(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7685804号
(P7685804)

(45)発行日　令和7年5月30日(2025.5.30)

(24)登録日　令和7年5月22日(2025.5.22)

(51)国際特許分類

Ｈ１０Ｋ　30/50　(2023.01)	Ｈ１０Ｋ	30/50
Ｈ１０Ｋ　30/40　(2023.01)	Ｈ１０Ｋ	30/40
Ｈ１０Ｋ　30/86　(2023.01)	Ｈ１０Ｋ	30/86
Ｈ１０Ｋ　85/60　(2023.01)	Ｈ１０Ｋ	85/60
Ｈ１０Ｋ　85/50　(2023.01)	Ｈ１０Ｋ	85/50

ＦＩ

請求項の数　2　（全10頁）

(21)出願番号　特願2024-504691(P2024-504691)
(86)(22)出願日　令和5年2月28日(2023.2.28)
(86)国際出願番号　PCT/JP2023/007266
(87)国際公開番号　WO2023/167175
(87)国際公開日　令和5年9月7日(2023.9.7)
審査請求日　令和6年8月27日(2024.8.27)
(31)優先権主張番号　特願2022-32524(P2022-32524)
(32)優先日　令和4年3月3日(2022.3.3)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
（出願人による申告）令和２年度、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電主力電源化推進技術開発／太陽光発電の新市場創造技術開発／フィルム型超軽量モジュール太陽電池の開発（重量制約のある屋根向け）（超軽量ペロブスカイト系太陽電池
最終頁に続く

(73)特許権者　301021533
国立研究開発法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関１－３－１
(74)代理人　100165157
弁理士　芝 哲央
(74)代理人　100126000
弁理士　岩池 満
(72)発明者　山本 晃平
茨城県つくば市梅園１－１－１ 中央第１
国立研究開発法人産業技術総合研究所内
(72)発明者　村上 拓郎
茨城県つくば市梅園１－１－１ 中央第１
国立研究開発法人産業技術総合研究所内
(72)発明者　吉田 郵司
茨城県つくば市梅園１－１－１ 中央第１
最終頁に続く

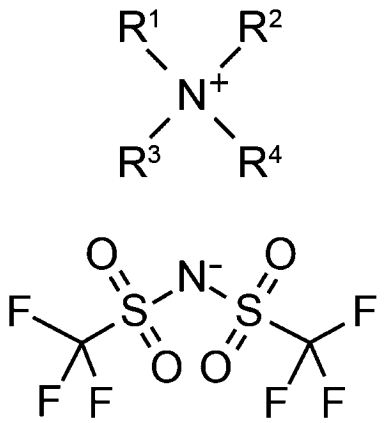
(54)【発明の名称】　ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

正孔輸送物質と、下記式（１）で表される添加物質とを有するペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層材料。

【化１】



(1)

前記Ｒ[1]および前記Ｒ[2]がメチル基で、前記Ｒ[3]がエチル基で、前記Ｒ[4]がメトキシエチル基である。

【請求項２】

透明電極層と、電子輸送層と、ペロブスカイト結晶層と、請求項１に記載の正孔輸送層材料から構成される正孔輸送層と、電極層とを有するペロブスカイト太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本願は、ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層材料に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、光電変換層がペロブスカイト結晶層であるペロブスカイト太陽電池が注目されている。ペロブスカイト太陽電池の光電変換効率を向上させるため、正孔輸送層に添加剤が用いられている。非特許文献１には、Ｓｐｉｒｏ－ＯＭｅＴＡＤ（2,2′,7,7′-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9′-spirobifluorene）にＬｉＴＦＳＩ（lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide）を添加した正孔輸送層が記載されている。しかしながら、ＬｉＴＦＳＩを含有する正孔輸送層を備えるペロブスカイト太陽電池は、熱安定性が劣る。ペロブスカイト太陽電池の熱安定性に寄与する正孔輸送層への添加剤が求められている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【０００３】

【文献】Adv. Energy Mater., 2019, 9, 1901519.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

本願は、このような事情に鑑みてなされたものであり、ペロブスカイト太陽電池の熱安定性に寄与する正孔輸送層材料を提供することを課題とする。

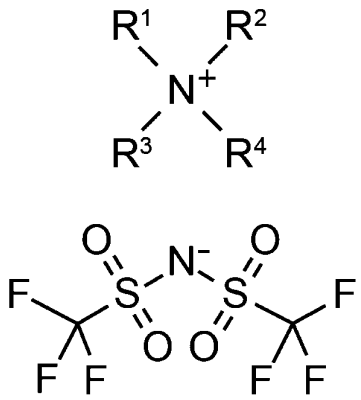
【課題を解決するための手段】

【０００５】

本願のペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層材料は、正孔輸送物質と、下記一般式（１）で表される添加物質を有する。なお、下記一般式（１）で、R^1、R^2、およびR^3は独立して炭素数１以上２以下のアルキル基であり、R^4は炭素数２以上５以下のエーテル基である。

【０００６】

【化１】



(1)

【０００７】

本願のペロブスカイト太陽電池は、透明電極層と、電子輸送層と、ペロブスカイト結晶層と、本願の正孔輸送層材料から構成される正孔輸送層と、電極層と、を有する。

【発明の効果】

【０００８】

本願のペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層材料は、上記一般式（１）で表される添加

物質を含有している。このため、本願の正孔輸送層材料を用いたペロブスカイト太陽電池は、熱安定性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】実施形態のペロブスカイト太陽電池の断面模式図。

【図２】実施例のペロブスカイト太陽電池の断面模式図。

【図３】実施例のペロブスカイト太陽電池の熱安定性を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

以下、図面を参照しながら、本願の正孔輸送層材料およびペロブスカイト太陽電池について、実施形態と実施例に基づいて説明する。なお、本願の正孔輸送層材料は、本願のペロブスカイト太陽電池の構成部材である正孔輸送層の材料として説明する。図１は、本願の実施形態のペロブスカイト太陽電池１０の断面を模式的に示している。ペロブスカイト太陽電池１０は、基板１２と、透明電極層１４と、電子輸送層１６と、ペロブスカイト結晶層１８と、正孔輸送層２０と、電極層２２と、を備えている。

【００１１】

ペロブスカイト太陽電池１０は、これらの構成部材以外に、（ａ）基板１２の光入射側に設けられた拡散防止膜、（ｂ）電子輸送層１６とペロブスカイト結晶層１８との界面に設けられた界面修飾膜もしくは補助層、（ｃ）ペロブスカイト結晶層１８と正孔輸送層２０との界面に設けられた界面修飾膜もしくは補助層、または、（ｄ）ペロブスカイト太陽電池１０を大気中の水分から保護する封止材もしくは水分ゲッター材を、備えていてもよい。また、ペロブスカイト太陽電池は、ペロブスカイト太陽電池１０での電子輸送層１６と正孔輸送層２０とが入れ替わった逆型構造太陽電池であってもよい。

【００１２】

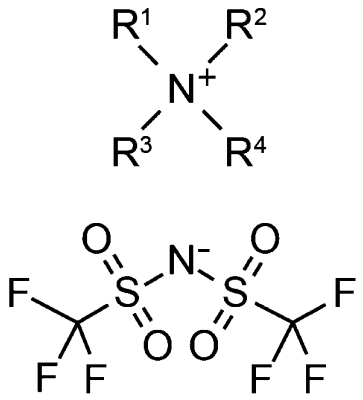
本実施形態では、基板１２がガラス基板であり、透明電極層１４がＦＴＯ（Fluorine-doped tin oxide）層であり、電子輸送層１６がナノ粒子から構成される酸化スズ（SnO_2）層であり、ペロブスカイト結晶層１８が$Cs_{0.05}(FA_{0.89}MA_{0.11})_{0.95}Pb(I_{0.89}Br_{0.11})_3$層（ＦＡはformamidinium、ＭＡはMethylamine（以下同じ））であり、電極層２２が金層である。ペロブスカイト結晶層１８は、$CH_3NH_3PbI_3$および$CH(NH_2)_2PbI_3$などであってもよい。

【００１３】

正孔輸送層２０は正孔輸送層材料から構成されている。正孔輸送層材料は、正孔輸送物質であるＳｐｉｒｏ－ＯＭｅＴＡＤと、下記一般式（１）で表される添加物質を備えている。下記一般式（１）で、R^1、R^2、およびR^3は独立して炭素数１以上２以下のアルキル基で、R^4は炭素数２以上５以下のエーテル基である。R^1、R^2、およびR^3が炭素数１以上２以下のアルキル基で、R^4が炭素数２以上５以下のエーテル基で炭素数が少ないため、添加物質の親油性が強くなることに伴う正孔輸送層内での正孔輸送物質と添加物質の相分離が抑えられる。また、このようにR^1、R^2、R^3、およびR^4の炭素数が少ないため、添加物質の電気的抵抗の増大に伴うペロブスカイト太陽電池の電気的特性の悪化が抑えられる。

【００１４】

【化１】



(1)

【００１５】

正孔輸送層材料は、正孔輸送物質と添加物質を溶かす溶媒など、正孔輸送物質および添加物質以外の物質を含有していてもよい。また、正孔輸送層材料は、実質的にＬｉを含有しないことが好ましい。ペロブスカイト太陽電池１０内でＬｉが拡散して、ペロブスカイト太陽電池１０の熱安定性が低下するのを抑えるためである。正孔輸送層材料が実質的にＬｉを含有しないとは、正孔輸送層材料中のＬｉの質量含有量が２％以下であることをいう。正孔輸送層材料中のＬｉの質量含有量は、１％以下であることが好ましく、０．０１％以下であることがより好ましい。さらに、正孔輸送層材料中のＬｉは、不可避的に含まれる場合を除き、含まれないことが最も好ましい。なお、正孔輸送層材料中のＬｉの質量含有量は、質量分析によって測定できる。

【００１６】

R^1、R^2、およびR^3は直鎖アルキル基で、R^4は直鎖エーテル基であることが好ましい。これらの中でも、R^1およびR^2はメチル基で、R^3はエチル基で、R^4はメトキシエチル基であることがさらに好ましい。ペロブスカイト太陽電池１０は、例えば以下のようにして製造する。スピンコーティング法、スパッタリング法、真空蒸着法、スプレー製膜法、ダイコート法、グラビア印刷法、またはスクリーン印刷法などを用いて、基板１２上に透明電極層１４を、透明電極層１４上に電子輸送層１６を、電子輸送層１６上にペロブスカイト結晶層１８を、ペロブスカイト結晶層１８上に正孔輸送層２０を、正孔輸送層２０上に電極層２２をそれぞれ形成する。

【実施例】

【００１７】

〔ペロブスカイト太陽電池の作製〕

（実施例１）

ＦＴＯ付きガラス（日本板硝子株式会社、ＮＳＧ　ＴＥＣ　１０）のＦＴＯ面に、酸化スズ（IV）１５質量%水分散液（Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ社）を滴下およびスピンコーティングし、１５０℃で１時間乾燥させて、ガラス基板、透明電極層であるＦＴＯ層、および電子輸送層である酸化スズ層がこの順序で積層されている基体を得た。そして、下記の手順で、この基体の酸化スズ表面を酸素プラズマ中の酸素イオンで処理した。

【００１８】

まず、プラズマ処理装置（ｄｉｅｎｅｒ社、ＦＥＭＴＯ（高周波電源の周波数４０ｋＨｚ、最大電力１００Ｗ））の処理容器内で、酸化スズ層が上部電極と対向するように、下部電極上に基体を設置した。つぎに、大気中の水分および窒素を除去するため、真空排気により処理容器内の圧力を２０Ｐａ以下にした。そして、プラズマ発生のため、酸素ガスを処理容器内に導入し、処理容器内の圧力を１００Ｐａに保ち、上部電極と下部電極との間に１００Ｗの高周波電力を供給して、３０秒間プラズマクリーニングを行った。

【００１９】

つぎに、基体に含まれている溶媒を除去するため、この基体を１５０℃で１時間加熱した。そして、酸素ガスを処理容器内に導入し、処理容器内の圧力を１００Ｐａに保ち、上

部電極と下部電極との間に１００Ｗの高周波電力を供給し、酸素ガスをプラズマ化して酸素プラズマを生成させ、酸素プラズマ中の酸素イオンを用いて、酸化スズ層の表面処理を３０秒間行った。

【００２０】

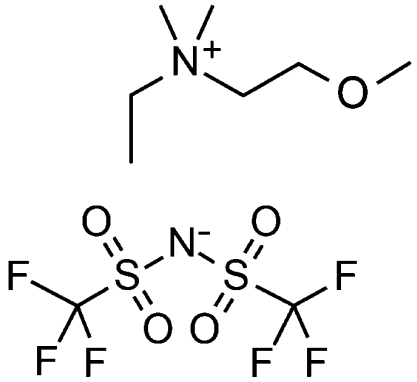
つぎに、ＤＭＦ：５６０μＬとＤＭＳＯ：１４０μＬの混合液に、ＦＡＩ：１２３ｍｇ、PbI_2：３８２ｍｇ、ＭＡＢｒ：１４ｍｇ、$PbBr_2$：３６ｍｇ、およびＣｓＩのＤＭＳＯ溶液（１．５Ｍ）２９μＬをそれぞれ溶解して、$Cs_{0.05}(FA_{0.89}MA_{0.11})_{0.95}Pb(I_{0.89}Br_{0.11})_3$の前駆体溶液を調製した。そして、上記で表面処理した酸化スズ層上に、この前駆体溶液を１０００ｒｐｍで１０秒間スピンコートした後、少量のクロロベンゼンを６０００ｒｐｍで２０秒間、さらにスピンコートして、均一なペロブスカイト前駆体薄膜を得た。

【００２１】

つぎに、ホットプレートにより１００℃で１時間加熱して、$Cs_{0.05}(FA_{0.89}MA_{0.11})_{0.95}Pb(I_{0.89}Br_{0.11})_3$層を形成し、基板、透明電極層、電子輸送層、およびペロブスカイト結晶層を備える積層体を得た。そして、クロロベンゼン０．３５ｍＬにＳｐｉｒｏ－ＯＭｅＴＡＤ：３１ｍｇと下記化学式（２）で表されるＮ－エチル－Ｎ－（２－メトキシエチル）－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム＝ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（富士フイルム和光純薬株式会社）２μＬを溶かし、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン１１μＬを添加して、正孔輸送層材料である正孔輸送層前駆体溶液を得た。

【００２２】

【化２】



(2)

【００２３】

つぎに、上記で得た積層体の$Cs_{0.05}(FA_{0.89}MA_{0.11})_{0.95}Pb(I_{0.89}Br_{0.11})_3$層の表面に、この正孔輸送層前駆体溶液を３０００ｒｐｍで３０秒間スピンコートした。そして、６５℃で１０分間乾燥させて、正孔輸送層を形成した。この正孔輸送層の表面に、真空蒸着機を用いて厚さ５０ｎｍの金層を蒸着し、ペロブスカイト太陽電池部材を得た。なお、このペロブスカイト太陽電池部材は、上記実施形態で記載したペロブスカイト太陽電池に相当する。実施例では、ペロブスカイト太陽電池部材と下記の筐体部材を併せたものがペロブスカイト太陽電池である。

【００２４】

つぎに、このペロブスカイト太陽電池部材に筐体部材を加えて、ペロブスカイト太陽電池とした。すなわち、ガラス板５０の表面の中央に酸化カルシウム５２を担持し、周辺に直径１０μｍのガラス球を含む紫外線硬化型接着剤５４を厚み０．０５ｍｍ、幅０．２ｍｍでスペーサーとして塗布して、封止部材を得た。そして、窒素雰囲気で、上記で得たペロブスカイト太陽電池部材にこの封止部材を重ね、紫外線を照射して接着剤５４を硬化させ、実施例１のペロブスカイト太陽電池を作製した。図２は、このペロブスカイト太陽電池の断面を模式的に示している。

【００２５】

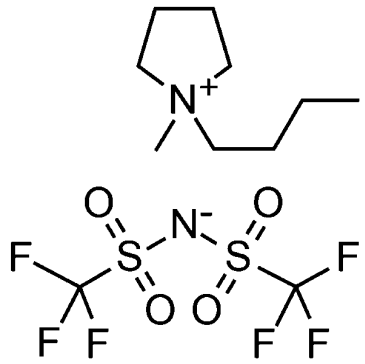
（比較例１）
クロロベンゼン０．７ｍＬにＳｐｉｒｏ－ＯＭｅＴＡＤ６１ｍｇとＬｉＴＦＳＩ（シグマアルドリッチ社）１０ｍｇを溶かし、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン２２μＬを添加して、正孔輸送層前駆体溶液を得た。これ以外は実施例１と同様にして、比較例１のペロブスカイト太陽電池を得た。

【００２６】

（比較例２）
実施例１のＮ－エチル－Ｎ－（２－メトキシエチル）－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム＝ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド２μＬに代えて、下記化学式（３）で表される１－ブチル－１－メチルピロリジニウム＝ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（富士フイルム和光純薬株式会社）１μＬを用いた点を除き、実施例１と同様にして比較例２のペロブスカイト太陽電池を得た。

【００２７】

【化３】



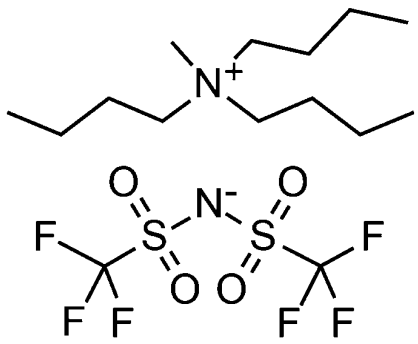
(3)

【００２８】

（比較例３）
実施例１のＮ－エチル－Ｎ－（２－メトキシエチル）－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム＝ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド２μＬに代えて、下記化学式（４）で表されるトリブチルメチルアンモニウム＝ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（富士フイルム和光純薬株式会社）３μＬを用いた点を除き、実施例１と同様にして比較例３のペロブスカイト太陽電池を得た。

【００２９】

【化４】

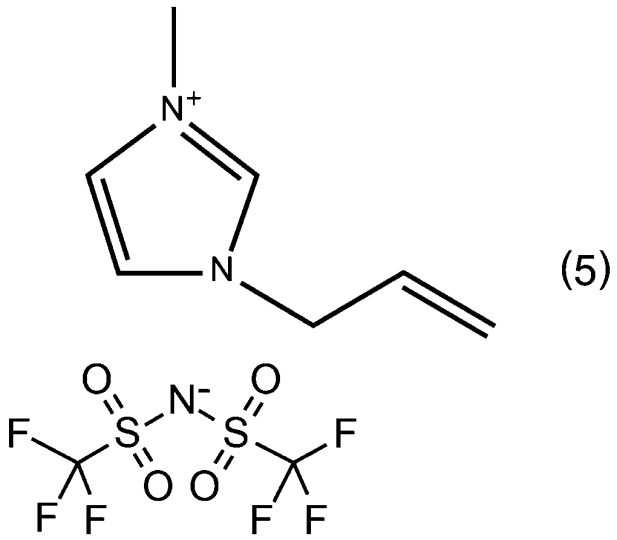


(4)

【００３０】

（比較例４）
実施例１のＮ－エチル－Ｎ－（２－メトキシエチル）－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム＝ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド２μＬに代えて、下記化学式（５）で表される１－アリル－３－メチルイミダゾリウム＝ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（富士フイルム和光純薬株式会社）５μＬを用いた点を除き、実施例１と同様にして比較例４のペロブスカイト太陽電池を得た。

【００３１】
【化５】



(5)

【００３２】
〔ペロブスカイト太陽電池の評価〕
（初期特性）
ソーラーシミュレータ（分光計器株式会社製、ＯＴＥＮＴＯ－ＳＵＮ）を用いて、実施例１と比較例１から比較例４までのペロブスカイト太陽電池にＡＭ１．５の擬似太陽光（強度１０００Ｗ／ｍ^2）を照射した。ソースメータ（ケースレーインスツルメンツ社（Keithley Instruments, Inc）製、Ｋｅｉｔｈｌｅｙ　２４００）により電流－電圧の関係をプロットした曲線から、短絡電流密度、開放電圧、曲線因子、および光電変換効率を求めた。その結果を表１に示す。
【００３３】
【表１】
表1

	短絡電流密度 (mA/cm^2)	開放電圧 (V)	曲線因子	光電変換効率(%)
実施例1	19.64	1.04	0.67	13.73
比較例1	19.68	1.10	0.70	15.26
比較例2	16.76	0.94	0.62	9.59
比較例3	11.91	0.93	0.49	5.37
比較例4	5.57	0.41	0.34	0.34

【００３４】
表１に示すように、実施例１のペロブスカイト太陽電池の短絡電流密度、開放電圧、曲線因子、および光電変換効率は、比較例１のペロブスカイト太陽電池の短絡電流密度、開放電圧、曲線因子、および光電変換効率と同等であった。すなわち、添加物質Ｎ－エチル－Ｎ－（２－メトキシエチル）－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム＝ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（上記化学式（２））を含む正孔輸送層を備えるペロブスカイト太陽電池は、添加物質ＬｉＴＦＳＩを含む正孔輸送層を備えるペロブスカイト太陽電池と同等の初期特性を発揮した。
【００３５】
また、比較例２から比較例４までのペロブスカイト太陽電池の短絡電流密度、開放電圧、曲線因子、および光電変換効率は、実施例１のペロブスカイト太陽電池の短絡電流密度

、開放電圧、曲線因子、および光電変換効率と比べて小さかった。すなわち、単に、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオンを含有する物質を正孔輸送層へ添加するだけでは、不十分である。上記一般式（１）で表される添加物質を正孔輸送層に添加することによって、ペロブスカイト太陽電池の良好な初期特性が得られた。

【００３６】

（熱安定性）

実施例１、比較例１、および比較例２のペロブスカイト太陽電池を用いて、上記の初期特性での光電変換効率を求めた方法と同様にして、８５℃の暗所下での光電変換効率の経時変化を測定した。その結果を図３に示す。図３に示すように、実施例１のペロブスカイト太陽電池では、９６０時間後でも光電変換効率が初期値の７２．５％あった。これに対して、比較例１のペロブスカイト太陽電池では、９６０時間後で光電変換効率が初期値の５１．６％まで下がった。

【００３７】

すなわち、添加物質としてＮ－エチル－Ｎ－（２－メトキシエチル）－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム＝ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（上記化学式（２））を含む正孔輸送層を備えるペロブスカイト太陽電池は、添加物質としてＬｉＴＦＳＩを含む正孔輸送層を備えるペロブスカイト太陽電池よりも、熱安定性に優れていた。なお、比較例２のペロブスカイト太陽電池では、４５６時間後で光電変換効率が初期値の１６．４％まで低下した。

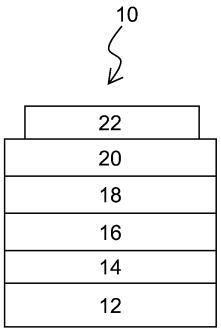
【符号の説明】

【００３８】

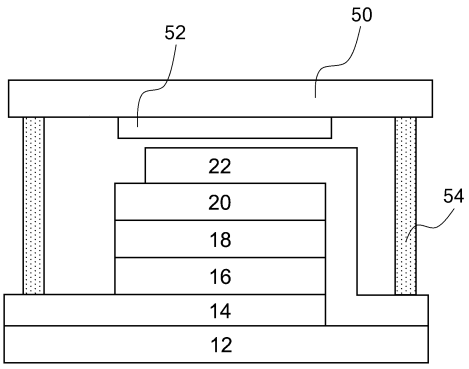
１０　ペロブスカイト太陽電池
１２　基板
１４　透明電極層
１６　電子輸送層
１８　ペロブスカイト結晶層
２０　正孔輸送層
２２　電極層

【図面】

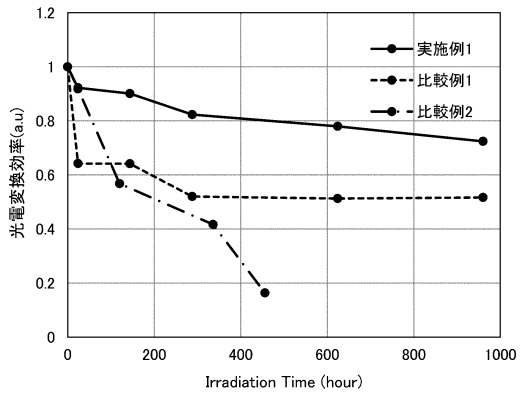
【図１】


10
22
20
18
16
14
12

【図２】


52
50
54
22
20
18
16
14
12

【図３】


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
光電変換効率(a.u)
0
200
400
600
800
1000
Irradiation Time (hour)
実施例1
比較例1
比較例2

フロントページの続き

の研究開発）」に係る委託研究、産業技術力強化法第１７条の適用を受ける特許出願
国立研究開発法人産業技術総合研究所内

審査官　桂城 厚

(56)参考文献　特開２０１９－１３４１５９（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１３１６１５（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２４１３７８（ＪＰ，Ａ）
中国特許出願公開第１０１６１９１１５（ＣＮ，Ａ）
特開２０２１－０９３５２８（ＪＰ，Ａ）
特表２０２３－５１７３７１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－０５０４２６（ＪＰ，Ａ）
特許第５９５１８３９（ＪＰ，Ｂ１）
米国特許出願公開第２０２０／０３０８１４９（ＵＳ，Ａ１）
韓国公開特許第１０－２０１８－１０２３６２（ＫＲ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ１０Ｋ　３０／００－９９／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）