



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201029957 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

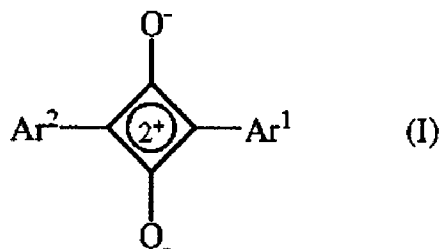
- (21)申請案號：098131058 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 15 日
- (51)Int. Cl. : C07C211/48 (2006.01) C07C43/23 (2006.01)
C09B57/00 (2006.01) H01L51/42 (2006.01)
- (30)優先權：2008/09/15 美國 61/097,143
2009/09/14 美國 12/559,344
- (71)申請人：美國南加州大學(美國) UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA (US)
美國
全球光子能源公司(美國) GLOBAL PHOTONIC ENERGY CORPORATION (US)
美國
- (72)發明人：湯普森 馬克E THOMPSON, MARK E. (US)；王希宜 WANG, SIYI (CN)；瑪尤
伊莉莎白 MAYO, ELIZABETH (US)；裴瑞茲 瑪莉亞 朵洛爾 PEREZ, MARIA
DOLORES (AR)
- (74)代理人：陳長文
- 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：38 項 圖式數：19 共 56 頁

(54)名稱

包括含方酸(SQUARAININE)之有機異質接面的有機感光裝置及其製造方法
ORGANIC PHOTOSENSITIVE DEVICES COMPRISING A SQUARAININE CONTAINING
ORGANOHETEROJUNCTION AND METHODS OF MAKING THE SAME

(57)摘要

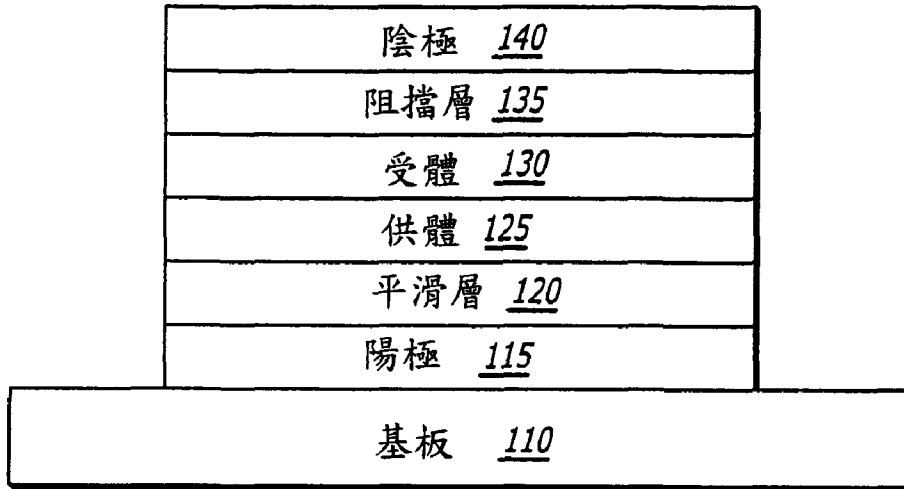
本發明揭示包括至少一個自式 I 之方酸(squaraine)化合物形成之供體-受體異質接面的有機感光電裝置：



其中 Ar¹ 及 Ar² 中之每一者皆獨立地選自視需要經取代之芳族基團。本文所述之有機感光電裝置亦可包括自至少兩種不同方酸化合物形成之供體-受體異質界面。本發明亦揭示製造所揭示裝置之方法，其可包含至少一個用於沈積該方酸化合物之昇華步驟。

裝置

100



100：有機感光光電裝置

110：基板

115：陽極

120：陽極平滑層

125：供體層

130：受體層

135：阻擋層

140：陰極



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201029957 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

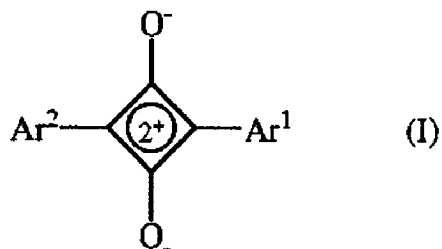
- (21)申請案號：098131058 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 15 日
- (51)Int. Cl. : C07C211/48 (2006.01) C07C43/23 (2006.01)
C09B57/00 (2006.01) H01L51/42 (2006.01)
- (30)優先權：2008/09/15 美國 61/097,143
2009/09/14 美國 12/559,344
- (71)申請人：美國南加州大學(美國) UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA (US)
美國
全球光子能源公司(美國) GLOBAL PHOTONIC ENERGY CORPORATION (US)
美國
- (72)發明人：湯普森 馬克E THOMPSON, MARK E. (US)；王希宜 WANG, SIYI (CN)；瑪尤
伊莉莎白 MAYO, ELIZABETH (US)；裴瑞茲 瑪莉亞 朵洛爾 PEREZ, MARIA
DOLORES (AR)
- (74)代理人：陳長文
- 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：38 項 圖式數：19 共 56 頁

(54)名稱

包括含方酸(SQUARAININE)之有機異質接面的有機感光裝置及其製造方法
ORGANIC PHOTOSENSITIVE DEVICES COMPRISING A SQUARAININE CONTAINING
ORGANOHETEROJUNCTION AND METHODS OF MAKING THE SAME

(57)摘要

本發明揭示包括至少一個自式 I 之方酸(squaraine)化合物形成之供體-受體異質接面的有機感光電裝置：



其中 Ar¹ 及 Ar² 中之每一者皆獨立地選自視需要經取代之芳族基團。本文所述之有機感光電裝置亦可包括自至少兩種不同方酸化合物形成之供體-受體異質界面。本發明亦揭示製造所揭示裝置之方法，其可包含至少一個用於沈積該方酸化合物之昇華步驟。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本揭示內容概言之係關於具有方酸化合物作為供體材料之有機感光光電裝置。本發明亦揭示製造該等裝置之方法，其可包含至少一個用來沈積該方酸化合物之昇華步驟。

本申請案係基於2008年9月15日提出申請且標題為「Organic Photosensitive Devices Comprising a Squaraine Containing Organoheterojunction and Methods of Making Same」之美國臨時專利申請案第61/097,143號並主張其優先權，其全部內容以引用方式併入本文中。

【先前技術】

光電裝置依賴材料之光學及電子性質來以電子方式產生或檢測電磁輻射或自環境電磁輻射生成電。

感光光電裝置將電磁輻射轉變為電。太陽能電池(亦稱作光伏打(PV)裝置)係特定用於生成電功率之一類感光光電裝置。PV裝置可自除日光以外的光源生成電能，其可用於驅使功率消耗負載以提供(例如)照明、加熱或向電子電路或裝置(例如計算器、無線電、電腦或遠程監控或通信設備)供電。該等發電應用亦通常涉及向電池或其他能量儲存裝置充電以便當來自太陽或其他光源之直接照射不可用時可繼續作業，或用以平衡PV裝置之功率輸出與特定應用要求。本文所用術語「電阻負載」係指任一功率消耗或儲存電路、裝置、設備或系統。

另一類感光光電裝置係光導體電池。在此功能中，信號檢測電路監控裝置之電阻以檢測因吸收光而導致之變化。

另一類感光光電裝置係光檢測器。在運作時，光檢測器與電流檢測電路結合使用，該電流檢測電路在光檢測器曝露於電磁輻射且可具有所施加之偏壓電壓時量測所生成之電流。本文所述之檢測電路能夠向光檢測器提供偏壓電壓並量測光檢測器對電磁輻射之電子反應。

可根據是否存在下文所定義之整流接面且亦根據裝置是否在外部施加電壓(亦稱作偏壓或偏壓電壓)下操作來描述該三類感光光電裝置。光導體電池不具有整流接面且通常在有偏壓的情況下操作。PV裝置具有至少一個整流接面且在無偏壓的情況下操作。光檢測器具有至少一個整流接面且通常(但不一定)在有偏壓的情況下操作。通常，光伏打電池向電路、裝置或設備提供電力。光檢測器或光導體提供信號或電流以控制檢測電路或來自檢測電路之資訊輸出，但並不向電路、裝置或設備提供電力。

傳統上，感光光電裝置係由諸多無機半導體構成，例如結晶、多晶及非晶型矽、砷化鎵、碲化鎘及其他材料。本文之術語「半導體」表示在藉由熱或電磁激發誘導電荷載流子時可導電之材料。術語「光導電」概言之係指以下過程：電磁輻射能量被吸收並由此轉化成電荷載流子之激發能量以便載流子可傳導亦即輸送材料中之電荷。本文所用術語「光導體」及「光導電材料」係指經選擇使用其吸收電磁輻射以生成電荷載流子之性質的半導體材料。

PV裝置之特徵在於可有效地將入射太陽能轉化成有用電能。使用結晶或非晶型矽之裝置在商業應用中佔主導地位，且一些已達到23%或更大之效率。然而，難以製造基於結晶之有效裝置(尤其係具有大表面積者)且較昂貴，此乃因在製造不具有顯著效率降格缺陷之大晶體時所固有之問題所致。另一方面，高效非晶型矽裝置仍具有穩定性問題。現有市售非晶型矽電池具有介於4%與8%之間的穩定效率。最近，更多努力專注於使用有機光伏電池來達成可接受之光伏轉換效率且具有經濟的生產成本。

可在標準照射條件(亦即標準測試條件(Standard Test Conditions): 1000 W/m^2 , AM1.5光譜照明)下優化PV裝置以生成最大電能且光電流乘以光電壓之乘積最大。此一電池在標準照明條件下之能量轉換效率取決於下列三個參數：(1)零偏壓下之電流，亦即短路電流 I_{sc} ，以安培表示，(2)開路條件下之光電壓，亦即開路電壓 V_{oc} ，以伏特表示，及(3)填充因子 ff 。

PV裝置在跨越負載連接且由光輻照時生成光生電流。在無限負載下輻照時，PV裝置生成最大可能電壓 $V_{開路}$ 或 V_{oc} 。在其電性觸點短路下輻照時，PV裝置生成最大之可能電流 $I_{短路}$ 或 I_{sc} 。在實際用於生成功率時，將PV裝置與有限電阻負載連接且藉由電流與電壓之乘積 $I \times V$ 給出功率輸出。由PV裝置生成之最大總功率固有地不能超出乘積 $I_{sc} \times V_{oc}$ 。在優化負載值用於最大電力抽取時，電流及電壓分別具有值 I_{max} 及 V_{max} 。

PV裝置之品質因數為填充因子ff，定義為：

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

其中ff總是小於1，此乃因 I_{sc} 及 V_{oc} 在實際使用中從不會同時獲得。然而，隨著ff接近1，裝置具有較小之串聯電阻或內部電阻，且由此在優化條件下將 I_{sc} 及 V_{oc} 之乘積的較大百分比傳輸至負載。若 P_{inc} 為裝置之入射功率，則裝置之功率效率 η_P 可藉由下式計算：

$$\eta_P = ff * (I_{sc} * V_{oc}) / P_{inc}$$

在具有適宜能量之電磁輻射入射至半導體有機材料(例如，有機分子晶體(OMC)材料、或聚合物)上時，光子可被吸收以產生激發之分子狀態。此可以符號表示為 $S_0 + h\nu \Psi S_0^*$ 。此處， S_0 及 S_0^* 分別表示基態分子狀態及激發之分子狀態。此能量吸收促使電子從HOMO能級中的束縛態(可為B-鍵)至LUMO能級(可為B*-鍵)，或等效地促使電洞自LUMO能級至HOMO能級。在有機薄膜光導體中，人們通常認為所生成之分子狀態為激子，亦即，作為准顆粒輸送之束縛態的電子-電洞對。激子在成對重組之前可具有可觀壽命，成對重組係指原始電子及電洞彼此重組之過程，此與同來自其他對之電洞或電子進行重組不同。為產生光電流，電子-電洞對通常在兩個不同的接觸有機薄膜間之供體-受體介面處分離。若電荷未分離，則其可在成對重組過程中藉由發射能量低於入射光之光以放射方式重組、或藉由產生熱量以非放射方式重組(亦稱作猝滅)。在

感光光電裝置中不希望發生該等結果中之任一者。

觸點處之電場或不均一性可導致激子在供體-受體介面處猝滅而非解離，從而導致對電流沒有淨貢獻。因此，期望保持光生激子遠離觸點。此具有限制激子擴散至靠近界面之區域的作用，以便相關電場具有更大機會來分離藉由解離靠近界面之激子所釋放的電荷載流子。

為產生佔據大部分體積之內部生成的電場，通常方法係並置兩層具有適宜選擇導電性質的材料，該等性質尤其係關於其分子量子能態的分佈。該兩種材料之介面稱作光伏打異質界面。在傳統半導體理論中，形成PV異質界面之材料通常表示為n型或p型。此處，n-型表示大部分載流子類型係電子。此可視作具有許多處於相對自由能態之電子的材料。p-型表示大部分載流子類型係電洞。該材料具有許多處於相對自由能態之電洞。背景(亦即非光生之大部分載流子濃度)類型主要取決於缺陷或雜質之無意摻雜。雜質之類型及濃度決定了最高已佔分子軌道(HOMO)能級與最低未佔分子軌道(LUMO)能級間之間隙(稱作HOMO-LUMO間隙)內的費米(Fermi)能量值或費米能級。費米能量的特徵在於分子的量子能態之統計佔據率，該量子能態由能量值表示且其佔據概率等於 $\frac{1}{2}$ 。接近LUMO能級之費米能量表示電子為主導載流子。接近HOMO能級之費米能量表示電洞為主導載流子。因此，費米能量係傳統半導體之主要特徵性質且典型PV異質界面通常為p-n介面。

術語「整流」尤其表示介面具有不對稱之導電特性，亦

即，介面支持電荷較佳在一個方向上輸送。整流通常與內在電場相關，其係在所選適宜材料之間的異質接面處發生。

如本文所用且如熟習此項技術者通常所理解，若第一能級接近真空能級，則第一「最高已佔分子軌道」(HOMO)或「最低未佔分子軌道」(LUMO)能級「大於」或「高於」第二HOMO或LUMO能級。由於電離電勢(IP)量測為相對於真空能級之負能量，故較高HOMO能級對應於具有較小絕對值之IP(不太負之IP)。類似地，較高LUMO能級對應於具有較小絕對值之電子親和性(EA)(不太負之EA)。在真空能級位於頂部之習用能級圖上，材料之LUMO能級高於同一材料之HOMO能級。「較高」HOMO或LUMO能級看來較「較低」HOMO或LUMO能級接近此一圖之頂部。

在有機材料之情形下，術語「供體」及「受體」係指兩種接觸但不同有機材料之HOMO及LUMO能級的相對位置。此與在無機情形中使用該等術語不同，在無機情形中，「供體」及「受體」可係指可用於分別產生無機n-型層及p-型層之摻雜劑類型。在有機情形中，若與另一材料接觸之一種材料之LUMO能級較低，則該材料為受體。否則即為供體。在缺乏外部偏壓時，在供體-受體接面處，電子在能量上有利地移動至受體材料，且電洞在能量上有利地移動至供體材料。

有機半導體之顯著性質係載流子遷移率。遷移率量度了

電荷載流子可響應電場移動穿過導電材料之難易性。在有機感光裝置之情形中，包含因高電子遷移率而優先傳導電子之材料的層可稱作電子輸送層或ETL。包含因高電洞遷移率而優先傳導電洞之材料的層可稱作電洞輸送層或HTL。在一實施例中，受體材料係ETL且供體材料係HTL。

習用無機半導體PV電池採用p-n接面來建立內部電場。早期有機薄膜電池(例如由Tang, Appl. Phys Lett. 48, 183 (1986)所報導者)含有類似於習用無機PV電池中所採用之異質接面。然而，現已認識到，除p-n型接面之確立以外，異質接面之能級偏移亦起重要作用。

據信，有機D-A異質接面處之能級偏移因有機材料中光生過程之基本性質而對有機PV裝置之作業很重要。在光激發有機材料後，生成定域弗倫克爾(Frenkel)或電荷轉移激子。為實施電檢測或促使電流生成，束縛激子必須解離成其組成電子及電洞。此一過程可由內在電場誘導，但在有機裝置(F 約 10^6 V/cm)中通常發現之電場的效率較低。有機材料中之最有效激子解離發生在供體-受體(D-A)介面。在此一介面處，具有低電離電勢之供體材料與具有高電子親和性之受體材料形成異質接面。端視供體及受體材料之能級對準而定，激子之解離在此一介面可在能量上變得有利，從而在受體材料中產生自由電子極性子且在供體材料中產生自由電洞極性子。

有機PV電池與傳統矽基裝置相比具有許多潛在優點。

有機PV電池重量輕，材料使用經濟，且可將其沈積至諸如撓性塑膠箔等低成本基板上。然而，有機PV裝置通常具有相對低的外部量子效率(電磁輻射至電之轉換效率)，約為1%或更低。人們認為，此部分地係由固有光導電過程之二級性質所致。亦即，生成載流子需要生成激子、擴散及電離或收集。存在與該等過程之每一者皆相關之效率 η 。可使用下列下標：P為功率效率，EXT為外部量子效率，A為吸收光子生成激子，ED為擴散，CC為收集，且INT為內部量子效率。使用以下表示法：

$$\eta_P \sim \eta_{EXT} = \eta_A * \eta_{ED} * \eta_{CC}$$

$$\eta_{EXT} = \eta_A * \eta_{INT}$$

激子之擴散長度(L_D)通常較光吸收長度(約 500Δ)低很多(L_D 為約 50Δ)，此需要在使用具有多重或高度摺疊介面之厚且因此電阻性電池、或具有低光吸收效率之薄電池之間進行權衡。

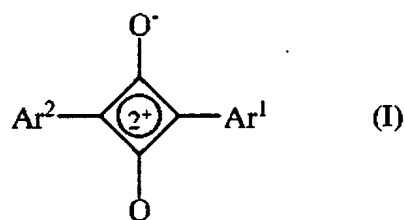
通常，在吸收光以在有機薄膜中形成激子時，形成單重態激子。藉由系統間穿越機制，單重態激子可衰減成三重態激子。在此過程中會損失能量，其導致裝置效率較低。若非在系統間穿越中損失能量，則期望使用可生成三重態激子之材料，此乃因三重態激子通常較單重態激子具有較長壽命、且因此具有較長擴散長度。

經由在光活性區域中使用有機金屬材料，本發明裝置可有效地使用三重態激子。吾人發現，對於有機金屬化合物，單重態-三重態可以如此有效的混合，因而吸收涉及

自單重態基態直接激發至三重態激發態，從而消除了與自單重態激發態至三重態激發態之轉化相關的損失。與單重態激子相比，三重態激子之較長壽命及擴散長度可允許使用較厚之光活性區域，此乃因三重態激子可擴散較長距離以到達供體-受體異質接面而不犧牲裝置效率。

【發明內容】

本發明闡述包括至少一個自方酸化合物形成之有機異質接面的有機感光光電裝置及其形成方法。在一實施例中，有機感光光電裝置包括式I之方酸化合物：



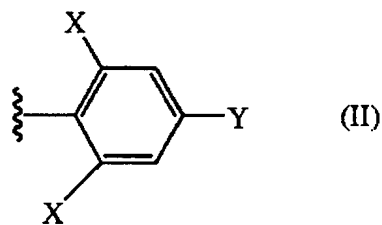
其中 Ar^1 及 Ar^2 中之每一者皆係視需要經取代之芳族基團。本文所用術語「芳族基團」應理解為通常意指具有共軛雙鍵而提供一定電子穩定程度之環狀部分。芳族化合物詳細闡述於 Jones, M., Jr., *Organic Chemistry*, 1997 Norton: New York 中。術語「視需要經取代」應理解為意指該部分中「視需要經取代」之每一氫原子皆可由不同化學基團(例如，烷烴、鹵基(halide)、羥基、烷氧基、胺、烷基胺基、二烷基胺基等)代替，只要通式中所示之核心結構保持完整即可。

在一實施例中，式I之方酸化合物為2,4-雙[4-(N,N-二丙基胺基)-2,6-二羥基苯基或其鹽。

在一實施例中，有機感光光電裝置係太陽能電池或光檢測器。在另一實施例中，太陽能電池或光檢測器包括有機異質接面。在另一實施例中，有機異質接面係供體-受體異質接面，其係在包括式I方酸化合物之供體材料與受體材料之介面處形成。

有機感光光電裝置可視需要包括C₆₀。舉例而言，C₆₀可經佈置與方酸化合物接觸。本文所用之「C₆₀」意欲代表分子巴克明斯特·富勒烯(Buckminsterfullerene)，其可由IUPAC名稱(C₆₀-I_h)富勒烯進行描述。

在一實施例中，由上式I描述之方酸化合物中視需要經取代之芳族基團(Ar¹及Ar²)各獨立地選自具有下式II之基團：

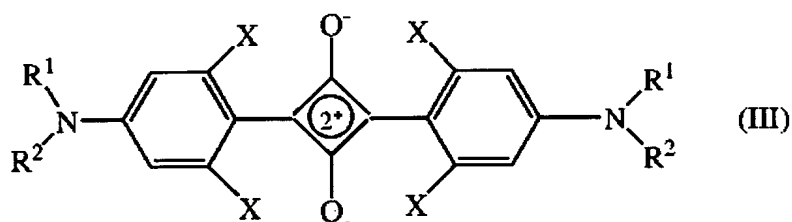


其中每一X皆獨立地選自H、烷基、烷氧基、鹵基、及羥基；且Y選自H或視需要經取代之胺基。在另一實施例中，上式II之每一X基團皆係羥基。本文所用之「獨立地選自」意指每一「X」皆可獨立於另一者進行變化。當然，其亦可相同。在另一實施例中，上式II中之每一Y基團獨立地選自由式NR¹R²代表之基團，其中R¹及R²中之每一者皆獨立地為H或為視需要經取代之烷基或芳基。在另一實施例中，上述式NR¹NR²中R¹及R²中之至少一者係視

需要經取代之烷基。

本文所用之胺基意欲包含其任一鹽，例如酸加成鹽。舉例而言，對胺之任一提及亦涵蓋銨鹽且對基團 NR^1R^2 之任一提及或其實施例應理解為包含諸如酸加成鹽等類似鹽。

在一實施例中，有機感光光電裝置包括式III之方酸化合物：



其中每一X皆獨立地選自H、烷基、烷氧基、鹵基、及羥基；且每一 R^1 及 R^2 皆獨立地為視需要經取代之烷基或芳基。在另一實施例中，上式III之化合物的至少一個X基團為羥基。如前所述，「獨立地選自」意指每一「X」皆可獨立於另一者進行變化。當然，其亦可相同。

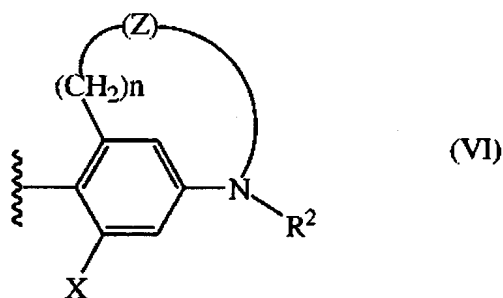
在一實施例中，有機感光光電裝置包括具有上式I之方酸化合物，其中 Ar^1 及 Ar^2 中之每一者皆獨立地選自由下式V所代表之基團：



其中環A及B之每一者皆為視需要經取代之 C_4 - C_8 環，該等環發生稠合以形成具有6-14個碳原子之雙環飽和或不飽和環系統。舉例而言，在一例示情形下，兩苯環(每一者皆為 C_6)可發生稠合而形成式V之萘分子(C_{10})。

在本發明之一實施例中，式I之方酸化合物係選自2,4-雙[4-(N,N-二丙基胺基)-2,6-二羥基苯基；2,4-二-3-愈創藍油煙基-1,3-二羥基環丁烯二基鎘二氫氧化物；2,4-雙[4-(N,N-二異丁基胺基)-2,6-二羥基苯基及其鹽。

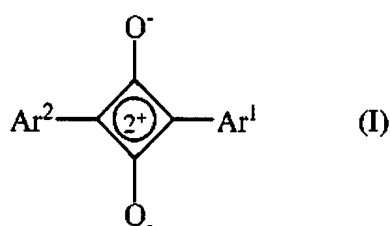
在一實施例中，式I化合物中基團 Ar^1 及 Ar^2 中之一者或二者獨立地為由式VI代表之基團：



其中 n 選自0、1、2、3、4、5及6；且 Z 代表連接基團。本文所用術語「連接基團」意指在式VI代表之基團上連接4-位處胺基之氮原子與其間位的化學基團。舉例而言，連接基團可為烷基、烯基、胺基、芳族基團、醚基團等。

應理解，式I之方酸化合物可對稱或可不對稱。本文所用術語「對稱」意欲包含具有對稱等級高於 C_s 對稱群之點群的化合物。

在一實施例中提供形成有機感光光電裝置之方法，該方法包括藉由在基板上沈積式I之方酸化合物來形成有機異質界面：



其中 Ar^1 及 Ar^2 中之每一者皆係視需要經取代之芳族基團。在另一實施例中，基板包括至少一個電極或包括任一足夠透明收集電極的電荷轉移層。該等透明收集電極之非限制性實例包含透明導電氧化物，例如氧化銦錫 (ITO)、鎵銦錫氧化物 (GITO)、及鋅銦錫氧化物 (ZITO)。

在一實施例中，藉由昇華來沈積方酸化合物。本文所用之昇華可包含但不限於真空沈積。因此，昇華可在適於沈積材料之任一溫度及壓力下實施。

除藉由昇華來沈積方酸化合物外，昇華方酸化合物可提供關於純化之某些益處。已發現，經一或多次昇華之方酸可產生非晶型膜及較未昇華膜為佳的性質。儘管不受限於任一理論，但據信，實施多個昇華步驟作為純化步驟來(例如)去除另外存在之捕獲雜質，不論所得膜係非晶型還是結晶。

在一實施例中，式 I 之方酸化合物係以介於 0.1-1.5 Å/sec 之間的速率進行沈積，例如 0.2-1.0 Å/sec，或甚至 0.2-0.6 Å/sec。

在一實施例中，所沈積之式 I 方酸化合物的厚度為 100 Å 或更小，例如 65 Å 或更小，甚至 50 Å 或更小。本文所用之「厚度」係指層厚度(例如，方酸化合物之層厚度)，其與形成任一給出層之材料的分子特性(例如，鍵距)不同。

應理解，該材料可為任一裝置結構中之良好供體。非限制性提及係在選自以下之結構佈置中使用之方酸材料：平面本體異質界面、雜平面混合奈米結晶本體異質界面、及

諸如此類。提及使用該材料作為任一裝置結構中針對C₆₀之良好供體。

在另一實施例中，本文所述之方酸亦可為其他受體之良好供體。此外，若恰當地選擇能量且方酸可輸送電子，則所揭示方酸再次在一定範圍裝置結構(例如上文所述之彼等)中甚至可為給定供體之受體。

應理解，本揭示內容之供體-受體異質界面可包括至少兩種本文所述之不同方酸化合物，例如兩種不同方酸之混合物。因此，亦闡述包括兩種或更多種不同方酸之混合物之此一裝置的製造方法。

在一實施例中，所沈積之方酸化合物形成不連續層。本文所用術語「不連續層」意指在整個層上不具有一致厚度之層(例如，方酸化合物之層)。在一實施例中，本發明之不連續層係並不完全覆蓋將其沈積於其上之層(或基板)中所有部分的層，由此導致在沈積該不連續層後會暴露該層之一些部分。

在另一實施例中，經沈積之方酸化合物形成分離之奈米級結構域。本文所用之「分離之奈米級結構域」用於與均勻薄膜進行比較，且因此係指以1-50 nm結構域存在且可形成不連續薄膜之經沈積方酸化合物部分。

在一實施例中，沈積C₆₀以使其與有機感光光電裝置中之方酸化合物接觸。在另一實施例中，方酸層超薄，因此C₆₀與基板直接接觸。

在一實施例中，藉由真空沈積、蒸氣沈積、或昇華來沈

積 C₆₀ 化合物。

在另一實施例中，藉由溶液處理沈積來沈積 C₆₀ 層。

在一實施例中，C₆₀ 係以約 2 Å/s 至約 6 Å/s 之速率來沈積，例如 4 Å/s。

在一實施例中，有機感光光電裝置之形成方法包括在基板上沈積方酸化合物之前沈積 CuPc。在另一實施例中，有機感光光電裝置之形成方法包括在基板上沈積方酸化合物之前沈積有機化合物(例如，NPD)層以增強性能。不受限於任何理論，據信，該有機化合物用於在方酸與 ITO 陽極之間形成更佳觸點。

【實施方式】

本揭示內容係關於有機感光光電裝置。本發明實施例之有機裝置可用於(例如)自入射電磁輻射生成可用電流(例如，PV 裝置)或可用於檢測入射電磁輻射。本發明實施例可包括陽極、陰極及陽極與陰極之間的光活性區域。光活性區域係感光裝置中可吸收電磁輻射以生成可解離以生成電流之激子的部分。有機感光光電裝置亦可包含至少一個透明電極以使入射輻射由裝置吸收。若干 PV 裝置材料及構造闡述於美國專利第 6,657,378 號、第 6,580,027 號及第 6,352,777 號中，其全部內容皆以引用方式併入本文中。

圖 1 展示有機感光光電裝置 100。該等圖無需按比例繪製。裝置 100 可包含基板 110、陽極 115、陽極平滑層 120、供體層 125、受體層 130、阻擋層 135、及陰極 140。陰極 140 可為具有第一導電層及第二導電層之複合陰極。裝置

100可藉由按順序沈積所述各層來製造。電荷分離可主要在供體層125與受體層130之間的有機異質接面上發生。異質界面處之內在電勢由兩種接觸以形成異質界面之材料之間的HOMO-LUMO能級差異決定。供體與受體材料之間之HOMO-LUMO間隙偏移在供體/受體介面處產生電場，該電場可促進在介面之激子擴散長度內所產生之激子發生電荷分離。

圖1中所示各層之特定佈置僅具例示性，且並非意欲加以限制。舉例而言，可省去一些層(例如阻擋層)。可添加其他層(例如反射層或其他受體及供體層)。各層之順序可有所改變。可使用除彼等具體闡述之佈置之外的佈置。

基板可為任何可提供期望結構性質之適宜基板。基板可為撓性或剛性、平面或非平面。基板可為透明的、半透明的或不透明的。塑膠及玻璃係可用於本文中之剛性基板材料實例。塑膠及金屬箔係可用於本揭示內容中之撓性基板材料實例。基板之材料及厚度可經選擇以獲得所期望之結構及光學性質。

以引用方式併入本文中之美國專利第6,352,777號提供了可用於感光光電裝置中之電極或觸點實例。在本文中使用时，術語「電極」及「觸點」係指提供用以將光生電流傳輸至外部電路或向裝置提供偏壓電壓之介質的層。亦即，電極或觸點在有機感光光電裝置活性區域與導線、引線、跡線或其他部件之間提供介面以輸送電荷載流子到達外部電路或自外部電路輸送電荷載流子。

在感光光電裝置中，期望將來自裝置外部之最大量環境電磁輻射引入光導活性內部區域中。亦即，電磁輻射必須到達光導層，在此可藉由光導吸收將電磁輻射轉化成電。此通常表明，至少一個電性觸點應最低限度地吸收及最低限度地反射入射電磁輻射。亦即，此一觸點應基本透明。相對電極可為反射材料以便經過電池而未被吸收之光反射回電池。

若層容許至少50%之具有相關波長的環境電磁輻射透射穿過層，則本文所用之材料層或不同材料之若干層系列可視為「透明」。同樣，容許部分但少於50%之具有相關波長的環境電磁輻射透過之層可視為「半透明」。

本文所用之「頂部」意指離基板最遠，而「底部」意指最接近基板。舉例而言，對於具有兩個電極之裝置而言，底部電極係距基板最近之電極，且其通常係所製造之第一電極。底部電極具有兩個表面，即距基板最近之底部表面及遠離基板之頂部表面。若將第一層闡述為「佈置於」第二層之上，則該第一層佈置於離基板較遠處。除非指明第一層與第二層「物理接觸」，否則在第一與第二層之間可能有其他層。舉例而言，可將陰極闡述為「佈置於」陽極上面，即使其間具有各種有機層。

在一實施例中，電極由金屬或「金屬替代物」構成。本文所用術語「金屬」既包含由基本純淨之金屬(例如Mg)構成之材料且亦包含金屬合金，金屬合金係由兩種或更多種基本純淨金屬構成之材料，例如，Mg亦即Ag，示為

Mg:Ag。此處，術語「金屬替代物」係指其並非通常定義內之金屬但具有某些適宜應用中所期望之類金屬性質的材料。通常用於電極及電荷轉移層之金屬替代物包含經摻雜之寬帶隙半導體，例如透明導電氧化物，例如氧化銦錫(ITO)、鎳銦錫氧化物(GITO)、及鋅銦錫氧化物(ZITO)。

ITO係光帶隙為約3.2 eV之高度摻雜簡並n+半導體，此使得其對大於約390 nm之波長透明。另一適宜金屬替代物係透明導電聚合物聚苯胺(PANI)及其化學相關物質。金屬替代物可另外選自各種非金屬材料，其中術語「非金屬」意欲包含假設材料在其化學未結合形式中不含金屬的各種材料。若金屬在其化學未結合形式中單獨存在或與一或多種其他金屬組合成合金，則可另外將金屬稱作以其金屬形式存在或稱作「自由金屬」。因此，本發明之金屬替代物電極有時可稱作「不含金屬」，其中術語「不含金屬」意欲表達包含在其化學未結合形式中不含金屬之材料。

自由金屬通常具有由大量價電子形成之金屬鍵結形式，該等價電子可在電子導帶上自由移動穿過金屬晶格。儘管金屬替代物可含有金屬成份，但對於若干鹼而言其為「非金屬」。其既非純自由金屬亦非自由金屬之合金。在金屬以其金屬形式存在時，電子導帶往往會尤其提供針對光輻射之高導電性以及高反射性等金屬性質。

本發明實施例可包含以下電極作為感光光電裝置之一或多個透明電極：例如Parthasarathy等人之美國專利第6,420,031號(「Parthasarathy '031」)中所揭示之高透明非

金屬低電阻陰極，或例如 Forrest 等人之美國專利第 5,703,436 號(「Forrest '436」)中所揭示之高效低電阻金屬/非金屬複合陰極，二者之全部內容皆以引用方式併入本文中。每一類陰極皆可在包含以下之製造製程中製備：將 ITO 層濺鍍沈積至有機材料(例如銅酞菁(CuPc))上以形成高透明非金屬低電阻陰極或濺鍍沈積至薄 Mg:Ag 層上以形成高效低電阻金屬/非金屬複合陰極。Parthasarathy '031 揭示用上面沈積有有機層之 ITO 層來代替上面沈積有 ITO 層之有機層不能用作有效陰極。對於 PV 而言，將 ITO 沈積至基板上，除非以相反定向來沈積各層。

除 CuPc 外，可使用可促進形成結晶或非晶型膜之有機化合物(例如，NPD)作為陽極(例如，ITO)與 SQ 之間的電洞輸送材料。促使成膜之有機化合物並不會有助於光子吸收且具有與 SQ 適宜之能量學。在結合 C₆₀ 使用時，促使成膜之有機化合物層之存在可確保 C₆₀ 不與 ITO 接觸，由此防止 C₆₀ 固有光電流之損失。此外，根據促使成膜之有機化合物眾所周知之良好電洞遷移率，其並不捕獲電荷。在本發明一實施例中，製造下列裝置結構：ITO/NPD(x Å)/SQ(65 Å)/C₆₀ (400 Å)/BCP (100 Å)/Al (1000 Å)。NPD 層之厚度可有所變化以優化 SQ 裝置性能。舉例而言，NPD 層可小於 200 Å、小於 100 Å、或小於 75 Å。在一實施例中，NPD 層為 50 Å。

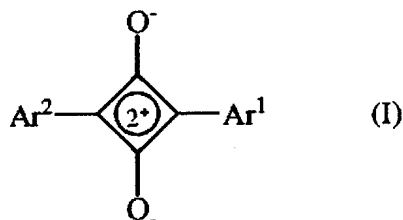
NPD 之化學結構示於圖 16 中。在本申請案之情形下，NPD 並不限於僅為游離鹼形式且因此可包含(例如)NPD 之

任一鹽，包含單及/或二酸加成產物。

本文中，術語「陰極」按下列方式使用。在處於環境輻照下且與電阻負載連接且無外部施加電壓之非堆疊PV裝置或堆疊PV裝置之單一單元(例如，PV裝置)中，電子自光導材料移動至陰極。同樣，在本文中按如下方式使用術語「陽極」：在處於照明下之PV裝置中，電洞自光導材料移動至陽極，其等效於電子以相反方式進行移動。應注意，本文所用之術語陽極及陰極可為電極或電荷轉移層。

有機感光裝置包括至少一個光活性區域，其中吸收光以形成可隨後解離成電子及電洞的激發態或「激子」。激子之解離通常在藉由並置受體層及供體層形成之異質接面上發生。舉例而言，在圖1裝置中，「光活性區域」可包含供體層125及受體層130。

舉例而言，受體材料可包括芘、萘、富勒烯或奈米管。受體材料之實例係3,4,9,10-芘四羧酸二-苯并咪唑(PTCBI)。另外，受體層可包括如美國專利第6,580,027號中所述之富勒烯材料，其全部內容以引用方式併入本文中。毗鄰受體層者係有機供體型材料層。受體層與供體層之邊界形成可產生內部生成之電場的異質接面。供體層材料可為酞菁或卟啉、或其衍生物或過渡金屬錯合物，例如銅酞菁(CuPc)。可使用其他適宜受體及供體材料。如本文所述，對本發明而言尤其重要之一種供體材料係下式I之方酸化合物：



其中 Ar^1 及 Ar^2 中之每一者皆係視需要經取代之芳族基團。該等化合物可單獨使用或添加至其他供體材料中。對式 I 化合物(舉例而言，包含包括式 I 化合物之裝置及方法)之所有提及皆意欲涵蓋該等化合物之任一鹽或衍生物。舉例而言，熟習此項技術者應認識到，式 I 化合物可以酮或醇形式而非所示電荷分離形式存在。

在本發明一實施例中，堆疊有機層包含一或多個激子阻擋層 (EBL)，如美國專利第 6,097,147 號，Peumans 等人，Applied Physics Letters 2000, 76, 2650-52 及 1999 年 11 月 26 提出申請且同在申請中之申請案第 09/449,801 號中所述，二者皆以引用方式併入本文中。較高之內部及外部量子效率可藉由納入 EBL 來達成，納入 EBL 可將光生激子限制在接近解離介面之區域中並防止寄生激子在感光有機/電極介面猝滅。除限制激子可擴散之體積外，EBL 亦可用作在沈積電極期間所引入物質的擴散屏障。在一些情形下，所製得之 EBL 可足夠厚以填充可另外使有機 PV 裝置不可運行的針孔或短路缺陷。EBL 可因此幫助保護脆有機層免受在將電極沈積至有機材料時所產生之損壞。EBL 亦可用作將光場峰聚焦於電池活性區域中的光學間隔層。

據信，EBL 之激子封阻性質源自其具有較激子受封阻之毗鄰有機半導體大很多的 LUMO-HOMO 能隙。因此，由於

能量原因，可防止受限制激子離開EBL。儘管期望EBL封阻激子，但不期望EBL封阻所有電荷。然而，由於毗鄰能級之性質，EBL可封阻一種符號之電荷載流子。藉由設計，EBL在兩個其他層之間存在，通常在有機感光半導體層及電極或電荷轉移層或電荷重組層之間。毗鄰電極或電荷轉移層在上下文中為陰極或陽極。因此，在裝置中給定位置之EBL材料可經選擇以使期望符號之載流子在其輸送到達電極或電荷轉移層或自電極或電荷轉移層輸送時不受阻礙。合適之能級對準可確保對電荷輸送不存在屏障，從而防止串聯電阻增加。舉例而言，期望用作陰極側EBL之材料具有接近匹配毗鄰ETL材料之LUMO能級的LUMO能級以便將對電子之任一不期望屏障降至最低。

應瞭解，材料之激子封阻性質並非其HOMO-LUMO能隙的固有性質。給定材料是否用作激子封阻劑取決於毗鄰有機感光材料之相對HOMO及LUMO能級。因此，不可能不考慮使用化合物之裝置情形而孤立地將化合物類別識別為激子封阻劑。然而，根據本文之教示內容，熟習此項技術者可識別給定材料在與所選組材料一起用於構造有機PV裝置時是否用作激子阻擋層。

在本發明一實施例中，EBL位於受體層與陰極之間。一種EBL材料包括據信具有約3.5 eV之LUMO-HOMO能級分離的2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(亦稱作浴銅靈(bathocuproine)或BCP)、或雙(2-甲基-8-羥基喹啉)-酚酸鋁(III) (Alq_2OPH)。BCP係可將電子自受體層容易地輸送至

陰極之有效激子封阻劑。

EBL層可摻雜有適宜摻雜劑，包含但不限於3,4,9,10-芘四羧酸二酸酐(PTCDA)、3,4,9,10-芘四羧酸二醯亞胺(PTCDI)、3,4,9,10-芘四羧酸-雙-苯并咪唑(PTCBI)、1,4,5,8-萘四羧酸二酸酐(NTCDA)、及其衍生物。吾人認為，在本發明裝置中沈積之BCP係非晶型。本發明之明顯非晶型BCP激子阻擋層可顯示膜重結晶，其在高光強度下尤其迅速。多晶材料之最終形態變化產生具有諸如下列可能缺陷之較低品質膜：電極材料之短路、空隙或侵入。

因此，已發現，使用適宜相對高及穩定之分子摻雜一些顯示此效應的EBL材料(例如BCP)可穩定EBL結構以防止性能降格形態變化。應進一步瞭解，使用LUMO能級接近EBL之LUMO能級之材料來摻雜在給定裝置中輸送電子之EBL可幫助確保不會形成電子陷阱，電子陷阱可產生空間電荷積累且降低性能。此外，應瞭解，相對低摻雜密度應可將在隔離摻雜劑位點處之激子生成降至最低。因周圍EBL材料可有效防止該等激子發生擴散，故該等吸收會降低裝置之光轉換效率。

代表性實施例亦可包括透明電荷轉移層或電荷重組層。

本文所述之電荷轉移層鑒於以下事實而與受體及供體層不同：電荷轉移層通常但非必需為無機(通常金屬)層且其可經選擇而不具有光導活性。本文所用之術語「電荷轉移層」係指與電極相似但不同之層，其不同之處在於電荷轉移層僅將電荷載流子自光電裝置之一分段遞送至毗鄰分

段。本文所用之術語「電荷重組層」係指與電極相似但不同之層，其不同之處在於電荷重組層容許電子及電洞在毗鄰電荷載流子層之間重組且亦可增強接近一或多個活性層之內部光場強度。電荷重組層可由如美國專利第6,657,378號中所述之半透明金屬奈米團簇、奈米顆粒或奈米棒構成，其全部內容以引用方式併入本文中。

在本發明另一實施例中，陽極平滑層位於陽極與供體層之間。用於該層之一種材料包括3,4-聚乙炔二氧基噻吩：聚磺苯乙烯(PEDOT:PSS)膜。在陽極(ITO)與供體層(CuPc)之間引入PEDOT:PSS層可使得製造良率大大提高。不受限於任何理論，據信，製造良率提高源於旋塗之PEDOT:PSS膜能夠使ITO平坦化，而ITO之粗糙表面可另外在薄分子層上產生短路。

在本發明另一實施例中，可在沈積下一層之前使用電漿處理一或多個層。舉例而言，可使用溫和氫或氧電漿來處理各層。此處理因其可降低串聯電阻而係有益的。尤其有利的是，在沈積下一層之前使PEDOT:PSS層經受溫和電漿處理。

以非限制性實例形式提供圖1中所示之簡單分層結構，且應瞭解，本發明之實施例可結合各種其他結構使用。所述之特定材料及結構實際上具有例示性，且可使用其他材料及結構。基於設計、性能及成本因素，藉由以不同方式組合所述各層可達成功能有機感光光電裝置，或多個層可完全省略。亦可包含未具體闡述之其他層。可使用不同於

彼等特定闡述材料之材料。儘管本文所提供之許多實例闡述各層包括單一材料，但應瞭解，可使用材料之組合(例如主體材料與摻雜劑之混合物)或更通常可使用混合物。另外，該等層可具有各種子層。本文中所提供用於各層之名稱並不意欲加以嚴格限制。並非光活性區域部分之有機層、亦即通常並不吸收對光電流具有顯著貢獻之光子的有機層可稱作「非光活性層」。並非光活性層之實例包含EBL及陽極平滑層。亦可使用其他類型之非光活性層。

用於感光裝置中光活性層之有機材料的非限制性實例包含環金屬化有機金屬化合物。本文所用術語「有機金屬」係如熟習此項技術者通常所理解，且在(例如)Gary L. Miessler及Donald A. Tarr之「Inorganic Chemistry」(第2版)，Prentice Hall(1998)中給出。因此，術語有機金屬係指具有經由碳-金屬鍵鍵結至金屬之有機基團的化合物。該類有機金屬不包含自配位化合物，該等自配位化合物係僅具有來自雜原子之供體鍵之物質，例如，胺、鹵基、類鹵基(CN等)及諸如此類之金屬錯合物。

實際上，除一或多個與有機物質之碳-金屬鍵外，有機金屬化合物通常包括一或多個來自雜原子之供體鍵。與有機物質之碳-金屬鍵係指金屬與有機基團中碳原子之間之直接鍵，例如苯基、烷基、烯基等，但並不係指與「無機碳」(例如CN或CO之碳)之金屬鍵。術語環金屬化係指化合物包括雙配體有機金屬配體以便在鍵結至金屬後形成包含金屬作為環成員之一的環結構。

可使用真空沈積、溶液處理、有機蒸氣相沈積、噴墨印刷及業內已知之其他方法來製造有機層。本文所用之溶液處理包含旋塗、噴塗、浸塗、刮刀塗佈、及業內已知之其他技術。

本發明實施例之有機感光光電裝置可用作裝置或太陽能電池、光檢測器或光導體。每當本發明之有機感光光電裝置用作PV裝置時，可選擇光導有機層中所用之材料及其厚度以(例如)優化裝置之外部量子效率。每當本發明之有機感光光電裝置用作光檢測器或光導體時，可選擇光導有機層中所用之材料及其厚度以(例如)使裝置對期望光譜區之敏感性最大。

此結果可藉由考慮可用於選擇層厚度之若干導則來達成。期望激子擴散長度 L_D 大於層厚度 L 或與之相當，此乃因據信大部分激子解離在介面發生。若 L_D 小於 L ，則許多激子可在解離之前發生重組。另外，期望總光導層厚度約為電磁輻射吸收長度 $1/\alpha$ (其中 α 為吸收係數)以便可吸收幾乎所有入射至PV裝置上之輻射以產生激子。另外，光導層厚度應盡可能薄以避免因有機半導體之高體電阻率而產生多餘串聯電阻。

因此，該等競爭導則內在地需要在選擇感光光電電池之光導有機層厚度時加以折中。因此，一方面，期望厚度與吸收長度相當或大於吸收長度(對於單一電池裝置而言)以吸收最大量的入射輻射。另一方面，隨著光導層厚度增加，兩種不期望效應亦增加。一種效應係由有機半導體之

高串聯電阻所致，有機層厚度增加使裝置電阻增加且降低效率。另一不期望效應係增加光導層厚度可增加激子在遠離電荷分離介面中有效電場之處生成之可能性，從而導致成對重組之可能性增加並再次降低效率。因此，期望裝置構造以可產生關於總體裝置之高外部量子效率的方式在該等競爭性效應之間加以平衡。

本發明之有機感光光電裝置可用作光檢測器。在該實施例中，裝置可為多層有機裝置，如2003年11月26日提出申請之美國申請案第10/723,953號中所述，其全部內容以引用方式併入本文中。在此情形下，通常可施加外部電場以促進提取所分離之電荷。

可使用集中器或捕獲構造來增加有機感光光電裝置之效率，其中促使光子多次經過薄吸收區域。美國專利第6,333,458號及第6,440,769號(其全部內容以引用方式併入本文中)藉由使用可增加感光光電裝置之光轉換效率的結構設計來解決此問題，其係藉由優化光學幾何結構以進行高吸收且使用可增加收集效率之光學集中器來達成。感光裝置之該等幾何結構藉由以下方式大大增加了穿過材料之光學路徑：將入射輻射捕獲於反射空腔或波導結構中，且由此藉由多次反射穿過光敏材料來重複利用光。美國專利第6,333,458號及第6,440,769號中所揭示之幾何結構因此增加了裝置之外部量子效率且並不導致體電阻顯著增加。在該等裝置之幾何結構中納入：第一反射層；透明絕緣層，其應在所有尺寸上皆比入射光之光學相干長度長以防止光

學微腔干涉效應；毗鄰透明絕緣層之透明第一電極層；毗鄰透明電極之感光異質結構；及亦具有反射性之第二電極。

在一實施例中，可使用一或多個塗層將光能聚焦於裝置之期望區域。例如參見美國專利第7,196,835號、美國專利申請案第10/915,410號，其具體而言係關於該等塗層之揭示內容以引用方式併入本文中。

製造及測試根據上述揭示內容製得之各裝置。具體而言，在1 sun AM1.5G模擬太陽照度(未校正)下量測SQ層之厚度的變化以及電洞輸送層之存在及/或厚度的變化。該等測試之結果提供於下文表1及2中。

表1. 包括至少一個SQ供體或CuPc電洞輸送層之裝置的結構及光伏打數據。

	CuPc(Å)	SQ(Å)	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF	η%
1	50	65	0.79	4.49	0.48	1.69
2	100	65	0.70	3.83	0.49	1.31
3	200	65	0.60	3.58	0.55	1.18
4	0	65	0.59	5.05	0.60	1.79
5	400	0	0.42	4.06	0.58	0.99

	CuPc(Å)	SQ(Å)	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF	η%
1	50	0	0.33	3.31	0.56	0.62
2	50	65	0.76	3.96	0.44	1.34
3	50	130	0.79	4.12	0.40	1.28
4	50	180	0.73	4.06	0.38	1.12

表 2. 包括至少一個 SQ 供體或 NPD 電洞輸送層之裝置的結構及光伏打數據。

	NPD(Å)	SQ(Å)	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF	η(%)
1	50	65	0.78	5.13	0.63	2.5
2	100	65	0.77	5.07	0.60	2.36
3	150	65	0.73	4.77	0.61	2.04
4	0	65	0.67	4.9	0.63	2.06

CuPc(Å)	NPD (Å)	SQ(Å)	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF	η(%)
0	50	65	0.83	5.69	0.55	2.57
0	0	65	0.80	5.17	0.53	2.19

如上所示，本發明者發現方酸材料在用於藉由有機蒸氣沈積技術製得之光伏打裝置中時係有利的。本發明者亦發現經由溶液化學方法(例如旋塗)來處理基於方酸之PV電池的替代方法。藉由利用方酸係可溶於大部分氯化溶劑中之良好染料的事實，本發明者在處理基於方酸之PV電池時使用溶液化學方法，該等PV電池具有與藉由蒸氣沈積技術製得之裝置相當的性能特性。使用溶液化學方法來處理本發明裝置之一個益處係其能夠使用更多方酸，此乃因通常用於蒸氣沈積技術中之昇華後的分解不再存在。

彼等熟習此項技術者藉由考慮說明書及實踐可明瞭本文所述裝置及方法之其他實施例。應將說明書及各實例僅視為例示性，所述裝置及方法之真正範圍係由申請專利範圍表明。

實例：經溶液處理之方酸/C₆₀雙層光伏打電池

在該實例中使用分子2,4-雙[4-(N,N-二異丁基胺基)-2,6-二羥基苯基]方酸(SQ)。裝置結構包括：ITO/旋塗SQ(80 Å)/C₆₀(400 Å)/BCP(100 Å)/Al(1000 Å)。藉由存於二氯甲烷(DCM)溶劑中之SQ溶液濃度來控制旋塗SQ膜的厚度。藉由將3 mg SQ溶於2 ml DCM溶劑中來獲得濃度為1.5 mg/ml的SQ溶液。藉由在空氣中以3000 rpm之旋塗速率在預清潔ITO上旋塗SQ溶液40s來製備80 Å旋塗SQ薄膜。接下來，在高真空下將C₆₀、BCP及Al陰極沈積至旋塗膜上。

藉由在1 sun AM1.5G模擬太陽照度下對根據該實例製得之SQ裝置進行照射來實施測試。該測試結果報告於表3中。

表3. 在1 sun AM1.5G模擬太陽照度下照射之經溶液處理之SQ裝置的結構及光伏打數據

電池	D/C ₆₀ (Å)	M ^c	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	η(%)
旋塗SQ	80 / 400	Al	5.04	0.69	0.62	2.17

除非另有說明，否則，本說明書和申請專利範圍中用於表示成份數量、反應條件等的所有數值在所有情形下均應理解為受術語「約」修飾。因此，除非說明相反情形，否則，以下說明書及隨附申請專利範圍中所列示之數字參數均為可端視本發明尋求達成之期望性質而變化的近似值。

彼等熟習此項技術者在考量本說明書及實踐本文所揭示

發明後將明瞭本發明之其他實施例。應將本說明書及各實例僅視為例示性，本發明之真正範圍及精神係由下列申請專利範圍表明。

【圖式簡單說明】

圖1展示包括陽極、陽極平滑層、供體層、受體層、阻擋層及陰極之有機PV裝置。

圖2展示實例性SQ裝置中電荷載流子分離之提議模型、SQ相中之束縛激子(白色)及C₆₀相中之束縛激子(黑色)。

圖3係具有(a) CuPc或(b) SQ作為供體層之裝置的示意性能級圖。HOMO能量係得自UPS。LUMO能量係得自反式光子放射分光譜(Inverse photoemission spectroscopy) (IPES)量測，只是在SQ中LUMO及HOMO能量係藉由電化學測定。

圖4係展示石英上SQ膜及二氯甲烷溶液中SQ之消光係數隨波長變化之圖。

圖5係100 Å方酸膜之原子力顯微鏡(AFM)圖像。

圖6係ITO/CuPc(400Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å)(黑線)、ITO/SQ(74Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å)(三角)及ITO/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å)(圓)在1 sun AM1.5G模擬照度下(實線)及黑暗中(虛線)之J-V特性圖。

圖7係展示ITO/CuPc(400Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å)(黑線)、ITO/SQ(74Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å)(三角)裝置及ITO/SQ(74Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100

Å)/Al(1000Å)(圓)在1 sun AM1.5G模擬太陽照度下(實線)及黑暗中(虛線)一小時後所測試之J-V特性的圖。

圖8係展示ITO/SQ(74 Å)/C₆₀ (400 Å)/BCP (100 Å)/Al (1000 Å) [SQ速率<1 Å /s, 黑線]、ITO/SQ(74 Å)/C₆₀ (400 Å)/BCP (100 Å)/Al (1000 Å) [SQ速率約為3 Å /s, 正方形]在1 sun AM1.5G模擬太陽照度下(實線)及黑暗中(虛線)之J-V特性的圖。

圖9係比較兩種SQ裝置之外部量子效率曲線之圖，每一SQ裝置具有不同C₆₀沈積速率：a) C₆₀沈積速率為4 Å /s(黑線)；b) C₆₀沈積速率為2 Å /s(正方形)。

圖10係展示結構為ITO/SQ(x Å)/C₆₀ (400 Å)/ BCP(100 Å)/Al且具有不同SQ厚度(以變量x表示)之SQ裝置在1 sun AM1.5G模擬太陽照度下(實線)及黑暗中(虛線)之J-V特性曲線的圖：1) x=50(黑線)；2) x=65(正方形)；3) x=75(三角)及4) x=100(圓)。

圖11展示具有下列結構之SQ裝置的外部量子效率曲線圖：ITO/SQ(65 Å)/C₆₀ (400 Å)/BCP(100 Å)/Al (1000 Å)；及ITO/SQ(65Å)/CuPC₆₀ (400 Å)/BCP (100 Å)/Al (1000 Å)。

圖12描繪銅酞菁(CuPc)之化學結構。

圖13係ITO/CuPc(x Å)/SQ (65 Å)/C₆₀ (400 Å)/BCP (100 Å)/Al (1000 Å)、ITO/ SQ (65 Å)/ CuPc(200 Å)/C₆₀ (400 Å)/BCP (100 Å)/Al (1000 Å)(三角)之外部量子效率曲線圖：a) x=50(黑線)；b) x=100(正方形)；c) x=200(圓)。

圖 14 係結構為 ITO/CuPc(50 Å)/ SQ(x Å)/C60 (400 Å)/BCP(100 Å)/Al 之 SQ 裝置在 1 sun AM1.5G 模擬太陽照度下 (實線) 及黑暗中 (虛線) 的 J-V 特性曲線圖：1) x=65 (黑線)；2) x=130 (正方形)；3) x=180 (三角) 及 4) x=0 (圓)。

圖 15 係 NPD、SQ、C₆₀ 及 BCP 之示意性能級圖。HOMO 能量得自 UPS，且 LUMO 能量得自 IPES 量測，只是在 SQ 及 NPD 中 LUMO 及 HOMO 能量係自電化學測定。

圖 16 描繪游離鹼形式之 N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-1,1'-聯苯-4,4'-二胺 (NPD) 的化學結構。

圖 17 係 (a) ITO/NPD(50 Å)/SQ (65 Å)/C60 (400 Å)/BCP (100 Å)/Al (1000 Å)(黑線)、(b) ITO/NPD(50 Å) /C60 (400 Å)/BCP (100 Å)/Al (1000 Å)(正方形)、(c) ITO/ CuPc(50 Å)SQ (65 Å)/C60 (400 Å)/BCP (100 Å)/Al (1000 Å)(圓) 之外部量子效率曲線圖。

圖 18 係根據本揭示內容製得之含 SQ 裝置之可能結構的示意圖。

圖 19 係展示根據本揭示內容製得之旋塗 SQ 裝置中電流密度隨電勢變化的圖。

【主要元件符號說明】

100	有機感光光電裝置
110	基板
115	陽極
120	陽極平滑層
125	供體層

130 受體層

135 阻擋層

140 陰極

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98131058 C07C 24/8 (2006.01)

※申請日： 98-9-15 ※IPC 分類：C07C 43/7 (2006.01)

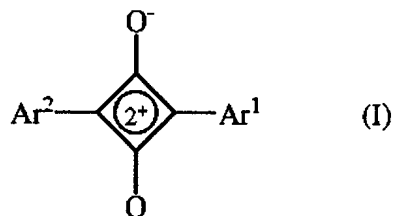
一、發明名稱：(中文/英文) C09B 5/0 (2006.01)

包括含方酸(SQUARAINES)之有機異質接面的有機感光裝置及其製造方法 H01L 51/42 (2006.01)

ORGANIC PHOTSENSITIVE DEVICES COMPRISING A
SQUARAINES CONTAINING ORGANOHETEROJUNCTION AND
METHODS OF MAKING THE SAME

二、中文發明摘要：

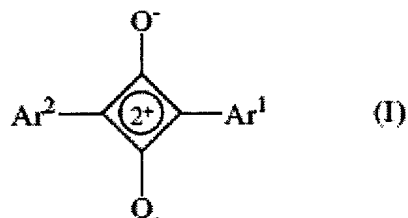
本發明揭示包括至少一個自式I之方酸(squaraine)化合物形成之供體-受體異質接面的有機感光光電裝置：



其中Ar¹及Ar²中之每一者皆獨立地選自視需要經取代之芳族基團。本文所述之有機光電裝置亦可包括自至少兩種不同方酸化合物形成之供體-受體異質接面。本發明亦揭示製造所揭示裝置之方法，其可包含至少一個用於沈積該方酸化合物之昇華步驟。

三、英文發明摘要：

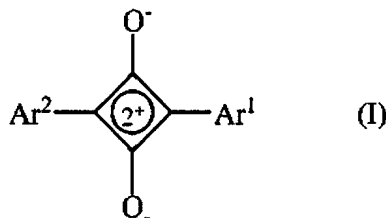
An organic photosensitive optoelectronic device comprising at least one Donor-Acceptor heterojunction formed from a squaraine compound of formula I:



wherein each of Ar¹ and Ar² is independently chosen from an optionally substituted aromatic group. The organic optoelectronic device described herein may also comprise a Donor-Acceptor heterojunction that is formed from at least two different squaraine compounds. A method of making the disclosed device, which may include at least one sublimation step for depositing the squaraine compound, is also disclosed.

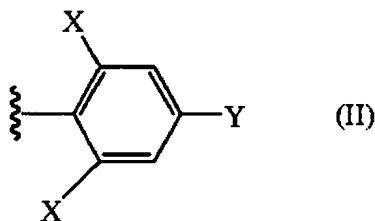
七、申請專利範圍：

1. 一種有機感光光電裝置，其包括至少一個自式I之方酸(squaraine)化合物形成的供體-受體異質界面：



其中 Ar^1 及 Ar^2 中之每一者皆獨立地選自視需要經取代之芳族基團。

2. 如請求項1之有機感光光電裝置，其中 Ar^1 及 Ar^2 中之每一者皆獨立地選自式II之基團：



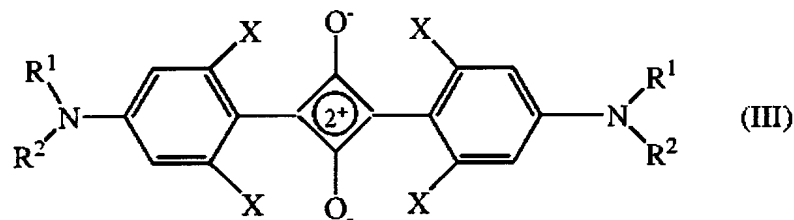
其中每一 X 皆獨立地選自 H、烷基、烷氧基、鹵基 (halide)、及羥基；且

Y 選自 H 或視需要經取代之胺基。

3. 如請求項2之有機感光光電裝置，其中式II之至少一個 X 基團係羥基。
4. 如請求項2之有機感光光電裝置，其中每一 Y 基團皆獨立地選自由式 NR^1R^2 代表之基團，其中 R^1 及 R^2 中之每一者皆獨立地選自 H 或視需要經取代之烷基或芳基。
5. 如請求項4之有機感光光電裝置，其中 R^1 及 R^2 中之至少

一者係經取代之烷基。

6. 如請求項1之有機感光光電裝置，其中該方酸化合物係由式III代表：



其中每一X皆獨立地選自H、烷基、烷氧基、鹵基、及羥基；且R¹及R²中之每一者皆獨立地選自視需要經取代之烷基或芳基。

7. 如請求項6之有機感光光電裝置，其中該式III化合物之至少一個X基團係羥基。
8. 如請求項1之有機感光光電裝置，其中該裝置係太陽能電池或光檢測器。
9. 如請求項8之有機感光光電裝置，其中該裝置係太陽能電池，且其中該至少一個供體-受體異質界面係在包括該式I方酸化合物之材料與選自供體或受體之材料的介面處形成。
10. 如請求項1之有機感光光電裝置，其另外包括至少一個電極或包括透明收集電極之電荷轉移層。
11. 如請求項10之有機感光光電裝置，其另外在該透明導電氧化物與該方酸之間包括緩衝層。
12. 如請求項11之有機感光光電裝置，其中該緩衝層包括銅酞菁(CuPc)及N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-1,1'-聯苯-4,4'

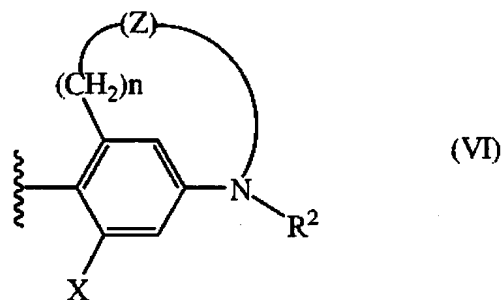
二胺(NPD)中之至少一者。

13. 如請求項12之有機感光光電裝置，其另外包括緊密毗鄰該方酸化合物之 C_{60} 層。
14. 如請求項1之有機感光光電裝置，其中 Ar^1 及 Ar^2 中之每一者皆獨立地選自由下式V代表之基團：



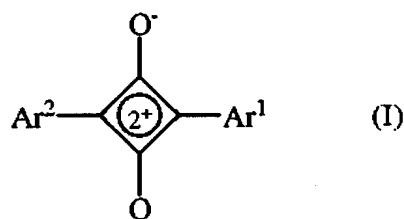
其中環A及B中之每一者皆為視需要經取代之 C_4-C_8 環，該等環稠合以形成包括6-14個碳原子之雙環飽和或不飽和環系統。

15. 如請求項14之有機感光光電裝置，其中式I之該方酸化合物係選自2,4-二-3-愈創藍油煙基-1,3-二羥基環丁烯二基鎘二氫氧化物及其鹽。
16. 如請求項1之有機感光光電裝置，其中式I之該方酸化合物係選自2,4-雙[4-(N,N-二丙基胺基)-2,6-二羥基苯基、2,4-雙[4-(N,N-二異丁基胺基)-2,6-二羥基苯基及其鹽。
17. 如請求項1之有機感光光電裝置，其中 Ar^1 及 Ar^2 中之每一者皆獨立地選自由式VI代表之基團：



其中n選自0、1、2、3、4、5及6；且Z代表連接基團。

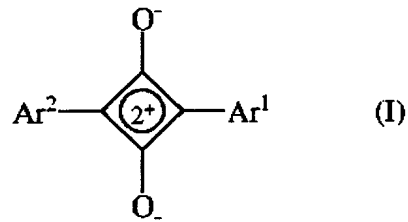
18. 如請求項1之有機感光光電裝置，其中式I之該方酸化合物不對稱。
19. 如請求項1之有機感光光電裝置，其中式I之該方酸化合物係非晶型。
20. 如請求項19之有機光電裝置，其中該供體-受體異質界面係由至少兩種不同方酸化合物形成。
21. 如請求項1之有機光電裝置，其中該供體-受體異質界面係混合或本體異質界面。
22. 一種形成有機感光光電裝置之方法，該方法包括形成至少一個自式I之方酸化合物形成之供體-受體異質界面：



其中 Ar^1 及 Ar^2 中之每一者皆獨立地選自視需要經取代之芳族基團。

23. 如請求項22之方法，其中該基板另外包括至少一個電極或包括透明收集電極之電荷轉移層。
24. 如請求項23之方法，其中該方酸化合物係藉由一或多種選自真空沈積及溶液處理之製程來沈積。
25. 如請求項24之方法，其中該溶液處理包括一或多種選自旋塗、噴塗、浸塗或刮刀塗佈之技術。
26. 如請求項24之方法，其中該方酸化合物在真空沈積期間昇華一或多次。

27. 如請求項22之方法，其中式I之該方酸化合物係以介於0.1 Å/sec至1.5 Å/sec之間的速率進行沈積。
28. 如請求項22之方法，其中該經沈積之式I方酸化合物具有100 Å或更小的厚度。
29. 如請求項22之方法，其另外包括藉由真空沈積或蒸氣沈積將C₆₀沈積於該方酸化合物上。
30. 如請求項29之方法，其中該供體-受體異質界面係混合或本體異質界面。
31. 如請求項29之方法，其中該C₆₀至少在一點處與該基板直接接觸。
32. 如請求項31之方法，其中該C₆₀係以2 Å/s至6 Å/s之速率進行沈積。
33. 如請求項22之方法，其另外包括在沈積該方酸化合物之前將至少一層CuPc或NPD沈積於該基板上。
34. 如請求項33之方法，其中該CuPc與方酸沈積在一起以形成包括方酸與CuPc之混合物的層。
35. 如請求項22之方法，其中沈積該方酸化合物形成不連續層。
36. 如請求項22之方法，該方法包括沈積兩種或更多種不同方酸膜以形成該供體-受體異質界面。
37. 一種有機感光光電裝置，其包括至少一個自至少兩種不同方酸之混合物形成的供體-受體異質界面，該等方酸包括式I之化合物：



其中 Ar^1 及 Ar^2 中之每一者皆獨立地選自視需要經取代之芳族基團。

38. 如請求項37之有機感光光電裝置，其中至少兩種不同方酸之該混合物包括至少一種選自2,4-雙[4-(N,N-二丙基胺基)-2,6-二羥基苯基、2,4-二-3-愈創藍油煙基-1,3-二羥基環丁烯二基鎗二氫氧化物、2,4-雙[4-(N,N-二異丁基胺基)-2,6-二羥基苯基、及其鹽之方酸。

八、圖式：

裝置
100



圖 1

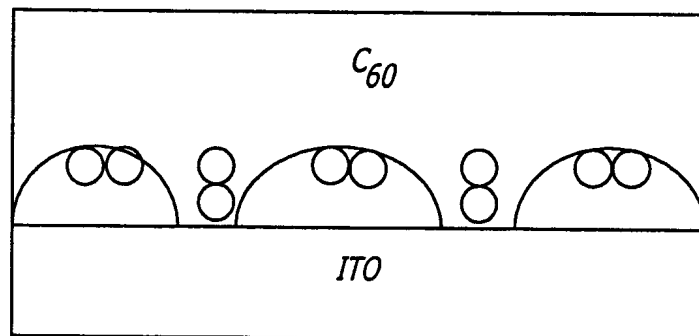


圖 2

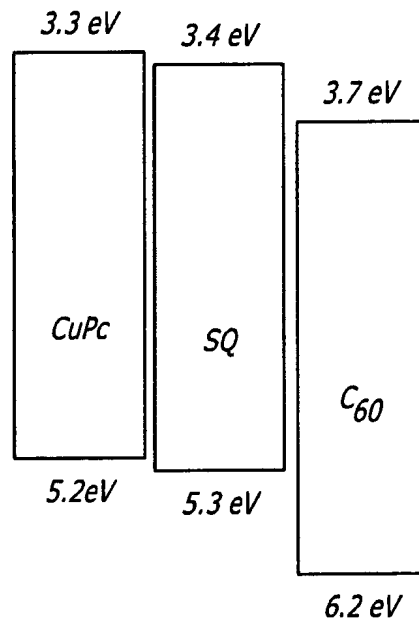


圖 3

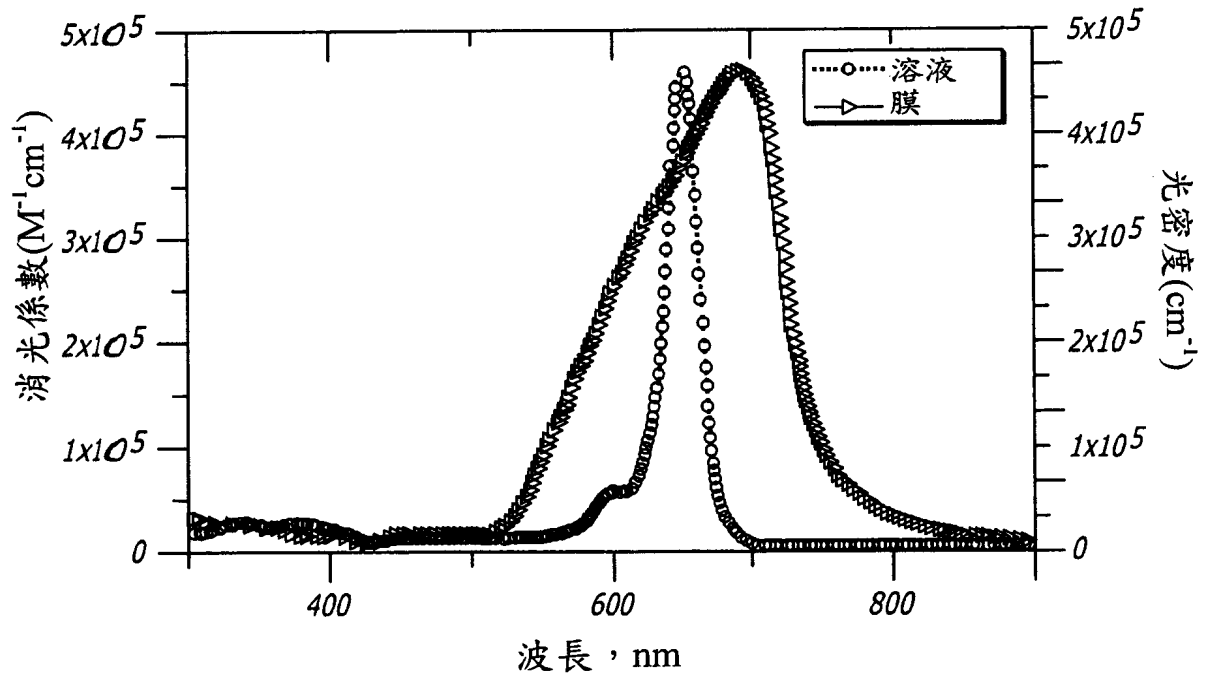


圖 4

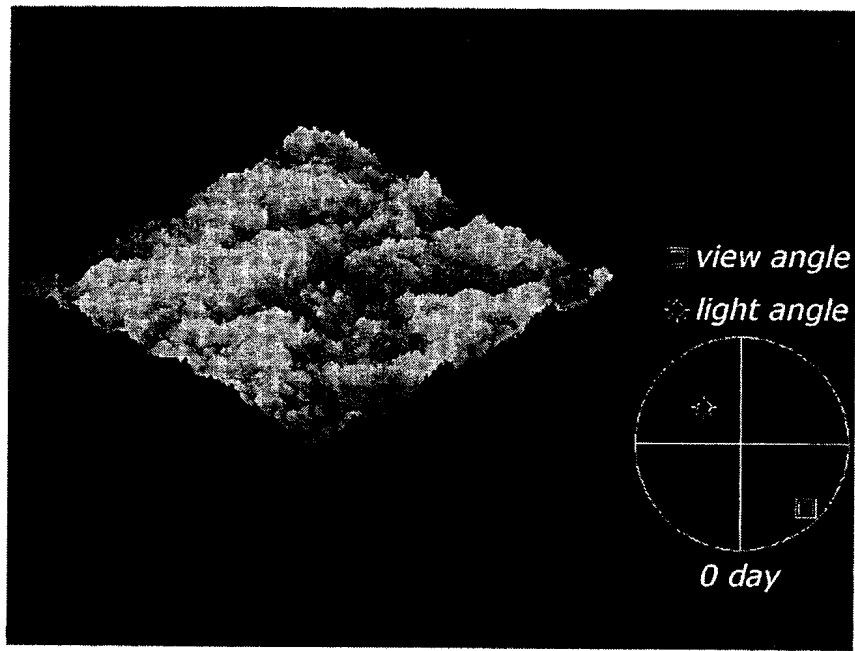


圖 5

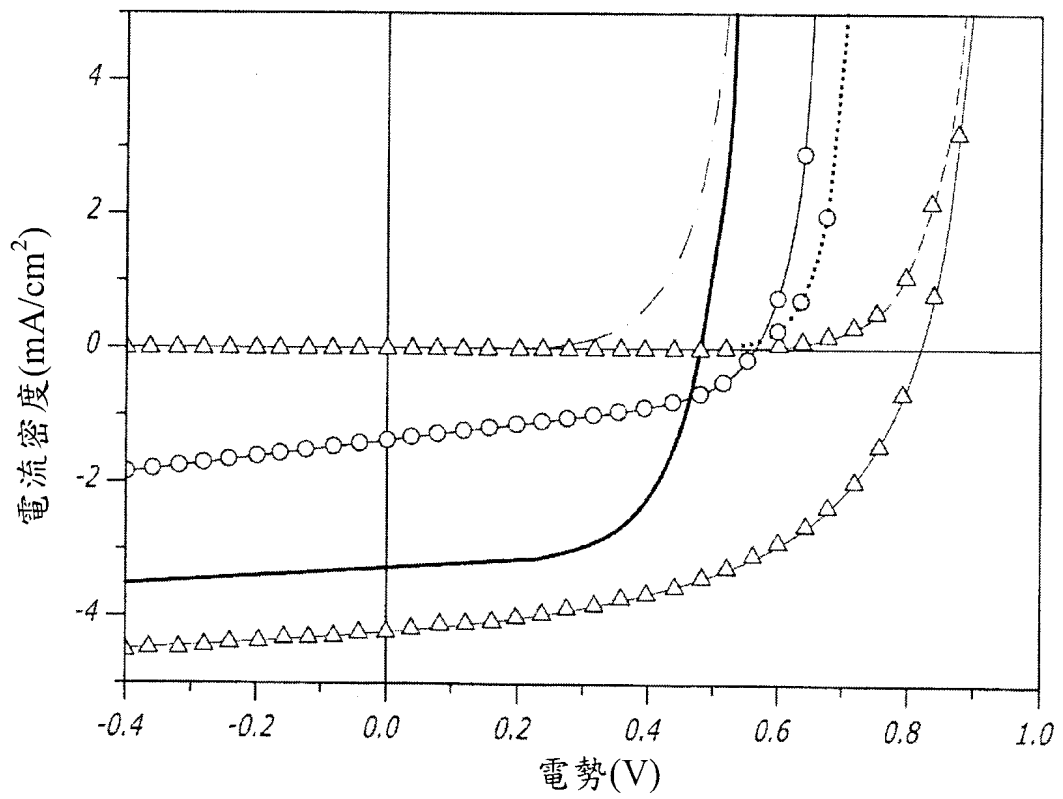


圖 6

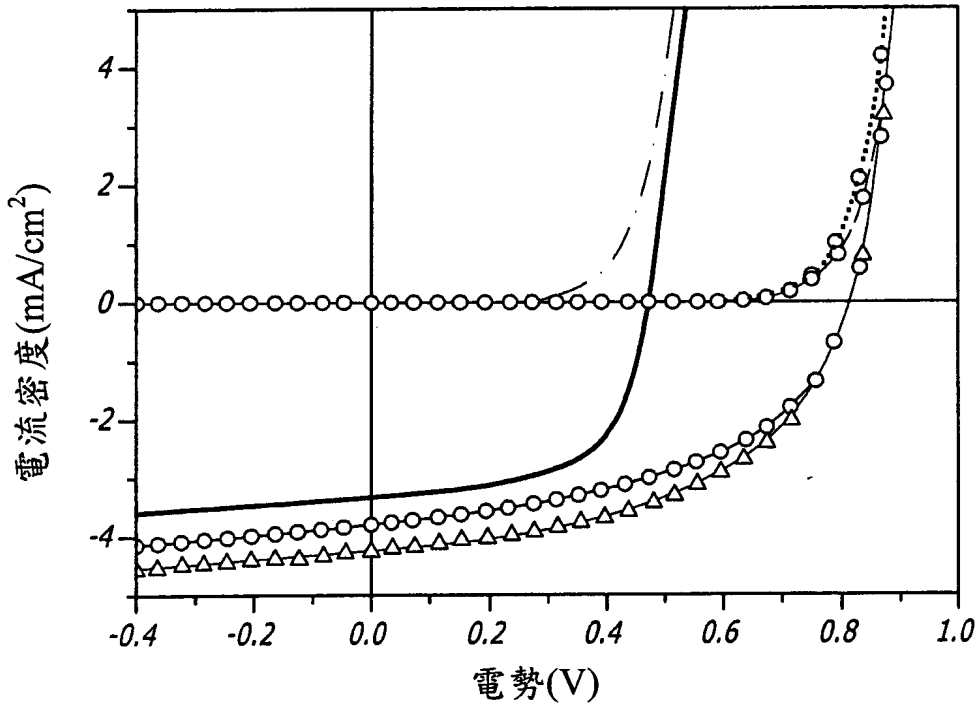


圖 7

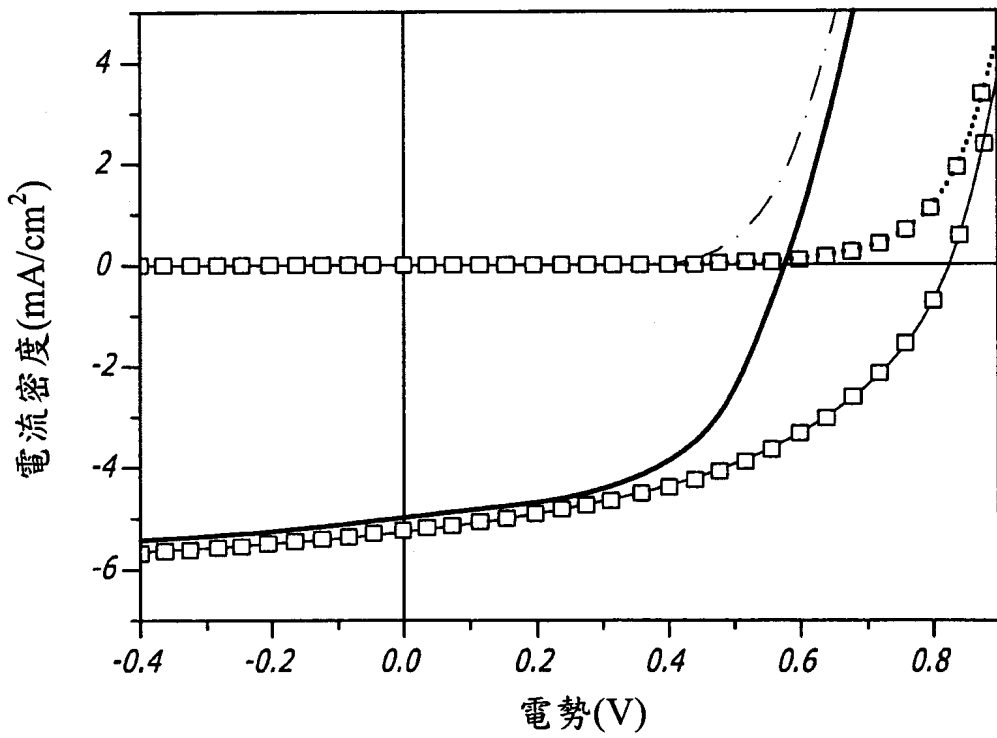


圖 8

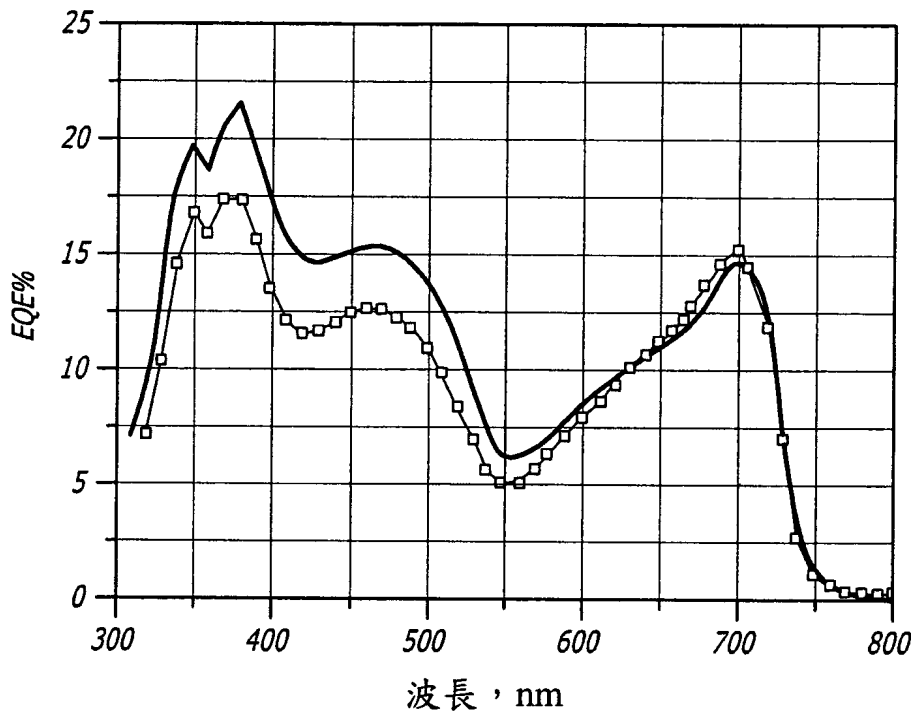


圖 9

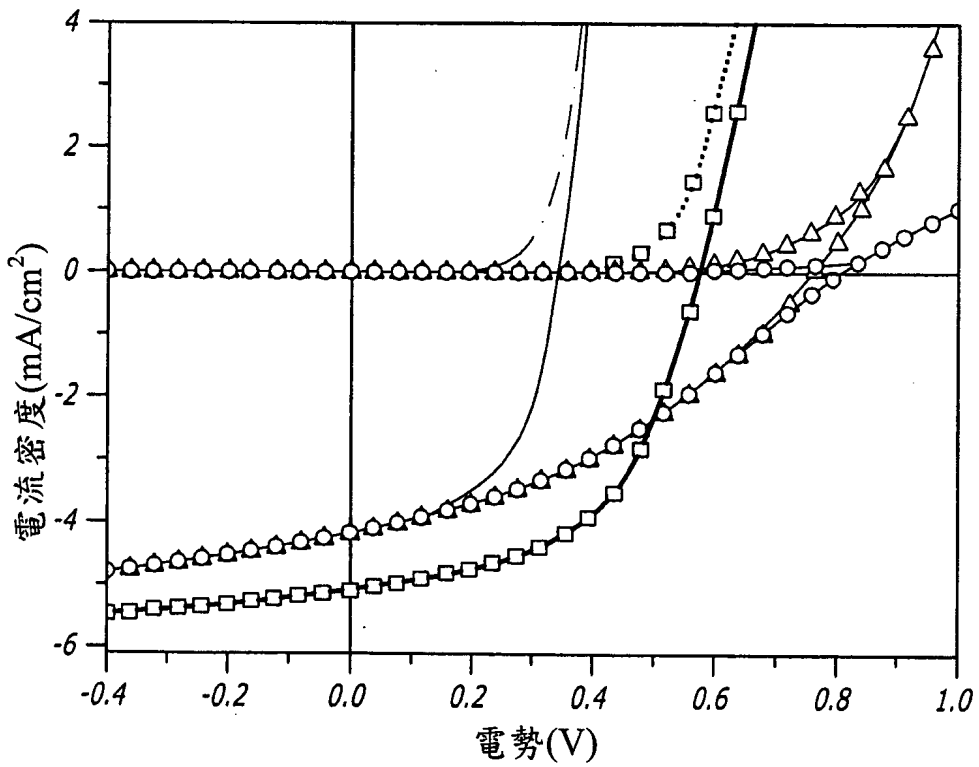


圖 10

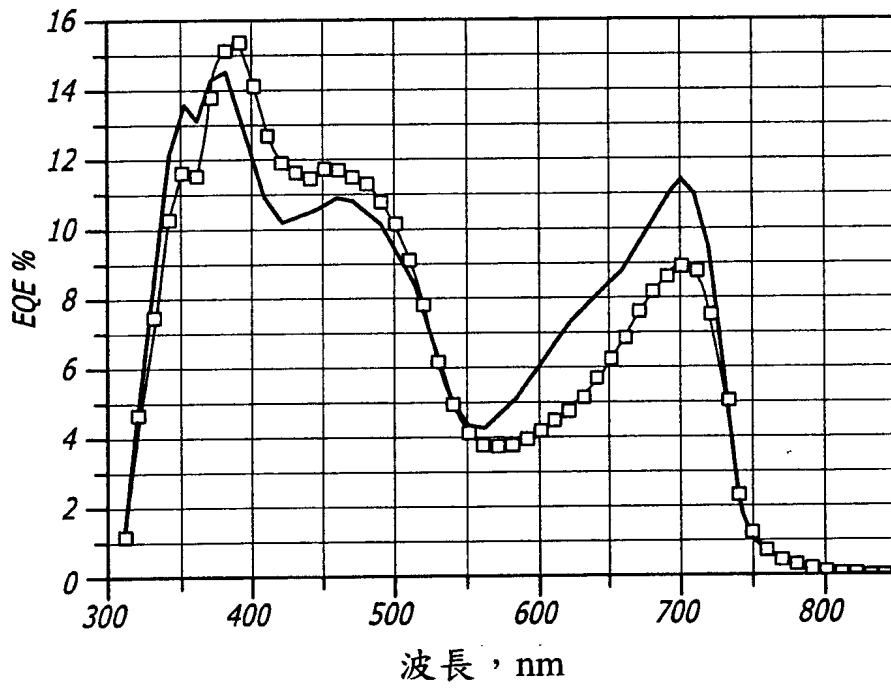


圖 11

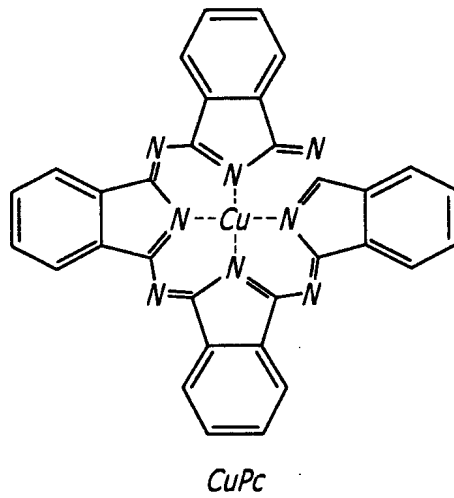


圖 12

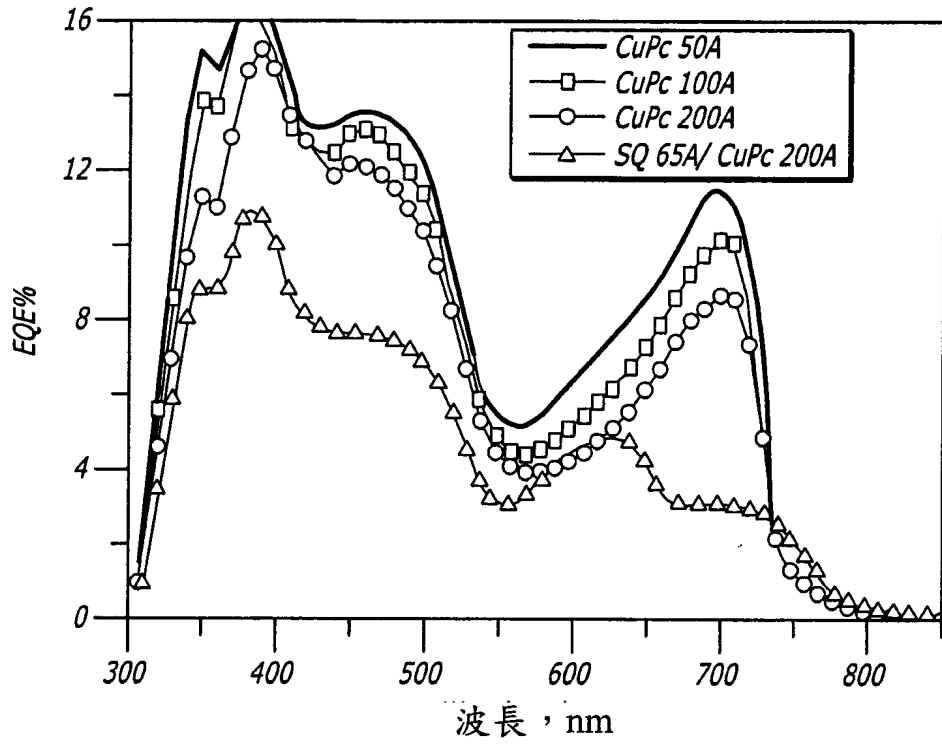


圖 13

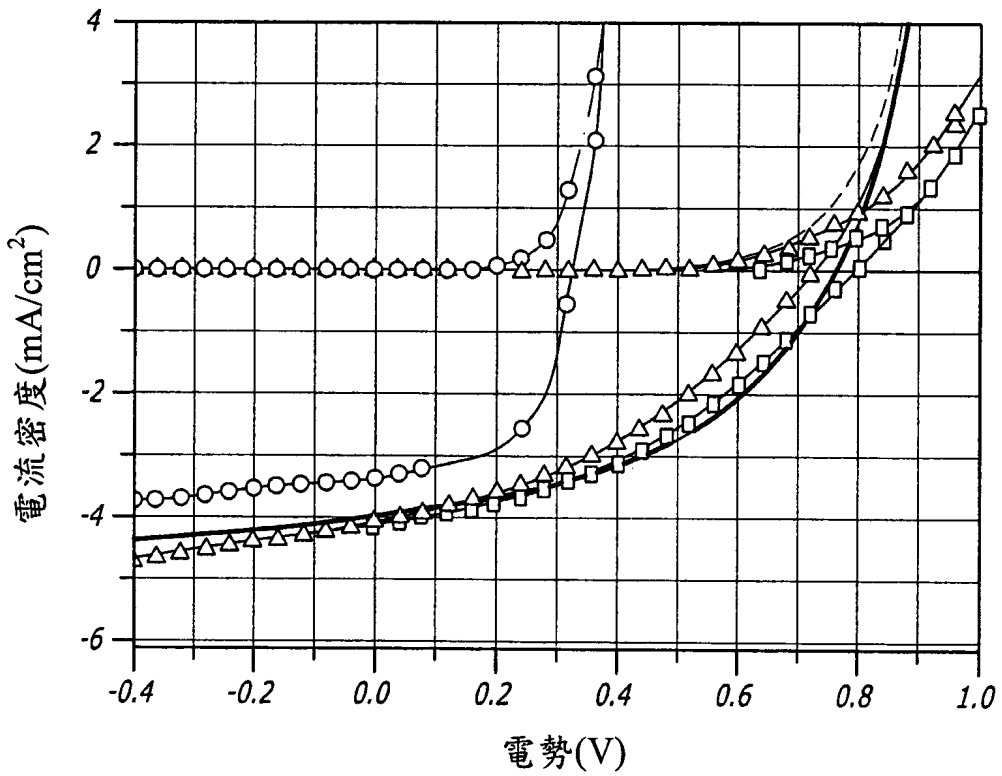


圖 14

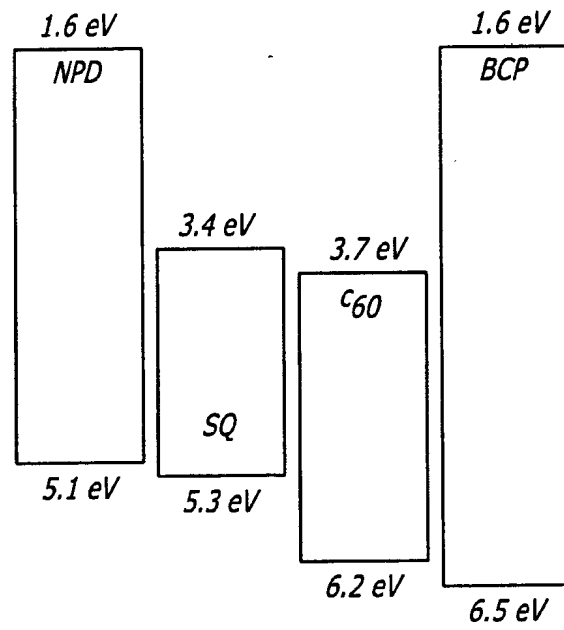


圖 15

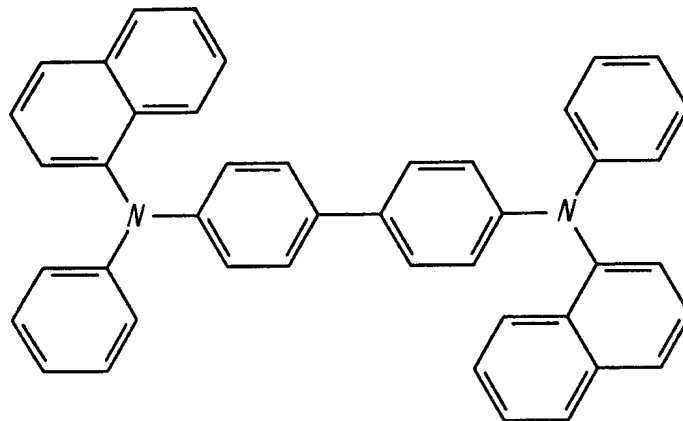


圖 16

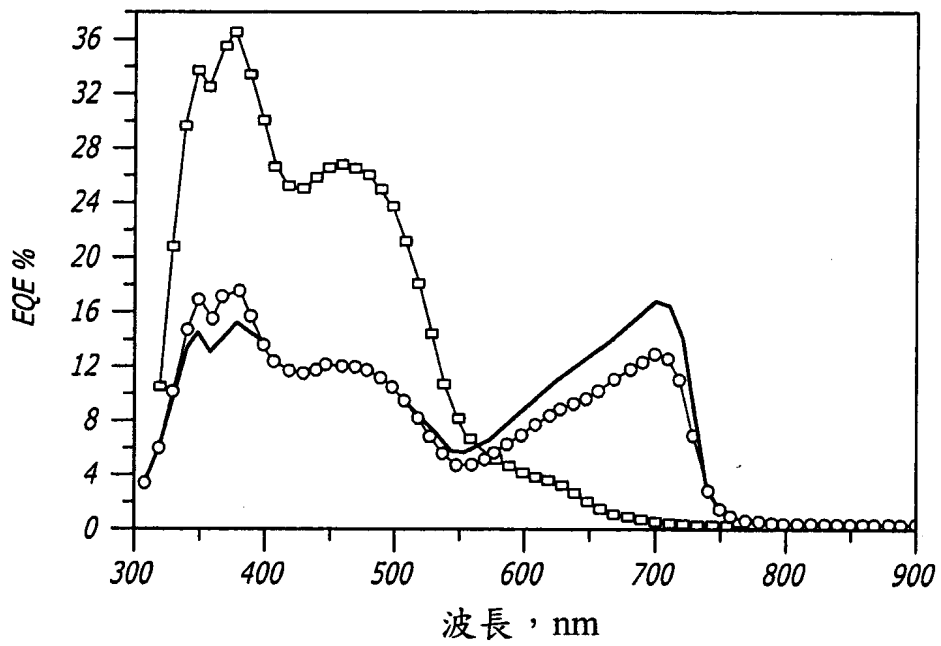


圖 17

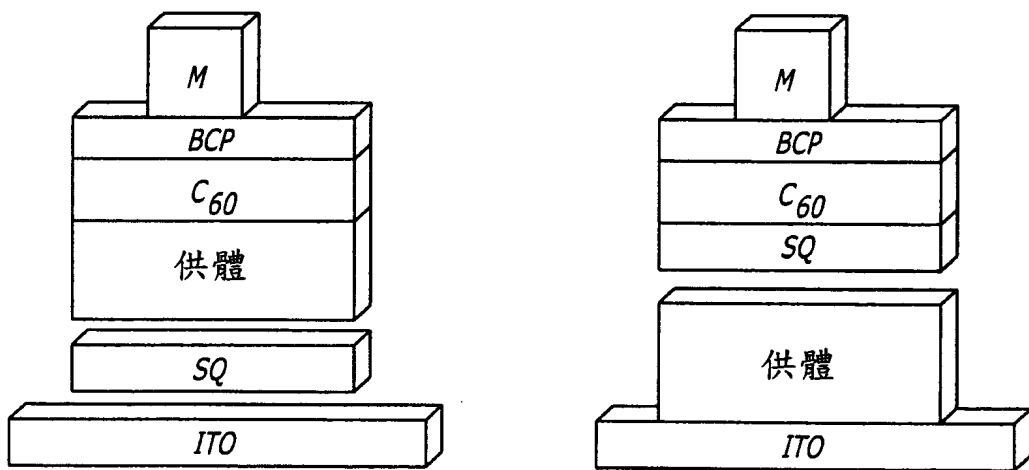


圖 18

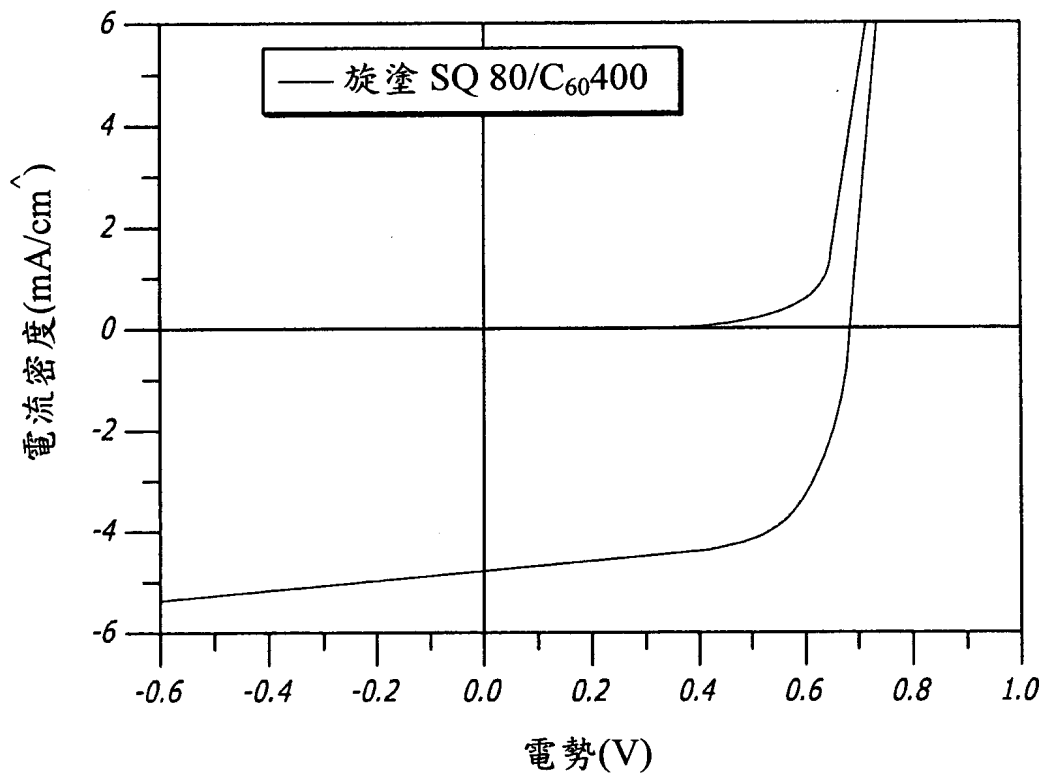


圖 19

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	有機感光光電裝置
110	基板
115	陽極
120	陽極平滑層
125	供體層
130	受體層
135	阻擋層
140	陰極

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

