

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 817**

51 Int. Cl.:
H01L 51/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06802368 .8**
- 96 Fecha de presentación: **25.08.2006**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1929558**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.06.2008**

54 Título: **Procedimiento para fabricar un electrodo de encapsulación para un dispositivo fotosensible orgánico**

30 Prioridad:
26.08.2005 US 211656

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.06.2012

73 Titular/es:
**Global Photonic Energy Corp.
20 Trading Post Way
Medford Lakes, NJ 08055, US**

72 Inventor/es:
**WADELL, Aaron L. y
XUE, Jiangeng**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 382 817 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para fabricar un electrodo de encapsulación para un dispositivo fotosensible orgánico

Campo de la invención

5 La presente invención versa, en general, acerca de dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos. Más específicamente, versa acerca de dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos que tienen una capa de encapsulación.

Antecedentes

10 Los dispositivos optoelectrónicos dependen de propiedades ópticas y electrónicas de los materiales bien para producir o detectar radiación electromagnética electrónicamente o bien para generar electricidad a partir de radiación electromagnética ambiental.

15 Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles convierten radiación electromagnética en una señal eléctrica o en electricidad. Las células solares, también denominadas dispositivos fotovoltaicos ("PV"), son un tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible que es utilizado específicamente para generar energía eléctrica. Las células fotoconductoras son un tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible que son utilizadas junto con circuitería de detección de señales que monitoriza la resistencia del dispositivo para detectar cambios debidos a luz absorbida. Los fotodetectores, que pueden recibir una tensión aplicada de polarización, son un tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible que son utilizados junto con circuitos de detección de corriente que miden la corriente generada cuando se expone el fotodetector a radiación electromagnética.

20 Estas tres clases de dispositivos optoelectrónicos fotosensibles pueden ser distinguidas dependiendo de si hay presente o no una unión rectificadora como se define a continuación y también según si se opera el dispositivo con una tensión externa aplicada, también conocida como una polarización o una tensión de polarización. Una célula fotoconductoras no tiene una unión rectificadora y normalmente es operada con una polarización. Un dispositivo PV tiene al menos una unión rectificadora y es operado sin polarización. Un fotodetector tiene al menos una unión rectificadora y normalmente, pero no siempre, es operado con una polarización.

25 Según se utiliza en el presente documento, el término "rectificadora" denota, *inter alia*, que una superficie de contacto tiene una característica asimétrica de conducción, es decir, la superficie de contacto soporta un transporte de carga electrónica preferentemente en una dirección. El término "semiconductor" denota materiales que pueden conducir electricidad cuando se inducen portadores de carga por medio de una excitación térmica o electromagnética. El término "fotoconductor" versa en general acerca del procedimiento en el que se absorbe energía radiante electromagnética y se convierte de ese modo a energía de excitación de portadores de carga eléctrica, de forma que los portadores pueden conducir (es decir, transportar) carga eléctrica en un material. La expresión "material fotoconductor" hace referencia a materiales semiconductores que son utilizados por su propiedad de absorber radiación electromagnética para generar portadores de carga eléctrica. Según se utilizan en el presente documento, "superior" significa lo más alejado del sustrato, mientras que "inferior" significa lo más cercano al sustrato. Puede haber capas interpuestas, a no ser que se especifique que la primera capa se encuentra "en contacto físico con" la segunda capa.

30 Cuando la radiación electromagnética de una energía apropiada incide sobre un material semiconductor orgánico, se puede absorber un fotón para producir un estado molecular excitado. En los materiales fotoconductores orgánicos, se cree que el estado molecular generado es generalmente un "excitón", es decir, un par electrón-agujero en un estado ligado que es transportado como una cuasipartícula. Un excitón puede tener una vida útil considerable antes de una recombinación geminada ("desactivación"), que hace referencia al electrón y agujero originales recombinándose entre sí (a diferencia de una recombinación con agujeros o electrones de otros pares). Para producir una corriente fotoeléctrica, el electrón-agujero que forma el excitón es separado normalmente en una unión rectificadora.

45 En el caso de dispositivos fotosensibles, se denomina a la unión rectificadora una heterounión fotovoltaica. Los tipos de heterouniones fotovoltaicas orgánicas incluyen una heterounión de donador-aceptador formada en una superficie de contacto de un material donador y de un material aceptador, y una heterounión de barrera Schottky formada en la superficie de contacto de un material fotoconductor y de un metal.

50 La FIG. 1 es un esquema de niveles de energía que ilustra una heterounión ejemplar de donador-aceptador. En el contexto de materiales orgánicos, los términos "donador" y "aceptador" hacen referencia a las posiciones relativas de los niveles de energía del orbital molecular ocupado más alto ("HOMO") y del orbital molecular vacío más bajo ("LUMO") de dos materiales orgánicos en contacto pero distintos. Si el nivel de energía del LUMO de un material en contacto con otro es menor, entonces ese material es un aceptador. De lo contrario es un donador. Es energéticamente favorable, en ausencia de una polarización externa, que los electrones en una unión de donador-aceptador se muevan al interior del material aceptador.

Según se utiliza en el presente documento, un primer nivel de energía HOMO o LUMO es “mayor que” o “más elevado que” un segundo nivel de energía HOMO o LUMO si el primer nivel de energía está más cerca del nivel 10 de energía del vacío. Un mayor nivel de energía HOMO se corresponde con un potencial de ionización (“IP”) que tiene una energía absoluta menor con respecto a un nivel de vacío. De forma similar, un nivel de energía HOMO mayor se corresponde con una afinidad electrónica (“EA”) que tiene una energía absoluta menor con respecto a un nivel de vacío. En un esquema convencional de nivel energético, con el nivel de vacío en la parte superior, el nivel de energía LUMO de un material es mayor que el nivel de energía HOMO del mismo material.

Después de que la absorción de un fotón en el donador 152 o el aceptador 154 crea un excitón 8, el excitón se desasocia en la superficie de contacto rectificadora. El donador 152 transporta el agujero (círculo abierto) y el aceptador 154 transporta el electrón (círculo oscuro).

Una propiedad significativa en los semiconductores orgánicos es la movilidad del portador. La movilidad mide la facilidad con la que un portador de carga puede moverse a través de un material conductor en respuesta a un campo eléctrico. En el contexto de los dispositivos fotosensibles orgánicos, se puede denominar a un material que conduce preferentemente por medio de electrones debido a una elevada movilidad de los electrones como un material de transporte de electrones. Se puede denominar a un material que conduce preferentemente por medio de agujeros debido a una elevada movilidad de agujeros un material de transporte de agujeros. Se puede denominar a una capa que conduce preferentemente por medio de electrones, debido a la movilidad y/o su posición en el dispositivo como una capa de transporte de electrones (“ETL”). Se puede denominar a una capa que conduce preferentemente por medio de agujeros, debido a la movilidad y/o su posición en el dispositivo, como una capa de transporte de agujeros (“HTL”). Preferentemente, pero no necesariamente, un material aceptador es un material de transporte de electrones y un material donador es un material de transporte de agujeros.

En la técnica se conoce bien cómo emparejar dos materiales fotoconductores orgánicos para servir como un donador y un aceptador en una heterounión fotovoltaica en base a las movilidades de los portadores y a los niveles relativos de HOMO y LUMO, y no se aborda aquí.

Según se utiliza en el presente documento, el término “orgánico” incluye materiales poliméricos al igual que materiales orgánicos de moléculas pequeñas que pueden ser utilizados para fabricar dispositivos optoelectrónicos orgánicos. “Moléculas pequeñas” hace referencia a cualquier material orgánico que no sea un polímero, y las “moléculas pequeñas” pueden ser bastante grandes en realidad. Las moléculas pequeñas pueden incluir unidades de repetición en algunas circunstancias. Por ejemplo, utilizando un grupo alquilo de cadena larga como un sustituyente no saca a una molécula de la clase “moléculas pequeñas”. También se pueden incorporar moléculas pequeñas en polímeros, por ejemplo como un grupo colgante en una cadena principal polimérica o como parte de la cadena principal. Las moléculas pequeñas también pueden servir como el resto nuclear de un dendrímero, que consiste en una serie de envolturas químicas construidas sobre el resto nuclear. El resto nuclear de un dendrímero puede ser un emisor fluorescente o fosforescente de moléculas pequeñas. Un dendrímero puede ser una “molécula pequeña”. En general, una molécula pequeña tiene una fórmula química definida con un peso molecular que es el mismo de molécula a molécula, mientras que un polímero tiene una fórmula química definida con un peso molecular que puede variar de molécula a molécula. Según se utiliza en el presente documento, “orgánico” incluye complejos metálicos de hidrocarbilo y ligandos de hidrocarbilo con sustitución de heteroátomo.

Para una explicación adicional de los antecedentes y una descripción del estado de la técnica para dispositivos fotosensibles orgánicos, incluyendo su construcción general, sus características, materiales y rasgos, véanse la patente U.S. nº 6.657.378 de Forrest et al., la patente U.S. nº 6.580.027 de Forrest et al., la patente U.S. nº 6.352.777 de Bulovic et al. y el documento WO 2004/057674 A2.

Resumen de la invención

Se da a conocer un procedimiento para formar un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico en el que los materiales fotoconductores orgánicos están encapsulados por un electrodo del dispositivo. Se proporciona una primera película transparente, que comprende un primer material eléctricamente conductor dispuesto sobre un sustrato transparente. Se deposita un primer material orgánico fotoconductor sobre el primer material eléctricamente conductor. Se deposita un primer metal a una tasa inicial no superior a 1 nm/s sobre dicho primer material orgánico fotoconductor, cubriendo por completo cualquier porción al descubierto de dicho primer material orgánico fotoconductor y cualesquiera superficies de contacto al descubierto con dicho primer material orgánico fotoconductor hasta un grosor no menor de 10 nm. Después de que se obtiene el grosor de no menos de 10 nm, se deposita electrónicamente el segundo metal a una mayor tasa de al menos tres veces la tasa inicial hasta que un grosor acumulativo de los metales primero y segundo que cubre por completo las porciones anteriormente al descubierto de dicho primer material orgánico fotoconductor y las superficies de contacto puestas al descubierto anteriormente con dicho primer material orgánico conducto es de al menos 250 nm.

Las técnicas para depositar el primer metal a la tasa inicial de no más de 1 nm/s incluyen la deposición electrónica y la evaporación térmica en vacío.

Si se emplea la deposición electrónica para la deposición del primer metal, la transición desde la primera tasa hasta la tasa aumentada puede llevarse a cabo como un procedimiento continuo no interrumpido de deposición electrónica. La transición desde la tasa inicial de deposición electrónica hasta la tasa aumentada de deposición electrónica se produce, preferentemente, cuando el grosor del metal no es más de 30 nm.

- 5 La mayor tasa se encuentra, preferentemente, en el intervalo de 1 a 10 nm/s. El segundo metal puede ser depositado electrónicamente a la tasa aumentada hasta que el grosor acumulativo con el primer metal depositado a la tasa inicial es de entre 250 nm y 2,5 μm . Los metales primero y segundo que tienen el grosor acumulativo entre 250 nm y 2,5 μm , preferentemente juntos, tienen una permeabilidad no superior a 5×10^{-6} g/m²/día (25 °C) al H₂O. Más preferentemente, la permeabilidad no es superior a 1×10^{-6} g/m²/día (25 °C) al H₂O. El metal que tiene el grosor acumulativo entre 250 nm y 2,5 μm también tiene, preferentemente, una permeabilidad no superior a $4,9 \times 10^{-8}$ cm³/m²/día/kPa (25 °) al O₂. Más preferentemente, la permeabilidad no es superior a 1×10^{-8} cm³/m²/día/kPa (25 °C) al O₂.

- 15 Como primer ejemplo de las dimensiones encapsuladas, cada uno de los metales primero y segundo y de dicho primer material orgánico fotoconductor pueden cubrir un área continua de no menos de 1 cm². Como segundo ejemplo, cada uno de los metales primero y segundo y del primer material orgánico fotoconductor cubre un área continua de no menos de 10 cm².

- 20 El procedimiento puede incluir, además, depositar y formar un patrón con un material eléctricamente no conductor antes de depositar dicho primer material orgánico fotoconductor. Una porción del primer material eléctricamente conductor puede extenderse hacia fuera desde debajo del material eléctricamente no conductor para proporcionar un contacto de conexión que está aislado eléctricamente de los metales primero y segundo que cubren las porciones anteriormente al descubierto del primer material orgánico fotoconductor.

- 25 Para crear un electrodo intermedio en una célula tándem, el procedimiento puede comprender, además, proporcionar un segundo material eléctricamente conductor antes de depositar dicho primer material orgánico fotoconductor. El segundo material eléctricamente conductor está dispuesto para ser aislado eléctricamente del primer material eléctricamente conductor. Se deposita y se forma un patrón con un material eléctricamente no conductor sobre el segundo material eléctricamente conductor antes de depositar dicho primer material orgánico fotoconductor. Se deposita una segunda película transparente que comprende un tercer material eléctricamente conductor sobre el primer material orgánico fotoconductor. Se deposita una porción del tercer material eléctricamente conductor para estar en contacto físico con el segundo material eléctricamente conductor. Se deposita el tercer material eléctricamente conductor para estar aislado eléctricamente del primer material eléctricamente conductor. Se deposita un segundo material orgánico fotoconductor sobre la segunda película transparente que comprende el tercer material eléctricamente conductor. Los metales primero y segundo cubren por completo cualquier porción al descubierto tanto de los materiales orgánicos fotoconductores primero y segundo como de cualesquier superficies de contacto al descubierto con los materiales orgánicos fotoconductores primero y segundo. Los metales primero y segundo que cubren las porciones anteriormente al descubierto de los materiales fotoconductores primero y segundo están conectados eléctricamente al primer material eléctricamente conductor y está aislado eléctricamente de los materiales eléctricamente conductores segundo y tercero. El primer material eléctricamente conductor y el segundo material eléctricamente conductor pueden ser un mismo material.

- 40 El procedimiento puede comprender, además, depositar un segundo material orgánico fotoconductor sobre el primer material orgánico, formando los materiales orgánicos primero y segundo una heterounión plana, masiva o híbrida de donador-aceptador. El metal depositado y depositado electrónicamente cubre por completo cualquier porción al descubierto de los materiales orgánicos fotoconductores primero y segundo y cualesquiera superficies de contacto al descubierto con los materiales orgánicos fotoconductores primero y segundo.

- 45 El procedimiento puede comprender, además, depositar un segundo material orgánico fotoconductor con el primer material orgánico, formando los materiales orgánicos primero y segundo una heterounión mixta, masiva, o híbrida de donador-aceptador. El metal depositado y depositado electrónicamente cubre cualquier porción al descubierto de los materiales orgánicos fotoconductores primero y segundo y cualesquiera superficies de contacto al descubierto con los materiales orgánicos fotoconductores primero y segundo.

- 50 El procedimiento también puede formar una heterounión de barrera Schottky compuesta del primer material orgánico fotoconductor y el metal depositado y depositado electrónicamente, sirviendo el metal como el contacto Schottky.

- 55 Como parte de la formación de un módulo compuesto de células contiguas, el procedimiento puede comprender, además, el enmascaramiento por sombra durante la deposición del primer metal y la deposición electrónica del segundo metal para formar una pluralidad de células adyacentes en el sustrato transparente, comprendiendo cada célula al menos una región fotoactiva que incluye un primer material orgánico fotoconductor, estando conectadas las células eléctricamente en serie. Las células contiguas conectadas en serie también pueden estar formadas por medio de decapado por láser del primer metal y/o el segundo metal. También se puede utilizar una combinación de enmascaramiento por sombra y de decapado por láser.

El primer metal y el segundo metal pueden ser un mismo material, o pueden ser materiales distintos.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un esquema de niveles de energía que ilustra una heterounión de donador-aceptador.

La FIG. 2 ilustra un dispositivo fotosensible orgánico que incluye una heterounión de donador-aceptador.

5 La FIG. 3 ilustra una capa doble de donador-aceptador que forma una heterounión plana.

La FIG. 4 ilustra una heterounión híbrida que incluye una heterounión mixta entre una capa donador y una capa aceptadora.

La FIG. 5 ilustra una heterounión masiva.

La FIG. 6 ilustra un dispositivo fotosensible orgánico que incluye una heterounión de barrera Schottky.

10 La FIG. 7 ilustra células fotosensibles tándem en serie.

La FIG. 8 ilustra células fotosensibles tándem en paralelo.

Las FIGURAS 9A-9D ilustran un procedimiento ejemplar para la formación de un electrodo de encapsulación.

Las FIGURAS 10A-10H ilustran etapas adicionales añadidas al procedimiento ejemplar de las FIGURAS 9A-9D para la formación de un electrodo de encapsulación.

15 Las FIGURAS 11-19 ilustran una variedad de cortes transversales de dispositivos que incluyen el electrodo de encapsulación.

Las FIGURAS 20A-20G ilustran un procedimiento ejemplar para formar un tándem de células en paralelo que incluye el electrodo de encapsulación.

20 Las FIGURAS 21A-21I ilustran etapas adicionales añadidas al procedimiento ejemplar de las FIGURAS 20A-20F para formar un tándem de células en paralelo que incluye el electrodo de encapsulación.

Las FIGURAS 22-25 ilustran una variedad de estructuras adicionales que pueden estar formadas o ser proporcionadas para el electrodo inferior en conjunción con los procedimientos de las FIGURAS 9-25.

Las FIGURAS 26A-26C ilustran un sustrato con una conexión eléctrica embebida en el electrodo inferior que puede ser utilizado en conjunción con los procedimientos de las FIGURAS 9-25.

25 Las FIGURAS 27-29 ilustran ejemplos de módulos de múltiples células conectados eléctricamente en serie que pueden estar compuestos en conjunción con los procedimientos y las estructuras de las FIGURAS 9-26.

Las figuras no están dibujadas necesariamente a escala.

Descripción detallada

30 Un dispositivo fotosensible orgánico comprende al menos una región fotoactiva en la que se absorbe luz para formar un excitón, que puede disociarse subsiguientemente en un electrón y un agujero. La FIG. 2 muestra un ejemplo de un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico 100 en el que la región fotoactiva 150 comprende una heterounión de donador-aceptador. La "región fotoactiva" es una porción de un dispositivo fotosensible que absorbe radiación electromagnética para generar excitones que pueden disociarse para generar una corriente eléctrica. El dispositivo 100 comprende un ánodo 120, una capa 122 de alisamiento del ánodo, un donador 152, un aceptador 35 154, una capa 156 de bloqueo de excitones ("EBL"), y un cátodo 170, sobre un sustrato 110.

En la patente U.S. nº 6.451.415 de Forrest *et al.* se describen ejemplos de EBL 156. También se puede encontrar una explicación antecedente adicional de EBL en Peumans *et al.*, "Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes", Applied Physics Letters 76, 2650-52 (2000). Las EBL reducen la desactivación al evitar que los excitones migren fuera de los materiales del donador y/o 40 del aceptador.

En el presente documento se utilizan los términos "electrodo" y "contacto" de forma intercambiable para hacer referencia a una capa que proporciona un medio para suministrar corriente fotogenerada a un circuito externo o proporcionar una corriente o tensión de polarización al dispositivo. Como se ilustra en la FIG. 2, el ánodo 120 y el cátodo 170 son ejemplos. Los electrodos pueden estar compuestos de metales o "sustitutos de metales". En el 45 presente documento, se utiliza el término "metal" para abarcar tanto materiales compuestos de un metal elementalmente puro, como también aleaciones metálicas que son materiales compuestos de dos o más metales elementalmente puro. La expresión "sustituido de metal" hace referencia a un material que no es un metal según la

definición normal, pero que tiene propiedades similares a un metal tales como conductividad, tales como semiconductores de salto de banda ancha con impurezas, semiconductores degenerados, óxidos conductores, y polímeros conductores. Los electrodos pueden comprender una única capa o múltiples capas (un electrodo "compuesto"), pueden ser transparentes, semitransparentes, u opacos. Los ejemplos de electrodos y materiales de electrodos incluyen los dados a conocer en la patente U.S. n° 6.352.777 de Bulovic et al., y en la patente U.S. n° 6.420.031 de Parthasarathy et al. Según se utiliza en el presente documento, se dice que una capa es "transparente" si transmite al menos un 50% de la radiación electromagnética ambiental en una longitud de onda relevante.

El sustrato 110 puede ser cualquier sustrato adecuado que proporcione propiedades estructurales deseadas. El sustrato puede ser flexible o rígido, plano o no plano. El sustrato puede ser transparente, traslúcido u opaco. Los plásticos rígidos y el vidrio son ejemplos de materiales preferentes de sustrato rígido. Los plásticos flexibles y los panes metálicos son ejemplos de materiales preferentes de sustrato flexible.

Se puede situar una capa 122 de alisamiento del ánodo entre la capa anódica 120 y la capa donador 152. Las capas de alisamiento del ánodo se describen en la patente U.S. 6.657.378 de Forrest et al.

En la FIG. 2, la región fotoactiva 150 comprende el material donador 152 y el material aceptador 154. Los materiales orgánicos para ser utilizados en la región fotoactiva pueden incluir compuestos organometálicos, incluyendo compuestos organometálicos ciclometalados. Según se utiliza en el presente documento, el término "organometálico" es el entendido generalmente por una persona con un nivel normal de dominio de la técnica y como se da, por ejemplo, en el capítulo 13 de "Inorganic Chemistry" (2ª edición) de Gary L. Miessler y Donald A. Tarr, Prentice Hall (1999).

Se pueden fabricar las capas orgánicas utilizando una deposición al vacío, un revestimiento por rotación, una deposición orgánica en fase de vapor, una impresión por chorro de tinta y otros procedimientos conocidos en la técnica.

En las FIGURAS 3-5 se muestran ejemplos de diversos tipos de heterouniones de donador-aceptador. La FIG. 3 ilustra una capa doble de donador-aceptador que forma una heterounión plana. La FIG. 4 ilustra una heterounión híbrida que incluye una heterounión mixta 153 que comprende una mezcla de materiales donadores y aceptadores. La FIG. 5 ilustra una heterounión "masiva" idealizada. Una heterounión masiva, en el caso ideal de corriente fotoeléctrica, tiene una única superficie de contacto continua entre el material donador 252 y el material aceptador 254, aunque normalmente existen múltiples superficies de contacto en dispositivos reales. Las heterouniones mixta y masiva pueden tener múltiples superficies de contacto de donador-aceptador como resultado de tener múltiples domains de material. Los dominios que están rodeados por el material de tipo opuesto (por ejemplo, un dominio de material donador rodeado por material aceptador) pueden estar aislados eléctricamente, de forma que estos dominios no contribuyen a la corriente fotoeléctrica. La distinción entre una heterounión mixta y una masiva estriba en los grados de separación de fase entre los materiales donadores y aceptadores. En una heterounión mixta, hay poca separación o ninguna de fases (los dominios son muy pequeños, por ejemplo, menos de algunos nanómetros), mientras que en una heterounión masiva, hay una separación significativa de fase (por ejemplo, formando dominios con tamaños de algunos nanómetros hasta 100 nm).

Las heterouniones mixtas de moléculas pequeñas pueden estar formadas, por ejemplo, mediante deposición conjunta de los materiales donadores y aceptadores utilizando una deposición al vacío o una deposición en fase de vapor. Las heterouniones masivas de moléculas pequeñas pueden estar formadas, por ejemplo, por medio de un crecimiento controlado, una deposición conjunta con un recocido posterior a la deposición, o al procesamiento de la solución. Las heterouniones poliméricas mixtas o masiva pueden estar formadas, por ejemplo, mediante procesamiento de soluciones de mezclas poliméricas de materiales donadores y aceptadores.

Si una región fotoactiva incluye una capa mixta (153) o capas masivas (252, 254) y una o ambas de las capas donadora (152) y aceptadora (154), se dice que la región fotoactiva incluye una heterounión "híbrida". La disposición de las capas en la FIG. 4 es un ejemplo. Para una explicación adicional de heterouniones híbridas, véase la solicitud U.S. 10/910.371 titulada "High efficiency organic photovoltaic cells employing hybridized mixed-planar heterojunctions" de Jiangeng Xue *et al.*, presentada el 4 de agosto de 2004.

En general, las heterouniones planas tienen una buena conducción de portadores, pero una disociación deficiente de excitones; una capa mixta tiene una conducción deficiente de portadores y una buena disociación de excitones, y una heterounión masiva tiene una buena conducción de portadores y una buena disociación de excitones, pero puede experimentar una acumulación de carga en el extremo del material, reduciendo la eficacia. A no ser que se especifique lo contrario, se pueden utilizar heterouniones planas, mixtas, masivas, e híbridas de forma intercambiable como heterouniones de donador-aceptador en todas las realizaciones dadas a conocer en el presente documento.

La FIG. 6 muestra un ejemplo de un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico 300 en el que la región fotoactiva 350 es parte de una heterounión de barrera Schottky. El dispositivo 300 comprende un contacto transparente 320, una región fotoactiva 350 que comprende un material fotoconductor orgánico 358, y un contacto 370 de Schottky. El contacto 370 de Schottky está formado normalmente como una capa metálica. Si la capa

fotoconductor 358 es una ETL, se puede utilizar un metal con una función de trabajo elevada tal como oro, mientras que si la capa fotoconductoras es una HTL, se puede utilizar un metal con una función de trabajo reducida tal como aluminio, magnesio, o indio. En una célula de barrera Schottky, un campo eléctrico incorporado asociado con la barrera Schottky separa el electrón y el agujero en un excitón. En general, esta disociación del excitón ayudada por el campo no es tan eficaz como la disociación en una superficie de contacto de donador-aceptador.

Los dispositivos ilustrados pueden estar conectados a un elemento 190. Si el dispositivo es un dispositivo fotovoltaico, el elemento 190 es una carga resistiva que consume o almacena energía. Si el dispositivo es un fotodetector, el elemento 190 es un circuito de detección de corriente que mide la corriente generada cuando se expone el fotodetector a la luz, y que puede aplicar una polarización al dispositivo (como se describe, por ejemplo, en la solicitud publicada de patente U.S. 2005-0110007 A1, publicada el 26 de mayo de 2005 de Forrest et al.). Si se elimina la unión rectificadora del dispositivo (por ejemplo, utilizando un único material fotoconductor como la región fotoactiva), las estructuras resultantes pueden ser utilizadas como una célula fotoconductor, en cuyo caso el elemento 190 es un circuito de detección de señales para monitorizar cambios en la resistencia a través del dispositivo debidos a la absorción de luz. A no ser que se indique lo contrario, se puede utilizar cada una de estas disposiciones y modificaciones en cada uno de los dibujos y realizaciones dados a conocer en el presente documento.

Un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico también puede comprender capas transparentes de transferencia de carga, electrodos, o zonas de recombinación de carga. Una capa de transferencia de carga puede ser orgánica o inorgánica, y puede ser fotoconductivamente activa o no. Una capa de transferencia de carga es similar a un electrodo, pero no tiene una conexión eléctrica externa con el dispositivo y solo suministra portadores de carga desde una subsección de un dispositivo optoelectrónico a la subsección adyacente. Una zona de recombinación de carga es similar a una capa de transferencia de carga, pero permite la recombinación de electrones y de agujeros entre subsecciones adyacentes de un dispositivo optoelectrónico. Una zona de recombinación de carga puede incluir centros de recombinación de metal o de sustituto de metal semitransparente que comprende nanoagrupaciones, nanopartículas y/o nanovarillas, como se describe, por ejemplo, en la patente U.S. nº 6.657.378 de Forrest et al.; en la solicitud de patente U.S. 10/915.410 titulada "Organic Photosensitive Devices" de Rand *et al.*, presentada el 11 de agosto de 2004; y en la solicitud de patente U.S. 10/979.145 titulada "Stacked Organic Photosensitive Devices" de Forrest *et al.*, presentada el 3 de noviembre de 2004. Una zona de recombinación de carga puede incluir una capa de matriz transparente o no en la que los centros de recombinación están embebidos. Una capa de transferencia de carga, un electrodo, o una zona de recombinación de carga puede hacer de cátodo y/o ánodo de subsecciones del dispositivo optoelectrónico. Un electrodo o capa de transferencia de carga puede hacer de contacto de Schottky.

Las FIGURAS 7 y 8 ilustran ejemplos de dispositivos tándem que incluyen tales capas transparentes de transferencia de carga, electrodos, y zonas de recombinación de carga. En el dispositivo 400 en la FIG. 7, las regiones fotoactivas 150 y 150' están apiladas eléctricamente en serie con una región conductora interpuesta 460. Como se ilustra sin conexiones eléctricas externas, la región conductora interpuesta 460 puede ser una zona de recombinación de carga o puede ser una capa de transferencia de carga. Como zona de recombinación, la región 460 comprende centros 461 de recombinación con o sin una capa de matriz transparente. Si no hay capa de matriz, la disposición de material que forma la zona puede no ser continua a través de la región 460. El dispositivo 500 en la FIG. 8 ilustra regiones fotoactivas 150 y 150' apiladas eléctricamente en paralelo, teniendo la célula superior una configuración invertida (es decir, con el cátodo abajo). En cada una de las FIGURAS 7 y 8, las regiones fotoactivas 150 y 150' y las capas 156 y 156' de bloqueo pueden estar formadas de los mismos materiales respectivos, o de distintos materiales, dependiendo de la aplicación. Asimismo, las regiones fotoactivas 150 y 150' pueden ser de un mismo tipo (es decir, planas, mixtas, masivas, híbridas) de heterounión, o pueden ser de distintos tipos.

En cada uno de los dispositivos descritos anteriormente, se pueden omitir capas, tales como las capas de bloqueo de excitones. Se pueden añadir otras capas, tales como capas reflectantes o regiones fotoactivas adicionales. El orden de las capas puede ser alterado o invertido. Se puede emplear una configuración de concentrador o de retención para aumentar la eficacia, como se da a conocer, por ejemplo, en la patente U.S. nº 6.333.458 de Forrest et al., y en la patente U.S. nº 6.440.769 de Peumans et al. Se pueden utilizar revestimientos para concentrar energía óptica en regiones deseadas de un dispositivo, como se da a conocer, por ejemplo, en la solicitud de patente US nº 10/857.747 titulada "Aperiodic dielectric multilayer stack" de Peumans *et al.*, presentada el 1 de junio de 2004. En los dispositivos tándem, puede haber formadas capas aislantes transparentes entre las células, proporcionándose la conexión eléctrica entre las células por medio de electrodos. Además, en los dispositivos tándem, una o más de las regiones fotoactivas pueden ser una heterounión de barrera Schottky en vez de una heterounión de donador-aceptador. Se pueden utilizar disposiciones distintas de aquellas descritas específicamente.

El rendimiento de los dispositivos semiconductores orgánicos se degrada con la exposición al oxígeno o al agua. Esta degradación puede tener como resultado una eficacia reducida de conversión de energía en los dispositivos fotovoltaicos orgánicos. Normalmente, el dispositivo orgánico está montado sobre un sustrato en el que ya se ha proporcionado un óxido conductor transparente como un electrodo anterior. Se puede aplicar un electrodo posterior metálico al dispositivo acabado, y luego se pega con epoxi otra capa de vidrio u otro material sobre el electrodo después de que se ha rellenado cualquier hueco con un gas inerte. El encapsulado completo también puede

encerrar un material absorbente o desecante que funciona para absorber cualquier oxígeno o vapores de agua que puedan permanecer o entrar en el encapsulado.

A menudo, se subdivide el electrodo posterior de un dispositivo fotoemisor orgánico debido a necesidades de cableado y espaciales de los componentes individuales del dispositivo específico. En comparación, para células solares y dispositivos fotovoltaicos, los dispositivos pueden cubrir continuamente una superficie de área extensa, siendo innecesarias subdivisiones o produciéndose con menos frecuencia. Pero aunque el cableado de los dispositivos fotovoltaicos tiende a ser más sencillo que para los dispositivos fotoemisores, la resistencia de los electrodos, y a los mismos, tiene una mayor importancia. Con un dispositivo fotoemisor, se puede superar la mayor resistencia, entre otras formas, al aumentar la tensión de polarización. En comparación, una resistencia elevada es incapacitante para la eficacia y la utilidad de un dispositivo fotovoltaico.

Sería deseable sellar las capas orgánicas de un dispositivo fotovoltaico contra los elementos con menos etapas de procesamiento. Una posibilidad es formar un electrodo metálico posterior para encapsular la región fotoactiva orgánica. El uso de una deposición en fase de vapor en vacío para formar tal electrodo tiende a producir un electrodo delgado y algo poroso, proporcionando una extensión deficiente de área extensa, como se requiere para sellar de forma hermética los compuestos orgánicos en instrumental fotovoltaico. Otra posibilidad es utilizar una deposición electrónica para formar el electrodo, pero se requiere una deposición muy lenta para moderar el daño a los materiales orgánicos subyacentes, haciendo que el procedimiento sea poco realista para una fabricación general. Además de estos problemas, una deposición de área extensa de capas metálicas gruesas puede ser cara.

Los solicitantes han descubierto que una capa depositada eléctricamente desarrollada lentamente (0,1 a 1 nm/s) de metal hasta un grosor de 10 a 30 nm es suficiente para evitar daño adicional inducido por una deposición electrónica en los materiales orgánicos subyacentes. Aunque la capa resultante es demasiado delgada para sellar de forma hermética los materiales orgánicos, proporciona una barrera protectora, permitiendo la deposición de una capa gruesa del mismo metal, en la misma cámara de procesamiento, a una tasa mucho mayor sin daño a los materiales orgánicos subyacentes.

En consecuencia, para simplificar el procedimiento requerido para encapsular los dispositivos fotovoltaicos, las realizaciones de la presente invención depositan electrónicamente lentamente una película metálica de no menos de 10 nm sobre las superficies al descubierto de las capas orgánicas de un dispositivo fotosensible, y sobre cualquier superficie de contacto con las capas orgánicas, después de lo cual se aumenta la tasa de deposición electrónica en al menos un factor de tres para depositar una capa gruesa que es sustancialmente impermeable al oxígeno y al agua. El grosor final del metal puede ser desde algunos cientos de nanómetros hasta algunos micrómetros, dependiendo de las tasas de permeabilidad para el H₂O y el O₂ a través de la película metálica particular. Este electrodo "de encapsulación" sella de forma hermética las capas orgánicas con un mínimo de etapas de procesamiento, mientras que aumenta la vida útil del dispositivo al inhibir la infiltración de oxígeno a partir del O₂, el H₂O y otros contaminantes. Además, la capa metálica gruesa contribuye a una reducción de la resistencia total en serie del dispositivo fotovoltaico.

En comparación a los metales, la permeabilidad de la mayoría de los sustitutos metálicos hace que sean menos adecuados para ser utilizados como un electrodo de encapsulación.

Las FIGURAS 9A-9D ilustran un ejemplo de un procedimiento para formar un electrodo de encapsulación. En la FIG. 9A, se proporciona un conductor transparente 920 (por ejemplo, un sustituto metálico transparente o una capa metálica delgada) sobre un sustrato transparente 110. En la FIG. 9B, se depositan una o más capas fotoconductoras orgánicas 950. Se puede utilizar cualquiera de varias técnicas, incluyendo una deposición en fase de vapor con una máscara de sombra para controlar el patrón de la capa orgánica, o un suministro en disolución de los materiales orgánicos por medio de un sistema de chorro de tinta combinado con una etapa de evaporación del disolvente. Las capas fotoconductoras pueden estar dispuestas para formar una o más heterouniones de donador-aceptador (por ejemplo, dispuestas como se describe en el presente documento en las FIGURAS 2-5), o una heterounión de barrera Schottky (por ejemplo, dispuesta como se describe en el presente documento en la FIG. 6). Se pueden incluir otras capas con la o las capas de heterounión, tales como una capa 156/156' de bloqueo de excitones y una región conductora interpuesta 460 (FIG. 7).

En la FIG. 9C, se deposita de manera uniforme un metal 971 mediante deposición electrónica sobre una totalidad de las superficies y de las superficies de contacto al descubierto de la o las capas fotoconductoras 950 con una tasa de no más de 1 nm/s, hasta un grosor de al menos 10 nm. Preferentemente, la tasa es entre 0,1 y 1 nm/s y el grosor objetivo es entre 10 y 30 nm. Si el dispositivo resultante es un instrumento fotovoltaico, un fotoconductor o un fotodetector, el área revestida por el metal 971 tendrá normalmente una delimitación menor de 0,1 cm², o incluso 0,01 cm², mientras que para un dispositivo fotovoltaico de área extensa, el área revestida por el metal 971 será de al menos 1 cm² o más. Para dispositivos fotovoltaicos, son preferentes áreas más extensas dado que simplifica la fabricación, reduce los costes, y aumenta la vida útil del dispositivo al reducir las superficies de contacto con el medioambiente externo. Por ejemplo, un área continua cubierta por la o las capas fotoconductoras 950 en una célula solar puede superar 10 cm², de forma que el área cubierta por el metal 971 es de al menos 10 cm².

En la FIG. 9D, después de que se alcanza el grosor objetivo, se aumenta la tasa de deposición al menos 3 veces para depositar metal 972, hasta que la combinación (970) del metal depositado lentamente (971) y depositado rápidamente (972) alcanza un grosor de al menos 250 nm. Las tasas de crecimiento preferentes para la capa metálica 972 se encuentran en el intervalo de 1 a 10 nm/s.

- 5 El grosor final del metal 970 depende de la tasa de permeabilidad del H₂O y el O₂, para el metal particular, según se desarrolla a las tasas particulares de deposición, pero es preferentemente entre 250 nm y 2,5 μm. Preferentemente, la permeabilidad a través de la capa 970 no es superior a 5×10^{-6} g/m²/día (25 °C) para el H₂O, y más preferentemente, no es superior a 1×10^{-6} g/m²/día (25 °C) para el H₂O. Preferentemente, la permeabilidad a través de la capa 970 tampoco es superior a $4,9 \times 10^{-8}$ cm³/m²/día/kPa (25 °C) para el O₂, y más preferentemente, no es superior a 1×10^{-8} cm³/m²/día/kPa (25 °C) para el O₂.

La conexión eléctrica externa al conductor transparente 920 en el dispositivo acabado, como se muestra en la FIG. 9D, puede estar formada a través del sustrato (o embebida en el mismo), lo que se describe adicionalmente a continuación.

- 15 Las FIGURAS 10A-10H ilustran el ejemplo del procedimiento para formar un electrodo de encapsulación de las FIGURAS 9A-9D, pero incorporando etapas adicionales. En la FIG. 10A, se forma un patrón con una primera máscara sacrificial 930 (por ejemplo, fotorresistente) sobre un sustrato transparente 110 revestido con un conductor transparente 920 (por ejemplo, un sustituto metálico transparente o una capa metálica delgada). En la FIG. 10B, se decapa entonces el conductor transparente 920. En la FIG. 10C, se deposita un material no conductor eléctricamente 940. Se puede utilizar cualquier material que sea relativamente impermeable al O₂ y al H₂O como el material no conductor eléctricamente 940. Un ejemplo preferente es nitruro de silicio, que puede ser depositado mediante deposición mejorada de vapor químico por plasma. En la FIG. 10D, se forma un patrón con una segunda máscara sacrificial 931 sobre el material no conductor 940, seguido de decapado del material no conductor subyacente 940, para crear un patrón tal como el mostrado en la FIG. 10E.

- 20 El material no conductor 940 puede ser utilizado para proporcionar, entre otras cosas, una barrera entre el electrodo de encapsulación y un electrodo subyacente, de forma que se crea un recorrido de cableado externo al electrodo subyacente. A continuación aparecen ejemplos de tales configuraciones.

- 25 En la FIG. 10F, se depositan una o más capas fotoconductoras orgánicas 950 en una misma etapa como se describe en la FIG. 9B. Se puede utilizar cualquiera de varias técnicas, incluyendo una deposición en fase de vapor con una máscara de sombra para controlar el patrón de la capa orgánica, o un suministro en disolución de los materiales orgánicos por medio de un sistema de chorro de tinta combinado con una etapa de evaporación del disolvente. Las capas fotoconductoras pueden estar dispuestas para formar una o más heterouniones de donador-aceptador (por ejemplo, dispuestas como se describe en el presente documento en las FIGURAS 2-5), o una heterounión de barrera Schottky (por ejemplo, dispuesta como se describe en el presente documento en la FIG. 6). Se pueden incluir otras capas con la o las capas de heterounión, tales como una capa 156 de bloqueo de excitones y una región conductora interpuesta 460 (FIG. 7).

- 30 En la FIG. 10G, en la misma etapa descrita en la FIG. 9C, se deposita de manera uniforme un metal 971 mediante deposición electrónica sobre una totalidad de las superficies y de las superficies de contacto al descubierto de la o las capas fotoconductoras 950 a una tasa no superior a 1 nm/s, hasta un grosor de al menos 10 nm. Preferentemente, la tasa es entre 0,1 y 1 nm/s y el grosor objetivo es entre 10 y 30 nm. Si el dispositivo resultante es un instrumento fotovoltaico, un fotoconductor, o un fotodetector, el área revestida por el metal 971 tendrán normalmente una delimitación menor de 0,1 cm², o incluso de 0,01 cm², mientras que para un dispositivo fotovoltaico de área extensa, el área revestida por el metal 971 será normalmente de al menos 1 cm² o más. Por ejemplo, un área continua cubierta por la o las capas fotoconductoras 950 en una célula solar puede ser superior 10 cm², de forma que el área cubierta por el metal 971 es de al menos 10 cm².

- 35 En la FIG. 10H, como se ha descrito en la FIG. 9D, después de que se alcanza el grosor objetivo, se aumenta la tasa de deposición al menos 3 veces para depositar el metal 972, hasta que la combinación (970) del metal depositado lentamente (971) y el depositado rápidamente (972) alcanza un grosor de al menos 250 nm. Las tasas preferentes de crecimiento para la capa metálica 972 se encuentran en el intervalo de 1 a 10 nm/s.

- 40 Como se ha descrito anteriormente, el grosor final del metal 970 depende de la tasa de permeabilidad del H₂O y el O₂, para el metal particular, según se desarrolla a las tasas particulares de deposición, pero es preferentemente entre 250 nm y 2,5 μm. Preferentemente, la permeabilidad a través de la capa 970 no es superior a 5×10^{-6} g/m²/día (25 °C) al H₂O y más preferentemente, no es superior a 1×10^{-6} g/m²/día (25 °C) al H₂O. La permeabilidad a través de la capa 970 tampoco es, preferentemente, superior a $4,9 \times 10^{-8}$ cm³/m²/día/kPa (25 °C) al O₂, y más preferentemente, no es superior a 1×10^{-8} cm³/m²/día/kPa (25 °C) al O₂.

- 45 A partir de entonces, se puede acabar el dispositivo con cableado y/o un encapsulado secundario tal como plástico o epoxi para proporcionar una protección mecánica adicional.

- El corte transversal del dispositivo ilustrado en la FIG. 10H solo es un corte transversal ejemplar de un dispositivo que incluye las etapas para depositar el material no conductor 940, y son posibles muchos otros perfiles. En las FIGURAS 11 a 19 se muestran ejemplos de otros cortes transversales. Se pueden combinar varios de estos cortes transversales en un único dispositivo, dependiendo del patrón utilizado para el material no conductor 940. Por ejemplo, un dispositivo puede tener uno de los cortes transversales ilustrados en una dirección, y puede tener otros de los cortes transversales ilustrados en la dirección perpendicular.
- Se puede proporcionar una conexión eléctrica externa to el conductor transparente 920 que forma el electrodo inferior en el dispositivo acabado como se muestra, por ejemplo, en las FIGURAS 11-13, 16, 17 y 19, o puede estar formada a través del sustrato (o embebida en el mismo), lo que se describe adicionalmente a continuación.
- Con respecto a los cortes transversales ilustrados en las FIGURAS 10-19, que las capas fotoconductoras orgánicas 950 se solapan o hagan contacto con el aislante 940 no es particularmente importante y depende del procedimiento utilizado para depositar los materiales orgánicos.
- Con respecto a los cortes transversales ilustrados en las FIGURAS 9-19, se puede utilizar una máscara de sombra para enmascarar la deposición de metales 971 y 972 en regiones periféricas a la o las capas fotoconductoras 950 (por ejemplo, compárese el metal 971 en la FIG. 9C con el metal 971 en la FIG. 10G). Si la o las capas fotoconductoras orgánicas 950 forman parte de una región fotoactiva 350 de barrera Schottky, entonces el metal 970 puede ser el contacto de Schottky.
- Aunque los dispositivos fotosensibles de una única célula y los dispositivos fotosensibles apilados en serie son formados fácilmente utilizando los procedimientos y las estructuras descritos anteriormente (dado que no hay electrodos intermedios), añadir un electrodo de encapsulación a un tándem de dispositivos en paralelo como el mostrado en la FIG. 8 requiere etapas adicionales de procesamiento, dado que el o los electrodos intermedios requieren una conexión eléctrica externa a la pila encapsulada. Una vez comienza la deposición de las capas orgánicas, es preferente evitar etapas de formación de patrones que utilizan luz ultravioleta (por ejemplo, fotolitografía), decapantes y similares, que pueden dañar las moléculas orgánicas. En consecuencia, las etapas de formación de patrones que requieren tales procedimientos son llevadas a cabo, preferentemente, antes de la deposición de la primera capa orgánica.
- Las FIGURAS 20A-20F y 21A-21I ilustran procedimientos para formar un tándem de células en paralelo, similar al diseño mostrado en la FIG. 8, pero añadiendo un electrodo de encapsulación. Se omiten las máscaras sacrificiales de estas figuras en aras de la brevedad, pero los procedimientos de formación de patrones son, si no, los mismos como se han descrito anteriormente. Asimismo, los materiales, la composición de las capas, los procedimientos de deposición, las tasas de crecimiento, los grosores, y las permeabilidades son los mismos que los descritos anteriormente.
- La FIG. 20A ilustra un sustrato transparente 110 dotado de una película transparente formada con un patrón que comprende el material eléctricamente conductor 920 y con un material eléctricamente conductor 960. El material eléctricamente conductor 960 puede ser bien un metal o bien un sustituto metálico, y puede ser transparente o no. El procedimiento más económico es que los materiales 920 y 960 sean un mismo material eléctricamente conductor transparente, depositados y formados simultáneamente con un patrón. En cualquier caso, los conductores identificados como 920 y 960 son formados con un patrón/formados de manera que no haya ninguna conexión eléctrica entre los mismos.
- En previsión de la formación de un contacto externo para el electrodo intermedio, se deposita y se forma un patrón con el material eléctricamente no conductor 942 sobre el material eléctricamente conductor 960, como se muestra en la FIG. 20B. Se puede utilizar cualquier material que sea relativamente impermeable al O₂ y al H₂O como el material eléctricamente no conductor 942. Un ejemplo preferente es nitruro de silicio, que puede ser depositado mediante deposición de vapor químico mejorada por plasma.
- En la FIG. 20C, se forman la o las capas fotoconductoras 950. En la FIG. 20D, se deposita un material eléctricamente conductor transparente 964, de manera que se forme una conexión eléctrica con el conductor 960, sin hacer contacto con el conductor transparente 920. El conductor transparente 964 puede ser bien un sustituto metálico o bien una película metálica delgada.
- En la FIG. 20E, se deposita el segundo conjunto de capa o capas fotoconductoras 950'. En la FIG. 20F, se deposita metal 970 utilizando el procedimiento de deposición electrónica de dos etapas (971/972) descrito anteriormente, encapsulando las capas fotoconductoras 950 y 950', mientras está aislado eléctricamente de los conductores 960 y 964. En este ejemplo, el metal 970 forma una conexión eléctrica con el conductor transparente 920, formando de ese modo un electrodo común. La FIG. 20G ilustra el dispositivo resultante en un circuito, conectado al elemento 190.
- Las FIGURAS 21A-21I ilustran otro procedimiento para formar un tándem de células en paralelo, similar al diseño mostrado en la FIG. 8, pero añadiendo un electrodo de encapsulación. La diferencia con el procedimiento de las

FIGURAS 20A-20F es la inclusión de etapas adicionales para formar el contacto externo para el electrodo intermedio.

La FIG. 21A ilustra un sustrato transparente 110 dotado de una película transparente formada con un patrón que comprende el material eléctricamente conductor 920. Como se muestra en la FIG. 21B, en previsión de la formación del electrodo intermedio, se deposita y se forma un patrón con el material eléctricamente no conductor 940. En la FIG. 21C, se deposita un material eléctricamente conductor 962 sobre el material eléctricamente no conductor 940, utilizando (por ejemplo) una máscara de sombra o una capa sacrificial para controlar la cobertura. El material eléctricamente conductor 962 puede ser bien un metal o bien un sustituto metálico, y puede ser transparente o no. Los conductores identificados como 920 y 962 están formados con un patrón/formados de manera que no haya ninguna conexión eléctrica entre los mismos.

En la FIG. 21D, se deposita y se forma con un patrón otro material eléctricamente no conductor 942. Como se describe en la FIG. 20B, se puede utilizar cualquier material que sea relativamente impermeable al O_2 y al H_2O como el material eléctricamente no conductor 942. Un ejemplo preferente es el nitruro de silicio, que puede ser depositado mediante deposición de vapor químico mejorada por plasma. En la FIG. 21E, se forman la o las capas fotoconductoras 950. En la FIG. 21F, se deposita un conductor transparente 964 de manera que se forman una conexión eléctrica con el conductor 962, sin hacer contacto con el conductor transparente 920. El conductor transparente 964 puede ser bien un sustituto metálico o bien una película metálica delgada.

En la FIG. 21G, se deposita el segundo conjunto de capa o capas fotoconductoras 950'. En la FIG. 21H, se deposita metal 970 utilizando el procedimiento de deposición electrónica (971/972) de dos etapas descrito anteriormente, encapsulando las capas fotoconductoras 950 y 950', mientras está aislado eléctricamente de los conductores 962 y 964. En este ejemplo, el metal 970 forma una conexión eléctrica con el conductor transparente 920, formando de ese modo un electrodo común. La FIG. 21G ilustra el dispositivo resultante en un circuito, conectado al elemento 190.

Las FIGURAS 22 a 25 ilustran diversas configuraciones de electrodo inferior que pueden ser utilizadas con cada uno de los anteriores dispositivos para reducir la resistencia laminar del electrodo inferior. En cada uno de estos ejemplos, se añaden líneas metálicas estrechas 921 al electrodo inferior. Además de reducir la resistencia laminar, se pueden utilizar las líneas metálicas 921 para mejorar la encapsulación si el conductor transparente 920 es un sustituto metálico que es más permeable al O_2 y al H_2O que las líneas metálicas 921. En particular, si el conductor 920 es un sustituto metálico, una anchura del aislante 940 necesita ser más ancha de lo que se requeriría si el conductor fuese metal para garantizar que el O_2 y el H_2O no infiltrará el dispositivo por medio del sustituto metálico. Sin embargo, aumentar la anchura del aislante 940 reduce el área superficial disponible para la fotoconducción. Al decapar/formar un patrón en el conductor transparente 920 hasta un intervalo dentro de los márgenes del aislante 940 y del electrodo 970 de encapsulación, en vez de depender de las líneas metálicas 921 para formar la conexión externa del electrodo inferior, se puede reducir la anchura del aislante 940, aumentando de ese modo el área disponible para la fotoconducción.

En cada uno de los anteriores ejemplos, se necesita una conexión eléctrica externa a cada electrodo para hacer operativo el dispositivo acabado. Como se ha demostrado por medio de los cortes transversales de las FIGURAS 11, 12, 13, 16, 17 y 19, una forma que se puede realizar una conexión con el electrodo inferior 920, 921 es al depositar un aislante 940 sobre una porción del electrodo inferior 920, 921 para crear un contacto eléctrico que está aislado eléctricamente del electrodo 970 de encapsulación. Otra solución es realizar la conexión eléctrica con el electrodo inferior a través del sustrato transparente 110, o al embeber una vía conductora en el sustrato 110. Las FIGURAS 26A-26C ilustran un ejemplo.

La FIG. 26A es un corte transversal de la estructura a lo largo de la línea A-A' mostrada en la FIG. 26B, y la FIG. 26B es un corte transversal de la estructura a lo largo de la línea B-B' mostrada en la FIG. 26A. Hay embebida una línea metálica en el sustrato 110, cubierta con un material eléctricamente no conductor 941. Si el sustrato 110 es plástico, los ejemplos del material eléctricamente no conductor 941 pueden incluir el mismo material plástico que forma el sustrato 110 o un aislante convencional tal como nitruro de silicio. Si el sustrato 110 es vidrio, los ejemplos del material no conductor 941 pueden incluir vidrio o un aislante convencional tal como nitruro de silicio. La FIG. 26C es un dispositivo encapsulado ejemplar que tiene la conexión embebida en el sustrato, dependiendo de las líneas metálicas 921 para proporcionar la conexión externa al elemento 190. Aunque este ejemplo embebe una línea metálica 921 en el sustrato, también puede ser embebida una porción del conductor transparente 920 con o sin una línea metálica 921.

Las FIGURAS 27-29 ilustran módulos que comprenden células conectadas en serie formadas por medio de los procedimientos descritos anteriormente. Los cortes transversales de las células individuales son simplemente ejemplos, y se pueden utilizar cualquiera de los cortes transversales y de las estructuras mencionados anteriormente. Las células individuales pueden contener una pila de subcélulas conectadas eléctricamente en serie dentro de la pila (similar a la FIG. 7), y pueden contener una pila de subcélulas conectadas eléctricamente en paralelo dentro de la pila (es decir, FIG. 29, similar a la FIG. 8). La capa metálica de encapsulación en cada célula está separada eléctricamente de una célula adyacente por la ranura 980, proporcionando un corte aislante entre las

células. La ranura 980 puede estar formada, por ejemplo, mediante el uso de enmascaramiento por sombra durante la deposición del metal 971 y 972, o mediante decapado por láser de los metales 971 y 972.

5 Además, con cada uno de los dispositivos que tienen el electrodo 970 de encapsulación, se puede añadir una capa de alisamiento tal como una capa 122 de alisamiento de ánodo al electrodo inferior 920, igual que en las otras estructuras y capas descritas anteriormente en las FIGURAS 2-8.

10 Como se ha descrito anteriormente, el uso de la deposición en fase de vapor en vacío para formar un electrodo tiende a producir un electrodo un tanto poroso. La deposición al vacío es más cara y menos fiable que la deposición electrónica para el fin de encapsulación, y requiere una cobertura sustancialmente más gruesa para proporcionar de forma fiable una permeabilidad equivalente. Sin embargo, aunque se prefiere la deposición electrónica para la formación de la capa metálica protectora delgada 971, se contempla que bajo algunas circunstancias, puede ser ventajoso formar la capa metálica protectora delgada utilizando una evaporación térmica en vacío (VTE) en vez de una deposición electrónica.

15 Para la mayor parte de los procedimientos, conmutar entre procedimientos de deposición metálica a mitad de camino aumenta la complejidad de la fabricación (dado que el metal 972 seguirá estando fabricado mediante deposición electrónica para garantizar una buena cobertura y una baja permeabilidad), y aumenta la probabilidad de exposición a contaminantes. Sin embargo, un ejemplo en el que la formación de la capa metálica protectora delgada mediante VTE en vez de deposición electrónica puede ser ventajosa si la o las capas fotoconductoras 950 están depositadas por medio de deposición en fase de vapor y la capa metálica protectora puede estar depositada mediante VTE en una misma cámara de deposición. Si la estructura debe ser movida entre cámaras de deposición después de la formación de la o de las capas fotoconductoras 950 y antes de la deposición electrónica de la capa metálica 972, o las condiciones ambientales deben experimentar, si no, un cambio sustancial entre estas etapas, habiendo depositado la capa metálica protectora delgada mediante VTE puede reducir el impacto de la transición.

25 Si se sustituye la VTE por la deposición electrónica para formar la capa metálica protectora delgada en los procedimientos descritos anteriormente, la tasa de crecimiento no debería ser superior a 1 nm/s (como con la deposición electrónica) hasta un grosor no inferior a 10 nm, y la tasa de crecimiento preferente permanece entre 0,1 y 1 nm/s. Estas condiciones de crecimiento mitigan el daño a los materiales orgánicos subyacentes mientras que se forma la capa metálica protectora delgada, y el grosor umbral evita la incidencia de daños inducidos por la deposición electrónica en los materiales orgánicos subyacentes cuando se deposita el metal 972. El metal 972 se deposita de nuevo mediante deposición electrónica a una tasa de deposición al menos tres veces más elevada que la tasa utilizada con la VTE. El grosor acumulativo del metal (VTE y depositado electrónicamente) es de al menos 250 nm. El grosor final del metal combinado por VTE y depositado electrónicamente depende de la tasa de permeabilidad al H₂O y al O₂, para el metal particular según se deposita, pero es preferentemente entre 250 nm y 2,5 μm. La permeabilidad a través de la combinación de los metales por VTE y depositados electrónicamente es de nuevo, preferentemente, no superior a 5×10^{-6} g/m²/día (25 °C) al H₂O; más preferentemente, no superior a 1×10^{-6} g/m²/día (25 °C) al H₂O; no superior a $4,9 \times 10^{-8}$ cm³/m²/día/kPa (25 °C) al O₂; y más preferentemente, no superior a 1×10^{-8} cm³/m²/día/kPa (25 °C) al O₂.

35 Aunque el metal utilizado para la capa metálica protectora delgada (tal como la capa depositada electrónicamente 971 o la capa sustituta de VTE) y la capa gruesa depositada electrónicamente 972 serán normalmente un mismo metal, a veces puede ser deseable utilizar metales distintos. Por ejemplo, se puede escoger el metal seleccionado para la capa protectora delgada para optimizar o minimizar el daño inducido en las capas orgánicas subyacentes, y/o puede ser escogido por su capacidad para atraer portadores de carga fuera de la capa orgánica subyacente. De forma similar, se puede escoger el metal seleccionado para la capa protectora gruesa por su compatibilidad con una deposición electrónica de deposición rápida y/o una permeabilidad superior. El uso de distintos metales para estas capas también puede ser eficaz o conveniente si se conmuta entre procedimientos de deposición entre capas.

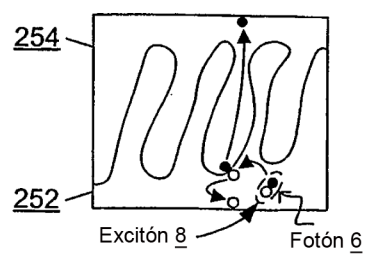
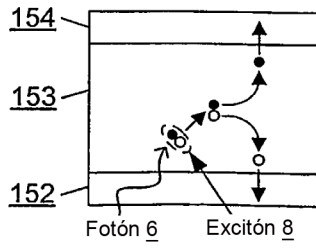
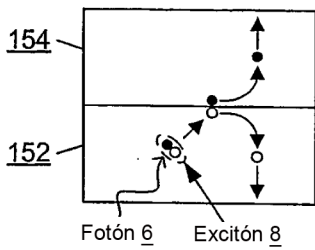
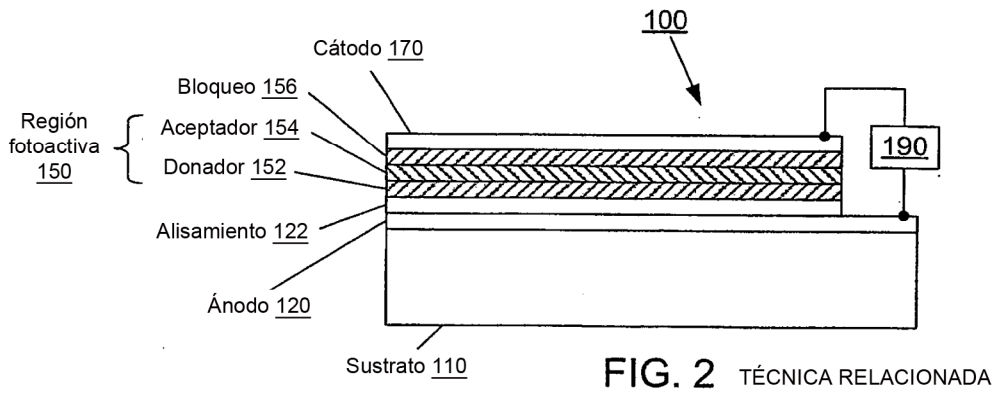
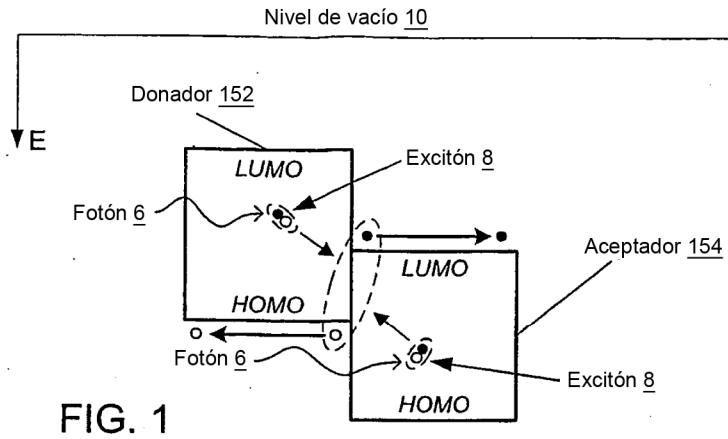
40 En resumen, aunque se pueden utilizar otras formas de encapsulación con el electrodo 970 de encapsulación, la funcionalidad dual del electrodo de encapsulación para conducir electricidad y para actuar como una barrera para contaminantes ofrece un mayor rendimiento al minimizar las superficies de contacto de material, que dependen de las capas orgánicas subyacentes para mantener la integridad del dispositivo. El uso de metal para formar un electrodo de encapsulación mejora la protección contra contaminantes y una flexibilidad en el diseño. Además, el uso de metal reduce los requerimientos estructurales para un encapsulado secundario.

55 Como se ha descrito anteriormente, se pueden utilizar los dispositivos fotosensibles orgánicos de la presente invención para generar energía eléctrica a partir de radiación electromagnética incidente (por ejemplo, dispositivos fotovoltaicos) o se pueden utilizar para detectar radiación electromagnética incidente (por ejemplo, una célula fotodetectora o fotoconductor).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la formación de un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico que comprende:
 - proporcionar una primera película transparente que comprende un primer material eléctricamente conductor (920), dispuesta sobre un sustrato transparente (110);
 - 5 depositar un primer material orgánico fotoconductor (950) sobre el primer material eléctricamente conductor (920);
 - depositar un primer metal (971) con una tasa inicial no superior a 1 nm/s sobre dicho primer material orgánico fotoconductor (950), cubriendo por completo cualquier porción al descubierto de dicho primer material orgánico fotoconductor (950) y cualquier superficie de contacto al descubierto con dicho primer material orgánico fotoconductor (950) hasta un grosor no inferior a 10 nm; y
 - 10 después de que se obtiene el grosor no inferior a 10 nm, depositar electrónicamente un segundo metal (972) con una tasa aumentada hasta al menos tres veces la tasa inicial hasta un grosor acumulativo de los metales primero y segundo (971, 972) que cubren completamente las porciones anteriormente al descubierto: de dicho primer material orgánico fotoconductor (950) y las superficies de contacto puestas al descubierto anteriormente con dicho primer material orgánico conductor (950) es de al menos 250 nm.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la deposición del primer metal (971) a la tasa inicial no superior a 1 nm/s se lleva a cabo por medio de deposición electrónica.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la transición desde la tasa inicial a la tasa aumentada se lleva a cabo como un procedimiento continuo ininterrumpido de deposición electrónica.
- 20 4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la transición desde la tasa inicial de deposición electrónica hasta la tasa aumentada de deposición electrónica cuando el grosor del primer metal (971) no es superior a 30 nm.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la deposición del primer metal (971) a la tasa inicial no superior a 1 nm/s se lleva a cabo por medio de una deposición térmica en vacío.
- 25 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la tasa aumentada se encuentra en el intervalo de 1 a 10 nm/s.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se deposita electrónicamente el segundo metal (972) a la tasa aumentada hasta que el grosor acumulativo con el primer metal (971) depositado a la tasa inicial es de entre 250 nm y 2,5 μm .
- 30 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que los metales primero y segundo (971, 972) que tienen el grosor acumulativo entre 250 nm y 2,5 μm tienen conjuntamente una permeabilidad no superior a 5×10^{-6} g/m²/día (25 °C) al H₂O y una permeabilidad no superior a $4,9 \times 10^{-8}$ cm³/m²/día/kPa (25°C) al O₂.
9. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la permeabilidad no es superior a 1×10^{-6} g/m²/día (25 °C) al H₂O y no es superior a 1×10^{-8} cm³/m²/día/kPa (25°C) al O₂.
- 35 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que cada uno de los metales primero y segundo (971, 972) y de dicho primer material orgánico fotoconductor (950) cubre un área continuo no inferior a 1 cm².
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que cada uno de los metales primero y segundo (971, 972) y de dicho primer material orgánico fotoconductor (950) cubre un área continua no inferior a 10 cm².
- 40 12. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende, además, depositar y formar un patrón con un material eléctricamente no conductor (940) antes de depositar dicho primer material orgánico fotoconductor (950).
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el material eléctricamente no conductor (940) recubre el primer material eléctricamente conductor (920), extendiéndose fuera una porción del primer material eléctricamente conductor (920) desde debajo del material eléctricamente no conductor (940) para proporcionar un contacto de conexión que está aislado eléctricamente de los metales primero y segundo (971, 972) que cubren las porciones anteriormente al descubierto de dicho primer material orgánico fotoconductor (950).
- 45 14. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende, además:

- proporcionar un segundo material eléctricamente conductor (960) antes de depositar dicho primer material orgánico fotoconductor (950), dispuesto el segundo material eléctricamente conductor (960) dispuesto para estar aislado eléctricamente del primer material eléctricamente conductor (920);
- 5 depositar y formar un patrón con un material eléctricamente no conductor (942) sobre el segundo material eléctricamente conductor (960) antes de depositar dicho primer material orgánico fotoconductor (950);
- 10 depositar una segunda película transparente que comprende un tercer material eléctricamente conductor (964) sobre dicho primer material orgánico fotoconductor (950), estando una porción del tercer material eléctricamente conductor (964) en contacto físico con el segundo material eléctricamente conductor (960), depositado el tercer material eléctricamente conductor (964) para que esté aislado eléctricamente del primer material eléctricamente conductor (920); y
- 15 depositar un segundo material orgánico fotoconductor (950') sobre dicha segunda película transparente que comprende el tercer material eléctricamente conductor (964),
- en el que los metales primero y segundo (971, 972) también cubren por completo cualquier porción al descubierto de dicho segundo material orgánico fotoconductor (950') y cualquier superficie de contacto al descubierto con dicho segundo material orgánico fotoconductor (950') que cubre las porciones anteriormente al descubierto de los materiales fotoconductores primero y segundo que están conectadas eléctricamente al primer material eléctricamente conductor (920) y estando aisladas eléctricamente de los materiales eléctricamente conductores segundo y tercero (960, 964).
- 20 15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que el primer material eléctricamente conductor (920) y el segundo material eléctricamente conductor (960) son un mismo material.
- 25 16. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende, además, depositar un segundo material orgánico fotoconductor (950') sobre el primer material orgánico (950), formando los materiales orgánicos primero y segundo (950, 950') una heterounión plana, masiva, o híbrida de donador-aceptador, en el que los metales primero y segundo (971, 972) también cubren por completo cualquier porción al descubierto de dicho segundo material orgánico fotoconductor (950') y cualquier superficie de contacto al descubierto con dicho segundo material orgánico fotoconductor (950').
- 30 17. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende, además, depositar un segundo material orgánico fotoconductor (950') con el primer material orgánico (950), formando los materiales orgánicos primero y segundo (950, 950') una heterounión mixta, masiva, o híbrida de donador-aceptador, en el que los metales primero y segundo (971, 972) también cubren por completo cualquier porción al descubierto de dicho segundo material orgánico fotoconductor (950') y cualquier superficie de contacto al descubierto con dicho segundo material orgánico fotoconductor (950').
- 35 18. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer metal (971) y el primer material orgánico fotoconductor (950) forman una heterounión de barrera Schottky.
- 40 19. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende, además, el enmascaramiento por sombra durante la deposición del primer metal (971) y la deposición electrónica del segundo metal (972) para formar una pluralidad de células adyacentes sobre el sustrato transparente (110), comprendiendo cada célula al menos una región fotoactiva que incluye el primer material orgánico fotoconductor (950), estando conectadas eléctricamente las células en serie.
- 45 20. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende, además, el decapado por láser de los metales primero y segundo (971, 972) para formar una pluralidad de células adyacentes sobre el sustrato transparente (110), comprendiendo cada célula al menos una región fotoactiva que incluye el primer material orgánico fotoconductor (950), estando conectadas eléctricamente las células en serie.
21. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer metal (971) y el segundo metal (972) son un mismo material.
22. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer metal (971) y el segundo metal (972) son distintos materiales.



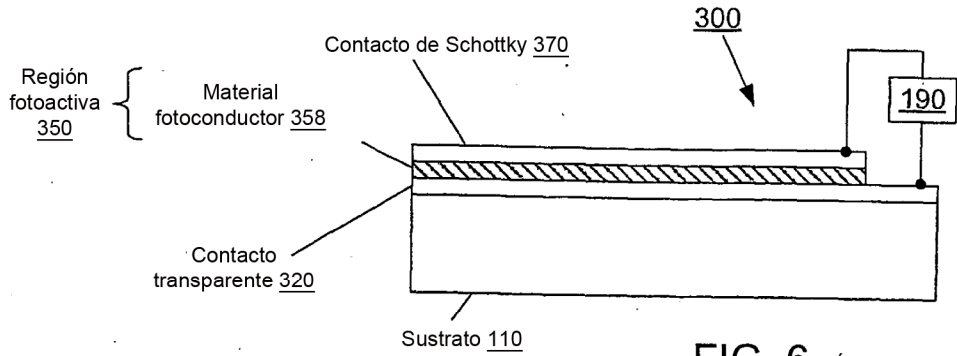


FIG. 6 TÉCNICA RELACIONADA

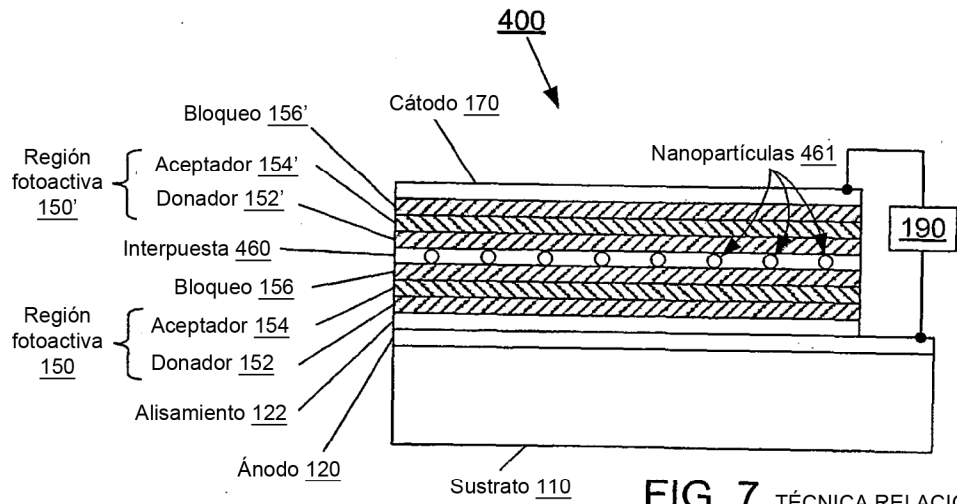


FIG. 7 TÉCNICA RELACIONADA

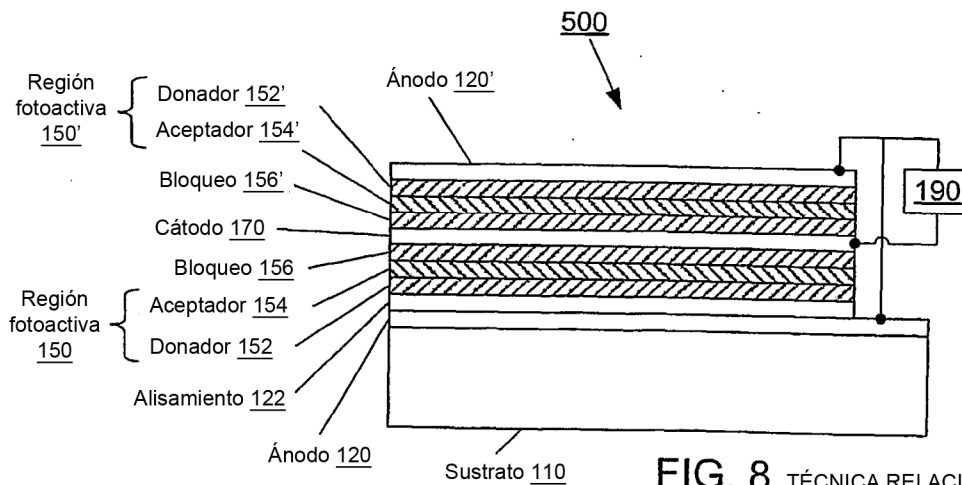


FIG. 8 TÉCNICA RELACIONADA

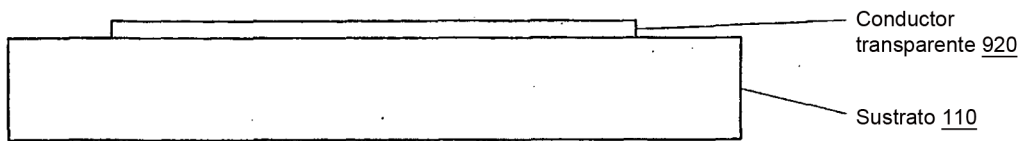


FIG. 9A

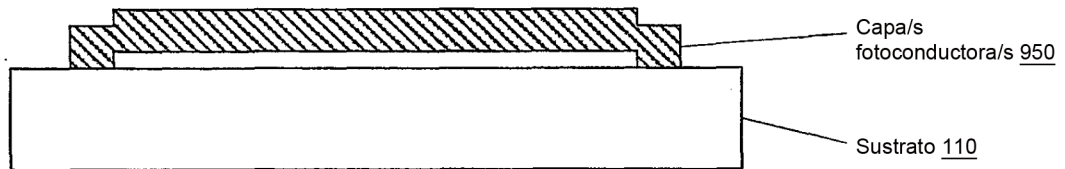


FIG. 9B

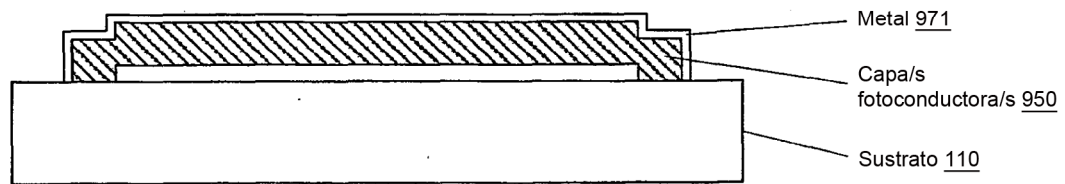


FIG. 9C

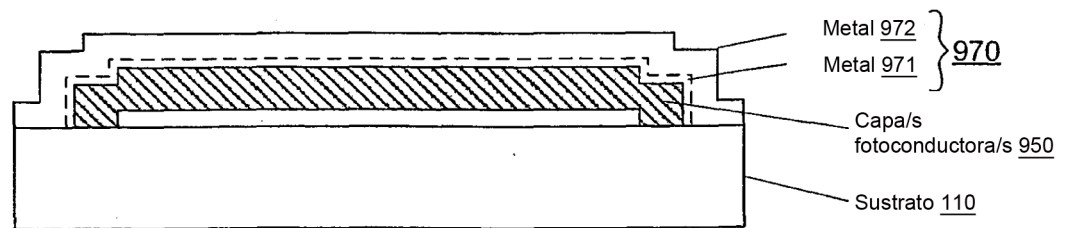


FIG. 9D

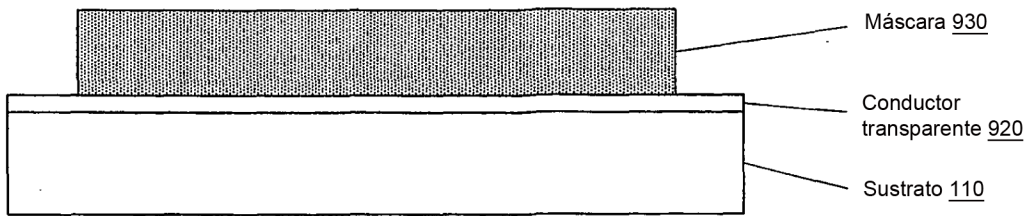


FIG. 10A

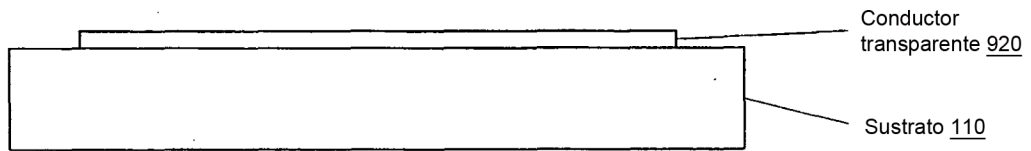


FIG. 10B

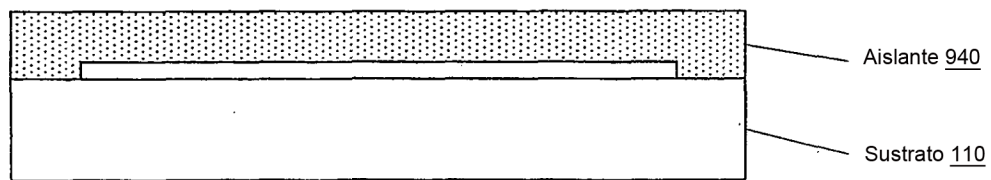


FIG. 10C

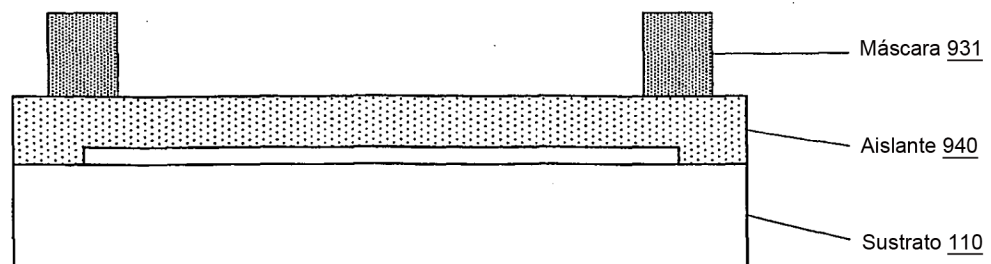


FIG. 10D

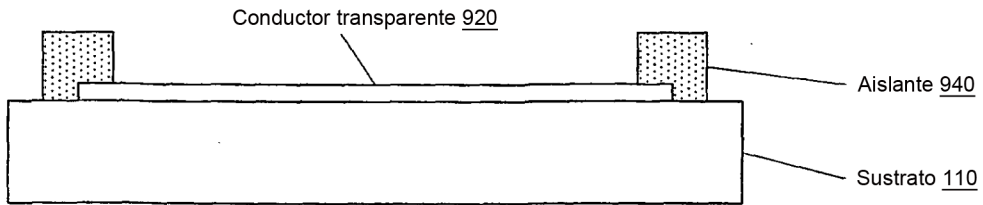


FIG. 10E

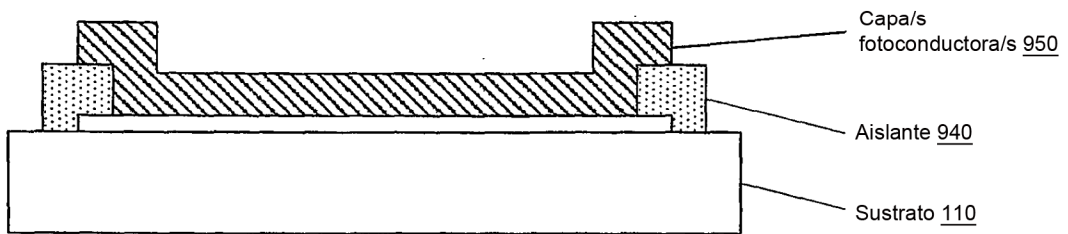


FIG. 10F

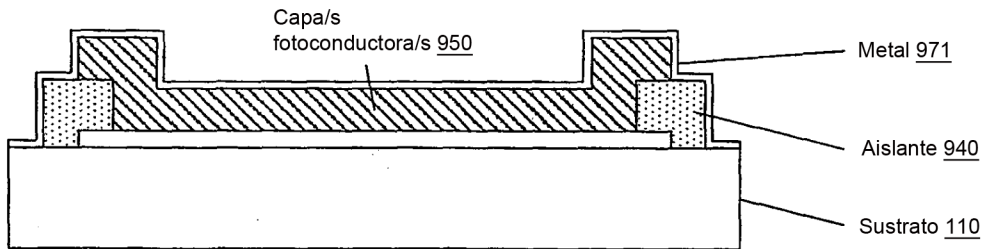


FIG. 10G

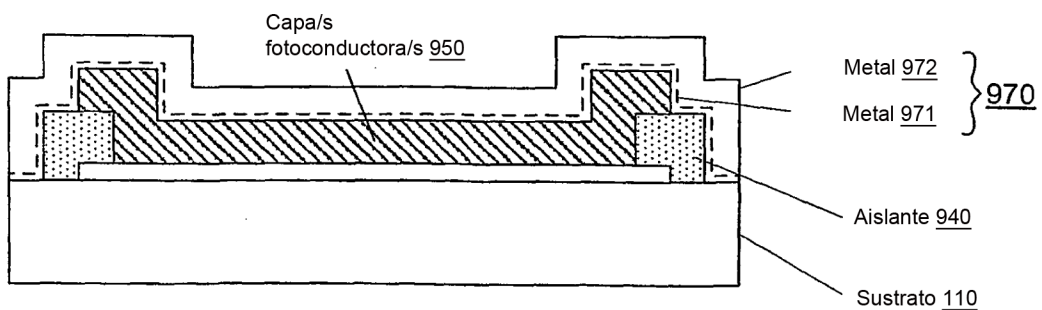


FIG. 10H

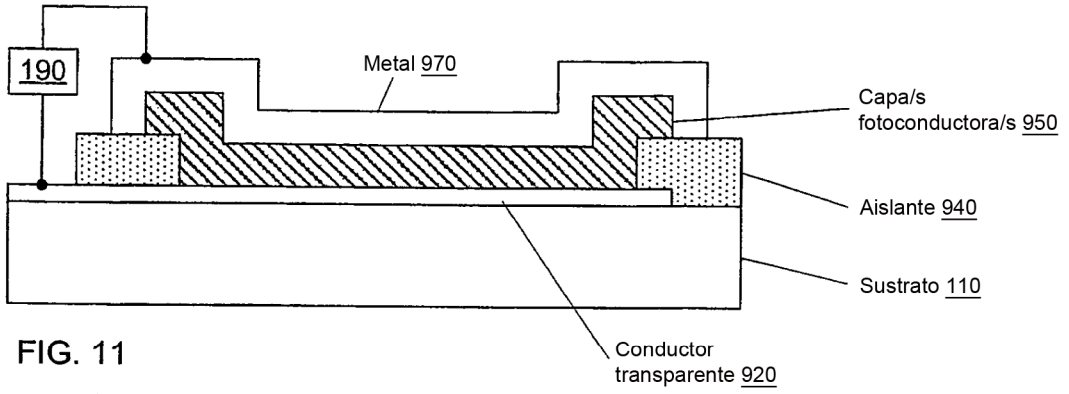


FIG. 11

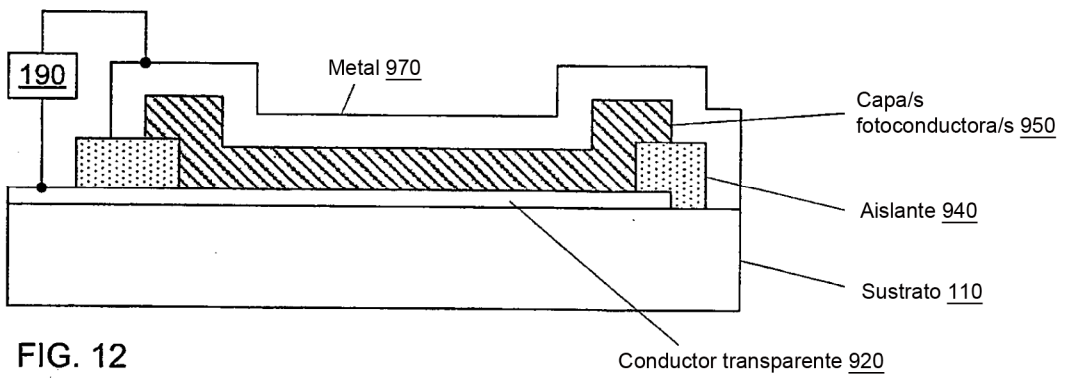


FIG. 12

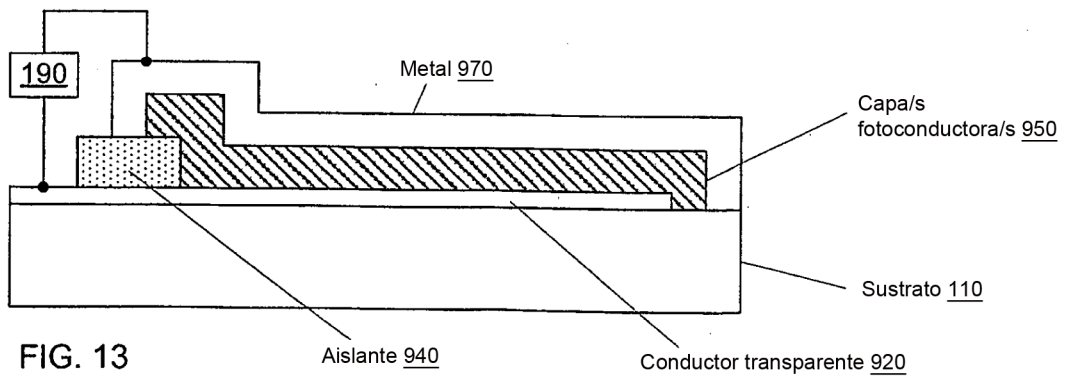


FIG. 13

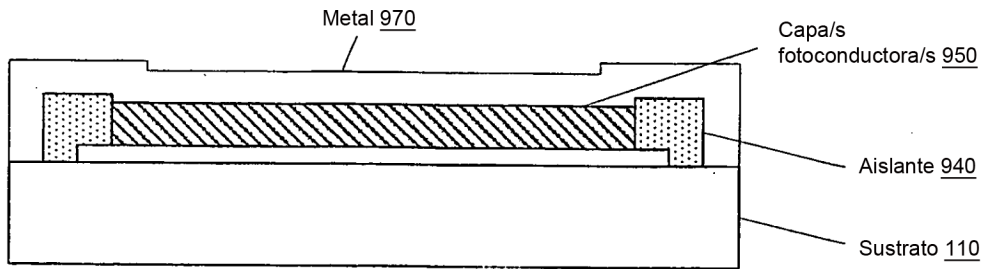


FIG. 14

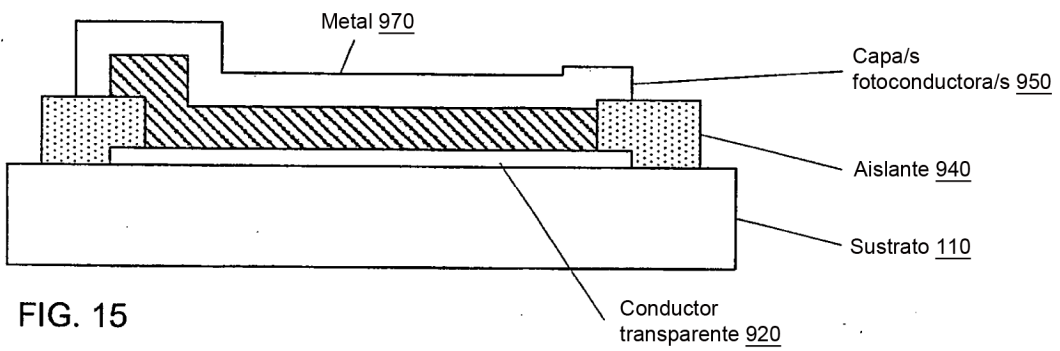


FIG. 15

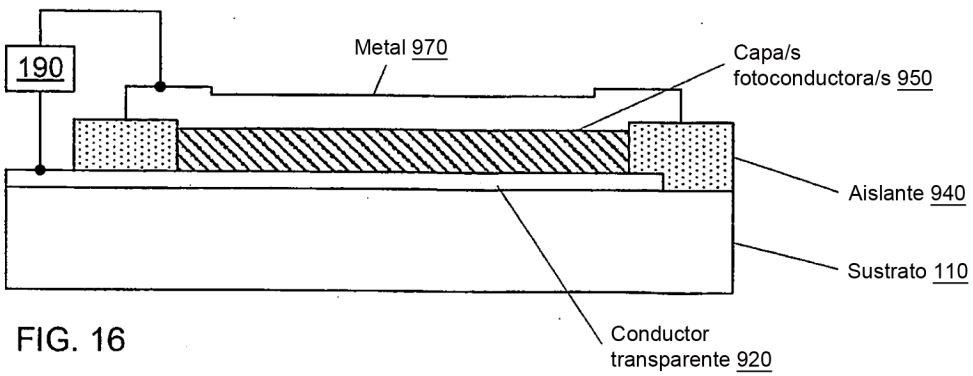
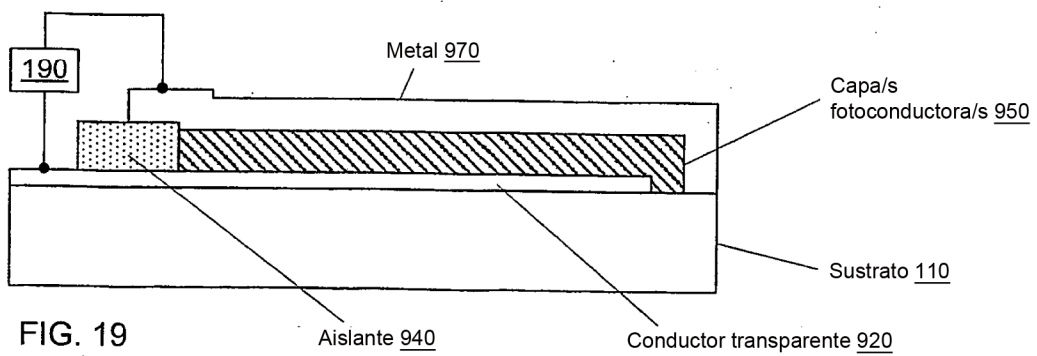
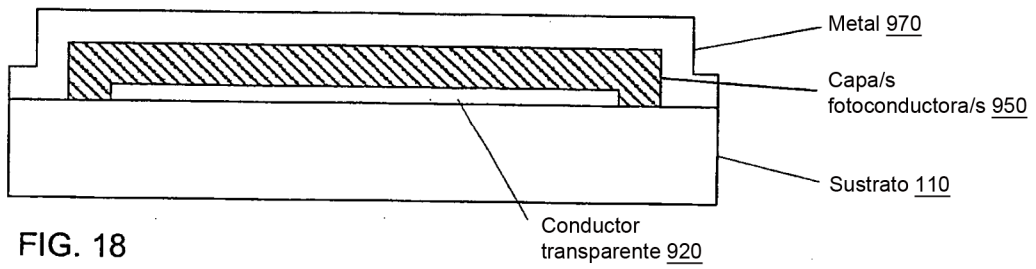
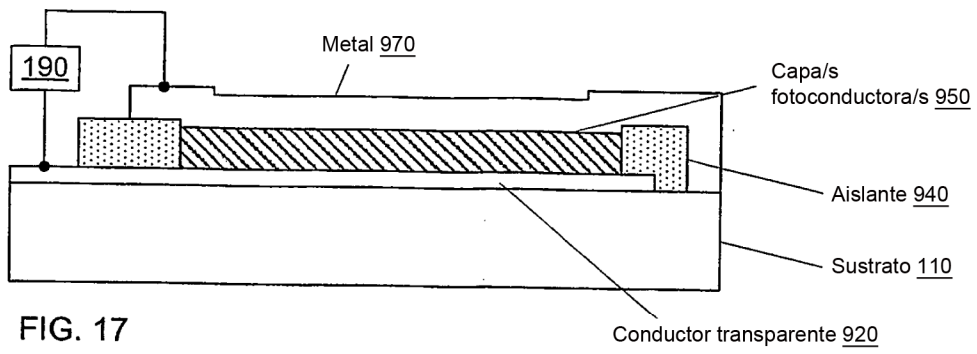


FIG. 16



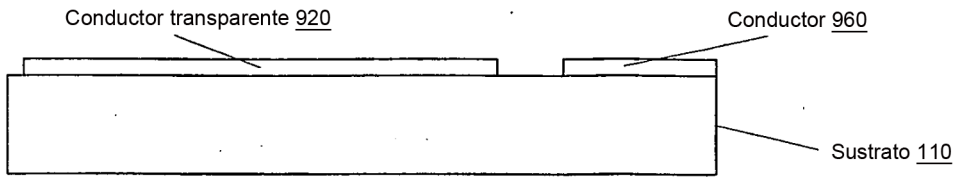


FIG. 20A

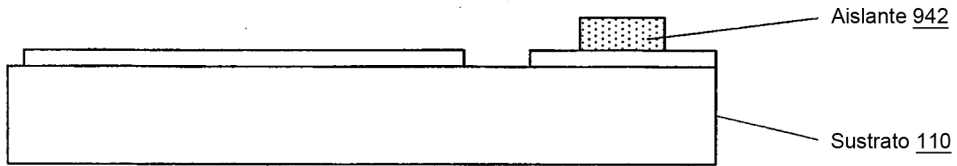


FIG. 20B

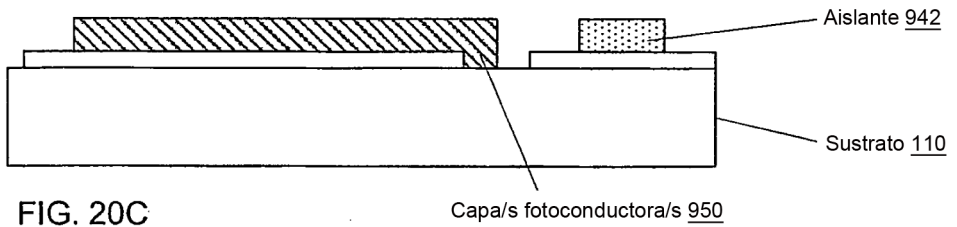


FIG. 20C

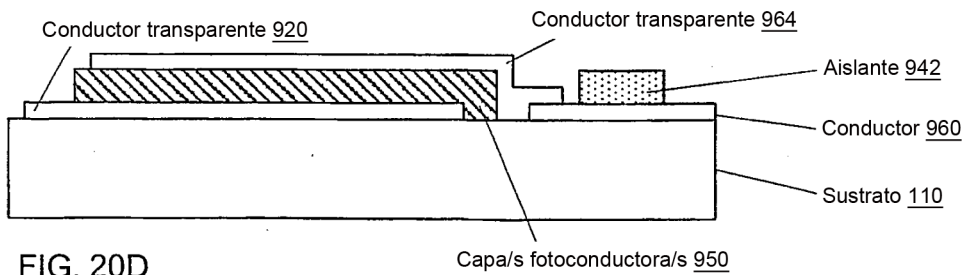
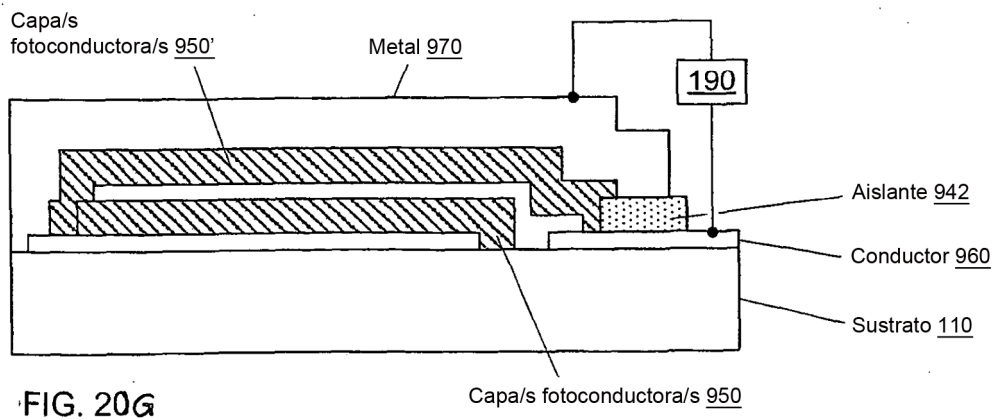
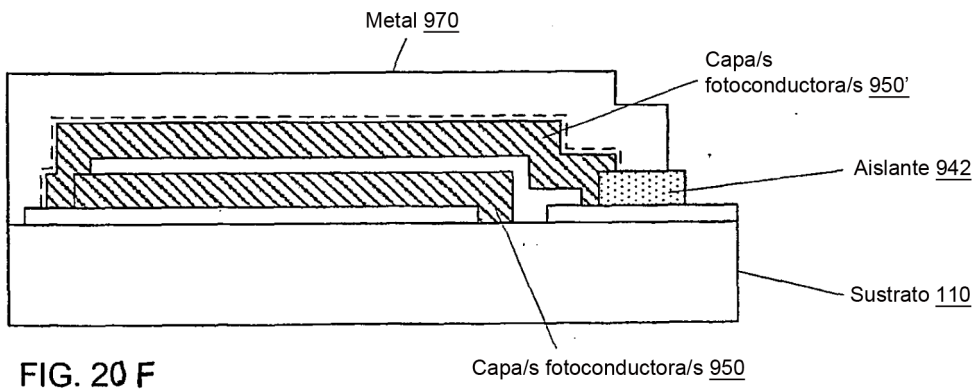
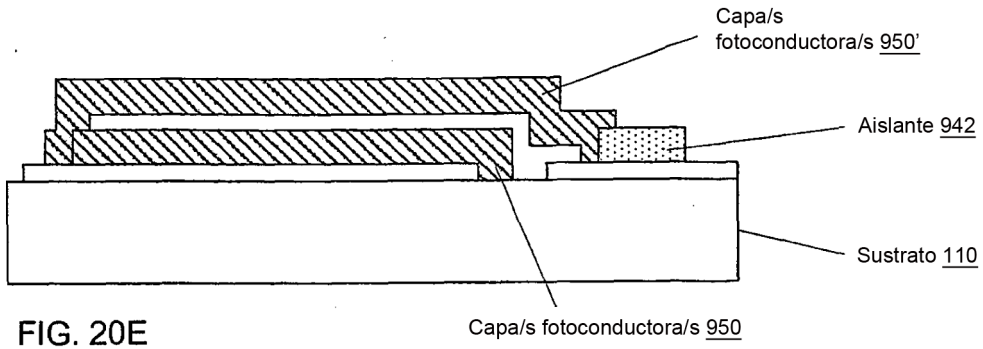


FIG. 20D



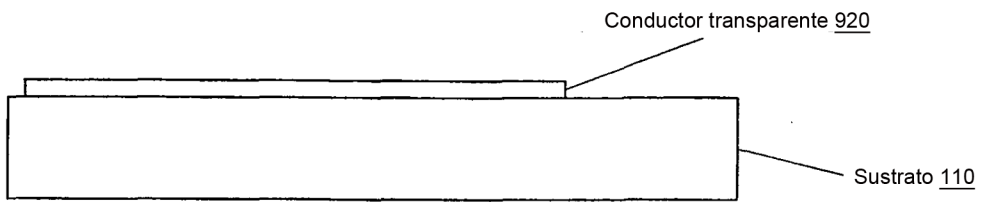


FIG. 21A

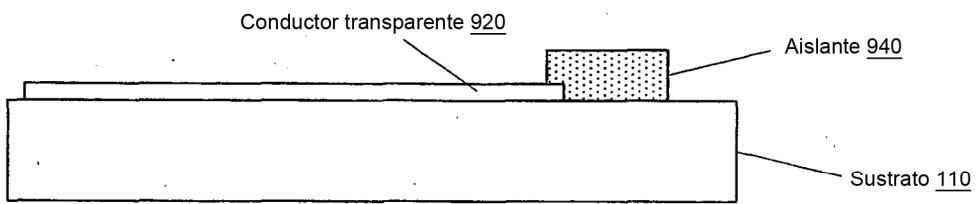


FIG. 21B

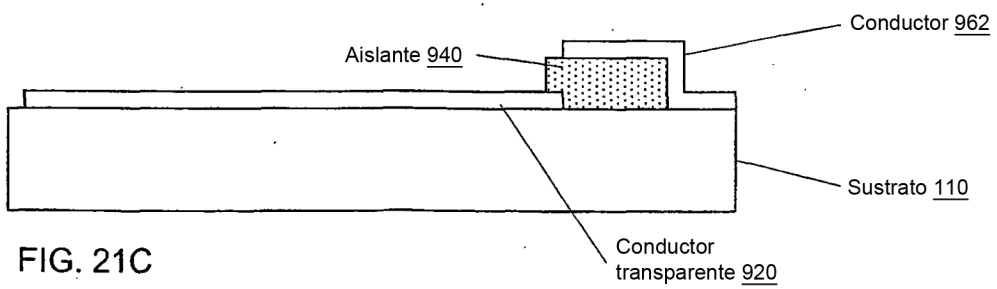
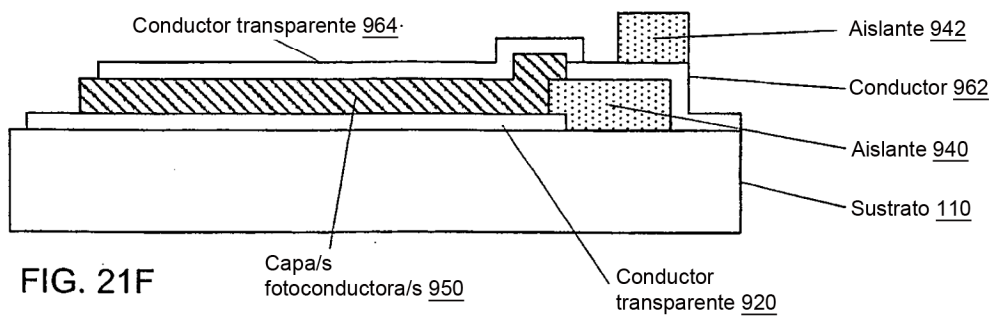
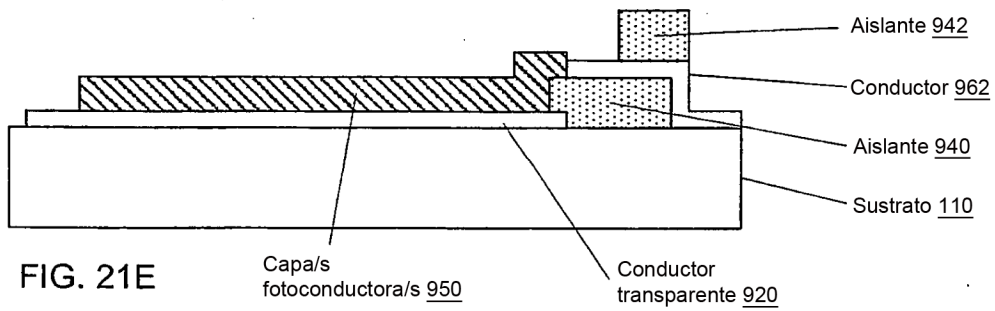
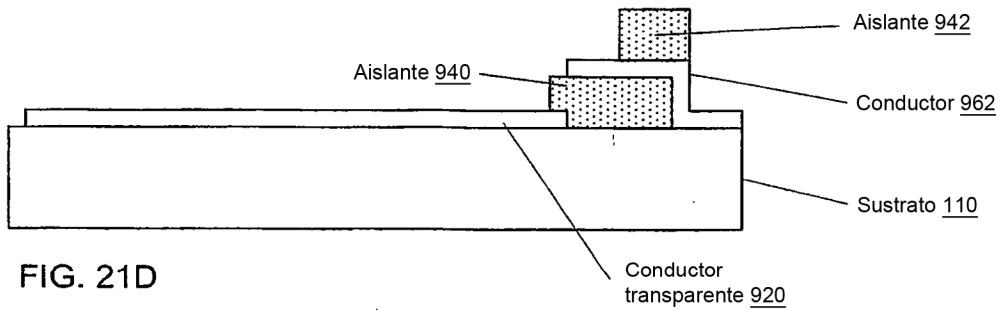
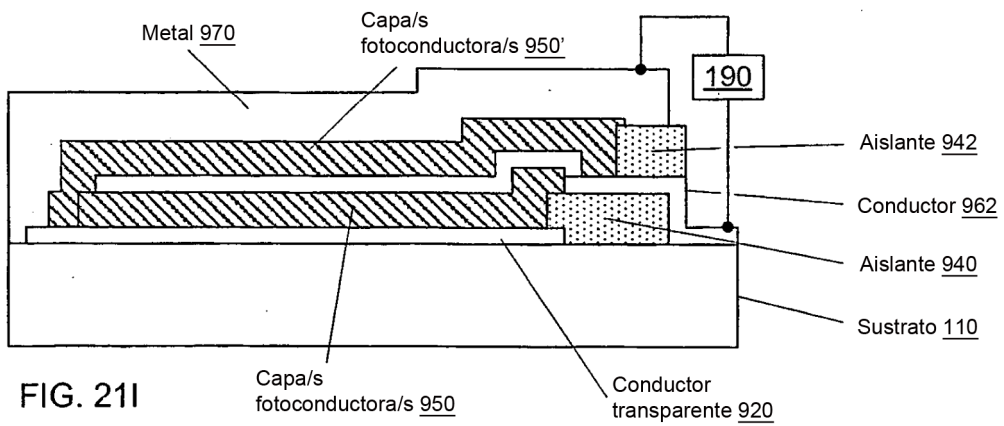
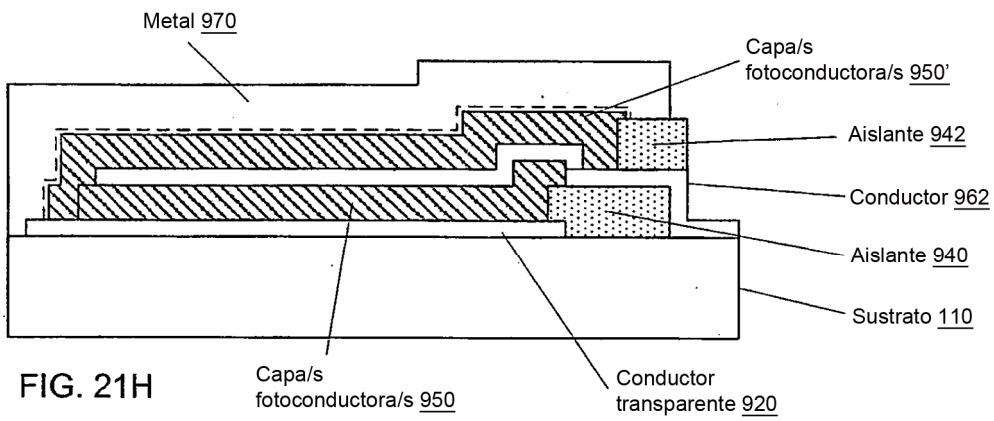
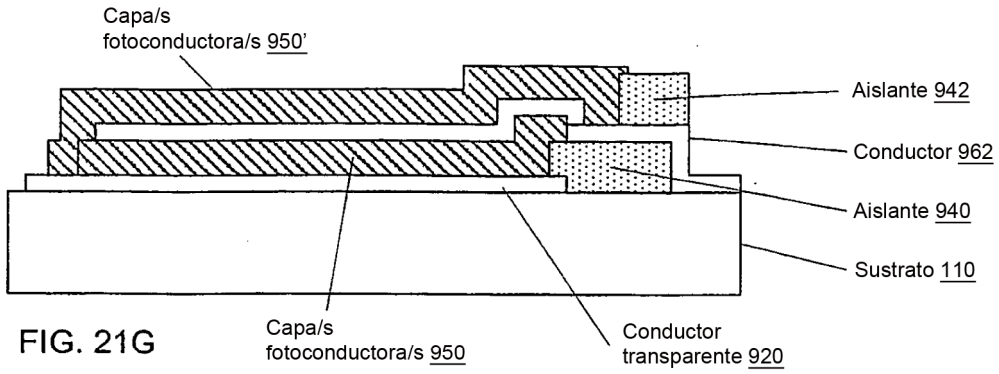


FIG. 21C





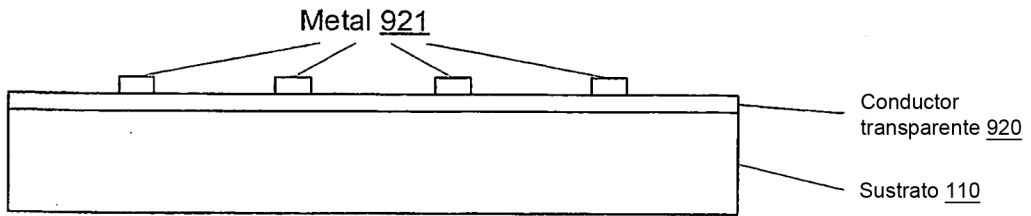


FIG. 22

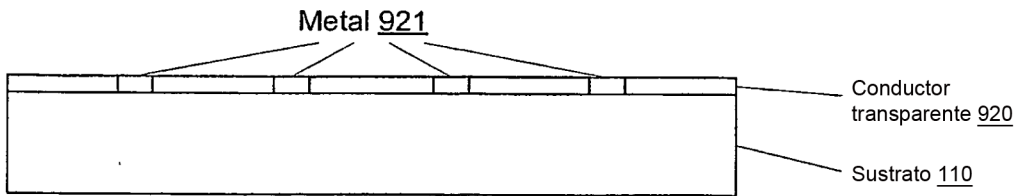


FIG. 23

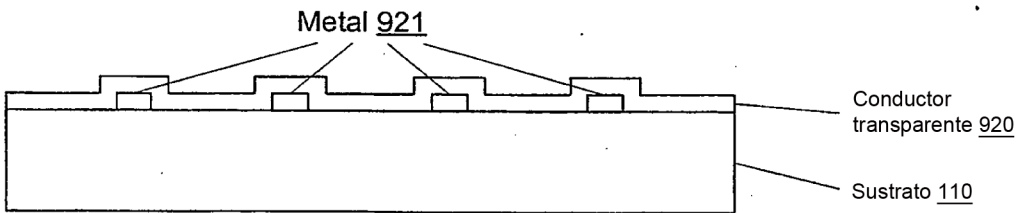


FIG. 24

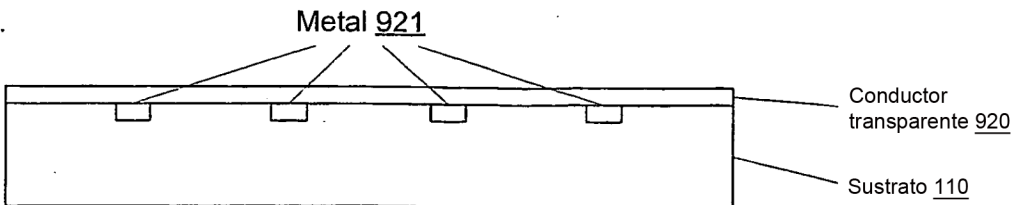
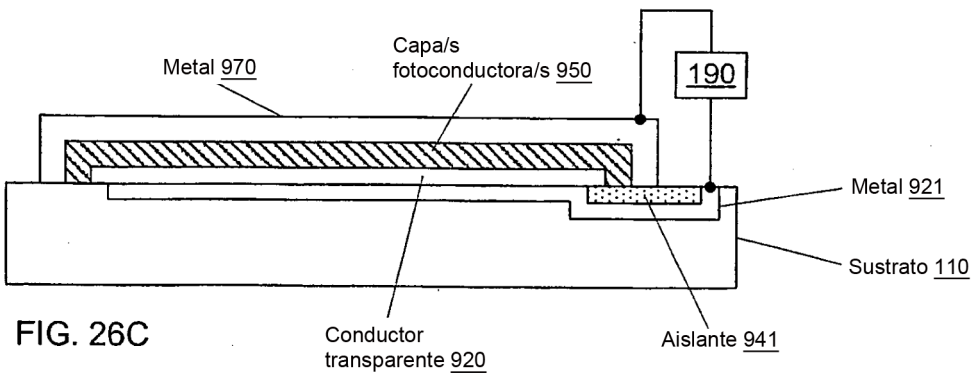
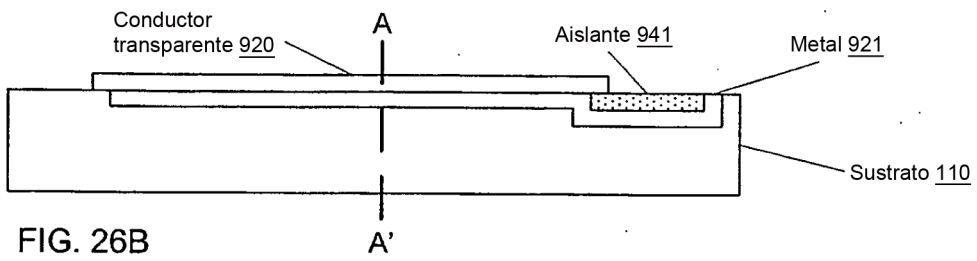
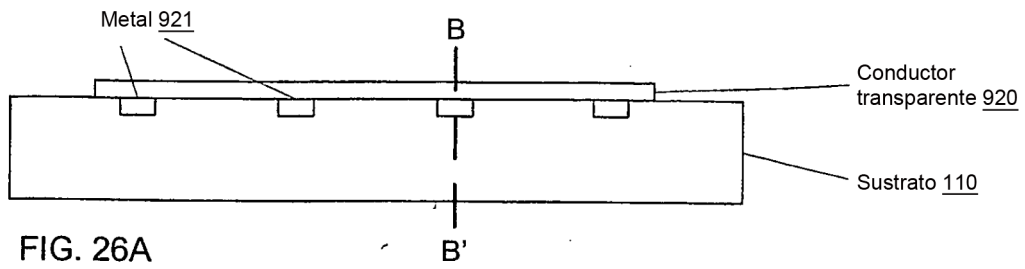
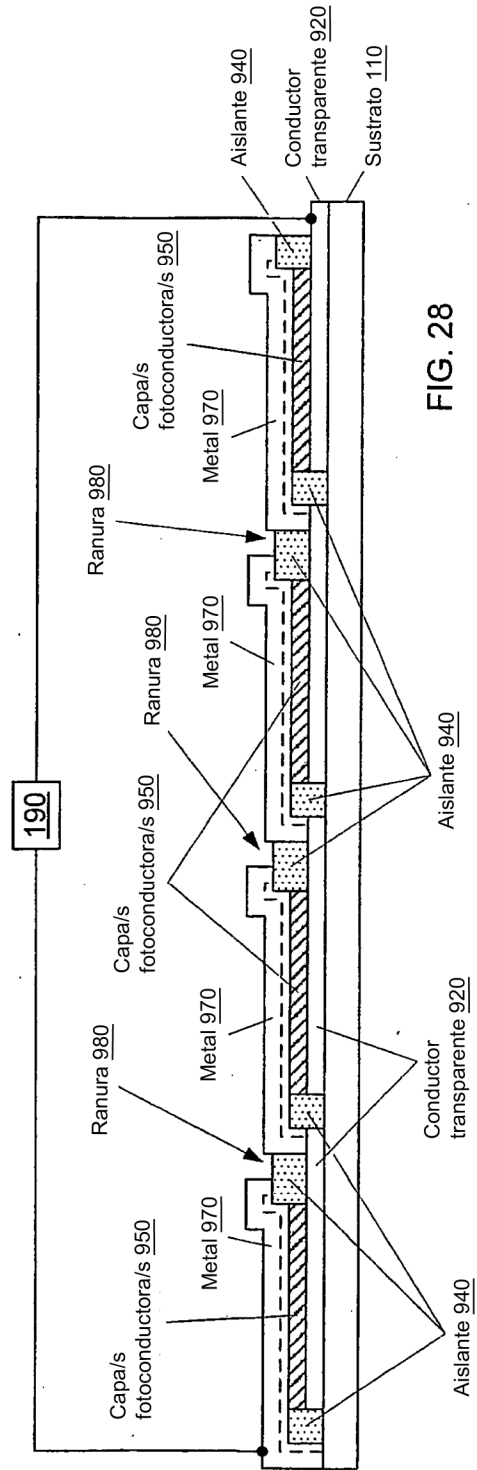
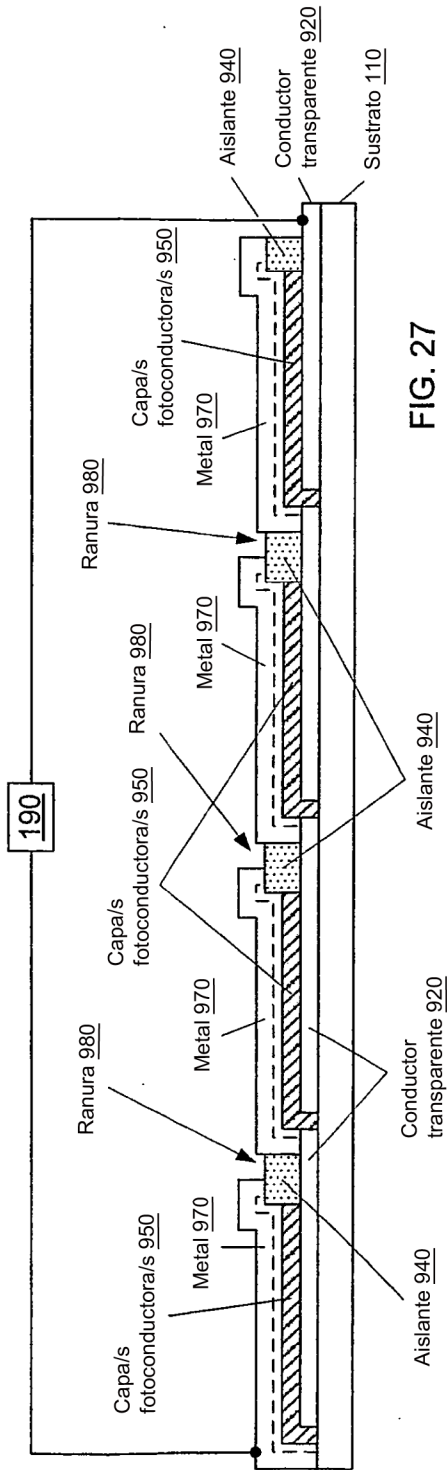


FIG. 25





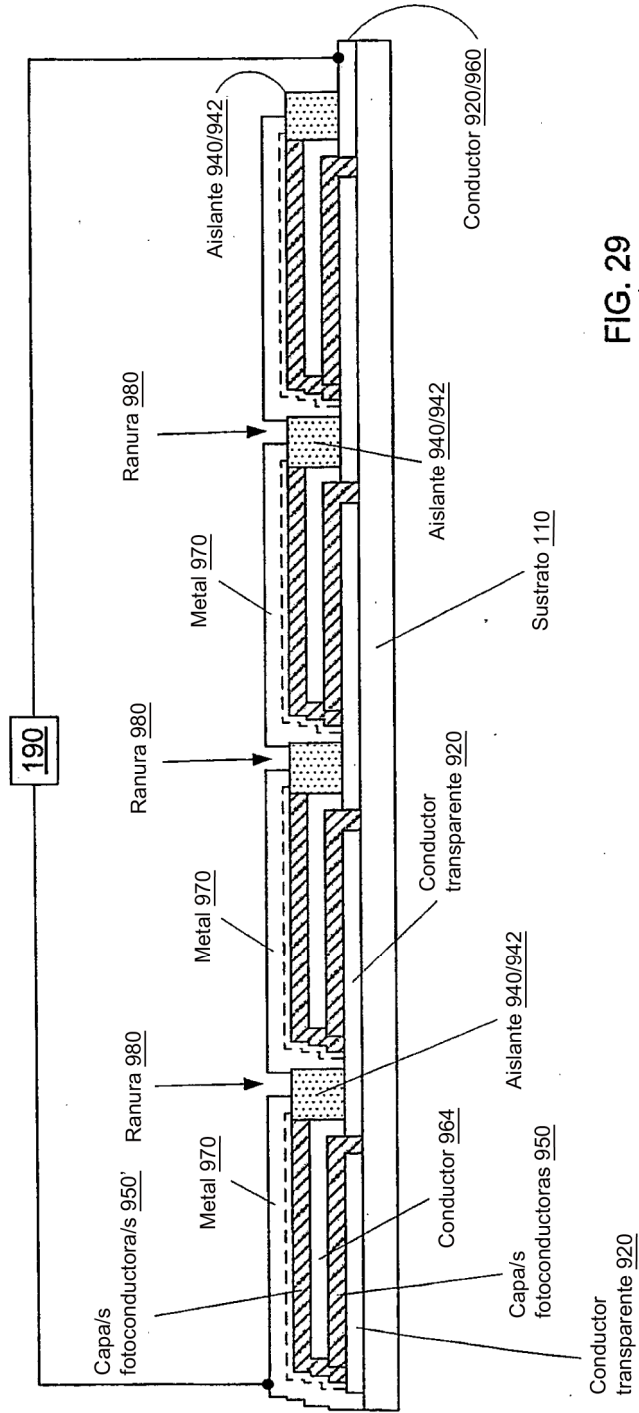


FIG. 29