



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0090971
 (43) 공개일자 2011년08월10일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>H01L 51/44</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7012209</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년10월26일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년05월27일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2009/062097</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2010/051258
 국제공개일자 2010년05월06일</p> <p>(30) 우선권주장
 61/108,817 2008년10월27일 미국(US)
 61/109,305 2008년10월29일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 더 리젠츠 오브 더 유니버시티 오브 미시간
 미국 미시간주 48104-2592 앤 아버 세컨드 플로어
 에스. 유니버시티 애비뉴 1214 오피스 오브 테크
 놀로지 트랜스퍼</p> <p>(72) 발명자
 포레스트 스티븐 알
 미국 48104 미시간주 앤 아버 록 크릭 코트 336
 베일리-살즈만 룬다 에프
 미국 94583 캘리포니아주 산 라몬 프로몬토리 테
 라스 1126</p> <p>(74) 대리인
 김성기, 강승욱</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 31 항

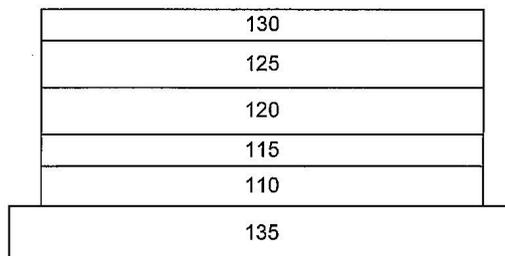
(54) 역전 유기 감광성 디바이스

(57) 요약

본 발명의 개시는 역전 방식으로 성장된 유기 감광성 광전자 디바이스에 관한 것이다. 본 발명의 개시의 역전 유기 감광성 광전지 디바이스는 반사 전극; 상기 반사 전극 상의 유기 공여체-수용체 이중접합; 및 상기 공여체-수용체 이중접합 상의 투명 전극을 포함한다.

대표도 - 도1

100



특허청구의 범위

청구항 1

표면 처리된 반사 전극;
상기 반사 전극 상의 유기 공여체-수용체 이중접합; 및
상기 공여체-수용체 이중접합 상의 투명 전극
을 포함하는 역전 감광성 디바이스.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 반사 전극은 기재 상에 형성되는 것인 역전 감광성 디바이스.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 기재는 반사성이고, 상기 전극은 표면 처리된 투명 전극인 것인 역전 감광성 디바이스.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유기 공여체-수용체의 공여체는 프탈로시아닌, 포르피린, 서브프탈로시아닌, 및 이들의 유도체 또는 전이 금속 착물로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 역전 감광성 디바이스.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 공여체-수용체 이중접합의 공여체는 구리 프탈로시아닌을 포함하는 것인 역전 감광성 디바이스.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 유기 공여체-수용체 이중접합의 수용체는 중합 및 비중합 페닐렌, 중합 및 비중합 나프탈렌 및 중합 및 비중합 플러렌으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 역전 감광성 디바이스.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 유기 공여체-수용체 이중접합의 수용체는 3,4,9,10-페닐렌테트라카르복실산 비스-벤즈이미다졸을 포함하는 것인 역전 감광성 디바이스.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 투명 전극은 투명 산화물 및 금속 또는 금속 대체물로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 역전 감광성 디바이스.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 투명 전극은 주위 전자기 방사선의 약 50% 이상이 상기 전극을 통해 전달되도록 허용하는 것인 역전 감광성 디바이스.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 투명 전극은 주석 산화물, 갈륨 인듐 주석 산화물 및 아연 인듐 주석 산화물로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 역전 감광성 디바이스.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 디바이스는 여기자 차단층을 추가로 포함하는 것인 역전 감광성 디바이스.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 여기자 차단층은 상기 반사 전극과 상기 투명 전극 사이에 위치하는 것인 역전 감광성 디바이스.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 여기자 차단층은 상기 유기 공여체-수용체 이중접합의 수용체와 상기 투명 전극 사이에 위치하는 것인 역전 감광성 디바이스.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 여기자 차단층은 N,N'-디페닐-N,N'-비스-알파-나프틸벤지딘, 알루미늄 트리(8-히드록시퀴놀린), 카르바졸 비페닐, 바소쿠프로인 및 트리(아세틸아세토네이트) 루테늄(III)으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 역전 감광성 디바이스.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 유기 공여체-수용체 이중접합은 평면 이중접합, 벌크 이중접합, 나노결정질 벌크 이중접합, 혼성 평면-혼합 이중접합 및 혼합 이중접합으로부터 선택되는 구조를 포함하는 것인 역전 감광성 디바이스.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 디바이스는 탠덤 디바이스를 형성하도록 1 이상의 추가 유기 공여체-수용체 이중접합을 추가로 포함하는 것인 역전 감광성 디바이스.

청구항 17

역전 감광성 디바이스의 제조 방법으로서,
 반사 전극을 제공하는 단계;
 상기 반사 전극 상에 1 이상의 표면 처리를 실시하는 단계;
 상기 반사 전극 상에 유기 공여체-수용체 이중접합을 형성하는 단계; 및
 상기 유기 공여체-수용체 이중접합 상에 투명 전극을 형성하는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 기제는 반사 전극을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 유기 공여체-수용체 이중접합의 공여체는 프탈로시아닌, 포르피린, 서브프탈로시아닌, 및 이들의 유도체 또는 전이 금속 착물로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 20

제17항에 있어서, 상기 유기 공여체-수용체 이중접합의 공여체는 구리 프탈로시아닌을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 21

제17항에 있어서, 상기 유기 공여체-수용체 이중접합의 수용체는 중합 및 비중합 페릴렌, 나프탈렌 및 풀러렌으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 22

제17항에 있어서, 상기 유기 공여체-수용체 이중접합의 수용체는 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 비스-벤즈이미다졸을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 23

제17항에 있어서, 상기 투명 전극은 투명 산화물 및 금속 또는 금속 대체물로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 24

제17항에 있어서, 상기 투명 전극은 주위 전자기 방사선의 약 50% 이상이 상기 전극을 통해 전달되도록 허용하는 것인 감광성 디바이스.

청구항 25

제17항에 있어서, 상기 투명 전극은 주석 산화물, 갈륨 인듐 주석 산화물 및 아연 인듐 주석 산화물로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 26

제17항에 있어서, 여기서 차단층을 제공하는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 여기자 차단층은 상기 반사 기재와 상기 투명 전극 사이에 위치하는 것인 제조 방법.

청구항 28

제26항에 있어서, 상기 여기자 차단층은 상기 유기 공여체-수용체 이중접합의 수용체와 상기 투명 전극 사이에 위치하는 것인 제조 방법.

청구항 29

제26항에 있어서, 상기 여기자 차단층은 N,N'-디페닐-N,N'-비스-알파-나프틸벤지딘, 알루미늄 트리스(8-히드록시퀴놀린), 카르바졸 비페닐, 바쏘쿠프로인 및 트리스(아세틸아세토네이트) 루테늄(III)으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 30

제17항에 있어서, 상기 유기 공여체-수용체 이중접합은 평면 이중접합, 벌크 이중접합, 나노결정질 벌크 이중접합, 혼성 평면-혼합 이중접합 및 혼합 이중접합으로부터 선택되는 구조를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 31

제17항에 있어서, 상기 1 이상의 표면 처리는 자외선 오존 처리, 산소 플라즈마 처리 및 아르곤 플라즈마 처리로부터 선택되는 것인 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 관련 출원의 교차 참조

[0002] 본 원은 'Inverted Organic Photovoltaics'의 발명의 명칭으로 2008년 10월 27일자로 출원된 미국 특허 가출원 61/108,817호 및 'Inverted Organic Photovoltaics'의 발명의 명칭으로 2008년 10월 29일자로 출원된 미국 특허 가출원 61/109,305호를 기반으로 하고, 이를 우선권으로 주장하며, 이의 전체 내용은 그 모든 목적으로 본 원에서 참조 인용된다.

[0003] 연방정부 후원 연구에 관한 언급

[0004] 본 발명은 미국 에너지부에 의해 수여된 DE-FG36-08G018022 및 미 공군과학연구실에 의해 수여된 FA9550-07-1-0364 하에 정부 지원으로 진행되었다. 상기 정부는 본 발명의 특정 권리를 가진다.

[0005] 공동 연구 계약

[0006] 본 발명의 개시의 주체는 공동 산학 연구 계약으로의 하기 부문들 중 1 이상에 의한, 이의 대리인 및/또는 이와 관련하여 형성되었다: 프린세톤 유니버시티, 더 유니버시티 오브 미시간 및 글로벌 포토닉 에너지 코퍼레이션.

상기 계약은 본 발명의 개시의 주체가 형성된 날 및 그 전에 실시되었으며, 이는 상기 합의 범위 내에 실시된 활동의 결과로서 형성되었다.

[0007] **기술분야**

[0008] 본 발명은 개괄적으로 유기 감광성 광전자 디바이스에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 이는 반사 기재 및 투명 정상부 전극을 포함하는, 역전 방식으로 성장된 유기 감광성 광전자 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

[0009] 광전자 디바이스는 전자기 방사선을 전자적으로 생성 또는 검출하거나, 주위 전자기 방사선으로부터 전기를 발생시키는 물질들의 광학적 및 전자적 특성에 의존한다. 감광성 광전자 디바이스는 전자기 방사선을 전기로 변환시킨다. 또한 광기전력(PV) 디바이스로 일컬어지는 태양 전지는 전력을 발생시키는 데 특히 사용되는 감광성 광전자 디바이스의 유형이다. 태양광 이외의 광원으로부터 전력을 발생시킬 수 있는 PV 디바이스는 전력 소모 부하를 유도하여, 예를 들어 조사 또는 가열을 제공하거나, 전자 회로 또는 디바이스, 예컨대 계산기, 라디오, 컴퓨터 또는 원격 감시 또는 통신 장치에 전력공급하는 데 사용될 수 있다. 이러한 전력 발생 용품은 또한 흔히 배터리 충전 또는 기타 에너지 저장 장치를 포함하여 태양 또는 기타 광원으로부터의 직접 조사가 불가능한 경우에 작동이 계속될 수 있거나, 특정 용도 요건을 갖는 PV 디바이스의 전력 출력의 균형을 맞춘다. 본원에서 사용되는 바와 같이, '저항 부하'는 임의의 전력 소비 또는 저장 회로, 디바이스, 장치 또는 시스템을 의미한다.

[0010] 감광성 광전자 디바이스의 다른 유형으로는 광전도체 전지가 있다. 이러한 기능에서, 신호 검출 회로는 광흡수로 인한 변화를 검출하는 디바이스의 저항을 모니터링한다.

[0011] 감광성 광전자 디바이스의 또다른 유형으로는 광검출기가 있다. 작동 중, 광검출기는 그 광검출기가 전자기 방사선에 노출되고 인가된 바이어스 전압을 가질 수 있는 경우에 발생하는 전류를 측정하는 전류 검출 회로와 함께 사용된다. 본원에서 기술되는 검출 회로는 바이어스 전압을 광검출기에 제공하고, 그 광검출기의 전자기 방사선에 대한 전자적 반응을 측정할 수 있다.

[0012] 상기 3개의 유형의 감광성 광전자 디바이스는 하기 정의되는 바와 같은 정류 접합의 존재 여부에 따라, 및 또한 상기 디바이스가 바이어스 또는 바이어스 전압으로 알려진 외부 인가 전압에 의해 작동되는지에 대한 여부에 따라 특성화될 수 있다. 광전도체 전지는 정류 접합을 갖지 않으며, 일반적으로 바이어스에 의해 작동된다. PV 디바이스는 1 이상의 정류 접합을 가지며, 바이어스에 의해 작동되지 않는다. 광검출기는 1 이상의 정류 접합을 가지며, 일반적으로 그러나 항상은 아니게 바이어스에 의해 작동된다. 전형적으로, PV 전지는 회로, 디바이스 또는 장치에 전력을 제공할 수 있지만, 검출 회로 또는 그 검출 회로로부터의 정보 출력물을 제어하는 신호 또는 전류를 제공하지 않을 수 있다. 대조적으로, 광검출기 또는 광전도체는 검출 회로, 또는 그 검출 회로로부터의 정보 출력을 제어하는 신호 또는 전류를 제공하나, 상기 회로, 디바이스 또는 장치에 전력을 제공하지 않는다.

[0013] 전형적으로, 감광성 광전자 디바이스는 수많은 무기 반도체, 예를 들어 결정질, 다결정질 및 비결정질 규소, 비화갈륨, 텔루르화카드뮴 등으로 구성되어 왔다. 여기서, 용어 '반도체'는 전하 캐리어가 열적 또는 전자기 여기에 의해 유도될 때 전기를 전도시킬 수 있는 물질을 의미한다. 용어 '광전도성'이란 일반적으로 전자기 복사 에너지가 흡수되어 전기 전하 캐리어의 여기 에너지로 변환됨으로써 캐리어가 물질 내에서 전하를 전도, 즉, 전달시킬 수 있는 과정에 관한 것이다. 용어 '광전도성' 및 '광전도성 물질'은 본원에서 전하 캐리어를 발생시키는 전자기 방사선을 흡수하는 특성으로 선택된 반도체 물질을 의미하는 데 사용된다.

[0014] PV 디바이스는 그 디바이스가 입사 태양광을 유용한 전력으로 변환시킬 수 있는 효율을 특징으로 할 수 있다. 결정질 또는 비결정질 규소를 이용하는 디바이스는 상업 용품에 주를 이루며, 일부는 23% 이상의 효율을 이룬다. 그러나, 특히 표면적이 큰, 효율적인 결정질 기반의 디바이스는 효율을 감소시키는 유의적인 결함 없이 큰 결정을 생성하는 데 내재하는 문제로 인해 생성이 어렵고 고가이다. 한편, 고효율의 비결정질 규소 디바이스는 여전히 안정성과 관련한 문제를 겪고 있다. 현재 시판되고 있는 비결정질 규소 전지는 4~8%의 안정된 효율을 보유한다. 경제적인 생산 비용으로 허용가능한 광기전력 변환 효율을 달성하는 유기 PV 전지를 사용하는 데 현재의 더욱 많은 노력이 집중되었다.

[0015] PV 디바이스는 광전류 곱하기 광기전력의 최대 산출치를 위해, 표준 조명 조건(즉, 1000 W/m², AM1.5 스펙트럼 조명인 표준 시험 조건) 하의 최대 전력 생성에 최적화될 수 있다. 표준 조명 조건 하의 상기 전지의 전력 변환

효율은 하기 3개의 파라미터에 따라 다르다: (1) 바이어스가 0 이하인 전류, 즉, 단락 전류(I_{sc})(암페어), (2) 개방 회로 조건 하의 광기전력, 즉, 개방 회로 전압(V_{oc})(볼트(V)), 및 (3) 충전 인자 FF.

[0016] PV 디바이스는 부하에 걸쳐 연결되고 광에 의해 조사될 때 광발생 전류를 생성한다. 무한 부하 하에서 조사되는 경우, PV 디바이스는 이의 최대 가능 전압, V 개방 회로, V_{oc} 를 발생시킨다. 전기 접촉이 단락되어 조사되는 경우, PV 디바이스는 이의 최대 가능 전류, I 단락 또는 I_{sc} 를 발생시킨다. 전력을 발생시키는 데 실질적으로 사용되는 경우, PV 디바이스는 유한 저항 부하에 연결되며, 상기 전력 출력은 전류 및 전압의 산출치, $I \times V$ 에 의해 제시된다. PV 디바이스에 의해 발생된 최대 충전력은 내재적으로 상기 산출치 $I_{sc} \times V_{oc}$ 을 넘을 수 없다. 상기 부하 수치가 최대 전력 추출에 최적화되는 경우에, 상기 전류 및 전압은 각각 I_{max} 및 V_{max} 의 수치를 가진다.

[0017] PV 디바이스에 대한 성능 지수는 하기와 같이 정의되는 충전 인자 FF이다:

[0018]
$$FF = \{I_{max} V_{max}\} / \{I_{sc} V_{oc}\} \quad (1)$$

[0019] 여기서, FF는 항상 1 미만이고, I_{sc} 및 V_{oc} 는 실질 용도에서 결코 동시에 얻어지지 않는다. 그럼에도, FF가 1에 근접함에 따라, 상기 디바이스는 병렬 또는 내부 저항이 보다 적고, 따라서 최적의 조건 하에서 상기 부하에 I_{sc} 및 V_{oc} 의 산출치의 보다 큰 백분율을 제공한다. P_{inc} 가 디바이스 상에 입사하는 전력인 경우, 상기 디바이스의 전력 효율 η_p 는 하기 식에 의해 계산할 수 있다:

[0020]
$$\eta_p = FF * (I_{sc} * V_{oc}) / P_{inc}$$

[0021] 적절한 에너지의 전자기 방사선이 반전도성 유기 물질, 예를 들어 유기 분자 결정(OMC) 물질, 또는 중합체 상에 입사하는 경우, 광자가 흡수되어 여기된 분자 상태를 생성할 수 있다. 이는 $S_0 + hv \Psi S_0^*$ 로서 기호로 나타낸다. 여기서, S_0 및 S_0^* 는 각각 기저 및 여기 분자 상태를 의미한다. 이러한 에너지 흡수는 B 결합일 수 있는 최고 점유 분자 궤도(HOMO) 에너지 수준의 속박 상태로부터 B* 결합일 수 있는 최저 비점유 분자 궤도(LUMO) 에너지 수준으로 전자를 촉진시키는 것, 또는 동등하게는 정공을 상기 LUMO 에너지 수준으로부터 상기 HOMO 에너지 수준으로 촉진시키는 것과 관련이 있다. 유기 박막 광전도체에서, 상기 발생된 분자 상태는 일반적으로 여기자, 즉, 준입자로서 전달되는 속박 상태의 전자-정공 쌍인 것으로 생각된다. 상기 여기자는 다른 쌍으로부터의 정공 또는 전자와의 재조합과는 대조적으로, 원래의 전자 및 정공이 서로 재조합하는 과정을 의미하는 제짝 재결합 전의 적절한 수명을 가질 수 있다. 광전류를 생성하기 위해서, 상기 전자-정공 쌍은 전형적으로 2개의 상이한 접촉 유기 박막 사이의 공여체-수용체 계면에서 분리되게 된다. 상기 전하들이 분리하지 않는 경우, 이들은 입사 광보다 낮은 에너지의 발광에 의해 방사성으로, 또는 열 생성에 의해 비방사성으로, 켄칭이라 또한 알려져 있는 제짝 재결합 과정으로 재결합할 수 있다. 이러한 산출의 어떠한 것도 감광성 광전자 디바이스에서 바람직하지 않다.

[0022] 접점에서의 전기장 또는 불균질은 여기자를 공여체-수용체 계면에서 분리하기보다는 켄칭하도록 유도함으로써 상기 전류에 대한 순수한 기여가 없다. 따라서, 광발생된 여기자를 상기 접점으로부터 멀게 유지하는 것이 바람직할 수 있다. 이는 상기 접합 근처의 영역으로 여기자의 확산을 한정시킴으로써 관련 전기장은 상기 접합점 근처의 여기자의 분리로 인해 유리된 전하 캐리어를 분리할 기회가 증가한다.

[0023] 상당한 부피를 차지하는 내부 발생 전기장을 생성하기 위해서, 상기 통상의 방법은 특히 분자 양자 에너지 상태의 이의 분산과 관련하여 적절하게 선택된 전도 특성을 갖는 2개의 물질층을 병치하는 것이다. 이러한 2개의 물질들의 계면은 PV 이중접합이라 일컬어진다. 전형적인 반도체 이론에서, PV 이중접합을 형성하기 위한 물질은 일반적으로 n형 또는 p형의 물질인 것으로 의미되었다. 여기서, n형은 대부분의 캐리어 유형이 전자인 것을 의미한다. 이는 상기 물질이 상대적으로 자유로운 에너지 상태의 많은 전자를 갖는 것으로 보여질 수 있다. 상기 p형은 대부분의 캐리어 유형이 정공인 것을 의미한다. 이러한 물질은 상대적으로 자유로운 에너지 상태의 많은 정공을 가진다. 기저의, 즉, 광발생되지 않은 대부분의 캐리어 농도의 유형은 결합물 또는 불순물에 의한 비고의적 도핑에 따라 주로 다르다. 불순물의 유형 및 농도는 상기 HOMO 에너지 수준 및 LUMO 에너지 수준 간의 갭, 소위 HOMO-LUMO 갭 내의 상기 페르미 에너지(Fermi energy)의 수치, 또는 수준을 결정한다. 상기 페르미 에너지는 상기 점유 확률이 1/2과 동일한 에너지 수치가 의미하는 분자 양자 에너지 상태의 통계적 점유를 특징으로 한다. 상기 LUMO 에너지 수준에 근접하는 페르미 에너지는 상기 전자가 상기 주요 캐리어라는 것을 나타낸다.

상기 HOMO 에너지 수준에 근접하는 페르미 에너지는 상기 정공이 상기 주요 캐리어라는 것을 나타낸다. 따라서, 상기 페르미 에너지는 전형적인 반도체의 주요 특성화 특성이며, 상기 원형의 PV 이중접합은 전형적으로 상기 p-n 계면이었다.

- [0024] 상기 용어 '정류'는 특히 계면이 비대칭 전도 특성을 보유하고, 즉, 상기 계면이 한 방향으로 전자 전하 전달을 지지한다는 것을 의미한다. 정류는 일반적으로 적절하게 선택된 물질들 사이의 이중접합에서 발생하는 내부 전기장과 관련이 있다.
- [0025] 본 원에서 사용되고, 당업자에게 일반적으로 이해되게 되는 바와 같이, 제1 HOMO 또는 LUMO 에너지 수준은 그 제1 에너지 수준이 상기 진공 에너지 수준에 근접하는 경우에 제2 HOMO 또는 LUMO 에너지 수준에 대해 '보다 크다' 또는 '보다 높다'. 이온화 전위(IP)는 진공 수준에 대해 음성 에너지로서 측정되기 때문에, 보다 높은 HOMO 에너지 수준은 보다 작은 절대치를 갖는 IP(음성이 보다 작은 IP)에 해당한다. 유사하게는, 보다 높은 LUMO 에너지 수준은 보다 작은 절대치를 갖는 전자 친화도(EA)(음성이 보다 작은 EA)에 해당한다. 상기 진공 수준이 정상부에 있는 통상의 에너지 수준 도표에서, 물질의 LUMO 에너지 수준은 동일한 물질의 HOMO 에너지 수준보다 높다. '보다 높은' HOMO 또는 LUMO 에너지 수준은 '보다 낮은' HOMO 또는 LUMO 에너지 수준보다 상기 도표의 정상부에 근접하는 것으로 나타났다.
- [0026] 유기 물질과 관련하여, 용어 '공여체' 및 '수용체'는 접촉하나 상이한 2개의 유기 물질의 HOMO 및 LUMO 에너지 수준의 상대적인 위치를 의미한다. 이는 무기와 관련한 상기 용어의 사용과 대조적이며, 여기서 '공여체' 및 '수용체'는 각각 무기 및 p형 층을 생성하는 데 사용될 수 있는 도판트의 유형을 의미할 수 있다. 유기와 관련하여, 다른 물질과 접촉하는 한 물질의 LUMO 에너지 수준은 보다 낮은 경우, 이어서 그 물질은 수용체이다. 다른 경우에 이는 공여체이다. 외부 바이어스가 부재한 경우에, 공여체-수용체 접합에서의 전자는 수용체 물질로 이동하고, 정공은 공여체 물질로 이동하는 것이 특히 바람직하다.
- [0027] 유기 반도체의 주된 특성은 캐리어 이동도이다. 이동도는 전하 캐리어가 전기장에 반응하여 전도성 물질을 통해 이동할 수 있는 용이성을 측정한다. 유기 감광성 디바이스와 관련하여, 높은 전자 이동도로 인해 전자에 의해 주로 전도하는 물질을 포함하는 층은 전자 이동층, 또는 ETL로서 언급될 수 있다. 높은 정공 이동도로 인해 정공에 의해 주로 전도하는 물질을 포함하는 층은 정공 이동층, 또는 HTL로서 언급될 수 있다. 일부 경우에, 수용체 물질은 ETL일 수 있고, 공여체 물질은 HTL일 수 있다.
- [0028] 통상의 무기 반도체 PV 전지는 p-n 접합을 이용하여 내부 전기장을 발생시킨다. 그러나, p-n형 접합의 발생 이외에, 상기 이중접합의 에너지 수준의 오프셋은 또한 중요한 역할을 할 수 있는 것으로 현재 인정되고 있다. 유기 D-A 이중접합에서의 에너지 수준 오프셋은 유기 물질 중 광발생 과정의 기본 특성으로 인해 유기 PV 디바이스의 작동에 중요한 것으로 생각된다. 유기 물질의 광학 여기 시, 국부 프렌켈(Frenkel) 또는 전하 수송 여기자가 발생된다. 전기 탐지 또는 전류 생성을 발생시키기 위해서, 속박 여기자는 이의 구성 성분인 전자 및 정공으로 분리되어야 한다. 이러한 과정은 내부 전기장에 의해 유도될 수 있으며, 유기 디바이스에서 전형적으로 확인되는 상기 전기장에서의 효율($F \sim 10^6$ V/cm)은 낮다. 유기 물질 중 가장 효율적인 여기 분리는 D-A 계면에서 발생한다. 상기 계면에서, 이온화 전위가 낮은 공여체 물질은 전자 친화도가 높은 수용체 물질과의 이중접합을 형성한다. 상기 공여체 및 수용체 물질의 에너지 수준의 정렬에 따라, 상기 여기자의 분리는 상기 계면에서 더욱 바람직하게 되며, 상기 수용체 물질에서의 자유 전자 폴라론 및 상기 공여체 물질에서의 자유 정공 폴라론을 유도한다.
- [0029] 유기 PV 전지는 전형적인 규소계 디바이스에 비해 많은 잠재적인 이점을 보유한다. 유기 PV 전지는 경량이고, 물질 사용에 경제적이며, 낮은 비용의 기재, 예컨대 가요성 플라스틱 호일에 침착시킬 수 있다. 그러나, 유기 PV 디바이스는 전형적으로 1% 이하 정도의 상대적으로 낮은 양자 수율(발생된 캐리어쌍에 대한 광자의 비율, 또는 전자기 방사선의 전기로의 변환 효율)을 가진다. 특히, 이는 고유한 광전도 과정의 2차 특성으로 인한 것으로 생각된다. 즉, 캐리어 발생은 여기자 발생, 확산 및 이온화 또는 수집을 필요로 한다. 상기 과정들 각각과 연관된 효율 η 이 존재한다. 첨자는 하기와 같이 사용될 수 있다: P 전력 효율, EXT 외부 양자 효율, A 광자 흡수, ED 확산, CC 수집 및 INT 내부 양자 효율. 상기 표기법을 이용하여:
- [0030] $\eta_P \sim \eta_{EXT} = \eta_A * \eta_{ED} * \eta_{CC}$
- [0031] $\eta_{EXT} = \eta_A * \eta_{INT}$
- [0032] 여기자의 확산 길이(L_D)는 광학 흡수 길이($\sim 500 \Delta$)보다 전형적으로 많이 짧아($L_D \sim 50 \Delta$), 다중으로 또는 높게

접혀진 계면을 갖는 두꺼운, 따라서 저항성의 전지, 또는 광학 흡수 효율이 낮은 얇은 전지를 이용하는 것 사이의 균형 유지를 필요로 한다.

[0033] 통상의 유기 PV 전지는 투명 전도체, 예컨대 인듐 주석 산화물(ITO)로 코팅된 투명 기재, 예컨대 유리 또는 플라스틱 상에서 제조된다. 상기 기재는 고가이고/이거나 상기 디바이스의 전체 비용 구조의 중요 요소일 수 있기 때문에, 상기 투명한 전도성 기재를 사용하는 것은 특히 광범위한 용도에서 상기 전체 디바이스의 비용 효율을 한정할 가능성을 가진다. 역전 유기 PV 전지는 반사 기재 및 투명 정상부 접점을 이용한다. 이러한 구조는 상대적으로 고가인 투명 기재에 대한 필요성을 제거하고, 임의의 표면 상에서의 제조를 가능하게 한다. 이러한 디자인은 유기 PV 전지의 용도를 상당히 확장시키는 데, 예컨대 가요성의 저렴한 불투명한 기재, 예컨대 금속 호일 상에 발전 코팅 또는 성장이 가능하다. 따라서, 더욱 효과적인 역전 유기 감광성 구조를 개발하는 것이 필요하다.

발명의 내용

[0034] 본 발명의 개시는 역전 방식으로 성장된 유기 감광성 광전자 디바이스, 예컨대 유기 PV 디바이스에 관한 것이다. 이러한 개시를 위해, 역전 방식의 성장은 반사 전극과 함께 시작하고 투명한 정상부 전극을 이용하는 것을 의미한다. 일부 실시양태에서, 본 원에 개시된 역전 유기 PV 디바이스는

[0035] 반사 전극;

[0036] 상기 반사 전극 상의 유기 공여체-수용체 이중접합; 및

[0037] 상기 공여체-수용체 이중접합 상의 투명 전극

[0038] 을 포함한다.

[0039] 일부 실시양태에서, 상기 반사 전극은 기재, 예컨대 금속 애노드를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 전극은 스틸, Ni, Ag, Al, Mg, In, 및 이들의 혼합물 또는 합금으로부터 선택되는 낮은 일함수의 금속을 포함할 수 있다.

[0040] 특정 실시양태에서, 본 원에 개시된 역전 유기 PV 디바이스는 표면 처리된 반사 전극; 상기 반사 전극 상의 유기 공여체-수용체 이중접합; 및 상기 공여체-수용체 이중접합 상의 투명 전극을 포함한다.

[0041] 일부 실시양태에서, 상기 공여체-수용체 이중접합의 공여체는 프탈로시아닌, 포르피린, 서브프탈로시아닌, 및 이들의 유도체 또는 전이 금속 착물로부터 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 공여체는 구리 프탈로시아닌(CuPc)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 유기 공여체-수용체 이중접합의 수용체는 중합 또는 비중합 페릴렌, 중합 또는 비중합 나프탈렌, 및 중합 또는 비중합 폴리렌으로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 상기 수용체는 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 비스-벤즈이미다졸(PTCBI)을 포함한다.

[0042] 일부 실시양태에서, 상기 투명 전극은 투명 산화물, 및 투명 또는 반투명이 되기에 충분한 두께를 갖는 금속 또는 금속 대체물로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 상기 투명 전극은 투명한 전도성 산화물, 예컨대 인듐 주석 산화물(ITO), 갈륨 인듐 주석 산화물(GITO) 및 아연 인듐 주석 산화물(ZITO)로부터 선택된다.

[0043] 일부 실시양태에서, 본 원에서 기술된 역전 유기 PV 디바이스는 상기 반사 전극과 상기 투명 전극 사이에 1 이상의 차단층, 예컨대 여기자 차단층(EBL)을 임의로 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 EBL은 N,N'-디페닐-N,N'-비스-알파-나프틸벤지딘(NPD), 알루미늄 트리스(8-히드록시퀴놀린)(Alq3), 카르바졸 비페닐(CBP), 바소쿠프로인(BCP), 및 트리스(아세틸아세토네이트) 루테튬(III)(Ru(acac)₃)으로부터 선택될 수 있다.

[0044] 또한, 하기를 포함하는 1 이상의 유기 PV 디바이스를 포함하는 발전 디바이스가 기술된다:

[0045] 반사 전극;

[0046] 상기 반사 전극 상의 유기 공여체-수용체 이중접합; 및

[0047] 상기 공여체-수용체 이중접합 상의 투명 전극.

[0048] 일부 실시양태에서, 상기 발전 디바이스는 기재 필름 또는 호일 상에 형성된다. 일부 실시양태에서, 상기 발전 디바이스는 디바이스의 동봉물 상에 직접 형성되며, 여기서 상기 디바이스 동봉물은 기재로서 작용하고, 상기 반사 전극은 그 기재 상에 형성된다.

- [0049] 하기 단계를 포함하는 유기 PV 디바이스의 제조 방법이 또한 기술된다:
- [0050] 반사 전극을 제공하는 단계;
- [0051] 상기 반사 전극 상에 1 이상의 표면 처리를 실시하는 단계;
- [0052] 상기 반사 전극 상에 유기 공여체-수용체 이중접합을 형성하는 단계; 및
- [0053] 상기 유기 공여체-수용체 이중접합 상에 투명 전극을 형성하는 단계.
- [0054] 전기 발생 및/또는 측정 방법이 또한 기술된다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은
- [0055] 반사 전극;
- [0056] 상기 반사 전극 상에 유기 공여체-수용체 이중접합; 및
- [0057] 상기 공여체-수용체 이중접합 상의 투명 전극
- [0058] 을 포함하는 유기 PV 디바이스에 광을 제공하는 단계를 포함한다.
- [0059] 일부 실시양태에서, 상기 기제는 반사성, 예를 들어 금속 호일이고, 상기 반사 기체에 가장 가까운 전극은 본원에서 정의되는 적합한 투명 또는 반투명 물질로부터 형성된다.

도면의 간단한 설명

- [0060] 도 1은 기제 상에 형성된 반사 전극, 상기 반사 전극의 정상부 상의 유기 공여체-수용체 이중접합, 및 상기 공여체-수용체 이중접합의 정상부 상의 투명 전극을 포함하는 역전 유기 PV 디바이스를 나타낸다.
- 도 2a는 PTCBI 두께 대 에타 (η_p - 전력 변환 효율) 및 반응도(J_{sc}/P_0)의 플롯이며, 여기서 A/W는 와트당 암페어를 나타내고, 'sim'은 '모의됨(simulated)'을 나타낸다.
- 도 2b는 PTCBI 대 V_{oc} 및 FF의 플롯이다.
- 도 2c는 PTCBI 두께 대 직렬 저항(R_s) 및 n의 플롯이다.
- 도 2d는 PTCBI 두께 대 역포화 전류(J_s)의 플롯이다.
- 도 3a는 CuPc 두께 대 에타 및 J_{sc}/P_0 의 플롯이다.
- 도 3b는 CuPc 대 V_{oc} 및 FF의 플롯이다.
- 도 3c는 CuPc 두께 대 R_s 및 n의 플롯이다.
- 도 3d는 CuPc 두께 대 J_s 의 플롯이다.
- 도 4a는 유리 상에 성장한 대조군 PV 디바이스: ITO (1550 Å)/CuPc (200 Å)/PTCBI (250 Å)/BCP (100 Å)/Ag (1000 Å) 상에서 실시된 표준 변환-매트릭스 시뮬레이션으로부터의 계산을 나타낸다. 625 nm에서의 CuPc(사각형) 및 540 nm에서의 PTCBI(별형)의 피크 흡수에서의 광학장이 도시되어 있다.
- 도 4b는 본원에서 기술된 실시양태와 일치하는 역전 PV 디바이스: 석영/Ag (1000 Å)/BCP (100 Å)/PTCBI (300 Å)/CuPc (150 Å)/ITO (400 Å) 상에 실시된 표준 변환-매트릭스 시뮬레이션으로부터의 계산을 나타낸다. 625 nm에서의 CuPc(사각형) 및 540 nm에서의 PTCBI(별형)의 피크 흡수에서의 광학장이 도시되어 있다.
- 도 4c는 본원에서 기술된 실시양태와 일치하는 역전 PV 디바이스: 석영/Ni (1000 Å)/CuPc (400 Å)/PTCBI (100 Å)/BCP (100 Å)/ITO (400 Å) 상에 실시된 표준 변환-매트릭스 시뮬레이션으로부터의 계산을 나타낸다. 625 nm에서의 CuPc(사각형) 및 540 nm에서의 PTCBI(별형)의 피크 흡수에서의 광학장이 도시되어 있다.
- 도 5a는 1 sun의 모의 조명 하(개방 원) 및 암실(충전된 사각형) 하의 유리 상에 성장한 대조군 PV 디바이스: ITO (1550 Å)/CuPc (200 Å)/PTCBI (250 Å)/BCP (100 Å)/Ag (1000 Å)에 대한 전류-전압 곡선을 나타낸다.
- 도 5a는 또한 1 sun의 모의 조명 하(개방 삼각형) 및 암실(충전 삼각형) 하의 본원에서 기술된 실시양태와 일치하는 역전 PV 디바이스: 석영/Ni (1000 Å)/CuPc (400 Å)/PTCBI (100 Å)/BCP (100 Å)/ITO (400 Å)에 대한 전류-전압 곡선을 나타낸다. 상기 라인은 암실 전류 곡선에 맞는다.

도 5b는 Ar 플라즈마 처리된 본 원에서 기술된 실시양태와 일치하는 역전 PV 디바이스: 석영/Ni (1000 Å)/CuPc (400 Å)/PTCBI (100 Å)/BCP (100 Å)/ITO (400 Å)에 대한 입사 전력 밀도의 함수로서의 n_p (사각형), V_{oc} (별형) 및 FF(삼각형)를 나타낸다.

도 6a는 암실(사각형) 및 1 sun의 모의 AM1.5G 조명(점선) 하의 대조군 디바이스(유리/ITO (1550 Å)/CuPc (200 Å)/PTCBI (250 Å)/BCP (100 Å)/Ag (1000 Å)), 및 암실(삼각형) 및 조명(점선) 하의 본 원에서 기술된 실시양태와 일치하는 역전 PV 디바이스에 대한 전류-전압 특성치를 나타낸다.

도 6b는 석영/Ni (1000 Å)/CuPc (350 Å)/PTCBI (100 Å)/BCP (100 Å)/ITO (400 Å)를 포함하는 역전 PV 디바이스에 대한 n_p (원형), V_{oc} (삼각형) 및 FF(사각형)를 나타낸다.

도 7a는 석영/Ni (1000 Å)/CuPc (x Å)/PTCBI (100 Å)/BCP (100 Å)/ITO (400 Å)를 포함하는 구조에서 CuPc 두께(x = 100~400 Å)를 변화시키면서 역전 PV 디바이스의 1 sun 강도에서의 모의(선) 및 측정(충전된 사각형) 광전류를 나타낸다.

도 7b는 석영/Ni (1000 Å)/CuPc (x Å)/PTCBI (100 Å)/BCP (100 Å)/ITO (400 Å)를 포함하는 구조에서 CuPc 두께(x = 100~400 Å)를 변화시키면서 역전 PV 디바이스의 1 sun의 AM1.5G 조명에서의 n_p (사각형), V_{oc} (삼각형) 및 FF를 나타낸다.

도 8a는 석영/Ni (1000 Å)/CuPc (400 Å)/PTCBI (y Å)/BCP (100 Å)/ITO (400 Å)를 포함하는 구조에서 PTCBI 두께(y = 0~300 Å)를 변화시키면서 역전 PV 디바이스의 1 sun 강도에서의 모의(선) 및 측정(충전된 사각형) 광전류를 나타낸다.

도 8b는 석영/Ni (1000 Å)/CuPc (400 Å)/PTCBI (y Å)/BCP (100 Å)/ITO (400 Å)를 포함하는 구조에서 PTCBI 두께(y = 0~300 Å)를 변화시키면서 역전 PV 디바이스의 1 sun의 AM1.5G 조명에서의 n_p (사각형), V_{oc} (삼각형) 및 FF를 나타낸다.

도 9a는 CuPc 및 PTCBI 두께의 함수로서의 J_{sc} 에 대한 모의 등고선 플롯을 나타낸다.

도 9b는 CuPc 및 PTCBI 두께의 함수로서의 n_p 에 대한 모의 등고선 플롯을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0061] 역전 유기 감광성 광전자 디바이스가 본 원에서 기술된다. 기술되는 유기 디바이스는, 예를 들어 입사 전자기 방사선(예를 들어, PV 디바이스)로부터 사용가능한 전류를 발생시키는 데 사용할 수 있거나, 입사 전자기 방사선을 탐지하는 데 사용할 수 있다. 일부 실시양태는 애노드, 캐소드, 및 그 애노드와 캐소드 사이의 광활성 영역을 포함할 수 있다. 상기 광활성 영역은 전류를 발생시키기 위해 분리할 수 있는 여기자를 발생시키는 전자기 방사선을 흡수하는 감광성 디바이스의 일부이다. 기술되는 디바이스는 또한 1 이상의 투명 전극을 포함하여 입사 방사선이 상기 디바이스 내에 흡수되도록 할 수 있다. 몇몇 PV 디바이스 물질 및 배치가 미국 특허 6,657,378호, 6,580,027호 및 6,352,777호에 기술되어 있으며, 이는 PV 디바이스 물질 및 배치에 대한 이의 개시에 대해서 본 원에서 참조 인용된다.
- [0062] 본 원에서 사용되는 바와 같이, 용어 '층'은 주요 치수가 X-Y, 즉, 이의 길이 및 폭에 따른 것인 감광성 디바이스의 멤버 또는 성분을 의미한다. 상기 용어 층은 물질의 단일층 또는 시트 물질로 필히 한정되는 것이 아님이 이해되어야 한다. 또한, 상기 층과 다른 물질(들) 또는 층(들)과의 계면(들)을 포함하는 특정 표면은 불완전할 수 있으며, 여기서 상기 표면은 다른 물질(들) 또는 층(들)과 상호관통된, 얽힌 또는 감긴 네트워크를 나타낸다는 것이 이해되어야 한다. 유사하게는, 층은 그 층의 X-Y 치수에 따른 연속성이 다른 층(들) 또는 물질(들)로 방해 또는 그렇지 않으면 중단될 수 있어 비연속적일 수 있다는 것이 또한 이해되어야 한다.
- [0063] 상기 용어 '전극' 및 '접점'은 광발생 전류를 외부 회로에 전달하거나, 바이어스 전류 또는 전압을 상기 디바이스에 제공하는 매체를 제공하는 층을 의미하는 데 사용된다. 즉, 전극 또는 접점은 유기 감광성 광전자 디바이스의 활성 영역과, 전선, 리드(lead), 트레이스(trace) 또는 전하 캐리어를 상기 외부 회로에 또는 이로부터 전달하는 기타 수단 사이의 계면을 제공한다. 예로는 애노드 및 캐소드가 있다. 전극의 개시에 대해서 본 원에서 참조 인용되는 미국 특허 6,352,777호는 감광성 광전자 디바이스에서 사용될 수 있는 전극 또는 접점의 예를 제공한다. 감광성 광전자 디바이스에서, 외부 디바이스로부터의 주위 전자기 방사선의 최대량이 상기 광전도성 활

성 내부 영역으로 진입하도록 허용하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 전자기 방사선은 광전도층(들)에 도달해야 하며, 여기서 이는 광전도성 흡수에 의해 전기로 전환될 수 있다. 이는 흔히 상기 전기 접점이 상기 입사 전자기 방사선을 최소한으로 흡수하고 최소한으로 반사시켜야 한다는 것을 나타낸다. 일부 경우에서, 상기 접점은 실질적으로 투명해야 한다. 상기 반대 전극은 반사성 물질이어서 상기 전극을 통과한 광을 흡수됨 없이 상기 전지를 통해 반사시킬 수 있다. 본 원에서 사용되는 바와 같이, 물질의 층 또는 일련의 상이한 물질의 몇몇 층들은, 상기 층 또는 층들이 관련 파장에서의 주위 전자기 방사선 중 약 50% 이상을 그 층 또는 층들을 통해 전도 되도록 허용하는 경우에 '투명하다'고 일컬어진다. 유사하게는, 관련 파장에서 주위 전자기 방사선의 일부, 그러나 약 50% 미만을 전달할 수 있는 층은 '반투명하다'라고 일컬어진다.

[0064] 상기 용어 '캐소드'는 하기 방식으로 이용된다. 주위 방사선 하에 저항 부하와 연결되고 내부 인가 전압이 없는 비적층형 PV 디바이스, 또는 적층형 PV 디바이스의 단일 유닛에서, 전자는 상기 광전도성 물질로부터 상기 캐소드로 이동한다. 유사하게는, 본 원에서 상기 용어 '애노드'는, 조명 하의 PV 디바이스에서 정공이 광전도성 물질로부터 애노드로 이동하고, 이는 반대 방식으로 이동하는 전자와 동등한 것처럼 사용된다. 상기 용어가 본 원에서 사용되는 바와 같이 애노드 및 캐소드는 전극 또는 전하 수송층일 수 있다는 것이 주지되게 된다. 본 원에서 사용되는 바와 같이, '정상부'는 상기 기재 구조(존재하는 경우)로부터 가장 멀다는 것을 의미하는 반면에, '바닥부'는 상기 기재 구조에 가장 가깝다는 것을 의미한다. 상기 디바이스가 기재 구조체를 포함하지 않는 경우, '정상부'는 상기 반사 전극으로부터 가장 멀다는 것을 의미한다. 예를 들어, 2개의 전극을 갖는 디바이스에 대해서, 상기 바닥부 전극은 상기 기재 구조에 가장 가까운 전극이며, 일반적으로 제조된 제1 전극이다. 상기 바닥부 전극은 상기 기재에 가장 가까운 바닥부 측면 및 상기 기재로부터 가장 먼 정상부 측면의 2개의 표면을 가진다. 제1 층이 제2 층 '상에 배치된' 또는 '의 정상부 상에 있는'이라 기술되는 경우에, 상기 제1 층은 기재로부터 멀리 떨어져 배치되어 있다. 상기 제1 층이 상기 제2 층 '과 물리적으로 접촉'한다는 것이 명시되지 않는 경우, 상기 제1 및 제2 층 사이에 다른 층들이 존재할 수 있다. 예를 들어, 캐소드는 애노드 '상에 배치된다' 또는 '의 정상부 상에 있다'는 것으로 기술될 수 있으나, 이들 사이에 다양한 유기층들이 존재한다.

[0065] 도 1은 역전 유기 감광성 광전자 디바이스(100)를 나타낸다. 상기 도는 일정 비율로 도시될 필요는 없다. 디바이스(100)는 반사 기재(110), 공여체층(115), 수용체층(120), 임의의 차단층(125) 및 투명 전극(130)을 포함할 수 있다. 디바이스(100)는 순차적으로 상기 기술된 층들을 침착시켜 제조할 수 있다. 일부 실시양태에서, 도 1에서 기술되는 디바이스는 투명성에 영향을 받지 않도록 차단층(125) 및 투명 전극(130) 사이에 매우 얇은 손상 유도 금속층을 임의로 포함할 수 있다. 디바이스(100)는 또한 기재 구조체(135)를 임의로 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 기재 구조체는 반사 전극(110)을 직접 지지할 수 있다.

[0066] 도 1에서 예시되는 층들의 특정 배열은 단지 예시적인 것이며, 한정하려는 의도는 아니다. 예를 들어, 상기 층들 중 일부(예컨대 차단층)는 생략될 수 있다. 다른 층들(예컨대 반사 전극 또는 추가 수용체 및 공여체 층)이 첨가될 수 있다. 층들의 순서는 변경될 수 있다. 특정 기술된 것들 이외의 배열이 적용될 수 있다. 또한, 상기 유기 PV 디바이스는 1 이상의 추가 공여체-수용체 층을 포함하는 탠덤 디바이스로서 존재할 수 있다. 탠덤 디바이스는 탠덤 공여체-수용체 층 사이에 전하 이송층, 전극 또는 전하 재조합층을 포함할 수 있다. 상기 기재 및 반사 전극은 조합될 수 있으며, 상기 기재는 반사성일 수 있고, 상기 전극은 투명할 수 있다.

[0067] 디바이스가 성장하거나 위치할 수 있는 기재(135)는 소정의 구조적 특성을 제공하는 임의의 적합한 물질일 수 있다. 상기 기재는 경성 또는 연성, 평면 또는 비평면일 수 있다. 상기 기재는 투명, 반투명 또는 불투명할 수 있다. 플라스틱, 유리 및 석영은 경성 기재 물질의 예이다. 플라스틱 및 금속 호일은 연성 기재 물질의 예이다. 상기 기재의 재료 및 두께는 소정의 구조 및 광학 특성을 얻도록 선택될 수 있다.

[0068] 일부 실시양태에서, 상기 반사 전극(110)은 전극, 예컨대 금속 애노드를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 반사 전극(110)은 스틸, Ni, Ag, Al, Mg, In, 및 이들의 혼합물 또는 합금으로부터 선택되는 낮은 일함수의 금속을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 전극은 베이스로서 하나의 금속, 및 전극 물질로서 Ti, 스테인레스 스틸, 또는 Ag이 위에 존재 또는 부재하는 Al 시트와 같은 것을 포함할 수 있다.

[0069] 일부 실시양태에서, 반사 전극(110) 및 기재 물질(135)은 2개의 금속으로 조합 또는 형성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 기재(135)는 반응성이고, 전극(110)은 투명하다.

[0070] 일부 실시양태에서, 본 원에서 기술되는 '전극'은 '금속' 또는 '금속 대체물'로 구성될 수 있다. 본 원에서, 상기 용어 '금속'은 원소 순수 금속, 예를 들어 Mg로 구성된 물질, 및 또한 2 이상의 원소 순수 금속, 예를 들어 Mg 및 Ag로 함께 구성된 Mg:Ag를 의미하는 물질인 금속 합금 둘 모두를 포함하는 데 사용된다. 여기서, 상기 용어 '금속 대체물'은 일반적인 정의 내의 금속이 아니나 적절한 특정 용도에서 바람직한 금속 유사 특성을 보유하

는 물질을 의미한다. 전극 및 전하 수송층에 일반적으로 사용되는 금속 대체물은 넓은 밴드갭의 도핑된 반도체, 예를 들어 투명한 전도성 산화물, 예컨대 인듐 주석 산화물(ITO), 갈륨 인듐 주석 산화물(GITO) 및 아연 인듐 주석 산화물(ZITO)을 포함할 수 있다. 특히, ITO는 대략 3900 Å 초과와 파장에 대해서 이를 투명하게 하는 대략 3.2 eV의 광학 밴드갭을 갖는 고도로 도핑된 축퇴형 n+ 반도체이다. 또다른 적합한 금속 대체물로는 투명한 전도성 중합체인 폴리아닐린(PANI) 및 이의 화학적 관련물이 있다.

[0071] 금속 대체물은 광범위한 비금속성 물질로부터 추가로 선택될 수 있으며, 여기서 상기 용어 '비금속성'은 광범위한 물질을 포괄하는 것을 의미하고, 단, 상기 물질은 화학적으로 비결합된 형태의 금속을 포함하지 않는다. 금속이 이의 화학적으로 비결합된 형태로 존재하는 경우, 단독으로 또는 1 이상의 다른 금속과 합금으로서 상기 금속은 이의 금속성 형태로 존재하는 것으로 또는 '비금속'인 것으로 대안적으로 언급될 수 있다. 따라서, 본원에서 기술된 금속 대체물 전극은 '비금속'이라 때때로 언급될 수 있으며, 여기서 상기 용어 '무금속'이 화학적으로 비결합된 형태의 금속을 포함하지 않는 물질을 포괄하는 것으로 명확히 의미된다. 비금속은 전형적으로 금속 격자 전반에 걸쳐 전자 전도대에서 이동하는 데 자유로운 원자가 전자의 바다로부터 유래하는 금속성 결합의 형태를 전형적으로 보유한다. 금속 대체물은 금속 구성 성분을 함유할 수 있지만, 이들은 몇몇 베이스 상에서 '비금속성'이다. 이들은 순수한 비금속이 아니며, 또한 비금속들의 합금도 아니다. 금속이 이의 금속 형태로 존재하는 경우에, 상기 전자 전도대는 다른 금속 특성들 중에서도 광학 방사선에 대한 높은 반사도뿐만 아니라 높은 전기 전도도를 제공하는 경향이 있다.

[0072] 투명 전극(130)은 투명 산화물, 및 투명하게 되기에 충분한 두께를 갖는 금속 또는 금속 대체물로부터 선택될 수 있다. 전극 및 전하 이송층에 대해서 일반적으로 사용되는 금속 대체물은 넓은 밴드갭의 도핑된 반도체, 예컨대 투명한 전도성 산화물을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 투명 전극(130)은 ITO, GITO 및 ZITO로부터 선택될 수 있다. 다른 예시적 전극으로는 Parthasarathy 등의 미국 특허 6,420,031호에 개시된 바와 같은 매우 투명한 비금속성의 저저항 캐소드, 또는 Forrest 등의 미국 특허 5,703,436호에 개시된 고효율의 저저항 금속성/비금속성 화합물 캐소드를 들 수 있으며, 상기 특허 둘 모두는 이의 캐소드 개시에 대해서 본원에서 참조 인용되어 있다. 각각의 유형의 캐소드는 ITO 층을 유기 물질, 예컨대 CuPc에 스퍼터 침착시켜 고도로 투명한 비금속성의 저저항 캐소드를 형성하거나, 얇은 Mg:Ag 층에 스퍼터 침착시켜 고효율의 저저항 금속성/비금속성 화합물 캐소드를 형성하는 단계를 포함하는 제조 공정에서 전형적으로 제조된다.

[0073] 본원에서 기술되는 디바이스는 광이 흡수되어 후에 전자 또는 정공으로 분리될 수 있는 여기 상태 또는 '여기자'를 형성하는 1 이상의 광활성 영역을 포함하게 된다. 상기 여기자의 분리는 전형적으로 공여체층 및 수용체층의 병치에 의해 형성되는 '이종접합'에서 전형적으로 발생하게 된다. 예를 들어, 도 1의 디바이스에서, '광활성 영역'은 공여체층(115) 및 수용체층(120)을 포함할 수 있다. 전하 분리가 공여체층(115)과 수용체층(120) 사이의 유기 이종접합에서 주로 발생할 수 있다. 상기 이종접합에서의 내부 전위는 접촉하여 상기 이종접합을 형성하는 2개의 물질 사이의 HOMO-LUMO 에너지 수준차에 의해 측정한다. 상기 공여체와 수용체 물질 사이의 HOMO-LUMO 갭 오프셋은 공여체-수용체 계면의 여기자 확산 길이 내에서 생성되는 여기자의 반대 부호 캐리어(정공 및 전자)로의 분리를 촉진하는 상기 계면에서의 전기장을 형성한다.

[0074] 수용체층(120)을 포함하는 적합한 물질로는, 예를 들어 중합 또는 비중합 페릴렌, 나프탈렌, 풀러렌 또는 나노 튜블을 들 수 있다. 일부 실시양태에서, 수용체층(120)은 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 비스-벤즈이미다졸(PTCBI)을 들 수 있다. 다른 실시양태에서, 수용체층(120)은 미국 특허 6,580,027호에 기술되어 있는 바와 같은 풀러렌 물질을 포함할 수 있으며, 상기 특허의 풀러렌 설명은 그 전체로 본원에서 참조 인용되어 있다. 일부 실시양태에서, 공여체층(115)은 스쿠아레인, 프탈로시아닌, 포르피린, 서브프탈로시아닌(SubPc), 구리 프탈로시아닌(CuPc), 또는 이의 유도체 또는 전이 금속 착물, 예컨대 알루미늄 프탈로시아닌 클로라이드(AlClPc)를 포함할 수 있다.

[0075] 상기 광활성층에 사용하는 데 적합한 다른 물질로는 고리금속화 유기금속성 화합물을 들 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 '유기금속성'은, 예를 들어 문헌["Inorganic Chemistry" (2nd Edition) by Gary L. Miessler and Donald A. Tarr, Prentice Hall (1998)]에서 제시되고, 당업자에게 일반적으로 이해되는 바와 같다. 따라서, 상기 용어 유기금속성은 탄소-금속 결합을 통해 금속에 결합된 유기기를 갖는 화합물을 의미할 수 있다. 유기금속 화합물은 유기 화학종으로의 1 이상의 탄소-금속 결합 이외에 이종원자로부터의 1 이상의 공여체 결합을 포함할 수 있다. 유기 화학종으로의 탄소-금속 결합은, 예를 들어 금속과, 유기기, 예컨대 페닐, 알킬, 알케닐 등의 탄소 원자 사이의 직접 결합을 의미할 수 있다. 상기 용어 고리금속화는 2자리 유기금속 리간드를 포함하여 금속으로의 결합 시 고리 구성원 중 하나로서 금속을 포함하는 고리 구조를 형성하는 화합물을 의미한다.

- [0076] 용어 '층'에 관련하여 상기 언급된 바와 같이, 도 1에 도시된 바와 같은 수용체층(120)과 공여체층(115)의 경계는 불완전, 비연속 및/또는 그렇지 않으면 공여체 및 수용체 물질 상호관통된, 얇은 또는 감긴 네트워크를 나타내는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 상기 유기 공여체-수용체 이중접합은 평면 이중접합을 형성할 수 있으나, 한편으로는, 벌크 이중접합, 나노결정질 벌크 이중접합, 혼성 평면-혼합 이중접합 또는 혼합 이중접합을 형성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 2 이상의 유기 공여체-수용체 이중접합을 사용하여 탠덤 역전 PV 디바이스를 생성할 수 있다.
- [0077] 유기 층은 진공 침착, 스펀 코팅, 유기 증착, 잉크젯 인쇄 또는 당업계에 공지된 다른 방법을 이용하여 제작할 수 있다.
- [0078] 본 원에서 기술되는 실시양태의 유기 감광성 광전자 디바이스는 PV 디바이스, 광검출기 또는 광전도체로서 작용할 수 있다. 본 원에서 기술되는 유기 감광성 광전자 디바이스가 PV 디바이스로서 작용할 때마다, 상기 광전도성 유기층에서 사용되는 물질 및 이의 두께는, 예를 들어 상기 디바이스의 외부 양자 효율을 최적화시키도록 선택될 수 있다. 본 원에서 기술되는 유기 감광성 광전자 디바이스가 광검출기 또는 광전도체로서 작용할 때마다, 상기 광전도성 유기층에서 사용되는 물질 및 이의 두께는, 예를 들어 소정의 스펙트럼 영역으로의 상기 디바이스의 선택도를 최대화시키도록 선택될 수 있다.
- [0079] 소정의 결과는 층 두께 선택에 적용될 수 있는 몇몇 지침을 고려하여 달성할 수 있다. 상기 층 두께 L 은 여기자 확산 길이 L_p 보다 작거나 그 정도 되는 것이 바람직할 수 있으며, 이는 대부분의 여기자 분리가 공여체-수용체 계면의 확산 길이 내에서 발생하게 되는 것으로 생각되기 때문이다. 상기 설명에서, L 은 상기 여기자 형성 부분 및 공여체-수용체 계면으로부터의 거리이다. L 이 L_p 보다 큰 경우, 많은 여기자가 분리 전에 재결합할 수 있다. 상기 광전도성 층의 전체 두께는 전자기 방사선 흡수 길이 $1/\alpha$ (여기서, α 는 흡수 계수임) 정도이게 되어 PV 디바이스 상에 입사하는 거의 모든 방사선이 흡수되어 여기자가 생성되는 것이 더욱 바람직하다. 더욱이, 상기 광전도성 층의 두께는 유기 반도체의 높은 직렬 저항으로 인한 과도한 직렬 저항을 피하도록 가능한 얇아야 한다.
- [0080] 따라서, 이러한 경쟁적 지침은 감광성 광전자 전지의 광전도성 유기층의 두께를 선택하는 데 형성되는 트레이드 오프를 본래 필요로 할 수 있다. 따라서, 한편, 상기 흡수 길이와 대등하거나 이보다 큰 두께가 최대량의 입사 방사선을 흡수하기 위해 바람직할 수 있다. 한편, 광전도성 층 두께가 증가함에 따라, 2개의 바람직하지 않은 효과가 증가할 수 있다. 하나는 유기 반도체의 높은 직렬 저항으로 인해 유기층 두께가 증가하여 디바이스 저항이 증가하고 효율이 감소할 수 있다는 것이다. 또다른 바람직하지 않은 효과는 상기 광전도성 층의 두께를 증가시키는 것이, 전하 분리 계면으로부터 멀리 여기자가 발생되어 제각 재결합의 확률을 증가시키고 제차 효율을 감소시키게 될 가능성을 증가시킬 수 있다는 것이다. 따라서, 전체 디바이스에 대해서 높은 외부 양자 효율을 생성하는 방식으로 상기 경쟁 효과들의 균형을 맞추는 디바이스 배열을 갖는 것이 바람직할 수 있다.
- [0081] 도 1의 디바이스는 미국 특허 6,097,147호(Peumans 등), 문헌[Applied Physics Letters 2000, 76, 2650-52] 및 미국 특허 6,451,415호(Forrest 등)에 기술된 1 이상의 차단층(125), 예컨대 여기자 차단층(EBL)을 추가로 포함할 수 있으며, 상기 문헌은 이의 차단층 개시에 대해서 본 원에 참조 인용되어 있다. 특정 실시양태에서, 높은 내부 및 외부 양자 효율은, 광발생된 여기자를 상기 분리 계면 근처의 영역으로 한정하고 기생 여기자가 감광성 유기/전자 계면에서 퀸칭하는 것을 방지하는 EBL을 포함하여 달성하였다. 여기자가 확산할 수 있는 부피를 한정하는 것 이외에, EBL은 또한 상기 전극의 침착 중에 유입되는 물질에 대한 확산 배리어로서 작용할 수 있다. 일부 환경에서, EBL은 비작용성의 유기 PV 디바이스가 될 수 있는 핀홀 또는 단락성 결함을 채우기에 충분히 두껍게 제조할 수 있다. 따라서, EBL은 취약한 유기 층을, 그 유기 물질 상에 전극이 침착되는 경우에 생성되는 손상으로부터 보호하는 데 일조할 수 있다.
- [0082] 어떠한 특정 이론에도 얽매임 없이, EBL은 여기자가 차단되는 인접 유기 반도체보다 실질적으로 큰 LUMO-HOMO 에너지 갭을 갖는 것으로부터 이의 여기자 차단 특성을 유도하는 것으로 생각된다. 따라서, 상기 한정된 여기자는 에너지를 고려하면 EBL에 존재하는 것이 금지된다. EBL이 여기자를 차단하는 것이 바람직하지만, 그 EBL이 모든 전하를 차단하는 것은 바람직하지 않다. 그러나, 인접 에너지 수준의 특성으로 인해, EBL은 전하 캐리어의 한 신호를 차단할 수 있다. 설계에 의해, EBL은 2개의 다른 층, 일반적으로 유기 감광성 반도체 층과 전극, 전하 수송층 또는 전하 재결합층 사이에 존재하게 된다. 인접하는 전극 또는 전하 수송층은 내용 상 캐소드 또는 애노드이게 된다. 따라서, 디바이스 중 소정 위치에서의 EBL에 대한 물질은 캐리어의 소정 신호가 그 전달 중에 전극 또는 전하 수송층으로 지연되지 않도록 선택되게 된다. 에너지 수준을 적절히 정렬함으로써, 전하 수송에 대한 배리어가 존재하지 않아 직렬 저항이 증가하는 것을 방지할 수 있다. 특정 실시양태에서, 캐소드 측 EBL로

서 사용되는 물질은 상기 인접하는 수용체 물질의 LUMO 에너지 수준과 밀접하게 매칭하는 LUMO 에너지 수준을 가짐으로써 전자에 대한 바람직하지 않은 임의의 배리어를 최소화시키는 것이 바람직할 수 있다.

[0083] 물질의 여기자 차단 특성은 실질적으로 이의 HOMO-LUMO 에너지 갭의 고유 특성이 아님이 이해되어야 한다. 소정의 물질이 여기자 차단체로서 작용하는지에 대한 여부는 상기 인접하는 유기 감광성 물질의 상대적인 HOMO 및 LUMO 에너지 수준에 따라 다르다. 따라서, 사용될 수 있는 디바이스 구조를 고려하지 않고 여기자 차단체로서 별개로 화합물의 부류를 확인하는 것은 불가능할 수 있다. 그러나, 본 원에서의 교시에 의해, 당업자는 소정의 물질이 선택된 물질 세트와 함께 유기 PV 디바이스를 구성하는 데 사용되는 경우에 여기자 차단층으로서 작용하게 되는지에 대한 여부를 확인할 수 있다.

[0084] 일부 실시양태에서, 차단층(125)은 수용체층(120)과 투명 전극(130) 사이에 위치한 EBL을 포함할 수 있다. 적합한 EBL 물질의 예로는 비한정적으로 2,9-디페닐-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(또한, 바소쿠프로인 또는 BCP이라 일컬음)(이는 LUMO-HOMO 에너지 수준 분리가 약 3.5 eV인 것으로 생각됨), 또는 비스(2-메틸-8-히드록시퀴놀리노아토)-알루미늄(III)페놀레이트(Alq_2OPH)를 포함한다. BCP는 전자를 수용체층으로부터 상기 캐소드로 용이하게 수송할 수 있는 효과적인 여기자 차단체일 수 있다. 다른 실시양태에서, 상기 EBL은 N,N'-디페닐-N,N'-비스-알파-나프틸벤지딘(NPD), 알루미늄 트리스(8-히드록시퀴놀린)(Alq_3), 카르바졸 비페닐(CBP) 및 트리스(아세틸아세토네이트) 루테튬(III)($Ru(acac)_3$)으로부터 선택될 수 있다.

[0085] 일부 실시양태에서, 차단층(125)은 적합한 도판트, 예컨대 비한정적으로 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 이무수물(PTCDA), 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 디이미드(PTCDI), 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산-비스-벤즈이미다졸(PTCBI), 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물(NTCDA) 및 이의 유도체에 의해 도핑되는 EBL을 포함할 수 있다. 본 발명에서 기술되는 디바이스에서 침착되는 바와 같이 BCP는 비결정질일 수 있다. 비결정질인 BCP 여기자 차단층은 필름 재결정화를 나타낼 수 있으며, 이는 높은 광도 하에서 특히 신속할 수 있다. 생성되는 다결정질 물질로의 형태 변화는 전극 물질의 단락, 공극 또는 간섭과 같은 가능한 결함을 갖는 저품질 필름을 유발시킨다. 따라서, 이러한 효과를 나타내는 일부 EBL 물질, 예컨대 BCP를 적합하고 상대적으로 크며 안정한 분자에 의해 도핑하는 것은 상기 EBL 구조를 안정화시켜 성능이 감퇴하는 형태 변화를 방지할 수 있다는 것이 확인되었다. 소정의 디바이스 중 전자를 수송하는 EBL을 그 EBL에 근접하는 LUMO 에너지 수준을 갖는 물질에 의해 도핑하는 것은 공간 전하 증가를 생성하고 성능을 감소시킬 수 있는 전자 포획을 형성하지 않도록 하는데 일조할 수 있다는 것이 추가로 이해되어야 한다. 또한, 상대적으로 낮은 도핑 밀도는 분리된 도판트 부위에서의 여기자 생성을 최소화시켜야 한다는 것이 이해되어야 한다. 이러한 여기자는 주위 EBL 물질에 의한 확산으로부터 효과적으로 방지되기 때문에, 이러한 흡수는 디바이스 광변환 효율을 감소시킨다.

[0086] 일부 실시양태에서, 도 1의 디바이스는 1 이상의 투명 전하 수송층 또는 전하 재결합층을 추가로 포함할 수 있다. 본 원에서 기술되는 바와 같이, 전하 수송층은 전하 수송층이 흔히 그러나 필수적이지는 않게 무기(흔히 금속)이고 광전도성으로 활성이지 않게 선택될 수 있다는 사실로부터 수용체 및 공여체 층과는 구별된다. 용어 '전하 수송층'은 본 원에서 사용되어, 전하 수송층이 전하 캐리어를 광전자 디바이스의 일부로부터 인접하는 일부로 단지 전달하는 전극과 유사하나 상이한 층을 의미한다. 용어 '전하 재결합층'은 본 원에서 사용되어, 전하 재결합층이 탠덤 감광성 디바이스들 사이의 전자 및 정공의 재결합을 허용하고 또한 1 이상의 활성층 근처의 내부 광학장 강도를 증대시킬 수 있는 전극과 유사하나 상이한 층을 의미한다. 전하 재결합층은 본 원에서 참조 인용되어 있는 미국 특허 6,657,378호에 기술되어 있는 바와 같이 반투명 금속 나노클러스터, 나노입자 또는 나노막대로 구성될 수 있다.

[0087] 다른 실시양태에서, 평활층은 반사 전극(110)(예를 들어, 애노드)과 공여체층(115) 사이에 위치할 수 있다. 이러한 층을 위한 예시적 물질은 3,4-폴리에틸렌디옥시티오펜:폴리스티렌설포네이트(PEDOT:PSS)의 필름을 포함한다. 반사 전극(110)(예를 들어, ITO를 포함하는 애노드)와 상기 공여체층(예를 들어, CuPc) 사이의 PEDOT:PSS 층의 도입은 제조 수율의 상당한 향상을 유도할 수 있다. 특정 이론에 얽매임 없이, 향상된 제조 수율은, 거친 표면이 상기 얇은 분자층을 통해 단락을 유발시킬 수 있는 상기 ITO를 스핀 코팅된 PEDOT:PSS 필름이 평탄화시키는 작용의 결과일 수 있는 것으로 생각된다.

[0088] 추가 실시양태에서, 도 1의 디바이스의 층들 중 1 이상은 표면 처리를 거칠 수 있다. 예를 들어, 상기 층들 중 1 이상은 다음 층의 침착 전에 플라즈마에 의해 처리될 수 있다. 상기 층들은, 예를 들어 약간의 아르곤 또는 산소 플라즈마에 의해 처리될 수 있다. 이러한 처리는 상기 직렬 저항을 감소시킨다는 점에서 이로운 수 있다. 임의의 PEDOT:PSS 층은 다음 층의 침착 전에 약간의 플라즈마 처리를 거치는 것이 특히 이롭다. 대안적으로, 상

기 층들 중 1 이상을 자외선 오존(UV-O₃) 처리에 노출시킬 수 있다. 1 이상의 실시양태에서, 상기 반사 전극(예를 들어, 애노드층)을 표면 처리에 노출시킨다.

[0089] 본 원에서 기술되는 실시양태는 또한 도 1의 유기 PV 디바이스의 제조 방법으로서, 반사 전극(110)을 제공하는 단계, 상기 반사 전극(110) 상에 1 이상의 표면 처리를 실시하는 단계, 상기 반사 전극(110) 상에 유기 공여체-수용체 이중접합(예를 들어, 공여체층(115) 및 수용체층(120))을 형성하는 단계, 및 상기 유기 공여체-수용체 이중접합 상에 투명 전극(130)을 형성하는 단계를 포함하는 제조 방법을 포함한다.

[0090] 본 원에서 기술되는 실시양태는 또한 전기 발생 및/또는 측정 방법을 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 반사 전극(110), 상기 반사 전극의 정상부 상의 유기 공여체-수용체 이중접합(예를 들어, 공여체층(115) 및 수용체층(120)), 및 상기 공여체-수용체 이중접합의 정상부 상의 투명 전극(130)을 포함하는 도 1의 디바이스에 광을 제공하는 단계를 포함한다.

[0091] 일부 실시양태에서, 반사 전극(110); 상기 반사 전극의 정상부 상의 유기 공여체-수용체 이중접합(예를 들어, 공여체층(115) 및 수용체층(120)); 및 상기 공여체-수용체 이중접합의 정상부 상의 투명 전극(130)을 포함하는 도 1의 1 이상의 디바이스를 포함할 수 있는 발전 디바이스가 기술된다. 일부 실시양태에서, 상기 디바이스는 페인트, 필름 또는 호일의 형태로 존재할 수 있다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 디바이스(100)는 필름, 호일 등을 포함하는 기재 구조체(135) 상에 형성하거나, 도포용 페인트와 같이 디바이스의 동봉물 상에 직접 형성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 디바이스는 약 0.3 ~ 약 0.4 범위의 n_p 를 나타낸다. 일부 실시양태에서, 상기 디바이스는 약 0.2 ~ 약 1.5, 예컨대 약 0.4 ~ 약 0.5 범위의 V_{oc} 를 나타낸다. 일부 실시양태에서, 상기 디바이스는 약 0.4 ~ 약 0.85의 범위, 예컨대 약 0.5의 FF를 나타낸다. 일부 실시양태에서, 상기 디바이스는 약 0.002 ~ 약 0.025 A/W의 범위, 예컨대 약 0.02 A/W의 J_{sc}/P_0 를 나타낸다. 일부 실시양태에서, 상기 디바이스는 약 5 ~ 약 12 범위의 R_{sa} 를 나타낸다. 일부 실시양태에서, 상기 디바이스는 약 2×10^{-7} ~ 약 7×10^{-7} 범위의 J_s 를 나타낸다. 일부 실시양태에서, 상기 디바이스는 약 2 미만, 예컨대 약 1에 근접하는 n_l 을 나타낸다.

[0092] 추가 실시양태에서, 본 원에서 기술되는 유기 감광성 광전자 디바이스는 광검출기로서 작용할 수 있다. 이러한 실시양태에서, 디바이스(100)는, 예를 들어 미국 특허 6,972,431호에 기술된 바와 같은 다중 유기 디바이스일 수 있으며, 상기 특허의 개시는 본 원에서 참조 인용된다. 상기 경우에서, 일반적으로 외부 전기장을 적용하여 분리된 전하의 추출을 촉진할 수 있다.

[0093] 광학 에너지를 디바이스(100)의 소정의 영역에 집중시키는 데 코팅을 이용할 수 있다. 상기 코팅의 예를 제공하기 위해 참조 인용되는 미국 특허 7,196,835호; 미국 특허 출원 10/915,410호 참조할 수 있다.

[0094] 도 1에서 예시된 단순한 층상 구조는 비한정적인 예로서 제공되며, 본 원에서 기술되는 실시양태는 광범위한 다른 구조와 관련하여 사용될 수 있다는 것이 이해된다. 기술된 특정 물질 및 구조는 실질적으로 예시적이며, 다른 물질 및 구조가 사용될 수 있다. 기능성 유기 감광성 광전자 디바이스는 다른 방법으로 기술된 층들을 조합하여 달성할 수 있거나, 설계, 성능 및 비용 인자를 기반으로 층들을 완전히 생략할 수 있다. 특정하여 기술되지 않은 다른 층들이 또한 포함될 수 있다. 특정 기술된 것들 이외의 물질이 사용될 수 있다. 본 원에서 기술된 많은 예가 단일 물질을 포함하는 것으로 많은 층을 기술하지만, 물질들의 조합, 예컨대 호스트와 도판트의 혼합물, 또는 더욱 일반적으로는 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 상기 층은 다양한 하위층을 가질 수 있다. 본 원에서 상기 다양한 층에 주어진 명칭은 엄밀히 한정적인 것으로 의도되지 않는다. 상기 광활성 영역의 일부가 아닌 유기층, 즉, 광전류에 상당히 기여하는 광자를 일반적으로 흡수하지 않는 유기층은 '비광활성층'이라 언급할 수 있다. 비광활성층의 예로는 EBL 및 애노드 평활층을 들 수 있다. 비광활성층의 다른 유형을 또한 사용할 수 있다.

[0095] 본 원에서 기술되는 디바이스는 하기 비한정적인 실시예에 의해 추가로 기술되게 되며, 이는 순수하게 예시적인 의도이다.

[0096] **실시예**

[0097] 실시예 1

[0098] 역전 구조체를 CuPc 및 PTCBI로 형성된 전형적인 공여체-수용체 2층 시스템을 이용하여 확인하였다. 광학 시뮬레이션을 이용하여 디바이스 성능을 예측하고 역전 구조체를 최적화하였다. 표준 변환 매트릭스 계산을 실시하

여 J_{sc} 를 예측하였다. 예를 들어, 문헌[Appl. Phys. Rev. 93, 3693 (2003)] 및 문헌[J. Appl. Phys. 86, 487 (1999)]을 참조할 수 있으며, 이는 변환 매트릭스 계산의 개시에 대해서 본 원에서 참조 인용된다. 상기 두개 연구의 결과를 표 2 및 3에 나타내었다.

[0099] 실시예 2

[0100] Si 기재 상에 성장한 유기 필름의 광학 상수는 타원편광분석계(ellipsometry)를 이용하여 측정하나, Ni의 광학 상수는 문헌에서 얻었다. 예를 들어, 문헌[J. Phys. F: Metal Phys. 9, 2491 (1979)]을 참조할 수 있으며, 상기 문헌은 이러한 목적을 위해 본 원에 참조 인용되어 있다. CuPc 및 PTCBI의 여기자 확산 길이는 각각 80 Å 및 40 Å였으며, 수명은 2 ns였다. 예를 들어, 문헌[Appl. Phys. Rev. 93, 3693 (2003)]을 참조할 수 있으며, 상기 문헌은 이러한 목적을 위해 본 원에 참조 인용되어 있다. 상기 시뮬레이션에서, 3개의 구조체를 조사하였다: 1개의 대조군 PV 및 2개의 역전 PV. 상기 대조군 PV 디바이스는 유리/ITO (1550 Å)/CuPc (200 Å)/PTCBI (250 Å)/BCP (100 Å)/Ag (1000 Å)였다. 이러한 대조군 PV에 대한 결과는 도 4a에서 확인할 수 있다. 상기 제1 역전 PV 디바이스는 석영/Ag (1000 Å)/BCP (100 Å)/PTCBI (300 Å)/CuPc (150 Å)/ITO (400 Å)였다. 이러한 대조군 PV에 대한 결과는 도 4b에서 확인할 수 있다. 제2 역전 PV 디바이스는 석영/Ni (1000 Å)/CuPc (400 Å)/PTCBI (100 Å)/BCP (100 Å)/ITO (400 Å)였다. 이러한 대조군 PV에 대한 결과는 도 4c에서 확인할 수 있다.

[0101] 실시예 3

[0102] 3개의 상이한 유형의 제2 역전 PV 디바이스(석영/Ni (1000 Å)/CuPc (400 Å)/PTCBI (100 Å)/BCP (100 Å)/ITO (400 Å))를 용매 세척에 의해 석영 기재를 제조함으로써 형성하였다. 예를 들어, 문헌[Organic Electron 6, 242 (2005)]을 참조할 수 있으며, 상기 문헌은 이러한 목적을 위해 본 원에 참조 인용되어 있다. 상기 석영 베이스 구조체를 전자빔 증발기에 투입하고, 10 Å/s의 속도로 1000 Å의 Ni를 침착시켰다. 예를 들어, 문헌[Appl. Phys. Lett. 86, 263502 (2005)]을 참조할 수 있으며, 상기 문헌은 이러한 목적을 위해 본 원에 참조 인용되어 있다. 상기 Ni 애노드를 3개의 상이한 표면 처리에 노출시켰다. 제1을 자외선 오존(UV-O₃) 처리에 30 분 동안 노출시켰다. 제2를 120W의 전력에서 O₂ 플라즈마에 80 s 동안 노출시켰다. 제3을 70W의 전력에서 Ar 플라즈마에 2 분 동안 노출시킨 후, UV-O₃ 처리에 30 분 동안 노출시켰다. 이어서, 상기 구조체를 기초 압력이 5×10^{-7} Torr인 고진공 열침착 챔버에 투입하였다. 정제된 유기 공급원을 1×10^{-6} Torr의 압력 및 2 Å/s의 속도에서 성장시켰다. 예를 들어, 문헌[Organic Electron 6, 242 (2005)]을 참조할 수 있으며, 상기 문헌은 이러한 목적을 위해 본 원에 참조 인용되어 있다. 성장한 평면 이중이종접합 태양 전지 PV 구조체는 400 Å 두께의 CuPc 공여체층, 100 Å 두께의 PTCBI 수용체층 및 1000 Å 두께의 BCP 여기자 차단층(예를 들어, 문헌[Appl. Phys. Lett. 76, 2650 (2000)]을 참조할 수 있으며, 이는 이러한 목적으로 본 원에 참조 인용됨) 및 손상 흡수층으로 구성하였다. 질소 주위 분위기에서 새도우 마스크를 부착시키기 전에 진공 파쇄 및 공기로의 노출이 필요하였다. 상기 정상부 접점은 1 mm 직경 홀을 정의하는 새도우 마스크를 통해 15 W 및 13.56 MHz에서 스퍼터 침착된 400 Å 두께의 ITO 캐소드층에 의해 형성하였다.

[0103] 전류-전압 측정을 이용하여 암실 중 및 150 W 크세논 아크 램프를 이용한 모의 AM1.5G 태양광 조명(태양광 범위 불일치에 대해서는 무보정) 하의 상기 전지의 성능을 특성화하였다. 상기 Ar 플라즈마 처리된 디바이스에 대한 성능 데이터는 도 5에 도시하였다. 상기 암실 전류(충전된 삼각형) 및 1 sun의 조명(개방 삼각형) 전류-전압 곡선을 상기 암실 전류에 대한 피트(fit)(선)와 함께 도 5a에 나타내었다. 조명 강도의 함수로 상기 전지에 대한 성능을 도 5b에 나타내었다.

[0104] ITO (1550 Å)/CuPc (200 Å)/PTCBI (250 Å)/BCP (100 Å)/Ag (1000 Å)를 포함하는 상기 대조군 PV를 동일한 유기 물질을 사용하여 동일한 챔버 내에서 유사한 조건 하에, 용매 세정되고, 10 분 UV-O₃ 처리되며 ITO 코팅된 유리 상에 성장시켰다. AM1.5G 1 sun의 태양 조명 하에서, 상기 대조군 디바이스는 0.44 V의 V_{oc} , 0.64의 FF, 0.44 A/W의 J_{sc}/P_0 를 나타내어, $1.2 \pm 0.1\%$ 의 n_p 를 유도하였다. 상기 암실 전류-전압 곡선은 하기 보정된 이상 다이오드 방정식에 적용하여 1.66의 n, 0.75 Ω-cm²의 R_{SA} 및 9.8×10^{-8} A/cm²의 J_s 를 산출하였다.

$$J_D = J_S \left\{ \exp \left[\frac{q(V - J_D R_{SA})}{nkT} \right] - 1 \right\}$$

[0105]

[0106]

도 5a는 암실(충전된 사각형) 및 1 sun의 조명(개방 원) 하의 디바이스 전류를 나타낸다. 상기 선은 상기 암실 전류에 대한 피트를 나타낸다.

[0107]

표 1(하기)은 상기 논의된 3개의 상이한 표면 처리에 노출된 기재 상에 성장된 디바이스에 대한 암실 커브 피트 파라미터 및 AM1.5G 1 sun 성능 데이터를 나타낸다.

[0108]

표 1

표면 처리	1 sun η_P (%)	1 sun V_{oc} (V)	1 sun FF	1 sun J_S/P_o (A/W)	R_{SA} (Ω - cm^2)	J_S (A/cm^2)	n
UV-O ₃	0.31 ± 0.06	0.39 ± 0.03	0.50 ± 0.05	0.016 ± 0.001	9.1 ± 4.6	2.1×10 ⁻⁷ ± 0.9×10 ⁻⁷	1.88 ± 0.08
O ₂ 플라즈마	0.31 ± 0.02	0.37 ± 0.01	0.51 ± 0.01	0.016 ± 0.002	4.9 ± 1.0	7.0×10 ⁻⁷ ± 0.5×10 ⁻⁷	2.00 ± 0.10
Ar 플라즈마	0.35 ± 0.04	0.45 ± 0.01	0.48 ± 0.03	0.017 ± 0.001	11.6 ± 3.7	2.7×10 ⁻⁸ ± 0.2×10 ⁻⁸	1.83 ± 0.10

[0109]

실시예 4

[0110]

다양한 두께의 CuPc 및 PTCBI 층을 갖는 역전 PV 디바이스를 하기와 같이 제조하였다. 석영 기재를 용매 세척한 후, 전자빔 증발기에 투입하였으며, 여기서 Ni 1000Å 두께의 층을 5 Å/s의 속도로 침착시켰다. 상기 Ni 애노드를 자외선 오존 처리에 30 분 동안 노출시킨 후, 기초 압력이 5 x 10⁻⁷ Torr인 고진공 열침착 챔버에 투입하였다. 정제된 유기 공급원을 1 x 10⁻⁶ Torr의 압력 및 2 Å/s의 속도에서 성장시켰다. 고순수(<1 ppm H₂O 및 O₂)의 N₂ 분위기에서 상기 침착된 층 및 기재에 새도우 마스크를 부착시키기 전에 진공 파쇄가 발생하였다. 상기 정상 부 접점은, 1 mm 직경의 원형 캐소드의 배열을 한정하는 새도우 마스크를 통해 0.1 Å/s의 속도로 20 W에서 스퍼터 침착된 400 Å 두께의 ITO 층으로 구성하였다. 이러한 방법으로 제조한 디바이스에 대한 성능 데이터를 하기와 같이 개시하였다.

[0112]

석영/Ni (1000 Å)/CuPc (350 Å)/PTCBI (100 Å)/BCP (100 Å)/ITO (400 Å)를 포함하는 역전 PV 디바이스의 성능을 도 6에 개시하였다. 도 6a는 암실(사각형) 내 및 1 sun의 AM1.5G 모의 조명(점선) 하의 대조군 디바이스(유리/ITO (1550 Å)/CuPc (200 Å)/PTCBI (250 Å)/BCP (100 Å)/Ag (1000 Å)), 및 암실(삼각형) 내 및 조명(점선) 하의 역전 디바이스에 대한 전류-전압 특성을 나타낸다. 도 6b는 상기 역전 디바이스에 대한 전력 변환 효율(원형), 개방 회로 전압(삼각형) 및 충전 인자(사각형)를 나타낸다.

[0113]

도 7 및 8은 다양한 두께의 CuPc 층(x = 100~400 Å) 및 PTCBI 층(y = 0~300 Å)을 갖는 역전 디바이스의 성능을 나타낸다. 도 7의 구조체는 석영/Ni (1000 Å)/CuPc (x Å)/PTCBI (100 Å)/BCP (100 Å)/ITO (400 Å)를 포함한다. 도 7a는 1 sun 강도에서의 상기 디바이스의 모의(선) 및 측정(충전된 사각형) 광전류를 나타낸다. 도 7b는 1 sun의 AM1.5G 조명에서의 η_P (사각형), V_{oc} (삼각형) 및 FF를 나타낸다. 도 8의 구조체는 석영/Ni (1000 Å)/CuPc (400 Å)/PTCBI (y Å)/BCP (100 Å)/ITO (400 Å)를 포함한다. 도 8a는 1 sun 강도에서의 상기 디바이스의 모의(선) 및 측정(충전된 사각형) 광전류를 나타낸다. 도 8b는 1 sun의 AM1.5G 조명에서의 η_P (사각형), V_{oc} (삼각형) 및 FF를 나타낸다.

[0114]

도 9는 다양한 CuPc 및 PTCBI 두께를 갖는 디바이스에 대한 모의 등고선 플롯을 나타낸다. 도 9a는 J_{sc}에 대한 모의 등고선 플롯을 나타내지만, 도 9b는 η_P 에 대한 모의 등고선 플롯을 나타낸다. 도 9에서, CuPc 및 PTCBI 두께(t_{CuPc} 및 t_{PTCBI})의 함수로서의 이상 인자 $n = 1.78$, 역포화 전류 $J_S = 1.46 \times 10^{-7} A/cm^2$ 및 직렬 저항 $R_{SA} = 0.05 \times [(t_{CuPc} + t_{PTCBI})/\text{Å}] \Omega cm^2$ 가 확인된다. CuPc 및 PTCBI의 확산 길이는 80±20 Å 및 30±5 Å였으며, 수

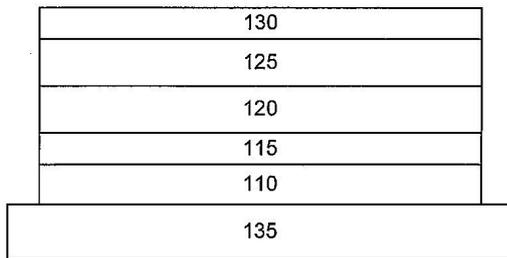
명은 2 ns였다. Ni 애노드, ITO 캐소드 및 BCP 층 두께의 수치는 상기 시뮬레이션에서 각각 1000Å, 400Å 및 100Å였다.

[0115] 본 발명의 개시는 특정 실시예 및 실시양태에 관해서 기술되었지만, 본 원에서 기술된 디바이스는 이러한 실시예 및 실시양태로 한정되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 청구된 바와 같은 실시양태는 본 원에서 기술되는 특정 실시예 및 바람직한 실시양태로부터의 변경예를 포함할 수 있으며, 이는 당업자에게 명백하게 된다.

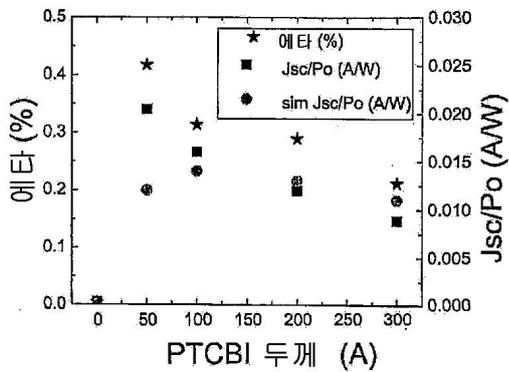
도면

도면1

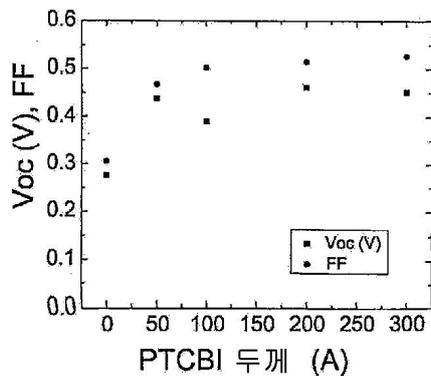
100



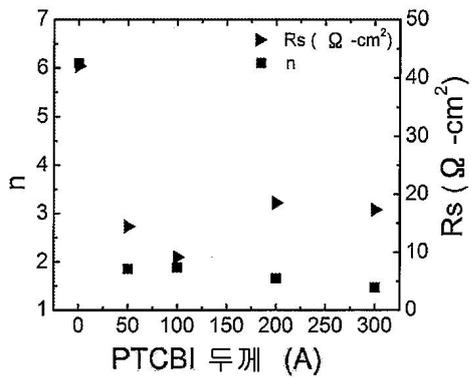
도면2a



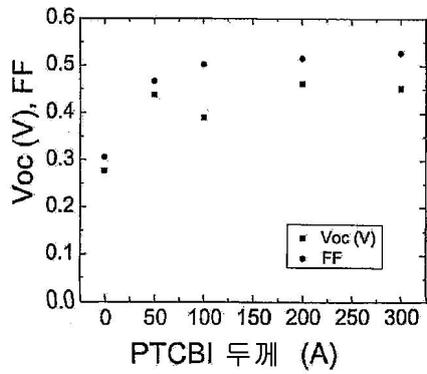
도면2b



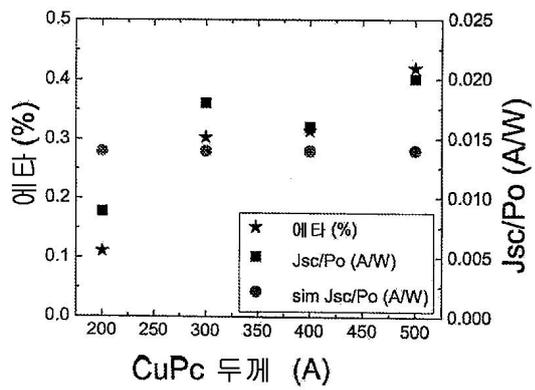
도면2c



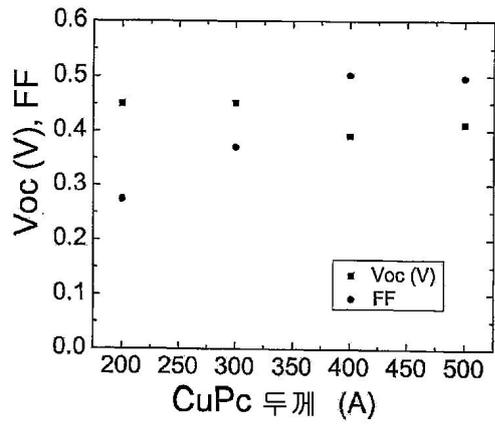
도면2d



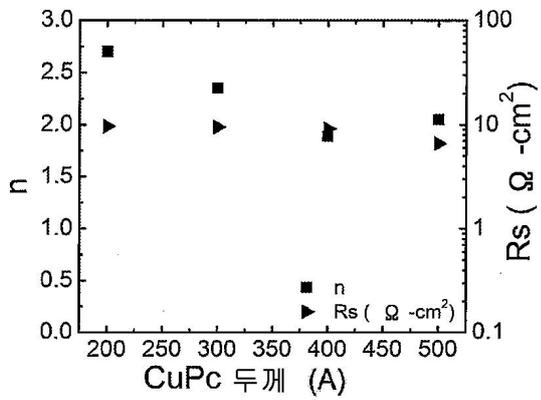
도면3a



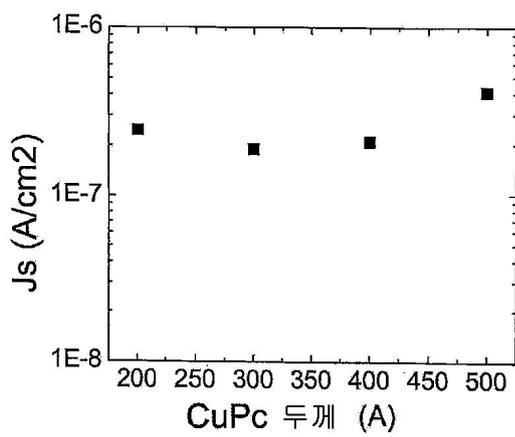
도면3b



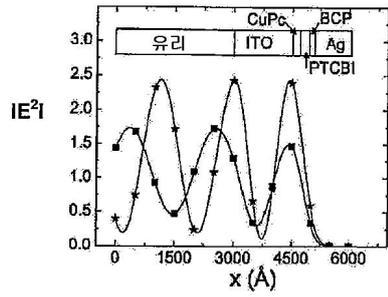
도면3c



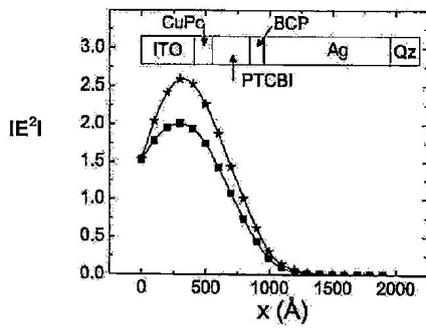
도면3d



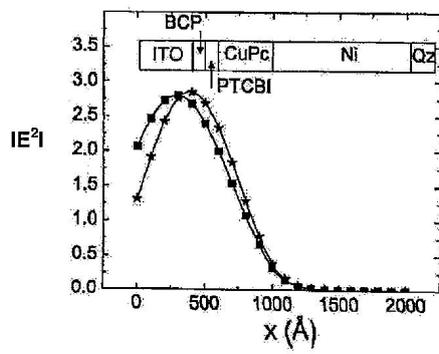
도면4a



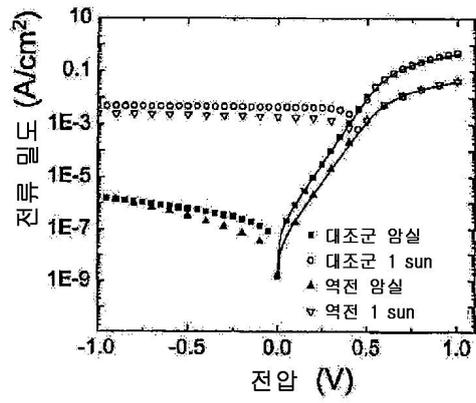
도면4b



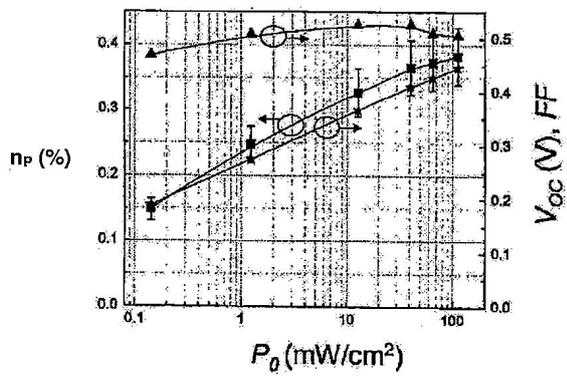
도면4c



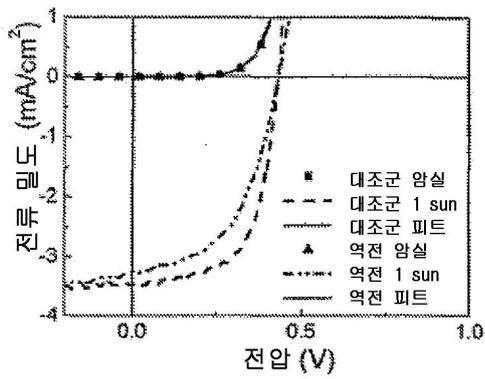
도면5a



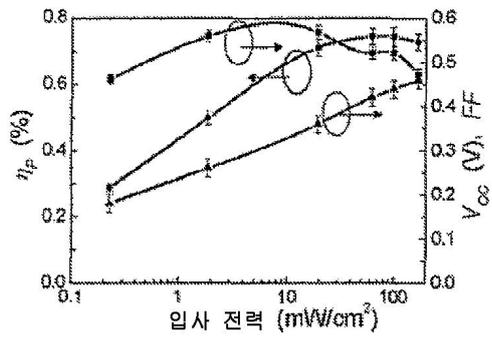
도면5b



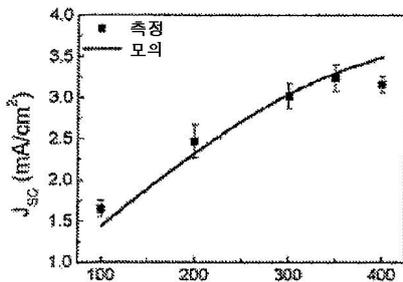
도면6a



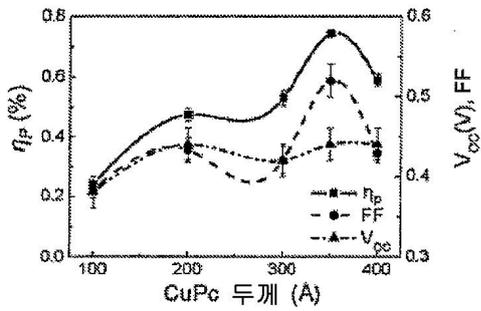
도면6b



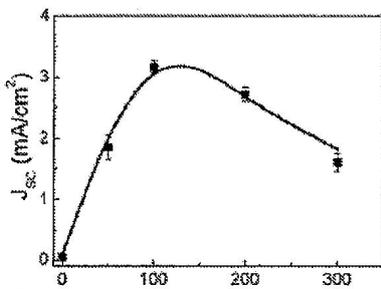
도면7a



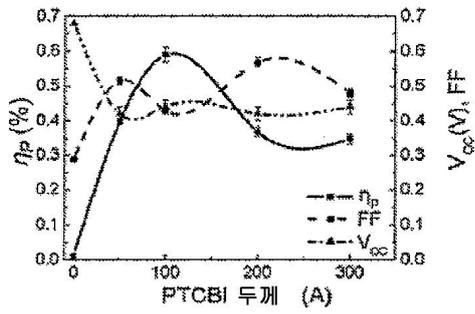
도면7b



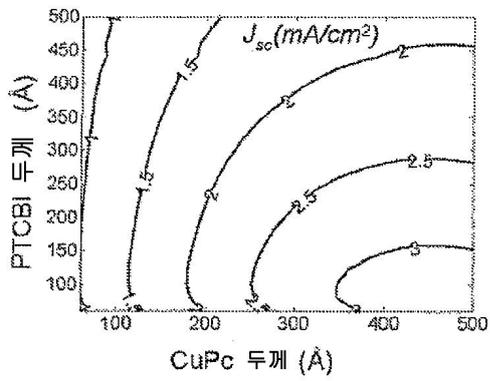
도면8a



도면8b



도면9a



도면9b

