

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月13日(13.08.2020)



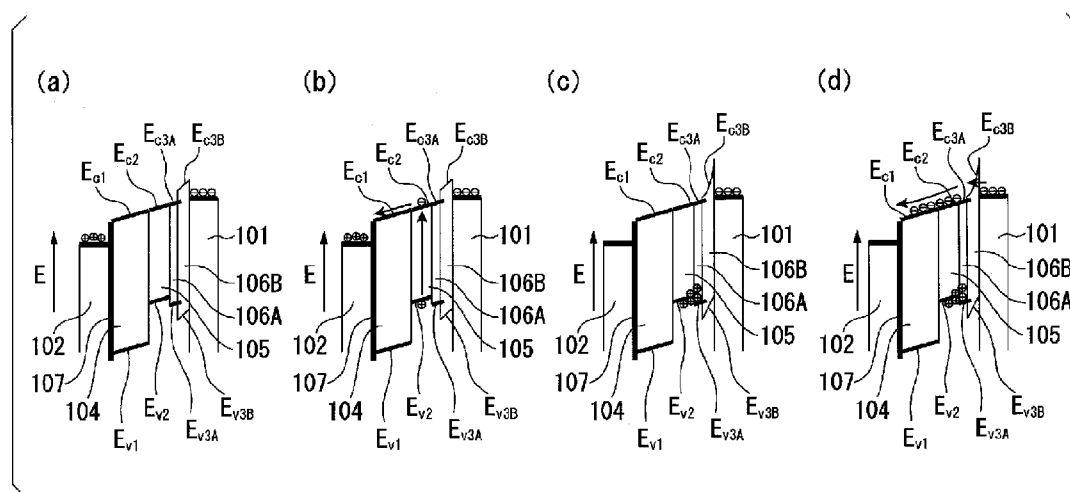
(10) 国際公開番号

WO 2020/162317 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/003420
- (22) 国際出願日: 2020年1月30日(30.01.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-021974 2019年2月8日(08.02.2019) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 二瓶 あゆみ(NIHEI Ayumi); 〒2258503 神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 桐蔭横浜大学大学院工学研究科内 Kanagawa (JP). 宮坂 力(MIYASAKA Tsutomu); 〒2258503 神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 桐蔭横浜大学大学院工学研究科内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 松沼 泰史, 外(MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT PRECURSOR, LIGHT DETECTION METHOD, AND PRODUCTION METHOD FOR PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 光電変換素子、光電変換装置、光電変換素子前駆体、光の検出方法、および光電変換素子の製造方法



(57) Abstract: The photoelectric conversion element according to the present invention is obtained by sequentially layering: a first layer (104) formed of a plurality of particles containing an inorganic semiconductor as a main component, or an aggregate or thin film thereof; a second layer (105) formed of a plurality of particles containing a perovskite structure as a main component in the surface of the aforementioned particles, or formed of an aggregate or a thin film of the plurality of particles; and a third layer (106A), (106B) formed of a plurality of particles containing an organic metal complex as a

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

main component, or an aggregate or thin film thereof, wherein the energy level of the conduction band increases in the order of the first layer (104), the second layer (105), and the third layer (106A), (106B), and the energy level of the second layer (105) in the valence band is higher than the energy level of the third layer (106A), (106B).

(57) 要約：本発明の光電変換素子は、無機半導体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第一層（104）と、前記粒子またはその凝集体の表面に対し、ペロブスカイト構造体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第二層（105）と、有機金属錯体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第三層（106A）、（106B）と、を順に積層してなり、伝導帯のエネルギー準位が、第一層（104）、第二層（105）、第三層（106A）、（106B）の順で高く、価電子帯における第二層（105）のエネルギー準位が、第三層（106A）、（106B）のエネルギー準位より高い。

明 細 書

発明の名称：

光電変換素子、光電変換装置、光電変換素子前駆体、光の検出方法、および光電変換素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、光電変換装置、光電変換素子前駆体、光の検出方法、および光電変換素子の製造方法に関する。

本願は、2019年2月8日に、日本に出願された特願2019-021974号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] アバランシェフォトダイオード、光電子増倍管等の光電変換素子を用いて、光電流を増幅させる技術が知られている。アバランシェフォトダイオードは、無機半導体からなるpn接合間に、逆電圧を印加した状態で光を照射することにより、発生した電子・正孔と結晶格子との衝突、衝突された結晶格子からの電子・正孔の発生を連鎖的に繰り返させ、光電流を増幅させるものである。光電子増倍管は、複数のダイオードとそれを内包する真空管とで構成され、一つのダイオードに光を照射することにより、発生した電子のダイオードとの衝突、衝突されたダイオードからの電子の発生を連鎖的に繰り返させ、光電流を増幅させるものである。

[0003] 一方、無機材料と有機材料とのハイブリッド構造を有する光電変換素子が、非特許文献1等の開示されている。この光電変換素子は、酸化チタンの表面にユーロピウムを介して有機物を結合させ、その有機物に紫外光を吸収させて発生する電荷によって、光電流増幅を行うものである。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 5706-5713 (2018)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] アバランシェフォトダイオードでは、可視光等の微弱な光を検出することが難しく、また、光電子増倍管では、増幅率が数倍から数十倍程度しか得られないことが知られている。これらの光電変換素子は、いずれも100V以上の高い駆動電圧を必要としており、暗電流（ノイズ）を多く発生させてしまうことが欠点となっている。
- [0006] 非特許文献1の光電変換素子は、駆動電圧を低く抑えて光電流を増幅する機能を有しているが、応答感度が低く、可視光および／または近赤外光等の微弱な光を検知することは難しい。
- [0007] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、微弱な光信号に対し、環境負荷を低く抑えつつ、高効率、高感度、高速で応答することを可能とする、光電変換素子、光電変換装置、光電変換素子前駆体、光の検出方法、および光電変換素子の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 上記課題を解決するため、本発明は以下の手段を採用している。
- [0009] (1) 本発明の一態様に係る光電変換素子は、無機半導体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第一層と、前記粒子またはその凝集体の表面に対し、ペロブスカイト構造体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第二層と、有機金属錯体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第三層と、を順に積層してなり、伝導帯において、前記第二層のエネルギー準位が前記第一層のエネルギー準位より高く、かつ前記第三層のエネルギー準位が前記第二層のエネルギー準位より高く、価電子帯における前記第二層のエネルギー準位が、前記第三層のエネルギー準位より高い。

ここで、前記価電子帯における前記第二層のエネルギー準位が、前記第一層のエネルギー準位より高いことがよい。

- [0010] (2) 前記(1)に記載の光電変換素子において、前記第二層が、価電子帯と伝導帯との間におけるエネルギー差が3.1 eV未満である層であることが好ましい。
- [0011] (3) 前記(1)または(2)のいずれかに記載の光電変換素子において、前記第一層および／または前記第三層が、価電子帯と伝導帯との間におけるエネルギー差が3.1 eV以上である層であることが好ましい。
- [0012] (4) 前記(1)～(3)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、価電子帯において、前記第二層と前記第三層とのエネルギー準位差が、0.1 eV以上あることが好ましい。
- [0013] (5) 前記(1)～(4)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記有機金属錯体が、無機遷移金属と有機配位子とが配位結合してなる錯体であることが好ましい。
- [0014] (6) 前記(5)に記載の光電変換素子において、前記有機配位子が環ヘテロ原子含有有機配位子またはアセチルアセトナート系有機配位子であることが好ましい。
- [0015] (7) 前記(1)～(6)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記有機金属錯体が、無機遷移金属と、環ヘテロ原子含有有機配位子が有する環ヘテロ原子の非結合電子対とが、配位結合してなる錯体であることが好ましい。
- [0016] (8) 前記(5)～(7)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記無機遷移金属が、前記第二層側に局在していることが好ましい。
- [0017] (9) 前記(6)～(8)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記無機遷移金属がユーロピウムであり、前記環ヘテロ原子含有有機配位子がターピリジンであることが好ましい。
- [0018] (10) 前記(1)～(9)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記無機半導体が、吸収波長を紫外光域に有する無機半導体であることが好ましい。
- [0019] (11) 前記(1)～(10)のいずれか一つに記載の光電変換素子におい

て、前記無機半導体が、酸化チタンであることが好ましい。

[0020] (12) 前記(1)～(11)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記第二層が、1 nm以上10 nm以下の厚みを有する薄膜あるいは粒子またはその凝集体であることが好ましい。

[0021] (13) 前記(1)～(12)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記ペロブスカイト構造体が、組成式 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ で表される化合物であることが好ましい。

[0022] (14) 前記(1)～(13)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記第一層が、 -8 eV 以上の価電子帯のエネルギー準位を有し、かつ、 -4 eV 以下の伝導帯のエネルギー準位を有する層であることが好ましい。

[0023] (15) 前記(1)～(14)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記第二層が、 -5.5 eV 以上の価電子帯のエネルギー準位を有し、かつ、 -3 eV 以下の伝導帯のエネルギー準位を有する層であることが好ましい。

[0024] (16) 前記(1)～(15)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記第三層が、 -6 eV 以上の価電子帯のエネルギー準位を有し、かつ、 -2 eV 以下の伝導帯のエネルギー準位を有する層であることが好ましい。

[0025] (17) 本発明の一態様に係る光電変換装置は、前記(1)～(16)のいずれか一つに記載の光電変換素子において、前記第一層を挟んで前記第二層の反対側に、負極層が積層され、前記第三層を挟んで前記第二層の反対側に、正極層が積層されてなる。

[0026] (18) 本発明の一態様に係る光電変換素子前駆体は、無機半導体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第一層と、ペロブスカイト構造体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第二層と、が積層されてなり、前記第二層の伝導帯のエネルギー準位が、前記第一層の伝導帯のエネルギー準位よ

り高い。

[0027] (19) 本発明の一態様に係る光の検出方法は、前記(17)に記載の光電変換装置において、前記第二層に可視光および/または近赤外光を受光させることにより、前記負極層と前記正極層との間に電圧を印加し、流れる電流の測定結果から可視光および/または近赤外光を検出する工程を含む。

[0028] (20) 本発明の一態様に係る光電変換素子の製造方法は、基材の表面に、無機半導体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第一層が積層された第一積層体を形成する第一工程と、前記第一層の露出面に、ペロブスカイト構造体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第二層が積層された第二積層体を形成する第二工程と、前記第二層の露出面に、有機金属錯体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第三層が積層された第三積層体を形成する第三工程と、を有する。

ここで、各層の伝導帯のエネルギー準位が、前記第一層、前記第二層、前記第三層の順で高く、かつ、前記各層の価電子帯における前記第二層のエネルギー準位が、前記第三層のエネルギー準位より高い。

[0029] (21) 前記(20)に記載の光電変換素子の製造方法において、前記第三工程が、前記第二層の露出面に、無機遷移金属を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される層を形成し、次いで、前記層に含まれる無機遷移金属に、有機配位子を配位結合させる工程を含むことが好ましい。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、微弱な光信号に対し、環境負荷を低く抑えつつ、高効率、高感度、高速で応答することを可能とする、光電変換素子、光電変換装置、光電変換素子前駆体、光の検出方法、および光電変換素子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の一実施形態に係る光電変換素子の断面図である。

[図2] (a) ~ (e) 本発明の光電変換素子の製造過程における被処理体の斜視図である。

[図3] (a) ~ (d) 本発明の光電変換素子の動作原理を説明するための図である。

[図4] 本発明の実施例に係る光電変換素子における、照射される光の波長と外部量子効率との関係を示すグラフである。

[図5] 本発明の実施例に係る光電変換素子における、駆動電圧と光電流との関係の波長依存性について示すグラフである。

[図6] 本発明の実施例に係る光電変換素子における、駆動電圧と光電流との関係の時間依存性について示すグラフである。

[図7] 本発明の実施例 1 および比較例 1 に係る光電変換素子において得られる、光電流の応答感度を示すグラフである。

[図8] 本発明の実施例 1 に係る光電変換素子において得られる、光電流の応答速度を示すグラフである。

[図9] 本発明の実施例 2 に係る光電変換素子において得られる、光電流の応答速度を示すグラフである。

[図10] 本発明の実施例 4、5 に係る光電変換素子において得られる、光電流の応答速度を示すグラフである。

[図11] 本発明の実施例 1 に係る光電変換素子の断面について、観察した結果を示す図（写真）である。（a）は断面 SEM（走査型電子顕微鏡）による観察結果であり、（b）は XRD（X線回折装置による結晶構造分析）による観察結果である。

[図12] 本発明の実施例 1 に係る光電変換素子の断面について、観察した結果を示す図（写真およびチャート）である。（a）は断面 TEM（透過電子顕微鏡）による観察結果であり、（b）は EDS マッピング（エネルギー分散型 X 線分光器による元素分析）による観察結果である。

発明を実施するための形態

[0032] 以下、本発明を適用した実施形態に係る光電変換素子、光電変換装置、光

電変換素子前駆体、可視光の検出方法、および光電変換素子の製造方法について、図面を用いて詳細に説明する。なお、以下の説明で用いる図面は、特徴をわかりやすくするために、便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などが実際と同じであるとは限らない。また、以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0033] 図1は、本発明の一実施形態に係る光電変換装置100の構成を、模式的に示す断面図である。光電変換装置100は、主に、正極層（正極部材）101と、負極層（負極部材）102と、それらの間に挟まれた光電変換素子103と、で構成されている。

[0034] 負極層102と光電変換素子103との間には、伝導帯のエネルギー準位として E_{cb} が、負極層102と光電変換素子103との伝導帯のエネルギー準位として E_{c2} と E_{c3} との間に有する（すなわち $E_{c2} < E_{cb} < E_{c3}$ となる）バッファ層107が挟まれていてもよい。バッファ層107の構成材料としては、例えば、酸化ユーロピウム（ Eu_2O_3 ）、酸化チタン、酸化スズ等が挙げられる。

[0035] 光電変換素子103に光を取り込むため、負極層102は、光透過性を有する材料、例えば、アンチモンドープ酸化インジウム（ATO）、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化亜鉛、酸化スズ、フッ素ドープ酸化インジウム（FTO）等で構成されているものがよい。本実施形態の光電変換素子103の製造過程においては、熱処理を行う必要があるため、負極層102の材料としては、これらの材料の中でも耐熱性を有するATOが好ましい。

[0036] 正極層（正極部材）101または負極層（負極部材）102は、上述のように、光電変換素子103に光を取り込むために、光を透過させる側に構成される場合には、光透過性を有する材料（即ち、透明又は半透明の電極材料）を用いるとよい。これらの電極層の電極材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が挙げられる。具体的には、例えば、酸化インジ

ウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド（IZO）、NESA等の導電性材料を用いて作製された膜や、金、白金、銀、銅等を用いて作製された膜が用いられる。これら電極材料の中でも、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。電極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、電極材料として、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等の有機の透明導電膜を用いてもよい。

[0037] 光を透過させる必要がない他方の電極は、透明でなくてもよく、該電極の電極材料としては、金属、導電性高分子等を用いることができる。電極材料の具体例としては、アルミニウム（Al）、亜鉛（Zn）等の金属、及びそれらのうち2つ以上の合金、又は、1種以上の前記金属と、金（Au）、銀（Ag）、白金、銅（Cu）、マンガン（Mn）、チタン（Ti）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、タングステン（W）及び錫（Sn）からなる群から選ばれる1種以上の金属との合金、グラファイト、グラファイト層間化合物、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体が挙げられる。合金としては、例えば、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金等が挙げられる。

[0038] 図1に示すように、光電変換素子103は、主に、無機半導体を主成分として含む複数の粒子104aによって構成される第一層104を有し、それぞれの粒子104aの表面に対し、ペロブスカイト構造体を主成分として含む薄膜によって構成される第二層105と、有機金属錯体を主成分として含む薄膜によって構成される第三層106と、を積層してなるとよい。つまり、光電変換装置100、光電変換素子103は、正極層101、第三層106、第二層105、第一層104、負極層102の順に並び、少なくとも、正極層101から負極層102への電流パスが形成されるように構成されて

いるとよい。形成される電流パスの数は多いほど好ましいが、隣接する電流パス同士は、電氣的に、互いに接続されていてもよいし、接続されていなくてもよい。なお、本実施形態における「層」は、一回または複数回の成膜プロセスで形成される膜を意味しており、平坦なものに限定されることはなく、また、一体でなくてもよいものとする。

[0039] さらに、三つの層104～106の材料・組成については、伝導帯（LUMO、励起状態）のエネルギー準位が、第一層104、第二層105、第三層106の順で高く、第二層の価電子帯（HOMO、基底状態）のエネルギー準位が、第三層106の価電子帯のエネルギー準位より高くなるように決定される。伝導帯において、第二層105のエネルギー準位が第一層104のエネルギー準位より高く、かつ第三層106のエネルギー準位が第二層105のエネルギー準位より高い。例えば、第一層104については、価電子帯のエネルギー準位を -8 eV 以上とし、伝導帯のエネルギー準位を -4 eV 以下とすることができる。このとき、第二層105については、価電子帯のエネルギー準位を -5.5 eV 以上とし、伝導帯のエネルギー準位を -3 eV 以下とすることができる。また、第三層106（好ましくは、例えば、無機遷移金属イオン106A）については、価電子帯のエネルギー準位を -6 eV 以上とし、伝導帯のエネルギー準位を -2 eV 以下とするのが好ましい。

[0040] 第一層104は、負極層102上に形成された複数の粒子104aの集合体であり、粒子104a間の空隙を複数有する多孔膜である。第二層105に接する粒子104aは、負極層102と電氣的に接続されるように、負極層102に対し、直接、または他の粒子104aを介して間接的に接触している。

[0041] 粒子104aに含まれる無機半導体としては、吸収波長が、紫外光域に含まれるものであることが好ましく、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられる。第一層104の厚みは、約 10 nm 以上 1000 nm 以下であることが好ましく、さらに約 50 nm 以上 500 nm 以下であることがより好ま

しい。

[0042] 第二層 105 は、その製造段階において、無機半導体の粒子 104 a の表面のうち露出している部分、すなわち、負極層 102、無機半導体の粒子 104 a のいずれとも接していない部分を覆う薄膜である。第二層 105 は、この露出している部分の全体を覆う必要はないが、上記電流パスを形成するために、少なくとも正極層 101 側を覆っていなければならない。

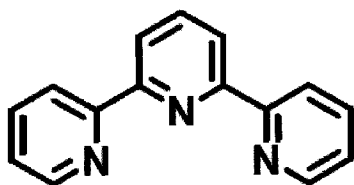
[0043] 第二層 105 を構成するペロブスカイト構造体は、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等の金属カチオン、 I^- 、 Cl^- 、 Br^- 等のハロゲン化アニオン、 $CH_3NH_3^+$ (MA)、 $NH=CHNH_2^+$ (FA)、 Cs^+ 等の有機カチオン、からなる複数の分子によって構成されるものである。金属カチオン、ハロゲン化物アニオン、有機カチオンのそれぞれから選択するイオンの数によって、バンドギャップの大きさ・形を変えることができる。ペロブスカイト構造体にスズを添加すると、バンドギャップが狭められ、近赤外光等の長波長の光に対する応答性を向上させることができる。ペロブスカイト構造体を構成するそれぞれの分子において、ハロゲン化アニオンは、金属イオンを中心とする正八面体の頂点に配され、有機カチオンは、金属イオンを中心とし、正八面体を内在させた立方体の頂点に配されている。

[0044] また、第二層 105 の価電子帯のエネルギー準位は、第三層 106 の価電子帯のエネルギー準位よりも高く、かつ同エネルギー順位と断続的に接続されていることが好ましい。これらの条件を満たす第二層 105 (ペロブスカイト構造体) の組成としては、例えば、 $CH_3NH_3PbI_3$ 、 $NH=CHNH_2PbI_3$ 、 CsI_3 等が挙げられる。この他に、 $CH_3NH_3PbI_3$ のハロゲン化物アニオンのうち、 I と Cl の組成比を変えたものも挙げられる。

[0045] 第三層 106 は、第一層 104、第二層 105 によって構成される光電変換素子前駆体のうち、第二層に含まれる、ペロブスカイト構造体の分子の表面(露出面)を覆う薄膜であるとよい。第三層 106 を構成する有機金属錯体の分子は、無機遷移金属イオン 106 A と、有機配位子 106 B と、を配位結合させることによって得られる。

- [0046] 無機遷移金属イオン 106A は、第二層 104 のペロブスカイト構造体と直接結合するように、第二層側に膜状に局在しているとよい。一方、有機配位子 106B は、第二層と反対側（正極側）に膜状に局在しているとよい。そして、後述する光電流の増幅を実現するために、有機金属錯体の分子は、正極層 101 側から第二層 105 側に向かう電流パスにおいて、有機配位子 106B、無機遷移金属イオン 106A の順で並ぶように、ペロブスカイト構造体の分子に結合されているとよい。つまり、無機遷移金属イオンからなる層と有機配位子イオンからなる層とに分けられる。なお、二つの層の境界については、例えば透過電子顕微鏡（TEM）等を用いて確認できることもある。
- [0047] ここでの無機遷移金属イオンとしては、例えば、還元準位が LUMO となる Eu^{3+} 、 Cr^{3+} 等、酸化準位が HOMO となる Ru^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 等が挙げられる。また、ここでの有機配位子としては、一般的な金属錯体の配位子、例えば、(i) カルボキシル基、ニトロ基、スルホ基、リン酸基、ヒドロキシ基、オキソ基、アミノ基等を有する有機化合物；(ii) エチレンジアミン誘導体；(iii) ターピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ビピリジン誘導体等の環ヘテロ原子含有有機配位子；(iv) カテコール誘導体、キノン誘導体、ナフトエ酸誘導体、アセチルアセトナート誘導体（具体的には例えば、アセチルアセトン）等のアセチルアセトナート系有機配位子（ここで、「アセチルアセトナート系有機配位子」とは、2つの酸素原子を介して多くの遷移金属イオンと（例えば六員環を形成しながら）配位結合可能な有機配位子を意味するものである。）等が挙げられる。なお、ターピリジン誘導体は、下記（1）式で表される組成を有するものである。

[0048] [化1]



[0049] なお、本実施形態の光電変換装置１００を光センサーに適用する場合、光電変換装置１００は、シリコン等の半導体基板やガラス基板に搭載されることになる。この場合、例えば、以下のようなデバイス構成を挙げることができる。

（１）透明性を有する負極層１０２が、前記半導体基板から最も離れた最上層に形成されている形態（即ち、入光側の最上層から、（透明）負極層１０２／第一層１０４／第二層１０５／第三層１０６／正極層１０１／（Ｓｉ）基板の順に積層された構成）、

（２）透明性を有する正極層１０１が、前記半導体基板から最も離れた最上層に形成されている形態（即ち、入光側の最上層から、（透明）正極層１０１／第三層１０６／第二層１０５／第一層１０４／負極層１０２／（Ｓｉ）基板の順に積層された構成）、

（３）透明性を有する負極層１０２が、前記ガラス基板に隣接するように形成されている形態（即ち、入光側の最上層から、（ガラス）基板／負極層１０２／第一層１０４／第二層１０５／第三層１０６／正極層１０１の順に積層された構成）

[0050] （光電変換装置の製造方法）

図２（ａ）～（ｅ）は、光電変換装置１００の製造過程における被処理体の断面図である。図３（ａ）、（ｂ）は、図２（ｃ）の被処理体の断面の一部Ｒを拡大したものである。

光電変換装置１００は、主に次の手順を経て製造することができる。

[0051] まず、図２（ａ）に示すように、光電変換素子１０３を形成するための、基材１０２Ａを含む負極層１０２となる部材を準備する。基材１０２Ａを含む負極層１０２となる部材としては、負極層として機能し、透明導電性を有する電極部材を用いる。ここでは、基材１０２Ａを含む負極層１０２となる部材の一面にバッファ層１０７を形成する場合について、例示しているが、このバッファ層１０７は形成しなくてもよい。バッファ層１０７は、スピニング法等を用いて、基材１０２Ａを含む負極層１０２となる部材に

材料の溶液を塗布し、それを加熱する（乾燥させる）ことによって形成することができる。この加熱は、例えば、約120～450℃で、10～60分程度行くとよい。バッファ層107の厚みが、例えば、1～100nm程度となるように、材料塗布の条件（塗布時間等）を調整するとよい。

[0052] 次に、図2（b）に示すように、基材102Aを含む負極層102となる部材の一面側に（バッファ層107がある場合にはそれを挟んで）、無機半導体を主成分として含む複数の粒子104Aによって構成される、第一層104を形成する。第一層104も、バッファ層107と同様に、その材料の溶液を塗布して加熱することによって形成することができる。この加熱も、例えば、約120～450℃で、10～60分程度行くとよい。第一層104の厚みが、例えば、約10～1000nm程度、好ましくは約50～500nm程度となるように、材料塗布の条件（塗布時間等）を調整するとよい。

[0053] 次に、図2（c）に示すように、スピコーティング法、ディップ法等を用いて、粒子104Aの表面に対し、ペロブスカイト構造体を主成分として含む材料の溶液を塗布し、それを加熱することによって第二層105を形成するとよい。この加熱は、例えば、約40～100℃で、5～10分程度行くとよい。第二層105の厚みが、例えば、1～10nm程度となるように、材料塗布の条件（塗布時間等）を調整する。液体状態の材料を用いることにより、シリコン等の固体状態の無機半材料を用いる場合に比べて、第二層105を薄く形成することができる。

[0054] 次に、図2（d）に示すように、第二層105の上に第三層106を形成するとよい。より詳細には、スピコーティング法、ディップ法等を用いて、第二層105の上に、有機金属錯体を主成分として含む材料の溶液を塗布し、それを加熱することによって第三層106を形成するとよい。実際には、第二層105形成時に、第一層の粒子104a同士の隙間がほぼ埋まった状態になる。そのため、第三層106は、第二層105の表面のうち主に正極層101側（基材102Aを含む負極層102となる部材と反対側）の露

出部分に、膜状に形成されることになることができる。

[0055] ここでの溶液の塗布および加熱は、二段階に分けて行うとよい。すなわち、一段階目として、ユーロピウム等の無機遷移金属の溶液を塗布して加熱し、続いて二段階目として、ターピリジン等の有機配位子の溶液を塗布して加熱するとよい。このように、第三層 106 の形成を二段回に分けて行う結果として、第三層 106 は、第二層 105 側から順に、無機遷移金属からなる層、有機配位子からなる層、を積層した構造になる。

[0056] 最後に、図 2 (e) に示すように、第三層 106 上に、より詳細には有機配位子からなる層の上に、正極として機能し、導電性を有する電極部材 101A を載せることにより、本実施形態の光電変換装置 100 を得ることができる。

[0057] 図 3 (a) ~ (c) は、本実施形態に係る光電変換装置 100 の動作原理(作用)を説明する図である。それぞれ、光を照射する前、光を照射した直後、光を照射して所定の時間が経過した後における、各層のエネルギーバンドの構造を示している。

[0058] 光を照射していない状態では、第三層 106 の伝導帯のエネルギー準位が、正極層 101 側で、正極層 101 のフェルミ準位より高くなっており、図 3 (a) に示すように、正極層 101 から負極層 102 に向かう電流はブロックされている。

[0059] 光電変換素子に光が照射されると、第二層 105 を構成するペロブスカイト構造体が、その光を吸収して電子と正孔を発生させ、図 3 (b) に示すように電子は伝導帯に移り、正孔は価電子帯に移る。

[0060] このとき、第一層、第二層、第三層の伝導帯のエネルギー準位 E_{c1} 、 E_{c2} 、 E_{c3} が、 $E_{c3} > E_{c2} > E_{c1}$ の関係にあるため、図 3 (c) に示すように、第二層で発生して同層の伝導帯に移った電子は、より低いエネルギー状態となる第一層の伝導帯に移る。一方、第一層、第二層、第三層の価電子帯のエネルギー準位 E_{v1} 、 E_{v2} 、 E_{v3} が、 $E_{v2} > E_{v1}$ 層、 $E_{v2} > E_{v3}$ となっているため、図 3 (c) に示すように、第二層で発生して価電子帯に移った正孔

は、第一層、第三層と比べて相対的に高い（正孔にとっては低い）エネルギー状態となる第二層の価電子帯にトラップされる。

[0061] トラップされて集中して分布している正孔の影響（正の電位）により、第二層の価電子帯の近傍においては、電子のポテンシャルエネルギーが低下し、伝導帯のエネルギー準位が低下する。伝導帯のエネルギー準位は、正孔がトラップされている第二層に近いほど大きく低下するため、第三層の伝導帯のエネルギー準位は、第二層側でより低くなり、正極層側が尖った形状となる。したがって、正極層 101 に存在する電子にとって、第三層のエネルギー障壁が薄くなり、負極層側へトンネルすることが可能となる。つまり、第三層のエネルギー障壁にブロックされていた正極側の多数の電子（光を照射していない状態における電子）を、光電変換素子に光が照射されると、薄くなったエネルギー障壁をトンネル（透過）させ、これらを負極側に流れ込ませることにより、照射した光によって直接発生する電流の大幅な増幅を実現することができると考えられる。

[0062] 第三層 106 の厚さは、例えば、約 1 nm 以上 10 nm 以下であることが好ましい。第三層 106 が 10 nm より厚いと、エネルギー障壁が厚くなり過ぎて十分なトンネル確率が得られなくなり、光電変換素子 103 における光電流の増幅が妨げられてしまう。また、第三層 105 が 1 nm より薄いと、光が照射されず、バンドが曲がっていないときにもトンネル電流が流れることになり、光電変換素子 103 の光検出機能が意味をなさなくなってしまう。

[0063] 以上のように、本実施形態に係る光電変換装置 100 は、正極層 101 と負極層 102 との間の電圧印加により、駆動された状態で光が照射されると、光電流を発生させ、それを増幅して出力することができる。低電圧で駆動することができるため、ノイズの発生を抑えた状態での出力が可能であり、光電流の測定精度を向上させることができる。例えば、1 V 以下の駆動電圧でも高倍率の増幅が可能であることから、高バイアス（即ち、高電圧駆動回路）が不要となり、その結果、電源として乾電池等の小型バッテリーを使用

することが可能となる。これにより、従来に無いような、製品のコンパクト化が達成できる。さらに、本実施形態の光電変換装置100であれば、実施例として後述するように、吸収した光を 10^5 倍のオーダーで増幅することができるため、弱い光であっても容易に検出することができる。さらに、本実施形態の光電変換装置100は、各層の材料の組み合わせ、組成を調整することにより、エネルギー準位の形状を容易に変化させることができるため、応答感度を高めることができ、また、所望の波長の光を選択的に吸収することもできる。

実施例

[0064] 以下、実施例により本発明の効果をより明らかなものとする。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することができる。

[0065] (実施例1)

上述した光電変換装置の製造方法に沿って、具体的には次の条件で、実施例1の光電変換装置100を製造した。

[0066] まず、基材を含む負極層となる部材として、アンチモンドープ酸化インジウム(A TO)を成分とする部材を準備した。この部材の一面に対し、10 mM濃度で塩化ユーロピウム水和物($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を含むエタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)液200 μl を、3000 rpmの回転数でスピンコーティングした。続いて、スピンコーティングされた混合液に対し、120℃で10分間の加熱、450℃で1時間の加熱を順に行い、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)を主成分とするバッファ層を形成した。

[0067] 次に、バッファ層に対し、酸化チタン(TiO_2)ペースト(PST18NR、日揮触媒化成株式会社製)とエタノールとを1:3.5の重量比で含む混合液120 μl を、6000 rpmの回転数でスピンコーティングした。続いて、スピンコーティングされた混合液に対し、120℃で10分間の加熱、450℃で1時間の加熱を順に行い、酸化チタンを主成分とする複数の粒子からなる第一層(多孔膜)を形成した。

[0068] 次に、第一層の各粒子に対し、0.5 M以下の濃度で、ヨウ化鉛 (PbI_2) およびメチルアンモニウムを含む、ジメチルホルムアミド (DMF) およびジメチルスルホキシド (DMSO) の混合溶液 $100\ \mu\text{l}$ を、 $5000\ \text{rpm}$ の回転数でスピンコーティングした。続いて、スピンコーティングされた混合液に対し、 40°C で5分間の加熱、 70°C で5分間の加熱、 100°C で10分間の加熱を順に行い、ペロブスカイト構造体 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) を主成分とする第二層を形成した。

[0069] 次に、第二層に対し、5 mM濃度で塩化ユーロピウム (EuCl_3) を含むイソプロピルアルコール (IPA) 液 $100\ \mu\text{l}$ を、 $5000\ \text{rpm}$ の回転数でスピンコーティングした。続いて、スピンコーティングされた混合液に対し、 100°C で15分間の加熱を行い、ユーロピウムを主成分とする層を形成した。

[0070] 次に、このユーロピウムを主成分とする層に対し、20 mM濃度でターピリジン ($2, 2' : 6', 2''\text{-terpyridine}$) を含むイソプロピルアルコール (IPA) 液 $200\ \mu\text{l}$ を30秒保持した後、 $3000\ \text{rpm}$ の回転数でスピンコーティングした。続いて、スピンコーティングされた混合液に対し、 100°C で15分間の加熱を行い、ターピリジンを主成分とする層を形成した。

[0071] 最後に、第一層、第二層、第三層からなる積層体を挟んで負極層と反対側に、かつ第三層に接するように、正極層 (Ag) を形成する (成膜する、蒸着する) ことにより、本発明の光電変換装置を得ることができる。

[0072] (比較例1)

上述した光電変換装置の製造方法に沿って第二層まで形成し、第一層、第二層からなる積層体を挟んで負極層と反対側に、かつ第二層に接するように正極層を形成し、これを比較例1の光電変換装置とした。第三層を有していない点以外の構成については、実施例1の光電変換装置と同様であり、実施例1と同様の条件で、比較のための光電変換装置を製造した。

[0073] (比較例2)

上述した光電変換装置の製造方法に沿って第二層まで形成し、第三層のうち無機遷移金属イオン 106 Aのみを積層した。第一層、第二層、第三層 106 Aからなる積層体を挟んで負極層と反対側に、かつ第三層 106 Aに接するように正極層を形成し、これを比較例 2 の光電変換装置とした。第三層 106 Bを有していない点以外の構成については、実施例 1 の光電変換装置と同様であり、実施例 1 と同様の条件で、比較のための光電変換装置を製造した。

[0074] (比較例 3)

上述した光電変換装置の製造方法に沿って第二層まで形成し、第三層のうち有機配位子 106 Bのみを積層した。第一層、第二層、第三層 106 Bからなる積層体を挟んで負極層と反対側に、かつ第三層 106 Bに接するように正極層を形成し、これを比較例 2 の光電変換装置とした。第三層 106 Aを有していない点以外の構成については、実施例 1 の光電変換装置と同様であり、実施例 1 と同様の条件で、比較のための光電変換装置を製造した。

[0075] (実施例 2)

上述した光電変換装置の製造方法に沿って第一層まで形成し、第二層を形成する際の混合液の濃度を 0.5 M以上とした。この際、第二層 105 の厚みが、10 nm以上となるように、材料塗布の条件（塗布時間等）を調整した。第三層は実施例 1 と同様の手法で成膜し、第一層、第二層、第三層からなる積層体を挟んで負極層と反対側に、かつ第三層に接するように正極層を形成し、これを実施例 2 の光電変換装置とした。第二層の成膜時の濃度以外の構成については、実施例 1 の光電変換装置と同様であり、実施例 1 と同様の条件で、本発明の光電変換装置を製造した。

[0076] (実施例 3)

実施例 1 の光電変換装置の製造方法において、第三層を形成する際に用いたターピリジン (2, 2' : 6', 2''-terpyridine) の代わりに、アセチルアセトン (2, 4-pentanedione) を用いること以外の方法については、実施例 1 と同様の条件に準じて、本発明の光電変換

装置を製造する。

[0077] (実施例4)

実施例1と同様の条件で、第二層まで形成した。第三層を形成する際に、塩化ユーロピウムに代えて、5 mM濃度で塩化鉄 (FeCl_3) を含ませたイソプロピルアルコール液 100 μl を、スピンコーティングした。続いて、100°Cで15分間の加熱を行い、鉄を主成分とする層を形成した。この層に対し、実施例1と同様に、20 mM濃度でターピリジンを含ませたイソプロピルアルコール液 100 μl をスピンコーティングし、100°Cで15分間の加熱を行い、ターピリジンを主成分とする層を形成した。第三層の第二層側に、バンド構造が変形しやすい酸化鉄層が形成されるため、ここでは、この酸化鉄層の伝導体のエネルギー準位が、第二層の伝導体のエネルギー準位より高くなるように、処理条件を調整した。正極層については、実施例1と同様の条件で形成した。

[0078] (実施例5)

実施例1と同様の条件で、第二層まで形成した。第三層を形成する際に、塩化ユーロピウムに代えて、5 mM濃度で塩化コバルト (CoCl_2) を含ませたイソプロピルアルコール液 100 μl を、スピンコーティングした。続いて、100°Cで15分間の加熱を行い、コバルトを主成分とする層を形成した。この層に対し、実施例1と同様に、20 mM濃度でターピリジンを含ませたイソプロピルアルコール液 100 μl をスピンコーティングし、100°Cで15分間の加熱を行い、ターピリジンを主成分とする層を形成した。正極層については、実施例1と同様の条件で形成した。

[0079] [測定1]

実施例1の光電変換素子に対して様々な波長の光を照射し、それぞれの場合における外部量子効率 (EQE) を測定した。正極層と負極層との間に印加する電圧を、-0.5 Vとした。図4は、その測定結果を示すグラフである。このグラフにおいて、横軸は照射した光の波長 (nm) を示し、縦軸は外部量子効率 (%) を示している。外部量子効率は、光電変換素子が単位時

間、単位面積当たりに入射した光子の数 N_e と、入射した光子のうち変換されて発生する電子の数 N_c と、の比率 (N_e/N_c) を意味している。

[0080] このグラフから、波長400～750nm程度の可視光を照射した場合、 $5 \times 10^4\%$ 以上の高い外部量子効率が得られていることが分かる。つまり、従来の光電変換素子で検知される紫外光に比べて、エネルギーが低い可視光についても、本発明の光電変換素子（光電変換装置）を用いれば、十分に検知し得ることが分かる。

[0081] [測定2]

実施例1の光電変換素子に対して様々な波長の光を照射することにより、実施例1の光電変換素子に対して様々な電圧を印加し、また、様々な光照射条件を設定し、それぞれの場合において発生する光電流を測定した。図5は、その測定結果を示すグラフである。このグラフにおいて、横軸は印加電圧 (V) を示し、縦軸は光電流密度 (A/cm^2) を示している。光照射条件としては、次の4つの条件A～Cを設定した。

条件A：約 $1.0 mW/cm^2$ の太陽光を照射する。

条件B：約 $0.7 mW/cm^2$ の可視光を照射する。

条件C：光照射を行わない。

[0082] このグラフから、わずかな電圧印加によって、可視光の照射を行った場合（条件A、B）にも、 $10^{-3} A/cm^2$ 以上の大きい光電流（密度）を発生していることが分かる。つまり、本発明の光電変換素子（光電変換装置）は、低電圧で駆動させることができ、可視光について十分に検知し得ることが分かる。低電圧で駆動することにより、ノイズの発生を抑えることができる。これらに対して、光照射を行わなかった場合（条件C）に発生する光電流は、 $10^{-5} A/cm^2$ 以下となっており、光が照射されていないときに発生する電流、すなわちリーク電流が、十分に抑えられていることを確認することができる。

[0083] [測定3]

実施例1の光電変換素子に対して様々な電圧を印加し、また、様々な光照

射条件を設定し、それぞれの場合について、〔測定 2〕と同様に光電流を測定した。図 6 は、その測定結果を示すグラフである。このグラフの横軸、縦軸は、図 5 のグラフと同様である。光照射条件としては、次の 4 つの条件 E ～ H を設定した。

条件 E：製造直後に、約 1.0 mW/cm^2 の太陽光を照射する。

条件 F：製造して約一週間の経過した後、約 1.0 mW/cm^2 の太陽光を照射する。 条件 G：製造直後であって、光照射を行わない。

条件 H：製造して約一週間の経過した後であって、光照射を行わない。

[0084] このグラフから、わずかな電圧印加によって、可視光の照射を行った場合（条件 E、F）、 10^{-3} A/cm^2 以上の大きい光電流（密度）を発生する結果は、時間が経過してもほぼ変わらないことが分かる。また、光照射を行わなかった場合（条件 D）に発生する光電流は、 10^{-5} A/cm^2 以下となっており、リーク電流が十分に抑えられている結果は、時間が経過してもほぼ変わらないことが分かる。したがって、本発明の光電変換素子（光電変換装置）は、時間経過に対し、高い信頼性を有していることが分かる。

[0085] [測定 4]

比較例 1、比較例 2 および比較例 3 で作製された光電変換素子に対して約 0.7 mW/cm^2 の可視光を照射することにより、また、比較例 1、比較例 2 および比較例 3 で作製された光電変換素子に対して様々な電圧を印加し、また、それぞれの場合において発生する光電流を測定した。図 7 は、その測定結果を示すグラフである。このグラフにおいて、横軸は印加電圧（V）を示し、縦軸は光電流密度（ A/cm^2 ）を示している。実線が光照射時の電流、破線が暗所下での電流である。

[0086] このグラフから、第三層が存在しない場合、暗電流が増大し、光照射に対する応答はみられない。第三層のうち、有機配位子 106 B が存在しない場合も同様である。第三層のうち、金属層 106 A が存在しない場合には、リーク電流は抑えられるが、光照射に対する応答はみられない。したがって、本発明の光電変換素子は第一層、第二層、第三層の積層構造が重要であるこ

とが確認できる。

[0087] [測定5]

実施例1、2、4、5の光電変換素子に対し、所定のタイミングで光照射条件を設定し、それぞれの光電変換素子において発生する光電流について、[測定2]と同様に測定した。正極層と負極層との間に印加する電圧を、 -0.5 V とした。光電変換素子に照射する光の波長、放射照度を、それぞれ 550 nm 、 0.76 mW/cm^2 とした。図8、9は、それぞれ実施例1、実施例2の光電変換素子に対応する測定結果を示すグラフである。図10は、実施例4、実施例5の光電変換素子に対応する測定結果を示すグラフである。これらのグラフにおいて、横軸は経過時間(s)を示し、縦軸は光電流(A/cm^2)を示している。

[0088] 図8のグラフから、実施例1の光電変換素子における光電流は、瞬時に略最大値(最大値:約 1.0 A/cm^2)まで起ち上がっている。一方、図9のグラフから、実施例2の光電変換素子における光電流は、 $0\sim$ 約 0.04 A/cm^2 までは瞬時に起ち上がるが、そこから電流値は徐々に増大し、10秒かかっても飽和しない。つまり、実施例2の光電変換素子では、光を吸収し、光電流が起ち上がってから最大値に達するまで10秒以上かかることが分かる。因みに、その電流値は実施例1と比較して低い値であった。

[0089] 図10のグラフから、実施例4、5の光電変換素子においても、光の照射に対応した瞬時の起ち上がりが見られる。光電流の増幅率は、実施例4では20倍、実施例5では42倍となっている。

[0090] 上記の比較結果から、第二層の厚みが 10 nm 未満であることにより構成される本発明の光電変換素子(光電変換装置)は、第二層の厚みが 10 nm 以上であることにより構成される本発明の光電変換素子(光電変換装置)よりも、照射される光に対して、より高い応答速度(即ち、より優れた応答速度)を有していることが確認できる。また、上記の比較結果から、第三層を形成するための有機金属錯体として、ユーロピウムイオンを用いた場合だけでなく、他の材料(ここでは、Fe、Co)を用いた場合にも、本発明の光

電変換素子が実用可能であることが確認できる。

[0091] 次いで、実施例1の光電変換素子の断面を観察した。その結果を図11および図12に示した。

図11(a)は、断面SEM(走査型電子顕微鏡)による観察結果であり、図11(b)は、XRD(X線回折装置による結晶構造分析)による観察結果である。図11(a)から、第一層、第二層および第三層からなる積層体の厚みが、約180nmであることが確認された。また、図11(b)から、酸化チタンおよびペロブスカイトに由来する回折ピークが観測された。これらの結果から、積層による構造の変化はないことが分かる。

[0092] 図12(a)は、断面TEM(透過電子顕微鏡)による観察結果であり、図12(b)は、EDSマッピング(エネルギー分散型X線分光器による元素分析)による観察結果である。図12(a)から、第一層、第二層および第三層からなる積層体の断面に関して、第一層の酸化チタンの表面上に、2〜3nm程度の微粒子が存在していることが分かる。また、図12(b)から、前記微粒子が、鉛(Pb)元素およびユーロピウム(Eu)元素を含むことが観測されており、第二層および第三層は、第一層より上の各層に当該微粒子が存在してなるものであることが分かる。

符号の説明

[0093] 100・・・光電変換装置
101・・・正極層
102・・・負極層
103・・・光電変換素子
104・・・第一層
105・・・第二層
106・・・第三層
106A・・・無機遷移金属
106B・・・有機配位子
107・・・バッファ層

請求の範囲

- [請求項1] 無機半導体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第一層と、
- 前記粒子またはその凝集体の表面に対し、ペロブスカイト構造体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第二層と、
- 有機金属錯体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第三層と、を順に積層してなり、
- 伝導帯において、前記第二層のエネルギー準位が前記第一層のエネルギー準位より高く、かつ前記第三層のエネルギー準位が前記第二層のエネルギー準位より高く、
- 価電子帯における前記第二層のエネルギー準位が、前記第三層のエネルギー準位より高いことを特徴とする光電変換素子。
- [請求項2] 前記第二層が、価電子帯と伝導帯との間におけるエネルギー差が 3.1 eV 未満である層であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記第一層および／または前記第三層が、価電子帯と伝導帯との間におけるエネルギー差が 3.1 eV 以上である層であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の光電変換素子。
- [請求項4] 価電子帯において、前記第二層と前記第三層とのエネルギー準位差が、 0.1 eV 以上あることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記有機金属錯体が、無機遷移金属と有機配位子とが配位結合してなる錯体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項6] 前記有機配位子が環ヘテロ原子含有有機配位子またはアセチルアセトナート系有機配位子であることを特徴とする請求項5に記載の光電変換素子。

- [請求項7] 前記有機金属錯体が、無機遷移金属と、環ヘテロ原子含有有機配位子が有する環ヘテロ原子の非結合電子対とが、配位結合してなる錯体であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項8] 前記無機遷移金属が、前記第二層側に局在していることを特徴とする請求項5～7のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項9] 前記無機遷移金属がユーロピウムであり、前記環ヘテロ原子含有有機配位子がターピリジンであることを特徴とする請求項6～8のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項10] 前記無機半導体が、吸収波長を紫外光域に有する無機半導体であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項11] 前記無機半導体が、酸化チタンであることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項12] 前記第二層が、1 nm以上10 nm以下の厚みを有する薄膜あるいは粒子またはその凝集体であることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項13] 前記ペロブスカイト構造体が、組成式 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ で表される化合物であることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項14] 前記第一層が、 -8 eV 以上の価電子帯のエネルギー準位を有し、かつ、 -4 eV 以下の伝導帯のエネルギー準位を有する層であることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項15] 前記第二層が、 -5.5 eV 以上の価電子帯のエネルギー準位を有し、かつ、 -3 eV 以下の伝導帯のエネルギー準位を有する層であることを特徴とする請求項1～14のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項16] 前記第三層が、 -6 eV 以上の価電子帯のエネルギー準位を有し、

かつ、 -2 eV 以下の伝導帯のエネルギー準位を有する層であることを特徴とする請求項1～15のいずれか一項に記載の光電変換素子。

[請求項17] 請求項1～16のいずれか一項に記載の光電変換素子において、
前記第一層を挟んで前記第二層の反対側に、負極層が積層され、
前記第三層を挟んで前記第二層の反対側に、正極層が積層されてなることを特徴とする光電変換装置。

[請求項18] 無機半導体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第一層と、ペロブスカイト構造体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第二層と、が積層されてなり、前記第二層の伝導帯のエネルギー準位が、前記第一層の伝導帯のエネルギー準位より高いことを特徴とする光電変換素子前駆体。

[請求項19] 請求項17に記載の光電変換装置において、前記第二層に可視光および/または近赤外光を受光させることにより、前記負極層と前記正極層との間に電圧を印加し、流れる電流の測定結果から可視光および/または近赤外光を検出する工程を含むことを特徴とする光の検出方法。

[請求項20] 基材の表面に、無機半導体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第一層が積層された第一積層体を形成する第一工程と、

前記第一層の露出面に、ペロブスカイト構造体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第二層が積層された第二積層体を形成する第二工程と、

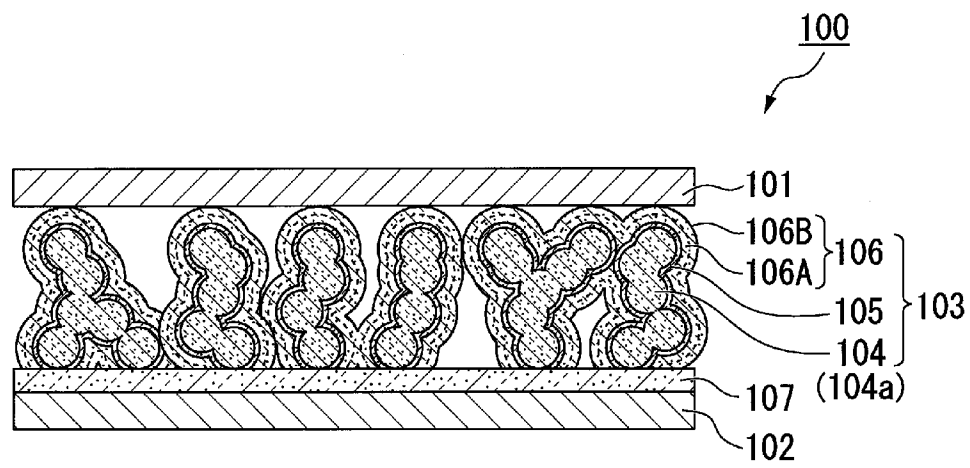
前記第二層の露出面に、有機金属錯体を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第三層が積層された第三積層体を形成する第三工程と、を有することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

ここで、各層の伝導帯のエネルギー準位が、前記第一層、前記第二

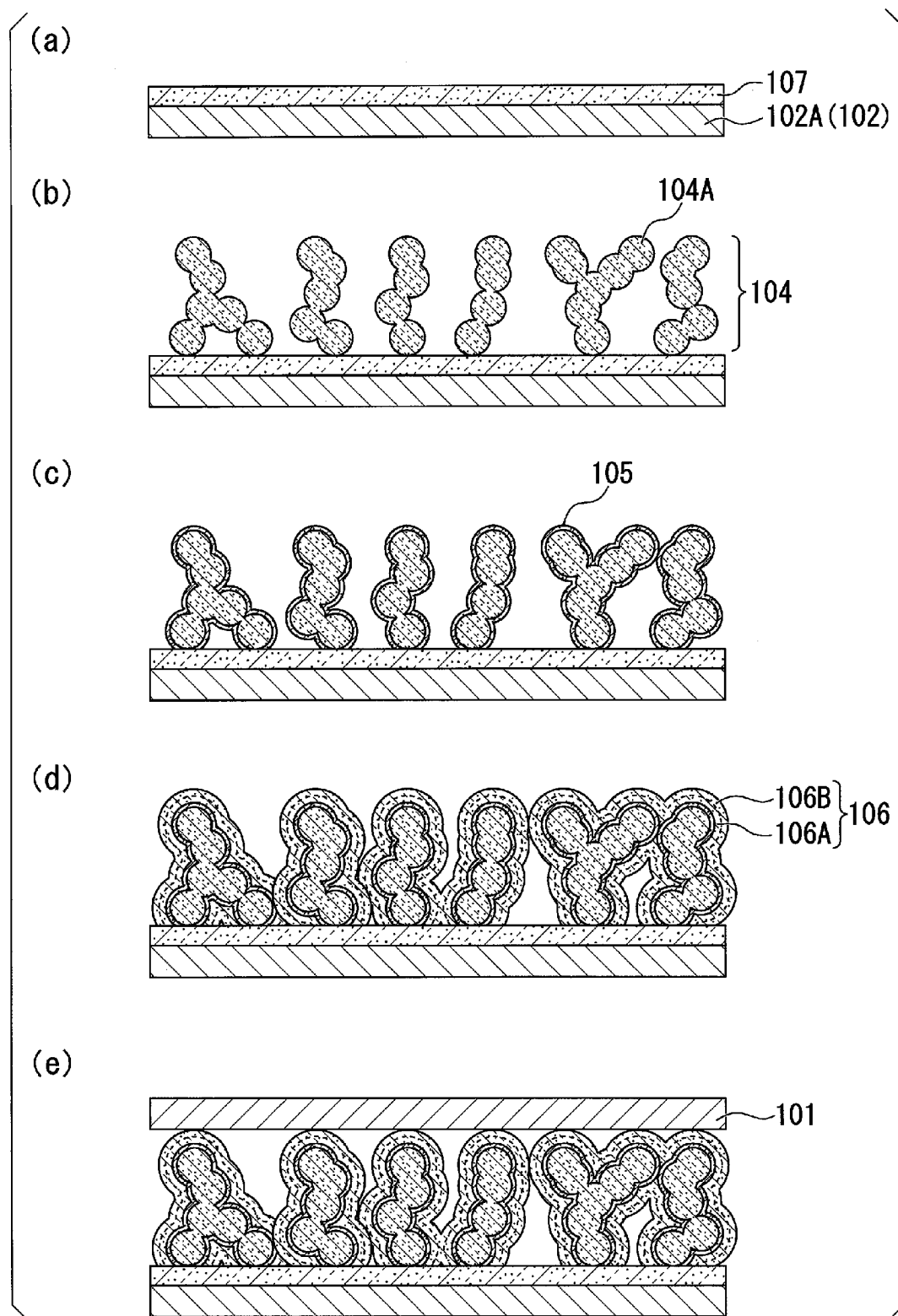
層、前記第三層の順で高く、かつ、前記各層の価電子帯における前記第二層のエネルギー準位が、前記第三層のエネルギー準位より高い。

[請求項21] 前記第三工程が、前記第二層の露出面に、無機遷移金属を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される層を形成し、次いで、前記層に含まれる無機遷移金属に、有機配位子を配位結合させる工程を含むことを特徴とする請求項20に記載の光電変換素子の製造方法。

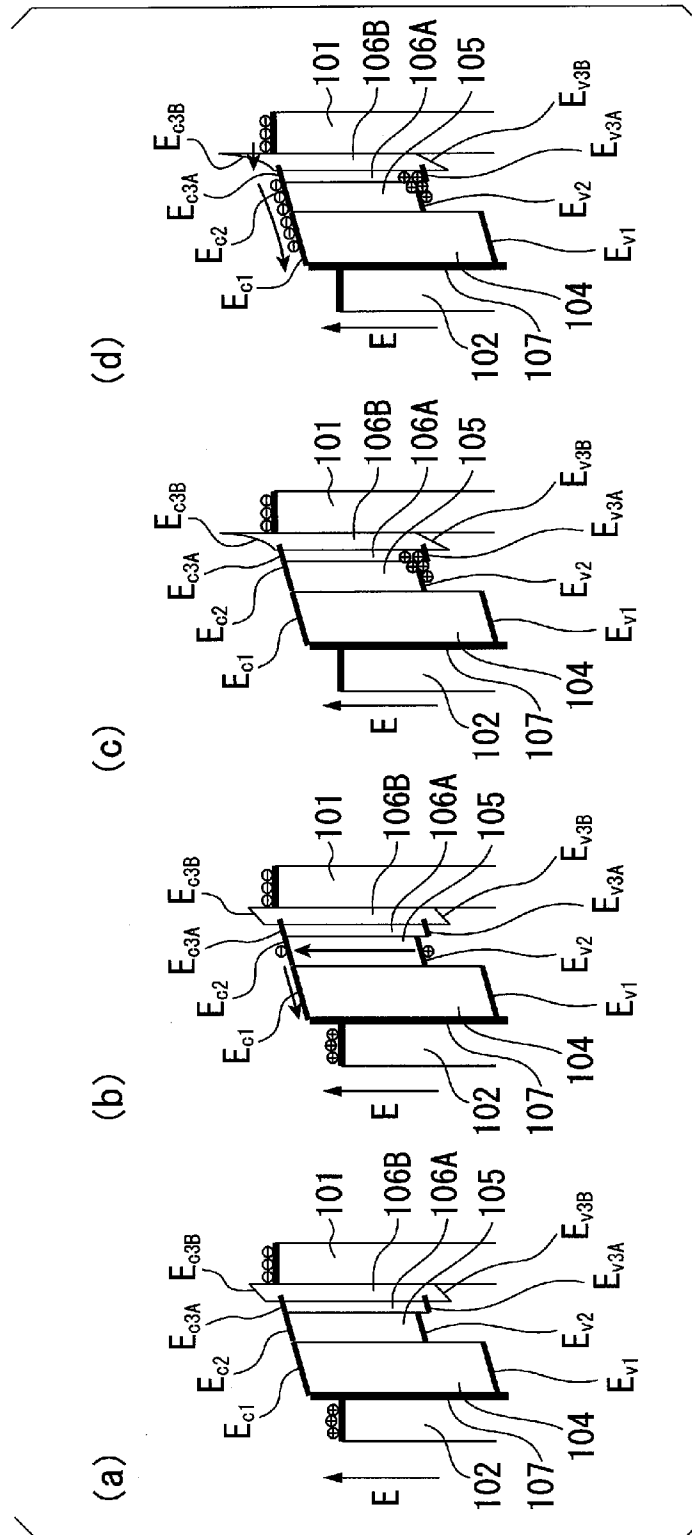
[図1]



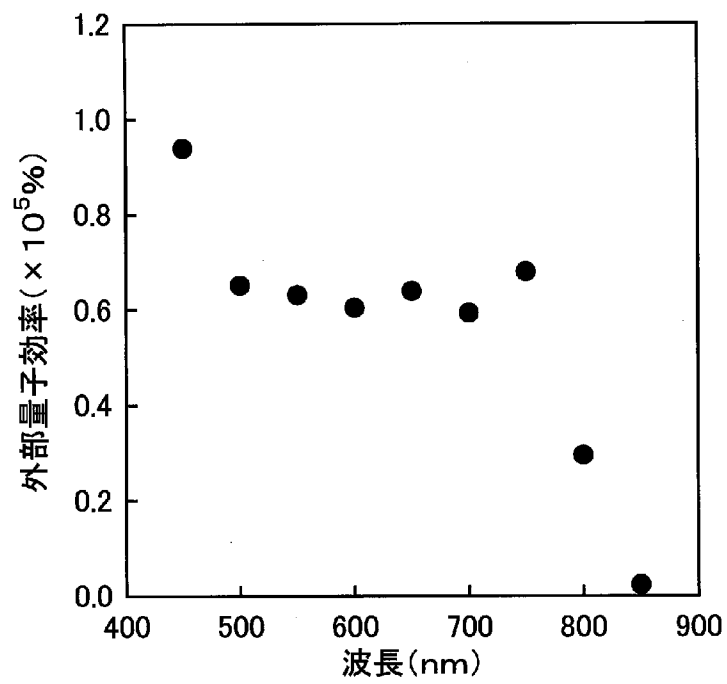
[図2]



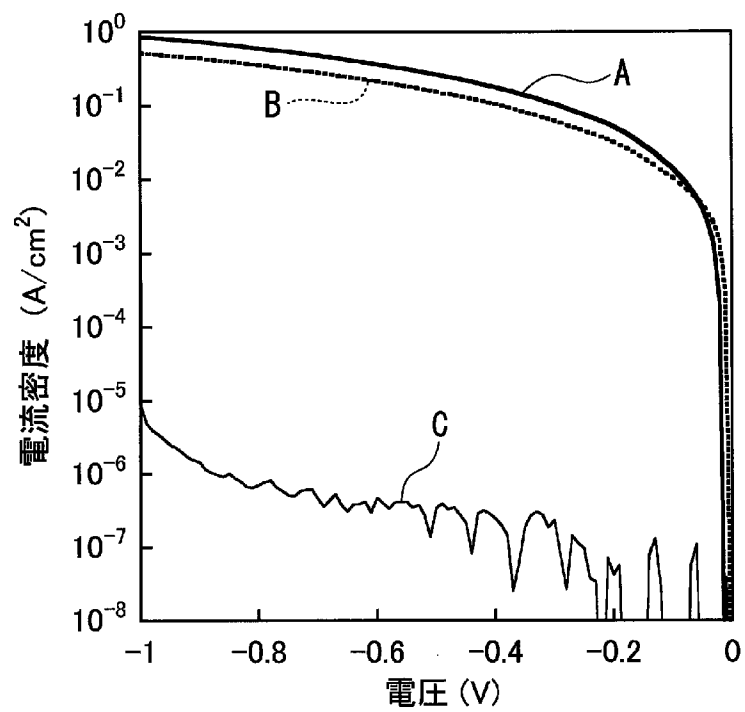
[図3]



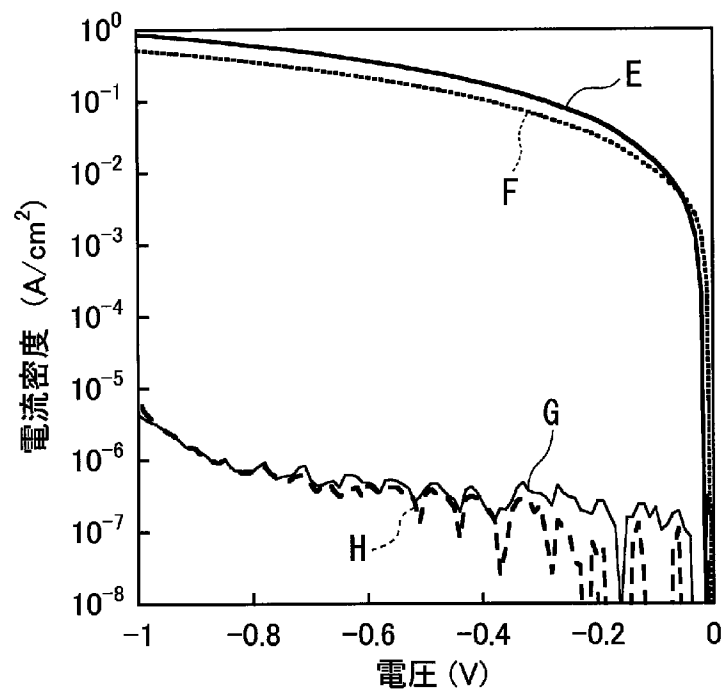
[図4]



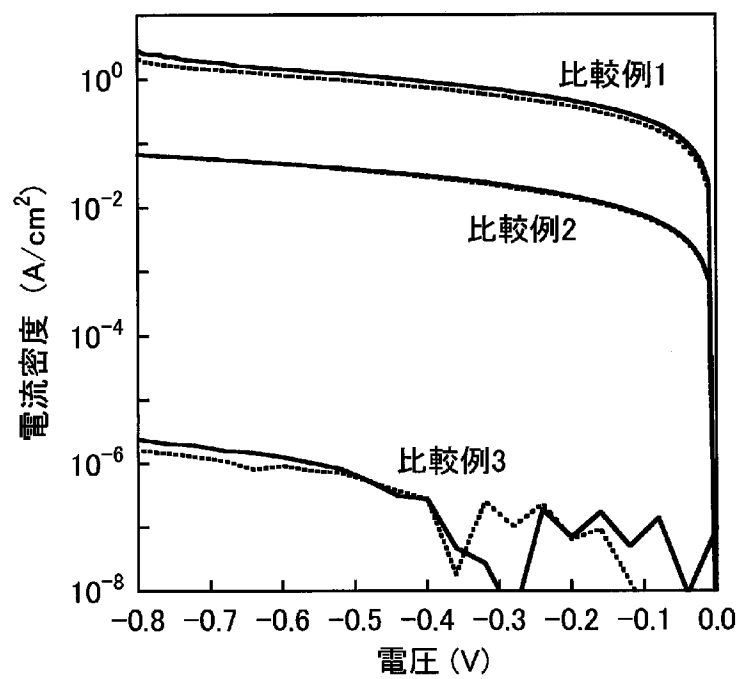
[図5]



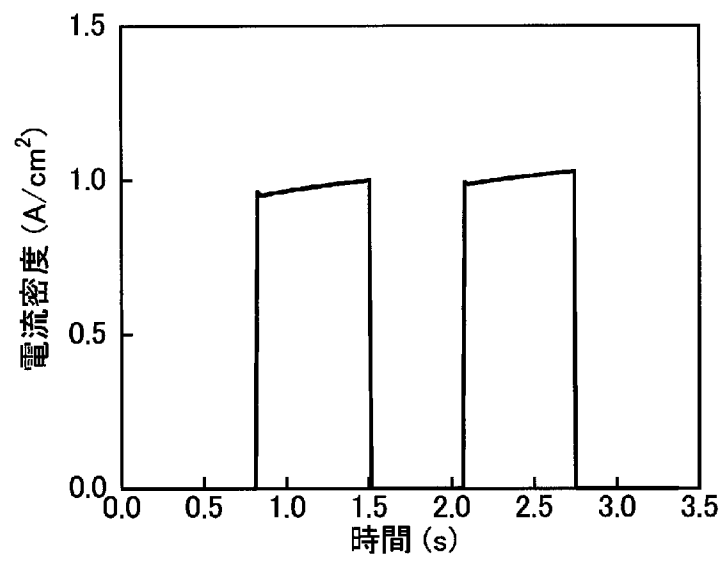
[図6]



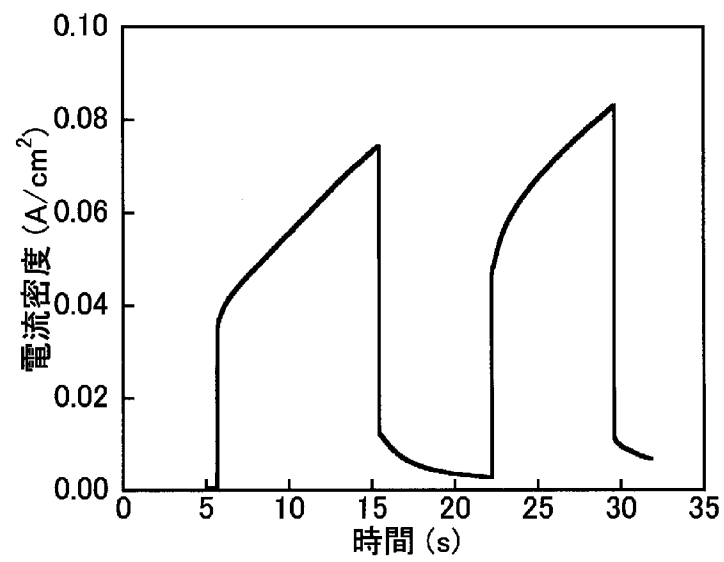
[図7]



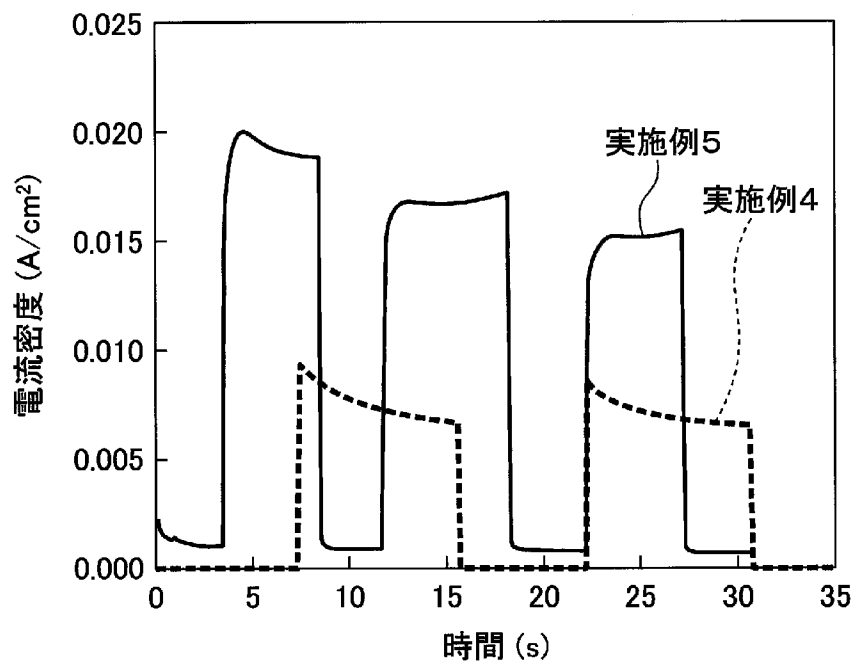
[図8]



[図9]

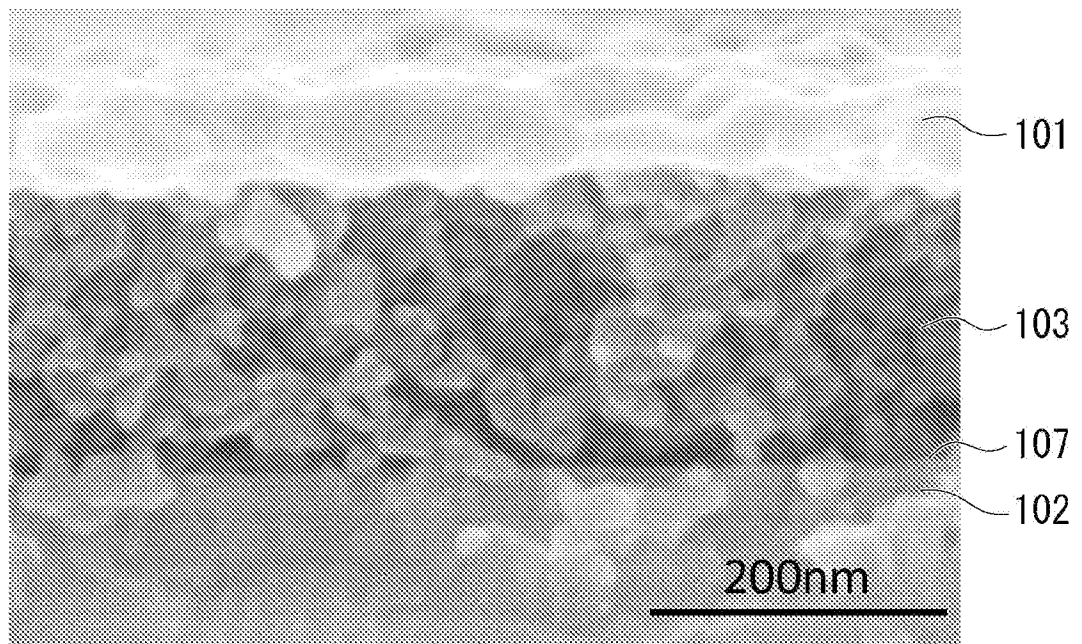


[図10]

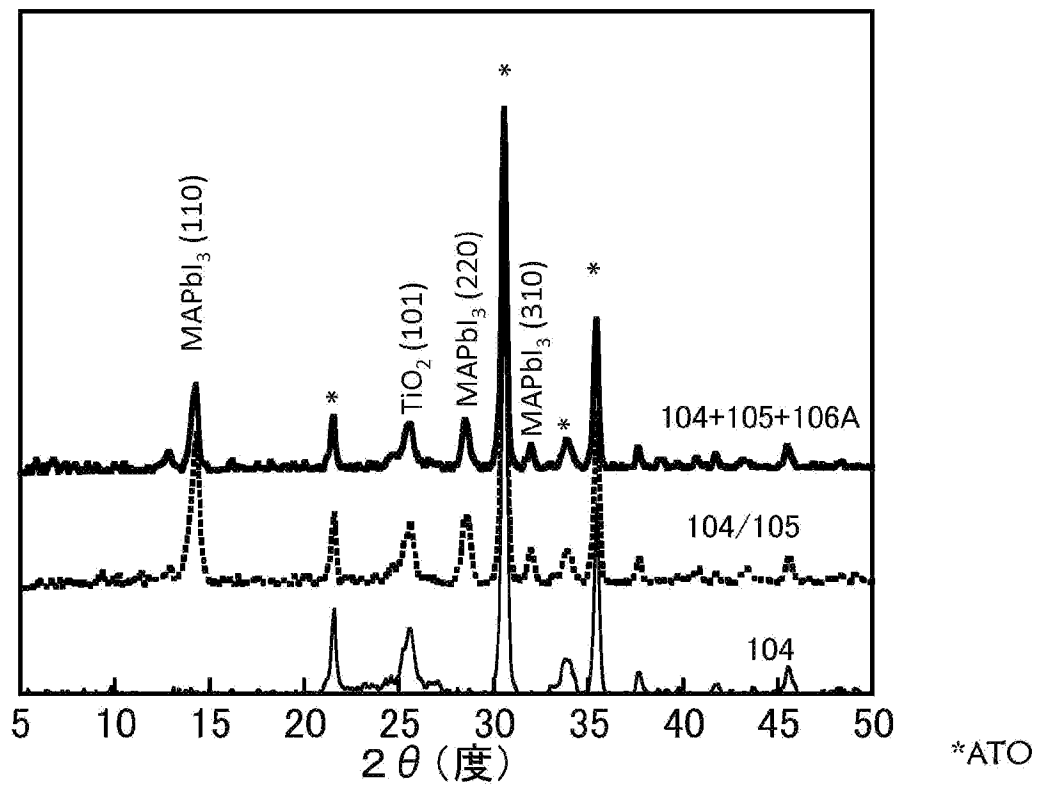


[図11]

(a)

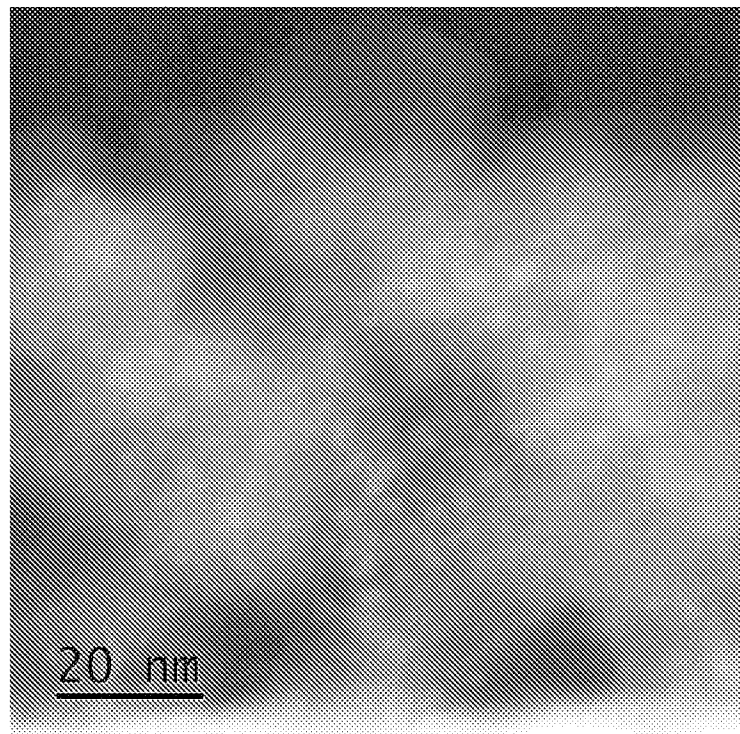


(b)

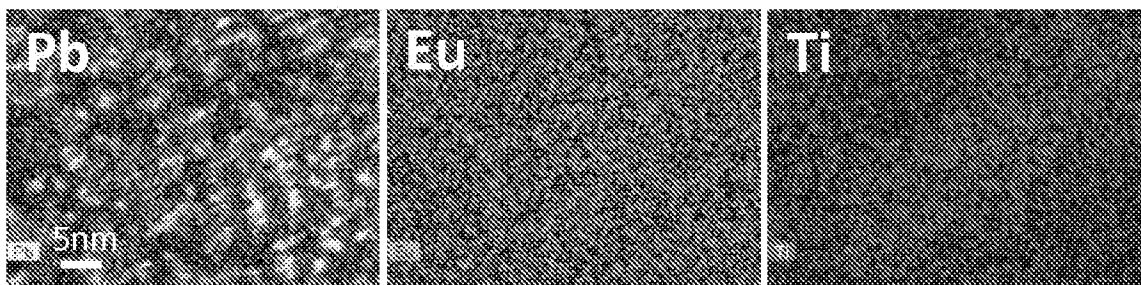


[図12]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/003420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01L51/42 (2006.01) i

FI: H01L31/08 T

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01L31/00-31/20, 51/42-51/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-66096 A (AISIN SEIKI CO., LTD.) 06 April	18
Y	2017, paragraphs [0041]-[0044], fig. 4, paragraphs [0033]-[0049], fig. 1-5	1-7, 10-17, 19-20
Y	JP 2017534179 A (OKINAWA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY SCHOOL CORPORATION) 16 November 2017, claims 2-3, paragraphs [0014], [0015], fig. 2	1-7, 10-17, 19-20
A	US 2017/0301479 A1 (ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE (EPFL)) 19 October 2017, entire text, all drawings	1-21
A	US 2018/0366277 A1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 20 December 2018, entire text, all drawings	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"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

17.03.2020

Date of mailing of the international search report

31.03.2020

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/003420

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DONG, R, et al., High-Gain and Low-Driving-Voltage Photodetectors Based on Organolead Triiodide Perovskites, ADVANCED MATERIALS, 21 January 2015, vol. 27, pp. 1912-1918, entire text, all drawings	1-21
A	FU, Y, et al., High performance photomultiplication perovskite photodetectors with PC60BM and NPB as the interlayers, ORGANIC ELECTRONICS, 18 September 2017, vol. 51, pp. 200-206, entire text, all drawings	1-21
A	ISHII, A, et al., Sensitive Photodetection with Photomultiplication Effect in an Interfacial Eu ²⁺ /3 ⁺ Complex on a Mesoporous TiO ₂ Film, APPLIED MATERIALS & INTERFACES, 22 January 2018, vol. 10, pp. 5706-5713, entire text, all drawings	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/003420

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-66096 A	06.04.2017	(Family: none)	
JP 2017-534179 A	16.11.2017	US 2017/0338430 A1 paragraphs [0042], [0043], fig. 2 WO 2016/072092 A1 EP 3216066 A1 KR 10-2017-0066576 A CN 107112419 A WO 2016/038501 A2	
US 2017/0301479 A1	19.10.2017		
US 2018/0366277 A1	20.12.2018	EP 3416206 A1 CN 109148687 A KR 10-2018-0137431 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 51/42(2006.01)i FI: H01L31/08 T		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L31/00-31/20, 51/42-51/48		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2017-66096 A (アイシン精機株式会社) 06.04.2017 (2017-04-06) 段落 [0041] - [0044], 第4図	18
Y	段落 [0033] - [0049], 第1-5図	1-7, 10-17, 19-20
Y	JP 2017-534179 A (学校法人沖縄科学技術大学院大学学園) 16.11.2017 (2017-11-16) 請求項2-3, 段落 [0014] - [0015], 第2図	1-7, 10-17, 19-20
A	US 2017/0301479 A1 (ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE (EPFL)) 19.10.2017 (2017-10-19) 全文, 全図	1-21
A	US 2018/0366277 A1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 20.12.2018 (2018-12-20) 全文, 全図	1-21
A	DONG, R. et al., High-Gain and Low-Driving-Voltage Photodetectors Based on Organolead Triiodide Perovskites, ADVANCED MATERIALS, 2015.01.21, Vol.27, pp.1912-1918 全文, 全図	1-21
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17.03.2020		国際調査報告の発送日 31.03.2020
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 山本 元彦 2K 3914 電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	FU, Y. et al., High performance photomultiplication perovskite photodetectors with PC60BM and NPB as the interlayers, ORGANIC ELECTRONICS, 2017.09.18, Vol.51, pp.200-206 全文, 全図	1-21
A	ISHII, A. et al., Sensitive Photodetection with Photomultiplication Effect in an Interfacial Eu ²⁺ /3+ Complex on a Mesoporous TiO ₂ Film, APPLIED MATERIALS & INTERFACES, 2018.01.22, Vol. 10, pp. 5706-5713 全文, 全図	1-21

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/003420

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-66096	A	06.04.2017	(ファミリーなし)	
JP	2017-534179	A	16.11.2017	US 2017/0338430 A1	
				段落 [0042] - [0043] ,	
				第2図	
				WO 2016/072092 A1	
				EP 3216066 A1	
				KR 10-2017-0066576 A	
				CN 107112419 A	
US	2017/0301479	A1	19.10.2017	WO 2016/038501 A2	
US	2018/0366277	A1	20.12.2018	EP 3416206 A1	
				CN 109148687 A	
				KR 10-2018-0137431 A	