

(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2019-67817

(P2019-67817A)

(43) 公開日 平成31年4月25日(2019.4.25)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
H 0 1 L 51/44 (2006.01) H 0 1 L 31/04 1 1 2 Z 5 F 1 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-188699 (P2017-188699)	(71) 出願人	000002174
(22) 出願日	平成29年9月28日 (2017. 9. 28)		積水化学工業株式会社
			大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
		(74) 代理人	110000914
			特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者	樽林 哲也
			大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	早川 明伸
			大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	浅野 元彦
			大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 太陽電池

(57) 【要約】

【課題】光電変換効率が高い太陽電池を提供する。

【解決手段】基材、陰極、電子輸送層、光電変換層、ホール輸送層及び陽極をこの順番に有する太陽電池であって、前記光電変換層は一般式 $R - M - X_3$ (ただし、Rは有機分子、Mは金属原子、Xはハロゲン原子又はカルコゲン原子である。) で表される有機無機ペロブスカイト化合物を含み、前記ホール輸送層に無機化合物からなる透明ナノ粒子を含む太陽電池。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材、陰極、電子輸送層、光電変換層、ホール輸送層及び陽極をこの順番に有する太陽電池であって、

前記光電変換層は一般式 $R - M - X_3$ （ただし、Rは有機分子、Mは金属原子、Xはハロゲン原子又はカルコゲン原子である。）で表される有機無機ペロブスカイト化合物を含み、

前記ホール輸送層に無機化合物からなる透明ナノ粒子を含むことを特徴とする太陽電池。

【請求項 2】

透明ナノ粒子は屈折率が 1.4 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の太陽電池。

【請求項 3】

透明ナノ粒子は体積低効率が 1×10^{-4} ・m 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の太陽電池。

【請求項 4】

透明ナノ粒子は HOMO 準位が -4.5 ~ -6.0 eV であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の太陽電池。

【請求項 5】

基材はフレキシブル基材であることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電変換効率が高い太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、対向する電極間に N 型半導体層と P 型半導体層とを配置した積層体（光電変換層）を備えた太陽電池が開発されている。このような太陽電池では、光励起により光キャリア（電子 - ホール対）が生成し、電子が N 型半導体を、ホールが P 型半導体を移動することで、電界が生じる。

【0003】

現在、実用化されている太陽電池の多くは、シリコン等の無機半導体を用いて製造される無機太陽電池である。近年、中心金属に鉛、スズ等を用いたペロブスカイト構造を有する有機無機ペロブスカイト化合物を光電変換層に用いた、ペロブスカイト太陽電池が注目されている（例えば、特許文献 1、非特許文献 1）。

【0004】

しかしながら、ペロブスカイト太陽電池は期待されているほどの光電変換効率を示しておらず、更なる光電変換効率の向上が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2014 - 72327 号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】M. M. Lee, et al, Science, 2012, 338, 643

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、光電変換効率が高い太陽電池を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、基材、陰極、電子輸送層、光電変換層、ホール輸送層及び陽極をこの順番に有する太陽電池であって、前記光電変換層は一般式 $R - M - X_3$ （ただし、 R は有機分子、 M は金属原子、 X はハロゲン原子又はカルコゲン原子である。）で表される有機無機ペロブスカイト化合物を含み、前記ホール輸送層に無機化合物からなる透明ナノ粒子を含む太陽電池である。

以下、本発明を詳述する。

【0009】

本発明者らは、ペロブスカイト太陽電池の光電変換効率が期待ほど上がらない原因について検討した。その結果、ペロブスカイト太陽電池の製造時に陽極を形成するために行われるスパッタリングによって有機無機ペロブスカイト化合物の一部が分解してしまうことを見出した。

通常、太陽電池は基材の上に陰極、電子輸送層、光電変換層、ホール輸送層及び陽極が上記順番で積層した構造を有している。このような構造を持つ太陽電池の製造において、陽極はスパッタリングによってホール輸送層上に形成される。このスパッタリングの際にプラズマから紫外線が放射される。そして放射された紫外線はホール輸送層を貫通して光電変換層まで達し、有機無機ペロブスカイト化合物を分解することで光電変換効率が低下すると推定した。本発明者らは検討を進めた結果、ホール輸送層に無機化合物からなる透明ナノ粒子を含有させることによって、光電変換効率を向上できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

本発明の太陽電池は、基材、陰極、電子輸送層、光電変換層、ホール輸送層及び陽極をこの順番に有する。

本明細書中、「層」とは、明確な境界を有する層だけではなく、含有元素が徐々に変化する濃度勾配のある層をも意味する。層の元素分析は、例えば、太陽電池の断面の $FE - TEM / EDS$ 線分析測定を行い、特定元素の元素分布を確認する等によって行うことができる。また、本明細書中、層とは、平坦な薄膜状の層だけではなく、他の層と一緒にあって複雑に入り組んだ構造を形成しうる層をも意味する。

【0011】

上記基材は特に限定されず、ガラス等の従来用いられている基材を用いることができるが、なかでもフレキシブル基材が好ましい。上記フレキシブル基材としては、例えば、ポリイミド、ポリエステル系の耐熱性高分子や金属箔を有する基材が挙げられる。なかでも、金属箔を有することが好ましい。

上記金属箔を用いることにより、耐熱性高分子を用いる場合と比べて、高温処理を行うことができる。有機無機ペロブスカイト化合物を含む光電変換層形成時において耐光性（光劣化に対する耐性）を付与する目的で 80°C 以上の温度で熱アニール（加熱処理）を行っても、歪みの発生を最小限に抑えて、高い光電変換効率を得ることができる。

【0012】

上記金属箔は特に限定されず、例えば、アルミニウム、チタン、銅、金等の金属や、ステンレス鋼（ SUS ）等の合金からなる金属箔が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。なかでも、アルミニウム箔が好ましい。上記アルミニウム箔を用いることにより、他の金属箔を用いる場合と比べてもコストを抑えられ、また、柔軟性があることから作業性を向上できる。

【0013】

上記基材は、上記金属箔のみからなるものであってもよい。この場合、上記金属箔は、陰極としての役割も果たしてもよい。

上記基材は、更に、上記金属箔上に形成された絶縁層を有していてもよい。この場合、本発明の太陽電池は、更に、上記絶縁層上に形成された陰極を有することが好ましい。

【0014】

上記絶縁層は特に限定されず、例えば、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化亜鉛等からなる無機絶縁層、エポキシ樹脂、ポリイミド等からなる有機絶縁層が挙げられる。なかでも、上記金属箔がアルミニウム箔である場合には、上記絶縁層が酸化アルミニウム被膜であることが好ましい。

【0015】

上記基材の厚みは特に限定されないが、好ましい下限が $5\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましい上限が $500\text{ }\mu\text{m}$ である。上記基材の厚みが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、十分な機械的強度を持つ、取扱い性に優れた太陽電池とすることができる。上記基材の厚みが $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、フレキシブル性に優れた太陽電池とすることができる。上記基材の厚みのより好ましい下限は $10\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $100\text{ }\mu\text{m}$ である。

上記基材の厚みとは、上記基材が上記金属箔と上記金属箔上に形成された絶縁層とを有する場合、上記金属箔と上記絶縁層とを含む上記基材全体の厚みを意味する。

【0016】

上記陰極の材料として、例えば、FTO（フッ素ドープ酸化スズ）、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、マグネシウム-銀混合物、マグネシウム-インジウム混合物、アルミニウム-リチウム合金、 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合物、 Al/LiF 混合物、金等の金属、CuI、ITO（インジウムスズ酸化物）、 SnO_2 、AZO（アルミニウム亜鉛酸化物）、IZO（インジウム亜鉛酸化物）、GZO（ガリウム亜鉛酸化物）等の導電性透明材料、導電性透明ポリマー等が挙げられる。これらの材料は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

なお、上記基材が上記金属箔と上記金属箔上に形成された絶縁層とを有する場合、上記絶縁層上に陰極が形成される。

【0017】

上記電子輸送層の材料は特に限定されず、例えば、N型導電性高分子、N型低分子有機半導体、N型金属酸化物、N型金属硫化物、ハロゲン化アルカリ金属、アルカリ金属、界面活性剤等が挙げられ、具体的には例えば、シアノ基含有ポリフェニレンビニレン、ホウ素含有ポリマー、バソキュプロイン、バソフェナントレン、ヒドロキシキノリナトアルミニウム、オキサジアゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、ナフタレントラカルボン酸化合物、ペリレン誘導体、ホスフィンオキサイド化合物、ホスフィンスルフィド化合物、フルオロ基含有フタロシアニン、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化スズ、酸化ガリウム、硫化スズ、硫化インジウム、硫化亜鉛等が挙げられる。

【0018】

上記電子輸送層は、薄膜状の電子輸送層（バッファ層）のみからなっているもよいが、多孔質状の電子輸送層を含むことが好ましい。特に、上記光電変換層が、有機半導体又は無機半導体部位と有機無機ペロブスカイト化合物を複合化した複合膜である場合、より複雑な複合膜（より複雑に入り組んだ構造）が得られ、光電変換効率が高くなることから、多孔質状の電子輸送層上に複合膜が製膜されていることが好ましい。

【0019】

上記電子輸送層の厚みは、好ましい下限が 1 nm 、好ましい上限が 2000 nm である。上記厚みが 1 nm 以上であれば、十分にホールをブロックできるようになる。上記厚みが 2000 nm 以下であれば、電子輸送の際の抵抗になり難く、光電変換効率が高くなる。上記電子輸送層の厚みのより好ましい下限は 3 nm 、より好ましい上限は 1000 nm であり、更に好ましい下限は 5 nm 、更に好ましい上限は 500 nm である。

【0020】

上記光電変換層は、有機無機ペロブスカイト化合物を含む。

上記光電変換層に上記有機無機ペロブスカイト化合物を用いることにより、太陽電池の光電変換効率を向上させることができる。上記有機無機ペロブスカイト化合物は、一般式 $\text{R}-\text{M}-\text{X}_3$ （但し、Rは有機分子、Mは金属原子、Xはハロゲン原子又はカルコゲン原子である。）で表されることが好ましい。

【0021】

10

20

30

40

50

上記 R は有機分子であり、 $C_1 N_m H_n$ ($1, m, n$ はいずれも正の整数) で示されることが好ましい。

上記 R は、具体的には例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、エチルメチルアミン、メチルプロピルアミン、ブチルメチルアミン、メチルペンチルアミン、ヘキシルメチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、イミダゾール、アゾール、ピロール、アジリジン、アジリン、アゼチジン、アゼト、イミダゾリン、カルバゾール、メチルカルボキシアミン、エチルカルボキシアミン、プロピルカルボキシアミン、ブチルカルボキシアミン、ペンチルカルボキシアミン、ヘキシルカルボキシアミン、ホルムアミジニウム、グアニジン、アニリン、ピリジン及びこれらのイオン (例えば、メチルアンモニウム (CH_3NH_3) 等) やフェネチルアンモニウム等が挙げられる。なかでも、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、プロピルカルボキシアミン、ブチルカルボキシアミン、ペンチルカルボキシアミン、ホルムアミジニウム、グアニジン及びこれらのイオンが好ましく、メチルアミン、エチルアミン、ペンチルカルボキシアミン、ホルムアミジニウム、グアニジン及びこれらのイオンがより好ましい。なかでも、高い光電変換効率を得られることから、メチルアミン、ホルムアミジニウム及びこれらのイオンが更に好ましい。

10

20

【0022】

上記 M は金属原子であり、例えば、鉛、スズ、亜鉛、チタン、アンチモン、ビスマス、ニッケル、鉄、コバルト、銀、銅、ガリウム、ゲルマニウム、マグネシウム、カルシウム、インジウム、アルミニウム、マンガン、クロム、モリブデン、ユーロピウム等が挙げられる。なかでも、電子軌道の重なり観点から、鉛又はスズが好ましい。これらの金属原子は単独で用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

【0023】

上記 X はハロゲン原子又はカルコゲン原子であり、例えば、塩素、臭素、ヨウ素、硫黄、セレン等が挙げられる。これらのハロゲン原子又はカルコゲン原子は単独で用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。なかでも、構造中にハロゲンを含有することで、上記有機無機ペロブスカイト化合物が有機溶媒に可溶になり、安価な印刷法等への適用が可能になることから、ハロゲン原子が好ましい。更に、上記有機無機ペロブスカイト化合物のエネルギーバンドギャップが狭くなることから、ヨウ素がより好ましい。

30

【0024】

上記有機無機ペロブスカイト化合物は、体心に金属原子 M、各頂点に有機分子 R、面心にハロゲン原子又はカルコゲン原子 X が配置された立方晶系の構造を有することが好ましい。

図 1 は、体心に金属原子 M、各頂点に有機分子 R、面心にハロゲン原子又はカルコゲン原子 X が配置された立方晶系の構造である、有機無機ペロブスカイト化合物の結晶構造の一例を示す模式図である。詳細は明らかではないが、上記構造を有することにより、結晶格子内の八面体の向きが容易に変わることができるため、上記有機無機ペロブスカイト化合物中の電子の移動度が高くなり、太陽電池の光電変換効率が向上すると推定される。

40

【0025】

上記有機無機ペロブスカイト化合物は、結晶性半導体であることが好ましい。結晶性半導体とは、X 線散乱強度分布を測定し、散乱ピークが検出できる半導体を意味している。上記有機無機ペロブスカイト化合物が結晶性半導体であれば、上記有機無機ペロブスカイト化合物中の電子の移動度が高くなり、太陽電池の光電変換効率が向上する。上記有機無機ペロブスカイト化合物が結晶性半導体であれば、太陽電池に光を照射し続けることによる光電変換効率の低下 (光劣化)、特に短絡電流の低下に起因する光劣化が抑制されやすくなる。

【0026】

50

結晶化の指標として結晶化度を評価することもできる。結晶化度は、X線散乱強度分布測定により検出された結晶質由来の散乱ピークと非晶質部由来のハローとをフィッティングにより分離し、それぞれの強度積分を求めて、全体のうちの結晶部分の比を算出することにより求めることができる。

上記有機無機ペロブスカイト化合物の結晶化度の好ましい下限は30%である。上記結晶化度が30%以上であれば、上記有機無機ペロブスカイト化合物中の電子の移動度が高くなり、太陽電池の光電変換効率が向上する。上記結晶化度が30%以上であれば、太陽電池に光を照射し続けることによる光電変換効率の低下（光劣化）、特に短絡電流の低下に起因する光劣化が抑制されやすくなる。上記結晶化度のより好ましい下限は50%、更に好ましい下限は70%である。

上記有機無機ペロブスカイト化合物の結晶化度を上げる方法として、例えば、熱アニール（加熱処理）、レーザー等の強度の強い光の照射、プラズマ照射等が挙げられる。

【0027】

他の結晶化の指標として結晶子径を評価することもできる。結晶子径は、X線散乱強度分布測定により検出された結晶質由来の散乱ピークの半値幅からhalder-wagner法で算出することができる。

上記有機無機ペロブスカイト化合物の結晶子径が5nm以上であれば、太陽電池に光を照射し続けることによる光電変換効率の低下（光劣化）、特に短絡電流の低下に起因する光劣化が抑制される。また、上記有機無機ペロブスカイト化合物中の電子の移動度が高くなり、太陽電池の光電変換効率が向上する。上記結晶子径のより好ましい下限は10nm、更に好ましい下限は20nmである。

【0028】

上記光電変換層は、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、上記有機無機ペロブスカイト化合物に加えて、更に、有機半導体又は無機半導体を含んでもよい。

上記有機半導体として、例えば、ポリ（3-アルキルチオフェン）等のチオフェン骨格を有する化合物等が挙げられる。例えば、ポリパラフェニレンビニレン骨格、ポリビニルカルバゾール骨格、ポリアニリン骨格、ポリアセチレン骨格等を有する導電性高分子等も挙げられる。更に、例えば、フタロシアニン骨格、ナフタロシアニン骨格、ペンタセン骨格、ベンゾポルフィリン骨格等のポルフィリン骨格、スピロピフルオレン骨格等を有する化合物や、表面修飾されていてもよいカーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレン等のカーボン含有材料も挙げられる。

【0029】

上記無機半導体として、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化スズ、酸化ガリウム、硫化スズ、硫化インジウム、硫化亜鉛、 CuSCN 、 Cu_2O 、 CuI 、 MoO_3 、 WO_3 、 MoS_2 、 MoSe_2 、 Cu_2S 等が挙げられる。

【0030】

上記光電変換層は、上記有機無機ペロブスカイト化合物と上記有機半導体又は上記無機半導体とを含む場合、薄膜状の有機半導体又は無機半導体部位と薄膜状の有機無機ペロブスカイト化合物部位とを積層した積層体であってもよいし、有機半導体又は無機半導体部位と有機無機ペロブスカイト化合物部位とを複合化した複合膜であってもよい。製法が簡便である点では積層体が好ましく、上記有機半導体又は上記無機半導体中の電荷分離効率を向上させることができる点では複合膜が好ましい。

【0031】

上記薄膜状の有機無機ペロブスカイト化合物部位の厚みは、好ましい下限が5nm、好ましい上限が5000nmである。上記厚みが5nm以上であれば、十分に光を吸収することができるようになり、光電変換効率が高くなる。上記厚みが5000nm以下であれば、電荷分離できない領域が発生することを抑制できるため、光電変換効率の向上につながる。上記厚みのより好ましい下限は10nm、より好ましい上限は1000nmであり、更に好ましい下限は20nm、更に好ましい上限は500nmである。

【0032】

10

20

30

40

50

上記光電変換層が、有機半導体又は無機半導体部位と有機無機ペロブスカイト化合物部位とを複合化した複合膜である場合、上記複合膜の厚みの好ましい下限は30nm、好ましい上限は3000nmである。上記厚みが30nm以上であれば、十分に光を吸収することができるようになり、光電変換効率が高くなる。上記厚みが3000nm以下であれば、電荷が電極に到達しやすくなるため、光電変換効率が高くなる。上記厚みのより好ましい下限は40nm、より好ましい上限は2000nmであり、更に好ましい下限は50nm、更に好ましい上限は1000nmである。

【0033】

上記光電変換層は、光電変換層形成後に熱アニール（加熱処理）が施されていることが好ましい。熱アニール（加熱処理）を施すことにより、光電変換層中の有機無機ペロブスカイト化合物の結晶化度を十分に上げることができ、光を照射し続けることによる光電変換効率の低下（光劣化）をより抑制することができる。

10

【0034】

上記熱アニール（加熱処理）を行う場合、上記光電変換層を加熱する温度は特に限定されないが、100以上、250未満であることが好ましい。上記加熱温度が100以上であれば、上記有機無機ペロブスカイト化合物の結晶化度を十分に上げることができる。上記加熱温度が250未満であれば、上記有機無機ペロブスカイト化合物を熱劣化させることなく加熱処理を行うことができる。より好ましい加熱温度は、120以上、200以下である。加熱時間は特に限定されないが、3分以上、2時間以内であることが好ましい。上記加熱時間が3分以上であれば、上記有機無機ペロブスカイト化合物の結晶化度を十分に上げることができる。上記加熱時間が2時間以内であれば、上記有機無機ペロブスカイト化合物を熱劣化させることなく加熱処理を行うことができる。

20

これらの加熱操作は真空又は不活性ガス下で行われることが好ましく、露点温度は10以下が好ましく、7.5以下がより好ましく、5以下が更に好ましい。

【0035】

上記ホール輸送層の材料は特に限定されず、例えば、P型導電性高分子、P型低分子有機半導体、P型金属酸化物、P型金属硫化物、界面活性剤等が挙げられる。具体的には例えば、ポリ（3-アルキルチオフェン）等のチオフェン骨格を有する化合物等が挙げられる。例えば、トリフェニルアミン骨格、ポリパラフェニレンビニレン骨格、ポリビニルカルバゾール骨格、ポリアニリン骨格、ポリアセチレン骨格等を有する導電性高分子等も挙げられる。更に、例えば、フタロシアニン骨格、ナフタロシアニン骨格、ペンタセン骨格、ベンゾポルフィリン骨格等のポルフィリン骨格、スピロビフルオレン骨格等を有する化合物、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化スズ、硫化モリブデン、硫化タングステン、硫化銅、硫化スズ等、フルオロ基含有ホスホン酸、カルボニル基含有ホスホン酸、CuSCN、CuI等の銅化合物、カーボンナノチューブ、グラフェン等のカーボン含有材料等が挙げられる。

30

【0036】

本発明の太陽電池は、ホール輸送層に無機化合物からなる透明ナノ粒子を含む。

ホール輸送層に無機化合物からなる透明ナノ粒子を含むことで、陽極を形成する際のスパッタリングによって発生する紫外線を吸収できる。その結果、光電変換層へ紫外線が到達することによる有機無機ペロブスカイト化合物の分解を減少でき、太陽電池の光電効率を向上させることができる。なお、ここで透明ナノ粒子とは、5(w/v)%分散液の500nmにおける透過率が90%以上であるナノ粒子のことをいう。

40

【0037】

上記透明ナノ粒子の材料としては、例えば、SiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、ZnO、CeO₂、NiO、MoO₃、WO₃、ITO（インジウムスズ酸化物）、AZO（アルミニウム亜鉛酸化物）、GZO（ガリウム亜鉛酸化物）、ATO（アンチモンズ酸化物）などが挙げられる。なかでもSiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、MoO₃、ITOが好ましい。

【0038】

50

上記透明ナノ粒子は屈折率が1.4以上であることが好ましい。

屈折率が1.4以上であることで、スパッタリング時の紫外線は吸収しつつも、太陽電池に入射した光の散乱は抑えられるため、光電変換効率をより向上させることができる。上記透明ナノ粒子の屈折率のより好ましい下限は1.5である。屈折率が1.4以上である透明ナノ粒子としては、例えばITO、ZrO₂等が挙げられる。

【0039】

上記透明ナノ粒子は体積抵抗率が $1 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ 以下であることが好ましい。

体積抵抗率が $1 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ 以下であることで、陽極の抵抗値が下がり、光電変換効率をより向上させることができる。上記透明ナノ粒子の体積低効率のより好ましい上限は $1 \times 10^{-5} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ である。体積抵抗率が $1 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ 以下である透明ナノ粒子としては、例えばITO、AZO、GZO、ATO等が挙げられる。

体積抵抗率は、太陽電池が使用される環境温度の範囲での値であれば特に限定されない。例えば、 $-40^{\circ} \sim 100^{\circ}$ の範囲が例示できる。

【0040】

上記透明ナノ粒子は、HOMO（最大被占分子軌道）準位の下限が -6.0 eV 、上限が -4.5 eV であることが好ましい。

上記透明ナノ粒子のHOMO準位が上記範囲であることによって、透明ナノ粒子にドーパントとしての性能を付加することができ、光電変換効率をより向上させることができる。上記HOMO準位のより好ましい下限は -5.5 eV 、より好ましい上限は -5.0 eV である。

なお、HOMO準位はイオン化ポテンシャル測定装置又は大気中光電子分光装置によって測定することができる。HOMO準位が $-4.5 \sim -6.0 \text{ eV}$ である透明ナノ粒子としては、例えばMoO₃、WO₃等が挙げられる。

透明ナノ粒子のHOMO準位を測定は、HOMO準位が $0 \sim 7.0 \text{ eV}$ 程度の範囲の場合は、大気中光電子分光装置で測定することが好ましい。透明ナノ粒子のHOMO準位が 7.0 eV 程度を超える範囲の場合は、大気中光電子分光装置で測定することが好ましい。

【0041】

上記透明ナノ粒子は粒径が 150 nm 以下であることが好ましい。

透明ナノ粒子の粒径を 150 nm 以下とすることでホール輸送層の表面を平坦にでき、光電変換効率をより向上させることができる。上記透明ナノ粒子の粒径のより好ましい上限は 100 nm である。粒径の下限は特に限定されないが、 10 nm であることが好ましい。

【0042】

上記ホール輸送層における上記透明ナノ粒子の濃度は、下限が5%、上限が95%であることが好ましい。

上記透明ナノ粒子の濃度が5%以上であることで、陽極形成時のスパッタリングによる紫外線が光電変換層に到達するのをより減少できる。上記透明ナノ粒子の濃度が95%以下であることで、光電変換層で分離したホールを効率よく輸送することができる。上記透明ナノ粒子の濃度のより好ましい下限は10%、より好ましい上限は90%である。

【0043】

上記ホール輸送層は、その一部が上記光電変換層に浸漬していてもよいし、上記光電変換層上に薄膜状に配置されてもよい。上記ホール輸送層が薄膜状に存在する時の厚みは、好ましい下限は 1 nm 、好ましい上限は 2000 nm である。上記厚みが 1 nm 以上であれば、十分に電子をブロックできるようになる。上記厚みが 2000 nm 以下であれば、ホール輸送の際の抵抗になり難く、光電変換効率が高くなる。上記厚みのより好ましい下限は 3 nm 、より好ましい上限は 1000 nm であり、更に好ましい下限は 5 nm 、更に好ましい上限は 500 nm である。

【0044】

上記陽極の材料としては、例えば、FTO（フッ素ドープ酸化スズ）、CuI、ITO（インジウムスズ酸化物）、SnO₂、AZO（アルミニウム亜鉛酸化物）、IZO（イン

10

20

30

40

50

ジウム亜鉛酸化物)、GZO(ガリウム亜鉛酸化物)等の導電性透明材料、導電性透明ポリマー等が挙げられる。これらの材料は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0045】

本発明の太陽電池を製造する方法は特に限定されず、例えば、上記基材上に上記陰極を配置する工程と、上記陰極上に上記電子輸送層を配置する工程と、上記電子輸送層上に上記光電変換層を配置する工程と、上記光電変換層上に上記ホール輸送層を配置する工程と、上記ホール輸送層上に上記陽極を配置する工程とを有する製造方法が挙げられる。

【発明の効果】

【0046】

本発明によれば、光電変換効率が高い太陽電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】有機無機ペロブスカイト化合物の結晶構造の一例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0048】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

【0049】

(実施例1)

(1)太陽電池の作製

アルミニウム箔(UACJ社製、汎用アルミ材A1N30グレード、厚み100 μ m)に硫酸アルマイト処理により処理時間30分で陽極酸化を施すことにより、アルミニウム箔の表面に酸化アルミニウム被膜(厚み5 μ m、厚みの比率5%)を形成し、フレキシブル基材を得た。

【0050】

酸化アルミニウム被膜上に、パッチ式スパッタ装置(アルバック社製)を用い、6インチのTiターゲットに対してRF出力300Wで窒化チタン(TiN)からなる硬質膜(厚み100nm、ビッカース硬さ2100HV)を製膜した。このとき、プロセスガスとしてArを20sccm、N₂を5sccm導入して、製膜時の圧力を0.1Paとなるように調圧した。

【0051】

硬質膜上に、蒸着機によって、厚み100nmのAl膜を形成し、更に、Al膜上に厚み100nmのTi膜をスパッタリング法によって形成し、陰極(Ti/Al膜)とした。

【0052】

Ti/Al膜の上に、酸化チタン(平均粒子径10nmと30nmとの混合物)のエタノール分散液をスピンコート法により塗布した後、100℃で5分間焼成し、厚み100nmの多孔質状の電子輸送層を形成した。

【0053】

次いで、ハロゲン化金属化合物としてヨウ化鉛をN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させて1Mの溶液を調製し、多孔質状の電子輸送層上にスピンコート法によって製膜した。更に、アミン化合物としてヨウ化メチルアンモニウムを2-プロパノールに溶解させて1Mの溶液を調製した。この溶液内に上記のヨウ化鉛を製膜したサンプルを浸漬させることによって有機無機ペロブスカイト化合物であるCH₃NH₃PbI₃を含む層を形成した。その後、得られたサンプルに対して120℃にて30分間アニール処理を行った。

【0054】

次いで、クロロベンゼン1000 μ LにSpiro-OMeTAD(スピロビフルオレン骨格を有する)を68mM、t-ブチルピリジン55mM、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド・銀塩を9mM、透明ナノ粒子としてSiO₂(トクヤマ社製、レオ

10

20

30

40

50

ロシール、粒径 50 nm) を 200 mg 加えて超音波により分散させた溶液を調製した。この溶液を光電変換層上にスピンコート法によって塗布し、厚み 150 nm のホール輸送層を形成した。

【0055】

得られたホール輸送層上に、陽極（透明電極）としてスパッタリング法により厚み 100 nm のITO膜を形成した。

【0056】

得られた陽極上に、スパッタリング法により 100 nm のZnSnOからなるバリア層を形成し、太陽電池を得た。

【0057】

(2) 屈折率の測定

自動薄膜計測装置 (HORIBA Scientific社製、商品名: Auto SE、レーザー波長 632.8 nm) を用いて透明ナノ粒子の屈折率を測定した。結果を表1に示した。

【0058】

(3) 体積抵抗率の測定

ポリメチルメタクリレートやポリスチレン等の絶縁樹脂とナノ粒子が同体積となるよう調製した分散液を用いてナノ粒子含有薄膜を成膜し、ピコアンメータ (Tektronix社製) を用いて抵抗値を測定した。この測定値から換算した透明ナノ粒子の体積抵抗率を表1に示した。

【0059】

(4) HOMO準位の測定

大気中光電子分光装置 (理研計器社製、AC-3) またはイオン化ポテンシャル測定装置 (テックサイエンス社製、PYS-300-SC1-TMP) を用いて透明ナノ粒子のHOMO準位を測定した。結果を表1に示した。

【0060】

(実施例2~13、比較例1)

透明ナノ粒子の種類、粒径、濃度を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、太陽電池を得た。なお、透明ナノ粒子は以下の市販品又は以下の方法で作成したものをを用いた。

ZrO₂: 和光純薬工業社製、粒径 30 nm

Al₂O₃: 和光純薬工業社製、粒径 50 nm

ZnO: Sigma-Aldrich社製、粒径 80 nm

CeO₂: Sigma-Aldrich社製、粒径 20 nm

NiO: EMJapan社製、粒径 70 nm

MoO₃: EMJapan社製、粒径 60 nm

WO₃: EMJapan社製、粒径 60 nm

ITO: Sigma-Aldrich社製、粒径 50 nm

ATO: Sigma-Aldrich社製、粒径 20 nm

【0061】

(AZOの調整)

酢酸亜鉛二水和物 1.36 mmol と酢酸アルミニウム 0.07 mmol、メタノール 10 ml をガラス管に入れ、温度 70 °C にて 500 rpm で 3 分間攪拌し溶解させた。そこへ 3 wt % 水酸化カリウムのメタノール溶液 5 ml を添加し、5 時間攪拌した。その後 2000 rpm で 15 分間遠心分離をして上澄み液を捨て、メタノールを 150 ml 加えて超音波を 10 分間照射して分散させた。再度遠心分離を 2000 rpm で 30 分間行い上澄み液をすてて、残渣にクロロホルムを 0.5 ml 加え、AZO ナノ粒子の分散液を得た。この分散液を濾別し、乾燥し、粒径約 30 nm の AZO ナノ粒子の分散液を得た。

【0062】

(GZOの調整)

酢酸亜鉛二水和物 1.36 mmol と酢酸ガリウム 0.07 mmol、メタノール 10 ml をガラス管に入れ、温度 70℃ にて 500 rpm で 3 分間攪拌し溶解させた。そこへ 3 wt % 水酸化カリウムのメタノール溶液 5 ml を添加し、5 時間攪拌した。その後 2000 rpm で 15 分間遠心分離をして上澄み液を捨て、メタノールを 150 ml 加えて超音波を 10 分間照射して分散させた。再度遠心分離を 2000 rpm で 30 分間行い上澄み液をすて、残渣にクロロホルムを 0.5 ml 加え、GZO ナノ粒子の分散液を得た。この分散液を濾別し、乾燥し、粒径約 20 nm の GZO ナノ粒子を得た。

【0063】

< 評価 >

実施例及び比較例で得られた太陽電池について、以下の評価を行った。結果を表 1 に示した。

10

【0064】

(光電変換効率の評価)

太陽電池の電極間に電源 (KEITHLEY 社製、236 モデル) を接続し、強度 100 mW / cm² のソーラーシミュレーション (山下電装社製) を用いて光電変換効率を測定し、得られた光電変換効率を初期変換効率とした。比較例 1 で得られた太陽電池の初期変換効率を基準として規格化し、下記の基準で評価した。

：規格化した値が 1.05 以上

：規格化した値が 1.0 以上、1.05 未満

×：規格化した値が 1.0 未満

20

【0065】

【表 1】

	透明ナノ粒子 (種類)	粒径 (nm)	濃度 (%)	屈折率 (500nm)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot m$)	HOMO準位 (eV)	変換効率
実施例1	SiO ₂	50	2	1.48	1.2×10^{12}	-10.6	○
実施例2	ZrO ₂	30	2	2.12	2.2×10^{13}	-8.1	○
実施例3	Al ₂ O ₃	50	2	1.77	7.0×10^{14}	-10.4	○
実施例4	ZnO	80	2	1.99	4.2×10^8	-6.9	○
実施例5	CeO ₂	20	2	2.2	1.8×10^{10}	-7.5	○
実施例6	NiO	70	2	1.55	5.1×10^8	-4.9	○
実施例7	MoO ₃	60	2	2.19	3.4×10^9	-5.2	○
実施例8	WO ₃	60	2	2.22	1.1×10^2	-5.5	○
実施例10	ITO	50	2	2.05	7.6×10^{-5}	-	○
実施例11	AZO	30	2	1.9	8.5×10^{-5}	-	○
実施例12	GZO	20	2	2.01	9.9×10^{-5}	-	○
実施例13	ATO	20	2	2.04	9.1×10^{-5}	-	○
比較例1	なし	-	-	-	-	-	-

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明によれば、光電変換効率が高い太陽電池を提供することができる。

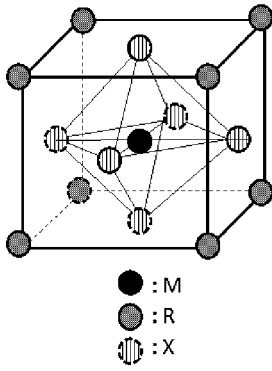
10

20

30

40

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 会田 哲也
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 宇野 智仁
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 藤沼 尚洋
茨城県つくば市和台 3 2 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 功刀 俊介
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 森田 健晴
東京都港区虎ノ門 2 - 3 - 1 7 積水化学工業株式会社内
- F ターム(参考) 5F151 AA11 FA04 GA05