

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5774566号
(P5774566)

(45) 発行日 平成27年9月9日(2015.9.9)

(24) 登録日 平成27年7月10日(2015.7.10)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 L 51/46 (2006.01) H O 1 L 31/04 1 6 6

請求項の数 5 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2012-205878 (P2012-205878)
(22) 出願日 平成24年9月19日 (2012.9.19)
(65) 公開番号 特開2014-60351 (P2014-60351A)
(43) 公開日 平成26年4月3日 (2014.4.3)
審査請求日 平成26年10月10日 (2014.10.10)

(73) 特許権者 306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布2丁目26番30号
(74) 代理人 100080159
弁理士 渡辺 望穂
(74) 代理人 100090217
弁理士 三和 晴子
(74) 代理人 100152984
弁理士 伊東 秀明
(74) 代理人 100148080
弁理士 三橋 史生
(72) 発明者 塚原 次郎
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機薄膜太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プラスチック支持体上に、少なくとも、負極と、電子輸送層と、有機材料を少なくとも含む光電変換層と、正孔輸送層と、正極とをこの順で有し、

前記負極が、金属パターン層および透明導電性樹脂層を含み、

前記電子輸送層が、平均粒子径1~10nmの金属酸化物粒子より形成される第1金属酸化物層と、平均粒子径20~100nmの金属酸化物粒子より形成される第2金属酸化物層との少なくとも2層を含む、有機薄膜太陽電池。

【請求項2】

前記金属酸化物粒子が、亜鉛、チタン、スズ、および、タングステンからなる群から選択される少なくとも一つの金属原子を有する金属酸化物粒子を含む、請求項1に記載の有機薄膜太陽電池。

10

【請求項3】

前記第1金属酸化物層の層厚が10~100nmである、請求項1または2に記載の有機薄膜太陽電池。

【請求項4】

前記第2金属酸化物層の層厚が10~200nmである、請求項1~3のいずれかに記載の有機薄膜太陽電池。

【請求項5】

さらに、ガスバリア層を有する、請求項1~4のいずれかに記載の有機薄膜太陽電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機薄膜太陽電池に係り、特に、所定の平均粒子径を有する金属酸化物粒子より形成される金属酸化物層を少なくとも2層有する電子輸送層を備えた有機薄膜太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ソフトマターとしてのフレキシブル電子デバイスが注目されている。なかでも軽量、低コスト化が期待できるフレキシブル有機電子デバイス、特に有機薄膜太陽電池への期待が高まっている。

10

有機薄膜太陽電池の構成としては、少なくとも一方が透明な2つの異種電極間に、電子伝導性および/またはホール伝導性の有機薄膜を配置してなるものが一般的である。このような有機薄膜太陽電池は、シリコン等を用いてなる無機デバイスに比べて製造が容易であり、低コストに製造しうるといった利点があり、実用化が望まれている。

【0003】

例えば、特許文献1では、メッシュ電極を有する光電セル（有機薄膜太陽電池）が開示されており、連続的なロール・ツー・ロールで製造しうる十分な可撓性を有する旨が述べられている。

なお、特許文献1においては、電子輸送層としてLiFや金属酸化物が使用される旨が述べられている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2006-521700号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一方、近年、有機薄膜太陽電池に対しては、自動車のボディや建物の屋根など平面以外の曲面や複雑な形状へ貼り付けて使用するために、折り曲げられた後にも優れた光電変換効率を示すことが求められている。

30

本発明者らは、特許文献1に記載される金属酸化物を含む電子輸送層を有する有機薄膜太陽電池を用いて、所定の屈曲試験（折り曲げ試験）後の光電変換効率の測定を行ったところ、屈曲試験前と比較して、光電変換効率が大きく低下することを見出した。

また、そもそも特許文献1に記載される有機薄膜太陽電池では、折り曲げる前の状態での光電変換効率も昨今求められるレベルに達しておらず、更なる改良が必要であった。

【0006】

本発明は、上記実情に鑑みて、折り曲げ処理を施す前において優れた光電変換性能を示すと共に、折り曲げ処理前後での光電変換性能の劣化が抑制されている有機薄膜太陽電池を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、従来技術の問題点について鋭意検討を行った結果、折り曲げ試験後の光電変換性能の劣化の主な原因として、無機物である金属酸化物を含む電子輸送層が関連していることを見出した。より具体的には、有機薄膜太陽電池を折り曲げた際に、無機物である金属酸化物で構成された電子輸送層部分に大きなストレスがかかり、クラックや層の剥離を引き起こしていることが原因であることを見出した。

本発明者らは、該知見に基づいて、以下の構成により課題が解決できることを見出した。

【0008】

50

(1) プラスチック支持体上に、少なくとも、負極と、電子輸送層と、有機材料を少なくとも含む光電変換層と、正孔輸送層と、正極とをこの順で有し、負極が、金属パターン層および透明導電性樹脂層を含み、電子輸送層が、平均粒子径1~10nmの金属酸化物粒子より形成される第1金属酸化物層と、平均粒子径20~100nmの金属酸化物粒子より形成される第2金属酸化物層との少なくとも2層を含む、有機薄膜太陽電池。

(2) 金属酸化物粒子が、亜鉛、チタン、スズ、および、タンゲステンからなる群から選択される少なくとも一つの金属原子を有する金属酸化物粒子を含む、(1)に記載の有機薄膜太陽電池。

(3) 第1金属酸化物層の層厚が10~100nmである、(1)または(2)に記載の有機薄膜太陽電池。

(4) 第2金属酸化物層の層厚が10~200nmである、(1)~(3)のいずれかに記載の有機薄膜太陽電池。

(5) さらに、ガスバリア層を有する、(1)~(4)のいずれかに記載の有機薄膜太陽電池。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、折り曲げ処理を施す前において優れた光電変換性能を示すと共に、折り曲げ処理前後での光電変換性能の劣化が抑制されている有機薄膜太陽電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の有機薄膜太陽電池の第1の実施形態を示す概略断面図である。

【図2】図1中のA-A線に沿った矢視平面図である。

【図3】本発明の有機薄膜太陽電池の第1の実施形態中の金属パターン層の他の実施形態の概略平面図である。

【図4】本発明の有機薄膜太陽電池の第2の実施形態を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に、本発明の有機薄膜太陽電池の好適形態について詳述する。

まず、従来技術と比較した本発明の特徴点の一つとしては、電子輸送層が平均粒子径の異なる金属酸化物粒子より形成される層を少なくとも2つ有する点が挙げられる。より具体的には、電子輸送層が、平均粒子径1~10nmの金属酸化物粒子より形成される第1金属酸化物層と、平均粒子径20~100nmの金属酸化物粒子より形成される第2金属酸化物層とを有する点が挙げられる。電子輸送層が少なくともこの2つの層を有することにより、金属酸化物粒子間の電子輸送能が向上し、光電変換効率が向上する。また、有機薄膜太陽電池が折り曲げられた際に、第1金属酸化物層中の粒子径の小さい金属酸化物粒子が、第1金属酸化物層と接している第2金属酸化物層中のより大きな金属酸化物粒子間に入り込むように移動して、電子輸送層にかかる変形のストレスを軽減することができる。結果として、電子輸送層中でのクラックや、隣接する他の層との剥離などの発生が抑制されていると推測される。

【0012】

[第1の実施形態]

図1は、本発明の有機薄膜太陽電池の第1の実施形態の層構成を模式的に示す断面図である。有機薄膜太陽電池10は、プラスチック支持体12、負極14、電子輸送層16、光電変換層18、正孔輸送層20、正極22をこの順で有する。負極14は、金属パターン層24と透明導電性樹脂層26とを有する。電子輸送層16は、第1金属酸化物層28と第2金属酸化物層30とを有する。なお、有機薄膜太陽電池10は、いわゆる逆型有機薄膜太陽電池であり、プラスチック支持体12側の表面が受光面であって、プラスチック支持体に近い側の電極が負極に該当する。つまり、プラスチック支持体12側から光が照射され、プラスチック支持体12、負極14、および電子輸送層16を通過して、光電変換

10

20

30

40

50

層 18 に光が到達する。

以下では、まず、電子輸送層 16 について詳述し、その後他の構成（プラスチック支持体 12、負極 14、光電変換層 18、正孔輸送層 20、正極 22）について詳述する。

なお、本願明細書において「～」とは、その前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

【0013】

（電子輸送層）

電子輸送層 16 は、光電変換層 18 から負極 14 への電子の輸送が容易に行われるように、負極 14 と光電変換層 18 との間に設けられる層である。なお、電子輸送層 16 は、光電変換層 18 から負極 14 へ正孔が移動するのをブロックする機能も有する。

電子輸送層 16 は、負極 14 上に、隣接する第 1 金属酸化物層 28 と第 2 金属酸化物層 30 とをこの順で有する。以下では、第 1 金属酸化物層 28 および第 2 金属酸化物層 30 について詳述する。

【0014】

第 1 金属酸化物層 28 は、平均粒子径 1 ~ 10 nm の金属酸化物粒子（以後、適宜金属酸化物粒子 A とも称する）より形成される層である。つまり、第 1 金属酸化物層 28 は、主に金属酸化物粒子より構成され、通常、いわゆる多孔質層である。

使用される金属酸化物粒子 A の種類は限定されず、例えば、n 型半導体の性質を有する金属酸化物粒子を好適に使用できる。例えば、亜鉛、チタン、スズ、およびタングステンからなる群から選択される少なくとも一つの金属原子を有する金属酸化物粒子が挙げられる。なかでも、折り曲げ前の初期の光電変換性能がより優れる点で、亜鉛およびチタンからなる群から選択される少なくとも一つの金属原子を有する金属酸化物粒子が好ましい。

【0015】

金属酸化物粒子 A の平均粒子径は、1 ~ 10 nm である。平均粒子径がこの範囲であることにより、折り曲げ試験後の光電変換性能が維持される。なかでも、折り曲げ後の光電変換性能がより優れる点で、2 ~ 8 nm が好ましく、3 ~ 6 nm がより好ましい。

なお、金属酸化物粒子 A の平均粒子径の測定方法は、第 1 金属酸化物層 28 の断面を電子顕微鏡で観察し、少なくとも 100 個以上の金属酸化物粒子の直径を測定し、それらを算術平均して求める。なお、金属酸化物粒子 A が球状でない場合、その長径を直径として取り扱う。なお、簡易的には原子間力顕微鏡（AFM）を用いて表面の凹凸周期から直径を求めてもよい。

【0016】

第 1 金属酸化物層 28 の層厚は特に制限されないが、折り曲げ後の光電変換性能がより優れる点で、5 ~ 200 nm が好ましく、10 ~ 100 nm がより好ましい。

【0017】

第 2 金属酸化物層 30 は、平均粒子径 20 ~ 100 nm の金属酸化物粒子（以後、適宜金属酸化物粒子 B とも称する）より形成される層である。つまり、第 2 金属酸化物層 30 は、主に金属酸化物粒子より構成され、通常、いわゆる多孔質層である。

金属酸化物粒子 B の種類は、上述した金属酸化物粒子 A の種類と同義である。

金属酸化物粒子 B の平均粒子径は、20 ~ 100 nm である。平均粒子径がこの範囲であることにより、優れた光電変換性能が得られる。なかでも、光電変換性能がより優れる点で、20 ~ 80 nm が好ましく、30 ~ 60 nm がより好ましい。

なお、金属酸化物粒子 B の平均粒子径の測定方法は、第 2 金属酸化物層 30 の断面を電子顕微鏡で観察し、少なくとも 100 個以上の金属酸化物粒子の直径を測定し、それらを算術平均して求める。なお、金属酸化物粒子 B が球状でない場合、その長径を直径として取り扱う。

【0018】

第 2 金属酸化物層 30 の層厚は特に制限されないが、折り曲げ前の初期の光電変換性能がより優れる点で、10 ~ 500 nm が好ましく、20 ~ 300 nm がより好ましい。

【0019】

第1金属酸化物層28および第2金属酸化物層30の製造方法は、上述した金属酸化物粒子より形成される層が製造できれば特に制限されない。

例えば、金属酸化物粒子を含む塗膜形成用組成物を使用する方法が挙げられる。例えば、平均粒子径1~10nmの金属酸化物粒子を含む塗膜形成用組成物を負極14上に塗布して、必要に応じて、加熱処理を施して、第1金属酸化物層28を作製する方法が挙げられる。なお、第2金属酸化物層30を作製する場合、第1金属酸化物層28上に平均粒子径20~100nmの金属酸化物粒子を含む塗膜形成用組成物を塗布して、上記と同様の手順で、第2金属酸化物層30を作製する。

【0020】

塗膜形成用組成物には金属酸化物粒子以外に、必要に応じて、各種溶媒が含まれていてもよい。溶媒が含まれることにより、第1金属酸化物層28または第2金属酸化物層30の層厚の調整がより容易となる。

使用される溶媒の種類は特に制限されず、水または有機溶媒が挙げられる。有機溶媒としては、例えば、アルコール系溶媒（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、）、ケトン系溶媒（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、芳香族炭化水素溶媒（例えば、トルエン、キシレン）、アミド系溶媒（例えば、ホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン）、ニトリル系溶媒（例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル）、エステル系溶媒（例えば、酢酸メチル、酢酸エチル）、カーボネート系溶媒（例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート）、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒などが挙げられる。これらの溶媒を、2種以上混合して使用

【0021】

塗膜形成用組成物を負極14上に塗布した後に実施される任意工程である加熱処理によって、形成された塗膜から溶媒などが容易に除去されると共に、金属酸化物粒子間の結合がより強化される。加熱処理の条件は特に制限されず、使用される金属酸化物粒子の種類などに応じて、最適な条件が選択される。なかでも、50~250（より好ましくは80~180）で5分~4時間（より好ましくは10分~2時間）の加熱処理を実施するのが好ましい。

【0022】

第1金属酸化物層28および第2金属酸化物層30の他の製造方法としては、上述した金属酸化物粒子を含む塗膜形成用組成物以外に、金属酸化物前駆体を含む塗膜形成用組成物を使用する方法も挙げられる。例えば、所定の大きさの金属酸化物粒子を形成し得る金属酸化物前駆体を含む塗膜形成用組成物を負極14上に塗布して、必要に応じて加熱処理を施し、平均粒子径1~10nmの金属酸化物粒子を形成させ、第1金属酸化物層28を作製する方法が挙げられる。

なお、第2金属酸化物層30を作製する場合、第1金属酸化物層28上に金属酸化物前駆体を含む塗膜形成用組成物を塗布して、上記と同様の手順で、第2金属酸化物層30を作製する。

【0023】

使用される金属酸化物前駆体の種類は、所定の条件で上述した所定の大きさの金属酸化物粒子を調製できる化合物であれば、特に制限されない。例えば、 β -ジケトナート錯体、および金属キレートなどの金属錯体が挙げられる。

β -ジケトナート錯体としては、例えば、金属原子（例えば、上述した金属酸化物粒子に含まれる金属原子）と、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ベンゾイルトリフルオロアセトン、ベンゾイルジフルオロアセトンまたはベンゾイルフルオロアセトンとの錯体が挙げられる。より具体的には、 $Zn(acac)_2$ などが挙げられる。

より具体的には、 $Zn(acac)_2$ を含む塗膜形成用組成物を負極14上に塗布して、加熱処理を施すと、上述した所定の平均粒子径を有する金属酸化物粒子（ ZnO ）が形成され、所望の第1金属酸化物層28または第2金属酸化物層30が得られる。

なお、金属酸化物前駆体として金属アルコキシドを使用する場合は、その種類によって

10

20

30

40

50

は所望の第1金属酸化物層28と第2金属酸化物層30を製造することが困難である。例えば、チタンアルコキシドなどを使用すると、加水分解速度の制御が難しく、所望の第1金属酸化物層28や第2金属酸化物層30が得られない。

【0024】

(プラスチック支持体)

プラスチック支持体12は、上記電子輸送層16を含む各種層を保持し、有機薄膜太陽電池10に可撓性を付与する支持体であり、材質、厚みなどに特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0025】

プラスチック支持体12の素材としては、具体的には、例えば、ポリエステル樹脂、メ
タクリル樹脂、メタクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリスチレン樹脂、透明フッ素樹脂
、ポリイミド樹脂、フッ素化ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、
ポリエーテルイミド樹脂、セルロースアシレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル
エーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂、ポリアリレー
ト樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、シクロオレフィンコポリマー、
フルオレン環変性ポリカーボネート樹脂、脂環変性ポリカーボネート樹脂、フルオレン環
変性ポリエステル樹脂、アクリロイル化合物などの熱可塑性樹脂が挙げられる。

【0026】

プラスチック支持体12は、耐熱性を有する素材からなることが好ましい。具体的には
、ガラス転移温度(Tg)が60以上、および、線膨張係数が40ppm/以下
のうち、少なくともいずれかの物性を満たす耐熱性を有し、さらに、露光波長に対し高い透
明性を有する素材により成形された支持体であることが好ましい。

なお、プラスチック支持体12のTgおよび線膨張係数は、JIS K 7121に記載
のプラスチックの転移温度測定方法、および、JIS K 7197に記載のプラスチック
の熱機械分析による線膨張率試験方法により測定され、本発明においては、プラスチック
支持体12のTgおよび線膨張係数は、この方法により測定した値を用いている。

【0027】

耐熱性に優れる熱可塑性樹脂として、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET:
65)、ポリエチレンナフタレート(PEN:120)、ポリカーボネート(PC:
140)、脂環式ポリオレフィン(例えば日本ゼオン(株)製ゼオノア1600:1
60)、ポリアリレート(PAr:210)、ポリエーテルスルホン(PES:22
0)、ポリスルホン(PSF:190)、シクロオレフィンコポリマー(COC:特
開2001-150584号公報の化合物:162)、フルオレン環変性ポリカーボネ
ート(BCF-PC:特開2000-227603号公報の化合物:225)、脂環変
性ポリカーボネート(IP-PC:特開2000-227603号公報の化合物:205
)、アクリロイル化合物(特開2002-80616号公報の化合物:300以上)
、ポリイミド等が挙げられる(以上、括弧内において、略称などと併記した数値は、当該
樹脂のTgをそれぞれ示す)。なかでも、特に透明性が求められる用途には、脂環式ポリ
オレフィン等を使用するのが好ましい。

なお、プラスチック支持体12のTgや線膨張係数は、添加剤などによって調整するこ
とができる。

【0028】

プラスチック支持体12は、光に対して透明であることが好ましい。言い換えると、透
明プラスチック支持体であることが好ましい。より具体的には、400~1000nmの
波長範囲の光に対する光透過率は、通常、80%以上が好ましく、85%以上がより好ま
しく、90%以上がさらに好ましい。なお、光透過率は、JIS-K7105に記載され
た方法、すなわち積分球式光透過率測定装置を用いて全光透過率および散乱光量を測定し
、全光透過率から拡散透過率を引いて算出することができる。本明細書においては、光透
過率は、この方法を用いた値を採用している。

【0029】

10

20

30

40

50

プラスチック支持体 1 2 の厚みに関して特に制限はないが、典型的には 1 ~ 800 μm であり、好ましくは 10 ~ 300 μm である。

プラスチック支持体 1 2 の裏面（負極 1 4 を設置しない側の面）には、公知の機能性層を設けてもよい。機能性層の例としては、後述するガスバリア層、マット剤層、反射防止層、ハードコート層、防曇層、防汚層等が挙げられる。このほか、機能性層に関しては特開 2006 - 289627 号公報の段落番号〔0036〕~〔0038〕に詳しく記載されている。

【0030】

（負極 1 4）

負極 1 4 は、プラスチック支持体 1 2 上に配置される電極層（電子捕集電極層）であり、金属パターン層 2 4 と透明導電性樹脂層 2 6 とを有する。金属パターン層 2 4 は、複数の金属配線層 3 2 から構成される。負極 1 4 が延性に優れる金属パターン層 2 4 および透明導電性樹脂層 2 6 を備えることにより、可撓性に優れる有機薄膜太陽電池 1 0 が得られる。

10

【0031】

負極 1 4 の層厚は特に制限されないが、50 nm ~ 1 μm であることが好ましく、100 nm ~ 300 nm であることがより好ましい。また、負極 1 4 は、比抵抗が $8 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

負極 1 4 は、透明性および導電性が双方高いものであることが好ましい。高い透明性のためには、金属パターン層 2 4 の開口部の面積が大きい（開口率が大きい）ことが好ましい。一方、高い導電性のためには、同じ金属で比較した場合は金属配線層 3 2 の断面積が大きいことが好ましい

20

【0032】

図 2 は金属パターン層 2 4 の矢視平面図であり、金属パターン層 2 4 は複数の細線状の金属配線層 3 2 から構成され、金属配線層 3 2 はストライプ状に配置されている。なお、金属パターン層 2 4 のパターン形状は図 2 の態様に限定されず、メッシュ、ハニカム、菱形など任意に設計できる。

なお、金属パターン層 2 4 によって規定される開口部の開口率は、透明性の点から、70% 以上が好ましく、80% 以上がより好ましい。光透過率と導電性はトレードオフの関係にあるため、開口率は大きいほど好ましいが、現実的には 95% 以下となる。なお、開口部とは金属パターン層 2 4 が形成されていない開口領域 3 4 を意味し、より詳しくは、金属パターン層 2 4 が形成されておらず、後述する透明導電性樹脂層 2 6 がある負極 1 4 上の領域を意図する。なお、開口率は、開口領域 3 4 の面積率 [開口領域 3 4 の面積 / (開口領域 3 4 の面積 + 金属パターン層 2 4 の面積)] を意味する。

30

【0033】

金属パターン層 2 4 の金属配線層 3 2 の材料としては、導電性が高い金属または合金であれば特に制限されないが、比抵抗が $1 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ 以下の金属または合金からなることが好ましい。このような金属または合金としては、より具体的には、金、白金、鉄、銅、銀、ニッケル、アルミニウム、およびこれら金属を含む合金などが挙げられる。より好ましい例としては、銅、銀、またはこれらを含む合金が挙げられる。金属材料自体の低コスト化の観点や耐マイグレーションの観点では、銅が好ましい。

40

【0034】

金属配線層 3 2 の平面視による線幅 W は、透明性の観点から、0.1 ~ 1 mm 以下が好ましく、金属配線層 3 2 の間隔 D は、透明性の観点から、3 ~ 30 mm が好ましい。

金属配線層 3 2 の抵抗値としては、50 Ω / cm 以下が好ましく、20 Ω / cm 以下がより好ましく、10 Ω / cm 以下がさらに好ましい。このような導電性（低抵抗であること）を実現するには、金属配線層 3 2 の断面積を大きくする方法がある。また、開口率を大きくするには、断面の形状として、フィルム平面方向の長さ（線幅）が短く層厚方向の長さ（層厚）が大きいことが有利である。

ところが、このような断面を有する金属配線層 3 2 を設置すると大きな段差が生じやす

50

い。有機薄膜太陽電池 10 では光電変換層 18 の層厚が比較的薄い場合が多く、金属配線層 32 により生じた段差が大きいと、金属配線層 32 の凸部の角で短絡（故障）しやすい。このため、金属配線層 32 起因の段差を小さくし、金属配線層 32 凸部の角を鈍角化することは、開口率を高めるよりも重要な課題であり、開口率をある程度犠牲にした設計を採らざるを得ない場合もある。すなわち、金属配線層 32 断面の形状として、線幅が長く層厚が薄い設計が選択される。好ましい線幅と層厚の比率は、20000 : 1 ~ 200 : 1 の範囲である。ここで、層厚とは線幅の中で最も厚い部分の値を用いる。

【0035】

金属配線層 32 の断面形状は、図 1 においては長方形である。

ただし、金属配線層 32 の断面形状はこの形態に限定されず、等脚台形、鈍角二等辺三角形、半円形、円弧と弦で囲まれる図形、これらを変形した図形などが可能である。このとき、長方形のように凸部の角が直角である断面よりも、テーパのある等脚台形や鈍角二等辺三角形の方が、短絡が起きにくく好ましい。また、明確に角がある断面よりも、曲線やスロープによって段差を滑らかにしたような断面形状の方が、短絡が起きにくく好ましい。

10

【0036】

金属パターン層 24 の設置方法は特に制限されず、例えば、蒸着法、スパッタ法、印刷法、インクジェット法などがあり、適宜選択される。金属パターン層 24 を印刷法やインクジェット法で形成する場合、所望の導電性を損なわない範囲で、バインダーが添加されてもよい。バインダーの例としては、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、メタクリル酸 - マレイン酸共重合体、ポリスチレン樹脂、透明フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素化ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、セルロースアシレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、シクロオレフィンコポリマー、フルオレン環変性ポリカーボネート樹脂、脂環変性ポリカーボネート樹脂、フルオレン環変性ポリエステル樹脂、アクリロイル化合物などの熱可塑性樹脂や、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾールなどの親水性ポリマー等が挙げられる。これらのポリマーは膜強度を高めるために架橋構造を形成したものであってもよい。

20

30

【0037】

なお、金属パターン層 24 の構成は図 2 の態様に限定されず、図 3 に示すように、金属配線層 32 と交差するバスライン 36 を有していてもよい。

バスライン 36 は、動作面全体にとって必要な導電性を確保するといった観点から、形成される配線である。バスライン 36 の好ましい線幅は、線幅 1 ~ 5 mm が好ましく、1 ~ 3 mm がより好ましい。

バスライン 36 の線幅は、必ずしも均一である必要はない。バスライン 36 と金属配線層 32 とは同一材料であっても、異なる材料であってもよい。バスライン 36 は通常、金属配線層 32 と直交するように設置されるが、90度以外の角度で交差するものであってもよい。バスライン 36 の厚み、断面形状、材質については、金属配線層 32 と同様の定義が適用される。

40

【0038】

バスライン 36 の間隔（ピッチ）は金属配線層 32 と同様に、大面積の導電性と光透過率の妥協点としての最適条件が選ばれる。具体的には、隣り合うバスライン 36 を接続する金属配線層 32 の導電性で決定される。典型的には、隣り合う 2 本のバスライン 36 を接続する金属配線層 32 の抵抗値が、一本につき 50 以下となる間隔が選ばれることが好ましい。抵抗値は 20 以下が好ましく、10 以下が特に好ましい。

バスライン 36 のピッチは、好ましくは 40 ~ 200 mm である。

【0039】

バスライン 36 は蒸着法で形成してもよいし、印刷法、インクジェット法などの方法で

50

形成してもよい。金属配線層 3 2 とバスライン 3 6 とを同一の組成の材料を用いて同時に形成することが、コストの観点で有利である。金属配線層 3 2 とバスライン 3 6 とをマスク蒸着法を用いてロール・トゥ・ロールで同時に作製する場合、一般的に、金属配線層 3 2 を作製するための固定マスクと、バスライン 3 6 を作製するための可動式マスクを有する設備が必要となる。

【 0 0 4 0 】

透明導電性樹脂層 2 6 は、金属パターン層 2 4 を覆うと共に、金属パターン層 2 4 の開口領域 3 4 に充填される層である。透明導電性樹脂層 2 6 は、有機薄膜太陽電池 1 0 の発光スペクトルまたは作用スペクトル範囲において透明であることが要し、通常、可視光から近赤外光の光透過性に優れることを要する。具体的には、層厚 0 . 1 μm としたとき、波長 4 0 0 nm ~ 8 0 0 nm 領域における平均光透過率が 5 0 % 以上であることが好ましく、7 5 % 以上であることがより好ましく、8 5 % 以上であることがさらに好ましい。

10

【 0 0 4 1 】

透明導電性樹脂層 2 6 の厚みは特に制限されないが、2 0 ~ 5 0 0 nm が好ましく、3 0 ~ 3 0 0 nm がより好ましく、5 0 ~ 2 0 0 nm がさらに好ましい。

透明導電性樹脂層 2 6 としては、上記透明性を有し、導電性を有するものであれば特に制限されないが、成膜後の比抵抗が $8 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 以下である透明導電性樹脂を主成分とすることが好ましい。ここで主成分とは、透明導電性樹脂層 2 6 全量に対する、含量 8 0 % 以上の成分を意味する。

このような比抵抗を実現する透明導電性樹脂としては、導電性ナノ材料のアクリルポリマー等への分散物（例えば、銀ナノワイヤー、カーボンナノチューブ、グラフェンなど）、導電性ポリマー（例えば、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレン、ポリアセチレン、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、ポリベンゾチアジアゾール等や、これら導電骨格を複数種有するポリマー等）が挙げられる。

20

【 0 0 4 2 】

これらのなかではポリチオフェンが好ましく、ポリエチレンジオキシチオフェンが特に好ましい。これらのポリチオフェンは導電性を得るために、通常、部分酸化されている。導電性ポリマーの導電性は部分酸化の程度（ドーピング量）で調節することができ、ドーピング量が多いほど導電性が高くなる。部分酸化によりポリチオフェンはカチオン性となるので、電荷を中和するための対アニオンを有する。そのようなポリチオフェンの例としては、ポリスチレンスルホン酸を対イオンとするポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT P S S）が挙げられる。

30

P E D O T - P S S は導電性を高める目的で高沸点の有機溶媒を含有してもよい。高沸点有機溶媒の例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドン、1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン等が挙げられる。

上記比抵抗を実現する具体的な商品例としては、アグファ社製、O r g a c o n（オルガコン）S - 3 0 5、H . C . シュタルク社製、C l e v i o s（クレビオス）P H - 1 0 0 0 などが挙げられる。

40

【 0 0 4 3 】

透明導電性樹脂層 2 6 には、所望の導電性を損なわない範囲であれば、他のポリマーが添加されてもよい。他のポリマーは塗布性を向上させる目的や膜強度を高める目的で添加される。

他のポリマーの例としては、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、メタクリル酸 - マレイン酸共重合体、ポリスチレン樹脂、透明フッ素樹脂、ポリイミド、フッ素化ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、セルロースアシレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、シクロオレフィンコポリマー、フルオレン環変性ポリカーボネート樹脂

50

、脂環変性ポリカーボネート樹脂、フルオレン環変性ポリエステル樹脂、アクリロイル化合物などの熱可塑性樹脂や、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾールなどの親水性ポリマー等が挙げられる。これらのポリマーは膜強度を高めるために架橋構造を形成したものであってもよい。

【0044】

透明導電性樹脂層26は、上述した金属パターン層24が形成した後、公知の手段で成膜することが、金属パターン層24により生じた段差を透明導電性樹脂で平滑化されるため、好ましい。

なお、透明導電性樹脂層26の成膜方法の好適態様としては、透明導電性樹脂を含む組成物を金属パターン層24が配置されたプラスチック支持体12上に塗布して、必要に応じて加熱処理を行い、透明導電性樹脂層26を形成する方法などが挙げられる。

【0045】

(光電変換層)

光電変換層18は、有機薄膜太陽電池10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層である。

光電変換層18は、有機材料である電子供与性材料(正孔輸送材料)と電子受容性材料(電子輸送材料)とを混合したバルクヘテロ構造を有する。

使用される電子供与性材料の種類は特に制限されず、HOMO準位が4.5 eV ~ 6.0 eVの電子共役化合物が好ましく、具体的には、各種のアレーン(例えば、チオフェン、カルバゾール、フルオレン、シラフルオレン、チエノピラジン、チエノベンゾチオフェン、ジチエノシロール、キノキサリン、ベンゾチアジアゾール、チエノチオフェンなど)をカップリングさせた共役ポリマー、フェニレンピニレン系ポリマー、ポルフィリン類、フタロシアニン類等が例示される。このほか、Chem. Rev. 2007, 107, 953-1010にHole Transport materialとして記載されている化合物群やジャーナルオブジアメリカンケミカルソサエティ第131巻、16048頁(2009年)に記載のポルフィリン誘導体も適用可能である。

これらの中では、チオフェン、カルバゾール、フルオレン、シラフルオレン、チエノピラジン、チエノベンゾチオフェン、ジチエノシロール、キノキサリン、ベンゾチアジアゾール、およびチエノチオフェンからなる群より選ばれた構成単位をカップリングさせた共役ポリマーが特に好ましい。具体例としては、ポリ3-ヘキシルチオフェン、ポリ3-オクチルチオフェン、ジャーナルオブジアメリカンケミカルソサエティ第130巻、3020頁(2008年)に記載の各種ポリチオフェン誘導体、アドバンストマテリアルズ第19巻、2295頁(2007年)に記載のPCDTBT、ジャーナルオブジアメリカンケミカルソサエティ第130巻、732頁(2008年)に記載のPCDTQx、PCDTPP、PCDTPT、PCDTBX、PCDTPX、ネイチャーフォトニクス第3巻、649頁(2009年)に記載のPBDDTT-E、PBDDTTTC、PBDDTTT-CF、アドバンストマテリアルズ第22巻1-4頁(2010年)に記載のPTB7等が挙げられる。

【0046】

使用される電子受容性材料の種類は特に制限されないが、LUMO準位が3.5 eV ~ 4.5 eVの電子共役化合物が好ましく、具体的には、フラレンおよびその誘導体、フェニレンピニレン系ポリマー、ナフタレンテトラカルボン酸イミド誘導体、ペリレンテトラカルボン酸イミド誘導体などが挙げられる。これらの中では、フラレン誘導体好ましい。フラレン誘導体の具体例としてはC60、フェニル-C61-酪酸メチル(文献等でPCBM、[60]PCBM、あるいはPC61BMと称されるフラレン誘導体)、C70、フェニル-C71-酪酸メチル(多くの文献等でPCBM、[70]PCBM、あるいはPC71BMと称されるフラレン誘導体)、およびアドバンストファンクショナルマテリアルズ第19巻、779-788頁(2009年)に記載のフラレン誘導体、ジャーナルオブジアメリカンケミカルソサエティ第131巻、16048

10

20

30

40

50

頁(2009年)に記載のフラレン誘導体SIMEF等が挙げられる。

【0047】

光電変換層18に含まれる電子供与性材料と電子受容性材料との混合比は、変換効率が最も高くなるように調整される。電子供与性材料と電子受容性材料との混合比は、通常は、質量比で、10:90~90:10の範囲から選ばれる。このような混合有機層の形成方法としては、例えば、真空蒸着による共蒸着方法が挙げられる。または、電子供与性材料と電子受容性材料、両方の有機材料が溶解する溶媒を用いて溶剤塗布することによって混合有機層を作製することも可能である。

【0048】

光電変換層18の層厚は10nm~500nmが好ましく、20nm~300nmが特に好ましい。

10

バルクヘテロ型の光電変換層18においては、電子供与性材料と電子受容性材料とは完全に均一に混合していてもよいし、1nm~1μmのドメインサイズとなるように相分離していてもよい。相分離構造は、不規則構造でも規則構造でもよい。規則構造を形成する場合、ナノインプリント法等のトップダウンによる規則構造でもよいし、自己組織化等のボトムアップによるものでもよい。

【0049】

なお、図1においては、光電変換層18はバルクヘテロ型の場合について詳述したが、この態様には限定されない。

光電変換層は、電子供与性材料を含む電子供与性層(ホール輸送層)と電子受容性材料を含む電子受容性層(電子輸送層)からなる平面ヘテロ構造でもよい。平面ヘテロ構造をとる場合、正極側に電子供与性層が負極側も電子受容性層が配置される。また、平面ヘテロ構造の中間層としてバルクヘテロ層を有するハイブリッド構造であってもよい。

20

なお、平面ヘテロ構造の場合に、電子供与性層および電子受容性層において、使用される電子供与性材料および電子受容性材料は、上述の通りである。

【0050】

光電変換層18が平面ヘテロ構造を有する場合、電子供与性層の層厚は特に制限されないが、光電変換性能の点から、5~500nmが好ましく、10~200nmが特に好ましい。

光電変換層18が平面ヘテロ構造を有する場合、電子受容性層の層厚は特に制限されないが、光電変換性能の点から、5~500nmが好ましく、10~200nmが特に好ましい。

30

【0051】

(正孔輸送層)

正孔輸送層20は、光電変換層18から正極22への正孔の輸送が容易に行われるように、光電変換層18と正極22との間に設けられる層である。なお、正孔輸送層20は、光電変換層18から正極22へ電子が移動するのをブロックする機能も有する。

正孔輸送層20に使用される材料は特に制限されず、公知の材料を用いることができるが、例えば、芳香族アミン誘導体、チオフェン誘導体、縮合芳香環化合物、カルバゾール誘導体、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどが挙げられる。このほか、Chem. Rev. 2007年, 第107巻, 953-1010頁にHole Transport materialとして記載されている化合物群も適用可能である。

40

なかでもポリチオフェンが好ましく、ポリエチレンジオキシチオフェンがより好ましい。ポリエチレンジオキシチオフェンは体積抵抗率が10¹⁰Ωcmを下回らない程度にドーパ(部分酸化)されていてもよい。このとき、電荷中和のために過塩素酸、ポリスチレンスルホン酸などに由来する対アニオンを有してもよい。

【0052】

正孔輸送層20に用いる材料としては、酸化モリブデンまたはポリチオフェンが好ましく、酸化モリブデンまたはポリエチレンジオキシチオフェンがより好ましい。

正孔輸送層20の層厚は、電子の漏出を抑制するに十分な厚みを選択する必要があり、

50

そのような観点からは厚みは0.1 nm以上であることが好ましく、厚みの上限には特に制限はないが、製造効率の観点からは50 nm以下であることが好ましい。より好ましい厚みは1~20 nmの範囲である。

【0053】

(正極22)

正極22は、正孔輸送層22上に配置される電極層である。

正極22は、通常、金属電極層である場合が多く、仕事関数の比較的小さい金属で構成されることが好ましく、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銀、銀-マグネシウム合金等が例示される。

【0054】

正極22の層厚は特に制限されないが、光電変換性能の点から、10~500 nmが好ましく、50~300 nmがより好ましい。

正極22は、各種の湿式製膜法、蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、転写法、印刷法など、いずれによっても形成することができる。これらの中で、印刷法、インクジェット法、蒸着法が好ましい。

正極22を形成するに際してのパターニングは、印刷、インクジェット等の方法が例示される。フォトリソグラフィなどによる化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングによって行ってもよく、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等を行ってもよい。

なお、本発明において、正極22の形成位置は特に制限はなく、正孔輸送層20上の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。

【0055】

(任意の構成層)

図1に示す有機薄膜太陽電池10は、上述したプラスチック支持体12、負極14、電子輸送層16、光電変換層18、正孔輸送層20、正極22を有するが、該形態には限定されず、必要に応じて上記以外の層を有していてもよい。

以下に、その例を示す。

【0056】

(上部封止部材)

有機薄膜太陽電池は、正極22上にさらに上部封止部材を有していてもよい。上部封止部材が配置されることにより、外界の雰囲気から有機薄膜太陽電池が隔離され、光電変換性能がより向上する。

上部封止部材は、保護層、ガスバリア層、接触材層、または、プラスチック支持体を含んでもよい。上部封止部材の好ましい構成例としては、正極22側から、保護層、接着剤層、ガスバリア層、プラスチック支持体の順で積層された積層体が挙げられる。以下に、各層の構成について詳述する。

【0057】

保護層は、通常、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、SiN_x等の金属窒化物、SiN_xO_y等の金属窒化酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリパラキシリレンなどのポリマー等が挙げられる。これらのうち、金属の酸化物、窒化物、窒化酸化物が好ましく、珪素、アルミニウムの酸化物、窒化物、窒化酸化物が特に好ましい。保護層は、単層でも上記から選ばれる異なる材料の多層構成であってもよい。

【0058】

保護層の形成方法については、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE(分子線エピタキシ)法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、真空紫外CVD法、コーティング法、印刷法、転写法などを適用できる。

【0059】

10

20

30

40

50

ガスバリア層は、ガスバリア性を有する層であれば、特に制限はない。通常、ガスバリア層は無機物の層（無機層と称することがある）である。無機層に含まれる無機物としては、典型的には、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、亜鉛、スズの酸化物、窒化物、酸窒化物、炭化物、水素化物などが挙げられる。これらは純物質でもよいし、複数組成からなる混合物や傾斜材料層でもよい。これらのうち、アルミニウムの酸化物、窒化物若しくは酸窒化物、または、珪素の酸化物、窒化物若しくは酸窒化物が好ましい。

ガスバリア層としては有機層を使用することもでき、低コストかつ製造が用意で、透明性が高いことから、（メタ）アクリレートの重合体が好ましい。

【0060】

ガスバリア層としての無機層は単層でも、複数層の積層でもよい。ガスバリア層が積層構造を有する場合、無機層と有機層との積層でもよく、複数の無機層と複数の有機層の交互積層でもよい。有機層、無機層の具体的な例や積層方法については、特開2010-87339号公報に記載されている。なお、同公報における「有機ポリマー層」の用語が本発明における有機層の用語に該当する。

ガスバリア層としての無機層の厚みに関しては特に限定はないが、1層につき、通常、5～500nmの範囲内であり、好ましくは10～200nmである。無機層は複数のサブレイヤーから成る積層構造であってもよい。この場合、各サブレイヤーが同じ組成であっても異なる組成であってもよい。

ガスバリア層としての有機層の厚みに関しては特に限定はないが、1層につき、300～3000nmが好ましい。

また、米国公開特許2004-46497号明細書に開示してあるように、無機層とそれに隣接する有機層との界面が明確で無く、組成が層厚方向で連続的に変化する層であってもよい。

【0061】

接着剤としては、特に制限はないが、例えば、エマルジョンタイプの接着剤、ワックスホットメルトラミネーション用接着剤、およびドライラミネーション用接着剤などが好ましい。

エマルジョンタイプの接着剤の例としては、熱可塑性エラストマー、LDPE、IO（アイオノマー）、PVDc、PE（ポリエチレン）ワックスなどを分散したコーティング剤等が挙げられる。

ワックスホットメルトラミネーション用接着剤の例としては、PVDc（ポリ塩化ビニリデン樹脂をコートしたOPP（二軸延伸ポリプロピレンフィルム、ナイロンフィルム、PETフィルム、PVAフィルム）などが挙げられる。

ドライラミネーション用接着剤の例としては、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、EVA（エチレン・酢酸ビニル共重合体）、アイオノマー共重合体、ポリ塩化ビニリデン、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ニトロセルロース、酢酸セルロース、およびシリコンなどが挙げられる。

【0062】

プラスチック支持体の定義はすでに述べたものと同様である。

【0063】

上述した上部封止部材の設置方法は特に制限されず、例えば、まず、正極22上に保護層を設ける。その後、プラスチック支持体上にガスバリア層を設置した封止フィルム（プラスチック支持体）を作製し、上記保護層上に接着剤を介して封止フィルムを接着する。上部に透明性が必要とされない場合、保護層上に金属箔をラミネートしたガスバリア性フィルムを接着する方法をとってもよい。

【0064】

また、プラスチック支持体12の負極14側の表面には、上述したガスバリア層が配置されていてよい。言い換えると、プラスチック支持体12と負極14との間に、ガスバリア層が配置されていてよい。ガスバリア層の態様は、上述の通りである。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

〔 第 2 の 実 施 形 態 〕

図 4 は、本発明の有機薄膜太陽電池の第 2 の実施形態の層構成を模式的に示す断面図である。有機薄膜太陽電池 1 0 0 は、プラスチック支持体 1 2、負極 1 4、電子輸送層 1 6、光電変換層 1 8、正孔輸送層 2 0、正極 2 2 をこの順で有する。負極 1 4 は、金属バターン層 2 4 と透明導電性樹脂層 2 6 とを有する。電子輸送層 1 6 は、第 2 金属酸化物層 3 0 と第 1 金属酸化物層 2 8 とを有する。なお、有機薄膜太陽電池 1 0 0 と同様に、いわゆる逆型有機薄膜太陽電池であり、プラスチック支持体 1 2 側の表面が受光面であって、プラスチック支持体に近い側の電極が負極に該当する。

図 4 に示す有機薄膜太陽電池 1 0 0 は、第 1 金属酸化物層 2 8 と第 2 金属酸化物層 3 0 との積層順番が異なる点を除いて、図 1 に示す有機薄膜太陽電池 1 0 と同様の構成を有するものであるため、同一の構成要素には同一の参照符号を付し、その説明を省略する。

有機薄膜太陽電池 1 0 0 では、負極 1 4 上に第 2 金属酸化物層 3 0 が配置され、さらに第 2 金属酸化物層 3 0 上に第 1 金属酸化物層 2 8 が配置されている。第 1 金属酸化物層 2 8 と第 2 金属酸化物層 3 0 との積層順番が異なっても、上述した有機薄膜太陽電池 1 0 と同様に、有機薄膜太陽電池 1 0 0 は折り曲げ後においても優れた光電変換性能を示す。

【 実 施 例 】

【 0 0 6 6 】

以下、実施例により、本発明について更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 6 7 】

< 実 施 例 1 >

プラスチック支持体である厚み 1 0 0 μm のポリエチレンナフタレートフィルム（以下 P E N フィルムと略す）の一面上にガスバリア層を形成し、P E N フィルムの他面上に負極、電子輸送層、光電変換層、正孔輸送層、正極を積層することにより、実施例 1 の有機薄膜太陽電池を作製した。

以下に、詳細な手順を示す。

【 0 0 6 8 】

〔 ガスバリア層の形成 〕

P E N フィルム上に、ワイヤーバーを用いて、重合性組成物（ダイセルサイテック社製 E B - 3 7 0 2 (1 3 g)、共栄社化学製ライトアクリレート T M P - A (6 g)、日本化薬製 K A Y A M E R P M - 2 1 (1 g)、L a m b e r t i 社製紫外線重合開始剤 E S A C U R E K T O - 4 6 (0 . 5 g)、2 - ブタノン 1 9 0 g の混合溶液) を塗布した。乾燥後、窒素置換法により酸素濃度が 0 . 1 % となったチャンパー内にて高圧水銀ランプの紫外線を照射（積算照射量 1 J / cm^2 ）して有機層を硬化させ、層厚が 1 . 5 μm の有機層を形成した。

スパッタリング装置を用いて、有機層の上に無機層（酸化アルミニウム層）を形成した。ターゲットとしてアルミニウムを、放電ガスとしてアルゴンを、反応ガスとして酸素を用いた。製膜圧力は 0 . 1 P a、到達層厚は 4 0 n m であった。

得られた積層体上に上記重合性組成物を前記同様の方法で塗布、硬化させ、層厚が 1 . 5 μm の有機層を形成した。

このようにして P E N フィルム上に有機層、無機層、有機層の 3 層からなるガスバリア層を形成した。このガスバリア層を有する P E T フィルムの 4 0 \cdot 相対湿度 9 0 % における水蒸気透過率を、水蒸気透過率測定器（M O C O N 社製、P E R M A T R A N - W 3 / 3 1）を用いて測定したところ、この測定の検出限界値（0 . 0 0 5 g / m^2 / d a y）以下であった。

【 0 0 6 9 】

〔 負 極 の 形 成 〕

ガスバリア層が成膜された P E N フィルムをそれぞれ 2 5 m m 角に裁断し、2 5 m m 角

10

20

30

40

50

基板用のマスクを真空蒸着装置にセットし、ガスバリア層上に抵抗加熱法によって銀の金属配線層を100nm蒸着して金属パターン層を形成した。蒸着はデポアップで、蒸着パターンは、線幅0.3mm、線の長さ20mm、線の間隔4mmの平行ストライプである。このパターンを形成するために、厚さ0.1mmのステンレスマスクを、PENフィルムの下方に1mmのクリアランスでセットした。

次に、金属パターン層中の金属配線層の末端同士を、銀ペーストを使って互いに接触させた。

【0070】

[透明導電性樹脂層の形成]

次に、金属パターン層が形成された面の上面から、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(略称:PEDOT-PSS)の水分散物(アグファ社製、オルガコンS-305)をスピコートした。次に、このフィルムを110℃で20分間加熱乾燥して、透明導電性樹脂からなる透明導電性樹脂層を形成した。このとき、透明導電性樹脂層の層厚は100nmであった。

【0071】

[電子輸送層の形成]

次に、 $Zn(acac)_2$ (和光純薬社製)を含むエタノール溶液を透明導電性樹脂層上に塗布して、160℃で20分間加熱処理を施し、第1金属酸化物層を形成した。なお、エタノール溶液中における $Zn(acac)_2$ の含有量は、エタノール100質量部に対して、0.5質量部であった。

得られた第1金属酸化物層の表面を原子間力顕微鏡で観察したところ、第1金属酸化物層は、平均粒子径5nmのZnO粒子で形成された層であることが確認された。また、第1金属酸化物層の層厚は、80nmであった。

【0072】

次に、ZnO粒子を含むエタノール溶液(アルドリッチ社製)をエタノールで8倍に希釈した溶液を、第1金属酸化物層上に塗布してそのまま乾燥し、第2金属酸化物層を形成した。なお、溶液中のZnO粒子の平均粒子径は40nmであり、その含有量はエタノール溶媒100質量部に対して、5質量部であった。

得られた第2金属酸化物層を電子顕微鏡で観察したところ、第2金属酸化物層は、出発物質である平均粒子径40nmのZnO粒子で形成された多孔質層であることが確認された。また、第2金属酸化物層の層厚は、100nmであった。

【0073】

[光電変換層の形成]

光電変換層として、バルクヘテロ層を形成した。P3HT(ポリ-3-ヘキシルチオフェン、Lisicon SP-001(商品名)、メルク社製)20mg、および、ICBA(インデンC60ビスアダクト、アルドリッチ社製)14mgをクロロベンゼン1mlに溶解させ、バルクヘテロ層塗布液とした。これを上記第2金属酸化物層上にスピコートし、バルクヘテロ層を形成した。スピコーターの回転速度は500rpm、乾燥層厚は180nmであった。

その後、ホットプレートを用いて130℃で15分間加熱した。

【0074】

[正孔輸送層の形成]

上記で作製した光電変換層の表面に、プレクストロニクス社製プレクスコアOC-1200をスピコートし、100℃で20分間加熱乾燥して、正孔輸送層を形成した。このとき、正孔輸送層の層厚は40nmであった。

【0075】

[正極の形成]

正孔輸送層の上にアルミニウムを100nmの厚さとなるように蒸着し、正極を形成した。このとき、光電変換の有効面積が 1cm^2 となるようにマスク蒸着した。

【0076】

10

20

30

40

50

〔発電効率の測定〕

上記で得られた有機薄膜太陽電池に、ペクセルテクノロジーズ社 L12 型ソーラシミュレーターを用いて、AM1.5G、80mW/cm²の模擬太陽光を照射しながら、ソースメジャーユニット（SMU2400型、KEYTHLEY社製）を用いて電圧範囲 - 0.1V から 1.0V にて、発生する電流値を測定した。得られた電流電圧特性をペクセルテクノロジーズ社 I-Vカーブアナライザーを用いて評価し、特性パラメーターとして初期電池特性である変換効率（%）を算出した。測定結果を下記表 1 に示す。

【0077】

〔発電効率の測定（屈曲試験後の測定）〕

次に、以下の屈曲試験を行った。その後、屈曲試験後の有機薄膜太陽電池の変換効率を上記方法にて測定した。屈曲試験前後の変換効率の比（屈曲試験後の変換効率 / 屈曲試験前の変換効率）を求め、以下の基準に沿って評価した。実用上、A であることが必要である。測定結果を下記表 1 の「屈曲試験評価」欄に示す。

「A」：比が 0.95 以上 1.00 である場合

「B」：比が 0.60 以上 0.95 未満である場合

「C」：比が 0.60 未満である場合

【0078】

なお、屈曲試験は、有機薄膜太陽電池を直径 30mm のステンレス製パイプに、光電変換層設置面が外側になるように 180 度巻きつけ、すぐに元の平面状に戻すという操作を、100 回繰り返した。

【0079】

<実施例 2>

Zn(acac)₂（和光純薬社製）を含むエタノール溶液の代わりに TiO₂ 含有溶液（Solaronix 社製、TiO₂ の平均粒子径 7nm）を使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。測定結果を下記表 1 にまとめて示す。

【0080】

<実施例 3>

第 1 金属酸化物層の厚みを 80nm から 20nm に変更した以外は、実施例 2 と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。測定結果を下記表 1 にまとめて示す。

【0081】

<実施例 4>

第 1 金属酸化物層の厚みを 80nm から 20nm に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。測定結果を下記表 1 にまとめて示す。

【0082】

<実施例 5>

第 1 金属酸化物層の厚みを 80nm から 50nm に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。測定結果を下記表 1 にまとめて示す。

【0083】

<実施例 6>

第 1 金属酸化物層の厚みを 80nm から 150nm に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。測定結果を下記表 1 にまとめて示す。

【0084】

<実施例 7>

第 2 金属酸化物層の厚みを 100nm から 200nm に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。測定結果を下記表 1 にまと

10

20

30

40

50

めて示す。

【 0 0 8 5 】

< 実施例 8 >

第 2 金属酸化物層の厚みを 1 0 0 n m から 4 0 0 n m に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。測定結果を下記表 1 にまとめて示す。

【 0 0 8 6 】

< 実施例 9 >

正極を以下の手順で製造した以外は、実施例 1 と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。測定結果を下記表 1 にまとめて示す。

正極は、富士フイルムディマティックス社製 D M P - 2 8 3 1 型インクジェット装置を用いて、1 μ m の厚さとなるように銀インクを塗布した。ポストバークとして、空気中にて 1 4 0 ° で 3 0 分加熱した。銀インクは、ハリマ化成製 N A N O P A S T E (A g) N P S - J L を用いた。

【 0 0 8 7 】

< 実施例 1 0 >

正極の形成後、正極上に東セロ製、太陽電池封止用 E V A (熱硬化剤の混合されたエチレン - 酢酸ビニル共重合体、0 . 5 m m 厚、商品名ソーラーエバ) を接着剤として、上記で作製したガスバリア層を有する P E N フィルムを重ね合わせ、1 4 0 ° で真空ラミネートした。このとき、ガスバリア層が E V A の側となるように貼り合せた。

得られた上部封止部材付き有機薄膜太陽電池の変換効率を、実施例 1 と同様の方法で測定した。測定結果を下記表 1 にまとめて示す。

【 0 0 8 8 】

< 比較例 1 >

第 2 金属酸化物層を形成しなかった以外は、実施例 1 と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。測定結果を下記表 1 にまとめて示す。

【 0 0 8 9 】

< 比較例 2 >

第 2 金属酸化物層を形成しなかった以外は、実施例 2 と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。測定結果を下記表 1 にまとめて示す。

【 0 0 9 0 】

< 比較例 3 >

第 1 金属酸化物層を形成しなかった以外は、実施例 1 と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。測定結果を下記表 1 にまとめて示す。

【 0 0 9 1 】

< 比較例 4 >

Z n O 粒子を含むエタノール溶液 (アルドリッチ社製) をエタノールで 8 倍に希釈した溶液の代わりに T i O ₂ 粒子を含む水分散液 (日揮触媒化成株式会社製、H P W - 2 0 0 C、平均粒子径：2 0 0 n m) を使用した以外は、実施例 8 と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。測定結果を下記表 1 にまとめて示す。

【 0 0 9 2 】

< 比較例 5 >

Z n (a c a c) ₂ (和光純薬社製) を含むエタノール溶液の代わりに、T i O ₂ 粒子を含む水分散液 (日揮触媒化成株式会社製、H P W - 1 8 N R、平均粒子径：1 6 n m) を使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。測定結果を下記表 1 にまとめて示す。

【 0 0 9 3 】

< 比較例 6 >

Z n O 粒子を含むエタノール溶液 (アルドリッチ社製) をエタノールで 8 倍に希釈した溶液の代わりに、T i O ₂ 粒子を含む水溶液 (日揮触媒化成株式会社製、H P W - 1 8 N

10

20

30

40

50

R、平均粒子径：16 nm)を使用した以外は、実施例1と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。測定結果を下記表1にまとめて示す。

【0094】

<比較例7>

ZnO粒子を含むエタノール溶液(アルドリッチ社製)をエタノールで8倍に希釈した溶液の代わりに、TiO₂粒子を含む水分散液(日揮触媒化成株式会社製、HPW-18NR、平均粒子径：16 nm)を使用した以外は、実施例2と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。測定結果を下記表1にまとめて示す。

【0095】

<比較例8>

Zn(acac)₂(和光純薬社製)を含むエタノール溶液の代わりに、以下の酸化チタンプレカーサーを含む溶液を使用して、実施例1と同様の手順で、有機薄膜太陽電池を製造し、各種測定を行った。

なお、酸化チタンプレカーサー溶液の調製方法は、チタンテトライソプロポキシド10 ml、2-メトキシエタノール50 ml、エタノールアミン5 mlを混合し、80℃で2時間加熱し、その後120℃で1時間加熱した後に、トルエン15 mlを加えて酸化チタンプレカーサー溶液とした。測定結果を下記表1にまとめて示す。

なお、比較例8で得られた有機薄膜太陽電池では、第1金属酸化物層の代わりに、酸化チタンプレカーサーの加水分解・縮合反応より形成されるアモルファスTiO₂層が形成されており、このアモルファスTiO₂層には所定の平均粒子径の金属酸化物粒子は含まれていない。

【0096】

10

20

【表 1】

表1

	電子輸送層				正極	上部封止部材	変換効率 (%)	屈曲試験 評価
	第1金属酸化物層		第2金属酸化物層					
	金属酸化物粒子 (平均粒子径)	層厚	金属酸化物粒子 (平均粒子径)	層厚				
実施例1	ZnO(5nm)	80nm	ZnO(40nm)	100nm	蒸着Ag	なし	4.7	A
実施例2	TiO ₂ (7nm)	80nm	ZnO(40nm)	100nm	蒸着Ag	なし	4.5	A
実施例3	TiO ₂ (7nm)	20nm	ZnO(40nm)	100nm	蒸着Ag	なし	4.6	A
実施例4	ZnO(5nm)	20nm	ZnO(40nm)	100nm	蒸着Ag	なし	4.9	A
実施例5	ZnO(5nm)	50nm	ZnO(40nm)	100nm	蒸着Ag	なし	4.8	A
実施例6	ZnO(5nm)	150nm	ZnO(40nm)	100nm	蒸着Ag	なし	4.0	A
実施例7	ZnO(5nm)	80nm	ZnO(40nm)	200nm	蒸着Ag	なし	4.5	A
実施例8	ZnO(5nm)	80nm	ZnO(40nm)	400nm	蒸着Ag	なし	4.2	A
実施例9	ZnO(5nm)	80nm	ZnO(40nm)	100nm	IJ-Ag	なし	4.8	A
実施例10	ZnO(5nm)	80nm	ZnO(40nm)	100nm	蒸着Ag	PEN バリアフィルム	4.8	A
比較例1	ZnO(5nm)	80nm	なし	—	蒸着Ag	なし	2.2	B
比較例2	TiO ₂ (7nm)	80nm	なし	—	蒸着Ag	なし	2.5	B
比較例3	なし	—	ZnO(40nm)	100nm	蒸着Ag	なし	4.3	C
比較例4	ZnO(5nm)	80nm	TiO ₂ (200nm)	400nm	蒸着Ag	なし	1.4	B
比較例5	TiO ₂ (16nm)	80nm	ZnO(40nm)	100nm	蒸着Ag	なし	3.8	C
比較例6	ZnO(5nm)	80nm	TiO ₂ (16nm)	100nm	蒸着Ag	なし	3.5	B
比較例7	TiO ₂ (7nm)	80nm	TiO ₂ (16nm)	100nm	蒸着Ag	なし	3.4	B
比較例8	7モルフラストiO _x	80nm	ZnO(40nm)	100nm	蒸着Ag	なし	2.6	B

【0097】

表1に示すように、本発明の有機薄膜太陽電池は、屈曲試験前において優れた光電変換性能を示すと共に、屈曲試験後においても光電変換性能の劣化がほとんどなく、優れた折り曲げ耐性を有することが確認された。

なかでも、実施例1～6の比較から分かるように、第1金属酸化物層の厚みが10～100nmの範囲である実施例1～5においては、屈曲試験前において優れた光電変換性能を示すことが確認された。

また、実施例1、7および8の比較から分かるように、第2金属酸化物層の厚みが10～200nmの範囲である実施例1および7においては、屈曲試験前において優れた光電変換性能を示すことが確認された。

さらに、実施例1と2、または、実施例3と4との比較から分かるように、第1金属酸化物層および第2金属酸化物層で同じ金属酸化物(ZnO)を使用した場合、より優れた光電変換性能を示すことが確認された。

【0098】

一方、本発明の有機薄膜太陽電池の構成を有さない比較例1～8に示す態様においては、屈曲試験前の光電変換性能が劣る、または、屈曲試験後の光電変換性能の劣化が生じた。

より具体的には、比較例1および2に示すように、第2金属酸化物層を設けなかった場合、特に、屈曲試験前の光電変換性能が劣っていた。

10

20

30

40

50

比較例 3 に示すように、第 1 金属酸化物層を設けなかった場合、特に、屈曲試験後の光電変換性能の劣化が生じていた。

比較例 4 に示すように、第 2 金属酸化物層に使用する金属酸化物粒子の大きさが範囲外の場合、特に、屈曲試験前の光電変換性能が劣っていた。

比較例 5 に示すように、第 1 金属酸化物層に使用する金属酸化物粒子の大きさが範囲外の場合、特に、屈曲試験後の光電変換性能の劣化が生じていた。

比較例 6 および 7 に示すように、第 2 金属酸化物層に使用する金属酸化物粒子の大きさが範囲外の場合、屈曲試験前の光電変換性能が劣ると共に、屈曲試験後の光電変換性能の劣化も生じていた。

比較例 8 に示すように、第 1 金属酸化物層が金属アルコキシドの加水分解・縮合反応により形成されるアモルファス TiO_x 層（緻密層）の場合、屈曲試験前の光電変換性能が劣ると共に、屈曲試験後の光電変換性能の劣化も生じていた。

10

【0099】

〔発電効率の測定（耐湿試験後の測定）〕

上記実施例 10 で得られた有機薄膜太陽電池を 60 ・ 相対湿度 90 % の高温高湿室内に 100 時間静置した後、上記方法にて変換効率を測定した。耐湿試験前後の変換効率の比（耐湿試験後の変換効率 / 耐湿試験前の変換効率）を求め、以下の基準に沿って評価した。実用上、A であることが必要である。

「A」：比が 0.95 以上 1.00 である場合

「B」：比が 0.60 以上 0.95 未満である場合

20

「C」：比が 0.60 未満である場合

実施例 10 で得られた有機薄膜太陽電池の評価は「A」であり、高温高湿試験後においても、優れた光電変換特性を示すことが確認された。

【符号の説明】

【0100】

10, 100 有機薄膜太陽電池

12 プラスチック支持体

14 負極

16 電子輸送層

18 光電変換層

30

20 正孔輸送層

22 正極

24 金属パターン層

26 透明導電性樹脂層

28 第 1 金属酸化物層

30 第 2 金属酸化物層

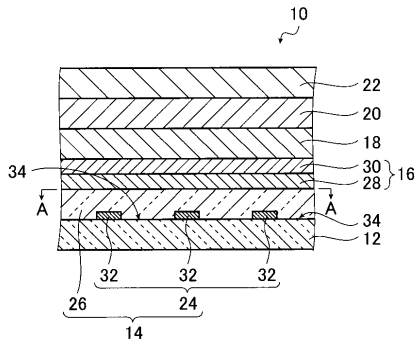
32 金属配線層

34 開口領域

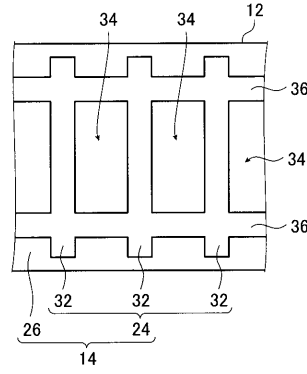
36 バスライン

40

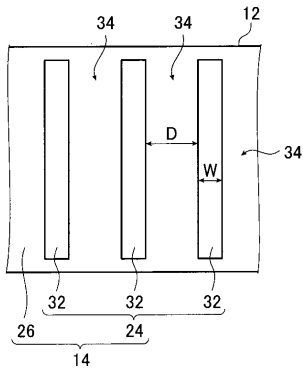
【図1】



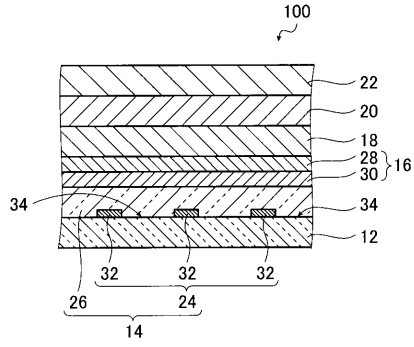
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 前原 佳紀
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 濱田 聖司

(56)参考文献 特開2011-119683(JP,A)
特開2012-38829(JP,A)
国際公開第2012/093530(WO,A1)
特表2006-521700(JP,A)
特開2009-76668(JP,A)
特開2010-182720(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/00 - 51/56
H01L 31/00 - 31/20
H05B 33/00 - 33/28