

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5517386号
(P5517386)

(45) 発行日 平成26年6月11日(2014.6.11)

(24) 登録日 平成26年4月11日(2014.4.11)

(51) Int.Cl.

H01M 14/00 (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)

F 1

H01M 14/00
H01L 31/04P
D

請求項の数 22 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-581357 (P2001-581357)
 (86) (22) 出願日 平成13年4月27日 (2001.4.27)
 (65) 公表番号 特表2003-533034 (P2003-533034A)
 (43) 公表日 平成15年11月5日 (2003.11.5)
 (86) 國際出願番号 PCT/AT2001/000129
 (87) 國際公開番号 WO2001/084645
 (87) 國際公開日 平成13年11月8日 (2001.11.8)
 審査請求日 平成20年4月10日 (2008.4.10)
 審判番号 不服2013-7403 (P2013-7403/J1)
 審判請求日 平成25年4月22日 (2013.4.22)
 (31) 優先権主張番号 A 734/2000
 (32) 優先日 平成12年4月27日 (2000.4.27)
 (33) 優先権主張国 オーストリア(AT)

(73) 特許権者 593033142
 メルク・パテント・ゲゼルシヤフト・ミット
 ドイツ連邦共和国、ダルムシユタット、フ
 ランクフルターシュトラーゼ・250
 Frankfurt Str. 25
 O, 64293 Darmstadt
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
 ハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100156812
 弁理士 篠 良一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電子供与体としての共役ポリマー成分および電子受容体としてのフラーレン成分からなる光活性層および光活性層の両側に備えられたホールが集まる電極および電子が集まる金属電極を有する光電池において、前記電子が集まる金属電極と光活性層との間に多くても5 nmの厚さを有する電気的に絶縁性の層が備えられ、且つ、前記共役ポリマー成分および前記フラーレン成分が前記光活性層中で、500 nm未満の平均粒度を有する微細なヘテロ構造を有していることを特徴とする光電池。

【請求項 2】

前記電気的に絶縁性の層が多くても2 nmの厚さを有する請求項1記載の光電池。 10

【請求項 3】

前記電気的に絶縁性の層が塩、特にアルカリ金属ハロゲン化物からなる請求項1または2記載の光電池。

【請求項 4】

前記電気的に絶縁性の層がフッ化リチウムからなる請求項3記載の光電池。

【請求項 5】

前記電気的に絶縁性の層が約0.6 nmの厚さを有する、請求項1記載の光電池。

【請求項 6】

さらに、光活性層とホールが集まる電極との間に、平滑層を有する、請求項1記載の光電池。 20

【請求項 7】

平滑層が P E D O T からなる、請求項 6 記載の光電池。

【請求項 8】

フラーーゲン成分が P C B M からなる、請求項 1 記載の光電池。

【請求項 9】

ホールが集まる電極および電子が集まる金属電極；

前記ホールが集まる電極と前記電子が集まる金属電極との間の光活性層、前記光活性層は共役ポリマー成分およびフラーーゲン成分からなり、且つ、前記共役ポリマー成分および前記フラーーゲン成分が前記光活性層中で、500 nm 未満の平均粒度を有する微細なヘテロ構造を有している； および

前記光活性層と前記電子が集まる金属電極との間の電気的に絶縁性の層、前記電気的に絶縁性の層は 0.6 nm の厚さを有する；

を含む光電池。

【請求項 10】

電気的に絶縁性の層が、アルカリ金属ハロゲン化物からなる、請求項 9 記載の光電池。

【請求項 11】

電気的に絶縁性の層が、フッ化リチウムからなる、請求項 9 記載の光電池。

【請求項 12】

さらに、光活性層とホールが集まる電極との間に、平滑層を含む、請求項 9 記載の光電池。

【請求項 13】

平滑層が P E D O T からなる、請求項 12 記載の光電池。

【請求項 14】

フラーーゲン成分が P C B M からなる、請求項 9 の光電池。

【請求項 15】

光電池において、光活性層と電子が集まる金属電極との間にあり、且つ、多くても 5 nm の厚さを有する電気的に絶縁性の層を、電荷担体が光活性層と前記電子が集まる金属電極との間を移行することに対する著しい抵抗を大いに消去するために用いる使用であって、前記光活性層が共役ポリマー成分およびフラーーゲン成分からなり、且つ、前記共役ポリマー成分および前記フラーーゲン成分が前記光活性層中で、500 nm 未満の平均粒度を有する微細なヘテロ構造を有している、前記使用。

【請求項 16】

前記電気的に絶縁性の層が、多くても 2 nm の厚さを有する、請求項 15 記載の使用。

【請求項 17】

前記電気的に絶縁性の層が、0.6 nm の厚さを有する、請求項 15 記載の使用。

【請求項 18】

前記電気的に絶縁性の層が、アルカリ金属ハロゲン化物からなる、請求項 15 記載の使用。

【請求項 19】

前記電気的に絶縁性の層がフッ化リチウムからなる、請求項 15 記載の使用。

【請求項 20】

さらに、光活性層とホールが集まる電極との間に平滑層を含む、請求項 15 記載の使用。

【請求項 21】

平滑層が P E D O T からなる、請求項 20 記載の使用。

【請求項 22】

光活性層が P C B M からなる、請求項 15 記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、2 個の分子成分、すなわち電子供与体および電子受容体、特に共役ポリマー

10

20

30

40

50

成分およびフラーレン(Fullerene)成分からなる光活性層および光活性層の両側に備えられた2つの金属電極を有する光電池に関する。

【0002】

単結合および二重結合が交互に連続する、延長した - 電子系を有するプラスチックは共役プラスチックと呼ばれる。この共役プラスチックは電子エネルギーに関して半導体に匹敵するエネルギー帯域を有し、ドーピングにより非導電性の状態から金属導電性の状態に移行することができる。この共役プラスチックの例は、ポリフェニレン、ポリビニルフェニレン(PPV)、ポリチオフェンまたはポリアニリンである。しかし共役ポリマーからなる光電池ポリマーセルのエネルギー変換効率は典型的に $10^{-3} \sim 10^{-2}\%$ である。この効率を改良するために、すでに電子供与体として1つのポリマー成分および電子受容体として他のポリマー成分を使用する2つの共役ポリマー成分からなる不均一の層が提案された(米国特許第5670791号明細書)。電子受容体としてフラーレン(Fullerene)、特にバックミンスタークラーレン(Buckminsterfullerene) C_{60} の使用により(米国特許第5454880号明細書)そのほかの通常の光活性層中の電荷担体再結合を十分に回避することができ、これがAM(エアーマス)1.5条件下で0.6~1%に効率を上昇する。それにもかかわらず達成される効率は、光電池を形成するためのこの光活性層の経済的な技術的な使用に関して低すぎる。

【0003】

従って本発明の課題は、冒頭に記載の形式の光電池を、エネルギー変換効率を更に上昇することを可能にするように形成することである。

【0004】

前記課題は、本発明により、少なくとも電極と光活性層の間に多くても5nmの厚さを有する電気的に絶縁性の移行層が備えられることにより解決される。

【0005】

本発明は、光活性層と電極の間の移行領域に電荷担体の移行に対するかなりの抵抗が生じ、これがおそらく金属電極と有機光活性層との反応に帰因するという事情に基づく。従ってこの直接の影響を阻止できる場合は、そのほかは一定の条件で電荷移行の改良が予想されるはずであり、これが効率の上昇を生じる。電気的に絶縁性の移行層を備えることにより光活性層と電極とのこの直接の反応を十分に排除することができ、しかし電気的絶縁性の移行層の厚さは多くても5nmに制限され、従ってこの移行層の高い電気抵抗は光活性層と電極の間の電荷担体の緩和された移行を阻止しない。意想外にも、光活性層と電極の間にいかなる貫通する、閉鎖された中間層も予想できないきわめて少ない層厚により、電荷担体の移行を更に悪化させずに、電極と光活性層の間に生じるそのほかのバリアを十分に排除することができる。この電気的に絶縁性の移行層を用いて、この移行層を有しないそのほかは同じ構造のセルに比べて光電池の効率を20~25%にまで高めることができる。しかしこの目的のために電気的に絶縁性の移行層の最適化が必要である。

【0006】

この最適化は移行層の厚さを多くても2nmまでに減少することにより行われる。もちろん化学的な層構造により求める作用に影響されることもできる。従って塩、特にアルカリ金属ハロゲン化物からなる移行層が有利であり、その際フッ化リチウムからなる移行層を使用する処理に関して特に良好な特性を確認することができ、フッ化リチウムは真空下で光活性層または電極の上に所望の層厚で蒸着することができる。

【0007】

図面には本発明の対象が例示的に示される。

【0008】

図1は本発明による光電池の断面図が示され、図2は従来の光電池および本発明による光電池の電流 - 電圧の特性曲線を示す。

【0009】

図1により光電池は光透過性ガラス支持体1からなり、この支持体上にインジウム/錫-酸化物(ITO)からなる電極層2が付着されている。この電極層2は一般に比較的粗

10

20

30

40

50

い表面構造を有し、ドーピングにより導電性のポリマー、一般に P E D O T からなる平滑層 3 で覆われている。この平滑層 3 の上に、被覆法に応じて、例えば 1 0 0 nm から数 μm までの層厚を有する 2 つの成分からなる光活性層 4 が被覆されている。光活性層 4 は電子供与体として共役ポリマー、有利には P P V 誘導体および電子受容体としてフラー・レン、特に機能性フラー・レン P C B M からなる。この場合にポリマーの語はホモポリマーおよびオリゴマーであると理解される。2 つの成分を溶剤と混合し、溶液として平滑層 3 の上に回転塗布または滴下により被覆する。この光活性層 4 を使用して大きな面積を被覆するために、ドクター塗布法または印刷法を使用することができる。溶剤として従来のトルエンの代わりに有利にはクロロベンゼンのようなリファイニング剤 (refining agent) を使用し、ヘテロ層 4 の微細構造を保証し、ヘテロ層 はこの場合に 5 0 0 nm 未満の平均粒度を有する。これにより電子供与体と電子受容体の接触位置の数をかなり増加することができ、これは模擬的 A M 1 . 5 条件下で改良された電荷分離および約 2 . 6 % の効率上昇の結果を生じる。

【 0 0 1 0 】

対向電極 5 を被覆する前に、光活性層 4 の上に、例えば 0 . 6 nm の層厚を有する薄い移行層 6 を被覆し、この層は電気的に絶縁性に作用しなければならない。この移行層はこの実施例ではアルカリ金属ハロゲン化物、すなわちフッ化リチウムからなり、フッ化リチウムは 2×10^{-6} トルの真空中で 0 . 2 nm / 分の速度で蒸着するが、この場合に少ない層厚により光活性層 4 のいかなる貫通する閉鎖された被覆も予想できない。

【 0 0 1 1 】

ホールが集まる電極として I T O を使用する場合に電子が集まる電極としてアルミニウムを使用し、アルミニウムを電気的に絶縁性の移行層 6 の上に蒸着する。光活性層 4 と電極 5 の間の電気的に絶縁性の移行層 6 の挿入により、電極 5 と活性フォト層 4 の直接の境界領域では、電極 5 が大きな領域で直接光活性層 4 に隣接していないために、光活性層 4 と電極 5 の間の電荷の移行に妨害作用する反応を十分に回避することができるので、光活性層 4 から電極 5 への電荷担体の移行が、移行層 6 が光活性層 4 と電極 5 の間に付加的なバリアを形成しない条件で改良され、これは移行層 6 の層厚の制限により保証される。その際移行層 6 の電気的絶縁性は、特に光活性層 4 から移行層 6 への移行領域で電荷担体の移行を阻止する作用が発揮されることを明らかに阻止する。

【 0 0 1 2 】

図 2 において、2 個の光電池の模擬的 A M 1 . 5 条件下で 8 0 mW / cm² の励起エネルギーで電圧 U に対して電流密度 I をプロットし、2 個の電池は本発明による移行層 6 の存在によってのみ異なる。本発明による光電池の特性曲線 7 と移行層 6 を除いて一致する構造の比較セルの特性曲線 8 との比較から、ほぼ同じ約 5 . 2 mA / cm² の短絡電流で 7 7 0 mV から 8 1 0 mV への開路電圧の上昇が測定できることが示される。付加的に曲線因子が 0 . 5 2 から 0 . 6 2 に改良するので、本発明の光電池の効率は比較セルの 2 . 6 % から 3 . 2 % に高めることができ、これは 2 0 % から 2 5 % までのエネルギー変換の改良に相当する。

【 0 0 1 3 】

本発明は、もちろん電子が集まる電極 5 と光活性層 4 の間に電気的に絶縁性の移行層 6 が示される図示された実施例に限定されない。従って電気的に絶縁性の移行層 6 を、ホールが集まる電極 2 とこれに続く有機層、実施例では平滑層 3 の間に備えることができる。更に電気的に絶縁性の移行層 6 は電極 2 の領域にのみ備えることができる。電気的に絶縁性の移行層 6 の作用が電子供与体として共役ポリマーおよび電子受容体としてフラー・レンに限定されないので、本発明の作用は電子供与体および電子受容体からなる分子の二成分層を有するすべての光電池に認めることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明による光電池の断面図である。

【 図 2 】 従来の光電池および本発明による光電池の電流 - 電圧の特性曲線の比較を示すグラフである。

10

20

30

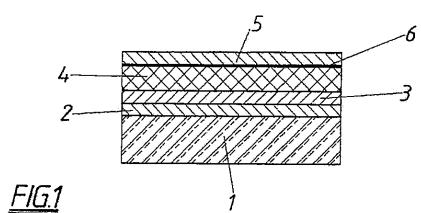
40

50

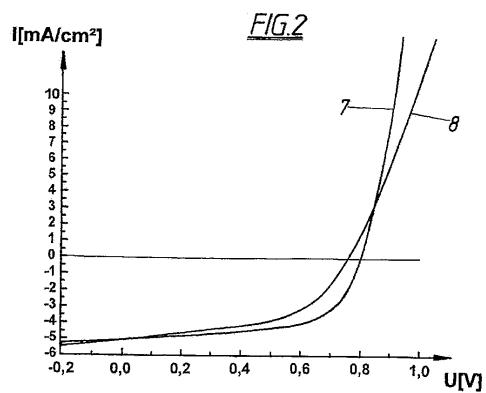
【符号の説明】

2 電極、 4 光活性層、 5 電極、 6 移行層

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 ショーン シャヒーン
アメリカ合衆国 アリゾナ ケイヴ クリーク ノース フィフティーフィフス 28719
(72)発明者 クリストフ ブラーベク
オーストリア国 リンツ エトミュールヴェーク 14
(72)発明者 トーマス フロムヘルツ
オーストリア国 ロッテネック ヴィースホフ 6
(72)発明者 フランツ パデインガー
オーストリア国 ザンクト フローリアン ヴィーナー シュトラーセ 46
(72)発明者 セダル サリシフチ
オーストリア国 リンツ パハマイルシュトラーセ 135
(72)発明者 エアハルト グレツツル
オーストリア国 リンツ グルーバーシュトラーセ 40 - 42

合議体

審判長 中田 誠
審判官 畑井 順一
審判官 服部 秀男

(56)参考文献 米国特許第5677572号明細書(US, A)
米国特許第5454880号明細書(US, A)
国際公開第99/39395号(WO, A1)
特表2001-526466号公報(JP, A)
Wim Geens et al, "Analytical study of PPV-oligomer- and C₆₀-based devices for optimising organic solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000年2月15日, Vol. 60, pp. 43 - 51
Leif A. A. Pettersson et al, "Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films", Journal of Applied Physics, 1999年, vol. 86, pp. 487 - 496

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L31/04-31/06