

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-9518

(P2012-9518A)

(43) 公開日 平成24年1月12日(2012.1.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 51/42 (2006.01)	HO 1 L 31/04 D	5 F 1 5 1
HO 1 L 31/042 (2006.01)	HO 1 L 31/04 R	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2010-142141 (P2010-142141)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(22) 出願日	平成22年6月23日 (2010.6.23)	(74) 代理人	100100549 弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100090516 弁理士 松倉 秀実
		(74) 代理人	100105407 弁理士 高田 大輔
		(74) 代理人	100126505 弁理士 佐貫 伸一
		(74) 代理人	100131392 弁理士 丹羽 武司
		(74) 代理人	100137822 弁理士 香坂 薫

最終頁に続く

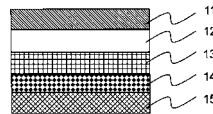
(54) 【発明の名称】 有機太陽電池モジュール

(57) 【要約】

【課題】 基板として安価な樹脂基板を用い、かつ、透明電極の劣化を防ぐことができる太陽電池モジュールを提供することを課題とする

【解決手段】 樹脂基板上に下部電極、有機半導体層、バッファ層、無機透明電極をその順に積層することで、課題を解決することができる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂基板上に下部電極、有機半導体層、バッファ層、無機透明電極をその順に積層する太陽電池素子を含むことを特徴とする太陽電池モジュール。

【請求項 2】

前記無機透明電極は、非晶質無機透明電極であることを特徴とする請求項 1 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 3】

前記無機透明電極は、インジウム (In)、スズ (Sn)、亜鉛 (Zn)、タングステン (W)、ガリウム (Ga) の酸化物、またはこれらの混合酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の太陽電池モジュール。

10

【請求項 4】

前記バッファ層は、導電性ポリマーまたは金属酸化物であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 5】

前記バッファ層は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、または三酸化モリブデンであることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 6】

前記バッファ層は、膜厚が 10 nm 以上であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の太陽電池モジュール。

20

【請求項 7】

前記樹脂基板は、Tg が 130 以下であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の太陽電池モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池モジュール、特に、太陽電池素子に有機薄膜を用いた有機薄膜太陽電池モジュールに関する。

【背景技術】

30

【0002】

有機太陽電池は、塗布法により有機太陽電池素子を形成できることから、大量生産に適した太陽電池として注目されている。また、有機太陽電池としては、ボトム入射構造とトップ入射構造が知られており、トップ入射構造は、空气中で塗布成膜が可能なことから実用的な構造として要求が高い。

【0003】

トップ入射構造の有機太陽電池としては、特許文献 1 の図 1 に記載された太陽電池が知られている。この太陽電池は、太陽光の受光面側から、ガラス基板、透明電極としてITO電極、正孔受取り層p層、光起電性吸収層、電子受取り層n層、及び電極領域Enの順に積層されている。透明電極として用いられるITO電極などの結晶性透明導電膜は、高い透明性と導電性を有するが、シート抵抗が高いため光が通過する際のロスが大きい。そのため、結晶性透明導電膜のシート抵抗を下げるために、基板の温度をある程度高くして成膜する必要があり、ガラス基板などの軟化点の高い金属基板が必要であった。しかしながら、金属基板は表面平滑性が悪く、実用化のためには平滑化層を設ける必要があり、大きな表面積を有する太陽電池を製造する際には、コスト上問題となっていた。

40

【0004】

一方、平滑性の良い基板としては樹脂基板が存在し、樹脂基板を用いることで、平滑化層を省略することができる。しかしながら樹脂基板は、一般的に軟化点が低く、基板の温度をある程度高くして結晶性透明導電膜を成膜することはできなかった。

【0005】

50

他方、特許文献2には、シリコンを主成分とする薄膜半導体を有する光電変換層を具備する薄膜太陽電池において、光電変換層と裏面金属電極層の間に、バリア層として、比較的低い基板温度で成膜可能な透明導電膜であるガリウム含有酸化インジウム膜を設けた薄膜太陽電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特表2005-510065号公報

【特許文献2】特開2010-10347号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明では、金属基板を用いる場合に必要となる平滑化層を省略することができるよう、樹脂基板を用いた太陽電池モジュールを提供することを課題とし(第1の課題)、鋭意検討を重ねた。本発明者らの検討によれば、上記特許文献2に開示のガリウム含有酸化インジウム膜は、非結晶性透明導電膜であり、電極にも使用できることに想到した。そして、平滑性の良い樹脂基板で比較的低い基板温度で成膜可能な非結晶性透明導電膜を透明電極として用いた太陽電池を作成したが、太陽電池を製造する工程の加熱により、透明導電膜が劣化し易いことが判明した。本発明では、非結晶性透明導電膜を透明電極として用いた太陽電池を製造する際、透明電極の劣化を防ぐことができる太陽電池モジュールを提供する

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記第1の課題、及び第2の課題を解決すべく鋭意研究を重ね、太陽電池モジュールの有機半導体層と無機透明電極の間にバッファ層を設けることにより、透明電極の劣化を防ぐことができることに想到し、本発明を完成させた。本発明は、

樹脂基板上に下部電極、有機半導体層、バッファ層、無機透明電極をその順に積層する太陽電池素子を含むことを特徴とする太陽電池モジュールである。

【0009】

また、前記無機透明電極が非晶質であることが好ましい態様であり、インジウム(I n)、スズ(S n)、亜鉛(Z n)、タングステン(W)、ガリウム(G a)の酸化物、またはこれらの混合酸化物であることがより好ましい態様である。

30

【0010】

また、前記バッファ層が導電性ポリマー、または金属酸化物であることが好ましい態様であり、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)、または三酸化モリブデンであることがより好ましい態様であり、前記バッファ層の膜厚が10nm以上であることが好ましい態様である。

【0011】

また、前記樹脂基板のガラス転移点Tgが130以下であることが好ましい態様である。

40

【発明の効果】

【0012】

本発明により、金属基板を用いた場合に必要となる平滑化層を省略することができ、安価な太陽電池モジュールを提供することができる。また、無機透明電極の劣化を防ぐことができ、かつ低温での成膜が可能となる太陽電池モジュールを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の太陽電池モジュールの一実施形態を表す概念図である。

【図2】本発明に用いる太陽電池素子の一実施形態を表す概念図である。

【図3】本発明に用いる太陽電池素子の一実施形態を表す概念図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の太陽電池モジュールは、樹脂基板上に下部電極、有機半導体層、バッファ層、無機透明電極をその順に積層する太陽電池素子を含む。

【0015】

<樹脂基板>

本発明の太陽電池モジュールは、平滑化層を必要とする金属基板ではなく、樹脂基板を用いる。樹脂基板は、広く汎用されている樹脂を用いることができる。具体的な樹脂の種類としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ナイロン、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリカーボネート（PC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ウレタン、フッ素系樹脂等のプラスチックが例示できる。このうち、安価でかつ強度に優れ、透明性と柔軟性も兼ね備えている等の観点からポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）が好ましい。

10

【0016】

樹脂基板に用いる樹脂は、ガラス転移点 T_g が 130 以下であることが好ましく、 120 以下であることがより好ましい。また、樹脂の T_g が 70 以上であることが好ましい。 T_g が上記範囲にある場合には、太陽電池モジュール製造後、建材等と一体化し湾曲形状とする際の加熱処理時に適度な柔軟性を有し、加工性に優れる。なお、ガラス転移点 T_g はDSC測定により測定する。

20

【0017】

また、樹脂基板に用いる樹脂は、通常、重量平均分子量（ M_w ）が 10000 以上である。上限は 70000 以下であり、 20000 以下であることが好ましい。本発明における重量平均分子量はSEC（サイズ排除クロマトグラフィー）測定により決定される。SEC測定では高分子量成分ほど溶出時間が短く、低分子量成分ほど溶出時間が長くなるが、分子量既知のポリスチレン（標準試料）の溶出時間から算出した校正曲線を用いて、サンプルの溶出時間を分子量に換算することによって、重量平均分子量が算出される。

【0018】

樹脂基板の膜厚は $50\mu m$ 以上であることが好ましい。膜厚を $50\mu m$ 以上とすることで、フィルム状基板の剛性を維持することができるため、各種フレキシブル機能性素子の製造工程での取り扱いが可能となり、樹脂基板をカールさせることも可能となる。より好ましくは $75\mu m$ 以上であり、更に好ましくは $100\mu m$ 以上である。

30

また、樹脂基板の膜厚は $250\mu m$ 以下であることが好ましく、 $200\mu m$ 以下であることがより好ましい。膜厚をこの範囲とすることで、樹脂基板を軽量とすることができ、取り扱いやすくなると同時にコスト的にも好ましい。

【0019】

樹脂基板は、太陽電池モジュールの製造の際、アニール工程で 120 から 150 に加熱されるが、アニール工程の前後における樹脂基板の縦方向（MD）および横方向（TD）の寸法変化が、それぞれ 0.3% 以下であることが好ましく、 0.15% 以下であることがより好ましく、 0.1% 以下であることが更に好ましい。又、寸法変化は小さいほど好ましいが、通常 0.01% 以上である。樹脂基板のアニール工程の前後における寸法変化がこの範囲であることで、太陽電池モジュールを製造する際の、印刷、乾燥、加熱を繰り返す積層工程で寸法の変化が生じず、印刷ズレが発生しにくくなる。

40

【0020】

<下部電極>

本発明の太陽電池モジュールを構成する下部電極は、樹脂基板と後述する有機半導体層の間に積層され、導電性を有するものである。その材料は、導電性を有する限りどのようなものであっても良く、金、アルミニウム、銀等の金属；インジウムスズ酸化物、ガリウム含有酸化インジウム、タンゲステン含有酸化インジウム等の金属酸化物と金属の合金；フッ化リチウム、フッ化セシウム等の無機塩；酸化ニッケル、酸化アルミニウム、酸化リ

50

チウム、フッ化セシウム等の金属酸化物等の蒸着膜またはスパッタ膜、などを例示することができる。また、上記材料で製造された層を積層することもできる。

【0021】

下部電極の製造方法も特段限定されず、公知の方法に従って行うことができる。例えば印刷方式、真空蒸着、スパッタリング、CVD、プラズマCVDなどが挙げられる。電極は2層以上積層しても良く、表面処理により特性（電気特性や濡れ特性）を改良してもよい。また、下部電極の膜厚は、通常0.01 μm以上であり、0.1 μm以上であることが好ましい。上限は通常1.0 μm以下であり、0.2 μm以下であることが好ましい。

【0022】

<有機半導体膜>

本発明の太陽電池モジュールを構成する有機半導体は、前記下部電極と後述するバッファ層の間に積層される。

有機半導体は半導体特性により、p型、n型に分けられる。p型、n型は、電気伝導に寄与するのが正孔、電子のいずれであることを示しており、材料の電子状態、ドーピング状態、トラップ状態に依存する。したがって、p型、n型は必ずしも明確に分類できない場合があり、同一物質でp型、n型両方の特性を示すものもある。

【0023】

p型半導体の例として、テトラベンゾポルフィリン、テトラベンゾ銅ポルフィリン、テトラベンゾ亜鉛ポルフィリン等のポルフィリン化合物；フタロシアニン、銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン等のフタロシアニン化合物；ナフタロシアニン化合物；テトラセンやペンタセンのポリアセン；セキシチオフェン等のオリゴチオフェンおよびこれら化合物を骨格として含む誘導体が挙げられる。さらに、ポリ(3-アルキルチオフェン)などを含むポリチオフェン、ポリフルオレン、ポリフェニレンビニレン、ポリトリアリルアミン、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール等の高分子等が例示される。高分子を用いる場合には、その平均分子量は特段限定されず、通常太陽電池のp型半導体に用いられているものを使用することができる。

【0024】

n型半導体の例として、フラレン(C60、C70、C76)；オクタアザポルフィリン；上記p型半導体のパーフルオロ体；ナフタレンテトラカルボン酸無水物、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、ペリレンテトラカルボン酸無水物、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド等の芳香族カルボン酸無水物やそのイミド化物；及び、これら化合物を骨格として含む誘導体などが挙げられる。

【0025】

少なくともp型の半導体およびn型の半導体が含有されていれば、有機半導体層の具体的な構成は任意である。有機半導体層は単層の膜のみによって構成されていてもよく、2以上の積層膜によって構成されていてもよい。例えば、n型の半導体とp型の半導体とを別々の膜に含有させるようにしても良く、n型の半導体とp型の半導体とを同じ膜に含有させても良い。また、n型の半導体及びp型の半導体は、それぞれ、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【0026】

有機半導体層の具体的な構成例としては、p型半導体とn型半導体が層内で相分離した層(i層)を有するバルクヘテロ接合型、それぞれp型半導体を含む層(p層)とn型半導体を含む層(n層)が界面を有する積層型(ヘテロpn接合型)、ショットキー型およびそれらの組合せが挙げられる。これらの中でもバルクヘテロ接合型およびバルクヘテロ接合型と積層型を組み合わせた(p-i-n接合型)が高い性能を示すことから好ましい。

【0027】

有機半導体層のp層、i層、n層各層の厚みは、通常3 nm以上、中でも10 nm以上、また、通常200 nm以下、中でも100 nm以下とすることが好ましい。層厚を上記範囲とすることで、膜の均一性が高まることに加え、透過率も向上し、直列抵抗が低下す

10

20

30

40

50

る。

【0028】

<バッファ層>

本発明の太陽電池モジュールを構成するバッファ層は、前記有機半導体層と後述する無機透明電極の間に積層される。既に述べたように、無機透明電極として特に非晶質の無機透明電極を用いた場合、熱により無機透明電極が劣化し易いことを本発明者らは見出した。そして、太陽電池モジュールの有機半導体層と無機透明電極の間にバッファ層を設けることにより、無機透明電極の劣化を防ぐことができることに想到した。

バッファ層を設けることにより、無機透明電極の劣化を防ぐことができるメカニズムは明らかではないが、本発明者らは次のように予測している。

10

【0029】

半導体層が有機系の場合には疎水性が高いため、有機半導体層と無機透明電極との界面において濡れ性が悪く密着性が低い。しかし、有機半導体層と無機透明電極の間に、濡れ性を改善する極性官能基含有導電性ポリマー、金属酸化物などのバッファ層を設けることで、有機半導体層と無機透明電極の間の密着性が改善され、その結果無機透明電極の耐久性が上がるものと予測している。

【0030】

本発明の太陽電池モジュールを構成するバッファ層としては、導電性ポリマー、金属酸化物などが例示される。なお、導電性ポリマーとしては極性官能基含有導電性ポリマーが好ましい。極性官能基としては、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、アミノ基等が挙げられ、水酸基であることが好ましい。極性官能基含有導電性ポリマーとしては、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン):ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)、2,9ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンなどが挙げられ、金属酸化物としては、酸化モリブデン、フッ化リチウムなどが挙げられる。好ましくは、ポリ(エチレンジオキシチオフエン):ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)または三酸化モリブデンである。

20

【0031】

本発明におけるバッファ層が、上記例示したバッファ層である場合には、上記濡れ性の改善に加えて、有機半導体層に面した電極界面の電気特性を向上させる効果も有する。

30

【0032】

本発明におけるバッファ層の層厚は、通常10nm以上、好ましくは15nm以上、さらに好ましくは20nm以上である。又、通常200nm以下、好ましくは150nm以下、さらに好ましくは100nm以下である。バッファ層の層厚が上記範囲となる場合、成膜性がよくなり、均一な層を形成し易い。また、バッファ層の製造方法は特段限定されず、例えば昇華性を有する材料を用いる場合には真空蒸着法等により製造することができ、溶媒に可溶性材料を用いる場合にはスピンコートやインクジェット等の湿式塗布法等により製造することができる。

【0033】

<無機透明電極>

本発明の太陽電池モジュールを構成する無機透明電極は、有機半導体膜において光電変換される光を透過させることが可能な電極である。材料としては、例えば13族の酸化物、14族の酸化物、12族の酸化物、6族の酸化物が挙げられ、具体的にはインジウム(In)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)、タングステン(W)、ガリウム(Ga)の酸化物、またはこれらの混合酸化物が挙げられ、好ましくは酸化インジウムを主成分とする混合物である。主成分とするとは、90重量%以上、好ましくは95重量%以上含有する。好ましくは99%重量以下である。より好ましくは酸化インジウム、酸化タングステン、酸化亜鉛の混合物である。また、無機透明電極は、ガリウム、インジウム、スズ、チタン、タングステン、モリブデン、ジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種類を含むことができる。

40

50

より好ましくは、タングステンの含有量がW / In原子数比で0.005以上であるタングステン含有酸化インジウム膜である。一方W / In原子数比の上限は0.55であることが好ましく、0.1以下であることがより好ましく、0.01以下であることが更に好ましい。

【0034】

本発明の無機透明電極は、好ましくは非晶質である。本発明において非晶質とは、結晶構造を完全にもたない状態でX線回折が観察されないものをいう。非晶質にすることで、無機透明電極製造時に、低温や常温で焼成が可能であり、太陽電池モジュールに対するダメージが最小に留めることができる。

また、本発明において透明とは、波長380~780nmでの光線透過率が50%以上のものをいい、80%以上であることが好ましい。又、通常98%以下であり、好ましくは95%以下、さらに好ましくは90%以下である。

【0035】

本発明の無機透明電極の膜厚は、上記透明度を確保できる範囲内であれば良いが、100nm以上であることが好ましく、150nm以上であることがより好ましい。又、通常500nm以下が好ましく、さらに好ましくは300nm以下、より好ましくは200nm以下である。膜厚が上記範囲であることで、電極の導電率が良好となるため、電極の面積を大きくすることにも対応が可能となる。また、電極に適度な透明性を付与することができる。無機透明電極の製造方法は特段制限されず、例えば、真空蒸着、スパッタ等のドライプロセスにより製造することもできる。また、導電性インク等を用いたウェットプロセスにより製造することもできる。導電性インクとしては、例えば、導電性高分子、金属粒子分散液等を用いることができる。

【0036】

本発明の無機透明電極は、このうちスパッタリングにより製造することが好ましく、さらには製造時に基板の温度が100以下であることが好ましく、常温であることがより好ましい。製造時の基板の温度が適度であることで、樹脂基板の変形が生じにくい。

また、電極は2層以上積層してもよく、表面処理を施し表面特性(電気特性や濡れ特性等)を改良することもできる。

【0037】

<第2バッファ層>

本発明の太陽電池モジュールは、下部電極と有機半導体層の間に、第2バッファ層を設けることが好ましい。第2バッファ層を設けることで、電極への電子の取り出し効率を向上させることができ、電気特性が改善する。

第2のバッファ層は、電極へ電子の取り出し効率を向上させることが可能な材料であれば特に限定されない。具体的には、バソキュプロイン(BCP)又は、バソフェナントレン(Bphen)、及びこれらにアルカリ金属又はアルカリ土類金属をドーブした層が挙げられる。また、フラーレン類等のn型半導体材料やシロール類等を用いることも可能である。上記のバソキュプロイン(BCP)層、バソフェナントレン(Bphen)層、及びバソキュプロイン(BCP)又はバソフェナントレン(Bphen)にアルカリ金属又はアルカリ土類金属をドーブした層から、いくつかを組み合わせて用いることもできる。また無機酸化物、無機炭酸化物も可能である。例えば炭酸セシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、インジウム酸化物、スズ酸化物などである。これらをいくつか組み合わせることができる。

【0038】

第2バッファ層の製造方法は特段限定されず、例えば、昇華性を有する材料を用いる場合は真空蒸着法等により製造することができる。また、例えば、溶媒に可溶性材料を用いる場合は、スピンコートやインクジェット等の湿式塗布法等により製造することができる。第2バッファ層の膜厚は0.1nm以上であることが好ましく、20nm以下であることが好ましい。

【0039】

10

20

30

40

50

< 太陽電池モジュール >

本発明の太陽電池モジュールは、樹脂基板上に下部電極、有機半導体層、バッファ層、無機透明電極をその順に積層する太陽電池素子以外に、表面保護シート、封止層、裏面保護シートなどを含む。以下、本発明の太陽電池モジュールを、図面を参照して詳細に説明する。なお、図面で表される態様は、本発明の実施態様の一つであり、これに限定されないことはいうまでもない。

【0040】

図1は、本発明の太陽電池モジュールの構成を示す。

太陽電池モジュールの太陽光1の受光面には表面保護シート2が設けられ、表面保護シート2は、温度変化、湿度変化、風雨から太陽電池素子4（太陽電池素子4の受光面側）を保護するためのシート状部材である。したがって、表面保護シート2は、耐候性、耐熱性、透明性、撥水性、耐汚染性、機械強度などの表面被覆材として好適な性能を備え、しかも、当該性能が屋外暴露において長期間維持される性質を有することが好ましい。

10

【0041】

表面保護シート2は、太陽電池素子4を何らかの形で保護できるものであればよい。従って、表面保護シート2としては、例えば、ソーダ石灰ガラス、白板ガラス、無アルカリガラスなどのガラスおよびこれらの強化ガラス；ポリメチルメタクリレート、架橋アクリレート等のアクリル樹脂；ビスフェノールAポリカーボネート等の芳香族ポリカーボネート樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂；ポリシクロオレフィン等の非晶性ポリオレフィン樹脂；エポキシ樹脂；ポリスチレン等のスチレン樹脂；ポリエーテルスルホン等のポリスルホン樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；4-フッ化エチレン-パークロロアルコキシ共重合体（PFA）、2-エチレン-4-フッ化エチレン共重合体（ETFE）、ポリ3-フッ化塩化エチレン（PCTFE）等のフッ素樹脂等の合成樹脂からなるものを採用することができる。ただし、耐候性の観点からは、表面保護シート2として、ガラスや、フッ素樹脂からなるものを用いておくことが好ましい。

20

【0042】

表面保護シート2の構成材料として使用するガラスは、光透過性の高さから白板ガラス、無アルカリガラスが好ましく、耐衝撃強度が優れた白板強化ガラスが望ましい。また、表面保護シート2の構成材料として使用するフッ素樹脂は、光透過性の高さからETFEが好ましい。また、太陽電池モジュールの軽量化の観点からも、ETFEが好ましい。なお、表面保護シート2は、1種の材料で形成されていてもよく、2種以上の材料で形成されていてもよい。また、表面保護シート2は単層フィルムにより形成されていてもよいが、2層以上のフィルムを備えた積層フィルムであってもよい。

30

【0043】

また、表面保護シート2は、より多くの発電量を得るために、太陽光を透過されるものが好ましい。従って、表面保護シート2としては、JIS R3106記載の方法により波長域300~2100nmから算出される日射透過率が、通常75%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上であるものを採用しておくべきである。

40

【0044】

さらに、太陽電池モジュールは、太陽光にさらされるものであるため、表面保護シート2は、耐熱性を有することが好ましい。従って、表面保護シート2の構成材料としては、その融点が、通常100以上、好ましくは120以上、より好ましくは130以上であり、また、通常350以下、好ましくは320以下、より好ましくは300以下の材料を使用しておくべきである。

【0045】

表面保護シート2の厚みは特に規定されないが、樹脂材料の場合、通常10μm以上、好ましくは15μm以上、より好ましくは20μm以上であり、また、通常200μm以下、好ましくは180μm以下、より好ましくは150μm以下である。厚みを厚くする

50

ことで機械的強度が高まる傾向にあり、薄くすることで柔軟性が高まる傾向にある。

また、ガラス材料の場合は、機械強度と重量のバランスから、通常0.8mm以上、好ましくは1.0mm以上、より好ましくは1.5mm以上であり、また、通常5mm以下、好ましくは4mm以下である。

【0046】

表面保護シート2には、接する他の層との接着性の改良のために、コロナ処理、UVオゾン処理、プラズマ処理等の表面処理、またはプライマー層を積層してもよい。

【0047】

また、表面保護シート2に、紫外線遮断、熱線遮断、防汚性、防曇性、耐擦性、導電性、反射防止、防眩性、光拡散、光散乱、ガスバリア性等の機能を付与してもよい。特に、太陽電池モジュールが、太陽光からの強い紫外線にさらされるものであるという観点からは、表面保護シート2に、紫外線遮断機能を持たせておくことが好ましい。なお、紫外線遮断機能の表面保護シート2への付与は、紫外線遮断機能を有する層を塗工成膜等により表面保護シート2上に積層することや、紫外線遮断機能を発現する材料を溶解・分散させるなどして表面保護シート2に含有させることにより、行うことができる。

【0048】

図1に記載の本発明の太陽電池モジュールには、表面保護シート2と太陽電池素子4の間に積層して、太陽電池モジュールの補強や太陽電池素子4の保護のために、封止層3aを設けることができる。また、太陽電池素子4の封止層3aと反対側には封止層3bを設けることができる。

【0049】

封止層3a、3bの構成材料としては、太陽電池モジュールを補強することや、太陽電池素子4を何らかの形で保護できるものであれば、どのような材料も使用することができる。例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)フィルム、プロピレン・エチレン・オレフィン共重合体などのポリオレフィンフィルムなどを封止層3の構成材料として用いることができる。なお、封止層3は、1種の材料で形成されていてもよく、2種以上の材料で形成されていても良い。また、封止層3は積層フィルムにより形成されてもよいが、2層以上のフィルムからなるものであってもよい。

【0050】

太陽電池素子4の受光面側に設ける封止層3aとしては、発電量が低くなることを防止するために、光透過性が高いものを採用しておくべきである。具体的には、封止層3aとしては、日射透過率が、通常75%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上の層を採用しておくべきである。当然、太陽電池素子4の受光面と反対側に設ける封止層3bは、光を透過するものである必要はなく、不透明なものであってもよい。

【0051】

さらに、太陽電池モジュールは光を受けて熱せられることが多いため、封止層13も耐熱性を有することが好ましい。従って、封止層3の構成材料としては、その融点が、100以上、好ましくは120以上、より好ましくは130以上であり、また、通常350以下、好ましくは320以下、より好ましくは300以下であるものを採用しておくべきである。

【0052】

封止層3の厚みは特に規定されないが、通常100μm以上、好ましくは150μm以上、より好ましくは200μm以上であり、また、通常1000μm以下、好ましくは800μm以下、より好ましくは600μm以下である。厚くすると、太陽電池モジュール全体の強度が高まるが、厚くしすぎると、柔軟性が低下するためである。

【0053】

また、封止層3に、紫外線遮断、熱線遮断、導電性、易接着性、防眩性、光反射、光拡散、光散乱、ガスバリア性等の機能を付与してもよい。なお、太陽電池モジュールは、太陽光からの強い紫外線にさらされるものであるため、封止層3(特に、封止層3a)には

10

20

30

40

50

、紫外線遮断機能を持たせておくことが好ましい。なお、紫外線遮断機能の封止層3への付与は、紫外線遮断機能を有する層を塗工成膜等により封止層3上に積層することや、紫外線遮断機能を発現する材料を溶解・分散させるなどして封止層3に含有させることにより、行うことができる。

【0054】

図1に記載の太陽電池素子4の構成をさらに詳しく表したものが図2である。既に説明したように、本発明の太陽電池モジュールを構成する太陽電池素子4は、樹脂基板15上に、下部電極14、有機半導体層13、バッファ層12、無機透明電極11をその順に積層する。また、図3に示すように、下部電極14と有機半導体層13の間に、第2バッファ層16を設けることが好ましい態様である。

10

【0055】

裏面保護シート5としては、強度に優れ、耐候性、耐熱性、耐水性、耐光性に優れた各種の樹脂のフィルムおよびシートを使用することができる。例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、各種のナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリアリールフタレート系樹脂、シリコン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂、その他等の各種の樹脂のシートを裏面保護シート5として使用することができる。

20

【0056】

これらの樹脂のシートの中でも、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル(PVF)、テトラフルオロエチレンとエチレンまたはプロピレン共重合体(ETFE)等のフッ素系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂のシートを使用することが好ましい。なお、これらは1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

30

【0057】

裏面保護シート5として、金属材料からなるシートを用いることもできる。例えば、アルミニウム箔および板、ステンレス製薄膜及び剛板などが挙げられる。かかる金属材料には、腐食防止を施していることが好ましい。なお、前記の金属は1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0058】

さらに、裏面保護シート5として、樹脂と金属の複合材料からなるシートを用いることができる。例えば、アルミニウム箔にフッ素系樹脂フィルムを接着した防水性の高いシートを裏面保護シート5として用いることができる。フッ素系樹脂としては、例えば、一弗化エチレン(商品名:テドラー、デュボン社製)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレンとエチレン又はプロピレンとのコポリマー(ETFE)、フッ化ビニリデン系樹脂(PVDF)、フッ化ビニル系樹脂(PVF)等が挙げられる。なお、フッ素系樹脂は1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

40

【0059】

裏面保護シート5の薄膜は、通常50 μ m以上、好ましくは100 μ m以上である。また、通常5cm以下、好ましくは3cm以下、より好ましくは1cm以下、さらに好ましくは500 μ m以下である。上記範囲より薄いと太陽電池モジュールの強度不足や防湿性が担保できない恐れがあり、厚いと太陽電池モジュール重量が増加してしまうが故に、設置時の固定方法を従来より強固にする必要が生じる恐れがあるからである。

50

【0060】

また、裏面保護シート5に紫外線遮断、熱線遮断、防汚性、耐擦性、易接着性、導電性、光反射、防眩性、光拡散、光散乱、耐候性、ガスバリア性等の機能を付与してもよい。特に、防湿性の観点から、裏面保護シート5には、ガスバリア性能を付与しておくことが好ましい。

【0061】

本発明の太陽電池モジュールは、発電量を多くする観点から、表面保護シート2から太陽電池素子4までの日射透過率を80%以上とすることが好ましく、83%以上とすることがより好ましく、86%以上とすることがさらに好ましく、90%以上とすることが特に好ましい。なお、理想的には100%であるが、太陽電池モジュール表面での反射を考慮すると通常99%以下である。

10

【0062】

また、本発明の太陽電池モジュールの耐熱温度は、樹脂基板の機械的連続使用温度で表されるが、80以上であることが好ましく、90以上であることがより好ましく、100以上であることが更に好ましい。ポリエチレンナフタレート樹脂基板に用いた場合には130であり、ポリエチレンテレフタレート樹脂基板に用いた場合には105である。

【0063】

また、本発明の太陽電池モジュールはトップ入射構造であるため、大気中にて製造することが可能である。そして、水分及び酸素に対するバリア性を有するフィルム等を用いることなく使用することができる。

20

本発明の太陽電池モジュールの引っ張り強度は、JIS K7133に記載の方法において230MPa以上であることが好ましく、280MPaであることがより好ましい。

【実施例】

【0064】

以下、本発明の太陽電池モジュールについて、実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明が実施例の形態のみに限定されないのはいうまでもない。

【0065】

<実施例1>

一辺が40mmのポリエチレンナフタレート(PEN)基板上に、銀を100nmの厚さで蒸着させ、更に住友金属鉱山社製IWZO(タングステン含有酸化インジウム:WO₃を1.0wt%、ZnOを0.5wt%含有する酸化インジウム)を常温にて140nmの厚さとなるようにスパッタリングによりパターン成膜し、下部電極を製造した。

30

次に、炭酸セシウムをエトキシエタノールに溶解させた溶液を調製し、下部電極上にスピコートを用いて該溶液を塗布した。塗布後、速やかにオープンに移動し、160で15分加熱し、下部電極上に約1nmの膜厚の第2バッファー層を成膜した。

大気下において、P3HT(ポリ(3-ヘキシルチオフェン))とPCBM(フェニルC₆₁酪酸メチルエステル)を3:5の割合で、モノクロロベンゼンに溶解させた溶液を調製し、第2バッファー層上にスピコートを用いて該溶液を塗布した。塗布後、速やかにオープンに移動し、50で15分間加熱し、第2バッファー層上に200nmの膜厚の有機半導体層を成膜した。

40

次に、有機半導体層上に、三酸化モリブデンを20nmの厚さで蒸着装置を用いて蒸着させ、バッファー層を成膜した。

そして、バッファー層上に、住友金属鉱山社製IWZOを常温にて140nmの厚さとなるようにスパッタリングによりパターン成膜し、無機透明電極を製造した。そして、窒素雰囲気下140で10分間加熱して、太陽電池モジュールを製造した。

【0066】

製造した太陽電池モジュールに、ソーラーシミュレーター(AM1.5G)を用いて100mW/cm²の強度の光を照射した。ソースメーター(ケイスレー社製、2400型)にて、下部電極と無機透明電極との間における電流-電圧特性を測定し、光電変換効率

50

を算出したところ、 0.65% ($V_{oc}: 0.51V$ $J_{sc}: 4.84mA/cm^2$ $FF: 0.25$)であった。なお、太陽電池素子の面積は $7mm \times 7mm$ である。

【0067】

<比較例1>

バッファ層（酸化モリブデン）を設けなかった以外は実施例1と同様にして太陽電池モジュールを製造した。実施例1と同様に光電変換効率を算出したところ、 0% であり、発電しなかった。

【0068】

<参考実施例>

ガラス基板（コーニング1737）に、銀を $100nm$ の厚さで蒸着させ、下部電極を製造した。

次に、ポリエチレングリコールをメタノールに溶解させた溶液を調製し、下部電極上にスピコートを用いて該溶液を塗布し、下部電極上に $5nm$ 以下の膜厚の第2バッファ層を成膜した。

大気下において、P3HT（ポリ（3-ヘキシルチオフェン））とPCBM（フェニル C_{61} 酪酸メチルエステル）を1：1の割合で、モノクロロベンゼンに溶解させた溶液を調製し、第2バッファ層上にスピコートを用いて該溶液を塗布し、 $160^\circ C$ で10分間加熱することで、第2バッファ層上に $200nm$ の膜厚の有機半導体層を成膜した。

次に、有機半導体層上に、三酸化モリブデンを $15nm$ の厚さで蒸着装置を用いて蒸着させ、バッファ層を成膜した。

そして、バッファ層上に、常温にて住友金属鉱山社製IWZOを $140nm$ の厚さとなるようにスパッタリングによりパターン成膜し、無機透明電極を製造した。そして、窒素雰囲気下 $110^\circ C$ で10分間加熱して、太陽電池モジュールを製造した。

【0069】

製造した太陽電池モジュールに対し、 $100^\circ C$ から $10^\circ C$ ずつ昇温し、それぞれの温度で10分間放置し、太陽電池モジュールを観察した。

観察は、光学式顕微鏡（倍率100倍）を使用し、加えて目視でも確認した。その結果、バッファ層が存在する太陽電池モジュールでは、 $180^\circ C$ まで昇温しても無機透明電極に劣化は見られなかった。

【0070】

<参考比較例>

バッファ層（酸化モリブデン）を設けなかった以外は参考実施例と同様にして太陽電池モジュールを製造した。参考実施例と同様に昇温し、太陽電池モジュールを観察したところ、バッファ層が存在しない太陽電池モジュールでは、 $130^\circ C$ での観察で無機透明電極に亀裂が発生し、劣化が生じた。

【産業上の利用可能性】

【0071】

本発明の太陽電池モジュールは、樹脂基板を用い、加えて低温プロセスにより製造することが可能であり、安価な太陽電池モジュールとして産業上有用である。

【符号の説明】

【0072】

- 1 太陽光
- 2 表面保護シート
- 3 a 封止層
- 3 b 封止層
- 4 太陽電池素子
- 5 裏面保護シート
- 1 1 無機透明電極
- 1 2 バッファ層
- 1 3 有機半導体層

10

20

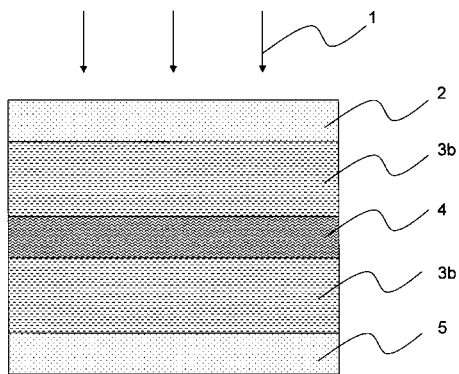
30

40

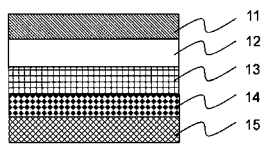
50

- 1 4 下部電極
- 1 5 樹脂基板
- 1 6 第2バッファ層

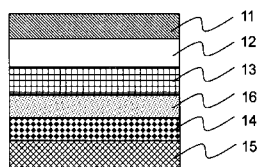
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(74)代理人 100151596

弁理士 下田 俊明

(72)発明者 内田 健太郎

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

(72)発明者 竹下 公也

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

Fターム(参考) 5F151 AA11 BA18 DA03 FA02 FA07 FA08 FA13 FA15 FA18 GA03

GA05 JA03 JA04 JA05