

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6666246号
(P6666246)

(45) 発行日 令和2年3月13日 (2020.3.13)

(24) 登録日 令和2年2月25日 (2020.2.25)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 51/44 (2006.01)	HO 1 L 31/04 1 1 2 C
HO 1 L 51/48 (2006.01)	HO 1 L 31/04 1 8 0

請求項の数 16 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2016-535503 (P2016-535503)	(73) 特許権者	504174917
(86) (22) 出願日	平成26年8月25日 (2014.8.25)		フラウンホッフアーゲーゼルスシャフト・ツ
(65) 公表番号	特表2016-531443 (P2016-531443A)		アー・フォデラング・デル・アンゲワント
(43) 公表日	平成28年10月6日 (2016.10.6)		ン・フォーシュング・エー・ファウ.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/067983		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン 8 0 6 3
(87) 国際公開番号	W02015/025058		6 ハンザシュトラッセ 2 7 c
(87) 国際公開日	平成27年2月26日 (2015.2.26)	(74) 代理人	240000327
審査請求日	平成29年8月1日 (2017.8.1)		弁護士 弁護士法人クレオ国際法律特許事
(31) 優先権主張番号	102013216848.9		務所
(32) 優先日	平成25年8月23日 (2013.8.23)	(72) 発明者	ヒンシュ アンドレアス
(33) 優先権主張国・地域又は機関	ドイツ (DE)		ドイツ連邦共和国 7 9 2 5 4 オーベル
			リート ハウプトシュトラッセ 1 6 ツェ
			ー
前置審査			
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶液から析出可能な長期安定型光起電力素子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス基板と前記ガラス基板上に設けられた導電性電極層をそれぞれ有する表面電極及びもう 1 つの電極と、

前記 2 つの電極の間に設けられて隣接する前記 2 つの電極と隙間なく接続されている少なくとも 2 つの多孔質キャリア層と、

前記 2 つの電極の間に設けられて前記少なくとも 2 つの多孔質キャリア層を固定している複数のガラスソルダーウェブと、

前記少なくとも 2 つのキャリア層に、濃度勾配を有するように導入された少なくとも 1 つの光起電力材料と、
を備え、

前記少なくとも 1 つの光起電力材料は、ペロフスカイト半導体であることを特徴とする光起電力素子。

【請求項 2】

前記表面電極に設けられた前記導電性電極層、及び／又は、前記もう 1 つの電極に設けられた前記導電性電極層が、透明に形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の光起電力素子。

【請求項 3】

前記少なくとも 2 つの多孔質キャリア層は、それぞれ異なる孔径を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光起電力素子。

【請求項 4】

前記少なくとも 2 つの多孔質キャリア層は、導電性又は絶縁性を有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の光起電力素子。

【請求項 5】

前記隣接するガラス溶ダーウェブの間における、前記少なくとも 2 つの多孔質キャリア層の幅が 3 ～ 10 mm であって、及び／又は前記少なくとも 2 つの多孔質キャリア層の全厚みが 0.5 ～ 20 μm であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の光起電力素子。

【請求項 6】

前記少なくとも 2 つの多孔質キャリア層が、 TiO_2 、 TiN 、 SiN 、 TiC 、 SiC 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化コバルト、ガラス顔料、カーボンブラック、グラファイト、のいずれか又はこれらの組み合わせからなることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の光起電力素子。

【請求項 7】

前記導電性電極層が、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、酸化インジウムスズ、のいずれか又はこれらの組み合わせからなることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の光起電力素子。

【請求項 8】

前記ペロフスカイト半導体は、一般構造 K-M-A_3 (K: 陽イオン、M: 金属、A: 陰イオン) を有し、

K は、 Cs^+ 、 CH_3NH_3^+ 、 Li^+ 、イミダゾリウム陽イオン、アンモニウム陽イオン、ピリジニウム陽イオン、ビピリジル、 Ca^{2+} 、及び Mg^{2+} からなる群から選択され、

M は、 Pb 、 Sn 、 Bi 、 Fe 、 Mn 、 Cu 、 Co 、 W 、 Ti 、及び Zn からなる群から選択され、

A は、 I^- 、 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 、 SCN^- 、 BF_4^- 、 OTf^- 、 MnO_4^- 、 O^{2-} 、 S^{2-} 、及び SO_4^{2-} からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の光起電力素子。

【請求項 9】

前記表面電極と前記もう 1 つの電極は、それぞれ 1 つの電子・正孔選択層を備えることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の光起電力素子。

【請求項 10】

さらに、前記ガラス基板上に充填孔が設けられ、溶液を流し入れる流路構造が、前記充填孔に接続されると共に、前記表面電極と前記もう 1 つの電極の内部であって、かつ、前記ガラス溶ダーウェブ及び前記該少なくとも 2 つの多孔質キャリア層の間に設けられていることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の光起電力素子。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の光起電力素子の製造方法であって、

前記表面電極と前記もう 1 つの電極を、隣接する前記多孔質キャリア層に隙間なく接続し、次いで、前記少なくとも 1 つの光起電力材料及び少なくとも 1 つの溶剤を前記少なくとも 2 つの多孔質キャリア層に連続して導入し、その後、前記少なくとも 1 つの溶剤を乾燥させて除去することを特徴とする方法。

【請求項 12】

前記少なくとも 1 つの光起電力材料を含む溶液の導入前又は導入後において、反応性ガス、及び／又は、化学的に調整された材料及び／又は導電性材料を含んだ溶液、を前記少なくとも 2 つの多孔質キャリア層に導入することを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記少なくとも 2 つの多孔質キャリア層及び／又は前記ガラス溶ダーウェブを、ペーストからスクリーン印刷によって設けることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記導電性電極層を、溶液をスプレーすることによって設けると共に／又は、電子・正孔選択層を、溶液をスプレーすることによって前記表面電極及び前記もう 1 つの電極の導

10

20

30

40

50

電性電極層の上に設けることを特徴とする請求項 1 1 から 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記ガラスソルダーウェブ及び前記少なくとも 2 つの多孔質キャリア層の間において、前記ガラス基板上に設けられた充填孔に接続されて溶液を流し入れる流路構造を、サンドブラスト、ウォータージェット、エッチング、又はレーザーのいずれかを用いて形成することを特徴とする請求項 1 1 から 1 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 から 1 0 のいずれか 1 項に記載の光起電力素子を少なくとも 2 つ電氣的に内部直列接続したことを特徴とする光起電力モジュール。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、表面電極ともう 1 つの電極に加え、少なくとも 2 つの多孔質キャリア層、複数のガラスソルダーウェブ、及び少なくとも 1 つの光起電力材料を備える光起電力素子に関する。該 2 つの電極は、それぞれ 1 つのガラス基板と、該ガラス基板の上に設けられた 1 つの導電性電極層とを有する。前記 2 つの多孔質支持層は、前記 2 つの電極の間に設けられ、該 2 つの電極は、隣接する多孔質キャリア層と隙間なく接続される。ガラスソルダーウェブは、前記少なくとも 2 つの多孔質キャリア層を固定するために前記 2 つの電極の間に設けられる。前記少なくとも 1 つの光起電力材料は、前記少なくとも 1 つの多孔質キャリア層に導入され、濃度勾配を有する。さらに、本発明は、本発明に係る光起電力素子の製造方法と、本発明に係る光起電力素子を少なくとも 2 つ備えたモジュールに関する。

20

【背景技術】

【0 0 0 2】

本発明の技術分野は、太陽電池や光起電力素子及びそのモジュールの製造に関する。特に、特許文献 1 及び 2 は、当該分野において、いわゆる色素増感太陽電池と呼ばれる、ガラスソルダーによって 2 枚のガラスシートの内側に密封される二極構造のナノスケール太陽電池の特殊な実施例について開示する。

【0 0 0 3】

このようなナノスケール太陽電池は、多数の光起電力材料を用いて製造される。なお、ナノスケール太陽電池なる文言は、科学論文において、しばしば他の文言で表現される。例えば、メゾスコピック太陽電池などである。また、特許文献 3 では「バルクヘテロ接合型太陽電池」なる文言を用いている。また、近年では、例えば特許文献 4 において、「ペロフスカイト太陽電池」なる文言が用いられている。かかる太陽電池のコンセプトにおいて非常に興味深いのは、溶液から光起電力材料を析出可能な点である。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

ここで、ナノスケール太陽電池の商品化のためには、最も簡略化された製造方法によって、最小の材料消費で、長期に安定した特性を実現することが求められる。しかしながら、上記した先行技術にあっては、かかる 3 つの要求を充足することができない。

40

【0 0 0 5】

したがって本発明は、上記した先行技術の問題に鑑み、長期安定性という特性を有する一方、簡単な製造工程により、最小量の材料で製造可能な光起電力素子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】

【0 0 0 6】

上記目的は、請求項 1 に記載の特徴を有する光起電力素子によって達成される。また、請求項 1 1 は、かかる光起電力素子の製造方法を提供する。さらに、請求項 1 6 は、本発明に係る光起電力素子を少なくとも 2 つ備えたモジュールを提供する。そして、これらの

50

従属項は該光起電力素子及びその製造方法の有利な効果を有するものである。

【0007】

本発明にあっては、表面電極ともう1つの電極に加え、少なくとも2つの多孔質キャリア層、複数のガラス溶ダーウェブ、及び少なくとも1つの光起電力材料を備える光起電力素子が示される。該2つの電極は、それぞれ1つのガラス基板と、該ガラス基板上に設けられた導電性電極層が、他方の電極側に向かって配置されている。前記少なくとも2つの多孔質キャリア層は前記2つの電極の間に設けられ、該2つの電極は隣接する多孔質キャリア層と隙間なく接続される。また、前記ガラス溶ダーウェブは前記2つの電極の間に設けられて前記少なくとも2つの多孔質キャリア層を固定する。前記少なくとも1つの光起電力材料は、前記少なくとも2つの多孔質キャリア層に導入されて濃度勾配を有する。

10

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明は、ガラス溶ダーウェブが2つの電極の間に配置され、該2つの電極が隣接する多孔質キャリア層と隙間なく接続されることを特徴とする。この結果、光起電力素子が長期安定性を有する。かかる特徴は、長期間に亘る安定性を獲得するために熱融着処理中に溶けたガラス溶ダーウェブを用いて該2つの電極を密封し、（上記した従来の技術と異なり、）多孔質キャリア層と該電極との間に隙間が生じないようにすることで達成される。即ち、ガラスシートの融着処理がガラス溶ダーウェブやガラス基板の軟化温度よりも高い温度で行われるものであるため、該ガラスシートを、全体に、隙間なく設けることができ、冷却過程に凝固するガラス溶ダーによって電極を長期的に固定する。

20

【0009】

本発明に係る光起電力素子の使用や製造にあっては、先行技術の実施例に対して数多くの有利な効果を達成することができる。

【0010】

先ず、溶けたガラス溶ダーウェブを用いて高温で密封することにより、確実に長期安定性を得ることができる。高温での密封は、多孔質の非有機キャリア層を利用することにより実現することができる。

【0011】

また、溶液によって光起電力材料をセルに導入し、これを乾燥させることによってキャリア層の内面を塗布する。したがって、従来の方法と異なり、光起電力材料の複雑でマクロな塗布処理を行う必要がない。

30

【0012】

さらに、クローズドチューブシステムにおいて、光起電力材料に対し簡易な不活性操作を行っても良い。よって、複雑な真空技術や不活性ガス技術を用いる必要がない。

【0013】

同様に、当該材質、溶剤、乾燥処理を扱う際の安全面に対する要求を大きく低下させることができる。

【0014】

また、ガラス基板の間隙を最小化することにより、光起電力材料の消費量を減少させることもできる。

40

【0015】

本発明にあっては、ソーダ石灰ガラスやホウケイ酸ガラスのようなフロートガラスをガラス基板の材料として用いても良い。

【0016】

本発明にあっては、ガラス溶ダーウェブの材料としては、ケイ酸（亜鉛／アルミニウム）のような低融点ガラスを用いても良い。

【0017】

本発明の好適な実施例にあっては、表面電極に設けられた導電性電極層、及び／又は、他の電極に設けられた導電性電極層が透明に形成されている。これにより、400～11

50

00 nmの波長帯域において少なくとも70%の透過率を実現することができる。

【0018】

さらなる好適な実施例においては、少なくとも2つの多孔質キャリア層は異なる孔径を有し、好ましくは、表面電極に隣接する多孔質キャリア層が最小の孔径を有し、該表面電極からの距離が増加するにつれて多孔質キャリア層の孔径が大きくなるように形成される。なお、孔径を小さくすることによって、キャリア層内面の比表面積及び毛細管効果が増加する。

【0019】

このように、上記した好適な実施例から、光起電力材料を多孔質キャリア層に導入する場合、少なくとも1つの光起電力材料が濃度勾配を有することが好ましいことが示唆される。

10

【0020】

したがって、光起電力素子が、それぞれ異なる、空間的に方向付けられた構成を持つように多孔質キャリア層の内面が構成される。また、該少なくとも2つの多孔質キャリア層の特性（例えば多孔性、表面積の大きさ、接着点及び湿潤性）に関する専門的な開発により、該少なくとも1つの光起電力材料に対する空間選択的に自己組織化された有向吸着・塗布を実現できる。

【0021】

本発明のさらに好適な実施例にあつては、前記少なくとも2つの多孔質キャリア層は、導電性又は絶縁性を有するように構成される。ここで、例えば、該少なくとも2つの多孔質キャリア層に導入された導電性材料を含む反応性ガス及び／又は溶液によって導電性の作用を高めることができる。

20

【0022】

なお、隣接するガラス溶剤ウェブの間における、少なくとも2つの多孔質キャリア層の伸長を3～10 mmとし、及び／又は該少なくとも2つの多孔質キャリア層の全厚みを0.5～20 μm 、好ましくは1～10 μm とするのが望ましい。

【0023】

さらに好適な実施例にあつては、少なくとも2つの多孔質キャリア層は、 TiO_2 、 TiN 、 SiN 、 TiC 、 SiC 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化コバルト、ガラス顔料、カーボンブラック、グラファイト、のいずれか又はこれらの組み合わせからなる。

30

【0024】

さらに、導電性電極層は、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、酸化インジウムスズ、のいずれか又はこれらの組み合わせからなる。

【0025】

本発明のさらに好適な実施例にあつては、少なくとも1つの光起電力材料は、以下から選択される：

a) 酸化還元可能な電解物、好ましくはヨウ化物、コバルト錯体、及びフェロセンと結合した有機色素及び有機金属色素、又は可逆的に酸化可能な固体、好ましくはトリアリールアンモニウム誘導体及びスピロ-OMeTADと結合した有機色素及び有機金属色素、

40

b) 電子供与体・電子受容体としての性質を有する有機分子及び／又はポリマーの混合物、好ましくはポリチオフェン・フェラーレン混合物、

c) 非有機半導体材料、好ましくは CdTe 、 CdSe 、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 、 FeS_2 、 PbS 、 Cu_2S 、 CdS 、 CuSCN 、 Bi_2S_3 、 Cu_3BiS_3 、

d) 一般構造を K-M-A_3 (K:陽イオン、M:金属、A:陰イオン) とするペロフスカイト半導体であつて、Kは、好ましくは、 Cs^+ 、 CH_3NH_3^+ 、 Li^+ 、イミダゾリウム陽イオン、アンモニウム陽イオン、ピリジニウム陽イオン、ビピリジル、 Ca^{2+} 、及び Mg^{2+} から選択され、Mは、好ましくは、 Pb 、 Sn 、 Bi 、 Fe 、 Mn 、 Cu 、 Co 、 W 、 Ti 、及び Zn から選択され、Aは、好ましくは、 I^- 、 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 、 SCN^- 、 BF_4^- 、 OTf^- 、 MnO_4^- 、 O^{2-} 、 S^{2-} 、及び SO_4^{2-} から選択されるもの、

50

e) 並びに、これらの組み合わせ又は一部。

【0026】

さらに、表面電極及びもう1つの電極が、それぞれ1つの電子・正孔選択層を備えることが好ましい。この薄い電子・正孔選択層を用いることにより、可能な限り電氣的に非対象な状態で、少なくとも1つの光起電力材料と対応する電極層とを接触させることができる。

【0027】

この電子・正孔選択層は、好ましくは薄く設計され、好適には、二酸化チタン、酸化ニッケル、酸化タングステン、酸化鉄、酸化クロム、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化ニオブ、酸化銅、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化ビスマス、酸化鉛、酸化セリウム、カーボンブラック、プラチナ、銀、及びパラジウムからなる群から選択されるいずれかの物質からなる。

10

【0028】

さらに好適な実施例にあっては、溶液を流し入れる流路構造が、表面電極ともう1つの電極の内部であって、かつ、ガラス溶ダーウェブ及び少なくとも2つの多孔質キャリア層の間において、平坦に設けられている。この点に関し、該流路は特別に設けられたものであって、充填孔として適したものとなっている。すなわち、光起電力材料を含んだ溶液と、化学的に調整された材料及び／又は導電性材料を含んだ溶液、の双方を該少なくとも2つの多孔質キャリア層に導入することができる。これにより、当該溶液が充填孔を介して上記以外は密封された構造に導入され、さらに、当該特別に設けられた流路を介してキャリア層に導入される。

20

【0029】

この好適な実施例によって、最終的に、溶液を均一な状態で該少なくとも2つの多孔質キャリア層に導入することが可能となる。

【0030】

本発明は、本発明に係る光起電力素子の製造方法にも関する。

【0031】

少なくとも2つの多孔質キャリア層及び複数のガラス溶ダーウェブを、導電性電極層で塗布されたガラス基板上に設ける。続いて、空気中で、又は可能であれば保護ガス若しくは反応性ガスの影響下において焼結を行い、少なくとも2つのキャリア層において異なる多孔性を有するようにすると共に、ガラス溶ダーウェブ内の有機性圧力媒体を燃焼させる。そして、表面電極及びもう1つの電極を、隣接する多孔質キャリア層に隙間なく接続する。続いて、少なくとも1つの光起電力材料を該少なくとも2つの多孔質キャリア層に導入する。ここで、光起電力材料は、以下の手順に従い、液体中に溶けた状態で該2つの多孔質キャリア層に導入される。即ち、先ず光起電力材料及び少なくとも1つの溶剤を含む溶液を該少なくとも2つの多孔質キャリア層に導入し、その後（好ましくは、ガスを送り込んで及び／又は吸引により）乾燥させることにより、該少なくとも1つの溶剤を除去する。

30

【0032】

表面電極及びもう1つの電極の隣接するキャリア層との接続にあっては、融着処理を、ガラス溶ダーウェブ及びガラス基板の軟化温度を超える温度で実行することにより、該2つの電極が、確実に隣接するキャリア層と隙間なく接続されるようにすることができる。

40

【0033】

また、少なくとも1つの光起電力材料を含む溶液の導入前又は導入後において、反応性ガス、及び／又は、化学的に調整された材料及び／又は導電性材料を含んだ溶液を該少なくとも2つの多孔質キャリア層に導入することが好ましい。したがって、例えば、表面処理、及び／又は、該少なくとも2つの多孔質キャリア層の導電性の作用を高めることができる。

【0034】

50

また、該少なくとも2つの多孔質キャリア層及び／又はガラス溶ダーウェブは、ペーストからスクリーン印刷によって設けることが好ましい。なお、該少なくとも2つの多孔質キャリア層は、カーテンコーティング、スロットダイコーティング、あるいはスプレーによって設けても良い。

【0035】

また、導電性電極層は、溶液をスプレーすることによって設けるのが好ましい。

【0036】

また、薄い電子・正孔選択層は、表面電極及びもう1つの電極の導電性電極層の上に、それぞれ溶液をスプレーすることによって設けるのが好ましい。

【0037】

また、溶液を流し入れる流路構造は、ガラス溶ダーウェブ及び少なくとも2つの多孔質キャリア層の間において、サンドブラスト、機械的な手法、ウォータージェット、エッチング、又はレーザを用いて形成することが好ましい。

【0038】

加えて、本発明は、本発明に係る光起電力素子を少なくとも2つ電氣的に内部直列接続した光起電力モジュールに関する。

【0039】

本発明を、図面及び具体例を示しながら、より詳細に説明する。なお、本発明は図示されるものに限定されるものではない。

【0040】

図1は、本発明に係る光起電力素子の断面図である。該光起電力素子は、ガラス基板(1)、導電層(2)、及び薄い電子・正孔選択層(7)からなる表面電極と、ガラス基板(5)、導電層(4)、及び薄い電子・正孔選択層(11)からなるもう一つの電極を備える。これら2つの電極の間には3つの多孔質キャリア層(8, 9, 10)が配置され、該2つの電極は隣接するキャリア層と隙間なく接続されている。ガラス溶ダーウェブ(3)は、前記3つの多孔質キャリア層を固定するように前記2つの電極間に配置される。前記キャリア層の多孔性は上部から下部に行くにつれて減少する。よって、上部から下部に行くにつれてキャリア層の内面積及び毛細管効果が増加する。流路(6, 12)は、前記多孔質キャリア層に溶液を供給する。

【0041】

本発明の方法にあつては、溶剤中に溶けた光起電力材料は、充填孔を介して供給され、流路(6, 12)及び最上段にある平坦状のキャリア層(10)によって分配され、毛管力によりその下に設けられたキャリア層(8, 9)に吸収される。中央のキャリア層(9)は貯液槽として機能する。続いて、溶剤が蒸発し、再び最上段のキャリア層(10)及び流路(6, 12)を介して排出される。したがって、溶剤の乾燥及びそれに伴う溶剤の減少は、上部から下部に向けて起こる。換言すれば、最下部のキャリア層(8)において、光起電力材料の濃度及びその析出量が増加する。これにより、キャリア層(8)は表面電極(1, 2, 7)との電氣的接触を形成する光起電力材料を吸収する。また、第2の電極(4, 5, 11)との電氣的接触も同様に実現され、キャリア層(9)、(10)における析出を実現するために、好ましくは導電性を有する高分子材料、及び／又は、カーボンブラックやカーボンナノチューブなどを備えた導電性を有する材料、からなる溶液が用いられる。

【0042】

なお、図1は、各要素の大小関係を変えて示している。実際には、高さとの比率は、 $H/W = 10^{-5} \sim 10^{-4}$ となる。

【実施例】

【0043】

フッ素ドーパ酸化スズで塗布されたフロートガラスシートに流路構造を設ける。次に、厚さ約20nmのTiO₂層(ブロッキング層)をスプレー熱分解法によって形成する。続けて、キャリア層(最下部に設けられた厚さ0.4μmのナノ多孔性TiO₂層、中央部に設け

10

20

30

40

50

られた厚さが $3\ \mu\text{m}$ の高多孔性層、最上部に設けられた厚さ $2\ \mu\text{m}$ の微多孔性 Al_2O_3) とガラスソルダーウェブを、スクリーン印刷によって表面電極上に印刷し、 450°C で焼結する (この処理によって、キャリア層に異なる多孔性及び孔サイズが形成される) と共に、該印刷されたガラスソルダーウェブを用いて裏面電極と一緒に (650°C で) 溶かす。したがって、該印刷されたキャリア層を取り囲むように形成されたガラス体が製造される。なお、光起電力材料を導入するための2つの開口は開いたままである。

【0044】

そして、DMF溶液 ($500\ \text{mg}/\text{ml}$) 中の PbI_2 を、充填口及び流路構造を介してキャリア層の中に押入する。該3つのキャリア層が異なる孔径を有する (孔径は、表面電極方向に向かって減少する) ため、毛細管効果により PbI_2 が表面電極上の最下層に移動する。そして、ある温度下で窒素を用いてDMFを乾燥させることにより、当該層の中に起電力材料が残留する。次に、イソプロパノール溶液 ($10\ \text{mg}/\text{ml}$) 中の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ をセル構造の中に導入する。すると、同様に、毛細管力によって材料が層の中を移動する (1つの反応工程により、ペロブスカイトを $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の形で製造できる)。続いて、セル構造を介して上側の層をアセトニトルですすぎ、再び窒素で乾燥させる。最後に、導電性カーボンブラック粒子 (デグサプリンテックス社) を混入したクロロベンゼン ($100\ \text{mg}/\text{ml}$) 中のスピローOMeTAD (メルク社) 溶液をセル構造に導入し、再びある温度下で窒素を用いて乾燥させる。この結果、充填孔が密閉され、当該セル構造はガラスソルダーウェブの外側に設けられたTCOを介して接触する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0045】

【特許文献1】 国際公開第96/29716号

【特許文献2】 国際公開第2005/096391号

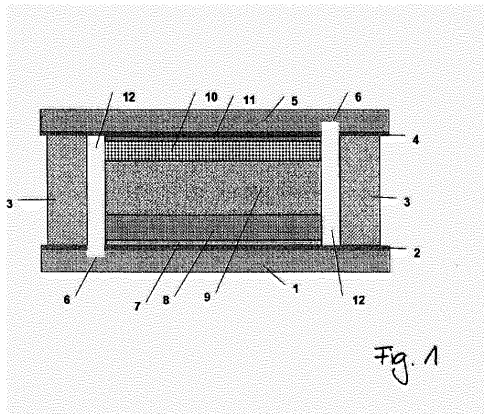
【特許文献3】 欧州特許第1442486号

【特許文献4】 米国特許出願公開第2012/0306053号

10

20

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 ブラント ヘンニング

ドイツ連邦共和国 79106 フライブルク レーエナーシュトラッセ 14

審査官 竹村 真一郎

(56)参考文献 特開2002-352869 (JP, A)

特開2005-302509 (JP, A)

特開2004-172048 (JP, A)

特開2008-226553 (JP, A)

特開2010-262919 (JP, A)

特開2011-222190 (JP, A)

特開2007-059322 (JP, A)

特開2010-009786 (JP, A)

国際公開第2007/026927 (WO, A1)

特開2005-336573 (JP, A)

特開2001-093591 (JP, A)

特開2012-048863 (JP, A)

米国特許出願公開第2012/0312370 (US, A1)

米国特許出願公開第2009/0133741 (US, A1)

米国特許出願公開第2011/0155237 (US, A1)

米国特許出願公開第2008/0092946 (US, A1)

Zhipeng Tian et al., Multilayer structure with gradual increasing porosity for dye-sensitized solar cells, Applied Physics Letters, 米国, American Institute of Physics, 2009年, Vol. 94, p.031905, URL, <http://aip.scitation.org/toc/apl/94/3>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/02-31/078

H01L 31/18-31/20

H01L 51/42-51/48

H01M 12/00-16/00

H01G 9/20

H02S 10/00-10/40

H02S 30-50/15、99/00