



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0023454
(43) 공개일자 2019년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01L 51/5203 (2013.01)
H01L 27/3262 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0109253
(22) 출원일자 2017년08월29일
심사청구일자 2017년08월29일

(71) 출원인
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
기초과학연구원
대전광역시 유성구 엑스포로 55(도룡동)

(72) 발명자
김대형
인천광역시 연수구 송도문화로28번길 28 103동 1005호
현택환
서울특별시 강남구 남부순환로 2803 도곡동삼성래미안아파트 108동 104호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
강문호

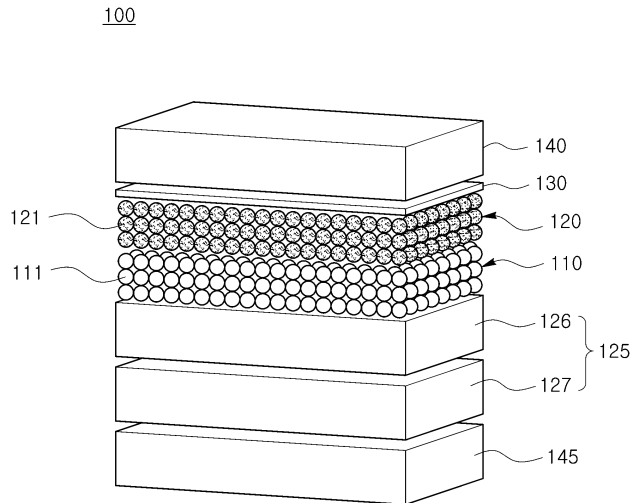
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 투명 소자 및 이를 포함하는 투명 디스플레이 장치

(57) 요약

투명 소자 및 이를 포함하는 투명 디스플레이 장치가 제공된다. 상기 투명 소자는, 전하 전달층, 상기 전하 전달층 위에 배치되는 전하 배리어층, 및 상기 전하 배리어층 위에 배치되는 제1 전극을 포함한다. 상기 전하 배리어층은 상기 전하 전달층보다 더 큰 밴드갭을 가질 수 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
H01L 51/0008 (2013.01)
H01L 51/5048 (2013.01)
H01L 51/5096 (2013.01)

최문기

서울특별시 노원구 마들로 31 (월계동, 그랑빌아파트) 122동 904호

- (72) 발명자

김동찬

경기도 성남시 중원구 둔촌대로 300 아튼빌
1016-402

양지웅

서울특별시 관악구 관악로14길 108-8 혜원빌 202호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	5198-20170001
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	기초과학연구원외부연구단
연구사업명	기초과학연구원외부연구단
연구과제명	나노입자의 합성과 의료, 에너지 분야 응용
기 여 율	1/1
주관기관	기초과학연구원(IBS)
연구기간	2017.01.01 ~ 2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

전하 전달층;
상기 전하 전달층 위에 배치되는 전하 배리어층; 및
상기 전하 배리어층 위에 배치되는 제1 전극을 포함하는 투명 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 전하 배리어층은 상기 전하 전달층보다 더 큰 밴드갭을 갖는 것을 특징으로 하는 투명 소자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 전하 전달층은 제1 금속 산화물을 포함하고,
상기 전하 배리어층은 상기 제1 금속 산화물보다 더 큰 밴드갭을 갖는 제2 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 소자.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 전하 전달층은 ZnO 나노입자를 포함하고,
상기 전하 배리어층은 Al_2O_3 , MgO, 및 WO_3 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 소자.

청구항 5

제 3 항에 있어서,
상기 전하 배리어층은 1~3nm의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 투명 소자.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 제1 전극은 투명한 전도성 물질로 형성되는 것을 특징으로 하는 투명 소자.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 제1 전극은 스퍼터링 공정을 수행하여 ITO로 형성되는 것을 특징으로 하는 투명 소자.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
상기 전하 전달층 아래에 배치되는 제2 전극을 더 포함하고,
상기 제2 전극은 투명한 전도성 물질로 형성되는 것을 특징으로 하는 투명 소자.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 투명 소자의 투명도는 가시 범위에서 84% 이상인 것을 특징으로 하는 투명 소자.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 투명 소자를 포함하는 투명 디스플레이 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 투명 소자 및 이를 포함하는 투명 디스플레이 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 투명 디스플레이는 증강 현실 장치, 웨어러블 전자 장치, 및 사물 인터넷 등 차세대 광전자 기술분야에서 매우 중요하다. 특히, 발광 다이오드에서의 투명성은 그 형상이나 기능에 영향을 미치지 않고 대상에 관한 시각 정보를 표시함으로써 활용 범위를 확장시킬 수 있다. 그러나, 투명 전도성 산화물 전극을 증착할 때 유기 및/또는 고분자 발광 물질이 손상될 수 있어, 투명 디스플레이와 비투명 디스플레이 간 전기 발광 성능에 큰 차이가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 우수한 성능을 갖는 투명 소자를 제공한다.

[0004] 본 발명은 우수한 투명도를 갖는 투명 소자를 제공한다.

[0005] 본 발명은 상기 투명 소자를 포함하는 투명 디스플레이 장치를 제공한다.

[0006] 본 발명의 다른 목적들은 다음의 상세한 설명과 첨부한 도면으로부터 명확해 질 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 실시예들에 따른 투명 소자는, 전하 전달층, 상기 전하 전달층 위에 배치되는 전하 배리어층, 및 상기 전하 배리어층 위에 배치되는 제1 전극을 포함한다.

[0008] 상기 전하 배리어층은 상기 전하 전달층보다 더 큰 밴드갭을 가질 수 있다. 상기 전하 전달층은 제1 금속 산화물을 포함할 수 있고, 상기 전하 배리어층은 상기 제1 금속 산화물보다 더 큰 밴드갭을 갖는 제2 금속 산화물을 포함할 수 있다. 상기 전하 전달층은 ZnO 나노입자를 포함할 수 있고, 상기 전하 배리어층은 Al₂O₃, MgO, 및 WO₃ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0009] 상기 전하 배리어층은 1~3nm의 두께를 가질 수 있다.

[0010] 상기 제1 전극은 투명한 전도성 물질로 형성될 수 있다. 상기 제1 전극은 스퍼터링 공정을 수행하여 ITO로 형성될 수 있다.

[0011] 상기 투명 소자는 상기 전하 전달층 아래에 배치되는 제2 전극을 더 포함할 수 있고, 상기 제2 전극은 투명한 전도성 물질로 형성될 수 있다.

[0012] 상기 투명 소자의 투명도는 가시 범위에서 84% 이상일 수 있다.

[0014] 본 발명의 실시예들에 따른 투명 디스플레이 장치는 상기 투명 소자를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 실시예들에 따른 투명 소자는 우수한 성능을 가질 수 있다. 상기 투명 소자는 우수한 투명도를 가질 수 있다. 상기 투명 소자는 초박막으로 다양한 곡면체 위에 콘포말하게 집적될 수 있다. 상기 투명 소자는 다양

한 변형 하에서도 안정적인 성능을 유지할 수 있다. 상기 투명 소자는 스마트 안경, 스마트 윈도우 등의 투명 디스플레이 장치, 증강 현실 장치, IoT 장치, 및 웨어러블 장치 등에 효과적으로 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016]

- 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 다이오드를 개략적으로 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 다이오드와 에너지-밴드 다이어그램을 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 다이오드 단면의 TEM 이미지를 나타낸다.
- 도 4는 발광 다이오드에서 배경의 시인성에 대한 투명도의 영향을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 5는 발광 다이오드에서 디스플레이의 선명성에 대한 휘도의 영향을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 다이오드의 J-V-L 특성을 나타낸다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 다이오드의 전기 발광 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 다이오드의 CIE 색도 다이어그램을 나타낸다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 다이오드의 피크 휘도의 히스토그램을 나타낸다.
- 도 10은 발광 다이오드의 투과율 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 11은 전하 배리어층의 유무에 따른 발광 다이오드의 양자점층의 상대적 PL 강도를 나타낸다.
- 도 12는 발광 다이오드의 양자점의 시분해 PL 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 13은 발광 다이오드의 양자점의 평균 캐리어 수명을 나타낸다.
- 도 14는 발광 다이오드에서 캐리어 주입을 설명하기 위한 에너지-밴드 다이어그램을 나타낸다.
- 도 15 내지 도 17은 전도성 AFM에 의해 측정된 발광 다이오드의 전류 분포를 나타낸다.
- 도 18은 발광 다이오드의 양자점의 엑시톤 캐리어 수명을 나타낸다.
- 도 19는 발광 다이오드의 전하 전달 저항 및 커패시턴스를 나타낸다.
- 도 20은 발광 다이오드의 J-V-L 특성을 나타낸다.
- 도 21은 발광 다이오드의 휘도 효율을 나타낸다.
- 도 22는 다른 셸 두께를 갖는 코어-셸 양자점의 TEM 이미지를 나타낸다.
- 도 23은 양자점의 TEM 이미지와 EDS 스캔 데이터를 나타낸다.
- 도 24는 양자점의 PL 양자 수율 및 피크 방출 파장을 나타낸다.
- 도 25는 다른 셸 두께를 갖는 코어-셸 양자점을 채용한 발광 다이오드의 휘도 효율을 나타낸다.
- 도 26은 광열 처리 시간에 따른 다양한 양자점의 상대적 PL 강도를 나타낸다.
- 도 27은 다른 셸 두께를 갖는 양자점을 채용한 발광 다이오드의 J-V-L 특성을 나타낸다.
- 도 28은 발광 다이오드에서 다른 셸 두께를 갖는 코어-셸 양자점의 시분해 PL 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 29는 발광 다이오드 단면의 TEM 이미지를 나타낸다.
- 도 30은 발광 다이오드의 개략적인 분해 사시도를 나타낸다.
- 도 31은 슬라이드 글라스의 가장자리에 접혀진 발광다이오드를 나타낸다.
- 도 32는 다양한 벤딩 반경에서의 J-V 특성을 나타낸다.
- 도 33은 벤딩 반경 1mm에서의 내구성 테스트 결과를 나타낸다.
- 도 34 내지 도 37은 발광 다이오드의 변형성을 나타낸다.
- 도 38은 파장 형상의 발광 다이오드의 곡률 이미지의 높이 프로파일과 2D 반경을 나타낸다.

도 39 내지 도 42는 다양한 곡면체에 사용된 발광 다이오드의 응용예를 나타낸다.

도 43은 사람 피부에 부착된 발광 다이오드의 이미지를 나타낸다.

도 44는 RGB 어레이 기반의 백색 발광 다이오드를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 실시예들을 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예들을 통해 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서, 이하의 실시예들에 의하여 본 발명이 제한되어서는 안 된다.
- [0018] 본 명세서에서 제1, 제2 등의 용어가 다양한 요소들(elements)을 기술하기 위해서 사용되었지만, 상기 요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이러한 용어들은 단지 상기 요소들을 서로 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 또, 어떤 요소가 다른 요소 위에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 요소 위에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제3의 요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다.
- [0019] 도면들에서 요소의 크기, 또는 요소들 사이의 상대적인 크기는 본 발명에 대한 더욱 명확한 이해를 위해서 다소 과장되게 도시될 수 있다. 또, 도면들에 도시된 요소의 형상이 제조 공정상의 변이 등에 의해서 다소 변경될 수 있을 것이다. 따라서, 본 명세서에서 개시된 실시예들은 특별한 언급이 없는 한 도면에 도시된 형상으로 한정되어서는 안 되며, 어느 정도의 변형을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0020] 본 명세서에서는 투명 소자로 투명 발광 다이오드를 예로 들어 설명하고 있으나 투명 발광 다이오드 이외에 다양한 투명 소자에 적용될 수 있다.
- [0021] 본 명세서에서 사용된 용어인 ETL_{A-x}는 x nm의 두께를 갖는 Al₂O₃ 전하 배리어층이 형성된 ZnO 나노입자 전하 전달층을 의미한다.
- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 다이오드를 개략적으로 나타낸다.
- [0024] 도 1을 참조하면, 발광 다이오드(100)는 발광층(110), 제1 전하 전달층(120), 제2 전하 전달층(125), 전하 배리어층(130), 제1 전극(140), 및 제2 전극(145)을 포함할 수 있다. 발광 다이오드(100)는 제2 전극(145), 제2 전하 전달층(125), 발광층(110), 제1 전하 전달층(120), 전하 배리어층(130), 및 제1 전극(140)이 차례로 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [0025] 발광층(110)은 제1 전하 전달층(120)과 제2 전하 전달층(125) 사이에 배치되어 그들로부터 받은 전자와 정공에 의해 빛을 방출할 수 있다. 발광층(110)은 양자점(111)을 포함할 수 있다.
- [0026] 양자점(111)은 코어를 중심으로 셸이 상기 코어를 둘러싸는 코어-셸 구조를 가질 수 있다. 상기 셸은 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 예를 들어, 양자점(111)은 셸이 하나인 코어/셸 구조를 가질 수 있고, 셸 위에 또 다른 셸이 배치되는 코어/셸/셸 구조를 가질 수 있다. 양자점(111)은 레드 양자점, 그린 양자점, 및 블루 양자점 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 양자점을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 레드 양자점은 CdSe/CdS/ZnS(코어/셸/셸)을 포함할 수 있고, 상기 그린 양자점은 CdSe/ZnS(코어/셸)을 포함할 수 있으며, 상기 블루 양자점은 CdSe/ZnS(코어/셸)을 포함할 수 있다.
- [0027] 양자점(111)은 이미터로 기능하고, 유기 이미터 또는 고분자 이미터보다 더 나은 색 순도를 나타내기 때문에 색 수차(chromatic aberrations)를 최소화될 수 있다.
- [0028] 발광층(110)은 발광 다이오드(100)의 형성 과정에서 전하 배리어층(130)에 의해 보호되어 손상되지 않기 때문에 우수한 성능을 가질 수 있다. 또, 발광층(110)은 향상된 내구성을 가질 수 있다.
- [0029] 제1 전하 전달층(120)은 발광층(110)과 제1 전극(140) 사이에 배치되어 제1 전극(140)으로부터 발광층(110)에 전자를 전달한다. 제1 전하 전달층(120)은 금속 산화물 나노입자(121)를 포함할 수 있다. 제1 전하 전달층(120)은 발광층(110)에 전자를 쉽게 전달할 수 있는 물질, 예를 들어, ZnO 등의 금속 산화물로 형성될 수 있다.
- [0030] 제2 전하 전달층(125)은 발광층(110)과 제2 전극(145) 사이에 배치되어 제2 전극(145)으로부터 발광층(110)에

정공을 전달한다. 제2 전하 전달층(125)은 정공 전달층(126)과 정공 주입층(127)을 포함할 수 있다. 정공 전달층(126)은 발광층(110)에 정공을 쉽게 전달할 수 있는 물질, 예를 들어, TFB(poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4-(N-(4-sec-butylphenyl))diphenylamine)]) 등의 고분자 소재로 형성될 수 있다. 정공 주입층(127)은 계면 특성이 우수하고, 제2 전극(145)으로부터 정공을 쉽게 받거나 전자를 제2 전극(145)에 쉽게 줄 수 있는 물질, 예를 들어, PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)) 등의 고분자 소재로 형성될 수 있다.

[0031] 전하 배리어층(130)은 제1 전하 전달층(120)과 제1 전극(140) 사이에 배치되어 제1 전극(140)으로부터 제1 전하 전달층(120)으로의 전자 전달을 억제한다. 전하 배리어층(130)은 제1 전하 전달층(120)보다 밴드갭이 큰 금속 산화물로 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 산화물은 Al_2O_3 , MgO, 및 WO_3 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 전하 배리어층(130)은 10nm 이하, 예를 들어, 약 2nm의 두께를 갖도록 얇게 형성될 수 있다.

[0032] 전하 배리어층(130)은 발광 다이오드(100)의 제1 전극(140)을 형성하기 위한 스퍼터링 공정이 수행될 때 그 아래에 배치된 발광층(110), 제1 전하 전달층(120), 및 제2 전하 전달층(125)을 보호할 수 있다. 이에 의해, 발광 다이오드(100)의 형성 과정에서 그 구성요소들이 손상되지 않아 우수한 성능이 유지될 수 있고, 내구성이 향상될 수 있다.

[0033] 제1 전극(140)은 전하 배리어층(130) 위에 배치되어 캐소드 전극으로 기능한다. 제1 전극(140)은 제1 전하 전달층(120)으로 전자의 주입이 용이하도록 낮은 일 함수를 갖는 물질로 형성될 수 있다. 발광 다이오드(100)가 투명 발광 다이오드인 경우 제1 전극(140)은 투명한 전도성 물질, 예를 들어, 인듐주석산화물(ITO)로 형성될 수 있다.

[0034] 제2 전극(145)은 제2 전하 전달층(125) 아래에 배치되어 애노드 전극으로 기능한다. 제2 전극(145)은 제2 전하 전달층(125)으로 정공의 주입이 용이하도록 높은 일 함수를 갖는 물질로 형성될 수 있다. 발광 다이오드(100)가 투명 발광 다이오드인 경우 제2 전극(145)은 투명한 전도성 물질, 예를 들어, 인듐주석산화물(ITO)로 형성될 수 있다.

[0035] 도면에 도시되지 않았지만, 발광 다이오드(100)는 제1 전극(140) 위에 배치되는 제1 인캡슐레이션층과 제2 전극(145) 아래에 배치되는 제2 인캡슐레이션층을 더 포함할 수 있다. 상기 제1 및 제2 인캡슐레이션층은 그 사이에 배치되는 발광 다이오드의 구성 요소들이 산화되는 것을 방지하는 등 상기 구성 요소들을 보호하고 지지하는 기능을 한다. 상기 제1 및 제2 인캡슐레이션층은 각각, 예를 들어, 폴리(p-자일릴렌)(poly(p-xylylene))층과 에폭시 수지층의 이중층으로 형성될 수 있다.

[0036] 발광 다이오드(100)는 초박막으로 다양한 곡면체에 적용될 수 있고, 휘도와 투명도가 우수하여 스마트 웨어러블 장치, 증강 현실 장치, IoT 장치 등에 요구되는 높은 변형성의 투명 디스플레이에 사용될 수 있다.

[0038] [실시예]

[0040] 양자점 합성

[0042] 세가지 다른 형태의 양자점(레드, 그린, 및 블루)은 아래 기재된 방법에 따라 형성될 수 있다. 산화 카드뮴(Cadmium oxide, CdO, >99.99%), 셀레늄 파우더(Selenium powder, Se, 99.999%), 아세트산 아연(Zinc acetate, $Zn(OAc)_2$, 99.99%), S 파우더(S, 99.99%), 올레산(Oleic acid, OA, 90%), 1-옥타데센(1-Octadecene, 1-ODE, 90%), 트리옥틸포스핀(Trioctylphosphine, TOP, 90%), 트리부틸포스핀(Tributylphosphine, TBP, 95%), 1-옥탄티올(1-Octanethiol, 98.5%), 시클로헥산(Cyclohexane, anhydrous, 99.5%), 및 에탄올(Ethanol, anhydrous, 99.5%)을 준비한다. 올레산 및 1-옥타데센은 사용 전에 120°C에서 4시간 동안 가스를 제거한다. 합성된 양자점은 리간드 교환을 위해 올레산, 트리옥틸포스핀, 또는 티올로 처리된다.

[0044] 1) 레드 양자점 합성

[0045] 레드 CdSe/CdS/ZnS(코어/셸/셸) 양자점은 금속-올레산염 복합체를 트리옥틸포스핀 셀렌화물(Trioctylphosphine

selenide, 1M)과 반응시키는 것에 의해 형성될 수 있다. 양이온 전구체 혼합물은 120℃ 진공 하에서 2시간 동안 1.5mL 올레산과 20mL 1-옥타데센의 혼합물에서 1.2mmol 산화 카드뮴을 상기 올레산과 반응시키는 것에 의해 형성된다. 상기 혼합물은 아르곤 분위기에서 300℃까지 가열된다. 이 온도에서 트리옥틸포스핀 셀렌화물(1M)이 빠르게 주입되고, 300℃에서 반응이 수행되어 CdSe 코어가 형성된다. 0.9mmol의 1-옥탄티올이 천천히 주입되고, 300℃에서 반응이 수행되어 CdS 셸이 형성된다. 40분 후에, 4.8mmol의 올레산아연(Zinc oleate)와 4.8mmol의 트리부틸포스핀 설파이드(2M)가 천천히 주입되고, 300℃에서 반응이 수행되어 ZnS 셸이 형성된다. 20분 후에 1.2 mmol의 올레산아연과 1mL의 1-옥탄티올이 상기 반응 혼합물에 빠르게 주입되고 ZnS 셸이 성장한다. 생성물은 시클로헥산과 아세톤을 이용한 침전 및 재분산에 의해 정제된다.

[0047] 2) 그린 양자점 합성

[0048] 그린 CdSe/ZnS(코어/셸) 양자점은 금속-올레산염 복합체를 트리옥틸포스핀 셀렌화물(1M) 및 트리옥틸포스핀 설파이드(1M)와 반응시키는 것에 의해 형성될 수 있다. 양이온 전구체 혼합물은 120℃ 진공 하에서 2시간 동안 4mL 올레산과 15mL 1-옥타데센의 혼합물에서 0.2mmol의 산화 카드뮴과 3.5mmol의 아세트산 아연을 반응시키는 것에 의해 형성될 수 있다. 상기 혼합물은 아르곤 분위기에서 300℃까지 가열된다. 이 온도에서 0.2mmol의 트리옥틸포스핀 셀렌화물(1M)이 빠르게 주입된 후 3.5mmol의 트리옥틸포스핀 설파이드(1M)가 주입되고 반응이 수행되어 상기 코어 위에 ZnS 셸이 형성된다. 상기 반응이 300℃에서 3분, 5분, 또는 12분 수행되는 것에 의해 6nm, 7nm, 또는 9nm 크기의 코어/셸 양자점이 형성된다. 상기 양자점의 크기를 더 크게 하기 위해서(예를 들어, 10nm, 11nm), 9nm 크기의 양자점을 포함하는 반응 혼합물에 1mmol의 올레산아연과 2mL의 1-옥탄티올이 천천히 주입된다. 상기 반응은 300℃에서 2분간 수행되어 10nm 크기의 양자점이 형성되고, 8분간 수행되어 11nm 크기의 양자점이 형성된다. 생성물은 시클로헥산과 아세톤을 이용한 침전 및 재분산에 의해 정제된다.

[0050] 3) 블루 양자점 합성

[0051] 블루 CdSe/ZnS(코어/셸) 양자점은 금속-올레산염 복합체를 Se 및 S와 반응시키는 것에 의해 형성될 수 있다. 양이온 전구체 혼합물은 120℃ 진공 하에서 2시간 동안 8mL 올레산과 15mL 1-옥타데센의 혼합물에서 1mmol의 산화 카드뮴과 9mmol의 아세트산 아연을 반응시키는 것에 의해 형성될 수 있다. 상기 혼합물은 아르곤 분위기에서 300℃까지 가열된다. 이 온도에서, 칼코게나이드 전구체 용액(1.8mmol의 S과 0.2mmol의 Se를 포함하는 3mL의 1-옥타데센)이 상기 혼합물에 빠르게 주입되고 블루 발광 양자점 코어가 형성된다. 10분 후에, 8mmol의 TBPS(Tributylphosphine sulfide) 용액(2M)이 상기 혼합물에 천천히 주입되고, 상기 반응이 310℃에서 50분간 수행되어 ZnS 셸이 형성된다. 상기 반응 혼합물에 2.5mmol의 올레산아연과 1mL의 1-옥탄티올이 천천히 주입되고 ZnS 셸이 성장한다. 생성물은 시클로헥산과 아세톤을 이용한 침전 및 재분산에 의해 정제된다.

[0053] **ZnO 나노입자의 합성**

[0054] 25ml 메탄올 내 0.48g KOH이 60℃ 대기 조건에서 2시간 동안 55ml 메탄올 내 1.23g Zn(OAc)₂ · 2H₂O 에 드롭 방식(dropwise)으로 첨가된다. 상기 용액은 60℃에서 2시간 동안 반응된다. 생성물은 헥산과 이소프로필 알코올 혼합물을 이용한 침전/재분산 방법을 반복하여 정제되고, 부탄올 내에서 재분산된다. 전하 전달층을 형성하기 전에 상기 용액은 200nm 기공 셀룰로오스 아세테이트 필터로 처리된다.

[0056] **발광 다이오드 형성**

[0057] 테플론층이 유리 기판 위에 스핀 코팅되고 점차적으로 가열된다. 인캡슐레이션층(파릴렌층(파릴렌-C) 및 에폭시층의 이중층 구조)이 테플론층 위에 적층된다. 500nm 두께의 파릴렌층이 테플론층 위에 콘포말하게 코팅되고, 600nm 두께의 에폭시층이 스핀 코팅되고, 자외선 경화되고 어닐링된다. 파릴렌-C의 임계 온도는 180℃이고, 열 처리는 품질 저하를 방지하기 위해 180℃ 아래에서 수행된다. 스퍼터링 공정을 수행하여 상기 인캡슐레이션층 위에 ITO층이 형성되고 패터닝된다. 샘플들을 아세톤/이소프로필로 클리닝한 후에, 그 표면을 O₂ 플라즈마로 처리한다. PEDOT:PSS층이 플라즈마 처리된 ITO층 위에 스핀 코팅되고, 150℃에서 30분간 어닐링된다. 습도 및 산소에 의해 야기된 손상을 최소화하기 위해, 상기 샘플들은 아르곤 충전 글로브 박스로 이동된다. M-자일렌 내

TFB(0.5wt%)가 스핀 코팅되고 150℃에서 30분간 어닐링된다. 시클로헥산 내 콜로이드 양자점 및 부탄올 내 ZnO 나노입자들이 스핀 코팅에 의해 적층되고, 150℃에서 어닐링된다. 2nm 두께의 Al층이 열 증착되고 대기 조건에서 10분간 산화된다. 웨도우 마스크를 이용하여, 패터닝된 상부 ITO층이 상기 하부 ITO층과 같은 조건을 이용하여 스피터링된다. 상기 상부 인캡슐레이션층(파릴렌층과 에폭시층의 이중층)이 증착되어 발광 다이오드를 보호한다. 테플론층과 파릴렌층 간 낮은 접착력 때문에 인캡슐레이션된 발광 다이오드는 테플론층으로부터 쉽게 분리될 수 있다. 컨택 영역 상의 인캡슐레이션층을 에칭한 후에 전기적 컨택이 Ag 페이스트와 Cu 와이어를 이용하여 형성된다. 신축성의 투명 발광 다이오드를 구현하기 위해, 상기 발광 다이오드는 150% 신축된 엘라스토머 위에 집적되고, 상기 엘라스토머는 서서히 원래 길이로 돌아오고, 물결 구조를 가질 수 있다.

[0059] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 다이오드와 에너지-밴드 다이어그램을 나타내고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 다이오드 단면의 TEM 이미지를 나타낸다.

[0060] 도 2 및 도 3을 참조하면, 발광 다이오드는 ITO 하부 전극(100nm), PEDOT:PSS 정공 주입층(20nm), TFB 정공 전달층(20nm), 양자점(QD) 발광층(40nm), ZnO 나노입자 전하(전자) 전달층(33nm), Al₂O₃ 전하 배리어층(2nm), 및 ITO 상부 전극(100nm)을 포함한다. 상기 Al₂O₃ 전하 배리어층은 ZnO 나노입자 전자 전달층보다 더 큰 밴드갭을 갖기 때문에 ITO 상부 전극에서 ZnO 나노입자 전자 전달층으로의 전자 전달을 억제하여 조절할 수 있다.

[0062] 도 4는 발광 다이오드에서 배경의 시인성에 대한 투명도의 영향을 설명하기 위한 도면이다.

[0063] 도 4를 참조하면, 배경의 시인성에 대한 투명도의 영향을 로고와 나뭇잎에 대하여 조사하였다. 70% 미만의 투명도에서는 디스플레이 뒤 물체의 색채와 대조(contrast)가 현저하게 떨어진다. 이와 대조적으로 본 발명의 실시예들에 따른 발광 다이오드는 84% 이상의 투명도를 가지며 명확한 배경 화면을 제공한다. 따라서 본 발명의 실시예들에 따른 발광 다이오드는 높은 투명도가 요구되는 고품질의 투명 디스플레이를 구현할 수 있다.

[0065] 도 5는 발광 다이오드에서 디스플레이의 선명성에 대한 휘도의 영향을 설명하기 위한 도면이고, 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 다이오드의 J-V-L 특성을 나타낸다.

[0066] 도 5 및 도 6을 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 발광 다이오드는 현재까지 보고된 투명 발광 다이오드보다 더욱 높은 휘도(9V에서, 하부 발광: 약 43,000cd/m², 상부 발광: 약 30,000cd/m², 및 총 발광: 약 73,000cd/m²)를 나타낸다. 높은 휘도와 색 순도는 특히 투시 디스플레이의 선명도를 위해 중요하지만, 종래의 디스플레이(예를 들어, 스마트폰과 모니터)의 최대 휘도는 약 600cd/m²이다. 상기 투시 디스플레이는 600cd/m²의 휘도에서 주위 빛과의 광 간섭때문에 표시되는 정보가 흐릿하게 된다. 따라서 명확하고 선명한 디스플레이를 위해 현격하게 더 높아진 휘도가 필요하며, 본 발명의 실시예들에 따른 발광 다이오드는 투시 디스플레이에 요구되는 높은 휘도를 제공할 수 있다.

[0068] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 다이오드의 전기 발광 스펙트럼을 나타내고, 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 다이오드의 CIE 색도 다이어그램을 나타내며, 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 다이오드의 피크 휘도의 히스토그램을 나타낸다.

[0069] 도 7 내지 도 9를 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 발광 다이오드는 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage) 좌표계 (0.19,0.73)에 대응하는 순수 그린 발광과 피크 휘도의 우수한 재현율을 나타낸다.

[0071] 도 10은 발광 다이오드의 투과율 스펙트럼을 나타낸다.

[0072] 도 10을 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 발광 다이오드는 상부 전극으로 ITO를 사용하는 것에 의해 가시 범위(400~700nm)에서 84% 이상의 우수한 투명도(550nm에서 90%)를 가질 수 있다. 상기 발광 다이오드의 현저한 전기 발광 성능과 투명도는 Al₂O₃ 전하 배리어층에 기인한 것으로, 상기 Al₂O₃ 전하 배리어층은 장치 성능을 저하시키지 않으면서 상부 ITO 전극의 적용을 가능하게 하고, 양자점 이미터로의 전자/홀 주입을 균형있게 한다. 상

기 Al_2O_3 전하 배리어층은 ZnO 나노입자 전하 전달층 위에 열 증착된 초박막 Al층을 산화시키는 것에 의해 형성된다. 스캐닝 TEM 및 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 통해 고품질의 Al_2O_3 전하 배리어층이 콘포말하게 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0074] 도 11은 전하 배리어층의 유무에 따른 발광 다이오드의 양자점층의 상대적 PL 강도를 나타낸다. ITO 상부 전극이 증착되는 동안 Al_2O_3 전하 배리어층의 보호 역할을 조사하기 위해 양자점층을 Ar 플라즈마(30W, 13Pa)에 노출시켰다.

[0075] 도 11을 참조하면, 2nm 두께의 Al_2O_3 전하 배리어층을 포함하는 발광 다이오드의 PL 강도(photoluminescence intensity)는 플라즈마 처리에도 유지되는 반면 Al_2O_3 전하 배리어층을 포함하지 않는 발광 다이오드의 PL 강도는 현격하게 감소한다.

[0077] 도 12는 발광 다이오드의 양자점의 시분해 PL 스펙트럼을 나타내고, 도 13은 발광 다이오드의 양자점의 평균 캐리어 수명을 나타낸다.

[0078] 도 12 및 도 13을 참조하면, 발광 다이오드의 시분해 PL 분석에 따르면 Al_2O_3 전하 배리어층에 의한 보호 효과가 있는 것으로 나타났다. 또, 상기 Al_2O_3 전하 배리어층을 포함하지 않는 발광 다이오드의 양자점의 캐리어 수명은 상기 Al_2O_3 전하 배리어층을 포함하는 발광 다이오드의 양자점의 캐리어 수명보다 더 작은 것으로 나타났다.

[0080] 도 14는 발광 다이오드에서 캐리어 주입을 설명하기 위한 에너지-밴드 다이어그램을 나타낸다.

[0081] 도 14를 참조하면, ZnO 나노입자 전하 전달층의 전자 모빌리티가 TFB 정공 전달층의 홀 모빌리티보다 더 큰 자릿수를 갖기 때문에 양자점의 여기 상태는 잉여 전자에 의해 쉽게 차지된다. 이는 효과적인 롤-오프(roll-off)를 발생시키는 오제(Auger) 프로세스에 관련된 비방사성 재조합 경로를 유도한다. 그러나, Al_2O_3 전하 배리어층은 캐소드 전극(ITO 상부 전극)에서 나오는 잉여 전자 주입을 방지한다. Al_2O_3 전하 배리어층이 ZnO 나노입자 전하 전달층과 캐소드 전극 사이에 배치되기 때문에 Al_2O_3 전하 배리어층에 의한 잉여 전자 주입 방지는 양자점 발광층과 ZnO 나노입자 전하 전달층 사이의 전자 수송에 영향을 미치지 않는다.

[0083] 도 15 내지 도 17은 전도성 AFM에 의해 측정된 발광 다이오드의 전류 분포를 나타낸다.

[0084] 도 15 내지 도 17을 참조하면, Al_2O_3 전하 배리어층은 표면 토폴로지에 영향을 미치지 않고 전류 분포의 면적 균일성을 현격하게 향상시킨다. 전도성 AFM(atomic force microscopy) 분석에서, Al_2O_3 전하 배리어층이 없는 ZnO 나노입자 전하 전달층에서는 전류의 몇몇 스파이크들이 나타나지만, Al_2O_3 전하 배리어층이 있는 ZnO 나노입자 전하 전달층에서는 전류 스파이크 없이 균일한 전류 분포를 나타낸다.

[0086] 도 18은 발광 다이오드의 양자점의 엑시톤 캐리어 수명을 나타낸다. 캐리어 동역학에 대한 Al_2O_3 전하 배리어층의 영향을 조사하기 위해 인가된 바이어스에서 발광 다이오드 내 양자점의 시분해 PL 스펙트럼을 측정하였다.

[0087] 도 18을 참조하면, Al_2O_3 전하 배리어층을 포함하지 않는 경우 양자점 캐리어 수명이 계속해서 감소한다. 이와 대조적으로 Al_2O_3 전하 배리어층을 포함하는 경우 ZnO 나노입자 전하 전달층이 장치가 동작하는 동안 양자점의 전하 중립성을 유지하기 때문에 인가된 바이어스는 PL 감소에 영향을 미치지 않는다. 즉, Al_2O_3 전하 배리어층은 전하 주입의 균형을 맞추고 우수한 전기 발광 성능을 갖게 한다.

- [0089] 도 19는 발광 다이오드의 전하 전달 저항 및 커패시턴스를 나타낸다.
- [0090] 도 19를 참조하면, 전기화학 임피던스 분석에 따르면 Al_2O_3 전하 배리어층은 전자/홀의 주입을 균형있게 할 뿐만 아니라, 장치의 전하 속도를 증가시킨다. Al_2O_3 전하 배리어층을 포함하는 발광 다이오드, 특히 ETL_{A_2} 는 낮은 저항과 커패시턴스를 나타낸다. 인가된 전압에 의존하는 커패시턴스와 저항 변화는, 최적 두께를 갖는 상부층이 효과적으로 장치 차징을 억제하고, 전하 전달을 증가시키는 것을 의미한다.
- [0092] 도 20은 발광 다이오드의 J-V-L 특성을 나타내고, 도 21은 발광 다이오드의 휘도 효율을 나타낸다.
- [0093] 도 20 및 도 21을 참조하면, 전기 발광 성능은 ETL_{A_2} 에 의해 급격하게 향상된다. Al_2O_3 전하 배리어층을 포함하지 않는 경우, ITO 상부 전극 증착 공정 동안 물리적 및/또는 화학적 손상을 받기 때문에, 제조된 장치의 반 이상이 단락이 발생하고 좋지 못한 성능을 보인다. 발광 다이오드의 휘도 및 효율은 Al_2O_3 전하 배리어층을 최적화하는 것에 의해 향상될 수 있다. 최적화된 Al_2O_3 전하 배리어층을 포함하는 발광 다이오드는 낮은 턴온 전압에서 현저한 휘도를 나타내는데, 이는 상기 최적화된 Al_2O_3 전하 배리어층이 활성층을 보호하고 양자점으로서의 전하 주입의 균형을 맞추는데 기인한다. PEALD(plasma enhanced atomic layer deposition)는 초박막 금속 산화물층을 형성하는데 사용되고 있으나, PEALD 공정을 이용하여 Al_2O_3 전하 배리어층을 형성하는 경우 PEALD 공정이 수행되는 동안 양자점을 손상시키기 때문에 장치 성능을 저하시킨다. 따라서 열 증착 공정을 수행하여 알루미늄층을 형성하고, 상기 알루미늄층을 산화시키는 것에 의해 초박막 Al_2O_3 전하 배리어층을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0095] 도 22는 다른 셸 두께를 갖는 코어-셸 양자점의 TEM 이미지를 나타내고, 도 23은 양자점의 TEM 이미지와 EDS 스캔 데이터를 나타낸다. 도 23에서 왼쪽 도면은 각각 6nm 양자점과 10nm 양자점의 스캐닝 TEM 이미지를 나타내고 오른쪽 도면은 각각 6nm 양자점과 10nm 양자점의 EDS 스캔 데이터를 나타낸다. EDS 매핑(mapping) 이미지는 Zn(블루), Cd(레드), S(옐로우), 및 Se(그린)의 분포를 나타낸다.
- [0096] 도 22 및 도 23을 참조하면, 다른 두께의 ZnS 셸을 성장시키는 것에 의해 형성된 CdSe/ZnS(코어/셸) 양자점은 높은 색순도와 광루미네선스(PL) 양자 수율을 나타낸다. 본 발명의 실시예들에 따른 발광 다이오드는 양자점의 구조 등을 최적화함으로써 전기 발광 성능이 개선될 수 있다. 양자점 크기는 TEM 이미지에 의해 측정되고 EMI(elemental mapping images)에 의해 확인된다.
- [0098] 도 24는 양자점의 PL 양자 수율 및 피크 방출 파장을 나타낸다.
- [0099] 도 24를 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 양자점은 종래의 코어/셸 양자점과는 대조적으로 양자점 밴드갭이 셸 두께가 증가함에 따라 약간 증가하는데 이는 고온 셸 성장 동안 원자 내부확산이 이루어짐을 의미한다. 이렇게 합금된 코어-셸 계면은 양자점으로서의 효과적인 캐리어 주입에 유리하다.
- [0100] 도 25는 다른 셸 두께를 갖는 코어-셸 양자점을 채용한 발광 다이오드의 휘도 효율을 나타내고, 도 26은 광열처리 시간에 따른 다양한 양자점의 상대적 PL 강도를 나타낸다. 도 25 및 도 26을 참조하면, 양자점 구조의 최적화를 통해서 양자점층의 안정성과 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0102] 도 27은 다른 셸 두께를 갖는 양자점을 채용한 발광 다이오드의 J-V-L 특성을 나타낸다.
- [0103] 도 27을 참조하면, 셸 두께가 증가함에 따라, 발광 다이오드는 두꺼운 셸이 전하 주입 장벽으로 기능하기 때문에 감소된 전류 밀도와 높은 턴온 전압을 보인다.
- [0105] 도 28은 발광 다이오드에서 다른 셸 두께를 갖는 코어-셸 양자점의 시분해 PL 스펙트럼을 나타낸다.
- [0106] 도 28을 참조하면, 발광 다이오드 내 양자점의 비방사성 재조합이 셸 두께가 증가함에 따라 억제된다. 밝기는 10nm 크기의 양자점에서 최대가 되고, 총 EQE는 11nm 크기의 양자점에서 10%에 도달한다. 또, 양자점의 리간드

도 우수한 성능을 갖는 발광 다이오드에서 최적화된다. 이러한 최적화들을 바탕으로 올레산으로 캐핑된 10nm 크기의 양자점이 높은 밝기를 위해 채용될 수 있다.

- [0108] 도 29는 발광 다이오드 단면의 TEM 이미지를 나타내고, 도 30은 발광 다이오드의 개략적인 분해 사시도를 나타낸다.
- [0109] 도 29 및 도 30을 참조하면, 발광 다이오드는 초박막(총 두께 2.7 μm)으로 높은 변형성을 가지며, 다양한 곡면체 위에서 투명 디스플레이를 가능하게 한다. 330nm 두께의 발광 다이오드는 1.2 μm 두께의 파릴렌/에폭시 이중층의 인캡슐레이션층 사이에 배치될 수 있다.
- [0111] 도 31은 슬라이드 글라스의 가장자리에 접혀진 발광다이오드를 나타내고, 도 32는 다양한 벤딩 반경에서의 J-V 특성을 나타내며, 도 33은 벤딩 반경 1mm에서의 내구성 테스트 결과를 나타낸다.
- [0112] 도 31 내지 도 33을 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 발광 다이오드는 롤-오프(roll-off) 없이 기계적 변형(예를 들어, 구부러지고 접혀지며 주름지는 것) 하에서 유도되는 스트레인을 최소화할 수 있다. 초박막 발광 다이오드의 성능은 구부러진 상태나 1,000회 구부림을 반복한 상태에서도 매우 안정적이다.
- [0114] 도 34 내지 도 37은 발광 다이오드의 변형성을 나타낸다.
- [0115] 도 34 내지 도 37을 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 발광 다이오드는 360 μm 파장과 100 μm 진폭의 물결 구조에서 유효 수준에서 신축 가능하며 기계적인 장점을 갖는다. 상기 발광 다이오드는 50%까지 신축된 후에도 휘도 감소 없이 변형될 수 있다.
- [0117] 도 38은 파장 형상의 발광 다이오드의 곡률 이미지의 높이 프로파일과 2D 반경을 나타낸다.
- [0118] 도 38을 참조하면, 발광 다이오드 내 물결 구조에서 곡률 반경은 수 마이크로미터에서 수백 마이크로미터까지 가능하다.
- [0120] 도 39 내지 도 42는 다양한 곡면체에 사용된 발광 다이오드의 응용예를 나타낸다.
- [0121] 도 39 내지 도 42를 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 발광 다이오드는 우수한 변형성을 가지기 때문에 다양한 곡면체, 예를 들어, 안경, 볼, 펜 끝, 자동차 윈도우, 글래스 및 컵 등 위에 그 곡면에 원래의 형상이나 기능에 영향을 미치지 않으면서 집적될 수 있다. 예를 들어, 발광 다이오드가 탑재된 안경은 환자의 의료 정보를 수술 위치에 겹쳐지게 표시함으로써 수술을 지원할 수 있고 수술하는 동안 수술 효율을 증가시킬 수 있다.
- [0123] 도 43은 사람 피부에 부착된 발광 다이오드의 이미지를 나타낸다.
- [0124] 도 43을 참조하면, 초박막 발광 다이오드는 부드럽고 곡면의 변형되는 표면인 사람 피부 위에 콘포말하게 집적될 수 있다.
- [0126] 도 44는 RGB 어레이 기반의 백색 발광 다이오드를 나타낸다.
- [0127] 도 44를 참조하면, 513ppi의 해상도를 갖고 정확하게 얼라인된 레드, 그린, 및 블루 픽셀을 갖는 발광 다이오드는 전자 인쇄 기술을 이용하여 제조될 수 있다. 초박막 RGB 발광 다이오드의 높은 해상도 패터닝은 변형가능한 풀-컬러 투명 디스플레이를 구현할 수 있게 한다.
- [0129] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해

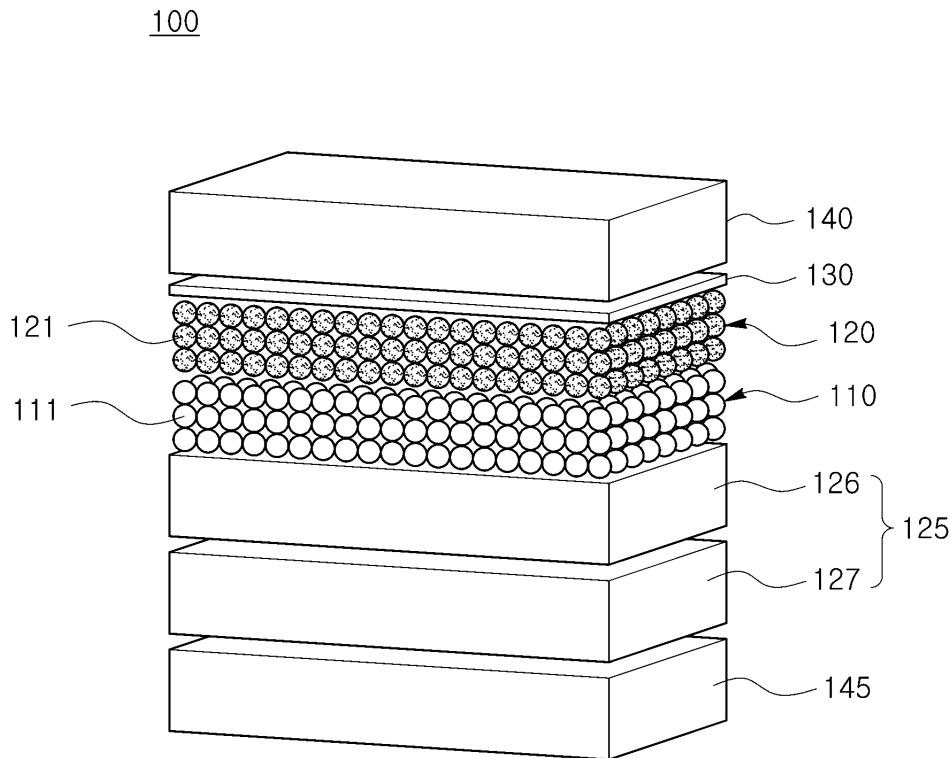
할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

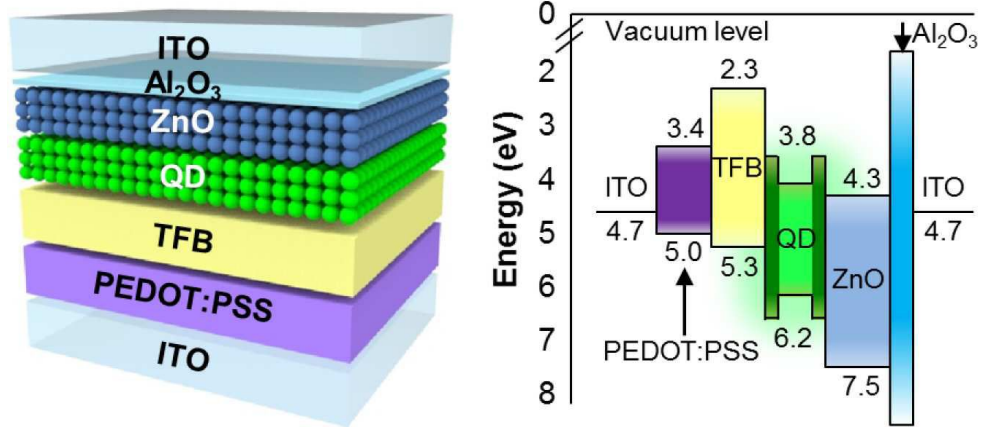
- [0130] 100 : 발광 다이오드 110 : 발광층
- 111 : 양자점 120 : 제1 전하 전달층
- 121 : 금속 산화물 나노입자 125 : 제2 전하 전달층
- 126 : 정공 전달층 127 : 정공 주입층
- 130 : 전하 배리어층 140 : 제1 전극
- 145 : 제2 전극

도면

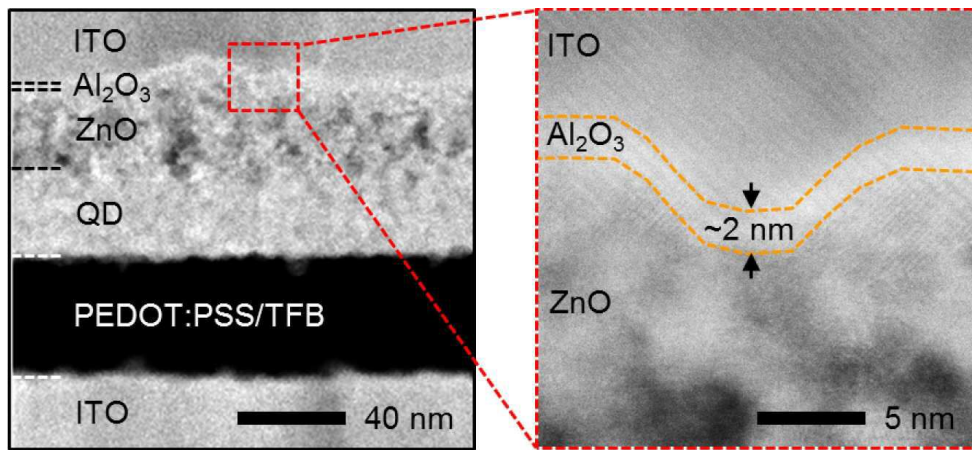
도면1



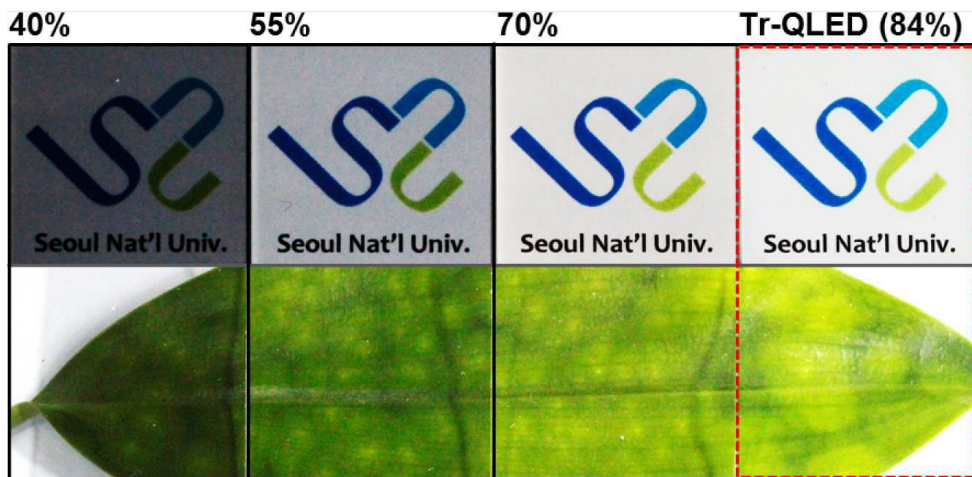
도면2



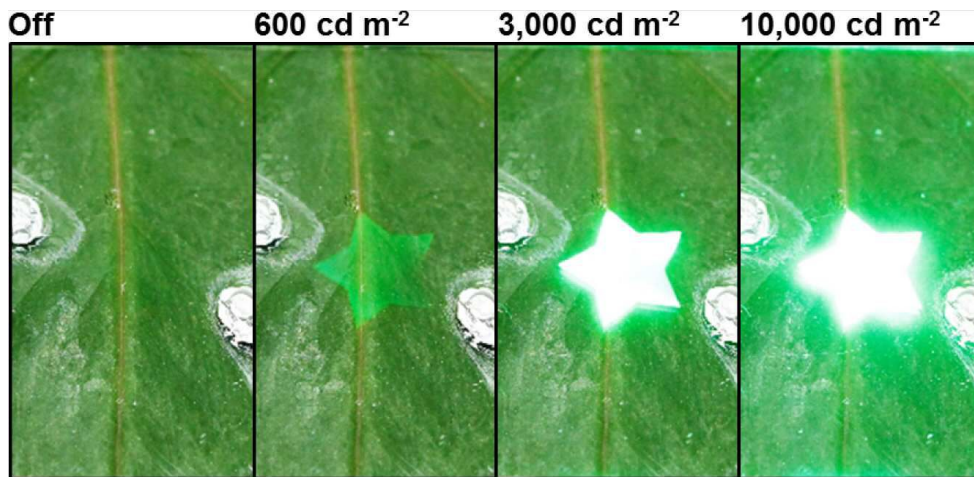
도면3



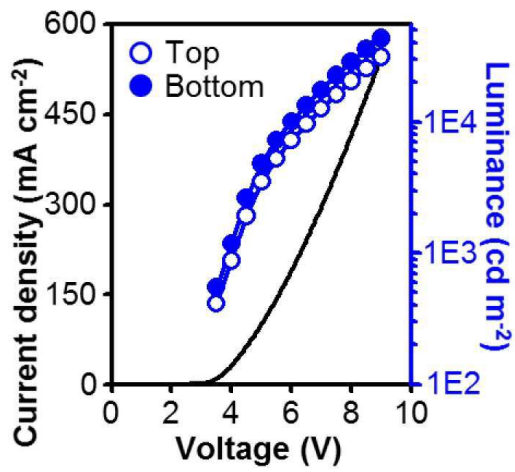
도면4



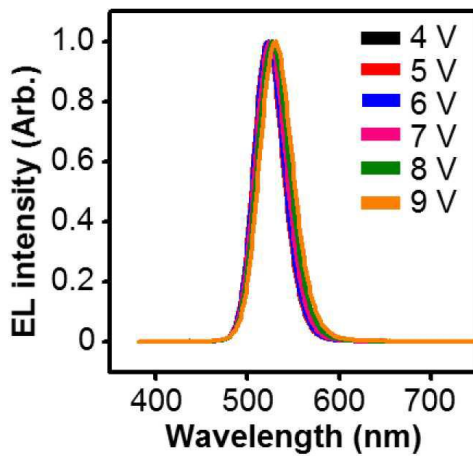
도면5



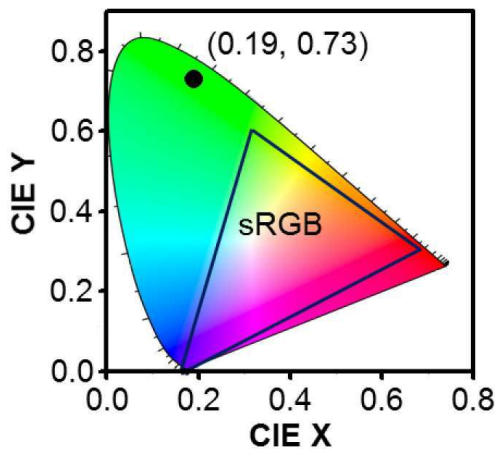
도면6



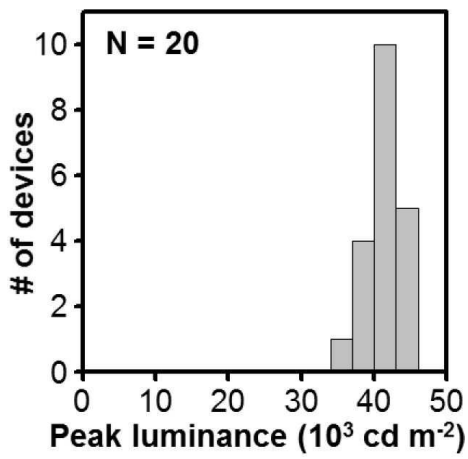
도면7



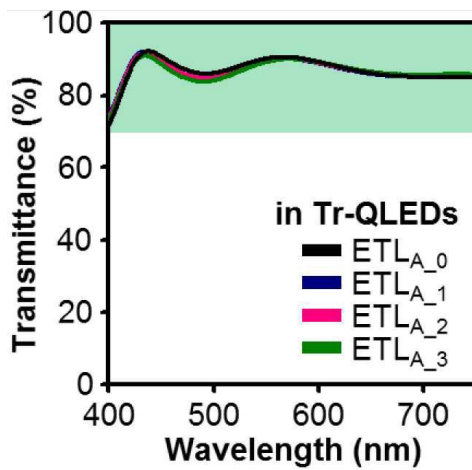
도면8



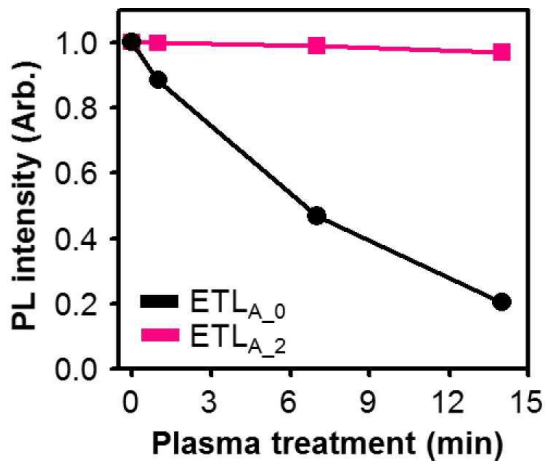
도면9



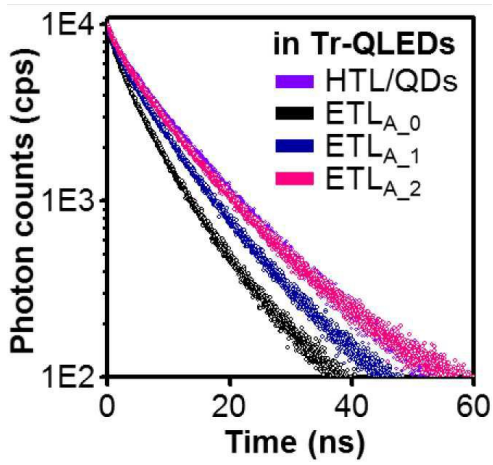
도면10



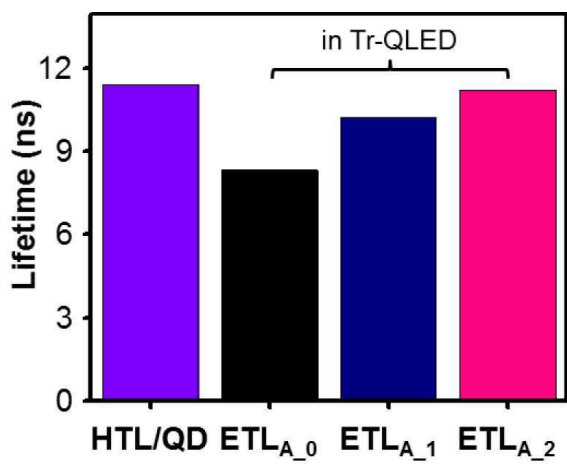
도면11



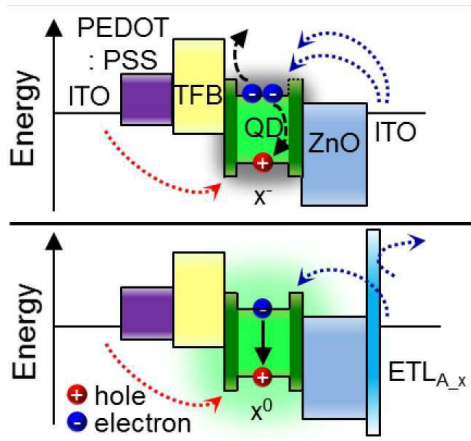
도면12



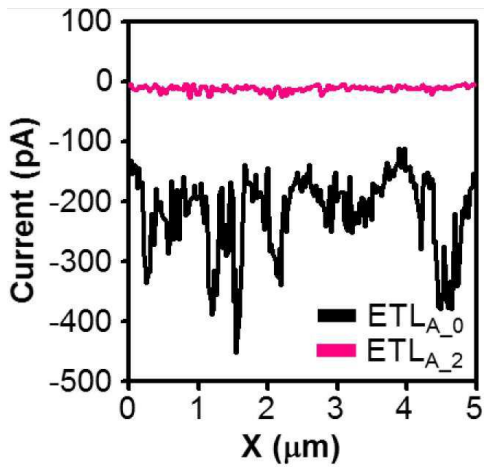
도면13



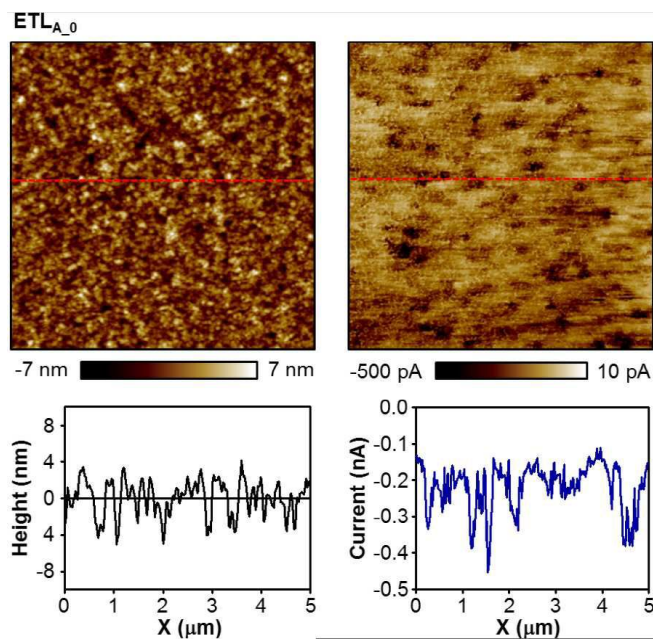
도면14



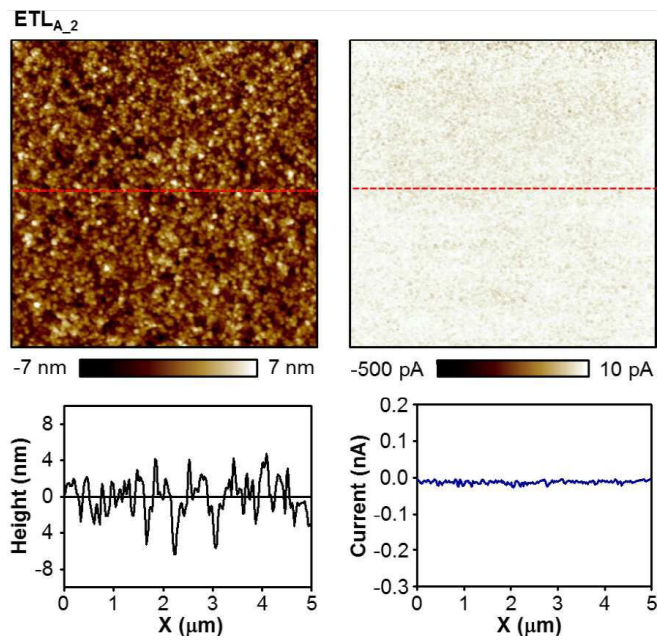
도면15



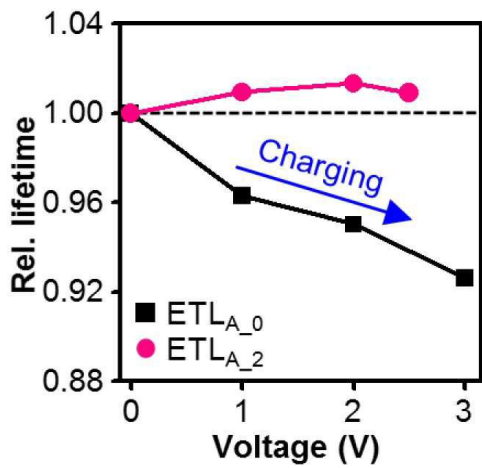
도면16



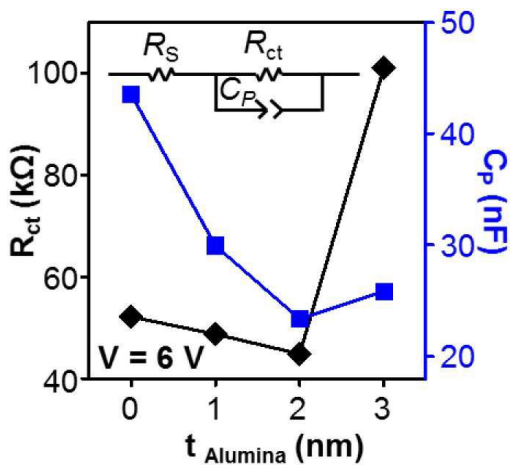
도면17



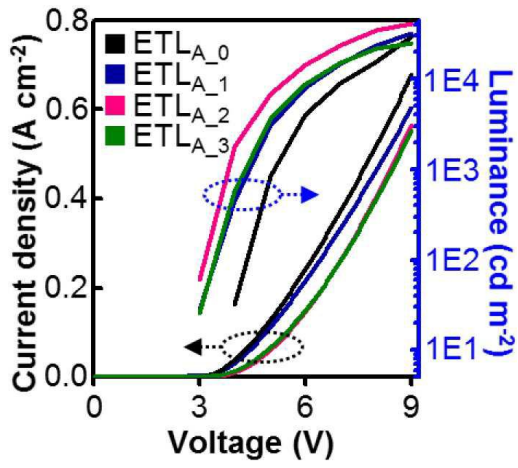
도면18



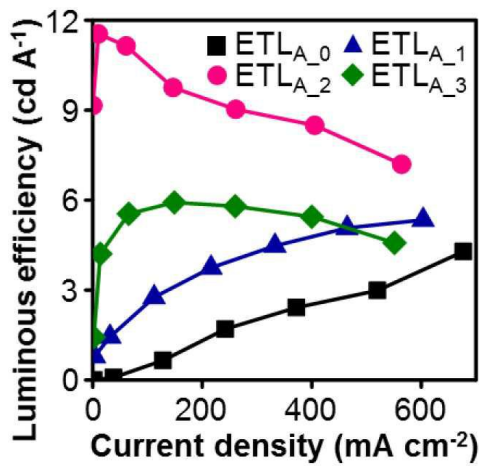
도면19



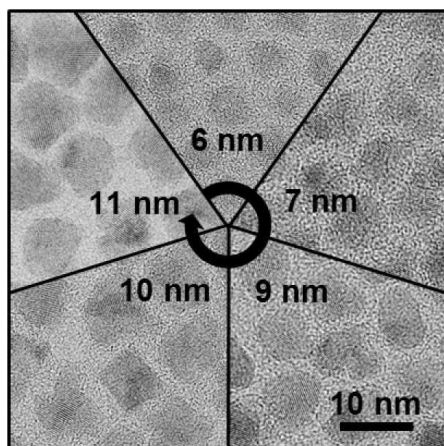
도면20



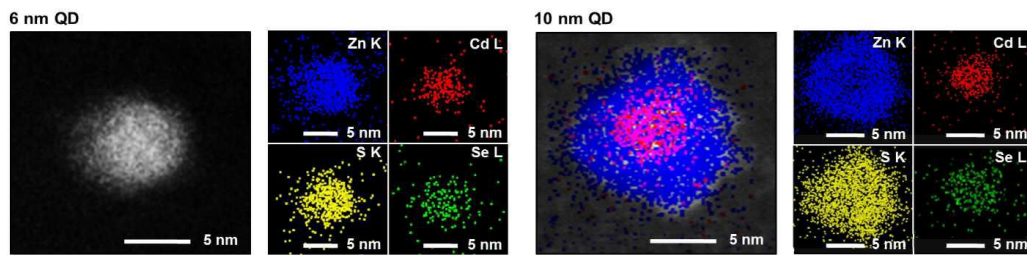
도면21



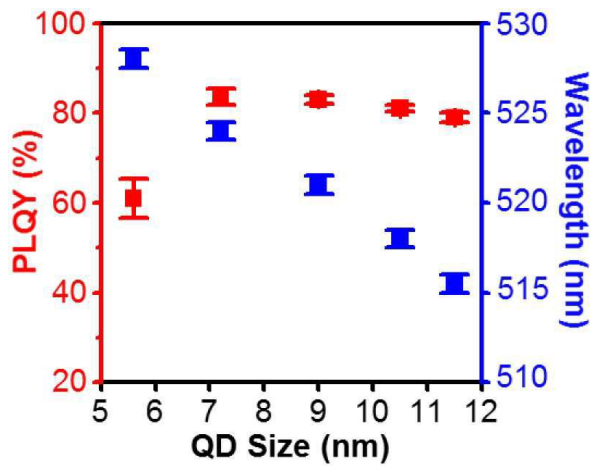
도면22



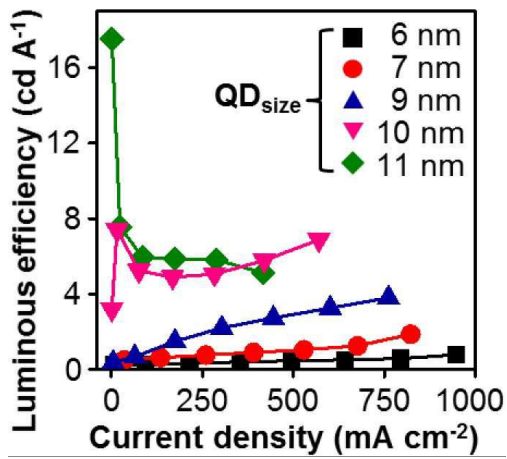
도면23



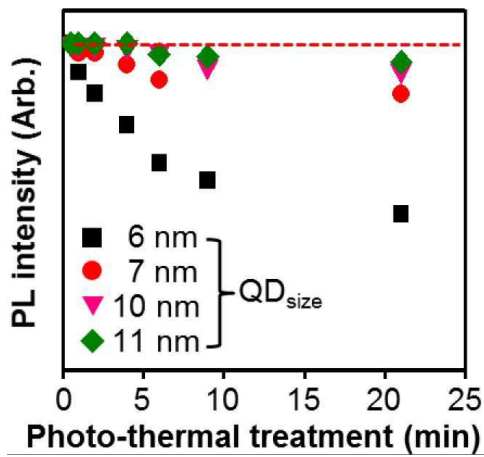
도면24



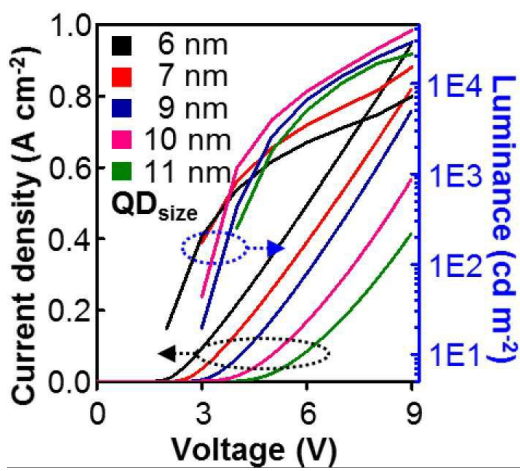
도면25



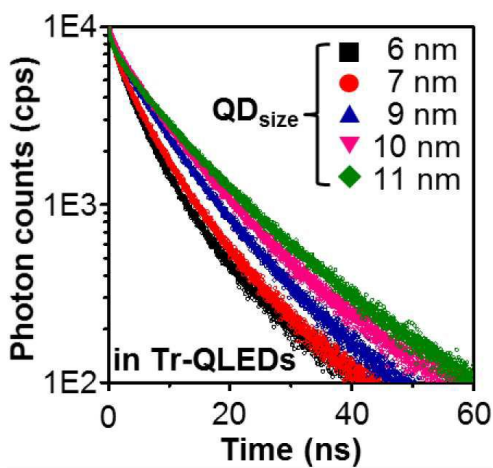
도면26



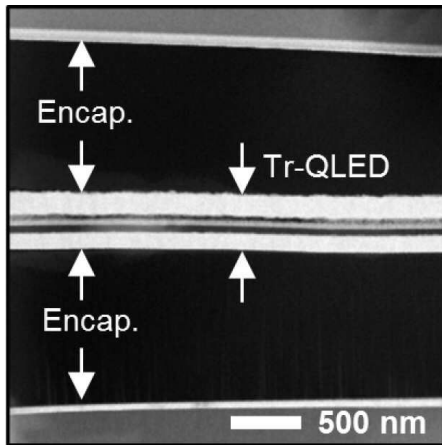
도면27



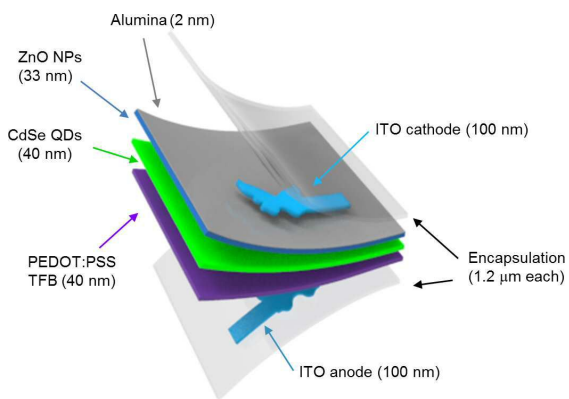
도면28



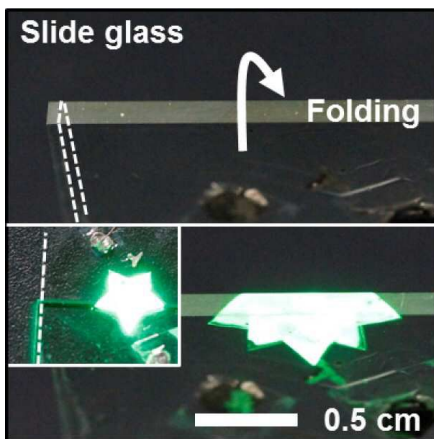
도면29



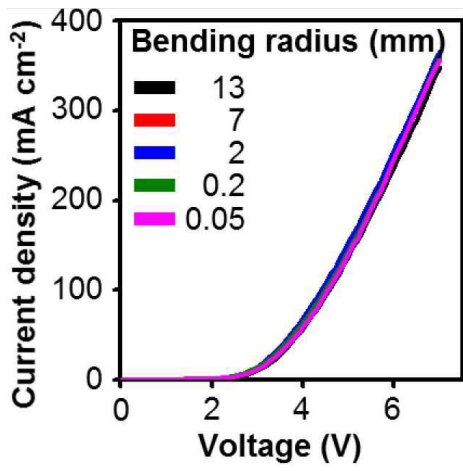
도면30



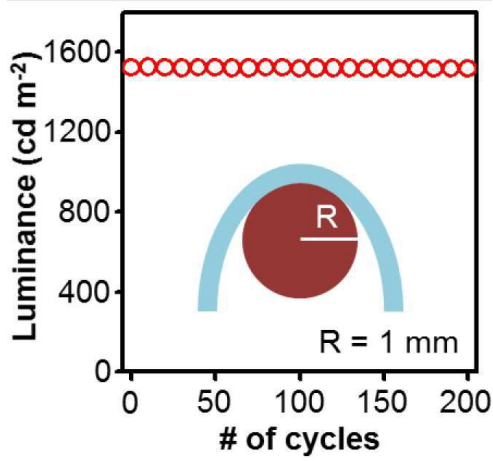
도면31



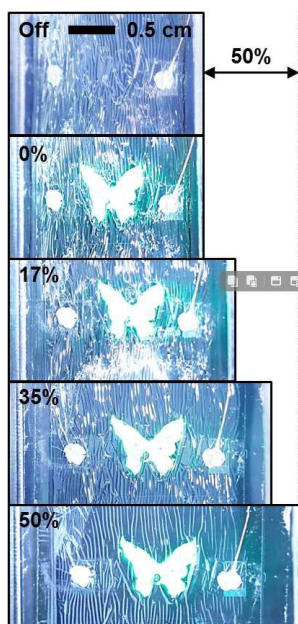
도면32



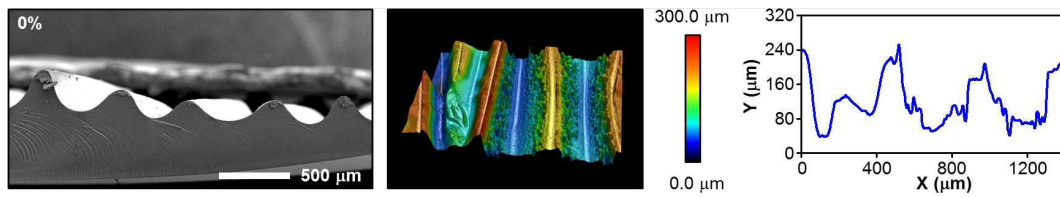
도면33



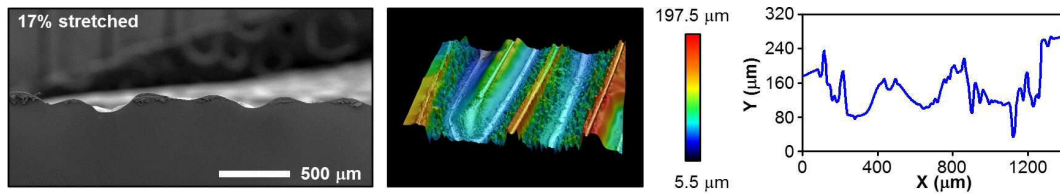
도면34



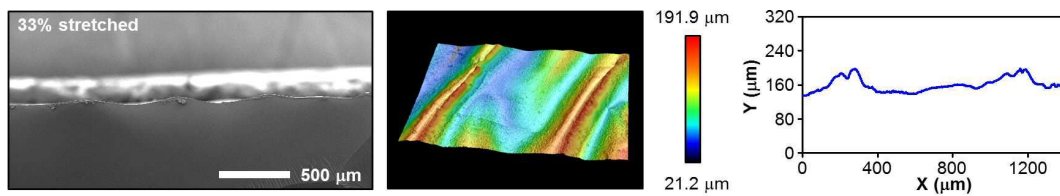
도면35



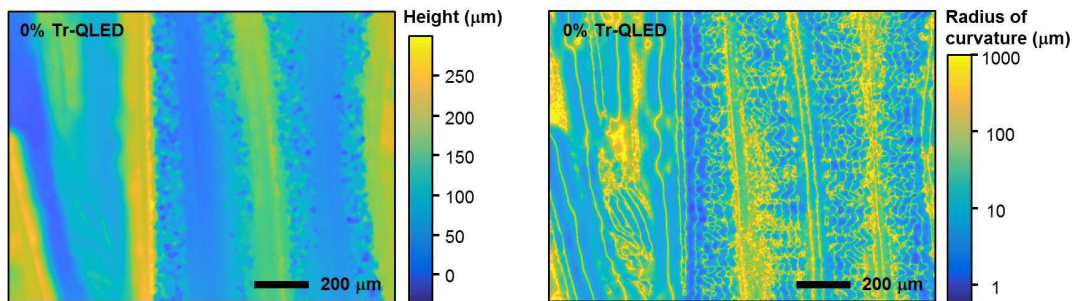
도면36



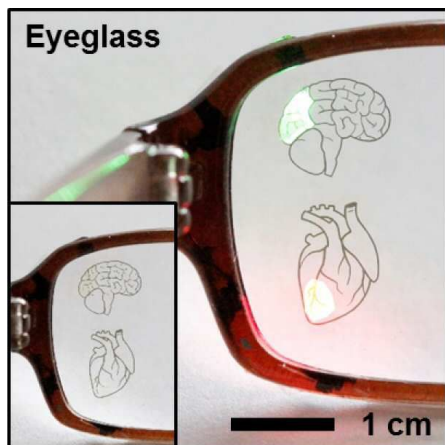
도면37



도면38



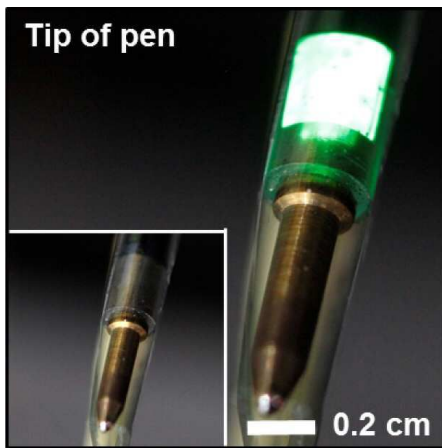
도면39



도면40



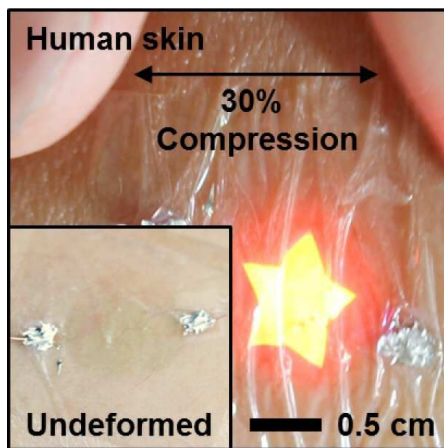
도면41



도면42



도면43



도면44

