

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4905595号  
(P4905595)

(45) 発行日 平成24年3月28日 (2012.3.28)

(24) 登録日 平成24年1月20日 (2012.1.20)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/42 (2006.01)

H O 1 L 31/04

D

H O 1 B 5/14 (2006.01)

H O 1 B 5/14

A

請求項の数 4 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2011-10852 (P2011-10852)  
 (22) 出願日 平成23年1月21日 (2011.1.21)  
 (65) 公開番号 特開2011-181904 (P2011-181904A)  
 (43) 公開日 平成23年9月15日 (2011.9.15)  
 審査請求日 平成23年8月10日 (2011.8.10)  
 (31) 優先権主張番号 特願2010-24236 (P2010-24236)  
 (32) 優先日 平成22年2月5日 (2010.2.5)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002897  
 大日本印刷株式会社  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100101203  
 弁理士 山下 昭彦  
 (74) 代理人 100104499  
 弁理士 岸本 達人  
 (72) 発明者 鈴木 裕行  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 大日本印刷株式会社内

審査官 濱田 聖司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機薄膜太陽電池、有機薄膜太陽電池モジュールおよび有機薄膜太陽電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

可撓性を有する透明基板と、前記透明基板上に形成された透明電極層と、前記透明電極上に形成されたポリエチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホン酸を含有するバッファ層と、前記バッファ層上に形成された光電変換層と、前記光電変換層上に形成された対向電極層とを有する有機薄膜太陽電池であって、

前記透明電極層は、前記透明基板上に形成され、導電性金属酸化物を含有する非晶質膜と、前記非晶質膜上に形成され、前記非晶質膜に含有される前記導電性金属酸化物と同一の導電性金属酸化物を含有する結晶膜とを有することを特徴とする有機薄膜太陽電池。

【請求項2】

前記透明基板と前記透明電極層との間に断熱層が形成されてい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3】

請求項2に記載の有機薄膜太陽電池が複数個直列または並列に接続されていることを特徴とする有機薄膜太陽電池モジュール。

【請求項4】

可撓性を有する透明基板と、前記透明基板上に形成された透明電極層と、前記透明電極上に形成されたポリエチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホン酸を含有するバッファ層と、前記バッファ層上に形成された光電変換層と、前記光電変換層上に形成された対向電極層とを有する有機薄膜太陽電池の製造方法であって、

10

20

前記透明基板上に導電性金属酸化物を含有する非晶質膜を形成した後、前記非晶質膜の表面をレーザーアニールにより結晶化して結晶膜を形成し、前記非晶質膜および前記結晶膜を有する透明電極層を得る透明電極層形成工程と、

前記透明電極層上に、ポリエチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホン酸を含有するバッファ層形成用塗工液を塗布してバッファ層を形成するバッファ層形成工程と

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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性金属酸化物を含有する透明電極層を有する有機薄膜太陽電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

太陽電池において、受光側の電極は透明電極とされる。従来、この透明電極には、酸化インジウム錫（ITO）等の導電性金属酸化物が用いられており、中でも、導電性や透明性が高く、仕事関数が高いことから、ITOが主に使用されている。

しかしながら、太陽電池に用いられるITO電極は、厚みが薄く、シート抵抗が大きいいため、発生した電流がITO電極を通過する際に消費され、発電効率が低下するという問題がある。この現象は、太陽電池の面積が大きくなるにつれて顕著に現れる。

【0003】

ITO電極の低抵抗化の手法としては、アニール処理が提案されている（例えば特許文献1参照）。また、ITO膜にレーザーを照射することにより結晶化し、電気伝導性を向上させる研究も行われている（例えば非特許文献1参照）。さらに、ITO以外にも、n型またはp型半導体の性質を示す金属酸化物、例えばインジウムや錫等の酸化物の層にレーザーを照射することにより結晶化することが提案されている（例えば特許文献2参照）。これらの方法はレーザーアニール法を利用するものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平6-88973号公報

【特許文献2】特開2004-314313号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】プラスチックLCDの材料技術と低温プロセス 技術情報協会 2002年 p.65~71

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、ITO電極をアニール処理により結晶化すると、ITO電極が脆くなるという問題がある。特に、フレキシブル太陽電池では、曲げた際にITO電極が割れてしまい、変換効率が低下するという問題が生じる。また、フレキシブル太陽電池では可撓性を有するフィルム基板が用いられるが、フィルム基板は耐熱性が低いため、フィルム基板上にITO電極を形成する場合にはアニール処理を行うことは困難である。

【0007】

また、特に有機薄膜太陽電池においては、光電変換層から電極への電荷の取出しが容易に行われるように、電極と光電変換層との間にバッファ層が設けられる場合がある。このバッファ層には、ポリエチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホン酸（PEDOT / PSS）が採用されることが多い。しかしながら、PEDOT / PSSを含む塗工液は酸性を示すため、電極上にPEDOT / PSSを含む塗工液を塗布してバッファ

10

20

30

40

50

層を形成すると、酸によって電極が溶解する等のダメージを受けるおそれがある。また、バッファ層が吸湿した場合には、バッファ層中でPEDOT/PSSが酸性を示すものとなるので、同様に電極がダメージを受けるおそれがある。

【0008】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、低抵抗および可撓性を併せ持つ電極を有し、さらには酸による電極へのダメージを低減することが可能な有機薄膜太陽電池を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、導電性金属酸化物を含有する非晶質膜の表面のみをレーザーアニールにより結晶化することにより、低抵抗、可撓性、耐酸性を兼ね備える透明電極層が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

本発明は、可撓性を有する透明基板と、上記透明基板上に形成された透明電極層と、上記透明電極上に形成されたポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸を含有するバッファ層と、上記バッファ層上に形成された光電変換層と、上記光電変換層上に形成された対向電極層とを有する有機薄膜太陽電池であって、上記透明電極層は、上記透明基板上に形成され、導電性金属酸化物を含有する非晶質膜と、上記非晶質膜上に形成され、上記非晶質膜に含有される上記導電性金属酸化物と同一の導電性金属酸化物を含有する結晶膜とを有することを特徴とする有機薄膜太陽電池を提供する。

【0011】

本発明によれば、透明電極層が同一の導電性金属酸化物を含有する非晶質膜および結晶膜を有するので、低抵抗および可撓性を併せ持つ透明電極層とすることが可能である。また、結晶膜は非晶質膜が結晶化されたものであるので非晶質膜よりも耐酸性に優れており、この結晶膜はバッファ層側に形成されているので、バッファ層が酸性を示す材料を含有する場合には、非晶質膜が結晶膜によって保護され、バッファ層に含有される酸の影響による透明電極層のダメージを低減することができ、有機薄膜太陽電池の信頼性を向上させることが可能となる。

【0012】

上記発明においては、上記透明基板と上記透明電極層との間に断熱層が形成されていてもよい。断熱層によって透明電極層を形成する際のアニール処理時の熱から透明基板を保護することができるからである。特に、可撓性を有する透明基板は耐熱性に劣る傾向にあることから断熱層が形成されていることが好ましい。

【0013】

さらに本発明は、上述の有機薄膜太陽電池が複数個直列または並列に接続されていることを特徴とする有機薄膜太陽電池モジュールを提供する。

【0014】

また本発明は、可撓性を有する透明基板と、上記透明基板上に形成された透明電極層と、上記透明電極上に形成されたポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸を含有するバッファ層と、上記バッファ層上に形成された光電変換層と、上記光電変換層上に形成された対向電極層とを有する有機薄膜太陽電池の製造方法であって、上記透明基板上に導電性金属酸化物を含有する非晶質膜を形成した後、上記非晶質膜の表面をレーザーアニールにより結晶化して結晶膜を形成し、上記非晶質膜および上記結晶膜を有する透明電極層を得る透明電極層形成工程と、上記透明電極層上に、ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸を含有するバッファ層形成用塗工液を塗布してバッファ層を形成するバッファ層形成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を提供する。

【0015】

本発明によれば、非晶質膜の表面をレーザーアニールにより結晶化して結晶膜を形成し

10

20

30

40

50

、非晶質膜および結晶膜を有する透明電極層を得るので、低抵抗および可撓性を併せ持つ透明電極層を形成することが可能である。結晶膜は非晶質膜が結晶化されたものであるので非晶質膜よりも耐酸性に優れているため、透明電極層上に酸性を示すバッファ層形成用塗工液を塗布してバッファ層を形成する場合には、酸の影響による透明電極層のダメージを低減することが可能である。したがって、信頼性の高い有機薄膜太陽電池を得ることができる。

【発明の効果】

【0016】

本発明においては、透明電極層が同一の導電性金属酸化物を含有する非晶質膜および結晶膜を有するので、低抵抗および可撓性を兼ね備え、さらには耐酸性をも併せ持つ透明電極層を有する有機薄膜太陽電池とすることが可能であるという効果を奏する。

10

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の太陽電池用基板の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の有機薄膜太陽電池の一例を示す概略断面図である。

【図3】本発明の太陽電池用基板を備える有機薄膜太陽電池の一例を示す概略断面図である。

【図4】本発明の太陽電池用基板の他の例を示す概略断面図である。

【図5】本発明の有機薄膜太陽電池の他の例を示す概略断面図である。

【図6】本発明の太陽電池用基板の他の例を示す概略断面図である。

20

【図7】本発明の太陽電池用基板の他の例を示す概略断面図である。

【図8】本発明の太陽電池用基板の製造方法の一例を示す工程図である。

【図9】本発明の有機薄膜太陽電池の製造方法の一例を示す工程図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の太陽電池用基板、有機薄膜太陽電池、有機薄膜太陽電池モジュール、太陽電池用基板の製造方法、および有機薄膜太陽電池の製造方法について詳細に説明する。

【0019】

A．太陽電池用基板

まず、本発明の太陽電池用基板について説明する。

30

本発明の太陽電池用基板は、透明基板と、上記透明基板上に形成された透明電極層とを有する太陽電池用基板であって、上記透明電極層は、上記透明基板上に形成され、導電性金属酸化物を含有する非晶質膜と、上記非晶質膜上に形成され、上記非晶質膜に含有される上記導電性金属酸化物と同一の導電性金属酸化物を含有する結晶膜とを有することを特徴とするものである。

【0020】

本発明の太陽電池用基板について図面を参照しながら説明する。

図1は、本発明の太陽電池用基板の一例を示す概略断面図である。図1に示す例において、太陽電池用基板1は、透明基板2と、透明基板2上に形成され、導電性金属酸化物を含有する透明電極層3とを有している。透明電極層3は、透明基板2上に形成され、導電性金属酸化物を含有する非晶質膜3aと、非晶質膜3a上に形成され、導電性金属酸化物を含有する結晶膜3bとを有する。非晶質膜3aおよび結晶膜3bは同一の導電性金属酸化物を含有し、結晶膜3bは非晶質膜3aの表面を結晶化することで得られる。

40

【0021】

一般的に、導電性金属酸化物において、結晶膜は非晶質膜よりも抵抗が低く、すなわち導電性が高い。また、導電性金属酸化物において、結晶膜は非晶質膜よりも耐酸性に優れている。さらに、導電性金属酸化物において、非晶質膜と結晶膜とでは仕事関数が異なるものとなる。

【0022】

本発明によれば、透明電極層が非晶質膜よりも抵抗が低い結晶膜を有することにより、

50

透明電極層自体の導電性を高めることが可能である。また、透明電極層が可撓性に優れる非晶質膜を有することにより、透明電極層自体の可撓性を維持することが可能である。したがって本発明においては、低抵抗および可撓性を併せ持つ透明電極層とすることができ

#### 【0023】

また本発明によれば、透明基板が可撓性を有するフィルム基板である場合には、透明電極層が非晶質膜を有し可撓性に優れているので、本発明の太陽電池用基板を用いることにより高性能なフレキシブル太陽電池を得ることが可能である。

#### 【0024】

図2は、本発明の太陽電池用基板を有する有機薄膜太陽電池の一例を示す概略断面図である。図2に示す有機薄膜太陽電池10は、太陽電池用基板1と、透明電極層3上に形成されたバッファ層4と、バッファ層4上に形成された光電変換層5と、光電変換層5上に形成された対向電極層6とを有している。

#### 【0025】

本発明によれば、透明電極層が非晶質膜および結晶膜を有し、耐酸性に優れる結晶膜がバッファ層側に形成されている。そのため、図2に示すような有機薄膜太陽電池において、バッファ層が酸性を示す材料を含有する場合には、バッファ層が非晶質膜に直接に接触することがなく、結晶膜によって非晶質膜が保護されるので、バッファ層に含まれる酸の影響による透明電極層のダメージを低減することが可能である。これにより、酸の影響によって透明電極層が溶解して、透明電極層の電気的特性が低下するのを抑制することができ

その結果、有機薄膜太陽電池の信頼性の向上を図ることが可能となる。

したがって本発明においては、透明電極層を低抵抗化しつつ、酸による透明電極層のダメージを抑制し、電気的性能を向上させることが可能である。

#### 【0026】

図3は、本発明の太陽電池用基板を有する有機薄膜太陽電池の他の例を示す概略断面図である。図3に示す有機薄膜太陽電池20は、太陽電池用基板1と、透明電極層3上に形成された有機層15と、有機層15上に形成された対向電極層6とを有している。

#### 【0027】

本発明によれば、透明電極層の非晶質膜と結晶膜とでは仕事関数が異なるので、図3に示すような有機薄膜太陽電池において、透明電極層と有機層との界面で仕事関数を調整することが可能である。例えば、結晶膜の仕事関数と透明電極層に直に接する有機層の仕事関数との差が、非晶質膜の仕事関数と透明電極層に直に接する有機層の仕事関数との差よりも小さい場合には、有機層から透明電極層への電荷移動性を向上させることが可能となる。

#### 【0028】

以下、本発明の太陽電池用基板における各構成について説明する。

#### 【0029】

##### 1. 透明電極層

本発明における透明電極層は、透明基板上に形成されるものであり、透明基板上に形成され、導電性金属酸化物を含有する非晶質膜と、非晶質膜上に形成され、非晶質膜に含有される導電性金属酸化物と同一の導電性金属酸化物を含有する結晶膜とを有するものである。非晶質膜および結晶膜は同一の導電性金属酸化物を含有し、結晶膜は非晶質膜の表面を結晶化することにより得られる。なお、非晶質膜を結晶化させて結晶膜を得る過程で導電性金属酸化物の元素組成が変化したとしても、その非晶質膜に含有される導電性金属酸化物と結晶膜に含有される導電性金属酸化物は同一のものとする。

#### 【0030】

なお、透明電極層が非晶質膜および結晶膜を有することは、透明電極層をエッチングすることで確認することができる。具体的には、透明電極層と、層全体が非晶質膜である電極層と、層全体が結晶膜である電極層とについて、エッチングレートと比較することで、透明電極層が非晶質膜および結晶膜を有することを確認することができる。まず、層全体

が非晶質膜である電極層と、層全体が結晶膜である電極層とについて、あらかじめ、酸性エッチング液により任意の時間で腐食した後、膜厚の減少量を段差計で測定しておく。結晶膜は非晶質膜よりも耐酸性に優れているため、結晶膜の膜厚の減少量は非晶質膜の膜厚の減少量よりも少なくなる。次いで、透明電極層を酸性エッチング液により任意の時間で腐食した後、膜厚の減少量を段差計で測定する。透明電極層の膜厚の減少量が、層全体が非晶質膜である電極層の膜厚の減少量と、層全体が結晶膜である電極層の膜厚の減少量との間の範囲内である場合には、透明電極層は非晶質膜および結晶膜を有すると判定する。

#### 【0031】

透明電極層は、通常、光電変換層で発生した正孔を取り出すための電極（正孔取り出し電極）とされる。本発明において、透明電極層は透明性を有し、透明電極層側が受光面となる。

10

#### 【0032】

非晶質膜および結晶膜に用いられる導電性金属酸化物としては、導電性および透明性を有し、アモルファス構造および結晶構造を持ち、結晶化により抵抗が低く耐酸性が高くなり得るものであり、アニール処理により結晶化され得るものであれば特に限定されるものではない。このような導電性金属酸化物としては、酸化インジウム錫（ITO）が好ましく用いられる。ITOは、導電性および透明性を有し、かつ仕事関数が高いからである。また、ITOを用いた場合にはレーザーアニールにより層表面のみを結晶化することができるからである。

#### 【0033】

20

結晶膜は、導電性金属酸化物が結晶構造を有するときの仕事関数と同程度の仕事関数を有することが好ましい。すなわち、透明電極層の表面は、導電性金属酸化物が結晶構造を有するときの仕事関数と同程度の仕事関数を有するようになるまで結晶化されていることが好ましい。結晶膜の仕事関数は導電性金属酸化物の種類に応じて異なる。例えば導電性金属酸化物がITOである場合、結晶膜は4.6 eV～4.9 eV程度の仕事関数を有することが好ましい。

なお、結晶膜の仕事関数は、透明電極層の結晶膜が形成されている側の表面の仕事関数を測定することにより求めることができる。

#### 【0034】

透明電極層のシート抵抗は、100 /Ω以下であることが好ましく、中でも50 /Ω以下、特に20 /Ω以下であることが好ましい。非晶質膜および結晶膜を有する透明電極層のシート抵抗が上記範囲であれば、十分な導電性が得られる。

30

なお、上記シート抵抗は、三菱化学株式会社製 表面抵抗計（ロレスタMCP：四端子プローブ）を用い、JIS R1637（ファインセラミックス薄膜の抵抗率試験方法：4探針法による測定方法）に基づき、測定した値である。

#### 【0035】

透明電極層の膜厚としては、0.1 nm～500 nmの範囲内であることが好ましく、中でも10 nm～300 nmの範囲内であることが好ましい。膜厚が上記範囲より薄いと、透明電極層のシート抵抗が大きくなりすぎ、発生した電荷を十分に外部回路へ伝達できない可能性があり、一方、膜厚が上記範囲より厚いと、全光線透過率が低下し、光電変換効率を低下させる可能性があるからである。

40

#### 【0036】

透明電極層中の結晶膜の厚みとしては、透明電極層が可撓性を有するような厚みであればよい。結晶膜の厚みが厚いと透明電極層の可撓性が損なわれるおそれがある。したがって、透明電極層の可撓性を高めるために、結晶膜の厚みは比較的薄いことが好ましい。

また、本発明の太陽電池用基板が有機薄膜太陽電池用基板である場合、透明電極層中の結晶膜の厚みとしては、耐酸性を有する厚みであればよい。結晶膜の厚みが薄いと所望の耐酸性が得られない場合がある。一方、結晶膜の厚みが厚いと透明電極層の可撓性が損なわれる。結晶膜の厚みが一定以上であれば十分な耐酸性を得ることができる。したがって、透明電極層の可撓性を高めるために、結晶膜の厚みは耐酸性を有する厚みの中でも比較

50

的薄いことが好ましい。

【0037】

透明電極層の全光線透過率は85%以上であることが好ましく、中でも90%以上、特に92%以上であることが好ましい。透明電極層の全光線透過率が上記範囲であることにより、透明電極層にて光を十分に透過することができ、光電変換層にて光を効率的に吸収することができるからである。

なお、上記全光線透過率は、可視光領域において、スガ試験機株式会社製 S M カラーコンピュータ（型番：S M - C）を用いて測定した値である。

【0038】

透明電極層は、透明基板上に全面に形成されていてもよく、パターン状に形成されてい

10

てもよい。また、結晶膜3bは、図1に例示するように非晶質膜3a上に全面に形成されていてもよく、図4に例示するように非晶質膜3a上にパターン状に形成されていてもよい。結晶膜が非晶質膜上にパターン状に形成されている場合、例えば図5に示すような有機薄膜太陽電池10が得られる。このような場合でも、素子性能を高めることが可能である。

【0039】

なお、透明電極層の形成方法については、後述の「D．太陽電池用基板の製造方法」の項に記載するので、ここでの説明は省略する。

【0040】

2．透明基板

20

本発明に用いられる透明基板は、上記透明電極層を支持するものである。

【0041】

透明基板としては特に限定されるものではなく、例えば透明樹脂フィルム、光学用樹脂板等の可撓性を有する透明なフレキシブル材を挙げることができる。

透明樹脂フィルムは、加工性に優れており、製造コスト低減や軽量化、割れにくい太陽電池の実現において有用であり、曲面への適用等、種々のアプリケーションへの適用可能性が広がるからである。

【0042】

フレキシブル材を使用する場合は、透明基板表面からの水蒸気透過の懸念があるため、透明基板表面にバリア層が形成されていることが好ましい。バリア層としては、酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）、酸窒化ケイ素（ $\text{SiON}$ ）、窒化ケイ素（ $\text{SiN}$ ）等の無機薄膜を真空成膜法等により形成することが一般的である。なお、バリア層については、特開2007-73717号公報等に記載のものと様とすることができる。

30

【0043】

3．断熱層

本発明においては、図6に例示するように、透明基板2と透明電極層3との間に断熱層7が形成されていてもよい。レーザーアニールにより非晶質膜の表面を結晶化して結晶膜を形成する際に、断熱層によって熱から透明基板を保護することができるからである。透明基板が可撓性を有するフィルム基板である場合には、断熱層が形成されていることが好ましい。レーザーアニールによるフィルム基板の吸熱量が断熱層で軽減されるため、フィルム基板の熱膨張に伴う透明電極層の破断、破壊を防ぐことができる。

40

【0044】

断熱層の形成材料としては、熱伝導率が低く、耐熱性を有する材料であれば特に限定されるものではなく、好ましいものとしては、例えば、酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）、酸窒化ケイ素（ $\text{SiON}$ ）等が挙げられる。これらの材料を用いた断熱層は、バリア層としても機能するからである。

【0045】

断熱層の厚みとしては、レーザーアニール時の熱から透明基板を保護することができる厚みであればよく、例えば、 $0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 程度で設定することができる。

【0046】

50

断熱層の形成方法としては、例えば、スパッタリング法等の蒸着法や、スピンコート法等の塗布法が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

#### 4 . 補助電極

本発明においては、図 7 に例示するように、透明基板 2 と透明電極層 3 との間にパターン状の補助電極 8 が形成されていてもよい。透明電極層のシート抵抗が比較的高い場合であっても、補助電極のシート抵抗を十分に低くすることで、透明電極層および補助電極の積層体全体としての抵抗を低減することができる。したがって、発生した電力を効率良く集電することができる。

【 0 0 4 8 】

本発明に用いられる補助電極は、透明基板上にパターン状に形成されるものである。補助電極は、通常、透明電極層よりも抵抗値が低い。

【 0 0 4 9 】

補助電極の形成材料としては、通常、金属が用いられる。補助電極に用いられる金属としては、例えば、アルミニウム ( A l )、金 ( A u )、銀 ( A g )、コバルト ( C o )、ニッケル ( N i )、白金 ( P t )、銅 ( C u )、チタン ( T i )、鉄 ( F e )、ステンレス系金属、アルミニウム合金、銅合金、チタン合金、鉄 - ニッケル合金およびニッケル - クロム合金 ( N i - C r ) 等の導電性金属を挙げることができる。上述の導電性金属の中でも、電気抵抗値が比較的低いものが好ましい。このような導電性金属としては、 A l 、 A u 、 A g 、 C u 等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

また、補助電極は、上述のような導電性金属からなる単層であってもよく、また透明基板や透明電極層との密着性向上のために、導電性金属層とコンタクト層とを適宜積層したものであってもよい。コンタクト層の形成材料としては、例えば、ニッケル ( N i )、クロム ( C r )、ニッケルクロム ( N i - C r )、チタン ( T i )、タンタル ( T a ) 等が挙げられる。コンタクト層は所望の補助電極と透明基板や透明電極層との密着性を得るために導電性金属層に積層されるものであり、導電性金属層の片側にのみ積層してもよく、導電性金属層の両側に積層してもよい。

【 0 0 5 1 】

また、透明電極層は正孔取出し電極であるので、補助電極に用いられる金属は仕事関数の高いものであることが好ましい。具体的には、 A l が好ましく用いられる。

【 0 0 5 2 】

補助電極の形状としては、パターン状であれば特に限定されるものではなく、所望の導電性、透過性、強度等により適宜選択される。例えば、補助電極は、メッシュ状のメッシュ部と、このメッシュ部の周囲に配置されたフレーム部とを有するものであってもよく、メッシュ状のメッシュ部からなるものであってもよい。

【 0 0 5 3 】

補助電極がメッシュ部とフレーム部とを有する場合、メッシュ部およびフレーム部の配置としては、例えば補助電極が矩形である場合、フレーム部が、メッシュ部の四方を囲むように配置されていてもよく、メッシュ部の三方を囲むように配置されていてもよく、メッシュ部の二方を囲むように配置されていてもよく、メッシュ部の一方に配置されていてもよい。中でも、フレーム部は、メッシュ部の四方または三方を囲むように配置されていることが好ましい。効率良く集電することができるからである。

【 0 0 5 4 】

メッシュ部の形状としては、メッシュ状であれば特に限定されるものではなく、所望の導電性、透過性、強度等により適宜選択される。例えば、三角形、四角形、六角形等の多角形や円形の格子状等が挙げられる。なお、多角形や円形の「格子状」とは、多角形や円形が周期的に配列されている形状をいう。多角形や円形の格子状としては、例えば多角形の開口部がストレートに配列されていてもよく、ジグザグに配列されていてもよい。

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

50



中でも、メッシュ部の形状は、六角形の格子状または平行四辺形の格子状であることが好ましい。メッシュ部を流れる電流が局所的に集中するのを防止することができるからである。六角形の格子状の場合、特に、六角形の開口部がジグザグに（いわゆるハニカム状に）配列されていることが好ましい。一方、平行四辺形の格子状の場合、平行四辺形の鋭角が $40^{\circ} \sim 80^{\circ}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $50^{\circ} \sim 70^{\circ}$ の範囲内、さらに好ましくは $55^{\circ} \sim 65^{\circ}$ の範囲内である。

#### 【0056】

補助電極自体は基本的に光を透過しないので、補助電極のメッシュ部の開口部から光電変換層に光が入射する。そのため、補助電極のメッシュ部の開口部は比較的大きいことが好ましい。具体的には、補助電極のメッシュ部の開口部の比率は、 $50\% \sim 98\%$ 程度であることが好ましく、より好ましくは $70\% \sim 98\%$ の範囲内、さらに好ましくは $80\% \sim 98\%$ の範囲内である。

10

#### 【0057】

補助電極のメッシュ部の開口部のピッチおよびメッシュ部の線幅は、補助電極全体の面積等に応じて適宜選択される。

また、フレーム部の線幅は、補助電極全体の面積等に応じて適宜選択される。

#### 【0058】

補助電極の厚みは、透明電極層と対向電極層との間で短絡が生じない厚みであれば限定されるものではなく、透明電極層と対向電極層との間に形成される層の厚みに応じて適宜選択される。例えば有機薄膜太陽電池の場合、補助電極の厚みは、光電変換層、バッファ層等の厚みに応じて適宜選択される。具体的には、透明電極層と対向電極層との間に形成される層（有機薄膜太陽電池の場合は光電変換層、バッファ層など）の総膜厚を1とすると、補助電極の厚みは、5以下であることが好ましく、中でも3以下、さらには2以下、特に1.5以下であることが好ましく、1以下であることが最も好ましい。補助電極の厚みが上記範囲より厚いと、電極間で短絡が生じるおそれがあるからである。より具体的には、補助電極の厚みは、 $100\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の範囲内であることが好ましく、中でも $200\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ の範囲内、さらには $200\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の範囲内、特に $200\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ の範囲内であることが好ましい。補助電極の厚みが上記範囲より薄いと、補助電極のシート抵抗が大きくなりすぎる場合があるからである。また、補助電極の厚みが上記範囲より厚いと、電極間で短絡が生じるおそれがあるからである。

20

30

#### 【0059】

中でも、本発明の太陽電池用基板が有機薄膜太陽電池用基板である場合であって、透明電極層上に、主に塗布量に応じて厚みを調整することが可能な方法により光電変換層を形成する場合、補助電極の厚みは $200\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ の範囲内であることが好ましい。透明電極層上に、主に塗布量に応じて厚みを調整することが可能な方法により光電変換層を形成する場合、補助電極の厚みが上記範囲よりも厚いと、補助電極のメッシュ部やフレーム部のエッジを覆うことが困難となり、電極間で短絡が生じやすくなる。また、補助電極の厚みが上記範囲よりも厚いと、表面張力によって所望の厚みよりも厚く光電変換層が形成されてしまうおそれがある。光電変換層の厚みが厚すぎると、電子拡散長および正孔拡散長を超えてしまい変換効率が低下する。表面張力によって所望の厚みよりも厚く光電変換層が形成されないように、補助電極の厚みを調整することが好ましい。特に、光電変換層内を正孔および電子が移動できる距離は $100\text{ nm}$ 程度であることが知られていることから、表面張力によって所望の厚みよりも厚く光電変換層が形成されないように、補助電極の厚みを調整することが好ましいのである。

40

一方、例えばスピンコート法により光電変換層を形成する場合、遠心力により均質な膜とするので、補助電極の厚みが比較的厚くても、補助電極のエッジを覆うことができる。また、スピンコート法の場合、回転数によって厚みを調整することができるので、補助電極の厚みが比較的厚くても、均質な膜を得ることができる。

よって、主に塗布量に応じて厚みを調整することが可能な方法により光電変換層を形成する場合には、上記範囲が特に好ましいのである。

50

## 【0060】

補助電極のシート抵抗としては、透明電極層のシート抵抗よりも低ければよい。具体的に、補助電極のシート抵抗は、 $5 \text{ } \Omega/\square$  以下であることが好ましく、中でも  $3 \text{ } \Omega/\square$  以下、さらには  $1 \text{ } \Omega/\square$  以下、特に  $0.5 \text{ } \Omega/\square$  以下であることが好ましく、 $0.1 \text{ } \Omega/\square$  以下であることが最も好ましい。補助電極のシート抵抗が上記範囲より大きいと、所望の発電効率が得られない場合があるからである。

なお、上記シート抵抗は、三菱化学株式会社製 表面抵抗計（ロレスタMCP：四端子プローブ）を用い、JIS R 1637（ファインセラミックス薄膜の抵抗率試験方法：4探針法による測定方法）に基づき、測定した値である。

## 【0061】

補助電極の形成方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、金属薄膜を全面に成膜した後に網目状にパターニングする方法、網目状の導電体を直接形成する方法等が挙げられる。これらの方法は、補助電極の形成材料や構成等に応じて適宜選択される。

## 【0062】

金属薄膜の成膜方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の真空成膜法であることが好ましい。すなわち、補助電極は真空成膜法にて形成された金属薄膜であることが好ましい。真空成膜法により成膜した金属種は、めっき膜に比べ介在物が少なく比抵抗を小さくでき、またAgペースト等を用いて成膜したものと比較しても比抵抗を小さくできる。また、厚み  $1 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $500 \text{ nm}$  以下の金属薄膜を、膜厚を精密に制御し、均一な厚みに成膜する方法としても、真空成膜法が好適である。

金属薄膜のパターニング方法としては、所望のパターンに精度良く形成することができる方法であれば特に限定されるものではなく、例えばフォトリソ法等を挙げることができる。

## 【0063】

## 5. 用途

本発明の太陽電池用基板は、太陽電池全般に用いられるものであり、特に、有機薄膜太陽電池に使用されることが好ましい。有機薄膜太陽電池は折り曲げに対する耐性が比較的高いので、フレキシブル太陽電池として適しており、本発明の太陽電池用基板に好適である。

本発明においては、透明電極層を低抵抗化しつつ、酸による透明電極層のダメージを抑制し、電気的特性の向上を図ることが可能である。

## 【0064】

## B. 有機薄膜太陽電池

次に、本発明の有機薄膜太陽電池について説明する。

本発明の有機薄膜太陽電池は、透明基板と、上記透明基板上に形成された透明電極層と、上記透明電極層上に形成されたバッファ層と、上記バッファ層上に形成された光電変換層と、上記光電変換層上に形成された対向電極層とを有する有機薄膜太陽電池であって、上記透明電極層は、上記透明基板上に形成され、導電性金属酸化物を含有する非晶質膜と、上記非晶質膜上に形成され、上記非晶質膜に含有される上記導電性金属酸化物と同一の導電性金属酸化物を含有する結晶膜とを有することを特徴とするものである。すなわち、本発明の有機薄膜太陽電池は、上述の太陽電池用基板を備え、透明電極層上にバッファ層が形成されたものである。

## 【0065】

本発明の有機薄膜太陽電池について図面を参照しながら説明する。

図2は、本発明の有機薄膜太陽電池の一例を示す概略断面図である。図2に示す例において、有機薄膜太陽電池10は、太陽電池用基板1と、太陽電池用基板1の透明電極層3上に形成されたバッファ層4と、バッファ層4上に形成された光電変換層5と、光電変換層5上に形成された対向電極層6とを有している。太陽電池用基板1は、透明基板2と、透明基板2上に形成され、導電性金属酸化物を含有する透明電極層3とを有している

。透明電極層 3 は、透明基板 2 上に形成され、導電性金属酸化物を含有する非晶質膜 3 a と、非晶質膜 3 a 上にバッファ層 4 に接して形成され、導電性金属酸化物を含有する結晶膜 3 b とを有する。非晶質膜 3 a および結晶膜 3 b は同一の導電性金属酸化物を含有し、結晶膜 3 b は非晶質膜 3 a の表面を結晶化することで得られる。

【0066】

本発明によれば、上述の太陽電池用基板を有するので、低抵抗および可撓性を兼ね備える透明電極層とすることができる。また、透明基板が可撓性を有するフィルム基板である場合には、透明電極層が非晶質膜を有し可撓性に優れているので、高性能なフレキシブル有機薄膜太陽電池とすることが可能である。

【0067】

また本発明によれば、上述の太陽電池用基板を有するので、バッファ層が酸性を示す材料を含有する場合には、バッファ層形成時および太陽電池使用時においてバッファ層に含まれる酸の影響による透明電極層のダメージを低減することが可能である。これにより、透明電極層の電気的特性が低下するのを抑制し、有機薄膜太陽電池の信頼性を向上させることが可能となる。

【0068】

なお、透明基板、透明電極層、断熱層、および補助電極については、上記「A．太陽電池用基板」の項に詳しく記載したので、ここでの説明は省略する。以下、本発明の有機薄膜太陽電池における他の構成について説明する。

【0069】

#### 1．バッファ層

本発明におけるバッファ層は、透明電極層上に直に形成されるものであり、光電変換層から透明電極層への電荷の取出しが容易に行われるように設けられる層である。透明電極層は、通常、正孔取出し電極とされることから、バッファ層は、光電変換層から透明電極層への正孔の取出しが容易に行われるように設けられる層であることが好ましい。バッファ層によって光電変換層から透明電極層への正孔取出し効率が高められるため、光電変換効率を向上させることが可能となる。

【0070】

バッファ層に用いられる材料としては、光電変換層から透明電極層への正孔の取出しを安定化させる材料であれば特に限定されるものではない。具体的には、ドーパされたポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、トリフェニルジアミン(TPD)等の導電性有機化合物、またはテトラチオフルバレン、テトラメチルフェニレンジアミン等の電子供与性化合物と、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン等の電子受容性化合物とからなる電荷移動錯体を形成する有機材料等を挙げることができる。これらの中でも、特にポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(PEDOT/PSS)が好ましい。

【0071】

また、バッファ層に用いられる材料は、酸性を示すものであることが好ましい。具体的には、塗工液とした場合にpHが7未満となる材料が好ましい。上述したように、バッファ層が酸性を示す材料を含有する場合には、バッファ層に含まれる酸の影響による透明電極層のダメージを低減することができるので、本発明の構成が有用である。酸性を示す材料としては、PEDOT/PSSや、ドーパされたポリアニリンが挙げられ、特にPEDOT/PSSが好ましく用いられる。

すなわち、バッファ層は、PEDOT/PSSを含有することが好ましい。PEDOT/PSSは、バッファ層形成用塗工液中で酸性を示す材料であるとともに、バッファ層が吸湿した場合にバッファ層中で酸性を示すものとなる。そのため、本発明の構成のように透明電極層がバッファ層側に結晶膜を有することが有用である。

【0072】

バッファ層の膜厚としては、10nm~200nmの範囲内であることが好ましい。

【0073】

なお、バッファ層の形成方法については、後述の「E．有機薄膜太陽電池の製造方法」の項に記載するので、ここでの説明は省略する。

【0074】

## 2．光電変換層

本発明に用いられる光電変換層は、透明電極層と対向電極層との間に形成されるものである。なお、「光電変換層」とは、有機薄膜太陽電池の電荷分離に寄与し、生じた電子および正孔を各々反対方向の電極に向かって輸送する機能を有する部材をいう。

【0075】

光電変換層は、電子受容性および電子供与性の両機能を有する単一の層であってもよく（第1態様）、また電子受容性の機能を有する電子受容性層と電子供与性の機能を有する電子供与性層とが積層されたものであってもよい（第2態様）。以下、各態様について説明する。

【0076】

### （1）第1態様

本発明における光電変換層の第1態様は、電子受容性および電子供与性の両機能を有する単一の層であり、電子供与性材料および電子受容性材料を含有するものである。この光電変換層では、光電変換層内で形成されるpn接合を利用して電荷分離が生じるため、単独で光電変換層として機能する。

【0077】

電子供与性材料としては、電子供与体としての機能を有するものであれば特に限定されるものではないが、湿式塗工法により成膜可能なものであることが好ましく、中でも電子供与性の導電性高分子材料であることが好ましい。

導電性高分子はいわゆる共役高分子であり、炭素-炭素またはヘテロ原子を含む二重結合または三重結合が、単結合と交互に連なった共役系から成り立っており、半導体的性質を示すものである。導電性高分子材料は、高分子主鎖内に共役が発達しているため主鎖方向への電荷輸送が基本的に有利である。また、導電性高分子の電子伝達機構は、主にスタッキングによる分子間のホッピング伝導であるため、高分子の主鎖方向のみならず、光電変換層の膜厚方向への電荷輸送も有利である。さらに、導電性高分子材料は、導電性高分子材料を溶媒に溶解もしくは分散させた塗工液を用いることで湿式塗工法により容易に成膜可能であることから、大面積の有機薄膜太陽電池を高価な設備を必要とせず低コストで製造できるという利点がある。

【0078】

電子供与性の導電性高分子材料としては、例えば、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリシラン、ポリチオフェン、ポリカルバゾール、ポリビニルカルバゾール、ポルフィリン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリフルオレン、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、およびこれらの誘導体、ならびにこれらの共重合体、あるいは、フタロシアニン含有ポリマー、カルバゾール含有ポリマー、有機金属ポリマー等を挙げることができる。

【0079】

上記の中でも、チオフェン-フルオレン共重合体、ポリアルキルチオフェン、フェニレンエチニレン-フェニレンビニレン共重合体、フェニレンエチニレン-チオフェン共重合体、フェニレンエチニレン-フルオレン共重合体、フルオレン-フェニレンビニレン共重合体、チオフェン-フェニレンビニレン共重合体等が好ましく用いられる。これらは、多くの電子受容性材料に対して、エネルギー準位差が適当であるからである。

なお、例えばフェニレンエチニレン-フェニレンビニレン共重合体（Poly[1,4-phenyleneethynylene-1,4-(2,5-dioctadodecyloxyphenylene)-1,4-phenyleneethene-1,2-diyl-1,4-(2,5-dioctadodecyloxyphenylene)ethene-1,2-diyl]）の合成方法については、Macromolecules, 35, 3825 (2002) や, Mcromol. Chem. Phys., 202, 2712 (2001) に詳しい。

【0080】

また、電子受容性材料としては、電子受容体としての機能を有するものであれば特に限

10

20

30

40

50

定されるものではないが、湿式塗工法により成膜可能なものであることが好ましく、中でも電子受容性の導電性高分子材料であることが好ましい。導電性高分子材料は、上述したような利点を有するからである。

【0081】

電子受容性の導電性高分子材料としては、例えば、ポリフェニレンビニレン、ポリフルオレン、およびこれらの誘導体、ならびにこれらの共重合体、あるいは、カーボンナノチューブ、フラーレン誘導体、CN基またはCF<sub>3</sub>基含有ポリマーおよびそれらの-CF<sub>3</sub>置換ポリマー等を挙げることができる。ポリフェニレンビニレン誘導体の具体例としては、CN-PPV (Poly[2-Methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-(1-cyanovinylene)phenylene])、MEH-CN-PPV (Poly[2-Methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-(1-cyanovinylene)phenylene]) 等が挙げられる。

10

【0082】

また、電子供与性化合物がドーピングされた電子受容性材料や、電子受容性化合物がドーピングされた電子供与性材料等を用いることもできる。中でも、電子供与性化合物もしくは電子受容性化合物がドーピングされた導電性高分子材料が好ましく用いられる。導電性高分子材料は、高分子主鎖内に 共役が発達しているため主鎖方向への電荷輸送が基本的に有利であり、また、電子供与性化合物や電子受容性化合物をドーピングすることにより 共役主鎖中に電荷が発生し、電気伝導度を大きく増大させることが可能であるからである。

【0083】

電子供与性化合物がドーピングされる電子受容性の導電性高分子材料としては、上述した電子受容性の導電性高分子材料を挙げることができる。ドーピングされる電子供与性化合物としては、例えばLi、K、Ca、Cs等のアルカリ金属やアルカリ土類金属のようなルイス塩基を用いることができる。なお、ルイス塩基は電子供与体として作用する。

20

また、電子受容性化合物がドーピングされる電子供与性の導電性高分子材料としては、上述した電子供与性の導電性高分子材料を挙げることができる。ドーピングされる電子受容性化合物としては、例えばFeCl<sub>3</sub> (III)、AlCl<sub>3</sub>、AlBr<sub>3</sub>、AsF<sub>6</sub>やハロゲン化合物のようなルイス酸を用いることができる。なお、ルイス酸は電子受容体として作用する。

【0084】

光電変換層の膜厚としては、一般的にバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池において採用されている膜厚を採用することができる。具体的には、0.2 nm ~ 3000 nmの範囲内で設定することができ、好ましくは1 nm ~ 600 nmの範囲内である。膜厚が上記範囲より厚いと、光電変換層における体積抵抗が高くなる場合があるからである。一方、膜厚が上記範囲より薄いと、光を十分に吸収できない場合があるからである。

30

【0085】

電子供与性材料および電子受容性材料の混合比は、使用する材料の種類により最適な混合比に適宜調整される。

【0086】

光電変換層を形成する方法としては、所定の膜厚に均一に形成することができる方法であれば特に限定されるものではないが、湿式塗工法が好ましく用いられる。湿式塗工法であれば、大気中で光電変換層を形成することができ、コストの削減が図れるとともに、大面積化が容易だからである。

40

【0087】

光電変換層用塗工液の塗布方法としては、光電変換層用塗工液を均一に塗布することができる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、ダイコート法、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、ビードコート法、スプレーコート法、バーコート法、グラビアコート法、インクジェット法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法等を挙げることができる。

中でも、光電変換層用塗工液の塗布方法は、主に塗布量に応じて厚みを調整することが可能な方法であることが好ましい。主に塗布量に応じて厚みを調整することが可能な方法

50

としては、例えば、ダイコート法、ビードコート法、バーコート法、グラビアコート法、インクジェット法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法などの印刷法を挙げることができる。印刷法は有機薄膜太陽電池の大面积化に好適である。

【0088】

光電変換層用塗工液の塗布後は、形成された塗膜を乾燥する乾燥処理を施してもよい。光電変換層用塗工液に含まれる溶媒等を早期に除去することにより、生産性を向上させることができるからである。

乾燥処理の方法として、例えば、加熱乾燥、送風乾燥、真空乾燥、赤外線加熱乾燥等、一般的な方法を用いることができる。

【0089】

(2) 第2態様

本発明における光電変換層の第2態様は、電子受容性の機能を有する電子受容性層と電子供与性の機能を有する電子供与性層とが積層されたものである。以下、電子受容性層および電子供与性層について説明する。

【0090】

(電子受容性層)

本態様に用いられる電子受容性層は、電子受容性の機能を有するものであり、電子受容性材料を含有するものである。

【0091】

電子受容性材料としては、電子受容体としての機能を有するものであれば特に限定されるものではないが、湿式塗工法により成膜可能なものであることが好ましく、中でも電子受容性の導電性高分子材料であることが好ましい。導電性高分子材料は、上述したような利点を有するからである。具体的には、上記第1態様の光電変換層に用いられる電子受容性の導電性高分子材料と同様のものを挙げることができる。

【0092】

電子受容性層の膜厚としては、一般的にバイレイヤー型有機薄膜太陽電池において採用されている膜厚を採用することができる。具体的には、0.1 nm ~ 1500 nmの範囲内で設定することができ、好ましくは1 nm ~ 300 nmの範囲内である。膜厚が上記範囲より厚いと、電子受容性層における体積抵抗が高くなる可能性があるからである。一方、膜厚が上記範囲より薄いと、光を十分に吸収できない場合があるからである。

【0093】

電子受容性層の形成方法としては、上記第1態様の光電変換層の形成方法と同様とすることができる。

【0094】

(電子供与性層)

本態様に用いられる電子供与性層は、電子供与性の機能を有するものであり、電子供与性材料を含有するものである。

【0095】

電子供与性材料としては、電子供与体としての機能を有するものであれば特に限定されるものではないが、湿式塗工法により成膜可能なものであることが好ましく、中でも電子供与性の導電性高分子材料であることが好ましい。導電性高分子材料は、上述したような利点を有するからである。具体的には、上記第1態様の光電変換層に用いられる電子供与性の導電性高分子材料と同様のものを挙げることができる。

【0096】

電子供与性層の膜厚としては、一般的にバイレイヤー型有機薄膜太陽電池において採用されている膜厚を採用することができる。具体的には、0.1 nm ~ 1500 nmの範囲内で設定することができ、好ましくは1 nm ~ 300 nmの範囲内である。膜厚が上記範囲より厚いと、電子供与性層における体積抵抗が高くなる可能性があるからである。一方、膜厚が上記範囲より薄いと、光を十分に吸収できない場合があるからである。

【0097】

10

20

30

40

50

電子供与性層の形成方法としては、上記第1態様の光電変換層の形成方法と同様とすることができる。

【0098】

### 3. 対向電極層

本発明に用いられる対向電極層は、上記透明電極層と対向する電極である。通常、対向電極層は、光電変換層で発生した電子を取り出すための電極（電子取出し電極）とされる。本発明においては、透明電極層側が受光面となるため、対向電極層は透明性を有していてもよく有さなくてもよい。

【0099】

対向電極層の形成材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されるものではないが、対向電極層は電子取出し電極であるので、仕事関数の低いものであることが好ましい。具体的に仕事関数の低い材料としては、Li、In、Al、Ag、Ca、Mg、Sm、Tb、Yb、Zr、LiF等を挙げることができる。対向電極層は、単層であってもよく、また異なる仕事関数の材料を用いて積層されたものであってもよい。異なる材料が積層されている対向電極層としては、例えば、Ca、LiF、LiCa、MoO<sub>3</sub>またはVO<sub>5</sub>のいずれかと、AlまたはAgのいずれかとが積層されたものが挙げられる。

【0100】

対向電極層の膜厚は、単層である場合にはその膜厚が、複数層からなる場合には各層を合わせた総膜厚が、0.1nm～500nmの範囲内、中でも1nm～300nmの範囲内であることが好ましい。膜厚が上記範囲より薄い場合は、対向電極層のシート抵抗が大きくなりすぎ、発生した電荷を十分に外部回路へ伝達できない可能性がある。

【0101】

対向電極層は、光電変換層上に全面に形成されていてもよく、パターン状に形成されていてもよい。

対向電極層の形成方法としては、一般的な電極の形成方法を用いることができ、例えば真空蒸着法、メタルマスクによるパターン蒸着法を使用することができる。

【0102】

### 4. 電子取出し層

本発明においては、光電変換層と対向電極層との間に電子取出し層が形成されていてもよい。電子取出し層は、光電変換層から電子取出し電極への電子の取出しが容易に行われるように設けられる層である。これにより、光電変換層から電子取出し電極への電子取出し効率が高められるため、光電変換効率を向上させることが可能となる。

【0103】

電子取出し層に用いられる材料としては、光電変換層から電子取出し電極への電子の取出しを安定化させる材料であれば特に限定されない。具体的には、ドーピングされたポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、トリフェニルジアミン(TPD)等の導電性有機化合物、またはテトラチオフルバレン、テトラメチルフェニレンジアミン等の電子供与性化合物と、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン等の電子受容性化合物とからなる電荷移動錯体を形成する有機材料等を挙げることができる。また、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属との金属ドーピング層が挙げられる。好適な材料としては、バソキュプロイン(BCP)または、バソフェナントロン(Bphen)と、Li、Cs、Ba、Srなどの金属ドーピング層が挙げられる。

【0104】

### 5. その他の構成

本発明の有機薄膜太陽電池は、上述した構成部材の他にも、必要に応じて後述する構成部材を有していてもよい。例えば、本発明の有機薄膜太陽電池は、保護シート、充填材層、バリア層、保護ハードコート層、強度支持層、防汚層、高光反射層、光封じ込め層、封止材層等の機能層を有していてもよい。また、層構成に応じて、各機能層間に接着層が形成されていてもよい。

10

20

30

40

50

なお、これらの機能層については、特開 2 0 0 7 - 7 3 7 1 7 号公報等に記載のものと同様とすることができる。

【 0 1 0 5 】

C．有機薄膜太陽電池モジュール

本発明の有機薄膜太陽電池モジュールは、上述の有機薄膜太陽電池が複数個直列または並列に接続されていることを特徴とするものである。

複数個の有機薄膜太陽電池の接続としては、所望の起電力を得ることができればよく、直列のみであってもよく、並列のみであってもよく、直列および並列を組み合わせてもよい。

なお、有機薄膜太陽電池については、「B．有機薄膜太陽電池」の項に詳しく記載したので、ここでの説明は省略する。

10

【 0 1 0 6 】

D．太陽電池用基板の製造方法

次に、本発明の太陽電池用基板の製造方法について説明する。

本発明の太陽電池用基板の製造方法は、透明基板上に導電性金属酸化物を含有する非晶質膜を形成した後、上記非晶質膜の表面をレーザーアニールにより結晶化して結晶膜を形成し、上記非晶質膜および上記結晶膜を有する透明電極層を得る透明電極層形成工程を有することを特徴とするものである。

【 0 1 0 7 】

本発明の太陽電池用基板の製造方法について図面を参照しながら説明する。

20

図 8 ( a ) ~ ( b ) は、本発明の太陽電池用基板の製造方法の一例を示す工程図である。まず、図 8 ( a ) に示すように、透明基板 2 上に導電性金属酸化物を含有する非晶質膜 3 a を形成する。次いで、図 8 ( b ) に示すように、非晶質膜 3 a の表面にレーザー 1 1 を照射して結晶化させ、結晶膜 3 b を形成する。結晶膜 3 b は非晶質膜 3 a の表面を結晶化することで得られるので、非晶質膜 3 a よりも抵抗が低く、耐酸性に優れる。これにより、非晶質膜 3 a および結晶膜 3 b を有する透明電極層 3 が得られる（透明電極層形成工程）。

【 0 1 0 8 】

本発明によれば、非晶質膜の表面をレーザーアニールにより結晶化して非晶質膜よりも抵抗が低い結晶膜を形成するので、導電性の良い透明電極層を得ることが可能である。また、非晶質膜の表面のみをレーザーアニールにより結晶化して結晶膜を形成するので、透明電極層は可撓性に優れる非晶質膜を有しており、可撓性を有する透明電極層を得ることが可能である。したがって本発明においては、低抵抗および可撓性を併せ持つ透明電極層を形成することができる。

30

【 0 1 0 9 】

また本発明によれば、レーザーアニールを利用するため、非晶質膜の表面にのみ瞬間的に熱が加えられ、透明基板への熱影響が抑制されるので、耐熱性の低い透明基板を用いることが可能である。したがって、透明基板として可撓性を有するフィルム基板も適用可能である。このように本発明においては、可撓性を有する透明電極層を得ることができ、透明基板として可撓性を有するフィルム基板を用いることができるので、高性能なフレキシブル太陽電池を製造することが可能である。

40

【 0 1 1 0 】

さらに本発明によれば、非晶質膜の表面をレーザーアニールにより結晶化して結晶膜を形成するので、例えば図 2 に示すような有機薄膜太陽電池 1 0 を作製する場合、非晶質膜 3 a 上に直にバッファ層 4 を形成することがない。そのため、酸性を示す材料を用いてバッファ層を形成した場合には、結晶膜によって非晶質膜が保護され、バッファ層に含まれる酸の影響による透明電極層のダメージを低減することが可能である。これにより、信頼性の高い有機薄膜太陽電池を得ることが可能となる。

したがって本発明においては、透明電極層を低抵抗化しつつ、酸による透明電極層のダメージを抑制し、電氣的性能に優れる有機薄膜太陽電池を製造することが可能である。

50



## 【 0 1 1 1 】

また本発明によれば、非晶質膜の表面をレーザーアニールにより結晶化して非晶質膜と仕事関数が異なる結晶膜を形成するので、例えば図 3 に示すような有機薄膜太陽電池 2 0 を作製する場合、透明電極層 3 と有機層 1 5 との界面で仕事関数を調整し、電荷移動性を高めることが可能である。

## 【 0 1 1 2 】

以下、本発明の太陽電池用基板の製造方法における各工程について説明する。

## 【 0 1 1 3 】

## 1. 透明電極層形成工程

本発明における透明電極層形成工程は、透明基板上に導電性金属酸化物を含有する非晶質膜を形成した後、上記非晶質膜の表面をレーザーアニールにより結晶化して結晶膜を形成し、上記非晶質膜および上記結晶膜を有する透明電極層を得る工程である。

10

## 【 0 1 1 4 】

非晶質膜の形成方法としては、アモルファス構造を有する膜を形成することができる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、熱 C V D 法、プラズマ C V D 法などが挙げられる。中でも、スパッタリング法が好ましい。

## 【 0 1 1 5 】

非晶質膜の形成後は、非晶質膜の表面のみをレーザーアニールにより結晶化して結晶膜を形成する。

20

レーザーとしては、エキシマレーザーを用いることができる。エキシマレーザーとしては、K r F エキシマレーザー（波長 2 4 8 n m ）、A r F エキシマレーザー（波長 1 9 3 n m ）などが挙げられる。中でも、汎用性が高いことから、波長 2 4 8 n m の K r F エキシマレーザーが好ましく用いられる。

レーザーの照射条件としては、非晶質膜へのダメージや照射部分の結晶性などに応じて適宜調整される。例えば、レーザーの出力が大きすぎると非晶質膜に多大のダメージを与えるおそれがあり、レーザーの出力が小さいと結晶化が困難となる。具体的に、レーザーの出力は  $70 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 110 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の範囲内とすることができ、中でも  $80 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の範囲内、特に  $85 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 95 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の範囲内であることが好ましい。

30

レーザーアニールでの雰囲気は、通常、大気雰囲気とされる。

## 【 0 1 1 6 】

レーザーは、非晶質膜の全面に照射してもよく、非晶質膜にパターン状に照射してもよい。レーザーを非晶質膜にパターン状に照射した場合には、図 4 に例示するように結晶膜 3 b が非晶質膜 3 a 上にパターン状に形成される。このような場合でも素子性能を高めることが可能である。

## 【 0 1 1 7 】

レーザーアニールによって非晶質膜表面をどの程度まで結晶化するかは、得られる透明電極層の導電性、可撓性、耐酸性を考慮して適宜調整される。非晶質膜の表面は、結晶化により得られる結晶膜が、導電性金属酸化物が結晶構造を有するときの仕事関数と同程度の仕事関数を有するようになるまで、結晶化することが好ましい。結晶化の進行が不十分であると、所望の耐酸性が得られない場合がある。一方、結晶化が過度に進行すると、透明電極層の可撓性が損なわれる。結晶化がある程度まで進むと、仕事関数はほとんど変わらなくなる。したがって、高い可撓性を得るために、結晶膜が、導電性金属酸化物が結晶構造を有するときの仕事関数と同程度の仕事関数を有するようになった直後に、レーザーアニールを止めることが好ましい。

40

## 【 0 1 1 8 】

なお、非晶質膜の表面が結晶化されていることは、レーザーアニール後の膜をエッチングすることで確認することができる。具体的には、レーザーアニール後の膜と、層全体が非晶質膜である膜と、層全体が結晶膜である膜とについて、エッチングレートと比較する

50

ことで、非晶質膜の表面が結晶化されていることを確認することができる。まず、層全体が非晶質膜である膜と、層全体が結晶膜である膜とについて、あらかじめ、酸性エッチング液により任意の時間で腐食した後、膜厚の減少量を段差計で測定しておく。次いで、レーザーアニール後の膜を酸性エッチング液により任意の時間で腐食した後、膜厚の減少量を段差計で測定する。レーザーアニール後の膜の膜厚の減少量が、層全体が非晶質膜である膜の膜厚の減少量と、層全体が結晶膜である膜の膜厚の減少量との間の範囲内である場合には、非晶質膜の表面のみが結晶化されていると判定する。

#### 【0119】

なお、導電性金属酸化物、非晶質膜、結晶膜および透明電極層のその他の点については、上記「A．太陽電池用基板」の項に記載したので、ここでの説明は省略する。

10

#### 【0120】

##### 2．その他の工程

本発明においては、透明電極層形成工程前に、透明基板上に断熱層を形成する断熱層形成工程を行ってもよい。レーザーアニールの際、断熱層によって熱から透明基板を保護することができるからである。透明基板が可撓性を有するフィルム基板である場合には、断熱層形成工程を行うことが好ましい。なお、断熱層については、上記「A．太陽電池用基板」の項に記載したので、ここでの説明は省略する。

#### 【0121】

##### 3．用途

本発明の太陽電池用基板の製造方法は、太陽電池全般に用いられる太陽電池用基板の製造方法であり、特に、有機薄膜太陽電池用基板の製造方法であることが好ましい。本発明においては、上述したように、透明電極層を低抵抗化しつつ、酸による透明電極層のダメージを抑制し、電気的特性の向上を図ることが可能である。

20

#### 【0122】

##### E．有機薄膜太陽電池の製造方法

次に、本発明の有機薄膜太陽電池の製造方法について説明する。

本発明の有機薄膜太陽電池の製造方法は、透明基板と、上記透明基板上に形成された透明電極層と、上記透明電極層上に形成されたバッファ層と、上記バッファ層上に形成された光電変換層と、上記光電変換層上に形成された対向電極層とを有する有機薄膜太陽電池の製造方法であって、透明基板上に導電性金属酸化物を含有する非晶質膜を形成した後、上記非晶質膜の表面をレーザーアニールにより結晶化して結晶膜を形成し、上記非晶質膜および上記結晶膜を有する透明電極層を得る透明電極層形成工程と、上記透明電極層上にバッファ層形成用塗工液を塗布してバッファ層を形成するバッファ層形成工程とを有することを特徴とするものである。すなわち、本発明の有機薄膜太陽電池の製造方法は、上述の太陽電池用基板の製造方法により製造される太陽電池用基板を用いて、透明電極層上にバッファ層形成用塗工液を塗布してバッファ層を形成する方法である。

30

#### 【0123】

本発明の有機薄膜太陽電池の製造方法について図面を参照しながら説明する。

図9(a)～(e)は、本発明の有機薄膜太陽電池の製造方法の一例を示す工程図である。まず、図9(a)に示すように、透明基板2上に導電性金属酸化物を含有する非晶質膜3aを形成する。次いで、図9(b)に示すように、非晶質膜3aの表面にレーザー11を照射して結晶化させ、結晶膜3bを形成する。結晶膜3bは非晶質膜3aの表面を結晶化することで得られるので、非晶質膜3aよりも抵抗が低い。これにより、非晶質膜3aおよび結晶膜3bを有する透明電極層3が得られる(透明電極層形成工程)。次に、図9(c)に示すように、透明電極層3の結晶膜3b上にバッファ層形成用塗工液を塗布してバッファ層4を形成する(バッファ層形成工程)。次いで、図9(d)に示すように、バッファ層4上に光電変換層5を形成する。続いて、図9(e)に示すように、光電変換層5上に対向電極層6を形成する。

40

#### 【0124】

本発明によれば、上述の太陽電池用基板の製造方法により製造される太陽電池用基板を

50

用いるので、低抵抗および可撓性を併せ持つ透明電極層を形成することができる。また、上述の太陽電池用基板を用いるので、耐熱性の低い透明基板を用いることができ、透明基板として可撓性を有するフィルム基板も適用可能である。したがって、高性能なフレキシブル有機薄膜太陽電池を製造することが可能である。

#### 【0125】

さらに本発明によれば、上述の太陽電池用基板を用いるので、酸性を示すバッファ層形成用塗工液を用いてバッファ層を形成した場合には、バッファ層に含まれる酸の影響による透明電極層のダメージを低減することができ、信頼性の高い有機薄膜太陽電池を得ることが可能となる。

#### 【0126】

なお、透明電極層形成工程については、上記「D．太陽電池用基板の製造方法」の項に記載したので、ここでの説明は省略する。以下、本発明の有機薄膜太陽電池の製造方法における他の工程について説明する。

#### 【0127】

##### 1．バッファ層形成工程

本発明におけるバッファ層形成工程は、上記透明電極層上にバッファ層形成用塗工液を塗布してバッファ層を形成する工程である。

#### 【0128】

バッファ層形成用塗工液は、上記「B．有機薄膜太陽電池」のバッファ層の項に記載した材料を溶剤に溶解もしくは分散させることにより調製することができる。

溶剤としては、上述の材料を溶解もしくは分散させることができれば特に限定されるものではなく、例えば、水などを挙げることができる。

また、バッファ層形成用塗工液には、上述の材料および溶剤に加えて、種々の添加剤を加えることができる。

#### 【0129】

バッファ層形成用塗工液は、酸性を示すものであることが好ましい。具体的には、バッファ層形成用塗工液のpHは7未満であることが好ましい。上述したように、バッファ層形成用塗工液が酸性を示す場合、酸の影響による透明電極層のダメージを低減することができるので、本発明の構成が有用である。酸性を示すバッファ層形成用塗工液としては、PEDOT/PSSを含有するものや、ポリアニリンを主成分とするものが挙げられ、特にPEDOT/PSSが好ましく用いられる。

すなわち、バッファ層形成用塗工液は、PEDOT/PSSを含有することが好ましい。PEDOT/PSSは、バッファ層形成用塗工液中で酸性を示す材料であるとともに、バッファ層が吸湿した場合にバッファ層中で酸性を示すものとなる。そのため、本発明の構成のように非晶質膜の表面をレーザーアニールにより結晶化して結晶膜を形成することで透明電極層を作製することが有用である。

#### 【0130】

バッファ層形成用塗工液の塗布方法としては、透明電極層上に塗布することができる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、スピンコート法、ダイコート法、キャスト法、ディップコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、フレキソ印刷法、グラビア印刷法、オフセット印刷法、スクリーン印刷法、インクジェット法などが挙げられる。

#### 【0131】

##### 2．その他の工程

本発明においては、バッファ層形成工程後に、バッファ層上に光電変換層を形成する光電変換層形成工程や、光電変換層上に対向電極層を形成する対向電極層形成工程などを行うことができる。なお、光電変換層および対向電極層については、上記「B．有機薄膜太陽電池」の項に記載したので、ここでの説明は省略する。

#### 【0132】

本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発

10

20

30

40

50

明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

#### 【実施例】

##### 【0133】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

##### [実施例1]

(有機薄膜太陽電池の作製)

厚み125  $\mu\text{m}$ のPETフィルム上にスパッタ法により厚み150 nm、表面抵抗値60 / のITO層を形成した。次に、上記ITO層に対して出力90 mJ /  $\text{cm}^2$ のエキシマレーザーを用いたレーザーアニールを行い、表面のみが結晶化されたITO層を得た。

10

##### 【0134】

次に、上記ITO層上に、導電性高分子ペースト(ポリ-(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリスチレンスルホン酸分散品)をスピンコート法にて成膜した後、100で10分間乾燥させ、バッファ層を形成した。

次に、ポリチオフェン(P3HT:poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)、Aldrich社製)とC60PCBM([6,6]-phenyl-C61-butyric acid mettric ester、Nano-C社製)をブロモベンゼンに溶解させ、固形分濃度1.4 wt%の光電変換層用塗工液を準備した。次いで、光電変換層用塗工液を上記バッファ層上にスピンコート法にて塗布した後、100で10分間乾燥させて、光電変換層を形成した。

20

次に、上記光電変換層上にカルシウムおよびアルミニウムを真空蒸着法にて形成して、金属電極とした。

##### 【0135】

(ITO層の評価)

まず、レーザーアニール前のITO層の結晶性についてX線回折測定で評価した。レーザーアニール前のITO層は非晶質膜であった。

次に、レーザーアニール後のITO層の結晶性について評価した。レーザーアニール前後のITO層表面の仕事関数を測定したところ、レーザーアニール前のITO層表面の仕事関数は5.3 eV、レーザーアニール後のITO層表面の仕事関数は4.7 eVであった。これにより、ITO層表面は結晶化されていることを確認した。

30

また、レーザーアニール後のITO層の表面のみが結晶化されていることについて調べた。はじめに、層全体が非晶質膜であるITO層として、厚み125  $\mu\text{m}$ のPETフィルム上に非加熱のスパッタ法により厚み150 nmのITO層を形成した。また、層全体が結晶膜であるITO層として、厚み125  $\mu\text{m}$ のPETフィルム上に基板加熱のスパッタ法により厚み150 nmのITO層を形成した。それぞれのITO層の結晶性についてはX線回折測定で評価し、それぞれ非晶質膜、結晶膜であることを確認した。次いで、レーザーアニール後のITO層と、層全体が非晶質膜であるITO層と、層全体が結晶膜であるITO層とについて、酸性エッチング液により5分間腐食した後、膜厚の減少量を段差計で測定した。レーザーアニール後のITO層における膜厚の減少量は、層全体が結晶膜であるITO層における膜厚の減少量よりも多く、層全体が非晶質膜であるITO層における膜厚の減少量よりも少なかった。これにより、ITO層は表面のみが結晶化されていると判定した。

40

また、上記のITO層のエッチングでは、レーザーアニール後のITO層における膜厚の減少量が、層全体が非晶質膜であるITO層における膜厚の減少量よりも少なかったことから、ITO層表面を結晶化することで酸によるITO層のダメージを低減できることがわかった。

##### 【0136】

##### [実施例2]

厚み125  $\mu\text{m}$ のPETフィルム上にスピンコート法により厚み1  $\mu\text{m}$ のSiO<sub>2</sub>層(断熱層)を成膜し、SiO<sub>2</sub>層上にスパッタ法によりITO層を形成すること以外は実施

50

例 1 と同様に有機薄膜太陽電池を作製した。

【 0 1 3 7 】

[ 比較例 1 ]

レーザーアニールを行わないこと以外は実施例 1 と同様に有機薄膜太陽電池を作製した。

【 0 1 3 8 】

[ 評価 ]

ソーラーシミュレーターにより  $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、 $A \cdot M \cdot 1.5 \text{ G}$  の条件で太陽電池性能を評価した。比較例 1 の有機薄膜太陽電池は  $0.5\%$  の変換効率値を示したのに対して、実施例 1 の有機薄膜太陽電池は  $2.5\%$ 、実施例 2 の有機薄膜太陽電池は  $3.0\%$  と変換効率値が向上した。

10

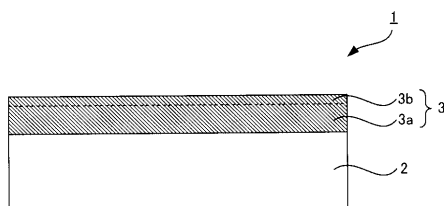
【 符号の説明 】

【 0 1 3 9 】

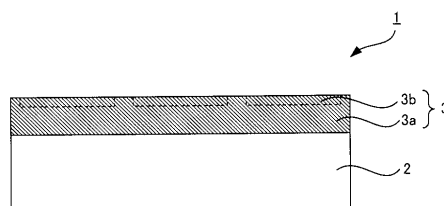
- 1 ... 太陽電池用基板
- 2 ... 透明基板
- 3 ... 透明電極層
- 3 a ... 非晶質膜
- 3 b ... 結晶膜
- 4 ... バッファ層
- 5 ... 光電変換層
- 6 ... 対向電極層
- 7 ... 断熱層
- 8 ... 補助電極
- 10 ... 有機薄膜太陽電池

20

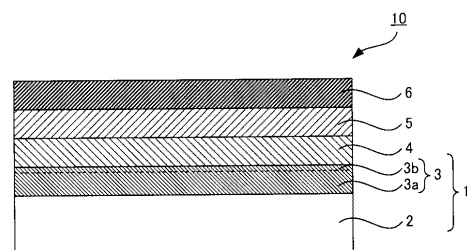
【 図 1 】



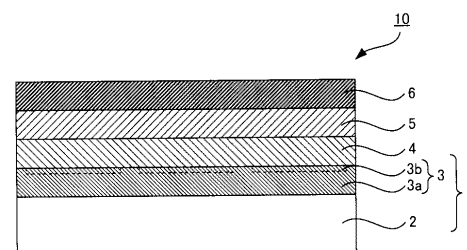
【 図 4 】



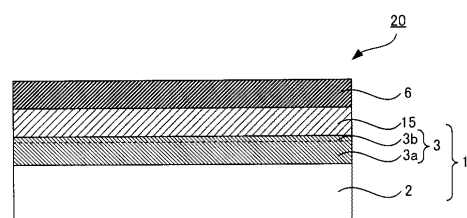
【 図 2 】



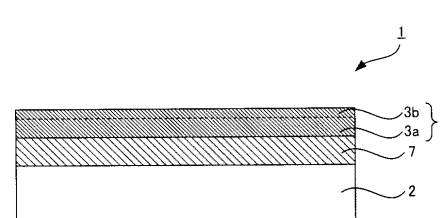
【 図 5 】



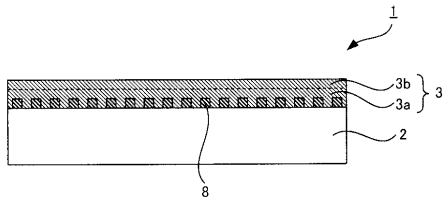
【 図 3 】



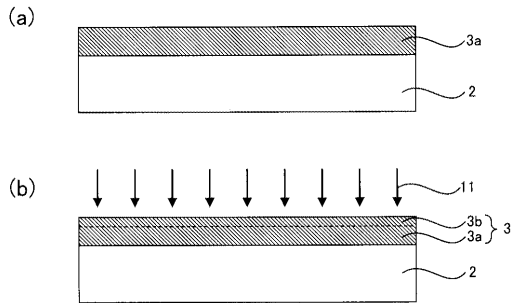
【 図 6 】



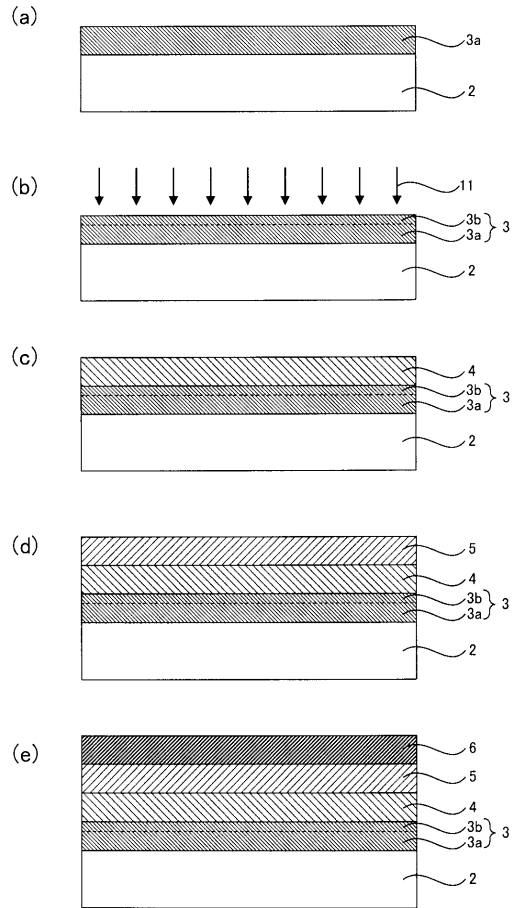
【図 7】



【図 8】



【図 9】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-310728(JP,A)

「プラスチックLCDの材料技術と低温プロセス」, 技術情報協会, 2002年 3月29日,  
第65頁 - 第71頁

H.Hosono et al., "Eximer Laser Crystallization of Amorphous Indium-Tin-Oxide and Its Application to Fine Patterning", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.37, Part 2, No.1A, 1 October 1998, pp.L1119-L1121

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/42 - 51/48

H01L 31/00 - 31/20

H01B 5/00 - 5/16

C23C 14/00 - 14/58