

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-216241

(P2019-216241A)

(43) 公開日 令和1年12月19日(2019.12.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 51/46 (2006.01)	HO 1 L 31/04 1 6 2	5 F 1 5 1
	HO 1 L 31/04 1 6 6	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L 外国語出願 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2019-110426 (P2019-110426)	(71) 出願人	515170791
(22) 出願日	令和1年6月13日 (2019.6.13)		アルモール
(31) 優先権主張番号	1855178		フランス国, ナント 4 4 1 0 0, リュ
(32) 優先日	平成30年6月13日 (2018.6.13)		シュブルル, 2 0
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)	(71) 出願人	514058706
			ユニヴェルシテ・ドゥ・ボルドー
			フランス・F-3 3 0 0 0・ボルドー・ブ
			ラス・ペイ・ベルラン・3 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光起電力セル用フィルムおよび関連する製造方法、光起電力セルおよび光起電力モジュール

(57) 【要約】

【課題】本発明は、少なくとも1つの金属酸化物と、少なくとも1つの添加物とを含む光起電力セル(8)用フィルム(24)に関する。

【解決手段】金属酸化物は、最小エネルギー準位を有する伝導帯を有している。添加物は、アルカリ水酸化物と、アルカリ土類水酸化物と、半導体材料であって、金属酸化物の伝導帯の最小エネルギー準位の絶対値よりも低い絶対値のエネルギー準位を有する最高被占分子軌道を有している半導体材料と、n型ドーピング材料であって、金属酸化物の伝導帯の最小エネルギー準位の絶対値よりも低いイオン化エネルギーを有しているn型ドーピング材料とからなる群から選択される。

【選択図】図1

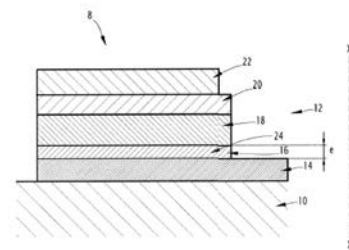


FIG.1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光起電力セル(8)用フィルム(24)であって

- 最小エネルギー準位を有する伝導帯を有している、少なくとも1つの金属酸化物と、
- 少なくとも1つの添加物であって、
 - アルカリ水酸化物と、
 - アルカリ土類水酸化物と、
 - 半導体材料であって、前記材料は、最高被占分子軌道を有しており、前記分子軌道は、前記金属酸化物の前記伝導帯の前記最小エネルギー準位の絶対値よりも低い絶対値のエネルギー準位を有している、半導体材料と、
 - n型ドーピング材料であって、前記材料は、前記金属酸化物の前記伝導帯の前記最小エネルギー準位の絶対値よりも低いイオン化エネルギーを有している、n型ドーピング材料とからなる群から選択される、添加物とを含むフィルム(24)。

10

【請求項 2】

前記フィルム(24)は、

- 最小エネルギー準位を有する伝導帯を有している、少なくとも1つの金属酸化物と、
- 少なくとも1つの添加物であって、
 - アルカリ水酸化物と、
 - アルカリ土類水酸化物と、
 - n型半導体材料であって、前記材料は、最高被占分子軌道を有しており、前記分子軌道は、前記金属酸化物の前記伝導帯の前記最小エネルギー準位の絶対値よりも低い絶対値のエネルギー準位を有している、n型半導体材料と、
 - n型ドーピング材料であって、前記材料は、前記金属酸化物の前記伝導帯の前記最小エネルギー準位の絶対値よりも低いイオン化エネルギーを有している、n型ドーピング材料とからなる群から選択される、添加物とからなる、請求項1に記載のフィルム(24)。

20

【請求項 3】

各金属酸化物が、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化錫、それらの誘導体および混合物から選択される、請求項1または2に記載のフィルム(24)。

30

【請求項 4】

添加物含有量と金属酸化物含有量との間の比率は10.0%以下であり、前記添加物含有量は各添加物の量の合計として定義され、前記金属酸化物含有量は、各金属酸化物の量の合計として定義される、請求項1から3のいずれか一項に記載のフィルム(24)。

【請求項 5】

前記添加物含有量と前記金属酸化物含有量との間の比率は1.0%以下である、請求項4に記載のフィルム(24)。

【請求項 6】

前記添加物含有量と前記金属酸化物含有量との間の比率は0.01%以上である、請求項4または5に記載のフィルム(24)。

40

【請求項 7】

前記添加物含有量と前記金属酸化物含有量との間の比率は0.025%以上である、請求項4から6のいずれか一項に記載のフィルム(24)。

【請求項 8】

各添加物はn型ドーパントであり、前記n型ドーパントは、未ドーブ材料の電子輸送容量と比較して、前記ドーパントを含むドーブ材料の電子輸送容量を、1.1倍以上で増大させる、請求項1から7のいずれか一項に記載のフィルム(24)。

【請求項 9】

各添加物はn型ドーパントであり、前記n型ドーパントは、未ドーブ材料の光活性化時

50

間と比較して、前記ドーパントを含むドーパ材料の光活性化時間を、1.1倍以上で短縮させる、請求項1から7のいずれか一項に記載のフィルム(24)。

【請求項10】

各添加物は、アルカリ水酸化物またはアルカリ土類水酸化物である、請求項1から7のいずれか一項に記載のフィルム(24)。

【請求項11】

各添加物は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムおよび水酸化バリウムからなる群から選択される、請求項10に記載のフィルム(24)。

【請求項12】

添加物含有量と金属酸化物含有量との間の比率は0.05%以上、1.0%以下であり、前記添加物含有量は各添加物の量の合計として定義され、前記金属酸化物含有量は各金属酸化物の量の合計として定義される、請求項10または11に記載のフィルム(24)。

10

【請求項13】

前記添加物はデカメチルコバルトセンである、請求項1から9のいずれか一項に記載のフィルム(24)。

【請求項14】

前記フィルム(24)は、30ナノメートルから100ナノメートルの間の厚さ(e)を有している、請求項1から13のいずれか一項に記載のフィルム(24)。

【請求項15】

前記フィルム(24)の前記厚さ(e)は、35ナノメートルから45ナノメートルの間である、請求項14に記載のフィルム(24)。

20

【請求項16】

光起電力セル(8)用フィルム(24)を製造する方法であって、

- 混合物を調製するステップであって、
 - 最小エネルギー準位を有する伝導帯を有している、少なくとも1つの金属酸化物と、

- 少なくとも1つの添加物であって

- アルカリ水酸化物
- アルカリ土類水酸化物

30

- 半導体材料であって、前記半導体材料は、最高被占分子軌道を有しており、前記分子軌道は、前記金属酸化物の前記伝導帯の前記最小エネルギー準位の絶対値よりも低い絶対値のエネルギー準位を有している、半導体材料と、

- n型ドーピング材料であって、前記金属酸化物の前記伝導帯の前記最小エネルギー準位の絶対値よりも低いイオン化エネルギーを有している、n型ドーピング材料とからなる群から選択される、添加物とを含む、調整するステップと、

- 前記フィルム(24)を形成するために前記混合物を基材上に被覆するステップであって、前記基材は、好ましくはインジウム-錫合金で作られた電極(14)である、被覆するステップとを含む方法。

【請求項17】

前記被覆するステップに続く加熱する単一のステップを含み、前記加熱する単一のステップは5分以下の持続時間を有している、請求項16に記載の方法。

40

【請求項18】

前記単一の加熱ステップが実行される温度は一定である、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

請求項1から15のいずれか一項に記載のフィルム(24)を含む、光起電力セル(8)。

【請求項20】

請求項19に記載のセル(8)を少なくとも1つ含む、光起電力モジュール。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、光起電力セル用フィルムおよび光起電力セル用フィルムの製造方法に関する。本発明はさらに、前記フィルムを含む光起電力セルおよび前記フィルムを含む少なくとも1つの光起電力セルを含む光起電力モジュールに関する。

【背景技術】

【0002】

光起電力セルは、光（光子）に晒されると、半導体材料の特性を使用して得られる光起電力効果により電気を発生させる電子部品である。

【0003】

「半導体」という用語は、絶縁体の電気的特性を有するが、電子が電流に寄与する（しかしながら弱い）可能性が無視できない材料を指す。言い換えると、半導体の電気伝導率は中間であり、金属の電気伝導率と絶縁体の電気伝導率との間にある。

【0004】

半導体の振る舞いは、電子バンド構造に基づく近似を使用する量子物理学によって説明される。電子バンド構造に基づく近似は、半導体内の電子が、「バンド」と呼ばれる連続した間隔、より具体的には、バンドギャップまたは禁制帯と呼ばれる他の「バンド」によって分離される許容帯内のエネルギー値のみを帯びることを規定する。

【0005】

2つの許容エネルギーバンドは、「価電子帯」と呼ばれる最後の完全な充満帯と、「伝導帯」と呼ばれる次の許容帯という特定の役割を果たす。半導体では、絶縁体と同様に、価電子帯と伝導帯は、一般的に「ギャップ」と単に呼ばれるバンドギャップにより分離されている。

【0006】

このバンドギャップの幅は、電子が基底状態から励起状態に移行するために電子に供給されなければならないエネルギーの最小量の範囲を定める。エネルギーは、例えば光エネルギーの形態で提供される。

【0007】

半導体は、電子供与体とも呼ばれるp型半導体と電子受容体とも呼ばれるn型半導体の2つのカテゴリーに分けられる。

【0008】

有機半導体、すなわち、炭素原子と水素原子との間の共有結合、炭素原子と窒素原子との間の共有結合、または炭素原子と酸素原子との間の結合の群に含まれる少なくとも1つの結合を含む半導体の場合、電子バンド構造の近似は当てはまらない。しかしながら、類推すると、分子軌道は同じ挙動を示し、H O軌道は価電子帯に対応し、L U軌道は伝導帯に対応する。H O軌道（「higher occupied」の略）は、H O M O軌道（Highest Occupied Molecular Orbital）とも呼ばれ、少なくとも1つの電子により占有されている最高エネルギー分子軌道を指す。L U軌道（「lower unoccupied」の略）は、L U M O軌道（Lowest Unoccupied Molecular Orbital）とも呼ばれ、1つの電子により占有されていない最低エネルギー分子軌道を指す。

【0009】

光起電力セルの性能を特徴付ける一つの方法は、変換効率を計算することである。

【0010】

光起電力セルの「変換効率」は、光起電力セルにより受け取られる光エネルギーに対する光起電力セルの出力における最大電気エネルギーの比率を指す。変換効率は、本来捕獲され、電気的形態でグリッドに注入される光エネルギーの割合の特徴付けを可能にする。

【0011】

光起電力セルは、いくつかの層を堆積することにより得られ、そのうちの1つが電子の輸送を確実にする。この層は電子輸送層またはETLである。

10

20

30

40

50

【0012】

電子輸送層は金属酸化物系である。酸化チタン (TiO_2) および酸化亜鉛 (ZnO) は、電子輸送層を形成するために一般的に使用され、低費用、合成の容易さ、無毒性、高安定性、およびそれらの光学および電子的性質などの工業用の光起電力セル製造に関して有利な特性を与える。

【0013】

しかしながら、金属酸化物を含む電子輸送層の使用は、光起電力セルがその電子機能を実行する前に、ある程度の時間紫外線照射を必要とする。光起電力セルは、「光活性化時間」または「活性化時間」として知られる、ある程度の時間光に曝されると、完全に機能するようになるだけである。

10

【0014】

30分程度の範囲内の光活性化時間が、Lilliedal M.らの「The effect of post processing treatments on inflection points in current-voltage curves of roll-to-roll processed polymer photovoltaics」Sol. Energy Mat. & Solar cells 94 (2010) : 2018-2031において報告されている。試験した光起電力セルは、酸化亜鉛ナノ粒子の溶液から得られた電子輸送層を含む。数週間暗所に保管した後、光起電力セルは紫外線に晒され、セルの電気効率が測定される。光起電力セルは、30分程度の期間後にその最適な変換効率を達成するのみであることが分かった。

【0015】

光起電力セルは瞬時にその最大電力を供給せず、待機時間はユーザにとって不便の原因である。さらに、光起電力セルの開発中または製造後の監視中に電氣的測定が行われるときに、活性化時間の存在は測定生産性にとって有害である。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献1】Lilliedal M. et al. 「The effect of post processing treatments on inflection points in current-voltage curves of roll-to-roll processed polymer photovoltaics」Sol. Energy Mat. & Solar cells 94 (2010) : 2018-2031

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0017】

本発明の1つの目的は、工業的規模で製造するのが簡単かつ容易でありながら、著しく短い時間、特に1分未満であり得る時間で最大電力を達成することができる光起電力セルを得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0018】

この目的のために、少なくとも1つの金属酸化物と少なくとも1つの添加物とを含む光起電力セル用フィルムが提案される。金属酸化物は、最小エネルギー準位を有する伝導帯を有している。添加物は、アルカリ水酸化物、アルカリ土類水酸化物、半導体材料およびn型ドーピング材料からなる群から選択される。前記半導体材料は、最高被占分子軌道を有しており、前記分子軌道は、金属酸化物の伝導帯の最小エネルギー準位の絶対値よりも低い絶対値のエネルギー準位を有している。n型ドーピング材料は、金属酸化物の伝導帯の最小エネルギー準位の絶対値よりも低いイオン化エネルギーを有している。

40

【0019】

少なくとも1つの金属酸化物と少なくとも1つの添加物とを含む光起電力セル用フィルムがまた提案される。金属酸化物は、最小エネルギー準位を有する伝導帯を有している。添加物は、アルカリ水酸化物、アルカリ土類水酸化物、およびn型半導体材料からなる群から選択される。前記材料は、最高被占分子軌道を有しており、前記分子軌道は、金属酸化物の伝導帯の最小エネルギー準位の絶対値よりも低い絶対値のエネルギー準位を有している。

50

【 0 0 2 0 】

このフィルムにより、光起電力セルは著しく短い光活性化時間を有しており、これは特定のフィルム組成物については1分未満であり得る。このようなフィルムを含む光起電力セルは、電子輸送層内にいかなる添加物を含まない光起電力セルのものに匹敵する始動性能を維持しながら、いかなる光活性化時間もなく、またはより短い光活性化時間で機能する。

【 0 0 2 1 】

特定の実施形態では、フィルムは、個別にとられる、または技術的に可能な任意の組み合わせでとられる、以下の特徴のうちの1つ以上を含む。

- フィルムは、最小エネルギー準位の伝導帯を有している、少なくとも1つの金属酸化物と、アルカリ水酸化物、アルカリ土類水酸化物、n型半導体材料およびn型ドーピング材料からなる群から選択される少なくとも1つの添加物とを含み、前記n型半導体材料は、最高被占分子軌道を有しており、前記分子軌道は、金属酸化物の伝導帯の最小エネルギー準位の絶対値よりも低い絶対値のエネルギー準位を有しており、n型ドーピング材料は、金属酸化物の伝導帯の最小エネルギー準位の絶対値よりも低いイオン化エネルギーを有している。

- フィルムは、最小エネルギー準位の伝導帯を有している、少なくとも1つの金属酸化物と、アルカリ水酸化物、アルカリ土類水酸化物、n型半導体材料およびn型ドーピング材料からなる群から選択される、少なくとも1つの添加物とからなり、前記n型半導体材料は、最高被占分子軌道を有しており、前記分子軌道は、金属酸化物の伝導帯の最小エネルギー準位の絶対値よりも低い絶対値のエネルギー準位を有しており、n型ドーピング材料は、金属酸化物の伝導帯の最小エネルギー準位の絶対値よりも低いイオン化エネルギーを有している。

- フィルムは、最小エネルギー準位の伝導帯を有している、少なくとも1つの金属酸化物と、アルカリ水酸化物、アルカリ土類水酸化物およびn型半導体材料からなる群から選択される、少なくとも1つの添加物からなり、前記材料は、最高被占分子軌道を有しており、前記分子軌道は、前記金属酸化物の伝導帯の最小エネルギー準位の絶対値よりも低い絶対値のエネルギー準位を有している。

- 各金属酸化物は、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化錫、それらの誘導体および混合物から選択される。

- 添加物含有量と金属酸化物含有量との間の比率は、10.0%以下、好ましくは5.0%以下、より好ましくは1.0%以下であり、添加物含有量は、各添加物の量の合計として定義され、金属酸化物含有量は、各金属酸化物の量の合計として定義される。

- 添加物含有量と金属酸化物含有量との間の比率は、0.01%以上、好ましくは0.025%以上である。

- 各添加物はn型ドーパントであり、前記n型ドーパントは、未ドーブ材料の電子輸送容量と比較して、前記ドーパントを有するドーブ材料の電子輸送容量を1.1倍以上で増大させる。

- 各添加物はn型ドーパントであり、前記n型ドーパントは、未ドーブ材料の光活性化時間と比較して、前記ドーパントを有するドーブ材料の光活性化時間を1.1倍以上で短縮する。

- 各添加物は、アルカリ水酸化物またはアルカリ土類水酸化物であり、有利には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムおよび水酸化バリウムからなる群から選択される。

- 添加物含有量と金属酸化物含有量との間の比率は、0.05%以上、1.0%以下であり、添加物含有量は、各添加物の量の合計と定義され、金属酸化物含有量は、各金属酸化物の量の合計として定義される。

- 添加物はデカメチルコバルトセンである。

- フィルムは、30ナノメートルから100ナノメートル、好ましくは30ナノメートルから60ナノメートル、より好ましくは35ナノメートルから45ナノメートルの間

10

20

30

40

50

の厚さを有している。

【0022】

最小エネルギー準位の伝導帯を有している、少なくとも1つの金属酸化物と、アルカリ水酸化物、アルカリ土類水酸化物、半導体材料およびn型ドーピング材料からなる群から選択される、少なくとも1つの添加物とを含む混合物を調製するステップを含み、前記半導体材料は最高被占分子軌道を有しており、前記分子軌道は、金属酸化物の伝導帯の最小エネルギー準位の絶対値よりも低い絶対値のエネルギー準位を有しており、前記n型ドーピング材料は、金属酸化物の伝導帯の最小エネルギー準位の絶対値よりも低いイオン化エネルギーを有している、光起電力セル用フィルムの製造方法も提案される。本方法は、フィルムを形成するように、混合物を基材上に被覆するステップをさらに含み、基材は、好ましくはインジウム - 錫合金で作られた電極である。

10

【0023】

最小エネルギー準位の伝導帯を有している、少なくとも1つの金属酸化物と、アルカリ水酸化物、アルカリ土類水酸化物およびn型半導体材料からなる群から選択される、少なくとも1つの添加物とを含む混合物を調製するステップを含み、前記n型半導体材料は、最高被占分子軌道を有しており、前記分子軌道は、金属酸化物の伝導帯の最低エネルギー準位の絶対値よりも低い絶対値のエネルギー準位を有している、光起電力セル用フィルムの製造方法も提案される。本方法は、フィルムを形成するように混合物を基材上に被覆するステップをさらに含み、基材は、好ましくはインジウム - 錫合金で作られた電極である。

20

【0024】

特定の実施形態では、本方法は、個別にとられる、または技術的に可能な任意の組み合わせでとられる、以下の特徴のうちの1つ以上を含む。

- 本方法は、最低エネルギー準位の伝導帯を有している、少なくとも1つの金属酸化物と、アルカリ水酸化物、アルカリ土類水酸化物、n型半導体材料およびn型ドーピング材料からなる群から選択される、少なくとも1つの添加物とを含む混合物を調製するステップを含み、前記n型半導体材料は、最高被占分子軌道を有しており、前記分子軌道は、金属酸化物の伝導帯の最小エネルギー準位の絶対値よりも低い絶対値のエネルギー準位を有しており、前記n型ドーピング材料は、金属酸化物の伝導帯の最小エネルギー準位の絶対値よりも低いイオン化エネルギーを有しており、本方法は、フィルムを形成するように基材上に混合物を被覆するステップをさらに含み、基材は、好ましくはインジウム - 錫合金で作られた電極である。

30

- 本方法は、被覆するステップの後に加熱の単一ステップを含む。

- 単一の加熱ステップは、5分以下の持続時間を有しており、持続時間は好ましくは2分以上であり、単一の加熱ステップが実行される温度は好ましくは一定であり、例えば100 以上および140 以下、好ましくは120 に等しい温度で一定である。

【0025】

上記で定義されたようなフィルムを含む光起電力セルも提案される。

【0026】

一つの特の実施形態では、光起電力セルは、フィルムが、特に銀ナノ粒子系インク、銀ナノワイヤ系インク、酸化インジウム - 錫合金およびそれらの混合物から選択される導電性材料からなる電極上に被覆されるという特徴を含む。

40

【0027】

上で定義されたような少なくとも1つのセルを含む光起電力モジュールも提案される。

【図面の簡単な説明】

【0028】

本発明の他の特徴および利点は、添付の図面を参照して、例としてのみ提供される本発明の実施形態の以下の説明から明らかになるであろう。

【0029】

【図1】第1の実施形態による光起電力セルの概略断面図である。

50

【図 2】酸化亜鉛からなる電子輸送層を有する光起電力セルについての露光時間の関数としての電流 - 電圧曲線の推移を示すグラフである。

【図 3】実験例 1 による、その電子輸送層内に第 1 の添加物を含む光起電力セルについての露光時間の関数としての電流 - 電圧曲線の推移を示すグラフである。

【図 4】実験例 4 による、その電子輸送層内に第 2 の添加物を含む光起電力セルについての露光時間の関数としての電流 - 電圧曲線の推移を示すグラフである。

【図 5】実験例 2 による「光劣化時間」と呼ばれる、耐候性試験機（50 の温度でキセノンランプを用いて 1000 W/m^2 での連続光照射、湿度制御なし）内で費やされた時間の関数としての、図 1 の光起電力セルの電気変換効率（ECE）の推移を示すグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0030】

光起電力モジュール（図示せず）は、受け取った太陽エネルギーを電気エネルギーに変換するのに適した装置である。

【0031】

光起電力モジュールは、直列または並列に接続された少なくとも 2 つの光起電力セル 8 を含む。

【0032】

第 1 の実施形態による光起電力セル 8 が図 1 に示される。

【0033】

光起電力セル 8 は、基板 10 を有している。

20

【0034】

基板 10 は平面層である。図 1 において XX' で表され、基板 10 に垂直である積層方向が定義される。従って、積層方向は以下では単に積層方向 XX' と呼ばれる。

【0035】

有利には、基板 10 はプラスチック材料、例えば PET（ポリエチレンテレフタレート）または PEN（ポリエチレンナフタレート）で作られた可撓性基板である。

【0036】

光起電力セル 8 は、積層方向 XX' に沿って重ね合わされた 5 つの平面層 14、16、18、20、22 の積層体 12 を含む。

30

【0037】

積層体 12 は、第 1 の電極 14、電子輸送層 16、活性層 18、正孔伝導層 20 および第 2 の電極 22 を含む。

【0038】

「下部電極」とも呼ばれる第 1 の電極 14 は、基板 10 と接触している。

【0039】

第 1 の電極 14 は、少なくとも可視光、すなわち真空中で 380 ナノメートルから 900 ナノメートルの間の波長を有する放射線に対して透明である。

【0040】

第 1 の電極 14 は、導電材料から作られる。導電性材料は、例えば、銀ナノ粒子系インク、銀ナノワイヤ系インク、酸化インジウム錫合金（「ITO 合金」）およびそれらの混合物から選択される。

40

【0041】

ナノ粒子は、各寸法が 1 から 100 ナノメートルである粒子として定義される。

【0042】

ナノワイヤは、1 から 100 ナノメートルの最大寸法の直径を有しており、この直径に垂直な方向に延在しているワイヤとして定義される。

【0043】

電子輸送層 16 は、第 1 の電極 14 と活性層 18 との間に配置されている。電子輸送層 16 は、活性層 18 と第 1 の電極 14 との間の電子の輸送を確実にするためのものである

50

。

【0044】

電子輸送層16およびその組成については以下でさらに詳細に説明する。

【0045】

活性層18は、電子輸送層16と正孔伝導層20との間に配置されている。

【0046】

活性層18は半導体材料の混合物を含む。活性層18は、電子供与体材料(「p型材料」と電子受容体材料(「n型材料」との混合物からなる。

【0047】

例えば、電子供与体は、

- P3HT(ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)、
- PBDTTT-CT(ポリ((4,8-ビス-(2-エチル-ヘキシル-チオフェン-5-イル)-ベンゾ(1,2-b:4,5-b')ジチオフェン-2,6-ジイル)-アルト-(2-(2'-エチル-ヘキサノイル)-チエノ(3,4-b)チオフェン-4,6-ジイル))、
- PBDTTT-CF(ポリ[4,8-ビス(2-エチルヘキシルオキシ)-ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン-2,6-ジイル-アルト-(4-オクタノイル-5-フルオロ-チエノ[3,4-b]チオフェン-2-カルボキシレート)-2,6-ジイル])、
- PCDTBT(ポリ[N-9'-ヘプタデカニル-2,7-カルバゾール-アルト-5,5-(4',7'-ジ-2-チエニル-2',1',3'-ベンゾチアジアゾール)])、
- MEH-PPV(ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン])、
- PTB7(ポリ[[4,8-ビス[(2-エチルヘキシル)オキシ]ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン-2,6-ジイル][3-フルオロ-2-[(2-エチルヘキシル)カルボニル]チエノ[3,4-b]チオフェンジイル]])、
- PTB7-Th(チオフェン化-PTB7)、
- PT8(ポリ-ベンゾジチオフェン-N-アルキルチエノピロールジオン)、および

PFN(ポリ[(9,9-ビス(3'-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル)-2,7-フルオレン)-アルト-2,7-(9,9-ジオクチルフルオレン)])から選択される。

【0048】

例えば、電子受容体は、フラレン、[6,6]-フェニル-C61-メチルブチレート(PC60BMとしても知られる)、[6,6]-フェニル-C61-酪酸メチルエステル(C60-PCBMとしても知られる)、[6,6]-フェニル-C71-酪酸メチルエステル(C70-PCBMとしても知られる)、ビス(1-[3-(メトキシカルボニル)プロピル]-1-フェニル)[6,6]C62(Bis-C60-PCBMとしても知られる)、3'フェニル-3'H-シクロプロパ[8,25][5,6]フラレン-C70-ビス-D5h(6)-3'ブタン酸メチルエステル(Bis-C70-PCBMとしても知られる)、インデン-C60-ビス付加体(ICBAとしても知られる)、モノインデンニルC60(ICMA)、並びにインダセノジチオフェン誘導体、インデノフルオレン誘導体、フルオレン誘導体、ペリレン誘導体およびジイミド誘導体などの非フラレン受容体から選択される。

【0049】

特定の実施形態では、活性層18はいくつかの電子受容体材料および/またはいくつかの電子供与体材料を含む。例えば、活性層18は、1つの電子供与体材料と2つの電子受容体材料とを含む3元混合物、または2つの電子供与体材料と1つの電子受容体材料とを含む3元混合物である。

10

20

30

40

50

【0050】

正孔伝導層20は、活性層18と第2の電極22との間に配置される。

【0051】

正孔伝導層20は、活性層18と第1の電極22との間の正孔の輸送を確実にするためのものである。

【0052】

正孔伝導層20は、半導体材料または半導体材料の混合物で作られる。好ましくは、導電性材料の混合物は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)とポリスチレンスルホン酸ナトリウムの混合物であり、PEDOT:PSS混合物とも呼ばれる。

【0053】

「上部電極」とも呼ばれる第2の電極22は、少なくとも部分的に正孔伝導層20上に延在している。

【0054】

第2の電極22は、導電材料で作られる。導電材料は、例えば、銀系インク、銀ナノ粒子系インク、銀ナノワイヤ系インクおよびこれらの混合物から選択される。

【0055】

電子輸送層16は、フィルム24を被覆することにより製造される。

【0056】

フィルムは、1つの材料または材料の混合物からなる連続的で均質な層として定義される。

【0057】

フィルム24は厚さ e を有している。厚さ e は、機械的プロフィロメータを用いて測定された積層方向 $X-X'$ におけるフィルム24の寸法である。

【0058】

フィルム24の厚さ e は比較的薄い。「比較的薄い厚さ」とは、500ミクロン以下の厚さを指す。

【0059】

好ましくは、フィルム24の厚さ e は、30ナノメートルから100ナノメートルである。フィルム24の厚さ e は、短絡の危険性を回避するのに十分であり、光起電力セル8の直列抵抗に起因した光起電力セル8の電気効率の低下を回避するのに十分に薄い。

【0060】

有利には、フィルム24の厚さ e は、30ナノメートル(nm)から60ナノメートル、有利には35ナノメートルから45ナノメートルである。

【0061】

例えば、フィルム24の厚さ e は、40ナノメートルである。

【0062】

図1に示したフィルム24の組成がここで説明される。

【0063】

フィルム24は、少なくとも1つの金属酸化物と少なくとも1つの添加物とを含む。

【0064】

好ましくは、フィルム24は、少なくとも1つの金属酸化物と少なくとも1つの添加物からなる。

【0065】

金属酸化物は、価電子帯と伝導帯とを含む。伝導帯は最小エネルギー準位を有している。

【0066】

伝導帯の最低エネルギー準位は、金属酸化物内の電子に許容されるエネルギーバンドのうち、20K以下の温度において充填されずに最低のエネルギーを有するバンドのエネルギーであると定義される。

【0067】

10

20

30

40

50

金属酸化物は、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化チタン (TiO_2)、酸化錫 (SnO_2) およびそれらの誘導体からなる群から選択される。

【0068】

「金属酸化物誘導体」とは、ドーピングを受けた金属酸化物を指す。誘導体は、例えば、アンチモンドープ酸化錫またはアルミニウムドープ酸化亜鉛 (AZO) を含む。

【0069】

特定の場合において、金属酸化物は ZnO または TiO_2 である。

【0070】

提案された実施例では、フィルム 24 は単一の金属酸化物を含む。

【0071】

フィルム 24 が単一の金属酸化物を含む実施形態のみが以下に詳細に説明される。しかしながら、一つの変形形態では、フィルム 24 は、単一の金属酸化物の代わりにいくつかの金属酸化物の混合物を含む。例えば、フィルム 24 は、酸化亜鉛および酸化錫の等モル混合物を含む。

【0072】

提案された実施例では、フィルム 24 は単一の添加物を含む。

【0073】

添加物は、金属酸化物の分類に属さない化合物である。

【0074】

第 1 の実施形態では、添加物はアルカリ水酸化物およびアルカリ土類水酸化物の群から選択される。

【0075】

アルカリ水酸化物またはアルカリ金属水酸化物は、アルカリ金属カチオンおよび水酸化物アニオン (HO^-) を有する化合物である。アルカリ水酸化物は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムおよび水酸化フランシウムを含む。

【0076】

アルカリ土類水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物は、アルカリ土類金属カチオンおよび水酸化物アニオン (HO^-) を有する化合物である。アルカリ土類水酸化物は、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムおよび水酸化ラジウムを含む。

【0077】

例えば、添加物は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化バリウムからなる群から選択される。

【0078】

添加物含有量と金属酸化物含有量との間の比率、または「モル添加物：金属酸化物比」もしくは「添加物：金属酸化物比」は、分子が添加物の量であり、分母が金属酸化物の量である数学的比である。

【0079】

添加物含有量と金属酸化物含有量との間の比率は、10.0% 以下である。

【0080】

好ましくは、添加物含有量と金属酸化物含有量との間の比率は、5.0% 以下、有利には 1.0% 以下、好ましくは 0.5% 以下、より好ましくは 0.1% 以下である。

【0081】

添加物含有量と金属酸化物含有量との間の比率は、0.01% 以上、有利には 0.025% 以上、好ましくは 0.05% 以上である。

【0082】

光起電力モジュールの操作がここで説明される。

【0083】

光放射は、1 つ以上の光起電力セル 8 の位置で光起電力モジュールに到達する。光子は

10

20

30

40

50

活性層 18 において吸収される。光子のエネルギーは、活性層 18 の電子に伝達される。従って、電子 - 正孔対が分離を経験する前に生成される。

【0084】

電子輸送層 16 および正孔伝導層 20 は、電子 - 正孔対の分離を容易にする。

【0085】

正孔伝導層 20 は、活性層 18 からアノードとして作用する第 2 の電極 22 への正孔の輸送を確実にする。電子輸送層 16 は、活性層 18 からカソードとして作用する第 1 の電極 14 への電子の輸送を確実にする。

【0086】

電子輸送層 16 内の添加物の存在は、その抵抗率を低減させ、従って第 1 の電極 14 への電子の輸送を容易にする。しかしながら、現在までのところ、この抵抗率の減少を測定することを可能にする試験はない。

10

【0087】

添加物を含まない電子輸送層を有する光起電力セルは、高い抵抗率を有している。この特性は、特に、図 2 における S 字形の電流 - 電圧曲線の存在から見る事ができる。電子輸送層の抵抗率は、光起電力セルが増大期間の間に光照射に晒されるときに低減する。光活性化時間の終わりに、電流 - 電圧曲線はもはや S 字形ではなくなる。

【0088】

2.0% のモル比 NaOH : ZnO における添加物として水酸化ナトリウムを含む、第 1 の実施形態の光起電力セル 8 の電流 - 電圧曲線が図 3 に示される。曲線は、光起電力セル 8 が光放射にさらされる時間量に関係なく、S 字形ではない。S 字形の欠如は、添加物を含まない電子輸送層と比較して、添加物を含む電子輸送層 16 のより大きな導電率を保証する。

20

【0089】

電子および正孔のカソードおよびアノードへのそれぞれの移動の後で、2つの電極 14、22 間に電位差が生じ、光起電力セル 8 は直流電流を発生させる。光起電力セル 8 は、接合部により接続されて、電気エネルギーを外部電気回路に提供する光起電力モジュールを形成する。

【0090】

光起電力セル 8 は、光起電力セル 8 を連続的な光照射下に置くことにより電氣的に特徴付けられる。電流 - 電圧曲線は、電流 - 電圧測定から得られ、短絡電流 J_{cc} 、開回路電圧 V_{co} 、形状因子 FF および電気変換効率 PCE などの光起電力パラメータが抽出される。

30

【0091】

電氣的測定は種々の時間間隔、例えば 3 秒の間隔で実行される。

【0092】

光起電力セル 8 の起動における識別可能な光起電力パラメータの 1 つは形状因子 FF である。形状因子 FF は電極の電荷抽出容量に依存している。形状因子の百分率変化 (% 変化 FF) は、以下の式で測定される。

【数 1】

40

$$\% \text{変化 FF} = \frac{FF(t + 3 \text{ s}) - FF(t)}{FF(t)} * 100$$

ここで、

- ・ $FF(t)$ は、時間 t 内の所与の点における形状因子である。
- ・ $FF(t + 3 \text{ sec})$ は、 $t + 3$ 秒における形状因子である。

【0093】

50

活性化時間は、形状因子の百分率変化が 0.1% を下回る前の時間として設定される。

【0094】

フィルム 24 を含む光起電力セル 8 は、著しく短い光活性化時間を有しており、これは特定の組成物については 1 分未満であり得る。実験例 1 は、第 1 の実施形態による光起電力セル 8 の電気効率を詳述している。

【0095】

フィルム 24 を含むセル 8 の変換効率は、ずっと少ない時間でその最大値に達する。その時間は、特定の組成物については特に 1 分未満であり得る。

【0096】

第 1 の実施形態による光起電力セル 8 は、電子輸送層内にいかなる添加物を含まない光起電力セルと同等の始動性能を維持しながら、いかなる光活性化時間なしで、またはより短い光活性化時間で機能する。

【0097】

加えて、数時間の連続露光の後で、光起電力セル 8 は、電子輸送層内に添加物を含まない光起電力セルのものと類似の電気的性能を示す。フィルム 24 の安定性は、以下に詳細に記載される実験例 2 の結果から分かるように、添加物を含まないフィルムと比較して低下しない。

【0098】

一方、50 および 85 の温度で数時間の暴露後（熱劣化試験）、光起電力セル 8 は、熱劣化していない光起電力セルのものと類似の電気的性能を示す。従って、添加物の添加は、光起電力セルの光起電力性能のいかなる熱劣化ももたらさない。これらの結果は実験 3 において示されている。

【0099】

光起電力セル 8 は製造が容易であり、それらを大規模生産に特に適したものに作る。

【0100】

この第 1 の実施形態による光起電力セル用フィルム 24 の製造方法がここで説明される。

【0101】

本製造方法は、金属酸化物および添加物を含む混合物を調製するステップと、混合物を基材上に被覆してフィルム 24 を形成するステップとを含む。

【0102】

金属酸化物ナノ粒子は溶媒に懸濁されている。金属酸化物は、酸化亜鉛（ZnO）、酸化チタン（TiO₂）、酸化錫（SnO₂）およびそれらの誘導体からなる群から選択される。

【0103】

溶媒は、好ましくはハロゲン化合物、特に塩素化合物を含まない。

【0104】

有利には、溶媒は 200 を超える自己発火温度を有している。溶媒はサーマルドライヤーの使用に対応している。

【0105】

従って、溶媒は産業側で使用することができ、労働者の健康および環境に対するリスクを制限する。

【0106】

フィルム 24 の製造方法は、金属酸化物ナノ粒子を含む溶液に添加物を添加するステップをさらに含む。

【0107】

好ましくは、添加物は超音波の助けを借りて、または棒磁石を用いた機械的攪拌により可溶化される。

【0108】

別の実施形態では、混合物はゾル-ゲル法によって得られる。金属酸化物の前駆体は、

10

20

30

40

50

溶媒内の塩基性触媒と接触して置かれる。前駆体は加水分解反応を受け、続いて縮合反応を経てオリゴマクラスタを形成する。クラスタは次いで、溶液内に分散されて、ゾルを形成し、そこには添加物が付加される。

【0109】

例えば、金属酸化物前駆体は酢酸亜鉛二水和物であり、塩基性触媒はモノエタノールアミンであり、溶媒は無水エタノールである。無水エタノール内のモノエタノールアミンの存在における酢酸亜鉛二水和物溶液は45で2時間攪拌され、次いで各添加物が追加されて金属酸化物および1つ以上の添加物を含む混合物を形成する。

【0110】

金属酸化物および添加物を含む混合物が得られる。

10

【0111】

フィルム24を製造する方法はまた、液体手段により基材上に堆積された混合物を被覆または堆積してフィルム24を形成するステップを含む。

【0112】

混合物は、被覆または印刷技術の群から選択される技術により堆積される。例えば、混合物は、ロール・ツー・ロール被覆または印刷技術、スピナー堆積、ナイフ被覆、スロットダイ被覆、スクリーン印刷、フレキソ印刷およびインクジェット法の群から選択される技術により基材上に堆積される。

【0113】

以下では、「被覆」という用語は、前述の被覆および印刷技術を含む。

20

【0114】

好ましくは、基材は、例えば銀ナノ粒子系インク、銀ナノワイヤ系インク、酸化インジウム錫合金およびそれらの混合物から選択される導電性材料からなる電極である。

【0115】

有利には、本方法は、被覆のステップの後に加熱の単一ステップをさらに含む。加熱するステップは溶媒の蒸発を促進する。

【0116】

例えば、加熱するステップは、開口領域内のホットプレートを用いて実行される。

【0117】

好ましくは、加熱するステップは5分以下、有利には2分以下の期間を有する。

30

【0118】

加熱するステップは一定の温度で実行される。

【0119】

好ましくは、単一の加熱する工程は100以上、130以下の一定温度で実行される。例えば、単一の加熱するステップは、120に等しい一定温度で実行される。

【0120】

有利には、加熱するステップは、120に等しい一定温度で2分以下の期間にわたって実行される。

【0121】

一つの変形形態では、加熱するステップは、第1の加熱するサブステップと、加熱が中断される第2のサブステップと、第3の加熱するサブステップとを含む。好ましくは、第2のサブステップの期間は、このステップの間にフィルム24の温度が加熱するステップの開始前のフィルム24の温度よりも高くなるようなものである。

40

【0122】

加熱するステップの全期間は5分以下、好ましくは2分以下である。

【0123】

製造方法は、長く、エネルギー集約的なアニーリングステップを含まない。

【0124】

100nm未満の厚さを有するフィルム24が得られる。

【0125】

50

一つの変形形態では、添加物は、 n 型半導体の群から選択される。

【0126】

n 型半導体は、最高被占分子軌道またはHOMOを有している。HOMO軌道はエネルギー準位を有している。

【0127】

好ましくは、有機 n 型半導体のHOMOのエネルギー準位の絶対値は、金属酸化物の伝導帯の最低エネルギー準位の絶対値よりも低い。

【0128】

n 型半導体材料は、コバルトセン、デカメチル-コバルトセン、ビス(ロドセン)およびテトラキス(ヘキサヒドロピリミジノピリミジン)ジタンステン、それらの誘導体および混合物からなる群から選択される。

10

【0129】

言い換えれば、 n 型半導体材料は、 CoCp_2 、 $\text{du}(\text{RhCp}_2)_2$ 、 $\text{du} \text{W}_2(\text{hpp})_2$ 、それらの誘導体および混合物からなる群から選択される。

【0130】

好ましくは、 n 型半導体材料はデカメチルコバルトセンである。

【0131】

添加物含有量と金属酸化物含有量との間の比率は、10.0%以下である。

【0132】

好ましくは、添加物含有量と金属酸化物含有量との間の比率は、5.0%以下、有利には1.0%以下、より好ましくは0.5%以下である。

20

【0133】

添加物含有量と金属酸化物含有量との比率は、0.01%以上、好ましくは0.025%以上である。

【0134】

電子輸送層内にデカメチルコバルトセンを含む光起電力セル8の電気的性能が測定されており、以下の実験例4で詳細に説明される。

【0135】

0.02%のモル比デカメチルコバルトセン： ZnO で添加物としてデカメチルコバルトセンを含む、第1の実施形態の光起電力セル8の電流-電圧曲線が図4に示されている。曲線は、光起電力セル8が光放射に曝される時間量に関わらず、S字形ではない。S字形の欠如は、添加物を含まない電子輸送層と比較して、添加物を含む電子輸送層16のより大きな導電率を保証する。

30

【0136】

一つの変形形態では、フィルムは、アルカリ水酸化物、アルカリ土類水酸化物、および n 型半導体材料からなる群から選択される添加物の混合物を含み、前記材料は最高被占分子軌道を有しており、前記分子軌道は、金属酸化物の伝導帯の最小エネルギー準位の絶対値未満の絶対値を有するエネルギー順位を有している。

【0137】

別の実施形態によれば、添加物は、 n 型ドーピング材料の中から選択される。

40

【0138】

以下では、用語「 n 型ドーパント」は、 n 型ドーピング材料を定義するために使用される。

【0139】

n 型ドーパントは、前記 n 型ドーパントが未ドーブ材料と混合されるとき、ドーブ材料を得ることを可能にする。

【0140】

n 型ドーパントの存在は、未ドーブ材料の電子密度と比較して、ドーブ材料の電子密度を増大させる。

【0141】

50

未ドーブ材料の電子密度は、 10^{10} cm^{-3} から 10^{20} cm^{-3} であり、ドーブ材料の電子密度は、 1 , $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ から 10^{25} cm^{-3} である。

【0142】

ドーブ材料の電子密度は、未ドーブ材料の電子密度と比較して少なくとも10%まで増大される。

【0143】

例えば、ドーブ材料の電子密度は、未ドーブ材料およびn型ドーパントを含む混合物から得られるドーブ材料について決定される。n型ドーパント含有量と未ドーブ材料含有量との間の比率は10%以上である。

【0144】

例えば、ドーブ材料および未ドーブ材料の電子密度は、300Kの温度で決定される。

【0145】

特定の実施例によれば、n型ドーパントは、未ドーブ材料の電子輸送容量と比較して、ドーブ材料の電子輸送容量を増大させるn型ドーパントである。

【0146】

電子輸送容量は以下の式により定義される。

【数2】

$$\sigma = \frac{I \times L}{U \times S}$$

- ・ は、材料の電子輸送容量であり、
- ・ I は、材料を流れる強度であり、
- ・ L は、素材の長さであり、
- ・ U は、距離Lだけ分離された材料の2点間に印加される電圧であり、
- ・ S は、材料の断面である。

【0147】

例えば、材料の電子輸送容量の値は、厚さLの前記材料から作られ、表面積Sにわたって延在し、インジウム - 錫酸化物を含む電極とアルミニウムを含む電極との間に位置する層を含む装置を用いて決定される。装置の電流 - 電圧曲線が次いで決定される。この曲線は直線と見なされ、この直線の傾きは前の式の項 $L / (\quad \times S)$ に対応している。

【0148】

特に、層の厚さLは150ナノメートル (nm) に等しく、層の表面積Sは10.5平方ミリメートル (mm^2) に等しい。

【0149】

特定の実施形態によれば、材料はドーブ材料または未ドーブ材料である。

【0150】

別の実施例によれば、材料の電子輸送容量の値は、ファンデルパウの方法により決定される。

【0151】

別の実施例によれば、材料の電子輸送容量の値は、四探針法によって決定される。

【0152】

以下では、値X以上の係数とは、ドーブ材料の物理的パラメータの値と未ドーブ材料の同じ物理的パラメータの値との間の比がX以上であるという事実として定義される。

【0153】

好ましくは、n型ドーパントは、未ドーブ材料の電子輸送容量と比較して、1.1倍以上でドーブ材料の電子輸送容量を増大させるn型ドーパントである。

【0154】

別の特の実施例によれば、n型ドーパントは、未ドーブ材料の光活性化時間と比較し

て、ドーブ材料の光活性化時間を短縮させる n 型ドーパントである。

【0155】

そのような光活性化時間の短縮は、少なくとも 1 つのドーブ材料を含むフィルムの形態の電子輸送層を含む光起電力セルの光活性化時間の、少なくとも 1 つの未ドーブ材料を含むフィルムの形態の電子輸送層を含む光起電力セルの光活性化時間との比較により決定される。

【0156】

この目的のために、光起電力セルは、光起電力セルを連続的な光照射下に置くことにより電氣的に特徴付けられる。電流 - 電圧曲線は、電流 - 電圧測定値から得られ、短絡電流 J_{cc} 、開回路電圧 V_{co} 、形状因子 FF および電気変換効率 PCE などの光起電力パラメータが抽出される。

10

【0157】

電氣的測定は、種々の時間間隔、例えば 3 秒の間隔で実行される。

【0158】

形状因子 FF は、電極の電荷抽出容量に依存する。形状因子の百分率変化（%変化 FF ）は、以下の式で測定される。

【数 3】

$$\% \text{変化 } FF = \frac{FF(t + 3 \text{ s}) - FF(t)}{FF(t)} * 100$$

20

- ・ $FF(t)$ は、時間 t 内の所与の点における形状因子であり、
- ・ $FF(t + 3 \text{ sec})$ は、 $t + 3$ 秒における形状因子である。

【0159】

活性化時間は、形状因子の百分率変化が 0.1% を下回るまでの時間として設定される。

【0160】

特定の例によれば、材料はドーブ材料または未ドーブ材料である。

【0161】

好ましくは、n 型ドーパントは、未ドーブ材料の光活性化時間と比較して 1.1 倍以上でドーブ材料の光活性化時間を短縮する n 型ドーパントである。

30

【0162】

例えば、ドーブ材料の光活性化時間は、未ドーブ材料と n 型ドーパントとを含む混合物から得られるドーブ材料に対して決定される。n 型ドーパント含有量と未ドーブ材料との間の比率は 10% 以上である。

【0163】

n 型ドーパントは、金属酸化物の伝導帯の最大エネルギー準位の絶対値よりも低いイオン化エネルギーを有している。

【0164】

40

「イオン化エネルギー」という用語は、1 つの電子を除去して陽イオンを形成するために n 型ドーパントの気体状態にある中性原子に供給されなければならないエネルギーを指す。

【0165】

場合によっては、n 型ドーパントのイオン化エネルギーは、n 型ドーパントの最高被占分子軌道のエネルギーとして定義される。

【0166】

実際、一般的に、無機材料については、「最小伝導帯」および「最大価電子帯」という用語が使用されるのに対して、有機材料については、「最低空分子軌道」および「最高被占分子軌道」という用語が一般的に使用される。

50

【0167】

加えて、最小伝導帯および最低空分子軌道のエネルギー準位は、電子親和力により定義される。

【0168】

また、最大価電子帯および最高被占分子軌道のエネルギー準位は、イオン化エネルギーにより定義される。

【0169】

特定の例によれば、*n*型ドーパントは*n*型半導体材料である。

【0170】

当業者であれば、「*n*型半導体材料」という用語が例として与えられていること、および本発明が任意の種類半導体材料に適用できることを理解するであろう。

10

【0171】

例えば、*n*型ドーパントは、少なくとも1つの硫黄原子を含む芳香族化合物である。

【0172】

少なくとも1つの硫黄原子を含む芳香族化合物は、ビス(エチレンジチオ)-テトラチアフルレン(BET-TTF)およびテトラチアナフタセン(TTN)からなる群から選択される。

【0173】

別の実施例によれば、*n*型ドーパントは、ロジウム錯体、タングステン錯体およびコバルト錯体からなる群から選択される。

20

【0174】

ロジウム錯体、タングステン錯体およびコバルト錯体は、ロジウム、タングステンおよびコバルトからなる群から選択される少なくとも1つの金属と、少なくとも1つのシクロペンジエニル基を含む、場合によっては置換されている、または少なくとも窒素原子を含む、少なくとも1つの複素環基を含む、場合によっては置換されている少なくとも1つの有機配位子とを含む。

【0175】

好ましくは、有機配位子は、シクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニルおよびヘキサヒドロピリミジノピリミジン(hpp)からなる群から選択される。

【0176】

特定の実施例によれば、*n*型ドーパントは、コバルトセン、デカメチル-コバルトセン、ビス(ロドセン)およびテトラキス(ヘキサヒドロピリミジノピリミジン)ジタングステン、それらの誘導体および混合物からなる群から選択される。

30

【0177】

変形形態として、または加えて、*n*型ドーパントは、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ケイ素および酸化アルミニウムからなる群から選択されない。

【0178】

いくつかの場合において、*n*型ドーパントは金属酸化物の種類に属さない。

【0179】

特定の実施例によれば、未ドーブ材料は金属酸化物である。

40

【0180】

金属酸化物は、価電子帯および伝導帯を含む。伝導帯は最小エネルギー準位を有している。

【0181】

金属酸化物は、酸化亜鉛(ZnO)、酸化チタン(TiO₂)、酸化錫(SnO₂)およびそれらの誘導体からなる群から選択される。

【0182】

特定の場合において、金属酸化物はZnOまたはTiO₂である。

【0183】

*n*型ドーパント含有量と未ドーブ材料含有量との間の比率は、分子が*n*型ドーパントの

50

量であり、分母が未ドーブ材料の量である数学的比である。

【0184】

n型ドーパント含有量と未ドーブ材料含有量との間の比率は、10.0%以下である。

【0185】

好ましくは、n型ドーパント含有量と未ドーブ材料含有量との間の比率は、5.0%以下、有利には1.0%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.1%以下である。

【0186】

n型ドーパント含有量と未ドーブ材料含有量との間の比率は、0.01%以上、有利には0.025%以上、好ましくは0.05%以上である。

10

【0187】

別の実施形態によれば、フィルムは、 $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ および K_2TiO_3 からなる群から選択される化合物を含み、xは0以上および厳密に2未満の数である。

【0188】

前述の変形形態の全てにおいて、光起電力セル8は、電子輸送層内に添加物を含まない光起電力セルよりも速く最大電力を供給する。

【0189】

実験例

実験例1から4の各々は、Integration du Matériau au Systeme (IMS) 研究所で行われた。特に、この研究室の科学装置が使用された。IMS研究室は研究組織UMR 5218に属し、フランスのTalence (郵便番号33405)に位置している。

20

【0190】

実験例1から4は、光起電力セル8の性能に対するフィルム24への添加物の追加の効果を決定するために、少なくとも1つの金属酸化物を含む光起電力セル8用フィルム24を含む光起電力セル8において行われた。

【0191】

実施された実験例では、特定のパラメータは一定のままにした。

- 光起電力セル8の表面積は10.5 mm²である。
- 基板10はガラスからなる。
- 下部電極14はITO合金を含む層からなる。
- 活性層18は、供与型有機半導体、より具体的には低ギャップを有する供与ポリマー、すなわち関連エネルギーが1.5 eV (エレクトロンボルト) 未満であるギャップを有する共役ポリマー、および受容型有機半導体、より具体的にはPCBM受容体の混合物からなる。
- 正孔伝導層20は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)およびポリ(スチレンスルホン酸ナトリウム(PEDOT: PSS))の混合物からなる。
- 上部電極22は銀層からなる。
- フィルム24は、ナノ粒子状酸化亜鉛配合物から調製される。
- 電子輸送層16は、酸化亜鉛および添加物からなるフィルム24をスピンコーティングすることにより得られる。
- フィルム24は20の周囲温度で堆積される。
- 一旦堆積されると、フィルム24は40 nmの厚さを有している。
- フィルム24は120で2分間1回だけ加熱される。
- 光起電力セル8はメタルハライドランプで照射される。
- 電氣的測定はグローブボックス内の不活性雰囲気中で行われる。
- 光起電力セルの実際の使用条件に近い条件を再現するために、400 W以下の波長を遮断するフィルターが700 W/m²で照射するランプと光起電力セル8との間に配置される。

30

40

50

【 0 1 9 2 】

実験例 1

実験例 1 では、第 1 の実施形態による光起電力セル 8 が製造される。いくつかの添加物は、実験例 1 a、1 b および 1 c において増加する割合で試験された。

【 0 1 9 3 】

実験例 1 a

添加物として水酸化ナトリウムを用いて得られた結果が以下の表に示される。

【表 1】

モル比 NaOH : ZnO [%]	光活性化時間 [s]	Jcc [mA/cm ²]	Vco [V]	FF	PCE [%]
0	93	14.26	0.74	0.60	6.32
0.1	93	12.82	0.73	0.57	5.38
0.2	81	13.16	0.74	0.58	5.85
1.0	36	利用可能なデータなし			
2.0	0	13.16	0.75	0.65	6.38

10

20

【 0 1 9 4 】

実験例 1 b

添加物として水酸化リチウムを用いて得られた結果が以下の表に示される。

【表 2】

モル比 LiOH : ZnO [%]	光活性化時間 [s]	Jcc [mA/cm ²]	Vco [V]	FF	PCE [%]
0	93	14.26	0.74	0.60	6.32
0.05	24	12.64	0.80	0.56	5.71
0.10	27	12.33	0.80	0.56	5.54
2.00	3	12.09	0.80	0.57	5.48

30

40

【 0 1 9 5 】

実験例 1 c

添加物として水酸化バリウムを用いて得られた結果が以下の表に示される。

【表 3】

モル比 BaOH : ZnO [%]	光活性化時間 [s]	Jcc [mA/cm ²]	Vco [V]	FF	PCE [%]
0	93	14.26	0.74	0.60	6.32
0,05	30	12.24	0.80	0.56	5.46
0,10	39	12.36	0.79	0.56	5.53
2,00	3	12.23	0.78	0.56	5.31

10

【0196】

0.05から2.00%の金属酸化物に対する添加物のモル比について、第1の実施形態による光起電力セル8は、どの添加物が選択されても1分未満の光活性化時間を有していることが分かる。

【0197】

光起電力セル8の他の電気的パラメータ、すなわち短絡電流Jcc、開路電圧Vco、形状因子FFおよび電気変換効率PCEは、酸化亜鉛のみからなる電子輸送層を有する光起電力セルで得られるものと同等の値を有している。

20

【0198】

実験例2

光劣化試験が実験例1aと同様に光起電力セル8において実施される。

【0199】

水酸化ナトリウムを含むか、または含まない電子輸送層16を有する光起電力セル8は、耐候試験機における50の温度で、校正光(50の温度でキセノンランプを用いて1000W/m²の連続光照射、湿度制御なし)で照射される。耐候性試験機は、光起電力セル8の構成要素の劣化キネティクスを加速させる。

30

【0200】

添加物を様々な割合で含む光起電力セル8の電気変換効率は、数時間の間隔で測定される。

【0201】

結果が図5に示される。得られた結果は、電子輸送層16内に水酸化ナトリウムを含む光起電力セル8の電気変換効率が、酸化亜鉛からなる電子輸送層を有する光起電力セルの電気変換効率に匹敵することを示している。

【0202】

水酸化ナトリウムが水酸化バリウム、水酸化リチウムまたはデカメチルコバルトセンで置き換えられる場合にも、類似の結果が得られる。

40

【0203】

電子輸送層16への添加物の追加は、光起電力セル8の光劣化キネティクスを増大させないことが分かる。

【0204】

実験例3

熱安定性試験および暗所保存試験が実験例1aと同様に光起電力セル8において実施される。

【0205】

2.0%に等しいモル比NaOH:ZnOにおいて水酸化ナトリウムを含む電子輸送層16を有する光起電力セル8は、周囲温度(約25)並びに50および85の温度

50

で、141時間の期間暗所保存を受けた。光起電力セル8が種々の温度の加熱を受けることは、それらを熱的に劣化させることを可能にし、熱安定性を決定する。

【0206】

水酸化ナトリウムを含む光起電力セル8の電気変換効率は、141時間の前後で、様々な条件下での劣化が測定される。

【0207】

結果は以下の表に示される。

【表4】

劣化条件	Jcc [mA/cm ²]	Vco [V]	FF	PCE [%]
参考 (初期性能)	13.29	0.76	0.64	6.43
周囲温度で 141時間	13.51	0.74	0.62	6.25
50°Cで 141時間	13.40	0.75	0.64	6.47
85°Cで 141時間	13.48	0.75	0.61	6.20

10

20

【0208】

得られた結果は、電子輸送層16内に水酸化ナトリウムを含む光起電力セル8の電気変換効率が、酸化亜鉛のみからなる電子輸送層を有する光起電力セルの電気変換効率に匹敵することを示している。

【0209】

電子輸送層16への添加物の追加は、経時的に光起電力セル8の熱安定性を低下させないことが分かる。

30

【0210】

実験例4

一つの変形形態では、添加物がデカメチルコバルトセンである、第1の実施形態による光起電力セル8が製造される。

【0211】

添加物としてデカメチルコバルトセンを用いて得られた結果が以下の表に示される。

【表 5】

モル比 デカメチルコバルトセン:ZnO [%]	光活性化時間[s]	Jcc [mA/cm ²]	Vco [V]	FF	PCE [%]
0	73.8	13.52	0.77	0.59	6.08
0.025	39.0	13.60	0.75	0.64	6.56
0.05	0	11.33	0.75	0.60	5.15
0.50	0	5.59	0.66	0.56	2.08
1.00	4.5	6.46	0.67	0.60	2.60

10

【0212】

0.025%から1.00%の間の添加物の金属酸化物に対するモル比について、第1の実施形態による光起電力セル8は、1分未満の光活性化時間を有することが分かる。

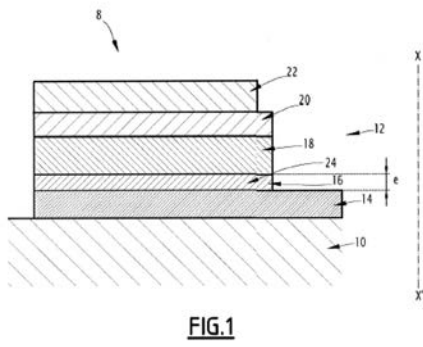
【符号の説明】

【0213】

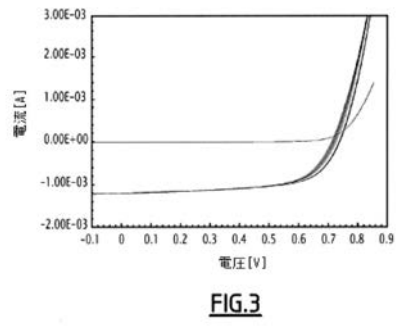
- 8 光起電力セル
- 10 基板
- 12 積層体
- 14 第1の電極
- 16 電子輸送層
- 18 活性層
- 20 正孔伝導層
- 22 第2の電極
- 24 光起電力セル用フィルム

20

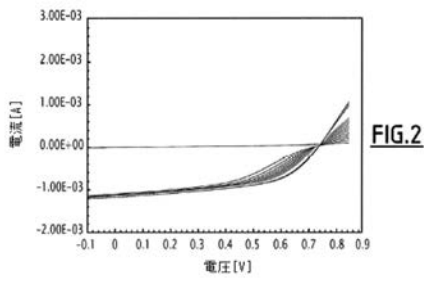
【 図 1 】



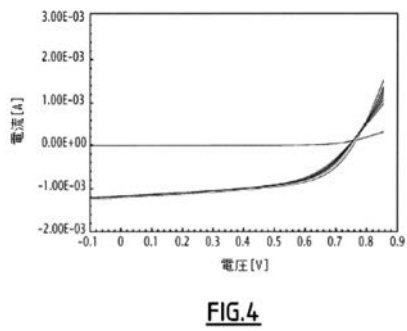
【 図 3 】



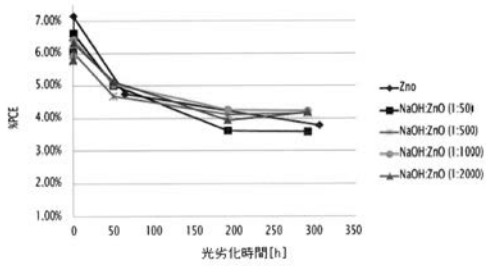
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(71)出願人 512082439

アンスティテュ ポリテクニク ドゥ ボルドー

Institut Polytechnique De Bordeaux

フランス,エフ-33402 タランス セデックス,アヴェニュー ド ドクトル アルベルト シ
ュヴァイツァー 11 Avenue du Dr. Albert Schweitzer, F-33402 Tal
ence Cedex, France

(71)出願人 500531141

セントレ・ナショナル・デ・ラ・レシエルシェ・サイエンティフィック

フランス F-75016 パリ セデックス16 リュ ミッシェル アンジュ 3

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(74)代理人 100133400

弁理士 阿部 達彦

(72)発明者 ウィシン・ヴォンセイジ

フランス・33400・タランス・リュ・パストゥール・39

Fターム(参考) 5F151 AA11 AA16 FA04 GA03

【外国語明細書】

2019216241000001.pdf