



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117296478 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 26

(21) 申请号 202180098109.1

(22) 申请日 2021.12.20

(30) 优先权数据

2021-084959 2021.05.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/047006 2021.12.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/244289 JA 2022.11.24

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 中村透 平冈牧 樋口洋

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 刘凤岭 陈建全

(51) Int.Cl.

H10K 85/10 (2023.01)

H10K 30/86 (2023.01)

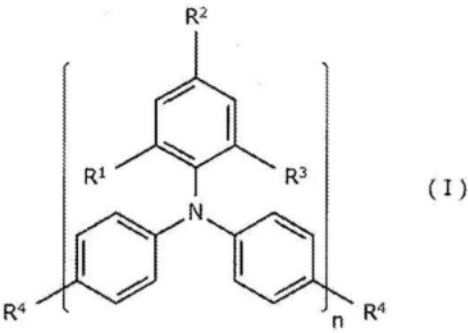
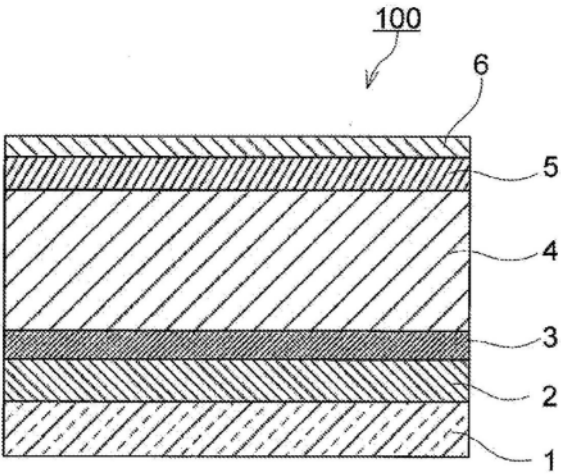
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

半导体材料及光电转换元件

(57) 摘要

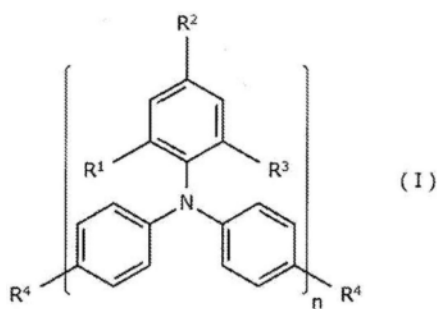
本公开的半导体材料用下述式(I)表示。其中,式(I)中, R^1 、 R^2 及 R^3 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~6的烷基; R^4 表示芳基、氨基、羟基或烷氧基; n 表示2以上的整数。本公开的光电转换元件(100)依次具备第1电极(2)、光电转换层(3)、空穴传输层(5)及第2电极(6),空穴传输层(5)含有本公开的半导体材料,



1. 一种半导体材料,其用下述式(I)表示,

式(I)中, R^1 、 R^2 及 R^3 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~6的烃基; R^4 表示芳基、氨基、羟基或烷氧基; n 表示2以上的整数,

[化学式1]



2. 根据权利要求1所述的半导体材料,其中,在所述式(I)中, R^1 、 R^2 及 R^3 均为甲基。

3. 根据权利要求1或2所述的半导体材料,其中,在所述式(I)中, R^4 为芳基。

4. 根据权利要求3所述的半导体材料,其中,所述芳基为苯基。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的半导体材料,其中,数均分子量为8000以下。

6. 一种光电转换元件,其中,

依次具备第1电极、光电转换层、空穴传输层及第2电极,

所述空穴传输层含有权利要求1~5中任一项所述的半导体材料。

7. 根据权利要求6所述的光电转换元件,其中,

所述空穴传输层进一步含有添加剂,

所述添加剂为选自六氟磷酸锂、氟硼酸锂、高氯酸锂、双(五氟乙磺酰)亚胺锂、双(三氟甲磺酰)胺、双(三氟甲磺酰)亚胺锂、双(三氟甲磺酰)亚胺锌、三[2-(1H-吡唑-1-基)-4-叔丁基吡啶]钴、4-异丙基-4-甲基二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、三(五氟苯基)硼烷、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷及1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-十六氟-29H,31H-酞菁中的至少1种。

8. 根据权利要求7所述的光电转换元件,其中,所述添加剂含有三(五氟苯基)硼烷。

9. 根据权利要求7或8所述的光电转换元件,其中,所述添加剂的物质量与所述半导体材料的对于重复单元质量的物质量之比为10%以上。

10. 根据权利要求6~9中任一项所述的光电转换元件,其中,所述光电转换层含有钙钛矿型化合物。

半导体材料及光电转换元件

技术领域

[0001] 本公开涉及半导体材料及光电转换元件。

背景技术

[0002] 在采用无机半导体材料即硅的半导体元件中,在其形成过程中需要高温及高真空工艺。所以,对于采用的硅的半导体元件,进行大面积化及低成本化是困难的。

[0003] 利用有机半导体材料的有机半导体器件与利用以往的无机半导体材料的无机半导体器件相比,基于能够降低制作工艺温度,且因有机半导体材料容易溶于溶剂而能够以涂布等简便的工艺进行成膜等理由,期待着在各种用途中的应用。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2019-175970号公报

[0007] 非专利文献

[0008] 非专利文献1:J.Luo等8人,Energy&Environmental Science,2018年,第11卷,p.2035.

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 对于有机半导体器件所用的有机半导体材料,要求较高的电荷迁移率。此外,作为有选择性地传输空穴的材料,已知有以三苯胺为母体的材料。可是,这些材料作为单体并不具有那么高的空穴迁移率。所以,要驱动采用上述材料的器件,需要添加掺杂剂(dopant),提高导电性。

[0011] 可是,掺杂剂的活化率较低,为了作为器件使其高效率地工作,必须添加大量的掺杂剂,存在过多地加入掺杂剂反而对器件特性产生不良影响的课题。

[0012] 例如,在将有机半导体材料用于太阳能电池那样的光电转换元件时,不容易提高光电转换元件的光电转换效率。

[0013] 本公开的目的在于,提供一种适合提高光电转换元件的光电转换效率的半导体材料。

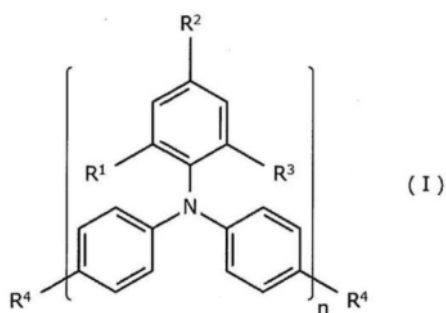
[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本公开提供一种用下述式(I)表示的半导体材料;

[0016] 其中,式(I)中, R^1 、 R^2 及 R^3 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~6的烷基; R^4 表示芳基、氨基、羟基或烷氧基;n表示2以上的整数。

[0017] [化学式1]

[0018]



[0019] 发明效果

[0020] 本公开提供一种适合提高光电转换元件的光电转换效率的半导体材料。

附图说明

[0021] 图1是表示第2实施方式的光电转换元件的剖视图。

[0022] 图2是表示第2实施方式的光电转换元件的变形例的剖视图。

[0023] 图3是表示实施例1的太阳能电池的光电转换效率对掺杂剂浓度的依赖性的曲线图。

[0024] 图4是表示比较例1的太阳能电池的光电转换效率对掺杂剂浓度的依赖性的曲线图。

[0025] 图5是对于实施例2及比较例2的有机半导体膜,表示聚三芳基系半导体化合物的空穴浓度对掺杂剂浓度的依赖性的曲线图。

具体实施方式

[0026] <成为本公开的基础的见解>

[0027] 以往,不着眼于空穴传输材料所含的有机半导体聚合物化合物的末端基。本发明人着眼于此,对聚三芳基系半导体化合物(以下也称为“PTAA”)的末端基与光电转换元件的特性的关系进行了研究。其结果是,新近发现了如果采用具有特定的末端基的PTAA,则光电转换元件的光电转换效率提高。此外,还新近发现了通过改变末端基而使PTAA的电子供给性变化,添加掺杂剂时的活度及掺杂剂的允许浓度发生变化。基于这些见解,本发明人完成了本公开的半导体材料及光电转换元件。

[0028] 非专利文献1中报告了在掺杂剂浓度相对于每PTAA的重复单元质量为5mol%时太阳能电池特性最大化,如果在其以上增加掺杂剂浓度,则特性恶化。

[0029] 专利文献1中报告了在聚甲苯胺系半导体化合物的数均分子量为8500以上时,太阳能电池的耐久性提高。可是,在专利文献1中,没有着眼于聚甲苯胺系半导体化合物的末端基。

[0030] 本发明人就PTAA的末端基对太阳能电池特性的影响及其机理详细地进行了调查,结果发现:通过采用特定的末端基而使掺杂剂的活度和允许浓度提高,光电转换效率那样的太阳能电池特性提高。具体地讲,发现通过采用具有特定的末端基的PTAA,掺杂剂的浓度即使相对于每PTAA的单位质量超过10mol%,也能够单调地改善太阳能电池特性,例如在掺杂剂的浓度为30mol%左右时光电转换效率达到最大。

[0031] <本公开的实施方式>

[0032] (第1实施方式)

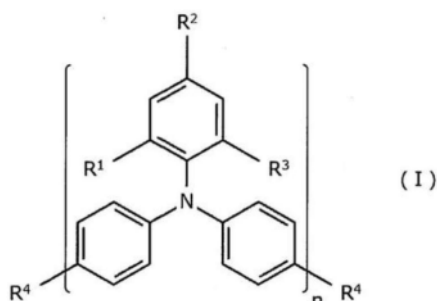
[0033] 以下,对本公开的半导体材料进行说明。

[0034] 第1实施方式的半导体材料用下述式(I)表示;

[0035] 其中,式(I)中, R^1 、 R^2 及 R^3 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~6的烃基; R^4 表示芳基、氨基、羟基或烷氧基; n 表示2以上的整数。

[0036] [化学式1]

[0037]



[0038] 通过使 R^4 为芳基、氨基、羟基或烷氧基,增强了半导体材料的电子供给性。其结果是,在与添加剂组合时可高效率地掺杂载流子,提高导电性。这样一来,第1实施方式的半导体材料适合提高光电转换元件的光电转换效率。

[0039] 为了高效率地掺杂载流子,在式(I)中, R^1 、 R^2 及 R^3 也可以均为甲基。

[0040] 为了高效率地掺杂载流子,在式(I)中, R^4 也可以是芳基。该芳基也可以是苯基。

[0041] 为了高效率地掺杂载流子,第1实施方式的半导体材料的数均分子量也可以为8000以下。

[0042] (第2实施方式)

[0043] 以下,参照附图对本公开的光电转换元件进行说明。

[0044] 第2实施方式的光电转换元件依次具备第1电极、光电转换层、空穴传输层及第2电极。空穴传输层含有第1实施方式的半导体材料。

[0045] 第2实施方式的光电转换元件由于含有第1实施方式的半导体材料,因而具有较高的光电转换效率。

[0046] 第2实施方式的光电转换元件例如可作为太阳能电池使用。

[0047] 图1是表示第2实施方式的光电转换元件的剖视图。图1所示的光电转换元件100为第2实施方式的光电转换元件的构成的一个例子。

[0048] 光电转换元件100依次具备基板1、第1电极2、电子传输层3、光电转换层4、空穴传输层5及第2电极6。

[0049] 光电转换元件100也可以不具有电子传输层3。

[0050] 如果对光电转换元件100照射光,则光电转换层4吸收光,产生被激发的电子和空穴。该被激发的电子通过电子传输层3移动到第1电极2。另一方面,光电转换层4中产生的空穴经由空穴传输层5移动到第2电极6。这样一来,光电转换元件100能够从作为负极的第1电极2和作为正极的第2电极6中取出电流。

[0051] 光电转换元件100例如可通过以下的方法来制作。

[0052] 首先,在基板1的表面上通过化学气相蒸镀法、溅射法等形成第1电极2。接着,通过化学气相蒸镀法、溅射法、溶液涂布法等形成电子传输层3。接着,在电子传输层3上形成光

电转换层4。例如,也可以通过将钙钛矿型化合物切成规定的厚度而作为光电转换层4,配置在电子传输层3上。接着,在光电转换层4上,通过化学气相蒸镀法、溅射法、溶液涂布法等形成空穴传输层5。接着,在空穴传输层5上,通过化学气相蒸镀法、溅射法、溶液涂布法等形成第2电极6。通过以上步骤,可得到光电转换元件100。

[0053] 第2实施方式的光电转换元件100也可以进一步具备多孔质层。多孔质层例如被配置在电子传输层与光电转换层之间。

[0054] 图2是表示第2实施方式的光电转换元件的变形例的剖视图。

[0055] 第2实施方式的光电转换元件200依次具备基板1、第1电极2、电子传输层3、多孔质层7、光电转换层4、空穴传输层5及第2电极6。

[0056] 多孔质层7含有多孔质体。多孔质体含有空隙。

[0057] 光电转换元件200也可以不具有电子传输层2。

[0058] 以下,对光电转换元件的各构成要素具体地进行说明。

[0059] (基板1)

[0060] 基板1是附带的构成要素。基板1起到保护光电转换元件的各层的作用。基板1能够由透明的材料形成。作为基板1,例如可采用玻璃基板或塑料基板。塑料基板例如也可以是塑料薄膜。

[0061] 在第2电极6具有透光性的情况下,基板1也可以由不具有透光性的材料形成。作为这样的材料,能够使用金属、陶瓷或透光性小的树脂材料。

[0062] 当第1电极2具有充分的强度时,可通过第1电极2保护各层,因此也可以不设置基板1。

[0063] (第1电极2)

[0064] 第1电极2具有导电性。第1电极2具有透光性。例如,可透过从可见区域至近红外区的光。

[0065] 第1电极2例如可由透明的、且具有导电性的材料构成。该材料的例子为金属氧化物或金属氮化物。这样的材料的例子为:

[0066] (i) 掺杂了选自锂、镁、铋及氟中的至少1种的氧化钛,

[0067] (ii) 掺杂了选自锡及硅中的至少1种的氧化镓,

[0068] (iii) 掺杂了选自硅及氧中的至少1种的氮化镓,

[0069] (iv) 掺杂了选自锑及氟中的至少1种的氧化锡,

[0070] (v) 掺杂了选自硼、铝、镓及铟中的至少1种的氧化锌,

[0071] (vi) 铟锡复合氧化物,或

[0072] (vii) 它们的复合物。

[0073] 第1电极2也可以采用不透明的材料,通过设置透光的图案来形成。透光的图案的例子为线状、波浪线状、格子状、或者规则或不规则地排列有多个微细的贯通孔的冲孔金属状的图案。如果第1电极2具有这些图案,则光能够透过不存在电极材料的部分。不透明的电极材料的例子为铂、金、银、铜、铝、铈、铟、钛、铁、镍、锡、锌或含有其中任一种的合金。具有导电性的碳材料也可以作为不透明的电极材料使用。

[0074] 当光电转换元件不具备电子传输层3时,第1电极2具有对来自光电转换层4的空穴的阻挡性。在此种情况下,第1电极2不与光电转换层4进行欧姆接触。另外,所谓对来自光电

转换层4的空穴的阻挡性,是指仅使光电转换层4中产生的电子通过而不使空穴通过的性质。具有这样的性质的材料的费米能级高于光电转换层4的价带顶端的能级。具有这样的性质的材料的费米能级也可以高于光电转换层4的费米能级。作为具体的材料可以列举出铝。

[0075] 当光电转换元件具备电子传输层3时,第1电极2也可以不具有对来自光电转换层4的空穴的阻挡性。在此种情况下,第1电极2可由在与光电转换层4之间能够形成欧姆接触的材料构成。在此种情况下,第1电极2可以与光电转换层4进行欧姆接触,也可以不进行欧姆接触。

[0076] 第1电极2的光的透过率例如也可以为50%以上,也可以为80%以上。第1电极2应透过的光的波长依赖于光电转换层4的吸收波长。

[0077] 第1电极2的厚度例如也可以为1nm以上且1000nm以下。

[0078] (电子传输层3)

[0079] 电子传输层3包含半导体。电子传输层3也可以由带隙为3.0eV以上的半导体形成。由此,能够使可见光及红外光透射到光电转换层4。半导体的例子为无机n型半导体。

[0080] 无机n型半导体的例子为金属氧化物、金属氮化物或钙钛矿型氧化物。金属氧化物的例子为Cd、Zn、In、Pb、Mo、W、Sb、Bi、Cu、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga、Si或Cr的氧化物。金属氧化物例如为TiO₂或SnO₂。金属氮化物例如为GaN。钙钛矿型氧化物例如为SrTiO₃或CaTiO₃。

[0081] 电子传输层3也可以包含带隙大于6.0eV的物质。带隙大于6.0eV的物质的例子为:

[0082] (i) 氟化锂及氟化钙那样的碱金属或碱土类金属的卤化物,

[0083] (ii) 氧化镁那样的碱金属氧化物、或

[0084] (iii) 二氧化硅。在此种情况下,电子传输层3为了确保电子传输性,例如也可以具有10nm以下的厚度。

[0085] 电子传输层3也可以包含由相互不同的材料形成的多个层。

[0086] (光电转换层4)

[0087] 光电转换层4含有光电转换材料。

[0088] 光电转换材料例如也可以为钙钛矿型化合物。也就是说,光电转换层4也可以含有钙钛矿型化合物。钙钛矿型化合物在太阳光光谱的波长区中的光吸收系数较高,且载流子迁移率较高。所以,含有钙钛矿型化合物的光电转换元件具有较高的光电转换效率。

[0089] 钙钛矿型化合物例如用组成式ABX₃表示。A为1价的阳离子。1价的阳离子的例子为碱金属阳离子或有机阳离子。碱金属阳离子的例子为钾阳离子(K⁺)、铯阳离子(Cs⁺)或铷阳离子(Rb⁺)。有机阳离子的例子为甲基铵阳离子(CH₃NH₃⁺)、甲脒鎓阳离子(HC(NH₂)₂⁺)、乙基铵阳离子(CH₃CH₂NH₃⁺)或胍鎓阳离子(CH₆N₃⁺)。B为2价的阳离子。2价的阳离子的例子为铅阳离子(Pb²⁺)或锡阳离子(Sn²⁺)。X为1价的阴离子。1价的阴离子的例子为卤素阴离子。A、B及X各自的位点也可以被多种离子占有。

[0090] 光电转换层4的厚度例如为50nm以上且10μm以下。

[0091] 光电转换层4例如可通过基于溶液的涂布法、印刷法或蒸镀法形成。光电转换层4也可以通过切出钙钛矿型化合物来形成。

[0092] 光电转换层4也可以主要含有用组成式ABX₃表示的钙钛矿型化合物。这里,所谓“光电转换层4主要含有用组成式ABX₃表示的钙钛矿型化合物”,是指光电转换层4以90质

量%以上含有用组成式 ABX_3 表示的钙钛矿型化合物。光电转换层也可以以95质量%以上含有用组成式 ABX_3 表示的钙钛矿型化合物。光电转换层4也可以由用组成式 ABX_3 表示的钙钛矿型化合物构成。光电转换层4含有用组成式 ABX_3 表示的钙钛矿型化合物即可,也可以含有缺陷或杂质。

[0093] 光电转换层4也可以进一步含有与用组成式 ABX_3 表示的钙钛矿型化合物不同的其它化合物。不同的其它化合物的例子为具有Ruddlesden-Popper型的层状钙钛矿结构的化合物。

[0094] (空穴传输层5)

[0095] 空穴传输层5含有空穴传输材料。空穴传输材料是传输空穴的材料。如上所述,第2实施方式的光电转换元件含有第1实施方式的半导体材料。

[0096] 空穴传输层5也可以进一步含有第1实施方式的半导体材料以外的聚三芳基胺系半导体化合物。这样的化合物的例子为2,2',7,7'-四[N,N-二(对甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]、聚(3-己基噻吩-2,5-二基)、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)或铜酞菁。

[0097] 空穴传输层5也可以包含由相互不同的材料形成的多个层。例如,通过以相对于光电转换层4的离子化电位,空穴传输层5的离子化电位逐渐减小的方式层叠多个层,可改善空穴传输特性。

[0098] 空穴传输层5的厚度也可以为1nm以上且1000nm以下,也可以为10nm以上且50nm以下。由此,能够表现出充分的空穴传输特性,能够维持低电阻,从而能够实现较高的光电转换效率。

[0099] 空穴传输层5例如可通过涂布法、印刷法或蒸镀法形成。这与光电转换层4相同。涂布法的例子为刮刀法、棒涂法、喷涂法、浸涂法或旋涂法。印刷法的例子为丝网印刷法。也可以根据需要,通过混合多种材料来制作空穴传输层5,然后进行加压或烧成。

[0100] 空穴传输层5为了提高导电性,也可以含有添加剂。添加剂的例子为支持电解质、溶剂或掺杂剂。这样一来,空穴传输层5也可以含有第1实施方式的半导体材料及添加剂。

[0101] 支持电解质及溶剂具有使空穴传输层5中的空穴稳定化的效果。掺杂剂具有使空穴传输层5中的空穴数量增加的效果。

[0102] 支持电解质的例子为铵盐、碱土类金属盐或过渡金属盐。铵盐的例子为高氯酸四丁基铵、六氟磷酸四乙基铵、咪唑鎓盐或吡啶鎓盐。碱金属盐的例子为高氯酸锂或四氟硼酸钾。碱土类金属盐的例子为双(三氟甲磺酰)亚胺钙(II)。过渡金属盐的例子为双(三氟甲磺酰)亚胺锌(II)或三[4-叔丁基-2-(1H-吡唑-1-基)吡啶]钴(III)三(三氟甲磺酰)亚胺。掺杂剂的例子为六氟磷酸锂、氟硼酸锂、高氯酸锂、双(五氟乙磺酰)亚胺锂、双(三氟甲磺酰)胺、双(三氟甲磺酰)亚胺锂、双(三氟甲磺酰)亚胺锌、三[2-(1H-吡唑-1-基)-4-叔丁基吡啶]钴、4-异丙基-4-甲基二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、三(五氟苯基)硼烷、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷或1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-十六氟-29H,31H-酞菁。含有这样的掺杂剂的空穴传输层5具有较高的空穴传输特性。所以,空穴传输层5具有较高的导电性。

[0103] 空穴传输层5也可以含有上述掺杂剂作为添加剂。也就是说,作为添加剂,空穴传输层5也可以含有选自六氟磷酸锂、氟硼酸锂、高氯酸锂、双(五氟乙磺酰)亚胺锂、双(三氟

甲磺酰)胺、双(三氟甲磺酰)亚胺锂、双(三氟甲磺酰)亚胺锌、三[2-(1H-吡唑-1-基)-4-叔丁基吡啶]钴、4-异丙基-4-甲基二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、三(五氟苯基)硼烷、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷及1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-十六氟-29H,31H-酞菁中的至少1种。如上所述,含有上述掺杂剂的空穴传输层5具有较高的空穴传输特性,能够提高导电性。所以,具备这样的空穴传输层5的光电转换元件100能够提高光电转换效率。

[0104] 作为添加剂,空穴传输层5也可以含有三(五氟苯基)硼烷。三(五氟苯基)硼烷由于具有较强的电子接受性,因而能够在有机半导体材料中高效率地掺杂空穴。

[0105] 当空穴传输层5含有上述掺杂剂作为添加剂时,在空穴传输层5中,添加剂的物质质量相对于每半导体材料的对于重复单元质量的物质质量之比也可以为10%以上。为了提高光电转换效率,上述比也可以为10%以上且60%以下,也可以为10%以上且50%以下。再者,上述比中的添加剂为掺杂剂。也就是说,换句话讲,上述比是掺杂剂的物质质量相对于每半导体材料的对于重复单元质量的物质质量之比。当含有多种掺杂剂时,所谓掺杂剂的物质质量,为掺杂剂的合计的物质质量。

[0106] 空穴传输层5所含的溶剂也可以具有优异的离子传导性。该溶剂也可以是水系溶剂,也可以是有机溶剂。为了使溶质更加稳定化,空穴传输层5所含的溶剂也可以是有机溶剂。有机溶剂的例子为叔丁基吡啶、吡啶及N-甲基吡咯烷酮那样的杂环化合物溶剂。

[0107] 作为溶剂,也可以使用离子液体。离子液体可以单独使用,也可以与其它溶剂混合使用。离子液体在挥发性低、阻燃性高这点上是优选的。

[0108] 离子液体的例子为1-乙基-3-甲基咪唑四氰基硼酸盐那样的咪唑鎓系、吡啶系、脂环式胺系、脂肪族胺系或偶氮胺系。

[0109] (第2电极6)

[0110] 第2电极6具有导电性。由于第2实施方式的光电转换元件具备空穴传输层5,所以第2电极6也可以不具有对来自光电转换层4的电子的阻挡性。也就是说,构成第2电极6的材料也可以是与光电转换层4进行欧姆接触的材料。因此,能够以具有透光性的方式形成第2电极6。

[0111] 第1电极2及第2电极6中,光入射侧的电极最好具有透光性。所以,第1电极2及第2电极6中的一方也可以不具有透光性。也就是说,第1电极2及第2电极6中的一方也可以不采用具有透光性的材料,也可以不具有包含使光透过的开口部分的图案。

[0112] (多孔质层7)

[0113] 多孔质层7例如可通过涂布法形成在电子传输层3上。当光电转换元件不具备电子传输层3时,形成在第1电极2上。

[0114] 通过多孔质层7导入的细孔结构成为形成光电转换层4时的基台。多孔质层7不阻碍光电转换层4的光吸收及电子从光电转换层4向电子传输层3的移动。

[0115] 多孔质层7含有多孔质体。

[0116] 多孔质体例如通过绝缘性或半导体的粒子系列而形成。绝缘性的粒子的例子为氧化铝粒子或氧化硅粒子。半导体的粒子的例子为无机半导体粒子。无机半导体的例子为金属氧化物、金属元素的钙钛矿型氧化物、金属元素的硫化物或金属硫族化合物。金属氧化物的例子为Cd、Zn、In、Pb、Mo、W、Sb、Bi、Cu、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga、Si或Cr的氧化

物。金属氧化物例如为 TiO_2 。金属元素的钙钛矿型氧化物的例子为 SrTiO_3 或 CaTiO_3 。金属元素的硫化物的例子为 CdS 、 ZnS 、 In_2S_3 、 PbS 、 Mo_2S_3 、 WS_2 、 Sb_2S_3 、 Bi_2S_3 、 ZnCdS_2 或 Cu_2S 。金属硫族化合物的例子为 CsSe 、 In_2Se_3 、 WSe_2 、 HgS 、 PbSe 或 CdTe 。

[0117] 多孔质层7的厚度也可以为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $1\mu\text{m}$ 以下。

[0118] 关于多孔质层7的表面粗糙度,按有效面积/投影面积给出的表面粗糙度系数可以为10以上,也可以为100以上。所谓投影面积,是指从正前方用光照射物体时,在后面形成的影子的面积。所谓有效面积,是物体的实际的表面积。有效面积可从由物体的投影面积及厚度求出的体积和构成物体的材料的比表面积及体积密度来计算。比表面积例如用氮吸附法进行测定。

[0119] 多孔质层7中的空隙连接到与光电转换层4相接的部分及与电子传输层3相接的部分。也就是说,多孔质层7的空隙从多孔质层7的一方的主面连接到另一方的主面。由此,光电转换层4的材料能够填充多孔质层7的空隙,到达电子传输层3的表面。所以,光电转换层4和电子传输层3因直接接触而能够授受电子。

[0120] 通过设置多孔质层7,可得到能够容易形成光电转换层4的效果。通过设置多孔质层7,光电转换层4的材料侵入多孔质层7的空隙中,多孔质层7成为光电转换层4的立脚点。因此,光电转换层4的材料难以在多孔质层7的表面发生不相容或者凝聚的情况。所以,光电转换层4能够容易以均匀的膜形成。光电转换层4例如可通过涂布法、印刷法或蒸镀法形成。

[0121] 通过利用多孔质层7产生光散射,还可期待增长通过光电转换层4的光的光路长度的效果。如果光路长度增长,则可预测光电转换层4中产生的电子及空穴的量增加。

[0122] 实施例

[0123] 以下,参照实施例及比较例对本公开更详细地进行说明。

[0124] 在实施例及比较例中,制作了有机半导体膜及采用钙钛矿型化合物的太阳能电池。进行了有机半导体膜的电子自旋共振分析及太阳能电池的初期特性评价。

[0125] 实施例1及比较例1的太阳能电池的各构成如下所述。也就是说,制作了具有与图2所示的太阳能电池200相同的结构的太阳能电池。

[0126] ●基板1:玻璃基板(厚度: 0.7mm)

[0127] ●第1电极2:透明导电层铟-锡复合氧化物层(厚度: 200nm)

[0128] ●电子传输层3:氧化钛(TiO_2)(厚度: 15nm)

[0129] ●多孔质层7:中孔结构氧化钛(TiO_2)(厚度: 150nm)

[0130] ●光电转换层4:主要含有 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 的层(厚度: 350nm)

[0131] ●空穴传输层5:主要含有PTAA的层(其中,作为添加剂含有三(五氟苯基)硼烷(东京化成工业制造))(厚度: 40nm)

[0132] ●第2电极6: Au(厚度: 200nm)

[0133] <聚三芳基胺系半导体材料的制备>

[0134] 作为聚三芳基胺系半导体材料,合成了用苯基封端的聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]。

[0135] 在氩气氛下,将 7.2mmol 的双(1,5-环辛二烯)镍(0)、1,2,2-联二吡啶和1,5-环辛二烯溶解于 10mL 的N,N-二甲基甲酰胺中,在 80°C 进行混合。一点点地加入溶解于 20mL 甲苯

中的3mmol的N,N-双(4-溴苯基)-2,4,6-三甲基苯胺溶液。在90℃对其进行搅拌。加入3mL溶解于甲苯中的1M的甲苯中的溴苯溶液,进一步进行搅拌。在反应结束后,在将反应溶液返回到室温后,用1000mL的氯仿稀释,用过滤器除去催化剂。在将产物放入甲醇、丙酮及浓盐酸的混合溶液中使其析出后,采用索氏提取器(S Soxhlet extractor)进行精制。将过滤器上残存的产物溶解于三氢呋喃中,在放入甲醇中使其析出后进行过滤。对所得到的产物进行真空干燥。这样一来,便得到实施例的半导体材料。

[0136] 通过凝胶渗透色谱求出了实施例的半导体材料的重均分子量及数均分子量。数均分子量(Mn)及重均分子量(Mw)分别为6600及9070。所以,Mw/Mn的值为1.37。

[0137] <太阳能电池的制作>

[0138] (实施例1)

[0139] 首先,准备具有0.7mm的厚度的玻璃基板。

[0140] 在该基板上,通过溅射法形成铟-锡复合氧化物的层。这样一来,便形成第1电极。

[0141] 接着,在第1电极上,通过溅射法形成氧化钛的层。这样一来,便形成电子传输层。

[0142] 在电子传输层上,通过旋涂法涂布30NR-D(Great Cell Solar制造),然后在500℃烧成30分钟,由此形成具有中孔结构的氧化钛层。这样一来,便形成多孔质层。

[0143] 接着,通过旋涂法涂布光电转换材料的原料溶液,形成含有钙钛矿型化合物的光电转换层。该原料溶液是含有0.92mol/L的碘化铅(II)(东京化成工业制造)、0.17mol/L的溴化铅(II)(东京化成工业制造)、0.83mol/L的碘化甲脒鎓(Great Cell Solar制造)、0.17mol/L的溴化甲基铵(Great Cell Solar制造)、0.05mol/L的碘化铯(岩谷产业制造)及0.05mol/L的碘化铷(岩谷产业制造)的溶液。该溶液的溶剂为二甲亚砜(acros制造)及N,N-二甲基甲酰胺(acros制造)的混合物。该原料溶液中的二甲亚砜(DMSO)及N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的混合比(DMSO:DMF)按体积比为1:4。

[0144] 接着,在光电转换层上,通过旋涂法涂布含有实施例的半导体材料的原料溶液,由此形成空穴传输层。原料溶液的溶剂为甲苯(acros制造)。原料溶液含有10g/L的实施例的半导体材料和三(五氟苯基)硼烷。再者,作为原料溶液,准备浓度不同的6种三(五氟苯基)硼烷。具体地讲,准备相对于每实施例的半导体材料的对于重复单元质量的物质量,含有10mol%、20mol%、30mol%、40mol%、50mol%、60mol%的三(五氟苯基)硼烷的原料溶液。

[0145] 接着,在空穴传输层上,通过真空蒸镀沉积Au膜,由此形成第2电极。这样一来,便得到实施例1的太阳能电池。

[0146] (比较例1)

[0147] 替代实施例的半导体材料,采用以甲基封端的聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](Sigma-Aldrich制造)。除此以外,与实施例1同样地得到比较例1的太阳能电池。

[0148] (实施例2)

[0149] 实施例2中,通过在玻璃基板上用旋涂法涂布含有实施例的半导体材料的原料溶液,形成有机半导体膜。原料溶液的溶剂为甲苯(acros制造)。原料溶液含有10g/L的实施例的半导体材料和三(五氟苯基)硼烷。再者,作为原料溶液,准备浓度不同的6种三(五氟苯基)硼烷。具体地讲,准备相对于每实施例的半导体材料的对于重复单元质量的物质量,含有1mol%、3mol%、10mol%、15mol%、20mol%、25mol%的三(五氟苯基)硼烷的原料溶液。这样一来,便得到实施例2的有机半导体膜。

[0150] (比较例2)

[0151] 替代实施例的半导体材料,采用以甲基封端的聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](Sigma-Aldrich制造)。除此以外,与实施例2同样地得到比较例2的有机半导体膜。

[0152] <光电转换效率的测定>

[0153] 测定了实施例1及比较例1的太阳能电池的光电转换效率。

[0154] 在太阳能电池的光电转换效率的测定中,采用电化学分析仪(ALS440B,BAS制造)及氙光源(BPS X300BA,分光计器制造)。测定前,采用硅光电二极管将光强度校正至1Sun ($100\text{mW}/\text{cm}^2$)。将电压的扫描速度设定为 $100\text{mV}/\text{s}$ 。在测定开始前,不进行光照射及长时间的正向偏压外加那样的事前调整。为了固定有效面积,减少散射光的影响,以用开口部为 0.1cm^2 的黑色掩膜掩蔽太阳能电池的状态,从掩膜/基板侧照射光。通过这样的方法,测定了实施例1的太阳能电池及比较例1的太阳能电池的光电转换效率(Eff)。图3是表示实施例1的太阳能电池的光电转换效率对掺杂剂浓度的依赖性的曲线图。图4是表示比较例1的太阳能电池的光电转换效率对掺杂剂浓度的依赖性的曲线图。

[0155] <电子自旋共振(ESR)分析>

[0156] 对实施例2及比较例2的有机半导体膜,实施了ESR分析。

[0157] 由于通过向有机半导体中掺杂而产生的空穴具有自旋 $1/2$,因此可通过ESR来测定自旋浓度,从而估算PTAA中所掺杂的空穴浓度。通过ESR测定,对PTAA中产生的空穴浓度对掺杂剂浓度的依赖性进行了比较。

[0158] 在ESR的测定中,采用X波段ESR装置(JES-FA100,JEOL公司制造)。将实施例2及比较例2的有机半导体膜连同玻璃基板切断成宽 3.5mm ,放入外径 5mm 的石英制ESR试管中,取得ESR信号。采用装置附带的基准标记(Mn^{2+}),校正所观测的ESR信号的自旋浓度,进行每个试样的自旋浓度的相对变化。

[0159] 通过向PTAA中的掺杂,在PTAA分子的相当于 π 电子轨道上的自旋的共振位置($g=2.0025$)附近,确认了暗示空穴载流子的运动性的ESR信号。从该信号求出了PTAA的空穴浓度对掺杂剂浓度的依赖性。图5是对于实施例2及比较例2的有机半导体膜,表示PTAA的空穴浓度对掺杂剂浓度的依赖性的曲线图。

[0160] <末端基对太阳能电池特性的效果>

[0161] 如图3所示,当PTAA末端基为苯基时,在掺杂剂浓度为 $30\text{mol}\%$ 时得到了最大的光电转换效率。另一方面,如图4所示,当PTAA末端基为甲基时,在掺杂剂浓度为 $10\text{mol}\%$ 时得到了最大的太阳能电池效率,若是在此以上的添加量,则特性单调地恶化。

[0162] 通过将实施例1与比较例1比较表明:无论掺杂剂的浓度为哪个值,实施例1一方都示出较高的光电转换效率。这暗示末端基为苯基的一方与为甲基时相比,PTAA具有优异的移动特性。

[0163] <末端基对掺杂剂活度的的效果>

[0164] 如图5所示,当采用末端基为苯基的PTAA时(即实施例2),示出了与采用末端基为甲基的PTAA时(即比较例2)同等以上的PTAA的空穴浓度。此外,在比较例2时,掺杂剂浓度为 $20\text{mol}\%$,PTAA的空穴浓度达到极限,与此相对照,在实施例2中,掺杂剂浓度即使超过 $20\text{mol}\%$,PTAA的空穴浓度也继续增加。这表示通过采用末端基为苯基的PTAA,掺杂剂的活度及允许度这两者都提高。

[0165] 产业上的可利用性

[0166] 本公开通过采用具有特定的末端基的PTAA,能够提高半导体材料的移动特性及太阳能电池那样的光电转换元件的光电转换效率。

[0167] 符号说明:

[0168] 1基板

[0169] 2第1电极

[0170] 3电子传输层

[0171] 4光电转换层

[0172] 5空穴传输层

[0173] 6第2电极

[0174] 7多孔质层

[0175] 100、200太阳能电池。

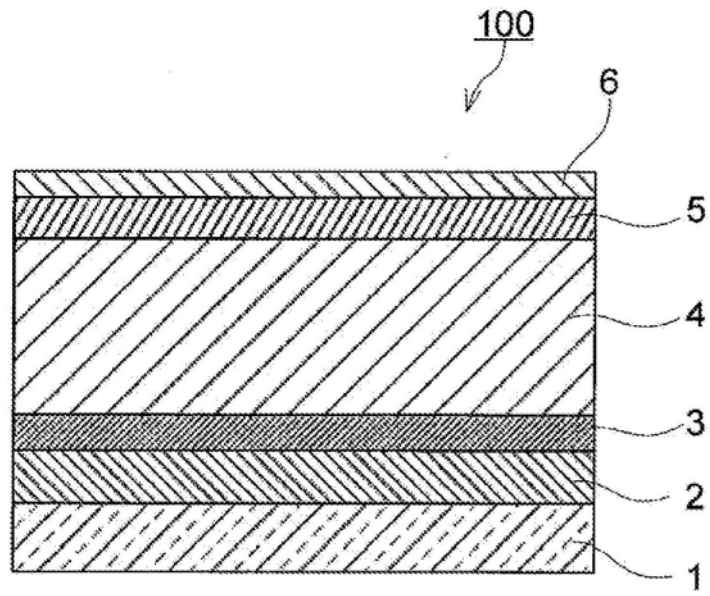


图1

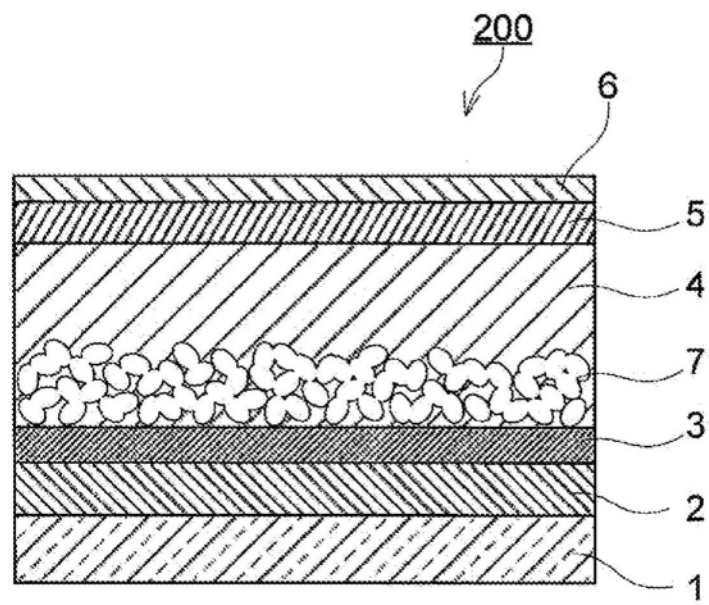


图2

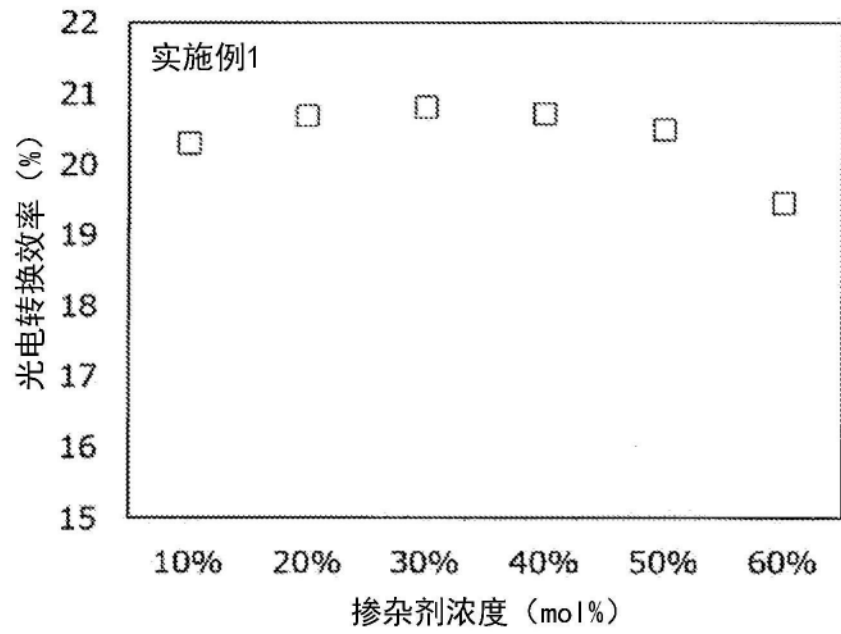


图3

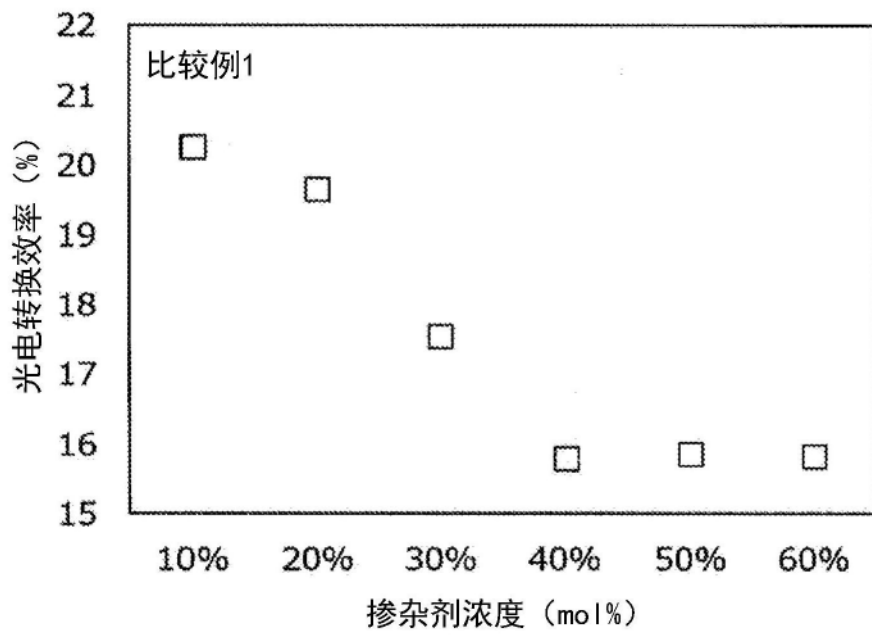


图4

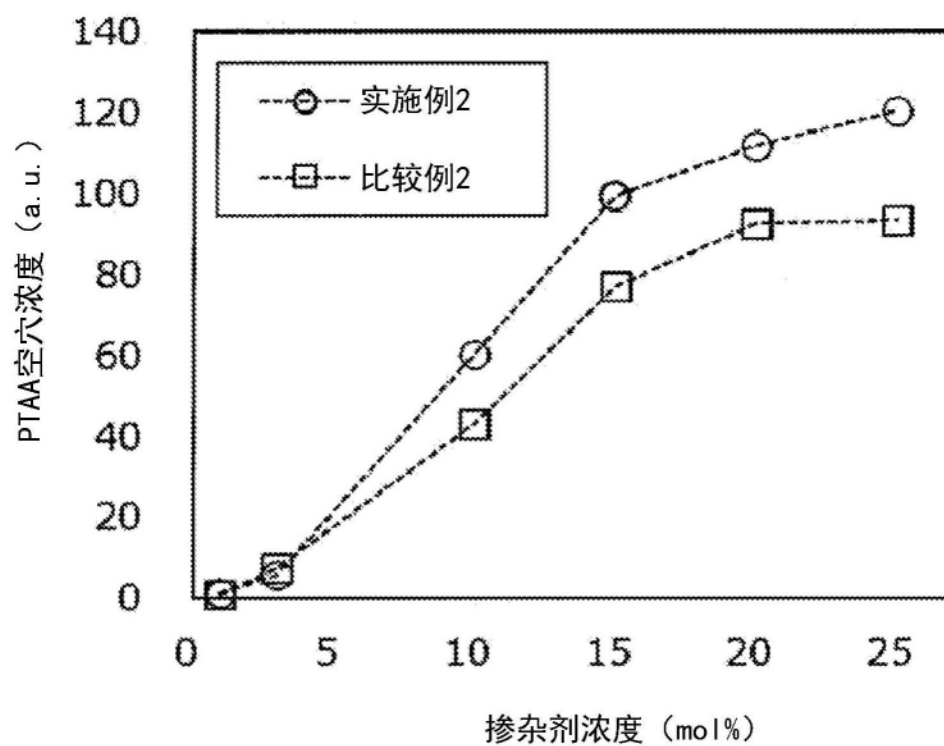


图5