

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 20 日(20.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/172878 A1

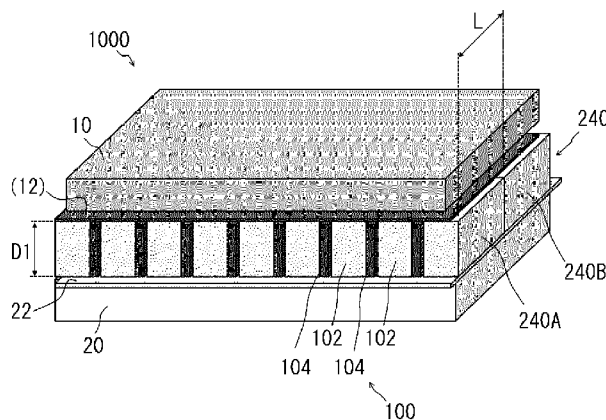
- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061517
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 1 日(01.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-134448 2011 年 6 月 16 日(16.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士電機株式会社(Fuji Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒2100856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 人見 美也子(HITOMI, Miyako) [JP/JP]; 〒2100856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 永井 優(NAGAI, Masaru) [JP/JP]; 〒2100856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 河野 広明(KOUNO, Hiroaki); 〒5300036 大阪府大阪市北区与力町 4-8 末広センタービル 7 F Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC THIN FILM SOLAR CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 有機薄膜太陽電池およびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To manufacture an organic thin film solar cell which has stable performance. [Solution] An embodiment of the present invention provides a thin film solar cell (1000) which is provided with: a pair of first and second electrode layers (10, 20), one of which transmits light; a contact layer (22) of a first conductivity type, which is formed on one surface of an electrode; and a photoelectric conversion layer (100) which is arranged in contact with the contact layer (22) of the first conductivity type. The photoelectric conversion layer (100) comprises a p-type organic high molecular weight region (102) and an n-type organic low molecular weight region (104). The p-type organic high molecular weight region (102) and the n-type organic low molecular weight region (104) have penetrating structures that extend in a direction crossing the thickness (D1) of the photoelectric conversion layer (100).

(57) 要約: 【課題】 安定した性能の有機薄膜太陽電池を作製する。

【解決手段】 本発明のある態様においては、対をなし一方が透光性の

第1および第2の電極層10、20と、電極の一方の面の上に形成された第1導電型のコンタクト層22と、第1導電型のコンタクト層22に接触し配置されている光電変換層100とを備える薄膜太陽電池1000が提供される。光電変換層100はp型有機高分子領域102とn型有機低分子領域104とを含んでおり、p型有機高分子領域102とn型有機低分子領域104とが光電変換層100の厚みD1を横切るいずれかの向きに延びる構造である貫通構造をなしている。

WO 2012/172878 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：有機薄膜太陽電池およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機薄膜太陽電池およびその製造方法に関する。さらに詳細には、本発明は、貫通構造を有する光電変換層の有機薄膜太陽電池およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、有機材料を用いる太陽電池である有機太陽電池が開発されている。代表的な有機太陽電池の一つが液体を利用する湿式の色素増感型の有機太陽電池であり、もう一つが塗布等により形成された高分子などの固体の有機薄膜を用いる有機太陽電池（以下「有機薄膜太陽電池」と呼ぶ）である。有機薄膜太陽電池には、光エネルギーを電気エネルギーに変換するための薄膜層（「光電変換層」と記す）が備わっている。この光電変換層としては、有機材料によって作製された p 型半導体材料（ドナーまたは電子供与体）と n 型半導体材料（アクセプターまたは電子受容体）とを分離させた構造のものが採用される。その一例が、ある厚みのバルク領域において、これらの複数の成分を相分離により分離させたバルクヘテロジャンクション（BHJ）層と呼ばれる構造である。

[0003] この BHJ 層などのような有機薄膜太陽電池における発電のメカニズムにおいては、入射した光子（フォトン）のエネルギーによって励起される励起子（エキシトン）が主要な役割を果たす。光電変換層にて励起された励起子は有機薄膜である光電変換層の内部を拡散してゆき、やがて光電変換層に形成されている p-n 接合界面に到達する。すると、励起子は自由電子と正孔（ホール）に分離する。この分離（電荷分離）に関与する p-n 接合界面付近の接合域は、拡散する励起子がトラップされない程度に p-n 接合界面から近い範囲の領域に限られる。その領域は特に活性層とも呼ばれる。光電変換層に占める活性層の割合が少なければ、形成された励起子も失活してしま

い十分な光電流は生成されない。

[0004] また、フォトンが入射すると励起子が生成され、その励起子からの電荷分離のために自由電子と正孔（「キャリア」と総称する）が生成されたとしても、キャリアが電極まで伝達されなければ光電流として取り出すことはできない。つまり、キャリアを光電流として取り出すためには、 n 型の電子受容体に伝達された自由電子が電子受容体の領域を通過して電極に到達し、正孔が、 n 型の電子受容体に電子を渡し内部に正孔を生成させた p 型の電子供与体の領域を通過してもう一方の電極に到達しなくてはならない。逆にいえば、電子供与体および電子受容体の形状がそのような電極までの経路を確保しうるものとなっていない場合には、生成された励起子から電荷分離が実現されたとしても、発電電力としては取り出せない。例えばそれぞれの材料が独立して分散してしまい接合域を通らずに電極に至る経路が十分に確保されていない領域の比率が高まると、 $p-n$ 接合界面に到達して励起子の電荷分離が生じて、光電流をもたらす自由電子や正孔の割合が低下するのである。

[0005] 上述した一般的な有機薄膜太陽電池における有機膜内部の発電および電力取り出しのメカニズムにとって、 BHJ 層の構造は一定の利点を有している。その利点とは、光電変換層内の $p-n$ 接合界面、すなわち活性層の比率が増えることと、有機材料のドメインサイズと分散・凝集を制御することができれば、電子供与体および電子受容体において電極まで到達する経路を確保しうることである。そして BHJ 層においてもさらに理想的な構造が模索されている。具体的には、ドメインサイズが 10 nm 以下で、かつそれらが互いに接触してパーコレーション構造を形成していることが BHJ 層において一つの理想的な構造とされている。このように、有機薄膜太陽電池における有機膜内部のメカニズムの上から好ましい適切な光電変換層は、 $p-n$ 接合界面が多く存在し、有機材料のドメインサイズと分散・凝集を制御して電極まで到達する経路を確保する構造であると言える。

[0006] このため、上記の課題を克服しうる光電変換層が精力的な研究開発の対象となっている。例えば、特許文献1（特願2010-98034号公報）に

開示される手法においては、BHJ層を有機の正孔輸送層および有機の電子輸送層にて挟む構造が採用されている。この場合、各層が他の層を溶解させないように、少なくとも一つの有機層に重合性基を導入して不溶化処理を施す手法が採用されている（特許文献1、請求項1、段落[0022]以降等）。その結果、特許文献1の開示によれば、光電変換効率の高さと耐久性の高さとを両立した光電変換層が作製されている。ここで、典型的な高分子型の有機薄膜太陽電池では、p型材料としては導電性高分子、例えばpoly(3-hexylthiophene)（以下「P3HT」と記す）、n型材料としてはPCBMなどのフラーレン誘導体を用いることが多い。これら以外のものも含めて、高分子型の有機薄膜太陽電池のための材料開発が進められている。

[0007] また、非特許文献1（H. Hiramoto, et al., Appl. Phys. Lett. 88, 213105 (2006)）では、低分子有機太陽電池の構造において、p型（ドナー）にフタロシアニン、n型（アクセプター）にフラーレンC60が用いられている。そして、直立超格子構造（Organic Vertical Super Lattices: OVSLs）と呼ばれる構造がマイクロームを用いて作製されている。その結果、2nm程度のサイズを持ち活性層が増加されているナノ構造が実現されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特願2010-98034号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：H. Hiramoto, et al., “Design of nanostructures for photo electric conversion using an organic vertical superlattice,” Appl. Phys. Lett. 88, 213105 (2006)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、上述したBHJ層の形成工程を安定させることは多大な困難を伴う。電氣的に好ましい特性のn型およびp型の伝導特性を示す有機材料を作製するだけでも技術的な課題が多いところ、さらに、そのような材料の組合せを所望の構造となるように相分離させる必要があるためである。

[0011] また、特許文献1においてはバルクヘテロジャンクション層との溶解を防ぐため、正孔輸送層に対し紫外光を照射して重合させる不溶化処理が開示されている。しかし、このような重合は界面の電気抵抗を上昇させるおそれが高く、電氣的特性を悪化させかねない。また、特許文献1は、光電変換層の性能向上のメカニズムにおいて中心的役割を果たすバルクヘテロジャンクション層のドメインサイズや活性層に言及しておらず、効率的な電荷分離と移動についての知見についても開示していない。

[0012] さらに、非特許文献1には、数ナノオーダーのミクロに制御した低分子型のp-n接合界面が形成されることが報告されている。しかしながら、各層の形成のために蒸着法を採用するため、層の形成には非常に手間がかかる。そのみならず、非特許文献1において開示される直立超格子構造では、電極が両面に蒸着されて電氣的特性が測定されている。このような電極と直立超格子構造との界面においては、有機物である直立超格子構造と金属との十分な密着が得られず、実用性の高い有機薄膜太陽電池を作製することは困難である。

[0013] 本発明は、上述した課題の少なくともいくつかを解決することを課題とする。本発明は、高分子の利点を生かした製法を採用することにより、効率の高い光電変換層を有する有機薄膜太陽電池を作製することに貢献する。

課題を解決するための手段

[0014] 上述したように、光エネルギーを効率的に電気エネルギーに変換するためには、光電変換層の活性層の割合を制御することが好ましい。しかも、活性層から電極までのキャリアの経路を確保することも重要である。つまり、フォトンによって生成された励起子を失活させたり、励起子から電荷分離した後p-n接合界面から電極に向かうキャリアの移動する経路が分断された

りしていると、良好な特性の薄膜太陽電池を作製することは望めない。

[0015] これらの要求を満たす活性層の構造を形成するために、本発明においては貫通構造を採用する。このような貫通構造を採用することによって、光電変換効率の高い素子が得られる。しかも、本発明の各態様においては、実用性の観点から、電極層と光電変換層との密着を高めつつも電氣的な動作を妨げない層としてコンタクト層を採用する。

[0016] すなわち、本発明のある態様においては、互いに対向する電極対をなし、少なくとも一方が透光性を示す第1および第2の電極層と、該第1および該第2の電極層の互いに対向する二つの面のうちの一方の面の上に形成された第1導電型のコンタクト層と、該第1導電型のコンタクト層に接触して配置されている光電変換層とを備え、該光電変換層がp型有機高分子領域とn型有機低分子領域とを含んでおり、該p型有機高分子領域と該n型有機低分子領域とが前記光電変換層の厚みを横切るいずれかの向きに延びる構造である貫通構造をなしている薄膜太陽電池が提供される。

[0017] 本発明は、有機薄膜太陽電池の製造方法としても実施することが可能である。すなわち、本発明のある態様においては、基板のある面の上に第1の電極層を形成する工程と、p型有機高分子コンタクト層またはn型有機低分子コンタクト層のいずれかである第1導電型のコンタクト層を形成する工程と、貫通構造を有する光電変換層を形成する工程であって、該貫通構造は、p型有機高分子領域とn型有機低分子領域とが該光電変換層の厚みを横切るいずれかの向きに延びる構造である、光電変換層を形成する工程と、第2の電極層を形成する工程であって、該第2の電極層は、前記前記第1導電型の電極層と電極対をなし、前記第1の電極層または前記第2の電極層のいずれかが透光性を示す、第2の電極層を形成する工程とを含み、これにより、前記第1の電極層、前記第1導電型のコンタクト層、前記光電変換層、および前記第2の電極層を前記基板の側からこの順に備える有機薄膜太陽電池が形成される有機薄膜太陽電池の製造方法が提供される。

[0018] コンタクト層を利用する場合には、電極層と光電変換層との密着性が高ま

り、電気抵抗にも悪影響を与えることはないため、実用性の高い有機薄膜太陽電池が提供される。

[0019] なお、本出願全般にわたり、貫通構造とは、p型有機高分子領域とn型有機低分子領域とが該光電変換層の厚みを横切るいずれかの向きに延びる構造である。

[0020] 特に、本発明の各態様においては、p型有機高分子層とn型有機低分子層との交互の積層膜または積層体を利用し、その積層体から作製された短冊部材を利用する。すなわち、本発明においては、前記光電変換層はいくつかの短冊部材を備えており、該短冊部材それぞれは、p型有機高分子層とn型有機低分子層とを交互に積層した積層体を、該p型有機高分子層と該n型有機低分子層との双方を切断する向きに、互いに平行な二つの切断界面を有するように切断したものであり、前記二つの切断界面のうちいずれか一方の切断界面が前記第1導電型のコンタクト層に接触しており、前記貫通構造をなす前記p型有機高分子領域と前記n型有機低分子領域とが、それぞれ、前記短冊部材の前記p型有機高分子層と前記n型有機低分子層とによって形成されるものである上述した薄膜太陽電池が提供される。

[0021] 本発明の上述の態様においては、さらに、p型有機高分子コンタクト層またはn型有機低分子コンタクト層のうち、前記第1導電型のコンタクト層とは異なるものである第2導電型のコンタクト層を形成する工程をさらに含み、これにより、前記第1の電極層、前記第1導電型のコンタクト層、前記光電変換層、前記第2導電型のコンタクト層、および前記第2の電極層を前記基板の側からこの順に備える薄膜太陽電池が形成される上述した有機薄膜太陽電池の製造方法が提供される。

[0022] 本発明の光電変換層のp-n接合界面(活性層)の構造は、p-n接合界面が多く存在し、有機材料のドメインサイズと分散・凝集を制御して電極まで到達する経路が確保される。積層体から切断して作製される短冊部材を利用することにより、光電変換の効率が低い構造に意図的に作製される。

発明の効果

[0023] 本発明のいずれかの態様によれば、効率的で特性の安定した光電変換層を作製することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明のある実施形態において提供される薄膜太陽電池の主要構成を示す斜視図である。

[図2]本発明のある実施形態の薄膜太陽電池の一例の作製方法において採用される積層体の断面を示す概略断面図である。

[図3]本発明のある実施形態の薄膜太陽電池の一例の作製方法において採用される短冊部材を積層体から作製する様子を示す概略斜視図である。図3（a）は、薄膜太陽電池の作製に用いられる短冊部材を説明する斜視図であり、図3（b）は、積層体から傾斜して切断される短冊部材を説明する斜視図である。

[図4]本発明のある実施形態における薄膜太陽電池を製造する主要な手順を示すフローチャートである。

[図5]本発明のある実施形態において短冊部材の並べ方のバリエーションを示す説明図である。

[図6]本発明のある実施形態において、傾斜して切断された短冊部材による光電変換層の構成を示す説明図である。図6（a）は、傾斜して切断された短冊部材が1層並置されている光電変換層を、また、図6（b）は、傾斜して切断された短冊部材が2層に並置されている光電変換層を示している。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施形態について説明する。以下の説明に際し特に言及がない限り、全図にわたり共通する部分または要素には共通する参照符号が付されている。また、図中、各実施形態の要素のそれぞれは、必ずしも互いの縮尺比を保って示されてはいない。

[0026] <第1実施形態>

[1 概要]

以下、本発明の第1実施形態を実施例に沿って説明する。本実施形態にお

いては、光電変換層の活性層の作製において貫通構造を形成する。この貫通構造は、p型有機高分子領域とn型有機低分子領域とを有している。以下、p型有機高分子領域となる材料をp型材料といい、n型有機低分子領域となる材料をn型材料と呼ぶ。

[0027] [1-1 貫通構造]

図1は、本実施形態において提供される薄膜太陽電池1000の主要構成を示す斜視図である。本実施形態の薄膜太陽電池1000においては、光電変換層100とコンタクト層と呼ぶ層とを用いる。具体的には、薄膜太陽電池1000においては、第1の電極である陽極20と第2の電極層である陰極10とが、互いに対向して配置され薄膜太陽電池1000の電極対をなしている。陰極10と陽極20のうちの少なくとも一方は透光性を示す。薄膜太陽電池1000には、陰極10および陽極20の互いに対向する二つの面のうちの一方の面の上に、さらに第1導電型のコンタクト層であるp型有機高分子コンタクト層22（以下、「p型コンタクト層22」と略記する）が形成されている。また、他方の面の上には、第2導電型のコンタクト層であるn型有機低分子コンタクト層12（「n型コンタクト層12」）が形成されている。なお、第2導電型のコンタクト層であるn型コンタクト層12が形成されていない構成の薄膜太陽電池も本発明の一態様である。

[0028] 薄膜太陽電池1000には、p型コンタクト層22に接触して配置されている光電変換層100が備えられている。この光電変換層100は、p型有機高分子領域102とn型有機低分子領域104とを有している。p型有機高分子領域102とn型有機低分子領域104とは光電変換層100の厚みDを横切るいずれかの向きに延びる構造、つまり貫通構造をなしている。

[0029] 薄膜太陽電池1000において、p型有機高分子領域102それぞれの少なくとも一部はp型コンタクト層22に接触している。n型コンタクト層12が採用されている場合には、n型有機低分子領域104それぞれの少なくとも一部はそのn型コンタクト層12に接触している。図1に示した薄膜太陽電池1000においては、n型有機低分子領域104の図上の上面がすべ

て n 型コンタクト層 1 0 2 に接触しており、 p 型有機高分子領域 1 0 2 それぞれの下面がすべて p 型コンタクト層 2 2 に接触している。

[0030] 本実施形態の薄膜太陽電池 1 0 0 0 においては、 p 型、 n 型の各材料を機能的に分離している状態を可能な限り保って光電変換層 1 0 0 が形成され、その上で貫通構造が形成される。薄膜太陽電池 1 0 0 0 を作製するための具体例においては、図 1 の p 型有機高分子領域 1 0 2 と n 型有機高分子領域 1 0 4 を形成するために、最終的に光電変換層 1 0 0 となる p 型、 n 型の各材料から各材料が交互に積層された積層体 2 0 0 が作製される。図 2 は、本実施形態の薄膜太陽電池 1 0 0 0 の一例の作製方法において採用される積層体 2 0 0 の断面を示す概略断面図である。本実施形態においては、最終的に p 型有機高分子領域 1 0 2 となる層を p 型有機高分子層 2 0 2 と呼び、 n 型有機高分子領域 1 0 4 となる層を n 型有機高分子層 2 0 4 と呼ぶ。図 2 に示すように、積層体 2 0 0 は、交互に積層されている p 型有機高分子層 2 0 2 と n 型有機高分子層 2 0 4 とを有している。ここでの積層回数は特段限定されない。この p 型有機高分子層 2 0 2 と n 型有機高分子層 2 0 4 とを交互に積層した積層体 2 0 0 は、図 2 の紙面上方のいくつかの層の輪郭を鎖線として示すように、 p 型有機高分子層 2 0 2 と n 型有機高分子層 2 0 4 とを交互に積み上げてゆく任意の工程によって形成される。

[0031] 本実施形態における例示の作製方法においては、この積層体 2 0 0 が互いに平行な切断面が得られるように裁断または切断されて、短冊部材 2 4 0 が形成される。図 3 は、本実施形態の薄膜太陽電池 1 0 0 0 の一例の作製方法において採用される短冊部材 2 4 0 を積層体 2 0 0 から作製する様子を示す概略斜視図である。このうち図 3 (a) は、薄膜太陽電池 1 0 0 0 の作製に用いられる短冊部材 2 4 0 を説明する斜視図である。図 3 (b) については後述する。短冊部材 2 4 0 は、図 3 (a) に鎖線によって示した位置にて積層体 2 0 0 を切断して形成される。形成された短冊部材 2 4 0 には、切断によって形成された切断表面または切断界面 2 4 2、 2 4 4 (以下、切断表面と切断界面を総称して「切断面」と呼ぶ) が形成される。これらの切断面 2

４２、２４４は、図１に示すように、それぞれ陽極２０と陰極１０の向きに向けられる。短冊部材２４０は、このように切断面を電極に対して対向するように向けて配置され、光電変換層１００として利用される。その結果、短冊部材２４０が、積層体２００においてｐ型有機高分子層２０２とｎ型有機低分子層２０４であったｐ型有機高分子領域１０２とｎ型有機低分子領域１０４として機能し、貫通構造を提供することとなる。なお、図１には、短冊部材２４０として、二つの短冊部材２４０Ａと、短冊部材２４０Ｂとが明示されているが、こらは同種の短冊部材２４０を繰り返し並べたものである。本実施形態の薄膜太陽電池１０００における光電変換層１００に含まれる短冊部材２４０の数には特段制限はない。

[0032] このように、積層体２００を形成してその積層体２００を切断した短冊部材２４０が光電変換層１００に用いられる薄膜太陽電池１０００では、ｐ型、ｎ型の各材料を機能的に分離している状態を保って光電変換層１００が形成される。そのため、それぞれの材料が互いに混合されることはない。この点で、本実施形態の薄膜太陽電池１０００は、従来のＢＨＪ層に例示されるような、一旦ｐ型、ｎ型の材料を混合し、その後の相分離によってｐ型有機高分子領域とｎ型有機低分子領域を形成する手法とは、大きく相異なる。

[0033] [２ 材料]

次に、本実施形態の薄膜太陽電池１０００に採用される材料について説明する。特に、薄膜太陽電池１０００を作製する際の材料を、光電変換層１００のための材料と、ｎ型コンタクト層１２またはｐ型コンタクト層２２のための材料とに分けて説明する。

[0034] [２－１ 光電変換層のための材料]

光電変換層１００においては、典型的なｐ型有機材料としてＰ３ＨＴなどアモルファス性の高分子導電性材料が採用される。さらに、典型的なｎ型有機材料として低分子であるフラーレン誘導体（ＰＣＢＭ）が採用される。これらの典型例以外に、薄膜太陽電池１０００には各種のｐ型高分子導電性材料や、各種のｎ型低分子導電性材料が用いられる。

[0035] 本実施形態の薄膜太陽電池 1000 のための積層体 200 を作製するためには、後述する典型的な製造方法において、p 型、n 型それぞれの有機材料を有機溶媒に溶かして別々の溶液が準備される。この有機溶媒は、一例としては p 型、n 型の双方の有機材料成分を十分に溶かす良溶媒のものが望ましい。そして、そのような溶媒を採用しつつ、溶解性や溶媒の残留量が制御される。これらの溶解性や溶媒の残留量は、p 型有機高分子層 202 や n 型有機低分子層 204 の各層を形成する時点や、p 型有機高分子層 202 と n 型有機低分子層 204 とを交互に積層する時点で、下地となっている層を溶解しないようにする観点から調整される。具体的には、採用される有機溶媒やその取り扱いのための選択指針は次の二つである。一つは、p 型、n 型それぞれの有機材料に対して、溶媒が十分な溶解性を示すことである。もう一つは、p 型有機材料と n 型有機材料を交互に積層していく際、それぞれが過度に混ざって均一に分散してしまうことのないように湿潤状態を長く続かせないことである。これらの性質を両立するためには、有機溶媒に対して溶解された溶液から積層体 200 を形成する工程においては、塗布後に乾燥工程が設けられたり、または、低い沸点を有する溶媒が採用されたりという工夫が施される。なお、有機溶剤に溶解させる p 型および n 型の有機半導体材料は、その組み合わせが太陽電池素子として機能するものであれば低分子、高分子のいずれであるかは問わない。

[0036] [2-2 n 型コンタクト層 12、p 型コンタクト層 22 のための材料]

n 型コンタクト層 12 および p 型コンタクト層 22 のための材料は、典型的には、n 型有機低分子層 204 や p 型有機高分子層 202 を形成するための材料と同一の材料が選択される。

[0037] [3 製造方法]

次に、本実施形態の薄膜太陽電池 1000 を製造するための製造方法について説明する。図 4 は、薄膜太陽電池 1000 を製造する主要な手順を示すフローチャートである。まず、第 1 電極である陽極 20 (図 1) が形成される (S102)。陽極 20 は、典型的には、何らかの基板 (図示しない) の

面の上に形成される。次に、第1導電型のコンタクト層であるp型コンタクト層22が形成される(S104)。p型コンタクト層22も、典型的には、陽極20の面の上に形成される。次いで、光電変換層100が形成される(S110)。この光電変換層100も、典型的には、p型コンタクト層22の面の上に形成される。そして、第2導電型のコンタクト層を採用する場合には、さらに、第2導電型のコンタクト層であるn型コンタクト層12が形成される(S120)。そして、第2電極である陰極10が形成される(S122)。n型コンタクト層12が形成される面は、典型例としては、光電変換層100の面の上や、陰極10の面の上である。こうして、第1の電極層である陽極20、第1導電型のコンタクト層であるp型コンタクト層22、光電変換層100、および前記第2の電極層である陰極10をこの順に備える有機薄膜太陽電池が形成される。また、第2導電型のコンタクト層としてn型コンタクト層12が形成される場合には、第1の電極層である陽極20、第1導電型のコンタクト層であるp型コンタクト層22、光電変換層100、第2導電型のコンタクト層であるn型コンタクト層12、および前記第2の電極層である陰極10をこの順に備える有機薄膜太陽電池が形成される。

[0038] なお、上述した薄膜太陽電池1000の製造方法の各工程の時間的な順序は例示のものに過ぎず、本実施形態における工程の順序は特に上述したもの限定されない。例えば、光電変換層の形成工程S110において積層体200を形成しておいて短冊部材240を作製し、その後に第1電極形成工程S102において陽極20を作製する順序を採用することができる。加えて、光電変換層の形成工程S110により形成した短冊部材240をn型コンタクト層12の面の上に形成するため、第1電極形成工程S102より前に、または平行して第2電極形成工程S122を実施してその次に第2導電型のコンタクト層(n型コンタクト層12)の形成工程S120によってn型コンタクト層12を陰極10に形成することも可能である。その工程を採用する場合には、例えば、陰極10の面の上のn型コンタクト層12の面の上

に短冊部材 240 が並置される。なお、各膜の形成工程については、各種の成膜手法を採用することが可能である。

[0039] 光電変換層の形成工程 (S 1 1 0) は、典型的には、図 4 に示したように、積層体 200 を形成する工程 (S 1 1 2) と、その積層体 200 を切断することにより短冊部材 240 を形成する工程 (S 1 1 4) とを含んでいる。そして形成された短冊部材 240 は、その時点で形成されている支持可能な部材に対して並置される (S 1 1 6)。そのような何らかの支持可能な部材の例は、陽極 20 および p 型コンタクト層 22 が形成された図示しない基板の p 型コンタクト層 22 の面の上であり、また、陰極 10 および n 型コンタクト層 12 が形成された図示しない基板の n 型コンタクト層 12 の面の上である。この光電変換層の形成工程 (S 1 1 0) についてさらに詳述する。

[0040] [3-1 光電変換層の形成工程 (S 1 1 0)]

[3-1-1 積層体形成工程 (S 1 1 2)]

積層体 200 を形成するためには、通常、何らかの基板、膜または物体 (図示しない。以下、「積層体用仮支持体」と呼ぶ) 上への印刷法やスプレー法が用いられる。この印刷法には、フレキソ印刷、グラビア印刷、オフセット印刷等が含まれている。これら以外にも、スリットコーター法、スピスコート法や、蒸着法、静電塗布法、粉体塗装法などを採用することも可能である。

[0041] 積層体 200 を形成するための積層体用仮支持体には各種の支持体を採用することが可能である。本実施形態に好適な積層体用仮支持体の例としては、平滑な表面を有する任意の平面基板を採用することができる。また、円柱の外側面を積層体用仮支持体として積層体を形成することも好適である。さらに、輪をなすベルト状基体の外側面を積層体用仮支持体として積層体を形成することも可能である。円柱の外側面やベルト状基体の外側面を積層体用仮支持体とした場合、積層体 200 が 2 種の材料を交互に積層しているものであるため、円柱またはベルト状基体を円柱の軸回りに回転運動させたり、ベルト状基体の周方向に周回運動させたりすることにより、比較的多数の層

数の積層体を容易に形成することが可能となる利点を有する。

[0042] [3-1-2 短冊部材の形成（切断、S114）]

積層体200を裁断して得られた短冊部材240は、積層体200の裁断幅W1（図3（a））が光電変換層100の膜厚D（図1）となる。したがって、裁断幅W1は、一方では光の利用効率の点からはある程度以上大きくなるように、他方では材料の利用効率の点からは不必要に大きくならないように考慮される。なお、裁断幅W1を極端に小さくすると、短冊部材240のハンドリングが困難となるため、その点も加味されて裁断幅W1が決定される。そして、短冊部材240の裁断長L（図3（a））は、光電変換層100における短冊部材の延びる方向の長さL（図1）となる。この裁断長Lは、ハンドリングが可能な範囲で長く設定されると、少ない工程で広い面積の薄膜太陽電池を作製することが可能となる。薄膜太陽電池1000に採用される短冊部材240の数は特段限定されない。裁断した積層体である短冊部材240は、単一の一体部材としてもよいし、また、図1に二つの短冊部材240Aと、短冊部材240Bとして示すように、複数つなげて面積を増すことも可能である。さらに、短冊部材240の形状には特段制約はない。短冊部材240の切断面242および切断面244は互いが可能な限り平行に形成されることが好ましい。これは、図1に示した薄膜太陽電池1000において、光電変換層100の厚みD1が切断面242と切断面244において定まるためである。

[0043] 積層体200から裁断によって短冊部材240を作製するためには、例えば鋭利な刃先を有する任意の切断器具、例えばナイフが用いられる。それ以外にも、精密カッター、スリッター、マイクロームといった切断器具を用いることによって、積層体200から短冊部材240を形成することができる。これらの手段によって、切断面242や切断面244には、凹凸が可能な限り形成されないようにして裁断される。このため、本出願全体にわたり、互いに平行な二つの切断面（切断界面、切断平面）と規定されていても、これら切断面に幾何学的に完全な平行さが要求されているわけではない。また、

切断平面と規定されていても、幾何学的に完全な平面性が要求されているわけでもない。

[0044] 特に、円柱の外側面に積層体を形成する例においては、例えば、樹木の幹の断面に見られる年輪やバウムクーヘンのように同心円をなす層境界を持つような形態で、または、文具用テープのロールのように巻き取られてつながっている形状となるような形態で積層体が形成される。このため、円柱の外側面を積層体用仮支持体として形成された積層体を採用すれば、切断のために、ナイフなどの切断手段を往復させる必要が無く、長さ L が十分に長い短冊部材240を作製することが可能となる。その場合には、例えば円柱の積層体用仮支持体を円柱の軸回りに回転させながら、ナイフなどの切断部材を、外側面に形成された積層体200に接触させながら押し当てる。そのナイフを回転軸方向に送り移動させながら切断を連続的に処理すれば、十分に長い短冊部材240が形成される。このような機械加工上の工夫を加えることによって、一定幅 $W1$ の部材として短冊部材240を作製することが可能である。ベルト状基体を積層体用仮支持体として採用する場合にも、同様の効果が達成される。

[0045] [3-1-3 並置 (S116)]

図1において、短冊部材240Aと短冊部材240Bとは、長さ L の方向に並置されている。薄膜太陽電池1000の光電変換層100は、特段このようなものに限定されるものではない。図5は、短冊部材240の並べ方のバリエーションを示す説明図である。例えば、図5(a)に図示した短冊部材240Cと短冊部材240Dのように、短冊部材の延びる向き L とは直交する幅 $W2$ の向きに並ぶように短冊部材240を並置して配置することにより、光電変換層100Aを形成することも可能である。なお、幅 $W2$ は、積層体200(図3)における総厚 $D2$ に相当するものである。

[0046] なお、図1に示した薄膜太陽電池1000においては、短冊部材240Aと短冊部材240Bは、別々の片となるように互いに切断された別体の短冊部材240である。しかし、光電変換層100を形成するための短冊部材の

形状は、短冊部材 240 の形状に応じ適宜に変更される。図 1 に示したように切断されて別々にして並べられた短冊部材の配列以外にも、例えば、陰極 10 または陽極 20 の広がりを超えた長さを有する短冊部材 240 は、陰極 10 または陽極 20 に接しながらその面内を蛇行するように並置される場合もある。また、例えば図示しないフレキシブル基板を用いて陰極 10 または陽極 20 が形成されていて、そのフレキシブル基板が長尺のものである場合には、その長尺方向に延びるように短冊部材 240 が配置されることも、さらには、長尺方向とは垂直な幅方向に短冊部材 240 が並べられることもある。さらには、フレキシブル基板を用いて陰極 10 または陽極 20 が形成されている場合に、そのフレキシブル基板自体を円柱の外側面や、輪をなすベルト状の外側面となるようにしておいて、フレキシブル基板自体をその円柱の軸回りに回転させたりベルト状の周方向に周回させたりしながら短冊部材 240 を並べ、使用時に少なくとも一片が切断されながら引き伸ばされることも有効である。

[0047] 加えて、これまでに説明されていない任意の部材は、それが最終的な薄膜太陽電池に残存するかしないかを問わず、本実施形態の薄膜太陽電池 1000 やその製造方法の一部として採用することが排除されていない。本実施形態においては、実施上の必要性その他の理由のために必要な部材や工程を適宜採用することができる。例えば、機械的なハンドリングを容易にするために、薄膜太陽電池 1000 に残存しない一時的な基板、膜または物体（以下、「短冊部材用仮支持体」と呼ぶ）に短冊部材 240 が載置される工程や、その短冊部材用仮支持体から短冊部材 240 が剥離されて目的の何らかの層に移載されてゆく工程も、本実施形態の一部として含めることが可能である。

[0048] さらに、本実施形態には、薄膜太陽電池 1000 における光電変換層 100 が 2 層以上となるように並置されている短冊部材を有する光電変換層 100B も採用することが可能である。図 5 (b) は 2 層の短冊部材を有する光電変換層 100B の構成を示す斜視図である。光電変換層 100B は、特

に、ある方向に延びるように並置された第1群の短冊部材240D、240Eと、第1群の短冊部材240D、240Eの延びる向きに交差して延びて並ぶ第2群の短冊部材240F、240Gを含んでいる。特に光電変換層100Bでは第1群の短冊部材240D、240Eの延びる向きは図のx方向であるのに対し、第2群の短冊部材240F、240Gの延びる向きはy方向であり、互いに直交する方向に延びるように向け並置されている。この光電変換層100Bにおいては、第1群の短冊部材240D、240Eそれぞれは、二つの切断面242、244のうちの切断面244をn型コンタクト層12（図1。図5において図示しない）に接触させている。また第2群の短冊部材240F、240Gそれぞれは、切断面244を第1群の短冊部材240の他方の切断面242に接触させている。

[0049] このように2層の短冊部材を用いて交差した向きに各層の短冊部材を並べることについては実用上大きな利点をもたらされる。互いの延びる向きが交差していると、p型有機高分子領域とn型有機低分子領域とは、両層の間において、特段の位置合わせをせずとも接触する。このため、短冊部材の幅W1（図3）を厚くして厚みD1（図1）を厚くしにくいような場合であっても、2層またはそれ以上の短冊部材を並べ実質的な厚みD1を厚くする調整を行えば、電氣的な不都合を未然に防ぐことが可能となる。

[0050] なお、本実施形態の薄膜太陽電池1000に採用される光電変換層の貫通構造は、その厚み方向に平行にp型有機高分子領域とn型有機低分子領域が延びるものであることは必ずしも要さない。光電変換層となる短冊部材を積層体200から切断する際に積層体200の厚みD2（図3）に対して傾く方向に傾斜して切断すると、積層体200のp型有機高分子層202とn型有機低分子層204が短冊部材において延びる向きは光電変換層の厚みの向きには平行ではなくなる。図6は、傾斜させて切断した短冊部材による光電変換層の構成を示す説明図である。このうち、図6（a）は、傾斜し切断された短冊部材が1層並置されている光電変換層を示し、図6（b）は、傾斜させて切断した短冊部材が2層に並置されている光電変換層を示している。

本実施形態において、光電変換層１００Ｃとして積層体の交互に積層されている方向から傾斜して各層を横切るように切断されている短冊部材２５０を用いることもできる。図３（ｂ）は、積層体２００から傾斜して切断される短冊部材２５０を説明する斜視図である。図３（ｂ）に示したように、短冊部材２５０である短冊部材２５０Ａと短冊部材２５０Ｂにおいても、典型的には、切断面２５２と切断面２５４は、互いに平行となるように切断されている。この場合、貫通構造のためのｐ型有機高分子領域とｎ型有機低分子領域との延びる向きが、ｎ型コンタクト層１２とｐ型コンタクト層２２を結ぶ最短距離を与える方向ではなくなる。その場合にも、光電変換層１００Ｃにおいては、ｐ型有機高分子領域とｎ型有機低分子領域とが別々に層として形成される積層体２００を利用するため、陽極２０へ、および陰極１０へのキャリアの導通経路が確実に確保される。このように、積層体２００から短冊部材を切断する際の方法については、必ずしも積層体２００の厚みの向きに平行とすることは要さない。これは、切断処理（Ｓ１１４）における機械的な精度が必ずしも高くなくて構わないという点において、実用上大きな利点となる。

[0051] さらに、この斜めに切断した場合に図６（ｂ）に示すように、短冊部材を２層に重ねることも、本実施形態の薄膜太陽電池の一態様である。この場合にも、図５（ｂ）を参照して例示したように、各層の間で短冊部材の延びる方向を互いに交差させ並置することもできる（図示しない）。

[0052] [４ 実施例および比較例]

[４－１ 実施例の作製]

以下、上述した本実施形態に含まれる実施例について説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順、要素または部材の向きや具体的配置等は本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することかできる。したがって、本発明の範囲は以下の具体例に限定されるものではない。

[0053] [４－１－１ 積層体の作製]

光電変換層１００において貫通構造をなすｐ型有機半導体材料にはＰ３Ｈ

T (poly (3-hexylthiophene)) を、n型有機半導体材料にはPCBM (フラーレン誘導体: Phenyl C61-Butyric acid Methyl ester) を用いた。具体的には、P3HTを10.0g、PCBMを10.0g用意し、溶媒として、P3HT、PCBMとも20時間攪拌することによって、それぞれトルエン500mLに溶解させ別々の溶液を準備した。そして、積層体200を形成するために積層体用仮支持体として基板 (「積層体用仮支持基板」) を用いた。積層体用仮支持基板としては、耐熱性および耐薬品性があり、収縮も少なく、かつ、形成後の積層体200を剥離することが可能な材質としてポリイミド基板を採用した。

[0054] 積層体用仮支持基板であるポリイミド基板へ積層体200を形成するための塗布方法としてはP3HT溶液をスピコート法によって塗布し、PCBM溶液をスプレー塗布とした。具体的には、P3HTをスピコート法により、回転条件は2000rpm×120秒間として塗布した。この塗布は乾燥窒素が封入されたグローブボックス内で処理された。そして塗布後の基板を基板温度130℃にて30秒間ホットプレートにて乾燥させ、p型有機高分子層202としてP3HT膜を形成した。P3HT膜の面の上には、PCBM溶液をスプレー塗布した。スプレーにはガンタイプのスプレー噴射装置を採用し、キャリアガスを窒素ガスとして実施した。P3HT膜の周囲もスプレー範囲に十分入るようにし、1~2秒の吹き付け時間を採用した。PCBM溶液も基板温度130℃にて30秒ホットプレートにて乾燥させ、n型有機低分子層204としてPCBM膜を得た。これを繰り返し、交互に積層し、P3HT膜、PCBM膜それぞれを1000層積層した、P3HT膜／PCBM膜を対として交互に積層された積層体200を作製した。なお、図3に示した厚みD2は、P3HT膜／PCBM膜を500対 (1000層) 積層した場合に、10~20μm程度であった。

[0055] [4-1-2 積層体の裁断]

P3HT膜／PCBM膜の交互に積層した積層体200を裁断した。裁断

には顕微鏡付き精密カッターを用いた。ここで、積層体200の裁断幅W1（図3）は、そのまま光電変換層の膜厚D1（図1）となる。実施例として作製した薄膜太陽電池においては、裁断した積層体200は、ポリイミド基板から積層体200を剥がし、顕微鏡付き精密カッターにて1 μ mの幅で裁断し作製した。

[0056] 次に、第2の電極層である陽極20を形成した。陽極20の材質は特に限定はされず、Indium Tin Oxide (ITO)、Indium Zinc Oxide (IZO) など任意の材質を用いることができる。なお、太陽電池として動作させるために、陰極10または陽極20のいずれか一方は透光性を示す電極とされる。本実施例では、酸素プラズマに曝すことにより表面をドライ洗浄したガラス基板を準備し、当該ガラス基板の清浄面の上に陽極20としてITO膜をスパッタ法にて形成した。

[0057] 陽極20（ITO膜）の面の上に、スピコート法にてP3HT膜を1層塗布しp型コンタクト層22を形成した。そのP3HT膜の乾燥していない表面の上に、積層体200を裁断して作製しておいた短冊部材240を、切断面242をP3HT膜に向け並置し、その状態で自然乾燥させた。こうして短冊部材240を並べた光電変換層を形成して多数の短冊部材240を1層だけ並置し光電変換層100を形成した。本実施例においては、陽極20上のP3HT膜が乾く前に短冊部材240を並べたため、短冊部材240からなる光電変換層100とp型コンタクト層22との界面が十分に密着された。

[0058] 続いて光電変換層100となる短冊部材240の切断面244の上にPCBM溶液を塗布しPCBM膜をn型コンタクト層12として形成した。そして、陰極10を、そのn型コンタクト層12の表面の上に形成した。陰極10の材料は特に限定はされず、Al、Mg、Caなど任意の金属膜を用いることができる。また、特に他の方法を採用することも可能である。本実施例では、陰極10の形成は、Alをスパッタ法にて形成し、最終的に有機材料を光電変換層とする薄膜太陽電池1000を得た。

[0059] [4-2 比較例の作製]

p型有機半導体材料P3HT20mgとn型有機半導体材料PCBM20mgを同時にトルエン1mLに混入し、さらに20時間攪拌しp型有機半導体材料P3HTとn型有機半導体材料PCBMとをともに溶解させた。次にガラス基板を用意し、酸素プラズマで表面をドライ洗浄した。その後、陽極としてITOを形成し、スピンコート法によって基板上の陽極の面の上にP3HT/PCBM混合溶液を塗布した。回転条件は2000rpm×120秒とした。塗布作業は乾燥窒素が封入されたグローブボックス内で行い、乾燥はグローブボックス内で、60分間自然乾燥させた。こうして、P3HT/PCBM混合溶液からP3HT領域とPCBM領域とが相分離をへて得られたBHJ層を作製した。その後、BHJ層にアルミニウムの陽極をスパッタ法によって形成し、比較例の薄膜太陽電池を作製した。

[0060] [4-3 実施例と比較例の対比]

上述のように作製した薄膜太陽電池素子の実施例および比較例について、エネルギー変換効率を測定した。測定条件は、受光部にソーラーシミュレータ(AM1.5Gフィルタ)の100mW/cm²の強度の光を照射した。測定項目は短絡電流密度(J_{sc})、開放電圧(V_{oc})、フィルファクター(FF)とした。さらに、この光の照射条件におけるエネルギー変換効率、以下の式に基づいて算出した。

$$\text{エネルギー変換効率 (\%)} = J_{sc} \text{ (mA/cm}^2\text{)} \times V_{oc} \text{ (V)} \times FF$$

[0061] 実施例の評価結果を表1に示す。

[表1]

	実施例	比較例
光電変換層	貫通構造	バルクヘテロ
短絡電流密度(J_{sc})	9.5	5.9
開放電圧(V_{oc})	0.60	0.51
F F	0.85	0.44
エネルギー変換効率(%)	4.9	1.3

なお、表 1 中の短絡電流密度の単位は mA、開放電圧の単位は V である。

[0062] 以上の結果から、本実施形態の薄膜太陽電池 1000 においては、BHJ 層の構造の比較例を基準とすると、短絡電流密度が 1.61 倍、フィルファクターが 1.93 倍、開放電圧が 1.18 倍もの大幅な性能向上が見られ、効率は 3.8 倍もの改善が達成された。しかも、本実施形態の薄膜太陽電池 1000 は、光電変換層 100 に貫通構造を安定して導入することが可能である。しかも、このような光電変換層 100 は、性能の調整が容易で大量に作製することも可能である。つまり、裁断幅 W1 (図 3) を変えることによる光電変換層 100 の厚みの変更や、短冊部材 240 を並置したり短冊部材 240 の長さ L (図 3) を変更することによる光電変換層 100 の受光面積の変更は容易なものである。しかも、積層体 200 の作製する面積は容易に拡大することが可能であるため、並置される短冊部材 240 の数を容易に増大させることには技術的障害が少ない。

[0063] 以上に述べたように、本実施形態においては、有機材料を光電変換層とし

て有する薄膜太陽電池において、安定した性能の薄膜太陽電池を提供することが可能となり、ひいては、太陽電池の光電変換特性の向上が可能となる。

[0064] <第1実施形態：変形例>

上述した第1実施形態は、本発明の思想を実施するための特定の実施形態であり、種々の変形が可能である。例えば、上述した第1実施形態においては、第1電極が陽極、第2電極が陰極である例を説明したが、この組合せは逆にすることも可能である。同様に、上述した第1実施形態においては、第1導電型のコンタクト層をp型有機高分子コンタクト層、第2導電型のコンタクト層をn型有機低分子コンタクト層として説明したが、この組合せも逆に選ぶことが可能である。これらの組合せを変更しても、第1実施形態にて例示した本発明の思想を実施することが可能である。

[0065] 以上、本発明の実施形態を具体的に説明した。上述の実施形態および実施例は、発明を説明するために記載されたものであり、本出願の発明の範囲は、特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきものである。さらに、実施形態の他の組合せを含む本発明の範囲内に存在する変形例もまた、特許請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

[0066] 本発明は太陽電池を用いる機器に利用される。

符号の説明

- [0067] 1000 薄膜太陽電池
10 陰極
20 陽極
100、100A～100C 光電変換層
200 積層体
202 p型有機高分子層
204 n型有機低分子層
240、240A～240G、250、250A～250B 短冊部材
242、244、252、254 切断面（切断表面、切断界面）

請求の範囲

- [請求項1] 互いに対向する電極対をなし、少なくとも一方が透光性を示す第1および第2の電極層と、
- 該第1および該第2の電極層の互いに対向する二つの面のうちの一方の面の上に形成された第1導電型のコンタクト層と、
- 該第1導電型のコンタクト層に接触して配置されている光電変換層と
- を備え、
- 該光電変換層がp型有機高分子領域とn型有機低分子領域とを含んでおり、
- 該p型有機高分子領域と該n型有機低分子領域とが前記光電変換層の厚みを横切るいずれかの向きに延びる構造である貫通構造をなしている
- 薄膜太陽電池。
- [請求項2] 前記第1および前記第2の電極層の互いに対向している二つの面のうち、前記第1導電型のコンタクト層が形成されていない側の面の上に形成されている第2導電型のコンタクト層
- をさらに備え、
- 前記第1導電型のコンタクト層および前記第2導電型のコンタクト層のうちの一方が前記p型有機高分子領域の少なくとも一部に接触しているp型有機高分子コンタクト層であり、
- 前記第1導電型のコンタクト層および前記第2導電型のコンタクト層のうちの他方が前記n型有機低分子領域の少なくとも一部に接触しているn型有機低分子コンタクト層である
- 請求項1に記載の薄膜太陽電池。
- [請求項3] 前記光電変換層はいくつかの短冊部材を備えており、
- 該短冊部材それぞれは、p型有機高分子層とn型有機低分子層とを交互に積層した積層体を、該p型有機高分子層と該n型有機低分子層

との双方を切断する向きに、互いに平行な二つの切断界面を有するように切断したものであり、

前記二つの切断界面のうちいずれか一方の切断界面が前記第 1 導電型のコンタクト層に接触しており、

前記貫通構造をなす前記 p 型有機高分子領域と前記 n 型有機低分子領域とが、それぞれ、前記短冊部材の前記 p 型有機高分子層と前記 n 型有機低分子層とによって形成されるものである

請求項 1 または請求項 2 に記載の薄膜太陽電池。

[請求項4] 前記光電変換層が 1 層に並置されたいくつかの前記短冊部材を備えており、

前記短冊部材それぞれが、前記二つの切断界面のうち、一方の切断界面を前記第 1 および第 2 導電型のコンタクト層のうち的一方である p 型有機高分子コンタクト層に接触させ、他方の切断界面を前記第 1 および第 2 導電型のコンタクト層のうちの他方である n 型有機低分子コンタクト層に接触させることにより、1 層に並置された前記短冊部材それぞれが前記 p 型有機高分子コンタクト層と前記 n 型有機低分子コンタクト層とをつないでいる

請求項 3 に記載の薄膜太陽電池。

[請求項5] 前記光電変換層のための前記積層体が、溶媒塗布法、スプレー法、蒸着法の少なくともいずれかを用いて形成された p 型有機高分子層と、溶媒塗布法、スプレー法、蒸着法の少なくともいずれかを用いて形成された n 型有機低分子層とを交互に積層したものである

請求項 3 に記載の薄膜太陽電池。

[請求項6] 前記いくつかの短冊部材は、

ある向きに延びて並び、前記二つの切断界面のうちのいずれか一方の切断界面を前記第 1 および第 2 導電型のコンタクト層のいずれか一方に接触させている第 1 群の短冊部材と、

該第 1 群の短冊部材の延びる向きに交差して延びて並び、該第 1 群

の短冊部材の前記二つの切断界面のうちの他方の切断界面にいずれかの切断界面を接触させている第2群の短冊部材と

を含んでいる

請求項3に記載の薄膜太陽電池。

[請求項7] 前記いくつかの短冊部材は、前記積層体の交互に積層されている方向から傾斜して各層を横切る向きに切断されている

請求項3に記載の薄膜太陽電池。

[請求項8] 基板のある面の上に第1の電極層を形成する工程と、

p型有機高分子コンタクト層またはn型有機低分子コンタクト層のいずれかである第1導電型のコンタクト層を形成する工程と、

貫通構造を有する光電変換層を形成する工程であって、該貫通構造は、p型有機高分子領域とn型有機低分子領域とが該光電変換層の厚みを横切るいずれかの向きに延びる構造である、光電変換層を形成する工程と、

第2の電極層を形成する工程であって、該第2の電極層は、前記前記第1導電型の電極層と電極対をなし、前記第1の電極層または前記第2の電極層のいずれかが透光性を示す、第2の電極層を形成する工程と

を含み、

これにより、前記第1の電極層、前記第1導電型のコンタクト層、前記光電変換層、および前記第2の電極層を前記基板の側からこの順に備える有機薄膜太陽電池が形成される

有機薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項9] p型有機高分子コンタクト層またはn型有機低分子コンタクト層のうち、前記第1導電型のコンタクト層とは異なるものである第2導電型のコンタクト層を形成する工程

をさらに含み、

これにより、前記第1の電極層、前記第1導電型のコンタクト層、

前記光電変換層、前記第2導電型のコンタクト層、および前記第2の電極層を前記基板の側からこの順に備える薄膜太陽電池が形成される請求項8に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項10]

前記光電変換層を形成する工程は、

p型有機高分子層とn型有機低分子層とが交互に積層された積層体を形成する工程と、

該p型有機高分子層と該n型有機低分子層との双方が切断される向きに該積層体を切断することにより、該p型有機高分子層と該n型有機低分子層との双方が露出している互いに平行な二つの切断表面を備えるいくつかの短冊部材を形成する工程と

を含むものである

をさらに含む

請求項8または請求項9に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項11]

前記光電変換層を形成する工程は、前記短冊部材を1層に並置して並べるものであり、

前記短冊部材それぞれにおける前記二つの切断表面のうち、一方の切断表面が前記第1導電型のコンタクト層に接触され、他方の切断表面が前記第2導電型のコンタクト層に接触されている

請求項10に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項12]

前記積層体を形成する工程が、円柱体の外側面の上に前記p型有機高分子層と前記n型有機低分子層とを交互に積層する工程である

請求項10に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項13]

前記積層体を形成する工程が、

溶媒塗布法、スプレー法、蒸着法の少なくともいずれかを用いてp型有機高分子層を形成する工程と、

溶媒塗布法、スプレー法、蒸着法の少なくともいずれかを用いてn型有機低分子層を形成する工程と

を交互に実行する工程である

請求項 10 に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項14]

前記光電変換層を形成する工程は、

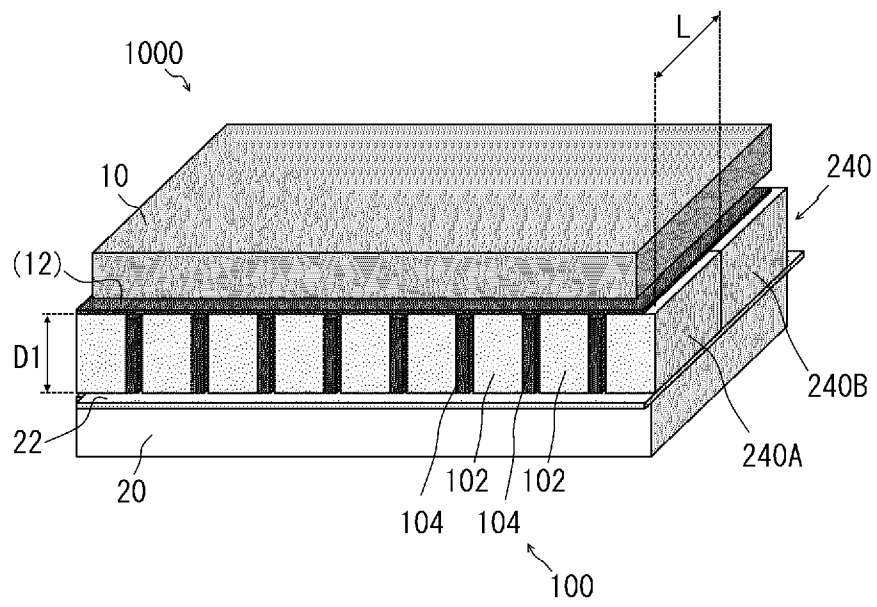
第 1 群の短冊部材をある方向に延ばして 1 層に並置させて並べる工程と、

第 2 群の短冊部材を、該第 1 群の短冊部材に重ねて、該第 1 群の短冊部材の延びる向きに交差する向きに 1 層に並置させて並べる工程とを含んでおり、

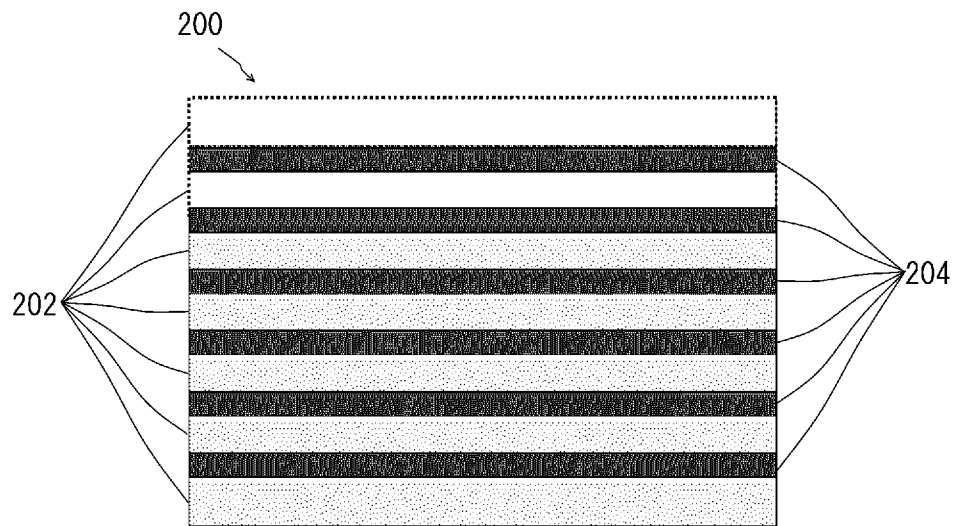
前記第 1 群の短冊部材それぞれにおける前記二つの切断表面のうち、一方の切断表面が前記第 1 導電型のコンタクト層に接触され、他方の切断表面が前記第 2 群の短冊部材の前記二つの切断表面の一方の切断表面に接触されている

請求項 10 に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

[図1]

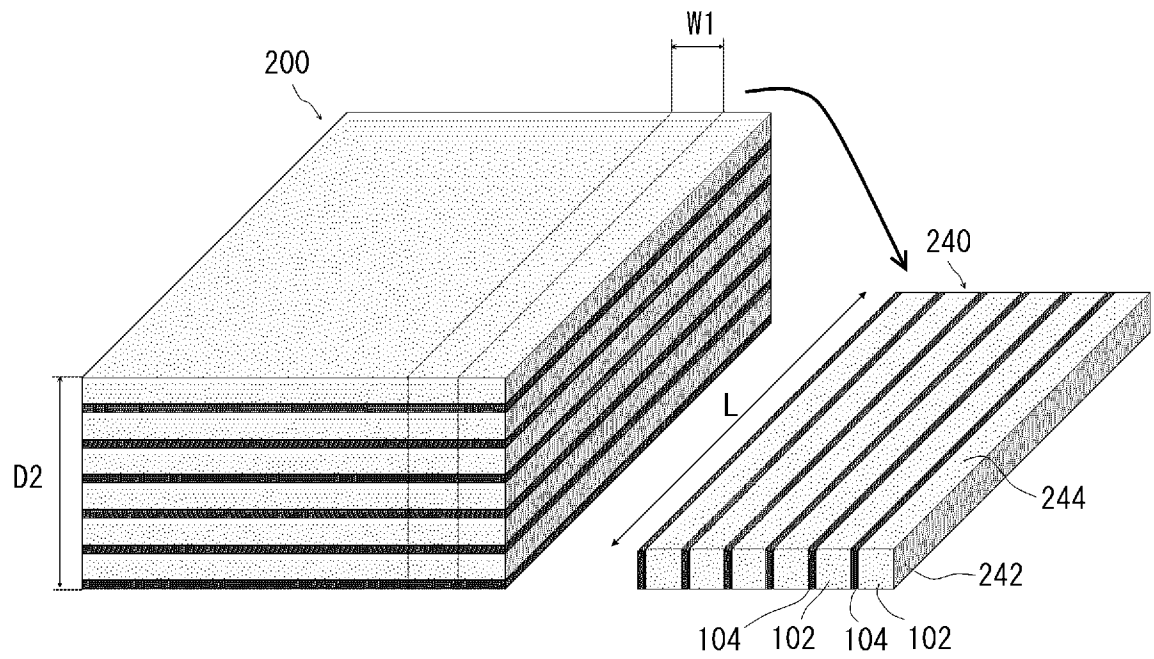


[図2]

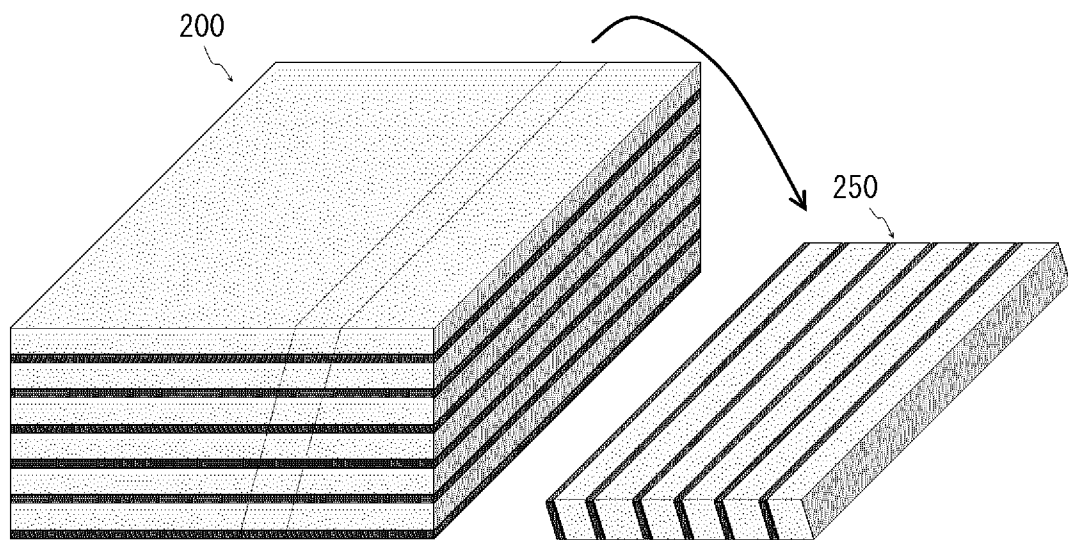


[図3]

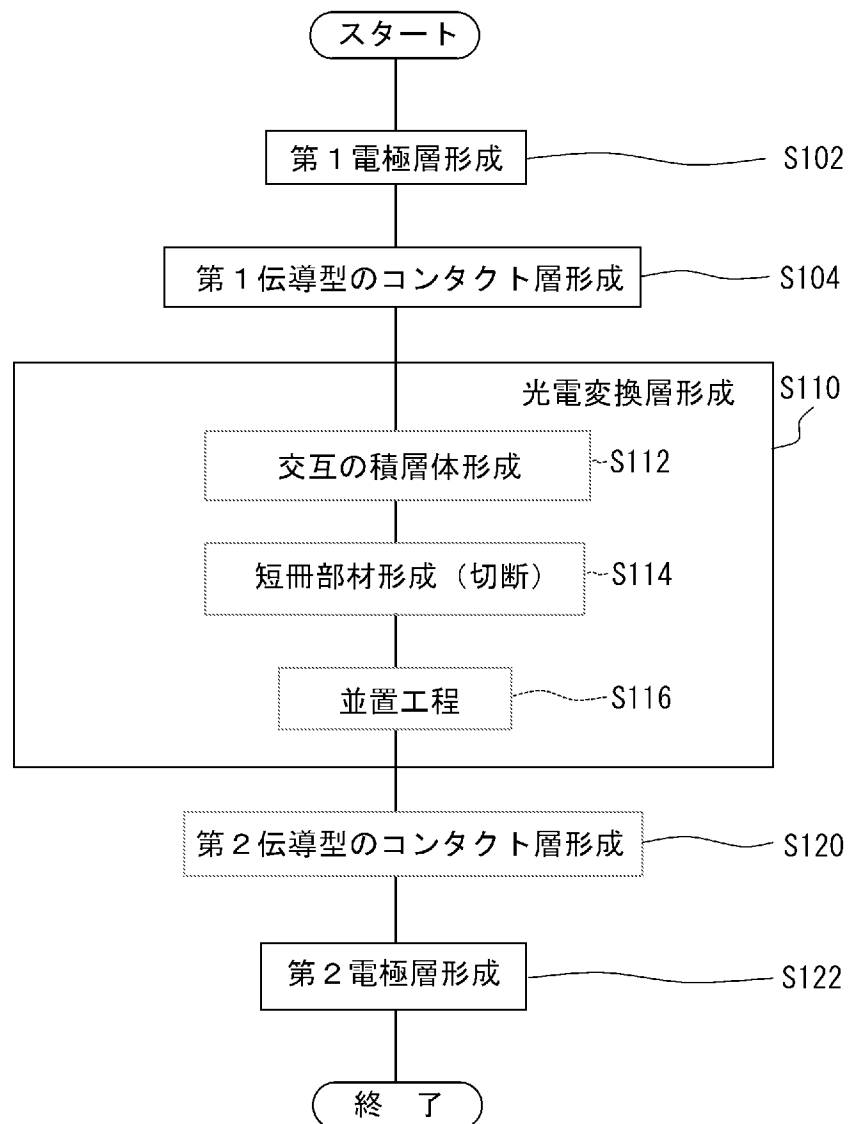
(a)



(b)

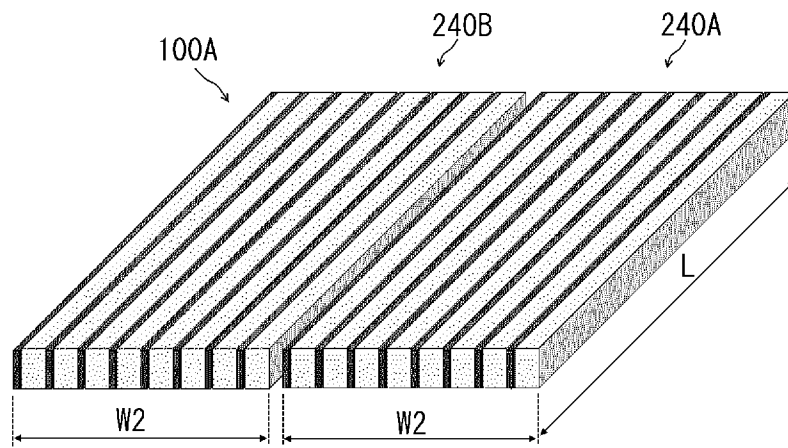


[図4]

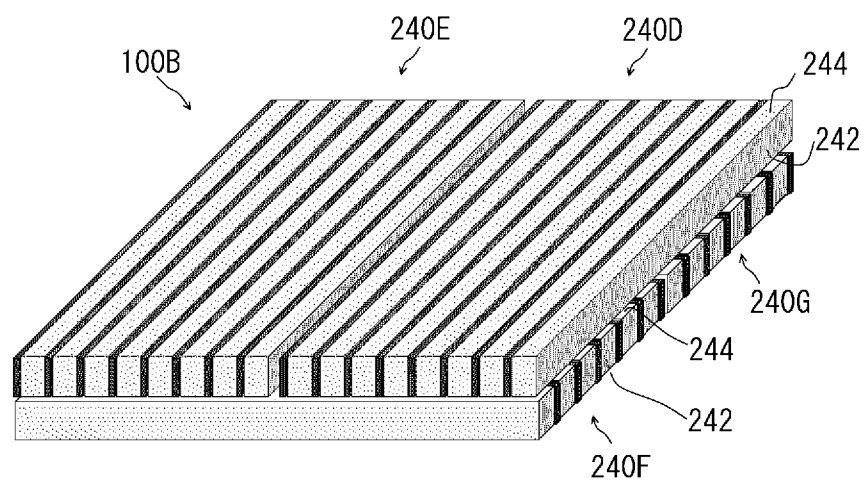


[図5]

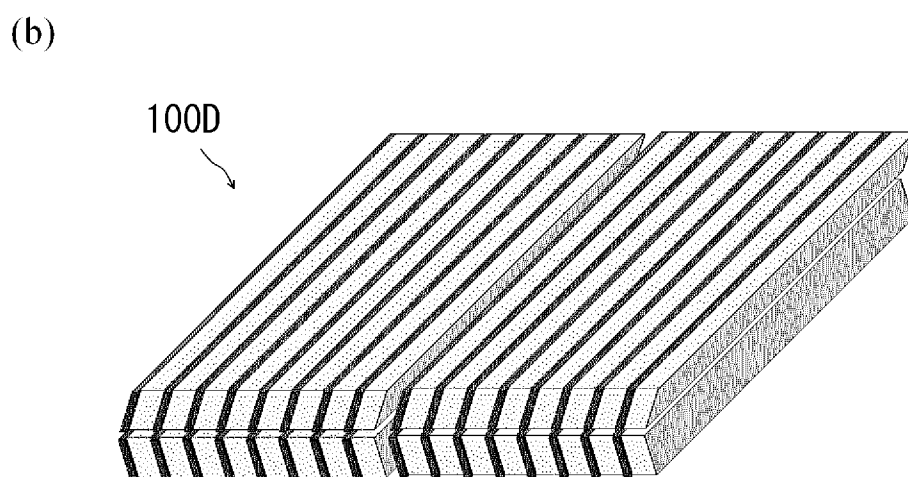
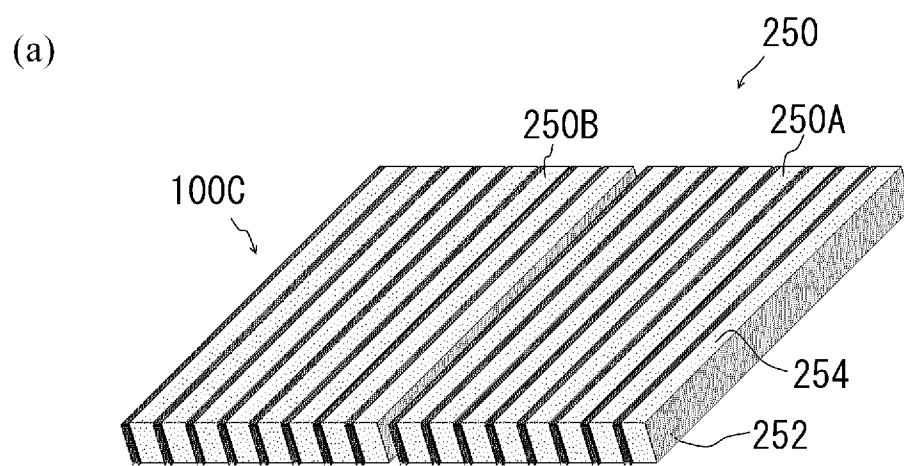
(a)



(b)



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/04-31/078, H01L51/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-78609 A (Riken, Japan), 03 April 2008 (03.04.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1, 2, 8, 9 3-7, 10-14
A	JP 2008-141103 A (Oji Paper Co., Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2010-67642 A (Kyoto University, Mitsubishi Chemical Corp., Hitachi, Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), paragraphs [0002] to [0006], [0016] to [0050]; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 May, 2012 (16.05.12)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061517

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2012/002463 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1, 2, 8, 9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/42 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/04 - 31/078, H01L51/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2008-78609 A（独立行政法人理化学研究所） 2008.04.03, 全文、全図（ファミリーなし）	1, 2, 8, 9 3-7, 10-14
A	JP 2008-141103 A（王子製紙株式会社） 2008.06.19, 全文、全図（ファミリーなし）	1-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 俊彦

2 K

4 7 5 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-67642 A (国立大学法人京都大学、三菱化学株式会社、株式会社日立製作所) 2010.03.25, 段落【0002】－【0006】 , 【0016】－【0050】 , 図1-5 (ファミリーなし)	1-14
P, X	WO 2012/002463 A1 (旭硝子株式会社) 2012.01.05, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2, 8, 9