

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6076302号
(P6076302)

(45) 発行日 平成29年2月8日(2017.2.8)

(24) 登録日 平成29年1月20日(2017.1.20)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 51/44 (2006.01)

HO 1 L 31/10 (2006.01)

HO 1 L 31/04 1 3 5

HO 1 L 31/04 1 1 2 A

HO 1 L 31/04 1 1 2 Z

HO 1 L 31/10 A

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2014-192261 (P2014-192261)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成26年9月22日 (2014. 9. 22)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2016-63173 (P2016-63173A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成28年4月25日 (2016. 4. 25)	(74) 代理人	100108062
審査請求日	平成28年3月3日 (2016. 3. 3)		弁理士 日向寺 雅彦
		(72) 発明者	五反田 武志
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
		審査官	森江 健蔵

(出願人による申告) 平成22年度 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽エネルギー技術研究開発 太陽光発電システム次世代高性能技術の開発 有機薄膜太陽電池モジュールの創製に関する研究開発 (新構造モジュールの研究開発)」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の電極と、
前記第1の電極と離隔して設けられた第2の電極と、
前記第1の電極と前記第2の電極との間に設けられた光電変換層と、
前記第1の電極と前記光電変換層との間に設けられた第1のバッファ層と、
前記第2の電極と前記光電変換層との間に設けられた第2のバッファ層と、
前記光電変換層及び前記第2のバッファ層の積層方向において前記第1の電極の端部と前記第1のバッファ層との間に設けられた第1のバッファ部分を含む第3のバッファ層と
、
を備え、
前記第2のバッファ層の材料はハロゲン化合物であり前記第3のバッファ層の材料は、前記ハロゲン化合物である、または、前記第2のバッファ層の材料は金属酸化物であり前記第3のバッファ層の材料は前記金属酸化物であり、
前記第1のバッファ部分の前記積層方向における厚さは、前記第2のバッファ層の前記積層方向における厚さよりも厚い、光電変換素子。

【請求項2】

前記第2の電極は、
前記積層方向において前記第2のバッファ層の上に設けられた第1の部分と、
前記積層方向と交差する方向において、前記第2のバッファ層、前記光電変換層及び

前記第 2 のバッファ層を覆う第 2 の部分と、

を有し、

前記第 3 のバッファ層は、

前記交差する方向において前記第 1 の電極と前記第 2 の部分との間に設けられた第 2 のバッファ部分と、

を有する請求項 1 記載の光電変換素子。

【請求項 3】

前記ハロゲン化合物は、L i Fである請求項 1 または 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 4】

前記第 1 のバッファ層の材料は、P E D O T : P S Sである請求項 1 ~ 3のいずれか 1 つに記載の光電変換素子。

【請求項 5】

前記光電変換層は、有機半導体およびペロブスカイト構造の少なくともいずれかを含む請求項 1 ~ 4のいずれか 1 つに記載の光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、光電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機光電変換材料または有機物と無機物とを含む光電変換材料を用いた太陽電池やセンサーなどが研究開発されている。光電変換材料を塗布あるいは印刷することにより太陽電池等を生産できると、比較的 low コストでデバイスを作製できる可能性がある。

塗布により光電変換層を形成する場合、光電変換材料を含むインクを電極上に塗布すると、下地電極の端部に形成される光電変換層の厚さは、端部以外の部分の光電変換層の厚さに比べて、インクの流動により薄くなる。電極の端部は、電界が集中する部分である。そのため、光電変換層の厚さが比較的薄いと、シャント抵抗が低下し、デバイス特性を低下させることがある。光電変換素子において、シャント抵抗の低下を抑制することが望まれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2006 - 222384 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の実施形態は、シャント抵抗の低下を抑制することができる光電変換素子を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

実施形態によれば、第 1 の電極と、第 2 の電極と、光電変換層と、第 1 のバッファ層と、第 2 のバッファ層と、第 3 のバッファ層と、を備えた光電変換素子が提供される。前記第 2 の電極は、前記第 1 の電極と離隔して設けられる。前記光電変換層は、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に設けられる。前記第 1 のバッファ層は、前記第 1 の電極と前記光電変換層との間に設けられる。前記第 2 のバッファ層は、前記第 2 の電極と前記光電変換層との間に設けられる。前記第 3 のバッファ層は、第 1 のバッファ部分を含む。前記第 1 のバッファ部分は、前記光電変換層及び前記第 2 のバッファ層の積層方向において前記第 1 の電極の端部と前記第 1 のバッファ層との間に設けられる。前記第 2 のバッファ層の材料はハロゲン化合物であり前記第 3 のバッファ層の材料は、前記ハロゲン化合物である。または、前記第 2 のバッファ層の材料は金属酸化物であり前記第 3 のバッファ層の材

10

20

30

40

50

料は前記金属酸化物である。前記第 1 のバッファ部分の前記積層方向における厚さは、前記第 2 のバッファ層の前記積層方向における厚さよりも厚い。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図 1】実施形態にかかる光電変換素子を表す模式図である。

【図 2】実施形態にかかる光電変換素子の第 1 の実施例を説明する表およびグラフ図である。

【図 3】第 1 の比較例にかかる光電変換素子の E M S 像を表す。

【図 4】第 1 の比較例にかかる光電変換素子を表す模式図である。

【図 5】実施形態にかかる光電変換素子の第 2 の実施例を説明するグラフ図である。

10

【図 6】実施形態にかかる光電変換素子の第 3 の実施例を説明する表およびグラフ図である。

【図 7】実施形態にかかる光電変換素子の第 3 の実施例を説明する表およびグラフ図である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下に、本発明の各実施の形態について図面を参照しつつ説明する。

なお、図面は模式的または概念的なものであり、各部分の厚みと幅との関係、部分間の大きさの比率などは、必ずしも現実のものと同じとは限らない。また、同じ部分を表す場合であっても、図面により互いの寸法や比率が異なって表される場合もある。

20

なお、本願明細書と各図において、既出の図に関して前述したものと同様の要素には同一の符号を付して詳細な説明は適宜省略する。

【0008】

図 1 は、実施形態にかかる光電変換素子を表す模式図である。

図 1 (a) は、実施形態にかかる光電変換素子を表す模式的平面図である。図 1 (b) は、図 1 (a) に表した切断面 A - A における模式的断面図である。図 1 (c) は、図 1 (a) に表した切断面 B - B における模式的断面図である。図 1 (d) は、図 1 (c) に表した領域 A 1 を拡大した模式的拡大図である。

【0009】

実施形態にかかる光電変換素子 1 0 は、第 1 の電極 1 と、第 1 のバッファ層 2 と、光電変換層 3 と、第 2 のバッファ層 4 と、第 2 の電極 5 と、基板 6 と、第 3 のバッファ層 7 と、を備える。実施形態にかかる光電変換素子 1 0 としては、例えば、太陽電池やセンサなどが挙げられる。光電変換層 3 は、塗布で形成され、有機半導体の材料およびペロブスカイト構造の材料の少なくともいずれかを含む。

30

【0010】

図 1 (b) に表したように、第 2 の電極 5 は、第 1 の電極 1 と離隔して設けられる。第 1 の電極 1 は、基板 6 と、第 2 の電極 5 と、の間に設けられる。第 1 のバッファ層 2 は、第 1 の電極 1 と、第 2 の電極 5 と、の間に設けられる。光電変換層 3 は、第 1 のバッファ層 2 と、第 2 の電極 5 と、の間に設けられる。第 2 のバッファ層 4 は、光電変換層 3 と、第 2 の電極 5 と、の間に設けられる。

40

【0011】

図 1 (a) および図 1 (c) に表したように、第 3 のバッファ層 7 は、第 1 の電極 1 の端部 1 a に設けられる。

より具体的には、図 1 (d) に表したように、第 2 の電極 5 は、第 1 の部分 5 a と、第 2 の部分 5 b と、を有する。第 1 の部分 5 a は、第 2 のバッファ層 4 の上に設けられる。第 2 の部分 5 b は、第 1 の部分 5 a から延在する。第 3 のバッファ層は、第 1 のバッファ部分 7 a と、第 2 のバッファ部分 7 b と、を有する。第 1 の電極 1、第 1 のバッファ層 2、光電変換層 3、および第 2 のバッファ層 4 は、基板 6 と、第 2 の電極 5 の第 1 の部分 5 a と、の間に設けられる。第 3 のバッファ層 7 の第 1 のバッファ部分 7 a は、第 1 の電極 1 と、第 2 の電極 5 の第 1 の部分 5 a と、の間に設けられる。第 3 のバッファ層 7 の第 2

50

のバッファ部分 7 b は、第 1 の電極 1 と、第 2 の電極 5 の第 2 の部分 5 b と、の間に設けられる。

【 0 0 1 2 】

第 1 の電極 1 および第 2 の電極 5 のいずれか一方は、陽極となる。第 1 の電極 1 および第 2 の電極 5 のいずれか他方は、陰極となる。第 1 の電極 1 および第 2 の電極 5 により、電気が取り出される。光電変換層 3 は、基板 6 と第 1 の電極 1 と第 1 のバッファ層 2 とを通して入射した光、または第 2 の電極 5 と第 2 のバッファ層 4 とを通して入射した光によって励起され、第 1 の電極 1 および第 2 の電極 5 のいずれか一方に電子を生じ、第 1 の電極 1 および第 2 の電極 5 のいずれか他方に正孔を生ずる。

以下、実施形態に係る光電変換素子 1 0 の構成部材について説明する。

10

【 0 0 1 3 】

(基板 6)

基板 6 は、ほかの構成部材 (基板 6 以外の構成部材) を支持する。基板 6 は、電極を形成することができる。基板 6 としては、熱や有機溶媒によって変質しないものが好ましい。基板 6 の材料としては、例えば、無機材料、プラスチック、高分子フィルム、あるいは金属基板等が挙げられる。無機材料としては、無アルカリガラス、石英ガラス等が挙げられる。プラスチックおよび高分子フィルムの材料としては、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリエチレンナフタレート (P E N)、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、液晶ポリマー、シクロオレフィンポリマー等などが挙げられる。金属基板の材料としては、ステンレス鋼 (S U S)、シリコン等が挙げられる。

20

【 0 0 1 4 】

基板 6 は、光が入射する側に配置される場合、透明なものを使用する。つまり、光が入射する側に基板 6 が配置される場合には、基板 6 の材料として、光透過性を有する材料が用いられる。基板 6 とは反対側の電極 (実施形態では第 2 の電極 5) が透明または半透明である場合、基板 6 として不透明な基板を使用してもよい。基板 6 が他の構成部材を支持するために十分な強度を有していれば、基板 6 の厚さは、特に限定されない。

【 0 0 1 5 】

基板 6 は、光が入射する側に配置される場合、例えばモスアイ構造の反射防止膜を光入射面に設置することで光を効率的に取り込み、セルのエネルギー変換効率を向上させることが可能である。モスアイ構造は、100 ナノメートル (n m) 程度の規則的な突起配列を表面に有する。モスアイ構造の突起構造により、厚み方向の屈折率が連続的に変化する。そのため、無反射フィルムを媒介させることで屈折率の不連続的な変化面を減少させることができる。これにより、光の反射が減少し、セル効率が向上する。

30

【 0 0 1 6 】

(第 1 の電極 1 および第 2 の電極 5)

第 1 の電極 1 および第 2 の電極 5 に関する説明において、単に「電極」という場合には、第 1 の電極 1 および第 2 の電極 5 の少なくともいずれかをいうものとする。

【 0 0 1 7 】

第 1 の電極 1 および第 2 の電極 5 は、導電性を有するものであれば特に限定されない。光を透過させる側の電極 (例えば第 1 の電極 1) の材料としては、透明または半透明の導電性を有する材料が用いられる。第 1 の電極 1 および第 2 の電極 5 は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法、塗布法等で形成される。透明または半透明の電極の材料としては、導電性の金属酸化物、半透明の金属等が挙げられる。具体的には、透明または半透明の電極の材料としては、導電性ガラスや、金、白金、銀、銅等が用いられる。導電性ガラスの材料としては、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド (I T O)、フッ素ドープ酸化スズ (F T O)、インジウム・亜鉛・オキサイド等が挙げられる。例えば、電極は、導電性ガラスを含む膜 (N E S A 等) あるいは層として作製される。電極の材料としては、例えば I T O または F T O が好ましい。電極の材料は、有機系の導電性ポリマーであるポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体等であってもよい。

40

50

【0018】

電極の材料がITOの場合には、電極の厚さは、30nm以上、300nm以下であることが好ましい。電極の厚さを30nmよりも薄くすると、導電性が低下して抵抗が高くなる。導電性の低下は、光電変換効率の低下の原因のひとつとなる。電極の厚さを300nmよりも厚くすると、ITOの可撓性が低下する。ITOの可撓性が低下すると、応力が作用したときにITOが割れることがある。

【0019】

電極のシート抵抗は可能な限り低いことが好ましく、10 / 以下であることが好ましい。電極は、単層であってもよく、異なる仕事関数の材料を含む層が積層された構造を有していてもよい。

10

【0020】

電極を電子輸送層と接して形成する場合には、電極の材料として仕事関数の低い材料を用いることが好ましい。仕事関数の低い材料としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属等が挙げられる。具体的には、仕事関数の低い材料としては、Li、In、Al、Ca、Mg、Sm、Tb、Yb、Zr、Na、K、Rb、Cs、Ba、およびこれらの合金を挙げることができる。電極は、単層であってもよく、異なる仕事関数の材料を含む層が積層された構造を有していてもよい。また、電極の材料は、前述した仕事関数の低い材料のうちの少なくともいずれかと、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、および錫のうちの少なくともいずれかと、の合金でもよい。合金の例としては、リチウム - アルミニウム合金、リチウム - マグネシウム合金、リチウム - インジウム合金、マグネシウム - 銀合金、カルシウム - インジウム合金、マグネシウム - アルミニウム合金、インジウム - 銀合金、カルシウム - アルミニウム合金等が挙げられる。

20

【0021】

電極を電子輸送層と接して形成する場合には、電極の厚さは、1nm以上、500nm以下であることが好ましい。電極の厚さは、10nm以上、300nm以下であることがより好ましい。電極の厚さが1nmよりも薄い場合には、電極の厚さが1nm以上の場合と比較して、抵抗が大きくなり、発生した電荷を十分に外部回路へ伝達できないことがある。電極の厚さが500nmよりも厚い場合には、電極の形成に比較的長い時間を要する。そのため、材料温度が上昇し、他の材料にダメージを与えて性能が劣化することがある。さらに、材料を大量に使用するため、電極を形成する装置（例えば成膜装置）の占有時間が長くなり、コストアップに繋がる。

30

【0022】

電極を正孔輸送層と接して形成する場合には、電極の材料として仕事関数の高い材料を用いることが好ましい。仕事関数の高い材料としては、例えば、Au、Ag、Cuおよびこれらの合金等が挙げられる。電極は、単層であってもよく、異なる仕事関数の材料を含む層が積層された構造を有していてもよい。

【0023】

電極を正孔輸送層と接して形成する場合には、電極の厚さは、1nm以上、500nm以下であることが好ましい。電極の厚さは、10nm以上、300nm以下であることがより好ましい。電極の厚さが1nmよりも薄い場合には、電極の厚さが1nm以上の場合と比較して、抵抗が大きくなり、発生した電荷を十分に外部回路へ伝達できないことがある。電極の厚さが500nmよりも厚い場合には、電極の形成に比較的長い時間を要する。そのため、材料温度が上昇し、他の材料にダメージを与えて性能が劣化することがある。さらに、材料を大量に使用するため、電極を形成する装置（例えば成膜装置）の占有時間が長くなり、コストアップに繋がる。

40

【0024】

（第1のバッファ層2、第2のバッファ層4、第3のバッファ層7）

第1のバッファ層2および第2のバッファ層4のいずれか一方は、光電変換層3と第1の電極1との間に設けられる。第1のバッファ層2および第2のバッファ層4のいずれか

50

他方は、光電変換層 3 と第 2 の電極 5 との間に設けられる。図 1 (a) ~ 図 1 (d) に表した例では、第 1 のバッファ層 2 は、光電変換層 3 と第 1 の電極 1 との間に設けられる。図 1 (a) ~ 図 1 (d) に表した例では、第 2 のバッファ層 4 は、光電変換層 3 と第 2 の電極 5 との間に設けられる。

【 0 0 2 5 】

第 1 のバッファ層 2 および第 2 のバッファ層 4 のいずれか一方は、正孔輸送層である。第 1 のバッファ層 2 および第 2 のバッファ層 4 のいずれか他方は、電子輸送層である。第 2 のバッファ層 4 の材料および第 3 のバッファ層 7 の材料としては、ハロゲン化合物または金属酸化物が好ましい。第 2 のバッファ層 4 の材料は、第 3 のバッファ層 7 の材料と同じであることが好ましい。図 1 (d) に表したように、第 3 のバッファ層 7 の第 1 のバッファ部分 7 a の厚さ D 1 は、第 2 のバッファ層 4 の厚さ D 2 よりも厚いことが好ましい。

10

【 0 0 2 6 】

ハロゲン化合物の例としては、LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、CsF が挙げられる。ハロゲン化合物のより好ましい例としては、LiF が挙げられる。

金属酸化物の例としては、チタン酸化物、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物、亜鉛酸化物、ニッケル酸化物、リチウム酸化物、カルシウム酸化物、セシウム酸化物、アルミニウム酸化物が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

正孔輸送層の材料としては、PEDOT : PSS (ポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン) - ポリ (スチレンスルホネート)) 等のポリチオフェン系ポリマー、ポリアニリン、ポリピロール等の有機導電性ポリマーを使用することができる。ポリチオフェン系ポリマーの代表的な製品としては、例えば、スタルク社のClevios PH500、CleviosPH、CleviosPV PA1 4083、CleviosHIL 1 , 1 が挙げられる。無機物の材料としては、酸化モリブデンが挙げられる。

20

【 0 0 2 8 】

正孔輸送層の材料としてClevios PH500を使用する場合には、正孔輸送層の厚さは、20 nm以上、100 nm以下であることが好ましい。正孔輸送層の厚さが20 nmよりも薄い場合には、下部電極 (実施形態では第 1 の電極 1) の短絡を防止する作用が低下し、ショートが発生する。正孔輸送層の厚さが100 nmよりも厚い場合には、正孔輸送層の厚さが100 nm以下の場合と比較して抵抗が大きくなり、発生した電流を制限する。そのため、光変換効率が低下する。正孔輸送層の形成方法は、薄膜を形成できる方法であれば特に限定されない。例えば、スピンコート等で正孔輸送層の材料を塗布することが可能である。正孔輸送層の材料を所望の厚さに塗布した後、ホットプレート等で加熱し乾燥させる。140 以上、200 以下で数分間以上、10 分間以下程度、塗布した正孔輸送層の材料を加熱し乾燥させることが好ましい。塗布する溶液は、予めフィルターでろ過したものを使用することが望ましい。

30

【 0 0 2 9 】

電子輸送層は、電子を効率的に輸送する機能を有する。電子輸送層の材料としては、金属酸化物が挙げられる。金属酸化物としては、たとえばゾルゲル法にてチタンアルコキシドを加水分解して得たアモルファス性の酸化チタンなどが挙げられる。

40

【 0 0 3 0 】

電子輸送層の形成方法は、薄膜を形成できる方法であれば特に限定されない。例えば、電子輸送層の形成方法としては、スピンコート法が挙げられる。電子輸送層の材料として酸化チタンを使用する場合、電子輸送層の厚さは、5 nm以上、20 nm以下であることが望ましい。電子輸送層の厚さが5 nmよりも薄い場合には、ホールブロック効果が減少する。そのため、発生したエキシトンが電子とホールに解離する前に失活し、効率的に電流を取り出すことができない。電子輸送層の厚さが20 nmよりも厚い場合には、電子輸送層の厚さが20 nm以下の場合と比較して、電子輸送層の抵抗が大きくなり、発生した電流を制限する。そのため、光変換効率が低下する。塗布する溶液は、あらかじめフィル

50

ターで濾過したものを使用することが望ましい。

【0031】

電子輸送層の材料を規定の厚さに塗布した後、ホットプレートなどを用いて加熱し乾燥させる。50 以上、100 以下で数分間以上、10 分間以下程度、空気中にて加水分解を促進しながら塗布した電子輸送層の材料を加熱し乾燥させる。無機物の材料としては、金属カルシウムなどが挙げられる。

【0032】

(光電変換層3)

光電変換層3には、有機半導体からなるヘテロ接合またはバルクヘテロ接合を用いることができる。バルクヘテロ接合は、p形半導体とn形半導体とが光電変換層3の中で混合してミクロ層分離構造をとる。これは、一般にはバルクヘテロ接合と呼ばれる。混合されたp形半導体とn形半導体とは、光電変換層3の内でナノオーダーのサイズのpn接合を形成し、接合面において生じる光電荷分離を利用して電流を得る。p形半導体は、電子供与性の性質を有する材料を含む。一方、n形半導体は、電子受容性の性質を有する材料を含む。実施形態においては、p形半導体およびn形半導体の少なくとも一方が有機半導体であってよい。

【0033】

p形有機半導体としては、例えば、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、オリゴチオフェンおよびその誘導体、ポリビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリシランおよびその誘導体、側鎖または主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体等を使用することができ、これらを併用してもよい。また、これらの共重合体を使用してもよい。共重合体としては、例えば、チオフェン-フルオレン共重合体、フェニレンエチニレン-フェニレンビニレン共重合体等が挙げられる。

【0034】

p形有機半導体としては、共役を有する導電性高分子であるポリチオフェンおよびその誘導体が好ましい。ポリチオフェンおよびその誘導体は、比較的優れた立体規則性を確保することができる。ポリチオフェンおよびその誘導体の溶媒への溶解性は、比較的高い。ポリチオフェンおよびその誘導体は、チオフェン骨格を有する化合物であれば特に限定されない。ポリチオフェンおよびその誘導体の具体例としては、ポリアルキルチオフェン；ポリ3-フェニルチオフェン、ポリアリールチオフェン；ポリ3-ブチルイソチオナフテン、ポリアルキルイソチオナフテン；ポリエチレンジオキシチオフェン等が挙げられる。ポリアルキルチオフェン；ポリ3-フェニルチオフェンとしては、ポリ3-メチルチオフェン、ポリ3-ブチルチオフェン、ポリ3-ヘキシルチオフェン、ポリ3-オクチルチオフェン、ポリ3-デシルチオフェン、ポリ3-ドデシルチオフェン等が挙げられる。ポリアリールチオフェン；ポリ3-ブチルイソチオナフテンとしては、ポリ3-(p-アルキルフェニルチオフェン)等が挙げられる。ポリアルキルイソチオナフテン；ポリエチレンジオキシチオフェンとしては、ポリ3-ヘキシルイソチオナフテン、ポリ3-オクチルイソチオナフテン、ポリ3-デシルイソチオナフテン等が挙げられる。

【0035】

また、カルバゾール、ベンゾチアジアゾールおよびチオフェンを含む共重合体である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)])などの誘導体が、比較的優れた光電変換効率を得られる化合物として知られている。

【0036】

これらの導電性高分子は、溶媒に溶解させた溶液を塗布することにより膜あるいは層として形成可能である。従って、大面積の有機薄膜太陽電池を、印刷法等により、安価な設備にて低コストで製造できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

n形有機半導体としては、フラーレンおよびその誘導体が好ましい。ここで使用されるフラーレン誘導体は、フラーレン骨格を有する誘導体であれば特に限定されない。具体的には、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{84} 等を基本骨格として構成される誘導体が挙げられる。フラーレン誘導体は、フラーレン骨格における炭素原子が任意の官能基で修飾されていてもよく、この官能基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。フラーレン誘導体には、フラーレン結合ポリマーが含まれる。溶剤に親和性の高い官能基を有し、溶媒への可溶性が高いフラーレン誘導体が好ましい。

【 0 0 3 8 】

フラーレン誘導体における官能基としては、例えば、水素原子；水酸基；フッ素原子、ハロゲン原子；メチル基、アルキル基；アルケニル基；シアノ基；メトキシ基、アルコキシ基；フェニル基、芳香族炭化水素基、チエニル基、芳香族複素環基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子等が挙げられる。アルキル基としては、エチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、エトキシ基等が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、ナフチル基等が挙げられる。芳香族複素環基としては、ピリジル基等が挙げられる。具体的には、 $C_{60}H_{36}$ 、 $C_{70}H_3$ 等の水素化フラーレン、 C_{60} 、 C_{70} 等のオキサイドフラーレン、フラーレン金属錯体等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

前述した中でも、フラーレン誘導体として、60PCBM([6, 6]-フェニル C_{60} 1 酞酸メチルエステル)または70PCBM([6, 6]-フェニル C_{70} 1 酞酸メチルエステル)を使用することが好ましい。

【 0 0 4 0 】

n形有機半導体として未修飾のフラーレンを使用する場合、 C_{70} を使用することが好ましい。フラーレン C_{70} の光キャリアの発生効率、比較的高い。フラーレン C_{70} を有機薄膜太陽電池に使用することが、好ましい。

【 0 0 4 1 】

光電変換層3において、n形有機半導体とp形有機半導体との間の混合比率は、p形半導体がP3AT系の場合には、およそn形有機半導体：p形有機半導体=1：1であることが好ましい。また、n形有機半導体とp形有機半導体との間の混合比率は、p形半導体がPCDTBT系の場合には、およそn形有機半導体：p形有機半導体=4：1であることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

有機半導体を塗布するためには、有機半導体を溶媒に溶解する必要がある。それに用いる溶媒としては、例えば、不飽和炭化水素系溶媒、ハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒、ハロゲン化飽和炭化水素系溶媒、エーテル類等が挙げられる。不飽和炭化水素系溶媒としては、トルエン、キシレン、テトラリン、デカリン、メシチレン、n-ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン等が挙げられる。ハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒としては、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等が挙げられる。ハロゲン化飽和炭化水素系溶媒としては、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブromobutan、クロロペンタン、クロロヘキサン、プロモヘキサン、クロロシクロヘキサン等が挙げられる。エーテル類としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等が挙げられる。ハロゲン系の芳香族溶剤が、より好ましい。これらの溶剤を単独、もしくは混合して使用することが可能である。

【 0 0 4 3 】

溶液を塗布し膜あるいは層を形成する方法としては、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、スプレー法、スクリーン印刷、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、グラビア・オフセット印刷、ディスペンサー塗布、ノズルコート法、キャピラリーコート法、インクジェット法等が挙げられる。これらの塗布法を単独で、もしくは組み合わせて用いるこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0044】

光電変換層3には、ペロブスカイトを用いることができる。ペロブスカイトは、イオンA、イオンB、イオンXからなる ABX_3 で表すことができる。イオンBがイオンAに比べて小さい場合には、 ABX_3 は、ペロブスカイト構造を有する場合がある。ペロブスカイト構造は、立方晶系の単位格子をもつ。ペロブスカイト構造では、立方晶の各頂点にイオンAが配置され、体心にイオンBが配置され、これを中心として立方晶の各面心にイオンXが配置されている。 BX_6 八面体の向きは、イオンAとの相互作用により容易にひずみやすい。 BX_6 八面体は、対称性の低下により、モット転移を起こす。 BX_6 八面体では、イオンMに局在していた価電子がバンドとして広がることができる。イオンAは、 CH_3NH_3 であることが好ましい。イオンBは、PbおよびSnの少なくともいずれかであることが好ましい。イオンXは、Cl、Br、およびIの少なくともいずれかであることが好ましい。イオンA、イオンB、およびイオンXを構成する材料は、単一であっても混合であっても良い。

10

【0045】

図2は、実施形態にかかる光電変換素子の第1の実施例を説明する表およびグラフ図である。

図3は、第1の比較例にかかる光電変換素子のEMS (Emission Microscopy) 像を表す。

図4は、第1の比較例にかかる光電変換素子を表す模式図である。

20

【0046】

図2(a)は、第1の実施例および第1の比較例の特性を表す表である。図2(b)は、電圧と電流密度との間の関係を例示するグラフ図である。図2(b)に表したグラフ図の横軸は、電圧Vを表す。図2(b)に表したグラフ図の縦軸は、電流密度CDを表す。

図4(a)は、第1の比較例にかかる光電変換素子を表す模式的平面図である。図4(b)は、図4(a)に表した切断面C-Cにおける模式的断面図である。図4(c)は、図4(a)に表した切断面D-Dにおける模式的断面図である。

【0047】

(第1の実施例)

第1の実施例にかかる光電変換素子10の構造は、図1(a)~図1(b)に関して前述した通りである。

30

【0048】

第1の実施例にかかる光電変換素子10では、基板6にはガラス板を用い、第1の電極1にはITOを用いている。第1のバッファ層2としてPEDOT:PSSを形成し、第2のバッファ層4としてLiFを形成する。第1のバッファ層2は、正孔輸送層として機能する。第2のバッファ層4は、電子輸送層として機能する。光電変換層3のp形有機半導体材料としてPTB7を形成し、n形有機半導体材料として[70]PCBMのバルクヘテロを形成する。

【0049】

ガラス基板にITOをスパッタで形成した後、第3のバッファ層7として10nmのLiFをITOの端部1aに蒸着で形成する。次に、第1のバッファ層2としてPEDOT:PSSをスピンコートで形成する。このときの光受光面は、1センチメートル(cm)角である。そのため、ITOの端部1aの長さ(ITOの一辺の長さ)は、1cmである。次に、120で10分間、第1のバッファ層2を形成した素子を乾燥させる。次に、光電変換層3として、PTB7と[70]PCBMとを含む溶液をスピンコートする。PTB7と[70]PCBMとの間の重量比は、1:2である。溶解液は、DIOを3%含むCBである。次に、第2のバッファ層4として、蒸着機で0.02nmのLiFを形成し、第2の電極5として、100nmのAgMg(Mg:90wt%)を形成する。ここで形成するLiFの膜厚(蒸着機の膜厚計の指示値)は、Liの原子の直径0.34nmよりも小さい。連続膜とは考えにくく、平均膜厚を意味している。

40

50

【 0 0 5 0 】

第 1 の実施例にかかる光電変換素子 1 0 において、AM (Air Mass) 1 . 5 で $100\text{ mW} / \text{cm}^2$ の入射光で発生する特性を測定した結果の一例は、図 2 (a) および図 2 (b) に表した通りである。

【 0 0 5 1 】

(第 1 の比較例)

図 4 (a) ~ 図 4 (c) に表したように、第 1 の比較例にかかる光電変換素子 2 0 は、第 3 のバッファ層 7 を有していない。図 4 (c) に表したように、第 1 の比較例にかかる光電変換素子 2 0 では、第 1 のバッファ層 2 が延在している。他の構造は、第 1 の実施例にかかる光電変換素子 1 0 と同様である。

10

【 0 0 5 2 】

第 1 の比較例にかかる光電変換素子 2 0 において、AM 1 . 5 で $100\text{ mW} / \text{cm}^2$ の入射光で発生する特性を測定した結果の一例は、図 2 (a) および図 2 (b) に表した通りである。図 2 (a) に表したように、第 1 の比較例にかかる光電変換素子 2 0 の変換効率 (%) は、第 1 の実施例にかかる光電変換素子 1 0 の変換効率と比較して低下していることが分かる。

【 0 0 5 3 】

図 3 に表した領域 A 2 に表したように、第 1 の比較例にかかる光電変換素子 2 0 の端部 1 a において電流がリークしていることが分かる。図 3 に表した領域 A 2 は、図 4 (c) に表した領域 A 3 (第 1 の電極 1 の端部 1 a) に相当する。

20

これに対して、第 1 の実施例にかかる光電変換素子 1 0 では、第 3 のバッファ層 7 が第 1 の電極 1 の端部 1 a (図 4 (c) に表した領域 A 3 に相当する部分) に設けられる。これにより、シャント抵抗の低下を抑制することができ、電流がリークすることを抑えることができる。

【 0 0 5 4 】

(第 2 の実施例)

図 5 は、実施形態にかかる光電変換素子の第 2 の実施例を説明するグラフ図である。

第 2 の実施例にかかる光電変換素子 1 0 の構造は、図 1 (a) ~ 図 1 (b) に関して前述した通りである。

【 0 0 5 5 】

第 1 の実施例にかかる光電変換素子 1 0 では、図 1 (a) の方向にみたときにおいて、光電変換層 3 の形状を $4.4\text{ mm} \times 2.3\text{ mm}$ とし、第 1 の電極 1 (ITO) の端部 1 a の長さを 4.4 mm とする。つまり、第 1 の実施例にかかる光電変換素子 1 0 では、光電変換層 3 の形状および第 1 の電極 1 の形状は、正方形ではなく長方形 (正方形を除く) である。このような光電変換層 3 および第 1 の電極 1 の形状に基づいて、第 1 の実施例にかかる光電変換素子 1 0 と同様の構成の第 2 の実施例にかかる光電変換素子 1 0 を作製する。

30

【 0 0 5 6 】

第 2 の比較例にかかる光電変換素子は、第 1 の比較例にかかる光電変換素子 2 0 と同様の構造を有する。つまり、第 2 の比較例にかかる光電変換素子の構造は、図 4 (a) ~ 図 4 (c) に関して前述した通りである。第 2 の比較例の光電変換層 3 は、長方形 (正方形を除く) を呈する。第 2 の比較例の第 1 の電極 1 は、長方形 (正方形を除く) を呈する。

40

【 0 0 5 7 】

第 2 の実施例にかかる光電変換素子 1 0 および第 2 の比較例にかかる光電変換素子において、AM 1 . 5 で $100\text{ mW} / \text{cm}^2$ の入射光で発生する特性を測定した結果の一例は、図 5 に表した通りである。図 5 に表したように、第 2 の実施例にかかる光電変換素子 1 0 の変換効率は、第 2 の比較例にかかる光電変換素子の変換効率と比較して上昇していることがわかる。

【 0 0 5 8 】

これにより、第 2 の実施例にかかる光電変換素子 1 0 は、シャント抵抗の低下を抑制す

50

ることができ、電流がリークすることを抑えることができる。

【 0 0 5 9 】

(第 3 の実施例)

図 6 および図 7 は、実施形態にかかる光電変換素子の第 3 の実施例を説明する表およびグラフ図である。

図 6 (a) および図 7 (a) は、第 3 の実施例および第 3 の比較例の特性を表す表である。図 6 (b) および図 7 (b) は、電圧と電流密度との間の関係を例示するグラフ図である。図 6 (b) および図 7 (b) に表したグラフ図の横軸は、電圧 V を表す。図 6 (b) および図 7 (b) に表したグラフ図の縦軸は、電流密度 CD を表す。

【 0 0 6 0 】

第 3 の実施例にかかる光電変換素子 10 の構造は、図 1 (a) ~ 図 1 (b) に関して前述した通りである。

第 3 の実施例にかかる光電変換素子 10 では、第 1 のバッファ層 2 を ZnO とし、第 2 のバッファ層 4 および第 3 のバッファ層 7 を V_2O_5 とし、第 2 の電極 5 を Ag とする。これにより、第 1 のバッファ層 2 は、電子輸送層として機能する。第 2 のバッファ層 4 は、正孔輸送層として機能する。なお、第 1 の実施例にかかる光電変換素子 10 では、第 1 のバッファ層 2 は正孔輸送層として機能し、第 2 のバッファ層 4 は電子輸送層として機能する。

【 0 0 6 1 】

第 3 の比較例にかかる光電変換素子は、第 1 の比較例にかかる光電変換素子 20 と同様の構造を有する。つまり、第 3 の比較例にかかる光電変換素子の構造は、図 4 (a) ~ 図 4 (c) に関して前述した通りである。第 3 の比較例にかかる光電変換素子では、第 1 のバッファ層 2 を ZnO とし、第 2 のバッファ層 4 を V_2O_5 とし、第 2 の電極 5 を Ag とする。

【 0 0 6 2 】

第 3 の実施例にかかる光電変換素子 10 および第 3 の比較例にかかる光電変換素子において、電子を第 1 の電極 1 から取り出し、正孔を第 2 の電極 5 から取り出す。第 3 の実施例にかかる光電変換素子 10 および第 3 の比較例にかかる光電変換素子において、 $AM1.5$ で $100mW/cm^2$ の入射光で発生する特性を測定した結果の一例は、図 6 (a) および図 6 (b) に表した通りである。また、 $1000ルクス(Lux)$ の室内光 (LED) の入射光で発生する特性を測定した結果の一例は、図 7 (a) および図 7 (b) に表した通りである。

【 0 0 6 3 】

図 6 (a) ~ 図 7 (b) に表したように、第 3 の実施例にかかる光電変換素子 10 の変換効率は、第 3 の比較例にかかる光電変換素子の変換効率と比較して上昇していることがわかる。これにより、第 1 のバッファ層 2 が正孔輸送層および電子輸送層のいずれであっても、実施形態にかかる光電変換素子 10 は、シャント抵抗の低下を抑制することができ、電流がリークすることを抑えることができる。また、第 2 のバッファ層 4 が正孔輸送層および電子輸送層のいずれであっても、実施形態にかかる光電変換素子 10 は、シャント抵抗の低下を抑制することができ、電流がリークすることを抑えることができる。

【 0 0 6 4 】

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 5 】

1 第 1 の電極、 1 a 端部、 2 第 1 のバッファ層、 3 光電変換層、 4 第 2

10

20

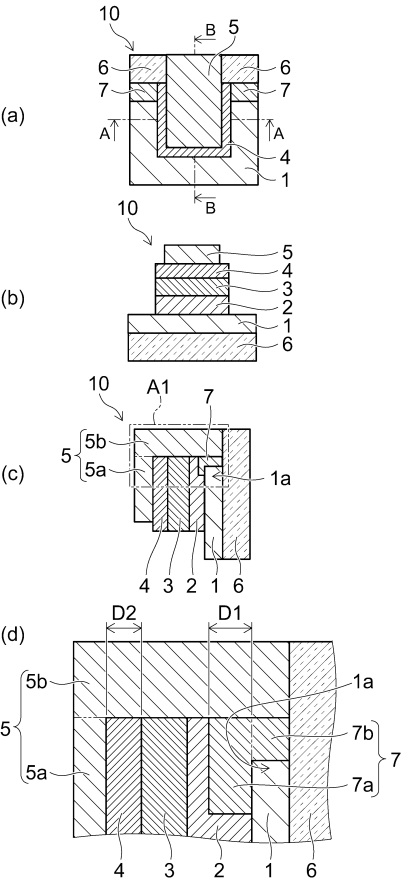
30

40

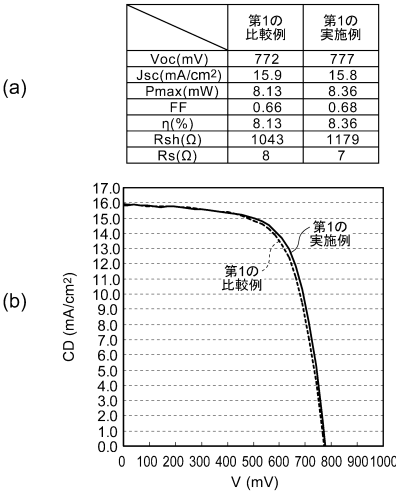
50

のバッファ層、 5 第2の電極、 5 a 第1の部分、 5 b 第2の部分、 6 基板、
7 第3のバッファ層、 7 a 第1のバッファ部分、 7 b 第2のバッファ部分、
1 0 光電変換素子、 2 0 光電変換素子

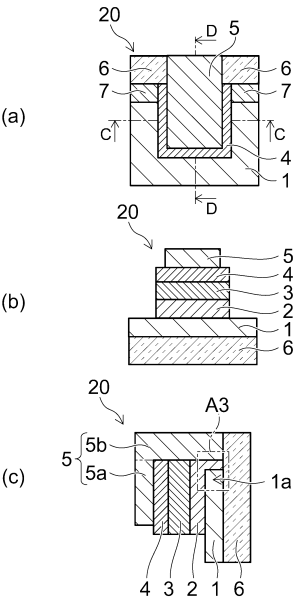
【図 1】



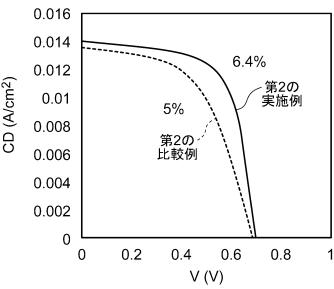
【図 2】



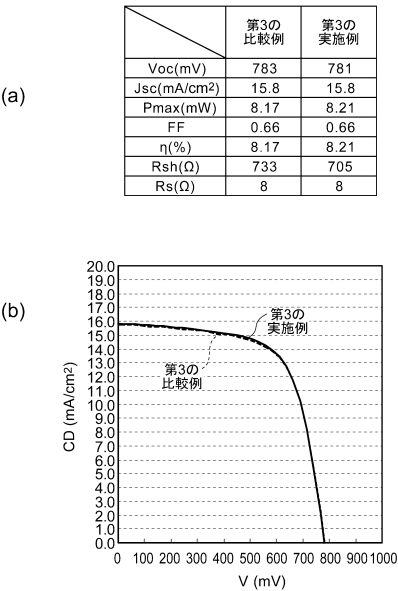
【図 4】



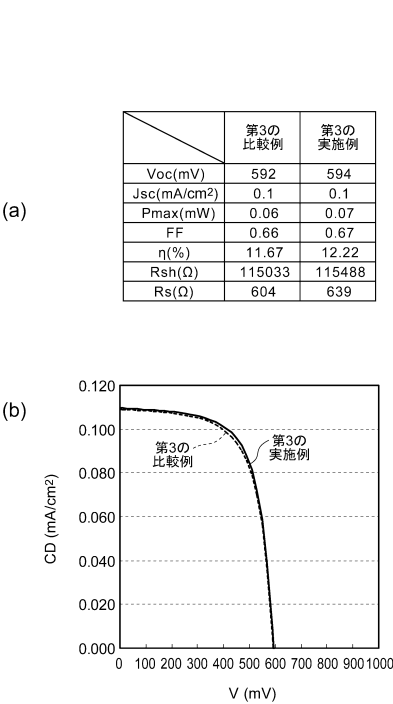
【図 5】



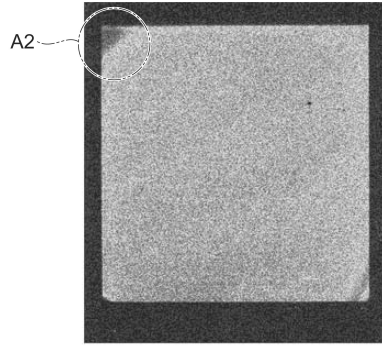
【図 6】



【図 7】



【図 3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2014-041908(JP,A)
特開2012-023357(JP,A)
特開2006-222384(JP,A)
特開2014-038975(JP,A)
特開2013-069797(JP,A)
特開2014-017484(JP,A)
特開昭63-177476(JP,A)
特開2013-149699(JP,A)
特開2013-149698(JP,A)
特開2013-026339(JP,A)
特開平04-116986(JP,A)
特開平06-291344(JP,A)
特開平11-224956(JP,A)
特開平11-214719(JP,A)
特開昭62-219674(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/44