

(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
2014 年 2 月 6 日(06.02.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/020988 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01) *H01L 51/48* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065580
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 5 日(05.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-169236 2012 年 7 月 31 日(31.07.2012) JP
- (71) 出願人: 富士電機株式会社(FUJII ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 永井 優(NAGAI Masaru); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 吉田 郵司(YOSHIDA Yuji); 〒3050046 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 松井 茂, 外(MATSUI Shigeru et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座八丁目 1 6 番 5 号 銀座中央ビル 2 階 Tokyo (JP).

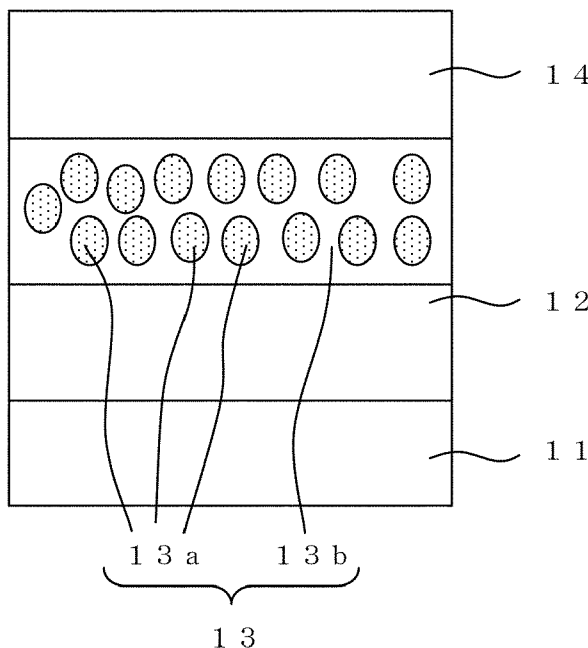
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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: ORGANIC THIN-FILM SOLAR CELL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 有機薄膜太陽電池及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is an organic thin-film solar cell having excellent power generation performance as a result of optimizing the structure of a bulk heterojunction layer. The organic thin-film solar cell is provided with: a bulk heterojunction layer (13) wherein p-type organic semiconductor domains (13a) and n-type semiconductor domains (13b) are present as separate phases; an anode (12) (or 14) positioned directly on one side of the bulk heterojunction layer (13) or with another layer therebetween; and a cathode anode (14) (or 12) positioned directly on the other side of the bulk heterojunction layer (13) or with another layer therebetween. The bulk heterojunction layer (13) has a structure wherein the p-type organic semiconductor domains (13a), which have an average diameter of 1 nm to 30 nm, are dispersed, and the p-type semiconductor domains (13a) are linked so that a percolation structure connecting both electrodes is not formed.

(57) 要約: バルクヘテロ接合層の構造を最適化して、発電性能に優れた有機薄膜太陽電池を提供する。この有機薄膜太陽電池は、p 型有機半導体のドメイン 1 3 a と n 型有機半導体のドメイン 1 3 b とが相分離しているバルクヘテロ接合層 1 3 と、バルクヘテロ接合層 1 3 の一方の面側に直接又は他の層を介して配置された陽極 1 2 (1 4) と、バルクヘテロ接合層 1 3 の他方の面側に直接又は他の層を介して配置された陰極 1 4 (1 2) とを備え、バルクヘテロ接合層 1 3 は、平均直径 1 nm 以上 30 nm 以下の p 型有機半導体のドメ

イン 1 3 a が分散しており、かつ、p 型有機半導体のドメイン 1 3 a どうしが連結して両電極間を接続するパーコレーション構造が形成されていない構造をなしている。

明 細 書

発明の名称：有機薄膜太陽電池及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、バルクヘテロ接合層を備えた有機薄膜太陽電池及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機材料を用いた薄膜太陽電池（以下、有機薄膜太陽電池という）の一つとして、透明電極層と対向電極層との間にバルクヘテロ接合層を形成してなる、バルクヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池がある（非特許文献 1 参照）。

[0003] バルクヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池は、例えば特許文献 1 に開示されるように、p 型有機半導体と n 型有機半導体と有機溶媒とを含む塗工液を、一方の電極層上に塗布してバルクヘテロ接合層を形成することにより製造される。

[0004] バルクヘテロ接合層の構造としては、以下の二つの要件が想定されている。

[0005] 第一の要件は、ドメインサイズに関するものである。バルクヘテロ接合層が光を吸収すると、ドメイン内に励起子が生成され、励起子がドメイン内を拡散して p n 界面に到達した後、自由電荷に分離される。バルクヘテロ接合層での励起子の拡散長は小さく、10～20 nm とされている。ドメインサイズがこの拡散長より大きい場合は、励起子は p n 界面に到達する以前に失活してしまうため、自由電荷が生成されない。そのため、ドメインサイズは 10 nm 以下であることが理想とされている。

[0006] 第二の要件は、ドメイン同士の連結構造に関するものである。バルクヘテロ接合層では、正孔は p 型材料、電子は n 型材料のドメインを、それぞれ伝導すると考えられる。したがって、ドメインが互いに分離して存在しているような状況では、例えば自由電荷が生じたとしても、電極まで伝導してゆくことが出来ない。これらの事情から、ドメイン同士は互いに接触してパーコレ

ーション構造を形成していることが理想とされている。

[0007] このため、バルクヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池においては、バルクヘテロ接合層 1 の構造として、図 4 に示されるように、ドメイン 1 a が励起子の拡散長より小さなサイズを持ち、かつ、ドメイン 1 a が電極 2, 3 まで連結したパーコレーション構造を有するものが理想とされている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：特開 2009-252768 号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献 1：F. P a d i n g e r, R. S. R i t t b e r g e r, N. S. S a r i c i f t c i, Adv. Funct. Mater. 2003, 13, 85

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] バルクヘテロ接合層の構造を直接観察した研究例は少なく、バルクヘテロ接合層の構造と、太陽電池性能との関係は十分に明らかではなかった。上述したバルクヘテロ接合構造の要件についても、これまでは仮説の域を出なかった。このため、理想的なバルクヘテロ接合構造が必ずしも明確となっていないために、素子の設計指針を確立出来ていないという状況が続いてきた。

[0011] よって、本発明の目的は、バルクヘテロ接合層の構造を最適化して、発電性能に優れた有機薄膜太陽電池を提供することにある。また、そのため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

[0012] 本発明者らは、鋭意研究の結果、図 4 に示される、バルクヘテロ接合層の構造として従来理想的であると考えられてきた構造は、必ずしも太陽電池性能にとって好ましいものではなく、短絡電流の低下をもたらす可能性が高い

ことを見出した。

[0013] そして、ドメイン同士が分離した構造は、従来の仮説に従うと、自由電荷が電極まで伝導してゆくことが出来ないため、好ましくないと考えられていたが、ドメインサイズが適切に制御された限りにおいて、短絡電流、開放電圧、曲線因子が向上して、高いエネルギー変換効率などを実現することが出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] すなわち、本発明の有機薄膜太陽電池は、p型有機半導体のドメインとn型有機半導体のドメインとが相分離しているバルクヘテロ接合層と、前記バルクヘテロ接合層の一方の面側に直接又は他の層を介して配置された陽極と、前記バルクヘテロ接合層の他方の面側に直接又は他の層を介して配置された陰極とを備えた有機薄膜太陽電池であって、

前記バルクヘテロ接合層は、平均直径1nm以上30nm以下のp型有機半導体のドメインが分散しており、かつ、p型有機半導体のドメインどうしが連結して両電極間を接続するパーコレーション構造が形成されていないことを特徴とする。

[0015] 本発明の有機薄膜太陽電池は、前記p型有機半導体のドメインが略球状をなして、前記バルクヘテロ接合層に分散していることが好ましい。

[0016] 本発明の有機薄膜太陽電池は、前記p型有機半導体がアモルファス性材料であり、前記n型半導体がフラーレン誘導体であることが好ましい。

[0017] 本発明の有機薄膜太陽電池は、前記バルクヘテロ接合層と前記陰極との間に、正孔ブロック層が挿入されていることが好ましい。

[0018] また、本発明の有機薄膜太陽電池の製造方法は、基板上に、第1電極層を形成する工程と、前記第1電極層上に、直接又は他の層を介して、p型有機半導体とn型有機半導体と有機溶媒とを含む塗工液を塗布して塗膜を形成する工程と、前記塗膜上に、直接又は他の層を介して、第2電極層を形成する工程と、前記第2電極層を形成したのち、前記塗膜を50℃以上140℃以下で、10分間以上30分間以下加熱処理する工程とを含むことを特徴とする。

発明の効果

[0019] 本発明の有機薄膜太陽電池によれば、短絡電流、開放電圧、曲線因子が向上して、高いエネルギー変換効率を実現できる。

[0020] また、本発明の有機薄膜太陽電池の製造方法によれば、第1電極層上に、直接又は他の層を介して、p型有機半導体とn型有機半導体と有機溶媒とを含む塗工液を塗布して塗膜を形成した後、該塗膜上に、直接又は他の層を介して第2電極層を形成し、その後、塗膜を50℃以上140℃以下で、10分間以上30分間以下加熱処理することで、平均直径1nm以上30nm以下のp型有機半導体のドメインが分散しており、かつ、p型有機半導体のドメイン同士が連結して両電極間を接続するパーコレーション構造が形成されていないバルクヘテロ接合層を備えた有機薄膜太陽電池を製造できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の有機薄膜太陽電池の概略図である。

[図2]試験例1のバルクヘテロ接合層の断面投影図である。

[図3]試験例2のバルクヘテロ接合層の断面投影図である。

[図4]従来理想とされてきたバルクヘテロ接合層の概略図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明の有機薄膜太陽電池について、図1を用いて説明する。

[0023] 図1に示す有機薄膜太陽電池は、基板11上に、第1電極層12、バルクヘテロ接合層13、第2電極層14が順次積層されて形成されている。

[0024] 基板11としては、特に限定されない。例えば、ポリイミドフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、アクリルフィルム、アラミドフィルム等の絶縁性プラスチックフィルム基板、ガラス基板、ステンレス基板などを用いることができる。なお、この基板が光入射側に配される場合には、光透過性の材料で構成すべきことはいうまでもない。

[0025] 第1電極層12、第2電極層14を構成する電極材料としては、特に限定はない。光入射側に配される電極層の電極材料としては、ITO（酸化イン

ジウム+酸化スズ)、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 IZO (酸化インジウム+酸化亜鉛)などの透明導電性酸化物が挙げられる。非受光側に配される電極層の電極材料としては、 Al 、 Mg 、 Ca 等の金属あるいはこれらの合金が挙げられる。

[0026] バルクヘテロ接合層13は、p型有機半導体のドメイン13aと、n型有機半導体のドメイン13bとが相分離した構造をなしている。そして、本発明においては、図1に示すように、平均直径1nm以上30nm以下のp型有機半導体のドメイン13aが、バルクヘテロ接合層13中にほぼ均一に分散しており、p型有機半導体のドメイン13aによるパーコレーション構造が形成されていないことが特徴である。

[0027] バルクヘテロ接合層13がこのような構造をなすことで、後述する実施例に示すように、短絡電流、開放電圧、曲線因子が向上して、高いエネルギー変換効率を実現できる有機薄膜太陽電池とすることができる。この理由は、詳細には分からないが、おそらく、pn界面で生じた正孔の一部が、p型有機半導体のドメインに加えて、n型有機半導体のドメインにも伝導しているためであると想定される。

[0028] p型有機半導体のドメイン13aのドメインサイズは、平均直径1nm以上30nm以下である。その平均直径は、1nm以上20nm以下がより好ましく、1nm以上10nm以下が特に好ましい。ドメインサイズが30nmを超えると、励起子がpn界面に到達する以前に失活して自由電荷が生成され難くなる。また、ドメインサイズが小さすぎると単位膜厚あたりの吸収フォトン数が少なくなって、短絡電流が低下する傾向にあるので、その下限は1nmである。

[0029] p型有機半導体のドメイン13aの形状は、略球状が好ましい。略球状であれば膜厚方向に生じる内部電場が効率良くpn界面に作用して、電荷分離効率が高まる。

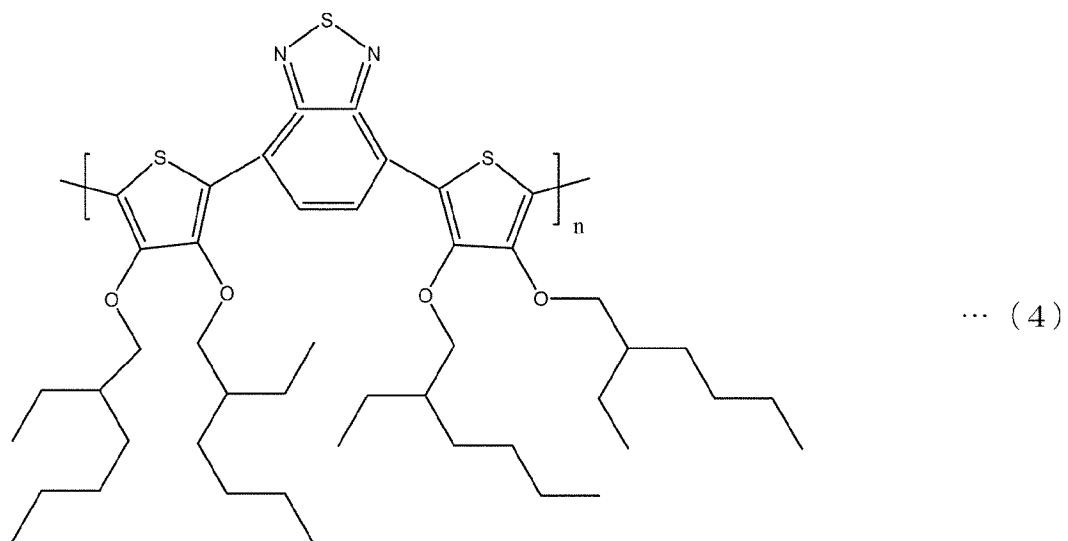
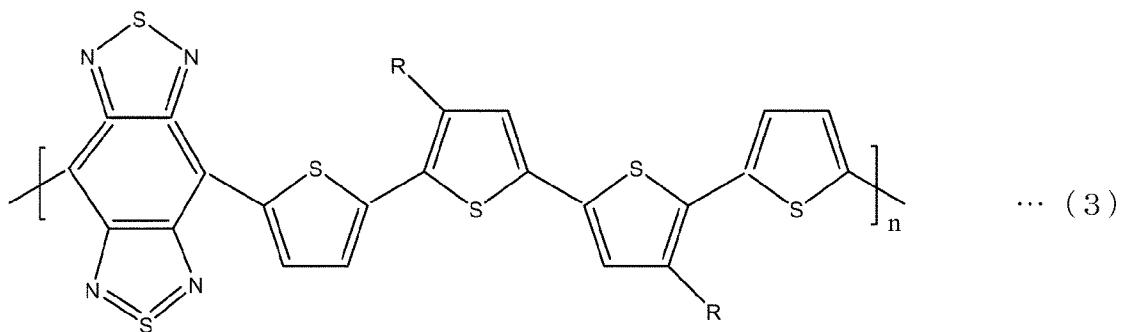
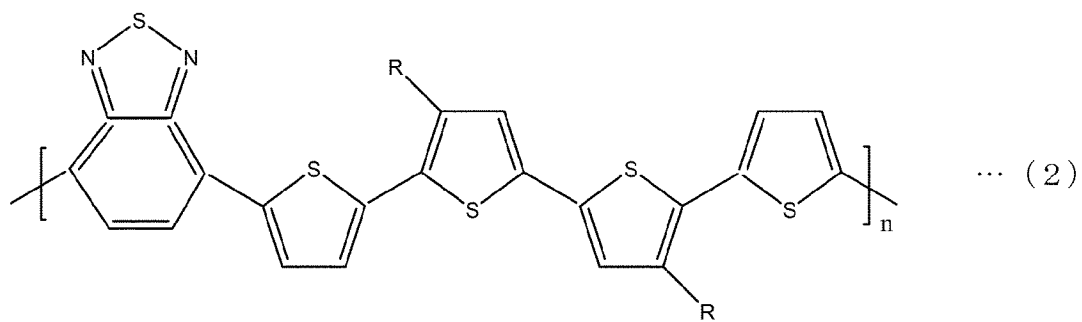
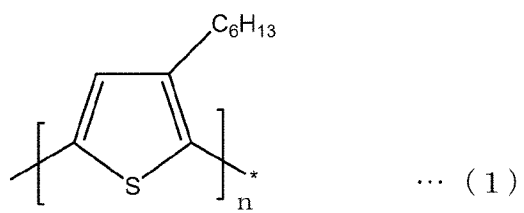
[0030] なお、バルクヘテロ接合層13の相分離構造は、*Focused Ion Beam* (FIB)を用いて薄片サンプルを作製したのちに、*Scann*

ing Transmission Electron Microscope (STEM)、Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) 等を用いて、透過像を観察することで確認できる。

[0031] バルクヘテロ接合層 13 を構成する p 型有機半導体としては、電子供与性を有する任意の有機材料を用いることができる。例えば、チオフェン、フェニレンビニレン、チエニレンビニレン、カルバゾール、ビニルカルバゾール、ピロール、イソチアナフェンおよびヘプタジエンなどの化合物、ならびに水酸基、アルキル基、アミノ基、メチル基、ニトロ基およびハロゲン基などを有する上記化合物の誘導体の重合体が挙げられるが、これらには限定されない。これらは、単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。例えば、下記式 (1) ~ (14) の化合物が一例として挙げられる。

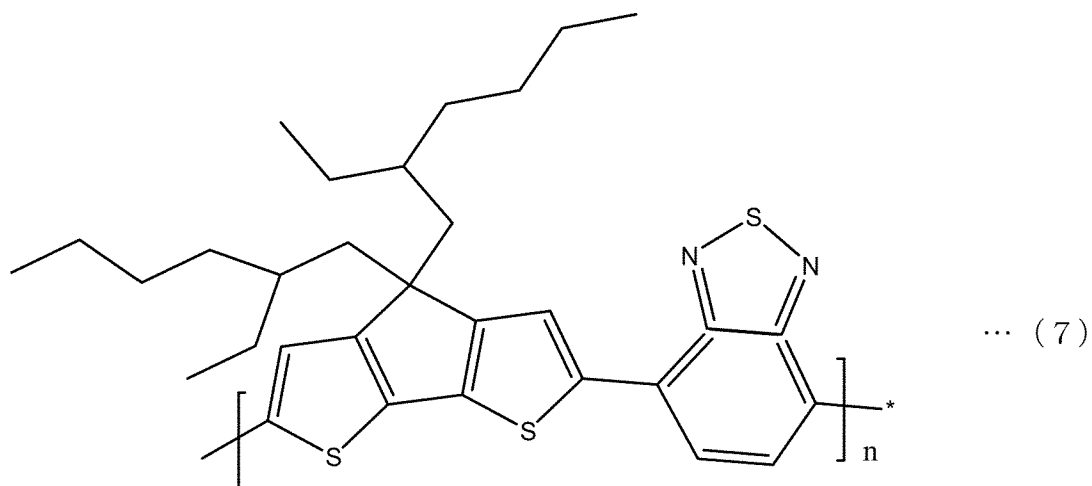
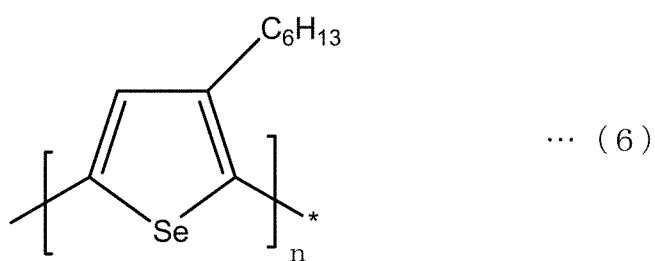
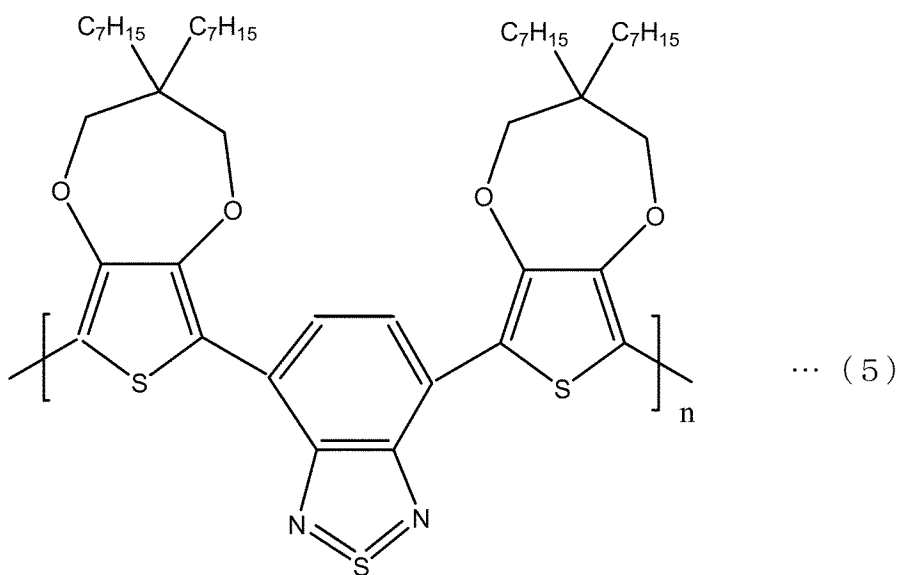
[0032]

[化1]



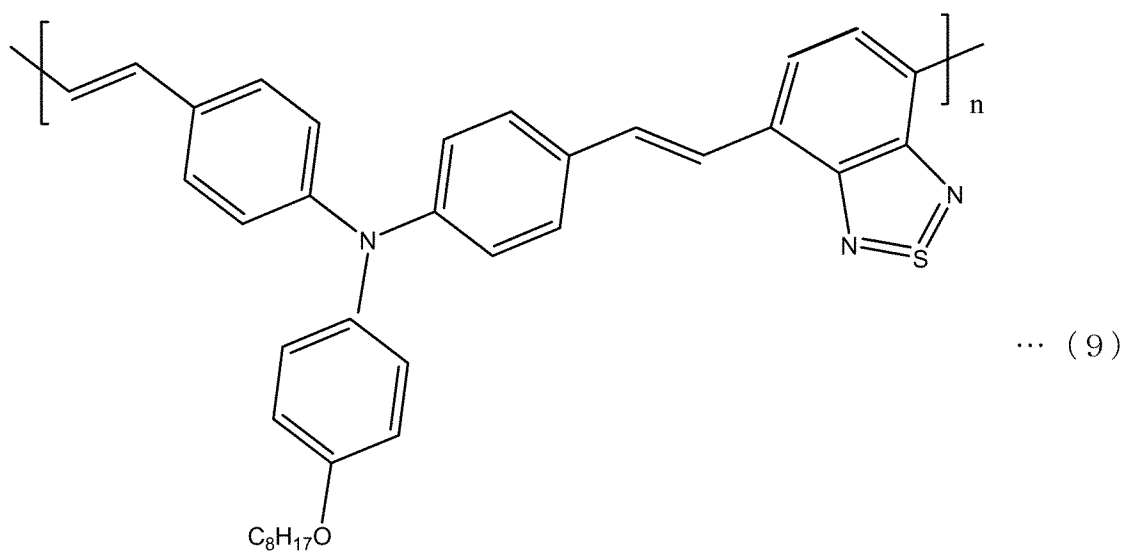
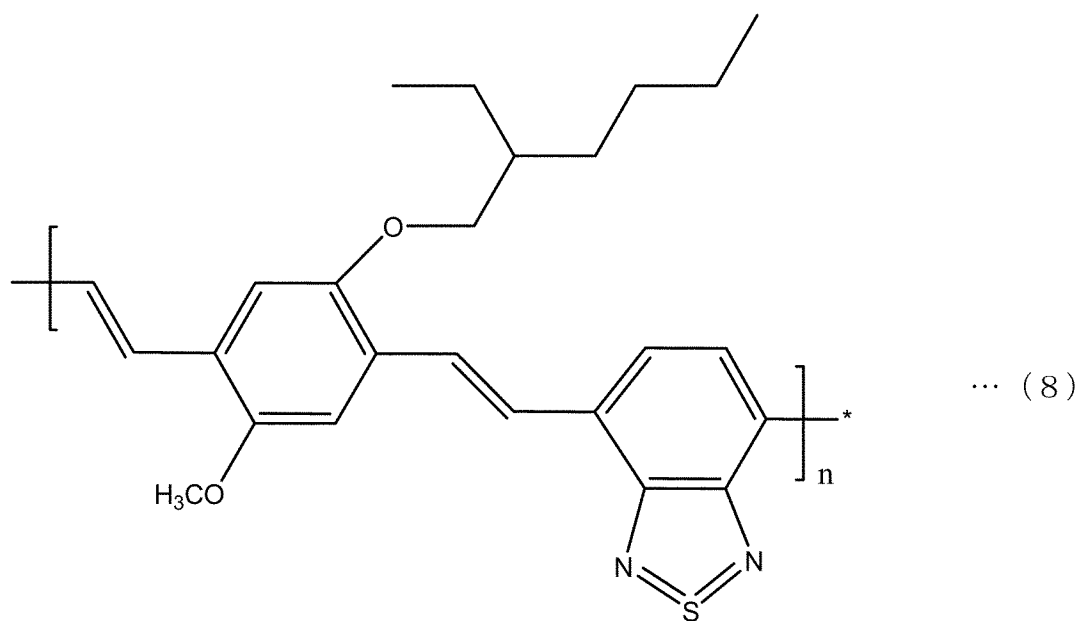
[0033]

[化2]



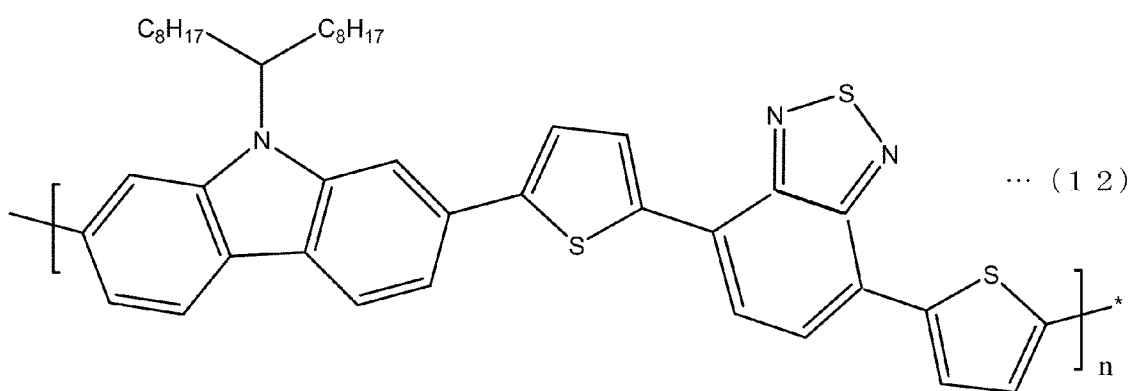
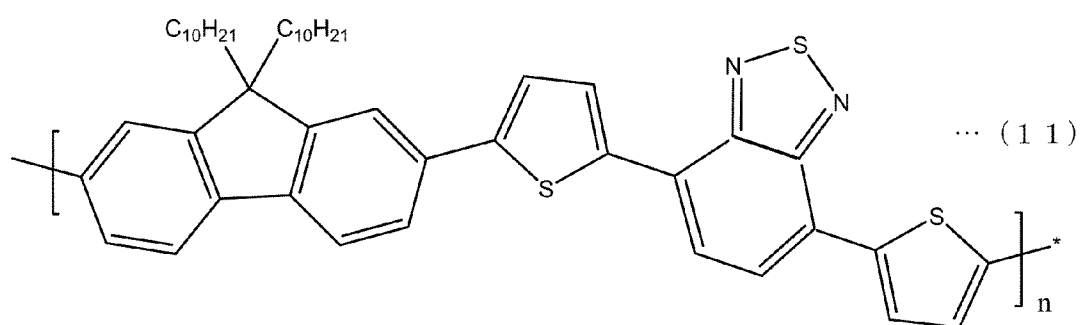
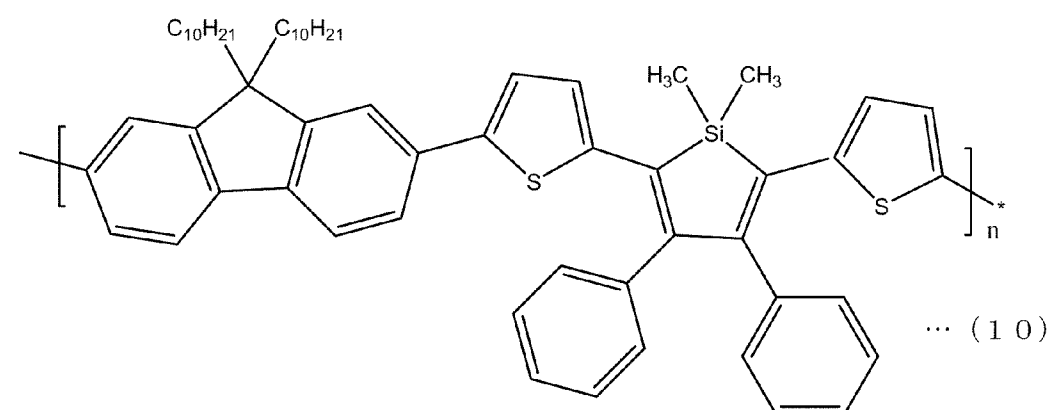
[0034]

[化3]



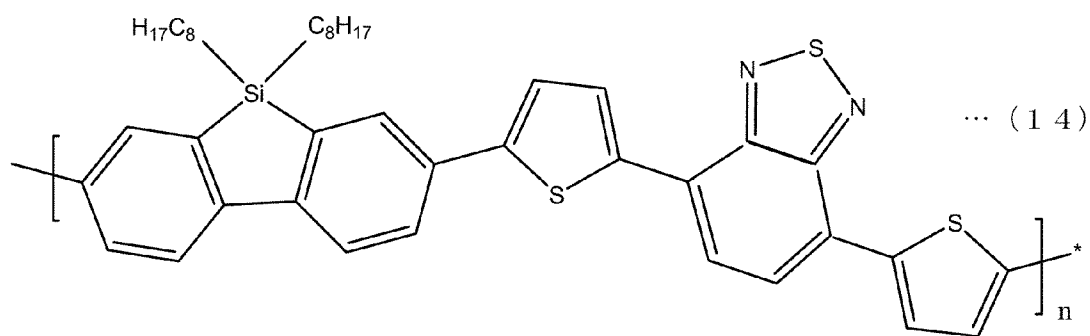
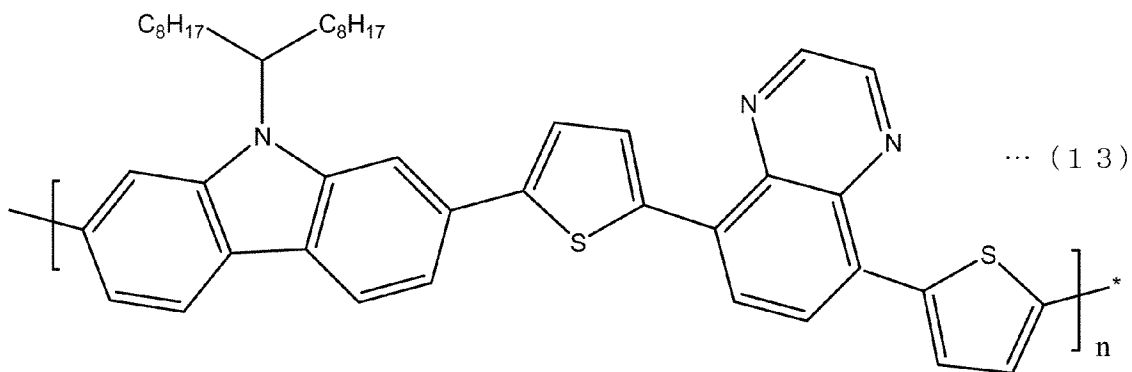
[0035]

[化4]



[0036]

[化5]



[0037] 上記式(1)～(14)における n は5～150が好ましく、10～100がより好ましい。

[0038] 上記化合物のうち、式(1)、(6)で表される化合物は、結晶性の化合物である。また、式(7)～(14)で表される化合物は、アモルファス性(非晶性)である。p型有機半導体は、結晶性でもアモルファス性(非晶性)であってもよい。結晶性の有機半導体材料は、ドメインの弾性が高いために、図1に示すような、p型有機半導体のドメイン13aが、バルクヘテロ接合層13中にほぼ均一に分散し、p型有機半導体のドメイン13aによるパーコレーション構造が形成されていない構造のバルクヘテロ接合層13を採り易い。そのため、p型有機半導体は、結晶性の材料が特に好ましく用いられる。また、p型有機半導体の立体規則性の程度については問われない。

[0039] p型有機半導体の重量平均分子量は、用いる材料にも依存し、一概には言及出来ないが、2,000～150,000が望ましい。

- [0040] バルクヘテロ接合層を構成する n 型有機半導体としては、電子受容性を有する任意の有機材料を用いることができる。例えば、フラーレン誘導体、ペリレン誘導体等が挙げられる。なかでも、フラーレン誘導体は、p 型有機半導体からの電子移動が取り分け早いので、特に好ましい。フラーレン誘導体としては、フラーレン C_{60} の誘導体、フラーレン C_{70} の誘導体、フラーレン C_{80} の誘導体等が好ましく挙げられる。具体的な一例としては、Phenyl-C₆₁-Butyric-Acid-Methyl Ester (PCBM)、Bisadduct-Phenyl-C₆₁-Butyric-Acid-Methyl Ester (bis-PCBM) 等が挙げられる。
- [0041] 図 1 に示す実施形態の有機薄膜太陽電池は、バルクヘテロ接合層 13 の両側に、第 1 電極層 12、第 2 電極層 14 がそれぞれ直接形成されているが、第 1 電極層 12 及び第 2 電極層 14 のうち、陰極となる電極層と、バルクヘテロ接合層 13 との間に、正孔ブロック層が形成されていてもよい。この態様によれば、陰極近傍における正孔-電子の再結合を抑制でき、整流性が改善されて短絡電流が向上する。
- [0042] 正孔ブロック層としては、正孔のブロック効果があるものであれば良く、特に限定はない。例えば、フッ化リチウム (LiF) 膜、Bathocuproine (BCP) 膜、 TiO_x 膜、 TiO_2 膜、ZnO ナノパーティクルなどが挙げられる。
- [0043] 正孔ブロック層の膜厚は、0.1 nm 以上 1.0 nm 以下が好ましく、0.3 nm 以上 0.5 nm 以下がより好ましい。0.1 nm 未満であると、正孔のブロック効果が十分に得られない。1.0 nm を超えると、絶縁性が高くなって、電荷注入が阻害される傾向にある。
- [0044] また、第 1 電極層 12 及び第 2 電極層 14 のうち、陽極となる電極層と、バルクヘテロ接合層 13 との間に、正孔輸送層が形成されていてもよい。この態様によれば、バルクヘテロ接合層 13 から陽極への電荷の注入を促進でき、整流性が改善されて短絡電流が向上する。
- [0045] 正孔輸送層としては、poly(3,4-ethylenedioxyt

hiophene/poly(styrene sulfonate) (PEDOT/PSS) 等が挙げられる。

[0046] 次に、本発明の有機薄膜太陽電池の製造方法について説明する。

[0047] まず、基板 11 上に、第 1 電極層 12 を形成する。第 1 電極層 12 の形成方法としては、特に限定は無く、スパッタ法、CVD 法、スプレー成膜法等、従来公知の方法を用いることができる。

[0048] 次に、第 1 電極層 12 上に、直接又は、正孔ブロック層、正孔輸送層等の他の層を介して、p 型有機半導体と n 型有機半導体と有機溶媒とを含む塗工液を塗布し、塗膜を形成する。

[0049] 塗工液中における p 型有機半導体と n 型有機半導体との混合割合は、モル比で、p 型有機半導体 : n 型有機半導体 = 1 : 0.5 ~ 7 が好ましく、1 : 0.7 ~ 3 がより好ましい。混合割合が上記範囲内であれば、電子と正孔がバランス良く輸送されるため、高い FF 値を得ることが出来る。

[0050] 有機溶媒は、p 型有機半導体及び n 型有機半導体に対して、十分な溶解性を持つものであることが望ましい。また、有機溶媒の沸点があまり低いと、塗工液の塗布後直ちに溶媒が揮発してしまい、p 型有機半導体と n 型有機半導体の相分離が十分に進行することが出来ない。本発明者らは、研究の結果、相分離の進行が不十分であると、p 型有機半導体のドメインどうしが互いに連結して、パーコレーション構造が形成され易くなることを見出した。そのため、有機溶媒は、一定以上の高い沸点を持つものであることが望ましく、具体的には 100℃以上 300℃以下が好ましく、120℃以上 250℃以下がより好ましい。有機溶媒の好ましい具体例としては、クロロベンゼン（沸点：131℃）、アニソール（沸点：154℃）、1,2-ジクロロベンゼン（沸点：181℃）、1,2,3-トリクロロベンゼン（沸点：221℃）等が挙げられる。

[0051] 塗工液中における有機溶媒の含有量は、70質量%以上 99.9質量%以下が好ましく、80質量%以上 99質量%以下がより好ましい。有機溶媒の含有量が 70質量%未満であると、溶質である有機半導体同士が凝集して、

相分離が生じ難くなる傾向があり、99.9質量%を超えると溶液の粘度が低下して、塗工液の塗布により適切な膜厚を有する塗膜を形成し難くなる。

[0052] 塗工液には、酸化防止剤、相溶化剤、結晶化促進剤等の添加剤を、物性を損なわない範囲で含有できる。

[0053] 塗工液の塗布は、乾燥窒素、乾燥アルゴン等の湿度0.01%以下の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。酸素や水分の存在下で塗膜を形成すると、これらの成分が塗膜中に残存して、高分子材料を劣化させる恐れがある。

[0054] 塗工液の塗布方法は、特に限定はなく、スピン塗布、ディップ塗布、スプレー塗布、インクジェット印刷、スクリーン印刷など従来公知の方法を用いることができる。

[0055] 次に、上記塗工液を塗布して形成した塗膜上に、直接又は、正孔ブロック層、正孔輸送層等の他の層を介して、第2電極層14を形成する。第2電極層14の形成方法としては、特に限定は無く、スパッタ法、CVD法、スプレー成膜法等、従来公知の方法を用いることができる。

[0056] そして、本発明では、塗膜上に第2電極層14を形成した後、塗膜を加熱処理してバルクヘテロ接合層13を形成し、有機薄膜太陽電池を製造する。

[0057] 第2電極層14を形成した後、塗膜を140℃以下の温度で加熱処理することで、詳細な理由は定かではないが、該加熱温度が相図の準安定領域に対応していると推定される理由により、p型有機半導体とn型有機半導体との相分離が十分に進行し、平均直径1nm以上30nm以下のp型有機半導体のドメインが分散しており、かつ、p型有機半導体のドメインどうしが連結して両電極間を接続するパーコレーション構造が形成されていないバルクヘテロ接合層を備えた有機薄膜太陽電池を製造できる。なお、第2電極層14を形成する前に、150℃以上の温度で加熱処理すると、p型有機半導体のドメインどうしが連結して、両電極間を接続するパーコレーション構造が形成される。この理由は、該加熱温度が相図のスピンodal領域に対応していることによるものと考えられる。

[0058] 加熱処理方法としては、特に限定は無い。例えば、ホットプレートを用いる方法等が挙げられる。

[0059] 加熱処理は、塗膜が50℃以上140℃以下になるように加熱し、10分以上30分間以下行う。温度は100℃以上140℃以下が好ましい。加熱時間は10分間以上20分間以下が好ましい。温度が50℃未満であると、相分離が平衡構造に到達せず、相分離が生じ難い。また、温度が140℃を超えると、p型有機半導体のドメインどうしが連結して両電極間を接続するパーコレーション構造が形成され易くなる。また、加熱時間が10分未満であると相分離が平衡構造に到達せず、相分離が生じ難い。また、30分以上続けても相分離構造はもはや変化しない。

実施例

[0060] (試験例1)

p型有機半導体としてポリ3-ヘキシルチオフェン(P3HT)を20mgと、n型有機半導体としてPhenyl-C₆₁-Butyric-Acid-Methyl Ester(PCBM)を14mg採取し、溶媒クロロベンゼン(沸点131℃)1mLに溶解させて、20時間攪拌し、塗工液を調製した。

[0061] 第1電極層(ITO)の形成されたガラス基板を用意して、酸素プラズマで表面をドライ洗浄した。その後、スピンコーターを用いて基板上に上記塗工液を塗布し、塗膜を形成した。回転条件は2000rpm×120秒とした。塗布は乾燥窒素が封入されたグローブボックス内で行った。

[0062] 次に、塗膜上に、第2電極層(Al)を蒸着形成した後に、基板をグローブボックス内に戻し、ホットプレートを用いて加熱処理(130℃×15分)を施してバルクヘテロ接合層を形成し、有機薄膜太陽電池を製造した。

[0063] Focused Ion Beam(FIB)を用いて、バルクヘテロ接合層から薄片サンプル(厚み50nm)を切り出し、Scanning Transmission Electron Microscope(STEM)を用いて透過観察を行い、相分離構造を調べた。別に、Electr

on Energy Loss Spectroscopy (EELS) を用いてバルクヘテロ接合層のドメインの成分を確認した。結果を図2に記す。

[0064] 図2に示されるように、このバルクヘテロ接合層は、p型有機半導体のドメイン（白色部位）が直径 15 ± 5 nm の略球状をなしており、バルクヘテロ接合層にほぼ均一に分散していた。また、パーコレーション構造が形成されていなかった。

[0065] （試験例2）

試験例1において、加熱処理条件を $160^{\circ}\text{C} \times 15$ 分に変更した以外は、試験例1と同様にしてバルクヘテロ接合層を形成し、有機薄膜太陽電池を製造した。

[0066] 得られた有機薄膜太陽電池について、試験例1と同様にしてFIB、STEM、及びEELSを用い、バルクヘテロ接合層の相分離構造を調べた。結果を図3に記す。

[0067] 図3に示されるように、より高温で加熱処理して形成したバルクヘテロ接合層は、p型有機半導体のドメイン（白色部位）どうしが連結しており、両電極間を接続するパーコレーション構造が形成されていた。

[0068] （試験例3）

試験例1において、塗膜上にLiFを蒸着して正孔ブロック層（厚み0.1 nm）を形成し、その正孔ブロック層上に第2電極層（Al）を蒸着形成した。次いで、基板をグローブボックス内に戻し、ホットプレートを用いて加熱処理（ $160^{\circ}\text{C} \times 15$ 分）を施してバルクヘテロ接合層を形成し、有機薄膜太陽電池を製造した。

[0069] 試験例1～3の有機機薄膜太陽電池の受光セル（ $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ）に、擬似太陽光（AM1.5）を照射して、太陽電池性能（短絡電流（ J_{sc} ）、開放電圧（ V_{oc} ）、FF（曲線因子）、エネルギー変換効率（PCE））を調べた。擬似太陽光の照射には、分光計器製OTE-XLを用いた。電流密度と電圧の測定には、KEITHLEY製2400を用いた。表1に、結

果をまとめて記す。

[0070] [表1]

	Jsc[mA/cm ²]	Voc[V]	FF	PCE[%]
試験例 1	8.39	0.59	0.58	2.88
試験例 2	4.83	0.55	0.19	0.50
試験例 3	7.74	0.59	0.64	2.91

[0071] 表 1 に示すように、試験例 1 は最も高い短絡電流 (J s c) を示した。また、開放電圧 (V o c) 、F F (曲線因子) 、エネルギー変換効率 (P C E) についても、試験例 1 は、正孔ブロック層を形成した試験例 3 と同程度の太陽電池性能を示した。

符号の説明

[0072] 1 1 : 基板

1 2 : 第 1 電極層

1 3 : バルクヘテロ接合層

1 3 a : p 型有機半導体のドメイン

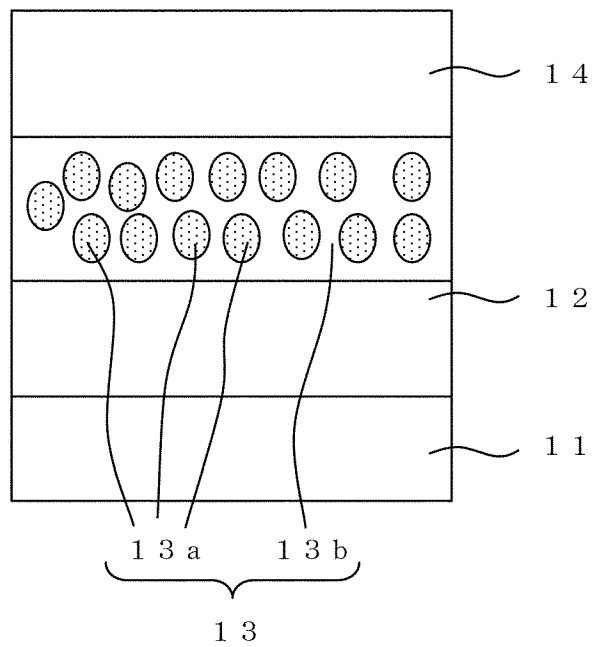
1 3 b : n 型有機半導体のドメイン

1 4 : 第 2 電極層

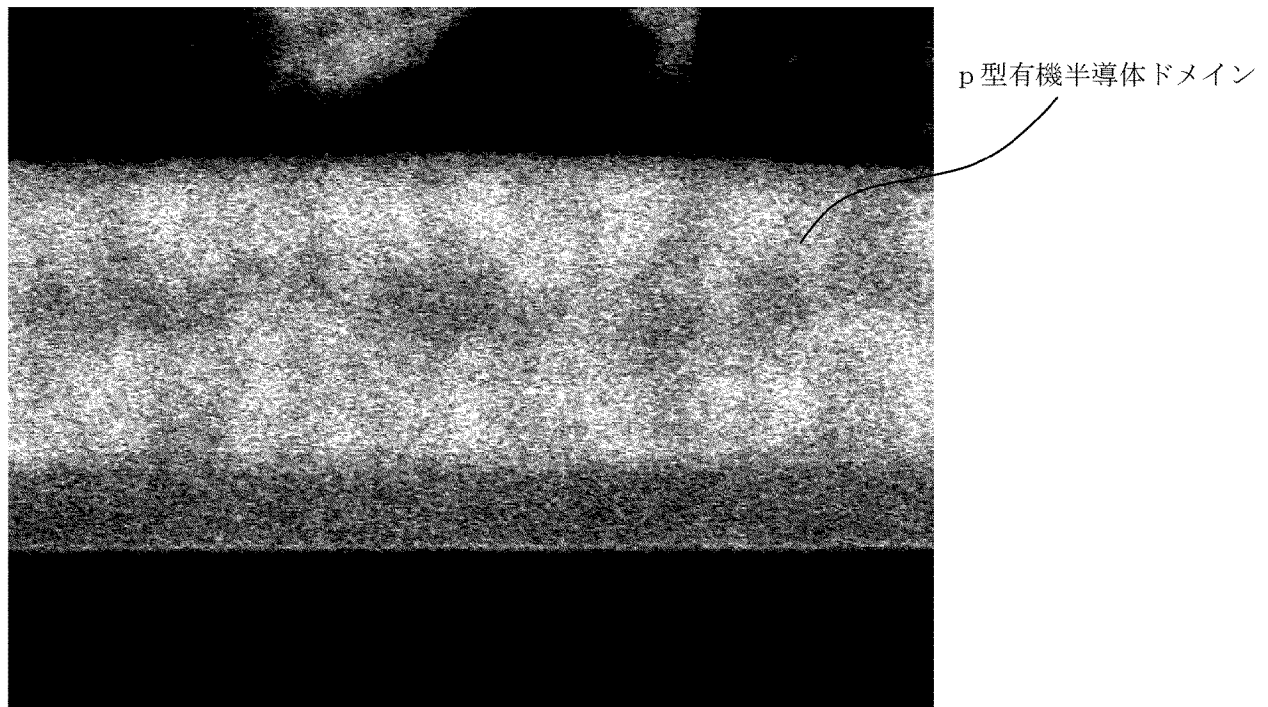
請求の範囲

- [請求項1] p型有機半導体のドメインとn型有機半導体のドメインとが相分離しているバルクヘテロ接合層と、前記バルクヘテロ接合層の一方の面側に直接又は他の層を介して配置された陽極と、前記バルクヘテロ接合層の他方の面側に直接又は他の層を介して配置された陰極とを備えた有機薄膜太陽電池であって、
- 前記バルクヘテロ接合層は、平均直径1nm以上30nm以下のp型有機半導体のドメインが分散しており、かつ、p型有機半導体のドメインどうしが連結して両電極間を接続するパーコレーション構造が形成されていないことを特徴とする有機薄膜太陽電池。
- [請求項2] 前記p型有機半導体のドメインが略球状をなして、前記バルクヘテロ接合層に分散している、請求項1に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項3] 前記p型有機半導体がアモルファス性材料であり、前記n型半導体がフラレン誘導体である、請求項1に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項4] 前記バルクヘテロ接合層と前記陰極との間に、正孔ブロック層が挿入されている、請求項1に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項5] 基板上に、第1電極層を形成する工程と、
- 前記第1電極層上に、直接又は他の層を介して、p型有機半導体とn型有機半導体と有機溶媒とを含む塗工液を塗布して塗膜を形成する工程と、
- 前記塗膜上に、直接又は他の層を介して、第2電極層を形成する工程と、
- 前記第2電極層を形成したのち、前記塗膜を50℃以上140℃以下で、10分間以上30分間以下加熱処理する工程とを含むことを特徴とする有機薄膜太陽電池の製造方法。

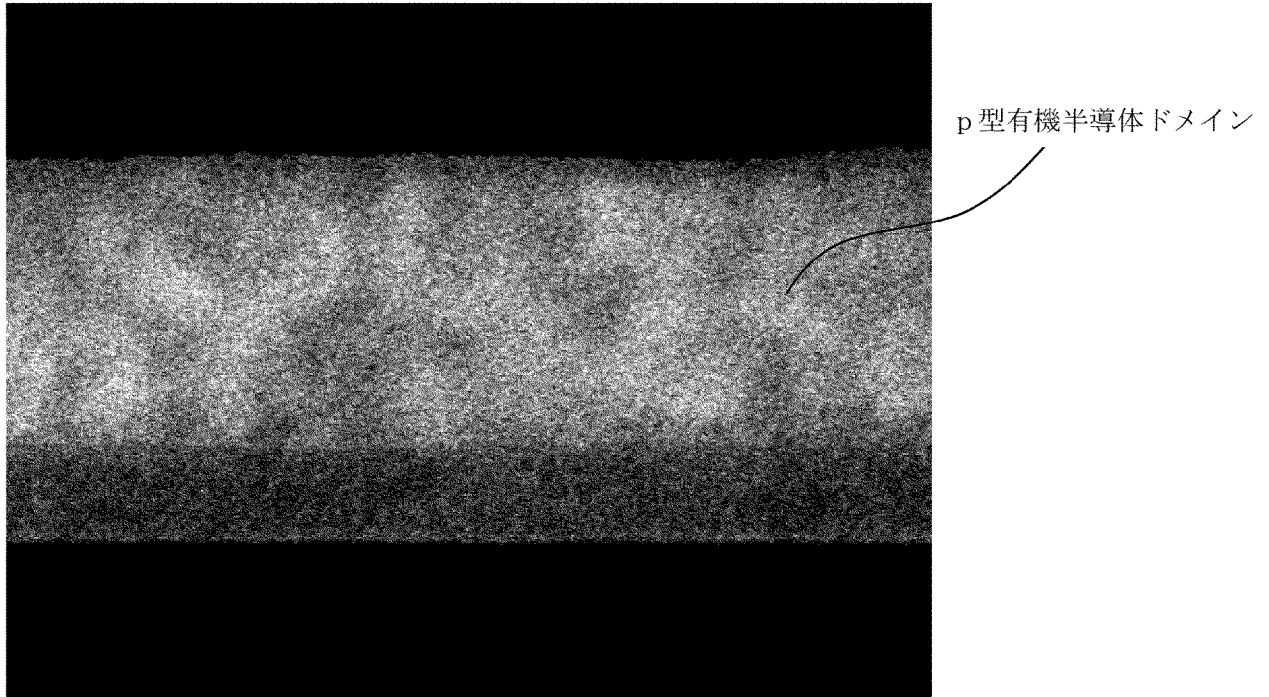
[図1]



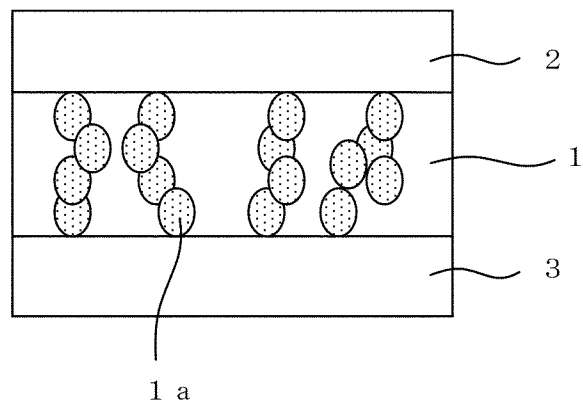
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065580

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42(2006.01) i, H01L51/48(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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-155154 A (Fujifilm Corp.), 11 August 2011 (11.08.2011), paragraph [0081] (Family: none)	1-2, 4-5 3
X A	JP 2011-222903 A (Kinyosha Co., Ltd.), 04 November 2011 (04.11.2011), paragraphs [0032] to [0037] (Family: none)	1-2, 4-5 3
A	JP 2004-165474 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 June 2004 (10.06.2004), paragraph [0073]; fig. 2 (Family: none)	1-5



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
20 June, 2013 (20.06.13)

Date of mailing of the international search report
02 July, 2013 (02.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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, H01L51/48(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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

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
X A	JP 2011-155154 A（富士フイルム株式会社）2011.08.11, 段落【0081】（ファミリーなし）	1-2, 4-5 3
X A	JP 2011-222903 A（株式会社金陽社）2011.11.04, 段落【0032】－【0037】（ファミリーなし）	1-2, 4-5 3
A	JP 2004-165474 A（松下電器産業株式会社）2004.06.10, 段落【0073】、【図2】（ファミリーなし）	1-5

❑ 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

2 0 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 7 . 2 0 1 3

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100-8915

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）

和田 将彦

2 K

3 3 1 3

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