

(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2008-532302
(P2008-532302A)

(43) 公表日 平成20年8月14日(2008.8.14)

(51) Int.Cl.

H01L 51/42

(2006.01)

F 1

H01L 31/04

テーマコード(参考)

D

5 F O 5 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2007-557325 (P2007-557325)
 (86) (22) 出願日 平成18年3月3日 (2006.3.3)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年11月5日 (2007.11.5)
 (86) 國際出願番号 PCT/DE2006/000409
 (87) 國際公開番号 WO2006/092135
 (87) 國際公開日 平成18年9月8日 (2006.9.8)
 (31) 優先権主張番号 102005010979.9
 (32) 優先日 平成17年3月4日 (2005.3.4)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

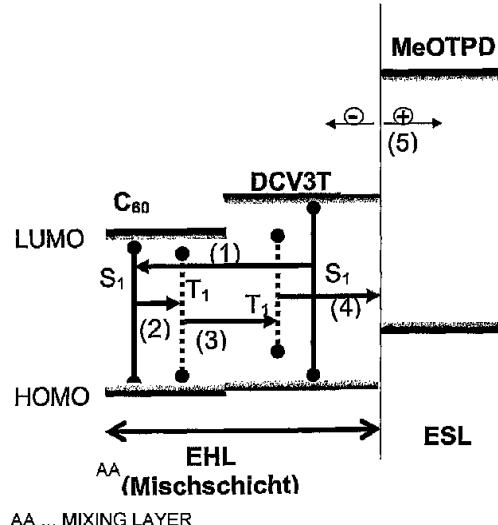
(71) 出願人 507296296
 ヘリアテック ゲーエムベーハー
 ドイツ連邦共和国, 01187 ドレスデン, リービックシュトラーゼ 26
 (71) 出願人 507296300
 ウニヴァジテート ウルム
 ドイツ連邦共和国, 89069 ウルム
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人原謙三國際特許事務所
 (72) 発明者 パイファー, マルティン
 ドイツ連邦共和国, 01139 ドレスデン, アルトトラッハウ 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機層を有する感光デバイス

(57) 【要約】

上記発明は、電極及び対極と、当該電極と当該対極との間に配置される一連の有機層とを有する層配置の有機層を有する発光デバイス、特に太陽電池に関し、当該デバイスでは、互いに近接する2つの層が、一連の有機層、即ち、励起子捕獲層(EHL)及び励起子拡散層(ESL)に含まれる光活性領域において形成され、上記励起子捕獲層(EHL)は、有機材料(A)と、少なくとも1つの更なる有機材料(B)とを含み、(i)上記有機材料(A)の励起子(S_1^A)における最低一重項励起状態は、上記更なる有機材料(B)の励起子(S_1^B)における最低一重項励起状態よりもエネルギー的に高く、(ii)上記更なる有機材料(B)は、ISC(系間交差)機構により、少なくとも約20%、好ましくは少なくとも約50%の量子収率で、一重項励起状態を三重項励起状態へと変換するように選択され、(iii)上記更なる有機材料(B)の励起子(T_1^B)における最低三重項励起状態は、上記有機材料(A)の励起子(T_1^A)における最低三重項励起状態よりもエネルギー的に高く、ドナー・アクセプターへの接合が、上記接触面



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極と、対極と、当該電極と当該対極との間に配置される一連の有機層とを有する層配置の、有機層を有する感光デバイス（特に、太陽電池）であり、

互いに近接する 2 つの層が、上記一連の有機層に含まれる光活性領域において形成され、

上記一連の有機層は、励起子捕獲層（電子捕獲層）（EHL）と励起子拡散層（ESL）（電子拡散層）とであり、

上記励起子捕獲層（EHL）は、有機材料（A）と少なくとも更なる有機材料（B）とを含む混合層であり、

上記有機材料（A）の励起子（ S_1^A ）における最低一重項励起状態は、上記更なる有機材料（B）の励起子（ S_1^B ）における最低一重項励起状態よりもエネルギー的に高く、

上記更なる有機材料（B）は、ISC（系間交差）機構により、少なくとも約 20%、好ましくは少なくとも約 50% の量子収率で、一重項励起状態を三重項励起状態へと変換するように選択され、

上記更なる有機材料（B）の励起子（ T_1^B ）における最低三重項励起状態は、上記有機材料（A）の励起子（ T_1^A ）における最低三重項励起状態よりもエネルギー的に高く、

ドナー・アクセプターヘテロ接合が、上記接触面の近傍にて上記有機材料（A）の三重項励起子を自由電荷担体対へと変換するように、上記励起子捕獲層（EHL）と上記励起子拡散層（ESL）との間に形成される感光デバイス。

【請求項 2】

上記励起子拡散層（ESL）は、1 以上の有機材料（Ci；i=1）から形成され、

上記励起子捕獲層（EHL）は、有機材料（A）と、少なくとも 1 つの有機材料（B）とから形成され、

上記有機材料（Ci）の少なくとも 1 つにおける最高被占分子軌道（HOMO）は、有機材料（A）及び少なくとも 1 つの更なる有機材料（B）の各最高被占分子軌道（HOMO）よりもエネルギー的に高く、

全ての有機材料（Ci）の各最低空分子軌道（LUMO）は、上記有機材料（A）若しくは上記少なくとも 1 つの更なる有機材料（B）の各最低空分子軌道（LUMO）よりもエネルギー的に高いことを特徴とする請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 3】

上記励起子拡散層（ESL）は、1 以上の有機材料（Ci；i=1）から形成され、

上記励起子捕獲層（EHL）は、有機材料（A）と、少なくとも 1 つの有機材料（B）とから形成され、

上記有機材料（Ci）の少なくとも 1 つにおける最低空分子軌道（LUMO）は、有機材料（A）及び少なくとも 1 つの更なる有機材料（B）の各最低空分子軌道（LUMO）よりもエネルギー的に低く、

全ての有機材料（Ci）の各最高被占分子軌道（HOMO）は、上記有機材料（A）若しくは上記少なくとも 1 つの更なる有機材料（B）の各最高被占分子軌道（HOMO）よりもエネルギー的に低いことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のデバイス。

【請求項 4】

混合層として形成される、上記励起子捕獲層（EHL）における上記有機材料（A）の質量濃度が約 30% より高く、好ましくは約 60% よりも高く、より好ましくは約 90% よりも高いことを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のデバイス。

【請求項 5】

上記有機材料（A）の最低空分子軌道（LUMO）が、エネルギー的に、上記少なくとも 1 つの更なる有機材料（B）の最低空分子軌道（LUMO）よりも低い、若しくは上記少なくとも 1 つの更なる有機材料（B）の最低空分子軌道（LUMO）よりも約 0.1 eV

10

20

30

40

50

V 高いエネルギー以下であることを特徴とする、請求項 1 若しくは 2 に関係する範囲内で請求項 4 に記載のデバイス。

【請求項 6】

上記有機材料 (A) の最高被占分子軌道 (HOMO) が、エネルギー的に、上記少なくとも 1 つの更なる有機材料 (B) の上記最高被占分子軌道 (HOMO) よりも高い、又は上記少なくとも 1 つの更なる有機材料 (B) の最高被占分子軌道 (HOMO) よりも 0.1 eV 低いエネルギー以上であることを特徴とする、請求項 1 若しくは 3 に関係する範囲内で請求項 4 に記載のデバイス。

【請求項 7】

混合層として形成される、上記励起子捕獲層 (EHL) における上記更なる有機材料 (B) の質量濃度と、上記有機材料 (A) の質量濃度とが、約 15% より高く、好ましくは約 30% よりも高いことを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載のデバイス。 10

【請求項 8】

上記有機材料 (B) の最低空分子軌道 (LUMO) が、エネルギー的に、上記有機材料 (A) の最低空分子軌道 (LUMO) よりも低い、又は上記有機材料 (A) の最低空分子軌道 (LUMO) よりも約 0.1 eV 高いエネルギー以下であることを特徴とする、請求項 1 若しくは 2 に関係する範囲内で請求項 7 に記載のデバイス。

【請求項 9】

上記少なくとも 1 つの有機材料 (B) の最高被占分子軌道 (HOMO) が、エネルギー的に、上記有機材料 (A) の最高被占分子軌道 (HOMO) よりも高い、又は上記有機材料 (A) の最高被占分子軌道 (HOMO) よりも約 0.1 eV 低いエネルギー以上であることを特徴とする、請求項 1 若しくは 3 に関係する範囲内で請求項 7 に記載のデバイス。 20

【請求項 10】

1 以上の有機材料の三重項輸送層 (TTL) を、当該三重項輸送層の最低三重項励起状態のエネルギーが、混合層として形成される上記励起子捕獲層における上記有機材料 (A) の上記最低三重項励起状態のエネルギー以下となるように、上記励起子捕獲層 (EHL) と上記励起子拡散層 (ESL) との間に配置することを特徴とする請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載のデバイス。

【請求項 11】

上記三重項輸送層 (TTL) の最高被占分子軌道 (HOMO) は、エネルギー的に上記有機材料 (A) の上記各最高被占分子軌道 (HOMO)、若しくは混合層として形成される上記励起子捕獲層 (EHL) における少なくとも 1 つの更なる有機材料の上記各最高被占分子軌道 (HOMO) 以下であることを特徴とする請求項 10 に記載のデバイス。 30

【請求項 12】

上記三重項輸送層 (TTL) の最低空分子軌道 (LUMO) は、エネルギー的に上記有機材料 (A) 若しくは混合層として形成される上記励起子捕獲層 (EHL) における少なくとも 1 つの更なる有機材料の最低空分子軌道 (LUMO) 以上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 13】

上記少なくとも 1 つの有機材料 (B) における、励起子 (S_1^B) の上記最低一重項励起状態と励起子 (T_1^B) の上記最低三重項励起状態との間のエネルギー差が、約 0.5 eV より小さく、好ましくは約 0.3 eV より小さいことを特徴とする請求項 1 ~ 12 の何れか 1 項に記載のデバイス。 40

【請求項 14】

上記少なくとも 1 つの更なる有機材料 (B) は、下記化合物群；
 ・ フラーレン若しくはカーボンナノチューブ、特に C_{60} 、 C_{70} 若しくは C_{84} 及びこれらの誘導体、
 ・ 有機金属化合物、特に、最低励起状態が、当該金属から当該配位子へ (MLCT、金属 - 配位子電荷移動) 若しくは当該配位子から当該金属へ (LMCT、配位子 - 金属電荷移動) の電子の励起を少なくとも部分的に含むもの、及び 50

・希釈溶液中での熒光量子収率が約0.1%より高い、好ましくは約1%よりも高い、熒光物質、

の1つから選択されることを特徴とする請求項1～13の何れか1項に記載のデバイス。

【請求項15】

上記有機金属化合物は、原子番号が21より大きい、好ましくは39より大きい重金属を含むことを特徴とする請求項14に記載のデバイス。

【請求項16】

上記有機金属化合物は、下記金属群；

Ru、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg
、Ti、Pb、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Er、Tm、Yb若しくはLu、好ましくはRu、Rh、Re、Os、Ir若しくはPt、

から選択される金属を含むことを特徴とする請求項10に記載のデバイス。

【請求項17】

混合層として形成される上記励起子捕獲層(EHL)における上記有機材料(A)は、オリゴチオフェン誘導体、ペリレン誘導体、特に、ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド、若しくペリレンテトラカルボン酸ビスイミダゾールの誘導体、又はフタロシアニンであることを特徴とする請求項1～16の何れか1項に記載のデバイス。

【請求項18】

上記励起子拡散層(ESL)は、一重項及び/又は三重項励起状態を形成する光吸收層として形成され、

電荷担体対へ変換され得る、形成される一重項及び/又は三重項励起状態が、上記励起子補足層(EHL)と上記励起子拡散層(ESL)との間の接触面へ拡散することを特徴とする請求項1～17の何れか1項に記載のデバイス。

【請求項19】

上記励起子拡散層(ESL)は複数の有機材料を含む混合層であり、

上記複数の有機材料の1つの励起子における最低一重項励起状態は、上記複数の有機材料の更なる1つの励起子における最低一重項励起状態よりもエネルギー的に高く、

上記更なる有機材料が、ISC機構(系間交差)により、少なくとも20%、好ましくは少なくとも50%の量子収率で、一重項励起子を三重項励起子へと変換するように形成され、

上記更なる有機材料の励起子における最低三重項励起状態は、上記1つの有機材料の励起子における最低三重項励起状態よりエネルギー的に高いことを特徴とする請求項1～18の何れか1項に記載のデバイス。

【請求項20】

光活性ドナー・アクセプター若しくはバルクヘテロ接合が、上記1つの有機材料と上記少なくとも1つの更なる有機材料とにより、混合層として形成される上記励起子拡散層において形成されていることを特徴とする請求項19に記載のデバイス。

【請求項21】

上記励起子拡散層(ESL)/上記三重項輸送層(TTL)の接触面から離れて面する、上記励起子捕獲層(EHL)の接触面が、最低エネルギー三重項励起状態が上記励起子捕獲層(EHL)の最低エネルギー三重項励起状態よりもエネルギー的に高い、三重項ブロッキング層(TBL)であることを特徴とする請求項1～20の何れか1項に記載のデバイス。

【請求項22】

上記接点(contact)及び/又は上記対接点(counter-contact)が半透明若しくは透明であることを特徴とする請求項1～21の何れか1項に記載のデバイス。

【請求項23】

pドープした層(M-i-pデバイス)が上記接点と上記光活性領域との間に設置されていることを特徴とする請求項1～22の何れか1項に記載のデバイス。

10

20

30

40

50

【請求項 2 4】

n ドープした層 (*M - i - n* デバイス若しくは *n - i - p* デバイス) を上記対接点と上記光活性領域との間に設置することを特徴とする請求項 1 ~ 2 3 の何れか 1 項に記載のデバイス。

【請求項 2 5】

上記有機領域における 1 以上の層は、高真空下での熱蒸発、又は基質へと輸送する不活性キャリアガス中へ有機材料を蒸発させること(有機気相蒸着)により蒸着させることを特徴とする請求項 1 ~ 2 4 の何れか 1 項に記載のデバイス。

【請求項 2 6】

上記有機領域における 1 以上の層が、希釈溶液から、特に、スピンドルコート、ドクターブレードを用いる塗布、及び / 又は印刷により堆積されることを特徴とする請求項 1 ~ 2 5 の何れか 1 項に記載のデバイス。 10

【請求項 2 7】

上記励起子捕獲層 (EHL) は、厚さが約 5 nm と約 200 nm との間であることを特徴とする請求項 1 ~ 2 6 の何れか 1 項に記載のデバイス。

【請求項 2 8】

上記励起子捕獲層 (EHL) 、上記励起子拡散層 (ESL) 及び / 又は上記三重項輸送層 (TTL) は、ドナー・アクセプター・ドナーオリゴマー若しくはアクセプター・ドナー・アクセプターオリゴマーから形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 2 7 の何れか 1 項に記載のデバイス。 20

【請求項 2 9】

請求項 1 ~ 2 8 の少なくとも 1 項に記載の、少なくとも 2 つのデバイスを有する配置であり、

上記少なくとも 2 つのデバイスが互いに積層していることを特徴とする配置。

【発明の詳細な説明】**【発明の詳細な説明】****【0 0 0 1】****[技術分野]**

本発明は、電極及び対極と、当該電極及び対極の間に配置される一連の有機層とを有する層配置の、有機層を有する感光デバイス、特に太陽電池に関するものである。 30

【0 0 0 2】**[背景技術]**

1986 年にタンらによりパーセント範囲の出力効率での最初の有機太陽電池の実証が成されてから (C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett., 48, 183(1986)) 、様々な電子及び光電子デバイスに関して有機材料が集中的に調査されてきた。有機太陽電池は、典型的には 1 nm ~ 1 μm の厚さを有する、好ましくは真空蒸着若しくは溶液塗布された有機材料の一連の薄膜からなる。上記電気的接触は、一般に金属層及び / 又は透明導電性酸化物 (TCOs) により行われる。

【0 0 0 3】

例えば、シリコン、ガリウムヒ素等の半導体の無機物を基盤とする従来のデバイスと比較して、このような有機物を基盤とするデバイスの有利な点は、最大で $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ の部分的に極端な光吸収性を有することであり、材料及びエネルギーのコストが低い、非常に薄い太陽電池を生産する可能性を有することである。更には、技術的観点からは、低コストであること、プラスチックホイル (plastic foils) 上で、広い面積を有するフレキシブルな構造用部品を生産できること、及び有機化学のバリエーションはほとんど無限の可能性があること、がいえる。 40

【0 0 0 4】

太陽電池は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する。無機太陽電池とは対照的に、有機太陽電池の場合では、自由電荷担体は光から直接生成せず、むしろ、最初に励起子、即ち、電気的に中性な励起状態 (つまり、拘束電子正孔対) が形成される。これら励起子

10

20

30

40

50

は、非常に高い電場により、又は適切な境界面においてのみ分離され得る。有機太陽電池における成功を約束する全てのコンセプトは、感光接触面 (photoactive interface) 上の励起子の分離を基礎とするものであるため (有機ドナーアクセプター接触面 (C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48 (2), 183-185 (1986)) 又は、無機半導体との接触面 (B. O' Reagan et al., Nature 353, 737 (1991) 参照)、有機太陽電池では、十分に高い電界は利用されていない。これには、上記有機材料において発生する励起子が上記感光接触面を拡散する (defuse) ことができる、ということが要求される。

【0005】

よって、上記再結合の頻度が低い上記活性接触面への励起子の拡散は、有機太陽電池における重要な部分を担っている。そのため、優れた有機太陽電池として光電流へ寄与させるためには、上記励起子拡散距離が、光の主要な部分を利用することができるよう、少なくとも光の標準的な浸入深さ (浸入度) 前後より長くなければならない。構造上及び化学的純度に関して完全である有機物の結晶若しくは薄膜は、間違いなくこの基準を満たす。しかしながら、広い範囲で応用するためには、単結晶有機材料を使用することは可能ではなく、十分な構造上の完全性を有する多層膜の製造は今まで非常に困難であった。

10

【0006】

上記励起子拡散距離を長くする替わりに、最も近い接触面への平均距離を減少させることができ可能である。文献 (WO 00 / 33396) には、いわゆる相互貫入ネットワーク (interpenetrating network) の形成が記載されている。ここで、相互貫入ネットワークとは、電荷担体が流れることができ (浸透機構 (percolation mechanism))、ネットワークを形成するように寄与する、コロイド状で溶解した物質を含む層である。光吸収の上記課題は、このようなネットワークにおいて、上記構成要素の 1 つのみによって、又はこれらの両方によって想定される。

20

【0007】

このような混合層の有利な点は、発生する励起子が、励起子が分離されるドメイン接触面に達するまでに、非常に短い経路でのみ移動しなければならないことである。各接点への上記電子輸送及び正孔輸送は、溶解した物質中若しくは残存層中において独立して行われる。上記材料は混合層を通じて互いに接触しているので、分離した電荷が、特定の材料において長い寿命を有し、両方の電荷担体種のための特定の接点 (contact) への閉じた浸透経路 (closed percolation paths) が、各場所において存在する、というコンセプトは明白である。このアプローチにより 2.5 % 程度の効率を達成することができた (C. J. Brabec et al., Advanced Functional Materials 11, 15 (2001))。

30

【0008】

更には、有機太陽電池の性質をそれぞれ向上させることを実現するためによく知られたアプローチを以下に列挙する。

- ・ショットキー障壁が有機層により形成されるように、1つの接触金属が大きい仕事関数を有し、他の接触金属が小さい仕事関数を有すること (US 4,127,738)。
- ・上記活性層が、ゲル若しくはバインダー中の有機半導体から成ること (US3,844,843、US3,900,945、US4,175,981、及びUS4,175,982)。
- ・電荷担体輸送と見なされる、0.01 ~ 50 μm の大きさの小さい粒子を含む輸送層の形成 (US5,965,063)。
- ・1つの層が、異なるスペクトル特性を有する 2 以上の有機色素を含むこと (JP04024970)。
- ・1つの層が、電荷担体を生成する色素に加えて、電荷担体を除去する物質を含むこと (JP07142751)。
- ・電子アクセプターとして炭素粒子を含む、ポリマーベースの太陽電池 (US5,986,206)。
- ・多層太陽電池の輸送特性を向上させるための上述した混合系のドーピング (DE10209789 参照)。
- ・いわゆる多層セルを形成するために、互いの表面上へ個々の太陽電池を積層すること (JP 2008-532302 A 2008.8.14)。

40

50

US4,461,992、US6,198,091、US6,198,092)。

・広いバンドギャップを有する、ドープされた輸送層を備えるp-i-n構造を使用することにより更に多層セルを改良することができる(DE10313232)。

【0009】

有機材料の上記ドーピングは、文献によりよく知られている(US5,093,698)。アクセプターのような、若しくはドナーのようなドーピング物質の混合は、上記層における平衡電荷担体濃度を高め、伝導度を増加させる。文献(US5,093,698)中のコメントによれば、ドープされた層は、エレクトロルミネセント素子における接点材料若しくは電極材料との接触面における注入層として使用される。同様のドーピングによるアプローチは、太陽電池においても同様の目的を有する。

10

【0010】

相互貫入ネットワークにおいて、上述した有利な点にもかかわらず、混合層では、特別な接点への閉じた輸送経路が正孔側と同様に電極側にも存在するという事実が、重大な意味を持つ。加えて、各物質が互いに混合層の一部を満たす(fill out)だけであるので、上記電荷担体の輸送特性は、純粋な層と比較して明らかに悪化する。

【0011】

もし、相互貫入ネットワークを避ける場合、有機太陽電池における重要なパラメーターは、励起子の寿命と拡散定数Dとから、 $L_D = (D)$ に従って算出される励起子の拡散距離 L_D である。一重項励起子では、およそ0.1~10nsでの拡散距離は、通常非常に短く、例えば、寿命が短いため3~10nmである(M. Hoffmann et al., J. of Fluorescence, 5 (2), 217 (1995)又はP. Peumans et al., J. Appl. Phys., 93, 3693 (2003)参照)。三重項励起子では、およそ1μs~10msと桁違いに長い寿命を有するため、上記拡散距離は非常に長い(C. Adachi et al., Appl. Phys. Lett. 79, 2082, (2001)参照)。

20

【0012】

光による励起の間に、まず一重項励起子が発生する。これは、光の光子がスピンを全く有さず、上記全スピンが励起プロセス間で依然として維持されているためである。特別な材料の種類、特に、Ir若しくはPtのような重金属の燐光性錯体においては、一重項励起子は、非常に素早く、そして効率的に三重項励起子へと変換する。このメカニズムは、系間交差(Inter-System-Crossing)(ISC)と呼ばれている。

30

【0013】

文献(DE10313232)には、有機ヘテロ接合の構成要素として使用される、ISCを促進させる可能性がある材料を有する有機太陽電池が記載されている。更には、太陽電池(P. Peumans et al., J. Appl. Phys., 79 (1), 126 (2001)参照)は、フラーレンC₆₀における励起が、高い確率で三重項状態となるという事実を一部基礎としている。ここで、フラーレンは、約40nmの拡散距離を有する(P. Peumans et al., J. Appl. Phys., 93, 3693 (2003))。

40

【0014】

しかしながら、有機ヘテロ接合の構成要素として、ISCを促進する可能性があるこのような材料を直接使用することは、様々な問題を引き起こす。フラーレンC₆₀のみならず、典型的な燐光金属錯体でも最低励起エネルギーの範囲における吸収係数が非常に小さい。これは、図1に一例として示す結果のように、燐光金属錯体では、最低励起状態が有機配位子における金属の電子の励起から成ること(金属から配位子への電荷移動(MLC-T))、及びこのような接合は、加わる軌道の小さな空間的な重なりにより小さな振動子強度を有すること、という事実による。

【0015】

図1は、赤色スペクトルの範囲での燐光発光、及び石英ガラス上の厚さ20nmの層の吸収スペクトルをグラフで示したものに加えて、典型的なイリジウム錯体の化学構造を示す。上記約550nmの最低エネルギーの吸収バンドは非常に弱く現れる。

【0016】

50

フラー・レン C₆₀ では、最低励起状態の光励起は、上記シンメトリーによって禁止される。それゆえ、効率的な吸収は、より高い励起状態に対してのみ行われる。そのとき、上記励起エネルギーは、上記最低状態に非常に素早く緩和する。これは、太陽電池でのエネルギーロスを意味する。

【0017】

よって、上記系間交差の機構を好む材料は、例えば重金属によって、不可避的に三重項状態のより短い寿命（例えば、Ir(ppy)₃ では僅か 1 μs）を有する材料である（C. Adachi et al., Appl. Phys. Lett., 77 (6), 904-906 (2000) 参照）。この値は、無放射再結合経路（non-radiating recombination channels）により、数桁更に減少させることができる（M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett., 75 (1), 4-6 (1999) 参照）。上記再結合は、その一部に系間交差を含むからである。これは、三重項励起子の拡散距離においては負の効果を有する。従って、最大で 140 nm の三重項励起子における拡散距離が、非発光性物質 Alq₃ で報告されている（M. A. Baldo et al., Phys. Rev. B 60, 14422 (1999) 参照）。同様に、発光系では、高い値は知られていない。

10

【0018】

〔発明の課題〕

上記発明は、エネルギーの変換効率を改善した、有機層を有する感光デバイスを創出するという課題を有する。

【0019】

〔発明の概要〕

上記課題は、独立請求項 1 と一致した感光デバイスによる上記発明により解決される。上記発明の有利な実施形態は、従属する下位請求項の素材（subject matter）を構成する。

20

【0020】

上記発明は、有機層を有する感光デバイスを提供するという上記コンセプトより成る。特に、電極及び対極と、当該電極及び対極の間に配置される一連の有機層とを有する層配置の太陽電池であり、当該太陽電池では、互いに近接する 2 つの層が、一連の有機層（即ち、励起子捕獲層、励起子捕獲層（EHL）及び励起子拡散層（ESL））により、含まれる光活性領域中に形成され、上記励起子捕獲層（EHL）は、有機材（A）と、少なくとも更なる有機材料（B）とを含む混合層であり、有機材料（A）の励起子（S_{1,A}）における最低一重項励起状態は、上記更なる有機材料（B）の励起子（S_{1,B}）における最低一重項励起状態よりもエネルギー的に高く、上記更なる有機材料（B）は、一重項励起子が三重項励起子へ、約 20% 以上、好ましくは約 50% 以上の量子収率で、ISC（Inter-System-Crossing）機構により変換するように選択され、上記更なる有機材料（B）の励起子（T_{1,B}）における最低三重項励起状態は、上記有機材料（A）の励起子（T_{1,A}）における最低三重項励起状態よりもエネルギー的に高く、ドナー・アクセプターへテロ接合が、上記接触面の近傍で上記有機材（A）の三重項励起子を自由電荷担体へと変換するように、励起子捕獲層（EHL）と励起子拡散層（ESL）との間に形成される。

30

【0021】

光吸収により三重項励起子が形成する、上記励起子捕獲層（EHL）は、有機材料 A 及び少なくとも 1 つの更なる有機材料 B との混合物として形成される。上記有機材料 A における一重項励起子の励起後、当該励起エネルギーは、その最低一重項励起状態（S_{1,B}）が有機材料 A び最低一重項励起状態（S_{1,A}）よりもエネルギー的に低いことが要求される上記更なる有機材料 B へと移動する。上記更なる有機材料 B は、上記更なる有機材料 B において一重項励起子が少なくとも 50% の確率で上記更なる有機材料 B における三重項励起子へと変換するために、上記系間交差が有利と成るように選択される。そして、上記更なる有機材料 B から上記有機材料 A への三重項励起子の逆移動（back transfer）が行われる。ここで、上記逆移動には、有機材料 A における最低三重項励起状態 T_{1,A} が上記更なる有機材料 B における最低三重項励起状態 T_{1,B} よりもエネルギー的に低いことが要求される。

40

50

【0022】

このようにして、高い量子収率で、長寿命の三重項励起子が有機材料Aに発生する。当該三重項励起子は、上記励起子拡散層(ESL)との接触面へと拡散する(defuse)。上記励起子捕獲層(EHL)と上記励起子拡散層(ESL)との間の接触面は、上記長寿命三重項励起子が、上記励起子捕獲層(EHL)との接触面で、上記励起子捕獲層(EHL)における電荷担体と、励起子拡散層(ESL)における、当該電荷担体とは逆に帯電した電荷担体とに分離されるように設計される。

【0023】

よって、上記感光接触面は、正孔が上記励起子捕獲層(EHL)において形成され、電子が励起子拡散層(ESL)において形成されるか、その逆により構築することができる。このようにして上記励起子捕獲層(EHL)において形成される上記電荷担体は、後述する「光発生(photo-generated)電荷担体」と呼ぶ。光発生電荷担体の輸送は、好ましくは上記有機材料A、又は上記更なる有機材料B上の励起子捕獲層において行うことができる。もし、上記光発生電荷担体が、上記発明の有利な実施形態において、上記有機材料A、又は同様に上記有機材料(A)上及び上記更なる有機材料(B)上で輸送されるとき、上記更なる有機材料(B)は、電荷担体輸送及び励起子輸送を義務的に必要とするわけではない。

10

【0024】

このことは、典型的な実施形態4を用いて以下詳細に説明する。それゆえ、生存している間に、上記有機材料(A)における上記一重項励起状態の大部分が、三重項励起子へ変換されるように上記更なる有機材料(B)の周辺に到達するという条件のみを満足すれば、上記更なる有機材料(B)は非常に低い濃度で十分である。これは、上記有機材料(A)における上記更なる有機材料(B)の分子若しくはクラスターの平均距離を、上記有機材料(A)における一重項励起子の拡散距離(通常約3~20nm)よりも小さくしなければならないことを意味する。

20

【0025】

上記発明の他の重要な実施形態では、上記励起子捕獲層(EHL)における上記光発生した電荷担体は、好ましくは上記更なる有機材料(B)において輸送される。このことは、第1~第3の典型的な実施形態を用いて後に詳細に説明する。そして、有機材料(A)での上記更なる有機材料(B)の濃度は、電荷担体が閉じた輸送経路を利用することができるよう、浸透限界(percolation limit)を超えていなければならない。ここで、上記濃度は、約15%より高いことが有利であり、約30%より高いことが好ましい。

30

【0026】

文献(DE10313232)とは対照的に、上記デバイスでは、上記発明に従って、ISCの確率を高めた上記材料における三重項励起子の拡散は利用されない。しかしながら、効率的な系間交差をする上記更なる有機材料Bは、むしろ、長寿命の三重項励起子を、ホスト材料として作用する上記有機材料(A)において発生させるための「触媒」の一種として役に立つ。

30

【0027】

上記発明に従った上記層配置は、上記発明及びM-i-M、p-i-n、M-i-p若しくはM-i-n構造を有する太陽電池に使用することができる。ここで、Mは金属、pはp-ドープした有機若しくは無機半導体、nはn-ドープした有機若しくは無機半導体、及びiは有機層(例えば、J. Drechsel et al., Org. 電子., 5 (4), 175 (2004); Mennig et al., Appl. Phys. A 79, 1-14 (2004) 参照)の本質的な導電系(intrinsically conductive system)の略語である。

40

【0028】

上記発明の好ましい実施形態は、Peumanらにより記載されているような多層セルにおいて本発明に従った層配置を使用することにより与えられる(P. Peumans et al., J. Appl. Phys., 93 (7), 3693 - 3723 (2003); US4,461,922; US6,198,091若しくはUS 6,198,092参照)。2層以上積層した、M-i-M、p-i-n、若しくはM-i-nダイオード

50

の使用でさえ、提供され得る（DE 10 2004 014046 A1；J. Drechsel et al., Thin Solid Films, 451452, 515-517 (2004) 参照）。

【0029】

後述する典型的な実施形態1に示すように、層として、励起子の分離及び電荷担体輸送に単独で役に立つ励起子拡散層（ESL）として選択することができる。しかしながら、上記層は、加えて、光を吸収し、当該層中で若しくはその接触面の1つで発生する上記励起状態を自由電荷担体へ適切に変換する層とすることができます。例えば、上記励起子拡散層は、後述する典型的な実施形態5において示されるように、光活性のバルクヘテロ接合を含有させることができ（G. Yu et al., Science, 270 (5243), 1789 (1995); WO 00/33396参照）、又は、後述する典型的な実施形態4において示されるように、一重項若しくは三重項励起子を上記励起子捕獲層との接触面へと拡散させることを可能とする層とすることができます。10

【0030】

上記発明の更なる有利な実施形態は、従属する請求項から生じる。

【0031】

上記発明の重要な更なる発展は、上記励起子拡散層（ESL）が形成される、1以上の有機材料（Ci；i=1）、及び上記励起子捕獲層（EHL）が形成される、上記有機材料（A）及び上記少なくとも1つの更なる有機材料（B）を、以下に適合させることを条件とする。

- ・少なくとも1つの上記有機材料（Ci）における最高被占分子軌道（HOMO）が、上記有機材料（A）及び少なくとも1つの更なる有機材料（B）の各最高被占分子軌道（HOMO）よりもエネルギー的に高いこと、20
- ・全ての上記有機材料（Ci）の各最低空分子軌道（LUMO）が、上記有機材料（A）及び少なくとも1つの更なる有機材料（B）の各最高被占分子軌道（HOMO）よりもエネルギー的に高いこと、及び
- ・全ての上記有機材料（Ci）の各最低空分子軌道（LUMO）が、上記有機材料（A）若しくは少なくとも1つの更なる有機材料（B）の各最低空分子軌道（LUMO）よりもエネルギー的に低いこと。

【0032】

上記発明の好ましい更なる発展は、上記励起子拡散層（ESL）を形成する、1以上の有機材料（Ci；i=1）、及び励起子保護層（EHL）が形成される、上記有機材料（A）及び上記少なくとも1つの更なる有機材料（B）を以下に適合させることを条件とする。30

- ・少なくとも1つの有機材料（Ci）の最低空分子軌道（LUMO）が、上記有機材料（A）及び上記少なくとも1つの更なる有機材料（B）の各最低空分子軌道（LUMO）よりもエネルギー的に低いこと、及び
- ・全ての有機材料（Ci）の各最高被占分子軌道（HOMO）が、上記有機材料（A）若しくは上記少なくとも1つの更なる有機材料（B）の各最高被占分子軌道（HOMO）よりもエネルギー的に低いこと。

【0033】

上記発明の重要な実施形態は、混合層として形成される励起子捕獲層（EHL）における上記有機材料（A）の質量濃度が、約30%より高く、好ましくは約60%よりも高く、より好ましくは約90%よりも高いことを条件とする。40

【0034】

有利な実施形態は、上記有機材料（A）の最低空分子軌道（LUMO）が、エネルギー的に、上記少なくとも1つの更なる有機材料（B）の最低空分子軌道よりも低い、若しくは上記少なくとも1つの更なる有機材料（B）の最低空分子軌道よりも約0.1eV高いエネルギー以下であることを条件とする。

【0035】

上記発明の好ましい更なる発展は、上記有機材料（A）の最高被占分子軌道（HOMO）

10

20

30

40

50

)が、エネルギー的に、上記少なくとも1つの更なる有機材料(B)の最高被占分子軌道(HOMO)よりも高い、若しくは上記少なくとも1つの更なる有機材料(B)の最高被占分子軌道(HOMO)よりも0.1eV低いエネルギー以上であることを条件とする。

【0036】

上記発明の好ましい更なる発展は、混合層として形成される上記励起子捕獲層(EHL)における上記更なる有機材料(B)の質量濃度のみならず、上記有機材料(A)の質量濃度が約15%より高い、好ましくは約30%よりも高いことを条件とする。

【0037】

上記発明の重要な実施形態は、上記有機材料(B)の最低空分子軌道(LUMO)が、エネルギー的に、上記有機材料(A)の最低空分子軌道(LUMO)よりも低い、若しくは上記有機材料(A)の最低空分子軌道(LUMO)よりも約0.1eV高いエネルギー以下であることを条件とする。 10

【0038】

上記発明の有利な実施形態は、少なくとも1つの更なる有機材料(B)の最高被占分子軌道(HOMO)が、エネルギー的に、上記有機材料(A)の最高被占分子軌道(HOMO)よりも高い、若しくは上記有機材料(A)の最高被占分子軌道(HOMO)よりも約0.1eV低いエネルギー以上であることを条件とする。

【0039】

上記発明の好ましい更なる発展は、1以上の有機材料の三重項輸送層(TTL)を、当該三重項輸送層の最低三重項励起状態のエネルギーが、混合層として形成される上記励起子捕獲層(EHL)における上記最低三重項励起状態のエネルギー以下となるように、上記励起子捕獲層(EHL)と上記励起子拡散層(ESL)との間に配置することを条件とする。 20

【0040】

上記発明の好ましい更なる発展は、上記三重項輸送層(TTL)の最高被占分子軌道(HOMO)が、混合層として形成される上記励起子捕獲層(EHL)における有機材料(A)若しくは上記少なくとも1つの更なる有機材料の各最高被占分子軌道(HOMO)よりもエネルギー的に同じであるか、低いことを条件とする。

【0041】

上記発明の重要な実施形態は、上記三重項輸送層(TTL)の最低空分子軌道(LUMO)は、混合層として形成される上記励起子捕獲層(EHL)における上記有機材料(A)若しくは上記少なくとも1つの更なる有機材料の最低空分子軌道(LUMO)とエネルギー的に同じであるか、高いことを条件とする。 30

【0042】

上記発明の有利な実施形態は、上記少なくとも1つの更なる有機材料(B)において、励起子(S₁^B)の最低一重項励起状態と励起子(T₁^B)の最低三重項励起状態との間のエネルギー差が、約0.5eVより小さく、好ましくは約0.3eVより小さいことを条件とする。

【0043】

上記発明の好ましい更なる発展は、上記少なくとも1つの更なる有機材料(B)が、下記化合物群の1つから選択されるものであることを条件とする。 40

- ・ フラーレン若しくはカーボンナノチューブ、特にC₆₀、C₇₀若しくはC₈₄及びこれらの誘導体、

- ・ 有機金属化合物、特に、最低励起状態が、当該金属から当該配位子へ(MLC T、金属-配位子電荷移動)若しくは当該配位子から当該金属へ(LMC T、配位子-金属電荷移動)の電子の励起を少なくとも部分的に含むもの、及び

- ・ 希釈溶液中の発光量子収率が約0.1%より高い、好ましくは約1%よりも高い、発光物質。

【0044】

上記発明の好ましい更なる発展は、上記有機金属化合物が、原子番号が21より大きい

10

20

30

40

50

、好ましくは39より大きい重金属を含むことを条件とする。

【0045】

上記発明の重要な実施形態は、上記有機金属化合物は、下記金属群；Ru、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Ti、Nb、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Er、Tm、Yb若しくはLu、好ましくはRu、Rh、Re、Os、Ir若しくはPt、から選択される金属を含むことを条件とする。

【0046】

上記発明の有利な実施形態は、混合層として形成される上記励起子捕獲層(EHL)における上記有機材料(A)が、オリゴチオフェン誘導体、ペリレン誘導体、特に、ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド、若しくペリレンテトラカルボン酸ビスイミダゾールの誘導体、又はフタロシアニンであることを条件とする。 10

【0047】

上記発明の好ましい更なる発展は、上記励起子拡散層(ESL)が、一重項及び／又は三重項励起状態を形成する光吸收層として形成され、ここで形成される、電荷担体対へ変換され得る一重項及び／又は三重項励起状態が、上記励起子補足層(EHL)と上記励起子拡散層(ESL)との間の接触面へ拡散することを条件とする。

【0048】

上記発明の好ましい更なる発展は、上記励起子拡散層(ESL)が複数の有機材料を含む混合層であり、上記複数の有機材料の1つの励起子における最低一重項励起状態が、上記複数の有機材料の更なる1つの励起子における最低一重項励起状態よりもエネルギー的に高く、上記更なる有機材料が、ISC機構(系間交差)により、量子収率が少なくとも20%、好ましくは少なくとも50%で、一重項励起子を三重項励起子へと変換するよう形成され、上記更なる有機材料の励起子における最低三重項励起状態は、上記1つの有機材料の励起子における最低三重項励起状態よりもエネルギー的に低いことを条件とする。 20

【0049】

上記発明の重要な実施形態は、光活性ドナー・アクセプターバルクヘテロ接合が、混合層として形成される上記励起子拡散層(ESL)において、上記1つの有機材料と上記少なくとも1つの更なる有機材料とにより形成されていることが条件となる。

【0050】

上記発明の有利な実施形態は、上記励起子拡散層(ESL)／上記三重項輸送層(TTL)の接触面から離れて面する、上記励起子捕獲層(EHL)の接触面が、励起子捕獲層(EHL)における最低エネルギー三重項励起状態が上記励起子捕獲層(EHL)の最低エネルギー三重項励起状態よりもエネルギー的に高い三重項ブロッキング層(TBL)であることを条件とする。 30

【0051】

上記発明の好ましい更なる成果は、上記接点及び／又は上記対接点(counter-contact)が半透明若しくは透明であることを条件とする。

【0052】

上記発明の好ましい更なる成果は、pドープした層(M-i-pデバイス)を上記接点と上記光活性領域との間に設置することを条件とする。 40

【0053】

上記発明の重要な実施形態は、nドープした層(M-i-nデバイス若しくはn-i-pデバイス)を上記対接点と上記光活性領域との間に設置することを条件とする。

【0054】

上記発明の有利な実施形態は、上記有機物領域における1以上の層は、高真空中での熱蒸発、又は基質へと輸送する不活性キャリアガス中へ有機材料を蒸発させること(有機気相蒸着)により蒸着させることを条件とする。

【0055】

上記発明の好ましい更なる成果は、上記有機領域における1以上の層が、希釈溶液から 50

、特に、スピニコート、ドクターブレードを用いる塗布、及び／又は印刷により堆積されることを条件とする。

【0056】

上記発明の好ましい更なる成果は、上記励起子捕獲層（EHL）の厚さが約5nmと約200nmとの間であることを条件とする。

【0057】

上記発明の重要な実施形態は、上記励起子捕獲層（EHL）、上記励起子拡散層（ESL）及び／又は上記三重項輸送層（TTL）が、ドナー・アクセプター・ドナーオリゴマー若しくはアクセプター・ドナー・アクセプターオリゴマーから形成されることを条件とする。

10

【0058】

〔本発明の好ましい典型的な実施形態〕

上記発明は、以下参照する図面の図表において詳細に説明される。

【0059】

有機層を有する感光デバイスの様々な典型的な実施形態は、特に太陽電池として実現できるように、図2～10を参照して記載される。

【0060】

上記デバイスの様々な実施形態において、層配置は、電極及び対極と、当該電極と対極との間に配置される一連の有機層とを含んで与えられる。2つの近接する層、即ち、励起捕獲層（EHL）及び励起子拡散層（ESL）は、上記一連の有機層に含まれる光活性領域に形成される。

20

【0061】

上記励起子捕獲層（EHL）は、有機材料Aと更なる有機材料Bとを含む混合層である。上記混合層では、上記有機材料（A）の励起子（ S_1^A ）の最低一重項励起状態は、上記更なる有機材料（B）の励起子（ S_1^B ）の最低一重項励起状態よりもエネルギー的に高い。

【0062】

上記更なる有機材料（B）は、ITO機構（系間交差）により、少なくとも約20%、好ましくは少なくとも50%の量子収率で、一重項励起状態を三重項励起状態へと変換する。更には、上記混合層は、上記材料（B）における上記三重項励起子を高い確率で上記材料（A）へ移動させるため、上記更なる有機材料（B）の励起子（ T_1^B ）における最低三重項励起状態が、上記有機材料（A）の励起子（ T_1^A ）における最低三重項励起状態よりもエネルギー的に高くなるように形成される。

30

【0063】

有機材料（A）の三重項励起子を自由電荷担体対へと分離することができるドナー・アクセプター・ヘテロ接合は、上記励起子捕獲層（EHL）と上記励起子拡散層（ESL）との間の接触面により形成される。

【0064】

〔第1の典型的な実施形態〕

第1の典型的な実施形態は、ITO/DCV3T^{*}C₆₀/MeOTPД/p-ドープしたMeOTPД/金、の積層順で与えられる。ここで、ITOはインジウムスズ酸化物の透明な接地接触であり、C₆₀はフラーレンを示す。

40

【0065】

他の材料の構造は、図2及び図3に示す。図2は、DCV3Tの構造式を示す。DCV3Tにおける上記置換基Rは、水素原子であるが、シアノ基（TCV3T、T. M. Pappenfus et al., Org. Lett. 5 (9), 1535-1538 (2003) 参照）、又はアルキル基の誘導体とすることもできる。図3は、MeOTPД（図3の上側、MeOはメトキシ基を示す）及び4P-TPD（図3の下側）の化学構造を示す。

【0066】

上記p-ドープは、例えば、過フッ化テトラシアノキノジメタン（F₄-TCNQ）を

50

用いた混合蒸着により行われる。この第1の典型的な実施形態では、上記励起子捕獲層は、DCV3T（有機材料A）と、C₆₀（更なる有機材料B）とから成り、励起子拡散層はMeOTPДから成る。

【0067】

図4には、DCV3T及びC₆₀の混合物の励起子捕獲層と、MeOPTDの励起子拡散層とを有する第1の典型的な実施形態に従った、感光デバイスを機能させる方法を説明するための略図を示す。

【0068】

上記プロセスのステップを以下に示す。

- (0) 光吸収によるDCV3Tの一重項励起子の励起 10
- (1) DCV3TからC₆₀への一重項励起状態の移動
- (2) C₆₀での系間交差
- (3) C₆₀からDCV3Tへの三重項励起状態の移動
- (4) 上記励起子捕獲層と上記励起子拡散層との間の接触面へのDCV3Tにおける三重項励起状態の拡散
- (5) 励起子捕獲層（即ち、C₆₀の最低空分子軌道（LUMO））における電子、及び励起子層（即ち、MeOTPДの最高被占分子軌道（HOMO））における正孔への三重項励起状態の分離

光吸収により、最初に一重項励起子がDCV3Tにおいて生成する。上記励起エネルギーは、非常に迅速にC₆₀へ移動する。DCV3Tの純粋な層は、約200psの平均減衰時間の高効率の蛍光発光を示すという事実から、このことは実証される。この蛍光発光は、図5に示すように、C₆₀の混合により元の強度の1%未満に減少する。上記の結果、クエンチングプロセスが1ps以下のタイムスケールで行われる。

【0069】

C₆₀における一重項励起子は、高い確率で三重項励起子へ変換されることが知られている（P. Peumans et al., J. Appl. Phys., 93, 3693 (2003)参照、室温での_{ISC}=96%）。上記三重項励起子は、次のステップにおいてDCV3Tへ逆移動する。これは、図6に示すように、純粋なDCV3T層とDCV3T及びC₆₀の混合層との光誘起吸収の比較により示される。両例において、より高い状態への三重項励起子の上記励起をトレースすることができる、同じスペクトルを有する追加的な「光-誘起」吸収が、パルス化励起後に示される。しかしながら、上記測定されるシグナルはC₆₀の混合により3倍強くなり、これは、上述した機構によりDCV3Tにおける三重項励起状態の数（population）が増加することを示す。

【0070】

このようにして形成されるDCV3Tにおける上記三重項励起子は、ここで、上記三重項励起子がMEOTPДにおける自由正孔とC₆₀における自由電子とへ分離され得る、MEOTPДとの接触面へ拡散することができる。

【0071】

上記実施形態では、電子の電荷輸送が更なる有機材料Bにおいて行われるように、更なる有機材料（即ち、C₆₀）において選択される最低空分子軌道（LUMO）は、有機材料A（即ち、DCV3T）の最低空分子軌道（LUMO）よりも低い。

【0072】

これは、上記更なる有機材料Bが、閉じた浸透経路（closed percolation paths）を利用することが可能となるように、十分な濃度で存在していなければならないという要件に帰着する。

【0073】

[第2の典型的な実施形態]

第2の典型的な実施形態における感光デバイスは、ITO/C₆₀/DCV3T*C₆₀/MeOTPД/p-ドープしたMeOTPД/金、の積層順となっている。

【0074】

10

20

30

40

50

第1の典型的な実施形態とは異なり、ここでは、純粋なC₆₀層が、上記励起子捕獲層と上記ITO電極との間の三重項プロッキング層(TBL)として追加して配置されている。上記デバイスを機能させる方法は、第1の典型的な実施形態に基づいたデバイスと一致している。上記三重項プロッキング層は、クエンチされる場所からITO電極の方向に拡散する、三重項励起子を阻止する機能を果たす。上記三重項励起子は、代わりにC₆₀において反射(reflected)され、上記励起子捕獲層への接触面へに到達するまたの機会を得る。

【0075】

図7は、励起子捕獲層としてのDCV3T及びC₆₀(1:2)の厚さ30μmの混合層と、励起子拡散層としてのテトラメトキシテラフェニルベンジン(MeOTPД)を有する第2の典型的な実施形態に基づくデバイスに対して、127mW/cm²の強度の模擬太陽光による照明下、及び照明なしでの電流-電圧特性を示す。上記積層順は、図7に詳細に示す。ここで、p-MeOTPД及びp-ZnPcは、アクセプター型ドーピング試薬として提供されるF₄-TCNQによりp-ドープされた、MeOTPД/フタロシアニン亜鉛である。

10

【0076】

〔第3の典型的な実施形態〕

第3の典型的な実施形態では、感光デバイスにおける積層順は、ITO/C₆₀/DCV3T*C₆₀/DCV3T/MeOTPД/p-ドープしたMeOTPД/金である。

20

【0077】

第2の典型的な実施形態とは異なり、ここでは、更にDCV3T(励起子捕獲層の有機材料A)の純粋な層(TTL、三重項輸送層)が、上記励起子捕獲層と上記励起子拡散層との間に導入される。上記励起子捕獲層において形成する上記三重項励起子は、MeOTPДにおける正孔とDCV3Tにおける電子とに接触面で分離されるまで、DCV3T層を通じて更に拡散しなければならない。

【0078】

三重項励起子の移動がC₆₀からDCV3Tへ行われることと、及び移動した三重項励起子の拡散がDCV3Tへ行われること、という事実は、積層順がITO/C₆₀/DCV3T/MeOTPД/p-ドープしたMeOTPД/金(図8)である太陽電池の外部量子効率における、C₆₀から明瞭に由来するシグナルによって証明される。

30

【0079】

第3の典型的な実施形態では、DCV3Tにおける一重項励起子の上記励起子拡散層への拡散は、更には電荷担体の発生に利用される。

【0080】

図8は、実線80でにより表される、ITO/C₆₀/DCV3T/MeOTPД/p-ドープしたMeOTPД/金、の積層順の感光デバイスの外部量子効率(EQE)の波長依存性を示す図である。DCV3Tの吸収係数のコース(course)は、破線81で表される。C₆₀の吸収係数は点線82により示される。上記外部量子効率は、C₆₀の吸収をトレースすることができる450nmの波長におけるピークを有する。

40

【0081】

第3の実施形態による上記デバイスは、第1及び第2の実施形態によるデバイスよりも、追加する純粋なDCV3T層のLUMOが、C₆₀のLUMOよりも高いという更なる有利な点を有している。それゆえ、より大きい自由エネルギーを有する電荷担体対が励起子捕獲層との上記接触面に形成され、上記デバイスはより高い光起電力を達成する。

【0082】

〔第4の典型的な実施形態〕

第4の典型的な実施形態では、上記感光デバイスは、ITO/C₆₀/DCV3T*C₆₀/ZnPc/p-ドープしたMeOTPД/金、の積層順となっている。第2の典型的な実施形態とは異なり、フタロシアニン亜鉛(ZnPc)を、可視スペクトル領域において強い吸収を有する励起子拡散層として使用している。ZnPcにおいて光により発生

50

する上記励起子は、ここで励起子獲得層が光電流の発生に寄与するように、励起子捕獲層へ拡散し、C₆₀における自由電子とZnPCにおける自由正孔とに分離され得る。

【0083】

[第5の典型的な実施形態]

第5の典型的な実施形態では、感光デバイスは、ITO/C₆₀/DCV3T*C₆₀/4P-TPD*C₆₀(1:3)/MeOTPД/p-ドープしたMeOTPД/金、の積層順となっている。

【0084】

4P-TPD(図3参照)とC₆₀との混合層は、励起子拡散層として設けられる。上記第5の実施形態によるデバイスを機能させるための方法は、第2の実施形態に基づく上記装置の方法と一致している。

10

【0085】

更には、4P-TPD及びC₆₀は、当該2つの材料の1つにおいて形成する励起子を、あらゆる場所で電荷担体対(即ち、4P-TPDにおける正孔及びC₆₀における電子)へ変換することができる起子拡散層におけるバルクヘテロ接合(bulk hetero junction)を形成する。よって、上記励起子拡散層は、ここでは更に光電流の発生に寄与する。別の方法として、本実施形態では、上記材料4P-TPDは、例えば、フタロシアニン若しくはオリゴチオフェン誘導体のような、強い吸収を有する他の正孔輸送材料に置き換えることができる。

20

【0086】

[第6の典型的な実施形態]

第6の典型的な実施形態では、感光デバイスは、ITO/TCV3T*C₆₀/MeOTPД/p-ドープしたMeOTPД/金、の積層順となっている。

【0087】

第6の実施形態による上記デバイスを機能させる方法は、以下の相違点以外は第1の実施形態と一致する。上記相違点とは、有機材料Aが、更なる有機材料B(即ち、C₆₀)よりも低いLUMOをここでは有するため、上記励起子分離層での上記電荷分離により、励起子捕獲層の有機材料AであるTCV3Tにおいて電子を発生させ、MeOTPДにおいて正孔を発生させることである。それゆえ、三重項励起子及び電荷担体(即ち、電子)の上記輸送は、有機材料Aで行われるが、更なる有機材料Bは上記ISCを専ら支援する役に立つ。結果として、上記更なる有機材料Bには、上記励起子獲得層で利用可能な如何なる閉じた浸透経路をも形成する必要は無く、濃度は、約0.1%~10%の間で十分である。このことは、有機材料Aが通常より強い吸収を有するため、光電流の発生に有利である。

30

【0088】

図9は、第6の実施形態による感光デバイスを機能させる方法を示す図である。以下に一部プロセスを示す。

- (0) 光吸収によるTCV3Tにおける一重項励起子の励起
- (1) TCV3TからC₆₀への一重項励起状態の移動
- (2) C₆₀での系間交差
- (3) C₆₀からTCV3Tへの三重項励起状態の移動
- (4) 上記励起子捕獲層と上記励起子拡散層との間の接触面への、TCV3Tにおける三重項励起状態の拡散
- (5) 上記励起子捕獲層(即ち、TCV3TのLUMO)における電子、及び上記励起子拡散層(即ちMeOTPДの最高被占分子軌道(HOMO))における正孔への三重項励起状態の分離

40

上記典型的な実施形態の1つの積層順で構成される感光デバイスでは、図10に示す構造式を有するチオフェン誘導体、又はペリレン誘導体を、励起子捕獲層における有機材料Aとして代わりに使用することができる。

【0089】

50

図10は、励起子捕獲層における有機材料Aとして使用することができる化合物群の構造式を示す。置換基Rは、ここで水素、アルキル基、又はシアノ基とすることができます。オリゴチオフェン鎖におけるX基は、置換基a)~d)の1つ、又は共役した-電子系を有する同素環若しくは複素環化合物とすることができます。更には、「Organisches photoaktives Bauelement (Organic Photoactive Device)」のタイトルで本願と同時に提出されたPCT出願(当該出願の内容は、言及することにより、この箇所において統合される)に開示されているようなドナー・アクセプター・ドナーオリゴマー、若しくはアクセプター・ドナー・アクセプターオリゴマー、又は他のドナー・アクセプターコオリゴマーは、TTLの材料や励起子拡散層の材料として使用できることと同様に、励起子捕獲層における有機材料Aとして使用することができる。

10

【0090】

上記典型的な実施形態では、上記励起子捕獲層は、光の吸収及び励起子の輸送に加えて、光により生成した電子を輸送する上記機能を有する。それゆえ、電子移動度は好ましくは少なくとも $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}$ である。しかしながら、反対に、上記デバイスは、光により発生した正孔が励起子捕獲層において輸送されると理解することもできる。この場合、適切に選択された置換基Rを有する、図10に示す構造の材料を、励起子捕獲層における有機材料Aとして使用することもできる。ここで、上記置換基は、CNのような電子吸引基ではなく、水素若しくはアルキル基が好ましい。適している材料は、例えば、DCV5Tや、R = H、n = 0、m = 0及びk = 5の化合物である。

20

【0091】

重金属錯体は、更なる有機材料Bとして使用することができ、例えば、赤外スペクトル領域に熒光を有する、白金錯体(PtK)若しくはイリジウム錯体(IrK)である。これは、更なる典型的な実施形態において、ITO/C₆₀/DCV5T*IrK/p-ドープしたMeOTPД/金、の積層順となる。上記励起捕獲層は、ここではDCV5TとIrKとの混合により形成され、C₆₀は励起子拡散層を形成する。

【0092】

IrKのHOMOのエネルギー位置に依存して、IrKの最高被占分子軌道(HOMO)がDCV5Tの最高被占分子軌道(HOMO)よりも低い場合では、IrKとDCV5Tとの混合層における正孔輸送は、主にDCV5Tにおいて行われる。また、IrKの最高被占分子軌道(HOMO)がDCV5Tの最高被占分子軌道(HOMO)よりも高い場合では、上記正孔輸送は、主にIrKにおいて行われる。

30

【0093】

前者の例では、DCV5T中のIrKの濃度は、第6の典型的な実施形態におけるTCV3T中のC₆₀の濃度についての考察と同じように、約0.1~約10%の非常に低い濃度で十分である。

【0094】

後者の例では、IrKにおける効率の良い正孔輸送を行うことができるように、IrKは、混合層中に十分な濃度(即ち、少なくとも15%、好ましくは少なくとも30%)で存在していなければならない。

40

【0095】

また、有利な実施形態は、IrKがDCV5Tの正孔に対するフラットトラップサイト(flat trap site)を形成するように、IrKの最高被占分子軌道(HOMO)がDCV5Tの最高被占分子軌道(HOMO)よりも最大0.1eV高い場合に示される。

【0096】

上記正孔は熱エネルギーにより上記トラップサイトから容易に逃れることができるために、正孔の輸送はDCV5Tにおいて行うことができる。そして、加えて、ここではDCV5TにおけるIrKの濃度は約0.1~10%の非常に低い濃度で十分である。

【0097】

図5は、測定した、波長に対する吸収及び光ルミネセンスの値を示す。

【0098】

50

厚さ 20 nm の DCV3T 単層では、上記吸収コース 10 及び光ルミネッセンスのコース 11 は、破線で表示される。厚さの比が 20 nm : 27 nm の混合蒸着により形成した、DCV3T : C₆₀ 混合層では、上記吸収スペクトル 20 及び光ルミネッセンススペクトル 21 は点と破線とからなる線として表示される。更には、厚さが 27 nm の C₆₀ 単独ユニットの吸収スペクトル 30 及び光ルミネッセンススペクトル 31 は、実線で表示される。

【0099】

DCV3T の単層のルミネッセンスは、DCV3T : C₆₀ 混合層における C₆₀ の存在により、530 nm の励起波長では失われる。100 倍で表示される、530 nm の励起波長による上記混合層の残存するルミネッセンスは、400 倍で表示される、C₆₀ 単層で測定された値との比較によりもたらされる、512 nm の励起波長での C₆₀ の弱い蛍光に由来する。DCV3T の励起においてでさえ、C₆₀ の蛍光の発生により、一重項励起エネルギーが DCV3T から C₆₀ へと移動することを示す。
10

【0100】

図 6 は、波長 514 nm、出力密度 30 mW/cm² の Ar (+) レーザーにより励起後の、厚さ 20 nm の DCV3T 層（円）及び厚さ比 20 nm : 27 nm の DCV3T : C₆₀ 混合層の、10 K の測定温度での「光誘起吸収 (photo-induced absorption)」と呼ばれる測定結果を示す。

【0101】

上記「光誘起吸収」の測定の間、サンプルは定期的に変調される照明にさらされる。この例では、回転チョッパーホイール (a rotating chopper wheel) を通じてサンプルに導く Ar イオンレーザーにより実現される。この「ポンプ光」は、サンプルの励起を定期的に変化させ、対応する励起状態（励起子）の振動数密度 (oscillating population density) をもたらす。
20

【0102】

一定の強度の測定ビームは、サンプルへ導かれると同時に、上記サンプルの反対側上の光検出器により透過率が測定される。励起された分子は、基底状態の分子とは違った吸収スペクトルを有するので、上記測定ビームの透過確率もまた励起密度の振幅 (oscillation) により直ぐにぐらつく。この透過率変化 T は、全透過 T の約 10⁻⁴ の範囲ほどである場合でさえ、関連するシグナルは、ロックイン技術 (lock-in technology) によりチョッパー振動 (chopper frequency) において余計な信号を除去することができる。従って、図 6 において、透過率変化は、170 Hz のチョッパー振動数における測定ビームの波長の関数としての透過率 (T / T) に規格化して表示される。上記測定ビームの波長の変調は、ハロゲンランプと格子単色光分光器 (grating monochromator) との組み合わせにより実現することができた。
30

【0103】

660 nm の波長より低波長側での透過率変化の正の値では、基底状態のブリーチング (bleaching) (ground state bleaching) を認識することができる。820 nm の幅広いスペクトル範囲における、負の透過率変化（即ち、励起後の層の追加吸収）では、DCV3T の三重項励起状態をトレースすることができる。上記三重項励起状態の寿命 は、(変調周波数の変化から) = 25 μs として決定される。
40

【0104】

上記混合層では、光誘起吸収のスペクトルは純粋な DCV3T 層と比較して変化せず、同様に、観測される励起の寿命は変わらない。しかしながら、測定されるシグナルは、単層と比較して 3 倍大きい。

【0105】

観測されるシグナルの大きさは、小さい周波数 (<< 1) では、寿命と上記状態の数との積により、明白に決定される（例えば、Dellepiane et al., Phys. Rev. B, 48, 7850 (1993); Epshtain et al., Phys. Rev. B, 63, 125206 (2001) 参照）。寿命が変化しない場合では、その結果観測されるふるまいにより、図 4 に示す上記機構に従って C₆₀
50

によりもたらされる、D C V 3 Tにおいて増加した三重項状態の数を決定することができる。

【0106】

上述した説明、特許請求の範囲及び図面において開示した上記発明の特徴は、その様々な実施形態における発明の実現における任意の組み合わせと同様に1つ1つ重要である。

【図面の簡単な説明】

【0107】

【図1】図1は、典型的なイリジウム錯体の化学構造と、レッドスペクトルの範囲における熒光発光、及び石英ガラス上の厚さ20nmの層の吸収スペクトルのグラフを示す。

【図2】図2は、D C V 3 Tの構造式を示す。

【図3】図3は、MeOTP D（上側、MeOはメトキシ基）及び4P-TPD（下側）の化学構造を示す。

【図4】図4は、D C V 3 T及びC₆₀の混合物の励起子捕獲層と、MeOPTDの励起子拡散層とを有する第1の典型的な実施形態に従った、感光デバイスを機能させる方法を説明するための、エネルギー準位を有する略図を示す。

【図5】図5は、層の厚さが20nmのD C V 3 T単一層、厚さの割合が20nm:27nmのD C V 3 T:C₆₀混合層、及び厚さが27nmのC₆₀単一層における、波長に対する吸収及び光ルミネッセンスの値を表すグラフを示す。

【図6】図6は、出力密度30mW/cm⁻²の波長514nmのAr(+)レーザーによる励起後における、厚さ20nmのD C V 3 T層（丸）、及び厚さ比が20nm:27nmであるD C V 3 T:C₆₀混合層（四角）の測定温度10Kでの透過率変化を示す図である。

【図7】図7は、励起子捕獲層としてのD C V 3 T及びC₆₀(1:2)の厚さ30nmの混合層と、励起子拡散層としてのテトラメトキシテトラフェニルベンジン(MeOTP D)とを有する第2の典型的な実施形態に基づくデバイスに対して、127mW/cm²の強度の模擬太陽光による照明下での電流-電圧特性、及び照明なしでの電流-電圧特性を示す。

【図8】図8は、実線により表される、ITO/C₆₀/D C V 3 T/MeOTP D/p-ドープしたMeOTP D/金、の積層順の感光デバイスの外部量子効率(EQE)の波長依存性と、点線と破線とからなる線により表されるD C V 3 Tの吸収係数のコースと、点線により表されるC₆₀の吸収係数とを示す図である。

【図9】図9は、第6の実施形態による感光デバイスを機能させる方法を示す配置図である。

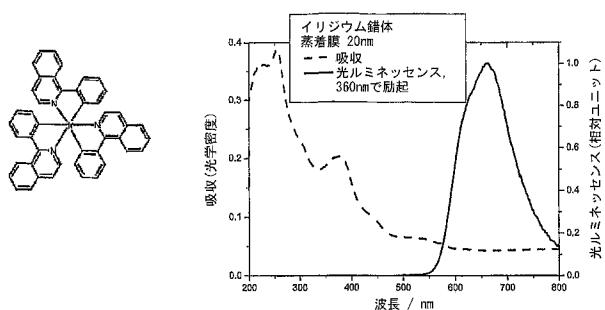
【図10】図10は、励起子捕獲層における有機材料Aとして使用することができる化合物群の構造式を示す。ここで、置換基Rは、水素、アルキル基、又はシアノ基とすることができます。オリゴチオフェン鎖におけるX基は、置換基a)~d)の1つ、又は共役した-電子系を有する同素環若しくは複素環化合物とすることができます。

10

20

30

【図1】



【図3】

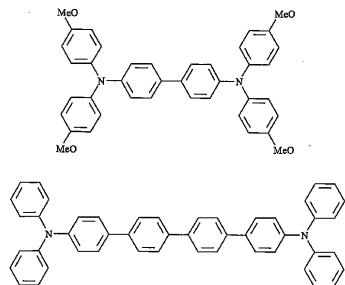


Fig. 3

【図2】

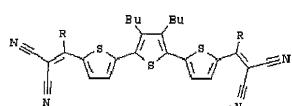
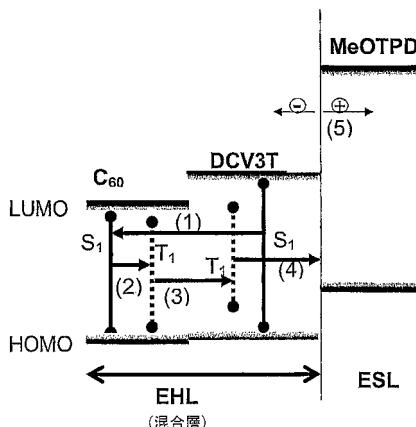
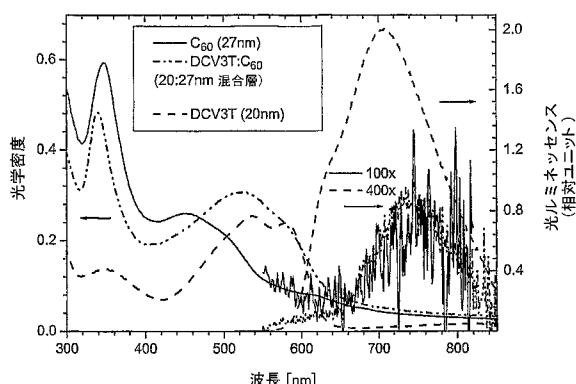


Fig.2

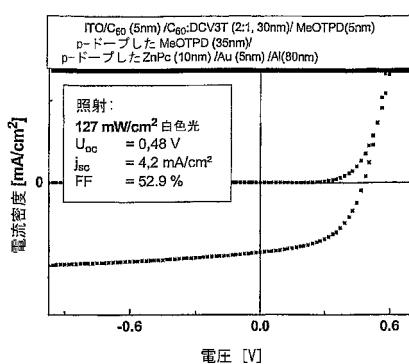
【図4】



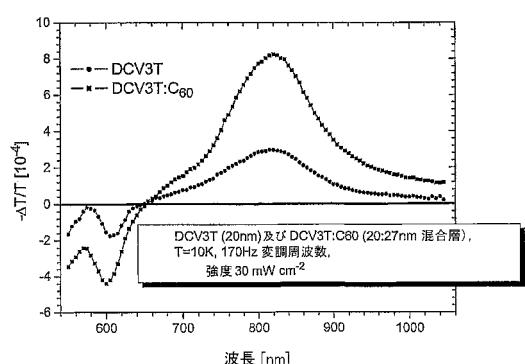
【図5】



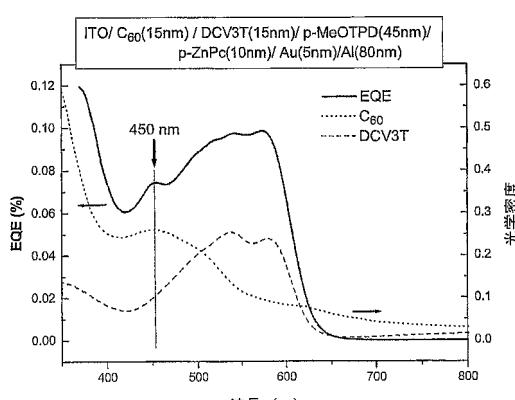
【図7】



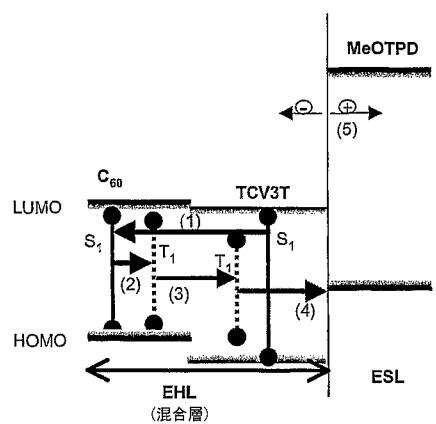
【図6】



【図8】



【図9】



【図10】

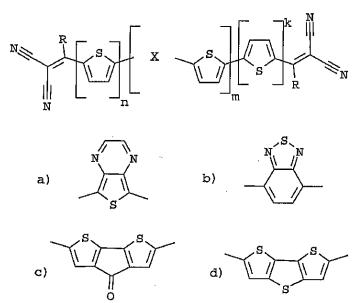


Fig. 10

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/DE2006/000409						
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/42 H01L51/46								
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								
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;"> B. MAENNIG, J. DRECHSEL, D. GEBEYEHU, P. SIMON, F. KOZLOWSKI, A. WERNER, F. LI, S. GRUNDMANN, S. SONNTAG, M. KOCH, K. LEO ET AL: "Organic p-i-n solar cells" APPLIED PHYSICS A - MATERIALS SCIENCE & PROCESSING, vol. 79, 5 March 2004 (2004-03-05), pages 1-14, XP002388796 page 4, column 1, line 29 - page 6, column 2, line 18 page 11, column 1, line 14 - page 13, column 1, line 21 ----- -/-/ </td> <td style="text-align: center; padding: 2px;"> 1,2,4, 6-8,13, 14,17, 18, 21-25, 27,29 </td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	B. MAENNIG, J. DRECHSEL, D. GEBEYEHU, P. SIMON, F. KOZLOWSKI, A. WERNER, F. LI, S. GRUNDMANN, S. SONNTAG, M. KOCH, K. LEO ET AL: "Organic p-i-n solar cells" APPLIED PHYSICS A - MATERIALS SCIENCE & PROCESSING, vol. 79, 5 March 2004 (2004-03-05), pages 1-14, XP002388796 page 4, column 1, line 29 - page 6, column 2, line 18 page 11, column 1, line 14 - page 13, column 1, line 21 ----- -/-/	1,2,4, 6-8,13, 14,17, 18, 21-25, 27,29
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
X	B. MAENNIG, J. DRECHSEL, D. GEBEYEHU, P. SIMON, F. KOZLOWSKI, A. WERNER, F. LI, S. GRUNDMANN, S. SONNTAG, M. KOCH, K. LEO ET AL: "Organic p-i-n solar cells" APPLIED PHYSICS A - MATERIALS SCIENCE & PROCESSING, vol. 79, 5 March 2004 (2004-03-05), pages 1-14, XP002388796 page 4, column 1, line 29 - page 6, column 2, line 18 page 11, column 1, line 14 - page 13, column 1, line 21 ----- -/-/	1,2,4, 6-8,13, 14,17, 18, 21-25, 27,29						
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input 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								
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the International search report						
20 July 2006		03/08/2006						
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Welter, S						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2006/000409

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GEBEYEHU D ET AL: "Bulk-heterojunction photovoltaic devices based on donor-acceptor organic small molecule blends" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 79, no. 1, August 2003 (2003-08), pages 81-92, XP004446739 ISSN: 0927-0248 the whole document	1, 2, 4, 6-8, 13, 14, 17, 22-25, 27
X	DRECHSEL J ET AL: "MIP-TYPE ORGANIC SOLAR CELLS INCORPORATING PHTHALOCYANINE/FULLERENE MIXED LAYERS AND DOPED WIDE-GAP TRANSPORT LAYERS" ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 5, no. 4, June 2004 (2004-06), pages 175-186, XP001195195 ISSN: 1566-1199 the whole document	1, 2, 4, 6-8, 13, 14, 17, 18, 22, 23, 25, 27
L	D. J. VAN DEN HEUVEL, G. J. B. VAN DEN BERG, E. J. J. GROENEN, J. SCHMIDT, I. HOLLEMAN, G. MEIJER: "Lowest Excited State of C ₆₀ : A Vibronic Analysis of the Fluorescence" J. PHYS. CHEM., vol. 99, 1 July 1995 (1995-07-01), pages 11644-11649, XP002388797 figure 1	1
L	D. J. VAN DEN HEUVEL, I. Y. CHAN, E. J. J. GROENEN, J. SCHMIDT, G. MEIJER: "Phosphorescence of C ₆₀ at 1.2K" CHEM. PHYS. LETT., vol. 231, 1994, pages 111-118, XP002388798 figure 2	1
L	G. RICCIARDI, A. ROSA, E. J. BAERENDS: "Ground and Excited States of Zinc Phthalocyanine Studied by Density Functional Methods" J. PHYS. CHEM., vol. 105, 5 April 2001 (2001-04-05), pages 5242-5254, XP002388799 table 6	1
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/DE2006/000409

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
L	<p>D. FRACKOWIAK, A. PLANNER, A. WASZKOWIAK, A. BOGUTA, R.-M. ION, K. WIKTOROWICZ: "Yield of Intersystem (singlet-triplet) crossing in phthalocyanines Evaluated on the Basis of a Time Resolved Photothermal Method" J. PHOTOCHEM. PHOTOBIOOL. A: CHEMISTRY, vol. 141, 2001, pages 101-108, XP002388800 figure 4</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE2006/000409

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01L51/42 H01L51/46
--

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisionsstufe (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01L
--

Recherchierte, aber nicht zum Mindestpräzisionsstufe gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN
--

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	B. MAENNIG, J. DRECHSEL, D. GEBEYEHU, P. SIMON, F. KOZLOWSKI, A. WERNER, F. LI, S. GRUNDMANN, S. SONNTAG, M. KOCH, K. LEO ET AL: "Organic p-i-n solar cells" APPLIED PHYSICS A - MATERIALS SCIENCE & PROCESSING, Bd. 79, 5. März 2004 (2004-03-05), Seiten 1-14, XP002388796 Seite 4, Spalte 1, Zeile 29 - Seite 6, Spalte 2, Zeile 18 Seite 11, Spalte 1, Zeile 14 - Seite 13, Spalte 1, Zeile 21 ----- -/-	1,2,4, 6-8,13, 14,17, 18, 21-25, 27,29

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
---	---

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie In Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
 & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 20. Juli 2006	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts 03/08/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Welter, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE2006/000409

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	GEBEYEHU D ET AL: "Bulk-heterojunction photovoltaic devices based on donor-acceptor organic small molecule blends" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 79, Nr. 1, August 2003 (2003-08), Seiten 81-92, XP004446739 ISSN: 0927-0248 das ganze Dokument	1, 2, 4, 6-8, 13, 14, 17, 22-25, 27
X	DRECHSEL J ET AL: "MIP-TYPE ORGANIC SOLAR CELLS INCORPORATING PHTHALOCYANINE/FULLERENE MIXED LAYERS AND DOPED WIDE-GAP TRANSPORT LAYERS" ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 5, Nr. 4, Juni 2004 (2004-06), Seiten 175-186, XP001195195 ISSN: 1566-1199 das ganze Dokument	1, 2, 4, 6-8, 13, 14, 17, 18, 22, 23, 25, 27
L	D. J. VAN DEN HEUVEL, G. J. B. VAN DEN BERG, E. J. J. GROENEN, J. SCHMIDT, I. HOLLEMAN, G. MEIJER: "Lowest Excited State of C60: A Vibronic Analysis of the Fluorescence" J. PHYS. CHEM., Bd. 99, 1. Juli 1995 (1995-07-01), Seiten 11644-11649, XP002388797 Abbildung 1	1
L	D. J. VAN DEN HEUVEL, I. Y. CHAN, E. J. J. GROENEN, J. SCHMIDT, G. MEIJER: "Phosphorescence of C60 at 1.2K" CHEM. PHYS. LETT., Bd. 231, 1994, Seiten 111-118, XP002388798 Abbildung 2	1
L	G. RICCIARDI, A. ROSA, E. J. BAERENDS: "Ground and Excited States of Zinc Phthalocyanine Studied by Density Functional Methods" J. PHYS. CHEM., Bd. 105, 5. April 2001 (2001-04-05), Seiten 5242-5254, XP002388799 Tabelle 6	1
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE2006/000409

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
L	D. FRACKOWIAK, A. PLANNER, A. WASZKOWIAK, A. BOGUTA, R.-M. ION, K. WIKTOROWICZ: "Yield of Intersystem (singlet-triplet) crossing in phthalocyanines Evaluated on the Basis of a Time resolved Photothermal Method" J. PHOTOCHEM. PHOTOBIOOL. A: CHEMISTRY, Bd. 141, 2001, Seiten 101-108, XP002388800 Abbildung 4	1

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,KN,KP,KR,KZ,LC,LK,L,R,LS,LT,LU,LV,LY,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 シュッペレ , リコ
　　ドイツ連邦共和国 , 0 1 3 0 7 ドレスデン , ミルドレッド - シェール - シュトラーセ 2
- (72)発明者 ウアリッヒ , ク里斯チャン
　　ドイツ連邦共和国 , 0 1 3 0 9 ドレスデン , リュッシャーシュトラーセ 3 3
- (72)発明者 ペトリッヒ , アネット
　　ドイツ連邦共和国 , 0 1 1 2 9 ドレスデン , ヴィルダー - マン - シュトラーセ 1 9
- (72)発明者 レオ , カール
　　ドイツ連邦共和国 , 0 1 2 1 9 ドレスデン , ヘルマンシュトラーセ 5
- (72)発明者 ボイヤーレ , ペーター
　　ドイツ連邦共和国 , 8 9 2 7 5 エルヒンゲン - 1 , フックスヴェーグ 2 5
- (72)発明者 キリキラン , ピナー
　　ドイツ連邦共和国 , 7 3 7 2 8 エスリンゲン , プリンザウ シュトラーセ 5 6
- (72)発明者 ブリヤー , エドワード
　　ドイツ連邦共和国 , 8 9 5 2 2 ハイデンハイム , ロイトリンガー シュトラーセ 7
- F ターム(参考) 5F051 AA11 FA04 FA06

【要約の続き】

の近傍にて上記有機材料(A)の三重項励起子を自由電荷担体対へと変換するように、上記励起子捕獲層(E H L)及び上記励起子拡散層(E S L)との間に形成される。