

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年2月1日 (01.02.2007)

PCT

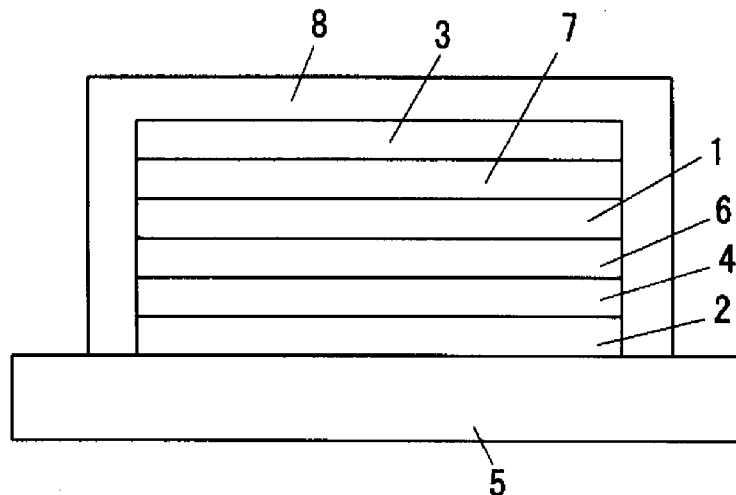
(10) 国際公開番号
WO 2007/013496 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/314747
- (22) 国際出願日: 2006年7月26日 (26.07.2006)
- (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2005-216517 2005年7月26日 (26.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電工株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河野 謙司 (KAWANO, Kenji) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市
- 大字門真 1 0 4 8 番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 伊藤 宜弘 (ITO, Norihiro) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 荻田 卓哉 (KOMODA, Takuya) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 阪井 淳 (SAKAI, Jun) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 板谷 康夫 (ITAYA, Yasuo); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場 3 丁目 9 番 1 0 号 徳島ビル 7 階 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC POWER GENERATING DEVICE

(54) 発明の名称: 有機発電素子



(57) Abstract: Disclosed is an organic power generating device which generates electricity upon reception of light. This organic power generating device comprises a positive electrode (2) and a negative electrode (3) at least one of which is transparent; a power generating layer (1) which is formed between the positive electrode and the negative electrode by mixing an electron donor material and a hole donor material, and generates electricity upon reception of light; and a layer (4) of inorganic matter which is formed between the power generating layer and the positive electrode and has a work function larger than that of the positive electrode. Consequently, the charge extraction efficiency from the power generating layer can be increased, thereby obtaining an organic power generating device having high efficiency and long life.

(57) 要約: 光を受けて電気を発生する有機発電素子において、少なくとも一方は透明な正電極 (2) 及び負電極 (3) と、前記正電極及び負電極の間に、電子供与

[続葉有]



WO 2007/013496 A1



LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

性材料とホール供与性材料とを混合して形成され、光を受けて電気を発生する発電層（１）と、前記発電層と正電極との間に形成された、正電極より仕事関数が高い無機物の層（４）と、を備えた。これにより、発電層からの電荷の取り出しの効率を高めることができ、高効率で長寿命な有機発電素子が得られる。

明 細 書

有機発電素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機太陽電池などに用いられる、光を受けて電気を発生する発電層を備えた有機発電素子に関する。

背景技術

[0002] 地球環境に負荷を与えない、経済的で高性能なクリーンエネルギーの開発が求められおり、この種のクリーンエネルギー源として、太陽光を利用する太陽電池が注目されている。

[0003] 既存の太陽電池の多くは、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンを用いた無機太陽電池である。しかし、これら無機シリコン系太陽電池は、その製造プロセスが複雑で高コストとなるため、広く普及するには至っていない。このような欠点を解消するために、簡単なプロセスで低コスト・大面積化が可能な有機材料を用いた有機太陽電池の開発が成されている。

[0004] 有機太陽電池の中で、近年、スイスのローザンヌ工科大学のGratzel教授により、多孔質酸化チタン、ルテニウム色素、ヨウ素とヨウ素イオンを用いた光化学反応に基づく色素増感型太陽電池が、10%という高い変換効率を有することが発表された(B. O' Regan, M. Gratzel, Nature, 353, 737 (1991))。

[0005] また、低分子材料の電子供与性材料(ドナー)と電子受容性材料(アクセプター)とを用いて真空蒸着法により形成した低分子型有機薄膜太陽電池において、3.6%の変換効率を得たことが報告されている(P. Peumans and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 79, 126 (2001))。

[0006] このような有機太陽電池において、変換効率の改善を図るため、光を受けて電気を発生する発電層の構成材料や層構成などについての提案が成されている。

[0007] 例えば、特開2004-319131号公報に示されるように、発電層からの電荷の取り出しに強酸性の水溶液から形成される水溶性ポリマー層、例えばポリエチレンジオキ

シチオフエン:ポリスチレンスルフォネート(PEDOT:PSS)の層を用いて変換効率の改善を図った光電変換素子が知られている。しかし、この素子は、電荷取り出し層形成時に、ITO(酸化インジウムすず)やIZO(酸化インジウム亜鉛)からなる透明電極を溶解させ、不純物としてIn(インジウム)などの元素が拡散して、特性が著しく低下する問題がある。また、大気中の水が電荷取り出し層に吸収されると、特性が著しく低下する。このように、同公報に示される素子は、効率及び寿命を同時に満足するための検討は成されておらず、電荷の取り出し層に関する改善が必要であった。

発明の開示

- [0008] 本発明は、上記の点に鑑みてなされたものであり、高効率で長寿命を実現することができる有機発電素子を提供することを目的とする。
- [0009] 本発明は、光を受けて電気を発生する有機発電素子において、少なくとも一方は透明な正電極及び負電極と、前記正電極及び負電極の間に、電子供与性材料とホール供与性材料とを混合して形成され、光を受けて電気を発生する発電層と、前記発電層と正電極との間に形成された、正電極より仕事関数が高い無機物の層と、を備えたことを特徴とする。このような構成によれば、発電層から電荷を効率高く取り出すことができ、高効率で長寿命な有機発電素子を得ることができる。
- [0010] 無機物の層が、4族、5族、6族、7族から選ばれる遷移金属の酸化物を含有して形成されていることが好ましい。
- [0011] 無機物の層が、14族の元素のみからなることが好ましい。
- [0012] 有機発電素子は、光強度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下の低光照射領域の、有機太陽電池又は有機フォトディテクタとして用いられることが好ましい。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]図1は本発明の一実施の形態による発電素子の層を示す構成図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 本発明の一実施形態に係る有機発電素子について図1を参照して説明する。図1は、有機発電素子の層構成を示す。有機発電素子は、少なくとも一方は透明な正電極2と負電極3の間に発電層1を設けると共に、正電極2と発電層1の間に、正電極2より仕事関数が高い無機物の層4を設けて形成されている。

- [0015] 有機発光素子は、基板5上に正電極2、無機物層4、正孔輸送層6、発電層1、電子輸送層7、負電極3がこの順に積層してあり、これらの各層2, 3, 4, 6, 7の露出する表面を表面保護層8によって被覆してある。光が基板5の側から発電層1に入射される場合は、基板5や正電極2が、透明など光透過性に形成される。光が表面保護層8の側から発電層1に入射される場合は、表面保護層8や負電極3が、透明など光透過性に形成される。
- [0016] 有機発光素子の層構成は、正電極2／無機物層4／発電層1／負電極3が基本であるが、無機物層4と発電層1の間に選択的に正孔を輸送するための正孔輸送層6を設けても、無機物層4の特性発現を阻害することがなく、かつ、正電極に対する正孔移動効果が高まるため、図1のような層構成に形成することができる。この他に、正電極2／無機物層4／正孔輸送層6／発電層1／負電極3の層構成に形成し、又は、正電極2／無機物層4／発電層1／電子輸送層7／負電極3の層構成に形成してもよい。
- [0017] 以下に、上記の有機発光素子を構成する材料について説明する。
- [0018] 基板5は、有機発光素子の光入射面側に設ける場合、光透過性を有する材料で形成され、無色透明の他に、多少着色されていても、すりガラスであってもよい。例えば、ソーダライムガラスや無アルカリガラスなどの透明ガラス板や、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、エポキシ等の樹脂又は、フッ素系樹脂等から任意の方法によって作製されたプラスチックフィルムやプラスチック板などを用いることができる。また、基板5内に基板5の母剤と屈折率の異なる粒子、粉体、泡等を含むことによって、光拡散効果を有するものも使用することができる。基板5を光入射面側に設けない場合は、材質等は特に規定されるものではなく、発電部分の各層を支持できるものであれば何でもよい。
- [0019] 正電極2は、発電層1で発生した正孔を効率よく収集するための電極であり、仕事関数の大きい金属、合金、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物からなる電極材料を用いるのが好ましく、特に仕事関数が4eV以上の電極材料を用いるのが好ましい。このような電極材料としては、具体的には、金などの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnO、IZO等の導電性透明材料が挙げられる。例えば、これらの電極材料を基板5の

上に真空蒸着法やスパッタリング法等の方法で成膜することによって、正電極2を薄膜として作製することができる。

[0020] 正孔輸送層6を構成する正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を有し、発電層1からの正孔移動効果を有するとともに、正電極2に対して優れた正孔移動効果を有し、また電子をブロックするような特性を有し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPD)や、4, 4'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル(α -NPD)等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリールアルカン、ブタジエン、4, 4', 4''-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、アミノピリジン誘導体等の導電性高分子などの高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0021] 負電極3は、発電層1で発生した電子を効率よく収集するための電極であり、仕事関数の小さい金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物からなる電極材料を用いることが好ましく、仕事関数が5eV以下のものであることが好ましい。このような負電極3の材料としては、アルカリ金属、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属、希土類等、およびこれらと他の金属との合金、例えばナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、リチウム、マグネシウム、マグネシウム-銀混合物、マグネシウム-インジウム混合物、アルミニウム-リチウム合金、Al/LiF混合物を例として挙げるることができる。またアルミニウム、Al/Al₂O₃混合物なども使用可能である。また、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、又は金属酸化物を下地として用い、上記の仕事関数が5eV以下である材料(又はこれらを含む合金)を1層以上積層して負電極3を形成するようにしてもよい。例えば、アルカリ金属/Alの積層、アルカリ金属のハロゲン化物/アルカリ土類金属/Alの積層、Al₂O₃/Alの積層などが例として挙げられる。この負電極3は、例えば、これらの電極材料を真空蒸着法やスパッタリング法等の方法により、薄膜に形成することによって作製

することができる。

- [0022] 電子輸送層7に用いられる材料としては、電子を輸送する能力を有し、発電層1からの電子移動効果を有するとともに、負電極3に対して優れた電子移動効果を有し、また正孔をブロックするような特性を有し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には例えば、バソクプロイン、バソフェナントロリン、及びそれらの誘導体、TPBi、シロール化合物、トリアゾール化合物、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体、ビス(4-メチル-8-キノリナート)アルミニウム錯体、オキサジアゾール化合物、ジスチルアリレン誘導体、シロール化合物、TPBi(2, 2', 2''-(1, 3, 5-ベンゼントリル)トリス-[1-フェニル-1H-ベンツイミダゾール])などが挙げられるが、電子輸送性の材料であれば、特にこれらに限定されるものでない。また、電子移動度が $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上、より好ましくは $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の材料が良い。
- [0023] また、負電極3と電子輸送層7の間に効率よく電子を注入する電子注入層を設けることもできる。このような電子注入層に用いられる材料としては、負電極3に用いられる材料と電子輸送層7に用いられる材料の混合物などが挙げられる。
- [0024] 表面保護層8は、例えば、Al等の金属をスパッタで積層したり、フッ素系化合物、フッ素系高分子、その他の有機分子、高分子等を、蒸着、スパッタ、CVD、プラズマ重合、又は塗布して紫外線硬化、熱硬化させる方法や、その他の方法で薄膜として形成することができる。また、光透過性で、ガスバリア性を有するフィルム状や、シート状、板状の構造物を設けることも可能である。表面保護層8を有機発電素子の光入射面側に設ける場合は、有機発電層1に光を到達させるために、表面保護層8の光透過率は70%以上にすることが好ましい。
- [0025] 発電層1は、電子供与性材料(電子供与性半導体)とホール供与性材料(ホール供与性半導体)とを混合して形成される。
- [0026] この電子供与性材料としては、フタロシアニン系顔料、インジゴ、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、メロシアニン化合物、シアニン化合物、スクアリウム化合物、多環芳香族、また有機電子写真感光体に用いられる電荷移動剤、電気伝導性有機電荷移動錯体、更には電子を付与する導電性高分子も用いることができる。

- [0027] フタロシアニン系顔料としては、中心金属がCu、Zn、Co、Ni、Pb、Pt、Fe、Mg等の2価のもの、無金属フタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニン、インジウムクロロフタロシアニン、ガリウムクロロフタロシアニン等のハロゲン原子が配位した3価金属のフタロシアニン、その他バアナジルフタロシアニン、チタニルフタロシアニン等の酸素が配位したフタロシアニン等があるが、特にこれらに限定されるものではない。
- [0028] 多環芳香族としては、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、またそれらの誘導体などがあるが、特にこれらに限定されるものではない。
- [0029] 電荷移動剤としては、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、トリフェニルメタン化合物、トリフェニルアミン化合物等があるが、特にこれらに限定されるものではない。
- [0030] 電気伝導性有機電荷移動錯体としては、テトラチオフルバレン、テトラフェニルテトラチオフラバレン等があるが、特にこれに限定されるものではない。
- [0031] 電子を供与する導電性高分子としては、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、導電性高分子のオリゴマー等のトルエンなどの有機溶媒に可溶なものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。
- [0032] また、ホール供与性材料としては、化合物半導体粒子が挙げられ、特に化合物半導体ナノ結晶が好ましく用いられる。ここで、ナノ結晶とは、サイズが1~100nmであるものである。また、ナノ結晶の形状にはロッド状、球状、テトラポッド状が含まれる。具体的な材料としてはInP、InAs、GaP、GaAs等のIII-V族化合物半導体結晶、CdSe、CdS、CdTe、ZnS等のII-VI族化合物半導体結晶、ZnO、SiO₂、TiO₂、Al₂O₃等の酸化物半導体結晶、CuInSe₂、CuInS等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。また、電子を輸送する材料であれば、これに限らず、フラーレン誘導体などからなる低分子材料や導電性高分子なども用いることができる。
- [0033] 本発明では、正電極2と発電層1の間に、正電極2より仕事関数が高い無機物の層4が設けてある。このように、正電極2と発電層1の間に、正電極2より仕事関数が高い無機物層4を設けることによって、発電層1から電荷を取り出す効率を高めることができ、変換効率(発電効率)の高い有機発電素子を得ることができる。ここで、特に限定されるものではないが、無機物層4の仕事関数は、正電極2の仕事関数よりも、0

．1eV～1.0eVの範囲で大きいことが望ましい。

- [0034] この無機物層4を形成する材料としては、4族、5族、6族、7族から選ばれる遷移金属の酸化物を挙げることができる。これらは仕事関数が大きくかつ欠陥が少なく、また正電極2との固着力が強く、水・酸素などに対して安定であることから、発電効率及び寿命特性が向上するものである。具体的には酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化ルテニウム、酸化タングステン、酸化レニウムなどを好ましい例として挙げることができる。ちなみに、透明電極の正電極2を形成する際に一般に用いられるITOの仕事関数は4.5～5.1eVであるのに対して、酸化モリブデンは5.2～5.6eV、酸化バナジウムは5.3～5.7eV、酸化ルテニウムは5.3～5.7eV、酸化タングstenは5.3～5.7eV、酸化レニウムは5.3～5.7eVである。
- [0035] 無機物層4としては、仕事関数が正電極2よりも大きく、遷移金属4族、5族、6族、7族の酸化物を含んでいるものであれば、上記のものに限らない。また無機物層4の形成方法としては、抵抗加熱真空蒸着法、電子ビーム蒸着法やスパッタリング法などが挙げられるが、上記の材料が均一に形成できる方法であればこれらに限られるものではない。
- [0036] また、無機物層4は、14族の元素のみからなる層として形成することもできる。14族の元素としては、炭素(C)などを用いることができるものであり、この14族の元素は仕事関数が大きくかつ欠陥が少なく、また正電極2との固着力が強く、水・酸素などに対して安定であることから、発電効率及び寿命特性が向上するものである。ちなみに、炭素(C)の仕事関数は5.2～5.4eVである。
- [0037] 上記の層構成で形成される本発明の有機発電素子において、従来用いられている有機物のポリエチレンジオキシチオフェン:ポリスチレンスルフォネート(PEDOT: PSS)と比較して、無機物層4は不純物が少なく均質な層として形成することができるため、照射光強度100mW/cm²以下の低光照射領域においても電荷の取り出し効率が低いものであり、高効率な特性を示すものである。従って、本発明の有機発電素子は、このような低光照射領域において用いられる、太陽光を電気に変換する有機太陽電池や、入射光を検知して電気に変換する有機フォトディテクタや有機センサーなどとして使用することが可能になる。本発明は光を受けて電気を発生する素子の全

般に適用することができるものであり、これらに限られるものではない。

実施例

[0038] 次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。

[0039] (実施例1)

正電極2を形成するITO(仕事関数4.8eV)膜付きの倉元製作所(株)製の硝子基板5を用い、これをアセトン、イソプロピルアルコール(共に(株)関東化学製)、セミコクリーン(フルウチ科学社製)、超純水で各10分間超音波洗浄を行ったのち、さらにイソプロピルアルコールの蒸気で洗浄し、乾燥させた。次に、大気圧プラズマ表面処理装置(松下電工(株)製)を用いて、3分間、このITO膜付き基板5の表面処理を行なった。

[0040] 次に、このITO膜付き基板5を真空蒸着装置(アルバック社製)にセットし、ITOの正電極2の上に、三酸化モリブデン(高純度化学研究所製:MoO₃、仕事関数5.2eV)を10nmの膜厚で真空蒸着することによって、無機物層4を形成した。

[0041] 次に、ポリ(2-メトキシ-5-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン(アメリカンダイソース社製「MDMO-PPV」)とフラーレン誘導体である[6,6]-フェニルC61-ブチリックアシッドメチルエステル(ナノシー社製「PCBM」)を、質量比1:4の割合で混合させたクロロベンゼン溶液を、無機物層4の上にスピニングすることによって、膜厚80nmの有機発電層1を形成した。

[0042] 次に再び、この基板5を真空蒸着装置(アルバック社製)にセットし、有機発電層1の上にAl薄膜を150nmの膜厚で真空蒸着することによって、負電極3を形成した。

[0043] 次に、この各層を形成した基板5を、露点-76°C以下のドライ窒素雰囲気グローブボックスに大気に暴露することなく搬送した。一方通気性を有する袋に吸水材として酸化バリウム粉末を入れ、これをガラス製の封止板に粘着剤で貼り付けておき、また、封止板の外周部に予め紫外線硬化樹脂製のシール剤を塗布しておき、グローブボックス内において上記の各層を形成した基板5に封止板をシール剤で張り合わせ、UVでシール剤を硬化させることによって、封止板を表面保護層8として設けた有機発電素子を得た。

[0044] (実施例2)

実施例1と同様に洗浄・表面処理をしたITO膜付き硝子基板5を用い、ITOの正電極2の上に、五酸化二バナジウム(V_2O_5 、仕事関数5.4eV)を真空蒸着することによって、膜厚15nmの無機物層4を形成した。後は実施例1と同上にして、有機発電素子を得た。

[0045] (実施例3)

実施例1と同様に洗浄・表面処理をしたITO膜付き硝子基板5を用い、ITOの正電極2の上に、カーボンのターゲット(高純度化学研究所製)を使用したスパッタリング装置(アネルバ社製)でスパッタリングをすることによって、膜厚10nmのアモルファスカーボン膜(a-C、仕事関数5.2eV)からなる無機物層4を形成した。後は実施例1と同上にして、有機発電素子を得た。

[0046] (比較例1)

正電極2と発電層1の間に層を設けないようにした以外は、実施例1と同様にして有機発電素子を得た。

[0047] (比較例2)

無機物層4の代りに、有機物のポリエチレンジオキシチオフェン:ポリスチレンスルフォネート(PEDOT:PSS)(スタルク社製)の50nm厚の層を、正電極2と発電層1の間に形成するようにした以外は、実施例1と同様にして有機発電素子を得た。

[0048] (比較例3)

無機物層4の代りに、銀(Ag、仕事関数4.5eV)の5nm厚の層を、正電極2と発電層1の間に形成するようにしたこと以外は、実施例1と同様にして有機発電素子を得た。

[0049] 上記のようにして、実施例1～2及び比較例1～3で得られた有機発電素子について、ソーラーシミュレータ(山下電装社製)により擬似太陽光(AM1.5, 100mW/cm²)を照射したときの変換効率を求めた。結果を表1に示す。

[0050] [表1]

	材料	変換効率 (%)
実施例 1	MoO_3	2.2
実施例 2	V_2O_5	2.4
比較例 1	なし	1.2
比較例 2	PEDOT:PSS	2.0
比較例 3	Ag	0.4

[0051] また、上記の実施例1～3及び比較例2で得られた有機発電素子を、大気中暗所で保存したときの変換効率の3時間後の維持率(初期値で規格化)を測定して比較した。結果を表2に示す。

[0052] [表2]

	材料	3時間後の維持率 (%)
実施例 1	MoO_3	89
実施例 2	V_2O_5	84
実施例 3	a-C	80
比較例 2	PEDOT:PSS	52

[0053] さらに、上記の実施例1～2及び比較例2で得られた有機発電素子について、低光照射の擬似太陽光(AM1.5、 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 及び $10\text{mW}/\text{cm}^2$)を照射したときの変換効率を求めた。結果を表3に示す。

[0054] [表3]

	材料	$1\text{mW}/\text{cm}^2$ の変換効率 (%)	$10\text{mW}/\text{cm}^2$ の変換効率 (%)
実施例 1	MoO_3	3.2	3.2
実施例 2	V_2O_5	3.8	3.6
比較例 2	PEDOT:PSS	2.6	2.8

[0055] 表1～表3の結果、実施例1～3のように、正電極2と光を受け電気を発生する発電層1との間に、正電極2より仕事関数の大きい無機物の層4を設けることにより、高効率($100\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下の低光照射時を含む)で長寿命な有機発電素子を作製できることが確認された。

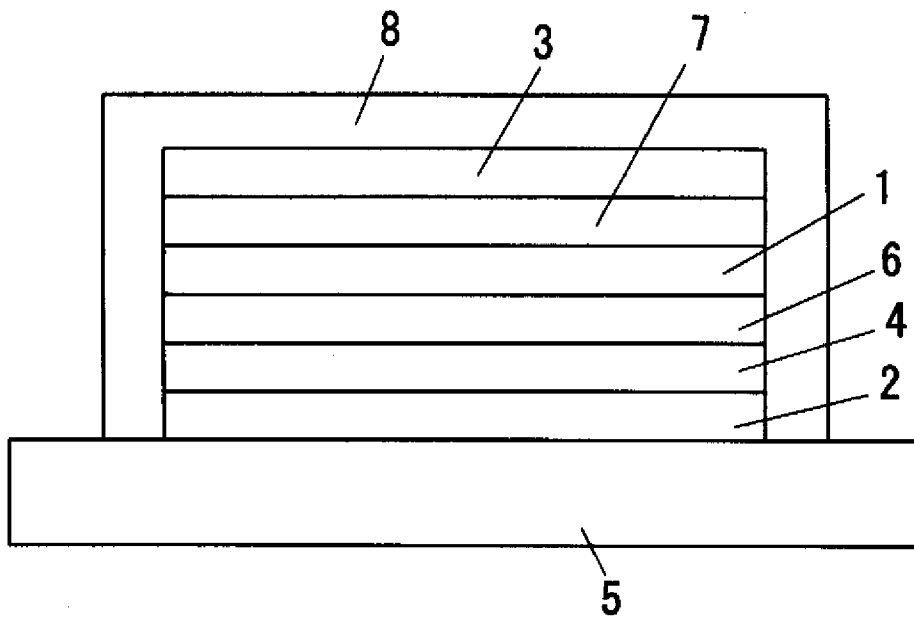
なお、本発明は上記実施形態の構成に限られることなく種々の変形が可能である。また、本出願は、日本国特許出願2005-216517号に基づいており、その特許出

願の内容は、参照によって本出願に組み込まれる。

請求の範囲

- [1] 1. 光を受けて電気を発生する有機発電素子において、
少なくとも一方は透明な正電極及び負電極と、
前記正電極及び負電極の間に、電子供与性材料とホール供与性材料とを混合して形成され、光を受けて電気を発生する発電層と、
前記発電層と正電極との間に形成された、正電極より仕事関数が高い無機物の層と、を備えたことを特徴とする有機発電素子。
- [2] 2. 前記無機物の層が、4族、5族、6族、7族から選ばれる遷移金属の酸化物を含有することを特徴とする請求項1に記載の有機発電素子。
- [3] 3. 前記無機物の層が、14族の元素のみから成ることを特徴とする請求項1に記載の有機発電素子。
- [4] 4. 光強度が $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下の低光照射用の有機太陽電池及び有機フォトディテクタのいずれか一つに適用されることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の有機発電素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42(2006.01)

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)

H01L51/42-51/48, H01L31/04-31/078

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
Y	JP 06-318725 A (Ricoh Co., Ltd.), 15 November, 1994 (15.11.94), Full text; all drawings (Family: none)	1-4
Y	JP 2002-100793 A (Japan Science and Technology Corp.), 05 April, 2002 (05.04.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-4
Y	JP 2004-319705 A (President of Kanazawa University), 11 November, 2004 (11.11.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-4



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

30 August, 2006 (30.08.06)

Date of mailing of the international search report

12 September, 2006 (12.09.06)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314747

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Kwong et al., "Improvement of the efficiency of phthalocyanine Organic Schottky solar cells with ITO electrode treatment", Applied Physics A, 77, 555-560 (2003)	1-4
Y	JP 09-063771 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 07 March, 1997 (07.03.97), Full text; all drawings (Family: none)	1,2,4
Y	Tokito et al., "Metal oxides as a hole-injecting layer for an Organic electroluminescent device", Journal of physics D, 29, 2750-2753 (1996)	1,2,4
Y	JP 08-031573 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 February, 1996 (02.02.96), Full text; all drawings & US 5710484 A1 & US 5857886 A1	3,4
P,A	JP 2005-340496 A (Toppan Printing Co., Ltd.) 08 December, 2005 (08.12.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-4
P,A	JP 2005-294303 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 October, 2005 (20.10.05), Full text; all drawings & US 2005/0217722 A & WO 2005/096403 A	1-4

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)			
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. H01L51/42-51/48, H01L31/04-31/078			
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 0 6 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 6 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 6 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 請求の範囲の番号	
Y	J P 0 6 - 3 1 8 7 2 5 A （株式会社リコー） 1 9 9 4 . 1 1 . 1 5 , 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 4	
Y	J P 2 0 0 2 - 1 0 0 7 9 3 A （科学技術振興事業団） 2 0 0 2 . 0 4 . 0 5 , 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 4	
☒ 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 3 0 . 0 8 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 1 2 . 0 9 . 2 0 0 6	
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） 濱田 聖司 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5	2 K 3 1 0 6

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 請求の範囲の番号
Y	J P 2004-319705 A (金沢大学長) 2004.11.11, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4
Y	Kwong et al., "Improvement of the efficiency of phthalocyanine Organic Schottky solar cells with ITO electrode treatment", Applied Physics A, 77, 555-560 (2003)	1-4
Y	J P 09-063771 A (株式会社豊田中央研究所) 1997.03.07, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 2, 4
Y	Tokito et al., "Metal oxides as a hole-injecting layer for an Organic electroluminescent device", Journal of physics D, 29, 2750-2753 (1996)	1, 2, 4
Y	J P 08-031573 A (松下電器産業株式会社) 1996.02.02, 全文, 全図 & US 5710484 A1 & US 5857886 A1	3, 4
P, A	J P 2005-340496 A (凸版印刷株式会社) 2005.12.08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4
P, A	J P 2005-294303 A (松下電器産業株式会社) 2005, 10, 20, 全文, 全図 & US 2005/0217722 A & WO 2005/096403 A	1-4