

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-506736  
(P2014-506736A)

(43) 公表日 平成26年3月17日(2014.3.17)

(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 0 4 9
HO 1 L 31/10 (2006.01)	HO 1 L 31/10 A	5 F 1 5 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2013-555487 (P2013-555487)	(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 4 - 2 5 9 2 ミシガン州, アナーバー, サウス ユニヴ ァシティ アヴェニュー 1 2 1 4, セカ ンド フロアー
(86) (22) 出願日	平成24年2月21日 (2012. 2. 21)	(74) 代理人	110000671 八田国際特許業務法人
(85) 翻訳文提出日	平成25年10月21日 (2013. 10. 21)	(72) 発明者	フォレスト, ステファン, アール. アメリカ合衆国, 4 8 1 0 4 ミシガン州 , アナーバー, ロック クリーク コート 3 3 6
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/025916		
(87) 国際公開番号	W02012/161773		
(87) 国際公開日	平成24年11月29日 (2012. 11. 29)		
(31) 優先権主張番号	61/444, 899		
(32) 優先日	平成23年2月21日 (2011. 2. 21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/479, 237		
(32) 優先日	平成23年4月26日 (2011. 4. 26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

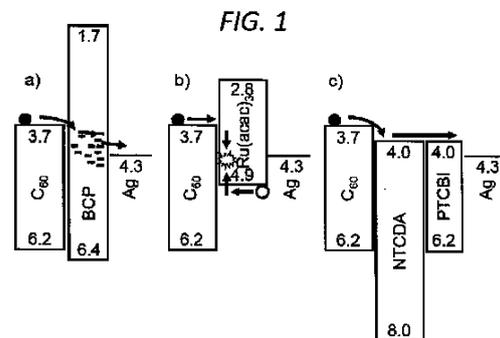
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子伝導性励起子遮蔽層を有する有機光起電力電池

(57) 【要約】

本開示は、アクセプタ材料とカソードとの間に複合遮蔽層を有し、前記複合遮蔽層は、少なくとも一つの電子伝導性材料と、少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導性励起子遮蔽層とを有する感光性光電子デバイスに関する。例えば、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸ビスベンジミダゾール (PTCBI) と 1, 4, 5, 8 - ナフタレン - テトラカルボン酸二無水物 (NTCDA) は、アクセプタ層とカソードとの間に配置された際には、電子伝導性および励起子遮蔽性層として機能する。両材料は効果的な電子伝導体の役割を果たすことにより、曲線因子が 0.70 程度となる。NTCDA / PTCBI 複合遮蔽層構造を使用することにより、電子を損傷によって生じるミッドギャップ状態を介して伝導することが示された従来の遮蔽層を使用した類似のデバイスに比べて電力変換効率の向上が達成される。

【選択図】 図 1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

重なり合ったアノードおよびカソードを有する二つの電極と、  
前記二つの電極の間の光活性領域と、  
電子を伝導させ励起子を遮蔽する遮蔽領域と、  
を有する有機感光光電子デバイスであって、  
前記遮蔽領域は、少なくとも一つの有機材料を前記光活性領域および前記カソードの間に含み、  
前記有機遮蔽領域は、少なくとも一つの電子伝導性材料を含む、有機感光光電子デバイス。

10

**【請求項 2】**

前記光活性領域は、少なくとも一つのドナー材料および少なくとも一つのアクセプタ材料を含む、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アクセプタは、最低空軌道エネルギー (LUMO - 1) を有し、  
前記少なくとも一つの電子伝導性励起子遮蔽層は、最低空軌道エネルギー (LUMO - 2) を有し、

LUMO - 1 および LUMO - 2 は、前記アクセプタ材料から前記カソード材料に直接電子輸送できるように位置している、請求項 2 に記載のデバイス。

**【請求項 4】**

第一最低空軌道エネルギーと第二最低空軌道エネルギー間のエネルギーギャップは、0.3 eV 以下である、請求項 3 に記載のデバイス。

20

**【請求項 5】**

前記少なくとも一つのドナー材料は、スクアライン (SQ)、ホウ素サブフタロシアニン塩化物 (SubPc)、銅フタロシアニン (CuPc)、アルミニウムフタロシアニン塩化物 (ClAlPc)、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)、スズフタロシアニン (SnPc)、ペンタセン、テトラセン、ジインデノペリレン (DIP)、およびこれらの組合せを含む、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アクセプタ材料は、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub> フラーレン、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸二無水物 (PTCDA)、パーフルオロ銅フタロシアニン (F<sub>16</sub>-CuPc)、PCBM、PC<sub>70</sub>BM、およびこれらの組合せである、請求項 2 に記載のデバイス。

30

**【請求項 7】**

前記少なくとも一つの電子伝導性材料は、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸ビスベンジミダゾール (PTCBI) を含む、請求項 1 に記載のデバイス。

**【請求項 8】**

前記遮蔽領域は、少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導励起子遮蔽材料をさらに含む、請求項 1 に記載のデバイス。

**【請求項 9】**

前記少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導励起子遮蔽材料は、1, 4, 5, 8 - ナフタレン - テトラカルボン酸無水物 (NTCDA) を含む、請求項 8 に記載のデバイス。

40

**【請求項 10】**

前記遮蔽領域の厚さは、10 ~ 100 nm の範囲である、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電子伝導性材料の厚さは、2 ~ 10 nm の範囲である、請求項 1 に記載のデバイス。

**【請求項 12】**

前記少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導励起子遮蔽材料の厚さは、5 ~ 100 nm の範囲である、請求項 8 に記載のデバイス。

50

## 【請求項 13】

前記遮蔽領域は、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸ビスベンズイミダゾール (PTCBI) を含む電子伝導性材料、および、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 (NTCDA) を含むワイドギャップ電子伝導励起子遮蔽材料を含む、請求項 1 に記載のデバイス。

## 【請求項 14】

NTCDA の厚さの範囲は、5 ~ 100 nm の範囲であり、PTCBI が 5 nm 以下の厚さを有する、請求項 13 に記載のデバイス。

## 【請求項 15】

有機光検出器である、請求項 1 に記載のデバイス。

10

## 【請求項 16】

前記有機光検出器は、次の特性；

0.62 より大きい曲線因子、

1 sun、AM1.5G 照明において、少なくとも 5.0% のスペクトル修正された電力変換効率

少なくとも  $7.5 \text{ mA/cm}^2$  の短絡電流

のうち少なくとも一つを有する有機太陽電池である、請求項 15 に記載のデバイス。

## 【請求項 17】

少なくとも一つの電極は、透明導電性酸化物、薄い金属層、または透明導電性ポリマーを含む、請求項 1 に記載のデバイス。

20

## 【請求項 18】

前記導電性酸化物は、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化スズ (TO)、酸化ガリウムインジウムスズ (GITO)、酸化亜鉛 (ZO)、酸化亜鉛インジウムスズ (ZITO) から選ばれ、

薄い金属層は、Ag, Al, Au、またはこれらの組合せを含み、

透明導電性ポリマーは、ポリアニリン (PANI) および 3, 4 - ポリエチレンジオキシチオフェン：ポリスチレンスルフォネート (PEDOT:PSS) を含む、請求項 17 に記載のデバイス。

## 【請求項 19】

少なくとも一つの電極は、金属代替材料、非金属材料、または Ag, Au, Ti, Sn、および Al から選択される金属材料を含む、請求項 1 に記載のデバイス。

30

## 【請求項 20】

基板に：

重なり合ったアノードおよびカソードのうち少なくとも一つの電極と、

前記二つの電極間の光活性領域と、

電子を伝導し、励起子を遮蔽する遮蔽領域と、

を設けることを含み、

前記遮蔽領域は、光活性領域とカソードとの間に位置する少なくとも一つの有機材料を含み、前記有機遮蔽領域は少なくとも一つの電子伝導性材料を含む、有機感光電子デバイスの製造方法。

40

## 【請求項 21】

前記光活性領域は、少なくとも一つのドナー材料および少なくとも一つのアクセプタ材料を含む、請求項 20 に記載の方法。

## 【請求項 22】

前記少なくとも一つのドナー材料は、スクアライン (SQ)、ホウ素サブフタロシアン塩化物 (SubPc)、銅フタロシアン (CuPc)、アルミニウムフタロシアン塩化物 (ClAlPc)、ポリ (3 - ヘキシルチオフェン) (P3HT)、スズフタロシアン (SnPc)、ペンタセン、テトラセン、ジインデノペリレン (DIP)、およびこれらの組合せを含む、請求項 21 に記載の方法。

## 【請求項 23】

50

前記少なくとも一つのアクセプタ材料は、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$  フラーレン、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸二水和物 (PTCDA)、パーフルオロ銅フタロシアニン ( $F_{16}$ -CuPc)、PCBM、 $PC_{70}$ BM、およびこれらの組合せから選択される、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 24】

前記少なくとも一つのアクセプタは、最低空軌道エネルギー (LUMO - 1) を有し、前記電子伝導性材料は最低空軌道エネルギー (LUMO - 2) を有し、

LUMO - 1 および LUMO - 2 は、前記アクセプタ材料から前記カソード材料に直接電子輸送できるように位置している、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 25】

第一最低空軌道エネルギーと第二最低空軌道エネルギーとの間のエネルギーギャップが 0.3 eV 以下である、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

前記遮蔽領域は、少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導性励起子遮蔽材料をさらに含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 27】

前記少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導性励起子遮蔽材料は、1, 4, 5, 8 - ナフタレン - テトラカルボン酸二無水和物 (NTCDA) を含む、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記遮蔽領域の厚さは、10 ~ 100 nm の範囲である、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 29】

前記少なくとも一つの電子伝導性材料の厚さは、2 ~ 10 nm の範囲である、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 30】

前記少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導励起子遮蔽材料の厚さは、5 ~ 100 nm の範囲である、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 31】

前記遮蔽領域は、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸ビスベンジミダゾール (PTCBI) を含む電子伝導性材料および 1, 4, 5, 8 - ナフタレン - テトラカルボン酸無水物 (NTCDA) を含むワイドギャップ電子伝導励起子遮蔽材料を含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 32】

NTCDA の厚さの範囲は、5 ~ 100 nm であり、PTCBI の厚さは 5 nm 以下である、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 33】

導電性酸化物は、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化スズ (TO)、酸化ガリウムインジウムスズ (GITO)、酸化亜鉛 (ZO)、および酸化亜鉛インジウムスズ (ZITO) から選択され、薄い金属層は Ag, Al, Au またはこれらの組合せであり、透明伝導性ポリマーはポリアニリン (PANI)、および 3, 4 - ポリエチレンジオキキチオフェン：ポリスチレンスルホネート (PEDOT:PSS) を含む、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】

少なくとも一つの電極は、金属代替物、非金属材料、または Ag, Au, Ti, Sn および Al から選択される金属材料を含む、請求項 33 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願への相互参照

本願は、どちらもその全体が参照によって本願に引用される、2011年2月21日に

10

20

30

40

50

出願された米国仮出願番号 61/444,899、および 2011 年 4 月 26 日に  
出願された米国仮出願番号 61/479,237 の優先権の利益を主張するものである。

【0002】

連邦支援の研究に関する宣言

本発明は、エネルギー省によって認定された契約番号 DE-SC00000957、および DE-SC0001013 に基づく米国政府支援を得てなされた。該政府は、本発明に関して一定の権利を有する。

【0003】

共同研究の合意

本願に係る発明は、産学連携研究協定に参加した次の一つ以上の団体、つまりミシガン大学、グローバルフォトリックエネルギー社によって、のおかげで、および/または、との関係においてなされた。前記合意は発明がなされた日以前において有効であり、本願に係る発明は合意の範囲内において行われた活動の結果としてなされたものである。

10

【0004】

本願の開示内容は、一般に、電気伝導性、励起子遮蔽性といった少なくとも一つの遮蔽層を有する感光性光電子デバイスに関する。本願の開示はまた、ここに記載された少なくとも一つの遮蔽層を使用した感光光電子デバイスの電力変換効率を向上させる方法にも関連している。これまでに開示されたデバイスの前記電子伝導性励起子遮蔽層は、より高い開回路電圧、短い回路電流、曲線因子、または電力変換効率といった改善された性能上の特徴を提供するかもしれない。

20

【背景技術】

【0005】

光電子デバイスは、材料の光学的および電子的特性に依存すると共に電磁放射を電子的に生み出し若しくは検出し、または周囲の電磁放射から電気を生み出す。

【0006】

感光光電子デバイスは、電磁波を電気に変換する。太陽電池、光起電力(PV)デバイスともいう、は特に電力を生み出すのに使用される感光光電子デバイスである。PV デバイスは、太陽光以外の光源から電気エネルギーを生成してもよいが、電力消費負荷を動作させるために使用され、例えば、照明、加熱、若しくは計算機、ラジオ、コンピュータ、若しくはリモートモニターといったパワーエレクトロニクス回路デバイス、またはコミュニケーションを提供する。これら電力生成装置は、またしばしばバッテリーその他のエネルギー貯蔵デバイスの充電に使用され、太陽やその他の光源からの直接の照明が利用できないときに運転を継続することができ、すなわち特定用途の要求がある PV デバイスの電力出力をバランスさせることができる。ここで使用されているように「抵抗負荷」の用語は、あらゆる電力消費または貯蔵回路、デバイス、装置またはシステムを意味する。

30

【0007】

他のタイプの感光光電子デバイスは光伝導性電池である。この機能において、シグナル検知器回路は、光の吸収による変化を検出するデバイスの抵抗をモニターする。

【0008】

他のタイプの感光光電子デバイスは、光検知器である。動作中、光検知器は、光検知器が電磁波にさらされたときに発生する電流を測定する電流検知回路と共に使用され、印加されたバイアス電圧をもつ。本願に開示された検知電流は、光検出器にバイアス電圧を供給でき、電磁波に対する光検知器の電子応答を測定することができる。

40

【0009】

これら 3 つの感光光電子デバイスは、下記のように整流接合が存在するか否か、また前記デバイスがいわゆるバイアスまたはバイアス電圧と呼ばれる外部付加電圧によって動作するか否か、によって特徴づけられる。光伝導性電池は整流接合を有さず、通常はバイアスをかけることにより動作する。PV デバイスは少なくとも一つの整流接合を有しバイアスなしで動作する。光検知器は、少なくとも一つの整流接合を有し、常にではないが通常は、バイアスによって動作する。一般的なルールとして、光起電電池は、回路、デバイス

50

、装置に電力を供給するが、シグナルまたは電流を供給して検知電流、すなわち、前記検知回路からの情報出力を制御することはしない。対照的に、光検知器または光伝導体は、シグナルまたは電流を供給して検知電流、すなわち検知回路からの情報出力を制御するが、回路、デバイス、または装置に電力を供給することはしない。

【 0 0 1 0 】

従来、感光光電子デバイスは、多くの無機半導体、例えば結晶性、多結晶性およびアモルファスシリコン、ヒ化ガリウム、テルル化カドミウム他によって構成されてきた。ここで「半導体」の語は、電荷キャリアが熱または電子励起によって誘起された際に通電する材料を指す。「光伝導性」の語は、一般に電磁波エネルギーが吸収されて電荷キャリアの励起エネルギーに変換され、よって前記キャリアが伝導、すなわち材料中の電荷を輸送することを意味する。「光伝導体」および「光伝導材料」の語は、本願においては電磁波を吸収して電荷キャリアを生成する半導体材料を指すのに使われる。

10

【 0 0 1 1 】

PVデバイスは、入射太陽電力を役に立つ電力に変換する効率によって特徴づけられてもよい。結晶性またはアモルファスシリコン性シリコンを利用したデバイスは商用として優位を占めており、23%以上の効率を達成したものもある。しかし、効率的な結晶性ベースの、特に大きな表面積を有するデバイスは、大幅に効率を失わせることなく大きな欠陥を製造することに付随する問題のために製造が難しくコストがかかる。一方、高効率アモルファスシリコンデバイスは未だに安定性の問題に苦しんでいる。現状の商用アモルファスシリコン電池は4~8%の間で安定した効率を有する。より最近の試みでは有機光起電電池の使用に焦点を当て、経済的な製造コストで許容しうる光起電変換効率を達成している。

20

【 0 0 1 2 】

PVデバイスは、光電流と光電圧との積として、標準的な照射条件(すなわち、 $100 \text{ W/m}^2$ 、AM1.5スペクトル照射)で発電が最高となるように最適化されてもよい。標準照射条件における、このような電池の電力変換効率は、次の3つのパラメータによる：(1)ゼロバイアスでの電流、すなわち、短絡電流  $I_{sc}$  アンペア、(2)開回路条件での光起電力、すなわち、開回路電圧  $V_{oc}$  ボルト、および(3)曲線因子、FF。

【 0 0 1 3 】

PVデバイスは、負荷を介して接合され、光を照射されたときに、光発生電流を生成する。無限負荷において照射した際には、PVデバイスはあり得る最大の電圧、 $V_{oc}$ 、すなわち  $V_{oc}$  を発生する。電氣的接触が短絡した状態で照射した際には、PVデバイスはそのあり得る最大の電流、 $I_{sc}$ 、すなわち  $I_{sc}$  を発生する。実際に発電に使用した際には、PVデバイスは有限抵抗負荷に接合され、電力出力は電流と電圧との積、 $I \times V$  によって与えられるPVデバイスによって発生する最大全電力は、前記積、 $I_{sc} \times V_{oc}$  を本質的に超えることはできない。負荷の値を最大の電力を抽出する為に最適化された際に、前記電流と電圧は、 $I_{max}$  と  $V_{max}$  をそれぞれ有する。

30

【 0 0 1 4 】

PVデバイスの性能メリットは、曲線因子、FF、によって：

【 0 0 1 5 】

【数1】

$$FF = \{ I_{max} V_{max} \} / \{ I_{sc} V_{oc} \} \quad (1)$$

40

【 0 0 1 6 】

定義される。

式中、実際の使用において  $I_{sc}$  と  $V_{oc}$  が同時に得られることは決してないので、FFは常に1未満である。FFが1に近づくにつれて、前記デバイスはより直列性や内部抵抗が小さくなり、よってより大きなパーセンテージの  $I_{sc}$  と  $V_{oc}$  の積を標準条件下で負荷に供給することになる。式中、 $P_{inc}$  をデバイスに供給される電力とすると、デバイスの電力効率  $\eta_p$  は、

【 0 0 1 7 】

50

## 【数 2】

$$\eta_P = FF * (I_{SC} * V_{OC}) / P_{inc}$$

## 【0018】

によって計算してもよい。

## 【0019】

適当なエネルギーの電磁波を、有機分子結晶(OMC)材料、または高分子といった半導体有機材料に入射させると、フォトンが吸収され励起分子状態を生成し得る。これは $S_0 + hv \rightarrow S_0^*$ として象徴的に表される。ここで $S_0$ と $S_0^*$ は基底および励起分子状態をそれぞれ意味している。このエネルギー吸収は、最高被占軌道(HOMO)エネルギー準位、それは $\sigma$ ボンドであつてよい、の束縛状態から最低空軌道(LUMO)エネルギー準位、それは $\sigma^*$ ボンドであつてもよい、への電子の昇位、すなわち等価にはLUMOエネルギー準位からHOMOエネルギー準位へのホール準位の昇位に関連している。有機薄膜光伝導体においては、発生した分子状態は、一般に励起子、すなわち疑似粒子として輸送される基底状態の電子-ホール対であると考えられている。前記励起子は、他の対からのホールまたは電子の再結合と反対に、もとの電子とホールとが互いに再結合する過程である対再結合前にかかりの寿命を持ち得る。光電流を生成する為には、電子-ホール対は、典型的には二つの似ていない接合有機薄膜の間のドナー-アクセプタ界面で分離される。もし電荷が分離されない場合、それらは入射光よりも低エネルギーの光を放出することにより放射的に、または発熱することにより非放射的に、消光としても知られる二重再結合過程にて再結合し得る。これらの結果はどちらも感光光電子デバイスにおいては望ましくない。

10

20

## 【0020】

電界または接触面での不均質部はドナー-アクセプタ界面での乖離よりもむしろ励起子の消光を引き起こし、電流に寄与しないかもしれない。ゆえに、光発生励起子を接合部から離れた状態に保つことが望ましい。これは励起子の拡散を接合部に近い領域に限定する効果があり、結果として付随する電界が、接合部近くの励起子の乖離によって自由になった電荷キャリアを分離するより多くの機会を有することになる。

## 【0021】

多くの体積を占める内部から発生する電界を生成する為に普通の方法は、特にそれらの分子量子力学的状態の分布に関して適切に選択された伝導特性を有する材料の二つの層を並列することである。これら二つの材料の界面は、光起電ヘテロ結合と呼ばれる。従来の半導体理論では、PVヘテロ結合を形成する材料は一般にnまたはp型で表される。ここでn型は大部分のキャリアの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を有する材料としてみることが出来る。p型は、大部分のキャリアがホールであることを意味する。こ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している。バックグラウンドの種類、すなわち光に起因しない、多くのキャリア濃度は第一に欠陥や不純物といった無作為なドーピングに第一に依存する。不純物の型と濃度は、フェルミエネルギー、すなわち最高被占軌道(HOMO)エネルギー準位と最低空軌道(LUMO)エネルギー準位の間にある準位を決定する。フェルミエネルギーは、占有確率1/2のエネルギーの値によって示された分子量子エネルギー状態の統計的占有を特徴づける。LUMOエネルギー準位に近いフェルミエネルギーは電子が主なキャリアであることを示している。HOMOエネルギー準位に近いフェルミエネルギーはホールが主なキャリアであることを示している。それゆえに、フェルミエネルギーは、従来の半導体の主要な特徴的特性であり、原型PVヘテロジャンクションは従来からp-n界面を有している。

30

40

## 【0022】

「整流する」の用語は、特に、界面が非対称伝導特性、すなわち前記界面が電子輸送を好ましくは一方向に促すことを意味する。整流は、通常適切に選択された材料間のヘテロ接合に生じる生来の電界に関係している。

## 【0023】

50

ここで用いられているように、また一般に当業者が理解するように、第一「最高非占軌道」(HOMO)または「最低空軌道」(LUMO)エネルギー準位は、第一エネルギー準位が真空エネルギー準位に近い場合、第二HOMOまたはLUMO「よりも大きい」または「より高い」。イオン化ポテンシャル(IP)が、真空順位に対してマイナスのエネルギーとして測定されるので、より高いHOMOエネルギー準位はより小さな絶対値を有するIP(よりマイナスではないIP)に相当する。同様に、より高いLUMOエネルギー準位はより小さな絶対値を有する電子親和性(EA)(よりマイナスではないEA)に相当する。真空順位が最も上に位置する従来のエネルギー準位図では、材料のLUMOエネルギー準位は同じ材料のHOMOエネルギー準位よりも高い。「より高い」HOMOまたはLUMOエネルギー準位は、「より低い」HOMOまたはLUMOエネルギー準位よりもそのような図の最も上の近くに現れる。

10

## 【0024】

有機材料という面において、「ドナー」と「アクセプタ」の用語は、二つの互いに接するが異なる有機材料のHOMOとLUMOのエネルギー準位の相対的な位置に関する。これは、無機の文脈でのこれらの用語の使用とは対照的であり、「ドナー」と「アクセプタ」は、無機のn型およびp型層それぞれを形成するのに使用し得るドーパントの型を意味している。有機材料の文脈において、他の材料と接している材料のLUMOエネルギー準位がもう一方よりも低い場合、その材料はアクセプタになる。もう一方はドナーになる。外部バイアスがない場合には、ドナー-アクセプタ接合にある電子にとってアクセプタ材料側に動くことがエネルギー的に有利になり、ホールにとってはドナー材料側に動くことがより有利になる。

20

## 【0025】

有機半導体の重要な特性はキャリアの移動度である。移動度は、電界に応答して電荷キャリアが電導材料中を動く容易さを測定する。有機感光デバイスの文脈において、高い電子移動度のために優先的に電子によって電導する材料を含む層は電子輸送層、すなわちETLと呼ばれてもよい。高いホール移動度のために優先的にホールによって電導する材料を含む層は、ホール輸送層、すなわちHTLと呼ばれてもよい。好ましくは、しかし必ずではないが、アクセプタ材料はETLであり、ドナー材料はHTLである。

## 【0026】

従来の無機半導体PV電池はp-n接合を用いて内部場を形成している。Tang, Appl. Phys Lett. 48, 183 (1986)によって報告されているような初期の有機薄膜電池は、従来の無機PV電池用いられたヘテロ接合の類縁体を含んでいる。しかし、現在ではp-型接合の形成に加えてヘテロ接合のエネルギー準位の差もまた重要な役割を果たしていることが認識されている。

30

## 【0027】

有機D-Aヘテロ接合でのエネルギー準位差は、有機材料の光発生過程の基本的性質により有機PVデバイスの操作にとって重要であると考えられている。有機材料の光による励起に際して、局所的フレンケルまたは電荷移動励起子が生成する。電氣的検出または電流の発生のために、束縛された励起子はそれを構成する電子とホールに分離しているに違いない。このような過程は内在する電界によって誘起され得るが、有機デバイスで典型的に見られる電界( $F \sim 10^6$  V/cm)での効率は低い。有機材料中で起こる最も効率的な励起子乖離はドナー-アクセプタ(D-A)界面で起こる。そのような界面では、低いイオン化ポテンシャルを有するドナー材料は、高い電子親和性を有するアクセプタ材料を含むヘテロ接合が形成する。ドナーおよびアクセプタ材料のエネルギー準位の配列によって、励起子の開裂はその様な界面においてエネルギー的に有利になり、アクセプタ材料中の自由電子ポラロンとドナー材料中の自由ホールポラロンにつながる。有機PV電池は、従来のシリコンベースのデバイスに比べて多くの潜在的な利点を有している。有機PV電池は軽く、材料の使用が経済的であり、フレキシブルプラスチックホイールといった低コスト基材上に設けることができる。しかし、有機PVデバイスは、1%以下オーダーの典型的に比較的低い外部量子効率(電磁放射に対する電気変換効率)を有している。こ

40

50

れは、部分的に、光伝導過程本来の二次的な性質によるものと考えられる。つまり、キャリアの生成には励起子の生成、拡散、およびイオン化または捕集が必要である。これらの過程それぞれに関する効率が がある。下付き記号は次のようであってよい。P：電力効率、EXT：外部量子効率、A：光子吸収、ED：拡散、CC：捕集、INT：内部量子効率。この表記法を用いると

【0028】

【数3】

$$\eta_P \sim \eta_{EXT} = \eta_A * \eta_{ED} * \eta_{CC}$$

$$\eta_{EXT} = \eta_A * \eta_{INT}$$

【0029】

となる。

【0030】

励起子の拡散長 ( $L_D$ ) は、通常は光学吸収長 ( $\sim 50 \text{ nm}$ ) よりもずっと短く ( $L_D \sim 5 \text{ nm}$ )、生成した励起子がヘテロ接合で乖離するにはあまりに遠い厚い層を使用すること、または高額吸収効率が低い薄い層を使用することとの間のトレードオフを必要とすることになる。

【0031】

電力変換効率は、

【0032】

【数4】

$$\eta_p = \frac{V_{oc} \cdot FF \cdot J_{sc}}{P_0},$$

【0033】

で表してもよい。式中  $V_{oc}$  は開回路電圧、 $FF$  は曲線因子、 $J_{sc}$  は短絡電流、 $P_0$  は入光強度である。 $\eta_p$  を上昇させる一つの方法は、ほとんどの有機PV電池における典型的な吸収された光子エネルギーより未だに3-4倍低い  $V_{oc}$  の向上を介することである。暗電流と  $V_{oc}$  の関係は、

【0034】

【数5】

$$J = \frac{R_p}{R_s + R_p} \left\{ J_s \left[ \exp\left(\frac{q(V - JR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] + \frac{V}{R_p} \right\} - J_{ph}(V) \quad (1)$$

【0035】

から推論することができる。式中  $J$  は全電流、 $J_s$  は逆暗飽和電流、 $n$  は理想性因子、 $R_s$  は直列抵抗、 $R_p$  は並列抵抗、 $V$  はバイアス電圧、 $J_{ph}$  は光電流である (Rand et al., Phys. Rev. B, vol. 75, 115327 (2007))。  $J = 0$  とすると、

【0036】

【数6】

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{J_{ph}(V_{oc})}{J_s} + 1 - \frac{V_{oc}}{R_p J_s} \right) \quad (2)$$

【0037】

式中、 $J_{ph} / J_s \gg 1$ 、 $V_{oc}$  は  $\ln(J_{ph} / J_s)$  に比例し大きな暗電流  $J_s$  が  $V_{oc}$  の低減をもたらすことを示唆している。

【0038】

電子遮蔽層としても機能する励起子遮蔽層は、ポリマーバルクヘテロ接合 (BHJ) PV電池のために開発されてきた (Hains et al., Appl. Phys. Lett., vol. 92, 023504 (2008))。ポリマーBHJ PV電池においては、ドナーおよびアクセプタ材料のブレンド

10

20

30

40

50

ポリマーを活性領域として使用する。これらのブレンドポリマーは一方の電極から他方の電極へと伸びるドナーまたはアクセプタ材料の領域を持ち得る。ゆえに、あるタイプのポリマー分子を介して該電極の間に電子またはホールの伝導パスが形成され得る。

【0039】

ポリマーBHJ PV電池に加えて、平面PVデバイスを含む他の構造もまた、 $E_L$  または  $E_H$  が小さければ、これらのフィルムが単一材料（ドナーまたはアクセプタ）の経路を二つの電極間に有していなくても、ドナー/アクセプタヘテロ接合を介する大きな電子またはホール漏れ電流を示す。

【0040】

本開示は、アクセプタ材料とカソードの間にある複合遮蔽層を有する複合遮蔽層感光光電子デバイスに関し、該複合遮蔽層は少なくとも一つの電子伝導性材料および少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導性励起子遮蔽層である。この材料の組み合わせは、効率的な電子伝導に役立ち、従来の遮蔽層を使用した類似のデバイスと比較して、曲線因子の向上と電力変換効率の向上につながる。

10

【発明の概要】

【0041】

本発明は、重なり合ったアノードおよびカソードを有する二つの電極と、少なくとも一つのドナー材料と少なくとも一つのアクセプタ材料であって、該ドナー材料と該アクセプタ材料が該二つの電極の間に光活性領域を形成するものと、該アクセプタ材料と該カソードの間に位置する複合遮蔽層と、を有する有機感光光電子デバイスに関する。

20

【0042】

一実施形態において、前記複合遮蔽層は、少なくとも一つの電子伝導性材料と、ワイドギャップ電子伝導性励起子遮蔽層とを有する。

【0043】

他の一実施形態において、前記少なくとも一つのアクセプタ材料は最低空分子軌道エネルギー（LUMO-1）を有し、前記少なくとも一つの電子伝導性励起子遮蔽層は最低空軌道エネルギー（LUMO-2）を有し、LUMO-1およびLUMO-2とは、該アクセプタ材料から前記カソードへ電子を直接輸送できるように一列に整列されている。本明細書で用いられる場合、該アクセプタ材料から該カソードへ直接輸送できるように配列されたLUMO準位は、第一最低空軌道エネルギーと第二最低空軌道エネルギーのエネルギー差が、0.3 eV以下などの0.5 eV以下であり、0.2 eV未満でありさえすることを意味している。

30

【0044】

一実施形態において、少なくとも一つのドナー材料はスクアライン（SQ）、ホウ素サブフラロシアニン塩化物（SubPc）、銅フラロシアニン（CuPc）、塩化アルミニウムフラロシアニン（ClAlPc）、ポリ（3-ヘキシルチオフェン）（P3HT）、スズフラロシアニン（SnPc）、ペンタセン、テトラセン、ジインデノペリレン（DIP）、およびこれらの組合せから選択される。

【0045】

前記少なくとも一つのアクセプタ材料は、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$  フラーレン、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸無水物（PTCDA）、全フッ素置換銅フラロシアニン（ $F_{16}$ -CuPc）、PCBM、 $PC_{70}BM$ 、およびこれらの組合せから選択される。

40

【0046】

一実施形態において、前記少なくとも一つの電子伝導性材料は3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸ビスベンズイミダゾールを含む。

【0047】

他の一実施形態において、前記少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導性励起子遮蔽層は、1,4,5,8-ペリレンテトラカルボン酸ビスベンズイミダゾールを含む。

【0048】

他の一実施形態は、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸ビスベンズイミダゾ

50

ール ( P T C B I ) を含む一つの電子伝導材料と、 1 , 4 , 5 , 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 ( N T C D A ) を含む少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導性励起子遮蔽層と、の組合せを用いた。

【 0 0 4 9 】

本願に開示された前記さまざまな層には厚さがあり、前記複合遮蔽層は、 2 ~ 1 0 n m の範囲である前記少なくとも一つの電子伝導性材料と、 5 ~ 1 0 0 n m の範囲である前記少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導性励起子遮蔽層と、を有する 1 0 ~ 1 0 0 n m の範囲の厚さを有する。

【 0 0 5 0 】

前記有機感光光電子デバイスは、有機太陽電池といった有機光検出器であることが好ましい。一実施形態においては、該有機太陽電池は、次の特性のうち少なくとも一つを有する。

10

【 0 0 5 1 】

- ・曲線因子が 0 . 6 2 より大きい
- ・スペクトル修正電力変換効率が、 1 s u n 、 A M 1 . 5 G のもとで少なくとも 5 . 0 % 、または短絡電流が少なくとも 7 . 5 m A / c m <sup>2</sup> である。

【 0 0 5 2 】

一実施形態において、前記少なくとも一つの電極は、透明導電性酸化物、薄い金属層、または透明導電性ポリマーを含む。該導電性酸化物の非限定的な例は、酸化インジウム ( I T O ) 、酸化スズ ( T O ) 、酸化ガリウムインジウムスズ ( G I T O ) 、酸化亜鉛 ( Z O ) 、酸化亜鉛インジウムスズ ( Z I T O ) を含み、該薄い金属層の非限定的な例は、 A g 、 A l 、 A u またはこれらの組合せを含み、該透明導電性ポリマーの非限定的な例としては、ポリアニリン ( P A N I ) および 3 , 4 - ポリエチレンジオキシチオフェン : ポリスチレンスルフォネート ( P E D O T : P S S ) を含む。

20

【 0 0 5 3 】

一実施形態において、前記少なくとも一つのドナー材料はスクアラインを含み、前記少なくとも一つのアクセプタ材料は C <sub>60</sub> 含み、前記少なくとも一つの電子伝導性材料は 3 , 4 , 9 , 1 0 - ペリレンテトラカルボン酸ビスベンズイミダゾール ( P T C B I ) を含み、前記少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導性励起子遮蔽層は 1 , 4 , 5 , 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 ( N T C D A ) を含む。

30

【 0 0 5 4 】

基材上に、重なり合ったアノードおよびカソードを有する少なくとも一つの電極と、少なくとも一つのドナー材料と少なくとも一つのアクセプタ材料であって、前記ドナー材料および前記アクセプタ材料が、前記二つの電極の間に感光領域を形成するものと、複合遮蔽層を前記アクセプタ材料と前記カソードの間に設けること、を含み、前記複合遮蔽層が少なくとも一つの電子伝導性材料、および少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導性励起子遮蔽層を有する、有機感光光電デバイスの製造方法も開示する。

【 0 0 5 5 】

他の一実施形態では、前記方法は、前記少なくとも一つの最低空軌道エネルギー ( L U M O - 1 ) を有するアクセプタ材料および前記少なくとも一つの最低空軌道エネルギー ( L U M O - 2 ) を有する電子伝導性励起子遮蔽層であって、 L U M O - 1 および L U M O - 2 が直接前記アクセプタ材料から前記カソード材料へ電子輸送できるように配列されているもの、などの前記開示の材料を配置することを含む。

40

【 0 0 5 6 】

一実施形態において、前記開示の方法に使用される前記少なくとも一つのドナー材料はスクアライン ( S Q ) 、ホウ素サブタロシアン塩化物 ( S u b P c ) 、銅フタロシアン ( C u P c ) 、アルミニウムフタロシアン塩化物 ( C l A l P c ) 、ポリ ( 3 - ヘキシルチオフェン ) ( P 3 H T ) 、スズフタロシアン ( S n P c ) 、ペンタセン、テトラセン、ジインデノペリレン ( D I P ) 、およびこれらの組合せから選択される。

【 0 0 5 7 】

50

前記開示された方法に使用される前記少なくとも一つのアクセプタ材料は、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$  フラーレン、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸二無水物 (PTCDA)、パーフルオロ銅フタロシアニン ( $F_{16} - CuPc$ )、PCBM、 $PC_{70}BM$ 、およびこれらの組合せから選択される。

【0058】

一実施形態において、前記開示の方法に使用される少なくとも一つの電子伝導性材料は、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸ビスベンズイミダゾール (PTCBI) を含む。

【0059】

他の一実施形態において、前記開示の方法に使用される前記少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導性励起子遮蔽層は、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 (NTCDA) を含む。

10

【0060】

前記開示の方法に係る他の一実施形態は、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸ビスベンジミダゾール (PTCBI) などの電子伝導性材料1つと、1, 4, 5, 8 - ナフタレン - テトラカルボン酸無水物 (NTCDA) などの少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導性励起子遮蔽層との組合せを使用する。

【0061】

本願に開示された方法は、2 ~ 10 nmの範囲の前記少なくとも一つの電子伝導性材料と5 ~ 100 nmの範囲の前記少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導性励起子遮蔽層とを有する10 nm ~ 100 nmの範囲の厚さを有する複合遮蔽層を設けることを含む。

20

【0062】

前記開示の方法は、透明導電性酸化物、薄い金属層、または透明導電性ポリマーを含んでもよい前記少なくとも一つの電極を配置することもまた含む。前記導電性酸化物の非限定的な例としては、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化スズ (TO)、酸化ガリウムインジウムスズ (GITO)、酸化亜鉛 (ZO)、および酸化亜鉛インジウムスズ (ZITO) が挙げられ、薄い金属層についてはAg、Al、Auまたはこれらの組合せが挙げられ、透明導電性ポリマーとしては、ポリアニリン (PANI)、および3, 4 - ポリエチレンジオキシチオフェン：ポリスチレンスルフォネート (PEDOT: PSS) が含まれる。

30

【0063】

前記少なくとも一つの電極の非限定的な例としては、金属代替物、非金属材料またはAg, Au, Ti, Sn, およびAlから選択される金属材料が含まれる。

【0064】

一実施形態においては、前記方法は、スクアラインを含む少なくとも一つのドナー材料、 $C_{60}$ を含む少なくとも一つのアクセプタ材料、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸ビスベンズイミダゾール (PTCBI) を含む前記少なくとも一つの電子伝導性材料、および1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 (NTCDA) を含む前記少なくとも一つのワイドギャップ電子伝導性励起子遮蔽層を配置することを含む。

【0065】

本開示はさらに前記複合遮蔽層をデバイスに組み込むことを含む感光性光電子デバイスの電力変換効率を上昇させる方法をさらに対象とする。

40

【0066】

上述の主題の他にも、本開示は、以下で説明するような多くの他の実施上の特徴を有する。前述の実施形態および後述の実施形態はどちらも単なる例であることを理解すべきである。

【0067】

添付の図面は、本明細書に組み込まれ、かつその一部を構成する。

【図面の簡単な説明】

【0068】

50

【図1】図1は、a) 損傷によって生じるラップ状態、b) 電子 - ホール再結合、および c) 最低空軌道を通る電子輸送、を介して電荷を輸送する励起子遮蔽層のエネルギー準位図を示す。

【図2】図2は、BCP緩衝層(正方形)、PTCBI(円)、NTCDA(三角形)、およびNTCDA/PTCBI(星)についてのスペクトル修正した1sun、AM1.5G照射下での曲線因子を厚さの関数として示している。線は目線ガイドである。挿入図は1-NPSQの分子構造である。

【図3】図3は、BCP緩衝層(正方形)、PTCBI(円)、NTCDA(三角形)、および複合NTCDA/PTCBI(星)についてデバイスのスペクトル修正した1sun、AM1.5G照射下での短絡電流( $J_{sc}$ )を厚みに対して示している。実線は目線ガイドである。破線は、NTCDA/PTCBI緩衝の場合についてデバイス中の光学強度に基づきモデル化した $J_{sc}$ である。

【図4】図4は、緩衝なしの最適化デバイス(ダイヤモンド)、5nmBCP(正方形)、10nmPTCBI(円)、10nmNTCDA(三角形)、および複合15nmNTCDA/5nmPTCBI緩衝(星)についての1sun、AM1.5G照射下での第4象限のスペクトル修正した電流密度 - 電圧特性を示している。

【発明を実施するための形態】

【0069】

有機光起電力(OPV)電池の効率向上についてこの25年以上に著しい進展がなされてきた。効率向上にとっての重要な試金石は、アクセプタ層とカソードコンタクトの間に緩衝層が導入されたことであり、これによりいわゆる「二重ヘテロ接合」太陽電池が形成された。理想的な緩衝は多くの目的、すなわち基礎となるアクセプタ材料(例えば $C_{60}$ )を熱いカソード金属原子の蒸発による損傷から保護すること、前記カソードへ効率的に電子を輸送すること、アクセプタで発生した励起子がカソードでクエンチすることを防ぐ励起子遮蔽層(EBL)として機能すること、および活性ドナー - アクセプタヘテロ接合での光学領域を最大化するスペーサーとして働くこと、を果たす。

【0070】

最も一般的に使用されるEBLは、バトクプロイン(BCP)といった、高密度の導電トラップ状態(図1a)が結果として生じさせるカソード金属の堆積に起因する損傷を介してキャリアを輸送する広いエネルギーギャップ(およびそれ故に透明)の半導体である。しかし、前記層はトラップ存在下でのみ導電性であるため、その厚さは損傷の深さ(<10nm)によって制限され、前記デバイスの活性領域で最大光学場強度を達成するのに適していないかもしれない。

【0071】

より厚く、広いエネルギーギャップのEBLを使用する一つの可能な手段は、フィルムをドーピングして伝導度を上昇させることである。第二の型のEBLは、より小さな最高被占軌道(HOMO)エネルギーを有するトリス(アセチルアセトナト)ルテニウム( $I_{II}$ )( $Ru(acac)_3$ )と関連する化合物に基づき導入された。この場合、図1bに示すようにカソードからのホールは $Ru(acac)_3$ のHOMOに沿って輸送され、アクセプタ/EBL界面で電子と再結合する。

【0072】

発明者等は、最低空軌道(LUMO)がアクセプタのそれと整列しており、直接アクセプタからカソードへ電子を低抵抗で輸送できる第3のタイプのEBLを発見した。3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸ビスベンズイミダゾール(PTCBI)は効率的な電子伝導体として働き、Agカソードと低エネルギー障壁接触を形成する。これにより曲線因子が類似のBCP-ベースデバイスに一般的な $FF = 0.60$ から $FF = 0.70$ に上昇することになる。さらに1,4,5,8-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物(NTCDA)はワイドギャップ電子伝導EBLとして機能することを示す。

【0073】

$C_{60}$ のHOMOとLUMOのエネルギーは、それぞれ6.2と3.7eVである。一

10

20

30

40

50

方、図1に示すようにBCPの対応するエネルギーは6.4と1.7 eVである。BCPの低いLUMOエネルギーは、前記カソードでの電子励起の大きな障壁を示唆するが、BCP内での輸送はBCP表面への熱い金属原子の蒸発による損傷により生じる捕獲状態を介して起こる。前記PTCBIとNTCDAのLUMOは、 $C_{60}$ のそれとほとんど並んでいるため、電子輸送は、損傷がなくてもこれらの材料の間で起こり得る。

#### 【0074】

少なくとも一つの実施形態において、前記PV電池は平面ヘテロ接合である。他の一実施形態において、PV電池は平面混合ヘテロ接合電池である。本発明における他の一実施形態において、前記PV電池は非平面である。例えば、前記光活性領域は、混合ヘテロ接合、平面ヘテロ接合、バルクヘテロ接合、ナノ結晶-バルクヘテロ接合、およびハイブリッド平面混合ヘテロ接合のうち少なくとも一つを形成してもよい。

10

#### 【0075】

電池のタイプに関わらず、本願に開示された前記有機感光性光電子デバイスは、その中で光を吸収し励起状態、すなわち続いて電子とホールとの開裂する「励起子」、を形成する少なくとも一つの光活性領域を有する。励起子の開裂が通常は前記光活性領域を有するアクセプタ層とドナー層の並列により形成されるヘテロ接合において起こるため、励起子遮蔽層はアクセプタで発生した励起子がカソードでクエンチするのを防ぐために通常必要とされる。

#### 【0076】

ここに開示された前記デバイスは、アノードとカソードを有する二つの電極を有する。電極またはコンタクトは、通常は金属または「金属代替物」である。ここで前記金属の用語は、例えばAlといった元素的に純粋な金属からなる材料だけでなく、二つ以上の元素的に純粋な金属からなる金属合金の両方を包含する。ゆえに、「金属代替物」の用語は通常定義に属する金属ではないが、ある適当な用途においては望ましい金属様の特性を有する材料を意味する。電極および電荷輸送層のために一般に使用される金属代替物は、ドーピングされたワイドバンドギャップ半導体、例えば、酸化インジウム(ITO)、酸化ガリウムインジウムスズ(GITO)、酸化亜鉛インジウムスズ(ZITO)といった透明導電性酸化物を含む。特に、ITOは、約3900 nmを超える波長に対して透明であることを示す約3.2 eVの光学バンドギャップを有する高ドーピング変性 $n^+$ 半導体である。

20

#### 【0077】

他の適した金属代替材料は透明伝導性ポリマーポリアニリン(PANI)およびその化学的類縁体である。金属代替物は、幅広い領域の非金属材料からさらに選択してもよく、「非金属」の用語は、前記材料がその化学的に結合していない状態において金属を含まない限り幅広い領域の材料を包含する意味である。ある金属がその化学的に結合していない状態、単独または他の一つ以上の金属と合金として結合している状態のいずれかの状態で存在しているとき、前記金属は代わりにその金属形態または「遊離金属」として参照される。ゆえに、本開示に係る前記金属代替電極は、しばしば「無金属」と呼ばれ、前記「無金属」の用語は、その化学的に結合していない状態で金属を含まない材料を包含することを明確に意味している。遊離金属は、金属格子全体の価電子の海によるある種の化学結合として考えてもよい金属結合の形を通常有する。金属代替物は金属成分を含んでもよい一方、いくつかの基材上でそれらは「非金属的」である。それらは純粋な遊離金属でも遊離金属の合金でもない。金属がそれらの金属的な形で存在するとき、電子伝導体は、他の金属特性のうち、高い可視光反射率だけでなく高い電気伝導度を提供する。

30

40

#### 【0078】

ここで、「カソード」の用語は次のように使用される。積層しないPVデバイスまたは積層PVデバイスの一ユニットにおいて、環境照射にさらされ、かつ抵抗負荷につながれ、太陽電池などの外的な電圧を加えない状況で、電子は近接する前記光導電材料から前記カソードに動く。同様に、「アノード」の用語は、ここでは、照射下の太陽電池において、電子が反対方向に動くのと同様に、ホールが近接する前記光導電性材料から前記アノードに動くのに使用される。これらの用語をここで使う際にはアノードとカソードが電極で

50

ある場合と電荷輸送領域である場合があることに注意するべきである。

【0079】

PV電池が照射下で使用される場合、出力される光電流は、カソードで光によって生じる電子とアノードで光によって生じるホールを捕集することによって形成される。前記暗電流は誘起された電圧降下と電界のために反対方向に流れる。電子とホールはカソードとアノードそれぞれから注入され、もしそれらが大きなエネルギー障壁にぶつかなければ反対側の電極に行くことができる。それらは前記界面で再結合することにより再結合電流を形成することもできる。太陽電池に反対の電圧を加えたときにこの最後の構成が支配的であるなら、前のバイアス条件下ではこれを無視できる。

【0080】

動作中のPV電池の暗電流は主に次のものに由来する。(1)ドナー/アクセプタ界面での電子-ホール再結合による生成/再結合電流 $I_{g,r}$ (2)前記ドナー/アクセプタ界面を通して前記カソードから前記アノードに行く電子による電子漏れ電流 $I_e$ (3)前記ドナー/アクセプタ界面を通して前記アノードから前記カソードに行くホールによるホール漏れ電流 $I_h$ 。運転中、太陽電池に外部からのバイアスはかけていない。これらの電流の構成はエネルギー準位に依っている。 $I_{g,r}$ は界面ギャップ $E_g$ の減少によって増加する。 $I_e$ は、ドナーとアクセプタの最低空軌道(LUMO)エネルギー $E_L$ の減少によって増加する。 $I_h$ は $E_H$ の減少によって増加し、これはドナーとアクセプタの最高被占軌道(HOMO)エネルギーの違いである。これら三つの電流構成要素のいずれもドナーおよびアクセプタのエネルギー準位によって支配的な暗電流となり得る。

【0081】

一実施形態において、前記光活性領域は、ヘテロ接合、ナノ結晶バルクヘテロ接合、ハイブリット平面混合バルクヘテロ接合の少なくとも一つを形成する。

【0082】

積層した有機感光性光電子デバイスについてさらにここで検討を行った。本開示に係る前記積層デバイスは、複数の感光性光電子サブ電池を有していてもよく、少なくとも一つのサブ電池は、重なり合った関係にあるアノードとカソードを有する二つの電極と、前記二つの電極の間にあり、第一光伝導有機半導体材料から形成されたドナー領域と、前記二つの電極の間にあり、かつ前記ドナー領域に近接しており、第二光伝導有機半導体材料から形成されたアクセプタ領域と、前記二つの電極の間にあり、かつ前記ドナー領域と前記アクセプタ領域の少なくとも一つに近接している、電子遮蔽層とホール遮蔽層のうち少なくとも一つを有する。このような積層デバイスは、本開示に基づいて作成することにより高い内部および外部量子効率を達成することができる。

【0083】

これ以降で「サブ電池」の用語を使用するときは、それは本開示に係る電子遮蔽EBLおよびホール遮蔽EBLの少なくとも一つを含む有機感光性光電子構造を意味する。感光性光電子デバイスとしてサブ電池を単独で使用したとき、完全な電極のセット、すなわち正と負、を通常は含む。ここに開示されているように、いくつかの積層された構造において、近接するサブ電池が、共通の、すなわち共有の電極、電荷移動領域、または電荷再結合領域を使用することは可能である。他のケースにおいて、近接したサブ電池は、共通の電極または電荷移動領域を共用しない。前記「サブ電池」の用語は、ここでは、それぞれのサブユニットがそれ自身の別個の電極を有するか近接したサブユニットと電極または電荷移動領域を共有するかどうかに関係なく、前記サブユニット構造を包含するものとして開示されている。ここで「電池」、「サブ電池」、「ユニット」、「サブユニット」、「セクション」、および「サブセクション」の用語は、互いに変更可能なものとして、光伝導領域または領域の組、および近接する電極または電荷移動領域を参照するのに使用できる。ここで使用されているように、「積層する」、「積層された」、「マルチセクション」、および「マルチセル」の用語は一つ以上の電極または電荷移動領域によって仕切られた光伝導材料の複数の領域を有するいずれかの光電子デバイスを意味する。

【0084】

10

20

30

40

50

前記太陽電池の積層したサブ電池は、前記サブセルを仕切る電極を外部電気接続させる真空蒸着技術を使用して作製することができるため、前記デバイス中のそれぞれのサブセルは、P V電池により発生する電力および/または電圧が最大になるかどうかによって、並列または直列に電氣的に接続されていてもよい。本開示に係る積層したP V電池の実施形態によって達成される外部量子効率の向上もまた、サブ電池を直列に配置した場合に比べ並列の電氣的配置にすることによって実質的により高い曲線因子が実現されるため、前記積層したP V電池のサブセルが電氣的に並列に接続されるという事実に戻ることができる。

#### 【0085】

P V電池がより高い電圧のデバイスを得るために電氣的に直列に接続したサブ電池を有するとき、前記積層したP V電池は、それぞれのサブ電池がほとんど同じ電流を作り出し非効率性を低減するように作製されてもよい。例えば、入射光が一方向にのみ透過する場合、入射光に最も直接的にさらされ、最も薄くなるため、前記積層サブ電池のもっとも外側のサブ電池の厚さを増してもよい。代わりに、前記サブ電池が反射層上に重なっている場合は、個々の電池の厚さは、もとと屈折方向からのそれぞれのサブ電池に認められた全複合放射を占めるように調節してもよい。

10

#### 【0086】

さらに、多くの異なる電圧を生み出すことができる直流電力を有することが望ましい。この用途にとって、介在する電極への外部接続は大きな有用性がある。ゆえに、全セットのサブ電池から生じる最大電圧を供給できることに加え、本開示に係る積層P V電池の実施形態は、サブ電池の選択した小集団からの選択した電圧をタップすることによって単一の電源から複数の電圧を供給するのに使用してもよい。

20

#### 【0087】

本開示に係る代表的な実施形態もまた透明な電荷輸送領域を有してもよい。ここで述べるように電荷輸送層は、常にではないが大抵は無機物であり一般に光伝導活性のものは選ばれないという事実からアクセプタおよびドナー領域/材料と区別されている。

#### 【0088】

開示された前記有機感光性光電子デバイスは、多くの光起電用途に有用である。少なくとも一つの実施形態において、前記デバイスは有機太陽電池である。

#### 【実施例】

30

#### 【0089】

本開示は、次の典型的な実施形態と実施例の詳細な説明を参照することによってより理解しやすくなるかもしれない。この明細書に開示された説明と例を見れば、他の実施形態は、当業者にとって明確になることが理解できる。

#### 【0090】

##### (実施例1)

ガラス基板上にプレコートした厚さ150nmの酸化インジウムスズ(ITO)の層上にデバイスを成長させた。堆積する前に、前記ITO表面を界面活性剤と一連の溶媒で洗浄し、 $\text{MoO}_3$ が約0.1nm/sで熱的に蒸発している高真空チャンバー(ベース圧力 $< 10^{-7}$ Torr)に入れる前に紫外線-オゾンに10分間曝した。次に2,4-ビス[4-(N-フェニルナフチルアミノ)-2,6-ジヒドロフェニル]スクアライン(1-NPSQ、図2差し込み図の分子構造式参照)フィルムを加熱した1,2-ジクロロベンゼンの6.5mg/ml溶液からスピンコートする $\text{N}_2$ グローブボックスに写し、110のホットプレート上で5分間熱処理しナノ結晶形態を成長させた。

40

#### 【0091】

精製した有機物を0.1nm/sで堆積する為に基板を再び高真空チャンバーに移した後、直径1mmの穴が並んだシャドウマスクを通して0.1nm/sで厚さ100nmのAgカソードを堆積した。電流密度対電圧(J-V)特性を超高純度 $\text{N}_2$ 雰囲気中、遮光下、フィルターを通した150W Xeランプからの疑似AM1.5G太陽光照射の下で測定した。ランプ強度は減光フィルターを使用することによって変化させた。光強度はN

50

REL校正Si検出器を用いて参照し、光電流の測定は、スペクトルミスマッチのために修正した。引き合いに出した誤差は、同じ基板上の三つ以上のデバイスの平均値からのずれに相当する。

【0092】

デバイスは次の構造を有して作製される：ガラス/150nmITO/8nmMoO<sub>3</sub>15nm1-NPSQ/40nmC<sub>60</sub>/緩衝/100nmAg。開回路電圧は、ドナーとアクセプタの間の界面エネルギーギャップに依り、V<sub>oc</sub> = 0.90 ~ 0.96 ± 0.01Vであり、緩衝層の成分に依らない。

【0093】

図2は、BCP、PTCBI、NTCDA、および(x-5)nmNTCDA/5nmPTCBIからなる複合緩衝についての緩衝層の厚さxの関数であるFFを示している。BCPを有するデバイスの最適な性能、FF = 0.60 ± 0.01、は5nmの厚さで得られ、これを超えると表面からフィルム中に広がっていく損傷による輸送状態の限界深さのために急激に効率が低下した。対照的にPTCBIを有するデバイスは、x = 50nmのようにほんのわずかに減らすことによってFF = 0.70 ± 0.01を示し、この材料中での低抵抗輸送を裏付けている。PTCBIの吸収がその活性アクセプタおよびドナーアクセプタと重なるため、PTCBIの最適な厚さは10nmであり、短絡電流光電流(J<sub>sc</sub>)が減少するため、より厚いフィルムではη<sub>p</sub>が減少する。NTCDA緩衝層を有するデバイスはFF = 0.62 ± 0.01を示す。対照的に複合15nmNTCDA/5nmPTCBI緩衝を有するデバイスは、FF = 0.68 ± 0.01を有していた。これはPTCBIだけのものに似ていた。

【0094】

前記複合NTCDA/PTCBI緩衝層は、PTCBIのみのデバイスに比べてJ<sub>sc</sub>の上昇につながる。該PTCBIと異なり、前記ワイドエネルギーギャップNTCDAは前記可視スペクトルに対して透明であった。ゆえに、該PTCBIを十分に薄く(5nm)に保つことによって、過剰な光学吸収を導入することなく低障壁カソードコンタクトが得られた。同時に、該NTCDAの厚さを調節し、BCPの場合とは対照的に直列抵抗を上昇させることなく前記ドナーアクセプタ接合における光学視野が最大になるようにした。図3に破線で示したように、緩衝層の関数としてのJ<sub>sc</sub>の傾向は、伝達マトリクスアプローチを用いた光学モデルと一致した。図3に示すように、化合物緩衝を用いて最適化したデバイスは、BCPについては7.2 ± 0.1 mA/cm<sup>2</sup>、またPTCBIについては7.1 ± 0.1 mA/cm<sup>2</sup>であるのに対して、J<sub>sc</sub> = 8.0 ± 0.1 mA/cm<sup>2</sup>を達成した。緩衝を持たないデバイス、並びにBCP、PTCBI、NTCDA、およびPTCBI/NTCDA緩衝を有するデバイスについて、次の値がそれぞれ測定された：η<sub>p</sub> = 2.8 ± 0.1、4.0 ± 0.1、4.6 ± 0.1、3.2 ± 0.1、および5.1 ± 0.1%。これらの結果を表1にまとめた。

【0095】

調査したいいくつかの緩衝層の組合せの間のFFの違いを理解するため、理想ダイオード式を用いて電流密度を表した。

【0096】

【数7】

$$J = J_s \{ \exp[q(V_a - JR_s)/nk_bT] - 1 \} - q\eta_{PPd}(V_a)J_x, \quad (1)$$

【0097】

式中J<sub>s</sub>は逆飽和電流、nは理想係数、V<sub>a</sub>はかけた電圧、R<sub>s</sub>は直列抵抗、Tは温度、qは電荷、η<sub>PPd</sub>(V<sub>a</sub>)は界依存ポラロン対開裂効率、J<sub>x</sub>はヘテロ接合に到達した励起子電流である。最適化したBCP、PTCBI、およびNTCDA/PTCBI緩衝層デバイスについて、R<sub>s</sub> < 10 Ω/cm<sup>2</sup>であり、カソードへの電子の効率的な輸送を示している。50nmほどの厚さの層について、BCPについてはx = 50nmで> 10 k Ω/cm<sup>2</sup>に上昇する一方、PTCBIおよび複合緩衝についてのR<sub>s</sub>は目立つほどには変化しない。NTCDAのみの緩衝を有するデバイスは、NTCDA/Ag界面に> 1

10

20

30

40

50

e Vとされる電子抽出障壁が形成されるために、すべての厚さについて $R_s > 100 \text{ cm}^2$ を有する。しかし、PTCBIの5 nm厚の層を有するNTCDAベースのデバイスは、PTCBIのみのデバイスと似た $R_s$ を有し、前に報告されているPTCBAI / Ag界面の障壁が0.1 eVであることとよい一致を示し得ている。BCPまたはPTCBIを有するデバイスのFFの違いについての考えられるメカニズムは、内部電場上で捕捉された電荷による影響である。式1から、照射下のデバイスについての電流密度は $J_{ppd}$ の界依存性によって決定される。BCP中での電子輸送が損傷によるトラップを通じて起こるため、これらの深い準位にとどまることで $V_a$ によって誘起された界とは反対の電界が誘起され、ヘテロ接合での再結合が増大する。これは、ゼロバイアスにおける傾きの上昇としてJ-V特性にも表れ(図4)、FFの減少につながる。

10

【0098】

すべてのデバイスの性能を表1にまとめる。 $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、曲線因子(FF)、および電力変換効率( $\eta_p$ )の値は、1 sun 標準AM1.5 G太陽照射で測定した。

【0099】

【表1】

表1. 1 sun (ミスマッチ修正)、AM1.5 G照射でシュミレーションした異なる緩衝層を有するデバイスの性能

緩衝層	厚さ (nm)	$V_{oc}$ (V)	FF	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta_p$ (%)
none	0	0.90	0.59	5.3	2.8 ± 0.1
BCP	5	0.93	0.60	7.2	4.0 ± 0.1
PTCBI	10	0.94	0.70	7.1	4.6 ± 0.1
NTCDA	10	0.94	0.62	5.6	3.2 ± 0.1
NTCDA/PTCBI	15/5	0.95	0.68	8.0	5.1 ± 0.1

20

30

【0100】

示したように、発明者はOPVの電子伝導性EBLの使用を実証した。ここで、電子はLUMO状態を介してアクセプタのそれからカソードそれに直接輸送される。PTCBIを緩衝層として使用することにより、 $FF = 0.70 \pm 0.01$ となり、これに対して従来のBCPベースデバイスは $FF = 0.60 \pm 0.01$ である。PTCBIと一緒にNTCDA電子伝導EBLを加えると最適な光学的離間と効率的な励起子遮蔽を得ることができ、類似スクアライン/C60/BCP OPVの>25%の $\eta_p$ の増大につながる。BCPに比べたPTCBIの安定性の向上もまた遮蔽層を有するOPVの寿命を潜在的に長くするかもしれない。

40

【0101】

本願の明細書および実施例は単に例示とされることを意図しており、本発明の本当の範囲および思想は以下の特許請求の範囲によって示されている。

【0102】

前記実施例の他、別段の指示がない限り、明細書および特許請求の範囲における原料の量を表すすべての数字、反応条件、分析方法などは、「約」の用語によってあらゆる場面において修正されるものと理解するべきである。よって、別段の意思表示がない限り、明細書および添付の特許請求の範囲において示した数値パラメータは、本開示により得られ

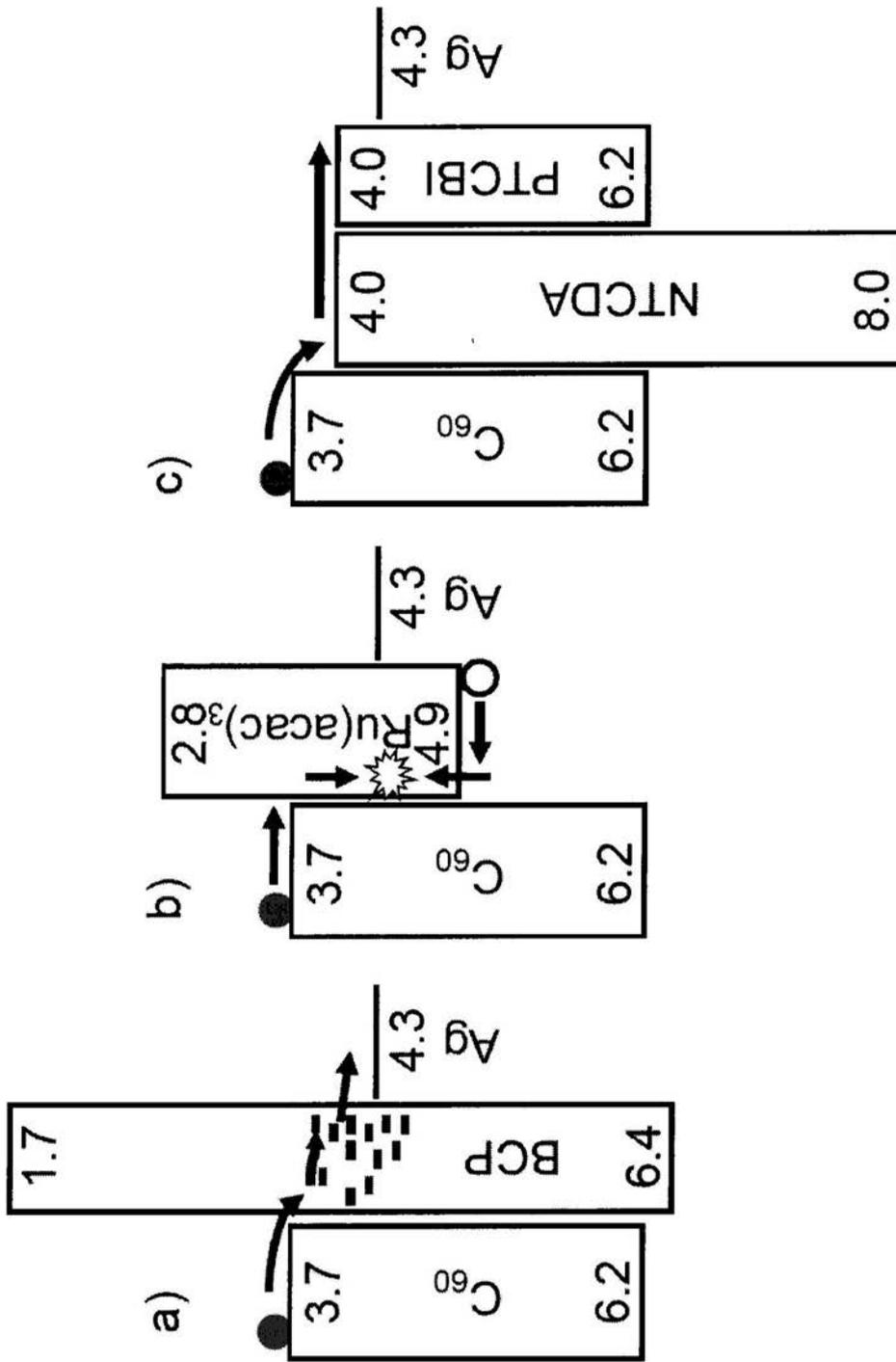
50

るべき所望の特性に応じて変化してもよい概算値である。最後に、特許請求の範囲への均等論適用を制限するものではないが、それぞれの数値パラメータは有効桁数と通常の間め方を考慮して解釈すべきである。

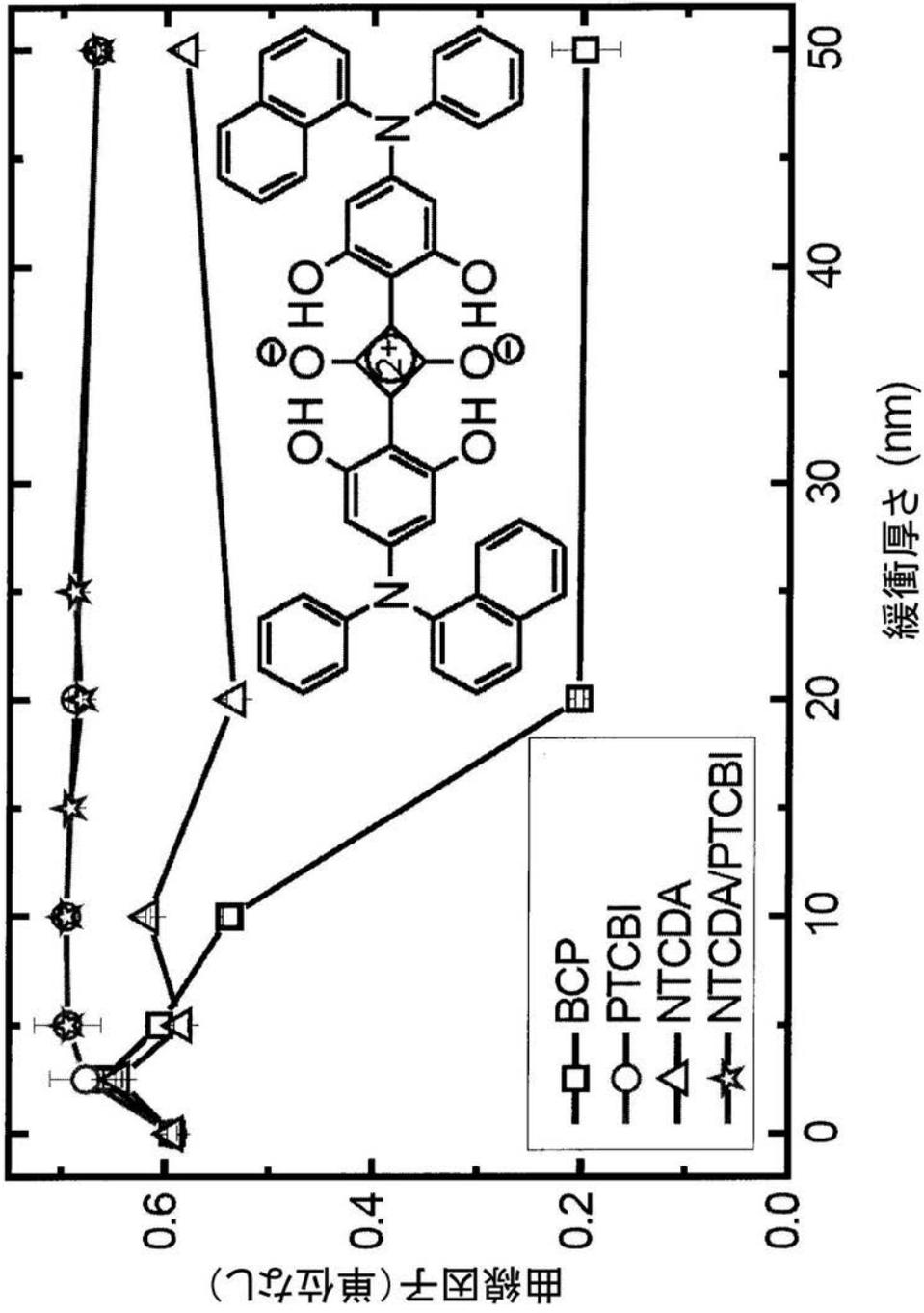
【0103】

数値範囲とパラメータによって本開示の幅広い範囲は概算値であることが示されているものの、別段の指示がない限り、具体例で示された数値はできる限り正確に示してある。しかし、どの数値もそれぞれの試験測定に見られる標準偏差から必然的に生じる一定の誤差を元来含んでいる。

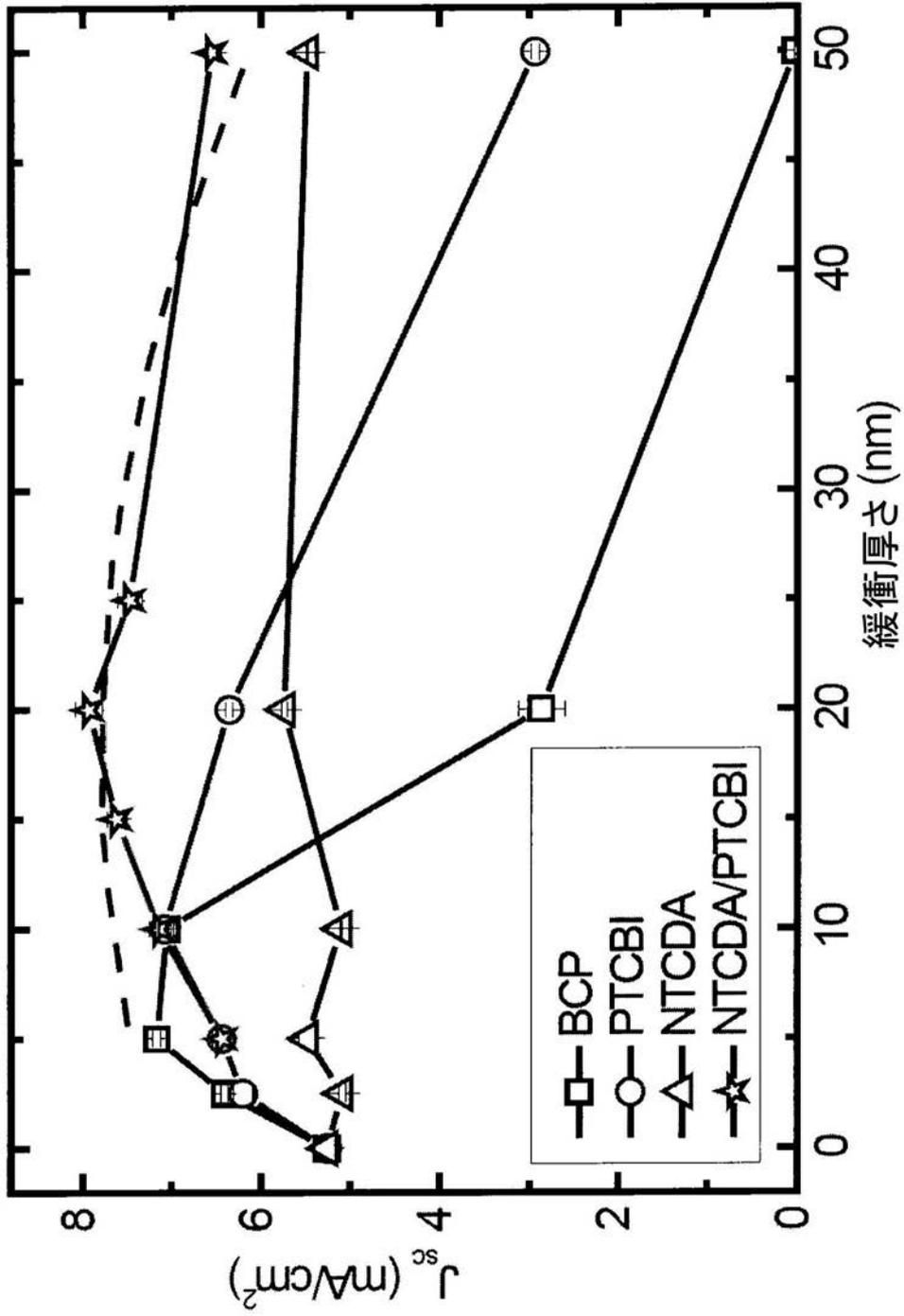
【 図 1 】



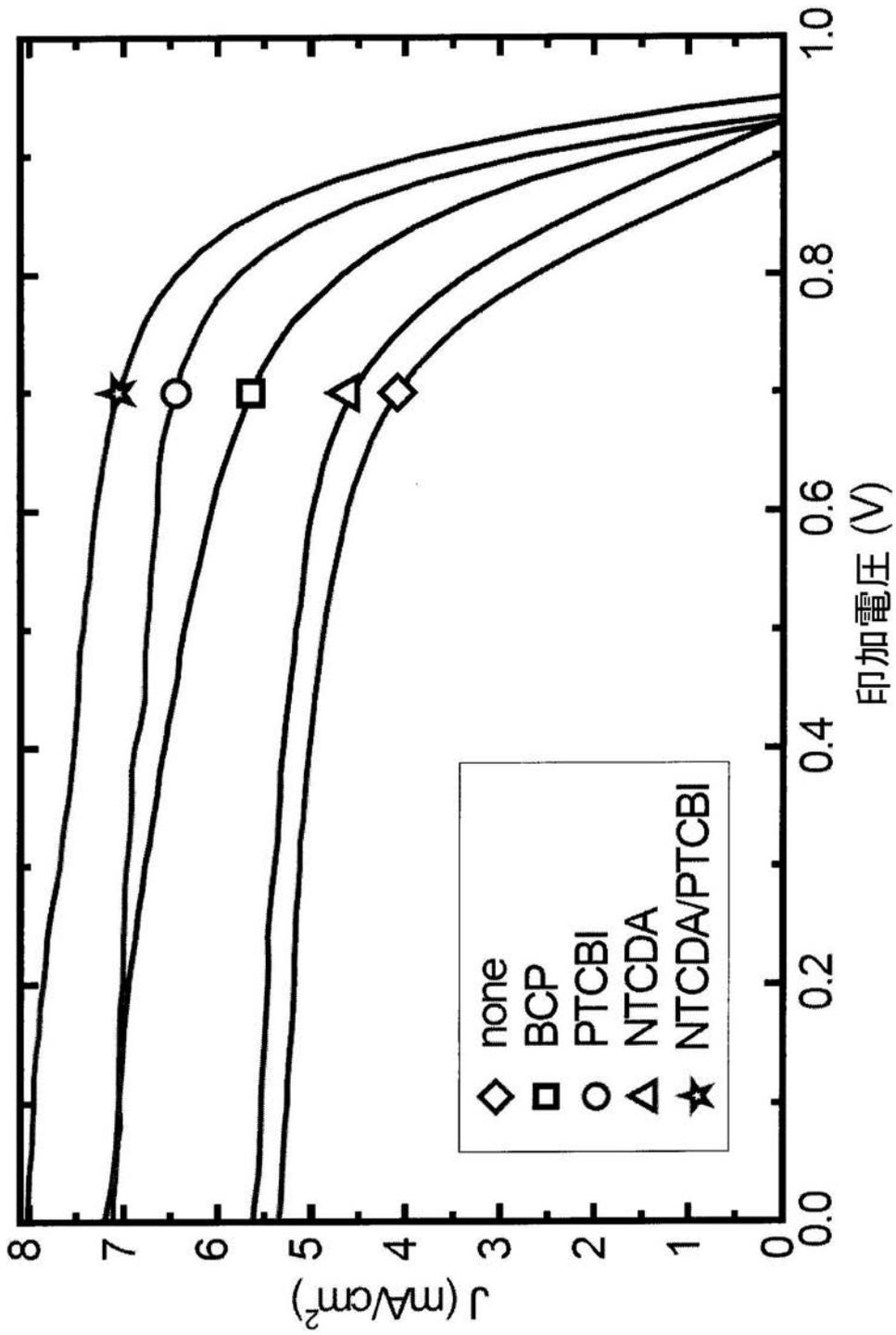
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2012/025916
---------------------------------------------------

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01L51/00 H01L51/42 ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 2006/027834 A1 (FORREST STEPHEN [US] ET AL) 9 February 2006 (2006-02-09)  paragraphs [0040], [0041], [0044], [0049], [0050], [0052], [0067] paragraphs [0076], [0098]; figure 2 table 1  -----	1-12, 15-30, 33-35		
X	US 2009/229668 A1 (KIM KYU-SIK [KR] ET AL) 17 September 2009 (2009-09-17)  paragraphs [0028], [0029], [0031], [0033]; figure 2  ----- -/--	1-6, 10, 15-25, 28, 33-35		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;">           "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         </td> <td style="vertical-align: top;">           "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            "&amp;" document member of the same patent family         </td> </tr> </table>			"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
"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		Date of mailing of the international search report		
25 May 2012		06/06/2012		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Pusch, Catharina		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2012/025916
---------------------------------------------------

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 2010/120393 A2 (UNIV MICHIGAN [US]; FORREST STEPHEN R [US]; LI NING [US]) 21 October 2010 (2010-10-21)</p> <p>paragraphs [0057], [0060], [0066] paragraph [0077] - paragraph [0078]; figure 4a paragraph [0030]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1-7, 10, 11, 15-25, 28, 29, 33-35</p>

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/025916

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006027834 A1	09-02-2006	AU 2005271600 A1	16-02-2006
		AU 2010241522 A1	09-12-2010
		BR PI0513644 A	13-05-2008
		CA 2575818 A1	16-02-2006
		CN 101044640 A	26-09-2007
		EP 1782470 A1	09-05-2007
		EP 1978561 A1	08-10-2008
		ES 2313405 T3	01-03-2009
		ES 2345300 T3	20-09-2010
		HK 1113227 A1	21-01-2011
		JP 2008509559 A	27-03-2008
		KR 20070058485 A	08-06-2007
		US 2006027834 A1	09-02-2006
		US 2008099068 A1	01-05-2008
		WO 2006017530 A1	16-02-2006
-----			
US 2009229668 A1	17-09-2009	JP 2009218599 A	24-09-2009
		KR 20090097463 A	16-09-2009
		US 2009229668 A1	17-09-2009
-----			
WO 2010120393 A2	21-10-2010	AU 2010236973 A1	11-08-2011
		CA 2749335 A1	21-10-2010
		CN 102334209 A	25-01-2012
		EP 2377180 A2	19-10-2011
		KR 20110119710 A	02-11-2011
		TW 201044616 A	16-12-2010
		US 2011012091 A1	20-01-2011
		WO 2010120393 A2	21-10-2010
-----			

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T  
J, TM), EP(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, R  
O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, 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, H  
U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, 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

(72)発明者 ラシッター, ブライアン, イー.

アメリカ合衆国, 4 8 1 9 7 ミシガン州, イブシランティ, イー. シャトール ヴァート ナンバ  
ーシー 1 4 9 3

Fターム(参考) 5F049 MA02 MB08 SE02 SE05

5F151 AA11 AA12 FA02 FA06 GA03