

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5427680号  
(P5427680)

(45) 発行日 平成26年2月26日(2014.2.26)

(24) 登録日 平成25年12月6日(2013.12.6)

(51) Int.Cl. F I  
H O 1 L 51/42 (2006.01) H O 1 L 31/04 D

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2010-93405 (P2010-93405)	(73) 特許権者	000142436
(22) 出願日	平成22年4月14日 (2010.4.14)		株式会社金陽社
(65) 公開番号	特開2011-222903 (P2011-222903A)		東京都品川区大崎1丁目2番2号
(43) 公開日	平成23年11月4日 (2011.11.4)	(74) 代理人	110001737
審査請求日	平成25年1月17日 (2013.1.17)		特許業務法人スズエ国際特許事務所
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機薄膜太陽電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

互いに離間して形成された陽極および陰極と、前記陽極と前記陰極との間に設けられた有機薄膜の光電変換層と、前記光電変換層と前記陰極との間に設けられた  $TiO_x$  からなる電子輸送層とを有する有機薄膜太陽電池を製造するにあたり、前記  $TiO_x$  からなる電子輸送層を燃焼化学気相成長法により形成することを特徴とする有機薄膜太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機薄膜太陽電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

有機薄膜太陽電池は透明導電膜からなる陽極と金属膜からなる陰極との間に、有機薄膜の光電変換層を設けた構造を有する。有機薄膜太陽電池はフレキシブルにできるため、現在実用に供されているシリコン系太陽電池と比較して多様な用途が期待されている。また、有機薄膜太陽電池は光電変換層を常圧で湿式法により高効率で形成できるため、大幅なコストダウンが期待できる。

【0003】

有機薄膜太陽電池の光電変換層としては、高い光電変換効率が得られるという観点から

、バルクヘテロジャンクション構造を持ったものが注目されている。この光電変換層は、p型半導体に相当する導電性高分子とn型半導体に相当するフラレン誘導体とを含む。

【0004】

有機薄膜太陽電池において、光電変換層と金属電極との間に電子輸送層（ホールブロック層）を設けることによって光電変換効率が向上することが知られている。電子輸送層（ホールブロック層）にはたとえば $TiO_x$ が用いられている。

【0005】

従来、 $TiO_x$ からなる電子輸送層を形成するには、たとえば光電変換層上にTiアルコキシドのエタノール溶液をスピンコーティングして乾燥する方法が用いられている（特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2007-273939号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、従来の方法で製造された有機薄膜太陽電池は、耐久性に劣ることがわかっている。

【0008】

本発明は、 $TiO_x$ からなる電子輸送層を含み、耐久性に優れた有機薄膜太陽電池を製造できる方法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】

【0009】

本発明によれば、互いに離間して形成された陽極および陰極と、前記陽極と前記陰極との間に設けられた有機薄膜の光電変換層と、前記光電変換層と前記陰極との間に設けられた $TiO_x$ からなる電子輸送層とを有する有機薄膜太陽電池を製造するにあたり、前記 $TiO_x$ からなる電子輸送層を燃焼化学気相成長法により形成することを特徴とする有機薄膜太陽電池の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、燃焼化学気相成長（CCVD）法を用いることにより、大気下において短時間の間に過度な温度上昇を招くことなく $TiO_x$ 電子輸送層を簡便に形成できるので、耐久性に優れた有機薄膜太陽電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】有機薄膜太陽電池の断面図。

【図2】CCVD法による $TiO_x$ 電子輸送層の形成方法を示す説明図。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、図面を参照しながら本発明の実施形態を説明する。

図1に本発明に係る有機薄膜太陽電池の一例の断面図を示す。図1に示す有機薄膜太陽電池10は、透明基板11上に、陽極12、ホール輸送層13、光電変換層14、電子輸送層（ホールブロック層）15、および陰極16が順次形成された構造を有する。

【0013】

透明基板11の材料としては、ガラス、樹脂フィルムなどが挙げられる。樹脂フィルムを用いた場合、フレキシブルな有機薄膜太陽電池を製造することができる。ただし、樹脂フィルムは耐熱性が低いいため、成膜処理および加熱処理の温度が高温にならないようにする。

【0014】

10

20

30

40

50

陽極 12 としては、たとえばインジウム錫酸化物 (ITO)、フッ素ドーパ酸化スズ (FTO) のような透明電極が用いられる。

【0015】

ホール輸送層 13 の材料としては、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)などが挙げられる。ホール輸送層 13 を形成するには、たとえば PEDOT:PSS の水溶液を陽極 12 上にスピンコーターにより塗布して乾燥する。

【0016】

光電変換層 14 は p 型半導体に相当する導電性高分子と n 型半導体に相当するフラレン誘導体とを含む。p 型半導体に相当する導電性高分子としては、ポリ-3-ヘキシルチオフェン(P3HT)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシロキシ)-1,4-フェニレンビニレン](MEH-PPV)、ポリ[2-メトキシ-5-(3',7'-ジメチルオクチロキシ)-1,4-フェニレンビニレン](MDMO-PPV)などが挙げられる。n 型半導体に相当するフラレン誘導体としては、[6,6]-ジフェニルC<sub>62</sub>ビス(酪酸メチルエステル)の異性体混合物(ビス[60]PCBM)、フェニルC<sub>61</sub>酪酸メチルエステル([60]PCBM)、フェニルC<sub>71</sub>酪酸メチルエステル([70]PCBM)、チエニルC<sub>61</sub>酪酸メチルエステル([60]ThCBM)などが挙げられる。なお、これらの導電性高分子およびフラレン誘導体は全てシグマアルドリッチ社から入手できる。光電変換層 14 を形成するには、導電性高分子およびフラレン誘導体を、有機溶媒に溶解した溶液をスピンコーターにより塗布して乾燥する。有機溶媒としては、ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、クロロホルム、トルエンなどが挙げられる。たとえば、[60]PCBMとP3HTとの混合物を含むバルクヘテロジャンクション構造の光電変換層 14 が形成される。

【0017】

本発明方法においては、電子輸送層(ホールブロック層)15として用いられるTiO<sub>x</sub>層を燃焼化学気相成長(CCV D)法により成膜する。燃焼化学気相成長(CCV D)法は、燃焼炎により原料を燃焼させ、被処理基板上に原料の燃焼生成物を堆積させる方法である。本発明方法においては、燃焼炎によりチタン源を燃焼させ、被処理基板上に燃焼生成物であるTiO<sub>x</sub>を堆積させる。

【0018】

以下、CCVD法によるTiO<sub>x</sub>層の形成方法をより詳細に説明する。

【0019】

チタン源としてはチタン原子を含む有機材料を用いるとよい。特に、化学構造が単純で常温付近で液状の物質を用いることが好ましい。このようなチタン源としては、チタンアルコキシド、たとえばテトラエキトシチタン、テトライソプロポキシチタンなどが挙げられる。

【0020】

必要に応じて希釈溶媒でチタン源を希釈した溶液を用いる。希釈溶媒は、チタン源を良好に溶解することができ、燃焼しやすいものが好ましく、さらに水分を含んでいないものが好ましい。希釈溶媒としては、アルコール、または炭化水素たとえばヘキサンなどが挙げられる。希釈溶媒によるチタン源の希釈倍率は好ましくは2~20倍、より好ましくは5~15倍、さらに好ましくは5~10倍である。

【0021】

燃焼炎は、プロパンガスなどの燃焼ガスを燃焼させることによって生成させる。本発明においては、燃焼炎中に直接チタン源の溶液を供給してTiO<sub>x</sub>を生成させ、TiO<sub>x</sub>を含む燃焼炎を被処理基板に接触させることによって、被処理基板上にTiO<sub>x</sub>層を堆積させる方法を用いることが好ましい。この際、燃焼炎のうち内炎(還元炎)を被処理基板に1秒以下、より好ましくは0.1秒以下の短時間だけ接触させる。このような方法により、被処理基板の温度上昇を100以下、より好ましくは80以下に抑えることができる。所望の厚さのTiO<sub>x</sub>層を形成するには、上記の操作を複数回繰り返してもよい。

## 【 0 0 2 2 】

図 2 ( a ) および ( b ) を参照して、C C V D 法による  $T i O_x$  層の成膜方法を説明する。

## 【 0 0 2 3 】

図 2 ( a ) に示すように、透明基板上に光電変換層まで形成した被処理基板 2 1 を、コンベア 2 2 上に載せる。バーナー 2 3 に燃焼ガスおよび空気を供給し、燃焼ガスを燃焼させて燃焼炎 2 4 を生じさせる。燃焼炎 2 4 中にノズル 2 5 からチタン源の溶液を直接噴霧し、燃焼生成物である  $T i O_x$  を生成させる。

## 【 0 0 2 4 】

図 2 ( b ) に示すように、コンベア 2 2 により被処理基板 2 1 を燃焼炎 2 4 の方向に移動させ、燃焼炎のうち内炎 (還元炎) を被処理基板 2 1 に 1 秒以下、より好ましくは 0 . 1 秒以下の短時間だけ接触させることにより、被処理基板 2 1 上に  $T i O_x$  層を堆積させる。必要に応じて、上記の操作を複数回繰り返し、 $T i O_x$  層を所望の厚さに形成する。

10

## 【 0 0 2 5 】

このように、C C V D 法により  $T i O_x$  電子輸送層を形成すれば、従来の湿式法に比較して  $T i O_x$  電子輸送層の水分含有率を低くすることができるので、有機薄膜太陽電池の耐久性を向上させることができる。

## 【 0 0 2 6 】

陰極 1 6 としては、たとえばアルミニウム ( A l ) 、インジウム ( I n ) のように、仕事関数の大きな金属材料が用いられる。これらの金属材料はたとえば真空蒸着のような方法によって成膜される。

20

## 【 0 0 2 7 】

また、透明基板 1 1 上に陽極 1 2 、ホール輸送層 1 3 、および光電変換層 1 4 を形成し、対向基板に陰極および  $T i O_x$  電子輸送層を形成して、両方の基板をラミネート (貼り合わせ) してもよい。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 2 8 】

実施例 1 、実施例 2 、および比較例 2 においては、図 1 に示すような構造を有する有機薄膜太陽電池を製造した。また、比較例 1 においては、 $T i O_x$  電子輸送層がない以外は図 1 に示すような構造を有する有機薄膜太陽電池を製造した。

30

## 【 0 0 2 9 】

各々の有機薄膜太陽電池について、初期発電効率を測定した。

## 【 0 0 3 0 】

また、有機薄膜太陽電池を温度 2 5 、湿度 5 0 % の環境に 1 週間暴露させる環境試験後に、発電効率を測定した。

## 【 0 0 3 1 】

## 実施例 1

本実施例の有機薄膜太陽電池を以下のようにして製造した。

## 【 0 0 3 2 】

I T O 付きガラス基板を用意した。I T O からなる陽極 1 2 の表面をプラズマ処理により洗浄した。

40

## 【 0 0 3 3 】

重量比 1 : 1 の P E D O T : P S S の水溶液を調製した。I T O 付きガラス基板上に P E D O T : P S S の水溶液をスピンコーターにより塗布し、1 2 0 で 1 0 分間の熱処理を行い、厚さ 1 0 ~ 3 0 n m のホール輸送層 1 3 を形成した。

## 【 0 0 3 4 】

ホール輸送層 1 3 上に、[ 6 0 ] P C B M : P 3 H T (重量比 1 : 1 ) のジクロロベンゼン溶液をスピンコーターにより塗布し、厚さ約 1 0 0 n m のバルクヘテロジャンクション構造の光電変換層 1 4 を形成した。

## 【 0 0 3 5 】

50

バーナー 23 に燃焼ガスおよび空気を供給し、燃焼ガスを燃焼させて燃焼炎 24 を生じさせ、燃焼炎 24 中にノズル 25 からテトラエトキシチタンのエタノール溶液を直接噴霧し、燃焼生成物である  $TiO_x$  を生成させ、燃焼炎を光電変換層 14 に接触させる操作を繰り返すことによって、厚さ 10 ~ 30 nm の電子輸送層 15 を形成した。

【0036】

電子輸送層 15 上に Al を真空蒸着することによって厚さ 10 ~ 50 nm の陰極 16 を形成した。

【0037】

その後、130、15 分間の加熱処理を行って光電変換層 14 を活性化させた。以上のように有機薄膜太陽電池を製造した。

10

【0038】

実施例 1 の有機薄膜太陽電池は、初期の光電変換効率が 2.62%、環境試験後の光電変換効率が 1.74% (光電変換効率の維持率 66.4%) であった。

【0039】

実施例 2

ITO 付きガラス基板の代わりに、ITO 付きポリエチレンナフタレート (PEN) フィル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製造した。

【0040】

実施例 2 の有機薄膜太陽電池は、初期の光電変換効率が 1.94%、環境試験後の光電変換効率が 1.01% (光電変換効率の維持率 52.1%) であった。

20

【0041】

このように、ガラス基板よりも耐熱性の低い PEN フィルムを用いた場合でも、良好な性能を有する有機薄膜太陽電池が得られた。

【0042】

比較例 1

$TiO_x$  電子輸送層を形成しなかった以外は実施例 1 と同様にして有機薄膜太陽電池を製造した。

【0043】

比較例 1 の有機薄膜太陽電池は、初期の光電変換効率が 2.05%、環境試験後の光電変換効率が 1.04% (光電変換効率の維持率 50.7%) であった。

30

【0044】

比較例 2

CCVD 法により  $TiO_x$  電子輸送層を形成する代わりに、特開 2007-273939 号公報に記載された方法に従って  $TiO_x$  電子輸送層を形成した以外は実施例 1 と同様にして有機薄膜太陽電池を製造した。

【0045】

具体的な  $TiO_x$  電子輸送層の形成方法は以下の通りである。光電変換層 14 上に ( $Ti(OC_3H_7)_4$ ) のエタノール溶液をスピンコーターにより塗布し、大気中にて、加熱することなく乾燥して厚さ約 50 nm の  $TiO_2$  層を形成した。

【0046】

比較例 2 の有機薄膜太陽電池は、初期の光電変換効率が 2.57%、環境試験後の光電変換効率が 1.26% (光電変換効率の維持率 49.0%) であった。

40

【0047】

以上のように、実施例 1 および 2 は、比較例 1 および 2 に比べて、環境試験後の光電変換効率の維持率が高く、劣化しにくいことがわかる。

【符号の説明】

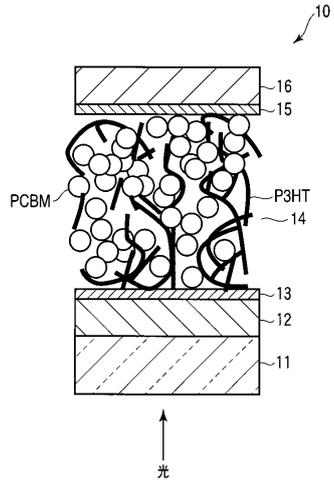
【0048】

10 ... 有機薄膜太陽電池、11 ... 透明基板、12 ... 陽極、13 ... ホール輸送層、14 ... 光電変換層、15 ... 電子輸送層 (ホールブロック層)、16 ... 陰極、21 ... 被処理基板、22 ... コンペア、23 ... バーナー、24 ... 燃焼炎、25 ... ノズル。

50

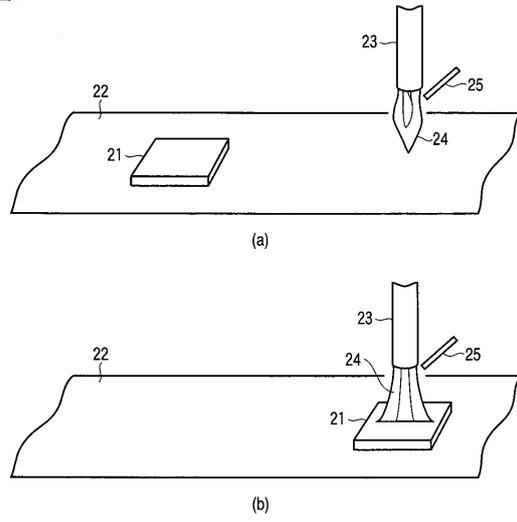
【 図 1 】

図 1



【 図 2 】

図 2



## フロントページの続き

- (74)代理人 100095441  
弁理士 白根 俊郎
- (74)代理人 100084618  
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034  
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100119976  
弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100153051  
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176  
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100101812  
弁理士 勝村 紘
- (74)代理人 100124394  
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807  
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073  
弁理士 堀内 美保子
- (74)代理人 100134290  
弁理士 竹内 将訓
- (74)代理人 100127144  
弁理士 市原 卓三
- (74)代理人 100141933  
弁理士 山下 元
- (72)発明者 三谷 安彦  
茨城県笠間市安居 2 6 0 0 - 2 8 株式会社金陽社研究所内
- (72)発明者 小沼 裕希子  
茨城県笠間市安居 2 6 0 0 - 2 8 株式会社金陽社研究所内
- (72)発明者 谷 理  
茨城県笠間市安居 2 6 0 0 - 2 8 株式会社金陽社研究所内

審査官 吉野 三寛

- (56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 2 7 3 9 3 9 ( J P , A )  
米国特許第 0 0 2 3 2 6 5 9 ( U S , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 6 4 4 6 0 ( J P , A )  
特表平 0 8 - 5 1 1 0 6 2 ( J P , A )  
特表 2 0 0 3 - 5 2 6 9 2 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 0 1 L 3 1 / 0 4 - 3 1 / 0 6 , 5 1 / 4 2