



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I638476 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：102136308

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 07 日

(51)Int. Cl. : H01M14/00 (2006.01)

H01L31/042 (2014.01)

(30)優先權：2012/10/05 美國

61/710,504

(71)申請人：美國南加州大學(美國) UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA (US)
美國(72)發明人：湯普森 馬克 E THOMPSON, MARK E. (US)；崔恩 康格 TRINH, CONG (VN)；
裘洛維柯 彼得 I DJUROVICH, PETER I. (US)；康倫 莎拉 M CONRON, SARAH
M. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

Xin Xiao et al. 2012. Small-Molecule Photovoltaics Based on
Functionalized Squaraine Donor Blends, Advanced Materials, Vol.
24, page : 1956-1960。

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：59 項 圖式數：27 共 76 頁

(54)名稱

在有機光伏打裝置中之受體與施體的能量敏感化作用

ENERGY SENSITIZATION OF ACCEPTORS AND DONORS IN ORGANIC PHOTOVOLTAICS

(57)摘要

本發明揭示一種有機光敏性光電裝置，其包含受體及/或施體敏化劑以增強裝置光敏層之吸收及光敏反應。特定而言，本文之裝置包括至少一個受體層及至少一個施體層，其中該受體層可包含受體材料與至少一種敏化劑之混合物，且該施體層可包含施體材料與至少一種敏化劑之混合物。本發明亦揭示製造有機光敏性光電裝置之方法。

Disclosed herein are organic photosensitive optoelectronic devices comprising acceptor and/or donor sensitizers to increase absorption and photoresponse of the photoactive layers of the devices. In particular, devices herein include at least one acceptor layer and at least one donor layer, wherein the acceptor layer may comprise a mixture of an acceptor material and at least one sensitizer, and the donor layer may comprise a mixture of a donor material and at least one sensitizer. Methods of fabricating the organic photosensitive optoelectronic devices are also disclosed.

指定代表圖：

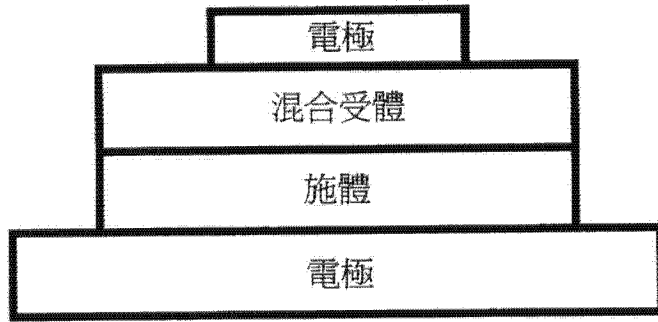


圖1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

在有機光伏打裝置中之受體與施體的能量敏感化作用

ENERGY SENSITIZATION OF ACCEPTORS AND DONORS IN
ORGANIC PHOTOVOLTAICS

相關申請案之交叉參考

本申請案主張2012年10月5日申請之美國臨時申請案第61/710,504號之權益，該臨時申請案以全文引用的方式併入本文中。

關於聯邦政府資助研究之聲明

本發明係依據能源部(the Department of Energy)授予之合約第DE-SC0001013號、在美國政府支持下進行。美國政府擁有本發明之某些權利。

聯合研究協議

以下一或多方、代表及/或聯繫以下一或多方就本發明之標的物達成大學-公司聯合研究協議：University of Southern California與Global Photonic Energy Corporation。該協議在製備本發明標的物之日及之前有效，且為在協議範疇內從事之活動的結果。

本發明一般係關於電活性、光活性、太陽能及半導體裝置且特定而言，係關於包含至少一種受體及/或施體能量敏化劑之有機光敏性光電裝置。本文亦揭示其製備方法。

光電子裝置依賴於可以電子方式產生或偵測電磁輻射或利用周圍電磁輻射產生電的材料之光學及電子特性。

光敏性光電子裝置將電磁輻射轉換成電。亦稱作光伏打(photovoltaic, PV)裝置之太陽能電池為一種類型之特定用於產生電力

的光敏性光電裝置。可利用除日光外之光源產生電能之PV裝置可用於驅動功率消耗負載以例如向電子電路或裝置(諸如計算器、收音機、電腦或遠程監測或通信設備)提供照明、加熱或供電。該等功率產生應用通常亦涉及對電池或其他能量儲存裝置充電以使得在不可自太陽或其他光源直接照明時亦可繼續操作，或使PV裝置之功率輸出與特定應用需求相平衡。如本文所用，術語「電阻負載」係指任何功率消耗或儲存電路、裝置、設備或系統。

另一類型之光敏性光電子裝置為光導電池。在此功能中，訊號偵測電路監測裝置之電阻以偵測由於光吸收而引起之改變。

另一類型之光敏性光電子裝置為光偵測器。在操作中，光偵測器係與電流偵測電路結合使用，該電流偵測電路量測在光偵測器暴露於電磁輻射時所產生之電流且可具有所施偏電壓。如本文所述之偵測電路能夠對光偵測器提供偏電壓且能夠量測光偵測器對電磁輻射之電子反應。

此等三類光敏性光電子裝置可根據是否存在如下文定義之整流接面且亦根據裝置是否在外施電壓(亦稱為偏壓或偏電壓)下操作而表徵。光導電池不具有整流接面且通常在偏壓下操作。PV裝置具有至少一個整流接面且不在偏壓下操作。光偵測器具有至少一個整流接面且通常(但不總是)在偏壓下操作。一般而言，光伏電池向電路、裝置或設備供電，但不提供可控制偵測電路或來自偵測電路之資訊輸出的訊號或電流。相反，光偵測器或光導體提供可控制偵測電路或來自偵測電路之資訊輸出的訊號或電流，但不向電路、裝置或設備供電。

傳統上，光敏性光電子裝置已由例如結晶、多晶與非晶矽、砷化鎵、碲化鎢及其他材料之多種無機半導體來建構。本文中，術語「半導體」表示在由熱或電磁激發來誘導電荷載流子時可導電之材料。術語「光導」一般係指吸收電磁輻射能且藉此轉換為電荷載流子

之激發能以使得載流子可傳導(亦即，傳輸)材料中之電荷的過程。術語「光導體」及「光導材料」在本文中用於指針對吸收電磁輻射以產生電荷載流子之特性而選擇之半導體材料。

PV裝置可由其將入射太陽能轉換為適用電能之效率來表徵。利用結晶或非晶矽之裝置在商業應用中佔用主導地位，且一些裝置已達成23%或大於23%之效率。然而，基於結晶之有效裝置(尤其具有大面積之裝置)生產困難且昂貴，此係由於在使效率降級之顯著缺陷不存在之情形下產生大晶體時所固有之問題。另一方面，高效非晶矽裝置仍存在穩定性問題。目前市售之非晶矽電池具有4%與8%間之穩定化效率。更近之努力已聚焦在使用有機光伏電池，以使用經濟生產成本達成可接受之光伏轉換效率。

PV裝置可經最佳化以便在標準照明條件(亦即，1000 W/m²、AM1.5光譜照明之標準測試條件)下使電能產生最大化，使光電流與光電壓之乘積最大化。此種電池在標準照明條件下之功率轉換效率視以下三個參數而定：(1)零偏壓下之電流，亦即短路電流 I_{sc} ，以安培(Ampere)為單位，(2)開路條件下之光電壓，亦即開路電壓 V_{oc} ，以伏特(Volt)為單位及(3)填充因子， FF 。

PV裝置在其橫越負載連接且受光照射時產生光生電流。當在無限負載下照射時，PV裝置產生其最大可能電壓， $V_{開路}$ 或 V_{oc} 。當在其電接點短路下照射時，PV裝置產生其最大可能電流， $I_{短路}$ 或 I_{sc} 。在實際用於產生功率時，使PV裝置與有限電阻負載連接且由電流與電壓乘積 $I \times V$ 得到功率輸出。PV裝置產生之最大總功率本身無法超越乘積 $I_{sc} \times V_{oc}$ 。當為獲取最大功率而最佳化負載值時，電流與電壓分別具有值 I_{max} 及 V_{max} 。

PV裝置之優值為填充因子 FF ，其定義如下：

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

其中 FF 總小於1，因為在實際使用中從未同時獲得 I_{sc} 與 V_{oc} 。然而，當 FF 接近1時，裝置具有更小串聯或內部電阻且因此在最佳條件下向負載傳遞更大百分比之 I_{sc} 與 V_{oc} 乘積。在 P_{inc} 為入射於裝置上之功率時，裝置之功率效率 η_P 可由下式計算：

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

為產生佔據半導體實質性體積之內生電場，常用方法為並置兩個材料(施體與受體)層，其具有適當選擇之導電特性，尤其就其分子量子態分佈而言。該兩種材料之界面稱為光伏打接面。在傳統半導體理論中，用於形成PV接面之材料一般表示為n型或p型。此處，n-型表示多數載流子類型為電子。此可理解為材料具有多個相對自由能態電子。p型表示多數載流子類型為電洞。此種材料具有多個相對自由能態電洞。背景(亦即，非光產生)多數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導帶最低能量與價帶最大能量間之間隙(亦稱為HOMO-LUMO間隙)內的費米能(Fermi energy)值或能階。費米能表徵由能量值表示之分子量子態的統計學佔有，其占有機率等於 $\frac{1}{2}$ 。接近導帶最低(LUMO)能量之費米能量表示電子為主要載流子。接近價帶最大(HOMO)能量之費米能量表示電洞為主要載流子。因此，費米能為傳統半導體之主要表徵特性且原型PV接面為傳統上之p-n界面。

術語「整流」尤其表示界面具有不對稱導電特徵，亦即界面支持較佳在一個方向上之電子電荷傳輸。整流通常與出現於經適當選擇材料間之接面上的內建電場相關。

通常使用針對無機二極體得到之通用肖克萊方程(Shockley equation)對有機異質接面之電流-電壓特徵建模。然而，由於肖克萊方程並非嚴格適用於有機半導體施體-受體(donor-acceptor, D-A)異質接面(heterojunction, HJ)，因此所獲取之參數缺乏明確物理學意義。

在有機材料之情形中，術語「施體」及「受體」係指兩種接觸但不同之有機材料之HOMO與LUMO能階的相對位置。此與無機情形中使用此等術語相反，其中「施體」及「受體」可係指可分別用於產生無機n型及p型層之摻雜劑的類型。在有機情形中，若與另一種材料接觸之一種材料的LUMO能階較低，則彼材料為受體。否則，其為施體。在無外部偏壓之情況下，施體-受體接面上之電子移動至受體材料中而電洞移動至施體材料中就能量而言係有利的。

有機半導體之一種顯著特性為載流子遷移率。遷移率量測電荷載流子回應於電場而可經由導電材料移動之容易性。在有機光敏性裝置之情形下，包括優先由電子傳導之材料的層由於高電子遷移率而可稱作電子傳輸層或ETL。包括優先由電洞傳導之材料的層由於高電洞遷移率而可稱作電洞傳輸層或HTL。在一些情形下，受體材料可為ETL且施體材料可為HTL。

習知無機半導體PV電池可採用p-n接面來建立內部場。然而，現意識到除建立p-n型接面以外，異質接面之能階偏移亦可起重要作用。

威信有機施體-受體(D-A)異質接面處之能階偏移對於有機PV裝置操作而言係重要的，此係由於有機材料中之光產生過程的基本性質。在有機材料之光激發時，產生定域夫倫克爾(Frenkel)激子或電荷轉移激子。為了出現電學偵測或電流產生，束縛激子必須解離為其組成電子及電洞。此過程可由內建電場誘發，但一般在有機裝置中發現之電場效率(F約為 10^6 V/cm)較低。有機材料中之最有效激子解離發生於D-A界面處。在該界面處，具有低電離電位之施體材料與具有高電子親和力之受體材料形成異質接面。視施體與受體材料之能階對準而定，激子解離在此界面處就能量而言可變得較為有利，從而在受體材料中產生自由電子極化子且在施體材料中產生自由電洞極化子。

載流子產生要求激子產生、擴散及電離或收集。效率 η 與每一該等過程相關。可如下使用下標：P表示功率效率，EXT表示外部量子效率，A表示光子吸收、ED表示擴散，CC表示收集且INT表示內部量子效率。使用此標記法：

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

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

激子之擴散長度(L_D)通常比光學吸收長度(約500 Å)小得多(L_D 約為50 Å)，需要在使用具有多個或高度摺疊界面之厚且因此電阻式電池或具有低光學吸收效率之薄電池之間權衡。

有機PV電池與傳統矽基裝置相比具有多種潛在優勢。有機PV電池重量輕、材料使用經濟且可沈積於低成本基板(諸如可撓性塑膠箔)上。一些最佳有機PV之報導效率接近9%。然而，對於商業化而言，裝置效率必須經由新材料及裝置設計方式進一步改良。

因此，本文揭示包含受體及/或施體敏化劑以分別增強受體及/或施體層之吸收及光敏反應之有機光敏性光電裝置。

在第一態樣中，有機光敏性光電裝置包含重疊關係之兩個電極；位於兩電極之間之混合有機受體層及有機施體層，其中該混合有機受體層包含受體材料與至少一種受體敏化劑之混合物，其中該受體材料與該至少一種受體敏化劑經選擇以滿足以下條件：

- 該至少一種受體敏化劑具有大於或等於該受體材料之最低三重激發態能量(E_{T-A})的最低三重激發態($E_{T-A\text{Sens}}$)；
- 該至少一種受體敏化劑的還原電位低於或等於該受體材料之還原電位；且
- 若該至少一種受體敏化劑與該受體材料形成具有CT狀態能量之電荷轉移(charge transfer, CT)狀態，則該CT狀態能量大於或等於該受體材料之最低三重激發態能量(E_{T-A})。

在第一態樣之一些實施例中，該受體材料與該至少一種受體敏化劑係經選擇以使得該至少一種受體敏化劑的最低單重激發態能量($E_{S-ASens}$)大於或等於該受體材料之最低單重激發態能量(E_{S-A})。

在一些實施例中，該受體材料與該至少一種受體敏化劑係經選擇以使得CT狀態能量大於或等於該受體材料之最低單重激發態能量(E_{S-A})。

在一些實施例中，該受體材料與該至少一種受體敏化劑之混合物形成固溶體。

在一些實施例中，該至少一種受體敏化劑在350至950 nm範圍內之一或多種波長下具有至少 10^3 cm^{-1} 之吸收率。

在一些實施例中，該至少一種受體敏化劑在一或多種波長下具有最大吸收率，該最大吸收率為該受體材料在該一或多種波長下之吸收率的至少兩倍大。

在一些實施例中，該受體材料係選自富勒烯(fullerene)及富勒烯衍生物。

在一些實施例中，該至少一種受體敏化劑係選自酞菁、亞酞菁、二吡咯甲烯(dipyrrin)及其金屬錯合物、卟啉、氮雜二吡咯甲烯(azadipyrrin)及其金屬錯合物、硼二吡咯亞甲基(boron dipyrromethene, BODIPY)染料及其衍生物。在某些實施例中，該受體材料係選自富勒烯及富勒烯衍生物，且該至少一種受體敏化劑係選自酞菁、亞酞菁、二吡咯甲烯及其金屬錯合物、卟啉、氮雜二吡咯甲烯及其金屬錯合物、硼二吡咯亞甲基(BODIPY)染料及其衍生物。

在一些實施例中，有機光敏性光電裝置另外包含位於混合受體層與施體層之間之中間受體層，其中該中間受體層由受體材料組成且與該施體層形成施體-受體異質界面。

在一些實施例中，該至少一種受體敏化劑包含兩種或兩種以上

敏化劑。

在一些實施例中，該有機施體層為包含施體材料與至少一種施體敏化劑之混合物的混合有機施體層，其中該施體材料與該至少一種施體敏化劑係經選擇以滿足以下條件：

- 該至少一種施體敏化劑的最低三重激發態能量($E_{T-D_{Sens}}$)大於或等於該施體材料之最低三重激發態能量(E_{T-D})；
- 該至少一種施體敏化劑的氧化電位高於或等於該施體材料之氧化電位；且
- 若該至少一種施體敏化劑與該施體材料形成具有電荷轉移(CT)狀態能量之CT狀態，則該CT狀態能量大於或等於該施體材料之最低三重激發態能量(E_{T-D})。

在一些實施例中，該施體材料與該至少一種施體敏化劑係經選擇以使得該至少一種施體敏化劑的最低單重激發態能量($E_{S-D_{Sens}}$)大於或等於該施體材料之最低單重激發態能量(E_{S-D})。

在一些實施例中，該施體材料與該至少一種施體敏化劑係經選擇以使得該CT狀態能量大於或等於該施體材料之最低單重激發態能量(E_{S-D})。

在一些實施例中，該有機光敏性光電裝置包含位於該混合有機施體層與該混合有機受體層之間之中間施體層，其中該中間施體層由施體材料組成且與該混合有機受體層形成施體-受體異質界面。

在一些實施例中，該有機光敏性光電裝置包含中間受體層及中間施體層，其中該中間受體層由受體材料組成且與該混合有機受體層相鄰，且該中間施體層由施體材料組成且與該混合有機施體層相鄰，兩中間層均定位於該混合有機受體層與該混合有機施體層之間。在一些實施例中，中間受體層與中間施體層形成施體-受體異質界面。

在第二態樣中，有機光敏性光電裝置包含重疊關係之兩個電

極；位於兩電極之間之有機受體層及混合有機施體層，其中該混合有機施體層包含施體材料與至少一種施體敏化劑之混合物，其中該施體材料與該至少一種施體敏化劑係經選擇以滿足以下條件：

- 該至少一種施體敏化劑的最低三重激發態能量($E_{T-D\text{Sens}}$)大於或等於該施體材料之最低三重激發態能量(E_{T-D})；
- 該至少一種施體敏化劑的氧化電位大於或等於該施體材料之氧化電位；且
- 若該至少一種施體敏化劑與該施體材料形成具有電荷轉移(CT)狀態能量之CT狀態，則該CT狀態能量大於或等於該施體材料之最低三重激發態能量(E_{T-D})。

在第二態樣之一些實施例中，該施體材料與該至少一種施體敏化劑係經選擇以使得該至少一種施體敏化劑的最低單重激發態能量($E_{S-D\text{Sens}}$)大於或等於該施體材料之最低單重激發態能量(E_{S-D})。

在一些實施例中，該施體材料與該至少一種施體敏化劑係經選擇以使得該CT狀態能量大於或等於該施體材料之最低單重激發態能量(E_{S-D})。

在一些實施例中，該施體材料與該至少一種施體敏化劑之混合物形成固溶體。

在一些實施例中，該至少一種施體敏化劑在350至950 nm範圍內之一或多種波長下具有至少 10^3 cm^{-1} 之吸收率。

在一些實施例中，該有機光敏性光電裝置另外包含位於該混合施體層與該受體層之間之中間施體層，其中該中間施體層由施體材料組成且與該受體層形成施體-受體異質界面。

本文亦揭示一種製造有機光敏性光電裝置之方法，其包含在第一電極上沈積光敏性區域，及在該光敏性區域上沈積第二電極，

其中該光敏性區域包含混合有機受體層及有機施體層，其中該

混合有機受體層包含受體材料與至少一種受體敏化劑之混合物，該受體材料與該至少一種受體敏化劑係經選擇以滿足以下條件：

- 該至少一種受體敏化劑的最低三重激發態能量($E_{T-A_{Sens}}$)大於或等於該受體材料之最低三重激發態能量(E_{T-A})；
- 該至少一種受體敏化劑的還原電位低於或等於該受體材料之還原電位；且
- 若該至少一種受體敏化劑與該受體材料形成具有電荷轉移(CT)狀態能量之CT狀態，則該CT狀態能量大於或等於該受體材料之最低三重激發態能量(E_{T-A})。

在所揭示方法之一些實施例中，在第一電極上沈積光敏性區域包含在第一電極上沈積有機施體層；且在第一電極上共沈積受體材料與該至少一種受體敏化劑，其中在第一電極上共沈積發生於在第一電極上沈積有機施體層之前或之後。

在一些實施例中，該受體材料與該至少一種受體敏化劑係以10:1至1:2範圍內之受體:敏化劑比率共沈積。

在一些實施例中，光敏性區域另外包含位於混合有機受體層與有機施體層之間之中間受體層，其中該中間受體層由受體材料組成。在彼等實施例中，在第一電極上沈積光敏性區域可包含在第一電極上沈積有機施體層；在第一電極上沈積中間受體層；及在第一電極上共沈積受體材料與至少一種受體敏化劑，其中在第一電極上共沈積發生於沈積有機施體層之前或之後且其中沈積中間受體層致使中間受體層定位於混合有機受體層與有機施體層之間。

在所揭示方法之一些實施例中，有機施體層為如本文所述之混合有機施體層。在彼等實施例中，在第一電極上沈積光敏性區域可包含在該第一電極上共沈積施體材料與至少一種施體敏化劑，及在該第一電極上共沈積受體材料與至少一種受體敏化劑，其中受體材料與至

少一種受體敏化劑共沈積發生於施體材料與至少一種施體敏化劑共沈積之前或之後。在某些實施例中，受體材料與至少一種受體敏化劑以10:1至1:2範圍內之受體:敏化劑比率共沈積，且施體材料與至少一種施體敏化劑以10:1至1:2範圍內之施體:敏化劑比率共沈積。

在一些實施例中，光敏性區域另外包含中間受體層及中間施體層，其中該中間受體層由受體材料組成且與混合有機受體層相鄰，且該中間施體層由施體材料組成且與混合有機施體層相鄰，兩中間層均定位於混合有機施體層與混合有機受體層之間。中間受體層與中間施體層可形成施體-受體異質接面。在第一電極上沈積光敏性區域可包含在第一電極上共沈積施體材料與至少一種施體敏化劑；在第一電極上沈積中間施體材料；在第一電極上沈積中間受體材料；及在第一電極上共沈積受體材料與至少一種受體敏化劑，其中共沈積受體材料與至少一種受體敏化劑發生於共沈積施體材料與至少一種施體敏化劑之前或之後，且其中沈積中間受體層導致中間受體層與混合有機受體層相鄰定位，且沈積中間施體層導致中間施體層與混合有機施體層相鄰定位，兩中間層均定位於混合有機施體層與混合有機受體層之間。

【圖式簡單說明】

附圖併入本說明書中且構成本說明書之一部分。

圖1展示根據本發明之包含有機混合受體層之有機光敏性光電裝置的示意圖。

圖2展示在使用C₆₀作為例示性受體材料激發敏化劑後之能量敏感化路徑，其中2A展示福斯特(Forster) (單重態-單重態)能量轉移；2B展示戴克斯特(Dexter) (三重態-三重態)能量轉移；且2C展示經由電荷轉移狀態之電子轉移。縮寫：能量轉移(energy transfer, EnT)、系統間穿越(intersystem crossing, ISC)、電子轉移(electron transfer, EIT)、電荷轉移(charge transfer, CT)。

圖3展示根據本發明之包含有機混合受體層及中間受體層之有機光敏性光電裝置的示意圖。

圖4展示根據本發明之包含有機混合施體層之有機光敏性光電裝置的示意圖。

圖5展示根據本發明之包含有機混合施體層及中間施體層之有機光敏性光電裝置的示意圖。

圖6展示根據本發明之包含有機混合受體層及有機混合施體層之有機光敏性光電裝置的示意圖。

圖7展示根據本發明之包含有機混合受體層、有機混合施體層、中間受體層及中間施體層之有機光敏性光電裝置的示意圖。

圖8展示在第一電極上沈積光敏性區域且在光敏性區域上沈積第二電極之示意圖。

圖9展示氯化鋅二吡咯甲烯化合物(ZCl)之合成及結構。

圖10展示ZCl之Ortep圖及C₆₀與ZCl之單晶空間填充模型。

圖11A展示在室溫下ZCl於甲基環己烷中之吸收(實心方形)及發射(空心圓形)光譜；11B展示在77K下ZCl於2-甲基四氫呋喃中之發射光譜(插圖為自ZCl三重態之發射)；11C展示C₆₀薄膜(方形)與ZCl薄膜(三角形)在500 nm激發下之吸收(實心符號)及發射(空心符號)；且11D展示ZCl於二氯甲烷中之循環伏安(cyclic voltammetry, CV)及差分脈衝伏安(differential pulse voltammetry, DPV)圖(相對於Fc⁺/Fc) (掃描速率為100 mV/s)。

圖12展示銦二吡咯甲烯化合物(IrDP)之合成及結構。

圖13A展示在室溫下(方形)及在77K下(圓形)，在N₂下，IrDP於二氯甲烷溶液中之吸收(實心符號)及發射(空心符號)；13B展示IrDP之循環伏安圖(掃描速率為100 mV/s)；且13C展示在500 nm激發下，C₆₀薄膜(方形)與IrDP薄膜(三角形)之吸收(實心符號)及IrDP之發射(空心符號)。

號)。

圖14A展示在517 nm雷射激發下，50 nm C_{60} (圓形)、50 nm C_{60} 與9 nm ZCl混合(15% v/v)(三角形)及50 nm C_{60} 與25 nm ZCl混合(33% v/v)(方形)之吸收(實心符號)與發射(空心符號)且14B描繪自ZCl至 C_{60} 之福斯特能量轉移。

圖15展示參考裝置及使用不同量受體敏化劑之裝置的示意圖。

圖16展示使用ZCl作為敏化劑之有機PV裝置的效能特徵，其中16A展示在1個太陽常數AM 1.5G照明下之電流-電壓特徵，且16B展示參考裝置D1與敏感化裝置(D2) (30 nm:6 nm之 C_{60} :ZCl，17% v/v)之外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)量測值。

圖17展示使用IrDP作為敏化劑之有機PV裝置之效能特徵，其中17A展示在1個太陽常數AM 1.5G照明下之電流-電壓特徵且17B展示參考裝置D1與敏感化裝置(D2) (30 nm:6 nm之 C_{60} :IrDP，17% v/v)之外部量子效率(EQE)量測值。

圖18展示使用 F_{12} SubPc作為敏化劑之有機PV裝置之效能特徵，其中18A展示在1個太陽常數AM 1.5G照明下之電流-電壓特徵且18B展示參考裝置D1與敏感化裝置(30 nm:3 nm之D2- C_{60} : F_{12} SubPc，9% v/v)、(D3-30 nm:6 nm之 C_{60} : F_{12} SubPc，17% v/v)及(30 nm:12 nm之D4- C_{60} : F_{12} SubPc，29% v/v)之外部量子效率(EQE)量測值。

圖19展示使用 Cl_6 SubPc作為敏化劑之有機PV裝置之效能特徵，其中19A展示在1個太陽常數AM 1.5G照明下之電流-電壓特徵且19B展示參考裝置D1與敏感化裝置(D2) (30 nm:6 nm之 C_{60} : Cl_6 SubPc，17% v/v)之外部量子效率(EQE)量測值。

圖20概述使用不同敏化劑：ITO/NPD (11 nm)/ C_{60} (5 nm)/S: C_{60} (t nm:30 nm, x%, v/v)/ C_{60} (5 nm)/BCP (10 nm)/Al之有機PV裝置及相應參考裝置ITO/NPD (11 nm)/ C_{60} (40 nm)/BCP (10 nm)/Al在模擬1個太陽常

數AM1.5G照明下之效能特徵。

圖21A展示參考裝置之示意圖及在純C₆₀層頂上具有混合C₆₀:ZCl層之裝置的示意圖，該等層具有各種厚度；21B展示該等裝置在1個太陽常數AM1.5G照明下之電流-電壓特徵；且21C展示參考裝置(D1)與敏感化裝置之EQE量測值(1:1之C₆₀:ZCl，以體積計)，該等敏感化裝置具有各種厚度：D2 (x = 10 nm)、D3 (x = 20 nm)、D4 (x = 30 nm)、D5 (x = 40 nm)及D6 (x = 45 nm)。

圖22A展示在D/A界面處使用15 nm厚純C₆₀層之裝置中對混合C₆₀:ZCl層厚度之最佳化；22B展示在D/A界面處使用25 nm厚純C₆₀層之裝置中對混合C₆₀:ZCl層厚度之最佳化(t = 0 nm為具有40 nm純C₆₀之參考裝置)，且22C概述該等裝置之效能特徵。

圖23A展示用作施體層之方酸(squaraine, SQ)的結構；23B展示參考裝置之示意圖及具有混合C₆₀:ZCl層與方酸(SQ)施體層之裝置的示意圖；23C展示在1個太陽常數AM1.5G照明下之電流-電壓特徵及EQE量測值；23D概述該等裝置之效能特徵。(D2：ITO/SQ (11 nm)/C₆₀ (15 nm)/ZCl:C₆₀ (1:1, 50 nm)/BCP (10 nm)/Al)及(D1，參考裝置：ITO/SQ (11 nm)/C₆₀ (40 nm)/BCP (10 nm)/Al)。

圖24A展示C₆₀、ZCl、Cl₆SubPc、C₆₀:ZCl:Cl₆SubPc及DPSQ與AM 1.5G太陽能光譜相比之薄膜消光係數；且24B展示ZCl及Cl₆SubPc與C₆₀吸收相比之發射光譜。

圖25展示ZCl、Cl₆SubPc與C₆₀之單重態及三重態能量(箭頭指示能量轉移路徑)及C₆₀、ZCl與Cl₆SubPc之還原電位(相對於Fc/Fc⁺)。

圖26A展示參考裝置及使用多種敏化劑之裝置的示意圖；26B展示裝置在1個太陽常數AM1.5G照明下之J-V曲線及EQE量測值，其中ZCl與Cl₆SubPc之吸收光譜相加供參考；且26C概述該等裝置之效能特徵。

圖27A展示參考裝置及使用施體敏化劑之裝置的示意圖；27B展示裝置在1個太陽常數AM1.5G照明下之J-V曲線及EQE量測值；且27C概述該等裝置之效能特徵。

如本文中所用，術語「有機」包括可用於製造有機光敏性裝置之聚合材料以及小分子有機材料。「小分子」係指非聚合物之任何有機材料，且「小分子」實際上可能相當大。在一些情況下，小分子可包括重複單元。舉例而言，使用長鏈烷基作為取代基不會將分子自「小分子」類別中移除。小分子亦可例如作為聚合物主鏈上之側基或作為主鏈之一部分併入聚合物中。

如本文中所用，「最低三重激發態能量」意謂最接近基態能量之三重激發態能量。

如本文中所用，「最低單重激發態能量」意謂最接近基態能量之單重激發態能量。

如本文中所用，術語「共沈積(co-depositing)」或「共沈積(co-deposition)」意謂沈積材料以產生固溶體之過程。材料可根據各種方法「共沈積(co-deposited)」。「共沈積」可包括例如同時或依序將材料獨立地(來自各別來源)沈積至基板上，其中可藉由每一材料之沈積速率來控制材料比率。蒸氣沈積方法為此方法之實例。或者，「共沈積」可包括以所需比率混合材料且將混合材料沈積至基板上。流體溶液沈積方法為此替代方法之實例。

術語「電極」及「接點」在本文中用於係指提供用於向外部電路傳遞光生電流或向裝置提供偏電流或偏電壓之介質之層。亦即，電極或接點提供位於有機光敏性光電裝置之活性區域與用於將電荷載流子傳輸至外部電路或自外部電路傳輸電荷載流子之導線、引線、跡線或其他構件之間的界面。陽極與陰極為實例。美國專利第6,352,777號(其關於電極之揭示內容以引用方式併入本文中)提供電極或接點之實

例，其可用於光敏性光電裝置中。在光敏性光電裝置中，宜允許最大量之環境電磁輻射自裝置外部進入光導活性內部區域。亦即，電磁輻射必須到達光導層，其中電磁輻射可藉由光導吸收而轉換成電能。此常表明該等電接點中之至少一者應最低限度地吸收且最低限度地反射入射電磁輻射。在一些情形下，該種接點應為透明或至少為半透明的。當電極允許相關波長內至少50%之環境電磁輻射透射時，則稱其為「透明」的。當電極允許相關波長內之一些、但少於50%之環境電磁輻射透射時，則稱其為「半透明」的。反電極可為反射性材料以使得穿過電池而未經吸收之光反射回穿過電池。

如本文中所用及描述，「層」係指光敏性裝置之一部件或組件，其主尺寸為X-Y，亦即沿其長度及寬度。應瞭解，術語層非必然限於單層或單片材料。另外，應瞭解某些層表面(包括該等層與其他材料或層之界面)可為不完整的，其中該等表面呈現與其他材料或層之互穿型、纏繞型或旋捲型網狀物。類似地，亦應瞭解層可為不連續的，以使得該層沿X-Y方向之連續性可由其他層或材料擾亂或以其他方式中斷。

如本文中所用，一種材料或組件沈積「於另一材料或組件上」之表述允許所沈積之材料或組件與其所沈積之材料或組件之間存在其他材料或層。舉例而言，層可描述為沈積「於電極上」，儘管在該層與電極之間存在各種材料或層。

如本文中所用，術語「吸收率」係指在指定波長下經吸收之入射光的百分比。

對於本發明而言，彼此在0.1 eV內之分子能視為「相等」。

本發明之有機光敏性光電裝置包含至少一種受體及/或施體敏化劑以分別改良受體及/或施體層之吸收及光敏反應。敏化劑經設計以使得敏化劑所吸收之能量可轉移至宿主受體或宿主施體材料，該受體

及施體材料負責激子傳輸、電荷分離及電荷載流子傳導。

在一個實施例中，光敏性光電裝置之有機受體材料可與受體敏化劑混合以形成混合有機受體層。舉例而言，如圖1中所示，該裝置包含兩個電極，其與位於兩電極之間之混合有機受體層及有機施體層呈重疊關係。

有機施體層包含至少一種施體材料。混合有機受體層包含受體材料與至少一種受體敏化劑之混合物。混合有機受體層及施體層包含裝置之光敏性區域，其吸收電磁輻射以產生激子，激子可解離為電子及電洞以產生電流。混合有機受體層與施體層之間之界面可形成施體-受體異質界面。

受體材料與至少一種受體敏化劑之吸收帶可相互補充以擴大混合有機受體層之總體吸收。亦即，為最佳化吸收，在一些實施例中，受體材料與受體敏化劑可經選擇以使得其在相同波長內不展示實質上類似之吸收率。在一些實施例中，該至少一種受體敏化劑在一或多種波長下具有最大吸收率，其中該最大吸收率至少為受體材料在該一或多種波長下之吸收率的兩倍大。在一些實施例中，該至少一種受體敏化劑在350至950 nm範圍內之一或多種波長下具有至少 10^3 cm^{-1} 之吸收率。在一些實施例中，該至少一種受體敏化劑在450至700 nm範圍內之一或多種波長下具有至少 10^3 cm^{-1} 之吸收率。

本發明之重要特徵在於所吸收之能量自該至少一種受體敏化劑有效轉移至受體材料。因此，該至少一種受體敏化劑與受體材料應經選擇以滿足以下條件：

- 該至少一種受體敏化劑的最低三重激發態能量($E_{T-A\text{Sens}}$)大於或等於受體材料之最低三重激發態能量(E_{T-A})；

- 該至少一種受體敏化劑的還原電位低於或等於受體材料之還原電位；及

- 若該至少一種受體敏化劑與受體材料形成具有電荷轉移(CT)狀態能量之CT狀態，則該CT狀態能量大於或等於受體材料之最低三重激發態能量(E_{T-A})。

至少一種受體敏化劑的最低三重激發態能量($E_{T-ASens}$)大於或等於受體材料之最低三重激發態能量(E_{T-A})允許該至少一種受體敏化劑與受體材料之間發生戴克斯特(三重態-三重態)能量轉移。此機制展示於使用 C_{60} 受體作為實例之圖2B中。若該至少一種受體敏化劑與受體材料形成CT狀態，則CT狀態能量大於或等於受體材料之最低三重激發態能量(E_{T-A})允許電子轉移至受體材料，如使用 C_{60} 作為實例之圖2C中所示。至少一種受體敏化劑的還原電位低於或等於受體材料還原電位允許藉由防止電荷分離及/或載流子捕獲而進行有效能量轉移。

受體材料與至少一種受體敏化劑亦可經選擇以使得該至少一種受體敏化劑的最低單重激發態能量($E_{S-ASens}$)大於或等於受體材料之最低單重激發態能量(E_{S-A})。此配置允許在該至少一種受體敏化劑與受體材料之間進行福斯特(單重態-單重態)能量轉移，如使用 C_{60} 作為實例之圖2A中所示。

受體材料與至少一種受體敏化劑亦可經選擇以使得CT狀態能量(若形成)大於或等於受體材料之最低單重激發態能量(E_{S-A})。

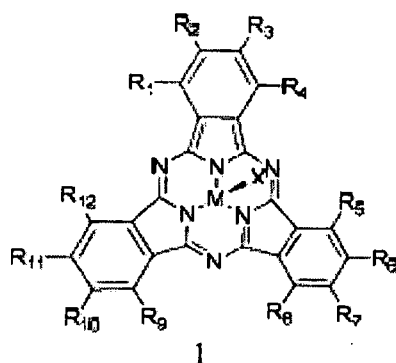
該至少一種受體敏化劑之尺寸及形狀可與受體材料之尺寸及形狀實質上匹配。在一些實施例中，受體材料與該至少一種受體敏化劑之混合物形成固溶體。如本文中所用，術語「固溶體」意謂兩種或兩種以上材料之均勻且無規混合物，其在指定溫度下呈固態且固溶體中之任何組分不具位置次序。

適用於本發明之受體材料之實例包括(但不限於)聚合或非聚合芴、聚合或非聚合萘及聚合或非聚合富勒烯與富勒烯衍生物(例如，PCBMs、ICBA、ICMA等)。非限制性提及選自以下之彼等物： C_{60} 、

C_{70} 、 C_{76} 、 C_{82} 、 C_{84} 、3,4,9,10-茚四甲酸雙-苯并咪唑(PTCBI)、苯基- C_{61} -丁酸-甲酯([60]PCBM)、苯基- C_{71} -丁酸-甲酯([70]PCBM)、噻吩基- C_{61} -丁酸-甲酯([60]ThCBM)及十六氟酞菁($F_{16}CuPc$)。

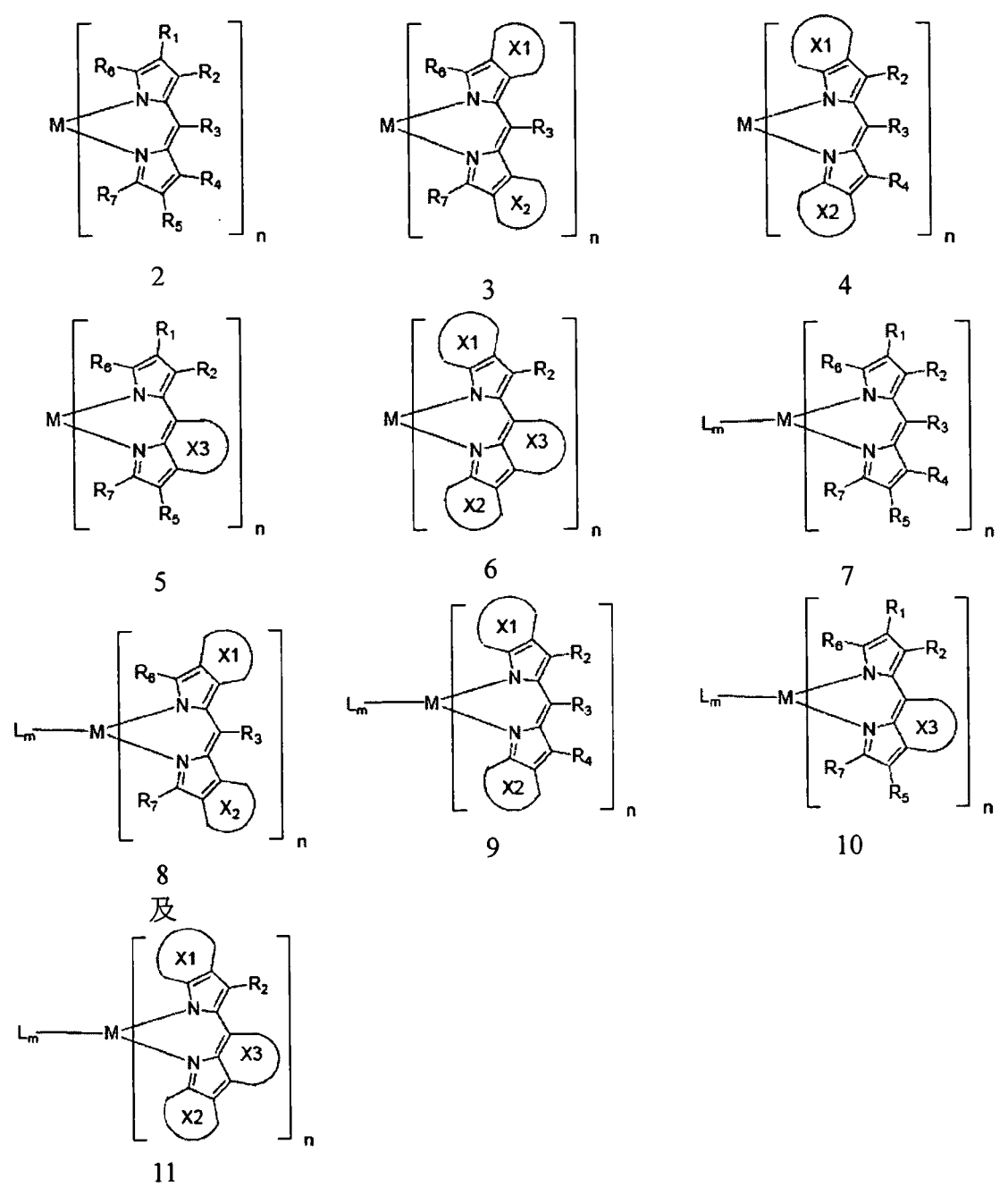
本發明之該至少一種受體敏化劑例如可選自酞菁、亞酞菁、二吡咯甲烯及其金屬錯合物、卟啉、氮雜二吡咯甲烯及其金屬錯合物、硼二吡咯亞甲基(BODIPY)染料及其衍生物。應瞭解，該至少一種受體敏化劑之候選材料的吸收、單重態及三重態能量及還原/氧化電位可藉由連接官能基來調節。舉例而言，可連接官能基以延伸二吡咯甲烯、氮雜二吡咯甲烯、卟啉、酞菁及亞酞菁之 π -共軛。

在一些實施例中，該至少一種受體敏化劑為具有以下結構之化合物：

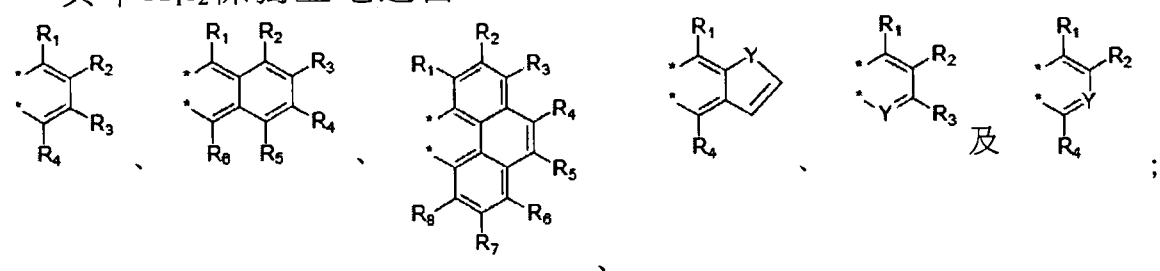


其中M係選自B、Al、Ga、In及Tl；X係選自鹵素、-SCN、烷基、芳基、-OR及-SR；且 R_{1-12} 係獨立地選自H及無機與有機官能基以使得可滿足受體材料與該至少一種受體敏化劑之條件。在某些實施例中， R_{1-12} 係獨立地選自- NO_2 、鹵素、-CN、-SCN、烷基、芳基、-OR、-SR、-COOR、-CRO及H。

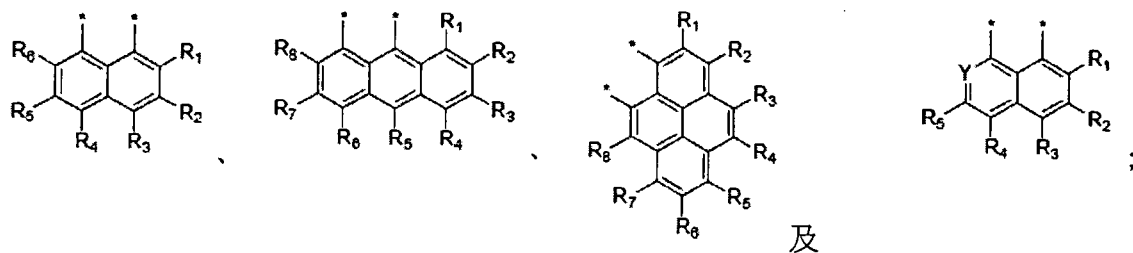
在一些實施例中，該至少一種受體敏化劑為選自以下之化合物：



其中X₁₋₂係獨立地選自：

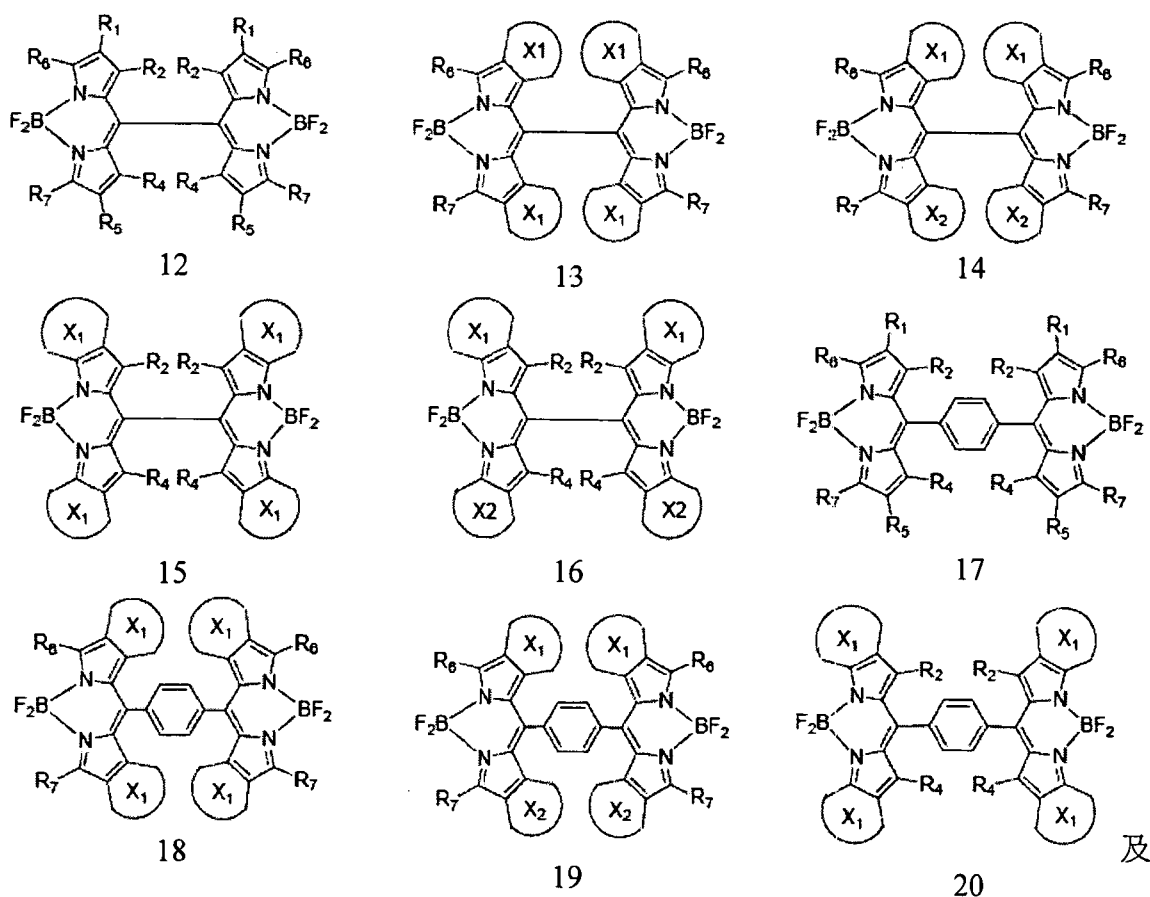


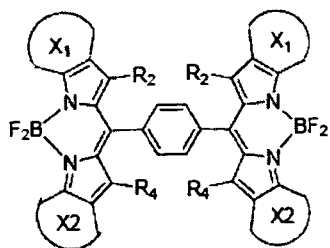
X₃係選自



M係選自金屬及硼；n係選自1、2及3；L係選自具有單個或多個配位位點之無機及有機配位體；Y為雜原子；且 R_{1-n} 係獨立地選自H及無機與有機官能基以使得可滿足受體材料與該至少一種受體敏化劑之條件。在某些實施例中， R_{1-n} 係獨立地選自 $-\text{NO}_2$ 、鹵素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、烷基、芳基、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CRO}$ 及H。

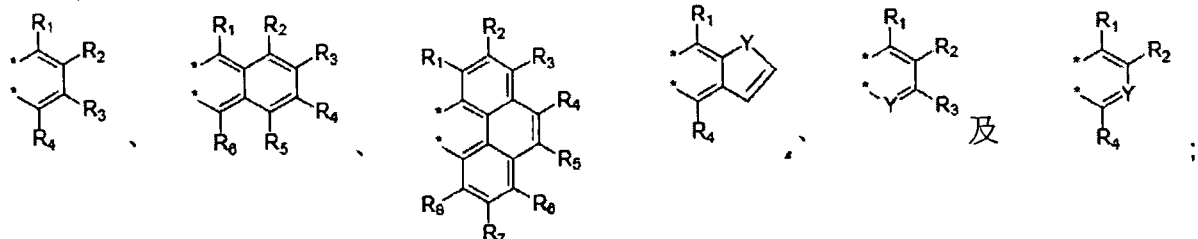
在一些實施例中，該至少一種受體敏化劑為選自以下之化合物：





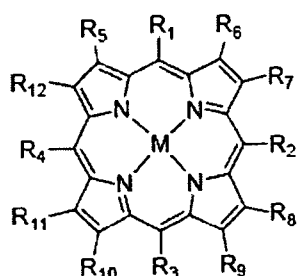
21

其中 X_{1-2} 係獨立地選自

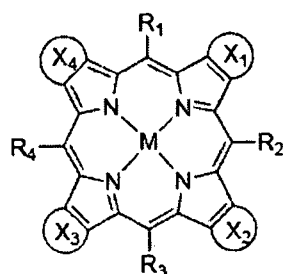


Y為雜原子；且R_{1-n}係獨立地選自H及無機與有機官能基以使得可滿足受體材料與該至少一種受體敏化劑之條件。在某些實施例中，R_{1-n}係獨立地選自-NO₂、鹵素、-CN、-SCN、烷基、芳基、-OR、-SR、-COOR、-CRO及H。

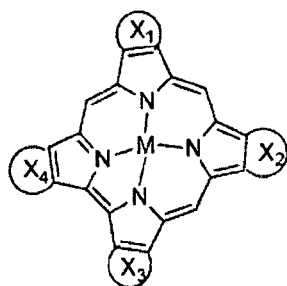
在一些實施例中，該至少一種受體敏化劑為選自以下之化合物：



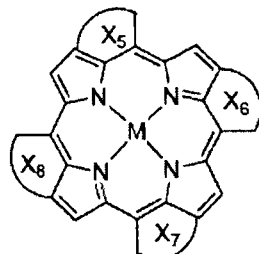
22



23

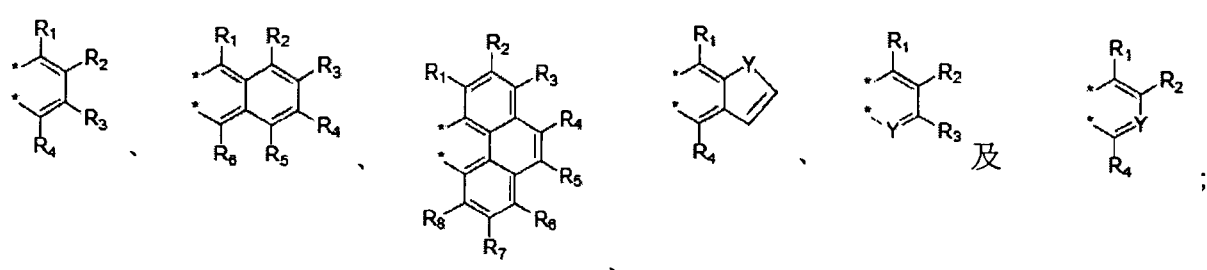


24

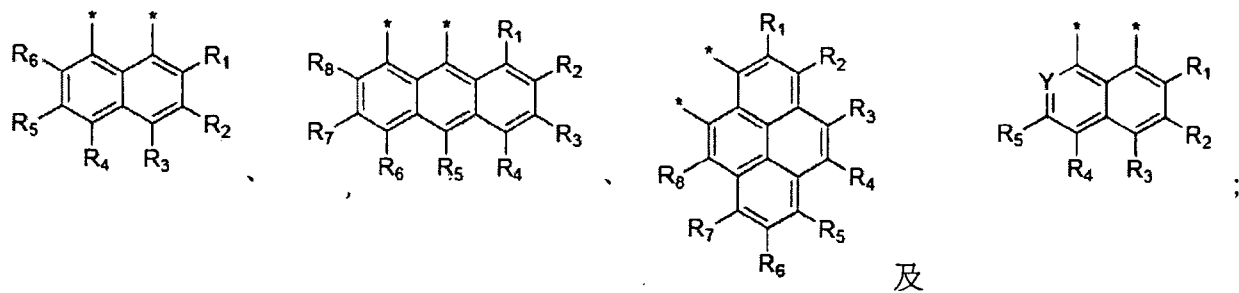


25

其中 X_{1-4} 係獨立地選自

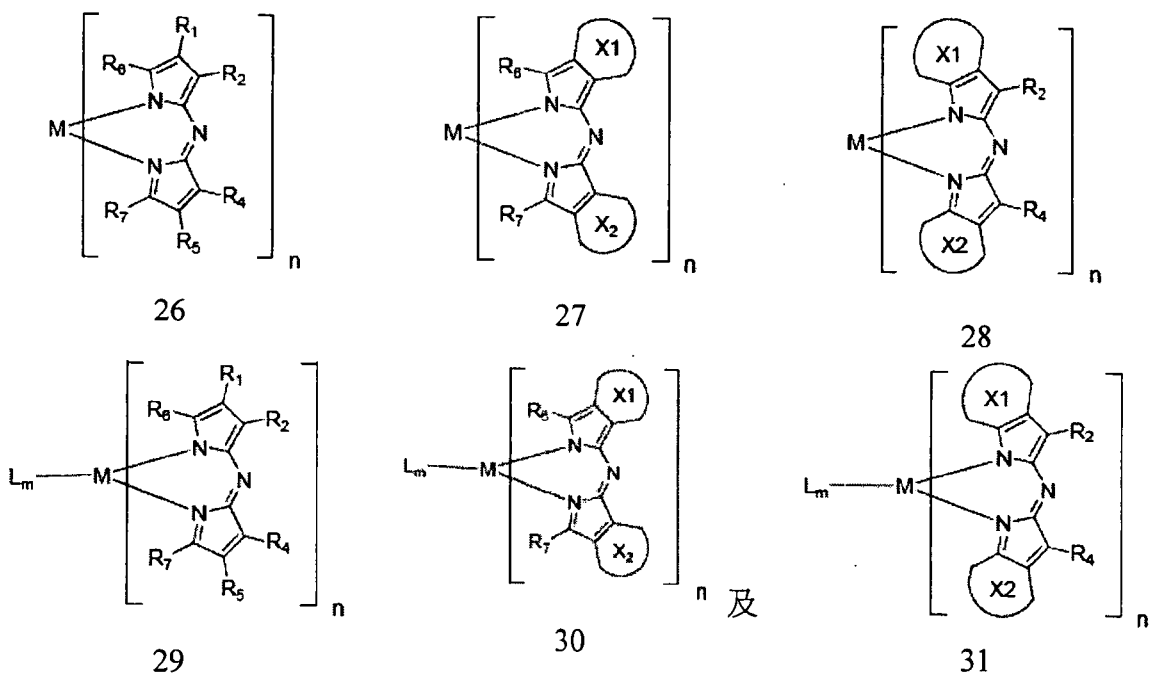


X_{5-8} 係獨立地選自

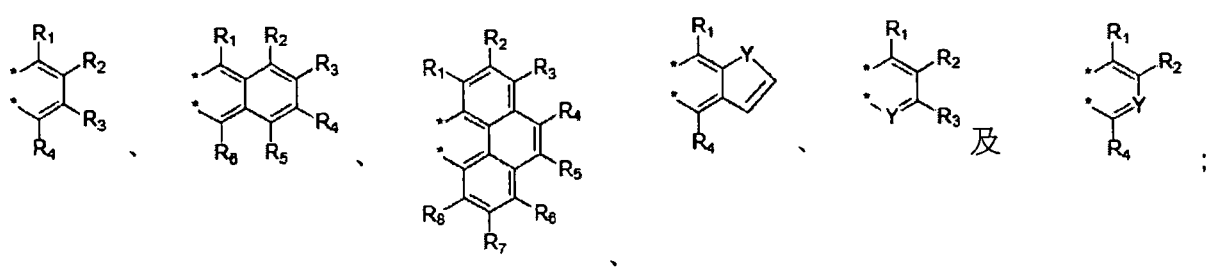


M 係選自金屬及硼； Y 為雜原子；且 R_{1-n} 係獨立地選自 H 及無機與有機官能基以使得可滿足受體材料與該至少一種受體敏化劑之條件。在某些實施例中， R_{1-n} 係獨立地選自 $-NO_2$ 、鹵素、 $-CN$ 、 $-SCN$ 、烷基、芳基、 $-OR$ 、 $-SR$ 、 $-COOR$ 、 $-CRO$ 及 H 。

在一些實施例中，該至少一種受體敏化劑為選自以下之化合物：

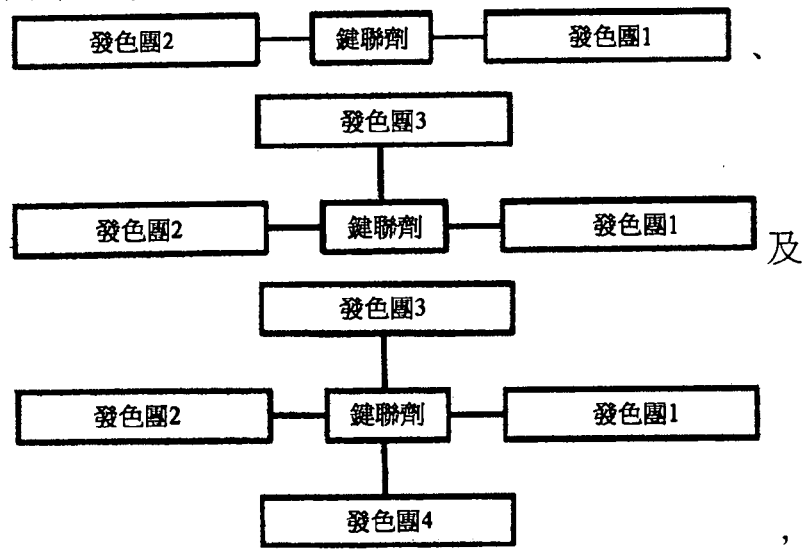


其中 X_{1-2} 係獨立地選自



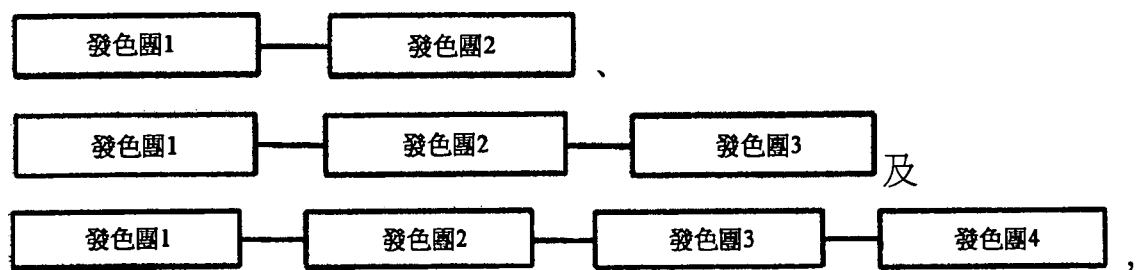
M係選自金屬及硼；n係選自1、2及3；L係選自具有單個或多個配位位點之無機與有機配位體；Y為雜原子；且R_{1-n}係獨立地選自H及無機與有機官能基以使得可滿足受體材料與該至少一種受體敏化劑之條件。在某些實施例中，R_{1-n}係獨立地選自-NO₂、鹵素、-CN、-SCN、烷基、芳基、-OR、-SR、-COOR、-CRO及H。

本發明之該至少一種受體敏化劑可為多發色性敏化劑。在一些實施例中，多發色性敏化劑具有選自以下之結構



其中該鍵聯劑為有機化合物，且發色團1至4係選自二吡咯甲烯、酞菁、亞酞菁、卟啉及氮雜二吡咯甲烯。

在其他實施例中，多發色性敏化劑具有選自以下之結構：



以使得每一發色團直接連接至一或多個發色團，且發色團1至4係選自二吡咯甲烯、酞菁、亞酞菁、卟啉及氮雜二吡咯甲烯。

混合有機受體層可具有例如5至1000 nm，諸如5至500 nm、5至150 nm、10至125 nm、15至100 nm、20至90 nm、20至70 nm或30至60 nm範圍內之厚度。

在一些實施例中，混合有機受體層中之受體材料與該至少一種受體敏化劑之混合物具有10:1至1:2範圍內之受體:敏化劑比率。

如圖3中所示，本發明之有機光敏性光電裝置可包括位於混合受體層與施體層之間之中間受體層。中間受體層可與施體層形成施體-受體異質接面。在某些實施例中，如本發明通篇所述，中間受體層可由受體材料組成。在一些實施例中，中間受體層由受體材料及其他有機材料組成。在一些實施例中，至少50%、至少60%、至少70%、至少80%、至少90%、至少95%、至少96%、至少97%、至少98%、至少99%或至少99.9%之包含中間受體層之材料為受體材料。包涵中間受體層可確保激子電荷在受體材料與施體層之界面處分離。中間受體層可具有例如5至1000 nm，諸如5至500 nm、5至100 nm、10至50 nm或15至35 nm範圍內之厚度。

本發明之該至少一種受體敏化劑可包含兩種或兩種以上受體敏化劑。在一些實施例中，該至少一種受體敏化劑包含第一受體敏化劑及第二受體敏化劑。第一受體敏化劑、第二受體敏化劑及受體材料之吸收帶可相互補充以擴大混合有機受體層之總體吸收。亦即，在一些實施例中，為最佳化吸收，第一受體敏化劑、第二受體敏化劑及受體材料在相同波長內不展示實質上類似之吸收率。在一些實施例中，第一受體敏化劑在一或多種波長下具有最大吸收率，其中第一受體敏化劑之最大吸收率至少分別為第二受體敏化劑及受體材料在該一或多種波長下之吸收率的兩倍大。在一些實施例中，第二受體敏化劑在一或

多種波長下具有最大吸收率，其中第二受體敏化劑之最大吸收率至少分別為第一受體敏化劑及受體材料在該一或多種波長下之吸收率的兩倍大。

在本發明之另一實施例中，光敏性光電裝置之有機施體材料可與施體敏化劑混合以形成混合有機施體層。舉例而言，如圖4中所示，該裝置包含兩個電極，其與位於兩電極之間之混合有機施體層及有機受體層呈重疊關係。

有機受體層包含至少一種受體材料。混合有機施體層包含施體材料與至少一種施體敏化劑之混合物。混合有機施體層與受體層間之界面可形成施體-受體異質接面。施體材料與該至少一種施體敏化劑之吸收帶可相互補充以擴大混合有機施體層之總體吸收。亦即，在一些實施例中，為最佳化吸收，施體材料與施體敏化劑在相同波長內不展示實質上類似之吸收率。在一些實施例中，該至少一種施體敏化劑在一或多種波長下具有最大吸收率，其中最大吸收率至少為該施體材料在該一或多種波長下之吸收率的兩倍大。在一些實施例中，該至少一種施體敏化劑在350至950 nm範圍內之一或多種波長下具有至少 10^3 cm^{-1} 之吸收率。在一些實施例中，該至少一種施體敏化劑在450至700 nm範圍內之一或多種波長下具有至少 10^3 cm^{-1} 之吸收率。

就該至少一種受體敏化劑而言，本發明之重要特徵在於所吸收之能量自至少一種施體敏化劑有效轉移至施體材料。因此，該至少一種施體敏化劑與施體材料應經選擇以滿足以下條件：

- 該至少一種施體敏化劑的最低三重激發態能量($E_{T-DSens}$)大於或等於施體材料之最低三重激發態能量(E_{T-D})；
- 該至少一種施體敏化劑的氧化電位高於或等於施體材料之氧化電位；及
- 若該至少一種施體敏化劑與施體材料形成具有電荷轉移(CT)

狀態能量之CT狀態，則該CT狀態能量大於或等於施體材料之最低三重激發態能量(E_{T-D})。

該至少一種施體敏化劑之最低三重激發態能量($E_{T-DSens}$)大於或等於施體材料之最低三重激發態能量(E_{T-D})允許該至少一種施體敏化劑與施體材料之間進行戴克斯特(三重態-三重態)能量轉移。若該至少一種施體敏化劑與施體材料形成CT狀態，則CT狀態能量大於或等於施體材料最低三重激發態能量(E_{T-D})允許電子轉移至施體材料。該至少一種施體敏化劑的氧化電位高於或等於施體材料氧化電位允許藉由防止電荷分離及/或載流子捕獲而進行有效能量轉移。

施體材料與該至少一種施體敏化劑亦可經選擇以使得該至少一種施體敏化劑的最低單重激發態能量($E_{S-DSens}$)大於或等於施體材料之最低單重激發態能量(E_{S-D})。此配置允許在該至少一種施體敏化劑與施體材料之間進行福斯特(單重態-單重態)能量轉移。

施體材料與該至少一種施體敏化劑亦可經選擇以使得CT狀態能量(若形成)大於或等於施體材料之最低單重激發態能量(E_{S-D})。

該至少一種施體敏化劑之尺寸及形狀可與施體材料之尺寸及形狀實質上匹配。在一些實施例中，施體材料與該至少一種施體敏化劑之混合物形成固溶體。

適用於本發明之施體材料之實例包括(但不限於)酞菁(諸如銅酞菁(CuPc)、氯化鋁酞菁(ClAlPc)、錫酞菁(SnPc)、鋅酞菁(ZnPc)及其他改質酞菁)、亞酞菁(諸如硼亞酞菁(SubPc))、萘酞菁、部花青素染料、硼-二吡咯亞甲基(BODIPY)染料、噻吩(諸如聚(3-己基噻吩)(P3HT))、聚并苯(諸如并五苯及并四苯)、二茚并茚(diindenoperylene, DIP)及方酸(SQ)染料。

方酸施體材料之實例包括(但不限於)2,4-雙[4-(N,N-二丙胺基)-2,6-二羥基苯基]方酸、2,4-雙[4-(N,N-二異丁胺基)-2,6-二羥基苯基]方

酸、2,4-雙[4-(N,N-二苯基胺基)-2,6-二羥基苯基]方酸(DPSQ)及其鹽。適合方酸材料之其他實例揭示於美國專利公開案第2012/0248419號中，其關於方酸材料之揭示內容以引用的方式併入本文中。

該至少一種施體敏化劑可選自例如亞酞菁、卟啉、酞菁、二吡咯甲烯及其金屬錯合物、硼二吡咯亞甲基(BODIPY)染料、方酸、寡噻吩、并苯及其衍生物。該至少一種施體敏化劑可選自如本文所述之任何化合物1至31。應瞭解，該至少一種施體敏化劑之候選材料之吸收、單重態與三重態能量及還原/氧化電位可藉由連接官能基來調節。

混合有機施體層可具有例如5至1000 nm，諸如5至500 nm、5至150 nm、10至125 nm、15至100 nm、20至90 nm、20至70 nm或30至60 nm範圍內之厚度。

在一些實施例中，混合有機施體層中之施體材料與至少一種施體敏化劑之混合物具有10:1至1:2範圍內之施體:敏化劑比率。

如圖5中所示，本發明之有機光敏性光電裝置可包括位於混合施體層與受體層之間之中間施體層。中間施體層可與受體層形成施體-受體異質界面。在某些實施例中，如本發明通篇所述，中間施體層可由施體材料組成。在一些實施例中，中間施體層由施體材料及其他有機材料組成。在一些實施例中，至少50%、至少60%、至少70%、至少80%、至少90%、至少95%、至少96%、至少97%、至少98%、至少99%或至少99.9%之包含中間施體層之材料為施體材料。包涵中間施體層可確保激子電荷在施體材料與受體層之界面處分離。中間施體層可具有例如5至1000 nm，諸如5至500 nm、5至100 nm、10至50 nm或15至35 nm範圍內之厚度。

如圖6中所示，本發明之有機光敏性光電裝置可包含混合受體層與混合施體層。如本文所述，混合受體層包含受體材料與至少一種受

體敏化劑之混合物。如本文所述，混合施體層包含施體材料與至少一種施體敏化劑之混合物。如本文所述，受體材料與至少一種受體敏化劑之吸收帶可相互補充以擴大混合有機受體層之總體吸收。類似地，施體材料與至少一種施體敏化劑之吸收帶可相互補充以擴大混合有機施體層之總體吸收。

對於裝置具有敏感化施體與敏感化受體層而言，敏化劑可經選擇以使混合受體與施體層在太陽能光譜內之吸收重疊最大化。此可涉及選擇在不同波長範圍內吸收之敏化劑。或者，可選擇其吸收光譜部分或完全重疊之敏化劑以使混合施體與受體層在指定波長範圍內之薄膜吸收率最大化。

如圖7中所示，具有混合有機受體層與混合有機施體層之裝置可包括如本文所述之中間受體層及如本文所述之中間施體層。中間受體層與混合有機受體層相鄰，且中間施體層與混合有機施體層相鄰，兩中間層均定位於該混合有機受體層與該混合有機施體層之間。中間受體層與中間施體層可形成施體-受體異質接面。中間層可具有如本文所述之厚度。

本發明之電極之一可為陽極，且另一電極為陰極。應理解，電極應經最佳化以接收及傳輸所需載流子(電洞或電子)。本文中使用術語「陰極」以使得在環境輻射下且與電阻性負荷連接且無外施電壓之非堆疊PV裝置或堆疊PV裝置之單一單元中(例如，PV裝置)，電子自光導材料移向陰極。類似地，本文中使用術語「陽極」以使得在照明下之PV裝置中，電洞自光導材料移向陽極，此等效於電子以相反方式移動。

根據本發明，光電裝置(諸如有機PV)可具有習知或倒置結構。倒置裝置結構之實例揭示於美國專利公開案第2010/0102304號中，其關於倒置裝置結構之揭示內容以引用的方式併入本文中。

本發明之有機光敏性光電裝置可另外包含如此項技術中關於該等裝置已知之其他層。舉例而言，裝置可另外包含電荷載流子傳輸層及/或緩衝層，諸如一或多個阻擋層，諸如激子阻擋層(exciton blocking layer, EBL)。一或多個阻擋層可位於光敏性區域與一或兩個電極之間。關於可用作激子阻擋層之材料而言，非限制性提及選自以下之彼等物：浴銅靈(bathocuproine, BCP)、浴菲繞啉(bathophenanthroline, BPhen)、1,4,5,8-萘-四甲酸二酐(NTCDA)、3,4,9,10-萘四甲酸雙-苯并咪唑(PTCBI)、1,3,5-參(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)、參(乙醯丙酮根)鈦(III) ($\text{Ru}(\text{acac})_3$)及酚酸鋁(III) (Alq_2OPH)、N,N'-二苯基-N,N'-雙- α -萘基聯苯胺(NPD)、參(8-羥基喹啉)鋁(Alq_3)及咔唑聯苯(CBP)。阻擋層之實例描述於美國專利公開案第2012/0235125號與第2011/0012091號及美國專利第7,230,269號與第6,451,415號中，其關於阻擋層之揭示內容以引用的方式併入本文中。

本發明之有機光敏性光電裝置可包含如此項技術中關於該等裝置已知之其他緩衝層。舉例而言，裝置可另外包含至少一個平滑層。平滑層例如可位於光敏性區域與一或兩個電極之間。包含3,4-聚伸乙二氧基噻吩:聚苯乙烯磺酸酯(PEDOT:PSS)之薄膜為平滑層之實例。

本發明之有機光電裝置可以包含兩個或兩個以上子單元之串聯裝置形式存在。如本文中所用之子單元意謂包含至少一個施體-受體異質接面之裝置組件。當子單元個別地用作光敏性光電裝置時，其通常包括一整組電極。串聯裝置可包含電荷轉移材料、電極或電荷重組材料或位於串聯施體-受體異質接面間之穿隧接面。在一些串聯組態中，相鄰子單元可能使用共同(亦即，共用)電極、電荷轉移區域或電荷重組區。在其他情形下，相鄰子單元不共用共同電極或電荷轉移區域。子單元可並聯或串聯電連接。

在一些實施例中，電荷轉移層或電荷重組層可選自Al、Ag、

Au、 MoO_3 、Li、LiF、Sn、Ti、 WO_3 、氧化銦錫(ITO)、氧化錫(TO)、氧化銻銦錫(GITO)、氧化鋅(ZO)或氧化鋅銦錫(ZITO)。在另一實施例中，電荷轉移層或電荷重組層可由金屬奈米簇、奈米粒子或奈米棒組成。

在一些實施例中，本文引用之施體-受體異質接面係選自混合異質接面、塊體異質接面、平面異質接面、奈米晶-塊體異質接面及混合式平面-混合異質接面。

本發明之裝置可為例如光偵測器、光導體或PV裝置，諸如太陽能電池。

本文亦揭示製備本發明之有機光敏性光電裝置之方法。在一個實施例中，製造有機光敏性光電裝置之方法包含在第一電極上沈積一光敏性區域，及在該光敏性區域上沈積第二電極(圖8)。光敏性區域可包含混合有機受體層及有機施體層(例如，圖1)，其中如本文所述該混合有機受體層包含受體材料與至少一種受體敏化劑之混合物。該受體材料與該至少一種受體敏化劑係經選擇以滿足本文關於混合有機受體層所述之條件。

在一些實施例中，在第一電極上沈積光敏性區域包含在第一電極上沈積有機施體層及在第一電極上共沈積受體材料與至少一種受體敏化劑。在第一電極上共沈積受體材料與該至少一種受體敏化劑可發生於在第一電極上沈積有機施體層之前或之後。如熟習此項技術者將瞭解，若第一電極經最佳化以接收及傳輸電洞，則有機施體層應在共沈積混合有機受體層之前沈積於第一電極上。若第一電極經最佳化以接收及傳輸電子，則混合受體層應在沈積有機施體層之前沈積於第一電極上。

在一些實施例中，如本文所述，光敏性區域另外包含中間受體層(例如，圖3)。在彼等實施例中，在第一電極上沈積光敏性區域可

包含在第一電極上沈積有機施體層、在第一電極上沈積中間受體層及在第一電極上共沈積受體材料與該至少一種受體敏化劑。在第一電極上共沈積受體材料與該至少一種受體敏化劑可發生於沈積有機施體層之前或之後，其中沈積中間受體層導致中間受體層定位於混合受體層與有機施體層之間。

在一些實施例中，如本文所述，光敏性區域之有機施體層為包含施體材料與至少一種施體敏化劑之混合物的混合有機施體層(例如，圖4)。施體材料與該至少一種施體敏化劑係經選擇以滿足本文關於混合有機施體層所述之條件。在彼等實施例中，在第一電極上沈積光敏性區域可包含在第一電極上共沈積施體材料與該至少一種施體敏化劑，及在第一電極上沈積有機受體層。共沈積施體材料與該至少一種施體敏化劑可發生於沈積有機受體層之前或之後。在其中有機受體層為混合有機受體層之實施例中(例如，圖6)，沈積有機受體層可包含共沈積受體材料與該至少一種受體敏化劑。在其中光敏性區域亦包括中間受體層之實施例中，沈積光敏性區域亦包含沈積中間受體層以使得中間受體層可定位於混合有機受體層與混合有機施體層之間。

在一些實施例中，如本文所述，光敏性區域另外包含中間施體層(例如，圖5)。在彼等實施例中，在第一電極上沈積光敏性區域可包含在第一電極上共沈積施體材料與該至少一種施體敏化劑、在第一電極上沈積中間施體層及在第一電極上沈積有機受體層。共沈積施體材料與該至少一種施體敏化劑可發生於沈積受體層之前或之後，其中沈積中間施體層導致中間施體層定位於混合有機施體層與有機受體層之間。在其中有機受體層為混合有機受體層之實施例中，沈積有機受體層可包含共沈積受體材料與該至少一種受體敏化劑。在其中光敏性區域亦包括中間受體層之實施例中(例如，圖7)，沈積光敏性區域亦包含沈積中間受體層以使得中間受體層與混合有機受體層相鄰，且中

間施體層與混合有機施體層相鄰，兩中間層均定位於混合有機受體層與混合有機施體層之間。

在本文所述任一實施例中之共沈積期間，受體材料與該至少一種受體敏化劑之比率可在10:1至1:2之範圍內。

在本文所述任一實施例中之共沈積期間，施體材料與該至少一種施體敏化劑之比率可在10:1至1:2之範圍內。

如本文所述，在製造裝置期間可沈積其他層，諸如阻擋層、平滑層及有機光敏性光電裝置技術中已知之其他緩衝層。

層及材料可使用此項技術中已知之技術來沈積。舉例而言，本文所述之層及材料可由溶液、蒸氣或兩者之組合來沈積。在一些實施例中，有機材料或有機層可經由溶液處理來沈積，諸如藉由選自旋塗、旋轉澆鑄、噴塗、浸塗、刮刀塗佈、噴墨列印或轉移列印之一或多種技術。

在其他實施例中，有機材料可使用真空蒸發(諸如真空熱蒸發)、有機氣相沈積或有機蒸氣噴印來沈積。

應理解，本文所述之實施例可結合多種其他結構來使用。所述之特定材料及結構本身具例示性，且可使用其他材料及結構。功能性有機光電裝置可藉由以不同方式組合所述之各種層來達成，或可基於設計、效能及成本因素完全省略各層。亦可包括未特定描述之其他層。可使用除特定描述以外之材料。對於本文各層指定之名稱不欲具有嚴格限制性。

除實例中或另外指示以外，本說明書及申請專利範圍中所用之表示分量、反應條件、分析量測等之所有數值應理解為在所有情況下均由術語「約」來修飾。因此，除非相反地指示，否則說明書及隨附申請專利範圍中所述之數值參數為可視本發明設法獲取之所需特性而變化之近似值。起碼，且並非試圖將均等論之應用限於申請專利範

圍之範疇，每一數值參數均應根據有效數位之數目及一般捨入方法來理解。

儘管陳述本發明寬廣範疇之數值範圍及參數為近似值，但除非另外指明，否則特定實例中所述之數值應儘可能精確報導。然而，任何數值固有地含有由其各別測試量測中所存在之標準偏差而必然導致之某些誤差。

本文所述之裝置及方法將由以下非限制性實例進一步描述，該等實例欲為純例示性的。

實例

實例1

合成鋅二吡咯甲烯衍生物(ZCl)用作根據本發明之敏化劑。ZCl強烈吸收可見光(在540 nm下為C₆₀的7倍)。ZCl之合成及結構展示於圖9中。

為合成ZCl，如下合成5-均三甲苯基二吡咯甲烷：以氮氣流使1000 mL單頸圓底燒瓶中均三甲苯甲醛(7 g, 47.2 mmol)與吡咯(500 mL, 7.2 mol)之混合物脫氣10分鐘。添加MgBr₂ (4.60 g, 25.0 mmol)，且在室溫下攪拌混合物1.5小時。以粉末狀NaOH (15.0 g, 380 mmol)處理黃褐色混合物。攪拌混合物1小時且隨後過濾。濃縮濾液且回收吡咯。經移除吡咯所獲得之粗固體以20%乙酸乙酯/己烷(7×100 mL)萃取。萃取物經二氧化矽墊(80 g)重力過濾。濃縮溶離溶液，獲得黏性棕色液體。使黏性棕色液體在150°C 真空(10⁻³托)下昇華，產生黃色晶體。結晶[乙醇/水(4:1)]產生白色晶體5.00 g, 43%產率。

隨後如下合成ZCl：將0.62 g (2.34 mmol) 5-均三甲苯基二吡咯甲烷溶解於60 mL新鮮蒸餾THF中。使用乾冰/丙酮浴冷卻溶液。使N₂鼓泡穿過反應混合物歷時5分鐘。向DPM溶液中緩慢添加2.2 g (16.4

mmol)於70 mL THF中之N-氯丁二醯亞胺(NCS)。反應混合物在黑暗中在N₂下於乾冰/丙酮浴中攪拌2小時。使反應物緩慢溫熱至室溫維持10小時。蒸發THF且將粗產物溶解於300 mL二氯甲烷(DCM)中。粗產物以NaHCO₃溶液洗滌且經Na₂SO₄乾燥。於DCM中之暗紅色產物不經進一步純化即使用。向DCM中之產物中添加2.5 g於30 mL CH₃OH中之Zn(OAc)₂·2H₂O。將反應混合物攪拌隔夜，此時蒸發溶劑。將產物溶解於DCM中且濾除無機固體。以Na₂CO₃洗滌溶液。蒸發DCM。使粗產物通過使用DCM/己烷(1/4)之短中性Al₂O₃管柱。收集0.4 g暗紅色產物。將產物溶解於DCM中且藉由使MeOH在頂部分層來結晶。收集0.2 g固體(17%總產率)。藉由在270°C -200°C -140°C 梯度溫度區，在真空(10⁻⁵托)下梯度昇華來進一步純化產物。產物ZCl為兩種化合物：C₃₆H₂₂Cl₁₂N₄Zn 與 C₃₆H₂₃Cl₁₁N₄Zn 莫耳比 3:1 之混合物 (通式：C₁₄₄H₈₉Cl₄₇N₁₆Zn₄)。

藉由在真空下緩慢熱昇華使ZCl單晶生長，且使C₃₆H₂₂Cl₁₂N₄Zn 與 C₃₆H₂₃Cl₁₁N₄Zn之混合物共結晶。藉由X射線繞射量測確定結構且展示於圖10中。

ZCl於甲基環己烷中在室溫下之吸收(實心方形)與發射(空心圓形)光譜展示於圖11A中。ZCl於2-甲基四氫呋喃中在77K下之發射光譜展示於圖11B中。插圖為自三重態ZCl之發射。C₆₀薄膜(方形)與ZCl薄膜(三角形)之吸收(實心符號)與發射(空心符號)光譜展示於圖11C中。圖11D展示ZCl於二氯甲烷中(掃描速率100 mV/s)之循環伏安(CV)及差分脈衝伏安(DPV)圖。

實例2

合成銥二吡咯甲烯衍生物(IrDP)用作根據本發明之敏化劑。IrDP之合成及結構展示於圖12中。

為合成IrDP，如下合成[IrCl(f₂ppy)]₂：將IrCl₃·2H₂O (1.4 g，4.70

mmol)與f₂ppy (4.00 g, 21.0 mmol)溶解於2-EtOEtOH:H₂O (120 mL: 40 mL)中且在140°C下回流20小時。冷卻之後，過濾黃色沈澱物且以丙酮:乙醇(120 mL:120 mL)洗滌。經洗滌之產物於己烷:甲苯(20 mL:50 mL)中再結晶，產生黃色精細晶體(4.2 g, 3.46 mmol)，產率為78%。

隨後如下合成IrDP：將2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(DDQ) (1 mmol)添加至二吡咯甲烷(1 mmol)於20 mL無水四氫呋喃(THF)中之溶液中且在室溫下攪拌1小時。隨後添加大量過量碳酸鉀(2 g)，且將混合物攪拌15分鐘，繼而添加[IrCl(f₂ppy)]₂(0.5 mmol)。隨後將溶液在N₂下回流隔夜。冷卻至室溫後，藉由真空過濾移除固體且以二氯甲烷(3×100mL)洗滌。所收集之濾液隨後在減壓下蒸發至乾燥。隨後使粗產物通過使用二氯甲烷/己烷(9:1)作為溶離劑之矽膠管柱，且收集第一橙色部分。隨後將來自第一橙色部分之溶劑在減壓下蒸發至乾燥。以甲醇(CH₃OH)使粗產物沈澱、藉由過濾收集、以CH₃OH洗滌且風乾。收集0.55 g紅色固體(70%產率)。藉由在290°C-230°C-160°C梯度溫度區內，在真空(10⁻⁵托)下梯度昇華進一步純化產物。

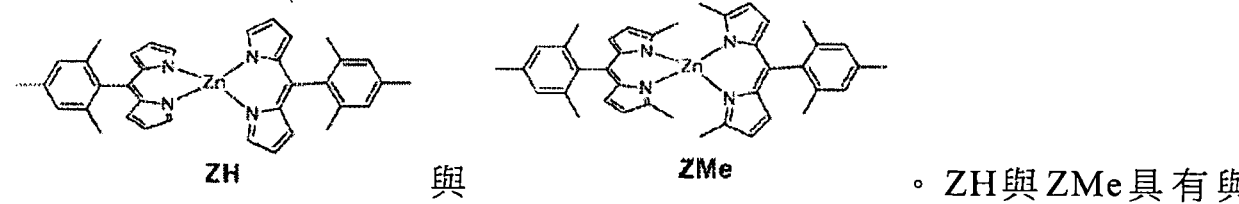
IrDP於二氯甲烷溶液中在N₂下在室溫(方形)及77K(圓形)下之吸收(實心符號)與發射(空心符號)光譜展示於圖13A中。圖13B展示IrDP之循環伏安圖(掃描速率100 mV/s)。圖13C展示在500 nm激發下，C₆₀薄膜(方形)與IrDP薄膜(三角形)之吸收(實心符號)及IrDP之發射(空心符號)。

實例3

為研究自ZCl至固態C₆₀之能量轉移，在517 nm激發下量測具有不同體積比率ZCl之混合C₆₀:ZCl薄膜的光致發光(PL)。結果展示於圖14A中。隨ZCl之量增加，薄膜之PL強度亦增加，證實自ZCl敏化劑有效能量轉移至C₆₀。福斯特能量轉移機制展示於圖14B中。

將混合C₆₀:ZCl薄膜與C₆₀同分別具有以下結構之兩種其他鋅二吡

咯 甲 烯 衍 生 物 ZH 及 ZMe 混 合 之 薄 膜 進 行 比 較：

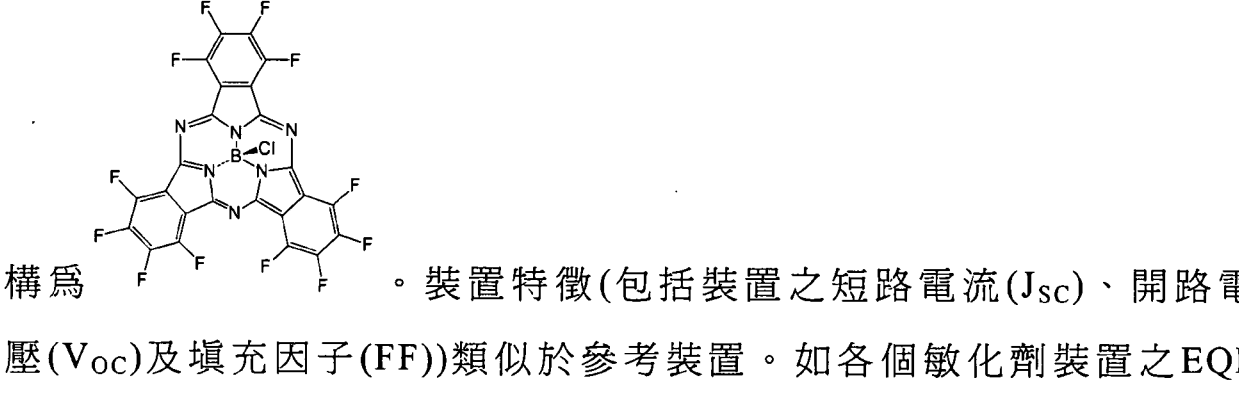


ZCl類似之單重態及三重態能量，但具有較低之氧化電位。當C₆₀分別與ZH及ZMe混合時，經光線激發而發生自ZH及ZMe至C₆₀之電子轉移，形成電荷轉移(CT)狀態ZH⁺C₆₀⁻與ZMe⁺C₆₀⁻。自該等CT狀態之發射具有擴展特徵；較低氧化電位導致自CT狀態之紅移及較寬發射帶。

實例4

將不同敏化劑與C₆₀受體混合於具有常見N,N'-二-[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-聯苯)4,4'-二胺(NPD)施體層之有機PV裝置中，該施體層不吸收可見光。使用具有純C₆₀薄膜之參考裝置與具有混合C₆₀:敏化劑層之裝置相比較。在敏化劑裝置中，混合受體層夾在C₆₀薄膜之間。在該種裝置結構中，在施體-受體(DA)界面處，C₆₀與NPD之間發生電荷分離。防止敏化劑與施體層直接接觸，使得可觀測敏感化作用。參考裝置與敏化劑測試裝置之示意圖展示於圖15中。

使用ZCl、IrDP、F₁₂SubPc及六氯硼亞酞菁(Cl₆SubPc)敏化劑之裝置在模擬1個太陽常數AM1.5G照明下之電流-電壓(J-V)特徵及外部量子效率(EQE)量測值分別展示於圖16、17、18及19中。F₁₂SubPc之結



曲線中所示，在各種波長下觀測所有敏化劑之光敏反應：對於ZCl而言為550 nm，對於IrDP而言為500 nm且對於F₁₂SubPc與Cl₆SubPc而言為約600 nm，此與其吸收光譜良好匹配。此結果明確證實敏化劑所吸收之能量有效轉移至C₆₀，其在DA界面處進一步經受電荷分離。另一方面，來自C₆₀之光敏反應在混合受體層裝置中減少。來自敏化劑之光敏反應增強由C₆₀光敏反應減少來補償，使得混合受體裝置中之光電流與參考裝置相比不變。結果概述於圖20中。

實例5

測試使C₆₀之光敏反應增強的裝置組態。裝置經製造而在純C₆₀層頂上具有混合受體層(C₆₀:ZCl, 1:1)，各層具有不同厚度，如圖21A中所示。在所有裝置中，觀測到ZCl之光敏反應。結果展示於圖21B及21C中。與參考裝置相比，在DA界面處具有相對較厚C₆₀層之裝置(D2、D3及D4)展示增加之光電流，而具有薄C₆₀層或無C₆₀層之裝置由於C₆₀光敏反應減少而展示較低之光電流。ZCl與C₆₀受體混合不影響裝置之其他特徵，諸如VOC及FF。因此，相對較厚C₆₀層可置放於DA界面處以維持C₆₀之光敏反應。

實例6

在DA界面處分別具有15 nm與25 nm C₆₀薄膜之混合受體裝置係藉由改變混合受體層(C₆₀:ZCl)之厚度而進一步最佳化。裝置結構及結果展示於圖22A及22B中。C₆₀:ZCl層之厚度主要影響J_{sc}，而V_{oc}與FF保持不變。對於兩種裝置而言，C₆₀:ZCl層之最佳厚度均為50 nm。與參考裝置相比，最佳裝置中之光電流增加至高達33%。該等結果概述於圖22C中。

實例7

使用方酸作為施體層來製造C₆₀:ZCl受體層裝置。方酸結構、裝置結構及結果分別展示於圖23A、23B及23C中。在參考裝置(D1)中，

在550 nm下觀測到EQE下降。使用ZCl作為受體敏化劑(裝置D2)彌補此下降，導致光電流增加1 mA/cm²。該等結果概述於圖23D中。

實例8

以與C₆₀受體摻合之多種敏化劑來製造裝置。利用兩種能量敏化劑(氯化鋅二吡咯甲烯(ZCl)及六氯硼亞酞菁(Cl₆SubPc))來收穫太陽能光譜可見光部分之光子且將能量轉移至C₆₀。

在圖24A中將AM1.5G太陽能光譜與活性材料之薄膜消光光譜相比較。由藉由可變角光譜橢圓對稱法量測之光學常數來計算薄膜之消光係數。使用Photon Technology International QuantaMaster C-60SE型光譜螢光計進行薄膜及溶液中之穩態發射量測。C₆₀展示UV範圍內之強烈吸收(由於所允許之躍遷)及 $\lambda=400$ nm與550 nm之間之另一特徵(由於電荷轉移躍遷)。C₆₀之吸收在藍色光譜中最強烈，而其單重態能量在紅色光譜中最強烈。ZCl在 $\lambda=450$ nm與575 nm之間具有極強吸收，且Cl₆SubPc在 $\lambda=500$ nm與650 nm之間吸收。所摻合之C₆₀:ZCl:Cl₆SubPc (以體積計2:1:1)薄膜展示所有三種組分之作用且在 $\lambda=500$ nm與625 nm之間具有比純C₆₀顯著更多之吸收。吸收施體DPSQ之近紅外光(near-infra red, NIR)在 $\lambda=600$ nm與800 nm之間吸收。施體吸收與共沈積薄膜之吸收應擴大敏感化裝置自UV至NIR之吸收。

ZCl與Cl₆SubPc之標準化發射光譜及C₆₀之吸收光譜展示於圖24B中。使用Photon Technology International QuantaMaster C-60SE型光譜螢光計進行薄膜及溶液中之穩態發射量測。ZCl在 $\lambda=545$ nm與600 nm之間發射且Cl₆SubPc在 $\lambda=600$ nm與700 nm之間發生。如由圖24顯而易見，在敏化劑之發射與C₆₀之吸收之間存在顯著光譜重疊。

ZCl、Cl₆SubPc及C₆₀之還原電位及單重態與三重態能量示於圖25中。圖25中之箭頭描繪自ZCl及Cl₆SubPc至C₆₀之能量轉移路徑示意圖。ZCl與Cl₆SubPc均應充當敏化劑，因為其單重態及三重態能量大

於或等於C₆₀之能量，確保敏化劑上產生之任何激子均將轉移至C₆₀且不捕獲於敏化劑上。另外，敏化劑之還原電位小於C₆₀之還原電位，確保電子經由C₆₀導出。

製造層狀OPV裝置以說明敏感化對裝置效能之影響。使裝置在具有以2 mm條狀圖案化之150 nm氧化銦錫的玻璃基板上生長。在沈積之前，在界面活性劑及如前所述之一系列溶劑中清潔基板且隨後暴露於臭氧氣氛中歷時10分鐘，隨即裝載於高度真空室(基礎壓力<10⁻⁶托)中。使MoO₃以0.02 nm/s熱蒸發。隨後自腔室移除樣品子集，於此腔室中自氯仿中之1.5 mg/ml溶液旋塗4-雙[4-(N,N-二苯基胺基)-2,6-二羥基苯基]方酸(DPSQ)薄膜。剩餘樣品留在腔室中，於此腔室中以0.1 nm/s熱蒸發N,N'-二-[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-聯苯)-4,4'-二胺(NPD)。接著，以0.1 nm/s熱蒸發C₆₀。

敏感化裝置含有後來摻合之以C₆₀ (0.05 nm/s):ZCl (0.025 nm/s):Cl₆SubPc (0.025 nm/s)沈積之C₆₀:ZCl:Cl₆SubPc。所有裝置均經由以0.1 nm/s沈積之10 nm BCP組成之緩衝層覆蓋。最後，經由具有2 mm狹縫之遮罩以0.2 nm/s沈積100 nm厚之Al陰極，界定0.04 cm²之裝置面積。在黑暗中且在來自濾光300 W Xe燈之模擬AM 1.5G太陽光照明下量測電流密度相對於電壓(J-V)特徵。以大於陰極所界定之照明面積進行J-V量測。使用在國家可再生能源實驗室(National Renewable Energy Laboratory)校準之矽光電二極體進行常規光譜誤配校正。結合EG&G 7220鎖相放大器來使用來自Cornerstone 260 1/4 M雙光柵單色儀(Newport 74125)之斷續及過濾單色光(250 Hz, 10 nm fwhm)以進行所有EQE及光譜誤配校正量測。EQE量測係在照明面積比陰極界定之面積小之情況下進行。

裝置結構展示於圖26A中。為確保到達施體/受體(D/A)界面之所有激子均經C₆₀傳輸且消除電荷分離與重組之動力學或熱力學之任何

變化，在敏感化層與D/A界面之間置放純C₆₀層。為證實光敏反應明確來自受體層中之敏化劑，使用寬能隙施體NPD作為對照。亦使用DPSQ作為施體來製造裝置。裝置之電流-電壓(J-V)及外部量子效率(EQE)特徵展示於圖26B中，且效能參數概述於圖26C中。NPD敏感化及非敏感化裝置之開路電壓(V_{oc})保持在0.87 V不變，表明保留D/A界面達成其所需作用。對於非敏感化與敏感化裝置而言，裝置之填充因子(FF)分別為0.47與0.49。光敏反應由3.0 mA/cm² (NPD)之短路電流(J_{sc})增加至4.3 mA/cm² (NPD(s))。EQE揭示在敏感化裝置中，反應增強係由於ZCl與Cl₆SubPc吸收。ZCl作用在 $\lambda=500$ nm與575 nm之間為明顯的，而Cl₆SubPc訊號在 $\lambda=575$ nm與650 nm之間可見。不變之 V_{oc} 及略微增加之FF以及 J_{sc} 之增加導致功率轉換效率(η_p)在敏感化時由1.25% (NPD)增加至1.81% (NPD(s))。

NIR吸收性施體之持續發展已導致含有富勒烯之裝置的吸收產生間隙。此導致C₆₀/DPSQ裝置中典型之EQE下降，其中C₆₀光敏反應在 $\lambda=500$ nm時逐漸減少且DPSQ光敏反應在 $\lambda=700$ nm與800 nm之間最強。敏感化DPSQ裝置(DPSQ(s))之 V_{oc} 由0.92 V略微增加至0.93 V (圖26B及26C)。非敏感化與敏感化裝置之FF分別為0.63及0.59。敏感化作用導致DPSQ及DPSQ(s)之光電流分別由 $J_{sc}=6.5$ mA/cm²顯著增加至8.6 mA/cm²。EQE揭示反應增強係由於ZCl與Cl₆SubPc敏感化作用。ZCl增強在 $\lambda=500$ nm與575 nm之間為明顯的，而Cl₆SubPc訊號在 $\lambda=575$ nm與650 nm之間可見。敏化劑完全彌補吸收下降，導致 η_p 自3.8%顯著增至4.7%。最終裝置具有寬範圍的光譜帶，其中在 $\lambda=350$ nm至800 nm，EQE超過20%。

實例9

製造層狀OPV裝置以說明施體敏感化作用對裝置效能之影響。在該等裝置中，方酸施體經SubPc敏感化。所製得之裝置結構展示於圖

27A中。裝置之電流-電壓(J-V)及外部量子效率(EQE)特徵展示於圖27B中，且效能參數概述於下表中。裝置之開路電壓(V_{oc})在包涵SubPc敏化劑時自0.68 V增加至0.93 V。對於兩種裝置而言，填充因子(FF)分別保持在0.49不變。光敏反應亦保持在 6.2 mA/cm^2 之 J_{sc} 不變。EQE揭示在敏感化裝置中，反應係由於SubPc與Sq吸收。SubPc作用在 $\lambda=500 \text{ nm}$ 與 650 nm 之間為明顯的。不變之 J_{sc} 與FF以及 V_{oc} 之增加導致功率轉換效率(η_p)在敏感化作用下自2.1% (Sq)增加至2.8% (Sq:SubPc)。

【符號說明】

無

I638476

發明摘要

※ 申請案號：102136308

※ 申請日：102/10/07

※IPC 分類：H01M 14/00 (2006.01)
H01L 31/042 (2014.01)

【發明名稱】

在有機光伏打裝置中之受體與施體的能量敏感化作用

ENERGY SENSITIZATION OF ACCEPTORS AND DONORS IN
ORGANIC PHOTOVOLTAICS

【中文】

本發明揭示一種有機光敏性光電裝置，其包含受體及/或施體敏化劑以增強裝置光敏層之吸收及光敏反應。特定而言，本文之裝置包括至少一個受體層及至少一個施體層，其中該受體層可包含受體材料與至少一種敏化劑之混合物，且該施體層可包含施體材料與至少一種敏化劑之混合物。本發明亦揭示製造有機光敏性光電裝置之方法。

【英文】

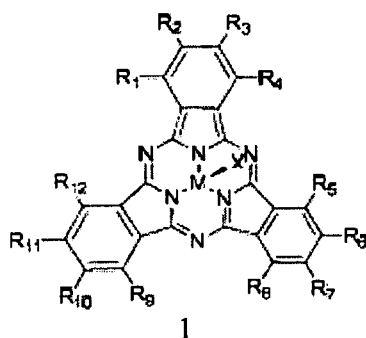
Disclosed herein are organic photosensitive optoelectronic devices comprising acceptor and/or donor sensitizers to increase absorption and photoresponse of the photoactive layers of the devices. In particular, devices herein include at least one acceptor layer and at least one donor layer, wherein the acceptor layer may comprise a mixture of an acceptor material and at least one sensitizer, and the donor layer may comprise a mixture of a donor material and at least one sensitizer. Methods of fabricating the organic photosensitive optoelectronic devices are also disclosed.

申請專利範圍

1. 一種有機光敏性光電裝置，其包含：
呈重疊關係之兩個電極；
位於該兩個電極間之混合有機受體層及有機施體層，其中該混合有機受體層包含受體材料與至少一種受體敏化劑之混合物，其中該受體材料與該至少一種受體敏化劑係經選擇以滿足以下條件：
該至少一種受體敏化劑的最低三重激發態能量($E_{T-ASens}$)大於或等於該受體材料之最低三重激發態能量(E_{T-A})；
該至少一種受體敏化劑的還原電位低於或等於該受體材料之還原電位；及
若該至少一種受體敏化劑與該受體材料形成具有電荷轉移(charge transfer, CT)狀態能量之CT狀態，則該CT狀態能量大於或等於該受體材料之最低三重激發態能量(E_{T-A})。
2. 如請求項1之裝置，其中該受體材料與該至少一種受體敏化劑係經選擇以使得該至少一種受體敏化劑的最低單重激發態能量($E_{S-ASens}$)大於或等於該受體材料之最低單重激發態能量(E_{S-A})。
3. 如請求項1之裝置，其中該受體材料與該至少一種受體敏化劑係經選擇以使得該CT狀態能量大於或等於該受體材料之最低單重激發態能量(E_{S-A})。
4. 如請求項1之裝置，其中該受體材料與該至少一種受體敏化劑之混合物形成固溶體。
5. 如請求項1之裝置，其中該至少一種受體敏化劑在350至950 nm範圍內之一或多種波長下具有至少 10^3 cm^{-1} 之吸收率。
6. 如請求項1之裝置，其中該至少一種受體敏化劑在一或多種波長

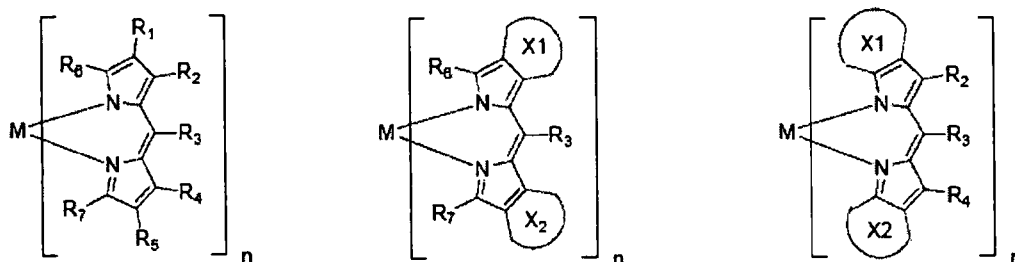
下具有最大吸收率，該最大吸收率為該受體材料在該一或多種波長下之吸收率的至少兩倍大。

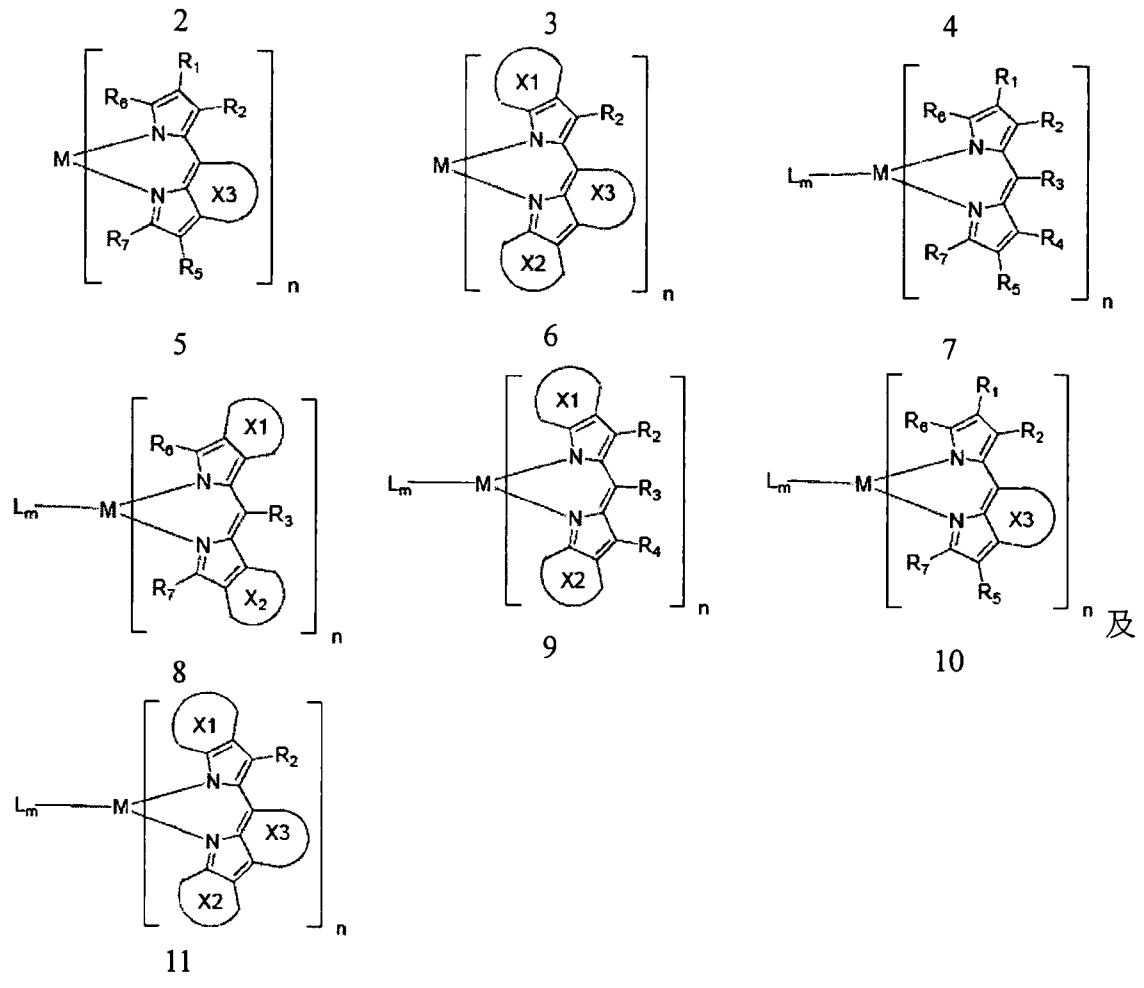
7. 如請求項1之裝置，其中該受體材料係選自富勒烯(fullerene)及富勒烯衍生物。
8. 如請求項7之裝置，其中該受體材料係選自C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₈₂、C₈₄及其衍生物。
9. 如請求項1之裝置，其中該至少一種受體敏化劑係選自酞菁、亞酞菁、二吡咯甲烯(dipyrin)及其金屬錯合物、卟啉、氮雜二吡咯甲烯及其金屬錯合物、硼二吡咯亞甲基(boron dipyrromethene, BODIPY)染料及其衍生物。
10. 如請求項9之裝置，其中該至少一種受體敏化劑為具有以下結構之化合物：



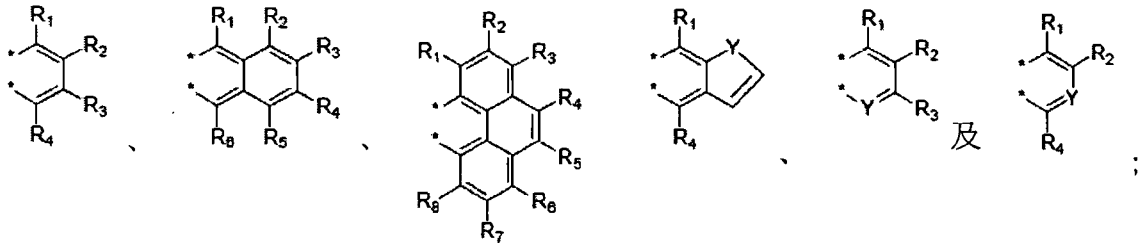
其中M係選自B、Al、Ga、In及Tl；X係選自鹵素、-SCN、烷基、芳基、-OR及-SR；且R₁₋₁₂係獨立地選自-NO₂、鹵素、-CN、-SCN、烷基、芳基、-OR、-SR、-COOR、-CRO及H。

11. 如請求項9之裝置，其中該至少一種受體敏化劑為選自以下之化合物：

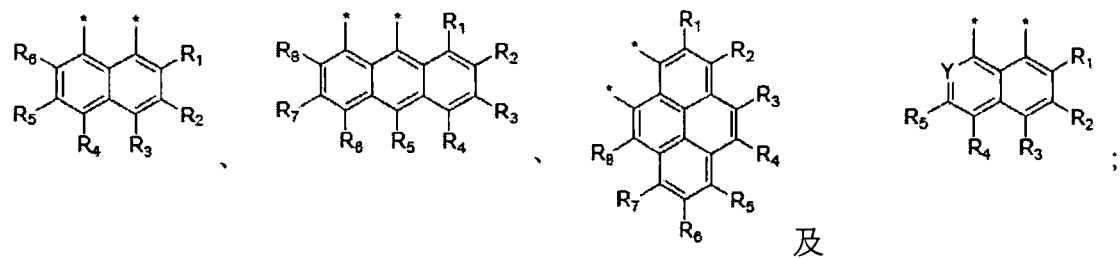




其中X₁₋₂係獨立地選自



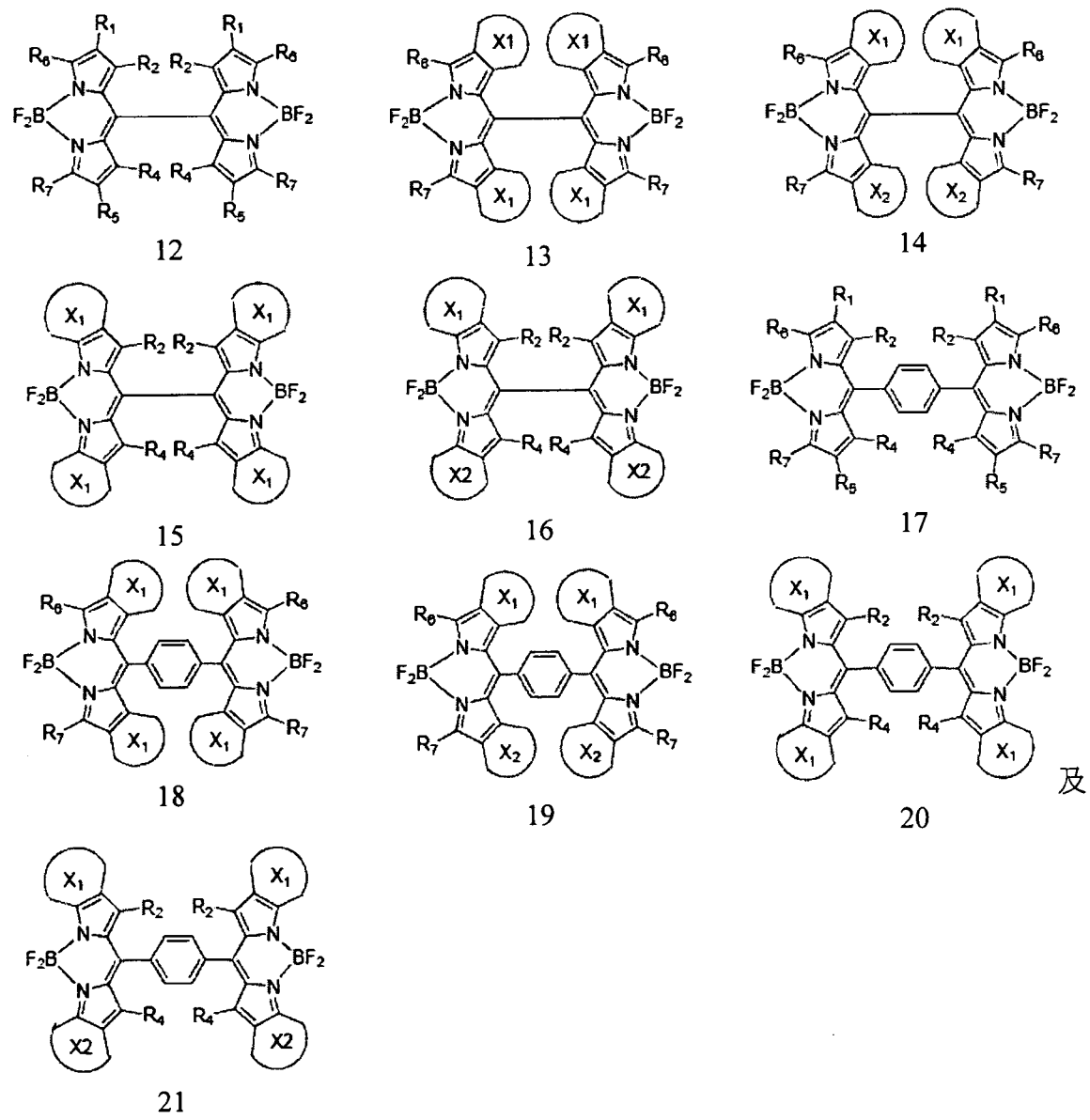
X₃係選自



M係選自金屬及硼；n係選自1、2及3；R_{1-n}係獨立地選自-NO₂、鹵素、-CN、-SCN、烷基、芳基、-OR、-SR、-COOR、-CRO及H；L係選自具有單個或多個配位位點之無機及有機配位

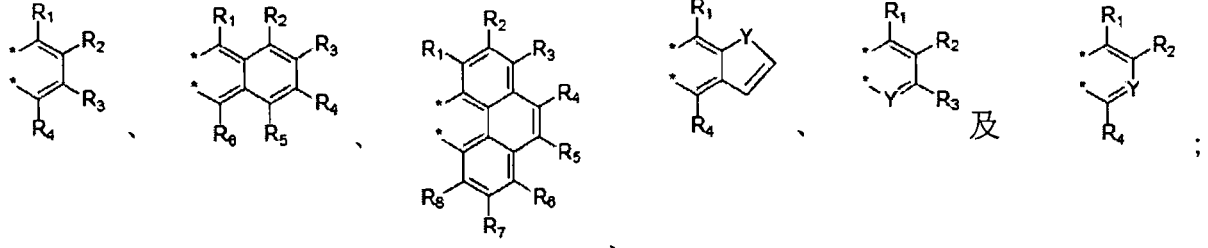
體；且Y為雜原子。

12. 如請求項9之裝置，其中該至少一種受體敏化劑為選自以下之化合物：



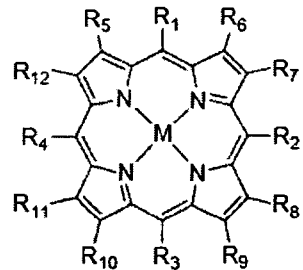
及

其中X₁₋₂係獨立地選自

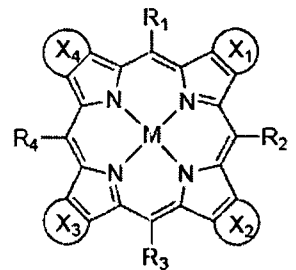


R_{1-n}係獨立地選自-NO₂、鹵素、-CN、-SCN、烷基、芳基、-OR、-SR、-COOR、-CRO及H；且Y為雜原子。

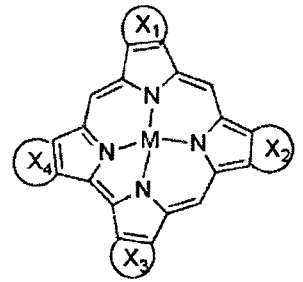
13. 如請求項9之裝置，其中該至少一種受體敏化劑為選自以下之化合物：



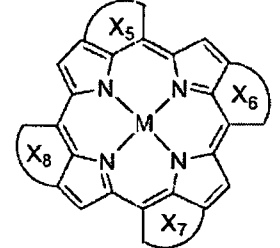
22



23

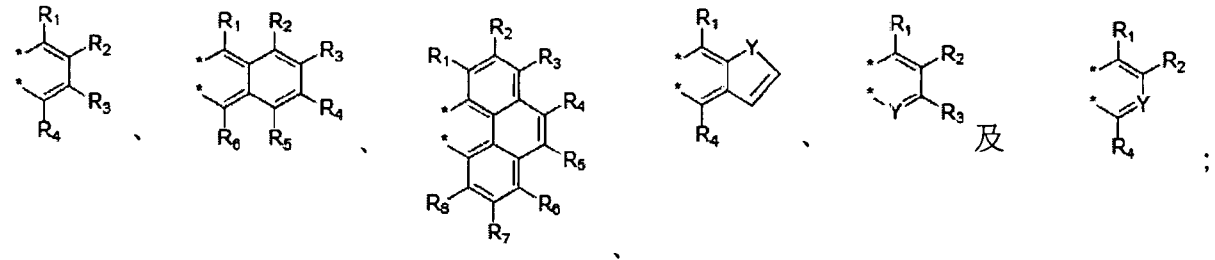


24

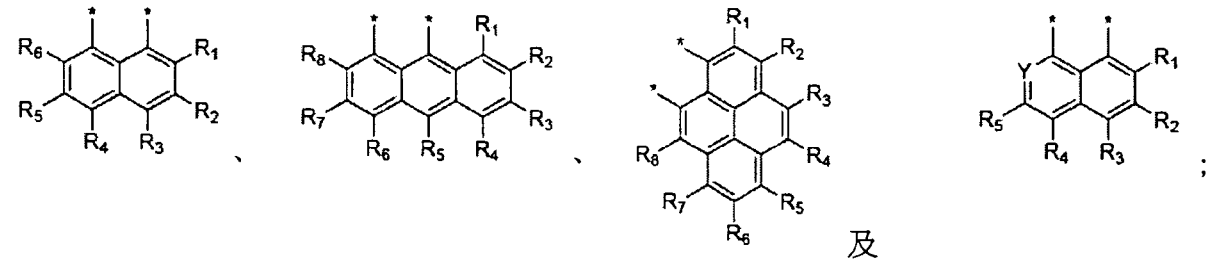


25

其中X₁₋₄係獨立地選自

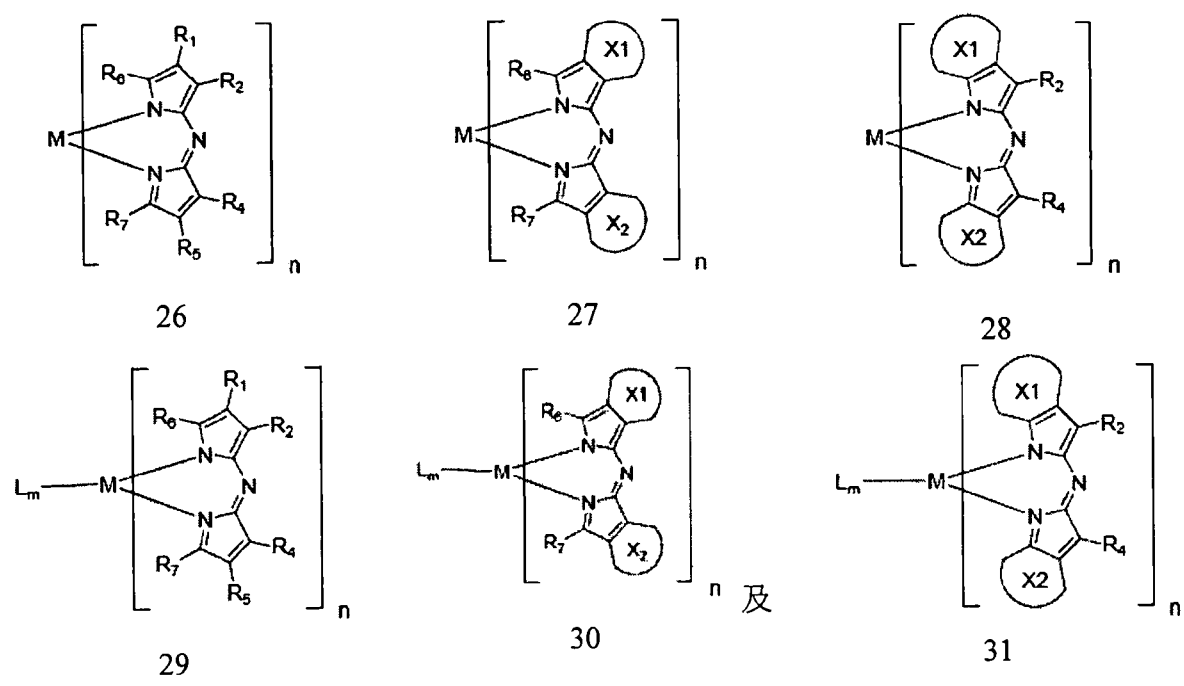


X₅₋₈係獨立地選自

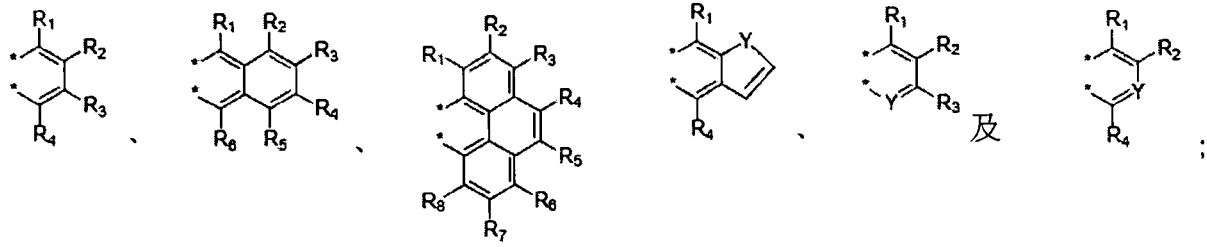


R_{1-n}係獨立地選自-NO₂、鹵素、-CN、-SCN、烷基、芳基、-OR、-SR、-COOR、-CRO及H；M係選自金屬及硼；且Y為雜原子。

14. 如請求項9之裝置，其中該至少一種受體敏化劑為選自以下之化合物：

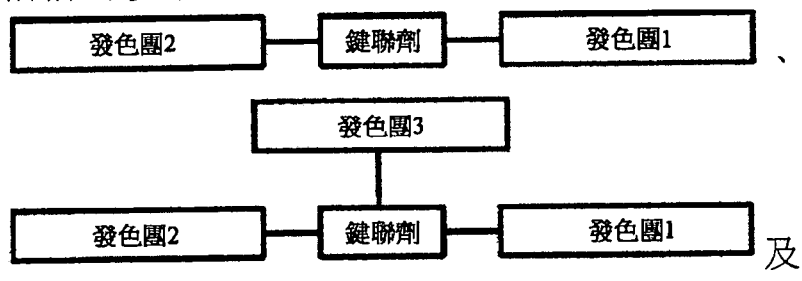


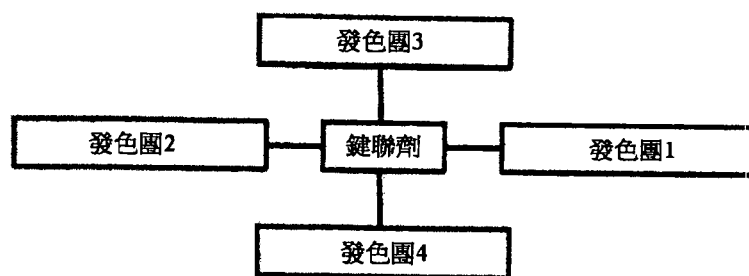
其中X₁₋₂係獨立地選自



M係選自金屬及硼；n係選自1、2及3；R_{1-n}係獨立地選自-NO₂、鹵素、-CN、-SCN、烷基、芳基、-OR、-SR、-COOR、-CRO及H；L係選自具有單個或多個配位位點之無機及有機配位體；且Y為雜原子。

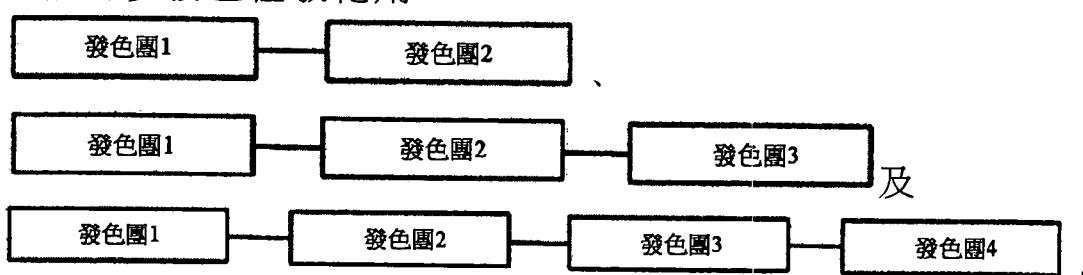
15. 如請求項1之裝置，其中該至少一種受體敏化劑為具有選自以下之結構的多發色性敏化劑：





其中該鍵聯劑為有機化合物，且發色團1至4係選自二吡咯甲烯、酞菁、亞酞菁、卟啉及氮雜二吡咯甲烯。

16. 如請求項9之裝置，其中該至少一種受體敏化劑為具有選自以下之結構的多發色性敏化劑：



以使得各發色團直接連接至一或多個發色團，且發色團1至4係選自二吡咯甲烯、酞菁、亞酞菁、卟啉及氮雜二吡咯甲烯。

17. 如請求項9之裝置，其中該受體材料係選自富勒烯及富勒烯衍生物。
18. 如請求項1之裝置，其中受體材料與至少一種受體敏化劑之該混合物具有10:1至1:2範圍內之受體:敏化劑比率。
19. 如請求項1之裝置，其中該混合受體層具有20至70 nm範圍內之厚度。
20. 如請求項1之裝置，其另外包含位於該混合受體層與該施體層之間之中間受體層，其中該中間受體層由受體材料組成且與該施體層形成施體-受體異質界面。
21. 如請求項20之裝置，其中該中間受體層具有10至50 nm範圍內之厚度。
22. 如請求項1之裝置，其中該至少一種受體敏化劑包含兩種或兩種

以上受體敏化劑。

23. 如請求項2之裝置，其中該至少一種受體敏化劑包含兩種或兩種以上受體敏化劑。
24. 如請求項3之裝置，其中該至少一種受體敏化劑包含兩種或兩種以上受體敏化劑。
25. 如請求項22之裝置，其中該兩種或兩種以上受體敏化劑包含第一受體敏化劑及第二受體敏化劑，其中該第一受體敏化劑在一或多種波長下具有最大吸收率，該第一受體敏化劑之最大吸收率為該受體材料在該一或多種波長下之吸收率及該第二敏化劑在該一或多種波長下之吸收率的至少兩倍大。
26. 如請求項25之裝置，其中該第二受體敏化劑在一或多種波長下具有最大吸收率，該第二受體敏化劑之最大吸收率為該受體材料在該一或多種波長下之吸收率及該第一敏化劑在該一或多種波長下之吸收率的至少兩倍大。
27. 如請求項1之裝置，其中該有機施體層為包含施體材料與至少一種施體敏化劑之混合物的混合有機施體層，其中該施體材料與該至少一種施體敏化劑係經選擇以滿足以下條件：

該至少一種施體敏化劑的最低三重激發態能量($E_{T-DSens}$)大於或等於該施體材料之最低三重激發態能量(E_{T-D})；

該至少一種施體敏化劑的氧化電位高於或等於該施體材料之氧化電位；及

若該至少一種施體敏化劑與該施體材料形成具有電荷轉移(CT)狀態能量之CT狀態，則該CT狀態能量大於或等於該施體材料之最低三重激發態能量(E_{T-D})。
28. 如請求項27之裝置，其中該施體材料與該至少一種施體敏化劑係經選擇以使得該至少一種施體敏化劑的最低單重激發態能量

($E_{S-D_{sens}}$)大於或等於該施體材料之最低單重激發態能量(E_{S-D})。

29. 如請求項27之裝置，其中該施體材料與該至少一種施體敏化劑係經選擇以使得該CT狀態能量大於或等於該施體材料之最低單重激發態能量(E_{S-D})。
30. 如請求項27之裝置，其中該施體材料與該至少一種施體敏化劑之混合物形成固溶體。
31. 如請求項27之裝置，其中該至少一種施體敏化劑在350至950 nm範圍內之一或多種波長下具有至少 10^3 cm^{-1} 之吸收率。
32. 如請求項27之裝置，其中該至少一種施體敏化劑在一或多種波長下具有最大吸收率，該至少一種施體敏化劑之最大吸收率為該施體材料在該一或多種波長下之吸收率的至少兩倍大。
33. 如請求項27之裝置，其中該施體材料係選自酞菁、亞酞菁、萘酞菁、部花青素染料、硼-二吡咯亞甲基(boron-dipyrromethene, BODIPY)染料、噻吩、聚并苯及方酸(squaraine, SQ)染料。
34. 如請求項27之裝置，其中該至少一種施體敏化劑係選自亞酞菁、卟啉、酞菁、二吡咯甲烯及其金屬錯合物、硼二吡咯亞甲基(BODIPY)染料、方酸、寡噻吩、并苯及其衍生物。
35. 如請求項27之裝置，其中施體材料與至少一種施體敏化劑之該混合物具有10:1至1:2範圍內之施體:敏化劑比率。
36. 如請求項27之裝置，其另外包含位於該混合有機施體層與該混合有機受體層之間之中間施體層，其中該中間施體層由施體材料組成且與該混合有機受體層形成施體-受體異質界面。
37. 如請求項27之裝置，其另外包含中間受體層及中間施體層，其中該中間受體層由受體材料組成且與該混合有機受體層相鄰，且該中間施體層由施體材料組成且與該混合有機施體層相鄰，該中間受體層與該中間施體層在該混合有機受體層與該混合有

機施體層之間形成施體-受體異質接面。

38. 一種有機光敏性光電裝置，其包含：

呈重疊關係之兩個電極；

位於該兩個電極之間之有機受體層及混合有機施體層，其中該混合有機施體層包含施體材料與至少一種施體敏化劑之混合物，其中該施體材料與該至少一種施體敏化劑係經選擇以滿足以下條件：

該至少一種施體敏化劑的最低三重激發態能量($E_{T-DSens}$)大於或等於該施體材料之最低三重激發態能量(E_{T-D})；

該至少一種施體敏化劑的氧化電位大於或等於該施體材料之氧化電位；及

若該至少一種施體敏化劑與該施體材料形成具有電荷轉移(CT)狀態能量之CT狀態，則該CT狀態能量大於或等於該施體材料之最低三重激發態能量(E_{T-D})。

39. 如請求項38之裝置，其中該施體材料與該至少一種施體敏化劑係經選擇以使得該至少一種施體敏化劑的最低單重激發態能量($E_{S-DSens}$)大於或等於該施體材料之最低單重激發態能量(E_{S-D})。

40. 如請求項38之裝置，其中該施體材料與該至少一種施體敏化劑係經選擇以使得該CT狀態能量大於或等於該施體材料之最低單重激發態能量(E_{S-D})。

41. 如請求項38之裝置，其中該施體材料與該至少一種施體敏化劑之混合物形成固溶體。

42. 如請求項38之裝置，其中該至少一種施體敏化劑在350至950 nm範圍內之一或多種波長下具有至少 10^3 cm^{-1} 之吸收率。

43. 如請求項38之裝置，其中該至少一種施體敏化劑在一或多種波長下具有最大吸收率，該至少一種施體敏化劑之最大吸收率為

該施體材料在該一或多種波長下之吸收率的至少兩倍大。

44. 如請求項38之裝置，其中該施體材料係選自酞菁、亞酞菁、萘酞菁、部花青素染料、硼-二吡咯亞甲基(BODIPY)染料、噻吩、聚并苯及方酸(SQ)染料。
45. 如請求項38之裝置，其中該至少一種施體敏化劑係選自亞酞菁、卟啉、酞菁、二吡咯甲烯及其金屬錯合物、硼二吡咯亞甲基(BODIPY)染料、方酸、寡噻吩、并苯及其衍生物。
46. 如請求項38之裝置，其中施體材料與至少一種施體敏化劑之混合物具有10:1至1:2範圍內之施體:敏化劑比率。
47. 如請求項38之裝置，其中該混合施體層具有20至70 nm範圍內之厚度。
48. 如請求項38之裝置，其另外包含位於該混合施體層與該受體層之間之中間施體層，其中該中間施體層由施體材料組成且與該受體層形成施體-受體異質接面。
49. 如請求項48之裝置，其中該中間施體層具有10至50 nm範圍內之厚度。
50. 一種製造有機光敏性光電裝置之方法，其包含：

在第一電極上沈積光敏性區域，及

在該光敏性區域上沈積第二電極，

其中該光敏性區域包含混合有機受體層及有機施體層，其中該混合有機受體層包含受體材料與至少一種受體敏化劑之混合物，該受體材料與該至少一種受體敏化劑係經選擇以滿足以下條件：

該至少一種受體敏化劑的最低三重激發態能量($E_{T-ASens}$)大於或等於該受體材料之最低三重激發態能量(E_{T-A})；

該至少一種受體敏化劑的還原電位低於或等於該受體材料

之還原電位；及

若該至少一種受體敏化劑與該受體材料形成具有電荷轉移(CT)狀態能量之CT狀態，則該CT狀態能量大於或等於該受體材料之最低三重激發態能量(E_{T-A})。

51. 如請求項50之方法，其中在第一電極上沈積光敏性區域包含：

在該第一電極上沈積該有機施體層；及

在該第一電極上共沈積該受體材料與該至少一種受體敏化劑，

其中在該第一電極上共沈積該受體材料與該至少一種受體敏化劑發生於在該第一電極上沈積該有機施體層之前或之後。

52. 如請求項51之方法，其中該受體材料與該至少一種受體敏化劑係以10:1至1:2範圍內之比率共沈積。

53. 如請求項50之方法，其中該光敏性區域另外包含位於該混合有機受體層與該有機施體層之間之中間受體層，其中該中間受體層由受體材料組成。

54. 如請求項53之方法，其中在第一電極上沈積光敏性區域包含：

在該第一電極上沈積該有機施體層；

在該第一電極上沈積該中間受體層；及

在該第一電極上共沈積該受體材料與該至少一種受體敏化劑，

其中在該第一電極上之共沈積發生於沈積該有機施體層之前或之後，且其中沈積該中間受體層使得該中間受體層定位於該混合有機受體層與該有機施體層之間。

55. 如請求項50之方法，其中該有機施體層為包含施體材料與至少一種施體敏化劑之混合物的混合有機施體層，該施體材料與該至少一種施體敏化劑係經選擇以滿足以下條件：

該至少一種施體敏化劑的最低三重激發態能量($E_{T-D\text{Sens}}$)大於或等於該施體材料之最低三重激發態能量(E_{T-D})；

該至少一種施體敏化劑的氧化電位高於或等於該施體材料之氧化電位；及

若該至少一種施體敏化劑與該施體材料形成具有電荷轉移(CT)狀態能量之CT狀態，則該CT狀態能量大於或等於該施體材料之最低三重激發態能量(E_{T-D})。

56. 如請求項55之方法，其中在第一電極上沈積光敏性區域包含：

在該第一電極上共沈積該施體材料與該至少一種施體敏化劑；及

在該第一電極上共沈積該受體材料與該至少一種受體敏化劑，

其中共沈積該受體材料與該至少一種受體敏化劑發生於共沈積該施體材料與該至少一種施體敏化劑之前或之後。

57. 如請求項56之方法，其中該受體材料與該至少一種受體敏化劑係以10:1至1:2範圍內之比率共沈積，且該施體材料與該至少一種施體敏化劑係以10:1至1:2範圍內之比率共沈積。

58. 如請求項55之方法，其中該光敏性區域另外包含

中間受體層及中間施體層，

其中該中間受體層由受體材料組成且與該混合有機受體層相鄰，且該中間施體層由施體材料組成且與該混合有機施體層相鄰，該中間受體層與該中間施體層在該混合有機受體層與該混合有機施體層之間形成施體-受體異質界面。

59. 如請求項58之方法，其中在第一電極上沈積光敏性區域包含：

在該第一電極上共沈積該施體材料與該至少一種施體敏化劑；

在該第一電極上沈積該中間施體材料；

在該第一電極上沈積該中間受體材料；及

在該第一電極上共沈積該受體材料與該至少一種受體敏化劑，

其中共沈積該受體材料與該至少一種受體敏化劑發生於共沈積該施體材料與該至少一種施體敏化劑之前或之後，且

其中沈積該中間受體層與該中間施體層使得該中間受體層相鄰於與該混合有機受體層定位，且該中間施體層緊鄰於該混合有機施體層定位，該中間受體層與該中間施體層在該混合有機施體層與該混合有機受體層之間形成施體-受體異質接面。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無