분자로 적색 발광 스피로 공중합체 대신 녹색 발광 스피로 공중합체(SPG-01T, Sigma-Aldrich사 구입, product No. 900441)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 녹색 단일 필름을 제조하였다. 녹색 발광 스피로 공중합체와 SEBS는 아래 표 1과 같은 중량비로 혼합하였다.

[0138] [비교예 2] 녹색 단일 필름

[0139] SEBS의 혼합을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 적색 단일 필름을 제조하였다.

[0141] [실시예 3-1 ~ 3-6] 청색 혼합 필름

[0142] 발광 고분자로 적색 발광 스피로 공중합체 대신 Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)(PFO, Sigma-Aldrich사 구입, product No. 571652, Blue)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 청색 단일 필름을 제조하였다. PFO와 SEBS는 아래 표 1과 같은 중량비로 혼합하였다.

[0144] [비교예 3] 청색 단일 필름

[0145] SEBS의 혼합을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 청색 단일 필름을 제조하였다.

표 1

필름	발광 고분자:SEBS 중량비						
	10:0	9:1	7:3	5:5	적/녹색 3:7 청색 4:6	적/녹색 2:8 청색 3:7	1:9
적색	비교예 1	실시예 1-1	실시예 1-2	실시예 1-3	실시예 1-4	실시예 1-5	실시예 1-6
녹색	비교예 2	실시예 2-1	실시예 2-2	실시예 2-3	실시예 2-4	실시예 2-5	실시예 2-6
청색	비교예 3	실시예 3-1	실시예 3-2	실시예 3-3	실시예 3-4	실시예 3-5	실시예 3-6

[0149] [실시예 4-1 ~ 4-6] 적색 PLED 소자

[0150] 패터화된 ITO 기판을 초음파 장치(DH.WUC.A03H, DAIHAN-scientific)를 사용하여 탈이온수(DI water), 아세톤(acetone), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)로 15분간 순차적으로 세척하였다. 그 후 친수성을 높이기 위해 기판을 자외선-오존(UVC-150, Omniscience)으로 15분 동안 처리하여 애노드(anode)를 형성하였다.

[0151] 탈이온수에 분산된 PEDOT:PSS를 3,000rpm에서 30초 동안 ITO 기판 위에 스핀 코팅하고 진공 오븐에서 150℃에서 15분 동안 어닐링하여 정공 주입층(HIL)을 형성하였다. 다음으로, TFB 전구체를 p-자일렌에 용해시켜 정공 수송

층(HTL)을 위한 1 중량% TFB 용액을 제조하였다. 이어서 1 중량% TFB 용액을 80℃에서 1시간 동안 교반하였다. 교반된 용액을 PEODT:PSS 필름 위에 30초 동안 3,000rpm으로 스핀 코팅하고 진공 오븐에서 180℃에서 30분 동안 어닐링하여 정공 수송층(HTL)을 형성하였다.

[0152] 실시예 1-1 내지 실시예 1-6에서 제작한 필름을 각각 OTS 처리된 실리콘 웨이퍼에서 ITO 기판으로 전사 인쇄하여 신축성 발광층(EML)을 형성하였다.

[0153] ZnO를 2,000rpm에서 60초 동안 스핀 코팅한 후 진공 오븐에서 60℃에서 10분 동안 어닐링하여 전자 수송층(ETL)을 형성하였다. 전체 공정은 진공 또는 비활성 조건에서 수행되었다.

[0154] 마지막으로, 열 증발기를 사용하여 130 nm의 알루미늄 전극을 증착하여 캐소드를 형성하였다.

[실시예 5-1 ~ 5-6] ITO 기판에 녹색 PLED 소자 제조

[0157] 신축성 발광층(EML) 형성시 실시예 2-1 내지 실시예 2-6의 필름을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4-1과 동일한 방법으로 녹색 PLED 소자를 제조하였다.

[실시예 6-1 ~ 6-6] ITO 기판에 청색 PLED 소자 제조

[0160] 신축성 발광층(EML) 형성시 실시예 3-1 내지 실시예 3-6의 필름을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4-1과 동일한 방법으로 청색 PLED 소자를 제조하였다.

[0162] 그 결과 아래 표 2와 같이 실시예 4-1 ~ 실시예 6-6을 제조하였다.

표 2

PLED 소자	발광 고분자:SEBS						
	10:0	9:1	7:3	5:5	적/녹색 3:7 청색 4:6	적/녹색 2:8 청색 3:7	1:9
적색	비교예 4	실시예 4-1	실시예 4-2	실시예 4-3	실시예 4-4	실시예 4-5	실시예 4-6
녹색	비교예 5	실시예 5-1	실시예 5-2	실시예 5-3	실시예 5-4	실시예 5-5	실시예 5-6
청색	비교예 6	실시예 6-1	실시예 6-2	실시예 6-3	실시예 6-4	실시예 6-5	실시예 6-6

[0165] 도 1a는 청색 PLED 소자 구조의 개략도이다. 청색 발광 고분자인 poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)(PFO)와 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(SEBS) 엘라스토머를 혼합하여 발광 필름을 제조하였고, PFO와 SEBS의 화학 구조는 도 1b와 같다. 이때 PFO:SEBS의 혼합 비율은 필름의 변화된 균열이 시작되는 변형률(changed crack onset strain)과 필름의 영률(Young's modulus)에 따라 최적화하였다.

[실시예 7-1 ~ 7-6] 연신된 적색 혼합 필름을 PLED 소자에 전사

[0168] 필름을 쉽게 분리할 수 있도록 OTS SAM 처리 실리콘 웨이퍼를 준비하였다. 먼저, OTS 용액을 무수 클로로포름(5 mg/ml)에 녹여 OTS 용액을 준비하였다. 이 용액은 PE 모드에서 60초 동안 O₂ 플라즈마로 처리된 실리콘 웨이퍼 위에 60초 동안 2,000rpm으로 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅된 실리콘 웨이퍼는 수산화 암모늄 증기(25℃)에서 4시간 동안 어닐링하였다. 실시예 1-1 내지 실시예 1-6의 EML 용액(적색 발광 고분자 용액)을 각각 OTS 실리콘 웨이퍼에 1,000rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하고 진공 오븐에서 130℃에서 30분 동안 어닐링했다. 필름이 완전히 준비되면 빠른 분리 공정을 사용하여 PDMS로 옮겼다. PDMS는 PDMS와 가교제를 10:1 중량비로 60℃에서 밤새 경화하였다. PDMS에 전사된 필름을 0, 25, 50, 75, 100%와 같은 다양한 변형률 조건에서 연신한 후 실시예 2-1 내지 실시예 2-6과 같이 PLED 소자로 다시 각각 전사하여 연신된 적색 혼합 필름이 포함된 PLED 소자를 제조하였다.

- [0170] [실시에 8-1 ~ 8-6] 연신된 녹색 혼합 필름을 PLED 소자에 전사
- [0171] 실시예 1-1 내지 실시예 1-6의 EML 용액(적색 발광 고분자 용액) 대신 실시예 2-1 내지 실시예 2-6의 EML 용액(녹색 발광 고분자 용액)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7-1 내지 실시예 7-6과 동일하게 제조하였다.
- [0173] [실시에 9-1 ~ 9-6] 연신된 녹색 혼합 필름을 PLED 소자에 전사
- [0174] 실시예 1-1 내지 실시예 1-6의 EML 용액(적색 발광 고분자 용액) 대신 실시예 3-1 내지 실시예 3-6의 EML 용액(청색 발광 고분자 용액)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6-1 내지 실시예 6-6과 동일하게 제조하였다.
- [0176] [실험예 1] 탄성체와 발광 고분자의 혼합 비율에 따른 기계적 특성 평가 - 청색
- [0177] 도 1c는 비교예 3 및 실시예 3-1 내지 실시예 3-6을 대상으로 PFO:SEBS 혼합 비율의 작용에 따라 혼합 필름의 전체 영률 및 균열이 시작되는 변형률(crack onset strain; COS)을 나타낸 그래프이다. SEBS 탄성체의 비율이 증가함에 따라 혼합 필름의 영률은 PFO:SEBS 혼합비 9:1에서 1.63GPa, PFO:SEBS 혼합비 7:3에서 415MPa로 크게 감소했다. 또한 필름의 영률은 PFO:SEBS 혼합비 1:9에서 9MPa로 포화되었다.
- [0178] 도 5a 및 도 5b는 비교예 3 및 실시예 3-1 내지 실시예 3-6을 대상으로 청색 발광 필름의 영률을 상세히 분석한 결과이다. 도 5a는 다양한 혼합 비율에서 PFO:SEBS 혼합 필름의 탄성 계수(Elastic modulus)를 나타낸 그래프이고, 도 5b는 주름 형성법(wrinkle formation method)을 사용하여 얻은 다양한 혼합 비율에서 PFO:SEBS 혼합 필름의 광학 현미경 이미지이다.
- [0179] 다시 도 1c를 참고하면, 발광 혼합 필름의 균열이 시작되는 변형률(crack onset strain)은 PFO:SEBS 혼합비 9:1에서 약 10%이고, PFO:SEBS 혼합비 4:6에서 100% 이상으로 크게 증가했다.
- [0180] 도 6은 비교예 3 및 실시예 3-1 내지 실시예 3-6을 대상으로 다양한 혼합비에서 균열이 시작되는 변형률(crack onset strain)의 상세 분석 결과이다. 유사한 두께의 PFO 및 SEBS 혼합 필름에서 균열이 발생하기 시작할 때의 변형률을 광학현미경을 이용하여 관찰하고 이미지를 초기(Pristine), 균열이 발생하지 않는 최대 변형률(Maximum strain), 균열이 발생하기 시작하는 변형률(Crack onset strain)의 세 영역으로 구분하여 나타내었다.
- [0181] 도 7은 주름형성법(wrinkle formation method)을 이용한 영률(탄성 계수) 계산 관련 개략도이다.
- [0183] [실험예 2] 상(phase) 분석 - 청색
- [0184] AFM(Atomic Force Microscopy)은 제어된 혼합 필름의 나노 수준의 형태를 조사하기 위해 피크 힘 정량적 나노기계 매핑(QNM) 방법을 사용하여 수행하였다.
- [0185] 도 1d 및 도 1e는 각각 실시예 3-4의 높이 및 모듈러스 이미지이다. PFO:SEBS 혼합 필름은 단일 PFO 필름의 모듈러스(~4 GPa, 도 6)에 해당하는 나노웹 구조처럼 상호 연결된 구형(spherical) 및 로드형(rod) PFO 나노도메인을 기반으로 하는 다차원 하이브리드 상분리를 나타내었다.
- [0186] 도 8a 및 도 8b는 비교예 1 내지 비교예 3, 실시예 1-4, 실시예 2-5 및 실시예 2-4를 대상으로 탈이온수(DI-water)와 요오드화메틸렌(diiodomethane) 각각에 대한 표면 에너지(Surface Energy) 및 접촉각(Contact Angle; CA)을 측정한 결과이다. 혼합 고분자의 상분리는 PFO(36.3mJ/m^2)와 SEBS(33.6mJ/m^2) 사이의 표면 에너지 차이에서 비롯되며, 이는 상호 작용 매개변수(χ) 값($\chi_{\text{PFO:SEBS}} 0.05\text{K}$)으로 변환될 수 있다.

[0187] [표 3] 발광 필름의 표면 에너지(γ) 및 상호 작용 매개변수(χ)

		Contact Angle (°)		Surface Energy (mJ/m ²)			Interaction parameter (χ)
		DI-water	Diiodomethane	γ_{total}	γ_{polar}	$\gamma_{dispersion}$	
Neat	PFO	103.2	46.4	36.3	36.3	0.82×10^{-2}	-
	SP-red	91.6	34.8	41.8	41.4	0.45	-
	SP-green	96.7	41.7	38.7	38.3	0.40	-
Blend	PFO:SEBS	95.6	50.2	34.1	33.4	0.77	0.05K
	SP-green:SEBS	103.5	49.9	34.3	34.3	0.59×10^{-3}	0.17K
	SP-red:SEBS	103.1	48.9	34.9	34.8	0.39×10^{-2}	0.45K

[0188]

[0189] 도 9는 용해도 매개변수를 사용하여 Hansen Solubility Spheres를 계산한 결과이다. Hansen Solubility Spheres는 PFO와 SEBS 사이의 상대 에너지 밀도(RED) 값을 추정하기 위해 3D map plot에 표시되었다. 상대 에너지 밀도(RED)를 계산하기 위한 용해도 매개변수는 아래 표 4와 같다. PFO 및 SEBS 혼합 시스템의 상대 에너지 밀도(relative energy density; RED) 값은 0.85로 1 미만이기 때문에 재료가 서로 섞일 수 있음을 시사한다.

[0190] [표 4] 상대 에너지 밀도(RED)를 계산하기 위한 용해도 매개변수

Material	δ_D	δ_P	δ_H	δ_T	sphere radius (R_0)
PFO	18.55	2.8	4.51	19.81	4.1
SEBS	16.388	0.198	0	16.39	8

δ_D : dispersive solubility parameter, δ_P : polar solubility parameter, δ_H : hydrogen bonding parameter, δ_T : Hansen solubility parameter

[0191]

[0193] 도 10은 실시예 3-1 내지 실시예 3-6을 대상으로 한 나노 형태학적 분석 결과이다. AFM 높이(도 10의 a) 및 AFM 위상 이미지(도 10의 b)는 PFO:SEBS 필름의 혼합 비율에 따라 달라지는 상분리의 형태학적 변화를 보여주었다. 혼합 필름은 형태 변화를 더 잘 관찰하기 위해 동일한 두께와 농도로 제작하였다. 다양한 혼합 비율(PFO:SEBS, 1:9 ~ 9:1)의 혼합 필름은 균일한 나노 상분리를 나타냈으며, 이는 PFO와 SEBS가 부분적으로 혼합될 수 있음을 나타낸다. PFO와 SEBS가 혼합되면, PFO 나노도메인과 나노웍 구조가 형성되고 상호 연결되어 기계적 손상 없이 수직 및 수평 전하 운반체 수송을 용이하게 한다. 혼합 필름에서 PFO가 40 중량%로 혼합되는 시점부터 AFM 표면 모폴로지 분석 결과 균일한 표면이 형성됨을 확인할 수 있다.

[0195] [실험예 3] 결정성 분석 - 청색

[0196] PFO와 SEBS 혼합 필름의 나노 구조를 더 잘 이해하기 위해 GIWAX(grazing-incidence wide-angle X-ray scattering)를 사용하여 혼합 필름의 결정성을 조사했다. 실리콘 웨이퍼 상의 고분자 필름의 GIWAX는 X-ray 파장 1.54Å, 샘플에서 검출기까지의 거리 15cm, 입사각 0.2° 인 Xeuss 2.0(Xenocs Inc)에서 측정하였다. 공기 산란을 최소화하기 위해 실시예들을 진공 상태로 유지했다. 회절 이미지는 Pilatus 1M 검출기(Dectris Inc.)에 의해 기록하였고 WAXSTools wavemetrics Igor와 함께 Nika 소프트웨어 패키지를 사용하여 처리하였다.

[0197] 도 1f 및 도 1g는 실시예 3-4를 대상으로 다양한 변형 조건 하에서 혼합 필름의 GIWAX 분석 데이터에서 추출한 결정화도와 면외(out of plane) 및 면내(in-plane) 두 방향의 1D 회절 강도 곡선이다.

[0198] 도 11a 내지 도 11c는 비교예 3(PFO 단일(neat) 필름)의 2D GIWAX 분석 결과이다. 보다 상세하게는, 도 11a는 GIWAX 분석에 의한 2차원 회절 패턴 이미지이고, 도 11b는 평면 외, 도 11c는 평면 내 양방향의 1차원 곡선이다. 도 12a 내지 도 12d는 실시예 3-4의 2D GIWAX 패턴이다. 보다 상세하게는, PFO:SEBS 혼합 필름을 0%(도 12a), 50%(도 12b), 100% 변형(도 12c) 및 회복(도 12d)하였을 때 GIWAX 분석에 의한 2차원 회절 패턴 이미지이다. 이를 통해 혼합 필름은 단일 PFO 필름과 유사한 결정성을 나타내어 혼합 필름의 상분리된 PFO가 단일 PFO 필름과 유사한 전형적인 결정 구조를 가짐을 확인할 수 있다. 또한 혼합 필름은 최대 100% 변형률까지 기계적 손상 없이 초기 결정성을 유지하여 혼합 필름의 PFO 결정 구조가 변형(strain)에 의해 영향을 받지 않음을 입증했다.

[0200] [실험예 4] 이색비 분석 - 청색

[0201] 도 13a 내지 도 13f는 다양한 변형 조건하에서 실시예 3-4의 편광된 UV-vis 분광법으로 분석한 결과이다. PFO:SEBS 필름을 연신 후 베어(bare) 유리 기판으로 전사하고 각각 변형률 0%(도 13a), 25%(도 13b), 50%(도 13c), 75%(도 13d), 100%(도 13e)에서 흡광도 강도를 분석하였다. 도 13f에서 이색비(dichroic ratio)는 $I_{\text{parallel}}/I_{\text{perpendicular}}$ 에 의해 결정되었다.

[0202] 혼합 필름의 이색비는 100% 변형까지 초기값(1.02)을 유지했는데, 이는 변형(strain)시 PFO의 나노 구조는 보존되고, SEBS가 주로 신장됨을 시사한다. 컨주게이션 고분자의 분자 정렬을 나타내는 수직광(⊥)과 평행광(∥) 사이의 편광 UV-vis 흡수 피크 비율의 비율인 이색비가 일정하게 유지되는 결과는 혼합 필름이 최대 100% 변형률까지 기계적 손상 없이 초기 결정성을 유지한다는 결과와 일치하였다.

[0204] [실험예 5] 전계 발광(EL) 평가 - 청색

[0205] 형태 및 결정화도 분석 결과를 바탕으로 PFO:SEBS 혼합 필름으로 PLED 소자를 제작하여 전계발광(electroluminescence; EL) 성능을 평가했다. PLED의 전계 발광(EL) 특성은 source-meter unit(K-2400, Keithley)을 사용하여 측정하였다.

[0206] PLED 소자 구조와 그 계면 에너지 밴드 정렬은 높은 휘도를 구현하도록 설계하였다. 도 1h는 실시예 6-4의 모든 구성 요소의 에너지 밴드 다이어그램이다. 구성 요소는 다음과 같다: ITO(anode), PEDOT:PSS(HIL), TFB(HTL), PFO:SEBS(EML), ZnO(ETL) 및 Al(cathode). 도 1i는 비교예 6 및 실시예 6-1 내지 실시예 6-6에 따른 PLED 소자에서 PFO:SEBS 혼합 비율에 따라 PLED 소자의 휘도 변화를 나타낸 그래프이다. 전계발광(EL) 성능은 SEBS 중량 60%까지 거의 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0207] 도 14a 내지 도 14f는 비교예 6 및 실시예 6-1 내지 실시예 6-6의 에너지 대역 정렬에 관한 것이다. 도 14a 및 도 14d는 각각 PFO 필름 및 PFO:SEBS 필름을 포함하는 청색 PLED 소자의 모든 구성 요소에 대한 에너지 밴드 다이어그램이다. 도 14b 및 도 14e는 각각 PFO 필름 및 PFO:SEBS 필름의 HOMO 수준을 결정하기 위한 PESA 분석이며, 도 14c 및 도 14f는 각각 PFO 필름 및 PFO:SEBS 필름에 대한 UV-vis 분광법에 의한 Tauc' 플롯 결과이다.

[0209] [실험예 6] 전류밀도-전압-휘도(J-V-L) 평가 - 청색

[0210] PLED의 전류밀도-전압-휘도(J-V-L) 특성은 spectroradiometer(CS-2000, Konica Minolta)에 연결된 J-V-L 측정 시스템(M6100, McScience)을 사용하여 측정하였다.

[0211] 도 1j와 도 15a 내지 도 15e는 혼합 비율에 따른 청색 발광 PLED의 전류 밀도-인가 전압-휘도(J-V-L) 특성을 보여준다. 도 1j는 실시예 6-4의 전류 밀도(Current density), 전압(Voltage) 및 휘도(luminance)를 나타낸 그래프이다.

[0212] 도 15a 내지 도 15e는 비교예 6, 실시예 6-2, 실시예 6-3, 실시예 6-5, 실시예 6-6(ITO/PEDOT:PSS/TFB/PFO:SEBS/ZnO/Al 구조를 갖는 PLED 소자)의 전류 밀도-전압-휘도(J-V-L) 특성을 나타낸 그래프이다. PFO:SEBS 발광 혼합 필름을 포함하는 PLED 소자는 단일 PFO(도 15a), PFO: SEBS 혼합비 7:3(도 15b), PFO: SEBS 혼합비 5:5(도 15c), PFO: SEBS 혼합비 3:7(도 15d), PFO: SEBS 혼합비 1:9(도 15e)에서 전계 발광(EL) 성능을 나타내었다. 다양한 혼합 비율(PFO:SEBS)의 발광 필름은 최대 휘도 값이 $7,081 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 10:0), $6,149 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 7:3), $6,471 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 5:5), $5,823 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 4:6), $3,777 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 3:7) 및 573 cd/m^2 (혼합비 1:9)이었다. PFO:SEBS(혼합비 4:6) 발광 혼합 필름을 사용한 PLED의 경우 발광 혼합 필름이 60 중량%의 절연성 SEBS로 구성되어 있음에도 단일 PFO 필름을 사용한 경우에 비해 약 82%의 휘도 값을 유지하였다. 이 결과는 PFO 도메인과 상호 연결된 나노웬의 침투(percolation) 경로 때문일 수 있다. 즉, 절연 탄성체가 컨주게이션 고분자의 전하 트랩 밀도를 감소시킬 수 있기 때문에 발광 혼합 필름에서는 전하 트랩 밀도가 희석될 수 있다.

[0213] 이러한 매커니즘을 증명하기 위해 아래에서는 시간 분해 광발광(time-resolved photoluminescence), 전자 전용

소자(electron-only devices; EOD) 및 정공 전용 소자(hole-only devices; HOD)에 단일 필름 및 발광 혼합 필름을 적용하여 평가하였다.

[0215] **[실험예 7] 광발광(PL) 분석 - 청색**

[0216] 신축성 EML(발광층)의 광발광(photoluminescence; PL) 스펙트럼은 365nm UV 램프(VL-6.LC, Vilber Lourmat)에서 획득하였다.

[0217] EOD 소자는 ITO(glass)/발광 고분자:SEBS/ZnO/Al의 구조로 제작하고, HOD 소자는 ITO(glass)/PEDOT:PSS/TFB/발광 고분자:SEBS/PEDOT:PSS/Ag의 구조로 제작하였다. EOD 및 HOD 소자의 구성 요소는 위에서 언급한 최적화된 조건에서 스핀 코팅 및 어닐링하였다. 또한 균일한 필름을 얻기 위해 HOD 위에 전자 차단층으로 PEDOT:PSS에 0.25wt% Triton-X를 첨가하였다. Al 전극과 비교하여 HOD 상의 Ag 전극은 2.0 Å/s의 증착 속도로 70 nm까지 증착하였다.

[0218] 도 16은 비교예 3(neat PFO) 및 실시예 3-4(PFO:SEBS 혼합 발광층)의 시간 분해 광발광(time-resolved photoluminescence; TRPL) 스펙트럼이다. 도 16에서 광자 전류는 석영 기판의 청색 발광 필름을 사용하여 시간 흐름에 의해 얻었다. 비교예 3 및 실시예 3-4는 365nm 파장 펄스 레이저를 사용하여 여기되었다. 단일 PFO 및 PFO:SEBS 발광 혼합 필름의 평균 광발광(PL) 수명은 0.33ns에서 0.30ns로 약간 감소했다. 이 결과는 SEBS 탄성체 혼합 후 추가 트랩이 형성되지 않았음을 의미한다.

[0219] 도 17a 및 도 17b는 각각 정공 전용 소자(HOD) 및 전자 전용 소자(EOD)에서 전하 캐리어 수송 특성 평가를 한 결과이다. 각각의 전류 밀도(current density)-전압(voltage) 곡선은 비교예 3 및 실시예 3-4의 필름이 각각 적용된 HOD 및 EOD 소자로 측정하였다. EOD의 경우 전자 전류 밀도는 $140\text{mA}/\text{cm}^2$ (단일 PFO 필름)에서 $407\text{mA}/\text{cm}^2$ (PFO:SEBS 혼합 필름)로 약간 증가했다. HOD의 경우 정공 전류 밀도는 $130\text{mA}/\text{cm}^2$ (단일 PFO 필름)에서 $425\text{mA}/\text{cm}^2$ (PFO:SEBS 혼합 필름)로 상승했다.

[0220] 도 1k는 실시예 3-4에 따른 PFO:SEBS(혼합비 4:6) 발광 필름을 사용한 PLED의 전류 효율(Currnet efficiency)과 전류 밀도(Current density)를 나타낸 그래프이다. 그래프 내에 삽입된 그림은 9.5V 이하의 전계발광(EL) 스펙트럼 및 PLED 소자가 발광하는 이미지이다. 도 1k를 참고하면, 희석된 전하 트랩은 $800\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 0.6cd/A의 안정적인 전류 효율을 가져왔고, 도 1k의 삽입된 그림을 참고하면, 발광 혼합 필름의 방출 파장은 작동 전압에 일부 의존하는 결과를 나타내었다.

[0222] 이하에서는, 청색 발광 고분자의 특성평가 결과를 다른 원색 발광 고분자에도 적용하여 일반화하기 위해 적색(spiro-red, SP-red) 및 녹색(spiro-green, SP-green)광을 방출하는 두 개의 스피로-공중합체를 SEBS 탄성체를 사용하여 혼합 시스템에 적용하였다.

[0224] **[실험예 8] 기계적 특성 평가 - 적색, 녹색**

[0225] 적색 및 녹색 발광 중합체와 SEBS 혼합 필름의 혼합 비율은 PFO:SEBS 혼합 시스템과 같이 영률을 사람 피부보다 낮은 값으로 설정하고 100% 변형률 하에서 신축성을 설정하여 제어하였다.

[0226] 도 2a 및 도 2b는 비교예 1, 실시예 1-1 내지 실시예 1-6, 비교예 2 및 실시예 2-1 내지 실시예 2-6 에서 SP-red 및 SP-green의 영률 및 COS 그래프이다.

[0227] 도 18a 및 도 18b는 비교예 1 및 실시예 1-1 내지 실시예 1-6의 발광 필름의 영률에 관한 그래프 및 이미지이다. 도 18a는 다양한 혼합 비율의 SP-red:SEBS 혼합 필름의 탄성 계수(Young's modulus)를 측정한 결과이다. 도 18b는 주름 형성법을 사용하여 얻은 다양한 혼합 비율의 SP-red:SEBS 혼합 필름의 광학 현미경 이미지이다.

[0228] 도 19는 비교예 1 및 실시예 1-1 내지 실시예 1-6의 균열이 시작되는 변형률에 관한 결과이다. 유사한 두께의 SP-red 및 SEBS 혼합 필름에서 균열이 발생하기 시작할 때의 변형률을 광학현미경을 이용하여 관찰하고 이미지를 초기(Pristine), 균열이 발생하지 않는 최대 변형률(Maximum strain), 균열이 발생하기 시작하는 변형률

(Crack onset strain)의 세 영역으로 구분하여 나타내었다.

- [0230] 도 20a 및 도 20b는 비교예 2 및 실시예 2-1 내지 실시예 2-6의 발광 필름의 영률을 나타낸 것이다. 도 20a는 다양한 혼합 비율의 SP-green:SEBS 혼합 필름의 탄성 계수(Young's modulus) 그래프이다. 도 20b는 주름 형성법을 사용하여 얻은 다양한 혼합 비율의 SP-green:SEBS 혼합 필름의 광학 현미경 이미지이다.
- [0231] 도 21은 비교예 2 및 실시예 2-1 내지 실시예 2-6의 균열이 시작되는 변형률을 측정한 결과이다. 유사한 두께의 SP-green 및 SEBS 혼합 필름의 균열이 발생하는 변형률을 광학현미경을 이용하여 관찰하고 이미지를 초기(Pristine), 균열이 발생하지 않는 최대 변형률(Maximum strain), 균열이 발생하기 시작하는 변형률(Crack onset strain)의 세 영역으로 구분하여 나타내었다.
- [0232] 혼합비 3:7(SP-red:SEBS) 및 2:8(SP-green:SEBS)인 혼합 필름은 각각 적색 및 녹색 발광을 위한 연신성(100% 이상) 및 영률(인간 피부의 평균 탄성률 범위인 102MPa 이하) 요구사항을 충족하였다.
- [0234] **[실험예 9] 필름 형성 동역학 분석 - 적색, 녹색, 청색**
- [0235] 전단 속도의 함수로서 삼원색 용액의 전단 응력 및 전단 점도(η)를 필름 형성 동역학에 대해 측정했다. 도 22는 실시예 1-4, 실시예 2-5 및 실시예 3-4에서 최적화된 삼원색 발광 혼합 용액의 전단 응력 및 전단 점도에 관한 그래프이다. 도 22의 a는 전단 응력, b는 전단 속도의 함수로서 최적화된 R,G,B 발광 고분자:SEBS 혼합 용액의 전단 점도(η) 변화에 관한 것이다.
- [0236] RGB 혼합 용액들의 점도 값은 비슷했으며(스핀 코팅 속도와 유사한 전단 속도인 16/s에서 녹색: 1.80 cP, 파란색: 1.12 cP 및 빨간색: 0.64 cP), 이는 혼합 필름의 상분리에 영향을 준다. QNM 분석은 분리된 상 내에서 각 구성 요소의 영률과 재료 식별(identification)을 제공했다.
- [0237] 도 2c 및 도 2d는 각각 실시예 1-4 및 실시예 2-5의 AFM 높이(위) 및 DMT 계수(아래)에 대한 이미지이다. SP-green:SEBS 혼합 필름은 PFO:SEBS 혼합 필름과 유사한 나노도메인 기반의 나노웹 상분리를 보인 반면, SP-red:SEBS 혼합 필름은 나노도메인 기반의 상분리만을 나타냈다. 발광 혼합 필름의 이러한 상분리는 주로 발광 고분자와 SEBS 사이의 표면 에너지 차이에 의해 발생하며, 관련하여 도 8a 및 도 8b에 나타나 있다. 단일 SP-green 필름은 PFO 및 SEBS와 유사한 표면 에너지(38.6mJ/m^2)를 나타냈지만 단일 SP-red 필름은 다른 필름보다 더 높은 표면 에너지(41.8mJ/m^2)를 나타냈다. 이러한 표면 에너지를 사용하여 녹색 및 적색 혼합 필름의 χ 값은 각각 $\chi_{\text{SP-green:SEBS}} 0.17\text{K}$ 및 $\chi_{\text{SP-red:SEBS}} 0.45\text{K}$ 로 결정되었다(표 3). 적색 혼합 필름의 높은 $\chi_{\text{SP-red:SEBS}}$ 값은 상대적으로 더 많은 상분리를 초래했으며, 이는 적색 혼합 필름의 유일한 상분리인 나노도메인 기반 상분리의 원인이 될 수 있다.
- [0239] 상분리에 대해 세부적으로 분석하기 위해 서로 다른 혼합 비율(SP-red: SEBS 및 SP-greed: SEBS; 9:1 ~ 1:9)을 갖는 적색 및 녹색 발광 필름의 나노 크기 형태를 AFM을 사용하여 추가로 분석했다. 적색 및 녹색 발광 필름은 SEBS 함량이 증가함에 따라 청색 발광 필름과 유사한 상분리를 보였다. 도 23은 실시예 1-1 내지 실시예 1-6에 따른 혼합 필름의 나노 형태학적 분석 결과이다. 도 23의 a는 AFM 높이, b는 AFM의 위상 이미지로, SP-red:SEBS 필름의 혼합 비율에 따라 위상분리의 형태 변화를 보여준다. 혼합 필름은 형태 변화를 더 잘 관찰하기 위해 동일한 두께와 농도로 제작하였다.
- [0240] 도 24는 실시예 2-1 내지 실시예 2-6에 따른 혼합 필름의 나노 형태학적 분석 결과이다. 도 24의 a는 AFM 높이, b는 AFM의 위상 이미지로, SP-green:SEBS 필름의 혼합 비율에 따라 위상분리의 형태 변화를 보여준다. 혼합 필름은 형태 변화를 더 잘 관찰하기 위해 동일한 두께와 농도로 제작하였다.
- [0242] **[실험예 10] 결정성 분석 - 적색, 녹색**
- [0243] 녹색 및 적색 혼합 필름의 결정화도에 대한 분석을 위해 도 25a 내지 도 25d에서와 같이 GIWAX 분석을 수행했다. 도 25a 내지 도 25d는 각각 실시예 1-4 및 실시예 2-5의 GIWAX 분석 결과이다. 도 25a는 SP-

red:SEBS 혼합 필름의 GIWAX 2D 회절 이미지, 도 25b는 SP-green:SEBS 혼합 필름의 GIWAX 2D 회절 이미지, 도 25c는 평면 외(out-of plane) 1D 곡선, 도 25d는 평면(in plane)에 대한 1D 곡선이다. 회절 이미지는 Pilatus 1M 검출기(Dectris Inc.)에 의해 기록하였고 WAXSTools wavemetrics Igor와 함께 Nika 소프트웨어 패키지를 사용하여 처리하였다. GIWAX 스펙트럼은 모든 혼합 필름이 최대 100% 변형률까지 초기 결정성을 유지함을 뒷받침하며, 이는 SEBS 탄성체 매트릭스가 주로 발광 고분자 도메인 대신 적용된 변형률을 흡수함을 의미한다.

[0245] [실험예 11] 이색비 분석 - 적색, 녹색

[0246] 100% 연신 중 혼합 필름의 연속 이색비는 GIWAX 결과를 뒷받침하였다. 도 26a 내지 도 26f는 실시예 1-4의 편광 UV-vis 분광 그래프이다. SP-red:SEBS 필름은 연신 후 베어(bare) 유리 기판으로 전사하고 변형률 0%(도 26a), 변형률 25%(도 26b), 변형률 50%(도 26c), 변형률 75%(도 26d), 변형률 100%(도 26d)에서 흡광도 강도를 분석하였다. 도 26f에서 이색비(dichroic ratio)는 $I_{\text{parallel}}/I_{\text{perpendicular}}$ 에 의해 결정되었다.

[0247] 도 27a 내지 도 27f는 실시예 2-5의 편광 UV-vis 분광학 그래프이다. SP-green:SEBS 필름은 연신 후 베어(bare) 유리 기판으로 전사하고 변형률 0%(도 27a), 변형률 25%(도 27b), 변형률 50%(도 27c), 변형률 75%(도 27d), 변형률 100%(도 27d)에서 흡광도 강도를 분석하였다. 도 27f에서 이색비(dichroic ratio)는 $I_{\text{parallel}}/I_{\text{perpendicular}}$ 에 의해 결정되었다.

[0249] [실험예 12] 전계 발광(EL) - 적색, 녹색

[0250] 적색 및 녹색 발광 고분자에 대한 탄성체 혼합 시스템을 검증하기 위해 적색 및 녹색 혼합 필름의 전계발광(EL) 성능을 동일한 PLED 구조의 혼합 비율로 제어했다.

[0251] 적색 및 녹색 PLED의 계면 에너지 대역 정렬 세부 사항은 도 28a 내지 도 28f 및 도 29a 내지 도 29f에 나와 있다. 도 28a 내지 도 28f는 적색 PLED의 에너지 대역 정렬에 관한 것이다. 도 28a 및 도 28d는 적색 PLED 소자의 모든 구성 요소에 대한 에너지 밴드 다이어그램이고, 도 28b 및 도 28e는 각각 SP-red 및 SP-red:SEBS 필름의 HOMO 레벨을 결정하기 위한 PESA 분석 결과이다. 도 28c 및 도 28f는 각각 SP-red 및 SP-red:SEBS 필름의 UV-vis 분광법에 의한 T_{auc} 플롯 결과이다.

[0252] 도 29a 내지 도 29f는 녹색 PLED의 에너지 대역 정렬에 관한 것이다. 도 29a 및 도 29d는 녹색 PLED 소자의 모든 구성 요소에 대한 에너지 밴드 다이어그램이고, 도 29b 및 도 29e는 각각 SP-green 및 SP-green:SEBS 필름의 HOMO 레벨을 결정하기 위한 PESA 분석 결과이다. 도 29c 및 도 29f는 각각 SP-green 및 SP-green:SEBS 필름의 UV-vis 분광법에 의한 T_{auc} 플롯 결과이다.

[0254] [실험예 13] 전류밀도-전압-휘도(J-V-L) 평가 - 적색, 녹색

[0255] 도 2e 및 도 2f는 비교예 1 및 실시예 1-1 내지 실시예 1-6 및 비교예 2 및 실시예 2-1 내지 실시예 2-6을 사용한 적색 및 녹색 PLED 소자의 휘도가 혼합 비율에 따라 변화하는 그래프이다.

[0256] 휘도, 전류 밀도 및 전류 효율과 같은 주요 EL 특성은 인듐 주석 산화물(ITO)-유리 강성 기판에서 평가하였다. 0~90 중량% SEBS 범위의 SP-red:SEBS 혼합 필름 비율을 갖는 PLED 소자는 $3,698 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 10:0), $5,135 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 9:1), $4,907 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 7:3), $4,460 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 5:5), $4,061 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 3:7), $2,280 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 2:8) 및 $1,639 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 1:9)의 최대 휘도 값을 나타내었다. SP-green 혼합 필름의 동일한 SEBS 함량 변화에 대해 PLED 소자는 $4,746 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 10:0), $4,003 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 9:1), $4,060 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 7:3), $4,030 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 5:5), $3,756 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 3:7), $2,418 \text{ cd/m}^2$ (혼합비 2:8) 및 886 cd/m^2 (혼합비 1:9)의 최대 휘도를 나타내었다.

[0257] 도 30a 내지 도 30f는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/SP-red:SEBS/ZnO/Al 소자 구조를 갖는 PLED 소자(비교예 4 및 실시예 4-1 내지 실시예 4-6)의 전류 밀도-전압-휘도(J-V-L) 특성을 나타낸 결과이다. SP-red:SEBS 혼합 필름을 사용한 PLED 소자는 SP-red:SEBS 혼합 비율이 10:1(도 30a), 9:1(도 30b), 7:3(도 30c), 5:5(도 30d), 2:8(도 30e) 및 1:9(도 30f)이었다. 도 31a 내지 도 31f는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/SP-red:SEBS/ZnO/Al 소자 구조를 갖는 PLED 소자

(비교예 5 및 실시예 5-1 내지 실시예 5-6)의 전류 밀도-전압-휘도(J-V-L) 특성을 나타낸 결과이다. SP-green:SEBS 혼합 필름을 사용한 PLED 소자는 SP-green:SEBS 혼합 비율이 10:1(도 31a), 9:1(도 31b), 7:3(도 31c), 5:5(도 31d), 2:8(도 31e) 및 1:9(도 31f)이었다.

[0259] 적색 및 녹색 PLED 소자의 성능은 적색 PLED 소자의 경우에는 SEBS가 70 중량%까지, 녹색 PLED 소자의 경우에는 SEBS가 80 중량%까지 SEBS가 포함되지 않은 단일 발광 고분자 필름의 성능과 거의 동일하였다. 최종적으로 SP-red와 SP-green 혼합 필름의 최적 혼합 비율은 높은 성능과 충분한 신축성을 바탕으로 각각 3:7(SP-red:SEBS)과 2:8(SP-green:SEBS)인 것으로 분석되었다.

[0261] 최적화된 적색(실시예 4-4) 및 녹색 방출 PLED 소자(실시예 5-5)의 J-V-L 곡선은 각각 도 2g 및 도 2h에 나타나 있다. 도 2g 및 도 2h는 30% SP-red 및 20% SP-green 혼합 필름을 사용한 PLED의 전류 밀도 및 휘도 대 전압을 나타낸 그래프이다. 두 소자 모두 낮은 턴온 전압(1cd/m^2 휘도에서 적색은 $2.85V_{\text{on}}$ 및 녹색은 $2.65V_{\text{on}}$)의 일반적인 PLED의 J-V-L 곡선을 나타내었다. 이러한 결과는 적색 및 녹색 PLED가 캐소드 및 애노드에서 주입된 전자 및 정공의 효율적인 방사 재결합을 위해 적절한 밴드 정렬을 가짐을 의미한다.

[0263] [실험예 14] 광발광(PL) 분석 - 적색, 녹색

[0264] 신축성 EML(발광층)의 광발광(photoluminescence; PL) 스펙트럼은 365nm UV 램프(VL-6.LC, Vilber Lourmat)에서 획득하였다.

[0265] 도 32a 및 도 32b는 평균 수명을 비교하기 위한 단일 발광층(비교예 1 및 비교예 2) 및 혼합 발광층(실시예 1-4 및 실시예 2-5)의 시간 분해 광발광(TRPL) 스펙트럼이다. 광자 전류는 석영 기관 위의 적색(도 32a) 및 녹색(도 32b) 발광 필름을 사용하여 시간 흐름에 의해 얻었다. 실시예들은 각각 470nm 및 405nm 파장 펄스 레이저를 사용하여 여기되었다. 도 32a 및 도 32b를 참고하면, SP-red:SEBS 및 SP-green:SEBS 혼합 필름은 광발광(PL) 수명이 약간 감소한 것을 확인할 수 있다.

[0266] 도 33a 내지 도 33d는 전하 캐리어 수송 특성 평가를 위한 정공 전용 소자(HOD) 및 전자 전용 소자(EOD)에 관한 그래프이다. 각 전류 밀도-전압 곡선은 비교예 1 및 실시예 1-4의 EML을 사용하여 HOD 소자(도 33a) 및 EOD 소자(도 33b)로 측정하였고, 비교예 2 및 실시예 2-5 EML의 HOD 소자(도 33c) 및 EOD 소자(도 33d)로 측정하였다. 적색 및 녹색 혼합 필름의 전자 전류 밀도는 55 mA/cm^2 (SP-red 단일)에서 210 mA/cm^2 (SP-red:SEBS 3:7 혼합)로 증가했으며, 151 mA/cm^2 (SP-green 단일)에서 $2,180\text{ mA/cm}^2$ (SP-green:SEBS 2:8 혼합)로 증가했다. HOD 소자에서 적색 및 녹색 혼합 필름의 정공 전류 밀도는 29 mA/cm^2 (SP-red 단일) 및 6 mA/cm^2 (SP-green 단일)에서 38 mA/cm^2 (SP-red:SEBS 3:7 혼합) 및 17 mA/cm^2 (SP-green:SEBS 혼합)로 증가했다. 즉, 전하 트랩 희석으로 인해 SEBS 탄성체와 혼합한 혼합 발광 고분자 필름의 경우, 단일 발광 고분자 필름보다 발광 필름의 전자 및 정공 캐리어의 전하 밀도 및 전하 캐리어 수송이 향상되었다. 그러나 SEBS 함량이 90 중량%까지 증가함에 따라 모든 혼합 필름의 전체 휘도 값이 감소했다. 이러한 결과는 혼합 필름에서 발광 고분자의 절대 함량이 발광 성능에 지배적으로 영향을 미친다는 것을 의미한다.

[0268] 적색 및 녹색 PLED 소자의 전계발광(EL) 스펙트럼은 도 2i 및 도 2j에서 작동 전압의 적용으로 나타난다. 도 2i 및 도 2j는 실시예 4-4 및 실시예 5-5 PLED 소자의 EL 스펙트럼으로, 인가된 전압 스위칭 동안 동일한 피크 위치를 나타내었다. EL의 피크 위치는 피크 이동 없이 645nm 및 504nm이었다. 초기(pristine) 상태의 혼합 필름의 기본 색상 휘도 값을 비교하기 위해 이전에 보고된 신축성 RGB 색상 휘도 값을 분석하여 도 2k에 나타내었다. 도 2k는 최근 다양한 컬러 발광 필름의 발전을 나타낸 것이다. Commission International de l'eclairage 1931(CIE 1931) 조정(x,y) 값은 표 5에 요약되어 있다.

[0269] [표 5] CIE 1931 좌표와 operating performance 및 색 순도 비교

Light Color	Turn-on voltage (V_{on})	CIE 1931 Coordinates at V_{on}	Maximum luminance (L_{max})	Operating voltage at L_{max}	CIE 1931 Coordinates at L_{max}	[Ref.]
Red	2.82 V	(0.60, 0.37)	4,061 cd/m ²	10.5 V	(0.64, 0.36)	This work
Green	2.65 V	(0.28, 0.54)	2,418 cd/m ²	10.5 V	(0.28, 0.56)	
Blue	3.71 V	(0.25, 0.28)	5,823 cd/m ²	9.5 V	(0.29, 0.38)	
Blue	~ 6.4 V	n/a	117 cd/m ²	11.5 V	(0.15, 0.06)	[24]
Blue	2 V	n/a	~ 70 cd/m ²	10 V	n/a	[25]
Blue	~ 10 V	n/a	331 cd/m ²	19 V	n/a	[26]
Blue	9.3 V	n/a	3,274 cd/m ²	28.5 V	(0.15, 0.12)	[27]
Red	~ 3 V	n/a	~ 7,100 cd/m ²	9.5 V	n/a	[28]
Green	~ 4.5 V	n/a	~ 3,200 cd/m ²	12 V	n/a	[28]
Blue	~ 4.5 V	n/a	~ 1,900 cd/m ²	7.5 V	n/a	[28]

V_{on} : Turn-on voltage at 1 cd/m² luminance, L_{max} : Maximum luminance value, (~): approximate value, n/a: not applicable

[0270]

[0272] [실험예 15] 발광 혼합 필름의 신축성 평가

[0273] PLED에서 RGB 혼합 필름의 신축성을 체계적으로 평가하기 위해 전사 인쇄 방법(transfer-printing method)을 사용하여 PLED 소자를 제작했다. 전사 인쇄 방법의 순서도는 도 34에 나와 있다. 폴리디메틸실록산(PDMS) stamp 상의 선택적으로 연신된 혼합 필름은 다른 층의 변형 효과(strain effect)와 구분하기 위해 다양한 변형률(strain rate)로 단단한(rigid) PLED 기판에 전사하였다.

[0274] 도 3a는 365nm 자외선(UV) 광 아래 PDMS 스탬프에서 100% 연신된 RGB 혼합 필름(실시예 7-4, 실시예 8-5, 실시예 9-4의 필름)의 실시간 PL 스펙트럼이다. 각 필름은 기계적 손상 없이 100% 변형률에서도 RGB 색상을 선명하게 방출했다. 또한, PLED 소자에서 다양한 변형률로 연신된 혼합 필름의 EL 성능을 평가했다.

[0275] 도 3b 내지 도 3d는 다양한 변형률(0, 25, 50, 75 및 100%)에서 연신된 혼합 필름이 적용된 삼원색 PLED(실시예 7-4, 실시예 8-5, 실시예 9-4)의 J-V-L 곡선이다. RGB 발광 필름은 서로 유사한 두께 범위(약 70nm)를 가지며 이로 인해 휘도 특성은 필름 두께에 덜 의존하게 된다. 도 35a 내지 35c는 스핀 코팅 속도에 따른 필름 두께 및 휘도를 나타낸 그래프이다. 도 35a는 SP-red:SEBS, 도 35b는 SP-green:SEBS 및 도 35c는 PFO:SEBS 혼합 용액을 대상으로 한 것이다.

[0276] 특히, 각 RGB PLED는 변형(strain)을 회복(release)한 후에도 상당한 전기적 열화 없이 최대 100% 변형률까지 거의 동일한 J-V-L 곡선을 나타냈다. RGB PLED는 높은 초기 휘도(> 103 cd/m²)를 가지며 낮은 턴온 전압(5 V_{on} 미만)에서 최대 100% 변형률까지 동일한 순서로 값이 유지되었다.

[0277] 도 3e 내지 도 3g는 변형(strain)이 적용될 때 적색, 녹색 및 청색 PLED 소자(실시예 7-4, 실시예 8-5, 실시예 9-4)의 전류 밀도 및 휘도 값을 나타낸 그래프이고, 도 3h는 다양한 변형(strain) 조건에서 턴온(turn-on) 전압(V_{on})을 나타낸 그래프이다.

[0278] 도 36a 내지 도 36f는 연신된 SP-red:SEBS 혼합 필름(실시예 7-4의 필름)을 사용한 PLED 소자의 전계발광(EL) 특성에 관한 그래프이다. 이때 소자의 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/변형된(strained) SP-red:SEBS/ZnO/Al이었다. PLED 소자에서 SP-red:SEBS로 혼합된 필름의 변형률 0%(도 36a), 25%(도 36b), 50%(도 36c), 75%(도 36d), 100%(도 36e) 및 회복(release)(도 36f)일때 전류 밀도-전압-휘도 곡선을 얻었다.

[0279] 도 37a 내지 도 37f는 연신된 SP-green:SEBS 혼합 필름(실시예 8-5)을 사용한 PLED 소자의 전기발광 특성에 관한 그래프이다. 이때 소자의 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/변형된(strained) SP-green:SEBS/ZnO/Al이었다. PLED 소자에서 SP-green:SEBS로 혼합된 필름의 변형률 0%(도 37a), 25%(도 37b), 50%(도 37c), 75%(도 37d), 100%(도 37e) 및 회복(release)(도 37f)일때 전류 밀도-전압-휘도 곡선을 얻었다.

[0280] 도 38a 내지 도 38f는 연신된 PFO:SEBS 혼합 필름을 사용한 PLED 소자(실시예 9-4)의 전기발광 특성에 관한 그래프이다. 이때 소자의 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/변형된(strained) PFO:SEBS/ZnO/Al이었다. PLED 소자에서 PFO:SEBS로 혼합된 필름의 변형률 0%(도 38a), 25%(도 38b), 50%(도 38c), 75%(도 38d), 100%(도 38e) 및 회복(release)(도 38f)일때 전류 밀도-전압-휘도 곡선을 얻었다.

[0282] 본 발명에서는 발광 혼합 필름의 나노도메인 기반 상분리로 인해 변형(strain) 하에서 매우 안정적인 발광 성능이 유지될 수 있다. 등방성(isotropic) 발광 고분자 나노도메인은 변형(strain)에 관계없이 혼합 필름의 연속 이색비(continuous dichroic ratio)에 의해 서포트되므로 변형(strain)에 의해 영향을 받지 않는다. 또한, SEBS 탄성체에서 발광 고분자의 나노웹 또는 분자 수준의 상호 혼합된 네트워크는 변형(strain) 시 발광 나노도메인을 효율적으로 상호 연결할 수 있으며, 이는 수직 및 병렬 전하 수송을 돕는다. 또한 낮은 V_{on} 은 전기적 장기 안정성과 함께 웨어러블 디스플레이 응용 분야(전자 피부 및 의료 분야)에 적용시 저전력 소모가 가능한 장점이 있다.

[0283] 전사 인쇄된 발광 필름은 필름 전사 공정 동안 피할 수 없는 기계적 손상으로 인해 소자 기판 상에 스핀 코팅된 필름보다 상대적으로 낮은 휘도를 나타낸다. 그럼에도 불구하고, 본 발명에 따른 발광 필름의 휘도는 도 3i에 표시된 것처럼 지금까지 보고된 100% 변형률 하에서 신축성 RGB 발광 필름 중 가장 높은 휘도 값을 나타내었다. 도 3i은 이전에 보고된 결과와 다양한 변형 조건에서 얻은 신축성 삼원색 PLED 장치 성능 간의 비교 그래프이다.

[0284] 본질적으로 신축성이 있는 EML 필름을 사용하여 유연한 PLED를 추가로 제작했으며, 이의 EL 성능은 ITO/glass 강성(rigid) 기판에서 제작된 PLED와 거의 동일하게 나타났다. 또한, 플렉서블 PLED는 사람의 손가락과 통합될 수 있으며 굽힘-펼침(bending-release) 동작 중에 안정적인 작동을 보여주었다. 도 39a 내지 도 39d는 유연한(flexible) PLED 소자(실시에 7-4, 실시에 8-5, 실시에 9-4) 제작에 관한 것이다. 도 39a에서 플렉서블 PLED 소자는 PEN/ITO/PEDOT:PSS/TFB/신축성 EML 필름/ZnO/Al 소자 구조를 갖는 PEN 기판 위에 제작하였다. 적색 PLED 소자(도 39b), 녹색 PLED 소자(도 39c) 및 청색 PLED 소자(도 39d)는 안정적으로 동작함을 확인하였다. 이때 굽힘(bending) 반경은 5mm, 굽힘 각도는 100° 이었다.

[0286] [실험예 16] 발광 혼합 필름의 발광 특성 평가

[0287] 본 발명에 따른 혼합 필름에 있어서, 변형(strain) 하에서 매우 안정적인 발광 성능을 갖는 원인을 분석하기 위해 신축성 RGB 필름의 마이크로 및 나노 수준에서 형태를 광학 현미경(OM) 및 AFM 분석 장비를 사용하여 변형(strain) 상태에서 분석했다.

[0288] 도 4a 내지 도 4c는 실시에 1-4, 실시에 2-5 및 실시에 3-4의 0 및 100% 변형률에서 광학 현미경(OM) 이미지(위) 및 AFM 위상 이미지(아래)이다. 도 40은 PFO:SEBS(혼합비 4:6), SP-red:SEBS(혼합비 3:7) 및 SP-green:SEBS(혼합비 2:8)는 다양한 변형(strain) 조건에서 혼합 필름의 광학(OM) 이미지이다. 도 41은 서로 다른 변형률에서 PFO:SEBS, SP-red:SEBS 및 SP-green:SEBS 혼합 필름의 AFM 위상 이미지를 나타낸 것으로, 나노형태학을 분석한 결과이다. 나노도메인 사이의 평균 거리는 연신 정도에 따라 직선적으로 넓어졌다.

[0289] 모든 혼합 필름의 나노도메인 기반 상분리는 발광 도메인 대신 탄성 SEBS 탄성체를 늘림으로써 적용된 변형(strain)을 효율적으로 회복(release)하여 SEBS 탄성체에서 나노웹과 상호 연결된 발광 나노도메인의 형태를 효율적으로 보존하였다. 이로 인해 변형(strain)에 강한 탄성 발광 혼합 필름이 형성된다.

[0291] [실험예 17] 발광 혼합 필름의 변형 메커니즘 관련 형태학적 분석

[0292] 변형(strain) 하에서 에너지 소산(dissipation) 메커니즘을 직접 관찰하기 위해 AFM을 통해 PFO:SEBS 혼합 필름의 3D 형태를 측정했다. 도 4d는 실시에 3-4를 대상으로 0% 변형률(pristine) 및 100% 연신율(stretching)에서 필름의 3D 높이(height) AFM 이미지이다. ①과 ②는 각각 PFO와 SEBS phase를 지칭한다. 부분적으로 포함된 PFO 나노도메인은 제안된 에너지 소산 메커니즘과 일치하는 형태학적 손상 없이 최대 100% 변형까지 점진적으로 노출되었다. 이 메커니즘은 일반적으로 SP-red 및 SP-green 혼합 필름에 적용된다. 도 42a 및 도 42b는 실시에 1-4 및 실시에 2-5의 3D 나노형태학적 분석 결과이다. 도 42a는 SP-red:SEBS 혼합 필름이 있는 3D AFM 높이 이미지(위)이고, 높이 이미지의 적색 선은 1차원 높이 곡선(아래)으로 표현된 단면 지점(cross-section point)이다. 도 42b는 SP-green:SEBS 혼합 필름이 있는 3D AFM 높이 이미지(위)이고, 높이 이미지의 녹색 선은 1차원 높이 곡선(아래)으로 표현된 단면 지점(cross-section point)이다.

- [0294] 도 4e는 에너지 소산 메커니즘에 따른 발광 혼합 필름의 연신에 따라 나타나는 광학적, 전기적 및 형태학적 결과이다.
- [0295] RGB 발광 혼합 필름은 여러 연신(stretching) 주기(cycle)를 거치며 내구성이 뛰어나다. 도 4f 내지 도 4h는 단단한 기판에서 최대 10,000번까지 연신한 후 실시예 4-4, 실시예 5-5, 실시예 6-4의 휘도를 나타낸 그래프이다. 도 4f 내지 도 4h를 참고하면, 모든 RGB PLED 소자는 25, 50, 75 및 100% 변형률에서 1,000번의 다중 연신(stretching) 주기 동안 $1,000\text{cd/m}^2$ 이상의 휘도를 나타냈으며 기계적 손상 없이 모든 변형률 범위에서 최대 10,000회까지 작동하여(도 43a 내지 도 55) 이러한 혼합 필름이 이전에 보고된 결과와 비교하여 가장 높은 기계적 내구성을 가짐을 입증하였다(도 56).
- [0296] 도 43a 내지 도 43f는 25% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 실시예 6-4의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다. 이때 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/released PFO:SEBS/ZnO/Al이었다. 전류밀도-전압-휘도 곡선은 PLED 소자에서 PFO:SEBS 필름의 스트레칭 주기를 각각 0 주기(도 43a), 1 주기(도 43b), 10 주기(도 43c), 100 주기(도 43d), 1,000 주기(도 43e) 및 10,000 주기(도 43f)를 수행하여 얻은 결과이다.
- [0297] 도 44a 내지 도 44f는 50% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 실시예 6-4의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다. 이때 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/released PFO:SEBS/ZnO/Al이었다. 전류밀도-전압-휘도 곡선은 PLED 소자에서 PFO:SEBS 필름의 스트레칭 주기를 각각 0 주기(도 44a), 1 주기(도 44b), 10 주기(도 44c), 100 주기(도 44d), 1,000 주기(도 44e) 및 10,000 주기(도 44f)를 수행하여 얻은 결과이다.
- [0298] 도 45a 내지 도 45f는 75% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 실시예 6-4의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다. 이때 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/released PFO:SEBS/ZnO/Al이었다. 전류밀도-전압-휘도 곡선은 PLED 소자에서 PFO:SEBS 필름의 스트레칭 주기를 각각 0 주기(도 45a), 1 주기(도 45b), 10 주기(도 45c), 100 주기(도 45d), 1,000 주기(도 45e) 및 10,000 주기(도 45f)를 수행하여 얻은 결과이다.
- [0299] 도 46a 내지 도 46f는 100% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 실시예 6-4의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다. 이때 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/released PFO:SEBS/ZnO/Al이었다. 전류밀도-전압-휘도 곡선은 PLED 소자에서 PFO:SEBS 필름의 스트레칭 주기를 각각 0 주기(도 46a), 1 주기(도 46b), 10 주기(도 46c), 100 주기(도 46d), 1,000 주기(도 46e) 및 10,000 주기(도 46f)를 수행하여 얻은 결과이다.
- [0300] 도 47a 내지 도 47f는 25% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 실시예 4-4의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다. 이때 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/released SP-red:SEBS/ZnO/Al이었다. 전류밀도-전압-휘도 곡선은 PLED 소자에서 SP-red:SEBS 필름의 스트레칭 주기를 각각 0 주기(도 47a), 1 주기(도 47b), 10 주기(도 47c), 100 주기(도 47d), 1,000 주기(도 47e) 및 10,000 주기(도 47f)를 수행하여 얻은 결과이다.
- [0301] 도 48a 내지 도 48f는 50% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 실시예 4-4의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다. 이때 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/released SP-red:SEBS/ZnO/Al이었다. 전류밀도-전압-휘도 곡선은 PLED 소자에서 SP-red:SEBS 필름의 스트레칭 주기를 각각 0 주기(도 48a), 1 주기(도 48b), 10 주기(도 48c), 100 주기(도 48d), 1,000 주기(도 48e) 및 10,000 주기(도 48f)를 수행하여 얻은 결과이다.
- [0302] 도 49a 내지 도 49f는 75% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 실시예 4-4의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다. 이때 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/released SP-red:SEBS/ZnO/Al이었다. 전류밀도-전압-휘도 곡선은 PLED 소자에서 SP-red:SEBS 필름의 스트레칭 주기를 각각 0 주기(도 49a), 1 주기(도 49b), 10 주기(도 49c), 100 주기(도 49d), 1,000 주기(도 49e) 및 10,000 주기(도 49f)를 수행하여 얻은 결과이다.
- [0303] 도 50a 내지 도 50f는 100% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 실시예 4-4의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다. 이때 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/released SP-red:SEBS/ZnO/Al이었다. 전류밀도-전압-휘도 곡선은 PLED 소자에서 SP-red:SEBS 필름의 스트레칭 주기를 각각 0 주기(도 50a), 1 주기(도 50b), 10 주기(도 50c), 100 주기(도 50d), 1,000 주기(도 50e) 및 10,000 주기(도 50f)를 수행하여 얻은 결과이다.
- [0304] 도 51a 내지 도 51f는 25% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 실시예 5-5의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다. 이때 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/released SP-green:SEBS/ZnO/Al이었다. 전류밀도-전압-휘도 곡선은 PLED 소자에서 SP-green:SEBS 필름의 스트레칭 주기를 각각 0 주기(도 51a), 1 주기(도 51b), 10 주기(도 51c), 100 주기(도 51d), 1,000 주기(도 51e) 및 10,000 주기(도 51f)를 수행하여 얻은 결과이다.
- [0305] 도 52a 내지 도 52f는 50% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 실시예 5-5의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다. 이때 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/released SP-green:SEBS/ZnO/Al이었다. 전류밀도-전압-휘도 곡

선은 PLED 소자에서 SP-green:SEBS 필름의 스트레칭 주기를 각각 0 주기(도 52a), 1 주기(도 52b), 10 주기(도 52c), 100 주기(도 52d), 1,000 주기(도 52e) 및 10,000 주기(도 52f)를 수행하여 얻은 결과이다.

[0306] 도 53a 내지 도 53f는 75% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 실시예 5-5의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다. 이때 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/released SP-green:SEBS/ZnO/Al이었다. 전류밀도-전압-휘도 곡선은 PLED 소자에서 SP-green:SEBS 필름의 스트레칭 주기를 각각 0 주기(도 53a), 1 주기(도 53b), 10 주기(도 53c), 100 주기(도 53d), 1,000 주기(도 53e) 및 10,000 주기(도 53f)를 수행하여 얻은 결과이다.

[0307] 도 54a 내지 도 54f는 100% 변형률에서 스트레칭(연신) 주기를 거친 후 실시예 5-5의 전계발광 특성을 나타낸 그래프이다. 이때 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/released SP-green:SEBS/ZnO/Al이었다. 전류밀도-전압-휘도 곡선은 PLED 소자에서 SP-green:SEBS 필름의 스트레칭 주기를 각각 0 주기(도 54a), 1 주기(도 54b), 10 주기(도 54c), 100 주기(도 54d), 1,000 주기(도 54e) 및 10,000 주기(도 54f)를 수행하여 얻은 결과이다.

[0308] 도 55a 및 도 55b는 실시예 1-4, 실시예 2-5 및 실시예 3-4의 스트레칭(연신) 내구성 시험 결과이다. 도 55a는 PFO:SEBS, 도 55b는 SP-red:SEBS 및 도 55c는 SP-green:SEBS 혼합 필름을 사용한 다중 스트레칭(연신) 주기(0~10,000회) 후 광학 현미경(OM) 이미지이다. 모든 주기는 100% 변형률에서 시험을 수행하였다.

[0309] 도 56은 실시예 4-4, 실시예 5-5 및 실시예 6-4의 휘도 비교 그래프이다. 본 발명에 따른 연신 가능한 적색, 녹색 및 청색 발광 필름과 이전에 보고된 발광 필름들의 휘도를 서로 다른 변형률에서 연신 주기 수에 따라 비교하였다.

[0311] 마지막으로, 이 탄성 RGB 혼합 필름은 $1,000\text{cd/m}^2$ 이상의 휘도를 유지하면서 최대 30%까지 2축(biaxially) 연신될 수 있으며, 이는 피부와 유사한 PLED용 2축 연신 탄성 발광 필름을 제조할 수 있게 한다. 도 57a 내지 도 57f는 실시예 1-4, 실시예 2-5 및 실시예 3-4의 EML 필름을 2축(bi-axial) 연신 시험한 결과이다. 도 57a 및 도 57d는 SP-red:SEBS, 도 57b 및 도 57e는 SP-green:SEBS, 도 57c 및 도 57f는 PFO:SEBS 혼합 필름을 대상으로 다양한 2축 변형에서 JVL 곡선 및 휘도 값을 측정하였다.

[0313] 본 발명에서는 본질적으로 신축성 있는 PLED 소자의 제작을 위해 발광 컨주게이트드 고분자와 비극성 엘라스토머를 혼합하여 세 가지 매우 신축성 있고 견고한 원색 발광 필름을 제작할 수 있다.

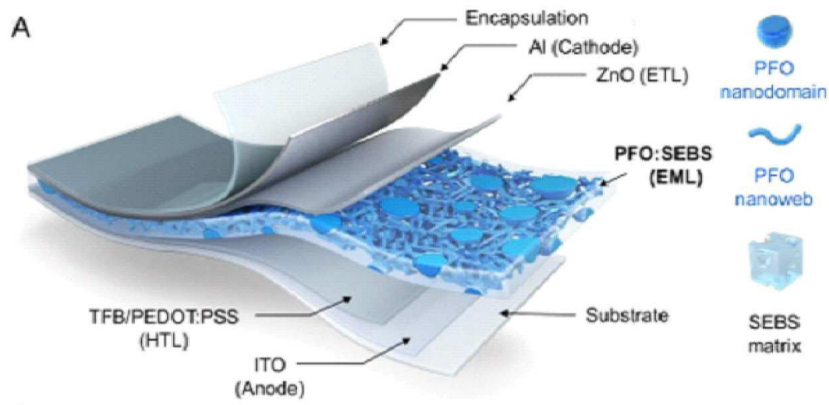
[0314] 이 혼합 시스템의 원리는 다음과 같다. 혼합 시스템은 나노도메인과 나노웹 하이브리드 네트워크로 다차원 상분리를 갖고 있어 변형(strain)에 관계없이 등방성(isotropic) 전하 수송이 가능하다. 이로 인해 광전기적 열화 없이 효율적인 전하 수송이 가능하고, 전하들이 재결합할 수 있어 고휘도 신축성 PLED의 제작이 가능하다.

[0315] 삼원색(Red, Green, Blue) 혼합 필름은 5V 미만의 낮은 V_{on} 에서 최대 100% 변형률까지 $1,000\text{ cd/m}^2$ 를 초과하는 높은 휘도 값을 나타낼 수 있고, 이러한 휘도는 10,000 다중 스트레칭 주기동안 지속될 수 있다. 즉, 상기 혼합 시스템은 기계적 내구성과 함께 변형된 상태에서 보고된 최고의 RGB 휘도를 달성할 수 있다. 이러한 특성을 갖는 신축성 발광 혼합 필름은 피부와 같은 신축성 디스플레이에 효과적으로 적용이 가능하다.

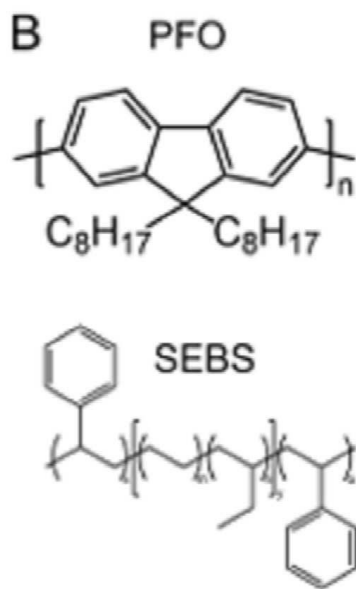
[0317] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

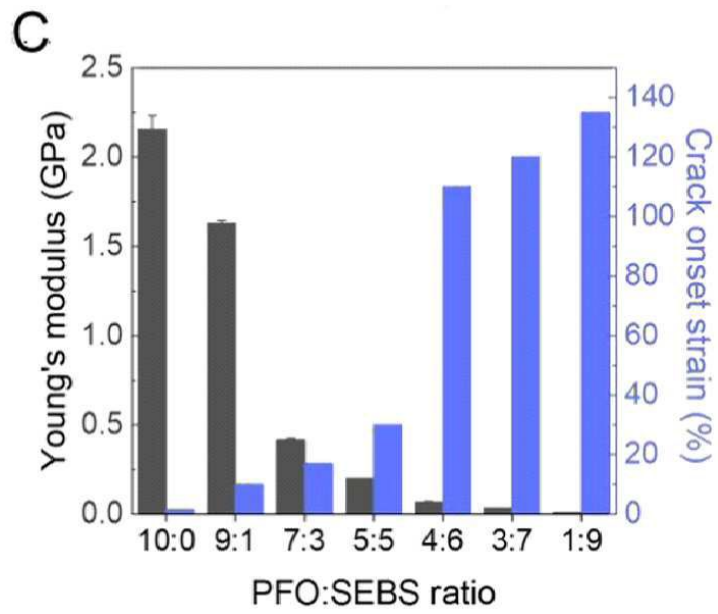
도면1a



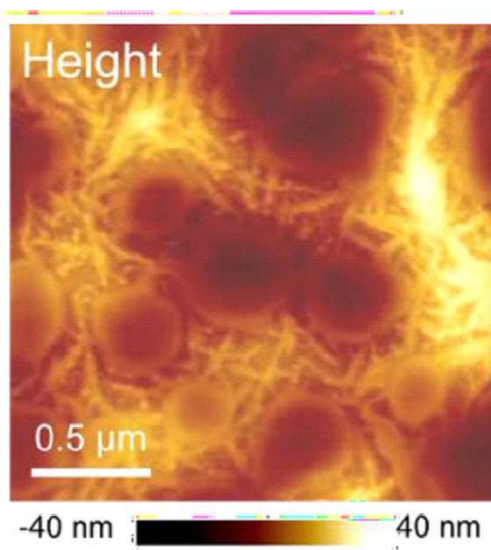
도면1b



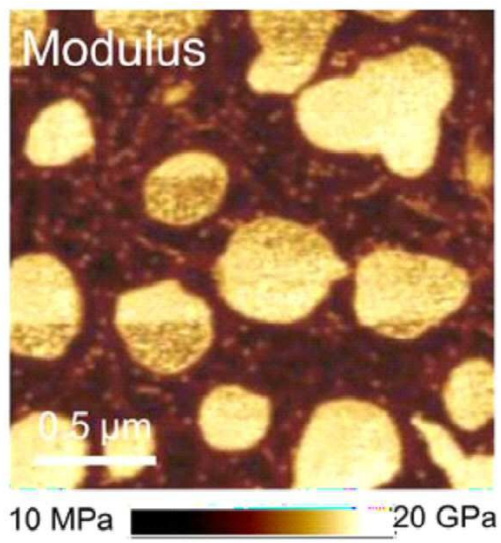
도면1c



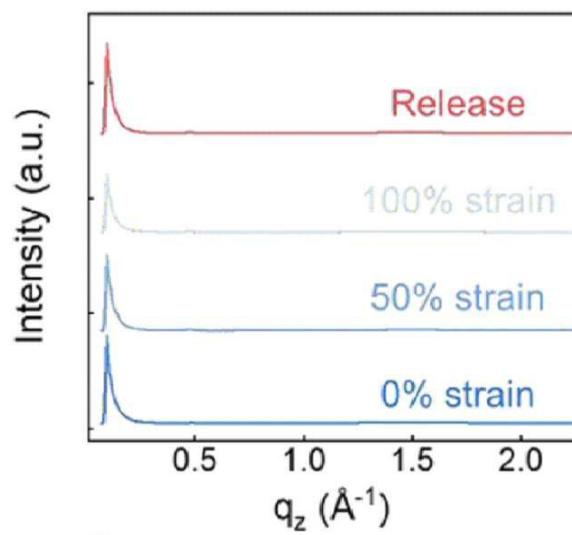
도면1d



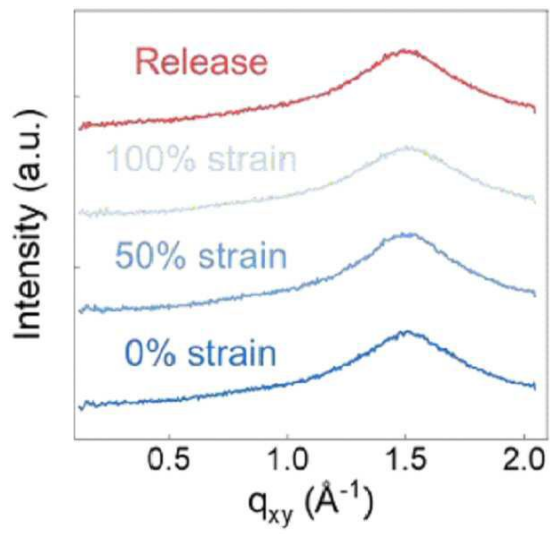
도면1e



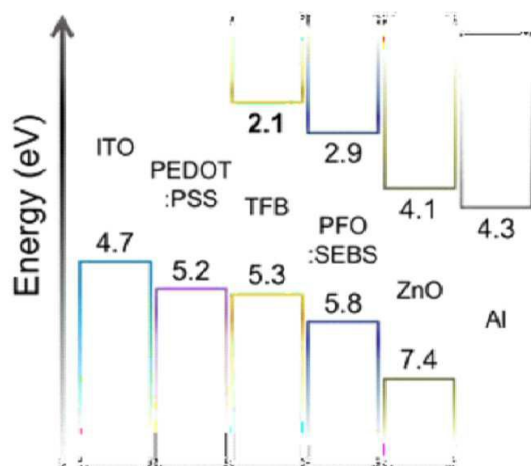
도면1f



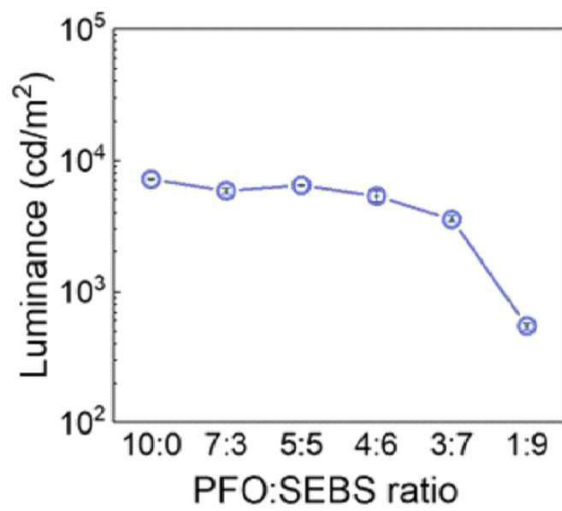
도면1g



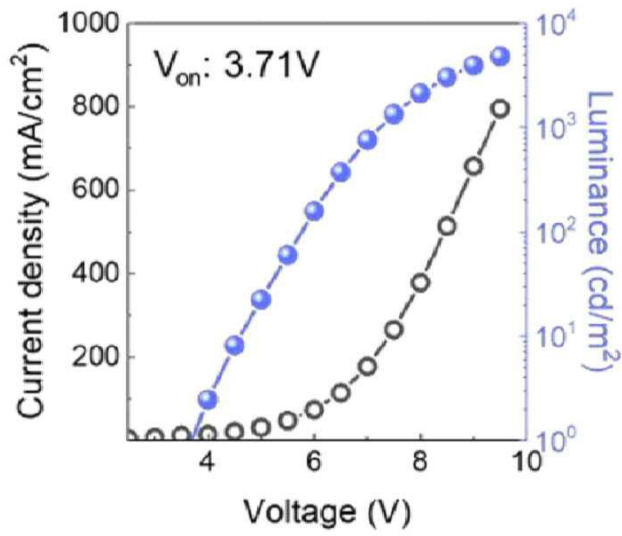
도면1h



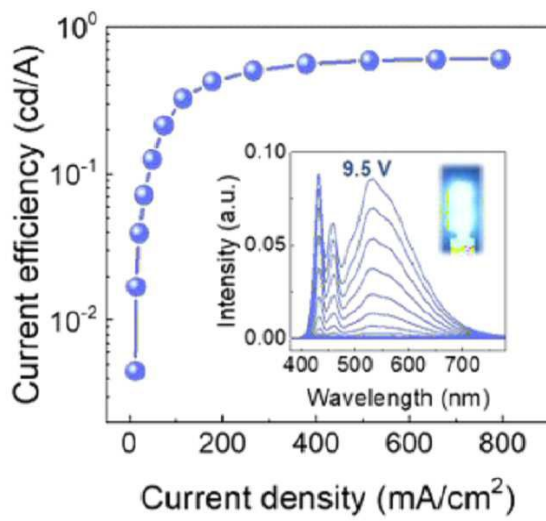
도면1i



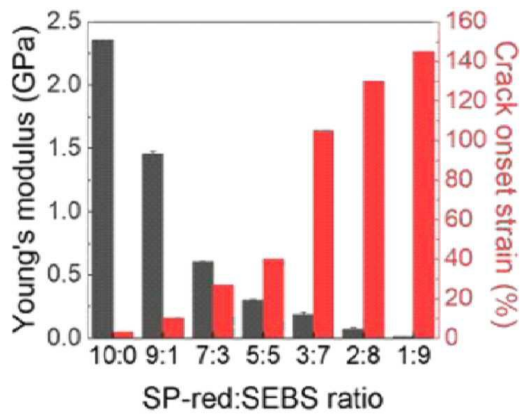
도면1j



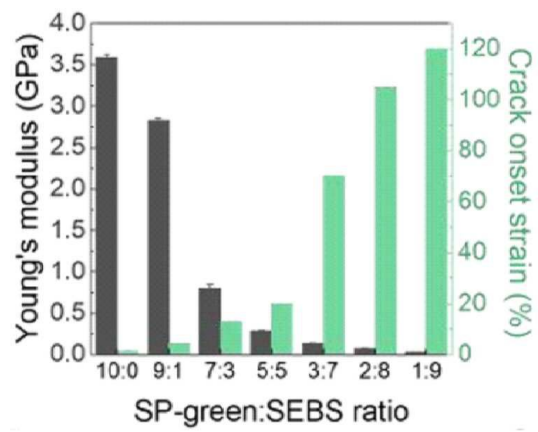
도면1k



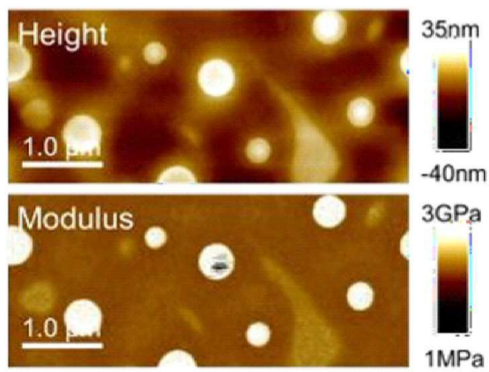
도면2a



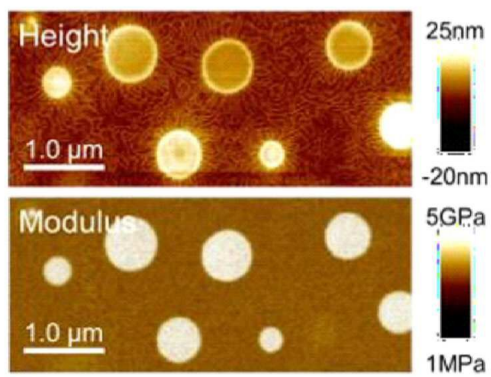
도면2b



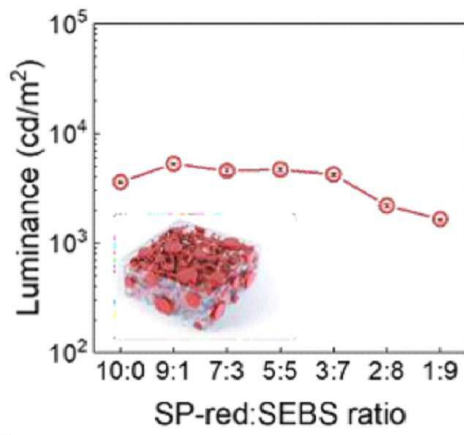
도면2c



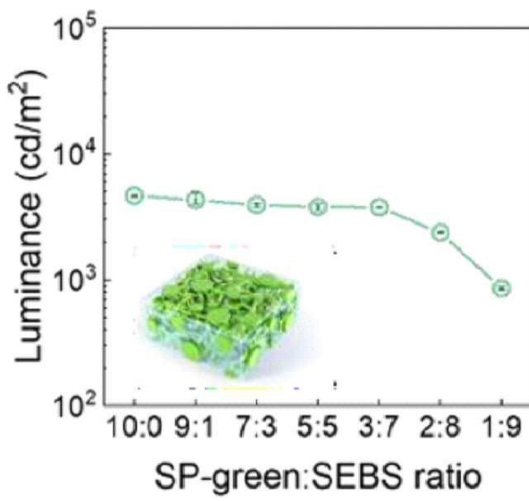
도면2d



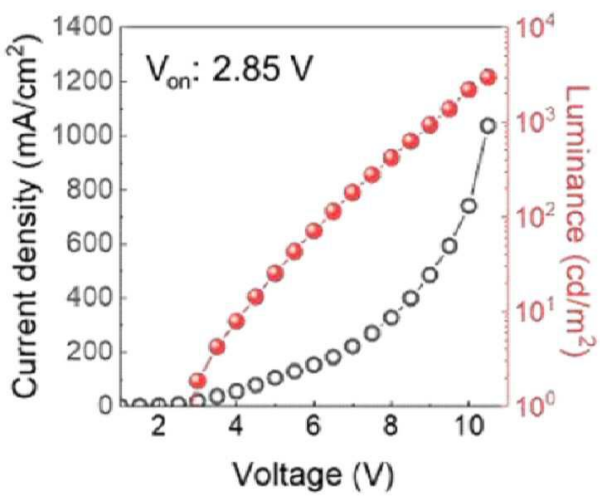
도면2e



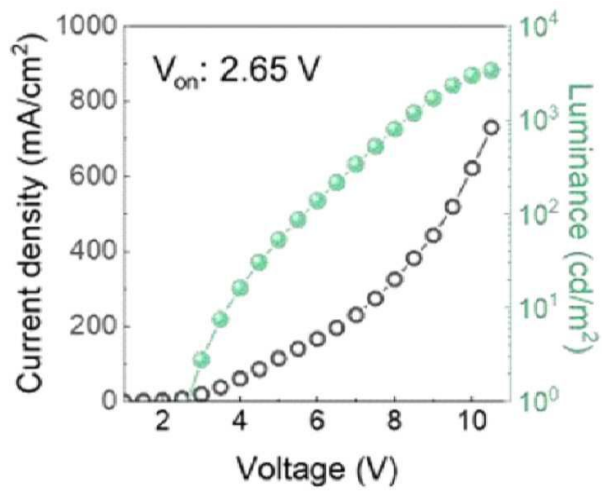
도면2f



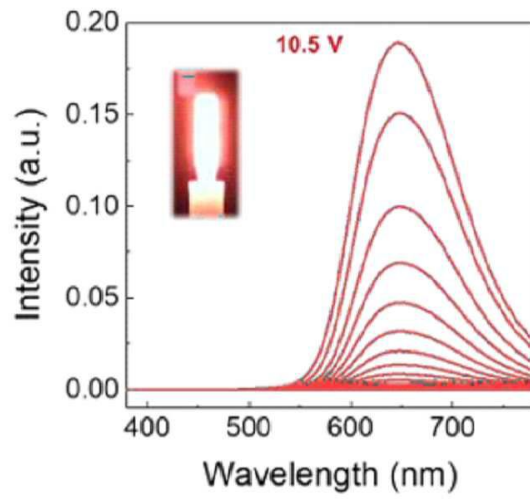
도면2g



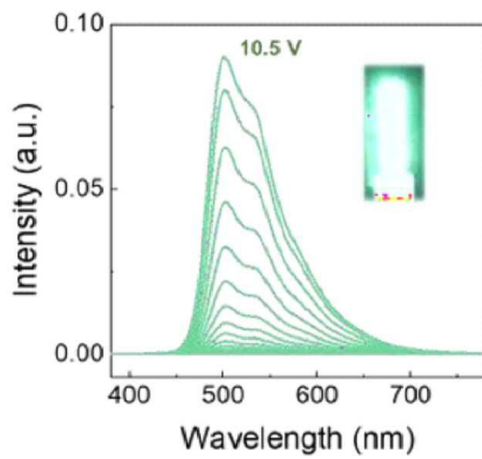
도면2h



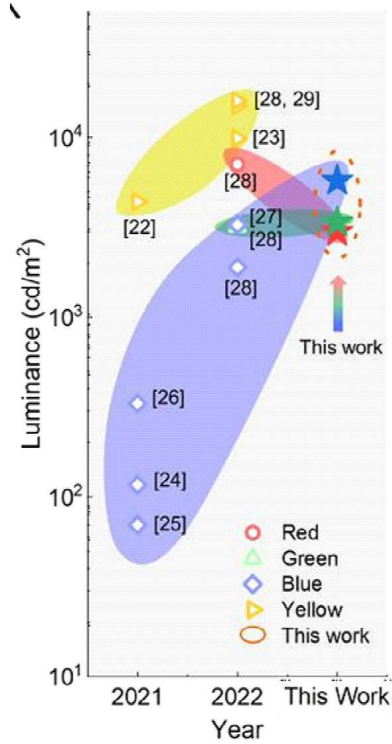
도면2i



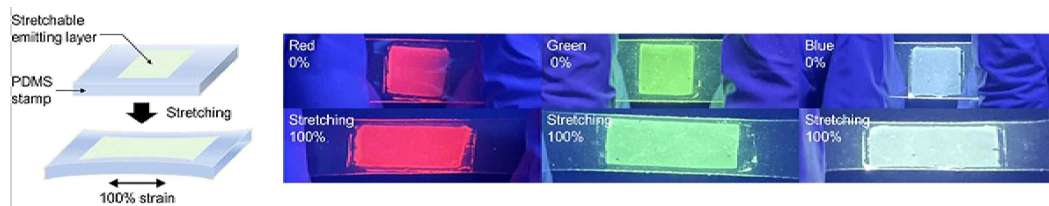
도면2j



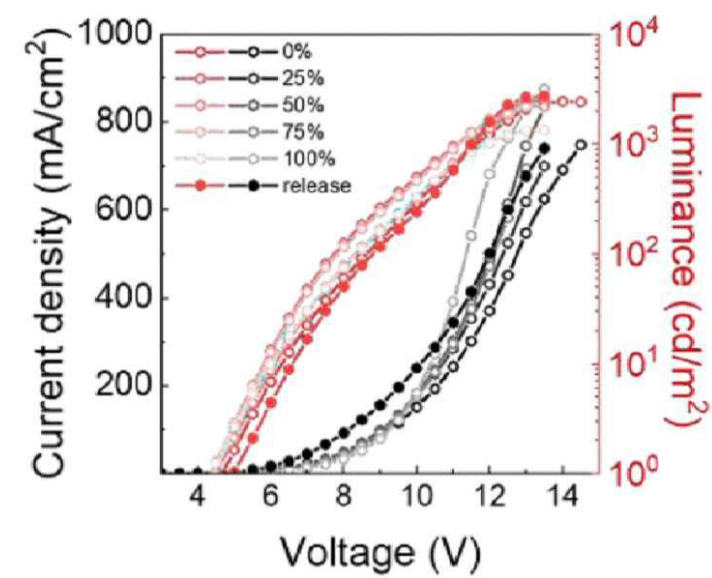
도면2k



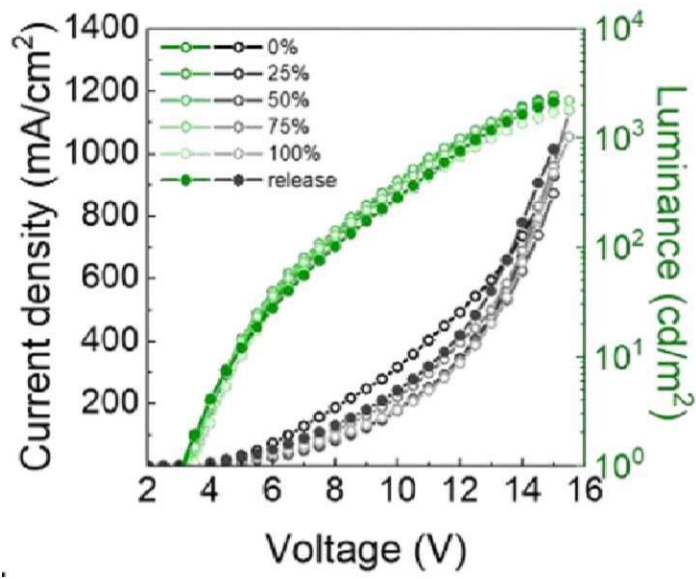
도면3a



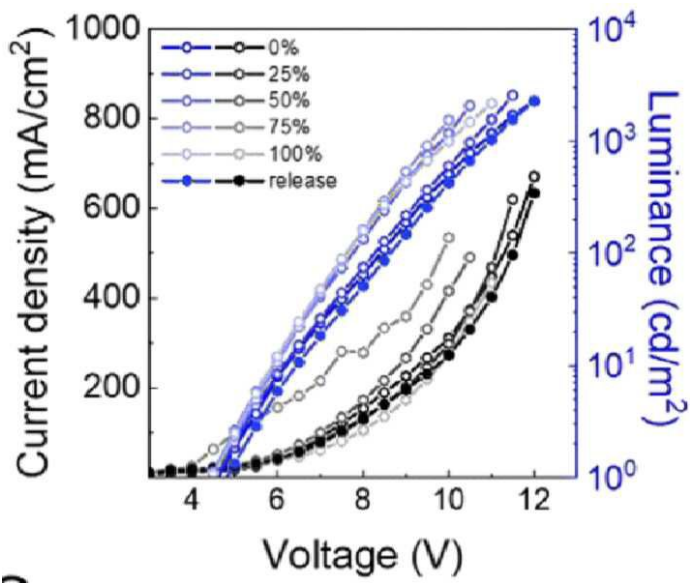
도면3b



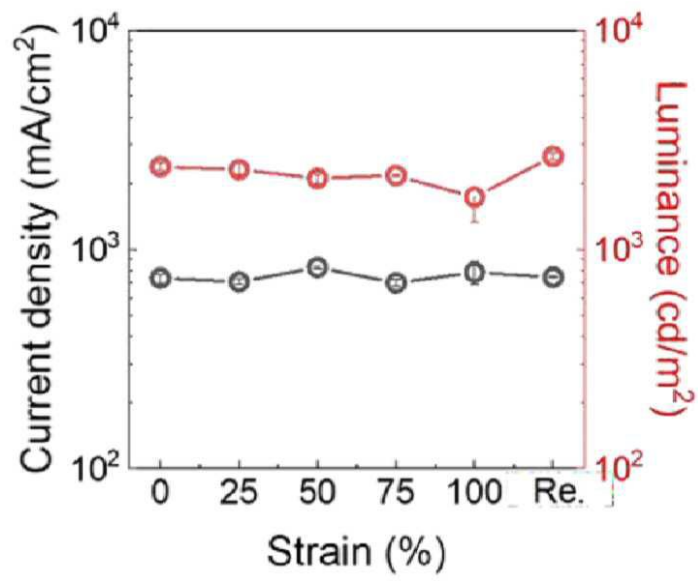
도면3c



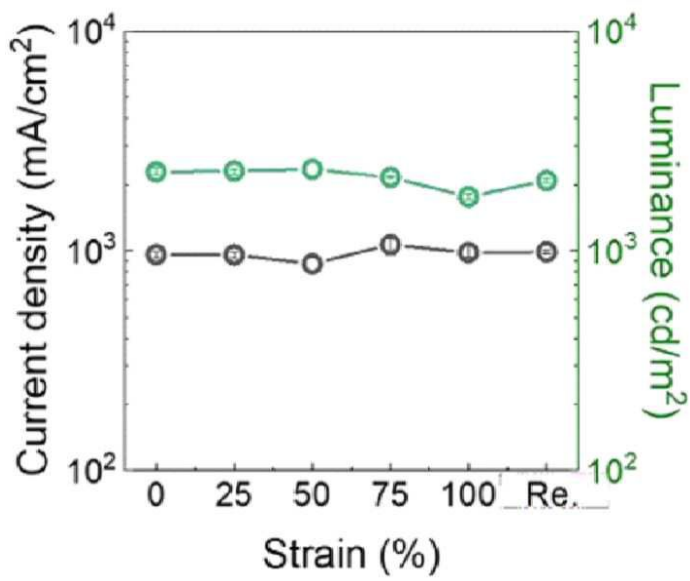
도면3d



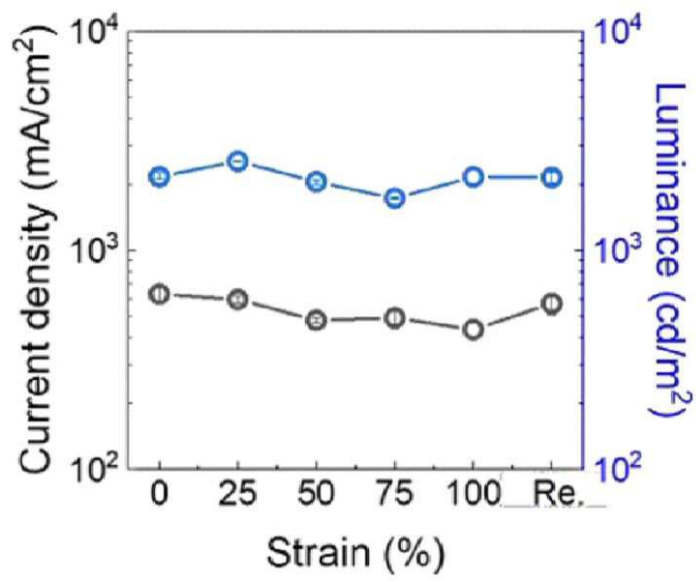
도면3e



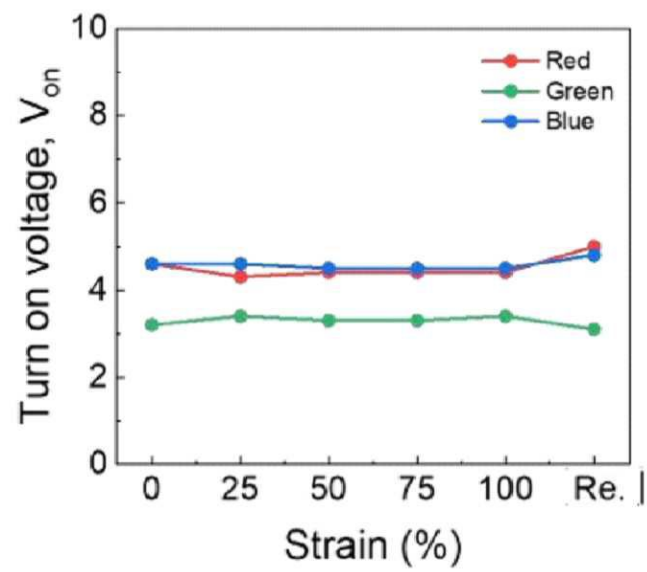
도면3f



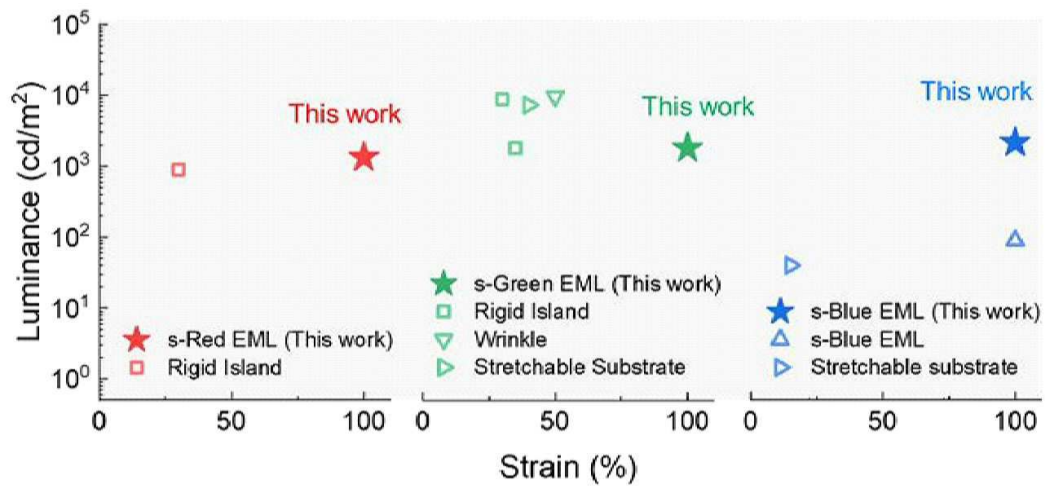
도면3g



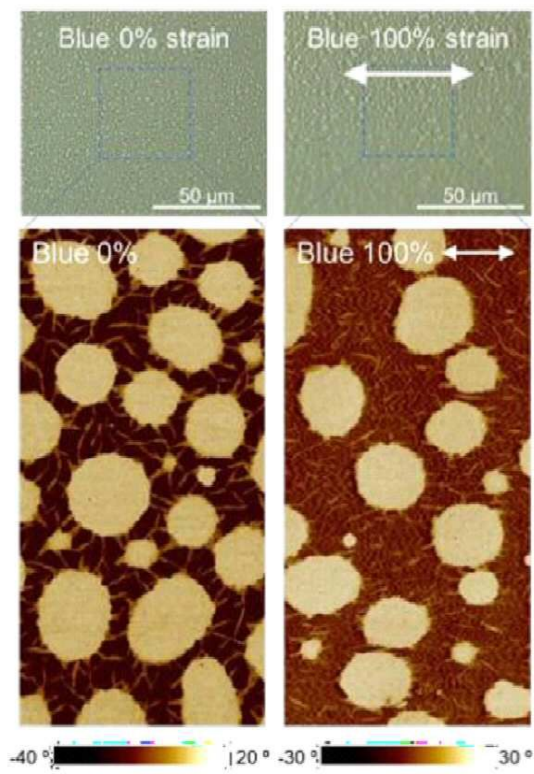
도면3h



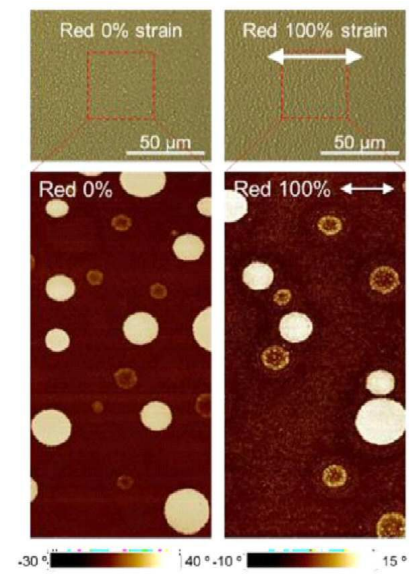
도면3i



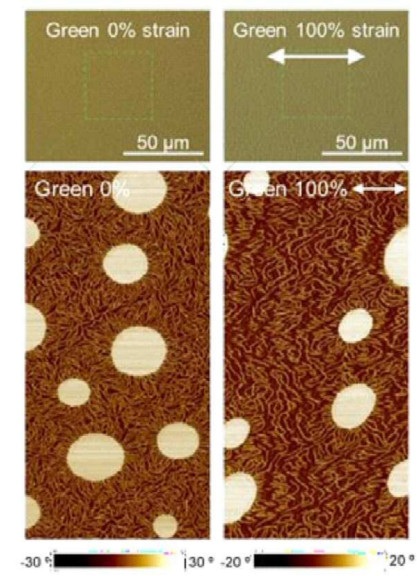
도면4a



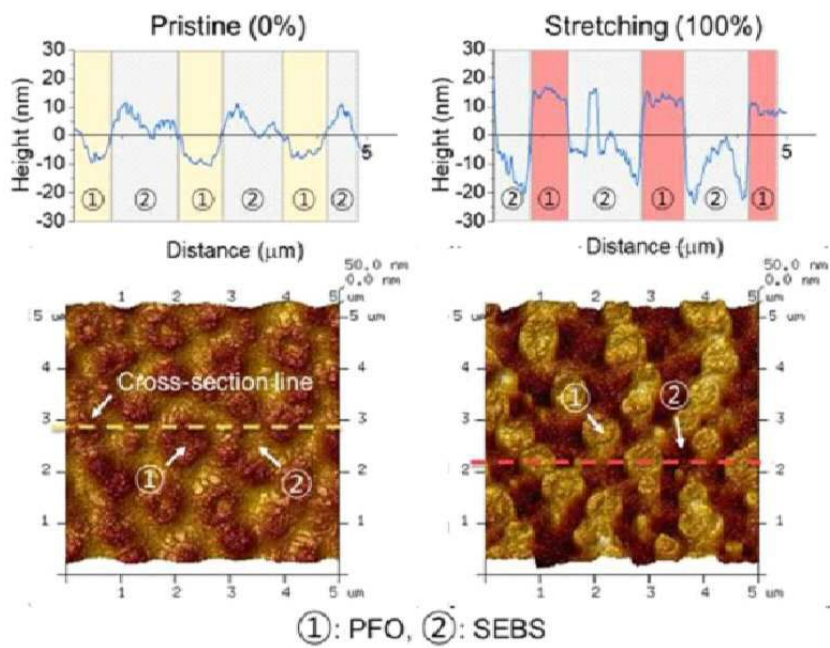
도면4b



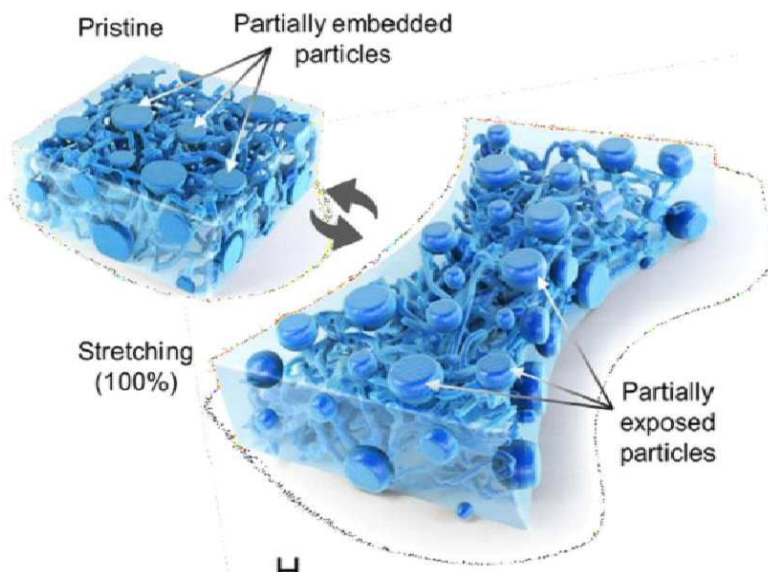
도면4c



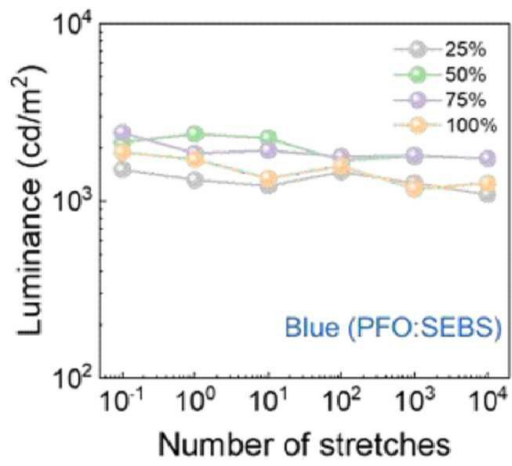
도면4d



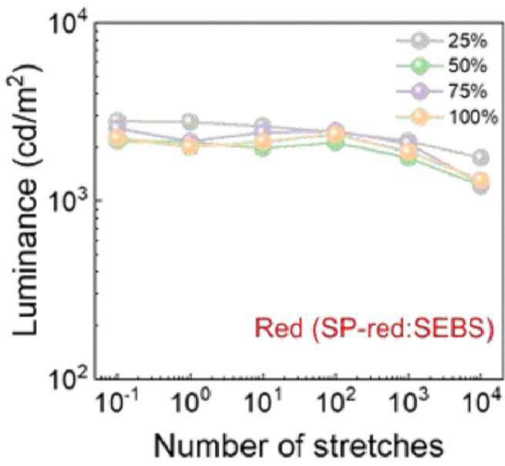
도면4e



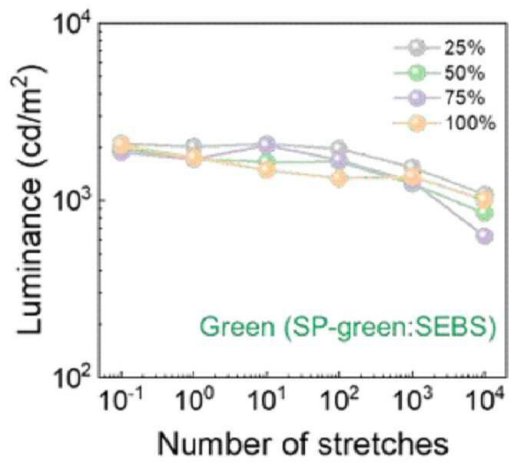
도면4f



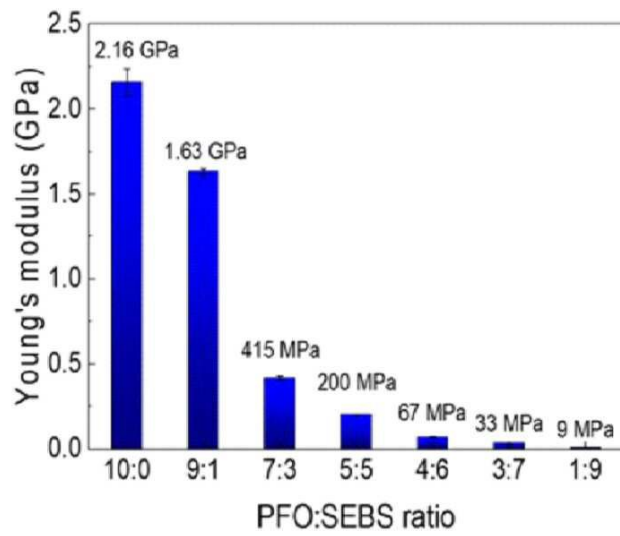
도면4g



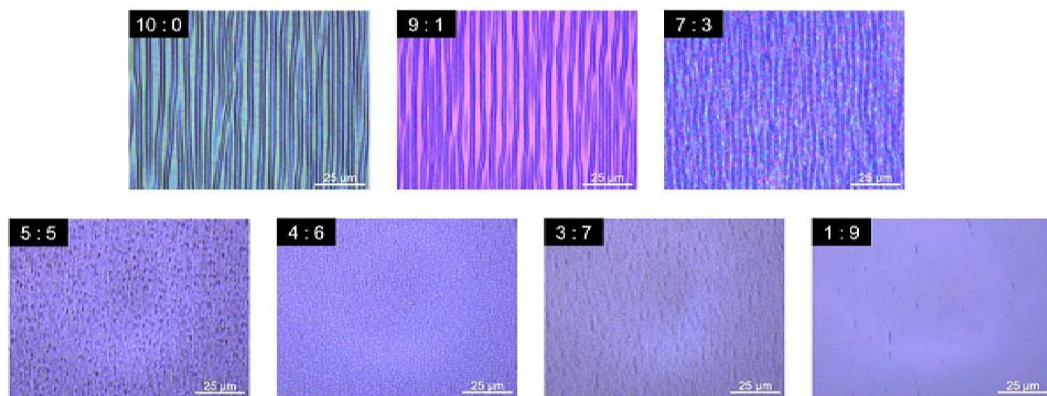
도면4h



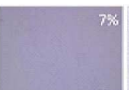
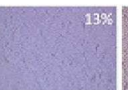
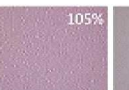
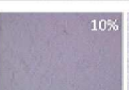
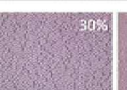
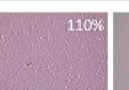
도면5a



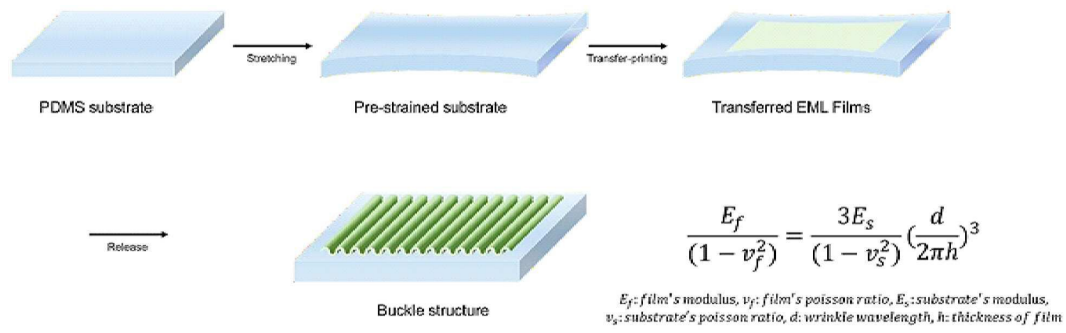
도면5b



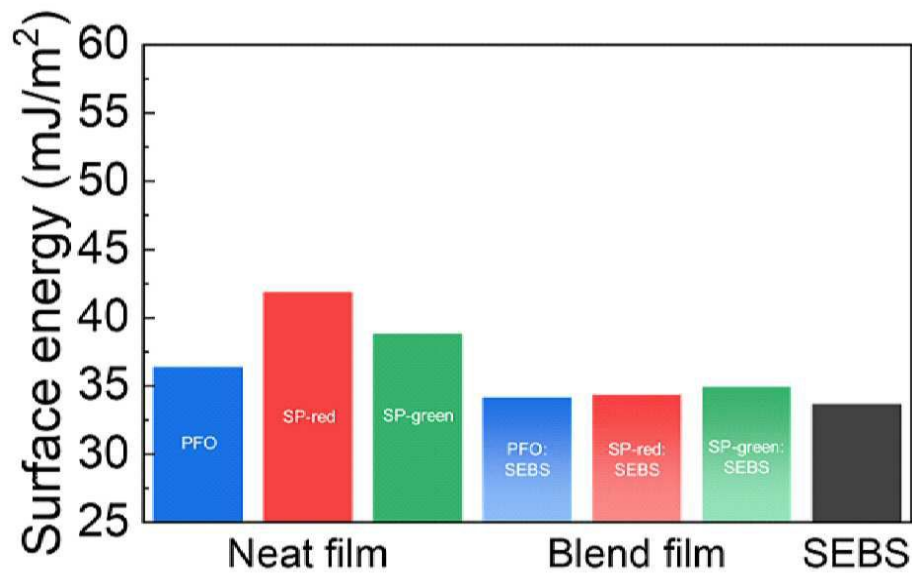
도면6

PFO:SEBS	10:0	9:1	7:3	5:5	4:6	2:8	1:9
Pristine	 0%	 0%	 0%	 0%	 0%	 0%	 0%
Maximum strain (%)	Non-measurable	 7%	 13%	 27%	 105%	 115%	 130%
Crack onset strain (%)	 1.5%	 10%	 17%	 30%	 110%	 120%	 135%

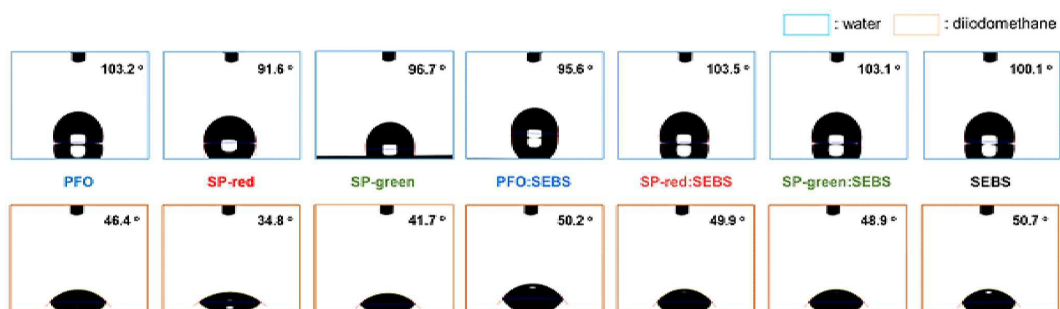
도면7



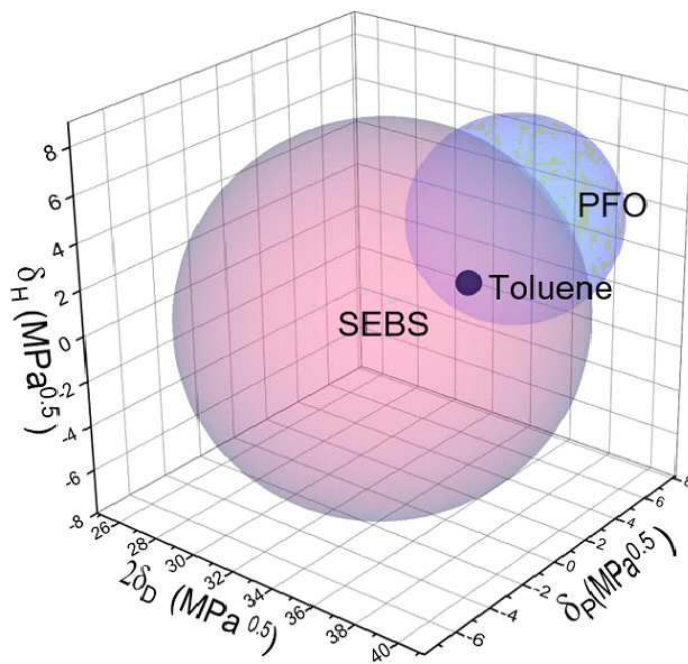
도면8a



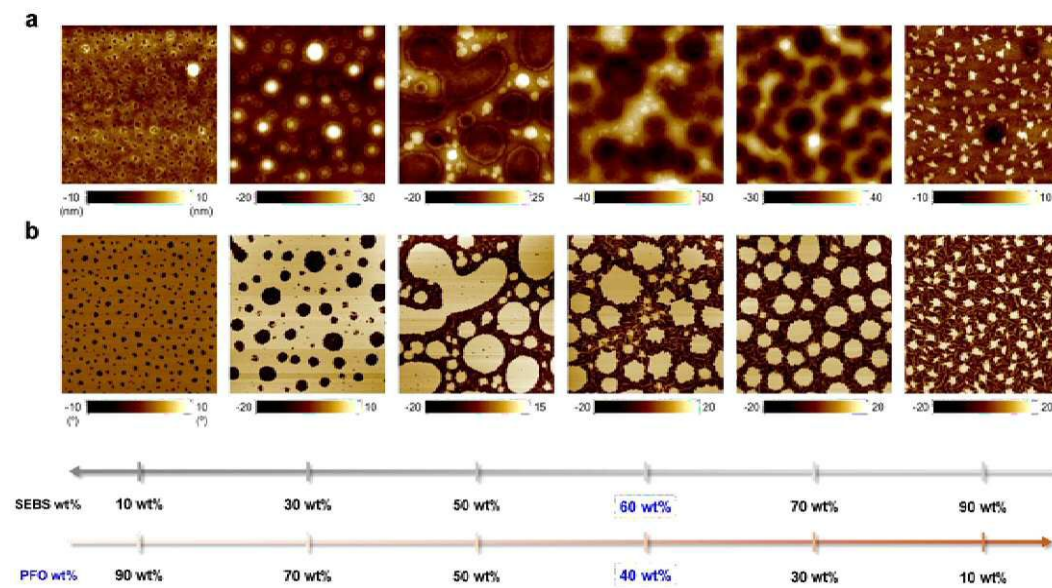
도면8b



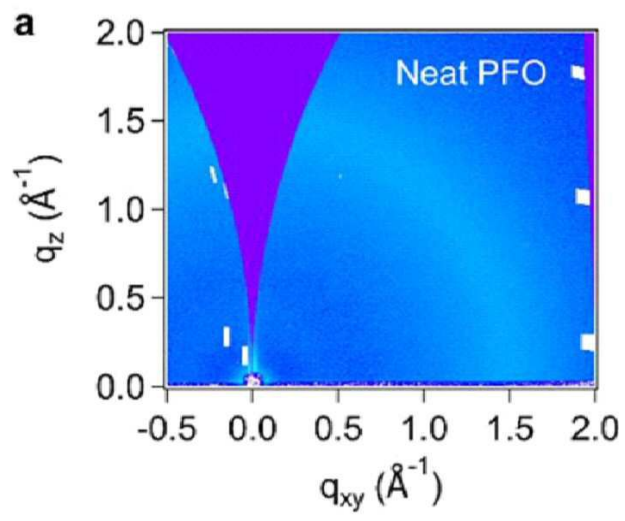
도면9



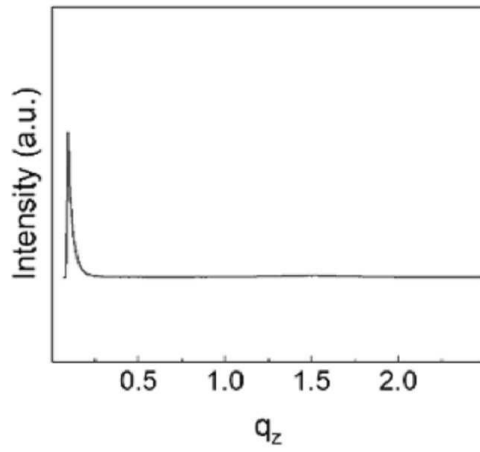
도면10



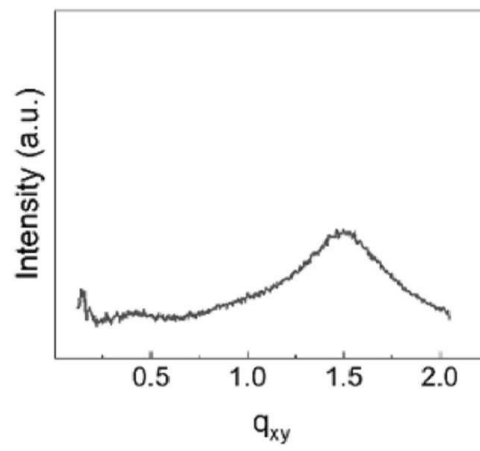
도면11a



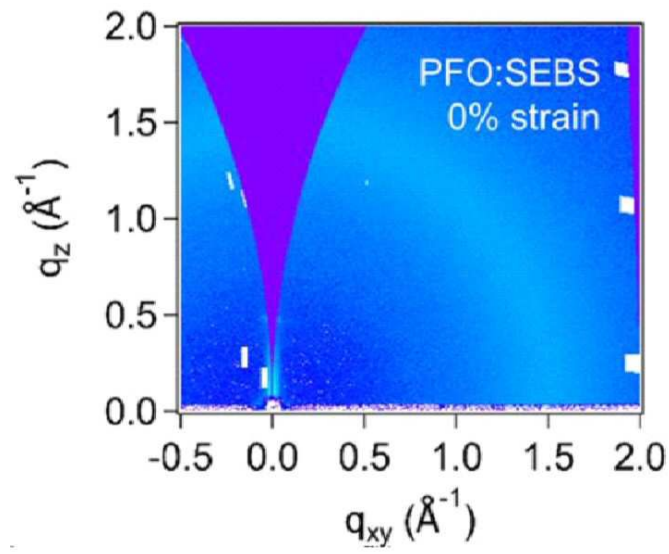
도면11b



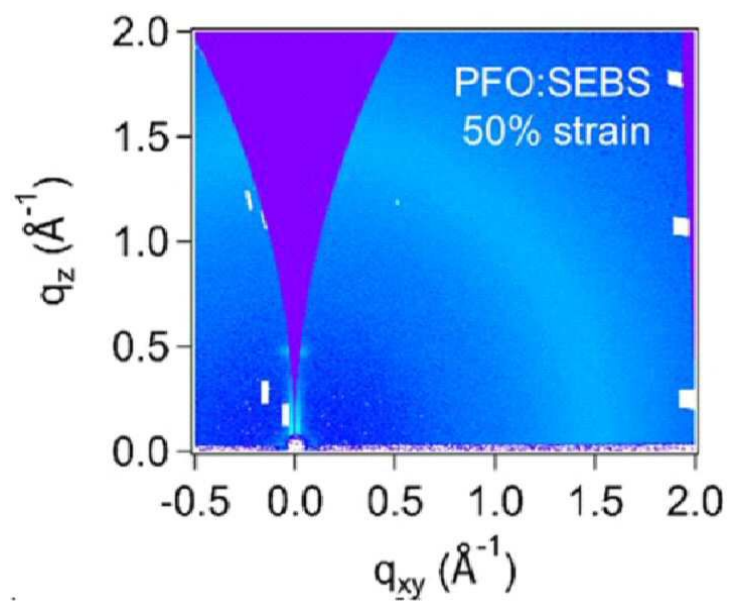
도면11c



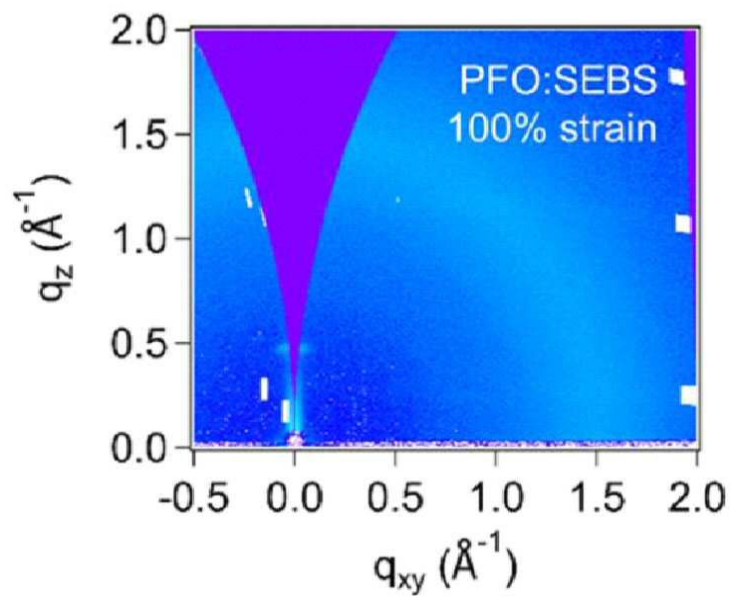
도면12a



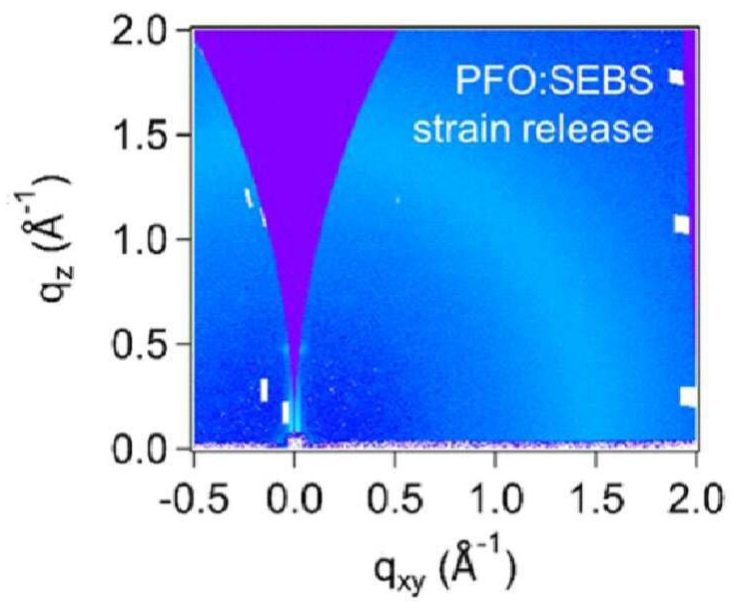
도면12b



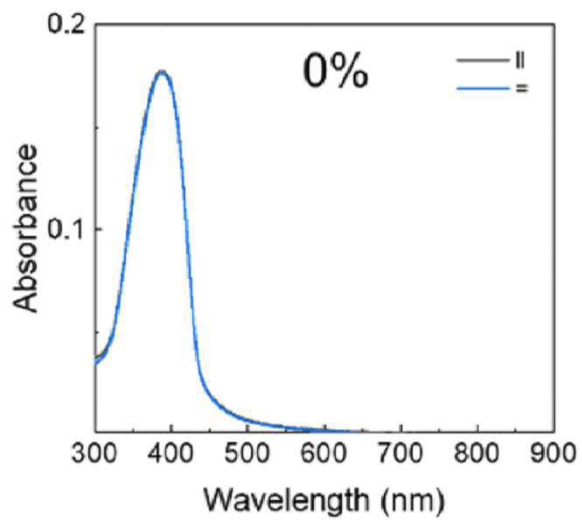
도면12c



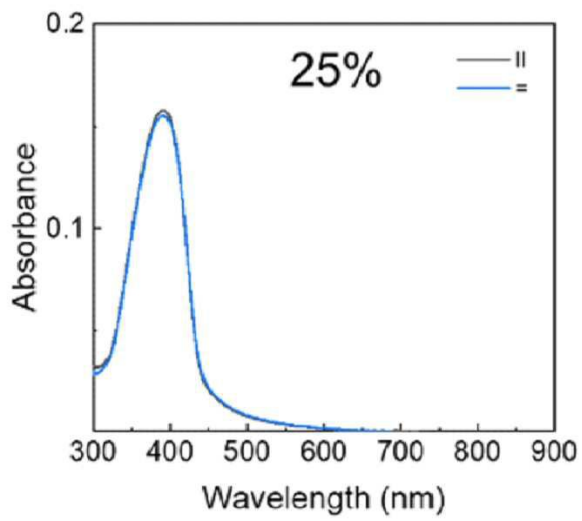
도면12d



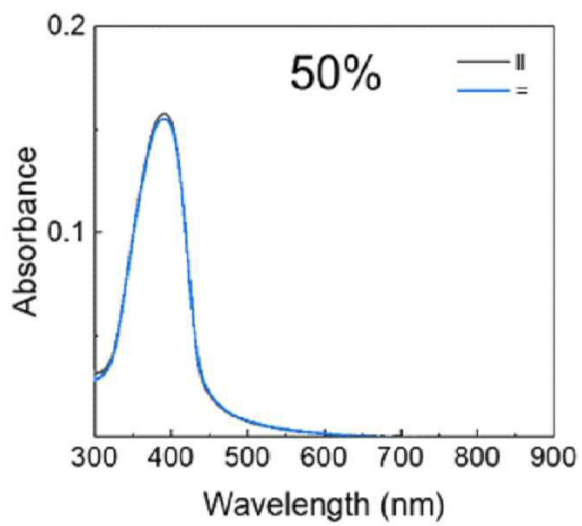
도면13a



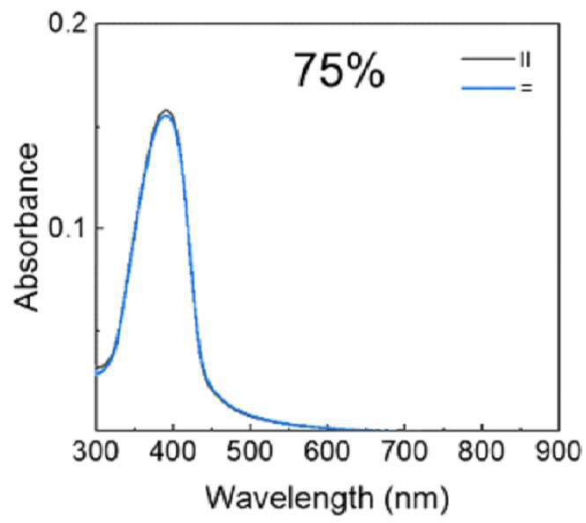
도면13b



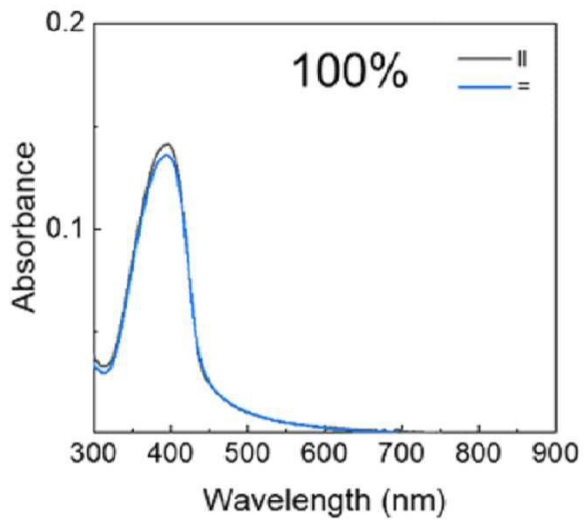
도면13c



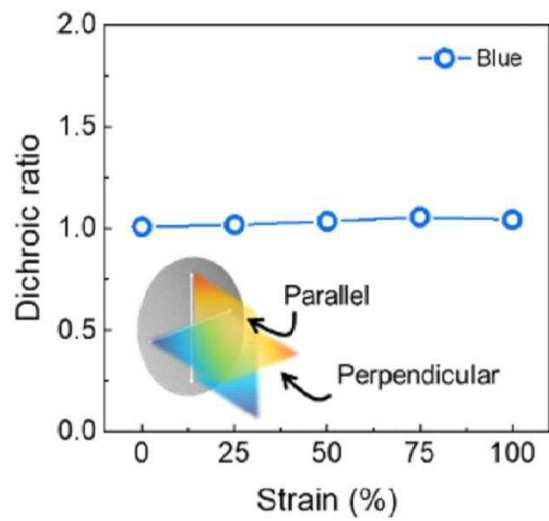
도면13d



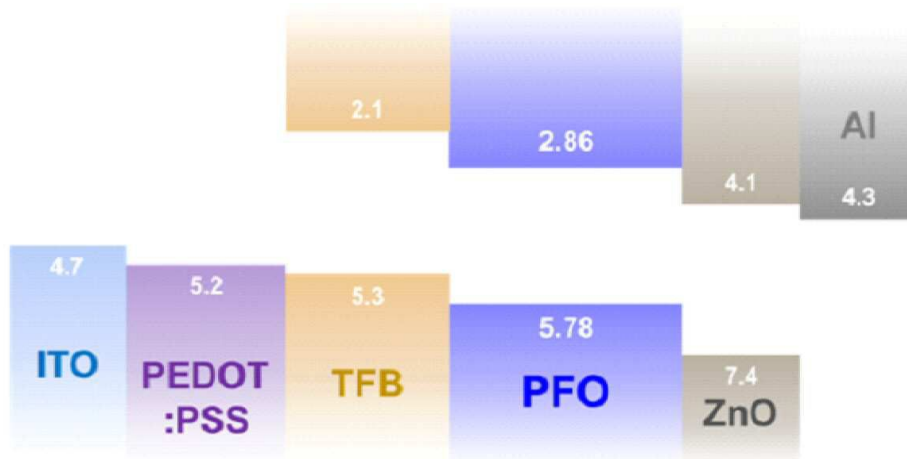
도면13e



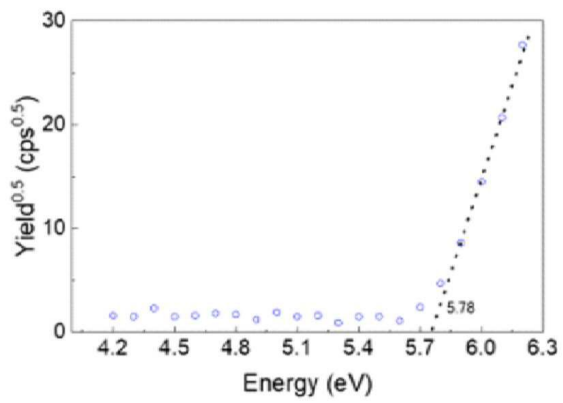
도면13f



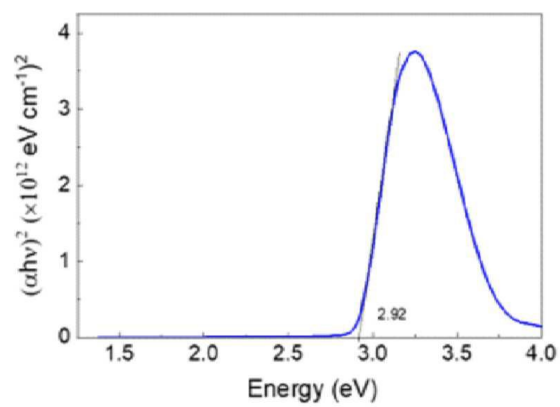
도면14a



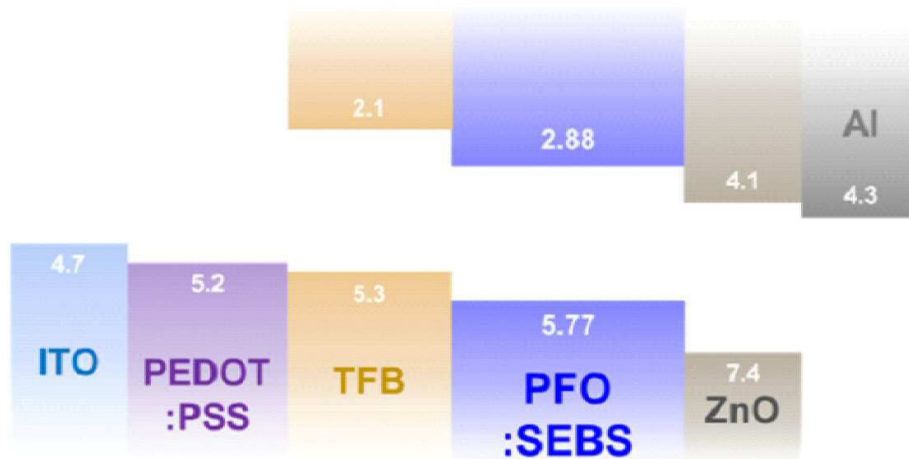
도면14b



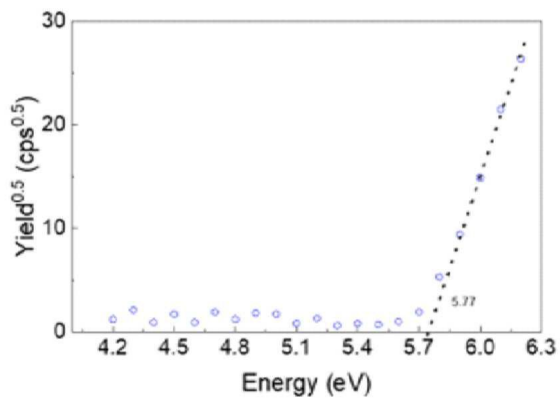
도면14c



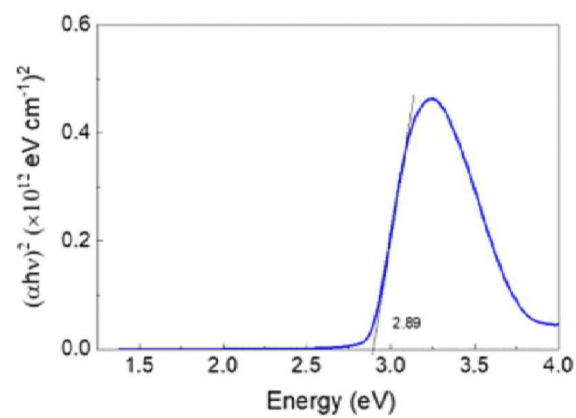
도면14d



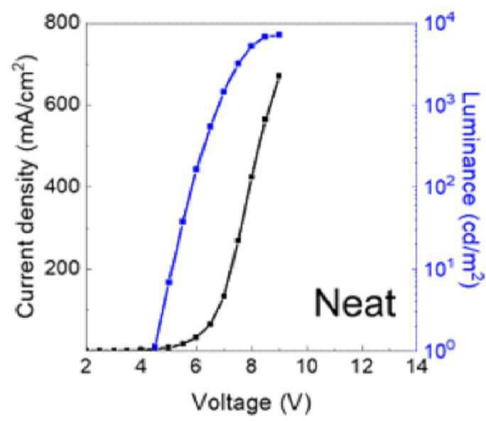
도면14e



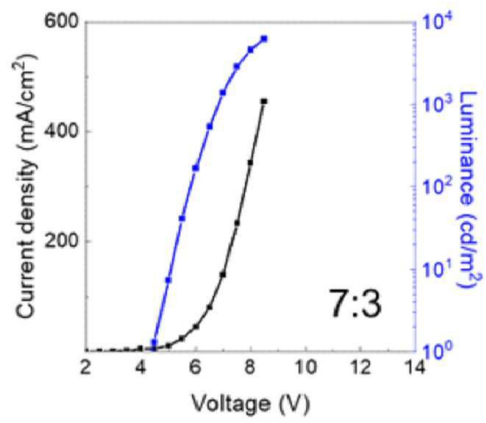
도면14f



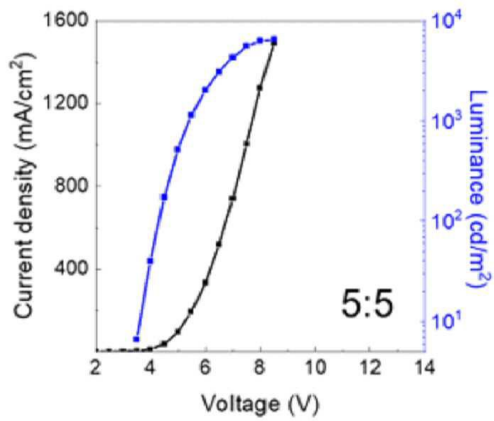
도면15a



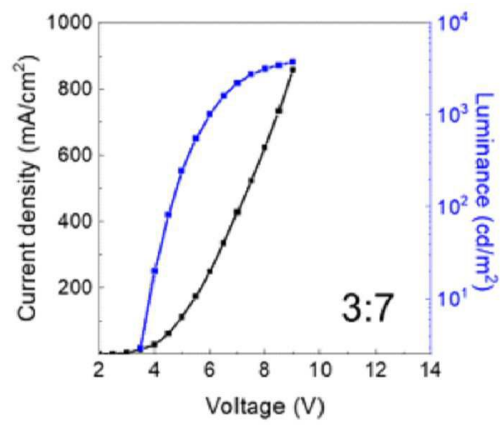
도면15b



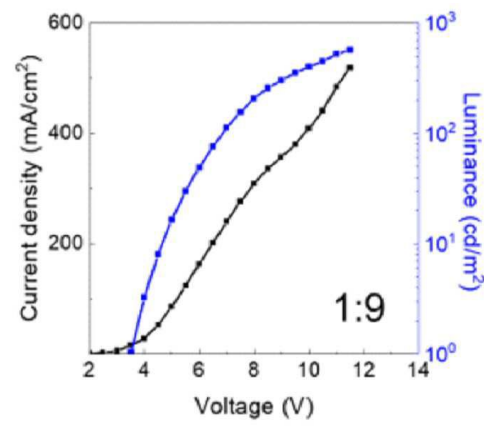
도면15c



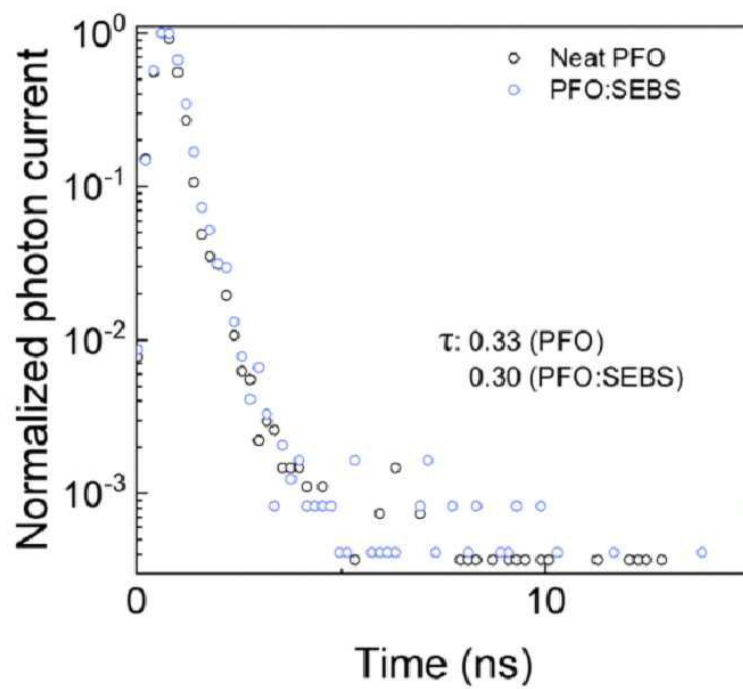
도면15d



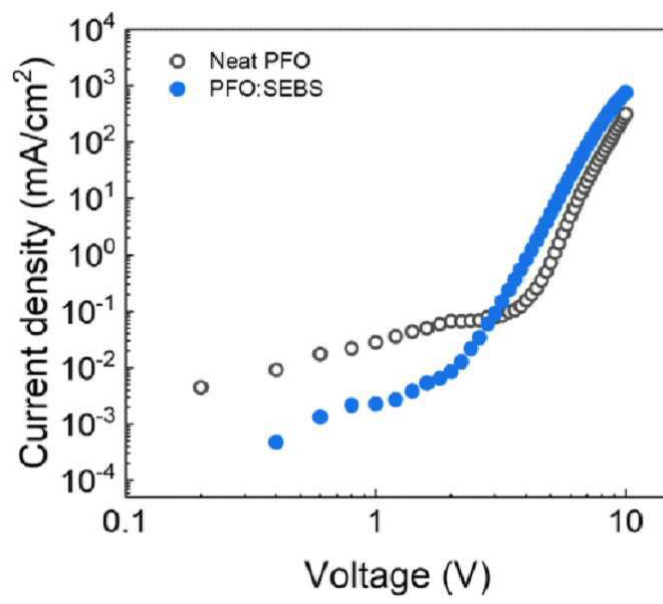
도면15e



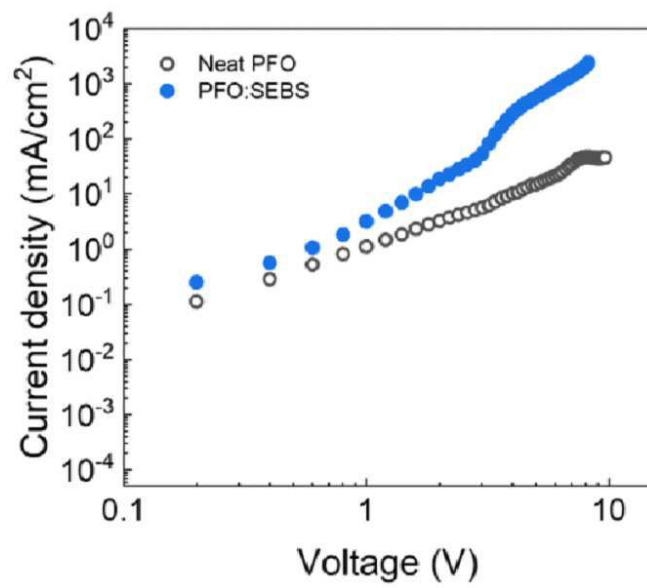
도면16



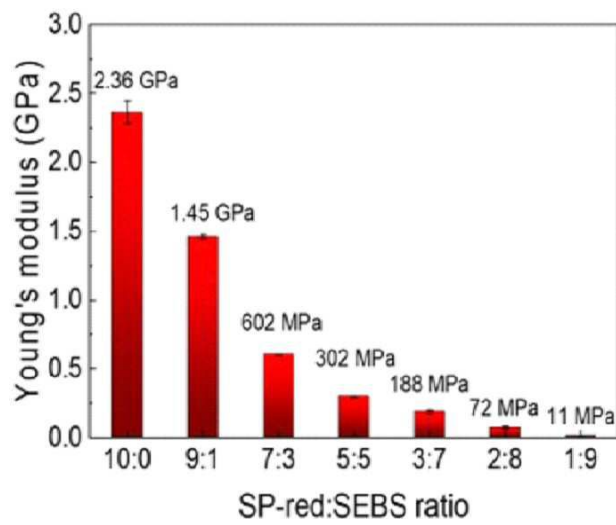
도면17a



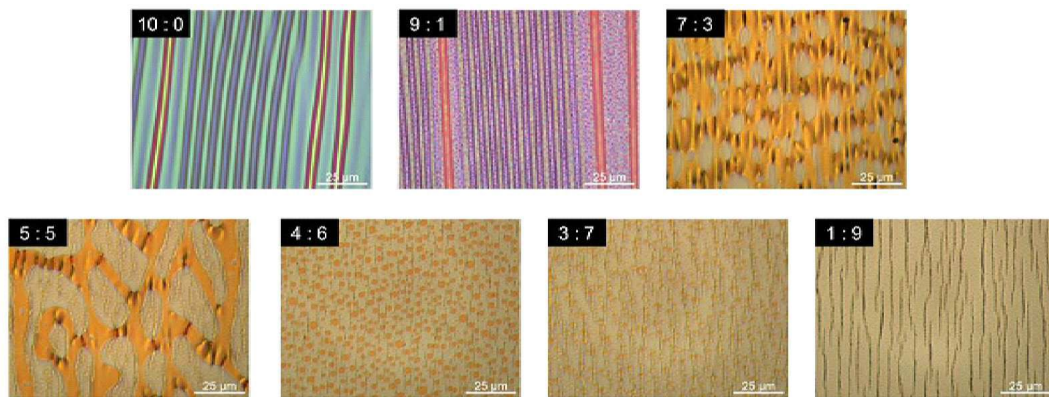
도면17b



도면18a



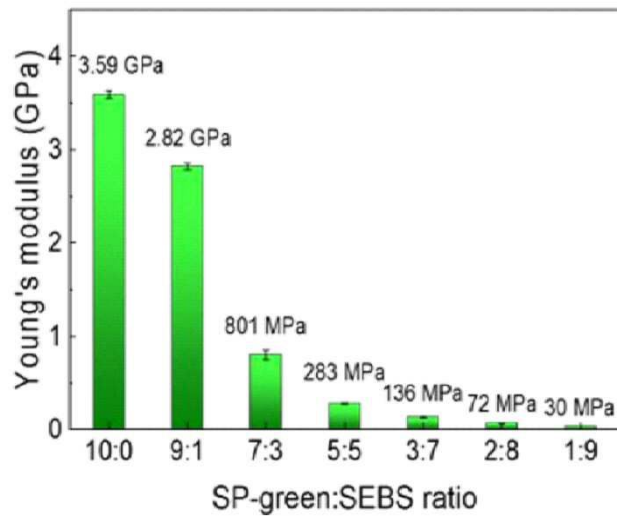
도면18b



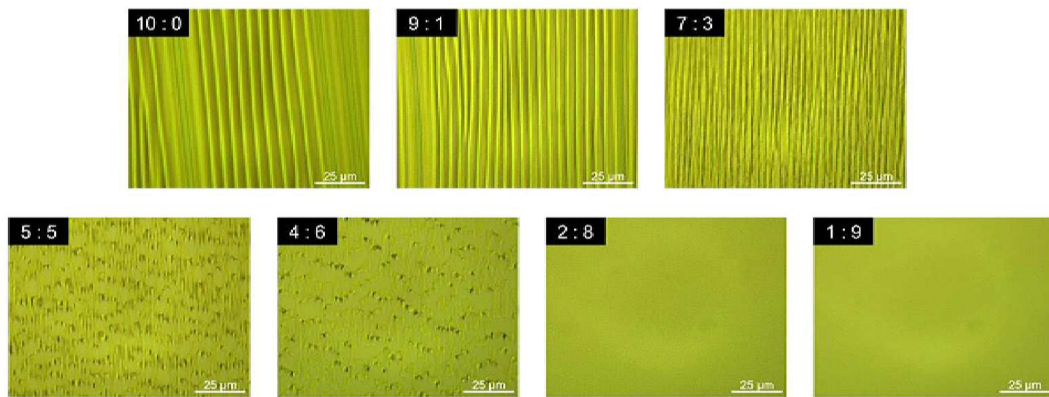
도면19

SP-red :SEBS	10:0	9:1	7:3	5:5	3:7	2:8	1:9
Pristine							
Maximum strain (%)	Non-measurable	7%	11%	15%	100%	125%	140%
Crack onset strain (%)	3%	10%	22%	30%	105%	130%	145%

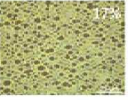
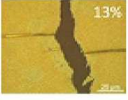
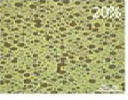
도면20a



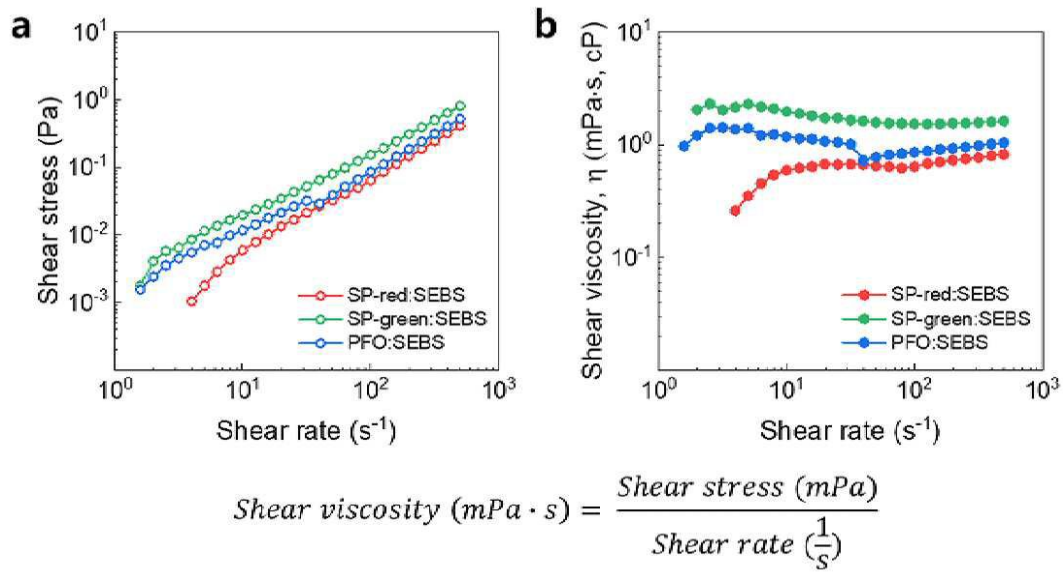
도면20b



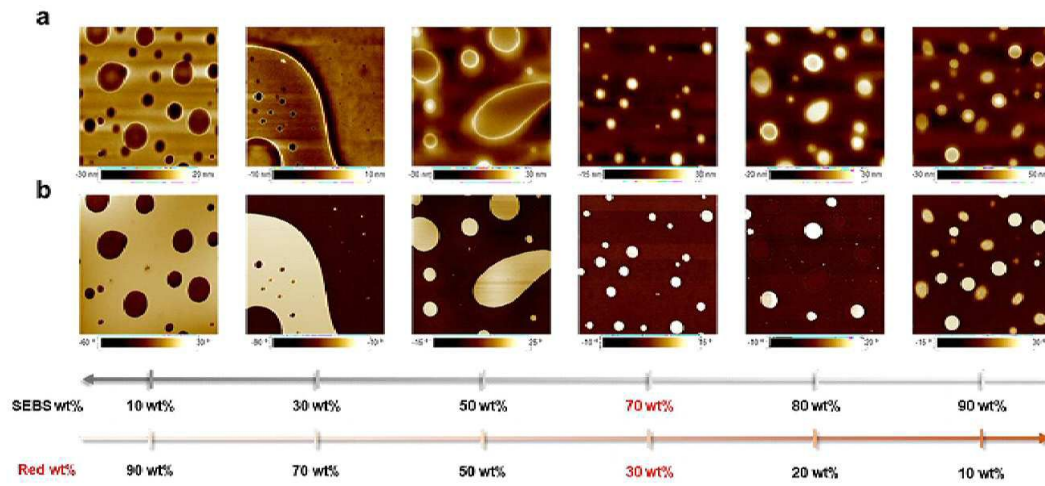
도면21

SP-green:SEBS	10:0	9:1	7:3	5:5	3:7	2:8	1:9
Pristine	 0%	 0%	 0%	 0%	 0%	 0%	 0%
Maximum strain (%)	Non-measurable	 3%	 10%	 17%	 52%	 100%	 115%
Crack onset strain (%)	 1.5%	 4.5%	 13%	 20%	 70%	 105%	 120%

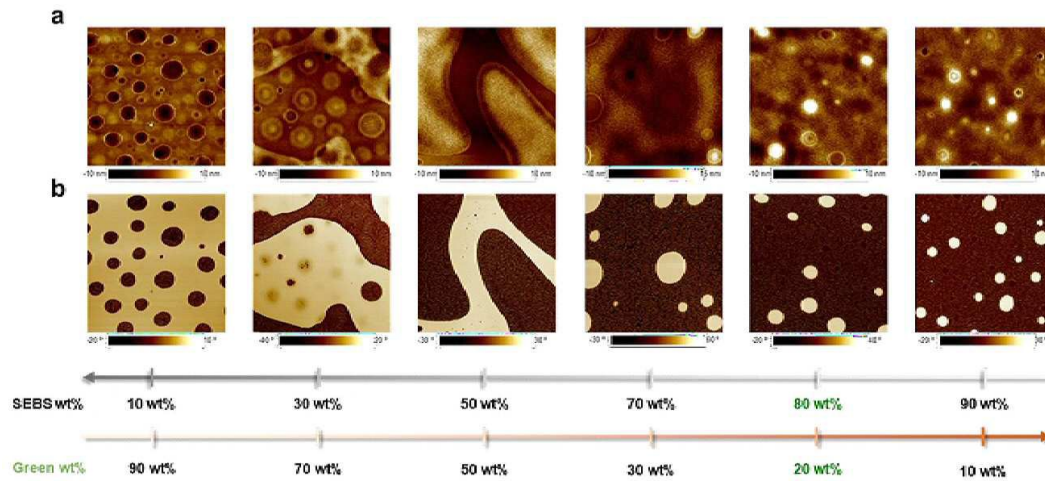
도면22



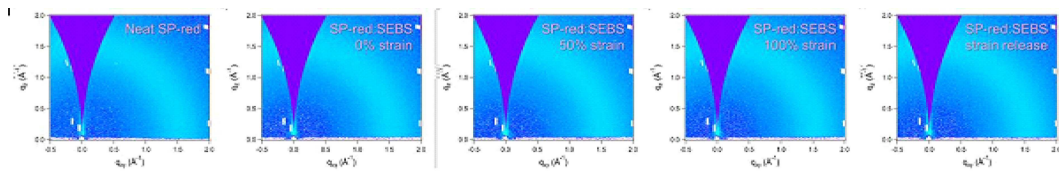
도면23



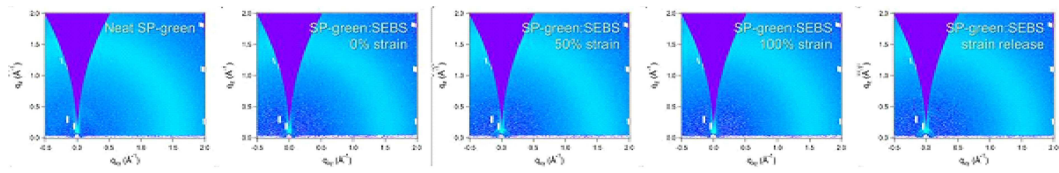
도면24



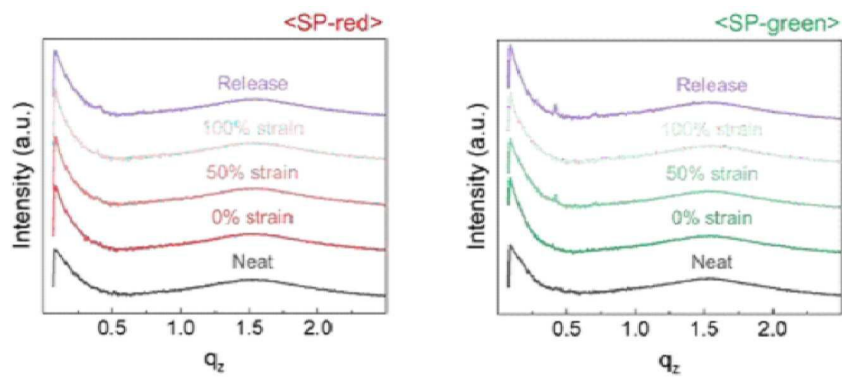
도면25a



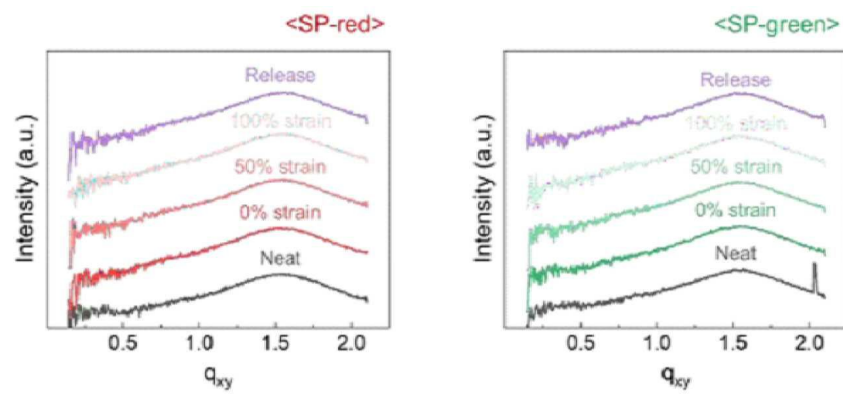
도면25b



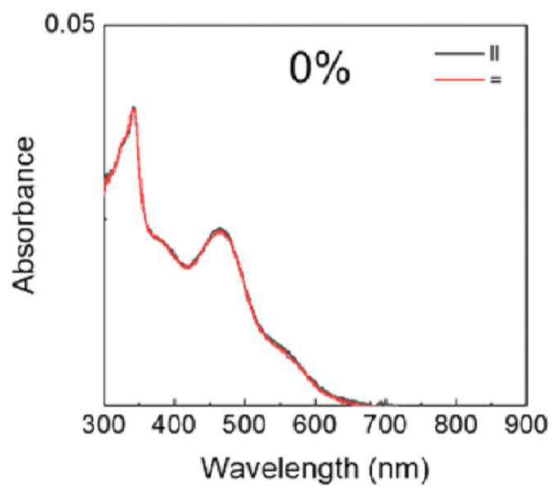
도면25c



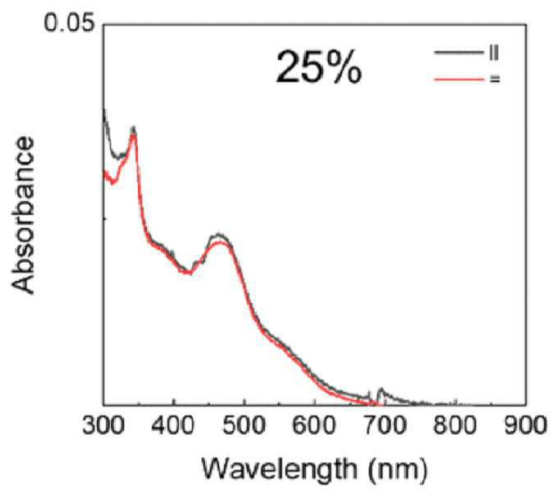
도면25d



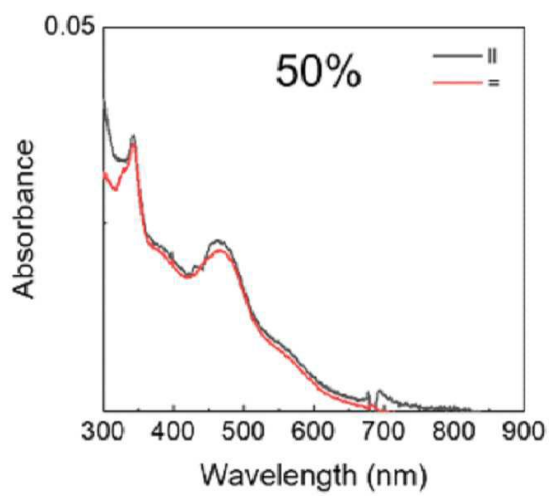
도면26a



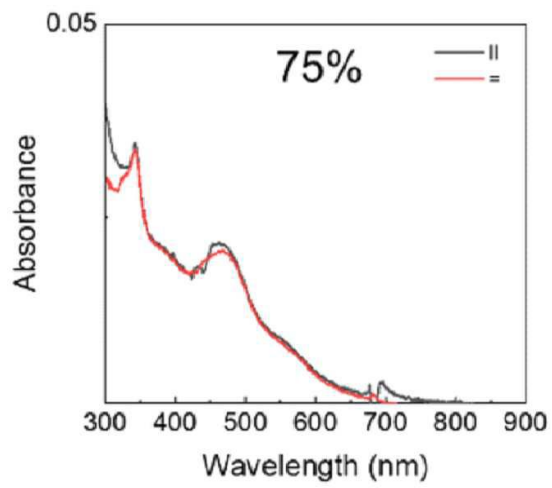
도면26b



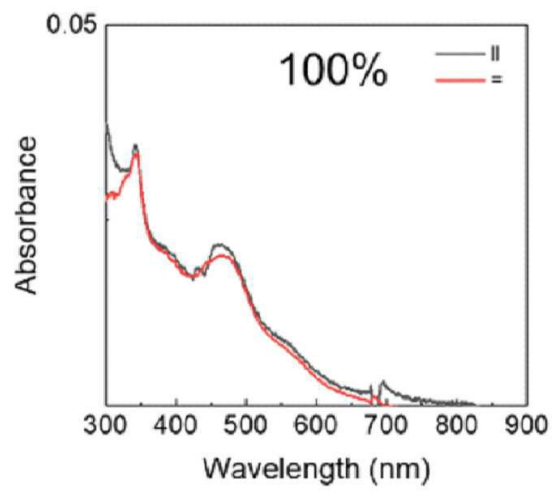
도면26c



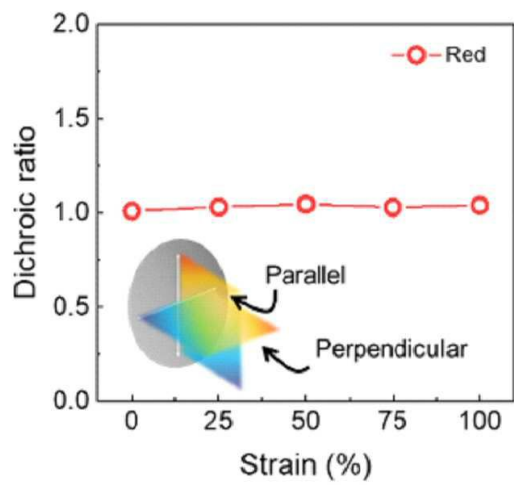
도면26d



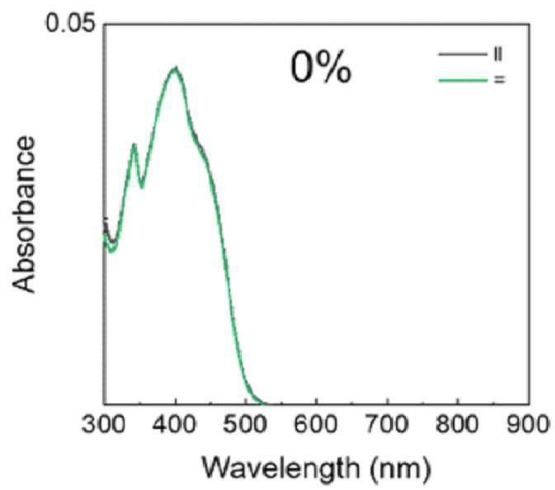
도면26e



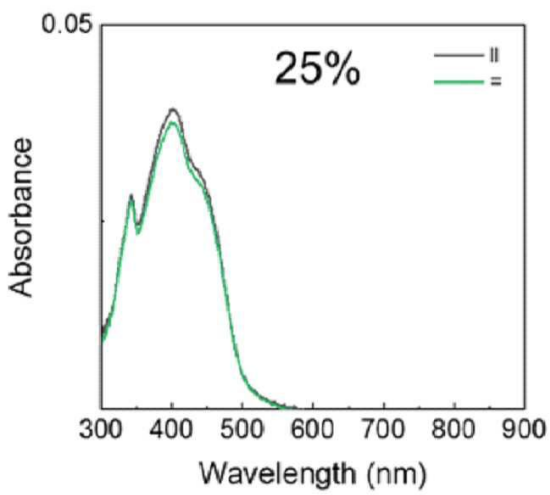
도면26f



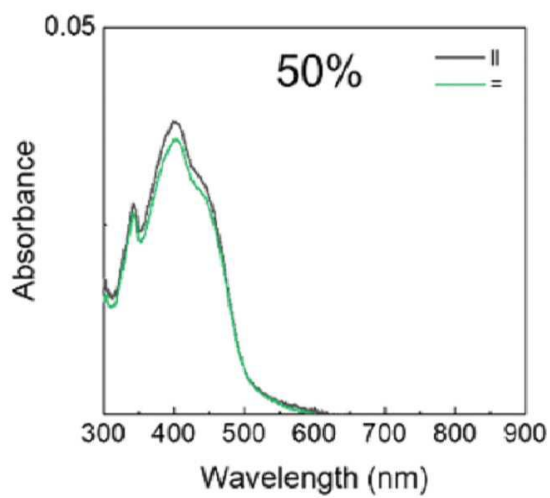
도면27a



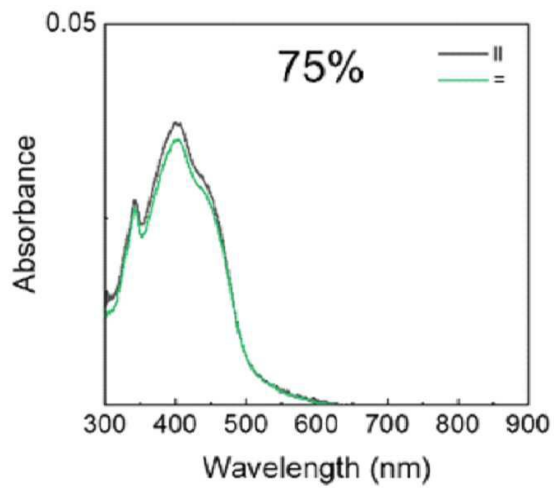
도면27b



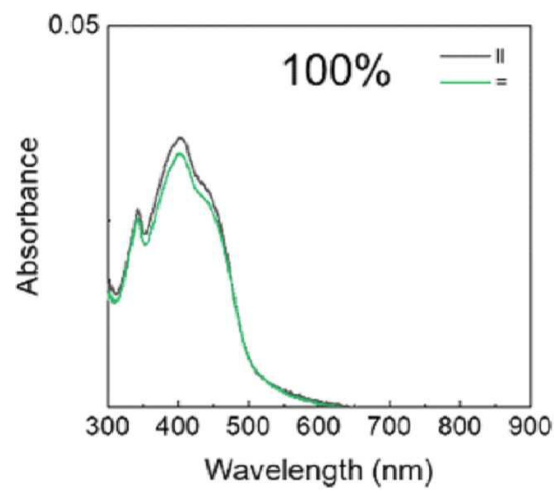
도면27c



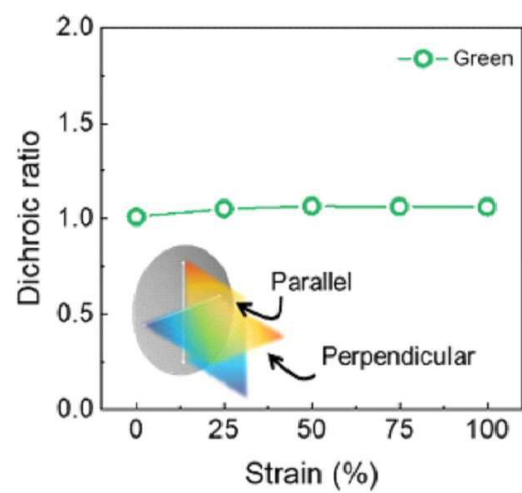
도면27d



도면27e



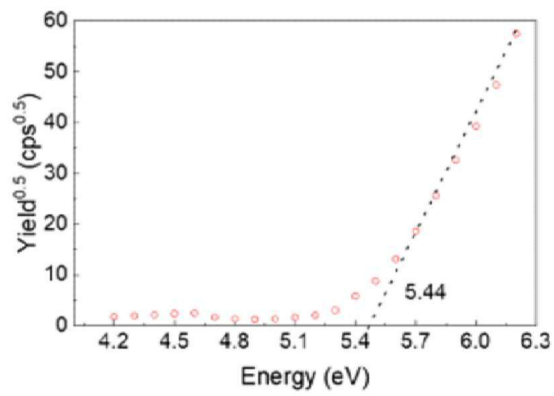
도면27f



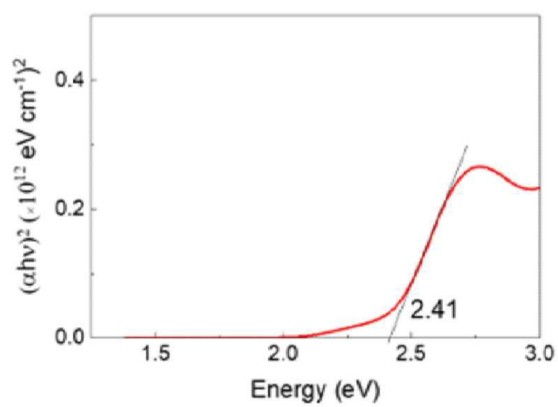
도면28a



도면28b



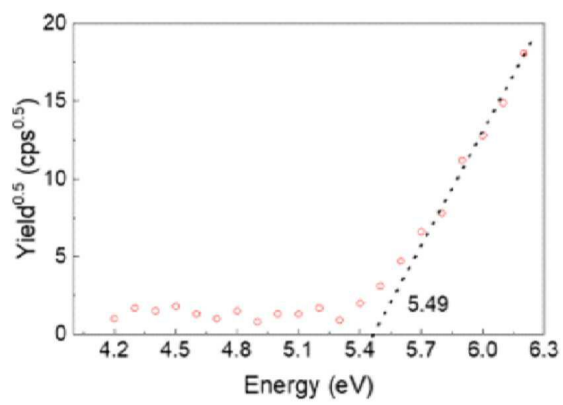
도면28c



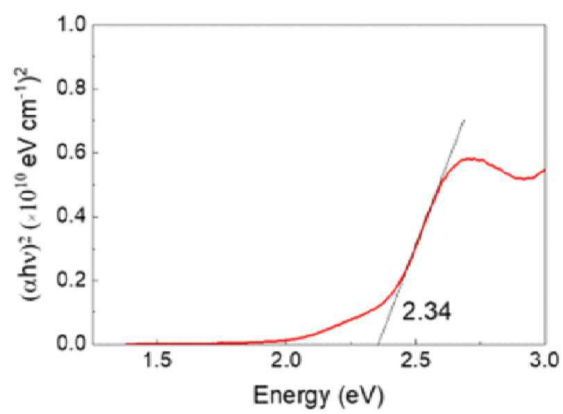
도면28d



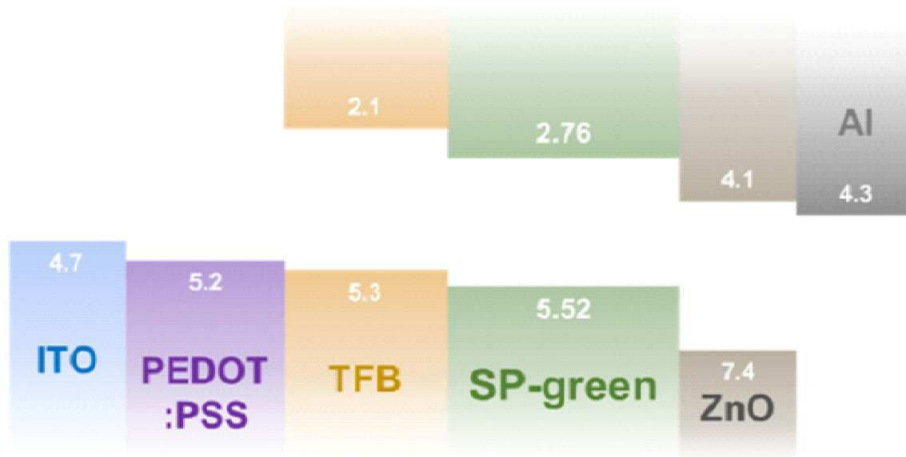
도면28e



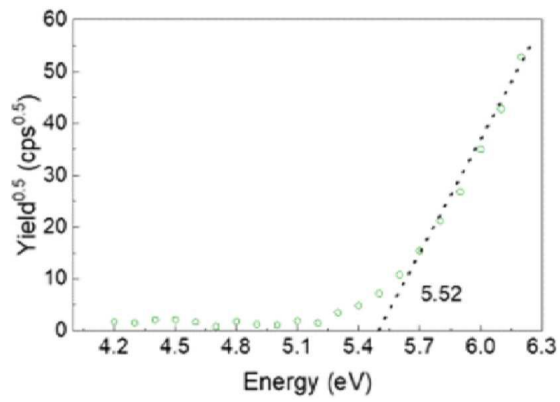
도면28f



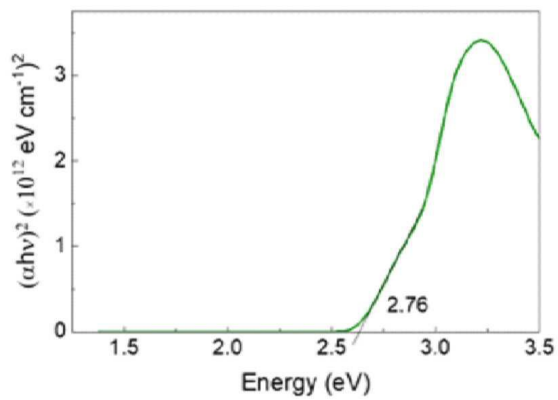
도면29a



도면29b



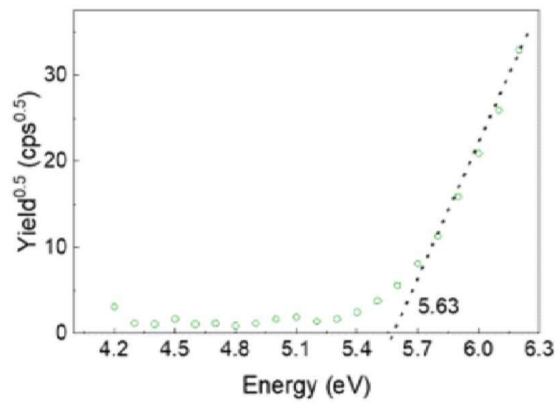
도면29c



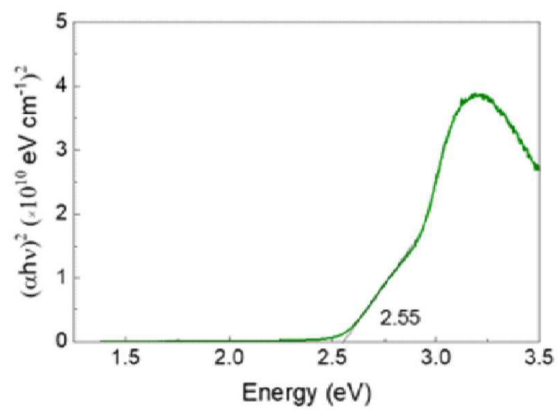
도면29d



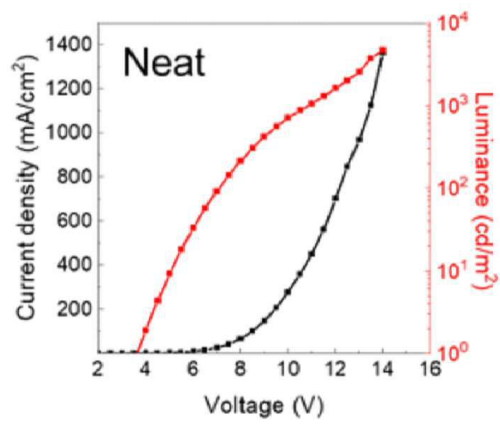
도면29e



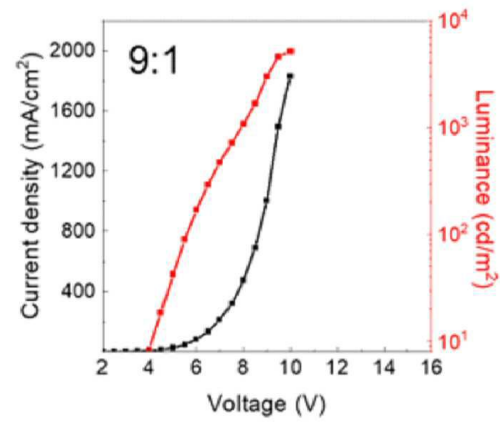
도면29f



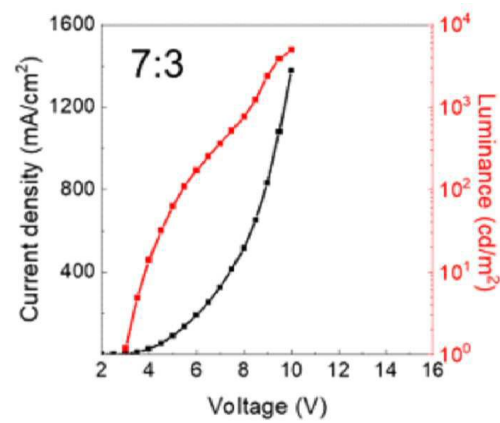
도면30a



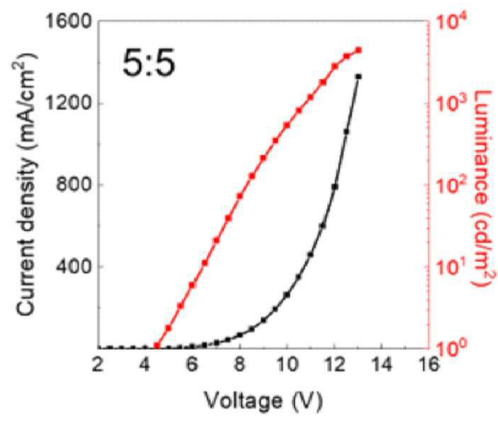
도면30b



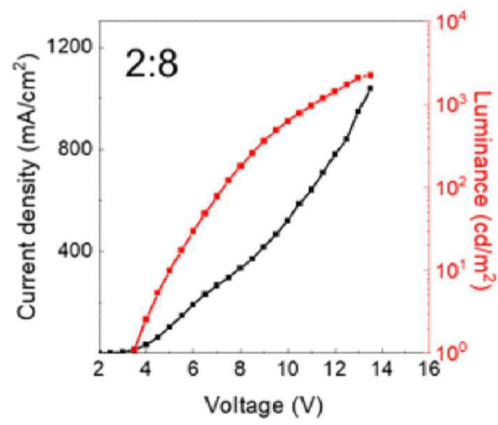
도면30c



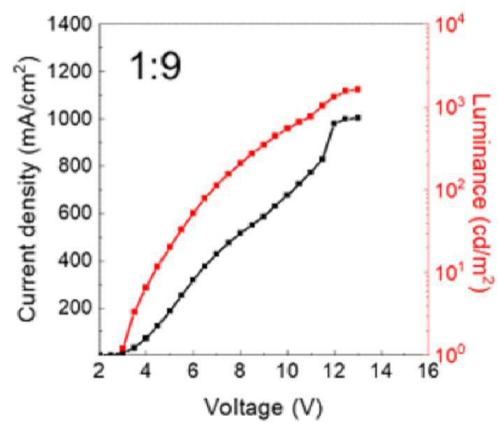
도면30d



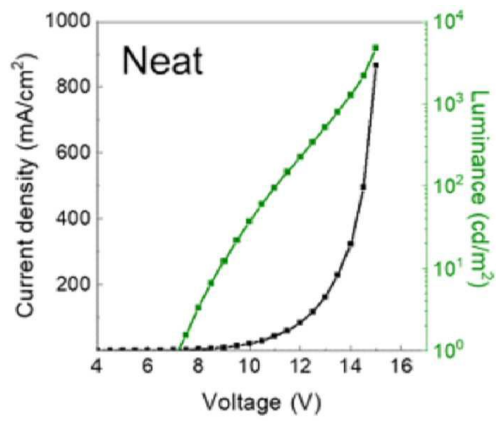
도면30e



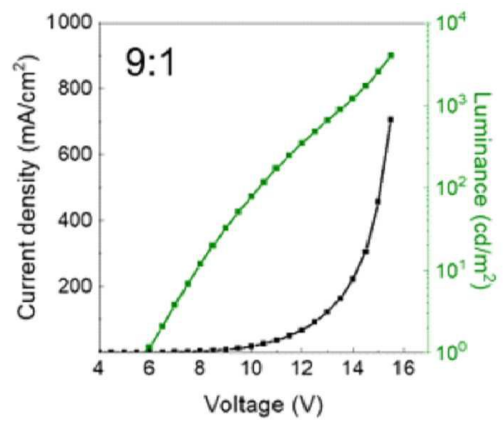
도면30f



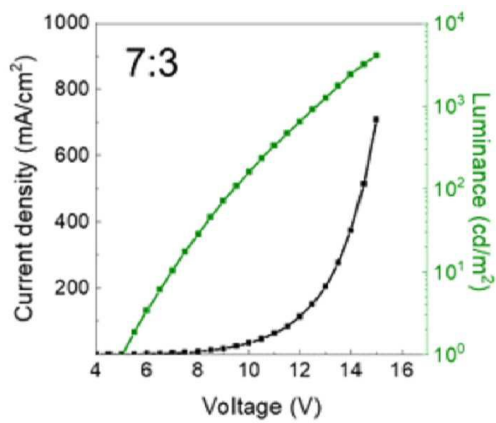
도면31a



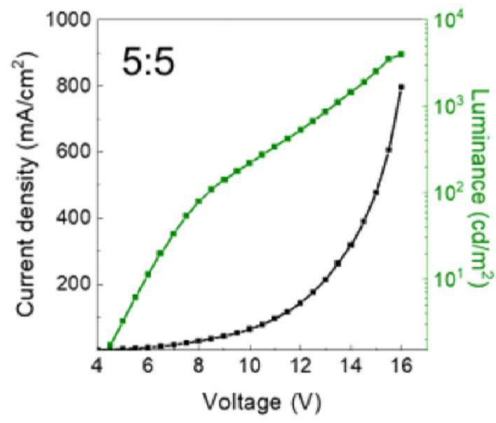
도면31b



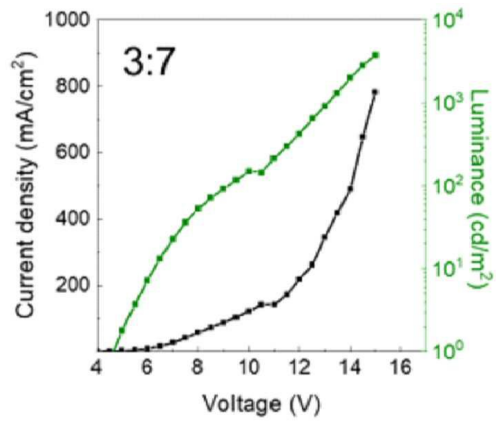
도면31c



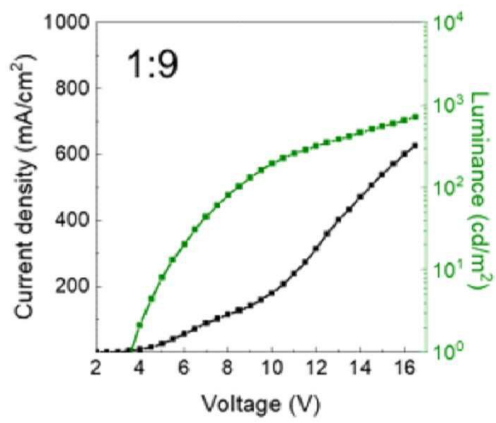
도면31d



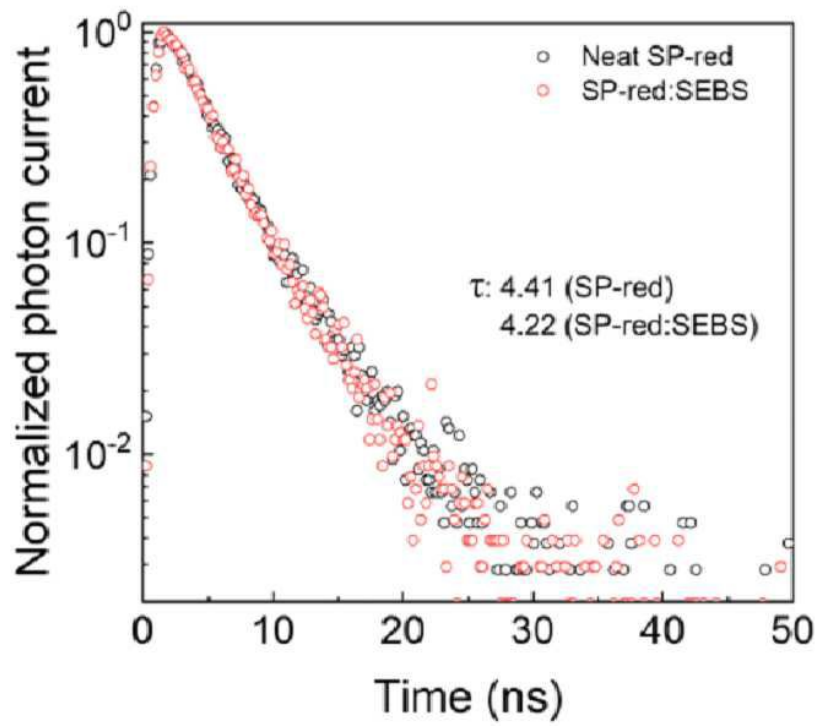
도면31e



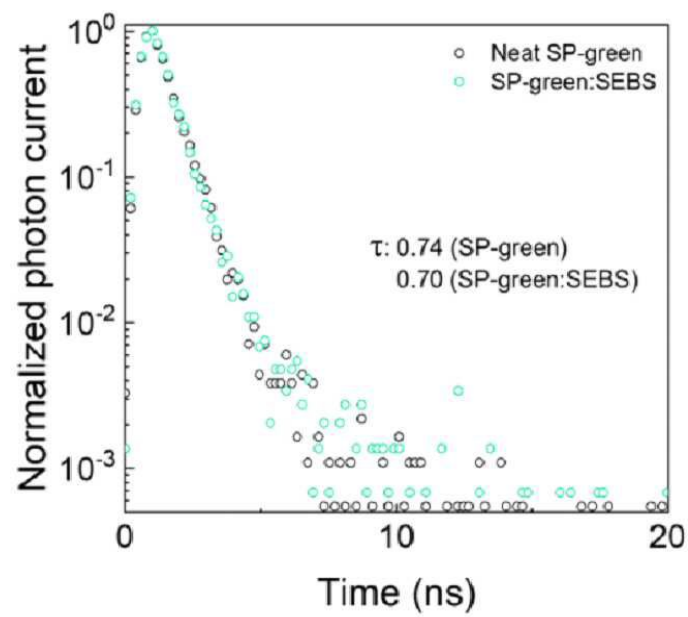
도면31f



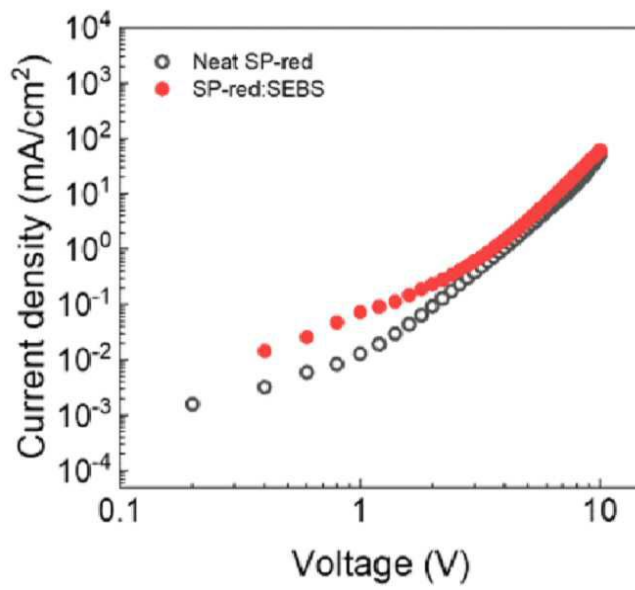
도면32a



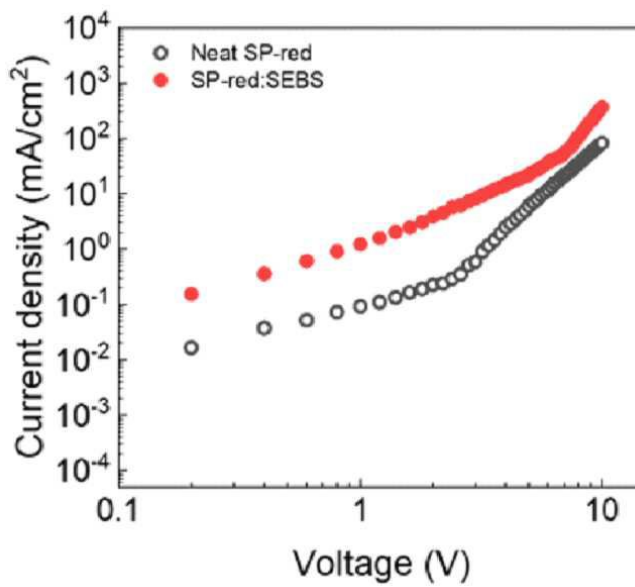
도면32b



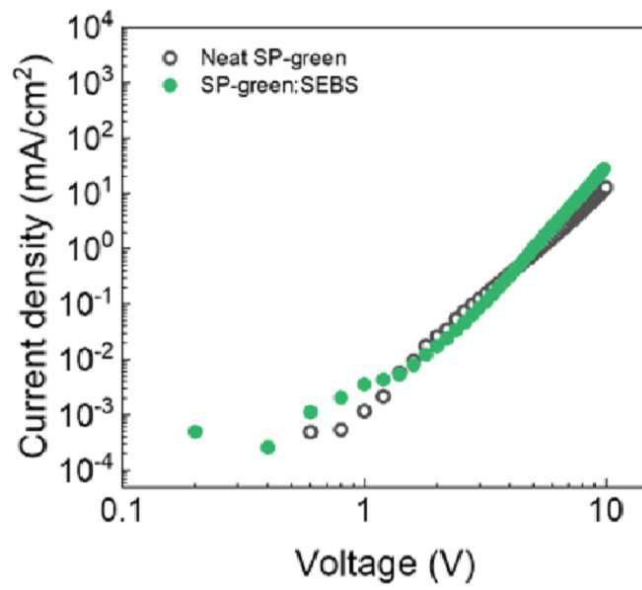
도면33a



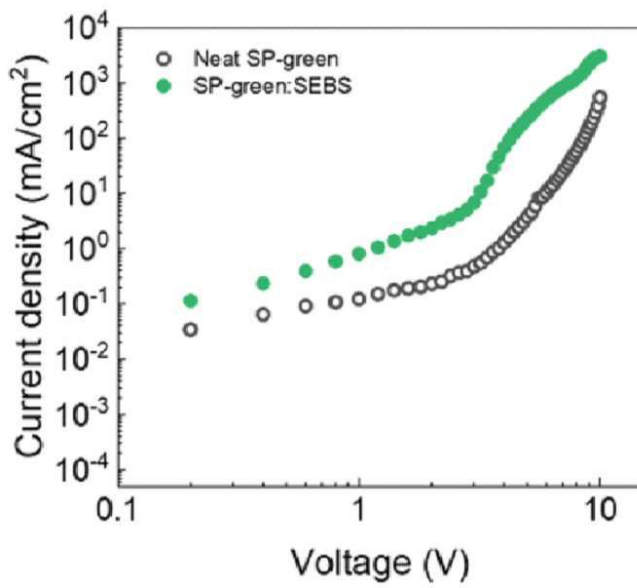
도면33b



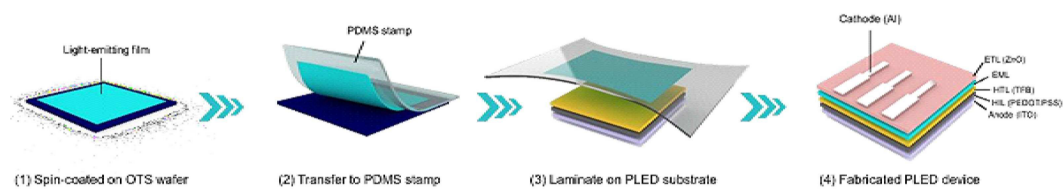
도면33c



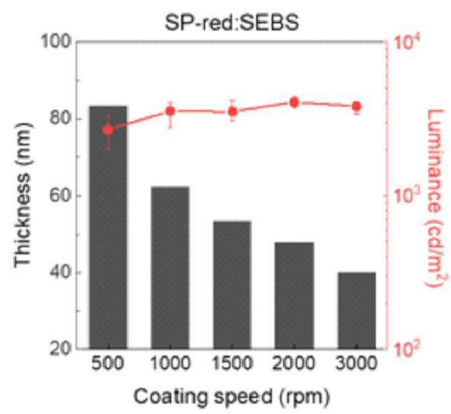
도면33d



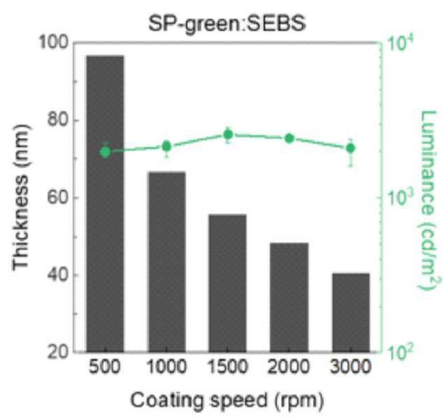
도면34



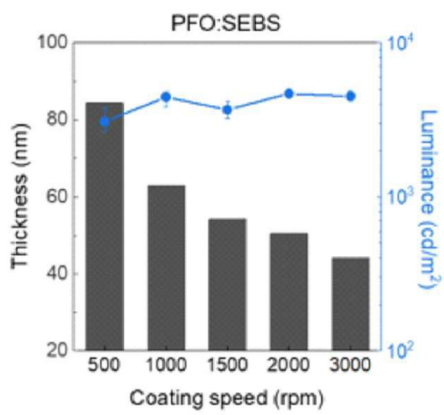
도면35a



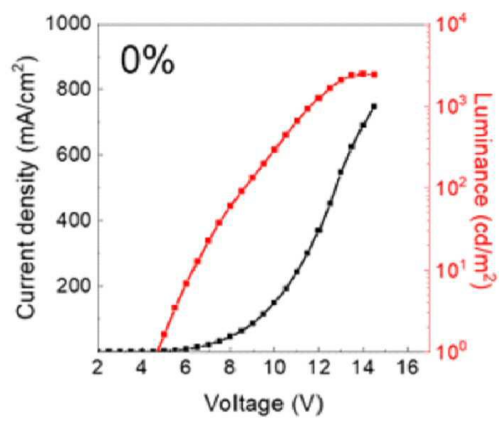
도면35b



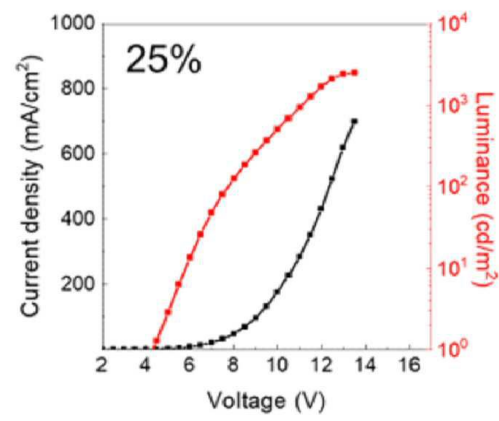
도면35c



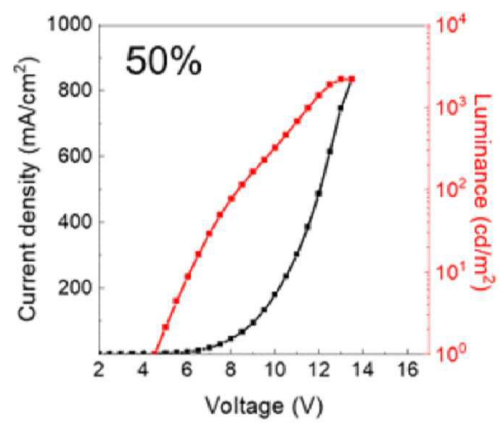
도면36a



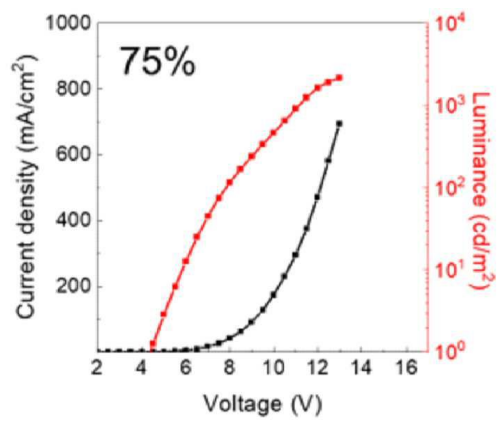
도면36b



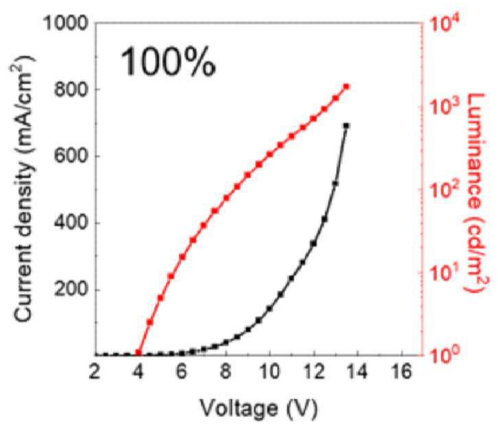
도면36c



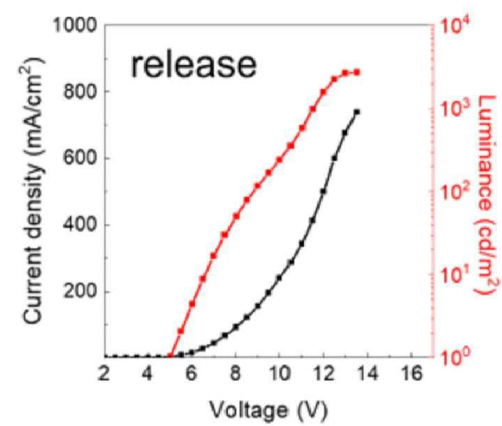
도면36d



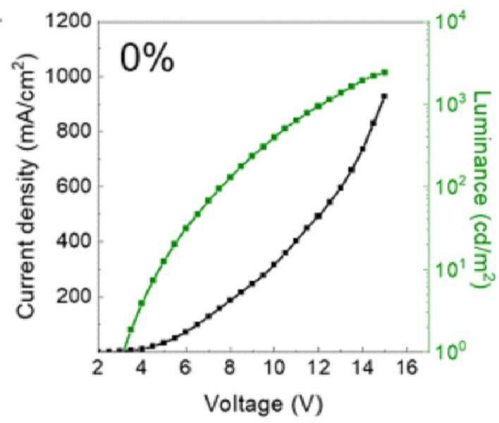
도면36e



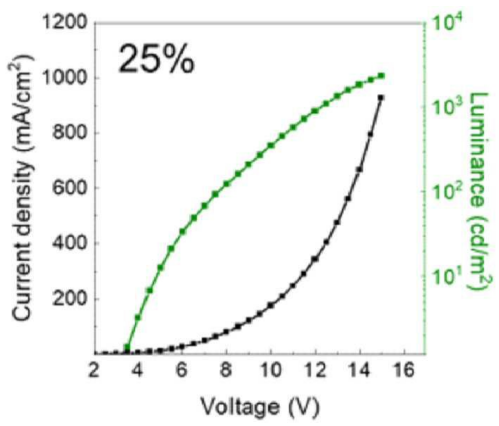
도면36f



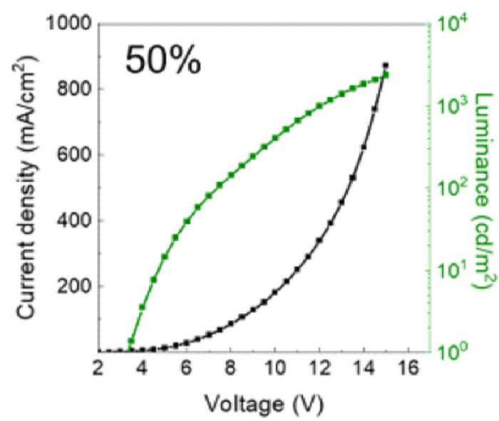
도면37a



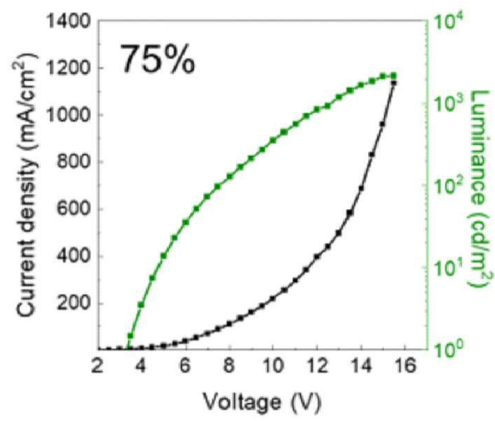
도면37b



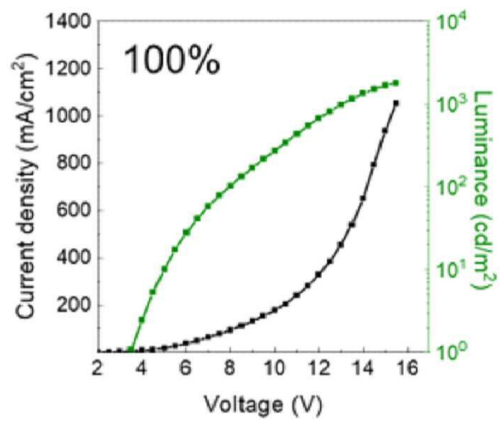
도면37c



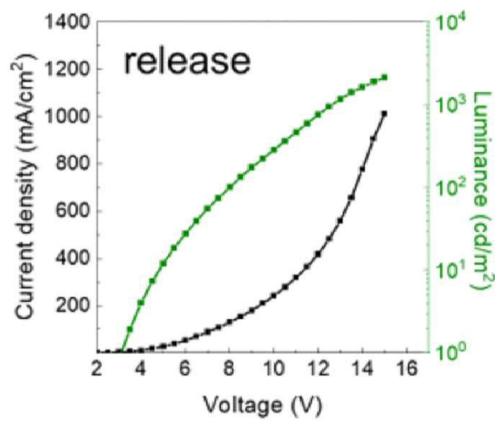
도면37d



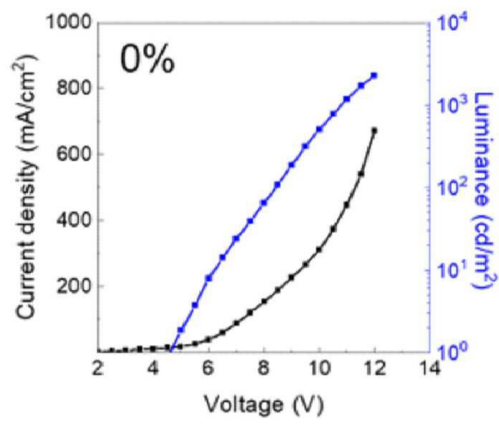
도면37e



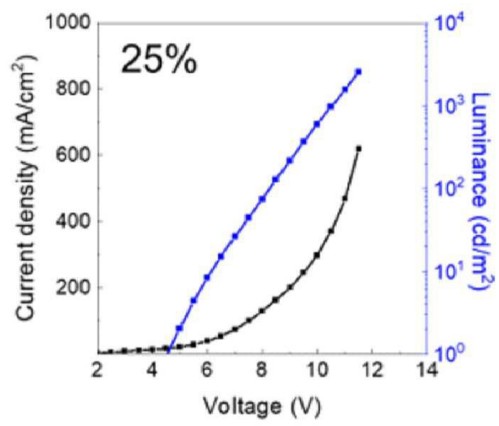
도면37f



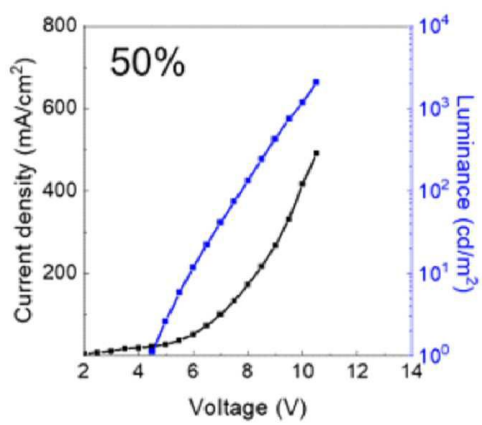
도면38a



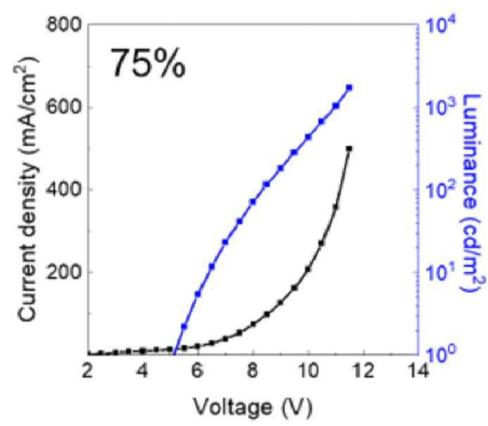
도면38b



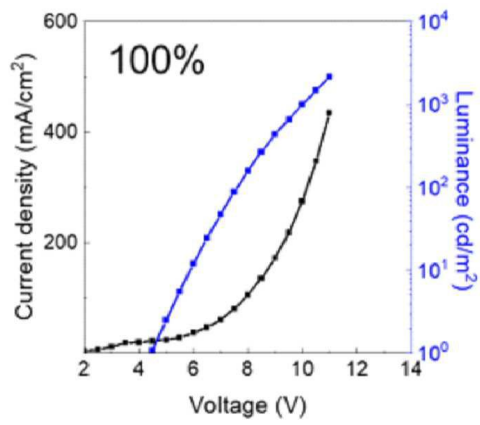
도면38c



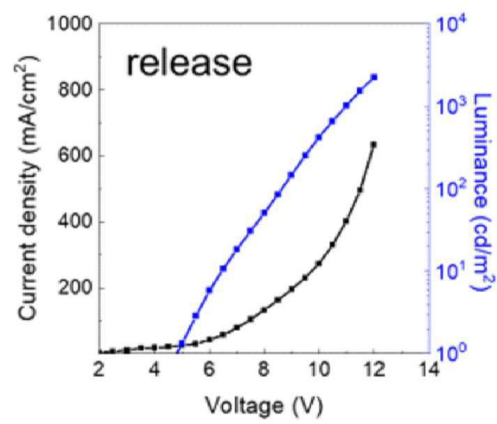
도면38d



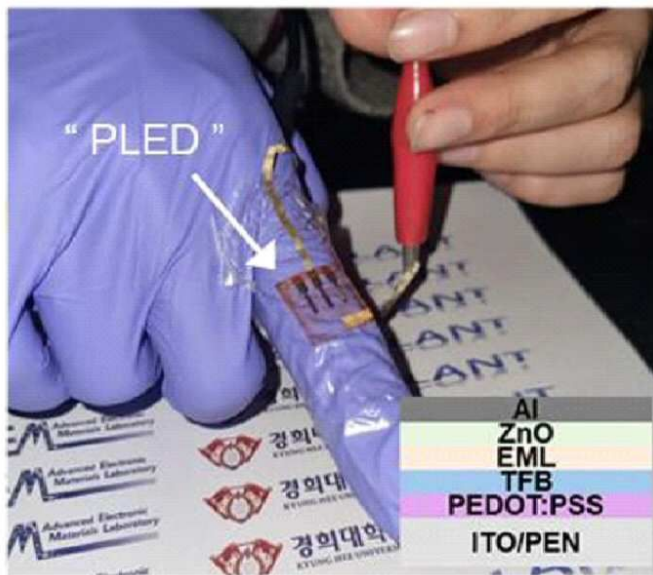
도면38e



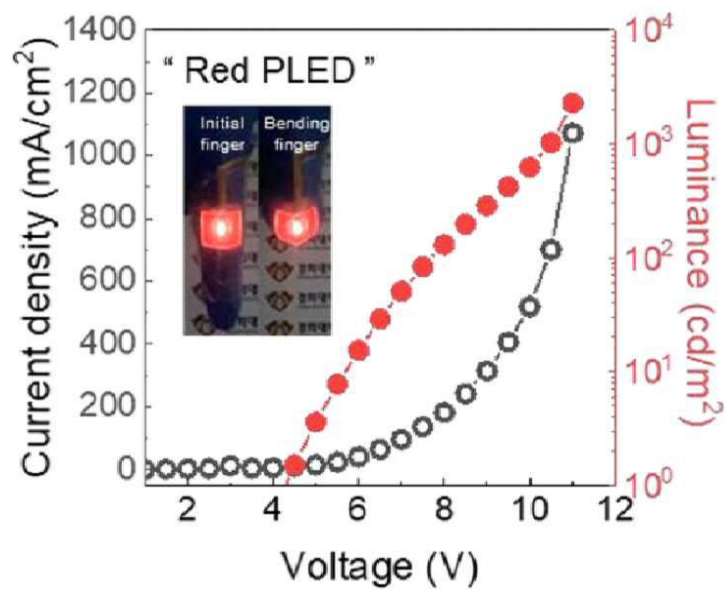
도면38f



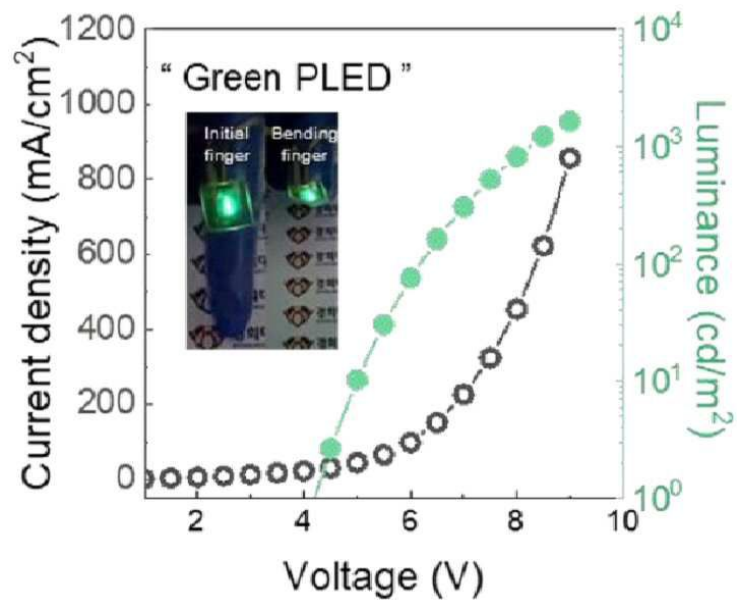
도면39a



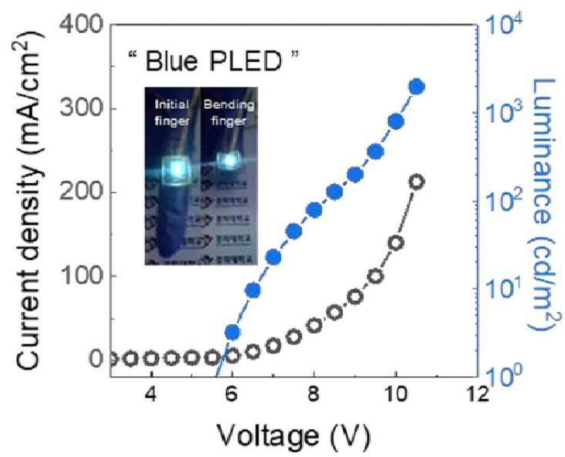
도면39b



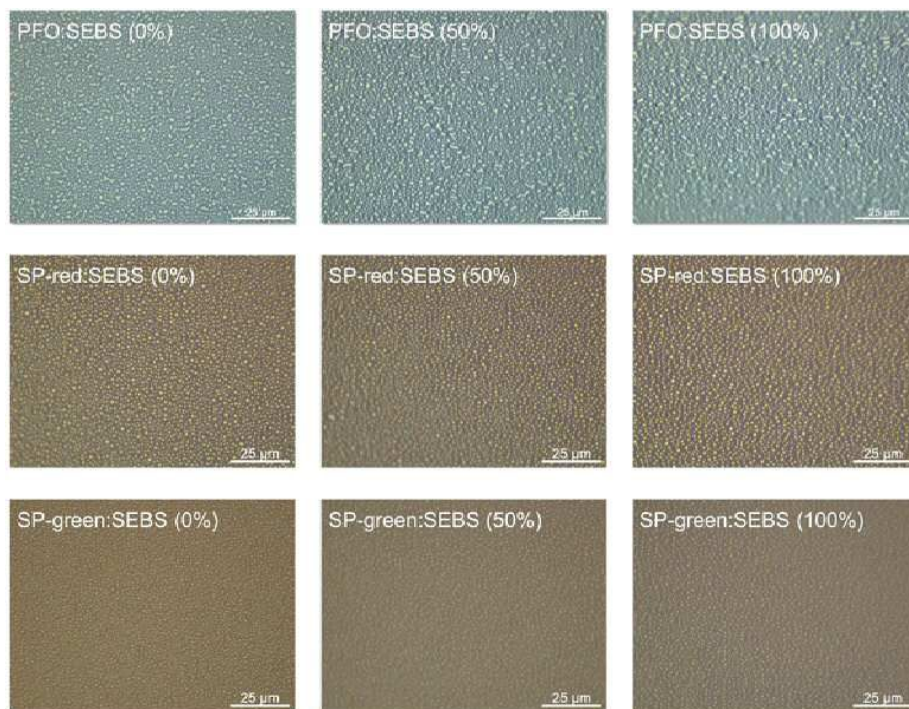
도면39c



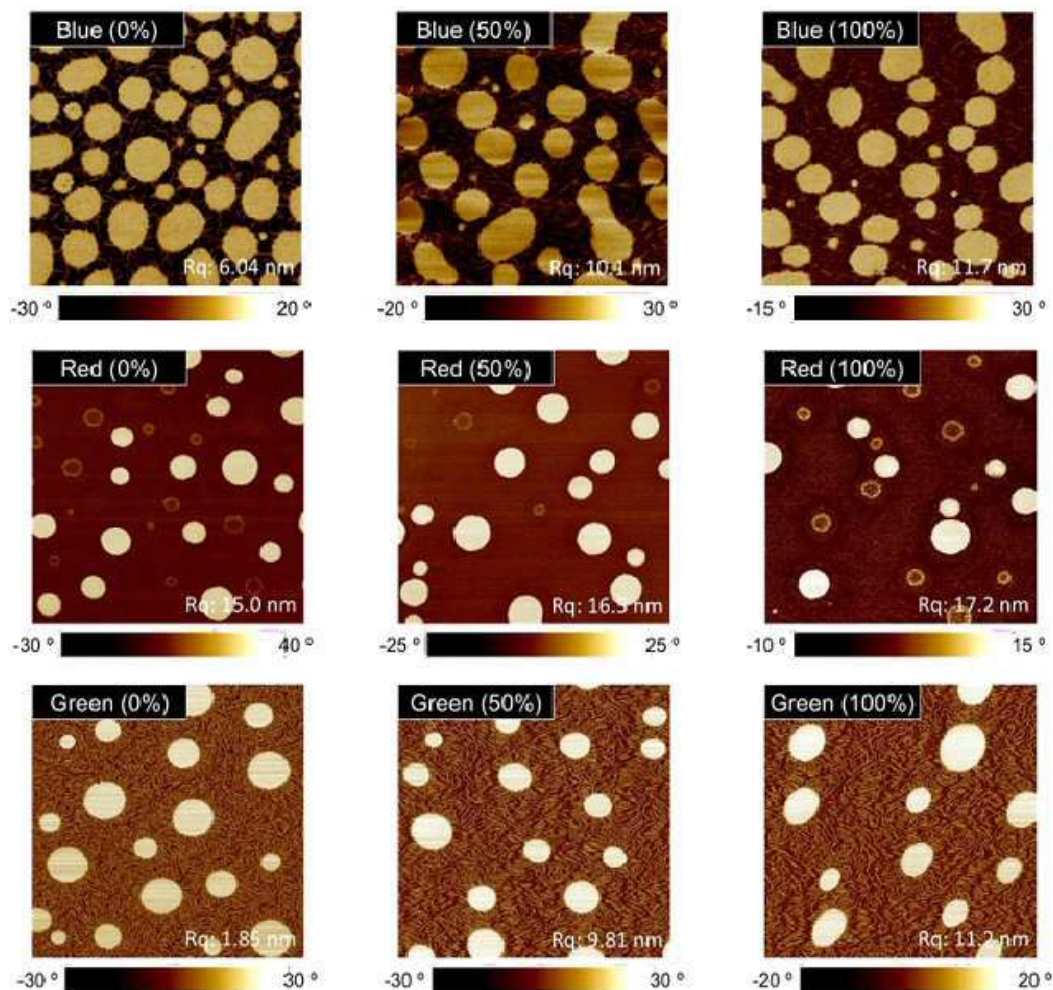
도면39d



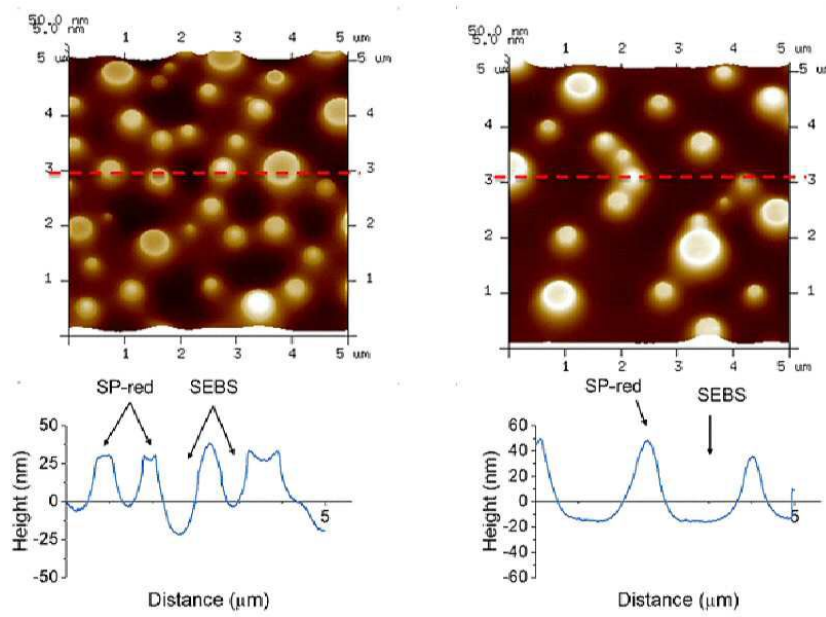
도면40



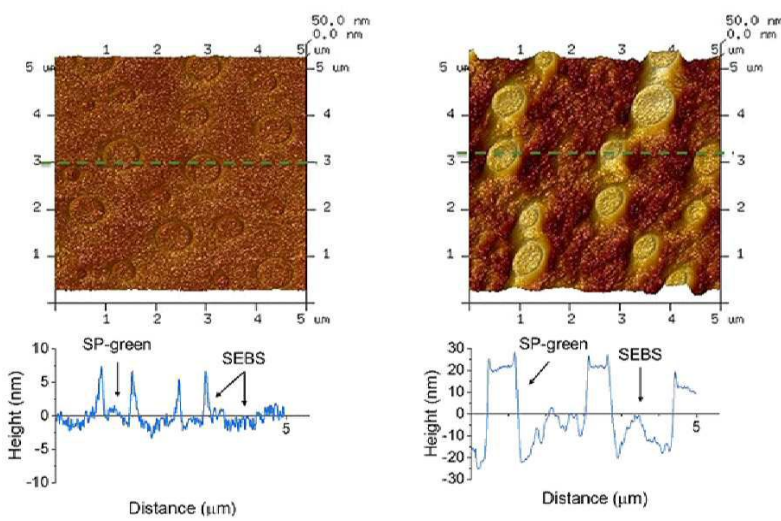
도면41



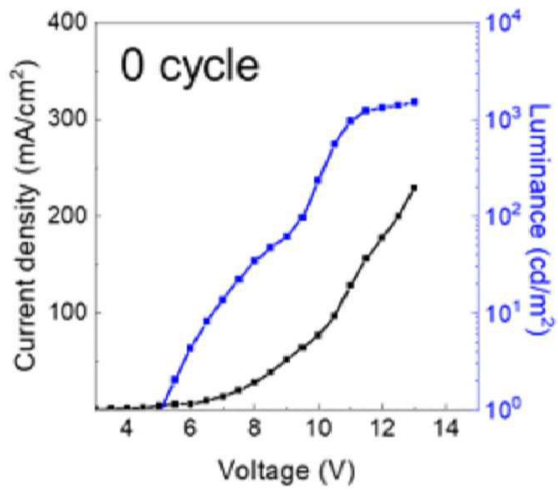
도면42a



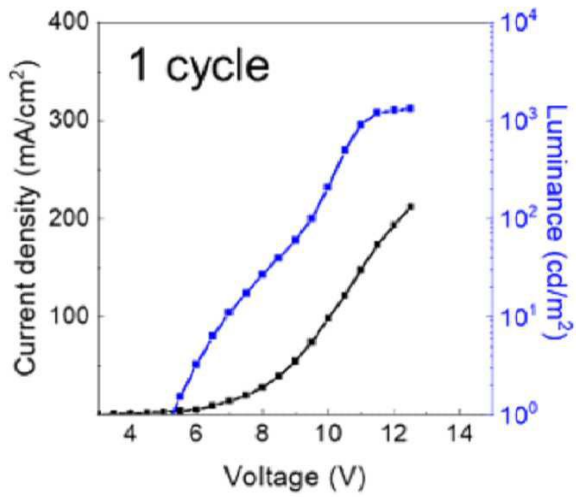
도면42b



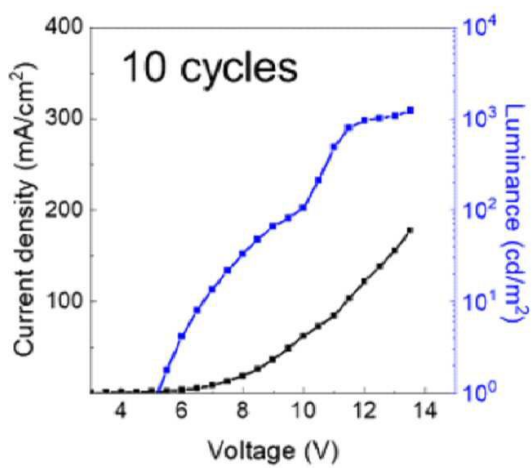
도면43a



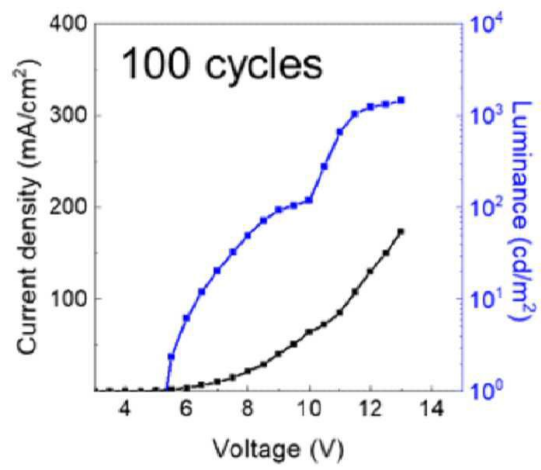
도면43b



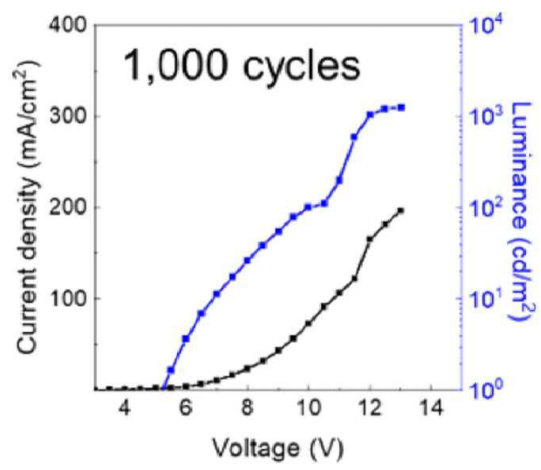
도면43c



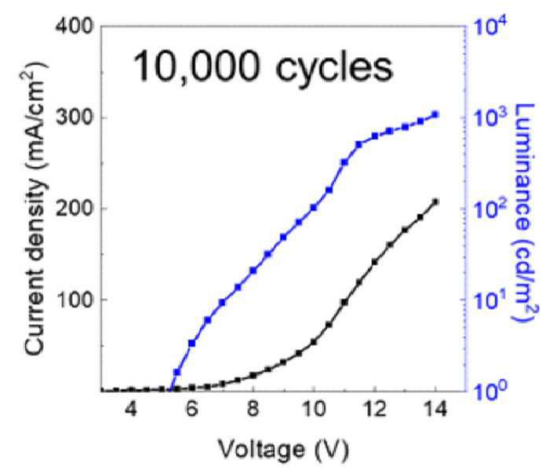
도면43d



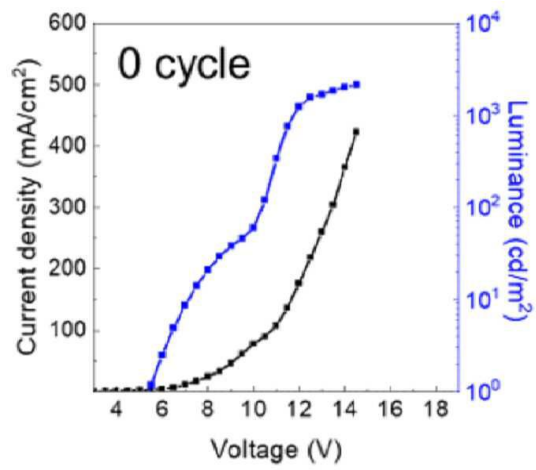
도면43e



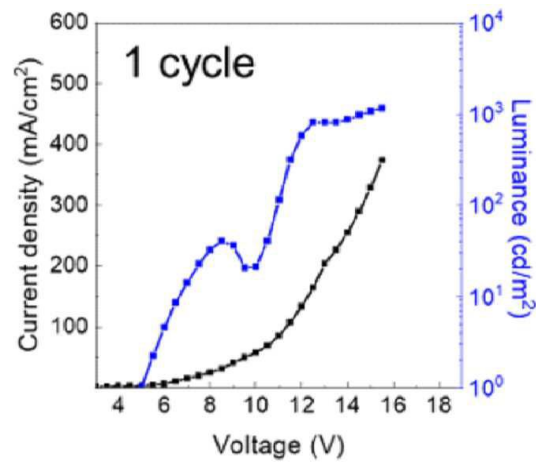
도면43f



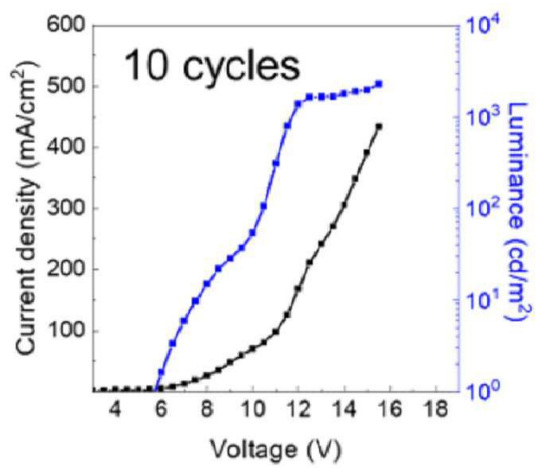
도면44a



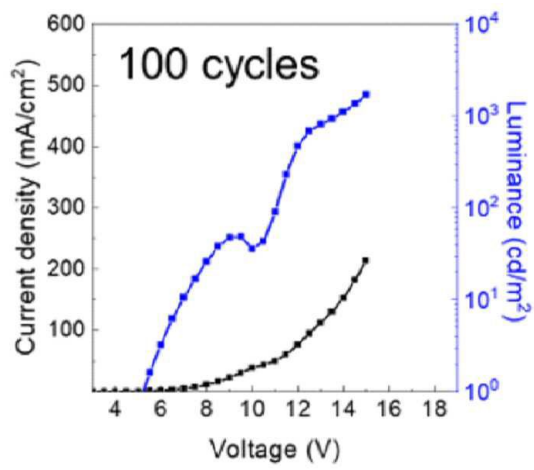
도면44b



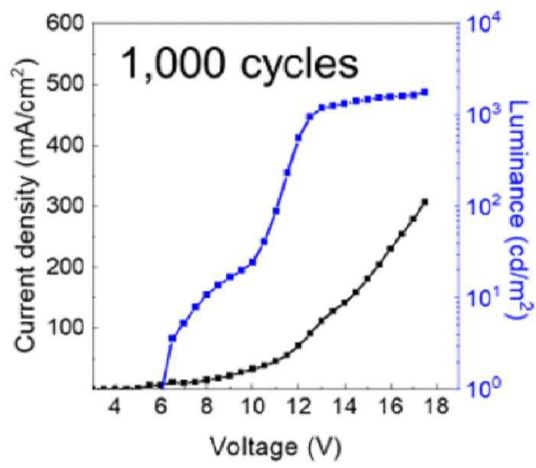
도면44c



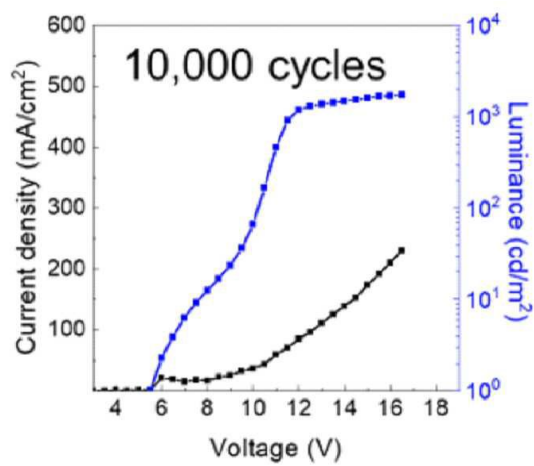
도면44d



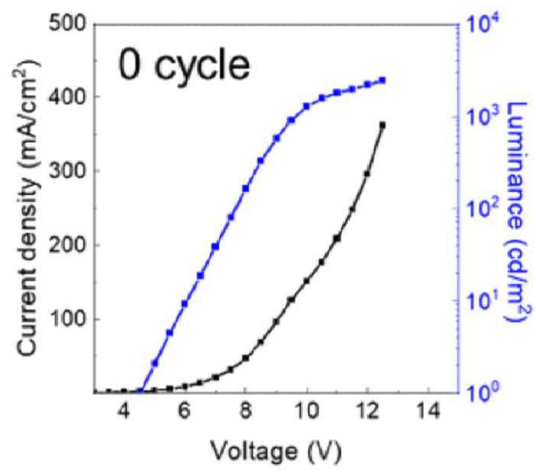
도면44e



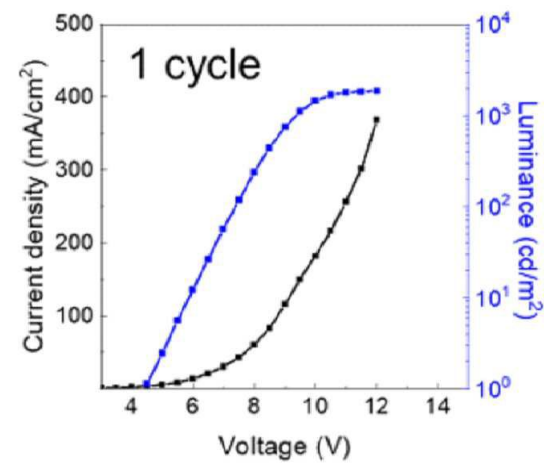
도면44f



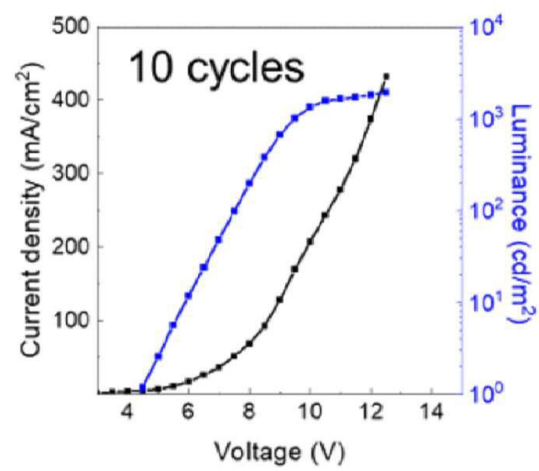
도면45a



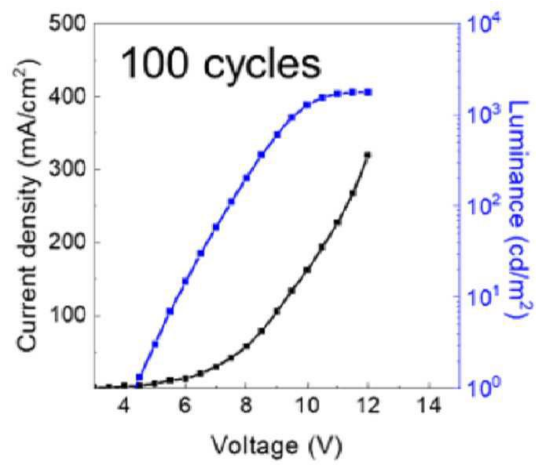
도면45b



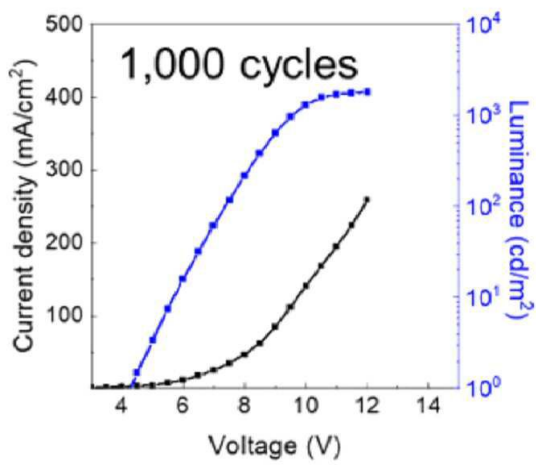
도면45c



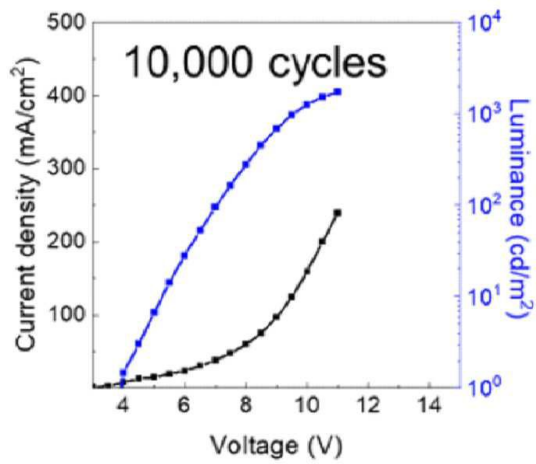
도면45d



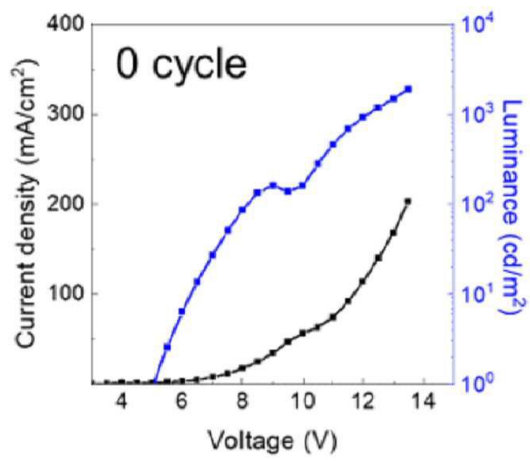
도면45e



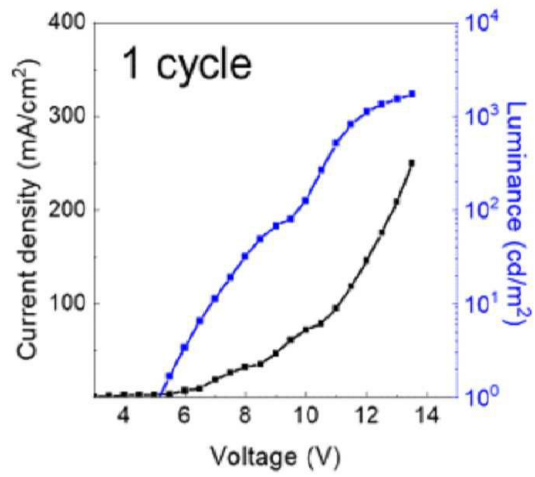
도면45f



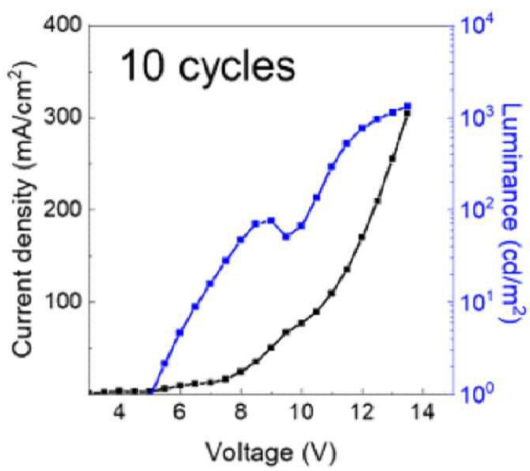
도면46a



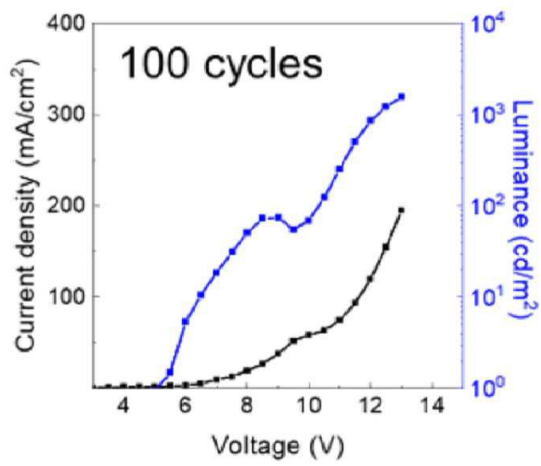
도면46b



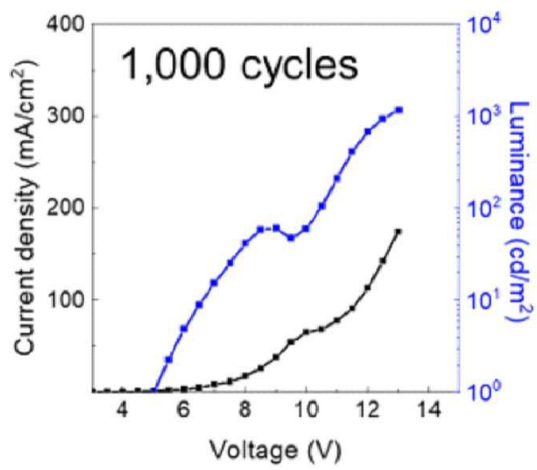
도면46c



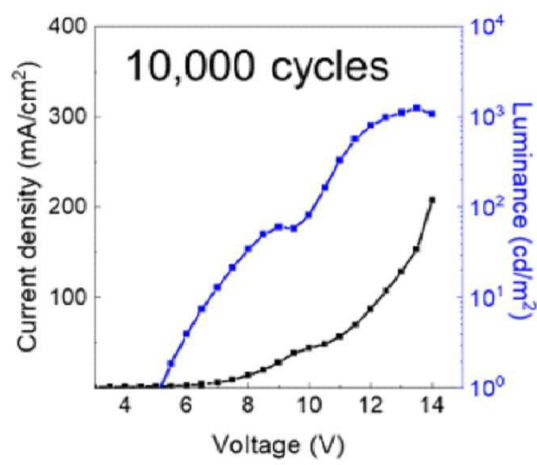
도면46d



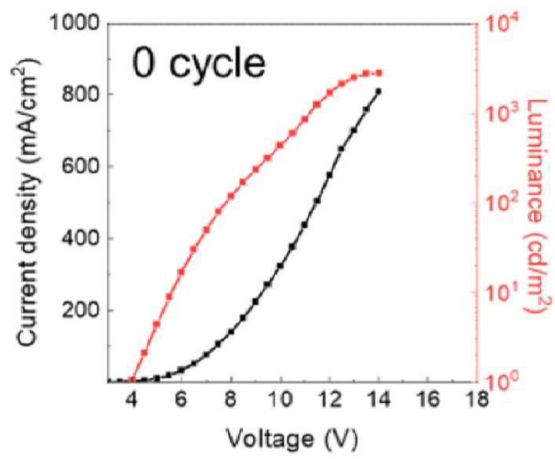
도면46e



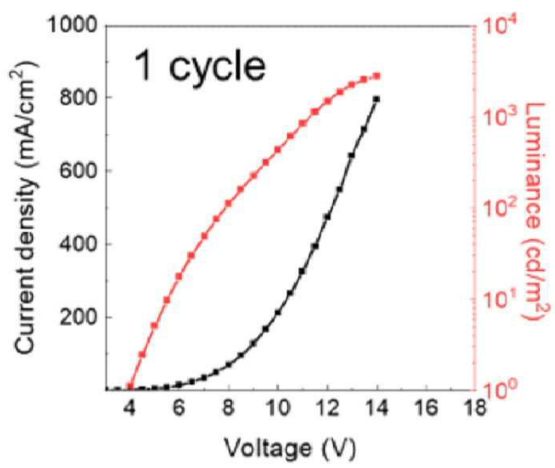
도면46f



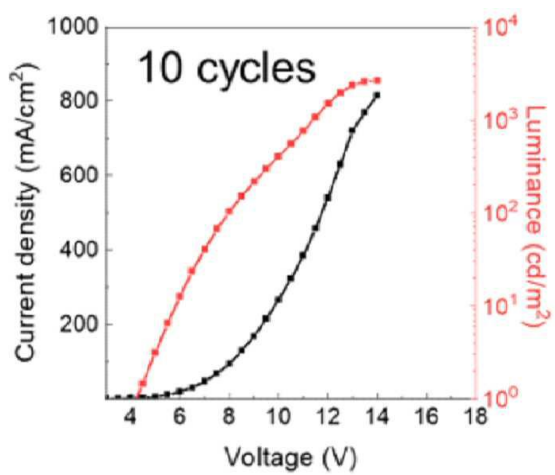
도면47a



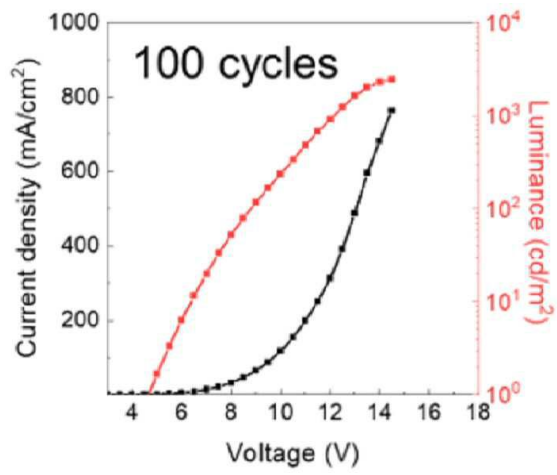
도면47b



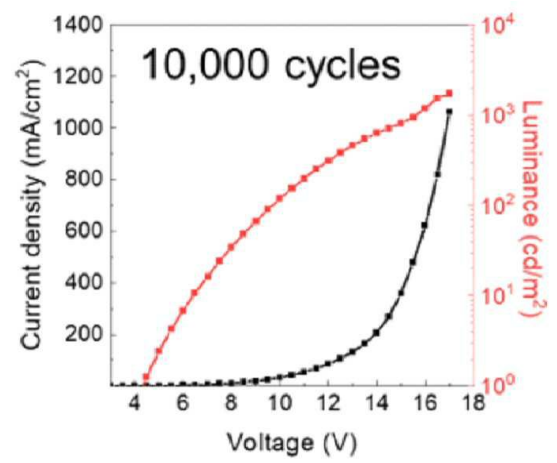
도면47c



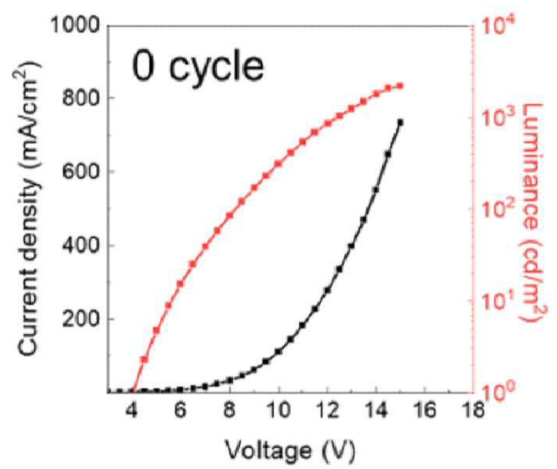
도면47d



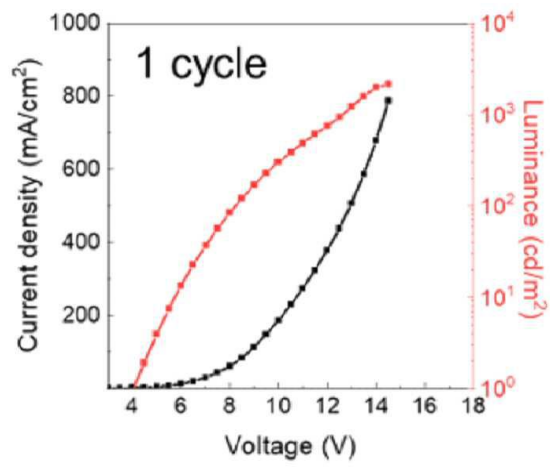
도면47f



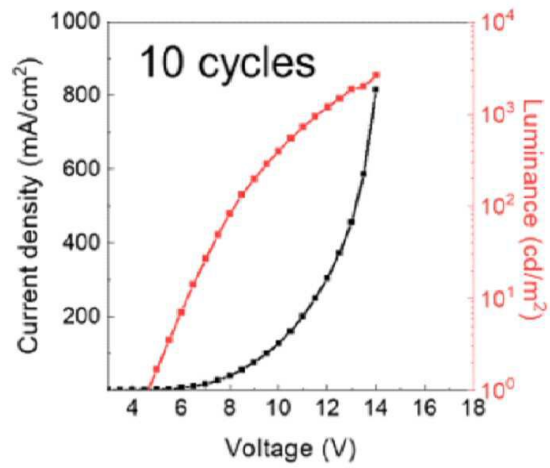
도면48a



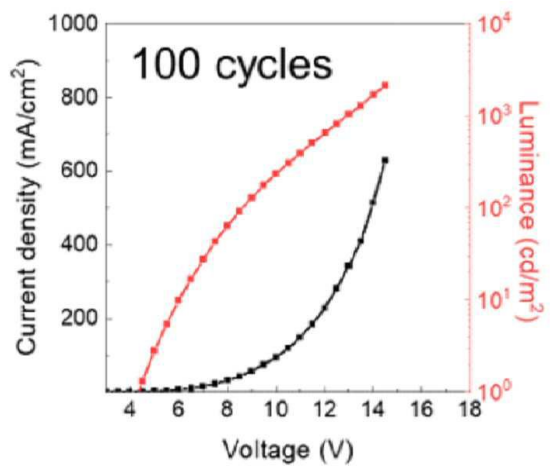
도면48b



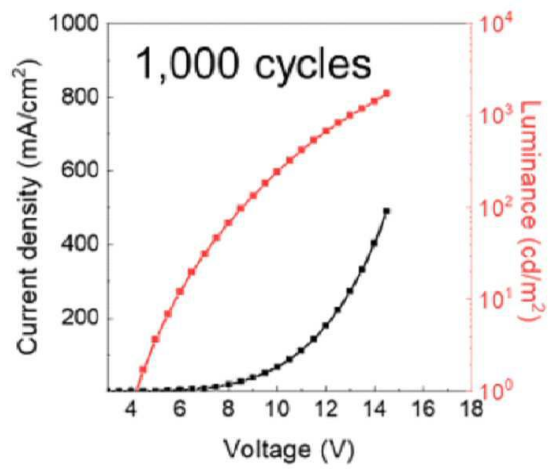
도면48c



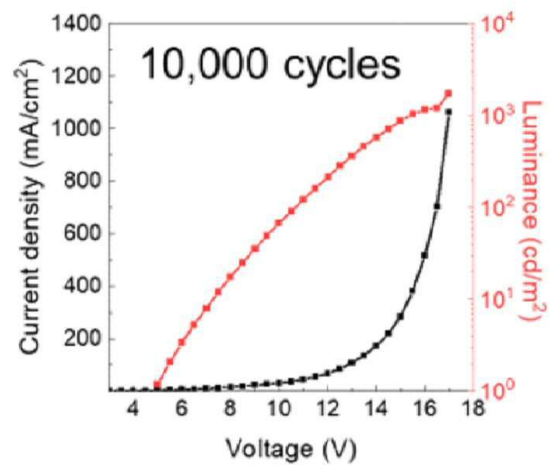
도면48d



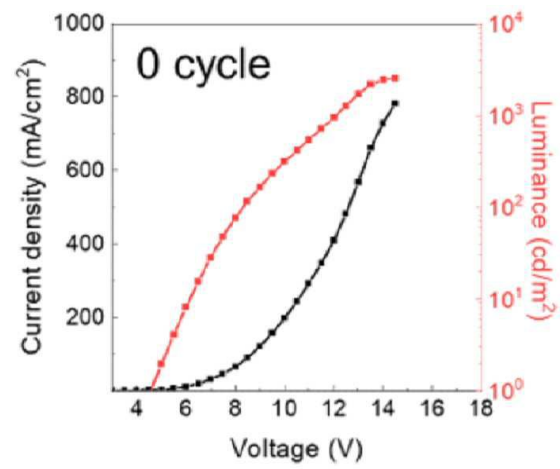
도면48e



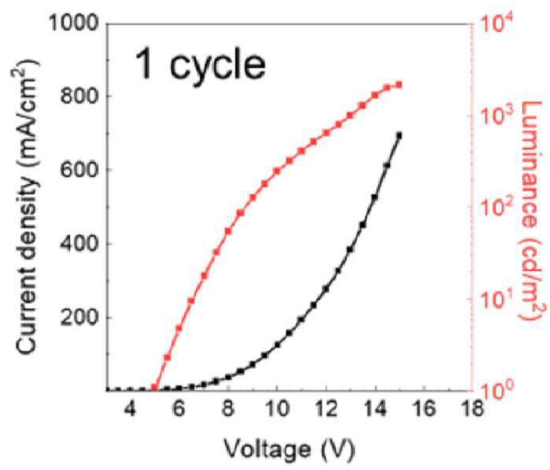
도면48f



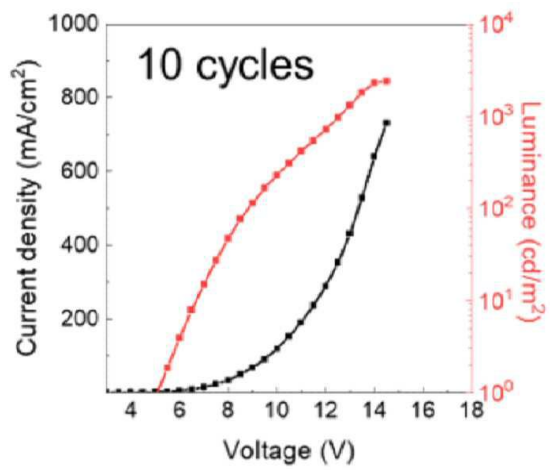
도면49a



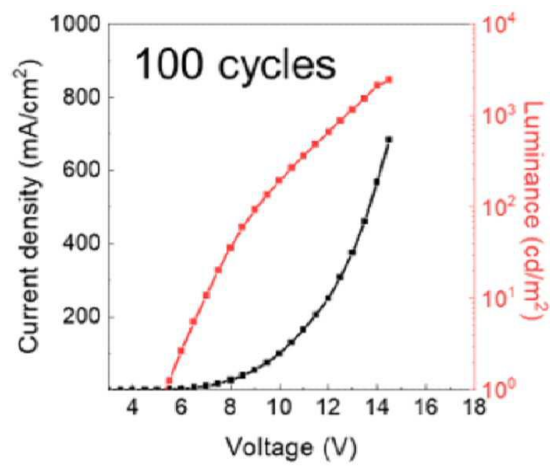
도면49b



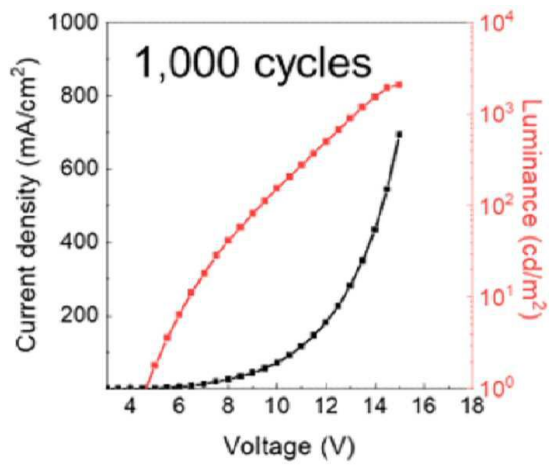
도면49c



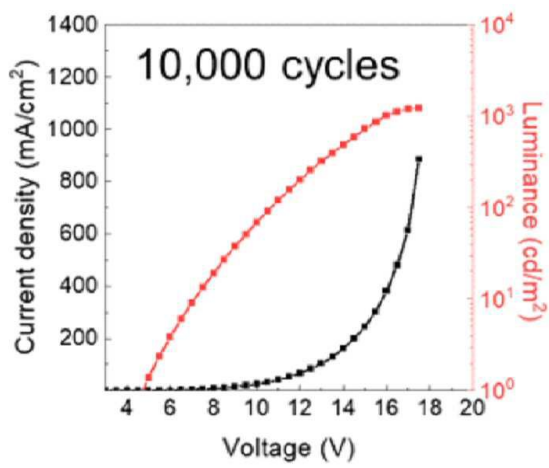
도면49d



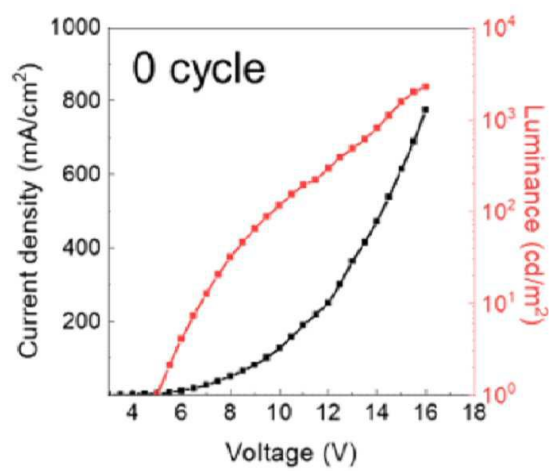
도면49e



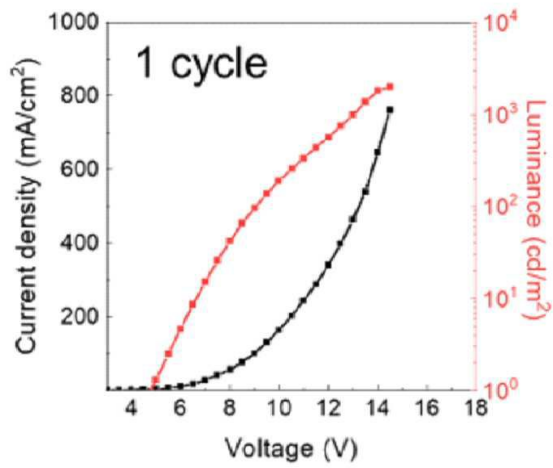
도면49f



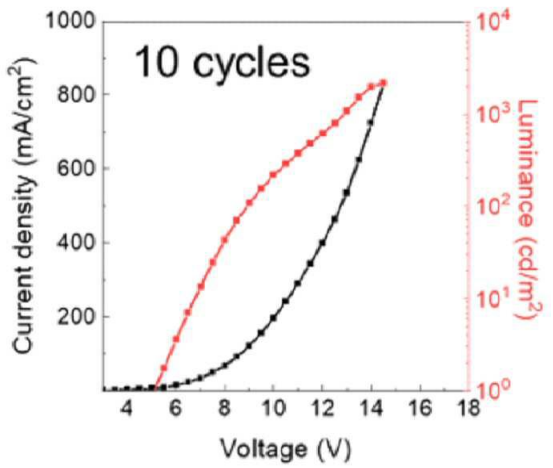
도면50a



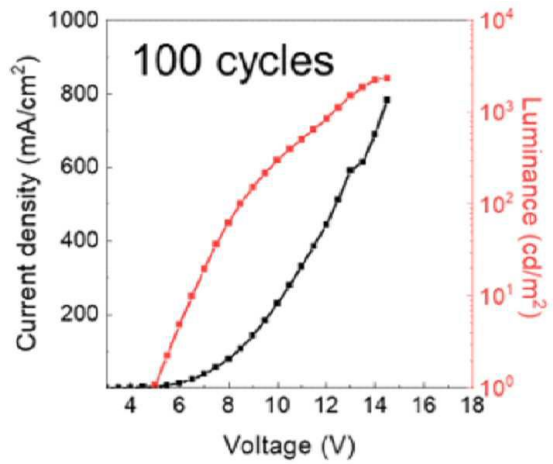
도면50b



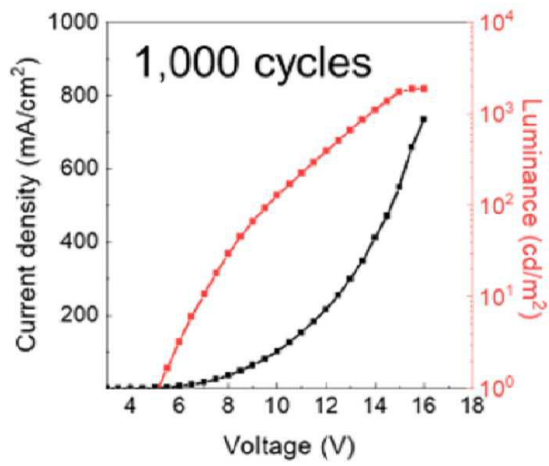
도면50c



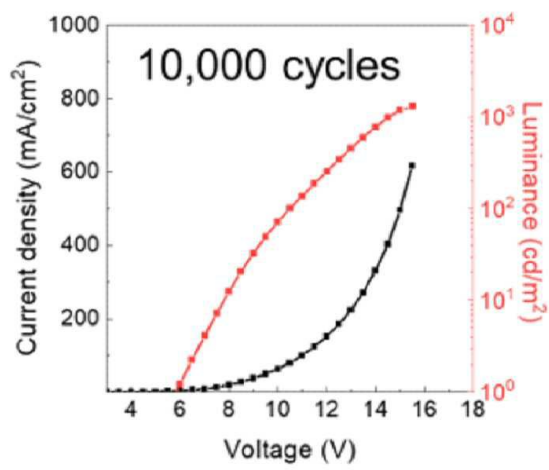
도면50d



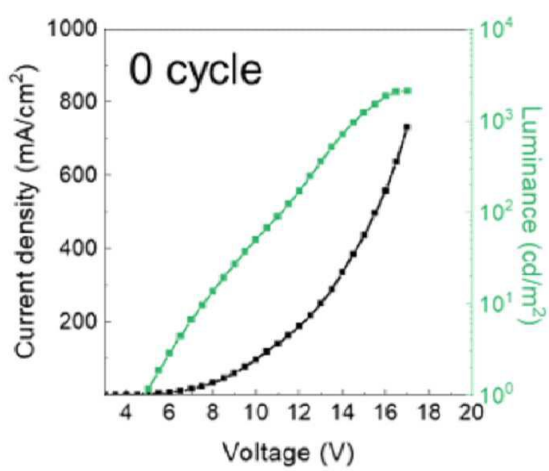
도면50e



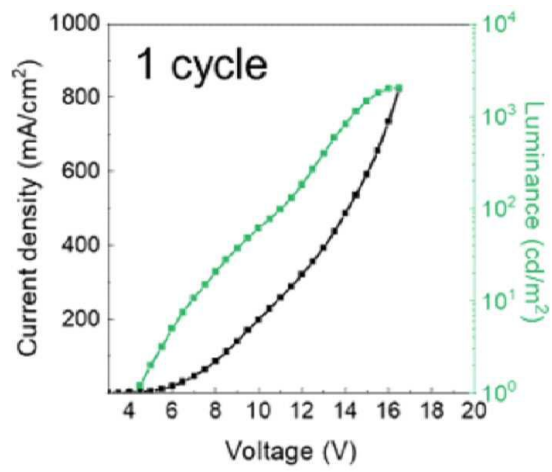
도면50f



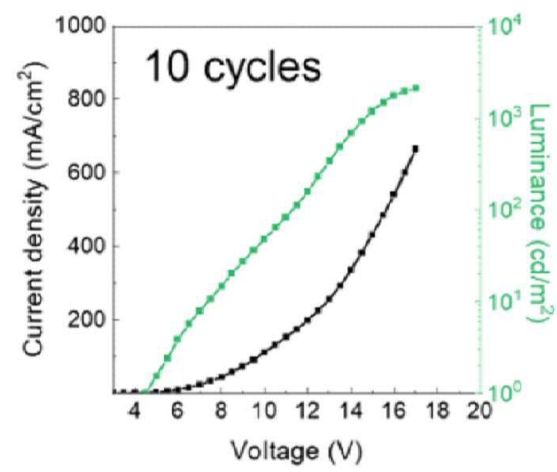
도면51a



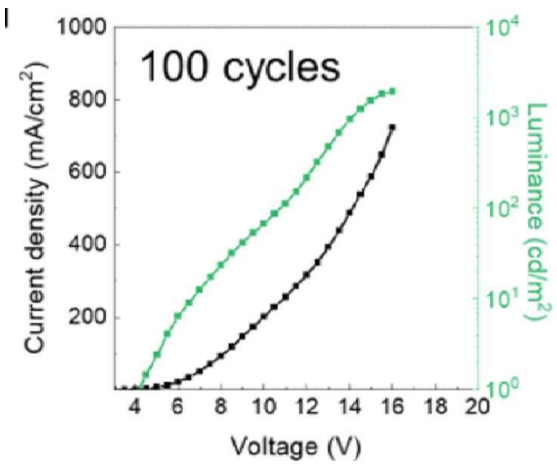
도면51b



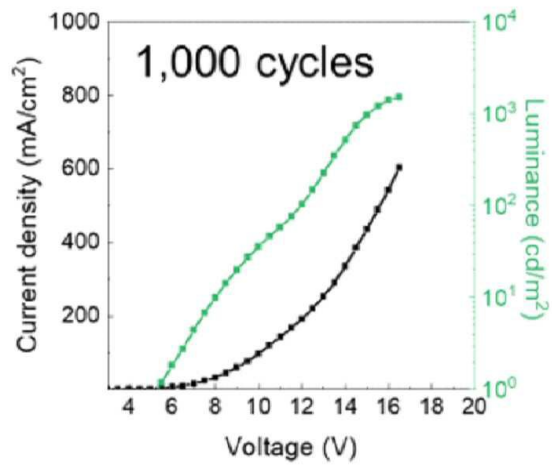
도면51c



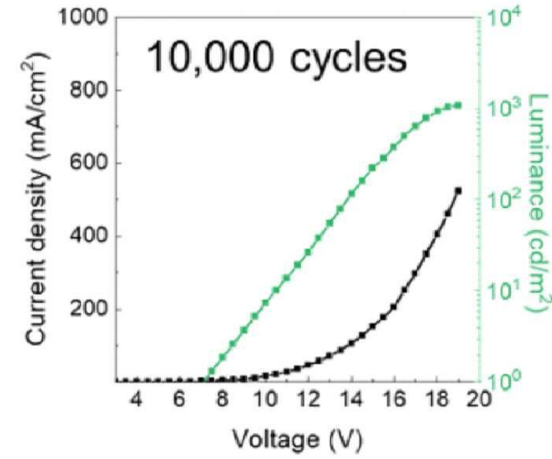
도면51d



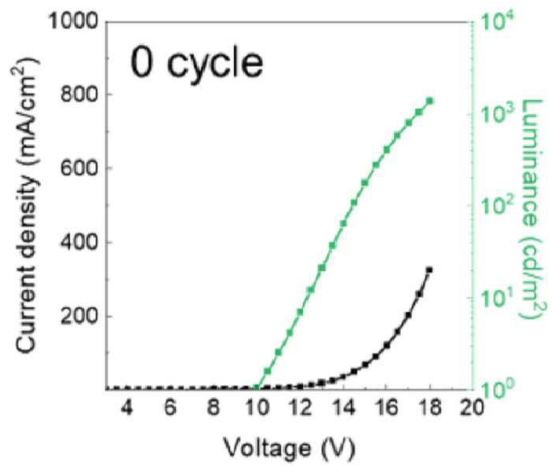
도면51e



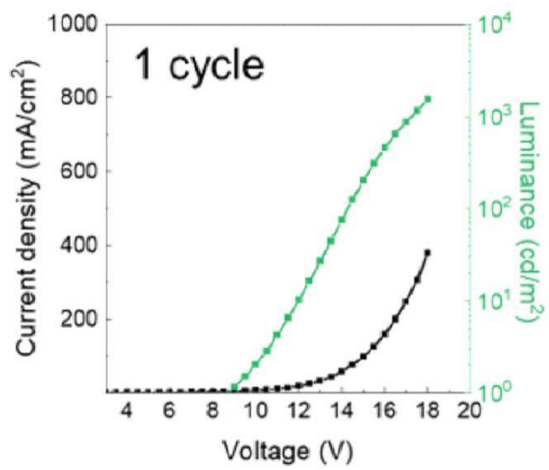
도면51f



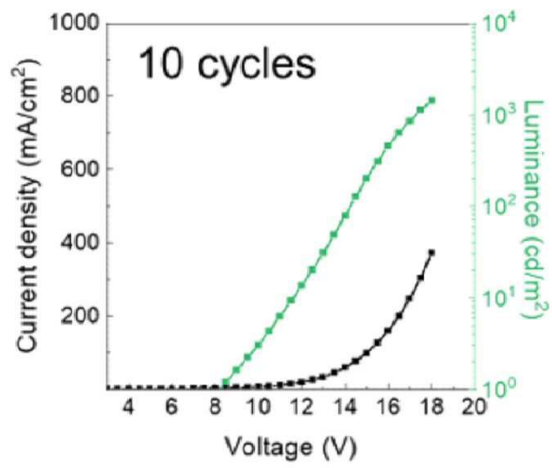
도면52a



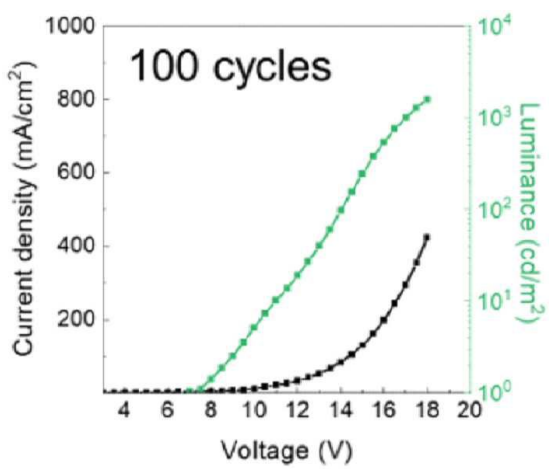
도면52b



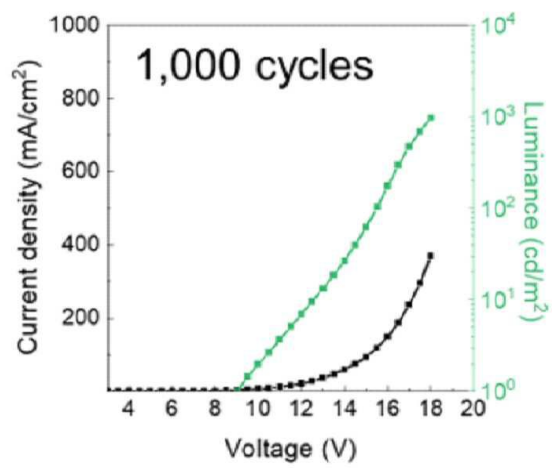
도면52c



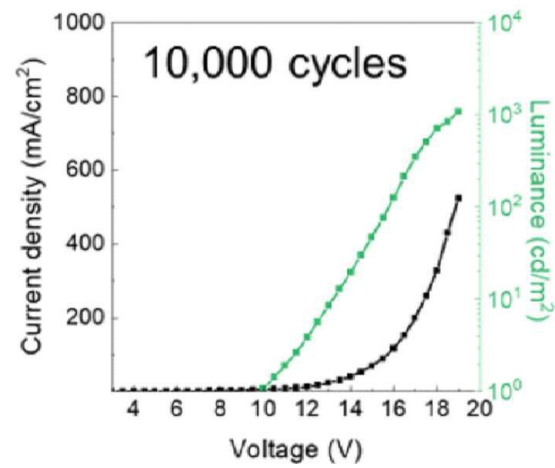
도면52d



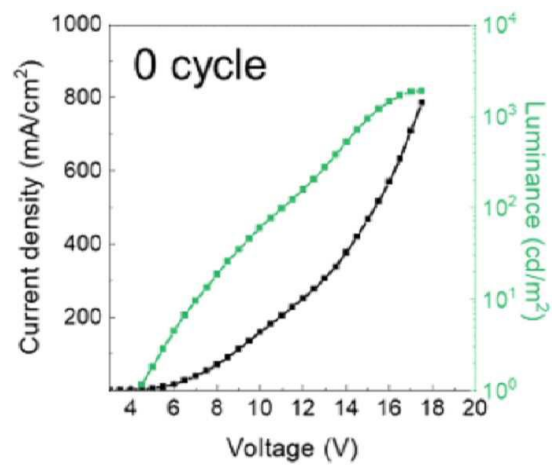
도면52e



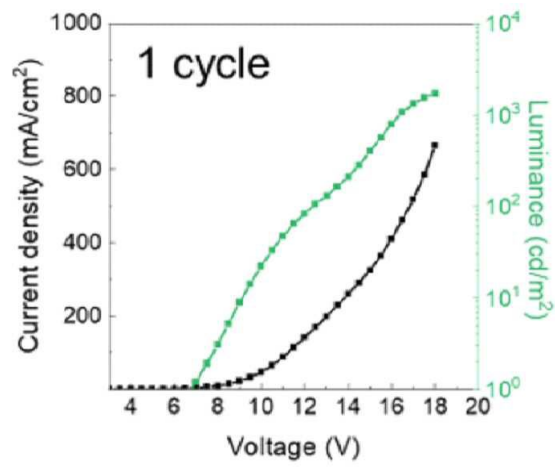
도면52f



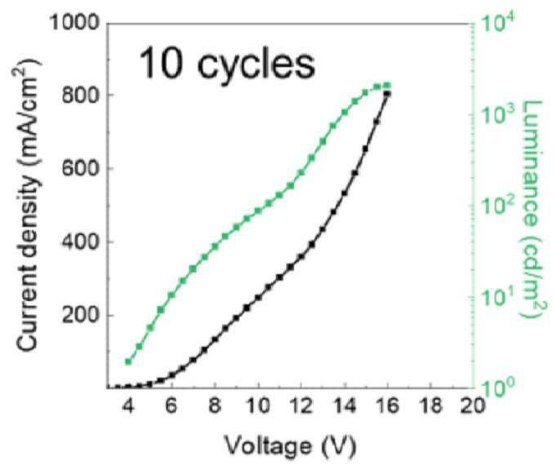
도면53a



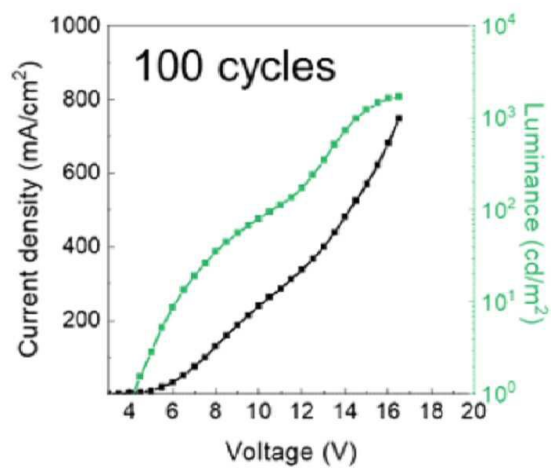
도면53b



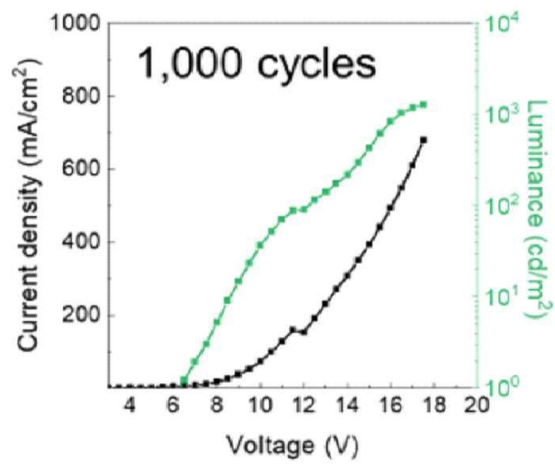
도면53c



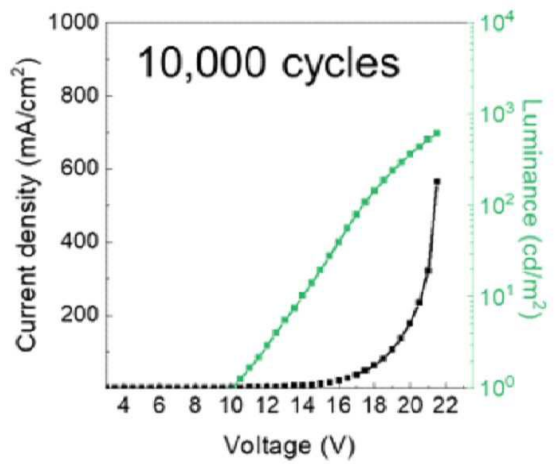
도면53d



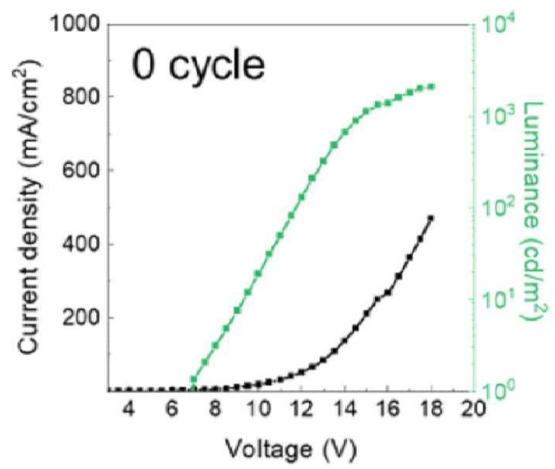
도면53e



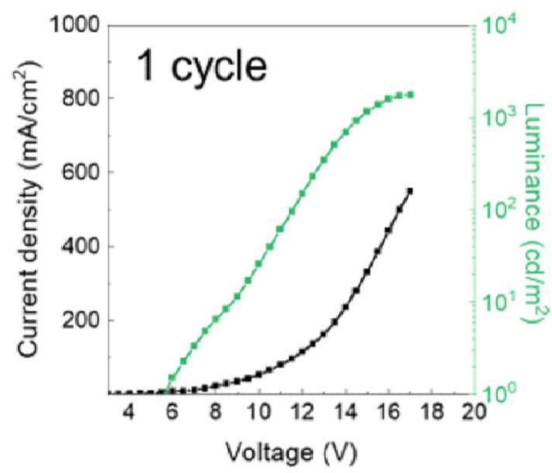
도면53f



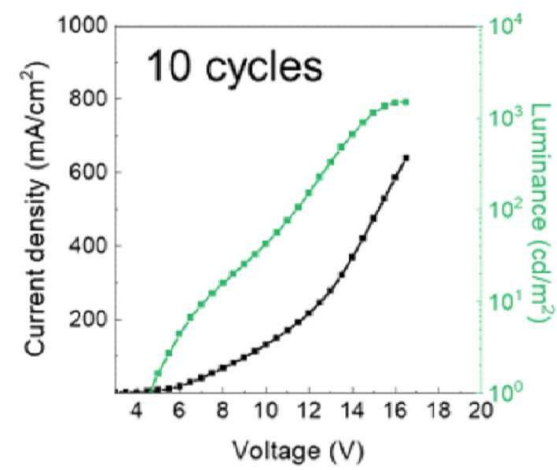
도면54a



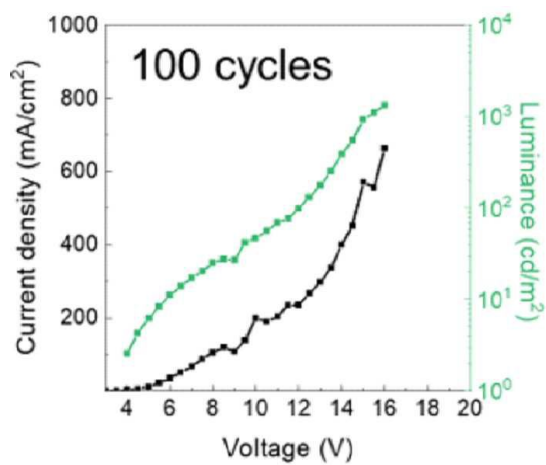
도면54b



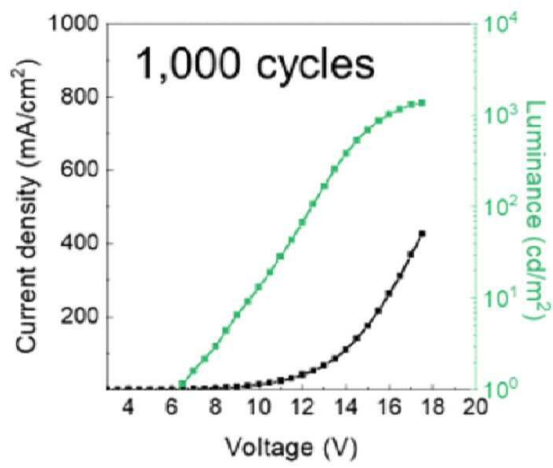
도면54c



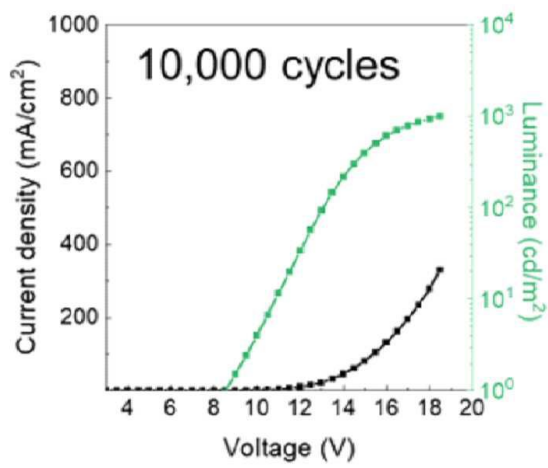
도면54d



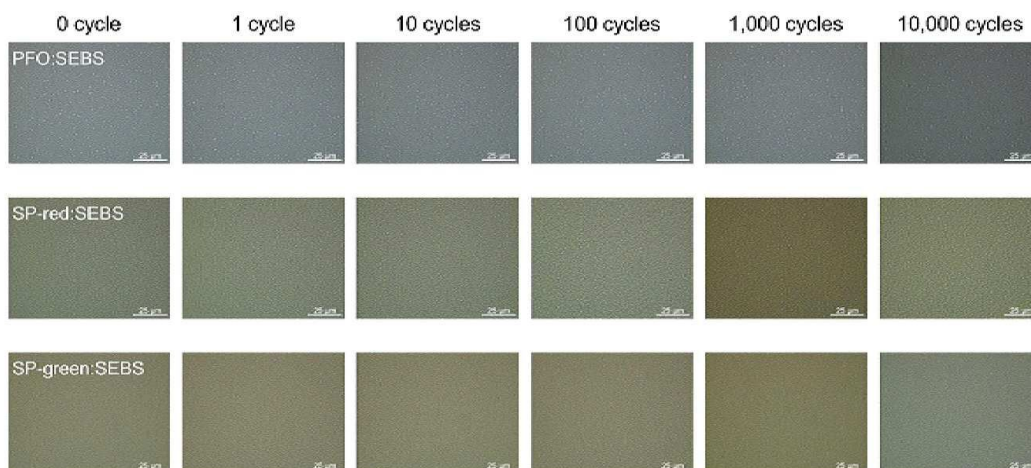
도면54e



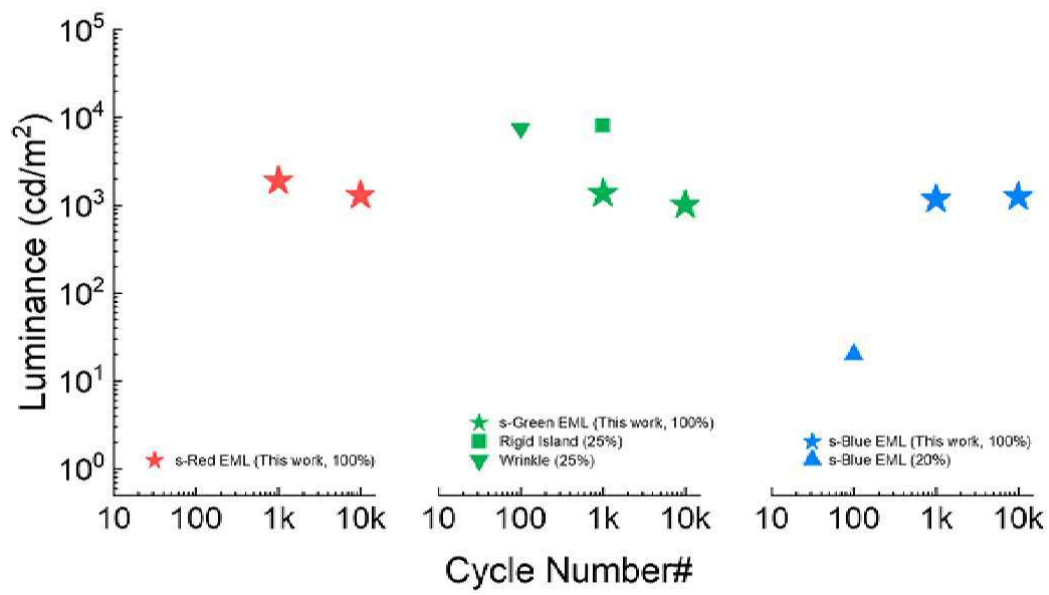
도면54f



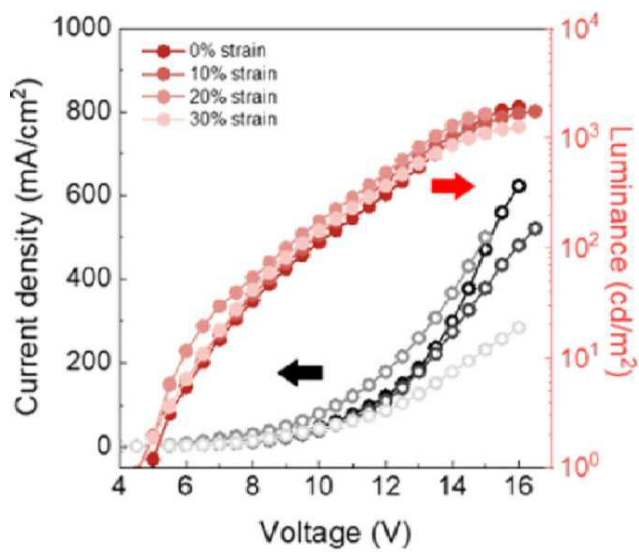
도면55



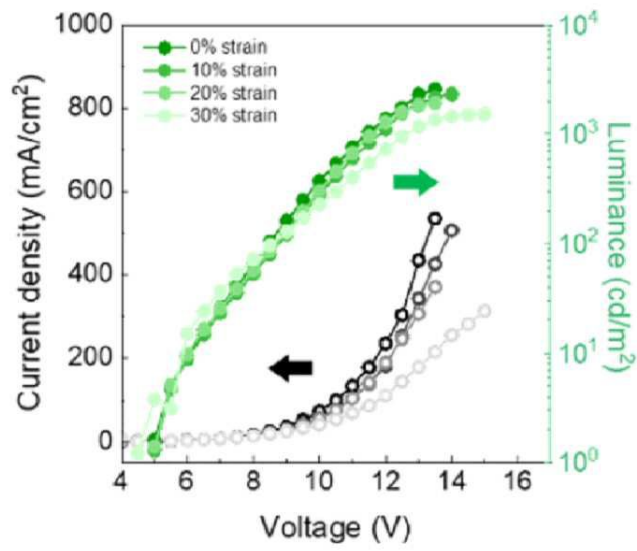
도면56



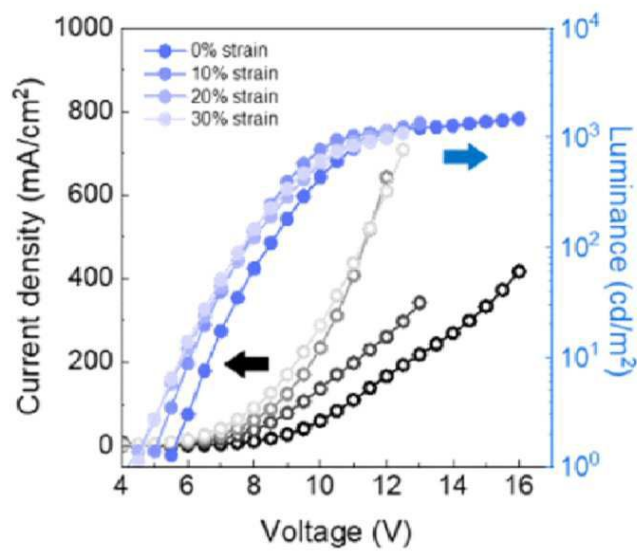
도면57a



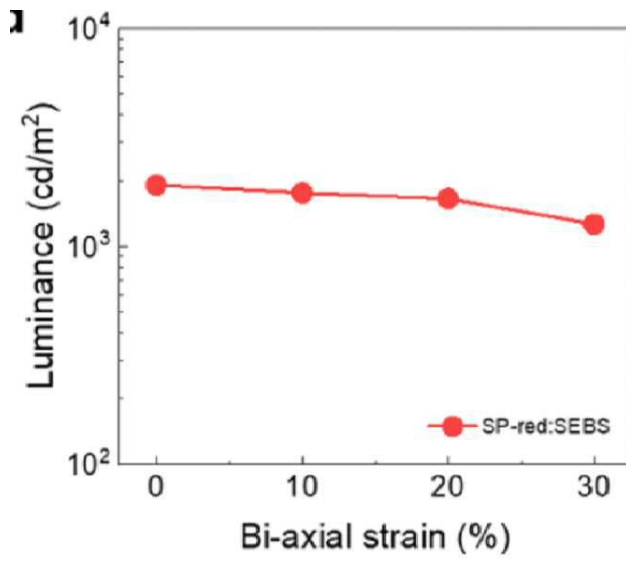
도면57b



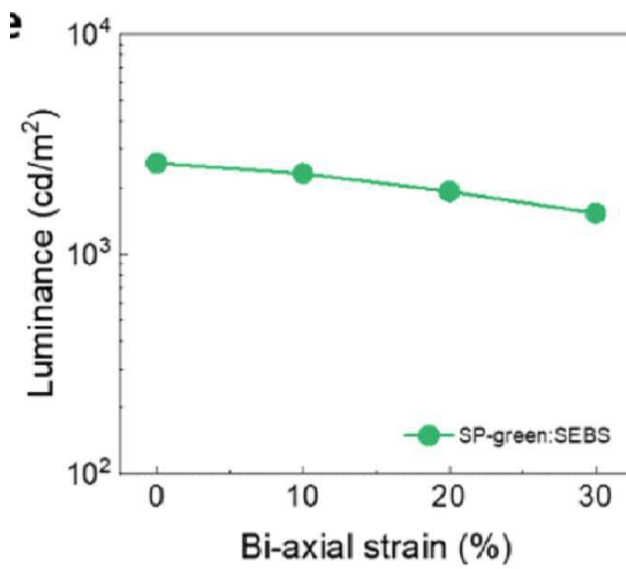
도면57c



도면57d



도면57e



도면57f

