



(21)申請案號：106105258

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 17 日

(51)Int. Cl. : H01L51/44 (2006.01)

(30)優先權：2016/02/19 日本

JP2016-029952

(71)申請人：積水化學工業股份有限公司(日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：藤沼尚洋 FUJINUMA, NAOHIRO (JP)；安西純一郎 ANZAI, JUNICHIRO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：3 共 28 頁

(54)名稱

固體接合型光電轉換元件及其製造方法

SOLID JUNCTION TYPE PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)摘要

一種固體接合型光電轉換元件，依序具備基材、第一導電層、含鈣鈦礦層之發電層及含第二導電層之導電材，導電材具有自支撐性(self-standing property)。

The solid junction type photoelectric conversion element comprising a substrate, a first electrically conductive layer, a power generation layer comprising a perovskite layer, and a conductive material comprising a second electrically conductive layer which are laminated in this order, wherein the conductive material has a self-standing property.

指定代表圖：

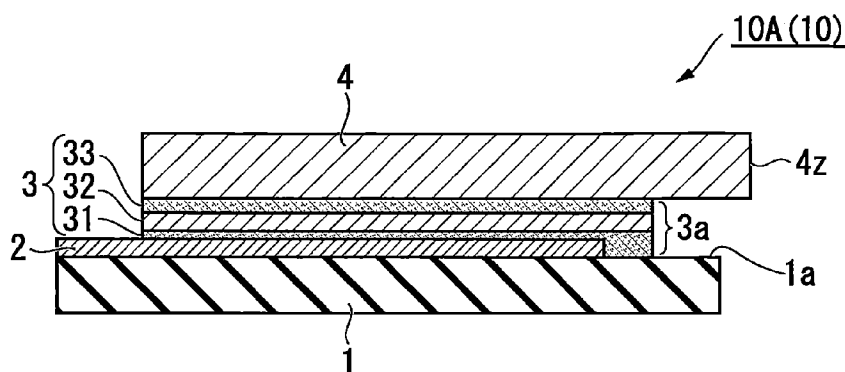


圖1

符號簡單說明：

1 . . . 基材

2 . . . 第一導電層

3 . . . 發電層

3a . . . 發電層之側面

4 . . . 導電材

4z . . . 導電材之端部

10 . . . 固體接合型光電轉換元件

10A . . . 固體接合型光電轉換元件

31 . . . N型半導體層

32 . . . 鈣鈦礦層

33 . . . P 型半導體
層

發明摘要

※ 申請案號：106105258

※ 申請日： 106/02/17

※IPC 分類：~~H01L 51/44~~(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

固體接合型光電轉換元件及其製造方法

SOLID JUNCTION TYPE PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT
AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

【中文】

一種固體接合型光電轉換元件，依序具備基材、第一導電層、含鈣鈦礦層之發電層及含第二導電層之導電材，導電材具有自支撐性 (self-standing property)。

【英文】

The solid junction type photoelectric conversion element comprising a substrate, a first electrically conductive layer, a power generation layer comprising a perovskite layer, and a conductive material comprising a second electrically conductive layer which are laminated in this order, wherein the conductive material has a self-standing property.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：基材

2：第一導電層

3：發電層

3a：發電層之側面

4：導電材

4z：導電材之端部

10：固體接合型光電轉換元件

10A：固體接合型光電轉換元件

31：N型半導體層

32：鈣鈦礦層

33：P型半導體層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

固體接合型光電轉換元件及其製造方法

SOLID JUNCTION TYPE PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT
AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種固體接合型光電轉換元件及其製造方法。

本申請係基於 2016 年 2 月 19 日於日本提出申請之特願 2016-029952 號而主張優先權，將其內容援用至本文中。

【先前技術】

【0002】 近年來，報告有具備含鈣鈦礦化合物之發電層的固體接合型光電轉換元件顯示出高光電轉換效率（非專利文獻 1），其作為新型光電轉換元件而受到關注。以該報告為開端，業界相繼報告了光電轉換效率之進一步提高（例如非專利文獻 2）。

【0003】

[非專利文獻 1] “Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites” Science, 2012, 338, p643-647.

[非專利文獻 2] “Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells” Nature Materials 2014, 13, p897-903.

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 將表示以往之固體接合型光電轉換元件之積層結構的剖面圖示於圖 3。形成該積層結構之一般之製程有如下之一系列成膜製程：藉由濺鍍法等物理蒸鍍法而於基材 101 上形成第一導電層 102，藉由旋轉塗佈法等塗敷法而形成含鈣鈦礦層之發電層 103，藉由物理蒸鍍法或印刷法等而形成第二導電層 104。於該成膜製程中，於形成第二導電層 104 時，於發電層 103 之厚度方向上產生貫通之裂縫之情形時，第二導電層 104 之一部分會侵入裂縫，而形成向第一導電層 102 側延伸之導電性突起。若該導電性突起之尖端到達第一導電層 102 或 N 型半導體層 131，則會產生第二導電層 104 與第一導電層 102 發生短路而產生漏電流之問題。

【0005】 本發明係鑒於上述情況而成者，提供一種難以產生漏電流之固體接合型光電轉換元件及其製造方法。

[解決課題之技術手段]

【0006】 [1]一種固體接合型光電轉換元件，依序具備基材、第一導電層、含鈣鈦礦層之發電層及含第二導電層之導電材，上述導電材具有自支撐性（self-standing property）。

[2]如[1]所記載之固體接合型光電轉換元件，其中，上述導電材之厚度為 1 μm 以上。

[3]如[1]或[2]所記載之固體接合型光電轉換元件，其中，上述第二導電層為金屬箔。

[4]如[1]或[2]所記載之固體接合型光電轉換元件，其中，上述導電材係

具備上述第二導電層與支持材之積層體。

[5]如[4]所記載之固體接合型光電轉換元件，其中，上述第二導電層係由選自金屬、金屬氧化物、碳材料及有機高分子材料中之 1 種以上構成。

[6]如[1]至[5]中任一項所記載之固體接合型光電轉換元件，其中，上述發電層具有 1 條以上之自上述導電材側之面向上述第一導電層側伸長的裂縫，上述導電材密接於上述發電層，且跨越上述裂縫。

[7]一種固體接合型光電轉換元件之製造方法，其係依序具備第一導電層、含鈣鈦礦層之發電層及含第二導電層之導電材之固體接合型光電轉換元件的製造方法，具有：於基材上依序形成上述第一導電層與上述發電層之步驟；與於上述發電層之上貼附上述導電材之步驟。

[8]如[7]所記載之固體接合型光電轉換元件之製造方法，其中，於貼附上述導電材之步驟中，在上述發電層之上載置上述導電材之後進行壓製，藉此進行貼附。

[9]如[7]或[8]所記載之固體接合型光電轉換元件之製造方法，其中，上述第二導電層為金屬箔。

[10]如[7]或[8]所記載之固體接合型光電轉換元件之製造方法，其中，上述導電材係具備上述第二導電層與支持材之積層體。

[11]如[10]所記載之固體接合型光電轉換元件之製造方法，其中，上述第二導電層係由選自金屬、金屬氧化物、碳材料及有機高分子材料中之 1 種以上構成。

[發明之效果]

【0007】 對於本發明之固體接合型光電轉換元件，即使於自外部施加

應力而產生撓曲或應變之情形時亦難以產生漏電流。

根據本發明之固體接合型光電轉換元件之製造方法，可簡便地製造難以產生漏電流之固體接合型光電轉換元件。

【圖式簡單說明】

【0008】

圖 1 係本發明之固體接合型光電轉換元件第一實施形態之剖面圖。

圖 2 係本發明之固體接合型光電轉換元件第二實施形態之剖面圖。

圖 3 係以往之固體接合型光電轉換元件模組之剖面圖。

【實施方式】

【0009】 以下，基於適宜之實施形態，參照圖式而說明本發明，但本發明並不限定於該等實施形態。

【0010】 於本說明書中，「膜」與「層」只要無特別載明則無區別。另外，有時將固體接合型之光電轉換元件簡稱為「光電轉換元件」，將有機無機鈣鈦礦化合物簡稱為「鈣鈦礦化合物」。

【0011】 《固體接合型光電轉換元件》

本發明之固體接合型光電轉換元件如圖 1 及圖 2 所示，係依序具備基材 1、第一導電層 2、含鈣鈦礦層 3 之發電層 3 及含第二導電層之導電材 4 的固體接合型光電轉換元件，導電材 4 具有自支撐性。

【0012】 此處，所謂具有自支撐性，意指可將單獨之導電材 4 作為膜（平面形狀構件）而使用。

導電材 4 是否具有自支撐性係藉由如下方法而判定。該判定方法例如可列舉如下者：準備俯視下為 $1\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 之矩形之膜（導電材 4），將該膜之長邊方向之一半（ $1\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ ）之平面接在水平台之端部並固定，且使膜之剩餘一半之平面自台之端部向台之外側水平地突出。此時，台之端部為直線之邊，該邊係與突出之膜之短邊方向之邊（前端之邊）大致平行。藉由目測等而觀察對如此突出之膜之突出部進行俯視時之總面積中是否有 90% 以上在 10 秒以上不脫落而得到維持。

於導電材具有自支撐性之情形時，於上述判定方法中，突出部之總面積中有 90% 以上維持 10 秒以上。

於導電材不具有自支撐性之情形時，於上述判定方法中，因自重，突出部之總面積中有超過 10% 在 10 秒以內脫落。

【0013】 若導電材 4 之厚度為 $1\ \mu\text{m}$ 以上，則導電材 4 容易具有自支撐性，容易防止漏電流，故而較佳。更佳為 $2\ \mu\text{m}$ 以上。

具體而言，導電材 4 之厚度較佳為 $1\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $2\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。若為 $200\ \mu\text{m}$ 以下，則光電轉換元件之薄型化變得容易。

就導電材 4 具有高自支撐性，製造時之操作變得容易，而可容易地防止漏電流之產生之觀點而言，導電材 4 之厚度 T （單位： μm ）、與導電材 4 之俯視之面積 S （單位： cm^2 ）之以 S/T 表示之比（單位： $\text{cm}^2/\mu\text{m}$ ）例如較佳為 $1\sim 1000$ ，更佳為 $1\sim 500$ ，進一步較佳為 $1\sim 100$ 。

此外，於本案說明書中，厚度係利用電子顯微鏡觀察固體接合型光電轉換元件之厚度方向之剖面，對測量對象之任意之 10 處之厚度進行測量，作為各厚度之算術平均值而求出。

【0014】 如圖 1 及圖 2 所示，由於導電材 4 具有自支撐性，故而自發電層 3 之端部伸出之導電材 4 之端部 4z 幾乎不會因重力而下垂，從而不會與發電層 3 之側面 3a 接觸。

另一方面，於圖 3 所示之以往之光電轉換元件 100 中，第二導電層 104 亦成膜於發電層之側面 103a 及基材之表面 101a。該差異係源於製造方法。

【0015】 圖 1 及圖 2 中雖未圖示，於發電層 3 中，於自第二導電層側之表面向第一導電層側伸長的裂縫（裂紋）有 1 條以上之情形時，與發電層 3 之表面密接之導電材 4 亦跨越上述裂縫。此處，所謂「跨越」係指導電材 4 未填充裂縫之內部，導電材 4 蓋住裂縫之開口部之狀態。

此處，上述裂縫之深度越深，發生漏電流之風險越高，例如相對於發電層 3 之除 N 型半導體層 31 以外之厚度（100%）（即，鈣鈦礦層 32 與 P 型半導體層 33 之合計厚度）而到達 30% 以上之深度之裂縫可認為有實質上之風險。此外，上述裂縫之深度可藉由利用電子顯微鏡觀察發電層 3 之剖面而調查。

【0016】 [第一實施形態]

本發明之第一實施形態之固體接合型光電轉換元件 10A（10）如圖 1 所示，於發電層 3 之上具備構成導電材 4 之金屬箔。該金屬箔為第二導電層，且導電材 4 由第二導電層所構成。

【0017】 金屬箔之厚度例如較佳為 $1\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $2\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ ，進一步較佳為 $5\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。

若為上述厚度之範圍之下限值以上，則即使於對光電轉換元件施加應力而發電層 3 有裂縫之情形時，金屬箔之一部分亦難以侵入裂縫，因此可

防止漏電流之產生。

若為上述厚度之範圍之上限值以下，則於對光電轉換元件施加有應力之情形時，可防止金屬箔發生破裂或剝離之情況。

【0018】 上述金屬箔之種類並無特別限定，例如適宜為選自由金、銀、銅、鋁、鎢、鎳及鉻所組成之群中之任意 1 種以上之金屬。

【0019】 於本實施形態中，對導電材 4 之整體為金屬箔之情形進行了說明，但導電材 4 之整體亦可由導電性高分子所構成。

作為導電性高分子，例如可列舉：聚乙炔、聚（對伸苯）、聚（對伸苯伸乙烯）（poly（p-phenylene vinylene））、聚吡咯、聚噻吩、聚伸乙二氧基噻吩（PEDOT，poly（ethylenedioxy thiophene））、聚伸噻吩伸乙烯（poly（thienylene vinylene））、聚萘、聚苯胺、聚并苯（polyacene）、石墨烯等公知之導電性高分子。

【0020】 [第二實施形態]

本發明之第二實施形態之固體接合型光電轉換元件 10B（10）如圖 2 所示，於發電層 3 之上具備導電材 4。導電材 4 係具備第二導電層 4a 與支持材 4b 之積層體。

【0021】 上述積層體之厚度例如較佳為 $1\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $2\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ ，進一步較佳為 $5\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。

若為上述厚度之範圍之下限值以上，則即使於對光電轉換元件施加應力而發電層 3 有裂縫之情形時，亦可充分地支持第二導電層 4a，第二導電層 4a 之一部分難以侵入裂縫，因此可防止漏電流之產生。

若為上述厚度之範圍之上限值以下，則於對光電轉換元件施加應力之

情形時，可防止第二導電層 4a 發生破裂或剝離之情況。

【0022】 第二導電層 4a 之厚度並無特別限定，例如較佳為 10 nm 以上且未達 5 μm ，更佳為 10 nm \sim 1 μm ，進一步較佳為 50 nm \sim 500 nm。

若為上述厚度之範圍之下限值以上，則即使於對光電轉換元件施加應力而發電層 3 有裂縫之情形時，第二導電層 4a 之一部分亦難以侵入裂縫，因此可防止漏電流之產生。另外，可防止第二導電層 4a 之電阻過度提高，而降低光電轉換元件之內部電阻。

若為上述厚度之範圍之上限值以下，則於對光電轉換元件施加應力之情形時，可防止第二導電層 4a 發生破裂或剝離之情況。

【0023】 第二導電層 4a 之材料並無特別限定，例如適宜為選自由金、銀、銅、鋁、鎢、鎳及鉻所組成之群中之任意 1 種以上之金屬。

另外，作為第二導電層 4a 之材料，例如可列舉：金屬氧化物、石墨等碳材料、導電性高分子等有機高分子材料。

第二導電層 4a 之材料可為 1 種，亦可為 2 種以上。

【0024】 作為支持材 4b 之形狀，較佳為平板狀或膜狀。

支持材 4b 之厚度較佳為與第二導電層 4a 合計之厚度成為 5 μm 以上之厚度，例如較佳為 1 $\mu\text{m}\sim$ 500 μm ，更佳為 2 $\mu\text{m}\sim$ 200 μm ，進一步較佳為 5 $\mu\text{m}\sim$ 100 μm 。

若為上述厚度之範圍之下限值以上，則可更穩定地支持第二導電層 4a。

若為上述厚度之範圍之上限值以下，則有利於對光電轉換元件之整體賦予可撓性之情形。

【0025】 支持材 4b 較佳為透明。支持材 4b 之材料可為絕緣材料，亦

可為導電材料，但較佳為絕緣材料。導電材 4 之導電性可利用第二導電層 4a 而確保。支持材 4b 之適宜之材料係與下述之基板 1 之適宜之材料相同。

【0026】 以下，對其他構成進行說明。

<基材 1>

基材 1 之種類並無特別限制，例如可列舉用於以往之太陽電池之光電極之透明基材。作為上述透明基材，例如可列舉：由玻璃或合成樹脂所構成之基板、合成樹脂製之具有可撓性之膜等。

【0027】 於上述透明基材之材料為合成樹脂之情形時，作為該合成樹脂，例如可列舉：聚丙烯酸樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚醯胺樹脂等。該等中，就製造薄、輕且可撓性之太陽電池之觀點而言，較佳為聚酯樹脂、尤其是聚萘二甲酸乙二酯（PEN）或聚對酞酸乙二酯（PET）。

【0028】 基材 1 之厚度與材料之組合並無特別限定，例如可列舉：厚度 1 mm~10 mm 之玻璃基板、厚度 0.01 mm~3 mm 之樹脂膜等。

【0029】 <第一導電層 2>

第一導電層 2 之材料並無特別限定，例如適宜為選自由金、銀、銅、鋁、鎢、鎳及鉻所組成之群中之任意 1 種以上之金屬。

第一導電層 2 之厚度並無特別限定，例如較佳為 10 nm~100 nm。

【0030】 <發電層 3>

發電層 3 係於第一導電層 2 之上依序積層任意設置之 N 型半導體層（阻擋層）31、鈣鈦礦層（光吸收層）32、任意設置之 P 型半導體層 33 而成。

N 型半導體層 31 並非必需之構成，但較佳為將 N 型半導體層 31 配置

於第一導電層 2 與鈣鈦礦層 32 之間。

P 型半導體層 33 並非必需之構成，但較佳為將 P 型半導體層 33 配置於導電材 4 與鈣鈦礦層 32 之間。

若配置有 N 型半導體層 31 及 P 型半導體層 33 之至少一者，則防止電動勢之損耗，光電轉換效率提高。

N 型半導體層 31 及 P 型半導體層 33 就獲得上述效果之觀點而言，較佳為非多孔性之緻密層。

【0031】 只要維持構成發電層 3 之上述之各層之相對順序，則亦可於無損本發明之主旨之範圍內，於發電層 3 之任意層之上或下插入其他層。就減少光電轉換元件之內部電阻而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為於鈣鈦礦層 32 之表面形成有 P 型半導體層 33，且於 P 型半導體層 33 之表面形成有導電材 4。

【0032】 <N 型半導體層 31>

構成 N 型半導體層 31 之 N 型半導體並無特別限定，例如可列舉：ZnO、TiO₂、SnO、IGZO、SrTiO₃ 等電子電導性優異之氧化物半導體。其中，尤其是 TiO₂ 因電子電導性優異，故而較佳。

構成 N 型半導體層 31 之 N 型半導體之種類可為 1 種，亦可為 2 種以上。

【0033】 N 型半導體層 31 之層數可為 1 層，亦可為 2 層以上。

N 型半導體層 31 之合計厚度並無特別限定，例如可列舉 1 nm~1 μm 左右。若為 1 nm 以上，則充分地獲得防止上述損耗之效果，若為 1 μm 以下，則可將內部電阻抑制為較低。

【0034】 <鈣鈦礦層 32>

鈣鈦礦層 32 係含鈣鈦礦化合物之層，可僅由鈣鈦礦化合物所形成，亦可於層內之一部分或全部含基底層（未圖示）。上述基底層係於結構上支持鈣鈦礦層 32 之層。

【0035】 鈣鈦礦層 32 之厚度並無特別限定，例如較佳為 10 nm~10 μ m，更佳為 50 nm~1 μ m，進一步較佳為 100 nm~0.5 μ m。

若為上述範圍之下限值以上，則鈣鈦礦層 32 中之光之吸收效率提高，而獲得更優異之光電轉換效率。

若為上述範圍之上限值以下，則鈣鈦礦層 32 內所產生之光電子到達第一導電層 2 之效率提高，而獲得更優異之光電轉換效率。

亦可含於鈣鈦礦層 32 內之上述基底層之厚度並無特別限定，相對於鈣鈦礦層 32 之總厚度，例如較佳為 20~100%，更佳為 30~80%。此處上述基底層之厚度係自 N 型半導體層 31 之表面起之厚度。

【0036】 鈣鈦礦化合物之種類並無特別限定，可應用用於公知之太陽電池之鈣鈦礦化合物，較佳為具有結晶結構，且與典型之化合物半導體同樣地顯示出由能帶隙激發引起之光吸收者。例如，已知作為公知之鈣鈦礦化合物的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 係與染料敏化太陽電池之敏化染料相比，每單位厚度之吸光係數 (cm^{-1}) 高 1 位數。

【0037】 上述基底層之材料較佳為 N 型半導體及/或絕緣體。

上述基底層可為多孔質膜，亦可為非多孔質之緻密膜，較佳為多孔質膜。較佳為藉由上述基底層之多孔質結構而承載有鈣鈦礦化合物。於上述基底層為緻密膜之情形時，亦較佳為上述緻密膜含鈣鈦礦化合物。上述緻密膜較佳為利用 N 型半導體所形成。

【0038】 能夠構成上述基底層之上述 N 型半導體之種類並無特別限定，可應用公知之 N 型半導體，例如可列舉以往之構成染料敏化太陽電池之光電極的氧化物半導體。具體而言，可例示：氧化鈦 (TiO_2)、氧化鋅 (ZnO)、氧化錫 (SnO 、 SnO_2)、IGZO、鈦酸鋇 (SrTiO_3) 等電子電導性優異之氧化物半導體。另外，摻雜有 5 價元素之 Si、Cd、ZnS 等化合物半導體亦有可應用之情形。該等中，尤其是氧化鈦因電子電導性優異，故而較佳。

形成上述基底層之 N 型半導體可為 1 種，亦可為 2 種以上。

【0039】 能夠構成上述基底層之上述絕緣體之種類並無特別限制，可應用公知之絕緣體，例如可列舉以往之構成半導體裝置之絕緣層的氧化物。具體而言，可例示：二氧化銻、二氧化矽、氧化鋁 (AlO 、 Al_2O_3)、氧化鎂 (MgO)、氧化鎳 (NiO) 等。該等中，尤佳為氧化鋁 (III) (Al_2O_3)。

形成上述基底層之絕緣體可為 1 種，亦可為 2 種以上。

【0040】 <P 型半導體層 33>

形成於鈣鈦礦層 32 之表面之 P 型半導體層 33 係利用 P 型半導體所構成。若將具有電洞 (hole) 之 P 型半導體層 33 配置於鈣鈦礦層 32 與導電材 4 之間，則可抑制反向電流之產生，電子自導電材 4 向鈣鈦礦層 32 移動之效率提高。其結果為，提高光電轉換效率及電壓。

【0041】 上述 P 型半導體之種類並無特別限定，可為有機材料，亦可為無機材料，例如可應用公知之太陽電池之電洞傳輸層之 P 型半導體。作為上述有機材料，例如可列舉：2,2',7,7'-四 (N,N-二對甲氧基苯基胺) -9,9'-螺二芐 (簡稱：spiro-OMeTAD)、聚 (3-己基噻吩) (簡稱：P3HT)、聚三芳

基胺（簡稱：PTAA）等。

作為上述無機材料，例如可列舉：CuI、CuSCN、CuO、Cu₂O 等銅化合物或 NiO 等鎳化合物等。

【0042】 P 型半導體層 33 之厚度並無特別限定，例如較佳為 1 nm～1000 nm，更佳為 5 nm～500 nm，進一步較佳為 30 nm～500 nm。

若為上述範圍之下限值以上，則可獲得高電動勢。

若為上述範圍之上限值以下，則可進一步降低內部電阻。

【0043】 《固體接合型光電轉換元件 10 之發電》

若鈣鈦礦層 32 吸收光，則會於層內產生光電子及電洞。光電子被 N 型半導體層 31 所受容，並移動至第一導電層 2 所構成之工作電極（正極）。另一方面，電洞經由 P 型半導體層 33 而移動至導電材 4 所構成之相對電極（負極）。

利用光電轉換元件 10 而發電之電流可經由與第一導電層 2 及導電材 4 連接之引出電極而被取出至外部電路。

【0044】 《固體接合型光電轉換元件之製造方法》

本發明之固體接合型光電轉換元件之製造方法具有：於基材 1 上依序形成第一導電層 2 與發電層 3 之步驟；與於發電層 3 之上貼附含第二導電層之導電材 4 之步驟。

作為於發電層 3 之上貼附導電材 4 之方法，例如較佳為對載置於發電層 3 之上之導電材 4 進行壓製之方法。亦可於壓製之同時進行加熱。

所貼附之導電材 4 之俯視之面積較佳為大於發電層 3 之俯視之面積。若為該尺寸，可於無多餘之情況下容易地貼附發電層 3。

【0045】 以下，對各步驟進行詳細說明。

<基材 1 之準備>

基材 1 可藉由常法而製作，亦可使用市售品。

【0046】 <第一導電層 2 之形成>

於基材 1 之表面形成第一導電層 2 之方法並無特別限定，例如可應用濺鍍法、蒸鍍法等公知之成膜方法。

【0047】 <N 型半導體層 31 之形成>

於第一導電層 2 之上形成 N 型半導體層 31。

N 型半導體層 31 之形成方法並無特別限定，作為能夠以所需厚度形成由 N 型半導體所構成之緻密層的公知方法，例如可列舉：濺鍍法、蒸鍍法、塗佈含 N 型半導體之前驅物之分散液的溶膠凝膠法等。

【0048】 作為 N 型半導體之前驅物，例如可列舉：四氯化鈦 (TiCl_4)、過氧鈦酸 (PTA)、或乙氧基鈦、異丙氧基鈦 (TTIP) 等烷氧基鈦、烷氧基鋅、烷氧基矽烷、烷氧基鋁等金屬烷氧化物。

【0049】 <鈣鈦礦層 32 之形成>

於形成支持鈣鈦礦層 32 之上述基底層之情形時，其方法並無特別限定，例如可應用以往之承載染料敏化太陽電池之敏化染料的半導體層之形成方法。作為具體例，例如可藉由刮刀法將含有由 N 型半導體或絕緣體所構成之微粒子及黏合劑的糊塗佈至 N 型半導體層 31 之表面，進行乾燥、燒成，而形成由微粒子所構成之多孔質之基底層。另外，可藉由將微粒子吹送至 N 型半導體層 31 之表面，而成膜由上述微粒子所構成之多孔質或非多孔質之基底層。

【0050】 上述微粒子之吹送方法並無特別限定，可應用公知方法，例如可列舉：氣溶膠沈積法（AD 法）、藉由靜電力而將微粒子加速之靜電微粒子塗佈法（靜電噴霧法）、冷噴塗（cold spray）法等。該等方法中，AD 法由於容易調整所吹送之微粒子之速度，容易調整所形成之基底層之膜質或厚度，可於低溫進行成膜，故而較佳。

【0051】 使上述基底層之內部含有鈣鈦礦化合物之方法並無特別限定，例如可列舉：使所形成之基底層中含浸含有鈣鈦礦化合物或其前驅物之溶液的方法；使用預先附著有鈣鈦礦化合物之材料而形成上述基底層之方法等。亦可將上述 2 種方法併用。

【0052】 作為使鈣鈦礦化合物附著於上述微粒子之方法，可列舉：藉由在溶解有鈣鈦礦化合物或鈣鈦礦化合物之前驅物的原料溶液中浸漬上述微粒子，進一步將溶劑乾燥，而獲得附著有結晶化之鈣鈦礦化合物之原料粒子的方法。

【0053】 亦可於上述基底層之表面進一步形成含鈣鈦礦化合物之層（上層）。形成上述上層之方法並無特別限定，例如可列舉如下方法。即，將溶解有鈣鈦礦化合物或鈣鈦礦化合物之前驅物的原料溶液塗佈至上述基底層之表面，使上述基底層之內部含浸上述原料溶液，並且於上述基底層之表面具有所需厚度之由上述原料溶液所構成之溶液層之狀態下將溶劑乾燥之方法。

【0054】 塗佈於上述基底層之上述原料溶液之至少一部分浸透至上述基底層之多孔質膜內，於乾燥溶劑之同時進行結晶化，而於多孔質膜內附著及堆積鈣鈦礦化合物。另外，因塗佈充分量之上述原料溶液而未浸透

至多孔質膜內之上述原料溶液係於乾燥溶劑之同時，於上述基底層之表面形成由鈣鈦礦化合物所構成之上述上層。構成上述上層之鈣鈦礦化合物與上述基底層內部之鈣鈦礦化合物係一體地形成，而一體地構成鈣鈦礦層 32。

【0055】 本實施形態中所使用之鈣鈦礦化合物只要為能夠藉由光吸收而產生電動勢者，則無特別限定，可應用公知之鈣鈦礦化合物。其中，較佳為能夠形成鈣鈦礦型之結晶，且於單一化合物內具有有機成分及無機成分之下述組成式 (1)：



所表示之鈣鈦礦化合物。

【0056】 於組成式 (1) 中，A 表示有機陽離子，B 表示金屬陽離子，X 表示鹵素離子。於鈣鈦礦結晶結構中，B 位可相對於 X 位而形成八面體配位。認為 B 位之金屬陽離子與 X 位之鹵素離子之原子軌域混成，而形成與光電轉換相關之價能帶與傳導能帶。

【0057】 構成組成式 (1) 之 B 所表示之金屬陽離子的金屬並無特別限定，例如可列舉：Cu、Ni、Mn、Fe、Co、Pd、Ge、Sn、Pb、Eu。其中，較佳為能夠藉由與 X 位之鹵素離子之原子軌域之混成而容易地形成傳導性高之能帶的 Pb 及 Sn。

構成 B 位之金屬陽離子可為 1 種，亦可為 2 種以上。

【0058】 構成組成式 (1) 之 X 所表示之鹵素離子的鹵素並無特別限定，例如可列舉：F、Cl、Br、I。其中，較佳為能夠藉由與 B 位之金屬陽離子之混成軌域而容易形成傳導性高之能帶的 Cl、Br 及 I。

構成 X 位之鹵素離子可為 1 種，亦可為 2 種以上。

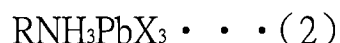
【0059】 構成組成式 (1) 之 A 所表示之有機陽離子的有機基並無特別限定，例如可列舉：烷基銨衍生物、甲脒鎗 (formamidinium) 衍生物。

構成 A 位之有機陽離子可為 1 種，亦可為 2 種以上。

【0060】 作為上述烷基銨衍生物所形成之有機陽離子，例如可列舉：甲基銨、二甲基銨、三甲基銨、乙基銨、丙基銨、異丙基銨、三級丁基銨、戊基銨、己基銨、辛基銨、苯基銨等具有碳數 1~6 之烷基之一級或二級之銨。其中，較佳為容易獲得鈣鈦礦結晶之甲基銨。

【0061】 作為上述甲脒鎗衍生物所形成之有機陽離子，例如可列舉：甲脒鎗、甲基甲脒鎗、二甲基甲脒鎗、三甲基甲脒鎗、四甲基甲脒鎗。其中，較佳為容易獲得鈣鈦礦結晶之甲脒鎗。

【0062】 作為組成式 (1) 所表示之適宜之鈣鈦礦化合物，例如可列舉： $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-h}\text{Cl}_h$ (h 表示 0~3)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-j}\text{Br}_j$ (j 表示 0~3) 等之下述組成式 (2)：



所表示之鹵化烷基胺基鉛。於組成式 (2) 中，R 表示烷基，X 表示鹵素離子。具有該組成式之鈣鈦礦化合物由於其吸收波長區域廣，可吸收太陽光之廣波長範圍，故而獲得優異之光電轉換效率。

【0063】 組成式 (2) 之 R 所表示之烷基較佳為碳數 1~6 之直鏈狀、支鏈狀或者環狀之飽和或不飽和烷基，更佳為碳數 1~6 之直鏈狀飽和烷基，進一步較佳為甲基、乙基或正丙基。若為該等適宜之烷基，則容易地獲得鈣鈦礦結晶。

【0064】 於鈣鈦礦層 32 之形成中，作為上述原料溶液所含之上述前

驅物，例如可列舉：含有上述之 B 位之金屬離子及 X 位之鹵素離子的鹵化物(BX)、含有上述之 A 位之有機陽離子及 X 位之鹵素離子的鹵化物(AX)。

可將含有鹵化物(AX)及鹵化物(BX)之單一原料溶液塗佈至上述基底層，亦可將個別地含有各鹵化物之 2 種原料溶液依序塗佈至上述基底層。

【0065】 上述原料溶液之溶劑只要為溶解原料且無損上述基底層之溶劑，則無特別限定，例如可列舉：酯、酮、醚、醇、二醇醚、醯胺、腈、碳酸酯、鹵化烴、烴、砜、亞砜、甲醯胺等化合物。

【0066】 作為一例，藉由將鹵化烷基胺與鹵化鉛溶解至 γ -丁內酯 (GBL) 及二甲基亞砜 (DMSO) 之混合溶劑中，將該溶液塗佈至上述基底層並加以乾燥，而獲得由上述組成式 (2) 所表示之鈣鈦礦化合物所構成之鈣鈦礦結晶。進一步，如非專利文獻 2 中所記載般，亦可於鈣鈦礦結晶之上塗佈不溶解該鈣鈦礦結晶而與 GBL 或 DMSO 混合之溶劑、例如甲苯、氯仿等之後，施加於 100°C 左右進行退火之處理。藉由該追加處理，有鈣鈦礦結晶之穩定性提高，光電轉換效率提高之情形。

【0067】 上述原料溶液中之原料之濃度並無特別限定，較佳為充分地溶解且呈現上述原料溶液能夠浸透至多孔質膜內之程度之黏度的濃度。

【0068】 塗佈至上述基底層之上上述原料溶液之塗佈量並無特別限定，例如較佳為浸透至多孔質膜內之整體或至少一部分，並且於多孔質膜之表面形成厚度 1 nm~1 μ m 左右之上上述上層之程度之塗佈量。

【0069】 對於上述基底層之上上述原料溶液之塗佈方法並無特別限定，可應用凹版塗佈法、棒式塗佈法、印刷法、噴霧法、旋轉塗佈法、浸漬法、模具塗佈 (die coat) 法等公知方法。

【0070】 將塗佈於上述基底層之上上述原料溶液加以乾燥之方法並無特別限定，可應用自然乾燥、減壓乾燥、熱風乾燥等公知方法。

塗佈於上述基底層之上上述原料溶液之乾燥溫度只要為鈣鈦礦化合物之結晶化充分地進行之溫度即可，例如可列舉 40~150°C 之範圍。

【0071】 <P 型半導體層 33 之形成>

P 型半導體層 33 之形成方法並無特別限定，例如可列舉：藉由製備「於難以溶解構成鈣鈦礦層 32 之鈣鈦礦化合物的溶劑中溶解或分散有 P 型半導體之溶液」，將該溶液塗佈至鈣鈦礦層 32 之表面並加以乾燥，而獲得 P 型半導體層 33 之方法。

藉由以上之步驟，可形成依序具備 N 型半導體層 31、鈣鈦礦層 32 及 P 型半導體層 33 之發電層 3。

[實施例]

【0072】 [實施例 1]

準備表面形成有由 ITO 所構成之透明導電層的透明樹脂基板（PEN 基板）。使用鹽酸對該 ITO 層之一部分進行蝕刻。該蝕刻之目的在於，僅留下形成於 PEN 基板之整個表面之 ITO 層中形成發電層之區域及引出配線所需之區域，而去除其他之不需要之區域。

繼而，藉由將溶解有 1M 之 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 之 DMF 溶液旋轉塗佈至 PEN 基板上，於 100°C 加熱乾燥 90 分鐘，而形成鈣鈦礦層（發電層）。

其後，藉由將厚度 10 μm 之具有自支撐性金箔（Au 箔）載置於鈣鈦礦層之上，並利用夾具（clip）將金箔與 PEN 基板夾住，而使金箔壓接至發電層。

針對藉由以上之方法所製作之 20 個固體接合型光電轉換元件，藉由以下之方法對產生漏電流之頻度（洩漏頻度）進行評價。其結果為，16 個合格，4 個不合格。即，所製作之 20 個固體接合型光電轉換元件中，4 個產生漏電流，因此洩漏頻度為 20%。

【0073】 為了評價各光電轉換元件之洩漏頻度，而利用電源電錶（source meter）測量暗狀態時之電流－電壓特性。具體而言，藉由測量並聯電阻 R_{sh} 而進行評價。此處，將暗狀態下之 R_{sh} 定義為「0 V 附近之（電流相對於電壓之斜率）=（電壓之位移）／（電流之位移）」。於該定義中， R_{sh} 越小，意味著漏電流越容易流動。因此，將 R_{sh} 為 1000 以下之光電轉換元件評價為產生漏電流之不良品。

【0074】 [實施例 2~5]

使用厚度為 50 μm 之具有自支撐性 Ti 箔、Al 箔或 Ag 箔代替 Au 箔，除此以外，與實施例 1 同樣地製作光電轉換元件，並加以評價。將其結果示於表 1。

【0075】 [實施例 6~9]

使用於厚度 125 μm 之 PEN 膜之表面形成有厚度為 0.1 μm 之 Au 層、Ti 層、Al 層、Ag 層之具有自支撐性導電材代替 Au 箔，除此以外，與實施例 1 同樣地製作光電轉換元件，並加以評價。將其結果示於表 1。

【0076】 [比較例 1~4]

藉由物理蒸鍍法而於發電層之上形成厚度 100 nm 之由 Au 膜、Ti 膜、Al 膜或 Ag 膜所構成之第二導電層，代替將導電材載置於發電層之上之實施例之方法，而製作比較例之固體接合型光電轉換元件。此處，於將形成第

二導電層之厚度 100 nm 之金屬膜單獨使用之情形時，於上述之判定方法中均不具有自支撐性。

針對所製作之比較例之固體接合型光電轉換元件，藉由與實施例相同之方法調查洩漏頻度。將其結果示於表 1。

【0077】 [表 1]

	導電材		導電層之形成方法	洩漏頻度 (%)
	導電層	支持材		
實施例 1	Au 箔 (50 μm)	無	載置後進行壓製	20
實施例 2	Ti 箔 (50 μm)	無	載置後進行壓製	10
實施例 3	Al 箔 (50 μm)	無	載置後進行壓製	15
實施例 5	Ag 箔 (50 μm)	無	載置後進行壓製	10
實施例 6	Au	PEN (125 μm)	載置後進行壓製	5
實施例 7	Ti	PEN (125 μm)	載置後進行壓製	10
實施例 8	Al	PEN (125 μm)	載置後進行壓製	5
實施例 9	Ag	PEN (125 μm)	載置後進行壓製	10
比較例 1	Au (100 nm)	無	物理蒸鍍	65
比較例 2	Ti (100 nm)	無	物理蒸鍍	80
比較例 3	Al (100 nm)	無	物理蒸鍍	50
比較例 4	Ag (100 nm)	無	物理蒸鍍	60

【0078】 由以上結果可明瞭，本發明之固體接合型光電轉換元件難以產生漏電流，可良率良好地製造。

此外，於一部分實施例中，雖然產生漏電流之詳細原因尚未闡明，但推測成膜於 PEN 基板上之 ITO 之粗糙度或壓製（壓接）條件為一原因。

【0079】 以上所說明之各實施形態之各構成及此等之組合等係一例，可於不脫離本發明之主旨之範圍內進行構成之附加、省略、置換及其他之變更。另外，本發明不受各實施形態所限定。

[產業上之可利用性]

【0080】 對於本發明之固體接合型光電轉換元件，即使於自外部施加

應力而產生撓曲或應變之情形時亦難以產生漏電流。

根據本發明之固體接合型光電轉換元件之製造方法，可簡便地製造難以產生漏電流之固體接合型光電轉換元件。

【符號說明】

【0081】

- 1：基材
- 2：第一導電層
- 3：發電層
- 3a：發電層之側面
- 4：導電材
- 4a：第二導電層
- 4b：支持材
- 10：固體接合型光電轉換元件
- 31：N型半導體層
- 32：鈣鈦礦層
- 33：P型半導體層
- 100：比較例之固體接合型光電轉換元件
- 101：基材
- 101a：基材之表面
- 102：第一導電層
- 103：發電層

103a : 發電層之側面

104 : 第二導電層

131 : N 型半導體層

132 : 鈣鈦礦層

133 : P 型半導體層

申請專利範圍

1. 一種固體接合型光電轉換元件，依序具備基材、第一導電層、含鈣鈦礦層之發電層及含第二導電層之導電材，該導電材具有自支撐性（self-standing property）。
2. 如申請專利範圍第 1 項之固體接合型光電轉換元件，其中，該導電材之厚度為 1 μm 以上。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之固體接合型光電轉換元件，其中，該第二導電層為金屬箔。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之固體接合型光電轉換元件，其中，該導電材係具備該第二導電層與支持材之積層體。
5. 如申請專利範圍第 4 項之固體接合型光電轉換元件，其中，該第二導電層係由選自金屬、金屬氧化物、碳材料及有機高分子材料中之 1 種以上構成。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之固體接合型光電轉換元件，其中，該發電層具有 1 條以上之自該導電材側之面向該第一導電層側伸長的裂縫，
該導電材密接於該發電層，且跨越該裂縫。
7. 一種固體接合型光電轉換元件之製造方法，其係依序具備第一導電層、含鈣鈦礦層之發電層及含第二導電層之導電材之固體接合型光電轉換元件的製造方法，具有：
於基材上依序形成該第一導電層與該發電層之步驟；與
於該發電層之上貼附該導電材之步驟。

8. 如申請專利範圍第 7 項之固體接合型光電轉換元件之製造方法，其中，於貼附該導電材之步驟中，在該發電層之上載置該導電材之後進行壓製，藉此進行貼附。
9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之固體接合型光電轉換元件之製造方法，其中，該第二導電層為金屬箔。
10. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之固體接合型光電轉換元件之製造方法，其中，該導電材係具備該第二導電層與支持材之積層體。
11. 如申請專利範圍第 10 項之固體接合型光電轉換元件之製造方法，其中，該第二導電層係由選自金屬、金屬氧化物、碳材料及有機高分子材料中之 1 種以上構成。

圖式

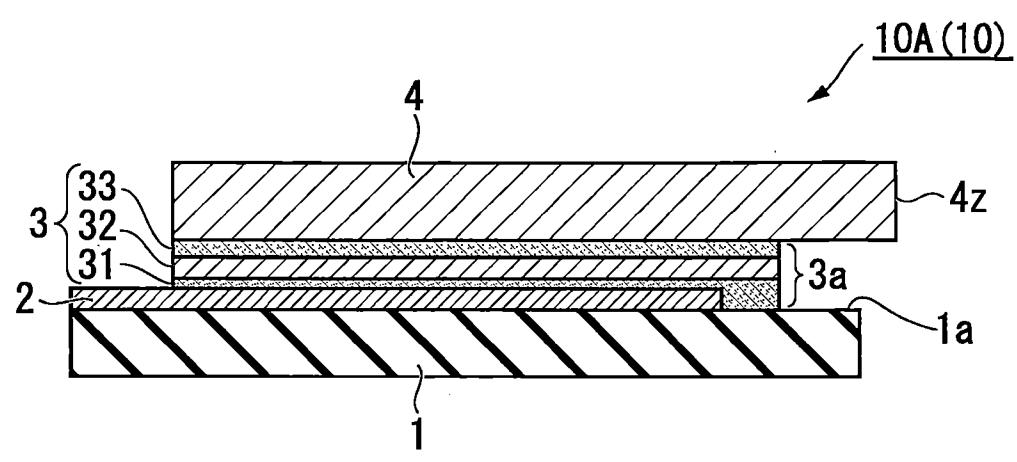


圖1

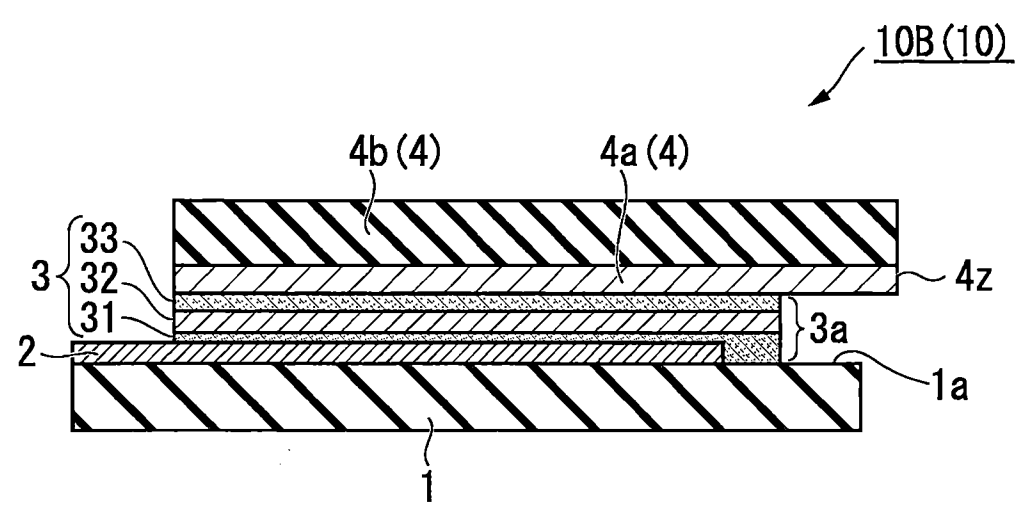


圖2

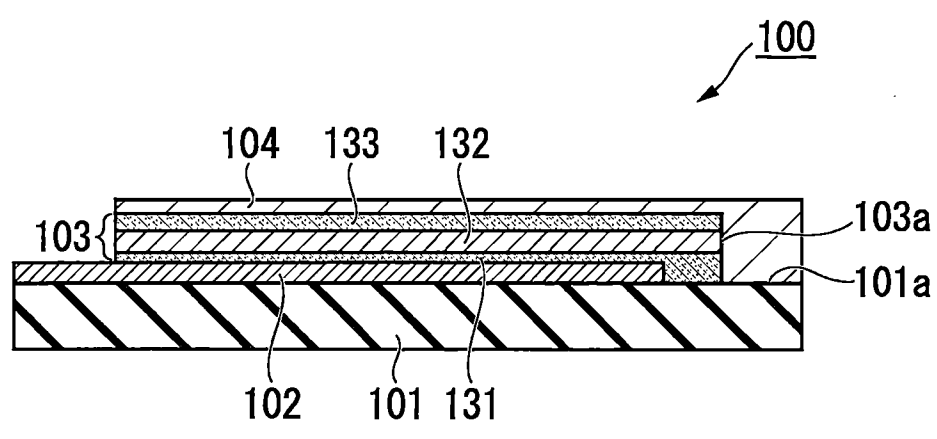


圖3

發明摘要

※ 申請案號：106105258

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

固體接合型光電轉換元件及其製造方法

SOLID JUNCTION TYPE PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

【中文】

一種固體接合型光電轉換元件，依序具備基材、第一導電層、含鈣鈦礦層之發電層及含第二導電層之導電材，導電材具有自支撐性 (self-standing property)。

【英文】

The solid junction type photoelectric conversion element comprising a substrate, a first electrically conductive layer, a power generation layer comprising a perovskite layer, and a conductive material comprising a second electrically conductive layer which are laminated in this order, wherein the conductive material has a self-standing property.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1：基材
- 1a：基材之表面
- 2：第一導電層
- 3：發電層
- 3a：發電層之側面
- 4：導電材
- 4z：導電材之端部
- 10：固體接合型光電轉換元件
- 10A：固體接合型光電轉換元件
- 31：N型半導體層
- 32：鈣鈦礦層
- 33：P型半導體層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

二導電層之厚度 100 nm 之金屬膜單獨使用之情形時，於上述之判定方法中均不具有自支撐性。

針對所製作之比較例之固體接合型光電轉換元件，藉由與實施例相同之方法調查洩漏頻度。將其結果示於表 1。

【0077】 [表 1]

	導電材		導電層之形成方法	洩漏頻度 (%)
	導電層	支持材		
實施例 1	Au 箔 (50 μm)	無	載置後進行壓製	20
實施例 2	Ti 箔 (50 μm)	無	載置後進行壓製	10
實施例 3	Al 箔 (50 μm)	無	載置後進行壓製	15
實施例 5	Ag 箔 (50 μm)	無	載置後進行壓製	10
實施例 6	Au	PEN (125 μm)	載置後進行壓製	5
實施例 7	Ti	PEN (125 μm)	載置後進行壓製	10
實施例 8	Al	PEN (125 μm)	載置後進行壓製	5
實施例 9	Ag	PEN (125 μm)	載置後進行壓製	10
比較例 1	Au (100 nm)	無	物理蒸鍍	65
比較例 2	Ti (100 nm)	無	物理蒸鍍	80
比較例 3	Al (100 nm)	無	物理蒸鍍	50
比較例 4	Ag (100 nm)	無	物理蒸鍍	60

【0078】 由以上結果可明瞭，本發明之固體接合型光電轉換元件難以產生漏電流，可良率良好地製造。

此外，於一部分實施例中，雖然產生漏電流之詳細原因尚未闡明，但推測成膜於 PEN 基板上之 ITO 之粗糙度或壓製（壓接）條件為一原因。

【0079】 以上所說明之各實施形態之各構成及此等之組合等係一例，可於不脫離本發明之主旨之範圍內進行構成之附加、省略、置換及其他之變更。另外，本發明不受各實施形態所限定。

[產業上之可利用性]

【0080】 對於本發明之固體接合型光電轉換元件，即使於自外部施加

應力而產生撓曲或應變之情形時亦難以產生漏電流。

根據本發明之固體接合型光電轉換元件之製造方法，可簡便地製造難以產生漏電流之固體接合型光電轉換元件。

【符號說明】

【0081】

- 1：基材
- 1a：基材之表面
- 2：第一導電層
- 3：發電層
- 3a：發電層之側面
- 4：導電材
- 4a：第二導電層
- 4b：支持材
- 10：固體接合型光電轉換元件
- 31：N型半導體層
- 32：鈣鈦礦層
- 33：P型半導體層
- 100：比較例之固體接合型光電轉換元件
- 101：基材
- 101a：基材之表面
- 102：第一導電層

103：發電層

103a：發電層之側面

104：第二導電層

131：N型半導體層

132：鈣鈦礦層

133：P型半導體層

申請專利範圍

1. 一種固體接合型光電轉換元件，依序具備基材、第一導電層、含鈣鈦礦層之發電層及含第二導電層之導電材，該導電材具有自支撐性（self-standing property）。
2. 如申請專利範圍第 1 項之固體接合型光電轉換元件，其中，該導電材之厚度為 $1\ \mu\text{m}$ 以上。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之固體接合型光電轉換元件，其中，該第二導電層為金屬箔。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之固體接合型光電轉換元件，其中，該導電材係具備該第二導電層與支持材之積層體。
5. 如申請專利範圍第 4 項之固體接合型光電轉換元件，其中，該第二導電層係由選自金屬、金屬氧化物、碳材料及有機高分子材料中之 1 種以上構成。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之固體接合型光電轉換元件，其中，該發電層具有 1 條以上之自該導電材側之面向該第一導電層側伸長的裂縫，該導電材密接於該發電層，且跨越該裂縫。
7. 如申請專利範圍第 3 項之固體接合型光電轉換元件，其中，該發電層具有 1 條以上之自該導電材側之面向該第一導電層側伸長的裂縫，該導電材密接於該發電層，且跨越該裂縫。
8. 如申請專利範圍第 4 項之固體接合型光電轉換元件，其中，該發電層具有 1 條以上之自該導電材側之面向該第一導電層側伸長的裂縫，該導電材密接於該發電層，且跨越該裂縫。

9. 如申請專利範圍第 5 項之固體接合型光電轉換元件，其中，該發電層具有 1 條以上之自該導電材側之面向該第一導電層側伸長的裂縫，
該導電材密接於該發電層，且跨越該裂縫。
10. 一種固體接合型光電轉換元件之製造方法，其係依序具備第一導電層、含鈣鈦礦層之發電層及含第二導電層之導電材之固體接合型光電轉換元件的製造方法，具有：
於基材上依序形成該第一導電層與該發電層之步驟；與
於該發電層之上貼附該導電材之步驟。
11. 如申請專利範圍第 10 項之固體接合型光電轉換元件之製造方法，其中，於貼附該導電材之步驟中，在該發電層之上載置該導電材之後進行壓製，藉此進行貼附。
12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之固體接合型光電轉換元件之製造方法，其中，該第二導電層為金屬箔。
13. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之固體接合型光電轉換元件之製造方法，其中，該導電材係具備該第二導電層與支持材之積層體。
14. 如申請專利範圍第 13 項之固體接合型光電轉換元件之製造方法，其中，該第二導電層係由選自金屬、金屬氧化物、碳材料及有機高分子材料中之 1 種以上構成。