



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월26일

(11) 등록번호 10-2293405

(24) 등록일자 2021년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/50 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/56 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/5012 (2013.01)

H01L 27/32 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0022093

(22) 출원일자 2020년02월24일

심사청구일자 2020년02월24일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130074815 A*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박진우

서울특별시 서초구 서초중앙로 188 아크로비스타 A동 2207호

김진훈

경기도 성남시 중원구 자혜로17번길 16 현대아파트

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 8 항

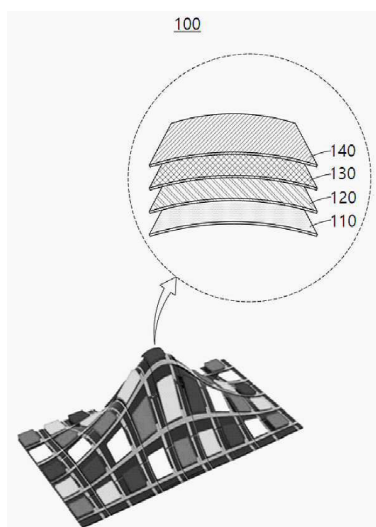
심사관 : 박광복

(54) 발명의 명칭 스트레처블 발광소재를 이용한 유기전계 발광소자 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 스트레처블 유기전계 발광소자 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 스트레처블 유기전계 발광소자는 스트레처블 FET(field effect transistor)를 포함하는 스트레처블 구동부 및 상기 스트레처블 구동부 상에 신축성 소재를 포함하는 스트레처블 발광부를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0097 (2013.01)
H01L 51/5048 (2013.01)
H01L 51/56 (2013.01)
H01L 2251/5338 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170086613 A*
KR1020180136652 A*
KR1020190108389 A*
KR102077534 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

스트레처블 FET(field effect transistor)를 포함하는 스트레처블 구동부 및 상기 스트레처블 구동부 상에 신축성 소재를 포함하는 스트레처블 발광부를 포함하고,

상기 스트레처블 발광부는,

전도성 고분자를 포함하는 스트레처블 정공 수송층(hole transport layer; HTL);

상기 스트레처블 정공 수송층 상에 형성되고, 발광성 물질을 포함하는 스트레처블 발광층(emission layer, EML);

상기 스트레처블 발광층 상에 형성되고, 금속산화물 나노입자(nanoparticle)를 포함하는 스트레처블 전자 수송층(electron transport layer; ETL); 및

상기 스트레처블 전자 수송층 상에 형성되고, 나노와이어를 포함하는 스트레처블 양극(cathode); 을 포함하며,

상기 스트레처블 정공 수송층은,

비이온성 계면활성제 및 전도성 고분자 나노파이버를 포함하는 것을 특징으로 하는, 스트레처블 유기전계 발광소자.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 스트레처블 발광층은,

신축성 고분자 및 가소제로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘의 조합과 발광성 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는, 스트레처블 유기전계 발광소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 발광성 물질은 형광성 고분자, 형광성 화합물, 인광성 고분자 및 인광성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하고,

상기 신축성 고분자는 폴리부타디엔(polybutadiene) 계의 고무, 실리콘(silicone) 계의 고무 및 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide) 계의 고무로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하고,

상기 가소제는 비이온성 계면활성제인, 스트레처블 유기전계 발광소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 스트레처블 전자 수송층은,

n-타입(n-type) 반도체 금속산화물 나노입자 및 n-타입 도펀트로 도핑된 아민계의 고분자를 포함하는, 스트레처

블 유기전계 발광소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 스트레처블 구동부는,

상기 스트레처블 FET, 스트레처블 비트라인(bit-line) 및 스트레처블 음극(anode)을 구비하여, 상기 스트레처블 발광부의 각 픽셀별로 온/오프(on/off) 동작을 제어하는 것을 특징으로 하는, 스트레처블 유기전계 발광소자.

청구항 8

스트레처블 FET(field effect transistor)를 포함하는 스트레처블 구동부를 형성하는 단계; 및

상기 스트레처블 구동부 상에 신축성 소재를 포함하는 스트레처블 발광부를 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 스트레처블 발광부를 형성하는 단계는,

전도성 고분자를 포함하는 스트레처블 정공 수송층(hole transport layer; HTL)을 형성하는 단계;

상기 스트레처블 정공 수송층 상에 발광성 물질을 포함하는 스트레처블 발광층(emission layer, EML)을 형성하는 단계;

상기 스트레처블 발광층 상에 금속산화물 나노입자(nanoparticle)를 포함하는 스트레처블 전자 수송층(electron transport layer; ETL)을 형성하는 단계; 및

상기 스트레처블 전자 수송층 상에 나노와이어를 포함하는 스트레처블 양극(cathode)을 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 스트레처블 정공 수송층을 형성하는 단계는,

상기 전도성 고분자를 포함하는 용액 내부에 기설정된 중량비의 비이온성 계면활성제를 첨가하여, 상기 전도성 고분자의 구조를 나노파이버 구조로 변경시키는 것을 특징으로 하는, 스트레처블 유기전계 발광소자의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 스트레처블 발광층을 형성하는 단계는,

상기 발광성 물질에 신축성 고분자 및 가소제로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 두개의 물질을 혼합하여 상기 스트레처블 발광층을 형성하는 것을 특징으로 하는, 스트레처블 유기전계 발광소자의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 스트레처블 전자 수송층을 형성하는 단계는,

n-타입(n-type) 반도체 금속산화물 나노입자 층을 형성하는 단계, 및 n-타입 도펀트로 도핑된 아민계의 고분자 층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 스트레처블 유기전계 발광소자의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 스트레처블 유기전계 발광소자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 스트레처블 발광소재를 이용하여 스트레처블 유기전계 발광소자를 구현하는 기술적 사상에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 현재 스트레처블 디스플레이(stretchable display)에 적용되는 발광소자는 구조제어를 통해 제작되고 있다.
- [0003] 구체적으로, 발광소자는 리지드(rigid)한 기판 상에서 제작된 소자를 동일하게 사용하고 소자의 밀도를 낮게 하며 소자간에 구불구불한(serpentine) 형태의 배선(interconnect)을 형성하는 “island interconnect” 방법과, 프리 스트레인(pre-strain)을 가한 기판 상에 제작된 소자를 전사한 후 스트레인을 제거하여 벌킹(buckling)을 만들어 소자에 신축성을 부여하는 “mechanical buckling” 방법을 통해 제작되고 있다.
- [0004] 상술한 두가지 방법은 기존에 사용되고 있는 소자들을 그대로 사용하면서 신축성을 부여할 수 있다는 장점이 있으나, “island interconnect” 방법의 경우, 소자의 밀도가 낮아지며 공정이 매우 복잡해지는 단점이 있으며, “mechanical buckling” 방법의 경우, 전사를 해야 하기 때문에, 대면적화가 어렵고, 프리 스트레인을 가한 방향으로 신축성이 있지만, 이에 수직인 방향으로 신축성이 거의 없어 여러 방향으로 신축성을 구비할 수 없다는 단점이 존재한다.
- [0005] 한편, 상술한 단점을 해결하기 위하여 투명 폴리우레탄 기판에 은 나노와이어(Ag nanowire) 기반의 양극과 음극을 형성하는 방법이 제안되었다. 그러나, 이 방법은 소자의 구동전압이 매우 높으며, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층에 대한 신축성을 고려하지 않아 스트레처블 유기전계 발광소자의 제조에 적용하기에는 다소 무리가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-1912036호, "투명전극 및 그의 제조방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 스트레처블 구동부 상에 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 양극 모두를 신축성 있는 소재로 형성하는 스트레처블 발광부를 구비하여, 스트레처블 영상을 구현할 수 있는 유기전계 발광소자 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 또한, 본 발명의 다른 목적은 용액 공정이 가능하고, 낮은 전압에서 대면적화가 가능한 유기전계 발광소자 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명에 따른 스트레처블 유기전계 발광소자는 스트레처블 FET(field effect transistor)를 포함하는 스트레처블 구동부 및 상기 스트레처블 구동부 상에 신축성 소재를 포함하는 스트레처블 발광부를 포함한다.
- [0010] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 발광부는 전도성 고분자를 포함하는 스트레처블 정공 수송층(hole transport layer; HTL); 상기 스트레처블 정공 수송층 상에 형성되고, 발광성 물질을 포함하는 스트레처블 발광층(emission layer, EML); 상기 스트레처블 발광층 상에 형성되고, 금속산화물 나노입자(nanoparticle)를 포함하는 스트레처블 전자 수송층(electron transport layer; ETL); 및 상기 스트레처블 전자 수송층 상에 형성되고, 나노와이어를 포함하는 스트레처블 양극(cathode); 을 포함하는 것일 수 있다.
- [0011] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 정공 수송층은 비이온성 계면활성제 및 전도성 고분자 나노파이버 등을 포함할 수 있다.
- [0012] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 발광층은 신축성 고분자 및 가소제로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는

들의 조합과 발광성 물질을 포함할 수 있다.

- [0013] 일측에 따르면, 상기 발광성 물질은 형광성 고분자, 형광성 화합물, 인광성 고분자 및 인광성 화합물 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하고, 상기 신축성 고분자는 폴리부타디엔(polybutadiene)계의 고무, 실리콘(silicone)계의 고무 및 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide)계의 고무 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하고, 상기 가소제는 비이온성 계면활성제일 수 있다.
- [0014] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 전자 수송층은 n-타입(n-type) 반도체 금속산화물 나노입자 및 n-타입 도펀트로 도핑된 아민계의 고분자를 포함할 수 있다.
- [0015] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 구동부는 상기 스트레처블 FET, 스트레처블 비트라인(bit-line) 및 스트레처블 음극(anode)을 구비하여, 상기 스트레처블 발광부의 각 픽셀별로 온/오프(on/off) 동작을 제어할 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따른 스트레처블 유기전계 발광소자의 제조방법은 스트레처블 FET(field effect transistor)를 포함하는 스트레처블 구동부를 형성하는 단계; 및 상기 스트레처블 구동부 상에 신축성 소재를 포함하는 스트레처블 발광부를 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0017] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 발광부를 형성하는 단계는 전도성 고분자를 포함하는 스트레처블 정공 수송층(hole transport layer; HTL)을 형성하는 단계; 상기 스트레처블 정공 수송층 상에 발광성 물질을 포함하는 스트레처블 발광층(emission layer, EML)을 형성하는 단계; 상기 스트레처블 발광층 상에 금속산화물 나노입자(nanoparticle)를 포함하는 스트레처블 전자 수송층(electron transport layer; ETL)을 형성하는 단계; 및 상기 스트레처블 전자 수송층 상에 나노와이어를 포함하는 스트레처블 양극(cathode)을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0018] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 정공 수송층을 형성하는 단계는 상기 전도성 고분자를 포함하는 용액 내부에 기설정된 중량비의 비이온성 계면활성제를 첨가하여, 상기 전도성 고분자의 구조를 나노파이버(nano-fiber) 구조로 변경시킬 수 있다.
- [0019] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 발광층을 형성하는 단계는, 상기 발광성 물질에 신축성 고분자 및 가소제 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 두개의 물질을 혼합하여 상기 스트레처블 발광층을 형성할 수 있다.
- [0020] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 전자 수송층을 형성하는 단계는 n-타입(n-type) 반도체 금속산화물 나노입자층을 형성하는 단계, 및 n-타입 도펀트로 도핑된 아민계의 고분자 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따르면, 스트레처블 구동부 상에 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 양극 모두를 신축성 있는 소재로 형성하는 스트레처블 발광부를 구현하여 스트레처블 영상을 구현할 수 있는 스트레처블 유기전계 발광소자를 제공할 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따르면, 용액 공정이 가능하고, 낮은 전압에서 대면적화할 수 있는 스트레처블 유기전계 발광소자 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도1은 일측에 따른 스트레처블 발광부의 구현예를 설명하기 위한 도면이다.
- 도2는 일측에 따른 스트레처블 구동부의 구현예를 설명하기 위한 도면이다.
- 도3 내지 도5는 일측에 따른 스트레처블 발광부를 형성하는 재료 물질의 예시를 설명하기 위한 도면이다.
- 도6은 일측에 따른 유기전계 발광소자의 제조방법을 설명하기 위한 도면이다.
- 도7은 일측에 따른 유기전계 발광소자의 발광특성을 도시한 것으로, 유기전계 발광소자에 스트레인(strain)을 가한 상태에서 발광특성의 변화를 확인한 도면이다.
- 도8은 일측에 따른 유기전계 발광소자에 스트레인을 가한 상태에서의 휘도를 확인한 도면이다.
- 도9는 일측에 따른 유기전계 발광소자에 20% 또는 40%의 스트레인을 반복적으로 가한 상태에서의 발광특성을 확인한 도면이다.
- 도10은 일측에 따른 유기전계 발광소자의 스트레처블 발광부 및 기존 발광층에 90%의 스트레인을 가한

상태에서, 스트레처블 발광부의 표면을 광학현미경을 통해 확인한 도면이다.

도11은 일측에 따른 유기전계 발광소자의 스트레처블 발광부 및 기존 발광층에 대한 인장시험 결과를 확인한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 명세서의 다양한 실시예들이 첨부된 도면을 참조하여 기재된다.
- [0025] 실시예 및 이에 사용된 용어들은 본 문서에 기재된 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 해당 실시예의 다양한 변경, 균등물, 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 하기에서 다양한 실시예들을 설명에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0027] 그리고 후술되는 용어들은 다양한 실시예들에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0028] 도면의 설명과 관련하여, 유사한 구성요소에 대해서는 유사한 참조 부호가 사용될 수 있다.
- [0029] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함할 수 있다.
- [0030] 본 문서에서, "A 또는 B" 또는 "A 및/또는 B 중 적어도 하나" 등의 표현은 함께 나열된 항목들의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다.
- [0031] "제1," "제2," "첫째," 또는 "둘째," 등의 표현들은 해당 구성요소들을, 순서 또는 중요도에 상관없이 수식할 수 있고, 한 구성요소를 다른 구성요소와 구분하기 위해 사용될 뿐 해당 구성요소들을 한정하지 않는다.
- [0032] 어떤(예: 제1) 구성요소가 다른(예: 제2) 구성요소에 "(기능적으로 또는 통신적으로) 연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 어떤 구성요소가 상기 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나, 다른 구성요소(예: 제3 구성요소)를 통하여 연결될 수 있다.
- [0033] 본 명세서에서, "~하도록 구성된(또는 설정된)(configured to)"은 상황에 따라, 예를 들면, 하드웨어적 또는 소프트웨어적으로 "~에 적합한," "~하는 능력을 가지는," "~하도록 변경된," "~하도록 만들어진," "~를 할 수 있는," 또는 "~하도록 설계된"과 상호 호환적으로(interchangeably) 사용될 수 있다.
- [0034] 어떤 상황에서는, "~하도록 구성된 장치"라는 표현은, 그 장치가 다른 장치 또는 부품들과 함께 "~할 수 있는" 것을 의미할 수 있다.
- [0035] 예를 들면, 문구 "A, B, 및 C를 수행하도록 구성된(또는 설정된) 프로세서"는 해당 동작을 수행하기 위한 전용 프로세서(예: 임베디드 프로세서), 또는 메모리 장치에 저장된 하나 이상의 소프트웨어 프로그램들을 실행함으로써, 해당 동작들을 수행할 수 있는 범용 프로세서(예: CPU 또는 application processor)를 의미할 수 있다.
- [0036] 상술한 구체적인 실시예들에서, 발명에 포함되는 구성 요소는 제시된 구체적인 실시예에 따라 단수 또는 복수로 표현되었다.
- [0037] 그러나, 단수 또는 복수의 표현은 설명의 편의를 위해 제시한 상황에 적합하게 선택된 것으로서, 상술한 실시예들이 단수 또는 복수의 구성 요소에 제한되는 것은 아니며, 복수로 표현된 구성 요소라 하더라도 단수로 구성되거나, 단수로 표현된 구성 요소라 하더라도 복수로 구성될 수 있다.
- [0038] 한편 발명의 설명에서는 구체적인 실시예에 관해 설명하였으나, 다양한 실시예들이 내포하는 기술적 사상의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서 여러 가지 변형이 가능함은 물론이다.
- [0039] 그러므로 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며 후술하는 청구범위뿐만 아니라 이 청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.
- [0040] 본 발명의 제1양태는 스트레처블 유기전계 발광소자에 관한 것으로, 디스플레이의 온/오프(on/off)를 제어하여 디스플레이로써의 기능을 수행하도록, 스트레처블 FET(field effect transistor)를 포함하는 스트레처블 구동부 및 상기 스트레처블 구동부 상에 신축성 소재를 포함하는 스트레처블 발광부를 포함한다.
- [0041] 일측에 따르면, 상기 유기전계 발광소자는 일측 방향(x축 및 y축) 뿐만 아니라, 3차원 방향(x축, y축 및 z축)의

변형을 구현하기 위해, 상기 스트레처블 구동부 및 스트레처블 발광부 모두를 신축성 있는 소재로 구현할 수 있다.

[0042] 이하, 스트레처블 발광부를 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0043] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 발광부는, 전도성 고분자를 포함하는 스트레처블 정공 수송층(hole transport layer; HTL); 상기 스트레처블 정공 수송층 상에 형성되고, 발광성 물질을 포함하는 스트레처블 발광층(emission layer, EML); 상기 스트레처블 발광층 상에 형성되고, 금속산화물 나노입자(nanoparticle)를 포함하는 스트레처블 전자 수송층(electron transport layer; ETL); 및 상기 스트레처블 전자 수송층 상에 형성되고, 나노와이어를 포함하는 스트레처블 양극(cathode)을 포함할 수 있다.

[0044] 상기 스트레처블 발광부의 상세한 구성은 이후 실시예 및 도 1을 참조하여 구체적으로 설명하기로 한다. 도 1은 일측에 따른 스트레처블 발광부(100)의 구현예를 설명하기 위한 도면이다.

[0045] 도 1을 참조하면, 일실시예에 따른 상기 스트레처블 발광부(100)는 스트레처블 정공 수송층(hole transport layer; HTL)(110), 스트레처블 발광층(emission layer, EML)(120), 스트레처블 전자 수송층(electron transport layer; ETL)(130) 및 스트레처블 양극(cathode)(140)을 포함한다.

[0046] 즉, 상기 스트레처블 발광부(100)는 스트레처블 정공 수송층(110), 스트레처블 발광층(120), 스트레처블 전자 수송층(130) 및 스트레처블 양극(140)이 순차적으로 적층된 것으로서, 각각의 층이 독립적으로 신축성 소재로 구현되어, 각각의 층이 독립적으로 스트레처블 특성을 가지는 적층 구조의 발광부를 의미한다. 상기 스트레처블 발광부를 형성하는 신축성 소재는 도 3 내지 도 5에 예시되는 것일 수 있다.

[0047] 스트레처블 정공 수송층

[0048] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 정공 수송층(110)은 전도성 고분자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 스트레처블 정공 수송층(110)은 비이온성 계면활성제 및 전도성 고분자 나노파이버 등을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 전도성 고분자 나노파이버는 전도성 고분자로부터 유래된 것이다.

[0049] 구체적으로, 상기 전도성 고분자 나노파이버는 전도성 고분자를 포함하는 용액 내부에 비이온성 계면활성제를 첨가하여 형성된 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 용매와 전도성 고분자를 혼합하여 용액을 제조하고, 기설정된 최적 중량비의 비이온성 계면활성제를 첨가하여 전도성 고분자가 용액내에서 상분리 및 자기조립되어 전도성 고분자가 나노파이버의 구조를 형성한다.

[0050] 스트레처블 정공 수송층(110)의 제조단계를 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다. 스트레처블 정공 수송층(110)의 제조단계는, (S1) 용매와 전도성 고분자를 혼합하여 전도성 고분자 용액을 제조하는 단계; (S2) 상기 전도성 고분자 용액에 비이온성 계면활성제를 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계; (S3) 상기 혼합 용액을 교반하는 단계; (S4) 상기 교반된 혼합 용액을 스핀코팅하여 박막을 제조하는 단계; 및 (S5) 상기 박막을 고온에서 열처리하는 단계;를 포함하며, 상기 일련의 경시적 단계로부터 스트레처블 전도성 고분자 나노파이버가 정공 수송층(110)에 형성될 수 있다.

[0051] 상기 스트레처블 정공 수송층(110)은 상기 스트레처블 구동부에 구비되는 스트레처블 음극(anode) 상에 전도성 고분자를 포함하는 용액을 스핀코팅하여 형성될 수 있다.

[0052] 상기 스트레처블 정공 수송층(110)은 상기 스트레처블 구동부에 구비되는 스트레처블 음극 상에 10 내지 300nm의 두께로 형성될 수 있으며, 구체적으로 50 내지 200nm, 보다 구체적으로 70 내지 150nm의 두께로 형성될 수 있다. 이때, 상기 음극은 약 10 내지 200nm의 두께로 형성된 것일 수 있으며, 구체적으로 30 내지 150nm, 보다 구체적으로 50 내지 100nm의 두께로 형성된 것일 수 있다.

[0053] 상기 일련의 경시적 단계로부터 제조된 전도성 고분자 나노파이버와 비이온성 계면활성제는 1:1 내지 1:20의 중량비로 정공 수송층(110)에 포함될 수 있으며, 구체적으로 1:2 내지 1:10, 보다 구체적으로 1:3 내지 1:6으로 포함될 수 있다.

[0054] 상기 (S1) 단계에서 전도성 고분자 나노파이버를 형성하기 위해, 상기 전도성 고분자를 포함하는 용액 총 중량을 기준으로, 상기 전도성 고분자의 농도는 0.1 내지 10 중량%일 수 있으며, 구체적으로 0.5 내지 5 중량%, 보다 구체적으로 1.3 내지 1.7 중량%일 수 있다.

[0055] 상기 전도성 고분자 용액을 제조하기 위해 사용되는 용매는 바람직하게 물일 수 있으며, 이에 따라 상기 전도성 고분자 용액은 전도성 고분자 수용액일 수 있다.

- [0056] 바람직한 예를 들면, 상기 스트레처블 정공 수송층(110)의 제조를 위해, 전도성 고분자 수용액의 농도를 희석하고 점도를 낮추기 위하여 알코올을 더 포함한 물-알코올 공용매를 사용할 수 있다. 공용매에 포함되는 물과 알코올의 중량비는 1:2 내지 2:1일 수 있다.
- [0057] 비한정적으로, 상기 알코올은 C1-C4 알코올일 수 있으며, 구체적으로 에틸 알코올(ethanol)과 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)의 혼합물일 수 있다. 에틸 알코올과 이소프로필 알코올은 1:10 내지 10:1의 중량비로 혼합될 수 있고, 보다 구체적으로 2:1 내지 1:2의 중량비로 첨가하여 제조될 수 있다.
- [0058] 상기 (S2) 단계에서 비이온성 계면활성제가 전도성 고분자 용액에 첨가되어 혼합 용액이 제조될 수 있다. 비이온성 계면활성제는 비한정적으로, 용매에 용해되지 않은 형태로 첨가될 수 있다. 전도성 고분자와 비이온성 계면활성제는 1:1 내지 1:20의 중량비로 혼합될 수 있으며, 구체적으로 1:2 내지 1:10, 보다 구체적으로 1:3 내지 1:6으로 혼합될 수 있다.
- [0059] 상기 (S3) 단계에서, 혼합 용액의 교반은 100 내지 1,000 rpm으로 2 내지 10시간 동안 수행될 수 있으며, 바람직하게 300 내지 500 rpm에서 4 내지 8시간 수행될 수 있다. 상기 조건에서 나노파이버가 용액내에서 보다 균일하게 형성될 수 있어 바람직할 수 있다. 비한정적으로, 상기 교반된 혼합 용액은 스핀코팅을 수행하기 전 큰 입자를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 (S4) 단계에서 박막을 제조하기 위해, 혼합 용액의 스핀코팅은 500 내지 2,000 rpm에서 스트레처블 음극(anode) 상에 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0061] 상기 (S5) 단계에서는 박막을 제조한 후, 박막에 잔류하는 용매를 제거하기 위해 고온에서 열처리하는 단계를 포함하며, 80 내지 130 °C의 온도에서 5 내지 30분 열처리할 수 있으며, 보다 구체적으로 90 내지 130°C의 온도에서 10 내지 20분동안 열처리할 수 있으나, 이에 제한받지 않는다.
- [0062] 상기 전도성 고분자 나노파이버는 매우 높은 종횡비를 가지는 섬유상 고분자로서, 비이온성 계면활성제에 의해 용액내에서 다수 생성된다. 다수의 전도성 고분자 나노파이버는 서로 그물(mesh) 구조를 이루면서 전기적 접촉을 할 수 있으며, 그물 구조의 전도성 고분자 나노파이버는 스트레인(strain)이 가해질 때 높은 연신성(stretchability)을 나타낼 수 있다. 전도성 고분자 나노파이버는 높은 스트레인에서도 그물 구조가 충분한 전기적 접촉을 유지함으로써 높은 기계적 안정성 및 안정적인 정공 수송 특성을 가질 수 있다.
- [0063] 상기 전도성 고분자 나노파이버의 평균 직경은 1 내지 200 nm, 구체적으로 5 내지 100 nm, 보다 구체적으로 10 내지 30 nm 일 수 있으며, 종횡비는 5 이상, 구체적으로 10 이상일 수 있다.
- [0064] 비한정적으로, 상기 전도성 고분자는 양 또는 음으로 하전된 이온성 전도성 고분자일 수 있으며, 보다 구체적으로 양이온성 전도성 고분자와 음이온성 전도성 고분자의 혼합물일 수 있다. 상기 전도성 고분자의 구체적인 예로는 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : polystyrene sulfonate) 일 수 있으며, PEDOT과 PSS의 중량비는 1:1 내지 1:20, 구체적으로 1:2 내지 1:10, 보다 구체적으로 1:4 내지 1:8 일 수 있다.
- [0065] 상기 비이온성 계면활성제는 바람직하게, 에틸렌옥사이드(ethylene oxide) 구조단위(structural unit)가 부가된 PEO(Polyethylene oxide)계 비이온성 계면활성제일 수 있으며, 구체적인 예로는 Triton X-100일 수 있다. 상기 PEO계 비이온성 계면활성제가 혼합됨에 따라 상기 전도성 고분자가 용액내에서 효과적으로 상분리되고 자기조립되어 나노파이버 구조의 전도성 고분자를 형성할 수 있어 바람직하다.
- [0066] 일반적으로, 상기 PEDOT:PSS는 플렉서블 특성을 가지고 있지만, 임계치 이상의 스트레인이 가해지면 기계적 파괴가 일어나게 되어 신축성의 한계를 가지는 것으로 알려져 있다.
- [0067] 그러나, 본 발명에 따른 바람직한 일측에서는 상기 PEDOT:PSS의 구조를 상술한 방법을 통해 나노파이버 형태로 변경함으로써 PEDOT:PSS의 기계적인 신축성을 현저하게 향상시킬 수 있다. PEDOT:PSS 전도성 나노파이버가 스트레처블 정공 수송층(110)에 형성됨으로써, 스트레인이 가해지더라도 상기 PEDOT:PSS 전도성 나노파이버의 높은 신축성에 의해 정공 수송 특성의 열화가 실질적으로 발생하지 않으며, 상기 스트레처블 정공 수송층(110)의 기능을 안정적으로 수행할 수 있다.
- [0068] 구체적인 예를 들면, 상기 비이온성 계면활성제인 Triton X-100을 (S1) 단계에서 얻어진 PEDOT:PSS 수용액에 첨가하여 (S2) 단계에서 혼합용액을 제조하고, (S3) 단계에서 교반을 통해 PEDOT:PSS를 나노파이버 구조로 변경시킬 수 있다. 수용액 내에서 PEDOT:PSS와 비이온성 계면활성제의 중량비는 1:1 내지 1:20 일 수 있으며, 구체적으로 1:2 내지 1:10, 보다 구체적으로 1:3 내지 1:6일 수 있다.

[0069] 스트레처블 발광층

- [0070] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 발광층(120)은 상기 스트레처블 정공 수송층(110) 상에 형성되고, 발광성 물질을 포함한다. 구체적으로, 상기 스트레처블 발광층(120)은 신축성 고분자 및 가소제 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘의 조합과 발광성 물질을 포함할 수 있다.
- [0071] 상기 스트레처블 발광층(120)은 폴리머 블렌딩 방법 및 가소제(plasticizer) 첨가 방법 중에서 선택되는 적어도 하나의 방법을 통해 제조될 수 있다. 구체적인 예로서, 신축성 고분자와 발광성 물질을 혼합하는 폴리머 블렌딩 방법 또는 가소제와 발광성 물질을 혼합하는 가소제(plasticizer) 첨가 방법을 통해 신축성 고분자 또는 가소제와 발광성 물질이 스트레처블 발광층(120)에 포함될 수 있다.
- [0072] 상기 발광성 물질은 형광성 고분자, 형광성 화합물, 인광성 고분자 및 인광성 화합물 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0073] 상기 형광성 고분자로는 폴리티오펜계(polythiophene) 고분자, 폴리페닐렌계(poly-p-phenylene) 고분자, 폴리페닐렌비닐렌계(poly-p-phenylenevinylene) 고분자, 폴리플루오렌계(polyfluorene) 고분자 및 폴리아릴렌비닐렌계(polyarylenevinylene) 고분자 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 구체적인 예로는 폴리파라페닐렌 비닐렌(MEH-PPV), PFO(poly(9,9-dioctyl-fluorene)) 및 PDY-132 등이 예시될 수 있다.
- [0074] 상기 형광성 화합물로는 Alq3, DCJTB (4-(Dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidin-4-yl-vinyl)-4H-pyran, 4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidin-4-yl-vinyl)-4H-pyran), 또는 DBP (tetraphenyldibenzoperiflanthene) 등이 예시될 수 있다.
- [0075] 상기 인광성 고분자로는 호스트 반도체 고분자에 저분자 인광성 화합물이 도핑된 것일 수 있다. 구체적인 예로는 poly(N-vinylcarbazole)에 1,3-bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole-5-yl]benzene (OXD-7)이 도핑된 고분자, 및 Poly(9,9-dioctylfluorene)에 PtOEP (Platinum(II) 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphyrin)가 도핑된 고분자 등이 예시될 수 있다.
- [0076] 상기 인광성 화합물의 구체적인 예로는 Ir(ppy)₃ (Tris(2-phenylpyridine)-iridium(III)), Ir(Fppy)₃ (Tris(2-(4,6-difluorophenyl)pyridine)iridium(III)) 또는 Ir(DPF)₃ (Tris[9,9'-diethyl-2-(pyridinyl)-2'-fluorene] iridium) 등과 같은 이리듐 기반의 착물(complex); 또는 PtOEP (Platinum(II) 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphyrin)와 같은 백금 기반의 착물(complex); 등이 예시될 수 있다.
- [0077] 폴리머 블렌딩 방법에 사용되는 신축성 고분자는 폴리부타디엔(polybutadiene) 계의 고무, 실리콘(silicone) 계의 고무 및 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide) 계의 고무 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 구체적인 신축성 고분자로는 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리(스타이렌-부타디엔-스타이렌) 블록 공중합체(SBS) 및 폴리(스타이렌-에틸렌-부타디엔-스타이렌) 블록 공중합체(SEBS) 등이 예시될 수 있다.
- [0078] 가소제(plasticizer) 첨가 방법에 사용되는 가소제는 비이온성 계면활성제일 수 있으며, 구체적으로 에틸렌옥사이드(ethylene oxide) 구조단위(structural unit)가 부가된 PEO계 비이온성 계면활성제일 수 있다. 구체적으로, Triton X-100 (Polyoxyethylene octyl phenyl ether), Pluronic P123 ((Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)) 및 Zonyl FS-300 등이 예시될 수 있다.
- [0079] 바람직하게, 상기 발광성 물질로는 발광성 고분자, 즉 형광성 고분자 및 인광성 고분자 등에서 선택될 수 있고, 상기 발광성 고분자와 혼합되어 우수한 신축성을 나타낼 수 있는 측면에서 실리콘계의 고무 또는 PEO계 비이온성 계면활성제가 선택될 수 있다.
- [0080] 구체적인 예로, 상기 발광성 고분자는 PEDOT:PSS와 마찬가지로 신축성이 떨어지며 깨지기 쉬운(brittle) 물질이라는 문제점을 가진다. 그러나, 본 발명의 일측에 따르면, 상기 발광성 고분자 내에 신축성 있는 고분자를 혼합하거나 가소제를 혼합함으로써 기계적 물성을 제어하고 신축성을 부여하여, 스트레처블 발광층이 바람직하게 구현될 수 있다.
- [0081] 한편, 일측에 따르면 발광성 물질과 신축성 있는 고분자 또는 가소제를 기설정된 최적 중량비로 혼합하여 발광 특성의 저하를 최소화할 수 있다. 예를 들면, 상기 발광성 물질과 신축성 있는 고분자 또는 가소제는 3:1 내지 1:3의 중량비로 혼합될 수 있고, 구체적으로 2:1 내지 1:2의 중량비로 혼합될 수 있으며 바람직하게 1:0.9 내지

0.9:1의 중량비로 혼합될 수 있다.

- [0082] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 발광층은 폴리머 블렌딩 방법 및 가소제(plasticizer) 첨가 방법은 용매를 이용하여 수행될 수 있으며, 상기 용매는 발광성 물질과 신축성 있는 고분자 또는 가소제 각각을 용해할 수 있는 용매라면 제한되지 않는다. 구체적인 예로, 테트라하이드로퓨란 (THF), 톨루엔, 클로로벤젠, 클로로포름, 자일렌 및 1,2-디클로로메탄 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매가 사용될 수 있다.
- [0083] 일측에 따르면, 상기 발광성 물질과 신축성 고분자 또는 가소제가 혼합된 고분자 블랜드 용액의 농도는 0.1 내지 100 mg/ml일 수 있고, 구체적으로 1 내지 10 mg, 보다 구체적으로 4 내지 8 mg/ml 일 수 있다.
- [0084] 일측에 따르면, 상기 발광성 물질과 신축성 고분자의 고분자 블랜드 용액의 경우, 상기 용액을 제조하기 위해 혼합하는 온도는 60 내지 80℃로 승온하여 혼합할 수 있으나 이는 일 예시일 뿐 이에 제한받지 않는다. 한편, 상기 발광성 물질과 가소제의 고분자 블랜드 용액의 경우, 상기 용액을 제조하기 위해 혼합하는 온도는 상온(25℃)일 수 있으나 이는 일 예시일 뿐 이에 제한받지 않는다.
- [0085] 상기 스트레처블 발광층(120)은 상기 스트레처블 정공 수송층(110) 상에 10 내지 300nm의 두께로 형성될 수 있으며, 구체적으로 50 내지 180nm, 보다 구체적으로 70 내지 130nm의 두께로 형성될 수 있다.
- [0086] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 발광층(120)은 고분자 블랜드 용액을 스핀코팅하여 형성될 수 있다.
- [0087] 예를 들면, 상기 스트레처블 발광층(120)을 형성하기 위한 스핀코팅은 1,500 내지 4,000 rpm에서 수행될 수 있고, 스핀코팅 후 잔류 용매를 제거하기 위해 80 내지 120℃의 온도에서 10 내지 30분 간 열처리가 수행될 수 있으나 이에 제한받지 않는다.
- [0088] 용매가 제거된 스트레처블 발광층(120)은 상기 발광성 물질을 포함하는 고분자 블랜드로서, 상기 발광성 물질과 함께 포함되는 신축성 고분자 또는 가소제와 함께 미세 상분리된 구조를 가질 수 있으며, 구체적으로 상호 연속상(bicontinuous) 구조를 가질 수 있다. 상기 미세 상분리된 구조를 통해 발광성 물질의 발광 특성의 열화를 억제할 수 있다.
- [0089] **스트레처블 전자 수송층**
- [0090] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 전자 수송층(130)은 상기 스트레처블 발광층(120) 상에 형성되고, 금속산화물 나노입자(nanoparticle)를 포함할 수 있다. 바람직하게 상기 금속산화물 나노입자는 n-타입(n-type) 반도체 금속산화물 나노입자일 수 있다.
- [0091] 구체적으로, 상기 스트레처블 전자 수송층(130)은 n-타입(n-type) 반도체 금속산화물 나노입자와 n-타입 도펀트로 도핑된 아민계의 고분자를 혼합하여 형성될 수 있다.
- [0092] 일반적으로, 상기 금속산화물 나노입자 등의 나노입자는 나노와이어와 같은 구조적인 특징으로 인하여 스트레인이 가해져도 물질에 작용하는 스트레스가 적기 때문에 쉽게 파괴되지 않으며, 아민계의 고분자는 자체의 강한 수소결합으로 인하여 높은 신축성을 전자 수송층에 부여할 수 있다.
- [0093] 바람직한 일 측면에서, 상기 금속산화물 나노입자와 아민계의 고분자가 서로 적층된 구조를 형성함으로써, 상기 금속산화물 나노입자와 아민계의 고분자가 서로 상호작용을 통해 스트레인에서도 쉽게 파괴되지 않을 정도의 높은 신축성을 가질 수 있으며, 높은 신축성에 의해 전자 수송 특성의 열화가 실질적으로 발생하지 않으며, 상기 스트레처블 전자 수송층(130)의 기능을 안정적으로 수행할 수 있어 바람직하다.
- [0094] 구체적으로, 상기 n-타입(n-type) 반도체 금속산화물 나노입자는 산화 아연(ZnO) 또는 이산화티타늄(TiO₂) 등을 포함할 수 있다. 상기 금속산화물 나노입자의 평균입경은 1 내지 500 nm일 수 있고, 구체적으로 10 내지 100nm 일 수 있다.
- [0095] 상기 금속산화물 나노입자는 극성 용매에 분산하여 준비될 수 있고, 이때 극성 용매는 알코올계 용매일 수 있다. 상기 알코올계 용매의 구체적인 예로, 에탄올, 이소프로필 알코올, 2-에톡시 에탄올, 2-메톡시 에탄올 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 용액중 상기 금속산화물 나노입자의 농도는, 상기 용액 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%일 수 있고, 구체적으로 1 내지 5 중량%, 보다 구체적으로 2 내지 4 중량%일 수 있다.
- [0096] 또한, 상기 금속산화물 나노입자는 상기 스트레처블 발광층(120) 상에 금속산화물 나노입자 분산액의 스핀코팅을 통해 형성될 수 있으며, 스핀코팅은 1,000 내지 3,000 rpm에서 수행될 수 있다. 추가적으로, 스핀코팅 후 잔

류 용매를 제거하기 위해 80 내지 120℃의 온도에서 10 내지 30분 간 열처리가 진행될 수 있으며, 이로부터 상기 스트레처블 발광층(120) 상에 상기 금속산화물 나노입자가 포함된 스트레처블 전자 수송층이 형성될 수 있다.

[0097] 한편, 상기 아민계의 고분자는 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine, PEI), 에톡시화 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine ethoxylated, PEIE) 및 Poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN) 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0098] 또한, 상기 아민계의 고분자는 전자 수송 특성을 개선하기 위하여 n-타입 도펀트로 도핑될 수 있으며, 상기 n-타입 도펀트는 세슘 카보네이트(Cesium carbonate, CsCO₃), 유기차화합물(Alq₃), 및 플루오르화 세슘(Cesium fluoride, CsF) 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0099] n-타입 도펀트로 도핑된 아민계의 고분자의 용액은 극성 용매에 분산하여 준비될 수 있고, 이때, 상기 극성 용매는 알코올계 용매일 수 있다. 상기 알코올계 용매의 구체적인 예로, 에탄올, 이소프로필 알코올, 2-에톡시 에탄올, 2-메톡시 에탄올 중 적어도 하나가 사용될 수 있다. 상기 용액중 아민계의 고분자의 농도는, 상기 용액 총 중량을 기준으로 1.0 내지 2.5 중량% 일 수 있다.

[0100] 또한, 상기 아민계의 고분자와 n-타입 도펀트는 10:1 내지 30:1 중량비로 혼합되어 n-타입 도펀트가 아민계의 고분자에 바람직하게 도핑될 수 있다.

[0101] 상기 n-타입 도펀트로 도핑된 아민계의 고분자는 금속산화물 나노입자 층 상에 스핀코팅을 통해 형성될 수 있으며, 스핀코팅은 1,000 내지 5,000 rpm에서 수행될 수 있다. 추가적으로, 스핀코팅 후 잔류 용매를 제거하기 위해 80 내지 120℃의 온도에서 10 내지 30분 간 열처리가 진행될 수 있다.

[0102] 상술한 바와 같은 공정을 통해, 상기 스트레처블 발광층(120) 상에 금속산화물 나노입자 층 및 n-타입 도펀트로 도핑된 아민계의 고분자 층이 적층되어 제조된 스트레처블 전자 수송층이 형성될 수 있다. 금속산화물 나노입자 층 및 n-타입 도펀트로 도핑된 아민계의 고분자 층이 적층된 층을 단위층으로 할 때, 상기 단위층이 1 내지 10 개 포함된 적층된 구조가 스트레처블 전자 수송층이 될 수 있으나 단위층의 개수가 이에 제한받지는 않는다.

[0103] 상기 스트레처블 전자 수송층(130)은 상기 스트레처블 발광층(120) 상에 50 내지 500nm의 두께로 형성될 수 있으며, 구체적으로 80 내지 300nm, 보다 구체적으로 100 내지 200nm의 두께로 형성될 수 있다.

[0104] 스트레처블 양극

[0105] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 양극(140)은 상기 스트레처블 전자 수송층(130) 상에 형성되고, 나노와이어를 포함할 수 있다.

[0106] 예를 들면, 상기 스트레처블 양극(140)은 상기 스트레처블 발광층(120)의 아민계의 고분자 상에 형성될 수 있으며, 전도성 나노와이어를 포함할 수 있다. 상기 전도성 나노와이어는 은 나노와이어 또는 구리 나노와이어일 수 있으며, 선택적으로 PEDOT:PSS 및 CNT 중에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 더 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 전도성 나노와이어는 은 나노와이어일 수 있다.

[0107] 구체적으로, 상기 스트레처블 양극(140)의 은 나노와이어는 수십 nm 지름을 갖고 수십 내지 수백 um 길이를 갖는 나노와이어로, 상기 스트레처블 양극(240)은 여러 개의 나노와이어가 그물(mesh) 구조를 이루면서 전기 전도성을 나타낼 수 있다. 상기 스트레처블 양극(140)은 그물 구조의 나노와이어를 통해 스트레인(strain)이 가해졌을 때, 재료에 가해지는 스트레스가 분산되어 은 박막에 비해 높은 기계적 안정성을 확보할 수 있다.

[0108] 구체적으로, 상기 스트레처블 양극(140)의 은 나노와이어는 1 내지 10 mg/ml 의 농도로 용매 내에 분산될 수 있으며, 바람직하게 2 내지 5 mg/ml의 농도일 수 있다. 상기 용매는 알코올계 용매일 수 있고, 구체적으로 에탄올 및 이소프로필 알코올 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0109] 또한, 상기 스트레처블 양극(140)은 은 나노와이어 분산액을 스핀코팅 혹은 스프레이 코팅을 통해 상기 스트레처블 전자 수송층(130) 상에 형성될 수 있고, 스핀코팅 후 잔류 용매를 제거하기 위해 90~120 ℃의 온도에서 10~30분 간 열처리를 수행할 수 있다.

[0110] 상기 스트레처블 양극(140)은 상기 스트레처블 전자 수송층(130) 상에 10 내지 300nm의 두께로 형성될 수 있으며, 구체적으로 30 내지 200nm, 보다 구체적으로 50 내지 100nm의 두께로 형성될 수 있다.

[0111] 상부 전자 수송층

- [0112] 한편, 일측에 따른 상기 스트레처블 발광부(100)는 누설 전류를 줄이고 전기적 안정성을 높이기 위하여 상기 스트레처블 양극(140) 상에 상부 전자 수송층이 더 형성될 수 있으며, 이때 사용되는 상기 상부 전자 수송층의 물질은 상기 스트레처블 전자 수송층(130)에서 사용된 물질이 동일하게 사용될 수 있으며 동일한 제조방법으로 제조될 수 있다. 상부 전자 수송층에서 사용되는 물질 및 방법을 약술하면 다음과 같다.
- [0113] 일측에 따른, 상기 상부 전자 수송층에 구비되는 상기 금속산화물 나노입자 층은 상기 스트레처블 양극(140) 상에 스펀코팅을 통해 형성될 수 있으며, 상기 스펀코팅은 1,000~3,000 rpm에서 수행될 수 있다.
- [0114] 또한, 상기 상부 전자 수송층에 구비되는 상기 금속산화물 나노입자 층을 형성하기 위해 스펀코팅한 후 잔류 용매를 제거하기 위해 80~120 °C의 온도에서 10 내지 30분 간 열처리를 수행할 수 있다.
- [0115] 상기 상부 전자 수송층에 구비되는 상기 n-타입 도펀트로 도핑된 아민계의 고분자 층은 상기 상부 전자 수송층에 구비된 상기 금속산화물 나노입자 층 상에 스펀코팅을 통해 형성될 수 있으며, 상기 스펀코팅은 3,000~5,000 rpm에서 수행될 수 있다.
- [0116] 또한, 상기 상부 전자 수송층에 구비되는 상기 도핑된 아민계의 고분자 층을 형성하기 위해 스펀코팅한 후 잔류 용매를 제거하기 위해 80~120°C의 온도에서 10 내지 30분 간 열처리를 수행할 수 있다.
- [0117] 상기 상부 전자 수송층은 상기 스트레처블 양극(140) 상에 10 내지 300nm의 두께로 형성될 수 있으며, 구체적으로 30 내지 200nm, 보다 구체적으로 50 내지 100nm의 두께로 형성될 수 있다.
- [0118] 이하, 스트레처블 구동부를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0119] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 구동부는 스트레처블 FET(field effect transistor)를 구비할 수 있다.
- [0120] 예를 들면, 상기 스트레처블 구동부는 TFT(thin film transistor)로 이루어진 스위치 유닛(switch unit)을 이용하여 상기 유기전계 발광소자의 온/오프 동작을 제어할 수 있다.
- [0121] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 FET는 카본 나노튜브(carbon nanotube) 및 나노와이어 중 적어도 하나의 물질로 형성될 수 있다.
- [0122] 도 2는 일실시예에 따른 스트레처블 구동부의 구현예를 설명하기 위한 도면이다. 도 2를 참조하면, 상기 스트레처블 구동부(200)는 스트레처블 FET(210), 스트레처블 비트라인(bit-line)(220) 및 스트레처블 음극(anode)(230)을 구비하여 상기 스트레처블 발광부의 각 픽셀별로 온/오프(on/off) 동작을 제어할 수 있다.
- [0123] 구체적으로, 상기 스트레처블 FET(210)는 카본 나노튜브(carbon nanotube, CNT) 및 나노와이어 중 적어도 하나의 물질로 형성되는 소스 전극, 드레인 전극 및 게이트 전극과, 반도체 성질을 띄는 CNT 또는 반도체 고분자로 구성된 채널 물질과, 신축성 고분자로 이루어진 게이트 유전막을 포함할 수 있다.
- [0124] 예를 들면, 채널 물질을 구성하는 반도체 고분자는 poly(3-hexylthiophene, P3HT), 펜타센(pentacene), MEH-PPV 및 폴리아닐린(polyaniline)으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0125] 예를 들면, 소스 전극에 포함되는 나노와이어는 전도성 나노와이어로서, 은 나노와이어 또는 구리 나노와이어일 수 있으나, 전도성을 가지는 나노와이어라면 이에 제한받지 않는다.
- [0126] 또한, 상기 게이트 유전막은 신축성 고분자일 수 있으며, 구체적으로 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리(스타이렌-부타디엔-스타이렌) 블록 공중합체(SBS), 폴리(스타이렌-에틸렌-부타디엔-스타이렌) 블록 공중합체(SEBS) 및 폴리우레탄(PU) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0127] 한편, 상기 스트레처블 음극(230)은 도 1을 통해 설명한 스트레처블 양극과 동일한 물질과 방법으로 형성될 수 있으므로, 상세한 설명은 생략한다.
- [0128] 본 발명의 제2양태는 스트레처블 유기전계 발광소자의 제조방법에 관한 것으로, 스트레처블 FET(field effect transistor)를 포함하는 스트레처블 구동부를 형성하는 단계; 및 상기 스트레처블 구동부 상에 신축성 소재를 포함하는 스트레처블 발광부를 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0129] 도6은 도1 내지 도5를 통해 설명한 일실시예에 따른 스트레처블 유기전계 발광소자의 제조방법을 설명하기 위한 도면으로, 이후 도6을 통해 설명하는 내용 중 일실시예에 따른 스트레처블 유기전계 발광소자를 통해 설명한 내용과 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

- [0130] 일측에 따르면, 410 단계에서, 상기 유기전계 발광소자의 제조방법은 스트레처블 FET(field effect transistor)를 포함하는 스트레처블 구동부를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0131] 일측에 따르면, 상기 유기전계 발광소자의 제조방법은 스트레처블 FET를 형성하기 위해, (S11) 스트레처블 기판을 형성하는 단계, (S12) 상기 스트레처블 기판 상에 소스 전극과 드레인 전극을 형성하는 단계, (S13) 반도체 채널을 형성하는 단계, (S14) 게이트 유전막을 형성하는 단계 및 (S15) 게이트 전극을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0132] 일측에 따르면, 상기 스트레처블 FET는 상기 소스 전극, 드레인 전극 또는 게이트 전극 등과 전기적으로 연결되는 금속배선들을 더 포함할 수 있으며, 이들을 형성하기 위한 각 단계를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 각 금속배선들을 형성한 후 절연층을 더 형성하는 단계를 더 포함할 수도 있다.
- [0133] 예를 들어, 상기 스트레처블 FET는 상기 소스 전극, 드레인 전극 및 게이트 전극을 포함하고, 상기 소스 전극, 드레인 전극 및 게이트 전극은 각각 금속배선과 연결되어 있을 수 있다.
- [0134] 예를 들면, 상기 스트레처블 FET를 구성하는 각 층은 스핀코팅, 잉크젯 프린팅 및 슬롯 다이 코팅 중에서 선택되는 적어도 하나의 방법을 통해 형성될 수 있다.
- [0135] 전술한 바와 같이, 상기 스트레처블 FET는 카본 나노튜브(carbon nanotube) 및 나노와이어 중에서 선택되는 적어도 하나의 물질로 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 스트레처블 FET(210)는 카본 나노튜브(carbon nanotube, CNT) 및 나노와이어 중 적어도 하나의 물질로 형성되는 소스 전극, 드레인 전극 및 게이트 전극과, 반도체 성질을 띄는 CNT 또는 반도체 고분자로 구성된 채널 물질과, 신축성 고분자로 이루어진 게이트 유전막을 포함할 수 있다.
- [0136] 일측에 따르면, 420 단계에서, 상기 유기전계 발광소자의 제조방법은 상기 스트레처블 구동부를 형성한 후, 신축성 소재를 포함하는 스트레처블 발광부를 형성할 수 있다.
- [0137] 일측에 따르면, 상기 유기전계 발광소자의 제조방법은 스트레처블 발광부를 형성하기 위해, (S101) 전도성 고분자를 포함하는 스트레처블 정공 수송층(hole transport layer; HTL)을 형성하고, (S102) 스트레처블 정공 수송층 상에 발광성 물질을 포함하는 스트레처블 발광층(emission layer, EML)을 형성한다. 이어서, (S103) 상기 스트레처블 발광층 상에 금속산화물 나노입자(nanoparticle)를 포함하는 스트레처블 전자 수송층(electron transport layer; ETL)을 형성하고, (S104) 상기 스트레처블 전자 수송층 상에 나노와이어를 포함하는 스트레처블 양극(cathode)을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0138] 한편 스트레처블 구동부 및 스트레처블 발광부에 포함되는 물질 및 제조방법은 앞에서 상세히 설명하였기 때문에 상세한 설명은 생략한다.
- [0139] 본 발명에 따르면, 스트레처블 구동부 상에 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 양극 모두를 신축성 소재로 형성하는 스트레처블 발광부를 구현하여 스트레처블 영상을 구현할 수 있는 유기전계 발광소자를 제공한다. 또한, 스트레처블 발광부와 스트레처블 구동부가 결합됨으로써 일축 방향(x축 및 y축) 뿐만 아니라, 3차원 방향(x축, y축 및 z축)의 변형이 가해지더라도 디스플레이 소자의 특성 저하를 최소화할 수 있으며 화질의 열화가 적은 이점을 제공한다.
- [0140] 또한, 본 발명에 따르면, 스트레처블 구동부 및 스트레처블 발광부가 모두 용액 공정으로 제조될 수 있고, 낮은 전압에서 대면적화할 수 있어 높은 경제점 이점을 제공한다.
- [0141] 구체적인 예로, 상술된 제조방법에 따라 제조된 스트레처블 유기전계 발광소자의 특성에 대해 설명하기로 한다.
- [0142] 도7을 참조하면, 일실시예에 따른 상기 스트레처블 유기전계 발광소자는 20%, 40%, 60%, 80% 및 100%의 스트레인을 가한 상태에서도 발광특성의 변화가 거의 없음을 확인할 수 있다. 더욱이, 상기 스트레처블 유기전계 발광소자는 20%의 스트레인이 가해진 후 이를 제거한 경우더라도 발광특성의 불량이 확인되지 않았다.
- [0143] 도8을 참조하면, 일실시예에 따른 상기 스트레처블 유기전계 발광소자는 20%, 40%, 60%, 80% 및 100%의 스트레인을 가한 상태에서의 시험(Static stretching test)에서도, 모든 결과에서 1,000 cd/cm²에 달하는 우수한 휘도를 구현함을 확인할 수 있다. 특히, 20%의 스트레인을 가한 상태에서는 스트레인이 가해지지 않은 경우(0%) 대비 동등 수준의 휘도를 구현함을 확인할 수 있다.
- [0144] 도9를 참조하면, 일실시예에 따른 상기 스트레처블 유기전계 발광소자는 20% 또는 40%의 스트레인을 반복적으로 가한 상태에서도 우수한 발광특성을 구현함을 확인할 수 있다. 구체적으로, 상기 스트레처블 유기전계 발광소자

는 20% 또는 40%의 스트레인을 반복적으로 가한 상태에서도 1,500 cd/cm²에 달하는 높은 휘도를 구현할 수 있음은 물론 100 사이클동안 반복적으로 스트레인이 가해지는 경우더라도 안정적인 휘도를 구현할 수 있음을 확인할 수 있다. 이때, 반복적인 스트레인이 가해지는 동안의 휘도특성은 L/L_0 (L_0 는 해당 사이클에서의 최대 휘도이고; L 는 0사이클에서의 최대 휘도이다)으로 정의되었다.

[0145] 또한, 휘도특성의 비교는 Nature Photonics, 2013, 7, 817-824(2013), ACS Nano 2014, 8, 2, 1590-1600 및 Advanced Materials, 2017, 29, 1607053의 제조방법에 따라 제조된 소자를 이용하였다. 또한, 상기 스트레처블 유기전계 발광소자는 40%의 스트레인을 반복적으로 가한 상태에서도 전류 효율이 안정적으로 유지됨을 확인할 수 있다. 이때, 상기 전류 효율에 대한 안정성의 비교는 Advanced Materials, 2017, 29, 1607053의 제조방법에 따라 제조된 소자를 이용하였다.

[0146] 도10을 참조하면, 일실시예에 따른 상기 스트레처블 유기전계 발광소자는 90%의 스트레인이 가해지는 경우더라도 표면 상에 크랙이 발생되지 않음을 확인하였다. 구체적으로, 상기 스트레처블 유기전계 발광소자의 기계적 특성 분석 중 하나인 크랙 온셋 변형 (crack onset strain)을 실시간으로 광학현미경을 통해 측정된 결과, 표면 상의 어느 부위에도 크랙이 발생되지 않았으나 기존 발광층에서는 표면 상에 다수의 크랙이 발생됨을 확인하였다.

[0147] 도11을 참조하면, 일실시예에 따른 상기 스트레처블 유기전계 발광소자의 인장시험 결과, 그 인장 특성이 기존 발광층과 기존 정공 수송층 대비 현저하게 우수하였다. 즉, 기존 발광층과 기존 정공 수송층 대비 보다 높은 strain을 나타내어고, 낮은 모듈러스를 구현할 수 있어 스트레처블 유기전계 발광소자에 보다 적합함을 확인하였다. 이때, 기존 발광층과 기존 정공 수송층은 Nature Photonics, 2013, 7, 817-824(2013)의 제조방법에 따라 제조된 것을 이용하였다.

[0148] 이상에서 살핀 바와 같이, 상기 스트레처블 유기전계 발광소자는 우수한 발광특성 및 기계적 특성을 제공할 수 있음은 물론 일축 방향 뿐만 아니라 3차원 방향의 변형이 가해지더라도 디스플레이 소자의 발광특성 및 기계적 특성을 안정적으로 유지할 수 있다. 이에, 본 발명에 따르면 보다 신뢰성이 우수한 디스플레이 소자를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

[0149] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

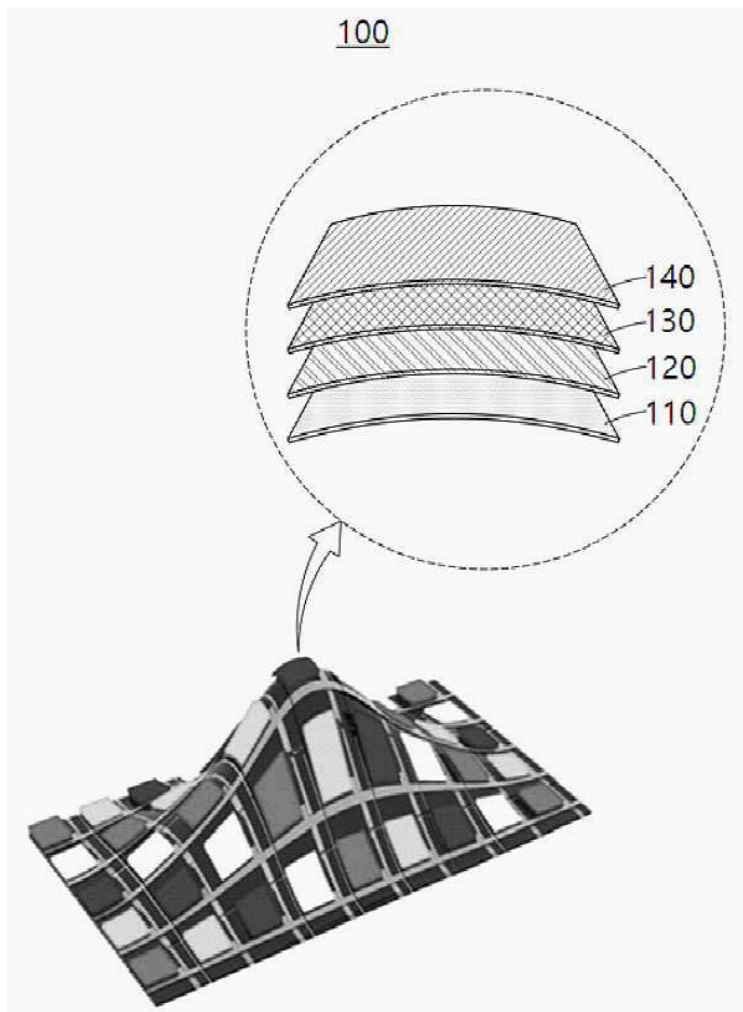
[0150] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

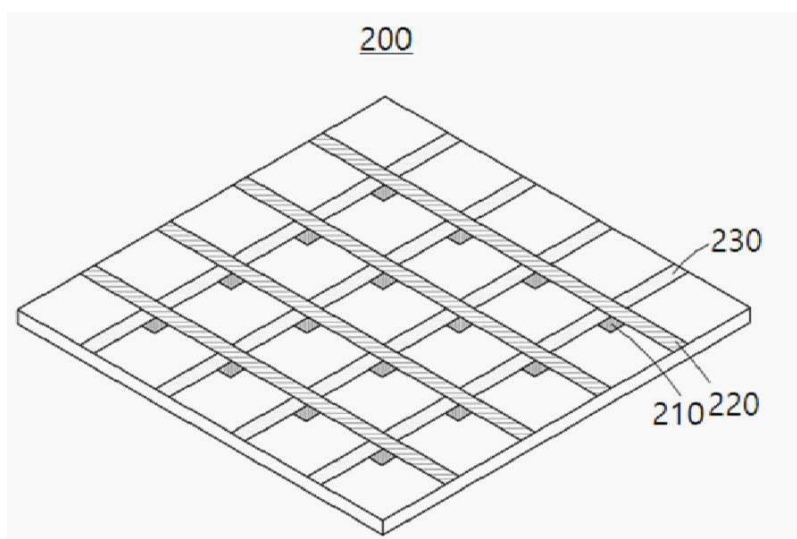
[0151] 110: 스트레처블 정공 수송층 120: 스트레처블 발광층
130: 스트레처블 전자 수송층 140: 스트레처블 양극
210: 스트레처블 FET 220: 스트레처블 비트라인
230: 스트레처블 음극

도면

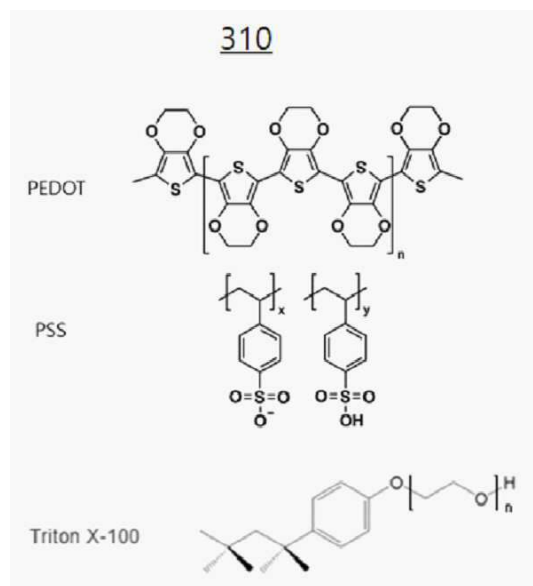
도면1



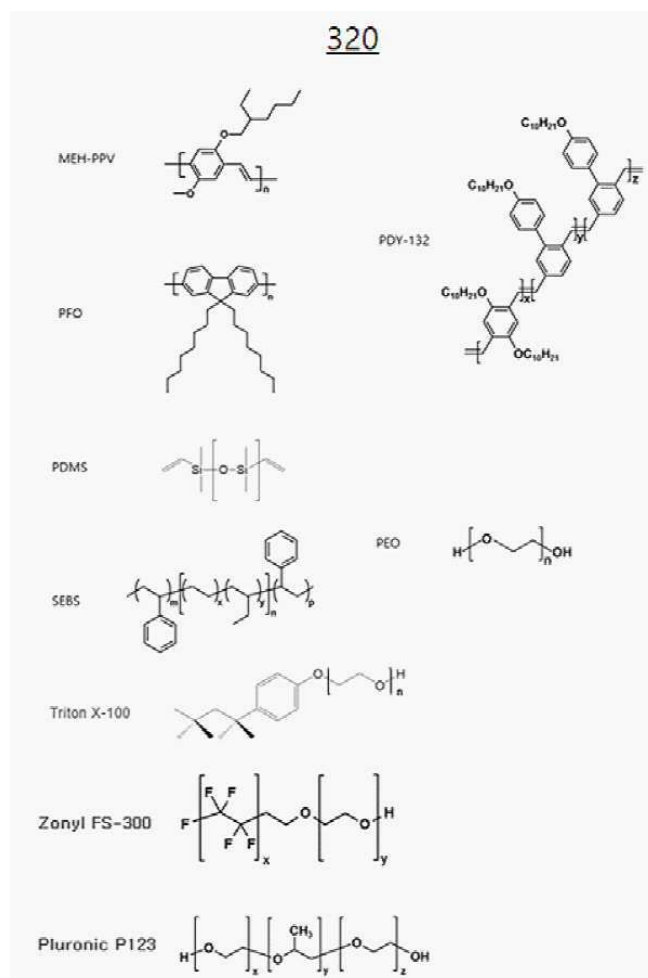
도면2



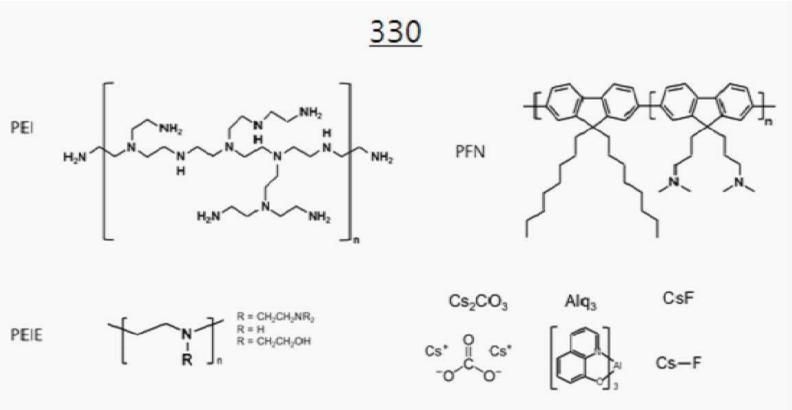
도면3



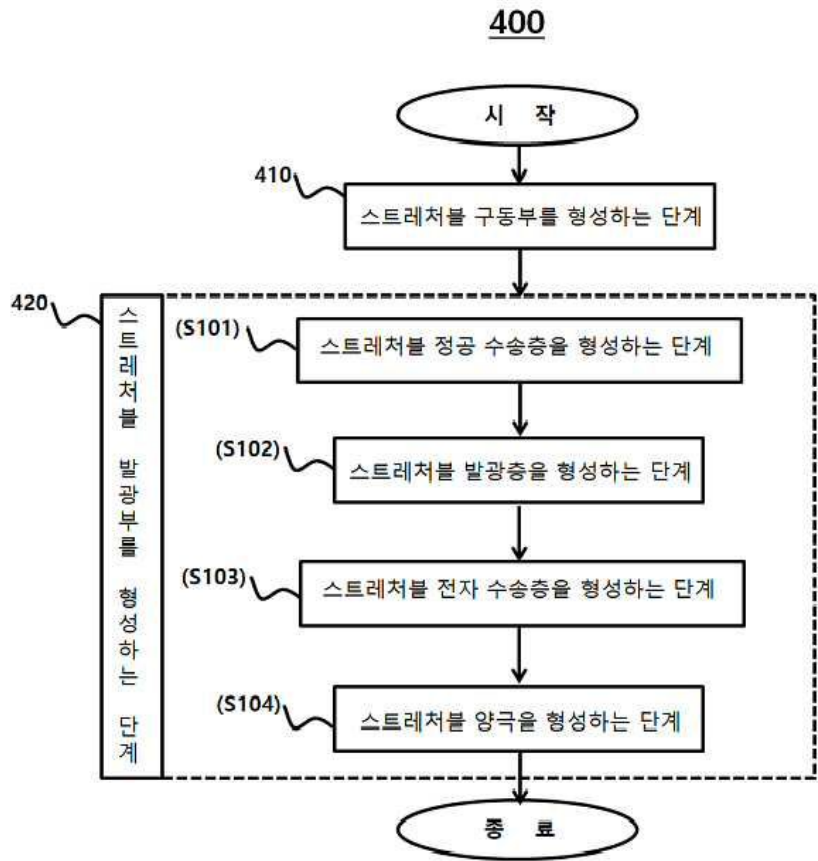
도면4



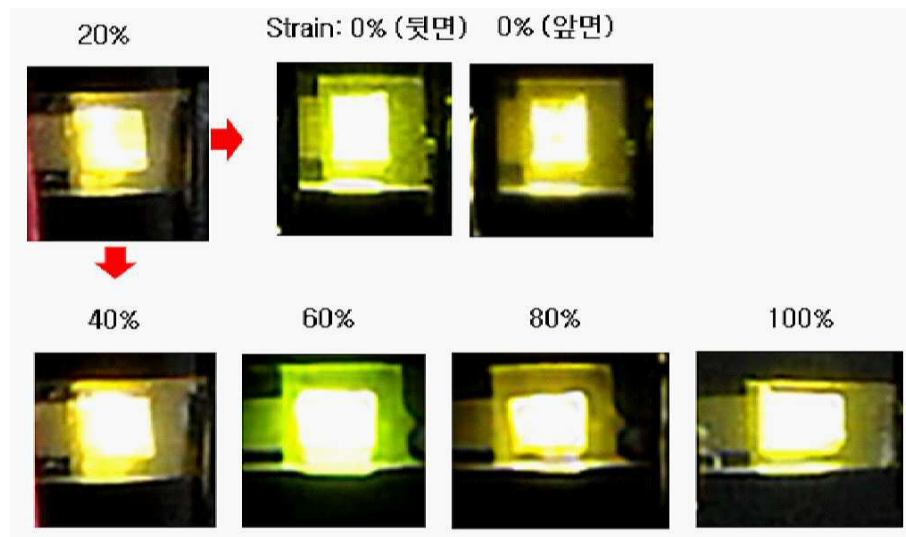
도면5



도면6

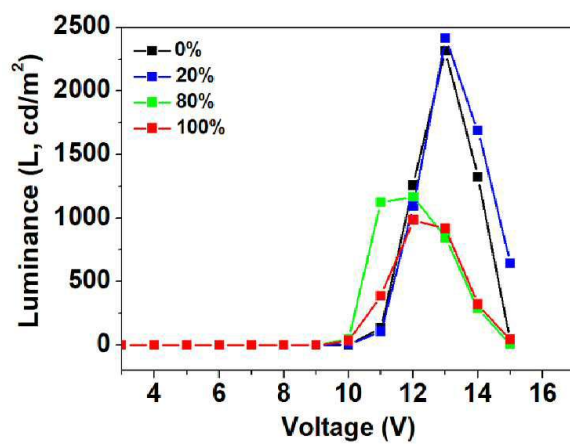


도면7

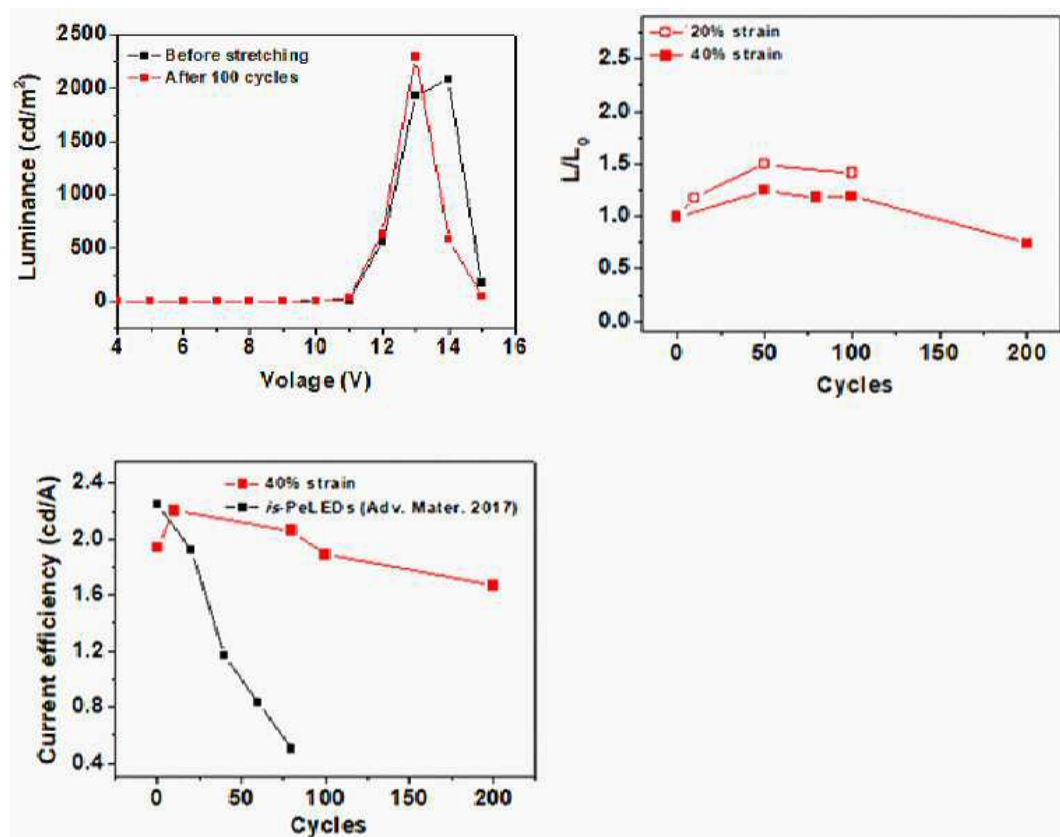


도면8

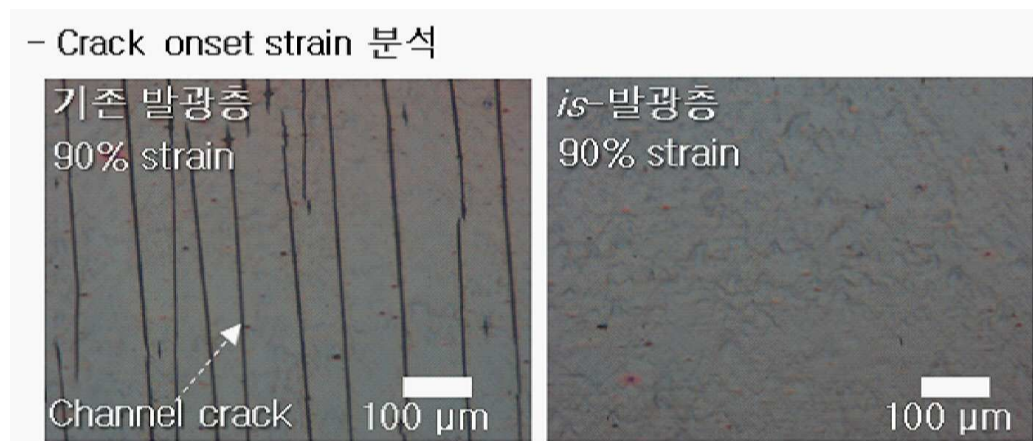
- Static stretching test



도면9



도면10



도면11

- 인장 시험

