

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4306176号  
(P4306176)

(45) 発行日 平成21年7月29日(2009.7.29)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 L 51/30	(2006.01)
HO 1 L 51/00	(2006.01)
HO 1 L 29/06	(2006.01)
HO 1 L 29/861	(2006.01)
HO 1 L 51/05	(2006.01)
	HO 1 L 29/28 250 G
	HO 1 L 29/28 100 Z
	HO 1 L 29/06 601 N
	HO 1 L 29/91 H
	HO 1 L 29/91 G

請求項の数 12 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-99252 (P2002-99252)	(73) 特許権者	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22) 出願日	平成14年4月1日(2002.4.1)	(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
(65) 公開番号	特開2003-298152 (P2003-298152A)	(72) 発明者	井上 敦央 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
(43) 公開日	平成15年10月17日(2003.10.17)	(72) 発明者	小川 哲 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
審査請求日	平成17年2月1日(2005.2.1)	(72) 発明者	早坂 淳 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヘテロ接合素子

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

異種の有機材料からなる接合面形成領域どうしが互いに接することにより形成されるヘテロ接合面を含んだ機能層と、機能層表面に形成される少なくとも2つの電極とからなるヘテロ接合素子であって、機能層は、ヘテロ接合面が露出する接合露出表面を有しており、この接合露出表面が前記電極のいずれかに直接接合されたヘテロ接合素子において、機能層表面に露出する接合面形成領域のうち少なくとも一方の領域が電極と化学的に結合していることを特徴とするヘテロ接合素子。

## 【請求項 2】

電極は機能層を挟んで2つの電極が形成され、機能層は、ヘテロ接合面が露出する1つの接合露出表面を有しており、この接合露出表面の少なくとも一方の領域が2つの電極のうち一方側の電極と化学的に結合していることを特徴とする請求項1記載のヘテロ接合素子。

10

## 【請求項 3】

電極は機能層を挟んで2つの電極が形成され、機能層は、ヘテロ接合面が露出する表側と裏側との2つの接合露出表面を有しており、表側と裏側との2つの接合露出表面のそれぞれにおいて、少なくとも一方の領域がそれぞれが2つの電極のいずれか一方側と化学的に結合していることを特徴とする請求項1記載のヘテロ接合素子。

## 【請求項 4】

ヘテロ接合が電子受容性有機材料と電子供与性有機材料のp n接合であることを特徴と

20

する請求項 1 に記載のヘテロ接合素子。

【請求項 5】

接合面形成領域の少なくともいずれか一方の領域の形状は、その領域内的一点からヘテロ接合面までの最短距離が当該領域内での電子、正孔、電子正孔対の接合面までの移動可能距離と等しいか小さい距離となるように形成されることを特徴とする請求項 4 に記載のヘテロ接合素子。

【請求項 6】

機能層に形成されるヘテロ接合の接合面の総面積が、機能層表面の面積よりも大きいことを特徴とする請求項 1 に記載のヘテロ接合素子。

【請求項 7】

接合面形成領域のうち、少なくとも一方の領域がバンドギャップエネルギー  $1.5 \text{ eV}$  以下の半導体性有機材料からなることを特徴とする請求項 1 に記載のヘテロ接合素子。

10

【請求項 8】

接合面形成領域が電子受容性領域および電子供与性領域からなるヘテロ接合素子であって、該電子受容性領域および該電子供与性領域は、それぞれ吸収波長帯が異なる 2 種類以上の材料からなることを特徴とする請求項 4 に記載のヘテロ接合素子。

【請求項 9】

接合面形成領域が電子受容性領域および電子供与性領域からなるヘテロ接合素子であって、該電子受容性領域および該電子供与性領域は、それぞれ分子が平均的に一方向に配向していることを特徴とする請求項 4 に記載のヘテロ接合素子。

20

【請求項 10】

短波長の光の浸入を防ぐためのフィルタ層が電極の外側に形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のヘテロ接合素子。

【請求項 11】

電極および機能層への気体、液体成分の侵入を防ぐための保護層が電極および機能層の外側を囲うように形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のヘテロ接合素子。

【請求項 12】

ヘテロ接合面に特定波長範囲の光が入射されることによりキャリアを発生する分子が、ヘテロ接合面において互いに接する接合面形成領域である電子受容性領域もしくは電子供与性領域のいずれかの表面に存在することを特徴とする請求項 4 に記載のヘテロ接合素子。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、太陽電池、発光素子、受光素子、ダイオード、トランジスタ、センサなどに応用されるヘテロ接合構造を用いた素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子供与性材料と電子受容性材料との接合 (pn 接合) やショットキー接合などに代表されるヘテロ接合素子は、一般にはダイオード整流特性を示すことから、様々な電子デバイスへの応用がなされており重要である。

40

ヘテロ接合素子を用いた電子デバイスには、例えばダイオードのように 1 つの素子が単独で使用されるものもあるが、IC、LSI、撮像素子などのように集積化されて利用される場合も多いので、容易に集積化できるかどうかがデバイス応用面で重要な要素となっている。

【0003】

また、ヘテロ接合素子ではヘテロ接合面 (界面) を形成する異種材料間のエネルギー準位の差により、整流作用のほかにも光起電力、熱起電力、発光などの様々な機能が生じる。例えば電子供与性材料と電子受容性材料とにより形成されるヘテロ接合近傍に光が照射されると光電変換作用により電子正孔ペアが生成され、ヘテロ接合付近に生じているピルト

50

イン電界により正孔と電子の電荷に分離される。

【0004】

この光電変換機能は光電変換素子、フォトダイオードなどに応用される。近年、携帯端末、ノート型パソコンなどのモバイル機器の普及とエネルギー消費量削減などの環境問題の深刻化に伴い、エネルギー利用効率の高いデバイスへの要求が高まってきており、また、電子機器の低価格化が進行し、高機能なデバイスやシステムが高効率、高機能であるだけでなく、低コストで生産できる技術への要求も非常に高まってきており、ヘテロ接合素子は、これら要求に沿った素子のひとつとして開発が進められている。

【0005】

このようにヘテロ接合は多くの電子デバイスに応用されているといつて過言ではないが、

10

ここでは光電変換素子である太陽電池を例にとって説明する。

現在、実用に供されている太陽電池などの光電変換素子は、ほとんどがシリコン、砒化ガリウム、硫化カドミウムなどの無機材料の半導体を用いて製造されている。

【0006】

太陽電池の高効率化のための技術としては、太陽光の光量および波長分布を十分に活用するため、接合構造を多層に重ねるマルチジャンクション構造（例えば特開平7-297428号公報、特表平9-511102号公報参照）や、短波長側の光から順次吸収されるようにバンドギャップの小さいものから大きな材料からなる接合構造を順次多層に積層するタンデム構造が提案されている（例えば、特公昭63-48197号公報参照）。

【0007】

20

また、接合面をV字型あるいは波型にすることにより、入射光の利用効率を高める技術も提案されている（例えば、特公平6-5769号公報参照）。平面的なタンデム構造にV字型の溝を形成し、光の利用効率を高める技術も提案されている（例えば、特公昭56-25031号公報参照）。

【0008】

発光素子においても特開平10-22523号公報にはpn接合素子を有する半導体発光素子においてpn接合面のうち少なくとも電流通路に当たる部分に凹凸が形成された発光素子が開示されている。

【0009】

一方、有機材料を用いたヘテロ接合素子は、低コスト、高生産性、大型化が可能などの理由から関心が高く、古くから研究されており、例えば、銅フタロシアニンとペリレン顔料を基板上に順次積層した太陽電池について報告されている（C.W.TANG、Applied Physics Letters、Vol.48、P183参照）。しかし、この方式によると、膜厚を薄くしなくてはならないためピンホールが生じ易く、光電変換効率は1%程度であった。

30

【0010】

また、多孔質酸化物半導体に色素を担持させて電解液に浸漬するようにした構造により、色素によって生成される電荷を多孔質半導体と電解液とにより効率よく運搬されるようにして変換効率を高めた色素増感太陽電池も提案されている（特許第2664194号参照）。

【0011】

40

また、電子供与体（ドナー）としての共役重合体層と、フラー・レン乃至フラー・レン誘導体および光始動による電荷分離を可能にする範囲の電気陰性度を有する有機電子受容体からなるヘテロ接合デバイスも提案されている（特表平8-500701号公報参照）。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

短波長光から長波長光まで幅広い範囲の波長分布を有する太陽光の光量を十分かつ有効に活用するため、光吸収波長領域が異なる材料で形成される接合構造を多層に重ねたマルチジャンクション構造の太陽電池、すなわち複数の交互極性層を形成する太陽電池（例えば、特表平9-511102号）により、キャリア収集率が高く、内的量子効率が高い素子が得られる。しかしながら、このものでは無機材料を用いており、その上構造も複雑であるため生産性が非常に悪く、製造コストも高い。

50

## 【0013】

また、発光素子では、接合面にV溝や凹凸を形成して発光効率を高める技術がある。しかしながら、工程が複雑になるばかりでなく、素子の信頼性にも悪影響を与えるので、接合面が平坦な素子構造の場合に比べて高い発光効率が得られてはいるものの総合的には実用的に優れた発光素子は得られていない。

## 【0014】

また、有機材料を利用した例として電子供与性有機薄膜と電子受容性有機薄膜を基板上に順次積層した太陽電池について報告されている(C.W.TANG、Applied Physical Letters、Vol.48、P1d 83参照)。しかしながら、この方式によると膜厚を薄くしなくてはならず、ピンホールが生じ易く光電変換効率は1%程度と低い。

10

また、色素増感型太陽電池では、実験室レベルでは10%を越える効率を実現しているものの液体の電解質を使用しなければならないため、液漏れの懼れがあり、太陽光による電解質の劣化も課題となっている。

## 【0015】

さらに、特表平8-500701号には、電子供与体(ドナー)としての共役重合体層と、フラーレン乃至フラーレン誘導体および光始動による電荷分離を可能にする範囲の電気陰性度を有する有機受容体とからなるヘテロ接合デバイスが記載されている。しかしながら、ここで開示されている技術は、フラーレン乃至フラーレン誘導体を電子受容体(アクセプタ)として利用することである。これらの材料の特性を十分生かすことのできる素子構造やその構造の製造方法については何ら具体的には開示されていない。

20

## 【0016】

そこで、本発明の目的は、上記課題を鑑み、変換効率や発光効率が優れており、しかも低成本で製造できる電子デバイスを実現するために有用なヘテロ接合素子を提供することを目的とする。

## 【0017】

## 【課題を解決するための手段】

前記の課題を解決するためになされた本発明のヘテロ接合素子では、ヘテロ接合を形成する材料として有機材料が用いられる。

有機材料を用いたヘテロ接合素子によれば、基本的に常温のプロセスで膜形成や加工ができるのでエネルギー消費量を抑えて製造することができる。また、有機材料を用いれば塗布や印刷などの簡単かつ低成本のプロセスにより素子を製造することができる。

30

## 【0018】

本発明では、さらに有機材料の自己組織化現象を利用して有機材料による微細構造を簡単に形成するようにしている。ここで、自己組織化現象とは、フォトリソグラフィー法やイオンエッティングのように特別な加工を施さなくても、その場に必要な材料を供給し、熱や光等のエネルギーを与えるだけで自発的に特定の構造が形成される現象を意味し、構造の大きさや形状は、材料の性質やエネルギーの量などで制御し得る。このような成長を進ませることにより異種材料どうしがそれぞれの領域に分離した状態で混在してなる微細構造を形成することができる。

## 【0019】

したがって、これまでのシリコンなどの無機材料による半導体を用いた素子製造プロセスではコストがかかり過ぎて実用化が困難であった素子構造を、本発明によれば簡単かつ低成本にて作製することができる。

40

## 【0020】

接合を構成する有機材料としては、電子受容性材料、電子供与性機能材料となりうるものであれば特に限定されない。

## 【0021】

ところで、現在知られている有機材料のキャリアの平均的な移動可能距離(拡散距離)は、無機材料と比較して非常に短い。そのため、ヘテロ接合により生じる機能を有効に利用するためには、有機材料の任意の一点から接合面までの距離を短くして電子、正孔、ある

50

いは電子正孔ペアの移動可能距離とほぼ同等かそれより短い距離にすることが望ましい。

【0022】

したがって、前記課題を解決するためになされた本発明のヘテロ整合素子では、さらに有機材料の特徴を十分に活かしつつ有機材料の不利な点を補うように以下に示す特徴を備えている。

【0023】

即ち、前記課題を解決するためになされた本発明のヘテロ接合素子は、異種の有機材料からなる接合面形成領域どうしが互いに接することにより形成されるヘテロ接合面を含んだ機能層と、機能層表面に形成される少なくとも2つの電極とからなるヘテロ接合素子であって、機能層は、ヘテロ接合面が露出する接合露出表面を有しており、この接合露出表面が前記電極のいずれかに直接接合されるか又は中間層を介して接合されるようにしてある。

【0024】

ここで、ヘテロ接合素子とは、2種以上の異種の材料が接する界面（接合面）を有し、この界面（接合面）により生じる電子的作用により、素子としての特有の機能（整流、光電変換、発光など）を達成する素子を意味する。

【0025】

本発明によれば、ヘテロ接合面が露出する接合露出表面（接合面が露出している機能層表面）と電極面とが接する。あるいはヘテロ接合面が露出する接合露出表面と電極との間に中間層が介在する場合には中間層とヘテロ接合の接合露出表面とが接する。即ち、ヘテロ接合面が電極あるいは中間層と接することができるよう電極面や中間層表面に対して非平行なヘテロ接合面を有している。

【0026】

本発明によれば、機能層表面に対して平行でない多数のヘテロ接合界面が存在することにより、これまでのような機能層表面に対してヘテロ接合面を平行に積層するヘテロ接合素子と比較して、構造の自由度が大きくなる。また、それに伴いヘテロ接合面の面積が増大し、電子、正孔、電子正孔ペアが接合界面に達する確率が高くなり、界面付近で生成されるキャリア量が増大し、高い量子効率が得られる。

【0027】

ヘテロ接合面の形状は特に限定されるものではなく、直線的で平坦な面の組み合わせや、曲面の組み合わせ、あるいはこれらの混合された面など複雑な面であってもかまわない。また、接合面の素子表面に対する角度についても特に限定されるものではない。

【0028】

電極は機能層を挟んで2つの電極が形成され、機能層は、ヘテロ接合面が露出する1つの接合露出表面を有しており、この接合露出表面が2つの電極のうち一方側に直接接合されるか又は中間層を介して接合されるようにしてよい。

また、電極は機能層を挟んで2つの電極が形成され、機能層は、ヘテロ接合面が露出する表側と裏側との2つの接合露出表面を有しており、表側と裏側との2つの接合露出表面のそれぞれが2つの電極のいずれか一方側とそれ直接接合されるか又は中間層を介して接合されるようにしてよい。

【0029】

これらの場合も、これまでのような機能層表面に対してヘテロ接合面を平行に積層するヘテロ接合素子と比較して、構造の自由度が大きくなる。また、それに伴いヘテロ接合面の面積が増大し、電子、正孔、電子正孔ペアが接合界面に達する確率が高くなり、界面付近で生成するキャリア量が増大し、高い量子効率が得られる。

【0030】

また、ヘテロ接合が電子受容性有機材料（アクセプタ）と電子供与性有機材料（ドナー）とのp-n接合、半導体性有機材料と金属性有機材料とのショットキー接合、前記p-n接合と前記ショットキー接合との組み合わせ、のいずれかであるようにしてよい。

有機材料には、半導体的な導電性を示す材料もあれば、金属のような導電性を示す材料も

10

20

30

40

50

ある。半導体的な導電性を示す材料には、電子受容性の材料がある一方で電子供与性の材料もある。したがって、ヘテロ接合が電子受容性有機材料と電子供与性有機材料によるp-n接合であってもよいし、半導体性有機材料と金属性有機材料とによるショットキー接合であってもよい。また、これらの組み合わせたものでもよい。

本発明によれば、太陽電池、発光素子、受光素子、ダイオード、トランジスタ、センサ等の光・電子デバイスの効率、感度、速度などの性能を高めることが出来る。

#### 【0031】

また、ヘテロ接合面を形成する隣接する接合面形成領域の少なくともいずれか一方の領域の形状は、その領域内の一点からヘテロ接合面までの最短距離が当該領域内の電子、正孔、電子正孔対の接合面までの移動可能距離と等しいか小さい距離となるように形成されるようにしてもよい。

例えば、p-n接合の場合電子供与性有機材料で形成される電子供与性領域と電子受容性有機材料で形成される電子受容性領域のうち少なくともいずれか一方の領域の形状は、当該領域内の一点から接合面までの最短距離が当該領域内の電子、正孔、あるいは電子正孔ペアの接合面までの移動（拡散）可能距離と等しいか小さい距離となるように形成するようにしてもよい。

#### 【0032】

本発明によれば、電子、正孔、あるいは電子と正孔とのペアの平均的移動（拡散）可能距離とほぼ同じかそれより短い距離範囲内に接合面が存在するので、接合面に到達できる電子、正孔あるいは電子正孔ペアの数を多くすることができ、素子の効率を向上させることができる。

#### 【0033】

ここで平均移動可能（拡散）距離とは、電子、正孔あるいは電子と正孔とのペアが再結合やトラップなどの理由で機能を失う前に空間的に移動できる距離の平均的な距離である。

#### 【0034】

また、機能層に形成されるヘテロ接合の接合面の総面積が、機能層表面の面積よりも大きいようにしてもよい。

ここでいうヘテロ接合の総面積とは、機能層内に形成されるヘテロ接合の総面積であって、単なる電極機能のための金属膜と半導体（有機材料層）との接合などの接合面は含まない。

また、ここでいう機能層表面の面積とは機能層の片側表面の見かけ上の面積（表面の微細な凹凸は含まれない）をいう。例えばモールドなど素子の電子や正孔による機能にかかわりのない領域は含まない。

#### 【0035】

ヘテロ接合の接合面の総面積を機能層の表面積よりも大きくすることにより、電子、正孔又は電子・正孔ペアが接合面に到達する確率が高くなり、光電変換素子においては光の利用効率が高くなり、高い量子効率が得られる。

#### 【0036】

また、機能層表面は、機能層表面に露出する接合面形成領域のうち少なくとも一方の領域が電極または中間層と化学的に結合するようにしてもよい。

機能層表面に露出する接合面形成領域である有機材料の少なくとも一方の領域の電極側の界面がイオン性結合や共有結合等の化学結合をしていることにより、界面が安定化するので、ヘテロ接合の構造が時間的に変化することを抑えることができ、素子性能の経時変化を抑えることができる。

#### 【0037】

また、電極とこの電極に接合する機能層表面に露出した接合面形成領域との関係は、接合面形成領域のいずれか一方との関係がエネルギー障壁性となり、他方との関係がオーミック性となり、電極と機能層表面との間での電子又は正孔の移動が制御されるようにしてもよい。

#### 【0038】

10

20

30

40

50

本発明によればヘテロ接合素子において、例えば電子を輸送、注入する電子受容性領域において一方の電極材料との界面にてオーミック性接触を形成し、もう一方の電極材料の界面にてショットキー性接触を形成すれば、電子はオーミックを形成する電極側へのみ注入することができる。電子供与性領域すなわち正孔を輸送、注入する領域において同様に、オーミック性接触、ショットキー性接触を形成すれば効率的なキャリア注入が行われ、電極内で再結合することなく、高い量子効率が得られる。

【0039】

また、接合面形成領域のうち、少なくとも一方の領域がバンドギャップエネルギー1.5 eV以下の半導体性有機材料を用いてもよい。

バンドギャップエネルギー1.5 eV以下の半導体有機材料としては、例えば、ポルフィリンを有する 共役系ポリマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体などが用いられる。

本発明によれば、太陽電池、光センサ、受光素子、イメージャなどの光電変換素子において、入射光を有效地に利用することができ、変換効率等の素子性能が向上する。

【0040】

また、接合面形成領域は、それぞれ吸収波長帯が異なる2種以上の材料を用いてもよい。本発明によれば、例えば太陽電池などの太陽光に対する光電変換素子、光センサなどの光起電力素子において、入射光の全波長帯に対して、相対的に長波長側の波長帯に吸収帯を持つ材料と相対的に短波長側の波長帯に吸収帯を持つ材料の少なくとも2種類の材料からなるヘテロ接合を形成することにより波長分布のある入射光を有效地に利用することができ、変換効率などの素子性能を高めることができる。

【0041】

また、接合面形成領域は、それぞれ分子が平均的に一方向に配向するようにしてよい。共役系の広がった分子内においては電子、正孔、あるいは電子と正孔とのペアは分子内をスムーズに移動できるので、一方向に配向していれば配向方向には電子又は正孔、あるいは電子と正孔とのペアは分子の長さ方向に長距離を短時間で移動できる。また、分子が配向していれば分子間の平均的な距離を小さくすることができ、分子間の電子又は正孔、あるいは電子と正孔とのペアの移動の確率も高まる。したがって本発明によれば、素子の変換効率などの素子性能を高めることができる。

【0042】

有機分子を配向させる方法としては、例えば、ヘテロ接合素子の下地となる下地基板表面にラビング処理を施し、その上に成長させる材料の構成分子に異方性のある親和性を付与する方法を用いる。また、成長させる材料に誘電異方性や分極を付与しておき、成長中に電場を印加して分子を配向する方法を用いてもよい。

【0043】

また、短波長の光の浸入を防ぐためのフィルタ層が電極の外側に形成されるようにしてよい。本発明によれば、とりわけ太陽電池、光センサ、受光素子、イメージャなどの光電変換素子において、構成材料にダメージを与える波長帯の光が素子内へ浸入するのを防止することができるので素子の信頼性が高まる。

【0044】

また、電極および機能層への気体、液体成分の侵入を防ぐための保護層が電極および機能層の外側を囲うように形成されるようにしてよい。

保護層に用いられる材料としては、例えばシリコンナイトライド膜等が好適である。

本発明によれば、回路や構成材料などに、酸化や回路のショートなどのダメージを与える気体、液体成分の素子内への浸入を防止することができ、長寿命で、高耐久性、高信頼性のヘテロ接合素子を形成することができる。

【0045】

また、ヘテロ接合面に特定波長範囲の光が入射されることによりキャリアを発生する分子が接合面形成領域に存在するようにしてよい。

このような分子の材料としては例えばクマリン誘導体色素、メロシアニン誘導体色素、Ru

10

20

30

40

50

ターピリジン色素に代表されるRu錯体色素などが好適である。

【0046】

一般に光・電子デバイスは、キャリアの生成と移動で動作するが、多くの場合、キャリアの生成と移動とを同じ材料で動作するようにしている。しかし、キャリア生成に好適な材料とキャリア輸送に好適な材料が別の材料である場合もあるで、これらを組み合わせることにより、キャリア生成に好適な材料で生成したキャリアが、すばやくキャリア輸送に好適な材料に受け渡されて輸送される構造を形成することにより、素子の効率、感度、速度などの性能を高めることができる。

【0047】

本発明にかかるヘテロ接合素子の動作は、光電変換素子を例にとると以下のように説明される。電子供与性領域あるいは電子受容性領域に入射した光は、その材料のバンドギャップエネルギーあるいはHOMO-LUMO準位間エネルギー差よりも大きなエネルギーを持っていれば電子を励起し電子正孔ペアを生成する。電子正孔ペアは拡散して接合面近傍に達すると接合部に形成されるビルトイン電界により電子と正孔に分離し、ビルトイン電界によって電子は電子受容領域に、正孔は電子供与性領域に移動し蓄積される。

10

【0048】

半導体材料と電極材料の間の電気的な接合状態は、半導体材料のフェルミ準位と電極材料の仕事関数の大小関係でオーミック性又はショットキー性のいずれかになる。電気的な接合状態がショットキー性の場合、電荷がエネルギー障壁を越えるのに必要なエネルギーを与えると電荷は界面を越えて移動できない。

20

【0049】

したがって、電子供与性半導体領域のフェルミ準位エネルギー  $E_f p$  と陽極の仕事関数  $p$ 、陰極の仕事関数  $n$  の関係が  $p > E_f p > n$  であれば、電子供与性半導体領域は電子供与性半導体におけるマジョリティキャリアである正孔に関して、陽極に対してはオーミック性となり、陰極に対してはショットキー性となる。

【0050】

また、電子受容性半導体領域のフェルミ準位エネルギー  $E_f n$  と陽極の仕事関数  $p$ 、陰極の仕事関数  $n$  の関係が  $p > E_f n > n$  であれば、電子受容性半導体領域は電子受容性半導体におけるマジョリティキャリアである電子について、陽極に対してはショットキー、陰極に対してはオーミックとなる。

30

【0051】

すなわち、 $p > E_f p > E_f n > n$  となるように電極材料、電子受容性半導体、電子供与性半導体を組み合わせれば、光により発生した電子受容性半導体のマジョリティキャリアである電子は陰極に流れ、電子供与性半導体のマジョリティキャリアである正孔は主として陽極に流れる。そのため、例えば、電子供与性半導体と電子受容性半導体の微細な領域が接合を形成し、両方が電極に接した構造（後述する図1参照）にすることにより、光により生成したキャリアを電圧あるいは電流として外部に取り出すことが可能となる。ただし、 $p > E_f p$  および  $E_f n > n$  については、 $p - E_f p$  または  $E_f n - n$  の絶対値が非常に小さい値（常温における熱エネルギー程度）の差であれば大小関係が逆転していても素子として動作は可能である。

40

【0052】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のヘテロ接合素子の実施の形態について説明する。

【0053】

ヘテロ接合構造の作製方法

有機材料を用いたヘテロ接合を有する微細な接合構造を作製する手法としては、例えば以下に示すような種々の方法がある。

【0054】

(1) 2種の高分子材料を溶媒中に混合して溶解あるいは分散し、この混合液体を表面に電極を形成した基板に塗布し、これを乾燥させたのち、加熱し、相分離現象を生じさせる

50

ことにより 2 種の材料の微細な接合構造を形成する。

【 0 0 5 5 】

( 2 ) 高分子材料と結晶性の低分子材料を溶媒中に混合して溶解あるいは分散し、この混合液体を表面に電極を形成した基板に塗布し、結晶性の低分子が凝集して微結晶化することにより高分子材料の中に低分子の微結晶が分散した 2 種の材料の微細な接合構造を形成する。

【 0 0 5 6 】

( 3 ) 2 種の材料の内、一方あるいは両方に溶媒中でミセルのような微細な凝集状態を形成させた懸濁液を基板上に塗布し、溶媒を蒸発させて 2 種の材料の微細な接合構造を形成する。

10

【 0 0 5 7 】

( 4 ) 2 種のポリマーが一端で結合したブロックコポリマーの相分離現象を利用して形成する。

【 0 0 5 8 】

( 5 ) 基板表面が、2 種の材料のいずれか一方に親和性のある表面状態であってしかも所望のパターン（例えば網の目形状）が形成された基板表面となるようにするか、又は、2 種のそれぞれの材料に親和性のあるそれぞれの表面状態であってしかも所望のパターンが形成された基板表面となるようにして、この基板上に 2 種の材料の混合溶液を塗布することで表面との親和性により 2 種の材料の微細な接合構造を形成する。

【 0 0 5 9 】

20

( 6 ) 基板表面に 2 種の材料の内、一方の材料からなる突起状の構造を形成しておき、この上に、気体、溶液あるいは融液状のもう一方の材料を供給し、突起状の材料を包み込むように膜を形成することで 2 種の材料の微細な接合構造を形成する。

【 0 0 6 0 】

( 7 ) 基板表面に 2 種の材料のうち、一方の材料からなる孔状の構造を形成しておき、この上に、気体、溶液あるいは融液状のもう一方の材料を供給し、孔状の構造を埋めるように膜を形成することで 2 種の材料の微細な接合構造を形成する。

【 0 0 6 1 】

( 8 ) 2 種の材料それぞれの微粒子を同一基板表面上に供給し 2 種の材料の微細な接合構造を形成する。

30

【 0 0 6 2 】

( 9 ) 共に結晶性であるが相溶性のない材料を混合した溶液を基板上に塗布し、結晶化させることにより 2 種の材料による微結晶が混在した微細な接合構造を形成する。

【 0 0 6 3 】

ヘテロ接合を構成する材料

ヘテロ接合を構成する材料としては、電子受容性機能を有する材料や電子受容性機能を有する材料であれば特に限定されないが、例えば以下の材料が利用されうる。

【 0 0 6 4 】

電子受容性材料としては、ピリジン及びその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、キノリン及びその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、ベンゾフェナンスロリン類およびその誘導体によるラダーポリマー、シアノ - ポリフェニレンビニレンなどの高分子、フッ素化無金属フタロシアニン、フッ素化金属フタロシアニン類及びその誘導体、ペリレン及びその誘導体（PTCDA、PTCDIなど）、ナフタレン誘導体（NTCDA、NTCDIなど）、パソキュプロイン及びその誘導体などの低分子が利用されうる。

40

【 0 0 6 5 】

電子供与性材料としてはチオフェン及びその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、フェニレン - ビニレン及びその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、チエニレン - ビニレン及びその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、カルバゾール及びその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、ビニルカルバゾール及びその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、ピロール及びその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、アセ

50

チレン及びその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、イソチアナフェン及びその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、ヘプタジエン及びその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマーなどの高分子、無金属フタロシアニン、金属フタロシアニン類およびそれらの誘導体、ジアミン類、フェニルジアミン類およびそれらの誘導体、ペニタセンなどのアセン類およびその誘導体、ポルフィリン、テトラメチルポルフィリン、テトラフェニルポルフィリン、テトラベンズポルフィリン、モノアゾテトラベンズポルフィリン、ジアゾテトラベンズポルフィン、トリアゾテトラベンズポルフィリン、オクタエチルポルフィリン、オクタアルキルチオポルフィラジン、オクタアルキルアミノポルフィラジン、ヘミポルフィラジン、クロロフィル等の無金属ポルフィリンや金属ポルフィリン及びそれらの誘導体、シアニン色素、メロシアニン色素、スクアリリウム色素、キナクリドン色素、アゾ色素、アントラキノン、ベンゾキノン、ナフトキノン等のキノン系色素などの低分子が利用されうる。金属フタロシアニンや金属ポルフィリンの中心金属としては、マグネシウム、亜鉛、銅、銀、アルミニウム、ケイ素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、スズ、白金、鉛などの金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物が用いられる。

#### 【0066】

次に、本発明のいくつかの実施の形態について図面を用いて説明する。本発明は、ヘテロ接合構造を有する素子全般に利用されうるものであるが、なかでも太陽電池などの光起電力素子において好適に利用されうる。したがって、本発明の実施形態を太陽電池の実施例を用いて詳細に説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0067】

##### (実施の形態1)

図1は、本発明の一実施形態である太陽電池の断面構成を示す図である。この太陽電池は、透明電極1と上部電極2の間に、電子供与性材料からなる電子供与性領域3と電子受容性材料からなる電子受容性領域4とが互いに接することにより形成される接合面5を含むようにして機能層6が形成されている。接合面5は、透明電極1および上部電極2との境界面である機能層表面7、8に対して平行でなく、接合面5の端部が透明電極1、上部電極2に接するようになっている。すなわち、接合面5の両側にある電子供与性領域3、電子受容性領域4が、それぞれ透明電極1、上部電極2と接触するように形成されている。

#### 【0068】

図2～図4は、図1に示した太陽電池の断面構成を実現するための機能層6の構造を説明するための図であり、各図において(a)は機能層表面7、8に平行な断面で切ったときの断面図、(b)は機能層の斜視図である。

#### 【0069】

図2では、機能層の表面に対して平行な断面における接合界面の切り口の線が互いに接したり交わったりしないよう閉曲線の形状を示すように電子供与性領域3、電子受容性領域4を形成している。

図3は、素子の表面に対して平行な断面における接合界面の切り口の線が、網の目状の形状を示すように電子供与性領域3、電子受容性領域4を形成している。

図4は、素子の表面に対して平行な断面における接合界面の切り口の線が、層状の形状を示すように電子供与性領域3、電子受容性領域4を形成している。

#### 【0070】

接合面の形態は限定されるものではなく、直線的で平坦な面の組み合わせや、曲面の組み合わせ、あるいはこれらの混合された面など複雑な面でもかまわない。また、接合面の素子表面に対する角度は特に限定されるものではない。

#### 【0071】

例えば複雑な構造の一例として図5のような構造がある。図5は機能層を構成する膜を表面に対して垂直に切ったときの断面図である。図5では、電子供与性領域3と電子受容性領域4とが複雑に絡み合った構造になっている。接合面が透明電極と上部電極の両方に接する構造と、接合面が透明電極と上部電極のどちらか一方にしか接しない構造とが混在し

10

20

30

40

50

ている。また、図5の中で一方の領域が他方の領域に完全に囲まれた様に見える部分があるが、3次元的なこの領域の構造の中でいずれかの部分で電極側の界面に接していればよい。また、非常に少ない領域であれば、3次元的に一方が他の領域に囲まれた部分があつてもかまわない。このような構造は、基本的に上述したヘテロ接合構成材料、上述した作製方法を用いることで作製することができる。

#### 【0072】

このような太陽電池の製造に用いる基板は、ガラス基板に透明電極としてのITOを約50nm形成したものの表面に、高導電性のPEDT膜を約50nmの厚さでスピンドルコート法により形成したものを用いる。

この上に電子供与性ポリマーと電子受容性ポリマーのブロック共重合体をスピンドルコート法で約500nmの膜厚で形成する。電子供与性ポリマーと電子受容性ポリマーのブロック共重合体は、スピンドルコート法で作製する際に溶媒が蒸発する過程で相分離現象が生じることにより、図2から図4に示した構造、あるいは、これらが混じり合った複合構造が形成される。

また、ポリマーのガラス転移点温度近傍の温度で熱処理することでも、相分離現象により図2から図4に示した構造、あるいは、これらの複合構造が形成される。

#### 【0073】

このような機能層の膜の上にAlLiまたはLiFを数層真空蒸着法で形成した後、真空を破ることなく上部電極としてのAl電極を約50nm蒸着する。以上の過程で太陽電池セルが形成される。

#### 【0074】

なお、上述したような相分離現象を用いた機能層形成の場合、電子供与性ポリマーと電子受容性ポリマーのブロック共重合体の構造を変えることにより図2～図4に示すような機能層の構造、サイズの制御が可能である。

#### 【0075】

ここで用いられるブロック共重合体は、互いに非相溶な電子受容性のブロックAと電子供与性ブロックBが一端で結合したものであり、非相溶なAとBの間の反発力と、同種のブロック間の凝集力により相分離構造が形成される。

ブロック間の反発力や凝集力は、例えば、官能基の静電的な極性に基づく相互作用や、分子量の極端な差異に基づく分子間力の違いなどで設計が可能である。例えば代表的なものとして、水酸基やカルボキシル基などのような親水基を持つ構造のブロック同士は引力が働き、アルキル基やフェニル基などの疎水基を持つブロックと前記親水基を持つブロックの間には反発力が働く。

機能層の構造の制御は、電子供与性ポリマーと電子受容性ポリマーの長さ（重合度）の比率により制御することができ、相分離構造のサイズの制御は、電子供与性ポリマーと電子受容性ポリマーの長さ自体で制御することができる。

#### 【0076】

膜厚と比較して相分離構造の平均的な幅（電子受容性の領域Aが電子供与性の領域Bで挟まれている場合のA/B界面間の最短距離の平均的な値）の大きさが大きすぎると通常の積層型の太陽電池に対して接合面積が大きくなる効果が無くなるので、平均的な幅は、膜厚以下から数nmの間の範囲が望ましい。

このように有機材料を用いれば、シリコン等に代表される無機材料で作成した太陽電池に比べ製造工程が容易になり低コストで大面積化が可能になる。

#### 【0077】

太陽電池に用いられる透明電極は、有機電子供与性半導体とオーミック性の接触を形成するとともに照射光を透過させるためのものであり、例えば、酸化インジウムスズ（ITO）やフッ素ドープされた酸化スズ等の透明導電薄膜が用いられる。

#### 【0078】

一方、本発明の太陽電池に用いられる上部電極としては、有機電子受容性半導体とオーミックな接触を形成できる仕事関数の導電体であればよく、有機電子受容性半導体のエネル

10

20

30

40

50

ギーレベルとの組み合わせで金属、酸化物、有機導電体などの中から選択される。金属では例えば金、白金、アルミニウム、ニッケルなどやそれらの合金を用いることができる。例えば金を用いた場合の膜厚は、通常 1 ~ 30 nm、好ましくは 20 ~ 30 nm が望ましい。膜厚は薄すぎると電極のシート抵抗が大きくなりすぎ、発生した電荷を十分に外部回路へ伝達できなくなる。

#### 【0079】

##### (実施の形態 2)

次に、実施の形態 1 で述べた構造の太陽電池の別の作製方法について説明する。

基板としては、ガラス基板に ITO を約 50 nm 形成したものの表面に、PEDT 膜を約 50 nm の厚さでスピンコート法により形成したものを用いる。

この上に電子受容性有機分子の微粒子を電子供与性ポリマー中に分散させた膜をスピンコート法で約 500 nm の膜厚で形成する。微粒子の粒径は膜厚と同じ程度あるいはそれよりも小さいことが望ましい。電子受容性有機分子の微粒子は、例えばこの有機分子の溶液をこの有機分子の貧溶媒中に滴下する再沈法や、ミルなどを用いた粉碎法、スプレイドライ法などで作製することができる。この膜の上に AlLi または LiF 又は Ca を数真空蒸着法で形成した後、真空を破ることなく Al 電極を約 50 nm 蒸着する。以上の過程で太陽電池セルが形成される。

#### 【0080】

##### (実施の形態 3)

図 6 は、本発明の他の一実施形態である太陽電池の断面構成を示す図である。このような構造は、例えば図 2 ~ 図 4 の構造をもつ機能層において接合面 5 が透明電極 1 には接しないようにした構造が例として挙げられる。この構造は、上述のヘテロ接合構成材料を上述の作製方法を用いることで作製することができる。また、透明電極 1 および上部電極 2 は、実施の形態 1 と同様の材料が使用できる。

#### 【0081】

図 6 に示す構造を持つ太陽電池は例えば以下のような方法で作製することができる。

基板としては、ガラス基板に ITO を約 50 nm 形成したものの表面に、PEDT 膜を約 50 nm の厚さでスpinコート法により形成したものを用いる。

この上に電子供与性ポリマーの膜を約 100 nm の膜厚でスpinコート法を用いて形成する。さらに、この上に電子供与性ポリマーと電子受容性ポリマーのブロック共重合体をスpinコート法で約 500 nm の膜厚で形成する。電子供与性ポリマーと電子受容性ポリマーのブロック共重合体は、スpinコート法で作製する際に溶媒が蒸発する過程で相分離現象が生じることにより、図 2 ~ 図 4 に示した構造、あるいは、これらが混じり合った複合構造が形成される。

また、ポリマーのガラス転移点温度近傍の温度で熱処理することでも、相分離現象により図 2 ~ 図 4 に示した構造、あるいは、これらの複合構造が形成される。

#### 【0082】

このような機能層の膜の上に AlLi または LiF を数真空蒸着法で形成した後、真空を破ることなく Al 電極を約 50 nm 蒸着する。以上の過程で太陽電池セルが形成される。

#### 【0083】

図 6 とは逆に接合面 5 が透明電極 1 には接しているが、上部電極 2 には接しない構造でも同様の効果が得られる。

なお、図 6 に示した実施例では、接合面は直線的に表現してあるが、これに限定されるものではなく、直線的で平坦な面の組み合わせや、曲面の組み合わせ、あるいはこれらの混合された面など複雑な面でもかまわない。また、接合面の機能層表面に対する角度は特に限定されるものではない。

#### 【0084】

##### (実施の形態 4)

図 7 は、本発明の他の一実施形態である太陽電池の断面構成図である。図 7 において、透

10

20

30

40

50

明電極 1、上部電極 2、電子供与性領域 3、電子受容性領域 4、接合面 5、機能層 6、機能層表面 7、8 については図1の構造と同じである。本実施態様の太陽電池では透明電極 1 と機能層 6 との間にバリア層 9、上部電極 2 と機能層との間にバリア層 10 が形成され、さらに短波長の光の侵入を防ぐ領域 11 と、気体や液体成分の侵入を防ぐ領域 12 とが形成されている。

【0085】

バリア層 9、10 としては、接合 5 が含まれる機能層 7 と透明電極 1 や上部電極 2 との間ににおいて、機能層のなかの電子供与性領域 3、電子受容性領域 4 のいずれか一方に対してエネルギー的な障壁となり、他方に対しては障壁がない或いは小さいようにして電子又は正孔の移動を一方向に制御しうる材料が用いられる。このようなバリア層材料は、電子供与性領域 3 又は電子受容性領域の電子状態（エネルギー帯構造）と電極材料のフェルミ準位との関係から設計、選択される。10

【0086】

なお、図7に示した実施例では、接合面は直線的に表現してあるが、これに限定されるものではなく、直線的で平坦な面の組み合わせや、曲面の組み合わせ、あるいはこれらの混合された面など複雑な面でもかまわない。また、接合面の機能層表面に対する角度は特に限定されるものではない。

【0087】

（実施の形態 5）

図8は、本発明の他の一実施態様である太陽電池の断面構成を示す図である。図8の太陽電池は、吸収波長帯が異なる2種の電子供与性領域および2種の電子受容性領域が形成されている。すなわち、この太陽電池は、吸収波長の短い第一電子受容性領域 13 と第一電子供与性領域 14、吸収波長の長い第二電子受容性領域 15 と第二電子供与性領域 16 とが積層された構造を有している。20

【0088】

ここで用いられる材料には、上述したヘテロ接合構成材料から選択して使用することができる。また、必要に応じて分子に置換基を導入することによって設計することも可能である。

ここでは、短波長側に吸収ピークをもつ材料と長波長側に吸収ピークをもつ材料とから構成される太陽電池セルについて説明したが、3種以上の波長帯に吸収ピークを持つ材料から構成される太陽電池にも応用することができる。30

【0089】

また、本実施形態において、材料の種類が異なる各領域の並ぶ順序には規則性があってもなくてもどちらであってもよい。

また、本実施形態では第一電子受容性領域 13 と第一電子供与性領域 14、第二電子受容性領域 15 と第二電子供与性領域 16 のそれぞれのペアについて、電子供与性領域側が電子受容性領域側で挟まれた構造を示したが、これに限定されるものではなく、例えば、電子受容性領域 13 と電子供与性領域 14 とが同じ材料で構成されてもよいし、図の構造において電子受容性領域と電子供与性領域とが入れ替わった構造でもかまわない。

【0090】

（実施の形態 6）

さらに本発明の他の実施形態について説明する。

機能層内でヘテロ接合を構成する電子受容性領域と電子供与性領域の少なくとも一方の領域を下地材と化学的に結合させることにより、界面を安定化させることができる。これによって機能層に形成された微細構造が、温度の上昇などの要因により変化することを抑えることができ、素子性能の変化を抑えることができる。

【0091】

具体的には、機能層においてヘテロ接合を構成する材料の少なくとも一方の分子に-COOH の官能基を付与し、下地表面（例えば図1においては、透明電極 1）を-NH2 基で修飾しておく。-COOH と-NH2 は脱水縮合反応により-COHN- を形成し、結果としてヘテロ接合を構成50

する材料の少なくとも一方は下地表面に化学結合により固定される。

逆にヘテロ接合を構成する材料の少なくとも一方の分子に-NH<sub>2</sub>の官能基付与し、下地表面を-COOH基で修飾しておいてもよい。

【0092】

ヘテロ接合を構成する材料の少なくとも一方の分子に付与する官能基と下地表面を修飾する官能基のペアは、-COOHと-OH、-Clと-OH、-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>と-OHなどの組み合わせが例にあげられるが、互いに反応性を有するものであれば特に限定されない。

【0093】

(実施の形態7)

さらに、他の実施形態について説明する。

10

電極を形成した基板表面に、ヘテロ接合を形成する2種の材料のうちの一方の材料からなる孔状の構造を形成しておく。ヘテロ接合を構成する材料は、例えば上述した材料群の中から選択されるが、その選択した有機材料の分子に-OH基を導入しておく。例えば-COOH基を持つ色素、例えば-COOH基を導入したRuターピリジン色素を反応させエステル結合-COO-により表面に固定する。

【0094】

次に溶液あるいは融液状のもう一方の材料を塗布し、孔状の構造を埋めるように膜を形成する。これにより接合面に特定の波長範囲の光によりキャリアを発生する分子が存在するヘテロ接合素子を形成することができる。

【0095】

以上、太陽電池を例にして本発明のヘテロ構造素子について説明したが、本発明が適用できる素子は太陽電池には限られず、ヘテロ接合構造を有する素子であれば適用が可能である。

20

【0096】

【発明の効果】

本発明によれば、ヘテロ接合を利用した素子において、ヘテロ接合の面積を大きく取ることができ、キャリアの効率的な生成と利用を実現することができるので、素子としての性能、例えば太陽電池であれば光電変換効率を向上させることができる。

【0097】

また、有機材料を用いることにより、本発明に関する構造を形成するためのプロセスを簡単かつ低コストにすることが可能になる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態である太陽電池の断面構成を示す図。

【図2】図1に示した太陽電池の断面構成を実現するための機能層の構造を説明するための図。

【図3】図1に示した太陽電池の断面構成を実現するための機能層の構造を説明するための図。

【図4】図1に示した太陽電池の断面構成を実現するための機能層の構造を説明するための図。

【図5】接合面が複雑な構造である場合の一例を示す機能層の概念図。

40

【図6】本発明の他の一実施形態である太陽電池の断面構成を示す図。

【図7】本発明の他の一実施形態である太陽電池の断面構成を示す図。

【図8】本発明の他の一実施形態である太陽電池の断面構成を示す図。

【符号の説明】

1：透明電極

2：上部電極

3：電子供与性領域（接合面形成領域）

4：電子受容性領域（接合面形成領域）

5：接合面（ヘテロ接合）

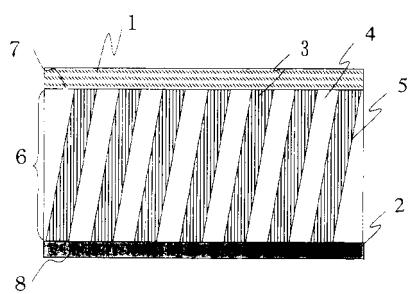
6：機能層

50

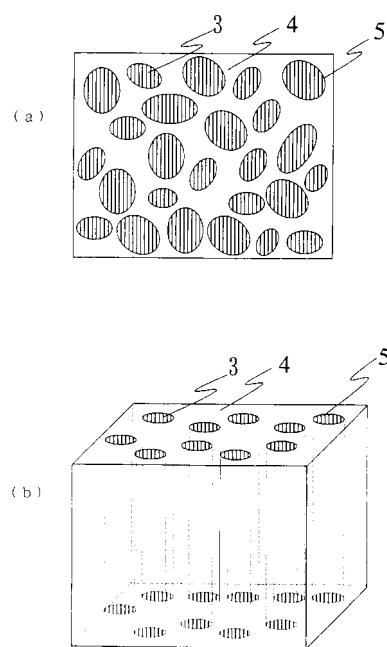
- 7 : 機能層表面 ( 透明電極側 )  
 8 : 機能層表面 ( 上部電極側 )  
 9 : 中間層 ( バリア層 )  
 10 : 中間層 ( バリア層 )  
 11 : フィルタ層  
 12 : 保護層  
 13 : 第一電子受容性領域 ( 接合面形成領域 )  
 14 : 第二電子供与性領域 ( 接合面形成領域 )  
 15 : 第一電子受容性領域 ( 接合面形成領域 )  
 16 : 第二電子供与性領域 ( 接合面形成領域 )

10

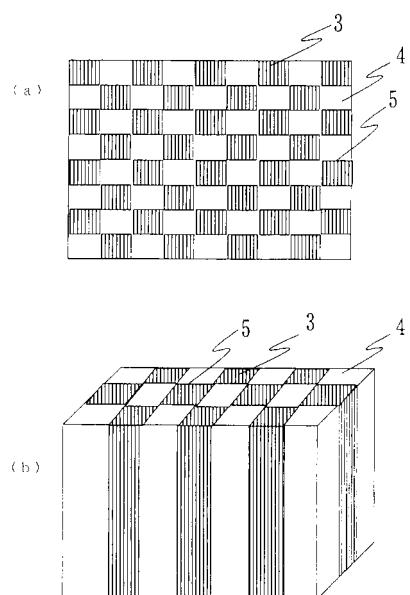
【図1】



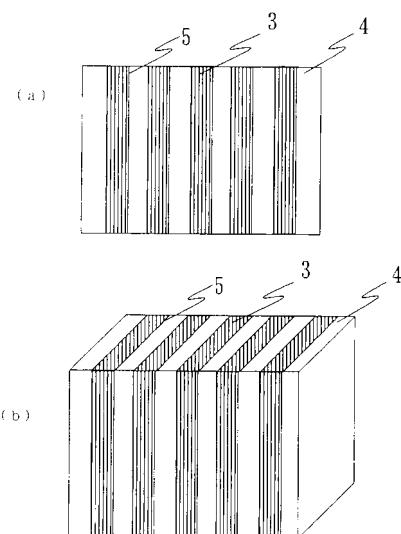
【図2】



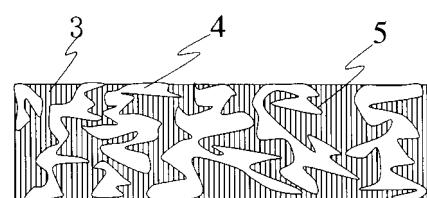
【図3】



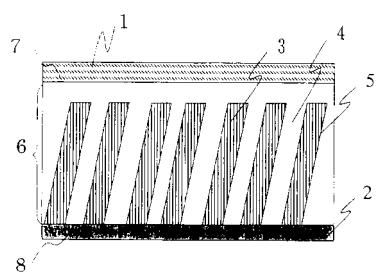
【図4】



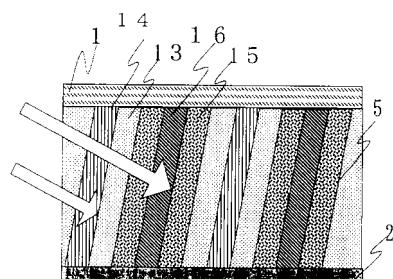
【図5】



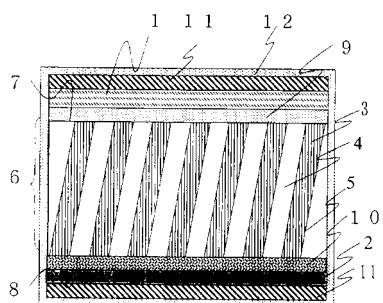
【図6】



【図8】



【図7】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 01 L 51/42 (2006.01) H 01 L 31/04 D

(72)発明者 神崎 修一  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内  
(72)発明者 小西 貴雄  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

審査官 恩田 春香

(56)参考文献 特開昭57-172778 (JP, A)  
特開平04-044362 (JP, A)  
特開昭63-033864 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/00  
H01L 51/30  
H01L 51/40  
H01L 51/42