

(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2012-529169

(P2012-529169A)

(43) 公表日 平成24年11月15日(2012.11.15)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)  
**H 0 1 L 51/42 (2006.01)** H 0 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 25 頁)

(21) 出願番号	特願2012-513638 (P2012-513638)	(71) 出願人	511293788
(86) (22) 出願日	平成22年6月7日 (2010.6.7)		ヘリアテク・ゲゼルシャフト・ミト・ベシ
(85) 翻訳文提出日	平成24年1月26日 (2012.1.26)		ュレンクテル・ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/057889		ドイツ連邦共和国、O 1 1 3 9 ドレスデ
(87) 国際公開番号	W02010/139803		ン、トライドラーストラーセ、3
(87) 国際公開日	平成22年12月9日 (2010.12.9)	(74) 代理人	100069556
(31) 優先権主張番号	102009024294.5		弁理士 江崎 光史
(32) 優先日	平成21年6月5日 (2009.6.5)	(74) 代理人	100111486
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 鍛冶澤 實
(31) 優先権主張番号	102009051142.3	(74) 代理人	100139527
(32) 優先日	平成21年10月29日 (2009.10.29)		弁理士 上西 克礼
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100164781
			弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 逆層配列を含む光活性コンポーネントおよび前記コンポーネントを製造する方法

## (57) 【要約】

本発明は、少なくとも1つの混合層を含有する有機層を含む光活性コンポーネント、詳細には光活性 i 型層系を含む太陽電池に関し、この際、前記混合層は少なくとも1つのドナー材料および少なくとも1つのアクセプター材料を含有し、したがってドナー - アクセプター系を形成している。混合層のドナー材料およびアクセプター材料は、非ポリマー材料である。真空中で、ドナー材料は、アクセプター材料の蒸発温度よりも少なくとも150 低い蒸発温度を有し、それぞれ n 型層、i 型層または p 型層系からなる n i p 型、i p 型または n i 型を備えた逆層配列を有し、その際、有機光活性 i 型層系は、直接カソード上にまたは電子伝導性 n 型材料系上に施与されている。

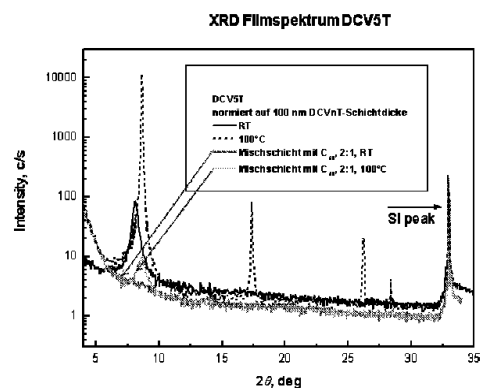


Fig. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電極および対電極ならびに前記電極間の少なくとも 1 つの有機光活性 i 型層系を含む有機光活性コンポーネントであって、

( i ) 前記光活性 i 型層系が少なくとも 1 つの混合層を含有し、

( i i ) 前記混合層が少なくとも 1 つのドナー材料および少なくとも 1 つのアクセプター材料を含有し、したがって前記混合層がドナー - アクセプター系を形成しており、

( i i i ) 前記混合層の前記ドナー材料および前記アクセプター材料が非ポリマー材料であり、

( i v ) 前記ドナー材料が、前記アクセプター材料の蒸発温度よりも少なくとも 150 低い真空中での蒸発温度を有し、

( v ) それぞれ n 型、i 型または p 型層系から構成される n i p 型、i p 型または n i 型構造から構成される逆層配列を有し、その際、前記有機光活性 i 型層系が直接カソード上にまたは電子伝導性 n 型材料系上に施与されていることを特徴とする、有機光活性コンポーネント。

## 【請求項 2】

1 つまたは複数の層からなる p 型および / または n 型材料系を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の光活性コンポーネント。

## 【請求項 3】

前記 p 型および / または n 型材料系が、 $< 450 \text{ nm}$  の波長範囲に吸収最大を有する 1 つまたは複数のドーピングされたワイドギャップ層を含有することを特徴とする、請求項 1 および 2 のいずれか一つに記載の光活性コンポーネント。

## 【請求項 4】

入射光の光学的経路を拡大するための光トラップが前記活性系中に形成されていることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の光活性コンポーネント。

## 【請求項 5】

ドーピングされたワイドギャップ層が前記 i 型層に対しては平滑な界面を、かつコンタクトに対しては周期的に微細構造化された界面を有するように、前記光トラップが実現されていることを特徴とする、請求項 4 に記載の光活性コンポーネント。

## 【請求項 6】

前記コンポーネントが周期的に微細構造化された基板上に構成されていて、前記コンポーネントの均一な機能、即ち、面全体にわたって短絡のないコンタクト接続および電界の均一な分布が、ドーピングされたワイドギャップ層を使用することによって保証されているという事実によって、前記光トラップが実現されていることを特徴とする、請求項 4 に記載の光活性コンポーネント。

## 【請求項 7】

第 1 の電子伝導層 ( n 型層 ) と前記基板の上に位置する前記電極との間に p 型ドーピングされた層を含有し、その結果、p n i p 型または p n i 型構造が含まれることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の光活性コンポーネント。

## 【請求項 8】

前記光活性 i 型層と前記基板の上に位置する前記電極との間に p 型ドーピングされた層を含有し、その結果、p i p 型または p i 型構造が含まれ、その際、前記の追加的な p 型ドーピングされた層は、前記 i 型層の電子輸送準位から最高で  $0.4 \text{ eV}$ 、しかし好ましくは  $0.3 \text{ eV}$  未満下に位置するフェルミ準位を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の光活性コンポーネント。

## 【請求項 9】

前記 p 型ドーピングされた層と前記対電極との間に n 型層系を含有し、その結果、n i p n 型または i p n 型構造が含まれることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の光活性コンポーネント。

## 【請求項 10】

前記光活性 i 型層と前記対電極との間に n 型層系を含有し、その結果、n i n 型または i n 型構造が含まれ、その際、前記の追加的な n 型ドーピングされた層は、前記 i 型層の正孔輸送準位から最高で 0.4 eV、しかし好ましくは 0.3 eV 未満に位置するフェルミ準位を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の光活性コンポーネント。

【請求項 11】

n 型層系および / または p 型層系を含有し、その結果、p n i p n 型、p n i n 型、p i p n 型または p i n 型構造が含まれることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに記載の光活性コンポーネント。

【請求項 12】

前記の追加の p 型材料系および / または前記の追加の n 型材料系が 1 つまたは複数のドーピングされたワイドギャップ層を含有することを特徴とする、請求項 7 ~ 11 のいずれか一つに記載の光活性コンポーネント。

【請求項 13】

なおさらなる n 型層系および / または p 型層系を含有し、その結果、例えば n p n i p n 型、p n i p n p 型、n p n i p n p 型、p n p n i p n p n 型または p n p n p n i p n p n p n 型構造が含まれることを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか一つに記載の光活性コンポーネント。

【請求項 14】

前記のさらなる p 型材料系および / または前記のさらなる n 型材料系のうちの 1 つまたは複数、1 つまたは複数のドーピングされたワイドギャップ層を含有することを特徴とする、請求項 13 に記載の光活性コンポーネント。

【請求項 15】

n i p 型、n i 型、i p 型、p n i p 型、p n i 型、p i p 型、n i p n 型、n i n 型、i p n 型、p n i p n 型、p n i n 型または p i p n 型構造の組み合わせから構成されるタンデム型または多重型 (multiple) 電池であることを特徴とする、請求項 1 ~ 14 のいずれか一つに記載の光活性コンポーネント。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機層を含む光活性コンポーネント、より詳細には請求項 1 の前提部による太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

パーセント範囲の効率を有する最初の有機太陽電池が実証されて以来 (Tang ら (1986) [C.W.Tang ら、Appl. Phys. Lett. 48、183頁(1986)] (非特許文献 1))、有機材料は、様々な電子および光電子コンポーネントのために集中的に調査されている。有機太陽電池は、好ましくは真空中での蒸着によって、または溶液からのスピンコーティングによって施与される、有機材料から構成される薄層 (典型的には 1 nm から 1 μm) の配列からなる。電気的コンタクト接続は、金属層、透明導電性酸化物 (TCO) および / または透明導電性ポリマー (PEDOT- PSS、PANI) によって生じさせることができる。

【0003】

太陽電池は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する。この場合、光活性という用語も同様に、光エネルギーを電気エネルギーに変換することを表している。無機太陽電池とは対照的に、有機太陽電池では、光は、自由電荷キャリアを直接的に発生させるのではなく、むしろ励起子、即ち、電気的に中性な励起状態 (束縛電子 - 正孔対) が初めに生じる。第 2 のステップで初めて、これらの励起子は自由電荷キャリアに分離して、次いでこれが、電流フローに寄与する。

【0004】

従来の無機ベースのコンポーネント (シリコン、ヒ化ガリウムなどの半導体) を上回る

10

20

30

40

50

そのような有機ベースのコンポーネントの利点は、材料およびエネルギーに関して僅かな費用で非常に薄い太陽電池を製造する可能性をもたらす、場合によっては極めて高い光吸収係数 ( $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  まで) である。さらなる技術的局面には、低コスト、プラスチックフィルム上に柔軟で大面積のコンポーネントを製造する可能性ならびに有機化学のほぼ無制限の変更の可能性および無制限の利用可能性が包含される。

#### 【0005】

文献で既に提案されている有機太陽電池を実現するための1つの可能性は、次の層構造を有する p i n 型ダイオードにある [Martin Pfeiffer, 「Controlled doping of organic vacuum deposited dye layers: basics and applications」、PhD thesis TU-Dresden、1999 (非特許文献2)] :

- 0 . 担体、基板、
- 1 . 通常は透明な底部コンタクト、
- 2 . p 型層 (複数可)、
- 3 . i 型層 (複数可)、
- 4 . n 型層 (複数可)、
- 5 . 上部コンタクト。

#### 【0006】

この場合、n および p は、それぞれ熱平衡状態で、それぞれ自由電子および自由正孔の密度の上昇をもたらす n 型および p 型ドーピングを表している。しかしながら、n 型層 (複数可) および p 型層 (複数可) が名目上はドーピングされておらず、単に材料特性 (例えば、異なる移動度) によって、未知の不純物 (例えば、層製造の間の合成、分解または反応生成物に由来して残った残留物) によって、または周囲の影響 (例えば、隣接する層、金属または他の有機物質の内方拡散、周囲雰囲気からのガスドーピング) によって、それぞれ好ましくは n 型伝導性および好ましくは p 型伝導性特性を有することも可能である。この意味において、この種の層は主に、輸送層と理解されるべきである。対照的に、i 型層という名称は、名目上ドーピングされていない層 (真性層) を表している。この場合、1 つまたは複数の i 型層は、1 種の材料から構成されるか、または 2 種の材料から構成される混合物から構成される層からなっており (いわゆる、相互貫入ネットワークまたはバルクヘテロ接合; M. Hiramoto ら、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2006、444、33~40 頁 (非特許文献3))。透明底部コンタクトを通過する光入射によって、励起子 (束縛電子 - 正孔対) が i 型層または n / p 型層で生じる。前記励起子は、非常に高い電界によって、または適切な界面でのみ分離され得る。十分に高い電界は、有機太陽電池では利用することができず、その結果、有機太陽電池で有望なコンセプトは全て、光活性界面での励起子の分離に基づく。励起子は拡散によって、そのような活性な界面へと行き、そこで、電子と正孔とに相互に分離される。この場合、電子を受け取る材料は、アクセプターと称され、正孔を受け取る材料は、ドナーと称される。分離界面は、p (n) 型層と i 型層との間に、または 2 つの i 型層の間にあってよい。太陽電池のビルドアップ電界 (built-up electric field) では、次いで、電子は n 型領域へと輸送され、正孔は p 型領域へと輸送される。好ましくは、輸送層は、例えば WO2004083958 号 (特許文献1) に記載されているものなどの大きなバンドギャップ (ワイドギャップ) を有する透明か、またはほぼ透明な材料である。この場合、ワイドギャップ材料という用語は、その吸収最大が  $< 450 \text{ nm}$  の波長範囲にあり、好ましくは  $< 400 \text{ nm}$  である材料を表している。

#### 【0007】

光は常に、励起子を初めに発生させ、まだ自由電荷キャリアは発生させないので、僅かな再結合で励起子が活性界面へと拡散することが、有機太陽電池では重要な役割を果たす。したがって、光電流に寄与するために、良好な有機太陽電池では、励起子拡散距離が、光の典型的な侵入深さを明らかに超えて、光の大部分が利用され得ることが必要である。構造的に、かつ化学的純度に関して完全である有機結晶または薄層は実際に、この規準を満たしている。しかしながら、大面積用途では、単結晶有機材料の使用は不可能であり、十分な構造的完全性を有する多層の製造は今日まで未だに非常に困難である。

10

20

30

40

50

## 【0008】

i 型層が混合層である場合、光吸収の課題は、コンポーネントのうちの一方によってのみ、または両方によって行われる。混合層の利点は、発生した励起子が、それらが分離される領域境界に達するまでの非常に短い経路をカバーするだけでよいことである。電子および正孔はそれぞれ別々に、個々の材料へと輸送される。材料は混合層中のいたるところで相互に接触しているので、このコンセプトの場合に重要なことは、分離された電荷が個々の材料において長い寿命を有し、個々のコンタクトへと向かう両方のタイプの電荷キャリアに関して閉じたパーコレーション経路がいずれの位置からとも存在することである。

## 【0009】

米国特許第 5, 093, 698 号 (特許文献 2) は、有機材料のドーピングを開示している。アクセプター様またはドナー様ドーピング物質を混合することによって、層中の平衡電荷キャリア濃度を高め、伝導率を高めている。米国特許第 5, 093, 698 号 (特許文献 2) によると、ドーピングされた層は、エレクトロルミネセンスコンポーネントにおけるコンタクト材料に関連して、界面で入射層として使用される。類似のドーピングアプローチは、太陽電池にも同様に好都合である。

## 【0010】

文献は、光活性 i 型層を実現するための様々な可能性を開示している。例えば、後者は、二重層 (欧州特許第 0 0 0 0 8 2 9 号 (特許文献 3)) または混合層 (Hiramoto, Appl. Phys. Lett. 58、1062 頁 (1991) (非特許文献 4)) であってよい。二重および混合層の組み合わせも公知である (Hiramoto, Appl. Phys. Lett. 58、1062 頁 (1991) (非特許文献 4)) ; 米国特許第 6, 559, 375 号 (特許文献 4))。同様に、混合比を混合層の種々の領域で変えること (米国特許出願公開第 2 0 0 5 0 1 1 0 0 0 5 号 (特許文献 5)) または混合比に勾配を持たせることが公知である。

## 【0011】

さらに、光活性混合層が部分的に結晶質で存在してよいことが文献から公知である (Hiramoto, MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS、444、33~40 頁 (2006) (非特許文献 5))。この場合、蒸着の間に基板の温度を選択することによって、結晶度を変化させることができる。高められた基板温度は通常、より高い結晶質割合またはより大きな結晶子をもたらす。別法では、層を製造した後にも、コンポーネントを高められた温度に掛けることができる (Peumans, Nature、425、158 (2003) (非特許文献 6))。同様に、このプロセスも通常、高められた結晶化度をもたらす。有機混合層の構造に影響を及ぼすための他の可能性は、有機気相堆積技術 (OVPD) を使用することにある (Rusu, Thin Solid Films、516、7160~7166 頁 (2008) (非特許文献 7)) ; Rusu, Renewable Energy、33、254~258 頁 (2008) (非特許文献 8)) ; Yang, Nature Materials、4、37~41 頁 (2005) (非特許文献 9))。この場合、有機材料をガス流中で気化させる。次いで、このガス流は分子を基板に運ぶ。様々なパラメータを選択することによって、堆積層および混合層の構造に影響を及ぼすことができる。

## 【0012】

さらに、文献は、i p 型構造を有する太陽電池を開示している (Drechsel, Org. Electron.、5、175 頁 (2004) (非特許文献 10)) ; J.Drechsel, Synthet. Metal.、127、201~205 頁 (2002) (非特許文献 11))。この場合、光活性混合層は、ZnPC および C60 から構成される混合層である。これら 2 種の材料は、非常に類似した蒸発温度を有する。したがって、下記の問題は、この系では生じず、その結果、この特許の内容は、それによって影響を受けない。

## 【0013】

さらに、タンデム型および多重型 (multiple) 太陽電池が文献から公知である (Hiramoto, Chem. Lett.、1990、327 頁 (1990) (非特許文献 12)) ; ドイツ特許第 1 0 2 0 0 4 0 1 4 0 4 6 号 (特許文献 6))。

## 【0014】

非ポリマー有機材料、いわゆる小分子の場合、真空中での蒸発温度は、分子間相互作用

10

20

30

40

50

に密接に関連している。前記相互作用が極めて著しい場合、このことは、高められた蒸発温度をもたらす。

【0015】

本発明の意味の範囲内では、蒸発温度という用語は、所定の蒸発器形状での基板位置（参照：垂直にその上に設置されている基板から30cmの距離のところに、円形開口部（直径1cm）を有する源）および $10^{-4}$ から $10^{-10}$  mbarの範囲の真空で、0.1nm/sの蒸着速度を達成するために必要な温度を意味すると理解されたい。この場合、より狭い意味での蒸発（液相から気相への遷移）または昇華であるかは重要ではない。

【0016】

したがって、蒸着による層形成の経過において、層内での分子間相互作用は最大化されていて、著しく相互作用し得る界面は層表面では回避されている構造が好ましくは生じる。

10

【0017】

混合層の場合、このことは、比較的弱い相互作用力を有するその成分が好ましくは表面に蓄積する、即ち、その成分が、層形成の間にある程度まで「フロート」という効果を有する。分子間で比較的弱い相互作用を有する材料は通常、低い融点（例えば<100）または低いガラス遷移温度（例えば<150）を有することを特徴とする。

【0018】

「より弱く相互作用する成分」が混合層のドナー成分である場合、特に加熱された基板上での成長の間に、または後続の熱処理の間に、多くの場合に専らドナー材料からなる非常に薄い層（即ち、少なくとも1つの単層）が表面に生じる傾向がある。この偏析またはこの「フローティング」はまた、例えば溶媒処理（層を製造する間か、またはその後）などの他のプロセスを介して、または有機気相堆積（OVPD）を用いて層を堆積させる方法を介しても生じるか、促進され得る。「フローティングした」ドナー成分の単分子層はその結果、より弱い電子輸送特性を有し、pin型構造の場合、光によって生じた電子を輸送するプロセスを妨害する。対照的に、結局のところドナー成分は好ましくは正孔輸送材料であるので、光によって生じた正孔は、この方向では何ら問題なく輸送され得る。

20

【0019】

ドナー材料が真空中で、アクセプター材料の蒸発温度よりも少なくとも150 低い蒸発温度を有する場合に、上記の問題は優先的に生じる。しかしながら、蒸発差が100以下の場合でさえ、「フローティング」は十分に起こり得る。

30

【0020】

非ポリマー有機分子、即ち小分子を蒸着させることから製造されている文献記載の有機太陽電池は、いくつかの例外を除いて（Drechsel, Org. Electron., 5, 175頁(2004)（非特許文献10）；J.Drechsel, Synthet. Metal., 127, 201~205頁(2002)（非特許文献11））、その上に有機層が堆積されるいわゆる底部コンタクトが、アノードを形成するように構成されている（その構造が専ら正孔伝導性またはp型ドーピングされた層を含む場合には、後者は、底部コンタクトに隣接する）。アノードは一般に、透明な導電性酸化物（多くの場合に、酸化インジウムスズ、略してITO；しかしながら、ZnO:Alであってもよい）であるが、これは、金属層または導電性ポリマーから構成される層であってもよい。光活性混合層を含む有機層系を堆積させた後、（通常は金属の）カソードを堆積させる。

40

【0021】

本明細書では「非-逆」と称されるこの構造は、光活性混合層中で生じた正孔を基板（アノード）に向かって運ばなければならない一方で、光によって生じた電子を、基板からカソードの方向へ移さなければならないという結果を有する。しかしながら上記の通り、このことは、ドナー成分の「フローティング」が混合層の堆積または後処理の間に生じる場合には問題となる。

【0022】

この問題は、混合層の成長が熱平衡近くで生じるほど、より大きな規模で現れる。した

50

がって、平衡のより近くで成長させている間に改善される体積における秩序の利点（非晶質構造に変わってナノ結晶構造、M.Hiramotoら、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2006、444、33～40頁（非特許文献3）；M. Rusuら、Thin Solid Film、2008、516、7160～7166頁（非特許文献13）を参照されたい）は、界面での問題が高まることによって打ち消される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0023】

【特許文献1】WO2004083958号

【特許文献2】米国特許第5,093,698号

10

【特許文献3】欧州特許第0000829号

【特許文献4】米国特許第6,559,375号

【特許文献5】米国特許出願公開第20050110005号

【特許文献6】ドイツ特許第102004014046号

【特許文献7】WO2006092134号

【特許文献8】ドイツ特許第10338406号

【特許文献9】ドイツ特許第10347856号

【特許文献10】ドイツ特許第10357044号

【特許文献11】ドイツ特許第102004010954号

20

【特許文献12】ドイツ特許第102006053320号

【特許文献13】ドイツ特許第102006054524号

【特許文献14】ドイツ特許第102008051737号

【非特許文献】

【0024】

【非特許文献1】Tangら（1986）、C.W.Tangら、Appl. Phys. Lett. 48、183頁（1986）

【非特許文献2】Martin Pfeiffer、「Controlled doping of organic vacuum deposited dye layers: basics and applications」、PhD thesis TU-Dresden、1999

【非特許文献3】M. Hiramotoら、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2006、444、33～40頁

【非特許文献4】Hiramoto、Appl. Phys. Lett. 58、1062頁（1991）

【非特許文献5】Hiramoto、MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS、444、33～40頁（2006）

30

【非特許文献6】Peumans、Nature、425、158（2003）

【非特許文献7】Rusu、Thin Solid Films、516、7160～7166頁（2008）

【非特許文献8】Rusu、Renewable Energy、33、254～258頁（2008）

【非特許文献9】Yang、Nature Materials、4、37～41頁（2005）

【非特許文献10】Drechsel、Org. Electron., 5、175頁（2004）

【非特許文献11】J.Drechsel、Synthet. Metal., 127、201～205頁（2002）

【非特許文献12】Hiramoto、Chem. Lett., 1990、327頁（1990）

【非特許文献13】M. Rusuら、Thin Solid Film、2008、516、7160～7166頁

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0025】

したがって問題は、混合層中のドナー材料の少なくとも部分的な「フローティング」が生じるドナー-アクセプターの組み合わせの場合に、混合層中で良好な秩序を得ることと同時に、混合層の界面で輸送問題を招かないことにある。

【課題を解決するための手段】

【0026】

したがって本発明は、上記の欠点を克服し、その場合に、コンポーネントの高い効率と、可能な限り改善された寿命とを有する光活性コンポーネントを提供するという目的に基づく。本発明のさらなる目的は、そのような光活性コンポーネントを製造する方法を提供

50

することである。

【0027】

この目的は、請求項1による光活性コンポーネントを用いて達成される。有利な実施形態が、従属請求項に明記されている。

【0028】

本発明では、堆積をカソード上で行う逆層配列を採用することによって、この目的を達成し（底部にn面、例えばnip型構造）、したがって光によって生じた電子は、混合層を出発して基板の方向へ向かい、光によって生じた電子は、対電極の方向へ向かうはずであり、その際、両方とも、何ら問題なく可能である。

【0029】

僅かな数の単層の「フローティング」という本明細書で仮定されている問題は事実上、現今の手段を使用して分光器で証明することは不可能である。したがって、この問題は、今まで認められておらず、本明細書で提案されているとおりのこの問題に対する解決は、当業者によってこれまで検討されてこなかった。

【0030】

本発明の好ましい一実施形態は、WO2004083958号（特許文献1）に示されているとおりの有機nip型太陽電池または有機nipnip型タンデム型太陽電池またはnip型多重型太陽電池として存在する。

【0031】

上記逆構造（nip型、ip型またはni型構造）では、基板の上に位置する電極および/または対電極の所でコンポーネントにコンタクトの問題が起こることがある：

通常、従来のpin型構造では、基板の上に位置する電極は、p型層に対するコンタクトを有し、対電極は、n型層に対してコンタクトを有する。これらのコンタクトは、非常によく機能するか、または即ち、コンタクト系およびコンタクト材料は、その間で最適化されて、その結果、損失はの場合生じない。逆構造で可能な解決として、2つの新たなコンタクト系、つまり電極/n型層およびp型層/対電極を今や新たに最適化することができる（例えば、材料の適切な選択または適切な製造条件を介して）。他の解決の可能性は、変換コンタクト（conversion contact）（pn型またはnp型）を電極に導入して、電極/p型層およびn型層/対電極の元のコンタクト系を再び得ることにある。この目的を可能にする構造には例えば、pnip型、nipn型またはpnipn型が包含される。

【0032】

本発明によるコンポーネントのさらなる実施形態は、p型ドーピングされた層がまた、第1の電子伝導層（n型層）と基板の上に位置する電極との間にも存在するという事実であり、その結果、pnip型またはpnin型構造が含まれ、その際、ドーピングは好ましくは、直接のpn型コンタクトがブロッキング効果を有さず、むしろ、好ましくはトンネル過程によって、低損失再結合が生じるのに十分に高いように選択される。

【0033】

本発明のさらなる実施形態では、p型ドーピングされた層がまた、コンポーネント中、光活性i型層と基板の上に位置する電極との間にも存在してもよく、その結果、pip型またはpi型構造が含まれ、その際、追加的なp型ドーピングされた層は、i型層の電子輸送準位から最高で0.4 eV、しかし好ましくは0.3 eV未満下に位置するフェルミ準位を有し、その結果、i型層からこのp型層への低損失電子抽出が生じ得る。

【0034】

本発明によるコンポーネントのさらなる実施形態は、n型層系がまた、p型ドーピングされた層と対電極との間にも存在するという事実であり、その結果、nipn型またはipn型構造が含まれ、その際、ドーピングは好ましくは、直接のpn型コンタクトがブロッキング効果を有さず、むしろ、好ましくはトンネル過程によって、低損失再結合が生じるのに十分に高いように選択される。

【0035】

10

20

30

40

50

さらなる実施形態では、 $n$ 型層系がまた、コンポーネント中、真性の光活性層と対電極との間にも存在してもよく、その結果、 $ni n$ 型または $i n$ 型構造が含まれ、その際、追加的な $n$ 型ドーピングされた層は、 $i$ 型層の正孔輸送準位から最高で $0.4\text{ eV}$ 、しかし好ましくは $0.3\text{ eV}$ 未満上に位置するフェルミ準位を有し、その結果、 $i$ 型層からこの $p$ 型層への低損失正孔抽出が生じ得る。

#### 【0036】

本発明によるコンポーネントのさらなる実施形態は、コンポーネントが $n$ 型層系および/または $p$ 型層系を含有するという事実にあり、その結果、 $pni pn$ 型、 $pni n$ 型、 $pip n$ 型または $pin$ 型構造が含まれ、その際、これらはいずれの場合も、伝導型とは独立に、基板面上の光活性 $i$ 型層に隣接する層が、 $i$ 型層に隣接するが基板に面していない層よりも低い熱仕事関数を有し、その結果、外部電圧がコンポーネントに印加されない場合、光によって生じた電子が好ましくは、基板へと輸送される。

10

#### 【0037】

本発明のさらなる実施形態では、複数の変換コンタクトが、連続して接続されており、その結果、例えば、 $npni pn$ 型、 $pni pn p$ 型、 $npni pn p$ 型、 $pnpni p n p n$ 型または $pnpnpni pn p n p n$ 型構造が含まれる。

#### 【0038】

上記の構造の好ましい一展開では、後者は、有機タンデム型太陽電池または多重量太陽電池として実施される。したがって、該コンポーネントは、 $nip$ 型、 $ni$ 型、 $ip$ 型、 $pni p$ 型、 $pni$ 型、 $pip$ 型、 $nip n$ 型、 $nin$ 型、 $ipn$ 型、 $pni pn$ 型、 $pni n$ 型または $pip n$ 型構造の組み合わせから構成されるタンデム型電池であってよく、その際、少なくとも1つの $i$ 型層を含有する複数の独立した組み合わせを、上下に積層させる(クロスコンビネーション(cross-combinations))。

20

#### 【0039】

上記の構造の特に好ましい一実施形態では、後者は、 $pni pnip n$ 型タンデム型電池として実施される。

#### 【0040】

この種の積層型電池において特に重要なことは、個々の電池中で生じる電流のバランス、即ち、吸収されて、電荷キャリアに変換される光子の数である。例えば、混合層の場合で2つの異なる吸収体系を有する $pin pin$ 型タンデム型電池の際に、上記の「フローティング」問題が生じるならば、したがって、前記混合層がより僅かな電流を発生させるか、またはより低い占有率を有し、それによって、タンデム形太陽電池がその特性において著しく縮小されるならば(より弱い一部の電池が、そのより僅かな発生電流またはより低い占有率(FF)によって、コンポーネント全体、即ち、他の部分の電池も制限し、もはや、そのポテンシャルを実現することができない)、本発明に従って逆 $nip ni p$ 型構造に、または上記の他の構造に変えることで、この問題は、解決される。

30

#### 【0041】

本発明のさらなる実施形態では、タンデム型または多重量電池の場合、一定数の $i$ 型混合層は加熱基板(好ましくは $70$  から  $140$  )上で製造し、残りの $i$ 型混合層は、基板がより低い温度(好ましくは $<60$  )または室温である間に製造する。この場合、基板を交互に加熱および再冷却することによって、 $i$ 型混合層を加熱基板上と、より低い温度または室温とで交互に製造することも可能である。

40

#### 【0042】

さらなる実施形態では、有機光活性コンポーネントは、電極および対電極ならびにこれらの電極の間の少なくとも1個の有機光活性 $i$ 型層系で実現される有機太陽電池として実現される。この光活性 $i$ 型層系は、ドナー-アクセプター系を形成するドナー材料およびアクセプター材料から構成される少なくとも1つの混合層を含有する。混合層のドナーおよびアクセプター材料は、非ポリマー材料、いわゆる小分子を含有する。さらにドナー材料は、アクセプター材料の蒸発温度よりも少なくとも $150$  低い真空中での蒸発温度を有する。有機太陽電池は、逆層配列を有する。後者は、それぞれ $n$ 型層、 $i$ 型層または $p$

50

型層系から構成される  $n i p$  型、 $i p$  型または  $n i$  型構造として形成することができ、ここで、有機光活性  $i$  型層系は、直接カソード上にまたは電子伝導性  $n$  型材料系上に施与する。

【0043】

さらなる実施形態では、混合層中のアクセプター材料は、少なくとも部分的に結晶形で存在する。

【0044】

さらなる実施形態では、混合層中のドナー材料は、少なくとも部分的に結晶形で存在する。

【0045】

さらなる実施形態では、混合層中のアクセプター材料およびドナー材料は両方とも、少なくとも部分的に結晶形で存在する。

【0046】

さらなる実施形態では、アクセプター材料は、 $> 450 \text{ nm}$  の波長範囲に吸収最大を有する。

【0047】

さらなる実施形態では、ドナー材料は、 $> 450 \text{ nm}$  の波長範囲に吸収最大を有する。

【0048】

さらなる実施形態では、光活性  $i$  型層系はまた、さらなる光活性の個別または混合層を、上述の混合層に加えて含有する。

【0049】

さらなる実施形態では、 $n$  型材料系は、1つまたは複数の層からなる。

【0050】

さらなる実施形態では、 $p$  型材料系は、1つまたは複数の層からなる。

【0051】

さらなる実施形態では、 $n$  型材料系は、1つまたは複数のドーピングされたワイドギャップ層を含有する。この場合、ワイドギャップ層という用語は、 $< 450 \text{ nm}$  の波長範囲に吸収最大を有する層を定義している。

【0052】

さらなる実施形態では、 $p$  型材料系は、1つまたは複数のドーピングされたワイドギャップ層を含有する。

【0053】

さらなる実施形態では、入射光の光学経路を拡大するための光トラップが、活性系中に形成されている。

【0054】

さらなる実施形態では、ドーピングされたワイドギャップ層が  $i$  型層に対しては平滑な界面を、かつコンタクトに対しては周期的に微細構造化された界面を有するように、光トラップを実現する。

【0055】

さらなる実施形態では、コンポーネントが周期的に微細構造化された基板上に構成されていて、コンポーネントの均一な機能、即ち、面全体にわたって短絡のないコンタクト接続および電界の均一な分布が、ドーピングされたワイドギャップ層を使用することによって保証されているという事実によって、光トラップを実現する。超薄コンポーネントは、構造化基板上で、局所的な短絡を形成する高められたリスクを有し、その結果、コンポーネント全体の機能性は、そのような明らかな不均質性によって最終的に危うくなる。この短絡のリスクを、ドーピングされた輸送層を使用することによって低減する。

【0056】

さらなる実施形態では、コンポーネントは  $p$  型ドーピングされた層を、第1の電子伝導層 ( $n$  型層) および基板の上に位置する電極との間に含有し、その結果、 $p n i p$  型または  $p n i$  型構造が含まれる。

10

20

30

40

50

## 【0057】

さらなる実施形態では、コンポーネントはp型ドーピングされた層を、光活性i型層と基板の上に位置する電極との間に含有し、その結果、pip型またはpi型構造が含まれ、その際、追加のp型ドーピングされた層は、i型層の電子輸送準位から最高で0.4 eV、しかし好ましくは0.3 eV未満下に位置するフェルミ準位を有する。

## 【0058】

さらなる実施形態では、コンポーネントはn型層系を、p型ドーピングされた層と対電極との間に含有し、その結果、nipn型またはipn型構造が含まれる。

## 【0059】

さらなる実施形態では、コンポーネントはn型層系を、光活性i型層と対電極との間に含有し、その結果、nin型またはin型構造が含まれ、その際、追加のn型ドーピングされた層は、i型層の正孔輸送準位から最高で0.4 eV、しかし好ましくは0.3 eV未満上に位置するフェルミ準位を有する。

10

## 【0060】

さらなる実施形態では、コンポーネントは、n型層系および/またはp型層系を含有し、その結果、pnipn型、pnin型、pipn型またはpin型が含まれる。

## 【0061】

さらなる実施形態では、追加のp型材料系および/または追加のn型材料系は、1つまたは複数のドーピングされたワイドギャップ層を含有する。

## 【0062】

さらなる実施形態では、コンポーネントは、なおさらなるn型層系および/またはp型層系を含有し、その結果、例えばnpnipn型、pnipnp型、npnipnp型、pnpnipnpn型またはpnpnpnipnpnpn型構造が含まれる。

20

## 【0063】

さらなる実施形態では、さらなるp型材料系および/またはさらなるn型材料系のうちの1つまたは複数は、1つまたは複数のドーピングされたワイドギャップ層を含有する。

## 【0064】

さらなる実施形態では、コンポーネントは、タンデム型または多重型構造である。

## 【0065】

さらなる実施形態では、コンポーネントは、nip型、ni型、ip型、pnip型、pni型、pip型、nipn型、nin型、ipn型、pnipn型、pniin型またはpipn型構造の組み合わせから構成されるタンデム型電池である。

30

## 【0066】

さらなる実施形態では、使用される有機材料は、小分子である。本発明の意味の範囲内では、小分子という用語は、蒸発させて、基板に堆積させることができるモノマーを意味すると理解されたい。

## 【0067】

さらなる実施形態では、有機材料は、少なくとも部分的にポリマーであるが、少なくとも1つの光活性i型層は、小分子から形成されている。

## 【0068】

さらなる実施形態では、アクセプター材料は、フラレンまたはフラレン誘導体（好ましくはC60またはC70）またはPTCDI誘導体（ペリレン-3, 4, 9, 10-ビス（ジカルボキシミド）誘導体）の群からの材料である。

40

## 【0069】

さらなる実施形態では、ドナー材料は、オリゴマー、特にWO2006092134号（特許文献7）によるオリゴマー、ポルフィリン誘導体、ペンタセン誘導体またはDIP（ジ-インデノ-ペリレン）、DBP（ジ-ベンゾ-ペリレン）などのペリレン誘導体である。

## 【0070】

さらなる実施形態では、p型材料系には、TPD誘導体（トリフェニルアミン-ダイマ

50

ー)、スピロピラン類、スピロオキサジン類などのスピロ化合物、MeO-TPD(N, N, N', N'-テトラキス(4-メトキシフェニル)ベンジジン)、ジ-NPB(N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(N, N'-ジ(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニル-(1, 1'-ピフェニル)4, 4'-ジアミン類)、MTDATA(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)、TNATA(4, 4', 4''-トリス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン)、BPAPF(9, 9-ビス{4-[ジ-(p-ピフェニル)アミノフェニル]}フルオレン類)、NPAPF(9, 9-ビス[4-(N, N'-ビスナフタレン-2-イルアミノ)フェニル]-9H-フルオレン類)、スピロ-TAD(2, 2', 7, 7'-テトラキス(ジフェニルアミノ)-9, 9'-スピロピフルオレン)、PV-TPD(N, N-ジ4-2, 2-ジフェニルエテン-1-イルフェニル-N, N-ジ4-メチルフェニルフェニルベンジジン類)、4P-TPD(4, 4'-ビス(N, N-ジフェニルアミノ)テトラフェニル)またはドイツ特許第102004014046号(特許文献6)に記載されているp型材料が包含される。

10

#### 【0071】

さらなる実施形態では、n型材料系には、例えばC60、C70などのフラーレン類；NTCDA(1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物類)、NTCDI(ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド類)またはPTCDI(ペリレン-3, 4, 9, 10-ビス(ジカルボキシミド))が包含される。

20

#### 【0072】

さらなる実施形態では、p型材料系は、p型ドーパントを含有し、ここで、前記p型ドーパントは、F4-TCNQ、ドイツ特許第10338406号(特許文献8)、ドイツ特許第10347856号(特許文献9)、ドイツ特許第10357044号(特許文献10)、ドイツ特許第102004010954号(特許文献11)、ドイツ特許第102006053320号(特許文献12)、ドイツ特許第102006054524号(特許文献13)およびドイツ特許第102008051737号(特許文献14)に記載されているp型ドーパントまたは遷移金属酸化物(VO、WO、MoOなど)である。

#### 【0073】

さらなる実施形態では、n型材料系は、n型ドーパントを含有し、ここで、前記n型ドーパントは、TTF誘導体(テトラチアフルバレン誘導体)またはDTT誘導体(ジチエノチオフェン)、ドイツ特許第10338406号(特許文献8)、ドイツ特許第10347856号(特許文献9)、ドイツ特許第10357044号(特許文献10)、ドイツ特許第102004010954号(特許文献11)、ドイツ特許第102006053320号(特許文献12)、ドイツ特許第102006054524号(特許文献13)およびドイツ特許第102008051737号(特許文献14)に記載されているn型ドーパントまたはCs、LiもしくはMgである。

30

#### 【0074】

さらなる実施形態では、一方の電極を>80%の透過率で透明なように実現し、他方の電極は、>50%の反射率で反射するように実現する。

#### 【0075】

さらなる実施形態では、コンポーネントを、10~80%の透過率で半透明なように実現する。

40

#### 【0076】

さらなる実施形態では、電極は、金属(例えばAl、Ag、Auまたはこれらの組み合わせ)、導電性酸化物、特にITO、ZnO:Alもしくは何らかの他のTCO(透明導電性酸化物)、導電性ポリマー、特に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)もしくはPANI(ポリアニリン)またはこれらの材料の組み合わせからなる。

#### 【0077】

さらなる実施形態では、使用される有機材料は、低い融点、好ましくは<100の低

50

い融点を有する。

【0078】

さらなる実施形態では、使用される有機材料は、低いガラス転移温度、好ましくは $< 150$ の低いガラス転移温度を有する。

【0079】

さらなる実施形態では、使用される有機材料は、複数の結晶相を有し、堆積の間の基板温度または後続の熱処理の温度に近い( $+/-30$ )相転移温度を有する。熱処理は、融点未満の温度への固体の加熱を意味すると理解されたい。これを比較的長期間(数分から数日まで)にわたって行い、その経過中に、構造的な欠陥を補正し、結晶構造を、短距離秩序および長距離秩序に関して改善する。したがって、結晶構造を固定するため、溶融および極めて緩慢な冷却プロセスは回避する。

10

【0080】

さらなる実施形態では、混合層を有機気相堆積(OVPD)の方法によって堆積させる。

【0081】

さらなる実施形態では、混合層を、加熱基板上に、好ましくは $> 80$ の温度を有する加熱基板上に堆積させる。

【0082】

さらなる実施形態では、混合層を、堆積の後に熱処理に掛けるが、その場合、熱処理温度は、堆積の間の基板温度を少なくとも $20$ 上回る。

20

【0083】

さらなる実施形態では、混合層を、製造の間または製造の後に、溶媒蒸気で処理する。

【0084】

さらなる実施形態では、タンデム型または多重量電池において、一定数の*i*型層は加熱基板(好ましくは $70$ から $140$ )上で製造し、残りの*i*型層は、基板がより低い温度(好ましくは $< 60$ )または室温である間に製造する。

【0085】

本発明を、例示的な実施形態に基づき、下記でより詳細に説明する。添付の図面において：

【図面の簡単な説明】

30

【0086】

【図1】DCV5Tフィルム(Si100上)上でのX線回折計測(XRD)の図である。

【図2】 $90$ および室温の基板温度で製造された混合層DCV5T:C60を有するpin型太陽電池での電流電圧特性曲線を示すグラフである。

【図3】 $90$ および室温の基板温度で製造された混合層DCV5T:C60を有するnip型太陽電池での電流電圧特性曲線を示すグラフである。

【図4】 $90$ の基板温度で製造された混合層DCV5T:C60を有するmip型太陽電池での電流電圧特性曲線を示すグラフである。

【図5】室温で製造された種々の層厚の混合層DCV5T:C60を有するmip型太陽電池での電流電圧特性曲線を示すグラフである。

40

【図6】 $90$ の基板温度で製造された種々の層厚の混合層DCV5T:C60を有するmip型太陽電池の電流電圧特性曲線を示すグラフである。

【図7】それぞれ $30$ および $90$ の基板温度で製造された混合層ZnPc:C60およびDCV5T:C60を有するpnipnipn型タンデム型電池での電流電圧特性曲線を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0087】

例示的な実施形態a)

$90$ の基板温度で製造された混合層DCV5T:C60の結晶化度の検出：

50

図1は、DCV5Tフィルム(Si100上)でのX線回折計測(XRD)を示している。純粋なDCV5T層(破線および暗色の実線)はそれぞれ、 $8.15^\circ$ および $8.65^\circ$ にピークを示している。ピークは、室温で堆積された試料(RT; 暗色の実線)と比較すると、加熱された基板(100)に蒸着によって施与された試料の場合(破線)の方がかなり高い。したがって、秩序または結晶化度は100試料の場合には、かなり上昇している。結晶化度はC60を含む混合層の場合にはかなり低下している。室温での混合層のスペクトル(RT=室温)は、どこにもピークを示していない。100に加熱された基板上への蒸着によって、結晶化度を混合層中에서도得ることができるが、ただし、個々の層においてのような良好な結晶化度ではない。この理由は、この場合、ピークが1つしか生じないためである。より良好に判別するために、生じた2つの混合層の曲線プロファイルを、矢印を用いて個々の基板温度に割り当てる。

10

#### 【0088】

例示的な実施形態b)

さらなる例示的な実施形態では、構造ITO/p-HTL/HTL/DCV5T:C60/ETL/n-ETL/Alを有するpin型太陽電池を図2で使用する。混合層DCV5T:C60を初めに、90の基板温度で(破線の実特性曲線、淡色および暗色の特性曲線)、次いで室温で(30; 実線の実特性曲線、淡色および暗色の特性曲線)生じさせる。

20

#### 【0089】

使用される略語は、次の通りに定義される:

ETL: 電子輸送層、

HTL: 正孔輸送層、

n型ETL: n型ドーピングされた電子輸送層、

p型HTL: p型ドーピングされた正孔輸送層。

#### 【0090】

90で製造された太陽電池は低い占有率を有することが明確に分かる。この場合、混合層DCV5T:C60はより高い結晶化度を有するとはいえ、これは、より良好なコンポーネントをもたらさず、むしろより劣悪なコンポーネントをもたらす。原因は、混合層からの電子の輸送問題である: 混合層DCV5T:C60と、上に位置するC60層との間に、DCV5Tから構成される非常に薄い(推測で1つまたは二三の単層を有する)層が生じていて、これが、電子の輸送プロセスを妨げている。この問題は、pin型構造を逆転させ、nip型構造を使用することによって解決される。

30

#### 【0091】

例示的な実施形態c)

さらなる例示的な実施形態では、構造ITO/n型ETL/ETL/DCV5T:C60/HTL/p型HTL/Auを有するnip型太陽電池を図3で使用する。混合層DCV5T:C60を初めに90の基板温度で(破線の実特性曲線、淡色および暗色の特性曲線)、次いで、室温で(30; 実線の実特性曲線、淡色および暗色の特性曲線)製造する。

40

#### 【0092】

90の基板温度で製造された太陽電池は、より高い短絡電流およびより高い占有率の両方において顕著である。その理由は、混合層DCV5T:C60の高められた結晶化度である。混合層の上に再び生じている非常に薄いDCV5T層は、この場合には、妨害作用を有さない。それというのも、ここでは、コンポーネントのp型面に位置しているためである。対照的に、このnip型構造の場合のこの薄いDCV5Tは、光電流に寄与さえて、コンポーネントの特性をさらに改善し得る。

#### 【0093】

例示的な実施形態d)

さらなる例示的な実施形態では、構造ITO/ETL/DCV5T:C60/HTL/

50

p 型 H T L / A u を有する m i p 型太陽電池を図 4 で使用する。混合層 D C V 5 T : C 6 0 は、9 0 の基板温度で製造された（淡色の特性曲線）。m i p 型構造でも、良好な占有率を有する良好なコンポーネントを実現することができる。

【0094】

例示的な実施形態 e )

さらなる例示的な実施形態では、異なる層厚の混合層を備えた構造 I T O / C 6 0 / D C V 5 T : C 6 0 / p 型 B P A P F / p 型 Z n P c ( p 型亜鉛フタロシアニン ) / A u を有する m i p 型太陽電池を図 5 で使用する。混合層 D C V 5 T : C 6 0 を室温で ( 3 0 ) 製造した。混合層の層厚は 1 0 n m ( 実線の特性曲線、淡色および暗色の特性曲線 ) および 2 0 n m ( 破線の特性曲線、淡色および暗色の特性曲線 ) である。

10

【0095】

より厚い混合層を備えたコンポーネントの方が、より多くの光を吸収するが、より厚い混合層を備えたコンポーネントは、より薄い混合層を備えたコンポーネントよりも良好ではない。その理由は、室温で製造された混合層の低い結晶化度およびその結果生じる、電荷キャリアを輸送する場合の問題である。

【0096】

例示的な実施形態 f )

さらなる例示的な実施形態では、異なる層厚の混合層を備えた構造 I T O / E T L / D C V 5 T : C 6 0 / H T L / p 型 H T L / A u を有する m i p 型太陽電池を図 6 で使用する。混合層 D C V 5 T : C 6 0 を、9 0 の基板温度で製造した。混合層の層厚は、1 0 n m ( 実線の特性曲線、淡色および暗色の特性曲線 ) および 2 0 n m ( 破線の特性曲線、淡色および暗色の特性曲線 ) である。

20

【0097】

この場合、より厚い混合層を備えたコンポーネントの方が、明らかにより良好なコンポーネントである：短絡電流は、かなり高くなっており、占有率は、僅かにのみ低くなっていて、その結果、より厚い混合層を備えたコンポーネントは、より高い効率を有する。

【0098】

例示的な実施形態 g )

さらなる例示的な実施形態では、混合層 Z n P c : C 6 0 および D C V 5 T : C 6 0 を含む p n i p n i p n 型タンデム型電池を図 7 で使用するが、この場合、これらの混合層を、それぞれ 3 0 度および 9 0 の基板温度で施与した。このタンデム型電池の構造は、I T O / p 型 H T L / n 型 E T L / E T L / Z n P c : C 6 0 / p 型 H T L / n 型 E T L / E T L / D C V 5 T : C 6 0 / H T L / p 型 H T L / n 型 E T / A l である。

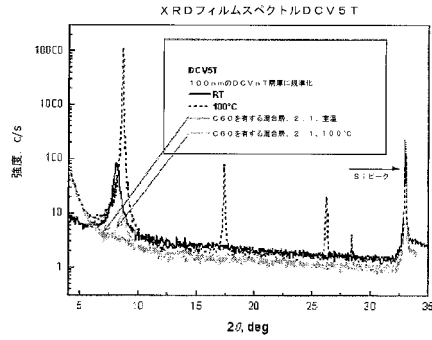
30

【0099】

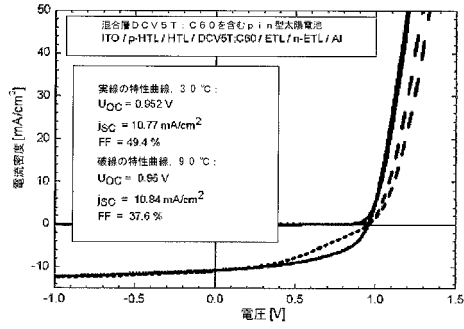
一方の太陽電池（実線の特性曲線）では、Z n P c : C 6 0 混合層を 3 0 度で製造し、D C V 5 T : C 6 0 もまた、3 0 の基板温度で製造した。第 2 の太陽電池（破線の特性曲線）では、対照的に、Z n P c : C 6 0 混合層を 3 0 度で製造し、D C V 5 T : C 6 0 を 9 0 の基板温度で製造した。第 2 の太陽電池の方が、かなり良好な占有率を有し、したがって、そのコンポーネントの方が確かに良好な効率を有することが、明らかに認識され得る。

40

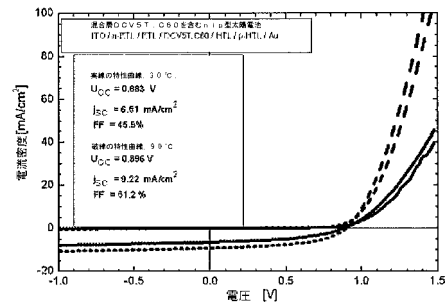
【図 1】



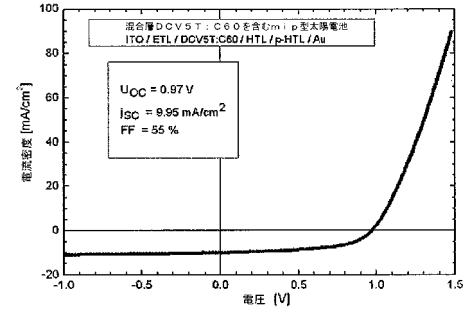
【図 2】



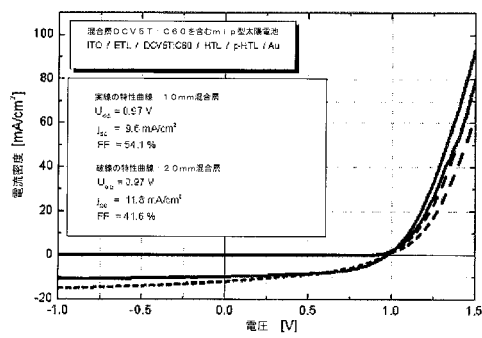
【図 3】



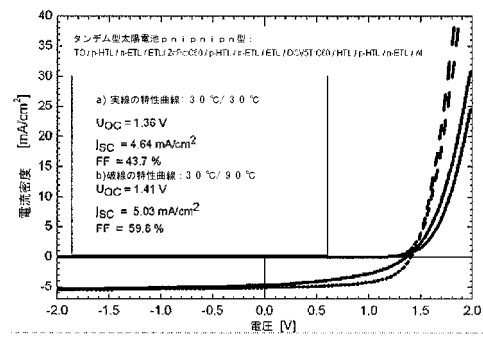
【図 4】



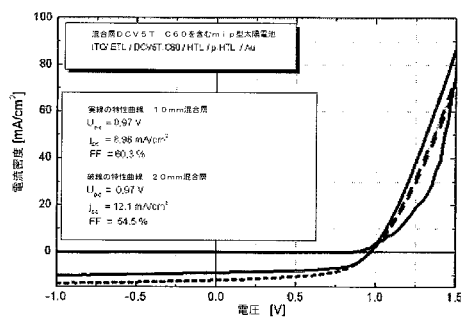
【図 5】



【図 7】



【図 6】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/057889

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01L51/42 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> 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 practical, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SAKAI J ET AL: "Efficient oligothiophene:fullerene bulk heterojunction organic photovoltaic cells" ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL LNKD- DOI:10.1016/J.ORGEL.2008.03.008, vol. 9, no. 5, 1 October 2008 (2008-10-01), pages 582-590, XP023903476 ISSN: 1566-1199 [retrieved on 2008-03-28] the whole document ----- -/-	1,3
<input checked="" 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 document 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		Date of mailing of the international search report
28 September 2010		28/10/2010
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  Königstein, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/057889

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DRECHSEL J ET AL: "Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers" APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US LNKD- DOI:10.1063/1.1935771, vol. 86, no. 24, 7 June 2005 (2005-06-07), pages 244102-244102, XP012065900 ISSN: 0003-6951 the whole document	1,2,11, 15
X	DE 10 2005 010978 A1 (UNIV DRESDEN TECH [DE]) 7 September 2006 (2006-09-07) the whole document	1,2
X	LINCKER F ET AL: "Fluorenone-based molecules for bulk-heterojunction solar cells: synthesis, characterization, and photovoltaic properties" ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE LNKD- DOI:10.1002/ADFM.200800366, vol. 18, no. 21, 1 November 2008 (2008-11-01), pages 3444-3453, XP001517163 ISSN: 1616-301X the whole document	1
X,P	WYNANDS D ET AL: "Organic thin film photovoltaic cells based on planar and mixed heterojunctions between fullerene and a low bandgap oligothiophene" J. APPL. PHYS., vol. 106, 11 September 2010 (2010-09-11), XP002602392 the whole document	1-15
A	RIEDE M K ET AL: "Recent progress in organic solar cells based on small molecules" PROC. OF SPIE., vol. 7002, 1 January 2008 (2008-01-01), XP002602391 the whole document	1

-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/057889

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>STOLZ ROMAN L ET AL: "TRAPPING LIGHT IN POLYMER PHOTODIODES WITH SOFT EMBOSSED GRATINGS" ADVANCED MATERIALS, WILEY VCH VERLAG, DE LNKD- DOI:10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:3&lt;LT ,189::AID-ADMA189&amp;GT,3.0.CO;2-, vol. 12, no. 3, 3 February 2000 (2000-02-03), pages 189-195, XP000923550 ISSN: 0935-9648 the whole document -----</p>	1,4,5

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/057889

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005010978 A1	07-09-2006	AU 2006220122 A1	08-09-2006
		CN 101208815 A	25-06-2008
		WO 2006092134 A1	08-09-2006
		EP 1861886 A1	05-12-2007
		JP 2008532301 T	14-08-2008
		US 2009217980 A1	03-09-2009

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/057889

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01L51/42

ADD.

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SAKAI J ET AL: "Efficient oligothiophene:fullerene bulk heterojunction organic photovoltaic cells" ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL LNKD- DOI:10.1016/J.ORGEL.2008.03.008, Bd. 9, Nr. 5, 1. Oktober 2008 (2008-10-01), Seiten 582-590, XP023903476 ISSN: 1566-1199 [gefunden am 2008-03-28] das ganze Dokument ----- -/--	1,3

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. September 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/10/2010

 Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Königstein, C

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/057889

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DRECHSEL J ET AL: "Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers" APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US LNKD- DOI:10.1063/1.1935771, Bd. 86, Nr. 24, 7. Juni 2005 (2005-06-07), Seiten 244102-244102, XP012065900 ISSN: 0003-6951 das ganze Dokument	1,2,11, 15
X	DE 10 2005 010978 A1 (UNIV DRESDEN TECH [DE]) 7. September 2006 (2006-09-07) das ganze Dokument	1,2
X	LINCKER F ET AL: "Fluorenone-based molecules for bulk-heterojunction solar cells: synthesis, characterization, and photovoltaic properties" ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE LNKD- DOI:10.1002/ADFM.200800366, . Bd. 18, Nr. 21, 1. November 2008 (2008-11-01), Seiten 3444-3453, XP001517163 ISSN: 1616-301X das ganze Dokument	1
X,P	WYNANDS D ET AL: "Organic thin film photovoltaic cells based on planar and mixed heterojunctions between fullerene and a low bandgap oligothiophene" J. APPL. PHYS., Bd. 106, 11. September 2010 (2010-09-11), XP002602392 das ganze Dokument	1-15
A	RIEDE M K ET AL: "Recent progress in organic solar cells based on small molecules" PROC. OF SPIE., Bd. 7002, 1. Januar 2008 (2008-01-01), XP002602391 das ganze Dokument	1

-/-

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/057889

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>STOLZ ROMAN L ET AL: "TRAPPING LIGHT IN POLYMER PHOTODIODES WITH SOFT EMBOSSED GRATINGS"</p> <p>ADVANCED MATERIALS, WILEY VCH VERLAG, DE LNKD-</p> <p>DOI:10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:3&amp;LT,189::AID-ADMA189&amp;GT,3.0.CO;2-,</p> <p>Bd. 12, Nr. 3,</p> <p>3. Februar 2000 (2000-02-03), Seiten 189-195, XP000923550</p> <p>ISSN: 0935-9648</p> <p>das ganze Dokument</p>	1,4,5

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/057889

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005010978. A1	07-09-2006	AU 2006220122 A1	08-09-2006
		CN 101208815 A	25-06-2008
		WO 2006092134 A1	08-09-2006
		EP 1861886 A1	05-12-2007
		JP 2008532301 T	14-08-2008
		US 2009217980 A1	03-09-2009

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 メンニヒ・ベルト

ドイツ連邦共和国、01099 ドレスデン、フェルステライストラーセ、4

(72)発明者 ウーリヒ・クリスティアン

ドイツ連邦共和国、01307 ドレスデン、ブルックハルトストラーセ、1

(72)発明者 ヴァルツァー・カルステン

ドイツ連邦共和国、01099 ドレスデン、ビショフスヴェーク、28グフス

(72)発明者 ブファイファー・マルティーン

ドイツ連邦共和国、01309 ドレスデン、シュペーナーストラーセ、21

(72)発明者 ヴィナンツ・ダーフィット

ドイツ連邦共和国、01309 ドレスデン、ハイドンストラーセ、44

Fターム(参考) 5F151 AA11 AA16 CB12 DA02 DA04 DA16 FA04 FA06 FA07 FA13

FA15 FA19 GA03 GA14