

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-509558
(P2008-509558A)

(43) 公表日 平成20年3月27日(2008.3.27)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H O 1 L 51/42 (2006.01) H O 1 L 31/04 D 5 F O 5 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2007-524873 (P2007-524873)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成17年7月29日 (2005.7.29)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成19年3月26日 (2007.3.26)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/US2005/027093</p> <p>(87) 国際公開番号 W02006/017403</p> <p>(87) 国際公開日 平成18年2月16日 (2006.2.16)</p> <p>(31) 優先権主張番号 10/911,560</p> <p>(32) 優先日 平成16年8月5日 (2004.8.5)</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p> <p>(31) 優先権主張番号 10/979,145</p> <p>(32) 優先日 平成16年11月3日 (2004.11.3)</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(71) 出願人 591003552 ザ、トラスティーズ オブ プリンストン ユニバーシティ アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 08544、プリンストン、ピー・オー・ ボックス 36</p> <p>(74) 代理人 100064908 弁理士 志賀 正武</p> <p>(74) 代理人 100089037 弁理士 渡邊 隆</p> <p>(74) 代理人 100108453 弁理士 村山 靖彦</p> <p>(74) 代理人 100110364 弁理士 実広 信哉</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 積層型有機感光デバイス

(57) 【要約】

第1電極、第2電極、特性吸収波長 λ_1 を有する第1光活性領域、および特性吸収波長 λ_2 を有する第2光活性領域を有するデバイスが提供される。光活性領域は、第1と第2電極との間に配置され、さらに、第1光活性領域が第2光活性領域より反射層に近くなるように、反射層の同じ側面上に配置される。光活性領域を備える材料は、 λ_1 が λ_2 とは少なくとも約10%異なるように選択することが可能である。デバイスは、各光活性領域の有機アクセプター材料に隣接し、かつそれと直接接触して配置された励起子遮断層をさらに備えることが可能であり、カソードに最も近いもの以外の各励起子遮断層のLUMOは、アクセプター材料のLUMOより約0.3eVを超えて大きくない。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1電極と、
 第2電極と、
 前記第1電極と前記第2電極との間に配置された第1有機光活性領域と、
 前記第1電極と前記第2電極との間に配置された第2有機光活性領域とを備え、
 前記第1有機光活性領域および前記第2有機光活性領域が、異なる吸収特性を有し、
 反射層を含み、前記第1有機光活性領域および前記第2有機光活性領域が、前記反射層の
 同じ側面上に配置されることを特徴とする、デバイス。

【請求項 2】

デバイスが太陽スペクトルを有する入射光に暴露されるとき、デバイスが光場強度全体の
 の少なくとも10%を吸収することを特徴とする、請求項1に記載のデバイス。

【請求項 3】

デバイスが太陽スペクトルを有する入射光に暴露されるとき、デバイスが光場強度全体の
 の少なくとも20%を吸収することを特徴とする、請求項1に記載のデバイス。

【請求項 4】

前記第1有機光活性領域が、前記第2有機光活性領域より前記反射層に近く配置され、前
 記第2有機光活性領域の上位3つの吸収ピークの少なくとも1つの波長が、前記第1有機光活性領域の
 上位3つの吸収ピークの少なくとも1つより長いことを特徴とする、請求項1に記載のデバ
 イス。

【請求項 5】

前記第2有機光活性領域の前記3つの上位吸収ピークの少なくとも1つの前記波長が、前記第1
 有機光活性領域の前記3つの上位吸収ピークの少なくとも1つより少なくとも10%長いことを特
 徴とする、請求項4に記載のデバイス。

【請求項 6】

前記第1有機光活性領域が、前記第2有機光活性領域より前記反射層に近く配置され、前
 記第2有機光活性領域が、前記第1有機光活性領域より長い波長においてより強い吸収体で
 あることを特徴とする、請求項1に記載のデバイス

【請求項 7】

前記第1電極が、前記反射層であることを特徴とする、請求項1に記載のデバイス。

【請求項 8】

前記第1有機光活性領域の少なくとも一部が、前記第1有機光活性領域に最も近い前記反
 射層の縁から $d_1/4 \pm 25\%$ の垂直光路長において配置され、前記第2有機光活性領域の少な
 くとも一部が、前記第2有機光活性領域に最も近い前記反射層の縁から $d_2/4 \pm 25\%$ の垂直
 光路長において配置され、 d_1 が前記第1有機光活性領域の前記上位3つの吸収ピークの1つの前
 記波長であり、 d_2 が前記第2有機光活性領域の前記上位3つの吸収ピークの1つの前記波長であ
 ることを特徴とする、請求項1に記載のデバイス。

【請求項 9】

各有機光活性領域が、
 有機アクセプター材料と、
 前記有機アクセプター材料と直接接触している有機ドナー材料とをさらに備えることを
 特徴とする、請求項1に記載のデバイス。

【請求項 10】

各有機光活性領域が、同じ有機アクセプター材料および有機ドナー材料を含み、前記第
 1有機光活性領域および前記第2有機光活性領域が、有機アクセプター材料対有機ドナー材
 料の異なる比率を備えることを特徴とする、請求項9に記載のデバイス。

【請求項 11】

各有機光活性領域の前記有機ドナー材料がCuPcであり、各有機光活性領域の前記有機ア
 クセプター材料がC₆₀であることを特徴とする、請求項10に記載のデバイス。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

前記第1有機光活性領域の前記有機アクセプター材料および有機ドナー材料が、前記第2有機光活性領域の前記有機アクセプター材料および有機ドナー材料とは異なることを特徴とする、請求項11に記載のデバイス。

【請求項13】

前記第1光活性領域の前記有機ドナー材料がCuPcであり、前記第1光活性領域の前記有機アクセプター材料がC₆₀であり、前記第2有機光活性領域の前記有機ドナー材料がPbPcであり、前記第2有機光活性領域の前記有機アクセプター材料がPTCBIであることを特徴とする、請求項12に記載のデバイス。

【請求項14】

各光活性領域が、
有機アクセプター材料および有機ドナー材料の混合物を備える第1有機層と、
前記第1有機層と直接接触し、前記第1有機層の前記有機ドナー材料の非混合層を備える第2有機層と、
前記第1有機層と直接接触し、前記第1有機層の前記有機アクセプター材料の非混合層を備える第3有機層とをさらに備え、
励起子遮断層が、前記第3有機層に隣接し、かつそれと直接物理的に接触して配置されることを特徴とする、請求項1に記載のデバイス。

10

【請求項15】

各光活性領域が、
有機アクセプター材料および有機ドナー材料の混合物を備える第1有機層と、
前記第1有機層と直接接触し、前記第1有機層の前記有機ドナー材料の非混合層を備える第2有機層とをさらに備え、
励起子遮断層が、前記第1有機層に隣接し、かつそれと直接物理的に接触して配置されることを特徴とする、請求項1に記載のデバイス。

20

【請求項16】

各光活性領域が、
有機アクセプター材料および有機ドナー材料の混合物を備える第1有機層と、
前記第1有機層と直接接触し、前記第1有機層の前記有機アクセプター材料の非混合層を備える第2有機層とからなり、
励起子遮断層が、前記第2有機層に隣接し、かつそれと直接物理的に接触して配置されることを特徴とする、請求項1に記載のデバイス。

30

【請求項17】

各光活性領域が、
前記ドナー材料の非混合層を備える第1有機層と、
前記有機ドナー材料の非混合層を備える前記第1有機層と直接接触する第2有機層とをさらに備え、
励起子遮断層が、前記第1有機層に隣接し、かつそれと直接物理的に接触して配置されることを特徴とする、請求項1に記載のデバイス。

【請求項18】

各光活性領域が、
有機アクセプター材料と有機ドナー材料の混合物を備える第1有機層からなり、
励起子遮断層が前記第1有機層に隣接し、かつそれと直接物理的に接触して配置されることを特徴とする、請求項1に記載のデバイス。

40

【請求項19】

前記デバイスが、光起電力デバイスであることを特徴とする、請求項1に記載のデバイス。

【請求項20】

前記デバイスが、光検出器であることを特徴とする、請求項1に記載のデバイス。

【請求項21】

前記デバイスが、第3光活性領域をさらに備えることを特徴とする、請求項1に記載のデ

50

バイス。

【請求項 2 2】

第1電極と、
第2電極と、
前記第1電極と前記第2電極との間に配置された第1有機光活性領域と、
前記第1電極と前記第2電極との間に配置された第2有機光活性領域とを備え、
反射層を含み、前記第1有機光活性領域および前記第2有機光活性領域が、前記反射層の
同じ側面上に配置され、

λ_1 が前記第1光活性領域の上位3つの吸収ピークの1つの波長であり、 λ_2 が前記第2光活
性領域の上位3つの吸収ピークの1つの波長であり、

10

λ_1 が、 λ_2 とは少なくとも約10%異なり、

前記第1有機光活性領域が、 n_a を最大値が生じる材料の屈折率として、前記波長 λ_1 の光
場強度の前記最大値が、前記第1有機光活性領域内、または前記第1有機光活性領域の 0.05
 λ_1/n_a 内に存在するような位置に配置され、

前記第2有機光活性領域が、 n_b を最大値が生じる材料の屈折率として、前記波長 λ_2 の光
場強度の前記最大値が、前記第2有機光活性領域内、または前記第1有機光活性領域の 0.05
 λ_2/n_b 内に存在するような位置に配置されることを特徴とする、デバイス。

【請求項 2 3】

第1電極と、

第2電極と、

20

前記第1電極と前記第2電極との間に配置された第1有機光活性領域と、

前記第1電極と前記第2電極との間に配置された第2有機光活性領域とを備え、

前記有機光活性領域および前記第2有機光活性領域が、異なる吸収特性を有し、

前記有機光活性領域の平均吸収が、波長 $\lambda_1 \pm 5\%$ の範囲にわたって前記第2光活性領域の
平均吸収より大きく、

前記第2有機光活性領域の前記平均吸収が、波長 $\lambda_2 \pm 5\%$ の範囲にわたって前記第1光活
性領域の平均吸収より大きく、

λ_2 が、 λ_1 より少なくとも10%大きいことを特徴とする、デバイス。

【請求項 2 4】

反射層を含み、前記第1有機光活性領域および前記第2有機光活性領域が、前記反射層の
同じ側面上に配置され、前記第1光活性領域が、前記第2光活性領域より前記反射層に近く
配置されることを特徴とする、請求項23に記載のデバイス。

30

【請求項 2 5】

前記第1電極が、前記反射層であることを特徴とする、請求項24に記載のデバイス。

【請求項 2 6】

前記第1電極および前記第2電極が、反射性ではないことを特徴とする、請求項4に記載
のデバイス。

【請求項 2 7】

前記第1光活性領域の前記平均吸収が、 $\lambda_1 \pm 5\%$ の波長範囲にわたって、前記第2光活性
領域の前記平均吸収より少なくとも5%大きく、

40

前記第2光活性領域の前記平均吸収が、 $\lambda_2 \pm 5\%$ の波長範囲にわたって、前記第1光活性
領域の前記平均吸収より少なくとも5%大きいことを特徴とする、請求項23に記載のデバイ
ス。

【請求項 2 8】

前記第1光活性領域および前記第2光活性領域が共に、材料 C_{60} およびCuPcを備え、前記
第1光活性領域における C_{60} のパーセンテージが、前記第2光活性領域における C_{60} のパーセ
ンテージより大きいことを特徴とする、請求項23に記載のデバイス。

【請求項 2 9】

前記第1光活性領域の位置における波長範囲 $\lambda_1 \pm 5\%$ の平均光場強度が、前記第2光活性
領域の位置における波長の範囲 $\lambda_1 \pm 5\%$ の平均光場強度より大きく、前記第2光活性領域の

50

位置における波長の範囲 $\lambda_2 \pm 5\%$ の前記平均光場強度が、前記第1光活性領域の位置における波長の範囲 $\lambda_2 \pm 5\%$ の前記平均光場強度より大きいことを特徴とする、請求項23に記載のデバイス。

【請求項30】

前記第1光活性領域の位置における波長範囲 $\lambda_1 \pm 5\%$ の前記平均光場強度が、前記第2光活性領域の位置における波長の範囲 $\lambda_1 \pm 5\%$ の前記平均光場強度より大きく、前記第2光活性領域の位置における波長の範囲 $\lambda_2 \pm 5\%$ の前記平均光場強度が、前記第1光活性領域の位置における波長の範囲 $\lambda_2 \pm 5\%$ の前記平均光場強度より大きいことを特徴とする、請求項27に記載のデバイス。

【請求項31】

前記第1電極と前記第2電極との間に配置された第3有機光活性領域をさらに備えることを特徴とする、請求項23に記載のデバイス。

【請求項32】

前記第1有機光活性領域、前記第2有機光活性領域、および前記第3光活性領域が、それぞれ、異なる吸収特性を有し、

前記第3光活性領域の平均吸収が、波長範囲 $\lambda_3 \pm 5\%$ にわたる前記第1光活性領域の平均吸収および第2光活性領域の平均吸収より大きく、

前記第1光活性領域の前記平均吸収が、波長範囲 $\lambda_1 \pm 5\%$ にわたる前記第3光活性領域の前記平均吸収より大きく、

前記第2光活性領域の前記平均吸収が、波長範囲 $\lambda_2 \pm 5\%$ にわたる前記第3光活性領域の前記平均吸収より大きいことを特徴とする、請求項31に記載のデバイス。

【請求項33】

前記第3光活性領域が、前記第1光活性領域の吸収特性と同じ吸収特性を有することを特徴とする、請求項31に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、主題が参考として本明細書に完全に組み込まれている2004年8月5日に出願されたForrestによる米国特許出願第10/911560号明細書の一部継続出願である。

【0002】

本発明は、一般的には、有機感光型光電子デバイスに関する。より具体的には、増大した効率を有する有機感光型光電子デバイスを対象とする。

【背景技術】

【0003】

光電子デバイスは、電磁放射を電子的に生成または検出するために、あるいは周囲電磁放射から電気を生成するために、材料の光学特性および電子特性に依拠する。

【0004】

感光型光電子デバイスは、電磁放射を電気に変換する。光起電力(PV)デバイスとも呼ばれる太陽電池は、電気を生成するために特に使用される感光光電子デバイスのタイプである。太陽光以外の光源から電気エネルギーを生成することが可能であるPVデバイスは、たとえば光、熱を提供する目的で、あるいは計算機、ラジオ、コンピュータ、または遠隔監視もしくは通信機器などの電子回路またはデバイスに給電する目的で、電力消費負荷を駆動するために使用することができる。これらの電力生成応用分野は、太陽または他の光源からの直接照明が利用可能ではないとき、動作を続行することが可能であるように、あるいはPVデバイスの電力出力と特定応用分野の要件とを均衡させるために、電池または他のエネルギー貯蔵デバイスを充電することもしばしば含む。本明細書において使用される際、「抵抗負荷」という用語は、任意の電力を消費するまたは貯蔵する、回路、デバイス、機器、またはシステムを指す。

【0005】

感光型光電子デバイスの1つのタイプは、光伝導体セルである。この機能では、信号検

10

20

30

40

50

出回路が、光の吸収による変化を検出するために、デバイスの抵抗を監視する。

【0006】

他のタイプの感光型光電子デバイスは、光検出器である。動作時、光検出器は、光検出器が電磁放射に暴露され、かつ印加バイアス電圧を有する可能性があるときに生成される電流を測定する電流検出回路と関連して使用される。本明細書において記述される検出回路は、バイアス電圧を光検出器に提供し、かつ電磁放射に対する光検出器の電子応答を測定することができる。

【0007】

これらの3つのクラスの感光電子デバイスは、以下において定義される整流接合が存在するかに従って、かつデバイスがバイアスまたはバイアス電圧としても知られる外部印加電圧で動作するかに従って特徴付けることが可能である。光伝導体セルは、整流接合を有さず、通常はバイアスで動作する。PVデバイスは、少なくとも1つの整流接合を有し、バイアスでは動作しない。光検出器は、少なくとも1つの整流接合を有し、通常はバイアスで動作するか、常にではない。一般的に、光起電力セルは、電力を回路、デバイス、または機器に提供するが、検出回路を制御する信号または電流、あるいは検出回路からの情報の出力を提供しない。対照的に、光検出器または光伝導体は、検出回路を制御する信号または電流、あるいは検出回路からの情報の出力を提供するが、電力を回路、デバイス、または機器に提供しない。

【0008】

従来、感光光電子デバイスは、たとえば結晶、多結晶およびアモルファスシリコン、ヒ化ガリウム、テルル化カドミウムなど、いくつかの無機半導体で構築されていた。本明細書では、「半導体」という用語は、電荷キャリアが熱または電磁励起によって誘起されるときに電気を伝導することができる材料を表す。「光伝導性」という用語は、一般的には、電磁放射エネルギーが吸収され、それにより電荷キャリアの励起エネルギーに変換され、その結果キャリアが材料において電荷を伝達する、すなわち輸送することができるプロセスに関する。「光検出器」および「光伝導性材料」という用語は、本明細書では、電荷キャリアを生成するために電磁放射を吸収する特性について選択される半導体材料を指す。

【0009】

PVデバイスは、入射太陽エネルギーを有用な電力に変換することができる効率によって特徴付けることが可能である。結晶またはアモルファスシリコンを使用するデバイスが、商用応用分野において優勢であり、いくつかは、23%以上の効率を達成している。しかし、特に大表面積の効率的な結晶ベースデバイスは、著しい効率低下欠陥のない大きな結晶の作成に固有の問題のために、製作が困難で高価である。一方、高効率のアモルファスシリコンデバイスには、依然として安定性に付随する問題がある。現在市販のアモルファスシリコンセルは効率を4%から8%の間に安定させている。より最近の努力は、経済的な生産コストで許容可能な光起電力変換効率を達成するために、有機光起電力セルの使用を対象としている。

【0010】

PVデバイスは、光電流と光起電力の最大積について、標準的な照明条件(すなわち、100 OW/m^2 、AM1.5スペクトル照明である標準試験条件)下において最大電力生成について最適化することが可能である。標準照明条件下におけるそのようなセルの電力変換効率は、以下の3つのパラメータ:(1)ゼロバイアス下の電流、すなわち短絡回路電流 I_{sc} 、(2)開回路条件下における光起電力、すなわち開回路電圧 V_{oc} 、および(3)フィルファクタ ff に依拠する。

【0011】

PVデバイスは、負荷の両端に接続され、かつ光によって照射されるとき、光生成電流を生成する。無限負荷の下において照射されるとき、PVデバイスは、最大可能電圧 V_{oc} 、すなわち V_{oc} -を生成する。短絡された電気接点を有して照射されるときPVデバイスは、最大可能電流 I_{sc} 、すなわち I_{sc} -を生成する。電力を生成するために実際に使用される

10

20

30

40

50

とき、PVデバイスは、有限抵抗負荷に接続され、電力の出力は、電流と電圧の積 $I \cdot V$ によって与えられる。PVデバイスによって生成される全最大電力は、積 $I_{sc} \times V_{oc}$ を超えることが本質的にできない。負荷の値が最大電力抽出について最適化されるとき、電流および電圧は、それぞれ、 I_{max} および V_{max} を有する。

【0012】

PVデバイスの良さの指数は、以下のように定義されるフィルファクタ η である。

$$\eta = \{I_{max} V_{max}\} / \{I_{sc} V_{oc}\} \quad (1)$$

上式で、 I_{sc} および V_{oc} が実際の使用では決して同時に得られないので、 η は常に1未満である。それにもかかわらず、 η が1に近づくと、デバイスは、より小さい直列抵抗または内部抵抗を有し、したがって、最適条件下においてより大きなパーセンテージの I_{sc} と V_{oc} の積を負荷に伝達する。 P_{in} がデバイスに入る電力とすると、デバイスの電力効率 η は、下式によって計算することが可能である。

$$\eta = \eta_{ff} \cdot (I_{sc} \cdot V_{oc}) / P_{in}$$

【0013】

適切なエネルギーの電磁放射が、有機分子結晶(OMC)材料またはポリマーなどの半導体有機材料に入射するとき、光子を吸収して励起分子状態を生成することができる。これは、記号的には $S_0 + h\nu = S_0^*$ と表される。この場合、 S_0 および S_0^* は、それぞれ基底分子状態および励起分子状態を表す。このエネルギー吸収は、結合とすることが可能であるHOMOエネルギーレベルにおける束縛状態から S_0^* 結合とすることが可能であるLUMOエネルギーレベルへの電子の遷移、または等価には、LUMOエネルギーレベルからHOMOエネルギーレベルへの正孔の遷移を伴う。有機薄膜光伝導体では、生成された分子状態は、励起子、すなわち準粒子として輸送される束縛状態にある電子-正孔対であると一般に考えられている。励起子は、他の対からの正孔または電子との再結合とは対照的に、当初の電子と正孔が互いに再結合するプロセスを指す対再結合の前に、知覚可能な寿命を有することができる。光電流を生成するために、電子-正孔対は、通常は2つの異なる接触有機薄膜間のドナー-アクセプター境界面において分離する。電荷が分離しない場合、入射光より低いエネルギーの光を放出することによって放射により、または熱を生成することによって非放射的に、消光としても知られる対再結合プロセスにおいて再結合することがある。これらの結果のいずれも、感光光電子デバイスでは望ましくない。

【0014】

コンタクトにおける電場または不均質性により、励起子が、ドナー-アクセプター境界面において分離するのではなく、消光し、それにより電流に対して正味の寄与をしないことになる可能性がある。したがって、光生成された励起子をコンタクトから離して維持することが望ましい。これは、励起子が接合付近の領域に拡散するのを制限する効果を有し、それにより、関わる電場は、接合付近において励起子が分離することによって自由になる電荷キャリアを分離する機会を増大する。

【0015】

大きな容積を占める内部生成電場を生成するために、通常の方法は、特に分子量子エネルギー状態の分布に関して、適切に選択された導電性特性を有する材料の2つの層を並置するものである。これらの2つの材料の境界面は、光起電力ヘテロ接合と呼ばれる。従来の半導体理論では、PVヘテロ接合を形成するための材料は、一般にn型またはp型と表されてきた。この場合、n型は、大部分のキャリアタイプが電子である。これは、比較的自由的なエネルギー状態において多くの電子を有する材料と見なすことができる。p型は、大部分のキャリアのタイプが正孔であることを表す。そのような材料は、比較的自由的なエネルギー状態において多くの正孔を有する。背景のタイプ、すなわち光生成されたのではない大部分のキャリアの濃度は、主に、欠陥または不純物が偶発的にドーピングすることに依拠する。不純物のタイプおよび濃度は、HOMO-LUMOギャップと呼ばれる、最高被占分子軌道(HOMO)エネルギーレベルと最低空分子軌道(LUMO)エネルギーレベルとの間のギャップ内におけるフェルミエネルギーの値またはレベルを決定する。フェルミエネルギーは、占有の確率が1/2に等しいエネルギー値によって表される分子量子エネルギー状態の統計的

10

20

30

40

50

占有を特徴付ける。LUMOエネルギーレベル付近のフェルミエネルギーは、電子が優勢なキャリアであることを示す。HOMOエネルギーレベル付近のフェルミエネルギーは、正孔が優勢なキャリアであることを示す。したがって、フェルミエネルギーは、従来の半導体の主な特徴付け特性であり、原型的なPVヘテロ接合は、従来、p-n境界面であった。

【0016】

「整流」という用語は、とりわけ、境界面が非対称導電性特性を有する、すなわち、境界面が、好ましくは一方向における電荷の輸送を支持することを表す。整流は、通常、適切に選択された材料間のヘテロ接合において生じるビルトイン電場に関連付けられる。

【0017】

本明細書において使用され、かつ当業者なら一般に理解するように、第1「最高被占分子軌道」(HOMO)または「最低空分子軌道」(LUMO)エネルギーレベルは、第1エネルギーレベルが真空エネルギーレベルにより近い場合、第2HOMOまたはLUMOエネルギーレベル「より大きい」、または「より高い」。イオン化電位(IP)は、真空レベルに対して負のエネルギーとして測定されるので、より高いHOMOエネルギーレベルは、より小さい絶対値を有するIP(より負ではないIP)に対応する。同様に、より高いLUMOエネルギーレベルは、より小さい絶対値を有する電子親和性(EA)(より負ではないEA)に対応する。真空レベルを一番上に有する従来のエネルギーレベルダイアグラムでは、材料のLUMOエネルギーレベルは、同じ材料のHOMOエネルギーレベルより高い。「より高い」HOMOまたはLUMOエネルギーレベルは、「より低い」HOMOまたはLUMOエネルギーレベルよりそのようなダイアグラムの上位に近く現れる。

【0018】

有機材料の文脈では、「ドナー」および「アクセプター」という用語は、2つの接触(コンタクト)するが、異なる有機材料のHOMOおよびLUMOエネルギーレベルの相対位置を指す。これは、無機の文脈におけるこれらの用語の使用とは対照的であり、無機の場合、「ドナー」および「アクセプター」が、それぞれ、無機のn型およびp型の層を創出するために使用することが可能であるドーパントのタイプを指すことがある。有機の文脈では、他と接触している1つの材料のLUMOエネルギーレベルがより低い場合、その材料はアクセプターである。そうでない場合、それはドナーである。外部バイアスがない場合、ドナー-アクセプター接合における電子がアクセプター材料の中に移動し、正孔がドナー材料の中に移動することがエネルギー的に有利である。

【0019】

有機半導体の著しい特性は、キャリアの移動度である。移動度は、電荷キャリアが電場に応答して導電性材料を経て移動することができる容易さを測定する。有機感光性デバイスの文脈では、高い電子移動度による電子によって優先的に伝導する材料を含む層は、電子輸送層すなわちETLと呼ばれることもある。高い正孔移動度による正孔によって優先的に伝導する材料を含む層は、正孔輸送層すなわちHTLと呼ぶこともある。必ずしも必要ではないが、アクセプター材料がETLであり、ドナー材料がHTLであることが好ましい。

【0020】

従来の無機半導体PVセルは、内部場を確立するためにp-n接合を使用する。Tang、Appl Phys Lett. 48、183 (1986)によって報告されているような初期の有機薄膜セルは、従来の無機PVセルにおいて使用されるものと同様のヘテロ接合を含む。しかし、p-n型接合の確立に加えて、ヘテロ接合のエネルギーレベルのずれも重要な役割を果たすことが現在認識されている。

【0021】

有機D-Aヘテロ接合におけるエネルギーレベルのずれは、有機材料における光生成プロセスの基本的な性質により、有機PVデバイスの動作にとって重要であると考えられている。有機材料を光励起する際、局所的なフレンケル励起子または電荷移動励起子が生成される。電場検出または電流生成が行われるために、束縛励起子は、構成要素の電子および正孔に分離しなければならない。そのようなプロセスは、ビルトイン電場によって誘起することができるが、有機デバイスにおいて通常見られる電場での効率($F \sim 10^6 \text{V/cm}$)は低い。

有機材料における最も効率的な励起子分離は、ドナー-アクセプター(D-A)境界面において行われる。そのような境界面では、低イオン化電位を有するドナー材料は、高い電子親和力を有するアクセプター材料とヘテロ接合を形成する。ドナー材料とアクセプター材料のエネルギーレベルの位置合わせに応じて、励起子の分離は、そのような境界面においてエネルギー的に有益であることがあり、自由電子ポラロンがアクセプター材料において得られ、自由正孔ポラロンがドナー材料において得られる。

【0022】

有機PVセルは、従来のシリコンベースデバイスと比較するとき、多くの潜在的な利点を有する。有機PVセルは軽量で、材料の使用が経済的であり、柔軟プラスチックフィルムなどの低コスト基板の上に付着させることができる。しかし、いくつかの有機PVデバイスは、通常、1%以下の大きさの比較的低い外部量子効率を有する。これは部分的には、固有(真性)光伝導(光導電)プロセスの二次的な性質のためであると考えられる。すなわち、キャリアの生成は、励起子の生成、拡散、およびイオン化、または収集を必要とする。これらのプロセスのそれぞれに関連付けられる効率が存在する。下付き文字は、以下のように使用することが可能である:Pは電力効率、EXTは外部量子効率、Aは光子吸収、EDは励起子拡散、CCは電荷収集、およびINTは内部量子効率。この表記を使用すると、以下のようになる。

$$P \sim \text{EXT} = A^* \text{ED}^* \text{CC}$$

$$\text{EXT} = A^* \text{INT}$$

【0023】

励起子の拡散長(LD)は、通常、光吸収長(~500)よりはるかに短く(L_D~50)、多重のまたは高度に折り畳まれた境界面を有する厚くしたがって抵抗性のセルを使用することと、低い光吸収効率を有する薄いセルを使用することとの間において折合いをつけることを必要とする。

【0024】

通常、有機薄膜において光が吸収されて励起子を形成するとき、一重項励起子が形成される。システム間架橋の機構によって、一重項励起子は、三重項励起子に崩壊することが可能である。このプロセスにおいて、エネルギーは失われ、その結果、デバイスの効率はより低くなる。システム間架橋に由来するエネルギー損失についてそうではない場合、三重項励起子を生成する材料を使用することは望ましいが、その理由は、三重項励起子は、一般に一重項励起子より長い寿命を有し、したがって長い拡散長を有するからである。

【特許文献1】米国特許出願10/911560号

【特許文献2】米国特許第6657378号明細書

【特許文献3】米国特許第6580027号明細書

【特許文献4】米国特許第6352777号明細書

【特許文献5】米国特許第6420031号明細書

【特許文献6】米国特許第5703436号明細書

【特許文献7】米国特許第6580027号明細書

【特許文献8】米国特許第6097147号明細書

【特許文献9】同時係属出願09/449801

【特許文献10】米国出願10/723953号明細書

【特許文献11】米国特許第6333458号明細書

【特許文献12】米国特許第6440769号明細書

【特許文献13】米国特許出願10/857747号明細書

【特許文献14】米国特許出願10/822774号明細書

【非特許文献1】Tang, Appl Phys Lett. 48, 183 (1986)

【非特許文献2】Peumansら、Applied Physics Letters 2000、76、2650~52

【非特許文献3】Gary L. MessierおよびDonald A. Tarr、「Inorganic Chemistry」(第2版)、Prentice Hall (1998)

【非特許文献4】A. YakimovおよびS. R. Forrest、Appl. Phys. Lett. 80、1667 (2002)

10

20

30

40

50

)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0025】

第1電極、第2電極、特性吸収波長 λ_1 を有する第1光活性領域、および特性吸収波長 λ_2 を有する第2光活性領域を有するデバイスが提供される。光活性領域は、第1電極と第2電極の間に配置され、さらに、第1光活性領域が第2光活性領域より反射層に近くなるように、反射層の同じ側面上に配置される。光活性領域を備える材料は、 λ_1 が λ_2 とは少なくとも約10%異なるように選択することが可能である。デバイスは、各光活性領域の有機アクセプター材料に隣接し、かつそれと直接接触して配置された励起子遮断層をさらに備える

10

【課題を解決するための手段】

【0026】

有機感光型光電子デバイスが提供される。本発明の実施形態の有機デバイスは、たとえば、入射電磁放射から有用な電流を生成するために(たとえば、PVデバイス)、または入射電磁放射を検出するために、使用することが可能である。本発明の実施形態は、アノード、カソード、およびアノードとカソードとの間の光活性領域を備えることが可能である。光活性領域は、分解して電流を生成することが可能である励起子を生成するために電磁放射を吸収する感光性デバイスの部分である。有機感光型光電子デバイスは、入射放射がデバイスによって吸収されることを可能にするために、少なくとも1つの透明電極を含むことも可能である。いくつかのPVデバイスの材料および構成が、参考として本明細書に完全に組み込まれている米国特許第6657378号明細書、米国特許第6580027号明細書、および米国特許第6352777号明細書に記載されている。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

図1は、有機感光型光電子デバイス100を示す。図は、必ずしも縮尺調整されて描かれていない。デバイス100は、基板110、アノード115、アノード平滑層120、ドナー層125、アクセプター層130、遮断層135、およびカソード140を含むことが可能である。カソード140は、第1導電層および第2導電層を有する化合物カソードとすることが可能である。デバイス100は、記載された層を順番に付着することによって製作することが可能である。電荷分離が、ドナー層125とアクセプター層130との間の有機ヘテロ接合において主に行われることが可能である。ヘテロ接合におけるビルトイン電位は、ヘテロ接合を形成するように接触している2つの材料間のHOMO-LUMOエネルギーレベルの差によって決定される。ドナー材料とアクセプター材料とのHOMO-LUMOギャップのずれは、境界面の励起子拡散長の範囲内において創出される励起子が電荷分離することを促進する、ドナー/アクセプター境界面における電場を生成する。

30

【0028】

図1に示された層の特定の構成は、単に例示であり、限定することを意図していない。たとえば、層のいくつか(遮断層など)が省略されることが可能である。他の層(反射層または追加のアクセプター層およびドナー層など)が追加されることが可能である。層の順序は、変更することが可能である。具体的に説明されたもの以外の構成が使用されることが可能である。

40

【0029】

基板は、所望の構造特性を提供する任意の適切な基板とすることが可能である。基板は、柔軟(フレキシブル)または剛性(リジッド)、平面または非平面とすることが可能である。基板は、透明、半透明、または不透明とすることが可能である。プラスチックおよびガラスが、好ましい剛性基板材料の例である。プラスチックおよび金属のフォイルが、好ましい柔軟基板材料の例である。基板の材料および厚さは、所望の構造および光学特性を得るように選択することが可能である。

50

【0030】

参考として本明細書に組み込まれている米国特許第6352777号明細書は、感光型光電子デバイスにおいて使用することが可能である電極または接点の例を提供する。本明細書において使用されるとき、「電極」および「接点(コンタクト)」という用語は、光生成電流を外部回路に伝達する、またはバイアス電圧をデバイスに提供するための媒体を提供する層を指す。すなわち、電極または接点が、有機感光型光電子デバイスの活動領域と、電荷キャリアを外部回路に輸送し、または外部回路から輸送するワイヤ、リード、トレース、または他の手段との間の境界面を提供する。感光型光電子デバイスでは、最大量の周囲電磁放射が外部デバイスから光伝導性活性内部領域に入ることが可能であることが望ましい。すなわち、電磁放射は、光伝導吸収によって電磁放射を電気に変換することができる光伝導層に届かなければならない。これは、電気接点の少なくとも1つが、入射電磁放射を最小限吸収し、かつ最小限反射するべきであることをしばしば示唆する。すなわち、そのような接点は、ほぼ透明であるべきである。対向する電極は、吸収されずにセルを透過した光が再びセルを経て反射されるように、反射材料とすることが可能である。本明細書において使用される際、材料の層、または異なる材料のいくつかの層の連続は、1つまたは複数の層が、対象波長の周囲電磁放射の少なくとも50%が1つまたは複数の層を透過することが可能であるとき、「透明」といわれる。同様に、対象波長の周囲電磁放射のいくらかであるが、50%未満を透過することを可能にする層が「半透明」といわれる。

10

【0031】

本明細書において使用される際、「上部」は基板から最も離れていることを意味し、一方、「底部」は基板に最も近いことを意味する。たとえば、2つの電極を有するデバイスでは、底部電極は基板に最も近い電極であり、かつ一般に第1製作電極である。底部電極は、基板に最も近い底部表面、および基板から離れている上部表面の2つの表面を有する。第1層が第2層の「上に付着される」と記載される場合、第1層は、基板から離れて付着される。第1層が第2層と「物理的に接触している」と明示されない限り、第1層と第2層の間に他の層が存在することが可能である。たとえば、様々な有機層がカソードとアノードの間に存在する場合でも、カソードがアノードの「上に付着される」と記載することが可能である。

20

【0032】

電極は、金属または「金属代用物」からなることが好ましい。本明細書では、「金属」という用語は、Mgなどの元素状態で純粋な金属からなる材料、およびまたMg:Agと表されるMgおよびAgの両方など、2つ以上の元素状態で純粋な金属からなる材料である合金の両方を包含するように使用される。本明細書では、「金属代用物」という用語は、通常の見解内では金属ではないが、ある適切な応用分野では望ましい金属様の特性を有する材料を指す。電極および電荷移動層に通常使用される金属代用物は、たとえばインジウム錫酸化物(ITO)、ガリウムインジウム錫酸化物(GITO)、および亜鉛インジウム錫酸化物(ZITO)などの透明導電性酸化物であるドーピングされた広バンドギャップ半導体を含む。具体的には、ITOは、約3.2eVの光学バンドギャップを有する高度にドーピングされた縮退n+半導体であり、約3900 nmを超える波長に対して透明とする。他の適切な金属代用物は、透明導電性ポリマーポリアナリン(PANI)およびその化学的相対物である。金属代用物が、広範な非金属材料からさらに選択されることも可能であり、「非金属」という用語は、化学的に結合していない形態の金属が材料に存在しないとすれば、広範な材料を包含することを意味する。金属が、化学的に結合していない形態において、単独で、または合金など1つまたは複数の他の金属との組合せで存在するとき、金属は、代替として、金属形態において存在する、または「自由金属」と言及することが可能である。したがって、本発明の金属代用物電極は時折、「金属なし」と言及することが可能であるときがあり、「金属なし」という用語は、化学的に結合していない形態の金属がない材料を包含することを明らかに意味する。自由金属は、通常、金属格子を経て電子伝導帯において自由に移動する価電子の海から得られる金属結合の形態を有する。金属代用物は、金属成分を含むことが可

30

40

50

能であるが、いくつかの観点で「非金属」である。金属代用物は、純粋な金属なしでもなく、自由金属の合金でもない。金属が金属形態において存在するとき、電子伝導帯は、金属特性の中でも、高い導電性ならびに光放射の高い反射性を提供する傾向がある。

【0033】

本発明の実施形態は、感光型光電子デバイスの透明電極の1つまたは複数として、Parthasarathyらへの米国特許第6420031号明細書(「Parthasarathy '031」)において開示されているような高度に透明で非金属の低抵抗カソード、またはForrestらへの米国特許第5703436号明細書(「Forrest '436」)において開示されているような高度に効率的で低抵抗の金属/非金属化合物カソードを含むことが可能であり、両方とも参照によって完全に本明細書において組み込まれている。各タイプのカソードは、高度に透明で非金属の低抵抗カソードを形成するために、銅フタロシアニン(CuPc)などの有機材料の上に、または高度に効率的で低抵抗の金属/非金属化合物カソードを形成するために薄いMg:Ag層の上にITO層をスパッタ付着するステップを含む製作プロセスにおいて準備されることが好ましい。

10

【0034】

本明細書では、「カソード」という用語は、以下のように使用される。PVデバイスなど、周囲照射下にあり、抵抗負荷と接続され、かつ外部印加電圧と接続されていない非積層PVデバイスにおいて、または積層PVデバイスの単一単位において、電子が、光伝導性材料からカソードに移動する。同様に、「アノード」という用語は、本明細書では、照明下のPVデバイスにおいて、正孔が光伝導材料からアノードに移動するように使用され、これは、反対方式で移動する電子と等価である。この用語が本明細書において使用される際、アノードおよびカソードは電極または電荷移動層とすることが可能であることに留意されたい。

20

【0035】

有機感光性デバイスは、光が、励起状態、または電子および正孔にその後分解することが可能である「励起子」を形成するために吸収される少なくとも1つの光活性領域を備える。励起子の分解は、通常、アクセプター層とドナー層の並置によって形成されるヘテロ接合において行われる。たとえば、図1のデバイスでは、「光活性領域」は、ドナー層125およびアクセプター層130を含むことが可能である。

【0036】

アクセプター材料は、たとえば、ペリレン、ナフタレン、フレレン、またはナノ細管からなることが可能である。アクセプター材料の例は、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシルビス-ベンズイミダゾール(PTCBI)である。代替として、アクセプター層は、参照によって本明細書に完全に組み込まれている米国特許第6580027号明細書に記載されているように、フレレン材料からなることが可能である。アクセプター層に隣接して、有機ドナータイプの材料の層がある。アクセプター層とドナー層の境界は、内部生成電場を生成することが可能であるヘテロ接合を形成する。ドナー層の材料は、フタロシアニンまたはポルフィリン、あるいはその派生物または銅フタロシアニン(CuPc)などの遷移金属錯体とすることが可能である。他の適切なアクセプター材料およびドナー材料が使用されることが可能である。

30

【0037】

光活性領域において有機金属材料を使用することにより、そのような材料を組み込むデバイスは、三重項励起子を効率的に使用することが可能である。一重項-三重項混合は、有機金属化合物には非常に強力である可能性があるため、吸収は、一重項基底状態から三重項励起状態への直接励起を含み、一重項励起状態から三重項励起状態への変換に関連する損失を排除すると考えられる。一重項励起子と比較して三重項励起子の寿命および拡散長が長いことは、より厚い光活性領域を使用することを見込むが、その理由は、三重項励起子は、デバイスの効率を犠牲にせずに、ドナー-アクセプターヘテロ接合に到達するために、より長い距離を拡散することが可能であるからである。有機金属材料以外の材料も使用することが可能である。

40

【0038】

50

本発明の好ましい実施形態では、積層有機層は、どれも参考として本明細書に組み込まれている米国特許第6097147号明細書、PeumansらApplied Physics Letters 2000、76、2650~52、および1999年11月26日に出願された同時係属出願番号09/449801に記載されているように、1つまたは複数の励起子遮断層(EBL)を含む。より高い内部量子効率および外部量子効率が、光生成励起子を分解境界面の付近の領域に限定して、感光性有機/電極境界面における寄生励起子消光を防止するためにEBLを含むことによって達成されてきた。励起子が上にわたって拡散することが可能である容積を限定することに加えて、EBLは、電極の付着中に導入された物質に対する拡散障壁としても作用することができる。いくつかの環境において、EBLは、ピンホールまたは短絡欠陥を充填するように十分厚くすることができ、そうでない場合にはピンホールまたは短絡欠陥は有機PVデバイスを機能不能にする。したがって、EBLは、電極が有機材料の上に付着されるときに生成される損傷から脆弱な有機層を保護するのを補助することができる。

10

20

30

40

50

【0039】

EBLは、励起子が遮断される対象である隣接有機半導体のLUMO-HOMOエネルギーギャップより著しく大きいLUMO-HOMOエネルギーギャップを有することから励起子遮断特性を導出すると考えられる。したがって、制約された励起子は、エネルギーを考えると、EBLに存在することは禁じられる。EBLが励起子を遮断することは望ましいが、EBLがすべての電荷を遮断することは望ましくない。しかし、隣接エネルギーレベルの性質のために、EBLは、1つの符号の電荷キャリアを遮断する可能性がある。設計によって、EBLは、通常は有機感光性半導体層と電極または電荷移動層の2つの他の層の間に存在する。隣接電極または電荷移動層は、文脈ではカソードまたはアノードである。したがって、デバイスの所与の位置におけるEBLの材料は、所望の符号のキャリアが電極または電荷移動層に輸送されるのが妨害されないように選択される。適切なエネルギーレベル調整が、電荷輸送に対する障壁が存在せず、直列抵抗の増大を防止することを保証する。たとえば、カソード側EBLとして使用される材料が、隣接ETL材料のLUMOエネルギーレベルと密接に整合するLUMOエネルギーレベルを有し、それにより、電子に対するあらゆる望ましくない障壁が最小限に抑えられることが望ましい。

【0040】

材料の励起子遮断性質は、そのHOMO-LUMOエネルギーギャップの固有の特性ではないことを理解されたい。所与の材料が励起子遮断物として作用するかは、隣接有機感光性材料の相対的なHOMOおよびLUMOエネルギーレベルに依拠する。したがって、使用されることが可能であるデバイスの文脈に関係なく、化合物のクラスを励起子遮断体として孤立させて識別することは可能ではない。しかし、本明細書の教示では、当業者なら、所与の材料が、有機PVデバイスを構築するために材料の選択セットと共に使用されるとき、励起子遮断層として機能するかを識別することが可能である。

【0041】

本発明の好ましい実施形態では、EBLは、アクセプター層とカソードとの間に位置する。EBLの好ましい材料は、約3.5eVのLUMO-HOMOエネルギー分離を有すると考えられる2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナスロリン(パトクプロインすなわちBCPとも呼ばれる)、あるいはビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリノアート)-フェノール酸アルミニウム(III)(Alq₂OPH)を含む。BCPは、電子をアクセプター層からカソードに容易に輸送することができる有効な励起子遮断体である。

【0042】

EBL層は、非限定的に3,4,9,10-ペリレントラカルボキシルジアンヒドライド(PTCDA)、3,4,9,10-ペリレントラカルボキシルジイミド(PTCDI)、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシル-ビス-ベンズイミダゾール(PTCBI)、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシルジアンヒドライド(NTCDA)、およびその派生物を含めて、適切なドーパントでドーピングすることが可能である。本デバイスにおいて付着されるBCPは非結晶であると考えられる。現在明らかに非結晶なBCP励起子遮断層は、膜再結晶を示す可能性があり、これは、高い光強度下では特に迅速である。結果としてモルホロジー(形態)が他結晶材料へ変化すること

により、短絡、間隙、または電極材料の侵入などの可能な欠陥で膜の品質を低下させることになる。したがって、この効果を示すBCPなどのいくつかのEBL材料に適切な比較的大きく安定な分子をドーピングすることにより、性能を低下させるモルホロジーの変化を防止するようにEBL構造を安定させることができることが判明している。さらに、所与のデバイスにおいて電子を輸送しているEBLに、EBLのLUMOエネルギーレベルに近いLUMOエネルギーレベルを有する材料をドーピングすることにより、空間電荷ビルドアップを生成して、性能を低下させる可能性がある電子トラップが形成されないことを保証するのが補助されることを理解されたい。さらに、ドーピング密度が比較的低いことにより、隔離ドーパント箇所における励起子の生成が最小限に抑えられることを理解されたい。そのような励起子は、周囲のEBL材料によって拡散することが有効に防止されるので、そのような吸収は、デバイスの光変換効率を低減する。

10

【0043】

代表的な実施形態は、透明電荷移動層または電荷再結合層を備えることも可能である。本明細書において説明されるように、電荷移動層はしばしば、必ずしもである必要はないが、無機物(しばしば金属)であるが、光伝導性活性ではないように選択することが可能であるということによって、電荷移動層はアクセプター層およびドナー層から区別される。「電荷移動層」という用語は、本明細書では、電極と同様の層であるが、電荷移動層が光電子デバイスの1つのサブセクションから隣接サブセクションにのみ電荷キャリアを伝達するという点で、電極とは異なる層を指すために使用される。「電荷再結合層」という用語は、電極と同様の層であるが、本明細書では、電荷再結合層が、タンデム感光性デバイス間における電子と正孔の再結合を可能にし、1つまたは複数の活性層の付近において内部光場の強度を向上させることも可能であるという点で、電極とは異なる層を指すために使用される。電荷再結合層は、参考として本明細書に完全に組み込まれている米国特許第6657378号明細書に記載されているように、半透明金属のナノクラスタ、ナノ粒子、またはナノロッドで構築することができる。

20

【0044】

本発明の好ましい実施形態では、アノード平滑層が、アノードとドナー層との間に配置される。この層の好ましい材料は3,4-ポリエチレンジオキシチオフエン:ポリスチレンスルフォナート(PEDOT:PSS)の膜を備える。アノード(ITO)とドナー層(CuPc)との間にPEDOT:PSS層を導入することにより、製作歩留まりが大きく向上することになる可能性がある。これは、スピンコーティングされたPEDOT:PSS膜がITOを平面化する能力に起因し、そうでない場合、ITOの粗い表面により、薄い分子層を経て短絡することになることがある。

30

【0045】

本発明の他の実施形態では、層の1つまたは複数は、次の層を付着する前にプラズマで処置することが可能である。層は、たとえば、中程度の(マイルドな)アルゴンまたは酸素のプラズマで処置することが可能である。この処置は、直列抵抗を低減するので、有益である。PEDOT:PSS層は、次の層を付着する前に中程度のプラズマ処置を受けることが特に有利である。

【0046】

図1に示された簡単な層構造は、非限定的な例として提供され、本発明の実施形態は、広範な他の構造と関連して使用することが可能であることを理解されたい。説明される特定の材料および構造は本質的に例示的であり、他の材料および構造が使用されることが可能である。機能的なデバイスが、異なる方式で記載された様々な層を組み合わせることによって達成されることが可能であり、または層は、設計、性能、およびコストの因子に基づいて、完全に省略することが可能である。具体的には記載されていない他の層を含むことも可能である。具体的に記載されたもの以外の材料が使用されることが可能である。本明細書において提供される多くの例は、単一材料を備えるとして様々な層に記載するが、ホストおよびドーパントの混合物、またはより一般的には混合物など、材料の組合せが使用されることが可能であることを理解されたい。また、層は、様々なサブレイヤーを有することが可能である。本明細書において様々な層に与えられる名称は、厳密な限定を意図

40

50

するものではない。光活性領域の一部ではない有機層、すなわち光電流に著しく寄与する光子を一般には吸収しない有機層は、「非光活性層」と呼ばれることが可能である。非光活性層の例には、EBLおよびアノード平滑層がある。他のタイプの非光活性層が使用されることも可能である。

【0047】

感光デバイスの光活性層において使用されるのに好ましい有機材料には、シクロメタレート有機金属化合物がある。本明細書において使用される「有機金属」という用語は、当業者によって一般的に理解され、たとえばGary L. MessierおよびDonald A. Tarrによる「無機化学 (Inorganic Chemistry)」(第2版)、Prentice Hall (1998)において与えられるようなものである。したがって、有機金属という用語は、炭素-金属結合により金属に結合された有機基を有する化合物を指す。このクラスは、それ自体では、ヘテロ原子からのドナー結合のみを有する物質である配位化合物、たとえばアミン、ハロゲン化物、偽ハロゲン化物(CNなど)などの金属錯体を含まない。実際には、有機金属化合物は、一般に、有機種への1つまたは複数の炭素-金属結合の他に、ヘテロ原子からの1つまたは複数のドナー結合を備える。有機種への炭素-金属結合は、金属と、フェニル、アルキル、アルケニルなどの有機基の炭素原子との間の直接結合を指すが、CNまたはCOの炭素などの「無機炭素」への金属結合を指さない。シクロメタレートという用語は二座有機金属配位子を備え、それにより、金属への結合時に環員の1つとして金属を含む環構造が形成される化合物を指す。

10

【0048】

有機層が、真空蒸着、スピンコーティング、有機蒸気相付着、インクジェット印刷、および当技術分野において既知の他の方法を使用して製作されることが可能である。

20

【0049】

有機感光型光電子デバイスは、PV、光検出器、または光伝導体として機能することが可能である。本発明の有機感光型光電子デバイスがPVデバイスとして機能するときにはいつでも、光導電性有機層において使用される材料およびその厚さは、たとえば、デバイスの外部量子効率を最適化するように選択することが可能である。本発明の有機感光型光電子デバイスが光検出器または光伝導体として機能するときにはいつでも、光伝導性有機層において使用される材料およびその厚さは、たとえば、所望のスペクトル領域に対してデバイスの感度を最大にするように選択することが可能である。

30

【0050】

この結果は、層の厚さを選択するのに使用することが可能であるいくつかのガイドラインを考慮することによって達成することが可能である。励起子拡散長LDは、層の厚さLより大きい、またはそれと同等であることが望ましいが、その理由は、ほとんどの励起子の分離は境界面において行われるからである。LDがL未満である場合、多くの励起子は、分離前に再結合する可能性がある。さらに、光伝導性層の厚さ全体は、電磁放射吸収長 $1/\alpha$ (α は吸収係数である)の大きさであることが望ましく、それにより、PVデバイスに入射するほぼすべての放射が吸収されて励起子を生成する。さらに、光伝導性層の厚さは、有機半導体の高いバルク抵抗による過大な直列抵抗を回避するために、可能な限り薄くあるべきである。

40

【0051】

したがって、これらの競合するガイドラインは、感光型光電子セルの光伝導性有機層の厚さを選択することについて、本質的に妥協を必要とする。したがって一方では、吸収長と同等またはそれより大きい厚さが、最大量の入射放射を吸収するために望ましい(単一セルデバイスについて)。他方、光伝導性層の厚さが増大する際、2つの望ましくない効果が増強する。1つは、有機半導体の高い直列抵抗のために、有機層の厚さの増大により、デバイスの抵抗が増大し、効率が低下するものである。他の望ましくない効果は、光伝導性層の厚さの増大により、励起子が電荷分離境界面において有効場から離れて生成され、その結果、対再結合の確率が増大し、再び効率が低下するという可能性が増大することである。したがって、デバイス全体について高い外部量子効率を生成する方式でこれらの競

50

合する効果を均衡させるデバイスの構成が望ましい。

【0052】

本発明の有機感光型光電子デバイスは光検出器として機能することが可能である。この実施形態では、デバイスは、たとえば参考として本明細書に完全に組み込まれている2003年11月26日に出願された米国出願番号10/723953に記載されているように、多層有機デバイスとすることが可能である。この場合、外部電場が、一般に、分離電荷の抽出を容易にするために加えることが可能である。

【0053】

有機感光型光電子デバイスの効率を向上させるために、収集体またはトラップ構成を使用することができる。光子は、強制的に薄い吸収領域を複数回通過させられる。参考として本明細書に完全に組み込まれている米国特許第6333458号および第6440769号は、吸収が高く、かつ収集効率を向上させる光収集体と共に使用されるように光学ジオメトリを最適化することによって感光型光電子デバイスの光変換効率を向上させる構造設計を使用することにより、この事項に対処する。感光デバイスのそのようなジオメトリは、反射空洞または導波構造の内部において入射放射をトラップし、それにより光応答性材料を経た複数反射によって光をリサイクルすることによって、材料を通る光路を大きく増大する。したがって、米国特許第6333458号および第6440769号において開示されているジオメトリは、バルク抵抗を大きく増大させずに、デバイスの外部量子効率を向上させる。そのようなデバイスのジオメトリには、第1反射層、光学微細空洞干渉効果を防止するために全ての次元において入射光の光学コヒーレンス長より長くあるべきである透明絶縁層、透明絶縁層に隣接する透明第1電極層、透明電極に隣接する感光性ヘテロ構造、および反射性でもある第2電極が含まれる。

10

20

【0054】

コーティングが、デバイスの所望の領域に光エネルギーを集束させるために使用されることが可能である。参考として本明細書に完全に組み込まれる米国特許出願10/857747が、そのようなコーティングの例を提供する。

【0055】

有機セルの電力変換効率(η_p)は、新しい材料を使用し、かつ新規なデバイス構造を導入することにより向上させることが可能である。有機セルの効率は、長い励起子拡散長(L_D 400)を有するアクセプター材料 C_{60} を使用することによって、または、ドナー材料およびアクセプター材料の相互貫入ネットワークが付近の「局所」D-A境界面に拡散する励起子の確率を増大させるバルクヘテロ接合構造を形成することによって、向上させることが可能である。本発明の一実施形態は、均質なドナー層とアクセプター層との間にはさまれた混合D-A層からなるハイブリッド平面混合ヘテロ接合(PM-HJ)を組み込む銅フタロシアニン(CuPc)/ C_{60} 有機セルを提供する。デバイスは、シミュレーションしたAM1.5G太陽照明下において $\eta_p=5\%$ を示す。

30

【0056】

2つ以上のセルを直列に積層化することは、セルの開回路電圧(V_{oc})を増大させながらより、多くの光子を取り入れる1つの方式である。A. YakimovおよびS. R. Forrest、Appl. Phys. Lett. 80、1667 (2002)に記載されているように、2つの薄いセルを直列に積層化することによって、 $\eta_p=1\%$ から、2.5%の個々のCuPc/PTCBIセル効率の3倍以上が示され、サブセル間のAgナノクラスタが、光生成された電荷について光場の向上および効率的な再結合箇所の両方を提供する。この「タンデム」セルの光起電力は、各個々のセル(またはサブセル)の2倍とすることが可能である。本発明の一実施形態は、2つのCuPc/ C_{60} ハイブリッドPM-HJセルを直列に備え、各セルは、異なるCuPc対 C_{60} の比を有する。この構成により、1サン=100mW/cm²のシミュレーションしたAM1.5G太陽照明下において $\eta_p=(5.7 \pm 0.3)\%$ が得られ、単一ハイブリッドPM-HJセルから-15%の増大を示す。タンデムセルの V_{oc} は、単一PVセルのものより大きく、高強度照明下において最高で約1.2Vに達する。本発明の一実施形態は、ハイブリッド平面混合2重ヘテロ接合構造においてCuPcおよび C_{60} の高度に効率的な材料の組合せを使用する。基板の上に反射防止コーティングを含まずに、6.5%の

40

50

太陽電力変換効率を有する有機PVセルが、このタイプのタンデム構造を使用して可能とすることが可能である。

【0057】

2サブセルCuPc/PTCBIタンデムセルは、2つのサブセルのそれぞれからの対称スペクトル応答を有する。入射光と金属カソードからの反射された光との間の光学干渉は、入射光の波長として、有機/カソード境界面から $1/4$ の垂直光路長において最大光強度をもたらす。本明細書において使用される際、「垂直光路長」は、デバイスの表面に対して垂直に測定され、光によって進行される経路にわたって積分された距離 $1/n$ を指す。nは材料の屈折率であり、材料内において変化することが可能である。したがって、長波長吸収分子において豊富なフロントセルおよび短波長吸収分子において豊富なバックセルを有する「非対称」タンデムセルが、各サブセルにCuPcおよびC₆₀の等しい混合物を有するそうでない場合の等価なタンデムセルより多くの入射光を吸収することが可能である。たとえば、CuPcが $\lambda = 550\text{nm}$ と 750nm との間において吸収し、C₆₀が $\lambda = 350\text{nm}$ と 550nm との間において吸収する場合、非対称なCuPc/C₆₀ハイブリッドPM-HJタンデムセルは、バックセルより厚い均質なCuPc層および薄いC₆₀層を有するフロントセルを含むことが可能である。均質層と混合層の厚さの間の兼ね合いも、均質層における短い励起子拡散長および混合層における低電荷移動度のために、2つのサブセルの光電流を均衡させるために使用することが可能である。

10

【0058】

CuPc/C₆₀ハイブリッドPM-HJタンデムセルは、サブセル i ($i = 1, 2$ はそれぞれフロントセルおよびバックセルを表す) 以下の電流密度対電圧 (J-V) 特性をモデリングすることによって最大にすることが可能である。

20

【0059】

【数1】

$$J_i(V_i) = J_{d,i}(V_i) + J_{ph,i}(V_i) = J_{s,i} \left\{ \exp \left[\frac{q(V_i - J_i R_{s,i})}{n_i k T} \right] - 1 \right\} + J_{ph,i}^0 n_{cc,i}(V_i), \quad (1)$$

30

【0060】

上式で、 $J_{d,i}$ および $J_{ph,i}$ はそれぞれダーク電流密度および光電流密度、 $J_{s,i}$ は逆バイアス飽和電流、 n_i は理想ファクタ、 $R_{s,i}$ はセルの直列抵抗、 q は電荷、 k はボルツマン定数、 T は温度である。光学干渉および励起子拡散の両方を考慮するモデルを使用して、入射光電力密度 P_0 下における光電流密度

【0061】

【数2】

$$J_{ph,i}^0$$

40

【0062】

を、すべての光生成電荷が電極において収集されると想定して得ることが可能である。この想定は、混合層を有するセルについて当てはまらない可能性があり、この場合、電荷キャリアの移動度は、分子の内部混合のために均質層における移動度から大きく低減され、混合層内において光生成電荷が再結合することになる。電荷収集効率 η_{cc} 。または電極において収集される電荷の割合は、印加電圧 V および混合層の厚さ d_m の関数として、以下のようになる。

【0063】

50

【数3】

$$\eta_{cc}(V) = \frac{L_c(V)}{d_m} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{d_m}{L_c(V)} \right] \right\}, \quad (2)$$

【0064】

上式で、 $L_c(V) = L_{c0}(V_{bi} - V)/V$ は電荷の収集長、 i_{c0} は定数、 V_{bi} はビルトイン電位である。 $J_1 = J_2(V_1)$ ($i = 1, 2$)が与えられると、タンデムセルのJ-V特性は、 $J = J_1 = J_2$ および $V = V_1 + V_2$ の必要条件から得られ、これから、PVセルの性能パラメータ(短絡電流密度 J_{sc} 、開回路電圧 V_{oc} 、フィルファクタFF、および電力変換効率 η_p)が得られる。

【0065】

表1は、3つのタンデムセルのデバイス構造を提供する。表2は、モデルにおいて使用されたパラメータ値を概述する。表1を参照すると、セルAは、所与の非対称均質層の厚さに基づいて混合層の厚さを有し、1サンAM1.5G太陽照明下において η_p 5.2%をもたらす。セルBにおける光活性層厚さの組合せは、 η_p 5.9%のより高い効率をもたらす。フロントセルにおけるPTCBI層も、フロントセル均質 C_{60} 層が除去されるとき、光電流に寄与することが可能であり、それにより、混合層におけるCuPc分子は、PTCBIと励起子分離境界面を形成することが可能である。これは、セルCにおいてより高い J_{sc} および最大値 $\eta_p = 6.5%$ をもたらすが、その理由は、PTCBI吸収が、約 $\lambda = 550\text{nm}$ において、CuPcと C_{60} の吸収領域間のギャップを埋めるからである。

【0066】

【表1】

表1.

セル ラベル	フロントセル				バックセル				J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η_p (%)
	CuPc	CuPc:C ₆₀	C ₆₀	PTCBI	CuPc	CuPc:C ₆₀	C ₆₀	BCP				
A	100	180	20	50	20	130	250	75	9.4	1.03	0.54	5.2
B	75	125	80	50	60	130	160	75	9.7	1.03	0.59	5.9
C	90	110	0	50	50	100	210	100	10.3	1.04	0.61	6.5

【0067】

【表2】

表2.

J_s (nA/cm ²)	R_s ($\Omega\text{-cm}^2$)	n	L_{c0} (Å)	V_{bi} (V)	L_D (Å)		
					CuPc	C ₆₀	PTCBI
35	0.25	1.6	400	0.65	80	400	30

【0068】

本発明の一実施形態では、光活性領域は、2つの電極間に配置される。本発明の好ましい実施形態では、光活性領域は、参考として本明細書に完全に組み込まれている米国特許出願10/822774に記載されているように、ハイブリッド平面結合ヘテロ接合(PM-HJ)デバイスを備える。

【0069】

図2は、本発明の一実施形態による有機光活性デバイス200を示す。デバイス200は基板210を備え、その上に、第1電極220、第1(または「フロント」)有機光活性領域230、介在層240、第2(または「バック」)有機光活性領域250、および第2電極260が付着される。有機光活性領域230および250は、有機アクセプター材料および有機ドナー材料を備える。本発明の好ましい実施形態では、第1有機光活性領域230は、非混合有機アクセプター材料を備える第1有機層231、非混合有機アクセプター層231の有機アクセプター材料と有機ドナー材料の混合物を備える第2有機層232、第2有機層232の非混合ドナー材料を備える第3有機層233、および励起子遮断層234をさらに備える。他の好ましい実施形態では、アクセプター層231および251またはドナー層233および253が存在しないことが可能である。本発明の他の好ましい実施形態では、第2有機光活性領域250は、第1有機光活性領域230と同様の有機材料の構成を備える。本発明の好ましい実施形態では、介在層240は、電荷再結合ゾーンを備える。他の好ましい実施形態では、介在層240は、1つまたは複数の電極を備えることが可能であり、この場合、複数の電極は絶縁層によって分離されることが可能である。

10

【0070】

本発明の他の好ましい実施形態では、有機層232など、混合有機層における有機アクセプター材料と有機ドナー材料の混合物は、それぞれ重量で約10:1から約1:10にわたる比率で生じることが可能である。一実施形態では、アクセプター材料およびドナー材料の混合物を含む有機層(有機層232など)、ならびにアクセプター材料またはドナー材料のみを含む有機層(第2有機層231または233など)が存在することが可能である。

20

【0071】

EBLが、付着されているカソードに隣接し、かつそれと直接接触する層において付着されるとき、EBLは損傷される可能性がある。この損傷は、電荷キャリアがEBLを横断してより容易に進行することを可能にすることがあり、一方励起子がそのようにすることを依然として防止するという点で有利であると考えられる。各EBLのLUMOが隣接アクセプター材料のLUMOより約0.3eVを超えて大きくはないようにEBLおよび有機アクセプター層の材料を選択することにより、同様の結果が得られると考えられる。したがって、有益な電荷輸送特性を得るために、アクセプター層に隣接して配置されたEBLは、(1)有機光活性領域によって第2電極から分離されない、および/または(2)隣接有機光活性領域のLUMOより約0.3eVを超えて大きくはないLUMOを有することが好ましい。EBLが第2電極の付着中に損傷を受けるように、特定のEBLが有機光活性領域によって第2電極から分離されない場合、EBLとアクセプターのLUMOの差はより重要ではなく、EBL材料を選択するために使用される基準は、LUMO以外の因子に対してより加重することが可能である。

30

【0072】

デバイスの好ましい実施形態では、第2励起子遮断層254は、第1励起子遮断層234とは異なる材料を備える。励起子遮断層254が有機光活性領域によって第2電極から分離されないため、材料のより広範な選択が利用可能である可能性がある。励起子遮断層254の材料は、有機アクセプター層253のLUMOより約0.3eVを超えないLUMOを有することが可能であり、または、より大きいLUMOを有することが可能であるが、電荷輸送は、第2電極260の付着によって生じる損傷のために依然として有益である可能性がある。励起子遮断層254の好ましい材料にはBCPがあり、励起子遮断層234の好ましい材料にはPTCBIがある。

40

【0073】

本発明の他の実施形態では、有機セル200は、介在層240をさらに備える。介在層240は、電荷再結合ゾーンを備えることが可能である。本発明の好ましい実施形態では、電荷再結合ゾーンは、m-MTDATA:F₄-TCNQまたはBTQBT:PTCDAなどのpドープ有機材料を備え、電荷再結合ゾーンは、ナノ粒子241をさらに備える。ナノ粒子は、Agまたは他の金属もしくは金属材料を備えることが特に好ましい。他の材料が使用されることが可能である。

【0074】

タンデムセルでは、各サブセルにおいて、異なるアクセプター材料およびドナー材料を使用する、または同じアクセプター材料およびドナー材料を異なる比率ですることが有利

50

である可能性がある。異なる材料または同じ材料の異なる比率を使用することにより、セルは、同じ材料が同じ比率で各サブセルにおいて使用される場合より広範な波長の光を吸収することが可能になる可能性がある。本発明の好ましい実施形態では、有機領域230および250は、異なるアクセプター材料およびドナー材料を備える。有機領域230および250は、同じアクセプター材料およびドナー材料を備えることも可能であり、この場合、混合有機層232および252は、異なる比率のアクセプター材料およびドナー材料を備える。有機領域230および250の有機アクセプター材料は、 C_{60} とすることが可能である。光活性230および250の有機ドナー材料は、CuPcとすることが可能である。他の適切な有機ドナー材料には、鉛フタロシアニン材料(PbPc)、金属包含ポルフィリン、金属なしポルフィリン、ルブレン、金属包含フタロシアニン、金属なしフタロシアニン、ジアミン(NPDなど)、およびナフタロシアニンを含めてその機能変形形態がある。他の適切な有機アクセプター材料には、PTCBI、 C_{70} 、フレレン、ペリレン、線形ポリアセン(アントラセン、ナフタレン、テトラセン、およびペンタセンを含む)などのカタ縮合共役分子システム、ピレン、コロネン、およびその機能変形形態がある。この列挙は、包括的であることを意図しておらず、他の適切なアクセプター材料およびドナー材料が使用されることが可能である。

10

20

30

40

50

【0075】

本発明の特に好ましい実施形態では、アノードは、透明で導電性のインジウム錫酸化物(ITO)層をガラス基板の上に備え、カソードは、1000 の厚さの熱蒸着されたAg電極を備える。各サブセルの光活性領域は、ハイブリッドPM-HJ、すなわち均質なCuPc層と C_{60} 層との間に配置された混合CuPc: C_{60} 層を備え、これは、均質層(それぞれの電極への光生成電荷キャリアの良好な輸送)と混合層(高い励起子拡散効率)との間において平面HJの利点を組み合わせる。3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシルビス-ベンズイミダゾール(PTCBI)およびバトクプロイン(BCP)の薄層が、それぞれフロント(ITOに最も近い)サブセルおよびバック(カソードに最も近い)サブセルにおいて励起子遮断層(EBL)として使用され、それにより、高効率2重ヘテロ接合PV構造を形成する。フロントセルにおいて生成された電子およびバックセルにおいて生成された正孔の電荷再結合ゾーンが、サブセル間に位置する。再結合センタは、5mol%テトラフルオロ-テトラシアノ-キノジメンタン(F_4 -TCNQ)がpドープされた50 の厚さの4,4',4"-トリス(3-メチル-フェニル-フェニル-アミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)に配置された超薄(~5 、平均の厚さ)層に付着されたAgナノクラスタを備える。特徴的なデバイス製作手順および方法は、当技術分野において既知のものとしてすることが可能である。

【0076】

本明細書において説明された実施形態は、単に例示であり、他の実施形態が、本発明により使用されることが可能であることを理解されたい。たとえば、示された層の順序は変更することが可能である。たとえば、有機層230および250の位置は、遮断層を適切に再配置することなどで、交換することが可能である。遮断層、電荷再結合層など、追加の層が存在する、またはしないことも可能である。たとえば、遮断層が除去されることが可能であり、かつ/または追加の遮断層が存在することが可能である。非有機領域が存在することが可能であり、反射層に対して有機領域の位置を調節するために使用されることが可能である。具体的に記載されたものと異なる材料が使用されることが可能である。たとえば、デバイスがある程度まで透明であることが可能であるように、電極のすべてがITOであるデバイスが製作されることが可能である。さらに、デバイスを基板の上に製作し、次いで付着された最後の電極が支持表面に最も近くなるように、支持表面に加えることができる。アクセプター層およびドナー層が存在しないことが可能である。たとえば、ドナー層またはアクセプター層231、251、233、および253が存在しないことが可能である。多くの実施形態が太陽電池に関して説明されたが、他の実施形態が、光検出器などの他のタイプのデバイスにおいて使用されることが可能である。

【0077】

層が「非混合」アクセプター層またはドナー層と記載される場合、「非混合」層は、非常に少量の対抗材料を不純物として含むことが可能である。材料は、濃度が層においてバ

ーコレーションするのに必要な量より著しく低い場合、すなわち重要で約5%未満である場合、不純物であると見なすことが可能である。あらゆる不純物が、重量で1%未満など、最も好ましくは重量で約0.1%未満など、はるかにより少ない量において存在することが好ましい。デバイスを製作するために使用されるプロセスおよびプロセスパラメータに応じて、直接隣接する層における材料のある程度の不純物は、不可避である可能性がある。

【0078】

有機材料は、特定の波長において最大値を有する吸収スペクトルを有することが可能である。本明細書において使用される際、「特性吸収波長」という用語は、材料の吸収スペクトルが最大値を有する波長を指す。

【0079】

デバイス200は、少なくとも1つの反射層を含むことが可能である。本発明の一実施形態では、第2電極260が反射層である。分離反射層の使用、あるいは基板または第1電極が反射層である上部放出(または吸収)デバイスの使用など、他の構成が使用されることが可能である。「反射」層は、金属層、または非周期的もしくは周期的な誘電体スタックなどの反射する他のタイプの層とすることが可能である。反射層を使用することにより、光場強度は、反射層に垂直な方向において波長および位置について変化する。任意の所与の波長について、光場強度の最大値が位置の関数として存在する。たとえば、図3を参照されたい。感光デバイスでは、波長について位置の関数として最大値を有する位置が、光活性領域内またはその付近に位置するように、特定の特性吸収波長を有する光活性領域を配置することが望ましい。複数の材料を有する光活性領域では、特性吸収波長は、領域全体の吸収スペクトルの最大値に基づく。「付近において」は、 n を最大値が生じる材料の屈折率として、たとえば、対象の光活性領域から約 $.05Un$ を超えない距離におけることを意味することが可能である。最大値は、光活性領域内に位置することが好ましい。このように光活性領域を配置することにより、吸収が向上する。いくつかの応用分野では、著しく異なる特性吸収波長を有する光吸収領域を使用することが望ましい。そのような相違は、より広範な波長の吸収を見込むことが可能である。本発明の一実施形態では、有機領域250および230は、それぞれ、 λ_1 および λ_2 において特性吸収波長を有する。 λ_1 は λ_2 と少なくとも約10%異なることが好ましい。特性吸収波長は、「異なる」吸収スペクトルを定量化する単なる1つの方式である。異なる吸収スペクトルを定量化する他の方式は、1つの光活性領域の上位3つの吸収ピークの少なくとも1つの波長が、他の光活性領域の上位3つの吸収ピークの波長のすべてと少なくとも10%異なるものである。異なる吸収スペクトルを定量化するさらなる他の方式は、2つの正規化スペクトルを互いに重ね合わせ、重なる面積を測定するものである。この重なり面積がスペクトルの1つの全面積の80%以下である場合、スペクトルは著しく異なることができる。たとえば、2つの材料が同様の特性吸収波長を有するが、広範なスペクトルの入射光を吸収するために、著しく異なり、かつ可能であれば相補的である他の特徴(サブピークなど)を有することが可能である。そのような実施形態は、本発明のある態様の範囲内にあることを意図する。

【0080】

多くの光活性材料(および複数の材料を有する光活性領域についての材料の組合せ)は、複数の吸収ピークを有することが可能である。光の特定の波長を強く吸収する光活性領域が、その波長の光場強度が強い位置に配置されることが可能である。一実施形態では、光活性領域の吸収スペクトルの局所ピークが、光活性領域の有益な位置を決定するために使用される。光活性領域は、光活性領域が極大値を有する波長の光場強度の最大値において、またはその付近に位置することが可能である。太陽スペクトルを吸収することを意図したデバイスでは、350と1300nmの間の波長がより重要である可能性がある。一般的には、特定の波長または波長の範囲において、それらの波長の強い吸収体である光活性領域で、光場強度の重なり増大させる、または最大にすることが好ましい。これを達成する1つの方式は、光活性領域の位置を、光活性領域の吸収と光場強度(両方とも波長の関数である)との間により大きな重なりが存在する位置に向けて調節するものである。他の方式は、光活性領域の位置において吸収スペクトルと光場強度(両方とも波長の関数)との間において

10

20

30

40

50

より大きな重なりを達成するために、内部の材料または材料の比率を変更することによって光活性領域の吸収特性を変化させるものである。

【0081】

そのような整合を説明する1つの方式は、光活性領域の上位3つの吸収ピークの波長を決定し、これらの3つの波長の1つの光場強度のピークが光活性領域にあるように、または光活性領域の.05 /nの範囲内にあるように、光活性領域を配置するものである。は光場強度の最大値に整合するピークの波長、nは光場強度のピークが特定される層の屈折率である。そのような整合を説明する他の方式は、光活性領域の吸収ピークのすべての波長を考慮するものである。吸収ピークの「波長」は、そのピークの吸収スペクトルの極大値であり、「上位3つ」のピークは、3つの最高の極大値を有するピークである。「上位」の1つまたは複数の波長を決定するとき、波長の範囲は、いくつかの実施形態では限定されることが可能である。たとえば、太陽スペクトルを吸収することを意図したいくつかのデバイスでは、考慮される波長の範囲は、350~1300nmに限定されることが可能であるが、その理由は、太陽スペクトルを吸収することを意図した実施形態を含めて、より広範な範囲もいくつかの実施形態では使用されることが可能であるが、太陽スペクトルの有用なエネルギーの大部分はこの範囲内にあるからである。

10

【0082】

説明されたように光活性領域を配置することにより、吸収される入射光の量が増大することになることが可能である。本発明の好ましい実施形態では、光活性領域の材料および位置は、入射電場強度全体の少なくとも約10%、より好ましくは少なくとも20%が、エネルギーが吸収されることが可能であるような吸収特性を有する光活性領域に位置するように選択される。本明細書において使用される際、「光場強度」は、ある領域にわたる電場の2乗の積分を指す。したがって、入射電場強度全体は、デバイス全体にわたる電場の2乗の積分であり、光活性領域の電場全体は、光活性領域のそれぞれにわたって積分された電場の和である。したがって、領域Rについて、強度 I_R は、当業者なら理解するように、以下のように計算される。

20

【0083】

【数4】

$$I_R = \int_R |\vec{E}|^2$$

30

【0084】

さらに、各点における光場強度は、波長の関数でもある。デバイスの光活性領域にわたる位置の関数としての積分:光活性領域の吸収特性(位置および波長の関数とすることが可能である)と光場強度(やはり位置および波長の両方の関数とすることが可能である)の積の波長にわたる積分を増大させることが好ましい。光場強度全体によって除算されたこの量は、デバイスによって吸収することが可能である光場強度のパーセンテージであり、少なくとも10%であることが好ましく、少なくとも20%であることがより好ましい。吸収することが可能である光場強度のパーセンテージは、たとえば、光の特定の波長の良好な吸収体である材料を選択し、その特定の波長の光場強度が大きい場所にそれらを配置することによって増大させることが可能である。これにより、光活性領域による吸収が増大し、したがってデバイスの効率が向上することになると考えられる。好ましい実施形態では、光場強度は、太陽スペクトルに基づく。ピークの整合は、上述されたように10%または20%を達成する方式のみが可能である訳ではないことに留意されたい。特定の波長において強い吸収を有する光活性領域(ピークが存在するかに関係なく)を光場強度におけるその波長の強い値と整合させることは、この目的を達成する1つのそのような方式である。上述された積分を計算することによって、デバイスが強い吸収を有するか否かを決定することが可能である。

40

50

【0085】

多くの実施形態の良好な近似である単一反射層の場合、反射層から光路長 $l/4$ の距離において特定の波長 λ について光場強度の最大が存在する。したがって、第1光活性領域250の少なくとも一部が、第1光活性領域に最も近い反射層の縁から垂直光路長約 $l_1/4 \pm 25\%$ に配置され、第2光活性領域230の少なくとも一部が、第2光活性領域に最も近い反射層の縁から垂直光路長約 $l_2/4 \pm 25\%$ に配置されることがさらに好ましい。 λ_1 および λ_2 は、第1光活性領域および第2光活性領域が強い吸収体である波長である。「強い吸収体」は、いくつかの方式で定量化することが可能である。一実施形態では、第2光活性領域の吸収ピークの少なくとも1つの波長は、第1光活性領域の吸収ピークの少なくとも1つの波長より大きいことが可能である。他の実施形態では、第2光活性領域の上位3つの吸収ピークの少なくとも1つの波長は、第1光活性領域の上位3つの吸収ピークの少なくとも1つの波長より大きいことが可能である。25%のマージンが、強い光場強度とその波長および付近の強い吸収との間の著しい重なりを依然として維持しながら、吸収ピークの波長が光場強度の最大値からどれだけ離れることが可能であるかの尺度である。より一般的には、単一反射層、および同様の光場強度プロファイルを有する構成の場合、より長い波長の吸収材料をより短い波長の吸収材料より反射表面から比例して離して配置することが好ましい。比例定数は $1/n$ であり、 n はスタックにおける材料の屈折率である。 n がスタックにわたって変化する場合、スタックを備える材料の空間加重平均屈折率が使用されることが可能である。より複雑な光学構成では、本開示の利益を有する当業者なら、光場強度の最大値の位置を決定することができる。

10

20

【0086】

本発明の一実施形態では、第1電極と第2電極の間に配置された異なる吸収特性を有する複数の光活性領域を有する光活性デバイスが提供される。吸収特性は、1つの光活性領域が波長の第1範囲において優先的に吸収し、第2光活性領域が、第1範囲とは異なる第2波長範囲において優先的に吸収するように、互いを補完するように選択されることが好ましい。波長 λ_1 を中心とする波長の範囲は、 λ_1 と λ_2 が少なくとも10%異なる場合、他の範囲 λ_2 とは著しく異なると考えることが可能である。「優先的」によって、光活性領域が、それが比較されている他の光活性領域より強い吸収体であることを意味する。特定の波長範囲を「優先的に」吸収する光活性領域は、それらの波長の特に強い吸収体である必要はなく、また、その波長において吸収スペクトルの最大値を有する必要もないが、これらの基準は好ましい。特定の波長範囲における「優先的」吸収は、光活性材料が、それが比較されている他の光活性領域より良好な吸収体であることを単に意味する。

30

【0087】

2つの異なる光活性領域が特定の波長範囲にわたってどの程度良好に吸収するかを比較するために、対象範囲にわたる「平均吸収」が有用な量である。平均吸収は、波長範囲の幅によって除算された、吸収スペクトルの波長の範囲にわたる積分である。異なる位置において材料の異なる濃度を有する光活性領域では、平均吸収は、吸収スペクトルの波長および位置の両方にわたる積分である。これは、波長と位置の両方の関数とすることが可能であり、波長範囲の幅および材料の容積によって除算される。平均吸収は、任意の特定の波長において不当な加重を吸収に提供せずに、範囲内の局所的なピークおよび谷を考慮に入れる比較を見込む。 $\pm 5\%$ の範囲にわたる平均吸収が、デバイスの設計について有用なベンチマークを提供する。

40

【0088】

2つの光活性領域は、2つの領域について範囲 $\pm 5\%$ の平均吸収が少なくとも5%異なる場合、特定の波長 λ を中心とする範囲にわたって著しく異なる吸収特性を有すると考慮することが可能である。平均吸収のより小さい差は、製造プロセスにおける偶発的な変化、または吸収スペクトルの制御を特に対象としない他の因子の結果である可能性がある。

【0089】

特定の光活性領域が特定の波長範囲において吸収することができるエネルギー量は、光活性領域の吸収特性および波長範囲の光場強度の両方によって決定される。数学的には、

50

光活性領域の空間および光場強度の波長範囲にわたる積分(両方とも位置および波長の関数)に吸収特性をかけたものが、このエネルギーの尺度を提供する。波長範囲および位置にわたる平均吸収と平均光場強度を乗算することは、この概念を定量化する1つの方式である。光活性領域の「平均光場強度」は、波長範囲の空間容積および幅によって除算された、光場強度の空間および波長にわたる積分である。

【0090】

光活性領域によって吸収されたエネルギー量を最適化するために、波長範囲にわたる高い吸収特性と同じ波長範囲にわたる高い光場強度を重ね合わせることが望ましい。しかし、デバイスの設計に影響を与える多くの他の因子が存在する。製造考慮事項のために、デバイスを製作するために使用される材料の数を限定することが望ましい可能性がある。他の材料への導電性および電荷キャリア注入など、吸収以外の材料の特性も役割を果たす。光活性領域の位置は、様々な厚さの遮断層、注入層、電極、再結合領域などの望ましきなど、光場強度以外の因子によって影響を受ける可能性がある。

10

【0091】

本発明のいくつかの実施形態では、タンデム太陽電池による光の吸収は、おそらくは様々な他の制約を受ける光活性領域の吸収特性および位置を選択することによって最適化される。タンデム太陽電池は、少なくとも2つの積層光活性領域を有し、3つ以上有することが可能である。タンデム電池は、異なる吸収特性を有する少なくとも2つの光活性領域を含む場合、「最適化されている」と考慮することが可能であり、セルは、光活性領域が著しくは異なる吸収特性である同じ吸収特性 I_e を有するそうでない場合の等価なデバイスより著しく多くの光を吸収し、光活性領域が同じ吸収特性を有する。最適化は、3つ以上のセルに拡張することが可能である。

20

【0092】

3つ以上のセルを含む一実施形態では、セルのいくつかは、同じ吸収特性を有する光活性領域を有することが可能である。特定のデバイスの構成の光場強度は、特定の波長範囲の光場強度が高い2つ以上の領域を有することが可能である。特定の波長範囲の光場強度が高いデバイスの複数の位置において、特定の波長範囲を優先的に吸収する、同じ吸収特性(すなわち、著しくは異なる吸収特性)を有する複数のセルを配置することが望ましい可能性がある。たとえば、反射層を有するデバイスでは、特定の波長の光場強度は、反射層から周期的な距離において極大値を有することが可能であり、 $1/4$ の距離において開始し、その後 $1/2$ ごとに周期的に循環する、すなわち、 $1/4$ 、 $3/4$ 、 $5/4$ などに極大値が存在することが可能である。したがって、反射層から離れて距離 $1/4$ および $1/5$ において波長 λ_1 を優先的に吸収するセルを配置することが望ましい可能性があり、異なる波長 λ_2 を優先的に吸収するセルが、好ましくは波長 λ_2 の光場強度が高い位置において、 λ_1 を優先的に吸収する2つのセル間に配置される。

30

【0093】

本発明の多くの実施形態が2つの積層セルに関して説明されたが、より多くの積層セルが使用されることが可能であり、セルおよびセルに隣接して使用される遮断層の配置に関する概念は、一般に、3つ以上のセルを有するスタックに適用可能であることを理解されたい。

40

【0094】

本明細書において使用され、当業者なら理解するように、「遮断層」という用語は、層が、デバイスを経た電荷キャリアおよび/または励起子の輸送を著しく阻害しない障壁を提供することを意味し、層が電荷キャリアおよび/または励起子を必ず完全に遮断することを示唆しない。そのような遮断層がデバイスに存在することにより、遮断層がない同様のデバイスと比較して、はるかに高い効率を得ることが可能である。

【0095】

図3は、非対称有機タンデムセルBにおけるカソードからの距離の関数として、 $\lambda = 450\text{nm}$ (実線)および $\lambda = 650\text{nm}$ (破線)における光場強度を示し(表1参照)、この構造は図3の上部に概略的に示されている。 $\lambda = 450\text{nm}$ における強度は、反射Agカソードから約400 nmにおいて

50

ピークであり、または $\lambda = 650\text{nm}$ についてのものより約300 nm 近い。したがって、より短い波長吸収材料において豊富なフロントセルおよびより短い波長吸収材料において豊富なバックセルを作成することにより、広範なスペクトルの吸収を増大することが可能である。セルBでは、バックセルは、フロントセルより著しく厚い均質な C_{60} を有し、それにより、図4に示されるように、 C_{60} 吸収領域 ($\lambda < 550\text{nm}$) における外部量子効率はやり高くなる。

650nmにおける光強度はフロントセルに主に位置するので、550nm $<$ λ $<$ 750nmにおける量子効率は、フロントセルについてより高い可能性があるが、均質なCuPcおよび混合層の厚さは、光電流を均衡させるために両サブセルにおいてほぼ同じである。

【0096】

図4は、セルBのフロント(破線)およびバック(実線)セルについて計算された外部量子効率スペクトルを示す。2つのサブセルからの非対称スペクトル応答は、非対称タンデムセル構造および光学干渉に由来する。

【0097】

図5は、ダークおよびシミュレーションしたAM1.5G太陽照明の様々な強度下における非対称有機タンデムセルAの電流密度対電圧(J-V)特性を示す。ダークおよびシミュレーションしたAM1.5G太陽照明の様々な強度下におけるタンデムセルAの実験のJ-V特性が示されている(中空記号)。 $\pm 1.5\text{V}$ における $10^5 \sim 10^6$ の整流比率が通常である。開回路電圧は、1サン照明下において $V_{oc}=1.04\text{V}$ であり、10サン下において1.2Vに近づき、これは、単一のCuPc/ C_{60} ハイブリッドPM-HJセルの開回路電圧の2倍とすることが可能である。実線は、モデリングされたJ-V特性であり、これは、逆バイアスダーク電流を除いて実験データと一致し、この場合、生成-再結合電流または熱補助トンネリングは、 J_d に著しく寄与する可能性がある。

【0098】

図6は、5%単一CuPc/ C_{60} ハイブリッド平面混合ヘテロ接合セル(中空逆3角形)の電力変換効率と比較した、シミュレーションしたAM1.5G太陽照明下における様々な非対称タンデムセル(A、中実正方形;B、中空円;C、中実3角形)の電力変換効率(η)の測定照明強度(P_0)依存性を示す。図5の実験J-V特性から導出されたタンデムセルAの電力変換効率(中実正方形)は、 $P_0=0.34$ サンにおいて $\eta=(5.4 \pm 0.3)\%$ の最大値に到達する。より高い強度照明下において、FFは、比較的厚い混合層のために減少する(図7参照)。より薄い混合層では、タンデムセルB(中空円)は、約11サンの強度照明下においてさえ高いFF=0.56を示す。これは、 $P_0=1$ サンにおいて $\eta=(5.7 \pm 0.3)\%$ をもたらし、モデルと一致する。しかし、タンデムセルC(中実3角形)は、主に低いFF=0.51のためにモデル予測(6.5%)より低い効率を有する。これは、電荷再結合ゾーンに輸送される電子を妨害する C_{60} /PTCBI境界面における小さいエネルギー障壁を示唆する可能性がある。それにもかかわらず、タンデムセルAおよびBの効率は、5%単一CuPc/ C_{60} ハイブリッドPM-HJセル(図6の中空逆3角形)より高く、セルを積層化する有効性を実証する。

【0099】

図7は、図6に示されたタンデムで単一のハイブリッドPM-HJセルのフィルファクタ(FF)を示す。より高い強度照明下において、FFは、比較的厚い混合層のために減少する。より薄い混合層では、タンデムセルB(中空円)は、約11サンの強度な照明下においてさえ高いFF=0.56を示す。

【0100】

図8は、代表的な垂直光路長815および825を有するPVデバイス810および820の2つの可能なジオメトリを示す。垂直光路長は、デバイスの表面に垂直に測定される。

【0101】

図9は、ITOの上に付着された様々な混合比率を有するCuPc: C_{60} 膜の吸収スペクトルを示す。混合膜におけるCuPcの濃度は、100%CuPc(CuPc単一層)、910、62%、920、40%、930、33%、940、および21%、950である。純粋なCuPc膜は、波長620nmおよび695nmの波長を中心として2つのピークを有する。より長い波長ピークは、分子フレンケル励起子生成のためであり、一方、より短い波長ピークは、CuPc凝集体の形成に起因する。より長い波長ピークは

10

20

30

40

50

、気相または希釈溶液において優勢である。図9は、 C_{60} 含有量の増大と共により長い波長ピークの大きさが増大することを示す。したがって、CuPc分子は、 C_{60} の含有量の増大と共に凝集するより低い傾向を示す。これは、 C_{60} 濃度の増大が、CuPcの凝集を阻害し、それにより、混合膜における正孔の輸送を低減し、おそらくは低キャリア収集効率をもたらすことを示唆する。これは、CuPc: C_{60} (1:2)混合層PVセルの電力効率の低減($\eta = (2.6 \pm 0.1)\%$ 、表2参照)に反映されている。しかし、1:1の濃度において、低抵抗の正孔輸送を見込むようにCuPc分子は十分に凝集し、一方、より高い対称性の C_{60} 分子は、電子が効率的にカソードに輸送されるパーコレーション経路も形成することが可能である。

【0102】

表1は1サンAM1.5G太陽照明下における3つの有機タンデム光起電力セルの層の厚さ(で表す)、および予測された性能パラメータ(短絡回路電流密度 J_{SC} 、開回路電圧 V_{OC} 、フィルファクタFF、および電力変換効率 η)を示す。各タンデムセルにおける電荷再結合ゾーンは、5の厚さのAgナノクラスター層および5mol% F_4 -TCNQがドーピングされた50の厚さのm-MTDATAからなる。

10

【0103】

表2は、CuPc/ C_{60} ハイブリッドPM-HJタンデムPVセルのJ-V特性をモデリングするのに使用されたパラメータを示す。

【0104】

本明細書において説明された実施形態は単に例示であり、他の実施形態が本発明により使用されることが可能であることを理解されたい。たとえば、示された層の順序は、変更することが可能である。たとえば、図1および2において、光活性層の位置、すなわち有機領域230および250の位置は、遮断層を適切に再配置することなどで、交換することが可能である。遮断層、電荷再結合層などの追加の層が、存在するまたはしないことも可能である。たとえば、遮断層が除去されることが可能であり、かつ/または追加の遮断層が存在することが可能である。非光活性領域が存在することが可能であり、反射層に対する光活性領域の位置を調節するために使用されることが可能である。タンデム太陽電池など、様々な太陽電池構成が使用されることが可能である。具体的に記載されたもの以外の異なる材料が使用されることが可能である。たとえば、デバイスがある程度まで透明であることが可能であるように、電極のすべてがITOであるデバイスが製作されることが可能である。さらに、デバイスは、基板の上に製作し、次いで付着された最後の電極が支持表面に最も近くなるように、支持表面に加えることができる。多くの実施形態が太陽電池に関して説明されたが、他の実施形態が、光検出器など、D-Aヘテロ接合を有する他のタイプの感光デバイスにおいて使用されることが可能である。

20

30

【0105】

本発明の実施形態によって達成される電力効率は、有機太陽電池について達成される以前の効率より高い。これらの結果は、効率を考慮して選択された厚さおよび位置で、混合有機光活性層と関連して非混合有機光活性層を使用することを含めて、本発明の実施形態のいくつかの特徴間の相互作用による可能性がある。本発明の実施形態は、7%~10%の効率で現在生産されているa-Siセルに近づく電力変換効率に到達することができる可能性がある。本発明の実施形態と一貫してデバイスを改良することにより、さらにより高い電力効率を達成することが可能であると思われる。たとえば、簡単な反射防止コーティングをガラス基板に加えることによって、効率をさらに10%向上させることが可能である可能性があり、これは、本明細書において提案されるタンデムセル構造が7%を超える効率を達成することが可能であることを示唆する。3つ以上のセルを直列に積層化することは、効率的なセル構造を達成するのはより困難であるが、より多くの光を取り入れるのを補助することができる。非対称タンデムセル構造の究極的な利点は、現在のCuPc- C_{60} システムより広範な太陽スペクトル領域を網羅するように、個々のサブセルにおいて異なるドナー-アクセプター材料組合せを組み込むことを可能にすることである。高い生産歩留まりおよび長い動作寿命が適切に実装された有機太陽電池モジュールにおいて可能であるとすれば、非対称ハイブリッドPM-HJタンデムセルは、様々な応用分野に使用される有意な可能性を

40

50

有する。

【0106】

(実施例)

本発明の一実施形態において、効率的な光起電力セルが提供される。2つの積層ハイブリッド平面混合ヘテロ接合セルを有するセルが、透明導電性ITOで事前にコーティングされたガラス基板の上に製作された。デバイスは、構造:ITO/75 CuPc/122 CuPc:C₆₀(重量で1.2:1)/80 C₆₀/50 PTCBI/5 Ag/50 m-MTDATA:F4-TCNQ/60 CuPc/132 CuPc:C₆₀(重量で1.2:1)/160 C₆₀/75 BCP/Agを有する。カソードから離れているセルは、50nmから750nmのスペクトル領域において吸収するCuPcにおいてわずかに豊富であり、一方、カソードにより近いセルは、350nmから550nmのスペクトル領域において吸収するC₆₀において豊富である。最大電力効率、1から4サンのシミュレーションしたAM1.5G太陽照明下において(5.6±0.3)%と測定された。

10

【0107】

有機ハイブリッド平面混合ヘテロ接合光起電力セルは、15 Ω/sqのシート抵抗を有する~1500 Åの厚さの透明導電性ITOアノードで事前にコーティングされたガラス基板の上に製作された。基板は、溶媒において清浄され、次いで、5分間UVオゾン処置された。有機層および金属カソードは、ベース圧力~2×10⁻⁷トルで真空室において熱蒸着により付着された。d₁ ~50~200 Åの厚さを有するCuPc層、d₂ ~0~300 Åの厚さを有するCuPc:C₆₀(重量で1:1)の共付着層、およびd₃ ~250~400 Åの厚さを有するC₆₀層が、ITOアノードの上に順番に付着され、BCPの100 Åの厚さの励起子遮断層が続いた。最後に、1000 Åの厚さのAgカソードが、1mmの直径開口を有するシャドーマスクを経て蒸着された。

20

【0108】

150W Xeアークランプ(Oriel Instruments)からのダークおよびシミュレーションしたAM1.5G太陽照明の下において、25 °CにおけるPVセルの電流-電圧特性が、HP4155B半導体パラメータ分析装置を使用して測定された。照明強度は、中性密度フィルタを使用して変更され、校正広帯域光電力メータ(Oriel Instruments)で測定された。

【0109】

本発明は特定の実施例および好ましい実施形態に関して説明されたが、本発明は、これらの実施例および実施形態に限定されるものではないことを理解されたい。したがって、主張される本発明は、当業者なら理解するように、本明細書において説明された特定の実施例および好ましい実施形態からの変形形態を含むことが可能である。

30

【図面の簡単な説明】

【0110】

【図1】アノード、アノード平滑層、ドナー層、アクセプター層、遮断層、およびカソードを備える有機PVデバイスを示す図である。

【図2】2つのセルを直列に積層化することによって形成された有機タンデムデバイスを示す図である。

【図3】その構造が図3の上部に概略的に示されている非対称有機タンデムセルBにおけるカソードからの距離の関数として(表1参照)、λ=450nm(実線)およびλ=650nm(破線)における光場強度を示す図である。

40

【図4】セルBのフロントセル(破線)およびバックセル(実線)について計算された外部量子効率スペクトルを示す図である。

【図5】シミュレーションしたAM1.5G太陽照明のダーク、およびその様々な強度下における非対称有機タンデムセルAの電流密度対電圧(J-V)特性を示す図である。

【図6】5%単一CuPc/C₆₀ハイブリッド平面混合ヘテロ接合セル(中空逆3角形)のものと比較した、シミュレーションしたAM1.5G太陽照明下における非対称有機タンデムセル(A、中実正方形;B、中空円;C、中実3角形)の電力変換効率(η_p)の照明強度(P₀)依存性を示す図である。

【図7】図6に示されたタンデムで単一のハイブリッドPM-HJセルのフィルファクタ(FF)を示す図である。

50

【図8】代表的な垂直光路長を有するPVデバイスの2つの可能なジオメトリを示す図である。

【図9】ITOの上に付着された、様々な混合比でのCuPc:C₆₀膜の吸収スペクトルを示す図である。

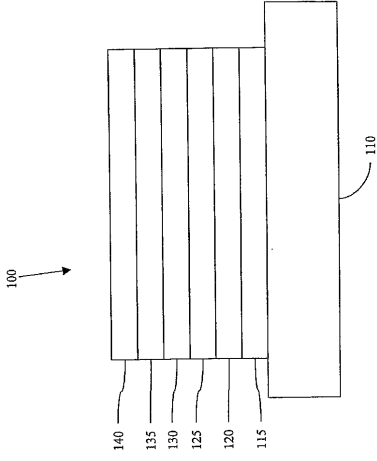
【符号の説明】

【0111】

100	有機感光型光電子デバイス	
110	基板	
115	アノード	
120	アノード平滑層	10
125	ドナー層	
130	アクセプター層	
135	遮断層	
140	カソード	
200	有機光活性デバイス、有機セル	
210	基板	
220	第1電極	
230	第1(または「フロント」)有機光活性領域	
231	第1有機層	
232	第2有機層	20
233	第3有機層	
234	励起子遮断層	
240	介在層	
241	ナノ粒子	
250	第2(または「バック」)光活性領域	
251	有機アクセプター層	
252	有機層	
253	有機ドナー層	
254	第2励起子遮断層	
260	第2電極	30

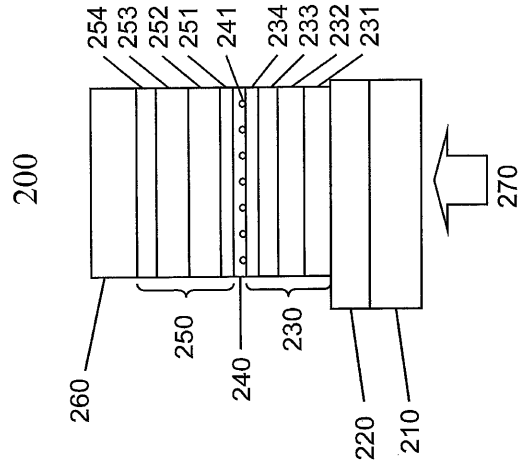
【 図 1 】

Figure 1



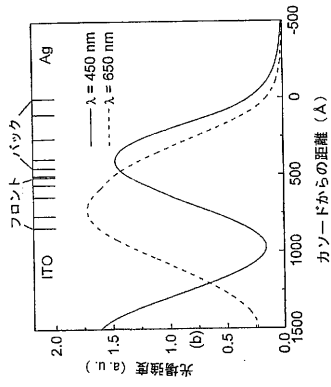
【 図 2 】

Figure 2



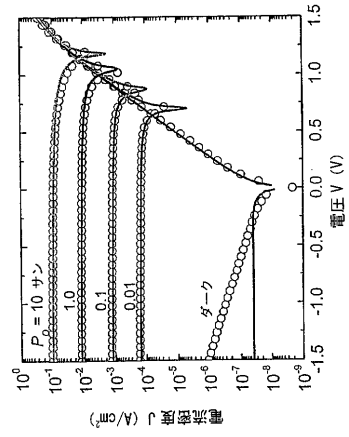
【 図 3 】

Figure 3



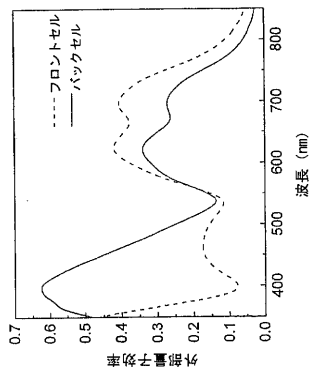
【 図 5 】

Figure 5



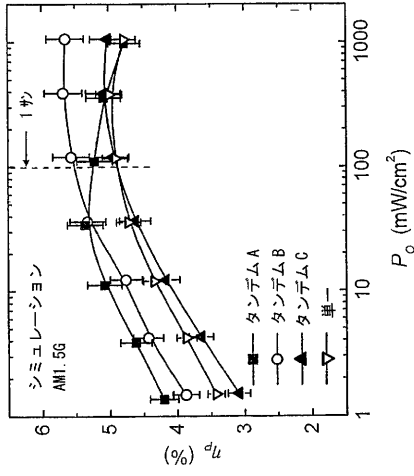
【 図 4 】

Figure 4



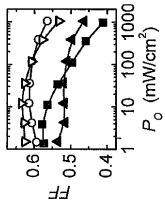
【 図 6 】

Figure 6



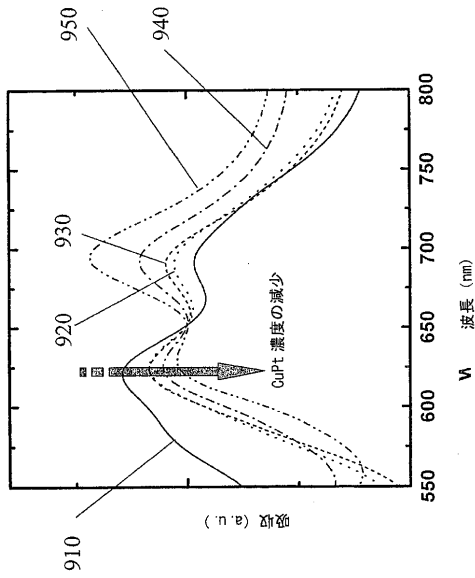
【 図 7 】

Figure 7



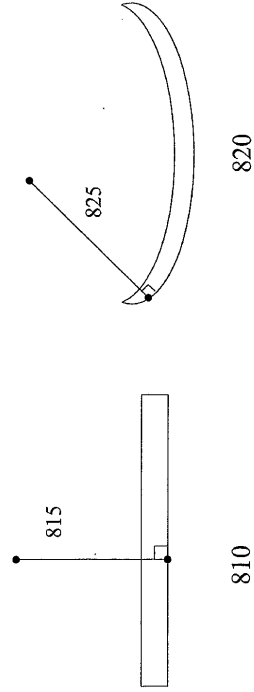
【 図 9 】

Figure 9



【 図 8 】

Figure 8



【 国際調査報告 】

60700400038



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2005/027093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/42 H01L51/46 H01L27/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAENNIG B ET AL: "ORGANIC P-I-N SOLAR CELLS" APPLIED PHYSICS A: MATERIALS SCIENCE AND PROCESSING, SPRINGER VERLAG, BERLIN, DE, vol. A79, no. 1, 5 March 2004 (2004-03-05), pages 1-14, XP008051078 ISSN: 0947-8396 pages 1-2 pages 4-9 pages 11-13	1,4,7,9, 14,19-21
A	----- -/-	22-25, 27,31-33
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
29 March 2007		12/04/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5616 Palantian 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Visentin, Alberto

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

page 1 of 3

15.6.2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/US2005/027093

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 352 777 B1 (BULOVIC VLADIMIR [US] ET AL) 5 March 2002 (2002-03-05) cited in the application column 27, lines 9-61; claims 1-4; figure 11; table 1	1,6,7,9, 11,19-21
X	PEUMANS PETER ET AL: "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, US, vol. 93, no. 7, 1 April 2003 (2003-04-01), pages 3693-3723, XP012059300 ISSN: 0021-8979 page 3709, column 2 - page 3711 page 3713 - page 3716	1,4,7,9, 19-21
P,X	XUE JIANGENG ET AL: "Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions" APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 85, no. 23, 6 December 2004 (2004-12-06), pages 5757-5759, XP012063764 ISSN: 0003-6951 the whole document	1-7, 9-11,14, 17,19, 20, 22-25, 27,29,30
A	YAKIMOV A ET AL: "High photovoltage multiple-heterojunction organic solar cells incorporating interfacial metallic nanoclusters" APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 80, no. 9, 4 March 2002 (2002-03-04), pages 1667-1669, XP012031741 ISSN: 0003-6951 cited in the application the whole document	1,2,6,7, 9,19-25, 31,33
A	WO 02/101838 A (UNIV PRINCETON [US]) 19 December 2002 (2002-12-19) the whole document	1,6, 9-11,17, 19,20, 22-25
A	UCHIDA SOICHI ET AL: "Organic small molecule solar cells with a homogeneously mixed copper phthalocyanine: C60 active layer" APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 84, no. 21, 24 May 2004 (2004-05-24), pages 4218-4220, XP012061561 ISSN: 0003-6951	

2

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2005/027093

3

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	XUE JIANGENG ET AL: "4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances" APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 84, no. 16, 19 April 2004 (2004-04-19), pages 3013-3015, XP012061137 ISSN: 0003-6951	

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2005/027093

41

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6352777	B1	05-03-2002	US 2002119297 A1	29-08-2002
WO 02101838	A	19-12-2002	BR 0210996 A	08-06-2004
			CN 1579023 A	09-02-2005
			EP 1396033 A1	10-03-2004
			JP 2004523129 T	29-07-2004
			MX PA03011428 A	07-03-2005
			TW 556448 B	01-10-2003

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 スティーヴン・フォレスト
アメリカ合衆国・ミシガン・48104・アン・アーバー・ロック・クリーク・コート・336

(72) 発明者 ジャンジェン・シュエ
アメリカ合衆国・ニュージャージー・08854・ピスカタウェイ・デイヴィッドソン・ロード・900・アパートメント・103

(72) 発明者 内田 聡一
神奈川県横浜市磯子区汐見台2-4-2 2401-1124

(72) 発明者 バリー・ピー・ランド
アメリカ合衆国・ニュー・ヨーク・10589・ソマーズ・ウィルナー・ロード・10

Fターム(参考) 5F051 AA11 DA15 FA04 FA06 GA03