

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5090587号  
(P5090587)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月21日(2012.9.21)

(51) Int.Cl. F I  
**HO 1 L 51/42 (2006.01)** HO 1 L 31/04 D  
 HO 1 L 31/08 T

請求項の数 25 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2000-566896 (P2000-566896)	(73) 特許権者	591003552
(86) (22) 出願日	平成11年8月18日 (1999.8.18)		ザ、トラスティーズ オブ プリンストン
(65) 公表番号	特表2002-523904 (P2002-523904A)		ユニバーシティ
(43) 公表日	平成14年7月30日 (2002.7.30)		アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/019067		08544、プリンストン、ピー・オー・
(87) 国際公開番号	W02000/011725		ボックス 36
(87) 国際公開日	平成12年3月2日 (2000.3.2)	(74) 代理人	100108453
審査請求日	平成18年7月28日 (2006.7.28)		弁理士 村山 靖彦
審査番号	不服2011-11031 (P2011-11031/J1)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成23年5月25日 (2011.5.25)		弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	09/136,342	(74) 代理人	100089037
(32) 優先日	平成10年8月19日 (1998.8.19)		弁理士 渡邊 隆
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100110364
(31) 優先権主張番号	09/136,166		弁理士 実広 信哉
(32) 優先日	平成10年8月19日 (1998.8.19)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機感光性光電子装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機感光性光電子装置であって、  
 近位面と遠位面とを有する基板と、  
 複数の有機感光性光電子サブセルとを含んでいて、前記の各サブセルが透明のカソードおよび透明のアノードを有し、前記カソードおよびアノードのそれぞれが電極層または電荷転送層であり、前記サブセルが互いに、そして前記基板の前記近位面と重畳された関係にあり、そして前記電荷転送層は、光電子装置のあるサブセクションから隣接するサブセクションに電荷キャリアを運ぶものであり、

前記複数の有機感光性光電子サブセルが電氣的に直列に接続されていて、前記の各サブセルが隣接しているサブセルと少なくとも1つの電極層または電荷転送層を共有しており

さらに、前記電荷転送層は、1000 ~ 4000 の範囲の厚みを有している装置。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の装置において、前記の各有機感光性光電子サブセルの厚さが、前記装置の外部量子効率を最大化するように選択されている装置。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の装置において、前記有機感光性光電子サブセルの数が、前記装置の合計電圧出力を最大化するように選択されている装置。

【請求項 4】

10

20

請求項 1 に記載の装置において、前記有機感光性光電子サブセルの厚さが、前記装置が周囲電磁放射に対してさらされる時に前記の各有機感光性光電子サブセルが実質的に等しい量の電流を発生するように選択されている装置。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の装置において、前記有機感光性光電子サブセルの厚さが、前記基板から離れている隣接サブセルの厚さより指数関数的に大きくなっている装置。

【請求項 6】

請求項 4 に記載の装置において、前記有機感光性光電子サブセルの厚さが、前記基板に近い側の隣接しているサブセルの厚さより指数関数的に大きくなっている装置。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の装置において、前記の各有機感光性光電子サブセルが、電磁スペクトルの異なる領域においてスペクトル感度を有するように選択されている装置。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の装置において、前記スペクトル感度が、前記の各有機感光性光電子サブセルを含んでいる光感光性有機材料の種類を選択することによって選択されている装置。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の装置において、前記の各有機感光性光電子サブセルが、単層の有機感光性光電子サブセルである装置。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の装置において、前記の各有機感光性光電子サブセルが、二層の有機感光性光電子サブセルである装置。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の装置において、前記の各有機感光性光電子サブセルが、多層の有機感光性光電子サブセルである装置。

【請求項 12】

請求項 10 に記載の装置において、前記複数の二層有機感光性光電子サブセルが、前記基板が前記の二層の各有機感光性光電子サブセルのアノードよりカソードに近くなっているように配向されている装置。

【請求項 13】

請求項 10 に記載の装置において、前記複数の二層有機感光性光電子サブセルが、前記基板が前記の二層の各有機感光性光電子サブセルのカソードよりアノードに近くなっているように配向されている装置。

【請求項 14】

請求項 11 に記載の装置において、前記複数の多層有機感光性光電子サブセルが、前記基板が前記の各多層有機感光性光電子サブセルのアノードよりカソードに近くなるように配向されている装置。

【請求項 15】

請求項 11 に記載の装置において、前記複数の多層有機感光性光電子サブセルが、前記基板が前記の各多層有機感光性光電子サブセルのカソードよりアノードに近くなるように配向されている装置。

【請求項 16】

請求項 1 に記載の装置において、前記基板から最も遠い有機感光性光電子サブセル上に配置されている反射層をさらに含む装置。

【請求項 17】

請求項 1 に記載の装置において、前記基板と、前記基板に最も近い有機感光性光電子サブセルとの間に配置されている反射層をさらに含む装置。

【請求項 18】

請求項 1 に記載の装置において、前記基板が反射性である装置。

【請求項 19】

10

20

30

40

50

請求項 1 に記載の装置において、前記の各有機感光性光電子サブセルが、エクシトンを分離するための複数のインターフェースを形成するように選択された複数の感光性有機層から構成されている装置。

【請求項 2 0】

請求項 1 9 に記載の装置において、前記複数の感光性有機層の厚さがエクシトンの前記分子エネルギー・レベルを変え、前記複数の感光性有機層の中に複数の量子井戸を形成するように選択されている装置。

【請求項 2 1】

有機感光性光電子装置であって、  
近位面および遠位面を有する基板と、  
複数の有機感光性光電子サブセルとを含んでいて、前記の各サブセルがカソードおよびアノードを有し、前記の各カソードおよびアノードが電極層または電荷転送層であり、前記の各サブセルが隣接しているサブセルと、少なくとも 1 つの電極層または電荷転送層を共有し、前記サブセルが互いに、そして前記基板の前記近位面と重畳された関係にあり、そして、前記電荷転送層は、光電子装置のあるサブセクションから隣接するサブセクションに電荷キャリアを運ぶものであり、

前記複数の有機感光性光電子サブセルは、電氣的に直列に接続されており、そして前記電極層のうちの前記基板から最も遠い場所の層が透明であるようになっており、

さらに、前記電荷転送層は、1 0 0 0 ~ 4 0 0 0 の範囲の厚みを有している装置。

【請求項 2 2】

請求項 2 1 に記載の装置において、前記基板と前記サブセルに最も近い前記サブセルのうちの 1 つとの間に反射層をさらに含む装置。

【請求項 2 3】

請求項 2 1 に記載の装置において、前記基板が反射性である装置。

【請求項 2 4】

請求項 1 に記載の装置を組み込んでいる電子装置であって、前記電子装置は、ラジオ、テレビジョン、コンピュータ、計算器、電話機、無線通信装置、時計、緊急ロケーション装置、電気自動車、緊急電源、発電装置、監視装置、検査装置、放射線検出器、画像装置、および光結合装置から構成されているグループから選択されている装置。

【請求項 2 5】

請求項 2 1 に記載の装置を組み込んでいる電子装置であって、前記電子装置は、ラジオ、テレビジョン、コンピュータ、計算器、電話機、無線通信装置、時計、緊急ロケーション装置、電気自動車、緊急電源、発電装置、監視装置、検査装置、放射線検出器、画像装置、および光結合装置から構成されているグループから選択されている装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

(発明の分野)

本発明は、概して、有機薄膜感光性光電子装置に関し、特に、例えば、透明な電極を持つ太陽電池および光検出装置のような有機感光性光電子装置に関する。さらに本発明は、隣接する有機半導体層に対して、低抵抗のインターフェースを形成する透明なカソードを持つ有機感光性光電子装置に関する。さらに、本発明は、それぞれが、一つまたはそれ以上の感光性光電子能動層、および透明な電荷移送層を持つ複数の積層感光性光電子サブセルからなる有機感光性光電子装置に関する。

【0 0 0 2】

(発明の背景)

光電子装置は、電磁放射光を電子的に発生または検出するのにも、または周囲の電磁放射光が電気を発生するのにも、材料の光学的特性および電子的特性を利用している。感光性光電子装置は、電磁放射光を電気に変換する。光起電力(PV)装置とも呼ばれる太陽電池は、電力を発生するために使用される。PV装置は、例えば、発光および加熱を行い、またはコンピュータまたは遠隔監視装置または通信装置のような電子装置を動作する目的

10

20

30

40

50

で、電力消費負荷を駆動するために使用される。これらの電力発生用途は、また、多くの場合、太陽または他の周囲の光源からの直接の照射が利用できなくなった場合に、装置が動作を継続して行うことができるように、バッテリーまたは他のエネルギー貯蔵装置を含む。本明細書で使用する「抵抗性負荷」という用語は、任意の電力消費または貯蔵装置、設備またはシステムを意味する。もう一つのタイプの感光性光電子装置は、光伝導体セルである。この機能の場合、信号検出回路が、光の吸収による変化を検出するために、装置の抵抗を監視する。もう一つのタイプの感光性光電子装置は、光検出装置である。動作中、光検出装置には、ある電圧が印加され、電流検出回路が、光検出装置が電磁照射を受けた場合に発生する電流を測定する。本発明の検出回路は、光検出装置にバイアス電圧を供給することができ、周囲の電磁放射光に対する光検出装置の応答を測定することができる。上記三種の種類の感光性光電子装置の特徴は、下記の整流接合があるかどうか、また装置が、バイアスまたはバイアス電圧としての、外部供給電圧で動作するのかどうかにより異なる。光伝導セルは、整流接合を持っていないで、動作の際にバイアスを使用しない。P V装置は、少なくとも一つの整流接合を持ち、動作の際にバイアスを使用しない。光検出装置は、少なくとも一つの整流接合を持ち、動作の際には、常にではないが、通常バイアスを使用する。

10

## 【0003】

従来、感光性光電子装置は、例えば、結晶性シリコン、多結晶性シリコンおよびアモルファス・シリコン、ガリウムヒ素、テルル化カドミウムおよび他のような多数の無機半導体から製造されてきた。本明細書においては、「半導体」という用語は、電荷キャリアが熱励起または電磁励起により誘起された場合、電気を導くことができる物質を意味する。「光伝導」という用語は、通常、電磁放射光エネルギーが吸収され、それにより、キャリアが導通するように、すなわち、物質内の電荷を運ぶことができるように、電荷キャリアの励起エネルギーに変換されるプロセスを意味する。本明細書においては、「光伝導体」および「光伝導物質」という用語は、電荷キャリアを発生するために、選択したスペクトルエネルギーの電磁放射光を吸収する、その特性に対して選択される半導体物質を指す。太陽電池の特徴は、入射太陽電力を有用な電力に変換することができる効率である。結晶性シリコンまたはアモルファス・シリコンは、商業上の用途を独占していて、そのあるものは、23%またはそれ以上の効率を達成している。しかし、効率を著しく下げないで、大きな結晶を製造するには、いろいろな固有の問題があるために、効率のよい結晶をベースとする装置、特に、表面積の大きな装置の製造は困難であり、製造コストも高くなる。一方、効率の高いアモルファス・シリコンも、安定性の面で種々の問題がある。さらに最近になって、安い生産コストで、満足すべき光起電変換効率を達成するために、有機光起電セルの使用に焦点が当てられている。

20

30

## 【0004】

P V装置は、通常、負荷に接続され、光で照射されると、光により電圧を発生するという性質を持つ。外部電子負荷を接続しないで光を照射した場合には、P V装置は、可能な最大電圧、すなわち、開路電圧、すなわち、 $V_{oc}$ を発生する。電気接点をショートさせた状態で、P V装置に光を照射すると、最大ショート電流、すなわち、 $I_{sc}$ が発生する。電力を発生するために実際に使用する場合、P V装置は、有限抵抗性の負荷に接続され、出力電流は電流と電圧との積、すなわち、 $I_{sc} \times V_{oc}$ で表わされる。最大電力励起に対して負荷の数値を最適化した場合には、電流および電圧は、それぞれ、 $I_{max}$ および $V_{max}$ となる。太陽電池の一つの利点は、下記式で表わされる充填係数  $ff$  である。

40

## 【式1】

$$ff = I_{max} V_{max} / I_{sc} V_{oc}$$

ここで、 $ff$  は、常に1より小さい。何故なら、実際に使用する場合、 $I_{sc}$  および  $V_{oc}$  は同時に達成されることは決してないからである。しかし、 $ff$  が1に近づくにつれて、装置の効率はより高くなる。

## 【0005】

適当なエネルギーの電磁放射光が、例えば、有機分子結晶(OMC)材料またはポリマの

50

ような半導体有機材料に入射すると、光子を吸収することができ、それにより励起分子状態になる。この状態は、記号を使用して、 $S_0 + h\nu \rightarrow S_1^*$  で表わすことができる。ここで、 $S_0$  および  $S_1^*$  は、グラウンド分子状態および励起分子状態を示す。このエネルギー吸収は、一つの電子が、結合である価電子帯内の束縛状態から結合である伝導帯への昇位、または等価的に、一つのホールの伝導帯から価電子帯への昇位に関連する。有機薄膜光伝導体においては、発生した分子状態は、通常、励起、すなわち、準粒子ととして移動する束縛状態の電子 - ホールのペアであると考えられている。励起は、一对の再結合が行われる前に、かなり長い間行われる。この再結合は、他のペアからのホールまたは電子との再結合とは対照的に、元の電子およびホール相互間の再結合プロセスと呼ばれる。光電流を発生するために、電子 - ホールのペアは分離されなければならない。電荷が分離されない場合には、一对の再結合プロセスで、放射性である場合には、入射光エネルギーより低い光を再び放射して、または放射性でない場合には、熱を発生して、電子とホールとは再結合することができる。

#### 【0006】

感光性光電子装置の場合には、このどちらの結果も望ましいものではない。励起イオン化、すなわち、分離は完全に理解されてはいないけれども、通常、分離は、欠陥、不純物、接点、インターフェース、またはその他の等質でないところで発生する、電界の領域内で発生すると考えられている。多くの場合、イオン化は、Mで示す結晶の欠陥の周囲で発生する電界内で発生する。この反応は、 $S_1^* + M \rightarrow S_0 + e^- + h^+$  で表わされる。イオン化が全体の電界を持たない材料の領域内の、ランダムな欠陥のところで発生した場合には、発生した電子 - ホールのペアは、再結合する可能性が高い。有用な光電流を発生するためには、電子およびホールは、対向する各電極に別々に収集しなければならない。多くの場合、この現象は接触と呼ばれる。この現象は、キャリアが占拠する領域内に電界が存在する場合に起こる。電力発生装置、すなわち、PV装置においては、好適には、発生したフォトキャリアを分離する内部発生電界を使用して、この現象を起こさせることが好ましい。他の感光性光電子装置においては、電界は、例えば、光伝導体セルのように、外部バイアスにより発生することができるし、または、例えば、光検出装置のように、内部発生電界および外部発生電界の重畳により発生することができる。他の感光性光電子装置のように、有機PV装置においても、できるだけ多くの光により発生した電子 - ホールのペア、すなわち、エクシトン分離することが好ましい。内部電界は、光電流を発生するために、エクシトン分離の働きをする。

#### 【0007】

図1は、有機半導体材料での光伝導プロセスの略図である。ステップ101は、二つの電極aおよびbの間の、光伝導材料のサンプル上への電磁放射光入射を示す。ステップ102においては、光子は吸収されて、エクシトン、すなわち、ばらばらの状態の電子 - ホールのペアを発生する。黒い円は電子の略図であり、白抜きの円はホールの略図である。ホールと電子との間の曲線は、エクシトンの束縛状態にある、電子とホールの略図である。ステップ103においては、エクシトンは、電極aにより接近したエクシトンで示すように、バルク状態の光伝導材料内で拡散する。エクシトンは、ステップ104で示すように、接触部または接合部に関連する任意の電界から離れている、バルク材料内で再結合することができる。この再結合が起こると、吸収された光子は、光電流の発生に貢献しない。好適には、エクシトンは、ステップ103 ~ 105への進行で示すように、接触部分または接合部分に関連する電界内でイオン化することが好ましい。しかし、永久に分離され、光電流になる前に、ステップ106に示すように、新しく解放されたキャリアは、再結合することができる。好適には、ステップ105からステップ107への進行で示すように、キャリアは、分離し、その電界の符号に従って、接触部分または接合部分に近い電界に応答することが好ましい。すなわち、電界内においては、ステップ107に示すように、ホールおよび電子は反対方向に移動する。

#### 【0008】

かなりの空間を占める内部電界を発生するために、通常の方法の場合には、特に、分子量

10

20

30

40

50

子エネルギー状態のそれらの分布に関して、適当に選択した電導特性を持つ材料の二つの層を並置する。この二つの材料のインターフェースは、光起電ヘテロ接合部分と呼ばれる。従来の半導体理論においては、P Vヘテロ接合部分を形成するための材料は、通常、n、すなわちドナー・タイプ、またはp、すなわちアクセプタ・タイプと呼ばれてきた。本明細書においては、nタイプは大多数のキャリア・タイプが電子であることを意味する。材料が、比較的自由的なエネルギー状態の電子を多数含んでいるという事実から、このことを理解することができるだろう。pタイプは、大多数のキャリア・タイプが、ホールであることを意味する。このような材料は、比較的自由的なエネルギー状態のホールを多く含んでいる。背景の、すなわち、光を発生しない大多数のキャリアの濃度のタイプは、主として、欠陥または不純物による意図しないドーピングにより変化する。不純物のタイプおよび濃度が、HOMO-LUMOギャップと呼ばれる、最も高い分子軌道(HOMO)と、最も低い分子軌道(LUMO)との間のギャップ内のフェルミ・エネルギー、すなわち、フェルミ準位の数値を決定する。フェルミ・エネルギーの特徴は、占有の確率が1/2に等しいエネルギーの数値が示す、分子量子エネルギー状態の統計的占有である。LUMOに近いフェルミ・エネルギーは、キャリアの大部分がホールであることを示す。従って、フェルミ・エネルギーが、従来の半導体の特性を主として特徴づけ、原型のP Vヘテロ接合部分は、従来からp-nインターフェースであった。

10

## 【0009】

比較的自由的なキャリア濃度の他に、有機半導体の重要な特性は、キャリアが容易に移動することができることである。容易に移動し易いということは、電界に応じて、電荷キャリアが、電導材料を通して容易に移動することができることを意味する。自由キャリアの濃度とは反対に、大部分のキャリアの移動特性は、結晶の対称性および周期性のような有機材料の固有の特性により決まる。対称性および周期性が適当であれば、HOMOレベルのより高い量子波動関数の重畳を行うことができ、それにより、ホールがより移動しやすくなり、または同様に、電子がもっと容易に移動することができるように、LUMOレベルの重畳をもっと高くすることができる。さらに、例えば、3、4、9、10-ペリエンテトラカルボキシル・ジハイドリド(PTCDA)のような有機半導体のドナーおよびアクセプタの性質は、より高いキャリアの移動性に対して、半端になる場合がある。例えば、化学的証明は、PTCDAは、ドナー、すなわち、nタイプの性質を示唆しているが、実験結果は、電子の移動性と比較するとホールの移動性は数倍であり、そのため、ホールの移動性は重要な要因であることを示している。結果としていえることは、ドナー/アクセプタ基準から装置の構成を予見しても、実際の装置の性能には反映されない場合があることを示す。それ故、本明細書に記載する、感光性光電子装置用の材料のような有機材料を選択する場合には、例えば、p-pのようなアイソタイプのヘテロ接合部分は、従来のp-nタイプのヘテロ接合部分と同じ整流特性を持っていても、できれば、通常、本当のp-nタイプの方が好ましい。アイソタイプのヘテロ接合部分については、以下にさらに詳細に説明する。有機材料はこのようなユニークな電子特性を持っているので、上記有機材料を「pタイプ」真「nタイプ」と呼ばないで、多くの場合、「ホール移送層」(HTL)または「電子移送層」(ETL)という名称が使用される。このように指定する場合には、ETLは、好適には、電子電導性のものであることが好ましく、HTLは、好適には、ホール電導性のものであることが好ましい。「整流」という用語は、とりわけ、あるインターフェースが、非対称電導特徴を持つことを意味する、すなわち、インターフェースが、好適には、一つの方向だけの電子の電荷の移動をサポートすることを意味する。整流は、通常、適当に選択した材料間のヘテロ接合部分のところで発生する内部電界と関連する。

20

30

40

## 【0010】

感光性光電子装置で使用する電極、または接点は重要な要素である。感光性光電子装置においては、外部の装置からの周囲電磁放射光を最大限、光伝導により、内部能動領域内に導入することができることが望ましい。すなわち、光伝導吸収により、電気に変換することができる場所に、電磁放射光を導入することが望ましい。このことは、電気接点の中の

50

少なくとも一つが、入射電磁放射光を最小限度吸収し、最小限度反射しなければならないことを示している。すなわち、接点は、ほぼ透明でなければならないことを示している。本明細書の場合には、「電極」および「接点」という用語は、光により発生した電力を外部回路に運ぶか、または装置にバイアス電圧を供給するための媒体を供給する層だけを意味する。すなわち、電極または接点は、有機感光性光電子装置の光伝導的に能動の領域と、電荷キャリアを外部回路に運ぶための、ワイヤ、リード線、トレースまたは他の手段との間に、インターフェースを供給する。本明細書においては、「電荷移送層」という用語は、電荷移送層が光電子装置のあるサブセクションから、隣接するサブセクションに電荷キャリアを運ぶだけの電極に類似しているが、それとは異なる層を呼ぶための用語である。本明細書で使用するように、ある材料の一つの層、または異なる材料の一連のいくつかの層は、上記一つの層または複数の層が、これら層を通して伝送される関連波長の周囲電磁放射光の少なくとも50%を透過することができる場合には、「透明」といわれる。

10

## 【0011】

電極または電荷移送層が、光起電電荷分離用の主要な機構を供給する場合には、上記装置は、以下にさらに詳細に説明するように、ショットキー装置と呼ばれる。

## 【0012】

電極または接点は、通常、金属または「金属の代替物」である。本明細書の場合、「金属」という用語は、例えば、マグネシウムのような純粋な金属元素からなる材料、および、例えば、マグネシウムおよび銀のような二つまたはそれ以上の純粋な金属元素からなる材料を含む。この場合、この材料はMg:Agで表わされる。本明細書の場合、「金属の代替物」という用語は、通常金属とみなされないが、ある種の適当な用途の場合に必要な金属のような特性を持つ材料を指す。電極および電荷移送層用に通常使用される金属代替物は、例えば、酸化インジウム錫(ITO)、酸化錫(TO)、酸化ガリウム・インジウム錫(GITO)、酸化亜鉛(ZO)および酸化亜鉛インジウム(ZITO)のような透明な電導性酸化物のような広いバンドギャップの半導体を含む。特に、ITOは、高い濃度でドーピングされた変質した、約3.2電子ボルトの光学的バンドギャップを持つn+半導体であり、3900オングストロームよりも長い波長に対して透明である。他の適当な金属代替物は、透明な導電性のポリマであるポリアニリン(PANI)であり、その化学的に同系の物質である。さらに、金属代替物は、広い範囲の非金属材料から選択することができる。この場合、「非金属」という用語は、その材料がその化学的に結合していない形の金属を含んでいない、広い範囲の材料を含む。ある金属が、その化学的に結合していない形で存在している場合には、単独であれ、合金の形で、一つまたはそれ以上の金属と、相互に結合した形であれ、その金属は、その金属の形で存在しているとか、「自由金属」とあるとか呼ばれる。それ故、本発明の金属代替物からなる電極は、場合によっては、本発明の発明者により、「金属を含まない」と呼ばれる。この場合、「金属を含まない」という表現は、その化学的に結合していない形の、金属を含まない材料を含む。自由金属は、通常、金属格子を通して、電子伝導帯内を自由に移動することができる、価電子の海からの、ある種の化学的結合と見なすことができる、ある形の金属結合を持つ。一方、金属代替物は、いくつかのベース上に「非金属」金属成分を含むことができる。このよ

20

30

40

## 【0013】

基本的有機光起電装置構成には2種類ある。第一のタイプは、一組の金属および/または

50

金属代替物接点の間にサンドイッチ状に挟まれている 1 種類の有機光伝導材料を含む、ショットキー・タイプのセルである。従来、 $n$ タイプの光伝導体の場合には、例えば、金のような非常に加工しやすい金属が、ショットキー接点として使用されてきたし、 $p$ タイプの光伝導体の場合には、例えば、アルミニウム、マグネシウムのような加工しにくい金属が、ショットキー接点として使用されてきた。PV装置で必要な電荷分離は、金属/光伝導体間のインターフェースのところの、内部電界に関連する空間電荷領域内で、励起分離により行われる。従来、そのような装置は、接点としては、異なる金属または金属代替物のペアの組合せを必要とした。何故なら、両方のインターフェースのところに同じ材料を使用すると、明らかに、反対方向の整流接合が形成されるからである。両方の電極用に同じ材料を使用すると、光伝導体と電極との間のインターフェースのところに発生する電界が、必ず、大きさが等しく、方向が反対になり、その結果、外部から電圧が供給されない場合には、正味の光電流が発生しないと一般的には考えられている。両方のインターフェースのところで電荷を分離し、追加的にすることはできるけれども、通常、好適には、一つのインターフェースのところで、すべての電荷分離を行うことが好ましい。例えば、整流を行わないインターフェースが、キャリアの移動を全然妨害しない場合には、すなわち、接点の抵抗が比較的低い場合には、上記の電荷分離を行うことができる。このような接点は、「抵抗性」接点とも呼ばれる。いずれにせよ感光性光電子装置においては、インターフェースが、正味の電荷分離行動に貢献するか、キャリアの移動に対してできるかぎり最も低い抵抗またはバリアとなることが好ましい。

10

## 【0014】

20

図2Aは、サンプルとしての従来技術の有機ショットキー装置である。接点2A01は銀である。有機光導電層2A02はPTCDAである。接点2A03はITOである。このようなセルは、1994年の、「分子結晶および液晶」、252巻の243~258ページ掲載の、N.カール、A.パウエル、J.ホルゼオフェル、J.マークタナ、M.モバス、およびF.シュトルズルの論文、「効率のよい有機光起電セル」；エクシトンの光収集、インターフェースへのエクシトンの較拡散、電荷分離用の内部電界、および高いキャリア移動性」に記載されている。(上記論文は、以後カール他と呼ぶ。)カール他は、そのようなセルにおいては、銀電極2A01は光起電的に活性であるが、ITO電極が、光学的に活性であることはほとんどないと報告しているし、さらに、ITO電極のところの光起電動作の統計的な確実性は低いと報告している。さらに、通常の当業者であれば、接点2A01は透明でないことを予想するだろう。

30

## 【0015】

第二のタイプの光起電装置構成は、有機2層セルである。この2層セルにおいては、電荷分離は、有機ヘテロ接合部分で非常に多く発生する。内部電位は、ヘテロ接合部分を形成するために接触している二つの材料間の、HOMO-LUMOギャップ・エネルギーの差により決定される。アイソタイプのヘテロ接合部分については、(以後「フォレストリュウ他と呼ぶ)1989年の「応用物理ジャーナル」、66巻、12号掲載の、S.R.フォレスト、L.Y.リュウ、F.F.ソウ、およびW.Y.ユーンの、「アイソタイプの結晶性分子有機ヘテロ接合部分」という論文；(以後、1997年、フォレスト、化学レビューと呼ぶ)1997年、「化学レビュー」97巻、6号掲載の、フォレストS.R.の論文、「有機分子ビーム蒸着および関連技術により成長した、極薄有機フィルム」に記載されている。両方の論文は、引用によって本明細書の記載に援用する。フォレスト、リュウ他は、図2Bおよび図2Cの二つのアイソタイプの太陽電池を報告している。図2Bは、Inの頂部電極2B05を持つ、銅フタロシアニンの層2B03(CuPc)およびPTCDAの層2B04で覆われている、基板2B01上のITO電極2B02からなる装置を示す。第二の装置の場合には、図2Cを参照しながら、ITO電極2C02を基板2C01上に再び設置した。合金CuPc層2C03および3、4、9、10-ペリレンテトラカルボキシル-ビス-ベンズイミダゾール(PTCBI)層2C04が、頂部上に銀電極2C05とともに設置される。この従来技術の場合、透明な電極は一つしかなく、この電極は、装置の底部上に設置されていた。上記の参考文献中には、これら有機光起電

40

50

装置は、抵抗値の高い直列抵抗から被害を受けたことが記載されている。

【0016】

ショットキー装置の場合のように、例えば、接点のところにインターフェースがない場合には、装置は、電荷分離に貢献するので、インターフェースが自由な電流の流れをできるだけ妨害しないことが好ましい。2層装置の場合には、優勢な電荷分離領域は、ヘテロ接合部分の近くに位置しているので、電極のところのインターフェースの抵抗は、できるだけ低いことが望ましい。特に、当業者にとっては、低い抵抗、またはオーム性電極または接点として、薄い金属層を使用することは周知である。オーム性接点が望ましい場合には、感光性光電子装置では、例えば、金のような加工しやすい金属が、正の電極、すなわち、アノードとして使用されてきた。同様に、例えば、アルミニウム、マグネシウムまたはインジウムのような加工しにくい金属が、オーム性の負の電極、すなわち、カソードを製造するのに使用されてきた。

10

【0017】

本明細書においては、「カソード」という用語は、下記のように使用される。例えば、太陽電池のような、周囲から照射され、抵抗負荷に接続していて、外部電圧の供給を受けていないPV装置の場合には、電子は、隣接する光伝導材料からカソードへ移動する。バイアス電圧を掛けた場合には、このバイアス電圧の方向および大きさにより、電子は、カソードから隣接する光伝導材料へ移動したり、またはその逆方向に移動したりする。例えば、「順方向バイアス」の場合には、カソードに負のバイアスが掛けられる。順方向バイアスの大きさが内部発生電位と等しい場合には、装置を通して正味の電流は流れない。順方向バイアスの電位が、内部電位を越えた場合には、バイアスを掛けなかった場合の電流の方向とは、異なる方向に電流が流れる。この後者の順方向バイアスの場合には、電子はカソードから隣接する光伝導有機層に移動する。「逆方向バイアス」の場合には、正のバイアスがカソードに掛けられ、移動することができるすべての電子は、バイアスを掛けていない場合と同じ方向に移動する。逆方向にバイアスが掛けられた装置の場合には、通常、照射が行われるまで、少しの電流しか流れないか、電流は全然流れない。同様に、本明細書においては、「アノード」という用語は、照射を受けている太陽電池において、ホールが、隣接する光伝導材料から、アノードの方向に移動する。この移動は、反対方向に移動する電子の移動方向と同じである。装置構造体に外部電圧を加えると、アノード/光伝導体インターフェースのところ、カソードのところの説明した方法を相補するような方法で、また通常の当業者であれば理解することができる方法で、キャリアの流れが変化する。本明細書で上記用語を使用する場合には、アノードおよびカソードは、電極であってもよいし、または電荷移送層であってもよい。

20

30

【0018】

さらに、すでに説明したように、非ショットキー感光性光電子装置の場合には、同様に、電極が単にオーム性接点を形成するばかりでなく、高い光学的透明度をもつことが望ましい。反射が少なく、また吸収が少なくないと透明性は得られない。金属は、必要な抵抗の低い接点特性を持つ。しかし、金属は、周囲の放射を装置から反射するために、変換効率を著しく低下させる恐れがある。また、金属電極は、かなりの量の電磁波放射を吸収するが、層が厚い場合には特に吸収量が多くなる。それ故、抵抗が低く透明度の高い電極材料および構造の発見が待望されてきた。特に、金属の代替物ITOは、必要な光学的特性を持つ。また、ITOが、有機光電子装置でアノードとして優れた機能を持つことも、当業者にとって周知のことである。しかし、ITOまたは他の金属の代替物が、有機光電子装置用の抵抗の低いカソードを形成することができるとは今まで考えられていなかった。非常に透明なITO層が、場合によっては、カソードとして機能することができる太陽電池が開示されているが、(1993年8月の)光学エンジニアリング、32巻、8号、1921-1934ページ掲載の、カール他、ホイットロック J. B.、パナヨタス P.、シャーマ G. D.、コックス M. D.、サーバース R. R.、およびバード G. R.の「有機半導体太陽電池用の材料および装置構造の研究」(ホイットロック他)によれば、そのようなITOカソードは、ITO層の上に電荷を運ぶ有機層を蒸着するこ

40

50

とにより製造される。

【0019】

例えば、図2Aおよび図2Bに示す従来技術のPV装置は、例えば、酸化インジウム錫（ITO）のような非金属材料を光起電装置の一つの電極としてだけ使用してきた。他方の電極は、従来から、例えば、上記の加工性に基づいて選択した、アルミニウム、インジウム、金、錫、銀、マグネシウム、リチウム等、またはその合金のような、透明でない金属層であった。フォレスト、S.R.他の米国特許第5,703,436号（以後、フォレスト'436と呼ぶ）は、有機光電装置（TOLED：透明な有機発光ダイオード）の製造技術を開示している。この特許は、引用によって本明細書の記載に援用する。上記光電装置は、有機ETL上に、例えば、Mg：Agのような薄い金属層を蒸着し、その後で、Mg：Ag層の上にITO層をスパッタ蒸着することにより、有機ETL上に蒸着された透明なカソードを持つ。本明細書においては、Mg：Ag層の上にスパッタ蒸着されたITO層を持つ上記カソードを「合成ITO/Mg：Agカソード」と呼ぶ。この合成ITO/Mg：Agカソードは、高い透過特性および低い抵抗特性を持つ。

10

【0020】

有機太陽電池の業界では、透明な金属層を持つ、無機多重セクション太陽電池を作るために、複数の光起電セルを積み重ねることは周知である。例えば、フラスの米国特許第4,255,211号（以後、フラス'211と呼ぶ）は、積層セル装置を開示している。しかし、無機電極装置を製造するのに使用する写真製版技術は、通常、有機光電子装置の製造には適用することができない。写真製版は、通常、金属層および無機半導体層の蒸着、およびその後のマスク・ステップおよびエッチング・ステップを含む。エッチング・ステップは、有機光起電装置に適している、比較的脆い有機半導体材料を溶解することができる強力な溶媒の使用を含む。それ故、有機感光性光電子装置製造技術は、通常、有機層が蒸着された後で、蒸着した材料が除去されるこのタイプの液体エッチング・プロセスの使用を避ける。その代わりに、装置層は、通常、蒸着またはスパッタのような技術により、シーケンシャルに蒸着される。電極へのアクセスは、通常、蒸着中に、マスクングまたは乾式エッチングにより行われる。このような制限があるので、積層内の中間層への電極アクセスが望ましい、積層有機光電子装置の製造を難しいものになっている。それ故、すべての従来技術の積層セルは、内部で直列にだけ電氣的に接続している個々の光起電セルを持つと考えられている。

20

30

【0021】

無機光起電装置の場合には、直列接続は、特に不利なものではない。しかし、上記有機光起電装置の直列抵抗は高いので、効率が低下する。それで、直列構成は電力用には望ましいものではない。フォレスト他は、1997年の化学レビューで、有機太陽電池の直列抵抗が高いので、入射光線の強度が高くなるにつれて、電力レベルが上昇すると、空間電荷が形成されると報告している。その結果、光電流、 $I_{max}$ が少なくなり、充填係数が大きく減少し、効率が低下する。さらに、二つまたはそれ以上の光起電サブセルを含む上記の有機太陽電池だけが、直列に接続しているサブセルを含む、タンデム、すなわち、二つのPVサブセルであると考えられてきた。1990年の、化学レター327ページ掲載の、平本M；末崎M；横山M；の「タンデム有機太陽電池の光起電特性に対する、薄い金の格子間層の影響」（以後、「平本」と呼ぶ）を参照してほしい。図2Dについて説明すると、基板2D01はガラスであり、2D02はITOであり、2D03はMe-PTC（500オングストローム）であり、2D04は $H_2Pc$ （700オングストローム）であり、2D05は金（30オングストローム以下）であり、2D06はMe-PTC（700オングストローム）であり、 $H_2Pc$ （700オングストローム）であり、2D07は金（200オングストローム）である。この装置は、内部で直列に電氣的に接続しているサブセルを持ち、それにより、有機半導体材料の積層の中央部で、電極に外部接触させる手段を考案しないで済むようになっている。平本の有機タンデム装置は、二つの電極だけを持ち、頂部の一方電極および底部の他方の電極は、外部接続および二つのサブセルの間で電氣的に「フロート」状態になっている電荷移送層2D05とのために使用される。上記

40

50

電極の一方、すなわち、底部のITO層2D02だけが透明である。頂部の金属2D07の厚さは200オングストロームであるので、透明ではない。さらに、上記理由により、高電力用の積層有機光起電装置においては、直列接続は最適な構成ではない。

#### 【0022】

太陽電池は、バイアスが掛けられない、フォトダイオードと見なすことができる。内部電界は、太陽電池に光が入射し、電流が電力の抽出に対する抵抗性の負荷を駆動した場合に、光電流を発生する。一方、光検出装置は、外部バイアス電圧、または有限の外部バイアス電圧が掛かっていない、ダイオードであると見なすことができる。バイアスが掛かっている光検出装置に電磁放射光が入射すると、電流がその暗数値から、光により発生したキャリアの数に比例する数値に増大するが、この増大は外部回路で測定することができる。フォトダイオードが、バイアスが掛かっていない状態で動作している場合には、光により発生した電圧を測定し、光検出を行うために、外部回路を使用することができる。太陽電池として、または光検出装置として、交互に同じ構成の電極、電荷移送層および光導電層を使用することができるが、ある目的に最適化された構成は、通常、必ずしも他の目的に最適であるとは限らない。例えば、太陽電池として製造された、感光性光電子装置は、できるだけ多くの利用できる太陽スペクトルを電気に変換するように設計される。それ故、全可視スペクトルにわたって広いスペクトル応答を持つことが望ましい。一方、光検出装置の場合には、狭いスペクトル範囲、または可視スペクトルの外側のある範囲で、感光性反応を持つことが望ましい。

#### 【0023】

有機PV装置は、通常、量子の発生量（発生したキャリアのペアに対する吸収された光子の比率、または電気変換効率に対する電磁放射光の比率）は、比較的低い、すなわち、1%またはそれ以下程度である。この現象は、一部は固有の光伝導プロセスの第二のオランダの性質、すなわち、キャリアの発生には、すでに説明したように、エクシトンの発生、拡散およびイオン化が必要であるためであると考えられている。量子の発生量を増大するために、量子発生量、すなわち、電力変換効率を改善することができる、材料および装置構成が望ましい。

#### 【0024】

1997年のフォレストの化学レビューおよびアーバー C ; アームストロング N . R . ; プリナ R . ; コリンズ G ; ダンジガ J . P . ; リー P . ; ネベスニイ K . W . ; パンコウ J . ; ウェート S . の「薄膜分子半導体材料の表面化学および光電化学」、および「分子結晶および液晶結晶」1990、183、307（以後、アーバー他と呼ぶ）は、単一層構造体の場合より、光により発生したキャリア収集を改善するのに、類似のタイプの光伝導体の薄く複数の交互層の積層を使用することができることを開示している。上記論文全体は、引用によって本明細書の記載に援用する。さらに、これら論文は、層の厚さエクシトンの大きさに近くなった場合には、量子サイズ効果が起こる多重量子井戸(MQW)について記載している。

#### 【0025】

（発明の概要と目的）

本発明は、透明な電極を使用する有機感光性光電子装置、特に、少なくとも一組の二つの透明な電極、すなわち、透明なカソードおよび透明なアノードからなる有機感光性光電子セルを含む装置、または電極と基板との間に蒸着された少なくとも一つの光伝導有機層を含む基板の頂面上に重畳している一つの透明な電極を持つ装置に関する。より詳細に説明すると、本発明の有機感光性光電子装置は、非常に透明なおよび/または非常に効率的な透明なカソードから構成することができる。上記の透明なカソードのような代表的な実施形態としては、以後パササライシ出願 '863と呼ぶ同時係属出願08/964,863、および以後パササライシ出願 '707と呼ぶ出願09/054,707、またはフォレスト '436が開示しているような、非常に透明で、非常に効率的で、および/または抵抗が低い非金属または金属/非金属合成カソードを使用することができる。

#### 【0026】

本発明の有機感光性光電子装置は、太陽電池、光検出装置またはフォトセルとして機能することができる。本発明の有機感光性光電子装置が、太陽電池として機能する場合は何時でも、一つまたは複数の光伝導有機層で使用する材料およびその厚さは、例えば、装置の外部量子効率を最適化するように選択することができる。本発明の有機感光性光電子装置が、光検出装置またはフォトセルとして機能する場合には何時でも、一つまたは複数の光伝導有機層で使用する材料およびその厚さは、例えば、必要なスペクトル領域に対する装置の感度を最大にするように選択することができる。それぞれの場合、透明な電極を使用した場合、または頂部の電極だけでも透明な電極を使用した場合には、一つまたはそれ以上の電極が、吸収および/または反射損失により、実質的な伝達損失を起こす恐れがある場合と比較すると、選択したスペクトル領域内の外部量子効率および/または感光性をかなり高くすることができる。

10

## 【0027】

二つの透明な電極、または透明な頂部電極から構成することができる、上記の有機感光性光電子装置の他に、本発明は、さらに、透明な電極を持つ積層セルを使用して、製造することができる、ユニークな幾何学および電気的構成を持つ有機感光性光電子装置に関する。より詳細に説明すると、上記有機感光性光電子装置は、基板の表面上に相互に重畳している複数のサブセルからなる、積層装置であってもよい。個々のサブセルの材料および厚さは、例えば、感光性光電子装置の外部量子効率を最適化するために、積層感光性光電子装置に含まれるサブセルの総数を選択する際に、一緒に選択することができる。

20

## 【0028】

より詳細に説明すると、電気的に並列に接続するように構成された積層感光性光電子装置の場合には、個々のサブセルの厚さを積層装置のサブセルの総数の選択と組合せて、装置の外部量子効率を、一つのセルの場合に可能な効率よりも、もっと高い外部量子効率を達成するために、最適化することができるように調整することができる。本明細書で使用する「外部量子効率」という用語は、感光性光電子装置が、吸収した放射を電力に変換することができる効率を指すために使用する「内部量子効率」という用語から明らかなように、感光性光電子装置が、全入射放射を電力に変換する効率を指すために使用される。これら用語を使用して、所与の一組の周囲放射条件下で、個々のサブセルが達成することができる最大内部量子効率に近づけるように、上記条件の下で、外部量子効率を達成するように、電気的に並列構成を持つ積層感光性光電子装置が設計される。

30

## 【0029】

上記結果は、層の厚さを選択する際に使用することができる、いくつかのガイドラインを考慮することにより達成することができる。エクシトン拡散の長さ、 $L_D$ が、層の厚さ、 $L$ より大きくなるように、またはほぼ同じ長さになるようにすることが望ましい。何故なら、大部分のエクシトンの分離は、インターフェースのところで起こると考えられているからである。 $L_D$ が $L$ より短い場合には、多くのエクシトンは、分離する前に再結合してしまう。さらに望ましいのは、光導電層全体の厚さを、電磁放射光吸収の長さ、 $1/\alpha$ 程度にすることである。(この場合、 $\alpha$ は吸収係数である。)その場合、太陽電池に入射するほとんどすべての放射が吸収され、エクシトンが発生する。しかし、層の厚さは、多くのエクシトンが電界自由領域内で発生する変ヘテロ接合電界の範囲内と比較した場合、あまり厚くならないようにしなければならない。その一つの理由は、電界がエクシトンの分離を助けるからである。そのもう一つの理由は、電界自由領域内でエクシトンの分離が起こった場合、二重の再結合が発生する可能性がより高くなり、光電流に全然貢献しなくなるからである。さらに、光導電層の厚さは、有機半導体の対比抵抗が高いために、直列抵抗が過度に高くなるのを防止するために、できるだけ薄くしなければならない。

40

## 【0030】

従って、感光性光電子セルの光伝導有機層の厚さを選択する際に、これらの競合するガイドラインの間で、本来、折り合いをつけなければならない。それ故、一方、最大量の入射放射を吸収するためには、吸収長さにほぼ等しいか、もっと長い厚さとすることが望ましい。また、光導電層の厚さが増大すると、二つの望ましくない影響が増大する。その中の

50

一つの影響は、有機半導体の直列抵抗が高いために、有機層の厚さが増大すると、装置の抵抗が増大し、効率が低下することである。もう一つの望ましくない影響は、光導電層の厚さが増大すると、エクシトンが、電荷分離インターフェースのところの有効な電界から離れたところで発生する可能性が増大して、その結果、二重結合の確率が増大し、再び効率が低下することである。それ故、装置全体の量子効率が高くなるような方法で、これらの競合する影響の間の釣合をとる装置構成が望ましい。

#### 【0031】

より詳細に説明すると、上記の競合する影響、すなわち、装置の光伝導材料の吸収の長さ、これらの材料のエクシトンの拡散の長さ、これらエクシトンの光電流発生効率、およびこれら材料の比抵抗を考慮に入れて、個々のセルの層の厚さを、所与の一組の周囲放射条件に対する、これら特定の材料の最大内部量子効率を達成するために、調整することができる。エクシトンの拡散の長さは、比較的小さな数値をとる傾向があり、通常的光伝導材料の比抵抗は、比較的高い傾向があるので、最大内部量子効率の達成に対する最適なサブセルは、通常、比較的薄い装置である。しかし、上記光伝導有機材料の吸収の長さは、エクシトンの拡散の長さと比較すると、比較的長い傾向があるので、最大内部量子効率を持つかもしれない、上記の薄い最適な感光性光電子サブセルは、比較的低い外部量子効率を持つ傾向がある。何故なら、入射放射の少ない一部だけしか、上記の最適なサブセルにより吸収されないからである。

10

#### 【0032】

個々のサブセルの外部量子効率を改善するために、より多くの入射放射を著しく吸収するために、光伝導有機層の厚さを増大することができる。厚さがその最適なサブセルの厚さを越えて増大するにつれて、追加吸収した放射を電力に変換するための、内部量子効率は次第に低下するが、さらに吸収を増大しても、外部量子効率が増大しないある厚さになるまで、サブセルの外部量子効率は依然として増大を続ける。光導電層の厚さが、光により発生したエクシトンの拡散の長さを越えて遥かに増大すると、サブセルの内部量子効率は、どちらかという急激に低下するので、より厚いサブセルの厚さが、ほぼすべての入射放射を吸収するのに十分な厚さになる前に、サブセルの最大内部量子効率を十分達成することができる。それ故、この一つのもっと厚いセル・アプローチを使用して、達成することができる最大内部量子効率は、サブセルの厚さが、最大内部量子効率を達成するために必要なものより、かなり厚いという事実ばかりでなく、さらに、そのようなもっと厚いサブセルが、依然としてすべての入射照射を吸収できないという事実によっても制限される。それ故、これらの両方の影響により、もっと厚いサブセルの最大内部量子効率は、最適な厚さを持つ最適なサブセルが、達成することができる最大内部量子効率より、かなり低くなることが予想される。

20

30

#### 【0033】

電氣的に並列の構成を持つ、積層有機感光性光電子装置を備える本発明の優れた特徴は、一つのサブセルの厚さを増大することにより、内部量子効率を犠牲にして、最大内部量子効率を増大しようとする代わりに、積層構造体を製造するために、最大内部量子効率を達成するのに最適な、またはほぼ最適な厚さを持つサブセルを使用することができることである。積層構造体内に含まれる上記の最適なサブセルの総数は、入射放射の吸収を増大するために増大することができるが、この場合、上記総数は、外部量子効率をさらに増大することができないという事実により制限を受ける。外部量子効率を改善するためのこのアプローチの正味の結果は、積層有機感光性光電子装置を、個々の最適なサブセルが、達成することができる内部量子効率の最大値に近づける、外部量子効率を持つようにすることができることである。積層装置の改良した外部量子効率の大部分は、積層装置のサブセルは、複数の組の透明な電極から作ることができ、場合によっては、透明な頂部電極からの作ることができるという事実によるものである。

40

#### 【0034】

積層装置の追加のサブセルが、透明な電極の残留反射性による損失のような、追加の損失を引き起こす傾向があることを考慮して、完全に最適化した積層装置により達成すること

50

ができる最大内部量子効率、通常、最適なサブセルの内部量子効率より少し低い。しかし、有機感光性光電子装置の、外部量子効率を最適化するための、本発明の方法を使用することにより、内部量子効率を犠牲にして、外部量子効率を最適化する、一つのセルを持つ装置にとって可能なものよりも、かなり高い外部量子効率を積層装置により達成することができる。

**【0035】**

本発明の有機感光性光電子装置は、例えば、入射照射の強度および/または入射照射のスペクトル分布についての、種々様々な周囲放射条件に対して望ましいものであるので、光伝導有機材料およびその層の厚さを、所与の一組の周囲条件に対して最適化するように選択することができる。例えば、光伝導有機材料を、選択したスペクトル領域内に、最大吸収を持つように選択することができる。感光性光電子セルで使用することができる光伝導有機材料は、通常、制限されたスペクトル領域内にだけ最大の吸収を持っているので、本発明のもう一つの特徴は、積層感光性光電子装置を、入射放射の全スペクトル範囲をもっと効率的に使用するために、異なる吸収特性を持つ、光伝導有機材料を含む、異なるタイプのセルから作ることができるということである。

**【0036】**

以後の説明においては、「サブセル」という用語は、単一の層、二つの層または多重層タイプの有機感光性光電子構造を指す。サブセルが、感光性光電子装置として、個々に使用される場合には、サブセルは、通常、完全な一組の電極、すなわち、正および負の電極を含む。本明細書に開示するように、ある積層構成の場合には、隣接するサブセルを共通の、すなわち、共有の電子または電荷移送層を使用することができる。ある場合には、隣接するサブセルは、共通の電極または電荷移送層を共有しない。本明細書で使用する「サブセル」という用語は、各サブユニットがそれ自身の個々の電極または、または異なるサブユニットを持つ電荷移送層を持っていようがいまいが、サブユニット構造体を含む。本明細書においては、「セル」、「サブセル」、「ユニット」、「サブユニット」、「セクション」および「サブセクション」という用語は、一つまたは一組の光導電層、および隣接する電極または電荷移送層を指すが、交互に交換して使用することができる。本明細書で使用する場合、「積層」、「積層状の」、「多重セクション」および「多重セル」という用語は、一つまたはそれ以上の電極または電荷移送層により分離されている、光伝導材料の多重層を持つ任意の光電子装置を指す。

**【0037】**

太陽電池の積層サブセルは、サブセルを分離している電極に、電気的な外部接続を行うことができる、真空蒸着技術を使用して製造することができるので、装置の各サブセルを、太陽電池が発生する電力および/または電圧を最大にするかどうかにより、電気的に並列または直列に接続することができる。本発明の積層太陽電池が達成することができる、改善した外部量子効率も、積層太陽電池のサブセルを電気的に並列に接続することができるという事実のおかげである。何故なら、並列の電気的構成を使用すると、サブセルを直列に接続した場合よりも、かなり高い充填係数を実現することができるからである。積層サブセルのこの並列の電気的構成は、本発明のもう一つの独自の特徴であると考えられる。

**【0038】**

光伝導有機材料の高い直列抵抗により、大電力を得るために、直列構成でサブセルを使用することはできないが、例えば、高電圧は必要であるが、電流は少なくともよい、すなわち、低電力ですむ、液晶ディスプレイ(LCD)を動作させるというようないくつかの用途がある。このようなタイプの用途の場合には、積層直列接続太陽電池が、LCDに必要な電圧を供給するのに適している。太陽電池が、より高い電圧装置を製造するように、電気的に直列に接続しているサブセルからなる場合には、非効率を軽減するために、各サブセルに、ほぼ同じ電流を発生させる積層太陽電池を製造することができる。例えば、入射放射が一つの方向だけに通過する場合には、積層サブセルは、最も厚い、入射放射に最も直接的に照射される、一番外側のサブセルにより厚さが増大する。別の方法としては、サブセルが、反射面の上に重畳している場合には、個々のサブセルの厚さは、元の方向およ

10

20

30

40

50

び反射方向から、各サブセルに入射する、全部の放射に見合うように調整することができる。

【0039】

さらに、多数の異なる電圧を発生することができる、直流電源が必要になる場合がある。この用途の場合には、中間電極へ外部接続は、非常に役に立つものであり、本発明者が知る限りでは、今まで開示されていない。従って、すべての組のサブセルの両端に発生する最大電圧を供給することができる他に、本発明の積層太陽電池は、また、サブセルの選択したサブセットから、選択した電圧をタップにより取り出すことにより、一つの電源から、複数の電圧を供給するためにも使用することができる。

【0040】

本発明の感光性光電子装置の製造方法について、さらに詳細に説明するが、上記方法は、所与の外部量子効率を供給することができる、感光性光電子セルを形成するために、基板上に第一の感光性光電子サブセルを形成するステップと、感光性光電子セルの外部量子効率能動を向上させる目的で、積層感光性光電子装置を形成するために、第一の感光性光電子サブセルの頂面上に、重畳して第二の感光性光電子サブセルを形成するステップとを含む。この場合、積層感光性光電子セルの中の少なくとも一つは、一組の透明な電極からなる。

【0041】

本発明の、一連の積層有機感光性光電子装置の製造方法について、さらに詳細に説明する。上記製造方法は、所与の電圧を発生することができる、有機感光性光電子装置を形成するために、基板上に第一の有機感光性光電子サブセルを形成するステップと、積層有機感光性光電子装置を形成し、また有機感光性光電子装置の電圧能力を増大するために、上記第一の有機感光性光電子サブセルの頂面上に、重畳させて第二の有機感光性光電子サブセルを形成するステップとを含む。この場合、積層有機感光性光電子セルのサブセルは、一組の透明な電極層からなり、第一のサブセルおよび第二のサブセルは、電気的に直列に接続している。

【0042】

本発明の、並列積層有機感光性光電子装置の製造方法について、さらに詳細に説明する。上記製造方法は、所与の外部量子効率を達成することができる、有機感光性光電子装置を形成するために、基板上に第一の有機感光性光電子サブセルを形成するステップと、有機感光性光電子装置の外部量子効率が増大するように、積層有機感光性光電子装置を形成するために、上記第一の有機感光性光電子サブセルの頂面上に、重畳させて第二の有機感光性光電子サブセルを形成するステップとを含む。この場合、第一のサブセルおよび第二のサブセルは、電気的に並列に接続している。

【0043】

本発明の、積層有機感光性光電子装置の混合電氣的構成について、さらに詳細に説明する。上記構成は、近い方の面と遠い方の面を持つ基板と、複数の有機感光性光電子サブセルのサブ組立体とを備える。上記各サブセルは、カソードとアノードとを持ち、各カソードおよびアノードは、電極層または電荷移送層であり、サブセルは相互にまた基板の遠い方の面と重畳して、サブセルの各サブ組立体は、電気的に並列に接続している複数のサブセル、または電気的に直列に接続している複数のサブセルを備える。この場合、サブ組立体は、装置が電気的に直列または並列に接続しているサブセルを含み、また同じ電圧を発生するタイプのための完全な直列配列よりも、また同じ材料でより高い外部量子効率を持つ、完全な並列配列の場合に可能な電圧よりも、高い電圧を発生することができるように、装置が、電気的に直列および並列に配置されているサブセルを含むように、電気的に相互に直列または並列に接続している。

【0044】

本発明の、積層有機感光性光電子装置の混合電氣的構成を製造する方法について、さらに詳細に説明する。上記製造方法は、有機感光性光電子装置を形成するために、基板上に第一の有機感光性光電子サブセルを形成するステップと、電気的に直列に接続している第一

10

20

30

40

50

のサブセルおよび第二のサブセルからなる、第一の積層有機感光性光電子サブ組立体を形成するために、第一の有機感光性光電子サブセルの頂面上に、重畳して、第二の有機感光性光電子サブセルを形成するステップと、第二の有機感光性光電子サブセルの頂面上に重畳して、第三の有機感光性光電子サブセルを形成するステップと、電氣的に直列に接続している第三サブセルと第四のサブセルからなる、第二の積層有機感光性光電子サブ組立体を形成するために、第三の有機感光性光電子サブセルの頂面上に重畳して、第四の有機感光性光電子サブセルを形成するステップとを含む。この場合、第一の積層有機感光性光電子サブ組立体、および第二の有機感光性光電子サブ組立体は、電氣的に並列に接続している。

**【 0 0 4 5 】**

代表的な実施形態は、また透明な電荷移送層を備えることもできる。本明細書に記載するように、電荷移送層は、この層が、いつでもそうではないが、多くの場合、無機質であり、通常、光伝導的に活性でないように選択されるという事実により、E T LおよびH T Lから区別される。すなわち、電極および電荷移送層は、好適には、電氣的または熱的エネルギーに変換するために、電磁放射光を吸収しないことが好ましい。それ故、本発明の場合には、通常、透明な低い比抵抗の電極および電荷移送層の方が好ましい。さらに、電極および電荷移送層の電子的特性も重要である。ある装置構成の場合には、一つまたはそれ以上の電極または電荷移送層は、電子的に活性であってもよい。例えば、すでに説明したように、電極または電荷移送層は、エクシトンを分離または再結合するための界面領域を供給することもできるし、または整流インターフェースを供給することもできる。他の装置構成の場合には、電極または電荷移送層は、最小の電子的活性を持ち、その代わりに、主として、外部回路または多重セクション装置の隣接するサブセクションに、光により発生した電流を供給するための低抵抗の手段としての働きをする。さらに、P V装置の場合には、接点および電荷移送層の高い抵抗は、多くの用途の場合障害になる。何故なら、その結果直列抵抗が増大するために、電力出力が制限されるからである。

**【 0 0 4 6 】**

本発明の好適な実施形態は、光電子装置の一つまたはそれ以上の透明な電極として、パルササライシ出願 ' 7 0 7 が開示しているような、非常に透明で、金属でない、低抵抗のカソード、またはフォレスト ' 4 3 6 が開示しているような、非常に効率的で、低抵抗の金属 / 非金属合成カソードを含む。各タイプのカソードは、好適には、非常に透明で、金属でない低抵抗のカソードを形成するために、銅フタロシアニン ( C u P c )、P T C D A および P T C B 1 のような有機材料の上に、または非常に効率的で、低抵抗の金属 / 非金属合成カソードを形成するために、薄い M g : A g 層の上に I T O 層をスパッタ蒸着するステップを含む、製造プロセスにより製造することが好ましい。パルササライシ出願 ' 7 0 7 は、その上に I T O 層が蒸着された有機層の代わりに、その上に有機層が蒸着された I T O 層が、効率的なカソードとして機能しないことを開示している。

**【 0 0 4 7 】**

要するに、本発明の一つの目的は、二つの透明な電極を持つ有機感光性光電子装置を提供することである。

**【 0 0 4 8 】**

より詳細に説明すると、本発明の一つの目的は、二つの透明な電極からなる一つまたはそれ以上のサブセルを備える積層太陽電池を提供することである。

**【 0 0 4 9 】**

本発明のもう一つの目的は、高い外部量子効率で動作することができる、積層太陽電池を提供することである。

**【 0 0 5 0 】**

本発明のさらに特異な目的は、最適な P V サブセルの最大内部量子効率に近い、外部量子効率で動作することができる、積層太陽電池を提供することである。

**【 0 0 5 1 】**

本発明のさらにもう一つの目的は、一つのサブセルにより供給することができる電圧より

10

20

30

40

50

も、もっと高い電圧で動作することができる、積層太陽電池を提供することである。

【0052】

本発明のもう一つの目的は、複数の量子井戸構造体を含む、有機感光性光電子装置を提供することである。

【0053】

本発明のさらにもう一つの目的は、外部電氣的接続を持つ複数の有機感光性光電子サブセルを含む、積層有機感光性光電子装置を提供することである。

【0054】

本発明のもう一つの目的は、電荷キャリアをもっと効率的に光により発生させるために、入射放射の吸収が改善された、有機感光性光電子装置を提供することである。

10

【0055】

本発明のさらにもう一つの目的は、改良した $V_{oc}$ および改良した $I_{sc}$ を持つ有機感光性光電子装置を提供することである。

【0056】

本発明のもう一つの目的は、サブセルが電氣的に並列に接続している、積層有機感光性光電子装置を提供することである。

【0057】

本発明のさらにもう一つの目的は、透明な電極を含み、底部層により反射された電磁放射光を捕捉することにより、電磁放射光の全体の吸収を増大するための実質的な反射性底部層を持つ、複数の有機光起電サブセルからなる、積層有機感光性光電子装置を提供することである。

20

【0058】

本発明のさらにもう一つの目的は、導電性基板または絶縁基板を含む、有機感光性光電子装置を提供することである。

【0059】

本発明のさらにもう一つの目的は、硬質または柔軟な基板を含む、有機感光性光電子装置を提供することである。

【0060】

本発明のさらにもう一つの目的は、使用有機材料が、ポリマ性、または非ポリマ性の薄膜である、有機感光性光電子装置を提供することである。

30

【0061】

(詳細な説明)

図3に示すように、本発明の例示としての実施形態の場合には、装置構造体300は、絶縁基板301上に蒸着されている。第一の電極302は、透明で、例えば、約1000~4000オングストローム、好適には2000オングストローム以下、最も好適には約1000オングストロームの厚さの、透明な、従来技術により蒸着されたITO、または市販の基板に予め蒸着された使用可能なITOを含む。層303は、300~1000オングストローム、好適には500オングストロームの厚さの層に有機分子ビーム蒸着(OMBVD)により蒸着された、例えば、CuPcまたはPTCDAまたはPTCBIのような一つの有機光伝導体である。第二の電極は、透明で、約1000~4000オングストローム、好適には2000オングストローム以下、最も好適には約1000オングストロームの厚さの、スパッタにより蒸着されたITOのような材料からできている。従来技術から、このような対称的な単一層の装置構成は、正味の光電流を発生しないということが分かっている。しかし、必要な非対称は、有機光導電層303と、ITOの第二の電極304の蒸着中に、形成される、有機光導電層303の電子表面状態からの、第二の電極304との間のインターフェースのところに、形成されると考えられている。損傷領域は、領域303aとして略図で示す。インターフェースのところの変質領域が、非対称電荷分離領域を形成する正確な機構は、完全には分かっている。本発明は特定の理論に制限されるものではなく、スパッタリングのようなエネルギー的電極蒸着の効果は、インターフェースのところのエネルギー状態を、対向する鏡像のショットキー・バリヤの従来の映像

40

50

を著しく変更させるのに十分である。パルササライ出願 '707は、欠陥である場合がある表面状態が、例えば、そうでない場合、ショットキー・バリヤとなるものを、電子がより容易に横断することができる、小さなエネルギー「ステップ」を効果的に提供することができる。単一層装置の動作を説明するための一つの理論は、有機層303上への電極304の蒸着は、この場合にはカソードである、抵抗の少ない接点を形成するというものである。この場合には、結果として得られる非対称が、正味の光電流を発生すると考えられている。

#### 【0062】

図4Aおよび図4Bは、二つの有機層を持つ有機感光性光電子装置、すなわち、2層装置400の例示としての実施形態である。基板401は、約1000~4000オングストローム、好適には2000オングストローム以下、最も好適には約1000オングストロームの厚さのITOを含む、第一の電極412に対する支持体である。第一の有機層403は、第一の電極402に隣接して、例えば、PTCDAまたはPTCBIを含む。例えば、CuPcを含む第二の有機層404は、光起電ヘテロ接合部分を形成するために、第一の有機層403に隣接している。最後に、図4Aの4A00の場合には、第二の電極4A05は、約1000~4000オングストローム、好適には2000オングストローム以下、最も好適には約1000オングストロームの厚さのITOを含み、第二の有機層404上に蒸着されている。図4Bの他の実施形態4B00の場合には、第二の電極は、ITO層4B06により覆われている半透明な金属層4B05からなる、金属/非金属合成電極である。半透明な金属層4B05は、好適には、90%のMg内の10%の銀、または他の加工し難い金属、または合金からなることが好ましい。層4B05は薄い層で、好適には、その厚さが100オングストロームであることが好ましい。ITO層4B06の厚さは、約1000~4000オングストロームであるが、好適には2000オングストローム以下、最も好適には約1000オングストロームであることが好ましい。両方の有機層の厚さは、約300~1000オングストロームであるが、好適には、約500オングストロームであることが好ましい。第一の有機層403/第二の有機層404の、インターフェースのところに形成される接合部分は、電磁放射光を受けると、インターフェース付近に形成されたエクシトンが、分離して自由電子-ホールペアを形成する。光により発生したホールは、第一の電極402のところで収集され、光により発生した電子は、第二の電極405のところで収集される。

#### 【0063】

実施形態4A00は、パルササライ出願 '707が開示している低抵抗の金属基板カソードを含む。パルササライ出願 '707の、電子が、カソードから隣接する有機半導体に移動するOLEDとは対照的に、有機感光性光電子2層装置400は、感光性光電子装置の一実施形態を示す。従って、光伝導有機材料の厚さは、感光性光電子装置の要件に合うように調整され、動作中、電子は第二の有機層404から、第二の電極4A05に流れる。この特定の理論に制限されることなく、通常、当業者は、例えば、ITOのような金属基板電極は、上記材料がカソードとして使用された場合、両方の方向、すなわち、装置に向かって、または装置から外へ向かって流れる電子に対して、バリヤを形成すると考えられている。本発明の場合、ITOの低抵抗での動作は、パルササライ出願 '707が提案している表面状態が、パルササライ出願 '707の本発明に従って作られたITOカソードのところで、両方の方向に流れる電子に対するバリヤの効果を低減するのに効果があることを証明している。場合によっては、第一の有機層403および第二の有機層404を交換することができるが、その場合でも、極性が反対になるだけで、装置を動作させることができるけれども、これら実施形態は、金属基板電極が、底部カソードとして使用される場合には何時でも、装置の効率が低下するので、好ましいものではない。ITOカソードのところのバリヤ効果を効果的に少なくすると信じられている表面状態は、有機薄膜が、ITO層の上に蒸着される時に、形成されるとは考えられていない。それ故、本明細書においては、「低抵抗金属基板カソード」という用語は、特に、例えば、ITOのような金属基板上に有機層を蒸着することにより、形成された電極から区別でき

10

20

30

40

50

るように、有機層上に、例えば、ITOのような金属基板をスパッタ蒸着することにより形成された、例えば、ITOのような金属基板を指すために使用される。本発明の場合には、表面状態のバリア効果を低減する作用は、またそうでない場合には、有機半導体層と、電極または電荷移送層との間のインターフェースのところ、阻止接合となるものを、ホールが横断できるようにする機能を持つと信じられてる。

#### 【0064】

実施形態4B00は、層4B05および4B06からなる、透明な金属/非金属合成カソードを使用する。ここでもまた、太陽電池としての使用に特に適している一実施形態の場合、動作中、403/404の間のインターフェースのところ、発生した電子は、層4B05の方向に移動し、抽出のための層4B06を通過する。所与の厚さのMg:Agの上にITOが、スパッタ蒸着されている場合には何時でも、Mg:Ag/ITOの金属/非金属合成カソードは、合成電極の金属部分と同じ所与の厚さを持つ、非合成金属層と比較すると、かなり高い透明度を持っていることに特に留意されたい。さらに、透明な合成層は、低抵抗の非常に透明な非金属カソードと比較すると、より優れた電子特性を持つことができる。それ故、金属/非金属合成カソードの伝達は、通常、非常に伝達性の高い、低抵抗の金属基板カソードほど高くはないが、伝達は、優れた電子特性との組合せにより、なお十分である。何故なら、上記金属/非金属合成カソードは、本発明の感光性光電子装置で有用な働きをするからである。

#### 【0065】

2層セルの場合には、電荷分離は、その内電位が、この場合には、第一の有機層403および第二の有機層404である、接触している材料の間の、HOMO-LUMOギャップ・エネルギー差の大きさで決まる、有機ヘテロ接合部分の近くで起こる。図5は、例えば、CuPc/PTCDAのようなアイソタイプのヘテロ接合部分用の、例示としての材料の相対的HOMO-LUMOギャップである。フェルミ・エネルギー準位、 $E_f$ が、HOMOバンドの近くにあるということは、これらすべての材料の場合、主なキャリアはホールであることを示している。HOMOのズレは、二つの接触している材料のイオン化電位(IP)の差に等しく、LUMOのズレは、HOMOのズレに、二つの材料のHOMO-LUMOギャップ・エネルギー(EH-L)を加えたものに等しい。装置の極性は、通常、HOMO-LUMOエネルギーの差により決まる。例えば、図5において、PTCDAの第一の有機層403のLUMOのエネルギーは、CuPcの第二の有機層404のエネルギーより大きいので、エクシトンより解放される電子は、PTCDA403から、CuPc404へ移動し、光電流に貢献する。吸収は、二つの有機フィルムの中のどちらかで起こり、それにより、光学的吸収により、内部電界により十分な電荷分離を起こすことができる、光学的に活性な領域の幅が広がる。「p-n」状の接合または簡単なアイソタイプ(すなわち、p-Pまたはn-N)ヘテロ接合部分が使用されるかどうかは重要ではない。何故なら、キャリアの移動に有効なのは、HOMO-LUMOギャップのズレにより、ヘテロ接合部分に形成される拡散電位だけだからである。

#### 【0066】

2層セルの場合には、有機材料/電極接合のすべての整流作用は、2層ヘテロ接合部分での整流作用と比較すると、遥かに小さい。さらに、例えば、ITOが、有機材料の上に蒸着された場合に起こる損傷層は、エクシトンをかなりイオン化するので、この損傷は、パルササライ出願 '863に記載されている、低電力スパッタ技術により制御することができる。この損傷領域を制御すれば、有機/有機2層ヘテロ接合部分のところで主として起こる、エクシトンのイオン化およびキャリア分離を確実に起こすことができると信じられている。

#### 【0067】

図6は、複数の有機層を持つ有機感光性光電子セル、すなわち、多重層装置600の例示としての実施形態である。絶縁性または導電性基板601は、装置を支持する。第一の電極602は、例えば、約1000~4000オングストローム、好適には2000オングストローム以下、最も好適には約1000オングストロームの厚さのITOを含み、例え

10

20

30

40

50

ば、約20～50オングストロームの厚さの、PTCDA、PTCBIまたはCuPcからなる第一の有機層603に隣接している。第二の有機層604は、例えば、約200～500オングストロームの厚さの4,4'-ビス[N-(1-ナフィル)-N-フェニル-アミノ]ピフェニル(-NPD)を含み、第一の有機層603に隣接している。例えば、約200～500オングストロームの厚さの、アルミニウム トリス(8-ハイドロキシキノリン)(Alq<sub>3</sub>)を含む第三の有機層605は、第二の有機層604/第三の有機層605の間のインターフェースのところに、整流ヘテロ接合部分を形成するために、第二の有機層604に隣接している。例えば、約20～50オングストロームの厚さの、CuPc、PTCBIまたはPTCDAを含む第四の有機層605は、第三の有機層605に隣接している。最後に、第二の有機層607は、第三の有機層に隣接していて、例えば、約1000～4000オングストローム、好適には2000オングストローム以下、最も好適には約1000オングストロームの厚さのITOを含む。この実施形態の場合には、この場合には、第二の有機層604および第三の有機層605である、エキシト・イオン化および電荷分離のために、適当な相対的移動性を持つように選択された、余分の一組の有機材料が、この場合には、第一の有機層602および第四の有機層606の、「サンドイッチ」に設置される。この実施形態の場合には、有機材料604および605の「内側の」ペアが、エキシトンのイオン化および電荷分離を行い、「外側の」ペア603および606が、電荷輸送層、すなわち、実質的なオーム性抽出のための電極に、分離したキャリアを運ぶ層と、保護キャップ層、すなわち、有機層の内側のペアを、蒸着および使用中に損傷から保護する層の両方の働きをする。有機層の外側のペアは、CuPc、PTCDAおよびPTCBIからなるグループから選択したものであってもよいし、またはこの3種類の中の二つであってもよい。すなわち、同じ材料またはその任意の組合せを両方の接触に対して使用することができる。しかし、実施形態600の場合には、有機層の内側のペアである604および605は、好適には、低抵抗のカソードを内蔵するように、カソード側が頂部の上に乗るように、蒸着することが好ましい。しかし、図4Aの例示としての実施形態の場合のように、内側のペアが感光性光電子装置の極性を決定するのではあっても、有機層の内側のペアの蒸着の順序は重要ではない。有機層の外側のペアは比較的薄いので、この場合、その電子的特性は、CuPc、PTCDAまたはPTCBIが、分離されたキャリアを運ぶ他に、光変換およびエキシトンのイオン化を行う、上記の例示としての実施形態の場合と比較すると、遥かに重要性は低い。従って、多重層装置の他の実施形態(図示せず)は、底部上にカソードを含む。有機層の内側のペアは、それぞれ、スペクトルの必要な領域内の感光性を持つように選択された有機染料であってもよい。Alq<sub>3</sub>/-NPDペアは、スペクトルの紫外線(UV)の領域内に感光性を持っているので、この有機ペアの組合せを含む多重装置600は、UV光検出装置の特定の例示としての実施形態である。さらに、染料のペアは、好適には、上記のように、LUMO-HOMOギャップのズレを持つように、選択することが好ましい。さらに他の実施形態(図示せず)の場合には、有機層の外側のペアの一方または両方が、電荷移送、抽出および保護ギャップ層としての働きをする、厚さ約50～150オングストロームのMg:Ag合金の薄い層で置き換えられる。

#### 【0068】

図7は、本発明の他の実施形態である。この図は、その内部において、個々の単一層のサブセルが、電気的に並列に接続している、積層単一有機層(1層)感光性光電子装置700である。絶縁基板または導電性基板701は、積層感光性光電子装置を支持する。図の積層は、透明な絶縁層により分離されている、三つの完全な単一層の感光性光電子サブセルからなる。より詳細に説明すると、各サブセルは、例えば、ITO、702a、702bおよび702cのような第一の透明な電極を持つ。第一の各ITO電極の頂部上には、有機層703a、703bおよび703cが設置される。各有機層の頂部上には、第二のITO電極、704a、704b、704cが位置する。必要な非対称を形成する損傷層は、何時でもインターフェースのところに形成されるが、このインターフェースのところでは、ITOが、有機材料の上に蒸着される。すべての装置は、材料蒸着の方向に対して

10

20

30

40

50

、同じ電気的極性を持つ。すなわち、サブセルは、元来、電気的に直列に蒸着される。このような直列構成は、上記の低電力用に有利に使用することができる。また、本発明によれば、積層の1層サブセルを備える一つの装置から、複数の電圧を取り出すことができるように、中間電極に外部から接続することができる。(この実施形態は図示していない。)しかし、上記の直列抵抗および空間電荷効果の点から考えて、高電力用には、並列の電気的装置の方が好ましい。このことは、サブセルは、下記の2層積層構造体で可能であったように、共通のITO電極を共有しなくてもよいことを意味する。それ故、図7の実施形態の場合には、透明な絶縁層705aおよび705bは、隣接するサブセルを分離するために設置される。そうすることにより、第一のITO電極、702a、702bおよび702cを共通の電気的経路に接続することができる。同様に、すべての第二のITO電極、704a、704bおよび704cを共通の電気的経路に接続することができる。積層構造体が、さらに、多数のサブセルを含むことができることを理解することができるだろう。積層状の1層装置は、例えば、全電圧、量子効率または電力を最大にするために、本明細書に開示する基準に従って、最適化することができる。ほぼすべての入射光が吸収される厚さ以上に積層しても、変換効率をさらに増大することはできない。

#### 【0069】

図8Aおよび図8Bは、二つの例示としての実施形態8A00および8B00を示す。実施形態8A00は、その極性が積層構造体内の位置の関数として、交互に変化するいくつかの2層感光性光電子装置を備える。絶縁基板または導電性基板801は、支持をするためのものである。層802a、802bおよび802cは、例えば、ITOを含む、感光性光電子サブセルの、第一の透明な電極である。また、これらの層は、なんらかの他の透明な酸化物または金属であってもよい。層803a、803b、803cおよび803dは、例えば、CuPcを含む感光性光電子サブセルの、第一の有機層である。層804a、804b、804cおよび804dは、例えば、PTCDAまたはPTCBIを含む、感光性光電子サブセルの、第二の有機層である。層805aおよび805bは、例えば、ITOを含む感光性光電子サブセルの、第二の透明な電極である。層の厚さの範囲は、図4Aのところでも説明した、個々の2層サブセルの実施形態の厚さと同じである。サブセルは、背中合わせに蒸着されているので、積層構造体内のすべての電極、すなわち、802aおよび805aおよび805bは、二つの異なるサブセルに対する接点であり、全積層装置は電気的に並列に接続している。本明細書においては、「背中合わせ」という用語は、隣接するサブセルが、逆平行の極性を持つことを示すために使用される。積層構造体が、光電流を増大するために、今以上に任意の数のサブセルを含むことができることを理解することができるだろう。しかし、ほぼすべての入射光が吸収される厚さ以上に積層構造体を高くしても、変換効率はそれ以上増大しない。また、所与の積層装置の以後の積層順序はそれにより決まるのであるが、最初に蒸着する有機層の選択は重要ではない。

#### 【0070】

いくつかの背中合わせのサブセルの、積層装置のもう一つの例示としての実施形態8B00の場合には、電極層802a、802bおよび802cは、今説明するように増大する。ITO層と結合している薄い金属層の有利な効果をできれば利用するために、本明細書においては、金属/非金属合成電極と呼ぶ電極を使用して、例えば、Mg:Agのような薄い半透明な金属層が、いくつかの場所に追加される。金属層8B06は、ITO層802層に隣接している。金属層8B07および8B08は、ITO層802bに隣接している。金属層8B09は、ITO層802cに隣接している。

#### 【0071】

積層2層装置8A00の電子的に背中合わせの構成の場合には、サブセル・カソードは、積層構造体から下から順番に積み上げられるように、必ず個々のサブセルの頂面上に交互に積み重ねられる。このことは、すべてのサブセルが、本明細書内で低抵抗の非金属カソードを持つわけではないことを意味する。さらに他の実施形態(図示せず)の場合には、サブセルを有機層と一緒に、今説明したように交互にではなく、1層装置のところでも説明した方法と類似の方法で、個々のサブセルの間の、追加の透明な電極および絶縁層と

10

20

30

40

50

一緒に蒸着することができる。この実施形態の場合には、サブセルは、外部で並列に接続することができ、低抵抗の非金属カソードの利点を利用するために、カソードを何時でも頂面の上に置くことができる。

#### 【0072】

他の実施形態の場合には、2層積層装置を、二つの有機層の順序を交互にではなく、サブセルが直列になるように、組み立てることができる。本発明によれば、このような装置は、サブユニットの間に、電極への外部接続を持つことができ、電荷移送層により相互に接続していて、また外部回路から絶縁しているサブユニットを持つことができる。図8Cは、中間電極を持つ直列接続の装置8C00である。層803a、803b、803c、803dは、その各サブセル内に、層804a、804b、804cおよび804dの頂面上に配置されている。このことは、各サブセルは、各サブセルが頂面上にカソードを持つように、例えば、PTCDAまたはPTCBIのようなHTLの頂面上に、例えば、CuPcのようなETLを持つように、配置されることを意味する。このことは、この実施形態は、低抵抗の非金属カソードの利点を利用するように、配置されていることを意味する。装置8C00は、複数の負の電圧、 $V_{L1} \dots V_{LN}$ を供給する。この場合、Nは、サブセルの数である。図8Cは、 $N = 4$ の場合を示す。また、利用することができる各電圧 $V_{Li}$ は、数字の小さなすべてのセルの電圧の合計である。装置8C00を修正した他の実施形態（図示せず）の場合には、例えば、90%のマグネシウムに対して10%の銀、または他の加工し難い金属または合金の薄い半透明な金属層を挿入することにより、金属/非金属合成カソードを使用している。約100オングストロームまたはそれ以下の厚さの、これら金属層は、各サブユニット用の金属/非金属合成カソードを形成するために、例えば、ITO層805a、802b、805bおよび802cのような金属基板の下に隣接して設置される。他の実施形態（図示せず）の場合には、層804a、804b、804cおよび804dは、サブユニットが頂面上にアノードを持ち、対応する電圧 $V_{Li}$ が反対の極性を持つように、層803a、803b、803c、803dの頂面上に配列される。図8Dは、装置8C00に類似しているが、約1000~4000オングストローム、好適には2000オングストローム以下、最も好適には約1000オングストロームの厚さの、例えば、ITOの電荷移送層8D10、8D11および8D12により、相互に接続しているサブユニットを持つ、直列接続の装置8D00である。さらに他の実施形態（図示せず）の場合には、装置が全体的に反対の極性を持つように、有機半導体層の上下が反対になっている。もう一つの実施形態は、装置8D00を修正したもの（図示せず）であり、この場合、例えば、約100オングストロームまたはそれ以下の厚さの、90%のマグネシウムに対して10%の銀、または他の加工し難い金属または合金の薄い半透明な金属層が、金属/非金属合成カソードを形成するために、層802cの下に隣接して、金属/非金属合成電荷移送層を形成するために、層8D10、8D11および8D12の下に隣接して設置される。

#### 【0073】

図9の場合には、積層有機感光性光電子装置の例示としての実施形態900は、多数の多重層有機光起電サブセルを含む。絶縁性または導電性基板901は支持体としての働きをする。光起電サブセルの、第一の透明な電極902a、902bおよび902cは、例えば、ITOを含む。感光性光電子サブセルの第一の有機層903a、903b、903cおよび903dは、例えば、CuPc、PTCDAまたはPTCBIを含む。感光性光電子サブセルの第二の有機層904a、904b、904cおよび904dは、例えば、-NPDを含む。感光性光電子サブセルの第三の有機層905a、905b、905cおよび905dは、例えば、Alq<sub>3</sub>を含む。感光性光電子サブセルの第四の有機層906a、906b、906cおよび906dは、例えば、CuPc、PTCDAまたはPTCBIを含む。感光性光電子サブセルの第二の透明な電極907aおよび907bは、例えば、ITOを含む。この例示としての実施形態の各サブセルの大きさは、図6の実施形態の大きさと同じ範囲内にあるが、本明細書の他のところで説明した基準に従って最適化するために修正されている。すべての第一の透明な電極902a、902bおよび902c

10

20

30

40

50

は、電氣的に並列に接続して、すべての第二の透明な電極は、光電流を増大させるために、電氣的に並列に接続している。ここでもまた、任意の数のサブセルを形成するために、積層プロセスを継続することができる。しかし、ほぼすべての入射光が吸収される厚さ以上に積層を高くしても、変換効率は増大しない。図6の例示としての実施形態の場合に、サブセルの内側のペアの順序が重要でなかったように、内側の透明な電極が、隣接するセルに対して共通の接点として動作することができるように、サブセルの間でペアの順序を交互に配列しなければならないとすることを除けば、ペアの順序は重要ではない。それ故、有機層の第一の内側のペアの順序は、この並列に相互接続している実施形態の内部における、積層の残りの層の順序を決定する。

#### 【0074】

本発明のもう一つの実施形態（図示せず）は、実施形態900を修正したものであり、約500～4000オングストローム、好適には3000オングストローム以下、最も好適には約2000オングストロームの厚さの二酸化シリコンのような透明な絶縁層により分離されているサブセルを持ち、さらに、必要な場合には、上記の1層および2層の積層装置に類似の追加の透明な電極層を含む。Alq<sub>3</sub>層および-NPD層が、Alq<sub>3</sub>層を上にして配置されている場合には、サブセルは、パルササライシ出願'707が開示しているような低抵抗のカソードを使用するために、すべてカソードを上にして配置される。このように、サブセルが積層構造体内において、電氣的に絶縁されているので、これらサブセルは、本発明に従って、2層サブセルのところで説明したように、並列または直列に外部接続することができる。

#### 【0075】

実施形態900の他の修正例の場合には、本発明は積層構成になっていて、その内部においては、サブユニットは、直列に、すなわち、極性は整合しているが、絶縁層により分離されていない状態に積み重ねられている。ある実施形態（図示せず）の場合には、多重層セルが、実施形態8C00類似の一つの装置から、複数の電圧を使用することができるように、電極層により相互に接続している。他の実施形態（図示せず）の場合には、隣接する多重層サブセルは、実施形態8D00に類似の方法で、電荷移送層により相互に接続している。本明細書に記載する、実施形態900のすべての修正例（図示せず）の場合には、パルササライシ出願'436が開示しているような金属/非金属合成カソードを非常に透明な低抵抗の非金属カソードの代わりに使用することができる。この場合、各サブセルの第四の有機層906a、906b、906cおよび/または906dは、そうしたい場合には、省略することができる。

#### 【0076】

さらに他の実施形態（図示せず）の場合には、サブセル内の有機層の外側のペアの一方または両方の代わりに、電荷移送、抽出および保護キャップ層の働きをする、マグネシウム：銀合金の約50～150オングストロームの厚さの薄い層を使用することができる。

#### 【0077】

例えば、1層、2層および多重層のような、今まで説明してきたすべての積層装置の場合には、任意の所与の装置内のすべてのサブユニットの厚さは、均一であること、すなわち、どのサブセルまたはサブユニットの厚さはほぼ同じであることに留意されたい。より詳細に説明すると、光変換を行う光伝導有機層の厚さは、各サブユニット間でほぼ同じである。しかし、感光層が電磁放射光を吸収するので、例えば、積層装置の頂面のような、一方の側面から入射する放射の強さは、放射が装置内に深く入りこむにつれて弱くなる。各セルまたは各サブセルが発生する電圧は、通常、例えば、ヘテロ接合部分を形成する各材料内の、特に、すでに説明したように、HOMO-LUMOギャップ内の、エネルギー準位の分布のようなある固有の特性の関数である。しかし、各セルまたは各サブセル内で発生する電流は、特定のセルまたはサブセル内に入射する電磁放射光の量により異なる。均一の厚さを持ち、一つの方向からだけ周囲の電磁放射光で照射される、複数のサブセルからなる積層装置の場合には、積層装置の入射面または入射表面から離れているサブセルが発生する電流は、上記面から遠ざかるにつれて、セル内で次第に少なくなる。例えば、実

10

20

30

40

50

施形態 8 A 0 0 および 9 0 0 のように、電氣的に並列に接続するように構成されている積層装置の場合には、このことは必ずしも欠点とはならない。何故なら、サブセルの固有の均一の電圧により固定されている電圧により、すべてのサブセルからの電流の合計に等しい電流を供給するために、電流が外部で結合されるからである。このような並列装置の場合には、各サブセルの全電力出力は、特定のサブセルによる制限により、効率よく抽出することができる。同じ電流容量を持つ複数の出力を必要とする場合には、装置を下記のように組み立てることができる。

【 0 0 7 8 】

一方、各サブセル内の異なる電流制限は、直列接続の積層装置の動作の際に、重要な要因になる場合がある。実施形態 8 D 0 0 のような、直列に接続している積層装置の場合には、基本的に電流が継続していなければならないので、装置の電流出力は制限され、そのため、各ポンプ電流出力は、積層構造体内のサブセルの相対的位置とは無関係に、最も少ない電流を発生するサブセルを通る電流に制限される。この問題を解決するために、本発明の他の実施形態は、サブセル間で対称的に変化する厚さを持つ、光伝導性有機層を持つ、サブセルを使用する。例えば、実施形態 8 D 0 0 の修正例の場合には、装置の頂部から測定を始めた場合には、各サブセルの光伝導性有機層の厚さが指数的に厚くなってゆくように、光伝導性有機層の厚さが変化する。実施形態 8 D 0 0 のこの最後の修正例は、電磁放射光のソースが、この場合には頂部、すなわち、基板から最も遠い面である、装置の側面に制限されている場合に最も適している。もう一つの修正例の場合には、光伝導性有機層は、底部のサブセルから、指数的に厚くなっていくように作ることができる。この実施形態は、電磁放射光のソースが、基板が透明な場合に、装置 M P 基板側にある場合に適している。ほぼ等しい強度の電磁放射光が装置の二つの面に入射するような照射が均一に行われる場合には、実施形態 8 D 0 0 のさらにもう一つの実施形態が、効率よく動作する。電磁放射光が十分な強度を持ち、各面上に入射した電磁放射光の十分な量が装置を通過することができる場合には、サブセルの中央部内の光伝導性有機層が、二つの面により近い対応する層厚さより厚い 8 D 0 0 の修正例は、各セルから均一な電流を供給する。

【 0 0 7 9 】

例えば、8 C 0 0 のような複数の個々のアクセス可能な電圧を発生する、直列積層装置の場合には、幾分複雑になる。このような装置の場合には、装置内の個々のサブセル内を流れる電流は異なる。何故なら、種々の内部電極への複数の外部接続により、電流は複数の経路を通過して流れることができ、そのため、特定のサブセルの少ない電流発生量の影響は、負荷のダイナミックスにより異なる。

【 0 0 8 0 】

本発明の他の実施形態の場合には、有機感光性材料の複数の層は、装置の感度を改善するために使用される。ある実施形態の場合には、本発明の有機感光性光電子装置は、エクシトンの分離を促進するために、複数の光伝導性の層を内蔵する。より詳細に説明すると、材料間に多数のはっきりと形成されたインターフェースが位置していると、エクシトンの分離領域が広がると信じられている。合成層は、上記の装置・ガイドラインに見合う厚さを持つことができ、または以下に説明するような薄い層を持つことができる。

【 0 0 8 1 】

さらに他の実施形態の場合には、本発明の有機感光性光電子装置は、複数の量子井戸 ( M Q W ) を内蔵する。M Q W は、とりわけ、同じ材料および量子サイズ効果を持たない、もっと厚い感光性の層を持つ装置と比較した場合、M Q W を含む装置のスペクトル感度の変化を引き起こす恐れのある、エクシトン・エネルギー準位の分布を変化させると信じられている。また、エクシトン・エネルギー準位の変化は、エクシトンの分離を促進する働きをする場合があると信じられている。M Q W 構造体を含む、複数の感光性の層を持つこれら実施形態は、感光性を向上するが、連続的な使用には適していないと信じられている。何故なら、上記実施形態は、上記層内に捕捉される電荷により、急速に飽和する場合があるからである。それ故、例示としての使用の場合には、本発明の有機感光性光電子装置、および内蔵 M Q W は、例えば、捕捉電荷を消滅することができるように、検出装置からの

10

20

30

40

50

光を短い時間の間だけ、周期的に阻止する液晶シャッタ機構と一緒に、間欠的光検出装置として使用される。このような構造体は、図10Aおよび図10Bに示すように、純粋な受動的負荷と一緒に動作することができる。しかし、これらの多重構造体は、バイアスを掛けた状態で動作した場合、非常に効率的になる。このような条件の下で、光の照射を受けた場合、このような装置は大きな過渡電流を発生することができる。アーバ他は、一方の接点として、半透明な金または二酸化錫の薄いフィルムを使用する、バナジル・フタロシアニン(VOPc)およびPTCDAの、2層および多層組立体を記載している。アーバは、両方の電氣的接点に対して、実際の装置に適している固体の電極材料を使用していないことを理解されたい。また、アーバの多層装置は、本発明の中間電極、または電荷移送層を持っていないことを理解されたい。フォレスト化学レビューは、さらに、有機感光性材料の複数の層の効果を記載しているが、二つの透明な電極を持つ装置内での、このような層の使用については開示していない。

#### 【0082】

多数のはっきりと形成されたインターフェース、および/またはMQWを持つ実施形態については、図10Aおよび図10Bを参照しながら以下に説明する。図10Aは、例えば、約1000~4000オングストローム、好適には2000オングストローム以下、最も好適には約1000オングストロームの厚さのITOである、二つの電極10A02および10A05を持つ電極10A00の略図である。この実施形態の場合には、底部ITO電極は、好適には、アノードとして機能し、頂部電極はカソードとして機能することが好ましい。例えば、頂部ITO電極は、低抵抗の非金属カソードを形成するために、下に位置する有機層の上にスパッタ蒸着することができ、または、別の方法としては、頂部電極10A05を、金属/非金属合成カソードを形成するために、その上にITO層がスパッタ蒸着される、マグネシウム：銀層から作ることもできる。層10A03(a、b、c、d、e、f、g、h、iおよびj)および10A04(a、b、c、d、e、f、g、h、iおよびj)は、各10A03ペアおよび10A04ペアの間に、複数のインターフェースを形成する有機感光性材料のペアである。上記層は、本明細書の他のところで説明したように、有機分子結晶半導体材料、または同様に本明細書に記載したポリマ半導体であってもよい。例えば、ある実施形態の場合には、上記ペアは、例えば、PTCDA/CuPc、PTCBI/CuPcまたはPTCDA/VOPcであってもよい。また、上記層のペアは、必ずしも異なる主要キャリア・タイプである必要はなく、アイソタイプであってもよい。上記層のペアの重要な特徴は、これら層のペアが、エクシトンの分離ダイナミクスを促進し、場合によっては、変化させる多数のインターフェースを形成することである。この例示としての材料は、約20~1000オングストロームの範囲の厚さを持つことができるが、この範囲の上限は500オングストロームであることが好ましい。MQW効果を使用するために、特に設計された装置は、主要なエクシトンのモードの大体の空間的寸法により決まる厚さを持つ、遥かに薄い層を持つ。引用によって本明細書の記載に援用した、フォレスト化学レビュー1997年が、これらについて記載している。上記材料、すなわち、PTCDA/CuPc、PTCBI/CuPcまたはPTCDA/VOPcの場合には、MQW層の厚さは、20~50オングストロームの範囲内の数値でなければならない。図10Bの実施形態10B00は、10A00を修正したもので、対応する電荷移送、抽出および保護キャップ層として機能し、金属基板ITO層10A05と一緒に、金属/非金属合成カソードを形成する、例えば、マグネシウム：銀合金の、50~150オングストロームの厚さの追加の薄い金属層10B06を持つ。

#### 【0083】

これら装置の場合には、装置全体を通して層が交互に重ねられている場合には、感光性層の材料を、頂部上に、ペアの中のいずれかと一緒に、蒸着することができることを理解されたい。さらに、図に示すペアの数は、単に例示としてのものであって、光伝導性の層の厚さによって、多くすることもできるし、少なくすることもできることを理解されたい。ここでもまた、一般的な制限は、すべての層の全体の厚さは、通常、装置が使用される電磁放射光が、浸透する深さより厚いものであってはならない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 4 】

さらに他の実施形態の場合には、例えば、金属のような反射性基板、または例えば、アルミニウムまたは金のような金属の反射層でコーティングされた非反射性基板を、本発明に従って、有機感光性光電子装置を支持するために使用することができる。図 1 1 A は、一つの 2 層セルをベースとする反射面を持つある実施形態である。1 1 A 0 1 は、例えば、ガラスのような透明なものであってもよいし、金属のような透明でないものであってもよい基板である。層 1 1 A 0 3 は、例えば、ITO のような任意の金属基板電極層である。層 1 1 A 0 3 を使用しない場合には、層 1 1 A 0 2 は、電極として機能する、本明細書の他のところで説明した適当な材料である。第一の有機層 1 1 A 0 4 は、例えば、CuPc のような有機半導体である。第二の有機層 1 1 A 0 5 は、例えば、PTCDA、または PTCBI のような第二の有機半導体である。頂部に設置される透明な電極 1 1 A 0 6 は、好適には、低抵抗の非金属カソードまたは金属 / 非金属合成カソードであることが好ましい。図 1 1 B は、並列に接続しているサブセルを含む、反射性底部層を持つ積層 2 層装置の実施形態である。1 1 B 0 1 は、例えば、ガラスのような透明なものであってもよいし、金属のような透明でないものであってもよい基板である。ガラス基板を使用する場合には、薄い金属層 1 1 B 0 2 を基板上に蒸着することができる。金属基板または金属層は、反射面を形成するためのものであるから、金属基板または金属層も、好適には、装置の底部電極として機能することが好ましい。しかし、そうしたい場合には、ITO からなる、任意の透明な電極層 1 1 B 0 3 を使用することもできる。層 1 1 B 0 3 ( b および c ) は、サブセルの第一の電極層であり、ITO のような金属の代替物であっても、透明な金属 20 であってよく、またはマグネシウム - 銀のような薄い金属層の上の ITO を含むこともできる。層 1 1 B 0 6 ( a および b ) は、サブセルの第二の電極層であり、ITO のような金属の代替物であっても、透明な金属であってよく、またはマグネシウム - 銀のような薄い金属層の上の ITO を含むこともできる。有機層 1 1 B 0 4 ( a 、 b 、 c および d ) は、例えば、CuPc のような第一の有機半導体である。有機層 1 1 B 0 5 ( a 、 b 、 c および d ) は、例えば、PTCDA または PTCBI のような第二の有機半導体である。他の実施形態 ( 図示せず ) の場合には、本発明の任意の感光性光電子装置を支持するために、透明な基板が使用される。この実施形態の場合には、積層構造体の一番上のサブセルは、頂部反射層を持ち、代表的な、およびすべての中間サブセルは、透明な電極を持ち、光は基板を通して取り入れられる。頂部反射層は、透明な非金属電極上に蒸着された電極または金属層であってよい。頂部または底部反射面を持つ、これらすべての実施形態の場合には、上記反射面は、任意の吸収されなかった光をさらに光変換を行うことができるように、また量子効率を向上することができるように、吸収層をとおして再度方向を変える。反射層を設置することによって、最適な光変換効率を達成するために必要な、積層構造体内のサブセルの数が少なくてすむ。

## 【 0 0 8 5 】

実際の有機感光性光電子装置を製造する際に、上記のように、積層感光性光電子装置内に設置する、層の最適な数および厚さを決定する他に、個々のセルの大きさおよび配置を効率およびコストを最適化するように選択することができる。これら装置内で使用する透明な電極は、幾分残留吸収を持っているので、好適には、そのような吸収を最も少なくするために、そのような電極を薄くすることが好ましい。さらに、電極層をできるだけ薄くすれば、製造に要する時間が可能な限り短くなる。一方、すべての電極材料は、できるだけ薄く作られるので、その面積抵抗は増大する。それ故、好適には、回収後に電荷キャリアが電極内を移動する距離をできるだけ短くすることが好ましい。各感光性光電子面積を最大にし、そのような目的を達成する構成は、より長い辺に沿って、装置の電極に電気的接続を行う基板上に、装置が長いストリップ状に配置されている構成である。フォレスト他の米国特許出願 0 8 / 9 7 6 6 6 6 ( 以後、フォレスト出願 ' 6 6 6 と呼ぶ ) は、実用的な有機薄膜装置の製造技術を記載している。この特許出願は、引用によって本明細書の記載に援用する。

## 【 0 0 8 6 】

10

20

30

40

50

パルササライ出願 '707は、CuPcおよびPTCDAのような比較的大きな平面分子と、高度の共役構造を持つ小さな分子有機材料は、衝撃エネルギーを一つ以上の結合上に拡散する、その結合の局所化された性質のために、高いエネルギーの電極蒸着に耐えることができると考えられる事実を開示している。高いエネルギーを持つ金属原子または酸素原子が、スパッタ蒸着中に、表面上のこれら分子の中の一つに入射すると、衝撃エネルギーは、分子状電子システム内の多数の結合上に、効率的に分配されるものと考えられる。反対に、例えば、Alq<sub>3</sub>または-NPD内には、比較的大きな電子は存在しない。このような分子の場合、衝撃エネルギーは、数個の原子の存在する位置だけに限定され、それにより、分子結合が切断する確率が増大する。CuPcおよびPTCDAのような結晶性分子システムの平面状またはほぼ平面状の積層配置は、また、格子内の数個の隣接する分子の間で、エネルギーの消滅を促進することができる。従って、パルササライ出願 '707が開示しているような低抵抗の非金属カソードを、他の類似のタイプの小さな分子結晶内で、実施することができると考えられる。例えば、CuPcの代わりに、他の金属フタロシアニン、ナフタロシアニンおよびポルフィリンを使用することができる。表1は、本発明に従って使用するのに、適当であると考えられる、ある種の他の代表的な感光性光電子小型分子有機ヘテロ構造の組合せを示す。

10

【0087】

【表1】

- Ag / PTCBI / CuPc / ITO
- In / PTCDA / CuPc / ITO
- Au / H<sub>2</sub>Pc / DM - PTCDI / ITO
- Au / H<sub>2</sub>Pc / DM - PTCDI / PTCBI / ITO
- Au / H<sub>2</sub>Pc / PTCBI / ITO
- Al / ZnPc / Au
- Au / ZnPc / DM - PTCDI / ITO
- In / PPEI / PVP (TPD) ITO
- Au / CuPc / DM - PTCDI / ITO
- Au / ZnPc / DM - PTCDI / ITO
- Au / H<sub>2</sub>Pc / PTCBI / ITO
- Au / TPP / DM - PTCDI / ITO
- Au / TBP / DM - PTCDI / ITO
- Au / H<sub>2</sub>Hc / DM - PTCDI / ITO
- Au / H<sub>2</sub>Pc / DM - PTCDI / ITO
- (Au / H<sub>2</sub>Pc / DM - PTCDI)<sub>2</sub> / ITO
- Au / (H<sub>2</sub>Pc / DM - PTCDI)<sub>2</sub> / ITO
- Al / C<sub>60</sub> / TiOPc / ITO
- Al / C<sub>60</sub> / VOPc / ITO
- Al / C<sub>60</sub> / PPV / ITO
- Al / メロシアニン / Ag
- \*\*\*\*\*
- PREO : 3、4、9、10 - フェニレンテトラカルボキシル - N、N' - ビス (フェニルエシリミド)
- PVP (TPD) : PPEI蒸着の前に、ITO面上にスピン・コーティングされた、ポリ (ビニルピリジン) 内の、55重量%のN、N' - ジフェニル - N、N' - ジトリルベンジジン
- TPP : 5、10、15、20 - 21H、31Hテトラフェニルポルフィリン
- TBP : テトラベンゾポルフィリン (29H、31Hテトラベンゾ [2、3 - b : 2'3' - g : 2"、3" - 1 : 2"'、3"' - q] ポルフィラジン)
- H<sub>2</sub>Nc : ナフタロシアニン (29H、31H - テトラナフソ [2、3 - b : 2'3' - g : 2"、3" - 1 : 2"、3"' - q] ポルフィラジン)

20

30

40

50

H<sub>2</sub>Pc : フタロシアニン  
 PPV : ポリ(フェニレン・ビニレン)  
 ZnPc : 亜鉛フタロシアニン  
 DM-PTCDI :  
 TiOPc : 酸化チタン・フタロシアニン  
 C<sub>60</sub> : バックミンステルフレレン  
 VOPc : バナジル・フタロシアニン

さらに、有機ポリマも、本発明に従って使用することができる。その全文を引用によって本明細書の記載に援用した、1997年3月の、米国物理学会の、ゲオ J.、ヤング C.、およびヒーガ A. の、未来の世代の光起電技術に関する第一回 NREL 会議議事録、「有機複合材製の光起電セル」は、純粋なポリ(2-メソキシ-5-(2'-エチル-ヘクシロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)(MEH-PPV)およびバックミンステルフレレン(C<sub>60</sub>)と混合したMEH-PPVを使用する、ポリマをベースとする太陽電池を開示している。これらの材料は、本発明の光伝導材料として適していると考えられる。また、1986年のスコセイム T.、エド. マルセル・デッカーの「導電性ポリマ・ハンドブック」、特に、その17章である、カニキ. J の「ポリマ性半導体接点および光起電用途」は、当業者であれば周知のものであり、本発明の装置内で使用するのに、適していると考えられる多数の光伝導性ポリマを開示している。このポリマとしては、ポリ-2-ビニールピリジン(PVP)、ポリフェニルアセチレン(PPA)、ポリフェニレン(PPP)、硫化ポリフェニレン(PPS)、ポリピロール(PPY)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリヘプタジン(PHD)、ポリメチルアセチレン(PMA)、ポリフェニレン・ビニレン(PPPV)、酸化ポリフェニレン(PPPO)等がある。これらの材料は、上記の積層光電セルのいくつかの実施形態のどれにでも内蔵させることができる。また、高度に接続している構造を持つポリマは、そのような電極/半導体インターフェースが、そうでない場合に、キャリアの流れに対して実質的なバリアを形成する場合に、スパッタしたITOのような、エネルギーに富んだ状態で蒸着された、金属基板を受け入れることにより、低抵抗の非金属カソードを形成できると信じられている。

#### 【0088】

また、高い直列抵抗および関連空間電荷効果に関連する非効率を克服するために、電氣的に並列に接続している感光性光電子装置の新しい概念を、他のサブセル組成を含む、他の有機感光性光電子装置にも、同様に適用することができることを理解することができる。同様に、複数電力供給するために、中間電極に対する外部接続と、積層有機感光性光電子装置を直列に接続するという新しい概念も、他の有機感光性光電子装置に適用することができる。また、従来技術の有機感光性光電子材料構成が開示しているような、従来の半透明の金属カソードの代わりに、同時係属出願の「パルササラシイ出願 '707」が開示している、低抵抗の非金属カソードの使用も、本発明の範囲内に含まれる。

#### 【0089】

本発明の装置の一般的な製造技術は、当業者にとって周知のものである。有機層を蒸着するための好適な方法は、熱蒸着法である。金属層の好適な蒸着方法は、熱蒸着または電子ビーム蒸着法である。誘電体の好適な蒸着方法は、プラズマ強化化学蒸着法、RFまたはRF/DCスパッタリング、または電子ビーム蒸着法である。有機感光性光電子装置は、例えば、シャドーマスク技術または基板を予備形成するための、乾式エッチング・プロセスと一緒に使用する、シャドーマスク技術により製造することができる。シャドーマスクおよび乾式エッチングは、当業者にとって周知のものである。本発明の種々の実施形態を製造するための高度の写真製版蒸着技術については、フォレスト出願 '666の有機薄膜の製造のところすでに説明した。例えば、通常の当業者であれば、フォレスト出願 '666が開示していて、本明細書に添付してある、本発明のさらなる利点を持つ技術により、図12の装置の実施形態を作ることができる。

#### 【0090】

図12は、電子的に並列に接続している三つのサブセルを持つ、積層感光性光電子装置の一実施形態である。「シャドー・ボックス」内の実施形態1200は、フォレスト出願'666が開示しているように、カプセル封入のステップの後でのものである。1201は、積層構造体の底部電極および中央部の一つの電極を形成している、例えば、ITOのような透明な導電性材料の連続領域である。層1202は、複数の光伝導性有機層である。(この図においては、便宜上その中の一つしか図示していない。)1203は、積層構造体の頂部電極および中央部の一つの電極を形成している、例えば、ITOのような透明な導電性材料の連続領域である。層1204および1205は、同様に、複数の光伝導性有機層である。この実施形態の場合には、交互に変化する極性、すなわち、頂部サブセルと底部サブセルが同じ極性を持ち、中央部のサブセルが、反対の極性を持つように蒸着されている、三つのサブセルを使用していることを理解されたい。実施形態1200の場合には、光伝導性有機層1202、1204および1205は、連続して接続するためのものである。この特定の実施形態内で使用するための有機材料の導電性は十分に低いので、これら材料は、透明な導電性領域1201および1203を相互に効果的に絶縁することができるが、本明細書の他のところで説明した光伝導機能を果たすこともできる。

#### 【0091】

保護層1206は、非導電性の材料で作らなければならない。例えば、保護層は、TEFLON(登録商標)のようなスピン・コーティングしたものであってもよいし、またはスパッタ蒸着した $SiO_2$ または $Si_3N_4$ であってもよい。保護層1206は、電磁放射光が装置の頂部を通して入射した場合に、透明になるものでなければならない。他の任意の実施形態(図示せず)の場合には、保護層1206は省略することができるが、頂部電極層は、装置を構成している有機材料を、性能を劣化させる化学的反応から保護するために、周囲の空気が浸透しないように厚く作らなければならない。

#### 【0092】

「シャドー・ボックス」技術を使用すれば、下記のステップにより、図12類似の積層2層有機感光性光電子装置を作ることができる。

- 1) 予めパターン形成した接点により、基板上に5~10ミクロンの厚さの透明な誘電層を蒸着するステップ。上記誘電層は、例えば、 $SiO_2$ であってもよい。
- 2) ホトレジスト層を蒸着するステップ。
- 3) 装置の底部層用のパターン内のホトレジストを露光するステップ。
- 4) 誘電層上にホトレジストのパターンを残すために、露光していないホトレジストを除去するステップ。
- 5) ホトレジストで覆われている誘電体のストリップを残すために、例えば、塩化物反応性のイオン・エッチングにより、また「アンダーカット」を形成するために、湿式エッチングにより誘電体を除去するステップ。
- 6) 第一のITO層をアングル蒸着するステップ。
- 7) CuPc層をアングル蒸着するステップ。
- 8) PTCDAL層をアングル蒸着するステップ。
- 9) ITO層をアングル蒸着するステップ。
- 10) PTCDAL層をアングル蒸着するステップ。
- 11) CuPcをアングル蒸着するステップ。
- 12) 第二のITO層をアングル蒸着するステップ。
- 13) 積層構造体を形成するために、ステップ7~12を反復するステップ。積層構造体の形成を中止するには、ステップ9または12を反復して行う。

#### 【0093】

従来のシャドーマスク技術を使用すれば、下記のステップにより、図12類似の積層2層有機感光性光電子装置を製造することができる。

- 1) 予めパターン形成した接点により、シャドーマスクを使用して、基板上に第一のITO層を蒸着するステップ。
- 2) シャドーマスクにより、CuPc層を蒸着するステップ。

- 3) シャドーマスクにより、PTCDA層を蒸着するステップ。
- 4) シャドーマスクにより、第二のITO層を蒸着するステップ。
- 5) シャドーマスクにより、PTCDA層を蒸着するステップ。
- 6) シャドーマスクにより、CuPc層を蒸着するステップ。
- 7) シャドーマスクにより、第二のITO層を蒸着するステップ。
- 8) 積層構造体を形成するために、ステップ2～7を反復するステップ。積層構造体の形成を中止するには、ステップ4または7を反復して行う。

**【0094】**

フォレスト出願 '666は、また、本発明に適用することができる、光電子装置のアレーを製造するための技術も開示している。フォレスト出願 '666が開示しているこれらの技術、および本発明を使用することにより、通常の当業者であれば、多重ピクセル光検出装置として、特に、適している有機感光性光電子装置の、アレー（図示せず）を製造することができる。このようなアレーは、空間および輝度解像度を持つ、電磁放射光を検出することができる。

10

**【0095】**

基板を、ガラス、石英、サファイヤまたはプラスチックのような透明な材料、またはシリコンまたは金属のような半透明な材料、および、例えば、ポリスチレンのような、プラスチック・フィルムのような、またはアルミニウム・フォイルのような、金属フォイルのような、柔軟な材料を含む半透明な材料のような、任意の平滑な材料で作ることができることを理解することができるだろう。基板の表面上のすべての凹凸は、基板の頂面上にポリマの任意の薄い層を蒸着するか、または類似の平滑化技術を使用することにより、平滑にすることができる。例示としての実施形態は、通常、絶縁基板上に蒸着された、有機感光性光電子装置を開示しているが、導電性材料を基板として使用した場合には、この基板を、蒸着した第一の電極の代わりに、第一の電極として使用することができることを理解することができるだろう。別の方法としては、例えば、絶縁性酸化物の絶縁層を、上記の例示としての製造方法のところで説明したように、装置に蒸着を行う前に、金属上に設置することができる。本発明の有機感光性装置は、とりわけ、光により電力の供給を受けるラジオ、テレビ、コンピュータ、計算装置、電話、およびその他の無線通信装置、時計、緊急位置選定装置、電動車両、電力発生システムおよび装置、および緊急用電源；電力用監視/検出装置および/または感知検査装置、電磁放射光検出装置、映像形成装置；および電気的絶縁用、または光ファイバ通信に使用する光学的結合装置に内蔵させることができる。

20

30

**【0096】**

当業者であれば、上記装置を太陽電池または光検出装置として使用することができることを理解することができるだろう。すなわち、上記装置が、バイアス電圧を掛けた状態で、電磁放射光で照射されると、この装置は、光検出装置モードになり、入射電磁放射光の強度に対応する電流を発生する。太陽電池として動作する場合には、バイアス電圧は掛けられず、電力は外部負荷に供給される。従って、本発明およびその特許請求の範囲は、装置を作動するとき、これらモードのどちらが使用されているかにかかわらず、これら装置を含む。

40

**【0097】**

今まで有機感光性光電子装置およびその製造方法について説明してきたが、当業者であれば、本発明の概念から実質的に逸脱しないで、すでに詳細に説明してきた装置および技術に、多くの修正および変更を行うことができることを理解することができるだろう。従って、本明細書に記載した本発明の形は、単に例示としてのものであって、本発明の範囲を制限するものでないことをはっきりと理解されたい。

**【図面の簡単な説明】**

添付の図面を参照しながら、上記の詳細な説明を読めば、本発明の上記および他の特徴をより容易に理解することができるだろう。便宜上、装置のすべての図は、幅に比べて高さを誇張してあることに留意されたい。

50

- 【図 1】 有機材料の光伝導の簡単な従来技術のモデルである。
- 【図 2 A】 従来技術の光起電装置の略図である。
- 【図 2 B】 従来技術の光起電装置の略図である。
- 【図 2 C】 従来技術の光起電装置の略図である。
- 【図 2 D】 従来技術の光起電装置の略図である。
- 【図 3】 透明な非金属の電極および一つの有機層を含む有機感光性光電子装置の略図である。
- 【図 4 A】 透明な電極および二つの有機層を持つ有機感光性光電子装置の略図である。
- 【図 4 B】 透明な電極および二つの有機層を持つ有機感光性光電子装置の略図である。
- 【図 5】 アイソタイプの 2 層インターフェースのエネルギー準位である。 10
- 【図 6】 透明な非金属電極および二つ以上の有機層を含む有機感光性光電子装置の略図である。
- 【図 7】 各サブユニットが一つの有機層を持つ積層有機感光性光電子装置配置の略図である。
- 【図 8 A】 各サブユニットが二つの有機層を持つ積層有機感光性光電子装置の略図である。
- 【図 8 B】 各サブユニットが二つの有機層を持つ積層有機感光性光電子装置の略図である。
- 【図 8 C】 各サブユニットが二つの有機層を持つ積層有機感光性光電子装置の略図である。 20
- 【図 8 D】 各サブユニットが二つの有機層を持つ積層有機感光性光電子装置の略図である。
- 【図 9】 各ユニットが三つまたはそれ以上の有機層を持つ積層有機感光性光電子装置配置の略図である。
- 【図 10 A】 複数の積層光導電層を使用する有機感光性光電子装置の略図である。
- 【図 10 B】 複数の積層光導電層を使用する有機感光性光電子装置の略図である。
- 【図 11 A】 反射層を使用する有機感光性光電子装置の略図である。
- 【図 11 B】 反射層を使用する有機感光性光電子装置の略図である。
- 【図 12】 もっと実際的な、製造後のサブユニットの並列相互接続を含む積層感光性光電子装置である。 30

【 図 1 】

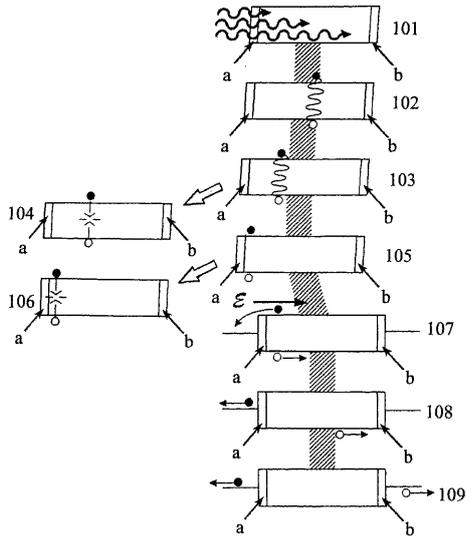


FIG. 1  
(PRIOR ART)

【 図 2 A 】

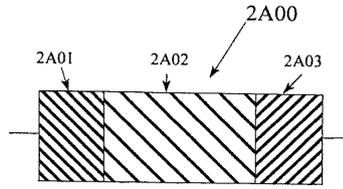


FIG. 2A  
(PRIOR ART)

【 図 2 B 】

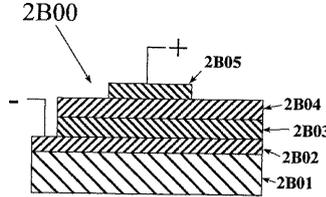


FIG. 2B  
(PRIOR ART)

【 図 2 C 】

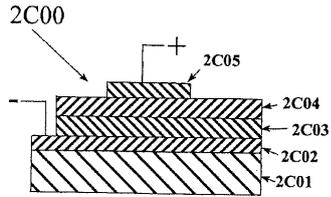


FIG. 2C  
(PRIOR ART)

【 図 3 】

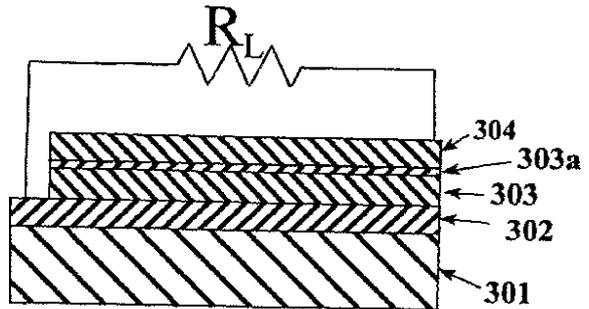


FIG. 3

300

【 図 2 D 】

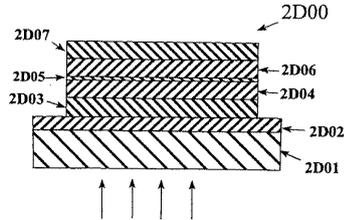


FIG. 2D  
(PRIOR ART)

【 図 4 A 】

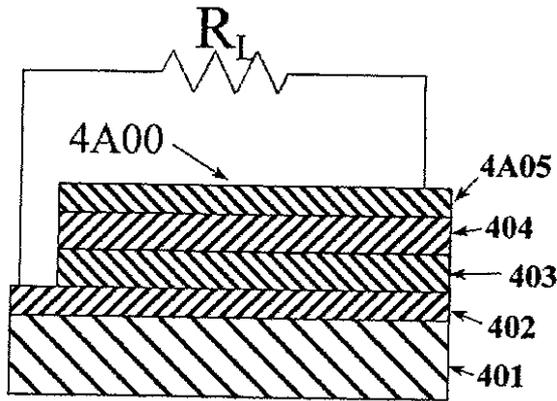


FIG.4A

【 図 4 B 】

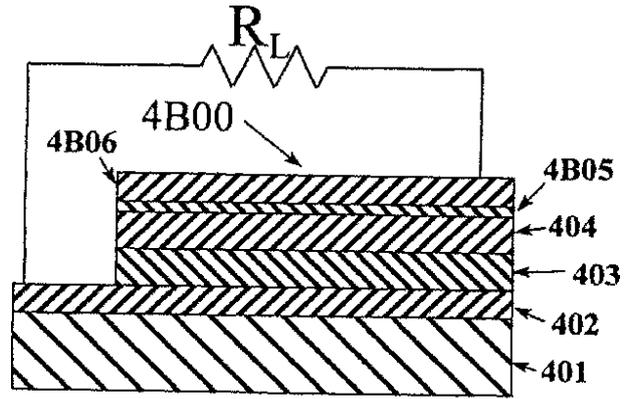


FIG.4B

【 図 5 】

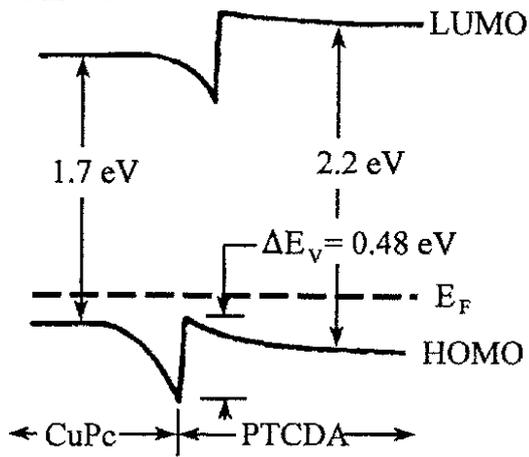


FIG.5  
(PRIOR ART)

【 図 6 】

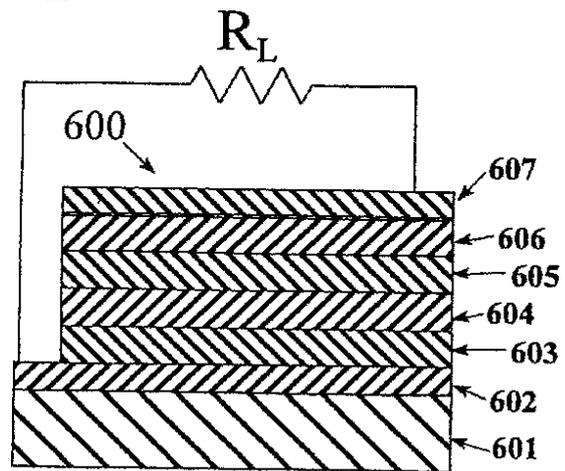


FIG.6

【 図 7 】

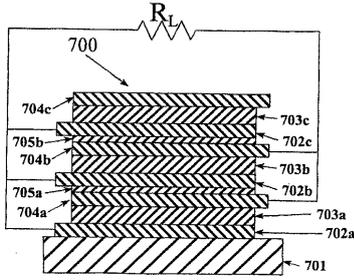


FIG.7

【 図 8 B 】

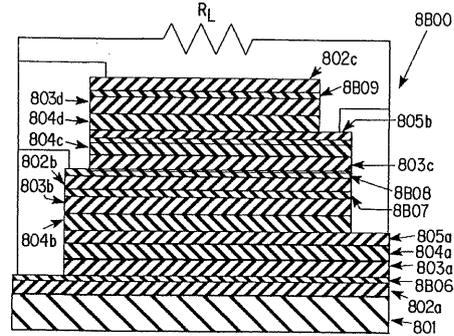


FIG.8B

【 図 8 A 】

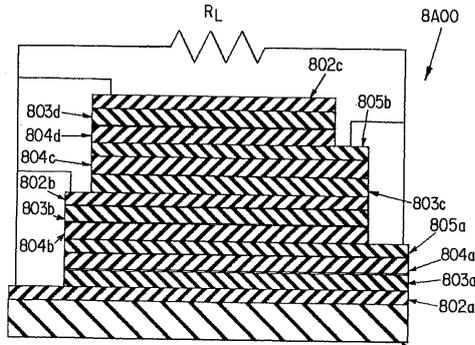


FIG.8A

【 図 8 C 】

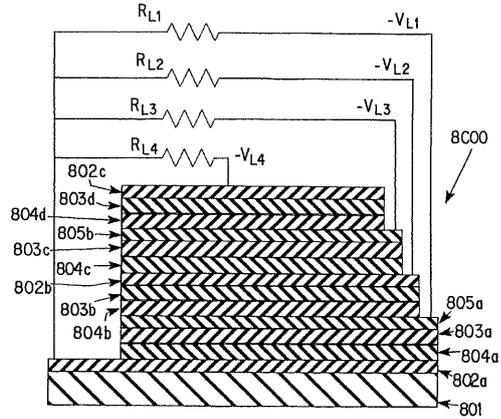


FIG.8C

【 図 8 D 】

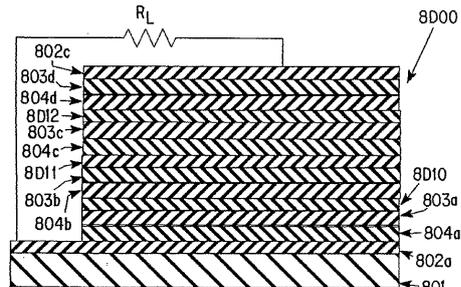


FIG.8D

【 図 10 A 】

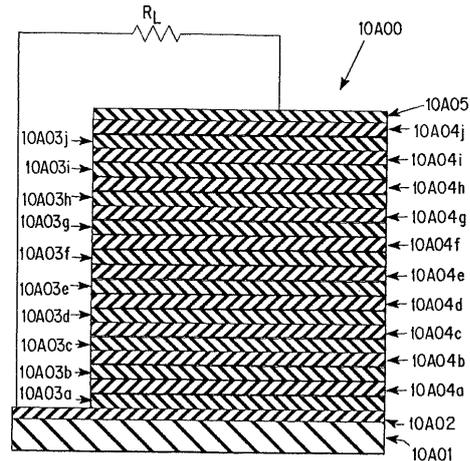


FIG.10A

【 図 9 】

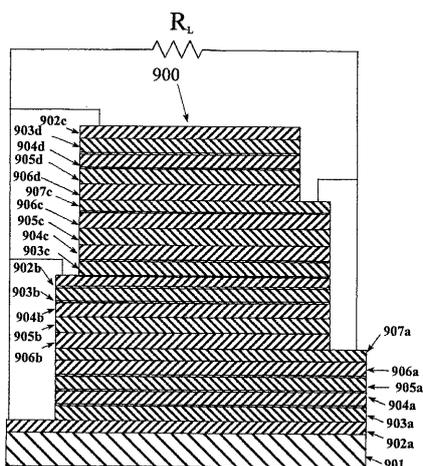


FIG.9

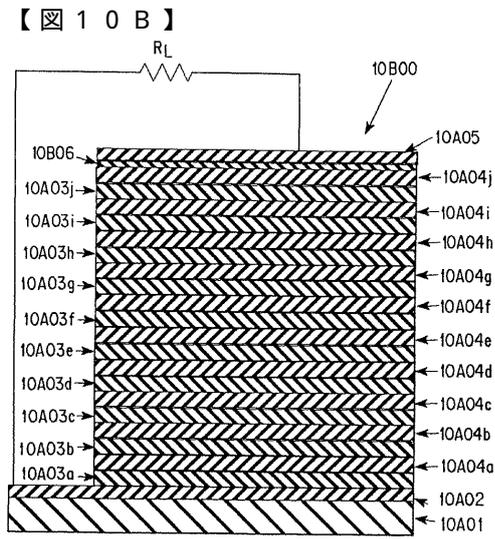


FIG.10B

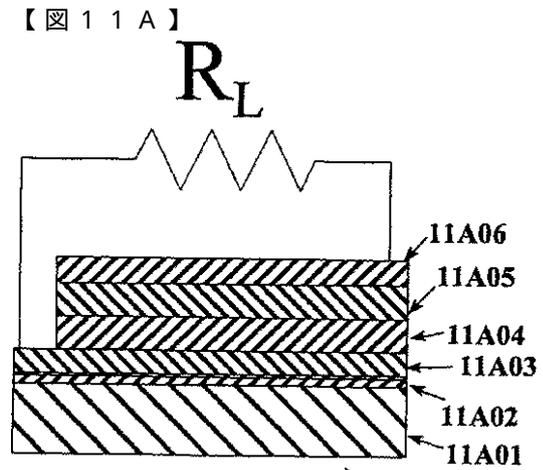


FIG.11A

1100

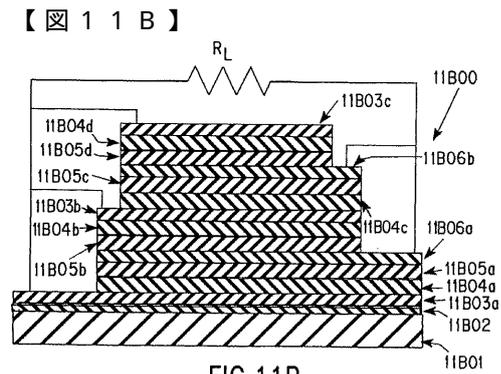


FIG.11B

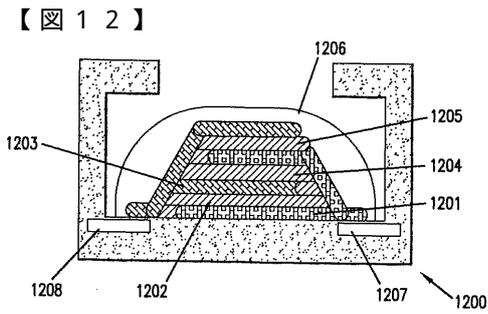


FIG.12

## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 09/136,377

(32)優先日 平成10年8月19日(1998.8.19)

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 09/136,165

(32)優先日 平成10年8月19日(1998.8.19)

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 09/136,164

(32)優先日 平成10年8月19日(1998.8.19)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 フォレスト、スチーブン、アール

アメリカ合衆国 ニュージャージー、プリンストン、 ハント ドライブ 148

(72)発明者 プロビック、ブラディミール

アメリカ合衆国 ニュージャージー、メタチェン、 ミドルセックス アベニュー 41 - ビ  
ー

合議体

審判長 吉野 公夫

審判官 北川 創

審判官 江成 克己

(56)参考文献 特開平04-337673(JP,A)

CHEMISTRY LETTERS 1990年 pp.327-330

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/04-31/06

H01L 51/42