

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-513443
(P2014-513443A)

(43) 公表日 平成26年5月29日(2014.5.29)

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

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

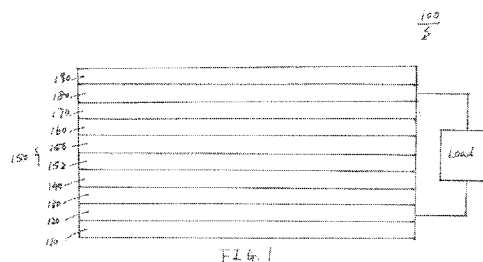
<p>(21) 出願番号 特願2014-510374 (P2014-510374)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成24年5月4日 (2012.5.4)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成25年11月8日 (2013.11.8)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/US2012/036508</p> <p>(87) 国際公開番号 W02012/154557</p> <p>(87) 国際公開日 平成24年11月15日 (2012.11.15)</p> <p>(31) 優先権主張番号 61/483,825</p> <p>(32) 優先日 平成23年5月9日 (2011.5.9)</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(71) 出願人 308014846 メルク パテント ゲーエムベーハー ドイツ国 64293 ダルムシュタット , フランクフルター シュトラーセ 25 O</p> <p>(74) 代理人 100105957 弁理士 恩田 誠</p> <p>(74) 代理人 100068755 弁理士 恩田 博宣</p> <p>(74) 代理人 100142907 弁理士 本田 淳</p> <p>(72) 発明者 バラスブラマニアン、スリニバサン アメリカ合衆国 01886 マサチュー セッツ州 ウェストフォード カジェレ ーン 14</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多接合型光電池

(57) 【要約】

本開示は、第1および第2電極と、第1電極と第2電極の間にある第1および第2光活性層と、第1光活性層と第2光活性層の間にある再結合材料とを含むシステムを特徴とする。第1光活性層は、第1電極と再結合材料の間にある。第2光活性層は、第2電極と再結合材料の間にある。再結合材料は、第1正孔阻止層および第1正孔輸送層を含む。第1正孔阻止層は、n型半導体材料およびポリアミンを含み、ポリアミンの少なくとも一部の分子は、架橋される。本システムは、光発電システムとして構成される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

システムであって、
 第 1 電極および第 2 電極と、
 前記第 1 電極と前記第 2 電極との間にある第 1 光活性層および第 2 光活性層と、
 前記第 1 光活性層と前記第 2 光活性層との間にある再結合材料と
 を備え、
 前記第 1 光活性層は、前記第 1 電極と前記再結合材料との間にあり、前記第 2 光活性層
 は、前記第 2 電極と前記再結合材料との間にあり、
 前記再結合材料は、第 1 正孔阻止層および第 1 正孔輸送層を含み、
 前記第 1 正孔阻止層は、n 型半導体材料およびポリアミンを含み、前記ポリアミンの少
 なくとも一部の分子は架橋され、
 前記システムは、光発電システムとして構成されている、システム。

10

【請求項 2】

前記 n 型半導体材料は、フラーレンを含む、請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 3】

前記フラーレンは、置換フラーレンである、請求項 2 に記載のシステム。

【請求項 4】

前記置換フラーレンは、C₆₁-PCBM または C₇₁-PCBM である、請求項 3 に
 記載のシステム。

20

【請求項 5】

前記ポリアミンは、ポリエチレンイミンまたはその共重合体である、請求項 1 から 4 の
 うちのいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 6】

前記ポリアミンの少なくとも一部の分子は、架橋剤によって架橋されている、請求項 1
 から 5 のうちのいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 7】

前記架橋剤は、エポキシ基含有化合物を含む、請求項 6 に記載のシステム。

【請求項 8】

前記架橋剤は、グリセロールプロポキシレートトリグリシジルエーテルまたはグリセロ
 ールジグリシジルエーテルを含む、請求項 7 に記載のシステム。

30

【請求項 9】

前記第 1 正孔阻止層は、約 20 nm から約 200 nm までの厚さを有する、請求項 1 か
 ら 8 のうちのいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 10】

第 1 正孔阻止層は、約 30 nm から約 60 nm までの厚さを有する、請求項 9 に記載の
 システム。

【請求項 11】

前記第 1 正孔阻止層は、約 3.5 eV から約 4.5 eV までの仕事関数を有する、請求
 項 1 から 10 のうちのいずれか一項に記載のシステム。

40

【請求項 12】

前記第 1 正孔輸送層は、p 型半導体材料を含む、請求項 1 から 11 のうちのいずれか一
 項に記載のシステム。

【請求項 13】

前記 p 型半導体材料は、重合体を備える、請求項 12 に記載のシステム。

【請求項 14】

前記重合体は、ポリチオフエン、ポリアニリン、ポリカルバゾール、ポリビニルカルバ
 ゴール、ポリフェニレン、ポリフェニルビニレン、ポリシラン、ポリチエニレンビニレン
 、ポリイソチアナフタレン、およびこれらの共重合体から成る群から選択される、請求項
 13 に記載のシステム。

50

【請求項 15】

前記重合体は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)またはポリ(チエノ[3,4-b]チオフェン)を含む、請求項14に記載のシステム。

【請求項 16】

p型半導体材料は、金属酸化物を含む、請求項12に記載のシステム。

【請求項 17】

前記金属酸化物は、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化タンゲステン、酸化モリブデン、酸化銅、ストロンチウム銅酸化物、およびストロンチウムチタン酸化物から成る群から選択された酸化物を含む、請求項16に記載のシステム。

【請求項 18】

前記p型半導体材料は、重合体内に分散した金属酸化物を含む、請求項12に記載のシステム。

【請求項 19】

前記第1正孔輸送層は、約4.8 eVから約6.5 eVまでの仕事関数を有する、請求項1から18のうちのいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 20】

前記第1電極と前記第1光活性層との間にある第2正孔阻止層をさらに備え、前記第1光活性層は、前記第2正孔阻止層と前記第1正孔輸送層との間にある、請求項1から19のうちのいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 21】

前記第2正孔阻止層は、前記第1正孔阻止層を形成するのに用いられる材料とは異なる材料から形成される、請求項20に記載のシステム。

【請求項 22】

前記第2正孔阻止層は、LiF、金属酸化物、またはアミンを含む、請求項20または21に記載のシステム。

【請求項 23】

前記第2電極と前記第2光活性層との間にある第2正孔輸送層をさらに備え、前記第2光活性層は、前記第1正孔阻止層と前記第2正孔輸送層との間にある、請求項1から22のうちのいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 24】

前記第2正孔輸送層は、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリカルバゾール、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレン、ポリフェニルビニレン、ポリシラン、ポリチエニレンビニレン、ポリイソチアナフタレン、およびこれらの共重合体または混合物から成る群から選択された重合体を含む、請求項23に記載のシステム。

【請求項 25】

前記システムは、多接合型光発電システムとして構成されている、請求項1から24のうちのいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 26】

システムであって、

第1電極および第2電極と、

前記第1電極と前記第2電極との間にある第1光活性層および第2光活性層と、

前記第1光活性層と前記第2光活性層との間にある再結合材料とを備え、

前記再結合材料は、n型半導体材料およびポリアミンを含む第1層を備え、

前記システムは、光発電システムとして構成されている、システム。

【請求項 27】

前記ポリアミンの少なくとも一部の分子は、架橋されている、請求項26に記載のシステム。

【請求項 28】

前記ポリアミンの少なくとも一部の分子は、架橋剤によって架橋されている、請求項2

10

20

30

40

50

7に記載のシステム。

【請求項29】

前記再結合材料は、p型半導体材料を含む第2層をさらに備える、請求項26から28のうちのいずれか一項に記載のシステム。

【請求項30】

前記システムは、多接合型光発電システムとして構成されている、請求項26から29のうちのいずれか一項に記載のシステム。

【請求項31】

方法であって、

n型半導体材料、ポリアミン、および架橋剤を含む組成物を基板上に配置して、前記基板によって支持された層を形成するステップと、

前記層を加熱して、前記ポリアミンの少なくとも一部の分子を架橋し、それによって第1正孔阻止層を形成するステップと

を備える、方法。

【請求項32】

前記組成物を前記基板に塗付する前に、第1電極、第1光活性層、および第1正孔輸送層を前記基板上へ連続して配置するステップをさらに備える、請求項31に記載の方法。

【請求項33】

第2光活性層および第2電極を前記第1正孔阻止層上へ連続して配置するステップをさらに備える、請求項32に記載の方法。

【請求項34】

前記第1光活性層を配置する前に、第2正孔阻止層を前記第1電極上に配置するステップをさらに備える、請求項33に記載の方法。

【請求項35】

前記第2電極を配置する前に、第2正孔輸送層を前記第2光活性層上に配置するステップをさらに備える、請求項34に記載の方法。

【請求項36】

各配置するステップは、液体ベースコーティング工程を介して実行される、請求項31から35のうちのいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、多接合型（タンデム型）光電池、ならびに関連したシステム、方法、および成分に関する。

【背景技術】

【0002】

主として、化石燃料ベースのエネルギー源の消費および依存を低減したいという願望のために、光発電技術の開発への関心が増大している。光発電技術は、多くの人によって、環境に優しいエネルギー技術としてもみなされている。しかしながら、光発電技術が商業的に実現可能なエネルギー技術であるためには、光発電システム（光を電気エネルギーに変換する1個以上の光電池を用いるシステム）の材料および製造コストは、何らかの合理的な時間枠にわたって回収可能であるべきである。しかし、場合によっては、実用的に設計された光発電システムと関連した電池性能ならびに/または材料および製造コストによって、可用性および用途は制限されていた。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

本開示は、n型半導体材料（例えば、置換フラーレン）および架橋ポリアミンを含む相互接続層を用いて、多数のサブ電池（例えば、10個以上のサブ電池）を有する多接合型光電池を形成することができ、同時に隣接した2個のサブ電池間の電圧損失を最小化する

10

20

30

40

50

ことができるという、予想外の発見に基づいている。結果として、このように形成された多接合型光電池の電圧出力は、大体においてサブ電池内に発生した全電圧に等しい。

【0004】

一態様において、本開示は、第1および第2電極と、第1電極と第2電極の間にある第1および第2光活性層と、第1光活性層と第2光活性層の間にある再結合材料とを含むシステムを特徴とする。第1光活性層は、第1電極と再結合材料の間にある。第2光活性層は、第2電極と再結合材料の間にある。再結合材料は、第1正孔阻止層および第1正孔輸送層を含む。第1正孔阻止層は、n型半導体材料およびポリアミンを含み、ポリアミンの少なくとも一部の分子は、架橋される。システムは、光発電システムとして構成される。

【0005】

別の一態様において、本開示は、第1および第2電極と、第1電極と第2電極の間にある第1および第2光活性層と、第1光活性層と第2光活性層の間にある再結合材料とを含むシステムを特徴とする。再結合材料は、n型半導体材料およびポリアミンを備える第1層を含む。システムは、光発電システムとして構成される。

【0006】

さらに別の一態様において、本開示は、n型半導体材料、ポリアミン、および架橋剤を含有する組成物を基板上に配置して、基板によって支持された層を形成するステップと、層を加熱して、ポリアミンの少なくとも一部の分子を架橋し、それによって第1正孔阻止層を形成するステップとを含む方法を特徴付ける。

【0007】

実施形態は、次の特徴のうちの1つ以上を含むことができる。

いくつかの実施形態において、n型半導体材料は、置換フラーレン（例えば、C₆₁-PCBMまたはC₇₁-PCBM）などの、フラーレンを含むことができる。

【0008】

いくつかの実施形態において、ポリアミンは、ポリエチレンイミンまたはその共重合体とすることができる。

いくつかの実施形態において、ポリアミンの少なくとも一部の分子は、エポキシ基含有化合物（例えば、グリセロールプロポキシレートトリグリシジルエーテルまたはグリセロールジグリシジルエーテル）などの、架橋剤によって架橋することができる。

【0009】

いくつかの実施形態において、第1正孔阻止層は、約20nmから約200nmまで（例えば、約30nmから約60nmまで）の厚さを有することができる。

いくつかの実施形態において、第1正孔阻止層は、約3.5eVから約4.5eVまでの仕事関数を有することができる。

【0010】

いくつかの実施形態において、第1正孔輸送層は、p型半導体材料を含むことができる。例えば、p型半導体材料は、重合体または金属酸化物を含むことができる。重合体は、ポリチオフェン（例えば、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)またはポリ(チエノ[3,4-b]チオフェン)）、ポリアニリン、ポリカルバゾール、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレン、ポリフェニルビニレン、ポリシラン、ポリチエニレンビニレン、ポリイソチアナフタレン、およびこれらの共重合体から成る群から選択することができる。金属酸化物は、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化タンゲステン、酸化モリブデン、酸化銅、ストロンチウム銅酸化物、およびストロンチウムチタン酸化物から成る群から選択された酸化物を含むことができる。いくつかの実施形態において、p型半導体材料は、重合体内に分散した金属酸化物を含むことができる。

【0011】

いくつかの実施形態において、第1正孔輸送層は、約4.8eVから約6.5eVまでの仕事関数を有することができる。

いくつかの実施形態において、システムは、第1電極と第1光活性層の間にある第2正孔阻止層をさらに含むことができる。このような実施形態において、第1光活性層は、第

10

20

30

40

50

2 正孔阻止層と第 1 正孔輸送層の間にあるとすることができる。いくつかの実施形態において、第 2 正孔阻止層は、第 1 正孔阻止層を作るのに用いられる材料とは異なる材料から作ることができる。例えば、第 2 正孔阻止層は、LiF、金属酸化物、またはアミンを含むことができる。

【0012】

いくつかの実施形態において、システムは、第 2 電極と第 2 光活性層の間にある第 2 正孔輸送層をさらに含むことができる。このような実施形態において、第 2 光活性層は、第 1 正孔阻止層と第 2 正孔輸送層の間にあるとすることができる。例えば、第 2 正孔輸送層は、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリカルバゾール、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレン、ポリフェニルビニレン、ポリシラン、ポリチエニレンビニレン、ポリイソチアナフタレン、およびこれらの共重合体または混合物から成る群から選択された重合体を含むことができる。

10

【0013】

いくつかの実施形態において、システムは、多接合型光発電システムとして構成することができる。

いくつかの実施形態において、方法は、組成物を基板に塗付する前に、第 1 電極、第 1 光活性層、および第 1 正孔輸送層を基板上へ連続して配置するステップをさらに含むことができる。このような実施形態において、方法は、第 2 光活性層および第 2 電極を第 1 正孔阻止層上へ連続して配置するステップをさらに含むことができる。方法は、第 1 光活性層を配置する前に、第 2 正孔阻止層を第 1 電極上に配置するステップ、および/または第 2 電極を配置する前に、第 2 正孔輸送層を第 2 光活性層上に配置するステップをさらに含むことができる。

20

【0014】

いくつかの実施形態において、上述した各配置するステップは、液体ベースコーティング工程を介して実行される。

本開示における主題の他の特徴、目的および利点は、本明細書および図面、ならびに特許請求の範囲から明らかになる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1】本開示で説明した多接合型光電池の一実施形態の断面図である。

30

【図 2】電氣的に直列に接続された多数の光電池を含有するシステムの概略図である。

【図 3】電氣的に並列に接続された多数の光電池を含有するシステムの概略図である。

【図 4 A】光照射（ライトソーキング）条件下で例 4 に説明した多接合型光電池の安定性を示すグラフである。

【図 4 B】光照射条件下で例 4 に説明した多接合型光電池の安定性を示すグラフである。

【図 5 A】湿熱エージング条件下で例 4 に説明した多接合型光電池の安定性を示すグラフである。

【図 5 B】湿熱エージング条件下で例 4 に説明した多接合型光電池の安定性を示すグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0016】

種々の図面における類似の参照符号は、類似のエレメントを指し示す。

図 1 は、基板 110、電極 120、任意選択の正孔阻止層 130、光活性層 140、再結合材料 150、光活性層 160、任意選択の正孔輸送層 170、電極 180、基板 190、電極 120 と電極 180 の間の電氣的接続、ならびに電極 120 および 180 を介して光電池 100 に電氣的に接続された外部負荷、を有する典型的な多接合型光電池 100 を示す。再結合材料 150 は、2 つの層、すなわち正孔輸送層 152 および正孔阻止層 156 を含む。

【0017】

光電池 100 は、2 個のサブ電池を含む。第 1 サブ電池は、電極 120、任意選択の正

50

孔阻止層 130、光発電層 140、および再結合材料 150を含む。第2サブ電池は、再結合層 150、光活性層 160、任意選択の正孔輸送層 170、および電極 180を含む。第1および第2サブ電池は、電極 120および180ならびに(第1サブ電池と第2サブ電池の共通電極とみなすことができる)共有再結合層 150を介して電氣的に接続され、両サブ電池が電氣的に直列に接続されるようにする。

【0018】

一般に、使用中に、光は、第1サブ電池の電極 120の表面に当たり、電極 120および任意選択の正孔阻止層 130の中を通過することができる。次いで光は、光活性層 140と相互作用することができる。残りの光は、さらに再結合材料 150の中を通過し、第2サブ電池の光活性層 160と相互作用することができる。光と光活性層 120および160との間の相互作用によって、電子は、各光活性層の内部で電子供与材料(例えば、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT))から電子受容材料(例えば、C61-フェニル-酪酸メチルエステル(C61-PCBM))へ移動することができる。次いで光活性層 140および160内の電子受容材料は、電子をそれぞれ電極 120および再結合材料 150へ移動させることができる。光活性層 140および160内の電子供与材料は、正孔をそれぞれ再結合材料 150および電極 180へ移動させることができる。結果として、第1サブ電池から発生した正孔は、再結合材料 150内の(例えば、層 152と層 156の界面で)第2サブ電池から発生した電子と再結合することができる。使用中に、電極 120および180は、外部負荷に電氣的に接続され、電子が、電極 120から外部負荷を通過して電極 180へ通過するようにする。

10

20

【0019】

図1を参照すると、再結合材料 150は、正孔阻止層 156および正孔輸送層 152を含むことができる。

正孔阻止層 156は、一般に、光電池 100に用いられる厚さにおいて電子を正孔輸送層 152へ輸送しかつ正孔輸送層 152への正孔の輸送を実質的に阻止する材料から形成される。正孔阻止層 156は、一般にn型半導体材料およびポリアミンを含む。

【0020】

適切なn型半導体材料の例には、非置換フラレンまたは置換フラレンなどの、フラレンが含まれる。非置換フラレンの例には、C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、およびC₉₂が含まれる。置換フラレンの例には、フェニル酪酸メチルエステル(フェニルC61酪酸メチルエステル(C61-PCBM))またはフェニルC71酪酸メチルエステル(C71-PCBM)などの、PCBM)で置換されたフラレン、またはC₁-C₂₀アルコキシで置換され、任意選択でさらにC₁-C₂₀アルコキシおよび/もしくはハロゲン(例えば、(OCH₂CH₂)₂OCH₃またはOCH₂CF₂OCH₂CF₂OCH₃)で置換されたフラレンが含まれる。フラレンの別の例が、例えば、同一出願人が所有する米国特許第7,329,709号明細書および国際公開第2011/160021号パンフレットに説明されている。一部の実施形態において、n型半導体材料の組み合わせは、正孔阻止層 156に用いることができる。

30

【0021】

いくつかの実施形態において、正孔阻止層 156は、少なくとも約20重量%(例えば、少なくとも約30重量%、少なくとも約40重量%、少なくとも約50重量%)および/または多くても約75重量%(例えば、多くても約70重量%、多くても約60%、または多くても約50重量%)のn型半導体材料を含むことができる。

40

【0022】

いくつかの実施形態において、n型半導体材料(例えば、置換フラレン)は、正孔阻止層 156を作製するのに用いられる別の成分を溶解するのに用いられる溶剤(例えば、アルコールおよび塩素系溶剤の混合物)中に溶解することができる。理論に束縛されることを望むものではないが、このようなn型半導体材料は、一様な正孔阻止層 156の形成を促進できると考えられている。加えて、理論に束縛されることを望むものではないが、このようなn型半導体材料を用いると、厚さが相対的に大きい(例えば、約3

50

0 nmから約60 nmまで)正孔阻止層156の形成を促進するとともに、依然として層156の電気伝導率を維持することができると考えられている。このように形成された層156は、隣接した2個のサブ電池間の短絡を最小化し、かつ短絡によって引き起こされる電圧損失を最小化することができ、それによって、大体においてサブ電池の全電圧の合計に等しい電圧出力を有する多接合型光電池を形成する。

【0023】

本明細書で使用されるように、用語「ポリアミン」は、第1級アミノ基、第2級アミノ基、および第3級アミノ基を含む2つ以上のアミノ基を有する重合体を指す。正孔阻止層156内の適切なポリアミンの例には、ポリエチレンイミンまたはこれらの共重合体が含まれる。一部の実施形態において、正孔阻止層156内の複数のポリアミン分子のうち10の少なくともいくつか(例えば、実質的に全部)は、例えば架橋剤を介して架橋することができる。典型的な架橋剤には、グリセロールプロポキシレートトリグリシジルエーテルおよびグリセロールジグリシジルエーテルなどの、エポキシ基含有化合物が含まれる。理論に束縛されることを望むものではないが、架橋されたポリアミンは結果的に架橋正孔阻止層156をもたらすことができ、架橋正孔阻止層156は、光活性層160を作製するのに用いられる溶剤に対する障壁として機能して、溶剤が正孔阻止層156の下層(例えば、正孔輸送層152または光活性層140)に達し、それによって光電池100内の第1サブ電池と第2サブ電池の間の短絡および/または光活性層140の形態の分裂をもたらす状態となることを、防止することができると考えられている。いくつかの実施形態において、ポリアミンと架橋剤の重量比は、約1:2と約2:1の間(例えば、約1:1)とすることができる。20

【0024】

いくつかの実施形態において、正孔阻止層156は、少なくとも約25重量%(例えば、少なくとも約30重量%、少なくとも約40重量%、または少なくとも約50重量%)および/または多くても約80重量%(例えば、多くても約70重量%、多くても約60%、または多くても約50重量%)の架橋ポリアミンを含むことができる。

【0025】

一般に、正孔阻止層156は、十分に大きい厚さを有し、層156の上に光活性層160を作製するのに用いられる溶剤に対して、正孔阻止層156が障壁として機能するようにする。いくつかの実施形態において、正孔阻止層156は、少なくとも約20 nm(例えば、少なくとも約30 nm、少なくとも約40 nm、または少なくとも約50 nm)および/または多くても約200 nm(例えば、多くても約150 nm、多くても約100 nm、多くても約80 nm、または多くても約60 nm)の厚さを有することができる。理論に束縛されることを望むものではないが、正孔阻止層156の厚さが過度に小さい場合(例えば、約20 nmを下回る)、光電池100内の第1サブ電池と第2サブ電池の間に短絡が発生して、電池100に電圧損失を引き起こす可能性があると考えられている。理論に束縛されることを望むものではないが、正孔阻止層156の厚さが過度に大きい場合(例えば、約200 nmを上回る)、層156による光吸収が過度に高くなって、光電池100内の第2サブ電池が十分に高い電圧または電流の電気を発生させるのに十分な入射光を受けることができなくなると考えられている。40

【0026】

いくつかの実施形態において、正孔阻止層156は、少なくとも約3.5 eV(例えば、少なくとも約3.6 eV、少なくとも約3.8 eV、または少なくとも約4 eV)および/または多くても約4.5 eV(例えば、多くても約4.4 eV、多くても約4.2 eV、または多くても約4 eV)の仕事関数を有することができる。理論に束縛されることを望むものではないが、正孔阻止層156が約3.5 eVから約4.5 eVまでの範囲内にある仕事関数を有するとき、層156は、電子を正孔輸送層152へ選択的に輸送し、かつ正孔輸送層152への正孔の輸送を実質的に阻止することができると考えられている。

【0027】

10

20

30

40

50

理論に束縛されることを望むものではないが、n型半導体材料を含有しかつ比較的大きい厚さ（例えば、約30nmから約60nmまで）を有する架橋正孔阻止層156は、隣接した2個のサブ電池間で十分な電気伝導率を維持しながら、隣接した2個のサブ電池間の短絡を最小化することができると考えられている。結果として、再結合材料内のこのような正孔阻止層から形成された多接合型光電池は、大体においてサブ電池の全電圧の合計に等しい電圧出力を有することができる。

【0028】

いくつかの実施形態において、正孔阻止層156は、n型半導体材料（例えば、C61-PCBM）、ポリアミン（例えば、ポリエチレンジアミン）、および架橋剤（例えば、グリセロールジグリシジルエーテル）を適切な溶剤中に溶解または分散させて、組成物（例えば、分散液または溶液）を形成することによって、次いで液体ベースコーティング工程を用いて、このように形成された組成物を光電池100内の一層（例えば、正孔輸送層152）上にコーティングすることによって、作製することができる。一般に、上述した工程に適した溶剤は、直下層（例えば、正孔輸送層152）内の成分を溶解しないので、その層に悪影響を与えない。適切な溶剤の例には、塩素系溶剤（例えば、トリクロロエチレン、塩化メチレン、塩化エチレン、テトラクロロエチレン）、エーテル（ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、またはテトラヒドロフラン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、またはこれらの混合物が含まれる。いくつかの実施形態において、溶剤は、塩素系溶剤および1つ以上の別の溶剤（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、またはブタノールなどのアルコール）を含有する混合物とすることができる。いくつかの実施形態において、n型半導体材料の量と、上述した組成物内のポリアミンと架橋剤の合計量との重量比は、約1:3および約3:1の間（例えば、約1:1）とすることができる。

10

20

30

【0029】

本明細書で述べられる用語「液体ベースコーティング工程」は、液体ベースコーティング組成物を用いる工程を指す。液体ベースコーティング組成物の例としては、溶液、分散液、または懸濁液があり得る。液体ベースコーティング組成物の濃度は、一般に要望通りに調整することができる。いくつかの実施形態において、濃度は、コーティング組成物の所望の粘度またはコーティングの所望の厚さを達成するように調整することができる。液体ベースコーティング工程は、次の工程：溶液コーティング、インクジェット印刷、スピンコーティング、ディップコーティング（浸漬塗装）、ナイフコーティング、バーコーティング、スプレーコーティング（吹き付け塗装）、ローラコーティング、スロットコーティング、グラビアコーティング、フレキソ印刷、またはスクリーン印刷のうち少なくとも1つを用いて実行することができる。液体ベースコーティング工程の例は、例えば、同一出願人が所有する同時係属中の米国特許出願公開第2008/0006324号明細書に説明されている。

40

50

【0030】

正孔輸送層152は、一般に、光電池100に用いられる厚さにおいて正孔を正孔阻止層156へ輸送しかつ正孔阻止層156への電子の輸送を実質的に阻止する材料から形成される。一般に、正孔輸送層152は、p型半導体材料を含むことができる。適切なp型半導体材料の例には、重合体および/または金属酸化物が含まれる。典型的なp型半導体重合体には、ポリチオフェン（例えば、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)（PEDOT）またはポリ(チエノ[3,4-b]チオフェン)）、ポリアニリン、ポリカルバゾール、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレン、ポリフェニルビニレン、ポリシラン、ポリチエニレンビニレン、ポリイソチアナフタレン、およびこれらの共重合体が含まれる。層152に用いることができる市販の重合体の例には、Air Products（登録商標）社製のチオフェン重合体から成るHILファミリおよびH.C. Starck社製のチオフェン重合体から成るBaytron（登録商標）ファミリが含まれる。いくつかの実施形態において、層152は、重合体用のドーパントも含むことができる。例えば、ドーパントは、ポリ(スチレンスルホン酸塩)、ポリスチレンスルホン酸、ま

50

たはスルホン化テトラフルオルエチレンを含むことができる。

【0031】

典型的なp型半導体金属酸化物には、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化銅、ストロンチウム銅酸化物、およびストロンチウムチタン酸化物が含まれる。金属酸化物は、ドーパントでドーブされないまたはドーブされることができる。金属酸化物用のドーパントの例には、フッ化物、塩化物、臭化物、およびヨウ化物の塩または酸が含まれる。いくつかの実施形態において、層152内の正孔輸送材料は、ナノ粒子の形であり得る。ナノ粒子は、球形、円柱形、または棒状形などの、任意の適切な形状を有することができる。

【0032】

いくつかの実施形態において、正孔輸送層152は、上述したp型半導体材料の組み合わせを含むことができる。例えば、正孔輸送層152は、重合体内に分散したまたは埋め込まれた金属酸化物ナノ粒子を含むことができる。

【0033】

一般に、正孔輸送層152の厚さ(すなわち、光活性層140と接触している正孔輸送層152の表面と正孔輸送層152と接触している正孔阻止層156の表面との間の距離)は、要望通りに変化させることができる。典型的には、正孔輸送層152の厚さは、少なくとも0.01ミクロン(例えば、少なくとも約0.05ミクロン、少なくとも約0.1ミクロン、少なくとも約0.2ミクロン、少なくとも約0.3ミクロン、または少なくとも約0.5ミクロン)および/または多くても約5ミクロン(例えば、多くても約3ミクロン、多くても約2ミクロン、または多くても約1ミクロン)である。いくつかの実施形態において、正孔輸送層152の厚さは、約0.01ミクロンから約0.5ミクロンまで(例えば、約0.1ミクロン)である。

【0034】

いくつかの実施形態において、正孔輸送層152は、少なくとも約4.8 eV(例えば、少なくとも約5 eV、少なくとも約5.2 eV、または少なくとも約5.4 eV)および/または多くても約6.5 eV(例えば、多くても約6.4 eV、多くても約6.2 eV、または多くても約6 eV)の仕事関数を有することができる。理論に束縛されることを望むものではないが、正孔輸送層152が約4.8 eVから約6.5 eVまでの範囲内にある仕事関数を有するとき、層152は、正孔を正孔阻止層156へ選択的に輸送し、かつ正孔阻止層156への電子の輸送を実質的に阻止できると考えられている。

【0035】

光電池100の他の成分に注意を向けると、基板110は、一般に透明材料から形成される。本明細書で言及するように、透明材料は、光電池100に用いられる厚さにおいて、光電池の動作中に用いられる一波長またはさまざまな波長で、入射光のうちの少なくとも約60%(例えば、少なくとも約70%、少なくとも約75%、少なくとも約80%、少なくとも約85%)を透過する材料である。基板110を形成することができる典型的な材料には、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート、重合炭化水素、セルロース系重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエーテル、およびポリエーテルケトンが含まれる。一部の実施形態において、重合体は、フッ素化重合体とすることができる。いくつかの実施形態において、重合体材料の組み合わせが用いられる。一部の実施形態において、基板110の異なる領域は、異なる材料から形成することができる。

【0036】

一般に、基板110は、可撓性があり、半剛体または剛体(例えば、ガラス)とすることができる。いくつかの実施形態において、基板110は、約5,000メガパスカルを下回る(例えば、約1,000メガパスカルを下回るまたは約500メガパスカルを下回る)曲げ弾性率を有する。一部の実施形態において、基板110の異なる領域は、可撓性、半剛体、または非可撓性(例えば、1つ以上の領域は可撓性かつ異なる1つ以上の領域

10

20

30

40

50

は半剛体、1つ以上の領域は可撓性かつ異なる1つ以上の領域は非可撓性)とすることができる。

【0037】

典型的には、基板110は、少なくとも約1ミクロン(例えば、少なくとも約5ミクロンまたは少なくとも約10ミクロン)厚および/または多くても約1,000ミクロン(例えば、多くても約500ミクロン厚、多くても約300ミクロン厚、多くても約200ミクロン厚、多くても約100ミクロン、または多くても約50ミクロン)厚である。

【0038】

一般に、基板110は、着色されているまたは無色であるとすることができる。いくつかの実施形態において、基板110の1つ以上の部分は着色され、他方で基板110の異なる1つ以上の部分は無色である。

10

【0039】

基板110は、1つの平面(例えば、光が当たる面)、2つの平面(例えば、光が当たる面および反対側の面)を有することができ、または非平面を有することもできる。基板110の非平面は、例えば湾曲するまたは段を形成することができる。いくつかの実施形態において、基板110の非平面は、パターンングされる(例えば、フレネルレンズ、レンチキュラレンズまたはレンチキュラプリズムを形成するようにパターンングされたステップを有する)。

【0040】

電極120は、一般に導電性材料から形成される。典型的な導電性材料には、導電性金属、導電性合金、導電性重合体、および導電性金属酸化物が含まれる。典型的な導電性金属には、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、パラジウム、白金、およびチタンが含まれる。典型的な導電性合金には、ステンレス鋼(例えば、332ステンレス鋼、316ステンレス鋼)、金合金、銀合金、銅合金、アルミニウム合金、ニッケル合金、パラジウム合金、白金合金、およびチタン合金が含まれる。典型的な導電性重合体には、ポリチオフェン(例えば、ドーブされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(ドーブされたPEDOT))、ポリアニリン(例えば、ドーブされたポリアニリン)、ポリピロール(例えば、ドーブされたポリピロール)が含まれる。典型的な導電性金属酸化物には、インジウムスズ酸化物、フッ素酸化スズ、酸化スズおよび酸化亜鉛が含まれる。いくつかの実施形態において、導電性材料の組み合わせが用いられる。

20

30

【0041】

いくつかの実施形態において、電極120は、メッシュ電極を含むことができる。メッシュ電極の例は、同時係属中の米国特許出願公開第2004/0187911号明細書および第2006/0090791号明細書に説明されている。

【0042】

いくつかの実施形態において、上述した材料の組み合わせは、電極120を形成するのに用いることができる。

任意選択で、光電池100は、正孔阻止層130を含むことができる。正孔阻止層130は、一般に、光電池100に用いられる厚さにおいて電子を電極120へ輸送しかつ電極120への正孔の輸送を実質的に阻止する材料から形成される。正孔阻止層130は、正孔阻止層156を作るのに用いられる材料とは異なるまたは同じ材料から作ることができる。正孔阻止層130を形成することができる材料の例には、LiF、金属酸化物(例えば、酸化亜鉛、酸化チタン)、およびアミン(例えば、第1級、第2級、第3級アミン、またはポリアミン)が含まれる。正孔阻止層に用いるのに適したアミンの例は、例えば、同時係属中の米国特許出願公開第2008/0264488号明細書に説明されている。いくつかの実施形態において、正孔阻止層130は、層130がn型半導体材料(例えば、C61-PCBM)を含まないことを除いて、正孔阻止層156を作製するのに用いられる材料と同じ材料から形成することができる。

40

【0043】

理論に束縛されることを望むものではないが、光電池100がアミンから作られた正孔

50

阻止層を含むとき、正孔阻止層は、UV光に露光されなくても、隣接した2つの層（例えば、光活性層140と電極120）間の抵抗接点の形成を促進し、それによってUV露光からもたらされる光電池100へのダメージを低減することができると考えられている。

【0044】

典型的には、正孔阻止層130は、少なくとも約1nm（例えば、少なくとも約2nm、少なくとも約5nm、少なくとも約10nm、少なくとも約20nm、少なくとも約30nm、または少なくとも約40nm）厚および/または多くても約50nm（例えば、多くても約40nm、多くても約30nm、多くても約20nm、多くても約10nm、多くても約5nm、または多くても約2nm）厚である。

【0045】

いくつかの実施形態において、各光活性層140および160は、電子受容材料（例えば、有機電子受容材料）および電子供与材料（例えば、有機電子供与材料）を含有することができる。

【0046】

電子受容材料の例には、フラレン、無機ナノ粒子、オキサジアゾール、ディスコティック液晶、カーボンナノロッド、無機ナノロッド、電子を受容することができる部分または安定な陰イオンを形成することができる部分を含有する重合体（例えば、CN基を含有する重合体またはCF₃基を含有する重合体）、およびこれらの組み合わせが含まれる。いくつかの実施形態において、電子受容材料は、置換フラレン（例えば、PCBM）である。いくつかの実施形態において、電子受容材料の組み合わせは、光活性層140または160に用いることができる。

【0047】

電子供与材料の例には、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリカルバゾール、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレン、ポリフェニルビニレン、ポリシラン、ポリチエニレンビニレン、ポリイソチアナフタレン、ポリシクロペンタジチオフェン、ポリシラシクロペンタジチオフェン、ポリシクロペンタジチアゾール、ポリチアゾロチアゾール、ポリチアゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリ（チオフェン酸化物）、ポリ（シクロペンタジチオフェン酸化物）、ポリチアジアゾロキノキサリン、ポリベンゾイソチアゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリチエノチオフェン、ポリ（チエノチオフェン酸化物）、ポリジチエノチオフェン、ポリ（ジチエノチオフェン酸化物）、ポリテトラヒドロイソインドール、ポリベンゾジチオフェン、ポリ（ピロロピロールジオン）、およびこれらの共重合体などの、共役重合体が含まれる。いくつかの実施形態において、電子供与材料は、ポリチオフェン（例えば、ポリ（3-ヘキシルチオフェン））、ポリシクロペンタジチオフェン、およびこれらの共重合体とすることができる。一部の実施形態において、電子供与材料の組み合わせは、光活性層140または160に用いることができる。

【0048】

光活性層140または160に用いるのに適した他の光活性重合体の例は、例えば、米国特許第8,058,550号明細書、第7,781,673号明細書および第7,772,485号明細書、国際公開第2011/085004号パンフレット、国際出願US2012/035254号明細書、ならびに米国特許出願公開第2010/0224252号明細書、第2010/0032018号明細書、第2008/0121281号明細書、第2008/0087324号明細書、および第2007/0020526号明細書、に説明されている。

【0049】

いくつかの実施形態において、光活性層140は、光活性層160の場合と同じ電子供与材料および電子受容材料を含むことができる。一部の実施形態において、光活性層140は、光活性層160内の電子供与材料または電子受容材料とは異なる電子供与材料または電子受容材料を含むことができる。

【0050】

任意選択で、光電池100は、正孔輸送層170を含むことができる。正孔輸送層17

10

20

30

40

50

0は、一般に、光電池100に用いられる厚さにおいて正孔を電極180へ輸送しかつ電極180への電子の輸送を実質的に阻止する材料から形成される。一般に、正孔輸送層170は、正孔輸送層152に関して上述したp型半導体材料のうちの1つなどの、p型半導体材料から作ることができる。いくつかの実施形態において、正孔輸送層170は、p型半導体材料の組み合わせから形成される。いくつかの実施形態において、正孔輸送層170は、正孔輸送層152の場合と実質的に同じ特徴または特性を有することができる。いくつかの実施形態において、正孔輸送層170は、正孔輸送層152に用いられるものとは異なるp型半導体材料から作ることができる。

【0051】

電極180は、一般に、電極120に関して上述した1つ以上の導電性材料などの、導電性材料から形成される。いくつかの実施形態において、電極180は、導電性材料の組み合わせから形成される。一部の実施形態において、電極180は、メッシュ電極から形成することができる。いくつかの実施形態において、各電極120および180は、本明細書で説明されるメッシュ電極から形成することができる。

10

【0052】

基板190は、基板110と同一または基板110とは異なるとすることができる。いくつかの実施形態において、基板190は、上述した基板110に用いられる重合体などの、1つ以上の適切な重合体から形成することができる。基板190は、当技術分野で周知の方法によって（例えば、接着剤を用いて電極180に付着することによって）、電極180の上に設置することができる。

20

【0053】

いくつかの実施形態において、多接合型電池は、2個以上のサブ電池（例えば、3個の、4個の、5個の、6個の、7個の、8個の、9個の、または10個以上のサブ電池）を含むことができる。一部の実施形態において、いくつかのサブ電池は電気的に直列に相互接続することができる、いくつかのサブ電池は電気的に並列に相互接続することができる。

【0054】

一般に、図1で説明した光電池内の各層（例えば、層120～180）を作製する方法は、要望通りに変化させることができる。いくつかの実施形態において、1つ以上の層（例えば、光電池100内の各層）は、液体ベースコーティング工程によって作製することができる。一部の実施形態において、1つ以上の層は、化学蒸着工程または物理蒸着工程などの、気相ベースコーティング工程を介して作製することができる。

30

【0055】

いくつかの実施形態において、一層が無機半導体ナノ粒子を含むとき、液体ベースコーティング工程は、（1）ナノ粒子を溶剤（例えば、水性溶剤または無水アルコール）と混ぜ合わせて分散液を形成するステップ、（2）同分散液を基板上へコーティングするステップ、および（3）コーティングされた分散液を乾燥させるステップによって実行することができる。一部の実施形態において、無機金属酸化物ナノ粒子を含有する層を作製する液体ベースコーティング工程は、（1）前駆体（例えば、チタン塩）を適切な溶剤（例えば、無水アルコール）中に分散させて分散液を形成するステップ、（2）同分散液を基板上にコーティングするステップ、（3）同分散液を加水分解して無機半導体ナノ粒子層（例えば、酸化チタンナノ粒子層）を形成するステップ、および（4）無機半導体材料層を乾燥させるステップによって実行することができる。一部の実施形態において、液体ベースコーティング工程は、ゾルゲル法によって（例えば、分散液を基板上にコーティングする前に、金属酸化物ナノ粒子を分散液中にゾルゲルとして形成することによって）実行することができる。

40

【0056】

一般に、有機半導体材料を含有する層を作製するのに用いられる液体ベースコーティング工程は、無機半導体材料を含有する層を作製するのに用いられる工程と同じまたは異なるようにすることができる。いくつかの実施形態において、有機半導体材料を含む層を作製するために、液体ベースコーティング工程は、有機半導体材料を溶剤（例えば、有機溶

50

剤)と混ぜ合わせて溶液または分散液を形成し、基板上にその溶液または分散液をコーティングし、コーティングされた溶液または分散液を乾燥させることによって、実行することができる。

【0057】

いくつかの実施形態において、光電池100は、(1)n型半導体材料、ポリアミン、および架橋剤を含有する組成物(例えば、溶液または分散液)を基板(例えば、基板110)上に塗布して、同基板によって支持された層を形成するステップ、および(2)同層を加熱して、ポリアミンの少なくとも一部の分子を架橋し、それによって第1正孔阻止層(例えば、層156)を形成するステップ、を含む方法によって作製することができる。このような実施形態において、本方法は、組成物を同基板に塗付する前に、第1電極(例えば、電極120)、第1光活性層(例えば、層140)、および第1正孔輸送層(例えば、層152)を基板(例えば、基板110)上へ連続して配置するステップをさらに含むことができる。加えて、本方法は、第2光活性層(例えば、層160)および第2電極(例えば、電極180)を第1正孔阻止層(例えば、層156)上へ連続して配置するステップをさらに含むことができる。いくつかの実施形態において、本方法は、第1光活性層(例えば、層140)を配置する前に、第2正孔阻止層(例えば、層130)を第1電極(例えば、電極120)上に配置するステップをさらに含むことができる。いくつかの実施形態において、本方法は、第2電極(例えば、電極180)を配置する前に、第2正孔輸送層(例えば、層170)を第2光活性層(例えば、層160)上に配置するステップをさらに含むことができる。いくつかの実施形態において、上述した各配置するステップは、液体ベースコーティング工程を介して実行することができる。

10

20

【0058】

いくつかの実施形態において、図1で説明した多接合型光電池は、ロール・ツー・ロール工程などの、連続製造工程で作製し、それによって製造コストを著しく低減することができる。ロール・ツー・ロール工程の例は、例えば、同一出願人が所有する米国特許第8,129,616号明細書および第7,476,278号明細書に説明されている。

【0059】

一部の実施形態が開示されているが、別の実施形態も可能性がある。

いくつかの実施形態において、光電池100は、カソードを下端電極としてかつアノードを上端電極として含む。いくつかの実施形態において、光電池100は、アノードを下端電極としてかつカソードを上端電極として含むことができる。

30

【0060】

いくつかの実施形態において、光電池100は、図1に示された層を逆の順番で含むことができる。言い換えれば、光電池100は、これらの層を下端から上端へ次のような順序：基板190、電極180、任意選択の正孔輸送層170、光活性層160、正孔阻止層156、正孔輸送層152、光活性層140、任意選択の正孔阻止層130、電極120、および基板110、で含むことができる。

【0061】

いくつかの実施形態において、基板110および190のうちの1つは、透明とすることができる。別の実施形態において、基板110および190は、両方とも透明とすることができる。

40

【0062】

いくつかの実施形態において、多数の光電池は、電氣的に接続されて光発電システムを形成することができる。一例として、図2は、複数の光電池220(例えば、多接合型光電池)を含有するモジュール210を有する光発電システム200の概略図である。電池220は電氣的に直列に接続され、システム200は負荷230に電氣的に接続される。別の例として、図3は、複数の光電池320(例えば、多接合型光電池)を含有するモジュール310を有する光発電システム300の概略図である。電池320は電氣的に並列に接続され、システム300は負荷330に電氣的に接続される。いくつかの実施形態において、光発電システム内の光電池(例えば、多接合型光電池)のいくつか(例えば、す

50

べて)は、1つ以上の共通の基板上に配置することができる。一部の実施形態において、光発電システム内のいくつかの光電池(例えば、多接合型光電池)は電氣的に直列に接続され、同光発電システム内の同光電池(例えば、多接合型光電池)のいくつかは電氣的に並列に接続される。

【0063】

いくつかの実施形態において、再結合材料150は、図1で上述した多接合型光電池以外の多接合型光電池に用いることができる。多接合型光電池の別の例は、例えば、同一出願人が所有する同時係属中の米国特許出願公開第2009/0211633号明細書、第2007/0272296号明細書、第2007/0181179号明細書、および第2007/0246094号明細書に説明されている。

10

【0064】

有機多接合型光電池が説明されているが、別の光電池も、本明細書で説明された再結合材料150を組み込むことができる。このような多接合型光電池の例には、同多接合型光電池内の1個以上のサブ電池が、アモルファスシリコン、セレン化カドミウム、テルル化カドミウム、セレン化銅インジウム、およびセレン化銅インジウムガリウムから形成された光活性材料を有する色素増感光電池ならびに/または無機光活性電池であるような、多接合型光電池が含まれる。

【0065】

いくつかの実施形態において光電池が上述されているが、本明細書で説明される再結合材料150は、別のデバイスおよびシステムに用いることができる。例えば、再結合材料150は、電界効果トランジスタ、光検出器(例えば、赤外線検出器)、光起電力検出器、撮像デバイス(例えば、カメラまたは画像診断システム用RGB撮像デバイス)、発光ダイオード(LED: light emitting diode)(例えば、有機LED(OLED: organic LED)または赤外線もしくは近赤外線LED)、レーザ発振デバイス、変換層(例えば、可視発光を赤外線発光へ変換する層)、電気通信用増幅器およびエミッタ(例えば、ファイバ用ドーパント)、格納エレメント(例えば、ホログラフィック格納エレメント)、およびエレクトロクロミックデバイス(例えば、エレクトロクロミックディスプレイ)などの、適切な有機半導体デバイスに用いることができる。

20

【0066】

本明細書において引用されたすべての公開内容(例えば、特許、特許出願公開、および論文)は、参照することによって全体として本明細書に援用される。

30

次の例は、例示的であり、限定しているように意図するものではない。

例1: PCB M有りまたは無しの相互接続層を有する多接合型光電池の製作

2セットの多接合型光電池が、以下で説明される手順を用いて作製された。

【0067】

第1セットの4個の多接合型光電池は、次の通りに作製された。透明導電性酸化物(TCO: transparent conducting oxide)コーティングプラスチック基板が、パターンニングされて下端電極を形成し、次いで5分間イソプロパノール中で超音波処理された。薄い正孔阻止層が、1重量%ゾルゲルTiO₂(n-ブタノール中のチタンテトラブトキシド溶液)または0.5重量%ポリエチレンイミン(PEI: polyethyleneimine)および0.5重量%グリセロールジグリシジルエーテルDEG(DEG: diethylene glycol)(ブタノール中で1:1重量比)を用いて、洗浄された基板上にコーティングされる。正孔阻止層の典型的な厚さは、約10nmであった。このように形成された基板は、100で2分間アニールされた。ポリ(ピロロピロールジオン)共重合体(スイス国バーゼル市のCiba Specialty Chemicals社から入手可能であり、以下では「Ciba」と呼ばれる)およびC61-PCBMを1:2重量比で含む第1光活性層が、正孔阻止層上に堆積し、その堆積厚は約0.4から0.5の光吸収度を達成するように制御された。HILチオフエン重合体(ペンシルベニア州アレタウン市のAir Products and C

40

50

hemicals社)を含有する100nm厚の正孔輸送層が、ブレードコーティング技術を用いて第1光活性層上に堆積し、周囲条件下で数分間乾燥した。30nm厚の正孔阻止層が、正孔輸送層の上に、1/9ブタノール/ジクロロエチレン中に1重量% C61-PCBM、0.5重量% PEI、および0.5重量% DEGを含有する溶液を塗付することによって形成された。この正孔阻止層は、140 で10分間アニールすることによって架橋された。次いで第2光活性層が、架橋正孔阻止層の上に、o-ジクロロベンゼン中に1:1 P3HT/PCBMを含有する溶液を塗付することによって形成され、その後、上述したHILチオフェン重合体を含有する別の正孔輸送層が50nm堆積した。次いで2重接合の多接合型電池(すなわち、2個のサブ電池を有する)が、正孔輸送層上に銀層を蒸着(80nm)することによって上端電極として形成された。

10

【0068】

第2セットの4個の多接合型光電池は、n-ブタノール中に0.5重量% PEIおよび0.5重量% DEGを含有する溶液から形成された20nm架橋正孔阻止層で架橋正孔阻止層が置き換えられたことを除いて、先行する段落で説明したステップを用いて作製された。第2セットの多接合型光電池は、対照として用いられた。

【0069】

このように形成された多接合型光電池の性能は、ソーラシミュレータを用いてAM1.5条件下で測定された。その結果は、表1に要約される。

表1に示すように、(C61-PCBMを含有する相互接続正孔阻止層を含む)第1セットの多接合型電池は、1.0Vを上回る開回路Vocを示したが、これは大体において、2個のサブ電池の電圧(すなわち、Cibaを含有する1個のサブ電池に対して約0.6VおよびP3HTを含有する1個のサブ電池に対して約0.54V)の合計に等しかった。他方では、(C61-PCBMを有しない相互接続正孔阻止層を含む)第2セットの多接合型光電池は、0.5Vを下回るVoc、すなわち、各サブ電池のVocを下回るVocを示した。加えて第1セットの多接合型電池は、第2セットの多接合型電池よりも著しく高い効率を示した。

20

【0070】

【表1】

多接合型電池番号	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	曲線因子	効率 (%)
電池1-PEI/DEG/PCBM	5.58	1.09	0.57	3.47
電池2-PEI/DEG/PCBM	5.57	1.10	0.59	3.60
電池3-PEI/DEG/PCBM	5.84	1.10	0.57	3.69
電池4-PEI/DEG/PCBM	5.68	1.08	0.55	3.38
平均値	5.67	1.09	0.57	3.54
電池1-PEI/DEG	4.57	0.21	0.26	0.25
電池2-PEI/DEG	3.04	0.49	0.34	0.51
電池3-PEI/DEG	3.96	0.51	0.37	0.74
電池4-PEI/DEG	4.45	0.52	0.35	0.80
平均値	4.00	0.43	0.33	0.58

30

40

例2:異なる光活性重合体を有する多接合型光電池の製作

第3セットの7個の多接合型光電池は、第1光活性層が、ポリベンゾジチオフェン共重合体(イリノイ州スコーキ市のPolyera社から入手可能であり、以下では「OPV6」と呼ばれる)およびC61-PCBMを1:2重量比で含有し、かつ第2光活性層が、ポリチアゾロチアゾール共重合体KP143(マサチューセッツ州ローウェル市のKonarka Technologies社から入手可能)およびC61-PCBMを1:2重量比で含有したことを除いて、例1に説明した第1セットの多接合型光電池と同様に作られた。

【0071】

50

第3セットの多接合型光電池の性能は、ソーラシミュレータを用いてAM1.5条件下で測定された。その結果は、以下の表2に要約される。

【0072】

【表2】

電池番号	J (mA/cm ²)	J ^{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	V _{max} (V)	曲線因子	効率 (%)
電池(1)	1.36	6.61	1.44	0.98	0.55	5.24
電池(2)	1.32	6.44	1.43	1.01	0.57	5.28
電池(3)	1.32	6.44	1.42	1.01	0.58	5.30
電池(4)	1.28	6.23	1.41	1.04	0.59	5.21
電池(5)	1.48	7.20	1.42	1.06	0.60	6.10
電池(6)	1.48	7.21	1.41	1.05	0.60	6.13
電池(7)	1.39	6.78	1.40	1.05	0.60	5.71
平均値	1.37	6.70	1.42	1.03	0.58	5.57

10

表2に示すように、7個の多接合型光電池は、すべて高いV_{oc}および効率を示した。特に、各7個の多接合型光電池は、大体において、多接合型電池内の2個のサブ電池のV_{oc}値(すなわち、OPV6を含有するサブ電池に対して約0.66VおよびKP143を含有するサブ電池に対して約0.78V)の合計に等しいV_{oc}を示した。

例3: 2個の、3個の、4個の、および5個のサブ電池を有する多接合型光電池の製作

2個のサブ電池、3個のサブ電池、4個のサブ電池、および5個のサブ電池を含有する第4セットの多接合型光電池が、次の通りに作製された。

20

【0073】

2個のサブ電池を含有する多接合型電池は、第1光活性層が、o-ジクロロベンゼン(ODCB)中に1重量%溶液のOPV6およびC61-PCBMを1:2重量比で65で5mm/秒のブレード速度で用いることによって形成され、かつ第2光活性層が、ODCB中に1重量%溶液のOPV6およびC61-PCBMを1:2重量比で65で7.5mm/秒のブレード速度で用いることによって形成されたことを除いて、例1に説明した第1セットの多接合型電池と同様に作製された。

【0074】

3個のサブ電池を含有する多接合型電池は、銀上端電極を形成する前に、架橋正孔阻止層、第3光活性層、および正孔輸送層が連続して形成されたことを除いて、先行する段落で説明したものと同様に作製された。架橋正孔阻止層および正孔輸送層は、例1に説明した第1セットの多接合型電池の場合と同様に形成された。第3光活性層は、ODCB中に1重量%溶液のOPV6およびC61-PCBMを1:2重量比で65で10mm/秒のブレード速度で用いることによって形成された。

30

【0075】

4個のサブ電池を含有する多接合型電池は、銀上端電極を形成する前に、架橋正孔阻止層、第4光活性層、および正孔輸送層が連続して形成されたことを除いて、先行する段落で説明したものと同様に作製された。架橋正孔阻止層および正孔輸送層は、例1に説明した第1セットの多接合型電池の場合と同様に形成された。第4光活性層は、ODCB中に1重量%溶液のOPV6およびC61-PCBMを1:2重量比で65で15mm/秒のブレード速度で用いることによって形成された。

40

【0076】

5個のサブ電池を含有する多接合型電池は、銀上端電極を形成する前に、架橋正孔阻止層、第5光活性層、および正孔輸送層が連続して形成されたことを除いて、先行する段落で説明したものと同様に作製された。架橋正孔阻止層および正孔輸送層は、例1に説明した第1セットの多接合型電池の場合と同様に形成された。第5光活性層は、ODCB中に1重量%溶液のOPV6およびC61-PCBMを1:2重量比で65で30mm/秒のブレード速度で用いることによって形成された。

【0077】

50

上述したように形成された光電池の性能は、ソーラシミュレータを用いてAM1.5条件下で測定された。その結果は、表3に要約される。表3に挙げられた値は、5個の電池からの測定に基づいて平均した結果である。

【0078】

【表3】

太陽電池タイプ	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (e)	V_{max} (V)	曲線因子	効率 (%)
単一接合型 (1個の電池)	4.47	0.65	0.51	0.61	1.79
2接合型 (2個のサブ電池)	2.59	1.29	1.06	0.61	2.06
3接合型 (3個のサブ電池)	1.63	1.96	1.6	0.63	2
4接合型 (4個のサブ電池)	1.66	2.58	2.08	0.61	2.6
5接合型 (5個のサブ電池)	0.75	3.15	2.69	0.68	1.62

10

表3に示すように、上述したように形成された、2個の、3個の、4個の、および5個のサブ電池を含有する多接合型光電池は、大体において、それぞれサブ電池の V_{oc} （すなわち、サブ電池ごとに0.65V）の合計に等しい V_{oc} 値を示した。

例4：多接合型光電池の安定性

例1に説明した第1セットの多接合型光電池と同様に作られた1セットの多接合型光電池が、Konarka Technologies社によって開発された専有のプラスチック包装技術を用いて包装された。包装された電池は、光照射条件（AM1.5条件を用いる）および湿熱エージング条件（65 および85%相対湿度）下の加速エージング工程を用いてテストされた。

20

【0079】

上述したテストの結果は、図4A、図4B、図5A、および図5Bに示される。これらの図に示すように、多接合型電池は、光照射条件および湿熱エージング条件の両方の下で、著しい安定性を示した。

例5：薄い相互接続正孔阻止層を含有する多接合型光電池と厚い相互接続正孔阻止層を含有する多接合型光電池との安定性の比較

C61-PCBM/PEI/DEGを含有しかつ15nmの厚さを有する相互接続正孔阻止層を多接合型電池(1)-(4)が含み、C61-PCBM/PEI/DEGを含有しかつ60nmの厚さを有する相互接続正孔阻止層を多接合型電池(5)-(8)が含むことを除いて、8個の多接合型光電池は、例1に説明した第1セットの多接合型光電池と同様に作られた。これらの多接合型電池のそれぞれにおいて、第1光活性層はOPV6/C61-PCBMを含有し、第2光活性層はP3HT/C61-PCBMを含有した。これらの電池は、Konarka Technologies社によって開発された専有のプラスチック包装技術を用いて包装された。包装された電池は、120時間の湿熱エージング条件（65 および85%相対湿度）下でテストされた。その結果は、表4に要約される。

30

【0080】

【表 4】

多接合型電池 番号	テスト条件	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	曲線 因子	効率 (%)
電池(1)-(4)	0時間	3.69	1.20	0.59	2.60
	120時間 湿熱エージング	2.29	0.96	0.39	0.85
	%変化	-37.87	-19.79	-33.76	-67.15
電池(5)-(8)	0時間	3.82	1.14	0.54	2.34
	120時間 湿熱エージング	3.83	1.13	0.56	2.43
	%変化	0.14	-0.22	3.70	3.63

10

表 4 に示すように、多接合型電池 (1) - (4) (15 nm の厚さを有する相互接続正孔阻止層を含有した) は、上述した湿熱エージング工程後、 V_{oc} 、 J_{sc} 、および曲線因子において、著しい低減を示した。対照的に、多接合型電池 (5) - (8) (60 nm の厚さを有する相互接続正孔阻止層を含有した) は、上述した湿熱エージング工程後、同じ V_{oc} 、 J_{sc} 、および曲線因子を基本的に維持した。

例 6 : ロール・ツー・ロール工程を用いて直列に相互接続された 10 個の多接合型電池を含有する多接合型光発電モジュールの製作

多接合型光発電モジュールは、光発電モジュールが、直列に相互接続された 10 個の多接合型電池を含有し、各多接合型電池が 2 個のサブ電池を含んだことを除いて、連続ロール・ツー・ロール工程において例 1 で作製された多接合型電池と同様なやり方で作製された。銀上端電極を除くすべての層が、例 1 に説明した手順を用いて堆積した。印刷された銀層は、ナノ銀ペースインクを用いて上端電極として堆積した。すべての隣接する多接合型電池は、ロール・ツー・ロール式コーティング器上で直列に相互接続された。

20

【 0 0 8 1 】

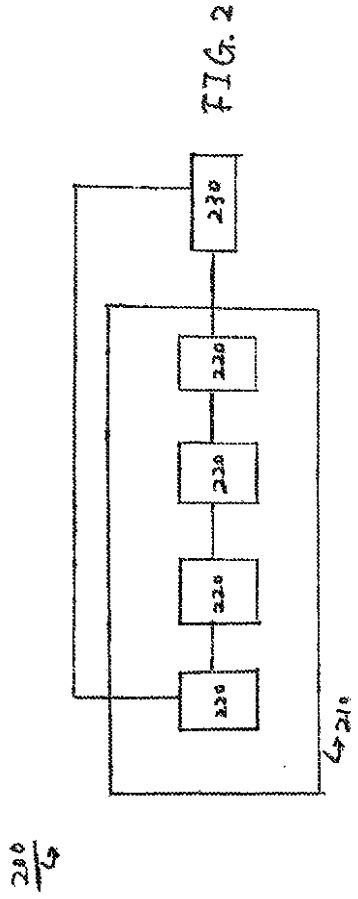
その結果、このように形成された多接合型光発電モジュールが、10.55 V の V_{oc} 、3.13 mA/cm² の J_{sc} 、55.6 % の曲線因子、および 1.84 % の効率を示すことが明らかとなった。特に、多接合型光発電モジュールの V_{oc} は、大体において各多接合型電池の V_{oc} (すなわち、約 1.1 V) の合計に等しいが、これにより、10 個の多接合型電池が、最小限の電圧損失で直列に相互接続されることが示唆された。

30

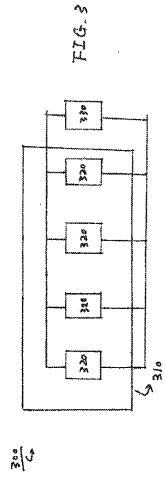
【 0 0 8 2 】

他の実施形態は、次の特許請求の範囲内にある。

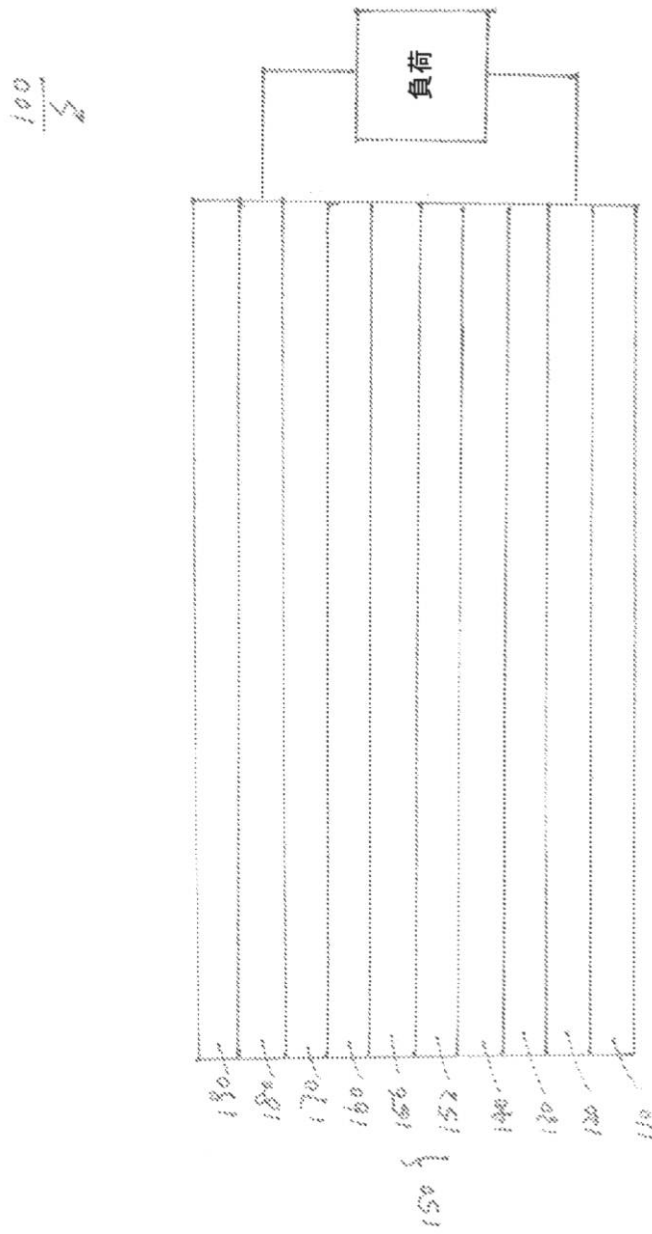
【 図 2 】



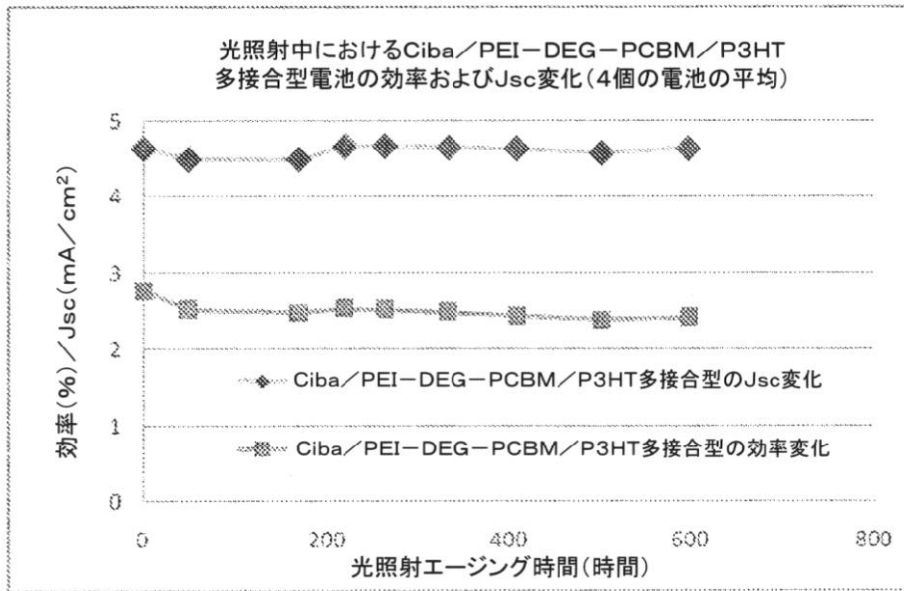
【 図 3 】



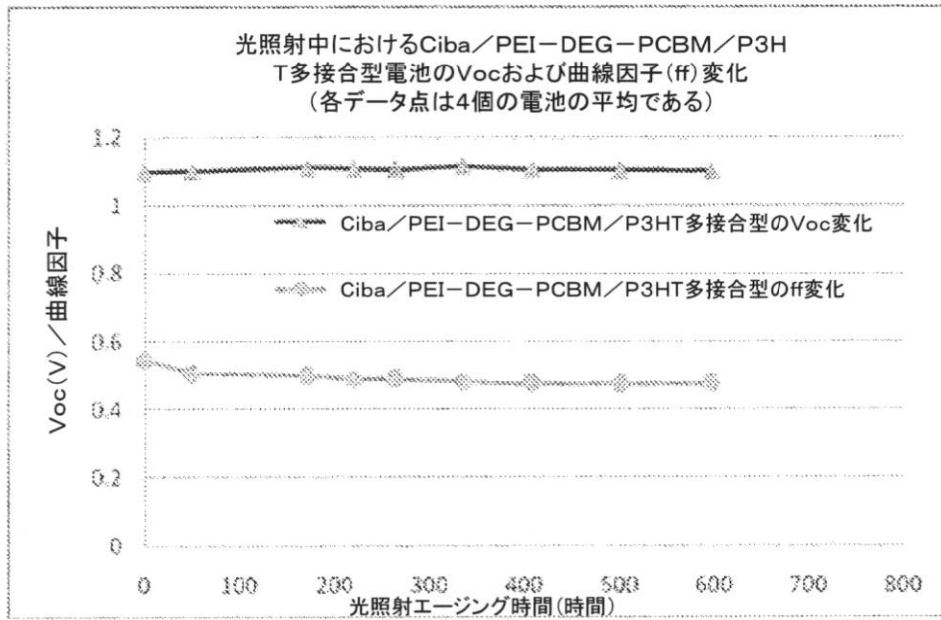
【図 1】



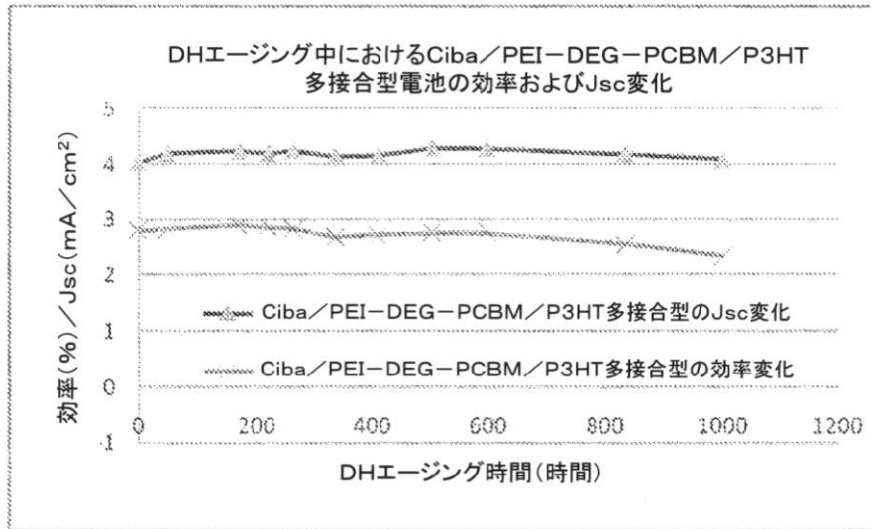
【 図 4 A 】



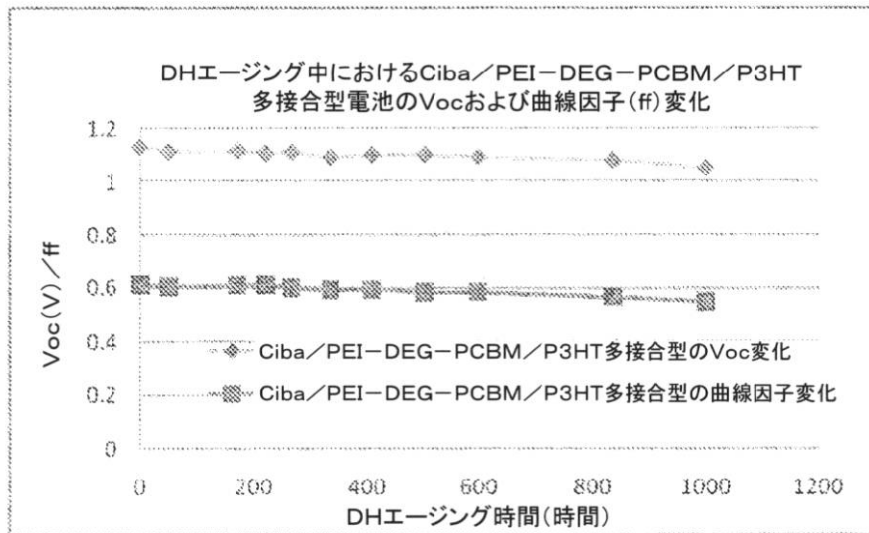
【 図 4 B 】



【 図 5 A 】



【 図 5 B 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/036508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/42 ADD.		
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) H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/264488 A1 (BALASUBRAMANIAN SRINI [US] ET AL) 30 October 2008 (2008-10-30) cited in the application paragraphs [0014], [0022], [0023], [0024], [0026], [0100] -----	31-36
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 2 November 2012		Date of mailing of the international search report 13/11/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Wolfbauer, Georg

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/036508

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2008264488	A1	30-10-2008	EP 2143144 A1	13-01-2010
			JP 2010525613 A	22-07-2010
			US 2008264488 A1	30-10-2008
			WO 2008134492 A1	06-11-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(72)発明者 チティバブ、ケティンニ ジー .

アメリカ合衆国 01886 マサチューセッツ州 ウェストフォード ナッティング ロード
100 イー2

(72)発明者 エッカート、ロバート ディ .

アメリカ合衆国 02420 マサチューセッツ州 レキシントン バーリントン ストリート
70

(72)発明者 ゴーディアナ、ラッセル

アメリカ合衆国 03082 ニューハンプシャー州 リンデバラ ハウ ドライブ 36

(72)発明者 カッター、ニルパマ

アメリカ合衆国 01854 マサチューセッツ州 ローウェル ポータケット ブールバード
527 ユニット 304

(72)発明者 リー、マイケル

アメリカ合衆国 01821 マサチューセッツ州 ビレリカ セイラム ロード 278

(72)発明者 ウォーラー、デイビッド ピー .

アメリカ合衆国 02420 マサチューセッツ州 レキシントン クーリッジ アベニュー 3
1

Fターム(参考) 5F151 AA11 AA18 AA20 CB13 DA18 FA02 FA06 FA13 FA15 GA05