

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5682571号
(P5682571)

(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
 H O 1 L 51/46 (2006.01) H O 1 L 31/04 1 6 6

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2011-546055 (P2011-546055)	(73) 特許権者	000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(86) (22) 出願日	平成22年12月1日(2010.12.1)	(74) 代理人	110000671 八田国際特許業務法人
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/071453	(72) 発明者	和地 晃矢子 日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ ミノルタテクノロジーセンター株式会社内
(87) 国際公開番号	W02011/074411	(72) 発明者	野島 隆彦 日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ ミノルタテクノロジーセンター株式会社内
(87) 国際公開日	平成23年6月23日(2011.6.23)	(72) 発明者	大久保 康 日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ ミノルタテクノロジーセンター株式会社内
審査請求日	平成25年6月25日(2013.6.25)		
(31) 優先権主張番号	特願2009-282575 (P2009-282575)		
(32) 優先日	平成21年12月14日(2009.12.14)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機光電変換素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第一の電極と第二の電極の間に光電変換層とキャリア輸送層を少なくともそれぞれ1層ずつ含む有機光電変換素子において、該キャリア輸送層がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体を含み、下記(1)および(2)の少なくともひとつを満たすことを特徴とする有機光電変換素子；

(1) 前記キャリア輸送層中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体の濃度が、該キャリア輸送層の厚さ方向に連続的な勾配を有する、

(2) 前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩が、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、脂肪族スルホン酸、または芳香族スルホン酸の塩である。

【請求項2】

前記キャリア輸送層が電子輸送層であることを特徴とする請求項1に記載の有機光電変換素子。

【請求項3】

前記キャリア輸送層中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体の濃度が、該キャリア輸送層に隣接する電極に向かって高濃度となるように配向していることを特徴とする請求項1または2に記載の有機光電変換素子。

【請求項4】

前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩が、脂肪族カルボン酸の塩であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の有機光電変換素子。

10

20

【請求項 5】

前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属に含まれる金属が、セシウム、カリウムまたはカルシウムであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の有機光電変換素子。

【請求項 6】

前記キャリア輸送層がウェットプロセスにより形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の有機光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機光電変換素子に関し、特に発電時の温度安定性を改良した有機光電変換素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機薄膜太陽電池は大気下、もしくはイナート環境下で塗布プロセスにより簡易に製造することができるため、発電コストを既存 Si 系太陽電池から大幅に低減可能な次世代太陽電池として期待されている。p 型有機半導体と n 型有機半導体のマイクロ層分離状態を形成させるバルクヘテロジャンクション型の光電変換層の提案以降、光電変換効率の向上は著しい技術進捗が認められる。バルクヘテロジャンクション型の有機太陽電池（有機光電変換素子）は、光吸収によって形成した励起子を失活する前に比較的効率よく電荷分離できることが特徴だが、発生したフリーキャリアは、有機ドナー材料または有機アクセプター材料がそれぞれマイクロ相分離したバルクヘテロジャンクション層中で電荷移動するため、電荷の異なるフリーキャリアの一部が再結合してしまい、光電変換効率の低下を起しやすといった課題があった。

【0003】

上記課題に対し、光電変換層と電極間に励起子ブロック層を設けることで、電極上でのキャリア再結合を抑制することで光電変換効率を向上させる技術（例えば、特許文献 1 参照）や、電極と発電層の間に設けられたキャリア輸送層中にアニオンとカチオンを含有する芳香族化合物を添加することにより光電変換効率を向上させる技術（例えば、特許文献 2 参照）が提案されている。

【0004】

しかしながら、本発明者らが鋭意検討の結果、上記の塗布プロセスで形成されるキャリア輸送層では、未だ逆キャリアの分離能が低く、電極上での電荷の異なるフリーキャリア同士の再結合を十分に抑制できていないことが分かった。また、高温状態で保存した場合に効率の低下が生じてしまい、発電時の温度依存性があることが分かった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】米国特許第 7, 026, 041 号明細書

【特許文献 2】米国特許出願公開第 2007/0144579A1 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記の問題を解決すべくなされたものであり、その目的は光電変換効率、および発電の温度安定性に優れた有機光電変換素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題は、下記の構成により解決することができた。

【0008】

1. 第一の電極と第二の電極の間に光電変換層とキャリア輸送層を少なくともそれぞれ

10

20

30

40

50

1層ずつ含む有機光電変換素子において、該キャリア輸送層がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体を含むことを特徴とする有機光電変換素子。

【0009】

2. 前記キャリア輸送層が電子輸送層であることを特徴とする前記1に記載の有機光電変換素子。

【0010】

3. 前記キャリア輸送層中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体の濃度が、該キャリア輸送層の厚さ方向に連続的な勾配を有することを特徴とする前記1または2に記載の有機光電変換素子。

【0011】

4. 前記キャリア輸送層中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体の濃度が、該キャリア輸送層に隣接する電極に向かって高濃度となるように配向していることを特徴とする前記1～3の何れか1項に記載の有機光電変換素子。

【0012】

5. 前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩が、脂肪族カルボン酸の塩であることを特徴とする前記1～4の何れか1項に記載の有機光電変換素子。

【0013】

6. 前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属に含まれる金属が、セシウム、カリウムまたはカルシウムであることを特徴とする前記1～5の何れか1項に記載の有機光電変換素子。

【0014】

7. 前記キャリア輸送層がウェットプロセスにより形成されることを特徴とする前記1～6の何れか1項に記載の有機光電変換素子。

【発明の効果】

【0015】

本発明により、光電変換効率が高く、さらには発電時の温度安定性に優れた光電変換素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子の断面図である。

【図2】p-i-nの3層構成の光電変換層を備える有機光電変換素子の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明者らは、鋭意検討の結果、第1の電極層と第2の電極層との間に光電変換層を有し、該光電変換層と第1の電極間、もしくは該光電変換層と該第2の電極間に、正孔または電子の何れかの電荷を主に輸送するキャリア輸送層を有して成る有機光電変換素子において、該キャリア輸送層を構成する主成分中にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体をドーピングすることにより構成されており、さらにはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体の濃度がキャリア輸送層の厚さ方向に対し連続的な濃度勾配を有することにより電荷の選択性が向上し、光電変換効率が向上することを見出した。さらに、有機化合物のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体をキャリア輸送層にドーピングすることでキャリア輸送層の膜が強化され、高温保存時でも素子の光電変換効率の低下が少ないことを見出した。

【0018】

ここでキャリア輸送層とは正孔または電子のいずれかを主に輸送する輸送層であり、正孔を主に輸送する層を正孔輸送層（HTL）、電子を主に輸送する層を電子輸送層（ETL）と呼ぶ。本発明においては、キャリア輸送層にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体を含有していることを特徴としている。

【0019】

本発明の好ましい形態として、電子輸送層中に含まれるアルカリ金属またはアルカリ土

10

20

30

40

50

類金属の塩またはそれぞれの錯体が、電極に近いほど多く含まれており光電変換層に近いほど少なく含まれているという濃度勾配を有する構成であることがより好ましい。

【0020】

本発明で規定する構成を採ることにより、本願発明の目的効果が得られる理由については、本発明者らは以下のように推測している。

【0021】

本発明の有機光電変換素子において、逆の電荷（電子輸送層であれば正孔を示す）のブロック能に段階的、若しくは連続的な変化を形成させることで、光電変換層で発生した正孔および電子が、電極上で再結合するのを効果的に抑制し、電荷の取り出し効率が向上しているためと考えられる。

10

【0022】

また、鋭意検討の結果、キャリア輸送層にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体を用いることによって、高温保存下での素子の劣化が抑制されることが分かった。これは脂肪族金属塩をドーブすることによってキャリア輸送層の膜が強化されることにより、高温保存時に素子内の溶媒が揮発して発生するガスにより金属電極のはがれが生じていたのが抑制されるため、電極のはがれから生じる光電変換効率の低下が解決されるものと推測している。

【0023】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0024】

〔アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体〕

本発明において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体は、n型ドーパントとして作用していると考えられる。n型ドーパントとは、半導体中にドーブされる不純物であり、電荷を運ぶキャリアとして電子が用いられるためn型ドーパントとなる。

20

【0025】

本発明に係るアルカリ金属の塩の金属としては特に制限はないが、例えば、Na、K、Li、Cs等が挙げられ、好ましくはK、Cs、さらに好ましくはCsである。

【0026】

アルカリ土類金属の塩の金属としては特に制限はないが、例えば、Be、Mg、Ca、Sr、Ba等が挙げられるが、好ましくはCaである。

30

【0027】

これらの金属の塩を形成する酸としては、無機酸であっても有機酸であっても良い。

【0028】

無機酸としては、ハロゲン酸（例えば、塩酸、臭化水素酸、フッ化水素酸等）、硝酸、硫酸、リン酸等が挙げられる。

【0029】

有機酸の種類としては特に制限はないが、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、脂肪族スルホン酸、芳香族スルホン酸等が挙げられるが、本発明においては、脂肪族或いは芳香族の有機カルボン酸であることが好ましい。

40

【0030】

有機カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、安息香酸、フタル酸塩、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、ピルピン酸、乳酸、リンゴ酸、アジピン酸、メシル酸等、有機スルホン酸としては、トシル酸、ベンゼンスルホン酸等が挙げられる。

【0031】

前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属と前記酸とにより形成される塩またはそれぞれの錯体の好ましいものとしては、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、吉草酸塩、カプロン酸塩、エナント酸塩、カプリル酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、安息香酸塩、より好ましくはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩等の塩であり、脂

50

肪族カルボン酸の炭素数が4以下であることが好ましい。

【0032】

好ましいアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩の具体例としては、ギ酸Li、ギ酸K、ギ酸Na、ギ酸Cs、酢酸Li、酢酸K、酢酸Na、酢酸Cs、プロピオン酸Li、プロピオン酸Na、プロピオン酸K、プロピオン酸Cs、シュウ酸Li、シュウ酸Na、シュウ酸K、シュウ酸Cs、マロン酸Li、マロン酸Na、マロン酸K、マロン酸Cs、コハク酸Li、コハク酸Na、コハク酸K、コハク酸Cs、安息香酸Li、安息香酸Na、安息香酸K、安息香酸Cs、より好ましくは酢酸Li、酢酸K、酢酸Na、酢酸Cs、最も好ましくは酢酸Csである。

【0033】

アルカリ金属またはアルカリ土類金属の錯体を形成する配位子の種類としては、例えば、アンミン、クロル、シアノ、チオシアナト、アセチルアセトナト、エチレンジアミン、グリシナト、ジエチレントリアミン、エチレンジアミンテトラアセタト、ジピバロイルメタン等が挙げられる。

【0034】

好ましい錯体の具体例としては、Liアセチルアセトナト、Mgアセチルアセトナト、Caアセチルアセトナト、Naチオシアナト、Kチオシアナトが好ましく、最も好ましくはCaアセチルアセトナトである。

【0035】

n型ドーパントの濃度により、素子の耐久性等への影響が出てくるため、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体の含有量は添加するキャリア輸送層に対し好ましくは1.5~3.5質量%であり、より好ましくは3~2.5質量%であり、最も好ましくは5~1.5質量%である。

【0036】

〔キャリア輸送層〕

本発明は、キャリア輸送層中に前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体を含むことを特徴としている。キャリア輸送層中において、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体は、均一に分布していても良いが、好ましくは厚さ方向に連続的な勾配を有すものであり、更に好ましくは隣接する電極に向かって高濃度となるように配向していることである。なお、隣接する電極とは、後述する電子輸送層においては、陰極であり、正孔輸送層においては陽極を表す。

【0037】

キャリア輸送層中に、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体を添加する方法としては、キャリア輸送層を形成する塗布液中に前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体を添加して、塗布形成する方法である。また、濃度勾配を形成する方法としては、前記方法により形成されたキャリア輸送層上に前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはそれぞれの錯体を高濃度に含有する塗布液を塗布し、拡散させる方法等を用いて形成することができる。

【0038】

(電子輸送層)

本発明のキャリア輸送層の一つである電子輸送層について説明する。

【0039】

電子輸送層としては、オクタアザポルフィリン、p型半導体のパーフルオロ体(パーフルオロペンタセンやパーフルオロフタロシアニン等)を用いることができるが、同様に、バルクヘテロジャンクション層に用いられるp型半導体材料のHOMO準位よりも深いHOMO準位を有する電子輸送層には、バルクヘテロジャンクション層で生成した正孔を陰極側には流さないような整流効果を有する、正孔ブロック機能が付与される。より好ましくは、n型半導体のHOMO準位よりも深い材料を電子輸送層として用いることである。また、電子を輸送する特性から、電子移動度の高い化合物を用いることが好ましい。

【0040】

10

20

30

40

50

このような電子輸送層は、正孔ブロック層とも呼ばれ、このような機能を有する電子輸送層を使用するほうが好ましい。このような材料としては、パソキユプロイン等のフェナントレン系化合物、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n型半導体材料、及び酸化チタン等の塗布製膜できるアルカリ金属化合物等を用いることができる。また、バルクヘテロジャンクション層に用いたn型半導体材料単体からなる層を用いることもできる。

【0041】

電子輸送層の製膜方法に特に制限はないが、好ましくはスピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB（ラングミュア・プロジェクト）法、ダイコート法、スプレー法等のウェットプロセスの塗布方法、さらに好ましくは、生産性が高く均質な膜が得られやすい等の点から、スピコート法、ダイコート法、インクジェット法、スプレー法、印刷法等の塗布法による成膜が好ましい。本発明において、電子輸送層の膜厚は、好ましくは0.01～100nmであり、より好ましくは0.01～50nmであり、最も好ましくは0.1～10nmである。

【0042】

（正孔輸送層）

次に、本発明のキャリア輸送層の一つである正孔輸送層について説明する。

【0043】

正孔輸送層としては、スタルクヴィテック社製、商品名BaytronP等のPEDOT、ポリアニリン及びそのドーパ材料、国際公開第06/019270号パンフレット等に記載のシアニ化合物、などを用いることができる。なお、バルクヘテロジャンクション層に用いられるn型半導体材料のLUMO準位よりも浅いLUMO準位を有する正孔輸送層には、バルクヘテロジャンクション層で生成した電子を陽極側には流さないような整流効果を有する、電子ブロック機能が付与される。このような正孔輸送層は、電子ブロック層とも呼ばれ、このような機能を有する正孔輸送層を使用するほうが好ましい。このような材料としては、特開平5-271166号公報等に記載のトリアリールアミン系化合物、また酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化タングステン等の金属酸化物等を用いることができる。また、バルクヘテロジャンクション層に用いたp型半導体材料単体からなる層を用いることもできる。これらの層を形成する手段としては、真空蒸着法、溶液塗布法のいずれであってもよいが、好ましくは溶液塗布法である。バルクヘテロジャンクション層を形成する前に、下層に塗布膜を形成すると塗布面をレベリングする効果があり、リーク等の影響が低減するため好ましい。

【0044】

以下、本発明の有機光電変換素子において好ましい構成として、それぞれの構成要素についてより詳細に説明する。

【0045】

〔有機光電変換素子の構成〕

図1は、バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子の一例を示す断面図である。図1において、バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子10は、基板11の一方面上に、陽極12、正孔輸送層17、バルクヘテロジャンクション層の光電変換層14、電子輸送層18及び陰極13が順次積層されている。

【0046】

基板11は、順次積層された陽極12、光電変換層14及び陰極13を保持する部材である。本実施形態では、基板11側から光電変換される光が入射するので、基板11は、この光電変換される光を透過させることが可能な、すなわち、この光電変換すべき光の波長に対して透明な部材である。基板11は、例えば、ガラス基板や樹脂基板等が用いられる。この基板11は、必須ではなく、例えば、光電変換層14の両面に陽極12及び陰極13を形成することでバルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子10が構成されてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

光電変換層 1 4 は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する層であって、p 型半導体材料と n 型半導体材料とを一様に混合したバルクヘテロジャンクション層を有して構成される。p 型半導体材料は、相対的に電子供与体（ドナー）として機能し、n 型半導体材料は、相対的に電子受容体（アクセプター）として機能する。ここで、電子供与体及び電子受容体は、“光を吸収した際に、電子供与体から電子受容体に電子が移動し、正孔と電子のペア（電荷分離状態）を形成する電子供与体及び電子受容体”であり、電極のように単に電子を供与あるいは受容するものではなく、光反応によって、電子を供与あるいは受容するものである。

【 0 0 4 8 】

図 1 において、基板 1 1 を介して陽極 1 2 から入射された光は、光電変換層 1 4 のバルクヘテロジャンクション層における電子受容体あるいは電子供与体で吸収され、電子供与体から電子受容体に電子が移動し、正孔と電子のペア（電荷分離状態）が形成される。発生した電荷は、内部電界、例えば、陽極 1 2 と陰極 1 3 の仕事関数が異なる場合では陽極 1 2 と陰極 1 3 との電位差によって、電子は、電子受容体間を通り、また正孔は、電子供与体間を通り、それぞれ異なる電極へ運ばれ、光電流が検出される。例えば、陽極 1 2 の仕事関数が陰極 1 3 の仕事関数よりも大きい場合では、電子は陽極 1 2 へ、正孔は陰極 1 3 へ輸送される。なお、仕事関数の大小が逆転すれば、電子と正孔はこれとは逆方向に輸送される。また、陽極 1 2 と陰極 1 3 との間に電位をかけることにより、電子と正孔の輸送方向を制御することもできる。

【 0 0 4 9 】

なお図 1 には記載していないが、正孔ブロック層、電子ブロック層、電子注入層、正孔注入層、あるいは平滑化層等の他の層を有していてもよい。

【 0 0 5 0 】

さらに好ましい構成としては、前記光電変換層 1 4 が、いわゆる p - i - n の三層構成となっている構成（図 2）である。通常バルクヘテロジャンクション層は、p 型半導体材料と n 型半導体材料が混合した 1 4 i 層単層であるが、p 型半導体材料単体からなる 1 4 p 層、及び n 型半導体材料単体からなる 1 4 n 層で挟むことにより、正孔及び電子の整流性がより高くなり、電荷分離した正孔・電子の再結合等によるロスが低減され、一層高い光電変換効率を得ることができる。

【 0 0 5 1 】

〔 基板 〕

基板側から光電変換される光が入射する場合、基板はこの光電変換される光を透過させることが可能な、即ちこの光電変換すべき光の波長に対して透明な部材であることが好ましい。基板は、例えば、ガラス基板や樹脂基板等が好適に挙げられるが、軽量性と柔軟性の観点から透明樹脂フィルムを用いることが望ましい。本発明で透明基板として好ましく用いることができる透明樹脂フィルムには特に制限がなく、その材料、形状、構造、厚み等については公知のものの中から適宜選択することができる。例えば、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）変性ポリエステル等のポリエステル系樹脂フィルム、ポリエチレン（PE）樹脂フィルム、ポリプロピレン（PP）樹脂フィルム、ポリスチレン樹脂フィルム、環状オレフィン系樹脂等のポリオレフィン類樹脂フィルム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂フィルム、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂フィルム、ポリサルホン（PSF）樹脂フィルム、ポリエーテルサルホン（PES）樹脂フィルム、ポリカーボネート（PC）樹脂フィルム、ポリアミド樹脂フィルム、ポリイミド樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルム、トリアセチルセルロース（TAC）樹脂フィルム等を挙げることができるが、可視域の波長（380 ~ 800 nm）における透過率が 80 % 以上である樹脂フィルムであれば、本発明に係る透明樹脂フィルムに好ましく適用することができる。中でも透明性、耐熱性、取り扱いやすさ、強度及びコストの点から、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリカーボ

10

20

30

40

50

ネットフィルムであることが好ましく、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムであることがより好ましい。

【0052】

本発明に用いられる透明基板には、塗布液の濡れ性や接着性を確保するために、表面処理を施すことや易接着層を設けることができる。表面処理や易接着層については従来公知の技術を使用できる。例えば、表面処理としては、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理等の表面活性化処理を挙げることができる。また、易接着層としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ビニル系共重合体、ブタジエン系共重合体、アクリル系共重合体、ビニリデン系共重合体、エポキシ系共重合体等を挙げることができる。

10

【0053】

また、酸素及び水蒸気の透過を抑制する目的で、透明基板にはバリアコート層が予め形成されていてもよいし、透明導電層を転写する反対側にはハードコート層が予め形成されていてもよい。

【0054】

(第一の電極)

第一の電極は、陰極、陽極は特に限定せず、素子構成により選択することができる。光電変換層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ことが好ましく、300~800nmの光を透過する電極であることがより好ましい。材料としては、例えば、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の透明導電性金属酸化物、金、銀、白金等の金属薄膜、金属ナノワイヤ、カーボンナノチューブ、導電性高分子を用いることができる。

20

【0055】

(第二の電極)

対電極の第二の電極は、金属(例えば、金、銀、銅、白金、ロジウム、ルテニウム、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等)、炭素、あるいは第一の電極の材料等を用いることができるが、これに限らない。

【0056】

(光電変換層)

光電変換層は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する層であって、p型半導体材料とn型半導体材料とを一樣に混合したバルクヘテロジャンクション層を有して構成される。p型半導体材料は相対的に電子供与体(ドナー)として機能し、n型半導体材料は相対的に電子受容体(アクセプター)として機能する。ここで、電子供与体及び電子受容体は、“光を吸収した際に電子供与体から電子受容体に電子が移動し、正孔と電子のペア(電荷分離状態)を形成する電子供与体及び電子受容体”であり、電極のように単に電子を供与あるいは受容するものではなく、光反応によって、電子を供与あるいは受容するものである。

30

【0057】

本発明に用いられるp型半導体材料としては、種々の縮合多環芳香族化合物や共役系化合物が挙げられる。

40

【0058】

縮合多環芳香族化合物としては、例えば、アントラセン、テトラセン、ペントセン、ヘキサセン、ヘプタセン、クリセン、ピセン、フルミネン、ピレン、ペロピレン、ベリレン、テリレン、クオテリレン、コロネン、オバレン、サーカムアントラセン、ビスアンテン、ゼスレン、ヘプタゼスレン、ピランスレン、ピオランテン、イソピオランテン、サーコピフェニル、アントラジチオフエン等の化合物、及びこれらの誘導体や前駆体が挙げられる。

【0059】

共役系化合物としては、例えば、ポリチオフエン及びそのオリゴマー、ポリピロール及びそのオリゴマー、ポリアニリン、ポリフェニレン及びそのオリゴマー、ポリフェニレン

50

ビニレン及びそのオリゴマー、ポリチエニレンビニレン及びそのオリゴマー、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、テトラチアフルバレン化合物、キノン化合物、テトラシアノキノジメタン等のシアノ化合物、フラーレン及びこれらの誘導体あるいは混合物を挙げることができる。

【0060】

また、特にポリチオフェン及びそのオリゴマーの内、チオフェン6量体である -セクシチオフェン、 -ジヘキシル- -セクシチオフェン、 -ジヘキシル- -キンケチオフェン、 -ビス(3-プトキシプロピル)- -セクシチオフェン、等のオリゴマーが好適に用いることができる。

【0061】

その他、高分子p型半導体の例としては、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリピロール、ポリパラフェニレンスルフィド、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレン、ポリカルバゾール、ポリイソチアナフテン、ポリヘプタジン、ポリキノリン、ポリアニリンなどが挙げられ、更には特開2006-36755号公報などの置換-無置換交互共重合ポリチオフェン、特開2007-51289号公報、特開2005-76030号公報、J. Amer. Chem. Soc., 2007, p4112、J. Amer. Chem. Soc., 2007, p7246などの縮環チオフェン構造を有するポリマー、WO2008/000664、Adv. Mater., 2007, p4160、Macromolecules, 2007, Vol. 40, p1981などのチオフェン共重合体などを挙げることができる。

【0062】

更に、ポルフィリンや銅フタロシアニン、テトラチアフルバレン(TTF)-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体、ビスエチレントラチアフルバレン(BEDTTF)-過塩素酸錯体、BEDTTF-ヨウ素錯体、TCNQ-ヨウ素錯体、等の有機分子錯体、C60、C70、C76、C78、C84等のフラーレン類、SWNT等のカーボンナノチューブ、メロシアニン色素類、ヘミシアニン色素類等の色素等、更にポリシラン、ポリゲルマン等の共役系ポリマーや特開2000-260999号公報に記載の有機・無機混成材料も用いることができる。

【0063】

n型半導体材料としては、比較的高い光電変換効率を実現するために、例えば、フラーレン誘導体化合物等が用いられる。

【0064】

具体例としては、フラーレン、オクタアザポルフィリン、p型半導体のパーフルオロ体(パーフルオロペンタセンやパーフルオロフタロシアニン等)、ナフタレントラカルボン酸無水物、ナフタレントラカルボン酸ジイミド、ペリレントラカルボン酸無水物、ペリレン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を骨格として含む、高分子化合物が挙げられる。

【0065】

中でも、フラーレン含有高分子化合物が好ましい。フラーレン含有高分子化合物としては、フラーレンC60、フラーレンC70、フラーレンC76、フラーレンC78、フラーレンC84、フラーレンC240、フラーレンC540、ミックスドフラーレン、フラーレンナノチューブ、多層ナノチューブ、単層ナノチューブ、ナノホーン(円錐型)等を骨格に持つ高分子化合物が挙げられる。フラーレン含有高分子化合物では、フラーレンC60を骨格に持つ高分子化合物(誘導体)が好ましい。

【0066】

電子受容体と電子供与体とが混合されたバルクヘテロジャンクション層の形成方法としては、本発明においては塗布法(キャスト法、スピンコート法を含む)等を例示することができる。

【0067】

そして、光電変換層は光電変換率を向上すべく、製造工程中において所定の温度でアニ

10

20

30

40

50

ール処理され、微視的に一部結晶化されている。

【0068】

〔光学機能層〕

本発明の有機光電変換素子は、太陽光のより効率的な受光を目的として、各種の光学機能層を有して良い。光学機能層としては、たとえば、反射防止膜、マイクロレンズアレイ等の集光層、陰極で反射した光を散乱させて再度発電層に入射させることができるような光拡散層などを設けても良い。

【0069】

反射防止層としては、各種公知の反射防止層を設けることができるが、例えば、透明樹脂フィルムが二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムである場合は、フィルムに隣接する易接着層の屈折率を1.57～1.63とすることで、フィルム基板と易接着層との界面反射を低減して透過率を向上させることができるのでより好ましい。屈折率を調整する方法としては、酸化スズゾルや酸化セリウムゾル等の比較的屈折率の高い酸化物ゾルとバインダー樹脂との比率を適宜調整して塗設することで実施できる。易接着層は単層でもよいが、接着性を向上させるためには2層以上の構成にしてもよい。

【0070】

集光層としては、例えば、支持基板の太陽光受光側にマイクロレンズアレイ上の構造を設けるように加工したり、あるいは所謂集光シートと組み合わせたりすることにより特定方向からの受光量を高めたり、逆に太陽光の入射角度依存性を低減することができる。

【0071】

マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一边が30 μmでその頂角が90度となるような四角錐を2次元に配列する。一边は10～100 μmが好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付き、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

【0072】

また光散乱層としては、各種のアンチグレア層、金属または各種無機酸化物などのナノ粒子・ナノワイヤー等を無色透明なポリマーに分散した層などを挙げることができる。

【0073】

〔パターンニング〕

本発明に係る電極、発電層、正孔輸送層、電子輸送層等をパターンニングする方法やプロセスには特に制限はなく、公知の手法を適宜適用することができる。

【0074】

バルクヘテロジャンクション層、輸送層等の可溶性の材料であれば、ダイコート、ディップコート等の全面塗布後に不要部だけ拭き取っても良いし、インクジェット法やスクリーン印刷等の方法を使用して塗布時に直接パターンニングしても良い。

【0075】

電極材料などの不溶性の材料の場合は、電極を真空堆積時にマスク蒸着を行ったり、エッチング又はリフトオフ等の公知の方法によってパターンニングすることができる。また、別の基板上に形成したパターンを転写することによってパターンを形成しても良い。

【0076】

〔封止〕

また、作製した有機光電変換素子が環境中の酸素、水分等で劣化しないために、公知の手法によって封止することが好ましい。例えば、アルミまたはガラスでできたキャップを接着剤によって接着することによって封止する手法、アルミニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等のガスバリア層が形成されたプラスチックフィルムと有機光電変換素子上を接着剤で貼合する手法、ガスバリア性の高い有機高分子材料（ポリビニルアルコール等）をスピコートする方法、ガスバリア性の高い無機薄膜（酸化ケイ素、酸化アルミニウム等）を直接堆積する方法、及びこれらを複合的に積層する方法等を挙げることができる。

【実施例】

【0077】

10

20

30

40

50

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

【0078】

実施例1

〔有機光電変換素子SC-101の作製〕

（透明電極（第一の電極）、正孔輸送層の形成）

ガラス上に形成したITOをパターンニングした後、合成洗剤、超純水、アセトン、イソプロパノールでそれぞれ洗浄し、UVオゾン処理を行ってからPEDOT-PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))の水分散液（スタルク社製Baytron P4083）をスピンコーターで塗布し、続けて140℃で10分間乾燥させた。膜厚はスピンコーターの回転速度を調整し、膜厚約30nmのPEDOT-PSS膜を製膜した。PEDOT-PSS膜は大気中で塗布及び乾燥し、正孔輸送層を形成した基板を作製した。

10

【0079】

正孔輸送層の形成はクリーンルーム内の大気中で行い、その後、窒素グローブボックス中に移して、光電変換層以降を製膜した。

【0080】

（光電変換層の形成）

P3HT（プレクストロニクス社製：レジオレギュラーポリ-3-ヘキシルチオフェン）（Mw = 52000、高分子p型半導体材料）とPCBM（Mw = 911、低分子n型半導体材料）（フロンティアカーボン：6,6-フェニル-C₆₁-ブチリックアシッドメチルエステル）を3質量%になるように1:1で混合し、クロロベンゼンに溶解し、一昼夜攪拌してP3HT/PCBM塗布液を作製した。

20

【0081】

上述した方法で作製した正孔輸送層形成済み基板に、P3HT/PCBM塗布液をスピンコーターを用いて200nmの膜厚になるように製膜し、室温で乾燥させて光電変換層を形成した。

【0082】

（電子輸送層の形成）

次に、上記一連の機能層を製膜した基板を真空蒸着装置チャンバー内に移動し、 1×10^{-4} Pa以下まで真空蒸着装置内を減圧した後、蒸着速度0.01nm/秒でフッ化リチウムを0.6nm積層し、電子輸送層を製膜した。

30

【0083】

（第二の電極の形成）

更に続けて、2mm幅のシャドウマスクを通して（受光部が2×2mmに成るように直行させて蒸着）、蒸着速度0.2nm/秒でAlメタルを100nm積層することで第二の電極を形成した。得られた有機光電変換素子SC-101を窒素チャンバーに移動し、封止用キャップとUV硬化樹脂を用いて封止を行って、受光部が2×2mmサイズの封止済み素子を作製した。

40

【0084】

（ベーク処理）

前記封止済み素子を150℃のホットプレート上で10分間アニール処理し、有機光電変換素子SC-101を得た。

【0085】

〔有機光電変換素子SC-102〕

有機光電変換素子SC-101の作製において、電子輸送層として、蒸着速度0.01nm/秒で下記Pyronine Bと下記NTCDAを質量比20:1で共蒸着することで5nm積層した以外は有機光電変換素子SC-101の作製方法と同様にして、有機光電変換素子SC-102を作製した。

50

【0086】

〔有機光電変換素子SC-103〕

有機光電変換素子SC-101の作製において、電子輸送層の形成の工程を以下に示す工程に変更した以外は有機光電変換素子SC-101の作製方法と同様にして、有機光電変換素子SC-103を作製した。

【0087】

(電子輸送層の形成)

下記化合物1を10mg量りとり、テトラフルオロプロパノール(TFPO)0.25mlと1-ブタノール0.25mlの混合溶媒に溶解させた液を調整し、膜厚20nmになるように塗布を行い、水蒸気量を調節した窒素中120 30分間保持し、電子輸送層を成膜した。

10

【0088】

〔有機光電変換素子SC-104〕

有機光電変換素子SC-103の作製において、化合物1を10mg量りとり、n型ドーパントとして6質量%となるようNaFを加え、0.5mlのTFPOと0.5mlの1-ブタノールに溶解した溶液を1500rpm、30秒でスピコート法により製膜した後、120 で30分間保持し、膜厚10nmの電子輸送層とした以外は有機光電変換素子SC-103と同様にして有機光電変換素子SC-104を作製した。

【0089】

〔有機光電変換素子SC-105~SC-109〕

有機光電変換素子SC-104の作製において、電子輸送層に添加する有機アルカリ金属塩を表1のように変更した以外は、有機光電変換素子SC-104と同様にして、有機光電変換素子SC-105~109を作製した。

20

【0090】

〔有機光電変換素子SC-110〕

有機光電変換素子SC-104の作製において、化合物1を10mg量りとり、n型ドーパントとして6質量%となるようCaアセチルアセトナト($\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$)を加え、1.0mlの1-ブタノールに溶解した溶液を1500rpm、30秒でスピコート法により製膜した後、120 で30分間保持し、膜厚10nmの電子輸送層とした以外は有機光電変換素子SC-104と同様にして有機光電変換素子SC-110を作製した。

30

【0091】

〔有機光電変換素子SC-111〕

有機光電変換素子SC-104の作製において、化合物1を10mg量りとり、n型ドーパントとして1質量%となるよう CH_3COOCs を加え、0.5mlのTFPOと0.5mlの1-ブタノールに溶解した溶液を3000rpm、30秒でスピコート法により製膜した後、さらに、 CH_3COOCs のみ10mgをTFPO0.5mlに溶解した溶液を1500rpm、30秒でスピコートを行い合計膜厚15nmの電子輸送層とした以外は有機光電変換素子SC-104と同様にして有機光電変換素子SC-111を作製した。

40

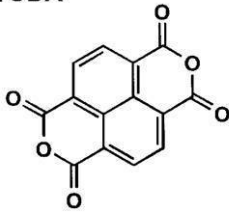
【0092】

各試料に用いた化合物を下記に示す。

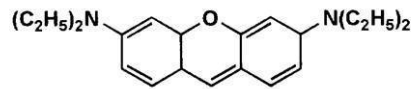
【0093】

【化1】

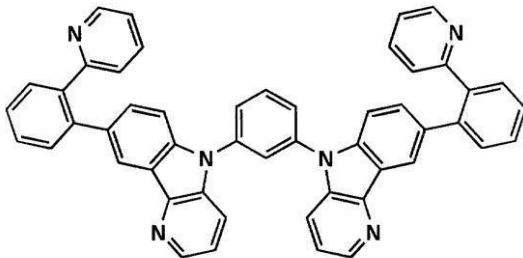
NTCDA



PyronineB



化合物1



10

【0094】

〔金属濃度の測定〕

20

上記のようにして形成した電子輸送層中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の金属濃度測定は以下のようにして行った。

【0095】

それぞれ電子輸送層を形成した段階で、動的2次イオン質量分析法（ダイナミックSIMS）を用いて測定した。なお、ダイナミックSIMSの詳細は表面科学会編実用表面分析二次イオン質量分析（2001年、丸善）を参照することができるが、具体的には以下の条件にて測定を行った。

【0096】

装置：Physical Electronics社製ADEPT1010

一次イオン： O_2^+

30

一次イオンエネルギー：5.0keV

一次イオン電流：200nA

一次イオン照射面積：600 μm^2

二次イオン取り込み割合：25%

二次イオン極性：Positive

検出二次イオン種： Cs^+ 、 K^+ 、 Na^+

Cs の場合、上記条件にて電子輸送層中の Cs 濃度を測定する。実際にはまず、基準となる電子輸送層中の Cs 濃度（含有率）をICPMASS（誘導結合プラズマ質量分析）より求め、この基準品のダイナミックSIMS測定を行い、検出される Cs イオンの強度を基に相対感度係数を決定し、ついで実際に用いる電子輸送層についてダイナミックSIMS測定を行い、その測定から得られた信号強度と先に求めた相対感度係数を用いて、試料中の Cs 濃度（含有率）を算出する。尚、本発明における Cs 濃度は電子輸送層の厚さ方向にわたって、 Cs 濃度をもとめる、いわゆるデプスプロファイルを行い、電子輸送層の深さ方向の Cs 濃度の傾斜（濃度の勾配）を測定した。

40

【0097】

K 濃度、 Na 濃度に関しても同様の測定を行った。

【0098】

電子輸送層の15～85%の深さの金属濃度の測定を行い、濃度勾配のあるものを濃度勾配あり、濃度勾配の出なかった素子を濃度勾配なしとした。

【0099】

50

《有機光電変換素子のエネルギー変換特性評価》

上記方法で作製した有機光電変換素子について、ソーラーシミュレーターにより、AM 1.5 G フィルタ、 100 mW/cm^2 の強度の光を照射し、有効面積を 4.0 mm^2 にしたマスクを受光部に重ね、短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm^2) 及び開放電圧 V_{oc} (V)、フィルファクター FF をそれぞれ測定し、〔式1〕に従ってエネルギー変換効率 (%) を求め、 FF の値と光電変換効率の値を表1に示した。

【0100】

$$\text{〔式1〕 } J_{sc} (\text{mA/cm}^2) \times V_{oc} (\text{V}) \times FF = (\%)$$

《温湿度サイクルに対する耐久性の評価》

上記作製した光電変換素子に、JIS C 8938 の温湿度サイクル試験 A - 2 に対応する温湿度変化 ($-20 \sim 85$ 、相対湿度 85%) を 10 サイクル実施し、その前後で上述の測定方法と同様にして I V 特性から短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm^2) を求め、下記〔式2〕に従って、同素子上に作製した4箇所の受光部それぞれについて保持率 (%) を算出し、その平均値の結果を表1に示した。

【0101】

〔式2〕 保持率 (%) = 温湿度サイクル後の光電変換効率 / 温湿度サイクル前の光電変換効率 $\times 100$

評価した結果を表1に示す。

【0102】

【表 1】

No.	電子輸送層		濃度勾配	F F (%)	光電変換効率 (%)	耐久性評価後の保持率 (%)	備考
SC-101	LiF	なし	—	45.9	3.01	30	比較例
SC-102	PyronineB	NTCDA	濃度勾配なし	42.6	0.84	32	比較例
SC-103	化合物 1	なし	—	30.6	1.51	31	比較例
SC-104	化合物 1	NaF	濃度勾配なし	36.8	2.06	87	参考例
SC-105	化合物 1	CH ₃ C00Cs	濃度勾配なし	58.2	2.98	93	本発明
SC-106	化合物 1	CH ₃ (CH ₂) ₃ C00Na	濃度勾配なし	50.1	2.54	82	本発明
SC-107	化合物 1	CH ₃ C00Na	濃度勾配なし	50.9	2.23	80	本発明
SC-108	化合物 1	CH ₃ C00K	濃度勾配なし	53.1	2.60	87	本発明
SC-109	化合物 1	CH ₃ C00Ca	濃度勾配なし	56.1	2.87	80	本発明
SC-110	化合物 1	Ca(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	濃度勾配なし	51.3	2.54	87	本発明
SC-111	化合物 1	CH ₃ C00Cs	濃度勾配あり	67.4	3.54	96	本発明

【0103】

表 1 に示すように、電子輸送層にアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩もしくはそれぞれの錯体を添加すると、電荷の選択性が向上し、正孔と電子の再結合が減少したことで F F と光電変換効率が向上した。また、金属塩を加えたことで膜の強度が増加し、高温保存

10

20

30

40

50

時の金属電極のはがれが抑制されたことにより、高温保存時の素子の保存性（耐久性）が向上した。

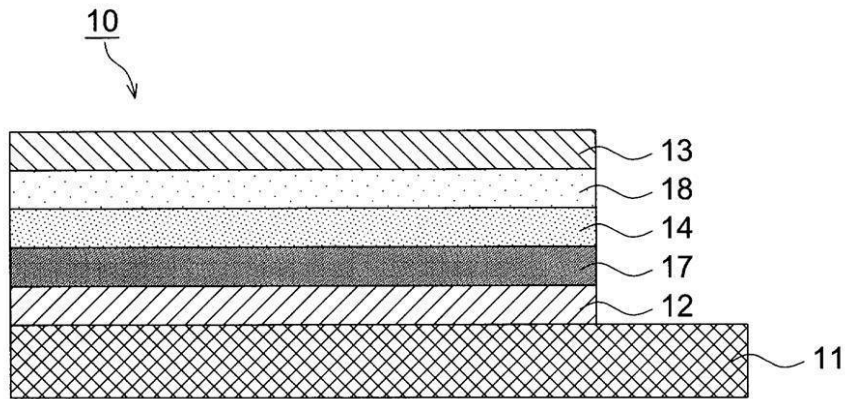
【符号の説明】

【0104】

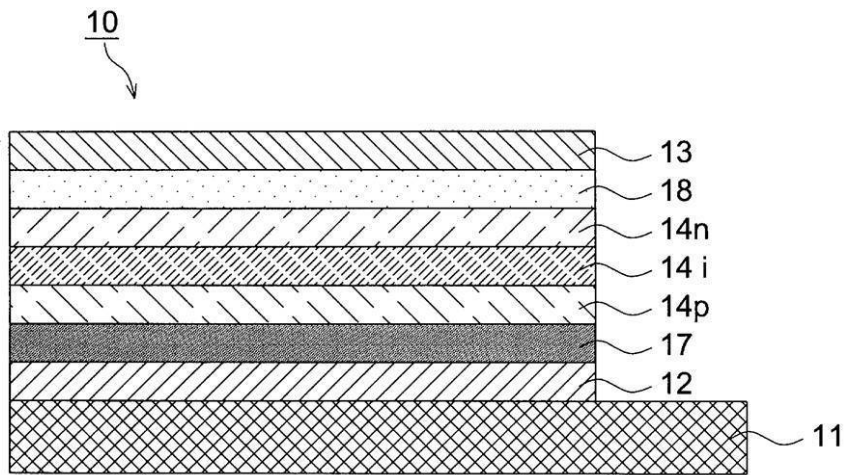
- 10 有機光電変換素子
- 11 基板
- 12 陽極
- 13 陰極
- 14 光電変換層
- 14 i n型半導体材料とp型半導体材料が混合した層
- 14 n n型半導体材料単体からなる層
- 14 p p型半導体材料単体からなる層
- 17 正孔輸送層
- 18 電子輸送層

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 伊東 宏明

日本国東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内

審査官 瀬川 勝久

(56)参考文献 特開2009-534853(JP,A)

特開2008-109112(JP,A)

特開2008-247943(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/42 - 51/48