

(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2014-236045

(P2014-236045A)

(43) 公開日 平成26年12月15日(2014.12.15)

(51) Int.Cl.
H01L 51/42 (2006.01)F I
H01L 31/04テーマコード (参考)
5F151

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2013-115377 (P2013-115377)
(22) 出願日 平成25年5月31日(2013.5.31)(71) 出願人 000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(74) 代理人 110000914
特許業務法人 安富国際特許事務所
(72) 発明者 小原 峻士
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内
(72) 発明者 伊藤 和志
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内
(72) 発明者 早川 明伸
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

最終頁に続く

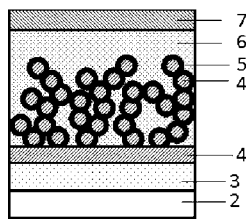
(54) 【発明の名称】 有機薄膜太陽電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 光電変換効率が高く、耐久性に優れた有機薄膜太陽電池を提供する。

【解決手段】 光電変換層を有する有機薄膜太陽電池1であって、光電変換層として有機無機ハイブリッド半導体5と、有機半導体6とを含有する有機薄膜太陽電池。

【選択図】 図1



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光電変換層を有する有機薄膜太陽電池であって、前記光電変換層として有機無機ハイブリッド半導体と、有機半導体とを含有することを特徴とする有機薄膜太陽電池。

【請求項 2】

陰極と陽極とからなる一組の電極間に、有機無機ハイブリッド半導体と、有機半導体とを含有する光電変換層を有し、
前記陰極と前記光電変換層との間にバッファ層を有することを特徴とする請求項 1 記載の有機薄膜太陽電池。

【請求項 3】

有機無機ハイブリッド半導体は、ハロゲン含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の有機薄膜太陽電池。

【請求項 4】

有機無機ハイブリッド半導体は、一般式 $R - M - X_3$ (但し、 R は有機分子、 M は金属原子、 X はハロゲン原子である。) で表され、体心に金属原子 M 、各頂点に有機分子 R 、面心にハロゲン原子 X が配置された立方晶系の結晶構造を有することを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の有機薄膜太陽電池。

【請求項 5】

有機無機ハイブリッド半導体は、一般式 $R - M - X_3$ (但し、 R は $C_1 N_m H_n$ (1 、 m 、 n はいずれも正の整数)、 M は金属原子、 X はハロゲン原子である。) で表されることを特徴とする請求項 4 記載の有機薄膜太陽電池。

【請求項 6】

有機無機ハイブリッド半導体は、 $CH_3 NH_3 M X_3$ (但し、 M は金属原子、 X はハロゲン原子である。) であることを特徴とする請求項 5 記載の有機薄膜太陽電池。

【請求項 7】

バッファ層が多孔質層を含有し、該多孔質層の比表面積が $40 \sim 1700 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ であることを特徴とする請求項 2、3、4、5 又は 6 記載の有機薄膜太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電変換効率が高く、耐久性に優れた有機薄膜太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、N 型半導体層と P 型半導体層とを積層し、この積層体の両側に電極を設けた光電変換素子が開発されている。また、このような積層体の代わりに、N 型半導体と P 型半導体とを混合して複合化した複合膜を用いることも検討されている。このような光電変換素子では、光励起により光キャリアが生成し、電子が N 型半導体を、ホールが P 型半導体を移動することで、電界が生じる。

【0003】

現在、実用化されている光電変換素子の多くは、シリコン等の無機半導体を用いて製造される無機太陽電池である。しかしながら、無機太陽電池は製造にコストがかかるうえ大型化が困難であり、利用範囲が限られてしまうことから、無機半導体の代わりに有機半導体を用いて製造される有機太陽電池が注目されている。

【0004】

有機太陽電池においては、ほとんどの場合フラレンが用いられている。フラレンは、主に N 型半導体として働くことが知られている。例えば、特許文献 1 には、P 型半導体となる有機化合物とフラレン類とを用いて形成された半導体ヘテロ接合膜が記載されている。しかしながら、フラレンを用いて製造される有機太陽電池において、その劣化の原因はフラレンであることが知られており (例えば、非特許文献 1 参照)、フラレンよりも耐久性の高い材料を選択することが求められている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

また、フラーレンに代わる優秀な有機半導体は少ないことから、フラーレンの代わりに無機半導体を用い、有機半導体と無機半導体とを併用した有機太陽電池も検討されており、無機半導体として、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン等が用いられている。このような有機太陽電池として、例えば、特許文献2には、有機電子供与体と化合物半導体結晶とを含有する活性層を二つの電極の間に設けた有機太陽電池が記載されている。しかしながら、酸化亜鉛、酸化チタン等を用いても、十分な耐久性は得られず、また、フラーレンを用いた場合と比べて光電変換効率が低下するという問題もある。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

10

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 3 4 4 7 9 4 号 公 報

【 特許文献 2 】 特許第 4 1 2 0 3 6 2 号 公 報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 非特許文献 1 】 Reese et al. , Adv. Funct. Mater. , 2 0 , 3 4 7 6 - 3 4 8 3 (2 0 1 0)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

20

【 0 0 0 8 】

本発明は、光電変換効率が高く、耐久性に優れた有機薄膜太陽電池を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明は、光電変換層を有する有機薄膜太陽電池であって、前記光電変換層として有機無機ハイブリッド半導体と、有機半導体とを含有することを特徴とする有機薄膜太陽電池である。

以下、本発明を詳述する。

【 0 0 1 0 】

本発明者は、光電変換層を有する有機薄膜太陽電池において、光電変換層に有機無機ハイブリッド半導体及び有機半導体を用いることにより、高い光電変換効率を維持しつつ耐久性を向上させることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

30

【 0 0 1 1 】

本発明の有機薄膜太陽電池は、光電変換層を有するものであり、該光電変換層として有機無機ハイブリッド半導体と、有機半導体とを含有するものである。また、有機無機ハイブリッド半導体と有機半導体とは互いに接していることが好ましい。

このような光電変換層においては、光励起により有機無機ハイブリッド半導体又は有機半導体で光キャリア（電子 - ホール対）が生成し、それら光キャリアが半導体内を移動することで、電界が生じる。なお、本発明の有機薄膜太陽電池は、光電変換層として有機無機ハイブリッド半導体と有機半導体とを含有していればよく、有機無機ハイブリッド半導体層と有機半導体層との積層体であってもよいし、有機無機ハイブリッド半導体と有機半導体とを混合して複合化した複合膜であってもよいが、有機半導体の電荷分離効率を向上させることができるため、複合膜の方が好ましい。

40

【 0 0 1 2 】

光電変換層がこのような組み合わせであることにより、本発明の有機薄膜太陽電池は、電荷分離効率が非常に高いために、光電変換効率が高くなる。また、有機材料の優れた柔軟性や耐衝撃性、無機材料の耐久性や耐熱性を併せ持つ有機無機ハイブリッド半導体は耐久性が優れているために、それを用いた有機薄膜太陽電池も耐久性に優れたものとなる。また、有機半導体を使用することにより太陽電池の耐衝撃性やフレキシビリティが向上する。また、光電変換材料に用いる半導体材料の組み合わせがどちらも無機半導体である場合

50

はそれらの固溶体が界面で析出する可能性があるのに対し、有機半導体と有機無機ハイブリッド半導体の場合はそのような固溶体の析出がなく、高温時においても高い安定性が期待できる。

【0013】

上記有機無機ハイブリッド半導体は、結晶性半導体であることが好ましい。結晶性半導体とはX線散乱強度分布を測定し、散乱ピークが検出できる半導体を意味している。結晶性半導体であることにより電子の移動度が高くなり、光電変換効率が向上する。また、結晶化の指標として結晶化度を評価することもできる。結晶化度とはX線散乱強度分布測定により検出された結晶質由来の散乱ピークと非晶質部由来のハローとをフィッティングにより分離し、それぞれの強度積分を求めて、全体のうちの結晶部分の比を算出することにより求めることができる。好ましい結晶化度の範囲は30%以上である。結晶化度が30%以上であると、電子の移動度が高くなり、光電変換効率が上昇する。更に好ましい結晶化度の範囲は50%以上であり、更に好ましい範囲は70%以上である。また、結晶化度を上げる方法としては熱アニール、レーザー等の強度の強い光の照射、プラズマ照射等の方法が挙げられる。

また、上記有機無機ハイブリッド半導体は、ハロゲンを含むことが好ましい。構造中にハロゲンを含むことで、有機溶媒に可溶になり安価な印刷法等への適用が可能になる。更に、上記有機無機ハイブリッド半導体は、一般式 $R-M-X_3$ で表されることが好ましい。ここでRは有機分子、Mは金属原子、Xはハロゲン原子である。有機無機ハイブリッド半導体を一般式 $R-M-X_3$ で表したとき、体心に金属原子M、各頂点に有機分子R、面心にハロゲン原子Xが配置された立方晶系の構造を有することが好ましい。このような体心に金属原子M、各頂点に有機分子R、面心にハロゲン原子Xが配置された立方晶系の構造を図3に模式的に示す。詳細は明らかではないが、上記構造を有することにより、結晶格子内の八面体の向きが容易に変わることができるため、電子移動度が高くなることから、高い光電変換効率を実現することができると推定される。

【0014】

上記有機無機ハイブリッド半導体の一般式 $R-M-X_3$ において、Rは $C_1N_mH_n$ （1、m、nはいずれも正の整数）で示される分子であることが望ましい。Rは具体的にはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、エチルメチルアミン、メチルプロピルアミン、ブチルメチルアミン、メチルペンチルアミン、ヘキシルメチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、イミダゾール、アゾール、ピロール、アジリジン、アジリン、アゼチジン、アゼト、アゾール、イミダゾリン、カルバゾール及びこれらのイオン（例えば、メチルアンモニウム（ CH_3NH_3 ）等）やフェネチルアンモニウム等が挙げられる。この中でも、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン及びこれらのイオンやフェネチルアンモニウムが好ましく、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン及びこれらのイオンがより好ましい。

【0015】

Mは鉛、スズ、亜鉛、チタン、アンチモン、ビスマス、ニッケル、鉄、コバルト、銀、銅、ガリウム、ゲルマニウム、マグネシウム、カルシウム、インジウム、アルミニウム、マンガン、クロム、モリブデン、ユーロピウム等が挙げられる。これらの元素は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

Xは塩素、臭素又はヨウ素であり、これらの元素は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。この中でも、エネルギーバンドギャップが狭くなることからヨウ素が含まれることが好ましい。

【0016】

上記有機半導体は特に限定されず、例えば、スピロピフルオレン骨格、チオフェン骨格、

10

20

30

40

50

パラフェニレンビニレン骨格、ビニルカルバゾール骨格、アニリン骨格、ポリアセチレン骨格、フタロシアニン骨格、ナフタロシアニン骨格、ペンタセン骨格又はボルフィリン骨格のいずれかを有する導電性材料が挙げられる。この中でも、比較的耐久性の高いP型半導体となることから、スピロピフルオレン骨格、チオフェン骨格、フタロシアニン骨格、ナフタロシアニン骨格又はベンゾボルフィリン骨格のいずれかを有する導電性材料が好ましい。これら有機半導体は低分子でも高分子でもよい。また、上記有機半導体はリチウム等のドーパントを含有していてもよい。

【0017】

本発明の有機薄膜太陽電池は、陰極と陽極とからなる一組の電極間に、上述したような有機無機ハイブリッド半導体と、有機半導体とを含有する光電変換層を有し、また陰極と光電変換層との間にバッファ層を有することが好ましい。

バッファ材料としては酸化物が好ましい。上記酸化物の元素は特に限定されないが、好ましくはチタン、アルミニウム、亜鉛、ニオブ、ケイ素、タンタル又はスズの酸化物が好ましい。これらのバッファ材料は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0018】

上記バッファ層は多孔質層を含有することが好ましく、該多孔質層の単位体積あたりの比表面積が $40 \sim 1700 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ であることが好ましい。特に上記バッファ層は上記光電変換層と接する側に多孔質層を含有することが好ましい。

バッファ層が多孔質層を含有することにより、多孔質層の細孔に有機無機ハイブリッド半導体及び有機半導体が浸透する（入り込む）ことができ、各界面の表面積が増加し、生成する電荷量を増加させることができる。

比表面積が $40 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以上であると、十分な界面面積が確保されるために、生成電荷量が上昇する。一方比表面積が $1700 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以下であると、有機無機ハイブリッド半導体及び有機半導体が十分に浸透しやすくなる等の理由により生成電荷量が上昇する。より好ましい下限は $55 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ であり、より好ましい上限は $850 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ である。更に好ましい下限は $80 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ であり、更に好ましい上限は $510 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ である。また、ここにおける細孔とは多孔質層内に孤立したものではなく、膜表面まで三次元的に繋がった構造のことをいう。また、細孔径の平均径は $3 \sim 120 \text{ nm}$ であることが好ましく、より好ましい下限は 5 nm 、より好ましい上限は 60 nm である。細孔径はガス吸着法によって測定できる。

【0019】

上記バッファ層の製膜方法は特に限定されないが、スピンコート法、スクリーン印刷法、スプレー熱分解法、エアロゾルデポジション法等が挙げられる。

【0020】

上記製膜方法の一例としてスクリーン印刷法が挙げられるが、スクリーン印刷法とはバッファ材料からなる粒子を有機溶媒中に分散させた分散液を基材上に印刷し、溶剤を揮発させてバッファ層を形成する方法である。

このようなスクリーン印刷法によって上記多孔質層を製膜する場合には、上記分散液には有機バインダを含有させてもよい。その場合、バッファ材料からなる粒子と有機バインダとを含有したペーストを基材上に印刷し、溶剤を揮発させた後、更に高温焼成処理にて有機バインダを消失させる必要がある。有機バインダは特に限定されないが、エチルセルロース又は（メタ）アクリル樹脂を用いるのが好ましい。低温分解性に優れ、低温焼成を行う場合でも有機残渣量が少ないペーストとすることができることから（メタ）アクリル樹脂を含有してなることが特に好ましい。上記（メタ）アクリル樹脂としては300程度の低温で分解するものであれば特に限定されないが、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、n-ステアシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート及びポリオキシアルキレン構造を有する（メタ）アクリルモノマーが

10

20

30

40

50

らなる群より選択される少なくとも１種を重合してなる重合体が好適に用いられる。ここで、例えば（メタ）アクリレートとは、アクリレート又はメタアクリレートを意味する。この中でも、少ない樹脂の量で高い粘度を得ることができることから、ガラス転移温度（ T_g ）が高く、かつ、低温脱脂性に優れるイソブチルメタアクリレートの重合体であるポリイソブチルメタアクリレートが好適である。また、上記多孔質層の細孔径はバッファ材料からなる粒子の粒子径を変えること以外に有機バインダの種類や添加量を変更することによっても調整することが可能である。

【００２１】

上記電極の材料は特に限定されず、従来公知の材料を用いることができるが、陽極材料として、例えば、金、銀、白金等の金属、 CuI 、 ITO （インジウムスズ酸化物）、 SnO_2 、 FTO 、 AZO 、 IZO 、 GZO 等の導電性透明材料、導電性透明ポリマー等が挙げられる。また、陰極材料として、例えば、 CuI 、 ITO （インジウムスズ酸化物）、 SnO_2 、 FTO 、 AZO 、 IZO 、 GZO 等の導電性透明材料、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、マグネシウム-銀混合物、マグネシウム-インジウム混合物、アルミニウム-リチウム合金、 Al/Al_2O_3 混合物、 Al/LiF 混合物等が挙げられる。これらの材料は単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

10

【００２２】

本発明の有機薄膜太陽電池は、更に、基板を有していてもよいし、陽極と光電変換層との間に正孔輸送層を有していてもよい。上記基板は特に限定されず、例えば、ソーダライムガラス、無アルカリガラス等の透明ガラス基板、セラミック基板、透明プラスチック基板等が挙げられる。正孔輸送層については、従来公知のものをを用いることができる。

20

【００２３】

上記正孔輸送層の材料は特に限定されず、例えば、 P 型導電性高分子、 P 型低分子有機半導体、 P 型金属酸化物、 P 型金属硫化物、界面活性剤等が挙げられ、具体的には例えば、ポリエチレンジオキシチオフェンのポリスチレンスルホン酸付加物、カルボキシル基含有ポリチオフェン、フタロシアニン、ポルフィリン、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化スズ、硫化モリブデン、硫化タングステン、硫化銅、硫化スズ等、フルオロ基含有ホスホン酸、カルボニル基含有ホスホン酸等が挙げられる。

30

【００２４】

本発明の有機薄膜太陽電池の一例を図１に模式的に示す。図１に示す有機薄膜太陽電池１は、基板２、透明電極（陰極）３、バッファ材料４（バッファ材料４により、比較的緻密な層と多孔質層とが形成されている）、有機無機ハイブリッド半導体５、有機半導体６、電極（陽極）７で構成されており、そのうちバッファ材料４からなる多孔質層と有機無機ハイブリッド半導体５と有機半導体６とが含まれる層の膜厚の好ましい下限は５０ｎｍ、好ましい上限は５μｍである。上記膜厚が５０ｎｍ以上であると、光を十分に吸収することにより、光電変換効率が上昇する。また、上記厚みが５μｍ以下であると、生成した電荷が効率的に電極に回収されやすくなり、このため光電変換効率が上昇する。より好ましくは下限が１００ｎｍ、上限が２μｍである。

40

本発明の有機薄膜太陽電池の別の一例を図２に模式的に示す。図２に示す有機薄膜太陽電池１は、基板２、透明電極（陰極）３、バッファ材料４、有機無機ハイブリッド半導体５、有機半導体６、電極（陽極）７の積層体で構成されており、そのうちバッファ材料４からなるバッファ層の膜厚の好ましい下限は１０ｎｍ、好ましい上限は２μｍである。有機無機ハイブリッド半導体５及び有機半導体６のそれぞれの膜厚の好ましい下限は１０ｎｍ、好ましい上限は１μｍである。

【００２５】

本発明の有機薄膜太陽電池を製造する方法は特に限定されず、例えば、光電変換層が有機無機ハイブリッド半導体層と有機半導体層との積層体である場合、基板上に電極（陽極）を形成した後、この電極（陰極）の表面上に有機無機ハイブリッド半導体層をスピコー

50

ト法等の印刷法により成膜し、次いで、この有機無機ハイブリッド半導体層の表面上に同じくスピンコート法等により有機半導体層を成膜し、更に、この有機半導体層の表面上に電極（陰極）を形成する方法等が挙げられる。また、基板上に電極（陽極）を形成した後、有機半導体層、有機無機ハイブリッド半導体層、電極（陰極）をこの順で形成してもよい。

本発明の有機薄膜太陽電池を製造する際には、スピンコート法等の印刷法により安定的かつ簡便に有機無機ハイブリッド半導体層、有機半導体層を形成することができるため、両半導体層の形成コストを削減することができる。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、光電変換効率が高く、耐久性に優れた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】

【0027】

【図1】本発明の有機薄膜太陽電池の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の有機薄膜太陽電池の一例を模式的に示す断面図である。

【図3】有機無機ハイブリッド半導体の結晶構造の一例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

【0029】

（実施例1）

<陰極>

ガラス基板上に、陰極として厚み1000nmのFTO膜を形成し、純水、アセトン、メタノールをこの順に用いて各10分間超音波洗浄した後、乾燥させた。

<光電変換層（積層体）>

FTO膜の表面上に、電子輸送性のバッファ層として2%に調整したチタンイソプロポキシドエタノール溶液をスピンコート法により塗布した後、400℃で10分間焼成した。更に、有機バインダとしてポリイソブチルメタクリレートを含む酸化チタン（平均粒子径10nmと30nmとの混合物）ペーストを同じくスピンコート法により積層し、400℃で10分間焼成した。これにより単位体積当たりの比表面積が $170\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 、細孔径の平均径が12.5nmの多孔質酸化チタン層を得た。酸化チタン層は合計で約500nmの厚みを有した。次いで、有機無機ハイブリッド溶液として、N,N-Dimethylformamide（DMF）を溶媒として $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ と PbCl_2 をモル比3:1で溶かし、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ と PbCl_2 の合計重量濃度を20%に調製した。この溶液を上記の酸化チタン層上にスピンコート法によって積層した。更に、クロロベンゼン25μLにspiro-OMeTAD（スピロビフルオレン骨格を有する）を68mM、Tert-butylpyridineを55mM、Lithium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide塩を9mM溶解させた溶液をスピ

<陽極>

上記光電変換層上に、陽極として真空蒸着により厚み100nmの金膜を形成し、有機薄膜太陽電池を得た。

【0030】

（実施例2）

実施例1において、有機半導体材料としてspiro-OMeTADの代わりにベンゾポルフェリンを用いた以外は、実施例1と同様にして、有機薄膜太陽電池を得た。

【0031】

（実施例3）

10

20

30

40

50

実施例 1 において、多孔質酸化チタン層の単位体積当たりの比表面積を $85 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、細孔径の平均径を 6.25 nm とした以外は、実施例 1 と同様にして、有機薄膜太陽電池を得た。

【0032】

(実施例 4)

実施例 1 において、多孔質酸化チタン層の単位体積当たりの比表面積を $500 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、細孔径の平均径を 37 nm とした以外は、実施例 1 と同様にして、有機薄膜太陽電池を得た。

【0033】

(実施例 5)

実施例 1 において、多孔質酸化チタン層の単位体積当たりの比表面積を $60 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、細孔径の平均径を 4.5 nm とした以外は、実施例 1 と同様にして、有機薄膜太陽電池を得た。

【0034】

(実施例 6)

実施例 1 において、多孔質酸化チタン層の単位体積当たりの比表面積を $800 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、細孔径の平均径を 59 nm とした以外は、実施例 1 と同様にして、有機薄膜太陽電池を得た。

【0035】

(実施例 7)

実施例 1 において、酸化チタンの代わりに酸化アルミニウムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、有機薄膜太陽電池を得た。

【0036】

(実施例 8)

実施例 1 において、酸化チタンの代わりに酸化ケイ素を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、有機薄膜太陽電池を得た。

【0037】

(実施例 9)

実施例 1 において、有機バインダとして、ポリイソブチルメタクリレートの代わりにエチルセルロース (EC-10) を用い、多孔質酸化チタン層の単位体積当たりの比表面積を $300 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、細孔径の平均径を 22 nm とした以外は、実施例 1 と同様にして、有機薄膜太陽電池を得た。

【0038】

(実施例 10)

実施例 1 において、多孔質酸化チタン層の単位体積当たりの比表面積を $20 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、細孔径の平均径を 1.5 nm とした以外は、実施例 1 と同様にして、有機薄膜太陽電池を得た。

【0039】

(実施例 11)

実施例 1 において、多孔質酸化チタン層の単位体積当たりの比表面積を $2500 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、細孔径の平均径を 185 nm とした以外は、実施例 1 と同様にして、有機薄膜太陽電池を得た。

【0040】

(実施例 12)

実施例 1 において、有機無機ハイブリッド溶液として、N, N - Dimethyl formamid (DMF) を溶媒として $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ と PbBr_2 をモル比 1 : 1 で溶かし、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ と PbBr_2 の合計重量濃度を 20 % に調製したこと以外は、実施例 1 と同様にして、有機薄膜太陽電池を得た。

【0041】

(比較例 1)

10

20

30

40

50

実施例 1 において、N 型半導体材料としてフラーレン C_{60} を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、有機薄膜太陽電池を得た。

【0042】

(比較例 2)

実施例 1 において、N 型半導体材料として硫化インジウムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、有機薄膜太陽電池を得た。

【0043】

(評価)

<比表面積の測定>

多孔質酸化チタン層の比表面積を下記のとおり測定した。

10

Kr ガスを用い、定容法による全自動ガス吸着量測定を行った。装置には AC - 1 - MP (Quantachrome Instruments 社製) を使用した。また、測定の前処理として測定前に 100 真空下で 1 時間脱気を行った。測定するサンプルの体積については、ノギスにより基板面積測定を行い、原子間力顕微鏡 (AFM) により段差測定することで膜厚を測定し、得られた基板面積及び膜厚から算出した。表面吸着法を用いて膜の単位体積あたりの比表面積を求めた。

【0044】

<細孔径の平均径測定>

多孔質酸化チタン層の細孔径の平均径を下記のとおり測定した。

N_2 ガスを用い、定容法による全自動ガス吸着量測定を行った。装置にはオートソープ - 1 - MP - 9 (Quantachrome Instruments 社製) を使用した。また、測定の前処理として測定前に 100 真空下で 1 時間脱気を行った。

20

【0045】

<光電変換効率の測定>

有機薄膜太陽電池の電極間に、電源 (KEYTHLEY 社製、236 モデル) を接続し、 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の強度のソーラーシミュレータ (山下電装社製) を用いて有機薄膜太陽電池の光電変換効率を測定した。

：比較例 1 の変換効率に比べて変換効率が 2 倍以上

：比較例 1 の変換効率に比べて変換効率が 1.5 倍以上 2 倍未満

：比較例 1 の変換効率に比べて変換効率が 1 倍以上 1.5 倍未満

30

×：比較例 1 の変換効率に比べて変換効率が 1 倍未満

【0046】

<耐候試験後の光電変換効率の測定>

有機薄膜太陽電池をガラス封止し、空気下温度 85 で 10 時間加熱して耐候試験を行った。耐候試験前後の光電変換効率を上記と同様に測定した。

：耐候試験前に比べ変換効率 80 % 保持した太陽電池

：耐候試験前に比べ変換効率 50 % 保持した太陽電池

×：耐候試験前に比べ変換効率保持率 50 % 未満であった太陽電池

【0047】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
有機無機ハイブリッド半導体	CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl	CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl	CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl	CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl	CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl	CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl	CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl
バッファ材料	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
多孔質層の単位体積あたりの 比表面積 (m ² /cm ³)	170	170	85	500	60	800	170
細孔径の平均径 (nm)	12.5	12.5	6.25	37	4.5	59	12.5
有機バインダ	ポリイソブチル メタクリレート	ポリイソブチル メタクリレート	ポリイソブチル メタクリレート	ポリイソブチル メタクリレート	ポリイソブチル メタクリレート	ポリイソブチル メタクリレート	ポリイソブチル メタクリレート
有機半導体	spiro-OMeTAD	ベンゾポルフェリン	spiro-OMeTAD	spiro-OMeTAD	spiro-OMeTAD	spiro-OMeTAD	spiro-OMeTAD
変換効率	◎	○	◎	◎	○	○	◎
耐久性	○	○	○	○	○	○	○

【 0 0 4 8 】

【表 2】

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2
有機無機ハイブリッド半導体	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	C_{60}	In_2S_3
バッファ材料	SiO_2	TiO_2	TiO_2	TiO_2	TiO_2	TiO_2	TiO_2
多孔質層の単位体積あたりの 比表面積 (m^2/cm^3)	170	300	20	2500	170	170	170
細孔径の平均径 (nm)	12.5	22	1.5	185	12.5	12.5	12.5
有機バインダ	ポリイソブチル メタクリレート	エチルセルロース	ポリイソブチル メタクリレート	ポリイソブチル メタクリレート	ポリイソブチル メタクリレート	ポリイソブチル メタクリレート	ポリイソブチル メタクリレート
有機半導体	spiro-OMeTAD	spiro-OMeTAD	spiro-OMeTAD	spiro-OMeTAD	spiro-OMeTAD	spiro-OMeTAD	spiro-OMeTAD
変換効率	◎	○	△	△	◎	△	×
耐久性	○	○	○	○	○	×	△

【産業上の利用可能性】

【0049】

10

20

30

40

50

本発明によれば、光電変換効率が高く、耐久性に優れた有機薄膜太陽電池を提供することができる。

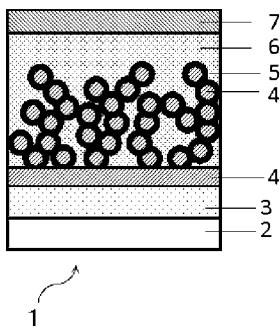
【符号の説明】

【 0 0 5 0 】

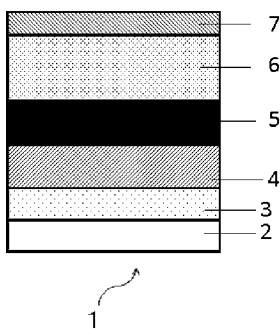
- 1 有機薄膜太陽電池
- 2 基板
- 3 透明電極（陰極）
- 4 バッファ材料
- 5 有機無機ハイブリッド半導体
- 6 有機半導体
- 7 電極（陽極）

10

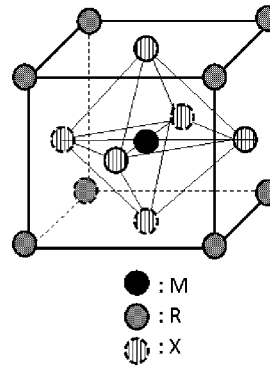
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 堀木 麻由美

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 5F151 AA11 AA20 FA02