

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5932928号
(P5932928)

(45) 発行日 平成28年6月8日(2016.6.8)

(24) 登録日 平成28年5月13日(2016.5.13)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 L 51/44 (2006.01) HO 1 L 31/04 1 2 0
 HO 2 S 50/10 (2014.01) HO 2 S 50/10

請求項の数 7 (全 16 頁)

| | |
|--|--|
| <p>(21) 出願番号 特願2014-192518 (P2014-192518)</p> <p>(22) 出願日 平成26年9月22日 (2014.9.22)</p> <p>(65) 公開番号 特開2016-63189 (P2016-63189A)</p> <p>(43) 公開日 平成28年4月25日 (2016.4.25)</p> <p>審査請求日 平成28年2月24日 (2016.2.24)</p> <p>(出願人による申告) 平成22年度 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽エネルギー技術研究開発 太陽光発電システム次世代高性能技術の開発 有機薄膜太陽電池モジュールの創製に関する研究開発 (新構造モジュールの研究開発)」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願</p> | <p>(73) 特許権者 000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号</p> <p>(74) 代理人 110001092 特許業務法人サクラ国際特許事務所</p> <p>(72) 発明者 丁 香美 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内</p> <p>(72) 発明者 飯田 敦子 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内</p> <p>(72) 発明者 五反田 武志 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内</p> |
|--|--|

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の電極と、前記第1の電極上に設けられ、照射された光のエネルギーにより電荷分離を行う光電変換層と、前記光電変換層上に設けられた第2の電極とを有する素子基板と、

前記素子基板に対向する対向基板と、

前記素子基板と前記対向基板との間に少なくとも前記光電変換層を封止する封止領域が形成されるように設けられた封着層と、を具備する光電変換装置であって、

前記素子基板は、

少なくとも前記第2の電極に接するように前記封止領域の内部に設けられ、酸素および水の少なくとも一方を含む不純物と化学反応を引き起こす不純物検知層と、

前記不純物検知層に接し、且つ前記封止領域の外部まで延在する第3の電極と、をさらに有する、光電変換装置。

【請求項2】

請求項1に記載の光電変換装置において、

前記不純物検知層は、前記光電変換層と前記第2の電極との接触面の周縁の少なくとも一部に沿って設けられる、光電変換装置。

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載の光電変換装置において、

前記不純物検知層の電気抵抗値は、前記化学反応により変化する光電変換装置。

【請求項 4】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項に記載の光電変換装置において、前記不純物検知層は、前記不純物と酸化反応および水酸化反応の少なくとも一方を引き起こす材料を含む、光電変換装置。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の光電変換装置において、前記不純物検知層は、Ca を含む、光電変換装置。

【請求項 6】

請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか一項に記載の光電変換装置において、前記不純物検知層の厚さは、プラズマ周波数に対する光の侵入長以上である、光電変換装置。

10

【請求項 7】

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の光電変換装置において、前記素子基板は、前記不純物検知層および前記光電変換層に接し、前記封止領域の外部まで延在する絶縁層をさらに有し、前記第 3 の電極は、前記絶縁層を挟んで前記光電変換層と離間しつつ前記絶縁層に沿って前記封止領域の外部まで延在する、光電変換装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

実施形態の発明は、光電変換装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

光電変換装置の一つである有機薄膜太陽電池は、例えばシリコン太陽電池等よりも軽量・フレキシブルであり、また安価に製造することが可能であるため、次世代太陽電池として注目されている。

【0003】

有機薄膜太陽電池は、陽極と陰極との間に設けられ、pn 接合を形成する光活性層を有する光電変換素子を具備する。有機薄膜太陽電池では、照射された太陽光等の光を活性層で吸収することで光励起により励起子を発生させ、pn 接合界面まで拡散させて電荷分離を行い、得られた電子を陰極側に正孔を陽極側に移動させることにより発電を行う。

30

【0004】

有機薄膜太陽電池の光活性層は、有機半導体を用いているため大気雰囲気下等で非常に劣化しやすい。このため、有機薄膜太陽電池では、光電変換素子が設けられた素子基板と対向基板との間に封着層を形成することで少なくとも光活性層を封止する封止領域を形成する。このとき、封着層の未塗布・未硬化・劣化などの封止不良が生じると、酸素や水等の不純物が封止領域内に侵入して光活性層が劣化する。光活性層の劣化は、変換効率の低下の原因となる。

【0005】

しかしながら、封止の状態を確認することは困難であり、封止領域内に不純物が侵入しているか否かを検査することは困難であった。例えば、製造段階において、封止領域内の不純物濃度を定量することができれば、封止不良がない良品のみを出荷することも可能になる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】国際公開第 2010/150759 パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

実施形態の発明が解決しようとする課題は、簡便に封止領域内の不純物量を定量することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

実施形態の光電変換装置は、第1の電極と、第1の電極上に設けられ、照射された光のエネルギーにより電荷分離を行う光電変換層と、光電変換層上に設けられた第2の電極とを有する素子基板と、素子基板に対向する対向基板と、素子基板と対向基板との間に少なくとも光電変換層を封止する封止領域が形成されるように設けられた封着層と、を具備する。素子基板は、少なくとも第2の電極に接するように封止領域の内部に設けられ、酸素および水の少なくとも一方を含む不純物と化学反応を引き起こす不純物検知層と、不純物検知層に接し、且つ封止領域の外部まで延在する第3の電極と、をさらに有する。

10

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】光電変換装置の構造例を示す図である。

【図2】Ca膜の厚さと電気抵抗値との関係を示す図である。

【図3】光電変換装置の構造例を示す図である。

【図4】光電変換装置の構造例を示す図である。

【図5】評価サンプルの構造を示す断面図である。

【図6】不純物検知層の厚さと透明になるまでの時間との関係を示す図である。

【図7】光学顕微鏡観察による評価サンプルの平面写真である。

20

【発明を実施するための形態】

【0010】

(第1の実施形態)

図1は、光電変換装置の構造例を示す模式図であり、図1(A)は平面図であり、図1(B)は図1(A)における線分A1-B1の断面図である。

【0011】

図1に示す光電変換装置10は、素子基板1と、対向基板2と、封着層3と、を具備する。さらに、光電変換装置10は、素子基板1、対向基板2、および封着層3に囲まれた封止領域4を有する。なお、図1(A)において便宜のため対向基板2を省略している。

【0012】

30

素子基板1は、光電変換素子を有する基板である。素子基板1は、基板(被素子形成基板ともいう)11と、基板11上に設けられた電極12と、電極12上に設けられた光電変換層13と、光電変換層13上に設けられた電極14と、電極14に接するように封止領域4の内部に設けられた不純物検知層15と、不純物検知層15に接し、且つ封止領域4の外部まで延在する電極16と、を有する。

【0013】

基板11としては、例えば無アルカリガラス、石英ガラス等の無機材料、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、液晶ポリマー、シクロオレフィンポリマー等のプラスチック、高分子フィルム等を用いることができる。基板11は、電極の形成が可能であり、熱や有機溶剤によって変質しにくいことが好ましい。基板11を介して光を入射させる場合、基板11は、透光性を有する。また、これに限定されず、例えばステンレス鋼(SUS)、シリコン基板、金属基板等を用いることができる。このとき、基板11の平面の少なくとも一部は、絶縁表面を有することが好ましい。基板11の厚さは、その他の構成部材を支持するために十分な強度を有するのであれば特に限定されない。

40

【0014】

電極12は、封止領域4の内部から外部まで延在するように設けられている。封止領域4の外部において、電極12上に電極パッドとなる別の電極を形成してもよい。電極12は、光電変換素子の陽極または陰極の一方としての機能を有する。

【0015】

50

電極 12 としては、例えば酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、インジウム錫酸化物 (Indium Tin Oxide: ITO)、フッ素を含む酸化錫 (Fluorine-doped Tin Oxide: FTO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作製された膜 (NESEA 等) 等の金属酸化物材料や、金、白金、銀、銅、アルミニウム、モリブデン、チタン、タングステン、マンガン、コバルト、ニッケル、錫等の金属材料を用いることができる。基板 11 を介して光を入射させる場合、電極 12 は、透光性を有し、特に、ITO または FTO を用いることが好ましい。また、電極材料として、有機系の導電性ポリマーであるポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体等を用いてもよい。電極 12 は、例えば、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、塗布法等により上記材料の膜を成膜することにより形成される。

10

【0016】

電極 12 の厚さは、ITO の場合、30 nm 以上 300 nm 以下であることが好ましい。30 nm よりも薄くすると、シート抵抗が高くなり、光電変換効率が低下する原因となる。300 nm よりも厚くすると、可撓性が低くなり、応力によりひび割れが起こりやすくなる。電極 12 のシート抵抗は低いことが好ましく、例えば 10 / 以下であることが好ましい。電極 12 は、単層であってもよく、異なる仕事関数の材料で構成される層の積層であってもよい。

【0017】

光電変換層 13 は、電極 12 の上面および側面に接するように設けられる。光電変換層 13 は、照射された太陽光等の光のエネルギーにより電荷分離を行う機能を有する。

20

【0018】

光電変換層 13 は、電極 12 上に設けられたバッファ層 13 a と、バッファ層 13 a 上に設けられた光活性層 13 b と、光活性層 13 b 上に設けられたバッファ層 13 c と、を有する。なお、図 1 では、バッファ層 13 a が電極 12 の側面に接し、バッファ層 13 a を挟んで光活性層 13 b が電極 12 の側面に重畳しているが、これに限定されず、光活性層 13 b が電極 12 の側面に接していてもよい。また、光活性層 13 b とバッファ層 13 c との間に段差が設けられているが、これに限定されず、バッファ層 13 a、光活性層 13 b、およびバッファ層 13 c は、側面に連続面を有していてもよい。さらに、必ずしもバッファ層 13 a およびバッファ層 13 c を設けなくてもよい。

30

【0019】

バッファ層 13 a は、電極 12 と光活性層 13 b との間の中間層であり、バッファ層 13 c は、光活性層 13 b と電極 14 との間の中間層である。バッファ層 13 a およびバッファ層 13 c の一方は、正孔輸送層としての機能を有し、他方は電子輸送層 (または正孔ブロック層) としての機能を有する。例えば、電極 12 が陰極である場合、バッファ層 13 a は、電子輸送層としての機能を有する。また、電極 14 が陽極である場合、バッファ層 13 c は、正孔輸送層としての機能を有する。また、バッファ層 13 a は、平坦化層としての機能を有していてもよい。

【0020】

正孔輸送層は、正孔を効率的に輸送する機能や、光活性層 13 b の界面近傍で発生した励起子の消滅を防ぐ機能を有する。正孔輸送層としては、PEDOT/PSS (ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホネート)) 等のポリチオフェン系ポリマー、ポリアニリン、ポリピロール等の有機導電性ポリマーを使用することができる。ポリチオフェン系ポリマーの代表的な製品としては、例えば、スタルク社の Clevious PH500、Clevious PH、Clevious PV PA14083、Clevious HIL1.1 等が挙げられる。また、正孔輸送層として、酸化モリブテンなどの無機材料を用いてもよい。

40

【0021】

正孔輸送層は、例えばスピンコート法等を用いて形成される。例えば、スピンコート法により正孔輸送層に適用可能な材料からなる所望の厚さの塗布層を形成した後、ホットブ

50

レート等で加熱乾燥することにより正孔輸送層を形成することができる。例えば、140～200 で数分～10分間程度加熱乾燥することが好ましい。また、塗布する溶液は、予めフィルターでろ過したものを使用することが望ましい。

【0022】

電子輸送層は、正孔をブロックして電子のみを効率的に輸送する機能、および光活性層13bとの界面で生じた励起子(エキシトン)の消滅を防ぐ機能を有する。電子輸送層としては、例えば金属酸化物を用いることができる。金属酸化物としては、例えばゾルゲル法を用いてチタンアルコキシドを加水分解して得られるアモルファスの酸化チタンなどが挙げられる。電子輸送層は、例えばスピコート法を用いて形成される。

【0023】

光活性層13bとしては、例えばバルクヘテロ接合型の光活性層を用いることができる。バルクヘテロ接合型の光活性層は、光活性層中で混合されたp型半導体とn型半導体とのミクロ層分離構造を有する。光電変換装置では、混合されたp型半導体とn型半導体が光活性層13b内でナノオーダーのサイズのpn接合を形成し、光が入射することにより接合面で生じる光電荷分離を利用して電流を得ることができる。p型半導体およびn型半導体の少なくとも一方は、有機半導体であってよい。

【0024】

p型半導体は、電子供与性の性質を有する材料で構成される。p型半導体としては、例えばポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、オリゴチオフェンおよびその誘導体、ポリビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリシランおよびその誘導体、側鎖または主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体等を用いることができる。また、これらの共重合体を使用してもよく、例えば、チオフェン-フルオレン共重合体、フェニレンエチニレン-フェニレンビニレン共重合体等が用いてもよい。

【0025】

p型半導体としては、例えば 共役を有する導電性高分子であるポリチオフェンおよびその誘導体を用いることができる。ポリチオフェンおよびその誘導体は、優れた立体規則性を確保することができ、溶媒への溶解性が比較的高い。ポリチオフェンおよびその誘導体は、チオフェン骨格を有する化合物であれば特に限定されない。

【0026】

ポリチオフェンおよびその誘導体の具体例としては、ポリ3-メチルチオフェン、ポリ3-ブチルチオフェン、ポリ3-ヘキシルチオフェン、ポリ3-オクチルチオフェン、ポリ3-デシルチオフェン、ポリ3-ドデシルチオフェン等のポリアルキルチオフェン；ポリ3-フェニルチオフェン、ポリ3-(p-アルキルフェニルチオフェン)等のポリアリールチオフェン；ポリ3-ブチルイソチオナフテン、ポリ3-ヘキシルイソチオナフテン、ポリ3-オクチルイソチオナフテン、ポリ3-デシルイソチオナフテン等のポリアルキルイソチオナフテン；ポリエチレンジオキシチオフェン等が挙げられる。

【0027】

また、カルバゾール、ベンゾチアジアゾールおよびチオフェンからなる共重合体であるPCDTBT(ポリ[N-9"-ヘプタ-デカニル-2,7-カルバゾール-アルト-5,5-(4',7'-ジ-2-チエニル-2',1',3'-ベンゾチアジアゾール)])などの誘導体を用いてもよい。上記誘導体を用いることにより、光電変換効率を高めることができる。

【0028】

これらの導電性高分子は、溶媒に溶解させた溶液を塗布することにより成膜される。従って、印刷法等により、安価な設備を用いて低コストでかつ大面積の光電変換装置を製造することができる。

10

20

30

40

50

【0029】

n型半導体は、電子受容性の性質を有する材料で構成される。n型半導体としては、例えばフラーレンおよびその誘導体が好適に使用される。フラーレン誘導体は、フラーレン骨格を有する誘導体であれば特に限定されない。例えば、C60、C70、C76、C78、C84等を基本骨格として構成される誘導体が挙げられる。フラーレン誘導体は、フラーレン骨格における炭素原子が任意の官能基で修飾されていてもよく、この官能基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。フラーレン誘導体には、フラーレン結合ポリマーも含まれる。溶剤に親和性の高い官能基を有し、溶媒への可溶性が高いフラーレン誘導体が好ましい。

【0030】

フラーレン誘導体における官能基としては、例えば、水素原子；水酸基；フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；シアノ基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基、チエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基等が挙げられる。具体的には、C60H36、C70H36等の水素化フラーレン、C60、C70等のオキサイドフラーレン、フラーレン金属錯体等が挙げられる。上述した中でも、フラーレン誘導体として、60PCBM([6,6]-フェニルC61酪酸メチルエステル)または70PCBM([6,6]-フェニルC71酪酸メチルエステル)を使用することが特に好ましい。

【0031】

未修飾のフラーレンを使用する場合、C70を使用することが好ましい。フラーレンC70は、光キャリアの発生効率が高く、光電変換装置に使用するのに適している。

【0032】

光活性層におけるn型半導体とp型半導体の混合比率(n:p)は、n型半導体の含有率がp型半導体がP3AT系の場合、およそ1:1であることが好ましい。またp型半導体がPCDTBT系の場合、およそ4:1であることが好ましい。

【0033】

有機半導体を塗布するためには、溶媒に溶解する必要がある。溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、テトラリン、デカリン、メシチレン、n-ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン等の不飽和炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、プロモブタン、クロロペンタン、クロロヘキサン、プロモヘキサン、クロロシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類が挙げられる。特に、ハロゲン系の芳香族溶剤が好ましい。これらの溶剤を単独、もしくは混合して使用することが可能である。

【0034】

有機半導体を塗布し成膜する方法としては、例えばスピンコート法、ディップコート法、キャストイング法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、スプレー法、スクリーン印刷、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、グラビア・オフセット印刷、ディスペンサー塗布、ノズルコート法、キャピラリーコート法、インクジェット法等が挙げられ、これらの塗布法を単独で、もしくは組み合わせて用いることができる。

【0035】

電極14は、光電変換層13(図1ではバッファ層13c)上に接して設けられる。電極14は、封止領域4の内部から外部まで延在するように設けられている。封止領域4の外部において、電極14上に電極パッドとなる別の電極を形成してもよい。電極14は、光電変換層13を挟んで電極12と分離している。電極14は、陽極または陰極の他方としての機能を有する。

【0036】

電極 1 4 としては、例えば電極 1 2 に適用可能な金属または金属酸化物等を用いることができる。対向基板 2 を介して光を入射する場合、電極 1 4 は透光性を有する。また、電極 1 4 が電子輸送層に接する場合、電極 1 4 として仕事関数の低い材料を用いることが好ましい。仕事関数の低い材料としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属等が挙げられる。具体的には、Li、In、Al、Ca、Mg、Sm、Tb、Yb、Zr、Na、K、Rb、Cs、Ba、およびこれらの合金を挙げることができる。

【0037】

電極 1 4 は、単層であってもよく、異なる仕事関数の材料で構成される複数の層の積層であってもよい。また、仕事関数の低い材料のうちの 1 つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫などとの合金でもよい。合金の例としては、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、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、カルシウム - アルミニウム合金等が挙げられる。

10

【0038】

電極 1 4 の厚さは、例えば 1 nm 以上 500 nm 以下、好ましくは 10 nm 以上 300 nm 以下であることが好ましい。1 nm よりも薄い場合、電気抵抗が高くなり、発生した電荷が取り出しにくくなる。500 nm よりも厚い場合、電極 1 4 の成膜に長時間を要するため材料温度が上昇し、光電変換層 1 3 にダメージを与え、性能が劣化してしまう。さらに、材料を大量に使用するため、成膜装置の占有時間が長くなり、コストアップに繋がる。

20

【0039】

電極 1 4 は、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法、塗布法等で上記導電性を有する材料を成膜することにより形成される。

【0040】

不純物検知層 1 5 は、電極 1 4 の上面および側面、光電変換層 1 3 (光活性層 1 3 b およびバッファ層 1 3 c)、基板 1 1 に接している。このとき、不純物検知層 1 5 を挟んで電極 1 4 は、電極 1 2 と離間する。不純物検知層 1 5 は、光電変換層 1 3 と電極 1 4 との接触面の周縁の少なくとも一部に沿って設けられることが好ましい。光電変換層 1 3 と電極 1 4 との接触面の周縁は特に劣化しやすいため、上記構造にすることにより不純物検知層 1 5 が光電変換層 1 3 の保護層として機能し、光電変換層 1 3 の劣化を抑制することができる。

30

【0041】

不純物検知層 1 5 は、封止領域 4 内部の不純物を検知する層である。不純物検知層 1 5 は、酸素および水 (水蒸気等) の少なくとも一方を含む不純物と化学反応を引き起こすことにより電気抵抗値および色の少なくとも一方が変化する。化学反応としては、例えば酸化反応、水酸化反応等が挙げられる。

【0042】

不純物検知層 1 5 としては、例えば電気抵抗値および色の少なくとも一方が変化する材料を用いることができ、例えば Na、K 等のアルカリ金属、Ca、Sr、Ba 等のアルカリ土類金属、CaO、SrO、BaO 等のアルカリ土類金属の酸化物、Ca(OH)₂、Sr(OH)₂、Ba(OH)₂ 等のアルカリ土類金属の水酸化物が挙げられる。不純物検知層 1 5 は、不純物と酸化反応および水酸化反応の少なくとも一方を引き起こす材料を含むことが好ましい。例えば、Ca は安価であり、また酸化反応または水酸化反応により透明になるため目視により状態を観察しやすい。これに限定されず、例えばシリカゲル、ゼオライト系化合物、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸ニッケル等の硫酸塩、アルミニウム錯体等の金属錯体、アルミニウムオキサイドオクチレート等の有機金属化合物等を用いてもよい。なお、上記材料を複数用いて不純物検知層 1 5 を構成してもよい。

40

【0043】

不純物検知層 1 5 は、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法

50

、メッキ法、塗布法等により上記材料の膜を成膜することにより形成される。なお、成膜後にエッチング等により膜の一部を除去してもよい。

【0044】

不純物検知層15の長さ、幅、厚さ等は、製造するセル又はモジュールの大きさ、製造時の不純物の濃度に応じて、適宜設定すればよい。不純物との化学反応により不純物検知層15の電気抵抗値が変化する場合、不純物検知層15の長さ、幅、厚さ等を変えることにより不純物検知層15の電気抵抗値を調整することができる。

【0045】

図2は、不純物検知層15としてCa膜を用いた場合の厚さと電気抵抗値との関係を示す図である。20におけるCa膜の電気抵抗率は $33.6 \text{ n} \cdot \text{m}$ とする。長さ1cm、幅0.1cmのCa膜の電気抵抗値は、図2に示すように、厚さが小さくなるほど指数関数的に大きくなる。このことから、不純物検知層15の厚さを変えることにより不純物検知層15の電気抵抗値を調整することができることがわかる。また、不純物検知層15のサイズに応じて予め基準となる電気抵抗値を設定しておき、不純物検知層15の電気抵抗値と基準となる電気抵抗値とを比較して光電変換装置が良品であるか否かを判定してもよい。

10

【0046】

Ca膜が不純物中の酸素と反応(酸化反応)するとCa膜の表面がCa膜よりも電気抵抗率が高いCaO膜に変質する。また、Ca膜が不純物中の水と反応(水酸化反応)するとCa膜の表面がCa膜よりも電気抵抗率が高いCa(OH)₂膜に変質する。上記反応は、Ca膜の表面から徐々に進行していき、反応が進むとCa膜の未反応領域が小さくなるため、膜全体の電気抵抗値が増加(高抵抗化)する。上記反応は、不純物量が多いほど速く進行する。よって、不純物量が多いほど高抵抗化までの時間が短い。このように、不純物検知層15と不純物との化学反応が進行するほど不純物検知層15の電気抵抗値が変化する。なお、上記性質から不純物検知層15を乾燥剤として機能させることも可能である。

20

【0047】

また、不純物との化学反応により不純物検知層15の色が変化する場合、不純物検知層15の厚さは、プラズマ周波数に対する光の侵入長以上であることが好ましい。これにより、不純物検知層15の色の变化を外部から観察しやすくすることができる。

30

【0048】

電極16は、基板11に沿って封止領域4の外部に延在している。電極16は、複数設けられているが、電極16の数は図1に示す数に限定されない。また、封止領域4の内部において、電極16上に不純物検知層15が設けられているが、これに限定されず、不純物検知層15上に電極16を設けてもよい。電極16は、少なくとも光電変換層13を挟んで電極12と離間している。また、電極16は、不純物検知層15を挟んで電極14および光電変換層13と離間している。

【0049】

電極16は、不純物検知層15の電気抵抗値を測定するための補助電極としての機能を有する。例えば、電極14と電極16または複数の電極16にプローブピン等を当て、テスト等を用いて電極14と電極16との間または複数の電極16の間の電気抵抗値を測定することにより不純物検知層15の電気抵抗値を測定することができる。なお、封止領域4の外部において、電極16上に電極パッドとなる別の電極を設けてもよい。

40

【0050】

電極16としては、例えば電極12および電極14に適用可能な材料を用いることができる。電極16は、水、酸素、有機材料に対して反応性が低く、高い電気伝導性を有することが好ましい。電極16の幅は、電極12および電極14の幅よりも小さいが、電極16の長さ、幅、厚さ等は特に限定されない。また、電極12および電極14に適用可能な形成方法を用いて電極16を形成することができる。

【0051】

50

対向基板 2 は、素子基板 1 の少なくとも一部に対向するように設けられる。図 1 では、対向基板 2 は、凹状の断面形状を有するように加工されているが、これに限定されず、板状であってもよい。対向基板 2 としては、例えば基板 1 1 に適用可能な材料を用いることができる。なお、対向基板 2 を介して光を入射させる場合または外部から不純物検知層 1 5 の色の变化を観察する場合、対向基板 2 は透光性を有することが好ましい。

【 0 0 5 2 】

封着層 3 は、素子基板 1 および対向基板 2 に固着され、素子基板 1 と対向基板 2 との間に少なくとも光電変換層 1 3 を封止する封止領域 4 が形成されるように設けられる。例えば、封着層 3 は、光電変換層 1 3 を囲むように設けられる。このとき、封着層 3 は、基板 1 1 上の電極 1 2、電極 1 4、および電極 1 6 の一部の上にも設けられる。なお、電極 1 2 および電極 1 4 との重畳部において封着層 3 は、幅が小さい領域を有しているが、必ずしも幅が小さい領域を設けなくてもよい。また、電極 1 6 との重畳部に幅が小さい領域を設けてもよい。封着層 3 としては、例えばガラスフリットや熱硬化性や光硬化性の樹脂等を用いることができる。

10

【 0 0 5 3 】

以上のように、本実施形態の光電変換装置は、不純物と化学反応を引き起こす不純物検知層と、不純物検知層の電気抵抗値を測定するための補助電極と、を設けることにより、封止領域内の不純物量を簡便に検知することができる。よって、例えば不純物検知層の電気抵抗値を測定することにより、出荷前に製品の封止状態を確認することが可能となるため、品質に対する信頼性を高めることができる。

20

【 0 0 5 4 】

なお、実施形態の光電変換装置は、図 1 に示す構造に限定されない。図 3 は、光電変換装置の構造例を示す図であり、図 3 (A) は平面図であり、図 3 (B) は図 3 (A) における線分 A 2 - B 2 の断面図である。なお、図 3 に示す光電変換装置において、図 1 に示す光電変換装置と同様の部分 (例えば同一の符号の構成要素等) については、図 1 の説明を適宜援用することができる。

【 0 0 5 5 】

図 3 に示す光電変換装置 1 0 は、図 1 に示す光電変換装置 1 0 と同様に素子基板 1 と、対向基板 2 と、封着層 3 と、を具備する。さらに、光電変換装置 1 0 は、素子基板 1、対向基板 2、および封着層 3 に囲まれた封止領域 4 を有する。なお、図 3 (A) において便宜のため対向基板 2 を省略している。

30

【 0 0 5 6 】

素子基板 1 は、基板 1 1 と、基板 1 1 上に設けられた電極 1 2 と、電極 1 2 上に設けられた光電変換層 1 3 と、光電変換層 1 3 上に設けられた電極 1 4 と、電極 1 4 に接するように封止領域 4 の内部に設けられた不純物検知層 1 5 と、不純物検知層 1 5 に接し、且つ封止領域 4 の外部まで延在する電極 1 6 と、光電変換層 1 3 および不純物検知層 1 5 に接し、封止領域 4 の外部まで延在する絶縁層 1 7 と、を有する。図 3 に示す光電変換装置 1 0 は、図 1 に示す光電変換装置 1 0 と比較して新たに絶縁層 1 7 を具備する点が少なくとも異なる。図 1 と同じ構成要素については、図 1 の説明を適宜援用することができるため、ここでは説明を省略する。

40

【 0 0 5 7 】

図 3 において、電極 1 6 は、絶縁層 1 7 上に設けられる。電極 1 6 は、絶縁層 1 7 を挟んで光電変換層 1 3 と離間しつつ絶縁層 1 7 に沿って封止領域 4 の外部まで延在する。これにより、光電変換層 1 3 に沿って電極 1 6 を設けた場合であっても電極 1 6 による光電変換層 1 3 の劣化や電極 1 6 による電荷等のリークを抑制することができる。また、電極 1 2 上であっても電極 1 6 を延在させることができるため、図 3 に示すように電極 1 2 の面積を大きくすることができる。

【 0 0 5 8 】

絶縁層 1 7 は、光電変換層 1 3 の劣化を抑制する保護層としての機能を有する。絶縁層 1 7 としては、例えばポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリスチ

50

レン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等の樹脂材料、二酸化珪素等の酸化物層、または窒化ホウ素、窒化シリコン等の窒化物層等を用いることができる。絶縁層 17 は、例えば塗布法、印刷法、またはめっき法等を用いて形成される。

【0059】

以上のように、図 3 に示す光電変換装置は、補助電極の下に絶縁層を設けることにより、封止領域内の不純物量を簡便に検知することに加え、光電変換層に沿って補助電極を設けた場合であっても補助電極による光電変換層の劣化や電荷等のリークを抑制することができる。

【0060】

(第 2 の実施形態)

図 4 は、太陽光発電モジュールである光電変換装置の構造例を示す図であり、図 4 (A) は平面図であり、図 4 (B) は図 4 (A) における線分 X1 - Y1 の断面図であり、図 4 (C) は図 4 (A) における線分 X2 - Y2 の断面図である。なお、図 4 に示す光電変換装置において、図 1 および図 3 に示す光電変換装置と同様の部分については、図 1 および図 3 の説明を適宜援用することができる。

【0061】

図 4 に示す光電変換装置 20 は、素子基板 1 と、対向基板 2 と、封着層 3 と、を具備する。さらに、光電変換装置 20 は、素子基板 1、対向基板 2、および封着層 3 に囲まれた封止領域 4 を有する。なお、図 4 (A) において便宜のため対向基板 2 を省略している。

【0062】

素子基板 1 は、基板 (被素子形成基板ともいう) 51 と、電極 52 a ないし電極 52 d と、バッファ層 53 a ないしバッファ層 53 c と、バッファ層 54 a ないしバッファ層 54 c と、光活性層 55 と、バッファ層 56 a ないしバッファ層 56 c と、バッファ層 57 a ないしバッファ層 57 c と、電極 58 a ないし電極 58 c と、不純物検知層 59 a ないし不純物検知層 59 c と、電極 60 a および電極 60 b と、電極 61 a および電極 61 b と、を有する。バッファ層 53 a ないしバッファ層 53 c、バッファ層 54 a ないしバッファ層 54 c、光活性層 55、バッファ層 56 a ないしバッファ層 56 c、およびバッファ層 57 a ないしバッファ層 57 c は、光電変換層としての機能を有し、封止領域 4 により封止される。

【0063】

基板 51 としては、基板 11 に適用可能な材料を用いることができる。その他、基板 51 の説明については、基板 11 の説明を適宜援用することができるため、ここでは説明を省略する。

【0064】

電極 52 a ないし電極 52 d は、基板 51 上に離間して設けられる。電極 52 a および電極 52 d は、封止領域 4 の内部から封止領域 4 の外部まで延在する。電極 52 b および電極 52 c は、封止領域 4 の内部に設けられる。

【0065】

電極 52 a ないし電極 52 d としては、電極 12 に適用可能な材料を用いることができる。その他、電極 52 a ないし電極 52 d の説明については、電極 12 の説明を適宜援用することができるため、ここでは説明を省略する。

【0066】

バッファ層 53 a は、電極 52 a 上に設けられる。バッファ層 53 b は、電極 52 b 上に設けられる。バッファ層 53 c は、電極 52 c 上に設けられる。バッファ層 54 a は、電極 52 b 上に設けられる。バッファ層 54 b は、電極 52 c 上に設けられる。バッファ層 54 c は、電極 52 d 上に設けられる。

【0067】

光活性層 55 は、電極 52 a から電極 52 d まで延在するようにバッファ層 54 a ないしバッファ層 54 c 上に設けられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

光活性層 5 5 としては、例えば光活性層 1 3 b に適用可能な材料を用いることができる。その他、光活性層 5 5 の説明については、光活性層 1 3 b の説明を適宜援用することができるため、ここでは説明を省略する。

【 0 0 6 9 】

バッファ層 5 6 a ないしバッファ層 5 6 c は、光活性層 5 5 上に設けられる。バッファ層 5 6 a は、光活性層 5 5 を挟んでバッファ層 5 3 a に重畳する。バッファ層 5 6 b は、光活性層 5 5 を挟んでバッファ層 5 3 b に重畳する。バッファ層 5 6 c は、光活性層 5 5 を挟んでバッファ層 5 3 c に重畳する。バッファ層 5 7 a ないしバッファ層 5 7 c は、光活性層 5 5 上に設けられる。バッファ層 5 7 a は、光活性層 5 5 を挟んでバッファ層 5 4 a に重畳する。バッファ層 5 7 b は、光活性層 5 5 を挟んでバッファ層 5 4 b に重畳する。バッファ層 5 7 c は、光活性層 5 5 を挟んでバッファ層 5 4 c に重畳する。

10

【 0 0 7 0 】

バッファ層 5 3 a ないしバッファ層 5 3 c、およびバッファ層 5 7 a ないしバッファ層 5 7 c は、電子輸送層または正孔輸送層の一方としての機能を有する。バッファ層 5 4 a ないしバッファ層 5 4 c、およびバッファ層 5 6 a ないしバッファ層 5 6 c は、電子輸送層または正孔輸送層の他方としての機能を有する。すなわち、図 4 に示す光電変換装置 2 0 は、複数の光電変換素子が直列接続で電氣的に接続された状態とみなすことができる。電子輸送層および正孔輸送層としては、例えば、バッファ層 1 3 a およびバッファ層 1 3 c に適用可能な材料の電子輸送層および正孔輸送層を用いることができる。

20

【 0 0 7 1 】

電極 5 8 a は、バッファ層 5 6 a およびバッファ層 5 7 a を挟んで光活性層 5 5 上に設けられる。電極 5 8 b は、バッファ層 5 6 b およびバッファ層 5 7 b を挟んで光活性層 5 5 上に設けられる。電極 5 8 c は、バッファ層 5 6 c およびバッファ層 5 7 c を挟んで光活性層 5 5 上に設けられる。なお、電極 5 8 a と電極 5 2 a との重畳部、電極 5 8 a と電極 5 2 b との重畳部、電極 5 8 b と電極 5 2 b との重畳部、電極 5 8 b と電極 5 2 c との重畳部、電極 5 8 c と電極 5 2 c との重畳部、および電極 5 8 c と電極 5 2 d との重畳部のそれぞれを一つの光電変換セルとみなすことができる。このとき、光電変換装置 2 0 は、複数の光電変換セルが直列接続で電氣的に接続された構造を有するとみなすことができる。

30

【 0 0 7 2 】

電極 5 8 a ないし電極 5 8 c としては、電極 1 4 に適用可能な材料を用いることができる。その他、電極 5 8 a ないし電極 5 8 c の説明については、電極 1 4 の説明を適宜援用することができるため、ここでは説明を省略する。

【 0 0 7 3 】

不純物検知層 5 9 a は、電極 5 8 a の上面および側面、ならびに光活性層 5 5 に接し、光活性層 5 5 およびバッファ層 5 6 a と電極 5 8 a との接触面の周縁の少なくとも一部に沿って設けられる。このとき、不純物検知層 5 9 a を電極 5 8 b まで延在しないように設けることにより、不純物検知層 5 9 a を介した電極 5 8 a と電極 5 8 b との短絡を防止することができる。なお、光活性層 5 5、バッファ層 5 6 a、およびバッファ層 5 7 a と電極 5 8 a との接触面の周縁を囲むように不純物検知層 5 9 a を設けてもよい。

40

【 0 0 7 4 】

不純物検知層 5 9 b は、電極 5 8 c の上面および側面、ならびに光活性層 5 5 に接し、光活性層 5 5 およびバッファ層 5 7 c と電極 5 8 a との接触面の周縁の少なくとも一部に沿って設けられる。このとき、不純物検知層 5 9 b を電極 5 8 b まで延在しないように設けることにより、不純物検知層 5 9 a を介した電極 5 8 a と電極 5 8 b との短絡を防止することができる。なお、光活性層 5 5、バッファ層 5 6 c、およびバッファ層 5 7 c と電極 5 8 c との接触面の周縁を囲むように不純物検知層 5 9 b を設けてもよい。

【 0 0 7 5 】

なお、電極 5 8 b の上面および側面、ならびに光活性層 5 5 に接し、光活性層 5 5、バ

50

ッファ層 5 6 b、およびバッファ層 5 7 b と電極 5 8 a との接触面の周縁の少なくとも一部に沿って不純物検知層を設けてもよい。

【 0 0 7 6 】

不純物検知層 5 9 c は、光活性層 5 5 およびバッファ層 5 7 a と電極 5 8 a との接触面の周縁の少なくとも一部に沿って設けられる。このように、光電変換セルごとに不純物検知層を分けることにより他の光電変換セルに対する不純物検知層の影響を抑制することができる。これに限定されず、例えば光活性層 5 5 およびバッファ層 5 6 b と電極 5 8 b との接触面の周縁の少なくとも一部、光活性層 5 5 およびバッファ層 5 7 b と電極 5 8 b との接触面の周縁の少なくとも一部、および光活性層 5 5 およびバッファ層 5 6 c と電極 5 8 c との接触面の周縁の少なくとも一部のそれぞれに沿って不純物検知層を設けてもよい。

10

【 0 0 7 7 】

電極 6 0 a は、不純物検知層 5 9 a に接し、光活性層 5 5 および基板 5 1 に沿って封止領域 4 の外部まで延在する。電極 6 0 a は、光活性層 5 5 を挟んで電極 5 2 a と離間している。電極 6 0 b は、不純物検知層 5 9 b に接し、光活性層 5 5 および基板 5 1 に沿って封止領域 4 の外部まで延在する。電極 6 0 b は、光活性層 5 5 を挟んで電極 5 2 d と離間している。なお、図 4 に示すように、電極 6 0 a および電極 6 0 b のそれぞれを複数設けてもよい。また、電極 6 0 a と電極 6 0 b の下に絶縁層 1 7 に相当する絶縁層を設けてもよい。さらに、電極 6 0 a および電極 6 0 b の上に電極パッドとなる別の電極を設けてもよい。

20

【 0 0 7 8 】

電極 6 1 a は、封止領域 4 の外部において電極 5 2 a 上に設けられる。電極 6 1 b は、封止領域 4 の外部において電極 5 2 d 上に設けられる。電極 6 1 a および電極 6 1 b は、電極パッドとしての機能を有し、電極 6 1 a および電極 6 1 b を介して光電変換装置 2 0 と例えば負荷とを並列接続で電気的に接続することにより負荷に電流を供給することができる。このとき、電極 6 1 a および電極 6 1 b の一方が陽極となり、他方が陰極となる。

【 0 0 7 9 】

対向基板 2 は、素子基板 1 の一部に対向するように設けられる。このとき、電極 6 1 a および電極 6 1 b は、対向基板 2 に重畳しないことが好ましい。その他、対向基板 2 の説明としては、第 1 の実施形態の説明を適宜援用することができる。

30

【 0 0 8 0 】

封着層 3 は、光活性層 5 5 を囲むように設けられる。封着層 3 は、素子基板 1 および対向基板 2 に固着され、素子基板 1 と対向基板 2 との間に封止領域 4 が形成されるように設けられる。このとき、封着層 3 は、電極 5 2 a、電極 5 2 d、電極 6 0 a ないし電極 6 0 c の一部の上にも設けられる。その他、封着層 3 の説明としては、第 1 の実施形態の説明を適宜援用することができる。

【 0 0 8 1 】

以上のように、本実施形態の光電変換装置は、複数の第 1 の電極と、複数の第 1 の電極上に設けられた光電変換層と、光電変換層上に設けられ、光電変換層を挟んで互いに異なる 2 つの第 1 の電極に重畳する複数の第 2 の電極と、を具備する。これにより、複数の光電変換セルを直列接続で電気的に接続したときと同様の構造とみなすことができ、出力電圧を大きくすることができる。

40

【実施例】

【 0 0 8 2 】

図 5 は、評価用サンプルの構造を示す図である。図 5 に示すように、ガラス基板 7 1 の一部の上に、蒸着法を用いて Mo / Al / Mo の金属積層膜を成膜することで複数の配線層 7 2 を形成した。このとき、配線層 7 2 の線幅は 4 0 0 μ m であり、複数の配線層 7 2 の間隔は 1 0 0 μ m である。次に、蒸着法を用いて複数の配線層 7 2 の間に Ca 膜を成膜することにより不純物検知層 7 3 を形成することにより評価用サンプル 7 0 を作製した。評価用サンプルとしては、互いに異なる厚さを有する不純物検知層 7 3 を具備する複数の

50

評価用サンプルを作製した。次に、2.5 ppmの水分と0.4 ppm以下の酸素を含む環境下で、配線層72間の電気抵抗値を測定することで不純物検知層73の電気抵抗値を測定し、不純物検知層73の色の变化を観測した。

【0083】

図6は、不純物検知層73の厚さ(nm)と不純物検知層73が透明になるまでの時間(h)との関係を示す図である。図6に示すように、不純物検知層73が厚いほど、不純物検知層73が透明になるまでの時間が長いことがわかる。このことから、前述のとおり、不純物検知層73は、薄いほど高抵抗化しやすいといえる。

【0084】

図7は、光学顕微鏡観察による評価用サンプルの平面写真である。図7(A)に示すサンプルは、不純物検知層73形成直後のサンプルであり、図7(B)に示すサンプルは、不純物検知層73形成後に上記環境下で2時間放置した後のサンプルである。このとき、サンプルとしては不純物検知層73の厚さが100nmのサンプルを用いた。

10

【0085】

図7(A)では、不純物検知層73が不透明(白い部分)であることがわかる。このときの電気抵抗値は、1以下であった。これに対し、図7(B)では、不純物検知層73が透明(黒い部分)に変化したことがわかる。このときの電気抵抗値は、10~20M以上のオーバーレンジ(OL)であった。このことから、不純物検知層73の電気抵抗値を測定することで封止領域における不純物量が測定可能であることがわかる

【0086】

20

上記実施形態は例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。上記実施形態は、その他の様々な形態で実施し得るものであり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。上記実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると共に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

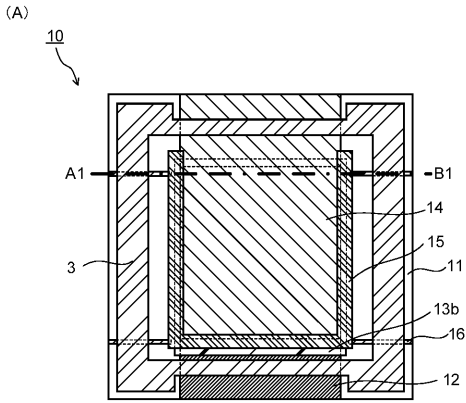
【符号の説明】

【0087】

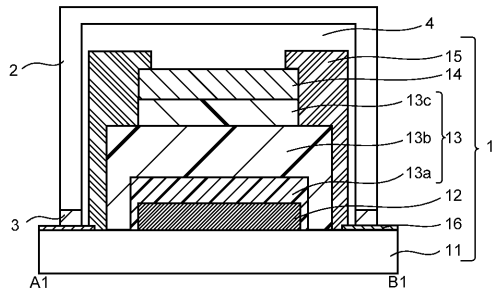
1...素子基板、2...対向基板、3...封着層、4...封止領域、10...光電変換装置、11...基板、12...電極、13...光電変換層、13a...バッファ層、13b...光活性層、13c...バッファ層、14...電極、15...不純物検知層、16...電極、17...絶縁層、20...光電変換装置、51...基板、52a~52d...電極、53a~53c...バッファ層、54a~54c...バッファ層、55...光活性層、56a~56c...バッファ層、57a~57c...バッファ層、58a~58c...電極、59a~59c...不純物検知層、60a~60c...電極、61a...電極、61b...電極、71...ガラス基板、72...配線層、73...不純物検知層。

30

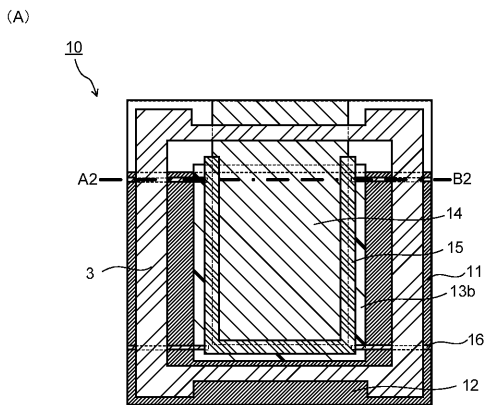
【図1】



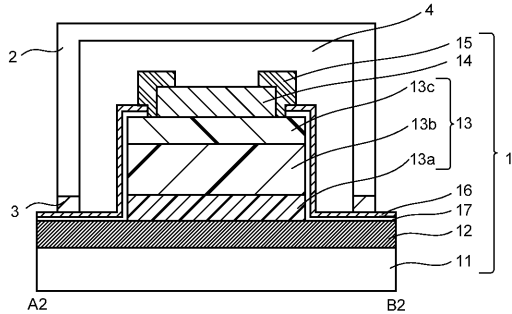
(B)



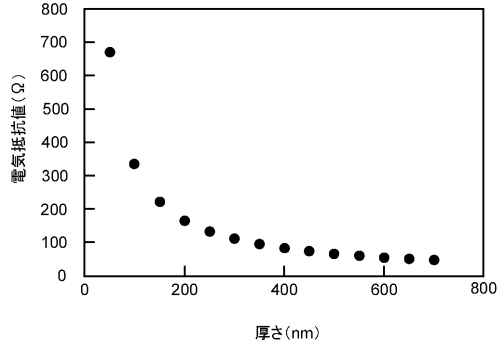
【図3】



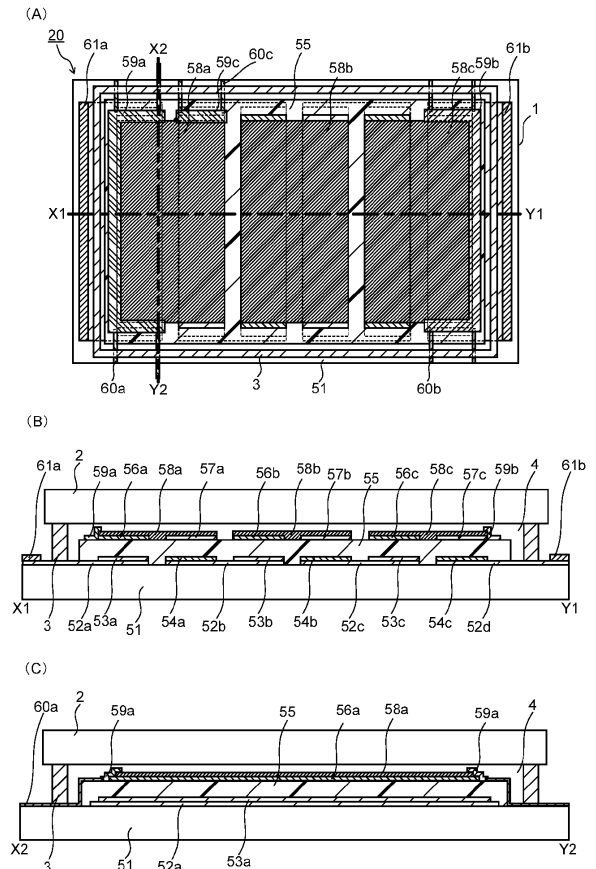
(B)



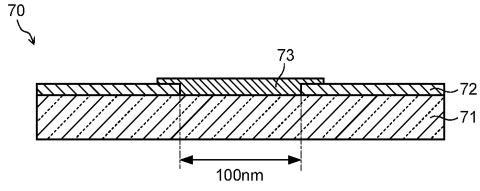
【図2】



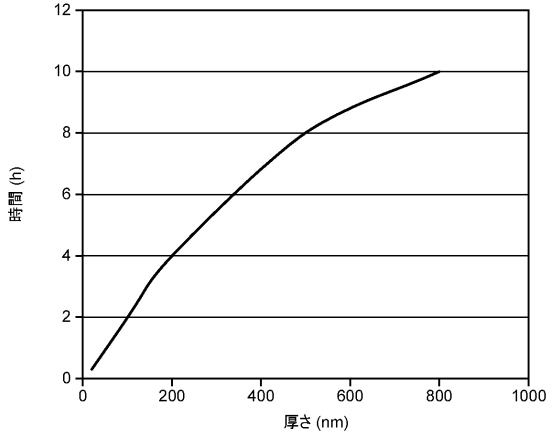
【図4】



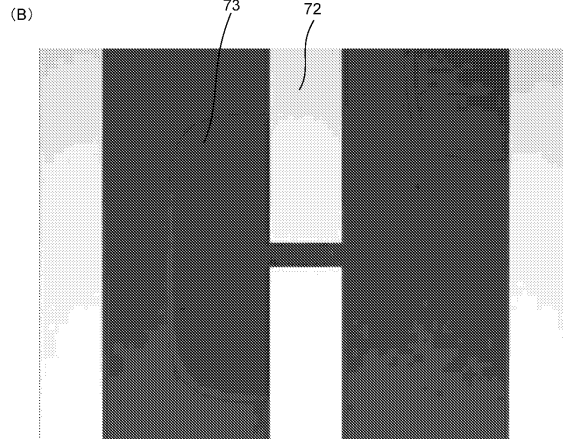
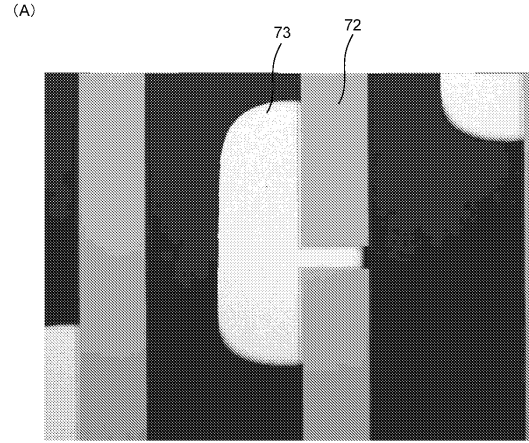
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

- (72)発明者 中尾 英之
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 森 茂彦
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 都鳥 顕司
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

審査官 清水 靖記

- (56)参考文献 特表2010-515050(JP,A)
国際公開第2010/150759(WO,A1)
特開2013-254768(JP,A)
米国特許第7256542(US,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/02 - 31/078、31/18 - 31/20、
51/42 - 51/48
H02S 10/00 - 10/40、30/00 - 50/15、99/00
H05B 33/00 - 33/28