

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

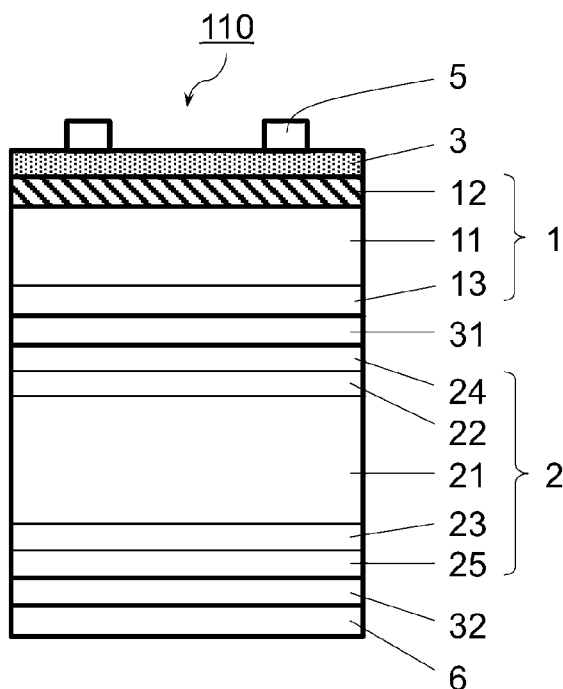
WO 2016/158838 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/44 (2006.01) H01L 51/46 (2006.01)
H01L 31/0747 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059859
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 28 日(28.03.2016)
- (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 2015-071103 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目 3 番 1 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 三島 良太(MISHIMA, Ryota); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5 丁目 1 - 1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 日野 将志(HINO, Masashi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5 丁目 1 - 1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 宇津 恒(UZU, Hisashi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5 丁目 1 - 1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 目黒 智巳(MEGURO, Tomomi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5 丁目 1 - 1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 新宅 将人, 外(SHINTAKU, Masato et al.); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町 4 丁目 5 - 7 東亜ビル いざなぎ国際特許事務所 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE, MANUFACTURING METHOD FOR PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION MODULE

(54) 発明の名称: 光電変換装置、光電変換装置の製造方法および光電変換モジュール



(57) Abstract: A photoelectric conversion device (110) is provided, from the light-receiving surface side, with a first photoelectric conversion unit (1) and a second photoelectric conversion unit (2), in that order. The first photoelectric conversion unit (1) contains, as a light absorption layer (11), a photosensitive material having a Perovskite-type crystal structure represented by the general formula RNH_3MX_3 or $HC(NH_2)_2MX_3$. The band-gap of a light absorption layer of the second photoelectric conversion unit (2) is narrower than the band-gap of the light absorption layer (11) of the first photoelectric conversion unit (1). The first photoelectric conversion unit (1) includes, from the light-receiving surface side, a hole transport layer (12), the light absorption layer (11), and an electron transport layer (13), in that order. The product ρt , of the resistivity ρ and the film thickness t of the hole transport layer (12), is at least $0.1 \mu\Omega \cdot m^2$. A light-receiving surface transparent conductive layer (3) is provided closer to the light-receiving surface side than the hole transport layer (12).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/158838 A1



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

光電変換装置 (110) は、受光面側から、第一光電変換ユニット (1) および第二光電変換ユニット (2) をこの順に備える。第一光電変換ユニット (1) は、光吸収層 (11) として、一般式 RNH_3MX_3 または $H_2C(NH_2)_2MX_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造の感光性材料を含有する。第二光電変換ユニット (2) は、光吸収層のバンドギャップが第一光電変換ユニット (1) の光吸収層 (11) のバンドギャップよりも狭い。第一光電変換ユニット (1) は、受光面側から、正孔輸送層 (12)、光吸収層 (11)、および電子輸送層 (13) をこの順に有する。正孔輸送層 (12) の抵抗率 ρ と膜厚 t の積 $\rho \cdot t$ は $0.1 \mu\Omega \cdot m^2$ 以上である。正孔輸送層 (12) よりも受光面側に受光面透明導電層 (3) が設けられている。

明 細 書

発明の名称：

光電変換装置、光電変換装置の製造方法および光電変換モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換装置、光電変換装置の製造方法および光電変換モジュールに関する。

背景技術

[0002] 有機金属のペロブスカイト結晶を利用した太陽電池（ペロブスカイト型太陽電池）は、高変換効率を実現可能である。近年、光吸収層にペロブスカイト結晶材料を用いた太陽電池の変換効率向上に関する多数の報告がなされている（例えば非特許文献1および特許文献1）。ペロブスカイト型太陽電池の構成としては、例えば、受光面側から、透明基板、透明導電層、 TiO_2 等からなるブロッキング層（電子輸送層）、 TiO_2 等の金属酸化物の多孔質表面にペロブスカイト結晶材料が形成された光吸収層、正孔輸送層、および金属電極層をこの順に有する構成が挙げられる。

[0003] 有機金属としては、一般式 RNH_3MX_3 または $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{MX}_3$ （式中、Rはアルキル基であり、Mは2価の金属イオンであり、Xはハロゲンである）で表される化合物が用いられ、ハロゲンの種類や比率に応じて、分光感度特性が変化することが知られている（例えば非特許文献2）。

[0004] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ （X：ハロゲン）等のペロブスカイト結晶は、スピンコート法等の溶液塗布により低コストで薄膜を形成できるため、これらのペロブスカイト結晶を用いたペロブスカイト型太陽電池は、低コストかつ高効率の次世代太陽電池として注目されている。さらには、鉛に代えてスズを用いた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_3$ を光吸収材料とするペロブスカイト型太陽電池も開発されている（例えば非特許文献3）。

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：G. Hodes, Science, 342, 317-318 (2013)

非特許文献2：A. Kojima et al., J. Am. Chem. Soc., 131, 6050-6051 (2009)

非特許文献3：F. Hao et al., Nat. Photonics, 8, 489-494 (2014)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 非特許文献2に記載されているように、ペロブスカイト結晶材料は、波長800nmよりも短波長側に分光感度特性を有しており、800nmよりも長波長側の赤外光をほとんど吸収しない。そのため、ペロブスカイト型太陽電池の効率向上においては、長波長光を有効に利用することが重要である。例えば、ペロブスカイト型太陽電池と、ペロブスカイト型太陽電池よりもバンドギャップの狭い太陽電池とを組み合わせれば、バンドギャップの狭い太陽電池によって長波長光を利用できるため、より高効率の太陽電池が得られると考えられる。

[0008] 複数の太陽電池を組み合わせた光電変換装置として、バンドギャップの異なる光電変換ユニット（太陽電池）を積層したタンデム型の光電変換装置が知られている。タンデム型の光電変換装置では、受光面側に相対的にバンドギャップの広い光電変換ユニット（前方セル）が配置され、その後方に相対的にバンドギャップの狭い光電変換ユニット（後方セル）が配置される。

[0009] これまでのところ、ペロブスカイト型太陽電池（以下、ペロブスカイト型光電変換ユニットともいう）と、他の光電変換ユニットとを組み合わせた積層型光電変換装置に関する報告はほとんどない。そのため、現状では、積層型光電変換装置におけるペロブスカイト型光電変換ユニットの構成や配置についての有用な知見は存在していない。

[0010] 光吸収層のバンドギャップがペロブスカイト型太陽電池の光吸収層のバンドギャップよりも狭い太陽電池としては、例えば、光吸収層が結晶シリコン

であるものが挙げられる。中でも、単結晶シリコン基板の両面に、シリコン系薄膜を設けたヘテロ接合太陽電池は、変換効率が高い。そのため、受光面側にペロブスカイト型光電変換ユニットを配置し、その後方に、ヘテロ接合太陽電池（以下、ヘテロ接合ユニットともいう）を配置した積層型の光電変換装置は、高い変換効率を有すると考えられる。ヘテロ接合太陽電池では、単結晶シリコン基板がn型、受光面側のシリコン系薄膜がp型、裏面側のシリコン系薄膜がn型である場合に変換効率が高いことが知られている。

[0011] 後方のヘテロ接合ユニットにおいて、受光面側のシリコン系薄膜をp型、裏面側のシリコン系薄膜をn型とする場合、前方のペロブスカイト型光電変換ユニットにおいては、従来の一般的なペロブスカイト型太陽電池の構成と異なり、光吸収層の受光面側に正孔輸送層、裏面側に電子輸送層を配置して、正孔輸送層側から光を入射させる必要がある。そのため、正孔輸送層上に金属電極層が設けられた従来のペロブスカイト型太陽電池の構成をそのまま採用することはできない。

[0012] 上記に鑑み、本発明は、ペロブスカイト型光電変換ユニットと、他の光電変換ユニットとを組み合わせた積層型光電変換装置の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、受光面側から、第一光電変換ユニットおよび第二光電変換ユニットをこの順に備える積層型光電変換装置に関する。第一光電変換ユニットは、ペロブスカイト型光電変換ユニットであり、光吸収層として、一般式 RNH_3MX_3 または $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{MX}_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造の感光性材料を含有する。第一光電変換ユニットは、受光面側から、正孔輸送層、光吸収層、および電子輸送層をこの順に有する。

[0014] 第二光電変換ユニットは、光吸収層のバンドギャップが第一光電変換ユニットの光吸収層のバンドギャップよりも狭く、ペロブスカイト型光電変換ユニットよりも長波長の光を利用可能である。第二光電変換ユニットの光吸収層としては、結晶シリコン（単結晶、多結晶および微結晶）や、 CuInS_2 （CIS）等のカルコパイライト系化合物等が挙げられる。第二光電変換

ユニットは、受光面側から、p型シリコン系薄膜、導電型単結晶シリコン基板、およびn型シリコン系薄膜をこの順に有することが好ましい。

[0015] 第一光電変換ユニットの正孔輸送層の抵抗率 ρ と膜厚 t の積 ρt は $0.1 \mu\Omega \cdot m^2$ 以上が好ましい。正孔輸送層の受光面側には、正孔輸送層と接する受光面透明導電層が設けられている。受光面透明導電層の仕事関数は、 $4.7 \sim 5.8 eV$ が好ましい。受光面透明導電層のキャリア密度は、 $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} cm^{-3}$ が好ましい。正孔輸送層の膜厚は、 $1 \sim 100 nm$ が好ましい。

[0016] さらに、本発明は、上記光電変換装置の製造方法、および上記光電変換装置を備える光電変換モジュールに関する。

発明の効果

[0017] ペロブスカイト型光電変換ユニットの光吸収層の受光面側に、抵抗率 ρ と膜厚 t の積 ρt が所定値以上の正孔輸送層を設け、正孔輸送層の受光面に接して透明導電層を設けることにより、ペロブスカイト型光電変換ユニットおよび後方に配置される第二光電変換ユニットに多くの光が到達する。さらに、透明導電層と正孔輸送層との電氣的接合が良好となるため、正孔が移動する際のエネルギー障壁を低くできる。その結果、変換効率の高い光電変換装置が得られる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の一実施形態に係る光電変換装置の模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 図1は、本発明の一実施形態に係る光電変換装置の模式的断面図である。なお、図1において、厚みや長さ等の寸法関係は、図面の明瞭化および簡略化のため適宜変更されており、実際の寸法関係を表していない。図1に示す光電変換装置110は、タンデム型の光電変換装置であり、受光面側から、集電極5、受光面透明導電層3、第一光電変換ユニット1、中間透明導電層31、第二光電変換ユニット2、裏面透明導電層32および裏面金属電極6をこの順に備える。

[0020] (第一光電変換ユニット)

第一光電変換ユニット1は、受光面側から、正孔輸送層12、光吸収層11、および電子輸送層13をこの順に備える。第一光電変換ユニット1はペロブスカイト型光電変換ユニットであり、光吸収層11としてペロブスカイト型結晶構造の感光性材料（ペロブスカイト結晶材料）を含有する。

[0021] 後述するように、第一光電変換ユニット1は、溶液等を用いたプロセスにより形成できる。第二光電変換ユニット2上（中間透明導電層31が形成される場合は中間透明導電層31上）に、電子輸送層13、光吸収層11および正孔輸送層12を順に設けることにより、第一光電変換ユニット1を形成できる。

[0022] 第二光電変換ユニット2上（光吸収層11の裏面側）には、電子輸送層13が設けられている。電子輸送層の材料としては、従来公知の材料を適宜選択すればよく、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム等が挙げられる。電子輸送層には、ドナーが添加されていてもよい。例えば、電子輸送層として酸化チタンが用いられる場合、ドナーとしては、イットリウム、ユウロピウム、テルビウム等が挙げられる。

[0023] 電子輸送層は、平滑構造を有する緻密質層でもよく、多孔質構造を有する多孔質層でもよい。電子輸送層が多孔質構造を有する場合、細孔サイズはナノスケールであることが好ましい。光吸収層の活性表面積を増大し、電子収集に優れる電子輸送層とする観点から、電子輸送層は多孔質構造を有することが好ましい。

[0024] 電子輸送層は、単層でもよく、複数の層からなる積層構造でもよい。例えば、電子輸送層は、第二光電変換ユニット2側に緻密質層を有し、第一光電変換ユニット1の光吸収層11側に多孔質層を有する2層構造であってもよい。電子輸送層の膜厚は、1～200nmが好ましい。電子輸送層は、例えば、酸化チタン等の電子輸送材料を含有する溶液を用いて、スプレー法等により第二光電変換ユニット2上に製膜される。

- [0025] 光吸収層 11 に含有されるペロブスカイト結晶材料を構成する化合物は、一般式 RNH_3MX_3 または $HC(NH_2)_2MX_3$ で表される。式中、R はアルキル基であり、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。M は 2 価の金属イオンであり、Pb や Sn が好ましい。X はハロゲンであり、F, Cl, Br, I が挙げられる。なお、3 個の X は、全て同一のハロゲン元素であってもよく、複数のハロゲンが混在していてもよい。ハロゲンの種類や比率を変更することにより、分光感度特性が変化する。
- [0026] 光電変換ユニット間の電流マッチングを取る観点から、第一光電変換ユニット 1 の光吸収層 11 のバンドギャップは、1.55 ～ 1.75 eV が好ましく、1.60 ～ 1.65 eV がより好ましい。例えば、上記ペロブスカイト結晶材料が式 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$ で表される場合、バンドギャップを 1.55 ～ 1.75 eV にするためには $x = 0 \sim 0.85$ 程度が好ましく、バンドギャップを 1.60 ～ 1.65 eV にするためには $x = 0.15 \sim 0.55$ 程度が好ましい。光吸収層 11 は、例えば、ペロブスカイト結晶材料を含有する溶液を用いて、スピンコート法等により電子輸送層 13 上に製膜される。
- [0027] 光吸収層 11 上（光吸収層 11 の受光面側）には、正孔輸送層 12 が設けられている。第一光電変換ユニットの光吸収層および第二光電変換ユニットの光吸収層に光を到達させるために、正孔輸送層 12 は、光透過性を有する必要がある。
- [0028] 正孔輸送層の材料としては、従来公知の材料を適宜選択すればよく、例えば、ポリ-3-ヘキシルチオフェン（P3HT）、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）等のポリチオフェン誘導体、2,2',7,7'-テトラキス（N,N-ジ-*p*-メトキシフェニルアミン）-9,9'-スピロビフルオレン（Spiro-OMeTAD）等のフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ジフェニルアミン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアニリン誘導体等が挙げられる。正孔輸送層 12 は、これらの正孔輸送材料を含有す

る溶液を用いて、スプレー法等により光吸収層 11 上に製膜できる。正孔輸送層の材料として、 MoO_3 、 WO_3 、 NiO 等の金属酸化物等を用いることもできる。正孔輸送層 12 は、単層でもよく、複数の層からなる積層構造でもよい。

[0029] 正孔輸送層には、抵抗率を低下させるための添加剤が添加されていてもよい。添加剤としては、例えば、 Li ービス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ Li-TFSI ）等の固体添加剤、4-*tert*-ブチルピリジン（*tBP*）等の液体添加剤、 Co 等を含む金属錯体等が挙げられる。正孔輸送層 12 の膜厚が小さい場合、添加剤の含有量は少なくてもよい。例えば、正孔輸送層 12 中の添加剤の含有量は、0.5～10体積%であってもよい。*tBP*を除き、正孔輸送層中の添加剤の含有量が多いと、長波長の光が正孔輸送層に多く吸収されることが知られている。正孔輸送層中の添加剤の含有量を少なくすれば、正孔輸送層による光吸収が低減するため、第一光電変換ユニットの光吸収層および第二光電変換ユニットの光吸収層へ到達する光の量が多くなる。

[0030] 正孔輸送層 12 の抵抗率 ρ は、 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましい。添加剤を含まない正孔輸送層の抵抗率は、通常、 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。添加剤により、正孔輸送層の抵抗率を $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度まで下げることができる。正孔輸送層 12 中の添加剤の含有量が少ない場合、抵抗率はある程度高くなる。例えば、正孔輸送層 12 の抵抗率 ρ は、 $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であってもよい。

[0031] 正孔輸送層 12 中の添加剤の含有量を少なくすれば、光吸収を低減できるが、抵抗率は高くなる。正孔輸送層 12 の膜厚を小さくすれば抵抗の影響を低減できる。しかし、正孔輸送層 12 が薄すぎると、正孔輸送層として機能しなくなり、光電変換装置の性能が低下する。以上を考慮すると、正孔輸送層 12 の膜厚 t は、100nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましい。正孔輸送層 12 の膜厚 t は、1nm以上が好ましく、5nm以上がより好ましく、20nm以上がさらに好ましい。

[0032] 正孔輸送層の膜厚は、断面の透過型電子顕微鏡（TEM）観察により測定できる。上記で説明した電子輸送層の膜厚や以下で説明する他の層の膜厚も、同様の方法で測定できる。なお、凹凸を有するシリコン基板等の表面に層が形成されている場合、凹凸の斜面と垂直な方向を膜厚方向とする。

[0033] 正孔輸送層12の膜厚や構成材料等を調整することにより、抵抗率 ρ と膜厚 t の積 ρt を $0.1 \mu\Omega \cdot m^2$ 以上とすることができる。正孔輸送層の ρt の値が上記の範囲であると、第一光電変換ユニットの光吸収層および第二光電変換ユニットの光吸収層に到達する光量が多くなるため、変換効率を向上できる。正孔輸送層12の ρt の値は、 $1 \mu\Omega \cdot m^2$ 以上が好ましく、 $10 \mu\Omega \cdot m^2$ 以上がより好ましい。正孔輸送層12の ρt の値の上限は特に限定されず、例えば、 $100 m\Omega \cdot m^2$ 以下であればよい。正孔輸送層12の ρt の値は、 $1 m\Omega \cdot m^2$ 以下が好ましく、 $100 \mu\Omega \cdot m^2$ 以下がより好ましい。

[0034] （受光面透明導電層）

第一光電変換ユニット1では、正孔輸送層12側から光吸収層11に光を透過させる必要があるため、正孔輸送層12の受光面に透明導電層3が設けられている。受光面透明導電層は、導電性酸化物を主成分とすることが好ましい。導電性酸化物としては、例えば、酸化亜鉛や酸化インジウム、酸化錫等を単独で、あるいは複合酸化物として用いることができる。導電性、光学特性、および長期信頼性の観点から、インジウム系酸化物が好ましく、中でも酸化インジウム錫（ITO）を主成分とするものがより好ましく用いられる。本明細書において、「主成分とする」とは、含有量が50重量%よりも多いことを意味し、70重量%以上が好ましく、85重量%以上がより好ましい。

[0035] 透明導電層には、ドーピング剤が添加されていてもよい。例えば、透明導電層として酸化亜鉛が用いられる場合、ドーピング剤としては、アルミニウムやガリウム、ホウ素、ケイ素、炭素等が挙げられる。透明導電層として酸化インジウムが用いられる場合、ドーピング剤としては、亜鉛や錫、チタン、タングステン、モリブデン、ケイ素等が挙げられる。透明導電層として酸

化錫が用いられる場合、ドーピング剤としては、フッ素等が挙げられる。

[0036] 正孔輸送層に接して金属電極層が設けられているペロブスカイト型太陽電池では、金属電極層の抵抗が小さいため、正孔輸送層と電極との電氣的接合を特に制御しなくても、十分な変換効率が得られる。一方、透明導電層は金属電極層よりも抵抗率が高いため、薄い正孔輸送層 1 2 上に受光面透明導電層 3 が設けられている光電変換ユニット 1 では、受光面透明導電層 3 と正孔輸送層 1 2 との電氣的接合が変換効率に及ぼす影響が大きい。

[0037] 受光面透明導電層 3 と正孔輸送層 1 2 との電氣的接合を良好とすることにより、変換効率を向上できる。具体的には、受光面透明導電層 3 の仕事関数と正孔輸送層 1 2 のイオン化ポテンシャルとの差が小さいことが好ましい。透明導電層の仕事関数と正孔輸送層のイオン化ポテンシャルとの差を小さくすることにより、正孔が移動する際のエネルギー障壁が低くなり、受光面透明導電層 3 と正孔輸送層 1 2 との電氣的接合が良好となる。

[0038] 正孔輸送層のイオン化ポテンシャルは、光吸収層に含有されるペロブスカイト結晶材料によって決定される。正孔輸送層に含有される材料の種類や量によっても異なるが、イオン化ポテンシャルは通常 5.0 ~ 5.4 eV 程度である。そのため、受光面透明導電層 3 の仕事関数は、好ましくは 4.7 eV 以上、より好ましくは 4.9 eV 以上である。受光面透明導電層 3 の仕事関数は、好ましくは 5.8 eV 以下、より好ましくは 5.5 eV 以下、さらに好ましくは 5.3 eV 以下である。仕事関数は、紫外光電子分光 (UPS) 法により測定できる。

[0039] 受光面透明導電層 3 のキャリア密度は、 $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ が好ましい。キャリア密度が低くなるほど、仕事関数は高くなる傾向がある。受光面透明導電層 3 のキャリア密度を上記範囲とすることにより、受光面透明導電層 3 の仕事関数と正孔輸送層 1 2 のイオン化ポテンシャルとの差が小さくなり、透明導電層 3 と正孔輸送層 1 2 との電氣的接合が良好となる。受光面透明導電層 3 のキャリア密度は、より好ましくは $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下、さらに好ましくは $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。キャリア密度は、van

der Pauw法により測定されたホール移動度から求められる。

[0040] 受光面透明導電層3の抵抗率は、 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ が好ましく、 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ がより好ましい。受光面透明導電層3の膜厚は、透明性、導電性、光反射低減等の観点から、 $10 \sim 140 \text{ nm}$ が好ましく、 $50 \sim 100 \text{ nm}$ がより好ましい。受光面透明導電層3は、単層でもよく、複数の層からなる積層構造でもよい。

[0041] 受光面透明導電層3は、結晶質でも非晶質でもよい。「非晶質」とは、X線回折において結晶由来のピークが観察されないものを指す。例えば、ITOであれば、X線回折において、(220)面、(222)面、(400)面、(440)面のいずれの回折ピークも観察されないものが非晶質である。なお、TEM等の高分解能観察によって結晶粒が確認されるものでも、X線回折ピークが観察されないものは非晶質に包含される。非晶質膜は結晶質膜に比べて水蒸気透過率が低い。そのため、受光面透明導電層3が非晶質であれば、光吸収層のペロブスカイト材料や正孔輸送層の有機材料等の耐水性が低い場合でも、光電変換装置の信頼性を高く保つことができる。一方、正孔輸送層12との接触抵抗を下げる観点からは、受光面透明導電層3は結晶質であることが好ましい。透明導電層3が結晶質である場合、バンドギャップが大きくなり短波長光の吸収が減少するため、第一光電変換ユニットの短絡電流が増加する傾向がある。

[0042] 透明導電層は、ドライプロセス(CVD法や、スパッタ法、イオンプレーティング法等のPVD法)により製膜される。インジウム系酸化物を主成分とする透明導電層の製膜には、スパッタ法やイオンプレーティング法等のPVD法が好ましく、生産性の観点からはスパッタ法がより好ましい。スパッタ製膜は、製膜室(チャンバー)内に、アルゴンや窒素等の不活性ガスおよび酸素ガスを含むキャリアガスが導入されながら行われる。製膜室への酸素導入量は、全導入ガス量に対して、 $0.1 \sim 10$ 体積%が好ましく、 $1 \sim 5$ 体積%がより好ましい。混合ガスには、その他のガスが含まれていてもよい。

- [0043] 受光面透明導電層 3 のキャリア密度や仕事関数、結晶性は、導電性酸化物の材料、組成、および製膜条件（基板温度、導入ガスの種類および導入量、製膜圧力、パワー密度等）を変更することにより、適宜に調整され得る。透明導電層の導電性キャリアは、主にドーパントとして含まれている異種元素や酸素欠損に由来する。そのため、酸素等の酸化性ガスの導入量を少なくして基板温度を下げると、キャリア密度が高くなる（仕事関数が小さくなる）傾向がある。異種元素（例えば、ITO 中の錫）の量を多くすることによっても、キャリア密度が高くなる（仕事関数が小さくなる）傾向がある。キャリア密度の値は、ドーパント量および酸素欠損量のいずれがキャリア密度を決定する支配的要因であるかによって異なるため、キャリア密度の調整に効果的な製造パラメータは、ドーパントの種類や量、その他の各種製膜条件によって異なる。
- [0044] 受光面透明導電層 3 の製膜時に、その下に設けられた正孔輸送層 12 や光吸収層 11 がダメージを受けると、第一光電変換ユニット 1 の特性が低下する。製膜時のダメージを低減する観点から、受光面透明導電層 3 製膜時の製膜室内の圧力（全圧）は 0.1 ~ 1.0 Pa が好ましく、パワー密度は 0.2 ~ 1.2 mW/cm² が好ましい。一般に、製膜時の圧力を高くするか、パワー密度を低くすると、非晶質の膜が得られやすい。
- [0045] （第二光電変換ユニット）
- 第二光電変換ユニット 2 は、第一光電変換ユニット 1 よりも狭バンドギャップの光電変換ユニットである。第二光電変換ユニット 2 は、光吸収層のバンドギャップが第一光電変換ユニット 1 の光吸収層のバンドギャップよりも狭いものであれば、その構成は特に限定されない。ペロブスカイト材料よりも狭バンドギャップの光吸収層材料としては、結晶シリコン、ガリウムヒ素（GaAs）、CuInSe₂（CIS）等が挙げられる。中でも、長波長光（特に波長 1000 nm 以上の赤外光）の利用効率が高いことから、結晶シリコンおよび CIS が好ましい。結晶シリコンは、単結晶、多結晶、微結晶のいずれでもよい。特に、長波長光の利用効率が高く、かつキャリア回収効

率に優れることから、第二光電変換ユニット2は、光吸収層として単結晶シリコン基板を備えるものが好ましい。

[0046] 単結晶シリコン基板を用いた太陽電池としては、単結晶シリコン基板の表面にドーピング層を設けたものや、単結晶シリコン基板の両面に、シリコン系薄膜を設けたもの（いわゆるヘテロ接合シリコン太陽電池）等が挙げられる。中でも、変換効率の高さから、第二光電変換ユニットは、ヘテロ接合ユニットであることが好ましい。

[0047] 図1に示す光電変換装置110は、第二光電変換ユニット2として、単結晶シリコン基板21の表面に、導電型シリコン系薄膜24、25を有するヘテロ接合ユニットを備える。受光面側の導電型シリコン系薄膜24はp型であり、裏面側の導電型シリコン系薄膜25はn型である。単結晶シリコン基板21の導電型は、n型でもp型でもよい。正孔と電子とを比較した場合、電子の方が移動度が大きいため、シリコン基板21がn型単結晶シリコン基板である場合は、特に変換特性が高い。

[0048] シリコン基板21は表面にテクスチャ（凹凸）構造を有していてもよい。例えば、異方性エッチングにより、単結晶シリコン基板の表面に四角錐状の凹凸構造を形成できる。シリコン基板の受光面にテクスチャを設けることにより、第一光電変換ユニット1への光の反射を低減できる。凹凸の高さは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。凹凸の高さは、 $3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。凹凸の高さを上記の範囲とすることにより、基板表面の反射率が低減し、短絡電流が増加する傾向がある。シリコン基板21の表面に形成される凹凸の高さは、凸部の頂点と凹部の谷の高低差により求められる。

[0049] 第二光電変換ユニット2がヘテロ接合ユニットである場合、単結晶シリコン基板21と導電型シリコン系薄膜24、25との間に、真性シリコン系薄膜22、23を有することが好ましい。単結晶シリコン基板の表面に真性シリコン系薄膜が設けられることにより、単結晶シリコン基板への不純物の拡散を抑えつつ表面パッシベーションを有効に行うことができる。単結晶シリ

コン基板 21 の表面パッシベーションを有効に行うために、真性シリコン系薄膜 22, 23 としては、真性非晶質シリコン薄膜が好ましい。

[0050] 導電型シリコン系薄膜 24, 25 としては、非晶質シリコン、微結晶シリコン（非晶質シリコンと結晶質シリコンを含む材料）や、非晶質シリコン合金、微結晶シリコン合金等が用いられる。シリコン合金としては、シリコンオキサイド、シリコンカーバイド、シリコンナイトライド、シリコンゲルマニウム等が挙げられる。これらの中でも、導電型シリコン系薄膜は、非晶質シリコン薄膜であることが好ましい。上記真性シリコン系薄膜 22, 23 および導電型シリコン系薄膜 24, 25 は、例えばプラズマ CVD 法により製膜できる。

[0051] （裏面透明導電層および中間透明導電層）

第二光電変換ユニット 2 がヘテロ接合ユニットである場合、裏面側の n 型シリコン系薄膜 25 上には、導電性酸化物を主成分とする裏面透明導電層 32 が設けられる。第一光電変換ユニット 1 と第二光電変換ユニット 2 との間、すなわち受光面側の p 型シリコン系薄膜 24 上には、導電性酸化物を主成分とする中間透明導電層 31 が設けられることが好ましい。透明導電層 31 は、2 つの光電変換ユニット 1, 2 で発生した正孔および電子の両方を取り込み、再結合させる中間層としての機能を有する。裏面透明導電層 32 および中間透明導電層 31 の好ましい材料や製膜方法は、上述の透明導電層 3 と同様である。

[0052] （金属電極）

図 1 に示すように、光電変換装置 110 は、光生成キャリアを有効に取り出すために、透明導電層 3, 32 上に、金属電極 5, 6 を有することが好ましい。受光面側の集電極 5 は、所定のパターン状に形成される。裏面金属電極 6 は、パターン状でもよく、裏面透明導電層 32 上の全面に設けられてもよい。図 1 に示す形態では、受光面透明導電層 3 上にパターン状の集電極 5 が設けられており、裏面透明導電層 32 上の全面に裏面金属電極 6 が設けられている。

[0053] 裏面透明導電層 3 2 上の全面に裏面金属電極を形成する方法としては、各種 PVD 法や CVD 法等のドライプロセス、ペーストの塗布、めっき法等が挙げられる。裏面金属電極には、近赤外から赤外域の波長領域の光の反射率が高く、かつ導電性や化学的安定性が高い材料を用いることが望ましい。このような特性を満たす材料としては、銀、銅、アルミニウム等が挙げられる。

[0054] パターン状の集電極は、導電性ペーストを印刷する方法や、めっき法等により形成できる。導電性ペーストが用いられる場合、インクジェット、スクリーン印刷、スプレー等により集電極が形成される。生産性の観点からはスクリーン印刷が好ましい。スクリーン印刷においては、金属粒子と樹脂バインダーからなる導電ペーストをスクリーン印刷によって印刷する方法が好ましく用いられる。めっき法によりパターン状の集電極を形成する場合、透明導電層上に、パターン状の金属シード層を形成した後、金属シード層を起点として、めっき法により金属層が形成されることが好ましい。この際、透明導電層上への金属の析出を抑制するために、透明導電層上には、絶縁層が形成されることが好ましい。

[0055] [その他の実施形態]

図 1 を参照して説明した各光電変換ユニットの構成は例示であり、各光電変換ユニットは他の層を有していてもよい。例えば、受光面透明導電層 3 上には、 MgF_2 等からなる反射防止膜が形成されることが好ましい。

[0056] 上述のとおり、第二光電変換ユニットを構成する太陽電池は、第一光電変換ユニットを構成する太陽電池よりも狭バンドギャップの太陽電池であればよく、ヘテロ接合太陽電池に限定されるものではない。

[0057] 図 1 では、第一光電変換ユニットおよび第二光電変換ユニットがこの順に積層された二接合の光電変換装置を例として説明したが、これ以外の積層構成を採用することもできる。例えば、本発明の光電変換装置は、第二光電変換ユニットの後方に他の光電変換ユニットを備える三接合のものであってもよく、四接合以上のものであってもよい。この場合、後方に配置される光電

変換ユニットは、光吸収層のバンドギャップが前方に配置される光電変換ユニットの光吸収層のバンドギャップよりも狭いことが好ましい。

[0058] 本発明の光電変換装置は、実用に際して、封止材により封止して、モジュール化されることが好ましい。光電変換装置のモジュール化は、適宜の方法により行われる。例えば、タブ等のインターコネクタを介して集電極が接続されることにより、複数の光電変換装置が直列または並列に接続され、封止材およびガラス板により封止されることによりモジュール化が行われる。

符号の説明

- [0059]
- 1 第一光電変換ユニット
 - 1 1 光吸収層
 - 1 2 正孔輸送層
 - 1 3 電子輸送層
 - 2 第二光電変換ユニット
 - 2 1 導電型単結晶シリコン基板
 - 2 2, 2 3 真性シリコン系薄膜
 - 2 4, 2 5 導電型シリコン系薄膜
 - 3, 3 1, 3 2 透明導電層
 - 5 集電極
 - 6 裏面金属電極
 - 1 1 0 光電変換装置

請求の範囲

- [請求項1] 受光面側から、第一光電変換ユニットおよび第二光電変換ユニットをこの順に備える光電変換装置であって、
- 前記第一光電変換ユニットは、光吸収層として、一般式 RNH_3MX_3 または $HC(NH_2)_2MX_3$ (式中、Rはアルキル基であり、Mは2価の金属イオンであり、Xはハロゲンである) で表されるペロブスカイト型結晶構造の感光性材料を含有するペロブスカイト型光電変換ユニットであり、
- 前記第二光電変換ユニットは、光吸収層のバンドギャップが前記第一光電変換ユニットの光吸収層のバンドギャップよりも狭く、
- 前記第一光電変換ユニットは、受光面側から、正孔輸送層、前記光吸収層、および電子輸送層をこの順に有し、
- 前記第一光電変換ユニットの正孔輸送層の抵抗率 ρ および膜厚 t の積が、 $\rho t \geq 0.1 \mu\Omega \cdot m^2$ を満たし、
- 前記正孔輸送層よりも受光面側に、受光面透明導電層が設けられており、
- 前記受光面透明導電層と前記正孔輸送層とが接している、光電変換装置。
- [請求項2] 前記受光面透明導電層の仕事関数が、 $4.7 \sim 5.8 \text{ eV}$ である、請求項1に記載の光電変換装置。
- [請求項3] 前記受光面透明導電層のキャリア密度が、 $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ である、請求項1または2に記載の光電変換装置。
- [請求項4] 前記第一光電変換ユニットの正孔輸送層の膜厚が、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ である、請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換装置。
- [請求項5] 前記第二光電変換ユニットは、光吸収層が結晶シリコンである、請求項1～4のいずれか1項に記載の光電変換装置。
- [請求項6] 前記第二光電変換ユニットは、受光面側から、p型シリコン系薄膜、導電型単結晶シリコン基板、およびn型シリコン系薄膜をこの順に

有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の光電変換装置。

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の光電変換装置を備える光電変換モジュール。

[請求項8] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の光電変換装置の製造方法であって、

光吸収層を有する第二光電変換ユニットを準備する工程、

前記第二光電変換ユニット上に、電子輸送層、光吸収層、および正孔輸送層をこの順に設けて第一光電変換ユニットを形成する工程、および

前記第一光電変換ユニット上に、受光面透明導電層を形成する工程を有し、

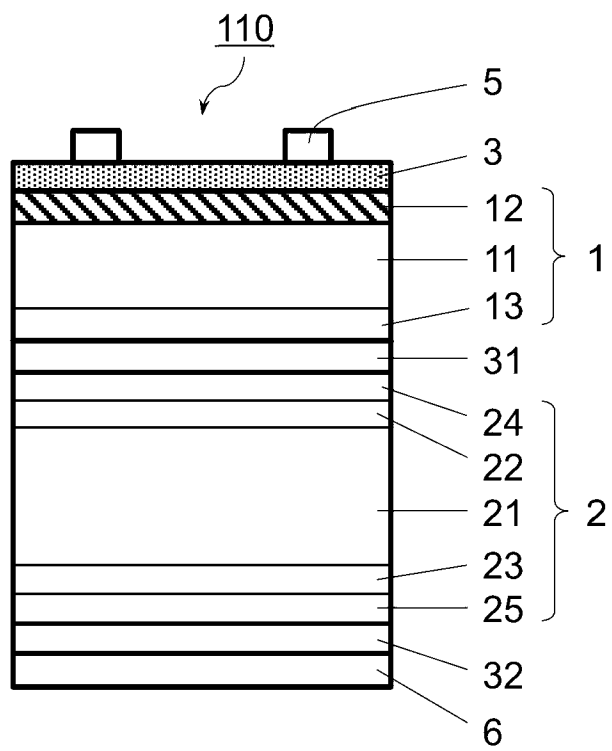
前記第二光電変換ユニットの光吸収層のバンドギャップは、前記第一光電変換ユニットの光吸収層のバンドギャップよりも狭く、

前記第一光電変換ユニットの光吸収層は、一般式 RNH_3MX_3 または $HC(NH_2)_2MX_3$ (式中、R はアルキル基であり、M は 2 価の金属イオンであり、X はハロゲンである) で表されるペロブスカイト型結晶構造の感光性材料を含有し、

前記第一光電変換ユニットの正孔輸送層の抵抗率 ρ および膜厚 t の積が、 $\rho t \geq 0.1 \mu\Omega \cdot m^2$ を満たし、

前記受光面透明導電層は、前記正孔輸送層と接するように前記正孔輸送層上に形成される、光電変換装置の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/44(2006.01)i, H01L31/0747(2012.01)i, H01L51/46(2006.01)i

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)

H01L31/02-31/078, 31/18-31/20, H01L51/42-51/48, H02S10/00-50/15

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/045021 A1 (ISIS INNOVATION LTD.), 27 March 2014 (27.03.2014), fig. 16; columns 29, 40 to 43 & JP 2015-535390 A & US 2015/0249170 A1 & CN 104769736 A	1-8
Y	JP 2014-169418 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 18 September 2014 (18.09.2014), paragraphs [0133], [0230] (Family: none)	1-8
Y	JP 2008-94781 A (Sharp Corp.), 24 April 2008 (24.04.2008), paragraph [0016] (Family: none)	2

☒ 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
08 April 2016 (08.04.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

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/JP2016/059859

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-175441 A (Kaneka Corp.), 22 September 2014 (22.09.2014), paragraph [0038] (Family: none)	3
Y	JP 5667715 B1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 12 February 2015 (12.02.2015), paragraph [0063] (Family: none)	4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/44(2006.01)i, H01L31/0747(2012.01)i, H01L51/46(2006.01)i

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））

Int.Cl. H01L31/02-31/078, 31/18-31/20,
H01L51/42-51/48,
H02S10/00-50/15

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

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
Y	WO 2014/045021 A1 (ISIS INNOVATION LIMITED) 2014.03.27, Fig. 16, コラム 29, 40-43 & JP 2015-535390 A & US 2015/0249170 A1 & CN 104769736 A	1-8
Y	JP 2014-169418 A (凸版印刷株式会社) 2014.09.18, 【0133】 , 【0230】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2008-94781 A (シャープ株式会社) 2008.04.24, 【0016】 (ファミリーなし)	2

☒ 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	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

08.04.2016

国際調査報告の発送日

24.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 徹

2 K

3607

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 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
Y	JP 2014-175441 A (株式会社カネカ) 2014. 09. 22, 【0038】 (ファミリーなし)	3
Y	JP 5667715 B1 (積水化学工業株式会社) 2015. 02. 12, 【0063】 (ファミリーなし)	4