

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4970443号  
(P4970443)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

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

請求項の数 9 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-522369 (P2008-522369)	(73) 特許権者	000005016 パイオニア株式会社 神奈川県川崎市幸区新小倉1番1号
(86) (22) 出願日	平成19年5月31日(2007.5.31)	(73) 特許権者	506226393 小山田 崇人 埼玉県鶴ヶ島市富士見六丁目1番2号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/061094	(73) 特許権者	506227220 安達 千波矢 福岡県福岡市西区富士見三丁目5番12号
(87) 国際公開番号	W02008/001577	(74) 代理人	100083839 弁理士 石川 泰男
(87) 国際公開日	平成20年1月3日(2008.1.3)	(72) 発明者	小山田 崇人 埼玉県鶴ヶ島市富士見六丁目1番2号
審査請求日	平成20年12月25日(2008.12.25)	(72) 発明者	安達 千波矢 福岡県福岡市西区富士見三丁目5番12号 最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	特願2006-181713 (P2006-181713)		
(32) 優先日	平成18年6月30日(2006.6.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 有機太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板、第1電極、有機固体層、第2電極をこの順で積層することにより構成された有機太陽電池であって、

前記第1電極は陰極か陽極のいずれか一方であり、前記第2電極は陰極か陽極のいずれか他方であり、

前記陰極は、マグネシウム(Mg)と銀(Ag)の比率が1:10であるマグネシウム含有合金により形成されており、厚さが1~20nmであり、

前記陽極は、マグネシウム(Mg)と銀(Ag)の比率が1:10であるマグネシウム含有合金により形成されており、

前記陽極に接するようにMoOxにより形成されたバッファ層が積層されていることを特徴とする有機太陽電池。

【請求項2】

基板、第1電極、有機固体層、第2電極をこの順で積層することにより構成された有機太陽電池であって、

前記第1電極は陰極か陽極のいずれか一方であり、前記第2電極は陰極か陽極のいずれか他方であり、

前記陰極が複数層により形成されており、そのうちの少なくとも一層は、マグネシウム(Mg)と銀(Ag)の比率が1:10であるマグネシウム含有合金により形成されており、当該陰極全体の厚さが1~20nmであり、

10

20

前記陽極は、マグネシウム (Mg) と銀 (Ag) の比率が 1 : 10 であるマグネシウム含有合金により形成されており、

前記陽極に接するように  $\text{MgO}$  により形成されたバッファ層が積層されていることを特徴とする有機太陽電池。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の有機太陽電池において、

前記複数層により構成されている陰極には、Ag により形成されている層が含まれることを特徴とする有機太陽電池。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の有機太陽電池において、

前記陰極が、Ag により形成される層の上に、マグネシウム (Mg) と銀 (Ag) の比率が 1 : 10 であるマグネシウム含有合金により形成される層を積層した構造であり、かつ、前記 Ag により形成される層の厚さが 1 nm で、前記マグネシウム含有合金により形成される層の厚さが 4 nm であることを特徴とする有機太陽電池。

10

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の有機太陽電池において、

前記基板は、Si 又は Si と  $\text{SiO}_2$  が積層されていることにより形成されていることを特徴とする有機太陽電池。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の有機太陽電池において、

前記陰極に接するように補助電極が積層されていることを特徴とする有機太陽電池。

20

【請求項 7】

請求項 6 に記載の有機太陽電池において、

前記補助電極が、格子状又は線状であることを特徴とする有機太陽電池。

【請求項 8】

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載の有機太陽電池において、

前記基板の高低差が 5 nm 以下であることを特徴とする有機太陽電池。

【請求項 9】

請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか一項に記載の有機太陽電池において、

前記有機固体層は、複数の層を積層することにより構成されており、かつ、そのうちの少なくとも一層は、BCP を含み厚さが 10 nm の層であることを特徴とする有機太陽電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、基板、第 1 電極、有機固体層、第 2 電極を積層することにより構成された有機太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、産業の発展に伴いエネルギー使用量が飛躍的に増大しており、その中で地球環境に負荷を与えず、且つ経済的で高性能な新しいクリーンなエネルギー源の開発が求められている。このような新しいエネルギー源として期待されているもののうち、太陽電池は無限にあるとあってよい太陽光を利用することから注目されている。当該太陽電池の構造は、基板、第 1 電極（陽極）、有機固体層、第 2 電極（陰極）を積層することにより構成されている。このような構造をもつ太陽電池においては、基板側から光を入射させることが一般的であり、そのためには、基板、陽極にそれぞれ透明基板、透明電極を用いることが必要である。具体的には、透明基板としてはガラス等、透明電極としてはITO、IZO等のインジウム酸化物等が用いられていたが、このように基板・陽極として透明である素材を選択しなければならなかったため、基板・陽極として用いることのできる素材の選択の余地が狭いといった問題が生じていた。また、これらの透明電極を用いる場合には、シート

40

50

抵抗を下げ、導電性をあげるために30 nm ~ 500 nm程度の厚みが最低限必要であった。しかし、このような比較的厚さの厚い透明電極を用いることによって、入射光の一部が透明電極、更には上述した透明基板の内部に閉じ込められ、入射光の利用効率が低くなってしまふという問題が生じていた。

【特許文献1】特開平9 - 74216号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

そこで、上述の問題を解消するために、基板と反対側から光を入射させる開発が行われている。このように基板と反対側から光を入射させる場合には、基板と陽極は透明である必要がないため、基板や陽極として用いる素材の選択の余地が狭まることがない。さらに、陽極として上述のような素材を用いる必要がないため、陽極の厚さを上述のように厚くする必要がない。これにより、入射光の一部が陽極の内部に閉じ込められ、入射光の利用効率が低くなってしまふという問題も生じることがない。よって、上述した問題は解消したかのように見受けられるが、基板と反対側から光を入射させる場合には、逆に陰極が透明でなければならぬため、陰極として上述したITO、IZO等のインジウム酸化物等を用いる必要がある。この場合には、上述した同理由により、比較的厚さの厚い透明電極を用いなければならないため、入射光の一部が透明電極の内部に閉じ込められ、入射光の利用効率が低くなってしまふという問題は依然生じてしまふ。更に、一般的な有機デバイス作製プロセスに於いてこの透明電極を有機固体層上に積層する際にはスパッタにより積層を行うことが一般的であるため、その際に陰極の下に積層されている有機固体層がプラズマ等により損傷し、ダメージを受けてしまふといった問題が新たに生じていた。

【0004】

本願はこのような問題に鑑みなされたものであり、基板と反対側から好適に光を入射させることができ、その入射光を効率よく利用することができる有機太陽電池を提供することを主たる課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を解決するための請求項1に記載の発明は、基板、第1電極、有機固体層、第2電極をこの順で積層することにより構成された有機太陽電池であって、前記第2電極は、マグネシウム含有合金により形成されており、厚さが1 ~ 20 nmであることを特徴とする。

【0006】

また、上記課題を解決するための請求項2に記載の発明は、基板、第1電極、有機固体層、陰極をこの順で積層することにより構成された有機太陽電池であって、前記第2電極が複数層により構成されており、そのうちの少なくとも一層は、マグネシウム含有合金により形成されており、厚さが1 ~ 20 nmであることを特徴とする。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1a】本願の有機太陽電池の実施形態の一例を示す概略断面図である。

【図1b】補助電極を示すための図である。

【図1c】補助電極を示すための図である。

【図2】波長と透過率の関係を示す図である。

【図3】波長と反射率の関係を示す図である。

【符号の説明】

【0008】

1・・・第2電極

2・・・有機固体層

3・・・バッファ層

4・・・第1電極

10

20

30

40

50

5・・・基板

6・・・補助電極

11・・・有機電子供与体層

12・・・電子受容体層

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に、本願の有機太陽電池について図面を用いて詳細に説明する。

【0010】

図1aは、本願の有機太陽電池の実施形態の一例を示す概略断面図である。

【0011】

本願の有機太陽電池は、図1に示すように、基板5、第1電極4、有機固体層2、第2電極1をこの順で積層することにより構成されている。そして、このような本願の有機太陽電池における第2電極1は、マグネシウム含有合金により形成されており、厚さが1～20nmであることを特徴とする。ここで、第1電極が陽極、第2電極が陰極である場合及び第1電極が陰極、第2電極が陽極である場合についてそれぞれ本発明の効果を有することができるが、以下第1電極が陽極、第2電極が陰極である場合について説明する。

【0012】

(第2電極(陰極))

本願の有機太陽電池を構成する第2電極(陰極)を説明するに際し、(I)第2電極(陰極)1が単層により構成されている場合、(II)第2電極(陰極)1が複数層により構成されている場合に分けて説明する。

【0013】

(I)第2電極(陰極)1が単層により構成されている場合

本願の有機太陽電池において陰極1を単層構造とする場合、この陰極1は、マグネシウム含有合金により形成されていることを特徴とする。

【0014】

ここで、マグネシウム含有合金とは、マグネシウム(Mg)とその他マグネシウム以外の金属を含む合金をいう。

【0015】

マグネシウム含有合金の「全金属原子の数」に対する「マグネシウム原子の数」、つまり、「マグネシウムの原子比率」は、特に限定されないが、本願においては、当該マグネシウムの原子比率は、1～90パーセントが好ましく、20～40パーセントが特に好ましい。

【0016】

また、マグネシウム以外の金属については、特に限定されることはなく、Ag、Cu、Au、In、Sn、Al、Zn、アルカリ金属、2族元素、希土類金属、遷移金属等が用いられる。これらの金属を用いることにより、透明性或いは半透明性を有する陰極を形成することが可能である。さらに、これらの金属を用いれば、導電性をも保つことができるため好適である。ここで特にマグネシウム以外の金属がAgであることが好ましい。このようにマグネシウムとAgにより形成されたマグネシウム含有合金は陰極としてキャリアを効率よく取り出すことができるため有効である。更に、マグネシウム以外の金属は上述したような単体のみではなく、ITO(Indium Tin Oxide)のような導電性酸化物であってもよい。また、一種類である必要はなく、例えば、前記AgとITOの双方を用いてもよい(つまり、Ag、ITOおよびMgからなる複合導電性膜を用いてもよい。)

【0017】

また、本願の有機太陽電池においてこのような材料で形成された陰極1の厚さは、1～20nmであることに特徴を有している。

【0018】

陰極1の厚さをこのように薄く形成することによって、入射光の一部が透明電極の内部に閉じ込められることを防ぎ、入射光の利用効率を上げることができる。ここで、第2電

10

20

30

40

50

極（陰極）１の厚さが、１～２０ｎｍであることが好ましいが、特に、第２電極（陰極）１の厚さが、１～５ｎｍであることが好ましい。

【００１９】

なお、このように陰極１の厚さを薄くしても、上述したようにマグネシウム含有合金により陰極１を形成していることにより、導電性をも好適に保つことができる。

【００２０】

陰極１は、例えば上述した電極材料を用い、真空蒸着（抵抗加熱蒸着）法、真空蒸着（電子ビーム蒸着）法、塗布成膜等の方法により形成することができる。このように、従来陰極を有機固体層上に積層する際に用いられていたスパッタ法等を用いることなく有機固体層２上に陰極１を積層することができるため、陰極１を積層する際に有機固体層２がプラズマ等により損傷し、ダメージを受けることがない。

10

【００２１】

（ＩＩ）第２電極（陰極）１が複数層により構成されている場合

本願においては、陰極が単層構造ではなく複数層とすることも可能であり、陰極が複数層により構成されている場合には、そのうちの少なくとも一層は、マグネシウム含有合金により形成されていることに特徴を有している。

【００２２】

ここで、マグネシウム含有合金により形成されている層は、（Ｉ）において説明したマグネシウム含有合金と同様であるためここでは説明を省略する。

【００２３】

マグネシウム含有合金により形成された層以外の層は特に限定されることはなく、Ａｇ、Ｃｕ、Ａｕ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ａｌ、Ｚｎ、アルカリ金属、２族元素、希土類金属、遷移金属等により形成されていてもよい。ここで特にマグネシウム含有合金により形成された層以外の少なくとも一層は、Ａｇにより形成されている層であることが好ましい。これにより、キャリアを効率よく取り出すことができる。なお、陰極１をマグネシウム含有合金を用いて形成せず、Ａｇのみにより形成した場合には、透明性と導電性の双方を同時に満たすことができない（透明性を良くするため陰極１を薄くした場合には、導電性が悪くなり電流が流れず、逆に導電性を良くするために陰極１を電流が流れるほどの厚さにした場合には、透明性が悪くなる。）。このように複数層により陰極が形成されている場合、陰極１中のマグネシウム含有合金により形成された層とマグネシウム含有合金以外により形成された層の位置関係は、特に限定されるものではないが、マグネシウム含有合金以外により形成された層が有機固体層２に接する位置に配置されることが好ましい。

20

30

【００２４】

更に、陰極１が複数層により構成されている場合においても、陰極全体の厚さが１～２０ｎｍであることに特徴を有する。陰極１の厚さをこのように薄く形成することによって、入射光の一部が透明電極の内部に閉じ込められることを防ぎ、入射光の利用効率を上げることができる。なお、陰極１全体の厚さを１～５ｎｍとすることによって、透明性は、８０％以上確保することができる。

【００２５】

陰極１をマグネシウム含有合金層を含む複数層で形成する場合であっても、その形成方法は、前記（Ｉ）の場合と同様に、真空蒸着（抵抗加熱蒸着）法、真空蒸着（電子ビーム蒸着）法、塗布成膜等の方法を用いることができる。

40

【００２６】

（有機固体層）

次に、有機固体層２について説明する。

【００２７】

有機固体層２は、少なくとも有機電子供与体層１１と電気受容体層１２とにより構成されている。

【００２８】

有機電子供与体層（以下、「ｐ型層」という場合もある）１１を構成する有機電子供与

50

体としては、電荷キャリアが正孔であることと、p型半導体特性を示す材料であれば、特に限定されるものではない。

【0029】

具体的には、チオフェンおよびその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、フェニレンビニレンおよびその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、チエニレンビニレンおよびその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、ビニルカルバゾールおよびその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、ピロールおよびその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、アセチレンおよびその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、イソチアナフェンおよびその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、ヘプタジエンおよびその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマーなどの高分子、無金属フタロシアニン、金属フタロシアニン類およびそれらの誘導体、ジアミン類、フェニルジアミン類およびそれらの誘導体、ペンタセンなどのアセン類およびその誘導体、ポルフィリン、テトラメチルポルフィリン、テトラフェニルポルフィリン、ジアゾテトラベンズポルフィリン、モノアゾテトラベンズポルフィリン、ジアゾテトラベンズポルフィリン、トリアゾテトラベンズポルフィリン、オクタエチルポルフィリン、オクタアルキルチオポルフィラジン、オクタアルキルアミノポルフィラジン、ヘミポルフィラジン、クロロフィルなどの無金属ポルフィリンや金属ポルフィリンおよびその誘導体、シアニン色素、メロシア、ベンゾキノ、ナフトキノなどのキノ系色素などの低分子が利用され得る。金属フタロシアニンや金属ポルフィリンの中心金属としては、マグネシウム、亜鉛、銅、銀、アルミニウム、珪素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、スズ、白金、鉛などの金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物が用いられる。なお、特に可視域(300nm~900nm)に吸収帯が存在する有機材料が望ましい。

10

20

【0030】

一方で、電子受容体層12(以下、「n型層」という場合もある)を構成する電子供与体としては、本願では電荷キャリアが電子であること、n型半導体特性を示す材料であれば、特に限定されることはない。

【0031】

具体的には、有機電子受容体としては、ピリジンおよびその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、キノリンおよびその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、ベンゾフェナンスロリン類およびその誘導体によるラダーポリマー、シアノポリフェニレンビニレンなどの高分子、フッ素化無金属フタロシアニン、フッ素化金属フタロシアニン類およびその誘導体、ペリレンおよびその誘導体、ナフタレン誘導体、バソキプロインおよびその誘導体などの低分子が利用され得る。また、修飾又は未修飾のフラーレン類、カーボンナノチューブ類などを挙げることができる。なお、上述した場合と同様に特に可視域(300nm~900nm)に吸収帯が存在する有機材料が望ましい。

30

【0032】

上述した有機固体層2(p型層11、n型層12)を積層する位置関係は、特に限定されることはないが、陽極4側にp型層11、陰極側にn型層12を配置することが好ましい。なお、 $MoO_x$ を陰極1側へ配置することで陽極4側にn型層12、陰極1側にp型層11を配置することも可能である。また、p型層、n型層の単独膜ではなく、p型層とn型層を共蒸着させた共蒸着層(i型層)を積層させることも可能である。この共蒸着層(i型層)を積層する場合には、それぞれの位置関係は、陽極4側から、p型層、i型層、n型層であってもよく、n型層、i型層、p型層であってもよい。またp型材料とn型材料を共蒸着させた層(i層)単層であってもよい。塗布型の場合はp型材料とn型材料のを混合して成膜させてi層を形成してもかまわない。

40

【0033】

(第1電極(陽極))

次に、陽極4について説明する。

【0034】

陽極4は、陽極4と陰極1との間で発生した正孔を効率よく収集するための電極であり

50

、仕事関数の大きい金属、合金、電気伝導性化合物、あるいはこれらの混合物からなる電極材料を用いることが好ましく、特に仕事関数が4 eV以上のものを用いることが好ましい。このような電極材料としては、通常太陽電池の陽極として用いられるような電極材料を用いればよい。例えばITO（インジウム錫酸化物）、 $\text{SnO}_2$ 、AZO、IZO、GZO等の導電性と透明性を兼ね備えた材料が挙げられる。ここで、従来の太陽電池は基板側から光を入射する構造であったため、陽極には透明性が必要であったため、上述のような材料が用いられていたが、本発明は、基板の逆側から光を入射させるためになされた発明であるため、陽極は導電性があればよく、透明性は必要とされないため、上述したものに、例えば、Ag、Cu、Au、In、Sn、Al、Zn、アルカリ金属、2族金属、希土類金属、遷移金属等を用いることができる。このように、透明性をもつ材料を選択する必要がないため、陽極として用いられる材料の選択の余地が広がる。特にここでは、透明性をもたない電極材料を陽極に用いる方が基板と逆側から入射された光が陽極で透過されることがないため、入射した光を有効に使用できる。

10

## 【0035】

更に、陽極として用いられる電気材料は、反射性のある材料であることがより好ましい。基板5の逆側から光を入射させる際に、陽極4によって光を反射させることができれば、再度、光が有機固体層に取り入れられ、陽極4と陰極1との間で発生した正孔を効率よく収集することができる。よって、入射した光を効率よく利用することができる。このような電極材料としては、例えば、Ag、Al、Au等の金属、又はMgAg、MgAu等の合金等が挙げられる。陽極としてAg等の金属を用いる場合には、基板5との密着性を向上させるために基板5と陽極4との間にCr、Ti、Mg等を挿入することが好ましい。当該厚さは、0.1~10nmが好ましく、特に1nm程度挿入することが好ましい。一方、陽極4としてMgAg等の合金を用いる場合には、基板5との密着性は良好であるため、上述したように基板と陽極4との間にCr等を挿入しなくてもよい。更に、陽極4としてMgAg合金を用いる場合には、100%近くの良好な反射率を有し、且つ導電性も保たれるため好適である。

20

## 【0036】

陽極4の厚さは20~1000nmが好ましく、特に20nm~200nmが好ましい。

## 【0037】

このような陽極4は、上述した電極材料を基板1の表面に真空蒸着（抵抗加熱蒸着）法、真空蒸着（電子ビーム蒸着）法、真空蒸着（スパッタ）法、塗布成膜等の方法により形成することができる。

30

## 【0038】

本願の有機太陽電池にあつては、上述した陽極4に接するように（陽極の上又は下）バッファ層3を形成してもよい。なお、図1aは、陽極4上にバッファ層3が形成されている場合について示している。ここで、バッファ層3はキャリアを効率よく取り出しやすく、陽極4の援助をするものである。

## 【0039】

バッファ層3は特に限定されることはなく、例えば、ITO、IZO、 $\text{InO}_x$ 、 $\text{SnO}_x$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_x$ 、 $\text{ReO}_x$ 、 $\text{MoO}_x$ 等の酸化物や極薄膜（1nm程度）のAu（仕事関数：5.0eV程度）、Pt（仕事関数：5.3eV）を用いることができる。ここで特に、バッファ層として、透明性の高い $\text{MoO}_x$ （5.5nmにおいて99%程度の透過率）を用いることが好ましい。バッファ層として $\text{MoO}_x$ を用いる場合には、当該 $\text{MoO}_x$ の厚さは1~7.5nmであることが好ましく、特に5.5nmであることが好ましい。

40

## 【0040】

バッファ層3は、陽極の表面に真空蒸着（抵抗加熱蒸着）法、真空蒸着（電子ビーム蒸着）法等の方法により形成することができる。

## 【0041】

50

(基板)

次に、基板 5 について説明する。

【0042】

基板 5 は、陽極 4 を表面に保持することが可能であれば、材質や厚みには制限されない。そのため、基板は板状でもフィルム状でもよく、材料としてはガラス、アルミニウム、ステンレスなどの金属や、合金類、ポリカーボネート、ポリエステルなどのプラスチックなどが使用できる。本発明は、基板の逆側から光を入射させるためになされた発明であるため、基板 5 に透明性は必要とされない。よって、透明性をもつ材料を選択する必要がなく、基板として用いられる材料の選択の余地が広がる。

【0043】

ここで、基板 5 はより平坦なものであることが好ましい。例えば、上述したように本発明に用いられる陰極 1 の厚さは 1 ~ 20 nm 程度であり非常に薄い層であるため、基板の高低差は 5 nm 以下であることが好ましく、特に、1 nm 以下であることが好ましい。陰極 1 の厚さが 1 ~ 20 nm 程度の薄い層であるため、基板が 5 nm 以上の高低差をもつものであれば、陰極 1 を断絶する可能性があるからである。このような平坦性を有する基板は、Si、ガラス、アルミニウム、ステンレスなどの金属や、合金類、ポリカーボネート、ポリエステルなどのプラスチック等により形成された基板を挙げることができ、更に、Si と SiO<sub>2</sub> が積層されることにより形成された基板であってもよい。また、基板 5 の平坦性を保つために、物理研磨(プラズマエッチング、アッシング等)、化学研磨(フッ素、塩酸、硫酸エッチング等)、平坦化膜塗布等を行ってもよい。

【0044】

(補助電極)

次に、補助電極 6 について説明する。

【0045】

補助電極 6 は、マグネシウム含有合金を含有する陰極の抵抗を下げる(より電流を獲得する)ために形成されるものである。詳細には、上述したように、本願発明の特徴を有する陰極は、膜厚が薄く形成されているため、抵抗が高いことが予想される。よって、陰極の抵抗を下げ、より電流を獲得するため、陰極に接するように(陰極の上又は下)に補助電極 6 を形成する。なお、図 1 a は、陰極 1 上に補助電極 6 が形成されている場合について示している。補助電極 6 の配線形状は特に限定されるものではないが、図 1 b、c に示すように、陰極の擬似太陽光を取り込む機能を阻害しないよう格子状或いは線状が好ましい。補助電極 6 の膜厚は、40 nm ~ 5000 nm であるが好ましく、60 nm ~ 1000 nm であることが特に好ましい。補助電極 6 の幅(補助電極と補助電極との間の開口部分)はデバイスの大きさなどによって変化するが、開口率((デバイスにおける補助電極を除いた、光を吸収して光電変換できる部分の面積) ÷ (デバイスにおける補助電極を除いた、光を吸収して光電変換できる部分の面積 + 補助電極面積で表されるデバイス全体の面積))が好ましくは 50% 以上、特に 80% 以上が好ましい。また、補助電極 6 の電極材料としては特に限定することはないが、Cu、Ag、Au の貴金属、Al、Zn、In、Sn 等の遷移金属、Mg、Ca 等の 2 族元素、Cs、Li 等のアルカリ金属及び Y、Yb 等の希土類金属を用いるのが好ましく、単体、合金、混合膜が用いられる。また、ITO、SnO<sub>x</sub>、InO<sub>x</sub> 等の酸化物層及び金属との複合膜層であってもよい。補助電極 6 は、真空蒸着(抵抗加熱)、真空蒸着(電子銃)、塗布方法等により形成することができる。

【0046】

なお、上述したように第 1 電極が陽極、第 2 電極が陰極である場合について説明したが、本実施形態において、第 1 電極が陰極、第 2 電極が陽極である場合についても本発明の効果を有することができる。この場合の各層の層構成は、図 1 において説明すると、基板 5、第 1 電極(陰極) 4、有機固体層 2、第 2 電極(陽極) 1 であり、各層の説明は上述の場合と同様である。

【実施例】

【0047】

10

20

30

40

50



(実施例 1)

マグネシウム (Mg) と銀 (Ag) との比が 1 : 10 であるマグネシウム含有合金 (Mg Ag) (厚さ 5.0 nm) からなる実施例 1 の陰極を製造した。

(実施例 2)

マグネシウム (Mg) と銀 (Ag) との比が 1 : 10 であるマグネシウム含有合金 (Mg Ag) (厚さ 7.5 nm) からなる実施例 2 の陰極を製造した。

(実施例 3)

マグネシウム (Mg) と銀 (Ag) との比が 1 : 10 であるマグネシウム含有合金 (Mg Ag) (厚さ 10.0 nm) からなる実施例 3 の陰極を製造した。

(実施例 4)

銀 (Ag) (厚さ 0.5 nm) と、マグネシウム (Mg) と銀 (Ag) との比率が 1 : 10 であるマグネシウム含有合金 (Mg Ag) (厚さ 2.0 nm) とからなる実施例 4 の陰極 (層全体の厚さ (2.5 nm)) を製造した。

(実施例 5)

銀 (Ag) (厚さ 0.7 nm) と、マグネシウム (Mg) と銀 (Ag) との比率が 1 : 10 であるマグネシウム含有合金 (Mg Ag) (厚さ 3.0 nm) とからなる実施例 5 の陰極 (層全体の厚さ (3.7 nm)) を製造した。

(実施例 6)

銀 (Ag) (厚さ 1.0 nm) と、マグネシウム (Mg) と銀 (Ag) との比率が 1 : 10 であるマグネシウム含有合金 (Mg Ag) (厚さ 4.0 nm) とからなる実施例 6 の陰極 (層全体の厚さ (5.0 nm)) を製造した。

(実施例 7)

銀 (Ag) (厚さ 2.0 nm) と、マグネシウム (Mg) と銀 (Ag) との比率が 1 : 10 であるマグネシウム含有合金 (Mg Ag) (厚さ 8.0 nm) とからなる比較例 7 の陰極を製造した。

(比較例 1)

銀 (Ag) (厚さ 5.0 nm) からなる比較例 1 の陰極を製造した。

(実施例 8)

マグネシウム (Mg) と銀 (Ag) との比率が 1 : 10 であるマグネシウム含有合金 (Mg Ag) を厚さ 60 nm となるように実施例 8 の陽極を製造した。

(実施例 9)

銀 (Ag) を厚さ 60 nm となるように実施例 9 の陽極を製造した。

(実施例 10)

アルミニウム (Al) を厚さ 60 nm となるように実施例 10 の陽極を製造した。

(実施例 11)

マグネシウム (Mg) と金 (Au) との比率が 1 : 10 であるマグネシウム含有合金 (Mg Au) を厚さ 60 nm となるように実施例 11 の陽極を製造した。

(実施例 12)

まず、陽極としてマグネシウム (Mg) と金 (Au) との比率が 1 : 1 であるマグネシウム含有合金 (Mg Au) を厚さ 60 nm となるように基板上に形成した。その上にバッファ層として  $\text{MoO}_3$  (厚さ 5.5 nm)、有機固体層として、CuPc (厚さ 40 nm)、 $\text{C}_{60}$  (厚さ 30 nm)、BCP (厚さ 10 nm) をこの順で積層した。その後、陰極として銀 (Ag) (厚さ 1.0 nm) と、マグネシウム (Mg) と銀 (Ag) との比率が 1 : 10 であるマグネシウム含有合金 (Mg Ag) (厚さ 4.0 nm) とからなる陰極 (層全体の厚さ (5.0 nm)) を積層することにより実施例 12 の有機太陽電池を製造した。

(実施例 13)

有機固体層上に、銀 (Ag) (厚さ 0.7 nm) と、マグネシウム (Mg) と銀 (Ag) との比率が 1 : 10 であるマグネシウム含有合金 (Mg Ag) (厚さ 3.0 nm) とからなる陰極 (層全体の厚さ (3.7 nm)) を積層した以外の諸条件は全て実施例 12 の

10

20

30

40

50

有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例 1 3 の有機太陽電池を製造した。

(実施例 1 4)

有機固体層上に、銀 (Ag) (厚さ 0.5 nm) と、マグネシウム (Mg) と銀 (Ag) との比率が 1 : 10 であるマグネシウム含有合金 (MgAg) (厚さ 2.0 nm) とからなる陰極 (層全体の厚さ (2.5 nm)) を積層した以外の諸条件は全て実施例 1 2 の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例 1 4 の有機太陽電池を製造した。

(実施例 1 5)

陽極としてマグネシウム (Mg) と銀 (Ag) との比率が 1 : 10 であるマグネシウム含有合金 (MgAg) を厚さ 60 nm となるように形成した以外の諸条件は全て実施例 1 2 の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例 1 5 の有機太陽電池を製造した。

10

(実施例 1 6)

陽極上にバッファ層を設けず有機固体層を設けるように形成した以外の諸条件は全て実施例 1 2 の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例 1 6 の有機太陽電池を製造した。

(実施例 1 7)

バッファ層として  $\text{MoO}_3$  を厚さ 1.50 nm となるように形成した以外の諸条件は全て実施例 1 2 の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例 1 7 の有機太陽電池を製造した。

(実施例 1 8)

バッファ層として  $\text{MoO}_3$  を厚さ 2.50 nm となるように形成した以外の諸条件は全て実施例 1 2 の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例 1 8 の有機太陽電池を製造した。

20

(実施例 1 9)

バッファ層として  $\text{MoO}_3$  を厚さ 3.50 nm となるように形成した以外の諸条件は全て実施例 1 2 の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例 1 9 の有機太陽電池を製造した。

(実施例 2 0)

バッファ層として  $\text{MoO}_3$  を厚さ 4.50 nm となるように形成した以外の諸条件は全て実施例 1 2 の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例 2 0 の有機太陽電池を製造した。

30

(実施例 2 1)

バッファ層として  $\text{MoO}_3$  を厚さ 5.50 nm となるように形成した以外の諸条件は全て実施例 1 2 の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例 2 1 の有機太陽電池を製造した。

(実施例 2 2)

バッファ層として  $\text{MoO}_3$  を厚さ 6.50 nm となるように形成した以外の諸条件は全て実施例 1 2 の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例 2 2 の有機太陽電池を製造した。

(実施例 2 3)

バッファ層として  $\text{MoO}_3$  を厚さ 7.50 nm となるように形成した以外の諸条件は全て実施例 1 2 の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例 2 3 の有機太陽電池を製造した。

40

(実施例 2 4)

有機固体層として、CuPc (厚さ 40 nm)、 $\text{C}_{60}$  (厚さ 30 nm)、Cs と BCP との比率が 1 : 1 である混合物 (厚さ 10 nm) をこの順で積層した以外の諸条件は全て実施例 1 2 の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例 2 4 の有機太陽電池を製造した。

(実施例 2 5)

有機固体層として、CuPc (厚さ 40 nm)、 $\text{C}_{60}$  (厚さ 30 nm)、Cs と BCP

50

Pとの比率が1：1である混合物（厚さ20 nm）をこの順で積層した以外の諸条件は全て実施例12の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例25の有機太陽電池を製造した。

（実施例26）

有機固体層として、CuPc（厚さ40 nm）、C<sub>60</sub>（厚さ30 nm）、CsとBCPとの比率が1：1である混合物（厚さ30 nm）をこの順で積層した以外の諸条件は全て実施例12の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例26の有機太陽電池を製造した。

（実施例27）

有機固体層として、CuPc（厚さ40 nm）、C<sub>60</sub>（厚さ30 nm）、CsとBCPとの比率が1：1である混合物（厚さ40 nm）をこの順で積層した以外の諸条件は全て実施例12の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例27の有機太陽電池を製造した。

（実施例28）

有機固体層として、CuPc（厚さ40 nm）、CuPcとC<sub>60</sub>（比率が1：1である共蒸着層（厚さ10 nm））、C<sub>60</sub>（厚さ20 nm）、BCP（厚さ10 nm）をこの順で積層した以外の諸条件は全て実施例12の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例28の有機太陽電池を製造した。

（実施例29）

有機固体層として、CuPc（厚さ30 nm）、CuPcとC<sub>60</sub>（比率が1：1である共蒸着層（厚さ10 nm））、C<sub>60</sub>（厚さ30 nm）、BCP（厚さ10 nm）をこの順で積層した以外の諸条件は全て実施例12の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例29の有機太陽電池を製造した。

（実施例30）

有機固体層として、CuPc（厚さ20 nm）、CuPcとC<sub>60</sub>（比率が1：1である共蒸着層（厚さ10 nm））、C<sub>60</sub>（厚さ40 nm）、BCP（厚さ10 nm）をこの順で積層した以外の諸条件は全て実施例12の有機太陽電池を製造した方法と同様とすることで実施例30の有機太陽電池を製造した。

【0048】

<実施例1～7の陰極と比較例1の陰極について>

実施例1～7及び比較例1の陰極に対して、波長350 nm～900 nmの光を入射し、各実施例及び比較例の陰極の光透過率（以下、単に「透過率」と称する。）を比較した。その結果を図2に示す。

【0049】

（実施例1の陰極と比較例1の陰極との比較結果）

図2に示すように、実施例1の陰極、つまり、マグネシウム（Mg）と銀（Ag）とからなるマグネシウム含有合金を厚さ5.0 nmとなるように形成した陰極は、波長350 nm～900 nmの領域においてどの波長領域においても約80%の安定した透過率を示した。一方、比較例1の陰極、つまり、銀（Ag）を厚さ5.0 nmとなるように形成した陰極は、波長600 nm以上の領域では安定した透過率を示したが、波長350 nm～600 nmの領域においては透過率が不安定であった。よって、本願の実施例1の陰極（マグネシウム含有合金により形成された陰極）は、銀（Ag）のみから形成されている陰極よりも優れていることがわかる。

【0050】

（実施例1～3の陰極との比較結果）

図2に示すように、実施例1の陰極、つまり、マグネシウム（Mg）と銀（Ag）とからなるマグネシウム含有合金を厚さ5.0 nmとなるように形成した陰極と、実施例2の陰極、つまり、マグネシウム含有合金を厚さ7.5 nmとなるように形成した陰極と、実施例3の陰極、つまり、マグネシウム含有合金を厚さ10.0 nmとなるように形成した陰極を比較すると、実施例1の陰極の透過率が図2に示す波長領域の全体を通じて高く、

10

20

30

40

50

安定している結果となった。よって、本願の実施例 1 の陰極の厚さ ( 5 . 0 n m ) が最も優れていることがわかる。

【 0 0 5 1 】

( 実施例 4 ~ 6 の陰極との比較結果 )

図 2 に示すように、実施例 6 の陰極、つまり、銀 ( A g ) ( 厚さ 1 . 0 n m ) の上に、マグネシウム含有合金 ( M g A g ) ( 厚さ 4 . 0 n m ) を積層した陰極と、実施例 5 の陰極、つまり、銀 ( A g ) ( 厚さ 0 . 7 n m ) の上に、マグネシウム含有合金 ( M g A g ) ( 厚さ 3 . 0 n m ) を積層した陰極と、実施例 4 の陰極、つまり、銀 ( A g ) ( 厚さ 0 . 5 n m ) の上に、マグネシウム含有合金 ( M g A g ) ( 厚さ 2 . 0 n m ) を積層した陰極を比較すると、実施例 4 の陰極の透過率が図 2 に示す波長領域の全体を通して高く、安定している結果となった。よって、銀 ( A g ) の上に、マグネシウム含有合金 ( M g A g ) を積層することにより形成された陰極の場合、銀 ( A g ) の厚さが 0 . 5 n m、マグネシウム含有合金 ( M g A g ) の厚さが 2 . 0 n m となる場合が最も優れていることがわかる。

10

【 0 0 5 2 】

( 実施例 1 ~ 7 の陰極と比較例 1 の陰極との比較結果 )

図 2 に示すように、実施例 1 ~ 7 の陰極と比較例 1 の陰極を比較すると、実施例 1 の陰極、つまり、マグネシウム含有合金のみから形成された陰極よりも、実施例 4、5 の陰極、つまり、銀 ( A g ) 上に、マグネシウム ( M g ) と銀 ( A g ) とからなるマグネシウム含有合金を積層した陰極の方が透過率が高い結果となった。よって、銀 ( A g ) ( 厚さ 0 . 5 n m ) の上に、マグネシウム含有合金 ( M g A g ) ( 厚さ 2 . 0 n m ) を積層した場合が最も優れていることがわかる。

20

【 0 0 5 3 】

< 実施例 8 ~ 1 1 の陽極について >

実施例 8 ~ 1 1 の陽極に対して、波長 3 5 0 n m ~ 9 0 0 n m の光を入射し、実施例 8 ~ 1 1 の陽極について光の反射率を比較した。その結果を図 3 に示す。

【 0 0 5 4 】

各実施例の陽極の反射率を比較すると、実施例 8 の陽極の反射率が全体の波長を通して比較的高い結果となった。よって、マグネシウム ( M g ) と銀 ( A g ) とからなるマグネシウム合金からなる陽極が最も優れていることがわかる。

30

【 0 0 5 5 】

< 実施例 1 2 ~ 1 4 の有機太陽電池について >

実施例 1 2 ~ 1 4 の有機太陽電池に対して、擬似太陽光の光を入射し、各実施例の有機太陽電池における光電変換効率を比較した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

【 表 1 】

	光電変換効率 (%)
実施例 12	1.05
実施例 13	0.97
実施例 14	0.42

40

表 1 から明らかなように、各実施例の有機太陽電池における光電変換効率を比較すると、実施例 1 2 の有機太陽電池における光電変換効率が最も高い結果となった。よって、有機太陽電池の光電変換効率を考慮すると、銀 ( A g ) ( 厚さ 1 . 0 n m ) の上に、マグネシウム含有合金 ( M g A g ) ( 厚さ 4 . 0 n m ) を積層した陰極が最も優れていることがわかる。

【 0 0 5 7 】

< 実施例 1 2、1 5 の有機太陽電池について >

実施例 1 2、1 5 の有機太陽電池に対して、擬似太陽光の光を入射し、各実施例の有機太陽電池における光電変換効率を比較した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 8 】

50

【表 2】

	光電変換効率(%)
実施例12	1.05
実施例15	1.46

表 2 から明らかなように、各実施例の有機太陽電池における光電変換効率を比較すると、実施例 15 の有機太陽電池における光電変換効率が最も高い結果となった。よって、マグネシウム (Mg) と銀 (Ag) とからなるマグネシウム合金からなる陽極が最も優れていることがわかる。

10

【0059】

< 実施例 16 ~ 23 の有機太陽電池について >

実施例 16 ~ 23 の有機太陽電池に対して、擬似太陽光の光を入射し、各実施例の有機太陽電池の光電変換効率を比較した。その結果を表 3 に示す。

【0060】

【表 3】

	光電変換効率(%)
実施例16	0.00
実施例17	0.40
実施例18	0.72
実施例19	0.75
実施例20	0.83
実施例21	1.05
実施例22	1.02
実施例23	0.83

20

表 3 から明らかなように、各実施例の有機太陽電池における光電変換効率を比較すると、実施例 16 ~ 23 の有機太陽電池に用いられているバッファ層である  $\text{MoO}_x$  の厚さが 0.00 nm ~ 5.50 nm と厚くなるほど光電変換効率が上がったが、 $\text{MoO}_x$  の厚さが 5.50 nm 以上になると光電変換効率が徐々に下がる結果となった。よって、バッファ層としての  $\text{MoO}_x$  の厚さが 5.50 nm である場合が最も優れていることがわかる。

30

【0061】

< 実施例 15、24 の有機太陽電池について >

実施例 15、24 の有機太陽電池に対して、擬似太陽光の光を入射し、各実施例の有機太陽電池における光電変換効率を比較した。その結果を表 4 に示す。

【0062】

【表 4】

	光電変換効率(%)
実施例15	1.46
実施例24	1.22

40

表 4 から明らかなように、各実施例の有機太陽電池における光電変換効率を比較すると、有機太陽電池の有機固体層として BCP を用いた方が光電変換効率が高い結果となった。よって、有機固体層として BCP を用いた場合が最も優れていることがわかる。

【0063】

< 実施例 24 ~ 27 の有機太陽電池について >

実施例 24 ~ 27 の有機太陽電池に対して、擬似太陽光の光を入射し、各実施例の有機太陽電池における光電変換効率を比較した。その結果を表 5 に示す。

【0064】

50

【表 5】

	光電変換効率(%)
実施例24	1.221
実施例25	0.079
実施例26	0.112
実施例27	0.003

表 5 から明らかなように、各実施例の有機太陽電池における光電変換効率を比較すると、実施例 24 の有機太陽電池における光電変換効率が最も高い結果となった。よって、有機固体層として Cs : BCP の厚さを 10 nm とした場合が最も優れていることがさか

10

## 【0065】

< 実施例 28 ~ 30 の有機太陽電池について >

実施例 28 ~ 30 の有機太陽電池に対して、擬似太陽光の光を入射し、各実施例の有機太陽電池における光電変換効率を比較した。その結果を表 6 に示す。

## 【0066】

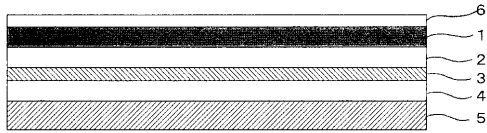
【表 6】

	光電変換効率(%)
実施例28	1.35
実施例29	1.17
実施例30	0.41

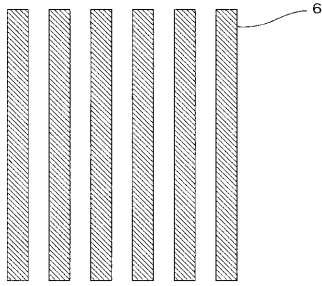
20

表 6 から明らかなように、各実施例の有機太陽電池における光電変換効率を比較すると、実施例 28 の有機太陽電池における光電変換効率が最も高い結果となった。よって、有機固体層として CuPc と C<sub>60</sub> の厚さをそれぞれ 40 nm、20 nm とした場合が最も優れていることがわかる。

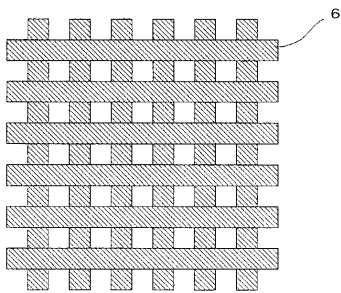
【図 1 a】



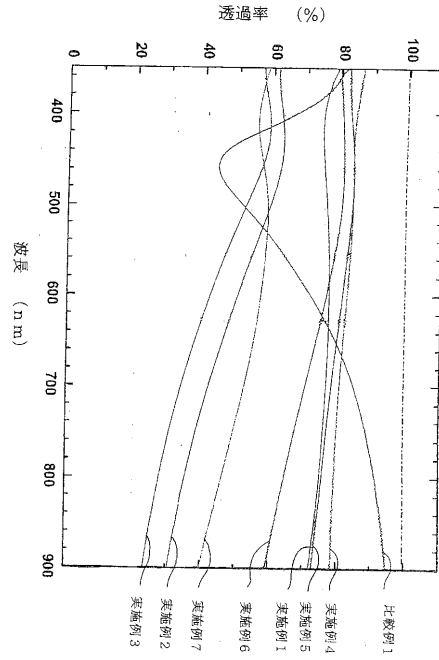
【図 1 b】



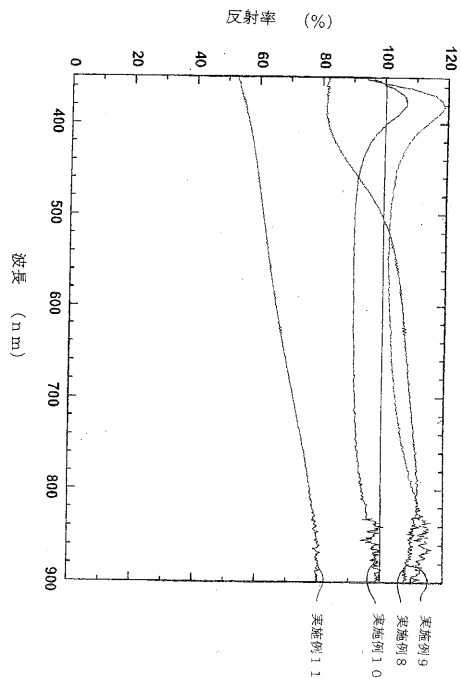
【図 1 c】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

審査官 加藤 昌伸

- (56)参考文献 特開平04 - 181783 (JP, A)  
特表2002 - 523904 (JP, A)  
特開2002 - 222970 (JP, A)  
特開2005 - 294303 (JP, A)  
特開2006 - 024791 (JP, A)  
特開平03 - 181181 (JP, A)  
特開平05 - 335614 (JP, A)  
特開2002 - 100793 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/42