(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5681932号
(P5681932)
(45)発行日　平成27年3月11日(2015.3.11)　(24)登録日　平成27年1月23日(2015.1.23)

(51)Int.Cl.　　F I
H01L 51/48 (2006.01)　　H01L 31/04 182
H01L 51/44 (2006.01)　　H01L 31/04 135

請求項の数 21　(全 22 頁)

(21)出願番号　特願2013-531924(P2013-531924)
(86)(22)出願日　平成23年9月30日(2011.9.30)
(65)公表番号　特表2013-539235(P2013-539235A)
(43)公表日　平成25年10月17日(2013.10.17)
(86)国際出願番号　PCT/US2011/054290
(87)国際公開番号　WO2012/044971
(87)国際公開日　平成24年4月5日(2012.4.5)
審査請求日　平成25年8月5日(2013.8.5)
(31)優先権主張番号　61/388,347
(32)優先日　平成22年9月30日(2010.9.30)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　398014333
ユニヴァーシティ　オブ　サウス　フロリダ
アメリカ合衆国　フロリダ　３３６１２－９２２０，　タンパ，スペクトラム　ブールバード　３８０２，　スイート　１００
(74)代理人　100103207
弁理士　尾崎　隆弘
(72)発明者　ジェイソン　エリック　ルイス
アメリカ合衆国　フロリダ州　３３５５９　ルッツ　モーニングドライブ１５５０７
(72)発明者　シャオメイ　ジエン　ジアン
アメリカ合衆国　フロリダ州　３３６４７　タンパ　キャニオンクリークウェイ８２０６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】封止を備えたオールスプレー式シースルー型有機ソーラアレイ

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
第1面および第2面を有する基板と、前記基板はガラス、プラスチック又は布であり、
前記ガラスの第1面上に載置されるパターン加工が施されたＩＴＯ層と、前記ＩＴＯ層は前記ガラス基板上において第1方向に置かれる複数の接点として載置され、
前記ＩＴＯ層上に載置されるCs_2CO_3のパターン加工が施された界面バッファ層と、
前記Cs_2CO_3層上に載置されるポリ（３ヘキシルチオフェン）および（６，６）フェニルＣ６１ブチル酸メチルエステルの活性層と、前記活性層は１７０ｎｍから５７５ｎｍの厚みであり、
前記活性層上に載置されるポリ（３，４）エチレンジオキシチオフェン：ポリスチレンスルフォネートと５体積％のジメチルスルフォキシドを含むアノード層と、前記アノード層は８５ｎｍから１．１５μｍの厚みであり、
封止層と、前記封止層はガラス、プラスチック、または布であり、
前記層の間に気密シールを形成するために載置される紫外線硬化エポキシ樹脂封止材または銀塗料と
を含む有機太陽電池。
【請求項２】
前記ガラスは低アルカリ土類ボロアルミノシリケートガラスである請求項１の有機太陽電池。

【請求項３】
前記Cs_2CO_3層は５Åから１５Åの厚みである請求項１の有機太陽電池。
【請求項４】
前記活性層は１７０から３４５ｎｍの最終層厚みの層厚を有する請求項１の有機太陽電池。
【請求項５】
前記活性層の厚みは１７０から２３０ｎｍである請求項４の有機太陽電池。
【請求項６】
前記アノード層の厚みは８５ｎｍから６９０ｎｍである請求項１の有機太陽電池。
【請求項７】
前記アノード層の厚みは８５から１１５ｎｍである請求項６の有機太陽電池。
【請求項８】
前記活性層の厚みは２００ｎｍであり、前記アノード層の厚みは６００ｎｍである請求項５の有機太陽電池。
【請求項９】
$60mm^2$の活性面積を有する５０個の独立セルのアレイとなるように載置される一連の有機太陽電池を更に含む請求項１の有機太陽電池。
【請求項１０】
１０個のセルが連続して一列に載置されており、５列が並列接続される請求項９の有機太陽電池。
【請求項１１】
インジウムスズ酸化物が被覆される透明圧電材料を含む基板を得る工程と、
前記インジウムスズ酸化物被膜の上に炭酸セシウム層をスプレーコートすることによりカソードを形成する工程と、
前記Cs_2CO_3層上に載置されるポリ（３ヘキシルチオフェン）および（６，６）フェニルＣ６１ブチル酸メチルエステルの層をスプレーコートすることにより活性層を形成する工程と、前記活性層は１７０ｎｍから５７５ｎｍの厚みであり、
前記活性層上に載置される５体積％のジメチルスルフォキシドがドープされたポリ（３，４）エチレンジオキシチオフェン：ポリスチレンスルフォネート含むアノード層を形成する工程と、前記アノード層は８５ｎｍから１．１５μｍの厚みであり、
紫外線硬化エポキシ樹脂封止材または銀塗料を前記セルの端縁に塗布することにより、前記有機逆型太陽電池を封止する工程と
を含む有機逆型太陽電池の製造方法。
【請求項１２】
カソード層用基板を作製する工程を更に含み、前記工程は、
ポジ型フォトレジストを３８２５～５１７５ｒｐｍでスピンコートする工程と、
前記インジウムスズ酸化物をパターン加工するために前記ポジ型フォトレジストを９０℃でソフトベークする工程と、
前記ベークされたポジ型フォトレジストを２１．２５から２８．７５ワットに設定された一定強度モードの紫外線照射で露光させる工程と、
前記露光されたポジ型フォトレジストを現像する工程と、
前記露光されたポジ型フォトレジストを１２３．２５から１６６．７５℃でハードベークする工程と、
アセトンおよびコットンを用いて余分なフォトレジストを洗い流す工程と、
１００℃の２０％ＨＣｌ－７％HNO_3溶液で前記基板をエッチングする工程と
を含む請求項１１の方法。
【請求項１３】
アセトンおよびイソプロパノールを順に用いて手により前記基板を洗浄し、続いてＵＶオゾン洗浄を行う工程を更に含む請求項１２の方法。
【請求項１４】

０．２％重量（２ｍｇ／ｍＬ）のCs_2CO_3の２エトキシエタノール溶液を作る工程と、
前記溶液を一時間攪拌する工程と、
前記溶液をN_2キャリアガスを入れたスプレー装置に置く工程と
によりセシウム層を作製する工程を更に含む
請求項１１の方法。
【請求項１５】
２０ｍｇ／ｍＬのポリ（３ヘキシルチオフェン）のジクロロベンゼン溶液を６０℃で２４時間混合する工程と、
２０ｍｇ／ｍＬの（６，６）フェニルＣ６１ブチル酸メチルエステルのジクロロベンゼン溶液を６０℃で２４時間混合する工程と、
前記ポリ（３ヘキシルチオフェン）溶液および前記（６，６）フェニルＣ６１ブチル酸メチルエステル溶液を１対１の比率で組み合わせると共に、６０℃で２４時間攪拌する工程と、
前記溶液をN_2キャリアガスを入れたスプレー装置に置く工程と
により前記活性層を作製する工程を更に含む
請求項１１の方法。
【請求項１６】
ポリ（３，４）エチレンジオキシチオフェンおよびポリ（スチレンスルフォネート）の溶液を０．４５μｍフィルタでろ過する工程と、
前記ポリ（３，４）エチレンジオキシチオフェンおよびポリ（スチレンスルフォネート）の溶液をジメチルスルフォキシド溶液と混合して、５体積％の最終濃度のジメチルスルフォキシドを生じさせる工程と
前記ポリ（３，４）エチレンジオキシチオフェン‐ポリ（スチレンスルフォネート）‐ジメチルスルフォキシド溶液を室温で攪拌する工程と、
前記ポリ（３，４）エチレンジオキシチオフェン‐ポリ（スチレンスルフォネート）‐ジメチルスルフォキシド溶液を１時間音波処理する工程と、
前記溶液をN_2キャリアガスを入れたスプレー装置に置く工程と
によりアノードバッファ層を作製する工程を更に含む
請求項１１の方法。
【請求項１７】
前記有機逆型太陽電池の活性層にマスクを適用する工程と、
前記有機逆型太陽電池およびマスクを９０℃のホットプレート上に置く工程と、
前記ポリ（３，４）エチレンジオキシチオフェン‐ポリ（スチレンスルフォネート）‐ジメチルスルフォキシド溶液を前記活性層にスプレーコートする工程と、
前記有機逆型太陽電池およびマスクを前記ホットプレートから取り出す工程と、
前記マスクを前記有機逆型太陽電池から外す工程と
を更に含む請求項１６の方法。
【請求項１８】
前記アノード層が塗布された後に前記層を合わせてアニールする工程を更に含み、前記工程は、
前記有機逆型太陽電池を10^{-6}Ｔｏｒｒの真空に置く工程と、
前記有機逆型太陽電池を１２０℃でアニールする工程と
を含む請求項１１の方法。
【請求項１９】
前記基板を高真空（10^{-6}）Ｔｏｒｒにもう一度１時間置く工程と、
前記有機逆型太陽電池を１６０℃でアニールする工程と
を更に含む請求項１８の方法。
【請求項２０】
前記基板は低アルカリ土類ボロアルミノシリケートガラス基板である請求項１１の方法

。
【請求項２１】
前記有機逆型太陽電池を封止する工程は更に、
銀塗料を用い、該銀塗料を前記ガラス基板上の少なくとも１個の接点に塗布することによって、前記ガラス基板を封止する工程と、
前記銀塗料を乾燥させる工程と、
封止ガラスにノッチ加工を施す工程と、
アセトンおよびイソプロパノールを用いて前記封止ガラスを洗浄する工程と、
ＵＶオゾンを用いて前記ガラス基板を洗浄する工程と、
前記封止ガラスを紫外線硬化エポキシ樹脂を備えたグローブボックスに置く工程と、
前記紫外線硬化エポキシ樹脂を前記封止ガラスの端縁に塗布する工程と、
前記基板を逆にすると共に、該基板を前記封止ガラス上に置く工程と、
前記基板をＵＶオゾンで露光させる工程と
を含む請求項２０の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は有機太陽電池に関する。とりわけ、本発明はスプレー法を用いて作製される逆型有機太陽電池である。
【背景技術】
【０００２】
近年、エネルギ消費は劇的に高まっており、その要因の一部には、世界中での工業の著しい発展がある。増大するエネルギ消費は、石油燃料のような天然資源を使い過ぎてしまい、また、これらの資源の消費の副産物に対処することの地球規模の限界に耐えている。また、エネルギに対する今後の要求は、人口増加に伴い、また発展途上国がより多くのエネルギを要求するに伴い、大きく増大することが予想される。これらの要因により、経済的であり、有用で、且つ地球環境に最小限の影響を及ぼすのみである新規のクリーンなエネルギ源を開発することが必要とされる。
【０００３】
太陽電池は１９７０年代以降、それまでのエネルギ源の代替物として使用されている。太陽電池は太陽光からの既存のエネルギを使用するので、太陽光発電からの環境への影響は、従来型の発電よりもはるかに小さい。商品化された太陽電池の殆どは、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンを使用する無機太陽電池である。しかしながら、これらの無機シリコンベースの太陽電池は、複雑な工程を経て、高コストで製造されるので、太陽電池の使用には限界があった。これらのシリコンウェハベースの電池は脆く不透明な物質であるので、透明性が重要となる窓の技術等において、使用が制限されてしまう。また、これらの太陽電池モジュールは重量が大きく脆いので、取り付けが問題となる。加えて、屋根上などの取り付け位置は、一般的なビルの窓部分に比較して制限され、超高層ビルではなおさらである。このような欠点を解消するために、有機材料を使用した太陽電池が積極的に研究されている。
【０００４】
ＯＰＶでの太陽光発電工程は、先ず、主に高分子による光の吸収から始まり、次に、励起子の形成が続く。次に励起子は供与体（高分子）／受容体（フラーレン）の干渉へ移動し分離する。分離した電子および空孔は、ホッピングを介して逆方向の電極へ移動し、電極で回収されることにより、開路電圧（V_{oc}）が得られる。電極の接続の際に、光電流（短絡回路電流，I_{sc}）が生じる。
【０００５】
π結合高分子に基づく有機太陽電池は、高分子および炭素C_{60}の間における高速電荷移動の発見以降、集中的に研究されている。従来型の有機太陽電池デバイスは、インジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）またはＩＺＯのような酸化インジウム等、透明な基板をアノード

として、またアルミウムや他の金属をカソードとして使用している。電子供与体材料および電子受容体材料を含む光活性材料は、アノードとカソードの間に挟まれる。従来デバイスの供与体材料はポリ（３ヘキシルチオフェン）（Ｐ３ＨＴ）であり、これは共役高分子である。従来の受容体材料は（６，６）フェニルＣ６１ブチル酸メチルエステル（ＰＣＢＭ）であり、これはフラーレン誘導体である。ＩＴＯおよびアルミニウム接点の両方ともがスパッタリングおよび熱蒸着を使用しており、いずれも高価な高真空技術である。これらの太陽電池では、光は典型的には基板の側面に入射するので、透明な基板と透明な電極が必要となる。しかしながら、これにより基板や電極に選択され得る材料が制限されてしまう。また、導電性を高めるために３０～５００ｎｍの最小厚が必要とされる。さらに、有機光電変換層は、酸素や湿度の影響を受けやすく、エネルギ変換効率が低下すると共に、有機太陽電池のライフサイクルが短くなってしまう。有機太陽電池の開発は、３．６％の変換効率を達成した（非特許文献１）。

【０００６】

これらの高分子ＯＰＡは溶液処理が可能であるので、費用効果的な太陽光発電の可能性を期待できる。大面積のＯＰＶは印刷法（非特許文献２乃至６）、スピンコートおよびレーザスクライビング法（非特許文献７乃至９）、およびローラ印刷法（非特許文献１０）を用いて実証された。ＩＴＯ即ち透明導電体は、ＯＰＶにおいて空孔収集電極（アノード）として一般的に使用され、正常な形状のＯＰＶはＩＴＯアノードから始まり、通常はアルミニウムまたはカルシウムなどの低仕事関数金属である電子受容電極（カソード）が熱蒸着加工を介して付加される。

【０００７】

また、有機薄膜太陽電池の効率を高めるために、光活性層は低分子重量有機材料を用いて成長させられ、層は積層されると共に、層ごとに独立して機能するものであった（非特許文献１１）。或いは、開放端電圧（Ｖｏｃ）を二倍にするために、光活性層は積み重ねられ、約０．５から５ｎｍの金属層が間に置かれていた（非特許文献１２）。上述したように、光活性層の積み重ねは、有機薄膜太陽電池の効率を改善する最も有効な技術の一つである。しかしながら、光活性層を積み重ねると、異なる層からの溶液の生成により、層が溶解しかねない。また、積み重ねにより、太陽電池の透明度が制限されてしまう。金属層を光活性層の間に置くと、ある光活性層からの溶液が別の光活性層に浸透するのを妨げると共に、他の光活性層への影響を阻止する。しかしながら、金属層はまた光の透過率を低下させてしまい、太陽電池のエネルギ変換効率に影響を及ぼす。

【０００８】

しかしながら、太陽電池が窓に適用可能であるために、太陽電池の透明度に関する問題は最初に解消されなければならない。別の課題としては、有機太陽電池が商業的に実行可能であるために、大規模生産での費用を、現用の太陽光発電製品よりも低い効率を補償するべく、かなり低い製造コストに低減させることである。例えば、溶液ベースのオールスプレー式デバイスは不透明であったが、０．４２％もの高いＰＣＥを示した（非特許文献１３）。印刷法などの大規模生産技術により生産コストは低下するが、金属を特定の方法で使用することから、太陽電池の透明度が影響を受けてしまう。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【０００９】

【非特許文献１】P. Peumans and S.R.Forrest, Appl. Phys. Lett.79, 126 (2001)

【非特許文献２】Krebs and Norrman,Using light-induced thermocleavage in a roll-to-rollprocess for polymer solar cells, ACS Appl. Mater. Interfaces 2 (2010) 877-887

【非特許文献３】Krebs, et al., A roll-to-roll process toflexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operationalstability studies, J. Mater. Chem. 19 (2009) 5442-5451

【非特許文献４】Krebs, et al., Large area plastic solar cellmodules, Mater. Sci.

Eng. B 138 (2007) 106-111
【非特許文献５】Steim, et al., Flexible polymer Photovoltaic modules with incorporatedorganic bypass diodes to address module shading effects, Sol. Energy Mater.Sol. Cells 93 (2009) 1963-1967
【非特許文献６】Blankenburg, et al., Reel to reel wet coating as an efficient up-scalingtechnique for the production of bulk heterojunctionpolymer solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (2009) 476-483
【非特許文献７】Niggemann, et al., Organic solar cell modules for specific applications-fromenergy autonomous systems to large area photovoltaics,Thin Solid Films 516 (2008) 7181-7187
【非特許文献８】Tipnis, et al., Largte-area organic photovoltaicmodule-fabrication and performance, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (2009)442-446
【非特許文献９】Lugenschmied, et al., Flexible, long-lived, large-area, organic solar cells,Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91 (2007) 379-384
【非特許文献１０】Jung and Jo, Annealing-free high efficiencyand large area polymer solar cells fabricated by a roller painting process,Adv. Func. Mater. 20 (2010) 2355-2363
【非特許文献１１】P. Peumans, V. Bulovic and S. R. Firrest, Appl.Phys. Lett. 76, 2650 (2000)
【非特許文献１２】A. Yakimov and S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 80, 1667 (2002)
【非特許文献１３】Lim, et al., Spray-depositedpoly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)top electrode for organic solar cells, Appl. Phys. Lett.93 (2008) 193301-193304

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
従って、金属を使用することなく、透明度が高められた新規の太陽電池を可能にする新しい有機太陽電池製造方法が必要とされる。当該技術分野では、本発明が得られた時点で、透明度が高められたより安価でより単純なデバイスの製造という上記の目的をいかにして達成するかを記載していなかった。
【課題を解決するための手段】
【００１１】
スピンコート法に基づき、金属をカソード接点として使用する従来技術では、太陽電池の透明度が大きく制限されてしまい、また、大規模生産を困難にしている。本発明は、レイヤーバイレイヤースプレー技術により塗布される薄膜有機層を用いて、上記２つの問題を同時に解決する新しいスプレー技術を提供する。逆型有機太陽電池は、剛性および可撓性のいずれであっても、殆どの任意の所望される基板の上に形成される。基板の例としては、布、ガラスおよびプラスチックが挙げられる。例えば、基板は低アルカリ土類ボロアルミノシリケートガラスである。
【００１２】
パターン加工が施されたＩＴＯ層は基板の一方の面に形成され、基板上に第１方向で配向される一連の接点として構成される。パターン加工が施されたCs_2CO_3の界面バッファ層がＩＴＯ層の上に重ねられると共に、逆型セルのカソードとしてＩＴＯの機能を補佐する。Cs_2CO_3層は、ＩＴＯカソードを形成するのに有用であるように、当該技術分野において周知である任意の厚みで重ねられてよい。５Åから１５Åの間の厚みが特に有用であることが分かっている。ポリ（３ヘキシルチオフェン）および（６，６）フェニルＣ６１ブチル酸メチルエステルの活性層が、Cs_2CO_3層の上に重ねられる。活性層の厚みは変えられてもよいが、試験によれば、活性層は約２００ｎｍから約５００ｎｍの厚みであると、更に具体的に言うと約２００から約３００ｎｍの厚みであると特に有用である。ポリ（３，４）エチレンジオキシチオフェン：ポリ（スチレンスルフォネート）お

よび５体積％のジメチルスルフォキシドを含むアノード層が活性層の上に重なり、約１００ｎｍから約１μｍの厚みを備える。本発明の詳細な変形例において、アノード層の厚みは約１００ｎｍから約６００ｎｍであり、より具体的には約１００ｎｍである。逆型セルは紫外線硬化エポキシ樹脂封止材または銀塗料を用いて封止される。完成した逆型有機太陽電池は、一実施形態において、２００ｎｍの活性層の厚みと、６００ｎｍのアノード層の厚みを備える。

【００１３】

逆型有機太陽電池はアレイ状に構成されてよく、例えば、６０ｍｍ^{2}の活性面積を有し連続する５０個の独立した電池である。幾つかの変形例において、アレイは一列に１０個の電池が直列に載置され、５列が平行に接続されるように配向される。

【００１４】

逆型有機太陽電池の作製方法も提供する。インジウムスズ酸化物が被覆された透明な圧電材料を含む基板が得られている。幾つかの変形例において、ポジ型フォトレジストは約４５００ｒｐｍでスピンコート加工が施された後、９０℃でソフトベークされ、インジウムスズ酸化物をパターン加工した。ベークされたポジ型フォトレジストは次に、約２５ワットに設定された一定の強度モードで紫外線照射で露光して現像し、約１４５℃でハードベイクされた。余分なフォトレジストはアセトンおよびコットンを用いた洗浄により余剰分が取り除かれ、次に、１００℃のＨＣｌ２０％－ＨＮＯ$_3$７％の溶液でエッチングが施された。逆型有機太陽電池は次に任意で、アセトンを用いて、その次にイソプロパノールを用いて洗浄され、次に少なくとも１５分間ＵＶオゾン洗浄が行われた。カソードは、インジウムスズ酸化物被膜の上に炭酸セシウム層をスプレーコートすることにより形成された。炭酸セシウムは任意で、当該技術分野において周知のとおりに作製された。有用な作製方法は、０．２％重量（２ｍｇ／ｍｌ）のＣｓ$_2$ＣＯ$_3$を含む２エトキシエタノール溶液を作製し、１時間攪拌することであった。次に溶液は、カソードに塗布するために、Ｎ$_2$キャリアガスを入れた噴霧装置に置かれた。

【００１５】

その後、Ｃｓ$_2$ＣＯ$_3$層の上に載置されたポリ（３ヘキシルチオフェン）および（６，６）フェニルＣ６１ブチル酸メチルエステルの層をスプレーコートすることにより、活性層が形成され、活性層は約２００ｎｍの厚みから約５００ｎｍの厚みであった。活性層は任意で、当該技術分野において通常の知識を有する者が利用可能な方法を用いて作製された。有用な作製は、２０ｍｇ／ｍＬのポリ（３ヘキシルチオフェン）のジクロロベンゼン溶液を６０℃で２４時間、２０ｍｇ／ｍＬの（６，６）フェニルＣ６１ブチル酸メチルエステルのジクロロベンゼン溶液を６０℃で２４時間、夫々別々の容器で混合することにより生じた。ポリ（３ヘキシルチオフェン）溶液および（６，６）フェニルＣ６１ブチル酸メチルエステル溶液は次に、１：１の比率で組み合わされ、６０℃で２４時間攪拌され、次に、溶液はＮ$_2$キャリアガスを入れた噴霧装置に置かれ、逆型有機太陽電池に塗布された。逆型有機太陽電池の作製変形例では、複数の薄層が最初に、一般的には６００－９００μｌを塗布するように噴霧された。次に、最終的な連続厚状被膜が、活性層被膜を完成させるように塗布された。

【００１６】

次に、５体積％のジメチルスルフォキシドがドープされたポリ（３，４）エチレンジオキシチオフェン：ポリスチレンスルフォネートを活性層に噴霧することにより、活性層はアノード層と重ねられ、アノード層は約１００ｎｍから約１μｍの厚みである。次に、逆型有機太陽電池は、紫外線硬化エポキシ樹脂封止材または銀塗料をセルの端縁に塗布することにより封止された。アノードは任意で、当該技術分野に属する通常の知識を有する者が利用可能な方法を用いて作製された。しかし、有用な作製は、ポリ（３，４）エチレンジオキシチオフェンおよびポリ（スチレンスルフォネート）溶液を０．４５μｍのフィルタでろ過すると共に、ろ過された溶液をジメチルスルフォキシド溶液と混合して最終濃度の５体積％のジメチルスルフォキシドを生じさせ、続いて、ポリ（３，４）エチレンジオキシチオフェン‐ポリ（スチレンスルフォネート）‐ジメチルスルフォキシドの溶液を室

温で攪拌した。次に、溶液は１時間音波処理されると共に、塗布のためにN_2促進剤を入れた噴霧装置に置かれた。

【００１７】

次に、逆型有機太陽電池の層は任意で、逆型有機太陽電池を10^{-6}Ｔｏｒｒの真空下に置いた後、次に逆型有機太陽電池を１２０℃でアニールすることにより合わせてアニールされた。加えて、逆型有機太陽電池は、基板を10^{-6}Ｔｏｒｒの真空下にもう一度１時間置き、逆型有機太陽電池を１６０℃でアニールすることを含む２ステップアニールが施されてもよい。

【００１８】

逆型有機太陽電池の層が塗布および任意のアニールを含み作製されると、逆型有機太陽電池は、銀塗料を基板上の少なくとも１個の接点に塗布すると共に、塗料を乾燥させることにより封止される。次に、封止基板は、アセトンおよびイソプロパノールを用いて、ノッチ加工されると共に洗浄された。封止基板は、基板を形成するために使用される材料など、当該技術分野において周知である任意の透明材料であってよい。次に、任意でＵＶオゾン洗浄が行われた。逆型有機太陽電池および封止基板は、紫外線硬化エポキシ樹脂を備えたグローブボックス内に置かれ、紫外線硬化エポキシ樹脂は封止ガラスの端縁に塗布され、また、逆型有機太陽電池基板は封止ガラス上に置かれた。次に、電池は紫外線オゾンで露光された。

【００１９】

結果的に得られた逆型有機太陽電池は、透明な接点を備えた溶液処理可能な有機太陽光層を使用しており、逆型有機太陽電池の光の透過が改善する。目下、４平方ミリメートル（$4mm^2$）の活性面積を備えた単一のセルに対して－１．３％のエネルギ変換効率が達成されると共に、０．３９ボルトの開路電圧および０．４６ｍＡの短絡回路電流が得られる。

【００２０】

本発明をより十分に理解するために、以下の詳細な説明を、添付の図面と合わせて参照されたい。

【図面の簡単な説明】

【００２１】

【図１】エアブラシを用いてスンテンレス鋼シャドーマスクを介して基板へ噴霧される変性ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳを示す図。窒素が２０ｐｓｉの圧力のキャリアガスとして使用される。

【図２】スプレー層を含む新規の逆型ＯＰＶセルを示す斜視図。

【図３】新規の逆型ＯＰＶおよび従来の積み上げ構造によって構成された対照デバイスの電圧－電流プロットを比較するグラフ。

【図４】エネルギｈｖを有する光子を受光する新規の有機太陽電池を示す図。

【図５】Cs_2CO_3層を備えておらず、或いはCs_2CO_3層を異なるスピン速度で備えた場合に、どのようにしてCs_2CO_3層が逆型セルの性能に影響を及ぼすかを示す電圧‐電流グラフ。

【図６】５％のＤＭＳＯを含むＰＥＤＯＴ：ＰＳＳの指示されるような異なる噴霧厚みでの透過スペクトラを示すグラフ。５００ｎｍから１μｍの厚み範囲であり、５５０ｎｍでは６０～６０％の透過率である。

【図７】ＩＴＯおよび厚みが異なるｍ－ＰＥＤＯＴ（変性ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）のスプレー式アノードの透過率の比較を示すグラフ。

【図８】ＩＴＯおよび厚みが異なるｍ－ＰＥＤＯＴ（変性ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）のスプレー式アノードのシート抵抗の比較を示すグラフ。

【図９】２００ｎｍの活性層（Ｐ３ＨＴ：ＰＣＢＭ）（黒色線および塗りつぶされた四角）と６００ｎｍのｍ－ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ層（灰色線および塗りつぶされた円）の透過スペクトラを示すグラフ。

【図１０】異なるｍ－ＰＥＤＯＴ層組成が逆型太陽電池の性能にどのように影響を与える

かを示す電圧‐電流グラフ。
【図１１】異なるアニール条件下においてＡＭ１．５の太陽光照射で測定された３個のテストセルのＩ‐Ｖ特性を示すグラフ。１２０℃（明るい灰色円）または１６０℃（黒塗り四角）のいずれかで１０分間の１ステップアニールと、１２０℃で１０分間アニールした後、高真空に１時間置き、１６０℃で１０分間アニールする２ステップアニール（中間の灰色三角）を含む。
【図１２】タングステンランプ照射下での図５ａの３個のテストセルのＩＰＣＥを示すグラフ。異なるアニール条件は、１２０℃（明るい灰色の円）または１６０℃（黒塗りの四角）のいずれかでの１０分間の１ステップアニールと、１２０℃で１０分間アニールした後、高真空に１時間置き、１６０℃で１０分間アニールする２ステップアニール（中間の灰色三角）を含む。
【図１３】直列接続を示す逆型ソーラアレイのデバイス構成を示す断面図。
【図１４】様々なアニール条件下においてＡＭ１．５の太陽光照射で測定された４個の逆型スプレー式ソーラアレイのＩ－Ｖ特性を示すグラフ。１２０℃（点線）または１６０℃（薄い灰色線）での１ステップアニールと、２ステップアニール（黒塗り四角）を含む。これらの３個のアレイはｍ－ＰＥＤＯＴ７５０をアノードとして使用する。４個めのアレイ（濃い黒線）はｍ－ＰＥＤＯＴ５００をアノードとして使用すると共に、１６０℃でアニールされた。
【図１５】ＡＭ１．５の連続太陽光照射下での逆型ソーラアレイのＩ－Ｖ特性を示すグラフ。第１測定（黒色点線）はアレイが形成されて封止された直後に行われた。挿入図は、（封止されていない）スプレー式テスト用セルのＩ－Ｖ特性の時間依存性を示す。
【発明を実施するための形態】
【００２２】
逆型配置には２つの手法がある。一方の手法は完全にＩＴＯが存在しないものであり、ジマーマン（Zimmermann）等によるラップスルー法（Zimmermann, et al., ITO-free wrap through organic solar cells-a module concept for cost-efficient reel-to-reel production, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91 (2007) 374-378）または電子接点としてカプトン箔およびアルミニウム／クロミウム２層システムの使用（Manceau, et al., ITO-free flexible polymer solar cells: from small model devices to roll-to-roll processed large modules, Org. Electron. 12 (2011) 566-574）、およびクレブス（Krebs）等による１３０μｍの厚みのポリエチレンテレナフタレート（ＰＥＮ）基板への銀ナノ粒子を含む底面電極の形成（Krebs, All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps, Org. Electron. 10 (2009) 761-768）を用いる。別の手法としては、ＩＴＯ上に電子伝達層を加えて、カソードとして機能させることである。デバイスが最初にカソードとして変性ＩＴＯから作られる逆型配置ＯＰＶは、単一セル（Huang, et al., A Semi-transparent plastic solar cell fabricated by a lamination process, Adv. Mater. 20 (2008) 415-419、Yu, et al., Efficient inverted solar cells using TiO2 nanotube arrays, Nanotechnology 19 (2008) 255202-255207、Li, et al., Efficient inverted polymer solar cells, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 253503-253506、Zou, et al., Metal grid/conducting polymer hybrid transparent electrode for inverted polymer solar cells, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 203301-203304、Waldauf, et al., High efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 233517-233520、Zhou, et al., Inverted and transparent polymer solar cells prepared with vacuum-free processing, Sol. Eng. Sol. Cells 93 (2009) 497-500）と、ソーラモジュール（Krebs and Norrman, Using light-induced thermocleavage in a roll-to-roll process for polymer solar cells, ACS Appl. Mater. Interfaces 2 (2010) 877-887、Krebs, et al., A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies, J. Mater. Chem. 19 (2009) 5442-5451、Krebs, et al., Large area plastic solar ce

ll modules, Mater. Sci. Eng. B 138 (2007) 106-111）の両方で研究されてきた。

【００２３】

スプレー技術を利用するＯＰＶ単一セルはこれまでにも報告されている（Weickert, et al., Spray-deposited PEDOT:PSS for inverted organic solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 2371-2374、Kim, et al., Performance optimization of polymer solar cells using electrostatically sprayed photoactive layers, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 3538-3546、Kim, et al., Substrate heated spray-deposition method for high efficient organic solar cell: morphology inspection, Jap. J. Appl. Phys. 49 (2010) 01800-01804）。しかしながら、これらの研究全てが高真空蒸着およびスピンコート法の少なくともいずれかを用いる。本発明は、スプレー法により形成された最初の逆型ソーラアレイである。スピンコートに基づき、また金属をカソード接点として使用するため、太陽電池の透明度が大きく制限されると共に、大規模生産が困難となる従来の技術と比べて、新規のスプレー技術はこれらの２つの問題を同時に解決する。薄膜有機ソーラアレイは、このレイヤーバイレイヤースプレー技術を利用して、所望の基板（硬質、可撓のいずれであってもよい）上に形成される。この技術により、高真空や高温が必要なくなり、また、現用のシリコンや無機薄膜太陽光製品に関連する低生産率や高コスト製造が解消される。更に、この技術は、布やプラスチックを含むあらゆる種類の基板に用いることができる。

【００２４】

本明細書で使用される“約”という用語は、数値と関連しておおよそまたは略を意味し、または数値のプラスマイナス１５％に設定される範囲を意味する。

【００２５】

本明細書で使用される“実質的に”という用語は、完全に特定されるそのものではなくても、極めて近くて違いが僅かであることを概して意味する。

【００２６】

本明細書で説明される全てのスプレー用マスクは、タウンテクノロジーズ社（Towne Technologies, Inc.）により特注生産された。

【００２７】

モノクロメータ（Newport Oriel Cornerstone 1/4m）と結合された２５０Ｗのタングステンハロゲンランプを用いて、デバイスの光電変換効率（ＩＰＣＥ）または外部量子効率（ＥＱＥ）が測定された。

【００２８】

ケースレー(Keithley)２０００マルチメータと接続されたＵＶ増大シリコン検出器によって、光電流が検出された。活性層の透過スペクトラムは、同じ光学セットアップで行われた。

【実施例１】

【００２９】

コーニング（Corning）（登録商標）低アルカリ土類ボロアルミノシリケートガラス基板（デルタ・テクノロジー社（Delta Technology, inc.）を備え、４～１０Ω／平方の公称シート抵抗を有するインジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）は、４”×４”に予め切断されると共に、ポジ型フォトレジスト，シプレイ（Shipley）１８１３を用いてパターン加工され、４５００ｒｐｍでスピンコートされ、且つ９０℃のホットプレートで３分間ソフトベークされた。次にこの構造体は、２５ワットに設定された一定強度モードを使用して、紫外線ランプで１．４秒間露光された。構造体はシプレイＭＦ３１９を用いて約２．５分間現像され、水ですすいだ後、１４５℃で４分間ハードベークされた。余分なフォトレジストは、アセトンおよびコットンで洗浄して取り除かれた。基板は、１００℃のＨＣｌ２０％および$HNO_3$７％溶液で５～１１分間エッチングが施された。構造体はエッチャントから取り出されると共に、アセトン次にイソプロパノールを用いて手で洗浄された。構造体は更にＵＶオゾンを用いて少なくとも１５分間洗浄された。

【００３０】

Cs_2CO_3界面バッファ層は、０．２％ｗｔ（２ｍｇ／ｍＬ）のCs_2CO_3（アルドリッチ）の２エトキシエタノール溶液を作り、且つ溶液を一時間攪拌することにより作製された。Cs_2CO_3は、ＩＴＯの仕事関数を、カソードとして利用するべく、略４．０ｅＶまで減少させるために選択された。層は約７～１０センチメートルの距離から、２０ｐｓｉに設定されたN_2を使用して、スプレーコートにより基板に塗布された。次に生成物は、N_2グローブボックス（MBraun MOD-01）内において、１５０℃で１０分間アニールされた。

【００３１】

活性層溶液は、ポリ（３ヘキシルチオフェン）溶液（Ｐ３ＨＴ；リーキ・メタルズ・インコーポレイテッド（Riekie Metals, Inc.,），ネブラスカ州リンカーン、ＮＥ；４２Ｋの平均分子重量と９９％以上の位置規則性）および（６，６）フェニルＣ６１ブチル酸メチルエステル（ＰＣＢＭ；Ｃ６０，ナノＣインコーポレイテッド（Nano-C, Inc.,），マサチューセッツ州ウェストウッド、ＭＡ；純度９９．５％）のジクロロベンゼン溶液２０ｍｇ／mL夫々を混合することにより作製された。２つの溶液は、６０℃のホットプレート上で２４時間攪拌され、次に溶液は、１対１の比率で混合された。混合物は６０℃で更に２４時間攪拌され、最終的に１０ｍｇ／ｍＬの溶液が生成された。

【００３２】

活性被膜は、３０ｐｓｉに設定されたN_2を用いて、約７～１０センチメートルの距離からスプレーコートすることにより作製される。複数の薄層が最初に、噴霧毎に約６００～９００μlで構造体にスプレーされた。次に、約２００～３００ｎｍの最終的な厚みを有する活性層被膜を完成させるために、最後の厚状連続被膜が塗布された。ＤＣＢを備えた綿布を用いて、余剰分を基板から拭き取った。次に構造体は、イソプロパノールに入れられた綿布で拭き取られた。次に基板は真空の前室内で少なくとも１２時間乾燥させられた。

【００３３】

コバールシャドウマスクが所定位置に合わせられると共に、基板上にテープで止められた。次に、木製のダボを用いて、直列接続位置が拭かれた。

【００３４】

変性ポリ（３，４）エチレンジオキシチオフェン（ＰＥＤＯＴ）およびポリ（スチレンスルフォネート）（ＰＳＳ）溶液（ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ；ベイトロン（Baytron）５００および７５０；Ｈ．Ｃ．スターク・クゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクター・ハフトゥン（Starck GmbH.,）、ドイツ国ミュンヘン）を用いて、アノードバッファ層が作製された。ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳは希釈されると共に、０．４５μｍのフィルタをろ過させられた。このＰＥＤＯＴ：ＰＳＳろ過溶液は、５体積％のジメチルスルフォキシドと混合されると共に、室温で攪拌された後、１時間音波処理されて、変性ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ（ｍＰＥＤ）が生じた。ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ溶液は、単独で使用される時には、導電性が相対的に低く、デバイスの性能が低下する。ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳの導電性は、ジメチルスルフォキシドでドープさせることにより増大する。

【００３５】

マスク２はアノード１０、界面層４０、および活性層３０を含むセル上に置かれた。ｍＰＥＤ被膜は、基板／マスクを９０℃のホットプレート上におくことにより作製された。図１に示すように、基板／マスクは、噴霧装置３により、３０ｐｓｉに設定された窒素（N_2）をキャリアガスとして用いて、約７～１０センチメートルの距離からスプレーコートされた。最終的な厚みに達するまで、複数のスプレー薄層４が塗布された。次に基板がホットプレートから取り出され、マスクが取り除かれる。マスクでｍＰＥＤが取り除かれることがないように注意を払う必要があった。

【００３６】

次に基板は１時間、高真空（10^{-6}Ｔｏｒｒ）に置かれることにより、スプレーされた活性層を備えたデバイスの性能が向上した（Lim, et al., Spray-deposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) top electrode for organic solar c

ells, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 193301-193304）。真空後に、デバイスは１２０℃で１０分間アニールされた。次に真空およびアニール工程は、同じ条件で二回目が繰り返された。基板は最後に、銀塗料をデバイスの接点にまたは紫外線硬化封止材（EPO-TEK OG 142-12;エポキシ・テクノロジー・インコーポレイテッド（Epoxy Technology, Inc.,）マサチューセッツ州ビレリカ）を塗布し、塗料を乾燥させることにより封止された。次に、封止されたガラスがノッチ加工されると共に、手によりアセトンおよびイソパノールを用いて洗浄され、続いて、少なくとも１５分間ＵＶオゾン洗浄が行われた。次に封止されたガラスがグローブボックス内に、少量の紫外線硬化エポキシ樹脂およびペイントブラシと共に置かれた。紫外線硬化エポキシ樹脂はペイントブラシで封止ガラスの端縁に塗布された。次にデバイスは逆さにされると共に、封止ガラスの上に置かれた。次にデバイスはＵＶオゾンで１５分間露光され、封止エポキシ樹脂を硬化させた。

【００３７】

図２に分解された状態で示す逆型有機太陽電池１は、上述の方法を用いて製造された。逆型太陽電池１は、基板５上に形成される様々な活性材料および端子（アノードおよびカソード）層から構成される。アノード１０は、本例ではＩＴＯから構成されており、基板５上にスプレーされることにより、基板５の第１端縁組から延出する

"II"

パターンが形成される。界面バッファ層４０は、図２に示すように、最外縁を除きアノード１０を被覆する。界面バッファ層の成分は、界面を横切る電荷に勾配がもたらされて、従来の有機半導体とのｐ－ｎ接合に近づくように選択されることにより、ヘテロ接合の効率が一層高められた。一例となる界面層は、Cs_2CO_3、ＺｎＯ、または酸化チタンから構成される。活性層３０は界面バッファ層４０の上部に直接的に載置されると共に、ポリ（３ヘキシルチオフェン）および（６，６）フェニルＣ６１ブチル酸メチルエステルを用いて調合された。アノード２０は、カソードと同様に、しかしカソードと直交するように、活性層の上にパターンをなして載置された。一例となるアノード材料には、ジメチルスルフォキシドがドープされたＰＥＤＯＴ：ＰＳＳを含む。完全に封止された４μｍ×４μｍのアレイは、３０％以上の透明度を有することが分かっている。

【００３８】

デバイスは、金属カソードを用いて熱蒸着により、従来の積み上げ構造により形成される対照デバイスに対して分析された。この段階では、新規の逆型セルは、図３に示すように、対照デバイス（３．５％）よりも小さいＰＣＥ（１．３％）を有する。

【実施例２】

【００３９】

太陽電池は光電生成を判定するためにテストされた。有機太陽電池は、図４に示すように、エネルギｈｖを有する光子で露光された。エネルギ変換効率（ＰＣＥ）の算出において、標準的な太陽光スペクトラムに対するスペクトラムの不一致は訂正されなかった。

【００４０】

ソーラアレイの電流‐電圧（Ｉ－Ｖ）特性評価は、ニューポート（Newport）１．６ＫＷソーラシミュレータを用いて、１００ｍＷ／cm^2のＡＭ１．５放射照度で行われた。マルチセルアレイに対して良好な基準点を有するために、逆型単一セルテストデバイスは、１”×１”の基板上の４個の同一の小型セル（４mm^2）からなり、ｍ－ＰＥＤＯＴ５００をアノードとして用いた。図５は、Cs_2CO_3層がどのようにして逆型セルの性能に影響を与えるかを示す。Cs_2CO_3を有さない対照セル（黒丸）は、レジスタと略同様に作動すると共に、極僅かなV_{OC}（０．０３Ｖ）を有した。より低い性能は、カソードとのΩの法則に基づいていない接触に起因しており、活性層全体での組み込み式電場は減少する。厚みをより良好に制御するために、Cs_2CO_3は、これらのデバイス内において、洗浄されたＩＴＯ基板上にスピンコートされた。図５に示すように、Cs_2CO_3層の最適な厚みは、５０００ｒｐｍのスピン速度で得られた。７０００ｒｐｍなどのより

高速では、デバイスは、非連続的なCs_2CO_3層のためにあまり有用ではなかった。更に注目することとして、最適な厚みは、ＡＦＭトポグラフィによって測定されると、１０～１５Åであった。

【００４１】

ＩＴＯは通常、～４．９ｅＶの仕事関数を有し、これまでは一般的なＯＰＶデバイスにおいてアノードとして使用されている。逆型ＯＰＶ単一セルにＺｎＯ（Zou, et al., Metal grid/conducting polymer hybrid transparent electrode for inverted polymer solar cells, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 203301-203304）、TiO_2（Huang, et al., A Semi-transparent plastic solar cell fabricated by a lamination process, Adv. Mater. 20 (2008) 415-419; Yu, et al., Efficient inverted solar cells using TiO_2 nanotube arrays, Nanotechnology 19 (2008) 255202-255207; Li, et al., Efficient inverted polymer solar cells, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 253503-253506）、ＰＥＯ（Zhou, et al., Inverted and transparent polymer solar cells prepared with vaccum-free processing, Sol. Eng. Sol. Cells 93 (2009) 497-500）、およびCs_2CO_3（Huang, et al., A Semi-transparent plastic solar cell fabricated by a lamination process, Adv. Mater. 20 (2008) 415-419; Yu, et al., Efficient inverted solar cells using TiO_2 nanotube arrays, Nanotechnology 19 (2008) 255202-255207; Li, et al., Efficient inverted polymer solar cells, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 253503-253506）などの電子伝達層を追加することにより、ＩＴＯの仕事関数を調整することが以前に報告されている。先の報告によれば、Cs_2CO_3はＩＴＯの仕事関数を３．３ｅＶ程度まで低下させ得ることが示されている。０．２％のCs_2CO_3を含む２エトキシエタノール溶液を５０００ｒｐｍで６０秒間スピンコートすることにより、極めて薄いCs_2CO_3層（～１０Å）がＩＴＯの上に形成される。双極子層がCs_2CO_3およびＩＴＯの間に形成される可能性があることが報告された。双極子モーメントはＩＴＯの仕事関数を減らすのを助け、ＩＴＯがカソードとして作用するのを可能にした。

【００４２】

ＩＴＯ／Cs_2CO_3カソードの有効仕事関数を推定するために、１００ｎｍのアルミニウムカソードがガラス基板上に蒸着させられ、活性層およびｍ－ＰＥＤＯＴ層が上述のＩＴＯ／Cs_2CO_3カソード形態の時と同様にして形成されるように、対照デバイスは製造された。アルミニウムは透明ではないので、両方のデバイスにおいて、Ｉ－Ｖは、アルミニウム対照およびＩＴＯ／Cs_2CO_3カソードデバイスに対して同じ照射条件で、ｍ－ＰＥＤＯＴ側からの照射により測定された。図５に示すように、アルミニウムカソード対照デバイスのV_{oc}は０．２４Ｖである一方、７０００ｒｐｍでスピンさせられたＩＴＯ／Cs_2CO_3カソードデバイスのV_{oc}は０．３６Ｖであった。アルミニウムは４．２ｅＶの仕事関数を有することから、ＩＴＯ／Cs_2CO_3の有効仕事関数は４．１ｅＶに近いことが示されている。

【実施例３】

【００４３】

最適な活性層の構成要素を決定するために、ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳの様々な組成物が分析された。太陽電池は、ＰＨ－５００変性５％ＤＭＳＯを用いて、実施例１に記載する方法と同様にして作製された。スプレー式ｍＰＥＤＯＴの透過スペクトラは、図６に示すように、異なる厚みの活性層を用いて、様々な波長について測定された。図７および図８は、どのようにしてスプレー式ｍ－ＰＥＤＯＴ層の厚みがその透過率およびシート抵抗に影響を与えるかを示す。透過率は、モノクロメータ（Newport Oriel Cornerstone 1/4m）と結合された２５０Ｗのタングステンハロゲンランプを用いて測定された。ＩＴＯは比較の基準として選択された。約１００ｎｍの厚みでは、図７に示すように、ＩＴＯと比べて、ｍ－ＰＥＤＯＴの透過率は約８０％である。ｍ－ＰＥＤＯＴのシート抵抗は、標準的な４箇所プローブ測定（Van Zant, Microchip Fabrication, MaGraw-Hill, New York, ISBN 0-07-135636-3, 2000, pp.431-2、van der Pauw, A method of measuring the resistivity

and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, Philips Tech. Rev. 20 (1958) 220-224）を用いて測定された。予想通り、図８に示すように、抵抗は厚みが増すにつれて減少し、これはバルクモデルと一致する。

【００４４】

これらの２つのパラメータ（透過率およびシート抵抗）は、従来の金属接点に代わる接点としてｍ－ＰＥＤＯＴが使用されるのを可能にするために重要である。透明度および抵抗の間の妥協は、別の重要な製造パラメータである。現用のアレイは約６００ｎｍの厚みとなるように形成されており、７０Ω／平方の中程度の抵抗と約５０％の透過率を有する。

【００４５】

図９に示すように、活性層（Ｐ３ＨＴ：ＰＣＢＭ、２００ｎｍ）および６００ｎｍのｍ－ＰＥＤＯＴアノードの透過スペクトラを比較した。図示するスペクトラ範囲全体での合計透過率は、ｍ－ＰＥＤＯＴアノードへのスプレー後には、７３％から３１％に減少する。

【００４６】

太陽電池は、５％のＤＭＳＯで変性された異なるＰＥＤＯＴ組成物（ＰＨ－５００およびＰＨ－７５０）を用いて製造された。残りの手順については、実施例１において提供されたように従い、また性能は上述のように測定された。図１０に示すように、ＰＨ－７５０の性能は、初期の強電流を示しており、電圧の上昇に伴い減少した。反対に、ＰＨ－５００は、より低い電圧では動作が不十分であったが、より高い電圧ではＰＨ－７５０よりも良好に動作した。

【実施例４】

【００４７】

アニールは、有機太陽電池の性能を改善するために、最も重要な要因であることが分かっている。太陽電池は、１２０℃で１０分間の１ステップ、１６０℃で１０分間の１ステップ、または１２０℃で１０分間アニールした後、１時間の高真空に続き、１６０℃で１０分間の２ステップでアニールが生じることを除き、上述のように作製された。図１１および図１２は、異なるアニール条件での３個の逆型テストセルの電流‐電圧（Ｉ－Ｖ）および光電変換効率（ＩＰＣＥ）または外部量子効率（ＥＱＥ）の比較を示す。このようなアニール条件の選択の根拠としては、アニール温度および温度プロフィールの両方を実験するためであった。図１１によれば、１２０℃の１ステップアニールは、テストセルで最良の結果をもたらしており、１００ｍＶ／ｃｍ^{2}のＡＭ１．５放射照度の強度で、V_{oc}＝０．４８Ｖ、I_{sc}＝０．２３ｍＡ、ＦＦ＝０．４４、および１．２％のエネルギ変換効率であった。１６０℃での２番目のアニール工程はデバイスの性能をより低下させており、それは主に膜形態の好ましくない変化に起因するものであり、ＡＦＭ画像で確認されているがデータは示されていない。１６０℃での１ステップアニールのＰＣＥは、１２０℃での１ステップアニールおよび２ステップアニールの中間であったが、デバイスは最悪のＦＦを有するものであった。表１は、この３個のテストセルのＩ－Ｖ特性の詳細を示す。

【００４８】

【表１】

様々なアニール条件でのテストセルのI－V特性比較

テストセルNo.	Isc(mA)	Voc(V)	FF	η(%)	アニール条件
1	0.28	0.48	0.26	0.86	160℃、10分
2	0.23	0.48	0.44	1.2	120℃、10分
3	0.16	0.30	0.35	0.43	2ステップ

【００４９】

図１２において、ＩＰＣＥ測定によれば、２ステップアニールは１ステップアニールよりも悪く、これは図示されていないＩ－Ｖ測定値と一致していた。１６０℃と１２０℃でアニールされたセルでは、ＰＣＥとＩＰＣＥの間には一致していない部分があり、１６０℃でアニールされたセルは、１２０℃でアニールされたセルよりもＩＰＣＥは高いがＰＣＥは低いようである。ＩＰＣＥ測定は、タングステンランプからの照射下で行われる一方、Ｉ－Ｖはソーラシミュレータで行われており、タングステンランプと異なるスペクトラムを有するものである。それでも、ＩＰＣＥの積分はI_{sc}と比例するべきである。１６０℃の１ステップで製造されたデバイスは、エネルギ変換効率がより低いが、実際のところI_{sc}は、１２０℃のもの（０．２３ｍＡ）より大きい（０．２８ｍＡ）。１６０℃対１２０℃でのＩＰＣＥの積分の比率は約１．３であり、同じデバイスでのI_{sc}の比率は１．２であった。いかなる論理にも拘束されるものではないが、僅かな不一致は、セルは強い（ＩＶ）照射と弱い（ＩＰＣＥ）照射では異なって作用するという事実から生じているのかもしれない。通常、双分子（ＢＭ）再結合は、高光強度（ソーラシミュレータ）で始まり（Shaheen, et al.,
2.5% efficient organic plastic solar cells, Appl. Phys. Lett.
78 (2001) 841-843）、より顕著なＢＭ再結合を有するセルは、ソーラシミュレータからのような高強度照射では良好に作用しない。１６０℃でアニールされたセルは、データを示していないが、再結合中心として作用するより荒い形態に関連するより多くのトラップに起因して、１２０℃でアニールされたセルよりもＢＭ再結合の影響を多く受けるからかもしれない。同じ作用は、１６０℃でアニールされるデバイスおよび２ステップアニールのデバイスにおいて、図１１と図１２に示すI_{sc}の差よりも、ＩＰＣＥでのより大きな差を説明するために適用され得る。

【００５０】

１２０℃での１ステップアニール（ｂ）は、膜粗さの改善およびＰ３ＨＴとＰＣＢＭの最良の相分離を示しており、図１１および図１２に示すように、このアニールプロフィールを用いて、デバイスの高性能が説明される。２ステップアニールによるデバイスは、最も滑らかな膜を有するが、相分離はそれほど明確ではなかった。即ち、Ｐ３ＨＴ鎖およびＰＣＢＭ分子は、１６０℃の２回目のアニール後に、互いにより多く貫通すると共に、かなり小さいナノ領域を形成するものであり、これは領域間の電荷移動に好ましい（Kline and McGehee, Morphology and charge
transport in conjugated polymers, J Macromol. Sci. C:
Poly. Rev. 46 (2006) 27-45）。しかしながら、光生成キャリアの再結合は、電子サンドホールに対する別々の経路の欠如に起因して増大し、それにより、図１１および図１２に示すように、デバイスは２ステップアニール後に、１２０℃での１回目のアニール後よりも動作が悪化した。１６０℃のより高温での１ステップアニールによれば、より粗い膜（出来上がった状態のままのデバイスよりも粗い）が得られると共に、Ｐ３ＨＴ相およびＰＣＢＭ相は殆ど区別がつかない。この粗い膜はまた、活性層とｍ－ＰＥＤＯＴの界面にも影響を及ぼし、図１１および図１２に示すように、デバイスのＦＦはより悪い。

【実施例５】

【００５１】

太陽光の照射は、ソーラアレイの効率を２５０％まで向上させるために実施された。１．８０％のデバイスの効率は、ＡＭ１．５の放射照度でのアレイを用いて観察された。我々の予備データによれば、照射での性能の向上は、スプレーされたデバイスでのみ生じ、スピンコートにより作られたデバイスでは生じないことを示した。即ち、我々のスプレー技術によって製造された太陽電池は、太陽光ではより良好に動作するものであり、これは太陽光エネルギの用途では有益である。

【００５２】

ソーラアレイは、５０個の独立した逆型セルを形成することにより作製され、各々は６０mm^2の活性面積を備えると共に、ｍ－ＰＥＤＯＴ７５０またはｍ－ＰＥＤＯＴ５００のいずれかを半透明アノードとして使用した。アレイは、電圧を高めるために、一列に１０個のセルを直列に備えるように構成されており、また、電流を高めるために、５列が平列接続された。隣り合うセルは、図１３の断面図に示すように、有機層形態を用いて連結された。

【００５３】

アレイの特性は、上述のようにテストされた。上記の実施例４に説明する異なるアニール条件を用いて作製された４個のアレイのＩ－Ｖは、図１４に示すように、ＡＭ１．５太陽光照射で測定された。低温（１２０℃）での１ステップアニールは最悪の結果をもたらし、２ステップアニールは、１６０℃の第２高温アニール後に、Ｉ－Ｖ特性（V_{oc}，J_{sc}，ＦＦ，ＰＣＥ）の改善を示した。高温（１６０℃）での１ステップアニールは最良のV_{oc}をもたらし、また、２ステップアニールは最も高いJ_{sc}を生じさせる。アノードに関して、表２に示すように、ｍ－ＰＥＤＯＴ５００はＰＥＤＯＴ７５０よりも高いV_{oc}をもたらすようである。しかしながら、２ステップアニールおよび１６０℃での１ステップアニールでは、ＰＣＥに大きな差はなく、図１１および図１２に示すテストデバイスの結果とは対照的である。おそらく、アレイは面積が大き過ぎ、また多くの材料を含むことから、アニール継続時間がアレイに対して短過ぎると考えられる。また、アニールの温度、継続時間、および温度プロフィールの間における相互作用の調査は、最適なデバイス形成条件を見出すために継続している。

【００５４】

【表２】

様々なアニール条件でのアレイのI－V特性比較

アレイNo.	Isc(mA)	Voc(V)	FF	η(%)	アニール条件	m－PEDOT
1	17.0	3.9	0.30	0.68	2ステップ	750
2	11.5	4.0	0.39	0.62	2ステップ	750
3	6.30	2.8	0.37	0.22	2ステップ	750
4	13.0	4.0	0.33	0.56	160℃、10分	750
5	15.0	5.2	0.33	0.86	160℃、10分	500
6	12.0	5.8	0.30	0.70	160℃、10分	500
7	11.1	5.2	0.35	0.67	160℃、10分	500

スプレー式活性層の被膜数：薄層5、厚層2

スプレー式PEDOT:PSS層の被膜数：薄層6～7、厚層5

スプレー式CS2CO3層の被膜数：薄層1

【００５５】

逆型有機太陽電池では、興味深い状況が観察されており、図１５に示すように、これは「フォトアニール」と呼ばれる。ソーラシミュレータからの一定照射状態では、Ｉ－Ｖ特

性の突然の変化が、デバイスに応じて１０分から数時間の後に生じている。例えば、図１５に示すソーラアレイは、「フォトアニール」するために約１５分を要しており、照射状態で２．５時間後に最大ＰＣＥに達した。最も大きな変化はI_{sc}に生じており、２．５時間後には、１７から３５ｍＡまで２倍以上となった。V_{oc}の変化は、４．０から４．２Ｖとごく僅かであり、アレイの最大ＰＣＥは１．８０％であった。表３は、他のＩ－Ｖ特性の変化を挙げた。

【００５６】

【表３】

太陽光照射でのアレイのI－V特性変化

時間	Isc(mA)	Voc(V)	FF	η(%)
1日				
-0分	17	4.0	0.30	0.68
-12分	28	4.2	0.35	1.40
-150分	35	4.2	0.37	1.80
2日				
-0分	18	4.2	0.35	0.88
3日				
-0分	15	4.4	0.29	0.64
-120分	27	4.8	0.38	1.68

【００５７】

また注目すべきこととして、I_{sc}のこのような突然の増加は、Ｉ－Ｖ曲線での特徴的な「小刻みな揺れ」に付随して生じた。いかなる特定の理論に拘束されるものではないが、幾つかの作用により、このような観測が説明される。第１の作用は、活性層内での光強度の再分散を生じさせる光学干渉によるものである。シーラントエポキシ樹脂は加熱されて柔らかくなるので、封止ガラスとデバイスの間の距離が変化してしまい、結果的に光学損失がより少なくなる。その結果、短絡電流I_{sc}は増加する。この作用は、図１５の挿入図によって支持されており、図１５は、封止がないスプレー式テストセルの高速減衰を示す。封止は、酸化を最小限にすると共に、有機太陽電池の効率減衰の速度を落とすのにも役立つ。第２の作用としては、活性層のフォトアニールがデバイスの形態を改善すると共に、幾つかの弱点（切れた短絡）を直すことにより、I_{sc}およびＦＦが改善した。また、ＰＣＢＭが高分子鎖の間の空隙を貫通することにより、より良好な相分離を生じさせることも可能である(Geiser, et al., Poly(3-hexylthiophene)/C60 heterojunction solar cells: implication of morphology on performance and ambipolar charge collection, Sol. Eng. Sol. Cells 92 (2008) 464-473)。温度低下に従い、高分子鎖は元の形態に戻り、またＩ－Ｖ曲線は元の曲線に戻り、ある種の温度ヒステリシスを明示している。第３の作用は、先に完全に捕獲されたキャリア（即ちポーラロン）の温度活性に起因するものであり、より高い温度でより多くの光電流が結果的に得られる(Graupner, et al., Shallow and deep traps in conjugated polymers of high intrachain order, Phys. Rev. B 54 (1996) 7610-7613、Nelson, Organic

photovoltaic films, Curr. Opinion Solid State Mater.
Sci. 6 (2002) 87-95)。Ｉ－Ｖデータの小刻みな揺れは、フィルム形態の不均一性を表しており、またデバイス性能の全体的な向上は、活性層で先に捕獲された電荷の開放によるものである。この観察は、太陽光照射状態では通常は悪化を示す有機太陽電池の従来の概念を覆すものである(Dennler,
et al., A new encapsulation solution for flexible organic solar cells, Thin
Solid Films 511-512 (2006) 349-353)。驚いたことに、照射状態でのこの性能の向上は、スプレー式デバイスでのみ生じており、スピンコートによって作られたデバイスでは生じなかった。そのため、スプレー技術を用いて作製された太陽電池は、太陽光ではより良好に作用しており、これは太陽光エネルギの用途では明らかに有益である。熱アニールは、デバイスＰＣＥの改良では重要であった。また、最適なアニール条件は、小型の単一セルと５０個のセルから成る大型ソーラアレイでは同じではない。デバイスの光学的、電子的、形態特性の体系的な研究によれば、デバイスのエネルギ変換効率に対するナノ形態の影響が明らかになった。また、フォトアニール、即ち太陽光照射状況において、ヒステリシスパターンを伴う太陽電池ＰＣＥの２倍以上の増加は、太陽光の下での有機太陽電池の悪化という通常の理解と対照的である。フォトアニールはスプレー式太陽電池またはアレイでのみ観察されたという事実は、大規模且つ低コストである溶液ベースの太陽光エネルギの用途に有利な解決策をもたらすものである。

【００５８】

開示される先の明細書、全ての文献、行為、または情報は、それらの任意に組み合わせられた文献、行為又は情報が、公的に利用可能であり、周知であり、当該技術分野における一般的な知識の一部であり、または優先時点において任意の問題を解決するのに関連することが知られていることを容認するものではない。

【００５９】

上記に引用される全ての出版物の開示は、個々に参照されることにより各々が援用される範囲で、各々の全体が、参照により明らかに本明細書に援用される。

【００６０】

有機太陽電池および太陽電池の製造方法の実施形態が記載および例証されているが、本発明の大まかな主旨および原則から逸脱することなく、変形および変更が可能であることは、当該技術分野に属する者であれば理解できる。また当然のことながら、以下の請求の範囲は、本明細書に記載される本発明の一般的且つ特定の特徴全て、及び言語上の問題として、含まれるといえる本発明の範囲の全ての提示を網羅するものである。

【符号の説明】

【００６１】

１　逆型有機太陽電池
２　マスク
３　噴霧装置
４　スプレー薄層
５　基板
１０　アノード
３０　活性層
４０　界面バッファ層

【図１】

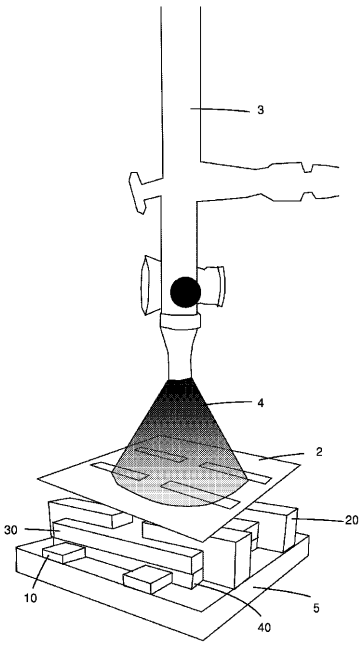


Figure 1.

【図２】

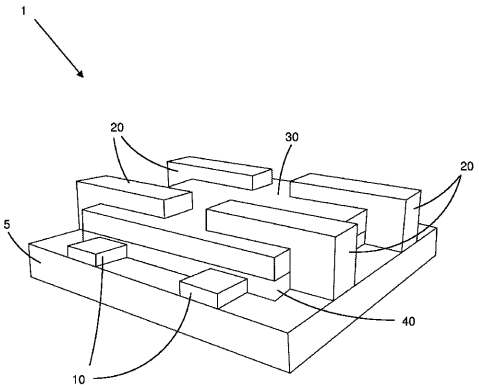
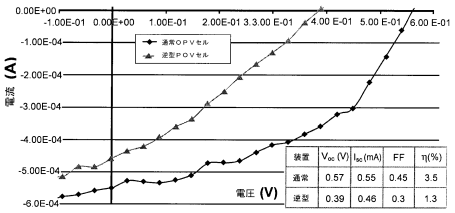


Figure 2.

【図３】



装置	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	FF	η(%)
通常	0.57	0.55	0.45	3.5
逆型	0.39	0.46	0.3	1.3

【図４】

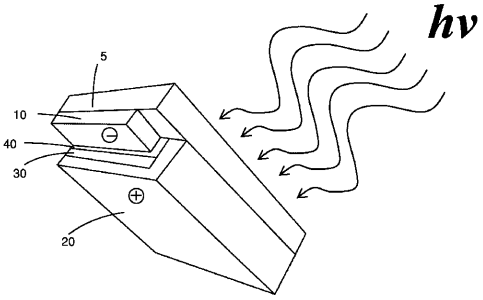
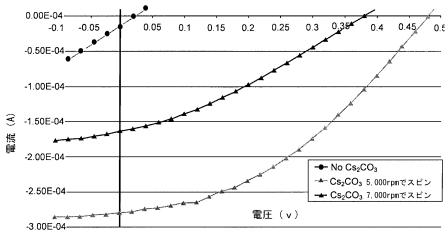
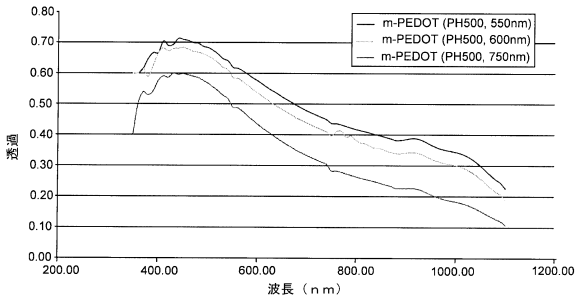


Figure 4.

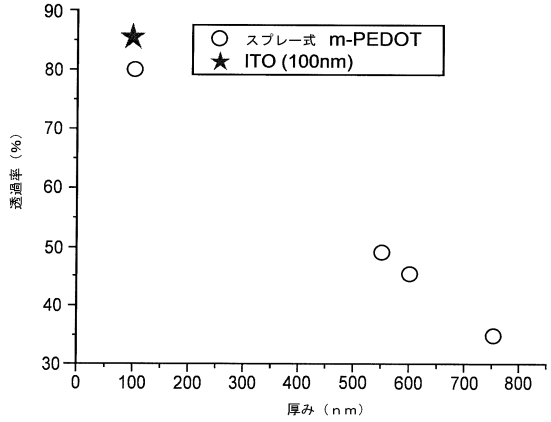
【図５】



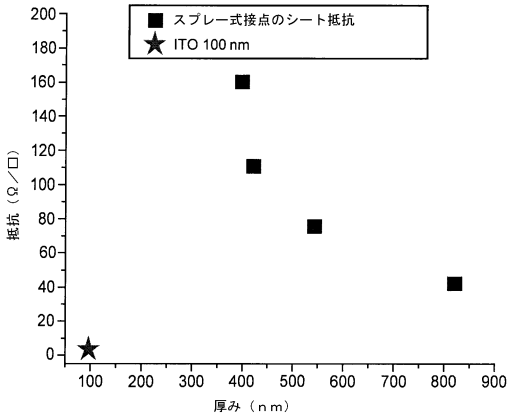
【図６】



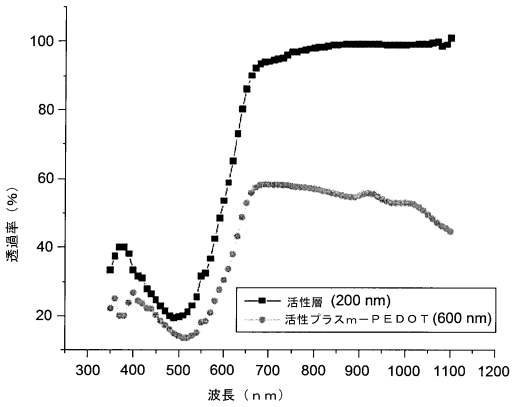
【図７】



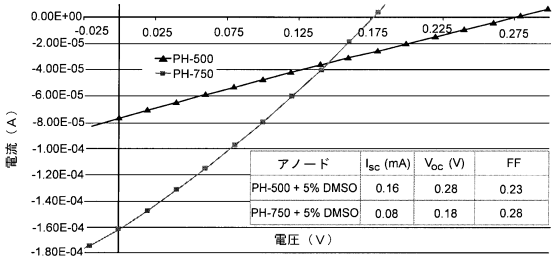
【図８】



【図９】

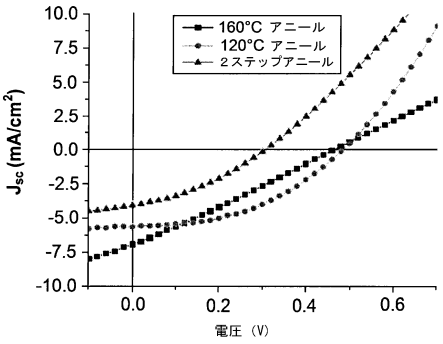


【図１０】

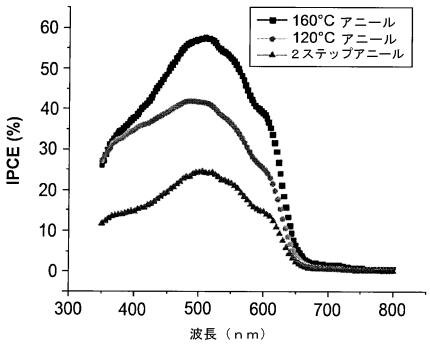


アノード	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	FF
PH-500 + 5% DMSO	0.16	0.28	0.23
PH-750 + 5% DMSO	0.08	0.18	0.28

【図１１】



【図１２】



【図１３】

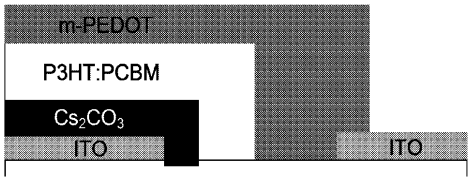
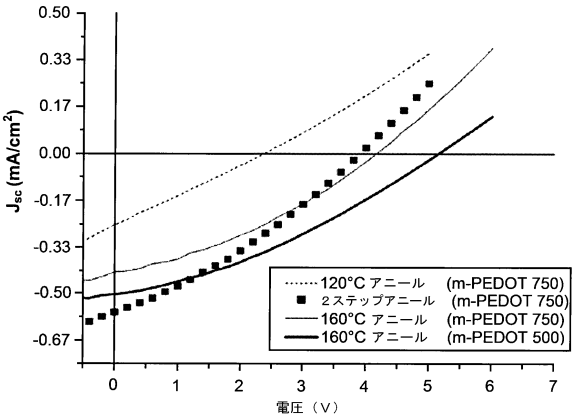
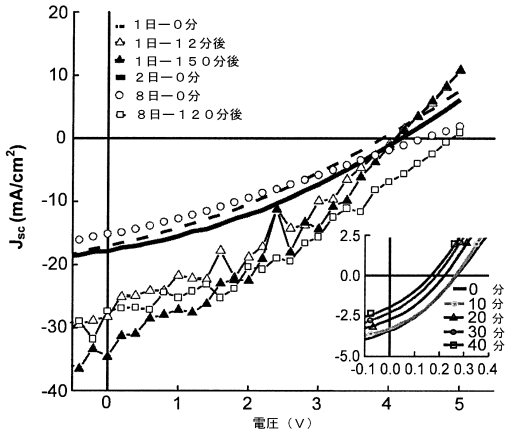


Figure 13.

【図１４】



【図１５】


１日－０分
１日－１２分後
１日－１５０分後
２日－０分
８日－０分
８日－１２０分後
J_{sc} (mA/cm^2)
電圧（Ｖ）
0 分
10 分
20 分
30 分
40 分

フロントページの続き

審査官　清水　靖記

(56)参考文献　特開２００８－２７２６４９（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００８／０２２３４４５（ＵＳ，Ａ１）
特開昭６０－２１９５２２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－０５９４１７（ＪＰ，Ａ）
特表２００６－５１１０７３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１０／０５４８９１（WO，Ａ１）
国際公開第２０１０／１０２１７８（WO，Ａ１）
米国特許出願公開第２００９／０２２９６６７（ＵＳ，Ａ１）
APPLIED PHYSICS LETTER, Spray-deposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenes ulfonate) top electrode for organic solar cells, Yee-Fun LIM, Sungsoo LEE, David J. HE RMAN, Matthew T. LLOYD, John E. ANTHONY and George G. MALLIARAS, ２００８年１１月１０日, Volume 93, Issue 19, Page 193301

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ　５１／４２－５１／４８