

(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2012-174921

(P2012-174921A)

(43) 公開日 平成24年9月10日(2012.9.10)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
H 0 1 L 51/42 (2006.01) H 0 1 L 31/04 D 5 F 1 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

| | | | |
|-----------|----------------------------|----------|----------------|
| (21) 出願番号 | 特願2011-36224 (P2011-36224) | (71) 出願人 | 000003078 |
| (22) 出願日 | 平成23年2月22日 (2011. 2. 22) | | 株式会社東芝 |
| | | | 東京都港区芝浦一丁目1番1号 |
| | | (74) 代理人 | 100117787 |
| | | | 弁理士 勝沼 宏仁 |
| | | (74) 代理人 | 100082991 |
| | | | 弁理士 佐藤 泰和 |
| | | (74) 代理人 | 100103263 |
| | | | 弁理士 川崎 康 |
| | | (74) 代理人 | 100107582 |
| | | | 弁理士 関根 毅 |
| | | (74) 代理人 | 100118843 |
| | | | 弁理士 赤岡 明 |
| | | (74) 代理人 | 100144967 |
| | | | 弁理士 重野 隆之 |

最終頁に続く

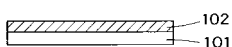
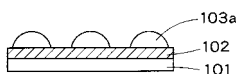
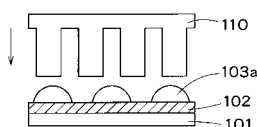
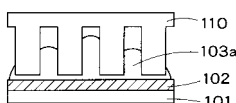
(54) 【発明の名称】 有機薄膜太陽電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】電子輸送層及び正孔輸送層と光電変換層との接触面積の大きい有機薄膜太陽電池を低コストで製造する。

【解決手段】本実施形態によれば、有機薄膜太陽電池の製造方法は、第1電極上に、凹凸パターンを有する第1輸送層及び前記凹凸パターンの表面に設けられた光電変換層を形成する工程と、第2電極上に第2輸送層を形成する工程と、表面に前記光電変換層が形成された前記凹凸パターンを前記第2輸送層に接触させて、前記第2輸送層を成型する工程と、を備える。

【選択図】図1

(a) (b) (c) (d) 

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第 1 電極上に、凹凸パターンを有する第 1 輸送層及び前記凹凸パターンの表面に設けられた光電変換層を形成する工程と、

第 2 電極上に第 2 輸送層を形成する工程と、

表面に前記光電変換層が形成された前記凹凸パターンを前記第 2 輸送層に接触させて、前記第 2 輸送層を成型する工程と、

を備える有機薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 2】

前記第 1 電極上に前記凹凸パターンを有する第 1 輸送層を形成し、A L D 法を用いて前記凹凸パターンの表面に前記光電変換層を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

10

【請求項 3】

前記第 1 電極上に前記凹凸パターンを有する第 1 輸送層を形成し、前記凹凸パターンを覆うように光電変換層形成材料を塗布し、前記光電変換層形成材料を体積収縮させて前記光電変換層を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 電極上に、第 1 輸送層形成材料及び前記第 1 輸送層形成材料の表面に位置する光電変換層形成材料を塗布し、

前記第 1 輸送層形成材料及び前記光電変換層形成材料に、前記凹凸パターンに対応するパターンを有するテンプレートを接触させ、

20

前記テンプレートを接触させた状態で、前記第 1 輸送層形成材料及び前記光電変換層形成材料を硬化させて、前記第 1 輸送層及び前記光電変換層を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 5】

第 1 電極上に、凹凸パターンを有する第 1 輸送層を形成する工程と、

第 2 電極上に、第 2 輸送層形成材料及び光電変換層形成材料を形成する工程と、

前記凹凸パターンを第 2 輸送層形成材料及び光電変換層形成材料に接触させ、前記第 2 輸送層形成材料及び光電変換層形成材料を硬化させて第 2 輸送層及び光電変換層を形成する工程と、

30

を備える有機薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 6】

第 1 電極上に、凹凸パターンを有する第 1 輸送層を形成する工程と、

第 2 電極上に第 2 輸送層形成材料を形成する工程と、

前記凹凸パターンを第 2 輸送層形成材料に接触させ、前記第 2 輸送層形成材料を硬化させて第 2 輸送層を形成する工程と、

前記第 1 輸送層と前記第 2 輸送層との間に隙間を作り、この隙間に光電変換層を形成する工程と、

を備える有機薄膜太陽電池の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明の実施形態は、有機薄膜太陽電池の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、次世代太陽電池の 1 つとして、有機薄膜太陽電池が注目されている。有機薄膜太陽電池は、光が入射すると、光電変換層（有機半導体）において、電子と正孔の対である励起子（エキシトン：E x c i t o n）を生成する。励起子が電荷分離すると、電子及び正孔はそれぞれ、光電変換層を挟むように設けられている電子輸送層及び正孔輸送層へ移動する。

50

【 0 0 0 3 】

このような有機薄膜太陽電池では、電子輸送層及び正孔輸送層と光電変換層との接触面積（界面面積）を増やすことで、光電変換効率を高めることができる。そのため、電子輸送層及び正孔輸送層と光電変換層との接触面積の大きい有機薄膜太陽電池を低コストで製造することが求められている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 0 - 2 7 9 8 1 号 公 報

【 発明の概要 】

10

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

本発明は、電子輸送層及び正孔輸送層と光電変換層との接触面積の大きい有機薄膜太陽電池を低コストで製造する方法を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

本実施形態によれば、有機薄膜太陽電池の製造方法は、第 1 電極上に、凹凸パターンを有する第 1 輸送層及び前記凹凸パターンの表面に設けられた光電変換層を形成する工程と、第 2 電極上に第 2 輸送層を形成する工程と、表面に前記光電変換層が形成された前記凹凸パターンを前記第 2 輸送層に接触させて、前記第 2 輸送層を成型する工程と、を備える。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 7 】

【 図 1 】 本発明の実施形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法を説明する工程断面図である。

【 図 2 】 図 1 に続く工程断面図である。

【 図 3 】 第 1 の変形例による有機薄膜太陽電池の製造方法を説明する工程断面図である。

【 図 4 】 他の変形例による有機薄膜太陽電池の製造方法を説明する工程断面図である。

【 図 5 】 第 2 の変形例による有機薄膜太陽電池の製造方法を説明する工程断面図である。

【 図 6 】 第 3 の変形例による有機薄膜太陽電池の製造方法を説明する工程断面図である。

【 図 7 】 他の変形例による有機薄膜太陽電池の製造方法を説明する工程断面図である。

30

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 8 】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【 0 0 0 9 】

本発明の実施形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法を図 1 及び図 2 に示す工程断面図を用いて説明する。

【 0 0 1 0 】

図 1 (a) に示すように、ガラス基板 1 0 1 上に、膜厚 1 5 0 n m 程度の酸化インジウムスズ (I T O) をスパッタして、シート抵抗 1 0 / の透明電極 1 0 2 を形成する。

40

【 0 0 1 1 】

図 1 (b) に示すように、透明電極 1 0 2 上に、液状の正孔輸送層形成材料 1 0 3 a を塗布する。この正孔輸送層形成材料 1 0 3 a は、後述する正孔輸送層 1 0 3 を形成する材料、例えば、PEDOT/PSS (poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) / poly (4-styrenesulfonic acid)) を含んでいる。また、正孔輸送層形成材料 1 0 3 a は光硬化性を有している。

【 0 0 1 2 】

図 1 (c) に示すように、正孔輸送層形成材料 1 0 3 a に、凹凸を有するテンプレート 1 1 0 を接触させる。テンプレート 1 1 0 は、例えば、一般のフォトリソに用いる全透明な石英基板にプラズマエッチングで凹凸のパターンを形成したものである。

【 0 0 1 3 】

50

テンプレート 110 を正孔輸送層形成材料 103a に接触させると、図 1 (d) に示すように、液状の正孔輸送層形成材料 103a はテンプレート 110 の凹凸パターンに従って流動して入り込む。

【0014】

図 2 (a) に示すように、テンプレート 110 の凹凸パターン内に正孔輸送層形成材料 103a が充填された後、光 (UV 光) を照射し、正孔輸送層形成材料 103a を硬化させる。

【0015】

図 2 (b) に示すように、テンプレート 110 を正孔輸送層形成材料 103a から分離する。既にこの状態では正孔輸送層形成材料 103a は硬化されているので、テンプレート 110 が接触していたときの状態 (形状) に維持される。これにより、凹凸パターン面を有する正孔輸送層 103 が形成される。

【0016】

図 2 (c) に示すように、アルミニウム等からなる金属電極 104 上に、膜厚 10 nm 程度の電子輸送層形成材料 105a を形成する。電子輸送層形成材料 105a は、後述する電子輸送層 105 を形成する材料、例えば酸化チタン (TiO_x) を含んでいる。

【0017】

さらに、電子輸送層形成材料 105a 上に、膜厚 100 nm 程度の光電変換層形成材料 106a を形成する。光電変換層形成材料 106a は、後述する光電変換層 106 を形成し、p 型有機半導体と n 型有機半導体の混合材料を含んでいる。例えば p 型有機半導体として P3HT、PCDTBT、PTB7 などの高分子系有機半導体、n 型有機半導体として C60、C70、PC61BM、PC71BM などが代表的な材料である。

【0018】

なお、電子輸送層形成材料 105a 及び光電変換層形成材料 106a は共に、光硬化性又は熱硬化性が付与された材料である。

【0019】

そして、図 2 (b) に示す工程で作製したガラス基板 101、透明電極 102、及び正孔輸送層 103 からなる積層体を、金属電極 104、電子輸送層形成材料 105a、及び光電変換層形成材料 106a からなる積層体に接触させる。このとき、正孔輸送層 103 の凹凸パターン面を、光電変換層形成材料 106a 及び電子輸送層形成材料 105a に押し込むようにする。

【0020】

図 2 (d) に示すように、光電変換層形成材料 106a 及び電子輸送層形成材料 105a が、正孔輸送層 103 の凹凸パターンに入り込む。そして、凹凸パターン内に光電変換層形成材料 106a 及び電子輸送層形成材料 105a が充填された後、光照射又は加熱を行って、光電変換層形成材料 106a 及び電子輸送層形成材料 105a を硬化させる。これにより、凹凸パターン面を有する電子輸送層 105 が形成される。また、正孔輸送層 103 の凹凸パターン面と電子輸送層 105 の凹凸パターン面との間に位置する光電変換層 106 が形成される。

【0021】

このようにして、図 2 (d) に示すような、金属電極 104、電子輸送層 105、光電変換層 106、正孔輸送層 103、透明電極 102、及びガラス基板 101 が順に積層された有機薄膜太陽電池が得られる。この有機薄膜太陽電池は、ガラス基板 101、透明電極 102、及び正孔輸送層 103 を介して光電変換層 106 に光が入射すると、光電変換層 106 において、励起子 (エキシトン: Exciton) が生成される。この励起子が電荷分離すると、電子は電子輸送層 105 へ移動し、正孔は正孔輸送層 103 へ移動する。

【0022】

本実施形態では、正孔輸送層 103 及び電子輸送層 105 と光電変換層 106 との接触界面が凹凸になっている。そのため、接触界面が一様な平面である場合と比較して、接触

10

20

30

40

50

面積（界面面積）が増えるため、光電変換効率を高めることができる。

【0023】

また、本実施形態では、テンプレート110を用いてインプリント法により凹凸構造の正孔輸送層103を形成し、その後、正孔輸送層103で構成された凹凸構造のテンプレートを用いて、電子輸送層105及び光電変換層106の2層を一括成型している。そのため、凹凸パターン面を有する正孔輸送層103及び電子輸送層105と、それらの間に位置する光電変換層106とを容易かつ低コストに作製することができる。

【0024】

また、電荷輸送パスとしての凸凹をインプリント法により強制的に作ることができる。

【0025】

（第1の変形例）上記実施形態では、正孔輸送層103で構成された凹凸構造のテンプレートを用いて、電子輸送層105及び光電変換層106の2層を一括成型していたが、正孔輸送層103の凹凸パターン面に光電変換層106を形成し、正孔輸送層103及び光電変換層106で構成された凹凸構造のテンプレートを用いて、電子輸送層105を成型してもよい。

【0026】

例えば、図2（b）に示すように正孔輸送層103を形成した後、図3（a）に示すように、正孔輸送層103の凹凸パターンの表面に、ALD（Atomic Layer Deposition）法を用いて光電変換層形成材料を成膜して、光電変換層106を形成する。

【0027】

そして、図3（b）に示すように、ガラス基板101、透明電極102、正孔輸送層103、及び光電変換層106からなる積層体を、金属電極104及び電子輸送層形成材料105aからなる積層体に接触させる。

【0028】

図3（c）に示すように、電子輸送層形成材料105aが、正孔輸送層103及び光電変換層106の凹凸パターンに入り込む。そして、凹凸パターン内に電子輸送層形成材料105aが充填された後、光照射又は加熱を行って、電子輸送層形成材料105aを硬化させる。

【0029】

このような方法によっても、正孔輸送層103の凹凸パターン面と電子輸送層105の凹凸パターン面との間に光電変換層106が設けられた有機薄膜太陽電池を製造することができる。この製造方法は、上記実施形態に係る製造方法と比較してコストは高くなるが、光電変換層106を、正孔輸送層103の凹凸パターン面と電子輸送層105の凹凸パターン面との間に確実に形成することができる。

【0030】

光電変換層形成材料を、塗布後に体積収縮するフィラー剤とすることでも、正孔輸送層103の表面に光電変換層106を形成できる。例えば、図4（a）に示すように、正孔輸送層103を覆い凹凸パターンを埋め込むようにフィラー剤106bを形成する。その後、フィラー剤106bが体積収縮することで、正孔輸送層103の表面に光電変換層106を形成することができる。

【0031】

（第2の変形例）上記実施形態では、テンプレート110を用いて正孔輸送層103を成型していたが、テンプレート110を用いて正孔輸送層103及び光電変換層106の2層を一括成型してもよい。

【0032】

例えば、図1（a）に示すように、ガラス基板101上に透明電極102を形成した後、図5（a）に示すように、透明電極102上に、液状の正孔輸送層形成材料103aを塗布する。このとき、正孔輸送層形成材料103aの表面に、光電変換層形成材料106aが薄く局在するように調整する。

【0033】

10

20

30

40

50

そして、図 5 (b) に示すように、光電変換層形成材料 1 0 6 a 及び正孔輸送層形成材料 1 0 3 a に、凹凸を有するテンプレート 1 1 0 を接触させる。

【 0 0 3 4 】

テンプレート 1 1 0 を光電変換層形成材料 1 0 6 a 及び正孔輸送層形成材料 1 0 3 a に接触させると、図 5 (c) に示すように、光電変換層形成材料 1 0 6 a 及び正孔輸送層形成材料 1 0 3 a はテンプレート 1 1 0 の凹凸パターンに従って入り込む。凹凸パターン内に光電変換層形成材料 1 0 6 a 及び正孔輸送層形成材料 1 0 3 a が充填された後、光 (U V 光) を照射し、光電変換層形成材料 1 0 6 a 及び正孔輸送層形成材料 1 0 3 a を硬化させる。

【 0 0 3 5 】

図 5 (d) に示すように、テンプレート 1 1 0 を光電変換層形成材料 1 0 6 a 及び正孔輸送層形成材料 1 0 3 a から分離する。既にこの状態では光電変換層形成材料 1 0 6 a 及び正孔輸送層形成材料 1 0 3 a は硬化されているので、テンプレート 1 1 0 が接触していたときの状態 (形状) に維持される。これにより、凹凸パターン面を有する正孔輸送層 1 0 3 及び正孔輸送層 1 0 3 の表面に設けられた光電変換層 1 0 6 が形成される。

【 0 0 3 6 】

その後は、上記第 1 の変形例と同様の方法により、正孔輸送層 1 0 3 の凹凸パターン面と電子輸送層 1 0 5 の凹凸パターン面との間に光電変換層 1 0 6 が設けられた有機薄膜太陽電池を製造することができる。このような方法によっても、凹凸パターン面を有する正孔輸送層 1 0 3 及び電子輸送層 1 0 5 と、それらの間に位置する光電変換層 1 0 6 とを容易かつ低コストに作製することができる。

【 0 0 3 7 】

(第 3 の変形例) 正孔輸送層 1 0 3 の凹凸パターン面と、電子輸送層 1 0 5 の凹凸パターン面とを形成した後に、光電変換層 1 0 6 を形成してもよい。

【 0 0 3 8 】

例えば、図 2 (b) に示すように正孔輸送層 1 0 3 を形成した後、図 6 (a) に示すように、ガラス基板 1 0 1、透明電極 1 0 2、及び正孔輸送層 1 0 3 からなる積層体を、金属電極 1 0 4 及び電子輸送層形成材料 1 0 5 a からなる積層体に接触させる。

【 0 0 3 9 】

図 6 (b) に示すように、電子輸送層形成材料 1 0 5 a が、正孔輸送層 1 0 3 の凹凸パターンに入り込む。そして、凹凸パターン内に電子輸送層形成材料 1 0 5 a が充填された後、光照射又は加熱を行って、電子輸送層形成材料 1 0 5 a を硬化させる。これにより、凹凸パターン面を有する電子輸送層 1 0 5 が形成される。

【 0 0 4 0 】

次に、図 6 (c) に示すように、正孔輸送層 1 0 3 と電子輸送層 1 0 5 との間に隙間 1 2 0 を形成する。例えば、正孔輸送層 1 0 3 及び電子輸送層 1 0 5 の少なくともいずれか一方を硬化収縮させることで、隙間 1 2 0 を形成できる。

【 0 0 4 1 】

そして、図 6 (d) に示すように、隙間 1 2 0 に毛細管力で光電変換層形成材料を染み込ませて、光電変換層 1 0 6 を形成する。このような方法によっても、正孔輸送層 1 0 3 の凹凸パターン面と電子輸送層 1 0 5 の凹凸パターン面との間に光電変換層 1 0 6 が設けられた有機薄膜太陽電池を製造することができる。

【 0 0 4 2 】

上記実施形態及び変形例において、テンプレート 1 1 0 によって成型される正孔輸送層 1 0 3 の形状は図 7 (a) に示すように丸みを帯びたものでもよい。正孔輸送層 1 0 3 をこのような形状にすることで、電子輸送層 1 0 5 及び光電変換層 1 0 6 の 2 層を一括成型する際に、図 7 (b) に示すように、光電変換層 1 0 6 の膜厚のばらつきを抑制することができる。

【 0 0 4 3 】

また、上記実施形態及び変形例では、テンプレート 1 1 0 により正孔輸送層 1 0 3 を成

10

20

30

40

50

型し、その後、正孔輸送層 103 をテンプレートとして電子輸送層 105 を成型していたが、これとは逆に、テンプレート 110 により電子輸送層 105 を成型し、その後、電子輸送層 105 をテンプレートとして正孔輸送層 103 を成型してもよい。

【0044】

なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

【符号の説明】

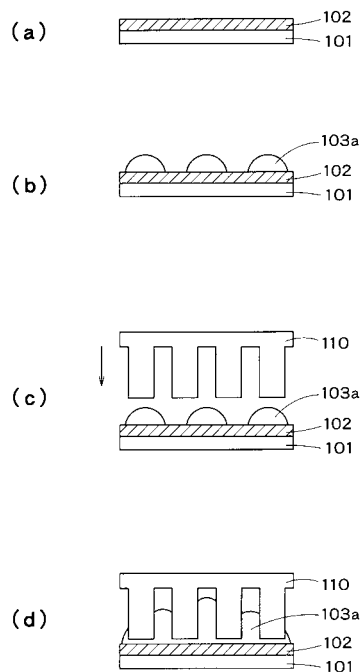
【0045】

- 101 ガラス基板
- 102 透明電極
- 103 正孔輸送層
- 103a 正孔輸送層形成材料
- 104 金属電極
- 105 電子輸送層
- 105a 電子輸送層形成材料
- 106 光電変換層
- 106a 光電変換層形成材料

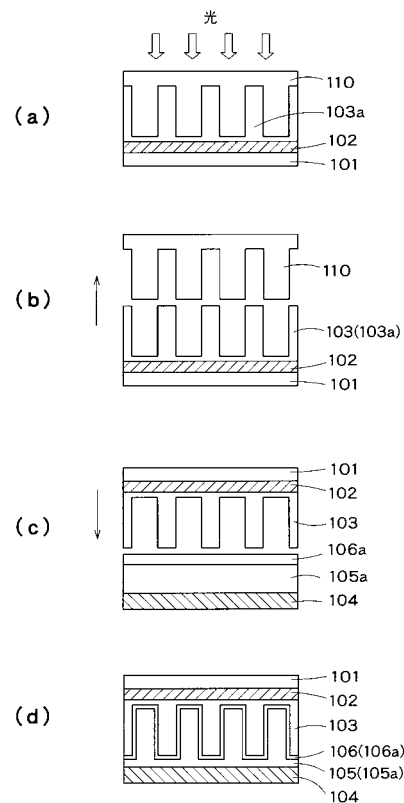
10

20

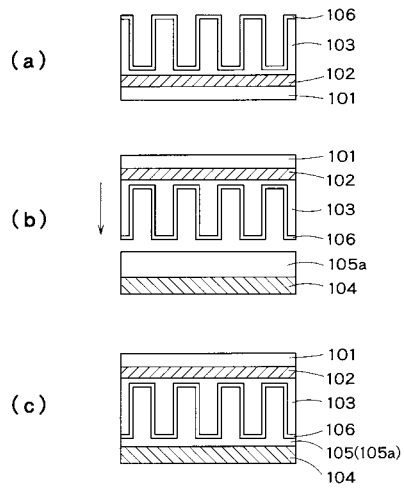
【図 1】



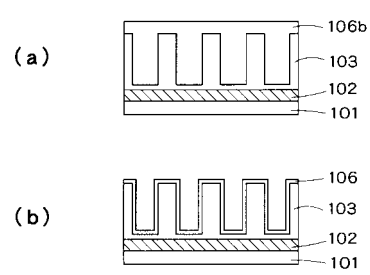
【図 2】



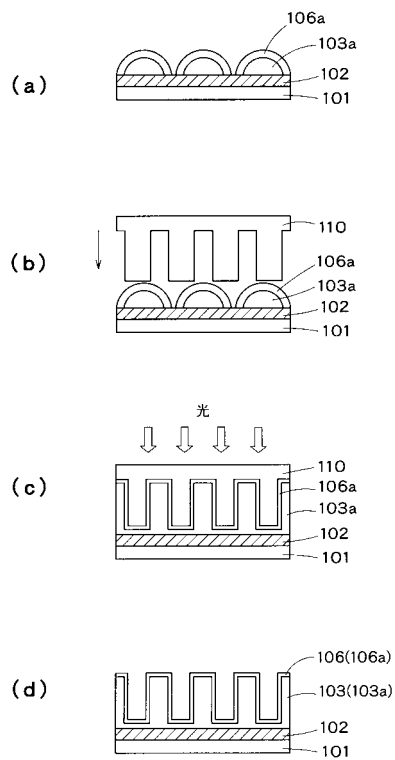
【図 3】



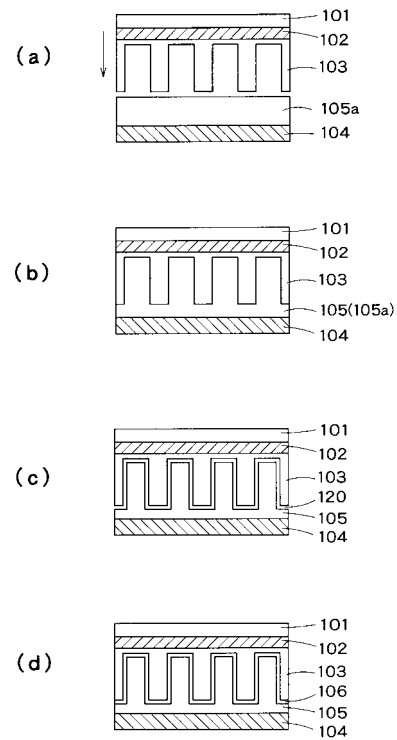
【図 4】



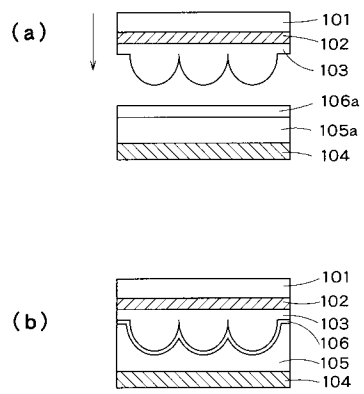
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 東 司
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 米 田 郁 男
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 三本木 晶 子
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 稲 浪 良 市
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 斉 藤 三 長
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 岩 永 寛 規
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 平 尾 明 子
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

Fターム(参考) 5F151 AA11 BA11 DA03 DA07 DA20 FA04 FA06 FA13 FA15 GA03