

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0105050
(43) 공개일자 2020년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01B 5/14 (2006.01) H01B 1/02 (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
H05B 3/03 (2006.01) H05B 3/84 (2006.01)
H05B 33/26 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01B 5/14 (2020.05)
C08J 7/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0023642

(22) 출원일자 2019년02월28일

심사청구일자 2019년02월28일

(71) 출원인

부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)

(72) 발명자

김용현

부산광역시 해운대구 센텀동로 26, A동 808호(우
동, 한화꿈에그린센텀)

(74) 대리인

김정수

전체 청구항 수 : 총 14 항

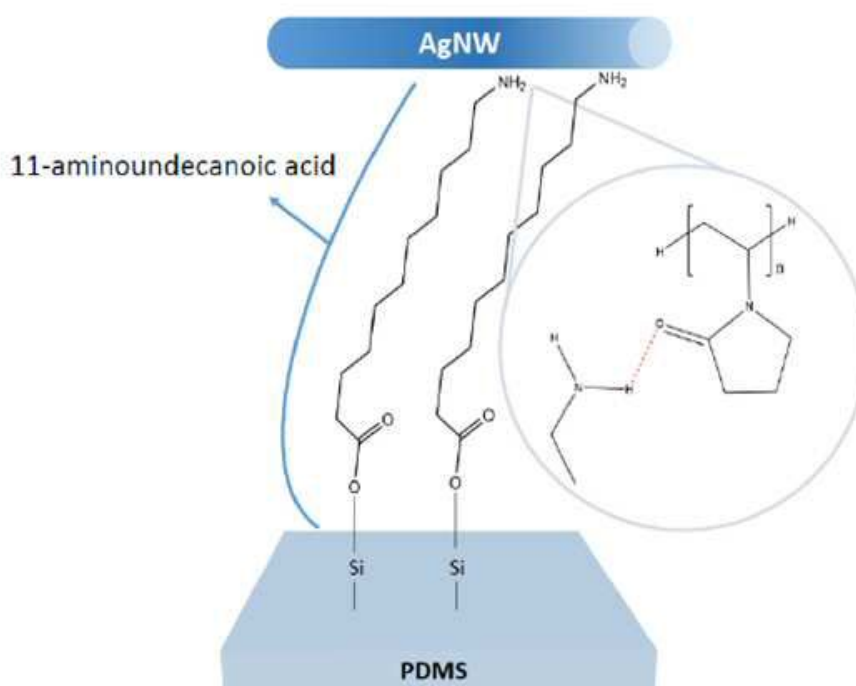
(54) 발명의 명칭 신축성 전극 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 일단에 아민기를 가지는 지방산으로 표면 개질된 신축성 기판; 및 상기 일단에 아민기를 가지는 지방산을 매개로 상기 신축성 기판에 접합된 금속 나노와이어를 포함하는 전도층;을 포함하는 신축성 전극 및 그 제조방법에 대한 것으로서, 본 발명에 따른 신축성 전극은, 일단에 아민기를 가지는 지방산으로 표면 개질한신축성

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



기관과 금속 나노와이어 전도층이 강한 화학 결합을 통해 접합된 구조를 가짐으로써, 종래 기술에 비해 전기적, 광학적, 화학적 안정성이 크게 향상되고 우수한 신축성 및 물리적 특성을 나타내 신축성 고성능 웨어러블 전자 소자 등의 신축성 소자의 구현을 위해 유용하게 사용될 수 있으며, 또한, 본 발명에 따른 신축성 전극 제조방법은 기관 표면처리 방법이 매우 간단하고 저렴하며, 다양한 종류의 신축성 기관(PDMS, 키토산 등)과 전극 소재(금속 나노와이어, 전도성 고분자 등)에 적용이 가능한 고성능 신축성 전극의 구현이 가능한 매우 혁신적인 기술이다.

(52) CPC특허분류

H01B 1/02 (2013.01)

H01B 1/124 (2013.01)

H01B 13/0026 (2013.01)

H05B 3/03 (2018.08)

H05B 3/84 (2013.01)

H05B 33/26 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016R1C1B2012490
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	신진연구자지원사업
연구과제명	미세 구조 기능성 전하이동층의 개발 및 이를 이용한 유기발광다이오드의 광학적,
전기적 특성 동시 향상 기술 연구	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	부경대학교
연구기간	2018.04.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

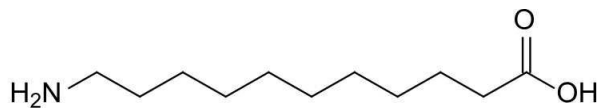
일단에 아민기를 가지는 지방산으로 표면 개질된 신축성 기판; 및

상기 일단에 아민기를 가지는 지방산을 매개로 상기 신축성 기판에 접합된 금속 나노와이어를 포함하는 전도층;을 포함하는 신축성 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 지방산은 하기 화학식으로 표시되는 11-아미노운데카논산(11-Aminoundecanoic acid)인 것을 특징으로 하는 신축성 전극:



청구항 3

제1항에 있어서,

상기 신축성 기판은 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 기판, 키토산(chitosan) 기판, 유리 기판, 플라스틱 기판, 실리콘 기판, 실리콘 옥사이드 기판, 테프론 필름 기판, 사파이어 기판, 질화물 기판, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 신축성 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 플라스틱 기판은 폴리에테르술폰(PES), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌테레프타레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌(PE) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 소재로 이루어진 것을 특징으로 하는 신축성 전극.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 지방산 말단의 카르복실기가 상기 신축성 기판 표면과 공유 결합을 형성하는 것을 특징으로 하는 신축성 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 나노와이어는 Au, Ag, Pt, Al, Cu, Cr, V, Mg, Ti, Sn, Pb, Pd, W, 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 신축성 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 나노와이어가 은 나노와이어이며, 상기 지방산의 아민기에 포함된 수소와 상기 은 나노와이어를 캡핑하는 폴리비닐피롤리돈(PVP)의 카보닐 산소가 수소 결합을 형성하는 것을 특징으로 하는 신축성 전극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전도층 상에 전도성 고분자 코팅층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 신축성 전극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트) (PEDOT:PSS), 폴리에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리p-페닐렌, 폴리p-페닐렌비닐렌, 폴리아세틸렌, 폴리디아세틸렌, 폴리티오펜비닐렌, 폴리플러렌 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 신축성 전극.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리스티렌술포산, 도데실벤젠술포산, 톨루엔술포산, 캄포술포산, 벤젠술포산, 염산 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 도판트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 신축성 전극.

청구항 11

(a) 표면에 히드록시기가 도입된 신축성 기판 표면을, 일단에 아민기를 가지는 지방산으로 개질하는 단계; 및

(b) 금속 나노와이어 분산액을 상기 신축성 기판 상에 코팅해 전도층을 형성하는 단계;를 포함하는 신축성 전극의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 전도층 위에 전도성 고분자 코팅층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 신축성 전극의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 신축성 전극을 포함하는 신축성 소자.

청구항 14

제13항에 있어서,

투명 히터 또는 교류 구동 전계발광 소자인 것을 특징으로 하는 신축성 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 웨어러블 전자 기기 등의 신축성 및 가요성 소자의 전극으로 사용할 수 있는 신축성 전극 및 이의 제조 방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 고성능 신축성 투명 전도성 전극(TCE)은 섬유, 피부 기반 장치 및 웨어러블 장치와 같은 새로운 폼 팩터(form factor)의 장치에 통합할 수 있는 신축성 광전자공학(optoelectronics) 기술의 개발에 매우 필요하다.

[0003] 특히, 최근의 웨어러블 전자 장치 개발은 바이오 피드백(biofeedback)을 수집하거나 디스플레이, 에너지 수확 장치, 전원 공급 장치 또는 개인 열 관리 장치로서 작동할 수 있는 다양한 전자적 구성 요소를 인체에 적용시키 고자 하며, 이를 위해서는 고도의 신축성, 굴곡성 및 생체 적합성 도전체가 대단히 필요하다.

[0004] 한편, 기존의 투명 전도성 전극 소재로서 인듐 주석 산화물(ITO)는 높은 광 투과율과 높은 전기 전도성으로 인

해 유기 발광 다이오드 및 다양한 태양 전지와 같은 광전자 공학에서 가장 일반적으로 사용되는 TCE이다. 그러나, ITO는 고비용, 고유한 취성 및 고온 제조 공정 때문에 신축성 전자 제품에 있어서의 적용이 크게 제한된다.

- [0005] 따라서, 그래핀, 탄소나노튜브, 전도성 고분자, 금속 그리드, 금속 나노 와이어가 ITO를 대체할 대체 TCE로 널리 연구되어 왔다. 그러나, 이들 대체 TCE는 웨어러블 전자 장치에서의 적용을 제한하는 신축성 기판에서의 높은 전기 저항 또는 빈약한 신축성을 포함한 여러 문제점을 여전히 갖고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제10-2014-0090971호(등록일: 2014.07.18)
(특허문헌 0002) 한국 등록특허 제10-0656247호(등록일: 2006.12.05)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 종래 기술과 대비해 전기적, 광학적, 화학적 특성이 현저히 향상된 신축성 전극 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 일단에 아민기를 가지는 지방산으로 표면 개질된 신축성 기판; 및 상기 지방산을 매개로 상기 신축성 기판에 접합된 금속 나노와이어를 포함하는 전도층;을 포함하는 신축성 전극을 제안한다.
- [0009] 상기 지방산은 11-아미노운데카논산(11-Aminoundecanoic acid)인 것을 특징으로 한다.
- [0010] 상기 신축성 기판은 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 기판, 키토산(chitosan) 기판, 유리 기판, 플라스틱 기판, 실리콘 기판, 실리콘 옥사이드 기판, 테프론 필름 기판, 사파이어 기판, 질화물 기판, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다. 이때, 상기 플라스틱 기판은 폴리에테르술폰(PES), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌테레프타레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌(PE) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 소재로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [0011] 상기 지방산 말단의 카르복실기가 상기 신축성 기판 표면과 공유 결합을 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 금속 나노와이어는 Au, Ag, Pt, Al, Cu, Cr, V, Mg, Ti, Sn, Pb, Pd, W, 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 금속 나노와이어가 은 나노와이어이며, 상기 지방산의 아민기에 포함된 수소와 상기 은 나노와이어를 캡핑하는 폴리비닐피롤리돈(PVP)의 카보닐 산소가 수소 결합을 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 상기 신축성 전극은 전도층 상에 전도성 고분자 코팅층을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 코팅층에 포함되는 전도성 고분자는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트) (PEDOT:PSS), 폴리에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리p-페닐렌, 폴리p-페닐렌비닐렌, 폴리아세틸렌, 폴리디아세틸렌, 폴리티오펜비닐렌, 폴리플러렌 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다. 나아가, 상기 전도성 고분자는 폴리스티렌술포산, 도데실벤젠술포산, 톨루엔술포산, 캄포술포산, 벤젠술포산, 염산 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 도판트를 더 포함할 수 있다.
- [0016] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 신축성 전극을 제조하는 방법으로서, (a) 표면에 히드록시기가 도입된 신축성 기판 표면을, 일단에 아민기를 가지는 지방산으로 개질하는 단계; 및 (b) 금속 나노와이어 분산액을 상기 신축성 기판 상에 코팅해 전도층을 형성하는 단계;를 포함하는 신축성 전극의 제조방법을 제안한다.
- [0017] 상기 신축성 전극의 제조방법은 전도층 위에 전도성 고분자 코팅층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로

로 한다.

[0018] 그리고, 본 발명은 발명의 또 다른 측면에서 상기 상기 신축성 전극을 구비하는 소자를 제안하며, 상기 소자는 일례로 투명 히터 또는 교류 구동 전계발광(ACEL) 소자일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 신축성 전극은, 일단에 아민기를 가지는 지방산으로 표면 개질한신축성 기관과 금속 나노와이어 전도층이 강한 화학 결합을 통해 접합된 구조를 가짐으로써, 종래 기술에 비해 전기적, 광학적, 화학적 안정성이 크게 향상되고 우수한 신축성 및 물리적 특성을 나타내 신축성 고성능 웨어러블 전자 소자 등의 신축성 소자의 구현을 위해 유용하게 사용될 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명에 따른 신축성 전극 제조방법은, 기관 표면처리 방법이 매우 간단하고 저렴하며, 다양한 종류의 신축성 기관(PDMS, 키토산 등)과 전극 소재(금속 나노와이어, 전도성 고분자 등)에 적용이 가능한 고성능 신축성 전극의 구현이 가능한 매우 혁신적인 기술이다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본원 실시예 1에서 AgNW와 PDMS 기관 사이에서 11-AA의 화학 결합 형성 메커니즘을 보여주는 모식도이다.

도 2는 본원 실시예 1에서 다양한 농도의 11-AA로 처리한 AgNW (a) 및 c-AgNW (b)의 면저항 및 투과율 측정 결과이다(내삽도는 해당 필름의 사진임).

도 3a는 본원 실시예 1에서 인장 변형 하에서 다양한 농도의 11-AA로 처리된 c-AgNW의 저항 변화를 나타낸 그래프이고, 도 3b는 본원 실시예 1에서 신장 및 굽힘이 가해진 c-AgNW의 사진이며, 도 3c는 본원 실시예 1에서 다양한 인장 변형률로 신장된 0.14 중량% 11-AA로 처리된 c-AgNW의 SEM 이미지이다.

도 4는 본원 실시예 1에서 테이프 테스트의 횟수에 따른 11-AA로 처리 또는 미처리한 AgNW의 저항 변화를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본원 실시예 1에서 AgNW와 c-AgNW에 대한 표준화된 저항의 변화를 나타낸 그래프이다((a: 에탄올 침지, b: 탈이온수 침지, c: 대기 중 노출).

도 6은 본원 실시예 1에서 인가 전압 증가와 시간에 따른 AgNW 및 c-AgNW를 기반으로 하는 STH의 온도 변화를 나타낸 그래프이다(내삽도는 AgNW 및 c-AgNW를 가지는 STH의 동적 온도 제어(dynamic temperature control)를 도시함).

도 7a는 본원 실시예 1에서 다양한 인장 변형률 하에서 c-AgNW를 가지는 STH의 IR 이미지이고, 도 7b는 본원 실시예 1에서 비틀림 및 굽힘 조건 하에서 c-AgNW를 가지는 STH의 사진 및 IR 이미지이며, 도 7c는 본원 실시예 1에서 바이알에 부착된 c-AgNW를 가지는 STH의 사진 및 IR 이미지이다.

도 8a는 본원 실시예 2에서 키토산의 화학 구조식이고, 도 8b는 본원 실시예 2에서 11-aminoundecanoic acid의 화학 구조식이며, 도 8c는 본원 실시예 2에서 AgNW 네트워크와 키토산 박막 사이의 결합 구조의 모식도이다.

도 9a는 본원 실시예 2에서 AgNW의 면저항(단일층)을 나타낸 그래프이고, 도 9b는 본원 실시예 2에서 AgNW(2000rpm, 1층)의 투과율을 나타낸 그래프이고, 도 9c 및 도 9d는 각각 본원 실시예 2에서 11-AA로 처리 및 미처리된 키토산 필름 상의 AgNW(2000rpm, 1층)의 SEM 이미지이며, 도 9e는 본원 실시예 2에서 11-AA 처리된 키토산 필름 상의 AgNW의 면저항 및 투과율을 나타낸 그래프이고, 도 9f는 본원 실시예 2에서 11-AA 처리된 키토산 필름에 3층 AgNW(다양한 스핀 속도로 제조)의 면저항 및 투과율의 거동을 보여주는 그래프이며, 도 9g는 본원 실시예 2에서 11-AA 처리된 키토산 필름 상의 AgNW의 성능 지수 값을 도시한 그래프이고, 도 9h는 본원 실시예 2에서 키토산 박막(빨간색 점선) 위의 3층 AgNW (5000 rpm)의 사진 및 하단의 사진은 다양한 스핀 속도로 제조된 키토산 박막 위의 AgNW의 사진이다.

도 10a는 본원 실시예 2에서 인장 변형률 하에서 11-AA(0.14 중량%)로 처리 또는 미처리한 키토산 필름 상의 AgNW의 저항 변화를 도시한 그래프이고, 도 10b 및 도 10c는 각각 본원 실시예 2에서 스트레칭 사이클 (20% 변형)의 함수로서 필름의 저항 및 투과율 변화를 나타낸 그래프이며, 도 10d는 본원 실시예 2에서 테이프 시험 횟수에 따른 필름의 저항 변화를 나타낸 그래프이고, 도 10e 및 도 10f는 각각 본원 실시예 2에서 에탄올 및 탈이

온수에 침지한 필름의 저항 변화를 나타낸 그래프이다.

도 11a는 본원 실시예 2에서 키토산 박막 위에 제조된 ACEL 장치의 단면 SEM 이미지(스케일 바: 100 μm)이고, 도 11b는 본원 실시예 2에서 ACEL 장치의 휘도(삽입도는 전계 발광 강도 그래프)를 나타낸 그래프이고, 도 11c는 본원 실시예 2에서 다양한 인장 변형률 하에서의 ACEL 장치의 휘도를 나타낸 그래프이고, 도 11d 내지 도 11f는 각각 본원 실시예 2에서 절단, 절단/꼬임 및 굽힘이 가해진 발광하는 ACEL 장치의 사진이다.

도 12a는 본원 실시예 2에서 AgNW/키토산 박막을 기반으로 하는 신축성 투명 히터 장치의 온도 변화를 시간 및 인가 전압의 함수로 나타낸 그래프이고, 도 12b는 본원 실시예 2에서 해당 신축성 투명 히터 장치의 IR 이미지이며, 도 12c는 본원 실시예 2에서 다양한 인장 변형률 하에서의 신축성 투명 히터 장치의 IR 이미지이고, 도 12d는 본원 실시예 2에서 손목과 손가락에 부착된 신축성 투명 히터 장치의 사진 및 IR 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0023] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0024] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0025] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0026] 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0027] **<실시예 1> 11-aminoundecanoic acid(11-AA)으로 개질된 PDMS 기판 상에 은 나노와이어(AgNW) 네트워크를 접합해 이루어지는 신축성 투명 전극의 제조**
- [0028] 신축성 투명 전극은 약 40%의 일정한 습도 및 상온 조건에서 대기 분위기에서 제조되었다. 먼저, PDMS 용액(Sylgard 184, Dow Corning)을 15초 동안 300 rpm에서 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)에 스핀 코팅한 다음 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 40분 동안 어닐링해 신축성 기판을 준비했다. 준비된 PDMS 기판은 15분 동안 산소 플라즈마에 의해 전처리되었다. PDMS의 표면 개질을 위해, 탈이온수에 0.08-0.16 중량%의 농도를 갖는 11-AA 용액(Sigma Aldrich)을 플라즈마 처리된 PDMS 기판에 스핀 코팅하고, 이어서 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분 동안 어닐링시켰다. 0.5 중량% AgNW 수성 분산액(Nanopixys)을 3000rpm으로 PDMS 기판 상에 스핀 코팅하고 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분간 핫 플레이트 상에서 베이킹하였다. AgNW의 평균 길이와 직경은 각각 약 25 μm 와 32nm였다. AgNW/PEDOT:PSS 복합 재료의 제작을 위해 AgNW 필름에 PEDOT:PSS (Clevios FET, Heraeus)를 30초 동안 8000rpm으로 스핀 코팅하고 10분 동안 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 어닐링했다. PDMS 상의 건조 샘플을 PET 지지 기판으로부터 박리시키고 필요한 샘플 크기로 절단하였다. 투명 히터 제작을 위해 알루미늄 테이프를 전원 공급 장치에 연결된 AgNW 또는 AgNW/PEDOT:PSS 복합 전극의 양쪽 가장자리에 부착했다.
- [0029] AgNW는 높은 투과율, 높은 탄성 및 우수한 생체 적합성을 갖는 PDMS 상에 증착된다. 도 1은 각 말단에 카르복실기와 아민기를 가지며 11개의 탄소 원자 사슬이 있는 11-AA를 사용해 향상된 결합 특성을 구현하는 개략적인 메커니즘을 보여준다. 작용기로 인해 11-AA는 층별 자기 조립(layer-by-layer self-assembly)에 의해 나노 입자에 효과적으로 코팅될 수 있다. 그러나, 11-AA는 나노 와이어의 엘라스토머 기판에 대한 접착력을 향상시키기 위한 표면 개질제로 사용된 바 없다. AgNW와 PDMS 기판 사이의 약한 반데르발스 힘 때문에, AgNW 네트워크와 PDMS 표면 사이에 강한 등각성(conformal) 결합을 생성하기 위해서는 표면 처리 단계가 필요하다. 이에, 플라즈마 처리되어 표면에 실라놀기(-Si-OH)가 형성된 PDMS 기판에 11-AA를 도입했다. 11-AA에서 1차 아민(-NH₂)의 작용기는 폴리비닐피롤리돈(PVP)으로 캡핑된 AgNW에 수소 결합을 형성한다. 또한, 11-AA의 카르복실기(COOH)는

PDMS 기관과 강한 공유 결합을 형성한다. 공유 결합의 상호 작용이 반데르발스 힘보다 수십 배 더 높은 것으로 알려져 있기 때문에, 11-AA에 의해 형성된 공유 결합 및 수소 결합은 나노 와이어와 엘라스토머 기관 사이의 접착을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0030] 도 2a는 탈이온수의 11-AA 농도의 함수로서 면저항 및 AgNW 네트워크의 투과율 거동을 보여준다. 11-AA가 없는 기준 샘플(reference sample)은 1.5 ohm/sq의 면저항 및 87.2%의 투과율을 나타내었다. 11-AA의 농도가 증가함에 따라, 투과율은 증가하는 반면 면저항은 감소한다. 최상의 성능을 보이는 AgNW 네트워크는 11-AA 농도가 0.14 중량%일 때 면저항 26.0 ohm/sq 및 투과율 89.6%를 나타낸다. 11-AA에 의해 이와 같이 잘 결합된 AgNW 네트워크는 전기적 및 광학적 특성이 동시에 향상된다. 0.16 중량%의 더 높은 11-AA 농도에서, 투과율은 87.7%로 떨어지고 면저항은 24.6 ohm/sq까지 더 감소한다. PDMS 기관에 잘 결합된 나노 와이어는 와이어-와이어 접촉을 크게 개선하여 면저항을 감소시킨다. 대조적으로, 11-AA로 처리하지 않은 PDMS 기관상의 느슨한 와이어는 필연적으로 와이어-와이어 접촉을 악화시킨다. 11-AA 처리로 향상된 AgNW의 투과율은 잘 분포된 나노 와이어로 인한 혼탁도(haziness) 감소로 인한 것이다.

[0031] 도 2b는 결합된 AgNW - 전도성 PEDOT:PSS 복합 재료(c-AgNW)의 전기 및 광학 특성을 보여준다. 오버 코팅된 PEDOT:PSS는 AgNW 기반 필름의 접착 특성과 화학적 안정성은 물론 후술하는 바와 같이 AgNW 기반 신축성 소자의 열 특성을 향상시킨다. 오버 코팅된 전도성 PEDOT:PSS 필름으로 인해, 면저항이 감소하면서 c-AgNW의 투과율은 AgNW 네트워크에 비해 감소한다. 최상의 성능을 나타내는 c-AgNW 필름은 0.14 중량%의 11-AA 농도에서 81.7 %의 투과율 및 19.9 ohm/sq의 면저항을 나타냈다. AgNW와 c-AgNW의 이러한 수치들은 광전자 소자의 응용 분야에서 탁월한 성능을 보장한다.

[0032] 도 3a는 인장 변형 하에서 11-AA의 농도에 대한 c-AgNW의 저항(R/R_0 , R 은 신장된 상태의 저항, R_0 는 변형 없는 초기 저항)을 도시한다. 필름의 저항은 적변형률과 함께 증가한다. 0.14 중량%의 11-AA 농도를 갖는 c-AgNW는 120%까지 신장되어, R/R_0 단지 1.1배 증가했다. 11-AA 도입된 c-AgNW 네트워크는 11-AA 농도가 증가할 때 저항 증가가 현저하게 억제되는 것으로 나타났다. 이것은 11-AA가 AgNW와 PDMS 기관 사이의 접합을 향상시키고 변형 상태인 전선의 단선을 실질적으로 억제해 전도 경로가 유지되게 한다는 것을 시사한다. 11-AA를 사용함에 따른 이와 같은 뛰어난 신축성은 전기 손실을 최소화하면서 고성능 신축성 전자 소자를 구현하는데 바람직하다. 도 3b는 신장 및 굽힘 조건에서 c-AgNW의 사진을 보여준다. 신축성 전극의 저항 증가는 나노 와이어의 단선과 함께 미세 균열에 의해 발생한다. 11-AA(0.14 중량%)로 처리된 c-AgNW 필름의 균열은 120% 변형에서 관찰되며, 이는 나노 와이어 접합부의 파손을 초래하고 신축성 전극의 도전성을 저하시킨다.

[0033] AgNW와 PDMS 기관 사이의 접착 특성을 조사하기 위해 접착 테이프를 필름 위에 부착했다가 분리하는, 필름에 대한 테이프 부착-분리 테스트를 수행하였다. 도 4는 11-AA 처리 또는 미처리한 AgNW 필름의 상대 저항을 보여준다. 처리되지 않은 AgNW의 저항은 몇 사이클의 테이프 테스트에 걸쳐 현저히 증가하여 AgNW가 PDMS 기관에 잘 접착되지 않았음을 나타냈다. 대조적으로, 11-AA로 처리된 AgNW는 제한된 저항 변화를 보여줘 매우 견고한 특성을 나타냈다. 이러한 결과로부터 11-AA 처리를 사용하여 AgNW/PDMS 필름의 접착 특성을 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0034] 11-AA (0.14 중량%)로 처리한 AgNWs와 c-AgNWs의 화학적 안정성을 다양한 조건에서 살펴보았다. 도 5a는 에탄올에 침지된 전극의 저항 변화를 도시한다. 에탄올에 침지된 AgNW 전극의 저항은 30분의 침지 시간 동안 3.0배 증가하였다. 30분 후 AgNW 네트워크는 지지 기관에서 박리된다. 대조적으로, c-AgNW는 오버코팅된 PEDOT:PSS의 보호 효과에 기인하여 크게 향상된 화학적 안정성을 나타낸다. c-AgNW의 면저항은 60분의 침지 시간 동안 불과 약 1.7배 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 두꺼운 PEDOT:PSS 보호층에 의해 나노 와이어 사이의 상호 연결이 화학 물질의 침투에 대해 효과적으로 보존될 수 있음을 시사한다. 이러한 향상된 안정성은 탈이온수에 담긴 필름 및 대기 중에서 유지된 필름에서도 관찰되었다(도 5b 및 도 5c). AgNW의 저항은 탈이온수 (60분)와 대기 조건 (30일)에서 각각 2.3배와 1.7배 증가한 반면, c-AgNW의 저항은 각각 1.7배와 1.4배 증가할 뿐이었다. c-AgNW는 안정성이 크게 향상되어 웨어러블 전자 기기의 응용 분야에 매우 안정적인 전극으로 사용될 수 있다.

[0035] 신축성 투명 히터(stretchable transparent heater, STH)는 면저항이 각각 26 ohm/sq 및 20 ohm/sq인 AgNW 및 c-AgNW에 의해 구현하였다. STH의 모든 필름은 11-AA(0.14 중량%)를 이용해 화학적으로 처리되었다. 도 6은 DC 전압을 STH에 인가해 60초마다 3V에서 10V로 증가시키면서 측정한 STH의 주열 가열 특성을 나타낸다. 얻어지는 온도는 적용된 전압에 따라 분명히 달라진다. 주어진 전압에서 c-AgNW를 가지는 STH는 AgNW 기반 STH와 비교해 140℃에 달하는 훨씬 높은 온도에 이르렀다. 8V 이상에서 AgNW 기반 STH는 고장난 반면 c-AgNW가 있는 STH는 10V의 높은 전압까지 작동했다. 이러한 결과는 c-AgNW 기반 STH의 오버코팅된 PEDOT:PSS층이 나노 와이어 사이

의 전도 경로를 형성을 향상시키고 고온에서 와이어-와이어 접촉 파괴를 방지한다는 것을 의미한다. 고전압에서 소자의 고장은 고온에 의해 유도된 나노 와이어 접합부의 손상으로 인해 발생한다. 도 6의 내삽도는 5V의 일정한 바이어스 전압 하에서 STH의 작동 안정성을 나타낸다. c-AgNW를 가지는 STH는 반복적인 온-오프 사이클 동안 AgNW를 갖는 STH와 비교해 보다 향상되고 안정된 가열 특성을 나타내며, 이로부터 오버코팅된 PEDOT:PSS가 반복적인 열 응력 하에서 와이어의 손상을 효과적으로 억제함을 알 수 있다.

[0036] 도 7a는 일정한 전압에서 다양한 인장 변형률 하에서의 0.14 중량%의 11-AA로 처리된 c-AgNW를 기반으로 한 STH의 IR 이미지를 도시한다. 45%까지 신장된 c-AgNW를 가진 STH는 뛰어난 신축성과 우수한 필름 온도 분포를 나타낸다. 다양한 변형률이 가해진 모든 필름에서 온도차는 크게 다르지 않았다. 도 7b와 도 7c는 다양한 비틀림 및 굽힘 조건에서 STH의 뛰어난 탄성을 보여준다. STH는 쉽게 비틀어지고 구부러진 표면에 쉽게 부착되어 다양한 폼 팩터에 우수한 컨포멀 성능을 보였다. 또한, 신축성 투명 전극으로 c-AgNW를 결합시킨 신축성 교류 전계 발광 소자는 디스플레이 및 조명 분야 적용에 유망한 성능을 나타낸다.

[0037] 요약하면, 상기와 같이 AgNW 박막의 전기적, 광학적, 기계적 특성은 11-AA의 도입에 의해 나노 와이어와 PDMS 사이에 강한 화학 결합을 형성해 동시에 향상된다. 11-AA로 처리된 투명 전극은 26.0 ohm/sq의 낮은 면저항 및 89.6%의 높은 투과율을 나타냈다. 신축성 AgNW/PEDOT:PSS 박막의 저항 변화는 120% 신장시 약 10%에 불과했다. 또한, 도전성 PEDOT:PSS 필름에 AgNW를 매립하면 오버코팅된 PEDOT:PSS가 필름 내로의 화학 물질 침투를 효과적으로 차단해 화학적 안정성이 크게 향상된다. c-AgNW로 제조된 STH는 훨씬 향상되고 안정화된 주열 발열 성능을 나타낸다. 신축성 소자는 신축, 구부러짐 및 비틀림이 가능한 우수한 탄성 거동을 나타냈다.

[0038] **<실시예 2> 11-aminoundecanoic acid(11-AA)으로 표면 개질된 키토산 기반 상에 은 나노와이어(AgNW) 네트워크를 접합해 이루어지는 신축성 투명 전극의 제조**

[0039] <키토산 박막의 제조>

[0040] 아세트산을 1-3 부피%의 농도로 탈이온수와 혼합한다. 고분자량의 탈아세틸화된 키토산(Sigma Aldrich)을 1-2 중량%의 농도로 아세트산 용액에 용해시키고 1 시간 동안 교반하였다. 이어서, 글리세롤을 용액에 첨가하고(키토산 중 0-40 중량%) 다시 30분 동안 교반하였다. 용액을 5000rpm의 회전 속도로 30분간 원심 분리하여 여과하였다. 용액을 페트리 접시에 붓고 실온에서 건조시켰다.

[0041] <AgNW의 제조>

[0042] 필름은 습도 약 40%인 공기 분위기에서 제조되었다. 모든 11-AA(Sigma Aldrich)가 강한 소수성의 키토산 필름의 표면 개질제로 사용되었다. 11-AA의 제조를 위해, 11-아미노운데카논산을 0.14 중량%의 농도로 탈이온수에 용해시켰다. 11-AA 용액을 플라즈마 처리된 키토산 기반 위에 500rpm의 회전 속도로 10초 동안 스핀 코팅하고, 이어서 100℃에서 10분 동안 어닐링시켰다. AgNW 용액(탈이온수 중 0.3 중량%, Nanopyxis Co., Ltd)을 30초 동안 다양한 스핀 속도로 11-AA 처리된 키토산 기반 상에 스핀 코팅하였다. AgNW 필름은 10분 동안 100℃에서 어닐링되었다.

[0043] <신축성 교류 구동 전계발광(ACEL) 소자 및 신축성 투명 히터 소자의 제조>

[0044] 해당 소자들은 대기 중에서 제조하였다. 3층의 AgNW가 5000rpm의 회전 속도로 11-AA 처리된 키토산 박막에 스핀 코팅되었다. 유전체 층으로서 폴리비닐화비닐리덴(PVDF, Mw = 530,000 g/mol, Sigma Aldrich)을 N,N-디메틸포름아미드(10 부피%)에 용해시키고 AgNW/키토산 필름 상에 스핀 속도 500 rpm로 10초 동안 스핀 코팅하였다. 발광 층으로 사용하는 ZnS를 에틸 셀룰로오스와 혼합하고(ZnS : 에틸 셀룰로오스 = 60 부피% : 40 부피%), PVDF층 상에 1000rpm의 회전 속도로 20초 동안 스핀 코팅 하였다. 참고로, ZnS는 신축성 ACEL에 널리 사용되는 발광 재료이다. 상부 전극으로 AgNW를 1500rpm의 회전 속도로 30 초 동안 스핀 코팅을 통해 ZnS 발광층 위에 이중 코팅하고 100 ℃에서 10분 동안 어닐링했다.

[0045] 신축성 투명 히터 소자 제작을 위해 AgNW를 5000rpm의 회전 속도로 30초 동안 스핀 코팅하여 키토산 필름에 3중 코팅했다. AgNW 전극의 양쪽 가장자리에 알루미늄 테이프를 붙이고 직류 전원에 연결했다.

[0046] 키토산 및 11-AA의 화학 구조가 도 8에 도시되어 있다. 고분자량의 키토산은, 가소제로서 키토산 박막의 신축성을 향상시키는 글리세롤 및 아세트산으로 제조된다. 키토산이 1 중량%로 아세트산 용액에 용해되고 글리세롤이 도입되는(글리세롤 : 키토산 = 0.4 : 1 (중량비)) 경우 신축성 측면에서 가장 우수한 키토산 박막이 얻어진다. 합성된 키토산 박막은 뛰어난 열안정성을 보인다. 키토산 박막의 투과율은 파장 550nm에서 95.1%로서 유리 기반의 투과율(91.0%)보다 훨씬 높다. 키토산 박막은 잔류 고형물이 원심 분리 공정에 의해 완전히 제거됨에 따라

매우 평평한 표면을 나타내며, 두께는 약 18 μm 이다.

[0047] 약한 반데르발스 힘에 의해 의한 AgNW와 강한 소수성인 키토산 기관 사이의 약한 부착성을 극복하기 위해, 표면 개질제로서 11-AA를 도입하였다. AgNWs와 키토산 기관 사이의 결합 메카니즘의 모식도는 도 8c에 도시되어있다. 키토산 박막은 산소 플라즈마로 전처리되어 필름 표면에 -OH 작용기를 형성한다. 11-AA 용액이 플라즈마 처리된 키토산에 스핀 코팅됨에 따라, 11-AA의 1차 아민기(-NH₂)는 나노 와이어를 둘러싸는 폴리비닐피롤리돈(PVP)과 수소 결합을 형성한다. 또한, 11-AA의 카르복실기(COOH)는 키토산 기관과 강한 공유 결합을 형성한다. 11-AA의 1차 아민기와 카르복실기 각각에 의해 유도된 수소 결합 및 공유 결합은 나노 와이어와 키토산 기관 사이의 접착력을 현저하게 향상시킨다.

[0048]

[0049] 도 9a는 11-AA로 처리 또는 미처리된 키토산 기관 상에 제조된 AgNW의 면저항의 거동을 보여준다. 미처리된 키토산 기관 상의 AgNW(2000rpm, 1층)는 강한 소수성을 가지는 키토산 필름 상의 나노 와이어 네트워크의 형성이 잘 이루어지지 않아 3871.6 ohm/sq의 매우 높은 면저항을 나타낸다. 11-AA 처리는 키토산 박막에서 AgNW의 전기적 특성을 크게 향상시켜 면저항을 두 자릿수 크기(two orders of magnitude)만큼 감소시킨다. 11-AA로 처리된 AgNW (2000rpm, 1층)의 면저항은 28.6 ohm/sq이며 이는 유리 기판에 증착된 미처리 AgNW의 표면 저항(113.1 ohm/sq)보다 낮습니다. 11-AA 처리된 키토산 필름에서 제조된 AgNW 네트워크(2000rpm, 1층)는 550nm의 파장에서 97.1%의 초고투과율을 나타낸다. 반면에, 미처리 키토산 필름 또는 유리 기판 상에 증착된 AgNW의 투과율 값은 도 9b에 도시된 바와 같이 불과 90.4%이다. 11-AA 처리된 AgNW의 향상된 전기적 특성은 AgNW와 키토산 필름 사이의 접착을 효과적으로 개선하는 11-AA의 우수한 표면 개질 기능에 기인한다. 도 9c와 도 9d는 11-AA로 처리 또는 미처리된 키토산 박막 위의 AgNW의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 보여준다. 11-AA 처리가 키토산 기관 상의 나노 와이어의 혼탁도(haziness)를 감소시킬 수 있음이 관찰된다.

[0050] 도 9e는 다양한 스핀 속도 및 AgNW 층 개수로 제조된 키토산 박막 상의 AgNW의 전기적 및 광학적 특성을 보여준다. 면저항 및 투과율은 예상대로 회전 속도가 감소함에 따라 감소한다. 1000 rpm의 스핀 속도로 제조된 필름이 49.6%의 투과율과 함께 4.0 ohm/sq의 최저 면저항을 나타내는 것으로 관찰된다. 도 9f는 서로 다른 스핀 속도로 제조된 3층 AgNW에 대한 전기적 및 광학적 특성의 거동을 보여주며, 이로부터 관찰되는 특성은 AgNW의 피복률(coverage)과 잘 일치한다. 최적의 전기적 및 광학적 조건을 찾기 위해 AgNW의 성능 지수(figure of merit, FoM)를 계산했다(도 9g).

$$FoM = \frac{T^{10}}{R_s}$$

[0051]

[0052] 여기서, T는 파장 550nm에서의 투과율이고, R_s는 면저항이다. 12.2 ohm/sq의 면저항 및 88.9%의 투과율을 가지는 AgNW 필름(5000rpm, 3층)이 0.0254 /ohm의 최고의 FoM을 가진 것으로 나타났다.

[0053] 도 10a는 인장 변형 하에서 AgNW/키토산 박막에 대한 저항의 상대적 변화를 도시한 것이다. 0.14 중량%의 농도로 아세트산에 용해된 11-AA로 처리된 AgNW/키토산 필름은 90%까지 신장될 때 단지 3.1배의 저항 증가를 나타낸다. 이와는 대조적으로, 처리되지 않은 필름은 90% 변형률 하에서 6.9 배의 저항 증가를 나타낸다. 그리고, 키토산 필름이 90% 이상 변형될 때 찢어진다는 것이 관찰되었다. 11-AA의 도입은 또한 20% 변형률의 수회의 스트레칭 사이클 후에 저항 및 투과율 변화를 현저히 감소시켰다(도 10b 및 도 10c). 또한, 테이프 부착-분리 시험을 수행하여 필름의 접착 특성을 조사했다(도 10d). 11-AA로 처리된 AgNW/키토산 필름은 저항 변화가 적은 매우 견고한 특성을 나타낸다. 또한, 에탄올과 탈이온수에 침지된 AgNW/키토산 박막의 화학적 안정성을 조사했다(도 10e와 도 10f). 11-AA 처리는 AgNW/키토산 필름의 향상된 접착 특성으로 인해 필름의 뛰어난 화학적 안정성을 가져온다. 11-AA로 처리한 필름은 크게 향상된 신축성 및 화학적 안정성을 가져 웨어러블 소자 및 신축성 소자 개발을 위한 매우 견고한 신축성 전극으로서 유망하다.

[0054]

[0055] 신축성 투명 전도체로 11-AA(0.14 중량%) 처리된 AgNW/키토산 필름을 기반으로 하는 신축성 ACEL 소자를 시연하였다. 가장 높은 FoM 값을 갖는 AgNW가 소자에 사용된다. AgNW/키토산 필름을 기반으로 한 ACEL 소자의 두께는 도 11a에 나타낸 것처럼 기관의 두께를 포함하여 약 160 μm 에 불과하다는 것을 알 수 있다. 498nm에서 발광 스펙트럼으로 300V의 전압에서 114.78 cd/m²의 최대 휘도를 얻었다(도 11b). 도 11c는 신축성 ACEL 소자의 변형률

의존 특성을 보여준다. ACEL 소자의 휘도는 변형률이 30%에 도달할 때까지 24.49 cd/m^2 에서 23.91 cd/m^2 로 약간 떨어지며 매우 안정적인 발광 성능을 보여준다. ACEL 소자는 성능 저하 없이 절단, 신장, 구부림 및 꼬임이 가능하여 뛰어난 탄성 거동을 보여준다(도 11d 내지 도 11f). 인간 피부는 약 15%의 인장 변형률까지 선형 탄성 거동을 나타내기 때문에, 본 발명에 따른 소자의 우수한 신축성은 인간의 피부에의 신축성 전자 소자의 실용적인 적용에 유망하다.

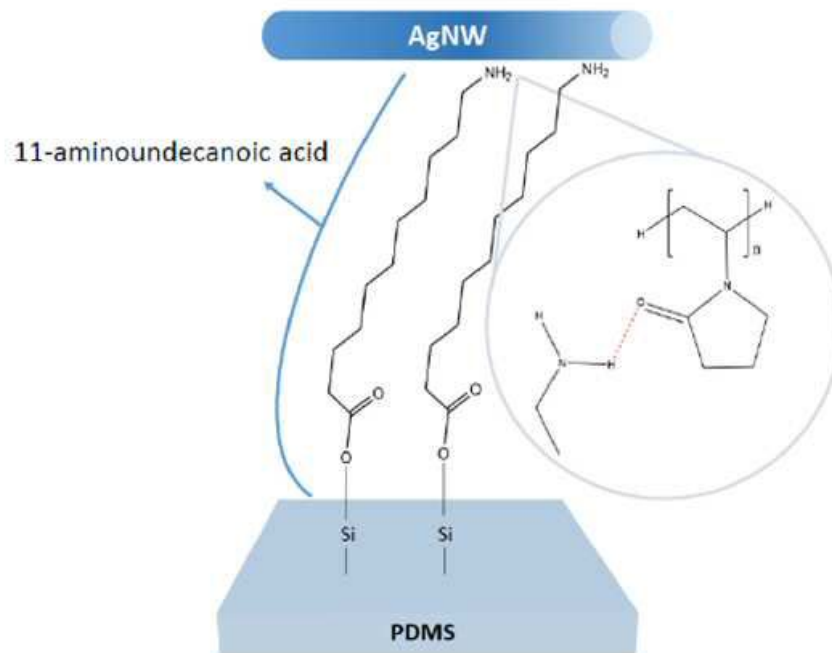
[0056] 또한, 11-AA(0.14 중량%)로 처리된 AgNW/키토산 필름을 기반으로 부드럽고 신축성 있는 투명 히터(두께 $18 \mu\text{m}$)를 개발했다. 도 12a는 70초의 작동 시간 동안 주열(Joule) 열에 의해 작동되는 AgNW/키토산 히터의 온도 변화를 인가된 직류 전압의 함수로서 도시한 것이다. 온도 변화의 구배(gradient)는 9V의 전압을 적용한 소자를 제외하고 히터의 전력 소비에 따라 달라진다. 전압이 7V일 때 166.5°C 의 최고 온도가 나타난다. AgNW 네트워크는 9V의 전압에서 파손되었다. 대응하는 온도 분포가 도 12b에 도시되어 있다. 도 12c는 일정한 전압에서의 다양한 인장 변형 하에서의 AgNW/키토산 히터의 적외선(IR) 이미지를 도시한다. 40%까지 신장된 AgNW/키토산 히터는 균일한 온도 분포와 함께 뛰어난 신축성을 나타낸다. 손목과 손가락에 대한 히터 적용은 도 12d에 도시되어 있다. 다양한 굽힘 조건에서 균일한 온도 분포가 관찰된다. AgNW/키토산 히터는 인간의 피부에 쉽게 부착되어 다양한 폼 팩터(form factor)에 우수한 컨포멀 성능을 보여준다. 신축성 AgNW/키토산 투명 전도체는 인체에 생체 적합성 웨어러블 전자 소자를 사용할 때 유용할 수 있다.

[0057] 요약하면, AgNW/키토산 생체 고분자를 기반으로 하는 매우 견고하고 신축성 있는 투명 전도성 전극을 입증한다. 유기 표면 개질제 11-AA는 나노 와이어와 키토산 필름 사이에 강한 화학 결합을 유도하여 접착 특성을 크게 향상시킨다. 표면 기능화된 AgNW/키토산 박막은 12.2 ohm/sq 의 낮은 면저항과 88.9%의 높은 투과율을 보여준다. 11-AA의 도입은 신축성 AgNW/키토산 필름의 화학적 안정성 뿐만 아니라 전기적, 기계적 특성을 동시에 향상시키며 특히 면저항을 2자릿수 크기 만큼 감소시킨다. 또한 신축성 ACEL 및 히터 소자는 화학적으로 개질된 AgNW/키토산 필름으로 성공적으로 구현된다. 이들 소자는 성능 저하없이 절단, 구부림 및 꼬임이 가능한 뛰어난 탄성 거동을 보여준다. AgNW/키토산 필름의 뛰어난 신축성과 생체 적합성은 피부와 견고한 접촉을 형성하여 피부 장착형 디스플레이 및 히터 소자를 쉽게 구현할 수 있다.

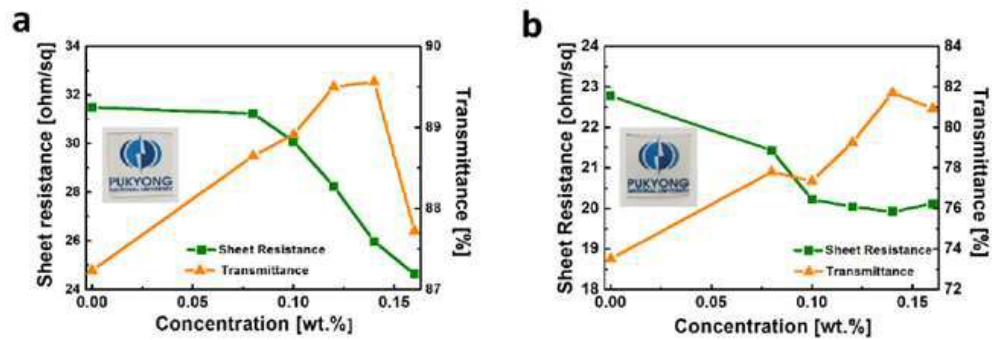
[0058] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

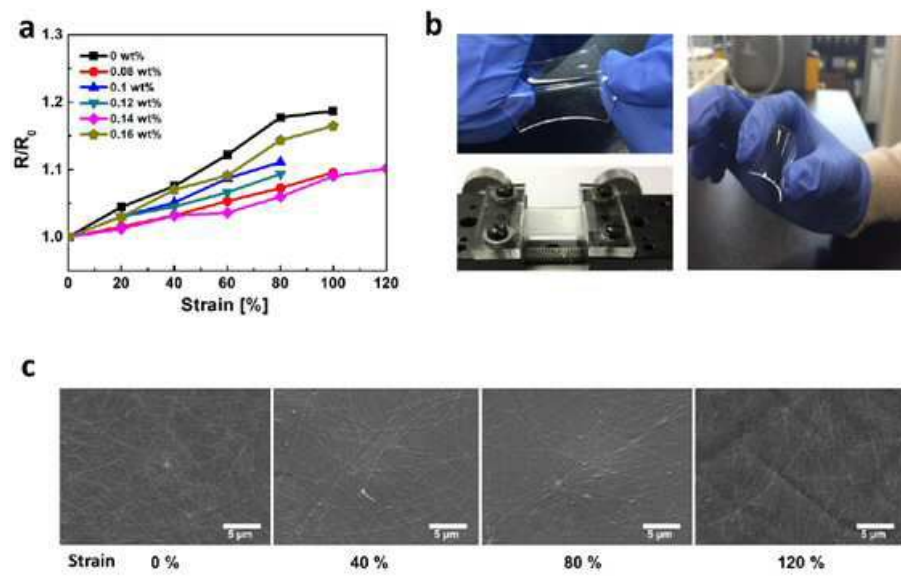
도면1



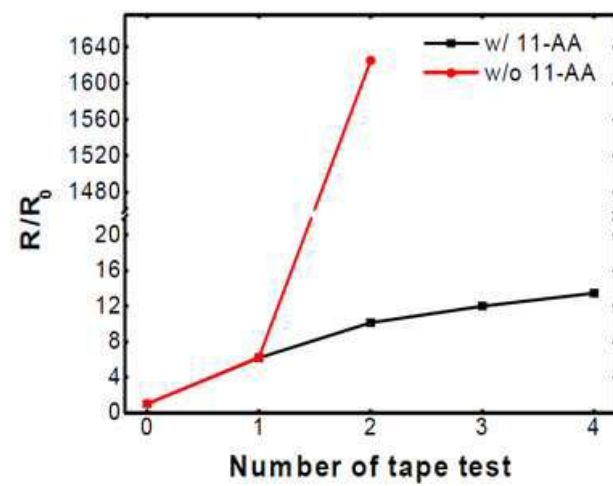
도면2



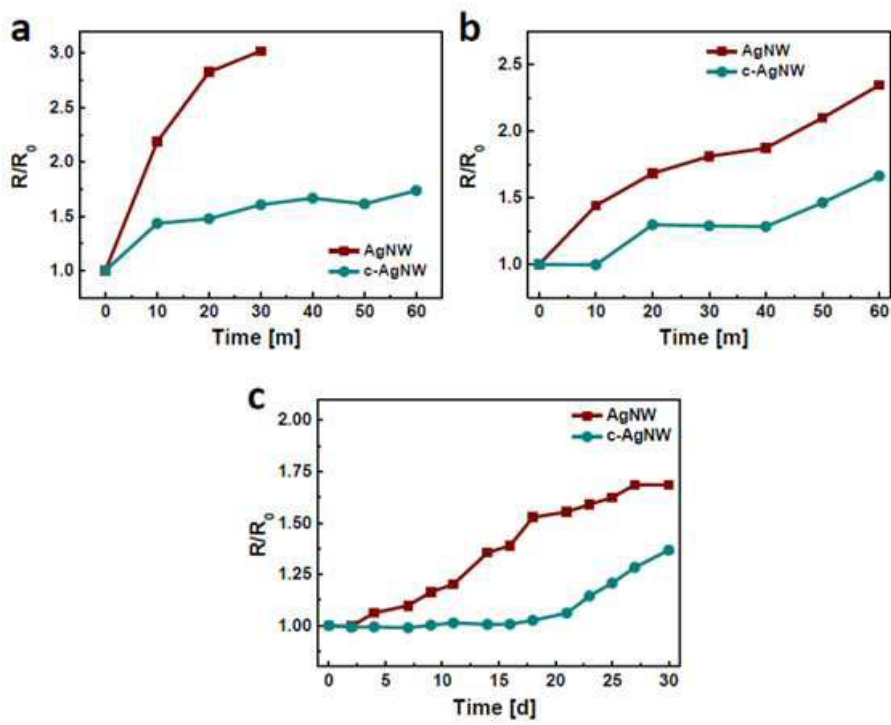
도면3



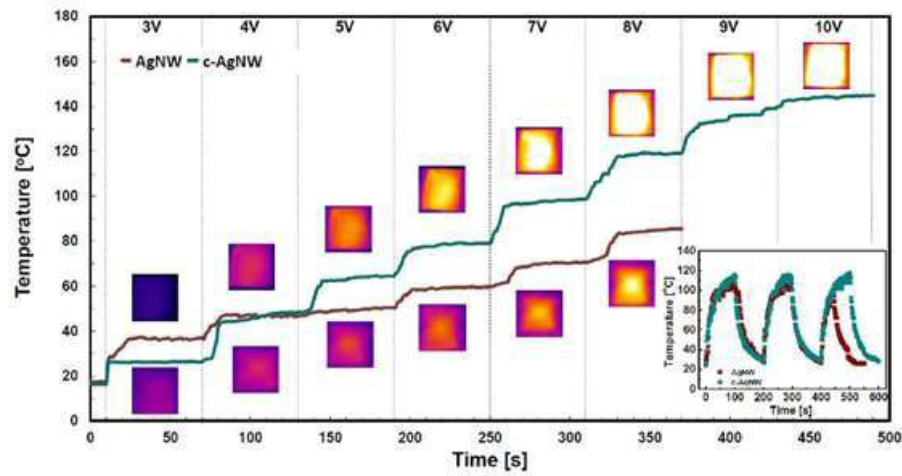
도면4



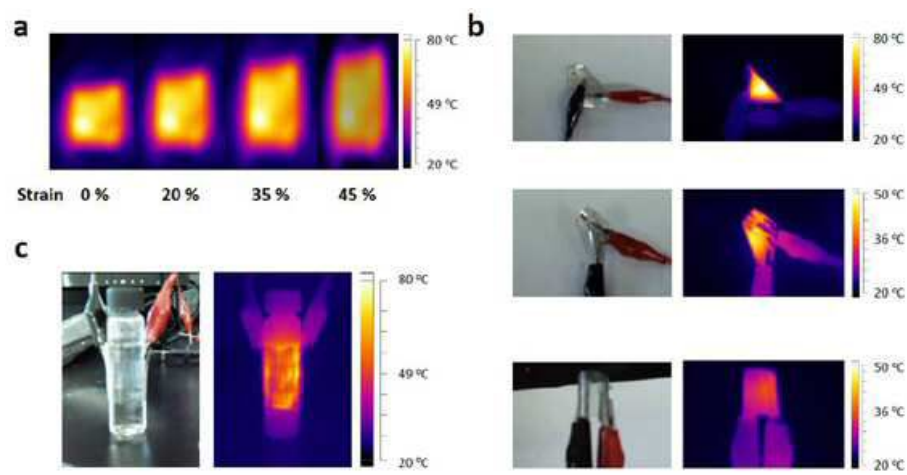
도면5



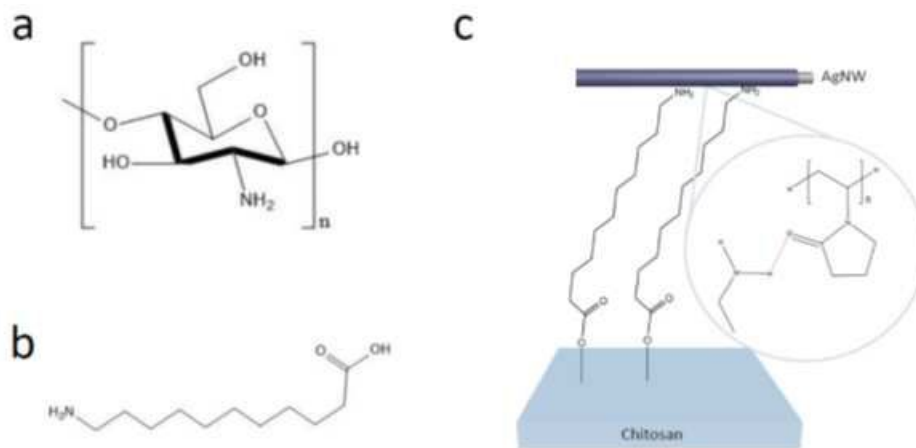
도면6



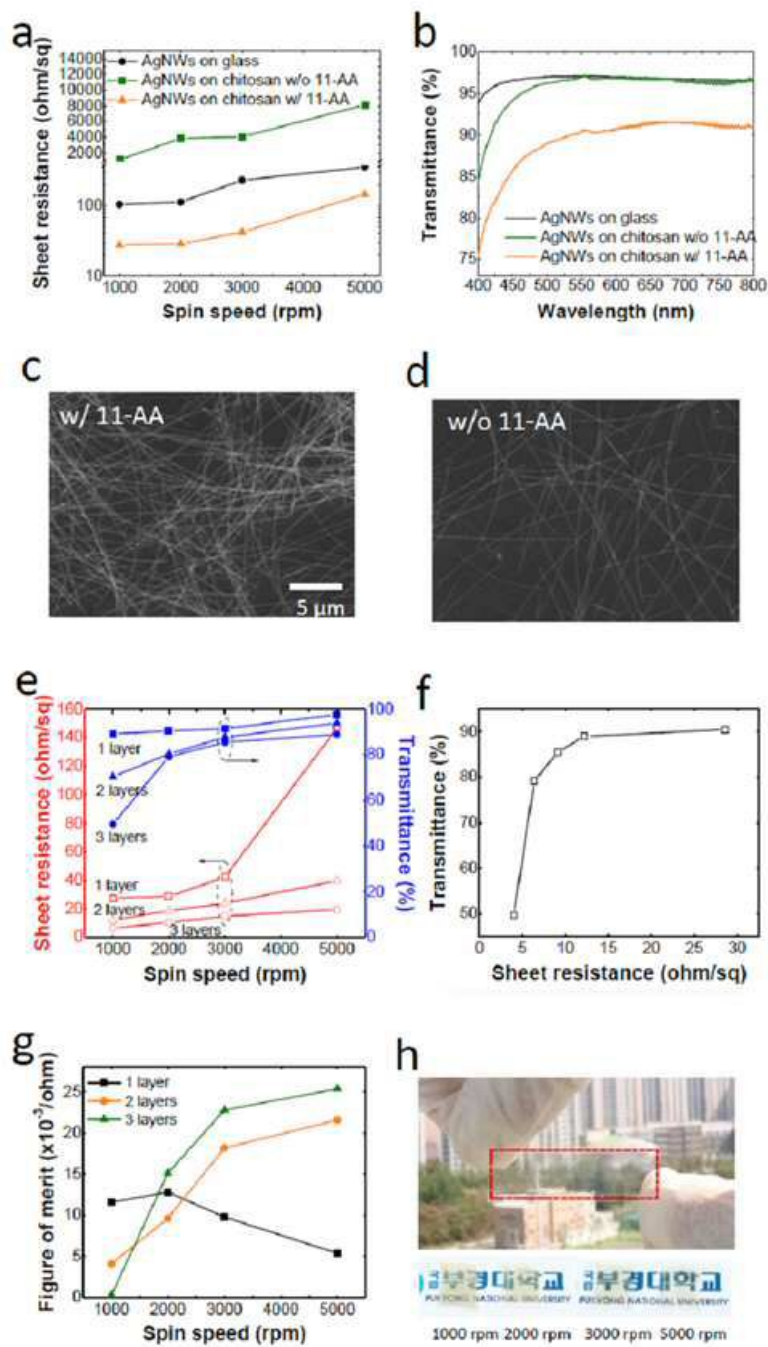
도면7



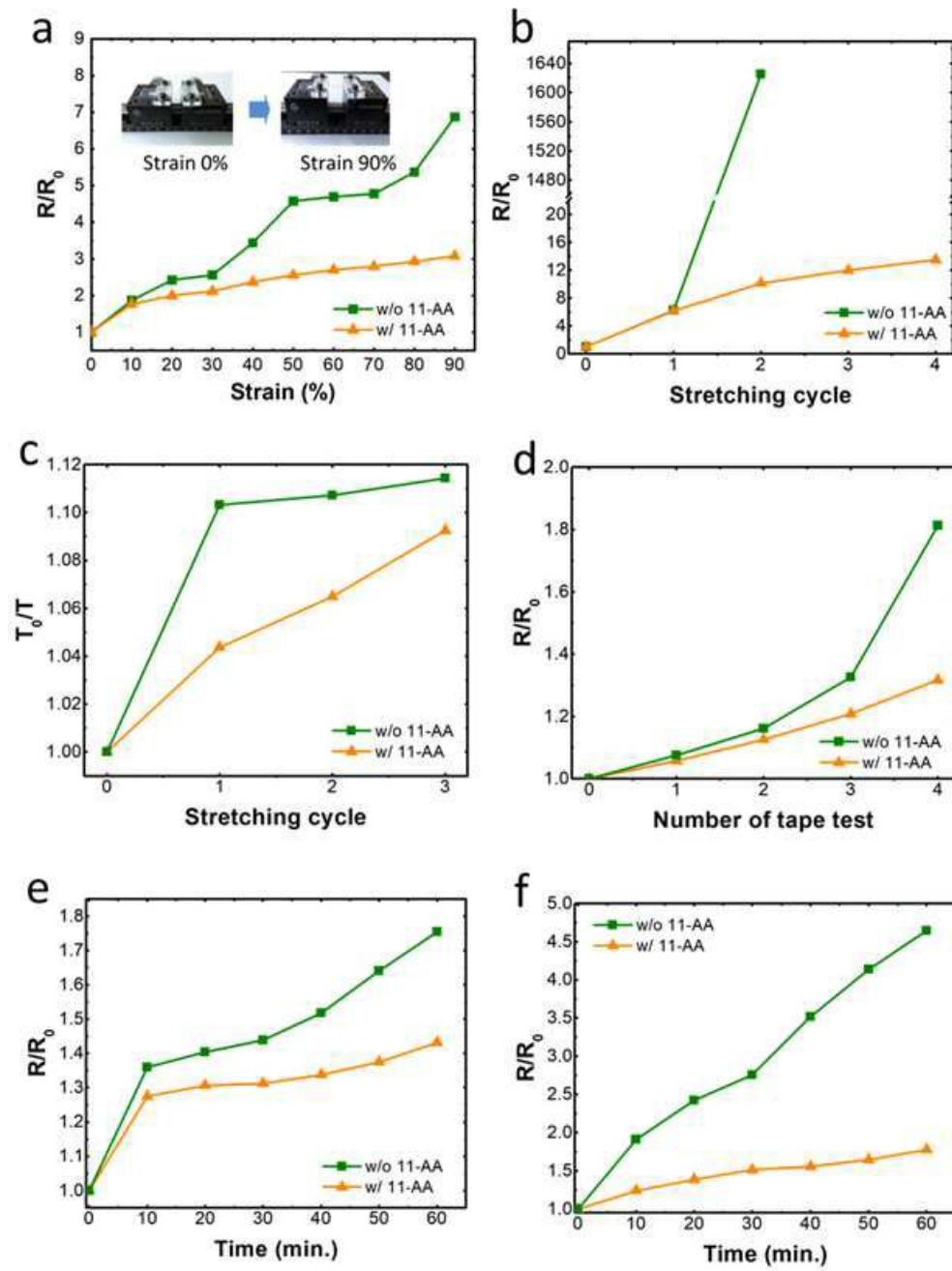
도면8



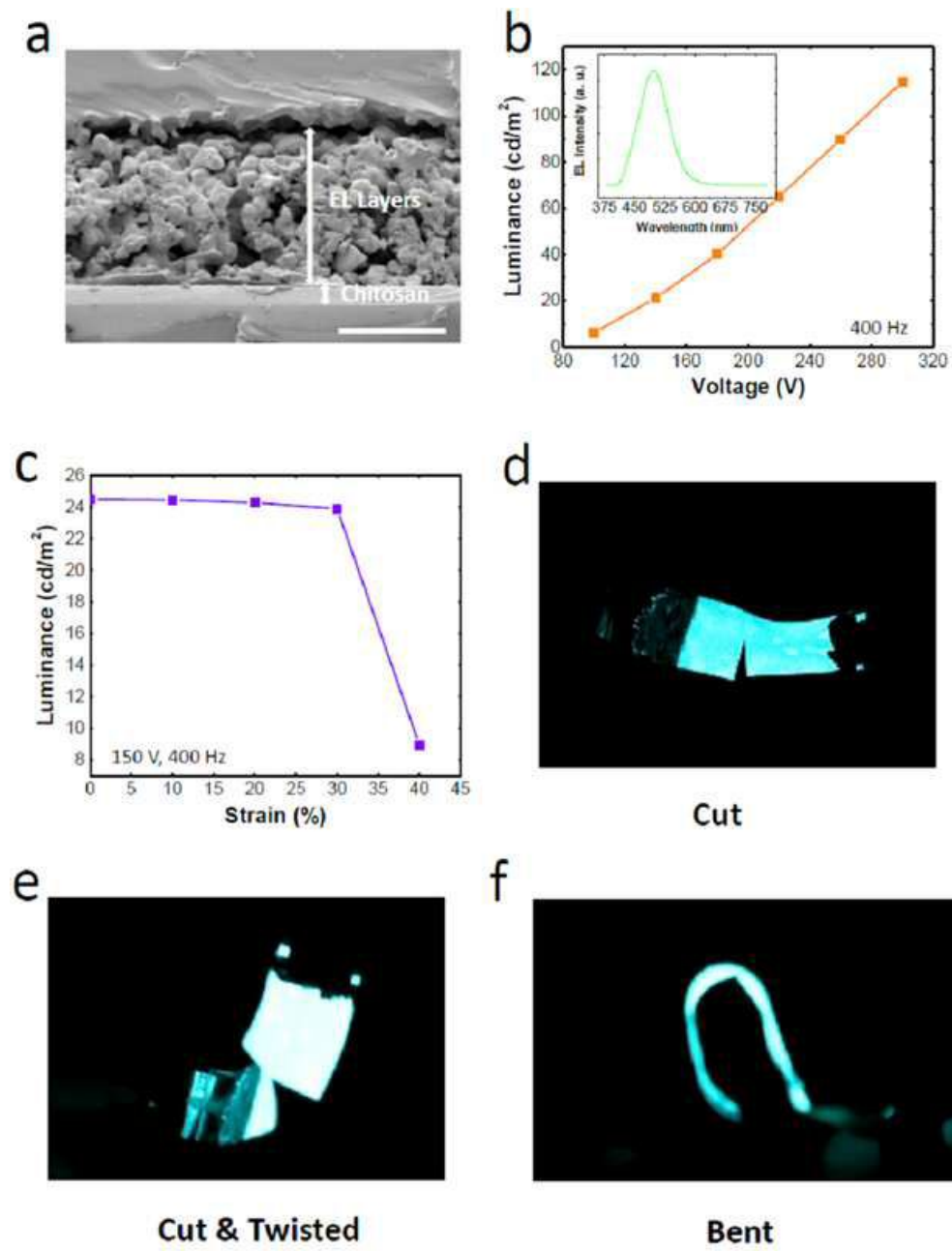
도면9



도면10



도면11



도면12

