

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97127578

※ 申請日期：97.7.18

※IPC 分類：H01L 31/18, 31/04
(2006.01) (2016.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

使用全有機奈米晶網路之有效率太陽能電池

EFFICIENT SOLAR CELLS USING ALL-ORGANIC
NANOCRYSTALLINE NETWORKS

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 美國密西根州立大學

THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN

2. 美國普林斯頓大學信託會

THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY

代表人：(中文/英文)

1. 露斯 L 雷瑟

RASOR, RUTH L.

2. 約翰 F 瑞特

RITTER, JOHN F.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 美國密西根州安那寶市大學街1214號

1214 S. UNIVERSITY AVE., 2ND FLOOR, ANN ARBOR,
MICHIGAN 48104-2592, UNITED STATES OF AMERICA

2. 美國新澤西州普林斯頓市36號信箱

P. O. BOX 36 PRINCETON, NEW JERSEY 08544, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 楊帆

YANG, FAN

2. 史帝芬 R 福瑞斯特

FORREST, STEPHEN R.

國 籍：(中文/英文)

1. 中華人民共和國 P.R.C.

2. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年07月19日；11/880,210

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種光電子裝置及製造感光性光電子裝置之方法，其包括將第一有機半導體材料沈積於第一電極上以形成連續之第一層；將一層第二有機半導體材料沈積於該第一層上以形成不連續之第二層，該第一層某些部分仍保持暴露；且將該第一有機半導體材料沈積於該第二層上以形成不連續之第三層，至少該第二層之某些部分仍保持曝露。第一及第二有機半導體材料交替沈積若干次，直至添加最終的第二有機材料層形成連續層。將第二電極沈積於此最終層上。第一電極及第二電極中之一者為透明的，且第一有機半導體材料相對於第二有機半導體材料為一或多種供體型材料或一或多種受體型材料，而該第二有機半導體材料則為一或多種另一材料類型之材料。

六、英文發明摘要：

An optoelectronic device and a method of fabricating a photosensitive optoelectronic device includes depositing a first organic semiconductor material on a first electrode to form a continuous first layer; depositing a layer of a second organic semiconductor material on the first layer to form a discontinuous second layer, portions of the first layer remaining exposed; and depositing the first organic semiconductor material on the second layer to form a discontinuous third layer, portions of at least the second layer remaining exposed. The depositing of the first and second organic semiconductor materials are alternated a number of times until a final layer of the second organic material is added to form a continuous layer. A second electrode is deposited over this final layer. One of the first electrode and the second electrode is transparent, and the first organic semiconductor material is one or more donor-type materials or one or more acceptor-type materials relative to second organic semiconductor material, which is one or more materials of the other material type.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (9A) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體而言係關於有機感光性光電子裝置。更特定言之，其係針對有機感光性光電子裝置，在其活性區域中具有全有機奈米晶網路。

本發明由美國政府資助以由美國能源部國家可再生能源實驗室 (U.S. Department of Energy, National Renewable Energy Laboratory) 授予之合同第 339-4012 號而創制。在本發明中政府具有某些權利。

所主張之本發明係根據聯合大學-公司研究協定由以下團體以該等團體之名義及/或與該等團體一起創制：普林斯頓大學 (Princeton University)、南加州大學 (The University of Southern California) 及環球光能公司 (Global Photonic Energy Corporation)。該協定在所主張之本發明創制之日及之前有效且所主張之本發明係由於在該協定範疇內所進行之活動而創制。

本申請案為 2006 年 11 月 20 日申請之美國第 11/561,448 號之部分接續申請案，且為 2006 年 7 月 11 日申請之美國第 11/483,641 號之部分接續申請案，因此此兩案之揭示內容以全文引用的方式併入本文中。

【先前技術】

光電子裝置根據材料之光學及電學特性以電子方式產生或偵測電磁輻射或自周圍電磁輻射產生電。

感光性光電子裝置將電磁輻射轉變成電信號或電。太陽

能電池亦稱為光伏打(photovoltaic, "PV")裝置，其為一類特定用以產生電能之感光性光電子裝置。光導電池為一類與信號偵測電路結合使用的感光性光電子裝置，該信號偵測電路監控該裝置之電阻以偵測歸因於所吸收光導致之變化。可接收所施加之偏壓的光電偵測器為一類與電流偵測電路結合使用的感光性光電子裝置，該電流偵測電路量測在使該光電偵測器曝露於電磁輻射時所產生之電流。

根據是否存在以下所定義之整流接面以及根據裝置是否在外加電壓(亦稱為偏壓(bias或bias voltage))下運作可區別此三種感光性光電子裝置。光導電池不具有整流接面且通常在偏壓下運作。PV裝置具有至少一個整流接面且不在偏壓下運作。光電偵測器(一類PV裝置)具有至少一個整流接面且通常但非一直在偏壓下運作。

如本文所用之術語"整流"尤其表示界面具有不對稱傳導特徵，意即該界面支持電荷較佳在一個方向上傳輸。術語"半導體"表示當熱或電磁激發誘導出電荷載流子時可導電之材料。術語"光導"一般係關於電磁輻射能被吸收且藉此轉變成電荷載流子之激發能，以便使載流子可在材料中傳導(意即傳輸)電荷之過程。術語"光導材料"係指半導體材料，利用其吸收電磁輻射之特性產生電荷載流子。如本文所用之"頂部"意謂離基板最遠處，而"底部"意謂離基板最近處。除非指定第一層"與第二層直接接觸"或"直接位於第二層上"，否則可存在插入層(例如，若第一層在第二層"之上"或"上方")；然而此並不排除表面處理(例如，使第

一層曝露於紫外線-臭氧或電漿下)。

當適當能量之電磁輻射入射在有機半導體材料上時，光子可被吸收以產生激發分子態。在有機光導材料中，一般咸信所產生之分子態為"激子"，亦即處於束縛態之電子-電洞對，其以準粒子形式傳輸。激子在成對重組("淬滅")前可具有可量測之壽命，成對重組係指原始電子及電洞彼此重組(與來自其他對之電洞或電子之重組相對)。為產生光電流，形成激子之電子-電洞通常在整流接面處分離。

在感光性裝置之情況下，整流接面稱為光伏打異質接面。有機光伏打異質接面之類型包括：供體-受體異質接面，其形成於供體材料與受體材料之界面處；及肖特基(Schottky)障壁異質接面，其形成於光導材料與金屬之界面處。

圖1為說明實例供體-受體異質接面之能階圖。在有機材料之情形下，術語"供體"及"受體"係指兩種接觸但不同之有機材料之最高佔用分子軌域("HOMO")及最低未佔用分子軌域("LUMO")能階的相對位置。若與另一種材料接觸之一種材料之LUMO能階較低，則該材料為受體。否則，其為供體。在不存在外部偏壓之情況下，對供體-受體接面處之電子而言移動至受體材料中在能量上為有利的。

如本文所用，若第一能階接近於真空能階10，則第一HOMO或LUMO能階"大於"或"高於"第二HOMO或LUMO能階。較高HOMO能階對應於具有相對於真空能階較小之絕對能量之電離電位("IP")。類似地，較高LUMO能階對應

於具有相對於真空階較小之絕對能量的電子親和力 ("EA")。在頂部為真空能階之習知能階圖上，材料之 LUMO 能階比相同材料之 HOMO 能階高。

在供體 152 或受體 154 中吸收光子 6 而產生激子 8 後，激子 8 在整流界面處解離。供體 152 傳輸電洞 (空心圓) 且受體 154 傳輸電子 (實心圓)。

有機半導體之一顯著特性為載流子遷移率。遷移率量測電荷載流子可回應電場經由傳導材料移動之容易性。在有機感光性裝置之情形下，歸因於高電子遷移率而偏向電子傳導之材料可稱為電子傳輸材料。歸因於高電洞遷移率而偏向電洞傳導之材料可稱為電洞傳輸材料。歸因於遷移率及/或在裝置中之位置，偏向電子傳導之層可稱為電子傳輸層 (electron transport layer, "ETL")。歸因於遷移率及/或在裝置中之位置，偏向電洞傳導之層可稱為電洞傳輸層 (hole transport layer, "HTL")。較佳地 (但非必須)，受體材料為電子傳輸材料且供體材料為電洞傳輸材料。

基於載流子遷移率及相對 HOMO 及 LUMO 能階如何將兩種有機光導材料配對以充當光伏打異質界面中之供體及受體在此項技術中熟知，且本文未專注於此。

如本文所用之術語 "有機" 包括聚合材料以及可用以製造有機光電裝置之小分子有機材料。"小分子" 係指任何不為聚合物之有機材料，且 "小分子" 實際上可很大。在一些情況下，小分子可包括重複單元。舉例而言，使用長鏈烷基作為取代基不會將分子自 "小分子" 類別中移除。小分子亦

可(例如)作為在聚合物主鏈上之側接基團或作為主鏈之一部分併入聚合物中。小分子亦可用作樹枝狀聚合物之核心部分，該樹枝狀聚合物係由一系列建立在核心部分上之化學殼組成。樹枝狀聚合物之核心部分可為螢光或磷光小分子發射體。樹枝狀聚合物可為"小分子"。一般而言，小分子具有確定之化學式，以及在不同分子之間相同之分子量；而聚合物具有確定之化學式，但分子量在分子之間可不同。如本文所用之"有機"包括烴基與經雜原子取代之烴基配位基之金屬錯合物。

關於有機感光性裝置之技術狀態(包括其一般性構造、特徵、材料及性質)之其他先前技術說明及描述，Forrest等人之美國專利第6,657,378號、Forrest等人之美國專利第6,580,027號及Bulovic等人之美國專利第6,352,777號以引用的方式併入本文中。

【發明內容】

本發明之實施例之製造感光性光電子裝置之方法包括將第一有機半導體材料沈積於第一電極上以形成連續平坦之第一層。該第一有機材料為供體型材料或受體型材料。若需要，則第一層之構形可藉由添加相同類型之其他有機半導體材料而改變。第一層形成之後，將一層第二有機半導體材料沈積於該第一層上以形成不連續之第二層，該第一層某些部分仍保持曝露。第二有機半導體材料為與第一有機半導體材料不同類型之材料(供體或受體)。可將第一有機半導體材料沈積於第二層上以形成不連續之第三層，第

二層之至少部分仍保持曝露。將第一及第二有機半導體材料之沈積按需要交替若干次。沈積最終之第二有機材料層以形成連續層。將第二電極沈積於最終層上方，其中第一電極及第二電極中之至少一者為透明的。

【實施方式】

有機光伏打(PV)電池之功率轉換效率穩定提高，此係因為引入供體/受體(DA)異質接面。已報導在糾纏結構或"本體異質接面"(BHJ)結構中之進一步改良，其中藉由吸收光子產生之激子始終(理想地)在DA界面之激子擴散長度(約10 nm)內。然而，該等BHJ非晶形有機摻合物之高串聯電阻限制活性層厚度，從而導致光吸收降低，同時展現低填充因數且因此導致太陽能轉換效率低。一種解決無序有機薄膜中電荷載流子之低遷移率之方法為使用在有機材料中產生次序及結晶之加工方法。過去，生長條件及達成結晶之方法已同時產生導致不良效能之過度表面粗糙度、空隙及針孔。

在此實施例中，提供一種PV電池，其中該電池之活性層由形成用於電荷萃取之高傳導率網路之奈米晶有機區域構成。此電池保留與本體異質接面之高表面積組合之結晶有機物的許多益處，而無先前方法之缺點。結構分析證實存在組分供體分子銅酞菁(CuPc)及受體分子C₆₀之結晶相。此新穎裝置架構產生超過平坦HJ太陽能電池對照之功率轉換效率三倍之功率轉換效率增加。

為在有機BHJ中降低電池串聯電阻，可能有必要形成產

生對電荷載流子傳導之低電阻的界面形態及結晶次序，從而缺乏阻止載流子萃取之瓶頸或孤島。實際上，由垂直相分離誘發之空間排序在有機/無機量子點混雜電池中對於無序電池產生自1.7%到2.8%之增加之電荷收集。可向有機太陽能電池提供由結晶供體突起及平坦受體層形成之有序、交錯之DA界面，其係藉由有機氣相沈積(OVPD)方法生長。此處，對有機薄膜結晶及形態之控制產生較低電阻、有序、交錯之界面，該界面當用於太陽能電池結構中時產生優於另外相同、平坦HJ之明顯改良的效率。在本發明之實施例中，將DA結晶界面概念擴大為本體延伸、高度互連且糾纏之互穿網路。與使有利於光吸收(η_A)之較厚DA區域能夠顯著增加HJ界面面積之可比非晶形層或區域相比，結晶有機區域降低總串聯電阻而有利於激子擴散(η_{ED})，且區域之結晶性有效傳導電荷至電池之相反電極而有利於電荷收集(η_{CC})。參見美國專利第7,196,366號。

有機感光性裝置包含至少一個吸收光以形成激子之光敏區，該激子隨後可解離為電子及電洞。圖2展示有機感光性光電子裝置100之一實例，其中光敏區150包含供體-受體異質接面。"光敏區"為吸收電磁輻射以產生可解離以產生電流之激子之感光性裝置之一部分。裝置100包含在基板110上方之陽極120、陽極平滑層122、供體152、受體154、激子阻斷層(exciton blocking layer, "EBL")156及陰極170。

EBL 156之實例描述於Forrest等人之美國專利第

6,451,415號中，其與EBL相關之揭示內容以引用的方式併入本文中。EBL之其他先前技術說明亦可見於Peumans等人，"Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes"，Applied Physics Letters 76, 2650-52 (2000)中。EBL藉由阻止激子遷移離開供體及/或受體材料來減少淬滅。

本文中可互換使用之術語"電極"及"接點"係指提供介質以傳遞光生電流至外部電路或提供偏流或偏壓至裝置之層。如圖2所說明，陽極120及陰極170為實例。電極可包含金屬或"金屬替代物"。本文中使用術語"金屬"以涵蓋包含基本純金屬之材料，以及金屬合金(其為包含兩種或兩種以上基本純金屬之材料)。術語"金屬替代物"係指不為正常定義內之金屬但具有類金屬特性(諸如傳導性)之材料，諸如摻雜寬帶隙半導體、退化半導體、導電氧化物及導電聚合物。電極可包含單層或多層("複合"電極)，可為透明、半透明或不透明。電極及電極材料之實例包括揭示於Bulovic等人之美國專利第6,352,777號及Parthasarathy等人之美國專利第6,420,031號(其各自特徵之揭示內容各以引用的方式併入本文)中的電極及電極材料。若層透射相關波長中周圍電磁輻射之至少50%，則如本文所用之層可稱為"透明的"。

基板110可為提供所要結構特性之任何合適基板。基板可為可撓性或剛性、平坦或不平坦的。基板可為透明、半

透明或不透明的。剛性塑料及玻璃為較佳剛性基板材料之實例。可撓性塑料及金屬箔為較佳可撓性基板材料之實例。

陽極平滑層 122 可位於陽極層 120 與供體層 152 之間。陽極平滑層描述於 Forrest 等人之美國專利 6,657,378 中，其與此特徵相關之揭示內容以引用的方式併入本文中。

在圖 2 中，光敏區 150 包含供體材料 152 及受體材料 154。用於光敏區之有機材料可包括有機金屬化合物，其包括環金屬化有機金屬化合物。如本文所用之術語"有機金屬"通常應為一般熟習此項技術者所瞭解且在(例如) Gary L. Miessler 及 Donald A. Tarr 之 "Inorganic Chemistry" (第二版)，Prentice Hall (1999) 第 13 章中給出。

可使用真空沈積、旋塗、溶液加工、有機氣相沈積、噴墨印刷、有機蒸氣噴塗及在此項技術中已知之其他方法來製造有機層。

各種類型之供體-受體異質接面之實例展示於圖 3-5 中。圖 3 說明形成平坦異質接面之供體-受體雙層。圖 4 說明混雜異質接面，其包括包含供體與受體材料之混合物的混合異質接面 153。圖 5 說明理想化"本體"異質接面。在理想光電流之情況下，本體異質接面具有在供體材料 252 與受體材料 254 之間的單一連續界面，但在實際裝置中通常存在多個界面。由於具有複數個材料域，所以混合及本體異質接面可具有多個供體-受體界面。由相反類型材料環繞之區域(例如供體材料由受體材料環繞之區域)可為電絕緣

的，以使得此等區域不貢獻光電流。其他區域可藉由滲透途徑(連續光電流路徑)連接，以使得該等其他區域可促成光電流。混合與本體異質接面之間的區別在於供體與受體材料之間的相分離程度。在混合異質接面中，存在極少之相分離或不存在相分離(區域極小，例如小於幾奈米)，而在本體異質接面中，存在顯著相分離(例如形成尺寸為幾奈米至100 nm之區域)。

小分子混合異質接面可藉由(例如)使用真空沈積或氣相沈積來共沈積供體及受體材料而形成。小分子本體異質接面(例如)可藉由受控生長、共沈積及沈積後退火或溶液加工來形成。聚合物混合或本體異質接面可藉由(例如)溶液加工供體及受體材料之聚合物摻合物來形成。

若光敏區包括混合層(153)或本體層(252、254)及供體層(152)與受體層(154)中之一或兩者，則認為該光敏區包括"混雜"異質接面。圖4中之層的配置為一實例。關於混雜異質接面之其他說明，2005年10月13日公開之 Jiangeng Xue 等人之標題為 "High efficiency organic photovoltaic cells employing hybridized mixed-planar heterojunctions" 之美國專利申請案 2005/0224113 A1 以引用的方式併入本文中。

一般而言，平坦異質接面具有良好載流子傳導，但具有不良激子解離；混合層具有良好激子解離但載流子傳導及收集不良；本體異質接面具有良好激子解離及良好載流子傳導，但在材料"盡端路"之末端其可經歷電荷積聚而降低

收集及功率效率。除非另外說明，否則在本文所揭示之所有實施例可互換使用平坦、混合、本體及混雜異質接面作為供體-受體異質接面。

圖6展示有機感光性光電子裝置300之一實例，其中光敏區350為肖特基障壁異質接面之部分。裝置300包含透明接點320、光敏區350(包含有機光導材料358)及肖特基接點370。肖特基接點370通常以金屬層形式形成。若光導層358為ETL，則可使用諸如金之高功函數金屬，而若光導層為HTL，則可使用諸如鋁、鎂或銦之低功函數金屬。在肖特基障壁電池中，與肖特基障壁相關之內在電場牽引激子中之電子與電洞分離。一般而言，此電場輔助之激子解離並不如供體-受體界面處之解離有效。

可將如所說明之裝置與元件190連接。若裝置為光電裝置，則元件190為消耗或儲存電能之電阻負載。若裝置為光電偵測器，則元件190為電流偵測電路，其量測光電偵測器曝露於光時產生之電流且其可施加偏壓至裝置(例如，如2005年5月26日公開之Forrest等人之美國專利申請案2005-0110007 A1所描述)。若自裝置中消除整流接面(例如使用單一光導材料作為光敏區)，則所得結構可用作光導電池，在此情況下元件190為信號偵測電路以監控歸因於光吸收導致之整個裝置的電阻變化。除非另外說明，否則該等配置及修改形式中之每一者均可用於本文所揭示之各圖式及實施例中的裝置。

有機感光性光電子裝置亦可包含透明電荷轉移層、電極

或電荷重組區。電荷轉移層可為有機或無機的，且可具有光導活性或可不具有光導活性。電荷轉移層類似於電極，但其不具有在裝置外部之電連接且僅將電荷載流子自光電子裝置之一分部傳遞至相鄰分部。電荷重組區類似於電荷轉移層，但其使電子及電洞在光電子裝置之相鄰分部之間重組。電荷重組區可包括半透明金屬或金屬替代物重組中心，其包含奈米簇、奈米粒子及/或奈米棒，如(例如)在Forrest等人之美國專利第6,657,378號、Rand等人於2006年2月16日公開之標題為"Organic Photosensitive Devices"之美國專利申請案2006-0032529 A1；及Forrest等人於2006年2月9日公開之標題為"Stacked Organic Photosensitive Devices"之美國專利申請案2006-0027802 A1中所述，該等專利關於重組區材料及結構之揭示內容以引用的方式併入本文中。電荷重組區可包括或可不包括包埋重組中心之透明基質層。電荷轉移層、電極或電荷重組區可用作光電子裝置之分部的陰極及/或陽極。電極或電荷轉移層可用作肖特基接點。

圖7及8說明包括該等透明電荷轉移層、電極及電荷重組區之串聯裝置的實例。在圖7中之裝置400中，將光敏區150及150'與插入導電區460串聯電堆疊。如所說明，在不存在外部電連接之情況下，插入導電區460可為電荷重組區或可為電荷轉移層。作為重組區，區域460包含具有或不具有透明基質層之重組中心461。若不存在基質層，則形成該區域之材料的配置在整個區域460中可能不連續。

圖 8 中之裝置 500 說明並聯電堆疊之光敏區域 150 及 150'，其中頂部電池處於倒置組態(亦即，陰極在下)。在圖 7 及 8 之每一者中，光敏區 150 及 150' 及阻斷層 156 及 156' 可視應用而定，由各自相同材料或不同材料形成。類似地，光敏區 150 及 150' 可為相同類型(意即平坦、混合、本體、混雜)異質接面或可為不同類型。

在以上所述之各裝置中，可省略諸如平滑層及激子阻斷層之層。可添加其他層，諸如反射層或額外光敏區。可改變或倒置層之次序。可使用集線器或捕集組態來增加效率，如(例如)Forrest 等人之美國專利第 6,333,458 號及 Peumans 等人之美國專利第 6,440,769 號(其均以引用的方式併入本文中)所揭示。可使用塗層來將光能集中於裝置之所要區域中，如 Peumans 等人公開之標題為 "Aperiodic dielectric multilayer stack" 之美國專利申請案第 2005-0266218 A1 號、美國專利第 7,196,835(其以引用的方式併入本文中)號中所揭示。在串聯裝置中，可於電池之間形成透明絕緣層，其中電池之間的電連接係經由電極提供。亦在串聯裝置中，一或多個光敏區可為肖特基障壁異質接面而非供體-受體異質接面。可使用不同於彼等特定描述之配置的配置。

努力已集中於使用有機光伏打電池以達成具有經濟的生產成本之可接受光伏打轉換效率上。在有機材料中激子之有效解離在強電場下或在供體-受體異質接面處發生，其中接觸有機材料之間的電子親和力及電離電位之差異足夠

大以克服激子結合能。已使用後一機制以形成功率轉換效率 η_p 為約1%之供體-受體異質接面光伏打電池，且其受與光吸收長度(L_A 約100 nm)相比短的多的激子擴散長度(L_D 約1040 nm)限制。就100 nm之厚度而言用於太陽能電池之有機材料通常吸收超過90%之入射光。

在供體-受體異質接面之激子擴散長度內所產生的激子在異質接面處具有高有效解離機率。反之，在供體-受體異質接面之激子擴散長度以外產生的激子通常不可能有效解離及促成光電流。

如上圖5所述，發展出本體異質接面以試圖使供體-受體異質接面最大程度地接近激子。本體異質接面較佳具有供體及受體材料之高度交互摺疊或互滲透網路以使得藉由吸收入射輻射所產生之激子始終接近於異質接面且因此可能促成光電流。

早期本體異質接面係藉由旋塗可溶型供體與受體材料之混合物，之後藉由高溫退火進行該混合物之相分離而製造。在旋塗及溶劑蒸發期間，供體及受體材料相分離，從而在兩相之間產生具有大界面面積之複雜互穿網路。所得結構之形態藉由改變旋轉條件、溶劑及相對材料濃度而加以控制。儘管由旋塗方法所形成之本體異質接面展示優於傳統雙層設計之改良之功率轉換效率，但由於界面層之無序結構導致本體裝置仍展現高串聯電阻。旋塗期間之相分離與退火誘發之相分離均為熱力驅動方法，其特徵為歸因於界面形成過程之熵所致的供體與受體層之間的任意構造

之指狀交叉。

本體裝置之效能藉由使旋塗轉換為有機氣相沈積 (OVPD) 而改良，如 Shtein 等人之標題為 "Method of Fabricating An Optoelectronic Device Having A Bulk Heterojunction" 之美國專利申請公開案 2005/0227390 A1 中及 Yang 等人之 "Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell"，Nature Materials 第 4 卷，37-41 (2005) 中所述，兩案均以引用的方式併入本文中。

OVPD 與廣泛使用之真空熱蒸發 (VTE) 之固有不同之處在於 OVPD 使用載氣來將蒸氣傳輸至沈積腔室中。蒸發及傳輸功能之空間分離使得精確控制沈積過程且能夠控制有機表面形態，例如具有平滑表面之平面或具有突起之層。與 VTE 相比，OVPD 之另一特徵為大分子表面擴散率及分子在其到達表面時遵循之非彈道軌道。OVPD 在填充預先存在之空隙及其他表面非均一性上尤其有效，然而由於長平均自由路徑及入射分子遵循之彈道軌道，VTE 效率低。

在 OVPD 中所用之典型沈積條件下，基板周圍之載氣的流動產生流體動力學邊界層，其中分子傳輸為擴散受限的。沈積速率、沈積效率及薄膜形態藉由調節有機物質濃度、流體動力學及表面擴散率來控制。在利用 OVPD 之情況下，使用小分子材料生長之有序本體異質接面已展現優於旋塗本體異質接面設計之改良之串聯電阻。

除優於旋塗設計之載流子遷移率、串聯電阻及總效率之

改良外，OVPD生長之本體異質接面之有序性質可消除未由滲透途徑與電極電連接之供體及受體材料之凹穴的出現。

然而，OVPD生長之本體異質接面之吸收效率受空間限制。一般而言，異質接面之吸收特徵藉由選擇具有不同吸收光譜之供體材料及受體材料而最大化。若入射光子具有接近第一材料而非第二材料之吸收峰值之波長，且入射光子主要經由第二材料穿過本體異質接面(例如，向下穿過第二材料之"手指"的長度)，則光子促成光電流之可能性低。

其將有益於保留有序本體異質接面之優點，諸如解離之前激子行進距離短，同時藉由提高激子解離所在之供體-受體界面面積及總層厚度而進一步提高光子至激子之轉化率。

奈米晶網路依賴於供體及受體分子之超薄、交替層之生長以使得任何所給層不完全覆蓋位於下方之層。不完全覆蓋由缺乏表面潤濕及使用OVPD(如下所述)控制薄膜形態及結晶紋理之組合產生。

模擬奈米晶供體/受體(或"DA")網路之生長，結果展示於圖9a(如下所述)中。模擬假定網路之生長起始於連續及平坦之銅酞菁(CuPc)供體層，該供體層預沈積於透明導電基板(例如氧化銦-錫(ITO))上。應注意平坦層可對其具有一定量之粗糙度。或者，CuPc供體層產生之後，可將其他供體材料添加至此層上以改變其構形。儘管在此實施例

中，首先產生供體層，但亦可首先產生受體層。供體材料之後，添加極薄層之受體 C_{60} ，該受體層由於不完全表面潤濕而形成結晶島，從而使下層 CuPc 層之一部分曝露。沈積第二薄結晶 CuPc 層，從而部分覆蓋 C_{60} ，其中第二 CuPc 層之部分直接接觸第一連續 CuPc 層。在 OVPD 中擴散流較佳驅動 CuPc 分子至鄰近 C_{60} 微晶之間的谷中以最小化總薄膜表面能。藉由不斷交替沈積 C_{60} 及 CuPc，形成 C_{60} 及 CuPc 之 3D 互穿奈米晶網路。生長模擬展示隨交替供體/受體雙層之數目增加，界面面積單調遞增。如圖 9a 所示，最終界面面積為平坦界面之 6 倍。所有奈米晶薄膜之均方根 (rms) 表面粗糙度在 2.0 與 2.5 nm 之間變化且達到約 2.2 nm 之最大值。最終步驟為使連續 C_{60} 層在網路頂部生長，從而平坦化薄膜表面以預防短路。如上所提及，若第一層為受體層，則此最終層改為供體層。

如圖 10 所示，藉由透射電子顯微術 (TEM)、X 光繞射 (XRD) 及原子力顯微術 (AFM) 證實 OVPD 生長之多層 (藉由圖 9b 中所說明及如下所述之方法而生長) 之結晶薄膜紋理。[C_{60} (6.1 nm)/CuPc(6.1 nm)]₁₀ 之橫截面 TEM 影像展示於圖 10a 中 (此處，記法 [A(x nm)/D(y nm)]_n 分別係指受體及供體層之厚度 x、y 且 n 為 DA 對之數目)。儘管本文描述若干 "對" 受體/供體層，但可交替該等層以使得存在額外供體或受體層。 C_{60} 及 CuPc 相類似於結晶雙層薄膜中觀察到之彼等相。 C_{60} 相具有明顯有序、緊密填充之分子平面，而單斜 CuPc 晶格顯示較差有序性，此係因為影像係沿單一結晶

平面之投影獲取。電子與X光繞射證實C₆₀及CuPc結晶域之存在。結晶域尺寸在5 nm至10 nm範圍內，類似於C₆₀之均質薄膜中所見之彼等尺寸，但小於藉由熱蒸發獲得之ZnPc結晶。已獲得[C₆₀(3.1 nm)/CuPc(3.1 nm)]₁₇之類似TEM影像，如所期望其中微晶在形狀上相似，但具有略小之尺寸。高角度環形暗視野影像證實存在CuPc聚集體，尺寸等同於圖10a中所觀察到之區域尺寸。

在平面圖(圖10b，插圖)中同一[C₆₀(6.1 nm)/CuPc (6.1 nm)]₁₀薄膜之選定區電子繞射影像展示對應於α-CuPc及面心立方(fcc)C₆₀之有序區域之繞射斑點。微晶具有如剖面圖中所觀察到之類似尺寸及分布。充分確定之繞射斑點指示在探測光束區域內之高度結晶有序性及取向性。此外，圖10b中所示之[C₆₀(3.5 nm)/CuPc(3.5 nm)]₅及[C₆₀(1.9 nm)/CuPc(1.9 nm)]₁₀之XRD圖案證實在兩個樣品中存在α-CuPc。由於大晶格常數($a=14.16 \text{ \AA}$)，故在掃描範圍中不能鑑別出C₆₀繞射峰。該等結構研究展示與藉由結晶相分離受限之共蒸發(底部掃描，圖10b)生長之非晶形CuPc:C₆₀混合薄膜相反，結晶相藉由使用OVPD交替生長供體及受體材料而獲得。如圖10c所示，藉由AFM觀察到之同一[C₆₀(6.1 nm)/CuPc(6.1 nm)]₁₀薄膜之表面形態展示具有12.7 nm之均方根(rms)粗糙度之結晶紋理，從而反映由均方根粗糙度<3 nm之ITO基板上之微晶生長引起之粗糙效應(參見圖9a)。

奈米晶薄膜之吸收光譜符合純CuPc及C₆₀吸收光譜(分別

為 αCuPc 及 αC_{60}) 之線性和。圖 11a 展示使用 $\alpha_{\text{NC}}=0.48\alpha_{\text{C}_{60}}+0.23\alpha_{\text{CuPc}}$ 擬合之熔融石英基板上生長之 $[\text{C}_{60}(3.1\text{ nm})/\text{CuPc}(3.1\text{ nm})]_{17}$ 之吸收係數。具有不同供體/受體循環厚度之薄膜使用類似表達式擬合。分別對應於二聚體及單體吸收，純 CuPc 薄膜具有集中於 $\lambda=620\text{ nm}$ 及 $\lambda=695\text{ nm}$ 之波長下之兩個峰。對於非晶形 CuPc:C₆₀ 混合物而言，由於分子間距增加使得 $\lambda=695\text{ nm}$ 下之吸收增強。比較而言，與混合薄膜中相比， $\lambda=695\text{ nm}$ 處之奈米晶層峰較不明顯，暗示存在高密度 CuPc 微晶(圖 11b)。該等擬合中所獲得之 C₆₀ 及 CuPc 吸收中之不對稱性可為該等兩種分子組分之不同結晶尺寸之效應。

如在 CuPc 與 3,4,9,10-萘四羧酸雙苯并咪唑(PTCBI)之退火混合物中所觀察到，該等晶體結構為穩定而非介穩態結構。此外，與藉由在 110-150°C 下退火製備之相分離聚合物電池相比，該等電池中之小分子量薄膜具有高玻璃轉移溫度(>400°C)。因此，該等電池之進一步相分離不期望在正常操作條件及該等裝置之所需操作壽命下發生。

製造一系列 $\text{CuPc}(14.5\pm0.2\text{ nm})/[\text{C}_{60}(3.2\pm0.2\text{ nm})/\text{CuPc}(3.2\pm0.2\text{ nm})]_n/\text{C}_{60}(50.0\pm0.5\text{ nm})/\text{BCP}(10\text{ nm})/\text{Ag}$ (BCP=浴銅靈(bathocuproine))雙異質接面 PV 電池，其中 n 在 0 至 12 之範圍內。此處，將 BCP 用作激子阻斷層。C₆₀(3.2 nm)/CuPc(3.2 nm) 多層之標稱厚度在 6.4 nm 與 76.8 nm 之間變化，對於所有樣品維持 C₆₀:CuPc=1。因此，對於 $n=12$ ，總有機活性薄膜厚度為 $t=141\text{ nm}$ ，其超過 $t=100\text{ nm}$ (習知雙層小分子量電

池之典型厚度)。此轉而提高光學吸收，此係由於其厚度上之指數相關性(亦即，電池響應度遵從 $(1-\exp[-\alpha t])$)，其中 α 為有機材料之吸收係數。此外，如平坦化粗糙薄膜表面所需，頂部C₆₀層與經優化雙層裝置中所用相比較厚(參見圖9c)。

如圖12a所示，所有電池之暗電流密度-電壓(J-V)特徵具有 ± 1 V下大於 10^5 之整流比，而1 V下由 $n=0$ 至 $n=12$ 正向電流密度下降至1/10。在圖12b中，使用理想二極體方程擬合正向J-V曲線產生與交替供體/受體對之數目(及因此之總活性層厚度)呈函數關係之比串聯電阻， R_{SA} 。雙層($n=0$)電池具有 $R_{SA}=0.25 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ ，對於 $n=12$ 而言增至 $1.7 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ 。對於電池而言僅兩次彼 R_{SA} 即增加至約7倍，此係因為厚度指示奈米晶區並非完全不含電荷傳導之瓶頸。然而，具有較少週期之多層僅展示 R_{SA} 之2至3倍增加，提示無序性僅對於最深堆疊而言明顯增加。

如圖12中在 $100 \pm 4 \text{ mW/cm}^2$ AM 1.5G太陽照射下所量測之同一電池之光響應(在光譜校正之後，參見下文)展示於圖13a中。短路電流(J_{SC})、開路電壓(V_{OC})及填充因子(FF)繪示於圖13b中。在 n 由2升高至6之情況下， J_{SC} 明顯增加至幾乎3倍，由雙層電池中之 $10.3 \pm 0.3 \text{ mA/cm}^2$ 至 $31.3 \pm 0.3 \text{ mA/cm}^2$ ，且隨後隨 n 進一步增加而飽和，此係由於具有大且糾纏之結晶網路之最厚電池之高串聯電阻所致。在同一圖中， V_{OC} 展示類似趨勢，由雙層電池($n=0$)中之 $0.42 \pm 0.01 \text{ V}$ 開始，且隨後增加至 $n>6$ 處之 $0.50 \pm 0.01 \text{ V}$ 之飽和度值。

最終， FF 由 $n=0$ 處之 0.56 ± 0.01 降至 $n=6$ 處之 0.48 ，且下降至 $n=12$ 處之 0.36 ± 0.01 ，再次反映如圖 12b 所示之最深堆疊中電阻之增加。

與波長有關之外量子效率(EQE)展示於圖 13c 中。集中在 $\lambda=450$ nm與 $\lambda=470$ nm之間的EQE峰由 C_{60} 吸收產生，而 $\lambda=620$ nm及 $\lambda=695$ nm處之峰係應歸於CuPc吸收(參見圖 11a)。當 $C_{60}/CuPc$ 對之數目自 $n=0$ 增加至 $n=6$ 時，EQE迅速地增加，亦即 $\lambda=620$ nm處之峰由25%增加至61%，且 $\lambda=450$ nm處之峰由10%增加至36%，兩者均展示隨 n 增加 >2.5 倍。在較大 n 下，由於由電阻增加引起之較低載流子收集效率使得EQE降低，其可能指示由奈米晶網路所形成之滲透傳導途徑因瓶頸或孤島而中斷。由於光場隨厚度而改變，故隨 n 增加，對應於 C_{60} 吸收之寬峰遷移至較短波長。在黑暗中所量測之EQE光譜與 100 mW/cm²白光泛光照明下所測試之彼等相同，提示在高光生載流子濃度下之最少電荷載流子重組。相反，在由退火所獲得之有機BHJ太陽能電池中及在具有有序性較差之導電途徑之聚合物-無機混雜電池中，光響應度隨光強度降低。

在CuPc/PTCBI太陽能電池中，規則交錯供體/受體界面之生長使得效率比其平坦類似物提高2.7倍，但當使用CuPc/ C_{60} 系統時架構未展示改良。此改良之缺乏係歸因於 C_{60} 中之長(約40 nm)激子擴散長度，其超過交錯特徵寬度。CuPc/PTCBI電池特徵擴散長度為 <10 nm或特徵尺寸之一半，因此產生所觀察到之效率改良。相反，在奈米晶

電池中 CuPc 與 C₆₀ 之光響應均增加大於 2.5 倍，提示在延伸、滲透網路中之高載流子遷移率為造成其效率改良之主要原因。

在圖 13d 中與 n 相關繪示功率轉換效率 η_p 。此處，雙層裝置 ($n=0$) 中之 $\eta_p = 2.3 \pm 0.3\%$ ，增加至 3 倍達 $n=6$ 處之最大值 $6.9 \pm 0.4\%$ ，對應於 38 nm 之奈米晶區之總厚度，其幾乎為混合 CuPc:C₆₀ 太陽能電池活性區之最佳厚度的兩倍。在 $n=12$ 處效率下降至 $4.7 \pm 0.4\%$ 。未優化之 CuPc/C₆₀ 雙層對照電池之功率效率與其他團體所報導一致，儘管其並未高達針對使用相同材料系統藉由真空熱蒸發生長之平坦電池之最佳報導。使用標準光譜不匹配因子將參考國家可再生能源實驗室 (National Renewable Energy Laboratory, NREL) 校準 Si 電池在空氣中所量測之未包裝裝置之光電流及功率效率校正至 1 sun AM 1.5 G 太陽照射。EQE 及 AM 1.5 G 光譜之重疊整合產生與所量測相比較小之光電流，如先前所觀察，此可能係由於非密封裝置之降級。

以上實施例引入併有所有有機奈米晶網路之有機太陽能電池架構，其具有有益於激子解離之大供體/受體 HJ 界面面積與用於光吸收之較大厚度。與類似厚度非晶形層相比，在該等裝置中晶序減緩串聯電阻之增加。因此較厚結晶層引入串聯電阻隨厚度增加之較小增加，且在一對一比較中其與平坦 HJ 對照相比可使效率提高三倍。太陽能電池活性區厚度為 >100 nm，其消除通常在較薄電池中所觀察到之短路，同時亦增加活性區厚度，從而使得光吸收之指

數增長。當該等電池藉由OVPD生長時，該等供體/受體網路應亦可藉由真空熱蒸發或有機分子束沈積實現。此外，改變奈米晶尺寸、改變供體/受體比率、併入兩個以上分子組份以獲得較寬太陽光譜覆蓋且在串聯結構中使用多個電池可產生甚至更高之效率。參見2004年8月5申請之美國專利申請案第10/911,560號，其揭示內容以全文引用的方式併入本文中。以上實施例證實控制完全有機奈米結構形態產生高度互連奈米晶網路，其明顯改良裂解與電荷收集，從而可能應用於新一代太陽能轉換裝置之激子。

在模擬之情況下， $[C_{60}(3\text{ nm})/CuPc(3\text{ nm})]_6$ 結構生長於預先沈積之平坦CuPc層上，假定週期邊界條件下產生 $80 \times 80\text{ nm}^2$ 晶格。當模擬第一不連續層時， C_{60} 晶體以2.2個晶體/ 100 nm^2 之密度在下層平坦CuPc層上任意成核。半球形 C_{60} 晶體遵從平均半徑4 nm及標準偏差2 nm之正態分布，其與觀察到之晶體尺寸相符合(參見圖10)。將第二不連續CuPc層沈積於第一不連續 C_{60} 層上，其中某些晶格點(x, y)之成核機率P與其高度 h_{xy} 成反比： $P \propto \exp(h_0 - h_{xy})$ 。此處 h_0 為下層薄膜之最薄點的高度。此模擬最小化總薄膜表面能之OVPD中之平坦化效應。其他 $C_{60}/CuPc$ 層使用相同程序模擬直至達到所要之層總數。模擬為基於氣相沈積程序之近似法，同時模擬參數(亦即晶體尺寸及密度)係取自藉由TEM及XRD所觀察到之彼等參數。沈積晶體之形狀模擬為半球形，假定材料試圖最小化表面能。模擬3D網路產生類似於假定實驗結構之結構，儘管奈米晶之更精確模擬

包括動力學考慮因素，諸如沈積條件及結晶速率。

有機源材料：CuPc、C₆₀及BCP在使用之前藉由梯度昇華純化。將薄膜沈積於用有機溶劑預清洗且曝露於紫外線/臭氧，之後載入具有小於0.09托之基礎壓力之OVPD腔室中的300 nm厚ITO塗佈之玻璃基板(Nippon Sheet Glass Ca)上。OVPD使用連續流動之經純化N₂穿過由質量流量控制器及節流閥調節之有機源桶。對於整個生長而言基板溫度T_{sub}保持恆定為15±0.5℃。生長第一CuPc連續層之條件為：源溫度，T_{CuPc}=446±1℃，N₂流動速率=150 sccm(標準立方公分/分鐘)；反應器壓力P=-0.587±0.001托；及生長時間t_g=2.5 min。最後C₆₀平坦化層之條件為：T_{C60}=471±2℃，N₂流動速率=100 sccm，P=0.421±0.001托及t_g=7.9 min。對於不連續CuPc及C₆₀奈米晶生長而言，源溫度分別為：T_{CuPc}=420±1℃，T_{C60}=463±2℃。藉由OVPD生長之每一層的厚度藉由快速接通或切斷載氣流穿過兩個分子源桶而加以限制(圖9b插圖)。在沈積期間使用穿過CuPc或C₆₀分子源桶之20 sccm的恆定N₂流，在沈積之前在C₆₀與CuPc轉換之間使用相同N₂流歷時9s以最小化腔室中供體及受體分子之材料混合。在生長期間恆定流動產生0.166±0.007托之穩定壓力(參見圖9b)。在每一C₆₀/CuPc循環中，C₆₀以0.14±0.01 nm/s之速率沈積且CuPc以0.25±0.01 nm/s之速率沈積，該速率係由先前生長運作中所校準，其中產物薄膜厚度使用橢圓偏光法量測。在桶噴嘴出口端使用錐形制動器以防止在源流關閉時有機物擴散至腔室中。在CuPc/C₆₀生

長之後，使樣品經由 N_2 手套箱轉移至真空腔中，其中在小於 4×10^{-7} 之托壓力下使用熱蒸發經由具有一陣列1 mm直徑圓形開口之遮蔽罩使厚10 nm之BCP層及厚100 nm之Ag陰極沈積。

對於橫截面TEM而言，在薄化過程中將厚100 nm之Au層沈積於有機薄膜之頂部以保護有機物。將兩個該塊面對面膠合於一起。隨後藉由離子研磨將樣品研磨、拋光且薄化至小於100 nm。將200 kV JEOL JEM2010F STEM/TEM用於高分辨率電子顯微術及高角度環形暗視野成像。對於自基板剝落之有機薄膜平面圖使用選定區電子繞射(SEAD)。對Au樣品校準SEAD繞射且計算出之晶格常數與文獻值相符，其中誤差為 $<5\%$ (對於 α -CuPc而言)及 $<2.5\%$ (對於 C_{60} 而言)。針對生長於熔融石英基板上之樣品而言，使用Perkin-Elmer Lambda 800 UV/vis分光計量測吸收光譜。

在周圍條件下在空氣中在不封裝之情況下測試太陽能電池效能。為量測EQE，將來自Xe燈之單色光束在400 Hz處截斷且於1 mm直徑裝置上聚焦為光斑。使用NREL-標準校準矽光電偵測器量測光強度且使用鎖定放大器參考截波頻率量測光電流光譜。裝置之J-V特徵及功率轉換效率使用裝備有AMLSG濾波器(Newport)之Oriel 150-W太陽模擬器量測且按照標準光譜失配校正程序校正為參考值1 sun(100 mW/cm^2)AM 1.5G照射。對於每一組條件而言，獲得來自3至4個偵測器之資料以確保結果之可重現性。

當量測太陽能電池之I-V特徵時，將樣品加壓抵靠具有

1.23 mm直徑孔之金屬板以限制僅對1-mm直徑裝置之活性區進行照明。有機太陽能電池之光電流的計算在其光譜失配因子校正至標準 100 mW/cm^2 AM 1.5G照明之因子的情況下係基於參考值 AM 1.5G照射 $E_{\text{Ref}}(\lambda)$ 、Si參考電池之 NREL校準光譜響應度 $S_R(\lambda)$ (裝置號：PVM42)、太陽能模擬器輸出光譜 $E_S(\lambda)$ 及裝置EQE光譜 $S_T(\lambda)$ 。波長區域 $\{\lambda_1, \lambda_2\}$ 內之光譜失配校正因子(M)可使用下式計算：

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

對於該等 CuPc/C₆₀ 太陽能電池及太陽能模擬器而言， $\lambda_1=300 \text{ nm}$ 且 $\lambda_2=900 \text{ nm}$ ，以便 $\{\lambda_1, \lambda_2\}$ 覆蓋參考電池及有機電池之光響應範圍。以上計算產生 $M=0.88 \pm 0.02$ ，其與類似電池之結果一致。隨後在模擬光下量測Si參考物之光電流，同時調節燈強度以使有效照射度 (E_{eff}) 等於標準 1 sun(100 mW/cm^2)強度。則：

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

調節產生 $100 \pm 4 \text{ mW/cm}^2$ 之 E_{eff} 。此處， $I^{R,S}$ 為用太陽能模擬器所量測之參考電池之光電流，且 $CN=0.113 \text{ A/W}$ 為參考電池校準數。隨後將有機太陽能電池之光電流使用如前所計算之光譜失配因子M校正至實際 AM 1.5G光譜。因此，有機電池之校正光電流 ($I^{T,R}$) 為：

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

其中 $I^{R,R}$ 為在標準 AM 1.5G 照射下所量測之參考電池的光電流，且 $I^{T,S}$ 為由實驗室太陽能模擬器所測試之有機電池的光電流。與波長有關之光譜響應度及光譜照射度展示於圖 14a-14b 中。

本文說明及/或描述本發明之特定實例。然而，應瞭解，在不悖離本發明之精神及範疇之情況下，本發明之修改及變化形式由上述教示所涵蓋且在隨附申請專利範圍之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 為說明供體-受體異質接面之能階圖。

圖 2 說明包括供體-受體異質接面之有機感光性裝置。

圖 3 說明形成平坦異質接面之供體-受體雙層。

圖 4 說明包括在供體層與受體層之間的混合異質接面之混雜異質接面。

圖 5 說明本體異質接面。

圖 6 說明包括肖特基障壁異質接面之有機感光性裝置。

圖 7 說明串聯感光性電池。

圖 8 說明並聯感光性電池。

圖 9a-圖 9b 說明 $[C_{60}(3\text{nm})/CuPc(3\text{nm})]_6$ 奈米晶網路之生長進程之模擬，及描述相對於平坦供體/受體接面之均方根 (rms) 表面粗糙度及界面面積之圖；及在 $C_{60}/CuPc$ 結構之有機氣相沈積期間所記錄到之質量流速及壓力改變，及位於

斷開位置以預防有機物自桶擴散出及在接通位置以便使載氣能輸送桶中之有機分子之桶閥門。

圖 10a-10c 說明生長於氧化銦錫 (ITO) 基板上之 $C_{60}/CuPc$ 奈米晶薄膜之結構特徵。

圖 11a-圖 11b 示範奈米晶 $[C_{60}(3.1\text{ nm})/CuPc(3.1\text{ nm})]_{17}$ 薄膜之吸收及藉由 $\alpha_{NC}=0.48\alpha_{C60}+0.23\alpha_{CuPc}$ 進行擬合及 $CuPc$ 之低能 Q 帶中之正規化吸收光譜。

圖 12a- 圖 12b 示範 $CuPc\ (14.5 \pm 0.2\text{ nm})/[C_{60}\ (3.2 \pm 0.2\text{nm})/CuPc\ (3.20\pm0.2\text{ nm})]_n/C_{60}\ (50.0\pm0.5\text{ nm})/BCP\ (10\text{ nm})/Ag$ 太陽能電池之效能，其中 n 在 0 至 12 間變化且活性層之總厚度在 54.5 至 141 nm 間變化。

圖 13a-圖 13d 描繪影響圖 12a-圖 12b 之太陽能電池之室溫功率轉換效率之參數。

圖 14a-圖 14b 描繪會與根據本發明之實施例構造之太陽能電池之波長有關的光譜響應度及光譜照射度。

圖不必按比例繪製。

【主要元件符號說明】

6	光子
8	激子
10	真空能階
100	有機感光性光電子裝置
110	基板
120	陽極
122	陽極平滑層

150	光敏區
150'	光敏區
152	傳輸電洞之供體
152'	供體
153	包含供體與受體材料之混合物的混合異質界面
154	傳輸電子之受體
154'	受體
156	激子阻斷層
156'	阻斷層
170	陰極
190	元件
252	供體材料
254	受體材料
300	有機感光性光電子裝置
320	透明接點
350	光敏區
358	有機光導材料
370	肖特基接點
400	裝置
460	插入導電區
461	重組中心(奈米顆粒)
500	裝置

十、申請專利範圍：

1. 一種製造感光性光電子裝置之方法，其包含：

將第一有機半導體材料沈積於第一電極上方以形成連續之第一層；

將第二有機半導體材料沈積於該第一層上方以形成不連續之第二層，該第一層某些部分仍保持曝露；

將該第一有機半導體材料直接沈積於該第二層上以形成不連續之第三層，至少該第二層之某些部分仍保持曝露；

交替沈積該第一有機半導體材料及該第二有機半導體材料；

沈積該第二有機半導體材料以形成連續之第四層；及
將第二電極沈積於該第四層上方，

其中該第一電極及該第二電極中之至少一者為透明的，且

該第一有機半導體材料相對於該第二有機半導體材料係為一或多種供體型材料或一或多種受體型材料，而該第二有機半導體材料則為一或多種另一材料類型之材料，其中該第一有機半導體材料及該第二有機半導體材料中之至少一者係由奈米晶形成。

2. 如請求項1之方法，其中該第一材料為銅酞菁且該第二材料為C₆₀。
3. 如請求項2之方法，其中該第一有機半導體材料及該第二有機半導體材料中之每一者各經由有機氣相沈積來沈

積。

4. 如請求項3之方法，其進一步包含：

於該第四層與該第二電極之間沈積激子阻斷層。

5. 如請求項1之方法，其中該第一層、該第二層、該第三層及該第四層為第一有機光敏區之部分，該方法進一步包含：

在該第一光敏區與該第二電極之間形成第二光敏區。

6. 如請求項1之方法，其進一步包含：

在將該第二有機半導體材料沈積於該第一層上之前將額外第一有機半導體材料沈積於該第一層上。

7. 一種感光性光電子裝置，其包含：

第一電極及第二電極，該第一電極及該第二電極中之至少一者為透明的；及

安置於該第一電極與該第二電極之間的第一有機光敏層，該有機光敏層包含：

包含第一有機半導體材料之第一層，該第一層為連續的；

包含第二有機半導體材料之第二層，該第二層為不連續的且與該第一層直接接觸，該第一層之該某些部分係與該第二層中之間隙重合；

使第一層及第二層交替以形成第三層；及

包含該第二有機半導體材料之第四層，該第四層為連續的，且

該第一有機半導體材料相對於該第二有機半導體材

料係為一或多種供體型材料或一或多種受體型材料，而該第二有機半導體材料則為一或多種另一材料類型之材料，其中該第一有機半導體材料及該第二有機半導體材料中之至少一者係由奈米晶形成。

8. 如請求項7之裝置，其中該第一材料為銅酞菁且該第二材料為C₆₀。

9. 如請求項8之裝置，其中該第一有機半導體材料及該第二有機半導體材料中之每一者各經由有機氣相沈積來沈積。

10. 如請求項9之裝置，其進一步包含：

沈積於該第四層與該第二電極之間的激子阻斷層。

11. 如請求項7之裝置，其進一步包含：

介於該第一有機光敏層與該第二電極之間的第二有機光敏層。

12. 如請求項7之裝置，其中該第一層進一步包括在將該第二有機半導體材料沈積於該第一層上之前沈積於該連續層上之額外第一有機半導體材料。

十一、圖式：

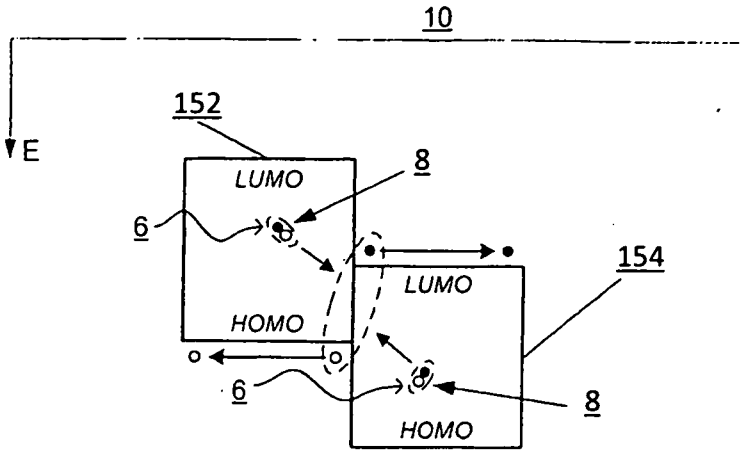


圖1

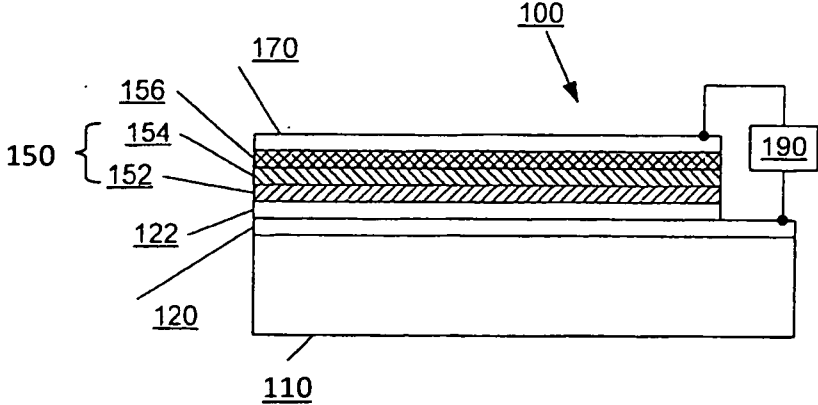


圖2

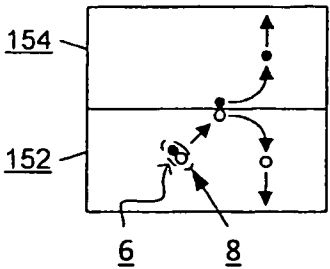


圖3

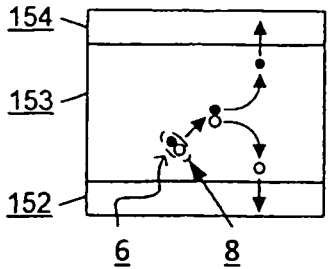


圖4

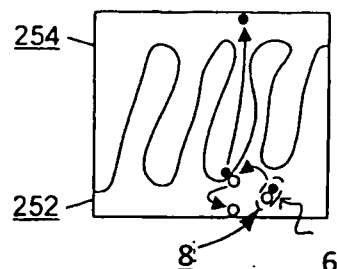


圖5

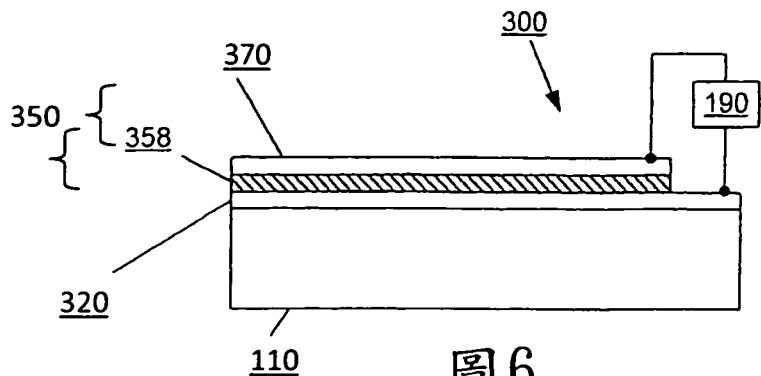


圖6

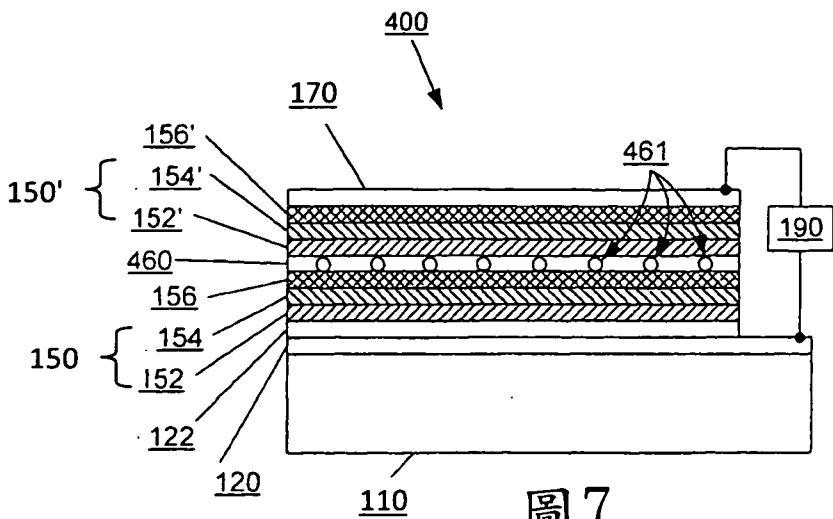


圖7

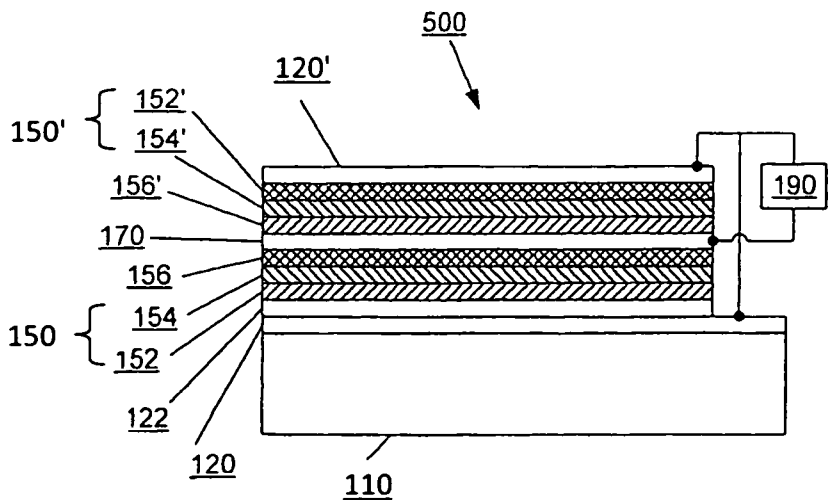


圖8

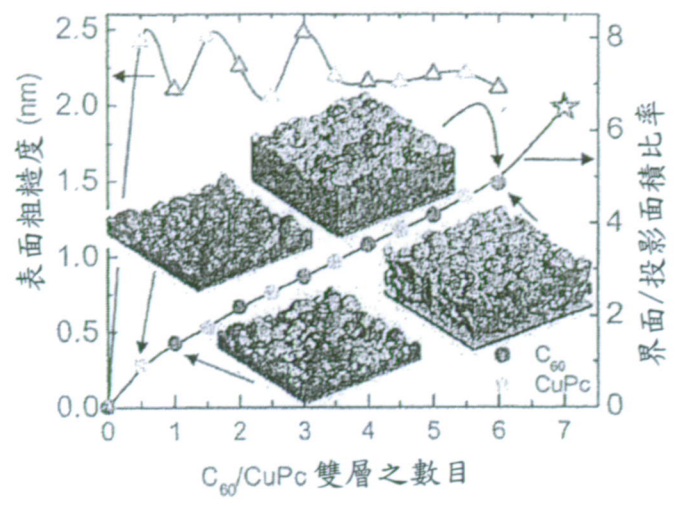


圖 9A

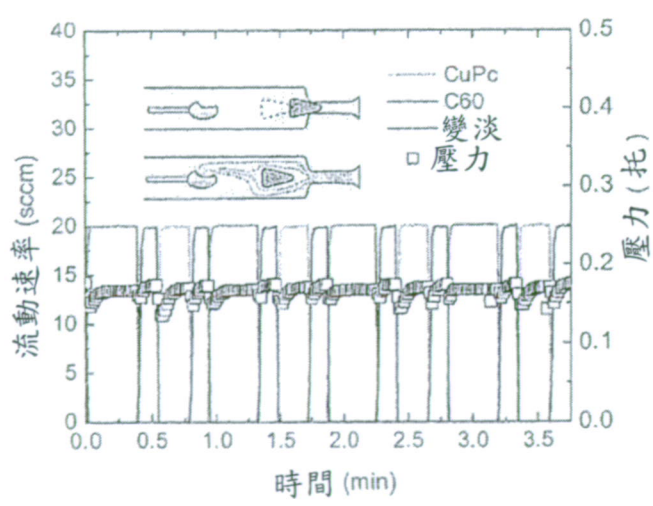


圖 9B

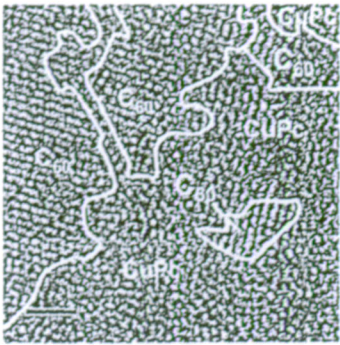


圖 10A

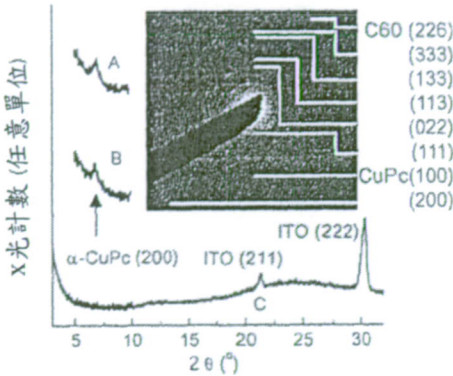


圖 10B

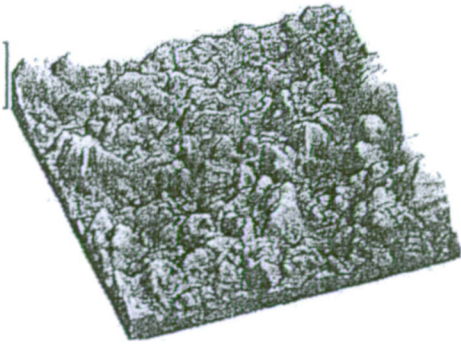


圖 10C

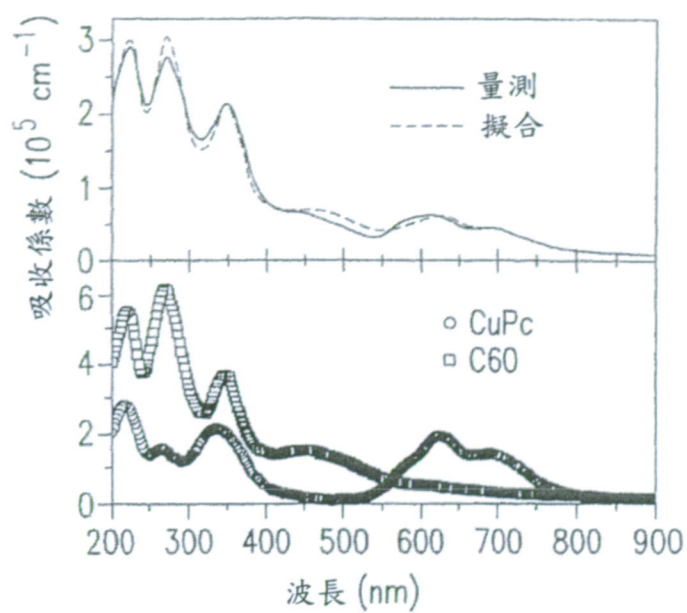


圖11A

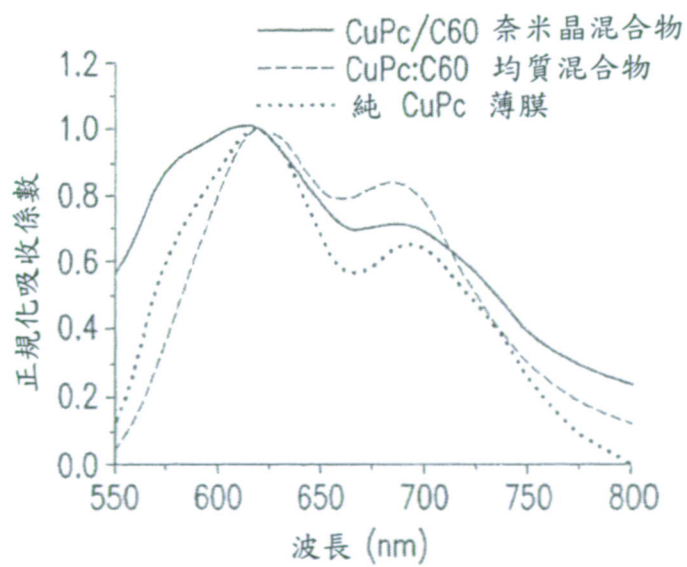


圖11B

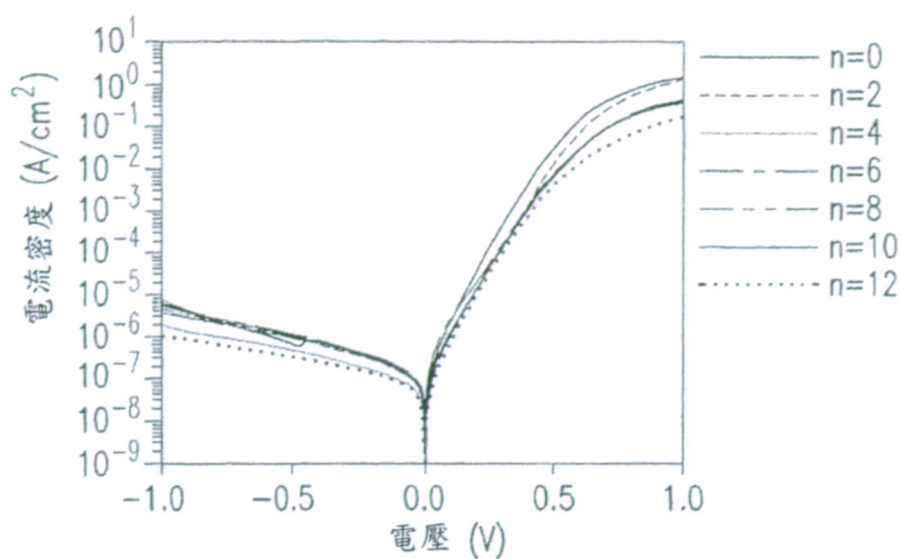


圖 12A

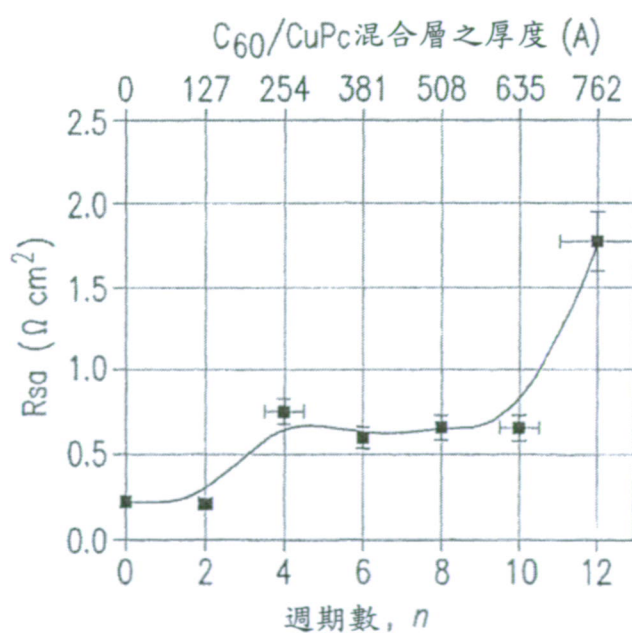


圖 12B

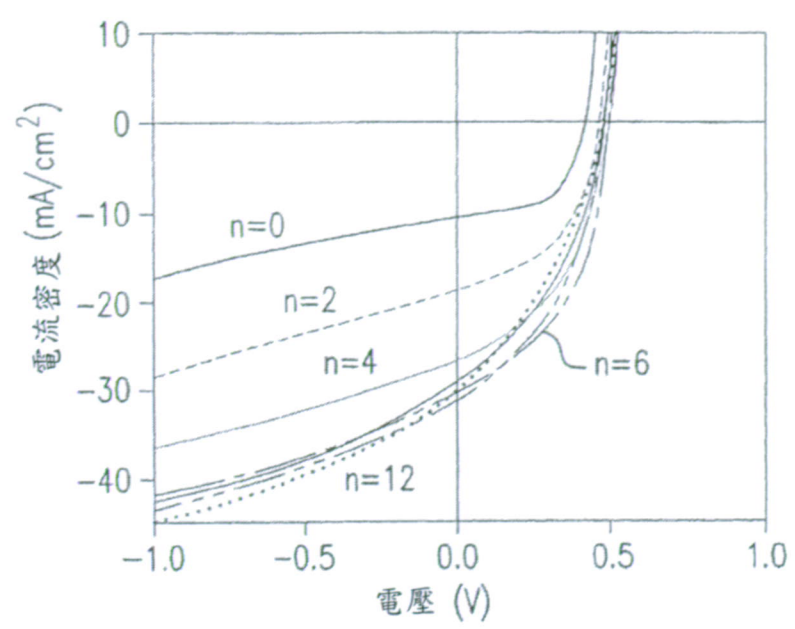


圖13A

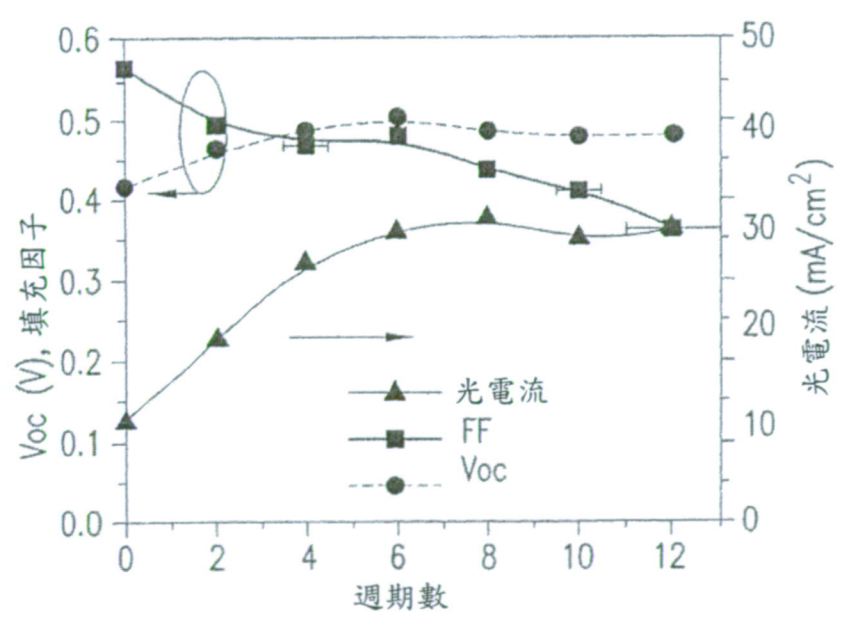


圖13B

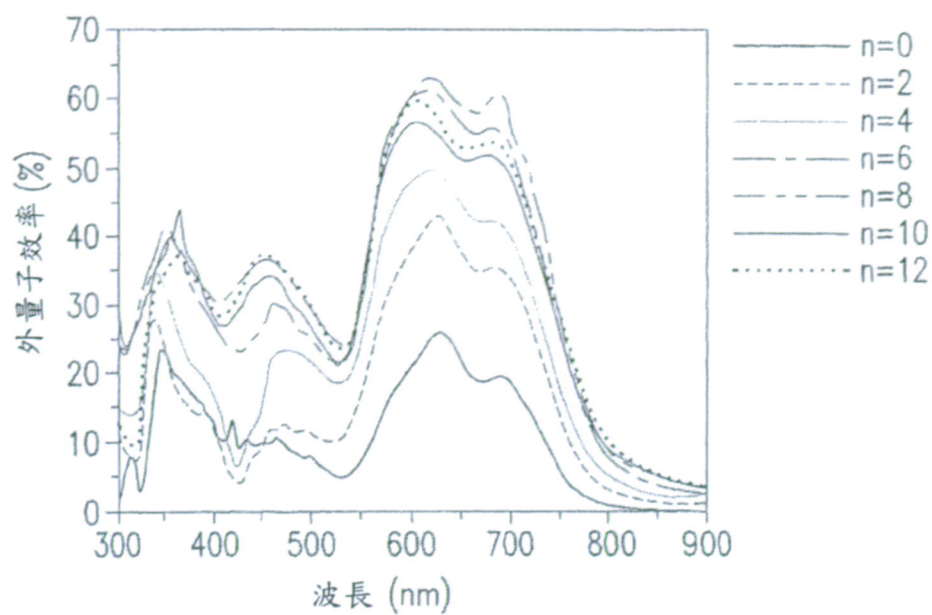


圖13C

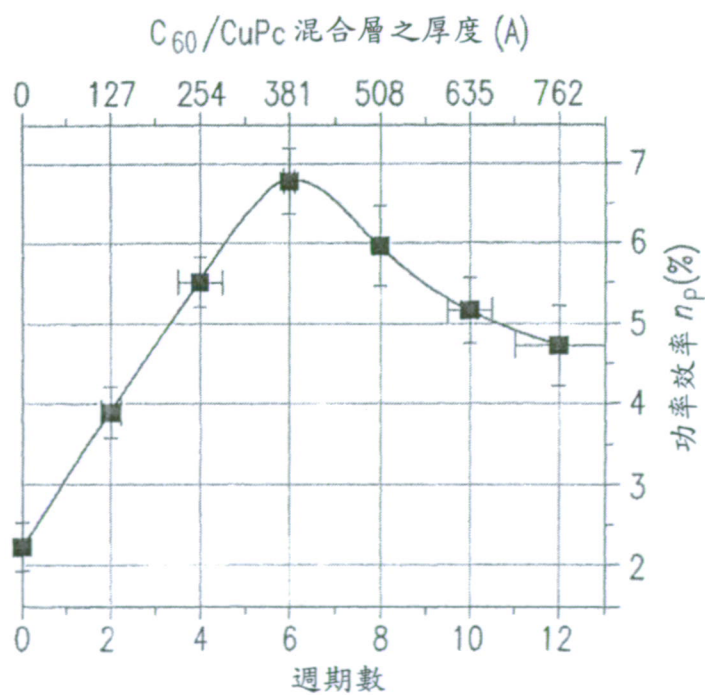


圖13D

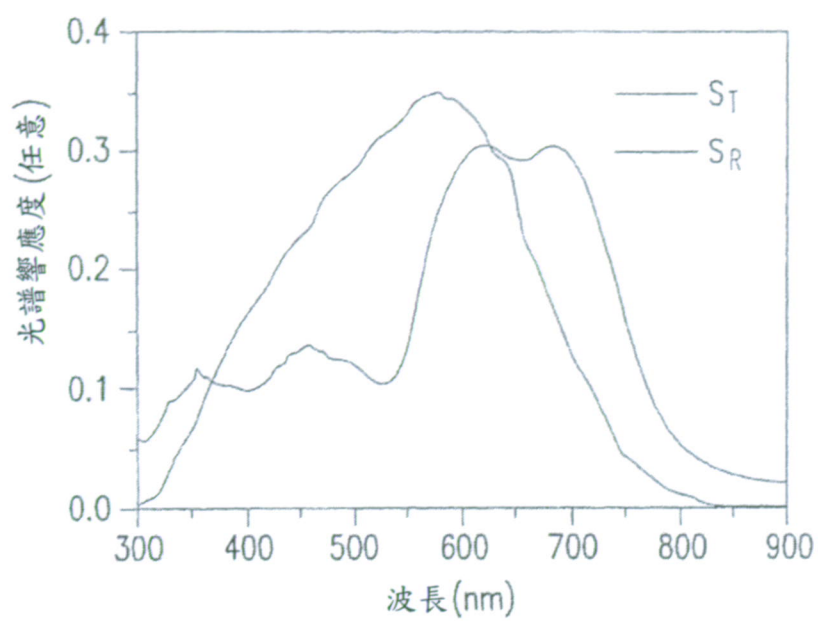


圖14A

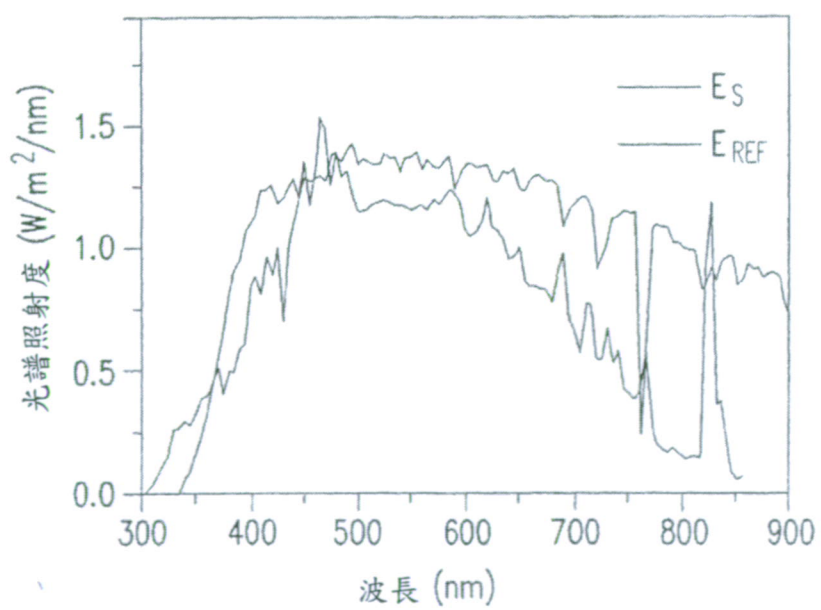


圖14B