

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

W O 2014/181765 A 1

(43) 国際公開日

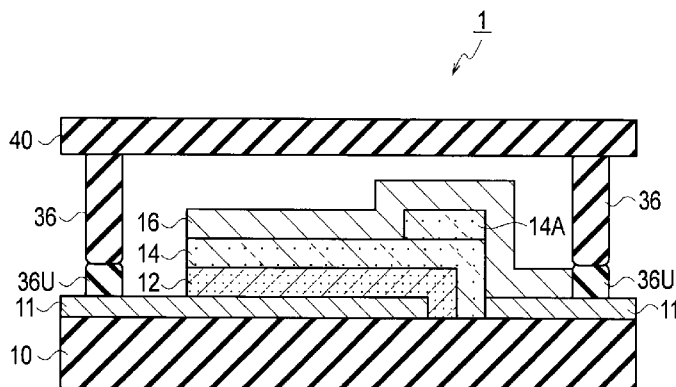
2014 年 11 月 13 日 (2014.11.13)

W O P O I P C T

- (51) 国際特許分類 :
H01L 51/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 14/062 140
- (22) 国際出願日 : 2014 年 5 月 2 日 (2014.05.02)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権 ー タ :
特願 2013-099271 2013 年 5 月 9 日 (2013.05.09) JP
特願 2013-162046 2013 年 8 月 5 日 (2013.08.05) JP
- (71) 出願人 : ローム株式会社 (ROHM CO., LTD.) [JP/JP];
〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1
番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者 : 青木 陽一 (AOKI, Yoichi); 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地 ローム株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人 : 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, ML, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類 :
- 国際調査報告 (条約第 21 条 (3))

(54) Title: ORGANIC THIN FILM SOLAR CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称 : 有機薄膜太陽電池およびその製造方法



(57) Abstract: This organic thin film solar cell (1) is provided with: a substrate (10); a first electrode layer (11) that is arranged on the substrate (10); a hole transport layer (12) that is arranged on the first electrode layer (11); a first organic active layer (14) that is arranged on the hole transport layer (12); a second organic active layer (14A) that is arranged on an end face portion of the first organic active layer (14); a second electrode layer (16) that is arranged on the first organic active layer (14) and the second organic active layer (14A); a sealing glass member (40) that faces the substrate (10) and seals a multilayer structure that is composed of the first electrode layer (11), the hole transport layer (12), the first organic active layer (14), the second organic active layer (14A) and the second electrode layer (16); and a sealing part (a glass frit (36) and a resin (36U)) that is arranged between the sealing glass member (40) and the substrate (10) and seals the multilayer structure. This organic thin film solar cell is reduced in the non-power-generating part and has improved power generation characteristics.

(57) 要約 :

[続葉有]



有機薄膜太陽電池 (1) は、基板 (10) と、基板 (10) 上に配置された第 1 電極層 (11) と、第 1 電極層 (11) 上に配置された正孔輸送層 (12) と、正孔輸送層 (12) 上に配置された第 1 有機活性層 (14) と、第 1 有機活性層 (14) 上の端面部位に配置された第 2 有機活性層 (14 A) と、第 1 有機活性層 (14) および第 2 有機活性層 (14 A) 上に配置された第 2 電極層 (16) と、基板 (10) と対向し、第 1 電極層 (11)、正孔輸送層 (12)、第 1 有機活性層 (14)、第 2 有機活性層 (14 A) および第 2 電極層 (16) からなる積層構造を封止する封止ガラス (40) と、封止ガラス (40) と基板 (10) との間に配置され、積層構造を封止する封止部 (ガラスフリット (36) ' 樹脂 (36 U)) とを備える。非発電部位を低減し、発電特性を向上させた有機薄膜太陽電池を提供する。

明 細 書

発明の名称 : 有機薄膜太陽電池およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機薄膜太陽電池およびその製造方法に関し、特に発電特性を向上させ、また製造コストの低減および信頼性の向上可能な有機薄膜太陽電池およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 極薄、軽量、フレキシブルを特徴とする有機薄膜太陽電池は、常温、大気圧下でインクジェット法などの印刷法により製造されるため、形状の自由度が高く、意匠性に優れた太陽電池が実現可能である（例えば、特許文献 1 参照。）。）。。

[0003] また、陰極側の金属電極に接触して配置され、金属電極とオーミックコンタクトを得るための塗布型バッファ層を備える有機薄膜太陽電池についても開示されている（例えば、特許文献 2 参照。）。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1 : 特表 2007 - 534119 号公報

特許文献 2 : 特開 2012 - 186343 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 通常、屋外向けの薄膜太陽電池は、短冊状に折り重なったセルで構成されたモジュールの端面部分において電極が形成される。しかし、発電層となる有機層が約 100 nm と薄い有機薄膜太陽電池の場合、透明電極膜の端面において有機層が薄くなりリーク電流が発生し易く、また透明電極膜と対極とが接触し所望の発電特性を得られないことがある。

[0006] これを回避するために、従来は樹脂などの絶縁物を透明電極膜の端面に被覆し、電極同士の接触を防止する方法が採用されている。しかし、端面を被

覆した部位は非発電部となり、また外観を損なうなどの問題があった。

[0007] 一般的な有機薄膜太陽電池は、例えば、ITO基板上に配置されるバッファ層および発電層は、大気雰囲気下で塗布形成され、最後に、金属電極形成のために、真空・減圧下で真空蒸着法により銀やアルミニウムが形成される。しかしながら、真空蒸着法は、装置およびプロセスコストが高いという課題があった。

[0008] そこで、金属電極を大気雰囲気下でスクリーン印刷法やインクジェット法などを用いて形成することで大幅なコスト低減が可能となるが、発電層に対して金属電極を形成して塗布・焼成すると、金属が発電層内部にマイグレーションし、陰極－陽極間のリーク電流が増大して、信頼性が低下するという課題があった。

[0009] 本発明者は、インクジェット法などの塗布形成方法を用いて、透明電極膜の端面部位に発電層となる有機層を厚く形成することで、非発電部位を低減し、かつ外観を損なうことなく被覆を行う方法を見出した。

[0010] 本発明の目的は、非発電部位を低減し、発電特性を向上させた有機薄膜太陽電池およびその製造方法を提供することにある。

[0011] 本発明の目的は、発電層内部への金属マイグレーションを抑制し、製造コストの低減および信頼性の向上可能な有機薄膜太陽電池およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 上記目的を達成するための本発明の一態様によれば、基板と、前記基板上に配置された第1電極層と、前記第1電極層上に配置された正孔輸送層と、前記正孔輸送層上に配置された第1有機活性層と、前記第1有機活性層上の端面部位に配置された第2有機活性層と、前記第1有機活性層および前記第2有機活性層上に配置された第2電極層と、前記基板と対向し、前記第1電極層、前記正孔輸送層、前記第1有機活性層、前記第2有機活性層および前記第2電極層からなる積層構造を封止する封止ガラスと、前記封止ガラスと前記基板との間に配置され、前記積層構造を封止する封止部とを備える有機

薄膜太陽電池が提供される。

[001 3] 本発明の他の態様によれば、基板上に第 1 電極を形成する工程と、前記第 1 電極層上に正孔輸送層を形成する工程と、前記正孔輸送層上に第 1 有機活性層を形成する工程と、前記第 1 有機活性層上の端面部位に第 2 有機活性層を形成する工程と、前記第 1 有機活性層および前記第 2 有機活性層上に第 2 電極層を形成する工程と、封止ガラス上にガラスフリットを形成する工程と、前記ガラスフリットの先端部分に樹脂を形成する工程と、前記封止ガラスおよび前記基板を対向させ、前記ガラスフリットと前記樹脂によって、前記第 1 電極層、前記正孔輸送層、前記第 1 有機活性層、前記第 2 有機活性層、および前記第 2 電極層からなる積層構造を封止する工程とを有する有機薄膜太陽電池の製造方法が提供される。

[0014] 本発明の他の態様によれば、基板と、前記基板上に配置された第 1 電極層と、前記第 1 電極層上に配置されたキャリア放出用バッファ層と、前記キャリア放出用バッファ層上に配置されたバルクヘテロ接合有機活性層と、前記バルクヘテロ接合有機活性層上に配置された有機導電膜と、前記有機導電膜上に配置された第 2 電極層とを備える有機薄膜太陽電池が提供される。

[001 5] 本発明の他の態様によれば、基板上に第 1 電極を形成する工程と、前記第 1 電極層上にキャリア放出用バッファ層を形成する工程と、前記キャリア放出用バッファ層上にバルクヘテロ接合有機活性層を形成する工程と、前記バルクヘテロ接合有機活性層上に有機導電膜を形成する工程と、前記有機導電膜上に第 2 電極層を形成する工程とを有する有機薄膜太陽電池の製造方法が提供される。

発明の効果

[001 6] 本発明によれば、非発電部位を低減し、発電特性を向上させた有機薄膜太陽電池およびその製造方法を提供することができる。

[001 7] 本発明によれば、発電層内部への金属マイグレーションを抑制し、製造コストの低減および信頼性の向上可能な有機薄膜太陽電池およびその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1] 基本技術に係る有機薄膜太陽電池の模式的断面構造図。
- [図2] 別の基本技術に係る有機薄膜太陽電池の模式的断面構造図。
- [図3] 更に別の基本技術に係る有機薄膜太陽電池の模式的断面構造図。
- [図4] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の基本構造（バルクヘテロ接合構造）の模式的断面構造図。
- [図5] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の基本構造（バルクヘテロ接合構造）を実現した模式的断面構造図。
- [図6] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の模式的断面構造図。
- [図7] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の別の模式的断面構造図。
- [図8] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の更に別の模式的断面構造図。
- [図9] (a) 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の基本構造（モスアイ構造）の模式的断面構造図、(b) 図9 (a) の部分拡大図。
- [図10] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の原理的な構成および動作を説明する模式図。
- [図11] 図10に示された有機薄膜太陽電池の各種材料のエネルギーバンド構造図。
- [図12] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池において適用する、(a) PEDOTの化学構造式、(b) PSSの化学構造式。
- [図13] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池において適用する、(a) P型材料となるP3HTの化学構造式、(b) n型材料となるPCBMの化学構造式。
- [図14] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池において、真空蒸着で使用する材料の化学構造式であって、(a) Pc：フタロシアニンの例、(b) ZnPc：亜鉛フタロシアニンの例、(c) Me-Ptcdiの例、(d) C₆₀：フラーレンの例。
- [図15] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池において、溶液プロセスで

使用する材料の化学構造式であって、(a) MDMO-PPV の例、(b) PFB の例、(c) CN-MDMO-PPV の例、(d) PFO-DBT の例、(e) F8BT の例、(f) PCDTBT の例、(g) PC₆₀BM の例、(h) PC₇₀BM の例。

[図16] 比較例 1 に係る有機薄膜太陽電池の模式的断面構造図。

[図17] 比較例 2 に係る有機薄膜太陽電池の模式的断面構造図。

[図18] 比較例 3 に係る有機薄膜太陽電池の模式的断面構造図。

[図19] (a) 第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の光電流電圧特性の模式図、(b) 第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池と比較例に係る有機薄膜太陽電池の光電流電圧特性。

[図20] 第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の積層構造部分の模式的断面構造図。

[図21] 第 1 の実施の形態の変形例に係る有機薄膜太陽電池の積層構造部分の模式的断面構造図。

[図22] 第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であって、(a) 基板上に透明電極層を形成したITO基板を準備する工程図、(b) 透明電極層をパターニング後、透明電極層上に正孔輸送層をパターン形成する工程図、(c) 正孔輸送層上に第 1 バルクヘテロ接合有機活性層をパターン形成する工程図。

[図23] 第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であって、(a) 第 1 バルクヘテロ接合有機活性層上に第 2 バルクヘテロ接合有機活性層をパターン形成する工程図、(b) 第 1 バルクヘテロ接合有機活性層および第 2 バルクヘテロ接合有機活性層上に第 2 電極層をパターン形成する工程図。

[図24] 第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であって、(a) 封止ガラスを準備する工程図、(b) 封止ガラス上にガラスフリットを形成する工程図、(c) ガラスフリットの先端部分にUV硬化樹脂を形成する工程図。

[図25] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であつて、(a) 図23 (b) に示された工程後のITO基板と、図24 (c) に示された工程後の封止ガラスを対向させる工程図、(b) 図25 (a) に示された工程後、ガラスフリットとUV硬化樹脂を介して、ITO基板と封止ガラスを接着し、封止する工程図。

[図26] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の封止部の構成であつて、(a) ガラスフリットがUV硬化樹脂で被覆された構成を示す模式的断面構造図、(b) ガラスフリットがUV硬化樹脂で被覆された別の構成を示す模式的断面構造図。

[図27] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の封止部の構成であつて、多孔質性のガラスフリットがUV硬化樹脂で被覆された構成を示す模式的断面構造図。

[図28] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の封止部の構成であつて、(a) 2本形成されるガラスフリットが楔形形状を有する構成を示す模式的断面構造図、(b) 2本形成されるガラスフリットがテーパ形状を有する構成を示す模式的断面構造図、(c) 2本形成されるガラスフリットの断面形状が、封止ガラスから離れるに従って断面積が小さくなる紡錘形のテーパ形状を有する構成を示す模式的断面構造図。

[図29] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の封止部の構成であつて、(a) 2本形成されるガラスフリットが楔形形状を有し、かつUV硬化樹脂で被覆された構成を示す模式的断面構造図、(b) 2本形成されるガラスフリットがテーパ形状を有し、かつUV硬化樹脂で被覆された構成を示す模式的断面構造図、(c) 2本形成されるガラスフリットの断面形状が、封止ガラスから離れるに従って断面積が小さくなる紡錘形のテーパ形状を有し、かつUV硬化樹脂で被覆された構成を示す模式的断面構造図。

[図30] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であつて、(a) 基板上に透明電極層を形成した状態を示す模式的平面パターン構成図、(b) 図30 (a) のI-I線に沿う模式的断面構造図。

[図31] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であつて、(a) 透明電極層上に正孔輸送層を製膜した状態を示す模式的平面パターン構成図、(b) 図31(a)のⅠⅠ—ⅠⅠ線に沿う模式的断面構造図。

[図32] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であつて、(a) 正孔輸送層上に第1バルクヘテロ接合有機活性層を製膜した状態を示す模式的平面パターン構成図、(b) 図32(a)のⅠⅠⅠ—ⅠⅠⅠ線に沿う模式的断面構造図。

[図33] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であつて、(a) 第1バルクヘテロ接合有機活性層上に第2バルクヘテロ接合有機活性層を製膜した状態を示す模式的平面パターン構成図、(b) 図33(a)のⅠⅤ—ⅠⅤ線に沿う模式的断面構造図。

[図34] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であつて、(a) 第1バルクヘテロ接合有機活性層および第2バルクヘテロ接合有機活性層上に第2電極層を形成した状態を示す模式的平面パターン構成図、(b) 図34(a)のⅤ—Ⅴ線に沿う模式的断面構造図。

[図35] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であつて、(a) 酸素プラズマ処理によって、余分な有機層をエッチングすると共に、第2電極層の表面に酸化被膜を形成した状態を示す模式的平面パターン構成図、(b) 図35(a)のⅤⅠ—ⅤⅠ線に沿う模式的断面構造図。

[図36] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造工程の一工程であつて、(a) 封止ガラス・ガラスフリットおよびUV硬化樹脂で封止した状態を示す模式的平面パターン構成図、(b) 図36(a)のⅤⅠⅠ—ⅤⅠⅠ線に沿う模式的断面構造図。

[図37] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の作成手順を示すフローチャート。

[図38] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の量産化製造工程の一工程であつて、基板上に透明電極層のストライプパターンを形成した状態を示す模式的鳥瞰構造図。

[図39] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の量産化製造工程の一工程であって、ストライプ状の透明電極層上に正孔輸送層をスピンコートにより製膜した状態を示す模式的鳥瞰構造図。

[図40] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の量産化製造工程の一工程であって、正孔輸送層上に第1バルクヘテロ接合有機活性層・第2バルクヘテロ接合有機活性層をスピンコートにより製膜した状態を示す模式的鳥瞰構造図。

[図41] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の量産化製造工程の一工程であって、第1バルクヘテロ接合有機活性層・第2バルクヘテロ接合有機活性層上にストライプ状の透明電極層と直交させて第2電極層のストライプパターンを形成した状態を示す模式的鳥瞰構成図。

[図42] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池において、複数のセルC_{ij}をマトリックス状に配置した例を示す模式的平面パターン構成図。

[図43] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法において、(a) 正孔輸送層、第1バルクヘテロ接合有機活性層および第2バルクヘテロ接合有機活性層を形成する際のスピンコート法を示す概略図、(b) 形成された正孔輸送層および第1バルクヘテロ接合有機活性層の例を示す模式的鳥瞰構成図。

[図44] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法であって、正孔輸送層、第1バルクヘテロ接合有機活性層および第2バルクヘテロ接合有機活性層をインクジェット印刷法で形成する状態を示す模式図。

[図45] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造工程の一工程であって、正孔輸送層、第1バルクヘテロ接合有機活性層および第2バルクヘテロ接合有機活性層をロールツウロール法を用いたグラビア印刷で形成する状態を示す模式図。

[図46] (a) 基本技術に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の模式的断面構造図、(b) 基本技術に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池の模式的断面構造図。

[図47] (a) 図46(a)に示された順構造型の有機薄膜太陽電池の各種材料のエネルギーバンド構造図、(b) 図46(b)に示された逆構造型の有機薄膜太陽電池の各種材料のエネルギーバンド構造図。

[図48] 第2の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の模式的断面構造図。

[図49] 第2の実施の形態に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池の模式的断面構造図。

[図50] 第2の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の電流－電圧特性の模式図。

[図51] (a) 第2の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の回路構成例、(b) 図51(a)に対応する理想化された等価回路。

[図52] 第2の実施の形態の変形例に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の模式的断面構造図。

[図53] (a) 平行四辺形を基本格子とするカソード電極層の平面パターン構成例、(b) 図53(a)のA部分の拡大図。

[図54] (a) 六角形構造を基本格子とするカソード電極層の平面パターン構成例、(b) 円形構造を基本格子とするカソード電極層の平面パターン構成例、(c) 正方形構造を基本格子とするカソード電極層の平面パターン構成例。

[図55] (a) 直列構造を有する第2の実施の形態の変形例に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の模式的平面パターン構成図、(b) 図55(a)に対応する等価回路構成図、(c) 図55(a)の裏面(光照射面)側から見た模式的平面パターン構成図。

[図56] (a) 第2の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の積層構造部分の模式的断面構造図、(b) 図56(a)の詳細構造であって、有機導電膜の第2電極層と接する界面に金属粒子侵入層を有する構造例の模式的断面構造図。

[図57] (a) 第2の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の模式的

断面構造図、(b) 比較例に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の模式的断面構造図。

[図58] 第2の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であって、(a) 基板上に透明電極層を形成したITO基板を準備する工程図、(b) 透明電極層をパターンニング後、透明電極層上にキャリア放出用バッファ層をパターン形成する工程図、(c) キャリア放出用バッファ層上にバルクヘテロ接合有機活性層をパターン形成する工程図、(d) バルクヘテロ接合有機活性層上に相対的に厚い有機導電膜をパターン形成する工程図、(e) 有機導電膜上に第2電極層をパターン形成する工程図。

[図59] 第2の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であって、(a) 図58(e)の詳細構造において、有機導電膜の第2電極層との界面に金属粒子侵入層が形成される様子を説明する模式的断面構造図、(b) デバイス全面にパッシベーション層を形成する工程図、(c) パッシベーション層上にカラー化バリア層を形成する工程図。

[図60] 複数個(図の例では3個)直列に配置された第2の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であって、(a) 基板上に透明電極層を形成した状態を示す模式的平面パターン構成図、(b) 図60(a)のV I I I _ V I I I線に沿う模式的断面構造図。

[図61] (a) 透明電極層上にキャリア放出用バッファ層を製膜した状態を示す模式的平面パターン構成図、(b) 図61(a)のIX _ IX線に沿う模式的断面構造図。

[図62] (a) キャリア放出用バッファ層上にバルクヘテロ接合有機活性層を製膜した状態を示す模式的平面パターン構成図、(b) 図62(a)のX _ X線に沿う模式的断面構造図。

[図63] (a) バルクヘテロ接合有機活性層上に相対的に厚い有機導電膜を製膜した状態を示す模式的平面パターン構成図、(b) 図63(a)のX I - X I線に沿う模式的断面構造図。

[図64] (a) 有機導電膜上に第2電極層を形成した状態を示す模式的平面パ

ターン構成図、(b) 図 6 4 (a) の X I I - X I I 線に沿う模式的断面構造図。

[図65] (a) 酸素プラズマ処理などによって、余分な有機層をエッチングした状態を示す模式的平面パターン構成図、(b) 図 6 5 (a) の X I I I - X I I I 線に沿う模式的断面構造図。

[図66] (a) デバイス全面にパッシベーション層を形成した状態を示す模式的平面パターン構成図、(b) 図 6 6 (a) の X I V - X I V 線に沿う模式的断面構造図。

[図67] (a) パッシベーション層上にカラー化バリア層を形成した状態を示す模式的平面パターン構成図、(b) 図 6 7 (a) の X V - X V 線に沿う模式的断面構造図。

[図68] (a) カラー化バリア層上にバックシートパッシベーション層を形成した状態を示す模式的平面パターン構成図、(b) 図 6 8 (a) の X V I - X V I 線に沿う模式的断面構造図。

[図69] 第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の作成手順を示すフローチャート。

[図70] 第 2 の実施の形態に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池の作成手順を示すフローチャート。

[図71] キャリア放出用バッファ層上にバルクヘテロ接合有機活性層をスピンコートにより製膜した状態を示す模式的鳥瞰構成図。

[図72] バルクヘテロ接合有機活性層上にバッファ層および有機導電膜を形成した後、有機導電膜上にストライプ状の透明電極層と直交させて第 2 電極層のストライプパターンを形成した状態を示す模式的鳥瞰構成図。

[図73] 第 2 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法において、(a) キャリア放出用バッファ層、バルクヘテロ接合有機活性層および有機導電層を形成する際のスピンコート法を示す概略図、(b) 形成されたキャリア放出用バッファ層、バルクヘテロ接合有機活性層および有機導電層の例を示す模式的鳥瞰構成図。

[図74] 基本技術に係る順構造型の有機薄膜太陽電池であって、(a) TEMによるセル断面観察図、(b) SEMによるセル断面観察図。

[図75] 基本技術に係る順構造型の有機薄膜太陽電池であって、(a) TEMによるセル断面観察図、(b) SEMによるセル断面観察図。

[図76] 第2の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池であって、(a) TEMによるセル断面観察図、(b) SEMによるセル断面観察図。

[図77] 第2の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池であって、SEMによるセル断面観察図。

発明を実施するための形態

[0019] 次に、図面を参照して、実施の形態を説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には同一又は類似の符号を付している。ただし、図面は模式的なものであり、厚みと平面寸法との関係、各層の厚みの比率等は現実のものとは異なることに留意すべきである。したがって、具体的な厚みや寸法は以下の説明を参酌して判断すべきものである。又、図面相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれていることはもちろんである。

[0020] 又、以下に示す実施の形態は、この発明の技術的思想を具体化するための装置や方法を例示するものであって、この発明の実施の形態は、構成部品の材質、形状、構造、配置等を下記のものに特定するものでない。この発明の実施の形態は、特許請求の範囲において、種々の変更を加えることができる。

[0021] 以下の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池において、「透明」とは、透過率が約50%以上であるものと定義する。また「透明」とは、実施の形態に係る有機薄膜太陽電池において、可視光線に対して、無色透明という意味でも使用する。可視光線は波長約360nm～830nm程度、エネルギー約3.45eV～1.49eV程度に相当し、この領域で透過率が50%以上あれば透明である。

[0022] (基本技術)

基本技術に係る有機薄膜太陽電池 1 A は、図 1 に示すように、基板 1 0 と、基板 1 0 上に配置された透明電極層 1 1 と、第 1 電極層 1 1 上に配置された正孔輸送層 1 2 と、正孔輸送層 1 2 上に配置されたバルクヘテロ接合有機活性層 1 4 と、バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 上に配置されたカソード電極層 1 6 とを備える。図 1 の構造では、パターニングされた透明電極層 1 1 のコーナー部 1 1 C、パターニングされた正孔輸送層 1 2 のコーナー部 1 2 C、パターニングされたバルクヘテロ接合有機活性層 1 4 のコーナー部 1 4 C およびパターニングされたカソード電極層 1 6 のコーナー部 1 6 C が略 90 度の理想的な形状を示している。

[0023] 別の基本技術に係る有機薄膜太陽電池 1 A は、図 2 に示すように、図 1 と同様の積層構造を備えるが、図 2 の構造では、パターニングされた透明電極層 1 1 のコーナー部 1 1 C に対して、パターニングされた正孔輸送層 1 2 のコーナー部 1 2 R、パターニングされたバルクヘテロ接合有機活性層 1 4 のコーナー部 1 4 R およびパターニングされたカソード電極層 1 6 のコーナー部 1 6 R が曲面状に湾曲した形状を備える。このため、図 2 の構造では、透明電極層 1 1 のコーナー部 1 1 C とカソード電極層 1 6 間で特にコーナー部分でリーク電流が発生し易く、また、図 1 の理想的な構造に比べ、相対的な発電効率も低下する。

[0024] 更に別の基本技術に係る有機薄膜太陽電池 1 A は、図 3 に示すように、図 1 と同様の積層構造を備えるが、パターニングされた透明電極層 1 1 のコーナー部位に絶縁層 4 4 を備える。すなわち、図 3 の構造では、透明電極層 1 1 のコーナー部位に絶縁層 4 4 を配置することによって、透明電極層 1 1 のコーナー部 1 1 C とカソード電極層 1 6 との間のリーク電流の発生は抑制可能である。しかしながら、透明電極層 1 1 と有機層 (1 2 ・ 1 4) 間に絶縁層 4 4 が介在するため、絶縁層 4 4 に接触する面積部分は、発電に寄与していない。このため、発電に寄与する面積効率が低下する。

[0025] (第 1 の実施の形態の基本構造)

第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の基本構造は、図 4 に示すよう

に、基板 10 と、基板 10 上に配置された透明電極層 11 と、第 1 電極層 11 上に配置された正孔輸送層 12 と、正孔輸送層 12 上に配置された第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 と、第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 上の端面部位に配置された第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14 A と、第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 および第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14 A 上に配置されたカソード電極層 16 とを備える。図 4 の構造では、パターンニングされた第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 の端面部位に相対的に厚く形成された第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14 A を備えるため、透明電極層 11 のコーナー部 11 C とカソード電極層 16 との間のコーナー部分でのリーク電流の発生は抑制可能である。しかも、第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14 A は、発電に寄与するため、発電に寄与する面積効率の低下はない。

[0026] 第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の基本構造を実現するには、図 5 に示すように、正孔輸送層 12 ・ 第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 ・ 第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14 A の形成工程を経て、コーナー部 12 R ・ 14 R ・ 16 R などには、曲面状に湾曲した形状が発生するが、相対的に厚く形成された第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14 A を介在されることによって、発電特性を損なうことなく、コーナー部位におけるリーク電流の発生も抑制可能である。

[0027] 第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池 1 は、図 6 に示すように、基板 10 と、基板 10 上に配置された透明電極層 (第 1 電極層) 11 と、第 1 電極層 11 上に配置された正孔輸送層 12 と、正孔輸送層 12 上に配置された第 1 有機活性層 14 と、第 1 有機活性層 14 上の端面部位に配置された第 2 有機活性層 14 A と、第 1 有機活性層 14 および第 2 有機活性層 14 A 上に配置されたカソード電極層 (第 2 電極層) 16 と、基板 10 と対向し、第 1 電極層 11、正孔輸送層 12、第 1 有機活性層 14、第 2 有機活性層 14 A および第 2 電極層 16 からなる積層構造を封止する封止ガラス 40 と、ガラス 40 と基板 10 との間に配置され、上記の積層構造を封止する封止部とを

備える。

[0028] 第1有機活性層14および第2有機活性層14Aは、バルクヘテロ接合有機活性層で形成されていても良い。

[0029] また、第1有機活性層14および第2有機活性層14Aは、pn接合を積層化したモスアイ (Moss Eye) 構造 (図9) を備えていても良い。

[0030] 封止部は、樹脂から構成されていても良い。樹脂は、例えば、エポキシ樹脂、光硬化樹脂、若しくは熱硬化樹脂で形成可能である。

[0031] また、封止ガラス40は、カバーガラスから構成されていても良い。

[0032] また、封止ガラス40は、掘り込みガラスから構成されていても良い。

[0033] また、封止部は、ガラスフリットから構成されていても良い。

[0034] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池1は、図6に示すように、ITO付きガラス基板10上に発電層となる約数100nm程度の厚さを有する有機層(12・14・14A)を積層し、第2電極層16として、LiF/アルミニウムなどの金属層を蒸着して作られる。第2電極層16として形成された純アルミニウムは、酸化され易いため、耐久性を持たせるために、不動態膜を形成したり、SiNやSiONなどのパッシベーション膜を積層したりしても良い。

[0035] ここで、ガラスフリット36は、封止ガラス40上に配置される。基板10上には、正孔輸送層12・第1バルクヘテロ接合有機活性層14・第2バルクヘテロ接合有機活性層14Aなどの有機層が配置されるため、ガラスフリットを高温焼結する際に、これらの有機層に損傷を与えないためである。

[0036] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池1においては、スクリーン印刷技術やディスペンサーを用いて塗布可能なガラスフリットペーストを任意のパターンで塗布・高温焼成し、ガラスフリット36を形成可能である。

[0037] ガラスフリット36の高さは、例えば、約1μm〜約100μmであり、ガラスフリット36の幅は、例えば、約0.2mm〜約2.0mmである。ガラスフリット36を配置することによって、封止ガラス40と内部の素子との接触を避けることができる。

- [0038] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池1においては、図6に示すように、封止ガラス40と素子を形成した基板10とを貼り合わせるために、ガラスフリット36表面に接着するための樹脂36Uを備える。
- [0039] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池においては、封止用に封止ガラス40と封止ガラス40上に焼成した透明ガラスフリット36とを使用する。封止ガラス40としては、例えば、厚さ約0.1mm〜0.2mm程度の無アルカリ強化ガラスを適用可能である。
- [0040] また、ガラスフリット36は、封止ガラス40に対して、ガラスフリットペースト(有機溶剤+ガラスフリット)をスクリーン印刷によって塗布し、約100℃で有機溶剤を乾燥した後、約500℃〜約590℃で、約30分焼結して形成する。ガラスフリット36の厚さは、例えば、約5μm〜約20μm程度である。また、ガラスフリット36と基板10とを接着するための樹脂36Uの厚さも、例えば、約5μm〜約20μm程度である。
- [0041] ガラスフリット36は、ディスペンサー塗布技術を用いることで、自由にパターンを描画可能であり、危険な薬品を使用することなく、封止ガラス40上に形成可能である。また、相対的に薄いカバーガラス(封止ガラス40)を用いることで、第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池のモジュールをより軽量化・薄層化することができる。
- [0042] 樹脂36Uとしては、熱硬化性樹脂若しくはUV硬化樹脂を適用可能である。素子へ与える熱ショックを回避するためには、UV硬化樹脂を使用することが望ましい。また、UV硬化樹脂を用いる場合は、紫外線を透過する透明ガラスフリットを用いると良い。UV光に対する全線透過率(例えば、90%以上)の高いガラスフリット材料としては、例えば、Zn系のガラスを適用可能である。また、ガラスフリットは、Bi-B-Si系の酸化物の粉末で構成することもできる。このBi-B-Si系の酸化物からなるガラスフリットは赤外線を吸収して発熱し、融解する性質を有する。そのため、このガラスフリットを含有するペーストの焼成体に赤外線レーザー(例えば、波長1064nm)を照射することにより融着させることが可能である。

[0043] また、第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池は、図 7 に示すように、封止ガラス 40 の内壁面にゲッターリング用シート乾燥剤 38GU を設けることによって、酸素 (O_2) ゲッター作用を高めても良い。ゲッターリング用シート乾燥剤としては、酸素 (O_2) 系のゲッター剤として、例えば、酸化ストロンチウム ($StrO$)、酸化カルシウム (CaO) などを適用可能である。

[0044] 一方、図 8 に示すように、第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池 1 において、封止用に掘り込みガラス 40A を適用しても良い。掘り込みガラス 40A の外形の厚さは、例えば、約 0.7mm 程度、素子部を内蔵する掘り込み部分の深さは、例えば、約 0.3mm 程度である。この掘り込みガラス 40A と ITO 基板 10 との間には、接着するための樹脂 36U を備える。また、図 7 に示された第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池 1 と同様に、掘り込みガラス 40A の内壁面にゲッターリング用シート乾燥剤 38GU を配置しても良い。

[0045] (モスアイ (Moss Eye) 構造)

第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池 1 の基本構造は、図 9 (a) および図 9 (b) に示すように、有機活性層として、バルクヘテロ接合構造の代わりに、モスアイ構造を備えていても良い。このような、モスアイ構造においても、上述の端面部位の湾曲化によるリーク電流を回避するために、モスアイ構造の端面部位に相対的に厚いモスアイ構造若しくはバルクヘテロ接合有機活性層を形成すると良い。

[0046] 第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池 1 の基本構造は、図 9 (a) および図 9 (b) に示すように、基板 10 と、基板 10 上に配置された透明電極層 11 と、透明電極層 11 上に配置された正孔輸送層 12 と、正孔輸送層 12 上に配置された第 1 p 型有機活性層 13₁ と、第 1 p 型有機活性層 13₁ 上に配置された第 2 p 型有機活性層 13₂ と、第 2 p 型有機活性層 13₂ 上に配置された第 3 p 型有機活性層 13₃ と、第 1 p 型有機活性層 13₁ と第 2 p 型有機活性層 13₂ を貫通し、第 3 p 型有機活性層 13₃ まで形成された溝部 23 の凹面および凸面に配置された n 型有機活性層 15 と、n 型有機活性層 15 上に

配置された電子輸送層 17 と、電子輸送層 17 の凹面および凸面に配置された金属ナノ粒子層 18 と、溝部 23 を充填しかつ金属ナノ粒子層 18 を被覆するカソード電極層 16 とを備える。

[0047] 正孔輸送層 12 上に配置された第 1 p 型有機活性層 13₁ と n 型有機活性層 15 間には、溝部 23 の側壁面および底面において、p (13₁) n (15) 接合が形成されている。第 1 p 型有機活性層 13₁ 上に配置された第 2 p 型有機活性層 13₂ と n 型有機活性層 15 間には、溝部 23 の側壁面において、p (13₂) n (15) 接合が形成されている。第 2 p 型有機活性層 13₂ 上に配置された第 3 p 型有機活性層 13₃ と n 型有機活性層 15 間には、溝部 23 の側壁面において、p (13₃) n (15) 接合が形成されている。

[0048] 基板 10 側から侵入した光は、p (13₁) n (15) 接合、p (13₂) n (15) 接合および p (13₃) n (15) 接合において吸収されるため、第 1 p 型有機活性層 13₁ に第 2 p 型有機活性層 13₂・第 3 p 型有機活性層 13₃ において、それぞれの光侵入深さに応じた波長吸収特性を有する。このため、幅広い波長帯域に光電変換性能を有することができる。

[0049] また、図 9 (a) および図 9 (b) に示すように、溝部 23 に p n 接合が形成されるため、p n 接合面積を実質的に増大することができ、有機薄膜太陽電池の性能上、起電力を増加することができる。

[0050] 例えば、第 1 p 型有機活性層 13₁ を青色波長吸収用、第 2 p 型有機活性層 13₂ を緑色波長吸収用、第 3 p 型有機活性層 13₃ を赤色波長吸収用として形成しても良い。或いは、第 1 p 型有機活性層 13₁ は、紫外線吸収用、第 2 p 型有機活性層 13₂ は、可視光吸収用、第 3 p 型有機活性層 13₃ は、赤外光吸収用として形成しても良い。

[0051] 高分子材料は、可視光領域で高い吸収を持つが、長波長側では、吸収帯を持たないため、第 1 p 型有機活性層 13₁ に第 2 p 型有機活性層 13₂・第 3 p 型有機活性層 13₃ には、長波長に吸収帯を有する色素をドーピングするか若しくは積層することで、変換効率を向上させることができる。例えば、長波長吸収に優れた材料としては、鉛フタロシアニン (PbPc)、珪素フタロ

シアニン (S i P c)、銅フタロシアニン (C u P c)などを適用することができる。また、可溶性フタロシアニン (I R—14)、可溶性フタロシアニン (I R—915)なども適用することができる。

[0052] 第1 p型有機活性層13に第2 p型有機活性層13₂・第3 p型有機活性層13₃には、p型材料であるP3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5diyl))などを適用することができる。第1 P型有機活性層13、第2 p型有機活性層13₂・第3 p型有機活性層13₃各層の厚さは、例えば、35 nm程度である。

[0053] 溝部23の形成には、例えば、ナノインプリント技術、ドライエッチング技術などを適用することができる。溝部23の深さは、例えば、約50 nm〜約100 nm程度、溝部23の幅は、例えば、約5 nm〜約35 nm程度である。

[0054] n型有機活性層15には、n型材料であるPCBM (6,6-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester)などを適用することができる。

[0055] 電子輸送層17には、例えば、PC₆₀BMなどを適用することができる。

[0056] 金属ナノ粒子層18には、例えば、Ag層若しくはAu層などを用いることができる。

[0057] カソード電極層16には、例えば、LiFZAなどを適用することができる。

[0058] 図示は省略するが、前述の基本構造 (図4・図5)と同様に、モスアイ構造においても、端面部位の湾曲化によるリーク電流を回避するために、モスアイ構造の端面部位に相対的に厚いモスアイ構造若しくはバルクヘテロ接合有機活性層 (図4・図5の14Aと同様)を形成することによって、端面部位におけるリークを回避することができる。

[0059] (動作原理)

有機薄膜太陽電池1の動作原理を説明する模式図は、図10に示すように表される。また、図10に示された有機薄膜太陽電池1Aの各種材料のエネルギーバンド構造は、図11に示すように表される。図10および図11を

参照して、第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池1の原理的な構成と、その動作について説明する。以下の動作原理の説明においては、第1バルクヘテロ接合有機活性層14のみ示す。第1バルクヘテロ接合有機活性層14の端面部位には、第2バルクヘテロ接合有機活性層14Aを備えるが、図示は省略する。

[0060] ここで、バルクヘテロ接合有機活性層14は、図10の右図に示すように、P型有機活性層領域とn型有機活性層領域が混在し、複雑なバルクヘテロpn接合を形成している。ここで、p型有機活性層領域は、例えば、P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) で形成され、n型有機活性層領域は、例えば、PCBM (6,6-phenyl-C61-butylric acid methyl ester) で形成されている。

(a) 光を吸収すると、バルクヘテロ接合有機活性層14内で、励起子が生成される。

(b) 次に、励起子は、バルクヘテロ接合有機活性層14内のpn接合界面において、自発分極によって、電子(e^-)と正孔(h^+)の自由キャリアに解離する。

(c) 次に、解離した正孔(h^+)は、アノード電極となる透明電極層11に向けて走行し、解離した電子(e^-)は、カソード電極層16に向けて走行する。

(d) 結果として、カソード電極層16・透明電極層11間には、逆方向電流が導通して、開放電圧 V_{oc} が発生し、有機薄膜太陽電池1が得られる。

[0061] 正孔輸送層12に適用するPEDOT:PSSの内、PEDOTの化学構造式は、図12(a)に示すように表され、PSSの化学構造式は、図12(b)に示すように表される。

[0062] 第1バルクヘテロ接合有機活性層14(第2バルクヘテロ接合有機活性層14Aも同様)に適用されるP3HTの化学構造式は、図13(a)に示すように表され、第1バルクヘテロ接合有機活性層14(第2バルクヘテロ接合有機活性層14Aも同様)に適用されるPCBMの化学構造式は、図13

(b) に示すように表される。

[0063] 有機薄膜太陽電池 1 において、真空蒸着で使用する材料の化学構造式の例は、以下の通りである。すなわち、フタロシアニン (Pc : Phthalocyanine) の例は、図 14 (a) に示すように表され、亜鉛フタロシアニン (ZnPc : Zinc-phthalocyanine) の例は、図 14 (b) に示すように表され、Me-Ptcdi (N,N-dimethylperylene-3,4,9,10-dicarboximide) の例は、図 14 (c) に示すように表され、フラーレン (C₆₀ : Buckminsterfullerene) の例は、図 14 (d) に示すように表される。

[0064] 有機薄膜太陽電池 1 において、溶液プロセスで使用する材料の化学構造式の例は、以下の通りである。すなわち、MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) の例は、図 15 (a) に示すように表される。PFB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine)) の例は、図 15 (b) に示すように表される。CN-MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(2'-ethyloxy)-1,4-(1-cyanovinylene)-phenylene]) の例は、図 15 (c) に示すように表される。PFO-DBT (poly[2,7-(9,9'-dioctylfluorene)-alt-5,5'-(4,7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]) の例は、図 15 (d) に示すように表される。

[0065] また、F8BT (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)) の例は、図 15 (e) に示すように表され、PCDTBT (poly[N-9'-heptadecany-2,7'-carbazole-alt-5,5'-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]) の例は、図 15 (f) に示すように表される。

[0066] また、PC₆BM (6,6-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester) の例は、図 15 (g) に示すように表され、PC₇BM (6,6-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester) の例は、図 15 (h) に示すように表される。

[0067] (比較例)

比較例に係る有機薄膜太陽電池 1B は、図 16 ～ 図 18 に示すように、図 2 の積層構造を図 6 ～ 8 と同様に、封止する構成を示す。すなわち、比較例

1に係る有機薄膜太陽電池1Bは、図16に示すように、図2の積層構造を封止ガラス40・ガラスフリット36・樹脂36Uを用いて封止した構造を備える。比較例2に係る有機薄膜太陽電池1Bは、図17に示すように、封止ガラス40の内壁面にゲッタリング用シート乾燥剤38GUを配置した構造を備える。比較例3に係る有機薄膜太陽電池1Bは、図18に示すように、封用に掘り込みガラス40Aを適用した構造を備える。いずれの構造においても、透明電極層11とカソード電極層16間で特にコーナー部分でリーク電流が発生し易く、相対的な発電効率も低下し易い。

[0068] (光電流電圧特性)

第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の光電流電圧特性は、模式的に図19(a)に示すように表される。図19(a)において、曲線DAは、光照射されていない状態における光電流電圧特性を示し、曲線ILは、光照射された状態における光電流電圧特性を示す。曲線DAでは、光起電力を発生することはできないが、曲線ILでは、 $V = V_{\text{陽}}$ 、 $I = I_{\text{AX}}$ で表される点において、最大起電力 P_{MAX} を発生することができる。図19(a)において、 V_{oc} は、開放電圧を表し、 I_{sc} は、短絡電流を表す。ここで、第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の曲線因子(FF:フィルファクター)は、 $FF = V_{\text{MAX}} \cdot I_{\text{MAX}} / (V_{\text{oc}} \cdot I_{\text{sc}})$ で表される。

[0069] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池と比較例に係る有機薄膜太陽電池の光電流電圧特性は、模式的に、図19(b)に示すように表される。第1の実施の形態は、図6〜図8の構成に対応し、光電流電圧特性は、曲線Pで示される。一方、比較例は、図16〜図18の構成に対応し、光電流電圧特性は、曲線Cで示される。比較例に比べ、第1の実施の形態では、最大起電力 P_{MAX} およびフィルファクターFFはいずれも大きい。

[0070] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池においては、非発電部位を低減し、発電特性を向上可能である。

[0071] 第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池1の積層構造部分は、図20に示すように、基板10と、基板10上に配置された透明電極層(第1電極層

) 11と、第1電極層11上に配置された正孔輸送層12と、正孔輸送層12上に配置された第1バルクヘテロ接合有機活性層14と、第1バルクヘテロ接合有機活性層14の端面部位上に配置された第2バルクヘテロ接合有機活性層14Aと、第1バルクヘテロ接合有機活性層14・第2バルクヘテロ接合有機活性層14A上に配置されたカソード電極層(第2電極層)16とを備える。

[0072] また、第1の実施の形態の変形例に係る有機薄膜太陽電池1の積層構造部分は、図21に示すように、第2電極層16の表面に配置された不動態膜24をさらに備える。ここで、不動態膜24は、第2電極層16の酸化膜で構成される。また、第2電極層16の酸化膜は、第2電極層16の表面を酸素プラズマ処理することによって、形成可能である。不動態膜24の厚さは、例えば、約10オングストローム〜約100オングストロームである。なお、図示は省略するが、不動態膜24上に配置されたパッシベーション膜を備えていても良い。このパッシベーション膜は、例えば、SiN膜若しくはSiON膜で構成可能である。

[0073] 第2電極層16は、LiF/AI、W、Mo、Mn、Mgの何れかの金属で構成されていても良い。第2電極層16をAIで形成する場合には、不動態膜24は、アルミナ(Al_2O_3)膜となる。

[0074] 図21に示すように、第2電極層16の表面に不動態膜24を備える有機薄膜太陽電池1は、第1バルクヘテロ接合有機活性層14・第2バルクヘテロ接合有機活性層14A内に水分や酸素が侵入した場合であっても、第2電極層16がその水分・酸素によって酸化する事態を防止することができる。これにより、有機太陽電池の劣化を抑制することができ、耐久性を高めることができる。

[0075] (製造方法)

第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であって、基板10上に透明電極層11を形成したITO基板を準備する工程は、図22(a)に示すように表され、透明電極層11をパターニング後、透明電極

層 11 上に正孔輸送層 12 をパターン形成する工程は、図 22 (b) に示すように表され、正孔輸送層 12 上に第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 をパターン形成する工程は、図 22 (c) に示すように表される。

[0076] 第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であって、第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 上に第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14 A をパターン形成する工程は、図 23 (a) に示すように表され、第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 および第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14 A 上に第 2 電極層 16 をパターン形成する工程は、図 23 (b) に示すように表される。

[0077] 第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であって、封止ガラス 40 を準備する工程は、図 24 (a) に示すように表され、封止ガラス 40 上にガラスフリット 36 を形成する工程は、図 24 (b) に示すように表され、ガラスフリット 36 の先端部分に樹脂 36 U を形成する工程は、図 24 (c) に示すように表される。

[0078] 第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であって、図 23 (b) に示された工程後の ITO 基板 10 と、図 24 (c) に示された工程後の封止ガラス 40 を対向させる工程は、図 25 (a) に示すように表され、図 25 (a) に示された工程後、ガラスフリット 36 と UV 硬化樹脂 36 U を介して、ITO 基板 10 と封止ガラス 40 を接着し、封止する工程は、図 25 (b) に示すように表される。

[0079] 第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池 1 の製造方法は、図 22 ～ 図 25 に示すように、基板 10 を準備する工程と、基板 10 上に第 1 電極層 11 を形成する工程と、第 1 電極層 11 上に正孔輸送層 12 を形成する工程と、正孔輸送層 12 上に第 1 有機活性層 14 を形成する工程と、第 1 有機活性層 14 上に第 2 有機活性層 14 A を形成する工程と、第 1 有機活性層 14 および第 2 有機活性層 14 A 上に第 2 電極層 16 を形成する工程と、封止ガラス 40 上にガラスフリット 36 を形成する工程と、ガラスフリット 36 の先端部分に樹脂 36 U を形成する工程と、封止ガラス 40 および基板 10 を対向

させ、ガラスフリット36と樹脂36Uによって、第1電極層11・正孔輸送層12・第1有機活性層14・第2有機活性層14A・第2電極層16からなる積層構造を封止する工程とを有する。

[0080] 第1有機活性層14および第2有機活性層14Aは、バルクヘテロ接合有機活性層で形成されていても良い。

[0081] また、第1有機活性層14および第2有機活性層14Aを形成する工程は、インクジェット法を用いても良い。

[0082] 図22～図25を参照して、第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法について説明する。

(a) まず、図22(a)に示すように、基板10上に、例えば、ITOからなる透明電極層11を形成する。

(b) 次に、図22(b)に示すように、透明電極層11をパターンニング後、透明電極層11上に正孔輸送層12をパターン形成する。透明電極層11のパターンニングには、ウェットエッチング技術、酸素プラズマエッチング技術、レーザパターンニング技術、ナノインプリント技術などを適用可能である。正孔輸送層12の形成には、スピンコート技術、スプレー技術、スクリーン印刷技術などを適用可能である。ここで、正孔輸送層12の形成工程では、例えば、PEDOT:PSSをスピンコートによって形成し、水分除去のために、アニールを120℃で約10分間行くと良い。

(c) 次に、図22(c)に示すように、正孔輸送層12上に、発電層となる第1バルクヘテロ接合有機活性層14をパターン形成する。第1バルクヘテロ接合有機活性層14の形成工程においては、例えば、P3HTをスピンコートによって形成する。また、第1バルクヘテロ接合有機活性層14の形成においては、インクジェット法を用いてフィルム状に形成した後、有機溶剤を乾燥させるために、約100℃～約120℃で約10分～約30分加熱する。

(d) 次に、図23(a)に示すように、第1バルクヘテロ接合有機活性層14上の端面部位に第2バルクヘテロ接合有機活性層14Aをパターン形成

する。第2バルクヘテロ接合有機活性層14Aも第1バルクヘテロ接合有機活性層14と同様に発電層となる。第1バルクヘテロ接合有機活性層14Aの形成工程においても、例えば、P3HTをスピンコートによって形成する。また、第2バルクヘテロ接合有機活性層14Aの形成においても、インクジェット法を用いてフィルム状に形成した後、有機溶剤を乾燥させるために、約100℃～約120℃で約10分～約30分加熱する。

(e) 次に、図23(b)に示すように、第1バルクヘテロ接合有機活性層14および第2バルクヘテロ接合有機活性層14A上のカソード電極層16をパターン形成する。カソード電極層16の形成には、例えばLiF/Al、W、Mo、Mn、Mgなどの金属層を真空加熱蒸着法により形成可能である。また、スクリーン印刷技術を適用しても良い。

(f) 次に、図24(a)に示すように、封止ガラス40を準備する。封止ガラス40としては、例えば、厚さ約0.1mm～約0.2mm程度の無アルカリ強化ガラスを適用可能である。

(g) 次に、図24(b)に示すように、封止ガラス40上にガラスフリット36を形成する。ガラスフリット36は、封止ガラス40に対して、ガラスフリットペースト(有機溶剤+ガラスフリット)をスクリーン印刷によって塗布し、約100℃で有機溶剤を乾燥した後、約500℃～約590℃で、約30分焼結して形成する。ガラスフリット36の厚さは、例えば、約5μm～約20μm程度である。ガラスフリット36は、ディスペンサー塗布を用いることで、自由にパターンを描画可能であり、危険な薬品を使用することなく、封止ガラス40上に形成可能である。

(h) 次に、図24(c)に示すように、ガラスフリット36と基板10とを接着するための樹脂36Uをガラスフリット36の先端部分に形成する。樹脂36Uの厚さも、例えば、約5μm～約20μm程度である。また、樹脂36Uは、紫外線硬化樹脂で形成されていても良い。また、樹脂36Uは、熱硬化樹脂で形成されていても良い。但し、熱硬化の温度は、正孔輸送層12、第1バルクヘテロ接合有機活性層14・第2バルクヘテロ接合有機活

性層 14 A を損傷しない程度の温度、例えば、約 100℃～約 120℃以下であることが望ましい。

(i) 次に、図 25 (a) に示すように、図 23 (b) に示された工程後の ITO 基板 10 と、図 24 (c) に示された工程後の封止ガラス 40 を対向させる。

(j) 次に、図 25 (b) に示すように、封止ガラス (カバーガラス) 40 およびガラスフリット 36・樹脂 36 U によって素子全体を封止する。樹脂 36 U によって、ガラスフリット 36 と透明電極層 (ITO) 11 とを接着する。なお、封止工程は、大気中の水分や酸素による劣化を防ぐために、窒素雰囲気中で行うと良い。

[0083] 以上の工程により、第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池 1 を得ることができる。

[0084] なお、第 2 電極層 16 の表面に酸化膜 (不動態膜) 24 を形成しても良い。また、不動態膜 24 は、第 2 電極層 16 を酸素プラズマ処理することによって形成することができる。酸素プラズマにより、余分な有機層を除去するとともに、アルミニウムの再表面に対して酸化被膜処理を行う。なお、第 2 電極層 16 の表面上に、パッシベーション膜として、シリコン窒化膜などを化学的気相堆積法 (CVD: Chemical Vapor Deposition) で形成しても良い。シリコン窒化膜の厚さ、例えば、約 0.5 μm ～約 1.5 μm 程度である。内部の素子をシリコン窒化膜で被服保護することで、さらに耐久性を向上可能である。

[0085] また、封止ガラス 40 の内壁面にゲッタリング用シート乾燥剤 38 GU を設け、水分や酸素による影響をより一層排除するようにしても良い。封止部周辺に樹脂乾燥剤や酸素ゲッターを塗布・形成することで、さらに高い耐久性を確保することができる。

[0086] 真空蒸着法によって、第 2 電極層 16 を形成した後、内部 N_2 若しくは真空減圧化で、UV 照射によって、UV 硬化樹脂 36 U を硬化させる場合、UV 照射は、封止ガラス 40 側から実施すると良い。UV 照射に対して、第 2 電

極層（アルミニウム）１６は反射層となるため、素子部を保護可能となるためである。

[0087] （封止部の構成例）

第１の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池における封止部は、図２６（ａ）に示すように、ガラスフリット３６がＵＶ硬化樹脂３６Ｕで被覆された構成を備えていても良い。さらに、第１の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池における封止部は、図２６（ｂ）に示すように、ガラスフリット３６がＵＶ硬化樹脂３６Ｕで被覆され、かつＵＶ硬化樹脂３６Ｕと基板１０との接触面積を、図２６（ａ）の構成に比べ、増大させた構成を備えていても良い。

[0088] また、第１の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池における封止部は、図２７に示すように、多孔質性のガラスフリット３６ＰがＵＶ硬化樹脂３６Ｕで被覆された構成を備えていても良い。すなわち、ガラスフリットには、多孔質のものをを用いても良い。多孔質性のガラスフリット３６Ｐを適用する場合には、ガラスフリット３６Ｐ内部に樹脂３６Ｕが浸み込み、"アンカー効果"が働くため、より強固な接着を実現可能である。

[0089] また、第１の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池におけるガラスフリット３６は、楔形形状、テーパ形状、もしくは封止ガラス４０から離れるに従って断面積が小さくなる紡錘形のテーパ形状を有していても良い。

[0090] また、ガラスフリット３６は、複数本形成されていても良い。

[0091] 第１の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の封止部であって、２本形成されるガラスフリット３６が楔形形状を有する構成例は、図２８（ａ）に示すように表される。また、２本形成されるガラスフリット３６がテーパ形状を有する構成例は、図２８（ｂ）に示すように表される。また、２本形成されるガラスフリット３６の断面形状が、封止ガラス４０から離れるに従って断面積が小さくなる紡錘形のテーパ形状を有する構成例は、図２８（ｃ）に示すように表される。

[0092] また、第１の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の封止部であって、２本形成されるガラスフリット３６が楔形形状を有し、かつＵＶ硬化樹脂３６Ｕ

で被覆された構成例は、図 29 (a) に示すように表される。また、2 本形成されるガラスフリット 36 がテーパ形状を有し、かつ UV 硬化樹脂 36 U で被覆された構成例は、図 29 (b) に示すように表される。また、2 本形成されるガラスフリット 36 の断面形状が、封止ガラス 40 から離れるに従って断面積が小さくなる紡錘形のテーパ形状を有し、かつ UV 硬化樹脂 36 で被覆された構成例は、図 29 (c) に示すように表される。

[0093] (直列化構造の製造方法)

第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の直列化構造の製造方法の一工程であって、基板 10 上に透明電極層 11 を形成した状態を示す模式的平面パターン構成は、図 30 (a) に示すように表され、図 30 (a) の I-I 線に沿う模式的断面構造は、図 30 (b) に示すように表される。

[0094] また、透明電極層 11 上に正孔輸送層 12 を製膜した状態を示す模式的平面パターン構成は、図 31 (a) に示すように表され、図 31 (a) の I-I 線に沿う模式的断面構造は、図 31 (b) に示すように表される。

[0095] また、正孔輸送層 12 上に第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 を製膜した状態を示す模式的平面パターン構成は、図 32 (a) に示すように表され、図 32 (a) の I-I 線に沿う模式的断面構造は、図 32 (b) に示すように表される。

[0096] また、第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 上の端面部位に第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14 A を製膜した状態を示す模式的平面パターン構成は、図 33 (a) に示すように表され、図 33 (a) の V-V 線に沿う模式的断面構造は、図 33 (b) に示すように表される。

[0097] また、第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 および第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14 A 上に第 2 電極層 16 を形成した状態を示す模式的平面パターン構成は、図 34 (a) に示すように表され、図 34 (a) の V-V 線に沿う模式的断面構造は、図 34 (b) に示すように表される。

[0098] また、酸素プラズマ処理によって、正孔輸送層 12・第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14・第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14 A の内、パターン

上において、余分な有機層をエッチングすると共に、第2電極層16の表面に不動態膜（酸化膜）24を形成した状態を示す模式的平面パターン構成は、図35（a）に示すように表され、図35（a）のVⅠ—VⅠ線Ⅰに沿う模式的断面構造は、図35（b）に示すように表される。

[0099] また、封止ガラス40・ガラスフリット36およびUV硬化樹脂36Uで封止した状態を示す模式的平面パターン構成は、図36（a）に示すように表され、図36（a）のVⅠ-VⅠ線に沿う模式的断面構造は、図36（b）に示すように表される。

[0100] 図30～図36を参照して、第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の複数個（図の例では3個）直列に配置された構造の製造方法について説明する。

（a）まず、純水、アセトン、エタノールで洗浄したガラス基板10（例えば、長さ約50mm×幅約50mm×厚さ約0.7mm）をICPEツチャーに入れ、 O_2 プラズマにより、表面の付着物を取り除く（ガラス基板表面処理）。なお、基板10をガラス基板で形成し、有機活性層へ光を効率的に誘導するために、ガラス表面に反射防止処理を実施しても良い。

（b）次に、図30（a）および図30（b）に示すように、ガラス基板10上に、例えば、ITOからなる透明電極層11を形成する。図30に示すように、透明電極層11は溝部を挟んだストライプパターンで複数形成される。溝部の形成には、酸素プラズマエッチング技術、レーザパターニング技術、ナノインプリント技術などを適用することができる。

（c）次に、図31（a）および図31（b）に示すように、各透明電極層11上に、正孔輸送層12を形成する。正孔輸送層12の形成には、スピニング技術、スプレー技術、スクリーン印刷技術などを適用することができる。ここで、正孔輸送層12の形成工程では、例えば、PEDOT:PSSをスピニングによって製膜を行い、水分除去のために、アニールを約120℃で約10分間行う。溝部の形成には、酸素プラズマエッチング技術、レーザパターニング技術、ナノインプリント技術などを適用することができる。

。

(d) 次に、図 3 2 (a) および図 3 2 (b) に示すように、各正孔輸送層 1 2 上に、第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 を形成する。第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 の形成工程においては、例えば、P 3 H T をスピンコートによって製膜を行う。

(e) 次に、図 3 3 (a) および図 3 3 (b) に示すように、第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 上の端面部位に第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 A を形成する。第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 A の形成工程においても、例えば、P 3 H T をスピンコートによって製膜を行う。

(f) 次に、図 3 4 (a) および図 3 4 (b) に示すように、各第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 および各第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 A 上に、カソード電極層 1 6 を形成する。カソード電極層 1 6 の形成には、例えば L i F / A l 、 W 、 M o 、 M n 、 M g などの金属層を真空加熱蒸着法により堆積することによって行われる。真空加熱蒸着法の代わりに、スクリーン印刷技術を適用しても良い。

(g) 次に、図 3 5 (a) および図 3 5 (b) に示すように、第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 ・第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 A ・正孔輸送層 1 2 をエッチング処理した後、カソード電極層 1 6 の表面に酸化膜 (不動態膜) 2 4 を形成する。第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 ・第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 A ・正孔輸送層 1 2 をエッチング処理することによって、各セルを分離することができる。また、不動態膜 2 4 は、第 2 電極層 1 6 を酸素プラズマ処理することによって形成することができる。不動態膜 2 4 の形成は、例えば、高密度プラズマエッチング装置を用いて行うことができる。なお、第 2 電極層 1 6 を酸素プラズマ処理することによって不動態膜 2 4 を形成すると同時に、第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 ・第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 A ・正孔輸送層 1 2 をエッチング処理することも可能である。

(h) 上記の工程 (g) の後、図示は省略するが、大気中の水分と酸素によ

る劣化を抑えるため、CVD法を用いて、窒化膜による封止を行う。さらに、窒化膜のスポットなどの不良を無くし、有機薄膜太陽電池モジュールの背面を平滑化するために、樹脂素材をスピンコート法などで塗布し、紫外線（UV）照射により硬化させる。以下、要求する有機薄膜太陽電池モジュールの耐久性に応じて、上記の工程を繰り返し、多重積層保護膜を形成しても良い。

（i）次に、図36（a）および図36（b）に示すように、封止ガラス（カバーガラス）40およびガラスフリット36・UV硬化樹脂36Uによって素子全体を封止する。UV硬化樹脂36Uによって、ガラスフリット36と透明電極層（ITO）11とを接着する。なお、封止工程は、大気中の水分や酸素による劣化を防ぐために、窒素雰囲気中で行うと良い。また、封止ガラス40の内壁面にゲッタリング用シート乾燥剤38GUを設け、水分や酸素による影響をより一層排除するようにしても良い。

[0101] 以上の工程により、第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池1を得ることができる。

[0102] 結果として、有機薄膜太陽電池のセルを3個直列接続した構造が得られる。

[0103] このようにセルを複数個直列接続することによって、各セルに発生する起電力の総和としての高い開放電圧 V_{oc} を得ることができる。

[0104] （有機薄膜太陽電池の作成手順）

図37に示すフローチャートに基づいて、第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池1の作成手順について説明する。

（a）ステップS1では、ITO基板10上に、正孔輸送層12の形成用として、PEDOT:PSSを塗布する。例えば、約 $0.45\mu\text{m}$ のPTFEメンブレンフィルターでPEDOT:PSS水溶液を濾過し、溶け残りや不純物を取り除き、PEDOT:PSS水溶液をITO基板10上に塗布し、スピンコート（例えば、約4000rpm, 約30sec）する。

（b）ステップS2では、PEDOT:PSSを焼結する。即ち、製膜後、

水分除去のために例えば、約 120℃、約 10 分間加熱処理をする。なお、基板 10 全体に熱が伝わるように予めホットプレートで温めておいたシャーレを被せると良い。

(c) ステップ S3 では、第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 の形成用として、P3HT : PCBM を塗布する。具体的には、例えば、ジクロロベンゼン (o-dichlorobenzene) に P3HT : 約 16 mg と PCBM : 約 16 mg を溶解させる。溶液は、窒素雰囲気中の約 50℃で一晩攪拌を行った後に、約 50℃で約 1 分間超音波処理を行う。溶液は窒素置換されたグローブボックス ($< 1 \text{ ppm O}_2, \text{H}_2\text{O}$) 内で洗浄処理した ITO 基板 10 上にスピニングを行う。回転数は例えば約 550 rpm・約 60 sec の後に約 2000 rpm・約 1 sec である。

(d) ステップ S4 では、プレアニールを行う。即ち、ステップ S3 の塗布の後、約 120℃で約 10 分間加熱を行う。なお、基板 10 全体に熱が伝わるように予めホットプレートで温めておいたシャーレを被せると良い。

(e) ステップ S5 では、第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14A の形成用として、P3HT : PCBM を塗布する。形成条件は、ステップ S3 と同様である。

(f) ステップ S6 では、プレアニールを行う。即ち、ステップ S5 の塗布の後、ステップ S4 と同様に、約 20℃で約 10 分間加熱を行う。

(g) ステップ S7 では、LiF 真空蒸着を行う。具体的には、LiF (純度 : 99.98%) は、真空度 : $1.1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ ・蒸着レートが 0.1 Å/sec で真空加熱蒸着を行う。

(h) ステップ S8 では、Al 真空蒸着を行って第 2 電極層 16 を形成する。具体的には、Al (純度 : 99.999%) は、真空度 : $1.1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ で蒸着レートが $\sim 2 \text{ Å/sec}$ で真空加熱蒸着を行う。

(i) ステップ S9 では、第 2 電極層 16 について、電極酸化被膜処理を行う。具体的には、高密度プラズマエッチング装置を用いて酸素プラズマにより第 2 電極層 16 表面を酸化し、酸化膜 24 を形成する。

(j) ステップS 10では、封止を行う。具体的には、ガラスフリットを形成した封止ガラスを用い、ガラスフリットの先端部分にUV硬化樹脂を形成し、基板と対向させて、UVオープンで例えば、約10分間露光を行い素子を完全に封止する。

[01 05] (量産化工程)

第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池は、図38～図42に示すように、複数のセルをマトリックス状に配置し、量産化工程によって製造することもできる。

[01 06] 以下、図38～図42を参照して説明する。

(a) まず、純水、アセトン、エタノールで洗浄したガラス基板10をICPエッチャーに入れ、 O_2 プラズマにより、表面の付着物を取り除く(ガラス基板表面処理)。なお、有機活性層へ光を効率的に誘導するために、ガラス基板10の表面に反射防止処理を実施しても良い。

(b) 次に、図38に示すように、基板10上に、例えば、ITOからなる透明電極層11を形成する。図38に示す例では、透明電極層11は隙間を挟んだ2本のストライプパターンで形成される。隙間の形成には、酸素プラズマエッチング技術、レーザパターニング技術、ナノインプリント技術などを適用することができる。

(c) 次に、図39に示すように、基板10および透明電極層11上に、正孔輸送層12を形成する。正孔輸送層12の形成には、スピコート技術、スプレー技術、スクリーン印刷技術などを適用することができる。ここで、正孔輸送層12の形成工程では、例えば、PEDOT:PSSをスピコートによって製膜を行い、水分除去のために、アニールを約120℃で約10分間行う。

(d) 次に、図40に示すように、正孔輸送層12上に、第1バルクヘテロ接合有機活性層14・第2バルクヘテロ接合有機活性層14Aを形成する。第1バルクヘテロ接合有機活性層14・第2バルクヘテロ接合有機活性層14Aの形成工程においては、例えば、P3HT:PCBMをスピコートに

よって製膜を行う。第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 ・第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14 A の厚さは、それぞれ、例えば、約 100 nm ～ 約 200 nm である。第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14 A は、第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 上の各セルの端面部位にパターン形成されているが、図 40 では、図示を省略している。

(e) 次に、図 41 に示すように、第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 ・第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14 A 上に、2 本のストライプパターンのカソード電極層 16 を透明電極層 11 と直交させて形成する。

[01 07] カソード電極層 16 の形成には、例えば LiF / Al、W、Mo、Mn、Mg など真空加熱蒸着法により堆積することによって行われる。真空加熱蒸着法の代わりに、スクリーン印刷技術を適用しても良い。

(f) 次に、図示は省略するが、カソード電極層 16 の表面に酸化膜 (不動態膜) を形成する。不動態膜は、カソード電極層 16 を酸素プラズマに暴露させて形成することができる。酸素プラズマによる酸化膜の形成は、例えば、プラズマエッチング装置を用いて行うことができる。

(g) 次に、封止ガラス (カバーガラス) およびガラスフリットによって素子全体を封止する。なお、封止工程は、大気中の水分や酸素による劣化を防ぐために、窒素雰囲気中若しくは真空減圧下で行うと良い。

[01 08] 以上の工程により、第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池 1 を量産化することができる。

[01 09] 第 1 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池において、複数のセル C_{ij} をマトリックス状に配置した模式的平面パターン構成例は、図 42 に示すように表される。アノード電極層 11 で形成されるアノード電極パターン $\cdots, A_j, A_{j+1}, \cdots$ と、アノード電極パターン $\cdots, A_j, A_{j+1}, \cdots$ と直交し、カソード電極層 16 で形成されるカソード電極パターン $\cdots, K_{i-1}, K_i, K_{i+1}, \cdots$ の交差部にセル C_{ij} が配置されている。アノード電極パターン $\cdots, A_j, A_{j+1}, \cdots$ と、カソード電極パターン $\cdots, K_{i-1}, K_i, K_{i+1}, \cdots$ を選択することによって、交差部に配置されたセル C_{ij} の特性をそれぞれ別個に測定することもできる。

[0110] (スピコート法)

第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法において、正孔輸送層12・第1バルクヘテロ接合有機活性層14・第2バルクヘテロ接合有機活性層14Aを形成する際のスピコート法を示す概略は図43(a)に示すように表され、形成された正孔輸送層12・第1バルクヘテロ接合有機活性層14・第2バルクヘテロ接合有機活性層14Aの例を示す模式的鳥瞰構成は、図43(b)に示すように表される。

[0111] 例えば、第1の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池1において、比較的小面積の素子を作成する場合には、図43(a)に示すようなスピコート法を適用することができる。

[0112] 即ち、図43(a)に示すように、モータ等の駆動源に接続される高速回転可能なスピンドル62と、スピンドル62に固設され基板10を載置するテーブル63とを備えるスピコーターが用いられる。

[0113] そして、テーブル63上に基板10を載置し、モータ等の駆動源を稼働させてテーブル63を例えば約2000〜約4000rpmで矢印A、B方向に高速回転させる。次いで、スポイト60を用いて、正孔輸送層12や第1バルクヘテロ接合有機活性層14・第2バルクヘテロ接合有機活性層14Aを形成する溶液の液滴64を落下させる。これにより、液滴64は遠心力により基板10上に均一な厚さの正孔輸送層12・第1バルクヘテロ接合有機活性層14・第2バルクヘテロ接合有機活性層14A(図43(b)参照)を形成することができる。

[0114] (インクジェット印刷法)

また、比較的大面積の有機薄膜太陽電池を作成する場合には、図44に示すようなインクジェット印刷による手法を用いることができる。

[0115] 即ち、図44に示すように、ガラス等で構成される基板70上に、複数の透明電極層11が形成されている。透明電極層11は隙間を挟んだ複数本のストライプパターンで形成することができる。隙間の形成には、酸素プラズマエッチング技術、レーザパターニング技術、ナノインプリント技術などを

適用することができる。

[01 16] そして、隙間を埋めるようにして絶縁層 7 2 が形成されている。絶縁層 7 2 は、例えば、 SiO_2 薄膜等で構成することができる。各絶縁層 7 2 は、エッチングによりパターン形成される。

[01 17] また、各絶縁層 7 2 の上には、さらに別の絶縁層 7 4 が形成される。絶縁層 7 4 の形成には、例えば、 SiO_2 薄膜等で構成することができる。各絶縁層 7 2 は、エッチングによりパターン形成される。

[01 18] 次いで、図 4 4 の右側に示すように、インクジェットノズル 8 0 i、8 0₂、8 0₃ を備えるインクジェット装置 7 8 を用いて、絶縁層 7 2 間および絶縁層 7 4 間の隙間に、正孔輸送層 1 2 ・第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 ・第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 A を形成する溶液の液滴 7 6 を順次噴射することにより、正孔輸送層 1 2 ・第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 ・第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 A を形成することができる。尚、第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 A を厚く形成するための、上記のインクジェットによる塗布工程を複数回実施しても良い。

[01 19] ここで、図示は省略されているが、その後、第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 A は、パターンニングされる。更に、第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 ・第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 A の表面には、第 2 電極層が配置される。さらに、第 2 電極層の表面には、酸素プラズマ処理により不動態膜が形成される。

[01 20] これにより、非発電部位を低減し、発電特性を向上させた比較的大面積の有機薄膜太陽電池を効率的に作成することができる。

[01 21] (ロールトゥール法)

また、有機薄膜太陽電池 1 は、正孔輸送層 1 2 ・第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 ・第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 A をロールトゥール法を用いたグラビア印刷で形成することもできる。

[01 22] 即ち、図 4 5 に示すように、グラビア印刷を適用した装置は、円周に沿って複数の凹部を形成したシリンダ 9 4 と、圧着ローラ 9 6 と、シリンダ 9 4

と圧着ローラ 96 との間に挟まれて搬送されるフィルム 98 と、シリンダ 94 の下部が浸され、正孔輸送層 12・第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14・第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14A を形成する溶液 90 を収容した容器 92 とを備える。

[01 23] そして、図示しない駆動源を稼働させてシリンダ 94 および圧着ローラ 96 を回動させると、シリンダ 94 が備える凹部に溶液が保持された状態で搬送される。なお、シリンダ 94 には図示しないドクタープレートが接触されており、余分な溶液を掻き落とすようになっている。

[01 24] シリンダ 94 の凹部によって上方に搬送された溶液は、圧着ローラ 96 の作用によって、フィルム 98 の表面に転移される。

[01 25] このようにして、正孔輸送層 12・第 1 バルクヘテロ接合有機活性層 14 - 第 2 バルクヘテロ接合有機活性層 14A を形成することができる。

[01 26] 以上説明したように、本第 1 の実施の形態によれば、非発電部位を低減し、発電特性を向上させた有機薄膜太陽電池およびその製造方法を提供することができる。

[01 27] (基本技術)

基本技術に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 1A の模式的断面構造は、図 46 (a) に示すように表され、逆構造型の有機薄膜太陽電池 1B の模式的断面構造は、図 46 (b) に示すように表される。

[01 28] (順構造型)

基本技術に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 1A は、図 46 (a) に示すように、基板 10 と、基板 10 上に配置された第 1 電極層 11A と、第 1 電極層 11A 上に配置されたキャリア放出用バッファ層 12B と、キャリア放出用バッファ層 12B 上に配置されたバルクヘテロ接合有機活性層 14 と、バルクヘテロ接合有機活性層 14 上に配置されたコンタクト用バッファ層 16D と、コンタクト用バッファ層 16T 上に配置された第 2 電極層 16 とを備える。基本技術に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 1A においては、基板 10 は、例えば、ガラスで形成され、第 1 電極層 11A は、例えば、IT

○で形成され、キャリア放出用バッファ層 12 B は、例えば、PEDOT : PSS で形成され、バルクヘテロ接合有機活性層 14 は、例えば、P3HT : PCBM で形成され、コンタクト用バッファ層 16 T は、例えば、 TiO_2 で形成され、第 2 電極層 16 K は、例えば、Al で形成される。

[01 29] 基本技術に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 1 A において、第 1 電極層 11 A は、アノード端子 A (-) に接続され、第 2 電極層 16 K は、カソード端子に (+) に接続される。発電層として機能するバルクヘテロ接合有機活性層 14 に入射された光 (h ν) によって生成された電子-正孔対の内、正孔は、キャリア放出用バッファ層 12 B から第 1 電極層 11 A に対して放出され、電子は、バルクヘテロ接合有機活性層 14 からコンタクト用バッファ層 16 T を介して、第 2 電極層 16 K に放出される。ここで、アノード端子 A (-) ・カソード端子 K (+) の表記は、アノード端子 A (-) 側に正孔が移動し、カソード端子 K (+) 側に電子が移動することを表示している。外部負荷を短絡した場合の有機薄膜太陽電池 1 A としての極性は、アノード端子 A が正極となり、カソード端子 K が負極となる。

[01 30] (逆構造型)

一方、基本技術に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池 1 B は、図 46 (b) に示すように、基板 10 と、基板 10 上に配置された第 1 電極層 11 と、第 1 電極層 11 K 上に配置されたキャリア放出用バッファ層 11 T と、キャリア放出用バッファ層 11 T 上に配置されたバルクヘテロ接合有機活性層 14 と、バルクヘテロ接合有機活性層 14 上に配置された有機導電膜 25 と、有機導電膜 25 上に配置された第 2 電極層 16 K とを備える。基本技術に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池 1 B においては、基板 10 は、例えば、ガラスで形成され、第 1 電極層 11 K は、例えば、ITO で形成され、キャリア放出用バッファ層 11 T は、例えば、 TiO_2 で形成され、バルクヘテロ接合有機活性層 14 は、例えば、P3HT : PCBM で形成され、有機導電膜 25 は、例えば、高導電性の PEDOT : PSS で形成され、第 2 電極層 16 A は、例えば、Ag 粒子ペースト層で形成される。

[0131] 基本技術に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池 1B において、第 1 電極層 11K は、カソード端子 K (+) に接続され、第 2 電極層 16A は、アノード端子 A (—) に接続される。発電層として機能するバルクヘテロ接合有機活性層 14 に入射された光 ($h\nu$) によって生成された電子—正孔対の内、電子は、キャリア放出用バッファ層 11T から第 1 電極層 11K に対して放出され、正孔は、バルクヘテロ接合有機活性層 14 から有機導電膜 25 を介して、第 2 電極層 16A に放出される。

[0132] 逆構造型においても同様に、外部負荷を短絡した場合の有機薄膜太陽電池 1B としての極性は、アノード端子 A が正極となり、カソード端子 K が負極となる。

[0133] また、図 46 (a) に示された順構造型の有機薄膜太陽電池 1A の各種材料のエネルギーバンド構造は、図 47 (a) に示すように表され、図 46 (b) に示された逆構造型の有機薄膜太陽電池 1B の各種材料のエネルギーバンド構造は、図 47 (b) に示すように表される。

[0134] (順構造型)

(a) まず、図 47 (a) に示すように、光 ($h\nu$) を吸収すると、バルクヘテロ接合有機活性層 14 内で、励起子が生成される。

(b) 次に、励起子は、バルクヘテロ接合有機活性層 14 内の p-n 接合界面において、自発分極によって、電子 (e^-) と正孔 (h^+) の自由キャリアに解離する。

(c) 次に、解離した正孔 (h^+) は、アノード電極となる透明電極層 11A に向けて走行し、解離した電子 (e^-) は、カソード電極層 16K に向けて走行する。

(d) 結果として、カソード電極層 16K・透明電極層 11A 間には、逆方向電流が導通して、図 47 (a) に示すように、開放電圧 V_{oc} が発生し、有機薄膜太陽電池 1A が得られる。

[0135] (逆構造型)

(a) まず、図 47 (b) に示すように、光 ($h\nu$) を吸収すると、バルク

ヘテロ接合有機活性層 14 内で、励起子が生成される。

(b) 次に、励起子は、バルクヘテロ接合有機活性層 14 内の p n 接合界面において、自発分極によって、電子 (e^-) と正孔 (h^+) の自由キャリアに解離する。

(c) 次に、解離した正孔 (h^+) は、アノード電極層 16 A に向けて走行し、解離した電子 (e^-) は、カソード電極層 11 K に向けて走行する。

(d) 結果として、カソード電極層 11 K、アノード電極層 16 A 間には、逆方向電流が導通して、図 47 (b) に示すように、開放電圧 V_{oc} が発生し、有機薄膜太陽電池 1 B が得られる。

[01 36] (第 2 の実施の形態)

(順構造型)

第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2 A は、図 48 に示すように、基板 10 と、基板 10 上に配置された第 1 電極層 11 A と、第 1 電極層 11 A 上に配置されたキャリア放出用バッファ層 12 B と、キャリア放出用バッファ層 12 B 上に配置されたバルクヘテロ接合有機活性層 14 と、バルクヘテロ接合有機活性層 14 上に配置された有機導電膜 25 と、有機導電膜 25 上に配置された第 2 電極層 16 K とを備える。

[01 37] 第 2 電極層 16 K は、金属粒子ペースト層で塗布形成される。すなわち、真空蒸着技術を用いていないため、製造コストを低減化可能である。金属粒子のサイズは、数 nm 〜 数 100 μ m 程度である。また、金属粒子の材料としては、Ag 粒子の他に、W、Mo、Ni、Au、Co など適用可能である。

[01 38] 有機導電膜 25 の厚さ W_c は、第 2 電極層 16 K から有機導電膜 25 への金属粒子のマイグレーションにより形成される金属粒子侵入層 25 S の厚さ W_p よりも厚い。

[01 39] ここで、有機導電膜 25 として高導電性 (HC : High Conductivity) の PEDOT : PSS を使用し、第 2 電極層 16 K として、Ag 粒子ペースト層を使用した場合、金属粒子侵入層 25 S の厚さ W_p は、例えば、約 200 nm

〜約 300 nm 程度である。すなわち、第 2 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池 2 A においては、バルクヘテロ接合有機活性層 14 と第 2 電極層 16 K 間に、厚さ約 1.0 μm〜約 10 μm と十分に厚い有機導電膜 25 を形成することで、発電層として機能するバルクヘテロ接合有機活性層 14 の内部への金属マイグレーションを防止することができる。このため、陰極ー陽極間のリーク電流を抑制して、信頼性を向上可能である。

[0140] ここで、金属粒子ペースト層は、例えば、Ag 粒子ペースト層を適用可能である。

[0141] 基板 10 は、ガラス基板で形成可能である。

[0142] 第 1 電極層は、例えば、ITO、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 TiO_2 などで形成可能である。

[0143] バルクヘテロ接合有機活性層 14 は、例えば、P3HT : PCBM で形成可能である。

[0144] 有機導電膜 25 は、例えば、PEDOT : PSS で形成可能である。

[0145] 有機導電膜 25 を形成する PEDOT : PSS の組成比は、例えば、約 1 : 2.5 である。

[0146] 第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2 A においては、キャリア放出用バッファ層 12 B は、第 1 電極層 11 A に正孔を放出する。

[0147] キャリア放出用バッファ層 12 B は、例えば、PEDOT : PSS で形成可能である。

[0148] キャリア放出用バッファ層 12 B を形成する PEDOT : PSS の組成比は、例えば、約 1 : 6 である。

[0149] 第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2 A においては、キャリア放出用バッファ層 12 B を形成する PEDOT : PSS における PEDOT に対する PSS 組成比は、有機導電膜 25 を形成する PEDOT : PSS における PEDOT に対する PSS 組成比よりも大きいことが望ましい。

[0150] また、第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2 A において

は、バルクヘテロ接合有機活性層 14 と有機導電膜 25 との間には、バッファ層 15 B を備えていても良い。

[0151] バッファ層 15 B は、バルクヘテロ接合有機活性層 14 と有機導電膜 25 との間にオーミックコンタクトを得るための層である。

[0152] バッファ層 15 B は、塗布形成可能である。

[0153] バッファ層 15 B は、 TiO_2 若しくは ZnO で形成可能である。

[0154] (逆構造型)

第2の実施の形態に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池 2 B は、図 49 に示すように、基板 10 と、基板 10 上に配置された第1電極層 11 にと、第1電極層 11 K 上に配置されたキャリア放出用バッファ層 11 丁と、キャリア放出用バッファ層 11 T 上に配置されたバルクヘテロ接合有機活性層 14 と、バルクヘテロ接合有機活性層 14 上に配置された有機導電膜 25 と、有機導電膜 25 上に配置された第2電極層 16 A とを備える。

[0155] 第2電極層 16 A は、金属粒子ペースト層で塗布形成される。このため、製造コストを低減化可能である。金属粒子のサイズは、数 nm〜数 100 nm 程度である。また、金属粒子の材料としては、Ag 粒子の他に、W、Mo、Ni、Au、Co など適用可能である。

[0156] 有機導電膜 25 の厚さ W_c は、第2電極層 16 A から有機導電膜 25 への金属粒子のマイグレーションにより形成される金属粒子侵入層 25 S の厚さ W_p よりも厚い。

[0157] ここで、有機導電膜 25 として PEDOT:PSS を使用し、第2電極層 16 A として、Ag 粒子ペースト層を使用した場合、金属粒子侵入層 25 S の厚さ W_p は、例えば、約 200 nm〜約 300 nm 程度である。すなわち、第2の実施の形態に係る構造型の有機薄膜太陽電池 2 B においては、バルクヘテロ接合有機活性層 14 と第2電極層 16 K 間に、厚さ約 1.0 μm 〜約 10 μm と十分に厚い有機導電膜 25 を形成することで、発電層として機能するバルクヘテロ接合有機活性層 14 の内部への金属マイグレーションを防止することができる。このため、陰極ー陽極間のリーク電流を抑制して、信

頼性を向上可能である。

[01 58] 第 2 の実施の形態に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池 2 B においては、キャリア放出用バッファ層 1 1 τ は、第 1 電極層 1 1 κ に電子を放出する。

[01 59] キャリア放出用バッファ層 1 1 T は、 TiO_2 若しくは ZnO で形成可能である。

[01 60] 尚、第 2 の実施の形態に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池 2 B においては、バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 と有機導電膜 2 5 との間には、バッファ層 1 5 B を配置する必要はない。バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 と有機導電膜 2 5 との間には、ショットキー接合が形成されていれば良いからである。

[01 61] その他の構成は、図 4 8 に示された順構造型と同様であるため、重複説明は省略する。

[01 62] (電流－電圧特性)

第 2 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の電流 I －電圧 V 特性は、模式的に図 5 0 に示すように表される。光照射がない場合には、曲線 P に示すように、原点 $(0, 0)$ を通過する電流－電圧特性となる。光照射がある場合には、曲線 Q に示すように、 $(0, \text{開放電圧 } V_{oc})$ および $(\text{短絡電流 } I_{sc}, 0)$ を通過する電流－電圧特性となる。図 5 0 において、斜線部の面積が、 $I_m \times V_m = P_m$ で表される最大出力電力 P_m を表す。

[01 63] (等価回路)

第 2 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池のアノード・カソード間に、負荷抵抗 R_L を短絡させて電力を取り出すための回路構成は、図 5 1 (a) に示すように表され、図 5 1 (a) に対応する理想化された等価回路構成は、図 5 1 (b) に示すように表される。図 5 1 (b) においては、第 2 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池に対して入射された光 $(h\nu)$ によって励起された過剰キャリアに基づく定電流源 I_{ph} 、有機薄膜太陽電池を表すダイオードに並列接続されている。

[01 64] 第 2 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池を表すダイオードの飽和電流を

I_s とすると、有機薄膜太陽電池の電流 I —電圧 V 特性は、 $I = I_s (\exp (q V / k T) - 1)$ で表される。ここで、 q は単位電荷、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度を表す。

[01 65] (変形例 : 順構造型)

第 2 の実施の形態の変形例に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2 A の模式的断面構造は、図 5 2 に示すように、第 2 電極層 1 6 K にメッシュ構造を備える。メッシュ構造のカソード電極層 1 6 K は、図 5 2 に示すように、有機導電膜 2 5 上にパターン形成される。このように第 2 電極層 1 6 K にメッシュ構造を設けることによって、光 ($h \nu$) を表面側からも取り込むことができる。

[01 66] カソード電極層 1 6 K は、例えば、Ag 粒子ペースト層をスクリーン印刷技術を適用して形成可能である。具体的には、Ag 粒子ペースト層は、Ag ナノインクで形成され、焼成温度は、例えば、約 100℃ 前後である。形成されたカソード電極層 1 6 K のシート抵抗は、例えば、約 0.1 $\Omega / \square$ 以下である。すなわち、メッシュ構造の Ag 粒子ペースト層からなるカソード電極層 1 6 K は、低温焼成され、かつ高い導電性を有する。

[01 67] 発電した電力を外周の電極まで集電する際に、有機導電膜 2 5 に生じる発熱による電気エネルギーのロスを、第 2 電極層 1 6 K にメッシュ構造を設けることによって、有機導電膜 2 5 の抵抗値を実質的に下げることにより、発熱ロスを抑制し、エネルギー変換効率を高めることができる。

[01 68] 光励起されたキャリアの内、正孔は、図 5 2 において、電流 i_A で示されるように、第 1 電極層 1 1 A に導通する。一方、光励起されたキャリアの内、電子は、図 5 2 において、電流 i_{k1} で示されるように、カソード電極層 1 6 K に主として導通する。このような低抵抗率のカソード電極層 1 6 K を有機導電膜 2 5 上に形成することによって、光励起されたキャリア (順構造型の場合電子) が相対的に厚い有機導電膜 2 5 内部において熱失活 (Thermal Inactivity) されることを抑制することができる。図 5 2 において、電流 i_{k2} で示される電流成分は、相対的に厚い有機導電膜 2 5 内部において熱失活される

電流成分を模式的に表している。

[0169] 第2の実施の形態の変形例に係る順構造型の有機薄膜太陽電池2Aにおいては、このようなAg粒子ペースト層からなるメッシュ電極構造をカソード電極層16Kとして有機導電膜25上に配置することによって、集電作用を上昇することができる。

[0170] 有機導電膜25のカソード電極層16Kと接する界面には、図52に示すように、金属粒子侵入層25Sが形成される。有機導電膜25の厚さは、Ag粒子のマイグレーションにより形成される金属粒子侵入層25S厚さよりも十分に厚く形成される。

[0171] 第2の実施の形態の変形例に係る順構造型の有機薄膜太陽電池2Aにおいて、菱形構造を含む平行四辺形を基本格子とするカソード電極層16Kの平面パターン構成例は、図53(a)に示すように表され、図53(a)のA部分の拡大図は、図53(b)に示すように表される。図53(a)に示すように、平行四辺形の一辺の寸法は、 W_A で表されている。また、図53(b)に示すように、1個のメッシュ構造において、カソード電極層16Kのメッシュ電極を導通する微小電流成分は i_k で表され、1個のメッシュ窓の面積は、 H_{ti} で表される。その他の構成は、図48に示された第2の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池と同様である。

[0172] 同様に、第2の実施の形態の変形例に係る順構造型の有機薄膜太陽電池2Aにおいて、六角形構造を基本格子とするカソード電極層16Kの平面パターン構成例、図54(a)に示すように表され、円形構造を基本格子とするカソード電極層16Kの平面パターン構成例は、図54(b)に示すように表され、正方形構造を基本格子とするカソード電極層16Kの平面パターン構成例は、図54(c)に示すように表される。

[0173] また、図52、図53(a)および図54(a)～図54(c)に示されたメッシュ電極構造は、図49に示された第2の実施の形態に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池2Bの第2電極層16Aに対しても同様に適用可能である。

[01 74] (直列構造)

直列構造を有する第2の実施の形態の変形例に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の模式的平面パターン構成は、図55(a)に示すように表され、図55(a)に対応する等価回路構成は、図55(b)に示すように表され、図55(a)の裏面(光照射面)側から見た模式的平面パターン構成は、図55(c)に示すように表される。

[01 75] 直列構造を有する第2の実施の形態の変形例に係る順構造型の有機薄膜太陽電池は、図55(a)～図55(c)に示すように、有機薄膜太陽電池 OPV_1 ・ OPV_2 ・ OPV_3 ・ OPV_4 が4個直列にアノードA(11A₁)・カソードK(11A₄)間に接続された構成を備える。すなわち、有機薄膜太陽電池 OPV_1 は、第1電極層11A₁・カソード電極層16K₁間に配置され、有機薄膜太陽電池 OPV_2 は、第1電極層11A₂・カソード電極層16K₂間に配置され、有機薄膜太陽電池 OPV_3 は、第1電極層11A₃・カソード電極層16K₃間に配置され、有機薄膜太陽電池 OPV_4 は、第1電極層11A₄・カソード電極層16K₄間に配置される。

[01 76] 図55(a)において、長さ L_t は、例えば、約29.6mm、幅 W_t は、例えば、約11.8mmである。取り出し電極を形成する第1電極層11A₁の長さ L_1 は、例えば、約3.8mm、幅 W_2 は、例えば、約1.2mmである。取り出し電極を形成する第1電極層11A₄の寸法も、取り出し電極を形成する第1電極層11A₁と同様である。

[01 77] 図55(c)において、全体の長さ L_E は、例えば、約27.9mm、幅 W_E は、例えば、約9.15mmである。

[01 78] また、ガラス基板10の厚さは、例えば、約0.7mm、有機薄膜太陽電池モジュール全体の厚さは、例えば、最大約1.4mmである。

[01 79] 第2の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池2Aの積層構造部分の模式的断面構造は、図56(a)に示すように表され、図56(a)の詳細構造であって、有機導電膜25の第2電極層16と接する界面に金属粒子侵入層25Sを有する構造例の模式的断面構造は、図56(b)に示すよう

に表される。

[01 80] 第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2 A の積層構造部分は、図 5 6 (a) に示すように、基板 1 0 と、基板 1 0 上に配置された透明電極層 (第 1 電極層) 1 1 A に 1 1 A₂と、第 1 電極層 1 1 A₁上に配置されたキャリア放出用バッファ層 1 2 B と、キャリア放出用バッファ層 1 2 B 上に配置されたバルクヘテロ接合有機活性層 1 4 と、バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 上に配置された有機導電膜 2 5 と、有機導電膜 2 5 上に配置された第 2 電極層 1 6 K₁とを備える。また、有機導電膜 2 5 の厚さは、図 5 6 (b) に示すように、第 2 電極層 1 6 K₁から有機導電膜 2 5 への金属粒子のマイグレーションにより形成される金属粒子侵入層 2 5 S の厚さよりも厚く形成される。特に、図 5 6 (b) に示すように、有機導電膜 2 5 の厚さは、第 2 電極層 1 6 K₁と接触する側壁部においても金属粒子侵入層 2 5 S の厚さよりも厚く形成される。

[01 81] 第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2 A において、更にパッシベーションを実施した模式的断面構造は、図 5 7 (a) に示すように表される。一方、有機導電膜 2 5 を備えない比較例に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2 C の模式的断面構造は、図 5 7 (b) に示すように表される。

[01 82] 第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2 A は、図 5 7 (a) に示すように、基板 1 0 と、基板 1 0 上に配置された透明電極層 (第 1 電極層) 1 1 A に 1 1 A₂と、第 1 電極層 1 1 A 上に配置されたキャリア放出用バッファ層 1 2 B と、キャリア放出用バッファ層 1 2 B 上に配置されたバルクヘテロ接合有機活性層 1 4 と、バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 上に配置された有機導電膜 2 5 と、有機導電膜 2 5 上に配置されたカソード電極層 (第 2 電極層) 1 6 K₁と、第 2 電極層 1 6 K₁上に配置されたパッシベーション層 2 6 と、パッシベーション層 2 6 上に配置されたカラー化バリア層 2 8 と、カラー化バリア層 2 8 上に配置されたバックシートパッシベーション層 3 0 とを備える。

[01 83] (比較例)

比較例に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2 C は、図 5 7 (b) に示すように、基板 1 0 と、基板 1 0 上に配置された透明電極層 (第 1 電極層) 1 1 A に 1 1 A₂と、第 1 電極層 1 1 A₁上に配置されたキャリア放出用バッファ層 1 2 B と、キャリア放出用バッファ層 1 2 B 上に配置されたバルクヘテロ接合有機活性層 1 4 と、バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 上に配置されたカソード電極層 (第 2 電極層) 1 6 K₁と、第 2 電極層 1 6 K₁上に配置されたパッシベーション層 2 6 と、パッシベーション層 2 6 上に配置されたバリア層 2 8 と、バリア層 2 8 上に配置されたパッシベーション層 3 1 と、パッシベーション層 3 1 上に配置されたバックシート層 3 3 とを備える。

[01 84] バリア層 2 8 は、化学的気相堆積 (C V D :Chemical Vapor Depos ition) 法による S i N や S i O N などの無機パッシベーション膜と樹脂保護膜を多層に積層して形成する。樹脂保護膜として用いていた透明樹脂素材では、セル部分以外は透明のため、使用用途に応じてモジュールを着色する場合、バックシート層 3 3 としてカラーフィルムを貼り付けるなど余分な素材を追加する必要がある。太陽電池は、組み込む筐体の色や作業環境に応じてモジュール全体が着色されている必要があるため、モジュール背面に白色や黒色のバックシートを接着する。しかし、比較例に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2 C は、バックシート層 3 3 を用いることでモジュールの厚みが厚くなり、コストも高くなる。

[01 85] 第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2 A は、図 5 7 (a) に示すように、着色剤を添加した保護膜 (カラー化バリア層 2 8) を用いることで、モジュールに任意の着色を可能にしている。すなわち、セルの保護層に U V 照射により任意のパターニングが可能なカラーフィルタを用いることで、保護層に意匠性を持たせ、作製工程の減少と意匠性の向上を可能にしている。

[01 86] 第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2 A は、図 5 7 (a) に示すように、ITO 付きガラス基板 1 0 上に発電層となる約数 1 0 0 n m 程度の厚さを有する有機層 (1 2 B ・ 1 4) と、約 1 μ m 〜約 1 0 μ m 程

度の厚さを有する有機導電膜 25 を積層し、第 2 電極層 16 として、例えば、Ag 粒子ペースト層をスクリーン印刷による塗布・焼成して作られる。

[01 87] パッシベーション層 26 上に配置されたカラー化バリア層 28 は、有機薄膜太陽電池セルの保護層としての役割を有する。

[01 88] カラー化バリア層 28 は、紫外線 (UV) 照射により任意のパターニングが可能なカラーフィルタで形成可能である。このようなパターニングが可能なカラーフィルタを保護層として用いることによって、第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2A は、保護層に意匠性を持たせることができ、比較例 (図 57 (b)) よりも、作製工程の減少と意匠性の向上を可能にする。

[01 89] 第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2A において、パッシベーション層 26、カラー化バリア層 28 は、CVD 法による SiN や SiO₂ などの無機パッシベーション膜と樹脂保護膜を多層に積層して形成可能である。

[01 90] 第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池 2A においては、モジュールのプロセスを変更することなく、着色を可能にするため、樹脂保護膜の素材に色素を添加することで、モジュールのセル以外の部位を任意の色に着色できる。この樹脂素材は、塗布形成後に UV 照射した部分のみパターンを残すことができることから、背面の配色を任意のパターンで行うことが可能である。

[01 91] 着色剤としては、黒色では、例えば、カーボンブラック、青色では、例えば、フタロシアニン系塗料、赤色では、例えば、アリザリン系塗料などを適用可能である。

[01 92] (動作原理)

基本技術に係る有機薄膜太陽電池の動作原理を説明する模式図は、図 10 と同様に表される。また、図 10 に示された有機薄膜太陽電池の各種材料のエネルギーバンド構造は、図 11 と同様に表される。

[01 93] 基本技術に係る有機薄膜太陽電池 1A において、キャリア放出用バッファ

層 12B に適用する PEDOT : PSS の内、PEDOT の化学構造式は、図 12 (a) に示すように表され、PSS の化学構造式は、図 12 (b) に示すように表される。

[01 94] 基本技術に係る有機薄膜太陽電池 1A において、バルクヘテロ接合有機活性層 14 に適用される P3HT の化学構造式は、図 13 (a) に示すように表され、バルクヘテロ接合有機活性層 14 に適用される PCBM の化学構造式は、図 13 (b) に示すように表される。

[01 95] 基本技術に係る有機薄膜太陽電池 1A において、適用可能な材料の化学構造式の例は、図 14 (a) ～図 14 (d) と同様に表される。

[01 96] 有機薄膜太陽電池 1A において、溶液プロセスで使用可能な材料の化学構造式の例は、図 15 (a) ～図 15 (g) と同様に表される。以下重複説明は省略する。

[01 97] (製造方法 : 順構造型)

第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であって、基板 10 上に透明電極層 11 を形成した ITO 基板を準備する工程は、図 58 (a) に示すように表され、透明電極層 11A に 11A₂ をパターンニング後、透明電極層 11A₁ 上にキャリア放出用バッファ層 12B をパターン形成する工程は、図 58 (b) に示すように表され、キャリア放出用バッファ層 12B 上にバルクヘテロ接合有機活性層 14 をパターン形成する工程は、図 58 (c) に示すように表され、バルクヘテロ接合有機活性層 14 上に相対的に厚い有機導電膜 25 をパターン形成する工程は、図 58 (d) に示すように表され、有機導電膜 25 上に第 2 電極層 16K₁ をパターン形成する工程は、図 58 (e) に示すように表される。

[01 98] 第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であって、図 58 (e) の詳細構造において、有機導電膜 25 の上部に金属粒子侵入層 25S が形成される様子を説明する模式的断面構造は、図 59 (a) に示すように表され、デバイス全面にパッシベーション層 26 を形成する工程は、図 59 (b) に示すように表され、パッシベーション層 26 上に

カラー化バリア層を形成する工程は、図 5 9 (c) に示すように表される。

[0199] 第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の製造方法は、図 5 8 〜図 5 9 に示すように、基板 10 を準備する工程と、基板 10 上に第 1 電極層 11 (11A₁に 11A₂) を形成する工程と、第 1 電極層 11A₁上にキャリア放出用バッファ層 12B を形成する工程と、キャリア放出用バッファ層 12B 上にバルクヘテロ接合有機活性層 14 を形成する工程と、バルクヘテロ接合有機活性層 14 上に有機導電膜 25 を形成する工程と、有機導電膜 25 上に第 2 電極層 16K₁を形成する工程とを有する。

[0200] また、図 5 8 〜図 5 9 では図示を省略しているが、バルクヘテロ接合有機活性層 14 上に有機導電膜 25 を形成する工程は、図 4 8 若しくは図 5 2 に示したように、バルクヘテロ接合有機活性層 14 上にバッファ層 15B を形成する工程と、バッファ層 15B 上に有機導電膜 25 を形成する工程とを有していても良い。

[0201] ここで、第 2 電極層 16K₁を形成する工程は、有機導電膜 25 上に金属粒子ペースト層を塗布して形成する工程を有する。

[0202] また、有機導電膜 25 の厚さは、第 2 電極層 16K₁から有機導電膜 25 への金属粒子のマイグレーションにより形成される金属粒子侵入層 25S の厚さよりも厚い。特に、図 5 9 (b) および図 5 9 (c) に示すように、有機導電膜 25 の厚さは、第 2 電極層 16K₁と接触する側壁部においても金属粒子侵入層 25S の厚さよりも厚く形成される。

[0203] また、金属粒子ペースト層は、Ag 粒子ペースト層であっても良い。

[0204] 更に、第 2 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法は、図 5 9 および図 5 7 (a) に示すように、第 2 電極層 16K₁上にパッシベーション層 26 を形成する工程と、パッシベーション層 26 上にカラー化バリア層 28 を形成する工程と、カラー化バリア層 28 上にバックシートパッシベーション層 30 を形成する工程とを有していても良い。

[0205] 図 5 8 〜図 5 9 および図 5 7 (a) を参照して、第 2 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法について説明する。

(a) まず、図 5 8 (a) に示すように、基板 10 上に、例えば、ITO からなる透明電極層 11 を形成する。ここで、ITO からなる透明電極層 11 のシート抵抗は、例えば、約 $7 \Omega/\square$ ～ 約 $10 \Omega/\square$ である。

(b) 次に、図 5 8 (b) に示すように、透明電極層 11 (11A に 11A₂) をパターニング後、透明電極層 11A₁ 上にキャリア放出用バッファ層 12 B をパターン形成する。透明電極層 11 (11A に 11A₂) のパターニングには、ウエットエッチング技術、レーザパターニング技術などを適用可能である。キャリア放出用バッファ層 12 B の形成には、スピンコート技術、スプレー技術、スクリーン印刷技術などを適用可能である。ここで、キャリア放出用バッファ層 12 B の形成工程では、例えば、PEDOT : PSS をスピンコートによって形成し、水分除去のために、アニールを 120°C で約 10 分間行くと良い。

(c) 次に、図 5 8 (c) に示すように、キャリア放出用バッファ層 12 B 上に、発電層となるバルクヘテロ接合有機活性層 14 を形成する。バルクヘテロ接合有機活性層 14 の形成工程においては、例えば、P3HT : PCBM をスピンコートによって形成する。また、バルクヘテロ接合有機活性層 14 の形成においては、インクジェット法を用いてフィルム状に形成した後、有機溶剤を乾燥させるために、約 100°C ～ 120°C で約 10 分～30 分加熱する。

(d) 次に、図 4 8 および図 5 2 に示したように、バルクヘテロ接合有機活性層 14 上にバッファ層 15 B を形成する。バッファ層 15 B は、例えば、 TiO_2 や ZnO を印刷工程などを用いて形成可能である。

(e) 次に、図 5 8 (d) に示すように、バルクヘテロ接合有機活性層 14 上に、相対的に厚い有機導電膜 25 を形成する。有機導電膜 25 の形成工程においては、相対的に高導電性の PEDOT : PSS をスピンコートによって形成し、水分除去のために、アニール処理を実施する。有機導電膜 25 の厚さは、例えば、約 $1 \mu\text{m}$ ～ 約 $10 \mu\text{m}$ であり、高導電性を得るために、例えば、PEDOT : PSS = 1 : 2.5 としている。有機導電膜 25 のシー

ト抵抗は、例えば、約 $300 \Omega/\square$ である。

(f) 次に、図 58 (e) に示すように、有機導電膜 25 上にカソード電極層 16 K_1 をパターン形成する。カソード電極層 16、は、例えば、Ag 粒子ペースト層をスクリーン印刷技術を適用して形成する。具体的には、例えば、Ag 粒子ペースト層は、Ag ナノインクで形成され、焼成温度は、例えば、約 100°C 前後である。形成されたカソード電極層 16 K_1 のシート抵抗は、例えば、約 $0.1 \Omega/\square$ 以下である。また、カソード電極層 16 K_1 には、図 52 ～ 図 55 に示したように、メッシュ構造を導入しても良い。このような低抵抗率のカソード電極層 16 K_1 を有機導電膜 25 上に形成することによって、光励起されたキャリア（順構造型の場合電子）が相対的に厚い有機導電膜 25 内部において熱失活（Thermal Inactivity）されることを抑制することができる。図 59 (a) に示すように、有機導電膜 25 のカソード電極層 16 K_1 と接する面には、金属粒子侵入層 25 S が形成される。有機導電膜 25 の厚さは、Ag 粒子のマイグレーションにより形成される金属粒子侵入層 25 S 厚さよりも十分に厚く形成されている。

(g) 次に、図 59 (b) に示すように、第 2 電極層 16 上にパッシベーション層 26 を形成する。ここで、パッシベーション層 26 は、シリコン窒化膜などを CVD 法で形成しても良い。シリコン窒化膜の厚さは、例えば、約 $0.5 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$ 程度である。大気中の水分と酸素による劣化を抑えるため、CVD により形成した SiN 膜による封止を行うことで、さらに耐久性を向上可能である。

(h) 次に、図 59 (c) に示すように、パッシベーション層 26 上にカラー化バリア層 28 を形成する。ここでは、SiN 膜で形成されたパッシベーション層 26 のスポットなどの不良を無くし、モジュールの背面を平滑化するために、UV 硬化樹脂素材をスピンコート法などで塗布し、UV 照射により硬化させる。なお、ここで、カラー化バリア層 28 には着色剤を添加した保護膜を用いることで、薄層化された素子構造で、モジュールに任意の着色を可能にしている。

(i) 次に、図57(a)に示すように、カラー化バリア層28上にバックシートパッシベーション層30を形成する。バックシートパッシベーション層30は、例えば、シリコン窒化膜などをCVD法で形成しても良い。シリコン窒化膜の厚さは、例えば、約 $0.5\mu\text{m}$ ～ $1.5\mu\text{m}$ 程度である。大気中の水分と酸素による劣化を抑えるため、CVDにより形成したSiN膜による封止を行うことで、さらに耐久性を向上可能である。

[0206] 以上の工程により、第2の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池2Aが完成する。

[0207] 尚、要求するモジュール耐久性に応じて、シリコン窒化膜などのパッシベーション層26を形成する工程(図59(b))・パッシベーション層26上にカラー化バリア層28を形成する工程(図59(c))を繰り返し、多重積層保護膜を形成しても良い。

[0208] (製造方法：逆構造型)

第2の実施の形態に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池の製造方法は、図49に示すように、基板10を準備する工程と、基板10上に第1電極層11Kを形成する工程と、第1電極層11K上にキャリア放出用バッファ層11Tを形成する工程と、キャリア放出用バッファ層11T上にバルクヘテロ接合有機活性層14を形成する工程と、バルクヘテロ接合有機活性層14上に有機導電膜25を形成する工程と、有機導電膜25上に第2電極層16Aを形成する工程とを有する。

[0209] 第2の実施の形態に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池の製造方法においては、キャリア放出用バッファ層11Tは、バルクヘテロ接合有機活性層14の酸化劣化を抑制可能で、かつ光損失の少ないバッファ材料で形成される。例えば、 TiO_2 若しくは ZnO などで形成される。

第2の実施の形態に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池では、バルクヘテロ接合有機活性層14と有機導電膜25との間は、ショットキー接触されていれば良い。このため、バッファ層の形成工程は不要である。

[0210] その他の工程は、第2の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の

製造方法と同様であるため、重複説明は省略する。

[021 1] (製造方法)

複数個 (図の例では 3 個) 直列に配置された第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の製造方法について説明する。

[021 2] 複数個 (図の例では 3 個) 直列に配置された第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の製造方法の一工程であって、基板 10 上に透明電極層 11A に 11A₂・11A₃・11A₄を形成した状態を示す模式的平面パターン構成は、図 60 (a) に示すように表され、図 60 (a) の V I I I - V I I I 線に沿う模式的断面構造は、図 60 (b) に示すように表される。

[021 3] また、透明電極層 11A に 11A₂・11A₃上にキャリア放出用バッファ層 12B を製膜した状態を示す模式的平面パターン構成は、図 61 (a) に示すように表され、図 61 (a) の I X _ I X 線に沿う模式的断面構造は、図 61 (b) に示すように表される。

[0214] また、キャリア放出用バッファ層 12B 上にバルクヘテロ接合有機活性層 14 を製膜した状態を示す模式的平面パターン構成は、図 62 (a) に示すように表され、図 62 (a) の X _ X 線に沿う模式的断面構造は、図 62 (b) に示すように表される。ここで、図 59 (b) および図 59 (c) に示したように、有機導電膜 25 の厚さは、第 2 電極層 16K₁と接触する側壁部においても金属粒子侵入層 25S の厚さよりも厚く形成されるが、以下においては、側壁部の詳細構造は図示を省略する。

[021 5] また、バルクヘテロ接合有機活性層 14 上に相対的に厚い有機導電膜 25 を製膜した状態を示す模式的平面パターン構成は、図 63 (a) に示すように表され、図 63 (a) の X I - X I 線に沿う模式的断面構造は、図 63 (b) に示すように表される。

[021 6] また、有機導電膜 25 上に第 2 電極層 16K に 16K₂・16K₃を形成した状態を示す模式的平面パターン構成は、図 64 (a) に示すように表され、図 64 (a) の X I I - X I I 線に沿う模式的断面構造は、図 64 (b) に

示すように表される。

[021 7] また、酸素プラズマ処理などによって、余分な有機層 (2 5 ・ 1 4 ・ 1 2 B) をエッチングし、隣接する O P V セルを互いに分離した状態を示す模式的平面パターン構成は、図 6 5 (a) に示すように表され、図 6 5 (a) の X I I I - X I I I 線に沿う模式的断面構造は、図 6 5 (b) に示すように表される。

[021 8] また、デバイス全面にパッシベーション層 2 6 を形成した状態を示す模式的平面パターン構成は、図 6 6 (a) に示すように表され、図 6 6 (a) の X I V - X I V 線に沿う模式的断面構造は、図 6 6 (b) に示すように表される。

[021 9] また、パッシベーション層 2 6 上にカラー化バリア層 2 8 を形成した状態を示す模式的平面パターン構成は、図 6 7 (a) に示すように表され、図 6 7 (a) の X V - X V 線に沿う模式的断面構造は、図 6 7 (b) に示すように表される。

[0220] また、カラー化バリア層 2 8 上にバックシートパッシベーション層 3 0 を形成した状態を示す模式的平面パターン構成は、図 6 8 (a) に示すように表され、図 6 8 (a) の X V I - X V I 線に沿う模式的断面構造は、図 6 8 (b) に示すように表される。

[0221] 図 6 0 ～図 6 8 を参照して、複数個 (図の例では 3 個) 直列に配置された第 2 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池の製造方法について説明する。

(a) まず、純水、アセトン、エタノールで洗浄したガラス基板 1 0 (例えば、長さ約 5 0 m m X 幅約 5 0 m m X 厚さ約 1 0 . 4 m m) を I C P エッチャーに入れ、 O_2 プラズマにより、表面の付着物を取り除く (ガラス基板表面処理)。なお、基板 1 0 をガラス基板で形成し、有機活性層へ光を効率的に誘導するために、ガラス表面に反射防止処理を実施しても良い。

(b) 次に、図 6 0 に示すように、ガラス基板 1 0 上に、例えば、ITO からなる透明電極層 1 1 A に 1 1 A₂ ・ 1 1 A₃ ・ 1 1 A₄ を形成する。図 6 0 に示すように、透明電極層 1 1 A に 1 1 A₂ ・ 1 1 A₃ ・ 1 1 A₄ は溝部を挟んだ

ストライプパターンで複数形成される。溝部の形成には、ウェットエッチング技術、レーザパターニング技術などを適用することができる。

(c) 次に、図 6 1 に示すように、各透明電極層 1 1 A に 1 1 A₂・1 1 A₃上に、キャリア放出用バッファ層 1 2 B を形成する。キャリア放出用バッファ層 1 2 B の形成には、スピンコート技術、スプレー技術、スクリーン印刷技術などを適用することができる。ここで、キャリア放出用バッファ層 1 2 B の形成工程では、例えば、PEDOT : PSS をスピンコートによって製膜を行い、水分除去のために、アニールを 1 2 0 ℃で約 1 0 分間行う。溝部の形成には、ウェットエッチング技術、レーザパターニング技術などを適用することができる。

(d) 次に、図 6 2 に示すように、各キャリア放出用バッファ層 1 2 B 上に、バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 を形成する。バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 の形成工程においては、例えば、P 3 H T : P C B M をスピンコートによって製膜を行う。

(e) 次に、図 6 3 に示すように、バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 上に、有機導電膜 2 5 を形成する。有機導電膜 2 5 の形成工程においては、例えば、PEDOT : PSS をスピンコートによって製膜を行い、水分除去のために、アニールを 1 2 0 ℃で約 1 0 分間行う。溝部の形成には、ウェットエッチング技術、レーザパターニング技術などを適用することができる。

(f) 次に、図 6 4 に示すように、各有機導電膜 2 5 上に、第 2 電極層 (カソード電極層) 1 6 K に 1 6 K₂・1 6 K₃を形成する。第 2 電極層 1 6 K に 1 6 K₂・1 6 K₃は、例えば、A g などの金属粒子ペースト層をスクリーン印刷技術を適用してコーティングし、焼成して形成する。

(g) 次に、図 6 5 に示すように、有機導電膜 2 5 、バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 およびキャリア放出用バッファ層 1 2 B をエッチング処理する。バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 およびキャリア放出用バッファ層 1 2 B をエッチング処理することによって、各セルを分離することができる。

(h) 次に、図 6 6 に示すように、デバイス全面にバッシペーション層 2 6

を形成する。ここで、パッシベーション層 26 は、シリコン窒化膜などを CVD 法で形成しても良い。シリコン窒化膜の厚さは、例えば、約 $0.5 \mu\text{m}$ ~ $1.5 \mu\text{m}$ 程度である。大気中の水分と酸素による劣化を抑えるため、CVD により形成した SiN 膜による封止を行うことで、さらに耐久性を向上可能である。

(i) 次に、図 67 に示すように、パッシベーション層 26 上にカラー化バリア層 28 を形成する。ここでは、SiN 膜で形成されたパッシベーション層 26 のスポットなどの不良を無くし、モジュールの背面を平滑化するために、UV 硬化樹脂素材をスピンコート法などで塗布し、UV 照射により硬化させる。なお、ここで、カラー化バリア層 28 には着色剤を添加した保護膜を用いることで、モジュールに任意の着色を可能にしている。

(j) 次に、図 68 に示すように、カラー化バリア層 28 上にバックシートパッシベーション層 30 を形成する。バックシートパッシベーション層 30 は、例えば、シリコン窒化膜などを CVD 法で形成しても良い。シリコン窒化膜の厚さは、例えば、約 $0.5 \mu\text{m}$ ~ $1.5 \mu\text{m}$ 程度である。大気中の水分と酸素による劣化を抑えるため、CVD により形成した SiN 膜による封止を行うことで、さらに耐久性を向上可能である。

[0222] 尚、要求するモジュール耐久性に応じて、シリコン窒化膜などのパッシベーション層 26 を形成する工程 (図 66) ・パッシベーション層 26 上にカラー化バリア層 28 を形成する工程 (図 67) を繰り返し、多重積層保護膜を形成しても良い。

[0223] 以上の工程により、複数個 (図の例では 3 個) 直列に配置された第 2 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池を完成することができる。

[0224] (順構造型の有機薄膜太陽電池の作成手順)

図 69 に示すフローチャートに基づいて、第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の作成手順について説明する。

(a) ステップ S1 では、ITO 基板 10 上に、PEDOT : PSS を塗布し、キャリア放出用バッファ層 12B を形成する。例えば、 $0.45 \mu\text{m}$ P

T F E メンブレンフィルターで P E D O T : P S S 水溶液を濾過し、溶け残りや不純物を取り除き、P E D O T : P S S 水溶液を I T O 基板 10 上に塗布し、スピンコート (例えば、4 0 0 0 r p m , 3 0 s e c) する。

(b) ステップ S 2 では、P E D O T : P S S を焼結する。即ち、製膜後、水分除去のために 1 2 0 ° C 、 1 0 分間加熱処理をする。なお、基板 10 全体に熱が伝わるように予めホットプレートで温めておいたシャーレを被せると良い。

(c) ステップ S 3 では、P 3 H T : P C B M を塗布し、バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 を形成する。具体的には、例えば、ジクロロベンゼン (o-dichlorobenzene) に P 3 H T 1 6 m g と P C B M 1 6 m g を溶解させる。溶液は、窒素雰囲気中の 5 0 ° C で一晩攪拌を行った後に、5 0 ° C で 1 分間超音波処理を行う。溶液は窒素置換されたグローブボックス ($< 1 \text{ ppm } \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$) 内で洗浄処理した I T O 基板 10 上にスピンコートを行う。回転数は例えば 5 5 0 r p m ・ 6 0 s e c の後に 2 0 0 0 r p m ・ 1 s e c である。

(d) ステップ S 4 では、プレアニールを行う。即ち、ステップ S 3 の塗布の後、1 2 0 ° C で 1 0 分間加熱を行う。なお、基板 10 全体に熱が伝わるように予めホットプレートで温めておいたシャーレを被せると良い。

(e) ステップ S 5 では、バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 上に TiO_2 からなるバッファ層 1 5 B を塗布・焼成する。

(f) ステップ S 6 では、バッファ層 1 5 B 上に高導電性の P E D O T : P S S からなる有機導電膜 2 5 を塗布する。

(g) ステップ S 7 では、高導電性の P E D O T : P S S からなる有機導電膜 2 5 を焼結する。即ち、製膜後、水分除去のために加熱処理をする。

(h) ステップ S 8 では、有機導電膜 2 5 上に A g 粒子ペースト層を塗布・焼成し、第 2 電極層 1 6 を形成する。

(i) ステップ S 9 では、封止を行う。具体的には、デバイス全体に、パッシベーション層 2 6 ・カラー化バリア層 2 8 ・バックシートパッシベーション層 3 0 を順次積層化形成して、素子を封止する。

[0225] (逆構造型の有機薄膜太陽電池の作成手順)

図 70 に示すフローチャートに基づいて、第 2 の実施の形態に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池の作成手順について説明する。

(a) ステップ S 11 では、ITO 基板 10 上に、TiO₂若しくは ZnO を塗布し、キャリア放出用バッファ層 11丁を形成する。

(b) ステップ S 12 では、キャリア放出用バッファ層 11T 上に P3HT :PCBM を塗布し、バルクヘテロ接合有機活性層 14 を形成する。具体的には、例えば、ジクロロベンゼン (o-dichlorobenzene) に P3HT 16 mg と PCBM 16 mg を溶解させる。溶液は、窒素雰囲気中の 50℃で一晩攪拌を行った後に、50℃で 1 分間超音波処理を行う。溶液は窒素置換されたグローブボックス (< 1 ppm O₂, H₂O) 内で洗浄処理した ITO 基板 10 のキャリア放出用バッファ層 11T 上にスピンコートを行う。回転数は例えば 550 rpm - 60 sec の後に 2000 rpm・1 sec である。

(c) ステップ S 13 では、プレアニールを行う。即ち、ステップ S 12 の塗布の後、120℃で 10 分間加熱を行う。なお、ITO 基板 10 全体に熱が伝わるように予めホットプレートで温めておいたシャーレを被せると良い。

(d) ステップ S 14 では、バルクヘテロ接合有機活性層 14 上に高導電性の PEDOT :PSS からなる有機導電膜 25 を塗布する。

(e) ステップ S 15 では、高導電性の PEDOT :PSS からなる有機導電膜 25 を焼結する。即ち、製膜後、水分除去のために加熱処理をする。

(f) ステップ S 16 では、有機導電膜 25 上に Ag 粒子ペースト層を塗布・焼成し、第 2 電極層 16A を形成する。

(g) ステップ S 17 では、封止を行う。具体的には、デバイス全体に、パッシベーション層 26・カラー化バリア層 28・バックシートパッシベーション層 30 を順次積層化形成して、素子を封止する。

[0226] (量産化工程)

第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池は、図 38、図 39

、図 7 1、図 7 2、および図 4 2 に示すように、複数のセルをマトリックス状に配置し、量産化工程によつて製造することもできる。

[0227] 以下、図 3 8、図 3 9、図 7 1、図 7 2、および図 4 2 を参照して説明する。

(a) まず、純水、アセトン、エタノールで洗浄したガラス基板 10 を ICP エッチャーに入れ、 O_2 プラズマにより、表面の付着物を取り除く (ガラス基板表面処理)。なお、有機活性層へ光を効率的に誘導するために、ガラス基板 10 の表面に反射防止処理を実施しても良い。

(b) 次に、図 3 8 と同様に、基板 10 上に、例えば、ITO からなる透明電極層 11 を形成する。図 3 8 に示す例では、透明電極層 11 は隙間を挟んだ 2 本のストライプパターンで形成される。隙間の形成には、ウェットエッチング技術、レーザパターニング技術などを適用することができる。

(c) 次に、図 3 9 と同様に、基板 10 および透明電極層 11 上に、キャリア放出用バッファ層 12 B を形成する。キャリア放出用バッファ層 12 B の形成には、スピンコート技術、スプレー技術、スクリーン印刷技術などを適用することができる。ここで、キャリア放出用バッファ層 12 B の形成工程では、PEDOT:PSS をスピンコートによつて製膜を行い、水分除去のために、アニールを 120℃ で約 10 分間行う。

(d) 次に、図 7 1 に示すように、キャリア放出用バッファ層 12 B 上に、バルクヘテロ接合有機活性層 14 を形成する。バルクヘテロ接合有機活性層 14 の形成工程においては、例えば、P3HT:PCBM をスピンコートによつて製膜を行う。バルクヘテロ接合有機活性層 14 の厚さは、例えば、約 100 nm 〜 約 200 nm である。

(e) 次に、図 7 2 に示すように、バルクヘテロ接合有機活性層 14 上に、バッファ層 15 B および有機導電膜 25 を形成した後、2 本のストライプパターンのカソード電極層 16 を透明電極層 11 と直交させて形成する。

[0228] カソード電極層 16 には、例えば Ag 粒子ペースト層をスクリーン印刷技術を適用して形成する。

(f) 次に、図示は省略するが、デバイス全体に、パッシベーション層 26・カラー化バリア層 28・バックシートパッシベーション層 30 を順次積層化形成して、封止する。

[0229] 以上の工程により、第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池を量産化することができる。

[0230] 第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池において、複数のセル C_{ij} をマトリックス状に配置した模式的平面パターン構成例は、図 4 2 と同様に表される。アノード電極層 11 で形成されるアノード電極パターン $\cdots, A_j, A_{j+1}, \cdots$ と、アノード電極パターン $\cdots, A_j, A_{j+1}, \cdots$ と直交し、カソード電極層 16 で形成されるカソード電極パターン $\cdots, K_{i-1}, K_i, K_{i+1}, \cdots$ の交差部にセル $\cdots \bigcirc_{ij} \cdots$ が配置されている。アノード電極パターン $\cdots, A_j, A_{j+1}, \cdots$ と、カソード電極パターン $\cdots, K_{i-1}, K_i, K_{i+1}, \cdots$ を選択することによって、交差部に配置されたセル $\cdots C_{ij} \cdots$ の特性をそれぞれ別個に測定することもできる。尚、同様にして、第 2 の実施の形態に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池を量産化することもできる。

[0231] 第 2 の実施の形態に係る逆構造型の有機薄膜太陽電池においても、上記の量産化工程と同様の工程を適用可能である。

[0232] (スピンコート法)

第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池の製造方法において、キャリア放出用バッファ層 12B、バルクヘテロ接合有機活性層 14 および有機導電膜 25 を形成する際のスピンコート法を示す概略は図 7 3 (a) に示すように表され、形成されたキャリア放出用バッファ層 12B、バルクヘテロ接合有機活性層 14 および有機導電膜 25 の例を示す模式的鳥瞰構成は、図 7 3 (b) に示すように表される。

[0233] 例えば、第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池において、比較的小面積の素子を作成する場合には、図 7 3 (a) に示すようなスピンコート法を適用することができる。

[0234] 即ち、図 7 3 (a) に示すように、モータ等の駆動源に接続される高速回

転可能なスピンドル 6 2 と、スピンドル 6 2 に固設され基板 1 0 を載置するテーブル 6 3 とを備えるスピンコーターが用いられる。

[0235] そして、テーブル 6 3 上に基板 1 0 を載置し、モータ等の駆動源を稼働させてテーブル 6 3 を例えば 2 0 0 0 ～4 0 0 0 r p m で矢印 A、B 方向に高速回転させる。次いで、スポイト 6 0 を用いて、キャリア放出用バッファ層 1 2 B やバルクヘテロ接合有機活性層 1 4、有機導電膜 2 5 を形成する溶液の液滴 6 4 を落下させる。これにより、液滴 6 4 は遠心力により基板 1 0 上に均一な厚さのキャリア放出用バッファ層 1 2 B、バルクヘテロ接合有機活性層 1 4 および有機導電膜 2 5 (図 7 3 (b) 参照) を形成することができる。

[0236] (実験結果)

基本技術に係る順構造型の有機薄膜太陽電池であって、透過型電子顕微鏡 (T E M :Transmission Elect ron Microscope) によるセル断面観察結果は、図 7 4 (a) に示すように表され、走査型電子顕微鏡 (S E M :Scanning Elect ron Microscope) によるセル断面観察結果は、図 7 4 (b) に示すように表される。図 7 4 (a) および図 7 4 (b) に示された構造は、第 2 電極層として真空蒸着法により、A l を形成した例であり、図 1 (a) に示された構造に対応している。すなわち、図 7 4 (a) および図 7 4 (b) に示すように、G L A S S (1 0) / I T O (1 1 A) / P E D O T : P S S (1 2 B) / P 3 H T : P C B M (1 4) / A l (1 6 K) の積層構造を備える。A l (1 6 K) 上には、W / P t 層が形成されている。なお、A l (1 6 K) と P 3 H T : P C B M (1 4) との間には、コンタクト用バッファ層 1 6 T が形成されているが表示を省略している。

[0237] 同様に、基本技術に係る順構造型の有機薄膜太陽電池であって、T E M によるセル断面観察結果は、図 7 5 (a) に示すように表され、S E M によるセル断面観察結果は、図 7 5 (b) に示すように表される。図 7 5 (a) および図 7 5 (b) に示された構造は、第 2 電極層としてスクリーン印刷法により、A g 粒子ペースト層を形成した例であり、実質的に図 1 (b) に示さ

れた構造に対応している。すなわち、図 7 5 (a) および図 7 5 (b) に示すように、GLASS (10) / ITO (11A) / P3HT : PCBM (14) / Ag ペースト層 (16K) の積層構造を備える。ITO (11A) と P3HT : PCBM (14) との間には、キャリア放出用バッファ層 11T が形成されているが表示を省略している。なお、また、図 7 5 に示された実験結果を得たサンプルの例では、図 1 (b) における有機導電膜 25 の形成を省略している。図 7 5 (a) および図 7 5 (b) に示すように、Ag 粒子ペースト層 (16K) からの Ag 粒子のマイグレーションによって、Ag 粒子は、ITO (11A) 近傍まで、P3HT : PCBM (14) の深さ方向の全域に拡散されている。

[0238] また、第 2 の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池であって、TEM によるセル断面観察結果は、図 7 6 (a) に示すように表され、SEM によるセル断面観察結果は、図 7 6 (b) に示すように表される。図 7 6 (a) および図 7 6 (b) に示された構造は、スクリーン印刷法により有機導電膜 25 を形成し、その後、第 2 電極層としてスクリーン印刷法により、Ag 粒子ペースト層からなる第 2 電極層 16K を形成した例であり、実質的に図 3 に示された構造に対応している。すなわち、図 7 6 (a) および図 7 6 (b) に示すように、GLASS (10) / ITO (11A) / P3HT : PCBM (14) / PEDOT : PSS (25) / Ag ペースト層 (16K) の積層構造を備える。ITO (11A) と P3HT : PCBM (14) との間には、キャリア放出用バッファ層 12B が形成されているが、図 7 6 の例では、表示を省略している。また、図 7 6 に示された実験結果を得たサンプルの例では、図 7 6 に示すように、P3HT : PCBM (14) と PEDOT : PSS (25) 間には、ギャップ (GAP) が存在しており、その GAP 内には、粒形状の PEDOT : PSS も観測されている。なお、PEDOT : PSS (25) と P3HT : PCBM (14) との間には、バッファ層 15B が形成されているが、図 7 6 の例では、表示を省略している。第 2 の実施の形態に係る有機薄膜太陽電池 (順構造型) においては、PEDOT

: PSS (25) を相対的に厚く形成しているため、図76 (a) および図76 (b) に示すように、Ag粒子ペースト層 (16K) からのAg粒子のマイグレーションによっても、Ag粒子は、P3HT : PCBM (14) には、到達していない。

[0239] 同様に、第2の実施の形態に係る順構造型の有機薄膜太陽電池であつて、SEMによるセル断面観察結果は、図77に示すように表される。図77に示された構造は、第2電極層16Kとしてスクリーン印刷法により、Ag粒子ペースト層を形成したサンプルの熱処理後の最表面部分を示す例である。このサンプルは、最表面部分のAg粒子ペースト層16Kを観察するために、PEDOT : PSS 25の形成は省略している。この最表面部分は、図77に示すように、GLASS (10) / ITO (11A) / P3HT : PCBM (14) / Agペースト層 (16K) の積層構造を備える。

[0240] 以上説明したように、本第2の実施の形態によれば、発電層内部への金属マイグレーションを抑制し、製造コストの低減および信頼性の向上可能な有機薄膜太陽電池およびその製造方法を提供することができる。

[0241] [その他の実施の形態]

上記のように、実施の形態によって記載したが、この開示の一部をなす論述および図面は例示的なものであり、この発明を限定するものであると理解すべきではない。この開示から当業者には様々な代替実施の形態、実施例および運用技術が明らかとなろう。

[0242] このように、本発明はここでは記載していない様々な実施の形態などを含む。

産業上の利用可能性

[0243] 本発明の有機薄膜太陽電池は、安価で耐久性が向上し、かつ軽量化・薄層化可能であることから、太陽光発電パネル、モバイル機器用充電装置や太陽エネルギーシステムなど幅広い分野に適用可能である。

符号の説明

[0244] 1、1A、1B、2A、2B、2C、OPV₁、OPV₂、OPV₃、OPV₄---

有機薄膜太陽電池

1 0 …基板 (ITO 基板)

1 1、1 1 A、1 1 B、1 1 A₁、1 1 A₂、1 1 A₃、1 1 A₄…第 1 電極層 (アノード電極層、透明電極層)

1 1 K…第 1 電極層 (カソード電極層、透明電極層)

1 1 丁、1 2 B…キャリア放出用バッファ層

1 2 …第 1 導電型輸送層 (正孔輸送層)

1 3、1 3₁、1 3₂、1 3₃…第 1 導電型有機活性層 (p 型有機活性層)

1 4、1 4 A…バルクヘテロ接合有機活性層 (P3HT :PCBM)

1 5 …第 2 導電型有機活性層 (n 型有機活性層)

1 5 B…バッファ層 (TiO₂)

1 6、1 6 K、1 6 K₁、1 6 K₂、1 6 K₃、1 6 K₄…第 2 電極層 (カソード電極層、Ag 粒子ペースト層)

1 6 A…第 2 電極層 (アノード電極層、Ag 粒子ペースト層)

1 6 T…コンタクト用バッファ層 (TiO₂)

1 7 …第 2 導電型輸送層 (電子輸送層)

1 8 …金属ナノ粒子層

2 0 …金型

2 3 …溝部

2 4 …不動態膜 (酸化膜)

2 5 …有機導電膜 (高導電性 (HC) PEDOT :PSS)

2 5 S…金属粒子侵入層

2 6、3 1…パッシベーション層

2 8 …カラー化バリア層

3 0…バックシートパッシベーション層

3 3…バックシート層

3 6、3 6 P…ガラスフリット

3 6 U…樹脂 (熱硬化性樹脂、UV 硬化樹脂)

3 8 G U … ゲ ッ タ リ ン グ 用 シ ー ト 乾 燥 剤

4 0 … 封 止 層 (封 止 ガ ラ ス 、 ガ ラ ス プ レ ー ト 、 カ バ ー ガ ラ ス)

6 0 … ス ボ イ ト

6 2 … ス ピ ン ド ル

6 3 … テ ー プ ル

6 4 、 7 6 … 液 滴

7 0 … 基 板

7 2 、 7 4 … 絶 縁 層

7 8 … イ ン ク ジ エ ッ ト 装 置

8 0 … イ ン ク ジ エ ッ ト ノ ズ ル

9 0 … 溶 液

9 2 … 容 器

9 4 … シ リ ン ダ

9 6 … 圧 着 ロ ー ラ

9 8 … フ ィ ル ム

W_P … 金 属 粒 子 侵 入 層 2 5 S の 厚 さ

W_C … 有 機 導 電 膜 2 5 の 厚 さ

A (-) … ア ノ ー ド 端 子

K (+) … カ ソ ー ド 端 子

請求の範囲

- [請求項 1] 基板と、
前記基板上に配置された第 1 電極層と、
前記第 1 電極層上に配置された正孔輸送層と、
前記正孔輸送層上に配置された第 1 有機活性層と、
前記第 1 有機活性層上の端面部位に配置された第 2 有機活性層と、
前記第 1 有機活性層および前記第 2 有機活性層上に配置された第 2 電極層と、

前記基板と対向し、前記第 1 電極層、前記正孔輸送層、前記第 1 有機活性層、前記第 2 有機活性層および前記第 2 電極層からなる積層構造を封止する封止ガラスと、

前記封止ガラスと前記基板との間に配置され、前記積層構造を封止する封止部と

を備えることを特徴とする有機薄膜太陽電池。
- [請求項 2] 前記第 1 有機活性層および前記第 2 有機活性層は、バルクヘテロ接合有機活性層で形成されたことを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 3] 前記第 1 有機活性層および前記第 2 有機活性層は、 $p-n$ 接合を積層化したモスアイ構造を備えることを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 4] 前記封止部は、第 1 樹脂からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 5] 前記第 1 樹脂は、エポキシ樹脂、光硬化樹脂、若しくは熱硬化樹脂からなることを特徴とする請求項 4 に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 6] 前記封止ガラスは、カバーガラスからなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 7] 前記封止ガラスは、掘り込みガラスからなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機薄膜太陽電池。

- [請求項 8] 前記封止部は、ガラスフリットからなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 9] 前記ガラスフリットは、前記封止ガラス上に配置されることを特徴とする請求項 8 に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 10] 前記ガラスフリットは、紫外線に対して透明であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 11] 前記ガラスフリットは、亜鉛系ガラスを主成分とすることを特徴とする請求項 10 に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 12] 前記ガラスフリットは、楔形形状、テーパ形状、もしくは前記封止ガラスから離れるに従って断面積が小さくなる紡錘形のテーパ形状を有することを特徴とする請求項 8 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 13] 前記ガラスフリットは、複数本形成されることを特徴とする請求項 12 に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 14] 前記ガラスフリットと前記基板とを接続する第 2 樹脂を備えることを特徴とする請求項 8 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 15] 前記ガラスフリットは、前記第 2 樹脂で被覆されることを特徴とする請求項 14 に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 16] 前記第 2 樹脂は、紫外線硬化樹脂若しくは熱硬化樹脂で形成されたことを特徴とする請求項 15 に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 17] 前記ガラスフリットは、多孔質性を有し、前記第 2 樹脂は、前記ガラスフリット内に浸み込み可能であることを特徴とする請求項 8 ～ 16 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 18] 前記第 2 電極層の表面に配置された不動態膜を備えることを特徴とする請求項 1 ～ 17 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 19] 前記不動態膜は、前記第 2 電極層の酸化膜であることを特徴とする請求項 18 に記載の有機薄膜太陽電池。

- [請求項 20] 前記酸化膜は、前記第 2 電極層の表面を酸素プラズマ処理により形成されることを特徴とする請求項 19 に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 21] 前記酸化膜上に配置されたパッシベーション膜を備えることを特徴とする請求項 19 または 20 に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 22] 前記パッシベーション膜は、SiN 膜若しくは SiON 膜であることを特徴とする請求項 21 に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 23] 前記封止ガラスの前記基板と対向する内壁面にゲッタリング用シート乾燥剤を備えることを特徴とする請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項 24] 請求項 1～23 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜太陽電池からなるセルを複数個直列接続したことを特徴とする有機薄膜太陽電池。
- [請求項 25] 基板上に第 1 電極を形成する工程と、
前記第 1 電極層上に正孔輸送層を形成する工程と、
前記正孔輸送層上に第 1 有機活性層を形成する工程と、
前記第 1 上の端面部位に第 2 有機活性層を形成する工程と、
前記第 1 有機活性層および前記第 2 有機活性層上に第 2 電極層を形成する工程と、
封止ガラス上にガラスフリットを形成する工程と、
前記ガラスフリットの先端部分に第 3 樹脂を形成する工程と、
前記封止ガラスおよび前記基板を対向させ、前記ガラスフリットと前記第 3 樹脂によって、前記第 1 電極層、前記正孔輸送層、前記第 1 有機活性層および前記第 2 有機活性層、および前記第 2 電極層からなる積層構造を封止する工程と
を有することを特徴とする有機薄膜太陽電池の製造方法。
- [請求項 26] 前記第 1 有機活性層および前記第 2 有機活性層は、バルクヘテロ接合有機活性層で形成されたことを特徴とする請求項 25 に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。
- [請求項 27] 前記第 1 有機活性層および前記第 2 有機活性層を形成する工程は、

インクジェット法を用いたことを特徴とする請求項 26 に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項 28] 前記ガラスフリットを形成する工程は、前記封止ガラス上にスクリーン印刷により実施されることを特徴とする請求項 25 ～ 27 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項 29] 前記第 2 電極層の表面に不動態膜を形成する工程を更に有することを特徴とする請求項 25 ～ 28 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項 30] 前記不動態膜を形成する工程は、
前記第 2 電極層を酸素プラズマ処理する工程を有することを特徴とする請求項 29 に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項 31] 基板と、
前記基板上に配置された第 1 電極層と、
前記第 1 電極層上に配置されたキャリア放出用バッファ層と、
前記キャリア放出用バッファ層上に配置されたバルクヘテロ接合有機活性層と、
前記バルクヘテロ接合有機活性層上に配置された有機導電膜と、
前記有機導電膜上に配置された第 2 電極層と
を備えることを特徴とする有機薄膜太陽電池。

[請求項 32] 前記第 2 電極層は、金属粒子ペースト層で塗布形成されることを特徴とする請求項 31 に記載の有機薄膜太陽電池。

[請求項 33] 前記有機導電膜の厚さは、前記第 2 電極層から前記有機導電膜への金属粒子のマイグレーションにより形成される金属粒子侵入層の厚さよりも厚いことを特徴とする請求項 32 に記載の有機薄膜太陽電池。

[請求項 34] 前記金属粒子ペースト層は、Ag 粒子ペースト層であることを特徴とする請求項 32 または 33 に記載の有機薄膜太陽電池。

[請求項 35] 前記基板は、ガラス基板で形成されることを特徴とする請求項 31 ～ 34 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜太陽電池。

- [請求項36] 前記第1電極層は、ITOで形成されることを特徴とする請求項31～35のいずれか1項に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項37] 前記バルクヘテロ接合有機活性層は、P3HT:PCBMで形成されることを特徴とする請求項31～36のいずれか1項に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項38] 前記有機導電膜は、PEDOT:PSS形成されることを特徴とする請求項31～37のいずれか1項に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項39] 前記有機導電膜を形成するPEDOT:PSSの組成比は、1:2.5であることを特徴とする請求項38に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項40] 前記キャリア放出用バッファ層は、前記第1電極層に正孔を放出することを特徴とする請求項31～39のいずれか1項に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項41] 前記キャリア放出用バッファ層は、PEDOT:PSSで形成されることを特徴とする請求項40に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項42] 前記キャリア放出用バッファ層を形成するPEDOT:PSSの組成比は、1:6であることを特徴とする請求項41に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項43] 前記キャリア放出用バッファ層を形成するPEDOT:PSSにおけるPEDOTに対するPSS組成比は、前記有機導電膜を形成するPEDOT:PSSにおけるPEDOTに対するPSS組成比よりも大きいことを特徴とする請求項41に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項44] 前記バルクヘテロ接合有機活性層と前記有機導電膜との間には、バッファ層を備えることを特徴とする請求項40に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項45] 前記バッファ層は、前記バルクヘテロ接合有機活性層と前記有機導電膜との間にオーミックコンタクトを得るための層であることを特徴とする請求項44に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項46] 前記バッファ層は、塗布形成可能であることを特徴とする請求項4

4 または 4 5 に記載の有機薄膜太陽電池。

[請求項 47] 前記バッファ層は、 TiO_2 で形成されることを特徴とする請求項

4 5 または 4 6 に記載の有機薄膜太陽電池。

[請求項 48] 前記キャリア放出用バッファ層は、前記第 1 電極層に電子を放出することを特徴とする請求項 3 1 〜 3 9 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜太陽電池。

[請求項 49] 前記キャリア放出用バッファ層は、 TiO_2 若しくは ZnO で形成されることを特徴とする請求項 4 8 に記載の有機薄膜太陽電池。

[請求項 50] 前記第 2 電極層上に配置されたパッシベーション層と、
前記パッシベーション層上に配置されたカラー化バリア層と、
前記カラー化バリア層上に配置されたバックシートパッシベーション層と
を備えることを特徴とする請求項 3 1 〜 4 9 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜太陽電池。

[請求項 51] 前記カラー化バリア層は、紫外線硬化樹脂であることを特徴とする請求項 5 0 に記載の有機薄膜太陽電池。

[請求項 52] 前記カラー化バリア層には、着色剤を添加したことを特徴とする請求項 5 1 に記載の有機薄膜太陽電池。

[請求項 53] 前記パッシベーション層は、 SiN 膜若しくは $SiON$ 膜であることを特徴とする請求項 5 0 〜 5 2 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜太陽電池。

[請求項 54] 前記カラー化バリア層は、前記パッシベーション層に形成されるスポットを被覆可能であることを特徴とする請求項 5 3 に記載の有機薄膜太陽電池。

[請求項 55] 前記パッシベーション層と前記カラー化バリア層は、複数層繰り返し積層化されて、多重積層保護膜を形成したことを特徴とする請求項 5 0 〜 5 4 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜太陽電池。

[請求項 56] 前記第 2 電極層は、平面視においてメッシュ構造を備えることを特

徴とする請求項 3 1～5 5 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜太陽電池。

[請求項 57] 前記メッシュ構造は、菱形構造、六角形構造、円形構造、若しくは正方形構造のいずれかを基本格子とすることを特徴とする請求項 5 6 に記載の有機薄膜太陽電池。

[請求項 58] 請求項 3 1～5 7 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜太陽電池からなるセルを複数個直列接続したことを特徴とする有機薄膜太陽電池。

[請求項 59] 基板上に第 1 電極を形成する工程と、
前記第 1 電極層上にキャリア放出用バッファ層を形成する工程と、
前記キャリア放出用バッファ層上にバルクヘテロ接合有機活性層を形成する工程と、
前記バルクヘテロ接合有機活性層上に有機導電膜を形成する工程と、
前記有機導電膜上に第 2 電極層を形成する工程と
を有することを特徴とする有機薄膜太陽電池の製造方法。

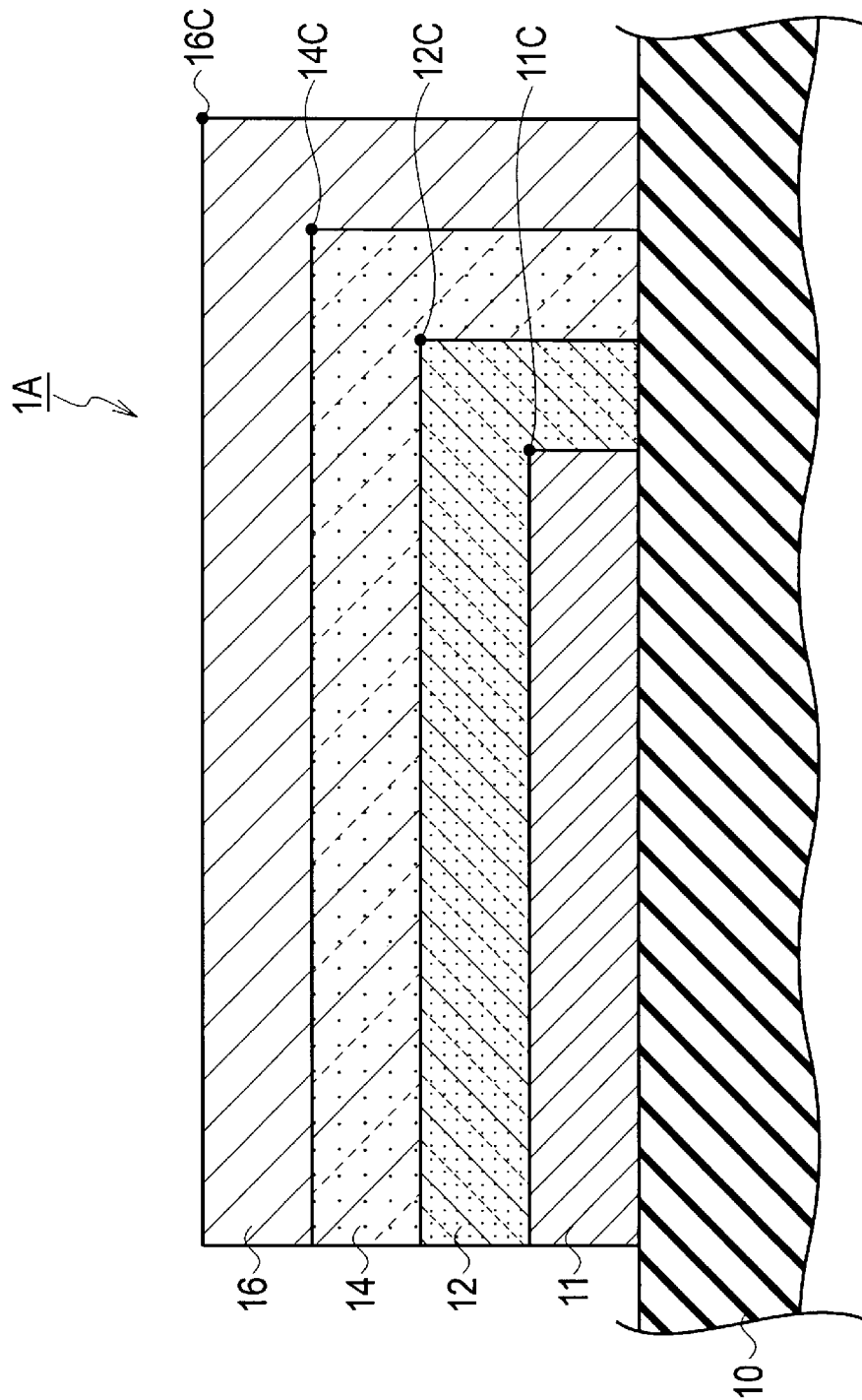
[請求項 60] 前記キャリア放出用バッファ層は、PEDOT:PSS で形成されることを特徴とする請求項 5 9 に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項 61] 前記キャリア放出用バッファ層は、 TiO_2 若しくは ZnO で形成されることを特徴とする請求項 5 9 に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

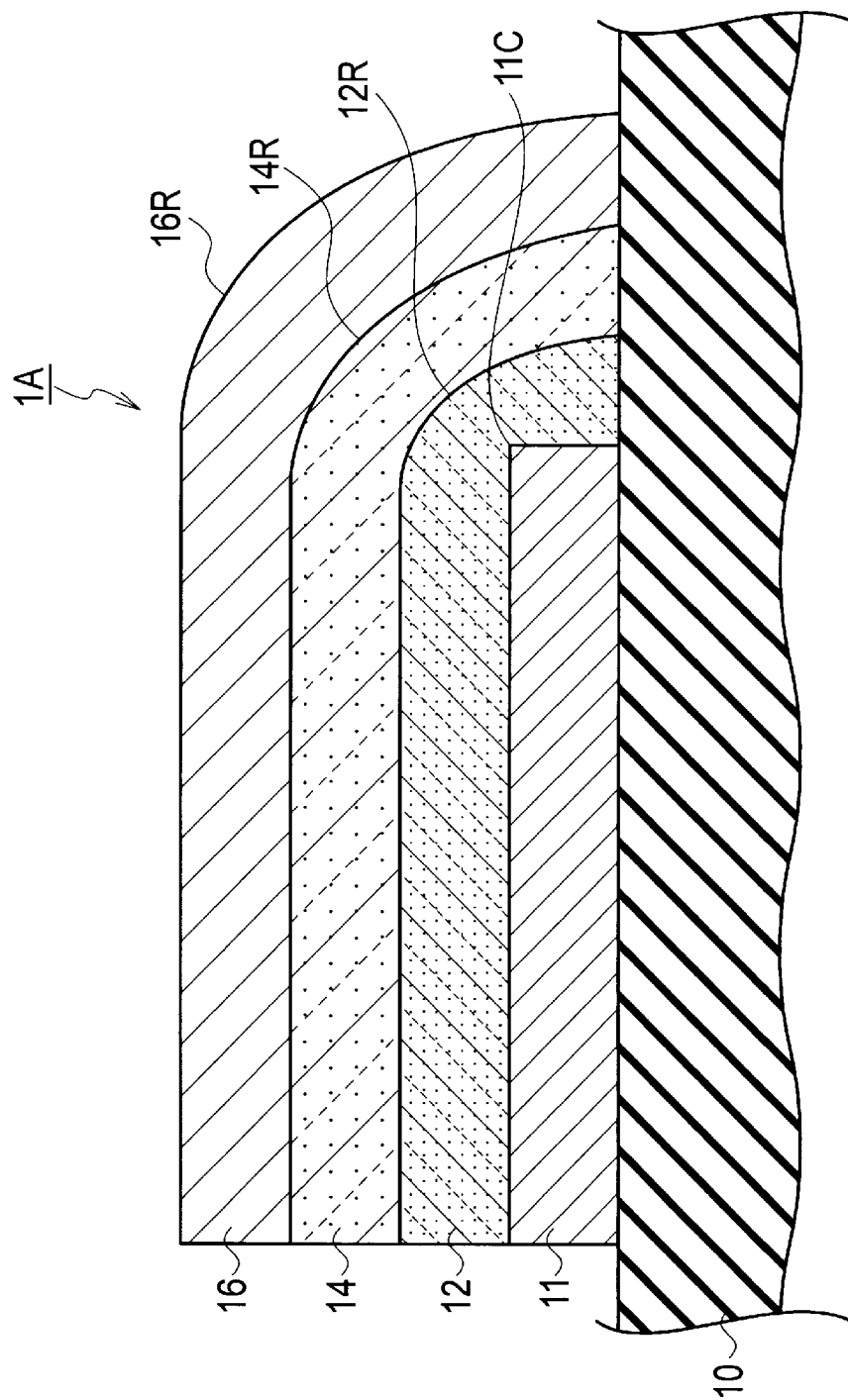
[請求項 62] 前記バルクヘテロ接合有機活性層上に有機導電膜を形成する工程は、
前記バルクヘテロ接合有機活性層上にバッファ層を形成する工程と、
前記バッファ層上に前記有機導電膜を形成する工程と
を有することを特徴とする請求項 5 9 または 6 0 に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

- [請求項63] 前記第2電極層を形成する工程は、
- 前記有機導電膜上に金属粒子ペースト層を塗布して形成する工程を有することを特徴とする請求項59～62のいずれか1項に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。
- [請求項64] 前記有機導電膜の厚さは、前記第2電極層から前記有機導電膜への金属粒子のマイグレーションにより形成される金属粒子侵入層の厚さよりも厚いことを特徴とする請求項63に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。
- [請求項65] 前記金属粒子ペースト層は、Ag粒子ペースト層であることを特徴とする請求項63または64に記載の有機薄膜太陽電池の製造方法。

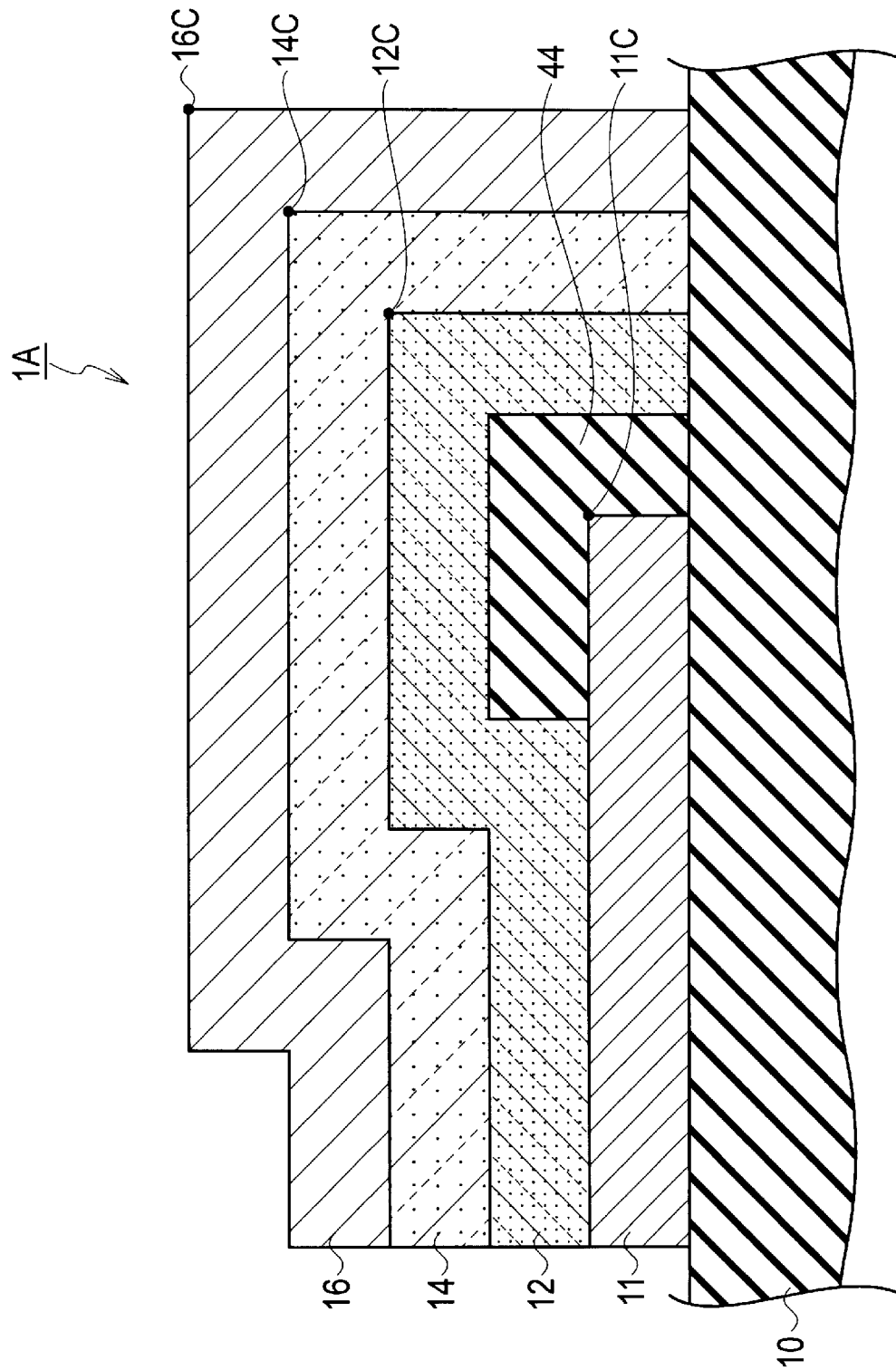
[図1]



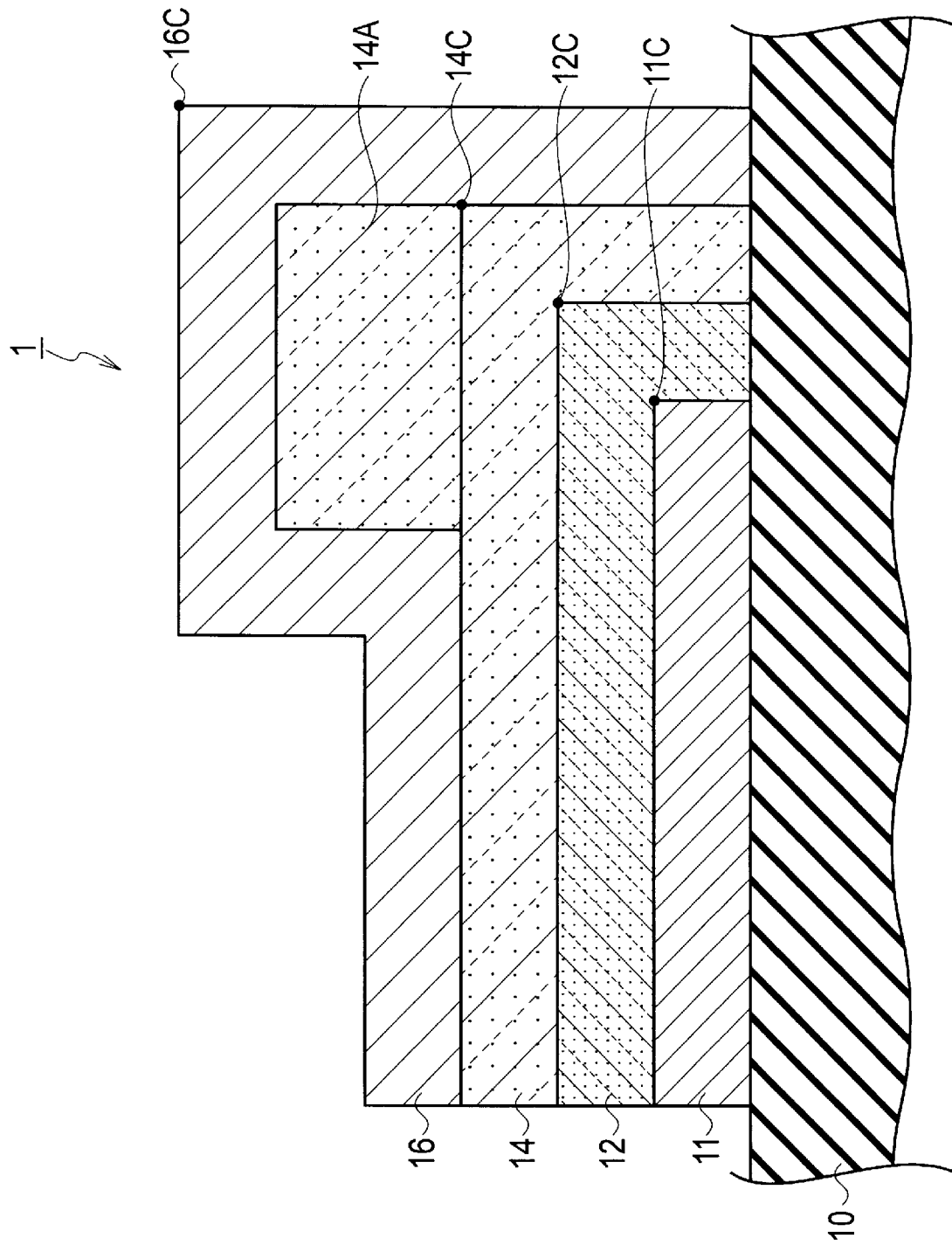
[図2]



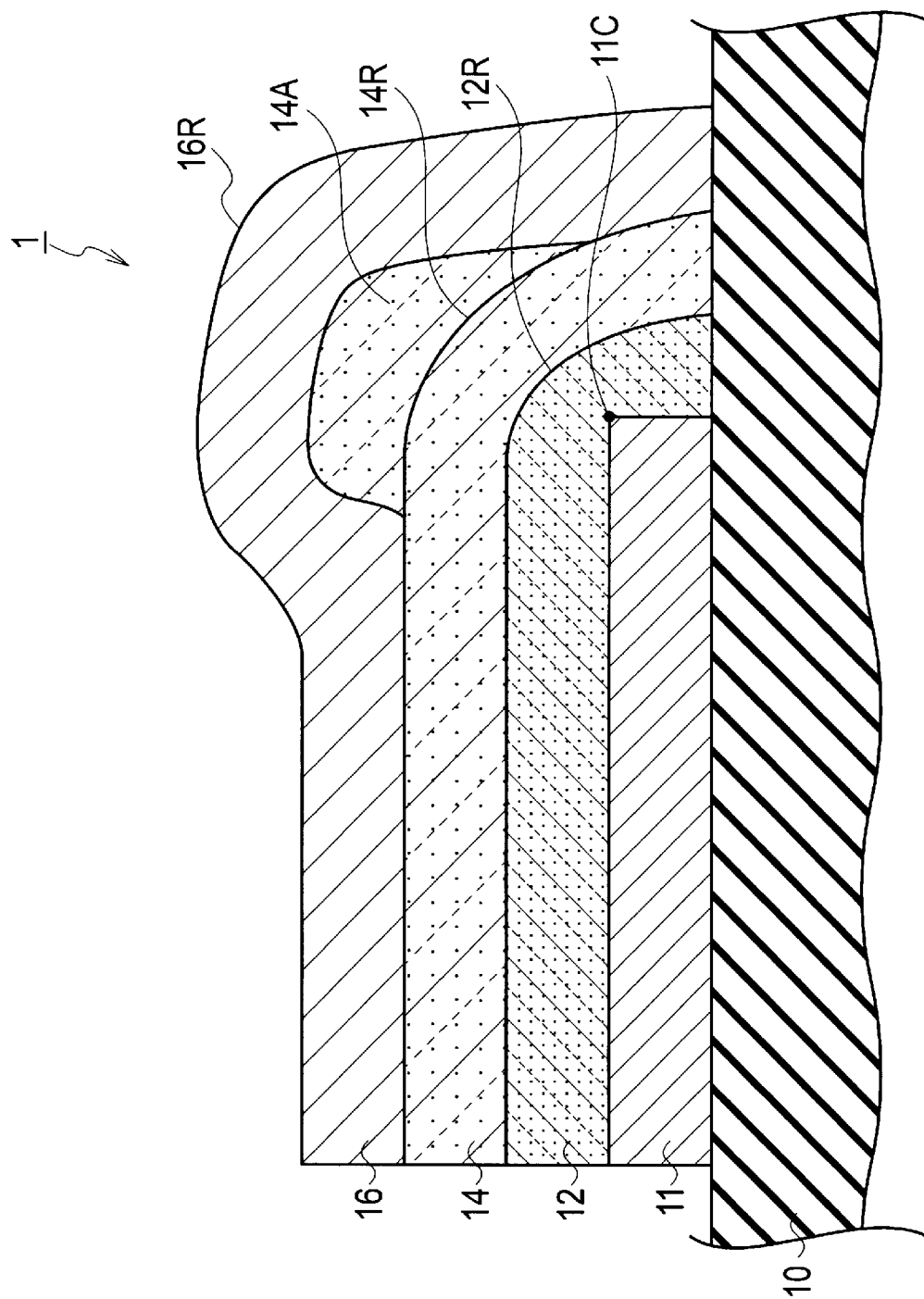
[図3]



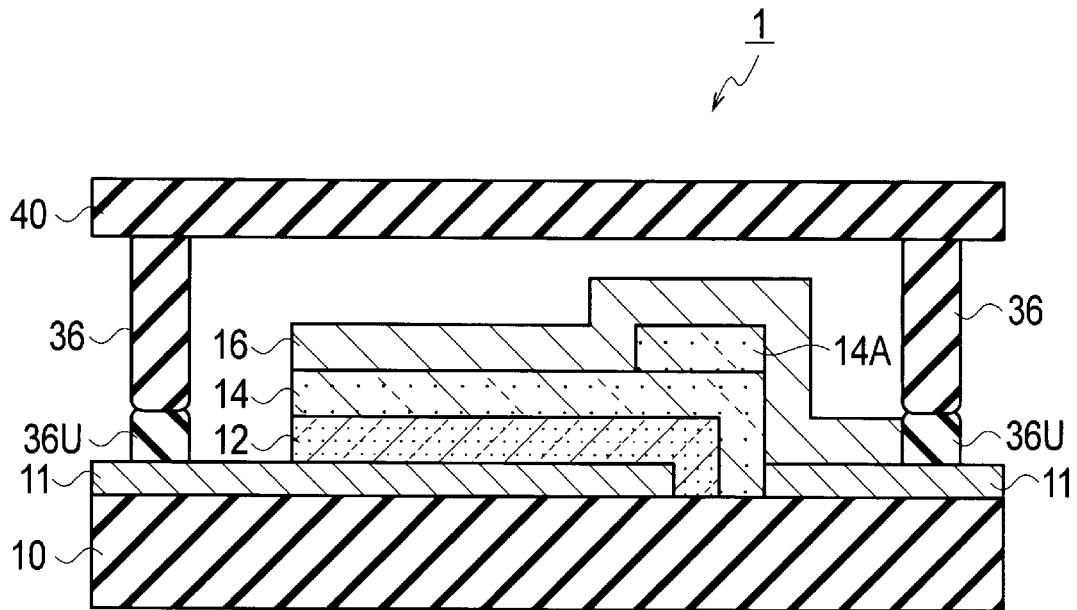
[図4]



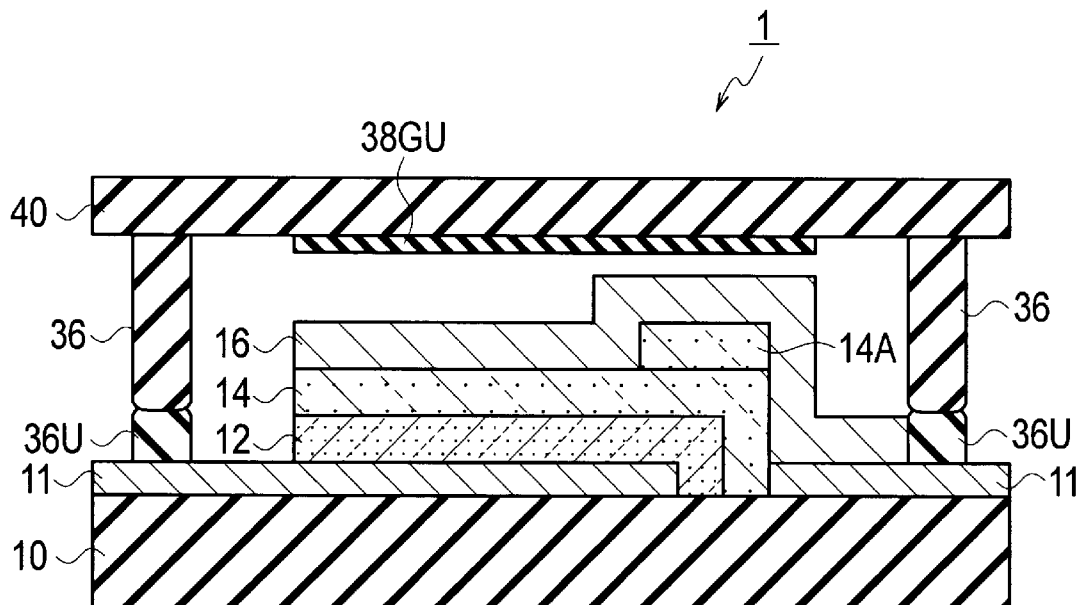
[図5]



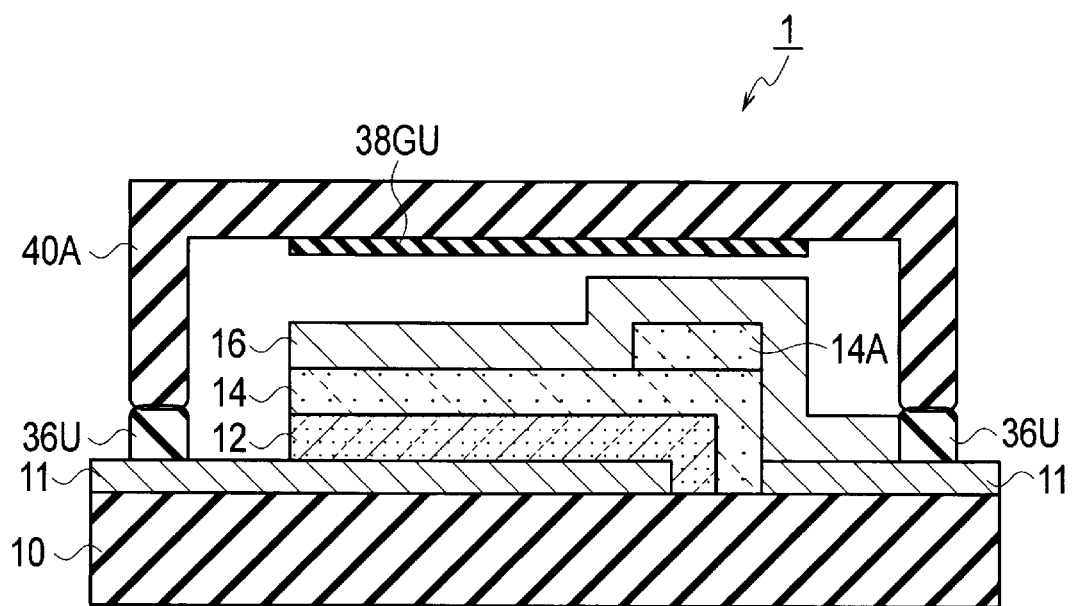
[図6]



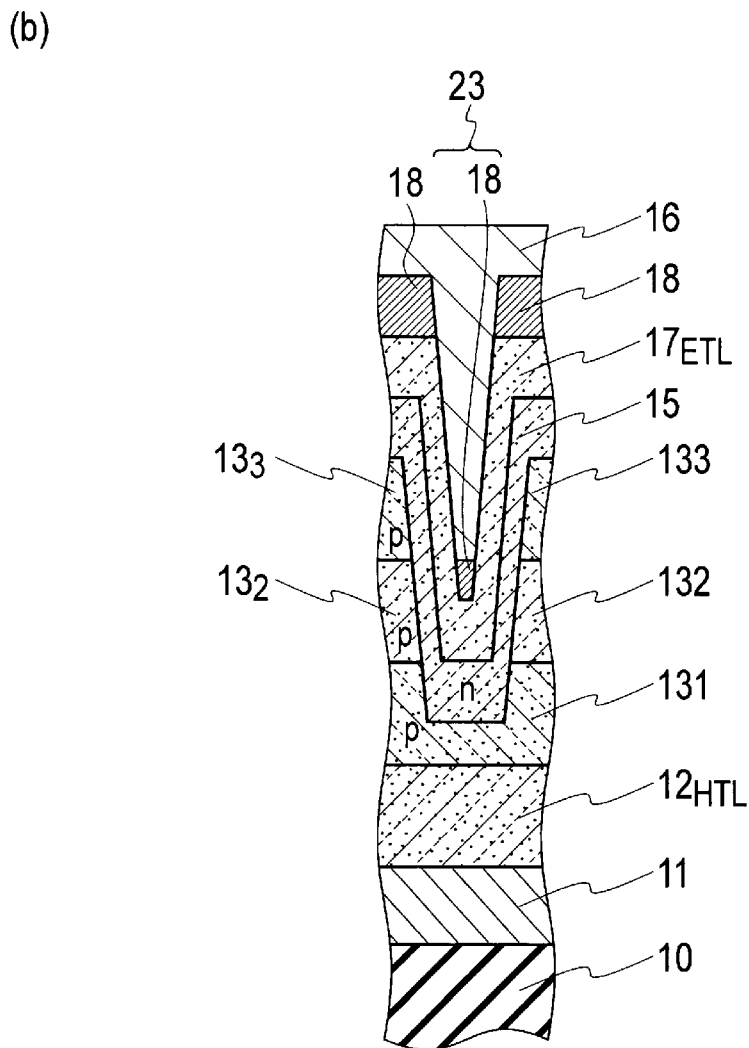
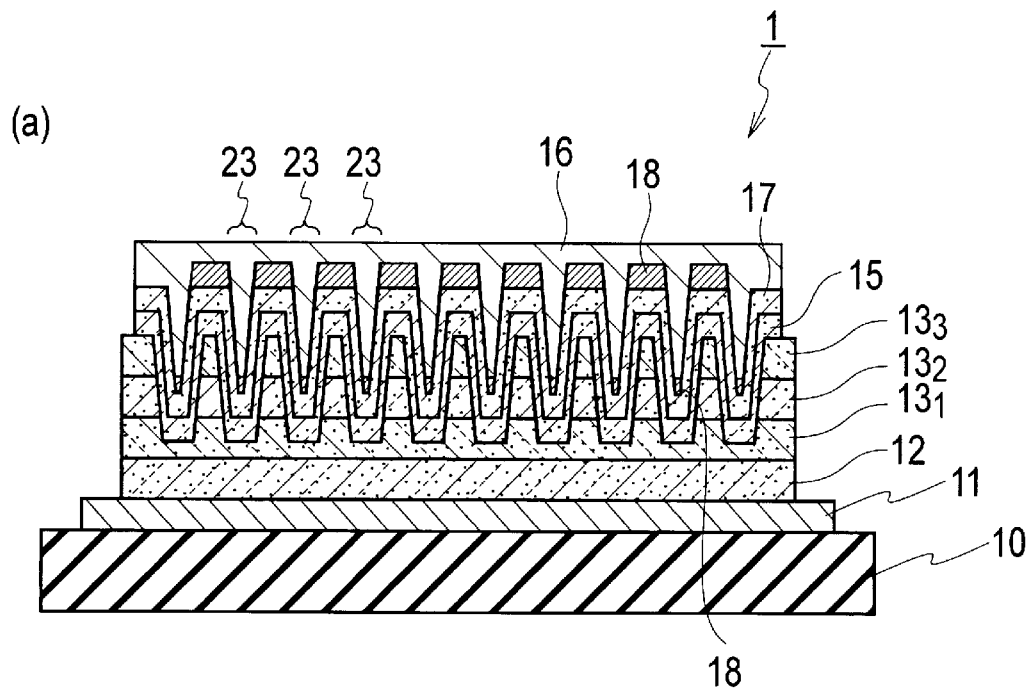
[図7]



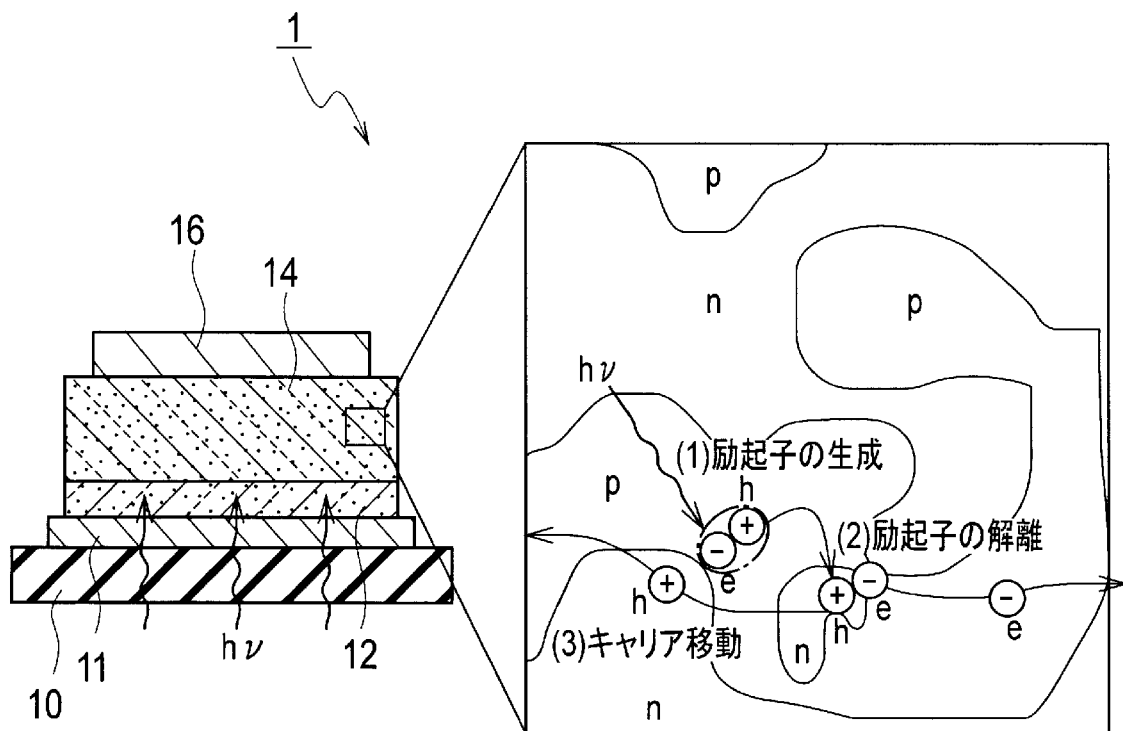
[図8]



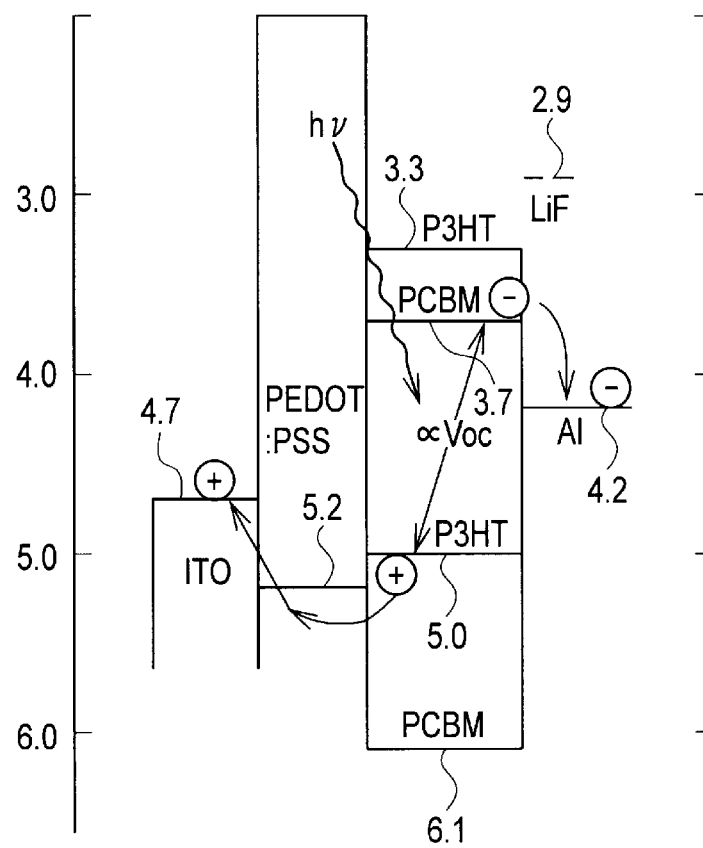
[図9]



[図10]

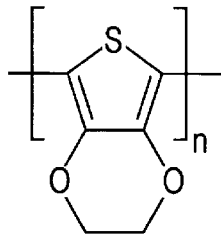


[図11]

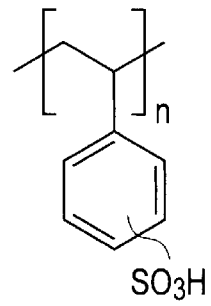


[図12]

(a)

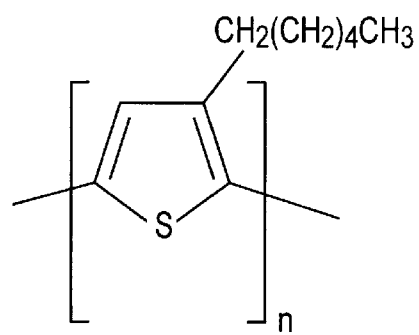


(b)

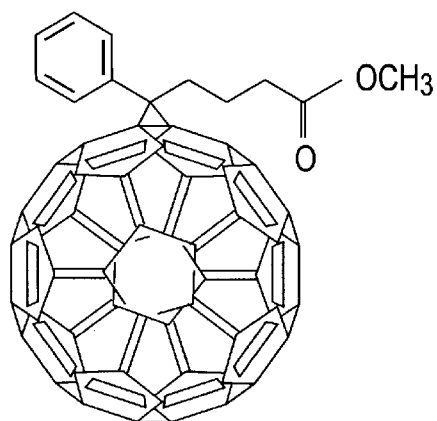


[図13]

(a)

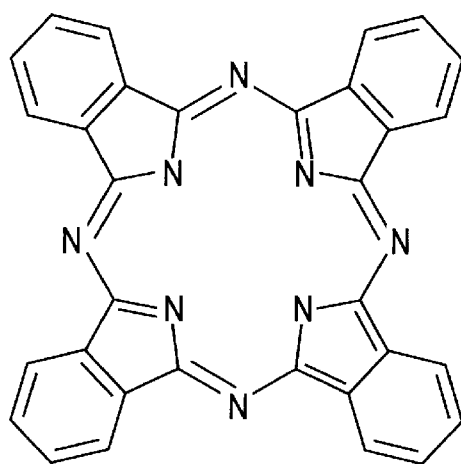


(b)



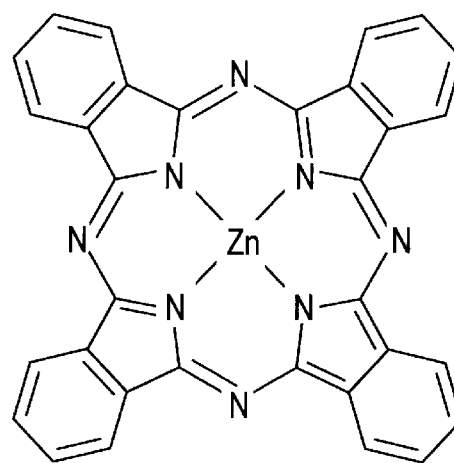
[図14]

(a)



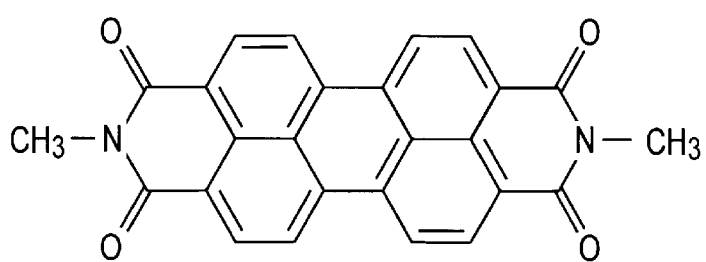
Pc

(b)



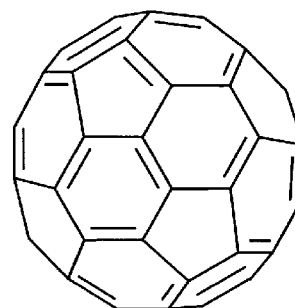
ZnPc

(c)

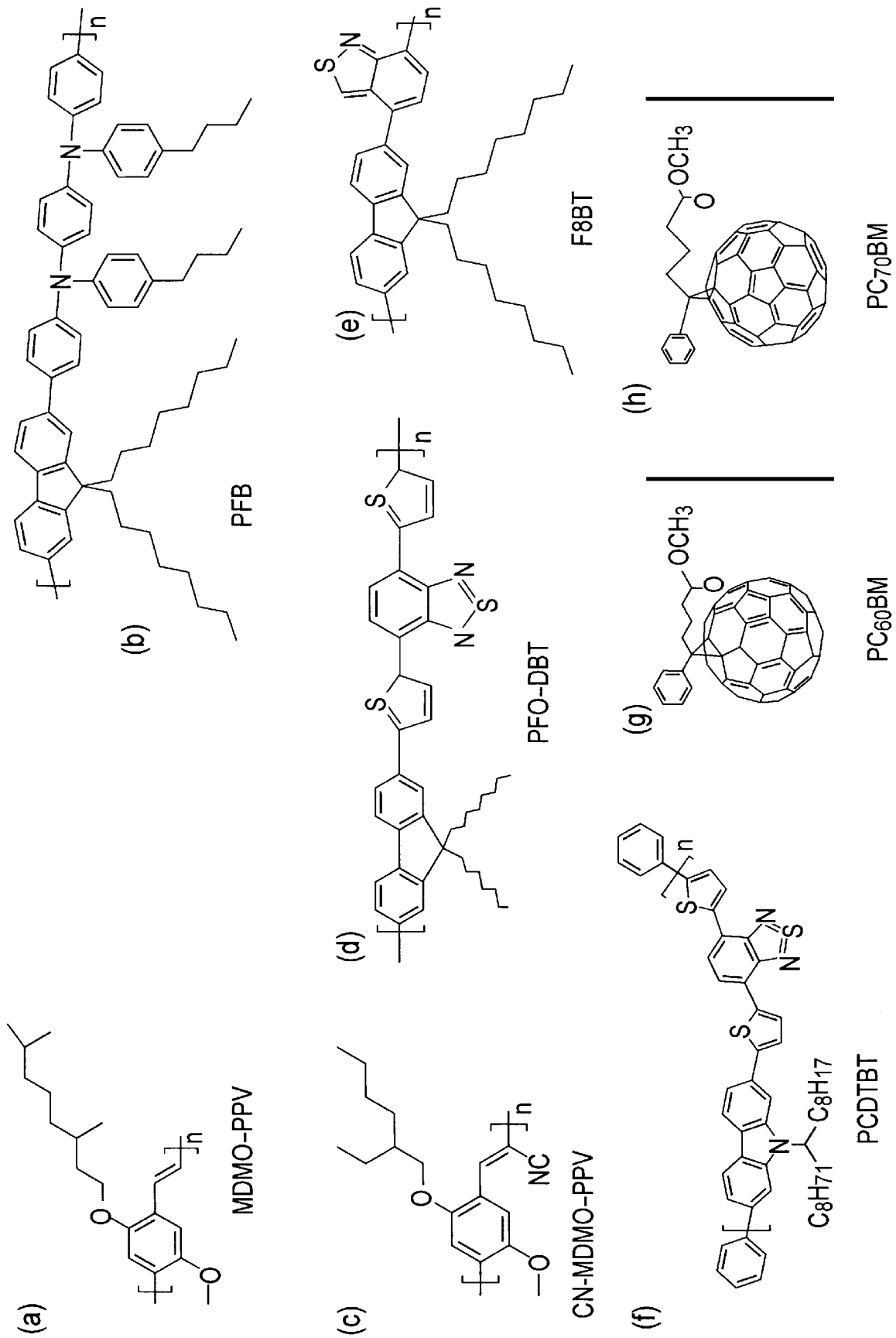


Me-Ptcdi

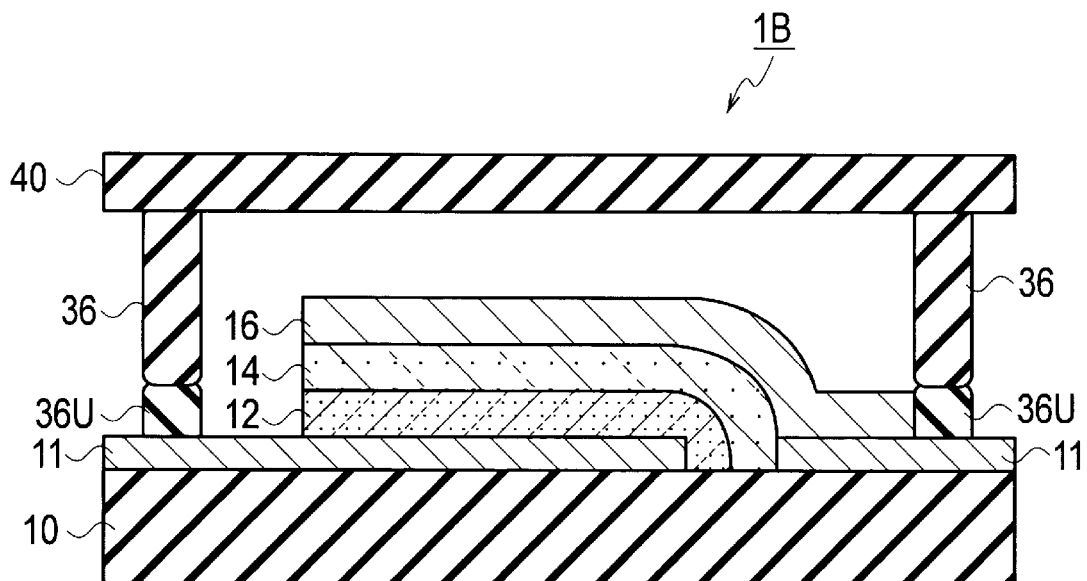
(d)

C₆₀

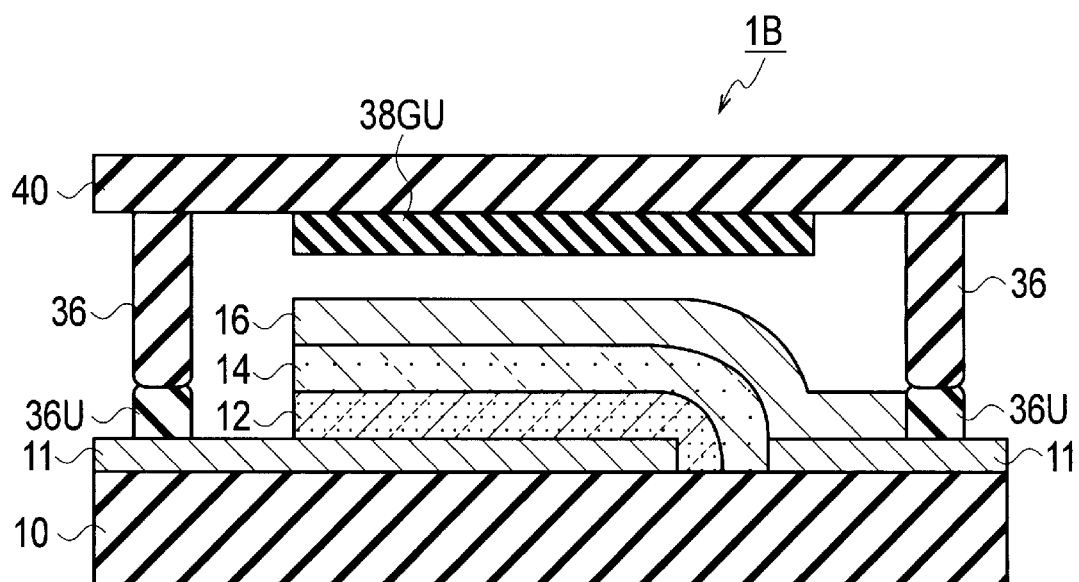
[図15]



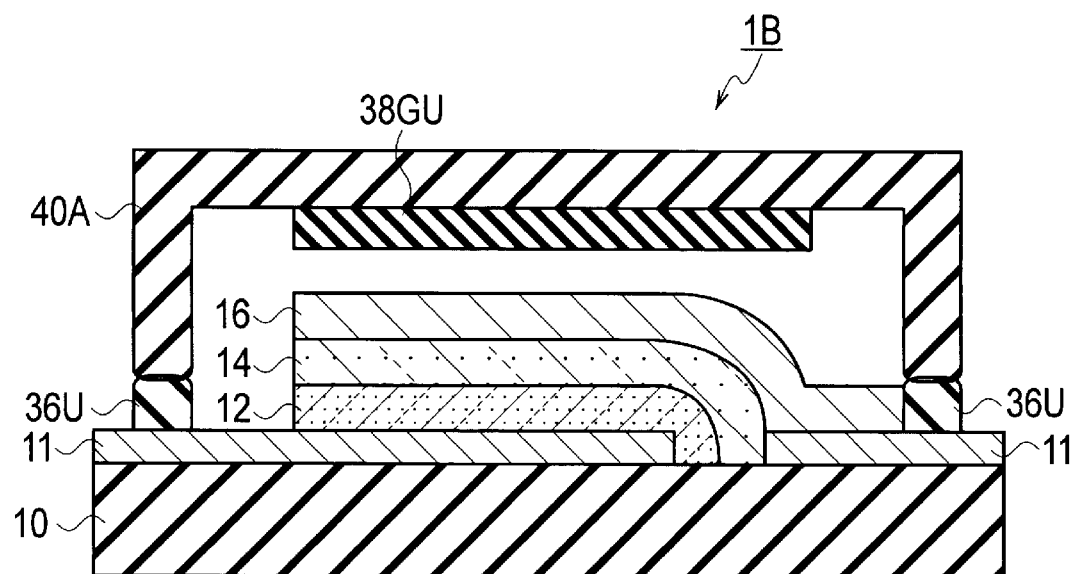
[図16]



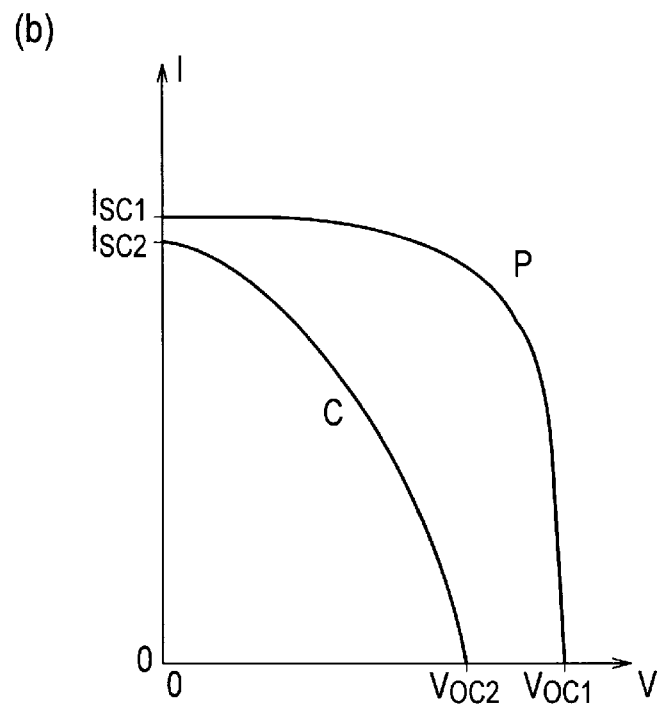
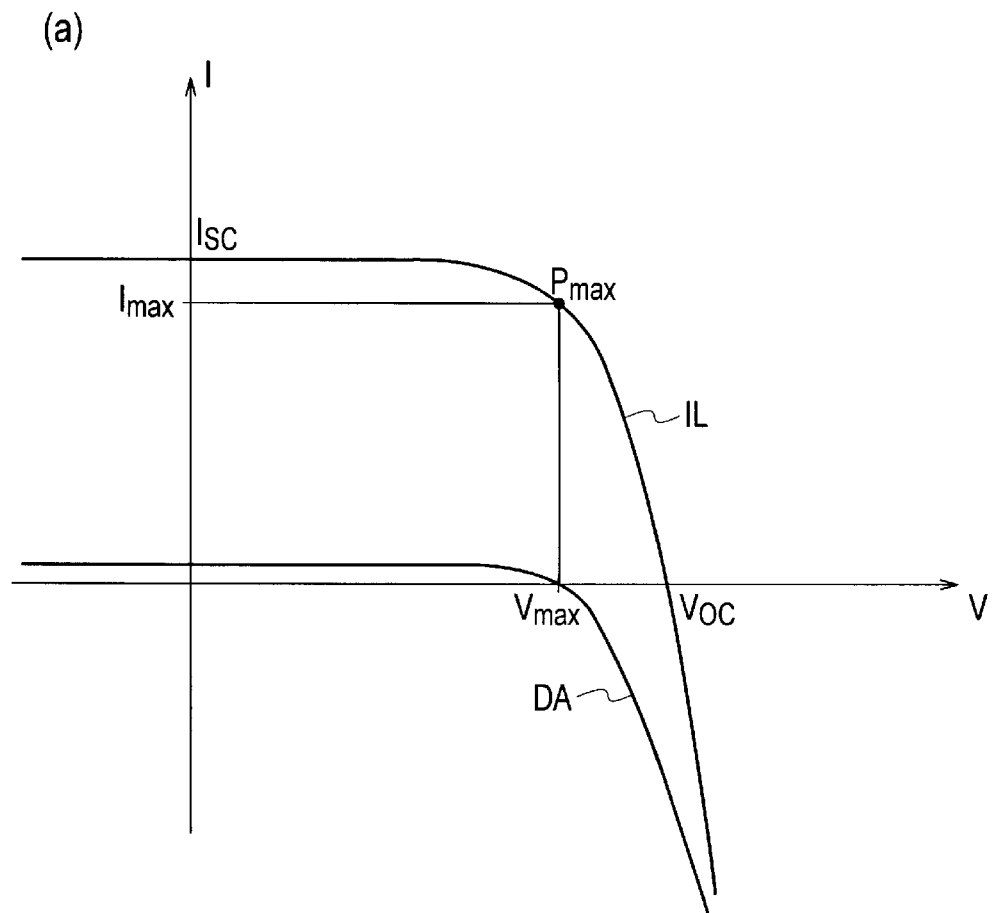
[図17]



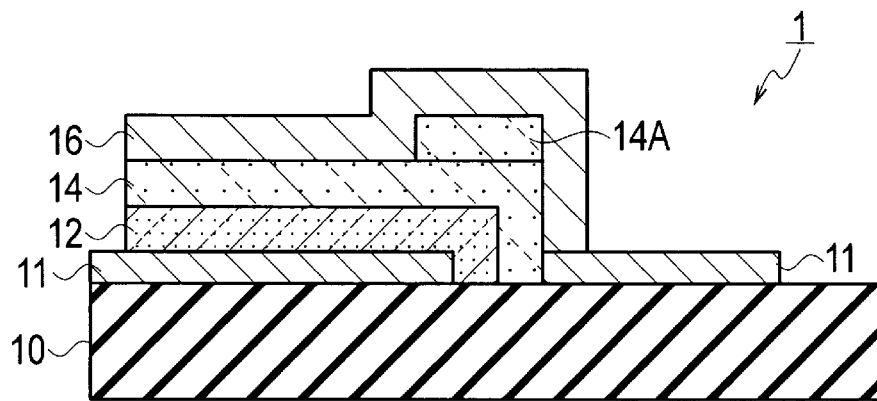
[図18]



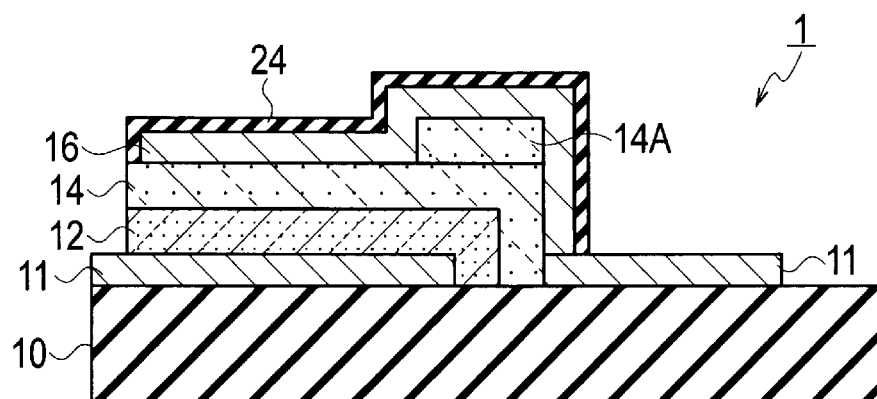
[図19]



[図20]

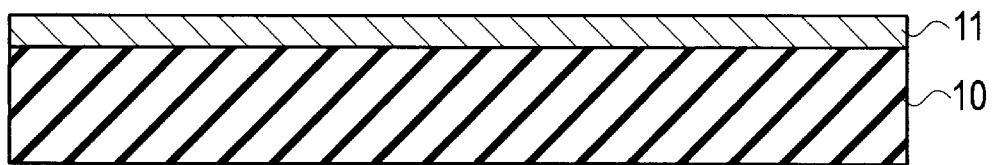


[図21]

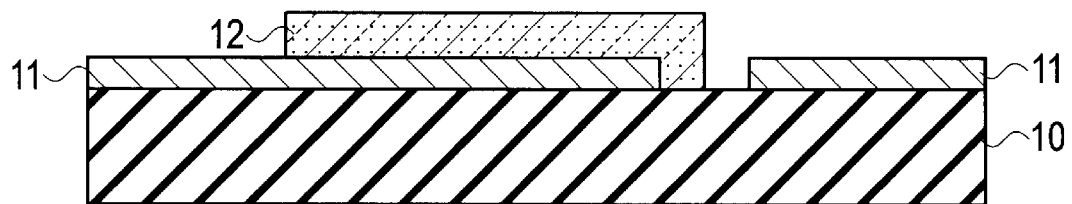


[図22]

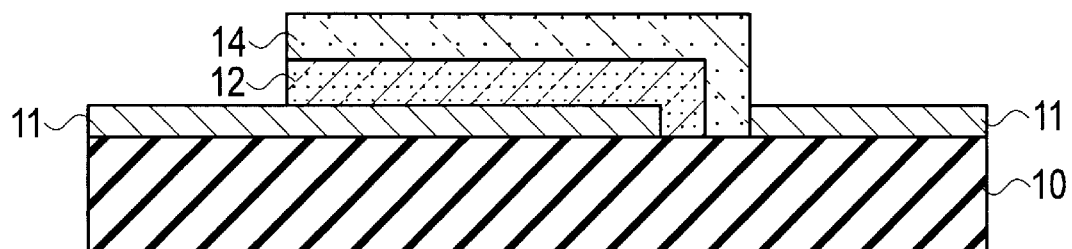
(a)



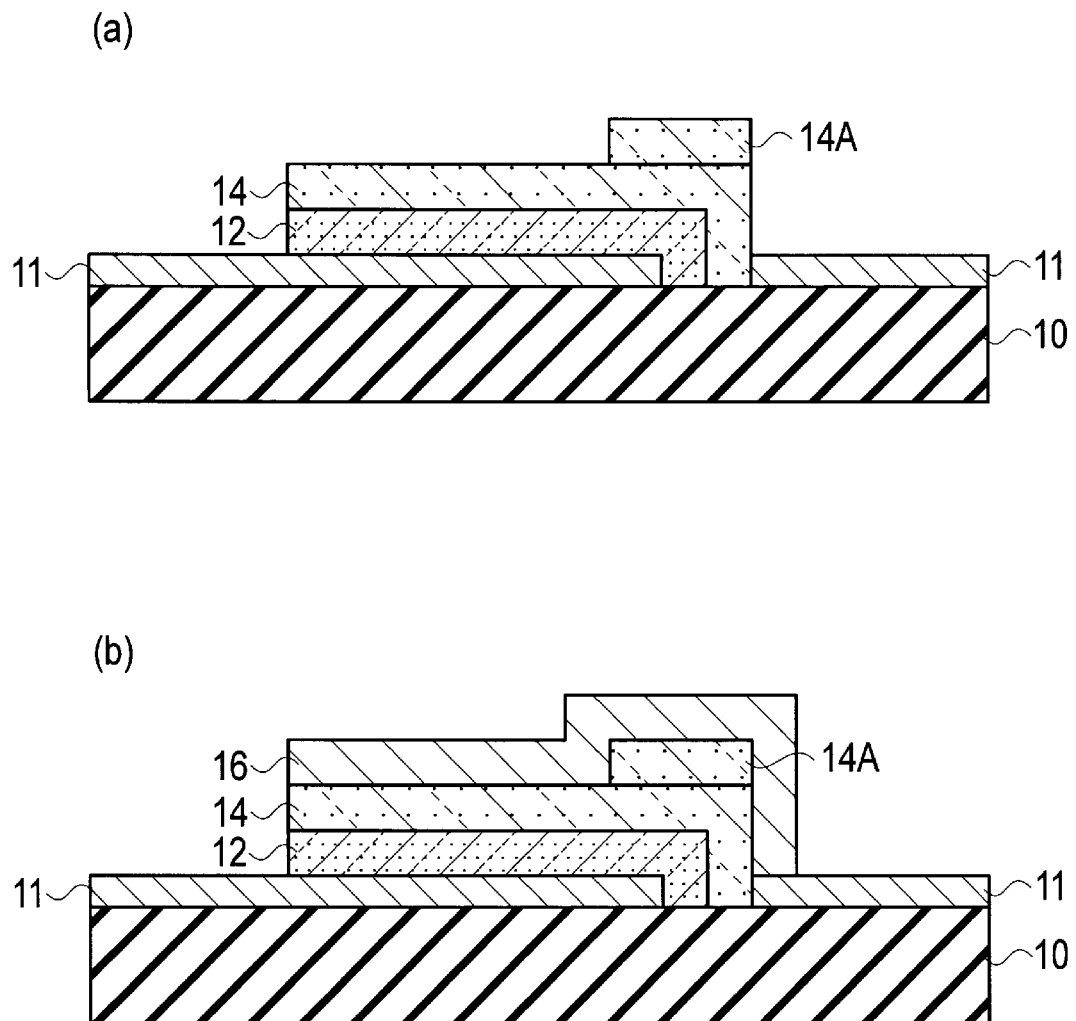
(b)



(c)



[図23]

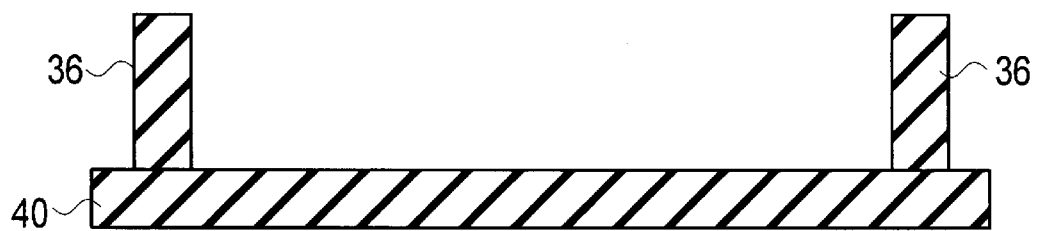


[図24]

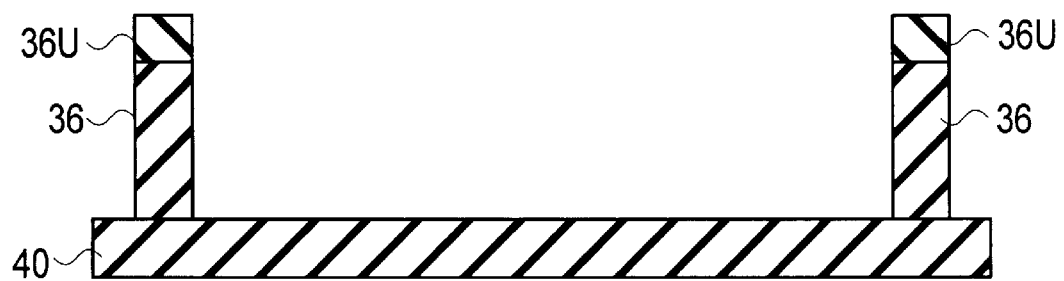
(a)



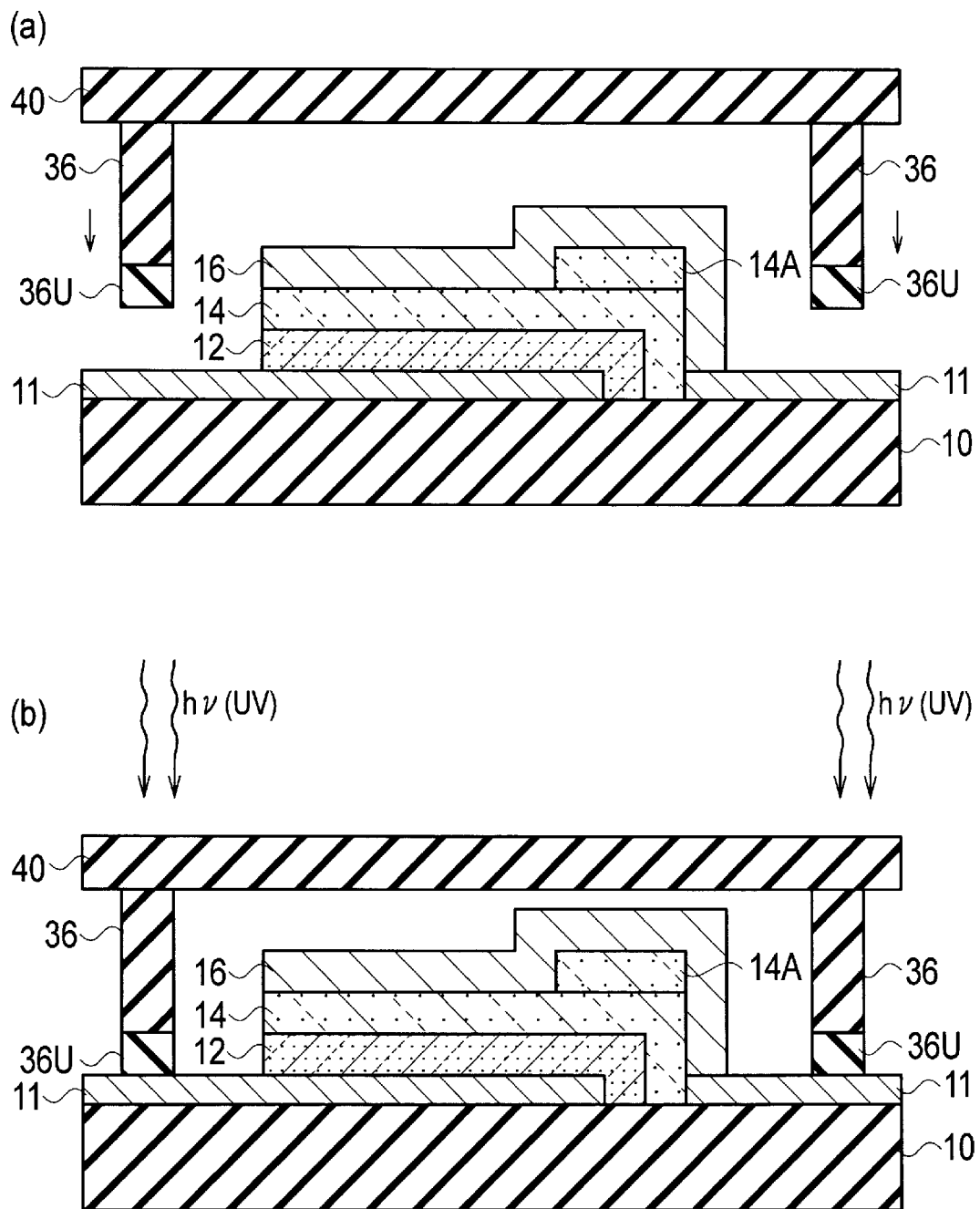
(b)



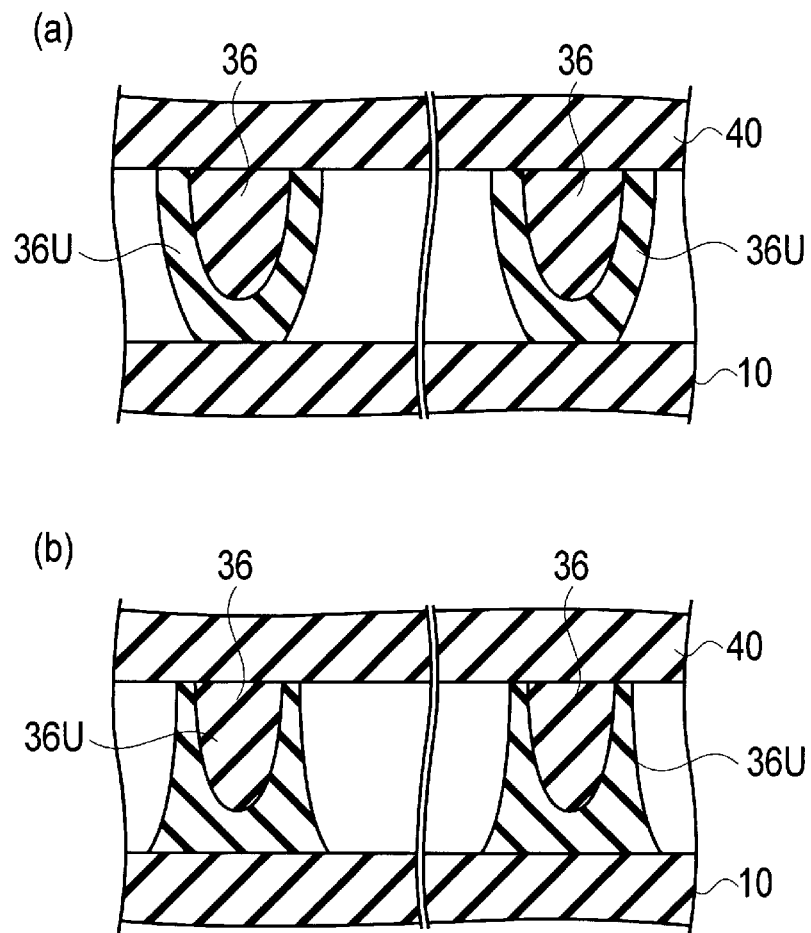
(c)



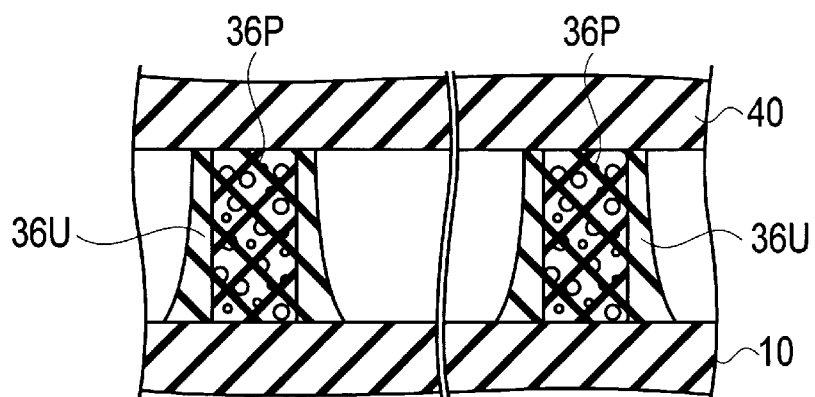
[図25]

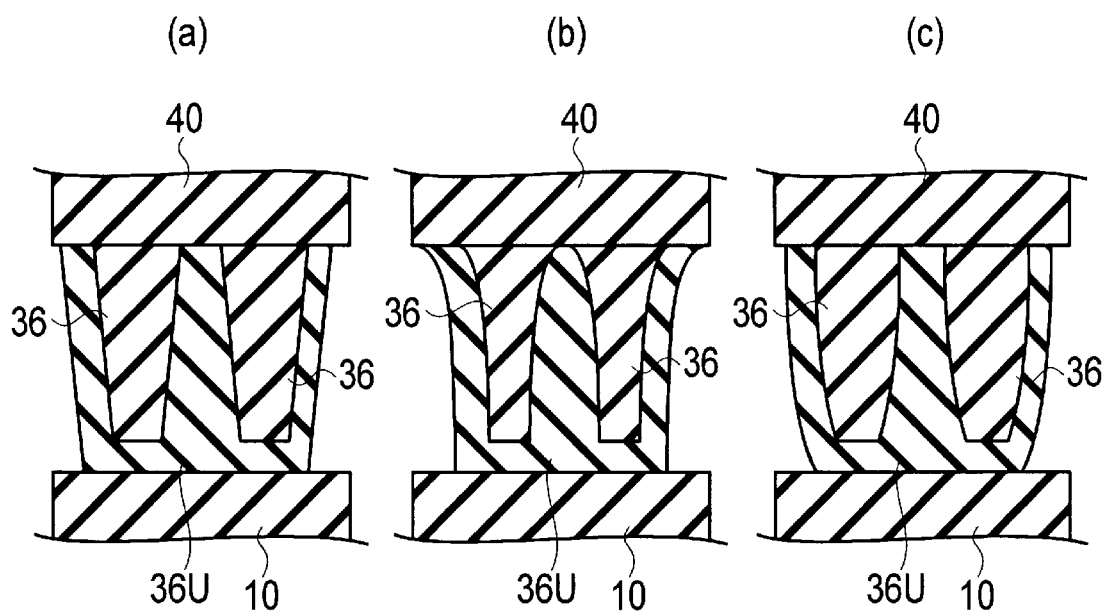


[図26]



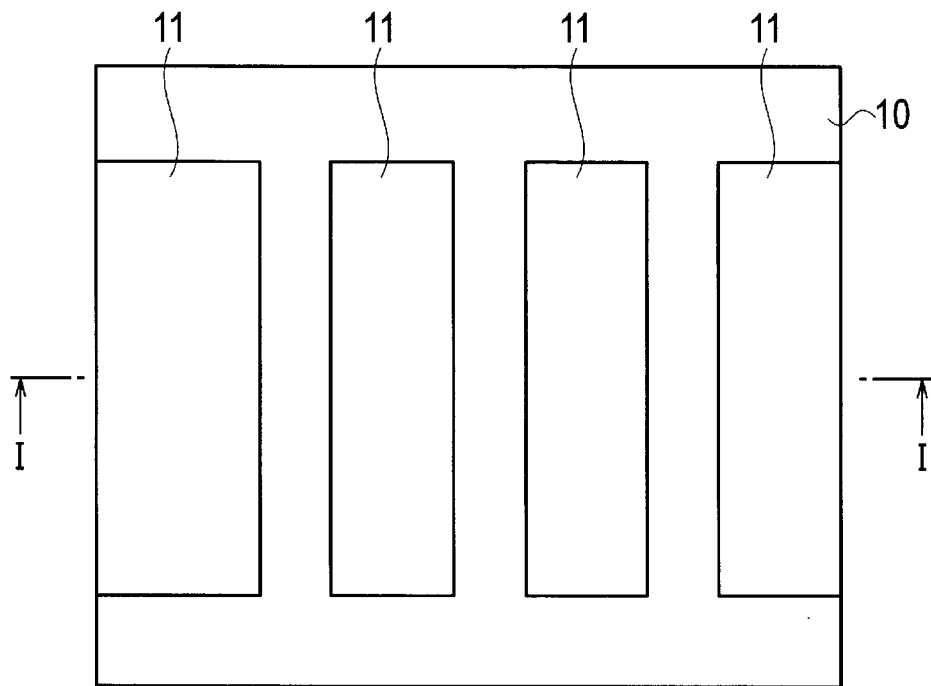
[図27]



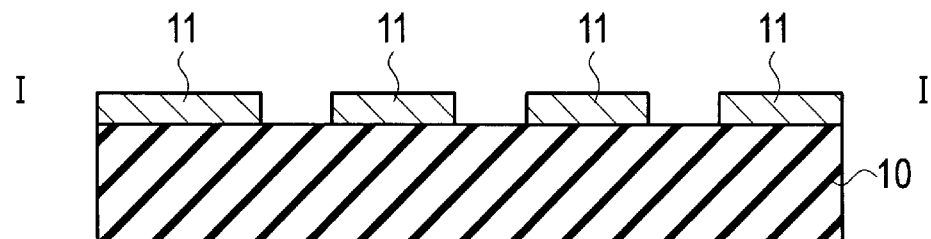


[図30]

(a)

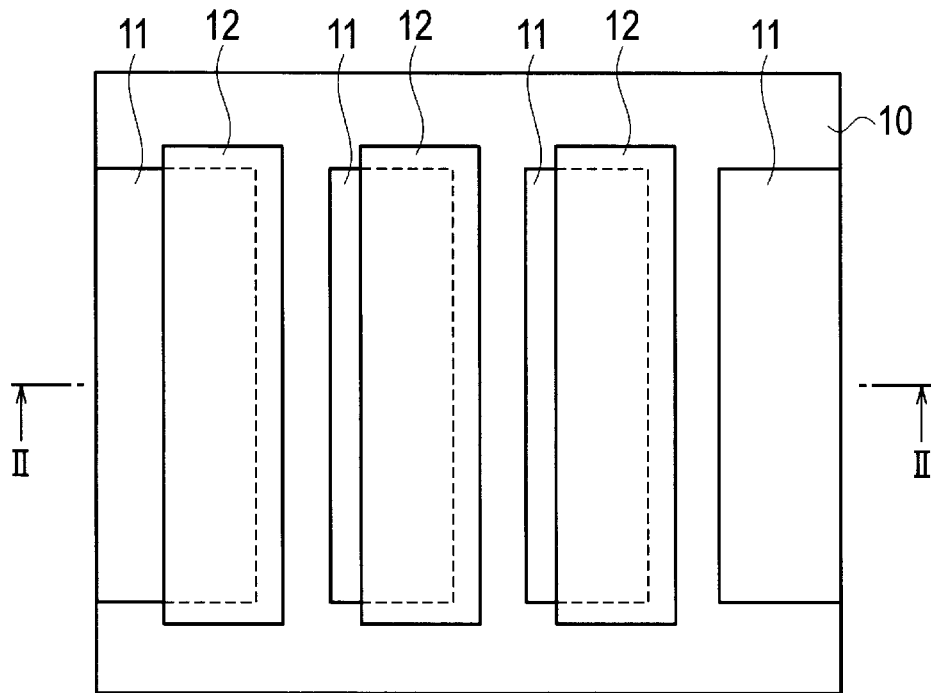


(b)

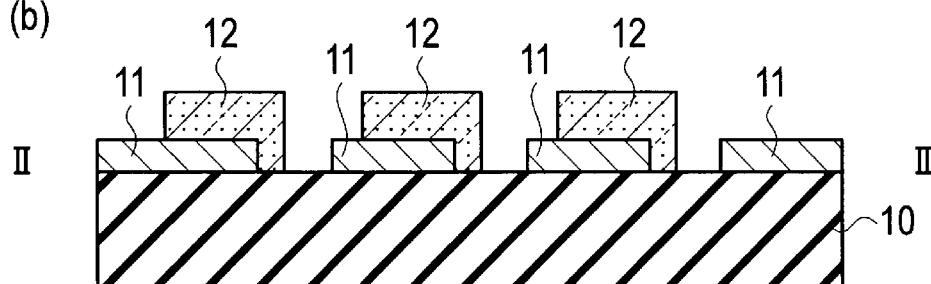


[図31]

(a)

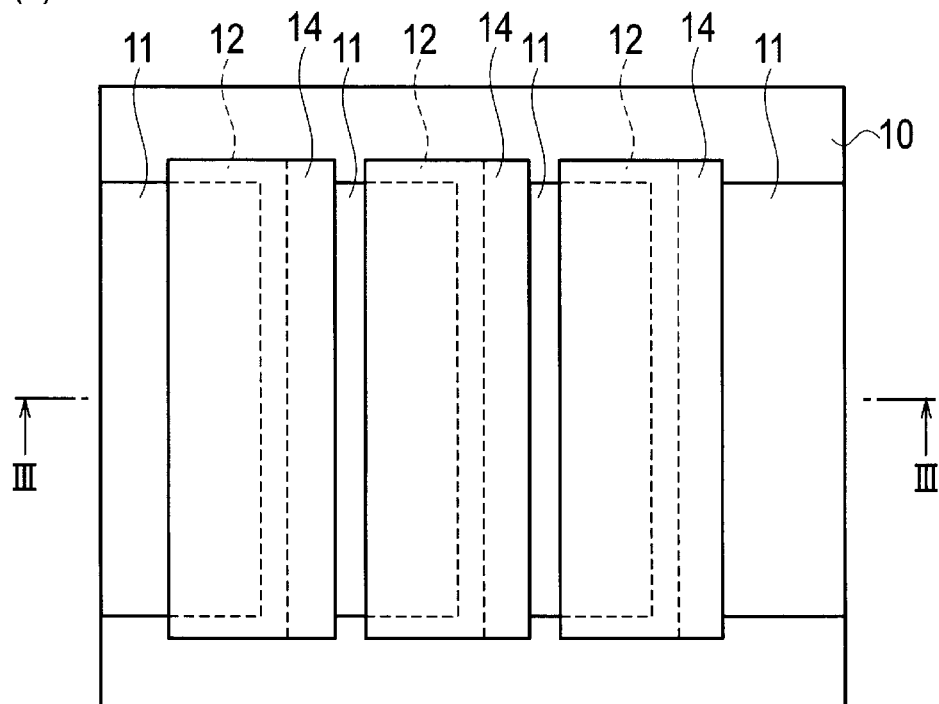


(b)

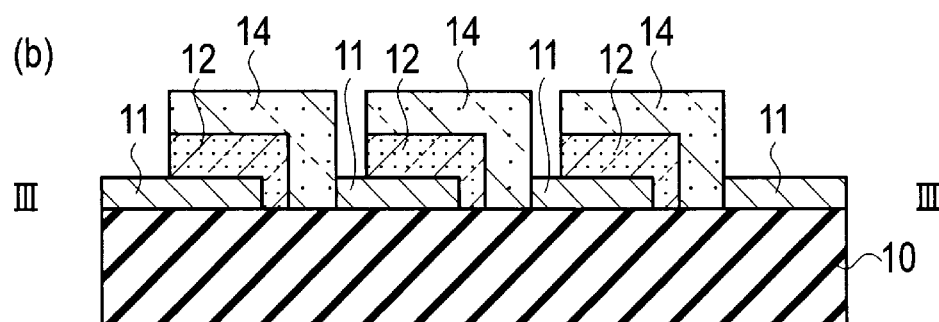


[図32]

(a)

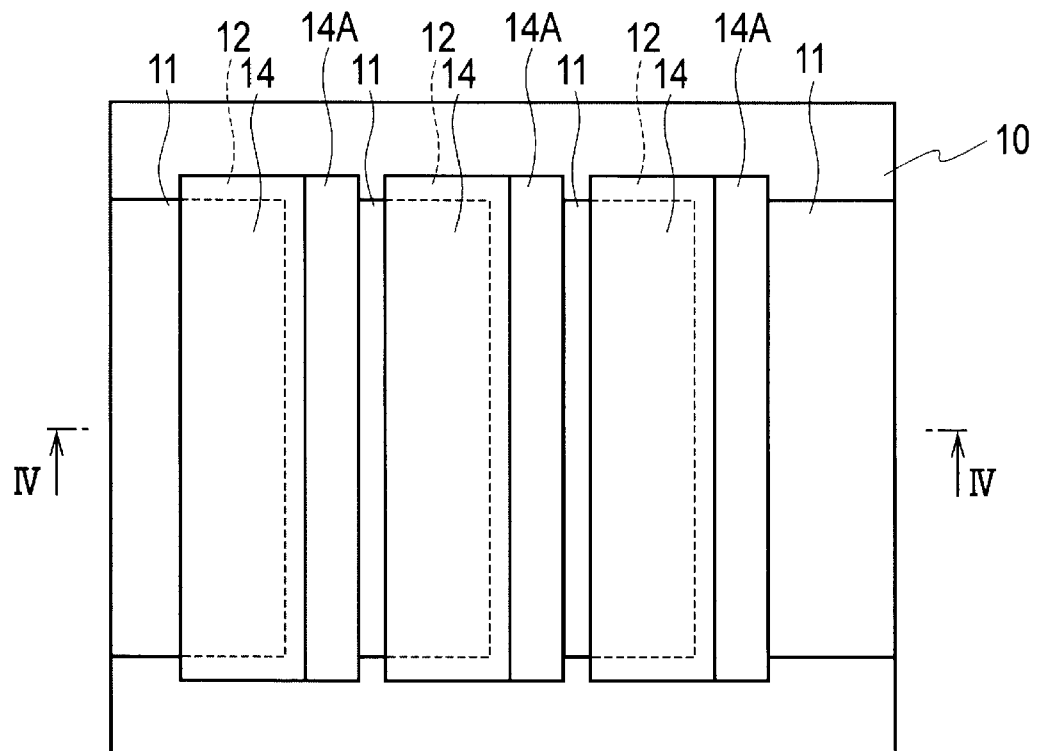


(b)

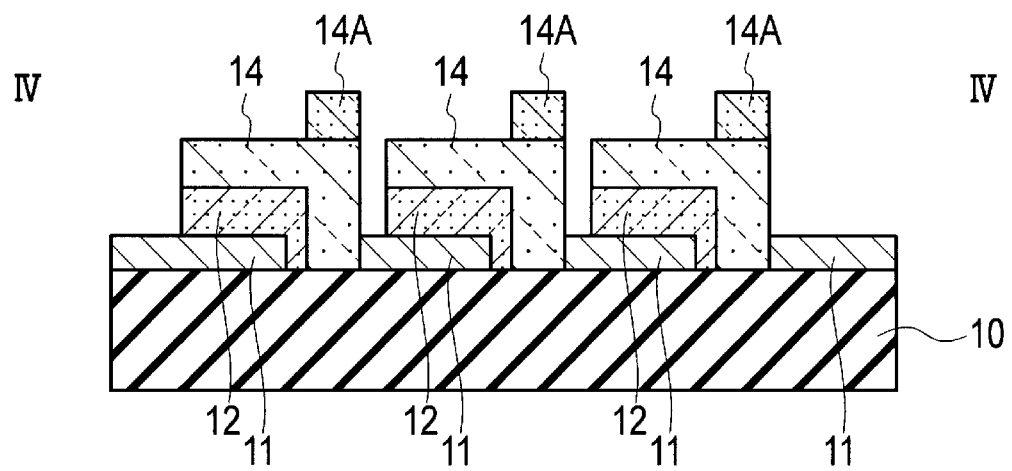


[図33]

(a)

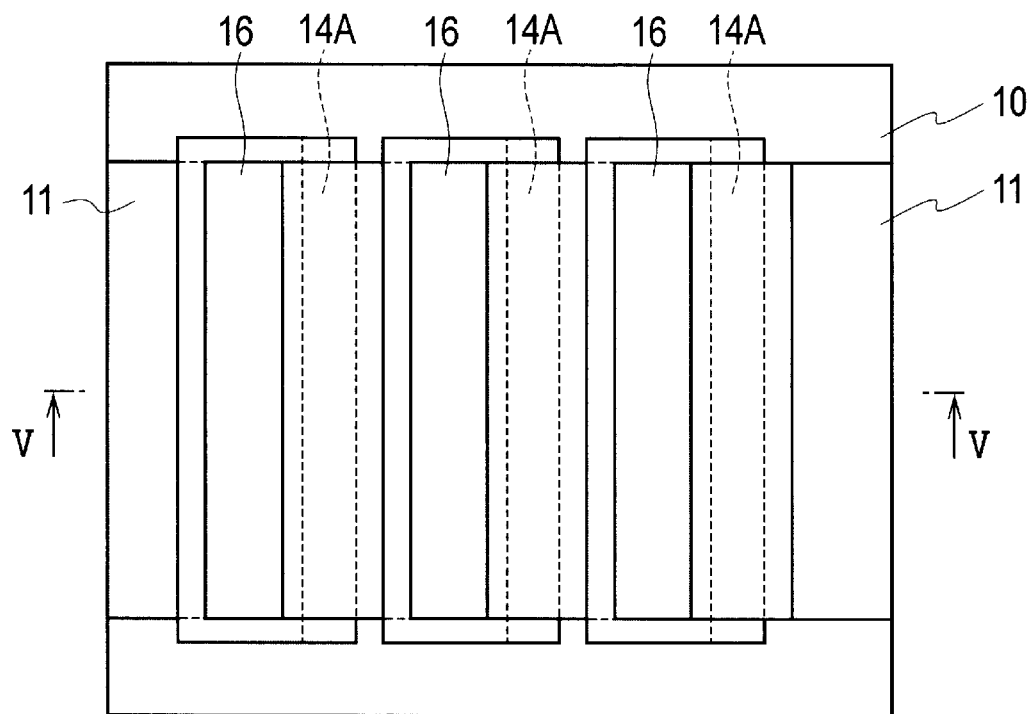


(b)

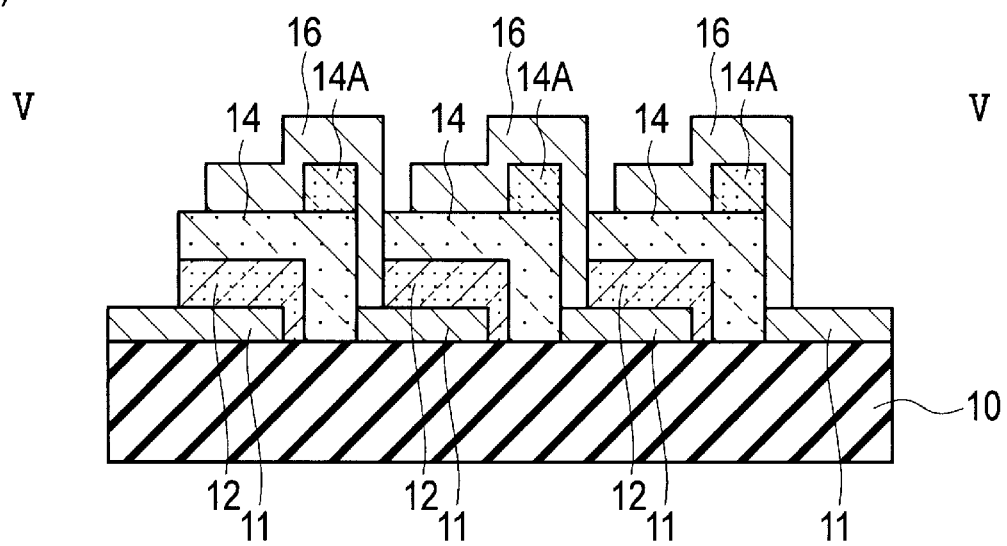


[図34]

(a)

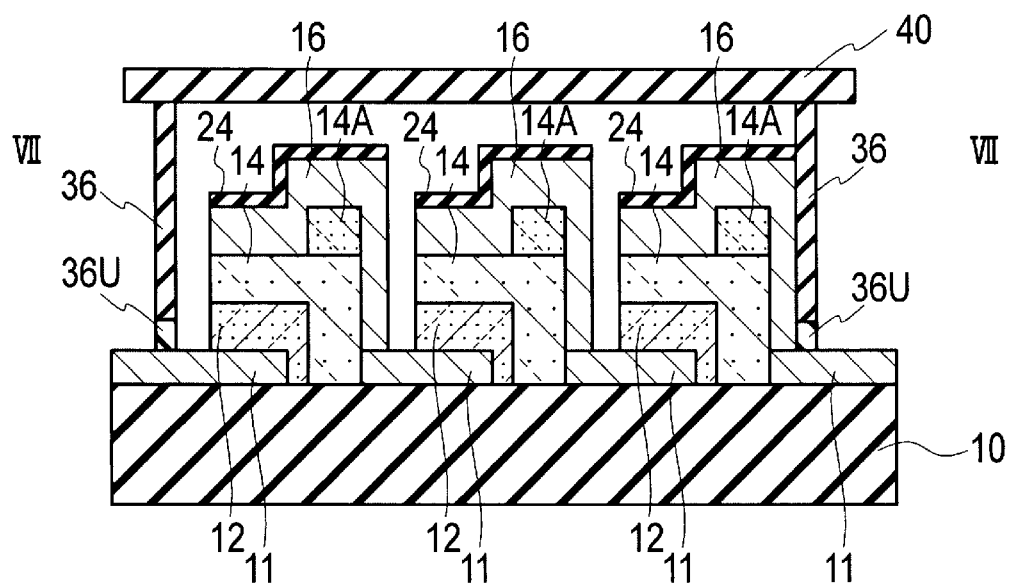


(b)

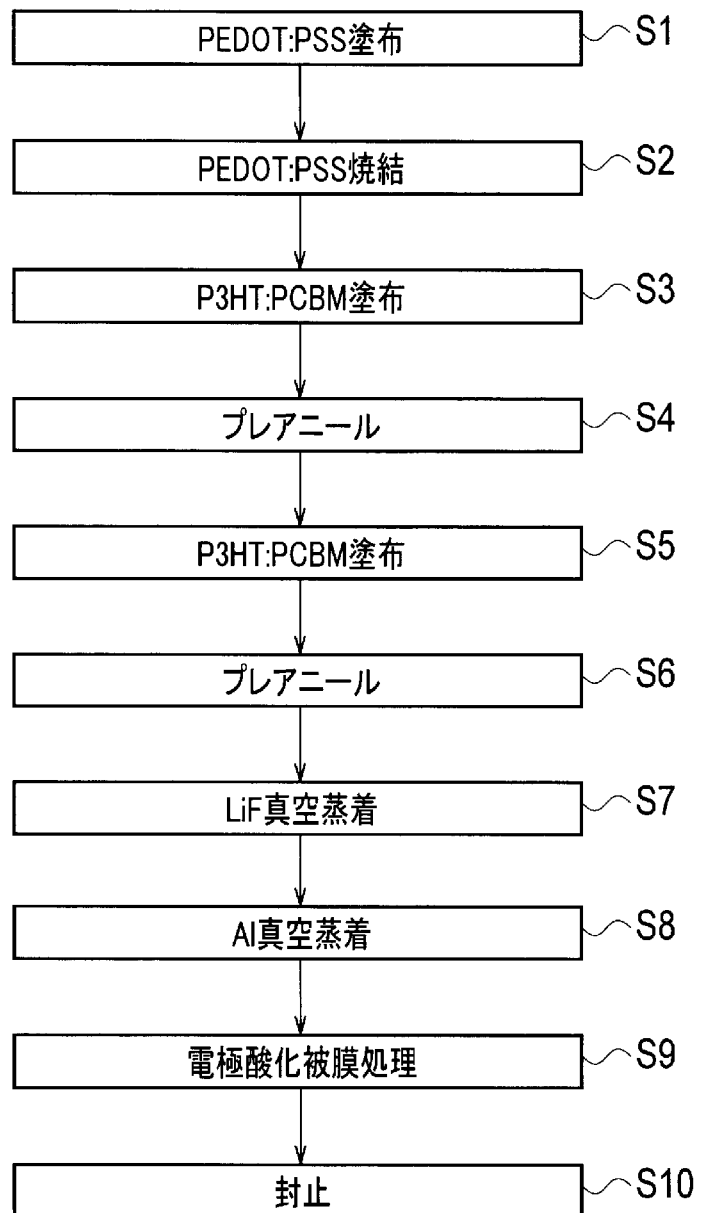


This cross-sectional view shows a semiconductor device with three repeating unit cells. The base is a substrate 10 with diagonal hatching. Above it is a layer 11. Each unit cell contains a central region 12 and side regions 14. A top layer 16 is present, with a specific pattern 14A on the side regions. The device is labeled with 'VI' at both ends.

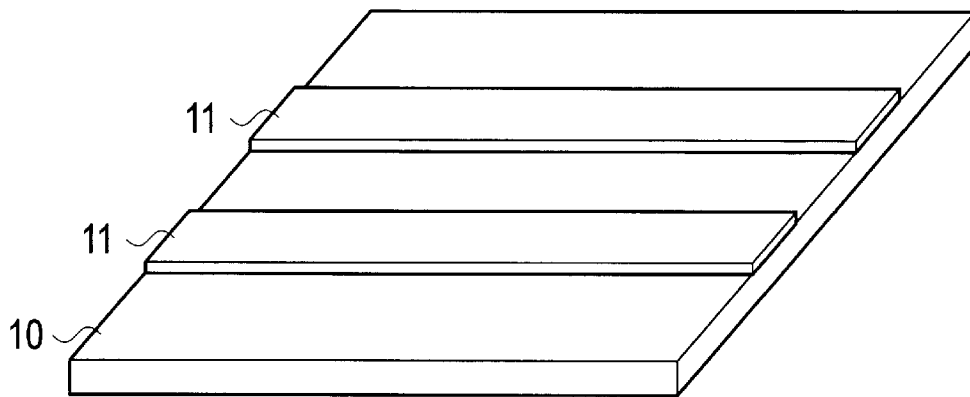
(a)



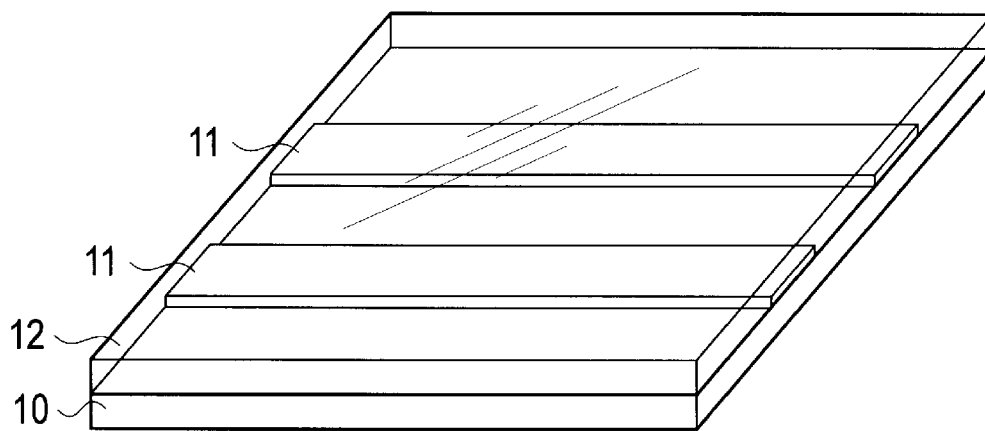
[図37]



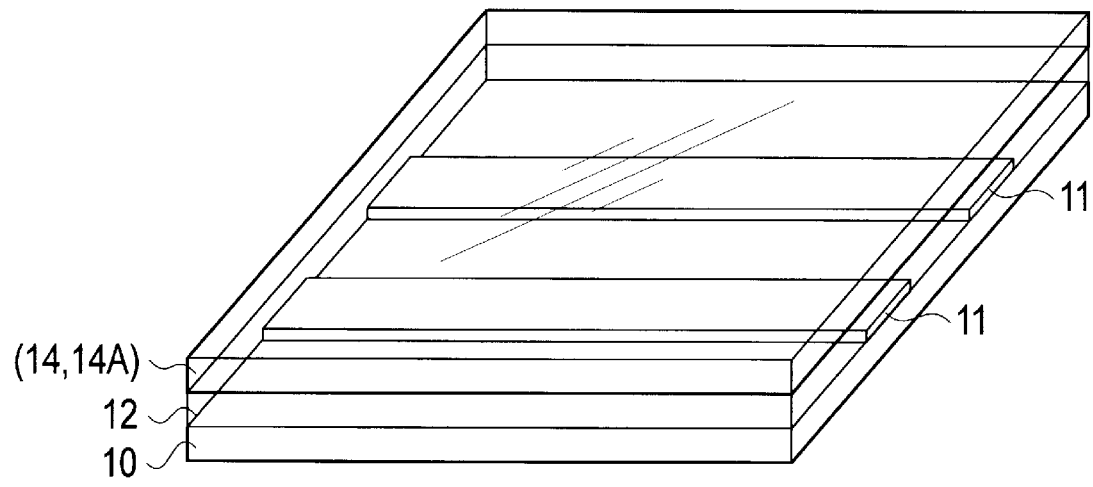
[図38]



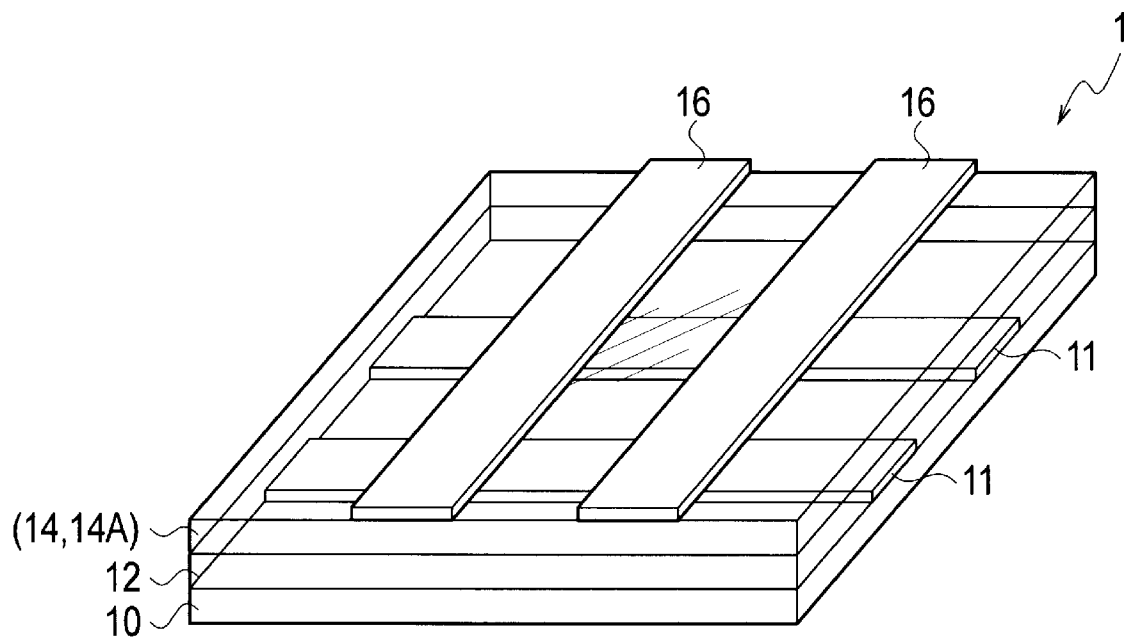
[図39]



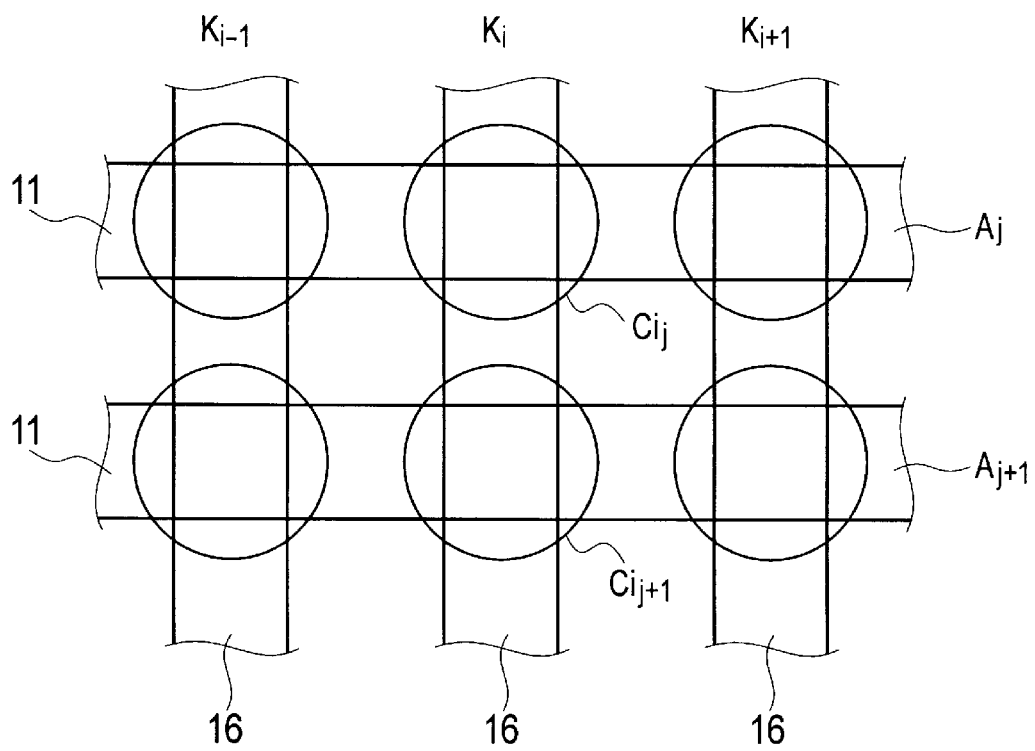
[図40]



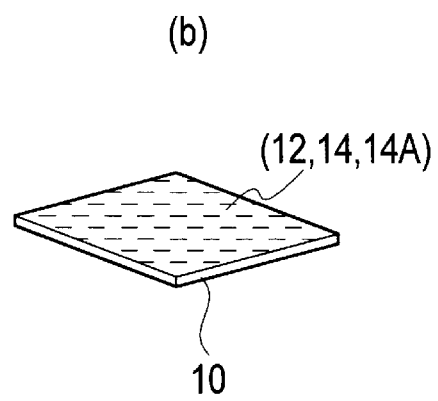
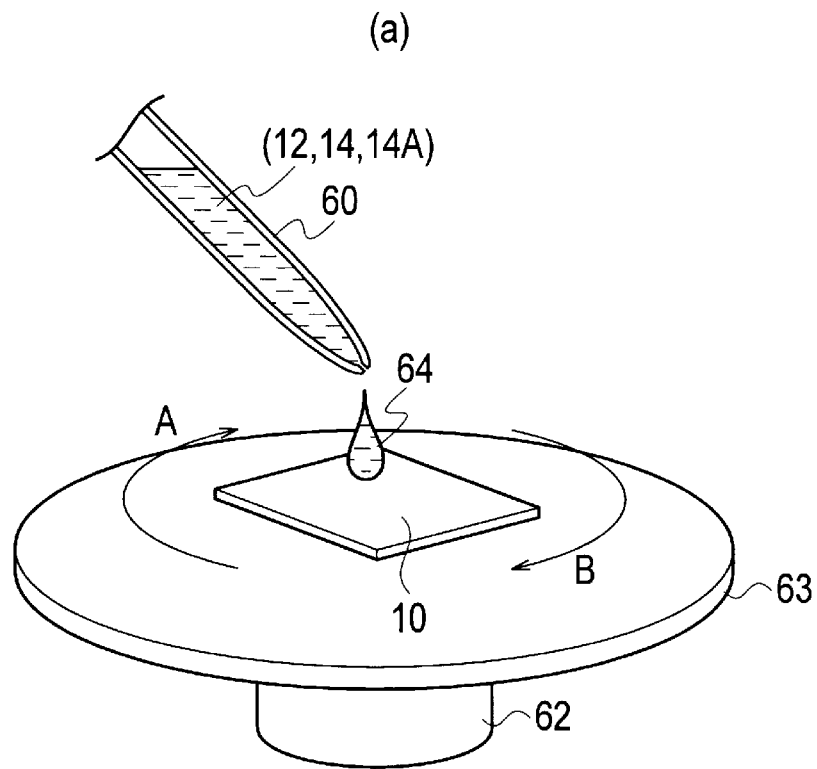
[図41]



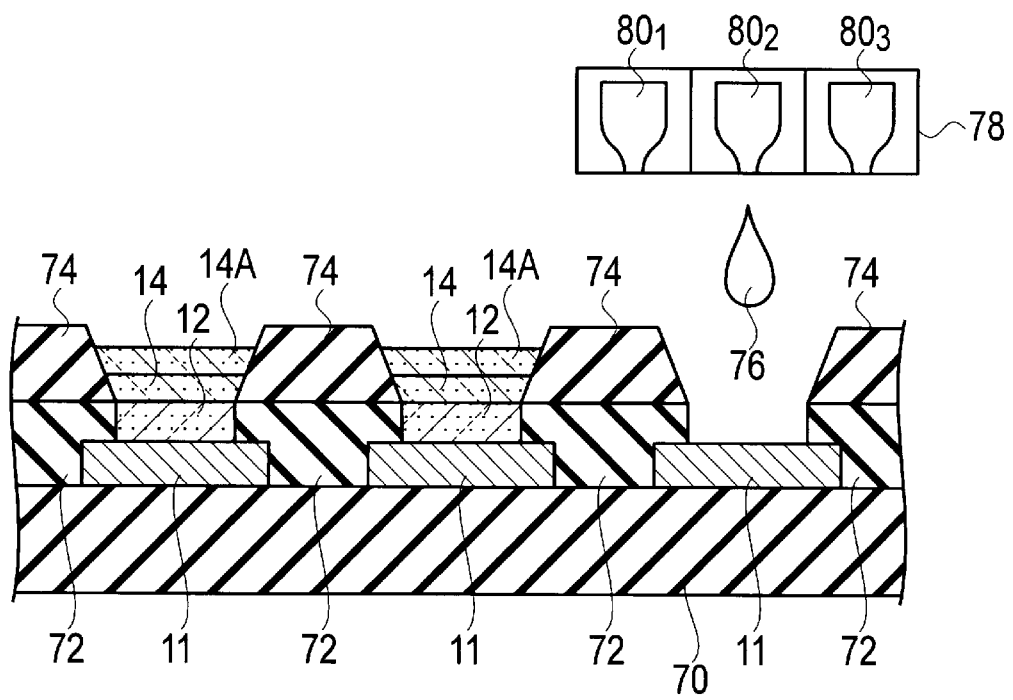
[図42]



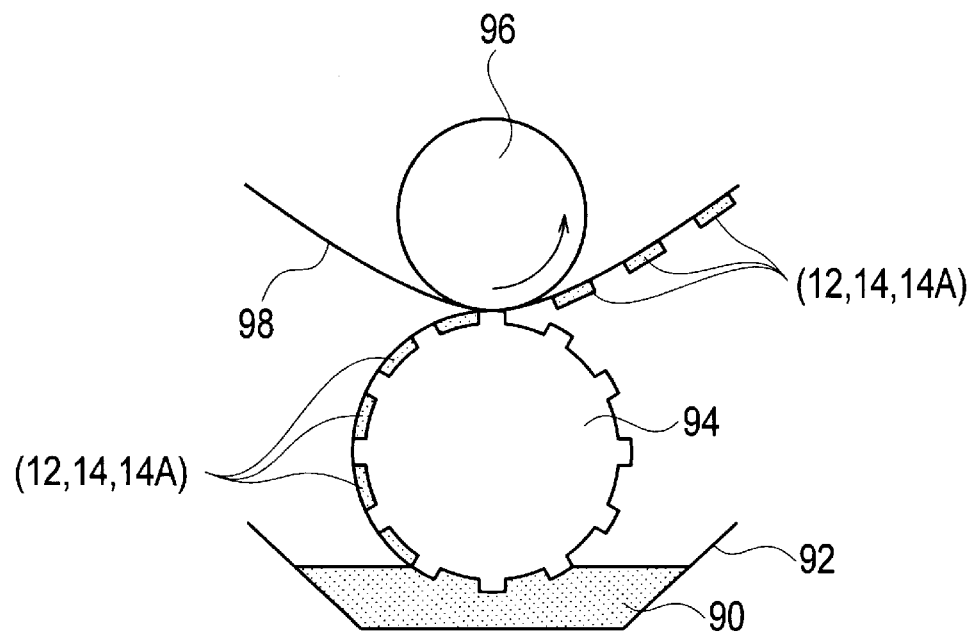
[図43]



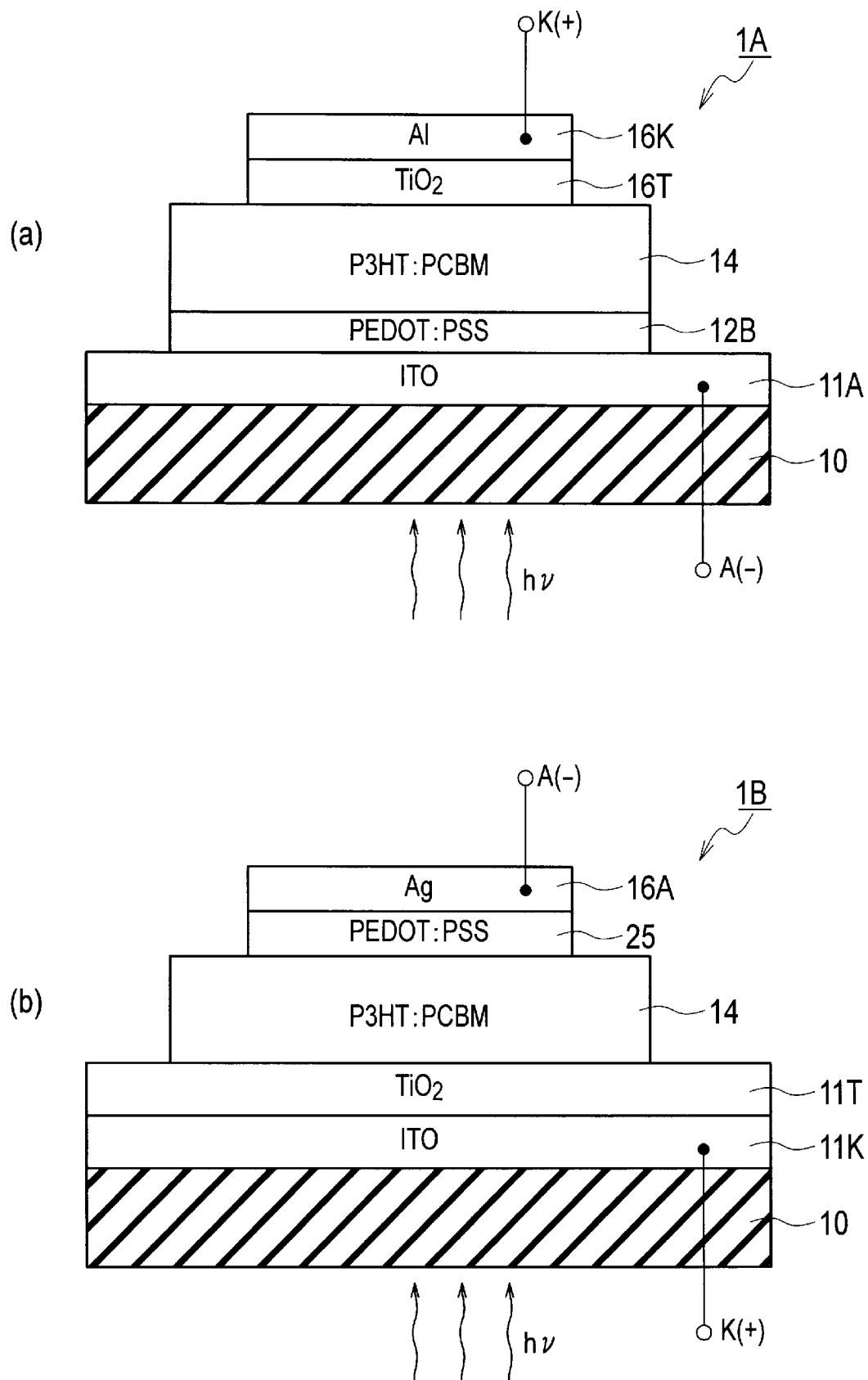
[図44]



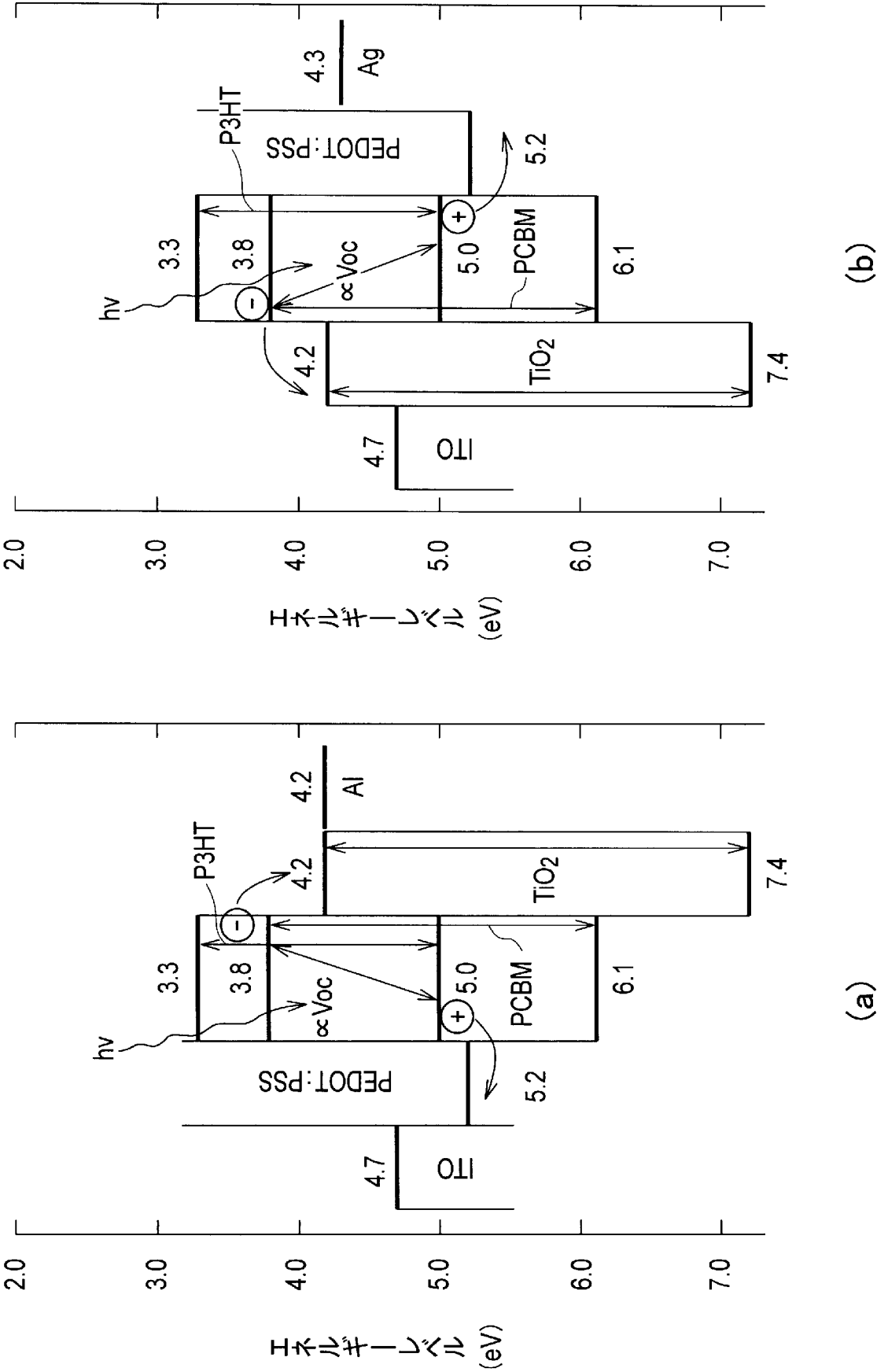
[図45]



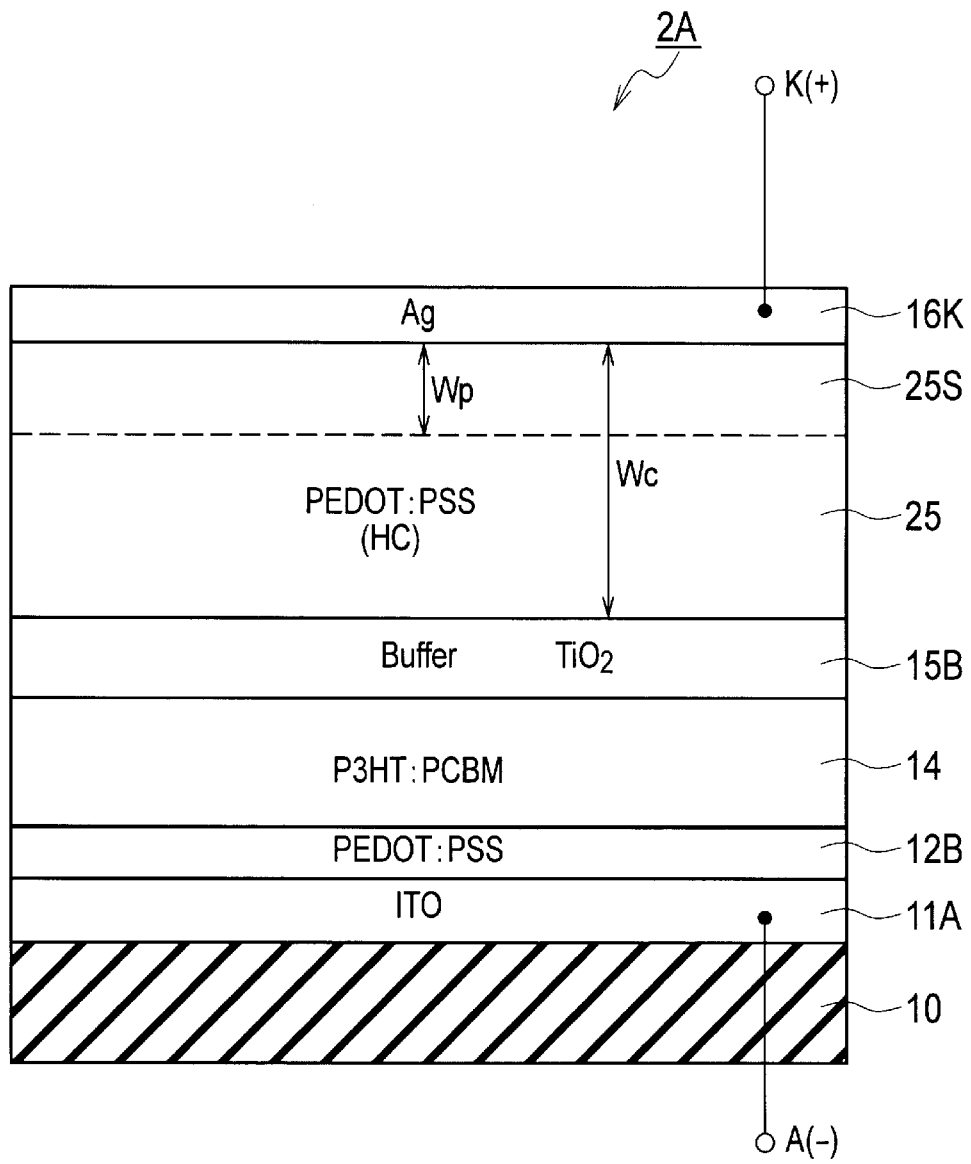
[図46]



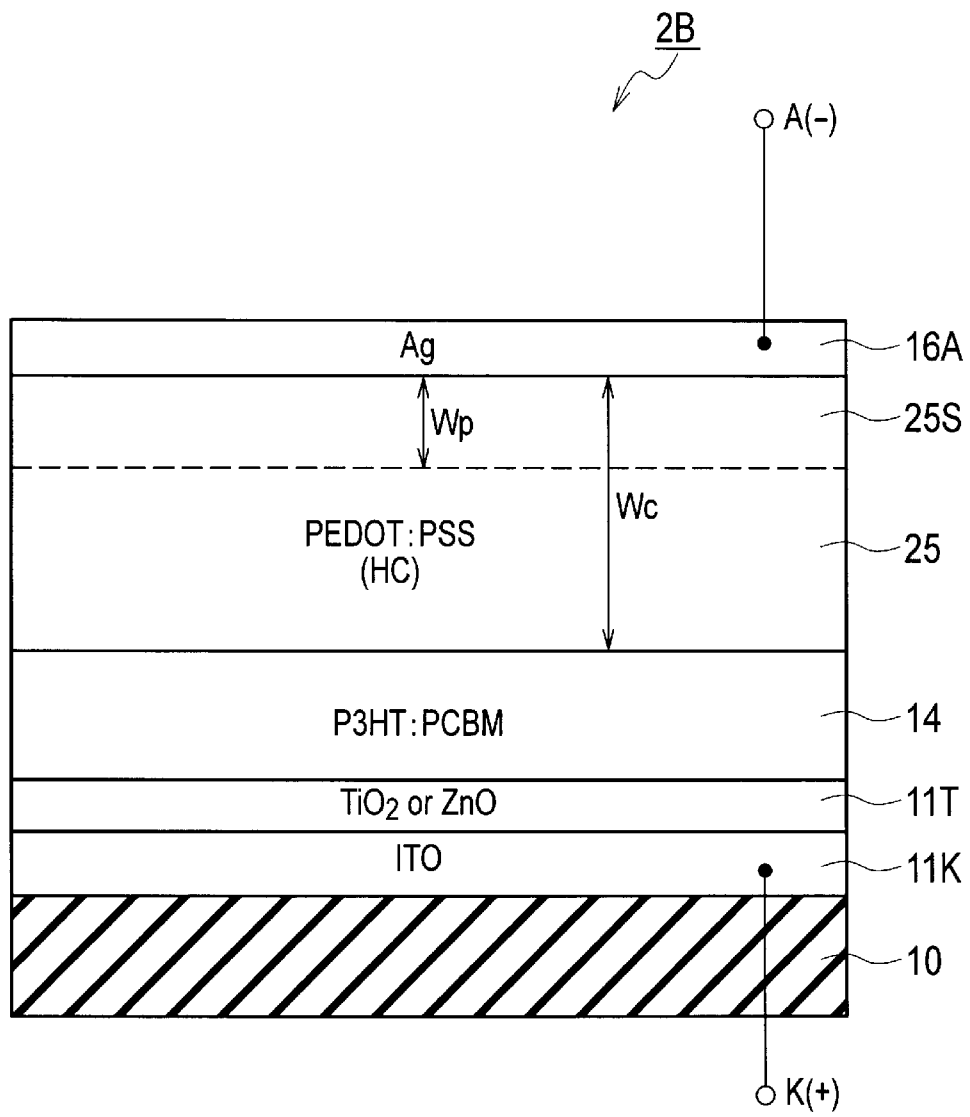
[図47]



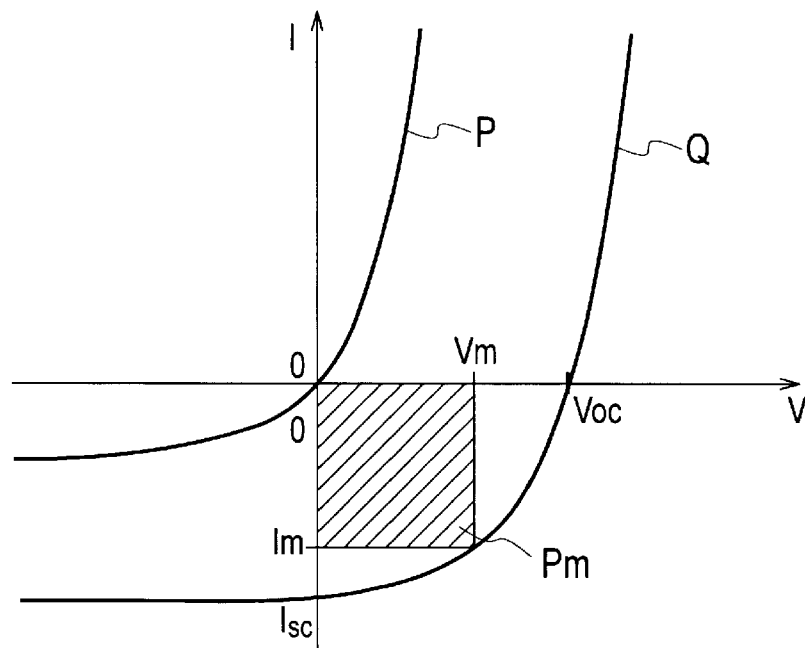
[図48]



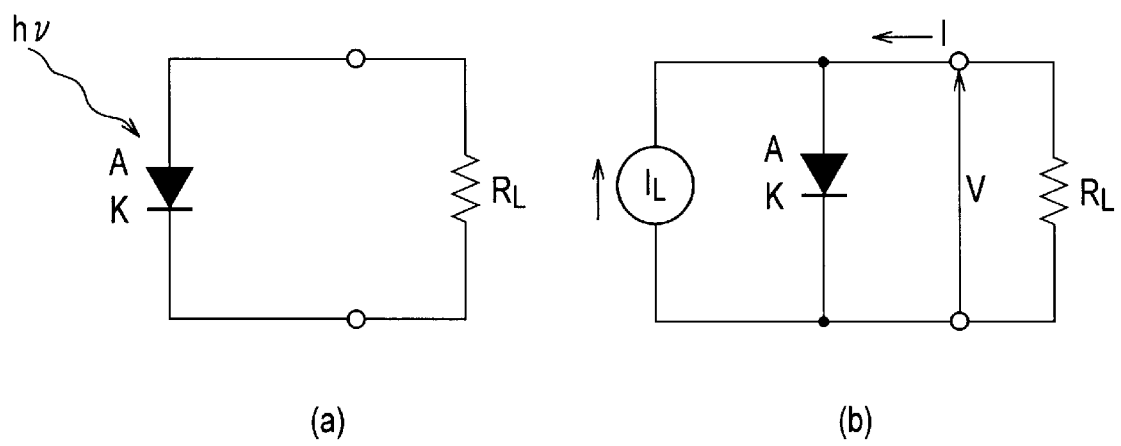
[図49]



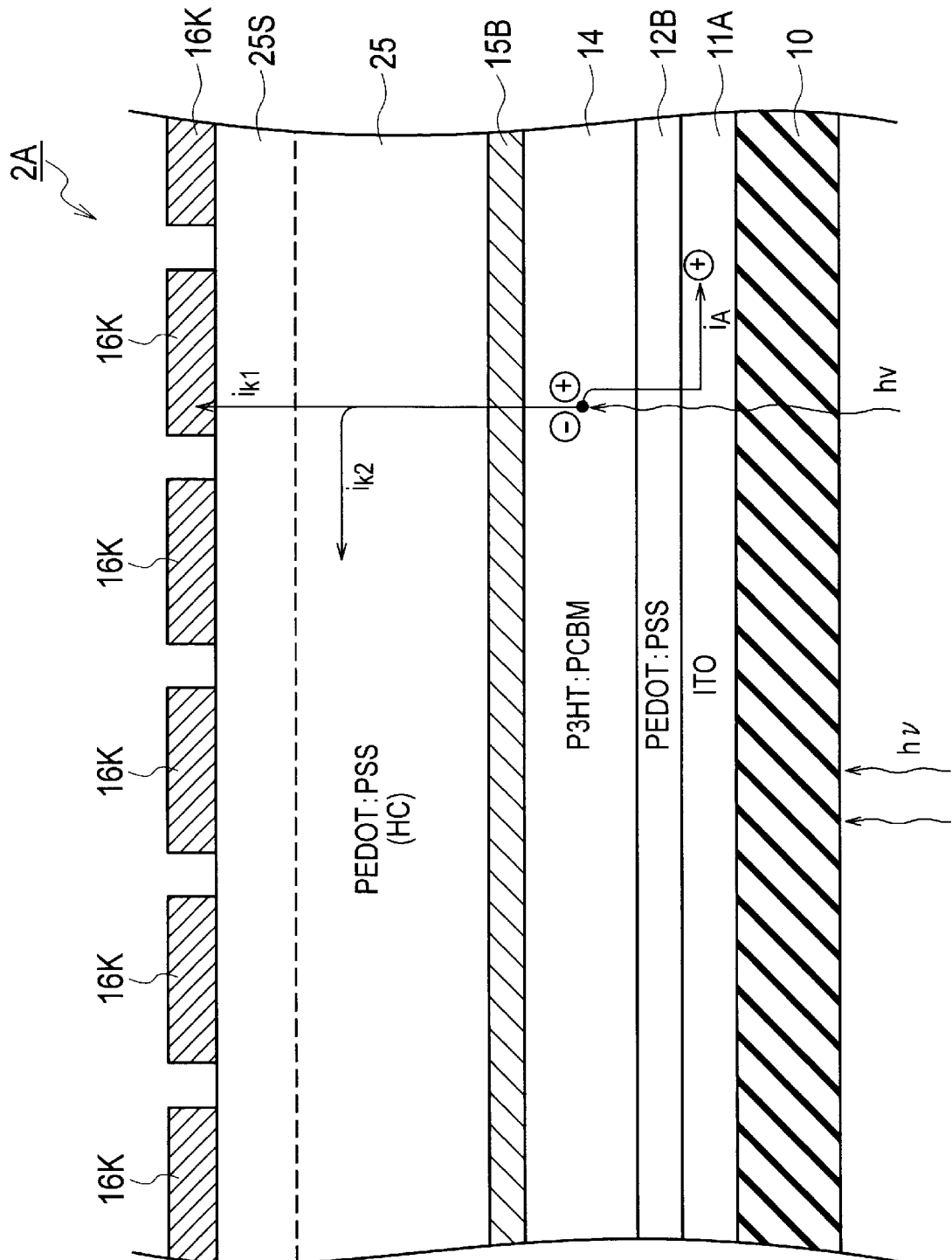
[図50]



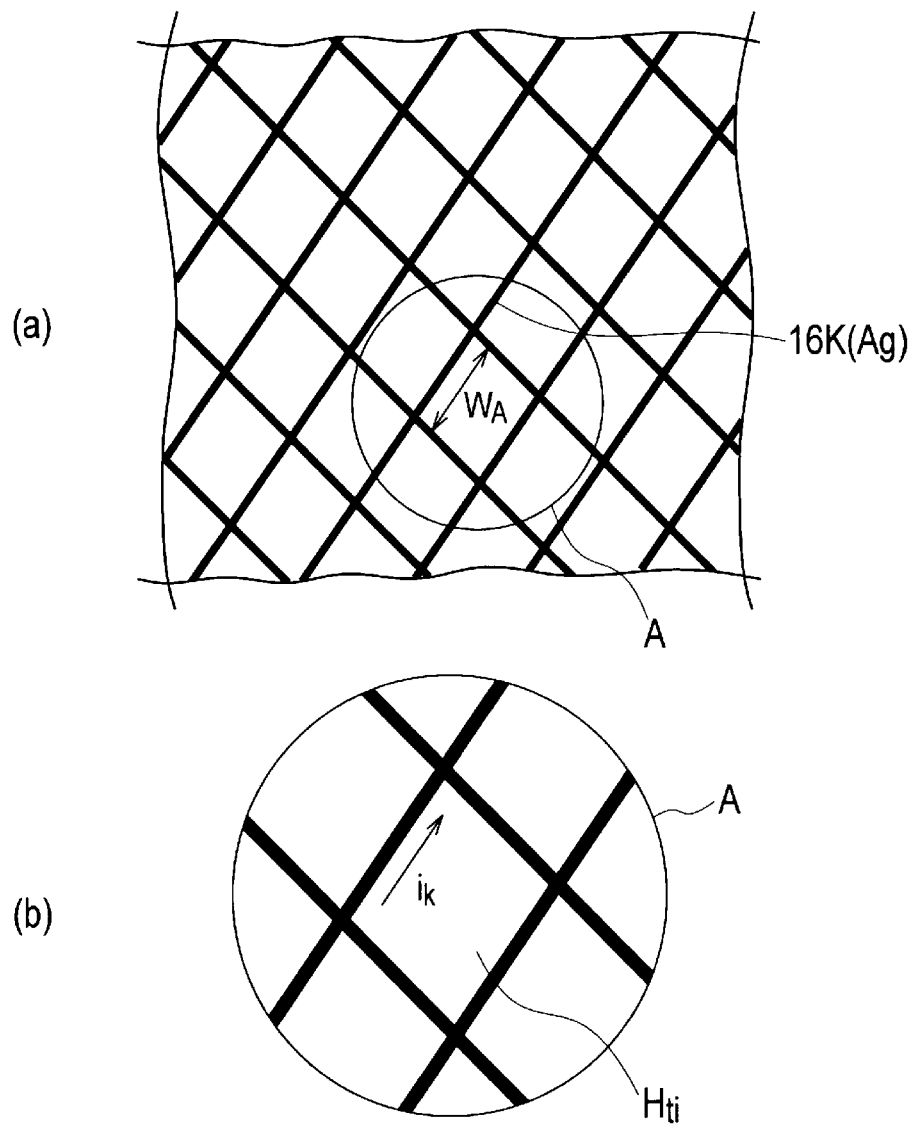
[図51]



[図52]

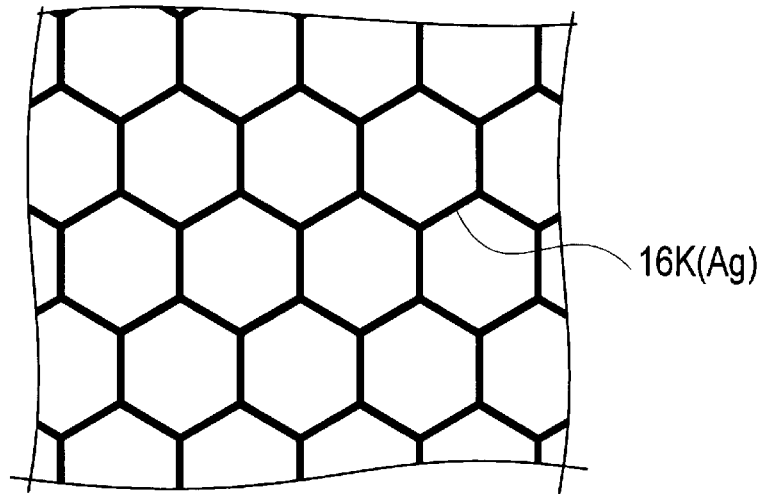


[図53]

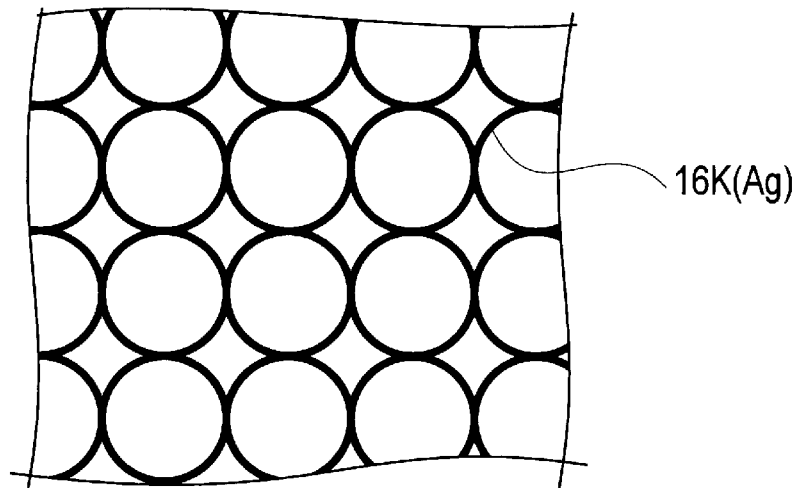


[図54]

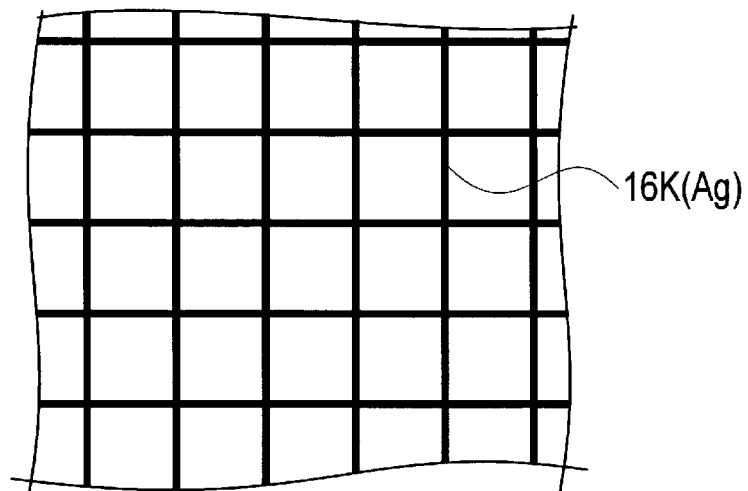
(a)



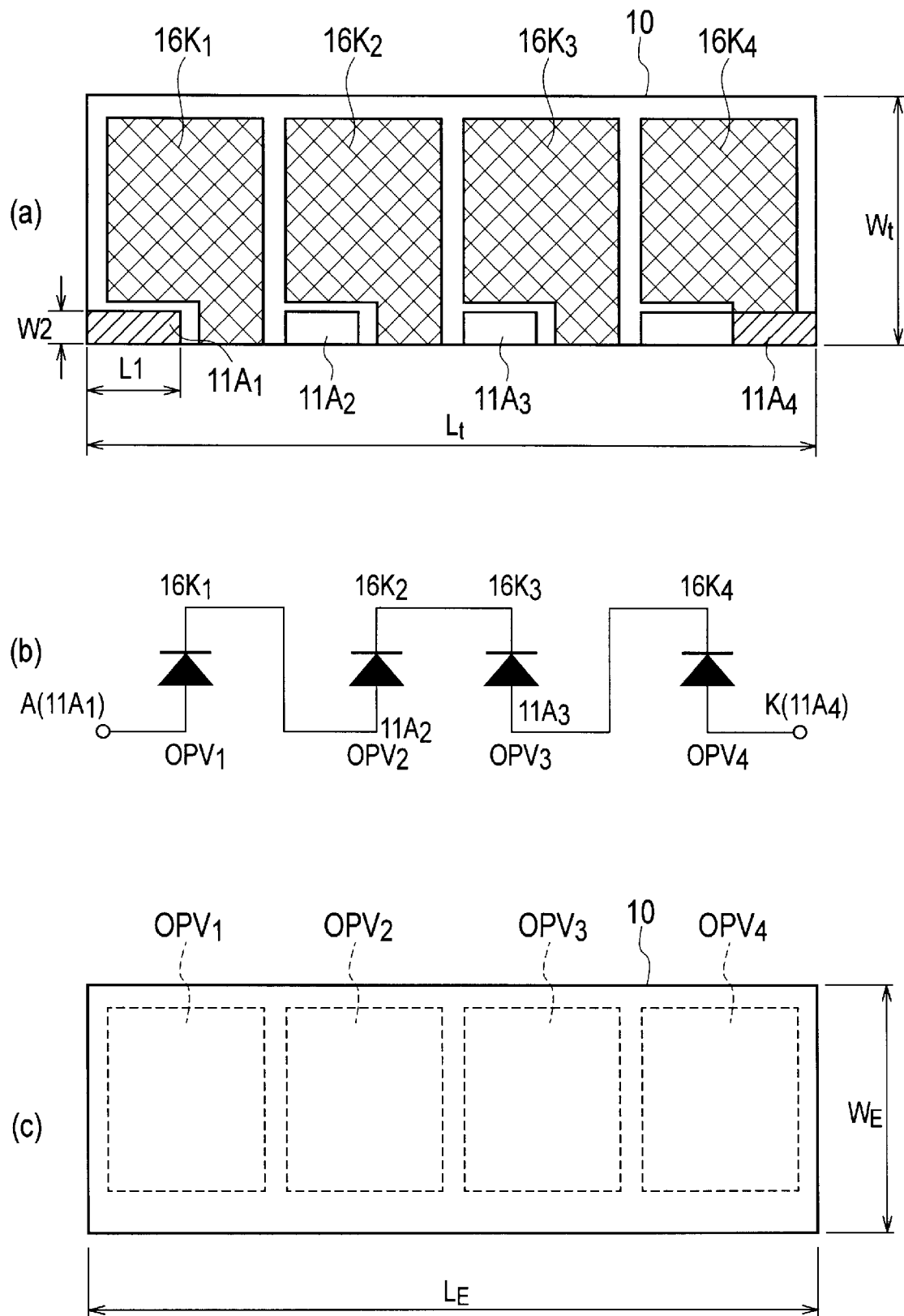
(b)



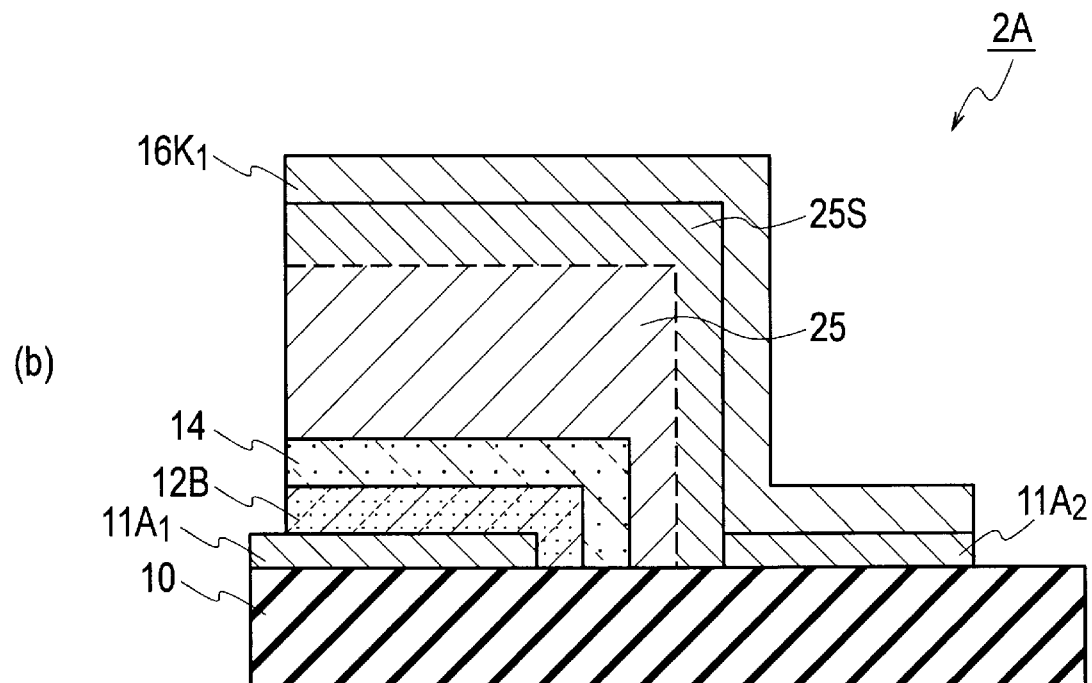
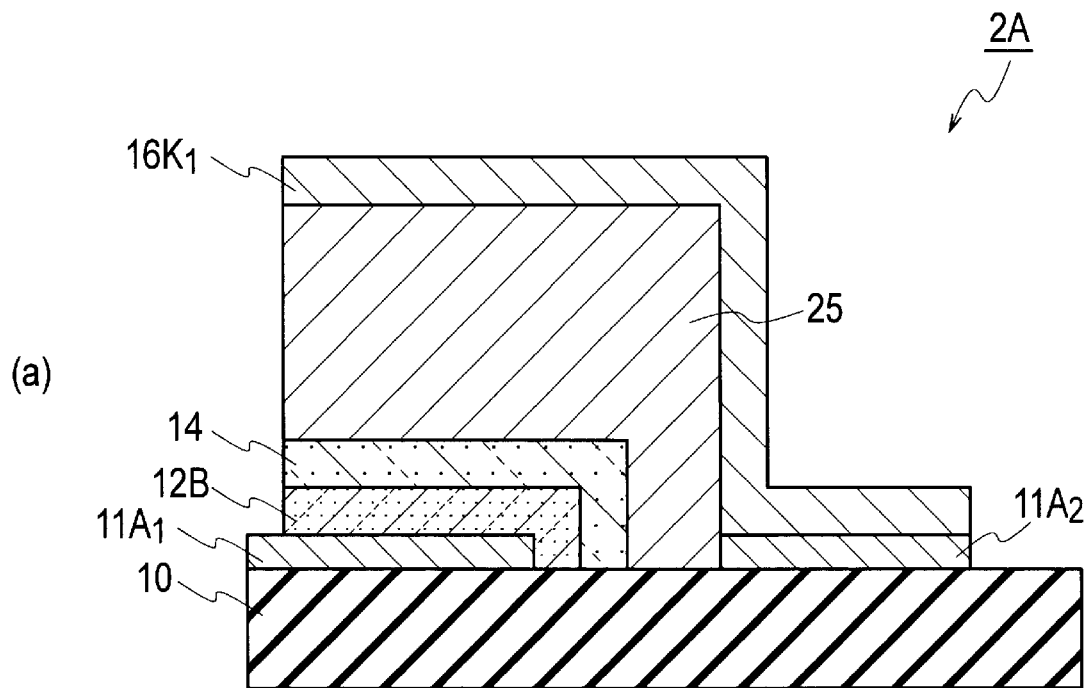
(c)



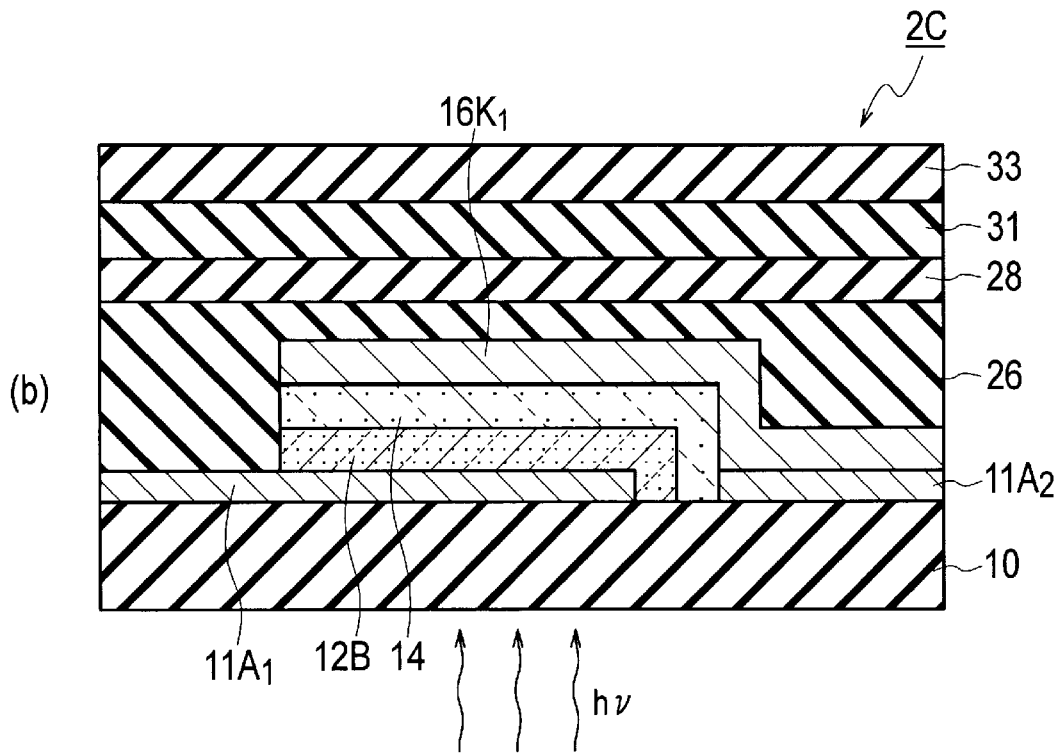
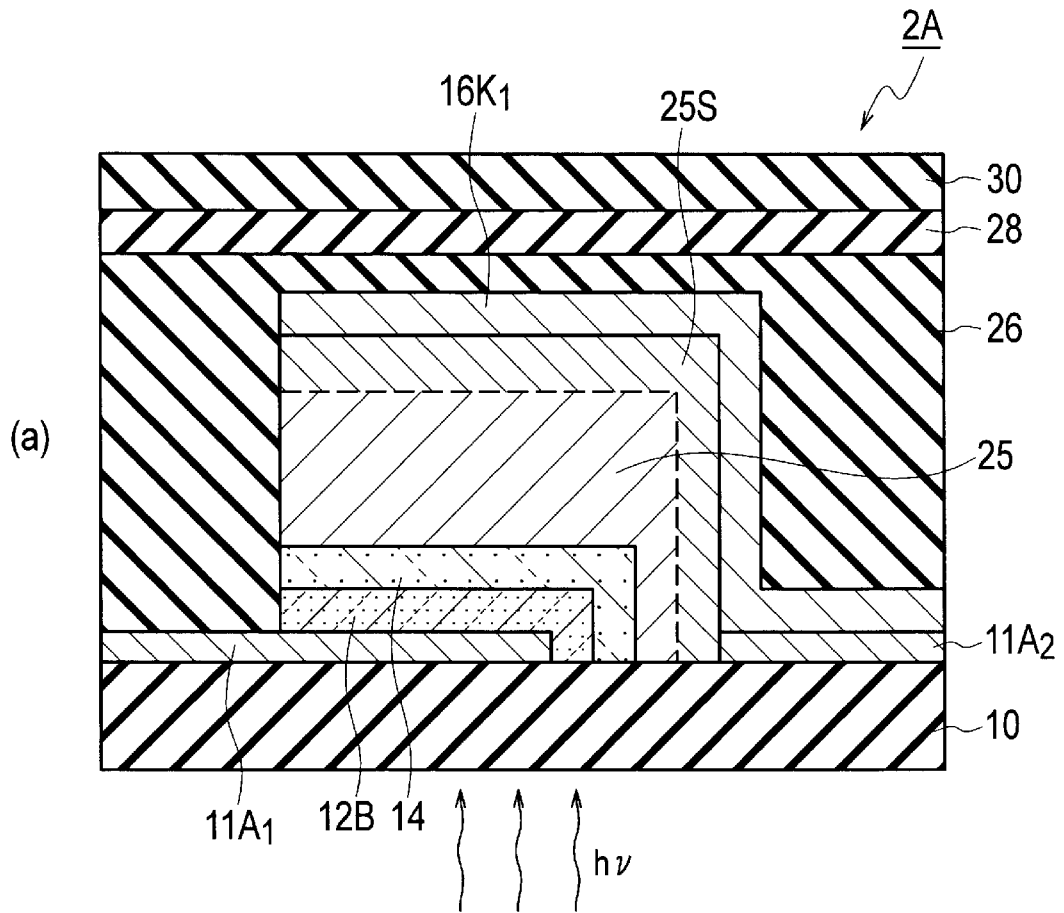
[図55]



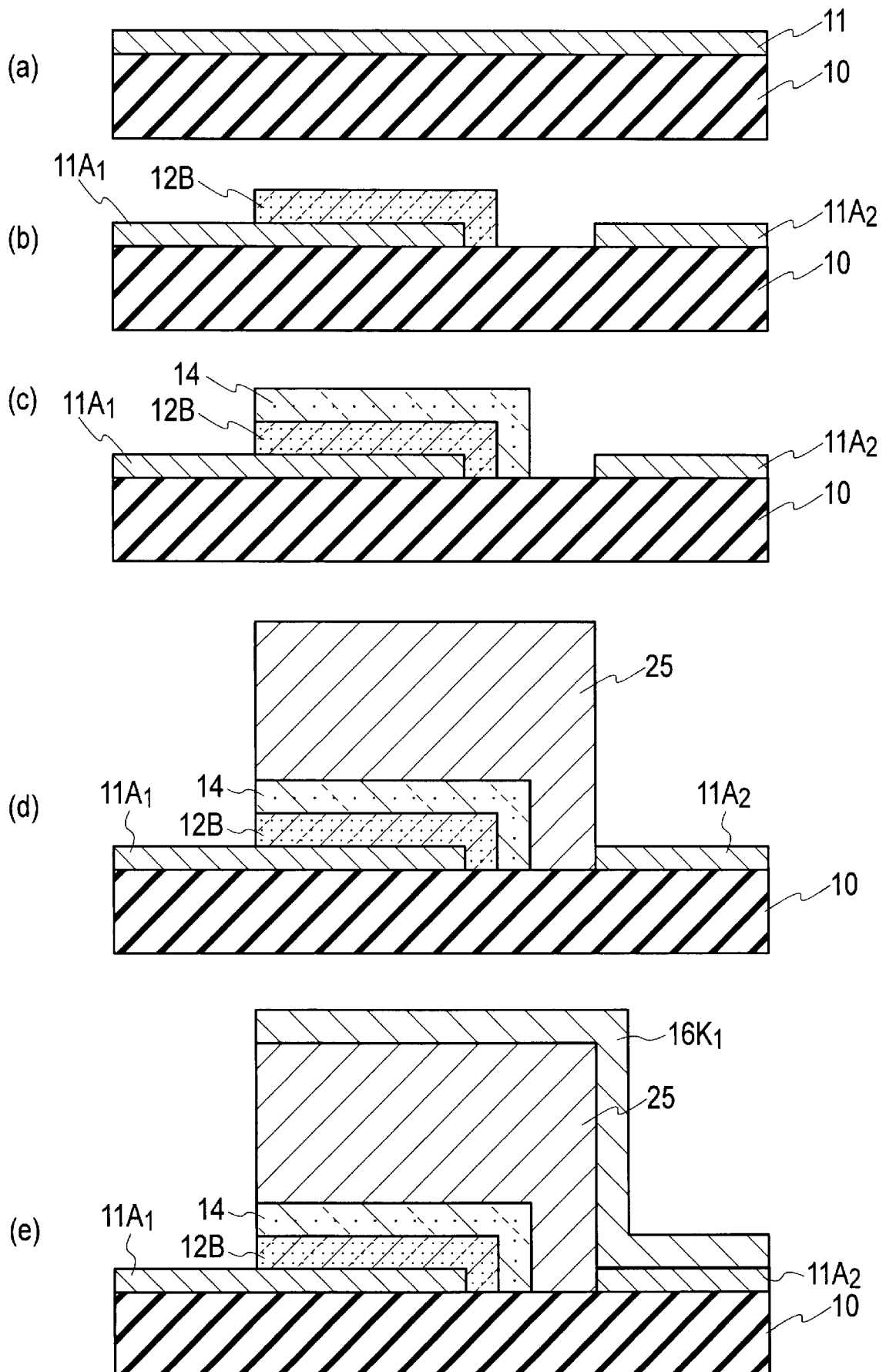
[図56]



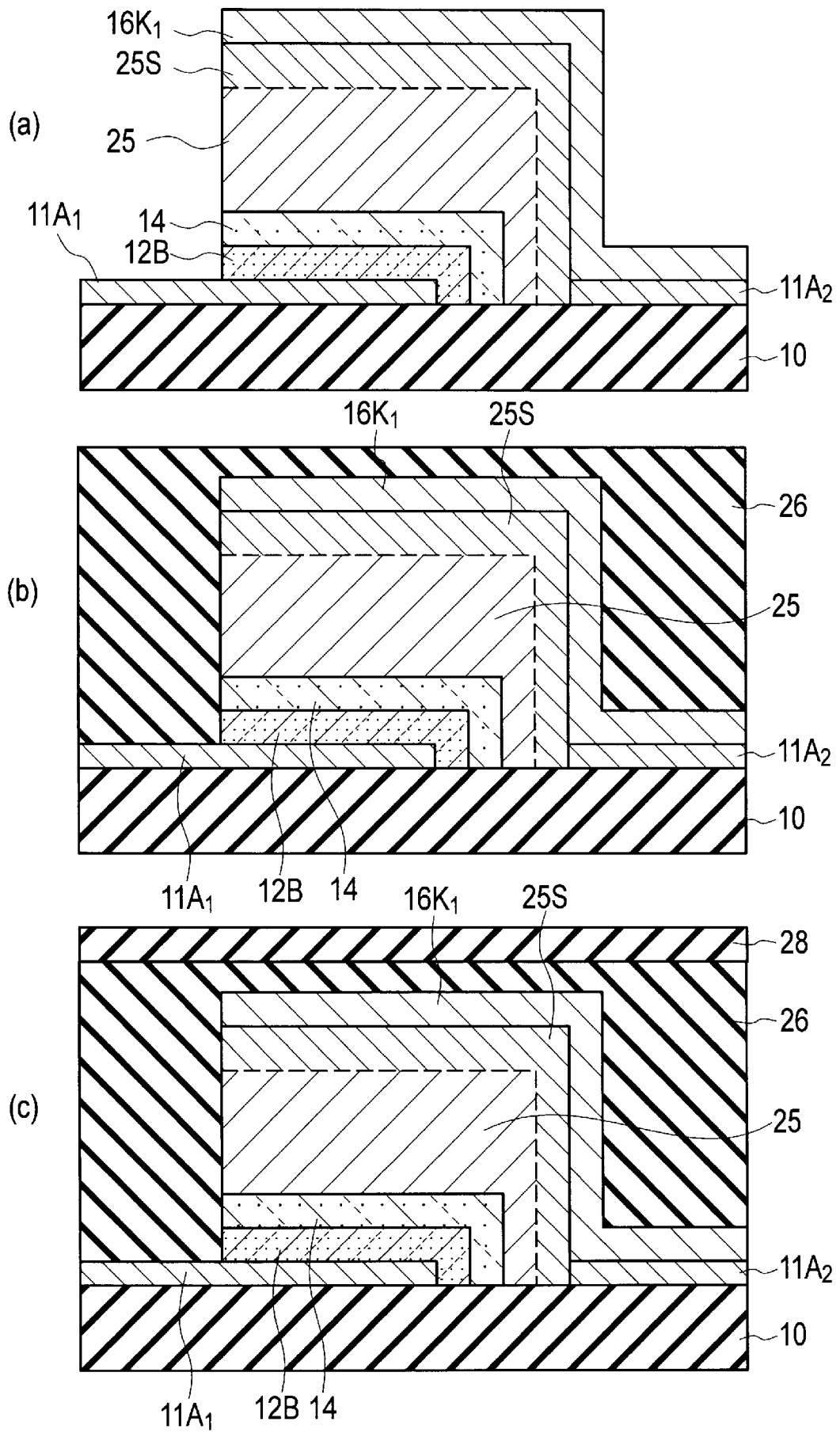
[図57]



[図58]

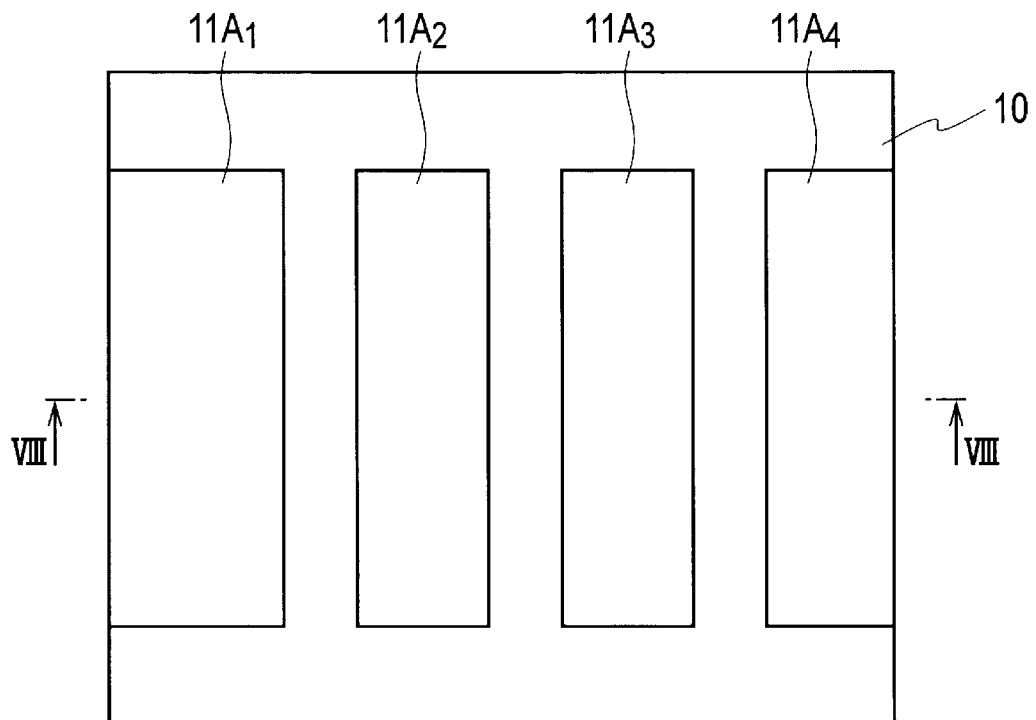


[図59]

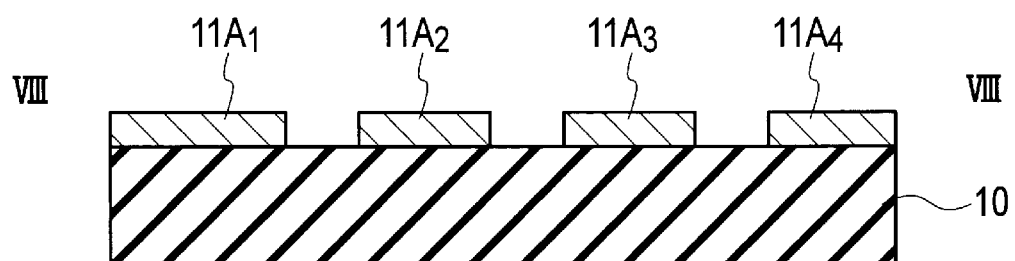


[図60]

(a)

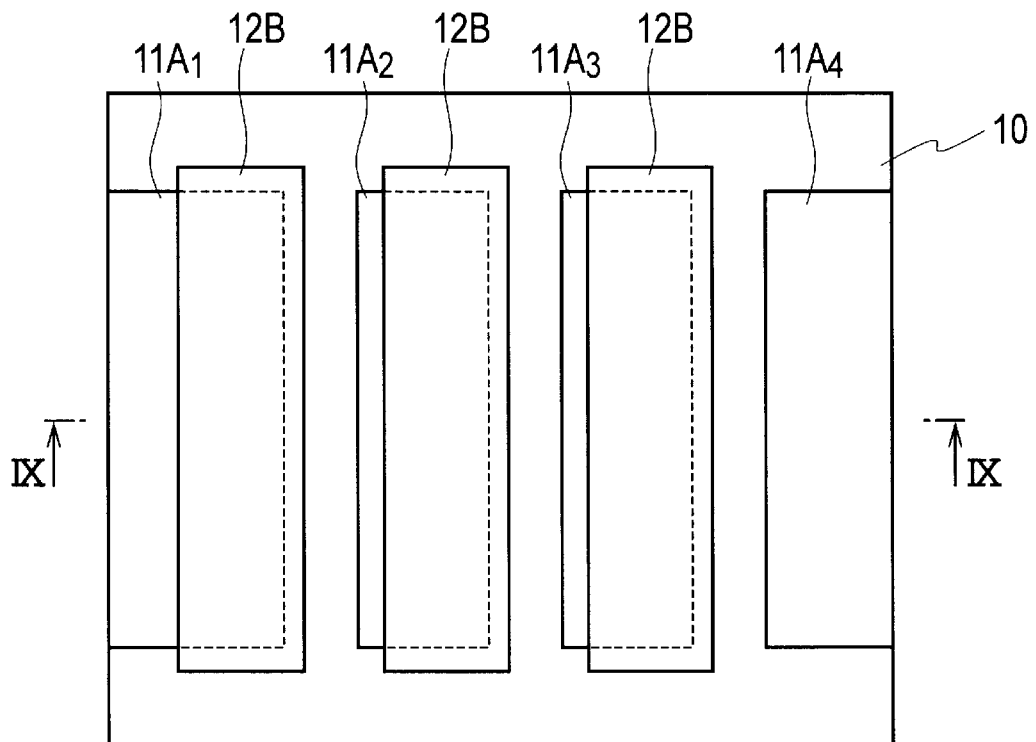


(b)

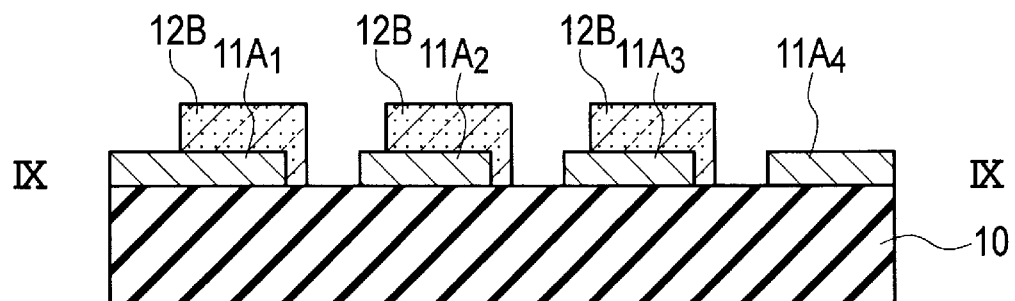


[図61]

(a)

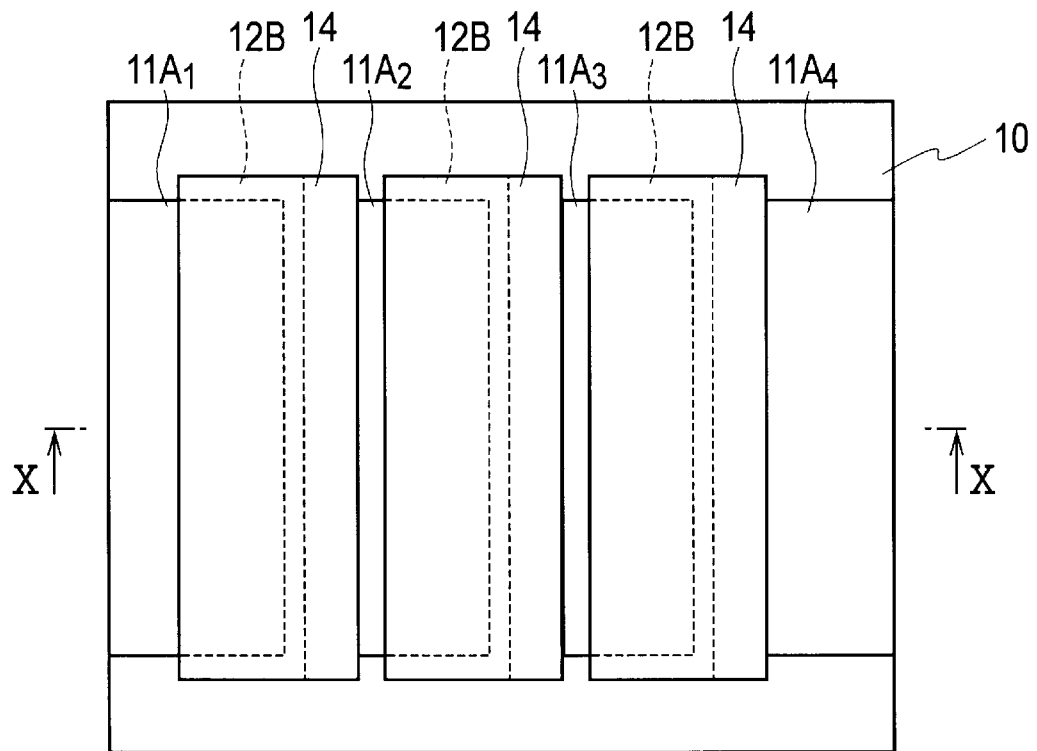


(b)

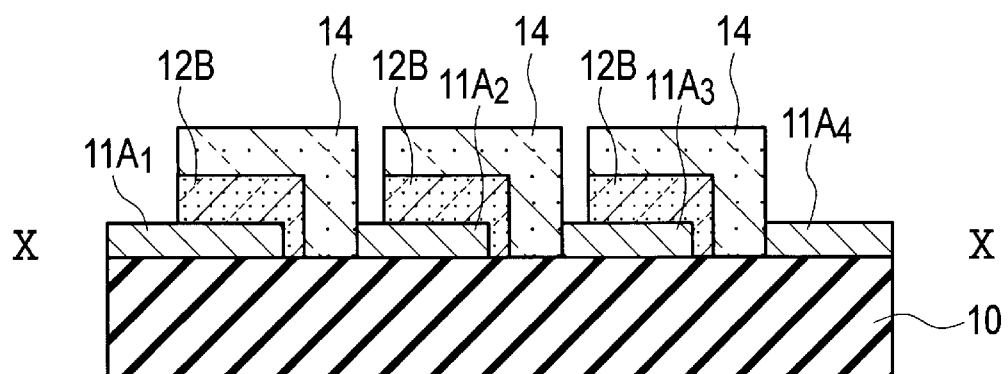


[図62]

(a)

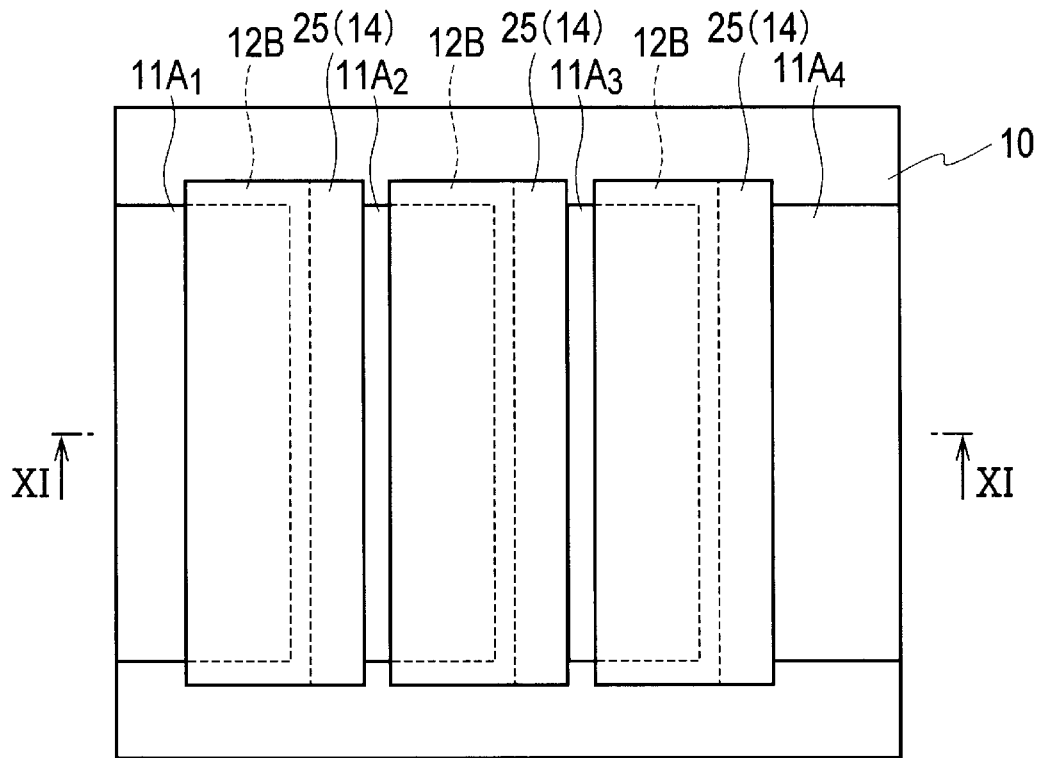


(b)

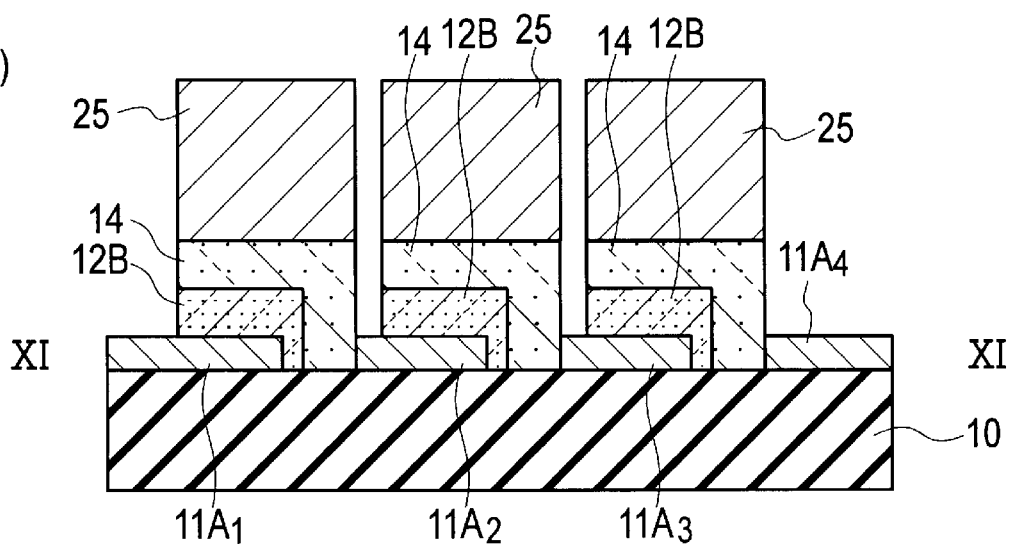


[図63]

(a)

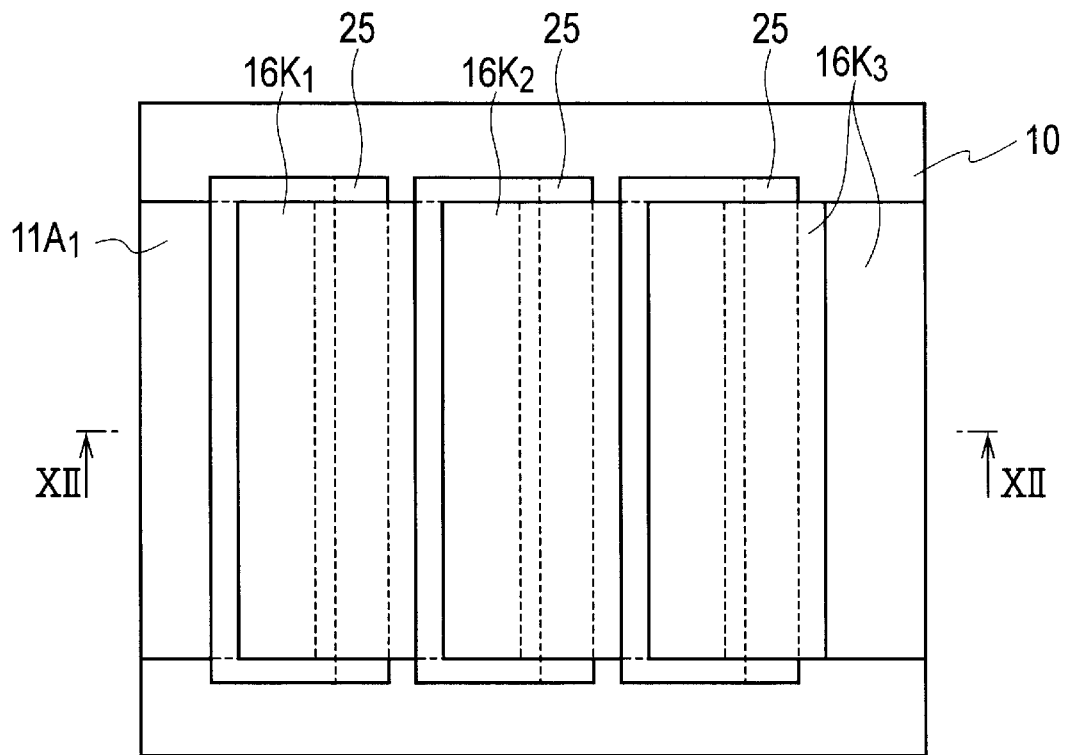


(b)

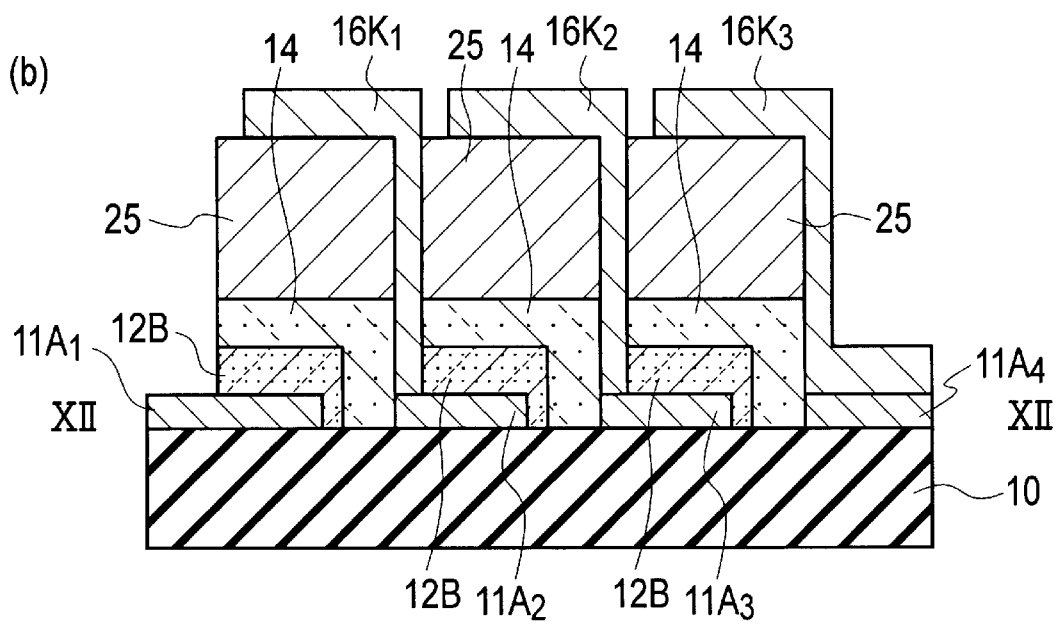


[図64]

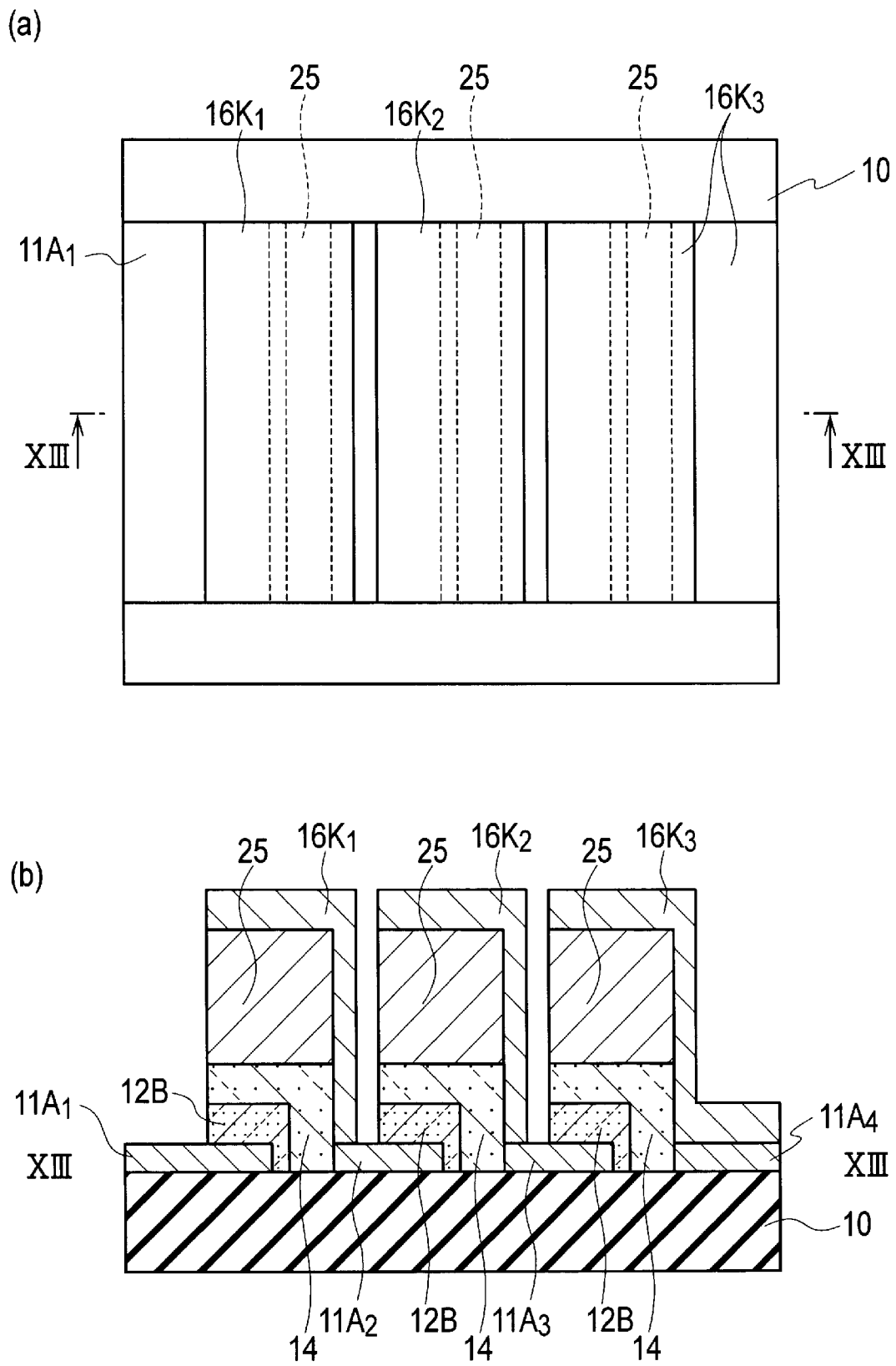
(a)



(b)

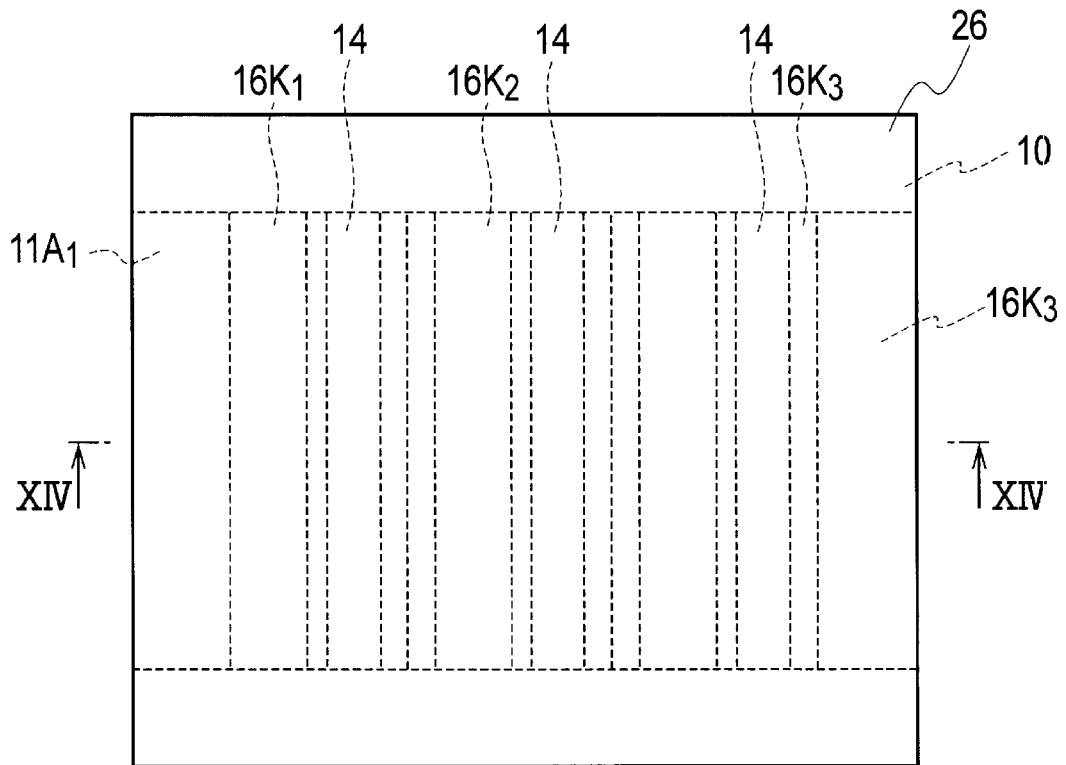


[図65]

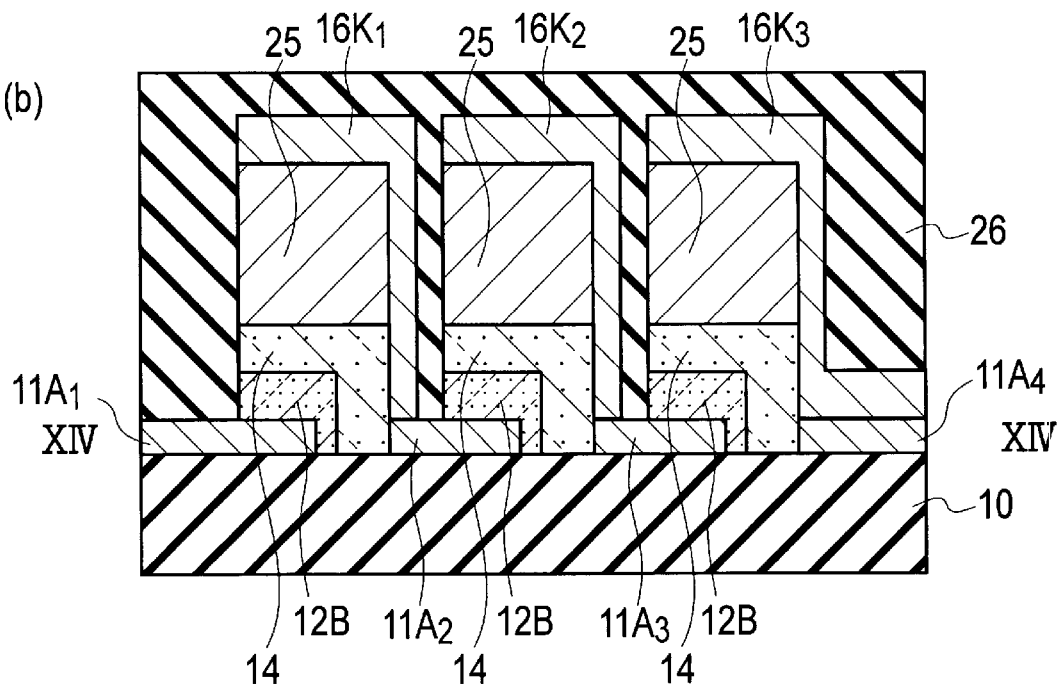


[図66]

(a)

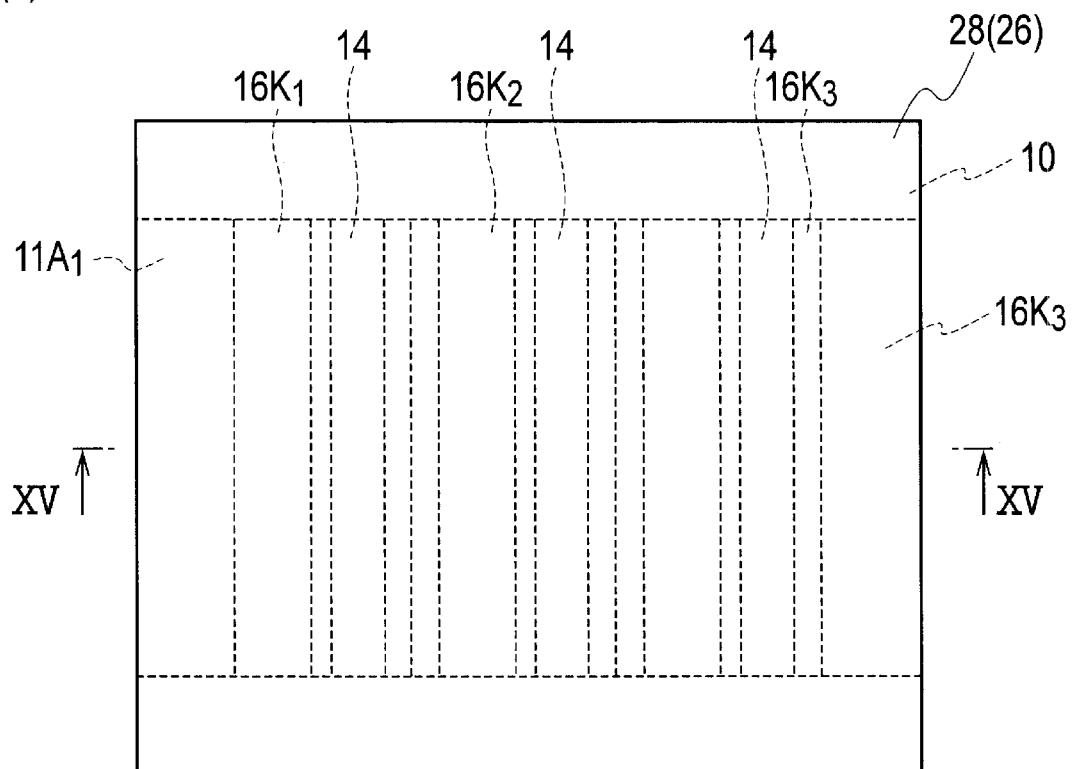


(b)

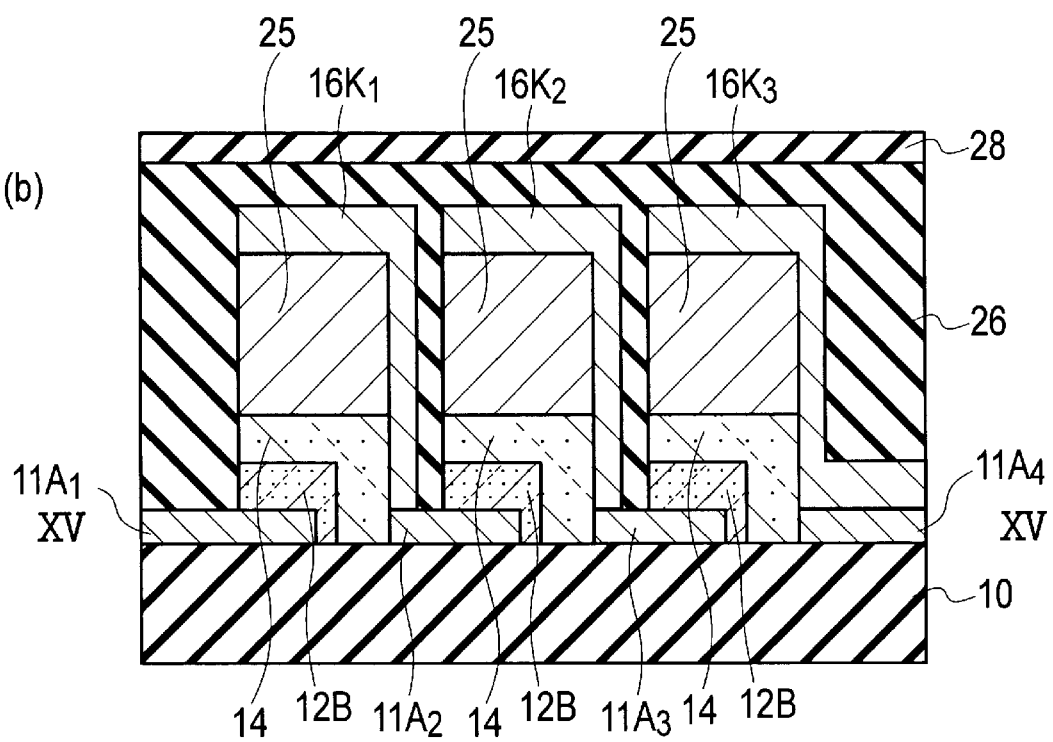


[図67]

(a)



(b)



(a)

1

30(28)

10

16K1

14

16K2

14

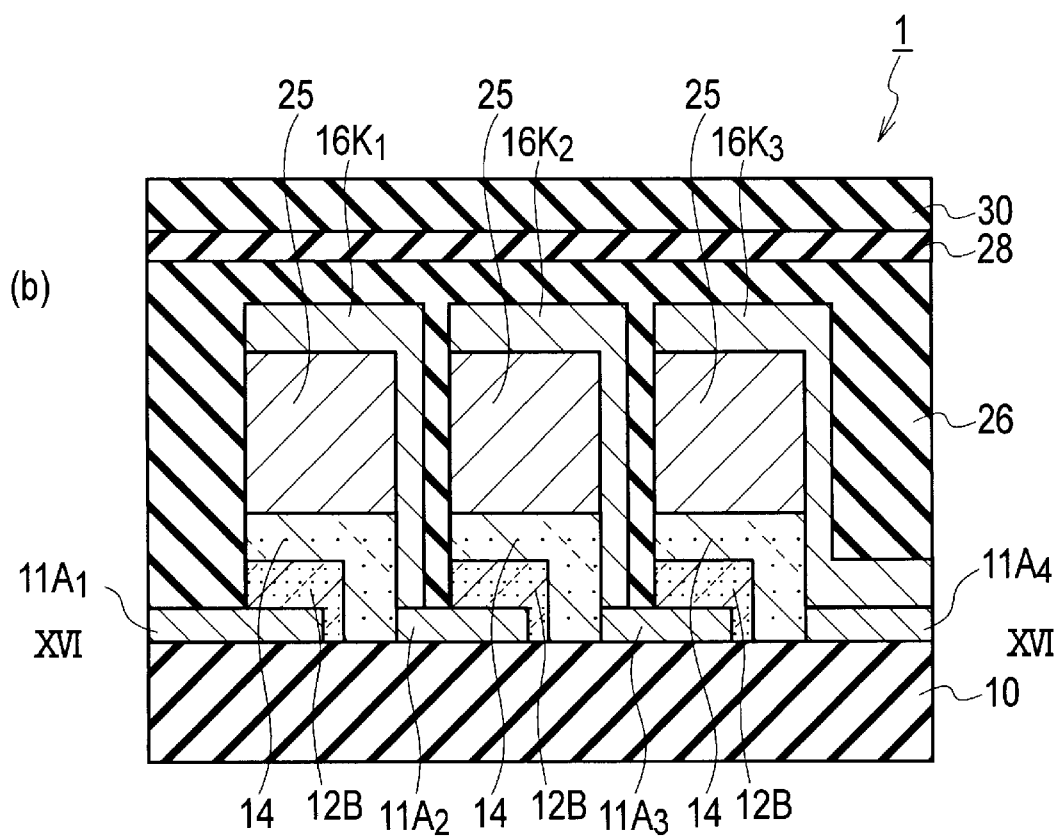
16K3

14

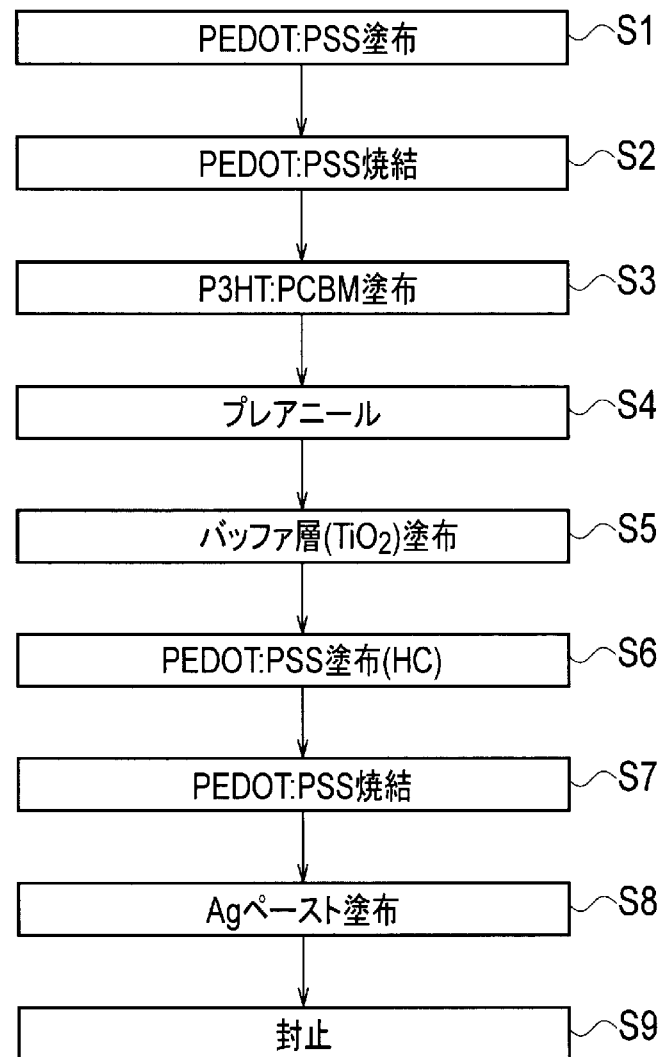
11A1

XVI

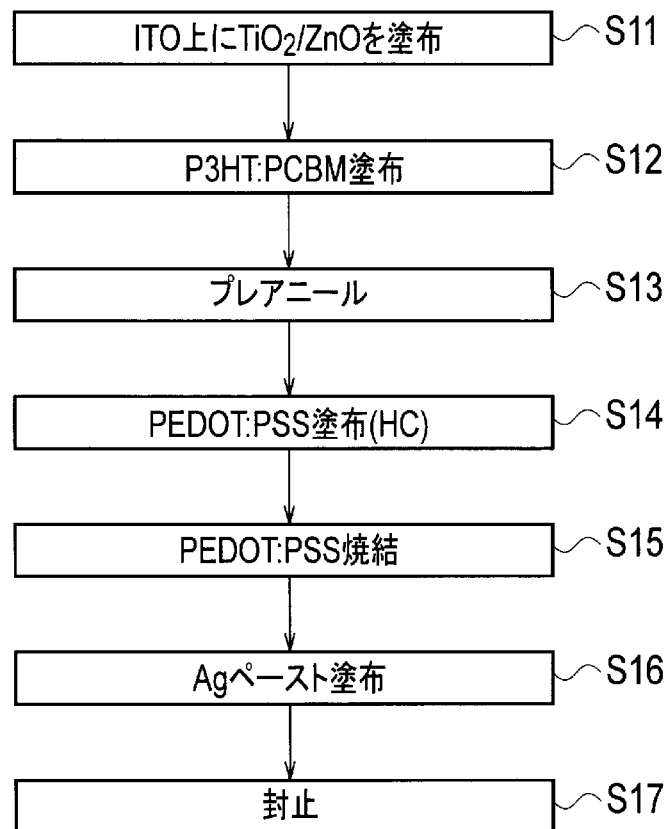
XVI



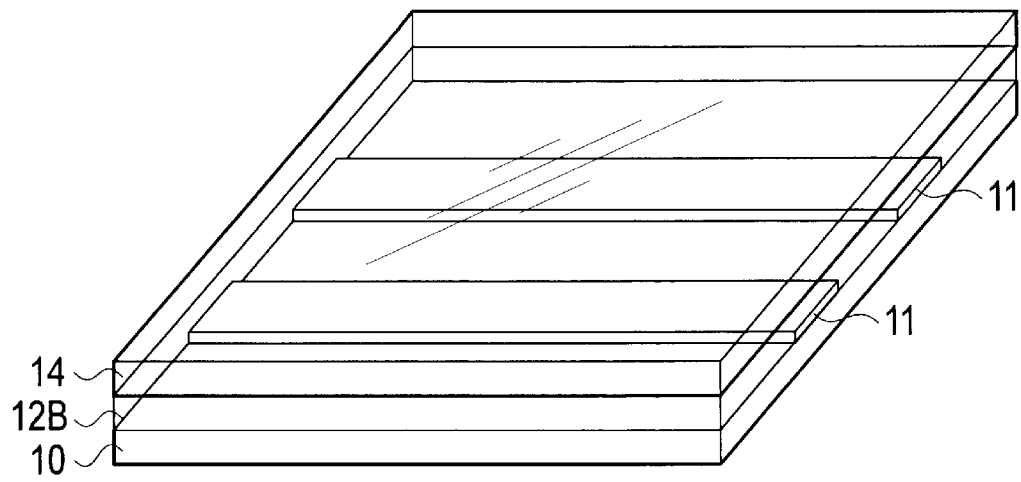
[図69]



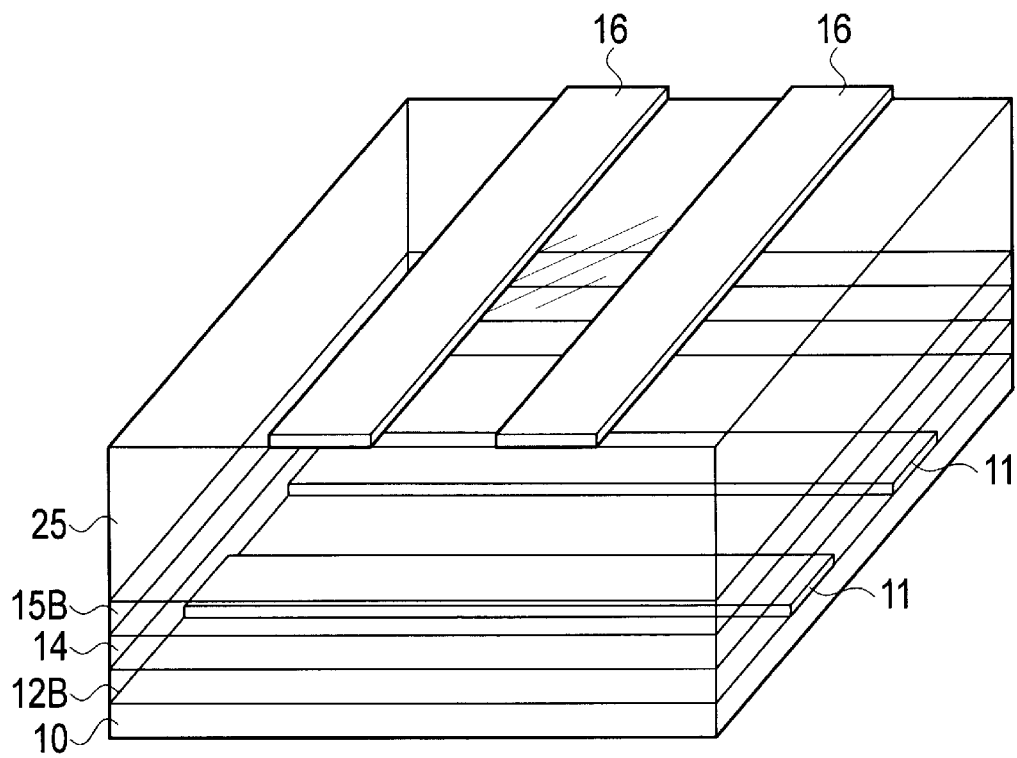
[図70]



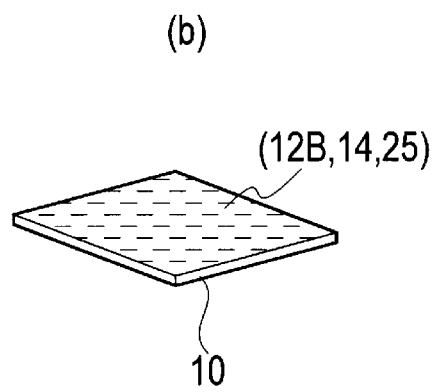
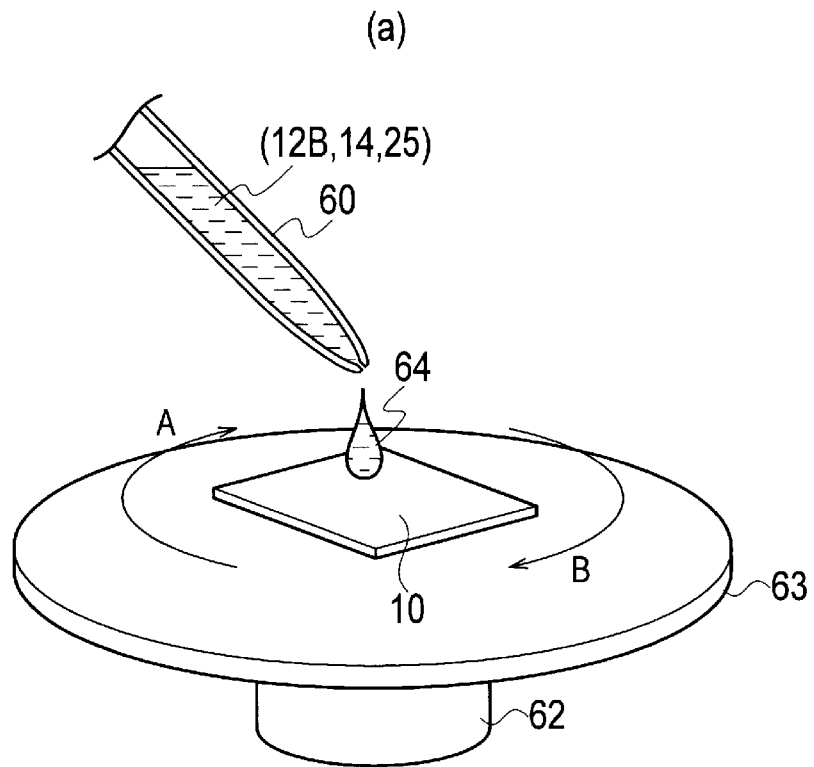
[図71]



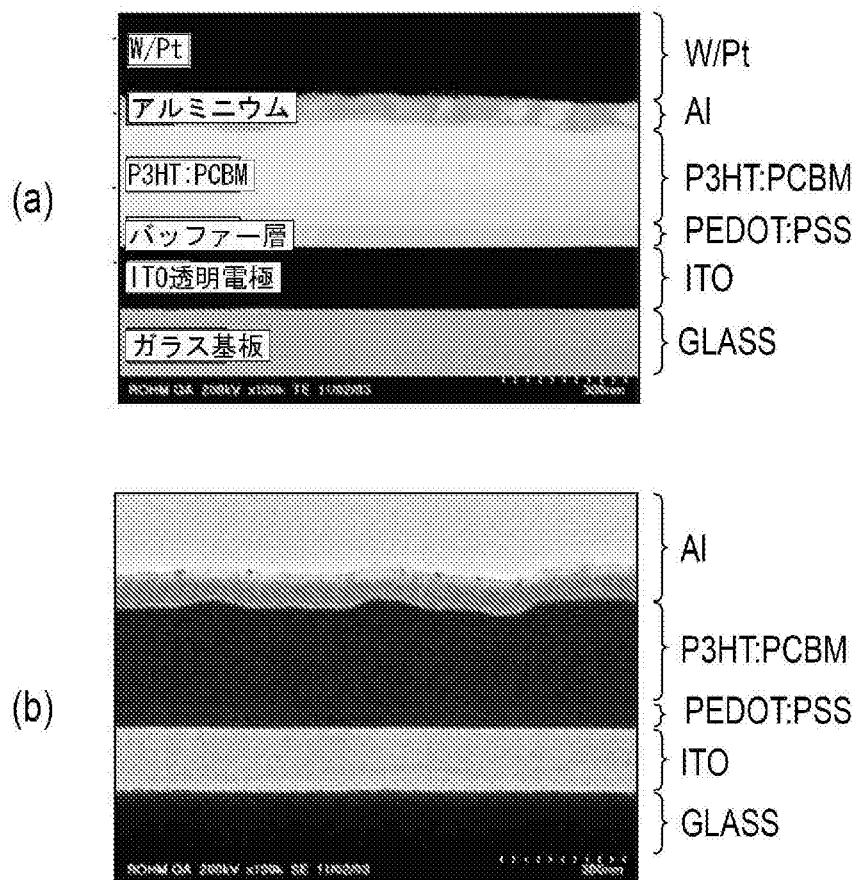
[図72]



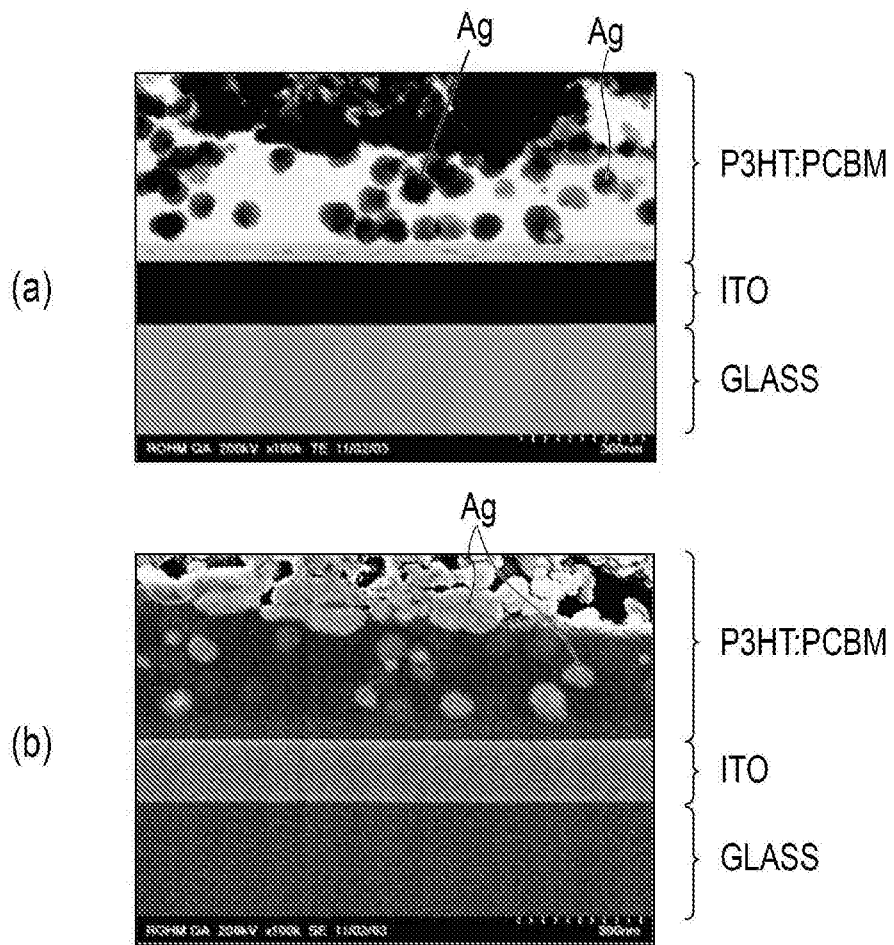
[図73]



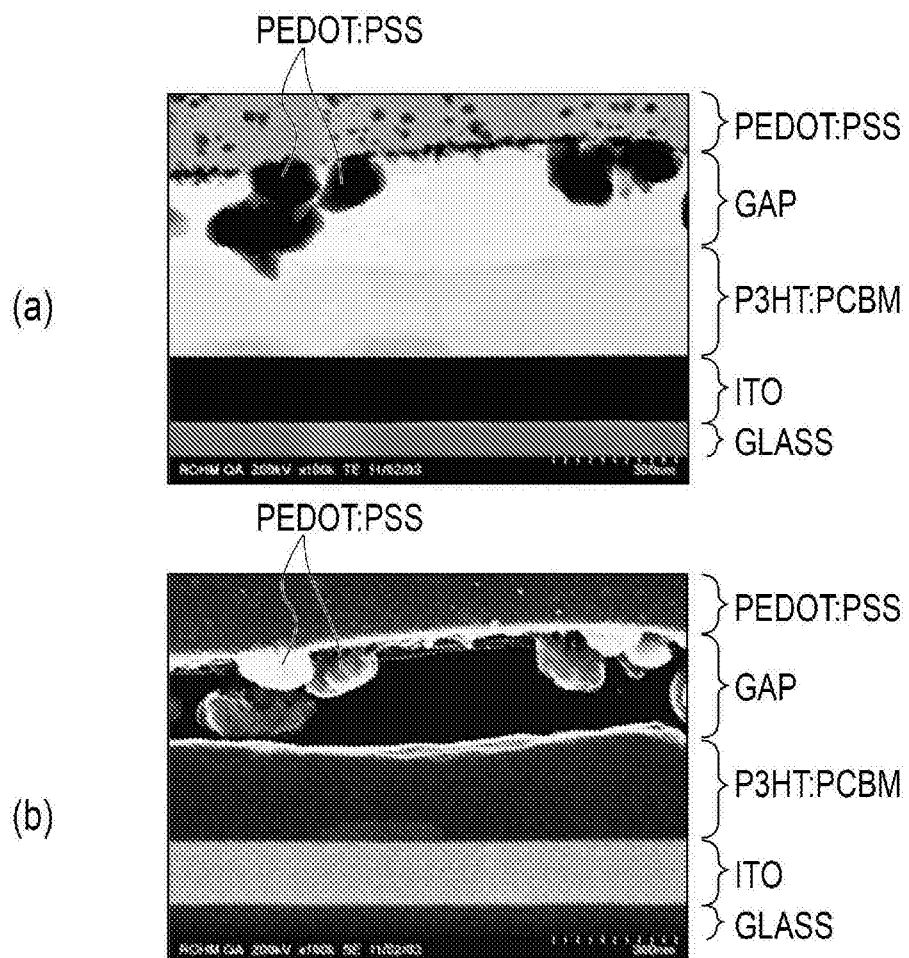
[図74]



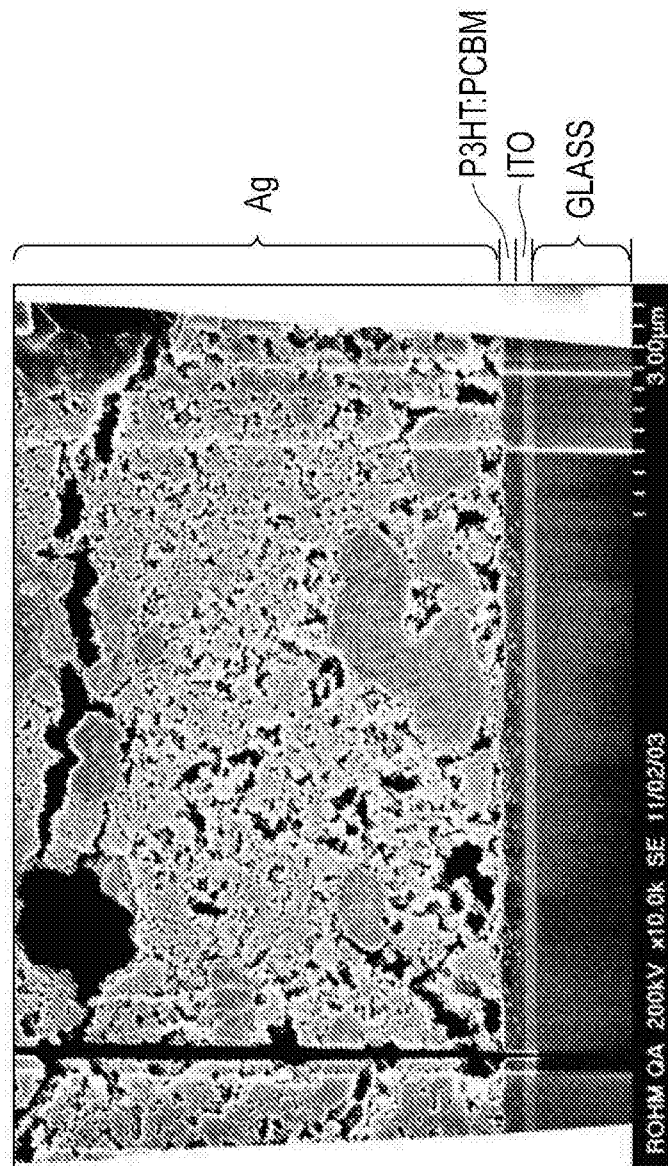
[図75]



[図76]



[図77]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H 0 1 L 5 1 / 4 4 (2 0 0 6 . 0 1) i

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)

H 0 1 L 5 1 / 4 2 - 5 1 / 4 8

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2014
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2014	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X Y	J P 2 0 1 2 - 2 3 1 2 6 A (K o n i c a M i n o l t a H o l d i n g s , I n c .) , 0 2 February 2 0 1 2 (0 2 - 0 2 . 2 0 1 2) , paragraphs [0 0 3 1] t o [0 0 3 4] , [0 0 7 2] t o [0 1 0 0] (Family : none)	1 - 3 0 3 1 - 3 7 , 5 0 - 5 9 , 6 3 - 6 5 3 8 - 4 9 , 6 0 - 6 2
Y	J P 2 0 0 7 - 2 7 3 9 3 9 A (K y o t o U n i v e r s i t y) , 1 8 October 2 0 0 7 (1 8 . 1 0 . 2 0 0 7) , paragraph [0 0 1 7] ; f i g . 1 , 2 & J P 2 0 1 3 - 5 8 8 1 3 A & U S 2 0 0 9 / 0 1 5 1 7 8 7 A 1 & U S 2 0 1 1 / 0 2 6 5 8 7 7 A 1 & W O 2 0 0 7 / 0 2 9 7 5 0 A 1	3 8 - 4 9 , 6 0 - 6 2
Y	J P 2 0 1 1 - 6 0 7 9 5 A (U n i v e r s i t y o f T s u k u b a) , 2 4 March 2 0 1 1 (2 4 . 0 3 . 2 0 1 1) , paragraphs [0 0 2 2] t o [0 0 2 4] ; f i g . 1 (Family : none)	3 8 - 4 9 , 6 0 - 6 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
1 6 July, 2 0 1 4 (1 6 . 0 7 . 1 4)Date of mailing of the international search report
2 9 July, 2 0 1 4 (2 9 . 0 7 . 1 4)Name and mailing address of the ISA/
Japan e Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A . 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

IntCl. H01L5 1/44 (2006. 01) i

B . 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

IntCl. H01L51/42-5 1/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 -
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 1
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 1
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 9 1

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
年

C . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A X Y Y	JP 2012-23126 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012. 02. 02, 【0 0 3 1】～【0 0 3 4】、【0 0 7 2】～【0 1 0 0】(ファミリーなし) JP 2007-273939 A (国立大学法人京都大学) 2007. 10. 18, 【0 0 1 7】、図 1, 2 & JP 2013-588 13 A & US 2009/0 151787 AI & US 2011/0265877 AI & WO 2007/029750 AI	1-30 31-37, 50-59 , 63-65 38-49, 60-62 38-49, 60-62

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

F」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
Z」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

ヨ本 国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

金高 敏康

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

2 K

9 7 1 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ *	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-60795 A (国立大学法人 筑波大学) 2011. 03. 24 , 【0 0 2 2】〜【0 0 2 4】 , 図 1 (ファミリーなし)	38-49, 60-62