



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0029610
(43) 공개일자 2017년03월15일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>H01L 51/42</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
<i>H01L 51/4273</i> (2013.01)
<i>H01L 2251/552</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7004026</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년07월20일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년02월14일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2015/041114</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/011443
국제공개일자 2016년01월21일</p> <p>(30) 우선권주장
62/026,301 2014년07월18일 미국(US)
PCT/US2014/062351 2014년10월27일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
유니버시티 오브 썬던 캘리포니아
미국, 캘리포니아주 90015, 로스앤젤레스, 사우스 올리브 스트리트 1150, 스위트 2300
더 리젠츠 오브 더 유니버시티 오브 미시간
미국 48109 미시간주 앤 아버 세컨드 플로어 휴론 파크웨이 1600 오피스 오브 테크놀로지 트랜스퍼</p> <p>(72) 발명자
포레스트 스티븐 알
미국 48104 미시간주 앤 아버 락 크릭 코트 336
벌링게임 킨
미국 48105 미시간주 앤 아버 나탈리 레인 1417 아파트먼트 207
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김진희, 김태홍</p> |
|--|---|

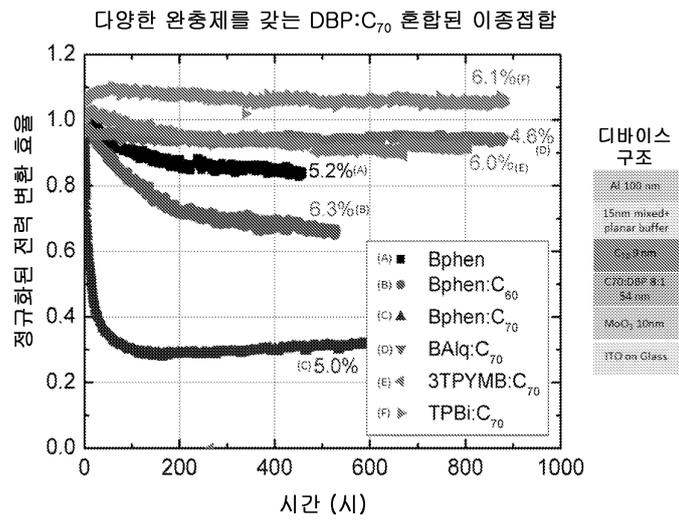
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 높은 유리 전이 온도 물질을 이용한 엑시톤 차단 전하 캐리어 필터를 갖는 안정한 유기 감광성 디바이스

(57) 요약

본원에서는 하나 이상의 엑시톤 차단 전하 캐리어 필터를 포함하는 안정한 유기 감광성 디바이스를 개시한다. 필터는 충분히 높은, 예를 들면, 디바이스가 통상적으로 작동하는 온도 또는 온도 범위보다 높은, 디바이스의 최고 작동 온도보다 높은, 임계 온도값 등보다 높은 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 넓은 에너지 갭 물질, 및 하나 이상의 전자 또는 정공 전도성 물질의 혼합물을 포함한다. 본원에 기술된 바와 같이, 신규한 필터는 동시에 엑시톤을 차단하고, 원하는 전하 캐리어(전자 또는 정공)를 전도한다.

대표도 - 도33



(52) CPC특허분류

Y02E 10/549 (2013.01)

(72) 발명자

시아오 신

미국 48105 미시간주 앤 아머 그린브라이어 블러바드 3595 아파트먼트 107씨

짐머만 제레미 디

미국 80401 콜로라도주 골든 엔트라다 드라이브 674

버게만 케빈

미국 48106 미시간주 앤 아머 플라이마우스 로드 1929 아파트먼트 504

판다 아누라그

미국 48105 미시간주 앤 아머 레이크 릴라 라인 1877 아파트먼트 비4

라시터 브라이언 이

미국 94107 캘리포니아주 샌프란시스코 쉬폴리 스트리트 271 아파트먼트 1

툼슨 마크 이

미국 92807 캘리포니아주 애너하임 페퍼 크릭 웨이 4447

바르틴스키 앤드류 엔

미국 90026 캘리포니아주 로스앤젤레스 에코 파크 애비뉴 1511 아파트먼트 씨

트린 쿵

미국 95132 캘리포니아주 산 호세 미그넨 드라이브 2689

명세서

청구범위

청구항 1

유기 감광성 광전자 디바이스로서,

애노드 및 캐소드를 포함하는 중첩된 관계의 2개의 전극;

공여체-수용체 이중접합을 형성하는 2개의 전극 사이에 배치된 하나 이상의 공여체 물질 및 하나 이상의 수용체 물질을 포함하는 광활성 영역으로서, 여기서 하나 이상의 수용체 물질은 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위(LUMO_{Acc}) 및 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위(HOMO_{Acc})을 가지고, 하나 이상의 공여체 물질은 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위(LUMO_{don}) 및 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위(HOMO_{don})를 가지는 광활성 영역; 및

캐소드 및 하나 이상의 수용체 물질 사이에 배치된 엑시톤-차단 전자 필터로서, 여기서 전자 필터는 하나 이상의 캐소드 측의 넓은 에너지 갭 물질 및 하나 이상의 전자 전도성 물질을 포함하는 혼합물을 포함하고, 하나 이상의 캐소드 측의 넓은 에너지 갭 물질은,

- LUMO_{Acc}보다 작거나, 또는 그와 동일한 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위(LUMO_{CS-WG});

- HOMO_{Acc}보다 크거나, 그와 동일하거나, 또는 그보다 0.3 eV 이내로 더 작은 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위(HOMO_{CS-WG}); 및

- HOMO_{Acc}-LUMO_{Acc} 에너지 갭보다 넓은 HOMO_{CS-WG}-LUMO_{CS-WG} 에너지 갭

을 가지고;

하나 이상의 캐소드 측의 넓은 에너지 갭 물질은 85°C 이상의 유리 전이 온도를 갖는 엑시톤-차단 전자 필터를 포함하는 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 캐소드 측의 넓은 에너지 갭 물질은 3,3',5,5'-테트라[(m-피리딜)-펜-3-일]비페닐(BP4mPy), 2,2',2''-(1,3,5-벤지네트리일)-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)(TPBi), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)-4-(페닐페놀라토)알루미늄(BAlq), 트리스(8-하이드록시-퀴놀리나토)알루미늄(Alq3), 트리스(2,4,6-트리메틸-3-(피리딘-3-일)페닐)보란(3TPYMB), 4,40-(1,3-페닐렌)비스(2,6-딤-톨릴피리딘-3,5-디카르보니트릴)(m-MPyCN), 4,40-(1,3-페닐렌)비스(2,6-디(비페닐-4-일)피리딘-3,5-디카르보니트릴)(m-PhPyCN), 4,40-(1,3-페닐렌)비스(2,6-디페닐피리딘-3,5-디카르보니트릴)(m-PyCN), 6,60-(1,4-페닐렌)비스(2-페닐-4-p-톨릴니코티노니트릴)(p-PPtNN), 4,40-(1,4-페닐렌)비스(2-페닐-6-p-톨릴니코티노니트릴)(p-PPtNT), 및 이들의 유도체로부터 선택되는 물질을 포함하는 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 3

제1항에 있어서, 넓은 에너지 갭 물질은 85-200°C의 유리 전이 온도를 가지는 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 4

제1항에 있어서, 넓은 에너지 갭 물질은 100-165°C의 유리 전이 온도를 가지는 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 5

제1항에 있어서, HOMO_{CS-WG}는 HOMO_{Acc}보다 크고, LUMO_{CS-WG}는 LUMO_{Acc}보다 작은 것인 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 6

제1항에 있어서, $LUMO_{EC}$ 는 $LUMO_{Acc}$ 와 동일한 것인 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 7

제1항에 있어서, $LUMO_{EC}$ 는 $LUMO_{Acc}$ 보다 큰 것인 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 8

제1항에 있어서, $LUMO_{CS-WG}$ 는 $LUMO_{EC}$ 보다 작은 것인 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 9

제1항에 있어서, 하나 이상의 수용체 물질은 서브프탈로시아닌, 서브나프탈로시아닌, 디피린 복합체, BODIPY 복합체, 페틸렌, 나프탈렌, 플러렌, 작용화된 플러렌 유도체, 및 이들의 유도체로부터 선택되는 물질을 포함하는 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 10

제9항에 있어서, 하나 이상의 수용체 물질은 플러렌으로부터 선택되는 물질을 포함하는 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 11

제1항에 있어서, 하나 이상의 전자 전도성 물질은 서브프탈로시아닌, 서브나프탈로시아닌, 디피린 복합체, BODIPY 복합체, 페틸렌, 나프탈렌, 플러렌, 작용화된 플러렌 유도체, 및 이들의 유도체로부터 선택되는 물질을 포함하는 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 12

제1항에 있어서, 하나 이상의 수용체 물질 및 하나 이상의 전자 전도성 물질은 동일한 물질을 포함하는 것인 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 13

유기 감광성 광전자 디바이스로서,

애노드 및 캐소드를 포함하는 중첩된 관계의 2개의 전극;

공여체-수용체 이중접합을 형성하는 2개의 전극 사이에 배치된 하나 이상의 공여체 물질 및 하나 이상의 수용체 물질을 포함하는 광활성 영역으로서, 여기서 하나 이상의 공여체 물질은 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위 ($LUMO_{don}$) 및 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위($HOMO_{don}$)을 가지는 광활성 영역; 및

애노드 및 하나 이상의 공여체 물질 사이에 배치된 엑시톤-차단 정공 필터로서, 여기서 정공 필터는 하나 이상의 애노드 측의 넓은 에너지 갭 물질 및 하나 이상의 정공 전도성 물질을 포함하는 혼합물을 포함하고, 하나 이상의 애노드 측의 넓은 에너지 갭 물질은,

- $HOMO_{don}$ 보다 크거나, 또는 그와 동일한 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위($HOMO_{AS-WG}$);

- $LUMO_{don}$ 보다 작거나, 그와 동일하거나, 또는 그보다 0.3 eV 이내로 더 큰 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위($LUMO_{AS-WG}$); 및

- $HOMO_{don}$ - $LUMO_{don}$ 에너지 갭보다 넓은 $HOMO_{AS-WG}$ - $LUMO_{AS-WG}$ 에너지 갭

을 가지고;

여기서, 하나 이상의 애노드 측의 넓은 에너지 갭 물질은 85°C 이상의 유리 전이 온도를 갖는 엑시톤-차단 정공 필터

를 포함하는 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 14

제13항에 있어서, 하나 이상의 캐소드 측의 넓은 에너지 갭 물질은 3,3',5,5'-테트라[(m-피리딜)-펜-3-일]비페닐(BP4mPy), 2,2',2''-(1,3,5-벤지네트리일)-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)(TPBi), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)-4-(페닐페놀라토)알루미늄(BAlq), 트리스(8-하이드록시-퀴놀리나토)알루미늄(Alq3), 트리스(2,4,6-트리메틸-3-(피리딘-3-일)페닐)보란(3TPYMB), 4,40-(1,3-페닐렌)비스(2,6-딤-톨릴피리딘-3,5-디카르보니트릴)(m-MPyCN), 4,40-(1,3-페닐렌)비스(2,6-디(비페닐-4-일)피리딘-3,5-디카르보니트릴)(m-PhPyCN), 4,40-(1,3-페닐렌)비스(2,6-디페닐피리딘-3,5-디카르보니트릴)(m-PyCN), 6,60-(1,4-페닐렌)비스(2-페닐-4-p-톨릴니코티노니트릴)(p-PPtNN), 4,40-(1,4-페닐렌)비스(2-페닐-6-p-톨릴니코티노니트릴)(p-PPtNT), 및 이들의 유도체로부터 선택되는 물질을 포함하는 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 15

제13항에 있어서, 넓은 에너지 갭 물질은 85-200℃의 유리 전이 온도를 가지는 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 16

제13항에 있어서, HOMO_{AS-WG}는 HOMO_{don}보다 크고, LUMO_{AS-WG}는 LUMO_{don}보다 작은 것인 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 17

제13항에 있어서, HOMO_{HC}는 HOMO_{don}와 동일하거나 그보다 작은 것인 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 18

제13항에 있어서, HOMO_{AS-WG}는 HOMO_{HC}보다 큰 것인 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 19

제13항에 있어서, 하나 이상의 공여체 물질은 프탈로시아닌, 서브프탈로시아닌, 나프탈로시아닌, 메로시아닌 염료, 붕소-디피로메텐(BODIPY) 염료, 티오펜, 저 밴드-갭 중합체, 폴리아센, 디인덴노페릴렌(DIP), 스쿠아레인(SQ) 염료, 테트라페닐디벤조페리플란텐(DBP), 및 이들의 유도체로부터 선택되는 물질을 포함하는 유기 감광성 광전자 디바이스.

청구항 20

제13항에 있어서, 하나 이상의 정공 전도성 물질은 프탈로시아닌, 서브프탈로시아닌, 나프탈로시아닌, 메로시아닌 염료, 붕소-디피로메텐(BODIPY) 염료, 티오펜, 저 밴드-갭 중합체, 폴리아센, 디인덴노페릴렌(DIP), 스쿠아레인(SQ) 염료, 테트라페닐디벤조페리플란텐(DBP), 및 이들의 유도체로부터 선택되는 물질을 포함하는 유기 감광성 광전자 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] **관련 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 본 출원은 그 전문이 참조로 본원에 포함된 2014년 10월 27일 출원된 국제 출원 번호 PCT/US2014/062351의 이익을 주장하고, 또한, 그 전문이 참조로 본원에 포함된 2014년 7월 18일에 출원된 미국 가특허 출원 제62/026,301호의 이익을 주장한다.

[0003] **연방 정부 지원 연구에 대한 진술**

[0004] 본 발명은 미국 에너지국에 의해 허여된 계약 번호 DE-SC0000957, DE-SC0001013, 및 DE-EE0005310 하에, 및 공군 과학 연구소에 의해 허여된 FA9550-10-1-0339 하에 미국 정부 지원으로 이루어졌다. 정부는 본 발명에 대해 소정의 권리를 가진다.

[0005] **공동 연구 협약**

[0006] 본 개시내용의 대상은 공동 산학 연구 협약에 따라 하기 당사자: 더 리젠츠 오브 더 유니버시티 오브 미시간, 유니버시티 오브 썬더랜드 칼리포니아, 및 나노플렉스 파워 코포레이션 중 하나 이상에 의해, 그를 대표하여, 및/또는 그와의 연계에 의해 이루어졌다. 이 협약은 본 개시내용의 대상이 이루어진 당일 및 그 이전부터 유효하고, 본 개시내용의 대상은 상기 협약의 범주 내에서 착수된 활동 결과로서 이루어진 것이다.

[0007] 본 발명은 일반적으로 전기 활성화, 광학 활성화, 태양, 및 반도체 디바이스, 및 특히 디바이스의 작동 온도에서 형태적으로 안정한 넓은 에너지 갭 물질을 포함하는 하나 이상의 엑시톤 차단 전하 캐리어 필터를 포함하는 유기 감광성 광전자 디바이스에 관한 것이다. 또한, 본원에서는 상기를 제조하는 방법도 개시한다.

배경 기술

[0008] 광전자 디바이스는 전자기 방사선을 전자적으로 생성 또는 감지하거나, 또는 주변 전자기 방사선으로부터 전기를 발생시키는 물질의 광학적 및 전자적 특성에 의존한다.

[0009] 감광성 광전자 디바이스는 전자기 방사선을 전기로 전환시킨다. 광기전력(PV: photovoltaic) 디바이스으로도 명명되는 태양 전지는 특별히 전력을 발생시키는 데 사용되는 감광성 광전자 디바이스 중의 한 유형이다. 태양광 이외의 광원으로부터 전기 에너지를 발생시킬 수 있는 PV 디바이스는, 예를 들어, 조명, 난방을 제공하는 전력 소비 부하(load)를 구동시키거나, 또는 전자 회로 또는 디바이스, 예컨대, 계산기, 라디오, 컴퓨터 또는 원격 모니터링 또는 통신 장비에 전력을 공급하는 데 사용될 수 있다. 이러한 발전 적용은 또한 종종 태양 또는 다른 광원으로부터의 직접 조명이 이용 가능하지 않을 경우, 계속 작동되도록, 또는 적용 요건이 특별한 PV 디바이스의 전력 출력의 균형을 유지시키기 위해 배터리 또는 다른 에너지 저장 디바이스를 충전하는 것을 포함한다. 본원에서 사용되는 바, "저항 부하"는 임의의 전력 소비 또는 저장 회로, 디바이스, 장비 또는 시스템을 의미한다.

[0010] 또 다른 유형의 감광성 광전자 디바이스는 광도전체 전지이다. 이러한 기능에서, 신호 감지 회로는 광 흡수로 인한 변화를 감지하는 디바이스의 저항을 모니터링한다.

[0011] 또 다른 유형의 감광성 광전자 디바이스는 광검출기이다. 가동 중, 광검출기는 광검출기가 전자기 방사선에 노출되고, 인가된 바이어스 전압을 가질 경우 발생하는 전류를 측정하는 전류 감지 회로와 함께 사용된다. 본원에 기술된 바와 같이 감지 회로는 광검출기에 바이어스 전압을 제공하고, 전자기 방사선에 대한 광검출기의 전자적 반응을 측정할 수 있다.

[0012] 이러한 3가지 부류의 감광성 광전자 디바이스는 하기 규정된 바와 같이 정류 접합의 존재 여부에 따라 및 또한 바이어스 또는 바이어스 전압으로도 공지된 외적으로 인가된 전압으로 디바이스가 조작되는지 여부에 따라 특징 지을 수 있다. 광도전체 전지는 정류 접합을 가지지 않고, 보통 바이어스로 조작된다. PV 디바이스는 하나 이상의 정류 접합을 가지고, 바이어스 없이 조작된다. 광검출기는 하나 이상의 정류 접합을 가지고, 항상 그러한 것은 아니지만, 통상 바이어스로 조작된다. 일반적으로, 광전지는 회로, 디바이스 또는 장비에 전력을 제공하지만, 감지 회로, 또는 감지 회로로부터의 정보의 출력을 제어하는 신호 또는 전류를 제공하지 않는다. 대조적으로, 광검출기 또는 광도전체는 감지 회로, 또는 감지 회로로부터의 정보의 출력을 제어하는 신호 또는 전류를 제공하지만, 회로, 디바이스 또는 장비에 전력을 제공하지 않는다.

[0013] 전통적으로, 감광성 광전자 디바이스는 다수의 무기 반도체, 예컨대, 결정질, 다결정질 및 비정질 규소, 비화갈륨, 텔루르화카드뮴 등으로 구성되었다. 본원에서, "반도체"라는 용어는 열적 또는 전자기적 여기에 의해 유도되는 경우, 전기를 전도할 수 있는 물질을 의미한다. "광도전성"이라는 용어는 일반적으로 전자기 방사 에너지가 흡수되고, 이에 의해 물질에서 캐리어가 전하를 전도, 즉, 수송할 수 있도록 전하 캐리어의 여기 에너지로 전환되는 공정에 관한 것이다. 본원에서 "광도전체" 및 "광도전성 물질"이라는 용어는 전하 캐리어를 발생시키는 전자기 방사선을 흡수하는 특성에 대해 선택되는 반도체 물질을 의미하는 데 사용된다.

[0014] PV 디바이스는 입사 태양 전력을 유용한 전력으로 전환시킬 수 있는 효율을 특징으로 할 수 있다. 결정질 또는 비정질 규소를 이용하는 디바이스는 상업적 적용이 두드러지고, 일부는 23% 이상의 효율을 달성하였다. 그러나, 효율적인 결정질계 디바이스, 특히, 거대 표면적의 디바이스는, 상당한 효율 저하 결함 없이 거대 결정을 생성하는 것에 대한 고유의 문제로 인해 생산이 어렵고, 비용이 많이 든다. 한편, 고효율 비정질 규소 디바이스는 여전히 안정성과 관련된 문제로 곤란을 겪고 있다. 더욱 최근의 노력은 유기 광전지를 사용하여 경제적인 생산 비용과 허용되는 광기전력 전환 효율을 달성하는 것에 중점을 두었다.

[0015] PV 디바이스는 표준 조명 조건(즉, 1,000 W/m², AM 1.5 스펙트럼 조명인 표준 테스트 조건)하에서 광전류 × 광

전압의 최대 값을 위한 최대 전력 발생에 최적화될 수 있다. 표준 조명 조건하에서 상기 전지의 전력 변환 효율은 하기 3가지 파라미터에 의존한다: (1) 제로 바이어스하의 전류, 즉, 단락 전류 I_{sc} (암페어) (2) 개방 회로 조건의 광전압, 즉, 개방 회로 전압 V_{oc} (볼트) 및 (3) 필 팩터(FF : fill factor).

[0016] PV 디바이스는 부하를 가로질러 연결될 경우, 광 발생된 전류를 생성하고, 광에 의해 조사된다. 무한 부하(infinite load)하에 조사되는 경우, PV 디바이스는 그의 최대 가능 전압, V 개방 회로, 또는 V_{oc} 를 발생시킨다. 그의 단락된 전기적 접촉부로 조사되는 경우, PV 디바이스는 그의 최대 가능 전류, I 단락, 또는 I_{sc} 를 발생시킨다. 전력을 발생시키는 데 실제로 사용되는 경우, PV 디바이스는 유한 저항 부하에 연결되고, 전력 출력은 전류와 전압의 곱($I \times V$)에 의해 제공된다. PV 디바이스에 의해 발생되는 최대 총 전력은 고유하게 $I_{sc} \times V_{oc}$ 곱을 초과할 수 없다. 부하 값이 최대 전력 추출에 최적화되는 경우, 전류 및 전압은 각각 I_{sc} 및 V_{oc} 의 값을 가진다.

[0017] PV 디바이스의 중요한 특징은 하기와 같이 정의되는 필 팩터(ff)이다:

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

[0019] 여기서, I_{sc} 및 V_{oc} 는 실제 사용시 결코 동시에 얻어지는 일은 없기 때문에, FF 는 항상 1 미만이다. 그럼에도 불구하고, FF 가 1에 근접함에 따라, 디바이스는 보다 적은 직렬 또는 내부 저항을 가지며, 이에 따라 최적의 조건하에서 더 큰 비율의 I_{sc} 및 V_{oc} 의 곱을 부하에 전달한다. P_{inc} 가 디바이스에 입사하는 전력인 경우, 디바이스의 전력 효율 η_p 는 하기와 같이 계산될 수 있다:

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

[0021] 반도체의 상당한 부피를 차지하는 내부 발생 전기장을 생성하기 위해, 일반 방법은 적절히 선택된 전도성을 가진 두 물질 층을 특히 분자 양자 에너지 상태의 분포 면에서 병치하는 것이다. 이들 두 물질의 계면은 광기전력 접합(photovoltaic junction)으로 불린다. 전통적인 반도체 이론에서, PV 접합을 형성하는 물질은 일반적으로 n형 또는 p형으로 표기되어 왔다. 본원에서 n형은 주된 캐리어 유형이 전자임을 의미한다. 이는 상대적 자유 에너지 상태의 다수의 전자를 가진 물질로서 비추어질 수 있다. p형은 주된 캐리어 유형이 정공임을 의미한다. 상기 물질은 상대적 자유 에너지 상태의 다수의 정공을 가진다. 백그라운드 유형, 즉, 광발생되지 않은 대다수의 캐리어 농도는 주로 결합 또는 불순물에 의한 의도되지 않은 도핑에 좌우된다. 불순물의 유형 및 농도는 페르미(Fermi) 에너지 또는 준위의 값을, HOMO-LUMO 갭으로도 또한 알려져 있는, 전도 밴드 최소 에너지와 원자가 밴드 최대 에너지 사이의 갭 내에서 결정한다. 페르미 에너지는 점유 확률이 1/2에 해당하는 에너지 값에 의해 표시된 분자 양자 에너지 상태의 통계적 점유를 특징으로 한다. 전도 밴드 최소(LUMO) 에너지에 가까운 페르미 에너지는 전자가 우세한 캐리어임을 나타낸다. 원자가 밴드 최대(HOMO) 에너지에 가까운 페르미 에너지는 정공이 우세한 캐리어임을 나타낸다. 따라서, 페르미 에너지는 전통적인 반도체의 주된 특징화 특성이며, 전형적인 PV 접합은 전통적으로 p-n 계면이다.

[0022] "정류하는"이라는 용어는 특히 계면이 비대칭 전도 특성을 가지는 것, 즉, 계면이 바람직하게 한 방향으로 전하 수송을 지원하는 것을 의미한다. 정류는 일반적으로 적절히 선택된 물질 사이의 접합부에서 발생하는 내부 전기장과 연관이 있다.

[0023] 유기 반도체에서 유의적인 특성은 캐리어 이동도이다. 이동도는 전하 캐리어가 전기장에 반응하여 전도성 물질을 통과하여 이동할 수 있는 용이성을 측정하는 것이다. 유기 감광성 디바이스와 관련하여, 높은 전자 이동도에 기인하여 우선적으로 전자에 의해 전도되는 물질을 포함하는 층은 전자 수송 층 또는 ETL이라고 지칭될 수 있다. 높은 정공 이동도에 기인하여 우선적으로 정공에 의해 전도되는 물질을 포함하는 층은 정공 수송 층 또는 HTL이라고 지칭될 수 있다. 일부 경우에서, 수용체 물질은 ETL일 수 있고, 공여체 물질은 HTL일 수 있다.

[0024] 종래 무기 반도체 PV 전지는 p-n 접합을 사용하여 내장 전기장을 확립할 수 있다. 그러나, p-n형 접합의 확립 이외에도, 이종접합의 에너지 준위 오프셋 또한 중요한 역할을 한다는 것이 현재 인식되고 있다.

[0025] 유기 공여체-수용체(D-A: donor-acceptor) 이종접합에서 에너지 준위 오프셋은 유기 물질에서 광발생 과정의 기본 성질에 기인하여 유기 PV 디바이스의 작동에 중요한 것으로 여겨지고 있다. 유기 물질의 광학 여기시, 국제화된 프렌켈(Frenkel) 또는 전하 이동 여기가 발생된다. 전기 감지 또는 전류 발생이 일어나도록 하기 위해서는 결합된 엑시톤이 그의 구성성분인 전자 및 정공으로 해리되어야 한다. 상기 공정은 내장 전기장에 의해 유도될

수 있지만, 유기 디바이스($F \sim 10^6$ V/cm)에서 통상 발견되는 전기장에서 효율은 낮다. 유기 물질에서 가장 효율적인 엑시톤 해리는 D-A 계면에서 발생한다. 상기 계면에서, 이온화 전위가 낮은 공여체 물질은 전자 친화도가 높은 수용체 물질과 이중접합을 형성한다. 공여체 및 수용체 물질의 에너지 준위의 정렬에 따라, 엑시톤의 해리는 상기 계면에서 에너지적으로 바람직해질 수 있으며, 이로써, 수용체 물질에서 자유 전자 플라톤 및 공여체 물질에서 자유 정공 플라톤을 유도한다.

[0026] 캐리어 발생은 엑시톤 발생, 확산 및 이온화 또는 수집을 필요로 한다. 이러한 과정 각자와 관련된 효율 η 가 존재한다. 아래 첨자는 하기와 사용될 수 있다: P는 전력 효율이고, EXT는 외부 양자 효율이며, A는 광자 흡수이고, ED는 확산이며, CC는 수집이고, INT는 내부 양자 효율이다. 상기 표기법을 사용하면,

[0027]
$$\eta_p - \eta_{EXT} = \eta_A * \eta_{ED} * \eta_{CC}$$

[0028]
$$\eta_{EXT} = \eta_A * \eta_{INT}$$

[0029] 엑시톤의 확산 길이(L_D)는 전형적으로 광학 흡수 길이 (~500 Å)보다 훨씬 더 작으며 ($L_D \sim 50$ Å), 이는 두껍고 따라서 저항이 있는 다중으로 또는 고도로 중첩된 계면 있는 전지, 또는 광학 흡수 효율이 낮은 얇은 전지를 사용하는 것 사이의 트레이드 오프(trade-off)를 필요로 한다.

[0030] 유기 PV 전지는 전통 규소계 디바이스와 비교하였을 때 많은 잠재적 장점을 가진다. 유기 PV 전지는 중량이 가볍고, 물질 사용이 경제적이며, 저렴한 비용의 기관, 예컨대, 연성 플라스틱 호일 상에 침착될 수 있다. 그러나, 상업화를 위해서 디바이스 효율은 새로운 물질과 디바이스 디자인 접근법을 통해 추가로 개선되어야 한다.

[0031] 유기 PV 전지에서, 계면 현상이 예컨대, 공여체/수용체 계면에서의 전하 분리, 및 유기/전극 계면에서의 전하 추출과 같은, 중요한 과정의 거동을 지배하는 것을 관찰할 수 있다. 엑시톤 재조합은 억제시키면서, 전하 추출을 증진시키기 위해서는 종종 광활성 영역과, 두 전극 중 하나 또는 그 둘 모두 사이에 완충층 층이 사용된다.

[0032] 넓은 에너지 갭 물질, 예컨대, BCP 및 BPhen이 완충제로서 사용되어 왔다. 상기 물질은 캐소드의 침착에 의해 유도되는 결합 상태를 통해 전자를 수송하면서, 그의 넓은 HOMO-LUMO 에너지 갭에 기인하여 엑시톤 수송을 차단함으로써 작용한다. 상기 넓은 갭 완충제의 두번째 작용은 광학장 중 최적의 위치에서 추가로 반사 캐소드로부터 광학 흡수 층을 이격화시키는 것이다. 그러나, 상기 완충제는 침착 동안 축적되는 결합 상태의 투과 깊이에 의해 극박 필름(< 10 nm)으로 한정되며, 고도한 저항성을 띤다.

[0033] HOMO 에너지가 작은 물질, 예컨대, Ru(acac)는 캐소드로부터 정공을 수송하여 수용체/완충제 계면에서 전자와 재조합하는 완충제로서 사용되어 왔다.

[0034] LUMO 에너지가 예컨대, PTCBI 및 NTCDA와 같은 수용체의 것에 정렬된 물질에 기반하는 제3 유형의 완충제가 개발되어 있다. LUMO 에너지의 정렬을 통해 전자는 수용체로부터 캐소드로 효율적으로 전도될 수 있다. 이러한 물질은 또한 그의 HOMO/LUMO 갭이 충분히 클 경우, 엑시톤을 차단하는 작용을 할 수 있다. 그러나, 상기 물질은 그가 활성층 물질과 같은 스펙트럼 영역에서 흡수한다면, 디바이스 성능을 방해할 수 있다. 유기 PV 전지의 전환 효율을 증가시키기 위해서는 상기 디바이스 구조에 대한 개선이 이루어져야 한다.

발명의 내용

[0035] 본 발명자들은 본원에서 엑시톤 차단 전자 캐리어 필터로서 개시된, 새로운 유형의 완충제를 개발하였다. 이러한 신규 완충제는 하나 이상의 넓은 에너지 갭 물질 및 하나 이상의 전자 또는 정공 전도성 물질의 혼합물을 포함한다. 필터는 디바이스 내의 그의 위치에 의존하여 최적화된다. 즉, 엑시톤 차단 정공 전도성 필터는 엑시톤을 차단하기 위해, 및 정공을 애노드로 전도하기 위해 광활성 영역과 애노드 사이에 배치된다. 역으로, 엑시톤 차단 전자 전도성 필터는 엑시톤을 차단하기 위해, 및 전자를 캐소드로 전도하기 위해 광활성 영역과 캐소드 사이에 배치된다. 예를 들어, 엑시톤 차단 전자 필터에서, 전자는 불순물 밴드 유사 메커니즘을 통해 전자 전도성 물질에 의해 수송된다. 동시에, 엑시톤은 넓은 에너지 갭 물질에 의해 유발되는 에너지 배리어와, 전자 도체에 의 전달에 이용가능한 상태의 개수 감소에 의해 유발되는 통계적 배리어의 조합에 의해 차단된다.

[0036] 예컨대, BCP 또는 BPhen과 같은 다수의 완충제가 가지는 문제는 상기 완충제가 고도한 저항성을 띠고, 실제 층 두께를 ~10 nm으로 한정하는 손상 유도성 수송 상태에 의존한다는 점이다. 넓은 에너지 갭 물질(예컨대, BCP)과 수송 특성이 우수한 물질(예컨대, C₆₀)을 혼합함으로써, 전체 전도율은 불순물 밴드 유사 수송을 사용하여 개선

될 수 있다.

[0037] 완충제 예컨대 BCP 또는 Bphen를 사용하는 두 번째 문제점은, 일부 경우에서 이들의 각각의 유리 전이 온도 (T_g)에 도달되거나 또는, 일부의 경우, 이를 초과하기 시작하는 작동 온도에서 형태적으로 불안정할 수 있게 된다는 점이고, 이는 시간에 따른 성능 저하에 기여할 수 있고, 이는 디바이스의 작동 수명을 상당히 감소시킨다. 이러한 조건 하에서, 완충제는 결정화되고 분해될 수 있다. 본 발명자들은 넓은 에너지 갭 물질이 전자 전도체(예컨대 플러렌) 또는 정공 전도체와 혼합됨으로써 완충제 층은 형태의 "도핑된 피닝(doped pinning)"에 유사하게 안정성을 증가시키는 것을 발견하였다. 또한, 형태적으로 안정한 넓은 에너지 갭 물질, 즉 충분히 높은 유리 전이 온도를 갖는 넓은 에너지 갭 물질을 이용함으로써, 본원에 기재된 엑시톤-차단 전자 캐리어 필터에서, 디바이스의 작동 수명이 충분히 연장될 수 있다.

[0038] 본원에 기재된 엑시톤-차단 전자 캐리어 필터는 또한 디바이스의 단락 전류 및 필 팩터를 증가시키면서, 엑시톤의 엑시톤 플라톤 케칭을 감소시키는 데 도움이 되는 활성층에 전하가 축적되는 것을 방지하는 역할을 한다.

[0039] 본 개시내용의 제1 측면에서, 유기 감광성 광전자 디바이스는 애노드 및 캐소드를 중첩 관계로 포함하는 2개의 전극; 공여체-수용체 이중접합을 형성하는, 두 전극 사이에 배치된 하나 이상의 공여체 물질 및 하나 이상의 수용체 물질을 포함하는 광활성 영역(여기서, 하나 이상의 수용체 물질은 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위 ($LUMO_{Acc}$) 및 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위($HOMO_{Acc}$)을 가지고, 하나 이상의 공여체 물질은 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위($LUMO_{don}$) 및 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위($HOMO_{don}$)를 가진다); 및 캐소드와 하나 이상의 수용체 물질 사이에 배치된 엑시톤 차단 전자 필터(여기서, 전자 필터는 하나 이상의 캐소드 층의 넓은 에너지 갭 물질 및 하나 이상의 전자 전도성 물질을 포함하는 혼합물을 포함하고, 여기서, 하나 이상의 캐소드 층의 넓은 에너지 갭 물질은

[0040] - $LUMO_{Acc}$ 보다 작거나, 또는 그와 같은 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위($LUMO_{CS-WG}$);

[0041] - $HOMO_{Acc}$ 보다 크거나, 그와 같거나, 또는 그보다 0.3 eV 이내로 더 작은 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위 ($HOMO_{CS-WG}$); 및

[0042] - $HOMO_{Acc}$ - $LUMO_{Acc}$ 에너지 갭보다 넓은 $HOMO_{CS-WG}$ - $LUMO_{CS-WG}$ 에너지 갭을 가지고;

[0043] 여기서, 하나 이상의 캐소드 층의 넓은 에너지 갭 물질은 85°C 이상의 유리 전이 온도를 가진다)를 포함한다.

[0044] 제2 측면에서, 유기 감광성 광전자 디바이스는 애노드 및 캐소드를 중첩 관계로 포함하는 2개의 전극; 공여체-수용체 이중접합을 형성하는, 두 전극 사이에 배치된 하나 이상의 공여체 물질 및 하나 이상의 수용체 물질을 포함하는 광활성 영역(여기서, 하나 이상의 공여체 물질은 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위($LUMO_{don}$) 및 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위($HOMO_{don}$)를 가진다); 및 애노드와 하나 이상의 공여체 물질 사이에 배치된 엑시톤 차단 정공 필터(여기서, 정공 필터는 하나 이상의 애노드 층의 넓은 에너지 갭 물질 및 하나 이상의 정공 전도성 물질을 포함하는 혼합물을 포함하고, 여기서, 하나 이상의 애노드 층의 넓은 에너지 갭 물질은

[0045] - $HOMO_{don}$ 보다 크거나, 또는 그와 같은 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위($HOMO_{AS-WG}$) 에너지 준위;

[0046] - $LUMO_{don}$ 보다 작거나, 그와 같거나, 또는 그보다 (진공으로부터 더 먼) 0.3 eV 이내로 더 큰 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위($LUMO_{AS-WG}$); 및

[0047] - $HOMO_{don}$ - $LUMO_{don}$ 에너지 갭보다 넓은 $HOMO_{AS-WG}$ - $LUMO_{AS-WG}$ 에너지 갭을 가지고;

[0048] 여기서, 하나 이상의 애노드 층의 넓은 에너지 갭 물질은 85°C 이상의 유리 전이 온도를 가진다)를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0049] 첨부된 도면은 본 명세서의 일부에 포함되고, 그를 구성한다.

도 1은 본 개시내용에 따른 예시적인 유기 감광성 광전자 디바이스의 개략도를 보여주는 것이다. 디바이스 A는 엑시톤 차단 전자 필터 또는 엑시톤 차단 정공 필터를 포함하고, 디바이스 B는 엑시톤 차단 전자 필터 및 엑시톤 차단 정공 필터를 포함한다.

도 2는 분광 타원 편광 분석법에 의해 측정된 k로부터 계산된 부피 도핑 비가 1:0(◀), 3:1(▼), 1:1(●), 1:2(■), 및 0:1(▶)인 C₆₀:BCP 필름의 소광 스펙트럼을 보여주는 것이다. 삽도:소광 스펙트럼의 함수로서의 소광 감쇠. 450 nm (■), 360 nm(●).

도 3은 디바이스의 특징을 보여주는 상부 삽도가 있는, 상단의 1 sun AM 1.5G 조명하의 디바이스의 J-V 곡선, 및 디바이스 구조를 보여주는 하부 삽도가 있는, 하단의 외부 양자 효율의 플롯을 보여주는 것이다. (A:B) = 1:0(D1), 2:1(D2), 1:1(D3), 및 1:2(D4).

도 4는 상단의 1 sun AM 1.5G 조명하의 디바이스의 J-V 곡선, 및 디바이스 구조를 보여주는 삽도가 있는, 하단의 외부 양자 효율의 플롯을 보여주는 것이다. x = 10 nm(D7), 20 nm(D6), 30 nm(D5).

도 5는 상단의 1 sun AM 1.5G 조명하의 디바이스의 J-V 곡선, 및 디바이스 구조를 보여주는 삽도가 있는, 하단의 외부 양자 효율의 플롯을 보여주는 것이다. x = 0 nm(D8), 20 nm(D9), 및 40 nm(D10).

도 6은 상단의 1 sun AM 1.5G 조명하의 디바이스의 J-V 곡선, 및 디바이스 구조를 보여주는 삽도가 있는, 하단의 외부 양자 효율의 플롯을 보여주는 것이다. "처음 C₆₀ 두께"란 DPSQ와 함께 공여체-수용체 이중접합을 형성하는 하나 이상의 수용체 물질의 두께를 의미한다(x = 5 nm, 15 nm, 25 nm, 35 nm).

도 7은 상단의 1 sun AM 1.5G 조명하의 디바이스의 J-V 곡선, 및 디바이스 구조를 보여주는 하부 삽도가 있는, 하단의 외부 양자 효율을 보여주는 것이다.

도 8은 0 바이어스에서의 EQE로 정규화된 다양한 완충제 층에 대하여 인가된 바이어스(+0.5 V 파선, -1 V 실선) 하의 외부 양자 효율을 보여주는 것이다.

도 9는 단지 엑시톤 전달에 이용가능한 혼합된 필름 중의 C₆₀ 분자의 감소된 개수에만 기초한, 엑시톤의 순 C₆₀ 활성층 상부의 BCP:C₆₀의 혼합된 층으로의 확산에 대한 몬테 카를로(Monte Carlo) 시뮬레이션을 보여주는 것이다. 엑시톤은 활성층에서 무작위로 발생된다. 이는 무작위로 정해진 수의 단계로 이동한 후, 그의 최종 위치가 기록된다. 이는 단지 최근접 이웃 호핑에 의해서만 확산되는 것으로 가정한다. 혼합층 및 활성층 사이의 계면에서, 층 사이에 호핑될 확률은 각 층 중의 C₆₀ 분자의 상대적인 개수에 의해 스케일링된다.

도 10 상단은 상이한 완충제 층으로 캡핑 처리된 C₇₀의 정규화된 소광 스펙트럼을 보여주는 것이고, 하단은 하단의 쉐칭(NPD), 차단(BCP), 및 혼합된 완충제 층으로 캡핑 처리된 (450 nm에서 여기된) C₇₀의 방출 스펙트럼을 보여주는 것이다.

도 11은 다양한 완충제 층으로 캡핑 처리된 디바이스의 EQE 스펙트럼(상단) 및 0.8 sun AM 1.5G 조명하의 디바이스의 J-V 곡선을 보여주는 것이다.

도 12는 상단의 1 sun AM 1.5G 조명하의 디바이스의 J-V 곡선, 및 하단의 외부 양자 효율의 플롯을 보여주는 것이며, 여기서, 하단의 삽도는 디바이스 구조를 보여주는 것이다. 완충제: 10 nm BCP(D11), 10 nm C₆₀:BCP(D12), 10 nm PTCBI(D13), 10 nm C₆₀:BCP/5 nm PTCBI(D14), 10 nm BCP:C₆₀/5 nm BCP(D15).

도 13 상단은 0 V EQE로 정규화된 -1 V에서의 다양한 완충제 층을 가지는 도 12의 디바이스에 대한 EQE를 보여주는 것이고, 하단은 디바이스에 대한 조도의 함수로서의 반응도를 보여주는 것이다. 완충제: 10 nm BCP(D11), 10 nm BCP:C₆₀(D12), 10 nm PTCBI(D13), 10 nm BCP:C₆₀/5 nm PTCBI(D14), 10 nm BCP:C₆₀/5 nm BCP(D15).

도 14는 상단의 1 sun AM 1.5G 조명하의 디바이스의 J-V 곡선, 및 하단의 외부 양자 효율의 플롯을 보여주는 것이며, 여기서, 하단 삽도는 x = 5 nm(D16), 15 nm(D17), 25 nm(D18), 및 35 nm(D19)인 디바이스 구조를 보여주는 것이다.

도 15는 상단의 1 sun AM 1.5G 조명하의 J-V 곡선, 및 다양한 완충제 층을 가지는 디바이스의 외부 양자 효율의 플롯을 보여주는 것이다.

도 16은 상단의 1 sun AM 1.5G 조명하의 J-V 곡선, 및 다양한 비의 C₆₀ 대 BCP를 함유하는 다양한 완충제 층을 가지는 디바이스의 외부 양자 효율의 플롯을 보여주는 것이다.

도 17은 상대적으로 두꺼운 1:8 부피비로 DBP 및 C₇₀의 순 층을 포함하는 활성층을 가진 평면 혼합된 OPV 전지에

대한, 1 sun 시뮬레이션된 AM 1.5G 조명에서의 조명에 대한 J-V(좌측 상단) 및 EQE(우측 상단) 및 추출된 효율 파라미터(하단)를 보여주는 것이다. 각 완충체에 대한 BPhen:C₇₀의 두께 및 부피비는 표에 제시되어 있다.

도 18은 상대적으로 얇은 1:8 부피비로 DBP 및 C₇₀의 순 층 및 다양한 완충체를 포함하는 활성층을 가진 평면 혼합된 OPV 전지에 대한, 0.7 sun 시뮬레이션된 AM 1.5G 조명에서의 조명에 대한 J-V(좌측 상단) 및 EQE(우측 상단) 및 추출된 효율 파라미터(하단)를 보여주는 것이다. 각 완충체에 대한 BCP:C₇₀의 두께 및 부피비는 표에 제시되어 있다.

도 19는 BPhen, CBP, 및 UGH2를 이용한 희석에 대한 EQE 및 J-V 곡선을 보여주는 것이다.

도 20(a)는 DBP:C₇₀ 혼합된 HJ OPV 전지에 대한 시뮬레이션된 AM 1.5G, 1 sun 조명하의 스펙트럼 보정된 전류 밀도 대 전압(J-V) 특징을 보여주는 것이다. 음영으로 표시된 영역은 두 전지의 필 팩터의 차이, 및 이로써, 최대 전력 출력을 강조 표시한 것이다. 삽도는 디바이스 구조의 개략도를 보여주는 것이고, (b)는 (a)의 전지에 대한 외부 양자 효율(EQE) 스펙트럼을 보여주는 것이다. 인서트는 DBP:C₇₀/완충체 계면에서의 에너지 준위의 개략적 다이어그램을 보여주는 것이다(좌측: 순 BPhen 완충체; 우측: BPhen:C₆₀ 화합물 완충체).

도 21은 혼합된 HJ 대조군 전지 및 화합물 완충체 전지에 대한 반응도 대 광도를 보여주는 것으로, 여기서, 선형 피트는 이분자 재조합 이론에 따른 것이다(파선).

도 22(a)는 3D 몬테 카를로 시뮬레이션을 사용하여 계산된, 다양한 층 두께에 대한 전하 추출 시간 대 전기장을 보여주는 것이다. 삽도는 전지 직렬 저항(R_s) 대 층 두께를 보여주는 것으로서, 여기서, 선형 피트(파선)는 OPV 전지로부터 취득된 데이터(사각형 표시)에 대한 것이고(삽도에서 오차 막대는 데이터 점보다 작다), (b)는 λ = 520 nm 여기 과정에서 취득된 BPhen(차단), NPD(켄칭) 및 BPhen:C₆₀ 혼합된 층과 접촉된, 순 C₇₀ 층에 대한 광발광(PL) 스펙트럼을 보여주는 것이다.

도 23(a)는 시뮬레이션된 AM 1.5G, 1 sun 조명하의 스펙트럼 보정된 전류 밀도 대 전압(J-V) 특징을 보여주는 것이고, (b)는 완충체 층을 가지는 DBP:C₇₀ PM-HJ OPV 전지에서 외부 양자 효율 스펙트럼을 보여주는 것이다.

도 24는 대조군 전지 및 BPhen:C₆₀/BPhen 완충체를 가지는 전지에 대한 계산된 흡수 스펙트럼 및 내부 양자 효율을 보여주는 것이다.

도 25는 대조군 전지 및 BPhen:C₆₀/BPhen 완충체를 가지는 전지에 대한 반응도(검은색 사각형) 및 전력 변환 효율(흰색 사각형 표시) 대 광도를 보여주는 것이다.

도 26(a)는 시뮬레이션된 AM 1.5G, 1 sun 조명하의 스펙트럼 보정된 J-V 특징을 보여주는 것이고, (b)는 BPhen:C₆₀/BPhen 완충체를 가지는 전지에서 BPhen:C₆₀ 혼합된 층의 두께의 함수로서의 외부 양자 효율 스펙트럼을 보여주는 것이다.

도 27은 BPhen:C₆₀ 혼합된 층 두께의 함수로서 추출 시간 중앙값 대 전기장을 보여주는 것이며, 삽도는 피팅을 이용하여 직렬 저항 대 혼합된 층 두께를 보여주는 것이다.

도 28(a)는 1 sun 시뮬레이션된 AM 1.5G 조명하에서의 조명에 대한 J-V를 보여주는 것이고, 여기서, 삽도는 NPD를 보여주는 것이며, (b)는 DBP 및 C₆₀ 및 다양한 완충체로 구성된 활성층을 가지는 OPV 전지에 대한 외부 양자 효율을 보여주는 것이다.

도 29는 본 개시내용에 따른 예시적인 적층형 유기 감광성 광전자 디바이스의 도식을 나타낸다. 디바이스 A는 엑시톤-차단 전자 필터 또는 엑시톤-차단 정공 필터를 포함하고, 디바이스 B는 엑시톤-차단 전자 필터 및 엑시톤-차단 정공 필터를 포함한다.

도 30은 혼합된 완충체 층과 Al 전극 사이의 얇은 BPhen 캡 층(5 nm)을 갖는 혼합된 BPhen:C₆₀ 완충체 층(10 nm), 또는, 대안적으로 혼합된 완충체 층과 Al 전극 사이의 얇은 TPBi 캡 층(3 nm)을 갖는 혼합된 TPBi:C₇₀ 완충체 층(10 nm)을 갖는 DBP:C₇₀ 디바이스를 나타낸다.

도 31a 내지 31c는 얇은 BPhen 캡 층을 갖는 혼합된 Bphen:C₆₀ 완충체 층이 구비된 도 30의 디바이스에 대해 각

각 50°C, 60°C, 및 80°C에서의 시간에 따른 정규화된 반응도, 필 팩터, V_{oc} , 및 PCE를 나타낸다.

도 32a 내지 32d는 얇은 TPBi 캡 층 내의 혼합된 TPBi:C₆₀ 완충제 층을 갖는 도 30의 디바이스에 대해 각각 50°C, 80°C, 및 105°C, 및 130°C에서의 시간에 따른 정규화된 반응도, 필 팩터, V_{oc} , 및 PCE를 나타낸다.

도 33은 다양한 완충제를 사용한 DBP:C₇₀ 혼합된 이중접합의 시간에 따른 정규화된 전력 변환 효율을 나타낸다.

도 34 내지 38은 각각 예시적인 넓은 에너지 갭 물질 BA1q, TPBi, Alq₃, BP4mPy, 및 3TPYMB의 분자 구조를 나타낸다.

도 39-41은 C₇₀ 및 각각 TPBi, 3TPYMB, 및 BA1q 중 하나의 혼합물을 함유하는 혼합된 완충제를 갖는 디바이스에 대한 시간에 따른 55°C에서의 정규화된 반응도, 필 팩터, V_{oc} , 및 PCE를 나타낸다.

도 42는 혼합된 3TPYMB:C₆₀ 완충제 층을 갖는 DBP:C₇₀ 디바이스를 나타낸다.

도 43-46은 각각 55°C, 70°C, 85°C, 및 100°C에서의 도 42의 디바이스에 대한 시간에 따른 정규화된 반응도, 필 팩터, V_{oc} , 및 PCE를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0050] 본원에서 사용되는 바와 같이, "유기"라는 용어는 유기 감광성 디바이스를 제작하는 데 사용될 수 있는 중합체 물질 뿐만 아니라, 소형 분자 유기 물질을 포함한다. "소형 분자"란 중합체가 아닌 임의의 유기 물질을 의미하고, "소형 분자"는 실제로 매우 큰 것일 수 있다. 소형 분자는 일부 환경에서는 반복 단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 치환기로서 장쇄 알킬 기를 사용하는 것은 "소형 분자" 부류로부터 한 분자를 제거하지 못한다. 소형 분자는 또한 중합체 내로, 예를 들어, 중합체 골격 상의 펜던트 기로서, 또는 골격의 일부로서 포함될 수 있다.
- [0051] 본 개시내용의 유기 물질과 관련하여, "공여체" 및 "수용체"라는 용어는 접촉하고 있지만, 상이한 두 유기 물질의 최고 점유 분자 오비탈(HOMO) 및 최저 비점유 분자 오비탈(LUMO) 에너지 준위의 상대적인 위치를 지칭한다. 또 다른 것과 접촉하고 있는 한 물질의 LUMO 에너지 준위가 진공 준위에서 멀리 떨어져 있는 경우, 이때 상기 물질은 수용체이다. 그렇지 않을 경우, 공여체이며, 이는 외부 바이어스 부재하에서 공여체-수용체 접합에 있는 전자가 수용체 물질로 이동하는 데, 및 정공이 공여체 물질로 이동하는 데에는 에너지적으로 바람직하다.
- [0052] 본원에서, "캐소드"라는 용어는 다음의 방식으로 사용된다. 주변 조사 하에 저항 부하로 연결되고, 외부에서 인가된 전압이 없는 비적층된 PV 디바이스 또는 적층된 PV 디바이스의 단일 유니트, 예컨대, 태양 전지에서, 전자는 인접한 광전도성 물질로부터 캐소드로 이동한다. 유사하게, "애노드"라는 용어는 본원에서 조명 하에 태양 전지에서, 정공이 인접한 광전도성 물질로부터 애노드로 이동하는 것으로 사용되고, 이는 반대 방식으로 이동하는 전자와 동등하다. "애노드" 및 "캐소드" 전극은 전하 전달 영역 및 재조합 구역, 예컨대, 적층형 광기전력 디바이스에서 사용되는 것일 수 있다는 것에 주의하여야 한다.
- [0053] 감광성 광전자 디바이스에서는 디바이스 외부로부터 최대량의 주변 전자기 방사선을 광전도성 활성 내부 영역에 허용하는 것이 바람직할 수 있다. 즉, 전자기 방사선은 광전도성 층(들)에 도달하여야 하고, 여기서, 광전도성 흡수에 의해 전기로 변환될 수 있다. 이는 종종 하나 이상의 전기 접점이 입사 전자기 방사선을 최소로 흡수하고, 최소로 반사시켜야 한다는 것을 지시한다. 일부 경우에는, 상기 접점은 투명하거나, 또는 적어도 반투명하여야 한다. 관련 과정에서 주변 전자기 방사선 중 50% 이상이 그를 통해 투과되도록 허용되는 경우에 전극은 "투명"한 것으로 지칭된다. 관련 과정에서 주변 전자기 방사선 중 일부는 투과시키지만, 50% 미만으로 투과시키는 경우에 전극은 "반투명"한 것으로 지칭된다. 흡수되지 않고 전지를 통과하는 빛이 전지를 통해 역반사되도록 하기 위해 반대 전극은 반사형 물질일 수 있다.
- [0054] 본원에서 사용되는 바, "광활성 영역"이란 전자기 방사선을 흡수하여 엑시톤을 발생시키는 디바이스의 영역을 의미한다. 유사하게, 층이 전자기 방사선을 흡수하여 엑시톤을 발생시킨다면, 이는 "광활성"인 것이다. 엑시톤은 전기 전류를 발생시키기 위해 전자 및 정공으로 해리될 수 있다.
- [0055] 본원에서 사용되고, 도시되어 있는 바, "층"이란, 그의 1차원은 X-Y이고, 즉, 그의 길이 및 너비에 따르는 감광성 디바이스의 구성원 또는 성분을 의미한다. 층이라는 용어가 반드시 물질의 단일 층 또는 시트로 한정될 필요는 없다는 것을 이해하여야 한다. 또한, 다른 물질(들) 또는 층(들)을 포함하는 상기 층의 계면(들)을 비롯한,

특정의 표면은 결합이 있을 수 있으며, 여기서, 상기 표면은 다른 물질(들) 또는 층(들)과의 상호 침투형, 얽힘형(entangled), 또는 회선형인(convoluted) 네트워크를 나타내는 것임을 이해하여야 한다. 유사하게, 층은 불연속인 것일 수 있고, 따라서, X-Y 차원에 따른 상기 층의 연속성은 교란될 수 있거나, 또는 다르게는 다른 층(들) 또는 물질(들)에 의해 중단될 수 있다는 것 또한 이해하여야 한다.

- [0056] 본원에서 사용되는 바, 제1 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위가 제2 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 진공 준위에 더 가깝다면, 제1 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위는 제2 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위"보다 더 작은" 것이다. 유사하게, 제1 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위가 제2 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 진공 준위로부터 더 멀리 떨어져 있다면, 제1 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위는 제2 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위"보다 더 큰" 것이다.
- [0057] 본원에서 사용되는 바, 두 오비탈 에너지 준위의 에너지가 소수 첫째 자리까지 일치할 경우, 본원에서 "동일하다"라는 용어로 사용되는 바와 같이, 두 오비탈 에너지 준위는 서로 "동일한" 것이다. 예를 들어, 본 개시내용의 목적을 위해, -3.70 eV인 LUMO 에너지는 -3.79 eV인 LUMO 에너지와 "동일한" 것으로 간주될 것이다.
- [0058] 본원에서 사용되는 바, LUMO_{acc} 및 HOMO_{acc}는 각각 하나 이상의 수용체 물질의 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위 및 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위를 나타낸다.
- [0059] 본원에서 사용되는 바, LUMO_{don} 및 HOMO_{don}은 각각 하나 이상의 공여체 물질의 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위 및 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위를 나타낸다.
- [0060] 본원에서 사용되는 바, LUMO_{CS-WG} 및 HOMO_{CS-WG}는 각각 하나 이상의 캐소드 층의 넓은 에너지 갭 물질의 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위 및 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위를 나타낸다.
- [0061] 본원에서 사용되는 바, LUMO_{AS-WG} 및 HOMO_{AS-WG}는 각각 하나 이상의 애노드 층의 넓은 에너지 갭 물질의 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위 및 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위를 나타낸다.
- [0062] 본원에서 사용되는 바, LUMO_{EC} 및 HOMO_{EC}는 각각 하나 이상의 전자 전도성 물질의 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위 및 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위를 나타낸다.
- [0063] 본원에서 사용되는 바, LUMO_{HC} 및 HOMO_{HC}는 각각 하나 이상의 정공 전도성 물질의 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위 및 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위를 나타낸다.
- [0064] 본원에서 사용되는 바, HOMO-LUMO 에너지 갭은 물질의 HOMO와 LUMO 사이의 에너지 차이이다.
- [0065] 본원에 사용되는 바와 같은, 넓은 에너지 갭 물질에 대한 유리 전이 온도(T_g)의 열거된 범위의 문맥 내의 용어 "사이"는 종점값을 포함하는 것을 의미한다.
- [0066] 본 개시내용의 디바이스는 하나 이상의 엑시톤 차단 전자 캐리어 필터를 포함한다. 예를 들어, 본 개시내용에 따른 유기 감광성 광전자 디바이스의 개략도가 도 1에 제시되어 있다. 전극(110)은 애노드 또는 캐소드를 포함한다. 전극(140)은 전극(110)이 캐소드를 포함할 때, 애노드를 포함한다. 전극(140)은 전극(110)이 애노드를 포함할 때, 캐소드를 포함한다. 본원에 기술된 바와 같이, 광활성 영역은 공여체/수용체 유기 층(120) 및 (130)을 포함하여 공여체-수용체 이중접합을 형성한다. 광활성 영역은 추가의 공여체 및/또는 수용체 층을 포함하여 예컨대, 하이브리드 평면-혼합형 이중접합을 형성할 수 있다. 유기 층(120)은 하나 이상의 공여체 물질 또는 하나 이상의 수용체 물질을 포함한다. 유기 층(130)은 층(120)이 하나 이상의 수용체 물질을 포함할 때, 하나 이상의 공여체 물질을 포함한다. 유기 층(130)은 층(120)이 하나 이상의 공여체 물질을 포함할 때, 하나 이상의 수용체 물질을 포함한다. 도 1의 공여체/수용체 층은 평면일 필요는 없다는 것에 주의한다. 즉, 본 개시내용은 본원에 구체적으로 기술된 것을 비롯한, 유기 광기전력 디바이스에 대해 당업계에 공지되어 있는 모든 유형의 공여체-수용체 이중접합을 고려한다.
- [0067] 도 1의 디바이스 A에서, 층(115)은 전극(110)이 캐소드를 포함하고, 유기 층(120)이 하나 이상의 수용체 물질을 포함하고, 유기 층(130)이 하나 이상의 공여체 물질을 포함하고, 전극 (140)이 애노드를 포함할 때, 엑시톤 차단 전자 필터이다. 층(115)은 전극 (110)이 애노드를 포함하고, 유기 층(120)이 하나 이상의 공여체 물질을 포함하고, 유기 층(130)이 하나 이상의 수용체 물질을 포함하고, 전극 (140)이 캐소드를 포함할 때, 엑시톤 차단 정공 필터이다.
- [0068] 일부 실시양태에서, 디바이스 B와 같은 디바이스는 엑시톤 차단 전자 필터 및 엑시톤 차단 정공 필터, 둘 모두

를 포함한다. 층(115)은 전극 (110)이 캐소드를 포함하고, 유기 층(120)이 하나 이상의 수용체 물질을 포함하고, 유기 층(130)이 하나 이상의 공여체 물질을 포함하고, 층 (135)이 엑시톤 차단 정공 필터이고, 전극 (140)이 애노드를 포함할 때, 엑시톤 차단 전자 필터이다. 층(115)은 전극 (110)이 애노드를 포함하고, 유기 층 (120)이 하나 이상의 공여체 물질을 포함하고, 유기 층(130)이 하나 이상의 수용체 물질을 포함하고, 층 (135)이 엑시톤 차단 전자 필터이고, 전극 (140)이 캐소드를 포함할 때, 엑시톤 차단 정공 필터이다.

- [0069] 도 1에 제시되지는 않았지만, 디바이스 A 및 B는 엑시톤 차단 전자/정공 필터가 가장 근접한 전극 사이에 위치하는 추가의 완충층 층 또는 캡 층을 포함할 수 있다.
- [0070] 엑시톤 차단 전자 필터는 캐소드와 하나 이상의 수용체 물질 사이에 배치되어 있고, 하나 이상의 캐소드 층의 넓은 에너지 갭 물질 및 하나 이상의 전자 전도성 물질을 포함하는 혼합물을 포함한다. 하나 이상의 캐소드 층의 넓은 에너지 갭 물질은
 - [0071] - LUMO_{Acc}보다 작거나, 또는 그와 같은 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위(LUMO_{CS-WG});
 - [0072] - HOMO_{Acc} 보다 크거나, 그와 같거나, 또는 그보다 0.3 eV 이내로 더 작은 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위 (HOMO_{CS-WG}); 및
 - [0073] - HOMO_{Acc}-LUMO_{Acc} 에너지 갭보다 넓은 HOMO_{CS-WG}-LUMO_{CS-WG} 에너지 갭을 가진다.
- [0074] 하나 이상의 전자 전도성 물질은 LUMO_{Acc}보다 크거나, 그와 같거나, 또는 그보다 0.3 eV 이내로 더 작은, 예컨대, 0.2 eV 이내로 더 작은 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위(LUMO_{EC})를 가진다.
- [0075] 형태적으로 안정한 물질을 이용함으로써 디바이스의 작동 수명을 연장시키기 위해, 본 발명의 일부 실시양태는 충분히 높은, 예를 들면, 디바이스가 통상적으로 작동하는 온도 또는 온도 범위보다 높은, 디바이스의 최고 작동 온도보다 높은, 임계 온도값 등보다 높은 유리 전이 온도를 갖는 캐소드 층의 넓은 에너지 갭 물질을 이용한다.
- [0076] 일부 실시양태에서, HOMO_{CS-WG}는 HOMO_{Acc}보다 더 크며, 예컨대, 0.2 eV 이상 더 크거나, 0.3 eV 이상 더 크거나, 0.5 eV 이상 더 크거나, 1 eV 이상 더 크거나, 1.5 eV 이상 더 크거나, 또는 2 eV 이상 더 크고, LUMO_{CS-WG}는 LUMO_{Acc}보다 더 작으며, 예컨대, 예컨대, 0.2 eV 이상 더 작거나, 0.3 eV 이상 더 작거나, 0.5 eV 이상 더 작거나, 1 eV 이상 더 작거나, 1.5 eV 이상 더 작거나, 또는 2 eV 이상 더 작다.
- [0077] 일부 실시양태에서, LUMO_{EC}는 LUMO_{Acc}와 같다.
- [0078] 일부 실시양태에서, LUMO_{EC}는 LUMO_{Acc}보다 더 크며, 예컨대, 0.5 eV 이내로 더 크거나, 0.4 eV 이내로 더 크거나, 0.3 eV 이내로 더 크거나, 또는 0.2 eV 이내로 더 크다.
- [0079] 일부 실시양태에서, LUMO_{EC}는 LUMO_{Acc}보다 0.1 eV 이하로 더 작거나, 또는 더 크다.
- [0080] 일부 실시양태에서, LUMO_{CS-WG}는 LUMO_{EC}보다 더 작으며, 예컨대, LUMO_{EC}, 예컨대, 0.2 eV 이상 더 작거나, 0.3 eV 이상 더 작거나, 0.5 eV 이상 더 작거나, 1 eV 이상 더 작거나, 1.5 eV 이상 더 작거나, 또는 2 eV 이상 더 작다.
- [0081] 일부 실시양태에서, LUMO_{CS-WG}는 LUMO_{Acc}보다 0.2 eV 초과로 더 작으며, 예컨대, 0.3 eV 초과로 더 작거나, 0.5 eV 초과로 더 작거나, 1 eV 초과로 더 작거나, 1.5 eV 초과로 더 작거나, 또는 2 eV 초과로 더 작다.
- [0082] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 캐소드 층의 넓은 에너지 갭 물질은 바토쿠프로인(BCP), 바토펜트롤린(BPhen), *p*-비스(트리페닐실릴)벤젠(UGH-2), (4,4'-N,N'-디카바졸)비페닐(CBP), N,N'-디카바졸릴-3,5-벤젠(mCP), 폴리(비닐카바졸)(PVK), 페난트렌 및 알킬 및/또는 아릴 치환된 페난트렌, 벤젠의 알킬 및/또는 아릴 치환된 유도체, 트리페닐렌 및 알킬 및/또는 아릴 치환된 트리페닐렌, 아자 치환된 트리페닐렌, 옥시디아졸, 트리아졸, 아릴 벤즈이미다졸, 아다만탄 및 알킬 및/또는 아릴 치환된 아다만탄, 테트라아릴메탄 및 그의 유도체, 9,9-디아릴-플루오렌 및 그의 올리고머, 9,9-디아릴-플루오렌 및 그의 올리고머, 스피로-비페닐 및 치환된 유도체, 코란눌렌(corannulene) 및 알킬 및/또는 아릴 치환된 유도체, 및 그의 유도체로부터 선택되는 물질을 포함한다.

[0083] 디바이스의 작동 수명은, 예를 들면, 디바이스가 통상적으로 작동하는 온도 또는 온도 범위보다 높은, 디바이스의 최고 작동 온도보다 높은, 임계 온도값 등보다 높은 것과 같이 충분히 높은 T_g 를 갖는 캐소드 층의 넓은 에너지 갭 물질을 이용함으로써 증가될 수 있다. 예를 들면, 도 31a-c 및 32a-d에서 나타난 바와 같이, Bphen:C₆₀ (Bphen의 $T_g \approx 62^\circ\text{C}$)의 혼합물을 포함하는 엑시톤-차단 전하 캐리어 필터의 시간에 따른 성능(즉, 정규화된 반응도, 필 팩터, Voc, 및 PCE)은 작동 온도가 50°C 내지 130°C로 증가하는 TPBi:C₇₀ (TPBi의 $T_g \approx 122^\circ\text{C}$)의 혼합물을 포함하는 엑시톤-차단 전하 캐리어 필터보다 더 빠르게 작동 온도가 50°C 내지 80°C로 증가함에 따라 저하된다. 즉, TPBi:C₇₀을 이용하는 디바이스의 성능은 Bphen을 이용하는 디바이스보다 고온의 작동 온도에서 시간에 따라 보다 서서히 저하된다. 따라서, 디바이스의 효율 및 작동 수명은 예를 들면 유사한 T_g 값을 갖는 Bphen 및 차단 물질을 더 높은 T_g 를 갖는 캐소드 층의 에너지 갭 물질, 예컨대 TPBi로 대체함으로써 개선될 수 있다.

[0084] 일부 실시형태에서, 하나 이상의 캐소드 층의 에너지 갭 물질은 예를 들면, 디바이스가 통상적으로 작동하는 온도 또는 온도 범위보다 높은, 디바이스의 최고 작동 온도보다 높은, 임계 온도값 등보다 높은 것과 같이 충분히 높은 T_g 를 갖는 물질을 포함한다. 예를 들면, 일부 실시형태에서, 하나 이상의 캐소드 층의 넓은 에너지 갭 물질은 3,3',5,5'-테트라[(m-피리딘)-펜-3-일]비페닐(BP4mPy), 2,2',2''-(1,3,5-벤지네트리일)-트리스(1-페닐-1-H-벤즈이미다졸)(TPBi), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)-4-(페닐페놀라토)알루미늄(BAlq), 트리스(8-하이드록시-퀴놀리나토)알루미늄(Alq3), 트리스(2,4,6-트리메틸-3-(피리딘-3-일)페닐)보란(3TPYMB), 4,40-(1,3-페닐렌)비스(2,6-딥-톨릴피리딘-3,5-디카르보니트릴)(m-MPyCN), 4,40-(1,3-페닐렌)비스(2,6-디(비페닐-4-일)피리딘-3,5-디카르보니트릴)(m-PhPyCN), 4,40-(1,3-페닐렌)비스(2,6-디페닐피리딘-3,5-디카르보니트릴)(m-PyCN), 6,60-(1,4-페닐렌)비스(2-페닐-4-p-톨릴니코티노니트릴)(p-PPtNN), 4,40-(1,4-페닐렌)비스(2-페닐-6-p-톨릴니코티노니트릴)(p-PPtNT), 트리스(6-플루오로-8-하이드록시-퀴놀리나토)알루미늄(6FA1q3), 2,6-비스(4-시아노페닐)-4-페닐피리딘-3,5-디카르보니트릴(CNPyCN), 4,40-(1,4-페닐렌)비스(2,6-딥-톨릴피리딘-3,5-디카르보니트릴)(p-MPyCN), 비스벤즈이미다조[2,1-a:1',2-b']안트라[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']디이소퀴놀린-10,21-디온(PTCBI), 5,10,15-트리벤질-5H-디인돌로[3,2-a:3',2'-c]카르바졸(TBDI), 5,10,15-트리페닐-5H-디인돌로[3,2-a:3',2'-c]카르바졸(TPDI), 1,3-비스[3,5-디(피리딘-3-일)페닐]벤젠(BmPyPhB), 1,3,5-트리스(m-피리딘-3-일)페닐]벤젠, 1,3,5-트리스(3-피리딘-3-페닐)벤젠, 3,3'-[5'-[3-(3-피리딘일)페닐][1,1':3',1"-테르페닐]-3,3"-디일]비스피리딘(TmPyPB), 9,9-디메틸-10-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)-9,10-디하이드로아크리딘(PCZAC), 3,3-디(9H-카르바졸-9-일)비페닐(mCBP), 4,40-비스(트리페닐실릴)-비페닐(BSB), 및 이의 유도체로부터 선택되는 물질을 포함한다.

[0085] 일부 실시형태에서, 캐소드 층의 넓은 에너지 갭 물질의 유리 전이 온도는 85°C 이상, 95°C 이상, 105°C 이상, 115°C 이상, 125°C 이상, 135°C 이상, 145°C 이상, 155°C 이상, 165°C 이상, 175°C 이상, 185°C 이상, 195°C 이상, 200°C 이상, 225°C 이상, 또는 250°C 이상이다.

[0086] 일부 실시형태에서, 캐소드 층의 넓은 에너지 갭 물질의 유리 전이 온도는 85-200°C, 예컨대 90-195°C, 95-190°C, 100-185°C, 105-180°C, 110-175°C, 115-170°C, 또는 120-165°C이다. 200°C 초과, 예컨대 200-300°C, 200-275°C, 200-250°C, 또는 200-225°C의 유리 전이 온도를 갖는 물질이 사용될 수 있음을 주지한다.

[0087] 디바이스의 작동 온도는 변화될 수 있고, 다수의 인자, 예컨대, 예를 들면, 주위 조건(예를 들면, 온도, 광 강도 등) 및 보강 기구(예를 들면, 태양열 집광장치)가 디바이스와 결합하여 사용되는지 여부에 따라 좌우될 수 있다. 예로써, 주위 온도는 디바이스의 지리학적 위치, 연중 시기, 일중 시기 등에 따라 변화될 수 있다. 마찬가지로, 광 강도는 또한 지리학적 위치, 연중 시기, 및 일중 시기뿐만 아니라 운량, 입사각 및 다른 인자에 좌우될 수 있다. 따라서, 일부 실시양태에서, 캐소드 층의 넓은 에너지 갭 물질은 예를 들면, 디바이스가 (예를 들면, 일반 주위 조건에서) 통상적으로 작동하는 온도 또는 온도 범위보다 높은, 일반 주위 조건 등의 하에서 디바이스의 최고 작동 온도보다 높은 것과 같은 충분히 높은 T_g 를 가진다.

[0088] 일부 실시양태에서, 태양열 집광장치는 디바이스에 인가되는 광을 증가시키거나, 확대하거나, 또는 그렇지 않으면 높이기 위해 디바이스에 통합되거나 또는 이와 결합될 수 있다. 집광장치 및/또는 다른 보강 기구의 사용은 일반 주위 조건 하에서 디바이스에서 일어나는 것 이상으로 디바이스의 작동 온도를 상승시킬 수 있다. 따라서, 디바이스의 안정성 및 작동 수명을 증가시키기 위해, 캐소드 층의 넓은 에너지 갭 물질은 증가된 조명 조건 하

에서 디바이스에서 일어나는 최고 작동 온도보다 높은 T_g 를 가질 수 있다.

- [0089] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 수용체 물질은 서브프탈로시아닌, 서브나프탈로시아닌, 디피린 복합체, 예컨대, 아연 디피린 복합체, BODIPY 복합체, 페릴렌, 나프탈렌, 플러렌 및 플러렌 유도체(예컨대, PCBM, ICBA, ICMA 등), 및 중합체, 예컨대, 카보닐 치환된 폴리티오펜, 시아노 치환된 폴리티오펜, 폴리페닐렌비닐렌, 또는 전자 결핍 단량체를 함유하는 중합체, 예컨대, 페릴렌 디이미드, 벤조이타디아졸 또는 플러렌 중합체로부터 선택되는 물질을 포함한다. 비제한적으로는 C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{82} , C_{84} , 또는 그의 유도체, 예컨대, 페닐- C_{61} -부티르산-메틸 에스테르([60]PCBM), 페닐- C_{71} -부티르산-메틸 에스테르([70]PCBM), 또는 티에닐- C_{61} -부티르산-메틸 에스테르([60]ThCBM), 및 다른 수용체, 예컨대, 3,4,9,10-페릴렌테트라카복실릭-비스벤즈이미다졸(PTCBI), 헥산데카플루오로프탈로시아닌($F_{16}CuPc$), 및 그의 유도체로부터 선택되는 것으로 언급된다.
- [0090] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 전자 전도성 물질은 서브프탈로시아닌, 서브나프탈로시아닌, 디피린 복합체, 예컨대, 아연 디피린 복합체 및 BODIPY 복합체, 페릴렌, 나프탈렌, 플러렌 및 플러렌 유도체(예컨대, PCBM, ICBA, ICMA 등), 및 중합체, 예컨대, 카보닐 치환된 폴리티오펜, 시아노 치환된 폴리티오펜, 폴리페닐렌비닐렌 또는 전자 결핍 단량체를 함유하는 중합체, 예컨대, 페릴렌 디이미드, 벤조이타디아졸 또는 플러렌 중합체로부터 선택되는 물질을 포함한다. 비제한적으로는 C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{82} , C_{84} , 또는 그의 유도체, 예컨대, 페닐- C_{61} -부티르산-메틸 에스테르([60]PCBM), 페닐- C_{71} -부티르산-메틸 에스테르([70]PCBM), 또는 티에닐- C_{61} -부티르산-메틸 에스테르([60]ThCBM), 및 다른 수용체, 예컨대, 3,4,9,10-페릴렌테트라카복실릭-비스벤즈이미다졸(PTCBI), 헥산데카플루오로프탈로시아닌($F_{16}CuPc$), 및 그의 유도체로부터 선택되는 것으로 언급된다.
- [0091] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 수용체 물질은 플러렌 및 작용화된 플러렌 유도체로부터 선택되는 물질을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 전자 전도성 물질은 플러렌 및 작용화된 플러렌 유도체로부터 선택되는 물질을 포함한다.
- [0092] 플러렌은 하나 이상의 전자 전도성 물질로서 사용하는 데 있어 특히 관심의 대상이 된다. 예를 들어, C_{60} 은 260 nm 및 340 nm 파장에서의 피크는 전자 전이를 허용하여 프렌켈 유형(즉, 단분자) 여기 상태로 되는 것에 기인하고, 동시에 그보다 긴 파장에서의 흡수는 대칭 금지 전이에 기인하는 것인, 2가지 특징에 의해 지배되는 용액 중 흡수 스펙트럼을 가진다. 용액으로부터 고체 상태로의 전이시, 예를 들어, C_{60} 은 한 플러렌의 HOMO로부터 그의 최근접 이웃의 LUMO로부터의 전자의 여기로부터 생성되는 분자간 전하 전달(CT) 상태의 출현에 기인하여 $\lambda = 400$ 내지 550 nm 사이의 흡수는 유의적으로 증가하게 된다. C_{60} 을 캐소드 측의 넓은 에너지 갭 물질, 예컨대, BCP와 혼합하였을 때, CT 상태 흡수는 프렌켈 유형 특징의 것보다 더 빠르게 감소한다. 따라서, 캐소드 측의 넓은 에너지 갭 물질과 혼합하였을 때 플러렌은 다르게는 디바이스의 효율에 기여하지 못하게 플러렌 전자 전도성 물질 중에서 엑시톤을 발생시키지 않기 위해 (심지어 중간 정도의 희석율, 예컨대, 예컨대, 70% C_{60} 및 30% 넓은 갭 물질에서도) 감소된 흡수도를 가지는, 우수한 전자 전도성 물질로서 사용될 수 있다.
- [0093] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 전자 전도성 물질은 C_{60} 및 C_{70} 으로부터 선택되는 물질을 포함한다.
- [0094] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 수용체 물질 및 하나 이상의 전자 전도성 물질은 동일 물질을 포함한다. 특정 실시양태에서, 동일 물질은 플러렌 또는 작용화된 플러렌 유도체이다. 특정 실시양태에서, 동일 물질은 C_{60} 또는 C_{70} 이다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 수용체 물질 및 하나 이상의 전자 전도성 물질은 상이한 물질을 포함한다.
- [0095] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 수용체 물질 및 하나 이상의 전자 전도성 물질은 상이한 플러렌 및 작용화된 플러렌 유도체로부터 선택된다.
- [0096] 일부 실시양태에서, 혼합물은 약 10:1 내지 1:10 범위의 부피비로, 예컨대, 약 8:1 내지 1:8의 부피비로, 약 6:1 내지 1:6의 부피비로, 약 4:1 내지 1:4의 부피비로, 또는 약 2:1 내지 1:2의 부피비로 하나 이상의 캐소드 측의 넓은 에너지 갭 물질 및 하나 이상의 전자 전도성 물질을 포함한다. 특정 실시양태에서, 비는 약 1:1이다. 확인된 비는 정수 및 비정수 값을 포함하는 것으로 이해하여야 한다.
- [0097] 일부 실시양태에서, 공여체-수용체 이중접합은 혼합형 이중접합, 벌크 이중접합, 평면 이중접합, 및 하이브리드 평면-혼합형 이중접합으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 공여체-수용체 이중접합은 하이브리드 평면-혼합

형 이중접합(PM-HJ)이다. 예를 들어, PM-HJ 구조에는 FF 를 감소시킬 수 있는 2가지 주된 손실 메커니즘이 존재한다. 하나는 그 속도가 $k_{\text{BM}} = \gamma \cdot n \cdot p$ 로 제공되는 PM-HJ 구조의 광범위한 공여체-수용체 블렌딩된 영역에서의 자유 전자 캐리어의 이분자 재조합이다. 여기서, γ 는 랑게빈(Langevin) 재조합 상수이고, $n(p)$ 는 자유 전자(정공) 밀도이다. 두번째 유의적인 손실은 순 수용체 층에서의 엑시톤-폴라론 켄칭에 기인하는 것이다. 순 수용체/차단 층 계면에서 관찰되는 전자-폴라론 축적은 켄칭이 일어나고, 그에 따라, 내부 양자 효율(IQE)은 감소하게 된다. 엑시톤 및 폴라론 농도 둘 모두가 강도에 비례하는 바, 엑시톤-폴라론 켄칭은 이분자 재조합과 유사한 관계를 따르게 된다는 것에 주의한다. 상기 두 메커니즘은 순 바이어스하에서 광전류를 손실시킬 수 있고, 이는 제4 사분면에서 전류 밀도-전압 (J - V) 기울기 특징을 증가시켜 최종적으로는 FF 및 PCE 둘 모두를 감소시킨다.

- [0098] 광활성 영역과 캐소드 사이에 배치된 엑시톤 차단 전자 필터는 이중층 OPV 전지의 효율을 증가시킬 수 있다. 전자 전도성 물질은 전자-폴라론을 효율적으로 전도시키고, 넓은 에너지 갭 물질은 엑시톤을 차단한다. 엑시톤-폴라론 켄칭은 차단 계면에서 엑시톤 및 폴라론을 공간적으로 분리시킬 수 있는 전자 필터에 능력에 기인하여 그를 사용하는 이중층 전지에서 유의적으로 감소될 수 있다. 결국, V_{oc} 및 FF 는 변함없이 그대로 유지되면서, J_{sc} 는 유의적으로 증가될 수 있다. PM-HJ 전지는 추가로 혼합된 광활성층에서 이분자 재조합과 관련하여 문제를 안고 있다. 그러나, 본 개시내용의 필터(혼합된 층)를 통해서는 종래의 순 차단 완충층 층과 비교하여 그의 전도율이 증가된 것에 기인하여 활성층과의 계면 장은 감소된다. 그 결과로 감광성 영역 간의 장 증가는 전하 추출을 더욱 신속하게 만든다. 결국 이로써 전지에서 이분자 재조합은 감소된다.
- [0099] 일부 실시양태에서, 디바이스는 엑시톤 차단 전자 필터와 캐소드 사이에 배치된 하나 이상의 추가의 완충층 층 또는 갭 층을 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 갭 층은 전자를 캐소드로 전도시키기 위해 $LUMO_{\text{EC}}$ 보다 크거나, 그와 같거나, 또는 그보다 0.3 eV 이내로 더 작은, 예컨대, 그보다 0.2 eV 이내로 더 작은 LUMO 에너지 준위를 가진다. 특정 실시양태에서, 갭 층의 LUMO 에너지 준위는 $LUMO_{\text{EC}}$ 보다 0.5 eV 이내로 더 크고, 예컨대, 0.4 eV 이내로 더 크거나, 0.3 eV 이내로 더 크거나, 또는 0.2 eV 이내로 더 크다. 일부 실시양태에서, 갭 층은 $LUMO_{\text{EC}}$ 보다 0.1 eV 이하로 더 작거나, 또는 더 큰 LUMO 에너지 준위를 가진다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 갭 층은 플러렌 및 작용화된 플러렌 유도체로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 갭 층은 PTCBI를 포함한다.
- [0100] 일부 실시양태에서, 갭 층은 전자를 캐소드로의 전도를 촉진시키지 않는 LUMO 에너지 준위를 가지는 물질을 포함한다. 상기 실시양태에서, 갭 층은 손상된 유도 상태를 통해 전자를 수송하는 데 충분할 정도로 두께가 얇을 수 있다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 갭 층은 BCP, BPhen, UGH-2, 및 CBP로부터 선택되는 물질을 포함한다.
- [0101] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 갭 층 및 하나 이상의 전자 전도성 물질은 동일 물질을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 갭 층, 하나 이상의 전자 전도성 물질, 및 하나 이상의 수용체 물질은 동일 물질을 포함한다.
- [0102] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 갭 층 및 하나 이상의 캐소드 층의 넓은 에너지 갭 물질은 동일 물질을 포함한다.
- [0103] 엑시톤 차단 정공 필터는 애노드와 하나 이상의 공여체 물질 사이에 배치되고, 하나 이상의 애노드 층의 넓은 에너지 갭 물질 및 하나 이상의 전자 전도성 물질을 포함하는 혼합물을 포함한다. 하나 이상의 애노드 층의 넓은 에너지 갭 물질은
- [0104] - $HOMO_{\text{don}}$ 보다 크거나, 또는 그와 같은 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위($HOMO_{\text{AS-WG}}$);
- [0105] - $LUMO_{\text{don}}$ 보다 작거나, 그와 같거나, 또는 그보다 0.3 eV 이내로 더 큰 최저 비점유 분자 오비탈 에너지 준위 ($LUMO_{\text{AS-WG}}$); 및
- [0106] - $HOMO_{\text{don}}-LUMO_{\text{don}}$ 에너지 갭보다 넓은 $HOMO_{\text{AS-WG}}-LUMO_{\text{AS-WG}}$ 에너지 갭을 가진다.
- [0107] 하나 이상의 정공 전도성 물질은 $HOMO_{\text{don}}$ 보다 작거나(진공에 더 가깝거나), 그와 같거나, 또는 그보다 (추가로 진공으로부터) 0.2 eV 이내로 더 큰 최고 점유 분자 오비탈 에너지 준위($HOMO_{\text{HC}}$)를 가진다.
- [0108] 형태적으로 안정한 물질을 이용함으로써 디바이스의 작동 수명을 연장시키기 위해, 본 발명의 일부 실시양태는

충분하게 높은, 예를 들면, 디바이스가 통상적으로 작동하는 온도 또는 온도 범위보다 높은, 디바이스의 최고 작동 온도보다 높은, 임계 온도값 등보다 높은 유리 전이 온도를 갖는 애노드 층의 넓은 에너지 갭 물질을 이용한다.

- [0109] 일부 실시양태에서, HOMO_{AS-WG}는 HOMO_{don}보다 더 크며, 예컨대, 0.2 eV 이상 더 크거나, 0.3 eV 이상 더 크거나, 0.5 eV 이상 더 크거나, 1 eV 이상 더 크거나, 1.5 eV 이상 더 크거나, 또는 2 eV 이상 더 크고, LUMO_{AS-WG}는 LUMO_{don}보다 더 작으며, 예컨대, 0.2 eV 이상 더 작거나, 0.3 eV 이상 더 작거나, 0.5 eV 이상 더 작거나, 1 eV 이상 더 작거나, 1.5 eV 이상 더 작거나, 또는 2 eV 이상 더 작다.
- [0110] 일부 실시양태에서, HOMO_{HC}는 HOMO_{don}과 같다.
- [0111] 일부 실시양태에서, HOMO_{HC}는 HOMO_{don}보다 작으며, 예컨대, 0.5 eV 이내로 더 작거나, 0.4 eV 이내로 더 작거나, 0.3 eV 이내로 더 작거나, 또는 0.2 eV 이내로 더 작다.
- [0112] 일부 실시양태에서, HOMO_{HC}는 HOMO_{don}보다 0.1 eV 이하로 더 작거나, 또는 그보다 더 크다.
- [0113] 일부 실시양태에서, HOMO_{AS-WG}는 HOMO_{HC}보다 더 크며, 예컨대, 0.2 eV 이상 더 크거나, 0.3 eV 이상 더 크거나, 0.5 eV 이상 더 크거나, 1 eV 이상 더 크거나, 1.5 eV 이상 더 크거나, 또는 2 eV 이상 더 크다.
- [0114] 일부 실시양태에서, HOMO_{AS-WG}는 HOMO_{don}보다 0.2 eV 초과로 더 크거나, 예컨대, 0.3 eV 초과로 더 크거나, 0.5 eV 초과로 더 크거나, 1 eV 초과로 더 크거나, 1.5 eV 초과로 더 크거나, 또는 2 eV 초과로 더 크다.
- [0115] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 애노드 층의 넓은 에너지 갭 물질은 테트라아릴-벤진딘, 예컨대, N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-1-1'비페닐-4,4'디아민(NPD) 및 N,N'-비스-(3-메틸페닐)-N,N'-비스-(페닐)-벤지딘(TPD), 트리아릴 아민, 5,10-이치환된 안트라센, 올리고티오펜, 9,9-디알킬-플루오렌 및 그의 올리고머, 9,9-디아릴-플루오렌 및 그의 올리고머, 올리고페닐렌, 스피로-비페닐 및 그의 치환된 유도체, 및 그의 유도체로부터 선택되는 물질을 포함한다.
- [0116] 디바이스의 작동 수명은 예를 들면, 디바이스가 통상적으로 작동하는 온도 또는 온도 범위보다 높은, 디바이스의 최고 작동 온도보다 높은, 임계 온도값 등보다 높은 것 등과 같이 충분하게 높은 T_g를 갖는 애노드 층의 넓은 에너지 갭 물질을 이용함으로써 증가될 수 있다. 예를 들면, 일부 실시형태에서, 하나 이상의 애노드 층의 넓은 에너지 갭 물질은 3,3',5,5'-테트라[(m-피리딘)-펜-3-일]비페닐(BP4mPy), 2,2',2''-(1,3,5-벤지네트리일)-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)(TPBi), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)-4-(페닐페놀라토)알루미늄(BAlq), 트리스(8-하이드록시-퀴놀리나토)알루미늄(Alq3), 트리스(2,4,6-트리메틸-3-(피리딘-3-일)페닐)보란(3TPYMB), 4,40-(1,3-페닐렌)비스(2,6-딥-톨릴피리딘-3,5-디카르보니트릴)(m-MPyCN), 4,40-(1,3-페닐렌)비스(2,6-디(비페닐-4-일)피리딘-3,5-디카르보니트릴)(m-PhPyCN), 4,40-(1,3-페닐렌)비스(2,6-디페닐피리딘-3,5-디카르보니트릴)(m-PyCN), 6,60-(1,4-페닐렌)비스(2-페닐-4-p-톨릴니코티노니트릴)(p-PPTNN), 4,40-(1,4-페닐렌)비스(2-페닐-6-p-톨릴니코티노니트릴)(p-PPTNT), 트리스(6-플루오로-8-하이드록시-퀴놀리나토)알루미늄(6FAIq3), 2,6-비스(4-시아노페닐)-4-페닐피리딘-3,5-디카르보니트릴(CNPyCN), 4,40-(1,4-페닐렌)비스(2,6-딥-톨릴피리딘-3,5-디카르보니트릴)(p-MPyCN), 비스벤지이미다조[2,1-a:1',2-b']안트라[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']다이소퀴놀린-10,21-디온(PTCBI), 5,10,15-트리벤질-5H-디인돌로[3,2-a:3',2'-c]카르바졸(TBDI), 5,10,15-트리페닐-5H-디인돌로[3,2-a:3',2'-c]카르바졸(TPDI), 1,3-비스[3,5-디(피리딘-3-일)페닐]벤젠(BmPyPhB), 1,3,5-트리(m-피리딘-3-일)페닐벤젠, 1,3,5-트리스(3-피리딘-3-페닐)벤젠, 3,3'-[5'-[3-(3-피리딘일)페닐][1,1':3',1''-테르페닐]-3,3''-디일]비스피리딘(TmPyPB), 9,9-디메틸-10-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)-9,10-디하이드로아크리딘(PCZAC), 3,3-디(9H-카르바졸-9-일)비페닐(mCBP), 4,40-비스(트리페닐실릴)-비페닐(BSB), 및 이의 유도체로부터 선택된 물질을 포함한다.
- [0117] 일부 실시형태에서, 애노드 층의 넓은 에너지 갭 물질의 유리 전이 온도는 85°C 이상, 95°C 이상, 105°C 이상, 115°C 이상, 125°C 이상, 135°C 이상, 145°C 이상, 155°C 이상, 165°C 이상, 175°C 이상, 185°C 이상, 195°C 이상, 200°C 이상, 225°C 이상, 또는 250°C 이상이다.
- [0118] 일부 실시형태에서, 애노드 층의 넓은 에너지 갭 물질의 유리 전이 온도는 85-200°C, 예컨대 90-195°C, 95-190°C, 100-185°C, 105-180°C, 110-175°C, 115-170°C, 또는 120-165°C이다. 200°C 초과, 예컨대 200-300°C, 200-275°C, 200-250°C, 또는 200-225°C의 유리 전이 온도를 갖는 물질이 사용될 수 있음을 주지한다.

- [0119] 디바이스의 작동 온도는 변화될 수 있고, 다수의 인자, 예컨대, 예를 들면, 주위 조건(예를 들면, 온도, 광 강도 등) 및 보강 기구(예를 들면, 태양열 집광장치)가 디바이스와 결합하여 사용되는지 여부에 따라 좌우될 수 있다. 예로써, 주위 온도는 디바이스의 지리학적 위치, 연중 시기, 일중 시기 등에 따라 변화될 수 있다. 마찬가지로, 광 강도는 또한 지리학적 위치, 연중 시기, 및 일중 시기뿐만 아니라 운량, 입사각 및 다른 인자에 좌우될 수 있다. 따라서, 일부 실시양태에서, 애노드 층의 넓은 에너지 갭 물질은 예를 들면, 디바이스가 (예를 들면, 일반 주위 조건에서) 통상적으로 작동하는 온도 또는 온도 범위보다 높은, 일반 주위 조건 등의 하에서 디바이스의 최고 작동 온도보다 높은 것과 같은 충분히 높은 T_g 를 가진다.
- [0120] 일부 실시양태에서, 태양열 집광장치는 디바이스에 인가되는 광을 증가시키거나, 확대하거나, 또는 그렇지 않으면 높이기 위해 디바이스에 통합되거나 또는 이와 결합될 수 있다. 집광장치 및/또는 다른 보강 기구의 사용은 일반 주위 조건 하에서 디바이스에서 일어나는 것 이상으로 디바이스의 작동 온도를 상승시킬 수 있다. 따라서, 디바이스의 안정성 및 작동 수명을 증가시키기 위해, 애노드 층의 넓은 에너지 갭 물질은 증가된 조명 조건 하에서 디바이스에서 일어나는 최고 작동 온도보다 높은 T_g 를 가질 수 있다.
- [0121] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 공여체 물질은 프탈로시아닌, 예컨대, 구리 프탈로시아닌(CuPc), 클로로알루미늄 프탈로시아닌(CuAlPc), 주석 프탈로시아닌(SnPc), 아연 프탈로시아닌(ZnPc), 및 다른 변형된 프탈로시아닌, 서브프탈로시아닌, 예컨대, 붕소 서브프탈로시아닌(SubPc), 나프탈로시아닌, 메로시아닌 염료, 붕소-디피로메텐(BODIPY) 염료, 티오펜, 예컨대, 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT), 저 밴드 갭 중합체, 폴리아센, 예컨대, 펜타센 및 테트라센, 디인테노페릴렌(DIP), 스쿠아레인(SQ) 염료, 테트라페닐디벤조페리플란텐(DBP), 및 그의 유도체로부터 선택되는 물질을 포함한다. 스쿠아레인 공여체 물질의 예로는 2,4-비스[4-(N,N-디프로필아미노)-2,8-디하이드록시페닐] 스쿠아레인, 2,4-비스[4-(N,N-디이소부틸아미노)-2,6-디하이드록시페닐] 스쿠아레인, 2,4-비스[4-(N,N-디페닐아미노)-2,6-디하이드록시페닐] 스쿠아레인(DPSQ)을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0122] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 정공 전도성 물질은 프탈로시아닌, 예컨대, 구리 프탈로시아닌(CuPc), 클로로알루미늄 프탈로시아닌(CuAlPc), 주석 프탈로시아닌(SnPc), 아연 프탈로시아닌(ZnPc), 및 다른 변형된 프탈로시아닌, 서브프탈로시아닌, 예컨대, 붕소 서브프탈로시아닌(SubPc), 나프탈로시아닌, 메로시아닌 염료, 붕소-디피로메텐(BODIPY) 염료, 티오펜, 예컨대, 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT), 저 밴드 갭 중합체, 폴리아센, 예컨대, 펜타센 및 테트라센, 디인테노페릴렌(DIP), 스쿠아레인(SQ) 염료, 테트라페닐디벤조페리플란텐(DBP), 및 그의 유도체로부터 선택되는 물질을 포함한다. 스쿠아레인 공여체 물질의 예로는 2,4-비스[4-(N,N-디프로필아미노)-2,6-디하이드록시페닐] 스쿠아레인, 2,4-비스[4-(N,N-디이소부틸아미노)-2,6-디하이드록시페닐] 스쿠아레인, 2,4-비스[4-(N,N-디페닐아미노)-2,6-디하이드록시페닐] 스쿠아레인(DPSQ)을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0123] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 공여체 물질 및 하나 이상의 정공 전도성 물질은 동일 물질을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 공여체 물질 및 하나 이상의 정공 전도성 물질은 상이한 물질을 포함한다.
- [0124] 일부 실시양태에서, 혼합물은 약 10:1 내지 1:10 범위의 부피비로, 예컨대, 약 8:1 내지 1:8의 부피비로, 약 6:1 내지 1:6의 부피비로, 약 4:1 내지 1:4의 부피비로, 또는 약 2:1 내지 1:2의 부피비로 하나 이상의 애노드 층의 넓은 에너지 갭 물질 및 하나 이상의 정공 전도성 물질을 포함한다. 특정 실시양태에서, 비는 약 1:1이다. 확인된 비는 정수 및 비정수 값을 포함하는 것으로 이해하여야 한다.
- [0125] 일부 실시양태에서, 디바이스는 엑시톤 차단 정공 필터와 애노드 사이에 배치된 하나 이상의 추가의 완충층 또는 캡 층을 추가로 포함한다.
- [0126] 본원에 개시된 유기 감광성 광전자 디바이스를 원하는 특성을 제공하는 임의의 기관상에서 성장시키거나, 또는 그 위에 배치할 수 있다. 따라서, 일부 실시양태에서, 디바이스는 추가로 포함한다. 예를 들어, 기관은 가요성 또는 강성, 평면 또는 비평면일 수 있다. 기관은 투명, 반투명 또는 불투명일 수 있다. 기관은 반사형일 수 있다. 플라스틱, 유리, 금속, 및 석영이 강성 기관 물질의 일례이다. 플라스틱 및 금속 호일 및 얇은 유리가 가요성 기관 물질의 일례이다. 기관의 물질 및 두께는 원하는 구조 및 광학 특성을 획득할 수 있도록 선택될 수 있다.
- [0127] 본 개시내용의 유기 감광성 광전자 디바이스는 예를 들어, PV 디바이스, 예컨대, 태양 전지, 광검출기, 또는 광도전체로서 작용할 수 있다.
- [0128] 본원에 기술된 유기 감광성 광전자 디바이스가 PV 디바이스로서 작용할 때에는 언제든지, 광전도성 유기 층에서 사용되는 물질 및 그의 두께는 예를 들어, 디바이스의 외부 양자 효율의 최적화시킬 수 있도록 선택될 수 있다.

예를 들어, 디바이스에서 원하는 광학적 이격화를 달성하고/거나, 디바이스에서 저항을 감소시킬 수 있도록 적절한 두께가 선택될 수 있다. 본원에 기술된 유기 감광성 광전자 디바이스가 광검출기 또는 광도전체로서 작용할 때에는 언제든지, 광전도성 유기 층에서 사용되는 물질 및 그의 두께는 예를 들어, 원하는 스펙트럼 영역에 대한 디바이스의 감도를 최대화시킬 수 있도록 선택될 수 있다.

- [0129] 추가로, 디바이스는 하나 이상의 평활 층을 추가로 포함할 수 있다. 평활 층은 예를 들어, 광활성층과, 전극 중 하나 또는 그 둘 모두의 사이에 위치할 수 있다. 3,4 폴리에틸렌디옥시티오펜:폴리스티렌술포네이트(PEDOT:PS S)를 포함하는 필름은 평활 층의 일례이다.
- [0130] 본 개시내용의 유기 감광성 광전자 디바이스는 2개 이상의 서브전지를 포함하는 적층형 디바이스로서 존재할 수 있다. 본원에서 사용되는 바, 서브전지는 하나 이상의 공여체-수용체 이중접합을 포함하는 디바이스의 성분을 의미한다. 서브전지가 감광성 광전자 디바이스로서 개별적으로 사용될 때, 이는 전형적으로 완전한 전극 세트를 포함한다. 적층형 디바이스는 적층형 공여체-수용체 이중접합 사이의 전하 전달 물질, 전극, 또는 전하 재결합 물질 또는 터널 접합을 포함할 수 있다. 일부 적층형 구성물에서는 인접한 서브전지는 공통의, 즉, 공유, 전극, 전하 전달 영역 또는 전하 재결합 구역을 사용할 수 있다. 다른 경우에는, 인접한 서브전지는 공통 전극 또는 전하 전달 영역을 공유하지 않는다. 서브전지는 병렬로 또는 직렬로 전기 접속될 수 있다.
- [0131] 일부 실시양태에서, 전하 전달 층 또는 전하 재결합 층은 Al, Ag, Au, MoO₃, Li, LiF, Sn, Ti, WO₃, 인듐 주석 산화물(ITO), 산화주석(TO), 갈륨 인듐 주석 산화물(GITO), 산화아연(ZO), 또는 아연 인듐 주석 산화물(ZITO)로부터 선택될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 전하 전달 층 또는 전하 재결합 층은 금속 나노클러스터, 나노입자, 또는 나노막대로 구성될 수 있다.
- [0132] 또 다른 실시양태에 있어서, 본 개시내용의 디바이스는 2개 이상의 서브전지를 포함하는, 제1 서브전지 및 제2 서브전지 사이에 배치되는 본원에 기재된 엑시톤 차단 전하 캐리어 필터를 포함할 수 있다. 예를 들면, 본 개시내용에 따른 적층형 유기 감광성 광전자 디바이스의 도식은 **도 29**에 나타난다. 전극(110)은 애노드 또는 캐소드를 포함한다. 전극(110)이 캐소드를 포함하는 경우 전극(140)은 애노드이다. 전극(110)이 애노드를 포함하는 경우 전극(140)은 캐소드를 포함한다. 적층형 디바이스는 2개의 광활성 영역(150 및 160)을 포함한다. 이들 영역의 각각은 본원에 기재된 바와 같은 공여체-수용체 이중접합을 형성하기 위한 공여체 및 수용체 유기 물질을 포함할 수 있다.
- [0133] **도 29**의 디바이스 **A**에서 층(115)은 본원에 기재된 바와 같은 엑시톤 차단 전자 필터일 수 있다. 일부 실시양태에 있어서, 층(115)은 본원에 기재된 바와 같은 엑시톤 차단 정공 필터일 수 있다. 서브전지의 광활성 영역(150 및 160) 사이에 층(115)이 배치된다. 또다른 실시양태에 있어서, **도 29**의 디바이스 **B**에 의해 도시된 바와 같이, 적층형 디바이스는 추가의 엑시톤 차단 전하 캐리어 필터를 포함할 수 있다. 예를 들면, 적층형 감광성 디바이스는 서브전지 사이에 배치되는 2개의 전하 캐리어 필터를 포함할 수 있다. 이러한 구조에서, 엑시톤 차단 전하 필터(115)가 엑시톤 차단 정공 필터인 경우, 이후 엑시톤 차단 전하 필터(135)는 엑시톤 차단 전자 필터이고, 그리고 그 역이다. 또한, 적층형 디바이스는 추가로 광활성 영역 및 전극 사이에, 예컨대 광활성 영역(150) 및 전극(140) 사이에 배치되는 엑시톤 차단 전하 캐리어 필터를 포함한다.
- [0134] **도 29**에 나타나 있지는 않지만, 디바이스 **A** 및 **B**는 서브전지들 사이에 배치되는 추가의 분리층을 더 포함할 수 있다. 분리층은 하나 이상의 전극, 하나 이상의 전하 수송 층, 또는 하나 이상의 전하 재결합 층을 포함할 수 있다. 예를 들면, 디바이스 **A**에서, 분리층은 엑시톤 차단 전하 필터(115)와 광활성 영역(150) 또는 광활성 영역(160) 사이에 배치될 수 있고, 이는 경우에 따라 엑시톤 차단 전하 필터(115)에 인접된다. 일부 실시양태에 있어서, 분리층은 본 기술분야에 공지되어 있거나 또는 본원에 기재되어 있는 전하 재결합 층이다.
- [0135] 추가의 예로서, 디바이스 **B**에서, 분리층은 엑시톤 차단 전하 필터(115)와 엑시톤 차단 전하 필터(135) 사이에 배치될 수 있고, 이는 경우에 따라 층(115 및 135) 중 하나 또는 둘 모두에 인접된다. 일부 실시양태에서, 분리층은 본 기술분야에 공지되어 있거나 또는 본원에 기재되어 있는 전하 재결합 층이다.
- [0136] **도 29**의 디바이스 **A**에서의 예시를 위해서, 전극(110)이 캐소드를 포함하는 경우에서 전자 재조합 층이 층(115) 및 광활성 영역(150) 사이에 배치된다면, 층(115)은 엑시톤을 차단하고, 광활성 영역(160)으로부터 전하 재결합 층으로 정공을 전도하는 엑시톤 차단 정공 필터일 수 있다.
- [0137] 대안적으로, 동일한 구조에서, 단, 전극(110)이 애노드인 경우, 층(115)은 엑시톤을 차단하고, 광활성 영역(160)으로부터 전하 재결합 층으로 전하를 전도하는 엑시톤 차단 전자 필터일 수 있다.

- [0138] 적층형 디바이스는 또한 도 29의 디바이스 B로 도시되는 바와 같은 서브전지들 사이에 배치되는 2개 이상의 엑시톤 차단 전하 필터를 포함할 수 있다. 전극(110)이 캐소드를 포함하는 경우에서 전하 재결합 층이 층(115 및 135)들 사이에 배치된다면, 층(135)은 엑시톤을 차단하고, 광활성 영역(160)으로부터 전하 재결합 층으로 정공을 전도하는 엑시톤 차단 정공 필터일 수 있다. 층(115)은 엑시톤을 차단하고 전자를 광활성 영역(150)으로부터 전자 재조합 층으로 전도하는 엑시톤 차단 전자 필터일 수 있다.
- [0139] 대안적으로, 동일한 구조에서, 단, 전극(110)이 애노드인 경우, 층(135)은 엑시톤을 차단하고, 광활성 영역(160)으로부터 전하 재결합 층으로 전자를 전도하는 엑시톤 차단 전자 필터일 수 있다. 층(115)은 엑시톤을 차단하고, 광활성 영역(150)으로부터 전하 재결합 층으로 정공을 전도하는 엑시톤 차단 정공 필터일 수 있다.
- [0140] 본 개시내용의 장점은 엑시톤 차단 전하 캐리어 필터가 투명할 수 있다는 것이고, 이는 이들이 넓은 에너지 갭 물질을 이용하기 때문이다. 투명한 넓은 에너지 갭 물질을 전자 또는 정공 전도성 물질과 혼합함으로써, 전자 또는 정공 전도성 물질이 효율적으로 회석될 수 있고, 관련 과정에서 엑시톤 차단 전하 캐리어 필터가 투과될 수 있게 한다. 엑시톤 차단 전하 캐리어 필터는 이것이 관련 과정에서 입사 전자기 방사선 중 50% 이상이 그를 통해 투과되도록 허용되는 경우 "투명"한 것으로 지칭된다. 일부 실시양태에 있어서, 상기 필터는 관련 과정에서 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상, 또는 대략 100%의 입사 전자기 방사선이 그를 통해 투과되도록 허용한다. 전하 캐리어 필터는 그것이 관련 과정에서 매우 적은 (<1%) 전자기 방사선을 흡수하는 경우에 광학적으로 무손실(optically lossless)인 것으로 지칭된다.
- [0141] 다양한 실시양태에서, 디바이스는 바람직하게는 가시광선 스펙트럼에 걸쳐 투명한 하나 이상의 완충제 층을 이용할 수 있다. 전하를 수집하고/수송하는 완충제 층은 예를 들면, 광활성 영역과 이에 대응되는 전극 사이에 존재할 수 있다. 또한, 전하를 수집하고/수송하는 완충제 층은 예를 들면, 분리층과 광활성 영역 사이에 배치될 수 있다. 특정 실시양태에 있어서, 전하를 수집하고/수송하는 층은 금속 산화물로부터 선택되는 물질을 포함한다. 특정 실시양태에 있어서, 금속 산화물은 MoO₃, V₂O₅, ZnO, 및 TiO₂로부터 선택된다.
- [0142] 층 및 물질은 당업계에 공지된 기법을 사용하여 침착될 수 있다. 예를 들어, 층 및 물질은 용액, 증기, 또는 그 둘 모두의 조합으로부터 침착 또는 공동 침착될 수 있다. 일부 실시양태에서, 유기 물질 또는 유기 층은 예컨대, 회전 코팅, 회전 주조, 분무코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅, 또는 전사 프린팅으로부터 선택되는 하나 이상의 기법에 의해 용액 처리 공정을 통해 침착 또는 공동 침착될 수 있다.
- [0143] 다른 실시양태에서, 유기 물질은 진공 증착, 예컨대, 진공 열 증착, 유기 증기상 증착, 또는 유기 증기 제트 프린팅을 사용하여 침착 또는 공동 침착될 수 있다.
- [0144] 물질 혼합물을 포함하는, 본 개시내용의 엑시톤 차단 전하 캐리어 필터는 침착 조건을 가변시킴으로써 제작될 수 있다. 예를 들어, 혼합물 중 각 물질의 농도는 각 물질의 침착 속도를 가변시킴으로써 조절될 수 있다.
- [0145] 본원에 기술된 실시양태는 매우 다양한 구조와 함께 사용될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 기능성 유기 광기 전력 디바이스는 기술된 다양한 층을 다양한 방식으로 조합함으로써 달성될 수 있거나, 층은 디자인, 성능, 및 원가 인자에 기초하여 완전히 생략될 수 있다. 특별히 기술되지 않은 추가의 층 또한 포함될 수 있다. 특별히 기술된 것 이외의 다른 물질이 사용될 수 있다. 본원에서 다양한 층에 대해 제시된 명칭은 엄격하게 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0146] 본 실시예 이외에서, 또는 달리 명시되는 경우 이외에서, 명세서 및 청구범위에서 사용되는 성분량, 반응 조건, 분석 측정치 등을 나타내는 모든 수치는 모든 경우에서 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 이해하여야 한다. 따라서, 반대로 명시되지 않는 한, 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 기재된 수치 파라미터는 본 개시내용에 의해 달성하고자 하는, 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 적어도, 및 청구범위의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하고자 하는 시도이든 아니든 간에, 각 수치적 파라미터는 유효 숫자 및 일반적인 반올림 접근법의 수적 측면에서 해석되어야 한다.
- [0147] 본 개시내용의 광범위한 범주를 기술하는 수치 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 달리 명시되지 않는 한, 본 구체적인 실시예에 기술된 수치 값은가능한 한 정확하게 기록된다. 그러나, 임의의 수치 값은 근본적으로 각 테스트 측정값에서 발견되는 표준 편차로부터 생성되는 특정 오차를 부득이하게 포함한다.
- [0148] 본원에 기술된 디바이스 및 방법은 순전히 예시적인 것으로 의도되는, 하기의 비제한적인 예에 의해 추가로 설명될 것이다.

[0149] **실시예**

[0150] **실시예 1**

[0151] C₆₀ 및 바토쿠프로인(BCP)을 다양한 농도로 혼합하여 엑시톤 차단 전자 필터를 형성하였다. BCP는 C₆₀(1.86 eV 단일항, 1.55 eV 삼중항) 및 LUMO(-1.6 eV)보다 더 높은 단일항(3.17 eV) 및 삼중항(2.62 eV) 에너지를 가지는 넓은 에너지 갭 물질로, 이는 BCP를 불활성 도펀트를 만들고, C₆₀으로부터의 에너지 및 전자 전달을 막는다. 도핑된 C₆₀:BCP 필름은 여전히 전도성 전자를 차단하면서, 엑시톤을 효과적으로 차단한다. 이러한 특성에 기초하여, 도핑된 필름을 완충층/필터로서 적용시켜 다른 완충층을 가지는 디바이스와 비교하여 개선된 디바이스 성능을 얻었다.

[0152] 다양한 부피비로 C₆₀:BCP 필름을 제작하여 BCP 도핑이 플러렌 흡수에 미치는 효과를 조사하였다. 순 및 도핑된 C₆₀ 필름의 흡수 스펙트럼은 도 2에 제시되어 있다. C₆₀ 분율이 감소할 때, 흡수는 감소하여 BCP의 값에 도달하게 된다. 그러나, 각각 프렌켈 및 전하 전달(CT) 엑시톤에 상응하는 340 nm 및 450 nm에서의 두 흡수 피크에서의 감쇠는 도 2의 삽도에 도시된 바와 같은 매우 상이한 비율을 채택하였다. 340 nm에서 허용된 프렌켈 전이의 소광 계수는 베르의 법칙(Beer's law)에 의해 예측되는 바와 같이 C₆₀ 분율에 따라 선형 감쇠로 피팅되었고, 이는 상기 전이의 단분자 성질을 반영하는 것이다. 흥미롭게도, 450 nm에서의 분자간 CT 흡수의 소광 계수는 지수 감쇠를 보였고, 방정식 $\alpha = x^{-1.48}$ (x는 C₆₀ 부피 분율이다)으로 피팅되었다. 이는 CT 엑시톤 형성이 2-3개의 분자를 포함한다는 것을 암시하였다. C₆₀:BCP 필름의 흡수 스펙트럼은 도핑 농도가 CT 엑시톤에 대하여 유의적으로 효과를 미쳤고, 심지어 소규모의 도핑 수준에서도 그의 형성을 억제시켰다는 것을 나타내었다.

[0153] **실시예 2**

[0154] 하기와 같이 디바이스를 제작하였다: 패터화된 ITO로 코팅된 유리 기판(패터화된 스트립 너비 = 2 mm, 두께 = 150 ± 10 nm; 시트 저항 = 20 ± 5 Ω cm⁻²; 550 nm에서의 투과 84%; 커티시 오프 썬 필름 디바이스, 인크.(courtesy of Thin Film 디바이스, Inc.))을 비누로 세정하고, 테트라클로로에틸렌, 아세톤 및 프로판올(각 5 min씩) 중에서 비등시켰다. ITO 기판을 고 진공 챔버에 적재하기 직전에 10 min 동안 오존 대기(UVOCS T10X10/OES)에 노출시켰다. 순 물질 층에 대한 침착 속도는 하기와 같았다: MoO₃(0.02 nm/s), NPD(0.1 nm/s), C₆₀(0.1 nm/s), BCP(0.1 nm/s) 및 Al(0.2 nm/s). 도핑된 필름(C₆₀:BCP 부피 함량)에 대한 침착 속도는 하기와 같았다: C₆₀:BCP(2:1) - 공동 침착 C₆₀(0.08 nm/s):BCP(0.04 nm/s); C₆₀:BCP(1:1) - 공동 침착 C₆₀(0.06 nm/s):BCP(0.06 nm/s); C₆₀:BCP(1:2) - 공동 침착 C₆₀(0.04 nm/s):BCP(0.08 nm/s). 유기 침착 후, 스트립 너비가 2 mm인 마스크를 N₂하에서 기판상에 배치하고, 100 nm의 Al 캐소드를 침착시켰다. 디바이스 면적은 4 mm²였다.

[0155] C₆₀으로부터 명확한 광반응을 관찰하기 위해, 도 3에 도시된 바와 같은 구조를 가지는, 공여체로서 넓은 갭, 정공 수송 물질 N,N'-디-[(1-나프틸)-N,N'-디페닐]-1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(NPD)을 사용하는 이중층 디바이스를 제작하였다. D/A 계면의 C₆₀의 순 층은 디바이스 사이에서 관찰되는 모든 변화가 계면 효과 대신 도핑된 필름의 벌크에 관한 것이 될 수 있도록 하는 전하 분리의 열역학적 성질 및 동적 성질 보존을 위한 것이었다.

[0156] 디바이스의 1 sun 강도(100 mW/cm²)의 시뮬레이션된 AM 1.5G 조명하의 전류-전압(J-V) 특징 및 외부 양자 효율(EQE) 곡선이 도 3에 제시되어 있다. 하기 표 1에 제시된 바와 같이, C₆₀:BCP 층의 도핑 농도를 1:0에서 1:2로 증가시키에 따라, 단락 전류(J_{sc})는 3.0 ± 0.1 mA/cm²에서 1.3 ± 0.1 mA/cm²로 1.7 mA/cm²만큼 감소하였다. 상기 감소는 EQE 측정에서 반영된 바와 같은, C₆₀ 광반응 하락에 기인하는 것이었으며, 반면, 개방 회로(V_{oc})는 대체로 0.87 ± 0.01로 변함없이 그대로 유지되었고, 필 팩터(FF)는 C₆₀의 분율이 감소함에 따라 0.45 ± 0.01에서 0.49 ± 0.01로 증가하였다. EQE 반응의 하락은 도핑된 C₆₀ 필름의 흡수 프로파일과 우수한 상관 관계가 있었으며, 여기서, 400 nm 내지 550 nm 사이에서의 반응 감소는 400 nm보다 짧은 파장에서의 반응보다 더욱 빠르게 일어났다. CT 엑시톤이 미치는 영향은 D1 및 D2를 비교함으로써 가장 명확하게 알 수 있다. 상기 디바이스에서, 350 nm에서의 EQE 반응은 변함없이 그대로 유지된 반면, 450 nm에서의 EQE 반응은 23%에서 15.5%로 대략 1/2만큼

감소하였다.

[0157] 혼합된 층 중 BCP의 도핑 농도가 증가함에 따른 광반응 감소 관찰 결과는, 넓은 에너지 갭 물질 UGH2로 SubPc를 희석시켰을 때 광전류가 유의적으로 증가한 결과를 얻은, 문헌 [Menke et al., J. Nat. Mater. 2012]의 것과 극명한 대조를 이루었다. SubPc의 경우, (Menke)는 광전류 증가는, 포스터(Forster) 반경은 평균 분자 분리 거리보다 더 빠르게 증가하였다는 사실에 의해 유발된 엑시톤 확산 길이 증가에 기인하는 것이라는 것을 입증하였다. 확산 거리 증가는 도핑된 필름 중의 광발광 효율, 여기된 상태 수명, 및 스펙트럼 중첩 적분 증가, 및 비방사 감쇠율 감소에 기인하여 이루어졌다. 상기 결과 사이의 대조는 두 시스템에 관여하는 엑시톤의 비율(%)을 조사함으로써 설명될 수 있다. SubPc에서는 단분자 포스터 엑시톤이 형성되었다. 희석시, 흡수 손실은 선형으로 이루어진 반면, 엑시톤 확산 거리 획득은 지수적으로 이루어졌다. 역으로, C₆₀에서는 상당한 개수의 다분자 CT 엑시톤이 형성되었다. 희석시, 이를 통해 CT 엑시톤 형성의 지수적인 감쇠가 일어났으며, 이는 임의의 확산 거리 획득을 증가하였다. C₆₀에서 CT 흡수 특징은 일사량이 높은 영역에 의해 야기된다는 사실에 기인하여, 디바이스의 전반적인 성능은 감소하였다.

[0158] 혼합된 디바이스가 더 낮은 광전류를 가질 때, 디바이스의 I_{0c}는 변함없이 그대로 유지되었으며, 이는 D/A 계면 보존이 그의 원하는 효과를 달성하였다는 것을 시사하는 것이다. C₆₀ 희석시 FF가 감소하지 않았다는 사실은 혼합된 필름이 전자를 효율적으로 수송할 수 있었다는 것을 나타내는 것이었다. J_{sc} 증가와 함께 조합된, 변경되지 않은 I_{0c} 및 FF 증가는 희석시 전력 변환 효율(η)을 1.14%(D1)에서 0.56%(D4)로 50% 초과로 하락시켰다. 그러나, 혼합된 필름의 투명성 증가 및 효율적인 전하 수송으로 C₆₀:BCP 필름은 완충층 층으로서 관심의 대상이 되는 후보 물질이 된다.

표 1

디바이스 성능 데이터

디바이스	비 (A:B) 두께 (nm)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)	
C ₆₀ :BCP	1:0	D1	3.0	0.87	0.44	1.14
	2:1	D2	2.2	0.87	0.43	0.84
	1:1	D3	1.7	0.86	0.45	0.64
	1:2	D4	1.3	0.86	0.49	0.56

[0159]

[0160] **실시예 3**

[0161] 도 4에 제시된 디바이스를 실시예 2에 개시된 제작 방법에 따라 제작하였다. 도 4는 1 sun AM 1.5G 조명하의 디바이스의 J-V 곡선, 및 파장의 함수로서 외부 양자 효율의 플롯을 보여주는 것이며, 여기서, 삽도에는 디바이스 구조가 제시되어 있다(x = 10 nm(D7), 20 nm(D6), 30 nm(D5)). 하기 표 2는 상기 디바이스에 대한 성능 데이터를 제공한다.

표 2

디바이스 성능 데이터

디바이스	두께 (nm)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)	
NPD/C ₆₀ /(C ₆₀ :BCP (1:1))/C ₆₀	10/20/30	D5	1.94	0.87	0.44	0.73
	20/20/20	D6	3.05	0.88	0.44	1.18
	30/20/10	D7	3.62	0.89	0.43	1.40

[0162]

[0163] **실시예 4**

[0164] 도 5에 제시된 디바이스를 실시예 2에 개시된 제작 방법에 따라 제작하였다. 도 5는 1 sun AM 1.5G 조명하의 디

바이스의 J-V 곡선, 및 파장의 함수로서 외부 양자 효율의 플롯을 보여주는 것이며, 여기서, 삽도에는 디바이스 구조가 제시되어 있다(x = 0 nm(D8), 20 nm(D9), 및 40 nm(D10)). 하기 표 3은 상기 디바이스에 대한 성능 데이터를 제공한다.

표 3

디바이스 성능 데이터

디바이스	두께 (nm)		J_{sc} (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
C ₆₀ /(C ₆₀ :BCP (1:1))	40/0	D8	3.06	0.88	0.44	1.16
	40/20	D9	4.48	0.89	0.43	1.72
	40/40	D10	3.49	0.85	0.43	1.27

[0165]

[0166] 실시예 5

[0167] 도 6(하단 삽도)에 제시된 바와 같은 OPV 디바이스를 제작하였다. 적색을 흡수하는 공여체(2,4-비스[4-(N,N-디페닐아미노)-2,6-디하이드록시페닐] 스퀴아레인)(DPSQ)를 사용하여 2개의 C₆₀ 층(하나의 두께는 ≤ 35 nm이고, 나머지 다른 하나의 두께는 [40 nm - x]이다) 사이에 끼인 10 nm 두께의 BCP:C₆₀ 층을 함유하는 OPV를 제작하였다. 순 C₆₀ 및 BCP:C₆₀ 필름의 총 두께는 50 nm였다. 도 6은 디바이스 D20-D23(x = 5 nm 내지 35 nm이고, 다른 성능 파라미터는 하기 표 4에 제시되어 있다)의 J-V, 및 EQE 특징을 보여주는 것이다. BCP:C₆₀ 층이 D/A 계면 쪽으로 이동함에 따라(즉, x가 감소됨에 따라), J_{sc}는 6.2 ± 0.3 mA/cm²에서 4.1 ± 0.2 mA/cm²로 감소하였다. 이러한 성향은 또한 D/A 계면에 인접한 순 C₆₀ 층의 두께가 감소함에 따라, C₆₀으로부터의 반응이 감소한 EQE 스펙트럼에서도 뚜렷하게 나타났다(표 4 중 D20 내지 D23). 상기 데이터는 BCP:C₆₀이 금속 전극에 인접한 C₆₀ 필름에서 발생하는 엑시톤이, 자유 전하로의 해리가 발생할 수 있는 D/A 계면으로 확산되지 못하게 막는다는 것을 제안하였다. 대조적으로, 일정하고 높은 FF = 0.72 ± 0.01 및 V_{oc} = 0.94 ± 0.01 V로부터 추론되는 바와 같이, 혼합된 층은 전하 수송을 방해하지 못한다. D/A 계면에 인접한 C₆₀ 층의 두께를 x = 5 nm에서 35 nm로 증가시켰을 때, 1 sun AM 1.5G 조명하에서 전력 변환 효율으로 2.7 ± 0.1%에서 4.1 ± 0.1%로 증가하였다.

표 4

디바이스 성능 데이터

디바이스	비 두께 (A:B) (nm)		J _{sc} (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
C ₆₀ /(C ₆₀ :BCP (1:1))C ₆₀	5/10/35	D20	4.1	0.92	0.72	2.7
	15/10/25	D21	4.8	0.94	0.73	3.3
	25/10/15	D22	5.6	0.94	0.73	3.8
	35/10/5	D23	6.2	0.94	0.71	4.2

[0168]

[0169] 실시예 6

[0170] 도 7에 제시된 디바이스를 실시예 2에 개시된 제작 방법에 따라 제작하였다. 도 7은 1 sun AM 1.5G 조명의 디바이스의 J-V 곡선(여기서, 삽도는 디바이스의 특징을 보여주는 것이다), 및 파장의 함수로서 외부 양자 효율(여기서, 삽도는 디바이스 구조를 보여주는 것이다)을 보여주는 것이다. 상기 디바이스는 전하 수집을 증진시키기 위해 추가의 층으로 캡핑 처리된 혼합된 완충층 층의 성능을 단일의 순 PTCBI 완충층 층의 것과 비교하였다.

[0171] 실시예 7

[0172] 도 8에 제시된 디바이스를 실시예 2에 개시된 제작 방법에 따라 제작하였다. 도 8은 0 바이어스에서의 EQE로 정규화된 다양한 완충층 층에 대하여 인가된 바이어스(+0.5 V 파선, -1 V 실선) 하의 외부 양자 효율을 보여주는

것이다. 상기 데이터는 혼합된 완충제 층이 디바이스의 바이어스의 의존도를 감소시켰다는 것을 입증하였으며, 이는 활성층/완충제 계면에서의 전하 축적 감소, 결과적으로, 엑시톤-폴라론 켄칭 양의 감소를 예시한다.

[0173] **실시예 8**

[0174] 혼합된 층이 엑시톤을 차단하는 메커니즘은 통계적 방식으로 사료될 수 있으며, 이 경우, 도핑된 층에서 이용가능한 상태의 밀도 감소는 엑시톤 전달 속도를 감소시킨다. 혼합된 층에서는 그의 진행을 효과적으로 차단하면서, 에너지가 전달될 수 있는 상태의 개수가 유의적으로 감소된다. 상태의 밀도 변화의 효과는 몬테 카를로에 의해 모델링되었고, 그 결과는 **도 9**에서 알 수 있다. 모델에서, 엑시톤은 혼합된 필름에 인접한 순 필름에서 무작위로 발생되었다. 이어서, 확산을 시뮬레이션하기 위해, 엑시톤은 랜덤 워크(random walk)를 통해 정해진 수의 단계로 이동한 후, 그의 최종 위치를 기록하였다. 엑시톤은 단지 최근접 이웃 호핑에 의해서만 전달되는 것으로 가정하였다. 도핑된 층과 순 층 사이의 계면에서, 층 사이에 호핑될 확률은 각 층 중의 이용가능한 부위의 상대적인 개수에 의해 스케일링되었다. 모델은 부위 밀도가 같은 두 물질 사이의 접합의 경우, 엑시톤의 50%가 완충제 내로 확산되었다고 예측하였다. 1:1 C₆₀:BCP의 완충제에 가까운 C₆₀의 프렌켈 엑시톤의 경우에 상응하는, 완충제 중 부위가 50% 감소한 경우, 엑시톤 중 단지 20%만이 전달되었다. 1:1 C₆₀:BCP의 완충제에 가까운 CT 엑시톤 경우를 시뮬레이션하는 80% 부위 감소시, 엑시톤 중 5% 미만이 전달되었다. 상기 시뮬레이션은 심지어 통계적 수단으로만 고려된 경우에도 도핑된 완충제가 엑시톤을 매우 잘 차단하였다는 것을 입증하였다.

[0175] **실시예 9**

[0176] **도 10**에 제시된 바와 같이, 상단 그래프에서는 상이한 완충제 층으로 캡핑 처리된 C₇₀의 정규화된 소광 스펙트럼을 파장의 함수로서 플롯팅하였다. 상기 데이터는 엑시톤 에너지는 더 많이 혼합할수록 더 커졌으며, 엑시톤을 차단하는 데 도움이 되었다는 것을 입증하였다. 하단의 차트는 켄칭(NPD), 차단(BCP), 및 혼합된 완충제 층으로 캡핑 처리된, (450 nm에서 여기된) C₇₀의 방출 스펙트럼을 보여주는 것이다.

[0177] **실시예 10**

[0178] **도 11**에 제시된 바와 같이, 다양한 완충제 층으로 캡핑 처리된 디바이스의 EQE 스펙트럼(상단) 및 0.8 sun AM 1.5G 조명의 디바이스의 J-V 곡선(하단)은 다른 완충제 층과 비교하여 화합물 완충제를 포함하는 것에 기인하여 성능이 개선되었다는 것을 예시하였다.

[0179] **실시예 11**

[0180] C₆₀:BCP로 구성된 완충제를 사용하는 것을 분석하였고, 그의 성능을 앞서 개발된 완충제, BCP 및 PTCBI, 및 C₆₀:BCP가 BCP 또는 PTCBI로 캡핑 처리된 화합물 완충제의 것과 비교하였다. 상기 디바이스에서, 활성층은 DPSQ/C₆₀으로 구성되었다. J-V, EQE, 및 디바이스 구조가 **도 12**에 제시되어 있고, 관련된 데이터는 하기 **표 5**에 제시되어 있다. 디바이스의 V_{oc}는 완충제와 상관없이 0.95 ± 0.01 V로 일정하게 유지되었다. 10 nm PTCBI 완충제로 캡핑 처리된 디바이스(D13)는 PTCBI로부터의 기생적 광학 흡수에 기인하여 7.1 ± 0.1 mA/cm²의 가장 작은 J_{sc}를 나타내었다.²⁰ PTCBI와 달리, 두께가 10 nm인 다른 완충제 BCP(D11) 및 C₆₀:BCP(D12)는 흡수하지 않았고, 그 결과, J_{sc}는 각각 7.5 ± 0.1 mA/cm² 및 7.6 ± 0.1 mA/cm²로 증가하였다. 두께가 15 nm인 화합물 완충제 층, C₆₀:BCP/PTCBI(D14) 및 C₆₀:BCP/BCP(D15)는 각각 8.1 ± 0.1 mA/cm² 및 8.3 ± 0.1 mA/cm²로 훨씬 더 높은 J_{sc}를 나타내었다. EQE 측정으로 광전류 증가는 C₆₀ 반응 변동에 기인하였다는 것이 입증되었고, 전달 행렬 형식주의를 사용하는 광학 모델링⁹을 통해 완충제의 10 nm에서 15 nm로의 전이시 J_{sc}의 증가는 광학적 효과에 기인하였다는 것을 확인할 수 있었다. 디바이스 사이에 FF에 있어 유의적인 변화 또한 발생하였다. BCP로 캡핑 처리된 디바이스인 D11 및 D15는 각각 0.64 ± 0.01 및 0.65 ± 0.01로 가장 작은 FF를 나타내었다. 오직 C₆₀:BCP로만 구성된 완충제(D12)는 0.66 ± 0.01로 약간 더 우수한 FF를 가졌다. PTCBI로 캡핑 처리된 디바이스인 D13 및 D14는 각각 0.68 ± 0.01 및 0.71 ± 0.01로 가장 큰 FF를 나타내었다. 광전류 및 FF 증가에 기인하여, C₆₀:BCP/PTCBI 완충제의 전력 변환 효율은 C₆₀:BCP/BCP인 경우, 5.0 ± 0.1%, C₆₀:BCP인 경우, 4.8 ± 0.1%, PTCBI인 경우, 4.8 ± 0.0=1%, 및 BCP인 경우, 4.8 ± 0.1%인 것과 비교하여 5.3 ± 0.1%로 가장 컸다.

[0181] 완충제 층 사이의 FF 차는 인가된 바이어스 하의 EQE, 및 조도의 함수로서 반응도(R)를 조사함으로써 설명될 수

있었다. 도 13은 그의 0 V EQE로 정규화된 -1 V 바이어스 하의 다양한 완충제 층을 가지는 디바이스에 대한 EQE를 도시하는 것이다. 400 nm 내지 550 nm의 C₆₀으로부터의 신호는 외부 바이어스의 인가에 의해 변조된 반면, 600 nm 내지 825 nm 사이의 DPSQ 반응은 변함없이 일정하게 유지되었다. 완충제 층의 효과는 0 바이어스 EQE로부터의 편차 크기로 알 수 있었다. 10 nm BCP의 완충제로 캡핑 처리된 디바이스(D11)의 경우, 전압 의존도는 가장 유의적인 반면, 10 nm의 C₆₀:BCP 완충제(D12)의 경우, 가장 작았다.

[0182] 10 nm C₆₀:BCP/5 nm BCP로 캡핑 처리된 디바이스(D15)는 10 nm BCP(D11)보다 전압 의존도가 더 작았다. 이는 2 가지 인자에 기인하였다. 첫째, BCP 층은 더 얇기 때문에 트랩핑된 전자수는 감소되었다. 둘째, 상기 제시된 바와 같이, C₆₀:BCP 층이 전자는 여전히 수송하면서, 엑시톤은 C₆₀:BCP/BCP 계면으로 확산되는 것을 차단하였다. 이는 엑시톤이, C₆₀:BCP/BCP 계면에서 트랩핑된 전자와 상호작용하지 못하게 막았다.

[0183] 10 nm PTCBI(D13) 완충제를 통해 그의 LUMO 정렬에 기인하여 C₆₀으로부터의 등에너지적 수송이 이루어질 수 있었다. 동시에, PTCBI/Ag 계면은 전하 추출에 대한 어떤 쌍극자 또는 에너지 배리어도 형성하지 않았다. 10 nm C₆₀:BCP/5 nm PTCBI(D14)는 엑시톤이 또한 PTCBI에 도달하지 못하게 방해하면서, 유사한 방식으로 작용하였다.

[0184] 도 13에 제시된 조도의 함수로서 반응도를 조사함으로써 폴라론-엑시톤 유도 엑시톤 켄칭을 추가로 입증하였다. 반응도는 디바이스의 단락 전류 밀도를 입사면 광도로 나눈 값으로 정의된다. 상기 파라미터를 통해 본 발명자들은 다양한 조명 강도하에서의 디바이스의 전류 발생 효율을 비교할 수 있었다. BCP로 캡핑 처리된 디바이스인 D11 및 D15는 조명이 1 W/m²(0.01 sun)에서 100 W/m²(1 sun)로 증가함에 따라 반응도는 뚜렷하게 비선형적으로 감소된 것으로 나타났다. 비선형적인 감쇠 성질은, 조도 증가로 엑시톤 및 폴라론 집단, 둘 모두 증가한 엑시톤-폴라론 유도 엑시톤 켄칭과 일치하였다. D12, D13, 및 D14에서 사용된 다른 완충제들 모두 조도의 함수로서 반응도에 작은 변화를 보였고, 이는 엑시톤-폴라론 유도 엑시톤 켄칭이 억제되었다는 것을 입증하는 것이다.

표 5

디바이스 성능 데이터

디바이스	비 두께 (A:B) (nm)		J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (V)	FF	η (%)
BCP	10	D11	7.5	0.95	0.65	4.8
C ₆₀ :BCP	10	D12	7.6	0.95	0.66	4.8
PTCBI	10	D13	7.1	0.95	0.71	4.8
C ₆₀ :BCP/PTCBI	10:5	D14	8.1	0.95	0.68	5.3
C ₆₀ :BCP/BCP	10:5	D15	8.3	0.95	0.64	5.0

[0185]

[0186] 실시예 12

[0187] C₆₀:BCP의 엑시톤 차단 특성을 조사하기 위해, 적색을 흡수하는 공여체(2,4-비스[4-(N,N-디페닐아미노)-2,6-디하이드록시페닐] 스쿠아레인)(DPSQ)를 사용하여 2개의 순 C₆₀ 층 사이에 끼인 도핑된 C₆₀ 층을 함유하는 디바이스를 제작하였다.^{20,21} (도 14). 순 C₆₀ 및 C₆₀:BCP 필름의 총 두께는 일정하였고; 오직 도핑된 필름의 위치만 D/A 계면에서 Ag 전극 쪽으로 이동시켰다.

[0188] 디바이스 D16-19의 J-V 및 EQE 특징은 도 14에 제시되어 있고, 관련된 데이터는 하기 표 6에 제시되어 있다. D/A 계면에 인접한 순 C₆₀ 층의 두께가 35 nm에서 5 nm로 감소함에 따라(또는 C₆₀:BCP 층이 D/A 계면 쪽으로 이동함에 따라), 디바이스의 광전류는 6.2 ± 0.1 mA/cm²에서 4.1 ± 0.1 mA/cm²로 유의적으로 하락하였다. 이러한 성향은 또한 D/A 계면에 인접한 순 C₆₀ 층의 두께가 감소함에 따라, C₆₀으로부터의 반응이 감소한 EQE 스펙트럼에서도 관찰할 수 있었다(D16 내지 D19). 상기 결과를 통해 C₆₀:BCP는 금속 전극에 인접한 순 C₆₀ 필름에서 발생되는 엑시톤이 전하 분리가 이루어지는 D/A 계면으로 확산되지 못하게 효과적으로 차단함으로써 엑시톤 차단 층으로서의 역할을 하였다는 것이 명확하게 입증되었다. 그의 엑시톤 차단 기능과 달리, 도핑된 층은 디바이스의 FF가 0.72 ± 0.01로 일정하게 유지됨에 따라 우수한 전하 전도율을 보였다. V_{OC}는 또한 0.94 ± 0.01로 그대로

유지되었다. 전반적으로, D/A 계면에 인접한 순 C₆₀ 층의 두께가 5 nm에서 35 nm로 증가함에 따라 η는 2.7 ± 0.1%에서 4.1 ± 0.1%로 증가하였다.

표 6

디바이스 성능 데이터

디바이스	비 두께 (A:B) (nm)	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (V)	FF	η (%)	
C ₆₀ (C ₆₀ :BCP (1:1)):C ₆₀	5/10/35	D16	4.1	0.92	0.72	2.7
	15/10/25	D17	4.8	0.94	0.73	3.3
	25/10/15	D18	5.6	0.94	0.73	3.8
	35/10/5	D19	6.2	0.94	0.71	4.2

[0189]

실시예 13

[0190]

도 15는 상단의 1 sun AM 1.5G 조명하의 J-V 곡선, 및 하단의 과장의 함수로서 다양한 완충제 층을 가지는 디바이스의 외부 양자 효율의 플롯을 보여주는 것이다. 상기 디바이스를 통해 혼합된 완충제 층을 포함하는 것에 기인하는 성능 증진이 입증되었다.

[0191]

실시예 14

[0192]

도 16은 상단의 1 sun AM 1.5G 조명하의 J-V 곡선, 및 다양한 비의 C₆₀ 대 BCP를 함유하는 다양한 완충제 층을 가지는 디바이스의 외부 양자 효율의 플롯을 보여주는 것이다. 상기 디바이스를 통해 최적의 블렌딩 부피비는 1:1인 것으로 입증되었다.

[0193]

실시예 15

[0194]

하기 구조를 이용하여 디바이스를 제작하였다: 유리 기판/100 nm ITO/10 nm MoO₃/54 nm 1:8 DBP:C₇₀/완충제/100 nm Ag. **도 17**은 상대적으로 두꺼운 1:8 부피비로 DBP 및 C₇₀의 순 층을 포함하는 활성층을 가진 평면 혼합된 OPV 전지에 대한, 1 sun 시뮬레이션된 AM 1.5G 조명에서의 조명에 대한 J-V(좌측 상단) 및 EQE(우측 상단) 및 추출된 효율 파라미터(하단)를 보여주는 것이다. 각 완충제에 대한 BPhen:C₇₀의 두께 및 부피비는 표에 제시되어 있다. 혼합된 영역과 접촉부 사이에 추가의 BPhen 또는 PTCBI 층이 있는 혼합된 완충제를 포함하는 디바이스의 경우에 필 팩터 및 효율이 가장 우수하였고, 이는 상기 접촉부 또한 혼합된 또는 벌크 이중접합 디바이스를 개선시켰다는 것을 입증하는 것이다.

[0195]

실시예 16

[0196]

하기 구조를 이용하여 디바이스를 제작하였다: 유리 기판/100 nm ITO/5 nm MoO₃/25 nm 1:8 DBP:C₇₀/완충제/100 nm Ag. **도 18**은 상대적으로 얇은 1:8 부피비로 DBP 및 C₇₀의 순 층 및 다양한 완충제를 포함하는 활성층을 가진 평면 혼합된 OPV 전지에 대한, 0.7 sun 시뮬레이션된 AM 1.5G 조명에서의 조명에 대한 J-V(좌측 상단) 및 EQE(우측 상단) 및 추출된 효율 파라미터(하단)를 보여주는 것이다. 각 완충제에 대한 BCP:C₇₀의 두께 및 부피비는 표에 제시되어 있다. 혼합된 영역과 접촉부 사이에 추가의 BPhen 또는 PTCBI 층이 있는 혼합된 완충제를 포함하는 디바이스의 경우에 필 팩터 및 효율이 가장 우수하였고, 이는 상기 접촉부 또한 혼합된 또는 벌크 이중접합 디바이스를 개선시켰으며, 혼합된 층 디바이스에서 이례적으로 매우 우수한 필 팩터를 획득할 수 있다는 것을 입증하는 것이다.

[0197]

실시예 17

[0198]

도 19에서 확인되는 구조로 디바이스를 제작하였다. **도 19(a)**의 디바이스는 ITO/MoO₃/DPSQ/C60/C₆₀:BPhen(x)/BPhen/Al 구조를 가졌다. **도 19(b)**의 디바이스는 ITO/MoO₃/DPSQ/C60/C₆₀:BCP(x)/BPhen/Al 구조를 가졌다. **도 19(c)**의 디바이스는 ITO/MoO₃/DPSQ/C60/C₆₀:UGH2(x)/BPhen/Al 구조를 가졌다. **도 19**는 BPhen, CBP, 및 UGH2를 이용한 회석에 대한

[0199]

EQE 및 J-V 곡선을 보여주는 것이다. 모든 경우에서 증진된 것이 관찰되었고, 이를 통해 C₆₀/완충제 계면에서의 전하 축적 감소로 증진되었다는 것을 확인할 수 있었다.

[0200] 실시예 18

[0201] 인듐 주석 산화물(ITO, 시트 저항: 15 Ω/□)로 사전 코팅된 유리 기판 상에서 2*10⁻⁷ torr의 베이스 압력으로 진공 열 증착(VTE)에 의해 OPV 전지를 성장시켰다. 침전 전, 기판을 희석된 터지톨(Tergitol)® (타입 NP-10), 탈이온수, 아세톤 및 이소프로필 알콜에서 세정한 후, 10 min 동안 자외선 오존에 노출시켰다. MoO₃은 아크로스 오가닉스(Acros Organics)로부터, C₆₀은 메테리얼즈 앤드 일렉트로케미칼 리서치 코퍼레이션(Materials and Electrochemical Research Corp.)으로부터, BPhen 및 DBP는 루미네선스 테크놀로지 코퍼레이션(Luminescence Technology Corp.)으로부터, 및 C₇₀은 SES 리서치(SES Research)로부터 입수하였다. DBP, C₆₀ 및 C₇₀을 열 구배 승화를 통해 1회에 걸쳐 정제하였다.

[0202] MoO₃ 및 BPhen 층은 0.1 nm/s 속도로 성장하였고, DBP 및 C₇₀은 1:8 비를 달성할 수 있도록 DBP 침착 속도 0.02 nm/s 및 C₇₀ 침착 속도 0.16 nm/s를 사용하여 공동 침착시켰다. 각각 0.05 nm/s의 속도로 BPhen 및 C₆₀을 공동 침착시킴으로써 1:1 블렌드를 생성함으로써 BPhen:C₆₀ 혼합된 완충제를 성장시켰다. 이어서, 15, 1 mm 직경 디바이스(디바이스 면적 0.008 cm²)의 어레이를 정의하는 새도우 마스크를 통해 100 nm 두께의 Ag 캐소드를 침착시켰다. 제작한 후, J-V 특징 및 EQE 측정을 위해 초고순도 N₂로 충전된 글러브 박스로 디바이스를 옮겨 놓았다. 측정하는 동안, 테스트되는 디바이스만 조명하에 놓고, 다른 디바이스는 암실에서 유지시켰다. NREL 추적가능한 Si 참조 전지를 사용하여 솔라 시뮬레이터 강도를 보정하고, J_{sc}를 스펙트럼 불일치에 대해 보정하였다. 록 인(lock-in) 증폭기 및 200 Hz에서 초핑된 Xe 램프로부터의 모노크롬화 광을 사용하여 파장(I)의 함수로서 EQE를 취득하였다. J_{sc} 및 PCE의 오차는 주로 광도 및 스펙트럼 보정에서의 불확실성으로부터 발생한 것이다.

[0203] 진공 열 증착(VTE)에 의해 구조: MoO₃(10 nm)/DBP:C₇₀(54 nm, 1:8 부피비)/완충제/Ag(100 nm)로 혼합된 HJ 전지를 성장시켰다. 2개의 상이한 완충제 층을 사용하였다: 8 nm 두께의 BPhen(대조군), 및 순 5 nm 두께의 BPhen 층으로 캡핑 처리된 1:1 비(부피비)로 혼합된, 10 nm 두께의 BPhen:C₆₀ 혼합된 층. 도 20은 대조군 및 화합물 완충제를 사용한 혼합된 HJ 디바이스의 J-V 특징 및 EQE 스펙트럼을 보여주는 것이다. 대조군은 상기와 같이, 시뮬레이션된 AM 1.5G, 1 sun 조명하에서 FF = 55 ± 1%, J_{sc} = 12.5 ± 0.3 mA/cm², V_{oc} = 0.91 ± 0.1 V 및 PCE = 6.3 ± 0.3%(스펙트럼 불일치 계수 = 1.00 ± 0.01)를 보였다. 화합물 전자-필터 완충제를 포함하는 전지는 FF = 63 ± 1%, J_{sc} = 12.8 ± 0.3 mA/cm², V_{oc} = 0.93 ± 0.1 V 및 PCE = 7.5 ± 0.4%로 성능 파라미터 3개 모두에서 개선된 것으로 나타났으며, 후자는 대조군과 비교하여 19% 증가한 것에 상응하였다.

[0204] 화합물 완충제를 포함하는 디바이스에 대한 FF의 유의적인 개선은 (곡선 사이의 음영 영역으로 표시된) 도 20(a)에 제시되어 있으며, 여기서, 도 20(b), 삽도에는 에너지 준위 다이어그램이 제시되어 있다. 이전 연구에서는 에너지 준위 굽힘이 플러렌/BCP 계면에서 발생하였고, 이로써, 전자 축적 및 좌측 삽도에 제시된 바와 같은 큰 잠재적인 하락이 일어난 것으로 나타났다. 결과적으로, 전압이 재조합에 따라, 활성층 간의 전기장은 감소하면서, 동시에, 전하 추출 시간은 증가하였고, 이로써, 그의 재조합의 기회가 있는 공여체-수용체 이중계면에서의 전자 및 정공의 체류 시간은 연장되었다. 화합물 완충제의 경우, 1:1 BPhen:C₆₀ 블렌드의 높은 전도율로 전자 축적은 감소되었고, 이로써, 계면에서의 잠재적인 하락은 더 작고(우측 삽도, 도 20(b)), DBP:C₇₀ 혼합된 영역에서의 전기장은 더 높았다. 이로써 결국에는 이분자 퀸칭은 감소되었고, 그 결과, 도 20(b)에 제시된 바와 같이, I = 400 nm 내지 550 nm 파장에서 FF 및 EQE는 증가되었다.

[0205] 두 전지 모두 I < 400 nm 및 λ > 550 nm에서 거의 동일한 EQE를 보였다(도 20(b) 참조). λ < 400 nm에서, BPhen:C₆₀ 혼합된 완충제에서의 기생 흡수로 인해 화합물 완충제 전지에서 광활성 영역 흡수가 감소한 반면, 내부 양자 효율(IQE)은 이분자 재조합 감소에 기인하여 증가하였다. 전반적으로, 화합물 완충제 전지의 EQE는 대조군 전지와 거의 동일하였다. λ > 550 nm에서, DBP:C₇₀ 혼합된 영역에서 발생된 엑시톤은 거의 즉시 전하로 해리되었는 바, 흡수된 광출력 피크 뿐만 아니라, 전하 분포 피크는 애노드 쪽으로 이동하였다. 이는 동시에 정공 추출을 개선시키면서, 대조군 전지에서는 전자가 축적된 (캐소드 측에 가까운) DBP:C₇₀/BPhen 계면에 정공 집단을 감소시켰다. 더욱 긴 여기 파장에서의 정공과 전자의 공간적 분리는 대조군 전지에서 이분자 재조합을 감

소시켰고, 이로써 EQE 또한 거의 동일해졌다.

[0206] 이분자 제조합의 역할을 이해하기 위해, 광도(I)의 함수로서 상기 두 전지 모두에 대한 반응도(R)를 조사하였다. 대조군 전지는 $I = 0.6 \text{ sun}$ 에서 $R = 12.7 \pm 0.4 \text{ A/W}$ 로부터 $I = 2.7 \text{ suns}$ 에서 $11.8 \pm 0.3 \text{ A/W}$ 로 I 일 때, R 은 탄소 감소를 하는 것으로 나타난 반면, 화합물 완충제 전지의 경우, R 은 같은 강도 범위에 걸쳐 단지 0.2 A/W 만큼 하락하였다(도 21 참조). 일반적으로, $J_{sc} = J_G - J_{MM} - J_{BM}$ 이다(여기서, J_G 은 광발생된 전류 밀도이고, J_{MM} 은 단분자 제조합 전류 밀도이고, J_{BM} 은 이분자 제조합 전류 밀도이다). J_G 및 J_{MM} , 둘 모두 I 에 대하여 선형적으로 비례하는 반면, $J_{BM} \propto \gamma \cdot n \cdot p \propto b \cdot I^2$ (여기서, γ 는 랑게빈 계수이고, b 는 상수이다). 그러므로, $R = J_{sc}/I = R_0 - \beta \cdot I$ (여기서, R_0 은 이분자 제조합 부재하의 반응도이다). (도 21에서 파선) 상기 분석에 대한 선형 피트를 통해 상기 두 전지 모두에 대해 $R_0 = 12.9 \text{ A/W}$ 를 획득하였다. 광도 0에서 두 전지 모두에 대한 절편이 같다는 것은 두 OPV 전지 모두 이분자 제조합 부재하에서 반응도는 $I \rightarrow 0$ 으로 같았다는 것을 제안하는 것이다. 그러나, 대조군에 대한 β 는 화합물 완충제를 가지는 전지에 대한 값보다 4배 더 컸다. 화합물 완충제 전지에 대한 β 가 더 작다는 것은 이분자 제조합이 대조군 전지의 것의 단지 25%였다는 것을 제안하며, 이는 혼합된 영역에서의 전기장 증가에 기인하여 전자 및 정공 농도가 각각 평균적으로 50%만큼 감소하였다는 것을 나타내는 것이다. 이와 같이 주어진 외부 바이어스에 대한 대조군의 것과 비교하였을 때, 화합물 완충제 전지 중 이중접합 간의 내부 전기장이 더 큼에 따라 전하 추출은 개선되었고, 이로써, FF는 증가되었다.

[0207] 매트랩(Matlab)에서 프로그래밍된 층의 3D 몬테 카를로 시뮬레이션에 의해 화합물 완충제의 전하 수송 특성을 추가로 조사하였다. 입방 격자 상에 BPhen 및 C₆₀ 분자를 무작위로 분포시킴으로써 완충제를 모델링하였고, 전자 수송은 C₆₀ 분자 사이의 최근접 이웃 호핑에 기인하였다. 상기 모델에서, 전하 사이의 쿨롱 상호 작용은 무시하였고, 격자 부위는 인가된 전기장에 의해 부과된 에너지 차 이외에, 등에너지인 것으로 가정하였다. 전달 확률은 밀러-에이브러햄스(Miller-Abrahams) 이론에 따라 계산하였으며, 그로부터 완충제 층의 한쪽 측면에 주입된 전하에 대한 추출 시간 중앙값을 얻었다. 이어서, 순 C₆₀ 층 중 전자의 0 전기장에서의 이동도를 실험값 $5.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 로 설정하여 정규화된, 추출 시간과 전기장 사이의 관계식으로부터 층 이동도를 계산하였다. 1:1 혼합된 완충제의 경우, 모델을 통해 유효 이동도는 $4.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 것으로 예측되었고, 이는 순 C₆₀의 값보다 단지 10배 더 낮은 값이었다. 비교해 보면, 순 BPhen 필름의 전자 이동도는 $1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 로 유의적으로 더 낮았고, 이로써, 완충제 계면에 전하 축적이 일어났고, 이는 켄칭을 촉진시켰다.

[0208] 1:1 혼합된 완충제의 두께가 다를 때의 예측 결과를 조사함으로써 모델을 테스트하였고, 그 결과는 도 22(a)에 제시되어 있다. 혼합된 층의 주어진 전압 및 두께에서 (필름 이동도에 상응하는) 추출 시간 사이에는 선형 관계가 있는 것으로 나타났으며, 이는 전하 밀도가 일정하다고 가정할 때(즉, 조도가 일정할 때), 직렬 저항은 선형으로 증가한다고 해석되었다. 혼합된 완충제 DBP:C₆₀ OPV에 대한 실험 데이터에 대한 피트는 도 22(a), 삽도에 제시되어 있다. 이제, 결합 상태를 통해 전자를 전도시킨 순 BPhen 층은 금속 침착 동안 유도되었고, 이는 두께와 저항 사이에 초선형 관계를 유도하였다. 대조적으로, 혼합된 완충제 저항은 심지어 두께 최대 20 nm까지 선형으로 증가하였으며, 이는 혼합된 완충제 중에서 전자는 주로 혼합물 중에서 C₆₀에 의해 전도되었다는 것을 제안하는 것이다.

[0209] 석영 상에서 1:1 BPhen:C₆₀ 블렌드로 캡핑 처리된 40 nm 두께의 C₇₀ 필름의 광발광(PL) 여기 스펙트럼을 사용한 엑시톤 차단 효율을 실험적으로 조사하였다. 연구 중인 블렌드의 표면 상에 침착된 층의 PL 강도를 "완벽한" 차단 층 또는 켄칭 층의 것과 비교함으로써 상기 공정의 상대적 중요도에 대해 측정하였다. 따라서, 이를 위해, 8 nm 두께의 BPhen 또는 N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-1-1'비페닐-4,4'디아민(NPD) 층을 각각 참조인 완벽한 엑시톤 차단 층 또는 켄칭 층으로서 사용하였다. 혼합된 완충제의 PL 강도는 차단 참조에 대해 관측된 강도와 거의 동일하였고(도 22(b) 참조), 이는 BPhen:C₆₀ 혼합된 층이 엑시톤을 효율적으로 차단시킬 수 있다는 것을 입증하는 것이다. BPhen:C₆₀ 혼합물의 전자 이동도가 상대적으로 높기 때문에, 혼합된 완충제 층은 효과적인 필터로서 작용하여 엑시톤 및 폴라론을 공간적으로 분리시킬 수 있고, 이로써 순 플러렌 층 내에서의 엑시톤-폴라론 켄칭을 감소시킬 수 있었다.

[0210] 실시예 19

[0211] 하이브리드 평면-혼합형 이중접합(PM-HJ)을 가진 OPV 전지를 실시예 18에 개시된 실험에 따라 제작하였다. DBP 및 C₇₀을 각각 OPV 전지에서 공여체 및 수용체로서 사용하였다. OPV 전지는 인듐 주석 산화물(ITO)/ MoO₃(10 nm)/DBP:C₇₀(54 nm, 1:8 부피비)/C₇₀(9 nm)/완충제/Ag(100 nm)의 디바이스 구조를 가졌다. DBP:C₇₀ PM-HJ OPV 전지에서는 3가지 상이한 완충제 층이 사용되었다: (1) 8 nm 두께의 바토바토펜탄트롤린(BPhen)(대조군); (2) 1:1 비로 혼합된, 10 nm 두께의 BPhen:C₆₀ 혼합된 층; 및 (3) 순, 5 nm 두께의 BPhen 층으로 캡핑 처리된, (2)와 같은 혼합된 완충제.

[0212] 도 23은 완충제 층 구조 (1)-(3)을 사용한 디바이스에 대한 성능을 비교하는, 전류 밀도 대 전압(J-V) 특징 및 외부 양자 효율인 EQE, 스펙트럼을 보여주는 것으로서, 하기 표 7에는 요약이 제시되어 있다.

표 7

다양한 완충제 층을 가지는 PH-HJ OPV 전지의 디바이스 성능

완충제	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	스펙트럼
				1 sun, AM1.5G	불일치 계수
대조군	0.91 ± 0.01	13.8 ± 0.4	0.56 ± 0.01	7.1 ± 0.2	0.99
혼합된 완충제만	0.91 ± 0.01	12.8 ± 0.3	0.62 ± 0.01	7.2 ± 0.2	0.99
혼합된 완충제 + BPhen	0.93 ± 0.01	13.2 ± 0.4	0.66 ± 0.01	8.1 ± 0.4	1.00

[0213]

[0214] 대조군 전지는 이전 결과와 유사하거나, 또는 그보다 조금 더 우수한 FF = 56% 및 단락 전류 J_{sc} = 13.8 ± 0.4 mA/cm²를 가졌다¹. 따라서, 대조군 전지는 시뮬레이션된 AM 1.5G, 1 sun 조명하에 전력 변환 효율인 PCE = 7.1 ± 0.2%를 보였다. 대조군 전지와 비교하였을 때, 대조군 전지와 비교하여, 비로 단지 BPhen:C₆₀(1:1) 필터만을 가지는 전지는 유사한 개방 회로 전압(V_{oc}) = 0.91 ± 0.01 V를 가졌지만, FF는 폴라론-엑시톤 쉼프 감소에 기인하여 증가된 FF = 62 ± 1%를 가졌다^{2,3}. 그러나, 도 23(b)에 제시된 바와 같이, λ < 420 nm 및 λ > 550 nm에 대한 EQE 감소 결과에 기인하여 J_{sc} = 12.8 ± 0.3 mA/cm²는 약간 더 작았다. 전반적으로, PCE는 1 sun 조명하에서 7.2 ± 0.2%으로 약간 증가하였다.

[0215] BPhen:C₆₀/BPhen 화합물 완충제를 가지는 OPV 전지는 FF = 66 ± 1%를 가졌으며, 이는 대조군과 비교하여 18% 개선된 값이었다. 또한, V_{oc}는 대조군의 경우, 0.91 ± 0.1 V로부터, BPhen:C₆₀/BPhen 완충제를 가지는 전지의 경우, 0.93 ± 0.1 V로 증가되었다. 그러나, J_{sc}는 13.2 ± 0.4 mA/cm²로 감소되었고, 대조군과 비교하여 5% 감소된 값이었다. 전반적으로, BPhen:C₆₀/BPhen 완충제를 가지는 OPV 전지는 시뮬레이션된 AM 1.5G, 1 sun 조명하에서 PCE = 8.1 ± 0.4%를 보였고, 이는 대조군 전지와 비교하여 14% 증가된 값이었다.

[0216] 도 24에서, 유기 광활성 영역(즉, DBP:C₇₀ 혼합된 층 및 순 C₇₀ 캡핑 층)의 흡수 효율인 η_A를 전달 행렬 방법^{4,5} 및 두 전지 모두에 대한 내부 양자 효율(IQE)을 사용하여 계산하였다. 캡핑 처리된 완충제 전지의 흡수는 앞서 기술된 바와 같이³, BPhen:C₆₀ 혼합된 완충제의 흡수에 기인하여 λ = 350 nm 내지 500 nm에서 감소되었다. λ > 500 nm에서, 혼합된 완충제는 투명하였고, 따라서, 두 전지는 거의 동일한 흡수 스펙트럼을 가졌다.

[0217] 유사하게, IQE는 BPhen:C₆₀/BPhen 완충제를 가지는 전지의 경우, 대조군 전지와 비교하여 λ = 350 nm 내지 550 nm에서 증가하였다. 예를 들어, BPhen:C₆₀/BPhen 완충제를 가지는 전지의 경우 IQE는 λ = 350 nm 내지 λ = 500 nm에서 EQE ~ 90%를 가졌고, λ = 430 nm에서는 ~100%에 달하였으며, 이는 흡수된 모든 광자가 전극에 의해 수집된 전하 캐리어로 변환되었다는 것을 나타내는 것이다.

[0218] 0.4 sun 내지 2.7 sun 범위의 광도의 함수로서 BPhen:C₆₀/BPhen 필터링된 전지 및 대조군에 대한 반응도(*R*) 및 *PCE*를 연구하였다(도 25). 대조군 전지의 반응도는 0.4 sun에서 $R = 14.9 \pm 0.4$ A/W로부터 2.7 sun에서 13.0 ± 0.4 A/W로 강도가 단조적으로 감소된 반면, 필터링된 전지는 상기와 같은 범위의 태양 농도 상에서 변함없이 그대로 유지되었다. 대조군 전지는 또한 반응도의 단조 감소에 기인하여 도 25에 제시된 바와 같이 광도가 증가함에 따라 *PCE*의 롤 오프를 보였다. BPhen:C₆₀/BPhen 완충제를 가지는 전지의 *PCE*는 1 sun에서 최대로 약간 증가하였고, 이어서, 아마도 고광도에서의 이분자 재조합 증진에 의해 유발된 것으로 보이는 *FF*의 감소에 기인하여 더 높은 광도에서 롤 오프하기 시작하였다.

[0219] 또한, BPhen:C₆₀/BPhen 완충제를 가지는 DBP:C₇₀ PM-HJ 전지에서 혼합된 완충제 층의 두께를 가변시켰다. 1 sun 조명 하의 *J-V* 특징 및 EQE 스펙트럼은 도 26에 제시되어 있고, 디바이스 성능은 하기 표 8에 요약되어 있다.

표 8

두께가 상이한 혼합된 완충제 층을 가지는 OPV 전지의 디바이스 성능

완충제	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>FF</i>	<i>PCE</i> (%)	스펙트럼	<i>R_s</i> (Ω·cm ²)
					1 sun, AM1.5G 불일치 계수	
0 nm	0.91 ± 0.01	13.9 ± 0.4	0.56 ± 0.01	7.1 ± 0.2	0.99	0.85 ± 0.02
5 nm	0.92 ± 0.01	12.7 ± 0.3	0.62 ± 0.01	7.2 ± 0.2	0.99	1.24 ± 0.06
10 nm	0.93 ± 0.01	13.2 ± 0.4	0.66 ± 0.01	8.1 ± 0.4	1.00	1.51 ± 0.06
15 nm	0.93 ± 0.01	12.3 ± 0.3	0.60 ± 0.01	6.8 ± 0.3	1.00	2.49 ± 0.09
20 nm	0.93 ± 0.01	12.0 ± 0.3	0.58 ± 0.01	6.4 ± 0.2	1.00	2.65 ± 0.09

[0220]

[0221] 혼합된 완충제의 두께가 증가함에 따라 *J_{sc}*는 단조적으로 감소하였다. 도 26(b)에 제시된 바와 같이, 혼합된 층 두께가 증가함에 따라 EQE는 가시 스펙트럼 간에 걸쳐 감소하였다. *V_{oc}*는 혼합된 완충제 층을 포함하지 않는 전지의 경우, 0.91 ± 0.01 V에서부터 10 nm 두께의 혼합된 완충제를 가지는 전지의 경우, 0.93 ± 0.01 V로 약간 증가하였고, 더 두꺼운 혼합된 완충제 층의 경우에는 안전하게 그대로 유지되었다. 표 8에 제시된 바와 같이, 직렬 저항의 증가로 인해, *FF*는 대조군 전지의 경우, 0.56 ± 0.01로부터 10 nm 두께의 혼합된 완충제의 경우, 0.66 ± 0.01 V로 증가하였고, 이어서, 더 두꺼운 혼합된 완충제의 경우에는 롤 오프하였다.

[0222] 한편, C₆₀ 및 BPhen 분자의 무작위 분포로서 모델링된 혼합된 층과 함께, 입방 격자에서의 최근접 이웃 호핑 수송의 3D 몬테 카를로 시뮬레이션을 사용하여 혼합된 완충제 층을 통과하는 전하 수송을 모델링하였다. 전하 사이의 쿨롱 상호 작용은 무시하였고, 격자 부위는 인가된 전기장에 의해 부과된 에너지 차 이외에, 등에너지인 것으로 가정하였다. 부위 사이의 상대적인 호핑 확률은 밀러-에이브러햄스(Miller-Abrahams) 식에 따라 계산하였다. 모델의 각 시간 단계 동안, 전하는 호핑을 위해 상대적인 호핑 확률에 의해 가중화된, 무작위 최근접 이웃을 선택하였다. 선택 부위가 BPhen 분자를 함유한 경우, 전하는 대신 상기 단계 동안 정지 상태 그대로 유지하였다. 혼합된 층 및 순 층에서의 전하 거동은 다른 경우에는 동일하였다.

[0223] 부위의 100x100 시뮬레이션된 격자의 한쪽 측 상에 전하를 주입하고, 전기장하에서 전하가 반대쪽으로부터 탈출하는 데 소요되는 시간을 측정함으로써 상이한 두께에 대한 추출 시간 중앙값을 계산하였다. 도 27은 혼합된 층 두께의 함수로서 추출 시간 중앙값 대 전기장을 보여주는 것이다. 혼합된 층의 주어진 두께에 대하여, 전기장은 혼합된 층에서 전하 수송을 가속화시켰고, 이로써, 전기장이 증가함에 따라 추출 시간 중앙값은 단축되었다. 혼합된 완충제 두께가 증가함에 따라, 전하가 혼합된 층을 통과하는 데 더 장시간이 소요되었다. 따라서, 추출 시간 중앙값은 혼합된 층 두께가 증가할수록 더 장기화되었다.

[0224] 모델의 예측 결과를 테스트하기 위해, 표 8에 제시된 바와 같은, 암실에서의 *J-V* 특징을 피팅함으로써 수득된 직렬 저항을, 혼합된 층 두께가 상이한 PM-HJ 전지에 대한 모델링으로부터 얻은 값과 비교하였다. 두께가 상이

한 혼합된 층의 이동도를 추출 시간의 전기장 의존도로부터 계산하였고, 시뮬레이션된 층의 유효 이동도는 모두 $4.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 것으로 나타났고, 여기서, 1/전기장 의존도=추출 시간이었다. 이로써, 도 27의 삽도에 제시된 바와 같이, 층의 저항은 두께에 대하여 선형 방식으로 의존하여야 한다는 것으로 예측되었다. 1:1 혼합된 완충층의 예측 이동도는 유기물의 경우, 상대적으로 높은 순수한 C₆₀보다 단지 10배 더 작았고, 이를 통해 상기 층이 어떻게 순 층으로 전하를 효율적으로 추출할 수 있는지 설명되었다. 이전 시뮬레이션에서 제시된 바와 같이, 상기 층은 엑시톤을 차단시키는 데 있어 효율적이었으며, 이로써 엑시톤 및 폴라론을 공간적으로 분리시켜 쉐딩을 억제시켰다.

[0225] 실시예 20

[0226] 도 28에 제시된 바와 같은 디바이스를 예시된 바와 같이 제작하였다. 전체 구조는 유리 기판/ITO (100 nm)/MoO₃(100 nm)/완충제 1/DBP(20 nm)/C₆₀(40 nm)/완충제 2/Ag(100 nm)이었고, 여기서, 완충제 1 및 완충제 2 및 상응하는 측정된 효율 파라미터는 하기 표 9에 제시되어 있다. 도 28(a)는 1 sun 시뮬레이션된 AM 1.5G 조명 하에서의 조명에 대한 J-V를 보여주는 것이고, 여기서, 삽도는 NPD를 보여주는 것이며, (b)는 DBP 및 C₆₀ 및 다양한 완충제로 구성된 활성층을 가지는 OPV 전지에 대한 외부 양자 효율을 보여주는 것이다.

표 9

DBP:C₆₀ 활성층 및 다양한 완충제를 가지는 OPV 전지에 대한 효율 파라미터 측정치

디바이스 (완충제 1/완충제 2)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Ref	-5.5	0.92	0.64	3.22
NPD(10nm)/BCP(10nm)	-7.9	0.91	0.54	3.87
NPD(10nm)/BCP:C ₆₀ (10nm, 1:1)	-7.5	0.91	0.53	3.64
NPD:DBP(10nm, 1:1)/BCP(10nm)	-6.1	0.93	0.57	3.21
NPD:DBP(10nm, 1:1)/BCP:C ₆₀ (10nm, 1:1)	-6.6	0.93	0.57	3.53

[0227]

[0228] 각 필터에 대한 두께, 조성, 및 효율 파라미터 측정치는 표 9에 제시되어 있다. 참조와 비교하였을 때, 필터로서 NPD의 순 층을 포함한 경우, FF의 하락과 함께 J_{sc}는 유의적으로 증가하였다. NPD와 함께 DBP의 1:1 블렌드로 구성된 필터를 사용한 것은 참조 디바이스와 비교하였을 때, 여전히 J_{sc}도 개선시키면서, NPD만을 단독으로 사용한 것과 비교하였을 때 FF를 개선시키는 역할을 하였다. 캐소드에서 전자 필터와 함께, NDP:DBP 정공 필터는 PCE를 10% 증가시켰다.

[0229] 실시예 21

[0230] 도 30에 나타낸 디바이스를 예시적으로 제작하였다. 전체 구조는 유리 기판/ITO/MoO₃ (10nm)/DBP:C₇₀(1:8)(54 nm)/C₇₀ (9 nm)/완충제/Al(100 nm)이었다. 디바이스를 상업적으로 구입한 사전-패턴화된 ITO 기판 상에서 성장시켰다. 기판을 용매 및 UV-오존 시스템을 사용하여 세정하였다. 유기층, 금속 산화물, 및 캐소드를 0.1 nm/초의 속도로 열 증착기에서 증착시켰다. 디바이스 주변에 에폭시층을 배치하고 상면 상의 유리 슬라이드를 압착시켜 디바이스를 밀봉시켰다. 에폭시를 UV 경화시켰다.

[0231] 하나의 디바이스에서, 완충제 층은 BPhen:C₆₀ (1:1)(10 nm)와 BPhen 캡 층(5 nm)의 혼합된 층이었다. 다른 디바이스에서, 완충제 층은 TPBI:C₇₀ (1:1) (10 nm)와 TPBi 캡 층(3 nm)과의 혼합된 층이었다. 하기 표 10에 열거된 것 및 상기 논의된 것과 같은 다른 넓은 에너지 갭 물질이 사용될 수 있음을 주지한다.

[0232] 증가된 온도에서 수명을 시험하기 위해서, 디바이스를 인쇄 회로 기판으로부터 제조된 캐리어 기판 상에 배치하

였다. 접점을 납땀하였다. 전체 디바이스 면적에 열을 분포시키기 위한 저항 히터를 갖는 디바이스에 구리 플레이트를 부착시켰다. 열전대를 사용하여 온도를 측정하였다. 디바이스를 크세논 아크-램프를 사용하여 1000W/m²로 비추었고, Matlab 프로그램으로 조절되는 전류-전압 공급원 미터기를 사용하여 매30분마다 측정하였다.

[0233] **도 31a-c**는 다양한 온도에서의 BPhen을 이용한 디바이스에 대한 정규화된 성능 값을 나타내며, **도 32a-d**는 다양한 온도에서의 TPBi를 이용한 디바이스에 대한 정규화된 성능 값을 나타낸다. **도 31a-c** 및 **32a-d**에 나타난 바와 같이, 이들 각각의 T_g로 나타나는 바와 같은 TPBi에 대해 비교되는 BPhen의 형태적 불안정성으로 인해, BPhen를 사용하는 디바이스의 성능은 특히 온도가 증가함에 따라 TPBi를 사용하여 디바이스보다 시간에 걸쳐 상당히 빠르게 저하되었다.

표 10

물질	HOMO	LUMO	T _g
Alq3	-5.8	-3.2	≈ 165° C
BAIq	-5.9	-2.9	≈ 92° C
TPBi	-6.3	-2.8	≈ 122° C
3TPYMB	6.7	-3.3	≈ 106° C
BP4mPy	6.6	-2.6	≈ 107° C

[0234]

[0235] 실시예 22

[0236] **도 33**에서 나타난 디바이스를 실시예 21에 기재된 동일한 기술을 사용하여 예시적으로 제작하였다. 전체 구조는 나타난 바와 같이 다양한 완충층 층을 갖는 유리 기판/ITO/MoO₃(10nm)/C₇₀:DBP(8:1)(54 nm)/C₇₀(9 nm)/완충층(15 nm)/Al(100 nm)이었고, 완충층 층은 넓은 에너지 갭 물질 및 전자 전도성 물질의 혼합된 층을 갖고, 넓은 에너지 갭 물질의 캡 층을 포함한다. 상기 논의된 것과 같은 다른 넓은 에너지 갭 물질이 사용될 수 있음을 지지한다. **도 33**은 BPhen보다 더 높은 T_g를 갖는 상이한 넓은 에너지 갭 물질, 즉, BAIq, 3TPYMB, 및 TPBi를 각각 사용하는 3개의 디바이스와 비교하여 완충층층에서 BPhen를 사용하는 디바이스의 55°C에서의 상대적인 정규화된 전력 변환 효율을 나타낸다.

[0237] **도 33**에 나타난 바와 같이, 디바이스 성능은 BPhen보다 높은 T_g를 갖는 넓은 에너지 갭 물질을 갖는 혼합된 완충층층을 포함하는 디바이스에 대해 시간에 걸쳐 상당히 더 감소되었다. 다른 넓은 에너지 갭 물질 - Alq₃ 및 BP4mPy -의 분자 구조와 함께 이러한 물질의 분자 구조는 **도 34-38**에 나타나 있다.

[0238] **도 39-41**은 C₇₀ 및 각각 TPBi, 3TPYMB, 및 BAIq 중 하나를 포함하는 혼합된 완충층을 갖는 디바이스에 대해 55°C에서의 시간에 걸친 정규화된 반응도, 필 팩터, V_{oc}, 및 PCE를 나타낸다. 나타난 바와 같이, TPBi, 3TPYMB, 및 BAIq 중 하나를 포함하는 디바이스의 정규화된 성능 값(예를 들면, PCE, V_{oc}, FF, 및 R에 기초함)은 BPhen을 포함하는 디바이스의 성능(**도 31a-c** 및 **도 33**에 나타난 BPhen 디바이스의 성능)과 비교하여 시간에 걸쳐 상당히 높게 유지되었다.

[0239] 실시예 23

[0240] **도 42**에 나타난 디바이스를 실시예 21에 기재된 동일한 기술을 사용하여 예시적으로 제작하였다. 전체 구조는 유리 기판/ITO(160 nm)/MoO₃(10nm)/C₇₀:DBP(8:1)(54 nm)/C₇₀(9 nm)/3TPYMB:C₆₀(1:1)(10 nm)/Al(100 nm)이었다. 3TPYMB:C₆₀의 10 nm 층은 넓은 에너지 갭 물질 3TPYMB (3TPYMB의 T_g ≈ 106°C)을 포함하는 완충층 층이었다. 증가된 온도에서의 디바이스의 수명을 실시예 21에 기재된 것과 동일한 기술을 사용하여 시험하였다. **도 43-46**은 각

각 55℃, 70℃, 85℃, 및 100℃에서의 도 42의 디바이스에 대한 시간에 걸친 정규화된 반응도, 필 팩터, V_{oc} , 및 PCE를 나타낸다.

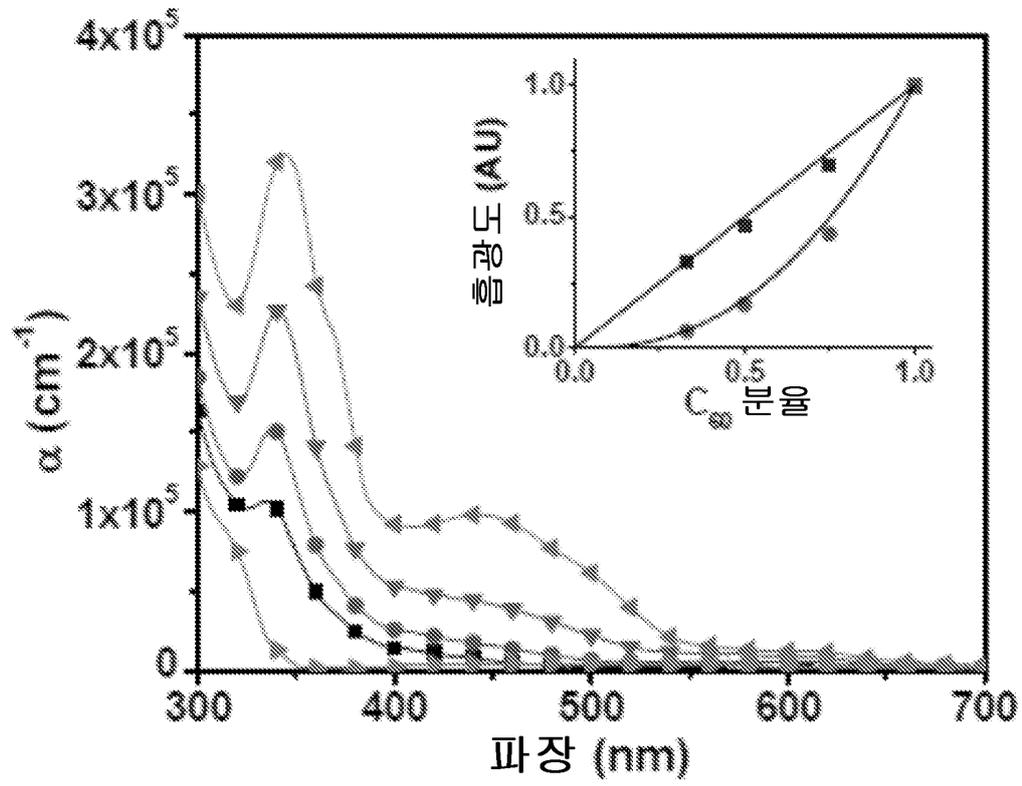
도면

도면1

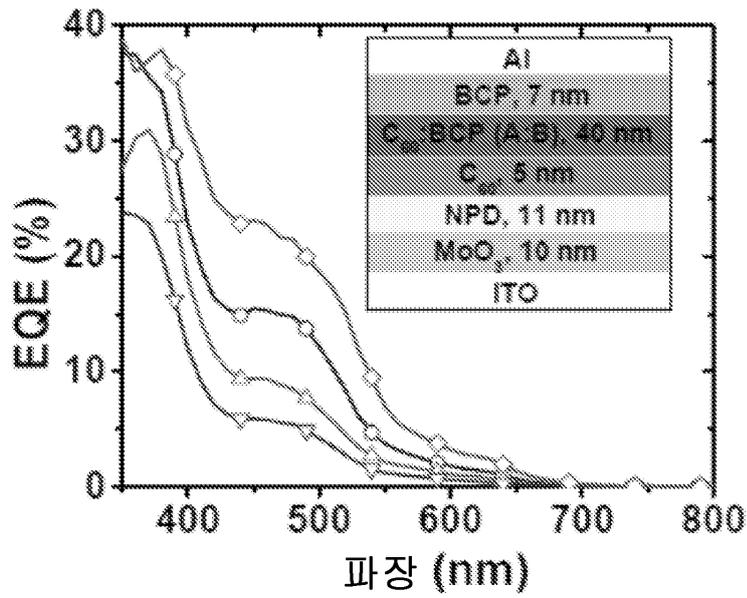
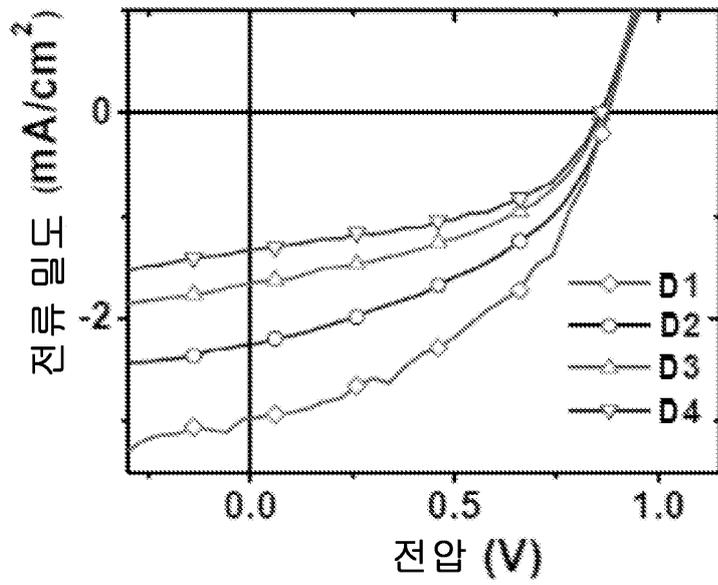
(a) 디바이스 A	140	전극
	130	공여체/수용체
	120	공여체/수용체
	115	엑시톤-차단 전자/ 정공 필터
	110	전극

(b) 디바이스 B	140	전극
	135	엑시톤-차단 전자/ 정공 필터
	130	공여체/수용체
	120	공여체/수용체
	115	엑시톤-차단 전자/ 정공 필터
110	전극	

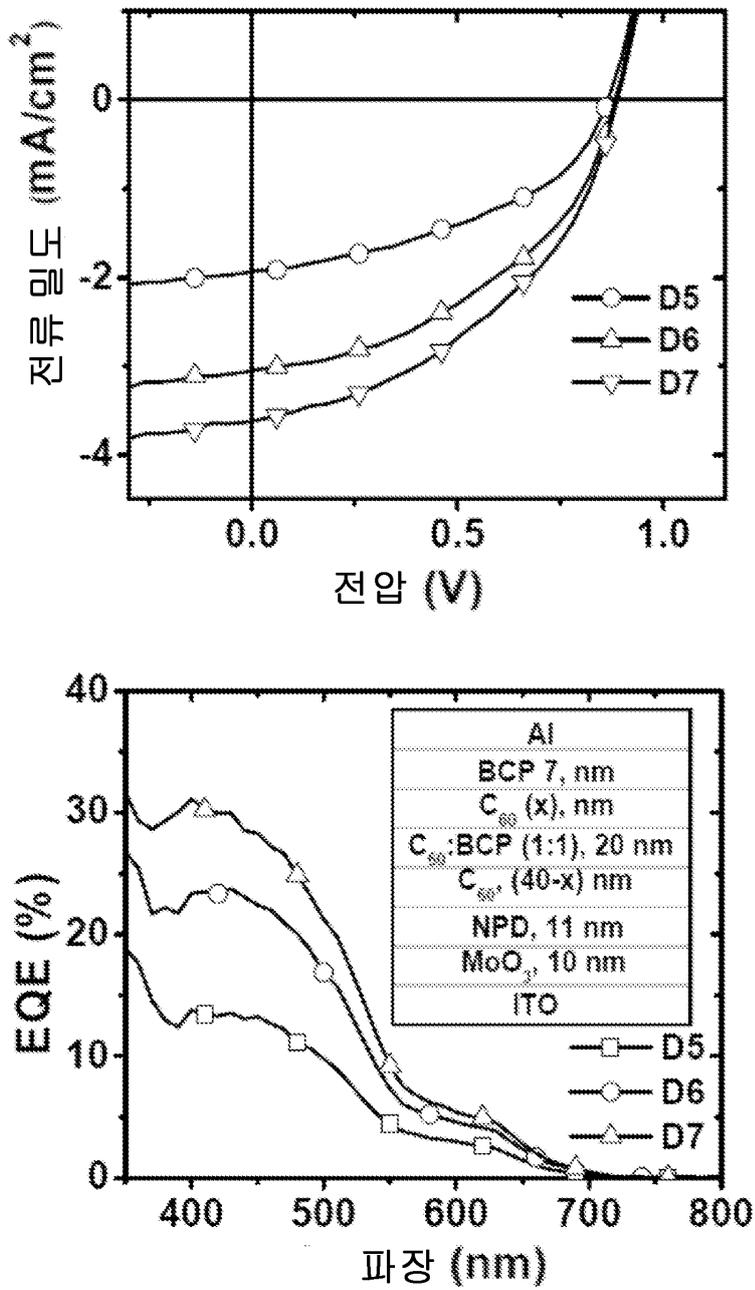
도면2



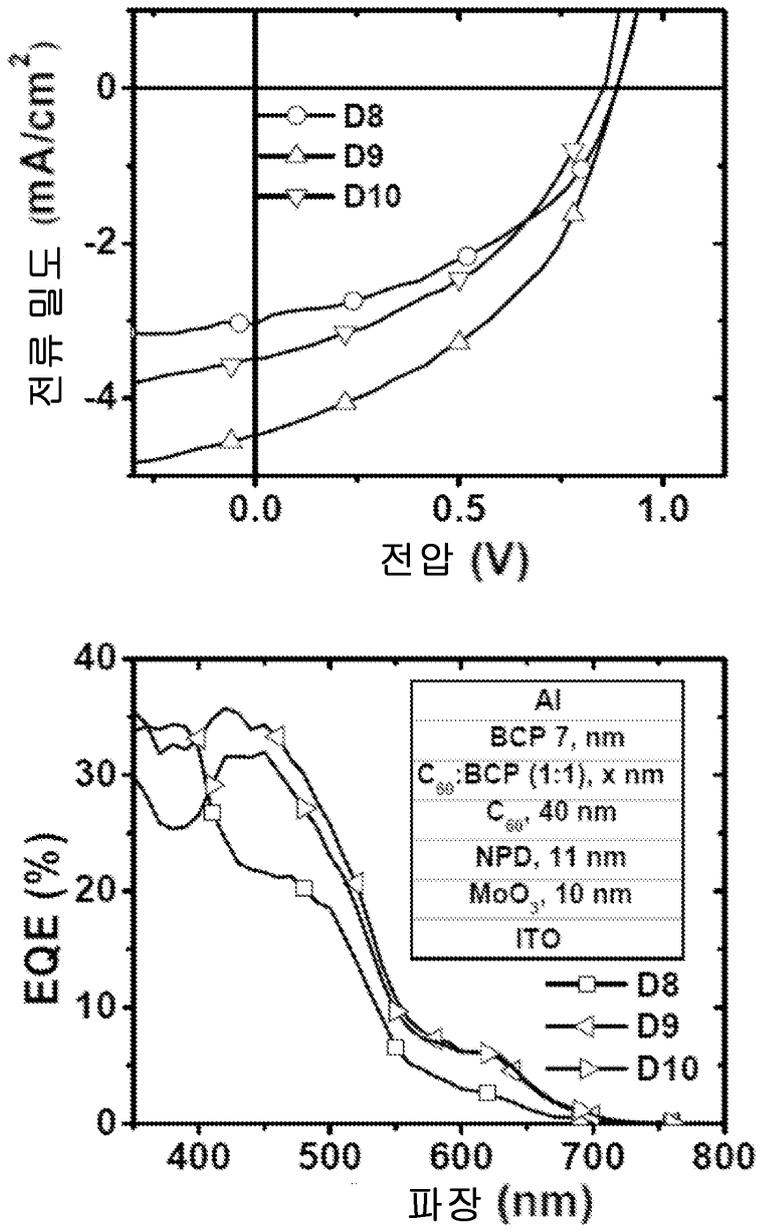
도면3



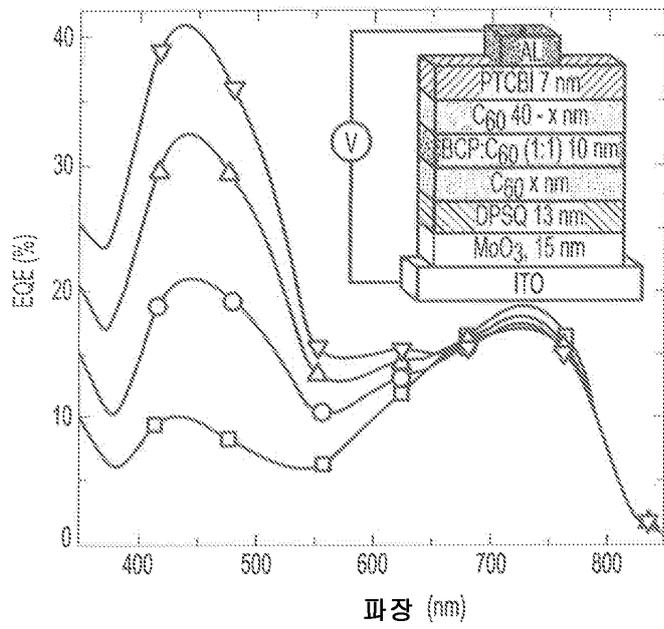
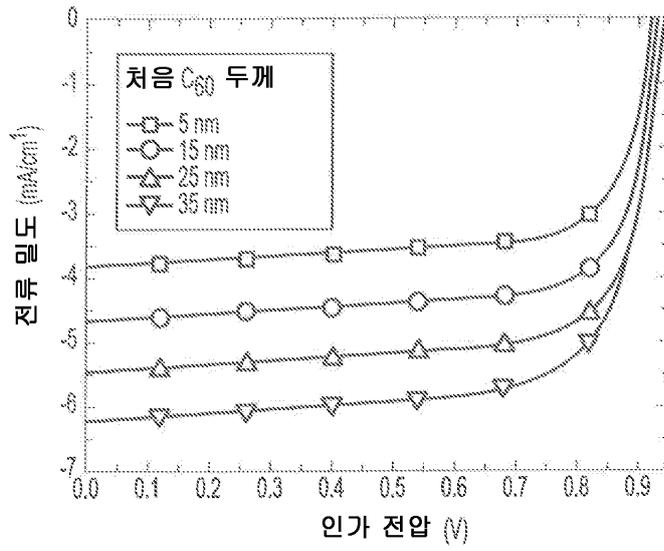
도면4



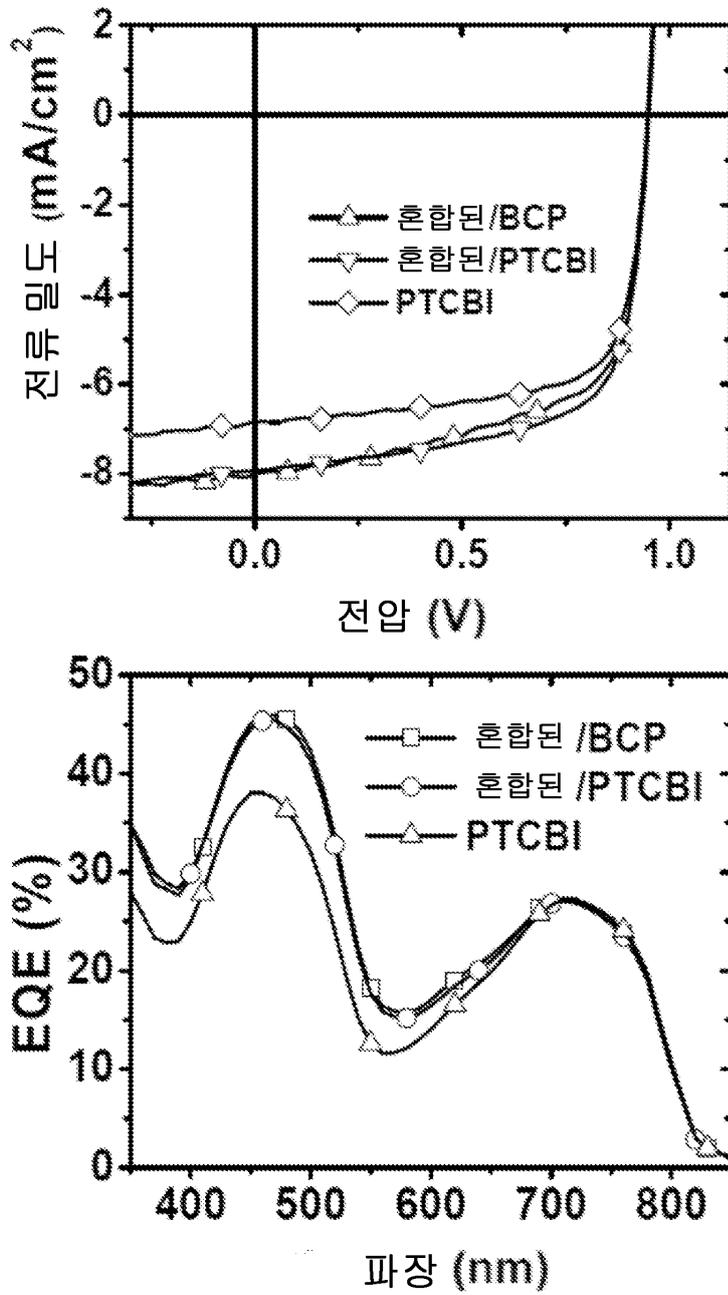
도면5



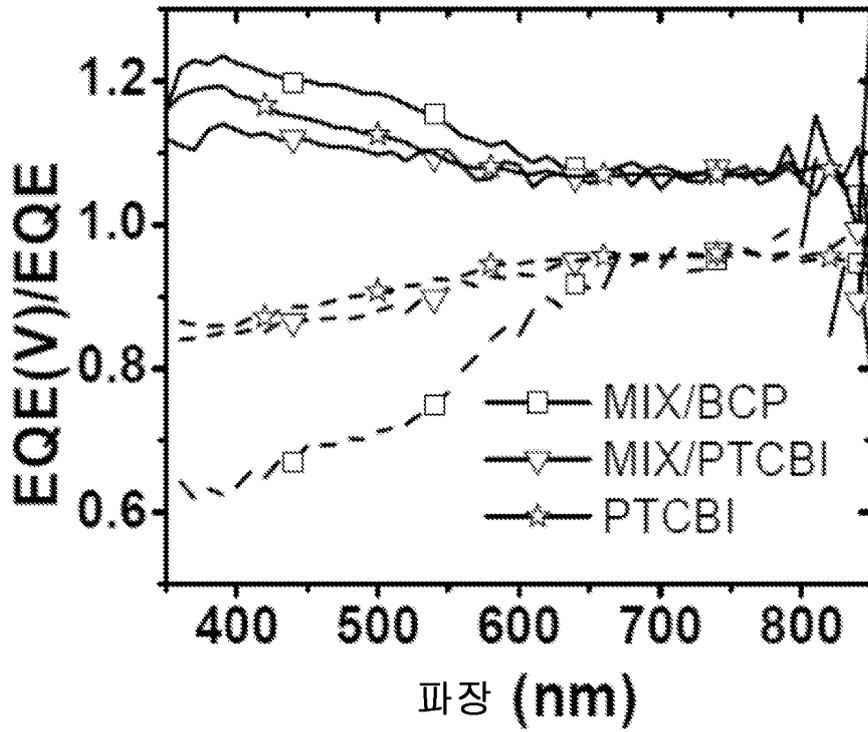
도면6



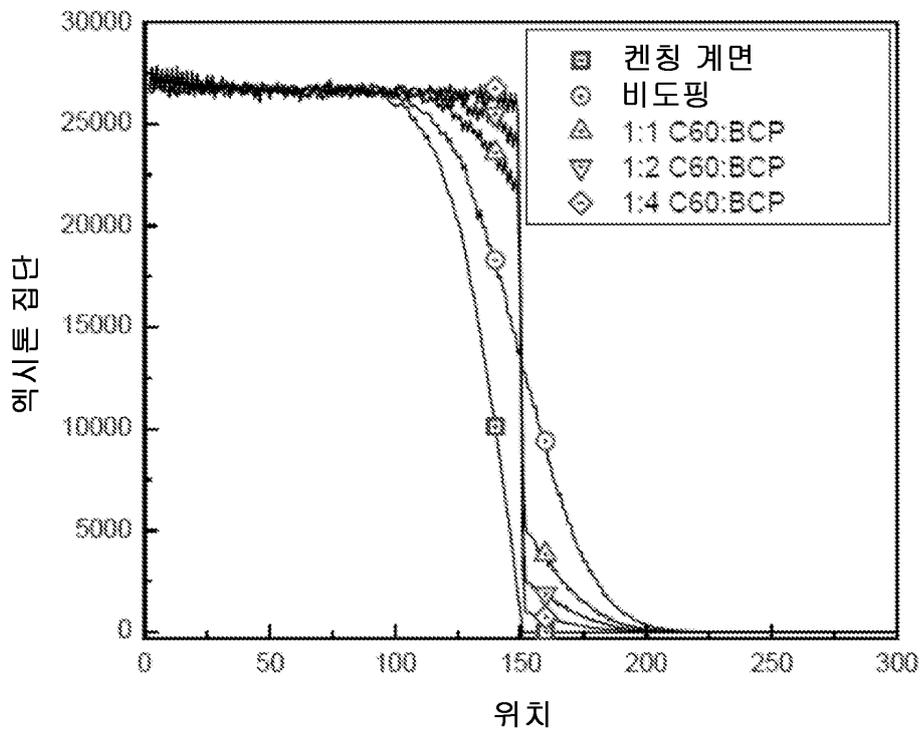
도면7



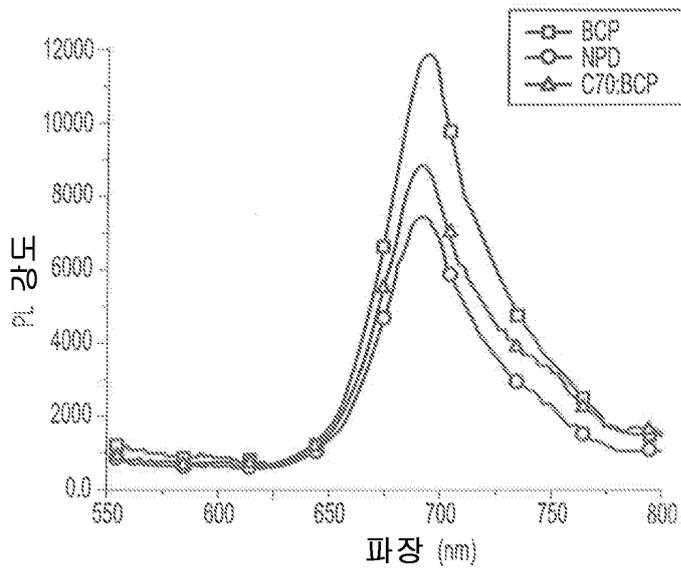
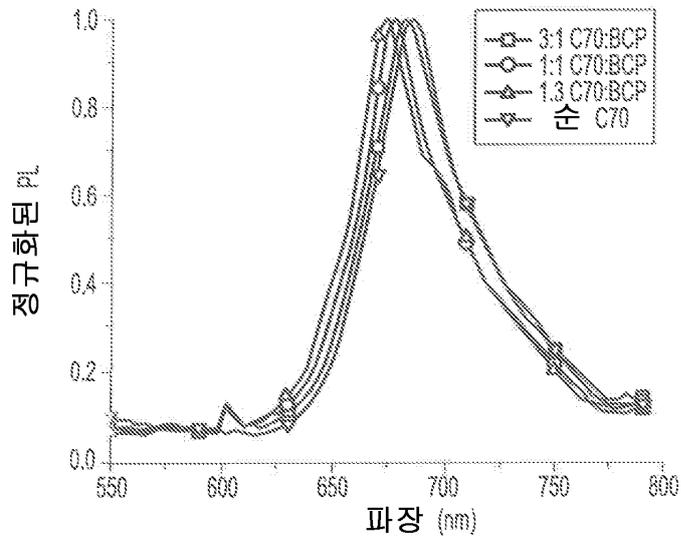
도면8



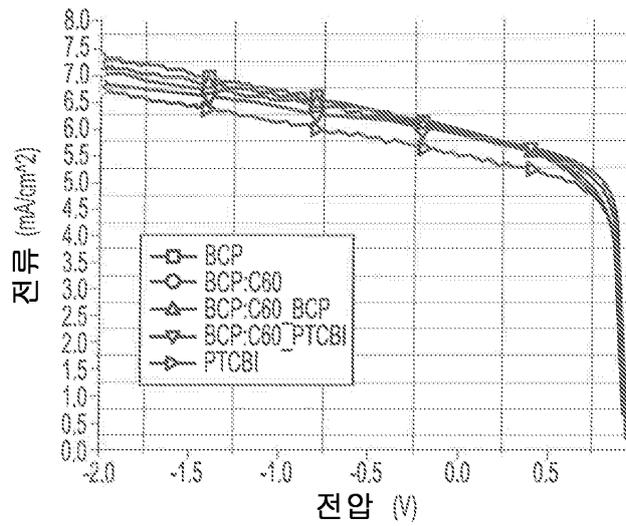
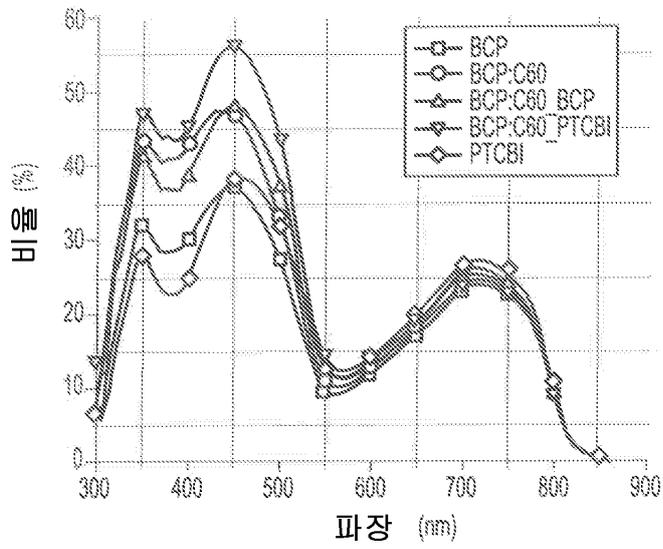
도면9



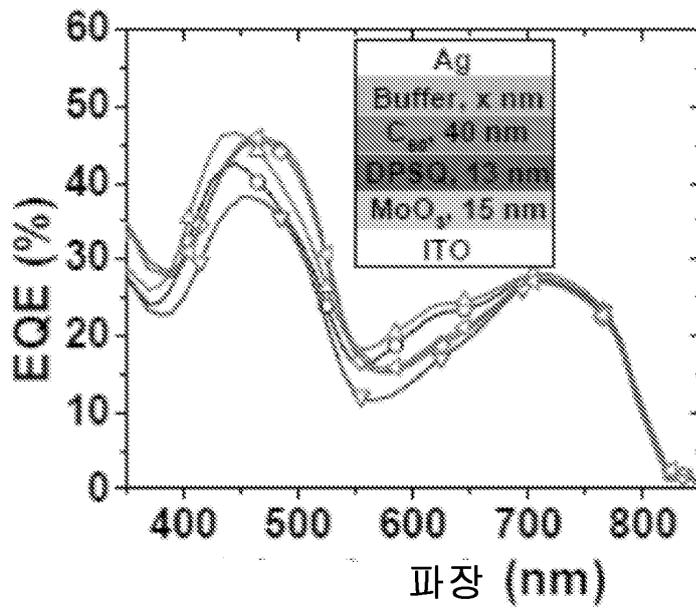
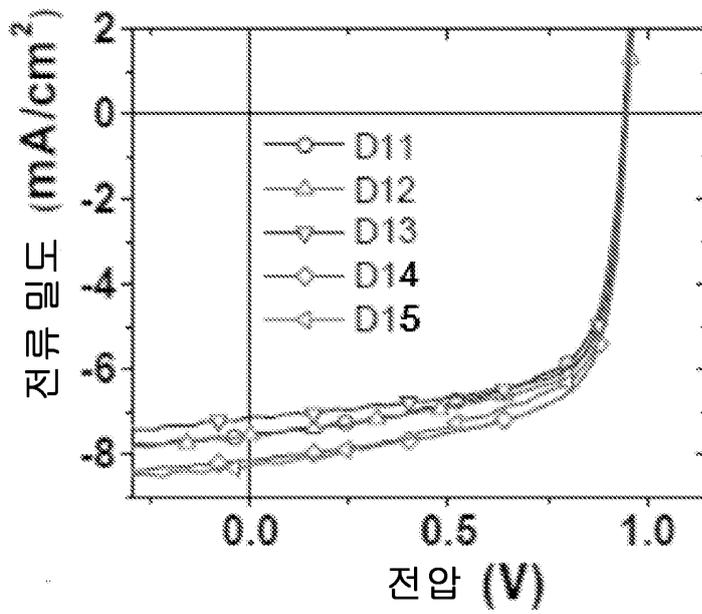
도면10



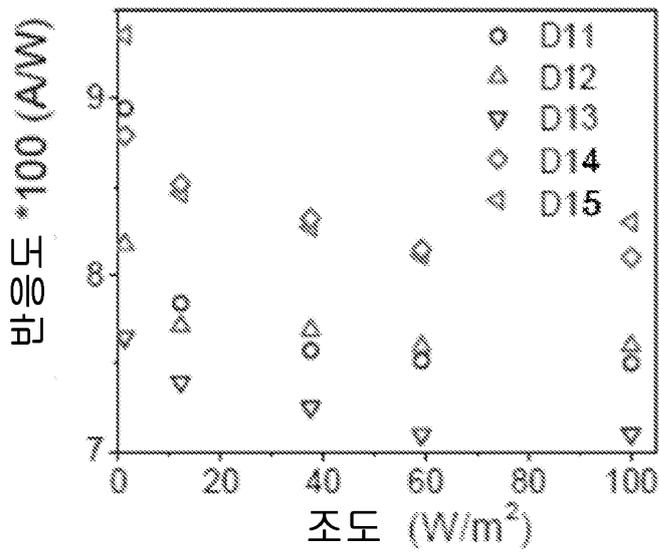
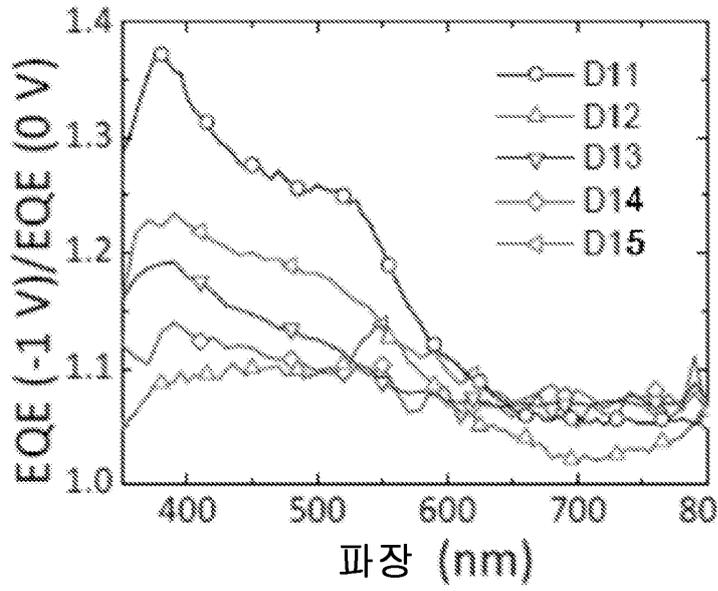
도면11



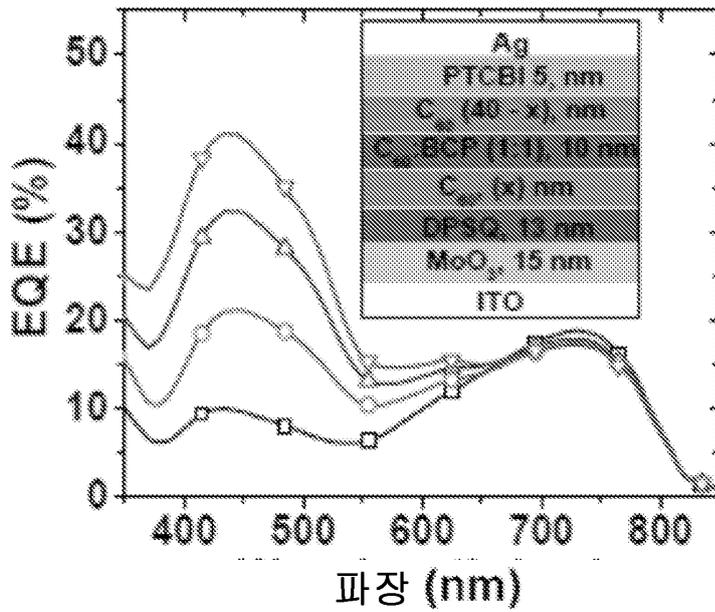
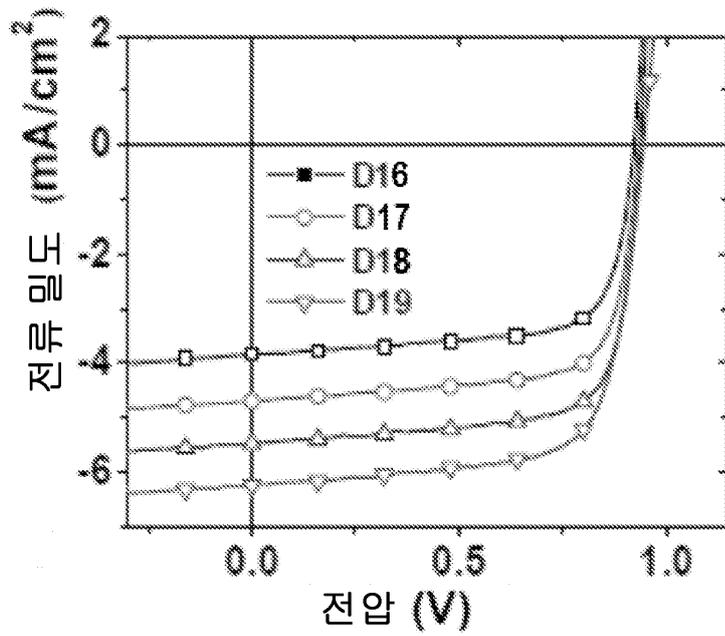
도면12



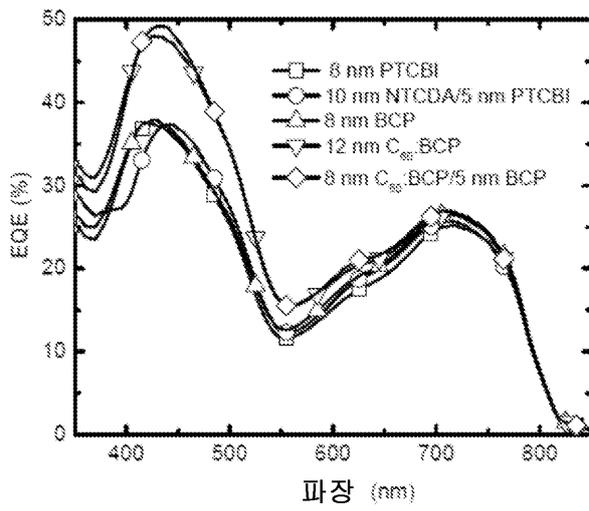
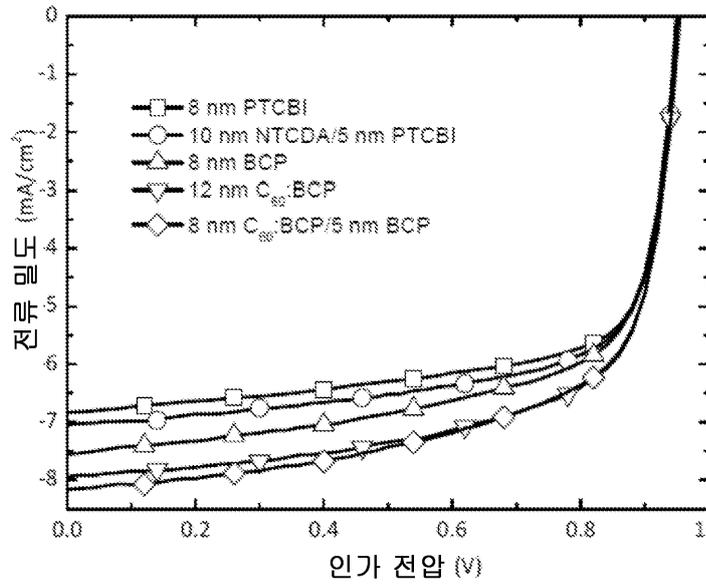
도면13



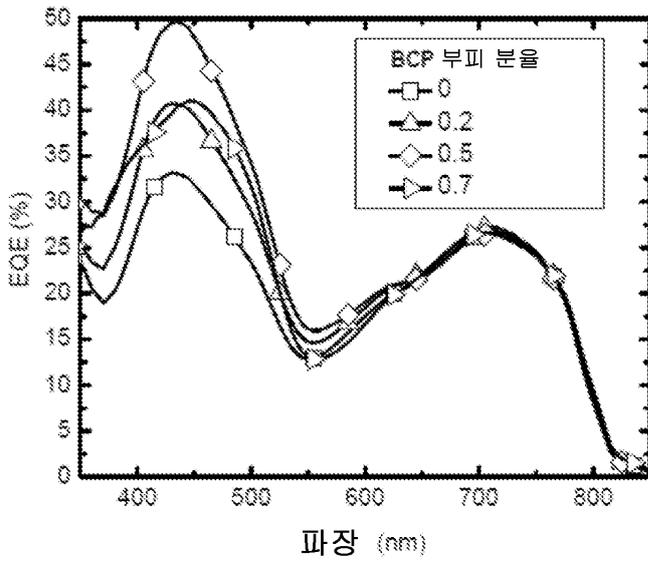
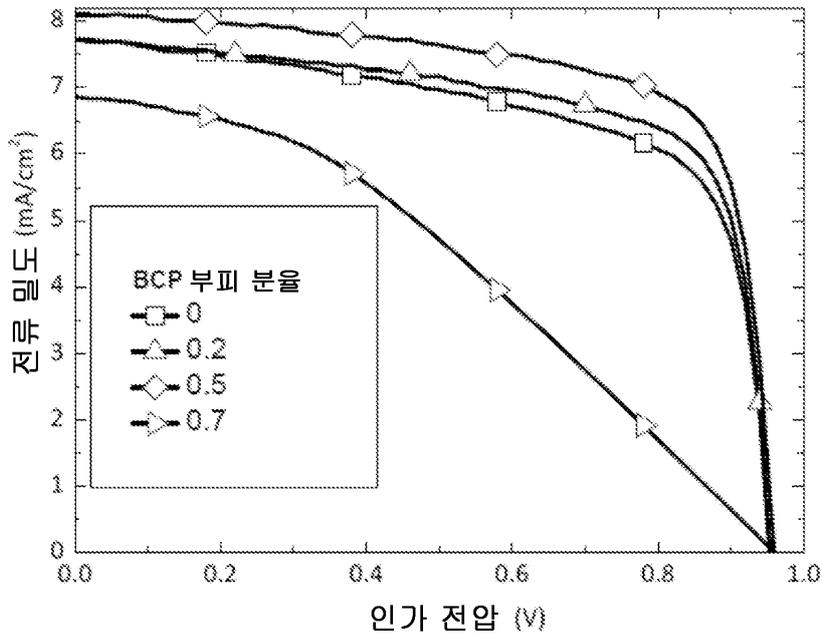
도면14



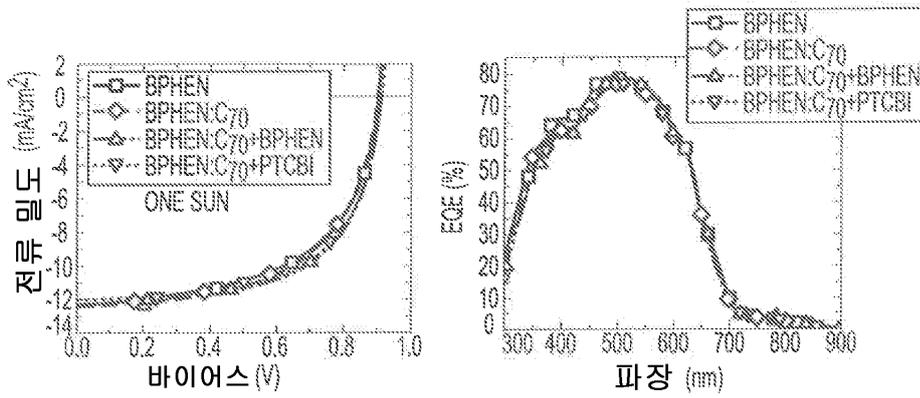
도면15



도면16

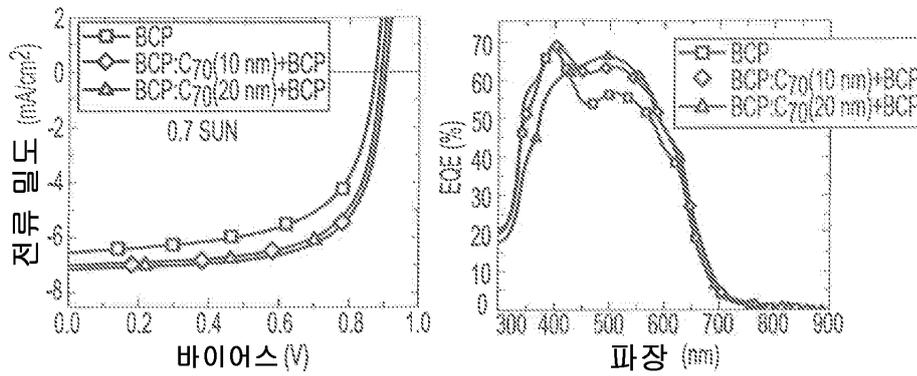


도면17



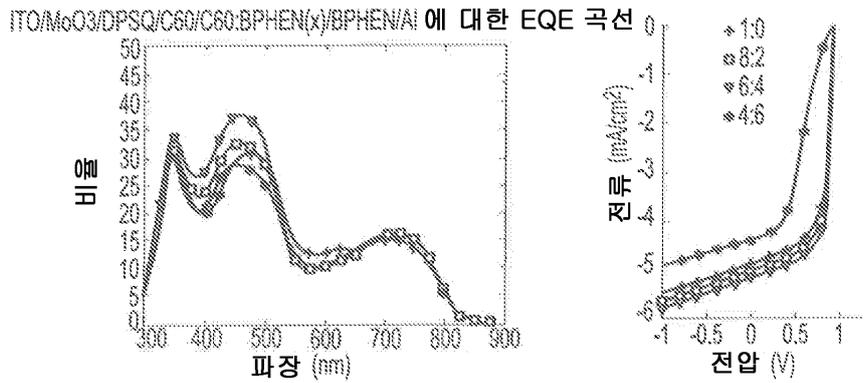
디바이스:	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF (%)	PCE* (%)
BPHEN (5nm)	12.6	0.90	56	6.4
BPHEN:C70 (1:1, 10 nm)	12.4	0.90	57	6.3
BPHEN: C70 (1:1, 10 nm) +BPHEN (5 nm)	12.2	0.90	61	6.7
BPHEN: C70 (1:1, 10 nm) +PTCBI (5 nm)	12.2	0.90	60	6.6

도면18



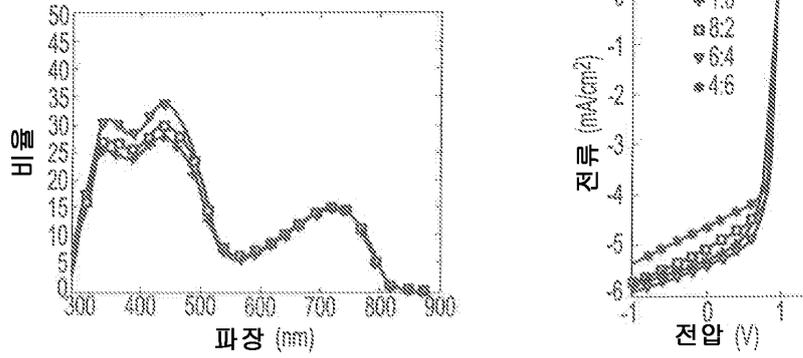
디바이스	반응도 (10 ⁻² A/W)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE* (%)
BCP (7nm)	9.1	0.87	61	4.9
BCP:C70 (1:1, 10 nm) +BCP (7nm)	9.9	0.88	68	6.0
BCP:C70 (1:1, 20 nm) +BCP (7 nm)	9.9	0.89	67	6.0

도면19a



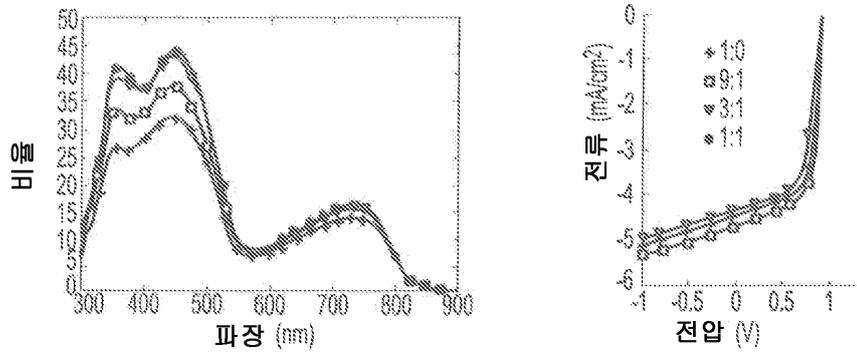
도면19b

ITO/MoO₃/DPSQ/C60/C60:CBP(X)/SPHEN/AI 에 대한 EQE 곡선

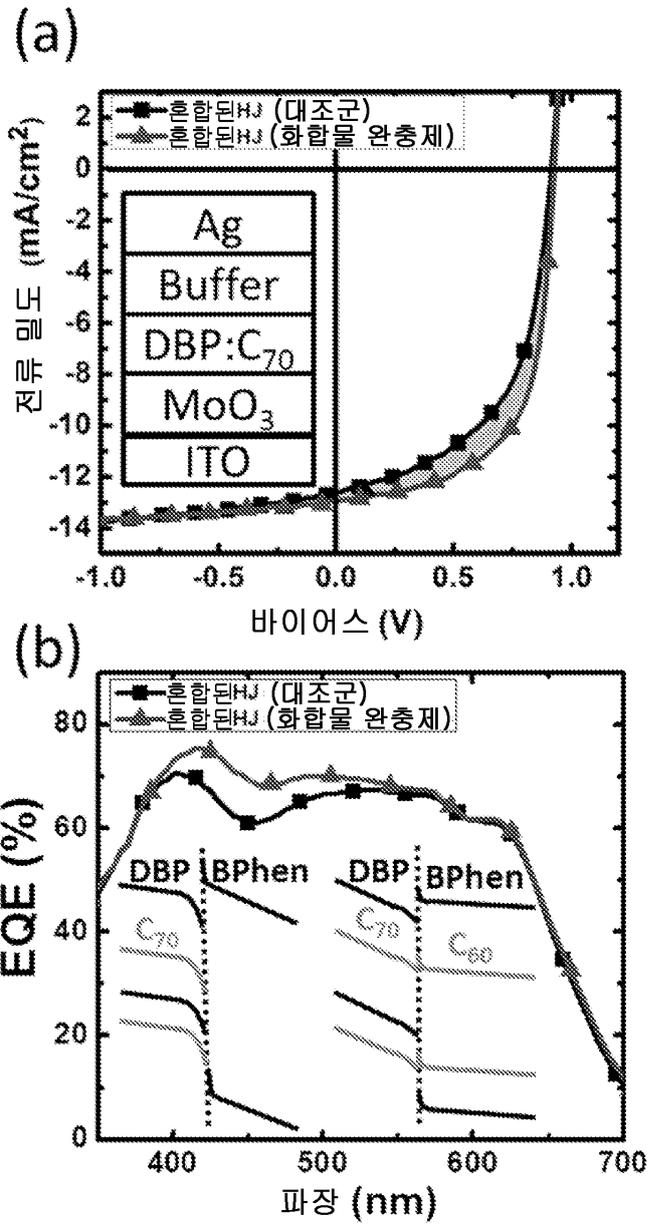


도면19c

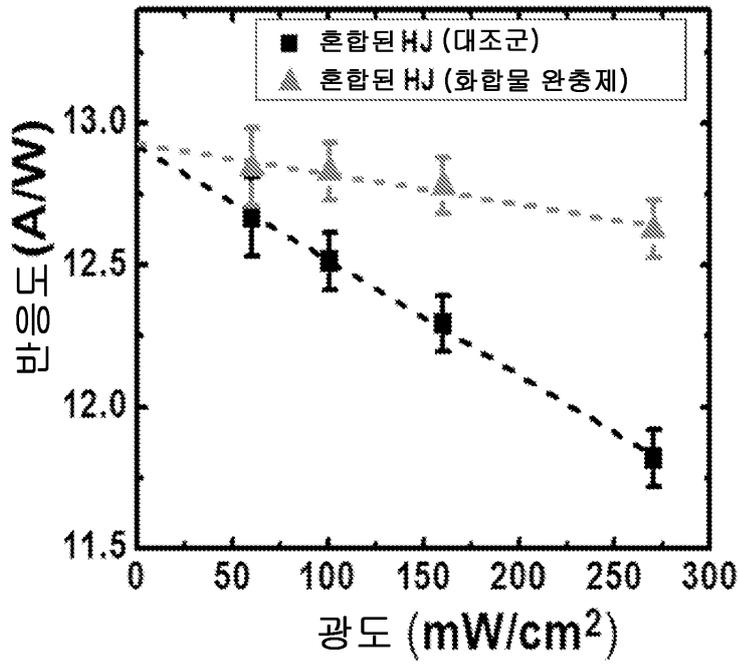
ITO/MoO₃/DPSQ/C60/C60:UGHZ(X)/SPHEN/AI 에 대한 EQE 곡선



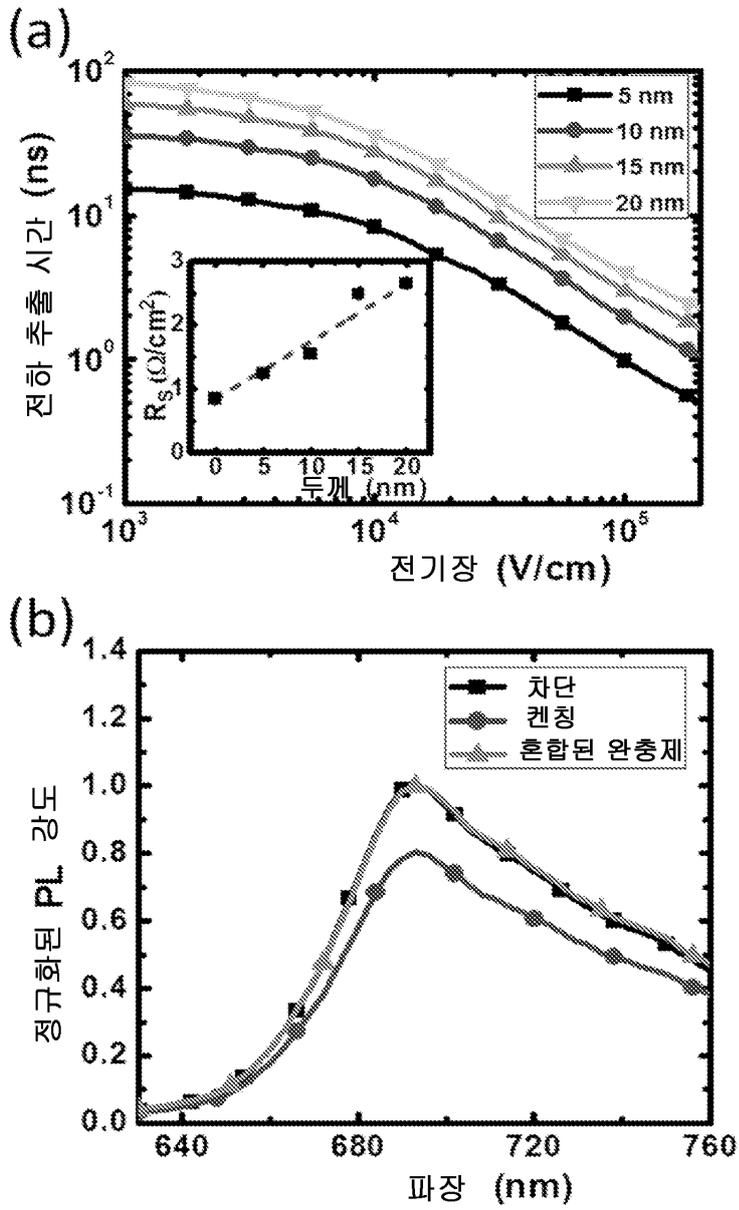
도면20



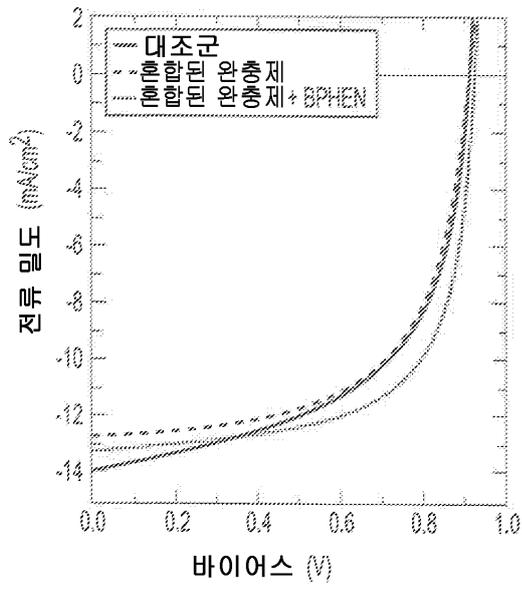
도면21



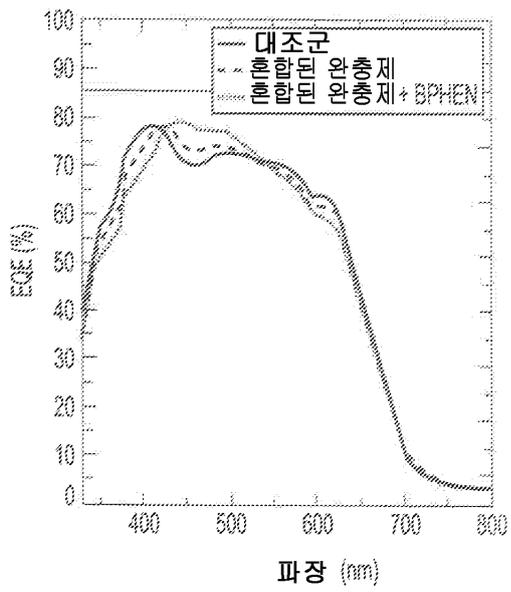
도면22



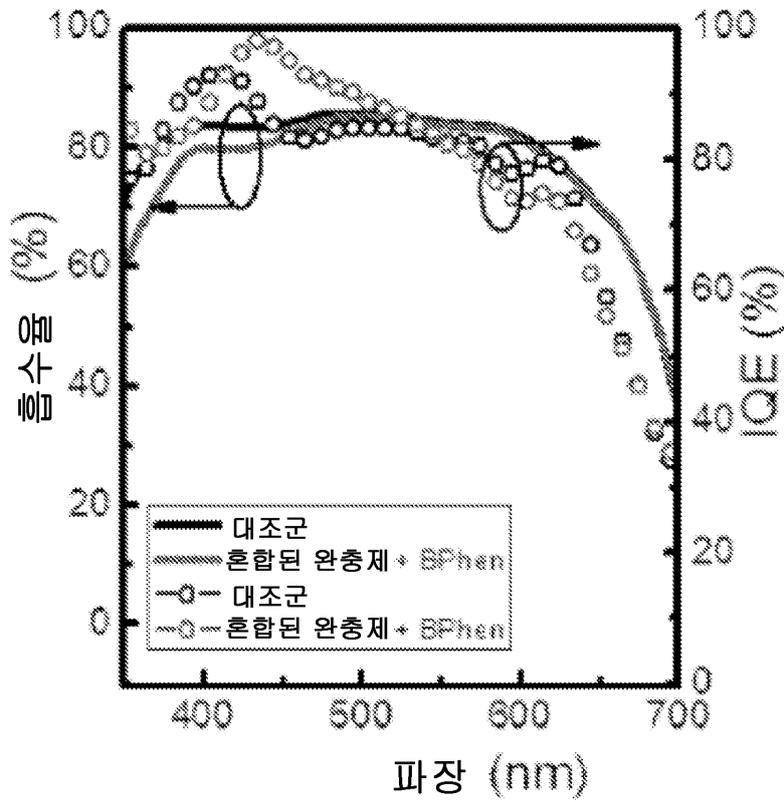
도면23a



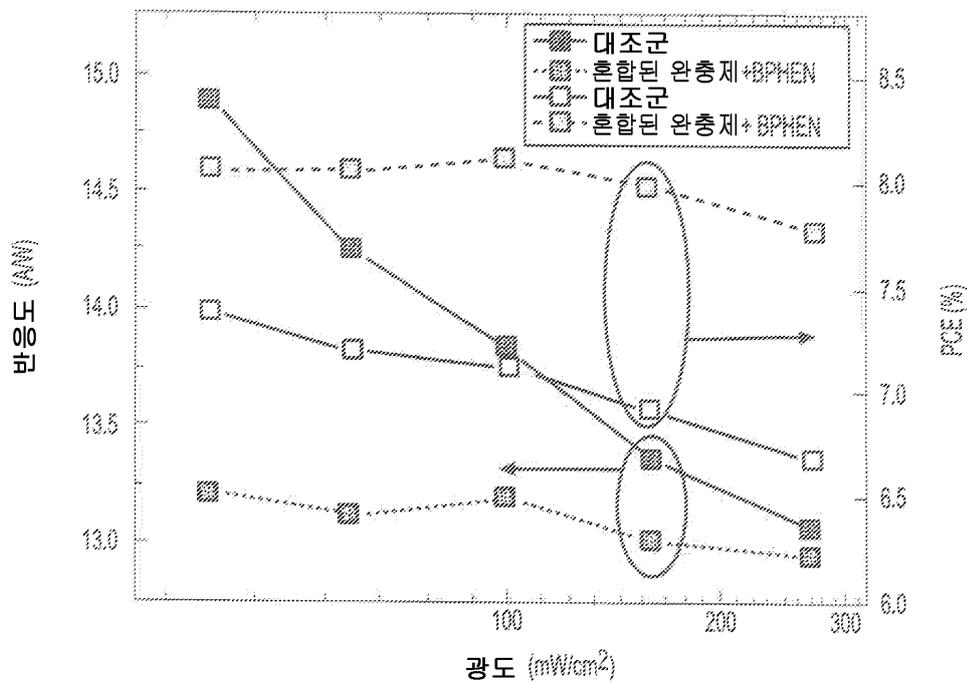
도면23b



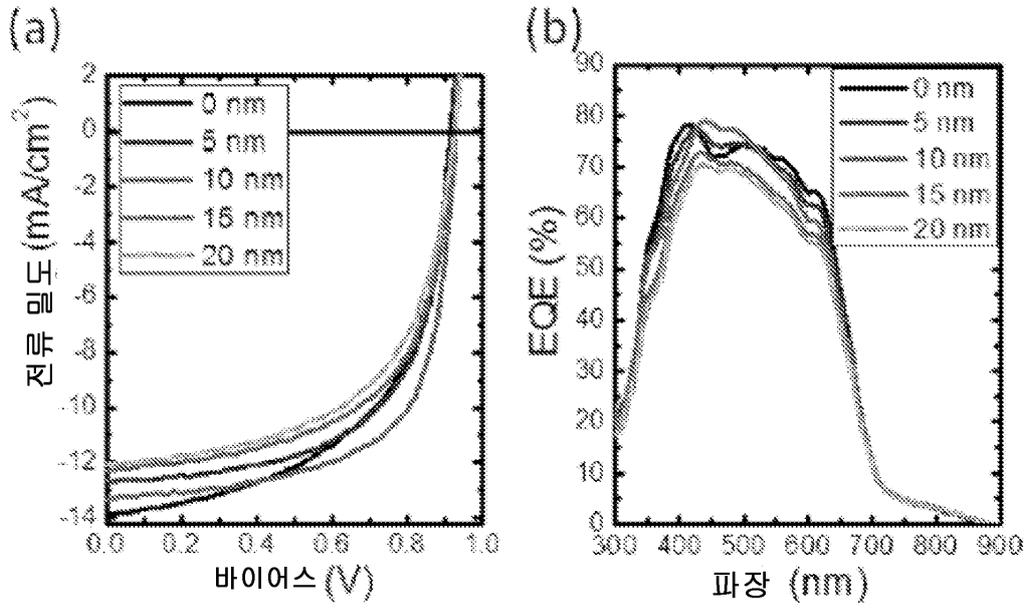
도면24



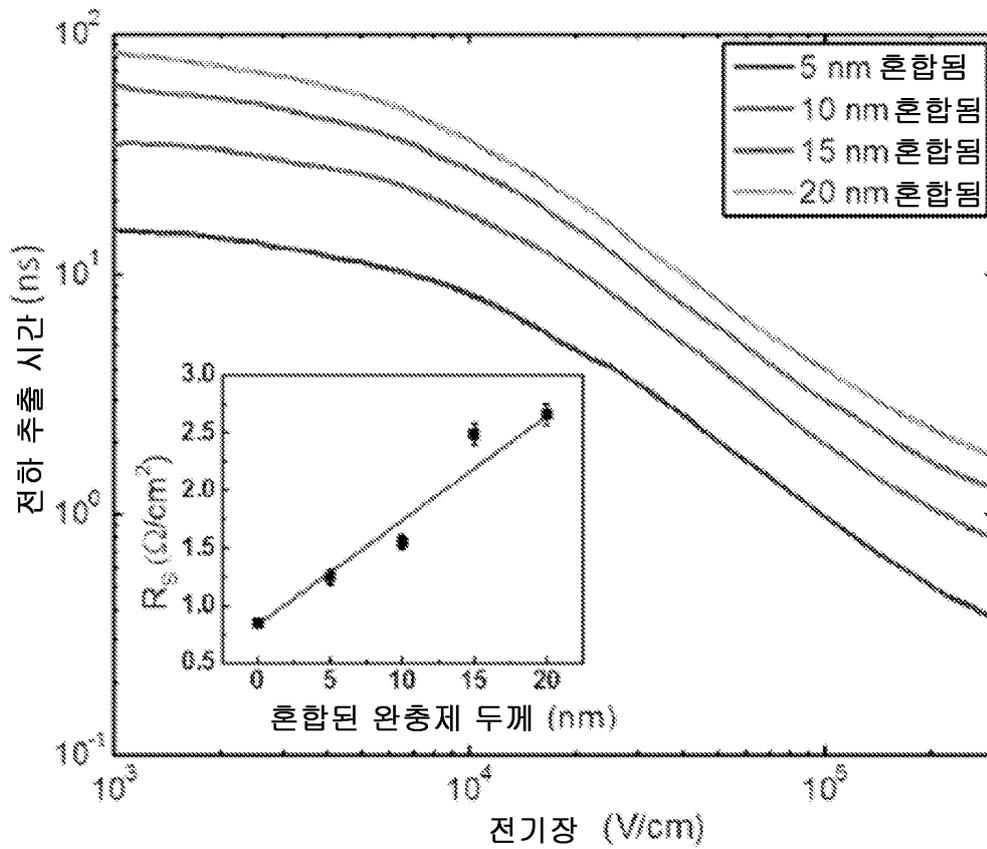
도면25



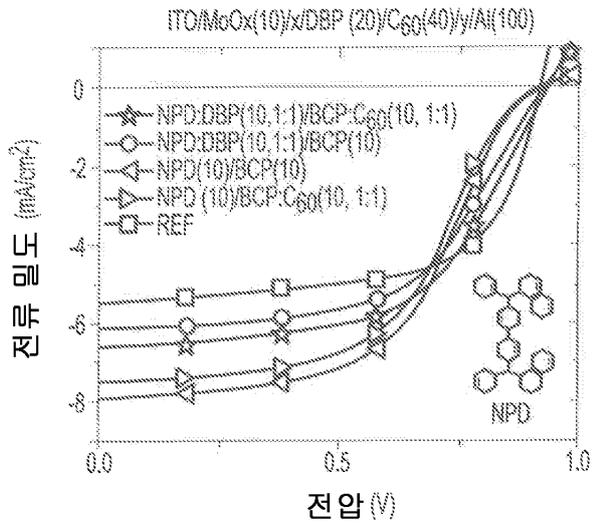
도면26



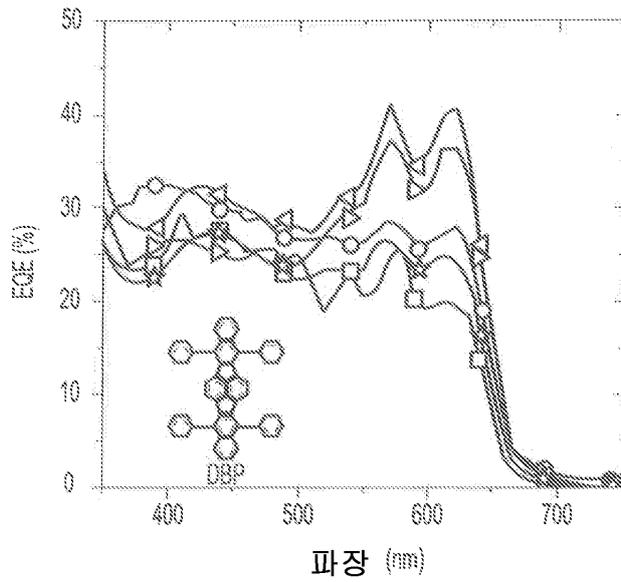
도면27



도면28a



도면28b



도면29

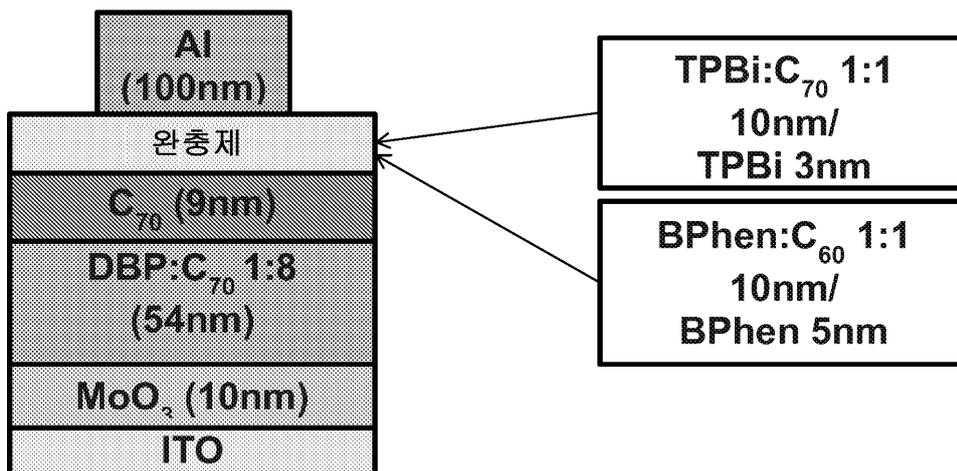
(a)
디바이스 A

140	전극
150	광활성 영역
115	엑시톤-차단 전자/정공 필터
160	광활성 영역
110	전극

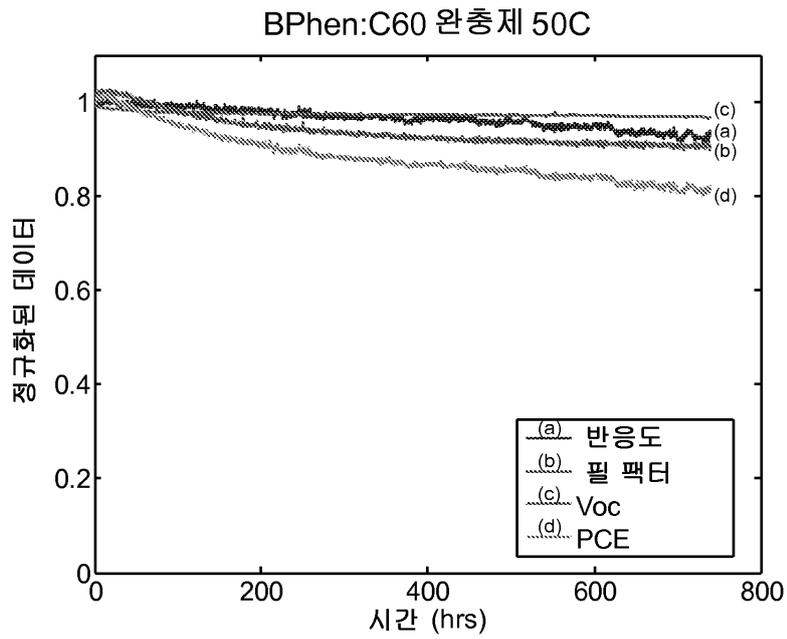
(b)
디바이스 B

140	전극
150	광활성 영역
115	엑시톤-차단 전자/정공 필터
135	엑시톤-차단 전자/정공 필터
160	광활성 영역
110	전극

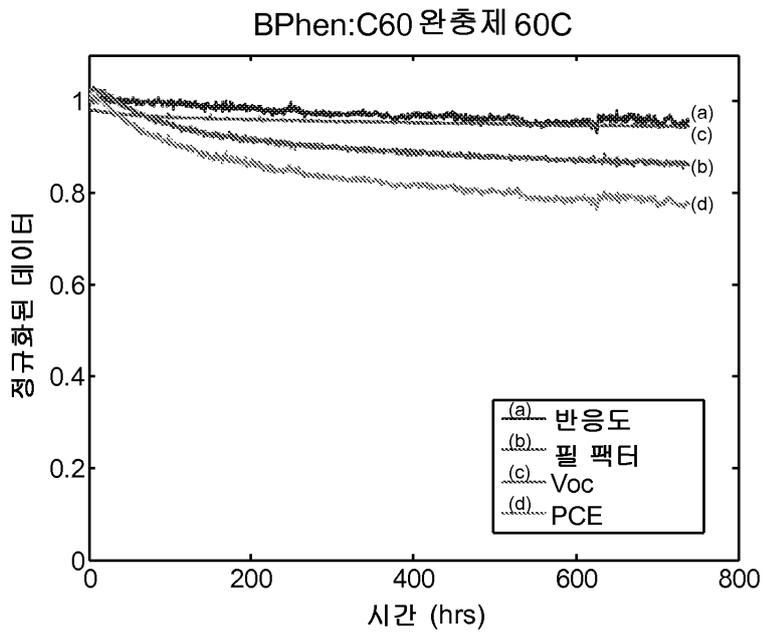
도면30



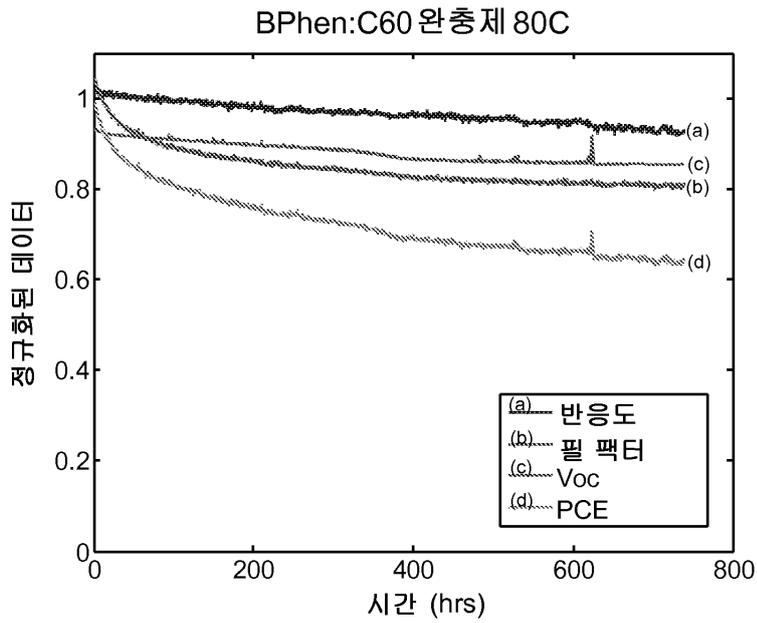
도면31a



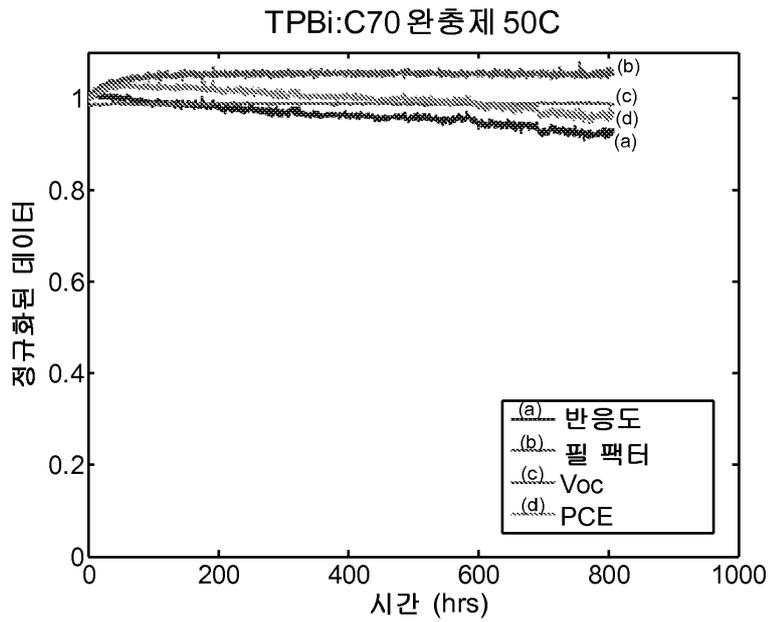
도면31b



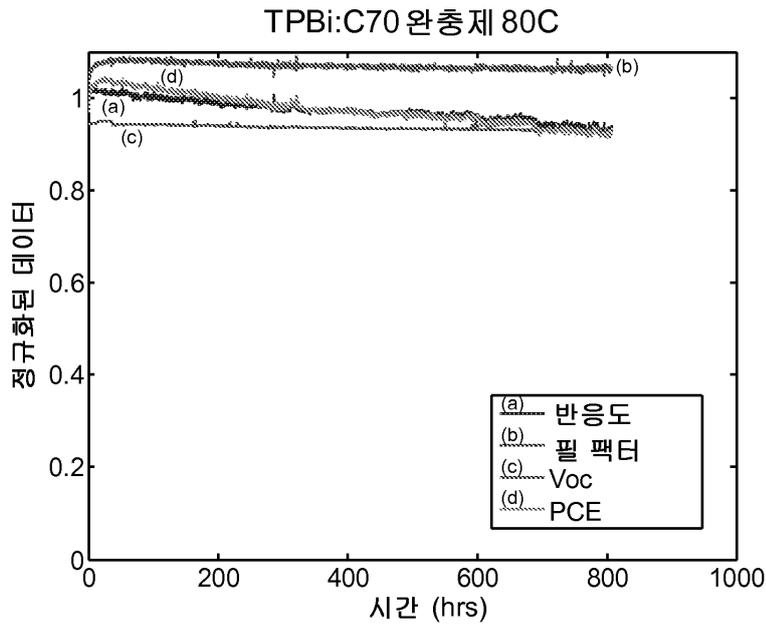
도면31c



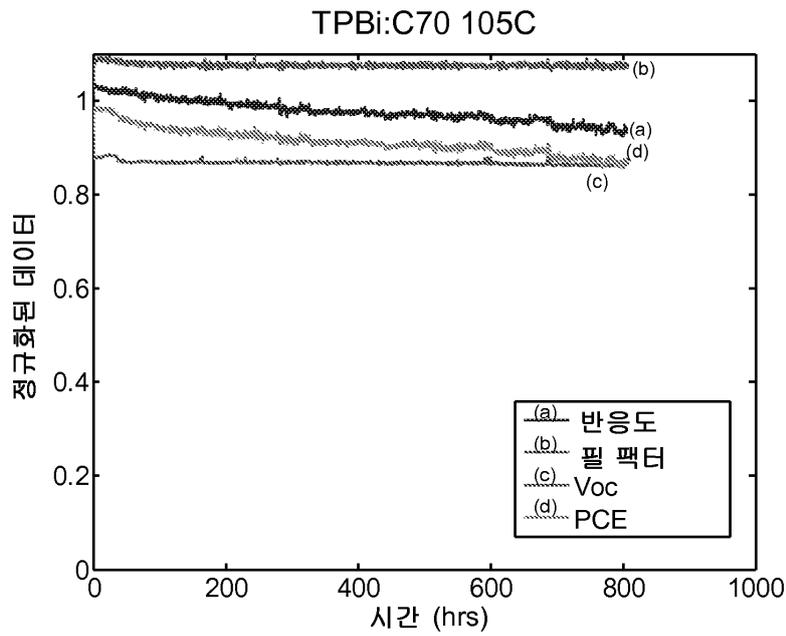
도면32a



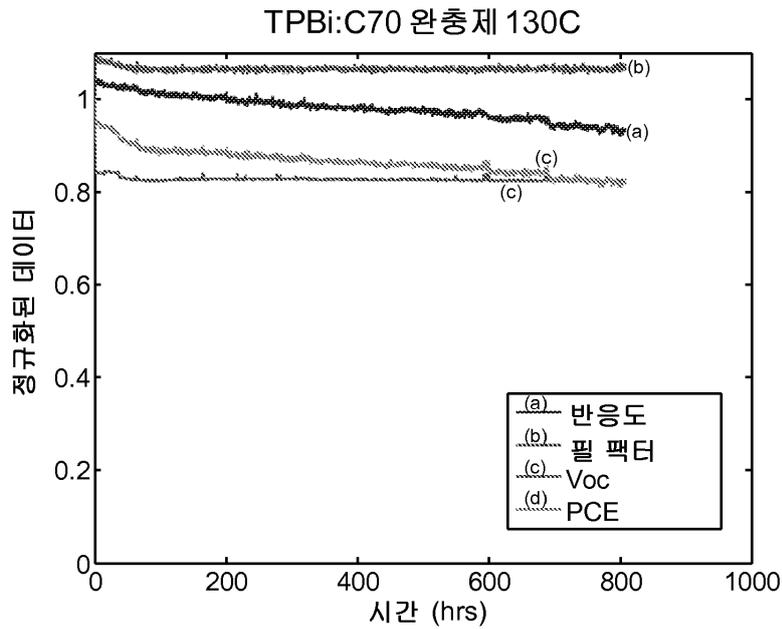
도면32b



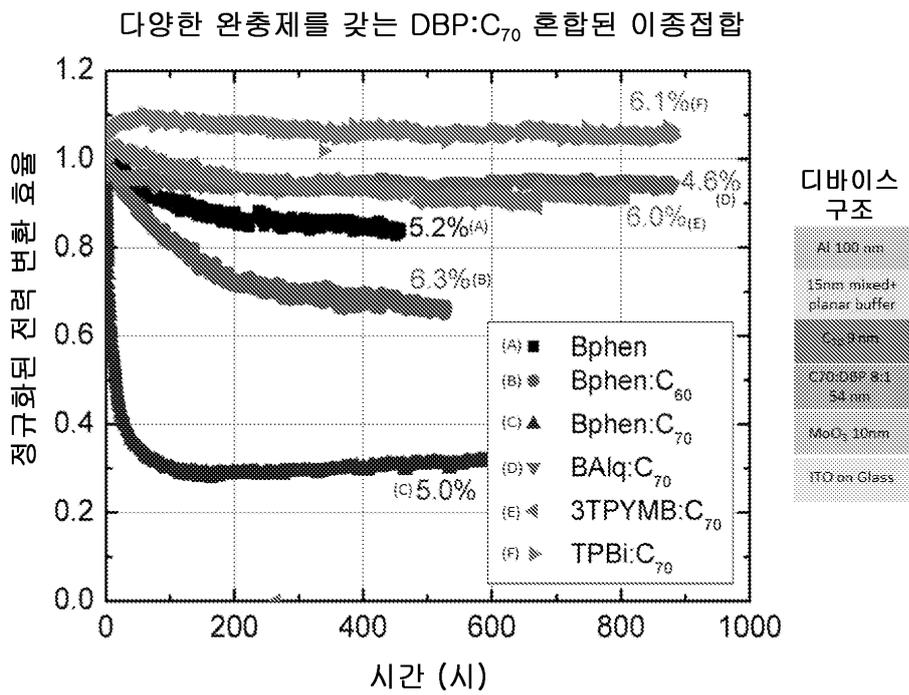
도면32c



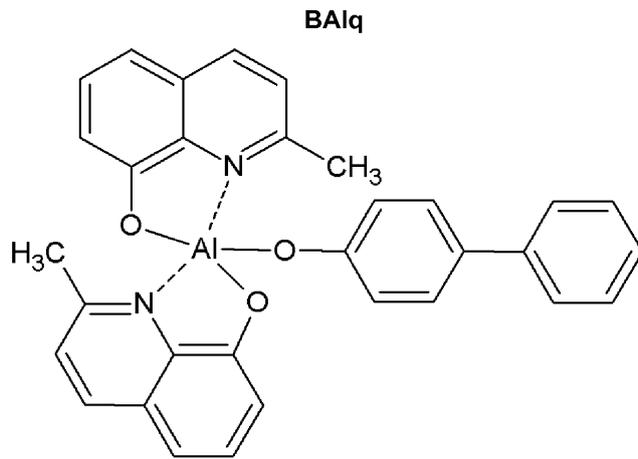
도면32d



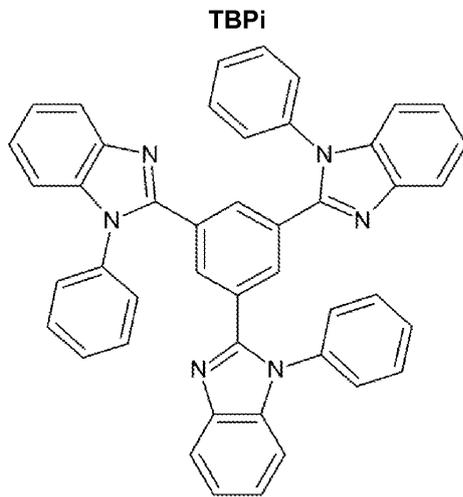
도면33



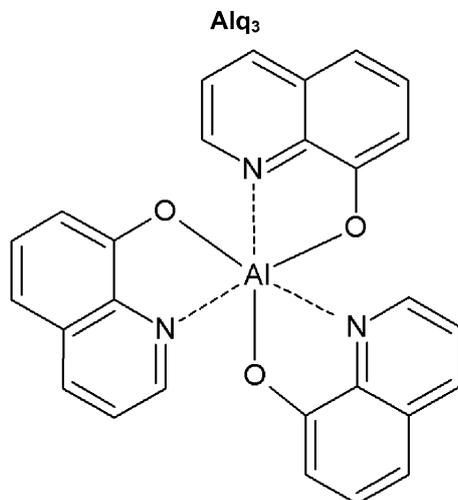
도면34



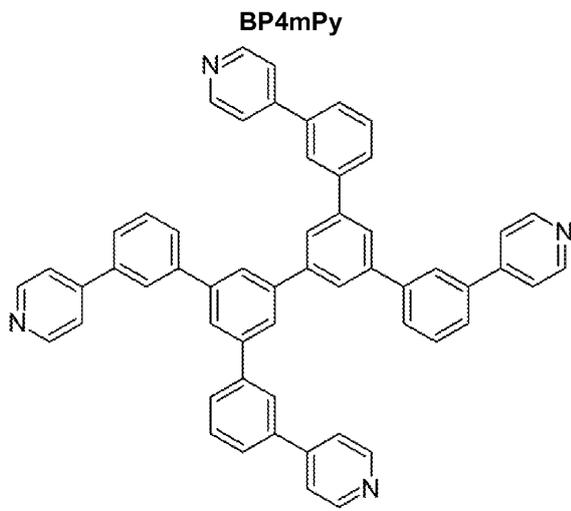
도면35



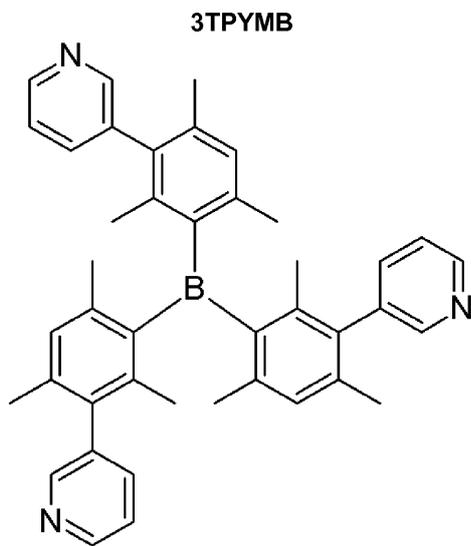
도면36



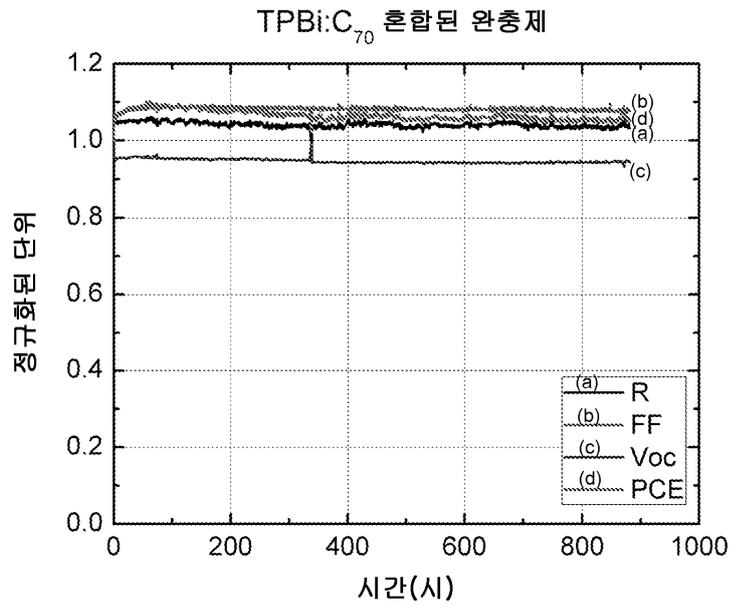
도면37



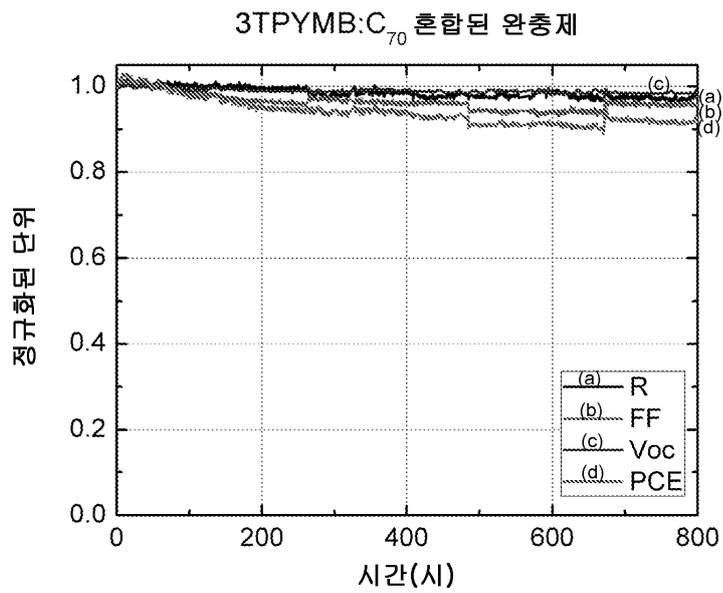
도면38



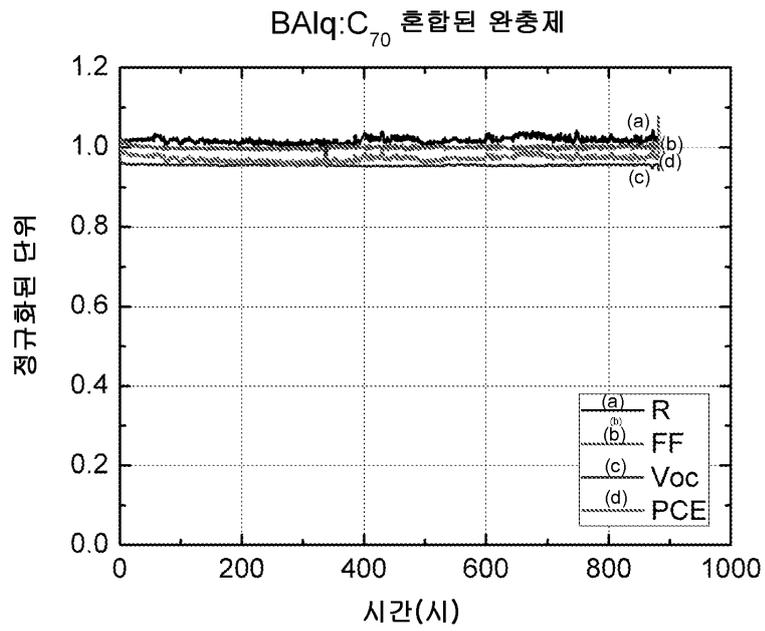
도면39



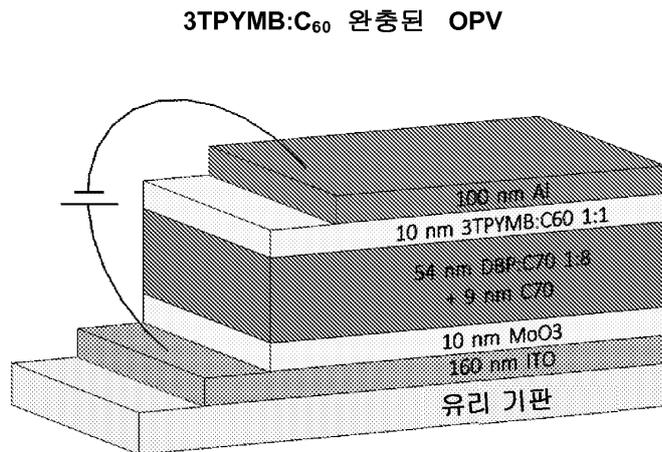
도면40



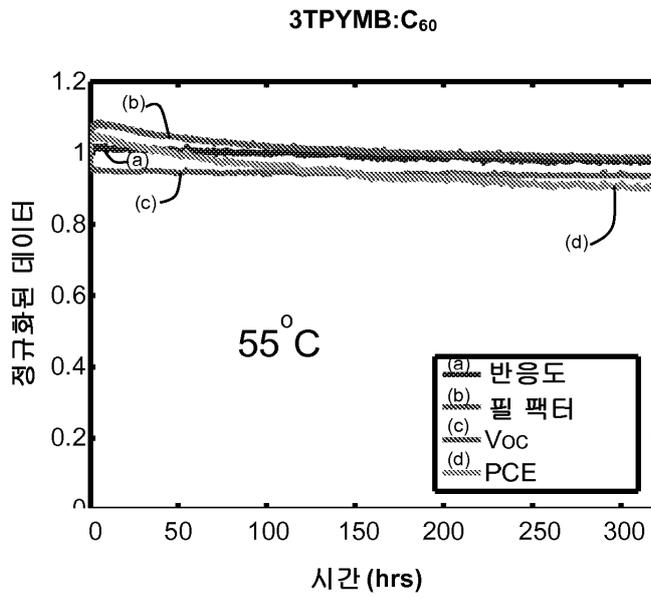
도면41



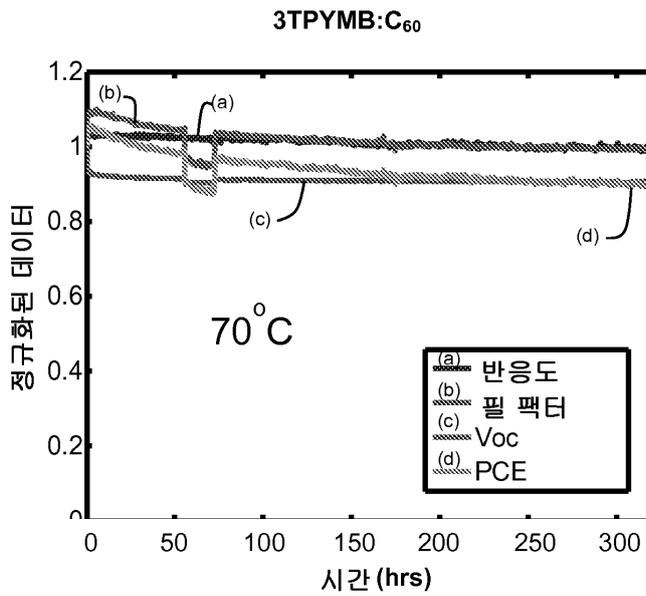
도면42



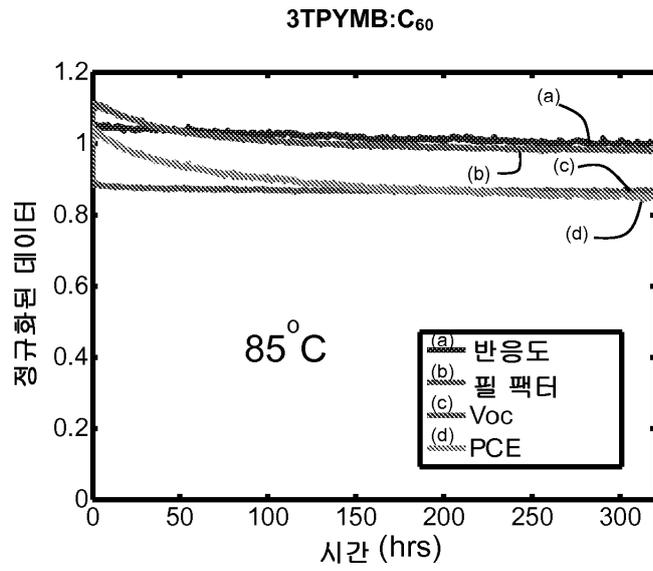
도면43



도면44



도면45



도면46

