

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5170746号
(P5170746)

(45) 発行日 平成25年3月27日 (2013. 3. 27)

(24) 登録日 平成25年1月11日 (2013. 1. 11)

(51) Int. Cl. F I
H O 1 L 51/42 (2006. 01) H O 1 L 31/04 D

請求項の数 2 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-46433 (P2008-46433) (22) 出願日 平成20年2月27日 (2008. 2. 27) (65) 公開番号 特開2009-206273 (P2009-206273A) (43) 公開日 平成21年9月10日 (2009. 9. 10) 審査請求日 平成23年1月11日 (2011. 1. 11)</p> <p>(出願人による申告) 平成19年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「新エネルギー技術研究開発 太陽光発電システム未来技術研究開発 タンデム型高効率・高耐久性有機薄膜太陽電池の研究開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用をうける特許出願</p>	<p>(73) 特許権者 301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1 (73) 特許権者 000005821 パナソニック株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地 (74) 代理人 100087767 弁理士 西川 恵清 (72) 発明者 斉藤 和裕 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 (72) 発明者 當摩 哲也 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 積層型有機太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ドナー材料とアクセプター材料をブレンドして形成される光電変換層を有する複数の有機太陽電池単セルを、中間層を介して積層した積層型有機太陽電池であって、上記中間層が、積層型有機太陽電池の陽極側に配置されているフッ化リチウム層と、陰極側に配置されている酸化モリブデン層と、前記フッ化リチウム層と酸化モリブデン層との間に配置されている金属層とを備え、前記金属層が、金又は銀で形成されていることを特徴とする積層型有機太陽電池。

【請求項2】

中間層を介して隣り合う一方の有機太陽電池単セルがドナー材料として有機高分子化合物を含む光電変換層を備え、他方の有機太陽電池単セルがドナー材料としてフタロシアニンを含む光電変換層を備えることを特徴とする請求項1に記載の積層型有機太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光を受けて発電する有機太陽電池単セルを複数積層して形成される積層型有機太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

有機太陽電池は、ドナー材料とアクセプター材料をブレンドして、膜全体に亘ってヘテ

口接合界面を分散させるバルクヘテロ接合構造等の開発により、変換効率が向上し、次世代太陽電池の一つとして注目されるに至っている。しかし現在の性能では、実用化には不十分で、今後さらなる性能向上を図る必要がある。そのための有力な手段の一つが、複数の有機太陽電池単セルを積層した積層型（タンデム型）の有機太陽電池の開発である（例えば特許文献1参照）。

【0003】

ここで、有機太陽電池の効率が低い最も大きな要因は、光吸収の不足である。光吸収不足の要因をさらに分説すると、大きく二つの課題がある。一つめの課題は、キャリア拡散長が100nm前後と短いため、膜厚も100nm程度にしか設定できず、光の透過ロスが大きいことである。二つめの課題は、有機半導体の光吸収帯域が狭く、太陽光の未吸収ロスが大きいことである。例えば、現在よく用いられているポリチオフェン系材料の場合、400nm～600nmの短波長域しか吸収できず、また、有機半導体の中で長波長域を吸収する材料として知られているフタロシアニン系は、600nm～800nmの長波長域のみしか吸収しない。

10

【0004】

そこで、無機薄膜太陽電池と同様に、複数の有機太陽電池単セルを積層化した積層型有機太陽電池の開発が、有機太陽電池の高効率化のために必須となる。特に吸収帯域の異なる複数の有機太陽電池単セルを積層すると、広い帯域の光を吸収して発電を行うことができ、発電効率の向上が期待できる。

【0005】

これまで開発された蒸着法による低分子系の積層型有機太陽電池の例を図2に示す（非特許文献1参照）。この積層型有機太陽電池A'は、Cuフタロシアニンからなるp型半導体層14とPTCBIからなるn型半導体層15を蒸着法で積層して形成される光電変換層3を有する一方の有機太陽電池単セル1と、Cuフタロシアニンからなるp型半導体層14とPTCBIからなるn型半導体層15を蒸着法で積層して形成される光電変換層3を有する他方の有機太陽電池単セル2とを、Ag電極からなる再結合層16を介して積層したものである。17はガラスなどの透明な基板、8は透明電極からなる陽極、9はAgなどの電極である。

20

【0006】

このように有機太陽電池単セル1, 2を積層することによって、一方の有機太陽電池単セル1を通過した光は他方の有機太陽電池単セル2で吸収され、全体として光吸収を増加させることができ、変換効率を高めることができる。尚、この有機太陽電池では同一の構成を有する有機太陽電池単セル1, 2を積層しているため、各有機太陽電池単セル1, 2では同じ帯域の光を吸収して発電を行うものである。

30

【0007】

このような積層型有機太陽電池A'において、発電の出力を得るためには、各有機太陽電池単セル1, 2の間に電子と正孔を再結合させる再結合層16が必要になる。すなわち、一方の有機太陽電池単セル1で発生した電子と他方の有機太陽電池単セル2で発生した正孔が再結合層16で再結合して消滅し、一方の有機太陽電池単セル1で発生した正孔が陽極8に、他方の有機太陽電池単セル2で発生した電子が陰極9にまで到達して、出力電流として外部に取り出すことができる。

40

【0008】

ここで、再結合層16には、正孔と電子を再結合させるための導電性を有すること、両側の有機太陽電池単セル1, 2との間にキャリア輸送障壁を作らないこと、並びに一方の有機太陽電池単セル1での未吸収光を透過して他方の有機太陽電池単セル2へ送るための高い透過率を有することが、要求される。この非特許文献1の例では、再結合層16として厚み5nmのAg極薄層が形成されている。

【0009】

しかし、上記Ag極薄層は、光透過性を確保するために、膜厚を～10nm程度に薄くする必要があり、その結果、Agのナノクラスタが島状に分布するように形成されるため、

50

一方の有機太陽電池単セル1のn型半導体層15と他方の有機太陽電池単セル2のp型半導体層14とが直接接合する部分が生じ、この部分が電位障壁となって、正孔と電子との再結合が完全には行われぬという問題がある。

【0010】

次に、塗布法による高分子系のバルクヘテロ接合型の単セルを積層した積層型有機太陽電池Aの従来例を図3に示す(非特許文献2参照)。バルクヘテロ接合型の有機太陽電池は、ドナー材料12とアクセプター材料13がブレンドされた光電変換層3を備えており、光電変換層3を挟んだ両側の電極の仕事関数の差が、開放電圧に影響を与えるという動作的な特徴がある。この例では、各有機太陽電池単セル1,2の光電変換層3は、アクセプター材料13としてフラレン誘導体を、ドナー材料12として導電性高分子をブレンドしたものを塗布成膜して形成されている。17はガラスなどの透明な基板、8は透明な陽極、9はAlなどからなる陰極であり、10は正孔輸送層である。そして、再結合層16は透明電極で形成されている。

10

【0011】

このように透明電極で再結合層16を形成すると、この再結合層16は再結合性と、光の透過性とに優れたものとなる。しかし、一方の有機太陽電池単セル1の両側にそれぞれ透明な電極8,16が配置されているため、電極8,16間の仕事関数の差が小さくなり、開放電圧が低くなるという問題点がある。

【0012】

次に、塗布法による高分子系のバルクヘテロ接合型の単セルを積層した積層型有機太陽電池A'の他の従来例を示す(非特許文3参照)。この例では、一方の有機太陽電池単セル1におけるTiO₂薄膜からなる電子輸送層と、他方の有機太陽電池単セルにおけるPEDOT: PSS層からなる正孔輸送層とを直接接合している。この場合、電子輸送層と正孔輸送層との界面又は導電性の高い正孔輸送層が、電子と正孔との再結合ポイントになると考えられる。

20

【0013】

しかし、この例では、電子輸送層と正孔輸送層の仕事関数が大きく異なるため、オーミック性が低下する懸念がある。

【0014】

次に、吸収帯域の異なる二つのバルクヘテロ接合型の有機太陽電池単セル1,2を積層した積層型有機太陽電池A'の従来例を図4に示す(非特許文4参照)。短波長を吸収する一方の有機太陽電池単セル1は、P3HT:C60PCBM層からなる光電変換層3を備える。また、長波長を吸収する他方の有機太陽電池単セル2の光電変換層3は、亜鉛フタロシアニンからなるp型半導体層14、亜鉛フタロシアニン:フラレン層からなるi型半導体層18、フラレンからなるn型半導体層15を積層したpin型の光電変換層3を備える。このような有機太陽電池単セル1,2の組み合わせにより、高い発電効率を期待できる。

30

【0015】

この積層型有機太陽電池A'では、二つの有機太陽電池単セル1,2の間に中間層4としてフラレン蒸着層19/Au極薄膜20/亜鉛フタロシアニン層21の三層が形成されている。前記亜鉛フタロシアニン層21は、長波長を吸収する有機太陽電池単セル2の光電変換層3における上記p型半導体層14を兼ねる。

40

【0016】

しかし、この中間層4においても、Au極薄膜20はAuのナノクラスターが島状に分布するように形成されるため、フラレン蒸着層19と亜鉛フタロシアニン層21とが直接接合する部分が生じ、この部分が電位障壁となって、正孔と電子との再結合が完全には行われぬという問題がある。

【特許文献1】特開2006-351721号公報

【非特許文献1】Apply Physics Letter Vol80 No.9 March 2002 page 1667

【非特許文献2】Apply Physics Letter Vol88, 073514, 2006

50

【非特許文献 3】 Science 13 July 2007 vol317 p.222

【非特許文献 4】 Apply Physics Letter Vol89, 073502-1, 2006

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明は上記の点に鑑みて為されたものであり、有機太陽電池として高い特性を有するバルクヘテロ接合型有機太陽電池をタンデム化して更なる高発電効率を達成すると共に、有機太陽電池単セル間に介在する中間層に、有機太陽電池単セル同士をオーミックに接合してこの有機太陽電池単セルから注入された電子と正孔をバランス良く再結合させることができ、適正な仕事関数を備えることで有機太陽電池単セルの開放電圧を高く維持することができ、更に光透過性に優れる、という各特性を付与して、個々の有機太陽電池単セルの性能を最大限に引き出すことができる積層型有機太陽電池を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0018】

請求項 1 に係る発明は、ドナー材料 1 2 とアクセプター材料 1 3 をブレンドして形成される光電変換層 3 を有する複数の有機太陽電池単セル 1, 2 を、中間層 4 を介して積層した積層型有機太陽電池 A であって、上記中間層 4 が、積層型有機太陽電池 A の陽極 8 側に配置されているフッ化リチウム層 5 と、陰極 9 側に配置されている酸化モリブデン層 6 と、前記フッ化リチウム層 5 と酸化モリブデン層 6 との間に配置されている金属層 7 とを備えることを特徴とする。

20

【0019】

更に請求項 1 に係る発明は、上記金属層 7 が、金又は銀で形成されていることを特徴とする。

【0020】

請求項 2 に係る発明は、請求項 1 において、中間層 4 を介して隣り合う一方の有機太陽電池単セル 1 がドナー材料 1 2 として有機高分子化合物を含む光電変換層 3 を備え、他方の有機太陽電池単セル 2 がドナー材料 1 2 としてフタロシアニンを含む光電変換層 3 を備えることを特徴とする。

【発明の効果】

30

【0021】

請求項 1 に係る発明によれば、中間層 4 に、一方の有機太陽電池単セル 1 での未吸収光を透過して他方の有機太陽電池単セル 2 へ送るために十分な透明性を付与することができ、また、中間層 4 に対して陽極 8 側で隣接する有機太陽電池単セル 1 における光電変換層 3 で生成される電子及び正孔のうち、主として電子がフッ化リチウム層 5 を介して金属層 7 に送られ、また陰極 9 側で隣接する有機太陽電池単セル 2 における光電変換層 3 で生成される電子及び正孔のうち、主として正孔が酸化モリブデン層 6 を介して金属層 7 に送られ、金属層 7 に電子と正孔とをバランス良く供給されることとなり、金属層 7 において前記電子及び正孔のバランスの良い再結合を行わせることができる。更に、金属層 7 と、積層型有機太陽電池 A における陰極 9 及び陽極 8 との仕事関数を適性な値に設定することが容易となり、開放電圧を向上することができる。これにより、積層型有機太陽電池 A の発電効率を向上することができる。

40

【0022】

また、請求項 1 に係る発明によれば、中間層 4 における金属層 7 を、金又は銀で形成することで、金属層 7 と、積層型有機太陽電池 A における陰極 9 及び陽極 8 との仕事関数を適性な値に設定することが更に容易となり、開放電圧の向上が更に著しくなる。この効果は、金属層 7 を銀で形成する場合に特に顕著になる。

【0023】

また、請求項 2 に係る発明によれば、中間層 4 の両側の各有機太陽電池単セル 1, 2 において、有機高分子化合物を含む光電変換層で長波長が吸収され、フタロシアニンを含む

50

光電変換層で短波長が吸収されて、それぞれ異なる波長帯域の光が効率よく吸収されて発電が行われることとなり、発電効率を更に向上することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明の実施をするための最良の形態について説明する。

【0025】

本発明に係る積層型有機太陽電池Aは、図1に示すように、複数の有機太陽電池単セル1, 2を、中間層4を介して積層した構造を有する。以下、便宜的に、中間層4に対して積層型有機太陽電池Aの陽極8（正極）側に配置される一方の有機太陽電池単セル1を第一の単セル1といい、中間層4に対して積層型有機太陽電池Aの陰極9（負極）側に配置される他方の有機太陽電池単セル2を第二の単セル2という。

10

【0026】

中間層4は複数の層で構成されている。この中間層4を構成する複数の層のうち、積層型有機太陽電池Aの最も陽極8側にはフッ化リチウム層5が配置され、また、積層型有機太陽電池Aの最も陰極9側には酸化モリブデン層6が配置されている。また、このフッ化リチウム層5と酸化モリブデン層6との間には金属層7が配置される。

【0027】

フッ化リチウム層5は、例えばフッ化リチウム(LiF)の蒸着膜等で形成される。このフッ化リチウム層5の厚みは例えば0.1nm~1nmに形成される。このフッ化リチウム層5は、中間層4に隣接する第一の単セル1における電子輸送層11として機能する。

20

【0028】

また酸化モリブデン層6は、例えば酸化モリブデン(MoO_x ; $X=2\sim4$)の蒸着膜等で形成される。この酸化モリブデン層6の厚みは例えば1nm~30nmに形成される。この酸化モリブデン層6は、中間層4に隣接する第二の単セル2における正孔輸送層10として機能する。

【0029】

また、金属層7は、適宜の金属で形成されるが、特に金(Au)又は銀(Ag)で形成することが好ましい。また、金属層7は複数の金属の層が積層した構造に形成されていても良く、例えば金属層7が、金からなる層と銀からなる層とが積層された層であっても良い。金属層7を二種の金属の積層とする場合、フッ化リチウム側の金属層7の金属の仕事関数は、酸化モリブデン側の金属層7の金属の仕事関数より大きいことが好ましい。この金属層7は、フッ化リチウム層5から送られてくる電子と、酸化モリブデン層6から送られてくる正孔とが再結合される領域(再結合層16)となる。

30

【0030】

この金属層7は、ナノクラスタが島状に分布する層として形成されていても、その機能を発揮する。但し、金属層7における電子と正孔との再結合確率を高めると共に、この金属層7が適正な仕事関数を備える電極として機能するためには、金属層7の厚みが1nm以上であることが好ましい。

【0031】

上記フッ化リチウム層5は、極く薄い膜厚でも電子輸送層11としての機能を発揮し、且つ良好な界面を形成する。また、上記酸化モリブデン層6は、優れた正孔輸送性と光透過性とを有し、また下地となる光電変換層3等の有機層にダメージを与えにくく、更に太陽光に対する安定性が高いという特性を有する。そして、このフッ化リチウム層5と酸化モリブデン層6との間に金属層7を介在させることで中間層4を形成すると、中間層4に隣接する第一の単セル1における光電変換層3で生成される電子及び正孔のうち、主として電子がフッ化リチウム層5を介して金属層7に送られ、また第二の単セル2における光電変換層3で生成される電子及び正孔のうち、主として正孔が酸化モリブデン層6を介して金属層7に送られる。すなわち、フッ化リチウム層5と酸化モリブデン層6とは、それ自身では光を受けてキャリアを発生することは無いが、金属層7に電子と正孔とをバランス

40

50

良く供給する機能を発揮する。そして、金属層7では、電子及び正孔の再結合が生じ、このとき単セル1、2のキャリア発生量が等しくなるよう設計されていれば、いずれかのキャリアが過剰になることなく、バランスの良い再結合が行われる。このとき、金属層7がナノクラスターが島状に分布する層として形成されることで、フッ化リチウム層5と酸化モリブデン層6の一部が直接接触するとしても、両者の界面では整流性は生じなくなる。従って、中間層4を介して第一の単セル1と第二の単セル2とがオーミックに接合される。

【0032】

上記構成を有する中間層4を介して隣接する第一の単セル1と第二の単セル2は、従来有機太陽電池に適用されている適宜の構造に形成することができるが、この第一の単セル1と第二の単セル2は、ドナー材料12とアクセプター材料13をブレンドして形成される光電変換層3を有する必要がある。このとき、前記光電変換層3は、ドナー材料12とアクセプター材料13をブレンドして形成されたi層を含むpin接合型である場合も含まれる。このようにして各単セルをバルクヘテロ型構造に形成することで、積層型有機太陽電池Aの変換効率が著しく向上する。

【0033】

また、第一の単セル1における光電変換層3と、第二の単セル2における光電変換層3とは、それぞれ吸収波長帯域の異なるものを設けることができる。この場合、各有機太陽電池単セル1、2においてそれぞれ異なる波長帯域の光を吸収して発電を行うことができ、発電効率が向上する。

【0034】

特に、上記第一の単セル1と第二の単セル2のうち、一方における光電変換層3が、ドナー材料12として有機高分子化合物を含むことが好ましく、また他方における光電変換層3が、ドナー材料12としてフタロシアニンを含んでいることが好ましい。このとき、第一の単セル1における光電変換層3がドナー材料として有機高分子化合物を含有し、第二の単セル2における光電変換層3がドナー材料としてフタロシアニンを含有する場合と、逆に第一の単セル1における光電変換層3がドナー材料としてフタロシアニンを含有し、第二の単セル2における光電変換層3がドナー材料として有機高分子化合物を含有する場合の、いずれであっても、同様に発電効率の向上が達成される。

【0035】

第一の単セル1における光電変換層3が、ドナー材料12として有機高分子化合物を含む場合の、第一の単セル1の構成について説明する。

【0036】

光電変換層3に含有されるドナー材料12である有機高分子化合物としては、特に制限されるものではないが、400nm~600nmの範囲に吸収波長域がある材料が好ましく、特にポリ(3-アルキルチオフェン)等のポリチオフェン誘導体、(2-メトキシ-5-(3',7'-ジメチルオクチルオキシ)-1,4-フェニレン-ビニレン)(MDMO-PPV)等のポリ(p-フェニレン)-ビニレン誘導体などのようにトルエン等の有機溶媒に可溶なものが挙げられる。

【0037】

また、アクセプター材料13としては、InP、InAs、GaP、GaAs等のIII~V族化合物半導体結晶、CaSe、CdS、CdTe、ZnS等のIII~V族化合物半導体結晶などといった化合物半導体粒子や、フラーレン、C60PCBM(phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester)等のフラーレン誘導体などを挙げるができる。

【0038】

光電変換層3を上記ドナー材料12とアクセプター材料13とが混合した層として形成することで、第一の単セル1をバルクヘテロ型構造に形成することができる。光電変換層3を形成するにあたっては、例えば上記の有機高分子化合物とアクセプター材料13とを所定の比率でクロロベンゼン、クロロホルム溶液等の適宜の溶媒中に混合、溶解させた混合液をスピンコート法等により塗布した後、溶媒を揮散させることにより成膜することで形成することができるが、特にこのような手法に限られない。

10

20

30

40

50

【0039】

また活性層4中における有機高分子化合物とアクセプター材料13との含有比率は、有機高分子化合物及びアクセプター材料13の種類等に応じ、所望の光電変換特性を発揮するように適宜設定すれば良いが、好ましくは有機高分子化合物の含有重量に対するアクセプター材料13の重量比率が30～60%の範囲となるように含有させることが好ましい。

【0040】

この光電変換層3は、中間層4におけるフッ化リチウム層5と隣接して形成することができ、このとき既述のようにフッ化リチウム層5は第一の単セル1における電子輸送層11として機能する。

10

【0041】

また、この第一の単セル1の、中間層4とは反対側には、陽極8（正極）及び基板17を配置することができる。基板17は、絶縁性を有し、可視光を透過するものが用いられる。この基板17は、無色透明のほか、多少着色されているものであっても、すりガラス状のものであっても良い。具体的な材料としてはソーダライムガラス、無アルカリガラス、各種透明プラスチック（PE、PP、PS、AS、ABS、PMMA、PVC、PA、POM、PBT、PC、PES等）などが挙げられる。

【0042】

また、陽極8は導電性を有し、可視光を透過するものを形成することができる。この陽極8は、良好なシート抵抗が20Ω以下であることが好ましい。またこの陽極8は正孔を効率良く収集するために仕事関数大きいものであることが好ましく、特に仕事関数が4.9～5.1eVの範囲のものが好ましい。このような陽極8の具体的な材料としては、例えばITO（インジウム錫酸化物）、AZO、GZO等の導電性透明材料が挙げられる。この陽極8の膜厚は特に制限されないが、良好な導電性と光透過性を確保するためには50～300nmの範囲が好ましい。

20

【0043】

このような陽極8は、例えば上記のような電極材料を基板17の表面に物理的気相蒸着法や塗布法等により成膜して形成することができ、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、スピコート法、印刷法等の方法で薄膜に形成することによって作製することができる。

30

【0044】

また、この第一の単セル1の光電変換層3と上記陽極8との間に、正孔輸送層10を介在させても良い。正孔輸送層10を形成する材料としては、正孔を輸送する能力を有し、更に電子の正孔輸送層10への移動を防止し、且つ薄膜形成能力に優れた化合物を挙げることができる。具体的にはフタロシアニン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPD)や4,4'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル(-NPD)等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリーラルカン、プタジエン、4,4',4''-トリス(N-(3-メチルフェニル)N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、ポリエチレンジオキシチオフェン：ポリスチレンスルフォネート(PEDOT: PSS)等の導電性高分子などの高分子材料を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

【0045】

また、この第一の単セル1の、中間層4とは反対側には、別の中間層を介して別の有機太陽電池セルを積層しても良い。

【0046】

次に、第二の単セル2における光電変換層3が、ドナー材料12としてフタロシアニンを含む場合の、第二の単セル2の構成について説明する。

50

【 0 0 4 7 】

光電変換層 3 に含有されるドナー材料 1 2 であるフタロシアニンとしては、フタロシアニン骨格を有していれば良く、中心金属等は特に制限されないが、例えば中心金属が Cu, Zn, Co, Ni, Pb, Pt, Fe, Mg 等の 2 価のもの、無金属フタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニン、インジウムクロロフタロシアニン、ガリウムクロロフタロシアニン等のハロゲン原子が配位した 3 価金属のフタロシアニン、その他バナジルフタロシアニン、チタニルフタロシアニン等の酸素が配位したフタロシアニン等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

また、アクセプター材料 1 3 としては、例えば第一の単セル 1 の場合と同様の材料や、蒸着法に適するペリレン等の n 型を示す有機半導体材料を用いることができる。

10

【 0 0 4 9 】

光電変換層 3 を上記ドナー材料 1 2 とアクセプター材料 1 3 とが混合した層として形成することで、第二の単セル 2 をバルクヘテロ型構造に形成することができる。光電変換層 3 を形成するにあたっては、例えばフタロシアニンとフラーレン等のアクセプター材料 1 3 を、共蒸着（同時蒸着）によって、混合層を形成する。

【 0 0 5 0 】

また光電変換層 3 中におけるフタロシアニンとアクセプター材料 1 3 との含有比率は、フタロシアニン及びアクセプター材料 1 3 の種類等に応じ、所望の光電変換特性を発揮するように適宜設定すれば良いが、好ましくはフタロシアニンの含有重量に対するアクセプター材料 1 3 の体積比率が 40 ~ 60 % の範囲となるように含有させることが好ましい。

20

【 0 0 5 1 】

この光電変換層 3 は、中間層 4 における酸化モリブデン層 6 と隣接して形成することができ、このとき既述のように酸化モリブデンは第二の単セル 2 における正孔輸送層 1 0 として機能する。

【 0 0 5 2 】

また、この第二の単セル 2 の、中間層 4 とは反対側には、陰極 9（負極）を配置することができる。

【 0 0 5 3 】

この陰極 9 は、導電性が良好な材質にて形成する。またこの陰極 9 は、電子を効率良く収集するために仕事関数が小さいものであることが好ましく、特に仕事関数が 3 ~ 4 . 5 e V の範囲のものが望ましい。このような陰極 9 の具体的な材料としては、Al、Ca、Mg、Ag、Cu、Pt 等を挙げることができる。

30

【 0 0 5 4 】

このような陰極 9 は、例えば上記のような電極材料を真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、スピンコート法、印刷法等の方法で薄膜に形成することによって作製することができる。この陰極 9 の膜厚は特に制限されないが、良好な導電性を確保するためには 100 nm 程度とすることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

また、この第二の単セル 2 の光電変換層 3 と上記陰極 9 との間に、電子輸送層 1 1 を介在させても良い。電子輸送層 1 1 を形成する材料としては、電子を輸送する能力を有し、更に正孔の電子輸送層 1 1 への移動を防止し、且つ薄膜形成能力に優れた化合物を挙げることができる。例えば中間層 4 におけるフッ化リチウム層 5 と同様のフッ化リチウムからなる層を形成することができる。

40

【 0 0 5 6 】

また、この第二の単セル 2 の、中間層 4 とは反対側には、別の中間層を介して別の太陽電池セルを積層しても良い。

【 0 0 5 7 】

この積層型有機太陽電池 A は、各層を基板 1 7 側から順次積層成形することで製造することができる。

50

【 0 0 5 8 】

このような第一の単セル 1 と第二の単セル 2 との組み合わせにより、各有機太陽電池単セル 1, 2 の特性を引き出して、吸収波長帯域を分けた高い効率の積層型有機太陽電池 A を得ることができる。

【 0 0 5 9 】

また、中間層 4 における金属層 7 を特に金又は銀で形成していると、この金属層 7 と、積層型有機太陽電池 A の正極並びに負極との間に、仕事関数の差を適度に設定することが可能となる。このため、各有機太陽電池単セル 1, 2 の開放電圧を向上して、積層型有機太陽電池 A 全体の開放電圧を向上することができる。

【 0 0 6 0 】

すなわち、陽極 8 として透明電極を配置した場合、第一の単セル 1 は前記陽極 8 と金又は銀で形成される金属層 7 とに挟まれるため、両者の間に仕事関数に差を設けることができ、開放電圧を高くとれる。特に金属層 7 を銀で形成し、陽極 8 を ITO で形成した場合には著しい効果が得られる。

【 0 0 6 1 】

また、第二の単セル 2 の場合も同様に、第二の単セル 2 の中間層 4 とは反対側に上述のような仕事関数の低い金属からなる陰極 9 を設けると、この陰極 9 と中間層 4 を構成する金属層 7 との間に仕事関数の差を設けることができ、開放電圧を高くすることができる。

【 実施例 】

【 0 0 6 2 】

以下、本発明を、具体的な実施例を挙げることにより更に詳述する。

【 0 0 6 3 】

(実施例 1)

一面に陽極 8 となる厚み 150 nm の ITO 膜が形成されたガラス基板 17 の、前記 ITO 膜が形成された面に、第一の単セル 1 の正孔輸送層 10 として、厚み 30 nm の PEDOT : PSS 層を形成した。このとき、PEDOT : PSS 溶液 (バイエル社製、Baytron PAI 4083) をスピコート法 (3000 rpm、60 秒) にて塗布した後、加熱乾燥することで成膜した。

【 0 0 6 4 】

次に、ドナー材料 12 である有機高分子化合物として P3HT を、アクセプター材料 13 としてフラーレン誘導体 (C60PCBM) を用い、これらを溶剤 (クロロベンゼン) 中に P3HT と C60PCBM の重量比が 1 : 0.7 となるように溶解させた。この溶液をスピコートで塗布・成膜して、第一の単セル 1 における光電変換層 3 を厚み 80 nm に形成した。

【 0 0 6 5 】

次に、真空蒸着法により、厚み 0.1 nm のフッ化リチウム層 5、厚み 1 nm の金からなる金属層 7、厚み 5 nm の酸化モリブデン層 6 を順次形成して、中間層 4 を形成した。

【 0 0 6 6 】

次に、ドナー材料 12 であるフタロシアニンとして亜鉛フタロシアニンを、アクセプター材料 13 としてフラーレンを用い、これらを 1 : 1 の体積比で共蒸着させて、第二の単セル 2 における光電変換層 3 を、厚み 70 nm に形成した。

【 0 0 6 7 】

次に、第二の単セル 2 における電子輸送層 11 として厚み 0.1 nm のフッ化リチウムからなる層を真空蒸着法により形成した。

【 0 0 6 8 】

更に陰極 9 として厚み 100 nm の Al の層を蒸着法により形成し、セル発電面積が 0.04 cm² の積層型有機太陽電池 A を得た。この積層型有機太陽電池 A の層構成は、ITO / PEDOT : PSS / P3HT : C60PCBM / LiF / Au / MoO_x / Zn フタロシアニン : C60 / Al となる。

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50

この積層型有機太陽電池 A に、窒素雰囲気下、 $AM1.5$ 100 mW/cm^2 の光を照射して、 IV 特性を測定した。

【0070】

また、比較対象として、上記積層型有機太陽電池 A における第一の単セル 1 に相当する構成を有する非積層型の有機太陽電池と、第二の単セル 2 に相当する構成を有する非積層型の有機太陽電池を作製した。第一の単セル 1 に相当する構成を有する非積層型の有機太陽電池の層構成は、ITO/PEDOT:PSS/P3HT:C60PCBM/LiF/Au となり、陰極 9 は中間層 4 における金属層 7 と同様に Au 層となる。また、第二の単セル 2 に相当する構成を有する非積層型の有機太陽電池の層構成は、ITO/Au/MoO_x/Znフタロシアニン:C60/Al となり、陽極 8 となる ITO 膜に対して、更に中間層 4 における金属層 7 に相当する Au 層を積層している。

10

【0071】

これらの非積層型の有機太陽電池に対しても、上記と同様に IV 特性を測定した。

【0072】

この結果を下記表 1 に示す。

【0073】

【表 1】

	層構成	短絡電流(J_{sc}) [mA/cm ²]	開放電圧(V_{oc}) [V]	曲線因子(FF)	エネルギー変換効率(PCE) [%]
実施例 1	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:C60PCBM/LiF/Au/MoO _x /Znフタロシアニン:C60/Al	5.02	0.89	0.48	2.15
第一の太陽電池単セルに相当する有機太陽電池	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:C60PCBM/LiF/Au	6.25	0.41	0.54	1.37
第二の太陽電池単セルに相当する有機太陽電池	ITO/Au/MoO _x /Znフタロシアニン:C60/Al	5.04	0.47	0.53	1.25

20

【0074】

この結果に示すように、本実施例 1 に係る積層型有機太陽電池 A の開放電圧 (V_{oc}) は、この積層型有機太陽電池 A を構成する各有機太陽電池単セル 1, 2 にそれぞれ相当する非積層型の各有機太陽電池の開放電圧の和と合致した。従って、実施例 1 に係る積層型有機太陽電池 A では、各有機太陽電池単セル 1, 2 の直列動作が、完全に行われていることが確認された。

30

【0075】

また、短絡電流 (J_{sc}) に関しては、積層型有機太陽電池 A の短絡電流は、非積層型有機太陽電池 A の各開放電圧の短絡電流のうち、値の小さい方の短絡電流と合致した。各有機太陽電池単セル 1, 2 での吸収光の帯域がそれぞれ異なるため、各有機太陽電池単セル 1, 2 における発生電流のうち低い方の電流値が、そのまま減少することなく、積層型有機太陽電池 A の電流値として現れたものである。この結果、本発明に係る積層型有機太陽電池 A では、吸収帯域の異なる有機太陽電池単セル 1, 2 を組合わせた場合、理想的なタンデム動作をさせ得ることが判明した。

40

【0076】

(実施例 2)

中間層 4 における金属層 7 を、銀で形成した以外は、実施例 1 と同様にして積層型有機太陽電池 A を作製した。

【0077】

この積層型有機太陽電池 A についても、実施例 1 と同様の評価試験を行ったところ、実施例 1 と同様の結果が得られた。

【0078】

また、特にこの実施例 2 では、第一の単セル 1 に相当する構成の非積層型の有機太陽電

50

池における開放電圧が 0.53 V となり、積層型有機太陽電池 A における開放電圧は 1.0 V となって、実施例 1 の場合よりも増大した。これにより、中間層 4 における金属層 7 を銀で形成すると、第一の単セル 1 の両側の陽極 8 と金属層 7 との間の仕事関数の差を大きくして、開放電圧を向上することが可能であることが確認できた。

【0079】

(実施例 3)

中間層 4 における金属層 7 を、アルミニウムで形成した以外は、実施例 1 と同様にして積層型有機太陽電池 A を作製した。但し、アルミニウムは酸化しやすいため、金属層 7 の膜厚を 5 nm と、実施例 1 よりも厚くした。この積層型有機太陽電池 A に対して、実施例 1 と同様に評価試験を行った。

10

【0080】

この結果、短絡電流は 4.5 mA/cm²、開放電圧は 0.81 V、曲線因子は 0.45、変換効率は 1.6% であった。

【0081】

この実施例 3 では、仕事関数の面では、第一の単セル 1 は ITO で形成された陽極 8 とアルミニウムで形成された金属層 7 で挟まれるために開放電圧が高いのに対し、第二の単セル 2 は共にアルミニウムで形成された陰極 9 と金属層 7 で挟まれるために開放電圧が低くなってしまったため、積層型有機太陽電池 A 全体の開放電圧は実施例 1 の方が優れているものの、各有機太陽電池単セル 1, 2 のタンデム動作が行われることが、確認された。

【0082】

20

(実施例 4)

実施例 1 において、第一の単セル 1 における光電変換層 3 を形成する際、ドナー材料 12 である有機高分子化合物を、MDMO-PPV に変更した。また、第二の単セル 2 における光電変換層 3 を形成する際、ドナー材料を銅フタロシアニンに変更した。この積層型有機太陽電池 A に対して、実施例 1 と同様に評価試験を行った。

【0083】

この結果、短絡電流は 4.5 mA/cm²、開放電圧は 1.02 V、曲線因子は 0.47、変換効率は 2.16% であった。

【0084】

この結果、実施例 1 において、第一の単セル 1 におけるドナー材料 12 である有機高分子化合物を他のものに変更し、第二の単セル 2 におけるドナー材料 12 であるフタロシアニンを他のものに変更しても、各有機太陽電池単セル 1, 2 のタンデム動作が行われることが、確認された。

30

【0085】

尚、MDMO-PPV のような PPV 系の有機高分子化合物は、単セルの開放電圧の向上に寄与するため、積層型有機太陽電池 A 全体の開放電圧は実施例 1 よりも向上している。

【0086】

(実施例 5)

本発明による中間層 4 が、三層以上のタンデムでも動作することを、次のようにして確認した。

40

【0087】

光電変換層 3 として蒸着法により、亜鉛フタロシアニン (ZnPc) と C60 フラーレンを共蒸着して形成して成る光電変換層 3 を、本発明による中間層 4 を介して積層し、二層、三層、四層の積層型有機太陽電池 A を作製した。

【0088】

四層タンデムのセル構造は、ガラス / ITO (150 nm) / ZnPc : C60 (50 nm) / LiF (0.1 nm) / Au (1 nm) / MoO_x (5 nm) / (以下膜厚同じ) ZnPc : C60 / LiF / Au / MoO_x / ZnPc : C60 / LiF / Au / MoO_x / ZnPc : C60 / LiF / Al (100 nm) とした。

50

【0089】

このとき、単層、二層、三層、四層のセルの開放電圧は、それぞれ0.56V、1.06V、1.47V、2.07Vとなり、層数にほぼ比例して電圧が増加することを確認した。よって本中間層4は、三層以上のタンデムセルでも有効に働くことが確認できた。

【0090】

(比較例1)

実施例1において、中間層4を構成するフッ化リチウム層5に代えて、n型有機半導体である厚み5nmのフラーレン蒸着層を形成した。この積層型有機太陽電池Aに対して、実施例1と同様に評価試験を行った。

【0091】

この結果、短絡電流は4.6mAに、開放電圧は0.7Vに、それぞれ低下した。これにより、フッ化リチウム層5の有効性が確認された。

【0092】

(比較例2)

実施例1において、中間層4を構成する酸化モリブデン層6に代えて、代表的な正孔輸送層であるPEDOT:PSS層を形成した。この積層型有機太陽電池Aに対して、実施例1と同様に評価試験を行った。

【0093】

この結果、形状因子が0.35に低下した。これは、水溶性の有機導電膜であるPEDOT:PSS層は金属層7との濡れ性が低く、また隣接する光電変換層3が水分によるダメージを受けたためと、考えられる。

【0094】

(比較例3)

実施例1において、中間層4を構成する酸化モリブデン層6に代えて、厚み5nmの酸化タングステン層を形成した。この積層型有機太陽電池Aに対して、実施例1と同様に評価試験を行った。

【0095】

この結果、初期特性については、実施例1とほぼ同じ特性が得られたが、光の照射時間が長くなるに従って、短絡電流の低下量が、実施例1の場合よりも30%以上大きくなった。これは、酸化タングステンが紫外光を受けて透過率が低下したためと考えられる。

【0096】

(比較例4)

上記実施例1において、中間層4を構成するフッ化リチウム層5、金属層7、及び酸化モリブデン層6のうち、いずれか一つを取り除いた構成を有する三種の積層型有機太陽電池Aを作製した。この三種の積層型有機太陽電池Aにつき、それぞれ実施例1と同様の評価試験を行った。

【0097】

この結果、各積層型有機太陽電池Aでは、いずれも単セル分の開放電圧しか得られず、十分なタンデム動作を行わないことが判明した。

【0098】

従って、本発明のようにフッ化リチウム層5、金属層7、及び酸化モリブデン層6を有する中間層4を設けることが、積層型有機太陽電池Aが完全なタンデム動作を発揮することに寄与することが、確認された。

【図面の簡単な説明】

【0099】

【図1】本発明に係る積層型有機太陽電池の一例を示す概略の断面図である。

【図2】従来技術の一例を示す概略の断面図である。

【図3】従来技術の他例を示す概略の断面図である。

【図4】従来技術の更に他例を示す概略の断面図である。

【符号の説明】

10

20

30

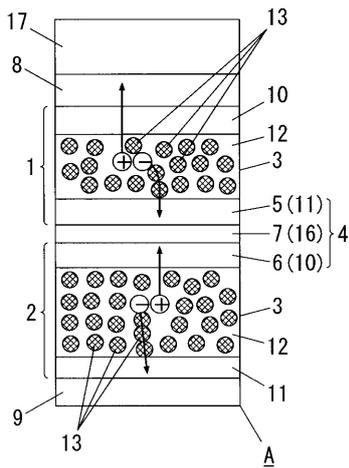
40

50

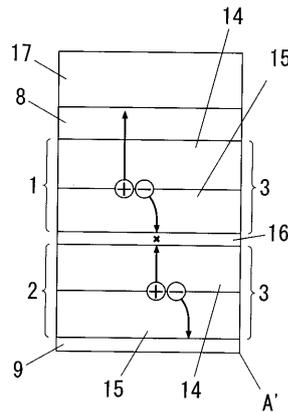
【 0 1 0 0 】

- A 積層型有機太陽電池
- 1 有機太陽電池単セル（第一の単セル）
- 2 有機太陽電池単セル（第二の単セル）
- 3 光電変換層
- 4 中間層
- 5 フッ化リチウム層
- 6 酸化モリブデン層
- 7 金属層
- 8 陽極
- 9 陰極
- 1 2 ドナー材料

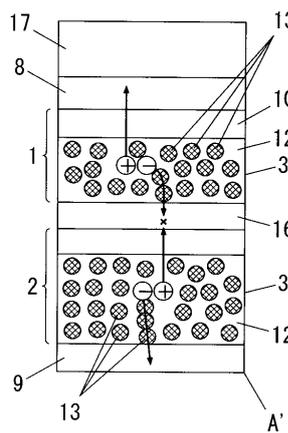
【 図 1 】



【 図 2 】

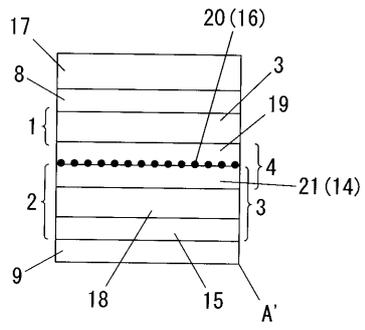


【 図 3 】



- A 積層型有機太陽電池
- 1 有機太陽電池単セル（第一の単セル）
- 2 有機太陽電池単セル（第二の単セル）
- 3 光電変換層
- 4 中間層
- 5 フッ化リチウム層
- 6 酸化モリブデン層
- 7 金属層
- 8 陽極
- 9 陰極
- 1 2 ドナー材料

【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 山成 敏広
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- (72)発明者 阪井 淳
大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
- (72)発明者 河野 謙司
大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内

審査官 和田 将彦

- (56)参考文献 国際公開第2007/121252(WO, A1)
国際公開第2006/103863(WO, A1)
特開2005-294303(JP, A)
特開2005-166637(JP, A)
A.G.F.Janssen et al., Applied Physics Letter, 2007年, Vol.91, p.073519
Alexander Colsmann et al., Applied Physics Letter, 2006年, Vol.89, p.203506
Afshin Hadipour et al., Advanced Functional Materials, 2006年, Vol.16, p.1897-1903
Gilles Dennler et al., Applied Physics Letter, 2006年, Vol.89, p.073502
Y.Matsushita et al., Japanese Journal of Applied Physics, 2007年, Vol.46, No.4B, p.2669-2672

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/42
H01L 31/04 - 31/078
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)
Science Direct
IEEE Xplore
CiNii
ACS PUBLICATIONS