

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-349657  
(P2004-349657A)

(43) 公開日 平成16年12月9日(2004.12.9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 31/04	HO 1 L 31/04	5 F O 5 1
HO 1 M 14/00	HO 1 M 14/00	5 H O 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-148219 (P2003-148219)	(71) 出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22) 出願日	平成15年5月26日 (2003.5.26)	(74) 代理人	100087767 弁理士 西川 恵清
		(74) 代理人	100085604 弁理士 森 厚夫
		(72) 発明者	中村 将啓 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72) 発明者	矢口 充雄 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

最終頁に続く

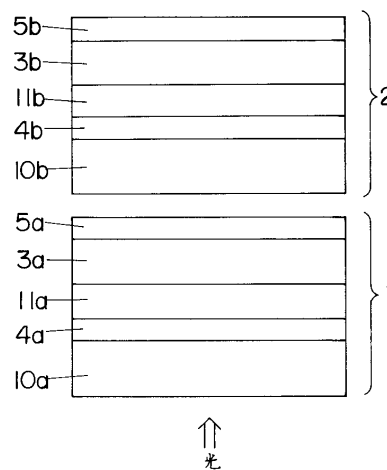
(54) 【発明の名称】 有機太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 タンデム型に形成して光吸収の効率を高めることによって、高い光電変換効率を有する有機太陽電池を提供する。

【解決手段】 有機電子供与体と化合物半導体粒子として I n P 粒子を含有する活性層 3 a を、一対の透明な電極 4 a , 5 a の間に設けて形成される第 1 の有機太陽電池セル 1 と、有機電子供与体と I n P 粒子より長波長の光を吸収する化合物半導体粒子を含有する活性層 3 b を、少なくとも一方は透明である一対の電極 4 b , 5 b の間に設けて形成される第 2 の有機太陽電池セル 2 とを具備すると共に、第 1 の有機太陽電池セル 1 と第 2 の有機太陽電池セル 2 のうち少なくとも一方の有機太陽電池セル 1 , 2 の電極対を両方ともに透明に形成する。そしてこれらの第 1 の有機太陽電池セル 1 と第 2 の有機太陽電池セル 2 とを光学的に直列に配置することによってタンデム型に形成する。

【選択図】 図 1



- 1 第 1 の有機太陽電池セル
- 2 第 2 の有機太陽電池セル
- 3 a 第 1 の有機太陽電池セルの活性層
- 3 b 第 2 の有機太陽電池セルの活性層
- 4 a 第 1 の有機太陽電池セルの陽極となる電極
- 4 b 第 2 の有機太陽電池セルの陽極となる電極
- 5 a 第 1 の有機太陽電池セルの陰極となる電極
- 5 b 第 2 の有機太陽電池セルの陰極となる電極

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

有機電子供与体と化合物半導体粒子として InP 粒子を含有する活性層を、少なくとも一方は透明な一对の電極の間に設けて形成される第 1 の有機太陽電池セルと、有機電子供与体と InP 粒子より長波長の光を吸収する化合物半導体粒子を含有する活性層を、少なくとも一方は透明である一对の電極の間に設けて形成される第 2 の有機太陽電池セルとを具備すると共に、第 1 の有機太陽電池セルと第 2 の有機太陽電池セルのうち少なくとも一方の有機太陽電池セルの電極対を両方とも透明に形成し、第 1 の有機太陽電池セルと第 2 の有機太陽電池セルとを光学的に直列に配置して成ることを特徴とする有機太陽電池。

## 【請求項 2】

InP 粒子より長波長の光を吸収する化合物半導体粒子として、GaSb 粒子を用いて成ることを特徴とする請求項 1 に記載の有機太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機電子供与体と化合物半導体粒子とからなる活性層を電極間に設けて形成される有機太陽電池に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

現在実用化されている太陽電池の大部分は、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンを用いたものである。しかしこれらシリコン系太陽電池は製造プロセスが複雑でコストが高いため、広く一般家庭に普及するには至っていない。一方、有機材料を用いた有機太陽電池は、簡単なプロセスで短時間に多量に製造することができ、低コスト・大面積化が可能である。しかし、有機材料はシリコンのような無機材料とは異なり、光励起により生成した電子・正孔対の解離度やキャリア移動度等が低く、光電変換効率が低いという問題がある。

## 【0003】

一方、近年、有機電子供与体である導電性高分子と、電子受容体である化合物半導体の球状ナノ結晶を混合した活性層を有する有機太陽電池が注目されている。このものは、導電性高分子に、より電子移動度の高い化合物半導体を混合させることにより、キャリア移動度を改善した太陽電池である。またこの有機太陽電池では、生成した電子と正孔の分離が導電性高分子・化合物半導体間で起こるため、キャリアの再結合による失活を抑制することができると共に、さらに、化合物半導体のナノ結晶を用いることにより、導電性高分子との界面の面積が増加して、電子・正孔対の解離率が向上するのである。

## 【0004】

そしてこのタイプの有機太陽電池として、化合物半導体にロッド状ナノ結晶粒子を用いたものが作製されている。例えば、ITO の透明電極上に正孔輸送層である PEDOT:PSS (ポリエチレンジオキシチオフェン:ポリスチレンスルフォネート) をスピンキャスト法により成膜し、その上に同じくスピンキャスト法により、ピリジン・クロロフォルム混合溶媒に分散させた P3HT (ポリ(3-ヘキシルチオフェン)) と CdSe ナノロッド (直径 7 nm × 長さ 60 nm) の混合物を成膜して活性層を形成し、さらにこの上に Al を真空蒸着により積層して電極を形成することによって、有機太陽電池セルを作製することができる。このものでは、AM1.5 光照射で、短絡電流 5.7 mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧 0.7 V、変換効率 1.7% という結果が得られている (非特許文献 1 参照)。

## 【0005】

## 【非特許文献 1】

Wendy U. Huynh, Janke J. Dittmer, A. Paul Alivisatos, 「Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells」、SCIENCE、AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE、2002 年 3 月 29 日、第 295

10

20

30

40

50

巻、第5564号、p2425 - 2427

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように、導電性高分子の有機電子供与体と化合物半導体のナノ結晶粒子を混合して形成される活性層を有する有機太陽電池は有望である。しかしそれでも、変換効率はシリコン系太陽電池に比べてかなり低く、有用な有機太陽電池の開発には至っていない。

【0007】

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、高い光電変換効率を有する有機太陽電池を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1に係る有機太陽電池は、有機電子供与体と化合物半導体粒子としてInP粒子を含有する活性層を、一对の透明な電極の間に設けて形成される第1の有機太陽電池セルと、有機電子供与体とInP粒子より長波長の光を吸収する化合物半導体粒子を含有する活性層を、少なくとも一方は透明である一对の電極の間に設けて形成される第2の有機太陽電池セルとを具備すると共に、第1の有機太陽電池セルと第2の有機太陽電池セルのうち少なくとも一方の有機太陽電池セルの電極対を両方ともに透明に形成し、第1の有機太陽電池セルと第2の有機太陽電池セルとを光学的に直列に配置して成ることを特徴とするものである。

【0009】

また請求項2の発明は、請求項1において、InP粒子より長波長の光を吸収する化合物半導体粒子として、GaSb粒子を用いて成ることを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0011】

図1は本発明の実施の形態の一例を示すものであり、第1の有機太陽電池セル1と第2の有機太陽電池セル2とを光学的に直列に配置して積層することによって、タンデム型の有機太陽電池を形成するようにしてある。

【0012】

第1の有機太陽電池セル1は、透明な基板10aの表面上に透明導電膜からなる電極4aを積層して陽極を形成し、この陽極となる電極4aの表面上にホール輸送層11aを介して有機電子供与体と化合物半導体粒子を含有する活性層3aを積層し、さらにこの活性層3aの表面上に透明導電膜からなる電極5aを積層して陰極を形成することによって、作製されるものである。この第1の有機太陽電池セル1にあって、活性層3aの化合物半導体粒子としては、InP粒子が用いられるものである。

【0013】

また第2の有機太陽電池セル2は、透明な基板10bの表面上に透明導電膜からなる電極4bを積層して陽極を形成し、この陽極となる電極4bの表面上にホール輸送層11bを介して有機電子供与体と化合物半導体粒子を含有する活性層3bを積層し、さらにこの活性層3bの表面上に透明導電膜からなる電極5bを積層して陰極を形成することによって、作製されるものである。この第2の有機太陽電池セル2にあって、活性層3bの化合物半導体粒子としては、InP粒子が吸収できる光の波長よりも長波長の光を吸収することができるものが用いられるものである。この第2の有機太陽電池セル2にあって、基板10bは陰極となる電極5bの側に設けるようにしてもよく、また電極4bと電極5bのうち一方は透明でなくともよい。

【0014】

そして第1の有機太陽電池セル1と第2の有機太陽電池セル2とは、第2の有機太陽電池セル2に設けた電極4b, 5bのうち、透明な電極4b, 5bの側が第1の有機太陽電池セル1に対向するように配置してある。図1の実施の形態では、第2の有機太陽電池セル

10

20

30

40

50

2の陽極となる電極4bの側を、透明な基板10bを介して第1の有機太陽電池セル1の電極5aに対向させることによって、第1の有機太陽電池セル1に入射して通過した太陽光が第2の有機太陽電池セル2に入射するように光学的に直列に配置してある。

【0015】

このように第1の有機太陽電池セル1と第2の有機太陽電池セル2をタンデム型に配置して形成される有機太陽電池にあって、太陽光は第1の有機太陽電池セル1に透明な基板10aから入射し、陽極の透明電極4a、ホール輸送層11a、活性層3a及び陰極の透明電極5aを通過した後に、第2の有機太陽電池セル2に透明な基板10bから入射し、陽極の透明電極4b、ホール輸送層11b、活性層3bへと通過するようになっている。そしてこのように各有機太陽電池セル1, 2の活性層3a, 3bに光が照射されることによって発生する電荷は、正孔が陽極の電極4a, 4bに移動すると共に電子が陰極の電極5a, 5bに移動することによって、第1の有機太陽電池セル1の電極4a, 5a及び第2の有機太陽電池セル2の電極4b, 5bから取り出されるものである。

10

【0016】

尚、図1の実施の形態では、第1の有機太陽電池セル1を光の入射側に配置し、光が第1の有機太陽電池セル1に入射して第1の有機太陽電池セル1を通過した後に、第2の有機太陽電池セル2に入射するようにしたが、第1の有機太陽電池セル1と第2の有機太陽電池セル2の位置を入れ替えて、第2の有機太陽電池セル2を光の入射側に配置し、光が第2の有機太陽電池セル2に入射して第2の有機太陽電池セル2を通過した後に、第1の有機太陽電池セル1に入射するようにしてもよい。

20

【0017】

ここで、上記の有機太陽電池の各層を構成する部材について説明する。まず、基板10a, 10bとしては、ソーダライムガラス、無アルカリガラスなどの透明ガラス板や、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、エポキシ樹脂等の透明プラスチック板などを用いることができる。

【0018】

また陽極となる電極4a, 4bは、活性層3a, 3b内で発生した正孔を効率よく収集するための電極であり、仕事関数の大きい金属、合金、電気伝導性化合物、あるいはこれらの混合物からなる電極材料を用いることが好ましく、仕事関数が4eV以上のものを用いるのがよい。このような電極材料としては、具体的にはITO（インジウムチンオキサイド）、SnO<sub>2</sub>、AZO（アルミニウムジnkオキサイド）、IZO（インジウムジnkオキサイド）、GZO（ガリウムジnkオキサイド）等の導電性透明材料を挙げることができる。例えば、これらの電極材料を基板10a, 10bの表面に真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等の方法で成膜することによって、陽極となる電極4a, 4bを作製することができる。

30

【0019】

また、陰極となる電極5a, 5bは、活性層3a, 3b内で発生した電子を効率良く収集するための電極であり、仕事関数の小さい金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物からなる電極材料を用いることが好ましく、仕事関数が5eV以下のものであることが好ましい。このような電極材料としては、具体的にはITO、IZOなどで代表される導電性透明材料を用いることができる。また陰極となる電極5bを透明に形成しない場合には、電極材料としてアルミニウムなどを用いることもできる。そして例えばこれらの電極材料を真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等の方法で成膜することによって、陰極となる電極5a, 5bを作製することができる。

40

【0020】

また、ホール輸送層11a, 11bを構成するホール輸送材料としては、ホールを輸送する能力を有し、さらに電子のホール輸送層11への移動を阻止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的にはフタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ピフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPD)や4, 4'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニル-

50

アミノ]ピフェニル(-NPD)等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリールアルカン、ブタジエン、4,4',4''-トリス(N-(3-メチルフェニル)N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、ポリエチレンジオキサイドチオフェン：ポリスチレンスルフォネート(PEDOT: PSS)等の導電性高分子など、高分子材料を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0021】

そして活性層3a, 3bは、上記のように有機電子供与体と化合物半導体粒子を含有して形成されるが、電子供与性有機化合物としては、フタロシアニン系顔料、インジゴ、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、メロシアニン化合物、シアニン化合物、スクアリウム化合物、また有機電子写真感光体に用いられる電荷移動剤、電気伝導性有機電荷移動錯体、更には導電性高分子を用いることができる。

10

#### 【0022】

フタロシアニン系顔料としては、中心金属がCu、Zn、Co、Ni、Pb、Pt、Fe、Mg等の2価のもの、無金属フタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニン、インジウムクロロフタロシアニン、ガリウムクロロフタロシアニン等のハロゲン原子が配位した3価金属のフタロシアニン、その他バナジルフタロシアニン、チタニルフタロシアニン等の酸素が配位したフタロシアニン等があるが、特にこれに限定されるものではない。

#### 【0023】

電荷移動剤としては、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、トリフェニルメタン化合物、トリフェニルアミン化合物等があるが、特にこれらに限定されるものではない。

20

#### 【0024】

電気伝導性有機電荷移動錯体としては、テトラチオフルバレン、テトラフェニルテトラチオフラバレン等があるが特にこれに限定されるものではない。

#### 【0025】

導電性高分子としてはポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)などのポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリパラフェニレンビニレン誘導体など、トルエン等の有機溶媒に可溶なものを挙げることができるが、特にこれに限定されるものではない。

#### 【0026】

そして既述のように、化合物半導体粒子として、第1の有機太陽電池セル1の活性層3aではInP粒子を用いるようにしてある。このInP粒子としてはInPナノ結晶を用いるのが好ましい。このナノ結晶とはサイズが1~100nmのナノオーダーの結晶であり、ナノ結晶にはロッド状、球状、テトラポット状などがあるが、特にこれらに限定されるものではない。

30

#### 【0027】

また既述のように、化合物半導体粒子として、第2の有機太陽電池セル2の活性層3bでは、InP粒子が吸収できる光の波長よりも長波長の光を吸収することができるものが用いられるものであり、このような化合物半導体粒子の具体的な材料としては、GaSb, InAs, InSb, CuInSe<sub>2</sub>などの化合物半導体ナノ結晶を挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。これらのなかでも、変換効率などの点で特にGaSbが好ましい。

40

#### 【0028】

そして、図1のように第1の有機太陽電池セル1と第2の有機太陽電池セル2とを光学的に直列に配置して積層して形成されるタンデム型の有機太陽電池にあって、太陽光は第1の有機太陽電池セル1に入射されて通過した後に、第2の有機太陽電池セル2に入射されるが、第1の有機太陽電池セル1の活性層3aに含有されるInP粒子はバンドギャップが1.35eV程度であり、920nmまでと広い波長領域の光を吸収して、光電変換することができる。また920nmを超える波長の太陽光は光電変換されることなく第1の有機太陽電池セル1を通過して第2の有機太陽電池セル2に入射されるが、第2の有機太

50

陽電池セル1の活性層3bに含まれる化合物半導体粒子はバンドギャップがInP粒子より狭く920nmより長波長の光を吸収して、光電変換することができる。従って、第1の有機太陽電池セル1で吸収できなかった波長の光を第2の有機太陽電池セル2で吸収して、変換効率を高めることができるものである。

【0029】

【実施例】

次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0030】

(実施例1)

厚み0.7mmのガラス基板の上に、ITOをスパッタしてシート抵抗7 $\Omega$ /sqの陽極を形成したITOガラス(三容真空社製)を用いた。そしてまずこれをアセトン、メタノール、イソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄した後、乾燥させた。このITOガラス基板の陽極の上に、ポリエチレンジオキシチオフェン:ポリスチレンスルフォネート(PEDOT: PSS)をスピコート法により100nmの厚みに成膜して、ホール輸送層を形成した。次に、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)と平均粒径10nmのInP粒子との混合物(質量比率1:9)をピリジン-クロロフォルム溶液に分散させ、これをホール輸送層の上にスピコート法で塗布して200nm厚みに成膜し、活性層を形成した。そしてこの活性層の上にITOをスパッタしてシート抵抗7 $\Omega$ /sqの陰極を形成することによって、第1の有機太陽電池セル1を作製した。

10

【0031】

また、InPナノ粒子の代わりにGaSbナノ粒子を用いて活性層を形成し、陰極をアルミニウムの真空蒸着で形成するようにした他は、上記と同様にして第2の有機太陽電池セル2を作製した。

20

【0032】

そして図1に示すように、第2の有機太陽電池セル2の基板の面と第1の有機太陽電池セル1の陰極の面とを対向させて積層接続することによって、タンデム型の有機太陽電池を作製した。

【0033】

(比較例1)

実施例1の第1の有機太陽電池セル1のみを用いて単一セル型の有機太陽電池とした。

30

【0034】

上記の実施例1及び比較例1で作製した有機太陽電池を電流計(KEYTHLEY 236モデル)に接続し、100mW/cm<sup>2</sup>の強度のソーラーシミュレーター(山下電装社製)を用いて、有機太陽電池の変換効率を測定した。そして測定結果を、比較例1の値を「1.00」とした相対値で表1に示す。

【0035】

【表1】

	有機太陽電池の型	相対変換効率
実施例1	タンデム型	1.13
比較例1	単一セル型	1.00

40

【0036】

表1にみられるように、有機太陽電池をタンデム型に形成することによって、変換効率を向上できることが確認された。すなわち、第2の有機太陽電池セルの活性層にInP粒子より長波長の光を吸収できる化合物半導体粒子を用いることによって、第1の有機太陽電池セルの活性層のInP粒子で吸収できない長波長の光を吸収させ、より高い変換効率を示す有機太陽電池を得ることができるものであった。

【0037】

【発明の効果】

50

上記のように請求項1の発明によれば、第1の有機太陽電池セルの活性層は化合物半導体粒子としてInP粒子を含有するので、920nmまでの波長範囲の光を吸収して光電変換することができると共に、第1の有機太陽電池セルの活性層で吸収できない長波長の光を第2の有機太陽電池セルの活性層の化合物半導体粒子で吸収して光電変換することができる、光吸収の効率を高めて、高い光電変換効率を有する有機太陽電池を得ることができるものである。

【0038】

また請求項2の発明によれば、GaSb粒子はInP粒子より長波長の光を吸収して光電変換ことができ、光吸収の効率を高めて、高い光電変換効率を有する有機太陽電池を得ることができるものである。

10

【図面の簡単な説明】

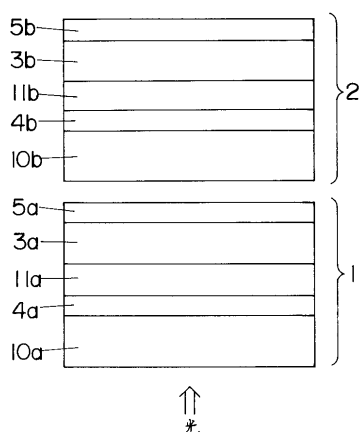
【図1】本発明の実施の形態の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 第1の有機太陽電池セル
- 2 第2の有機太陽電池セル
- 3a 第1の有機太陽電池セルの活性層
- 3b 第2の有機太陽電池セルの活性層
- 4a 第1の有機太陽電池セルの陽極となる電極
- 4b 第2の有機太陽電池セルの陽極となる電極
- 5a 第1の有機太陽電池セルの陰極となる電極
- 5b 第2の有機太陽電池セルの陰極となる電極

20

【図1】



- 1 第1の有機太陽電池セル
- 2 第2の有機太陽電池セル
- 3a 第1の有機太陽電池セルの活性層
- 3b 第2の有機太陽電池セルの活性層
- 4a 第1の有機太陽電池セルの陽極となる電極
- 4b 第2の有機太陽電池セルの陽極となる電極
- 5a 第1の有機太陽電池セルの陰極となる電極
- 5b 第2の有機太陽電池セルの陰極となる電極

---

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 宜弘  
大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内

(72)発明者 河野 謙司  
大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内

(72)発明者 阪井 淳  
大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内

(72)発明者 安達 淳治  
大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内

(72)発明者 西森 泰輔  
大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内

(72)発明者 梶田 進  
大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA08 AA10 AA11 AA12 BA11 CB14 CB15 DA16 DA20 FA02  
FA03 FA04 FA06 GA03 GA06 KA09  
5H032 AA06 AS06 AS16 CC14 EE01 EE07 EE16