

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 8 月 25 日(25.08.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/101993 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052652
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 22 日(22.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 斉藤 三長 (SAITO, Mitsunaga) [JP/JP]. 細矢 雅弘 (HOSOYA, Masahiro) [JP/JP].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 2 番 9 号 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

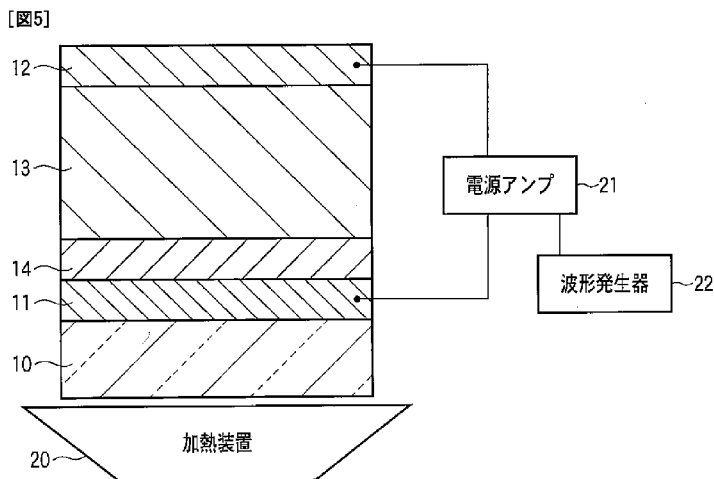
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

(54) 発明の名称: 太陽電池およびその製造方法



21 POWER SUPPLY AMPLIFIER
22 WAVEFORM GENERATOR
20 HEATING APPARATUS

(57) Abstract: Disclosed is a method for manufacturing a solar cell, wherein a hetero junction photoelectric conversion layer (13), including a p-type semiconductor and an n-type semiconductor, is formed between a pair of electrodes (11, 12) which are disposed by being spaced apart from each other, thermal annealing is performed, while applying an alternating current voltage at a frequency of 0.01kHz-1kHz to the photoelectric conversion layer (13), and the mixing state of the p-type semiconductor and the n-type semiconductor in the photoelectric conversion layer (13) is controlled.

(57) 要約: 本発明の太陽電池の製造方法は、互いに離間して配置された一対の電極 11 および 12 の間に、p 型半導体と n 型半導体とを含むヘテロ接合型の光電変換層 13 を形成し、前記光電変換層 13 に周波数が 0.01kHz 以上 1kHz 未満の交流電圧を印加しながら熱アニーリングを行い、前記光電変換層 13 における前記 p 型半導体と前記 n 型半導体の混合状態を制御することを特徴とする

明 細 書

発明の名称： 太陽電池およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機薄膜太陽電池は、導電性ポリマーやフラーレン等を組み合わせた有機薄膜半導体を用いた太陽電池である。有機薄膜太陽電池は、無機系材料をベースとした太陽電池に比べて簡便な方法で生産でき、低コストであるというメリットがある。その反面、有機薄膜太陽電池の光電変換効率や寿命は、従来の無機系太陽電池と比較して低いという問題を有する。有機半導体には、半導体材料の純度、分子量分布、配向性等、制御が困難なパラメータが多いためである。

[0003] そのため、有機薄膜太陽電池の光電変換効率を向上させるための種々の工夫がなされている。例えば、非特許文献1には、有機薄膜太陽電池素子の熱処理時に直流電圧を印加する方法が提案されている。しかしながら、この方法を用いることによる光電変換効率の改善の程度はそれほど高くない。また、特許文献1には、光電変換層に逆バイアス電圧を印加するエージング工程を含む有機薄膜太陽電池の製造方法が開示されている。この方法は、陽極と陰極との間に生じる局所的な短絡を防止することにより光電変換効率を改善しようとするものであるが、光電変換効率が十分に改善されているとは言えない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-324259号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：2009年春 応物講演会予稿集，No. 3，30a-ZF-21（2009）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、光電変換効率が向上した太陽電池およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の第1の態様によれば、互いに離間して配置された一対の電極の間に、p型半導体とn型半導体とを含むヘテロ接合型の光電変換層を形成し、前記光電変換層に周波数が0.01kHz以上1kHz未満の交流電圧を印加しながら熱アニーリングを行い、前記光電変換層における前記p型半導体と前記n型半導体の混合状態を制御することを特徴とする太陽電池の製造方法が提供される。
- [0008] 本発明の第2の態様によれば、互いに離間して配置された一対の電極の間に、p型半導体とn型半導体とを含むヘテロ接合型の光電変換層を形成し、前記光電変換層に、交流電圧に直流電圧を重畳した直流重畳交流電圧を印加しながら熱アニーリングを行い、前記光電変換層における前記p型半導体と前記n型半導体の混合状態を制御することを特徴とする太陽電池の製造方法が提供される。
- [0009] 本発明の第3の態様によれば、互いに離間して配置された一対の電極と、前記電極間に設けられた、p型半導体とn型半導体とを含むヘテロ接合型の光電変換層とを具備し、前記p型半導体および前記n型半導体は、それぞれ自己組織化してミクロ相分離構造を形成し、前記自己組織化したp型半導体およびn型半導体は、前記一対の電極に対して垂直方向に配向し、且つ相互に絡み合っていることを特徴とする、請求項1に記載の方法により製造される太陽電池が提供される。

発明の効果

- [0010] 本発明によれば、光電変換効率が向上した太陽電池およびその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1] 図 1 は、実施形態に係る太陽電池の断面図である。
- [図2] 図 2 は、他の実施形態に係る太陽電池の断面図である。
- [図3] 図 3 は、実施形態に係る太陽電池の光電変換層の構造を示す概念図である。
- [図4] 図 4 は、バルクヘテロ接合型の太陽電池の動作メカニズムを説明する図である。
- [図5] 図 5 は、電圧を印加しながら熱アニーリングを行う装置の概念図である。
- [図6] 図 6 は、実施例および比較例の太陽電池の光電変換効率を比較した図である。

発明を実施するための形態

- [0012] 以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。
- [0013] 図 1 は、本発明の実施形態に係る太陽電池の断面図である。
- [0014] 図 1 に示す太陽電池は、互いに離間して配置された一対の電極（陽極 1 1 および陰極 1 2）と、前記電極 1 1 および 1 2 の間に配置された光電変換層 1 3 を具備し、これらが基板 1 0 上に配置された構成を有する。また任意に、陽極 1 1 と光電変換層 1 3 との間に、正孔輸送層 1 4 を具備する。
- [0015] 図 2 は、本発明の他の実施形態に係る太陽電池の断面図である。図 2 に示す太陽電池は、さらに陰極 1 2 と光電変換層 1 3 との間に電子輸送層 1 5 を具備する。
- [0016] 本発明の実施形態に係る太陽電池は、製造段階で熱アニーリングを行う際に、同時に交流電圧を印加することを特徴とする。交流電圧を印加することにより、光電変換層における p 型半導体と n 型半導体の混合状態を制御することができ、結果として光電変換効率の向上した太陽電池を得ることができる。
- [0017] 熱アニーリング等の後処理を行わない従来の太陽電池の場合、p 型半導体と n 型半導体が光電変換層中に均一に分散した構造をとる。このような構造

の場合、光励起により発生した電荷を電極まで搬送するパスが形成されないため、光電変換効率が著しく低下してしまう。熱アニーリングのみを行う場合には、半導体材料の自己組織化作用による配向が多少は起こり、電荷を搬送するパスを形成するが、これは不完全なものである。

[0018] それに対して本発明のように、熱アニーリングを行う際に同時に交流電圧を印加した場合には、p型半導体およびn型半導体が電極に対して垂直方向にそれぞれ配向し、p型半導体およびn型半導体が相互に交絡した状態となる。図3は、本発明の太陽電池の光電変換層の構造を示す概念図である。熱アニーリングの際に交流電圧を印加した場合の構造を示す図3では、p型半導体もn型半導体も良好な輸送パスを形成しているのが分かる。このような構造の場合、キャリアを電極までスムーズに導くことが可能である。その結果として、光電変換効率が向上するものと考えられる。

[0019] 本発明の他の実施形態では、印加する電圧として、交流電圧に直流電圧を重ねた直流重畳交流電圧を使用してもよい。直流重畳交流電圧を印加した場合は、直流電圧を重ねない交流電圧を印加した場合よりもさらに光電変換効率が向上する傾向がある。

[0020] 以下、本発明に係る太陽電池の製造方法について、構成部材ごとに順を追って説明する。

[0021] (基板)

基板10は、他の構成部材を支持するためのものである。この基板10は、電極を形成し、熱や有機溶剤によって変質しないものが好ましい。基板10の材料としては、例えば、無アルカリガラス、石英ガラス等の無機材料、ポリエチレン、PET、PEN、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、液晶ポリマー、シクロオレフィンポリマー等のプラスチック、高分子フィルム、SUS、シリコン等の金属基板等が挙げられる。基板10は、透明なものであっても不透明なものであっても特に限定されるものではない。しかし不透明な基板を使用する場合、基板とは反対側の電極が透明または半透明であることが好ましい。基板の厚さは、その他の構成部材を支持するため

に十分な強度があれば、特に限定されない。

[0022] (陽極)

陽極 11 は、基板 10 の上に配置する。陽極 11 の材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されない。通常は、透明または半透明の導電性を有する材料を、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法、塗布法等で成膜する。透明または半透明の電極材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が挙げられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド (ITO)、FTO、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作製された膜 (NESEA 等) や、金、白金、銀、銅等が用いられる。特に、ITO または FTO が好ましい。また、電極材料として、有機系の導電性ポリマーであるポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体等を用いてもよい。陽極 11 の膜厚は、ITO の場合、30 ~ 300 nm であることが好ましい。30 nm より薄くすると、導電性が低下して抵抗が高くなり、光電変換効率低下の原因となる。300 nm よりも厚くすると、ITO に可撓性がなくなり、応力が作用するとひび割れてしまう。陽極 11 のシート抵抗は可能な限り低いことが好ましく、10 Ω/□ 以下であることが好ましい。陽極 11 は、単層であってもよく、異なる仕事関数の材料で構成される層を積層したものであってもよい。

[0023] (正孔輸送層)

正孔輸送層 14 は、任意に、陽極 11 と光電変換層 13 との間に配置される。正孔輸送層 14 の機能は、下部の電極の凹凸をレベリングして太陽電池素子の短絡を防ぐこと、正孔のみを効率的に輸送すること、光電変換層 13 の界面近傍で発生した励起子の消滅を防ぐこと等である。正孔輸送層 14 の材料としては、PEDOT/PSS (ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホネート)) 等のポリチオフェン系ポリマー、ポリアニリン、ポリピロール等の有機導電性ポリマーを使用することができる。

ポリチオフェン系ポリマーの代表的な製品としては、例えば、スタルク社の Baytron PH500 が挙げられる。

[0024] 正孔輸送層 14 の材料として Baytron PH500 を使用する場合、膜厚は 20 ~ 100 nm であることが好ましい。薄すぎる場合は、下部電極の短絡を防止する作用がなくなり、ショートが発生してしまう。厚すぎる場合は、膜抵抗が大きくなり、発生した電流を制限してしまうため、光変換効率が低下する。

[0025] 正孔輸送層 14 の成膜方法は、薄膜を形成できる方法であれば特に限定されないが、例えばスピンコート法等で塗布することが可能である。正孔輸送層 14 の材料を所望の膜厚に塗布した後、ホットプレート等で加熱乾燥する。塗布する溶液は、予めフィルターでろ過したものを使用してもよい。

[0026] (光電変換層)

光電変換層 13 は、陽極 11 と陰極 12 との間に配置される。本発明に係る太陽電池は、ヘテロ接合型の太陽電池である。ヘテロ接合型の中でも特にバルクヘテロ接合型の太陽電池は、p 型半導体と n 型半導体が光電変換層中で混合してミクロ層分離構造をとることが特徴である。バルクヘテロ接合型は、混合された p 型半導体と n 型半導体が光電変換層内でナノオーダーのサイズの p n 接合を形成し、接合面において生じる光電荷分離を利用して電流を得る。p 型半導体は、電子供与性の性質を有する材料で構成される。一方、n 型半導体は、電子受容性の性質を有する材料で構成される。本発明の実施形態においては、p 型半導体および n 型半導体の少なくとも一方が有機半導体であってよい。

[0027] p 型有機半導体としては、例えば、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、オリゴチオフェンおよびその誘導体、ポリビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリシランおよびその誘導体、側鎖または主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリンお

よびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体等を使用することができ、これらを併用してもよい。また、これらの共重合体を使用してもよく、例えば、チオフェンフルオレン共重合体、フェニレンエチニレンーフェニレンビニレン共重合体等が挙げられる。

[0028] 好ましいp型有機半導体は、 π 共役を有する導電性高分子であるポリチオフェンおよびその誘導体である。ポリチオフェンおよびその誘導体は、優れた立体規則性を確保することができ、溶媒への溶解性が比較的高い。ポリチオフェンおよびその誘導体は、チオフェン骨格を有する化合物であれば特に限定されない。ポリチオフェンおよびその誘導体の具体例としては、ポリ3-メチルチオフェン、ポリ3-ブチルチオフェン、ポリ3-ヘキシルチオフェン、ポリ3-オクチルチオフェン、ポリ3-デシルチオフェン、ポリ3-ドデシルチオフェン等のポリアルキルチオフェン；ポリ3-フェニルチオフェン、ポリ3-(p-アルキルフェニルチオフェン)等のポリアリールチオフェン；ポリ3-ブチルイソチオナフテン、ポリ3-ヘキシルイソチオナフテン、ポリ3-オクチルイソチオナフテン、ポリ3-デシルイソチオナフテン等のポリアルキルイソチオナフテン；ポリエチレンジオキシチオフェン等が挙げられる。

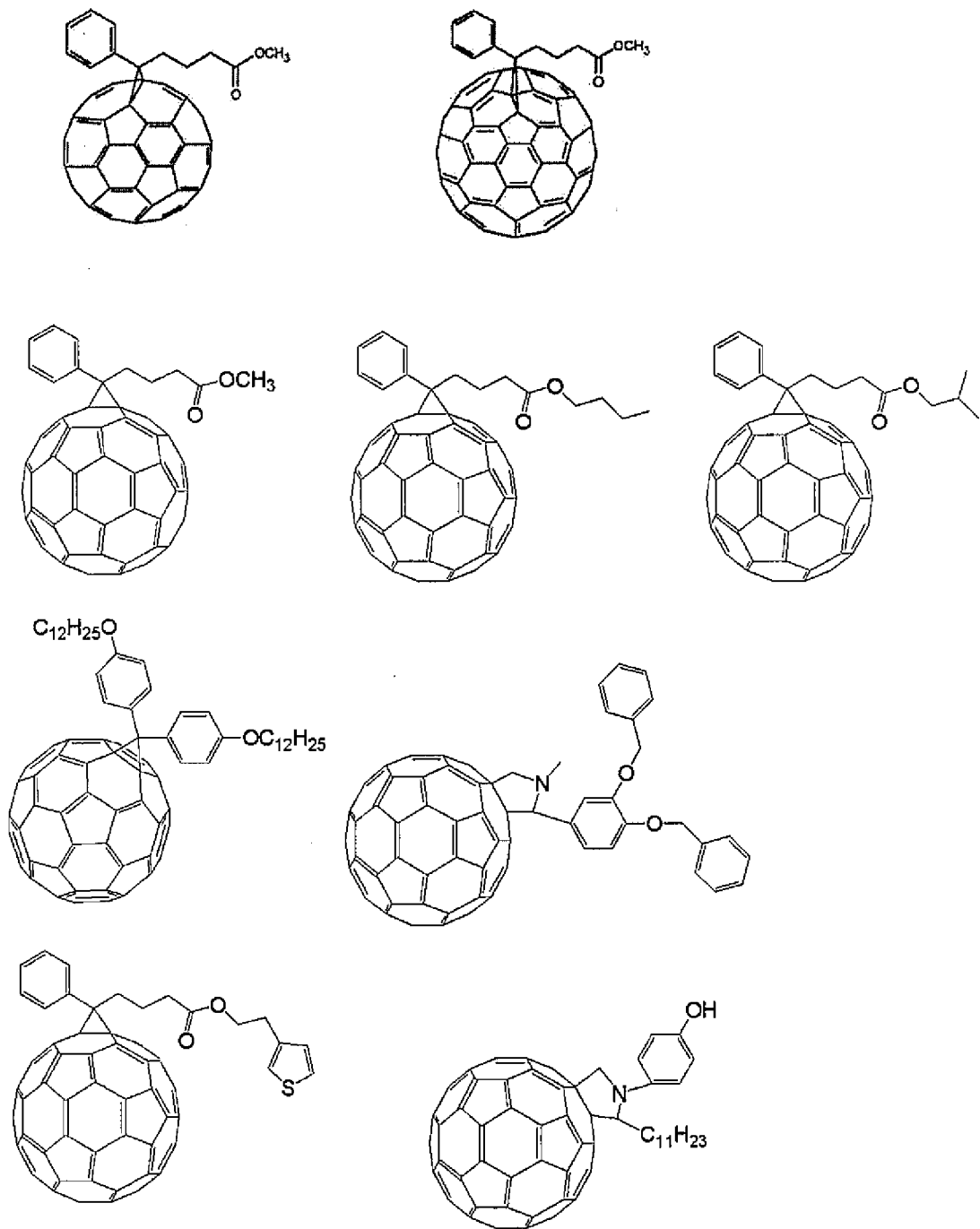
[0029] これらの導電性高分子は、溶媒に溶解させた溶液を塗布することにより成膜可能である。従って、大面積の有機薄膜太陽電池を、印刷法等により、安価な設備にて低コストで製造できるという利点がある。

[0030] n型有機半導体としては、フラレンおよびその誘導体が好適に使用される。ここで使用されるフラレン誘導体は、フラレン骨格を有する誘導体であれば特に限定されない。具体的には、C60、C70、C76、C78、C84等を基本骨格として構成される誘導体が挙げられる。フラレン誘導体は、フラレン骨格における炭素原子が任意の官能基で修飾されていてもよく、この官能基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。フラレン誘導体には、フラレン結合ポリマーも含まれる。溶剤に親和性の高い

官能基を有し、溶媒への可溶性が高いフラーレン誘導体が好ましい。

- [0031] フラーレン誘導体における官能基としては、例えば、水素原子；水酸基；フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；シアノ基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基、チエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基等が挙げられる。具体的には、 $C_{60}H_{36}$ 、 $C_{70}H_{36}$ 等の水素化フラーレン、 C_{60} 、 C_{70} 等のオキサイドフラーレン、フラーレン金属錯体等が挙げられる。
- [0032] 上述した中でも、フラーレン誘導体として、 $60PCBM$ （[6, 6]-フェニル C_{61} 酪酸メチルエステル）または $70PCBM$ （[6, 6]-フェニル C_{71} 酪酸メチルエステル）を使用することが特に好ましい。
- [0033] 本発明に使用するフラーレン誘導体の具体的構造の例を、以下に示す。

[化1]



[0034] 未修飾のフラーレンを使用する場合、C70を使用することが好ましい。
フラーレンC70は、光キャリアの発生効率が高く、有機薄膜太陽電池に使用するのに適している。

[0035] 光電変換層における n 型有機半導体と p 型有機半導体の混合比率は、n 型有機半導体の含有率を 30～70 重量%とすることが好ましい。

[0036] 有機半導体を塗布するためには、溶媒に溶解する必要があるが、それに用いる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、テトラリン、デカリン、メシチレン、*n*-ブチルベンゼン、*sec*-ブチルベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン等の不飽和炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類が挙げられる。特に、ハロゲン系の芳香族溶剤が好ましい。これらの溶剤を単独、もしくは混合して使用することが可能である。

[0037] 溶液を塗布し成膜する方法としては、スピンコート法、ディップコート法、キャストイング法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、スプレー法、スクリーン印刷、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、グラビアオフセット印刷、ディスペンサー塗布、ノズルコート法、キャピラリーコート法、インクジェット法等が挙げられ、これらの塗布法を単独で、もしくは組み合わせて用いることができる。

[0038] (電子輸送層)

電子輸送層 15 は、任意に、陰極 12 と光電変換層 13 との間に配置される。通常、透明または半透明の材料を真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法、塗布法等で成膜する。電子輸送層材料としては Alq_3 などのキノリン類、BCP などのフェナンスロリン誘導体、BN-D や PBD さらに OXD などのオキサジアゾール誘導体、オキサジアゾール二量体、スターバーストオキサジアゾール、トリアゾール誘導体、フェニルキノキサリン誘導体、シロール誘導体、無機物としては酸化チタン、フラーレン類、フッ化リチウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化物、酸化物等を挙げることができる。電子輸送層 15 の適正膜厚は材質により大きく異なるため調整が必要であるが、一般的には $0.1\text{ nm} \sim 100$

nmの範囲である。膜厚が上記範囲より薄い場合は、ホールブロック効果が減少してしまうため、発生したエキシトンが電子とホールに解離する前に失活してしまい、効率的に電流を取り出すことができない。膜厚が厚い場合には、電子輸送層が抵抗体として作用し、電圧降下を招く。また電子輸送層15の成膜に長時間を要するため材料温度が上昇して、有機層にダメージを与えて性能が劣化してしまう。さらに、材料を大量に使用するため、成膜装置の占有時間が長くなり、コストアップにつながる。

[0039] (陰極)

陰極12は、光電変換層13（または電子輸送層15）の上に積層される。導電性を有する材料を真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法、塗布法等で成膜する。電極材料としては、導電性の金属薄膜、金属酸化物膜、等が挙げられる。陽極11を仕事関数の高い材料を用いて形成した場合、陰極12には仕事関数の低い材料を用いることが好ましい。仕事関数の低い材料としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属等が挙げられる。具体的には、Li、In、Al、Ca、Mg、Sm、Tb、Yb、Zr、Na、K、Rb、Cs、Ba、およびこれらの合金を挙げることができる。

[0040] 陰極12は、単層であってもよく、異なる仕事関数の材料で構成される層を積層したものであってもよい。また、前記仕事関数の低い材料のうちの1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫などとの合金でもよい。合金の例としては、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、カルシウム－アルミニウム合金等が挙げられる。

[0041] 陰極12の膜厚は1nm～500nm、好ましくは10nm～300nmである。膜厚が上記範囲より薄い場合は、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。膜厚が厚い場合には、陰極12の成

膜に長時間を要するため材料温度が上昇して有機層にダメージを与えて性能が劣化してしまう。さらに、材料を大量に使用するため、成膜装置の占有時間が長くなり、コストアップに繋がってしまう。

[0042] (熱アニーリング工程)

上記のように作製した太陽電池素子について、熱アニーリングを行う。熱アニーリングは、ホットプレート等の加熱装置により所定の温度に急速に基板を加熱し、任意の時間これを継続することにより行う。その間、同時に、素子に交流電圧を印加する。電圧の印加は、作製した素子の陽極および陰極に、周波数発生器からの信号により任意の波形を発生できる電源アンプの出力を接続することにより行う。出力電圧、周波数、デューティ比、オフセット値等のパラメータを設定し、素子に電圧を印加する。

[0043] 規定時間の熱アニール処理の終了後、基板を金属プレート等に移動して冷却する。冷却後、印加しているバイアスを切断し、本処理工程の完了となる。印加バイアスを基板温度が高い状態で切断すると、有機半導体材料の分子運動が活発なため、配向した半導体層が元の未配列状態に戻ってしまう。従って、基板を冷却してから印加バイアスを切断することが好ましい。

[0044] 加熱は、70～170℃で行うことが好ましい。温度が70℃未満の場合、光電変換層内の分子が動きにくく十分に配向できないため、光電変換効率は低下する。また、温度が170℃を超えると、光電変換層内の分子運動が激しくなりすぎて分子が凝集してしまう。その凝集が原因となり素子がショートすることにより、光電変換効率が低下すると考えられる。

[0045] 熱アニーリングを行う時間は、10秒～30分間であることが好ましい。10秒以上行うことにより、素子基板に十分に熱が伝達され、光電変換層が所定の温度に達し、光電変換効率の向上が見られる。一方、30分以上行くと、素子中の高分子が熱により劣化してしまうため、光電変換効率が低下すると考えられる。

[0046] 印加する交流電圧の周波数は、0.01kHz以上1kHz未満であることが好ましい。周波数が0.01kHz以上であると、電圧の印加による半

導体材料の配向が促進され、光電変換効率の向上が見られる点で好ましい。一方、1 kHz以上にすると、周波数成分がDC（直流）成分のように作用することで効率が低下する。

[0047] 印加する交流電圧の順バイアスと逆バイアスのデューティ比は、1 : 1 ~ 25 : 1であることが好ましい。ここでのデューティ比とは、順バイアス電圧を印加する時間と逆バイアス電圧を印加する時間の比である。ここで、順バイアスとは陽極側にプラス電圧を印加する場合であり、逆バイアスとは陽極側にマイナス電圧を印加する場合を意味する。逆バイアスの割合が大きいと、半導体材料の配向が阻害されることにより光電変換効率が低下すると推察される。一方、順バイアスの割合が上記範囲を超えると、周波数成分がDC成分のように作用することで、光電変換効率が低下する。

[0048] 印加する交流電圧の電圧値 V_{ac} は、0.5 ~ 30 V_{p-p}の範囲内であることが好ましい。印加電圧を0.5 V_{p-p}以上にすると、電圧の印加による半導体材料の配向が促進され、光電変換効率の向上が見られる。印加電圧を30 V_{p-p}以下にすると、電圧が高すぎることによるショートが起こらないため、光電変換効率の点で好ましい。また、印加する電圧は、陽極と陰極との間の距離を L として電界強度に換算した時に、式 2.5×10^3 [V/mm] < V_{ac}/L < 2×10^5 [V/mm] を満たす値であることが好ましい。

[0049] 上述したように、熱アニーリング時に印加する電圧として、上記のような交流電圧に直流電圧を重畳した直流重畳交流電圧を使用してもよい。この場合、重畳する直流電圧は、-8 ~ 10 Vであることが好ましい。直流電圧の絶対値が高くなると、素子のショートが発生して光電変換効率が低下する可能性があるからである。

[0050] 直流重畳交流電圧を印加する場合も、周波数は0.01 kHz以上1 kHz未満であることが好ましい。その理由は、交流電圧のみを印加する場合と同様である。

[0051] （封止工程）

最後に、酸素および水分から素子を保護するために封止処理を行い、正負の電極から引き出し電極を取り出し、太陽電池とする。封止は、熱硬化型またはUV硬化型のエポキシ樹脂等を固定剤として、ガラス、金属板、あるいは無機物や金属（シリカ、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化ホウ素、Al等）を表面に成膜した樹脂フィルム（PET、PEN、PI、EVOH、CO、EVA、PC、PES等）などで表面を保護することにより行う。さらに、封止空間に乾燥剤や酸素吸収剤を入れることで素子寿命の向上が期待できる。

[0052] 以上、基板上に陽極、光電変換層および陰極を配置した構成の有機電界発光素子について説明したが、基板上に陰極、光電変換層および陽極を配置してもよい。

[0053] 次に、本発明の有機薄膜太陽電池の発電原理について説明する。

[0054] 図4は、バルクヘテロ接合型の太陽電池の動作メカニズムを説明する図である。有機薄膜太陽電池の光電変換プロセスは、a) 有機分子が光を吸収して励起子を発生する過程、b) 励起子の移動および拡散の過程、c) 励起子の電荷分離の過程、d) 両極への電荷輸送の過程に大きく分けられる。

[0055] ステップa) では、ドナーまたはアクセプターが光を吸収することにより励起子が発生する。この発生効率を η_1 とする。次に、ステップb) では、発生した励起子がp/n接合面へ拡散により移動する。この拡散効率を η_2 とする。励起子には寿命があるため、拡散長程度しか移動できない。ステップc) では、p/n接合面に到達した励起子が電子とホールに分離される。この励起子の分離の効率を η_3 とする。最後にステップd) にて、それぞれの光キャリアはp/n材料中を通じて電極へと輸送され、外部回路に取り出される。この輸送効率を η_4 とする。

[0056] 照射された光子に対する発生したキャリアの外部取り出し効率は、次の式で表すことが出来る。この値が太陽電池の量子効率に相当する。

$$\eta_{EQE} = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \cdot \eta_4。$$

実施例

[0057] (実施例 1)

実施例 1 として、熱アニール時に交流電圧を印加して有機薄膜太陽電池を作製した例を示す。

まず、光電変換層となる有機半導体の固形分の調製を行った。p 型有機半導体である P3HT (ポリ 3-ヘキシルチオフェン: Aldrich 社製 Plexcore (登録商標) OS2100) 50 重量部と、n 型有機半導体である 7OPCBM ([6, 6]-フェニル C71 醜酸メチルエステル: SOLENNE 社製 7OPCBM フラーレン 99%) 50 重量部を混合した。

[0058] 次に、溶媒であるモノクロロベンゼン 1 ml に対して、前記固形分 25 mg をサンプル瓶の中に加え、超音波洗浄機 (井内盛栄堂 (株) 製 US-2) 中で 50℃、2 時間超音波照射することにより溶解させ、光電変換層となる塗布溶液 K を得た。最後に、光電変換層となる塗布溶液 K を 0.2 μm のフィルターで濾過した。

[0059] 基板は 20 mm × 20 mm、厚さ 0.7 mm のガラス基板とした。このガラス基板に ITO 透明導電層をスパッタ法で 140 nm 堆積し、ITO 部をフォトリソグラフィ法により 3.2 mm × 20 mm の長形状にパターンニングした ITO 付ガラス基板を得た。

[0060] この基板を、界面活性剤 (和光純薬製 NCW1001) を 1% 含有した純水にて 5 分間超音波洗浄した後、純水の流水にて 15 分間洗浄した。さらにアセトンで 5 分間超音波洗浄し、IPA で 5 分間超音波洗浄した後、120℃ の恒温槽で 60 分間乾燥した。

その後、この基板を 10 分間 UV 処理し、表面を親水化した。

[0061] 塗布による成膜は次の工程にて行った。

まず、上記で作製した ITO 付ガラス基板上に、正孔輸送層となる PEDOT/PSS 水溶液 (スタルク社製 ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ (スチレンスルホネート))、商品名 Baytron PH500 をスピンコート法により 50 nm の厚さに成膜した。その後、200℃ のホットプレート上で 5 分間加熱乾燥した。なお PEDOT/PSS 水溶液は、

あらかじめ0.1 μm のフィルターで濾過したものを使用した。

[0062] 次に、光電変換層となる塗布溶液Kを正孔輸送層上に滴下し、スピンコート法により膜厚100 nmの光電変換層を形成した。

[0063] 次に、陰極として、真空蒸着装置を用いた蒸着法によりアルミニウム層を成膜した。基板ホルダーに、光電変換層を塗布し終えたITO付ガラス基板をセットして、陰極パターンマスクを重ね、蒸着機内に設置した。陰極パターンマスクは3.2 mm幅の長形状のスリットを有し、ITO層とスリットが交差するように配置した。従って、有機薄膜太陽電池素子の面積はこの交差する部分の面積となり、0.1024 cm^2 (3.2 mm $\times$ 3.2 mm)である。真空度が 3×10^{-6} torrになるまで排気し、Alの線材を抵抗加熱法によって80 nmの厚さに蒸着した。

[0064] 次に、蒸着が終了した基板を、ホットプレート上で交流バイアスを印加しながらアニーリングした。図5に、電圧を印加しながら熱アニーリングを行う装置の概念図を示す。電源アンプ21を、素子の陽極および陰極に接続している。加熱装置20としては、ホットプレートを使用した。素子本体に熱が伝達されやすいように、素子基板に直接加熱部が触れるように加熱することが望ましい。波形は、波形発生器22で生成し、電源アンプ21から出力を取った。

[0065] 陽極側にプラス電圧を印加した場合を順バイアスとした。反対に、陽極側にマイナス電圧を印加した場合は逆バイアスとしている。

電圧AC 10 V p-p、周波数0.5 kHzのサイン波を発生する電源で電圧を印加しながら、150°Cで10分間、ホットプレート上で素子のアニーリングを行った。金属板上で素子を冷却後に、電圧印加を停止した。

[0066] 次に、アニーリング後の基板を、中央を切削した封止ガラスをエポキシ樹脂で接着して封止した。

最後に、正負の電極から引き出し電極を取り出し、有機薄膜太陽電池とした。

[0067] このようにして作製した有機薄膜太陽電池について、電気出力測定装置（

株式会社マキ製作所)を用いて光電変換効率 η を測定した。測定用光源は、装置に付属のソーラシュミレータであり、照射照度 100 mW/cm^2 の出力である。本装置にて、電子負荷による $I-V$ 特性を測定して、光電変換効率を求めた。算出した光電変換効率は、 3.67% であった。

[0068] (実施例2)

印加する電圧を、 $AC\ 10\text{ V p-p}$ に $DC+4\text{ V}$ を重畳した直流重畳交流電圧としたことを除き、上記実施例1と同様に有機薄膜太陽電池を作製した。実施例1と同様に光電変換効率を算出したところ、 4.45% であった。

[0069] (比較例1)

電圧を印加せずに加熱処理のみを行うことを除き、上記実施例1と同様に有機薄膜太陽電池を作製した。実施例1と同様に光電変換効率を算出したところ、 3.11% であった。

[0070] (比較例2)

交流電圧の代わりに直流電圧 -5 V を印加したことを除き、上記実施例1と同様に有機薄膜太陽電池を作製した。実施例1と同様に光電変換効率を算出したところ、 3.19% であった。

[0071] (比較例3)

交流電圧の代わりに直流電圧 $+3\text{ V}$ を印加したことを除き、上記実施例1と同様に有機薄膜太陽電池を作製した。実施例1と同様に光電変換効率を算出したところ、 3.32% であった。

[0072] 上記実施例1および2ならびに比較例1～3の光電変換効率を、図6にまとめる。

[0073] 電圧を印加すると、印加しない場合と比較して光電変換効率の向上が見られた。また、直流電圧を印加した場合よりも交流電圧を印加した方が、光電変換効率は大きく向上した。特に、直流重畳交流電圧を印加した場合の光電変換効率の向上が最も顕著であった。

[0074] (試験例1：周波数の最適範囲の検討)

印加する交流電圧の周波数の最適範囲について検討した。印加する交流電

圧の周波数を変化させて、実施例 1 に記載したように有機薄膜太陽電池を作製し、光電変換効率を比較した。その結果を表 1 に示す。なお、印加する電圧は AC 10 V p-p に固定した。

[表1]

表 1: 周波数の最適範囲の検討

AC電圧[Vp-p]	周波数[kHz]	変換効率[%]
フロート		3.12
10	0.001	3.15
10	0.01	3.38
10	0.1	3.53
10	0.5	3.67
10	1	3.42
10	2	3.11
10	10	3.13
10	100	2.99

[0075] 周波数が 0.01 kHz ~ 1 kHz の場合に、光電変換効率の向上が見られた。

[0076] (試験例 2: 電圧値の最適範囲の検討)

印加する交流電圧値の最適範囲について検討した。印加する交流電圧の値を変化させて、実施例 1 に記載したように有機薄膜太陽電池を作製し、光電変換効率を比較した。その結果を表 2 に示す。なお、電圧の周波数は 0.5 kHz (サイン波) に固定した。

[表2]

表2: 電圧値の最適範囲の検討

AC電圧 [V _{p-p}]	電界強度 [V/mm]	周波数 [kHz]	変換効率 [%]
フロート	—	—	3.11
0.1	6.7×10^2	0.5	3.1
0.25	1.7×10^3	0.5	3.09
0.5	3.3×10^3	0.5	3.2
1	6.7×10^3	0.5	3.22
2	1.3×10^4	0.5	3.23
4	2.7×10^4	0.5	3.52
5	3.3×10^4	0.5	3.56
7	4.7×10^4	0.5	3.61
10	6.7×10^4	0.5	3.62
15	1.0×10^5	0.5	3.55
20	1.3×10^5	0.5	3.34
30	2.0×10^5	0.5	3.21
40	2.7×10^5	0.5	0.28

[0077] 印加する交流電圧が0.5 V_{p-p}～30 V_{p-p}の場合に、光電変換効率の向上が見られた。なお、有機層の厚みは150 nm(PEDOT/PSS 50 nm+光電変換層100 nm)であるので、電界強度に換算すると $3.3 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ [V/mm]の範囲となる。

[0078] (試験例3: デューティ比の最適範囲の検討)

印加する交流電圧のデューティ比(順バイアス電圧を印加する時間と逆バイアス電圧を印加する時間の比)の最適範囲について検討した。印加する交流電圧のデューティ比を変化させて、実施例1に記載したように有機薄膜太陽電池を作製し、光電変換効率を比較した。その結果を表3に示す。なお、印加する電圧はAC 10 V_{p-p}、電圧の周波数は0.5 kHz(サイン波)に固定した。

[表3]

表3: デューティ比の最適範囲の検討

AC電圧 [V _{p-p}]	周波数 [kHz]	デューティ比 (順バイアス: 逆バイアス)	変換効率 [%]
フロート	—	—	3.12
10	0.5	1:50	2.63
10	0.5	1:25	2.56
10	0.5	1:10	2.58
10	0.5	1:5	3.08
10	0.5	1:2	3.11
10	0.5	1:1	3.64
10	0.5	2:1	3.6
10	0.5	5:1	3.41
10	0.5	10:1	3.42
10	0.5	25:1	3.39
10	0.5	50:1	3.16

[0079] デューティ比が1 : 1 ~ 25 : 1 (順バイアス : 逆バイアス) の場合に、光電変換効率の向上が見られた。

[0080] (試験例4 : アニール温度の最適範囲の検討)

熱アニーリング時の熱処理温度 (アニール温度) の最適範囲について検討した。アニール温度を変化させて、実施例1に記載したように有機薄膜太陽電池を作製し、光電変換効率を比較した。その結果を表4に示す。なお、印加する電圧はAC 10 V_{p-p}、電圧の周波数は0.5 kHzに固定した。

[表4]

表4:アニール温度の最適範囲の検討

AC 電圧 [Vp-p]	周波数 [kHz]	アニール温度 [°C]	変換効率 [%]
10	0.5	25(熱処理なし)	2.21
10	0.5	40	2.23
10	0.5	70	3.4
10	0.5	100	3.44
10	0.5	120	3.42
10	0.5	150	3.62
10	0.5	160	3.62
10	0.5	170	3.41
10	0.5	200	0.96

[0081] アニール温度が40°Cまでは、熱処理しない場合の変換効率と比較して有意差がなかった。アニール温度が70～170°Cの場合に、光電変換効率の向上が見られた。

[0082] (試験例5:アニール処理時間の最適値の検討)

電圧を印加しながら行う熱アニール処理の処理時間の最適値について検討した。処理時間を変化させて、実施例1に記載したように有機薄膜太陽電池を作製し、光電変換効率を比較した。その結果を表5に示す。なお、印加する電圧はAC 10Vp-p、電圧の周波数は0.5kHz、アニール温度は150°Cに固定した。

[表5]

表5: アニール処理時間の最適範囲の検討

AC 電圧 [Vp-p]	周波数 [kHz]	処理時間	変換効率 [%]
10	0.5	1秒	1.95
10	0.5	5秒	2.12
10	0.5	10秒	3.38
10	0.5	1分	3.59
10	0.5	5分	3.53
10	0.5	10分	3.68
10	0.5	20分	3.67
10	0.5	30分	3.68
10	0.5	45分	3.12
10	0.5	60分	2.87

[0083] アニール処理時間が5秒までは2%程度の効率であったが、10秒以上アニール処理を行うと3%台の効率が観測された。また、10分～30分の範囲において、最も高い光電変換効率となった。以上の結果より、アニール処理時間の最適範囲は、10秒～30分の範囲であると言える。

[0084] (試験例6: 重畳する直流電圧の最適範囲の検討)

熱アニール工程において直流重畳交流電圧を印加する場合について、重畳する直流電圧の電圧値の最適範囲を検討した。重畳する直流電圧の電圧値を変化させて、実施例2に記載したように有機薄膜太陽電池を作製し、光電変換効率を比較した。その結果を表6に示す。なお、印加する電圧はAC 10 Vp-p、電圧の周波数は0.5 kHzに固定した。

[表6]

表6: 重畳する直流電圧の最適範囲の検討

AC 電圧 [Vp-p]	周波数 [kHz]	DC 重畳電圧 [V]	変換効率 [%]
10	0.5	-12	0.36
10	0.5	-10	0.23
10	0.5	-8	3.79
10	0.5	-6	3.83
10	0.5	-4	3.91
10	0.5	-2	3.84
10	0.5	-1	3.85
10	0.5	0	3.63
10	0.5	1	4.09
10	0.5	2	4.11
10	0.5	4	4.43
10	0.5	6	4.24
10	0.5	8	3.86
10	0.5	10	3.81
10	0.5	12	2.38
フロート	—	—	3.09

[0085] 重畳する直流電圧の値が $-8\text{ V} \sim 10\text{ V}$ の場合に、光電変換効率の向上が見られた。特に、マイナス側に大きな直流電圧を重畳した直流重畳交流電圧を印加すると、素子が破壊されやすい傾向にあった。また、プラスの直流電圧を重畳した直流重畳交流電圧の方が、光電変換効率の向上への寄与が大きい傾向があった。

[0086] (試験例7: 直流重畳交流電流の周波数の最適値の検討)

熱アニール工程において直流重畳交流電圧を印加する場合について、周波数の最適値を検討した。直流重畳交流電圧の周波数を変化させて、実施例2に記載したように有機薄膜太陽電池を作製し、光電変換効率を比較した。その結果を表7に示す。なお、印加する電圧はAC 10 V p-p 、重畳する直流電圧は $+4\text{ V}$ に固定した。

[表7]

表7: 偏倚重畳電流の周波数の最適範囲の検討

AC 電圧 [Vp-p]	周波数 [kHz]	DC 重畳電圧 [V]	変換効率 [%]
10	0.001	4	3.11
10	0.01	4	3.92
10	0.1	4	3.75
10	0.5	4	4.45
10	1	4	4.37
10	2	4	3.17
10	10	4	3.18
10	100	4	2.98
フロート	—	—	3.13

[0087] 周波数が0.01kHz～1kHzの場合に、光電変換効率の向上が見られた。また、重畳しない交流電圧を印加する場合（実施例1）と比較して、直流重畳交流電圧を印加した方が光電変換効率が高くなることが分かった。

符号の説明

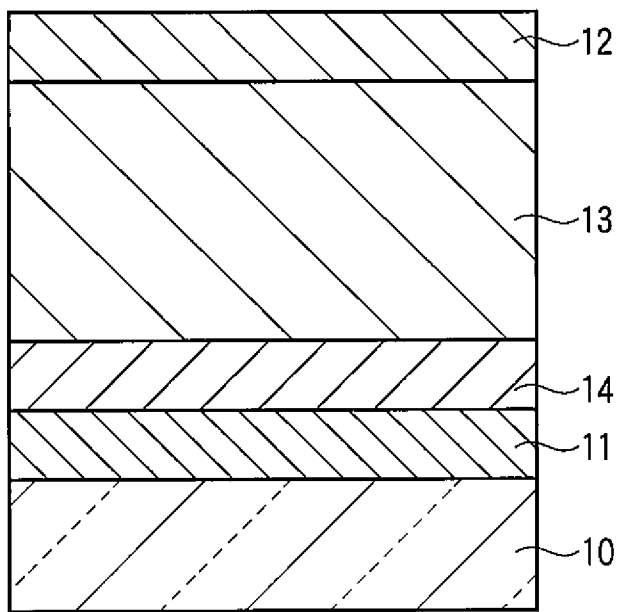
[0088] 1…p型半導体、2…n型半導体、10…基板、11…陽極、12…陰極、13…光電変換層、14…正孔輸送層、15…電子輸送層、20…加熱装置、21…電源アンプ、22…波形発生器。

請求の範囲

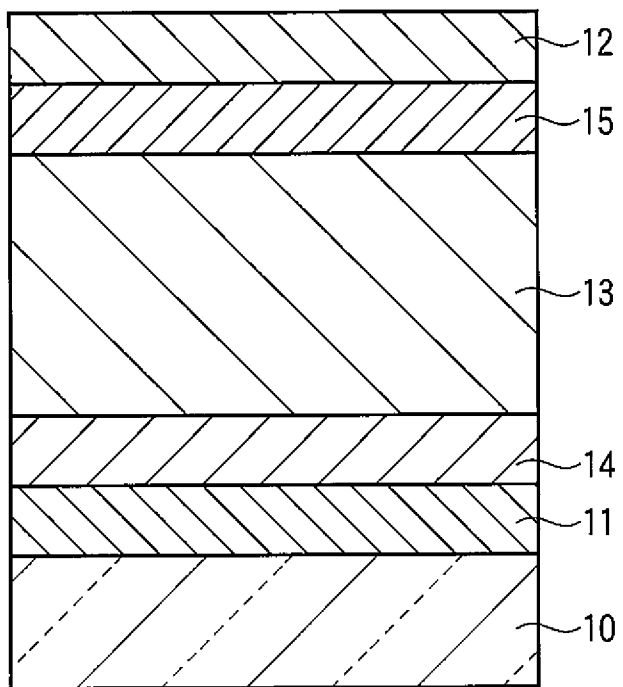
- [請求項1] 互いに離間して配置された一対の電極の間に、p型半導体とn型半導体とを含むヘテロ接合型の光電変換層を形成し、
前記光電変換層に周波数が0.01kHz以上1kHz未満の交流電圧を印加しながら熱アニーリングを行い、前記光電変換層における前記p型半導体と前記n型半導体の混合状態を制御することを特徴とする太陽電池の製造方法。
- [請求項2] 前記p型半導体および前記n型半導体の少なくとも一方が有機半導体であることを特徴とする、請求項1に記載の太陽電池の製造方法。
- [請求項3] 前記光電変換層がバルクヘテロ接合型であることを特徴とする請求項1に記載の太陽電池の製造方法。
- [請求項4] 前記交流電圧の電圧値 V_{ac} は、前記一対の電極間の距離を L としたとき、式 $2.5 \times 10^3 [V/mm] < V_{ac}/L < 2 \times 10^5 [V/mm]$ を満たす値であることを特徴とする請求項1に記載の太陽電池の製造方法。
- [請求項5] 前記交流電圧の順バイアスと逆バイアスのデューティ比が1:1～25:1であることを特徴とする請求項1に記載の太陽電池の製造方法。
- [請求項6] 前記熱アニーリングを70～170℃の範囲の温度で行うことを特徴とする請求項1に記載の太陽電池の製造方法。
- [請求項7] 前記熱アニーリングを10秒～30分間の範囲の時間で行うことを特徴とする請求項1に記載の太陽電池の製造方法。
- [請求項8] 互いに離間して配置された一対の電極の間に、p型半導体とn型半導体とを含むヘテロ接合型の光電変換層を形成し、
前記光電変換層に、交流電圧に直流電圧を重畳した直流重畳交流電圧を印加しながら熱アニーリングを行い、前記光電変換層における前記p型半導体と前記n型半導体の混合状態を制御することを特徴とする太陽電池の製造方法。

- [請求項9] 前記重畳する直流電圧の値が $-8\text{ V} \sim +10\text{ V}$ の範囲にあることを特徴とする請求項8に記載の太陽電池の製造方法。
- [請求項10] 前記直流重畳交流電圧は、周波数が 0.01 kHz 以上 1 kHz 未満の範囲にあることを特徴とする請求項8に記載の太陽電池の製造方法。
- [請求項11] 互いに離間して配置された一对の電極と、
前記電極間に設けられた、p型半導体とn型半導体とを含むヘテロ接合型の光電変換層と
を具備し、
前記p型半導体および前記n型半導体は、それぞれ自己組織化してミクロ相分離構造を形成し、前記自己組織化したp型半導体およびn型半導体は、前記一对の電極に対して垂直方向に配向し、且つ相互に絡み合っていることを特徴とする、請求項1に記載の方法により製造される太陽電池。

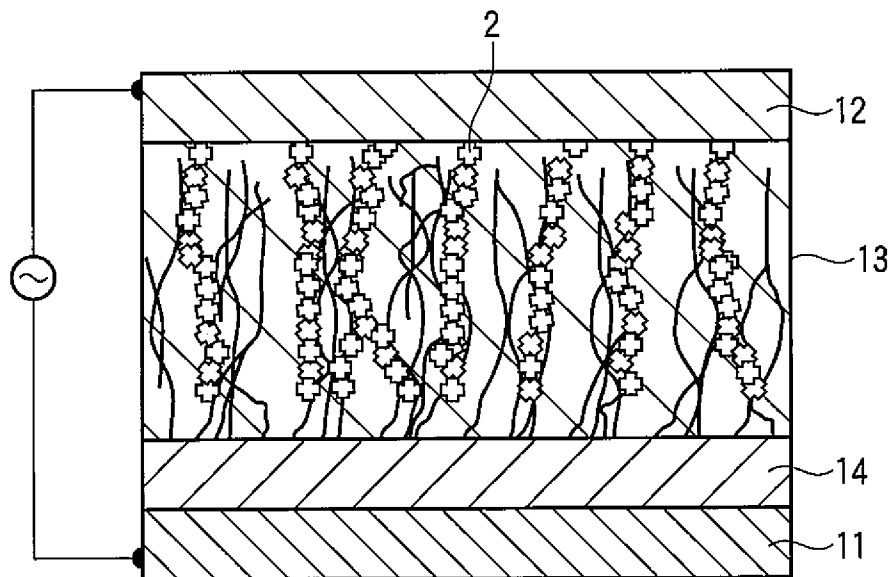
[図1]



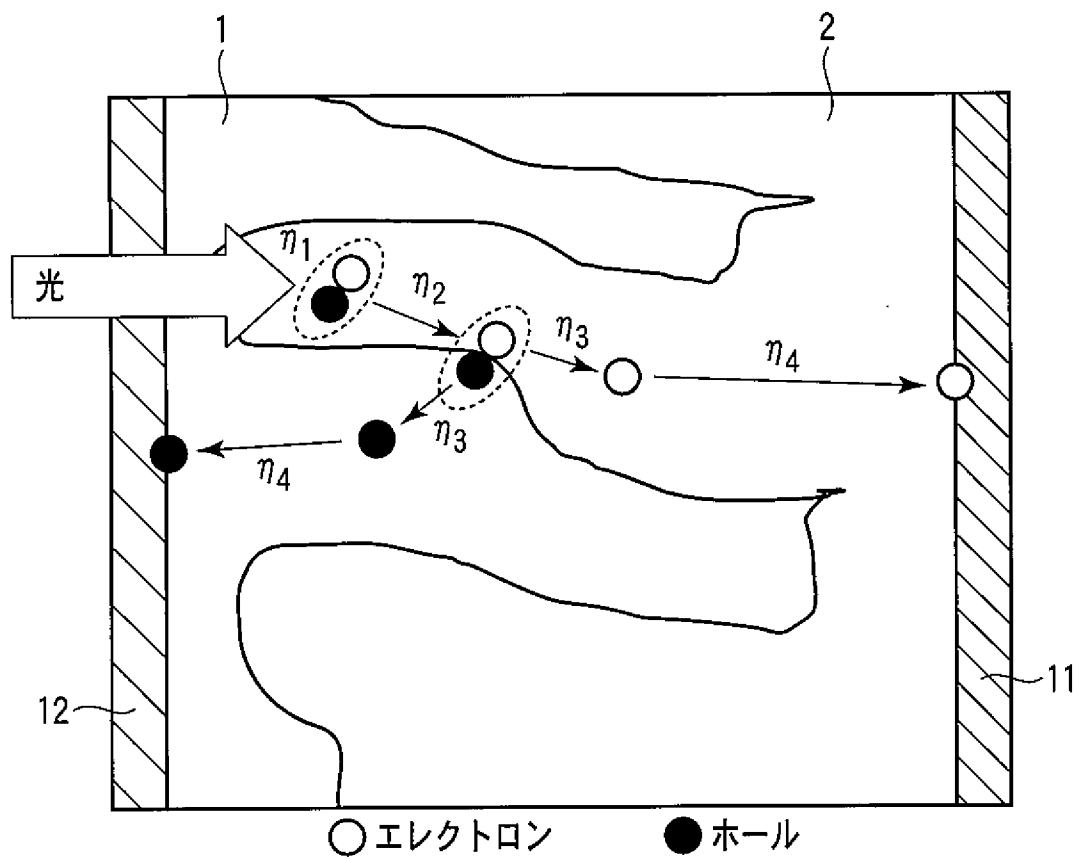
[図2]



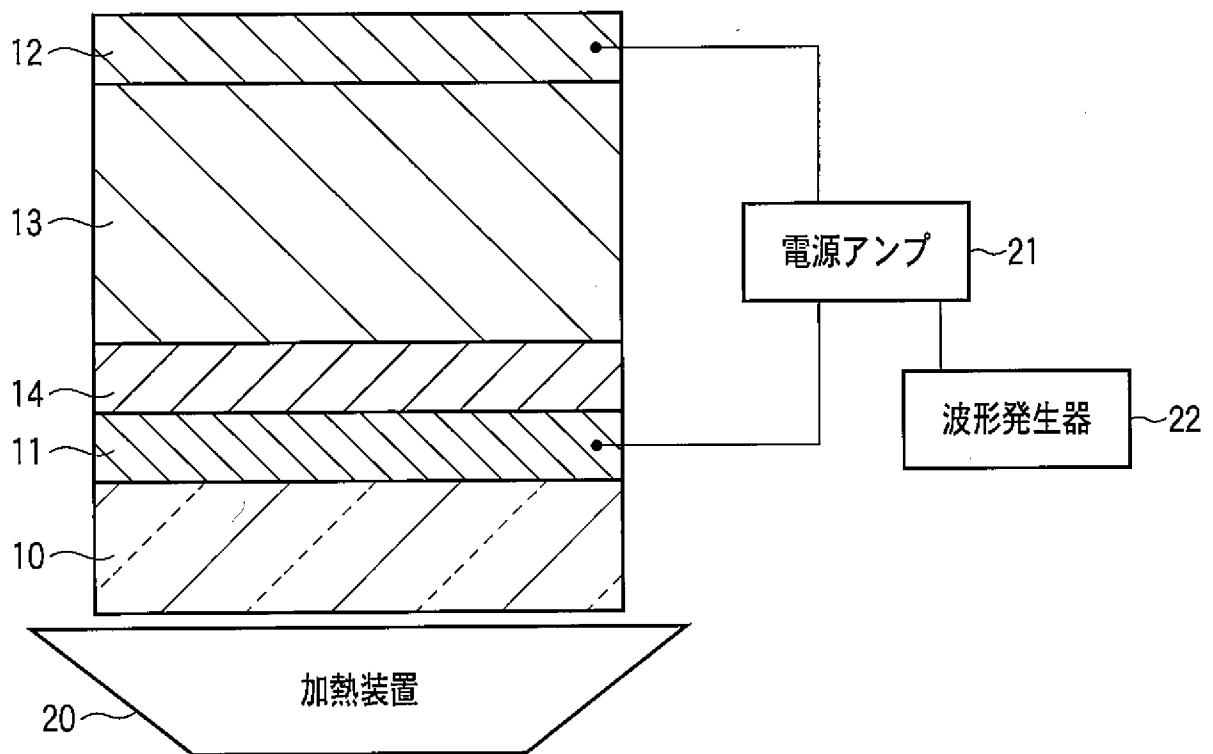
[図3]



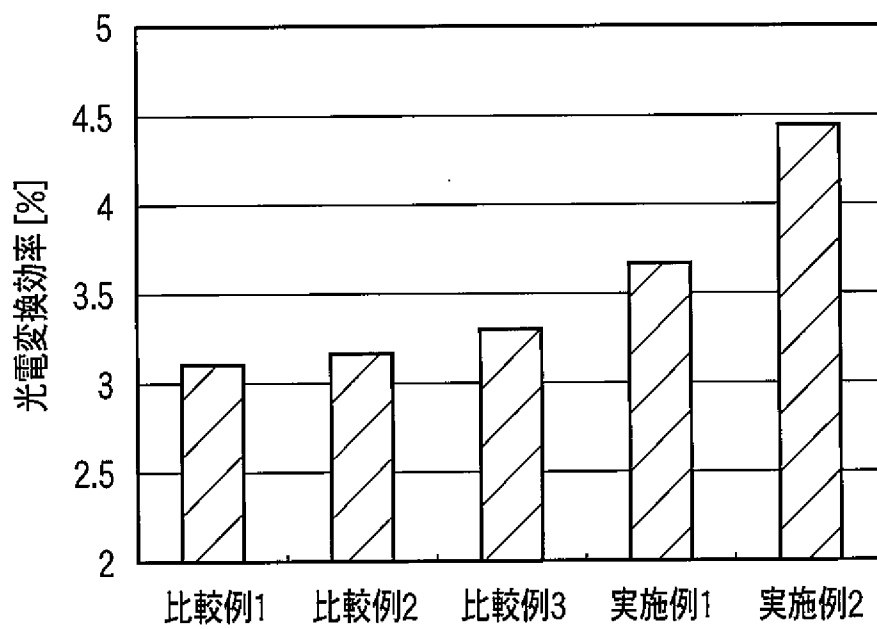
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/42-51/48

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-324259 A (Optrex Corp.), 13 December 2007 (13.12.2007), paragraphs [0045] to [0055] (Family: none)	1-11
A	WO 2009/122575 A1 (Pioneer Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), paragraphs [0013] to [0045] (Family: none)	1-11
A	Hiroki WATANABE et al., "Netsu Shorichu no Den'atsu Inka ga Yuki Usumaku Taiyo Denchi no Soshi Tokusei ni Oyobosu Koka", Dai 56 Kai Extended Abstracts, Japan Society of Applied Physics and Related Societies, no.3, 30 March 2009 (30.03.2009), page 1297	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May, 2010 (17.05.10)

Date of mailing of the international search report

25 May, 2010 (25.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052652

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-526404 A (Konarka Austria Forschung und Entwicklungs GmbH), 02 September 2005 (02.09.2005), paragraphs [0005] to [0014]; fig. 1 to 4 & US 2005/0268962 A1 & EP 1506582 A & WO 2003/098715 A1 & AT 7752002 A & CA 2482579 A	1-11
A	C. Sentein et al., Study of orientation induced molecular rectification in polymer films, OPTICAL MATERIALS, 1998.01, Vol.9, No.1-4, pp.316-322	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/42 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/42-51/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-324259 A (オプトレックス株式会社) 2007. 12. 13, 段落 【0045】 - 【0055】 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2009/122575 A1 (パイオニア株式会社) 2009. 10. 08, 段落 [0013] - [0045] (ファミリーなし)	1-11
A	渡辺寛樹 他, 熱処理中の電圧印加が有機薄膜太陽電池の素子特性 に及ぼす効果, 第 56 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, No. 3, 2009. 03. 30, p. 1297	1-11

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 元彦

2 K

3 9 1 4

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-526404 A (コナルカ オーストリア フォルシュングス ウント エントヴィックルングス ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2005. 09. 02, 段落【0005】－【0014】, 第1－4 図 & US 2005/0268962 A1 & EP 1506582 A & WO 2003/098715 A1 & AT 7752002 A & CA 2482579 A	1-11
A	C. Sentein et al., Study of orientation induced molecular rectification in polymer films, OPTICAL MATERIALS, 1998.01, Vol.9, No.1-4, pp.316-322	1-11