



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월31일
(11) 등록번호 10-2789321
(24) 등록일자 2025년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 39/32 (2023.01) H10K 30/20 (2023.01)
H10K 30/81 (2023.01) H10K 71/00 (2023.01)
H10K 71/12 (2023.01) H10K 71/40 (2023.01)
H10K 71/60 (2023.01) H10K 85/20 (2023.01)
H10K 85/60 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 39/32 (2023.02)
H10K 30/20 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2024-0018365

(22) 출원일자 2024년02월06일

심사청구일자 2024년02월06일

(56) 선행기술조사문헌

W02019161646 A1*

J. Song et al. Matter, Vol.4, pp.2542-2552
(2021. 7. 7.)*

Y.S. Lau et al., Materials Today Energy,
Vol.21, 100708 (2021. 3. 9.)*

논문 초록(abstract), F. Zhang et al., ACS
Appl. Energy Mater. Vol. 6, No. 19 (2023)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)

(72) 발명자

심재원

서울특별시 성동구 매봉길 15, 103동 601호(옥수
동, 래미안 옥수 리버젠)

김태혁

서울특별시 광진구 독성로 702, 삼부빌딩 402호(
자양동)

(74) 대리인

송인호, 윤형근, 최관락

전체 청구항 수 : 총 4 항

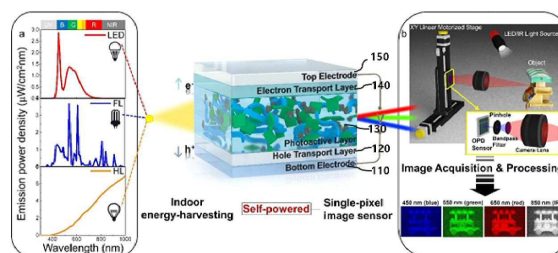
심사관 : 김진우

(54) 발명의 명칭 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서 및 그 제조 방법

(57) 요약

자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서 및 그 제조 방법이 개시된다. 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서는, 하부 전극층; 상부 전극층; 및 상기 하부 전극층과 상기 상부 전극층 사이에 위치되며, 도너층과 어셉터층을 가지는 유기 광활성층을 포함하되, 상기 유기 광활성층은 다성분계 유기반도체층이되, PM6:L8-B0:PC₇₁BM 복합체로 구성될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10K 30/81 (2023.02)
H10K 71/12 (2023.02)
H10K 71/40 (2023.02)
H10K 71/60 (2023.02)
H10K 71/621 (2023.02)
H10K 85/211 (2023.02)
H10K 85/657 (2023.02)
H10K 85/6576 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711189343
과제번호	2022R1A2C2009523
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	전일 동작 광전지 개발을 위한 약광 발전 한계 돌파 연구
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서에 있어서,

하부 전극층;

상부 전극층; 및

상기 하부 전극층과 상기 상부 전극층 사이에 위치되며, 도너층과 어셉터 층을 가지는 유기 광활성층을 포함하되,

상기 유기 광활성층은 상기 도너층은 PM6 물질로 형성되고, 상기 어셉터 층은 L8-BO:PC71BM로 형성되는 PM6:L8-BO:PC71BM 복합체로 구성되는 다성분계 유기반도체층이며,

상기 PM6:L8-BO:PC71BM 복합체의 조성비는 1: 1 내지 1.2: 0 내지 0.2이되,

상기 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서는,

상기 하부 전극층이 코팅된 기판을 세척하고, 2PACz 용액을 상기 하부 전극층에 스핀 코팅하고 100도에서 어닐링하고, PM6:L8-BO:PC71BM 복합체를 이용하여 광활성층을 형성하며, PDINO를 어닐링 없이 상기 광활성층 위에 스핀 코팅한 후 진공 챔버에서 새도우 마스크를 통해 상부 전극층을 형성하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 유기 광활성층은 실내 광에서 출력 전력 밀도가 80 내지 420 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 인 것을 특징으로 하는 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서.

청구항 4

제1 항에 있어서,

카메라 렌즈; 및

상기 카메라 렌즈를 통해 입사되는 실내 광을 특정 파장 범위만 통과시키는 대역 통과 필터를 더 포함하되,

상기 대역 통과 필터를 통과한 상기 특정 파장의 광은 편광을 통과한 후 상기 하부 전극층, 상기 유기 광활성층 및 상기 상부 전극층을 통해 전기 신호로 변환되는 것을 특징으로 하는 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서.

청구항 5

하부 전극층이 코팅된 기판을 세척하는 단계;

2PACz 용액을 상기 하부 전극층에 스핀 코팅하고 100도에서 어닐링하는 단계;

PM6:L8-B0:PC₇₁BM 복합체를 이용하여 광활성층을 형성하는 단계; 및

PDINO를 어닐링 없이 상기 광활성층 위에 스핀 코팅한 후 진공 챔버에서 새도우 마스크를 통해 상부 전극층을 형성하되,

상기 PM6:L8-B0:PC₇₁BM 복합체의 조성비는 1: 1 내지 1.2: 0 내지 0.2인 것을 특징으로 하는 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서 장치 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] IoT 실내 환경용 스마트 센서 노드 수요 증가로 광전자 시스템 필요성이 부상하고 있다. 광전자 시스템 중 유기 태양전지(OPV)는 가시광선 흡수와 반투명성으로 에너지를 생산하는데 유용하며, 형태 없는 구조로 내부 전자기기의 저전력화를 도모할 수 있다.

[0004] 이러한 시스템은 배터리나 전원망과 같은 전통적인 전원원이 접근하기 어려운 실내 환경에서 작동할 수 있어 배터리 교체 및 유지보수 비용을 절감할 수 있다.

[0005] 또한, 유기 광검출기(OPD)는 고해상도 이미지 센서로 사용될 수 있으며, 일반적인 광검출기와 달리 더 얇은 두께로도 광 신호를 흡수할 수 있어 빛 손실을 줄일 수 있다. 그러나, 유기 태양전지와 유기 광검출기는 유사한 동작 매커니즘에도 불구하고 독립적으로 제작하여 생산 과정이 복잡하고 비용이 많이 들어 확장 가능성이 제한되는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0008] 또한, 본 발명은 다성분계 유기반도체층 구조를 이용하여 하나의 장치로 에너지 수확과 이미지 센싱이 동시에 가능한 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면에 따르면, 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서가 제공된다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 하부 전극층; 상부 전극층; 및 상기 하부 전극층과 상기 상부 전극층 사이에 위치되며, 도너층과 어셉터 층을 가지는 유기 광활성층을 포함하되, 상기 유기 광활성층은 다성분계 유기반도체층이 되, PM6:L8-B0:PC₇₁BM 복합체로 구성되는 것을 특징으로 하는 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서가 제공될 수 있다.

[0012] PM6:L8-B0:PC₇₁BM 복합체는 1: 1 내지 1.2: 0 내지 0.2의 조성비로 형성될 수 있다.

[0013] 상기 유기 광활성층은 실내 광에서 출력 전력 밀도가 80 내지 420 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 이다.

[0014] 카메라 렌즈; 및 상기 카메라 렌즈를 통해 입사되는 실내 광을 특정 파장 범위만 통과시키는 대역 통과 필터를 더 포함하되, 상기 대역 통과 필터를 통과한 상기 특정 파장의 광은 핀홀을 통과한 후 상기 하부 전극층, 상기 유기 광활성층 및 상기 상부 전극층을 통해 전기 신호로 변환될 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서 제조 방법이 제공된다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 하부 전극층이 코팅된 기판을 세척하는 단계; 2PACz 용액을 상기 하부 전극층에 스핀 코팅하고 100도에서 어닐링하는 단계; PM6:L8-BO:PC₇₁BM 복합체를 이용하여 광활성층을 형성하는 단계; 및 상기 광활성층 PDINO를 스핀코팅한 후 진공 챔버에서 새도우 마스크를 통해 상부 전극층을 형성하되, 상기 PM6:L8-BO:PC₇₁BM 복합체의 조성비는 1: 1 내지 1.2: 0 내지 0.2인 것을 특징으로 하는 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서 제조 방법이 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서 및 그 제조 방법을 제공함으로써, 다성분계 유기반도체층 구조를 이용하여 하나의 장치로 에너지 수확과 이미지 센싱이 동시에 가능한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서의 구조를 개략적으로 도시한 도면.
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 도너층과 어셉트 층을 형성하는 PM6, Y6, L8-BO, PC₇₁BM의 화학 구조를 도시한 도면.
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 PM6, Y6, L8-BO, PC₇₁BM 단일 물질과 혼합 물질의 흡수 스펙트럼을 예시한 도면.
 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 복합체의 표면 형태와 전하 캐리어 역학 특성을 나타낸 도면.
 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 복합체의 면내 및 면외 방향을 따라 추출된 1차원 라인컷 프로파일을 나타낸 도면.
 도 6 및 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름의 표면 형태를 도시한 도면.
 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM의 $\phi\Sigma\mu$ 감쇠 프로파일을 도시한 도면.
 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름에 대한 2D AFM 입자수 다이어그램을 나타낸 도면.
 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름 기반 센서의 에너지 밴드 다이어그램을 도시한 도면.
 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 SEM을 이용하여 획득한 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름 기반 센서의 두께를 나타낸 도면.
 도 12 및 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 실내 및 실외 조명 조건에서 광전지의 J-V 특성 곡선을 도시한 도면.
 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 LED 5200K, FL 및 HL 조명의 방출 전력 및 통합 전력 밀도를 도시한 도면.
 도 15 및 도 16은 실내 조명 조건에서의 장치 A, B, C에 대한 성능을 나타낸 도면.
 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 HL 조명(1000lx) 하에서 실내 광전지에 대한 P_{out}을 도시한 도면.
 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 LED, FL 및 HL(1000lx) 조명 조건하에서의 장치 Cdm1 성능을 도시한 도면.
 도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 PM6: L8-BO 기반 장치의 두께에 따른 성능 변화를 도시한 도면.
 도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름 기반 센서의 방출 전력 및 통합 전력 밀도 스펙트럼을 도시한 도면.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 3개 혼합 필름의 복소 굴절률을 도시한 도면.

도 22는 본 발명의 일 실시예에 따른 장치 A, B, C에 대해 유한차분 시간 영역법을 사용하여 획득한 전력 흡수 프로파일을 나타낸 도면.

도 23은 본 발명의 일 실시예에 따른 실내 조명 조건에서의 J_{sc} 와 V_{oc} 의 광도 의존성을 나타낸 도면.

도 24는 본 발명의 일 실시예에 따른 실내 조명 조건에서 장치 A, B 및 C의 $J_{ph} - V_{eff}$ 의 의존성을 도시한 도면.

도 25는 본 발명의 일 실시예에 따른 단일 물질과 혼합 물질의 광발광 스펙트럼을 도시한 도면.

도 26은 본 발명의 일 실시예에 따른 장치 A, B, C로부터 도출된 광검출 특성과 2D 영상에 대한 실험 결과를 도시한 도면.

도 27은 본 발명의 일 실시예에 따른 638 nm LD 조명 하에서 장치 A, B 및 C의 J-V 특성을 도시한 도면.

도 28 및 도 29는 본 발명의 일 실시예에 따른 808 nm LD 조명 하에서 장치 A, B 및 C의 광 검출 특성을 도시한 도면.

도 30은 본 발명의 일 실시예에 따른 장치 C의 동적 동작 평가 결과를 도시한 도면.

도 31은 본 발명의 일 실시예에 따른 원래 밝기의 절반으로 실험한 결과를 도시한 도면.

도 32는 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서의 주변 안정성, 정규화된 매개변수 a) P_{out} , b) V_{oc} , c) J_{sc} 및 d) 1800시간 이상 측정된 저장 수명을 갖는 FF, e) 굽힘 안정성, f) 응답성 및 g) LDR을 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 명세서에서 사용되는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "구성된다" 또는 "포함한다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 여러 구성 요소들, 또는 여러 단계들을 반드시 모두 포함하는 것으로 해석되지 않아야 하며, 그 중 일부 구성 요소들 또는 일부 단계들은 포함되지 않을 수도 있고, 또는 추가적인 구성 요소 또는 단계들을 더 포함할 수 있는 것으로 해석되어야 한다. 또한, 명세서에 기재된 "...부", "모듈" 등의 용어는 적어도 하나의 기능이나 동작을 처리하는 단위를 의미하며, 이는 하드웨어 또는 소프트웨어로 구현되거나 하드웨어와 소프트웨어의 결합으로 구현될 수 있다.
- [0022] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다.
- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서의 구조를 개략적으로 도시한 도면이다.
- [0025] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서는 하부 전극층(110), 정공 수송층(120), 유기 광활성층(130), 전하 수송층(140) 및 상부 전극층(150)을 포함하여 구성된다.
- [0026] 하부 전극층(110)은 빛을 투과하여 전류를 흐르게 할 수 있다. 예를 들어, 하부 전극층(110)은 ITO(indium Tin Oxide)로 형성될 수 있다. 하부 전극층(110)이 반드시 ITO로 한정되지는 않을 수 있다.
- [0027] 정공 수송층(HTL: hole transport layer)(120)정공을 전달하는 역할을 한다. 정공 수송층(120)은 2PACz일 수 있다. 즉, 하부 전극층(110)의 표면에 2PACz가 처리되어 정공 수송층이 형성될 수 있다.
- [0028] 유기 광활성층(130)은 하부 전극층(110)과 상부 전극층(150) 사이, 보다 상세하게는 정공 수송층(120)과 전하 수송층(140) 사이에 위치되며, 도너층과 어셉터 층을 가진다. 유기 광활성층(130)은 다성분계 유기반도체층이되, 도너층은 PM6 물질로 형성되고 어셉터 층은 L8-B0:PC₇₁BM 복합체로 형성될 수 있다. 즉, 유기 광활성층(130)은 PM6:L8-B0:PC₇₁BM 복합체로 구성될 수 있다. 도 2에는 도너층과 어셉터 층을 형성하는 PM6, Y6, L8-B0, PC₇₁BM의 화학 구조가 도시되어 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 광활성층(130)은 실내 광에서 에너지 수확과 이미지 감지가 가능하도록 실내 조명 조건(예를 들어, 백열등, 형광등, LED 1000 lx)에서 80 내지 420 $\mu W/cm^2$ 출력 전력 밀도를 가지도

록 PM6:L8-BO:PC₇₁BM 복합체의 조성비가 결정될 수 있다.

- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 복합체는 실내 광에서 에너지 수확과 이미지 감지가 가능하도록 1:1.0 내지 1.2:0 내지 0.2의 조성비로 형성될 수 있다. 도 2에 도시된 바와 같이 PM6:L8-BO:PC₇₁BM 복합체는 1:1.08:0.12의 조성비로 형성되는 경우 J-V 특성 곡선이 최적인 것을 알 수 있다.
- [0031] 전하 수송층(ETL: electron transport layer)(140) 유기 광활성층(130) 위에 형성된다. 예를 들어, 전하 수송층(140)은 PDINO로 형성될 수 있다.
- [0032] 상부 전극층(150)은 전하 수송층(140) 위에 형성된다. 예를 들어, 상부 전극층(150)은 MoO₃/Ag로 형성될 수 있다. 예를 들어, 상부 전극층(150)은 열증착기에서 8×10^{-8} 토르(torr)의 진공에서 새도우 마스크를 통해 150nm 두께의 Ag층이 형성될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 바와 같이, 유기 광활성층(130)을 다성분계 유기반도체층으로 형성하여 에너지 수확 및 감지가 가능하도록 할 수 있다. 하부 전극층(110)과 상부 전극층(150) 사이에 PM6:L8-BO:PC₇₁BM 복합체로 형성되는 유기 광활성층(130)을 가지는 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서는 이미지 감지를 위해, 카메라 렌즈를 통해 들어오는 실내 광을 대역 통과 필터(Bandpass filter)를 통해 특정 파장 범위만 통과시킬 수 있다. 대역 통과 필터에 의해 필터링된 특정 파장의 빛은 핀홀을 통과한 후 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서에 의해 측정을 위해 전기 신호로 변환될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서는 ITO 코팅된 기판을 탈이온수(DI)수, 세제 DI수, 아세톤 및 이소프로판올을 이용하여 20분 동안 세척하였다. 이어, 2PACz 용액(에탄올 중 0.27mg/ml)을 ITO에 3000rpm으로 스핀 코팅하고 0.45 μ m 폴리테트라플루오로에틸렌 필터(PTFE)를 사용하여 공기 중에서 100°C에서 10분간 어닐링했다.
- [0035] 그 후 광활성층을 글러브 박스 내 클로로포름(1-클로로프탈렌 0.5% 첨가물)에 16mg/ml PM6:Y6 (1:1.2), PM6:L8-BO (1:1.2), and PM6:L8-BO:PC₇₁BM (1:1.08:0.12)로 용해시킨 후 50°C에서 3시간 동안 교반한다.
- [0036] 이어, 광활성층을 ITO/2PACz에 필터 없이 3000rpm에서 30초 동안 스핀 코팅하고 90°C에서 10분 동안 어닐링한다.
- [0037] 마지막으로, PDINO(메탄올 중 1.0 mg/ml, 실온에서 20분 동안 교반)를 어닐링 없이 0.45 μ m PTFE를 사용하여 3000 rpm에서 30초 동안 광활성층 위에 스핀 코팅하고, Ag(150 nm) 전극은 $<10^{-6}$ hPa의 진공 챔버에서 새도우 마스크를 통해 열 증발을 통해 증착시킬 수 있다. 이와 같이 제조된 이미지 센서의 활성 영역은 약 0.045cm^2 이다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서는 서로 다른 영역에서 단일 채널 이미지를 획득하기 위해 450nm, 550nm, 650nm 및 850nm의 파장을 갖는 4개의 대역 통과 필터를 구비할 수 있다.
- [0039] 이와 같이 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서를 통해 획득된 빨간색, 녹색 및 파란색(RGB) 이미지의 결과를 개선하기 위해 별도의 이미지 처리 방법이 사용될 수 있음은 당연하다.
- [0040] 도 3의 (a)는 PM6, Y6, L8-BO, PC₇₁BM의 단일 물질의 정규화된 흡수 스펙트럼이 예시되어 있고, 도 3의 (b)에는 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 복합체의 정규화된 흡수 스펙트럼이 예시되어 있다.
- [0041] 도 3의 (a)에서 보여지는 바와 같이, PM6, Y6, L8-BO, PC₇₁BM의 단일 물질의 경우 L8-BO 물질의 흡수 피크가 810nm에서 관찰되었으며, 이는 Y6 물질의 흡수 피크와 비교하여 LUMO 에너지 레벨에 해당한다. 풀러렌 기반 PC₇₁BM 물질은 확장된 파장 흡수에는 기여하지 않으나 단파장 흡수에 기여하는 것을 알 수 있다.
- [0042] 또한, 도 3의 (b)에서 보여지는 바와 같이, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 복합체의 흡수 피크는 PM6:L8-BO 복합체와 유사하나, 소량의 PC₇₁BM 분자를 첨가하면 단파장 흡수로 인해 500 ~ 600nm 사이에서 흡수가 약간 향상되는 것으로 나타났다.
- [0043] 도 4는 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 복합체의 표면 형태와 전하 캐리어 역학 특성을 나타낸 도면이고,

도 5는 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 복합체의 면내 및 면외 방향을 따라 추출된 1차원 라인컷 프로파일을 나타낸 도면이다.

[0044] PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름은 면외 방향(OOP 방향)의 명백한 신호(010)로 인한 우월한 전면 지배 π - π 스택킹을 나타낸다. 3개의 벌크 미세 구조인 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름은 OOP에서 $q_z \approx 1.705, 1.709, 1.719 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 π - π 스택킹(010) 회절 피크를 나타냈다.

[0045] OOP 방향 및 라멜라 스택킹(100) 회절 피크는 $q_{xy} \approx 0.205 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 정점을 이루며, 이는 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름 모두와 유사하며, 이는 전면 방향에 일반적이다.

[0046] Gaussian Fitting Profile을 기반으로 한 Scherrer 방정식을 사용하여 분자간 거리, 즉 라멜라 적층 거리(dlamellar), π - π 적층 거리($d_{\pi-\pi}$) 및 결정 일관성 길이(LC)를 계산하였다.

[0047] OOP 방향의 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름의 $d_{\pi-\pi}$ 는 3.68, 3.67 및 3.64 Å이고, L_c 는 81.94, 90.61, 92.90Å이다. 격자 간격(**PM6:Y6 → PM6:L8-BO:PC₇₁BM**)은 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름에서 감소하고, L_c 는 점진적으로 증가하며, 최적화된 PM6:L8-BO:PC₇₁BM에서 L_c 가 증가하였다. PM6:L8-BO 인터페이스의 혼화성에 부정적 영향을 미치지 않는다. 분자의 조밀한 패키징은 이웃 분자의 경계면 사이의 상호 작용 강화와 관련되어 형태학적 안정성을 가져올 수 있다. 이는 전하 분리를 가속할 뿐만 아니라, 전하 재결합을 감소시켜 궁극적으로 OPV-OPD 기능의 효율성과 감도를 향상시킬 수 있다.

[0048] 도 6 및 도 7에는 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름의 표면 형태가 예시되어 있다.

[0049] 도 6 및 도 7에서 보여지는 바와 같이, PM6:Y6, PM6:L8-BO 복합체 필름의 평균 거칠기는 각각 1.25 및 1.19nm이고, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 복합체 필름의 평균 거칠기는 1.15nm로, PM6:Y6에 비해 약 8% 낮다.

[0050] 이러한, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 복합체 필름의 약간 낮은 거칠기는 실내 환경에서 제한된 수의 전하 캐리어 생성으로 인해 실내 조명에 더 취약한 재결합 사이트 수를 최소화할 수 있다.

[0051] PM6:L8-BO:PC₇₁BM의 광유도 자유 전하 캐리어(이동 전자 및 정공) 역학은 Ar 가스 조건하에서 FP-TRMC(flash-photolysis time-resolved microwave conductivity) 측정을 통해 PM6:Y6, PM6:L8-BO 대조 샘플의 전하 캐리어 역학과 비교하였다.

[0052] FP-TRMC 실험은 광여기에 대한 반응으로 시간(t)에 따른 마이크로파 전력($\Delta P(t)$)의 변화를 추적하였다. FP-TRMC 설정에서 X-밴드(~8-12GHz) 마이크로파가 프로브로 활용되었다. 단일 주파수에서의 $\Delta P(t)$ 는 입사 마이크로파의 흡수(감쇠) 또는 위상 변화로 인해 발생할 수 있다. 마이크로파 위상 변이가 무시할 수 있는 경우 $\Delta P(t)$ 는 대부분 감쇠로 인해 발생하며 이는 광전도도($\Delta\sigma(t)$), 전하 캐리어 농도(n) 및 이동도(μ)의 곱에 정비례한다($\Delta\sigma \propto n\mu$). 시료 흡수율(% absorbance, F_A)과 입사 광자 플루언스(I_0)로 알려진 흡수된 광자 플루언스($I_0 F_A$)를 사용하여 자유 전하 생성 수율(ϕ)과 전자와 정공 이동도가 합($\Sigma\mu = \mu_e + \mu_h$)의 곱($\phi\Sigma\mu$)인 FP-TRMC 성능 척도를 결정할 수 있다.

[0053] 도 3의 (b)에서 보여지는 바와 같이, 620nm에서 광 여기시(λ_{ex}) PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름의($\phi\Sigma\mu$)에 대한 $I_0 F_A$ 가 도시되어 있다. $I_0 F_A$ 의 함수인($\phi\Sigma\mu$) 플롯은 수학적 식 1을 사용하여 경험적 적합치로부터 결정되는 고유한 $\phi\Sigma\mu$ 를 보여주며, 이는 낮은 여기 플루언스 조건에서 $\phi\Sigma\mu$ 에 해당한다.

수학식 1

$$\phi\Sigma\mu = \frac{A}{1 + \sqrt{BI_0F_A} + CI_0F_A}$$

[0054]

[0055]

여기서, A, B, C는 각각 경험적으로 결정되는 매개변수를 나타낸다.

[0056]

도 8은 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM의 $\phi\Sigma\mu$ 감쇠 프로파일이 예시되어 있다.

[0057]

도 3의 (b)에서, PM6:L8-BO:PC₇₁BM의 $\phi\Sigma\mu$ 는 $1.60 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로 결정되었으며, PM6:Y6와 PM6:L8-BO의 $\phi\Sigma\mu$ 는 2.01×10^{-2} 와 $1.08 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로 각각 결정되었다. PM6:Y6의 $\phi\Sigma\mu$ ($2.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)는 유사한 실험 조건(λ_{ex} 와 I_0F_A)에서 보고된 값($2.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)과 일치한다. PM6:L8-BO:PC₇₁BM의 $\phi\Sigma\mu$ 는 PM6:L8-BO의 $\phi\Sigma\mu$ 와 비교하여 약 150% 증가하였으며, 이는 PM6:L8-BO 상에 PC₇₁BM을 추가함으로써(약 8%) 자유 전하 생성을 촉진했음을 나타낸다. 약 150% 증가된 $\phi\Sigma\mu$ 는 전하 생성 효율의 하한이 될 수 있다. PM6(전자 공여체)와의 인터페이스에서 PC₇₁BM(전자 수용체)는 광유도 전자 전달 ($[\text{PM6}^* + \text{PC}_{71}\text{BM}] \rightarrow \text{PM6}^{*+} + \text{PC}_{71}\text{BM}^{*-}$)을 통해 전자를 포착한다. PM6:L8-BO 인터페이스에서 최소한의 간섭으로 PC₇₁BM의 적은 추가로 PM6의 정공과 L8-BO의 전자만 대부분 개별적으로 분산될 때 조사될 수 있다. 결과적으로 $\phi\Sigma\mu$ 는 PC₇₁BM에서 전자 이동성의 기여를 낮게 평가할 수 있다.

[0058]

대조적으로, PM6:Y6와 비교하여 PM6:L8-BO:PC₇₁BM는 $\phi\Sigma\mu$ 가 약 20% 감소한 반면, 도 8의 (c)에서 보여지는 바와 같이 PM6:L8-BO:PC₇₁BM에 대한 다중지수(multiexponential) 적합 결과는 $9.1 \times 10^{11} \text{ photons cm}^{-2}$ 의 I_0F_A 에서 114ns 컴포넌트(50.7%)와 함께 가장 긴 수명($>10 \mu\text{s}$) 컴포넌트(49.3%)를 보인 반면, PM6:Y6는 도 8의 (a)에서 보여지는 바와 같이, $8.4 \times 10^{11} \text{ photons cm}^{-2}$ 의 I_0F_A 에서 전하 재결합 프로세스에 대해 745ns의 단일 시간 상수로 붕괴되었다.

[0059]

결과적으로 도 3의 (c)에서 보여지는 바와 같이, PM6:L8-BO:PC₇₁BM에 대한 전하 재결합 역학 시간 상수가 크게 증가한 것으로 관찰되었다. 즉, PM6:L8-BO:PC₇₁BM는 PM6:L8-BO에 비해 향상된 전하 생성 능력을 보여줄 뿐만 아니라 PM6:Y6와 비교하여 훨씬 긴 전하 수명을 보여주는 것을 알 수 있다.

[0060]

도 9에는 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름에 대한 2D AFM 입자수 다이어그램이 도시되어 있다.

[0061]

입자 매핑수의 변화는 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름의 거칠기에 따라 달라진다. 표면 입자수는 워터셰드(watershed) 알고리즘을 이용하여 결정되었다. PM6:Y6 필름의 표면 입자수는 $140 (1 \mu\text{m}^2)$ 이고, PM6:L8-BO 및 PM6:L8-BO:PC₇₁BM 복합체의 입자수는 124 및 114 ($1 \mu\text{m}^2$)이다. 따라서, 성능 저하, 특히 표면 입자 수의 증가로 인해 PM6:Y6 기반 장치의 전계 인자(FF: field factor)가 감소될 수 있으며, 이는 도 2의 (c)에 표시된 FP-TRMC 결과에서 L8-BO 기반 장치의 더 긴 전하 수명과 일치한다. 따라서 L8-BO 기반 장치는 우수한 표면 형태 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0062]

도 10에는 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름 기반 센서의 에너지 밴드 다이어그램이 도시되어 있고, 도 11에는 SEM을 이용하여 획득한 PM6:Y6, PM6:L8-BO, PM6:L8-BO:PC₇₁BM 필름 기반 센서의 두께가 도시되어 있다.

[0063] 이하에서는 유기 광활성층이 PM6:Y6로 구성된 경우 장치 A라 칭하기로 하며, 유기 광활성층이 PM6:L8-B0로 구성되는 경우 장치 B라 칭하기로 하며, PM6:L8-B0:PC₇₁BM로 구성되는 경우 장치 C로 통칭하여 설명하기로 한다.

[0064] 자가 발전형 RGB 이미지 센서 장치의 경우 가시광선과 근적외선 스펙트럼을 포괄하는 넓은 흡수 범위를 입증하는 것이 필수적이다. 인공 실내 조명과 실외 조명 조건(1일)에서 최적화된 강하고 유연한 실내 광전지의 전류 밀도-전압(J-V) 특성 곡선이 도 12의 (a), (b) 및 도 13에 도시되어 있다. 광전지의 매개변수는 표 1과 같다.

표 1

Light sources	Device structure	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu A/cm^2$)	FF (%)	P_{out} ($\mu W/cm^2$)	Max. P_{out} ($\mu W/cm^2$)
LED 1000 lx (0.254 mW/cm^2)	Device A	688 $\pm$ 3	136.9 $\pm$ 0.1	75.2 $\pm$ 0.1	70.7 $\pm$ 0.1	70.8
	Device B	712 $\pm$ 1	134.6 $\pm$ 0.5	77.8 $\pm$ 0.6	74.5 $\pm$ 0.4	74.9
	Device C	720 $\pm$ 4	143.8 $\pm$ 0.2	78.9 $\pm$ 0.1	81.6 $\pm$ 0.1	81.7
FL 1000 lx (0.30 mW/cm^2)	Device A	701 $\pm$ 5	159.5 $\pm$ 0.4	75.8 $\pm$ 0.2	84.7 $\pm$ 0.2	84.9
	Device B	722 $\pm$ 2	155.4 $\pm$ 1.6	79.2 $\pm$ 0.1	88.8 $\pm$ 0.7	89.4
	Device C	724 $\pm$ 1	168.5 $\pm$ 0.7	79.4 $\pm$ 0.1	96.8 $\pm$ 0.4	97.2
HL 1000 lx (4.72 mW/cm^2)	Device A	736 $\pm$ 5	637.0 $\pm$ 4.1	75.7 $\pm$ 0.3	354.2 $\pm$ 7.1	361.9
	Device B	763 $\pm$ 3	665.6 $\pm$ 1.1	80.0 $\pm$ 0.1	406.2 $\pm$ 2.8	408.9
	Device C	764 $\pm$ 2	678.0 $\pm$ 3.6	80.5 $\pm$ 0.2	416.9 $\pm$ 7.2	423.0

[0066] 도 14에는 LED 5200K, FL 및 HL 조명의 방출 전력 및 통합 전력 밀도가 도시되어 있다.

[0067] LED 조명의 조사 전력은 2000 lx에서 0.506 mW/cm^2 , 1000lx에서 0.254 mW/cm^2 , 800lx에서 0.189 mW/cm^2 로 계산되었다. 표준화된 LED 광원이 존재하지 않는 것을 고려하여 신뢰성을 높이기 위해 다양한 색 온도(LED 램프 7200, 5600, 6500K)에서 실험하였다. FL 및 HL 조명의 경우 1000 lx에서 0.30 mW/cm^2 및 4.7 mW/cm^2 로 나타났다.

[0068] 도 12의 (a) 및 표 1에서 보여지는 바와 같이, LED 1000 lx(5000, I_L : 0.254 mW/cm^2)의 실내 조명 조건에서 장치 A는 70.7 $\pm$ 0.1 $\mu W/cm^2$ 의 P_{out} , 75.2 $\pm$ 0.1%의 FF, 136.9 $\pm$ 0.1 $\mu A/cm^2$ 의 단락 전류 밀도(J_{sc}) 및 688 $\pm$ 3 mV의 개방 회로 전압(V_{oc})을 보였다. 반면 장치 B는 약간 더 높은 74.5 $\pm$ 0.4 $\mu W/cm^2$ 의 P_{out} , 77.8 $\pm$ 0.6%의 FF, 134.6 $\pm$ 0.7 $\mu A/cm^2$ 의 단락 전류 밀도(J_{sc}) 및 712 $\pm$ 1 mV의 개방 회로 전압(V_{oc})을 보였다. L8-B0 기반 장치(장치 B)에서 증가된 V_{oc} 가 관찰되었는데, 이는 LUMO 에너지 레벨의 상향 이동에 기인한 것이다. LUMO 에너지 레벨의 상향 이동은 PM6 공여체와 더 잘 일치하여 비방사 에너지 손실을 줄이고 J_{sc} 에 심각한 영향을 주지 않고서도 V_{oc} 를 개선할 수 있다. 또한, 약간 증가된 FF 값은 Y6 분자와 비교하여 L8-B0의 엑시톤 수명, 전하 수송 및 분리 특성이 향상되었기 때문으로 추정된다.

[0069] 장치 C는 가장 높은 81.6 $\pm$ 0.1 $\mu W/cm^2$ 의 P_{out} , 78.8 $\pm$ 0.1%의 FF, 143.8 $\pm$ 0.2 $\mu A/cm^2$ 의 단락 전류 밀도(J_{sc}) 및 720 $\pm$ 4mV의 개방 회로 전압(V_{oc})을 보였다. 장치 A 및 장치 B와 비교하여 장치 C는 가장 최적화된 구조 순서를 보여주며, 이는 낮은 전해 재결합과 균형 잡힌 전하 수송이 달성되는 형태학적 안정성을 확립하는데 도움이 된다. 어두운 실내 조명 조건에서 FF는 누설 전류와 관련된 기생 셉트 저항에 의해 크게 영향을 받았다.

[0070] 도 15에는 실내 조명 조건에서의 장치 A, B, C에 대한 성능을 나타낸 도면이다.

표 2

[0071]

Light sources (5600 K)	Conditions	V_{oc} (mV)	J_{sc} (Indoor: $\mu A/cm^2$)	FF (%)	P_{out} ($\mu W/cm^2$)
LED 800 lx (0.189 mW/cm^2)	Device A	681 $\pm$ 5	107.8 $\pm$ 0.2	74.7 $\pm$ 0.1	54.8 $\pm$ 0.3
	Device B	704 $\pm$ 6	105.6 $\pm$ 0.1	76.6 $\pm$ 0.1	56.9 $\pm$ 0.7
	Device C	711 $\pm$ 3	113.3 $\pm$ 0.2	78.7 $\pm$ 0.6	74.5 $\pm$ 1.2
LED 2000 lx (0.506 mW/cm^2)	Device A	708 $\pm$ 3	255.7 $\pm$ 0.2	75.7 $\pm$ 0.1	137.0 $\pm$ 2.1
	Device B	732 $\pm$ 1	250.0 $\pm$ 0.7	78.3 $\pm$ 0.1	143.2 $\pm$ 1.5
	Device C	739 $\pm$ 7	266.5 $\pm$ 1.1	79.6 $\pm$ 0.1	156.7 $\pm$ 3.2

[0072]

다양한 색 온도에서의 성능은 도 16 및 표 3에 도시되어 있다.

표 3

[0073]

LED 1000 lx (color temp.)	P_{in} (mW/cm^2)	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu A/cm^2$)	FF (%)	P_{out} ($\mu W/cm^2$)
2700 K	0.287	726 $\pm$ 8	160.1 $\pm$ 0.7	80.4 $\pm$ 0.1	93.4 $\pm$ 1.1
5600 K	0.271	703 $\pm$ 2	149.1 $\pm$ 0.3	75.7 $\pm$ 0.2	79.3 $\pm$ 0.5
6500 K	0.281	707 $\pm$ 5	145.7 $\pm$ 0.6	80.3 $\pm$ 0.1	82.7 $\pm$ 1.7

[0074]

FL 및 HL 1000 lx 조건하의 다른 실내 조명 소스에 대해서도 장치 C는 유사한 경향이 관찰되었다. FL 및 HL 광원에서 장치 C는 $96.8 \pm 0.4 \mu W/cm^2$ 및 $416.9 \pm 7.2 W/cm^2$ 의 P_{out} 이 각각 달성되었으며, 이는 장치 A에 비해 12% 이상의 P_{out} 개선된 결과이다. HL 조명 하에서 상대적으로 낮은 P_{out} (~8.8%)은 광활성층의 발광 스펙트럼과 흡수 스펙트럼간의 불일치에 기인한 것이다. 또한, HL 조명하에서 장치 C의 가장 높은 최대 P_{out} (~ 423 $\mu W/cm^2$)은 저전력 전자 장치, 즉 실내 전원 공급 장치의 대기 또는 유휴 모드에서 요구되는 1~100 μW 에 충분하다. 이는 HL 조명(1000lx) 하에서 실내 광전지에 대한 최대 P_{out} 이다(도 17 및 표 4 참조).

표 4

[0075]

Ref	Light sources	Active layer	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu A/cm^2$)	FF (%)	Max. P_{out} ($\mu W/cm^2$)
[3]	LED 1000 lx (3000 K)	PM6:IT-4F	710	141.76	68.7	69.69
[3]	LED 1000 lx(3000 K)	PM6:IT-4F:ITIC-Th	760	145.42	75.58	83.53
[3]	LED 1000 lx(6000 K)	PM6:IT-4F:ITIC-Th	740	128.97	70.17	66.96
[3]	FL 1000 lx	PM6:IT-4F:ITIC-Th	730	124.21	72.14	65.41
[4]	LED 1000 lx(2600 K)	PM6:FCC-C1	895	122.4	81.1	88.7
[4]	LED 1000 lx(2600 K)	D18:FCC-C1	955	123.0	79.8	93.5
[5]	LED 1000 lx(2700 K)	J52-C1:BTA3	1,070	96.82	77.4	80.18
[5]	LED 1000 lx(2700 K)	J52-C1:BTA3:BTA1	1,120	96.65	80.27	86.89
[6]	LED 1000 lx(2700 K)	PB4:FTCC-Br	967	119.87	82.0	95.05
[7]	LED 1000 lx(2700 K)	PTVT-T:TCC	967	103.06	76.72	76.46
[8]	LED 1000 lx(2700 K)	PBDB-T: IT-M	770	102.94	79.57	62.28
[9]	LED 1000 lx(3000 K)	PM6:Y6-O	830	147	76	92.7

[9]	LED 1000 lx(3000 K)	P3TEA: FTTB-PDI4	1,010	118	66	78.6
[10]	Halogen 1000 lx	PDTBTBz-2F- _{anti} :PC ₇₁ BM	809	116.8	70.2	66.3
[10]	Halogen 1000 lx	P3HT:PC ₇₁ BM	486	71.8	71.0	24.8
[10]	Halogen 1000 lx	PBDB-T:PC ₇₁ BM	669	108.3	71.0	51.4
[10]	Halogen 1000 lx	PTB7:PC ₇₁ BM	576	171.4	67.4	66.5
[11]	Halogen 1000 lx	PBDB-T: IDIC	710	202.7	65.0	94.1
[11]	Halogen 1000 lx	PBDB-T: IDIC01	770	252.4	66.0	102.1
[11]	Halogen 1000 lx	PBDB-T: IDIC02	770	271.2	63.0	141.4
[12]	Halogen 1000 lx	PM6:Y6	741	649.5	69.7	335.1
[12]	Halogen 1000 lx	PM6:Y6:MXene	751	656.7	74.2	373.3
[13]	Halogen 1000 lx	PM6:Y6	720	454.2	77.7	254.1
[13]	Halogen 1000 lx	PM7:IT-4F	750	309.8	72.6	168.7
[13]	Halogen 1000 lx	PTB7-Th: IEICO-4F	630	403.2	69.8	177.3
[14]	Halogen 1000 lx	PBDB-T: <i>m</i> -ITIC-O-EH	711	198.7	64.9	95.6
[14]	Halogen 1000 lx	PBDB-T: PC70BM	562	87.6	60.6	31.9
[15]	Halogen 1000 lx	PM6:PM7:Y6:PCBM	708	551	73.1	280
[16]	Halogen 1000 lx	PBDB-T: BTA3	1050	289.2	52.4	159.1
[16]	Halogen 1000 lx	PBDB-TF: BTA3	1140	180.4	54.3	111.7
[16]	Halogen 1000 lx	PBDB-TC1: BTA3	1180	138.2	43.6	71.1
This work	LED 1000 lx (2700 K)	PM6:L8-B0:PC ₇₁ BM	728	160.8	80.5	94.2
	LED 1000 lx (5200 K)		721	143.8	78.9	81.7
	LED 1000 lx(5600 K)		701	149.5	76.1	79.8
	LED 1000 lx(6500 K)		709	146.2	80.4	83.3
	FL 1000 lx		723	169.2	79.5	97.2
	Halogen 1000 lx		764	678.0	80.5	423.0

[0076] 도 12의 (b)에서 보여지는 바와 같이, LED, FL, HL(1000lx) 조명에서 합리적인 광전지 성능을 나타냈으며, 장치 C의 경우 $76.0 \pm 0.2 \mu \text{W}/\text{cm}^2$, $86.2 \pm 0.3 \mu \text{W}/\text{cm}^2$ 및 $373.4 \pm 8.2 \mu \text{W}/\text{cm}^2$ 의 높은 P_{out} 을 보인다(상세한 성능은 표 5와 같다).

표 5

[0077]

Light sources	Device structure	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu \text{A}/\text{cm}^2$)	FF (%)	P_{out} ($\mu \text{W}/\text{cm}^2$)	Max. P_{out} ($\mu \text{W}/\text{cm}^2$)
LED 1000 lx (5200 K) (0.254 mW/cm^2)	Device A	682 ± 1	136.3 ± 0.2	71.7 ± 1.3	66.6 ± 1.1	67.3
	Device B	693 ± 2	138.8 ± 1.5	74.0 ± 0.2	71.1 ± 0.2	71.3
	Device C	698 ± 3	144.2 ± 0.8	75.6 ± 0.3	76.0 ± 0.2	76.2
FL 1000 lx (0.30 mW/cm^2)	Device A	688 ± 1	153.8 ± 0.1	75.1 ± 0.4	79.4 ± 0.5	79.8
	Device B	696 ± 4	154.2 ± 0.1	74.8 ± 0.1	80.2 ± 0.2	80.4
	Device C	703 ± 3	161.0 ± 0.3	76.2 ± 0.1	86.2 ± 0.3	86.4

HL 1000 lx (4.72 mW/cm ²)	Device A	734 ± 3	677.6 ± 3.2	72.0 ± 0.1	358.0 ± 3.3	361
	Device B	742 ± 5	655.7 ± 3.1	74.7 ± 0.1	363.4 ± 3.1	366
	Device C	746 ± 1	676.5 ± 0.5	74.0 ± 0.2	373.4 ± 8.2	380

[0078] 실내 조명 조건 하에서 각 장치에 대한 P_{out} 의 통계적 분포는 도 12의 (c)에 도시되어 있다. 장치 C를 넓은 면적 (1cm²)으로 제작하였으며, LED, FL 및 HL(1000lx) 조명 조건 하에서의 성능은 도 18 및 표 6에 도시된 바와 같다.

표 6

[0079]

Light source	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu A/cm^2$)	FF (%)	P_{out} ($\mu W/cm^2$)
LED 1000 lx (2700 K)	721 ± 4	152.1 ± 0.2	76.5 ± 0.3	83.8 ± 0.3
LED 1000 lx (5200 K)	710 ± 2	141.2 ± 0.5	75.2 ± 0.2	75.3 ± 0.4
FL 1000 lx	723 ± 2	159.2 ± 0.2	77.1 ± 0.1	88.7 ± 0.3
HL 1000 lx	752 ± 3	630.3 ± 1.5	78.1 ± 0.2	370.4 ± 7.9

[0080] 도 13 및 표 7을 참조하면 태양광 조명의 경우 장치 A, B 및 C는 각각 15.5 ± 0.1%, 16.6 ± 0.1% 및 17.1 ± 0.1%의 PCE값이 산출되었다. 도 19 및 표 7에는 PM6: L8-B0 기반 장치의 두께 제어로 관찰된 성능 변화가 도시되어 있다. PCE 값이 14.3 ± 0.1%, 15.3 ± 0.1%, 15.7 ± 0.1%인 유연한 장치에서도 유사한 사례가 관찰되었다. 장치 C의 성능이 더 좋으나, 실내 조건에서 저전력 전자 장치의 작동에는 중요하지 않다.

표 7

[0081]

Type of OPV (Light sources)	PM6:L8-B0 (spin speed)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (outdoor: mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Rigid OPV (1-sun, 100 mW/cm ²)	1000 rpm	772 ± 7	27.0 ± 0.2	62.8 ± 0.2	13.1 ± 0.1
	2000 rpm	825 ± 5	27.1 ± 0.6	72.6 ± 0.4	16.2 ± 0.1
	3000 rpm	830 ± 2	27.1 ± 0.1	73.8 ± 0.1	16.6 ± 0.1
	4000 rpm	829 ± 6	26.7 ± 0.1	71.9 ± 0.2	15.9 ± 0.1

[0082] 도 12의 (d)에서 보여지는 바와 같이 견고하고 유연한 유기 광 전지의 J_{sc} 값을 검증하기 위해 외부 양자 효율 (EQE) 측정을 수행하였다. 추가된 PC71BM의 광 흡수로 인해 장치 C에서 300 내지 400 nm 사이의 스펙트럼 영역에서 약간의 EQE 개선이 관찰되었다. 그러나 단단한 유기 광전지와 유연한 유기 광전지 사이의 EQE 차이 (<400nm)는 유리 기판ITO에 비해 PET/ITO 기판의 낮은 투과율에 기인한 것이다(도 20 참조). 또한, 실내 태양광 측정의 신뢰성을 확보하기 위해 장치에 대한 통합 J_{sc} 값을 추출했다. 통합된 J_{sc} 값은 각 장치에 대한 EQE 스펙트럼과 함께 LED 및 FL 소스의 광자 플럭스를 사용하여 수행되었으며, 수학적 2를 사용하여 계산될 수 있다.

수학적 2

[0083]

$$J_{cat} = q \int_0^{\infty} N_{\lambda}(\lambda) \times EQE(\lambda) d\lambda$$

[0084] 수학적 2에서 q는 기본 전하를 나타내고, $N_{\lambda}(\lambda) = (E_{\lambda} \times \lambda) / hc$,이며, E_{λ} 는 파장(λ)의 함수인 분광 조사강도

(spectral irradiance)($\text{Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$)를 나타낸다. 실내 유기 광 전지의 통합 J_{sc} 값은 다음과 같이 계산되었다. 1000lx LED 5200K 조명하에서 $\text{PM6:Y6} = 134.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\text{PM6:L8-BO} = 137.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\text{PM6:L8-BO:PC71BM} = 141.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (도 12의 (e) 참조)로 계산되었다. 이는 측정된 J_{sc} 값과 일치한다(도 21 참조).

[0085] FL 1000lx 조명 조건하에서도 통합된 J_{sc} 값은 측정된 J_{sc} 값과 유사하게 $\text{PM6:Y6} = 150.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\text{PM6:L8-BO} = 157.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\text{PM6:L8-BO:PC71BM} = 167.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이다.

[0086] 또한 실내 조명 하에서 모든 장치의 광전류 밀도는 FDTD(유한차분 시간 영역 방법) 시뮬레이션을 사용하여 추정되었다. FDTD 시뮬레이션에 사용된 재료의 복소 굴절률 및 소멸 계수(n , k)는 도 22에 도시되어 있다. 시뮬레이션에서 측정된 실내 광 전지의 정규화된 통합 전력 흡수율과 해당 매개변수는 도 23 및 표 8과 같다. 시뮬레이션된 J_{sc} 값에 해당하는 내부 양자 효율은 100%로 가정하였다. 결과적으로, FDTD 시뮬레이션에서는 n 및 k 값과 같은 광학적 특성만 고려하였다. 장치의 내부 저항과 같은 전기적 특성은 무시하였다. 실내 조명에 대한 최적의 J_{sc} 값은 LED 5600K, FL 및 HL(1000lx) 광원의 전력 스펙트럼을 기반으로 조사 유도 임펄스 응답을 계산하여 결정되었다. 관찰된 J_{sc} 값은 시뮬레이션된 J_{sc} 값과 일치했다.

표 8

[0087]

Sample name	$J_{ph, Ideal}$			
	AM 1.5G (mA/cm^2)	LED 1000 lx ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FL 1000 lx ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	HL 1000 lx ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Device A	28.1575	181.5751	195.5221	945.8755
Device B	30.5870	180.1836	198.2213	1075.2390
Device C	31.0457	186.8753	209.8532	1112.5265

[0088] V_{oc} 의 진화는 전하 재결합의 역학에 대한 이해를 높이기 위해 다양한 실내 조명 강도에서 분석되었다. V_{oc} 와 $\ln(P_{in})$ 을 직선에 맞추는 것은 도 24에 도시되어 있다. 여기서 맞는 선의 기울기는 kT/q 로 표시되고, k 는 볼츠만 상수, T 는 켈빈 온도를 나타내고, q 는 기본 전하를 나타낸다. 이러한 결과를 바탕으로 V_{oc} 는 광활성층 경계면에서 수송 손실로 인한 트랩 보조 재결합이 있을 때 kT/q , ($2kT/q$, 미만)보다 광 강도에 더 민감하다. 장치 C의 기울기(1.25)는 장치 A(1.45) 및 B(1.32)에 비해 단일성에 더 가깝다. 따라서 장치 C는 트랩 보조 재결합 및 전하 수송 손실이 상당히 낮았으며 FT-TRMC 결과에서 관찰된 자유 전하 재결합 역학에 해당하는 잠재적 손실을 효과적으로 완화했다. 이 결과는 장치 A 및 B와 비교하여 장치 C의 V_{oc} 개선과 일치하는 것을 알 수 있다.

[0089] 광 유도 전류 밀도(J_{ph})는 재결합이 FF 개선에 미치는 영향을 조사하기 위해 유효 전압(V_{eff})의 함수로 평가하였다. J_{ph} 는 조명 아래와 어두운 곳에서의 전류 밀도 간의 차이를 나타낸다. 또한 $V_{eff} = V_o - V_s$ 이다. 여기서 V_o 는 $J_{ph} = 0$ 에서의 전압이고 V_s 는 인가된 전압을 나타낸다. 다양한 실내 조명 조건에서 장치 A, B 및 C의 $J_{ph} - V_{eff}$ 의 의존성은 도 25에 도시되어 있다. LED 1000lx(5600K)에서 장치 B와 C는 각각 $V_{eff} = 0.157$ 및 0.148V 에서 상대적으로 빠른 J_{ph} 포화를 나타낸 반면, 장치 A는 $V_{eff} = 0.188\text{V}$ 에서 느린 J_{ph} 포화를 나타냈다. 장치 C의 빠른 J_{ph} 포화는 상대적으로 많은 양의 전류가 다이오드 전류에 기여하여 탁월한 전하 이동 및 수집이 가능함을 나타낸다. 1000lx에서 FL과 HL에 대해서도 유사한 재조합 경향이 관찰되었다. 장치 C는 FL 및 HL(1000lx) 광원에서 장치 A보다 각각 약 25% 및 19% 빠르게 포화 전류에 접근했다.

[0090] 또한, 도너-억셉터 필름에서 광유도 전하 이동을 조사하기 위해 단일 필름과 복합체 필름의 광발광(PL) 스펙트럼을 측정했다. 도 26에 도시된 바와 같이, $\text{PM6:L8-BO:PC}_{71}\text{BM}$ 은 두 개의 해당 혼합 필름인 PM6:Y6 및 PM6:L8-BO 의 형광과 비교하여 완전히 소멸되었으며, 이는 $\text{L8-BO:PC}_{71}\text{BM}$ 기반 수용체와 PM6 사이의 효율적인 엑시톤 해리를 시사한다.

[0091] 도 27의 (a)에서 보여지는 바와 같이, PM6:Y6 , PM6:L8-BO 및 $\text{PM6:L8-BO:PC}_{71}\text{BM}$ 기반 장치는 PM6 , Y6 및 L8-BO 의

밴드 갭으로 인해 적색 및 NIR 파장 영역에서 넓은 응답성 피크를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0092] 본 발명의 일 실시예에 따른 PM6:L8-B0:PC₇₁BM 시스템은 NIR 조명 하에서 가장 높은 신호 반응을 보였으며 광자 에너지가 증가함에 따라 가시광 영역의 반응도가 감소했다. 또한 약한 신호를 감지하는 능력을 테스트하기 위해 광 검출기의 핵심 성능 매개변수로 감지성(D^*)이 사용되었으며, 이는 수학식 3과 같이 계산될 수 있다.

수학식 3

[0093]
$$D^* = R(A\Delta f)^{1/2} / (<I_n^2>)^{1/2}$$

[0094] 여기서 R 는 응답성을 나타내고, A 는 장치의 활성 영역을 나타내며, Δf 는 스펙트럼 대역폭(측정 시스템에서는 1로 설정됨)을 나타내고, $(<I_n^2>)^{1/2}$ 는 잡음 전력 스펙트럼 밀도로 인한 암흑 잡음 전류를 나타낸다.

[0095] 도 27의 (b)에서 보여지는 바와 같이, 장치 A, B, C의 잡음 스펙트럼 밀도를 측정하여 D^* 를 얻을 수 있다. 잡음 전류는 -2V에서 FFT(고속 푸리에 변환) 신호 분석기를 사용하여 측정되었다. 이때, 장치 A, B 및 C를 어두운 차폐 상자에 배치하여 측정에 영향을 미칠 수 있는 외부 간섭을 최소화했다. 장치 C가 장치 A 및 장치 B에 비해 약간 낮은 잡음 스펙트럼 밀도를 나타냈다. 장치 면적, 측정된 응답성 및 잡음 스펙트럼 밀도를 고려하면, 800nm에서 장치 C의 측정된 D^* 값은 3.94×10^{11} Jones로 계산되었으며, 이는 장치 A의 2.57×10^{11} Jones 및 장치 B의 3.36×10^{11} Jones 값보다 높다(도 27의 (c) 참조).

[0096] 풀러렌 기반 PC₇₁BM은 낮은 전하 재결합 속도에 기여하여 광활성 필름에서 안정적인 결정성과 높은 패킹 밀도를 제공하여 낮은 다크 노이즈 전류와 높은 D^* 특성을 제공하는 것을 알 수 있다.

[0097] 결과적으로 장치 C에서 PC₇₁BM을 포함하는 혼합 필름은 최적의 형태학적 안정성으로 인해 약한 광 신호를 감지하는 능력을 향상시키는데 중요하여 다른 바이너리 필름에 비해 전하 생성 효율이 향상되었다.

[0098] 이론적인 D^* 값은 수학식 4를 이용하여 계산될 수 있다.

수학식 4

[0099]
$$D^* = R(A)^{1/2} / (2qI_{dark})^{1/2}$$

[0100] 계산된 D^* 값은 측정된 D^* 값과 유사한 경향을 보였다. 측정된 값과 계산된 값의 차이는 시스템 배경 잡음을 줄임으로써 보다 민감한 광 검출을 달성할 수 있음을 시사한다.

[0101] 또한, 장치 C는 계산된 D^* 값이 9.52×10^{12} Jones로 가장 높게 계산되었다.

[0102] 도 27의 (d)는 장치 A, B, C에 대한 광전류 및 그에 따른 응답성 특성이 도시되어 있고, 도 27의 (e)는 광전 모드에서 광유도된 J-V 특성이 도시되어 있다.

[0103] 광전류는 광범위한 광전력 밀도($3.8 \times 10^{-8} \sim 5.5 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$)에 걸쳐 선형적으로 증가했으며, 이는 장치가 광전 모드에서 뛰어난 선형성을 가짐을 나타낸다. 이는 수학식 5와 같이 거동제곱 법칙을 사용하여 설명될 수 있다.

수학식 5

$$I_{ph} = BP^{\alpha}$$

[0104]

[0105] 여기서, B는 상수이며, P는 광전력 밀도(optical power density)를 나타내고, α 는 피팅 매개변수를 나타낸다. 장치 A, B, C의 α 는 0.99, 1.00, 1.00로 설정될 수 있다.

[0106] 또한, 저조도 광전력 밀도를 포함한 광범위한 측정에서 광전류가 포화되지 않았으며, 이는 두 전극의 캐리어 수집이 유기 광 검출기의 광 생성 캐리어에 의해 효과적으로 수행되었음을 의미한다. 유기 광 검출기의 높은 수준의 선형 응답으로 인해 응답성 값은 다양한 조명 전력 밀도에서 일정하게 유지되었다. 선형 동작 범위는 광전류와 입사 광전력 밀도 간의 선형 관계를 나타내는 대표적인 성능 매개변수로 수학식 6과 같이 나타낼 수 있다.

수학식 6

$$20 \log\left(\frac{I_{max}}{I_{min}}\right)$$

[0107]

[0108] 여기서, I_{max} 및 I_{min} 은 각각 최고 및 최저 광전력에서 측정된 광전류를 나타낸다. 장치 C의 LDR은 124.11dB로 계산되었으며, 이는 Device A의 122.58dB, Device B의 123.9dB보다 약간 높다.

[0109] 또한, 1 mW/cm^2 의 전력 밀도에서 장치 C의 응답성 값은 0.57 A/W 이며, 장치 A의 0.40 A/W 및 장치 B의 0.51 A/W 보다 높다. Y6보다 전하 수송 특성과 엑시톤 수명 특성이 더 나은 L8-B0을 사용함에 따라 응답성은 향상되었으며, 바이너리 필름과 비교하여 전하-생성 능력을 향상시키는 3차원 시스템을 통해 최적화되었다. 결과적으로 3개 물질로 구성된 복합체를 통해 뛰어난 감광성 및 NIR 조명 하의 D^* 로 인해 고품질의 IR 이미징과 같은 특성 응용 분야에서의 활용이 가능하다.

[0110] 638 nm LD 조명 하에서 장치 A, B 및 C의 어둡고 광유도된 J-V 특성은 도 28과 같이 광범위한 광전력 밀도($3.3 \times 10^{-8} \sim 7.5 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$)에 걸쳐 측정되었다. 세 가지 서로 다른 장치의 광전류 및 결과적인 응답 특성은 광전지 모드에서 적색광을 사용하여 측정되었다. 응답성 값의 차이는 808 nm NIR 조명과 비교하여 미미했다. 세 가지 복합체 필름에 일반적으로 사용되는 PM6 분자는 적색광 조명 하에서 효율적인 광자 흡수를 유도하였다.

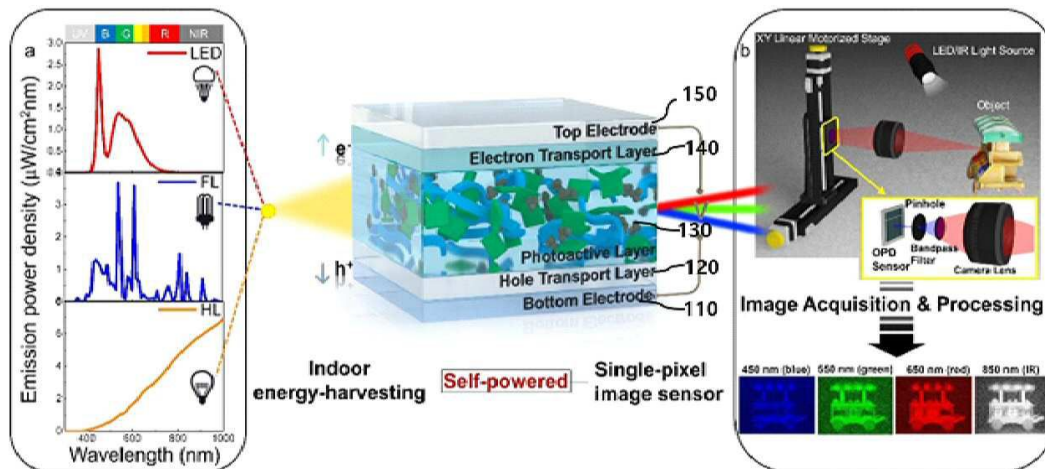
[0111] 도 29 및 도 30에서 보여지는 바와 같이, 808 nm LD 조명 하에서 장치 A, B 및 C의 광 검출 특성 차이는 단일 기관의 세 장치의 평균값과 세 기관의 샘플에 대한 배치 간 재현성에서 관찰되었다. 단일 기관에서 장치 C의 평균 LDR 및 응답성은 124.10dB(장치 A: 119.29dB, 장치 B: 123.46dB) 및 0.52 A/W (장치 A: 0.45 A/W , 장치 B: 0.50 A/W)였다. 장치 C의 최대 LDR 및 응답성은 각각 124.24dB(Device A: 122.87dB, Device B: 124.11dB) 및 0.56 A/W (Device A: 0.50 A/W , Device B: 0.52)였다. 세가지 배치에서 장치 C의 평균 LDR 및 응답성 값은 각각 128.58dB(장치 A: 119.71dB, 장치 B: 128.64) 및 0.46 A/W (장치 A: 0.41 , 장치 B: 0.43)이고, 장치 C의 최대 LDR 및 응답성은 각각 133.78dB(Device A: 122.87dB, Device B: 133.59) 및 0.56 A/W (Device A: 0.50 , Device B: 0.53)였다. 장치 C의 최대 LDR 값은 상용 Si 광검출기의 값과 비슷했다. 또한 낮은 광전력 밀도에서 높은 감광성을 나타내는 장치 C는 낮은 조도에서도 이미지 센서와 같은 광전자 응용 분야에 성공적으로 사용될 수 있다.

[0112] 도 31은 장치 C의 동적 동작 평가를 나타낸 결과이며, 광원으로 808nm LD, 함수 발생기, 저잡음 전류 전치 증폭기 및 잡음 증폭기로 구성된 광전 대역폭 시스템을 사용하여 동적 동작을 테스트했다. 컷오프 주파수는 $10 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ 의 주파수 범위를 갖는 LD의 펄스 광을 사용하여 컴퓨터(Lab view)를 사용하여 관찰하였다. 3가지 복합체를 포함하는 포토다이오드의 3dB 주파수는 약 40 kHz 로 다른 최신 광검출기와 경쟁할 수 있는 수준이다. 또한, 오실로스코프를 사용하여 10 kHz 의 변조 주파수에서 광전환 동작을 기록했다. 상승 및 하강 시간은 각각 $10 \mu\text{s}$ 및 $4 \mu\text{s}$ 로 추정되었으며 이는 다른 광 검출기 보다 우수하다.

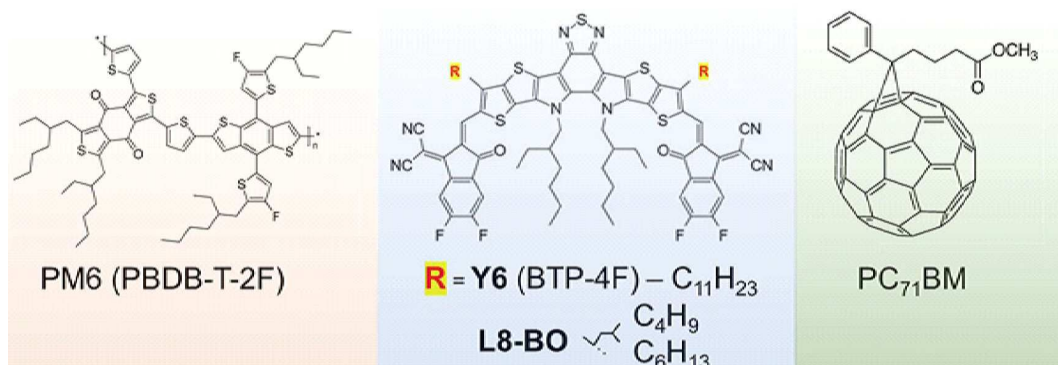
- [0113] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 PM6:L8-B0:PC₇₁BM 복합체 구조를 포함하는 장치는 광전자 응용 분야에 적합한 것을 알 수 있다. 측정의 안정성을 유지하기 위해 각 단계 지점 사이에 0.1초의 대기 시간을 두었으며, 결과의 정확성을 더욱 향상시키기 위해 각 단일 픽셀 위치에서 3개의 이미지를 포획하고 조명 변화를 설명하기 위해 컨딕턴스를 평균하여 더 명확하고 자세한 시각화를 획득했다.
- [0114] RGB 채널에 대한 시각화 결과를 분석한 결과, 빨간색과 녹색 채널의 성능은 비슷했으며, 빨간색 채널이 약간 더 좋은 성능을 보였으며, 파란색 채널이 그 뒤를 이었습니다. 하지만 밝기 대비가 낮아 디테일을 인지하기 어려운 문제가 발생했다. 따라서 이 문제를 해결하기 위해 밝기 분포와 대비를 증폭시키기 위해 히스토그램 등화를 사용하였다. 또한, RGB 영상 전체가 아닌 각 채널별로 히스토그램 평활화를 수행하여 채널 간의 밝기 평형이 왜곡되지 않도록 하였다.
- [0115] 그 결과, 통합된 RGB 이미지의 세부 추출 및 밝기 대비가 눈에 띄게 개선되었으며, 전반적인 색상 톤도 개선되었다. 또한 IR 이미지 결과를 평가한 결과 NIR 스펙트럼에서 이미지 센서의 감도가 더 높아 RGB 채널에 비해 질적으로 우월한 것으로 나타났다. R, G, B 및 IR 채널에 대한 비교 결과는 그림 27의 (f) 내지 (h)에 도시되어 있다.
- [0116] 도 32은 원래 밝기의 절반으로 실험한 결과이며, 실내 저조도 영상에서는 센서의 기능이 만족스러운 정도로 물체 검출이 가능했으나, 광량 감소로 인해 색상 표현의 정확도가 다소 떨어졌다.
- [0117] 자가 발전형 다중 스펙트럼 이미지 센서의 주변 안정성을 조사하였으며, 광전지-광 검출기 특성의 안정성을 평가하기 위해 $25.0 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 의 제어된 온도에서 주변 공기 조건에서 특정 시간 동안 세 가지 서로 다른 장치를 유지하여 여러 정규화된 매개변수의 반복 측정을 수행했다. 도 33의 (a) 내지 (d) 에서 볼 수 있듯이 Y6 기반 장치 A의 성능은 1800시간 동안 73% 이상의 P_{out} , 2.8%의 V_{oc} 손실, 13.8%의 J_{sc} 손실, 12.4%의 FF 손실을 유지하여 다른 장치 보다 낮았다. 장치 B에서 L8-B0는 중앙 코어에 4개의 알킬 사슬과 2개의 페닐 고리가 존재하기 때문에 더욱 견고하고 평면 구조를 가졌다. 구조의 강성은 측체의 움직임을 최소화하고 효율적인 전하 이동에 필요한 최적의 분자간 상호 작용을 유지하는 데 도움이 되었다. 더욱이, 이러한 강성은 분자가 구조적 변화나 분자 재배향을 겪을 가능성을 감소시켜 장치 안정성을 증가시킬 수 있다. 또한 장치 C의 안정성 특성(P_{out} 90.1% 이상, V_{oc} 손실 1.1%, J_{sc} 손실 4.7%, FF 손실 4.5%)이 장치 B보다 높았다. 소량의 PC⁷¹BM 분자를 첨가하면 도너와 엑셉터 재료의 혼화성으로 인해 계면 접촉이 향상되고 장치 안정성이 높아져 시간이 지남에 따라 전하 캐리어 재결합 및 분해 가능성을 줄일 수 있다. 유연한 광 전지의 굽힘 특성(1000사이클 이상)은 다성분 혼합 구조로 인해 장치 C에서 탁월했으며, 이는 기계적 응력으로 인해 벗겨지거나 균열이 발생하지 않으며, 도너와 엑셉터 인터페이스 사이의 계면 접착력을 향상시켜 더 강하고 안정적인 광활성 구조를 생성할 수 있다. 도 33의 (f) 및 (g)에 표시된 것처럼 장치 A, B 및 C의 광 검출 특성, 응답성 및 LDR의 주변 안정성도 1000시간 동안 관찰되었다. 예상대로 Y6 기반 장치 A는 L8-B0 분자를 사용하는 다른 장치에 비해 가장 낮은 안정성 성능을 나타냈다. L8-B0는 또한 견고한 구조로 인해 분자 구조의 변화를 줄여 더 나은 광 검출기 안정성을 유도할 수 있으며, 이로 인해 이웃 분자 간의 상호 작용과 효율적인 전하 수송 특성을 유지할 수 있다. PC₇₁BM 분자의 첨가는 충분히 혼합된 D:A 분자의 증가로 계면 특성을 향상시켜 장치 안정성을 최적화했다.
- [0119] 이제까지 본 발명에 대하여 그 실시 예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시 예들은 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.

도면

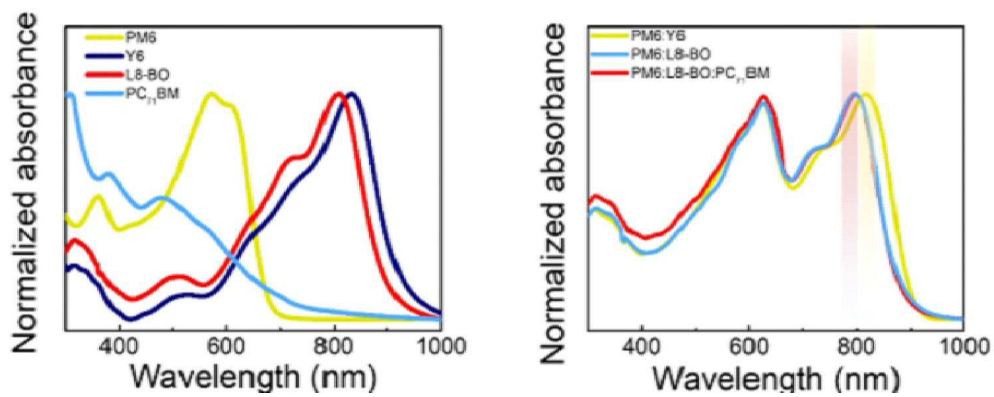
도면1



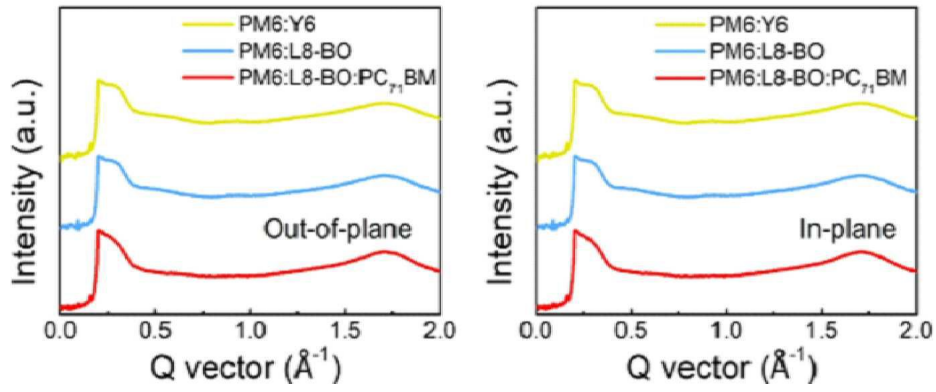
도면2



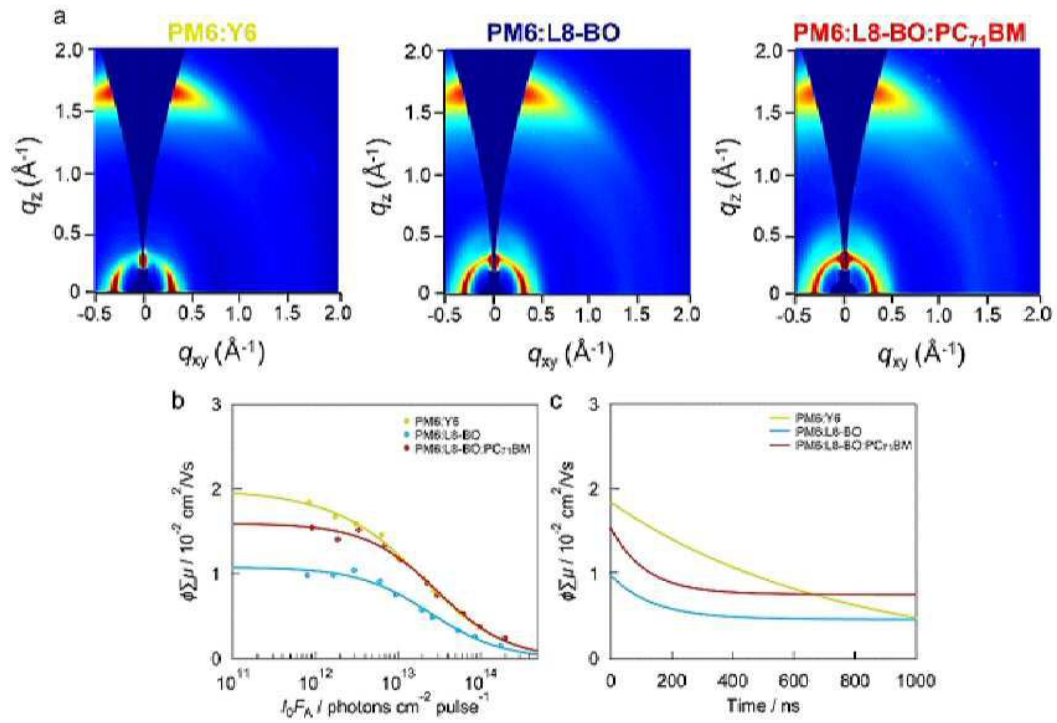
도면3



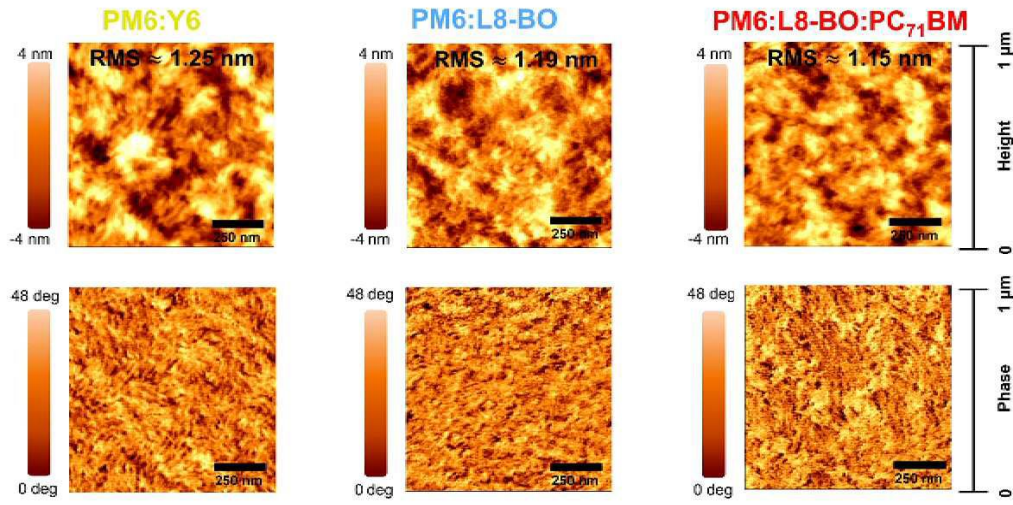
도면4



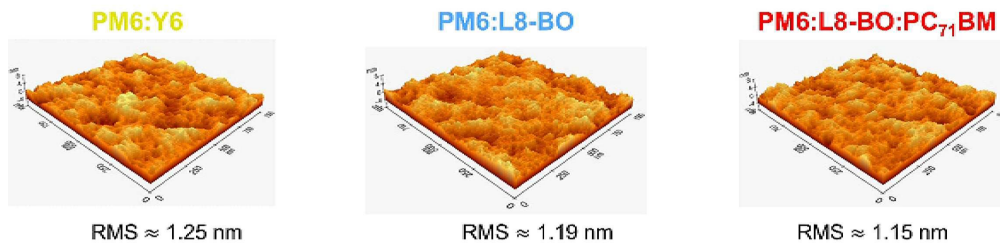
도면5



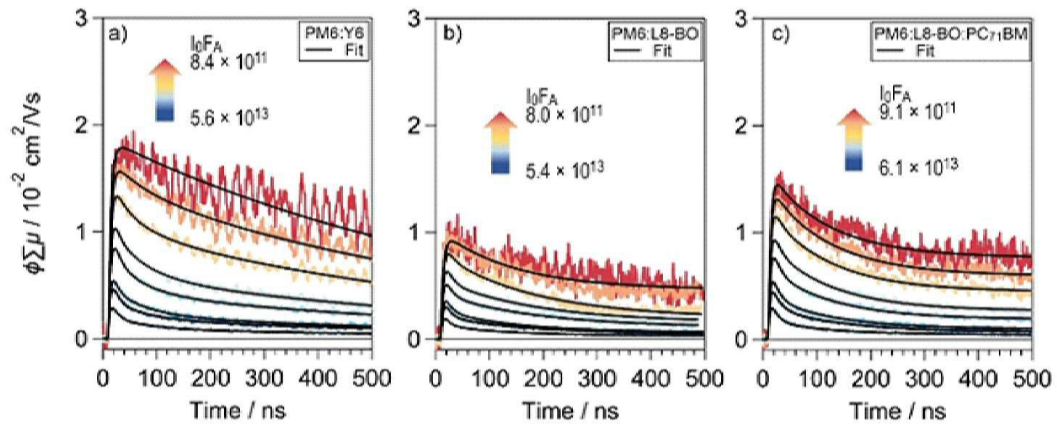
도면6



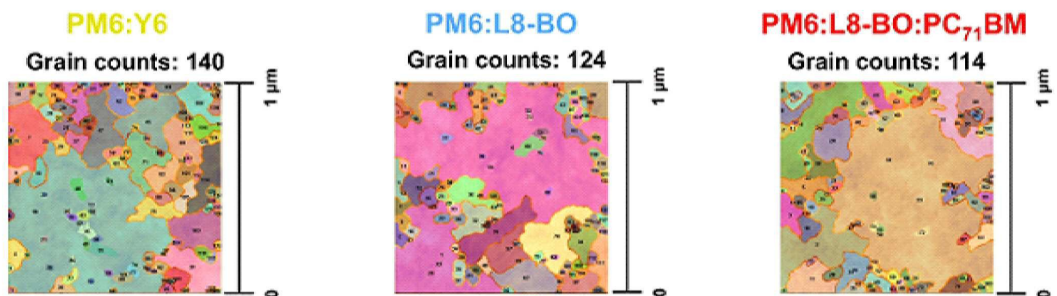
도면7



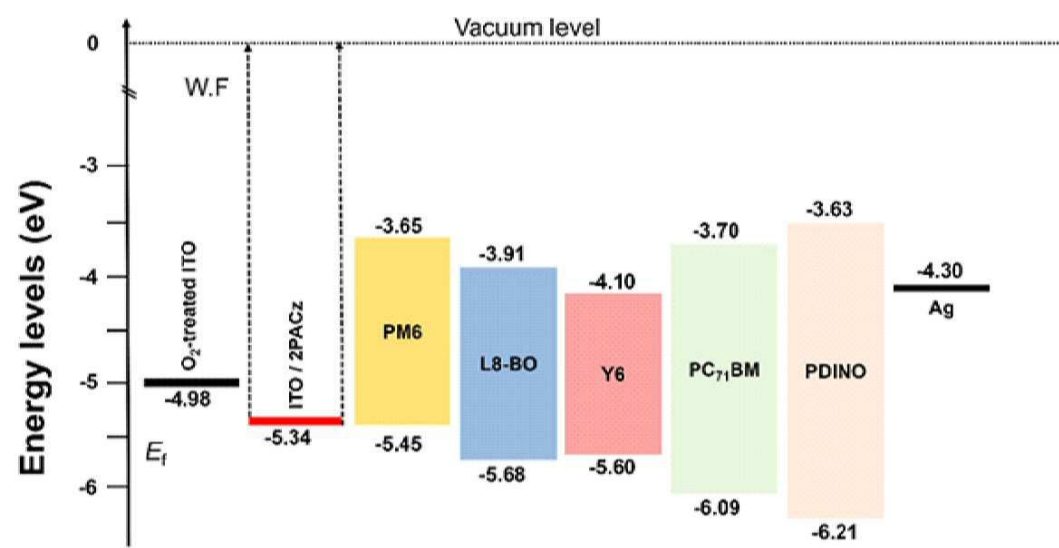
도면8



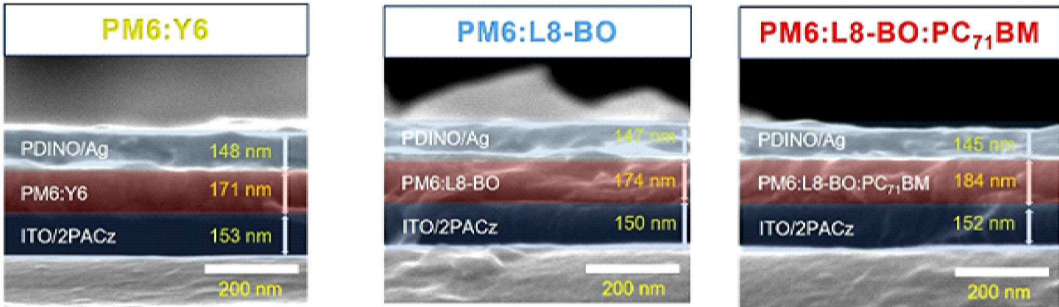
도면9



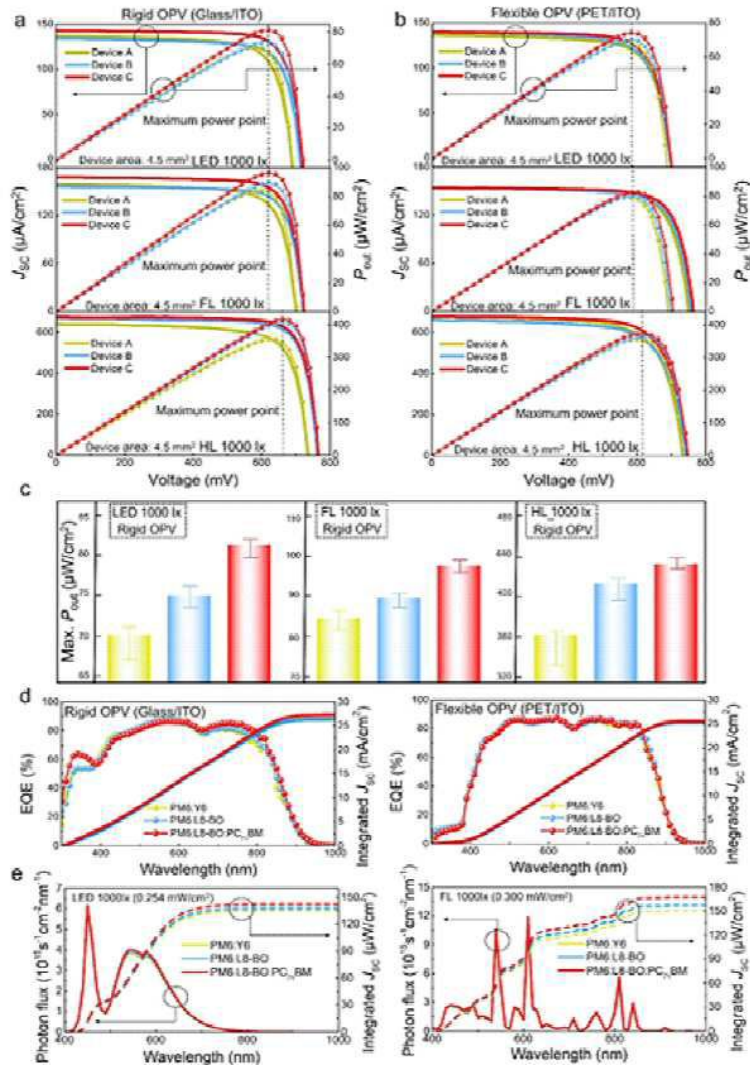
도면10



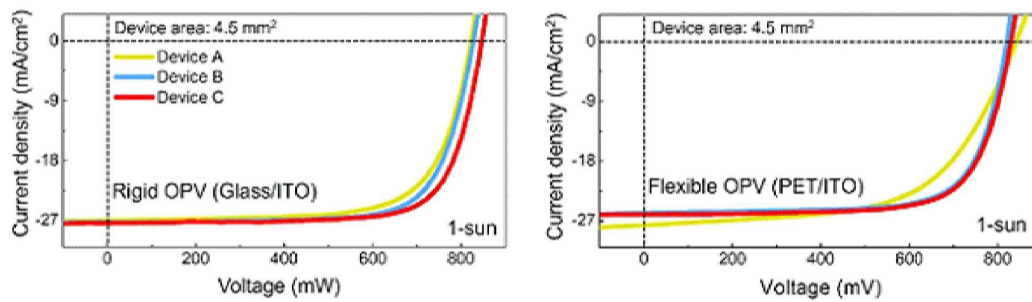
도면11



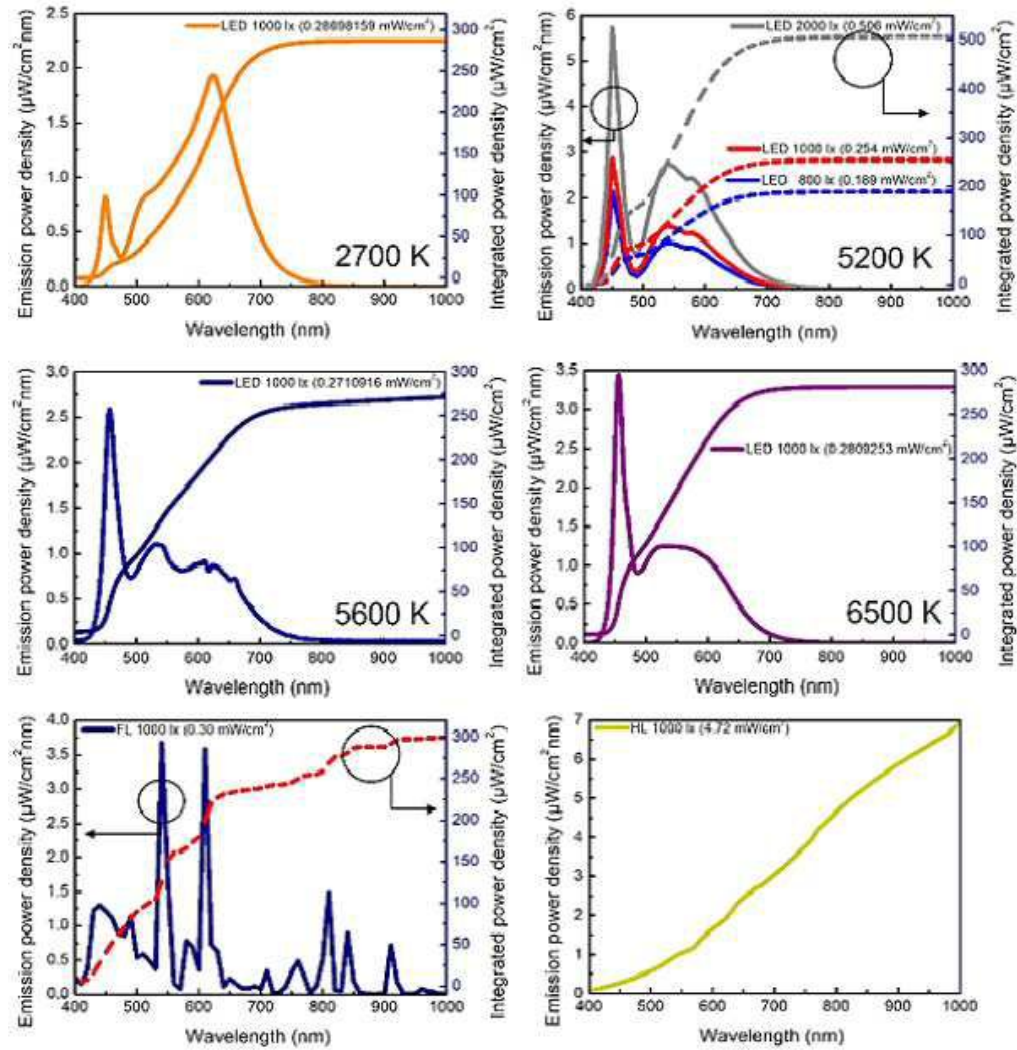
도면12



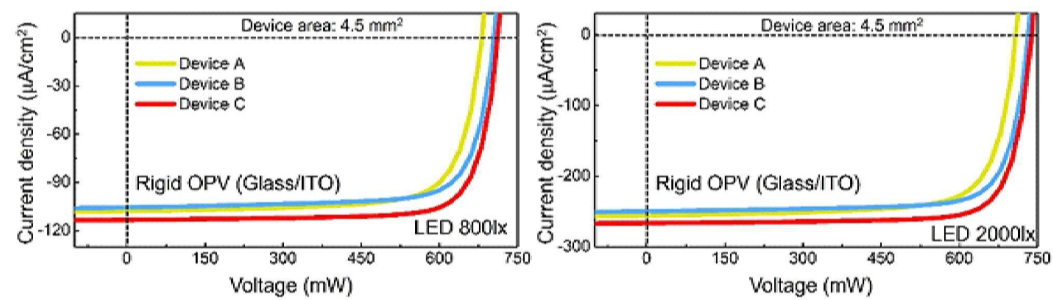
도면13



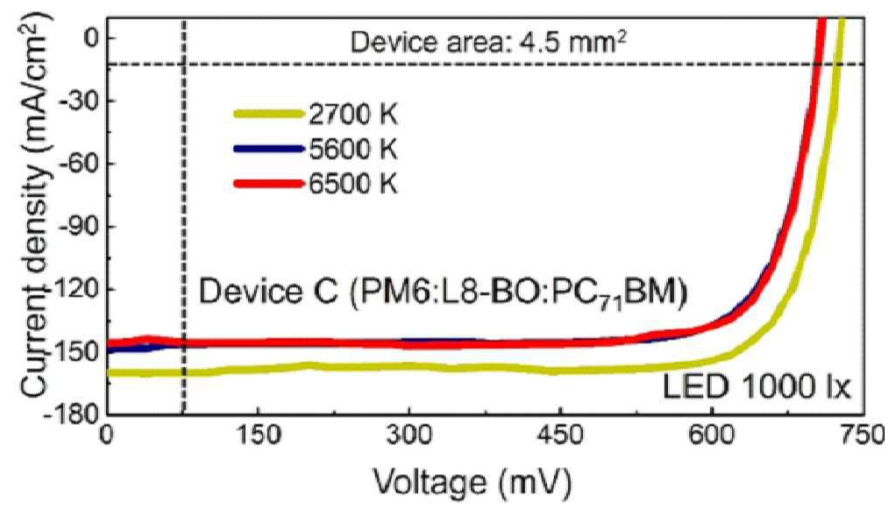
도면14



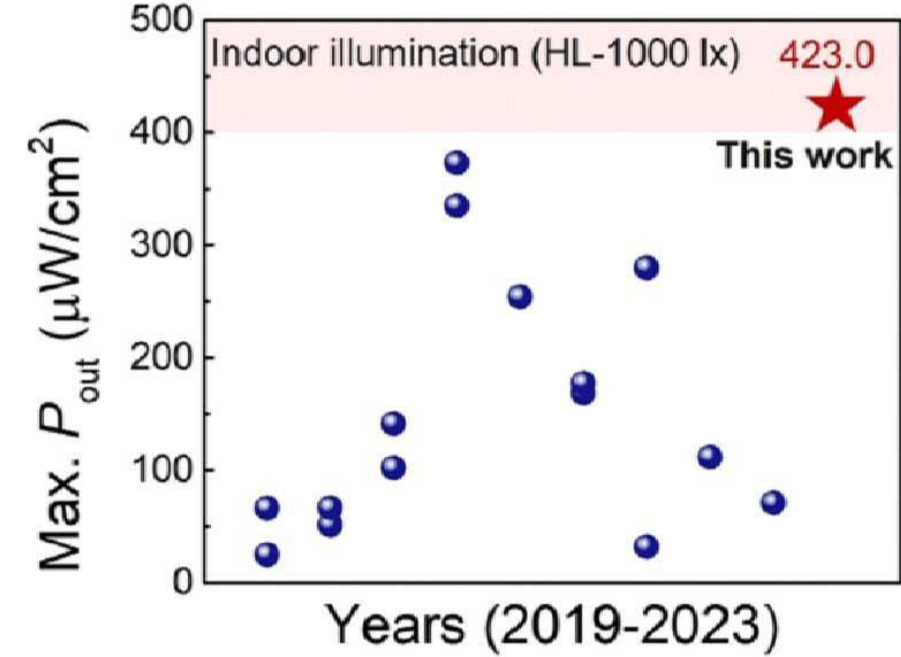
도면15



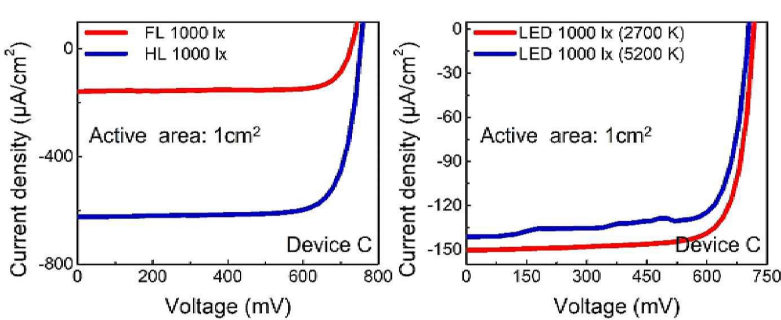
도면16



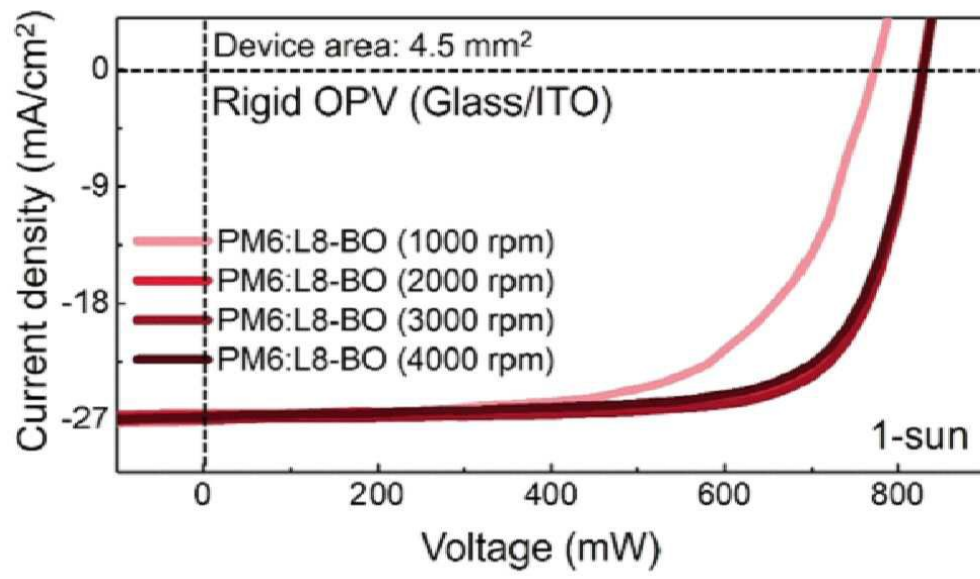
도면17



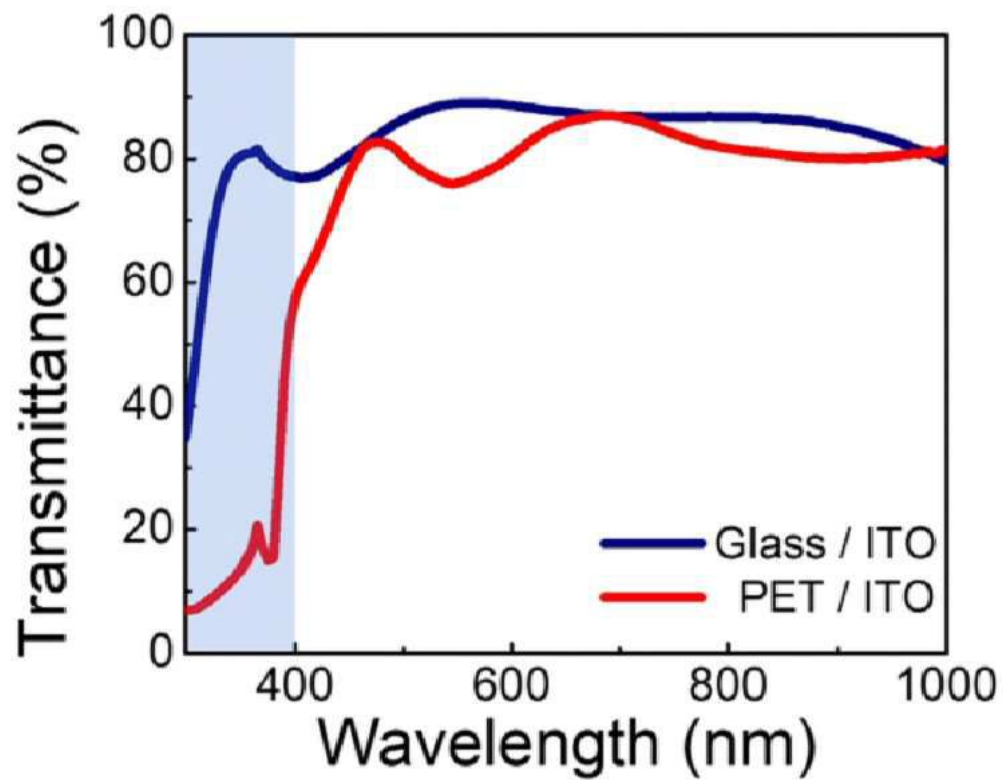
도면18



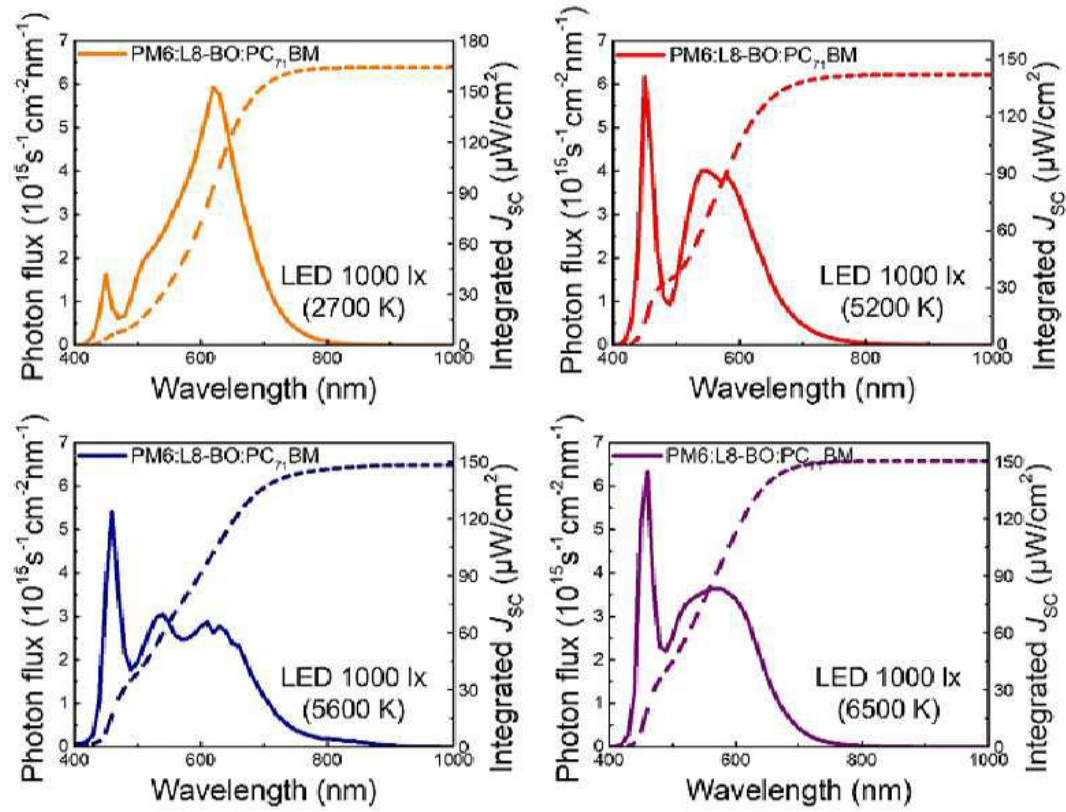
도면19



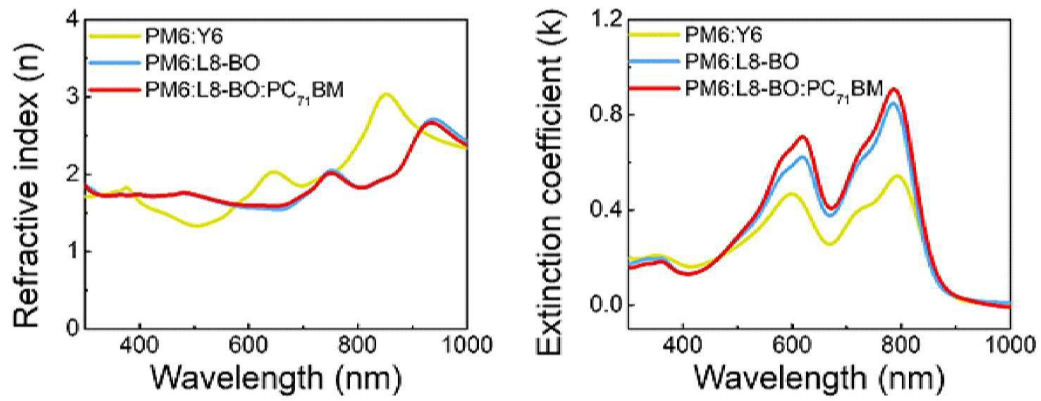
도면20



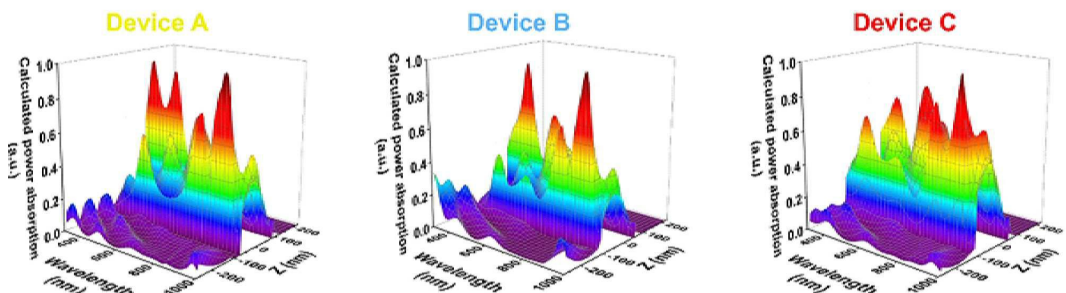
도면21



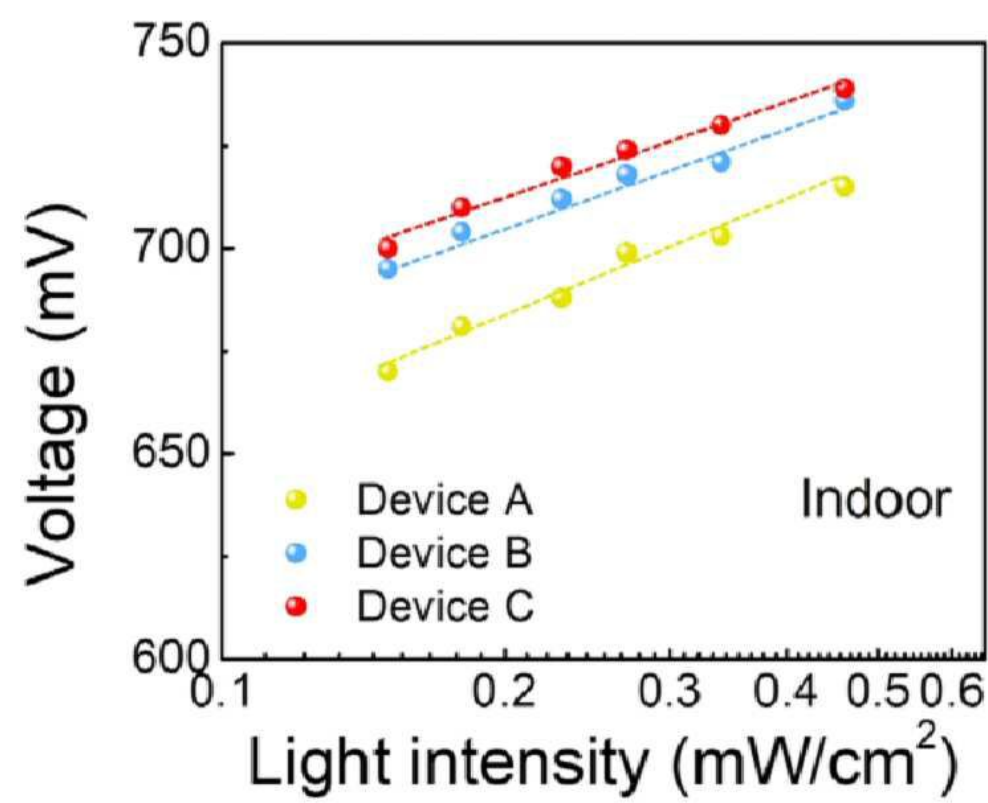
도면22



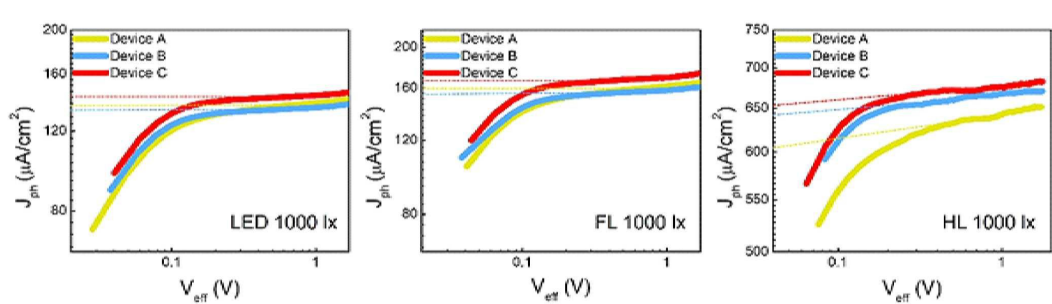
도면23



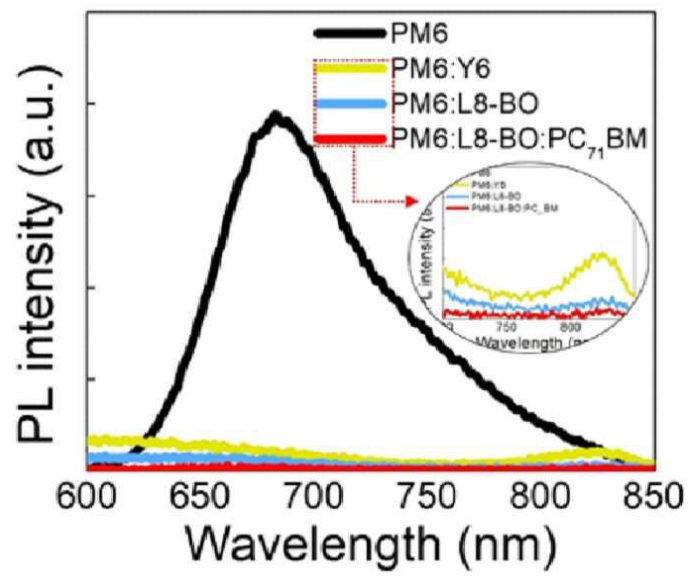
도면24



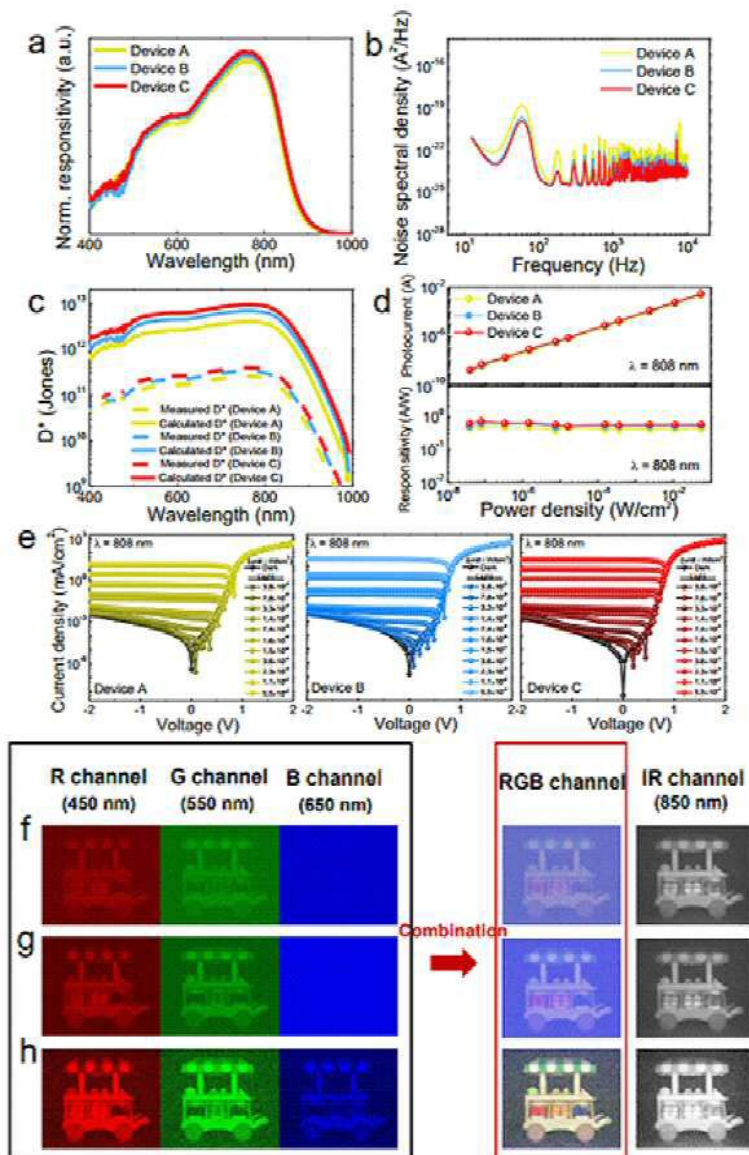
도면25



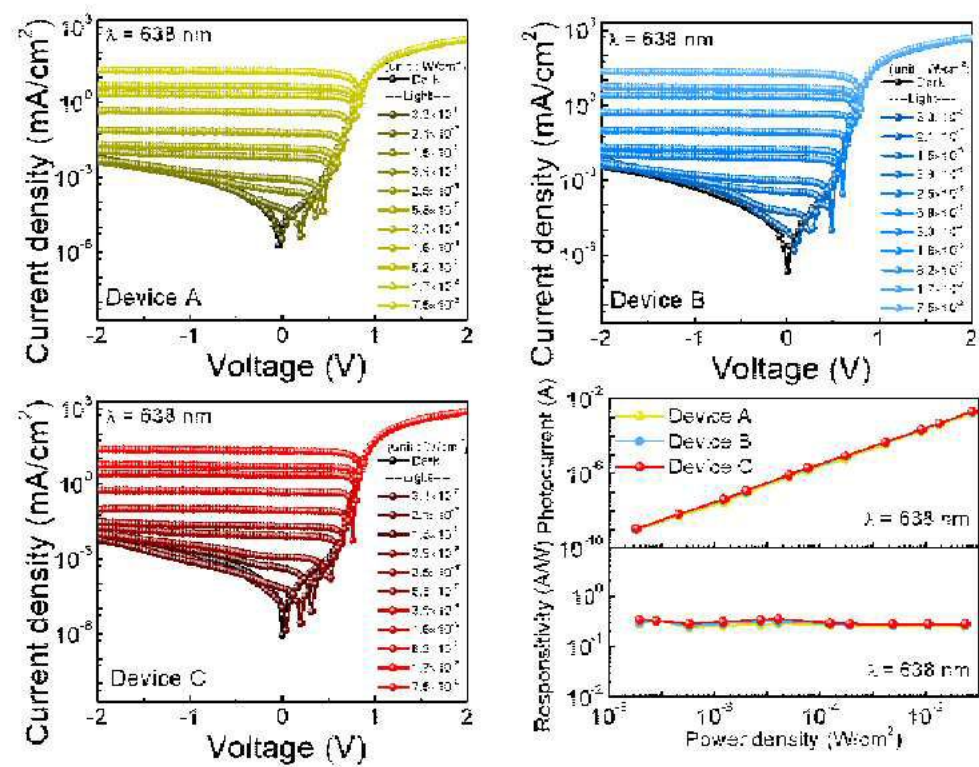
도면26



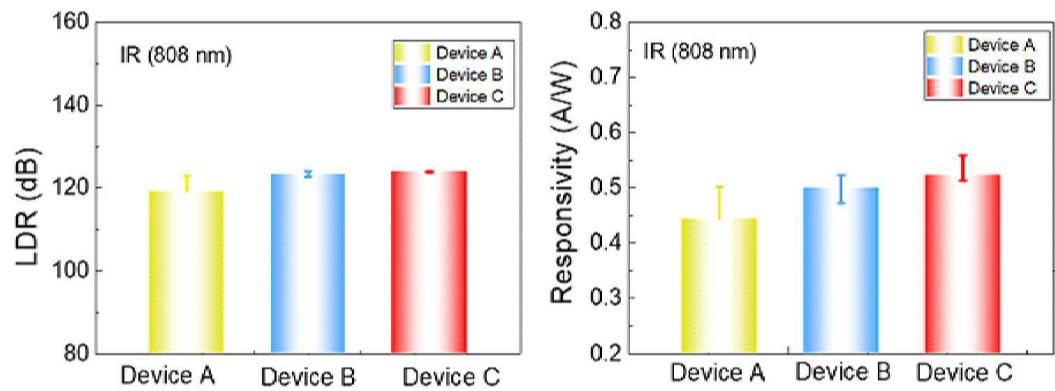
도면27



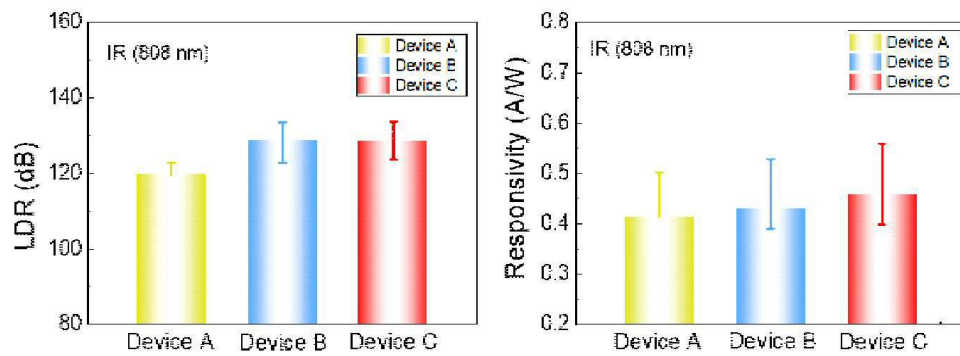
도면28



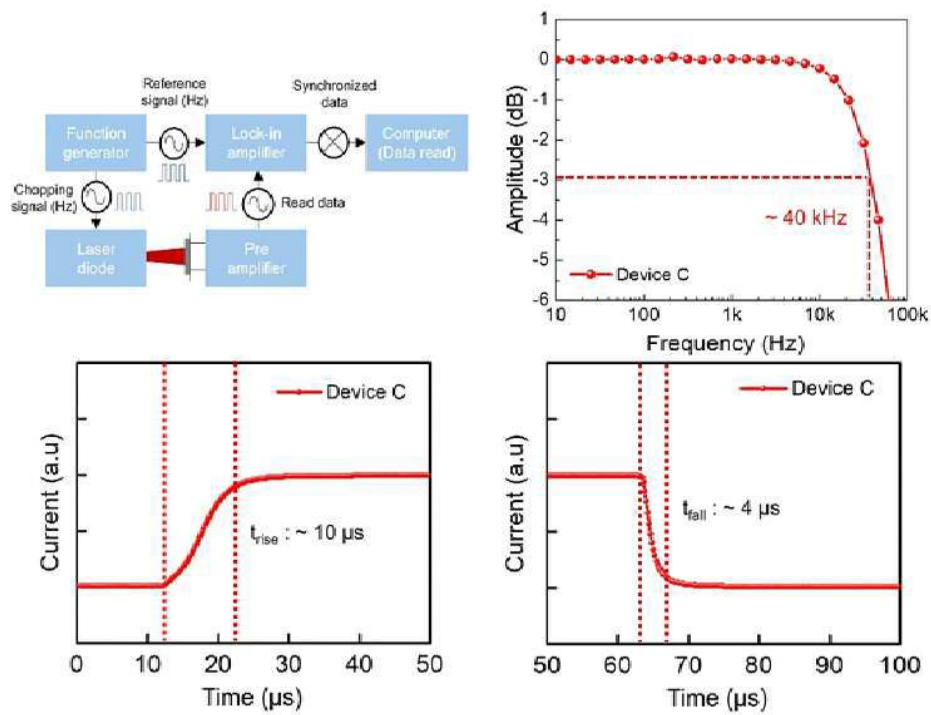
도면29



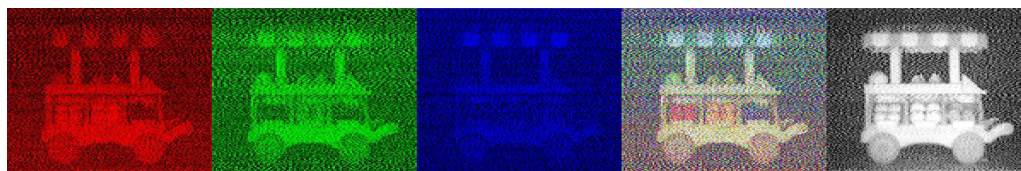
도면30



도면31



도면32



도면33

