

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 4월 12일 (12.04.2018) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2018/066826 A1

(51) 국제특허분류:
H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/010024

(22) 국제출원일: 2017년 9월 13일 (13.09.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0128790 2016년 10월 6일 (06.10.2016) KR

(71) 출원인: 경희대학교 산학협력단 (UNIVERSITY-IN-DUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) [KR/KR]; 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교), Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 고두현 (KO, Doo Hyun); 13483 경기도 성남시 분당구 판교원로 237, 709동 902호 (판교동, 판교원마을 7단지아파트), Gyeonggi-do (KR). 차민정 (CHA, Min Jeong); 16014 경기도 의왕시 안양판교로 64, 5동 1004호 (포일동, 인덕원 삼호아파트), Gyeonggi-do (KR). 남민우 (NAM, Min Woo); 03115 서울시 종로구 종로66길 28, 1111호 (승인동, 종로중흥S클래스), Seoul (KR).

(74) 대리인: 노철호 (ROH, Chul Ho); 13494 경기도 성남시 분당구 대왕판교로 670, B동 10층 1003호 (삼평동, 유스페이스2), Gyeonggi-do (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

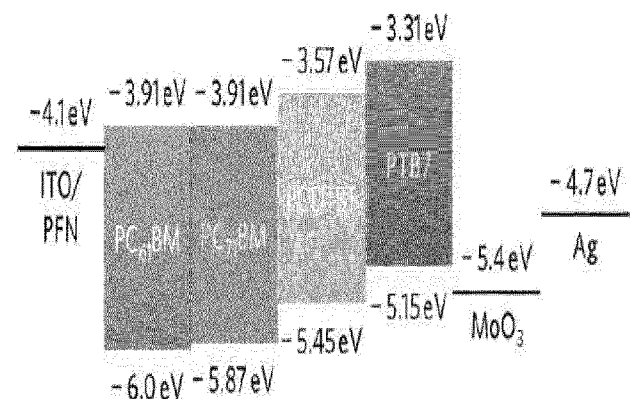
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: ACTIVE LAYER COMPOSITION SHOWING HIGH EFFICIENCY OVER LONG PERIOD, AND ORGANIC SOLAR CELL COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 장기간에 걸쳐 높은 효율을 나타내는 활성층용 조성물 및 이를 포함하는 유기태양전지



(57) Abstract: In the present disclosure an organic solar cell is disclosed, the organic solar cell introduces: a four or more-component system composition that includes two or more types of donor components, and two or more types of fullerene-based low-molecular-weight acceptor components, and that can provide satisfactory photovoltaic performance over a long period; and an active layer formed from the same.

(57) 요약서: 본 개시 내용에서는 적어도 2 종의 도너 성분 및 적어도 2 종의 풀러렌계 저분자 어셉터 성분을 도입하여 장기간에 걸쳐 양호한 광기전 성능을 제공할 수 있는 적어도 4 성분계 조성물, 및 이로부터 형성된 활성층을 포함하는 유기태양전지가 기재된다.



WO 2018/066826 A1

명세서

발명의 명칭: 장기간에 걸쳐 높은 효율을 나타내는 활성층용 조성물 및 이를 포함하는 유기태양전지

기술분야

- [1] 본 개시 내용은 유기태양전지의 활성층용 조성물 및 이를 포함하는 유기태양전지에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시 내용은 적어도 2종의 도너 성분 및 적어도 2종의 플러렌계 저분자 어셉터 성분을 도입하여 장기간에 걸쳐 양호한 광기전 성능을 제공할 수 있는 적어도 4 성분계 조성물, 및 이로부터 형성된 활성층을 포함하는 유기태양전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 산업화에 따른 전 세계적 에너지 소비의 증가 및 자동차 등의 교통수단의 급격한 증가에 의하여 석유, 석탄 등과 같은 화석 에너지 자원의 고갈이 심화되고 있으며, 화석 에너지 사용으로 인한 온실 가스 등의 환경 오염 문제가 대두되고 있다. 이에 따라, 기존의 화석 에너지를 대체할 수 있는 청정 에너지 개발에 대한 관심이 증가하고 있으며, 더 나아가 저렴한 비용으로 청정 에너지를 생산할 수 있는 기술에 대한 연구가 증가하고 있다. 현재, 전 세계적 전기 소비량은 약 13 Terawatt (TW)로서 2050년까지는 30 TW 이상까지 증가할 것으로 예상되고 있다.
- [3] 이러한 대체 에너지의 대표적인 예로서 태양 전지(Solar Cell)가 각광받고 있는 바, 태양 전지는 태양 광 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 디바이스의 일종이다.
- [4] 전 세계 태양전지 시장은 연평균 약 35 내지 40%의 가파른 상승세를 보이고 있는 바, 현재 태양전지 시장의 주종은 결정질 실리콘 기판을 이용한 태양전지이다. 이의 작동원리를 간단히 설명하면, 외부로부터 광이 태양 전지에 입사됨에 따라 p-형 반도체의 가전자대(Valence Band) 전자가 입사된 광 에너지에 의하여 전도대(Conduction Band)로 여기되는데, 이와 같이 여기된 전자는 p-형 반도체 내부에 한 쌍(pair)의 전자-정공을 생성하게 된다.
- [5] 이러한 전자-정공 쌍 중 전자는 p-n 접합 사이에 존재하는 전기장에 의하여 n-형 반도체로 넘어가게 되어 외부에 전류를 공급하게 된다. 이때, p-형 반도체 및 n-형 반도체를 서로 결합시켜 접합을 만들면 n-형 반도체에 존재하는 과잉의 전자는 p-형 반도체로 확산하는 한편, p-형 반도체에 존재하는 과잉의 정공은 n-형 반도체로 확산하게 되며, 확산된 전자-정공의 빈자리는 양이온 및 음이온을 각각 띄게 된다. 이때, 접합 부근에서 배터리와 유사하게 양이온에서 음이온으로 전압이 발생하게 된다.
- [6] 그러나, 상술한 결정질 실리콘계 태양전지의 경우, 기판 소재 비용이 전체 가격 대비 차지하는 비중이 높고 잉곳-웨이퍼-전지-모듈 등의 단속적이고 복잡한

공정을 거쳐야 하기 때문에 경제성 확보에 있어서 한계가 있다.

- [7] 이에 대한 대안 중 하나로써 유기태양전지에 대한 연구 역시 활발히 진행 중에 있다. 유기태양전지는 유기물이면서도 전기를 잘 통하는 전도성 고분자 또는 반도체 소자를 구현할 수 있는 유기 반도체 재료들을 사용하기 때문에 건물의 창이나 벽, 발코니 등에 설치하여 수려한 외관을 창출하며 동시에 전기를 생산해내는 소위 BIPV 용도에서도 사용 가능할 것으로 예상된다. 특히, 유기 태양전지는 수백 nm 이내의 두께의 박막으로 만들 수 있으며 유연한 구조로의 적용이 가능하다는 장점이 있어 미래 이동식 정보시스템의 에너지원으로서의 가능성을 제시하는 등 다양한 용도로의 응용이 기대된다.
- [8] 최근에는 풀러렌(C60)을 유기 태양전지에 도입하면서 비약적인 발전이 이루어졌으며, C60 또는 C60의 유도체에 CuPc와 같은 단분자, PPV, P3HT와 같은 고분자 물질들을 도입한 다양한 유기박막 태양전지의 효율을 지속적으로 증가하는 기술이 개발되고 있다.
- [9] 유기 태양 전지의 활성층으로 사용되는 유기 반도체로서 유기 단분자 및 고분자를 들 수 있는 바, 유기 단분자의 경우에는 진공에서 가열하여 도너 층 및 억셉터 층을 연속으로 형성시키는 방법을 사용하고, 유기 고분자의 경우는 도너 및 억셉터 물질이 함께 용해되어 있는 용액을 스핀 코팅, 잉크 젯, 또는 스크린 프린팅 등의 방식을 이용하여 박막을 형성시키고 있다.
- [10] 유기 태양전지에 광을 조사하면 도너 물질에서 빛을 흡수하여 여기 상태의 에너지 덩어리인 전자-정공 쌍("엑시톤")을 형성하는데, 이러한 엑시톤은 임의의 방향으로 확산하다가 억셉터 물질과의 계면에서 전자 및 정공으로 분리된다. 즉, 전자 친화도가 큰 억셉터 성분은 전자를 급속히 잡아당겨 전하 분리를 유도하며, 도너 성분 층에 남아 있는 정공은 양쪽 전극의 일 함수 차이에 의하여 형성된 내부 전기장과 축적된 전하의 농도 차에 의하여 애노드(anode)로 이동하는 한편, 전자는 억셉터 층의 내부를 따라 캐소드(cathode)로 이동하여 수집된다. 이와 같이 수집된 전하는 최종적으로 외부 회로를 통하여 전류의 형태로 흐르게 된다.
- [11] 이때, 활성층은 약 100 nm 두께를 갖는 도너(D) 물질 및 억셉터(A) 물질의 2층 구조(D/A 2층 구조) 또는 복합 박막((D+A) 블렌드) 구조를 갖게 되며, 선택적으로 버퍼 층으로서 양극과 활성층 사이에 정공 이송층, 그리고 음극과 활성층 사이에 전자 이송 층을 개재하기도 한다. 특히, 블렌드 구조는 "벌크-헤테로접합(bulk-heterojunction; BHJ)" 구조로 일컬어지는데, 도너 물질과 억셉터 물질의 영역 크기를 약 10 nm 이내 수준에서 혼합함으로써 2층(bi-layer) 구조에 비하여 도너와 억셉터 간 계면의 면적이 수백 배 이상 증가하는 효과를 제공할 수 있고, 따라서 전하 분리의 가능성을 높일 수 있을 뿐만 아니라, 미세 광 산란에 의한 광흡수 효율을 증가시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.
- [12] 이와 관련하여, 활성층을 구성하는 도너 물질로서 반도체 고분자의 경우에는 폴리(p-페닐렌 비닐렌)(PPV) 계열의 성분, 폴리티오펜(PT)의 유도체가 연구된 바 있으며, 폴리플루오렌(PF)계 성분 및 이들의 공중합체들도 저 밴드 갭 도너

성분으로 사용되고 있다. 이러한 도너 성분들은 1차적으로 광 흡수 파장 범위가 태양광 스펙트럼에 부합되고 높은 광 흡수도를 나타내야 하며, 그리고 전하의 이동도 등 전기적 물성이 우수하여야 한다. 한편, 어셉터 물질로서 풀러렌(C60) 또는 이의 유도체(PCBM) 등이 사용되고 있다. 특히, C60의 유도체들은 반도체 고분자와 조합하여 BHJ 구조재로 널리 사용되고 있다.

- [13] 이러한 BHJ 구조를 이용한 유기 태양전지의 효율을 증가시키기 위한 방법 중 하나로서, 종래에 2 층 이상의 활성 층을 적층하는 형태의 탠덤 구조가 개발되었다. 이러한 탠덤 구조의 활성층은 흡수 영역이 서로 달라 상호보완적인 태양광 흡수가 가능하여 에너지 변환 효율을 개선할 수 있는 것으로 보고되고 있다. 그러나, 탠덤 구조를 제작하기 위하여 2 이상의 활성층을 연속으로 적층할 경우에는 하부의 활성층을 손상시킬 위험성이 있을 뿐만 아니라, 이를 완화하기 위한 제작 공정 역시 복잡할 수밖에 없기 때문에 상용화하기에는 여전히 문제점을 갖고 있다.
- [14] 전술한 탠덤 방식과 달리, 최근 연구에서는 벌크-헤테로접합(BHJ) 태양전지의 초기 발명 이래로 새로운 공액 고분자 및 풀러렌(또는 이의 유도체)를 조합하여 활성층을 구성함으로써 유기 태양전지의 성능, 구체적으로 에너지 전환 효율(power conversion efficiency; PCE)을 증가시킬 수 있음을 보고하고 있다. 특히, 고분자 및 풀러렌으로 이루어지는 기본 2 성분계 조성에 다른 공액 고분자 도너 성분 또는 풀러렌계 어셉터 성분을 추가적으로 혼입하여 제조된 3 성분계 조성물을 활성층으로 사용함으로써 태양 전지의 성능을 개선하는 기술도 알려져 있다.
- [15] 예를 들면, 국내특허공개번호 제2015-117361호는 고분자 도너로서, 폴리(3-헥실티오펜)(poly(3-hexylthiophene; P3HT) 및 저분자 어셉터로서 풀러렌 유도체인 1-(3-메톡시카르보닐)-프로필-1-페닐-(6,6)C₆₁ (1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C₆₁; PC₆₁BM)으로 이루어진 2 성분계 활성층 조성물에 전하-다리 역할을 하는 고분자인 폴리[(4,8-비스-(2-에틸헥실옥시)-벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜)-2,6-디일-알트-(N-2-에틸헥실티에노[3,4-c]피롤레-2,6-디일)](PBDTTPD)를 첨가한 3 성분계 활성층 조성을 사용할 경우, 저분자 어셉터 함량을 낮추더라도 태양전지의 에너지 전환 효율을 향상시킬 수 있는 기술을 개시하고 있다.
- [16] 또한, 국내특허번호 제1549659호는 1종의 고분자 도너와 함께 2종의 풀러렌 부가물(어덕트)을 어셉터로 하는 3 성분계 조성을 활성화 층으로 사용하여 유기 태양전지를 제조하는 기술을 개시하고 있다. 상기 특허문헌에 따르면, 2 성분계 기본 활성층 조성물에 추가적인 저분자계 어셉터 성분을 첨가함으로써 단락전류밀도(J_{sc}) 및 곡선 인자(fill factor; FF)를 저하시키지 않으면서도 에너지 전환 효율을 개선할 수 있음이 개시되어 있다.
- [17] 전술한 3 성분계 조성의 경우, 광 흡수 밴드의 확장, 블렌드 내 나노 스케일의 형태학적 특징(morphology)의 개선, 개방 전압(V_{oc})의 증가, 및/또는 전하 전달의

촉진과 같은 장점을 제공할 수 있다. 특히, 효율적인 비결정성 고분자 호스트(예를 들면,

poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]]; PTB7)는 상업화를 위한 요건인 약 10%의 전력 변환 효율을 나타내는 것으로 보고된 바 있다.

- [18] 높은 전력 변환 효율뿐만 아니라, 유기 태양전지의 작동 중에도 초기 활성층의 최적화된 형태학적 특성을 유지하는 것 역시 중요한 고려 사항이다. 고분자 및 풀러렌의 도메인은 고온에서 열역학적으로 불안정하기 때문에 태양 전지의 작동 중 성장하는 바, 이는 유기 태양전지의 상업화 가능성을 제한하는 주된 열화(degradation) 메커니즘이다. 특히, 외부 작동 온도가 통상적인 고분자의 유리전이온도(T_g)를 초과하는 경우, 비결정성 고분자 및 풀러렌 유도체 모두 용이하게 클러스터화되어 도너-어셉터의 계면 면적의 감소를 유발하고 전하 캐리어 수송을 위한 침투 역치(threshold) 값을 증가시킨다.

- [19] 이와 같이, 유기 태양전지의 수명을 증가시키기 위하여 주로 적층 구조에 변화를 주거나 풀러렌계 전자 억셉터의 응집 또는 뭉침 현상을 억제하는 연구가 진행되고 있다.

- [20] 그러나, 전술한 종래 기술, 특히 고분자 도너 성분 및 저분자 풀러렌계 어셉터 성분으로 이루어지는 기본 2 성분계 활성층 구성에 물성 개선을 위한 추가적인 고분자 도너 성분 또는 저분자 어셉터 성분을 혼입시킨 3 성분계 조성물(2D & 1A 또는 1D & 2A)의 경우, 여전히 광기전 성능을 개선하거나 장기간에 걸쳐 광기전 성능을 유지하는데 한계가 존재한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [21] 본 개시 내용에서는 종래에 알려진 2 성분계 및 3 성분계 활성층 조성물에 비하여 장기간에 걸쳐 양호한 광기전 효율을 나타낼 수 있는 유기태양전지용 활성층에 사용되는 적어도 4 성분계 조성물을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [22] 본 개시 내용의 제1면에 따르면,
- [23] (I) 광 흡수에 의하여 엑시톤을 형성하고, 상기 형성된 엑시톤으로부터 분리된 전자를 공여하는 제1 및 제2 도너 성분; 및 (II) 상기 도너 성분으로부터 공여된 전자를 수용하는 제1 및 제2 풀러렌계 저분자 어셉터 성분을 포함하며,
- [24] 여기서, 상기 제1 도너 성분은 1.1 내지 2.5 eV의 밴드갭을 갖는 물질이고,
- [25] 상기 제2 도너 성분은 상기 제1 도너 성분의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)와 같거나 낮은 LUMO를 갖는 물질이고,
- [26] 상기 제1 풀러렌계 저분자 어셉터 성분은 상기 제2 도너 성분과 계단식 에너지 레벨 구조를 갖고, 상기 제2 도너 성분은 상기 제1 풀러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 같거나 높은 HOMO를

가지며, 그리고

- [27] 상기 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 상기 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분과 계단식 에너지 레벨 구조를 갖고, 상기 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO보다 높은 LUMO를 갖는, 유기태양전지의 활성층에 사용되는 적어도 4 성분계 조성물이 제공된다.
- [28] 예시적 구체예에 따르면, 상기 적어도 4 성분계 조성물 중 성분 (I) : 성분 (II)의 질량 비율은 1 : 1 내지 1 : 3 범위이고, 상기 성분 (I) 중 제1 도너 성분의 함량은 1 내지 99 질량% 범위이고, 상기 성분 (II) 중 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 함량은 1 내지 99 질량% 범위일 수 있다.
- [29] 본 개시 내용의 제2 면에 따르면,
- [30] 일 함수를 달리하는 한 쌍의 전극으로서 캐소드 및 애노드; 및
- [31] 상기 한 쌍의 전극 사이에 배치된 적어도 4 성분계 활성층
- [32] 을 포함하는 유기태양전지로서,
- [33] 상기 활성층은, (I) 광 흡수에 의하여 엑시톤을 형성하고, 상기 형성된 엑시톤으로부터 분리된 전자를 공여하는 제1 및 제2 도너 성분; 및 (II) 상기 도너 성분으로부터 공여된 전자를 수용하는 제1 및 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분을 포함하며,
- [34] 여기서, 상기 제1 도너 성분은 1.1 내지 2.5 eV의 밴드갭을 갖는 물질이고,
- [35] 상기 제2 도너 성분은 상기 제1 도너 성분의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)와 같거나 낮은 LUMO를 갖는 물질이고,
- [36] 상기 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 상기 제2 도너 성분과 계단식 에너지 레벨 구조를 갖고, 상기 제2 도너 성분은 상기 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 같거나 높은 HOMO를 가지며, 그리고
- [37] 상기 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 상기 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분과 계단식 에너지 레벨 구조를 갖고, 상기 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO보다 높은 LUMO를 갖는 유기태양전지가 제공된다.
- [38] 예시적 구체예에 있어서, 제2 도너 성분의 LUMO는 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 LUMO보다 높을 수 있다.
- [39] 예시적 구체예에 있어서, 제2 도너 성분의 LUMO는 제1 도너 성분의 LUMO 대비 같거나 50%까지 낮고, 그리고 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 LUMO보다 적어도 0.3 eV 높을 수 있다.
- [40] 예시적 구체예에 있어서, 제2 도너 성분의 HOMO는 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO 대비 적어도 0.3 eV 높을 수 있다.
- [41] 예시적 구체예에 있어서, 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 제1 도너 성분의 LUMO보다 낮은 LUMO를 가질 수 있다.
- [42] 예시적 구체예에 있어서, 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 LUMO는 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO 대비 50%까지 높고, 그리고 제1 도너

성분의 LUMO 대비 적어도 0.3 eV 낮을 수 있다.

[43] 예시적 구체예에 있어서, 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO는 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 LUMO보다 낮을 수 있다.

[44] 예시적 구체예에 있어서, 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO는 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 LUMO 대비 50%까지 낮을 수 있다.

[45] 예시적 구체예에 따르면, 상기 제2 도너 성분의 밴드갭은 1.2 내지 2.6 eV 범위일 수 있다.

[46] 예시적 구체예에 따르면, 상기 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분 및 상기 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분 각각의 밴드갭은 1.5 내지 2.5 eV 범위일 수 있다.

[47] 예시적 구체예에 따르면, 상기 제1 도너 성분은 poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]]; PTB7)일 수 있다.

[48] 예시적 구체예에 있어서, 제2 도너 성분의 예는 고분자 물질로서 poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT)일 수 있다.

[49] 예시적 구체예에 있어서, 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 [6,6]-phenyl C71butyricacidmethylester (PC71BM)일 수 있다.

[50] 예시적 구체예에 있어서, 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 [6,6]-phenyl C61butyricacidmethylester (PC61BM)일 수 있다.

[51] 예시적 구체예에 있어서, 상기 유기태양전지는 65°C 이상의 온도에서 열 처리 시 전력변환 효율이 1년 후 적어도 6%일 수 있다.

[52] 예시적 구체예에 있어서, 상기 유기태양전지의 초기 에너지 전환 효율(PCE)의 60%가 되는 지점(T_{60})이 적어도 1년일 수 있다.

[53] 예시적 구체예에 있어서, 상기 유기태양전지는 적어도 65°C에서 열 처리 시 100 시간 경과 후에 제1 도너 성분 및 플러렌계 저분자 어셉터 성분 각각의 나노결정 사이즈가 34 내지 40 Å 및 18 내지 21 Å 범위일 수 있다.

[54] 예시적 구체예에 따르면, 상기 적어도 4 성분계 조성물의 초기 정공 이동도(μ_h)/전자 이동도(μ_e)의 비는 0.8 내지 2 범위일 수 있다.

발명의 효과

[55] 본 개시 내용에 따르면, 특정 에너지 흡수 요건을 충족하는 서로 상이한 적어도 2종의 도너 성분 및 적어도 2종의 플러렌계 저분자 어셉터 성분을 블렌드 내에 특정 비율 범위로 함유시키는 간단한 방법에 의하여 제조된 적어도 4 성분계 조성물(또는 블렌드)을 유기 태양전지용 활성층으로 사용함으로써 흡수 스펙트럼을 넓히고, 엑시톤의 해리 및 전하 수송을 촉진하며, 그리고 최적화된 형태학적 특징(morphology)을 유지할 수 있다.

[56] 이와 같이, 본 개시 내용에 따라 제공되는 유기태양전지의 활성층용 적어도 4 성분계 활성층 조성물(또는 블렌드)은 장기간에 걸쳐 양호한 광기전 파라미터

또는 성능을 안정적으로 유지할 수 있는 신규 플랫폼을 제공할 수 있다. 특히, 안정성의 향상 특성은 적어도 4 성분계 조성물 내 도너 성분과 플러렌계 저분자 어셉터 성분 간의 상 분리 및 도메인 성장을 억제함으로써 기인한 것으로서, 이를 유기태양전지에 적용할 경우 광범위한 상용화가 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [57] 도 1은 본 개시 내용에 따른 활성층이 적용 가능한 유기태양전지의 예시적인 기본 구성을 도시하는 개략도이고;
- [58] 도 2는 예시적 구체예에 따른 활성층 형성용 4 성분계 블렌드(PTB7, PCDTBT, PC71BM 및 PC61BM을 포함함)를 이용하여 제작된 인버트 타입(inverted type)의 유기태양전지의 계단식(cascade) 에너지 밴드 레벨의 선도를 도시하는 도면이고;
- [59] 도 3은 실시예에 있어서, 2 성분계 블렌드(a), 조성비를 달리하는 2종의 3 성분계 블렌드(b 및 c), 그리고 조성비를 달리하는 2종의 4 성분계 블렌드(d 및 e) 각각에 대하여 고정된 두께(90 ± 5 nm)로 형성된 활성층의 주사전자현미경(SEM) 단면 사진이고;
- [60] 도 4는 실시예에서 제조된 활성층 중 순수 PTB7, 순수 PCDTBT, 2 성분계 블렌드(PTB7 : PC71BM = 1.0 : 1.5), 3 성분계 블렌드(PTB7 : PCDTBT : PC71BM = 0.9 : 0.1 : 1.5), 및 4 성분계 블렌드(PTB7 : PCDTBT : PC71BM : PC61BM = 0.9 : 0.1 : 1.2 : 0.3) 각각에 대한 UV-Vis-NIR 흡수 스펙트럼이고;
- [61] 도 5는 도너 성분으로서 PTB7에 PCDTBT를 혼입함에 따른 블렌드 내 수송 운동학적 효과를 평가하기 위하여 순수 PCDTBT, 순수 PTB7, 2 성분계 블렌드(PTB7 및 PCDTBT) 및 3 성분계 블렌드(PTB7, PCDTBT 및 PC71BM)에 대하여 얻어진 광 발광(PL) 스펙트럼이고;
- [62] 도 6a는 상이한 입사 파장에 대하여 4 성분계 활성층 포함 유기태양전지의 박막 내 광 전기장(E-field) 제곱 $|E(x)|^2$ 의 공간적 분포를 산출한 값을 나타내고;
- [63] 도 6b는 유기태양전지 내 개별 층의 광 흡수 스펙트럼을 나타내는 그래프이고;
- [64] 도 6c는 AM 1.5G 조사 조건의 가정 하에 상이한 입사 파장을 이용하여 활성 BHJ 층 내 엑시톤 생성율($G(x)$)의 공간 분포를 나타내는 그래프이고;
- [65] 도 6d는 위치에 따른 층 엑시톤 생성율(G_{ex})을 나타내는 그래프이고;
- [66] 도 7은 실시예에서 4 성분계 BHJ 층 내에서의 PTB7/PCDTBT 및 PC71BM/PC61BM 비율의 조절을 통하여 디바이스의 색상 조절능(color tunability)을 평가한 결과를 나타내는, 활성층의 UV-Vis-NIR 흡수 스펙트럼이고;
- [67] 도 8a 및 도 8b는 각각 유기태양전지 내 활성층 형성 시 최적 용매를 선정하기 위하여 기준 2 성분계 블렌드(PTB7:PC71BM)에 대하여 용매를 달리하여 얻은 J-V 곡선 및 외부양자효율(EQE) 그래프이고;
- [68] 도 9a 및 도 9b는 각각 PTB7:PCDTBT:PC71BM 블렌드(1-x:x:1.5) 내에서 PCDTBT 농도(x, $0 \leq x \leq 1$)에 따른 광기전 파라미터(개방 전압(V_{oc}), 단락전류밀도(J_{sc}), 곡선 인자(FF) 및 에너지 전환 효율(PCE))를 나타내는

- 그래프이고;
- [69] 도 9c 및 도 9d는 각각 PTB7:PCDTBT:PC71BM:PC61BM 블렌드(0.9:0.1:1.5-y:y) 내에서 PC61BM 농도(y, $0 \leq y \leq 1.5$)에 따른 광기전 파라미터(개방 전압(V_{oc}), 단락전류밀도(J_{sc}), 곡선 인자(FF) 및 에너지 전환 효율(PCE))를 나타내는 그래프이고;
- [70] 도 9e 및 도 9f는 각각 2 성분계, 3 성분계 및 4 성분계 유기태양전지의 EQE 스펙트럼 및 J_{ph} - V_{eff} 특성을 나타내는 그래프이고;
- [71] 도 10a는 2 성분계, 3 성분계 및 4 성분계 디바이스에 대한 초기(pristine) 정공 이동도(μ_h)/전자 이동도(μ_e)의 비를 나타내는 그래프이고;
- [72] 도 10b 내지 도 10d는 각각 다양한 시간 구간(24 시간까지) 동안 65°C에서 정공 이동도(μ_h)/전자 이동도(μ_e) 비, 정공 이동도(μ_h) 및 전자 이동도(μ_e)를 나타내는 그래프이고;
- [73] 도 11은 PCDTBT에 기반한 2 성분계 활성층(a), PTB7에 기반한 2 성분계 활성층(b), 3 성분계 활성층(c) 및 4 성분계 활성층(d)의 초기 J-V 특성을 나타내는 그래프이고;
- [74] 도 12a 내지 도 12d는 2 성분계, 3 성분계 및 4 성분계 유기태양전지의 초기 광기전 성능(규준화된(normalized) V_{oc} , J_{sc} , FF 및 PCE)에 대한 손실 억제 효과를 나타내는 그래프이고;
- [75] 도 13a 및 도 13b는 각각 열 처리 조건(시간 및 온도)에 따른 2 성분계 유기태양전지, 3 성분계 유기태양전지 및 4 성분계 유기태양전지의 규준화된 광기전 성능 파라미터의 손실을 보여주는 그래프이고;
- [76] 도 14a 및 도 14b는 각각 65°C에서의 열 처리 구간을 변화시키면서 도출된 2 성분계 유기태양전지 및 4 성분계 유기태양전지의 IQE 스펙트럼이고;
- [77] 도 14c 내지 도 14j는 각각 입사 파장 및 시간에 따른, 65°C에서의 2 성분계 유기태양전지 및 4 성분계 유기태양전지의 규준화된 IQE 대 PCE 특성을 나타내는 그래프이고;
- [78] 도 15a는 65°C에서 다양한 열처리 구간에 대한 2 성분계 및 4 성분계 블렌드의 2D GIWAXS 패턴이고;
- [79] 도 15b 및 도 15c는 각각 PTB7 (100) 및 (c) 풀러렌 유도체 (200)에 따라, 2 성분계 및 3 성분계(2D & 1A 또는 1D & 2A), 및 4 성분계 블렌드에 대한 열처리 시간에 따른 나노결정립(nanocrystallite) 사이즈를 나타내는 그래프이고;
- [80] 도 16은 수직면(out-of-plane) 2D GIWAXS 라인 프로파일로서, 2 성분계, 3 성분계(2D & 1A 및 1D & 2A) 및 4 성분계 BHJ 블렌드의 GIWAXS 프로파일 각각을 0 시간(a, d, g 및 j), 1 시간(b, e, h 및 k), 및 100 시간(c, f, i 및 l) 동안 65°C에서의 열 처리 시간을 변화시키면서 피팅한 결과를 나타내는 그래프이고;
- [81] 도 17a 및 도 17b 각각은 순수 PTB7 및 순수 PC71BM에 대한 라만 스펙트럼이고;
- [82] 도 17c 및 도 17d는 각각 2 성분계 블렌드 및 4 성분계 블렌드에 대하여 열

- 처리에 의하여 유도된 라만 스펙트럼의 전이(transition)를 나타내는 그래프이고;
- [83] 도 17e 및 도 17f는 각각 PTR7 및 PC71BM의 2가지 모드에 대한 주된 원자 진동을 지시하는 도면이고;
- [84] 도 18은 열 처리 조건 하에서 2 성분계 및 4 성분계 유기태양전지의 장기간 안정성 테스트 결과를 나타내는 그래프이고;
- [85] 도 19는 열처리 온도 및 시간에 따른 2 성분계 및 4 성분계 블렌드의 탭핑-모드 2D AFM의 기하학적 특성 및 상 이미지를 나타내는 AFM 분석 결과를 나타내는 도면이고;
- [86] 도 20a 내지 도 20d는 65°C에서의 저장 시간에 따른 광기전 파라미터(PCE, V_{oc} , J_{sc} , 및 FF)의 감쇠 경향을 나타내는 그래프이고;
- [87] 도 20e 및 도 20f는 각각 30일 동안 65°C에서 열 처리 전 및 열 처리 후의 2 성분계 유기태양전지 및 4 성분계 유기태양전지의 J-V 곡선이고;
- [88] 도 21은 2 성분계 및 4 성분계 블렌드에 대하여 열 처리 온도를 변화시키면서(예를 들면, 65°C 및 120°C) 1일 동안 분석된 2D AFM 상 이미지, 쌍-상관 함수(g(r)) 및 2D FFT(fast Fourier transform) 세트를 나타내는 도면이고(AFM 스캐닝 영역은 $5 \times 5 \mu m^2$ 이었고, 스케일 바는 $2 \mu m$ 를 의미함);
- [89] 도 22a는 2 성분계 및 4 성분계 유기태양전지의 시간에 따른 PCE- H_{inter} 특성을 나타내는 그래프이고;
- [90] 도 22b는 65°C에서 2 성분계 및 4 성분계 유기태양전지의 장기간에 걸친 에너지 전환 효율의 감쇠 경향을 나타내는 그래프이고;
- [91] 도 23은 작동 온도의 변화에 따른 도메인 성장의 분석 결과로서, 2 성분계 및 4 성분계 유기태양전지에 대하여 1일 동안 열처리 온도에 따른 H_{inter} 및 PCE를 대비한 그래프이고; 그리고
- [92] 도 24는 2 성분계 및 4 성분계 블렌드에 대하여, 시간에 따른 H_{inter} 및 H_{inter} 로부터 유도되는 광기전 파라미터(V_{oc} , J_{sc} , FF 및 PCE)를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [93] 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [94] 또한, 첨부된 도면은 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 개별 구성에 관한 세부 사항은 후술하는 관련 기재의 구체적 취지에 의하여 적절히 이해될 수 있다.
- [95] 본 명세서에서 사용되는 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.
- [96] "도너" 및 "어셉터"는 각각 높은 이온화 포텐셜을 갖는 물질(도너) 및 높은 전자 친화도(어셉터)를 갖는 물질을 의미할 수 있다. 즉, 전자를 공여하고자 하는 물질은 강한 전자 수용성을 갖는 물질과 접촉하여 엑시톤이 자유 전하 캐리어로 분리되도록 한다.

[97] "단락전류(I_{sc})"는 태양전지 양단의 전압이 0일 때 흐르는 전류를 의미하는 바, 광에 의하여 생성된 전하의 생성 및 수집에 기인하므로 이상적인 태양전지의 경우에 있어서 단락 전류 및 광생성 전류는 상호 동일하다. 이처럼, 단락 전류는 태양전지로부터 확보할 수 있는 최대 전류에 상당하며, 하기 수학적 식 1에 기재된 요소들에 의하여 결정된다.

[98] [수학적 식 1]

$$[99] \quad I_{sc} \propto \epsilon_A * \epsilon_{ED} * \epsilon_{CT} * \epsilon_{CC}$$

[100] 여기서, ϵ_A 는 광흡수 효율, ϵ_{ED} 는 엑시톤 확산 효율, ϵ_{CT} 는 전하이동 효율, 그리고 ϵ_{CC} 는 전하수집 효율을 나타낸다.

[101] "개방전압(V_{oc})"은 전류가 0일 때 태양전지 양단에 나타나는 전압으로 태양전지로부터 얻을 수 있는 최대 전압에 해당한다.

[102] "곡선 인자(fill factor; FF)"는 하기 수학적 식 1에 정의되는 바와 같이 개방 전압 및 단락 전류의 곱에 대한 출력의 비로서, 전류전압 곡선에서 채울 수 있는 최대 면적의 직사각형에 해당한다.

[103] [수학적 식 1]

$$[104] \quad FF = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{sc}V_{oc}}$$

[105] "에너지 전환 효율"은 태양전지의 성능을 나타내는 가장 중요한 인자로서 하기 수학적 식 2에 의하여 정의되는 바와 같이 태양으로부터 입사된 에너지에 대한 출력 에너지의 비로 정의될 수 있다.

[106] [수학적 식 2]

$$[107] \quad \eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{max}V_{max}}{P_{in}} = FF \frac{I_{sc}V_{oc}}{P_{in}}$$

[108] "밴드갭(bandgap)"은 해당 유기 성분(고분자 및/또는 저분자)의 HOMO와 LUMO 간의 차이를 의미할 수 있다.

[109] 본 명세서에 있어서, "상에" 및 "위에"라는 표현은 상대적인 위치 개념을 언급하기 위하여 사용되는 것으로서, 언급된 층에 다른 구성 요소 또는 층이 직접적으로 존재하는 경우뿐만 아니라, 그 사이에 다른 층(중간층) 또는 구성 요소가 개재되거나 존재할 수 있다.

[110] 이와 유사하게, "하측에", "하부에" 및 "아래에"라는 표현 및 "사이에"라는 표현 역시 위치에 대한 상대적 개념으로 이해될 수 있을 것이다.

[111] 도 1은 본 개시 내용에 따른 활성층이 적용 가능한 일반적인 유기 태양전지의 기본적인 구성의 일 예(인버트 타입(inverted type))를 개략적으로 도시한다.

[112] 일반적으로, 유기 태양전지는 금속/활성층/금속의 기본 구조로 간단히 표시할 수 있다, 도시된 바와 같이, 아래로부터 기판-하부 전극층(캐소드)-활성층-상부 전극층(애노드)의 순으로 형성된 구조가 제공된다. 유기 태양전지에 빛이 투사될 경우, 활성층에서 양전하(정공)와 음전하(전자)가 생성되며, 전자는 활성층 상에

위치하는 상부 전극층으로 이동하는 한편, 정공은 활성층 아래의 하부 전극층으로 이동한다. 구체적으로, 활성층 내의 도너 성분은 광을 흡수하여 HOMO의 전자가 LUMO로 전이되어 여기 상태인 엑시톤을 형성하게 된다. 예시적 구체예에 따르면, 상기 도너 성분은 광의로는 유기 물질이며, 구체적으로는 고분자 물질일 수 있다.

- [113] 그 다음, 생성된 엑시톤으로부터 전자 및 정공을 분리하는 과정이 수반된다. 이때, 활성층 내 어셉터 성분의 LUMO는 도너 성분에 비하여 낮는데, 도너 성분에서 생성된 엑시톤은 임의의 방향으로 확산하다가 어셉터 성분과의 계면에 도달할 경우, 어셉터 성분은 전자를 잡아당겨 전하 분리를 유도하며, 도너 성분 내에 남아 있는 정공은 캐소드로 이동하는 한편, 어셉터 성분에 존재하는 전자는 애노드로 이동하게 된다.
- [114] 또한, 도너 성분의 낮은 유전상수로 인하여 엑시톤은 높은 결합 에너지를 갖게 되는데, 이러한 결합 에너지를 극복하기 위하여 LUMO 에너지 준위 차이가, 예를 들면 적어도 약 0.3 eV, 구체적으로 적어도 약 0.5 eV로 제공되어야 엑시톤의 전하 분리를 유도할 수 있다.
- [115] 이를 위하여 활성층과 전극 사이의 계면에서의 손실을 최소화하고, 활성층 내에서 분리된 전자 및 정공이 단락되지 않고 전극으로 이동할 수 있는 경로를 확보해야 하며, 또한 도너 성분 및 어셉터 성분 각각에 있어서 전하(전자 및 정공)의 이동(mobility)이 원활할 필요가 있다.
- [116] 도 1을 참고하면, 기판은 당업계에서 통상적으로 사용되는 기판, 바람직하게는 광 투과율이 우수한 투명 기판으로서, 투명 절연성 재질, 예를 들면 석영 기판, 유리 기판(소다석회 유리, 일반 유리, 강화 유리 등의 재질), 투명 플라스틱 기판(폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 설편, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 등과 같은 고분자 재질) 등을 사용할 수 있다. 또한, 실리콘 기판, 사파이어 기판, 금속 기판(예를 들면, 금속판(metal plate) 또는 금속박(metal foil)) 등을 사용할 수 있다. 이때, 기판의 두께는 특별히 한정되는 것이 아니며, 사용되는 기판 재질 등을 고려하여 적절한 치수를 선정할 수 있다.
- [117] 도시된 구체예에 있어서, 하부 전극층은 캐소드로서, 예를 들면 투명 전도성 재질, 예를 들면 TCO(transparent conductive oxide; TCO)를 사용할 수 있는 바, 이러한 TCO 재질로는 산화인듐주석(indium tin oxide), 산화인듐아연(indium zinc oxide), 산화갈륨아연(gallium zinc oxide), 산화알루미늄 아연(aluminum zinc oxide) 또는 이들의 조합을 예시할 수 있다. 전형적으로, 하부 전극층(예를 들면, ITO)는 전술한 기재(예를 들면, 글라스 기재) 상에 코팅된 형태로 제공될 수 있다.
- [118] 한편, 상부 전극층은 애노드로서 Ni, Al, Ag, Au, Co, Pd, Cu 등이 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 경우에 따라서는 이들의 적층막일 수도 있다.
- [119] 상기 도시된 인버트 타입의 유기태양전지의 경우, 도너 성분의 HOMO 에너지 레벨과 정합(매칭)되도록 상부 전극층(애노드)의 일 함수가 충분히 높아야 하며, 또한 어셉터의 LUMO 에너지 레벨과 정합(매칭)되도록 하부 전극층(캐소드)의

일 함수가 충분히 낮아야 한다(즉, 전극 간 일 함수의 차이가 존재함). 만약 상부 전극층으로서 Au 또는 Ag와 같이 높은 일 함수의 금속 재질을 선택할 경우, 하부 전극층으로서 높은 일 함수를 갖는 TCO(예를 들면, ITO의 경우에는 약 4.7 eV)를 사용하면 어셉터의 LUMO 레벨과 잘 정합되지 않을 수 있다. 이 점을 감안하여, 하부 전극층을 전자 전도성(정공 블로킹) 재료(예를 들면, ZnO, TiO_x 등)의 박막으로 개질하여 정합을 확보할 수도 있다.

[120] 예시적 구체예에 따르면, 하부 및 상부 전극층 각각은 LPCVD(low pressure chemical vapor deposition), PECVD, ALD(atomic layer deposition), 스퍼터링(sputtering), 전자빔 증착(electron-beam evaporation), 열 증발(thermal evaporation) 등에 의하여 형성될 수 있으나, 본 개시 내용이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

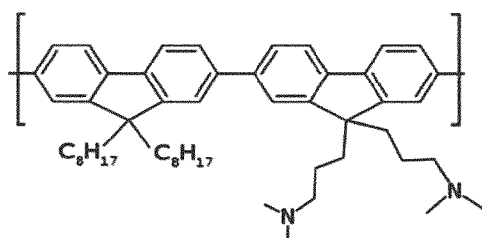
[121] 한편, 활성층의 두께는 사용되는 도너 성분 및 저분자 어셉터 성분의 종류, 광 흡수량, 전하(정공 및 전자) 이동도 등을 고려하여 적절한 수치 범위 내에서 선택할 수 있는 바, 예를 들면 약 50 내지 300 nm, 구체적으로 약 70 내지 200 nm, 보다 구체적으로 약 90 내지 150 nm 범위일 수 있으나, 본 개시 내용이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 활성층 두께가 일정 수준 미만이거나 이를 초과하는 경우에는 광 흡수 영역이 감소하거나 전하 이동도가 감소하여 유기태양전지의 효율을 저하시킬 수 있기 때문에 전술한 범위 내에서 선정되는 것이 유리할 수 있다.

[122] 또한, 태양전지의 에너지 변환 효율을 높이기 위하여 정공-수송층 및/또는 전자-수송층과 같은 전하 수송층을 더 포함할 수 있는 바, 예를 들면 캐소드(구체적으로 ITO)의 표면 개질을 위하여 하기 일반식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 poly

[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN) 층을 형성할 수 있다.

[123] [일반식 1]

[124]



[125] PFN은 메탄올과 같은 용매에 대한 용해성을 갖는 공액고분자로서 전하 수소능을 증가시키고 정공과 전자의 재결합을 감소시킴으로써 에너지 전환 효율을 개선하는 효과를 제공할 수 있다.

[126] 이때, 추가적으로 형성되는 층의 두께는, 예를 들면 약 5 내지 20 nm, 구체적으로 약 7 내지 15 nm, 보다 구체적으로 약 9 내지 12 nm 범위일 수 있다.

[127] 또한, 예시적 구체예에 따르면, 애노드(예를 들면, Ag 층) 상에

정공-수송층으로서, 예를 들면 MoO_3 층을 도입할 수 있는 바, 상기 층의 두께는, 예를 들면 약 1 내지 10 nm, 구체적으로 약 2 내지 7 nm 범위일 수 있다. 전술한 수치 범위는 예시적인 것으로서 본 개시 내용이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

- [128] 일 구체예에 따르면, 활성층 형성용 조성물은 광 흡수에 의하여 엑시톤을 형성하고, 상기 형성된 엑시톤으로부터 분리된 전자를 공여하는 도너 성분 및 상기 도너 성분로부터 공여된 전자를 수용하는 플러렌계 저분자 어셉터 성분을 포함한다. 구체적으로, 활성층 형성용 조성물은, 흡수 프로파일 및 계단형(캐스케이드형) 에너지 레벨을 고려하여, 도너 성분으로서 적어도 2종의 도너 성분(제1 도너 및 제2 도너), 그리고 어셉터 성분으로서 적어도 2종의 플러렌계 저분자 성분(제1 저분자 어셉터 및 제2 저분자 어셉터)을 함유하는 적어도 4 성분계 조성물(또는 블렌드)을 포함한다.
- [129] 상기 구체예에서 주목할 점은 특정 에너지 레벨 요건을 충족하는 도너 성분(D) 및 플러렌계 저분자 성분(A) 각각을 적어도 2종으로 구성함으로써 종래의 2 성분계 활성층 및 3 성분계 활성층에 비하여 광기전 성능(또는 파라미터)뿐만 아니라, 유기태양전지의 수명 특성을 획기적으로 개선할 수 있다는 것이다. 이와 같이, 2종 이상의 도너 성분 및 2종 이상의 플러렌계 저분자 어셉터 성분을 조합할 경우, 장기간 작동 시 블렌드의 상-분리와 같이 디바이스의 안정성을 저해하는 현상을 효과적으로 완화시킬 수 있다.
- [130] 본 발명이 특정 이론에 구속되는 것은 아니지만, 활성층용 블렌드는 고온 하에서 열역학적으로 불안정하기 때문에 유기태양전지의 작동 중 도너 성분 및 플러렌계 저분자 어셉터의 도메인이 성장함으로써 열화를 유발한다. 특히, 고분자계 도너 성분을 사용할 경우, 실외 작동 조건 하에서 종종 통상의 고분자의 유리전이온도를 초과하게 되고, 비-결정성 고분자 및 플러렌 유도체는 용이하게 클러스터화되어 후속적으로 도너(D)-어셉터(A) 계면 영역이 감소하게 되고, 또한 전하 수송을 위한 침투 역치(percolation threshold)를 증가시킨다.
- [131] 이때, 통상의 2 성분계 또는 3 성분계 조성에서와 달리 추가적으로 첨가되는 도너 성분 및/또는 플러렌계 저분자 어셉터 성분이 일종의 첨가제, 즉 형태학적 안정제로 작용하여 안정화를 위한 성분 간 블렌딩/분리 거동 파라미터를 제공함으로써 최적화된 형태학적 특징(morphology)을 도출할 수 있는 것으로 판단된다. 예를 들면, 추가적으로 플러렌계 저분자 어셉터 성분을 사용하여 다른 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 확산을 제한함으로써 다른 첨가제를 사용하거나 후처리를 요하지 않고도 BHJ 내 도메인 성장을 조절할 수 있게 된다.
- [132] 이와 같이, 도너 성분 및 저분자 어셉터 각각을 에너지 레벨에 있어서 구별되는 2 종 이상 사용한 결과, 최적화된 형태학적 특성(morphology)을 유지함과 동시에, 넓은 흡수 스펙트럼, 양호한 광 흡수율 및 높은 엑시톤 해리 속도를 나타내고, 수송 운동(transport kinetics)을 촉진할 수 있기 때문에 개선된 광기전 성능(효율) 및 장기간 고온에서 작동하는 경우에도 높은 안정성을 갖고 있어 디바이스

수명을 연장할 수 있는 장점을 제공하는 것으로 판단된다.

[133] 일 구체예에 있어서, 도너 성분 (I) : 플러렌계 저분자 어셉터 성분 (II) 간의 질량 비율은 약 1 : 1 내지 약 1 : 3, 구체적으로 약 1 : 1 내지 약 1 : 2, 보다 구체적으로 약 1 : 1 내지 약 1 : 1.5의 범위일 수 있다. 성분 (I)과 성분 (II) 간의 질량 비를 특정 범위로 조절하는 이유는 태양전지의 효율 및 형태학적 특성(morphology) 변형의 최소화에 따른 열적 안정성을 유지하기 위함이며, 전술한 범위 내에서 선정하는 것이 유리할 수 있다.

[134] 또한, 적어도 4 성분계 활성층 형성용 조성물에 있어서, 도너 성분 (I) 중 제1 도너 성분의 함량은 약 1 내지 99 질량%, 구체적으로는 약 30 내지 95 질량%, 보다 구체적으로는 약 40 내지 80 질량% 범위일 수 있다. 이때, 전체 도너 성분(I) 중 제1 도너 성분의 함량이 일정 수준 미만이거나, 지나치게 높은 경우에는 태양전지 효율 저하의 문제점이 야기될 수 있으므로 전술한 범위 내에서 적절히 조절하는 것이 바람직할 수 있다.

[135] 일 구체예에 따르면, 활성층 형성용 적어도 4 성분계 조성물은 기본 도너 성분(이하에서, "제1 도너 성분"이라 함) 및 기본 플러렌계 저분자 어셉터 성분(이하에서, "제1 저분자 어셉터 성분"이라 함)의 2 성분계 조합에 근거하여, 적어도 하나의 도너 성분(이하에서, "제2 도너 성분"이라 함) 및 적어도 하나의 저분자 어셉터 성분(이하에서, "제2 저분자 어셉터 성분"이라 함)을 첨가한 것이다.

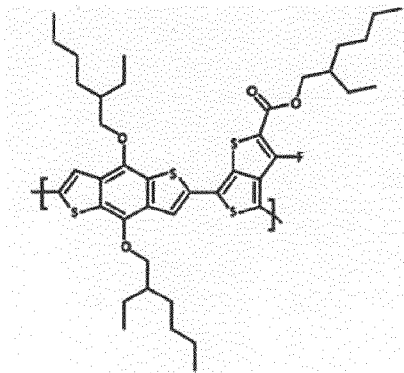
[136] 일 구체예에 있어서, 제1 도너 성분은 고분자 물질일 수 있으며, 전형적으로 약 1.1 내지 2.5 eV, 보다 전형적으로 약 1.2 내지 2.3 eV 범위의 밴드갭을 갖는 물질일 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 이러한 밴드갭 요건을 충족하는 물질로서, 하기 일반식 2로 표시되는 반복단위를 갖는

poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7)을 사용할 수 있다.

[137]

[138] [일반식 2]

[139]



[140]

[141] PTB7의 경우 약 1.65 eV 수준의 밴드갭(optical bandgap)을 갖고 있다. PTB7

이외에 제1 도너 성분으로 사용 가능한 물질(특히, 고분자)의 예를 하기 표 1에 나타내었다.

[142]

[143] [표1]

고분자	밴드갭(eV)
BTT-DPP	1.33
DPP-TT-T	1.38
PCPDTBT	1.43

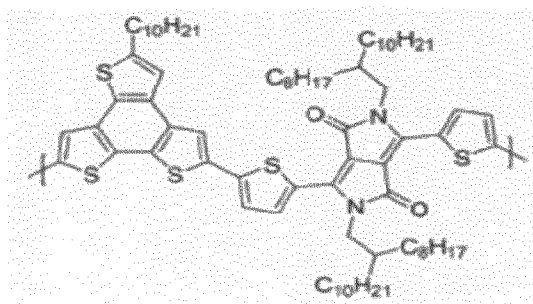
[144]

[145] 이와 관련하여, BTT-DPP, DPP-TT-T 및 PCPDTBT 각각은 하기 일반식 3 내지 5로 표시되는 반복단위를 가질 수 있다.

[146]

[147] [일반식 3]

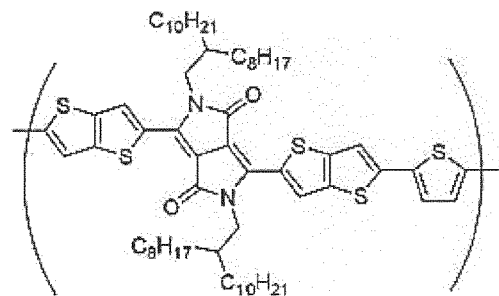
[148]



[149]

[150] [일반식 4]

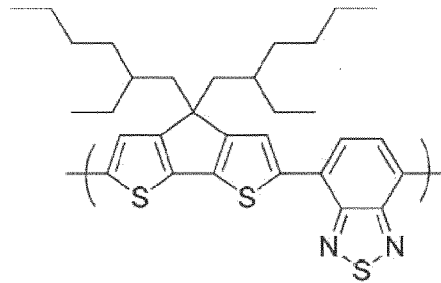
[151]



[152]

[153] [일반식 5]

[154]



[155]

[156] 제1 도너 성분으로서, 전술한 요건을 충족하는 물질을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 이처럼, 특정 밴드갭을 갖는 물질을 제1 도너 성분으로 사용할 경우, 잠재적으로 보다 높은 에너지 전환 효율을 갖는 다량의 광자를 흡수할 수 있다.

[157] 예시적 구체예에 있어서, 제1 도너 성분으로 고분자를 사용할 경우, 이의 분자량(M_w)은, 예를 들면 약 10,000 내지 500,000, 구체적으로 약 15,000 내지 400,000, 보다 구체적으로 약 20,000 내지 350,000 범위일 수 있으며, 사용되는 고분자 종류, 원하는 에너지 레벨 또는 밴드갭, 원하는 활성층 내 결정 특성 등을 종합적으로 고려하여 적절히 선정될 수 있다.

[158] 한편, 제2 도너 성분은, 예를 들면 제1 도너 성분에 대하여 계단식 에너지 레벨을 가질 수 있는바, 특히 제1 도너 성분과 같거나 낮은 LUMO를 갖는 종류를 사용할 수 있다. 예시적으로, 제2 도너 성분의 LUMO는 제1 도너 성분의 LUMO 대비 약 50%까지, 구체적으로 약 20 내지 45%까지, 보다 구체적으로 약 30 내지 35%까지 낮을 수 있다.

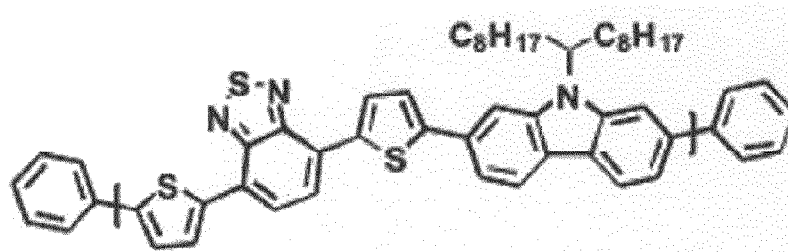
[159] 이와 같이, 제2 도너 성분이 제1 도너 성분에 대하여 상술한 에너지 레벨을 갖도록 할 경우, 도너 성분 간에 원활한 에너지 이동 흐름을 형성할 수 있는 장점을 나타낼 수 있다.

[160] 예시적 구체예에 있어서, 전술한 제2 도너 성분의 예는 고분자 물질로서 하기 일반식 6으로 표시되는 반복단위를 갖는 poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT)일 수 있다.

[161]

[162] [일반식 6]

[163]



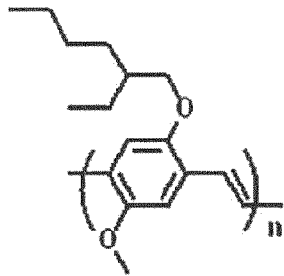
[164]

[165] 이외에도, 제2 도너 성분으로 적용 가능한 물질 중 고분자 성분은 PCDTBT, F8TBT, PPV, MDMO-PPV, MEH-PPV, P3HT, PBDDTT-CF, F8BT, PSBTBT, PBTTTPD, TQ1 등이며, 상기 나열된 종류를 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 이와 관련하여, MDMO-PPV, MEH-PPV 및 P3HT 각각은 하기 일반식 7 내지 9로 표시되는 반복 단위를 갖는다.

[166]

[167] [일반식 7]

[168]

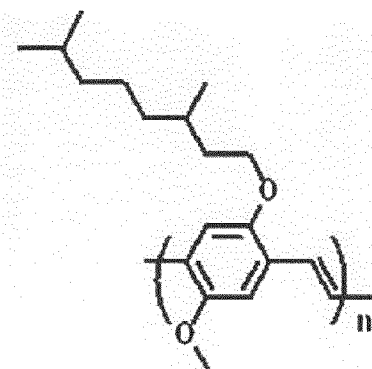


[169]

[170]

[171] [일반식 8]

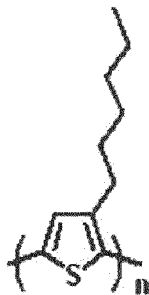
[172]



[173]

[174] [일반식 9]

[175]



[176]

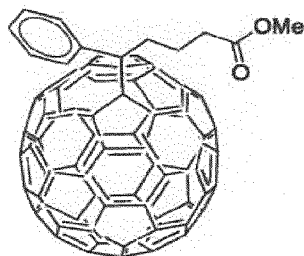
[177] 이와 관련하여, 상술한 제2 도너 성분의 밴드갭은, 전형적으로 약 1.2 내지 2.6 eV, 보다 전형적으로 약 1.4 내지 2.5 eV 범위일 수 있는 바, 예를 들면, PCDTBT, MEH-PPV 및 P3HT 각각의 밴드갭(optical bandgap)은 약 1.86 eV, 약 2.11 eV 및 약 1.95 eV이다.

- [178] 예시적으로, 제2 도너 성분으로서 고분자를 사용할 경우, 이의 분자량(M_w)은, 예를 들면 약 10,000 내지 500,000, 구체적으로 약 15,000 내지 400,000, 보다 구체적으로 약 20,000 내지 350,000 범위 내일 수 있으며, 이는 앞서 설명한 바와 같이 사용되는 고분자의 종류, 원하는 에너지 레벨 또는 밴드갭, 원하는 활성층 내 형태학적 특성 등을 고려하여 적절히 선정될 수 있다. 또한, 예시적 구체예에서, 제2 도너 성분의 LUMO는 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 LUMO보다 높을 수 있는 바, 예를 들면 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 LUMO 대비 적어도 약 0.3 eV, 구체적으로 약 0.31 내지 0.35 eV 더 높을 수 있다.
- [179] 일 구체예에 있어서, 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 전술한 도너 성분(특히, 제2 도너 성분)과 계단식 에너지 레벨 구조를 갖는다. 이때, 제2 도너 성분의 HOMO는 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO와 같거나 높은 에너지 레벨을 가질 수 있다. 예시적으로, 제2 도너 성분의 HOMO는 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO 대비 적어도 약 0.3 eV, 구체적으로 약 0.31 내지 0.35 eV 더 높을 수 있다. 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분에 대하여 제2 도너 성분이 이러한 에너지 레벨을 가질 경우, 원활한 에너지 흐름을 달성할 수 있기 때문에 유리할 것이다.
- [180] 예시적 구체예에 있어서, 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 하기 일반식 10으로 표시되는 [6,6]-phenyl C71butyricacidmethylester(PC71BM), C60, C70, C84, PC61BM, ICBA, ICMA, [6,6]-Thienyl C61 butyric acid methyl ester 등일 수 있고, 이들을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

[181]

[182] [일반식 10]

[183]



[184]

[185] 일 구체예에 있어서, 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 밴드갭은, 전형적으로 약 1.5 내지 2.5 eV, 보다 전형적으로 약 1.7 내지 2.3 eV 범위일 수 있는 바, 예를 들면 PC71BM의 밴드갭은 약 1.96 eV이다.

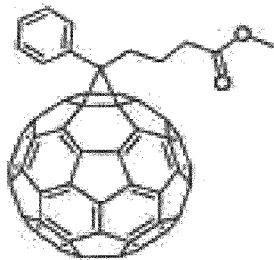
[186] 일 구체예에 따르면, 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분에 대하여 계단식 에너지 레벨 구조를 형성하는 바, 특히 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO보다 높은 LUMO를 가질 수 있다. 또한, 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 제1 도너 성분의 LUMO보다 낮은 LUMO를 가질 수 있다.

- [187] 예시적 구체예에 따르면, 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 LUMO는 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO 대비 약 50%까지(구체적으로 약 20 내지 45%까지, 보다 구체적으로 약 30 내지 35%까지) 더 높고, 그리고 제1 도너 성분의 LUMO 대비 적어도 약 0.3 eV, 구체적으로 약 0.31 내지 0.35 eV 더 낮을 수 있다.
- [188] 한편, 저분자 어셉터 성분(II) 중 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 함량은, 예를 들면 약 1 내지 99 질량%, 구체적으로 약 20 내지 90 질량%, 보다 구체적으로 약 40 내지 80 질량% 범위일 수 있다. 이때, 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 함량이 일정 수준 미만이거나, 지나치게 높은 경우에는 형태학적 특성(morphology)의 변화로 인하여 태양전지의 수명이 저하될 수 있기 때문에 전술한 범위 내에서 적절히 조절하는 것이 유리할 수 있다.
- [189] 예시적 구체예에 있어서, 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 구체적인 종류는 하기 일반식 11로 표시되는 [6,6]-phenyl C61butyricacidmethylester(PC61BM), C60, C70, C84, ICBA, ICMA, [6,6]-Thienyl C61 butyric acid methyl ester 등일 수 있으며, 이들을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

[190]

[191] [일반식 11]

[192]



[193]

- [194] 전술한 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 밴드갭은, 전형적으로 약 1.5 내지 2.5 eV, 보다 전형적으로 약 1.7 내지 2.3. eV 범위일 수 있는 바, 예를 들면 PC61BM의 밴드갭은 약 2.1 eV이다.

- [195] 예시적 구체예에 있어서, 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO는 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 LUMO보다 낮을 수 있는 바, 예를 들면 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO는 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 LUMO 대비 약 50 %까지(구체적으로 약 20 내지 45%까지, 보다 구체적으로 약 30 내지 35 %까지) 더 낮을 수 있다.

- [196] 한편, 적어도 4 성분계 조성물을 이용하여 전형적인 유기태양전지 내 활성층으로 도입할 경우, 특히 도너 성분으로 고분자 재질을 사용할 경우에는 당업계에서 통상적으로 사용되는 고분자 등의 코팅 방식, 예를 들면 스핀코팅, 딥 코팅, 바 코팅, 잉크젯 프린팅 등을 특별한 제한 없이 적용할 수 있다.

- [197] 이때, 코팅 또는 도포를 위하여 전술한 적어도 4 성분을 유기 용매에 용해시켜 적용할 수 있는 바, 이러한 유기 용매로서, 예를 들면 클로로벤젠, 클로로포름,

파라자일렌, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 헥산, THF 등을 단독으로 조합하여 사용할 수 있다. 보다 높은 광기전 효율(구체적으로 EQE)를 얻을 수 있다는 점에서 상기 나열된 용매 중 클로로벤젠을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 유기 용매는 적어도 4 성분계 도너 및 어셉터 성분의 전체 질량을 기준으로, 예를 들면 약 1 내지 4 질량%, 구체적으로 약 1.2 내지 3.5 질량%, 보다 구체적으로 약 1.5 내지 3 질량% 범위로 사용할 수 있다. 다만, 이러한 사용량 범위는 예시적인 것으로서 코팅 또는 도포에 문제가 없다면 다양한 량으로 사용 가능할 것이다.

[198] 예시적 구체예에 따르면, 조성물 내에 추가적으로 디요오드옥탄(구체적으로, 1,8-디요오드옥탄), 디요오드헥산(구체적으로 1,6-diiodohexane), 옥탄디티올(구체적으로 1,8-옥탄디티올), 디브로모옥탄(구체적으로 1,8-디브로모옥탄), 1-클로로나프탈렌(1-chloronaphthalene), 1-메틸나프탈렌(1-methylnaphthalene) 등을 단독으로 또는 조합하여 첨가제로 사용함으로써 최적의 연속적인 형태학적 특징(morphology)을 얻도록 유도할 수 있다. 이때, 선택적으로 첨가 가능한 성분의 량은, 적어도 4 성분계 도너 및 어셉터 성분을 기준으로, 예를 들면 약 1 내지 7 질량%, 구체적으로 약 1.5 내지 6 질량%. 보다 구체적으로 약 2 내지 5 질량% 범위일 수 있다.

[199] 상기 구체예에 따라 제공되는 적어도 4 성분계 활성층 조성물은 균형잡힌(balanced) 전하 캐리어의 이동 특성을 갖는 바, 예시적으로 초기 정공 이동도(μ_h)/전자 이동도(μ_e)의 비는 약 0.8 내지 2, 구체적으로 약 0.9 내지 1.8, 보다 구체적으로 약 0.95 내지 1.5, 특히 구체적으로 약 1 내지 1.4 범위일 수 있다.

[200] 예시적 구체예에 있어서, 전술한 바와 같이 특정 에너지 레벨 특성(예를 들면, 밴드갭)을 갖도록 그룹화된 적어도 4개의 성분(제1 및 제2 도너 성분 및 제1 및 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분)을 배합한 조성물을 활성층으로 사용하여 제작된 유기태양전지는 65°C 이상의 온도에서 열 처리 시 전력변환 효율이 1개월 후에는 적어도 약 6.2%(구체적으로 적어도 약 6.25%, 보다 구체적으로 적어도 6.27%), 그리고 1년 후 적어도 약 6%(구체적으로 적어도 약 6.1%, 보다 구체적으로 적어도 약 6.2%)일 수 있다.

[201] 이와 함께 초기 에너지 전환 효율(PCE)의 60%가 되는 지점(T_{60})이 적어도 약 1년, 구체적으로 적어도 약 1.5년, 보다 구체적으로 적어도 약 2년일 수 있다. 달리 표현하면, 초기 에너지 전환 효율의 적어도 약 70%, 구체적으로 적어도 약 72%, 보다 구체적으로 적어도 약 75%를 유지할 수 있다. 이처럼, 적어도 4 성분계 활성층용 조성물을 사용함으로써 높은 온도에서의 장기간 안정성을 개선할 수 있는 것이다. 반면, 2 성분계 조성물을 사용할 경우, 에너지 전환 효율은 약 3.4% 수준까지 낮아진다.

[202] 본 개시 내용이 특정 이론에 구속되는 것은 아니지만, 이러한 안정성의 개선은 도메인 성장을 억제하여 고분자와 플러렌 저분자 간의 상 분리 현상을 억제할 수 있기 때문으로 판단된다. 특히, 예시적 구체예에 있어서, 상기 조성물을 활성층을 사용하여 제작된 유기태양전지는 적어도 65°C의 온도에서 열 처리 시

100 시간 경과 후 제1 도너 성분(특히, 고분자 물질인 경우) 및 플러렌계 저분자 어셉터 성분 각각의 나노결정 사이즈가 약 34 내지 40 Å(구체적으로 약 35 내지 39 Å, 보다 구체적으로 약 36 내지 38 Å), 그리고 약 18 내지 21 Å(구체적으로 약 18.5 내지 20.5 Å, 보다 구체적으로 약 19 내지 20 Å) 범위일 수 있다.

- [203] 더욱이, 보다 가혹한 조건, 예를 들면 약 120°C의 고온 조건 하에서 작동할 경우에도 양호한 에너지 전환 효율 손실에 대한 내성을 확보할 수 있다.
- [204] 이처럼, 본 개시 내용에 따른 활성층을 포함하는 BHJ 플랫폼은 장기간에 걸쳐 높은 효율을 유지할 수 있는 새로운 방안을 제공할 수 있으며, 특히 실외 설치용 유기태양전지에 문제없이 적용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [205] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실시예를 제시하지만, 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [206] 실시예
- [207] 유기태양전지의 제작
- [208] PCDTBT (분자량(M_w): 57,000, 1-Material), PTB7 (분자량(M_w): 115,000, 1-Material), PC₇₁BM (> 99%, Nano-C), 및 PC₆₁BM (> 99.5%, Nano-C)는 입수 상태 그대로 사용하였다. 디바이스는 PTB7-기반의 2원 유기태양전지에 최적화된 프로토콜에 기초하여 제작되었다. 먼저, 다양한 량(xmg, 0<x<10 mg)의 PCDTBT 각각을 970 mL의 클로로벤젠(무수화물, 99.8%, Sigma-Aldrich)에 용해시켰고, 72 시간동안 80°C에서 마그네틱 바로 교반하였다. PTB7(10-x mg), PC₆₁BM (y mg, 0<y<15 mg), PC₇₁BM (15-y mg), 및 30 µL의 1,8-디요오도옥탄(DIO, 98%, Sigma-Aldrich)을 완전 블렌딩된 PCDTBT 용액과 혼합한 후에, 24 시간 동안 50°C에서 마그네틱 바로 교반하였다.
- [209] 메탄올에 0.5 mg/mL PFN (1-Material) 및 2 µL/mL 아세트산을 용해시킨 용액을 ITO-코팅된 글라스 상에 코팅하였고, 상온에서 1 시간 동안 건조시켰다. 2 성분계 블렌드(b-BHJ 블렌드), 3 성분계 블렌드(t-BHJ 블렌드), 또는 4 성분계 블렌드(q-BHJ 블렌드) 각각을 PFN 층의 상측 위에 스핀-코팅하여 90±5 nm의 고정 두께를 갖는 활성층을 형성하였다. 상부 전극 증착에 앞서 용매를 건조 챔버 내에서 하룻 밤 동안 건조시켰다. 그 다음, 8 nm 두께의 MoO₃ 층 및 100 nm 두께의 Ag 층을 웨도우 마스크를 통하여 열 증발시켰다.
- [210] 디바이스의 활성 영역(0.116 cm²)은 상부 전극과 하부 전극 사이의 중첩 부위에 의하여 경계가 정해지도록 하였다. 상부 전극 증착 직후에 캡슐화 글라스를 이용하여 최종 유기태양 전지를 질소-충진된 글로브 박스 내에 밀봉하였다.
- [211] 상기 제조된 활성층 형성용 조성물 중 4 성분계 블렌드를 이용하여 제작된 인버트 타입의 유기태양전지 내부의 에너지 레벨을 도 2에 나타내었다. 도시된 바와 같이 상기 조성물을 구성하는 2종의 도너 성분 및 2종의 플러렌계 저분자

어셉터 성분은 계단식 에너지 레벨을 갖고 있음을 알 수 있다.

[212] 도너 및 어셉터를 함유하는 활성층 조성물을 이용한 필름 평가

[213] 상술한 절차에 의하여 제조된 2 성분계 블렌드(a), 조성비를 달리하는 2종의 3 성분계 블렌드(b 및 c), 그리고 조성비를 달리하는 2종의 4 성분계 블렌드(d 및 e) 각각에 대하여 고정된 두께(90 ± 5 nm)로 형성된 활성층의 주사전자현미경(SEM) 측정 결과를 도 3에 나타내었다. 도시된 바와 같이, 4 성분계 블렌드의 경우에도 보다 간단한 조성의 블렌드와 유사하게 비교적 간단한 공정에 의하여 전극 상에 효과적으로 필름 형태의 층을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.

[214] 또한, 상기와 같이 제조된 활성층 중 순수 PTB7, 순수 PCDTBT, 2 성분계 블렌드(PTB7 : PC71BM = 1.0 : 1.5), 3 성분계 블렌드(PTB7 : PCDTBT : PC71BM = 0.9 : 0.1 : 1.5), 및 4 성분계 블렌드(PTB7 : PCDTBT : PC71BM : PC61BM = 0.9 : 0.1 : 1.2 : 0.3) 각각에 대한 UV-Vis-NIR 흡수 스펙트럼을 도 4에 나타내었다.

[215] 상기 도면에 나타난 바에 따르면, 2 성분계 블렌드(PTB7:PC71BM) 내에 PCDTBT를 혼입하여 넓은 범위의 자외선-가시광선(UV-Vis) 스펙트럼에 대한 활성층의 전체 스펙트럼 응답을 실질적으로 증가시켰다.

[216] 광 발광(photoluminescence; PL) 스펙트럼 평가

[217] 도너 성분으로서 PTB7에 PCDTBT를 혼입함에 따른 광 방출 특성의 영향을 살펴보기 위한 실험을 수행하였으며, 결과로서 얻어진 광 발광 스펙트럼을 도 5에 나타내었다. 상기 도면에서 순수한 PCDTBT, 순수한 PTB7, 그리고 2 성분계 PTB7:PCDTBT 블렌드(533 nm의 여기 파장은 PCDTBT의 주된 흡수 영역에 상당함)을 함께 비교하였다.

[218] 상기 도면에 따르면, PCDTBT가 PTB7와 PTB7:PCDTBT = 0.5:0.5의 조성비로 혼합되는 경우, PCDTBT(중심: 705 nm)로부터의 방출 강도는 감소한 반면, PTB7(중심: 770 nm)로부터의 방출 강도는 증가하였다. 이러한 PL 방출 특성의 변화는 PCDTBT에서 PTB7로 효과적인 에너지 전달이 이루어졌음을 시사한다. 반면, 플러렌계 저분자 어셉터 성분이 PTB7:PCDTBT 블렌드 내에 혼합될 경우(예를 들면, PTB7:PCDTBT:PC71BM = 0.5:0.5:1.5), PCDTBT 및 PTB7으로부터의 PL 방출 피크는 현저히 억제되었다

[219] 전술한 도 2를 참고할 때, 이러한 효과는 PCDTBT의 혼입에 의하여 고분자 성분과 플러렌계 저분자 간의 계단식 전하 수송이 촉진되었기 때문에 달성된 것으로 고려된다. 이처럼, 4 성분계 활성층 조성물을 이용한 유기태양전지의 작동은 BHJ 내 도너 성분 및 어셉터 성분 간의 에너지 및 전하 수송에 의존함을 알 수 있다. 특히, 2종의 도너 성분의 조합은 에너지 수송(PCDTBT로부터 PTB7까지) 운동학적 측면에서 유리하였고, 따라서 중간 매개 성분으로서 PCDTBT의 혼입은 엑시톤의 생성 및 정공 릴레이 프로세스에 기여하여 계단식 에너지 레벨 형성 하에서 정공 추출을 촉진하였다.

[220] 또한, 제2 어셉터 성분인 PC61BM가 첨가되었을 때(4 성분계 블렌드), 광학적 응답이 자외선 영역(<380 nm)에서 더욱 강화되었다. 이러한 광학적 응답 특성은

4 성분계 유기태양전지가 2 성분계 및 3 성분계 블렌드에 비하여 넓은 대역의 태양 에너지(UV-Vis-near-infrared (NIR))를 보다 효과적으로 활용할 수 있음을 시사한다.

[221] 광학적 시뮬레이션 테스트

[222] 태양광 스펙트럼에 대한 유기태양전지의 광학적 응답을 평가하기 위하여, T-매트릭스법에 기초한 광학적 시뮬레이션을 수행한 다음, 다층 구조를 갖는 유기태양전지 내 내부 광학적 전계 분포(E-field distribution)를 산출하였다. 이후, 시뮬레이션 결과가 실험적으로 구한 스펙트럼과 부합되는지 여부를 테스트하였다. 물질의 광학 상수(즉, n 및 k 값)을 이용하여 다층 스택 구조의 흡수 스펙트럼을 산출하였는 바, 이는 상이한 층 간의 계면 각각에서 투과(T)/반사(R)의 추출에 근거하였다. T 값 및 R 값은 계면에서의 프레스넬(Fresnel) 복합 반사 및 투과로 이루어지는 일련의 매트릭스 성분을 산출함으로써 얻었다. 그 다음, 입사 파장(λ) 및 박막 내 위치 x에서 j번째 층 내에서 평균 에너지 분산율(average energy dissipation rate), $Q_j(x, \lambda)$ 를 구하였다.

[223] [수학식 3]

$$[224] \quad Q_j(x, \lambda) = \frac{2\pi c \epsilon_0 k_j n_j}{\lambda} |E_j(x)|^2$$

[225] 상기 식에서, ϵ_0 은 자유 공간의 유전율(space permittivity)이고, 아래첨자 j는 j번째 층을 의미하고, c는 자유 공간 내 광 속도이고, 그리고 $E_j(x)$ 는 위치(x)에서의 광학적 E-필드이다. $Q_j(x, \lambda)$ 는 j번째 층의 유효 흡수율로 해석될 수 있다.

[226] 도 6a는 상이한 입사 파장에 대하여 4 성분계 활성층 포함 유기태양전지의 박막 내 광 전계(E-field) 제곱 ($|E(x)|^2$)의 공간적 분포를 산출한 값을 나타낸다.

[227] 이와 관련하여, 도 6b는 유기태양전지 내 개별 층의 광 흡수 스펙트럼을 나타내는 그래프이다. 상기 도면에 나타난 바와 같이, 전계 분포 프로파일에 기초하여, 활성층이 넓은 파장 대역(300 내지 800 nm)에 걸쳐 입사 태양 광의 폭(spanning) 대부분을 흡수할 수 있음이 명백하다.

[228] 도 6c는 AM 1.5G 조사 조건의 가정 하에 상이한 입사 파장을 이용하여 활성 BHJ 층 내 엑시톤 생성율($G(x)$)의 공간 분포를 나타내며, 도 6d는 위치에 따른 총 엑시톤 생성율(G_{ex})을 나타낸다.

[229] AM 1.5G 조건 하에서, 하기 수학식 4에서와 같이 층 내 에너지 분산율(energy dissipation rate)을 이용하여 엑시톤 생성율 $G(x, \lambda)$ 을 산출할 수 있다.

[230] [수학식 4]

$$[231] \quad G_j(x, \lambda) = \frac{\lambda}{hc} Q_j(x, \lambda)$$

[232] 여기서, h는 플랑크 상수이다.

[233] 전체 엑시톤 생성율($G_{ex}(x)$)는 $G_{ex}(x) = \int G_j(x, \lambda) d\lambda$ 으로 산출될 수 있으며, 이는

활성층 내에서 예상되는 엑시톤 생성율(G_{ex})을 제공한다. AM 1.5G 조건 하에서, 4 성분계 유기태양전지에 대한 $G_{ex} = \int_0^{90nm} G_{ex}(x) dx = 1.21 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ 이 실험적으로 측정된 값 $(1.006 \pm 0.224) \times 10^{28} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ 값과 부합됨을 확인할 수 있다.

[234] 조성에 따른 BHJ 블렌드의 색상 조절능 평가

[235] 4 성분계 BHJ 층 내에서의 PTB7/PCDTBT 및 PC71BM/PC61BM 비율의 조절을 통하여 흡수 스펙트럼 및 디바이스의 색상 조절능을 테스트하여 도 7에 나타내었다. 이와 관련하여, 도 7은 고분자 또는 플러렌 농도를 변화시키면서 상이한 도너-어셉터 BHJ 조성으로 이루어진 활성층의 UV-Vis-NIR 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

[236] 도 7에 있어서, 도 7a는 상이한 PTB7 분율을 갖는 PTB7:PCDTBT:PC71BM 블렌드에 관한 것이고, 도 7b는 PTB7:PCDTBT의 비율을 0.9:1로 고정된 상태에서 PC71BM 함량에 따른 PTB7:PCDTBT:PC71BM:PC61BM에 관한 것이다.

[237] 도시된 바와 같이, 4 성분계 조성물을 구성하는 성분의 함량을 통하여 색상 특성을 조절할 수 있음을 확인하였다. 이러한 색상 조절능은 색상을 갖는 빌딩-통화 광기전 분야(BIPVs) 또는 발광 스마트 윈도우와 같은 심미적 분야에 특히 적합한 특성에 해당된다.

[238] 4 성분계 활성층을 구비한 유기태양전지의 최적 조성 도출 테스트

[239] 최적 용매의 선정

[240] 4 성분계 활성층을 구비한 유기태양전지의 최적 조성을 도출하기 위하여 2 성분계 도너-어셉터(D-A)의 최적 조성인 1:1.5(질량 기준)에 기초하여 나머지 성분들의 조성을 변화시켰다. 구체적으로, 혼합물 내 도너의 비는 $PTB7:PCDTBT:PC71BM = 1-x:x:1.5$ (여기서, $0 \leq x \leq 1$) 조건 하에서 변화시켰다. 이와 함께, 활성층 형성용 조성물 중 사용되는 용매의 종류를 달리한 결과를 도 8에 나타내었다.

[241] 상기 도면에서, 도 8a는 J-V 특성, 그리고 도 8b는 상이한 용매 조성(CB 및 DCB는 각각 클로로벤젠 및 1,2-디클로로벤젠을 의미함)을 갖는 2 성분계(PTB7:PC71BM) 활성층을 갖는 유기태양전지의 EQE 스펙트럼이다.

[242] 도시된 바와 같이, 기준에 상당하는 PTB7:PC71BM 블렌드에 대한 정용매(good solvent)로서 클로로벤젠을 사용할 수 있는 것으로 판단된다.

[243] 유기태양전지의 활성층 내 블렌드의 최적 조성 도출

[244] 어셉터의 함량을 고정된 상태에서 2종의 도너 성분의 상대적인 함량을 변화시키는 방식으로 최적 조성을 도출하는 것이 보다 실용적인 바, 이는 어셉터의 함량을 변화시키는 경우에 비하여 활성층의 광학적 및 형태학적 특성을 설계하는데 보다 많은 선택능을 제공하기 때문이다. 따라서, 2 성분계 도너-어셉터(D-A)의 최적 조성인 1:1.5(질량 기준)에 기초하여 나머지 성분들의 조성을 변화시키는 방식으로 실험을 수행하였다.

- [245] 이와 관련하여, 도 9a 및 도 9b는 PTB7:PCDTBT:PC71BM 블렌드(1-x:x:1.5) 내에서 PCDTBT 농도(x , $0 \leq x \leq 1$)에 따른 광기전 파라미터를 나타내고, 도 9c 및 도 9d는 PTB7:PCDTBT:PC71BM:PC61BM 블렌드(0.9:0.1:1.5-y:y) 내에서 PC61BM 농도(y , $0 \leq y \leq 1.5$)에 따른 광기전 파라미터를 나타낸다(평균값은 16개 이상의 전지로부터 얻은 데이터를 이용하여 산출됨). 또한, 도 9e 및 도 9f는 각각 2 성분계, 3 성분계 및 4 성분계 유기태양전지의 EQE 스펙트럼 및 J_{ph} - V_{eff} 특성을 나타낸다.
- [246] 도 9a 및 도 9b에 따르면, $0.1 \leq x \leq 0.2$ 에서 최대 단락 전류 밀도(J_{sc}) 및 곡선 인자(FF)를 얻을 수 있었다. 반면, 개방전압(V_{oc})은 x 가 증가함에 따라 다소 증가하였다. 전술한 결과를 종합하면, $x=0.1$ 인 경우에 최대 에너지 전환 효율(PCE)을 얻을 수 있었다.
- [247] 도너 성분의 조성을 최적화한 후에, 추가적인 어셉터 성분으로서 PC61BM을 도입함으로써 추가적으로 성능을 개선하고, 4 성분계 D-A BHJ를 형성하도록 하였다. 또한, 이러한 접근 방법을 통하여 4 성분계 BHJ의 나노스케일의 형태학적 특징을 효과적으로 조절하였다. 추가적으로 도입된 도너(D) 및 어셉터(A)는 도너 고분자의 결정 그레인(crystalline grains) 또는 어셉터 풀러렌의 응집 도메인의 형성을 방해하는 것으로 판단되었다. 이에 따라, 형태학적 특징에 의하여 상 분리 현상이 효과적으로 조절되어 장기간에 걸친 열 안정성을 유도할 수 있다.
- [248] 전체 도너-대-어셉터 비가 PTB7:PCDTBT:PC71BM:PC61BM = 0.9:0.1:1.5-y:y($0 \leq y \leq 1.5$)가 되도록 고정하면서 혼합물 내 어셉터의 비를 변화시켰다. 도 9c 및 도 9d는 y 에 대한 4 성분계 유기태양전지의 광기전 파라미터의 의존성을 대비한 것이다. PC61BM 분율을 증가시킬 경우, 보다 높은 FF 값을 얻을 수 있었으나, 보다 낮은 단락 전류 밀도(J_{sc}) 값을 얻을 수 있었다. 그러나, 개방 전압(V_{oc})은 y 에 따라 크게 변화하지는 않았다.
- [249] 또한, 도 9e에 도시된 바와 같이, 4 성분계 유기태양전지는 3 성분계 및 2 성분계 유기태양전지와 비교하면, 보다 개선된 외부 양자 효율 스펙트럼을 나타내고 있음을 주목할 필요가 있다. 이러한 개선점은 광대역 스펙트럼을 갖는 태양광 조사 하에서 4 성분계 유기태양전지에서 생성된 광전류의 증가에 상당한다. 도 9f에 도시된 바와 같이, 유효 전압에 대한 광전류 밀도(J_{ph} - V_{eff}) 특성은 외부 양자 효율에서의 결과와 일치하였다.
- [250] 상기 도 9f에 기재된 J_{ph} - V_{eff} 특성으로부터 활성층 내 광자 흡수능 및 엑시톤 해리능과 관련한 파라미터를 도출하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 상기 표에 기재된 J_{ph} - V_{eff} 데이터로부터 광전류 생성 및 이의 효율을 정량화하기 위하여, 최대 엑시톤 생성율(G_{max}) 및 해리 확률(dissociation probability; $P(E,T)$)을 계산하였는 바, 여기서 E 및 T는 각각 전기장 및 온도를 나타낸다.

[251] [표2]

	PCDTBT b-OPV	PTB7 b-OPV	t-OPV	q-OPV
J_{ph} ($A\ m^{-2}$, short condition)	85.7	157.0	161.4	163.1 (± 4.8)
J_{sat} ($A\ m^{-2}$, short condition)	93.1	163.8	169.0	170.0 (± 7.4)
G_{max} ($m^{-3}\ s^{-1}$)	6.886×10^{27}	9.692×10^{27}	1.001×10^{28}	1.006×10^{28} ($\pm 0.04 \times 10^{28}$)
$P(E,T)$ (%)	92.05	95.85	95.50	97.36 (± 1.41)

[252] 상기 표에서, J_{ph} 는 J_L - J_D 로부터 얻었고, J_{sat} , G_{max} , 및 $P(E,T)$ 는 각각 포화 전류 밀도, 최대 엑시톤 생성을 및 전하 해리 확률을 나타낸다.

[253] 한편, PC61BM의 분율이 증가할 때, 곡선 인자(FF)의 증가는 주로 균형잡힌 전하 캐리어 이동도(carrier mobilities)으로부터 기인한다.

[254] 이때, 전하 캐리어 이동도 측정은 하기의 방법에 의하여 수행되었다.

[255] 상이한 열처리 구간에 따른 디바이스의 정공 및 전자 이동도는 정공-단독 디바이스 및 전자-단독 디바이스 각각을 이용한 공간-전하-제한 전류(space-charge-limited current; SCLC)에 의하여 측정되었다. 정공-단독 디바이스의 디바이스 구조는 ITO/PEDOT:PSS/활성층/MoO₃/Au인 한편, 전자-단독 디바이스는 ITO/PFN/활성층/Al으로 이루어졌다. SCLC 모델은 하기 수학적 식 5에 의하여 기재된다.

[256]

[257] [수학적 식 5]

$$[258] \quad J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \frac{V^2}{L^3} \exp\left(0.89\beta \frac{V}{L}\right)$$

[259] 상기 식에서, ϵ_0 은 진공 유전율(8.85×10^{12} F/m)이었고, ϵ_r 은 고분자 블렌드(약 3으로 가정함)의 상대 유전 상수이고, μ_0 은 제로-필드 이동도(zero-field mobility)이고, L 은 활성층의 두께이며, 그리고 β 는 특성 필드 상수이다. 실험적으로 얻어진 J-V 특성 값은 경사 및 y-절편 값(y-intercept value)을 통하여 μ_0 을 얻기 위하여 $\ln(Jd^3/V^2)$ 대 $(V/d)^{0.5}$ 로서 플로팅하였다.

[260] 이와 관련하여, 도 10a는 2 성분계, 3 성분계 및 4 성분계 디바이스에 대한 초기 정공 이동도(μ_h)/전자 이동도(μ_e) 비를 나타내고, 그리고 도 10b 내지 도 10d는 각각 다양한 시점에서부터 24 시간까지의 구간 동안 65°C에서 정공 이동도(μ_h)/전자 이동도(μ_e) 비, 정공 이동도(μ_h) 및 전자 이동도(μ_e)를 나타낸다. 특히, 도 10a에서 정공/전자 이동도는 전술한 결론을 뒷받침한다.

[261] 궁극적으로, 최대 에너지 전환 효율(PCE)를 생성하는 PTB7:PCDTBT:PC71BM:PC61BM 조성은 실험적으로 0.9:0.1:1.2:0.3인 것으로 판단되었다(이하에서, 4 성분계 유기태양전지는 상기 조성비를 갖는 것으로 특정함).

[262] 이처럼, 4 성분계 유기태양전지(q-OPV)의 최대 에너지 전환

효율($8.42 \pm 0.12\%$)은 PTB7:PC71BM으로 이루어지는 기준 2 성분계 OPV(b-OPV)에서의 $7.59 \pm 0.19\%$ 및 PTB7:PCDTBT:PC71BM로 이루어지는 최적화된 3 성분계 OPV(t-OPV)에서의 $8.20 \pm 0.08\%$ 보다 높은 수준이었다. 이와 같이 최적화된 4 성분계 조성은 하기 표 3에 나타난 바와 같이 최대 단락 전류 밀도(J_{sc}) 및 곡선 인자(FF)를 가능케 함을 알 수 있다.

[263] [표3]

	PTB7	PCDTBT	PC ₇₁ BM	PC ₆₁ BM	V_{oc} (V)	J_{sc} (mAcm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
PCDTBT	-	0.4	1.6	-	0.79	8.99	57.54	4.07
b-OPV	-	-	-	-	± 0.02	± 0.16	± 0.01	± 0.13
PTB7	1.0	-	1.5	-	0.72	15.77	67.29	7.59
b-OPV	-	-	-	-	± 0.01	± 0.19	± 0.01	± 0.19
t-OPV	0.9	0.1	1.5	-	0.73	16.14	69.26	8.20
					± 0.01	± 0.23	± 0.01	± 0.08
q-OPV	0.9	0.1	1.2	0.3	0.74	16.31	70.25	8.42
					± 0.01	± 0.17	± 0.02	± 0.12

[264] 또한, 도 11에서는 PCDTBT에 기초한 2 성분계, 3 성분계 및 4 성분계 활성층 조성의 초기 J-V 특성을 나타낸다.

[265] 산출된 G_{max} 는 앞서 언급된 도 6에 나타난 활성층 내 전계 분포에 기초한 광학적 시뮬레이션 값과 일치한다. 또한, 4 성분계 블렌드는 100%에 가까운 해리 확률(97.36%)을 나타내었다. 4 성분계 디바이스 내에서의 개선된 해리 특성은 주로 블렌드 내 감소된 도메인 사이즈(및 증가된 D-A 계면 면적)과 관련되었다. 상술한 디바이스 특성은 우수한 광기전 성능을 얻기 위한 4 성분계 유기태양전지의 장점을 뒷받침한다.

[266] 4 성분계 유기태양전지의 안정성 개선 평가

[267] 성능의 초기 손실 억제

[268] 앞서 4 성분계 유기태양전지의 높은 효율을 확인하였고, 그 다음 상승 온도 조건 하에서 유기태양전지의 안정성을 검사하였다. 유기태양전지에서의 성능 감쇠는 통상적으로 (i) 작동 초기 단계에서 성능의 급격한 지수함수적 감소(변-인 손실 구간으로 알려져 있음), 및 (ii) 후속적으로 보다 긴 시간 구간에서 점진적인 선형 감쇠의 2 단계에 의하여 이루어진다.

[269] 도 12는 4 성분계 유기태양전지의 초기 광기전 성능의 손실을 억제 효과를 나타낸다.

- [270] 도 12a 내지 도 12d는 각각 2 성분계, 3 성분계 및 4 성분계 유기태양전지에 대하여 65°C에서 열처리 시간(8시간까지)에 따른 V_{oc} , J_{sc} , FF 및 에너지 전환 효율(PCE)을 나타낸다.
- [271] 상기 도면에 따르면, 예상한 바와 같이 65°C에서 작동하는 2 성분계, 3 성분계 및 4 성분계 유기태양전지는 초기 노출 단계에서 광기전 파라미터의 급격한 감쇠 현상을 나타내었다(12개 이상의 디바이스로부터 얻은 평균값). 작동 온도는 태양전지를 실외에서 노출시킬 경우의 통상적인 온도 범위 내이었고, 전형적인 고액 고분자의 유리전이온도 또는 이보다 높은 온도이다.
- [272] 이러한 실제 유기태양전지의 작동 온도에서의 열 스트레스는 초기에 마이크로-사이즈보다는 나노스케일의 그레인 성장을 유도한다. 이로부터 나노스케일의 그레인 성장 및 구조적 장애(무질서)는 주로 단락전류밀도(J_{sc}) 및 곡선 인자의 급격한 감소를 초래하는 것으로 판단된다. 다른 파라미터와 대비하여, 개방 전압(V_{oc})은 작동 전반에 걸쳐 거의 일정한 것으로 관찰되었는데, 이는 개방 전압(V_{oc})이 나노-그레인 성장과는 관련성이 없다는 점에 의하여 설명될 수 있다.
- [273] 결과적으로, 4 성분계 유기태양전지는 작동 후 8시간이 경과한 후에도 84.7%까지의 에너지 전환 효율(PCE)을 보유하였고, 이러한 값은 3 성분계 및 2 성분계 유기태양전지 각각에 대하여 대응되는 72.1% 및 65.6%보다 현저히 높은 수준이었다. 흥미로운 점은 시간 및 온도에 따른 열-의존적 특성은 2 성분계 유기태양전지의 성능 감쇠가 약 65°C에서 가속화되는 반면, 4 성분계 유기태양전지의 경우에는 65°C를 초과하는 고온 하에서도 양호한 감쇠에 대한 내성을 나타내었는 바, 이는 도 13에 나타내었다.
- [274] 도 13a 및 도 13b는 각각 시간 및 온도에 따른 2 성분계 유기태양전지, 3 성분계 유기태양전지 및 4 성분계 유기태양전지에 대한 표준화된 광기전 성능 파라미터 손실을 나타낸다. 이때, 디바이스의 열화는 주로 시간에 따른 단락 전류 밀도(J_{sc})의 손실로부터 유래된 것으로, 약 65°C에서의 열처리 시 가속화되었다.
- [275] 4 성분계 유기태양전지의 개선된 내부 양자 효율(IQE) 스펙트럼은 작동 시간에 관계 없이 J-V 결과와 부합되었다. 이와 관련하여, 시간-의존적인 IQE 스펙트럼 및 IQE-PCE 특성을 도 14에 나타내었다.
- [276] 상기 도면에 있어서, 도 14a 및 도 14b는 각각 65°C에서의 열 처리 구간을 변화시키면서 도출된 2 성분계 유기태양전지 및 4 성분계 유기태양전지의 IQE 스펙트럼을 나타낸다. 이때, IQE 스펙트럼은 $IQE = EQE / (1 - R_{\text{parasitic absorption}})$ 에 기초하여 도출되었는데, 여기서 실험적으로 얻어진 EQE 스펙트럼 및 R 값이 사용되었다. 광 흡수 손실(parasitic absorption) 스펙트럼 데이터는 전술한 도 6b에서 제공되었다. 또한, 도 14c 내지 도 14j는 입사 파장 및 시간에 따른, 65°C에서의 2 성분계 유기태양전지 및 4 성분계 유기태양전지의 표준화된 IQE 대 PCE 특성을 나타낸다. 이러한 결과는 PCE가 IQE와 강한 연관성이 있고, 4 성분계 유기태양전지는 작동 시간에 관계 없이 높은 IQE를 나타냄을 가리킨다.

- [277] IQE가 내부 캐리어 수송 프로세스(나노 형태학적 특징에 의하여 강한 영향을 받음)와 관련되어 있는 점을 고려할 때, 4 성분계 유기태양전지는 바람직하지 않은 광기전 작도의 초기 단계에서 나노스케일의 결정화 및 도너 고분자 및 플러렌 각각의 응집을 억제하는데 우수한 효과를 나타내는 것으로 판단된다.
- [278] 그 다음, 나노-그레인 성장이 억제되었는지 여부를 확인하기 위하여, 상이한 작동 시간에서 측정된 활성층의 2D GIWAXS(two-dimensional grazing-incidence wide-angle X-ray scattering) 분석을 수행하였다.
- [279] 이와 관련하여, 2D GIWAXS 분석은 하기의 절차에 따라 수행하였다.
- [280] 5A 빔 라인을 이용하여 포항 가속기 연구소(PAL)에서 GIWAXS 측정을 수행하였고, 측정용 샘플은 하기와 같이 제조하였다:
- [281] 상이한 조성의 성분들을 갖는 고분자-플러렌 블렌드를 ITO-글라스/PFN 기판 상에 코팅한 후에 열처리 전 질소 분위기 하에서 캡슐화하였다. X-선 입사각은 0.13°이었고, 입사된 광 에너지는 11.57 keV이었다. 공기 산란을 최소화하기 위하여, 샘플은 헬륨 대기 챔버 내에 실장하였다. 인-플레인 GIWAXS 프로파일은 유기 성분 피크에 대한 4개의 Pearson VII function 함수의 중첩(superposition) 및 백그라운드에 대한 하나의 기하급수적 감쇠 프로파일에 피팅(fitting)되었다. 이러한 피크는 Collins, B. A., Li, Z., Tumbleston, J. R., Gann, E., McNeill, C. R. & Ade, H. Absolute measurement of domain composition and nanoscale size distribution explains performance in PTB7:PC71BM solar cells. *Adv. Energy Mater.* 3, 65-74 (2013)에 기초하여 할당하였으며, 상기 문헌은 본 명세서의 참고자료로 포함된다.
- [282] 상기 2D GIWAXS 분석 결과를 도 15에 나타내었다. 상기 도면에 있어서, 도 15a는 65°C에서의 상이한 열처리 구간에 대한 2 성분계 및 4 성분계 블렌드의 2D GIWAXS 패턴을 나타낸다. 또한, 도 15b 및 도 15c는 각각 PTB7 (100) 및 (c) 플러렌 유도체 (200)에 따라, 2 성분계 및 3 성분계(2D & 1A 또는 1D & 2A), 및 4 성분계 블렌드에 대한 열처리 시간에 따른 나노결정립 사이즈를 나타낸다. 이때, 3 성분계 디바이스(2D & 1A)는 PTB7:PCDTBT:PC71BM (0.9:0.1:1.5)로 이루어지는 한편, 3 성분계 디바이스(1D & 2A)는 PTB7:PC71BM:PC61BM (1.0:1.2:0.3)을 기반으로 한 것이다.
- [283] 도 15a에 도시된 바와 같이, $q_z=0.35 \text{ \AA}^{-1}$ 부근에서 통상의 산란(common scattering) 패턴이 관찰되었는데, 이는 결정화된 PTB7의 브랙 회절 피크에 상당하였고((100) 방향으로 수직면(out-of-plane) 산란), 그리고 $q=1.32 \text{ \AA}^{-1}$ 부근에서 링 패턴이 관찰되었는데, 이는 플러렌 유도체의 응집에 상당한다; 이러한 2D 산란 패턴을 추가적인 특성화를 위한 기준으로 설정하였다. 산란 피크 위치 및 FWHM(full width at half maximum) 값의 세부적인 특성화는 하기 표 4 및 도 16에 나타내었다.

[284] [표4]

		PTB7			폴러렌 유도체		
		피크	FWHM	결정립 사이즈	피크	FWHM	결정립 사이즈
		(Å ⁻¹)	(Å ⁻¹)	(Å)	(Å ⁻¹)	(Å ⁻¹)	(Å)
2-성분계 블렌드	초기	0.36	0.159	37.29	1.31	0.316	19.16
	1 h	0.36	0.153	38.78	1.31	0.301	20.15
	100 h	0.35	0.142	41.67	1.30	0.284	21.32
4-성분계 블렌드	초기	0.35	0.169	35.07	1.34	0.323	18.76
	1 h	0.35	0.163	36.21	1.34	0.32	18.95
	100 h	0.35	0.161	36.86	1.33	0.304	19.94
3-성분계 블렌드 (2D & 1A)	초기	0.35	0.166	35.64	1.30	0.318	19.04
	1 h	0.35	0.160	36.88	1.31	0.302	20.06
	100 h	0.35	0.159	37.18	1.31	0.287	21.12
3-성분계 블렌드 (1D & 2A)	초기	0.35	0.160	37.06	1.34	0.321	18.86
	1 h	0.35	0.154	38.42	1.33	0.314	19.33
	100 h	0.36	0.146	40.53	1.33	0.302	20.06

[285] 상기 도면 및 표에서 나노결정립 사이즈는 FWHM 값 및 형상 인자(0.94)를 이용한 Scherrer 방정식을 적용함으로써 산출하였다.

[286] 도 16은 수직면(out-of-plane) 2D GIWAXS 라인 프로파일로서, 2 성분계, 3 성분계 및 4 성분계 BHJ 블렌드의 GIWAXS 프로파일 각각을 (a, d, g, 및 j) 0 시간(초기(pristine)), (b, e, h, 및 k) 1 시간, 그리고 (c, f, i 및 l) 100 시간 동안 65°C에서의 열처리 시간을 변화시키면서 피팅한 결과를 나타낸다. 붉은색 점선은 실험 데이터, 검정색 실선은 피트(fits), 파란색 선은 로렌즈 피크(Lorentz peaks), 그리고 녹색 선은 지수 백그라운드(exponential background)이다.

[287] 상기 표 4 및 도 16에 있어서, 산출된 결과로부터 명백하듯이, 4 성분계 유기태양전지 내 고분자 및 폴러렌 모두의 나노스케일의 그레인 성장 속도는 3 성분계 및 2 성분계 유기태양전지에 비하여 현저히 낮았다. 흥미로운 점은 PTB7의 나노스케일 결정화가 PCDTBT의 혼입에 의하여 늦춰졌다는 것이다(도 15b 참조). 반면, PC71BM의 첨가는 PTB7 나노결정화를 억제하는데 덜

효과적이었다. 이와 유사하게, 플러렌 유도체(PC71BM)의 나노스케일 응집 사이즈 역시 또 다른 플러렌 유도체(PC61BM)가 함유될 경우에 현저히 감소된 반면(도 15c 참조), PCDTBT의 첨가는 플러렌 나노결정화를 늦추는데 덜 효과적이었다. 나노스케일 그레인 및 이의 성장 속도는 3 성분계 및 2 성분계 유기태양전지와 비교하면 4 성분계 유기태양전지에서 효과적으로 저감되었다.

- [288] 또한, 정공 이동도(μ_h) 및 전자 이동도(μ_e) 모두의 증가는 4 성분계 디바이스의 경우에 억제되었으나, 2 성분계 및 3 성분계 디바이스의 경우에는 그렇지 않았다(도 10b 내지 도 10d 참조). 이동도가 도너 및 어셉터의 결정 도메인 사이즈에 비례하여 증가하는 점을 고려할 때, 이러한 결과는 4 성분계 디바이스 내 나노결정립 성장을 실질적으로 억제한다는 점을 명시적으로 가리킨다. 더욱이, 4 성분계 디바이스는 1일간의 열 처리 과정에서 비교적 균형잡힌 이동도를 나타내었는데, 이는 4 성분계 유기태양전지에서 전하 캐리어 수송이 개선되었음을 시사한다(도 10b 참조).

[289] 라만 분광 테크닉을 이용한 분석

- [290] 4 성분계 유기태양전지 내 나노스케일의 그레인 성장 속도의 감소의 원인을 파악하기 위하여, 라만 분광 테크닉을 사용하여 분자들의 진동 모드를 관찰하고 고분자 순서(ordering) 및 도메인 분리(segregation) 현상을 파악하고자 하였다. 라만 분석은 하기의 절차에 따라 수행되었다.

- [291] GIWAXS 측정 시 제작된 방식과 같이 라만 측정용 샘플을 제작하였다. 라만 측정은 inVia Raman microscope (Renishaw)을 이용하여 수행되었다. 여기 소스는 532 nm 레이저이었고, 측정 과정에서 고분자-플러렌 블렌드의 광 열화를 저감하기 위하여 획득 시간(acquisition time)은 1 초로 최소화하였다. 약 1450 cm^{-1} 에서 라만 스펙트럼의 변화를 해석하기 위하여, PAW(projector-augmented wave) 방법 및 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) 교환-상관 함수(exchange-correlation function)를 갖는 Plane-Wave Self-Consistent Field (PWscf) 및 Quantum ESPRESSO 분포의 PHonon 코드(codes)를 이용함으로써 PTB7 및 PC71BM에 대한 제1-원리(first-principle) 계산을 수행하였다. 50 Rydberg의 에너지 컷오프를 분자 구조 완화 및 라만 스펙트럼 계산을 위하여 사용하였다.

- [292] 이러한 실험 결과에 기초하여, 2개의 진동 정상 모드(vibrational normal mode)는 PC71BM 및 PTB7 각각에 대하여 1457 cm^{-1} 및 1441 cm^{-1} 에서 고려되었다. 도 17은 라만 분석 결과를 나타내는 바, 여기서 도 17a는 순수한 PTB7, 그리고 도 17b는 순수한 PC71BM의 라만 스펙트럼을 나타낸다. 또한, 도 17c 및 도 17d는 각각 2 성분계 블렌드 및 4 성분계 블렌드에 대하여 열 처리에 의하여 유도된 라만 스펙트럼의 전이를 나타낸다. 여기서, 수직 점선은 대비를 용이하기 위하여 표시한 것으로, 1441 cm^{-1} 및 1457 cm^{-1} 에 대응된다. 또한, 도 17e 및 도 17f에 있어서 푸른색 화살표는 2가지 모드에 대한 주된 원자 진동을 지시한다.

- [293] 도 17a 내지 도 17d에 도시된 바와 같이, 단일 분자의 제1-원리 계산(도 17e 및 도 17f 참조)에 기초하여, 1441 cm^{-1} 에서의 진동 정상 모드를 PTB7의 공액 링의

수소 및 탄소 원자의 진동으로 정하였고, 1457 cm^{-1} 에서의 진동 정상 모드를 PC71BM의 측쇄 중 수소 및 탄소 원자의 진동으로 정하였다. 시간에 따라 라만 피크가 감소하는 것이 관찰되었는 바, 이는 진동 모드의 억제를 유도하는 분자 중 팩킹 재배열을 지시한다. 이러한 재배열은 열 처리시 2 성분계 유기태양전지 내 상 분리 메커니즘과 밀접한 관련성이 있다. 반면, 2가지 진동 모드의 피크 강도는 4 성분계 유기태양전지 내에서 명확히 유지되었다. 2D GIWAXS 데이터와 결합될 경우, 라만 분광 데이터는 PCDTBT 및 PC61BM를 특정 정도로 도입함으로써 도너 및 어셉터 성분의 성장을 효과적으로 억제함을 시사한다.

[294] 4 성분계 유기태양전지의 장기간 안정성 및 열 안정성 평가

[295] 유기태양전지의 특성 평가 및 장기간 안정성 테스트는 하기의 절차에 따라 수행되었다.

[296] 유기태양전지의 J-V 특성은 100 mWcm^{-2} 세기를 갖는 Air Mass 1.5 Global (AM 1.5G) 조사 하에서 소스 미터(Keithley 2400)를 이용하여 기록하였다. 300 W Xe 램프(lamp)를 구비한 태양 시뮬레이터(XES-301S, SAN-EI ELECTRIC)에 의하여 백색광을 공급하였다. NREL(National Renewable Energy Laboratory)에 의하여 캘리브레이션된 실리콘 기준 전지를 사용하여 광원을 조정하였다. 300 W Xe 광원 및 모노크로미터(McScience)를 구비한 K3100 스펙트럼 IPCE 측정 시스템(Measurement System)을 이용하여 EQE 스펙트럼을 모니터링하였다. IQE 스펙트럼은 $\text{IQE} = \text{EQE}/(1 - R - \text{parasitic absorption})$ 에 기초하여 획득하였는 바, 여기서 실험적으로 획득된 스펙트럼 EQE 및 R 값을 사용하였다. 석용 기판 상에 제조된 활성 층의 필름 흡수 스펙트럼은 Cary 5000 UV-Vis-NIR 스펙트로포토미터(Varian)를 이용하여 획득하였다. 열 안정성 테스트를 위하여 완전 캡슐화된 디바이스를 암주변 조건 내에서 원하는 온도(65°C 또는 120°C)로 예비가열된 디지털 고온 플레이트 상에 저장하였고, 광기전 성능은 AM 1.5G 조사 하에서 평가하였다(암조건 하에서의 열 처리(dark thermal annealing) 및 상온에서의 디바이스 테스트의 반복 사이클). 성능 감쇠(decay)는 주로 스트레스 하에서 활성 층 내 열화로부터 기인하는 것으로 가정하였는 바, 이는 다른 외부 요인으로부터의 영향(예를 들면, 산소 또는 습도 노출)이 캡슐화 후에는 최소화되기 때문이다. 별도로 언급하지 않는 한, 모든 측정은 대기 조건 하에서 수행되었다.

[297] 초기 사용(예를 들면, 약 1일 내)에서 디바이스의 급격한 성능 감소 이후, 성능은 장기간(예를 들면, 약 30일)에 걸쳐 완만한 감소를 나타내었다. 이로부터 장기간 성능 감쇠 메커니즘(1일 후)는 1일 내에서의 성능 감쇠와는 상이한 것으로 판단되었다. 이에 따라, 장기간 안정성 분석을 위한 기준으로서 1일 동안 열처리된(어닐링된) 유기태양전지를 설정하였다. 초기(약 1일) 감쇠에 대한 메커니즘과 달리, 장기간 감쇠에 대한 주된 메커니즘은 응집에 의하여 유발된 확산-제한 상 분리로 판단되었는 바, 상기 응집 현상은 비혼화성 블렌드의 스핀노달(spinodal) 분해에 근거한 프로세스이다. BHJ 내 상-분리된 형태학적

특징을 상세히 대비하기 위하여, 블렌드로부터 상관 길이 스케일(correlation length scale)을 추출하였는 바, 이는 전체적인 도메인 사이즈와 관련성이 높다.

[298] 수치적인 도메인 사이즈의 계산은 하기와 같이 수행하였다.

[299] BHJ 활성층의 상분리된 형태학적 특징(morphology)를 상세히 분석하기 위하여 AFM에 의하여 측정된 상(ϕ)의 배향각(orientation angle)의 2D 분포를 이미지 분석함으로써 도메인 사이즈를 추출하였다. 활성층의 탭핑-모드(tapping-mode) 상 이미지는 XE-100 AFM (Park Systems)을 사용하여 얻었다. 상 각도의 차이가 조성 차이에 비례한다는 점을 고려하면, 쌍-상관 함수($g(r)$)를 이용하여 조성 분포의 공간 스케일을 정량화하는 것이 요구된다. 이러한 함수는 하기 수학적 6에 의하여 정의될 수 있다.

[300] [수학적식 6]

$$[301] \quad g(r) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}'} \langle \bar{\phi}(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \bar{\phi}(\mathbf{r}') \rangle$$

[302] 상기 함수는 시스템의 장-범위 규칙도(long-range order)를 결정할 수 있도록 한다. 상기 수학적식에서, $\mathbf{r}$ 은 시스템 내 2D 좌표이고, 괄호는 시스템에 대한 평균 값을 의미하며, 그리고 $\bar{\phi} = \phi - \phi_{avg}$ 이다. 여기서, ϕ_{avg} 는 ϕ 의 평균값을 의미한다. 장-범위 규칙도에 대하여 획득된 정량적 측정은 i 번째 방향($i=x$ 또는 y)에서의 평균 도메인 사이즈($L_{cor,i}$)에 상당하는 바, 이는 $g(x)=0$ 및 $g(y)=0$ 각각을 만족시키는 $\mathbf{r}$ 의 최소값을 계산함으로써 얻어질 수 있다. 그 다음, 전체 평균 도메인 사이즈(H_{inter})는 상호 관계식 $H_{inter} = (L_{cor,x}^{-2} + L_{cor,y}^{-2})^{-1/2} / 2\pi$ 을 이용하여 획득할 수 있다.

[303] 도 18은 열 조건 하에서 2 성분계 및 4 성분계 유기태양전지의 장기간 안정성 테스트 결과를 나타낸다. 또한, 도 19는 AFM 분석 결과를 나타낸다.

[304] 도 18에 있어서, 2 성분계 및 4 성분계 유기태양전지에 대한 2D AFM 상 이미지, 쌍-상관 함수($g(r)$) 및 2D FFT(fast Fourier transform) 세트가 도시되어 있는 바, 이때 완만한 온도(65°C)에서 열처리 구간을 변화시켰다. 도 18a 내지 도 18c는 1일 동안의 2 성분계 유기태양전지, 도 18d 내지 도 18f는 30일 동안의 2 성분계 유기태양전지, 도 18g 내지 도 18i는 1일 동안의 4 성분계 유기태양전지, 도 18j 내지 도 18l은 30일 동안의 4 성분계 유기태양전지에 상당한다. AFM 데이터의 경우, 채색된 바(bar)는 규준화된 상 각도를 나타내고, 스캐닝 영역은 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 이었다(스케일 바는 $2 \mu\text{m}$ 를 의미함). 도 18m 및 도 18n은 각각 30일 동안 65°C 의 온화한 열 처리 온도 및 120°C 의 가혹한 열처리 온도 하에서 기준 에너지 전환 효율(PCE)에 대하여 시간에 따른 에너지 전환 효율의 감소 경향을 나타낸다. 이때, 12개 이상의 전지로부터 얻어진 데이터를 이용하여 평균 값을 구하였다.

[305] 도 19의 경우, 열처리 온도 및 시간에 따른 2 성분계 및 4 성분계 블렌드의 탭핑-모드 2D AFM의 기하학적 특성 및 상 이미지를 나타내는 바, 이때 스캐닝 영역은 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 이었고, 스케일 바는 $2 \mu\text{m}$ 를 의미한다.

- [306] 상기 도면 중 도 18a, 도 18d, 도 18g 및 도 18j 각각은 상(ϕ)의 배향각의 2D 분포에 관한 이미지를 보여주는 바, 이는 AFM(atomic force microscopy)(도 19에 나타난 비가공된 AFM 이미지 참조)를 이용하여 실험적으로 결정되었다.
- [307] 2D 상 값($\phi(r)$)을 쌍-상관 함수($g(r)$)에 적용함으로써 $x(L_{\text{cor},x})$ 및 $y(L_{\text{cor},y})$ 방향에서의 상관 길이를 구하였다(도 18b, 도 18e, 도 18h 및 도 18k).
- [308] 상기 도면에 따르면, 4 성분계 유기태양전지에서보다 2 성분계 유기태양전지에서 x 및 y 방향 모두에서 상관 길이의 증가가 현저한 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 AFM 상 이미지에 대한 2D FFT 분석 결과에 의하여 뒷받침된다. 도 18c, 도 18f, 도 18i 및 도 18l에 도시된 바와 같이, 4 성분계 유기태양전지의 2D FFT 패턴 내 동심 링의 반경은 열처리 과정 중에도 2 성분계 유기태양전지로부터 도출된 2D FFT 패턴 내 동심 링의 반경보다 큰 값에서 유지되었는 바, 이는 4 성분계 유기태양전지 내에서 상 분리가 억제되었음을 시사한다.
- [309] 전술한 분석 결과로서, 4 성분계 유기태양전지는 도 18m에 나타난 바와 같이 장기간 작동 중에도 높은 에너지 전환 효율을 유지하는 점에서 유리하다는 점을 확인할 수 있다. 상기 도면이 지시하는 바와 같이, 4 성분계 유기태양전지는 65°C에서 1 개월 작동한 후에도 양호한 성능을 유지하였다(예를 들면, 기준 에너지 전환 효율의 95% 초과).
- [310] 이와 관련하여, 도 20은 시간에 따른 유기태양전지 성능의 감쇠 경향을 나타낸다. 상기 도면에서, 도 20a 내지 도 20d는 65°C에서의 저장 시간에 따른 광기전 파라미터의 감쇠 경향을 나타낸다(1일 동안 열처리된 디바이스를 기준으로 설정함). 도 20e 및 도 20f는 각각 30일 동안 65°C에서 열 처리하기 전 및 열 처리한 후에 2 성분계 유기태양전지 및 4 성분계 유기태양전지의 J-V 곡선을 나타낸다.
- [311] 앞선 결과와 달리, 2 성분계 유기태양전지의 에너지 전환 효율은 이러한 작동 구간 후에 기준 에너지 전환 효율의 80% 미만으로 감소하였다(도 20에서 2 성분계 및 4 성분계 유기태양전지의 시간에 따른 개방전압(V_{oc}), 단락 전류 밀도(J_{sc}) 및 곡선 인자(FF) 참조).
- [312] 흥미로운 사실은 4 성분계 유기태양전지 내에서의 상 분리 억제 효과가 가혹한 온도 조건 하에서도 도출될 수 있다는 점이다. 4 성분계 유기태양전지는 120°C에서 1개월 경과한 후에도 기준 에너지 전환 효율의 72.4%를 유지하였는 바, 이는 2 성분계 유기태양전지에서 겨우 약 58.3%를 유지하는 것과 대비된다(도 18n 참조). 이러한 온도(120°C)는 광기전 디바이스의 실외 작동 온도(95°C 정도일 수 있음)를 충분히 초과하는 수준이다(도 21 참조).
- [313] 그 다음, 계산된 상관 길이 스케일로부터, 전체 평균 도메인 사이즈(H_{inter})를 구하였다. 이와 관련하여, 장기간 내구성에 대한 테스트 결과를 도 22에 나타내었다.
- [314] 상기 도면에 있어서, 도 22a는 2 성분계 및 4 성분계 유기태양전지의 시간에

다른 $PCE-H_{inter}$ 특성을 나타낸다. 계산된 PCE 값은 포아송 방정식(Poisson equation)과 함께 변형된 드리프트-확산 방정식을 이용함으로써 시간에 따른 H_{inter} 으로부터 유도되었다. 도 22b는 65°C에서 2 성분계 및 4 성분계 유기태양전지의 장기간에 걸친 에너지 전환 효율의 감쇠 경향을 나타낸다. 1년 후 PCE(별표로 표시됨)는 이론적으로 H_{inter} 을 외삽함으로써 구하였다. 수평 점선은 2 성분계 및 4 성분계 유기태양전지에 대한 T_{60} 포인트(PCE가 초기 PCE 값의 60%까지 감소하는 시점)을 지시한다. 실험 및 계산 결과를 결합할 경우, 1년 후 4 성분계 유기태양전지가 6.06%의 PCE를 나타낼 것으로 예상되는 바, 이는 초기 값의 72%를 유지한 것이다. 반면, 2 성분계 유기태양전지는 보다 많은 PCE 손실을 나타낼 것이며, 이는 초기 값의 44.7% 수준이다.

- [315] 특히, 도 22a에 따르면, 4 성분계 유기태양전지는 30일 경과 후에도 억제된 도메인 성장뿐만 아니라 평균 상 분리 도메인 역시 현저히 낮은 수준이었던 바, 이는 2 성분계 유기태양전지와는 대비되는 결과이다(65°C에서 4 성분계의 경우 H_{inter} 가 7.83%까지 증가한 반면, 2 성분계의 경우에는 29.50%까지 증가함).
- [316] 4 성분계 유기태양전지는 또한 훨씬 가혹한 온도 조건(120°C) 하에서도 유리한 특징을 나타내었던 바, 이는 도 23에 나타내었다.
- [317] 도 23은 작동 온도의 변화에 따른 도메인 성장의 분석 결과를 나타내는 바, 2 성분계 및 4 성분계 유기태양전지에 대하여 1일 동안 열처리 온도에 따른 H_{inter} 및 PCE를 대비한 것이다.
- [318] 다성분계 혼합물(즉, 2 이상의 D-A 쌍을 가짐)의 경우, 개별 성분의 확산도(diffusivities) 간의 차이가 분리 속도를 늦추는 운동학적 트랩핑 효과를 유도하는 것으로 알려져 있다. 4 성분계 유기태양전지의 경우, 늦춰진 상 분리로 인하여 2 성분계 유기태양전지에서보다 넓은 나노도메인의 사이즈 분포를 얻을 수 있는데, 이는 도너 및 어셉터의 확산도 사이의 큰 차이 때문이다. 이러한 큰 차이점은 운동학적 트랩핑 효과를 제공하여 상 분리 속도를 감소시킨다. 2 성분계 및 4 성분계 유기태양전지의 상 분리 속도를 대비하기 위하여,

$$H_{inter}(t) = H_{inter}(t_0) + C(t - t_0)^{1/3}$$
 인 스피노달 분해에 의하여 규율되는 상 분리 도메인에 대한 주지의 운동학적 모델을 이용하였다(여기서, C는 물질의 Onsager 이동도와 관련된 운동학적 인자이고, t_0 은 기준 시간이다(1일로 설정됨)). 분석 결과, 4 성분계의 경우 C는 0.382 일^{-1/3}이었던 바, 이는 2 성분계의 1.52 일^{-1/3}보다 4배 작은 값이다.
- [319] 특히, 상 분리 속도(Γ_c)는 관계식 $\Gamma_c = 1/t_c$ 으로부터 유도될 수 있는데, 여기서 상 분리에 대한 특성 시간 스케일(t_c)는 $H_{inter}(t) = H_{inter}(t_0) + [(t - t_0)/(t_c - t_0)]^{1/3}$ 에 기초하여 관계식 $t_c = t_0 + C^{-3}$ 로부터 구할 수 있다. 계산된 C를 이용하여 정량적인 의미에서 4 성분계 유기태양전지에 대한 상 분리가 2 성분계 유기태양전지에 비하여 14.7배까지 늦춰진다는 점을 확인하였다(Γ_c : 0.053 일⁻¹ 대 0.779 일⁻¹). 도메인 사이즈 및 이의 성장 속도가 광기전 성능과 밀접한 관련성이

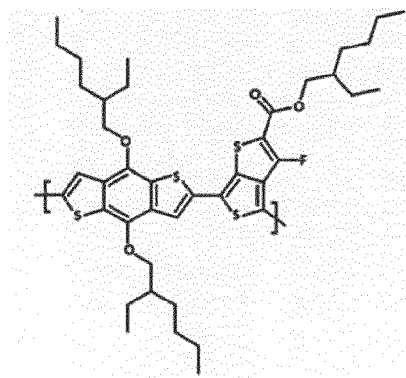
있다는 점은 잘 알려져 있다. 이에 따라, 추가적으로 H_{inter} (엑시톤의 수송 운동에 영향을 미침)에 의존하는 광기전 파라미터를 수치적으로 구하는 작업을 진행하였다. 이를 위하여, 전하 캐리어에 대한 변형된 드리프트-확산 방정식 및 전기 포텐셜에 대한 푸아송 방정식을 이용하였다. 수치 계산에 근거하여, 시간에 따른 개방전압(V_{oc}), 단락 전류 밀도(J_{sc}), 곡선 인자(FF) 및 에너지 전환 효율(PCE) 값을 H_{inter} 값으로부터 구할 수 있다. 그 결과를 도 24에 나타내었다.

- [320] 도 24는 시간에 따른 H_{inter} 및 H_{inter} 로부터 유도되는 광기전 파라미터를 나타낸다. 도 17a 내지 도 17d는 각각 변형된 드리프트-확산 방정식 및 푸아송 방정식을 통하여 H_{inter} (2 성분계의 경우에는 푸른색의 개방 사각형, 그리고 4 성분계의 경우에는 붉은색의 개방 원형)로부터 계산된, 2 성분계 유기태양전지(푸른색 실선 사각형) 및 4 성분계 유기태양전지(붉은색 원형)의 시간에 따른 개방전압(V_{oc}), 단락 전류 밀도(J_{sc}), 곡선 인자(FF) 및 에너지 전환 효율(PCE) 값이다.
- [321] 도 24d에서 녹색의 실선 사각형 및 오렌지색의 실선 원형은 2 성분계 및 4 성분계 유기태양전지에 대하여 실험적으로 측정된 에너지 전환 효율이다. 특히, 도 24a에 나타낸 바와 같이, 계산된 에너지 전환 효율은 실험 값과 거의 일치하였다.
- [322] 전술한 바와 같이, 이용된 모델은 형태학적 특징에 있어서의 변화의 광기전 파라미터에 대한 영향을 분석하는데 통계적으로 확인될 수 있다. 4 성분계 유기태양전지의 장기간(예를 들면, 1년) 열 안정성을 예측하기 위한 모델을 추가적으로 적용하였다. H_{inter} 를 외삽함으로써 장기간의 작동 구간 동안 유기태양전지의 예상 수명뿐만 아니라 광기전 파라미터를 구할 수 있다.
- [323] 도 22b는 실험적으로 측정된 PCE(1개월 동안) 및 계산된 PCE(1년 후)를 보여준다. 4 성분계 유기태양전지는 65°C에서 1년 동안 작동한 후에 초기 PCE의 72% 이상 유지할 것으로 예측되었다(즉, 6.06%의 PCE). 반면, 동일 조건 하에서, 2 성분계 유기태양전지는 초기 PCE의 44.7%만을 유지할 것으로 예상되었다(즉, 3.39%의 PCE).
- [324] 특히 주목할 점은 4 성분계의 경우에는 1년 동안의 작동 후에도 T_{60} 포인트에 도달하지 못한 반면, 2 성분계의 경우에는 1개월 내에 T_{60} 포인트에 도달할 것으로 계산되었다. 따라서, 4 성분계 유기태양전지는 수년 이상의 예상 수명을 갖는 것으로 기대되었다. 4 성분계 유기태양전지의 장기간 열 안정성 및 이의 우수한 광기전 성능은 실외 적용 가능성이 높기 때문에 상용화가 용이할 것임을 시사한다.
- [325] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

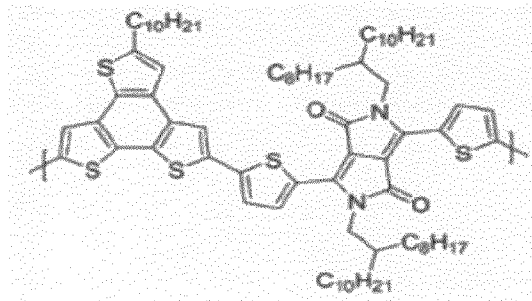
청구범위

- [청구항 1] (I) 광 흡수에 의하여 엑시톤을 형성하고, 상기 형성된 엑시톤으로부터 분리된 전자를 공여하는 제1 및 제2 도너 성분; 및 (II) 상기 도너 성분으로부터 공여된 전자를 수용하는 제1 및 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분을 포함하며,
여기서, 상기 제1 도너 성분은 1.1 내지 2.5 eV의 밴드갭을 갖는 물질이고, 상기 제2 도너 성분은 상기 제1 도너 성분의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)와 같거나 낮은 LUMO를 갖는 물질이고,
상기 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 상기 제2 도너 성분과 계단식 에너지 레벨 구조를 갖고, 상기 제2 도너 성분은 상기 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 같거나 높은 HOMO를 가지며, 그리고
상기 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 상기 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분과 계단식 에너지 레벨 구조를 갖고, 상기 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO보다 높은 LUMO를 갖는, 유기태양전지의 활성층에 사용되는 적어도 4 성분계 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 적어도 4 성분계 조성물 중 성분 (I): 성분 (II)의 질량 비율은 1:1 내지 1:3 범위이고, 상기 성분 (I) 중 제1 도너 성분의 함량은 1 내지 99 질량% 범위이고, 상기 성분 (II) 중 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 함량은 1 내지 99 질량% 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 유기태양전지에 적용하기 위한 층 형성을 위한 유기 용매로서 클로로벤젠, 클로로포름, 파라자일렌, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 헥산, THF 또는 이의 조합을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 유기 용매로서 클로로벤젠을 단독 사용하는 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 5] 제3항에 있어서, 상기 유기 용매는 적어도 4 성분계 도너 및 어셉터 성분의 전체 질량을 기준으로 1 내지 4 질량% 범위로 포함되는 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 제2 도너 성분의 LUMO는 제1 도너 성분의 LUMO 대비 50 %까지 낮고, 그리고 상기 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 LUMO보다 적어도 0.3 eV 높은 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 제2 도너 성분의 HOMO는 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO 대비 적어도 0.3 eV 높은 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 상기 제1 도너

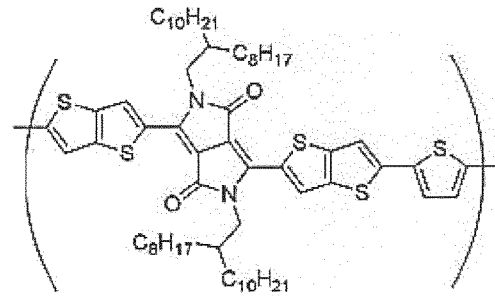
- 성분의 LUMO보다 낮은 LUMO를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 LUMO는 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO 대비 50%까지 더 높고, 그리고 제1 도너 성분의 LUMO 대비 적어도 0.3 eV 더 낮은 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 상기 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 LUMO보다 낮은 HOMO를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 HOMO는 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 LUMO 대비 50 %까지 낮은 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 제1 도너 성분 및 상기 제2 도너 성분 각각의 밴드갭은 1.1 내지 2.5 eV 및 1.2 내지 2.6 eV 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분 및 상기 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분의 밴드갭은 1.5 내지 2.5 eV 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 14] 제1항에 있어서, 상기 제1 도너 성분은 poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]; PTB7)인 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 15] 제1항에 있어서, 상기 제1 도너 성분은 고분자 물질이며, 하기 일반식 2 내지 5 중 어느 하나로 표시되는 반복단위 또는 이의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.
- [일반식 2]



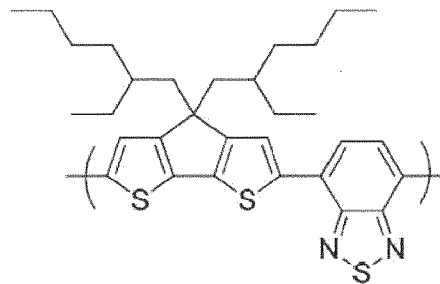
[일반식 3]



[일반식 4]



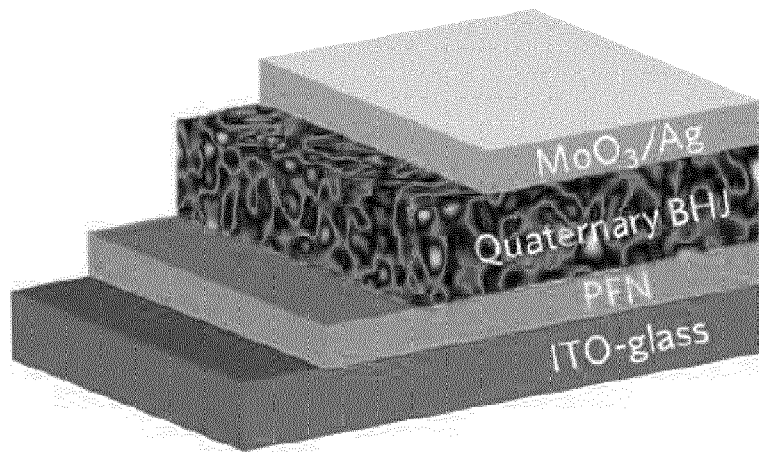
[일반식 5]



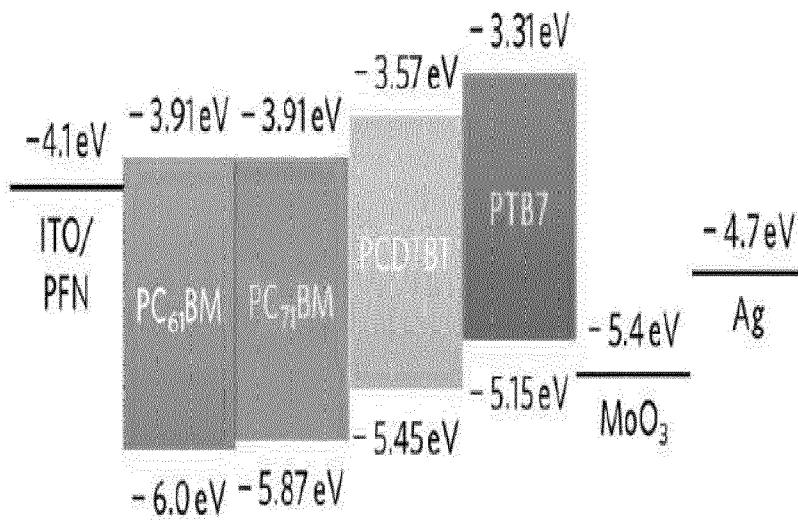
- [청구항 16] 제1항에 있어서, 상기 제1 도너 성분은 고분자이며, 이의 분자량(M_w)은 10,000 내지 500,000 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 17] 제1항에 있어서, 상기 제2 도너 성분은 PCDTBT, F8TBT, PPV, MDMO-PPV, MEH-PPV, P3HT, PBDTTT-CF, F8BT, PSBTBT, PBTPD, TQ1 또는 이의 조합으로서, 이의 분자량(M_w)은 10,000 내지 500,000 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 18] 제1항에 있어서, 상기 제1 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 C60, C70, C84, PC71BM, PC61BM, ICBA, ICMA, [6,6]-Thienyl C61 butyric acid methyl ester 또는 이의 조합인 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 19] 제1항에 있어서, 상기 제2 플러렌계 저분자 어셉터 성분은 C60, C70, C84, PC71BM, PC61BM, ICBA, ICMA, [6,6]-Thienyl C61 butyric acid methyl ester 또는 이의 조합인 것을 특징으로 하는 조성물.
- [청구항 20] 제1항에 있어서, 상기 적어도 4 성분계 활성층 조성물은 초기 정공 이동도(μ_h)/전자 이동도(μ_e)의 비가 0.8 내지 2 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.

- [청구항 21] 일 함수를 달리하는 한 쌍의 전극으로서 캐소드 및 애노드; 및
상기 한 쌍의 전극 사이에 배치된 활성층
을 포함하는 유기태양전지로서,
상기 활성층은 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 적어도 4 성분계
조성물을 포함하는 유기태양전지.
- [청구항 22] 제21항에 있어서, 상기 캐소드의 재질은 산화인듐주석(indium tin oxide),
산화인듐아연(indium zinc oxide), 산화갈륨아연(gallium zinc oxide),
산화알루미늄아연(aluminum zinc oxide) 또는 이들의 조합이고; 그리고
상기 애노드의 재질은 Ni, Al, Ag, Au, Co, Pd, Cu, 또는 이들의 조합인 것을
특징으로 하는 유기태양전지.
- [청구항 23] 제21항에 있어서, 상기 활성층의 두께는 50 내지 300 nm 범위인 것을
특징으로 하는 유기태양전지.

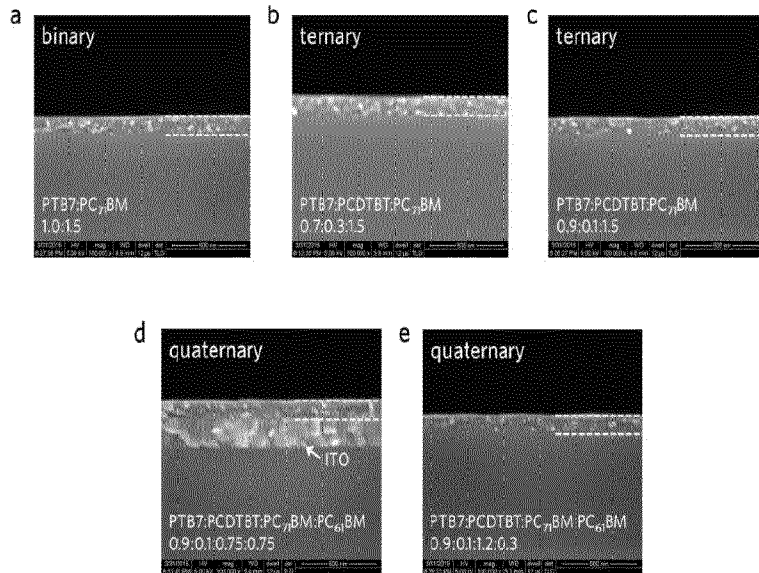
[도1]



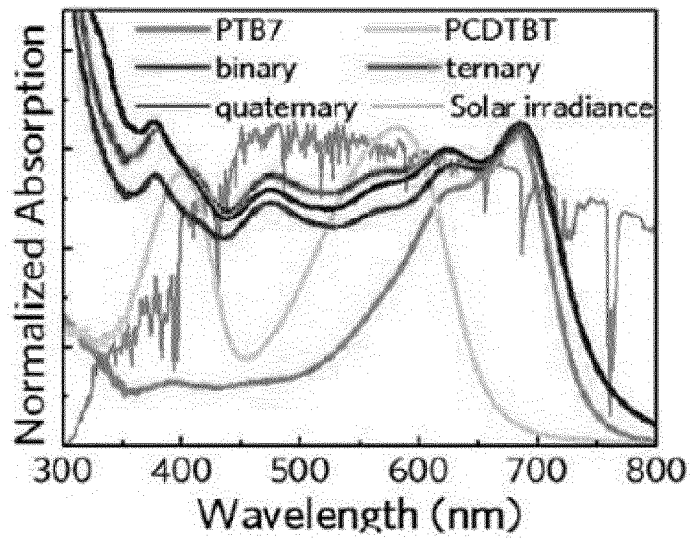
[도2]



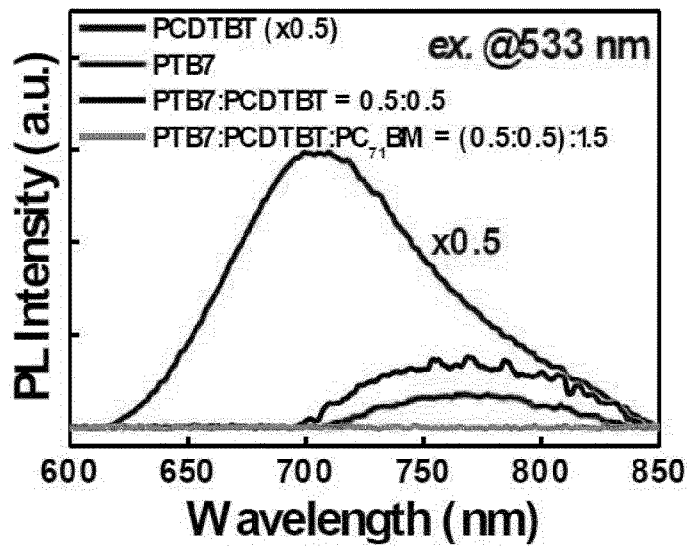
[도3]



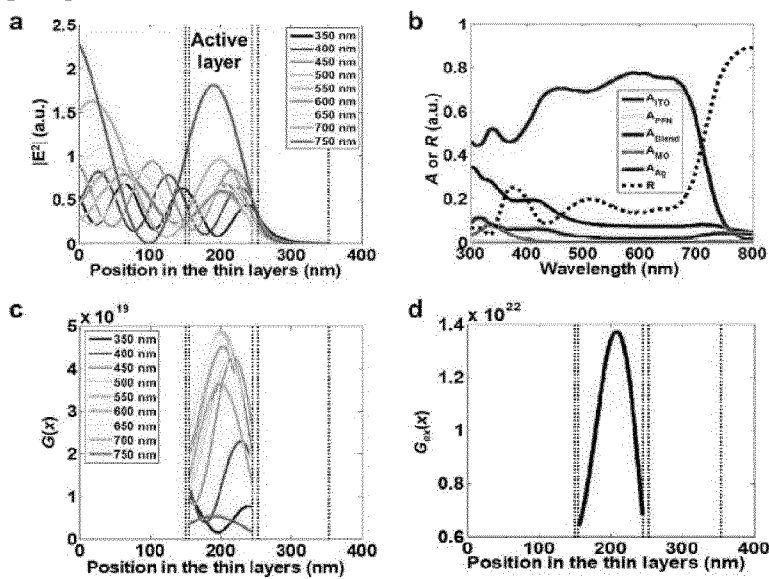
[도4]



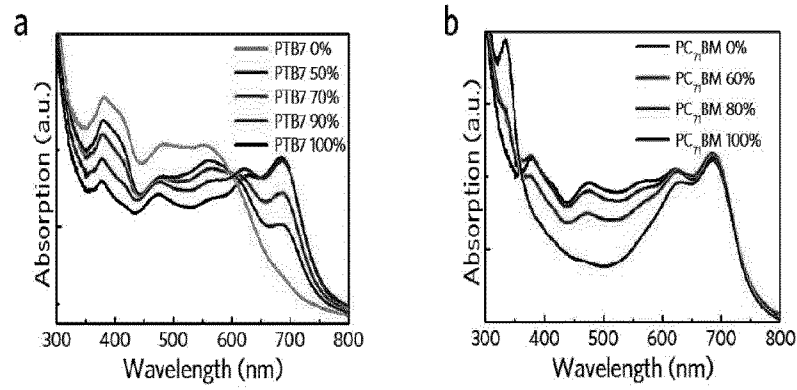
[도5]



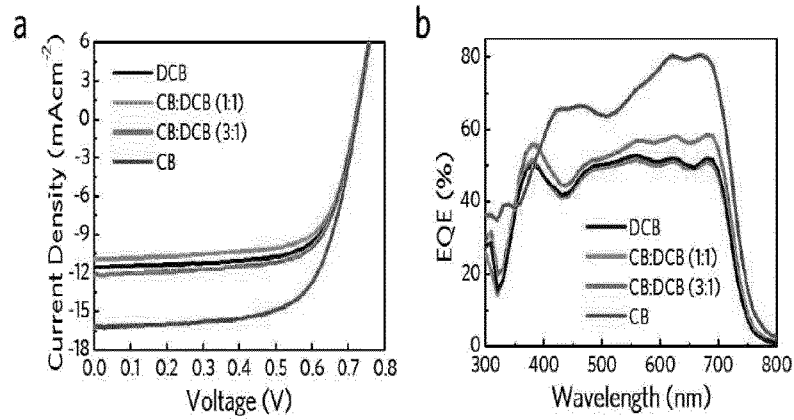
[도6]



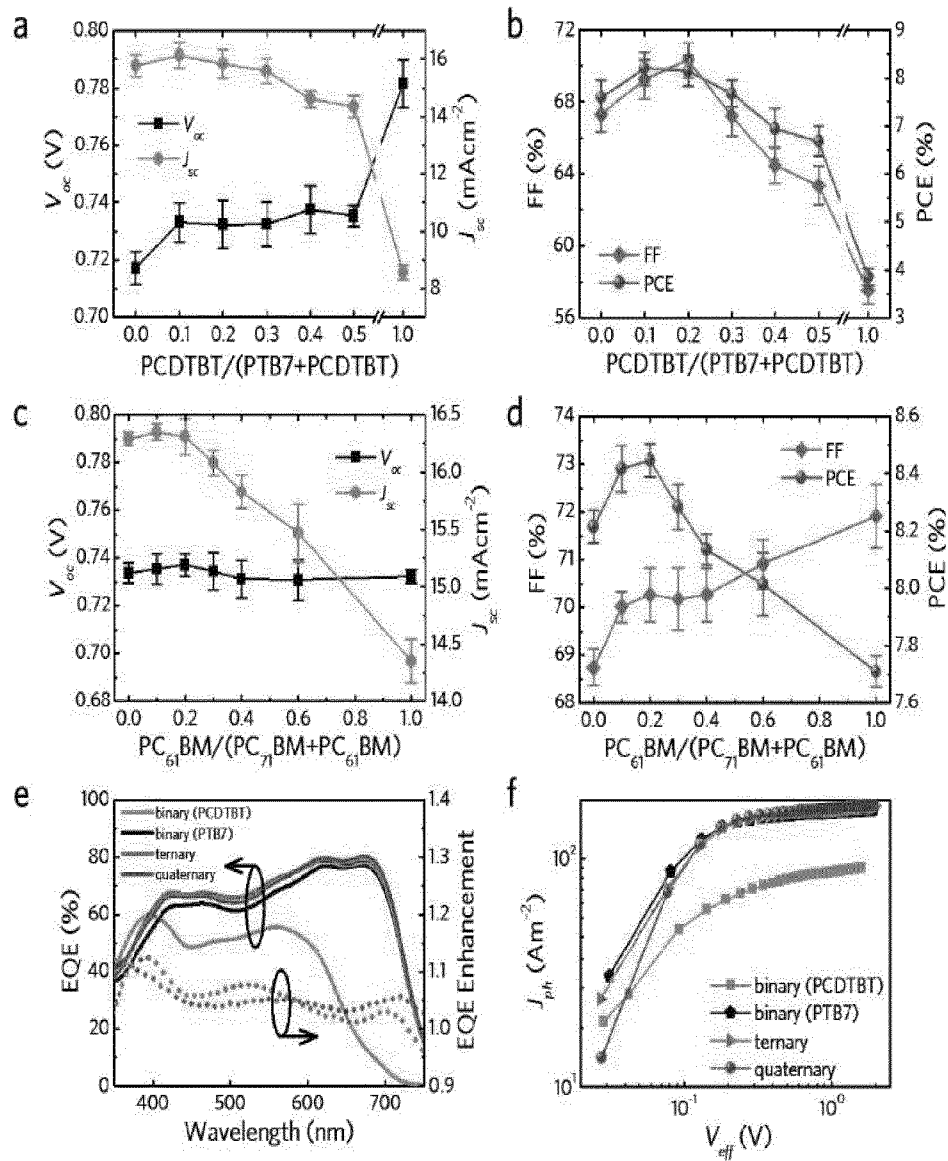
[도7]



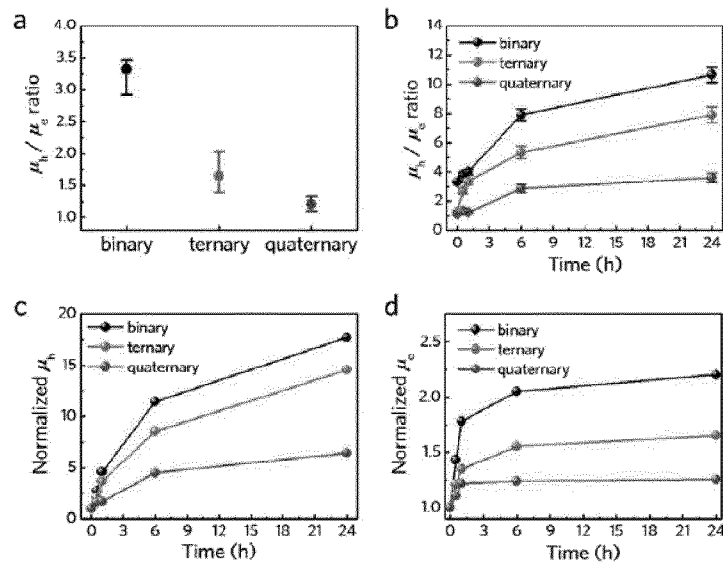
[도8]



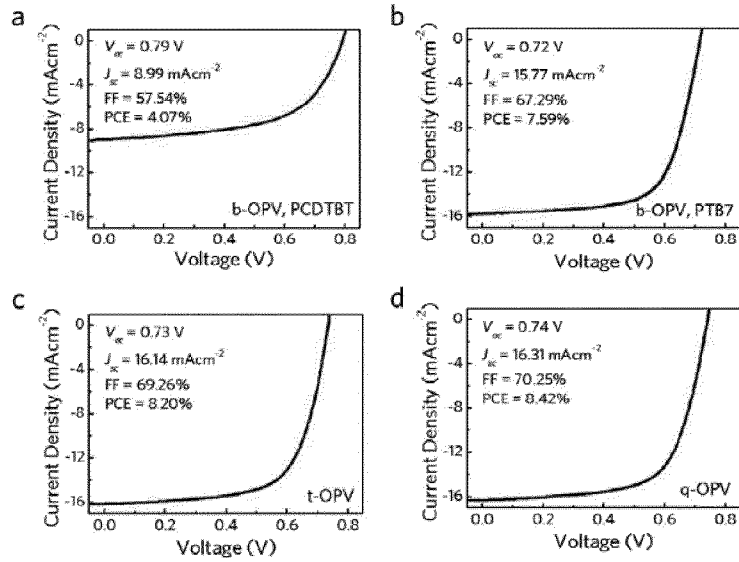
[도9]



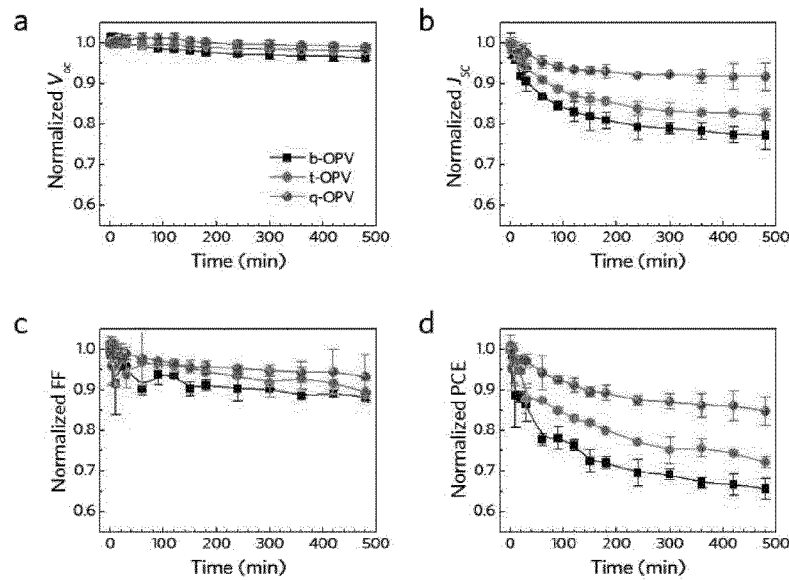
[도10]



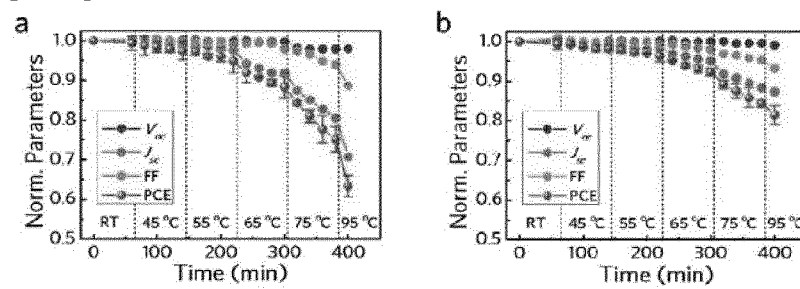
[도11]



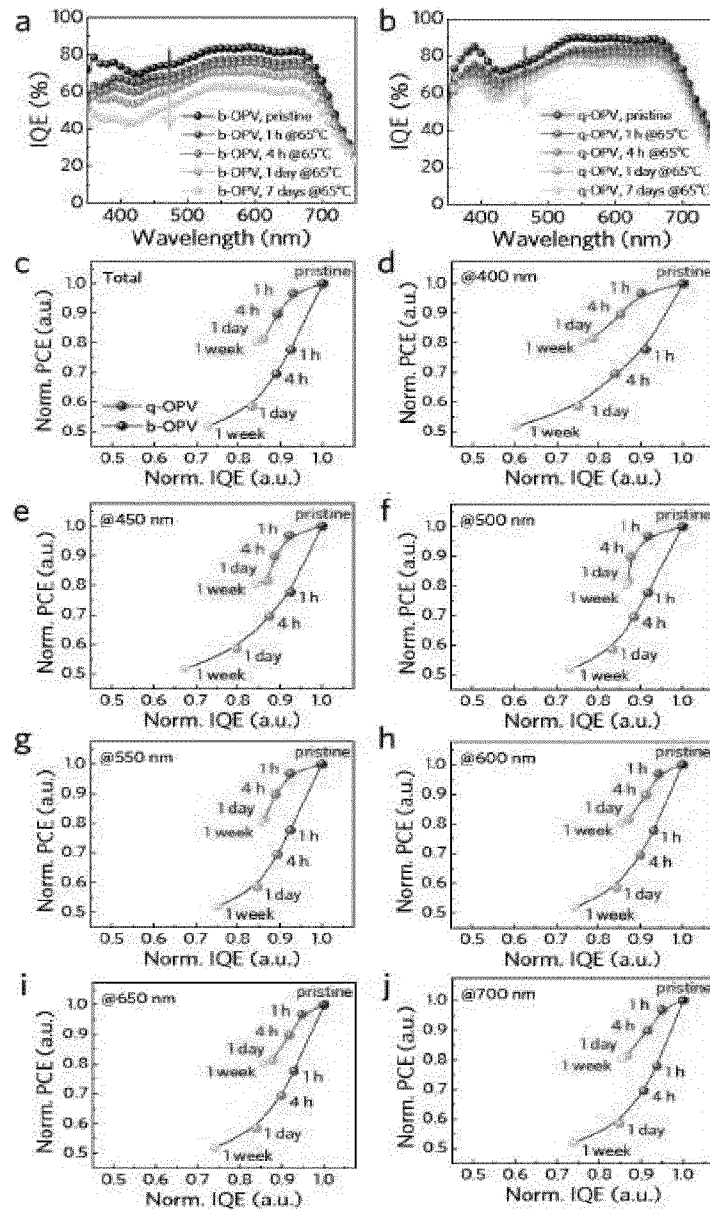
[도12]



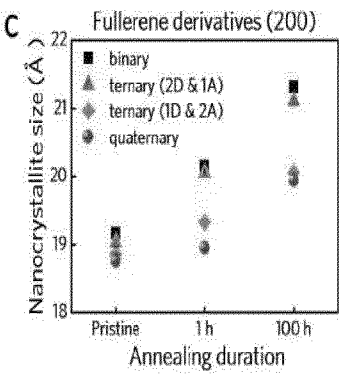
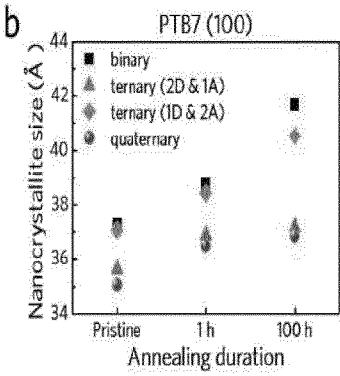
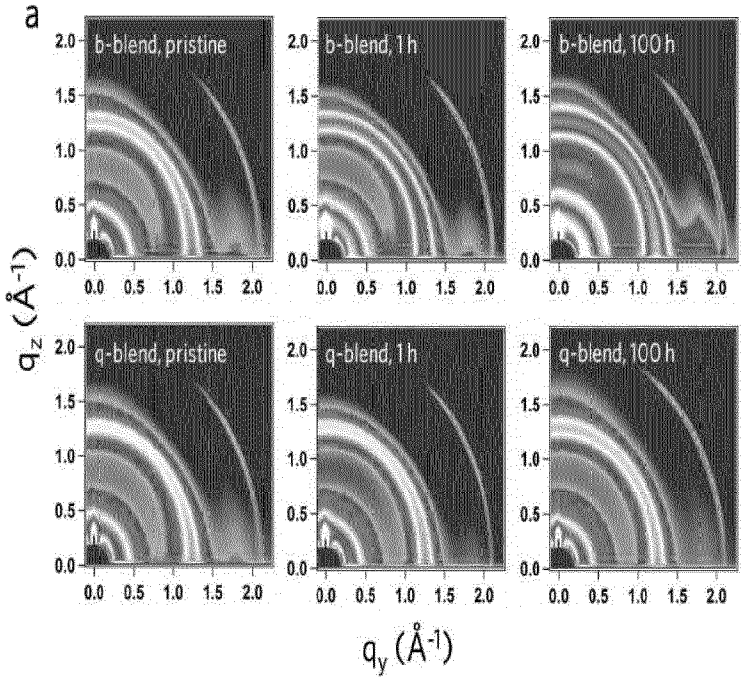
[도13]



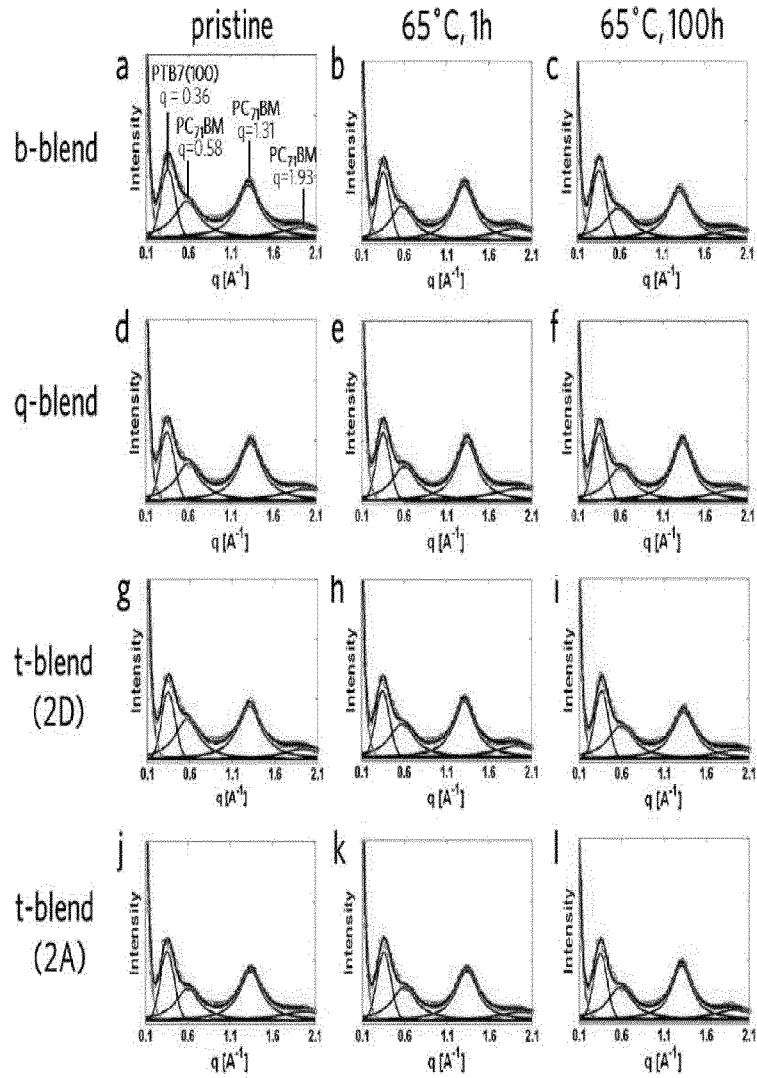
[도14]



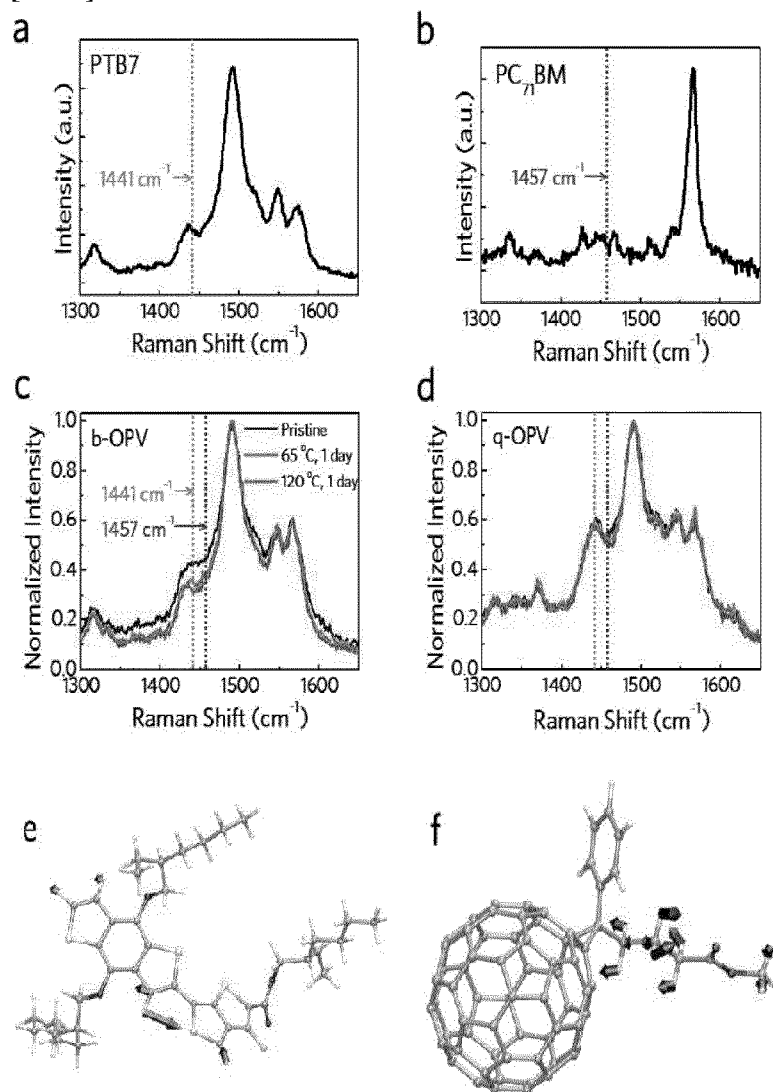
[도15]



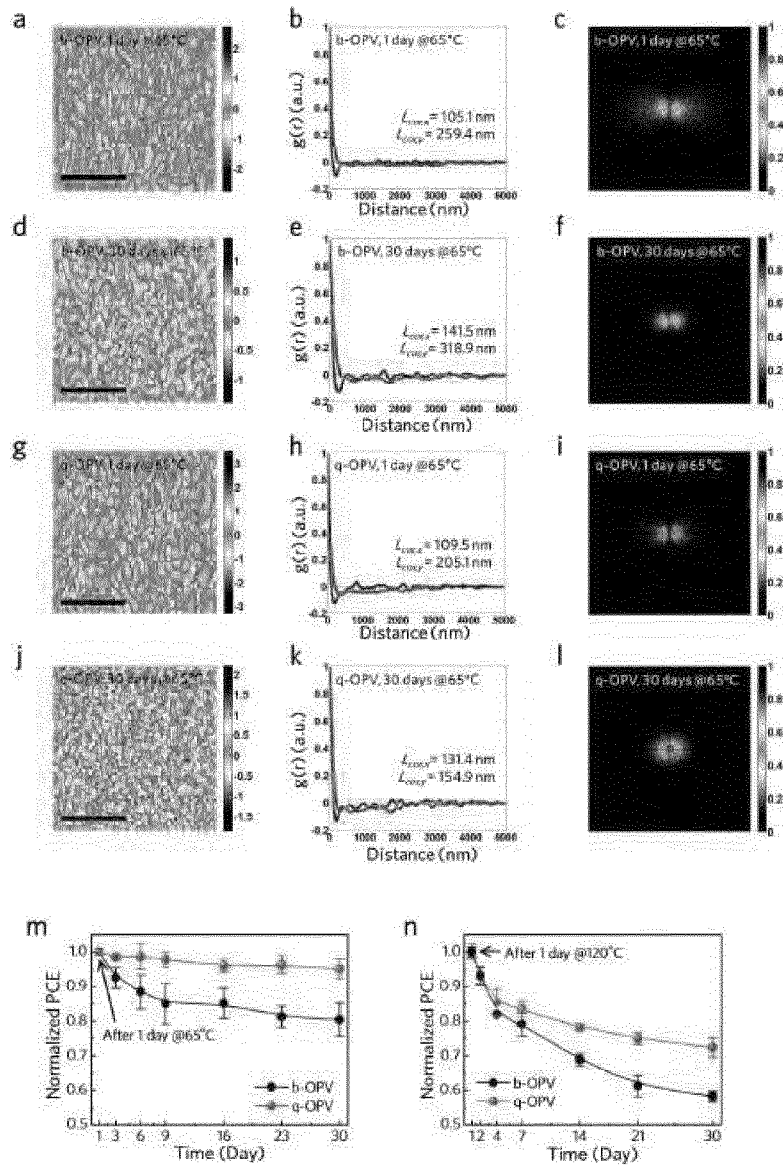
[도 16]



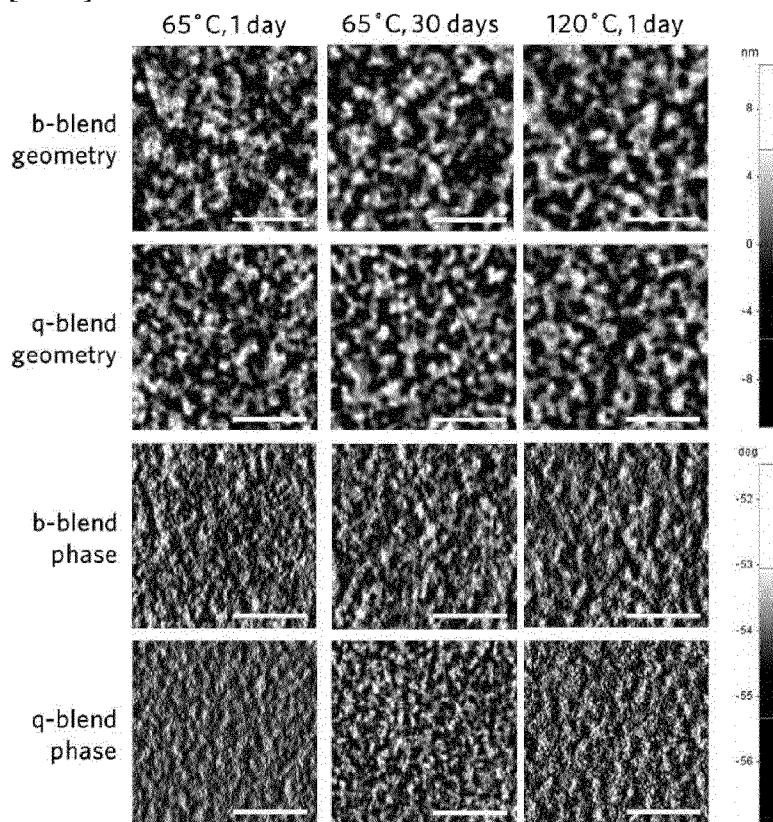
[도17]



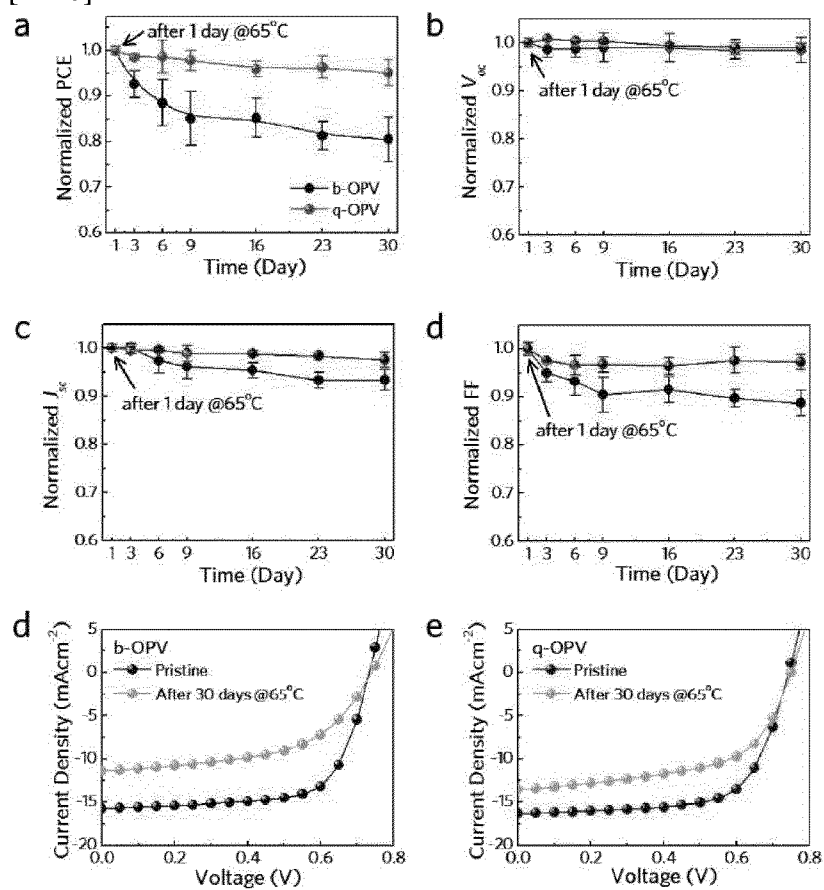
[도 18]



[도19]



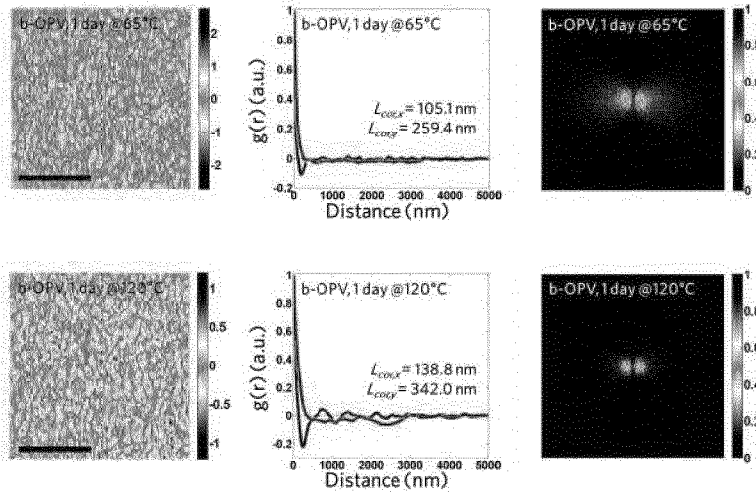
[도20]



[도21]

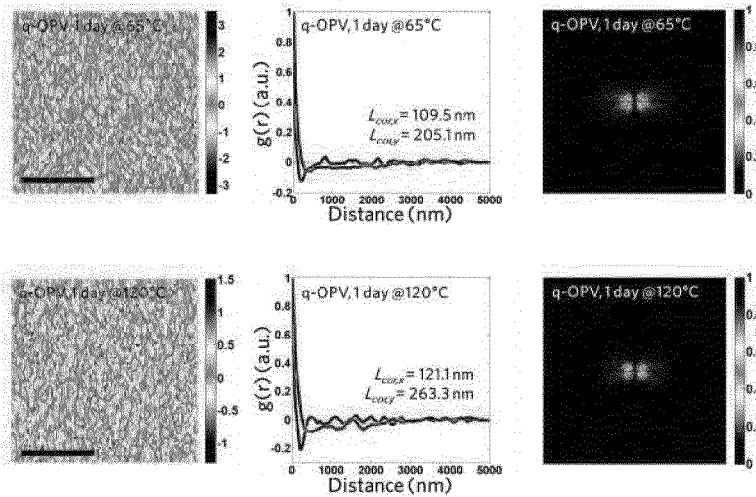
a

<b-OPV>

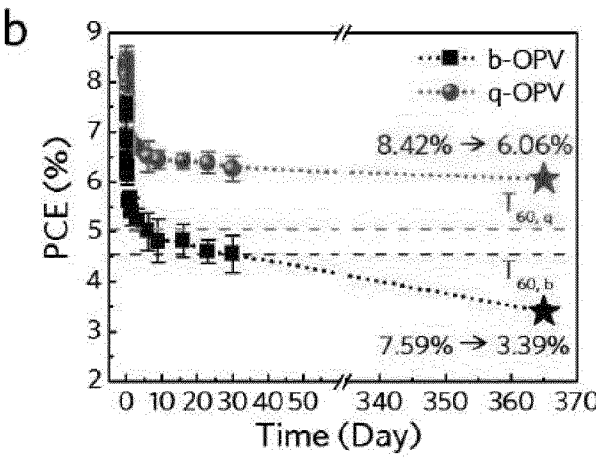
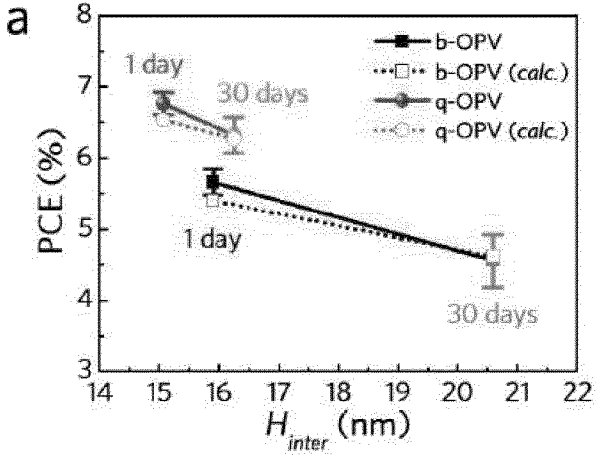


b

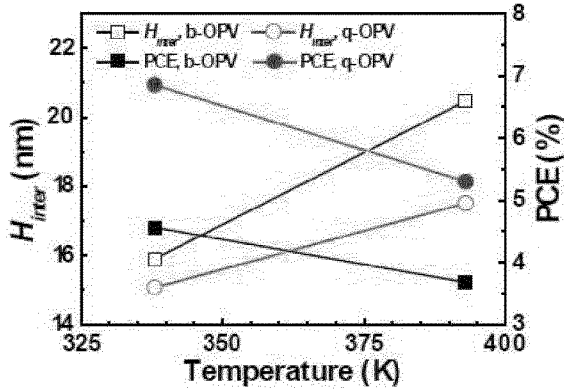
<q-OPV>



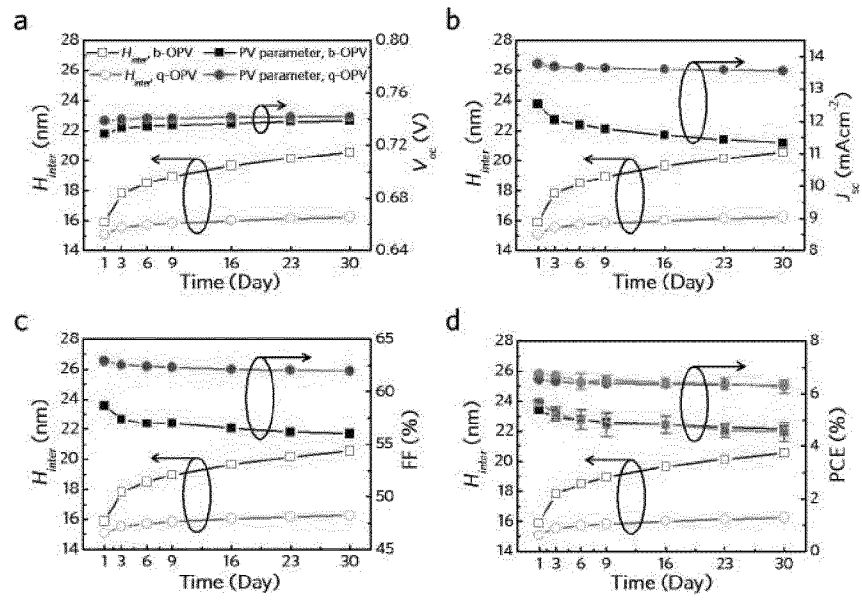
[도22]



[도23]



[도24]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/010024**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 51/42(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i**

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/42; H01L 27/146; H01L 51/48; H01L 51/00

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

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: donor, fluorene based low molecular acceptor, band gap, LUMO, HOMO, active layer, four-component, organic solar cell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0027958 A (TAIWAN SEMICONDUCTOR MANUFACTURING CO., LTD.) 10 March 2016 See paragraphs [0010]-[0018], [0033]-[0038], [0055], [0061]; and figures 1-3.	1-23
Y	KR 10-2013-0027213 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 15 March 2013 See claim 5; and paragraph [0029].	1-23
A	HONDA, S. et al., "Multi-colored Dye Sensitization of Polymer/fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells", Chem. Commun., 2010, vol. 46, no. 35, pages 6596-6598 See page 6596, right side, line 16.	1-23
A	QIU, J. et al., "Bulk-heterojunction Solar Cells Based on Ternary Blend Active Layers of PTB7, PC61BM, and PC71BM", Journal of Photopolymer Science and Technology, 2015, vol. 28, no. 3, pages 377-383 See page 378, figure 1.	1-23
A	KR 10-2015-0072731 A (LG CHEM, LTD.) 30 June 2015 See claims 3-4.	1-23



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 DECEMBER 2017 (15.12.2017)

Date of mailing of the international search report

15 DECEMBER 2017 (15.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

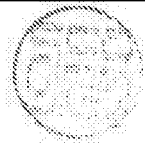
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/010024

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0027958 A	10/03/2016	CN 104425718 A KR 10-2015-0026808 A KR 10-2017-0057219 A TW 201508937 A TW 1545791 B US 2015-0060773 A1	18/03/2015 11/03/2015 24/05/2017 01/03/2015 11/08/2016 05/03/2015
KR 10-2013-0027213 A	15/03/2013	KR 10-1282564 B1	04/07/2013
KR 10-2015-0072731 A	30/06/2015	KR 10-1704109 B1	07/02/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01L 51/42(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 51/42; H01L 27/146; H01L 51/48; H01L 51/00 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 도너, 플러렌계 저분자 어셉터, 밴드갭, LUMO, HOMO, 활성층, 4성분, 유기태양전지																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2016-0027958 A (타이완 세미콘덕터 매뉴팩처링 컴퍼니 리미티드) 2016.03.10 단락 [0010]-[0018], [0033]-[0038], [0055], [0061]; 및 도면 1-3 참조.</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2013-0027213 A (연세대학교 산학협력단) 2013.03.15 청구항 5; 및 단락 [0029] 참조.</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>HONDA, S. 등, `Multi-colored dye sensitization of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells`, Chem. Commun., 2010, 46권, 35호, 페이지 6596-6598 페이지 6596, 우측, 라인 16 참조.</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>QIU, J. 등, `Bulk-heterojunction Solar Cells Based on Ternary Blend Active Layers of PTB7, PC61BM, and PC71BM`, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2015, 28권, 3호, 페이지 377-383 페이지 378, 도면 1 참조.</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2015-0072731 A (주식회사 엘지화학) 2015.06.30 청구항 3-4 참조.</td> <td>1-23</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	KR 10-2016-0027958 A (타이완 세미콘덕터 매뉴팩처링 컴퍼니 리미티드) 2016.03.10 단락 [0010]-[0018], [0033]-[0038], [0055], [0061]; 및 도면 1-3 참조.	1-23	Y	KR 10-2013-0027213 A (연세대학교 산학협력단) 2013.03.15 청구항 5; 및 단락 [0029] 참조.	1-23	A	HONDA, S. 등, `Multi-colored dye sensitization of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells`, Chem. Commun., 2010, 46권, 35호, 페이지 6596-6598 페이지 6596, 우측, 라인 16 참조.	1-23	A	QIU, J. 등, `Bulk-heterojunction Solar Cells Based on Ternary Blend Active Layers of PTB7, PC61BM, and PC71BM`, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2015, 28권, 3호, 페이지 377-383 페이지 378, 도면 1 참조.	1-23	A	KR 10-2015-0072731 A (주식회사 엘지화학) 2015.06.30 청구항 3-4 참조.	1-23
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	KR 10-2016-0027958 A (타이완 세미콘덕터 매뉴팩처링 컴퍼니 리미티드) 2016.03.10 단락 [0010]-[0018], [0033]-[0038], [0055], [0061]; 및 도면 1-3 참조.	1-23																		
Y	KR 10-2013-0027213 A (연세대학교 산학협력단) 2013.03.15 청구항 5; 및 단락 [0029] 참조.	1-23																		
A	HONDA, S. 등, `Multi-colored dye sensitization of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells`, Chem. Commun., 2010, 46권, 35호, 페이지 6596-6598 페이지 6596, 우측, 라인 16 참조.	1-23																		
A	QIU, J. 등, `Bulk-heterojunction Solar Cells Based on Ternary Blend Active Layers of PTB7, PC61BM, and PC71BM`, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2015, 28권, 3호, 페이지 377-383 페이지 378, 도면 1 참조.	1-23																		
A	KR 10-2015-0072731 A (주식회사 엘지화학) 2015.06.30 청구항 3-4 참조.	1-23																		
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																				
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2017년 12월 15일 (15.12.2017)		국제조사보고서 발송일 2017년 12월 15일 (15.12.2017)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163 																		

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2017/010024

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0027958 A	2016/03/10	CN 104425718 A	2015/03/18
		KR 10-2015-0026808 A	2015/03/11
		KR 10-2017-0057219 A	2017/05/24
		TW 201508937 A	2015/03/01
		TW I545791 B	2016/08/11
		US 2015-0060773 A1	2015/03/05
KR 10-2013-0027213 A	2013/03/15	KR 10-1282564 B1	2013/07/04
KR 10-2015-0072731 A	2015/06/30	KR 10-1704109 B1	2017/02/07