



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월10일

(11) 등록번호 10-1536017

(24) 등록일자 2015년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/42 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7003745

(22) 출원일자(국제) 2008년07월16일

심사청구일자 2013년06월07일

(85) 번역출제출일자 2010년02월19일

(65) 공개번호 10-2010-0057618

(43) 공개일자 2010년05월31일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/070208

(87) 국제공개번호 WO 2009/012324

국제공개일자 2009년01월22일

(30) 우선권주장

11/880,210 2007년07월19일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002523904 A

KR1020060064570 A

(73) 특허권자

더 리젠츠 오브 더 유니버시티 오브 미시간

미국 48109 미시간주 앤 아버 세컨드 플로어 휴론  
파크웨이 1600 오피스 오브 테크놀로지 트랜스퍼

더 트러스티즈 오브 프린스턴 유니버시티

미합중국 08544 뉴저지주 프린스턴 더 트러스티즈  
오브 프린스턴 유니버시티

(72) 발명자

양 판

미국 캘리포니아주 95054 산타 클라라 아파트먼트  
213 맨션 코트 500

포레스트 스테판 알.

미국 미시간주 48104 앤 아버 록 크릭 코트 336

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 12 항

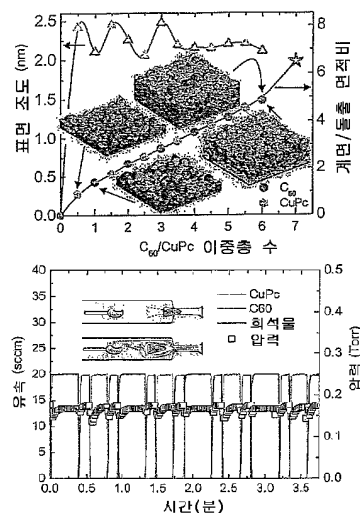
심사관 : 유창훈

(54) 발명의 명칭 모든 유기 나노결정질 망상체를 사용하는 효율적인 태양 전지

(57) 요약

본 발명은 광전자 디바이스 및 감광성 광전자 디바이스의 제조 방법에 관한 것으로서, 그 방법은 제1 전극 상에 제1 유기 반도체 물질을 증착시켜 연속 제1 층을 형성하는 단계; 제1 층 상에 제2 유기 반도체 물질 층을 증착시켜 불연속 제2 층을 형성하며, 제1 층의 부분이 노출된 상태로 남아 있는 단계; 및 제2 층 상에 제1 유기 반도체 물질을 증착시켜 불연속 제3 층을 형성하며, 제2 층의 적어도 일부가 노출된 상태로 남아 있는 단계를 포함한다. 제1 및 제2 유기 반도체 물질의 증착은 제2 유기 물질의 최종 층이 첨가되어 연속 층을 형성할 때까지 수회 교대한다. 제2 전극은 최종 층 상에 증착시킨다. 제1 전극 및 제2 전극 중 하나는 투명하고, 제1 유기 반도체 물질은 다른 물질 유형의 하나 이상의 물질인 제2 유기 반도체 물질에 대하여 하나 이상의 공여체 유형 물질 또는 하나 이상의 수용체 유형 물질이다.

대표도



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

감광성 광전자 디바이스의 제조 방법으로서,

제1 전극 상에 제1 유기 반도체 물질을 증착시켜 제1 연속 층을 형성하는 단계;

제1 연속 층 상에 제1 및 제2 유기 반도체 물질의 교대 층을 증착시키는 단계로서, 교대 층의 각 층은 교대 층의 임의의 제공된 층이 아래에 있는 층을 완전하게 덮지 못하도록 불연속적인 것인 단계;

교대 층 상에 제2 유기 반도체 물질을 증착시켜 제2 연속 층을 형성하는 단계; 및

제2 연속 층 상에 제2 전극을 증착시키는 단계

를 포함하고,

제1 전극 및 제2 전극 중 하나는 투명하며,

제1 유기 반도체 물질은 제2 유기 반도체 물질에 대하여 하나 이상의 공여체(donor) 유형 물질 또는 하나 이상의 수용체(acceptor) 유형 물질이며,

상기 제2 유기 반도체 물질은 다른 물질 유형의 하나 이상의 물질이고,

교대 층은 나노결정질 망상체를 형성하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 유기 반도체 물질은 구리 프탈로시아닌이고 상기 제2 유기 반도체 물질은 C<sub>60</sub>인 것인 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 및 제2 유기 반도체 물질 각각은 유기 기상 증착(organic vapor phase deposition)을 통해 증착되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제2 연속 층과 상기 제2 전극 사이에 여기자(exiton) 차단 층을 증착시키는 단계를 추가로 포함하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 연속 층, 교대 층, 및 제2 연속 층은 제1 유기 광활성 영역의 일부이고, 상기 감광성 광전자 디바이스의 제조 방법은 상기 제1 유기 광활성 영역과 상기 제2 전극 사이에 제2 유기 광활성 영역을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 연속 층 상에 상기 교대 층을 증착시키기 전에, 상기 제1 연속 층 상에 추가의 제1 유기 반도체 물질을 증착시키는 단계를 추가로 포함하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 7

감광성 광전자 디바이스로서,

제1 전극 및 제2 전극; 및

제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 제1 유기 광활성 층

을 포함하고, 제1 전극 및 제2 전극 중 하나 이상은 투명하며,

제1 유기 광활성 층은

제1 유기 반도체 물질을 포함하는 제1 연속 층;

제1 연속 층 상에 배치된 제1 유기 반도체 물질 및 제2 유기 반도체 물질의 교대 층으로서, 상기 교대 층은 교대 층의 임의의 제공된 층이 아래에 있는 층을 완전하게 덮지 못하도록 불연속적인 것인 교대 층; 및

교대 층 상에 배치된 제2 유기 반도체 물질으로 포함하는 제2 연속 층

을 포함하며,

제1 유기 반도체 물질은 제2 유기 반도체 물질에 대하여 하나 이상의 공여체 유형 물질 또는 하나 이상의 수용체 유형 물질이며,

상기 제2 유기 반도체 물질은 다른 물질 유형의 하나 이상의 물질이고,

교대 층은 나노결정질 망상체를 형성하는 것인 감광성 광전자 디바이스.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 제1 유기 반도체 물질은 구리 프탈로시아닌이고 상기 제2 유기 반도체 물질은 C<sub>60</sub>인 감광성 광전자 디바이스.

#### 청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 제1 및 제2 유기 반도체 물질 각각은 유기 기상 증착을 통해 증착되는 것인 감광성 광전자 디바이스.

#### 청구항 10

제7항에 있어서, 상기 제2 연속 층과 상기 제2 전극 사이에 증착된 여기자 차단 층을 추가로 포함하는 감광성 광전자 디바이스.

#### 청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 제1 유기 광활성 층과 상기 제2 전극 사이에 제2 유기 광활성 층을 추가로 포함하는 감광성 광전자 디바이스.

#### 청구항 12

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 제1 연속 층은 상기 제1 연속 층 상에 상기 교대 층을 증착시키기 전에 상기 제1 연속 층 상에 증착된 추가의 제1 유기 반도체 물질을 추가로 포함하는 것인 감광성 광전자 디바이스.

#### 청구항 13

삭제

#### 청구항 14

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 미국 정부의 권리

[0002] 본 발명은 미국 에너지부의 국립 재생 에너지 연구소가 서명한 계약 번호 제339-4012호 하의 미국 정부의 지원으로 이루어졌다. 미국 정부는 본 발명에 일정한 권리를 갖는다.

[0003] 공동 연구 협약

[0004] 청구된 본 발명은 공동 산학 연구 협약에 따라 하기 당사자 중 하나 이상에 의해, 및/또는 하기 당사자 중 하나 이상을 위해, 및/또는 하기 당사자 중 하나 이상과 연계에 의해 이루어졌다: 프린스턴 유니버시티, 더 유니버시티 오브 서던 캘리포니아 및 글로벌 포토닉 에너지 코퍼레이션. 이 협약은 청구한 발명이 만들어진 당일 및 그 전일부터 유효하고, 청구된 발명은 상기 협약의 범주에서 수행된 활동 결과로서 이루어진 것이다.

[0005] **관련 출원**

[0006] 본 출원은 미국 번호 제11/561,448호(2006년 11월 20일 출원)의 일부계속출원이고, 미국 번호 제11/483,641(2006년 7월 11일 출원)의 일부계속출원이며, 이들의 개시 내용은 본원에 참고인용된다.

[0007] **발명의 분야**

[0008] 본 발명은 일반적으로 유기 감광성 광전자 디바이스에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 활성 영역에서 모든 유기 나노결정질 망상체를 갖는 유기 감광성 광전자 디바이스에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0009] 광전자 디바이스는 전자기 방사선(electromagnetic radiation)을 전자적으로 생성 또는 검출하거나 또는 주위 전자기 방사선으로부터 전기를 생성시키는 물질의 광학적 및 전자적 특성에 의존한다.

[0010] 감광성 광전자 디바이스는 전자기 방사선을 전기 신호 또는 전기로 전환시킨다. 광전지("PV"; photovoltaic) 디바이스로도 지칭되는 태양 전지는 구체적으로는 전력을 생성시키는데 사용되는 감광성 광전자 디바이스의 유형이다. 광전도체 전지(photoconductor cell)는 흡광된 광으로 인한 변화를 검출하기 위한 디바이스의 저항을 모니터링하는 신호 검출 회로와 함께 사용되는 감광성 광전자 디바이스의 유형이다. 인가된 바이어스 전압을 수용할 수 있는 광검출기(photodetector)는, 광검출기가 전자기 방사선에 노출될 때 생성되는 전류를 측정하는 전류 검출 회로와 함께 사용되는 감광성 광전자 디바이스의 유형이다.

[0011] 이러한 3가지 부류의 감광성 광전자 디바이스는 하기 정의되는 정류 접합부(rectifying junction)가 존재하는지, 그리고 또한 그 디바이스가 바이어스 또는 바이어스 전압으로도 공지되어 있는 외부 인가 전압에 의해 작동되는지 여부에 따라 구별될 수 있다. 광전도체 전지는 정류 접합부를 갖지 않으며, 통상 바이어스에 의해 작동된다. PV 디바이스는 하나 이상의 정류 접합부를 가지며, 바이어스 없이 작동된다. PV 디바이스 유형의 광검출기는 하나 이상의 정류 접합부를 갖고, 항상 그렇지는 않지만 일반적으로 바이어스에 의해 작동된다.

[0012] 본원에 사용된 용어 "정류"는 특히 계면이 비대칭적인 전도 특성을 갖는다는 것, 즉 계면이 바람직하게는 한 방향으로의 전자 전하 수송을 지원한다는 것을 의미한다. 용어 "반도체"는 전하 캐리어가 열 또는 전자기 여기에 의해 유도될 경우 전기를 전도할 수 있는 물질을 의미한다. 용어 "광전도성"은 일반적으로 전자기 방사 에너지가 흡수되고 이에 의해 전하 캐리어의 여기 에너지로 전환됨으로써 캐리어가 물질 내 전하를 전도(즉, 수송)할 수 있는 과정에 관한 것이다. 용어 "광전도성 물질"은 전하 캐리어를 생성시키기 위해 전자기 방사선을 흡수하는 특성에 사용되는 반도체 물질을 지칭한다. 본원에 사용된 바와 같이, "상부"란 기관으로부터 가장 멀리 떨어진 곳을 의미하는 반면, "하부"란 기관으로부터 가장 가까운 곳을 의미한다. 제1 층이 제2 층과 "물리적으로 접촉하여 존재"하거나 또는 제2 층 "위에 직접 존재"한다고 특정하지 않는다면, (예를 들어, 제1 층이 제2 층 "위에" 또는 "상에" 존재하는 경우) 개재층이 존재할 수 있지만, 이것이 표면 처리(예, 제1 층의 자외선-오존 또는 플라즈마에 대한 노출)를 배제시키는 것은 아니다.

[0013] 적당한 에너지의 전자기 방사선이 유기 반도체 물질에 입사될 경우, 광자가 흡수되어 여기 분자 상태를 생성할 수 있다. 유기 광전도성 물질에서, 생성된 분자 상태는 일반적으로 "여기자(exiton)", 즉 준입자(quasi-particle)로서 수송되는 결합 상태에 있는 전자-정공 쌍으로 여겨진다. 여기자는 (다른 쌍 유래의 전자 또는 정공과 재결합하는 것과 반대로) 상호 재결합하는 고유 전자 및 정공을 의미하는 제쌍 재결합(geminate recombination)("소광"; quenching) 전에 상당한 수명을 가질 수 있다. 광전류를 생성하기 위해, 여기자를 형성하는 전자-정공은 통상 정류 접합부에서 분리된다.

[0014] 감광성 디바이스의 경우, 정류 접합부를 광전지 이종접합부(photovoltaic heterojunction)로 지칭한다. 유기 광전지 이종접합부의 유형은 공여체(donor) 물질 및 수용체(acceptor) 물질의 계면에 형성된 공여체-수용체 이종접합부, 및 광전도성 물질 및 금속의 계면에 형성된 쇼트키-배리어 이종접합부(Schottky-barrier heterojunction)를 포함한다.

[0015] 도 1은 공여체-수용체 이종접합부의 예를 예시하는 에너지 준위 도표이다. 유기 물질에 관한 내용에서, 용어 "

공여체" 및 "수용체"는 2종의 접촉하고 있지만 상이한 유기 물질의 최고 점유 분자 궤도 함수(Highest Occupied Molecular Orbital)("HOMO") 및 최저 비점유 분자 궤도 함수(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)("LUMO") 에너지 준위의 상대적인 위치를 지칭한다. 서로 접촉되어 있는 한 물질의 LUMO 에너지 준위가 낮을 경우, 이 물질은 수용체이다. 그렇지 않으면 이것은 공여체이다. 외부 바이어스의 부재 하에, 공여체-수용체 접합부에서 전자가 수용체 물질로 이동하는 것이 에너지적으로 유리하다.

[0016] 본원에 사용된 바와 같이, 제1 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위는, 제1 에너지 준위가 진공 에너지 준위(10)에 근접하는 경우, 제2 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 "크거나" 또는 "높다". 보다 높은 HOMO 에너지 준위는 진공 준위에 비하여 더 작은 절대 에너지를 갖는 이온화 전위("IP"; ionization potential)에 상응한다. 유사하게, 보다 높은 LUMO 에너지 준위는 진공 준위에 비하여 더 작은 절대 에너지를 갖는 전자 친화도("EA"; electron affinity)에 상응한다. 통상의 에너지 준위 도표 상에서, 진공 준위가 상부에 있는 경우, 물질의 LUMO 에너지 준위는 동일 물질의 HOMO 에너지 준위보다 높다.

[0017] 공여체(152) 또는 수용체(154)에서 광자(6)가 흡수되어 여기자(8)가 생성된 후, 이 여기자(8)는 정류 계면에서 해리된다. 공여체(152)는 정공(백색원)을 수송하고 수용체(154)는 전자를 수송한다(흑색원).

[0018] 유기 반도체의 중요한 특성은 캐리어 이동도(carrier mobility)이다. 이동도는 전하 캐리어가 전기장에 반응하여 전도성 물질을 통해 이동할 수 있는 용이성을 측정하는 것이다. 유기 감광성 디바이스의 내용에서, 높은 전자 이동도로 인해 전자에 의해 우선적으로 전도되는 물질을 전자 수송 물질로서 지칭할 수 있다. 높은 정공 이동도로 인해 정공에 의해 우선적으로 전도되는 물질은 정공 수송 물질로서 지칭할 수 있다. 디바이스에서 위치 및/또는 이동도로 인해 전자에 의해 우선적으로 전도되는 층은 전자 수송 층("ETL")으로서 지칭할 수 있다. 디바이스에서의 위치 및/또는 이동도로 인해 정공에 의해 우선적으로 전도되는 층은 정공 수송 층("HTL")으로서 지칭할 수 있다. 필수적이지는 않지만, 바람직하게는, 수용체 물질은 전자 수송 물질이고 공여체 물질은 정공 수송 물질이다.

[0019] 캐리어 이동도 및 상대적인 HOMO 및 LUMO 준위를 기초로 광전지 이종접합부에서 공여체 및 수용체로서 작용하는 2종의 유기 광전도성 물질이 쌍을 이루는 방법에 대해서는 당업계에 잘 공지되어 있으므로, 여기서는 설명하지 않는다.

[0020] 본원에 사용된 용어 "유기"는 유기 광전 디바이스를 제작하는데 사용할 수 있는 소형 분자 유기 물질을 비롯한 중합성 물질을 포함한다. "소형 분자"는 중합체가 아닌 임의의 유기 물질을 지칭하며, "소형 분자"는 실제로 상당히 클 수 있다. 소형 분자는 일부 환경에서 반복 단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 치환기로서 장쇄 알킬기를 사용하는 분자는 "소형 분자" 부류로부터 제외되지 않는다. 소형 분자는 또한 예를 들어 중합체 골격 상의 펜던트 기로서 또는 골격의 일부로서 중합체에 혼입될 수 있다. 또한, 소형 분자는 코어 부분 상에 형성된 일련의 화학 셀로 이루어진 덴드리머(dendrimer)의 코어 부위로서 작용할 수도 있다. 덴드리머의 코어 부분은 형광성 또는 인광성 소형 분자 이미터(emitter)일 수 있다. 덴드리머가 "소형 분자"일 수 있다. 일반적으로, 소형 분자는 분자마다 동일한 분자량을 갖는 소정의 화학식을 가지는 반면, 중합체는 분자마다 다양할 수 있는 분자량을 갖는 소정의 화학식을 갖는다. 본원에 사용된 "유기"는 히드로카르빌 및 헤테로원자 치환된 히드로카르빌 리간드의 금속 착체를 포함한다.

[0021] 일반적인 구조, 특징, 재료 및 특성을 비롯한 유기 감광성 디바이스에 대한 기술 수준의 추가적인 배경 설명 및 상세 설명을 위해서, 미국 특허 번호 제6,657,378호(Forrest 등), 미국 특허 번호 제6,580,027호(Forrest 등) 및 미국 특허 번호 제6,352,777호(Bulovic 등)가 본원에 참고인용된다.

## 발명의 내용

[0022] **발명의 개요**

[0023] 본 발명의 구체예에 따른 감광성 광전자 디바이스의 제조 방법은 제1 전극 상에 제1 유기 반도체 물질을 증착시켜 연속 평면 제1 층을 형성하는 단계를 포함한다. 제1 유기 물질은 공여체 유형 물질 또는 수용체 유형 물질이다. 필요에 따라, 제1 층의 토포그래피(topography)는 동일 유형의 추가 유기 반도체 물질을 첨가함으로써 변화시킬 수 있다. 제1 층을 형성한 후, 제1 층 상에 제2 유기 반도체 물질 층을 증착시켜 불연속 제2 층을 형성하며, 제1 층 부분이 노출된 상태로 남아있다. 제2 유기 반도체 물질은 제1 유기 반도체 물질과 상이한 유형의 물질(공여체 또는 수용체)이다. 제2 층 상에 제1 유기 반도체 물질을 증착시켜 불연속 제3 층을 형성하며, 제2 층의 적어도 일부가 노출된 상태로 남아있을 수 있다. 제1 및 제2 유기 반도체 물질의 증착을 필요에 따라 수회 교대시킨다. 제2 유기 물질의 최종 층을 증착시켜 연속 층을 형성한다. 제2 전극을 최종 층 상에

증착시키고, 여기서 제1 전극 및 제2 전극 중 하나 이상은 투명하다.

[0024] **도면의 간단한 설명**

[0025] 도 1은 공여체-수용체 이중접합부를 도시한 에너지 준위 도표이다.

[0026] 도 2는 공여체-수용체 이중접합부를 포함하는 유기 감광성 디바이스를 도시한다.

[0027] 도 3은 평면 이중접합부를 형성한 공여체-수용체 이중층을 도시한다.

[0028] 도 4는 공여체층과 수용체층 사이에 혼합된 이중접합부(mixed heterojunction)를 포함하는 하이브리드 이중접합부(hybrid heterojunction)를 도시한다.

[0029] 도 5는 벌크 이중접합부(bulk heterojunction)를 도시한다.

[0030] 도 6은 쇼트키-배리어 이중접합부를 포함하는 유기 감광성 디바이스를 도시한다.

[0031] 도 7은 탠덤(tandem) 감광성 전지를 직렬식으로 도시한다.

[0032] 도 8은 탠덤 감광성 전지를 병렬식으로 도시한다.

[0033] 도 9a-9b는 평면 공여체/수용체 접합부에 대한 제곱 평균(rms) 표면 조도 및 계면적; 및 배럴로부터 그리고 캐리어 기체가 배럴로부터 유기 분자를 이송할 수 있을 정도인 온 위치에서 유기물이 확산되는 것을 방지하는, 오프 위치에서 배럴 밸브를 구비하는  $C_{60}/CuPc$  구조를 유기 기상 증착시키는 동안 기록된 질량 유속 및 압력 변화를 도시하는 플롯을 갖는  $[C_{60}(3\text{ nm})/CuPc(3\text{ nm})]_6$  나노결정질 망상체의 성장 진행의 시뮬레이션을 도시한다.

[0034] 도 10a-10c는 인듐-주석-산화물(ITO) 기판 상에 성장한  $C_{60}/CuPc$  나노결정질 막의 구조적 특징을 도시한다.

[0035] 도 11a-11b는 나노결정질  $[C_{60}(3.1\text{ nm})/CuPc(3.1\text{ nm})]_{17}$  막의 흡수도, 및  $\alpha_{NC} = 0.48 \alpha_{C60} + 0.23 \alpha_{CuPc}$ 에 의한 적합도 및  $CuPc$ 의 낮은 에너지 Q-밴드에서 표준화된 흡수 스펙트럼을 도시한다.

[0036] 도 12a-12b는  $CuPc(14.5 \pm 0.2\text{ nm})/[C_{60}(3.2 \pm 0.2\text{ nm})/CuPc(3.20 \pm 0.2\text{ nm})]_n/C_{60}(50.0 \pm 0.5\text{ nm})/BCP(10\text{ nm})/Ag$  태양 전지의 성능을 도시하며, 여기서 n은 0~12로 다양하고, 활성 층의 총 두께는 54.5~141 nm로 다양하다.

[0037] 도 13a-13d는 도 12a-12b의 태양 전지의 실은 전력-전환 효율에 영향을 주는 매개 변수를 도시한다.

[0038] 도 14a-14b는 본 발명의 구체예에 따라 구성된 태양 전지의 파장의 함수로서 스펙트럼 반응성 및 스펙트럼 조사를 도시한다.

[0039] 도면은 반드시 실제 규모로 도시된 것은 아니다.

[0040] **발명의 상세한 설명**

[0041] 유기 광전지(PV)의 전력 전환 효율은 공여체/수용체(DA) 이중접합부의 도입 이래로 꾸준히 증가되어왔다. 교각(entangled) 또는 "벌크-이중접합부"(BHJ) 구조에서 더 많은 개선이 보고된 바 있으며, 여기서 광자의 흡수에 의해 생성된 여기자는 항상 (이상적으로는) DA 계면의 여기자 확산 길이( $\sim 10\text{ nm}$ ) 내에 존재한다. 하지만, 이러한 BHJ 비정질 유기 배합물의 높은 직렬 저항은 활성 층 두께를 제한하게 되는데, 이는 낮은 충전 인자(fill factor) 및 이에 따른 낮은 태양 에너지 전환 효율을 나타내면서, 감소된 광 흡광을 초래한다. 하나는 불규칙한 유기 막에서 전하 캐리어의 낮은 이동도를 해결하는 한가지 수단은 유기 물질에서 배열 및 결정화도를 생성하는 처리 접근법을 활용하는 것이다. 종래에는, 결정화도를 실현하기 위한 성장 조건 및 접근법이 과도한 표면 조도, 공극 및 핀홀을 동시에 발생시켰는데, 이는 결과적으로 불량한 성능을 초래하였다.

[0042] 본 구체예에서는, 활성 층이 전하 추출을 위한 높은 전도를 망상체를 형성하는 나노결정질 유기 영역을 포함하는 PV 전지가 제공된다. 이러한 전지는 이전 접근법의 단점을 포함하지 않으면서 높은 표면적의 벌크 이중접합부와 합해진 결정질 유기물의 다수의 장점을 그대로 유지한다. 구조 분석에 의하면, 구성성분 공여체 분자, 구리 프탈로시아닌( $CuPc$ ), 및 수용체 분자,  $C_{60}$ 의 결정질 상의 존재가 확인된다. 이러한 신규 디바이스 구조는 평면 HJ 태양 전지 대조군의 것보다 전력 전환 효율의 3배의 증가를 생성한다.

[0043] 유기 BHJ에서 전지 직렬 저항을 감소시키기 위해서, 전하 캐리어 전도에 대한 저항성이 낮고, 캐리어 추출을 방해하는 병목(bottleneck) 또는 아일랜드(island)가 배제된 계면 형태학적 및 결정질 배열의 생성이 필요할 수 있다. 실제로, 수직 상 분리에 의해 유도된 공간적 배열은 유기/무기 양자점 하이브리드 전지에서 전하 수집을



불규칙 전지의 경우 1.7% 내지 2.8%로 증가시킨다. 유기 태양 전지는 유기 기상 증착(OVPD; organic vapor phase deposition) 공정에 의해 성장된 결정질 공여체 돌출, 및 평탄화 수용체 층에 의해 형성된 규칙적인 빗살형(interdigitated) DA 계면이 구비될 수 있다. 여기서, 유기 막 결정화 및 형태의 제어는 태양 전지 구조에 사용될 경우, 달리 동일한 평면 HJ보다 상당히 개선된 효율성을 유도하는 더 낮은 저항성의 규칙적인 빗살형 계면을 생성하게 된다. 본 구체예에서, DA 결정질 계면 개념은 연장된 벌크의, 고도의 상호연결되고 교락된 상호침투성 망상체로 확대된다. 결정질 유기 영역은 비교가능한 비정질 층 또는 도메인에 비하여 전체 직렬 저항을 감소시키는데, 이는 더 두꺼운 DA 영역을 여기자 확산( $\tau_{ED}$ )에 유리한 HJ 계면적을 상당히 증가시키는 광 흡광( $\eta_A$ )에 유리하게 할 수 있고, 그 영역의 결정화도는 전하 수집( $\eta_{CC}$ )에 유리한 전지의 대향 전극으로 전하를 효과적으로 전도시킨다. 미국 특허 번호 제7,196,366호를 참조할 수 있다.

[0044] 유기 감광성 디바이스는 광을 흡광하여 이후에 전자 및 정공으로 해리될 수 있는 여기자를 형성하는 하나 이상의 광활성 영역을 포함한다. 도 2는 광활성 영역(150)이 공여체-수용체 이중접합부를 포함하는 유기 감광성 광전 디바이스(100)의 일례를 도시하고 있다. "광활성 영역"은 전류를 발생시키기 위해 해리될 수 있는 여기자를 생성하도록 전자기 방사선을 흡수하는 감광성 디바이스의 일부이다. 디바이스(100)는 기관(110) 위에, 애노드(120), 애노드 평활층(122), 공여체(152), 수용체(154), 여기자 차단층("EBL")(156) 및 캐소드(170)를 포함한다.

[0045] EBL(156)의 예는 미국 특허 번호 제6,451,415호(Forrest 등)에 기술되어 있으며, EBL에 관련된 부분을 참조하여 본 발명에 포함시킨다. EBL에 대한 추가적인 배경 설명은 또한 문헌[Peumans et al., "Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes," Applied Physics Letters 76, 2650-52 (2000)]에서 확인할 수 있다. EBL은 여기자가 공여체 및/또는 수용체 물질 밖으로 이동하는 것을 방지하여 소광을 줄인다.

[0046] 용어 "전극" 및 "접촉부"는 본원에서 상호교환적으로 사용되며 외부 회로로 광 발생 전류를 전달하거나 또는 바이어스 전류 또는 전압을 디바이스에 제공하기 위한 매질을 제공하는 층이다. 도 2에 도시한 바와 같이, 애노드(120) 및 캐소드(170)가 그 예이다. 전극은 금속 또는 "금속 대체물"로 구성될 수 있다. 여기서 용어 "금속"은 원소적으로 순수한 금속으로 구성된 물질과 또한 2 이상의 원소적으로 순수한 금속으로 구성된 물질인 금속 합금 둘 모두를 포함하여 사용한다. 용어 "금속 대체물"은 일반적인 정의에서는 금속이 아니지만 전도성과 같은 금속 유사 특성을 갖는 물질, 예컨대 도핑된 광역 밴드갭 반도체, 축퇴형 반도체, 전도성 산화물 및 전도성 중합체를 지칭한다. 전극은 단층 또는 다층("결합" 전극)을 포함할 수 있거나, 투명하거나, 반투명하거나 또는 불투명할 수 있다. 전극 및 전극 물질의 예는 미국 특허 번호 제6,352,777호(Bulovic 등) 및 미국 특허 번호 제6,420,031호(Parthasarathy)에 개시되어 있으며, 이들 개별 특징에 대한 내용을 참조하여 본원에 포함시킨다. 본원에 사용된 바와 같이, 층은 관련 파장의 주변 전자기 방사선을 50% 이상 투과하면 "투명"하다고 한다.

[0047] 기관(110)은 목적하는 구조 특성을 제공하는 임의의 적절한 기관일 수 있다. 기관은 연성이거나 강성일 수 있고, 평면이거나 비평면일 수 있다. 기관은 투명하거나, 반투명하거나 불투명할 수 있다. 강성 플라스틱 및 유리바람직한 강성 기관 물질의 예이다. 연성 플라스틱 및 금속 호일이 바람직한 연성 기관 물질의 예이다.

[0048] 애노드 평활 층(122)은 애노드 층(120)과 공여체 층(152) 사이에 위치할 수 있다. 애노드 평활 층은 미국 특허 번호 제6,657,378호(Forrest 등)에 기술되어 있으며, 이의 특징에 대한 내용을 참조하여 본원에 포함시킨다.

[0049] 도 2에서, 광활성 영역(150)은 공여체 물질(152) 및 수용체 물질(154)을 포함한다. 광활성 영역에서 사용하기 위한 유기 물질은 시클로금속화 유기금속 화합물을 비롯한 유기금속 화합물을 포함할 수 있다. 본원에 사용된 용어 "유기금속"은 일반적으로 당분야의 당업자가 이해하는 바와 같으며, 예를 들어, 문헌[Chapter 13 of "Inorganic Chemistry" (2nd Edition) by Gary L. Miessler and Donald A. Tarr, Prentice Hall (1999)]을 참조한다.

[0050] 유기층은 진공 증착법, 스핀 코팅법, 용액 처리법, 유기 기상 증착법, 잉크젯 프린팅법, 유기 기상 젯트 증착법 및 당업계에 공지된 다른 방법을 이용하여 제작할 수 있다.

[0051] 다양한 유형의 공여체-수용체 이중접합부의 예는 도 3~5에 도시되어 있다. 도 3은 평면 이중접합부를 형성하는 공여체-수용체 이중층을 도시한 것이다. 도 4는 공여체 물질과 수용체 물질의 혼합물을 포함하는 혼합 이중접합부(153)를 포함하는 하이브리드 이중접합부를 도시한 것이다. 도 5는 이상적인 "벌크" 이중접합부를 도시한 도면이다. 이상적인 광전류 경우의 벌크 이중접합부는, 실제 디바이스에는 대체로 다중 경계면이 존재하지만, 공여체 물질(252)과 수용체 물질(254) 사이에 단일한 연속 경계면을 갖는다. 혼합 및 벌크 이중접합부는 다수의

물질 도메인을 갖고 있어서 다중 공여체-수용체 경계면을 가질 수 있다. 상반된 유형의 물질로 둘러싸인 도메인(예를 들어, 수용체 물질로 둘러싸인 공여체 물질의 도메인)을 전기적으로 절연시켜서, 이들 도메인이 광전류에 기여하지 못하게 할 수 있다. 다른 도메인은 침투(percolation) 경로(연속 광전류 경로)에 의해 접속되어서, 이들 다른 도메인이 광전류에 기여하게 할 수 있다. 혼합 및 벌크 이종접합부 간의 차이는 공여체 및 수용체 물질 간의 상 분리 정도에 있다. 혼합 이종접합부에서는, 상 분리가 아주 적거나 없는 반면(상기 도메인이 매우 작은데, 예를 들어 수 나노미터 미만임), 벌크 이종접합부에서는 상 분리가 상당히 존재한다(예를 들어, 수 나노미터 내지 100 nm 크기의 도메인을 형성함).

[0052] 소형 분자 혼합 이종접합부는 예를 들어, 진공 증착법 또는 증기 증착법을 이용하여 공여체 및 수용체 물질을 공동 증착시켜 형성시킬 수 있다. 소형 분자 벌크 이종접합부는 예를 들어, 제어 성장, 공동 증착과 후속 증착 어닐링 또는 용액 처리법 등을 통해 형성시킬 수 있다. 중합체 혼합 또는 벌크 이종접합부는 예를 들어, 공여체 및 수용체 물질의 중합체 배합물의 용액 처리법을 통해 형성시킬 수 있다.

[0053] 광활성 영역이 혼합 층(153) 또는 벌크 층(252, 254), 및 공여체 층(152) 및 수용체 층(154) 중 하나 또는 둘 다를 포함하는 경우, 광활성 영역이 "하이브리드" 이종접합부를 포함한다고 한다. 도 4의 층 배열은 그 예이다. 하이브리드 이종접합부의 추가의 설명에 대해서는, 2005년 10월 13일 공개된 Jiangeng Xue 등에 의한, 발명의 명칭이 "High efficiency organic photovoltaic cells employing hybridized mixed-planar heterojunctions"인 미국 공개 특허 출원 제2005-0224113호 A1을 본 명세서에서 참고로 인용한다.

[0054] 일반적으로, 평면 이종접합부는 캐리어 전도성이 양호하지만 여기자 해리성은 불량하며, 혼합 층은 여기자 해리성은 양호하지만 캐리어 전도성 및 수집은 불량하며, 벌크 이종접합부는 캐리어 전도성 및 여기자 해리성이 양호하지만 물질 "cul-de-sacs"의 말단에서 효율을 낮추는 전하 축적(build-up)을 경험할 수 있다. 달리 명시하지 않는 한, 평면, 혼합, 벌크 및 하이브리드 이종접합부를 본원에 개시된 구체에 전체에서 공여체-수용체 이종접합부와 교환적으로 사용할 수 있다.

[0055] 도 6은 광활성 영역(350)이 쇼트키-배리어 이종접합부의 일부인 유기 감광성 광전자 디바이스(300)의 예를 도시한다. 디바이스(300)는 투명 접촉부(320), 유기 광전도성 물질(358)을 포함하는 광활성 영역(350) 및 쇼트키 접촉부(370)를 포함한다. 쇼트키 접촉부(370)는 통상적으로 금속 층으로서 형성된다. 광전도층(358)이 ETL인 경우, 금과 같은 일함수가 높은 금속을 사용할 수 있는 반면, 광전도층이 HTL인 경우, 알루미늄, 마그네슘 또는 인듐과 같은 일함수가 낮은 금속을 사용할 수 있다. 쇼트키-배리어 전지에서, 쇼트키 배리어와 관련된 고유 전기장이 여기자 내 전자 및 정공을 따로 끌어 당긴다. 일반적으로, 이러한 전기장 보조 여기자 해리는 공여체-수용체 계면에서의 해리만큼 효율적이지 않다.

[0056] 도시된 바와 같은 디바이스를 부재(190)에 접속시킬 수 있다. 디바이스가 광전지 디바이스인 경우, 부재(190)는 전력을 소비 또는 저장하는 저항 로드(resistive load)이다. (미국 공개 특허 출원 제2005-0110007호 A1(2005년 5월 26일 공개; Forrest 등)의 실시예에 개시된 바와 같이) 디바이스가 광검출기일 경우, 부재(190)는 광검출기가 광에 노광될 때 생성되는 전류를 측정하고 바이어스를 디바이스에 인가할 수 있는 전류 검출 회로이다. 정류 접합부를 (예컨대 광활성 영역으로서 단일 광전도성 물질을 사용하여) 디바이스로부터 제거할 경우, 결과로 나온 구조물을 광전도체 전지로서 사용할 수 있는데, 이 경우 부재(190)는 광 흡수로 인한 디바이스 전체에 걸친 저항의 변화를 모니터링하기 위한 신호 검출 회로이다. 달리 명시하지 않는 한, 이들 배열 및 변경 각각을 본 명세서에 개시된 도면 및 구체에 각각에서 디바이스에 이용할 수 있다.

[0057] 유기 감광성 광전자 디바이스는 또한 투명 전하 수송 층, 전극 또는 전하 재결합 구역을 포함할 수 있다. 전하 수송 층은 유기 또는 무기일 수 있고, 광전도적으로 활성이 있을 수 있거나 또는 없을 수 있다. 전하 수송 층은 전극과 유사하지만, 디바이스 외부에 전기 접속부를 가지지 않으며, 광전자 디바이스의 서브섹션(subsection)으로부터 인접한 서브섹션으로 전하 캐리어를 전달한다. 전하 재결합 구역은 전하 수송 층과 유사하지만, 광전자 디바이스의 인접한 서브섹션들 사이에서 전자 및 정공의 재결합을 가능하게 한다. 예컨대 재결합 구역 물질 및 구조에 대한 개시 내용을 본원에서 각각 참조 인용하는, 미국 특허 제6,657,378호(Forrest 등); 2004년 8월 11일 출원된 발명의 명칭이 "Organic Photosensitive Devices"인 미국 특허 출원 제10/915,410호(Rand 등)(현재 미국 특허 출원 공개 제2006-0032529호 A1로 공개됨); 및 2004년 11월 3일 출원된 발명의 명칭이 "Stacked Organic Photosensitive Devices"인 미국 특허 출원 제10/979,145호(Forrest 등)(현재 미국 특허 출원 공개 제2006-0027802호 A1로 공개됨)에 개시된 바와 같이, 전하 재결합 구역은 나노클러스터, 나노입자 및/또는 나노로드를 포함하는 반투명 금속 또는 금속 대체물 재결합 중심을 포함할 수 있다. 전하 재결합 구역은 재결합 중심이 묻힌 투명 매트릭스 층을 포함하거나 또는 포함하지 않을 수 있다. 전하 수송 층, 전극 또는 전하 재결합 구



역은 광전지 디바이스의 서브섹션의 캐소드 및/또는 애노드로서 작용할 수 있다. 전극 또는 전하 수송 층은 쇼트키 접촉부로서 작용할 수 있다.

[0058] 도 7 및 도 8은 이러한 투명 전하 수송 층, 전극 및 전하 재결합 구역을 포함하는 탠덤 디바이스(tandem device)의 예를 도시한다. 도 7의 디바이스(400)에서, 광활성 영역(150 및 150')은 개재 전도 영역(460)과 함께 직렬 배치로 전기적으로 스택된다. 도식된 바와 같이 외부 전기 접속부 없이, 개재 전도 영역(460)은 전하 재결합 구역일 수 있거나 또는 전하 수송 층일 수 있다. 재결합 구역으로서, 영역(460)은 투명 매트릭스층을 포함하거나 포함하지 않는 재결합 중심(461)을 포함한다. 매트릭스 층이 없는 경우, 구역을 형성하는 물질의 배열은 영역(460) 전체에 걸쳐 연속적이지 않을 수 있다. 도 8의 디바이스(500)는 상부 전지가 역 배치(즉, 캐소드가 아래에 위치함)된, 평행 배치로 전기적으로 스택된 광활성 영역(150 및 150')을 도시한다. 도 7 및 도 8 각각에서, 광활성 영역(150 및 150') 및 차단층(156 및 156')은 용도에 따라 동일한 각각의 물질 또는 상이한 물질로 형성될 수 있다. 마찬가지로, 광활성 영역(150 및 150')은 동일한 유형(즉, 평면, 혼합, 벌크, 하이브리드)의 이종접합부일 수 있거나, 또는 상이한 유형일 수 있다.

[0059] 상기 설명한 디바이스 각각에서, 평활 층 및 여기자 차단 층과 같은 층은 생략할 수 있다. 반사층 또는 추가의 광활성 영역과 같은 다른 층을 추가할 수 있다. 층의 순서는 변경되거나 반대가 될 수 있다. 예컨대 본원에서 참고로 인용하는 미국 특허 제6,333,458호(Forrest 등) 및 미국 특허 제6,440,769호(Peumans 등)에 개시된 바와 같이 집진기(concentrator) 또는 트래핑 배치를 이용하여 효율을 증가시킬 수 있다. 예컨대 본원에서 참고로 인용하는, 발명의 명칭이 "Aperiodic dielectric multilayer stack"(2004년 6월 1일 출원; Peumans 등)인 미국 특허 출원 제10/857,747호(현재 미국 특허 출원 공개 제2005-0266218호 A1로 공개됨)에 개시된 바와 같이, 코팅을 사용하여 광학 에너지를 디바이스의 소정 영역에 집중시킬 수 있다. 탠덤 디바이스에서, 전극을 통해 전지들 사이에 전기 접속을 제공하면서, 투명한 절연 층을 전지들 사이에 형성시킬 수 있다. 또한 탠덤 디바이스에서, 광활성 영역 중 하나 이상은 공여체-수용체 이종접합부 대신에 쇼트키-배리어 이종접합부일 수 있다. 명확하게 설명된 것 이외의 배열을 이용할 수 있다.

[0060] 유기 광전지를 사용하여 경제적인 제조 비용으로 허용가능한 광전 전환을 실현하는데 노력을 집중시켜 왔다. 유기 물질에서 여기자의 효과적인 해리는 강력한 전계 하에 또는 공여체-수용체 이종접합부에서 발생하며, 여기서 접촉 유기 물질들 사이의 전자 친화도 및 이온화 전위는 여기자 결합 에너지를 극복하는데 충분히 크다. 후자의 기전은 전력 전환 효율  $\eta_{\text{p}} \sim 1\%$ 인 공여체-수용체 이종접합부 광전지를 형성하는데 사용되었으며, 광학 흡수 길이( $L_{\text{A}} \sim 100 \text{ nm}$ )보다 훨씬 더 짧은 여기자 확산 길이 ( $L_{\text{D}} \sim 10\text{-}40 \text{ nm}$ )에 의해 제한된다. 통상 태양 전지에 사용되는 유기 물질은 두께가 100 nm인 입사 광의 90% 이상을 흡수한다.

[0061] 공여체-수용체 이종접합부의 여기자 확산 길이 내로 생성된 여기자는 이종접합부에서 효율적으로 고 해리 가능성을 갖는다. 반대로, 공여체-수용체 이종접합부로부터의 여기자 확산 길이보다 크게 생성된 여기자는 일반적으로 효율적으로 해리되거나 광전류에 기여할 것 같지 않다.

[0062] 도 5와 관련하여 상기 기술된 바와 같이, 벌크 이종접합부는 여기자에 대한 공여체-수용체 이종접합부의 근접성을 최대화시키려는 노력으로 개발되었다.

[0063] 벌크 이종접합부는 바람직하게는 입사 방사선의 흡수에 의해 생성된 여기자가 항상 이종접합부에 가까운 상태이고, 이에 따라, 광전류에 기여할 수 있도록 공여체 및 수용체 물질의 고도로 상호폴딩되거나 상호침투된 망상체를 갖는다.

[0064] 초기 벌크 이종접합부는 공여체 및 수용체 물질의 가용성 형태의 혼합물을 스핀 코팅시킨 후, 그 혼합물을 고온 어닐링에 의해 상 분리시킴으로써 제조되었다. 스핀 코팅 및 용매 증발을 하는 동안, 공여체 및 수용체 물질의 상 분리를 하여, 2개의 상 사이에 넓은 계면적을 제공하는 복잡한 상호침투성 망상체를 형성한다. 그 결과 생성된 구조의 형태는 스핀 조건, 용매, 및 관련 물질 농도를 변화시킴으로써 제어되었다. 스핀 코팅 방법에 의해 형성된 벌크 이종접합부가 전형적인 이중층 디자인에 비해 향상된 전력 전환 효율을 제시하였지만, 벌크 디바이스는 계면 층의 불규칙적인 구조로 인해 높은 직렬 저항을 제시하였다. 스핀 코팅 동안의 상 분리 및 어닐링 유도된 상 분리는 계면 형성 공정의 엔트로피로 인해 공여체 및 수용체 층들 사이에 무작위로 구조화된 빗살형을 특징으로 하는 둘다 열역학적으로 구현되는 방법이다.

[0065] 벌크 디바이스의 성능은, 본원에 참고 인용되는 명칭이 "Method of Fabricating An Optoelectronic Device Having A Bulk Heterojunction"인 미국 특허 출원 공개 제2005/0227390호 A1(Shtein 등), 및 문헌["Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell", Nature Materials Vol. 4, 37-41

(2005)(Yang 등)]에 기술된 바와 같이, 스핀 코팅에서 유기 기상 증착(OVPD)으로 전환됨으로써 향상되었다.

- [0066] OVPD는 증착 챔버에 기상을 전달하기 위해 캐리어 가스를 사용한다는 점에서 널리 사용되는 진공 열 증발(VTE; vacuum thermal evaporation)과는 근본적으로 다르다. 증발 및 전달 기능을 공간적으로 분리하여 증착 과정에 대한 제어가 정밀해지고 유기 표면 형태, 예를 들어 평활 표면을 갖는 평판 또는 돌출을 갖는 층에 대한 제어가 가능하다. VTE와 비교하여 OVPD의 다른 특징은 높은 분자 표면 확산성 및 표면에 분자 도달시 분자에 의해 수반되는 비탄도 궤적(non-ballistic trajectory)이다. OVPD의 선재 공극 및 다른 표면 비균질부를 채우는데 특히 효과적인 반면, VTE는 긴 평균 자유 경로 및 부수적인 분자에 의해 수반되는 탄도 궤적으로 인해 비효율적이다.
- [0067] OVPD를 사용하는 전형적인 증착 조건에서, 기관 주변에서 캐리어 가스의 흐름은 분자 전달이 확산 제한적인 수력학적 경계층을 생성시킨다. 증착률, 증착 효율성 및 막 형태는 유기 종의 농도, 흐름 수력학 및 표면 확산성을 조정하여 제어한다. OVPD를 이용하여, 소형 분자 물질을 사용하여 성장한 규칙적인 벌크 이중접합부는 초기 스핀 코팅된 벌크 이중접합부 디자인보다 향상된 직렬 저항을 제시하였다.
- [0068] 스핀 코트 디자인에 비해 캐리어 이동도, 직렬 저항, 및 전체 효율에서의 향상 이외에, OVPD 성장 벌크 이중접합부의 규칙적인 성질은 침투 경로에 의해 전극으로 전기적 연결되지 않은 공여체 및 수용체 물질의 포켓의 발생을 제거할 수 있다.
- [0069] 하지만, OVPD 성장 벌크 이중접합부의 흡수 효율은 공간적으로 한정된다. 일반적으로, 이중접합부의 흡수 특징은 흡수 스펙트럼이 상이한 공여체 물질 및 수용체 물질을 선택함으로써 최대화된다. 입사 광자가 제2의 물질이 아닌 제1의 물질의 흡수 피크에 근접한 파장, 및 주로 제2 물질을 통해 벌크 이중접합부로 입사 광자 수송을 갖는 경우(예, 제2 물질의 "핑거" 길이를 전달함), 광자가 광전류에 기여할 가능성이 감소된다.
- [0070] 여기자가 해리하는 공여체-수용체 계면적 및 전체 층 두께를 증가시킴으로써 광자-대-여기자 전하를 추가로 증가시키는 동안, 해리 전에 이동하는 여기자의 짧은 거리와 같은 규칙적인 벌크 이중접합부의 이점을 그대로 유지하는 것이 유리하다.
- [0071] 나노결정질 망상체는 임의의 제공된 층이 아래에 있는 층을 완전하게 덮지 못하도록 공여체 및 수용체 분자의 층을 극도로 얇게 교대하면서 성장시키는 것에 의존한다. 불완전한 피복은 표면 습윤의 결핍, 및 OVPD를 이용한 막 형태 및 결정질 질감의 제어의 조합에서 기인한다(하기 기술됨).
- [0072] 나노결정질 공여체/수용체 (또는 "DA") 망상체의 성장을 촉진하여, 도 9a(하기 기술됨)에 제시된 결과를 제공한다. 그 시뮬레이션은 망상체의 성장이 투명 전도성 기관, 예컨대 인듐-주석-산화물(ITO) 상에 선증착된 구리 프탈로시아닌(CuPc)의 연속 및 평면 공여체 층 하에서 개시하는 것으로 간주된다. 평면 층은 이에 대하여 특정량의 조도를 가질 수 있다는 것을 유념한다. 대안적으로, CuPc의 공여체 층이 생성된 후, 추가의 공여체 물질이 상기 층에 첨가되어 그 지형을 변화시킬 수 있다. 이러한 구제예에 있어서, 공여체 층이 우선 생성되지만, 수용체 층이 먼저 생성될 수도 있다. 공여체 물질 이후에, 매우 얇은 층의 수용체, C<sub>60</sub>을 첨가하고, 불완전한 표면 습윤으로 인한 결정질 아일랜드를 형성하여 하부의 CuPc 층의 일부가 노출되도록 한다. 제2의 얇은 결정질 CuPc 층을 증착시켜, 제1 연속 CuPc 층과 직접 접촉하는 제2 CuPc 층의 일부로 C<sub>60</sub>을 부분적으로 덮는다. OVPD의 확산성 흐름은 바람직하게는 인접하는 C<sub>60</sub> 미결정들 사이의 밸리로 CuPc 분자를 운반하여 총 막 표면 에너지를 최소화한다. C<sub>60</sub> 및 CuPc의 연속 교대 증착으로써, C<sub>60</sub> 및 CuPc의 3D 상호 침투 나노결정질 망상체가 형성된다. 성장 시뮬레이션은 교대하는 공여체/수용체 이중층의 수의 증가에 따른 계면적의 단적 증가를 제시한다. 도 9a에 도시된 바와 같이, 최종 계면적은 평면 계면의 것의 6배이다. 모든 나노결정질 막의 제곱 평균(rms) 표면 조도는 2.0~2.5 nm로 다양하고, 최대 대략 2.2 nm에 도달한다. 최종 단계는 망상체 상부 상의 연속 C<sub>60</sub> 층의 성장이며, 막 표면을 평탄화시켜 단축을 방지한다. 상기 언급한 바와 같이, 제1 층이 수용체 층인 경우, 이러한 최종 층은 대신 공여체 층이 될 것이다.
- [0073] (도 9b에 도시된 공정에 의해 성장하고, 하기 기술됨) OVPD 성장 다층의 결정질 막 질감은 도 10에 도시한 바와 같이 투과형 전자 현미경(TEM), x-선 회절(XRD) 및 원자력 현미경(AFM)에 의해 확인된다. [C<sub>60</sub>(6.1 nm)/CuPc(6.1 nm)]<sub>10</sub>의 단면 TEM 화상은 도 10a에 도시된다. (여기서, 표기법 [A(x nm)/D(y nm)]<sub>n</sub>에서 각각 수용체<sub>n</sub> 및 공여체 층의 두께를 x, y로 지칭하고, n은 DA 쌍의 갯수임.) 다수의 수용체/공여체 층의 "쌍"이 본원에 기술되기는 하지만, 교대 층은 추가의 공여체 또는 수용체 층이 있도록 하는 것이 가능하다. C<sub>60</sub> 및 CuPc 상의 결정질 이중층 막에서 관찰된 것과 유사하다. C<sub>60</sub> 상은 명확하게 규칙적이고 조밀 분자 평면을 갖지만, 단사

정계 CuPc 격자는 화상이 단일 결정학적 평면의 투사를 따라 취해지지 않기 때문에 덜 규칙적인 것으로 보인다. 전자 및 x-선 회절 양자는  $C_{60}$  및 CuPc의 결정질 도메인 존재를 확인한다. 결정질 도메인 크기는  $C_{60}$ 의 균일 막에서 발견되는 것과 유사하지만, 열 증발에 의해 얻어지는 ZnPc 결정보다 작은 5 nm~10 nm의 범위이다.  $[C_{60}(3.1 \text{ nm})/\text{CuPc}(3.1 \text{ nm})]_{17}$ 의 유사한 TEM 화상은 미결정의 형상은 유사하지만 약간 작은 크기를 갖는 경우 예상대로 얻어졌다. 높은 각의 환형 암시야 화상은 도 10a에서 관찰된 도메인 크기와 비교할만한 크기를 갖는 CuPc 응고물의 존재를 확인한다

[0074]

계획도(도 10b, 삽입도)에서 동일한  $[C_{60}(6.1 \text{ nm})/\text{CuPc}(6.1 \text{ nm})]_{10}$  막의 선택된 부분 전자 회절은  $\alpha$ -CuPc 및 면 중심 입방체(fcc)  $C_{60}$ 의 규칙적인 도메인과 상응한 회절 점을 제시한다. 미결정은 단면도에 도시된 것과 유사한 크기 및 분포를 갖는다. 잘 규정된 회절 점은 프로브 빔의 영역 내에서 고도의 결정질 순서 및 배향을 가리킨다. 또한, 도 10b에 도시된  $[C_{60}(3.5 \text{ nm})/\text{CuPc}(3.5 \text{ nm})]_5$  및  $[C_{60}(1.9 \text{ nm})/\text{CuPc}(1.9 \text{ nm})]_{10}$ 의 XRD 패턴은 2개의 샘플에서  $\alpha$ -CuPc의 존재를 확인한다. No  $C_{60}$  회절 피크는 그 큰 격자 상수( $a = 14.16 \text{ \AA}$ )로 인해 스캐닝 범위 내에서 확인될 수 있다. 이러한 구조 연구는 동시 증발(하부 스캔, 도 10b)에 의해 성장한 비정질 CuPc: $C_{60}$  혼합 막과는 대조적으로 OVPD를 사용하여 공여체 및 수용체 물질의 성장을 교대시킴으로써 결정질 상이 얻어지고, 여기서 결정질 상 분리는 제한되는 것을 제시한다. 도 10c에 도시된 바와 같이, AFM에 의해 관찰되는 동일한  $[C_{60}(6.1 \text{ nm})/\text{CuPc}(6.1 \text{ nm})]_{10}$  막의 표면 형태는 제곱 평균(rms) 조도가 12.7 nm인 결정질 질감을 제시하여, rms 조도가 < 3 nm인 ITO 기판 상에 미결정 성장으로 야기된 조도 효과(즉, 도 9a)를 반영한다.

[0075]

나노결정질 막의 흡수 스펙트럼은 단독 CuPc 및  $C_{60}$  흡수 스펙트럼(각각  $\alpha$ CuPc 및  $\alpha$ C60)의 선형 합에 대입된다. 도 11a는  $\alpha N_c = 0.48 \alpha C_{60} + 0.23 \alpha \text{CuPc}$ 를 사용하여 대응되는 융합 석영 기판 상에 성장한  $[C_{60}(3.1 \text{ nm})/\text{CuPc}(3.1 \text{ nm})]_{17}$ 의 흡수 계수를 도시한다. 상이한 공여체/수용체 사이클 두께를 갖는 막은 유사한 표시를 사용하여 대응된다. 순수 CuPc 막은 각각 이량체 및 단량체 흡수에 상응하는  $\lambda=620$  및 695 nm의 파장에서 중심에 2개의 피크를 갖는다. 비정질 CuPc: $C_{60}$  혼합물의 경우,  $\lambda=695 \text{ nm}$ 의 흡수는 증가된 분자간 거리로 인해 향상된다. 그에 비해,  $\lambda=695 \text{ nm}$ 에서의 나노결정질 층 피크는 혼합된 막보다 현저하게 덜하며, 이것은 고밀도의 CuPc 미결정 존재를 암시한다(도 11b). 이러한 피트(fit)에서 얻어진  $C_{60}$  및 CuPc 흡수에서의 불균형은 2개의 분자 구성성분에 대한 상이한 결정 크기의 효과일 수 있다.

[0076]

상기 결정질 구조는 CuPc와 3,4,9,10-퍼틸렌테트라카르복실 비스-벤즈이미다졸(PTCBI)의 어닐링된 혼합물에서 관찰되는 바와 같이, 오히려 불안정한 구조보다, 안정하다. 또한, 110~150°C에서 어닐링에 의해 제조된 상 분리된 중합체 전지와 비교하였을 때, 이 전지에서 소 분자 중량 막은 높은 유리 전이 온도(> 400°C)를 갖는다. 따라서, 이 전지의 추가 상 분리가 상기 디바이스의 정상 조작 조건 및 필요한 조작 수명 하에서는 기대되지 않는다.

[0077]

$n$ 이 0~12 범위일 경우, 일련의  $\text{CuPc}(14.5 \pm 0.2 \text{ nm})/[C_{60}(3.2 \pm 0.2 \text{ nm})/\text{CuPc}(3.2 \pm 0.2 \text{ nm})]_n/C_{60}(50.0 \pm 0.5 \text{ nm})/\text{BCP}(10 \text{ nm})/\text{Ag}$  (BCP=베소큐프로인) 이중접합부 PV 전지가 제조되었다. 여기서, BCP는 여기자 차단 층으로서 사용되었다.  $C_{60}(3.2 \text{ nm})/\text{CuPc}(3.2 \text{ nm})$  다층의 공칭 두께는 6.4~76.8 nm로 다양하였고, 모든 샘플에서  $C_{60}:\text{CuPc} = 1$ 을 유지하였다. 여기서,  $n = 12$ 인 경우, 총 유기 활성 막 두께는, 통상적인 이중층 소형 분자 중량 전지의 것에 전형적인  $t = 100 \text{ nm}$ 를 초과하는  $t = 141 \text{ nm}$ 였다. 이어서, 이것은 두께의 지수 의존성으로 인해 광학 흡수도가 증가하며(즉, 전지 반응성은  $(1-\exp[-\alpha t])$ 에 따름), 여기서  $\alpha$ 는 유기 물질의 흡수 계수이다. 또한, 상부  $C_{60}$  층은 거친 막 표면의 평탄화가 필요할 경우 최적화된 이중층 디바이스에 사용된 것 보다 더 두껍다(즉, 도 9C).

[0078]

모든 전지의 암전류 밀도-전압(J-V)의 특징은 도 12a에 도시된 바와 같이, 정류 비  $> 10^5$  at  $\pm 1 \text{ V}$ 를 갖는 반면, 1 V에서의 전방 전류 밀도는  $n = 0$  에서  $n = 12$ 로 10의 인자로 떨어진다. 이상적인 다이오드 식을 사용하여 전방의 J-V 곡선을 피팅시키면 도 12b에서 공여체/수용체 쌍(및 이에 따른 총 활성 층 두께)을 교대시키는 수의 작용으로서 비 직렬 저항,  $R_{SA}$ 를 형성한다. 이중층( $n = 0$ ) 전지는  $R_{SA} = 0.25 \Omega \text{ cm}^2$ 을 가져서,  $n = 12$ 에 대하여  $1.7 \Omega \text{ cm}^2$ 으로 증가한다. 두배 두께의 전지를 위한 대략 7의 인자에 의한 그  $R_{SA}$  증가는 나노결정질 영역이 전

도를 하전시키는데 병목을 완전히 불포함하지 않는 것을 가리킨다. 하지만, 더 적은 기간에 다층은  $R_{SA}$ 에서 오직 2~3배의 증가만을 보여주며, 이것은 불규칙이 가장 깊은 적층의 경우에만 상당히 증가한다는 것을 시사한다.

[0079]

$100 \pm 4 \text{ mW/cm}^2$  AM 1.5G 태양 조사(스펙트럼 보정 후, 하기 참조) 하에 측정된 도 12와 동일한 전지의 광반응성은 도 13a에 도시된다. 단락 전류( $J_{sc}$ ), 개방 회로 전류( $V_{oc}$ ) 및 충전 인자(FF)는 도 13b에 플롯팅된다. 2 내지 6으로 증가하는  $n$ 과 함께,  $J_{sc}$ 는 이중층 전지의  $10.3 \pm 0.3 \text{ mA/cm}^2$ 에서  $31.3 \pm 0.3 \text{ mA/cm}^2$ 으로 거의 3의 인자에 의해 상당히 증가한 후,  $n$ 으로서의 구조는 대형이고 교락된 결정질 망상체를 갖는 가장 두꺼운 전지의 높은 직렬 저항으로 인해 추가로 증가된다. 동일한 도면에서,  $V_{oc}$ 는 유사한 경향을 보여주는데, 이중층 전지( $n = 0$ )에서  $0.42 \pm 0.01 \text{ V}$ 로 출발한 후,  $n > 6$ 에서  $0.50 \pm 0.01 \text{ V}$ 의 포화값으로 증가한다. 최종적으로, FF는  $n = 0$ 에서  $0.56 \pm 0.01$ 인 것이  $n = 6$ 에서 0.48로 감소하며,  $n = 12$ 에서는  $0.36 \pm 0.01$ 로 떨어지며, 이는 일단 도 12b에 도시된 바와 같이, 가장 깊은 적층에서 저항의 증가를 더욱 반영한다.

[0080]

파장의 함수로서 외부 양자 효율(EQE)은 도 13c에 도시된다.  $\lambda = 450 \sim 470 \text{ nm}$  중심인 EQE 피크는  $C_{60}$  흡수를 초래하는 반면,  $\lambda = 620$  및  $695 \text{ nm}$ 에서의 피크는 CuPc 흡수로 인한 것이다(즉, 도 11a). 다수의  $C_{60}/\text{CuPc}$  쌍이  $n = 0$ 에서  $n = 6$ 으로 증가하기 때문에, EQE는 신속하게 증가하는데, 즉  $\lambda = 620 \text{ nm}$  피크는 25%~61%로 증가하고,  $\lambda = 450 \text{ nm}$ 에서의 피크는 10%~36%로 증가하며, 모두  $n$ 의 >2.5배 증가를 보여준다. EQE는 더 큰  $n$ 에서 낮은 캐리어 수집 효율로 인해 감소되고 그 결과 저항이 증가하고, 가능하게는 미결정의 망상체에 의해 형성된 침투 도체 경로가 병목 또는 아일랜드에 의해 방해된다는 것을 가리킨다.  $C_{60}$  흡수에 상응한 광범위한 피크는  $n$ 이 증가함에 따라 파장이 짧아지도록 이동하고, 그 결과 광학적 시야는 두께가 변화한다. 암실에서 측정된 EQE 스펙트럼은  $100 \text{ mW/cm}^2$  백색광 침투 조사 하에 테스트된 바와 동일하였으며, 높은 광발생 캐리어 농도에서 최소의 전하 캐리어가 재조합된다는 것을 시사한다. 대조적으로, 광반응성은 어닐링에 의해 얻어진 유기 BHJ 태양 전지에서, 그리고 규칙적인 전도성 경로가 덜한 중합체-무기 하이브리드 전지에서 광 강도와 함께 감소한다.

[0081]

조직적인 빗살형 공여체/수용체 계면의 성장은 이의 평면 유사체보다 CuPc/PTCBI 태양 전지에서의 효율에 있어 2.7배의 증가를 초래하지만, 그 구성은 CuPc/ $C_{60}$  시스템이 사용된 경우에는 어떠한 향상도 제시하지 않는다. 이러한 향상의 결여는 빗살형 피쳐 폭을 증가하는 긴  $C_{60}$ 의 여기자의 확산 길이(대략  $40 \text{ nm}$ )에서 기인되었다. CuPc/PTCBI 전지 특유의 확산 길이는  $<10 \text{ nm}$ 이거나, 또는 피쳐 크기의 절반이고, 이러한 이유로 효율에서의 향상이 관찰된다. 대조적으로, 나노결정질 전지에서 CuPc 및  $C_{60}$ 의 광반응은 모두 2.5배 보다 많이 향상되고, 이것은 연장된 침투 망상체에서의 높은 캐리어 이동도가 주로 효율에 있어 이의 향상의 원인이 된다.

[0082]

전력 전환 효율,  $\eta_p$ 는 도 13d에서  $n$ 의 함수로 플롯팅된다. 여기서, 이중층 디바이스( $n = 0$ )에서  $\eta_p = 2.3 \pm 0.3\%$ 는 3의 인자에 의해  $n = 6$ 에서 최대  $6.9 \pm 0.4\%$ 로 증가하여, 나노결정질 영역의 총 두께가  $38 \text{ nm}$ 에 해당하며 이것은 혼합 CuPc: $C_{60}$  태양 전지 활성 영역의 최적 두께의 거의 두배이다. 그 효율은  $n = 12$ 에서  $4.7 \pm 0.4\%$ 로 떨어진다. 최적이지 아닌 CuPc/ $C_{60}$  이중층 제어 전지의 전력 효율은 다른 문헌에 의해 보고된 것과 일치하지만, 진공 열 증발에 의해 성장한 동일한 물질 시스템을 사용하는 평면 전지에 대하여 가장 우수하게 보고된 것만큼 높지 않다. 국가 재생 에너지 실험실(NREL) 보정된 Si 전지와 관련하여 측정된 비패키징된 디바이스의 광전류 및 전력 효율은 표준 스펙트럼 불일치 인자를 사용하여  $1 \text{ sun AM } 1.5 \text{ G}$  태양 조사로 보정되었다. EQE 및 AM 1.5G 스펙트럼의 중복 통합은 종래에 관찰된 바와 같이 비캡슐화 디바이스의 악화로 인해 측정된 것보다 더 적은 광전류를 생성한다.

[0083]

상기 구체예들은 여기자 해리에 유리한 큰 공여체/수용체 HJ 계면적, 및 광 흡광을 위한 더 두꺼운 두께 모두를 갖는 모든 유기 나노결정질 망상체를 포함하는 유기 태양 전지 구조를 도입한다. 결정질 규칙은 유사한 두께 비정질 층과 비교시 이러한 디바이스에서 직렬 저항의 증가를 감소시킨다. 따라서, 더 두꺼운 결정질 층은 두께가 증가할수록 직렬 저항에 있어 적은 증가를 도입하고, 일-대-일 비교시 평면 HJ 제어보다 효율의 3배 증가를 초래할 수 있다. 태양 전지 활성 영역의 두께는  $> 100 \text{ nm}$ 이고, 더 얇은 전지에서 흔히 관찰되는 단락이 제거되지만, 또한 활성 영역의 두께가 증가하면서 광 흡광에서 지수 증가가 초래된다. 이러한 전지는 OVPD에 의해 성장하고, 그러한 공여체/수용체 망상체는 또한 진공 열 증발 또는 유기 분자 빔 증착에 의해 실현되어야 한다. 또한, 나노결정질의 크기가 변화하고, 공여체/수용체 비가 다양화되며, 2개 이상의 분자 성분을 도입하여 태양 스펙트럼의 광범위한 범위를 얻고, 탠덤 구조에서 다중 전지를 사용하는 것은 심지어 더 높은 효율을 초래한다.



본원에 전문이 참조 인용되는 미국 특허 출원 번호 제10/911,560호(2004년 8월 5일 출원)를 참조한다. 상기 구체에는 완전한 유기 나노구조 형태의 제어가 태양 에너지 전환 디바이스의 새로운 생성에 대하여 잠재적 용도를 갖는 여기자 해리 및 전하 수집 양자를 상당히 향상시키는 고도로 상호연결된 나노결정질 망상체를 초래한다는 것을 입증하고 있다.

[0084]

시뮬레이션에 의하면,  $[C_{60}(3 \text{ nm})/CuPc(3 \text{ nm})]_6$  구조는 선증착된 평판 CuPc 층 상에 성장되며, 이것은 주기적인 경계 조건을 갖는  $80 \times 80 \text{ nm}^2$  격자가 나타난다. 제1 불연속 층을 시뮬레이션시키는 경우,  $C_{60}$  결정은  $2.2 \text{ 결정}/100 \text{ nm}^2$ 의 밀도에서 기본 평판 CuPc 층 상에 무작위로 핵을 발생시킨다. 반구형  $C_{60}$  결정체는 평균 반지름이 4 nm이고, 표준 편차가 2 nm인 정상적인 분배를 따르며, 관찰된 결정 크기와 일치한다(도 10 참조). 제2의 불연속 CuPc 층은 제1의 불연속  $C_{60}$  층 상에 증착되며, 여기서 특정한 격자 부위(x, y)의 핵발생 가능성 P는 이의 높이  $h_{xy}$ 와 반비례한다:  $P \propto \exp(h_0 - h_{xy})$ . 여기서  $h_0$ 는 기본 막의 가장 얇은 시점의 높이이다. 이것은 총 막 표면 에너지를 최소화시키는 OVPD에서 평탄화 효과를 시뮬레이션하고 있다. 추가의  $C_{60}/CuPc$  층은 목적하는 층의 총 갯수에 도달할 때까지 동일한 절차를 사용하여 시뮬레이션한다. 그 시뮬레이션은 기상 증착 절차를 기준으로 한 근사치이지만, 시뮬레이션 매개 변수, 즉 결정 치수 및 밀도는 TEM 및 XRD에 의해 관찰된 것으로부터 취한다. 증착된 결정의 형태는 반구체로서 시뮬레이션되어 물질이 표면 에너지를 최소화시키도록 시도하는 것으로 간주된다. 시뮬레이션된 3D 망상체는 추정된 실험 구조와 유사한 구조를 생성하지만, 나노결정의 보다 정확한 시뮬레이션은 증착 조건 및 결정화 속도와 같은 역학적 고려사항을 수반할 것이다.

[0085]

유기 공급원 물질: CuPc,  $C_{60}$  및 BCP는 사용 전 구매 승화에 의해 정제되었다. 막은 유기 용매로 사전세정된 300 nm 두께의 ITO 코팅된 유리 기판(Nippon Sheet Glass Co) 상에 증착되고 기본 압력이  $< 0.09 \text{ Torr}$ 인 OVPD 챔버로 로딩전에 자외선/오존에 노출시켰다. OVPD는 질량 흐름 제어기 및 조절 밸브로 조절되는 유기 공급원 배렬을 통해 정제된  $N_2$ 의 연속 흐름을 사용하였다. 기판 온도  $T_{\text{sub}}$ 는 모든 성장의 경우  $15 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 일정하게 유지되었다. 제1 CuPc 연속 층의 성장 조건은 공급원 온도,  $T_{\text{CuPc}} = 446 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $N_2$  유속 =  $150 \text{ seem}(\text{표준 cm}^3/\text{분})$ ; 반응기 압력  $P = -0.587 \pm 0.001 \text{ Torr}$ ; 및 성장 시간  $t_g = 2.5$ 분이었다. 최종  $C_{60}$  평탄화 층의 조건은  $TC_{60} = 471 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $N_2$  유속 =  $100 \text{ seem}$ ,  $P = 0.421 \pm 0.001 \text{ Torr}$ , 및  $t_g = 7.9$ 분이었다. 불연속 CuPc 및  $C_{60}$  나노미결정 성장의 경우, 공급원 온도는 각각  $T_{\text{CuPc}} = 420 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $TC_{60} = 463 \pm 2^\circ\text{C}$ 였다. OVPD에 의해 성장한 각 층의 두께는 2개의 분자 공급원 배렬을 통해 캐리어 기체 흐름을 온 및 오프로 신속하게 전환시킴으로써 제한된다(도 9b 삽화). CuPc 또는  $C_{60}$  분자 공급원 배렬을 통한  $20 \text{ seem}$ 에서의 일정한  $N_2$  흐름이 증착 동안 사용되었으며, 동일한  $N_2$  흐름이  $C_{60}$  및 CuPc의 전환 사이에 9초 동안 사용되어 증착 전 챔버에서 공여체 및 수용체 분자의 물질 혼합을 최소화시켰다. 일정한 흐름은 성장 동안  $0.166 \pm 0.007 \text{ Torr}$ 의 안정한 압력을 초래하고 있다(도 9b 참조). 각  $C_{60}/CuPc$  순환시,  $C_{60}$ 은  $0.14 \pm 0.01 \text{ nm/s}$ 의 속도에서 증착되고 CuPc는 이전 성장 작업에서 보정된  $0.25 \pm 0.01 \text{ nm/s}$ 의 속도에서 증착되며, 여기서 생성물 막 두께는 타원편광분석기를 사용하여 측정되었다. 공급원 흐름이 오프되는 경우 챔버로 유기물이 확산되는 것을 방지하기 위해 배렬 노즐 출구 포트에 원뿔형 마개를 사용하였다. CuPc/ $C_{60}$  성장 후, 10 nm 두께의 BCP 층, 및 100 nm 두께의 Ag 캐소드가 배열된 1 mm 직경의 원형 개구부를 갖는 웨도우 마스크를 통해  $4 \times 10^{-7} \text{ Torr}$  미만의 압력에서 열 증발을 사용하여 증착되는 진공 챔버에서  $N_2$  글로브-박스를 통해 샘플을 운반하였다.

[0086]

단면 TEM의 경우, 100-런 두께의 Au 층을 유기 막의 상부 상에 증착시켜 회석 공정 동안 유기물을 보호하였다. 2개의 그러한 조각을 면-대-면을 함께 부착시켰다. 이후 샘플을 이온 밀링을 통해 100 nm 이하로 그라인딩하고, 연마하고 회석시켰다. 200 kV JEOL JEM2010F STEM/TEM을 고해상 전자 현미경 및 고각 원형 암시야 화상에 사용하였다. 선택된 면적의 전자 회절(SEAD)은 기판으로부터 떨어지는 평면형(plan-view) 유기 막에 사용되었다. SEAD 회절은 Au 샘플로 보정되었으며 계산된 격자 상수는  $\alpha$ -CuPc의 경우  $< 5\%$  및  $C_{60}$ 의 경우  $< 2.5\%$ 의 오차를 갖는 문헌 값과 일치한다. 흡수 스펙트럼은 융합 석영 기판 상에 성장한 샘플에 대하여 Perkin-Elmer Lambda 800 UV/vis 분광계를 사용하여 측정되었다.

[0087]

태양 전지 성능은 캡슐화 없이 공기 중에서 주위 조건으로 테스트하였다. EQE를 측정하기 위해, Xe-램프 유래의 광의 단색분광 빔을 400 Hz에서 초핑시키고 1-mm 직경 디바이스 상에 스폿으로 집중시켰다. 광 강도는 NREL-표



준 보정된 Si 광검출기를 사용하여 측정되었고, 광전류 스펙트럼은 초파 주파수와 관련하여 차단(lock-in) 증폭기를 사용하여 측정되었다. 그 디바이스의 J-V 특징 및 전력-전환 효율은 AMLSG 필터(Newport)가 구비된 Oriel 150-W 태양 시뮬레이터를 사용하여 측정되었고, 표준 스펙트럼 불일치 보정 절차 후 1 sun(100 mW/cm<sup>2</sup>) AM 1.5G 조사를 기준으로 하여 보정하였다. 각 조건 설정의 경우, 3~4개의 검출기로부터의 데이터를 얻어서 결과의 재현성을 입증하였다.

[0088]

태양 전지의 I-V 특성을 측정시, 샘플을 1.23 mm 직경의 구멍을 갖는 금속 플레이트에 대하여 가압하여 1-mm 직경 디바이스의 활성 영역에만 조사를 제한하였다. 표준 100 mW/cm<sup>2</sup> AM 1.5G 조사의 것으로 보정한 이의 스펙트럼 불일치 인자를 갖는 유기 태양 전지의 광전류의 계산은 기준 AM 1.5G 조사 E<sub>Ref</sub>(λ), Si 기준 전지의 NREL 보정된 스펙트럼 반응성 S<sub>R</sub>(λ)(소자 ID: PVM42), 태양 시뮬레이터 출력 스펙트럼 E<sub>s</sub>(λ) 및 디바이스 EQE 스펙트럼 S<sub>T</sub>(λ)을 기준으로 한다. 파장 도메인{λ<sub>1</sub>, λ<sub>2</sub>}에 대한 스펙트럼 불일치 보정 인자(M)는 다음 식을 이용하여 계산할 수 있다:

[0089]

$$M = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{Ref}(\lambda) S_R(\lambda) d\lambda \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_s(\lambda) S_T(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{Ref}(\lambda) S_T(\lambda) d\lambda \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_s(\lambda) S_R(\lambda) d\lambda}$$

[0090]

이러한 CuPc/C<sub>60</sub> 태양 전지 및 태양 시뮬레이터의 경우, λ<sub>1</sub> = 300 nm 및, λ<sub>2</sub> = 900 nm이므로, {λ<sub>1</sub>, λ<sub>2</sub>}가 기준 및 유기 전지 사이의 광반응 범위를 포괄한다. 상기 계산은 유사 전지의 결과와 일치하는 M = 0.88 ± 0.02를 얻는다. 이후, 램프 강도는 효과적 조사(E<sub>eff</sub>)가 표준 1 sun(100 mW/cm<sup>2</sup>) 강도와 동일하도록 조정되는 동안 시뮬레이션된 광 하에 Si 기준물의 광전류가 측정된다. 이어서:

[0091]

$$E_{eff} = \frac{I^{R,S} M}{CN}$$

[0092]

조정은 E<sub>eff</sub>(100 ± 4 mW/cm<sup>2</sup>)을 얻었다. 여기서, I<sup>R,S</sup>는 태양 시뮬레이터로 측정된 기준 전지의 광전류이고, CN = 0.113 A/W는 기준 전지 보정수이다. 이어서, 유기 태양 전지의 광전류는 이전과 같이 계산된 스펙트럼 불일치 인자 M을 사용하여 실질 AM 1.5G 스펙트럼으로 보정되었다. 따라서, 유기 전지의 보정된 광전류 (I<sup>T,R</sup>)는 다음과 같다:

[0093]

$$I^{T,R} = \frac{I^{R,R} I^{T,S}}{I^{R,S} M}$$

[0094]

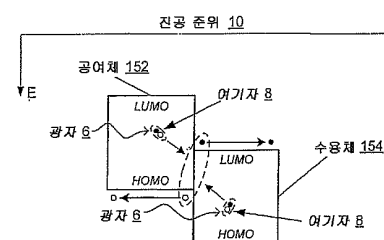
여기서, I<sup>R,R</sup>는 표준 AM 1.5G 조사 하에 측정된 기준 전지의 광전류이고, I<sup>T,S</sup>는 실험실 태양 시뮬레이터로 테스트된 유기 전지의 광전류이다. 파장의 함수로서 스펙트럼 반응성 및 스펙트럼 조사는 도 14a-14b에 도시된다.

[0095]

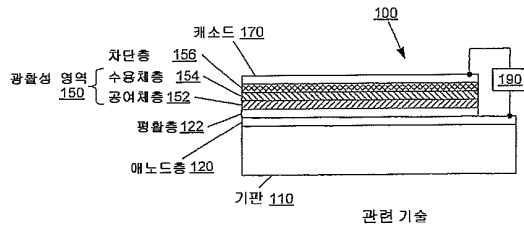
본 발명의 특정예가 본원에 예시되고/되거나 기술되어 있다. 하지만, 본 발명의 변형예 및 변경예가 본 발명의 사상 및 범위로부터 벗어나는 일 없이 상기 교시 내용에 의해 그리고 첨부된 청구 범위 내에 포괄된다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

## 도면

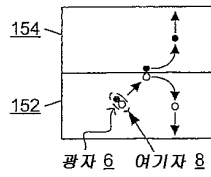
### 도면1



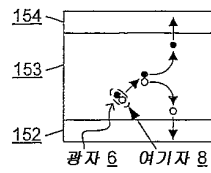
도면2



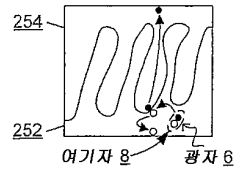
도면3



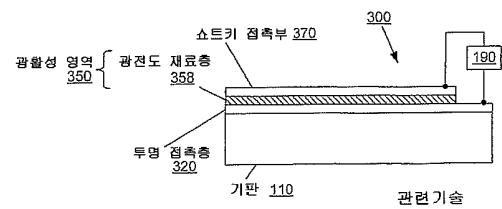
도면4



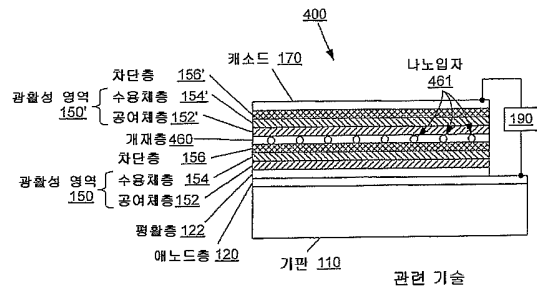
도면5



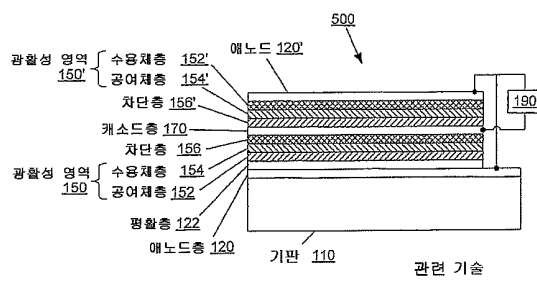
도면6



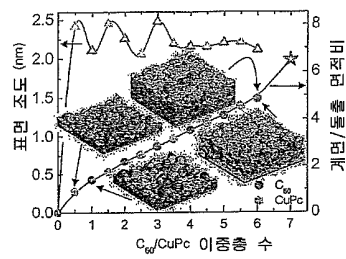
도면7



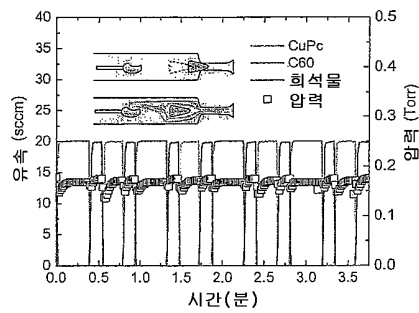
도면8



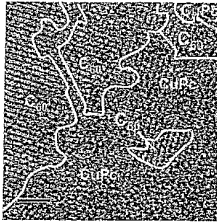
도면9a



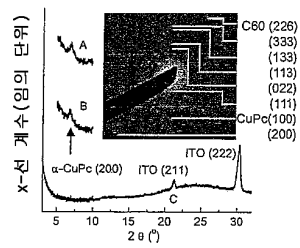
도면9b



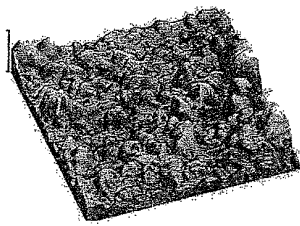
도면10a



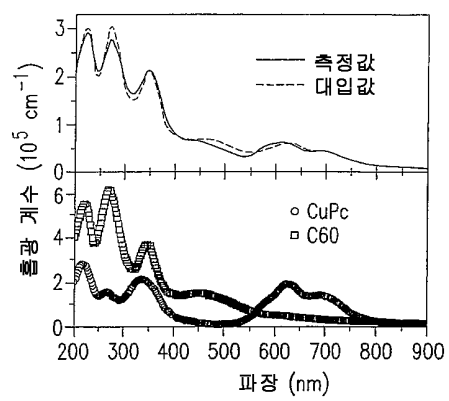
도면10b



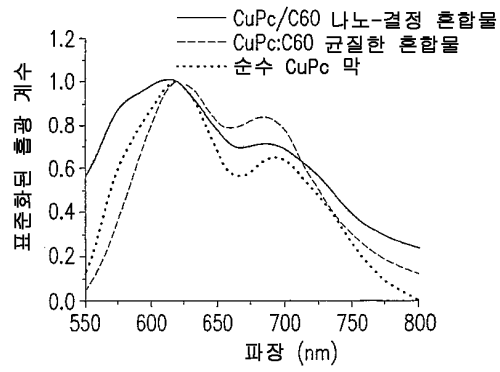
도면10c



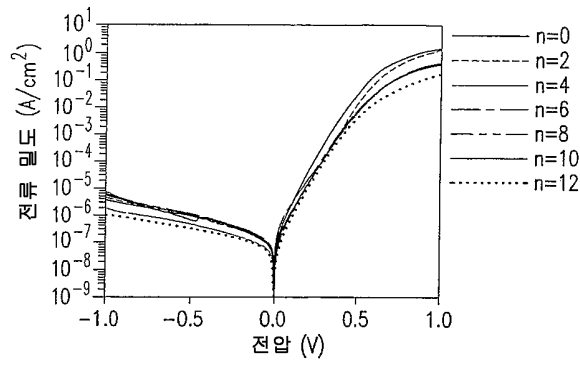
도면11a



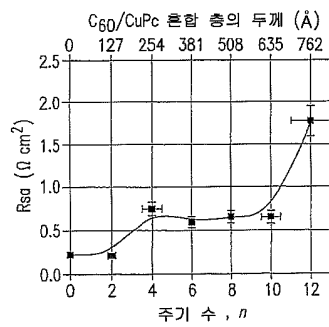
도면11b



도면12a

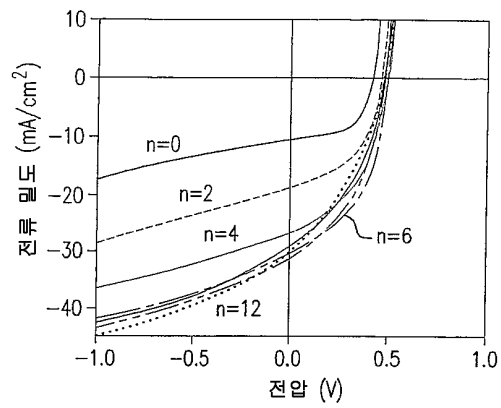


도면12b

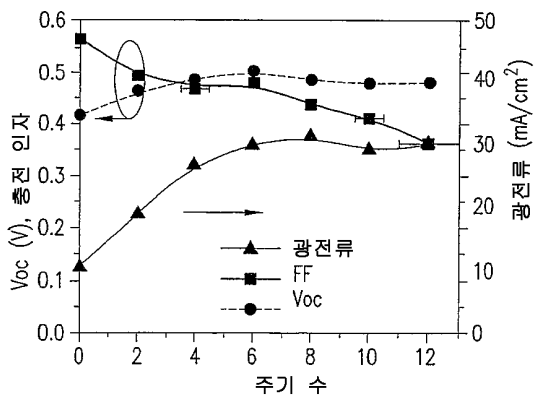




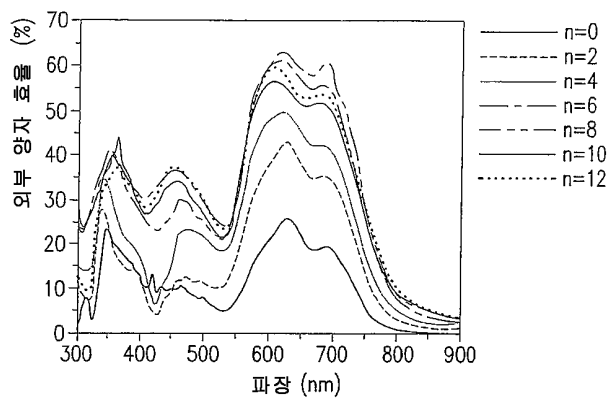
도면13a



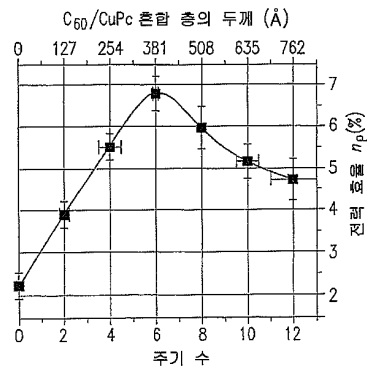
도면13b



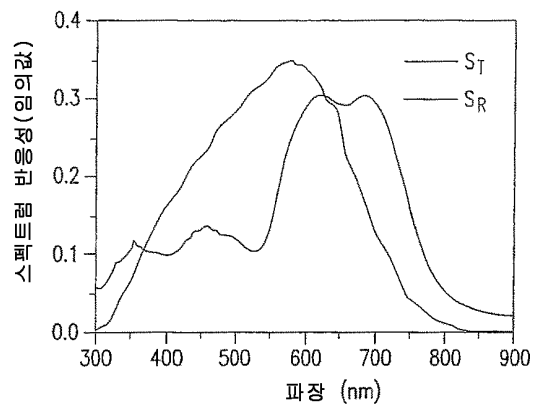
도면13c



도면13d



도면14a



도면14b

