

發明專利說明書

100年9月7日修正替換頁

中文說明書替換頁(100年9月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：094141125

※申請日期：94.11.23

※IPC 分類：H01L 51/30 (2006.01)

H01L 31/04 (2006.01)

H01L 27/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含啡啉激發子阻擋層之有機光敏光電裝置

ORGANIC PHOTSENSITIVE OPTOELECTRONIC DEVICE HAVING
A PHENANTHROLINE EXCITON BLOCKING LAYER

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 美國普林斯頓大學信託會
THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY
2. 美國南加州大學
UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA

代表人：(中文/英文)

1. 密雪兒 D 克里斯汀
CHRISTY, MICHELLE D.
2. 蘭朵夫 荷爾
HALL, RANDOLPH

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 美國新澤西州普林斯頓市 36 號信箱
P. O. BOX 36 PRINCETON, NEW JERSEY 08544 U. S. A.
2. 美國加州洛杉磯市麥克林多克街 3740 號休士中心 131 室
USC STEVENS, HUGHES CENTER SUITE EEB 131, 3740
MCCLINTOCK AVENUE, LOS ANGELES, CALIFORNIA
90089-2561, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬克 E 湯普生
THOMPSON, MARK E.
2. 李堅
LI, JIAN
3. 史帝文 福洛斯特
FORREST, STEPHEN
4. 貝利 P 雷德
RAND, BARRY P.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 中國大陸 P.R.C.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004年11月24日；60/630,629

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明描述一種有機光敏光電裝置，其具有陽極、陰極及位於該陽極與該陰極之間的有機阻擋層，其中該阻擋層包含啡啉衍生物，且至少部分地阻斷激發子、電子及電洞中之至少一者。

六、英文發明摘要：

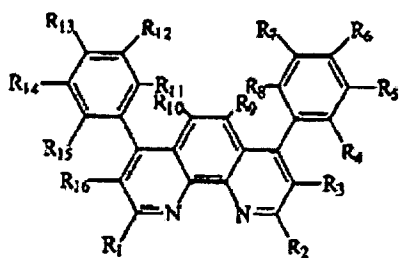
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(10)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體而言係關於有機光敏光電裝置。更特定言之，本發明係針對於有機光敏光電裝置，例如，太陽能電池及可見光譜光偵測器，該有機光敏光電裝置具有包含啡啉衍生物之激發子阻擋層。

【先前技術】

光電裝置依賴於材料之光學及電學特性以電子地產生或偵測電磁輻射，或自周圍電磁輻射產生電。

光敏光電裝置將電磁輻射轉換成電訊號或電。太陽能電池，亦稱為光伏打("PV")裝置，其為一類可特定用於產生電能的光敏光電裝置。光電導體電池為一類結合訊號偵測電路系統而使用的光敏光電裝置，該訊號偵測電路系統監控裝置之電阻以偵測歸因於吸收光的變化。光偵測器可接收施加之偏壓，其為一類結合電流偵測電路而使用的光敏光電裝置，其中該電流偵測電路可量測將光偵測器曝露至電磁輻射時所產生的電流。

可根據是否存在下文界定之整流結(rectifying junction)、亦可根據裝置是否藉由外部施加之電壓來運作(亦稱為偏壓或偏置電壓)對該等三類光敏光電裝置進行區分。光電導體電池不具有整流結，且通常以偏壓進行操作。PV裝置具有至少一個整流結，且不以偏壓進行運作。光偵測器具有至少一個整流結，且通常但非總是以偏壓進行運作。

如本文所使用，術語"整流"尤其表示一介面具有不對稱導電特性，意即，該介面支持較佳在一個方向上的電荷輸送。術語"半導體"表示當由熱或電磁激發而誘發電荷載流子時能夠導電的材料。術語"光導"大體而言係關於其中吸收電磁輻射能且藉此轉化為電荷載流子之激發能的過程，從而載流子可在材料中傳導(意即，輸送)電荷。術語"光導材料"表示利用其吸收電磁輻射之特性以產生電荷載流子的半導體材料。如本文所使用，"頂部"意為最遠離基板，而"底部"意為最接近基板。除非指出第一層與第二層"實體接觸"，否則可存在介入層。

當適當能量的電磁輻射入射於有機半導體材料上時，光子可被吸收以產生激發分子狀態。據信，在有機光導材料中，所產生的分子狀態一般為"激發子"，意即，作為準粒子而輸送的處於束縛態之電子電洞對。在成對重組("淬滅")之前，激發子可具有可感知的壽命，成對重組表示初始電子及電洞彼此重組(同與來自其它對的電洞或電子重組相反)。為了產生光電流，形成激發子的電子及電洞通常在整流結處分離。

在光敏裝置之狀況下，整流結被稱為光伏打異質結。有機光伏打異質結之種類包括形成於供體材料與受體材料之介面處的供體-受體異質結，及形成於光導材料與金屬之介面處的肖特基障壁異質結。

圖1為一能級圖，其說明供體-受體異質結之一實例。在有機材料之情形中，術語"供體"及"受體"表示兩種接觸、但

不同有機材料之最高佔據分子軌道("HOMO")與最低未佔據分子軌道("LUMO")能級之相對位置。若與另一種材料接觸的一種材料之LUMO能級較低，則該材料為受體。否則，其為供體。在不存在外部偏壓時，供體-受體結合處之電子移動入受體材料在能量上而言是較佳的。

如本文所使用，若第一能級更接近真空能級 I_0 ，則第一HOMO或LUMO能級"大於"或"高於"第二HOMO或LUMO能級。較高HOMO能級對應於相對於真空能級具有較小絕對能量的電離電位("IP")。類似地，較高LUMO能級對應於相對於真空能級具有較小絕對能量的電子親和力("EA")。在真空能級處於頂部之習知能級圖上，材料之LUMO能級高於同一材料之HOMO能級。

在供體152或受體154中光子6之吸收產生激發子8之後，激發子8在整流介面處分離。供體152輸送電洞(開圓)，而受體154輸送電子(暗圓)。

有機半導體之一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移動穿過導電材料的難易程度。在有機光敏裝置之情形中，歸因於高電子遷移率而優先藉由電子來導電的材料可稱為電子輸送材料。歸因於高電洞遷移率而優先藉由電洞來導電的材料可稱為電洞輸送材料。歸因於遷移率及/或在裝置中之位置而優先藉由電子來導電的層可稱為電子輸送層("ETL")。歸因於遷移率及/或在裝置中之位置而優先藉由電洞來導電的層可稱為電洞輸送層("HTL")。受體材料較佳但非必須為電子輸送材料，且供

體材料較佳但非必須為電洞輸送材料。

此項技術中熟知如何基於載流子遷移率及相對HOMO及LUMO等級而對兩個有機光導材料進行配對以用作光伏打異質結中之供體及受體，因此本文未對此進行描述。

如本文所使用，術語"有機"包括可用於製造有機光電子裝置之聚合材料以及小分子有機材料。"小分子"表示非為聚合物之任何有機材料，且"小分子"實際上可極大。在一些狀況下，小分子可包括重複單元。例如，使用長鏈烷基作為取代基不會使分子脫離"小分子"種類。亦可將小分子併入聚合物，例如作為聚合物主鏈上之側基或作為主鏈之部分。小分子亦可充當樹枝狀聚合物之核心部分，樹枝狀聚合物由一系列建立於核心部分上的化學骨架(chemical shell)構成。樹枝狀聚合物之核心部分可為螢光或磷光小分子發射體。樹枝狀聚合物可為"小分子"。通常，小分子具有經界定之化學式，其分子量在分子之間相同；而聚合物具有經界定之化學式，其分子量在分子之間可不同。如本文所使用，"有機"包括煙基與經雜原子取代之煙基配位基的金屬錯合物。

對於有機光敏裝置之技術發展水平的額外之背景解釋及描述，包括其通用構造、特徵、材料及特點，參照Forrest等人之美國專利第6,657,378號、Forrest等人之美國專利第6,580,027號以及Bulovic等人之美國專利第6,352,777號，該等專利以引用方式併入本文。

【發明內容】

本發明係針對於一種有機光敏光電裝置，其包含陽極、陰極及位於該陽極與該陰極之間的有機阻擋層，其中該阻擋層包含啡啉衍生物，且至少部分地阻斷激發子、電子及電洞中之至少一者。該阻擋層較佳為激發子阻擋層。該啡啉衍生物較佳是選自由下列各物組成之群：單-第三-BBP(mono-t-BBP)、單-PBP(mono-PBP)、單-鄰-TBP(mono-o-TBP)、單-XYBP(mono-XYBP)、正-BBP(n-BBP)、第三-BBP(t-BBP)、PBP、鄰-TBP(o-TBP)、間-TBP(m-TBP)及P(o-T)BP。

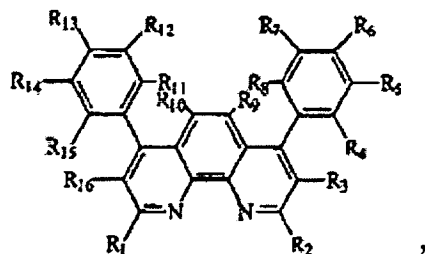
本發明之有機光敏光電裝置較佳為太陽能電池或光偵測器，例如太陽光譜光偵測器或可見光譜光偵測器。本發明之有機光敏光電裝置可包含堆疊之有機光敏光電裝置。

本發明之有機光敏光電裝置較佳進一步包含光敏異質結，其更佳為一供體/受體異質結。較佳將EBL定位於光敏異質結構與陽極及電極中之一者之間。在一較佳實施例中，本發明之有機光敏光電裝置進一步包含光敏異質結構、位於該光敏異質結構與該陽極之間的第一EBL、及位於該光敏異質結構與陰極之間的第二EBL。

本發明之有機光敏光電裝置之EBL可鄰近陽極或陰極。本發明之有機光敏光電裝置亦可包含鄰近該陽極之第一EBL及鄰近該陰極之第二EBL。此外，本發明之有機光敏光電裝置亦可包含ETL，其中阻擋層位於該ETL與陽極及陰極中之一者之間。例如，阻擋層可定位於ETL與陰極之間，且該裝置可進一步包含位於陽極與ETL之間的HTL，其中阻

擋層較佳為激發子阻擋層。較佳之ETL材料包括C₆₀。

本發明之有機光敏光電裝置之啡啉衍生物較佳具有以下結構：



其中R₁至R₁₆為氫、烷基、苯基或經取代之苯基，限制條件為：當R₃至R₁₆皆為氫時，R₁與R₂非同時為氫且非同時為甲基。

在一實施例中，本發明之有機光敏光電裝置包含安置於兩個平行平坦反射表面之間的電子輸送層、電洞輸送層及阻擋層，該等平行平坦反射表面形成波導。該兩個反射表面中之一者較佳具有允許光入射至該裝置的孔。該實施例之有機光敏光電裝置可進一步包含位於兩個反射表面之間的透明部分，從而使光自大體上平行於反射表面之平面的方向進入該裝置。

亦可將複數個本發明之有機光敏光電裝置堆疊以形成堆疊之有機光敏光電裝置。

本發明提供一種有機光敏光電裝置及一種有機光敏光電裝置子單元，其包含一或多個啡啉衍生物激發子阻擋層以增加該有機光敏光電裝置或子單元之內部量子效率。本發

明之有機光敏光電裝置能夠以高外部量子效率運作，且可包含堆疊之子單元。本發明之堆疊之有機光敏光電裝置較佳能夠以接近最佳子單元之最大內部量子效率的外部量子效率進行運作。與不含激發子阻擋層之裝置相比，本發明之有機光敏光電裝置具有改良之 V_{oc} 及 I_{sc} 。本發明之有機光敏光電裝置之基板可為導電性或絕緣性，且可為剛性或可撓性。

【實施方式】

有機光敏裝置包含至少一個光敏性區域，其中吸收光以形成激發子，激發子隨後可離解成電子及電洞。圖2展示有機光敏光電裝置100之一實例，其中光敏性區域150包含一供體-受體異質結。"光敏性區域"為光敏裝置之一部分，其吸收電磁輻射以產生激發子，激發子可離解以產生電流。裝置100在基板110上包含一陽極120、一陽極平滑層122、一供體152、一受體154、一激發子阻擋層("EBL")156及一陰極170。

EBL 156之實例描述於Forrest等人之美國專利第6,451,415號中，該專利以引用方式併入本文。在Applied Physics Letters 76, 2650-52 (2000)之Peumans等人之"Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes"中亦可發現EBL之額外背景解釋。EBL藉由防止激發子遷移出供體及/或受體材料而減小淬滅。

本文中可交替使用術語"電極"及"觸點"以表示可提供將

光生電流輸送至外部電路或向裝置提供偏流或偏壓之媒體的層。如圖2中所說明，陽極120及陰極170為實例。電極可包含金屬或"金屬取代物"。本文中，術語"金屬"用以涵蓋包含元素純金屬之材料以及包含金屬合金之材料，其中金屬合金為包含兩種或兩種以上元素純金屬之材料。術語"金屬取代物"表示非為正常定義內之金屬、但是具有類金屬性質(例如，傳導性)的材料，諸如經摻雜之寬帶隙半導體、簡並半導體、導電氧化物及傳導性聚合物。電極可包含單層或多層("複合"電極)，可為透明、半透明或不透明。電極及電極材料之實例包括 Bulovic 等人之美國專利第 6,352,777 號及 Parthasarathy 等人之美國專利第 6,420,031 號中所揭示之電極及電極材料，該等專利中之每一者以引用方式併入本文以揭示此等個別特徵。如本文所使用，若層可透射相關波長中之周圍電磁輻射之至少 50%，則稱其為"透明"。

基板 110 可為提供所要之結構性質的任何適宜之基板。基板可為可撓性或剛性、平坦或不平坦。基板可為透明、半透明或不透明。剛性塑膠及玻璃為較佳剛性基板材料之實例。可撓性塑膠及金屬箔為較佳可撓性基板材料之實例。

陽極-平滑層 122 可置於陽極層 120 與供體層 152 之間。陽極-平滑層描述於 Forrest 等人之美國專利第 6,657,378 號中，該專利之與此特徵相關之揭示內容以引用方式併入本文。

在圖 2 中，光敏性區域 150 包含供體材料 152 及受體材料 154。可用於光敏性區域的有機材料可包括有機金屬化合

物，包括環金屬化有機金屬化合物。如本文所使用之術語"有機金屬性"如同普通熟習此項技術者所通常理解，且在例如 Prentice Hall (1999)之 Gary L. Miessler及 Donald A. Tarr之 "Inorganic Chemistry"(第二版)第13章中給出。

可使用真空沉積、旋塗、有機氣相沉積、噴墨印刷及此項技術中已知的其它方法來製造有機層。

圖3、4及5中展示各種類型之供體-受體異質結之實例。圖3說明形成平坦異質結之供體-受體雙層。圖4說明一混合式異質結，其包括混合異質結153，該混合異質結153包含供體及受體材料之混合物。圖5說明理想"整體"異質結。在理想光電流之狀況下，整體異質結具有介於供體材料252與受體材料254之間的單一連續介面，儘管在實際裝置中通常存在多個介面。由於具有複數個材料域，混合及整體異質結可具有多個供體-受體介面。由相反類型之材料所包圍的域(例如，由受體材料所包圍的供體材料之域)可為電絕緣，使得此等域不會造成光電流。其它域可藉由滲透路徑(連續光電流路徑)連接，使得此等其它域可造成光電流。混合與整體異質結之間的區別在於供體與受體材料之間的相分離程度。在混合異質結中，具有極少或無相分離(域極小，例如小於幾個奈米)，而在整體異質結中，具有顯著的相分離(例如，形成尺寸自幾個奈米至100 nm的域)。

例如，可使用真空沉積或氣相沉積藉由供體及受體材料之共沉積來形成小分子混合異質結。例如，可藉由受控生長、具有沉積後退火之共沉積、或溶液處理來形成小分子

整體異質結。例如，可藉由對供體及受體材料之聚合物摻合物之溶液處理來形成聚合物混合或整體異質結。

若光敏性區域包括混合層(153)或整體層(252, 254)以及供體(152)及受體層(154)中之一者或兩者，則稱光敏性區域包括"混合式"異質結。圖4中層之排列為一實例。將於2005年10月13日公佈的 Jiangeng Xue 等人之題為 "High efficiency organic photovoltaic cells employing hybridized mixed-planar heterojunctions" 之美國專利申請公開案 2005/0224113 A1 以引用方式併入本文，以對混合式異質結進行額外之解釋。

一般而言，平坦異質結具有良好的載流子傳導性，但是具有不良的激發子解離；混合層具有不良的載流子傳導性及良好的激發子解離；而整體異質結具有良好的載流子傳導性及良好的激發子解離，但是在材料之末端"死胡同"可能發生電荷累積，降低效率。除非另外陳述，否則在本文所揭示之實施例中，可將平坦、混合、整體及混合式異質結作為供體-受體異質結交替使用。

圖6展示有機光敏光電裝置300之一實例，其中光敏性區域350為肖特基障壁異質結之部分。裝置300包含一透明觸點320、一包含有機光導材料358之光敏性區域350、及一肖特基觸點(Schottky contact)370。肖特基觸點370通常作為金屬層而形成。若光導層358為ETL，則可使用高功量金屬，例如金；而若光導層為HTL，則可使用低功量金屬，例如鋁、鎂或銻。在肖特基障壁單元中，與肖特基障壁相關之

內建式電場將激發子中之電子與電洞拉開。通常，此場輔助激發子解離不如供體-受體介面處之解離那麼有效。

如所說明，可將裝置連接至元件190。若該裝置為光伏打裝置，則元件190為可消耗或儲存功率之電阻負載。若該裝置為光偵測器，則元件190為可量測當光偵測器曝露至光時所產生之電流的電流偵測電路，且可將偏壓施加至該裝置(例如，如於2005年5月26日公佈的Forrest等人之美國專利申請公開案2005-0110007 A1中所述)。若自該裝置消除了整流結(例如，使用單一光導材料作為光敏性區域)，則可將所得結構用作光電導體單元，在此種狀況下，元件190為訊號偵測電路以監控歸因於光吸收的裝置上電阻之變化。除非另外陳述，否則可將此等配置及修改之每一者用於本文所揭示之各個圖式及實施例中之裝置。

有機光敏光電裝置亦可包含透明電荷轉移層、電極或電荷重組區。電荷轉移層可為有機或無機，且可為或可不為光導活性。電荷轉移層類似於電極，但是不具有至裝置外部的電連接，且僅將電荷載流子自光電裝置之一子部分輸送至鄰近子部分。電荷重組區類似於電荷轉移層，但是允許光電裝置之鄰近子部分之間的電子與電洞之重組。電荷重組區可包括半透明金屬或金屬取代物重組中心，其包含奈米簇、奈米顆粒及/或奈米棒，例如，如Forrest等人之美國專利第6,657,378號、於2004年8月11日申請的Rand等人之題為"Organic Photosensitive Devices"之美國專利申請案10/915,410、及於2004年11月3日申請的Forrest等人之題為

"Stacked Organic Photosensitive Devices"之美國專利申請案10/979,145中所述，將該等專利之每一者中關於重組區域材料及結構之揭示內容以引用方式併入本文。電荷重組區可包括或可不包括透明矩陣層，其中嵌入重組中心。電荷轉移層、電極或電荷重組區可充當光電裝置之子部分之陰極及/或陽極。電極或電荷轉移層可充當肖特基觸點。

圖7及8說明縱列式裝置之實例，該等縱列式裝置包括此等透明電荷轉移層、電極及電荷重組區。在圖7之裝置400中，光敏性區域150及150'藉由介入導電區域460而串聯電堆疊。如所說明，在無外部電連接時，介入導電區域460可為電荷重組區，或可為電荷轉移層。作為重組區，區域460包含重組中心461，其具有或無透明矩陣層。若無矩陣層，則形成該區的材料之排列在區域460上可能不連續。圖8中之裝置500說明並聯電堆疊之光敏性區域150及150'，其中頂部單元處於反向組態(意即，陰極向下)。在圖7及8之每一者中，視應用而定，光敏性區域150及150'以及阻擋層156及156'分別可由相同材料或不同材料形成。同樣，光敏性區域150及150'可為相同類型(意即，平坦、混合、整體、混合式)的異質結，或者可為不同類型。

在前述各個裝置中，可省略各層。可添加其它層，例如反射層或額外的光敏性區域。可改變或反轉該等層之順序。可採用集中器或捕集組態以增加效率，例如，如Forrest等人之美國專利第6,333,458號及Peumans等人之美國專利第6,440,769號中所揭示，其以引用方式併入本文。可使用

塗層將光能聚焦入裝置之所要之區域，例如，如於2004年6月1日申請的Peumans等人之題為"Aperiodic dielectric multilayer stack"之美國專利申請案第10/857,747號中揭示，其以引用方式併入本文。在縱列式裝置中，可在單元之間形成透明絕緣層，而經由電極提供單元之間的電連接。亦在縱列式裝置，光敏性區域中之一或多個可為肖特基障壁異質結，而非供體-受體異質結。可使用不同於特定描述之配置。

如本文所使用，術語"子單元"表示有機光敏光電構造，其可包括根據本發明之激發子阻擋層。當子單元單獨用作光敏光電裝置時，其通常包括一全套電極，意即，正極及負極。如本文所揭示，在一些堆疊組態中，鄰近子單元可利用共同、意即共用電極或電荷轉移層。在其它狀況下，鄰近子單元非共用共同電極或電荷轉移層。本文所揭示之術語"子單元"涵蓋子單元構造，而不管是否各個子單元具有其自身的不同電極或與鄰近子單元一起共用電極或電荷轉移層。在本文中，術語"單元(cell)"、"子單元(subcell)"、"單元(unit)"、"子單元(subunit)"、"部分(section)"及"子部分(subsection)"可交替使用以表示一光導層或一組層及鄰接電極或電荷轉移層。如本文所使用，術語"堆疊"、"堆疊之"、"多部分"及"多單元"表示任何具有由一或多個電極或電荷轉移層分離之多層光導材料的光電裝置。

由於使用可允許外部電連接至分離子單元之電極的真空沉積技術來製造太陽能電池之堆疊子單元，因此，如前述，

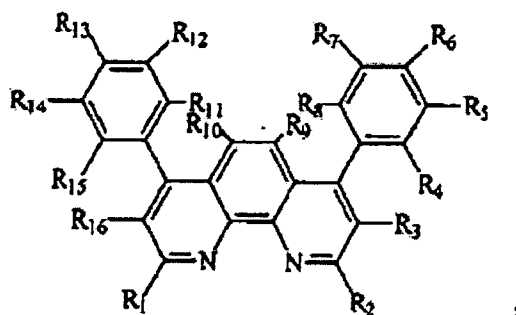
取決於太陽能電池所產生之功率及/或電壓是否將被最大化，裝置中之子單元之每一者可並聯或串聯地電連接。本發明實施例之堆疊太陽能電池可達成的改良之外部量子效率亦可歸因於堆疊太陽能電池之子單元可並聯電連接這一實事，因為與子單元串聯連接時相比，平行電組態可允許實現大體上較高的佔空因數。

儘管光導有機材料之高串聯電阻抑制了子單元在用於高功率應用之串聯組態中之使用，但是存在可能需要較高電壓、但僅處於低電流下且由此處於低功率級下的特定應用，例如液晶顯示器(LCD)之運作。對於此類應用，堆疊、串聯太陽能電池可適合向LCD提供所要之電壓。在太陽能電池包含串聯電連接之子單元以產生所要之較高電壓裝置之狀況下，可製造堆疊太陽能電池，從而各個子單元產生近似相同的電流以減小低效率。例如，若入射輻射僅在一個方向上通過，則堆疊子單元可具有漸增之厚度，而最直接曝露至入射輻射的最外子單元為最薄。或者，若子單元疊加於反射表面上，則可調節個別子單元之厚度以便顧及自初始及反射方向進入各個子單元的總組合輻射。

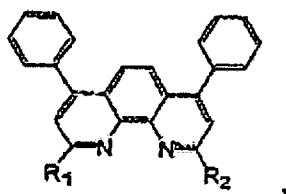
此外，可能需要具有能夠產生大量不同電壓之直流電源。對於此應用，至介入電極之外部連接可具有很大實用性。因此，除了能夠提供在整套子單元上產生之最大電壓之外，在一例示性實施例中，本發明之堆疊太陽能電池亦可用以藉由自所選之子單元之子集抽頭(tapping)所選電壓而自單一電源提供多個電壓。

本發明係針對於一種包含啡啉衍生物之激發子阻擋層，EBL，且針對於一種包含本發明之EBL的有機薄膜光敏光電裝置。

如本文所使用，術語"啡啉衍生物"表示下式之化合物：

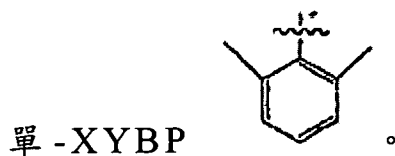
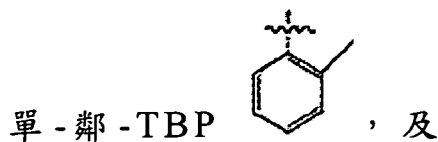


其中 R_1 至 R_{16} 為氫、烷基、苯基或經取代之苯基，限制條件為：當 R_3 至 R_{16} 皆為氫時， R_1 與 R_2 非同時為氫且非同時為甲基。而且，如本文所使用，"BCP衍生物或類似物"為其中 R_3 至 R_{16} 皆為氫之啡啉衍生物，意即，下式之化合物：

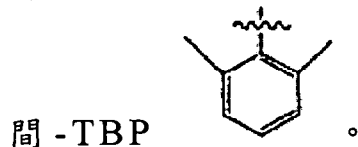
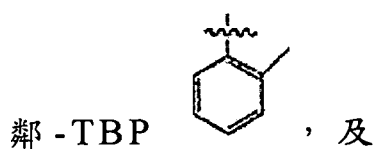
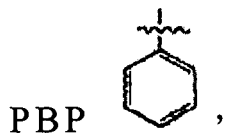


BCP為式中 R_1 與 R_2 皆為甲基之化合物，BPhen為式中 R_1 與 R_2 皆為H之化合物，而正-BBP為式中 R_1 為H而 R_2 為正丁基之化合物。

如本文所使用，在下列BCP類似物之每一者中， R_1 為氫，



如本文所使用，在下列BCP類似物之每一者中， R_1 與 R_2 各自具有以下所指示之結構：



如本文所使用，P(o-T)BP為其中 R_1 為 , 而 R_2 為 之BCP類似物。

如本文所使用，術語"不對稱啡啉衍生物"及"不對稱BCP衍生物"或"不對稱BCP類似物"表示具有不對稱取代基之啡啉衍生物及BCP衍生物。意即，相應取代基，例如， R_1 與 R_2 、 R_3 與 R_{16} 、 R_7 與 R_{12} 等不同。因此，單-第三-BBP、單-PBP、

單-鄰-TBP及單-XYBP為不對稱BCP衍生物或類似物。啡啉衍生物及BCP衍生物上之取代基、尤其不對稱取代基，降低了EBL之晶體生長速率，增加了裝置之壽命。但是在一些狀況下， T_g 亦可降低。

在塗佈有約1500 Å厚之透明、導電氧化銦錫(ITO)陽極(薄層電阻為 $40 \Omega / \square$)之預清潔玻璃基板上製造例示性實施例。在沉積之前，使用熱梯度昇華以三個循環對有機材料進行純化。採用超高真空(1×10^{-10} 托)有機分子束沉積以下列序列在ITO上生長薄膜：在30 Å至600 Å厚的類供體銅酞菁(CuPc)薄膜之後，塗佈30 Å至600 Å厚之類受體材料薄膜，例如3,4,9,10-芘四羧酸雙咪唑(PTCBI)或 C_{60} 。接著，沉積本發明之EBL材料之100 Å至200 Å厚之薄膜，或為了比較，沉積浴銅靈(BCP)。先前已展示具有3.5 eV能隙之BCP為有效的激發子阻斷劑，其可易於將電子自鄰接PTCBI層輸送至頂部800 Å厚之Ag陰極(在將有機物曝露至該氣氛之後，於獨立真空腔中在 1×10^{-6} 托之氣壓下，經由具有直徑為1 mm之開口的遮蔽罩進行蒸鍍)。亦發現具有3.2 eV能隙之PBP為有效的激發子阻斷劑，其可易於輸送電子。據信，本發明之其它EBL材料之能隙不會與BCP之能隙顯著不同，由於取代基將平等地影響HOMO及LUMO等級，從而能隙保持基本上固定。除非另外指出，否則對完整有機光敏光電裝置之所有電量測均在空氣中執行。

圖9為激發子密度之理論計算，其為兩個不同邊界條件下的正確介面於光敏有機材料之位置的函數。兩個激發子輸

的正確介面於光敏有機材料之位置的函數。兩個激發子輪廓(exciton profile)皆是針對於60 Å厚之有機光敏材料層，例如PTCBI或C₆₀，假設在整個薄膜中均勻地產生激發子。該均勻產生是根據 $L_D \ll \alpha^{-1}$ 而得，意即，吸收長度遠大於激發子擴散長度。此處，視激發子擴散長度， L_D ，為30 Å。實線假設為右手側EBL。虛線在右手側具有一淬滅介面。在兩種狀況下，左手介面為預設激發子接收器(intentional exciton sink)(例如CuPc/PTCBI或C₆₀介面)。在根據本發明之裝置中，激發子在激發子接收器介面處有目的地損失，此處其轉化為自由電荷載流子對。圖之右端處的實線曲線之極高值說明於EBL之介面處激發子之重組速率極低，且較佳忽略不計。

圖10說明EBL在特定裝置組態中之另一有益屬性。在將激發子阻擋層插入具有金屬背面電極(例如，Ag)之有機光敏光電裝置中時，可預測活性區域自消散光學電場之區域移開。從此圖可看出，由本發明之激發子阻擋材料構成的激發子阻擋層之插入可有效增加裝置之活性區域中光場電分量之平方， ξ^2 之平均值。所描述之光學電場輪廓為概念性，且是由於金屬介面處之邊界條件而產生，該等邊界條件對應於光學反射。應注意，實際光學電場輪廓將取決於入射光所穿過的各個層之介電常數，且對於入射輻射之不同波長發生變化。儘管細節可變化，但是顯而易見，在例如圖10所描繪之例示性裝置組態中插入EBL層可在背部反射電極與異質結之間提供一些額外的間隔。此可將異質結

性層之吸收，且因此增加了光子收集效率。此不會影響內部量子效率。然而，在其中所捕獲之光多次反射穿過光敏層之裝置中，例如在下文將描述之波導組態中，不會影響光必須實現的所要之通過次數以獲得高外部效率。在通常無反射層之堆疊裝置中，不存在此吸收增強效應，因為光學電場之均方值通常為入射輻射於裝置之穿透深度之純衰減函數。

圖 11 展示包含 BCP EBL，例如 ITO/CuPc/PTCBI/BCP/Ag 之若干例示性裝置之 $\lambda=620$ nm 處之外部量子效率 (η_{EXT}) (對應於 CuPc 之吸收峰值)，其為不同層厚度之函數。對於具有 300 Å PTCBI 及 100 Å BCP (經填充之圓盤) 之裝置，隨著 CuPc 層厚度之減小，觀察到 η_{EXT} 之增加。類似地，對於具有 300 Å CuPc 及 100 Å BCP (經填充之方塊) 之裝置，隨著 PTCBI 層厚度之減小，在 $\lambda=540$ nm (PTCBI 之吸收峰值) 處觀察到 η_{EXT} 之增加。若省略 EBL，則對於最薄之單元，PV 單元光電流回應顯著減小。注意到，EBL 層可實現總活性層厚度僅為 60 Å 的裝置之製造而不會發生電短路。此外，電量測展示：對於厚達 200 Å BCP 之 BCP 層，單元之串聯電阻保持不受影響。使用包含本發明之啡啉衍生物之 EBL 層可獲得類似結果。

在 EBL 之存在下隨著光敏層厚度之減小的 η_{EXT} 之單調增加及 η_{INT} 之更大的增加可提供激發子必須擴散至異質介面以用於有效解離及隨後的電荷收集這一驚人事實。於是，較厚薄膜的減小之外部量子效率單獨歸因於非活性區域

較厚薄膜的減小之外部量子效率單獨歸因於非活性區域(意即,距離異質介面遠於一個擴散長度之區域)內增加之吸收。吾人認為,除了可保持光生激發子遠離淬滅Ag介面之外,EBL亦有助於防止引起Ag群集進入電子輸送層。此等群集可導致短接缺陷且提供額外的激發子淬滅部位。

圖12A說明了在不同強度之AM1.5光譜照明下的對包含BCP ETL(意即,ITO/150ÅCuPc/60 Å PTCBI/150 Å BCP:PTCBI/800 Å Ag)之另一裝置之電流對電壓, I-V, 量測。使用配備有AM1.5及用以衰減光束之中性密度濾光片的150W Xe弧光燈,在氮氣氛下獲得可變強度之模擬光譜照明。(使用來自Newport, Inc之校準Si光電二級體量測光功率。Xe弧光燈來自Oriel。)I-V回應之特徵為 $20 \pm 2k \Omega\text{-cm}^2$ 之分流電阻(R_0A ,其中A為結面積)及 $-30 \pm 10 \Omega\text{-cm}^2$ 之較小串聯電阻。暗電流遵循標準p-n面結型二極體之表達,而理想因子 $n = 1.4-1.7$ 。此等值不亞於非晶矽單元,且顯著優於先前報導之聚合物薄膜單元。

圖12B說明了在 127 mW/cm^2 下對根據本發明之包含PBP EBL(意即,ITO/CuPc(200 Å)/C₆₀(400 Å)/PBP(x Å)/Ag(1000 Å))之裝置的類似電流對電壓, I-V, 量測。資料表明,增加PBP EBL之厚度可導致短路電流, I_{sc} , 之減小,但是開路電壓 V_{oc} 幾乎無變化。

應理解,圖12A之裝置中之BCP層是經約10%(以重量計)之PTCBI摻雜。吾人認為,如沉積於所述裝置中之BCP為非晶系的。據信,優質結晶BCP亦可充當EBL,且可具有更佳

結晶材料。如前述，非晶系BCP激發子阻擋層確實展示薄膜再結晶，其在高光強度下尤其迅速。所得多晶材料之形態變化導致具有可能之缺陷(例如短接、孔隙或電極材料之侵入)的較低品質薄膜。美國專利第6,451,415號揭示：已發現以適宜之相對較大且穩定分子摻雜一些EBL材料(例如，展示此效應之BCP)可穩定該EBL結構，從而防止效能降級形態變化。進一步應理解，以LUMO能級接近EBL之LUMO能級的材料摻雜在特定裝置中輸送電子之EBL將有助於確保不會形成電子陷阱，電子陷阱可能產生空間電荷累積且降低效能。此外，應理解，相對較低之摻雜密度將最小化在隔離摻雜劑部位產生之激發子。由於藉由周圍EBL材料有效抑制了此等激發子之擴散，此等吸收減小了裝置光轉換效率。

然而，亦發現，啡啉衍生物、尤其本發明之BCP類似物具有高熱穩定性及顯著低於BCP之晶體生長速率。因此，本發明之EBL材料無需摻雜，且根據本發明之裝置之壽命顯著長於包含BCP ETL之裝置。表1提供了本發明之EBL材料之熱性質，且說明於圖13A及13B中。圖13A說明對BPhen之第一及第二示差掃描量熱法(DSC)掃描，其中第一掃描為對結晶材料之掃描，而第二掃描為對非晶系材料之掃描，該非晶系材料是藉由在將樣品熔融之後迅速冷卻及冷凍而形成。在第一掃描中，未觀察到玻璃轉移溫度 T_g 或結晶轉移溫度 T_c ，但是在第二掃描中可觀察到。如圖13B中所說明，PBP具有高於BCP之熔點，而單-PBP具有較小的晶體生

明，PBP具有高於BCP之熔點，而單-PBP具有較小的晶體生長速率。

化合物	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH _c (kJ/莫耳)	ΔH _m (kJ/莫耳)
BPhen	64	126	221	31.1	42.0
BCP	—	----	290	-----	48.2
正-BBP	13	89	141	26.8	31.6
第三-BBP	60	—	200		20.0 ^a
單-第三-BBP	69	—	—	-----	—
單-PBP	90	----	238	—	36.7 ^a
單-鄰-TBP	74	----	-----	—	—
單-XYBP	100	—	-----	-----	—
PBP	-----	----	321	—	48.4
鄰-TBP	81	—	220	-----	32.3 ^a
間-TBP	87	159	242	31.6	37.4
P(o-T)BP	94	196	225	19.4	21.4

ΔH_m值為第二掃描中熔化轉變之焓，除非表示為"a"。

將根據本發明的包含PBP EBL之裝置之I-V曲線與圖14A中BCP裝置之I-V曲線進行比較，且於圖14B中將兩個裝置之功率效率 η_p 進行比較，從而證實本發明EBL材料之有效性。此外，與BCP相比，本發明之啡啉衍生物EBL材料具有較小、直至可忽略之紅色偏移及減小之還原電位，使得本發明之啡啉衍生物EBL材料非為顯著的光吸收劑，且因此，形成於EBL中的激發子之數量非為顯著。減小EBL之經減小之還原電位亦移動EBL之LUMO能量，使其更接近ETL(例如C₆₀)之LUMO能量，減少電子自ETL遷移至EBL之任何障壁。此等比較表明：與BCP相比具有改良之熱性質且因而具有較長壽命之本發明之EBL材料在有機光敏光電裝置中至少表現得同BCP一樣好。

圖 15A 至 15D 展示了包含美國專利第 6,451,415 號中所揭示之類型之 BCP EBL 的有機光敏光電裝置之效能參數對 AM 1.5 光通量之依賴性。短路電流 (I_{sc}) 與照明強度成線性關係，此指示：即使在約 15 簇燈 (sun) 之最高照明等級下，亦不會發生顯著空間電荷累積。開路電壓 (V_{oc}) 單調增加，直至其達到對於大於 10 簇燈 (sun) 之照明強度而言的 $V_{oc} = 0.54$ V 之曲線平穩段。佔空因數， ff 為：

$$ff = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}}$$

其如美國專利第 6,451,415 號中所述，且說明於圖 12A 中，其在低強度下接近 0.57，該值通常為習知無機太陽能電池之值，且即使在所考慮之最高照明強度下亦超出在其它有機 PV 中所發現之典型值 $ff < 0.35$ 。由於 ff 隨著 V_{oc} 及光強度之增加而減小，因此 AM 1.5 下之外部功率轉換效率 (η_p) 僅為照明強度之緩慢變化函數，在自 0.1 至 10 簇燈 (sun) 延伸之較廣曲線平穩段上達到最大值 $\eta_p = (1.1 \pm 0.1)\%$ 。此等結果及美國專利第 6,451,415 號中所揭示之裝置之結果表現了優於薄膜有機 PV 單元之先前示範之顯著改良，且在多個簇燈之模擬太陽照明下提供有效運作，而功率轉換效率不會降低。

如圖 16 中所說明的本發明之裝置之類似資料表明：對於包含 PBP EBL 之裝置，可獲得高功率轉換效率，但是可能隨著層厚度之增加而降低。圖 17 說明 PBP 層厚度之增加將降

低裝置之場效應 (FF) 及短路電流，導致在較高光功率下功率轉換效率之下降；其為類似於基於 BCP 裝置之結果。

然而，總而言之，PBP 裝置資料指示：將啡啉衍生物用作根據本發明之 EBL 可提供與包含 BCP EBL 材料之裝置一樣工作良好之有機光敏光電裝置。具有較低結晶速率之本發明的 EBL 材料之改良之熱穩定性、尤其不對稱衍生物之改良之熱穩定性改良了有機光敏光電裝置之熱穩定性，且延長了此等裝置之運行壽命。

圖 18 展示根據美國專利第 6,451,415 號之裝置於零偏壓 (短路條件) 下的光電流作用光譜 (η_{EXT} ，實心圓)。裝置結構為 ITO/90 Å CuPc/90 Å PTCBI/100 Å BCP//Ag (未經摻雜之 EBL)。作用光譜與太陽光譜明顯極好匹配。作用光譜亦藉由有機薄膜之吸收光譜之總和 (由經由玻璃基板入射於各個吸收層上之光通量加權而得) 來很好地進行描述，確證了激發子種類為光子吸收與分離電子電洞對之間的中間態這一假設。現在，觀察到 η_{EXT} 隨著反向偏壓線性增加，光電流對施加之電壓的斜率僅取決於 PTCBI 層厚度。此外， η_{EXT} 之增加遵循 PTCBI 吸收光譜。因此，吾人認為光電流對電壓之依賴性是歸因於 PTCBI 中之固有光電導，意即，整體薄膜中之激發子解離。

圖 18 亦繪製了所計算之內部量子效率 (η_{INT} ，開圓) 的光譜依賴性，對於 90 Å 之 PTCBI 及 CuPc 厚度觀察到最大效率為 25%。應理解，約 25% 之內部量子效率符合相關幾何學之激發子擴散方程之解析解法。此有力地指示：光子收穫效

率僅受到激發子擴散之限制。

自 η_{INT} 之量測明顯可得：可在集中器組態中達成增加之 η_P ，在集中器組態中迫使光子多次通過薄吸收區。應理解，入射於裝置透明表面上之光通常可自相對內部反射層一次反射，且隨後被吸收或可能經透射離開該裝置。裝置組態描述於美國專利第6,333,458號(以引用方式併入本文)中，其導致進入裝置之任何光被多次反射以增加吸收效率。

圖19說明了具有反射Ag層1101之裝置，其中基板表面上具有小孔，用以證實此效率之增加。由例如玻璃或塑膠製成之透明層1102遠寬於光學相干長度。由經簡並摻雜之ITO製成之透明陽極1103允許光達到電子活性層1104，且金屬陰極1105反射未吸收之光。集中輻射聚焦於反射層1101中之孔上，且形成之接近法向入射光束在陰極與Ag反射表面1101之間多次反射，而每次通過受到鄰近EBL之雙層(集體展示為1104，類似於圖2)之額外的吸收。

圖20使用與圖19相同之參考數字以說明反射層1101中之圓形孔，而經由沿圖19中線A—A截取之實施例1100之此圖中的孔可看到層1102。使用此技術，對具有60 Å CuPc、60 Å PTCBI及150 Å BCP之單元所量測之外部功率效率 $\eta_P = 2.4 \pm 0.3\%$ 。據信，此為對於有機薄膜光伏打電池所報導之AM1.5下的最高外部功率轉換效率。據信，對於具有改良之運作壽命的包含本發明之啡啉衍生物EBL材料之裝置，可獲得類似效率。亦注意到，在此實例中，歸因於較小頂部電極，非全部入射輻射皆被捕集。因此，所獲得之功率

效率表示下限。據信，藉由將多個並行連接單元置於反射光束路徑中，假設存在足夠數量之通過，則在改良之光捕集下可達成超過3%之效率。應理解，此裝置結構尤其可利用圖10中所描繪之光學電場增強。

還應理解，對生長過程之良好控制將允許生長出更薄、且因而更有效之裝置。對電極之透明度及反射性之進一步之優化將減小寄生吸收。此外，調節電子供體及受體材料之能級對準使得激發子之結合能(約1 eV)更緊密地匹配開路電壓，將進一步增強裝置效能。據信，對應於約8%功率轉換效率之約80%之內部效率將處於此等最佳化有機太陽能電池之範圍內。

應理解，使用模擬集中日光展示了具有EBL之有機光敏光電裝置在波導型裝置中之優勢。但是，實際日光可被集中且引入有機光敏光電裝置之光敏性區域，如美國專利第6,333,458號中所述。

圖21、22及23說明來自具有EBL之多層光偵測器之實例的資料。鄰近電極之HTL層及鄰近電極之ETL層通常厚於遠離電極之裝置內的多對HTL/ETL層。於是，鄰近陰極之HTL層通常為約30至約100 Å之CuPc。類似地，鄰近陽極之ETL層通常為約30至約100 Å之(例如)PTCBI或C₆₀，而EBL為(例如)約50至約200 Å。多對HTL/ETL層可具有ETL及HTL層，其具有(例如)約2至約10 Å之厚度，而該等對重複2至50次。

圖21展示多層光偵測器之電流-電壓，且在此實例中展示20個HTL/ETL對產生高於40個此等介面之電流回應。圖22

展示此等多層光偵測器之量子效率及吸收資料，且說明了寬平光譜回應。圖 23 展示具有 20 或 40 個 HTL/ETL 對之光偵測器的外部量子效率資料，且該 20 層裝置具有改良之外部量子效率。在該等 20 及 40 對光偵測器中，總裝置厚度未以與對之數量相同的因子(意即，2 倍)增加，因此對於 40 對裝置，形成該等對之光敏層要薄得多。據信，20 對裝置之電流回應及量子效率更佳，因為 40 對裝置中之 HTL 及 ETL 層之厚度可導致該等層開始失去其作為離散層之特徵。實情為，據信形成該等層之材料可能已在某種程度上混合，產生一定的不良效能。

合成

下文提供了用以合成本發明之例示性 EBL 材料之實例製程。此等非限制性實例僅為對本發明較佳實施例之說明，而非理解為對本發明之限制，本發明之範疇由附加之申請專利範圍進行界定。

2,4,7,9-四苯基-1,10-啡啉(PBP)

在氮氣氛下，將 15 ml 1.6 莫耳/升之苯基鋰溶液(24 毫莫耳)添加至 2.0 g 浴啡啉(6 毫莫耳)於 60 ml 甲苯與 20 ml THF 之混合物中之攪拌懸浮液中，且將所得混合物冷卻至 0°C。將所得深紅色溶液在室溫下攪拌隔夜，接著添加 10 ml 水。分離有機層，且以 40 ml 二氯甲烷萃取水性層三次。將組合萃取物與 30 g MnO₂ 攪拌 2 小時。混合物經 30 g 無水 MgSO₄ 乾燥，過濾且蒸發以獲得 2.6 g 淺黃色固體，產率為 90%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃), ppm: 8.50 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 8.09

(s, 2H), 7.81 (s, 2H), 7.61 -7.57 (m, 8H), 7.55 (dd, $J = 7.5$, 7.5 Hz, 4H), 7.52-7.47 (m, 4H)。PBP分析，實驗值：C 88.62, H 4.56, N 5.82。計算值：C 89.23, H 4.99, N 5.78。

2,9-二-正丁基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(正-BBP)

以類似於合成PBP之製程製備此黃色化合物，且在於矽石/CH₂Cl₂管柱中運行層析之後獲得，產率為80%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃), ppm: 7.72 (s, 2H), 7.50 (d, $J = 4.7$ Hz, 8H), 7.47 (dd, $J = 3.8, 7.5$ Hz, 2H), 7.44 (s, 2H), 3.24 (t, $J = 8.2$ Hz, 4H), 1.99-1.89 (m, 4H), 1.57-1.49 (m, 4H), 1.00 (dd, $J = 7.5, 7.5$ Hz, 6H)。正-BBP之分析。實驗值：C 86.05, H 7.18, N 6.47。計算值：C 86.44, H 7.25, N 6.30。

2,9-二-第三丁基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(第三-BBP)

以類似於合成PBP之製程製備此黃色化合物，且在於矽石/己烷/CH₂Cl₂ (1:1)混合物管柱中運行層析之後獲得，產率為70%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃), ppm: 7.71 (s, 2H), 7.62 (s, 2H), 7.49 (s, 10H), 1.62 (s, 18H)。第三-BBP之分析。實驗值：C 85.89, H 7.40, N 6.24。計算值：C 86.44, H 7.25, N 6.30。

2,4,7-三苯基-1,10-啡啉(單-PBP)

以類似於合成PBP之製程製備此黃色化合物，其中將2當量之苯基鋰用於每當量之浴啡啉。在於矽石/甲醇/CH₂Cl₂(1:1)混合物管柱運行層析之後獲得清潔產物，產率為75%。¹H NMR(500 MHz, CDCl₃), ppm: 9.26 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.37 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 8.04 (s, 1H), 7.82 (m, 2H),

7.59-7.45 (m, 14H)。單-PBP·1/8 CH₂Cl₂之分析。實驗值：C 86.10, H 4.50, N 6.79。計算值：C 86.33, H 4.87, N 6.68。

2-第三丁基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(單-第三-BBP)

以類似於合成PBP之製程製備此黃色化合物，其中將2當量之第三丁基鋰用於每當量之浴啡啉。在於矽石/甲醇/CH₂Cl₂(1:1)混合物管柱中運行層析之後獲得清潔產物，產率為70%。¹H NMR(500 MHz, CDCl₃) ppm: 9.28 (m, 1H), 7.81-7.74 (m, 2H), 7.68 (s, 1H), 7.57-7.35 (m, 11H), 1.62 (s, 9H)。單-第三-BBP之分析。實驗值：C 86.19, H 6.18, N 7.19。計算值：C 86.56, H 6.25, N 7.21。

4,7-二苯基-2,9-二-間甲苯基-1,10-啡啉(間-TBP)

在氮氣氛下，於0°C下，將8.8 ml 1.7莫耳/升之第三丁基鋰溶液(15毫莫耳)逐滴加入2.55g 2-溴甲苯於20 ml THF中之溶液中。攪拌所得混合物另外2小時，且隨後轉移至冰浴中的1.0 g浴啡啉(3毫莫耳)於40 ml甲苯中之攪拌懸浮液中。將所得深紅色溶液在室溫下攪拌隔夜，且隨後添加10 ml水。分離有機層，且以30 ml二氯甲烷萃取水性層三次。將組合萃取物與15 g MnO₂攪拌2小時。混合物隨後經15 g無水MgSO₄乾燥，過濾且蒸發至乾燥。在於矽石/CH₂Cl₂管柱中運行層析之後獲得清潔產物，產率為75%。¹H NMR(500 MHz, CDCl₃), ppm: 8.50 (s, 2H), 8.22 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.09 (s, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.63-7.48 (m, 10H), 7.45 (dd, J = 7.0, 7.0 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 2.54 (s, 6H)。間-TBP之分析。實驗值：C 88.29, H 5.40, N 5.57。計算值：

C 89.03, H 5.51, N 5.46。

4,7-二苯基-2,9-二-鄰甲苯基-1,10-啡啉(鄰-TBP)

以類似於合成間-TBP之製程製備此黃色化合物。然而，反應產物由單-取代及二取代之浴啡啉構成。在於矽石/甲醇/CH₂Cl₂(1:1)混合物管柱中運行層析之後獲得作為第一溶離劑之鄰-TBP，產率為20%。單-鄰-TBP作為第二溶離劑而獲得，產率為50%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃), ppm: 7.97 (s, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.64-7.59 (m, 4H), 7.95-7.50 (m, 6H), 7.35 (m, 6H), 2.65 (s, 6H)。鄰-TBP·1/8 CH₂Cl₂之分析。實驗值：C 87.03, H 5.41, N 5.23。計算值：C 87.51, H 5.44, N 5.35。

4,7-二苯基-2-鄰甲苯基-1,10-啡啉(單-鄰-TBP)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃), ppm: 9.23 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.87 (dd, J = 9.4, 22.1 Hz, 2H), 7.71 (s, 1H), 7.67-7.64 (m, 1H), 7.57-7.45 (m, 11H), 7.32 (m, 3H), 2.52 (s, 3H)。單-鄰-TBP之分析。實驗值：C 87.57, H 5.26, N 6.63。計算值：C 88.12, H 5.25, N 6.63。

4,7-二苯基-2-二甲苯基-1,10-啡啉(單-XYBP)

以類似於合成間-TBP之製程製備此黃色化合物。在於矽石/甲醇/CH₂Cl₂(1:1)混合物管柱中運行層析之後獲得該產物，產率為50%。¹H NMR(500 MHz, CDCl₃), ppm: 9.24 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.89 (dd, J = 9.4, 33.3 Hz, 2H), 7.58-7.45 (m, 12H), 7.20 (dd, J = 8.0 Hz, 1H), 7.11 (d, J = 7.51 Hz, 2H), 2.17 (s, 6H)。單-XYBP·CH₂Cl₂之分析。實驗值：C

86.74, H 5.15, N 6.35。計算值：C 86.29, H 5.47, N 6.26。

2,4,7-三苯基-9-鄰甲苯基-1,10-啡啉[P(o-T)BP]

以類似於合成PBP之製程製備此黃色化合物，其中將2當量之苯基鋰試劑用於每當量之單-鄰-TBP。在於矽石/甲醇/CH₂Cl₂(1:1)混合物管柱中運行層析之後獲得清潔產物，產率為50%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃), ppm: 8.40 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 8.06 (s, 1H), 7.88-7.80 (m, 2H), 7.79 (s, 1H), 7.76-7.73 (m, 1H), 7.60-7.48 (m, 12H), 7.45 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 7.41-7.38 (m, 1H), 7.37-7.33 (m, 2H), 2.84 (s, 3H)。[P(o-T)BP]·CH₂Cl₂之分析。實驗值：C 87.19, H 5.21, N 5.48。計算值：C 87.56, H 5.20, N 5.50。

因此，本文已描述且說明了一種有機光敏光電裝置及其製造方法。儘管易於瞭解本文所揭示之本發明可很好地實現前述目的，但是應理解，熟習此項技術者可作出各種修改及實施例。因此，附加之申請專利範圍意欲涵蓋屬於本發明之真正精神及範圍內的所有此等修改及實施例。

【圖式簡單說明】

圖1為一能級圖，其說明一供體-受體異質結；

圖2說明一包括供體-受體異質結之有機光敏裝置；

圖3說明一形成平坦異質結之供體-受體雙層；

圖4說明一混合式異質結，其包括一位於供體層與受體層之間的混合異質結；

圖5說明一整體異質結；

圖6說明一包括肖特基障壁異質結之有機光敏裝置；

圖 7 說明一串聯縱列式光敏單元；

圖 8 說明一並聯縱列式光敏單元；

圖 9 為所計算之激發子密度分佈圖，其將 EBL 之效應與激發子淬滅介面之效應進行比較；

圖 10 描繪 EBL 將激發子解離之活性區域轉換為最大光學電場強度之區域的效應；

圖 11 為在 $\lambda = 620 \text{ nm}$ 下所量測的 ITO/CuPc/PTCBI/BCP/Ag 裝置之外部量子效率 (η_{EXT}) 的圖，此效率為不同層厚度之函數；

圖 12A 為在不同強度之 AM 1.5 光譜照明下的併入有 EBL (ITO/150 Å CuPc/160 Å PTCBI/150 Å BCP/:PTCBI/800 Å Ag) 之薄裝置之電流對電壓 (I-V) 量測的圖；

圖 12B 說明短路電流及開路電壓隨不同厚度 PBP EBL 層之變化；

圖 13A 說明可用於本發明之 EBL 材料之熱特性，如使用示差掃描量熱法所量測；

圖 13B 說明 BCP 之熱特性與可用於本發明之 EBL 材料之熱特性的比較；

圖 14A 說明包含 BCP 之 EBL 及可用於本發明之 EBL 材料的裝置之電流密度對電壓之曲線圖；

圖 14B 說明圖 9A 之裝置的功率效率之比較；

圖 15A 至 15D 說明包含一 BCP EBL 之堆疊有機光敏光電裝置之特性；

圖 16 說明包含一 PBP EBL 之裝置之功率轉換效率，其為

光功率與EBL厚度之函數；

圖 17說明 EBL厚度之增加對功率轉換效率之影響；

圖 18說明例示性波導幾何型有機光敏光電裝置之特性；

圖 19描繪具有一激發子阻擋層之波導型有機光敏光電裝置；

圖 20為經由線 A-A的圖 19之頂視圖；

圖 21為多層光偵測器之電流/電壓特性的圖；

圖 22為一些效率及吸收資料之曲線圖，其為多層光偵測器入射波長之函數；及

圖 23為外部量子效率之曲線圖，其為一些多層光偵測器之電壓的函數。

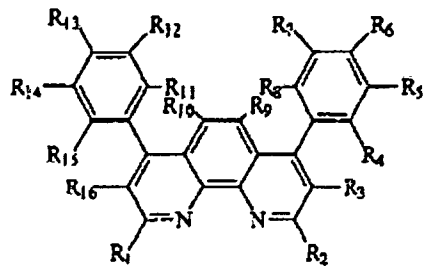
【主要元件符號說明】

6	光子
8	激發子
100	有機光敏光電裝置
110	基板
120/120'	陽極
122	陽極平滑層
150/150'	光敏性區域
152/152'	供體
153	混合層
154/154'	受體層
156/156'	阻擋層
170	陰極

190	元件
252	供體材料
254	受體材料
300	有機光敏光電裝置
320	透明觸點
350	光敏性區域
358	有機光導材料
370	肖特基觸點
400	裝置
460	介入導電區域
461	重組中心
500	裝置
1101	反射 Ag 層
1102	透明層
1103	透明陽極
1104	電子活性層
1105	金屬陰極

十、申請專利範圍：

1. 一種有機光敏光電裝置，其包含陽極、陰極及至少一個位於該陽極與該陰極之間的有機阻擋層，其中該至少一個有機阻擋層包含下式之啡啉衍生物



其中 R_1 至 R_{16} 為氫、烷基、苯基或經取代之苯基，限制條件為：當 R_3 至 R_{16} 皆為氫時， R_1 及 R_2 非同時為氫且非同時為甲基，且該阻擋層至少部分地阻斷激發子、電子及電洞中之至少一者。

2. 如請求項1之有機光敏光電裝置，其中該啡啉衍生物係選自由下列各物組成之群：單-第三-BBP(mono-t-BBP)、單-PBP(mono-PBP)、單-鄰-TBP(mono-o-TBP)、單-XYBP(mono-XYBP)、正-BBP(n-BBP)、第三-BBP(t-BBP)、PBP、鄰-TBP(o-TBP)、間-TBP(m-TBP)及P(o-T)BP。
3. 如請求項1之有機光敏光電裝置，其中該至少一個有機阻擋層為激發子阻擋層。
4. 如請求項1之有機光敏光電裝置，其中該裝置為太陽能電池或光偵測器。
5. 如請求項4之有機光敏光電裝置，其中該裝置為太陽光譜

光偵測器。

6. 如請求項5之有機光敏光電裝置，其中該裝置為可見光譜光偵測器。
7. 如請求項3之有機光敏光電裝置，其進一步包含光敏異質結構。
8. 如請求項7之有機光敏光電裝置，其中該光敏異質結構包含供體/受體異質結。
9. 如請求項7之有機光敏光電裝置，其中該至少一個激發子阻擋層係定位於該光敏異質結構與該陽極及該陰極之一者之間。
10. 如請求項7之有機光敏光電裝置，其中第一激發子阻擋層被定位於該光敏異質結構與該陽極之間，且第二激發子阻擋層被定位於該光敏異質結構與該陰極之間。
11. 如請求項3之有機光敏光電裝置，其中該至少一個激發子阻擋層鄰近該陽極或該陰極。
12. 如請求項3之有機光敏光電裝置，其中第一激發子阻擋層係鄰近該陽極，且第二激發子阻擋層係鄰近該陰極。
13. 如請求項1之有機光敏光電裝置，其中該裝置包含電子輸送層，且該至少一個有機阻擋層係位於該電子輸送層與該陽極及該陰極之一者之間。
14. 如請求項13之有機光敏光電裝置，其中該至少一個有機阻擋層係位於該電子輸送層與該陰極之間，且該裝置進一步包含位於該陽極與該電子輸送層之間之電洞輸送層。

15. 如請求項14之有機光敏光電裝置，其中該至少一個有機阻擋層為激發子阻擋層。
16. 如請求項13之有機光敏光電裝置，其中該電子輸送層包含C₆₀。
17. 如請求項1之有機光敏光電裝置，其中該啡啉衍生物係不對稱的。
18. 如請求項1之有機光敏光電裝置，其中電子輸送層、電洞輸送層及該至少一個有機阻擋層係安置於兩個平行平坦反射表面之間，該兩個平行平坦反射表面形成波導。
19. 如請求項18之有機光敏光電裝置，其中該兩個反射表面之一者具有允許光入射於該裝置的孔。
20. 如請求項18之有機光敏光電裝置，其進一步包含位於該兩個反射表面之間之透明部分，從而光可自大體上平行於該等反射表面之平面的方向上進入該裝置。
21. 一種堆疊之有機光敏光電裝置，其包含複數個如請求項1之有機光敏光電裝置。
22. 一種堆疊之有機光敏光電裝置，其包含複數個如請求項3之有機光敏光電裝置。

十一、圖式：

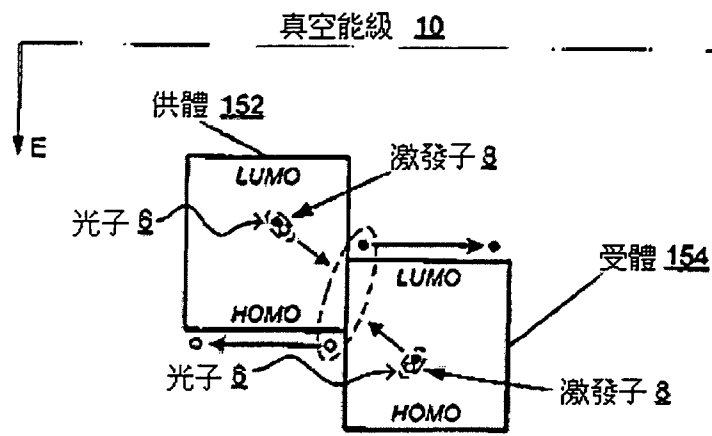


圖1

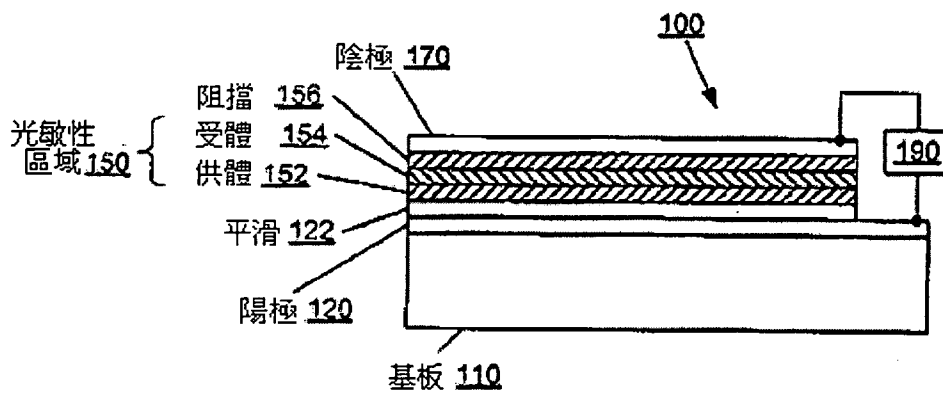


圖2 先前技術

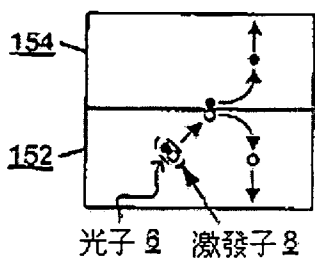


圖3

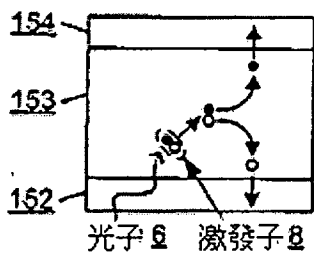


圖4

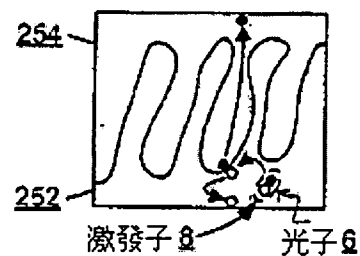


圖5

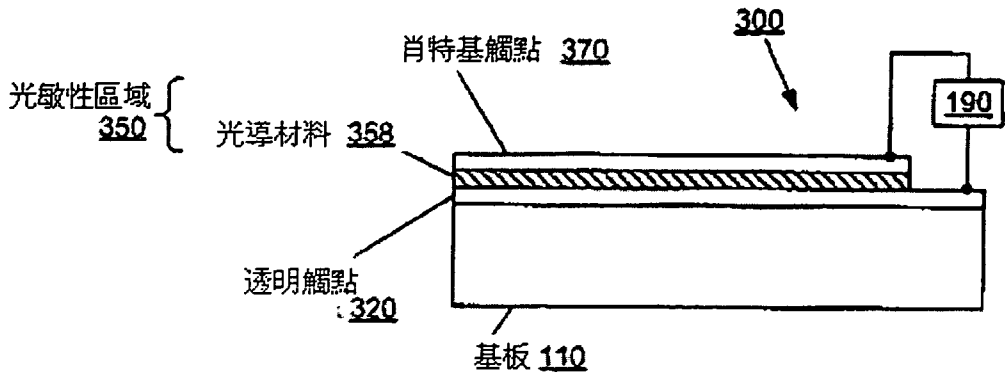


圖6 先前技術

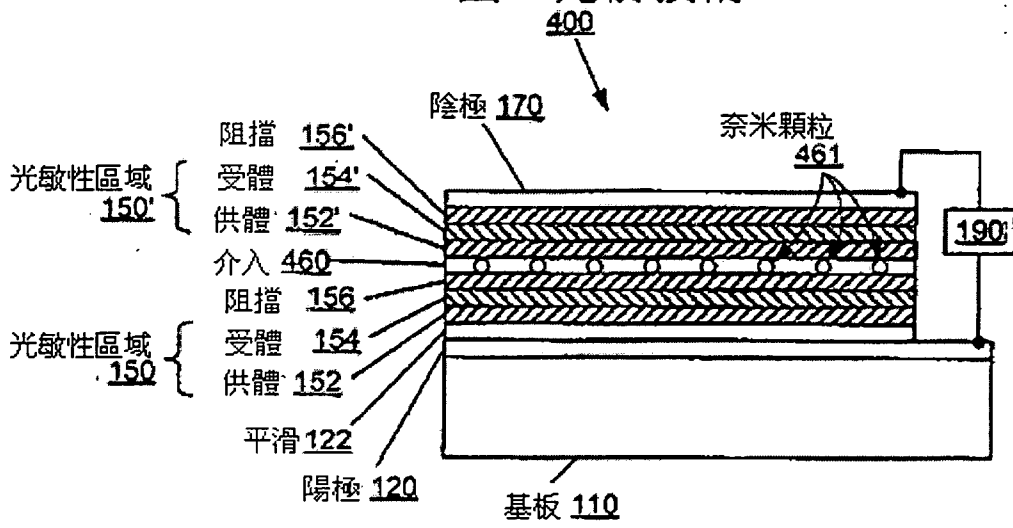


圖7 先前技術

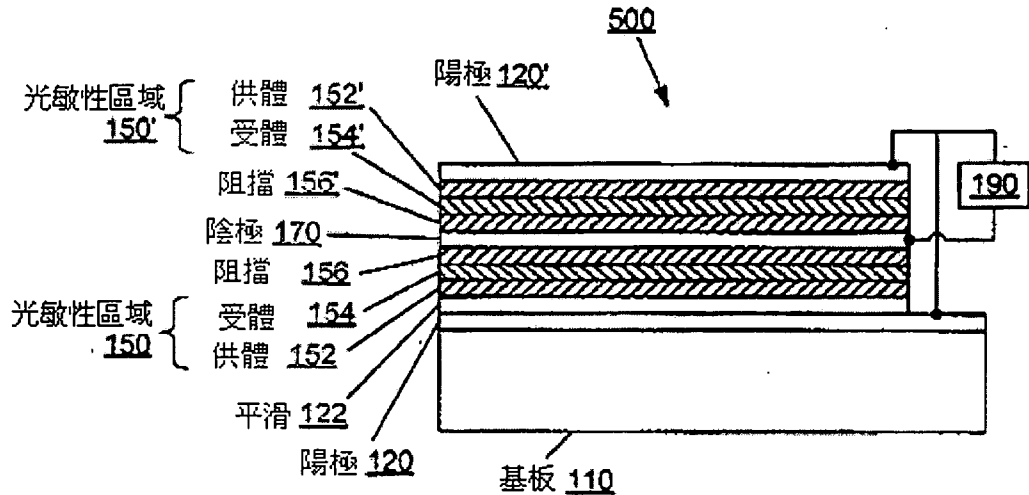


圖8 先前技術

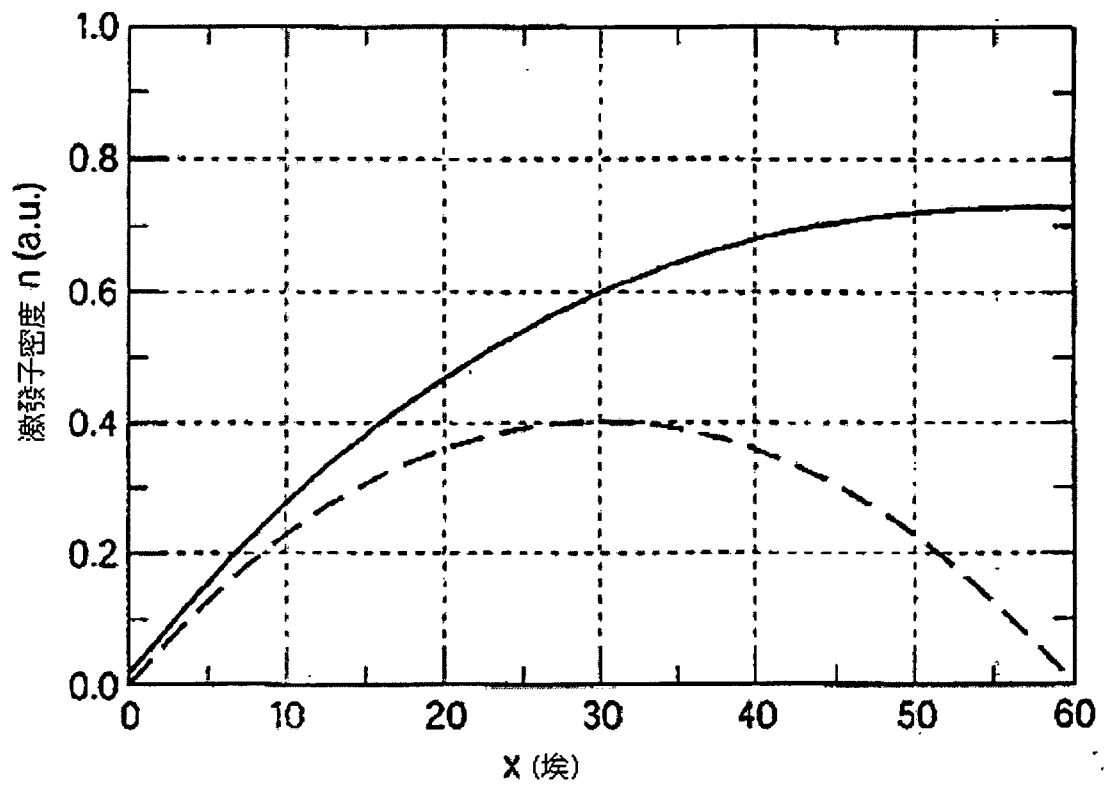


圖9

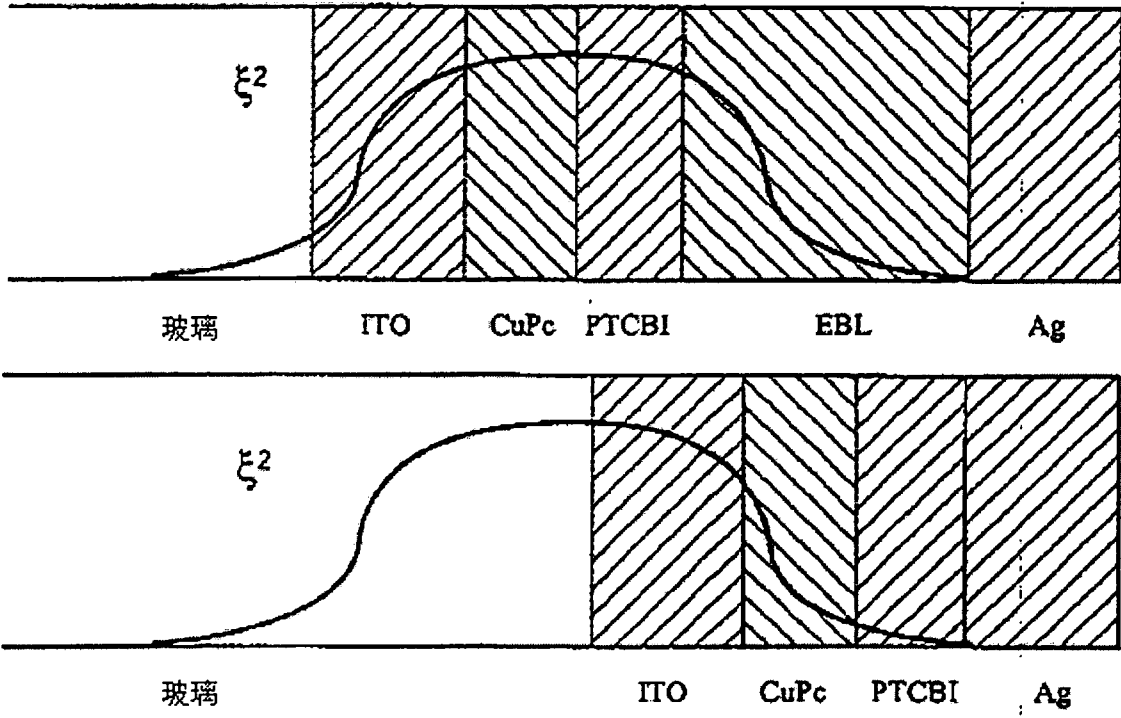


圖10

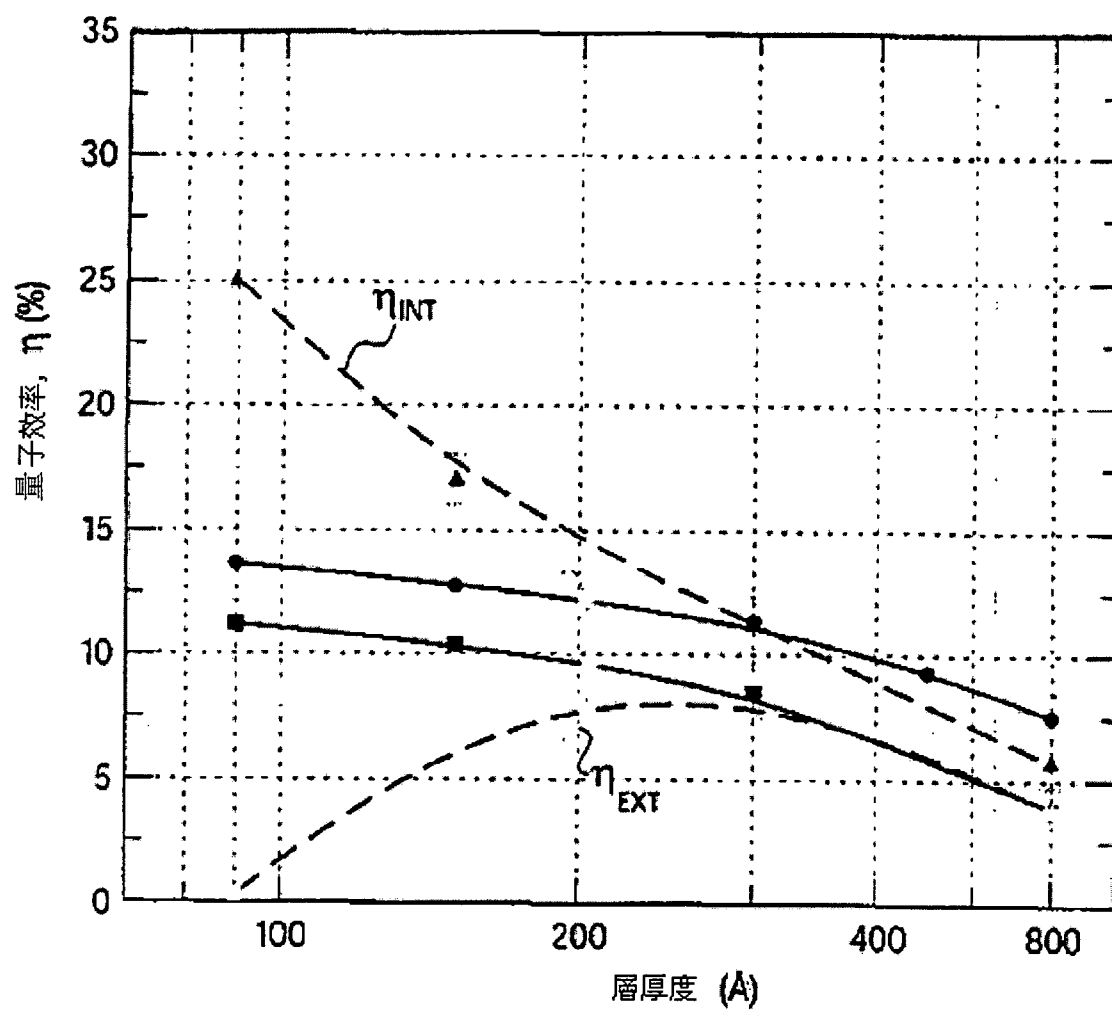


圖11

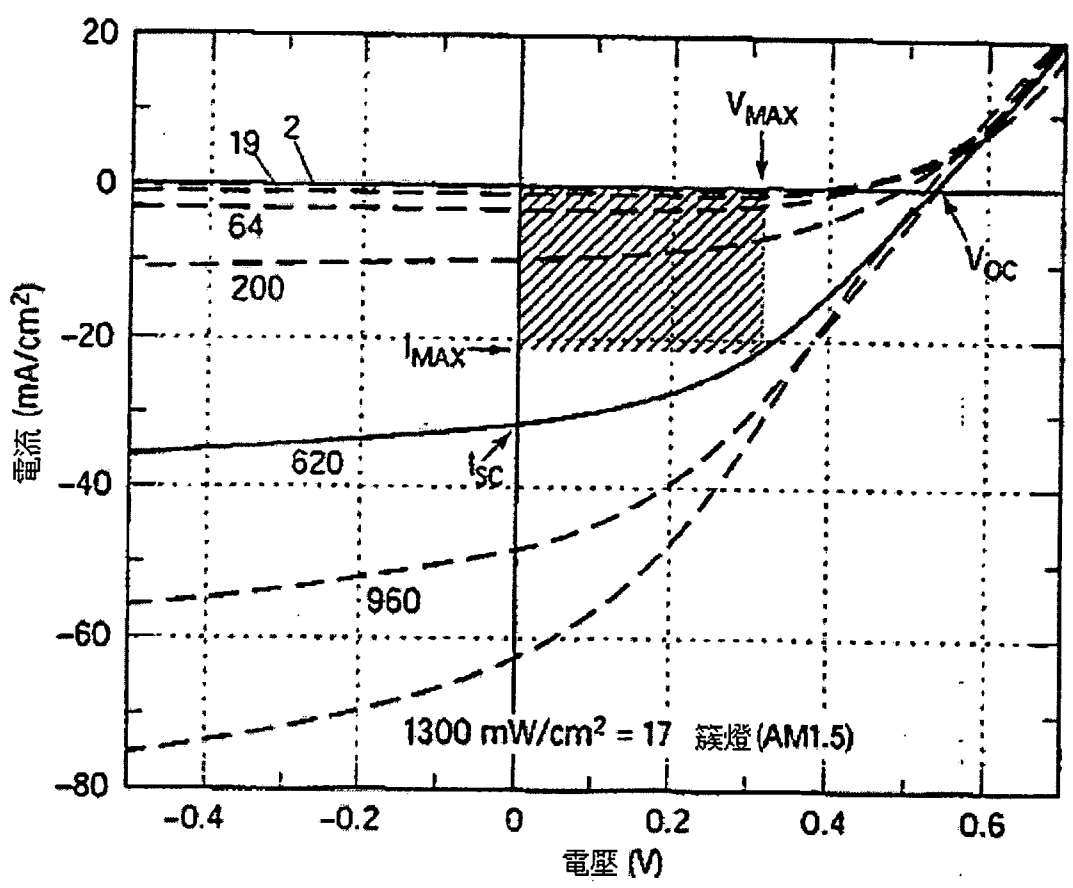


圖12A

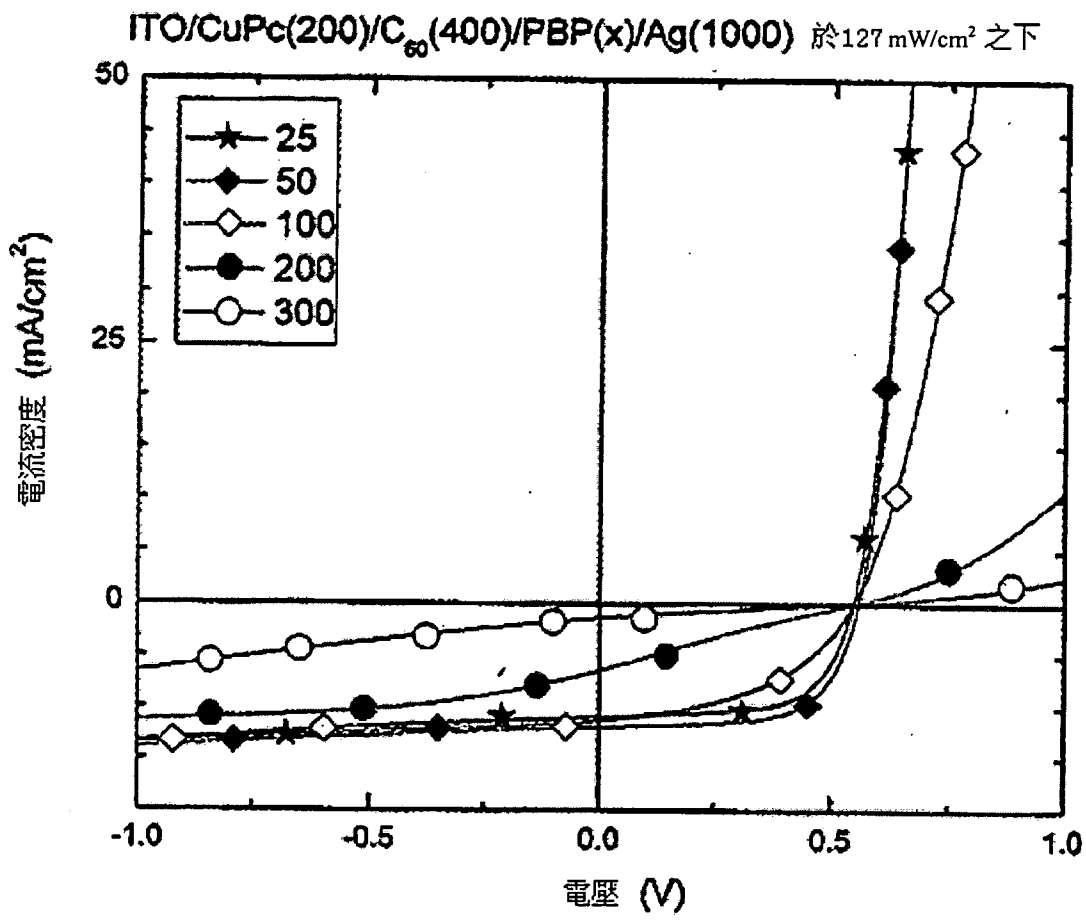


圖12B

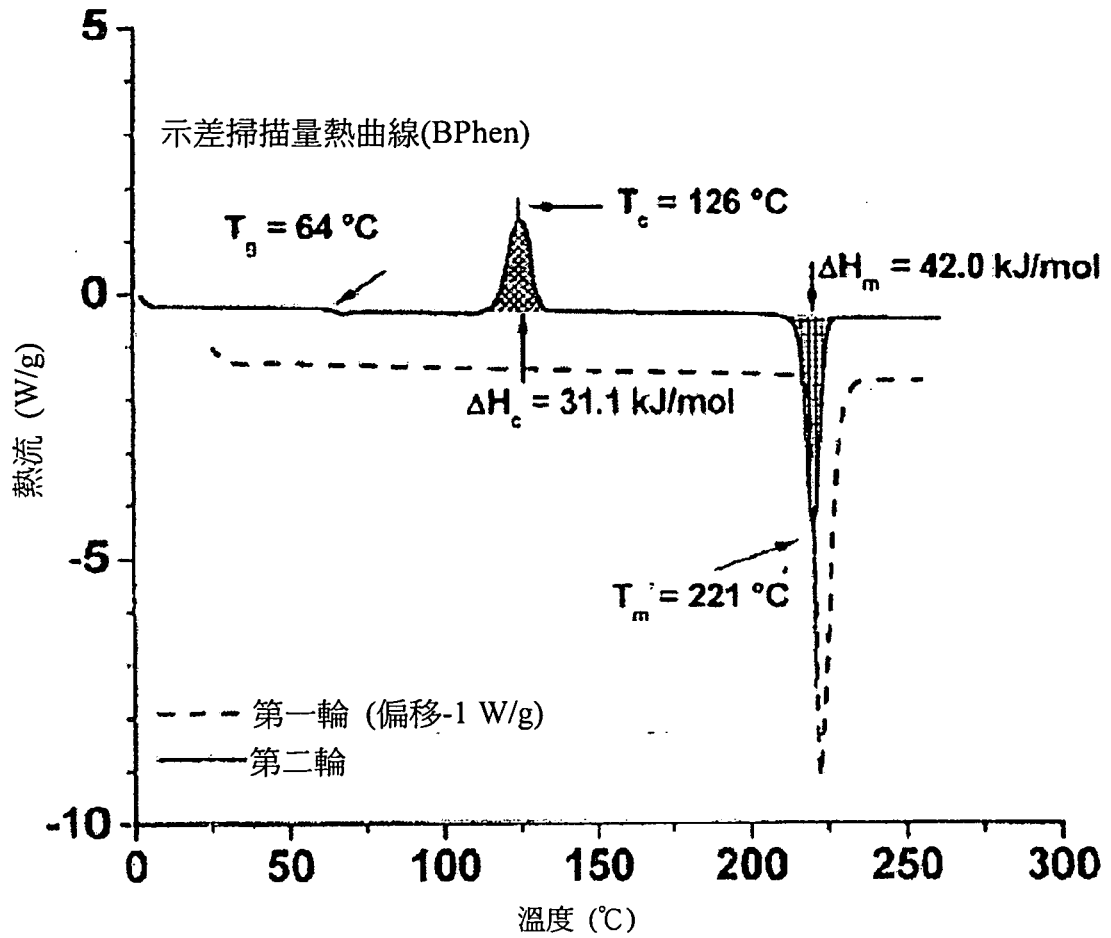


圖13A

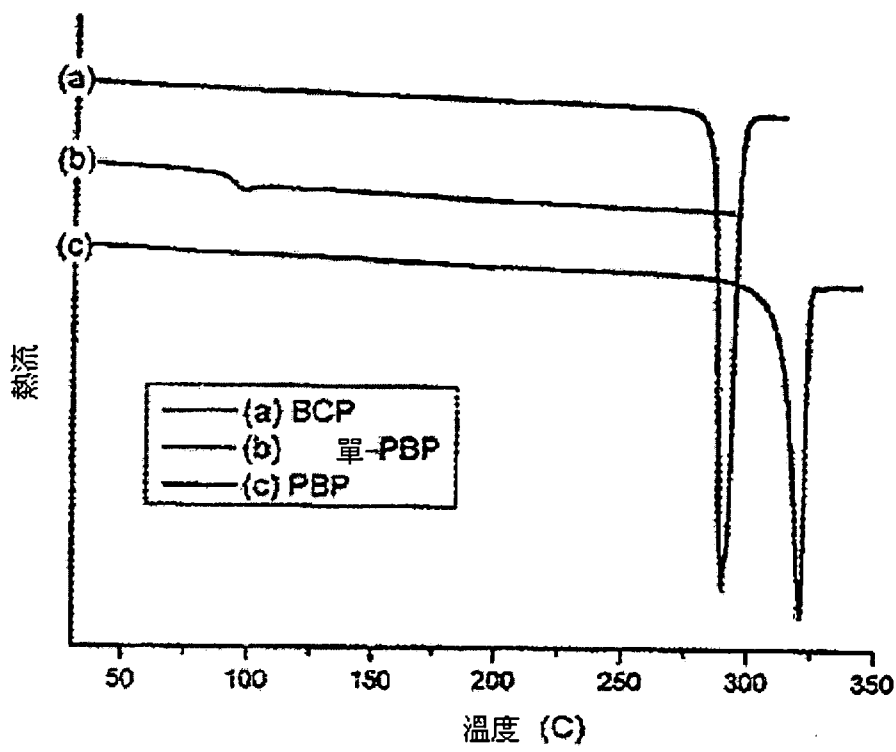


圖13B

ITO/CuPc(200Å)/C₆₀(400Å)/EBL/Ag(1000Å) 於127 mW/cm² 之下

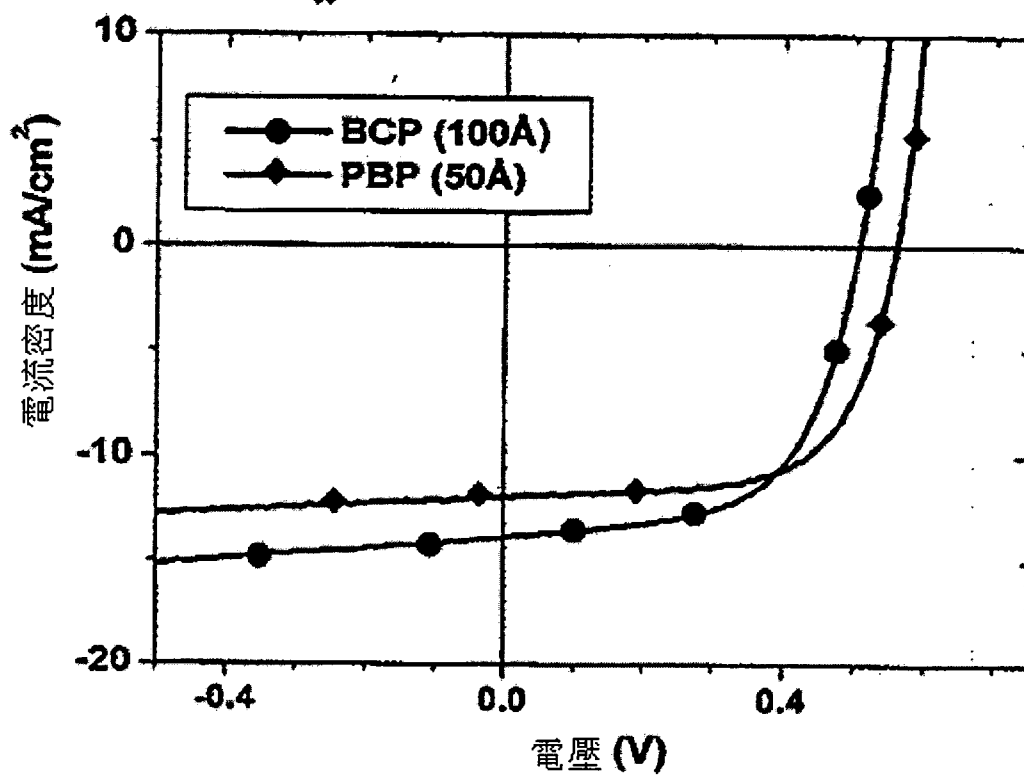


圖14A

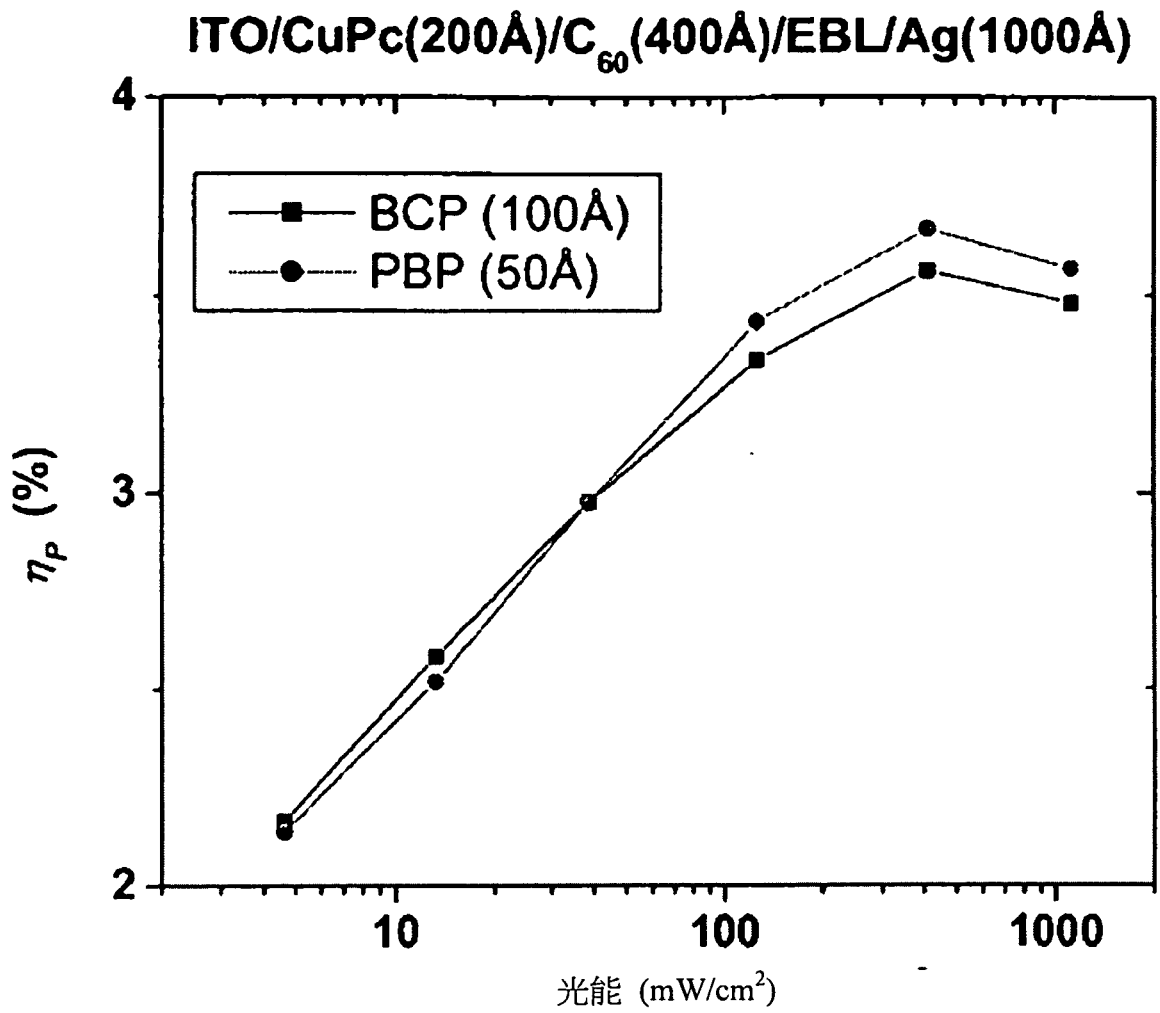


圖14B

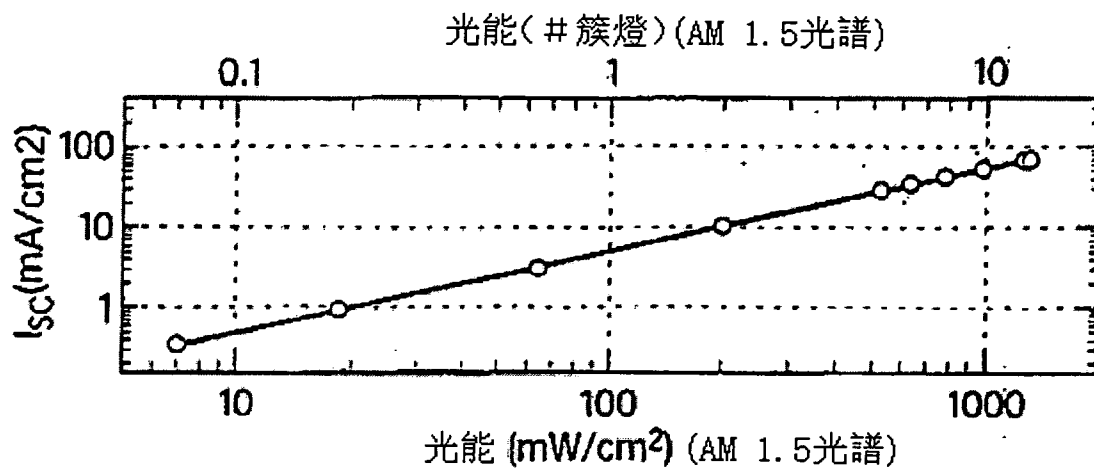


圖15A

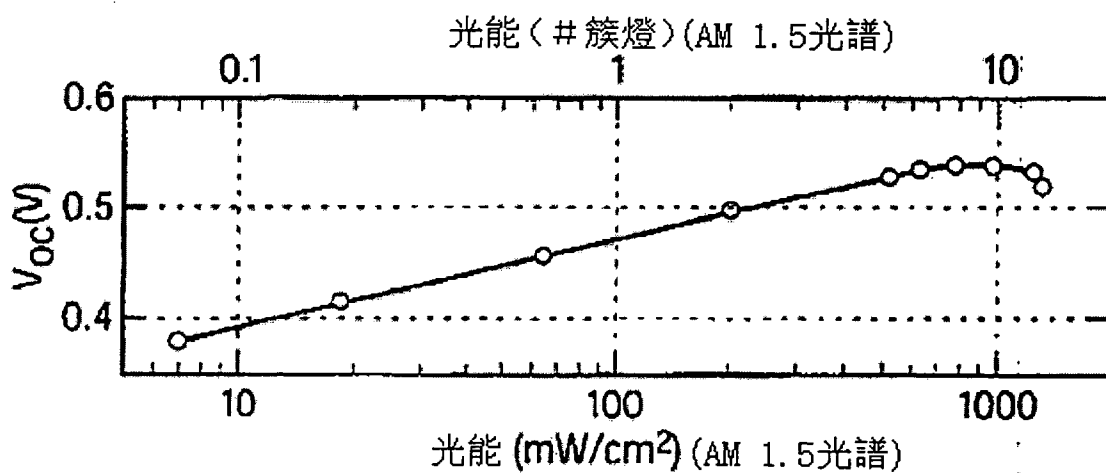


圖15B

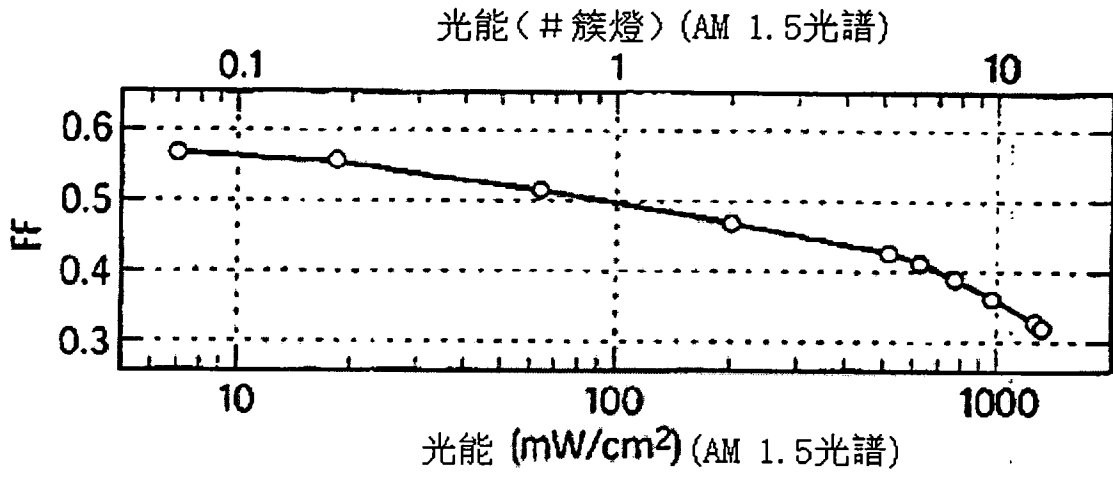


圖15C

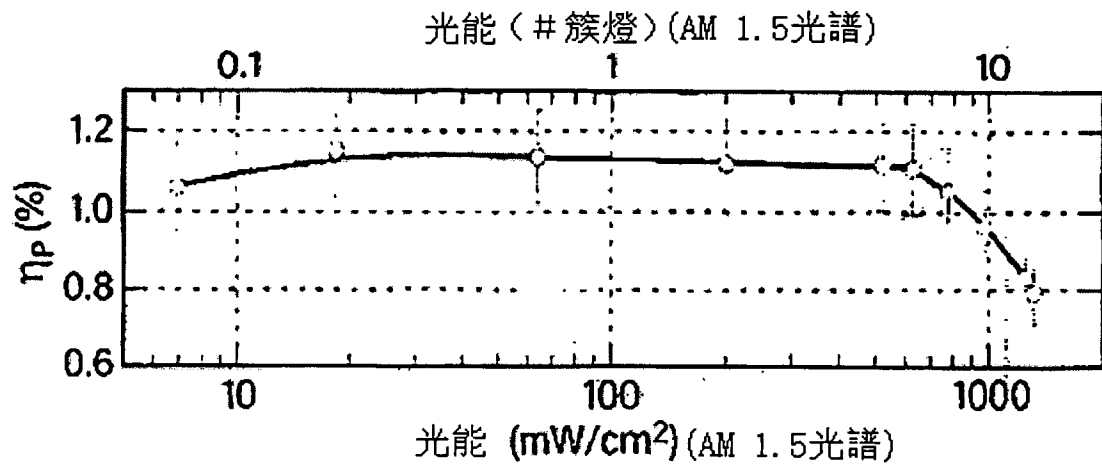


圖15D

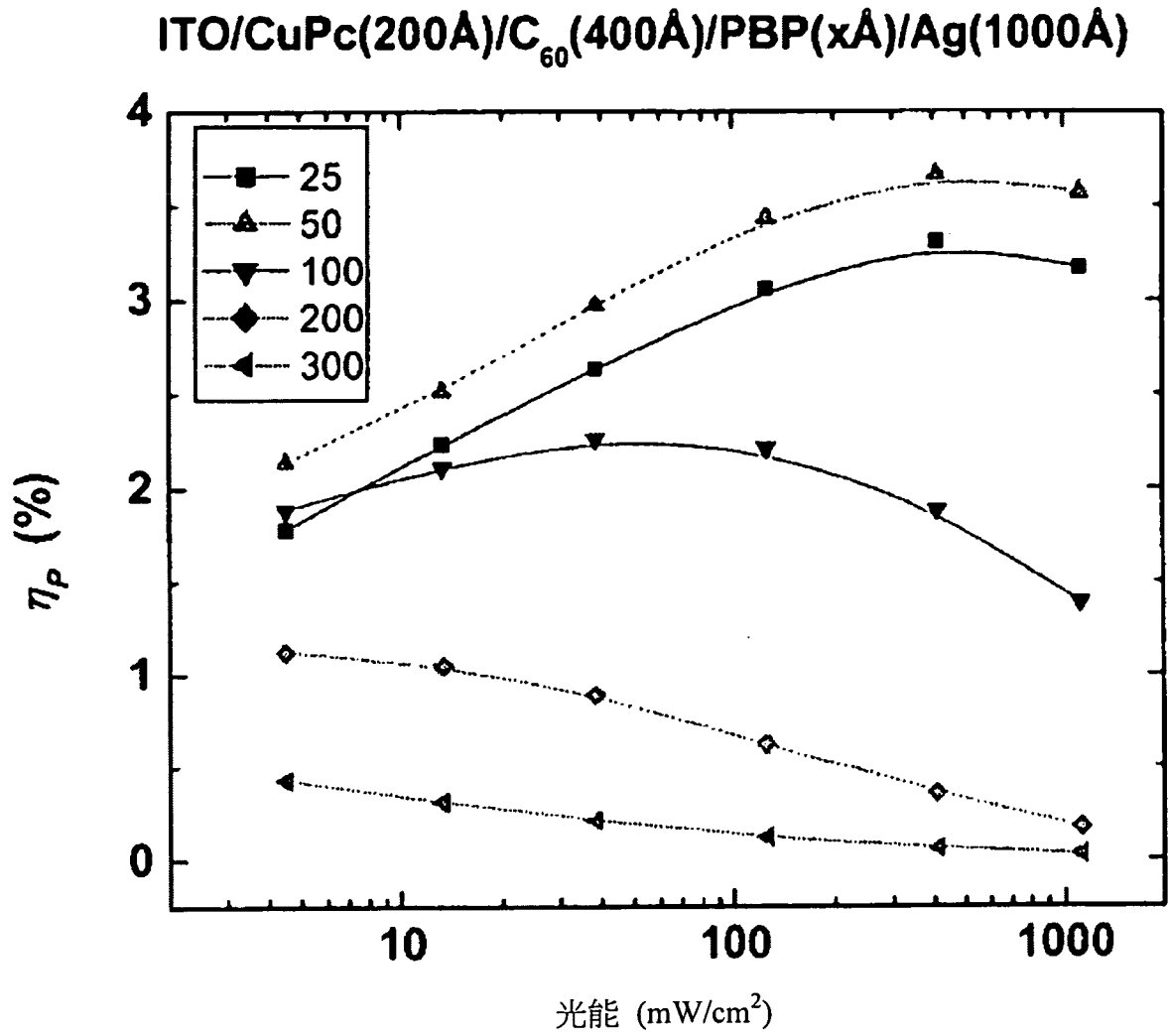


圖16

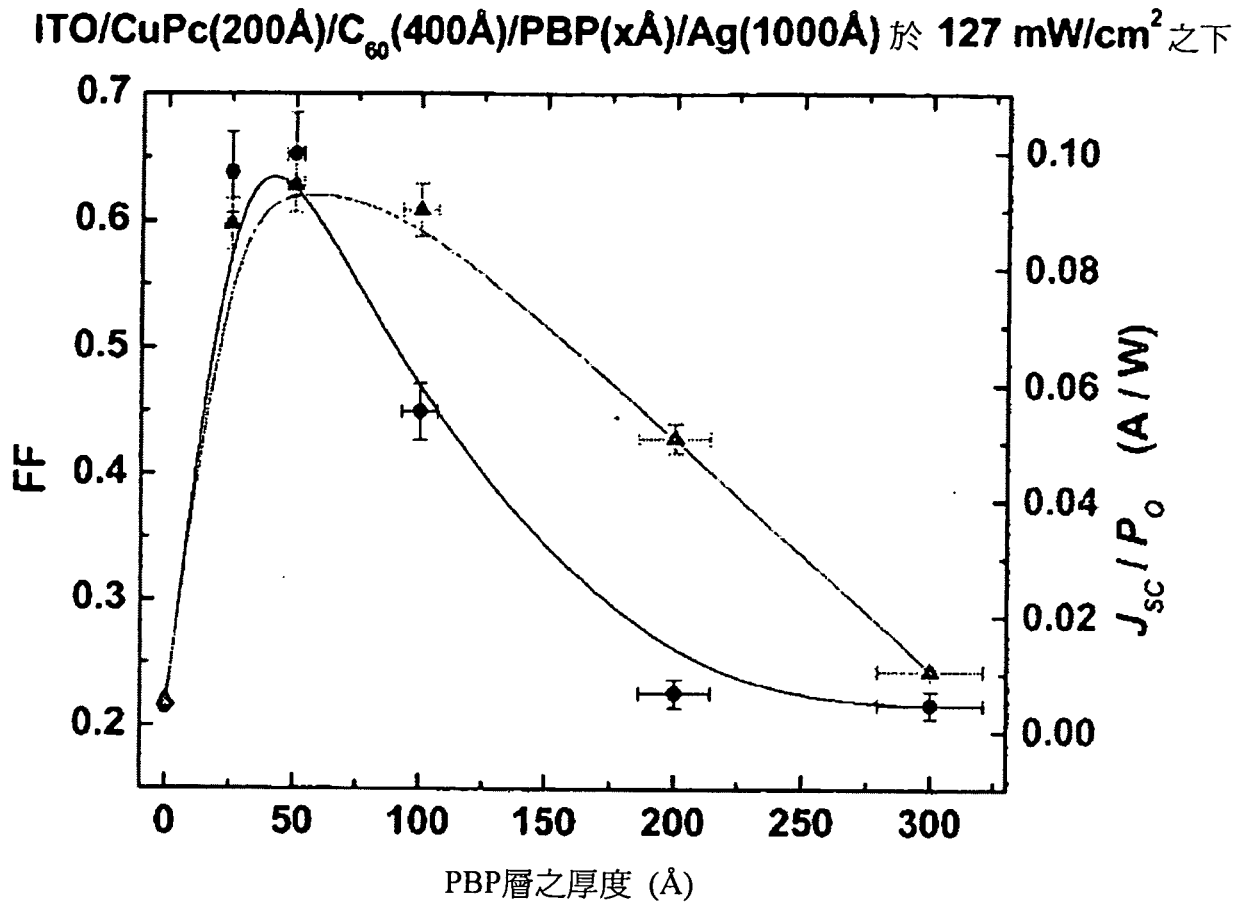


圖17

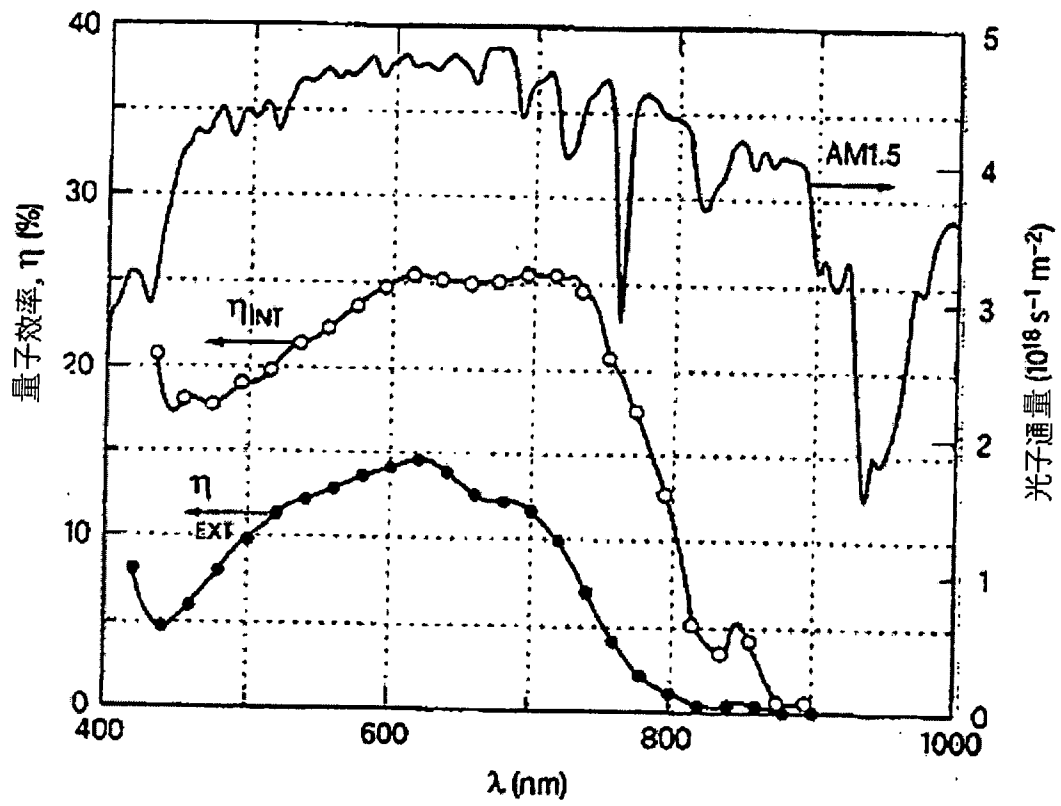


圖18

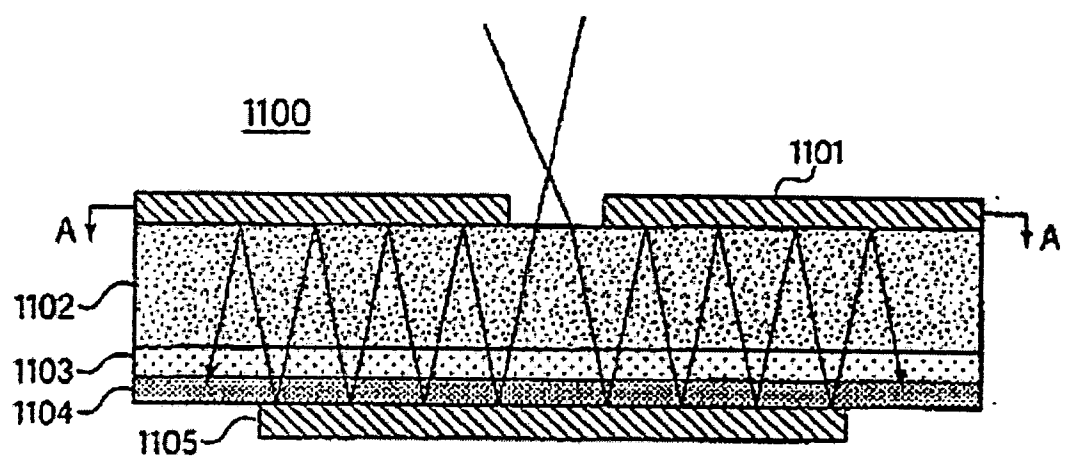
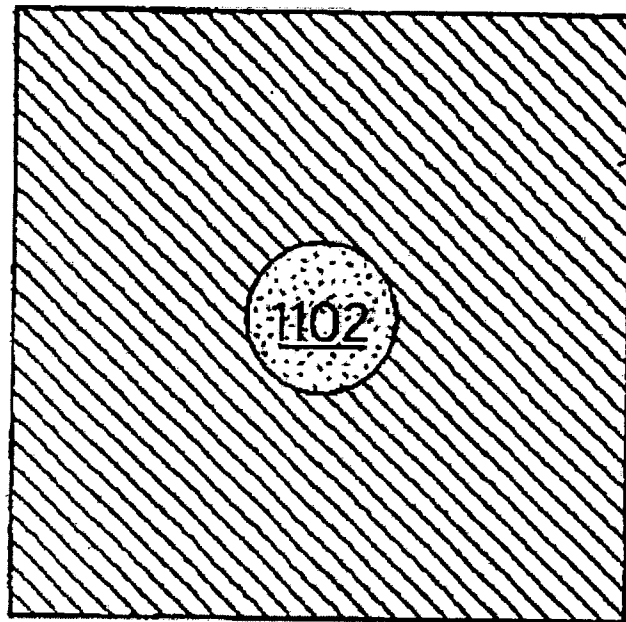


圖 19

1100



1101

圖20

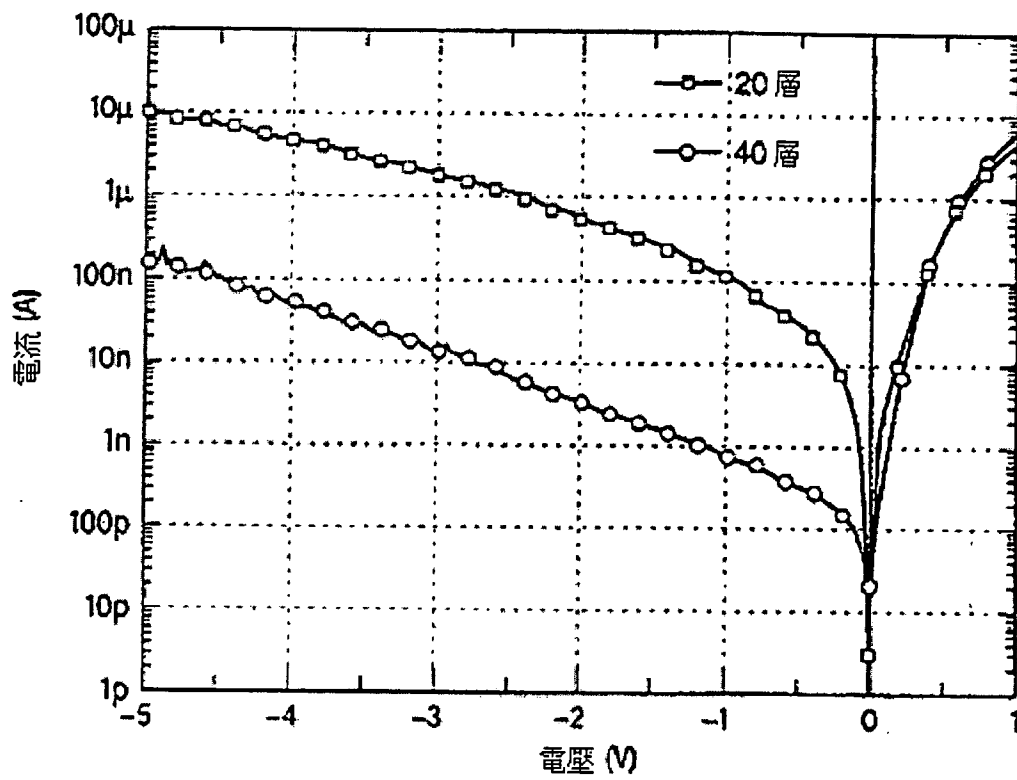


圖21

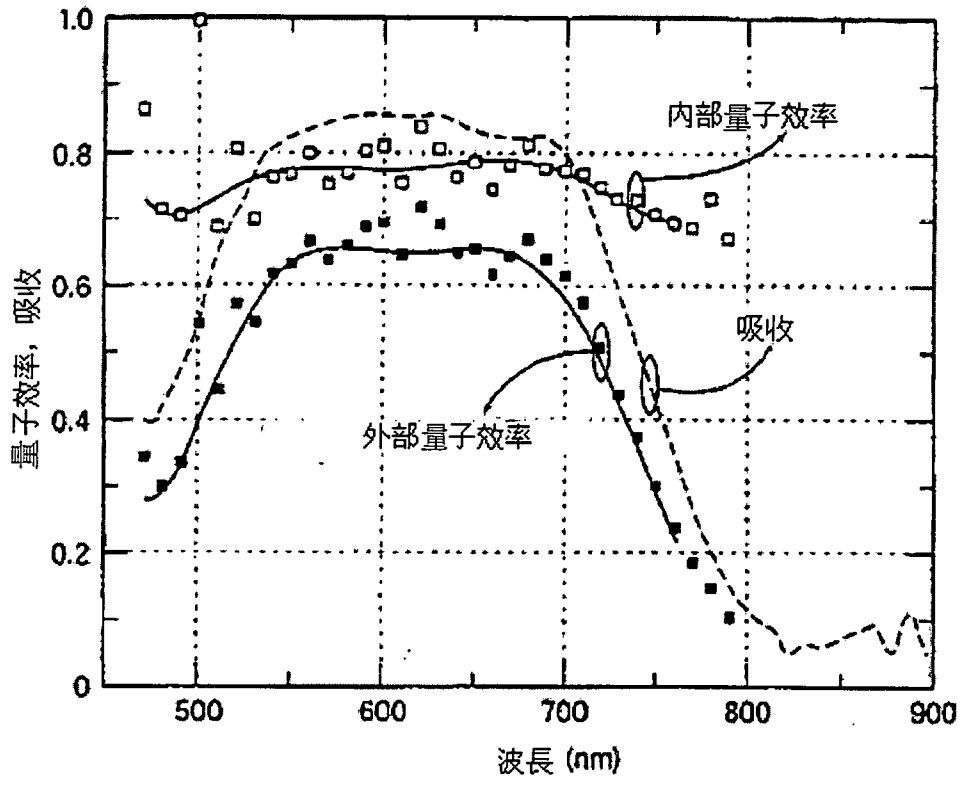


圖22

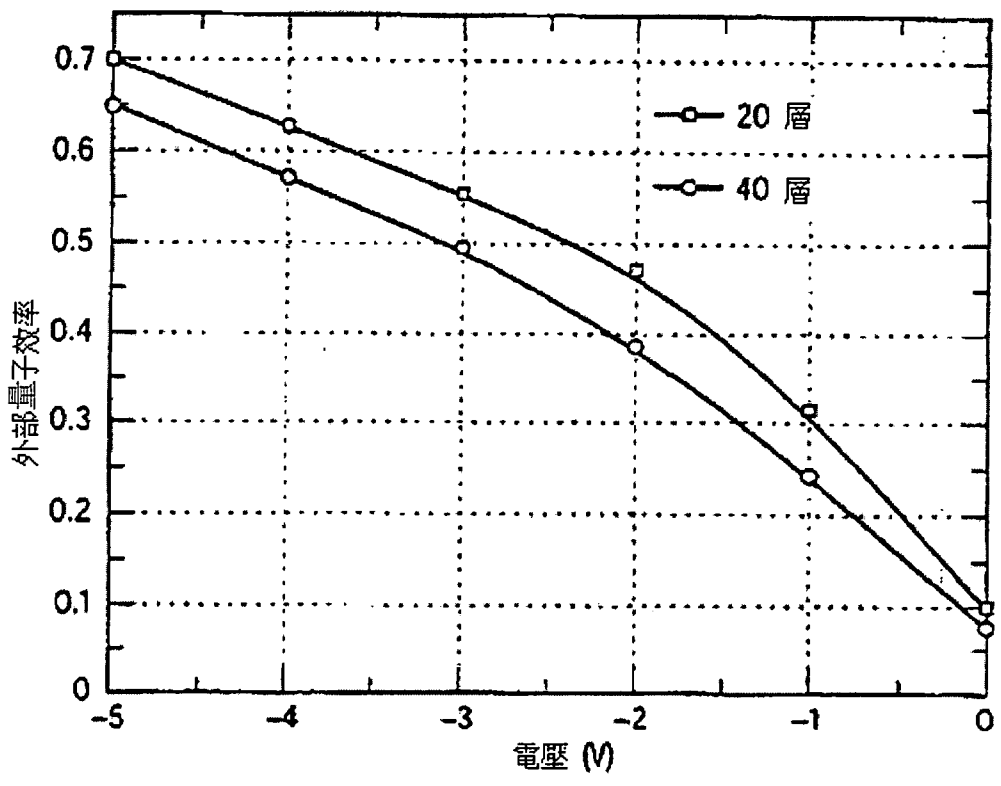


圖23