

(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2018-152590

(P2018-152590A)

(43) 公開日 平成30年9月27日(2018.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 L 51/48 (2006.01)</b>	HO 1 L 31/04 1 8 0	3 B 1 1 6
<b>HO 1 L 51/44 (2006.01)</b>	HO 1 L 31/04 1 3 2	5 F 1 5 1
<b>HO 1 L 21/304 (2006.01)</b>	HO 1 L 21/304 6 4 3 Z	5 F 1 5 7
<b>BO 8 B 5/02 (2006.01)</b>	BO 8 B 5/02 Z	
	BO 8 B 5/02 A	

審査請求 有 請求項の数 1 O L 外国語出願 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2018-98977 (P2018-98977)  
 (22) 出願日 平成30年5月23日 (2018. 5. 23)  
 (62) 分割の表示 特願2015-520360 (P2015-520360)  
 の分割  
 原出願日 平成25年6月24日 (2013. 6. 24)  
 (31) 優先権主張番号 61/664, 058  
 (32) 優先日 平成24年6月25日 (2012. 6. 25)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 509009692  
 ザ リージェンツ オブ ザ ユニヴァシ  
 ティ オブ ミシガン  
 アメリカ合衆国 4 8 1 0 9 ミシガン州  
 アナーバー ヒューロン パークウェイ  
 1 6 0 0 ビルディング 5 2 0 セカ  
 ンド フロア  
 (74) 代理人 110000671  
 八田国際特許業務法人  
 (72) 発明者 フォレスト, ステファン, アール.  
 アメリカ合衆国, ミシガン, アナーバー,  
 ロック クリーク コート 3 3 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大面積の有機太陽電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電極間の電氣的短絡を抑制し、高収率で高性能を維持しながらセル面積を増やすことができる有機太陽電池及び有機太陽電池の製造方法を提供する。

【解決手段】基板の表面に堆積した少なくとも一つのドナー材料及び少なくとも一つのアクセプター材料を含む活性領域を備える大面積の太陽電池の製造方法において、前記ドナー及びアクセプター材料は有機分子からなり、前記ドナー及びアクセプター材料の堆積前に、超臨界、気体、固体及び液体相から選択される一つ又はそれ以上の相を含む少なくとも一つの化合物の流れに前記基板を曝すことにより、前記基板の前記表面から微粒子を除去する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

多層ソーラーデバイスであって：

基板；及び

前記基板の表面に堆積された少なくとも一つのドナー材料及び少なくとも一つのアクセプター材料を含む活性領域；

を含み、前記ドナー材料及び前記アクセプター材料は有機分子からなり、前記ドナー材料及び前記アクセプター材料の堆積の前に、前記基板の前記表面から微粒子が除去されている、デバイス。

## 【請求項 2】

前記微粒子が、前記基板の前記表面を超臨界、気体、固体、及び液体相から選択される一つ又はそれ以上の相を含む少なくとも一つの化合物の流れに曝すことにより除去される、請求項 1 に記載のデバイス。

## 【請求項 3】

前記少なくとも一つの化合物の流れが、少なくとも気体及び固体相を含有する、請求項 2 に記載のデバイス。

## 【請求項 4】

前記少なくとも一つの化合物の流れが、気体、固体、及び液体相を含有する、請求項 2 に記載のデバイス。

## 【請求項 5】

前記少なくとも一つの化合物の流れが、超臨界流体を含む、請求項 2 に記載のデバイス。

## 【請求項 6】

前記少なくとも一つの化合物が、室温及び大気圧で気体であるように選択される、請求項 2 に記載のデバイス。

## 【請求項 7】

前記少なくとも一つの化合物は、室温より低く冷却されると液体又は固体を形成する、請求項 6 に記載のデバイス。

## 【請求項 8】

前記少なくとも一つの化合物が、既知の異物 (contaminant) 用の溶媒から選択される、請求項 2 に記載のデバイス。

## 【請求項 9】

前記基板の前記表面が電極を含む、請求項 1 に記載のデバイス。

## 【請求項 10】

前記基板に堆積された電極をさらに含み、前記電極の堆積の前に前記基板の前記表面から前記微粒子が除去されている、請求項 1 に記載のデバイス。

## 【請求項 11】

前記少なくとも一つの化合物が、アンモニア、二酸化炭素、亜酸化窒素、炭化水素、塩素化炭化水素、フッ素化炭化水素、及びこれらの混合物から選択される、請求項 6 に記載のデバイス。

## 【請求項 12】

前記炭化水素が、アセチレン、プロパン及びブタンから選択され、塩素化炭化水素がクロロエタンから選択され、フッ素化炭化水素がフルオロエタンから選択される、請求項 11 に記載のデバイス。

## 【請求項 13】

前記少なくとも一つの化合物が  $\text{CO}_2$  である、請求項 2 に記載のデバイス。

## 【請求項 14】

前記基板の前記表面を前記少なくとも一つの化合物の流れに曝すことに加えて、ある技術を用いて、前記基板の前記表面を洗浄する、請求項 2 に記載のデバイス。

## 【請求項 15】

10

20

30

40

50

前記追加の技術が溶剤洗浄である、請求項 14 に記載のデバイス。

【請求項 16】

前記基板の表面からの微粒子の除去が収率を向上させる、請求項 2 に記載のデバイス。

【請求項 17】

前記除去される微粒子が、約 5 nm ~ 約 1000 nm の範囲の直径を有する、請求項 2 に記載のデバイス。

【請求項 18】

前記除去される微粒子が、約 15 nm ~ 約 200 nm の範囲の直径を有する、請求項 17 に記載のデバイス。

【請求項 19】

前記除去される微粒子が、約 20 nm ~ 約 100 nm の範囲の直径を有する、請求項 18 に記載のデバイス。

【請求項 20】

前記活性領域が、約  $0.01 \text{ cm}^2$  ~ 約  $1000 \text{ cm}^2$  の範囲である、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 21】

前記活性領域が少なくとも約  $0.25 \text{ cm}^2$  の大面積である、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 22】

基板を提供することと；

超臨界、気体、固体、及び液体相から選択される一つ又はそれ以上の相を含む少なくとも一つの化合物の流れに表面を曝すことにより、前記基板の前記表面を洗浄することと；

前記基板の前記表面に有機活性層を堆積することと；

を含む、光起電性デバイスの製造方法。

【請求項 23】

前記少なくとも一つの化合物の流れが、少なくとも気体及び固体相を含有する、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記少なくとも一つの化合物の流れが、気体、固体、及び液体相を含有する、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 25】

前記少なくとも一つの化合物の流れが、超臨界流体を含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 26】

前記少なくとも一つの化合物が、室温及び大気圧で気体であるように選択される、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 27】

前記少なくとも一つの化合物は、室温より低く冷却されると液体又は固体を形成する、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記少なくとも一つの化合物が、既知の異物を溶解する溶媒から選択される、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 29】

前記少なくとも一つの化合物が、アンモニア、二酸化炭素、亜酸化窒素、炭化水素、塩素化炭化水素、フッ素化炭化水素、及びこれらの混合物から選択される、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 30】

前記炭化水素がアセチレン、プロパン、及びブタンから選択され、塩素化炭化水素がクロロエタンから選択され、フッ素化炭化水素がフルオロエタンから選択される、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

10

20

30

40

50

前記少なくとも一つの化合物が、 $\text{CO}_2$ である、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 3 2】

前記少なくとも一つの化合物の流れに曝露される前記基板の前記表面が電極を含む、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記基板の前記洗浄された表面に重ね合わせた関係にある二つの電極を堆積することをさらに含み、前記有機活性層が二つの電極間に堆積される、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記有機活性層を堆積するより前に、追加の洗浄技術で前記基板の前記表面を洗浄することをさらに含み、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 3 5】

前記追加の技術が溶剤洗浄である、請求項 3 4 に記載の方法。

【請求項 3 6】

前記有機活性層が、約  $0.01 \text{ cm}^2$  ~ 約  $1000 \text{ cm}^2$  の範囲の面積を有する、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 3 7】

前記有機活性層が、少なくとも約  $0.25 \text{ cm}^2$  の大面積を有する、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 3 8】

前記有機活性層が、約  $10 \text{ nm}$  ~ 約  $400 \text{ nm}$  の範囲である総膜厚を有する、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 3 9】

前記厚さが約  $15 \text{ nm}$  ~ 約  $120 \text{ nm}$  の範囲である、請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 0】

前記厚さが約  $20 \text{ nm}$  ~ 約  $100 \text{ nm}$  の範囲である、請求項 3 9 に記載の方法。

【請求項 4 1】

前記厚さが約  $50 \text{ nm}$  ~ 約  $80 \text{ nm}$  の範囲である、請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 2】

前記有機活性層の厚さが、収率を向上させるように選択される、請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 3】

前記曝露が、少なくとも一つの化合物の方向性を有する流れ (directed stream) の流動を介する、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 4 4】

前記基板を堆積チャンバ内に入れる前に前記洗浄を実施する、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 4 5】

前記洗浄が堆積治具のロードロックで実施される、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 4 6】

前記洗浄が堆積チャンバで実施される、請求項 2 2 に記載の処理方法。

【請求項 4 7】

第一の電極層を準備することと；

前記第一の電極層を、超臨界、気体、固体及び液体相から選択される一つ又はそれ以上の相を含む少なくとも一つの化合物の流れに曝露することにより前記第一の電極層を洗浄することと；

第二の電極層を準備することと；

を含み、ここで、有機活性層が前記第一の電極層と前記第二の電極層との間に堆積される、光起電性デバイスの製造方法。

【請求項 4 8】

前記少なくとも一つの化合物の流れが、少なくとも気体及び固体相を含有する、請求項

10

20

30

40

50

47に記載の方法。

【請求項49】

前記少なくとも一つの化合物の流れが、気体、固体及び液体相を含有する、請求項47に記載の方法。

【請求項50】

前記少なくとも一つの化合物の流れが、超臨界の流体を含む、請求項47に記載の方法。

【請求項51】

前記少なくとも一つの化合物が、室温及び大気圧で気体であるように選択される、請求項47に記載の方法。

【請求項52】

前記少なくとも一つの化合物は、室温より低く冷却されると液体又は固体を形成する、請求項51に記載の方法。

【請求項53】

前記少なくとも一つの化合物が、既知の異物を溶解する溶媒から選択される、請求項47に記載の方法。

【請求項54】

前記少なくとも一つの化合物が、アンモニア、二酸化炭素、亜酸化窒素、炭化水素、塩素化炭化水素、フッ素化炭化水素、及びこれらの混合物から選択される、請求項51に記載の方法。

【請求項55】

前記炭化水素が、アセチレン、プロパン及びブタンから選択され、塩素化炭化水素がクロロエタンから選択され、フッ素化炭化水素がフルオロエタンから選択される、請求項54に記載の方法。

【請求項56】

前記少なくとも一つの化合物がCO<sub>2</sub>である、請求項47に記載の方法。

【請求項57】

前記有機活性層が少なくとも約0.25cm<sup>2</sup>の面積を有する、請求項47に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2012年6月25日出願の米国仮特許出願第61/664058号の利益を主張するものであり、その全体が参照により本明細書に組み込まれている。

【0002】

(連邦政府支援研究に関する声明)

本発明は、エネルギー省によって授与された契約番号：DE-EE0005310、及び空軍科学研究所によって授与された契約番号：FA9550-10-1-0339の下に政府支援でなされたものである。政府は本発明における一定の権利を有する。

【0003】

(共同研究契約)

本開示の対象は、大学-企業間の共同研究契約に対する下記の当事者：ミシガン大学及びグローバルフォトニックエネルギー株式会社(Global Photonic Energy Corporation)の一つ又はそれ以上により、当事者に代わり、及び/又は当事者との連携によりなされたものである。契約は、本開示の対象が作成され、そして契約の範囲内で実施された活動結果としてなされた日及び前から有効である。

【0004】

本開示は一般に、面積の有機分子層の使用を通して太陽電池などの有機光起電性(OPV)デバイスを作る方法に関する。

10

20

30

40

50

## 【背景技術】

## 【0005】

感光性光電子デバイスは、電磁放射を電気に変換する。太陽電池は、具体的に電力を発生させるために使用される感光性光電子デバイス的一种である。

## 【0006】

内部で発生した電場を生成するために、通常の方法は、特に、分子量子エネルギー状態の分布に関して、適切に選択された導電特性を備えた材料の二層を並べることである。これら二つの材料の界面は、光起電性接合と呼ばれている。伝統的な半導体理論においては、P V接合を形成するための材料は、一般的に、n - 型又はp - 型のいずれかとして表示されていた。ここで、n - 型は、多数のキャリア型が電子であることを意味する。これは、比較的自由的なエネルギー状態にある多くの電子を有する材料として想定できるであろう。p - 型は、多数のキャリア型がホール (hole) であることを意味する。そのような材料は、比較的自由的なエネルギー状態にある多くのホールを有する。素性の型、即ち、非光発生多数のキャリア濃度は、主として、欠陥又は不純物による意図しないドーピングに依存する。不純物の型及び濃度は、伝導帯の最低エネルギーと価電子帯の最高エネルギーとの間のギャップ内にある、フェルミエネルギーの値又はそのレベルを決定する。フェルミエネルギーは、占有確率が1 / 2に等しくなるためのエネルギー値で表示される、分子量子エネルギー状態の統計的占有で特徴付けられる。伝導帯最低エネルギーに近いフェルミエネルギーは、電子が主要キャリアであることを示している。価電子帯最高エネルギーに近いフェルミエネルギーは、ホールが主要キャリアであることを示している。従って、フェルミエネルギーは、伝統的な半導体の特徴づける主要な特性であり、そして原型的なP V接合は、伝統的に、p - n界面であった。

10

20

## 【0007】

OPVデバイスは、低コストの太陽エネルギー変換の可能性のために、有望な再生可能及びグリーンエネルギー源である。

## 【0008】

光デバイスに好適な有機材料が適切な光線で照射されるとき、光子は材料の分子成分により吸収され、そして、結果として、分子成分の励起状態が生成される：電子が、分子のHOMO (最高占有分子軌道) 状態から、LUMO (最低非占有分子軌道) 状態へ促進され、又はホールがLUMOからHOMOへ促進される。したがって、励起子、即ち、電子 - ホール対状態が発生する。この励起子状態は、電子とホールが再結合する前に自然寿命を有する。光電流を創造するために、電子 - ホール対の成分は、分離されなければならない。分離は、異なった導電性を備えた材料の二層を並べることにより達成することができる。層間の界面は、光起電性ヘテロ接合を形成し、そして、それは非対象の導電性を有する必要がある、即ち、それは、好ましくは、一方向に電荷輸送を支持することを可能にする必要がある。

30

## 【0009】

新しい概念及びアプローチを、OPVデバイスの性能を改良するために導入し、そして最新鋭のOPVデバイスが、商業開発に要求される閾値に近い電力変換効率を達成する。しかしながら、基板 (例えば、ITOでコーティングされたガラス) 上の微粒子が、収率を、特に、大面積セルにおける収率を低下させる電極間の電氣的短絡をもたらし得る。商業的に魅力的なOPVモジュールを開発するためには、高収率で、高性能を維持しながらセル面積を増やすことが重要である。

40

## 【発明の概要】

## 【0010】

一つの実施態様において、本開示は、基板、及び前記基板の表面に堆積させた (deposit) 少なくとも一つのドナー材料及び少なくとも一つのアクセプター材料を含む活性領域 (active area)、を含む多層ソーラーデバイスを提供し、ここで、前記ドナー及びアクセプター材料は有機分子からなり、そして、前記ドナー及びアクセプター材料の堆積前に前記基板の表面から微粒子が除去されている。

50

## 【0011】

別の実施態様において、本開示は、実質的に微粒子のない表面を有する事前に洗浄された基板、及び前記基板の表面に配列させた (disposed) 少なくとも一つのドナー材料及び少なくとも一つのアクセプター材料を含む活性領域を含む多層ソーラーデバイスを提供し、ここで、前記ドナー及びアクセプター材料は有機分子からなる。

## 【0012】

別の実施態様において、本開示は、実質的に微粒子のない表面を有する事前に洗浄された基板、前記事前に洗浄された基板の前記表面に配列された重ね合わせた関係にある二つの電極、並びに、少なくとも一つのドナー材料及び少なくとも一つのアクセプター材料からなる活性領域を含む多層ソーラーデバイスを提供し、ここで、前記ドナー及びアクセプター材料は、前記二つの電極間に位置する有機分子からなる。

10

## 【0013】

本開示の更なる実施態様は、基板を準備することと；超臨界、気体、固体、及び液体相から選択される一つ又はそれ以上の相を含む少なくとも一つの化合物の流れに表面を曝すことにより前記基板の前記表面を洗浄することと；前記基板の前記表面上に有機活性層を堆積することと；を含む、光起電性デバイス (photovoltaic device) の製造方法に向けられている。

## 【0014】

本開示の別の実施態様において、光起電性デバイスの製造方法は、第一の電極層を提供することと；超臨界、気体、固体、及び液体相から選択される一つ又はそれ以上の相を含む少なくとも一つの化合物の流れに前記第一の電極層を曝すこととにより、前記第一の電極層を洗浄することと；第二の電極を提供することと；を含み、ここで、有機活性層は、前記第一の電極層と前記第二電極層の間に堆積される。

20

## 【0015】

別の実施態様において、本開示は、基板を提供すること；超臨界、気体、固体、及び液体相から選択される一つ又はそれ以上の相を含む少なくとも一つの化合物の流れに表面を曝すこと；前記基板の前記表面に二つの電極を重ね合わせた関係に堆積すること；からなる光起電性デバイスの製造方法を提供し、ここで、有機活性層は前記二つの電極間に堆積される。

## 【0016】

なお、別の実施態様において、本開示は、第一の電極層を準備すること；超臨界、気体、固体、及び液体相から選択される一つ又はそれ以上の相を含む少なくとも一つの化合物の流れに前記第一の電極層を曝すことにより、前記第一の電極層を洗浄することと；第二の電極層を提供することと；前記第一の電極層と前記第二の電極層との間に有機活性層を堆積させることと；を含む、光起電性デバイスの製造方法を提供し、ここで、有機層の厚さは、それが前記少なくとも一つの化合物の流れで前記第一の電極を洗浄することなしで得られる収率を超えるよう、収率を改良するような厚さである。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0017】

【図1】図1は、(a) CO<sub>2</sub>スノー洗浄 (snow cleaning) の前、及び (b) その後の酸化インジウムスズでコーティングされたガラス基板の表面の代表的な原子間力顕微鏡写真、及び (c) 二つの異なった処理をした表面上での粒子高さの統計値を描写する。

40

【図2】図2は、(a) C<sub>60</sub>Oアクセプターを用いるSubPC (白四角と破線) 及びDPSQ (黒四角と実線) ベースのPVセルに対する直列抵抗 (R<sub>s</sub>, A) 及びフィルファクタ (FF)、(b) 異なった面積を備えたSubPCとDPSQのOPVデバイスに対する短絡電流 (J<sub>sc</sub>) と電力変換効率 ( ) を描写する。(a) と同じ線記号を使用した。

【図3】図3は、種々の活性領域を備えたITO/MoO<sub>3</sub> (15 nm) / DPSQ (13 nm) / C<sub>60</sub> (40 nm) / BCP (8 nm) / Alデバイスの暗電流密度 - 電圧 (J - V) 曲線を描写する。

50

【図4】図4は、 $R_s A = 50 \text{ cm}^2$  及び可変  $R_p$  と仮定して、計算された暗 J - V 曲線を描写する。挿入図：FF と分路抵抗との間の計算された関係。

【図5】図5は、 $6.25 \text{ cm}^2$  のデバイスの暗状態、及び1太陽、AM1.5G照射下での J - V 曲線を描写し、それはサブ電極の効果を示している。

【図6】図6は、三つのデバイスの1太陽、AM1.5G照射下での電流密度 - 電圧曲線を描写し：A、B及びCは、それぞれ、凡例において四角、円、及び三角で表記されている。A：(対照デバイス)：ITO/MoO<sub>3</sub>(10nm)/SubPc(13nm)/C<sub>60</sub>(40nm)/BCP(8nm)/Al； B：ITO/PEDOT:PSS(50nm)/MoO<sub>3</sub>(5nm)/SubPc(13nm)/C<sub>60</sub>(40nm)/BCP(8nm)/Al； C：ITO/MoO<sub>3</sub>(30nm)/SubPc(13nm)/C<sub>60</sub>(40nm)/BCP(8nm)/Al；

10

【図7】図7は、種々の活性領域と、スノー+溶媒で洗浄した基板を備えた、ITO/MoO<sub>3</sub>(10nm)/SubPc(13nm)/C<sub>60</sub>(40nm)/BCP(8nm)/Alの構造を有するデバイスに対する、1太陽、AM1.5G照射下での電流密度 - 電圧曲線を描写する。

【図8】図8は、種々の活性領域と、スノーのみで洗浄した基板を備えた、ITO/MoO<sub>3</sub>(10nm)/SubPc(13nm)/C<sub>60</sub>(40nm)/BCP(8nm)/Alの構造を有するデバイスに対する、1太陽、AM1.5G照射下での電流密度 - 電圧曲線を描写する。

【図9】図9は、CO<sub>2</sub>源、ノズル及びサンプルホルダを含むスノー洗浄装置の説明図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0018】

本明細書で使用される場合、用語「層」は、感光性デバイスの部材又は構成部品を言い、その主要な次元は、X - Yであり、即ち、その長さ及び縦方向であり、そして通常は照射の入射面に対して垂直である。当然のことながら、用語「層」は、必ずしも、単層材料又はシートに限定されない。層は、幾つかのシート状材料の積層又は組み合わせからなることができる。また、当然のことながら、他の一つ若しくは複数の材料、又は一つ若しくは複数の層とのそのような層の一つ若しくは複数の界面を含む、一定の層の表面は、不完全であるかもしれない、ここで、該表面は、他の一つ若しくは複数の材料又は一つ若しくは複数の層と相互貫通した(interpenetrating)、からまった、入り組んだネットワークを表す。同様に、当然のことながら、X - Y軸に沿った前記層の連続性が乱されていてもよく、また、さもないければ、一つ若しくは複数の他の層、又は一つ若しくは複数の材料で中断されていてもよい等、層が不連続となるかもしれない。

30

【0019】

本明細書で使用される場合、表現「上に配列される」は、配置される材料とその上に配列される材料の間に他の材料又は層が存在することを可能にする。同様に、表現「上に堆積される」は、堆積される材料とその上に堆積される材料間に他の材料又は層が存在することを可能とする。その結果、他の材料又は層が、基板の表面と基板の表面「上に配列される」若しくは「上に堆積される」材料の間に存在し得る。

40

【0020】

本明細書で使用される場合、用語「収率」は、明細書の所定の範囲内で実施する処理方法により、作られ又は製造されるデバイスの割合を言う。

【0021】

本明細書に記載するように、超臨界、気体、固体、及び液体相から選択される一つ又はそれ以上の相を含む、少なくとも一つの化合物の流れに基板表面を曝すことは、収率を損なうことなしで、及び、さらに増加するよう、例えば、~70nmの総堆積厚さの有機薄層を有する大面積のソーラーデバイスの製造を可能にする。いくつかの実施態様において、基板はITOでコーティングされた基板である。

【0022】

50



一つの実施態様において、本開示は、基板、及び基板の表面上に堆積した少なくとも一つのドナー材料及び少なくとも一つのアクセプター材料を含む活性領域を含む多層ソーラーデバイスを提供し、ここで、ドナー及びアクセプター材料は有機分子からなり、そして微粒子は、ドナー及びアクセプター材料の堆積前に、基板の表面から除去される。別の実施態様において、本開示は、微粒子が実質的に存在しない表面を有する事前に洗浄された基板、及び基板の表面上に配列された少なくとも一つのドナー材料及び少なくとも一つのアクセプター材料を含む活性層を含む多層のソーラーデバイスを提供し、ここで、ドナー及びアクセプター材料は有機分子からなる。

【0023】

いくつかの実施態様において、基板の表面は、アノード又はカソードなどの電極からなる。他の実施態様において、多層ソーラーデバイスは更に、基板上に堆積した電極からなり、ここで、電極の堆積前に基板の表面から微粒子が除去される。

【0024】

別の実施態様において、多層ソーラーデバイスは、微粒子が実質的に存在しない表面を有する事前に洗浄された基板；事前に洗浄された基板上に配列された重ね合わせた関係の二つの電極；及び少なくとも一つのドナー材料及び少なくとも一つのアクセプター材料からなる活性領域からなり、ここで、ドナー及びアクセプター材料は、二つの電極間に位置する有機分子からなる。

【0025】

いくつかの実施態様において、微粒子は、超臨界、気体、固体、及び液体相から選択される一つ又はそれ以上の相からなる少なくとも一つの化合物の流れに基板表面を曝すことにより除去される。このプロセスは、本明細書においては、「スノー洗浄」と呼ばれる。いくつかの実施態様において、基板はスノー洗浄により事前洗浄される。

【0026】

いくつかの実施態様において、少なくとも一つの化合物の流れは、少なくとも気体及び固体を含有する。一定の実施態様において、少なくとも一つの化合物の流れは、気体、固体、及び液体相を含有する。一定の実施態様において、少なくとも一つの化合物の流れは、超臨界の流体からなる。

【0027】

いくつかの実施態様において、少なくとも一つの化合物は、室温及び大気圧下で気体であるように選択される。更なる実施態様において、少なくとも一つの化合物は、室温より低く冷却されると液体又は固体を形成する。

【0028】

いくつかの実施態様において、少なくとも一つの化合物の流れに曝すことは、方向性を有する流動 (directed flow) を経由する。一定の実施態様において、微粒子を除去するために使用される少なくとも一つの化合物は  $\text{CO}_2$  である。 $\text{CO}_2$  ベースの洗浄の処理方法は、 $\text{CO}_2$  スノー洗浄、又は  $\text{CO}_2$  洗浄と呼ばれる。 $\text{CO}_2$  スノー洗浄は、非破壊で、非摩耗で、残留物無しで、そして環境的にやさしい。

【0029】

いくつかの実施態様において、 $\text{CO}_2$  以外の、又はそれに加える化合物は、本明細書に記載する方法で選択されそして使用される。選択される分子は、特別の異物に対する溶媒和特性に基づいて選択され、又は気体、液体、固体及び超臨界相から選択される一つ又はそれ以上の相を含有する流れを創造するように選択される。化合物の例としては、アンモニア；亜酸化窒素；アセチレン、プロパン、ブタン、又はその他の炭化水素など種々の炭化水素；クロロエタンなどの種々の塩素化炭化水素；フルオロエタンなどの種々のフッ素化炭化水素；又はこれらの混合物が挙げられ得る。例示的な化合物は、室温より低く冷却されると液体又は固体を形成するものを含む。

【0030】

いくつかの実施態様において、スノー洗浄された基板は、基板の表面を  $\text{CO}_2$  などの少なくとも一つの化合物に曝すことにより準備され、その三重点の周りに、即ち、流れの種

10

20

30

40

50

々の部分に、気体、液体及び固体が存在する。

【0031】

一般的に、スノー洗浄は、それが開口部 (orifice) から出てくるとき、液体又は気体化合物、例えば、 $\text{CO}_2$  の膨張に依存する。結果として生じた材料の流れ、例えば、少なくとも固体及び気体相の組合せは、物理的に、衝撃固体粒子の運動量、及び/又は、気体の運動量により微粒子を除去し、それにより、微粒子を表面に結合する接着力に打ち勝つ。基板上の他の残留物は、液体又は超臨界の流体への異物の溶解により除去することができる。

【0032】

本開示のいくつかの実施態様において、ソーラーデバイスの活性領域は、約  $0.01 \text{ cm}^2$  ~ 約  $1000 \text{ cm}^2$  ; 約  $0.1 \text{ cm}^2$  ~ 約  $100 \text{ cm}^2$  ; 約  $0.5 \text{ cm}^2$  ~ 約  $50 \text{ cm}^2$  ; 約  $1 \text{ cm}^2$  ~ 約  $10 \text{ cm}^2$  ; 及び約  $2.56 \text{ cm}^2$  ~ 約  $6.25 \text{ cm}^2$  の範囲である。尚、別の実施態様において、活性領域は、約  $0.1 \text{ cm}^2$  ~ 約  $6.25 \text{ cm}^2$  の範囲である。

10

【0033】

いくつかの実施態様において、ソーラーデバイスの活性領域は、少なくとも約  $0.25 \text{ cm}^2$ 、約  $0.5 \text{ cm}^2$ 、約  $1 \text{ cm}^2$ 、約  $5 \text{ cm}^2$ 、約  $6.25 \text{ cm}^2$ 、約  $10 \text{ cm}^2$ 、約  $50 \text{ cm}^2$ 、約  $100 \text{ cm}^2$ 、又は約  $1000 \text{ cm}^2$  の大面積である。

【0034】

除去される微粒子のサイズは、異なり得る。いくつかの実施態様において、除去される微粒子の直径は、約  $5 \text{ nm}$  ~ 約  $1000 \text{ nm}$ 、約  $15 \text{ nm}$  ~ 約  $200 \text{ nm}$ 、約  $20 \text{ nm}$  ~ 約  $100 \text{ nm}$ 、及び約  $30 \text{ nm}$  ~ 約  $60 \text{ nm}$  の範囲である。

20

【0035】

いくつかの実施態様において、有機活性層は、約  $10 \text{ nm}$  ~ 約  $400 \text{ nm}$ 、約  $15 \text{ nm}$  ~ 約  $120 \text{ nm}$ 、約  $20 \text{ nm}$  ~ 約  $100 \text{ nm}$ 、及び約  $50 \text{ nm}$  ~ 約  $80 \text{ nm}$  の範囲の厚さを有する。

【0036】

いくつかの実施態様において、デバイスは、いかなる追加の洗浄技術なしで、スノー洗浄した基板を用いて作成される。別の実施態様において、基板の表面は、スノー洗浄に加えて、ある技術を使って洗浄される。そのような追加技術の非限定の例としては、乾燥した又は湿潤した清潔なワイブによるふき取り；洗剤 - 水混合液中での超音波処理；及び、例えば、トリクロロエチレン、アセトン及びイソプロパノールなどの溶媒中の浸漬が挙げられる。

30

【0037】

尚、別の実施態様において、スノー洗浄は、効率を損なうことなく、収率を向上させる。いくつかの実施態様において、スノー洗浄は、ソーラーデバイスにおける短絡回路を減少させ又は取り除く。

【0038】

本開示の更なる実施態様は、基板を準備することと；超臨界、気体、固体、及び液体相から選択される一つ又はそれ以上の相を含む少なくとも一つの化合物の流れに表面を曝すことにより基板の表面を洗浄することと；基板の表面上に有機活性層を堆積させることと；を含む、光起電性デバイスの製造方法に向けられる。

40

【0039】

いくつかの実施態様において、少なくとも一つの化合物の流れに曝された基板の表面は、アノード又はカソードなどの電極を含む。いくつかの実施態様において、光起電性デバイスの製造方法は、基板の洗浄された表面に重ね合わせた関係の二つの電極を堆積させることをさらに含み、ここで、有機活性層は、二つの電極の間に堆積される。

【0040】

本開示の別の実施態様において、光起電性デバイスの製造方法は、第一の電極層を準備することと；超臨界、気体、固体、及び液体相から選択される一つ又はそれ以上の相を

50

含む少なくとも一つの化合物の流れに第一の電極層を曝すことにより、第一の電極層を洗浄することと；第二の電極を準備することと；を含み、ここで、有機活性層は、第一の電極層と第二の電極層との間に堆積される。

【0041】

尚、別の実施態様において、本開示は、第一の電極層を準備することと；超臨界、気体、固体、及び液体相及びこれらの組合せから選択される一つ又はそれ以上の相を含む少なくとも一つの化合物の流れに第一の電極層を曝すことにより、第一の電極層を洗浄することと；第二の電極を準備することと；第一の電極層と第二の電極層との間に有機活性層を堆積させることと；を含む光起電性デバイスを製造するための処理方法を提供し、ここで、有機活性層の厚さは、少なくとも一つの化合物の流れで第一の電極層を洗浄することなしで得られる収率を超えるよう、収率を改良するような厚さである。

10

【0042】

本明細書で使用するような有機活性層は、少なくとも一つのドナー材料及び少なくとも一つのアクセプター材料を含んでいてもよい。

【0043】

いくつかの実施態様において、少なくとも一つの化合物の流れは、少なくとも気体及び固体相を含有する。一定の実施態様において、少なくとも一つの化合物の流れは、気体、固体及び液体相を含む。一定の実施態様において、少なくとも一つの化合物の流れは、超臨界の流体からなる。

【0044】

いくつかの実施態様において、少なくとも一つの化合物は、室温及び大気圧下で気体であるように選択される。更なる実施態様において、少なくとも一つの化合物は、室温より低く冷却されると液体又は固体を形成する。

20

【0045】

いくつかの実施態様において、少なくとも一つの化合物への曝露は、方向性を有する流動を経由する。一定の実施態様において、少なくとも一つの化合物はCO<sub>2</sub>である。

【0046】

いくつかの実施態様において、CO<sub>2</sub>以外の、又はそれに加える化合物は、本明細書に記載されるような方法で選択され使用される。選ばれる分子は、特別の異物に対する溶媒和特性をベースに選択され、又は気体、液体、固体及び超臨界相から選ばれる一つ又はそれ以上の相を含有する流れを創造するように選ばれる。化合物の例としては、アンモニア；亜酸化窒素；アセチレン、プロパン、ブタン、又はその他の炭化水素などの種々の炭化水素；クロロエタンなどの種々の塩素化炭化水素；フルオロエタンなどの種々のフッ素化炭化水素；又はこれらの混合物が挙げられ得る。例示的な化合物は、室温より低く冷却されると液体又は固体を形成するものを含む。

30

【0047】

一定の実施態様において、有機活性層は、約0.01cm<sup>2</sup>～約1000cm<sup>2</sup>、約0.1cm<sup>2</sup>～約100cm<sup>2</sup>、約0.5cm<sup>2</sup>～約50cm<sup>2</sup>、約1cm<sup>2</sup>～約10cm<sup>2</sup>、及び約2.56cm<sup>2</sup>～約6.25cm<sup>2</sup>の範囲の面積を有する。一定の実施態様において、活性領域は、約0.1cm<sup>2</sup>～約6.25cm<sup>2</sup>の範囲である。

40

【0048】

いくつかの実施態様において、有機活性層は、少なくとも、約0.25cm<sup>2</sup>、約0.5cm<sup>2</sup>、約1cm<sup>2</sup>、約5cm<sup>2</sup>、約6.25cm<sup>2</sup>、約10cm<sup>2</sup>、約50cm<sup>2</sup>、約100cm<sup>2</sup>、又は約1000cm<sup>2</sup>の大面積を有する。  
いくつかの実施態様において、有機活性層は、約10nm～約400nm、約15nm～約120nm、約20nm～約100nm、及び約50～約80nmの範囲の厚さを有する。

【0049】

追加の層、例えば、緩衝層及び平滑層は、二つの電極の間に堆積され得る。いくつかの実施態様において、堆積層（例えば、緩衝層、平滑層、及び/又は、活性層）の厚さは、

50

収率を改良するために選ばれる。いくつかの実施態様において、堆積層（例えば、緩衝層、平滑層、及び/又は、活性層）の厚さを増加することは、収率を改良する。

【0050】

一つの実施態様において、スノー洗浄は、室内の周囲環境（room ambient）等において、チャンバ内に入れる前に行われる。別の実施態様において、スノー洗浄は、堆積治具のロードロックにおいて行われ、ここでロードロックは、基板を保持するチャンバである。いくつかの実施態様において、チャンバはポンプダウンされ（pump down）、バルブはチャンバに対して開放され、そして基板はチャンバ内に移動される。これは、チャンバを周囲の又は大気圧の気体に曝すことなく、サンプルを堆積チャンバ内に入れることを可能にする。

10

【0051】

なお、別の実施態様において、スノー洗浄は、堆積チャンバ内で行われる。

【0052】

一つの実施態様において、本開示は、ドナー材料として、これらに限定されないが、フタロシアニン、機能性スクアライン、機能性ポリアセン、オリゴチオフェン、メロシアニン染料、改質ペリレン（例えば、DIP又はDBP）、導電性ポリマー、低バンドギャップポリマーなどの種々の共役有機分子、及びアクセプター材料として、これらに限定されないが、フラレン、 $C_{60}$ 若しくは $C_{70}$ 、又はNTCDA、PTCDA、PTCBI、PTCDIなどの改質ポリアセン、等を含む一つ又はそれ以上の材料を含むソーラーデバイス内の活性領域に関する。

20

【0053】

いくつかの実施態様において、有機活性層は、基板、例えば、一片のガラス、金属又はポリマー上に堆積される。太陽電池用として、例えば、基板はガラスのような、透明であってもよい。いくつかの実施態様において、基板は電極を含む。特に、少なくとも一つの化合物の流れに曝された基板の表面は、電極を含み得る。電極は、有機活性層との導電接触として役立つように適用され得る。いくつかの実施態様において、導電性電極層は、酸化インジウムスズ（ITO）などの酸化物からなる。

【0054】

別の実施態様において、OPVデバイスは、二つの金属導体、代表的には、高い仕事関数を備えたITO層及びAl、Mg、又はAgなどの低い仕事関数の金属層の間に有機層をサンドイッチして作られる。

30

【0055】

いくつかの実施態様において、基板表面は洗浄され、そして微粒子は、基板上に層を堆積する前に除去される。

【0056】

別の実施態様において、堆積層の厚さを増加させることは、少なくとも部分的に収率のロスを軽減することができる。厚さは、緩衝層、例えば、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）：ポリ（スチレンスルホネート）（PEDOT:PSS）、又は厚い、例えば、250nmのポリマー型バルクヘテロ接合活性層、又は、通常より厚い（ $t = 103\text{ nm}$ ）有機層、例えば、ペンタセン/ $C_{60}$ /BCPを使用することよりの増加することができる。尚、別の実施態様において、厚い、 $MoO_3$ 層は、ITO表面などの基板表面上に堆積することができる。

40

【0057】

いくつかの実施態様において、本開示の方法に基づき加工され洗浄された太陽電池は、電気短絡の発生を減少させる。追加的に、いくつかの実施態様において、サブ電極構造は、デバイスの抵抗を低下させるために使用し得る。

【0058】

いくつかの実施態様において、OPVデバイスは、一つ又はそれ以上の基板洗浄手法、例えば、スノー洗浄に加えて溶剤洗浄を用いて加工し得る。スノー洗浄、特に、 $CO_2$ スノー洗浄は、特に、大面積のデバイスにおける短絡、及びデバイスの性能の変動に導く欠

50

陥の密度を減少させることにおいて従来の溶剤洗浄より効果的であることが判明した。

【実施例】

【0059】

本開示は、以下の非限定の実施例により、より詳細に説明されるであろう。当業者が本明細書で提供される開示と一致している付加的実施態様を想定することは、理解されるであろう。

【0060】

(実施例1)

スノー洗浄なしでの基板の準備：面積  $A > 0.64 \text{ cm}^2$  を備えた  $\text{SubPc} / \text{C}_{60}$  デバイスは、微粒子に起因する短絡故に低収率であった。収率を改良するため、活性層の堆積より前に厚い緩衝層 ( $\text{PEDOT} : \text{PSS}$  又は  $\text{MoO}_3$ ) を用いた。デバイス構造は、 $\text{ITO} / \text{一つ若しくは複数の緩衝層} / \text{SubPc} (13 \text{ nm}) / \text{C}_{60} (40 \text{ nm}) / \text{BCP} (8 \text{ nm}) / \text{Al}$  であった。材料は、 $\sim 100 \text{ nm}$  の  $\text{ITO}$  厚さ及び  $20 \pm 5 / \text{sq}$  のシート抵抗を備えた  $\text{ITO}$  でコーティングされたガラス基板の上に堆積された。 $\text{MoO}_3$ 、ボロンサブタロシアニクロリド ( $\text{SubPc}$ )、 $\text{C}_{60}$ 、及びバソクプロイン ( $\text{BCP}$ ) を、それぞれ、 $0.05$ 、 $0.1$ 、 $0.1$ 、及び  $0.05 \text{ nm/sec}$  の速度で、連続して、熱的に蒸着させ、次いで、シャドーマスクを通して、 $0.1 \text{ nm/sec}$  の速度で  $100 \text{ nm}$  厚の  $\text{Al}$  カソードを堆積させた。全堆積速度及び厚さは、水晶モータを用いて測定し、そして可変角度分光エリプソメトリーで校正した。 $\text{MoO}_3$  ( $\text{Acros}$  社製； $99.999\%$ ) 及び  $\text{BCP}$  ( $\text{Lumtec}$  社製； $99.5\%$ ) は、そのまま使用し、そして  $\text{SubPc}$  ( $\text{Lumtec}$  社製； $99\%$ ) 及び  $\text{C}_{60}$  ( $\text{MER}$  社製； $99.9\%$ ) は更に、熱勾配昇華法 (thermal gradient sublimation) により単一サイクルの精製を行った。一つの例において、 $\text{PEDOT} : \text{PSS}$  ( $\text{H.G. Stark}$  社製； $\text{Clevious}$  (登録商標)  $\text{PH 500}$ ) をスピンコートし、一方、 $\text{MoO}_3$  は、真空下で熱的に蒸着させた。

10

20

【0061】

加工したデバイスの構造は以下の通りである：

デバイスA (対照群) :  $\text{ITO} / \text{MoO}_3 (10 \text{ nm}) / \text{SubPc} (13 \text{ nm}) / \text{C}_{60} (40 \text{ nm}) / \text{BCP} (8 \text{ nm}) / \text{Al}$  ;

デバイスB :  $\text{ITO} / \text{PEDOT} : \text{PSS} (50 \text{ nm}) / \text{MoO}_3 (5 \text{ nm}) / \text{SubPc} (13 \text{ nm}) / \text{C}_{60} (40 \text{ nm}) / \text{BCP} (8 \text{ nm}) / \text{Al}$  ;

デバイスC :  $\text{ITO} / \text{MoO}_3 (30 \text{ nm}) / \text{SubPc} (13 \text{ nm}) / \text{C}_{60} (40 \text{ nm}) / \text{BCP} (8 \text{ nm}) / \text{Al}$  .

30

【0062】

表1及び図6で示す通り、堆積層の厚さを増加させることにより、デバイスの性能を低下させることが可能である。小面積デバイス ( $0.00785 \text{ cm}^2$ ) 用に対して、対照構造 (デバイスA :  $\text{MoO}_3 (10 \text{ nm})$ ) の電力変換効率は、 $\eta_p = 2.69 \pm 0.03\%$  であり、 $\text{PEDOT} : \text{PSS}$  平滑層を備えたデバイス (デバイスB :  $\text{PEDOT} : \text{PSS} (50 \text{ nm}) / \text{MoO}_3 (5 \text{ nm})$ ) に対しては、 $2.47 \pm 0.08\%$  に、及び比較的厚い  $\text{MoO}_3$  層を備えたデバイス (デバイスC :  $\text{MoO}_3 (30 \text{ nm})$ ) に対しては、 $2.32 \pm 0.02\%$  に低下する。デバイスB及びCのAと比較しての効率の低下は、主として、低下した曲線因子から発生する。できる限り短絡を最小化するためにスノー洗浄と厚い緩衝層の使用の両方を望むことは予測可能である。

40

【0063】

$\text{C. Giebink, G. P. Wiederrecht, M. R. Wasielewski, and S. R. Forrest, Phys. Rev. B 82, 155305 (2010)}$  に記載の通り、 $\text{Giebink}$  の理論に従う暗  $J-V$  特性をフィッティングすることで、デバイスCの直列抵抗は、 $R_s A = 5.4 \pm 0.1 \cdot \text{cm}^2$  であり、一方デバイスAでは、 $R_s A = 0.77 \pm 0.02 \cdot \text{cm}^2$  であることが判明した。 $R_s A$  の増加は、増加した  $\text{MoO}_3$  層の厚さに起因し、それは、順に、低下した  $FF$ 、その結果、

50

p に導いた。更にその上、デバイスBは、大きい暗飽和電流密度、及び、また、FFの低下にも導く小さい理想係数を有する。

【0064】

【表1】

表-1：代表的なSubPc/C<sub>60</sub>デバイスの性能

デバイス	FF	$\eta_p$ (%)	$R_{SA}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n_D$	$J_{SD}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
A	0.62±0.01	2.69±0.03	0.77±0.02	6.7±0.6	$(2.8 \pm 0.1) \times 10^{-7}$
B	0.56±0.01	2.47±0.08	1.2±0.1	4.5±0.1	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-4}$
C	0.53±0.01	2.32±0.02	5.4±0.1	8.4±0.3	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-5}$

10

【0065】

(実施例2)

より厚い緩衝層又は活性層への代替品は、CO<sub>2</sub>スノー洗浄を用いて、ITO表面から微粒子及び他の凹凸を除去することである。材料は、~100nmのITO厚さ及び20±5/sqのシート抵抗を備えたITOでコーティングされたガラス基板の上に堆積した。薄膜の堆積より前に、ITOを以下の通りに洗浄した：始めに、基板を乾燥粒子が存在しないワイプで穏やかに拭き取り、次いで、ターゲットール(登録商標)(tergitol)-脱イオン水溶液中で5分間超音波処理、アセトン中で5分間超音波処理、沸騰トリクロロエチレン中で10分間浸漬、アセトン中で10分間超音波処理、沸騰イソプロパノール中で10分間浸漬。次いで、スノー洗浄をApplied Surface Technologies(New Providence, NJ, 07974)社製の高純度モデルK4スノークリーナーを使って90秒間行った。基板は、50で、基板に対して45°のノズル角度、~5cmのノズル-基板間距離で保持された。次いで、ITOを、高真空チャンバ(ベース圧力:<2×10<sup>-7</sup>Torr)内に入れる前に、紫外線-オゾンに10分間曝した。次に、MoO<sub>3</sub>、ボロンサブフタロシアニクロリド(SubPc)、C<sub>60</sub>、及びバソクプロイン(BCP)を、それぞれ、連続して、0.05、0.1、0.1、及び0.05nm/secの速度で熱昇華させ、次いで、シャドーマスクを通して0.1nm/secで100nm厚のAlカソードを堆積させた。全堆積速度及び厚さは、水晶モニタを使用して測定し、そして可変角度分光エリブソメトリーで校正した。MoO<sub>3</sub>(Acros社製;99.999%)及びBCP(Lumtec社製;99.5%)は、そのまま使用し、そしてSubPc(Lumtec社製;99%)及びC<sub>60</sub>(MER社製;99.9%)は、更に、熱勾配昇華法により単一サイクルの精製をおこなった。

20

30

【0066】

暗状態において、及びフィルターをかけたXeランプから、1太陽、AM1.5Gのソーラー照明下でシミュレーションした、電流密度-電圧(J-V)特性を高純度のN<sub>2</sub>充填グローブボックス中で測定した。光学強度は、NREL校正した、Si検出器を使用して参照し、光電流の測定で、スペクトルの不一致を補正した。引用された誤差は、三つ又はそれ以上のデバイス母集団の標準偏差に対応している。

40

【0067】

図1(a)における原子間力顕微鏡(AFM)画像は、スノー洗浄より前の表面上に分布した大粒子を示し、一方、図1(b)は、母集団における最大の微粒子は、洗浄処理により完全に除去されたことを示す。ITO基板に対する二乗平均平方根粗さは、1.76nmから1.21nmに低下したが、より重要なのは、ピークから谷までの粗さが、84

50

．2 nmから32.4 nmに低下したことである。微粒子の最大のものは、それらが有機層の総膜厚より大きく、そしてしばしば全活性有機層領域より厚いので、デバイスを短絡させる可能性が最も高い。図1(c)における粒子サイズの統計値は、スノー洗浄が、大半の中サイズ、及び全ての大粒子を除去したことを示す。

【0068】

薄い有機層（例えば、 $t_{org}$  75 nm）を備えた大面積、スノー洗浄デバイスを同様に作製した。ITO/MoO<sub>3</sub>（10 nm）/SubPc（13 nm）/C<sub>60</sub>（40 nm）/BCP（8 nm）/Al（デバイスD）及びITO/MoO<sub>3</sub>（15 nm）/DPSQ（13 nm）/C<sub>60</sub>（40 nm）/BCP（8 nm）/Al（デバイスE）の構造を備えた、熱的に蒸着させ及び溶液処理したデバイスを、それぞれ、0.01~6.25 cm<sup>2</sup>の活性領域を準備した。部分的に溶解処理したDPSQ/C<sub>60</sub>デバイスを作製した、ここで、DPSQはMoO<sub>3</sub>面上に1.6 mg/mlのクロロホルム溶液から、3000 rpmの速度で30秒間スピンコートされた。

10

【0069】

面積が大きくなるにつれて、図2で示す通り、デバイスD及びEの両方で、FFが低下したが、开路電圧（V<sub>oc</sub>）において、顕著な変化は観察されなかった。FFでの低下は、直列抵抗が、 $A = 0.01 \text{ cm}^2$ を備えたデバイスに対して $R_s A \sim 1 \cdot \text{cm}^2$ から、 $A = 6.25 \text{ cm}^2$ を備えたデバイスに対して $R_s A \sim 180 \cdot \text{cm}^2$ への増加に起因し、短絡電流の（ $J_{sc}$ ）の同時低下をもたらした。図2から、増加するデバイスサイズとともに、小面積のデバイス性能を維持するためには直列抵抗が、 $R_s A < 10 \cdot \text{cm}^2$ である必要があることは明白である。

20

【0070】

$R_s A$ の増加に加えて、より大きい面積のデバイスは、同様に、高い暗電流を示すことができる。図3において、異なった面積を備えたDPSQ/C<sub>60</sub>セルに対する暗J-V特性は、C. Giebink, G. P. Wiederrecht, M. R. Wasielewski, and S. R. Forrest, Phys. Rev. B 82, 155305 (2010)において記載されたGiebinkの分析を使用してフィッティングされた。結果は、C<sub>60</sub>アクセプター層由来のリークに起因する暗電流は、 $J_{sA} = (5.7 \pm 1.7) \times 10^{-11} \text{ mA/cm}^2$ の面積非依存性の飽和電流密度、及び $n_A = 1.50 \pm 0.01$ の対応する理想係数を有することを示した。しかしながら、低バイアス（例えば、0.4 Vより小さい）で、しばしばドナーと関連するリーク暗電流、 $J_{sD}$ は、面積が $0.01 \text{ cm}^2$ から $6.25 \text{ cm}^2$ へ、ほぼ直線的対応で増加するとき、 $(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ から $(0.9 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ へ約3桁増加した。増加した暗電流は、スノー洗浄で除去されなかった微粒子によって誘導される分路に起因するドナーを超えて、増加するリークを示した。それ故、それはITO表面上に直接堆積されたドナーであり、そのリークは、大半は、表面上の粒子により直接影響を受け、 $J_{sD}$ の面積依存性が観察された。

30

【0071】

暗電流及び直列抵抗の増加に加えて、我々はFFが分路により低下することもまた見出した。これは、Giebinkの励起子半導体の理想ダイオードの式：すなわち、

40

【0072】

【数1】

$$J = J_s \left[ \exp\left(\frac{V - J \cdot R_s A}{nk_B T / q}\right) - \xi \right] + \frac{V - J \cdot R_s A}{R_p A} - J_{ph}(V). \quad (1)$$

【0073】

に $R_p A$ を含めることにより理解することができる。

【0074】

簡単にするために、電子とホール両方に対する理想的な輸送特性及び注入障壁を備えた対照ダイオードの場合を考察することができる。ここで、 $J_s$ 及び $n$ は、それぞれ、対

50

照デバイスの飽和電流及び理想係数であり； $J_{ph}$ は、光電流密度であり； $k_B$ は、ボルツマン定数であり； $T$ は温度であり；及び $q$ は電子電荷である。最後に、 $\eta_p$ は、その平衡値に対するポーロン対の解離速度である。

【0075】

図4（挿入図）は、 $FF$ の $R_p A$ に対する依存性を示し、ここで、 $J_{sc} = J_{ph} = 4.5 \text{ mA/cm}^2$ ； $J_s = 1 \times 10^{-9} \text{ mA/cm}^2$ ； $n = 2$ ； $\eta_p = 1$ 及び $R_s = 0$ である。シミュレーションの結果、 $FF$ が $R_p$ と共に低下し、 $A < 2 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$ に対して著しく低下することが判明した。我々は、同様に、図4における $R_p A$ の幾つかの値に対して式(1)で予測される $J-V$ 特性をプロットした、ここで我々は、 $R_s A = 50 \cdot \text{cm}^2$ と想定した。図4におけるデータで反映される $FF$ の $R_p A$ に対する顕著な依存性があった。例えば、分路抵抗が $10^3 \cdot \text{cm}^2$ であるとき、 $FF$ は、 $R_p A$ のときのその値から25%減少した。

10

【0076】

大面積OPV性能の劣化に導く別の因子は、ITO層における水平抵抗で支配される直列抵抗の増加である。大面積のOPVセルへの $R_s$ の影響を低減させるために、我々はデバイスD及びEに対してサブ電極構造を使用した（挿入図5）。サブ電極は、キャリアを、金属接触時に収集される前に、発生点からのより短い距離を移動する（travel）ことを可能にした。図5で示す通り、1太陽、AM1.5G照射下では、サブ電極のない $A = 6.25 \text{ cm}^2$ のSubPc/C<sub>60</sub>デバイスは、 $\eta_p = 1.26 \pm 0.05\%$ 、 $J_{sc} = 3.55 \pm 0.04 \text{ mA/cm}^2$ ； $FF = 0.32 \pm 0.01$ ；及び $R_s A = 179 \pm 4 \cdot \text{cm}^2$ を示した。単一のサブ電極を備えたセルは、 $R_s A = 78 \pm 2 \cdot \text{cm}^2$ の低下した直列抵抗を有し、その結果、 $J_{sc} = 3.91 \pm 0.09 \text{ mA/cm}^2$ 、 $FF = 0.46 \pm 0.01$ 、及び $\eta_p = 2.02 \pm 0.08\%$ であり、一方、4つのサブ電極は、更に、抵抗を $R_s A = 56 \pm 3 \cdot \text{cm}^2$ に低下させ、 $J_{sc} = 3.95 \pm 0.05 \text{ mA/cm}^2$ 、 $FF = 0.50 \pm 0.01$ 及び $\eta_p = 2.21 \pm 0.05\%$ であった。これは、サブ電極を欠くデバイスに比較して、 $\eta_p$ がほぼ2倍になることを示した。同様に、DPSQ/C<sub>60</sub>デバイスに対しては、単一のサブ電極を備えた構造は、 $R_s A$ を $152 \pm 4 \cdot \text{cm}^2$ から $96 \pm 1 \cdot \text{cm}^2$ に低下し、 $J_{sc}$ を $4.47 \text{ mA/cm}^2$ から $4.76 \text{ mA/cm}^2$ へ； $FF$ を $0.29$ から $0.40$ へ；及び $\eta_p$ を $1.21\%$ から $1.78\%$ へ増加させた。

20

30

【0077】

（実施例3）

$1.44 \text{ cm}^2$ のデバイスの母集団を作製して、収率を調査した。スノー+溶媒で洗浄した基板を備えた27個の全デバイスから19個の $1.44 \text{ cm}^2$ のデバイス、及びスノー洗浄のみの（従来の溶剤洗浄なしの）基板を備えた26個のデバイスから16個の $1.44 \text{ cm}^2$ のデバイスの統計値を、表-2に比較した。

【0078】

【表2】

表-2：溶剤洗浄有り無しの $1.44 \text{ cm}^2$ の面積を備えたOPVsのパラメータ

40

平均値からの標準偏差はSDである。

洗浄処理		$V_{oc}(V)$	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$FF$	$\eta_p$ (%)
スノー+溶媒	平均	1.09	4.13	0.56	2.52
	SD/ 平均	0.4%	1.1%	3.8%	4.0%
スノーのみ	平均	1.10	3.83	0.50	2.10
	SD/ 平均	1.3%	1.3%	2.7%	3.1%

【0079】

50



CO<sub>2</sub>スノー洗浄のみを用いた場合、小及び大面積デバイスの比較可能収率が得られた(図8)。対照的に、溶剤洗浄のみを用いた場合、>0.64cm<sup>2</sup>の面積を備えた全てのデバイスは短絡した。PEDOT:PSS(デバイスB)及びITO上により厚いMoO<sub>3</sub>コーティングした場合(デバイスC)、2.56cm<sup>2</sup>のデバイスの収率は、それぞれ、50%及び67%であった。しかしながら、スノー洗浄した基板を使用した薄いデバイスは、高い収率(~70%)を有した。これは、CO<sub>2</sub>スノー洗浄が、厚い緩衝層を用いるか又は溶剤洗浄のみを使用するより、表面の異物を減少させるのに、かなり効果的であることを示している。スノー+溶剤洗浄(図7)及びスノー洗浄のみの両方の基板に対して、平均値からのV<sub>oc</sub>及びJ<sub>sc</sub>の標準偏差は、~1%であった。曲線因子での標準偏差は、~4.0%であり、そしてそれはデバイス効率の変動の大部分が原因であった。FFでの広がり、大面積デバイスにおける小粒子に遭遇する増加確率より発生する暗電流の変動、及びデバイスを調べる(probe)間に遭遇する変動によるR<sub>s</sub>A(41・cm<sup>2</sup>~69・cm<sup>2</sup>)の変動により引き起こされていた。

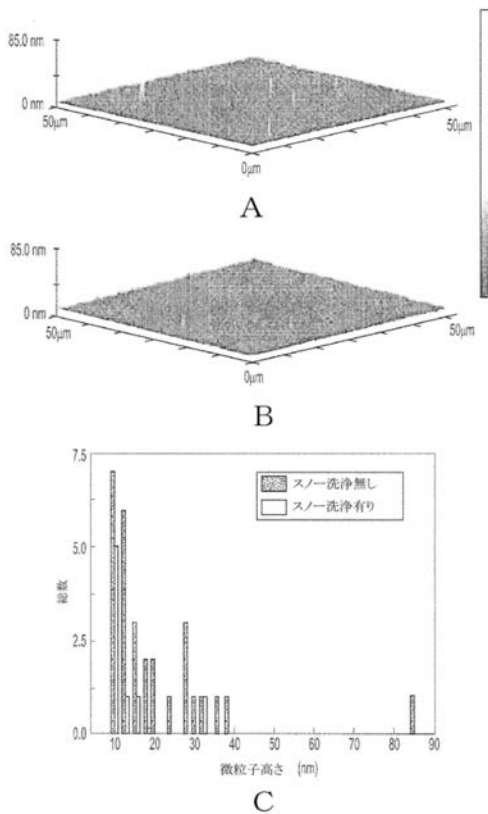
10

20

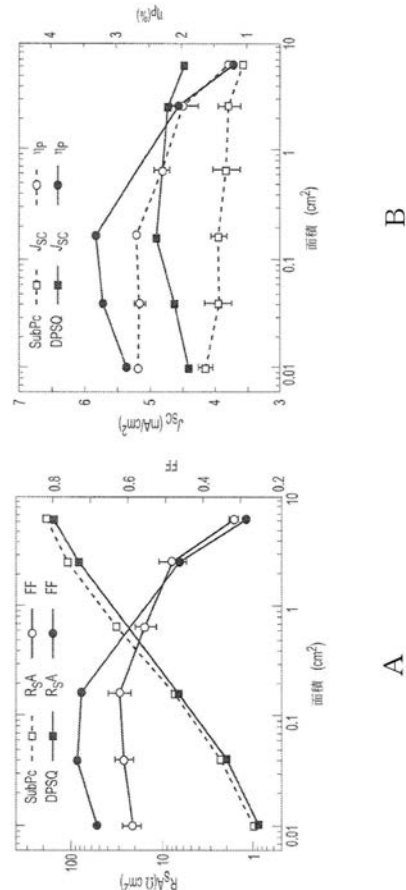
【0080】

ITOでコーティングされたガラス基板のスノー洗浄は、異物粒子の除去に効果的であり、その結果、大面積のOPVセルの収率を向上させる。スノー洗浄を使用して、大面積デバイスは、平均値から4.0%の効率の標準偏差を示す。更に、微粒子による分路抵抗の低下、暗電流の上昇は、従来の溶剤洗浄した基板のみを用いるとき明らかである。大きい微粒子の存在は、更に、大面積デバイスの効率、フィルタファクタ及び収率の劣化をもたらした。FFと暗電流の関係は、大粒子によって引き起こされる分路(及びその結果、R<sub>p</sub>A)の存在に鋭敏であることが示された。更にその上、サブ電極は直列抵抗を低下させることができ、6.25cm<sup>2</sup>の大面積を備えたSubPc/C<sub>60</sub>デバイスの電力効率が2.21±0.05%であり;又は、0.00785cm<sup>2</sup>の面積のみを備えた類似のデバイスのその約82%であった。

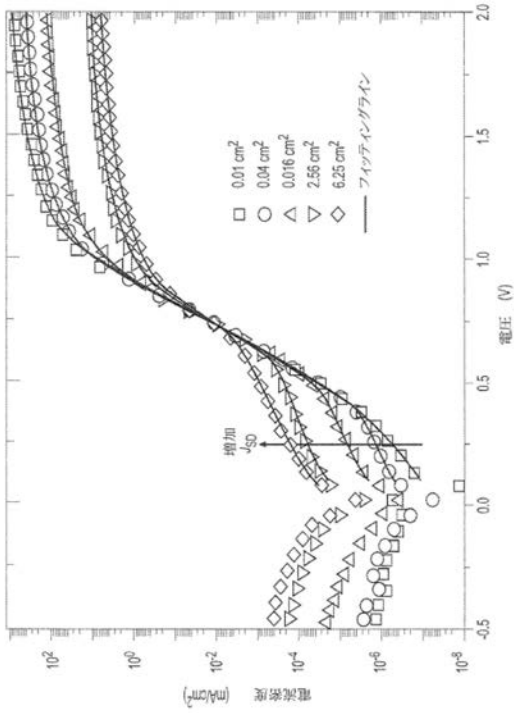
【図1】



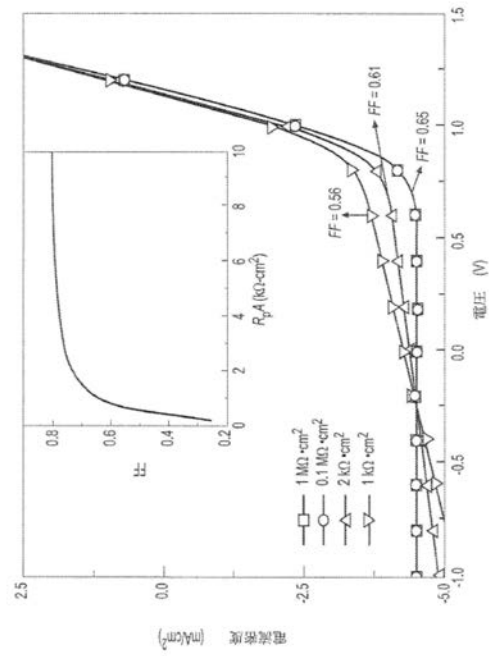
【図2】



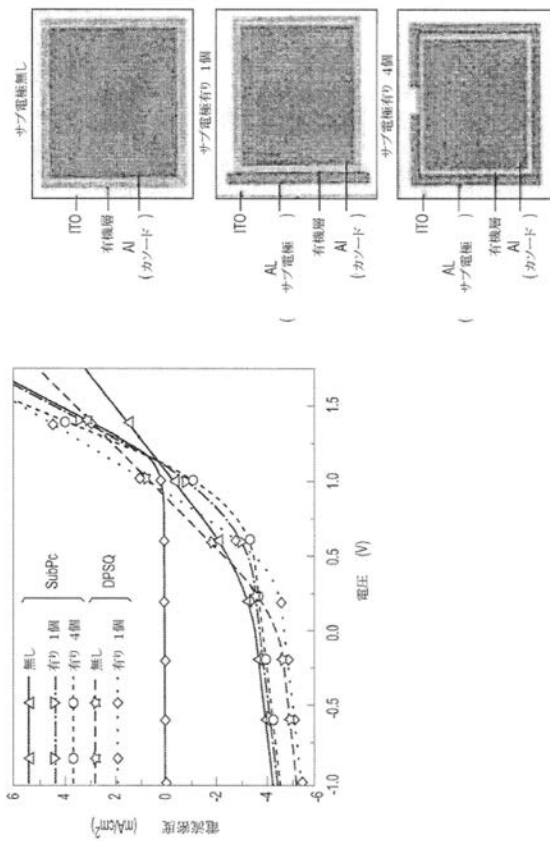
【 図 3 】



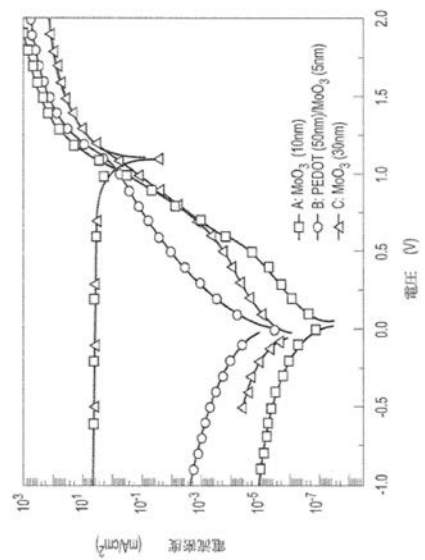
【 図 4 】



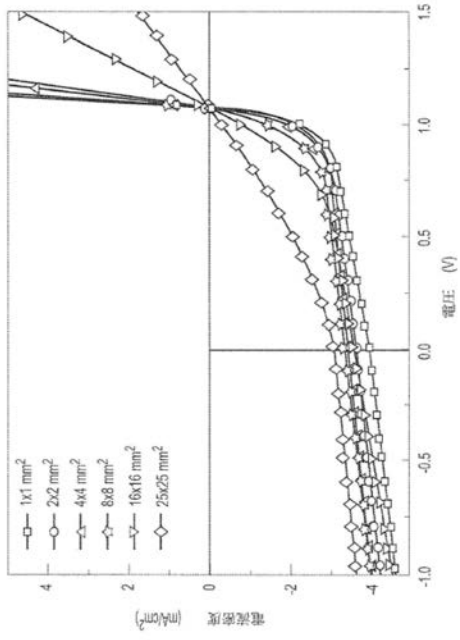
【 図 5 】



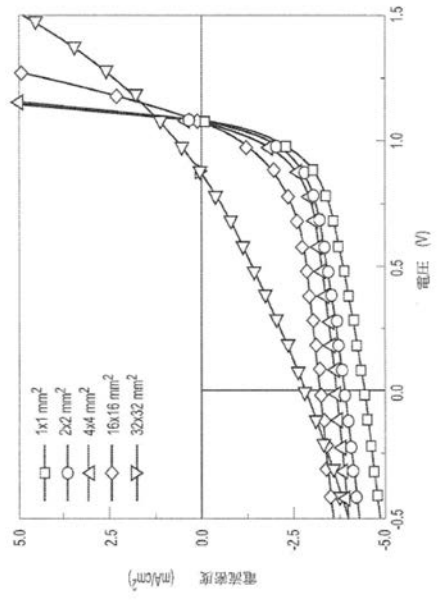
【 図 6 】



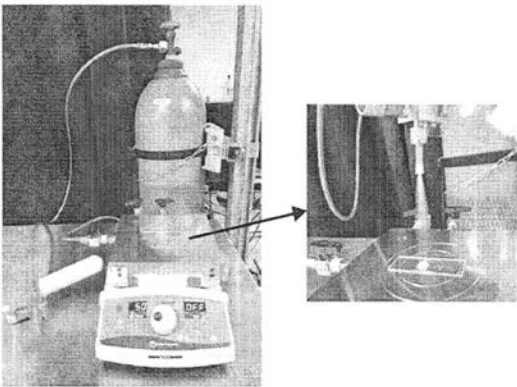
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



【手続補正書】

【提出日】平成30年6月21日(2018.6.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

多層ソーラーデバイスであって：

基板；及び

前記基板の表面に堆積された少なくとも一つのドナー材料及び少なくとも一つのアクセプター材料を含む活性領域；

を含み、前記ドナー材料及び前記アクセプター材料は有機分子からなり、前記ドナー材料及び前記アクセプター材料の堆積の前に、前記基板の前記表面から微粒子が除去されている、デバイス。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ウォン, ナナ  
アメリカ合衆国, ミシガン, アナーバー, シャープ 2 7 4 シー, グリーンプライヤー プールバー  
ド 3 7 8 5

(72)発明者 ジーマン, ジェレミー  
アメリカ合衆国, ミシガン, アナーバー, ボルゴス サークル 3 2 7 6

F ターム(参考) 3B116 AA01 AB01 BA08 BB01 BB22 BB82 BB83  
5F151 AA11 BA12 CB30 FA04 GA03  
5F157 AA03 AA29 AA36 BB01 BB11 BB66 BB73 BC32 BC33 BC34  
BC35 BF02 BF04 BF05 CB14 DB02 DB03 DB43

【外国語明細書】

2018152590000001.pdf

2018152590000002.pdf

2018152590000003.pdf

2018152590000004.pdf