

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5775886号
(P5775886)

(45) 発行日 平成27年9月9日(2015.9.9)

(24) 登録日 平成27年7月10日(2015.7.10)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 L 51/44 (2006.01) HO 1 L 31/04 1 1 2 C
 HO 1 L 51/46 (2006.01) HO 1 L 31/04 1 5 2 C
 HO 1 L 31/04 1 6 8

請求項の数 15 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2012-553817 (P2012-553817)	(73) 特許権者	591004043
(86) (22) 出願日	平成23年2月18日 (2011.2.18)		コリア リサーチ インスティテュート
(65) 公表番号	特表2013-520767 (P2013-520767A)		オブ ケミカル テクノロジー
(43) 公表日	平成25年6月6日 (2013.6.6)		KOREA RESEARCH INST
(86) 国際出願番号	PCT/KR2011/001099		ITUTE OF CHEMICAL T
(87) 国際公開番号	W02011/102677		ECHNOLOGY
(87) 国際公開日	平成23年8月25日 (2011.8.25)		大韓民国 デジョン市、ユソン区、ザンド
審査請求日	平成24年9月10日 (2012.9.10)		ン100
(31) 優先権主張番号	10-2010-0014674	(74) 代理人	100107984
(32) 優先日	平成22年2月18日 (2010.2.18)		弁理士 廣田 雅紀
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100102255
			弁理士 小澤 誠次
		(74) 代理人	100096482
			弁理士 東海 裕作

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ構造無機-有機ヘテロ接合太陽電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

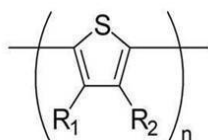
a) 金属酸化物粒子を含有するスラリーを塗布し、熱処理して多孔性電子伝達層 (electron transporting layer) を形成する段階;

b) 前記多孔性電子伝達層の金属酸化物粒子の表面に、第1の太陽光吸収スペクトルを有する無機半導体を形成する段階; 及び、

c) 前記無機半導体が形成された多孔性電子伝達層に下記一般式1で表され、第2の太陽光吸収スペクトルを有し、前記無機半導体の伝導帯のエネルギーレベルである E_c レベルより高い LUMO レベルを有する有機光電物質 (organic photovoltaic material) を含有する溶液を含浸して、太陽光の吸収により光電子と光正孔を生成し、前記 E_c レベルと前記 LUMO レベルとの電位差により、生成された前記光電子が自発的に前記無機半導体に移動する正孔伝達層 (hole transporting layer) を形成する段階;

を含む太陽電池の製造方法。

[一般式1]



(式中、R₁ 及び R₂ は、互いに独立に水素または C₁ ~ C₁₂ アルキル基から選択され

、 R_1 及び R_2 のうちいずれか一つは、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基であり、 R_1 及び R_2 が同時に水素ではなく、 n は $2 \sim 10,000$ である。))

【請求項 2】

b) 段階の無機半導体は、気孔による表面を含む多孔性電子伝達層の表面に接して形成されたナノ粒子である請求項 1 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 3】

a) 段階前、第 1 の電極の上部に金属酸化物薄膜を形成する段階；及び、

c) 段階後、正孔伝達層の上部に第 2 の電極を形成する段階；をさらに含み、

a) 段階の多孔性電子伝達層が、前記金属酸化物薄膜の上部に形成される請求項 1 又は 2 に記載の太陽電池の製造方法。

10

【請求項 4】

b) 段階は、化学浴析出法 (C B D ; chemical bath deposition method) ; 及び、連続イオン層吸着及び反応法 (S I L A R ; Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method) ; から一つ以上選択された方法により実行される請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 5】

無機半導体は、気孔による表面を含む多孔性電子伝達層の表面を覆う膜を形成する請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 6】

a) 段階の塗布は、金属酸化物粒子を含有したスラリーを用いて、スクリーンプリンティング (screen printing) ; スピンコーティング (Spin coating) ; バーコーティング (Bar coating) ; グラビアコーティング (Gravure coating) ; ブレードコーティング (Blade coating) ; 及び、ロールコーティング (Roll coating) ; から一つ以上選択された方法により実行される請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の電池の製造方法。

20

【請求項 7】

有機光電物質は、P 3 H T [poly (3 - hexyl thiophene)]、P 3 A T [poly (3 - alkyl thiophene)]、及び P 3 O T [poly (3 - octyl thiophene)] から一つ以上選択された物質である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 8】

c) 段階は、含浸により、有機光電物質で多孔性電子伝達層の気孔が充填され、前記塗布された有機光電物質と無機半導体が接する請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。

30

【請求項 9】

無機半導体は、 CdS 、 $CdSe$ 、 $CdTe$ 、 PbS 、 $PbSe$ 、 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 InP 、 $InCuS_2$ 、 $In(CuGa)Se_2$ 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 SnS_x ($1 < x < 2$)、 NiS 、 CoS 、 FeS_y ($1 < y < 2$)、 In_2S_3 、 MoS 、 $MoSe$ 、及びこれらの合金から一つ以上選択される請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 10】

金属酸化物粒子は、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 、及び Nb_2O_5 から一つ以上選択される請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。

40

【請求項 11】

無機半導体の平均粒子直径は、 0.5 nm 乃至 10 nm である請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 12】

多孔性電子伝達層の比表面積は、 10 乃至 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ である請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 13】

多孔性電子伝達層の厚さは、 0.1 乃至 $5 \text{ }\mu\text{m}$ である請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記

50

載の太陽電池の製造方法。

【請求項 14】

a 2) 金属酸化物粒子の金属元素を含有する金属前駆体溶解液に多孔性電子伝達層を浸漬した後、前記多孔性電子伝達層を乾燥して熱処理する段階；を b) 段階前にさらに含む請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 15】

a) 段階の熱処理、及び a 2) 段階の熱処理は、各々、空气中で 200 乃至 550 で実行される請求項 14 に記載の太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、全固体状のナノ構造無機 - 有機ヘテロ接合太陽電池及びその製造方法に関し、より詳しくは、低価且つ高効率が可能色素増感型太陽電池 (DSSC; dye sensitized solar cell) の構造に、可視光線から近赤外線領域まで広い帯域の太陽エネルギー吸収が容易な無機半導体ベースの薄膜型太陽電池 (inorganic thin-film solar cell) の長所と溶液工程により低価製造が可能有機太陽電池 (organic solar cell) の長所とを結合することで、高い効率と時間増加による安定性が優れ、低価の構成物質と低価工程の適用による低価の太陽電池製造が容易な新規な構造の太陽電池及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

化石エネルギーの枯渇とその使用による地球環境的な問題を解決するために、太陽エネルギー、風力、水力のような再生可能で、且つ清浄な代替エネルギー源に対する研究が活発に進行されている。

【0003】

このうち、太陽光から直接電気的エネルギーを変化させる太陽電池に対する関心が大きく増加している。ここで、太陽電池とは、太陽光から光エネルギーを吸収して電子と正孔を発生する光起電効果を用いて電流 - 電圧を生成する電池を意味する。

【0004】

現在、光エネルギー変換効率が 20% を超える n - p ダイオード型シリコン (Si) 単結晶ベースの太陽電池の製造が可能で実際太陽光発電に使われており、これより変換効率が優れたガリウムヒ素 (GaAs) のような化合物半導体を用いた太陽電池もある。しかし、このような無機半導体ベースの太陽電池は、高効率化のために相当高純度に精製した素材が必要であるため、元素材の精製に多くのエネルギーが消費され、また、元素材を用いて単結晶或いは薄膜化する過程で高価の工程設備が要求されるため、太陽電池の製造コストを低くすることには限界があって大規模的な活用に障害物になった。

30

【0005】

そのため、太陽電池を低価に製造するためには、太陽電池に核心に使われる素材或いは製造工程のコストを大幅減少させる必要があり、無機半導体ベースの太陽電池の代案として低価の素材と工程で製造が可能色素増感型太陽電池と有機太陽電池が活発に研究されている。

40

【0006】

色素増感型太陽電池 (DSSC; dye-sensitized solar cell) は、1991 年スイスのローザンヌ工大 (EPFL) のミカエルグレーツェル (Michael Gratzel) 教授が最初に開発に成功、ネイチャー誌 (Vol 353, P. 737) に紹介された。

【0007】

初期の色素増感型太陽電池の構造は、光と電気が通る透明電極フィルム上に多孔性光アノード (photoanode) に光を吸収する色素を吸着した後、他の伝導性ガラス基板を上部に位置させて液体電解質を充填した簡単な構造となっている。

【0008】

色素増感型太陽電池の作動原理は、多孔性光アノードの表面に化学的に吸着された色素分

50

子が太陽光を吸収すると、色素分子が電子 - 正孔対を生成し、電子は、多孔性光アノードとして使われた半導体酸化物の伝導帯に注入され、透明伝導性膜に伝達されて電流を発生させるようになる。色素分子に残っている正孔は、液体或いは固体型電解質の酸化 - 還元反応による正孔伝導或いは正孔伝導性高分子により光カソード (photocathode) に伝達される形態で完全な太陽電池回路を構成して外部にワーク (work) をするようになる。

【 0 0 0 9 】

このような色素増感型太陽電池構成における透明伝導性膜は、FTO (Fluorine doped Tin Oxide) 或いはITO (Indium doped Tin Oxide) が主に使われ、多孔性光アノードとしてバンドギャップが広いナノ粒子が使われている。この時、色素増感型太陽電池用ナノ半導体酸化物 (光アノード) を選択する時、最初に考慮しなければならない部分は、伝導帯エネルギー値である。現在まで研究された酸化物は、主に、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 等である。これらの物質のうち、現在まで最も良い効率を示す物質は、 TiO_2 と知られている。

10

【 0 0 1 0 】

色素としては、特別に光吸収に優れ、光アノード材料の伝導帯 (conduction band) エネルギー準位より色素のLUMO (lowest unoccupied molecular orbital) エネルギー準位が高くて光により生成されたエキシトン分離が容易で太陽電池効率を上げることができる多様な物質を化学的に合成して使用している。現在まで報告された液体型色素増感型太陽電池の最高効率は、約20年間11~12%にとどまっている。液体型色素増感型太陽電池の効率は、相対的に高く商用化可能性があるが、揮発性液体電解質による時間増加による安定性問題と高価のルテニウム (Ru) 系色素使用による低価格化にも問題がある。

20

【 0 0 1 1 】

この問題を解決するために、揮発性液体電解質の代わりにイオン性溶媒を用いた非揮発性電解質の使用、高分子ゲル型電解質の使用、及び低価の純粋有機物色素の使用などが研究されているが、揮発性液体電解質とRu系色素を用いた色素増感型太陽電池に比べて効率が低いという問題点がある。

【 0 0 1 2 】

一方、1990年中頃から本格的に研究を始めた有機太陽電池 (organic photovoltaic: OPV) は、電子供与体 (electron donor、Dまたはhole acceptorとも呼ばれる) 特性と電子受容体 (electron acceptor、A) 特性を有する有機物で構成されることを特徴としている。有機分子からなる太陽電池が光を吸収すると、電子と正孔が形成され、これをエキシトン (exciton) と呼ぶ。

30

【 0 0 1 3 】

エキシトンは、D - A界面に移動して電荷が分離され、電子は受容体 (electron acceptor) に、正孔は供与体 (electron donor) に移動して光電流を発生するようになる。有機太陽電池で主に使われる物質の組合せは、有機物 (D) - フラーレン (A) 系、有機物 (D) - 有機物 (A) 系、及び有機物 (D) - ナノ無機物 (A) 系などである。

【 0 0 1 4 】

電子供与体で発生したエキシトンが通常移動することができる距離は10nm内外で相当短くて光活性有機物質を厚く積むことができないため、光吸収度が低くて効率が低かったが、最近、界面での表面積を増加させる、いわゆるBHJ (bulk heterojunction) 概念の導入と広い範囲の太陽光吸収に容易なバンドギャップが小さい電子供与体 (donor) 有機物の開発と共に効率が大きく増加して約6.77%の効率を有する有機太陽電池が報告 (Nature Photonics、vol3、p.649) されている。

40

【 0 0 1 5 】

有機太陽電池は、有機材料の容易な加工性と多様性、低い単価のため既存太陽電池と比較して素子の製作過程が簡単で、既存の太陽電池に比べて低価製造単価の実現が可能である。しかし、有機物太陽電池は、BHJの構造が空気中の水分や、酸素により劣化されてその効率が速く低下される、即ち、太陽電池の安定性に大きい問題性があり、これを解決するための方法として完全なシーリング技術を導入する場合、安定性は増加するが、コスト

50

が上がるという問題点がある。

【0016】

液体電解質による色素増感型太陽電池の問題点を解決するための方法として色素増感型太陽電池 (dye-sensitized solar cell: DSSC) の発明者であるスイスローザンヌ工大 (EPFL) 化学科のミカエルグレーツェルが1998年ネイチャー誌 (vol395、p.583) に液体電解質の代わりに固体型正孔伝導性有機物である Spiro-OMeTAD [2,2',7,7'-tetrakis(N,N-dimethoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorine] を使用して効率が0.74%である全固体状色素増感型太陽電池が報告された。以後、構造の最適化、界面特性、正孔伝導性改善などにより効率が最大約5.0%まで増加された。また、ルテニウム系色素を低価の純粋有機物色素と正孔伝導体としてP3HT、PEDOTなどを使用した太陽電池が製造されたが、その効率は2~4%で相変わらず低く、最近、ナノチューブ型TiO₂にSQ1{5-carboxy-2-[[[3-[(1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1-ethyl-2H-indol-2-ylidene)methyl]-2-hydroxy-4-oxo-2-cyclobuten-1-ylidene]methyl]-3,3-trimethyl-1-octyl-3H-indolium}色素を吸着し、P3HTを正孔伝導体として使用した電池で効率が最大3.2%まで可能であると報告[Nano Letters、9、(2009)4250]されたが、3日後には効率が半分に減る等、安定性に大きい問題点がある。

10

【0017】

また、光吸収体として量子ドットナノ粒子を色素の代りに使用し、液体電解質の代りに正孔伝導性無機物或いは有機物を使用した研究が報告されている。量子ドットとしてCdSe (CdTe表面コーティング) を使用し、正孔伝導性有機物として Spiro-OMeTAD を使用したセルで弱い光 (太陽光の1/10強度) で効率が約1.8%であると報告[Nano Letters、9、(2009)4221]されたが、有毒性であるCdを含有したCdSeの使用による問題点に加えて効率が相当低い。

20

【0018】

また、光吸収無機物としてSb₂S₃と正孔伝導性無機物としてCuSCNを使用した太陽電池で効率3.37%を報告[J.Phys.Chem.C、113(2009)4254]しているが、無機物正孔伝導体であるCuSCNと光吸収体であるSb₂S₃が反応してCuSが生成され、時間増加に応じて効率が急激に低下されるという問題点がある。

30

【0019】

太陽電池分野で量子ドットナノ粒子を光吸収体として使用しようとする理由は、1) 光吸収係数が大きいこと、感応型太陽電池で太陽光の完全な吸収のために必要な光電極の厚さを減らすことができるという点、2) 組成や粒子の大きさを調節することによって光吸収バンドギャップの調節が容易であるため、近赤外線まで吸収する光感応材料として活用が可能であるという点、3) 量子ドットナノ粒子の多層コーティング及び色素とのハイブリッド化が可能であるという点、4) 多重励起 (multiple exciton generation) による光電流の増加が可能であるため、画期的な効率向上が期待されるという点などを挙げることができ、無機物であるため、有機物からなる色素に比べて光に対する安定性が優れているという長所がある。

40

【0020】

しかし、現在まで有機半導体に基づいた有機太陽電池、有機/無機色素に基づいた色素増感型太陽電池及び無機半導体に基づいた無機太陽電池 (inorganic solar cell) の各々が独立的に研究されているだけであり、低価且つ高効率が可能色素増感型太陽電池の構造に、可視光線から近赤外線領域まで広い帯域の太陽エネルギー吸収が容易な無機半導体ベースの薄膜型太陽電池の長所と溶液工程により低価製造が可能有機太陽電池の長所とを結合することで、高い効率、安定性及び低価が全て期待される“全固体ナノ構造型無機-有機ヘテロ接合太陽電池”に対する研究及び開発は全無な実情である。さらに、本発明で使用した無機半導体をナノ粒子化した量子ドットを使用すると、量子ドットが有する長所

50

も結合が可能である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

本発明の目的は、液体電解質と高価のルテニウム系色素の使用による色素増感型太陽電池の問題点、空気中で急激に効率が低下される有機太陽電池の問題点、及び高価の原料と装備を使用して製造される無機半導体薄膜型太陽電池の問題点を改善しつつ、固体型色素増感型太陽電池の長所、溶液中で製造される無機半導体或いは量子ドットナノ粒子の長所、及び溶液工程が可能な有機太陽電池の長所を全て有する高効率且つ安定性が優れ、低価対応が可能な新規な構造の太陽電池を提供することであり、その製造方法を提供することである。

10

【0022】

より詳しくは、色素増感型太陽電池、有機太陽電池、及び半導体ベースの薄膜型無機太陽電池が結合され、高効率を有し、安定性が優れ、低価の原料及び緩和された工程条件で大量生産可能な新規な太陽電池を提供することであり、その製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0023】

以下、添付図面を参照して本発明の太陽電池及びその製造方法を詳細に説明する。次に、開示される図面は、当業者に本発明の思想が十分に伝達されることができるようするために例として提供されるものである。従って、本発明は、以下に提示される図面に限定されず、他の形態に具体化されてもよく、以下に提示される図面は、本発明の思想を明確にするために誇張されて示すことができる。また、明細書の全体にわたって同じ参照番号は同じ構成要素を示す。

20

【0024】

この時、使われる技術用語及び科学用語において、他の定義がない限り、本発明が属する技術分野において、通常の知識を有する者が通常的に理解している意味を有し、以下の説明及び添付図面で本発明の要旨を不明瞭にする公知機能及び構成に対する説明は省略する。

【0025】

本発明による太陽電池は、光アノード、太陽光を吸収して光電子 - 光正孔を生成する光吸収層 (sensitizer)、正孔伝達層が全て固体である全固体型 (full solid-state) 太陽電池であるという特徴がある。また、本発明による太陽電池は、有機物と無機物が界面をなして結合したヘテロ接合構造を有する特徴がある。なお、本発明による太陽電池は、光感応物質が色素 (dye) でない無機半導体であるという特徴がある。さらに、本発明による太陽電池は、前記無機半導体と共に太陽光を吸収してエキシトン (exciton) を生成する有機光電物質 (organic photovoltaic material) が正孔伝達物質として使われる特徴がある。

30

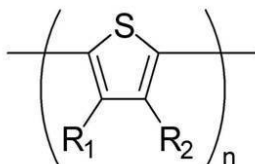
【0026】

詳細に、本発明による太陽電池は、電子伝達物質 (electron transporting material) として金属酸化物を採択し、光吸収体 (sensitizer) として無機半導体を採択し、有機正孔伝達物質 (organic hole transporting material) として下記一般式 1 の有機光電物質 (organic photovoltaic material) を採択する特徴がある。

40

【0027】

[一般式 1]



50

【0028】

(式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立に水素または C1 ~ C12 アルキル基から選択され、 R_1 及び R_2 のうちいずれか一つは、C1 ~ C12 アルキル基であり、 R_1 及び R_2 が同時に水素ではなく、 n は 2 ~ 10, 000 である。)

【0029】

詳細に、本発明による太陽電池は、金属酸化物粒子を含む多孔性の無機電子伝達層 (electron transporting layer) ; 無機半導体を含む光吸収体 ; 及び、一般式 1 の有機光電物質を含む有機正孔伝達層 (organic hole transporting layer) ; を含む。

【0030】

前記無機半導体は、前記電子伝達層と有機正孔伝達層との間に位置し、前記電子伝達層及び前記有機正孔伝達層の各々とヘテロ接合界面 (heterojunction interface) をなして界面接触する特徴があり、前記有機正孔伝達層は、無機半導体型光吸収体で吸収されない太陽光を追加的に吸収してエキシトン (exciton) を生成する能力と正孔伝達能力を有する。

10

【0031】

前記光吸収体である無機半導体は、太陽光を吸収して光電子 - 光正孔対を生成する無機半導体物質を意味し、バンドギャップ (bandgap) が小さく、光吸収係数が高くて太陽光を効率的に吸収しつつ、電子伝達層と有機正孔伝達層との間に位置し、各要素成分間エネルギーバンドマッチングが優れ、光により生成されたエキシトンの効率的な分離及び伝達が可能な無機半導体であるのが好ましい。

20

【0032】

前記バンドギャップは、無機半導体物質が有する伝導帯 (conduction band) と価電子帯 (valence band) との差を意味し、物質固有の特性に依存したバンドギャップまたは粒子の大きさが小さい場合、量子拘束効果 (Quantum-confinement effect) によりナノ粒子大きさによって物質固有の特性から変化されたバンドギャップを含む。

【0033】

前記無機半導体を含む前記光吸収体は、無機半導体の粒子、無機半導体粒子が不連続的に連結された膜形状である不連続層または無機半導体粒子が連続的に連結された膜形状である連続層を含む。前記無機半導体粒子は、量子拘束効果を有するナノ大きさの粒子 (量子ドット (quantum dot) を含む) を意味し、平均粒子大きさが数 nm 乃至数十 nm である

30

粒子を意味し、好ましくは、平均粒子直径が 0.5 nm 乃至 10 nm である粒子を含む。

【0034】

前記光吸収体が無機半導体粒子を含んで構成される場合、多数個の無機半導体粒子が均一に分布され、電子伝達層の金属酸化物に接して付着される。詳細に、前記光吸収体が無機半導体粒子を含んで構成される場合、前記無機半導体は、前記多孔性無機電子伝達層の気孔による表面を含む前記無機電子伝達層の表面に接して形成される。無機半導体が無機電子伝達層の表面に接する状態は、前記無機半導体が前記無機電子伝達層の無機半導体粒子に 2 次元の界面をなして付着された状態を含む。

【0035】

前記光吸収体が無機半導体粒子の不連続層 (discontinuous layer) を含んで構成される場合、前記不連続層を含んで構成される光吸収体は、無機半導体粒子が隣接無機半導体粒子と粒界をなして接しておらず、無機半導体粒子間互いに分離された状態を含む。また、前記不連続層を含んで構成される光吸収体は、無機半導体粒子が少なくとも一つ以上の隣接無機半導体粒子と粒界をなして接しており、無機半導体粒子間に無機粒子を互いに分離させる気孔が均質に存在して全体的に無機半導体ナノ粒子からなる膜の形状を有するが、膜を貫通する気孔の存在する多孔構造を含む。

40

【0036】

前記光吸収体が無機半導体粒子の連続層 (continuous layer) を含んで構成される場合、前記連続層を含んで構成される光吸収体は、無機半導体粒子が全ての隣接無機半導体粒子と粒界をなして接しており、無機半導体粒子間で連続的に互いに連結された構造を有し、

50

全体的に膜の形状を有する構造を意味する。この時、前記連続層 (continuous layer) は、気孔がない緻密な膜、粒界のトリプルポイント (triple-point) に閉じられている気孔が存在する膜、または膜を厚さ方向に貫通する気孔が部分的に不均一に存在する膜を含む。

【0037】

前記無機半導体は、多孔性の電子伝達層の表面に接して備えられ、前記電子伝達層の表面は、多孔性電子伝達層の開いている気孔による表面を含む。前記無機半導体が開いている気孔による表面に備えられることは、前記無機半導体が多孔性電子伝達層の気孔内に前記金属酸化物粒子と接して備えられる状態を含む。前記無機半導体が前記電子伝達層の表面に備えられることによって、前記無機半導体は、前記電子伝達層の金属酸化物粒子と接するようになり、前記電子伝達層の気孔を充填するようになる有機正孔伝達物質とも接するようになる。

10

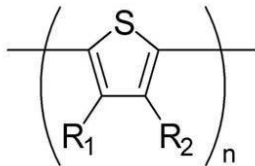
【0038】

前記有機正孔伝達層 (物質) は、太陽光を吸収してエキシトン (exciton) を生成し、正孔が移動される有機物を意味し、好ましくは、最高被占分子軌道 (HOMO; Highest Occupied Molecular Orbital) エネルギー準位 (以下、HOMOレベル) と最低空分子軌道 (LUMO; Lowest Unoccupied Molecular Orbital) エネルギー準位 (以下、LUMOレベル) との差が太陽光を吸収することができる大きさである 0.5 乃至 3.5 eV である有機物であり、より好ましくは、前記有機正孔伝達層 (物質) は、下記一般式 1 の有機物である。

20

【0039】

[一般式 1]



【0040】

(式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立に水素または C1 ~ C12 アルキル基から選択され、 R_1 及び R_2 のうちいずれかが一つは、C1 ~ C12 アルキル基であり、 R_1 及び R_2 が同時に水素ではなく、 n は 2 ~ 10, 000 である。)

30

【0041】

多孔性電子伝達層は、無機物である金属酸化物粒子または金属酸化物棒が開いている気孔を有しつつ、互いに接触した形態を意味する。前記電子伝達層の前記多孔性構造は、開いている気孔構造を必須的に含み、一部閉じられている気孔構造をさらに含むことができる。前記電子伝達層の気孔には無機半導体が位置するようになり、無機半導体が位置した電子伝達層の気孔は、前記正孔伝達物質で充填されるようになる。そのため、前記正孔伝達層は、前記電子伝達層の上部を覆い、電子伝達層の開いている気孔を充填した構造を有するようになる。

【0042】

40

前述したように、本発明による太陽電池は、電子伝達物質が金属酸化物を含む無機物で形成され、太陽光を吸収して光電子 - 光正孔対を生成する光吸収体が色素でない無機半導体で形成され、正孔伝達物質として無機半導体光吸収層が吸収されない太陽光を追加的に吸収して光電子 - 光正孔対のエキシトン (exciton) を生成する一般式 1 の有機光電物質を含む有機物で正孔伝達物質が形成され、無機物の電子伝達層の上部に存在する無機半導体光吸収体と界面 (interphase interface) をなし、無機半導体光吸収体で分離された正孔を伝達する能力と自体生成したエキシトンを界面で再び分離することができるカスケード (cascade) 型エネルギーマッチングが形成されるという特徴がある。

【0043】

本発明による太陽電池は、色素増感型太陽電池の有機色素 (dye) の代わりに薄膜型無

50

機太陽電池に使われる無機半導体型光吸収体を採択し、正孔伝導性物質として有機太陽電池の活性層を構成するp型有機半導体物質を採択し、各々の太陽電池が有する長所を結合した構造を考案して高効率を有し、取扱が容易で、熱的、光的、化学的、物理的に安定であり、低価の原料及び緩和された工程条件で大量生産可能であるという特徴がある。

【0044】

本発明による太陽電池は、光吸収体として無機半導体を採択し、有機正孔伝達物質 (organic hole transporting material) として一般式1の有機光電物質 (organic photovoltaic material) を採択することによって、前記無機半導体 (光吸収体) 及び前記正孔伝達物質 (正孔伝達層) から互いに補完的に太陽光を吸収して光電子 - 光正孔対を生成する特徴がある。

10

【0045】

前記無機半導体で生成された光電子は、前記電子伝達層に分離及び移動し、前記有機光電物質で生成された光電子は、前記無機半導体 (及び/または電子伝達層) に分離及び移動する。

【0046】

前記一般式1の正孔伝達物質の太陽光吸収により生成されたエキシトンは、ヘテロ接合界面 (光吸収体の無機半導体と正孔伝達物質との間のヘテロ接合界面、及び/または電子伝達層の金属酸化物と正孔伝達物質との間のヘテロ接合界面) で分離され、光電子は光吸収体の無機半導体と金属酸化物粒子; または金属酸化物粒子; を介して素子外部に移動し、光正孔は自体の媒質 (正孔伝達物質) を介して移動し、追加的な光電流生成が可能であるという特徴があるため、効率がさらに向上した特徴がある。

20

【0047】

特徴的に、前記無機半導体 (光吸収体) で生成された光電子は、無機物の電子伝達層に移動し、前記無機半導体 (光吸収体) で生成された光正孔は、前記有機光電物質を含有する正孔伝達層に移動し、光電子と光正孔が分離される特徴があり、前記有機光電物質で生成されたエキシトン (有機光電物質で生成された光電子 - 光正孔が互いに分離される前状態をエキシトンと呼ぶ) は、前記無機半導体と前記有機光電物質 (正孔伝達層) との間の界面で光電子 - 光正孔の分離が発生し、前記光電子は無機半導体 (光吸収体) に移動し、前記光正孔は正孔伝達物質 (自体媒質) を介して移動する特徴がある。

30

【0048】

詳細に、光吸収体 (無機半導体) と正孔伝達層の各々で相互補完的に太陽光を吸収して光電子と光正孔対を生成し、前記光吸収体で生成された光電子 - 光正孔対は、前記電子伝達層と正孔伝達層により光電子 - 光正孔対の分離及び移動が発生し、前記正孔伝達層で生成された光電子 - 光正孔対は、前記光吸収体と正孔伝達層の界面で光電子 - 光正孔対が分離され、光電子は前記光吸収体を介して前記電子伝達層に移動し、光正孔は正孔伝達層を介して移動する。

【0049】

前記正孔伝達層 (正孔伝達物質) が前記多孔性電子伝達層の開いている気孔を充填する構造を有することによって、前記正孔伝達層 (正孔伝達物質) が光吸収体でない電子伝達層 (金属酸化物) とも接するようになり、この時、前記正孔伝達層 (正孔伝達物質) で生成された光電子 - 光正孔対は、前記正孔伝達層 (正孔伝達物質) と前記正孔伝達層 (正孔伝達物質) の界面で、光電子は電子伝達層に分離及び移動し、光正孔は正孔伝達層に移動する特徴がある。

40

【0050】

前記太陽電池は、光吸収体と正孔伝達層の各々で相互補完的に太陽光を吸収することによって、前記太陽電池は、前記光吸収体による第1の太陽光吸収スペクトル (absorption spectra) と共に前記正孔伝達層の有機光電物質による第2の太陽光吸収スペクトル (absorption spectra) を有する特徴がある。

【0051】

従って、本発明による太陽電池は、より広い波長帯域の太陽光を吸収する特徴があり、前

50

記光吸収体で吸収されない太陽光が太陽電池の外部に損失されずに、前記正孔伝達層で吸収され、同じ光量でより多くの太陽光を吸収することができる特徴がある。

【0052】

また、前記光吸収体が量子拘束効果を有するナノ粒子からなる場合、ナノ粒子の物質、ナノ粒子の平均粒子の大きさ、及びナノ粒子の粒度分布によって広い波長帯域を有する太陽光のスペクトルを均等に吸収することができるという長所がある。

【0053】

太陽光が前記光吸収体及び正孔伝達物質の各々で相互補完的に吸収される本発明の構成で、一定光量の太陽光をより多く吸収し、より広い波長帯域を吸収し、波長別により等しく吸収するために、前記第1の太陽光吸収スペクトルで吸収ピーク (peak) の中心波長は350乃至650 nmであり、前記第2の太陽光吸収スペクトルで吸収ピーク (peak) の中心波長は550乃至800 nmであるのが好ましい。

10

【0054】

本発明による太陽電池は、互いに対向する第1の電極及び第2の電極をさらに含み、前記電子伝達層の下部 (図1の下部) に第1の電極が備えられ、前記正孔伝達層の上部 (図1の上部) に第2の電極が備えられることができる。

【0055】

前記第1の電極及び第2の電極がさらに備えられる場合、前記光吸収体で生成された光電子は、前記電子伝達層の伝導帯の拡散により前記第1の電極に移動し、前記光吸収体で生成された光正孔は、前記正孔伝達層を介して前記第2の電極に移動し、前記正孔伝達層で生成された光電子は、前記光吸収体及び前記電子伝達層を介して前記第1の電極に移動し、前記正孔伝達層で生成された光正孔は、前記自体媒質 (正孔伝達層) を介して第2の電極に移動する。

20

【0056】

本発明による太陽電池は、前記第1の電極と前記電子伝達層との間に形成された金属酸化物薄膜をさらに含み、そのため、第1の電極 - 金属酸化物薄膜 - 電子伝達層が順次積層された構造を有するのが好ましい。前記金属酸化物薄膜は、前記電子伝達層の気孔を充填する正孔伝達物質と前記第1の電極が互いに接触することを防止し、前記電子伝達層を介して移動する電子の円滑な流れを誘導する。電子の円滑な流れ観点で、前記金属酸化物薄膜の金属酸化物は、前記電子伝達層 (金属酸化物粒子) と同じ物質であるのが好ましい。

30

【0057】

前述したように、本発明による太陽電池は、色素増感型太陽電池で色素の代わりに無機半導体を光感応物質として採択し、正孔伝達物質として前記無機半導体と相互補完的に太陽光を吸収してエキシトンを生じる一般式1の有機感光物質を採択し、金属酸化物粒子で構成された開いている気孔を有する多孔性電子伝達層の表面及び開いている気孔の内部に前記無機半導体を前記金属酸化物粒子と接するように備え、前記有機感光物質が前記多孔性電子伝達層の気孔を充填するように形成され、よく規定された (well-defined) パーコレーション (percolation) 構造を有し、人工太陽光エネルギーが 100 mW/cm^2 (1 sun) の光量で変換効率 (energy conversion efficiency) 5%以上であり、光量の変化に関係なく変換効率 (energy conversion efficiency) がほぼ一定であるという特徴がある。

40

【0058】

図1に示す好ましい一例に基づき、本発明による太陽電池の構造を説明する。図1(a)に示すように、本発明による太陽電池は、好ましくは、第1の電極10、前記第1の電極の上部に形成され、電子の移動経路を提供する多数個の金属酸化物粒子31を含んで構成された多孔性電子伝達層30、前記電子伝達層30の金属酸化物粒子31と接する無機半導体40を含む光吸収体、有機光電物質を含み、前記多孔性電子伝達層30の気孔を充填し、前記電子伝達層30の一面を覆う正孔伝達層50、及び前記第1の電極と対向するように前記正孔伝達層50の上部に形成される第2の電極60を含んで構成される。

【0059】

50

光電子の移動経路を提供する電子伝達層30は、多数個の金属酸化物粒子31を含んで構成されて開いている気孔を有する多孔性構造である。開いている気孔構造を有する多孔性電子伝達層30の気孔内部に金属酸化物粒子31と接して光吸収体40が備えられ、正孔伝達層50が多孔性電子伝達層30の空隙を充填する構造は、有機太陽電池のパーコレーション(percolation)構造と同様に光を吸収することができる領域である光感応領域を極大化させ、多孔性電子伝達層30の開いている気孔を充填した正孔伝達物質で発生したエキシトンの分離効率を増加させる。

【0060】

光感応領域の極大化及び正孔伝達物質で生成されたエキシトンの分離効率極大化と共に金属酸化物粒子31を介して円滑に電子が移動されるために、前記無機電子伝達層の比表面積は、10乃至100 m^2/g であるのが好ましい。前記比表面積は、電子が円滑に移動されて電子伝達層30を介した移動時の電子の消滅を抑制し、多量の光吸収体40が担持され、光感応領域を増加させ、正孔伝達物質で生成されたエキシトンが消滅される前に金属酸化物粒子31と正孔伝達物質50との界面または無機半導体40と正孔伝達物質50との界面で光電子と光正孔が円滑に分離される比表面積である。より詳しく、前記10乃至100 m^2/g の比表面積は、前記多孔性電子伝達層30の開いている気孔が有機光電物質により充填され、無機半導体40と正孔伝達層50の両方で太陽光を吸収して光電子-光正孔対を生成することによって、前記無機半導体40で生成される光正孔の円滑な伝達、金属酸化物粒子31を介した光電子の円滑な伝達、太陽電池の太陽光吸収効率、及び前記開いている気孔に充填されている有機光電物質で発生する光正孔の円滑な伝達が行われる比表面積である。

【0061】

また、前記金属酸化物粒子31で構成された前記多孔性電子伝達層30の厚さは、高い光電効率、円滑な光電流の流れ側面で、0.1乃至5 μm が好ましい。前記多孔性半導体層30の厚さが0.1 μm 未満である時は、多孔性電子伝達層30に形成される無機半導体40の量が減少するため素子の効率が減少し、厚さが5 μm を超過する時は、無機半導体40及び正孔伝達層50で生成された光電流の移動距離が長くなるため素子の効率が減少するおそれがある。

【0062】

前記無機電子伝達層30は、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、及び Nb_2O_5 から一つ以上選択された物質であり、高い電子移動度及び電子の消滅防止側面で TiO_2 であるのが好ましい。金属酸化物粒子31は、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 、及び Nb_2O_5 から一つ以上選択された粒子であり、高い電子移動度及び電子の消滅防止側面で TiO_2 粒子であるのが好ましい。

【0063】

光吸収体である無機半導体40は、前記多孔性電子伝達層30の表面または気孔内部に備えられ、前記金属酸化物粒子31と面接触して界面を形成する。前記金属酸化物粒子31と前記無機半導体40が面接触して異相粒界(interphase-boundary)を形成することで、前記無機ナノ粒子30と無機電子伝達層30の間にはビルトインポテンシャル(built-in potential)が形成され、前記異相粒界を中心にビルトインポテンシャルによる電界が形成される特徴がある。前記電界により光電子-光正孔対の分離がより円滑且つ効果的に行われ、光電子-光正孔の再結合が防止されるため、素子の効率を増加させる。

【0064】

前記光吸収体は、 CdS 、 $CdSe$ 、 $CdTe$ 、 PbS 、 $PbSe$ 、 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 InP 、 $InCuS_2$ 、 $In(CuGa)Se_2$ 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 SnS_x ($1 < x < 2$)、 NiS 、 CoS 、 FeS_y ($1 < y < 2$)、 In_2S_3 、 MoS 、 $MoSe$ 、及びこれらの合金から一つ以上選択された物質であるのが好ましく、より好ましくは、環境親和的であり、バンドギャップが相対的に狭くて太陽電池の吸収を多くすることができ、リソースとして豊富でコストが低廉な Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 InP 、 $InCuS_2$ 、 $In(CuGa)Se_2$ 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 SnS_x (1

10

20

30

40

50

x 2)、NiS、CoS、FeS_y (1 < y < 2)、In₂S₃、MoS、MoSe、及びこれらの合金から一つ以上選択された物質であるのが好ましい。

【0065】

この時、前述したように、前記光吸収体は、CdS、CdSe、CdTe、PbS、PbSe、Bi₂S₃、Bi₂Se₃、InP、InCuS₂、In(CuGa)Se₂、Sb₂S₃、Sb₂Se₃、SnS_x (1 < x < 2)、NiS、CoS、FeS_y (1 < y < 2)、In₂S₃、MoS、MoSe、及びこれらの合金から一つ以上選択された物質であり、好ましくは、Bi₂S₃、Bi₂Se₃、InP、InCuS₂、In(CuGa)Se₂、Sb₂S₃、Sb₂Se₃、SnS_x (1 < x < 2)、NiS、CoS、FeS_y (1 < y < 2)、In₂S₃、MoS、MoSe、及びこれらの合金から一つ以上

10

【0066】

前記正孔伝達層50は、前記多孔性電子伝達層30の気孔を充填し、前記電子伝達層30と前記第2の電極60が分離されるように前記多孔性電子伝達層30の前記第2の電極が備えられる方向の面を覆うように備えられる。

【0067】

前述したように、前記正孔伝達層(正孔伝達物質)50は、有機光電物質を含有し、前記有機光電物質は、共役高分子(conjugated polymer)であるという特徴があり、詳細に、HOMOレベルとLUMOレベルのエネルギー差が0.5 eV乃至3.5 eVであり、太陽光を吸収してエキシトン

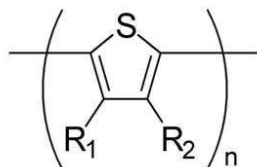
20

【0068】

より詳細に、前記有機光電物質は、下記一般式1である特徴があり、P3HT[poly(3-hexylthiophene)]、P3AT[poly(3-alkylthiophene)]、P3OT[poly(3-octylthiophene)、及びPEDOT:PSS[Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate)]から一つ以上選択された物質であるのが好ましい。

【0069】

[一般式1]



30

【0070】

(式中、R₁及びR₂は、互いに独立に水素またはC1~C12アルキル基から選択され、R₁及びR₂のうちいずれか一つは、C1~C12アルキル基であり、R₁及びR₂が同時に水素ではなく、nは2~10,000である。)

【0071】

前記一般式1の有機光電物質は、無機半導体40及び金属酸化物の電子伝達層30を採択した本発明の太陽電池で、無機半導体40と補完的に太陽光を吸収して多量のエキシトンを生成し、正孔伝達物質で生成されたエキシトンの消滅を抑制し、正孔伝達物質及び無機半導体で生成された光正孔が円滑に移動し、移動時に正孔の消滅を防止する。

40

【0072】

第2の電極60は、金、銀、白金、パラジウム、銅、アルミニウム、及びこれらの複合物から一つ以上選択された物質であり、前記正孔伝達層50の上部に備えられる。

【0073】

この時、図面に示していないが、前記第2の電極60と前記正孔伝達層50との間に、第2の電極60と正孔伝達層50との間の結合力を向上させるポリチオフェン系有機光電物

50

質を含有する接合層がさらに備えられることができる。

【0074】

図1(b)は、本発明による太陽電池の他の例を示すものであり、図1(b)に示すように、本発明による太陽電池は、金属酸化物薄膜20をさらに含み、前記金属酸化物薄膜20が前記電子伝達層30の下部に備えられる特徴がある。この時、前記金属酸化物薄膜20の物質は、前記電子伝達層30の金属酸化物粒子31と同じ物質であるのが好ましい。

【0075】

前記金属酸化物薄膜20は、開いている気孔構造を有する電子伝達層30で気孔を正孔伝達物質50が充填することによって、正孔伝達物質50と第1の電極10を分離させるためのものであり、前記正孔伝達層50が第1の電極10と接しないようにする役割を主に
10

【0076】

第1の電極10と電子伝達層30との間で電子の円滑な移動経路を提供し、正孔伝達層50の正孔が第1の電極10に移動することを防止するために、前記金属酸化物薄膜20の厚さは、30nm以上であるのが好ましく、実質的に50nm乃至100nmである。

【0077】

図2は、本発明による太陽電池の他の好ましい例を示すものであり、本発明による太陽電池は、透明基板70をさらに含み、前記第1の電極10で前記金属酸化物薄膜20と接する面の対向面または前記第2の電極60で前記正孔伝達物質50と接する面の対向面に前記透明基板70が備えられる。
20

【0078】

図2に示すように、前記透明基板70は、太陽光(図2のsunlight)が入射される側に備えられ、外部から素子を物理/化学的に保護する役割を実行する。前記透明基板70が備えられる側の電極(第1の電極または第2の電極)は、透明電極であるのが好ましく、前記透明電極は、FTO(Fluorine doped Tin Oxide)またはITO(Indium doped Tin Oxide)を含む。

【0079】

この時、図2に示すように、前記第1の電極10と前記第2の電極60が外部の負荷(図2のLoad)と連結され、光起電効果により太陽電池で生成された電圧がワーク(work)を実行することができることはもちろんである。
30

【0080】

図3は、本発明による太陽電池の他の好ましい例を示すものであり、本発明による太陽電池で前記光吸収体40は、隣接する無機半導体粒子間で粒界をなし、物理的に互いに接触されて無機半導体粒子(図3のNP)間で連続的に連結された連続層(continuous layer)の構造である場合を示す。

【0081】

前記光吸収体40が無機半導体の連続層で構成された場合、太陽電池に担持される無機半導体(光吸収体)の担持量を極大化することができ、前記電子伝達層と前記光吸収体との間のビルトインポテンシャルが形成される異相粒界面積が極大化され、前記ビルトインポテンシャルの電界による光電子-光正孔の分離効率が増大され、分離された光電子と光正孔の再結合が効果的に防止される特徴がある。
40

【0082】

図3のように無機半導体の連続層に光吸収体40が形成される場合、大部分の正孔伝達物質50は、無機半導体と異相粒界を形成し、そのため、前記正孔伝達層で生成された大部分の光電子は、前記無機半導体の連続層及び前記電子伝達層を介して前記第1の電極に移動するようになる。

【0083】

図4は、前述した本発明による太陽電池で金属酸化物粒子31を含んで構成される電子伝
50

達層 30、光吸収体である無機半導体 40、有機光電物質を含んで構成される正孔伝達層 50 間のエネルギー準位を示す概念図である。

【0084】

図 4 に示すように、前記電子伝達層 30 のバンドギャップエネルギーは、前記無機半導体 40 のバンドギャップエネルギーより大きい特徴があり、前記無機半導体 40 と前記電子伝達層 30 の伝導帯 (conduction band) の電位差 (図 4 の electron transporting layer と nano particle との間の E_c レベル差) により、前記無機半導体 40 で生成された光電子は、前記電子伝達層 30 の金属酸化物粒子 31 の伝導帯 (conduction band) に注入 (injection) される特徴がある。

【0085】

また、正孔伝導性を有する前記正孔伝達層 50 は、電子伝達層 30 に面接触して付着されている無機半導体 40 が電子伝達層 30 の伝導帯に光電子を注入し、残っている光正孔を効果的に伝導するために、無機半導体 40 の価電子帯 (図 4 の nano particle の E_v レベル) より高い HOMO 電位を有して電位差 (図 4 の nano particle の E_v レベルと HOMO レベルとの差) により、前記無機半導体 40 で生成された光正孔は、自発的 (spontaneous) に正孔伝達層 50 に移動する特徴がある。

【0086】

また、前記正孔伝達層の自体で太陽光を吸収して生成された光電子が自発的に前記無機半導体 40 に移動するために、前記正孔伝達層 50 は、前記無機半導体の伝導帯 (図 4 の nano particle の E_c レベル) より高い LUMO 電位 (図 4 の LUMO レベル) を有して電位差 (図 4 の nano particle の E_c レベルと LUMO レベルとの差) により、前記正孔伝達層 50 で生成された光電子は、自発的 (spontaneous) に前記無機半導体 40 に移動する特徴がある。

【0087】

前記第 1 の電極 10 は、前記電子伝達層 30 の伝導帯 (図 4 の electron transporting layer の E_c レベル) より低いフェルミレベル (Fermi level) を有するのが好ましく、前記第 2 の電極 60 は、前記正孔伝達層 50 の HOMO 電位 (図 4 の HOMO レベル) より高いフェルミレベル (Fermi level) を有するのが好ましい。

【0088】

図 1 乃至図 3 に基づいて詳述した金属酸化物、無機半導体、及び有機光電物質は、図 4 に基づいて詳述したエネルギーバンド関係を満たす物質であるのが好ましい。図 1 乃至図 4 に基づいて詳述した本発明による太陽電池の一例に、金属酸化物粒子として TiO_2 粒子が採択され、無機半導体として Sb_2S_3 が採択され、正孔伝達物質として P3HT (poly(3-hexylthiophene)) が採択されるのが好ましい。この時、第 1 の電極として FTO (Fluorine-doped Tin Oxide、 $SnO_2:F$) が採択され、第 2 の電極として金 (Au) が採択されるのが好ましい。

【0089】

以下、本発明による太陽電池の製造方法を説明する。

【0090】

本発明による太陽電池の製造方法は、a) 金属酸化物粒子を含有するスラリーを塗布し、熱処理して多孔性電子伝達層 (electron transporting layer) を形成する段階; b) 前記多孔性電子伝達層の金属酸化物粒子の表面に無機半導体を形成する段階; 及び、c) 前記無機半導体が形成された多孔性電子伝達層に下記一般式 1 である有機光電物質 (organic photovoltaic material) を含有する溶液を含浸して正孔伝達層 (hole transporting layer) を形成する段階; を含んで実行される特徴がある。

【0091】

図 5 に基づいて好ましい本発明の製造方法を説明する。好ましくは、本発明による太陽電池の製造方法は、第 1 の電極 10 または透明基板 70 に積層された第 1 の電極 10 の上部に金属酸化物粒子 31 を含有するスラリーを塗布した後、熱処理して多孔性電子伝達層 (electron transporting layer) 30 を形成する段階 (電子伝達層形成段階)、前記多孔

10

20

30

40

50

性電子伝達層の勤続酸化物粒子の表面に太陽光を吸収して光電子 - 光正孔対を生成する無機半導体光吸収体 40 を形成する段階（光吸収層形成段階）、及び前記半導体光吸収体 40 が形成された多孔性電子伝達層 30 に太陽光を吸収してエキシトン（exciton）を生成する正孔伝導性有機光電物質（organic photovoltaic material）が溶解された有機溶液を塗布して正孔伝達層（hole transporting layer）50 を形成する段階（正孔伝達層形成段階）を含んで実行され、好ましくは、前記正孔伝達層 50 の上部に第 2 の電極 60 を形成する段階（対電極形成段階）を含んで実行される特徴がある。

【0092】

より好ましくは、本発明による太陽電池の製造方法は、図 5（c）の前記電子伝達層形成段階が実行される前、図 5（b）のように金属酸化物の薄膜 20 を前記第 1 の電極 10 上に形成する段階（薄膜形成段階）がさらに実行される。前記薄膜形成段階は、通常の半導体工程で使われる化学的または物理的蒸着により実行されることができ、噴霧熱分解法（SPM；spray pyrolysis method）により実行されることができ、この時、前記金属酸化物薄膜 20 の金属酸化物は、前記電子伝達層 30 の金属酸化物粒子 31 と同じ物質であるのが好ましい。

10

【0093】

図 5（c）の前記電子伝達層形成段階 s 10 は、金属酸化物粒子を含有したスラリーを用いて、前記スラリーの塗布は、スクリーンプリンティング（screen printing）；スピニング（Spin coating）；バーコーティング（Bar coating）；グラビアコーティング（Gravure coating）；ブレードコーティング（Blade coating）；及び、ロールコーティング（Roll coating）；から一つ以上選択された方法により実行されるのが好ましい。

20

【0094】

前記金属酸化物粒子は、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 、及び Nb_2O_5 から一つ以上選択されたのが好ましく、 TiO_2 であるのがより好ましい。

【0095】

前記電子伝達層形成段階で塗布されたスラリーが乾燥された後、熱処理されて製造される前記電子伝達層の比表面積が 10 乃至 $100 m^2/g$ になるように、前記スラリーの濃度、塗布時に印加される圧力、スラリーに含まれている金属酸化物粒子の平均大きさ、スラリーに含まれている金属酸化物粒子の粒度分布、熱処理温度、及び熱処理時間から選択された一つ以上の因子（factor）を調節するのが好ましい。

30

【0096】

前記電子伝達層の比表面積及び開いている気孔構造に大きく影響を及ぼす因子は、金属酸化物粒子の平均粒子大きさと電子伝達層を形成するために実行される熱処理温度であり、好ましくは、前記金属酸化物粒子の平均粒子大きさは、5 乃至 100 nm であるのが好ましく、前記熱処理は、空気中で 200 乃至 550 で実行されるのが好ましい。

【0097】

前記電子伝達層形成段階で塗布されたスラリーが乾燥された後、熱処理されて製造される前記電子伝達層の厚さが 0.1 乃至 5 μm になるように、前記スラリーの塗布厚さを調節するのが好ましい。

40

【0098】

前記電子伝達層の形成時、前記金属酸化物粒子の金属元素を含有する金属前駆体溶解液に多孔性電子伝達層を含浸する後処理段階がさらに実行されるのが好ましい。

【0099】

前記後処理段階の金属前駆体は、金属塩化物、金属フッ化物、金属ヨウ化物を含む金属ハライドであるのが好ましく、前記金属前駆体溶解液は、金属前駆体が 10 乃至 40 mM の低濃度に溶解された液であるのが好ましく、前記含浸が 6 乃至 18 時間実行された後、基板を分離回収するのが好ましい。

【0100】

前記後処理で金属酸化物粒子を含有するスラリーを塗布した後、熱処理により製造される

50

多孔性電子伝達層を相当うすい金属前駆体溶解液に放置すると、時間増加に応じて常温でも加水分解により相当小さい金属酸化物粒子が多孔性電子伝達層に付着されて生成される。

【0101】

このような後処理により生成された相当微細な金属酸化物粒子（後処理粒子）は、欠陥（defect）が相対的に多くの多孔性電子伝達層の粒子と粒子との間等に存在するようになって、多孔性構造を有する電子伝達層の電子流れを良くし、消滅を防止して素子の効率を増加させ、また、電子伝達層の比表面積を増加させて光吸収体の付着量を増加させる。

【0102】

前記後処理段階で前記金属前駆体溶解液への含浸が実行された後、熱処理が実行されることができ、前記金属前駆体溶解液への含浸後に実行される熱処理は、空气中で200乃至550で実行されるのが好ましい。より好ましくは、前記後処理以後に実行される熱処理は、前記電子伝達層の形成のための熱処理の延長であり、前記熱処理の延長は、電子伝達層の形成のための熱処理を途中で止め、金属前駆体溶解液に熱処理された電子伝達層を一定時間含浸した後に分離回収し、また、電子伝達層の形成のための熱処理を再開することを意味する。

10

【0103】

図5(d)の光吸収層形成段階は、コロイド状のナノ粒子分散液の塗布（吸着による付着方法）；噴霧熱分解法（SPM；spray pyrolysis method）；化学浴析出法（CBD；chemical bath deposition method）；及び、連続イオン層吸着及び反応法（SILAR；Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method）；から一つ以上選択された方法により実行されることができ、金属酸化物粒子と無機半導体との間の面接触を容易に形成し、多孔性の電子伝達層表面及び内部気孔に均一に分布する無機ナノ粒子を形成するために、化学浴析出法（CBD；chemical bath deposition method）及び連続イオン層吸着及び反応法（SILAR；Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method）から一つ以上選択された方法により実行されるのが好ましい。

20

【0104】

前記無機半導体（光吸収体）は、互いに分離された多数個の粒子または気孔による表面を含む前記電子伝達層の表面を覆う膜形状に製造される特徴がある。好ましくは、前記無機半導体（光吸収体）は、前記電子伝達層をなす金属酸化物粒子の表面を覆う連続層または不連続層の膜形状である。

30

【0105】

無機半導体の膜を形成するために、前記b)段階は、化学浴析出法（CBD；chemical bath deposition method）及び連続イオン層吸着及び反応法（SILAR；Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method）から一つ以上選択された方法により実行されるのが好ましく、均質且つ均一な厚さを有して緻密な連続層を形成するために化学浴析出法（CBD；chemical bath deposition method）を用いて実行されるのが好ましい。

【0106】

SILARの場合、無機半導体を構成する各元素の前駆体を前駆体別に溶解させて前駆体溶液を製造した後、多孔性電子伝達層が形成された溶解された第1の電極を前駆体溶液別に交代に浸漬した後、洗浄する工程を単位工程とし、前記単位工程の繰り返し回数を調節して各々が島（island）形態に金属酸化物粒子の表面に付着された無機半導体または金属酸化物粒子の表面に膜を形成する無機半導体を製造することができる。前駆体として、塩化物、ヨウ化物、フッ化物、窒化物、有機物または無機物が使われることができ、一例に、無機半導体が Sb_2S_3 である場合、Sbの前駆体として Sb_2O_3 を酒石酸（tartaric acid）のようなキレート剤に溶かし、Sの前駆体として $Na_2S_2O_3$ を主に使用する。

40

【0107】

CBDの場合、無機半導体を構成する各元素の前駆体を前駆体別に溶解させて前駆体溶液を製造した後、各前駆体溶液を混合して混合溶液を製造し、多孔性電子伝達層が形成され

50

た第1の電極を混合溶液に含浸させて前記光吸収体を製造する。この時、前記混合溶液の前駆体濃度または混合溶液への含浸時間を調節し、各々が島(island)形態に金属酸化粒子の表面に付着された無機半導体または金属酸化粒子の表面に膜を形成する無機半導体を製造することができる。前駆体として、塩化物、ヨウ化物、フッ化物、窒化物、有機物または無機物が使われることができ、一例に、無機半導体が Sb_2S_3 である場合、Sbの前駆体としてSbの塩化物を使用し、Sの前駆体として硫黄含有有機物または硫黄含有無機物を使用し、好ましくは、硫黄含有無機物として $Na_2S_2O_3$ を使用し、前記CBDは10以下で実行されるのが好ましい。

【0108】

光吸収層形成段階で製造される前記無機半導体は、CdS、CdSe、CdTe、PbS、PbSe、 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、InP、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 SnS_x ($1 < x < 2$)、NiS、CoS、 FeS_y ($1 < y < 2$)、 In_2S_3 、MoS、MoSe、及びこれらの合金から一つ以上選択されたのが好ましく、無機半導体が粒子として存在する場合、粒子の平均直径は0.5nm乃至10nmであるのが好ましく、無機半導体が不連続層または連続層に存在する場合、平均直径が0.5nm乃至10nmである粒子(grain)からなる0.5nm乃至20nm厚さの膜であるのが好ましい。

【0109】

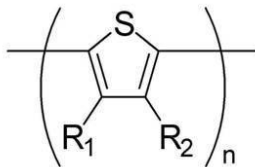
正孔伝達層形成段階s30は、前記多孔性電子伝達層30に存在する空隙を充填し、多孔性電子伝達層30の上部を覆うように有機光電物質を含有する溶液を含浸する段階である。前記含浸は、スピンコーティングにより実行されるのが好ましい。前記電子伝達層30の最上部を基準に前記電子伝達層を覆った有機光電物質の厚さは、30nm乃至200nmであるのが好ましい。

【0110】

前記正孔伝導性の有機光電物質は、共役高分子(conjugated polymer)である特徴があり、下記一般式1であるのが好ましく、P3HT[poly(3-hexylthiophene)]、P3AT[poly(3-alkylthiophene)]、P3OT[poly(3-octylthiophene)]、PEDOT:PSS[Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate)]及びMEH-PPV[poly(2-methoxy-5-(2-ethoxyhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene)から一つ以上選択された物質であるのがより好ましい。これは、太陽光を吸収して多量のエキシトンを生じ、正孔伝達物質で生成されたエキシトンの消滅を抑制し、正孔伝達物質及び無機ナノ粒子の生成された光正孔が円滑に移動し、移動時に正孔の消滅を防止するためである。

【0111】

[一般式1]



【0112】

(式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立に水素またはC1~C12アルキル基から選択され、 R_1 及び R_2 のうちいずれか一つは、C1~C12アルキル基であり、 R_1 及び R_2 が同時に水素ではなく、 n は2~10,000である。)

【0113】

より好ましくは、本発明による太陽電池の製造方法は、含浸により前記正孔伝達層50を形成した後、第2の電極60と正孔伝達層50との間の結合力を向上させる接合層を形成する段階がさらに実行される。前記接合層は、ポリチオフェン系有機光電物質を含有する溶液の塗布により形成され、前記塗布は、スピンコーティングであるのが好ましい。

【0114】

10

20

30

40

50

前記第2の電極60は、物理的蒸着 (physical vapor deposition) または化学的蒸着 (chemical vapor deposition) を用いて実行されることができ、熱蒸着 (thermal evaporation) により製造されるのが好ましい。

【発明の効果】

【0115】

本発明は、太陽光の入力を受けて光電子と光正孔を生成する無機半導体 (量子ドットナノ粒子、不連続層、連続層を含む) 及び固体状の正孔伝達有機物を含んで構成される全固体状ナノ構造無機/有機ヘテロ接合型太陽電池である特徴があり、無機半導体を用いて光電子と光正孔を生成し、光を吸収しないn型半導体を用いて光電子の自発的分離及び移動経路を提供し、正孔伝達有機物を用いて光電子の自発的分離及び移動経路を提供する知られた構造の固体状ナノ構造無機/有機ヘテロ接合型太陽電池であり、さらに、正孔伝達有機物が無機ナノ粒子に吸収されない余分の太陽光を吸収するようにするヘテロ構造型太陽電池との融合構造を有する全固体状ナノ構造無機/有機ヘテロ接合型太陽電池である特徴がある。

10

【0116】

詳細に、本発明による太陽電池は、全固体状の特徴により、取扱が容易で、シーリング (sealing) のような後続処理が不必要で、熱的、光的、化学的、物理的に安定であり、ルテニウム系色素のような高価の原料を使用せずに低価の原料及び緩和された工程条件で大量生産可能であるという特徴がある。

【0117】

詳細に、本発明による太陽電池は、人工太陽光エネルギーが 100 mW/cm^2 (1 sun) の光量で変換効率 (energy conversion efficiency) 5%以上であり、光量の変化に関係なく変換効率 (energy conversion efficiency) がほぼ一定であるという特徴がある。

20

【0118】

詳細に、本発明の太陽電池は、既存の色素増感型太陽電池及び有機太陽電池が有する短所を最小化し、より広い波長帯域の太陽光を吸収する特徴があり、無機ナノ粒子である光吸収体で吸収されない太陽光が太陽電池の外部に損失されずに正孔伝達層で吸収され、同じ光量でより多くの太陽光を吸収することができる特徴がある。

【図面の簡単な説明】

【0119】

【図1】本発明による太陽電池の断面構造を示す一例である。

【図2】本発明による太陽電池の断面構造を示す他の一例である。

【図3】本発明による太陽電池の断面構造を示す他の一例である。

【図4】本発明による太陽電池で金属酸化物粒子31を含んで構成される電子伝達層30、光吸収体である無機半導体40、有機光電物質を含んで構成される正孔伝達層50間のエネルギー準位を示す概念図である。

【図5】本発明による太陽電池の製造方法を示す一工程図である。

【図6】本発明による製造例で Sb_2S_3 量子ドットを形成させるための含浸時間増加による光吸収体の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

【図7】本発明による太陽光素子と比較例で製造された太陽光素子の I P C E (incident photon to current conversion efficiency) を測定図示したものである。

40

【図8】本発明による太陽光素子と比較例で製造された太陽光素子の電流密度 (J) と電圧 (V) を測定図示したものである。

【図9】本発明による太陽光素子の照射される光パワーによる電流密度 - 電圧グラフである。

【発明を実施するための形態】

【0120】

以下、図1乃至図4を基に詳述した本発明の核心思想による一製造例に基づいて一層具体化して詳述するが、以下に提示される製造例は、本発明の優秀さを実験的に立証するための一例示であり、本発明が詳述する製造例により限定されるものではない。

50

【 0 1 2 1 】

製造例 1

【 0 1 2 2 】

フッ素含有酸化錫（第 1 の電極）がコーティングされたガラス基板（FTO；F-doped SnO_2 、 8 ohms/sq 、Pilkington、以下、FTO基板という）を $25 \times 25 \text{ mm}$ 大きさに切断した後、図 5 と同様に端部をエッチングして部分的に FTO を除去した。

【 0 1 2 3 】

切断及び部分エッチングされた FTO 基板上に再結合防止膜として約 50 nm 厚さの緻密な構造の TiO_2 薄膜を噴霧熱分解法で製造した。前記噴霧熱分解は、TAA (Titanium acetylacetonate) : EtOH (1 : 9 v/v %) 溶液を用いて実行され、 450°C に維持された熱板上に載せられた FTO 基板上に 3 秒間噴霧し、10 秒間停止する方法を繰り返す方法で厚さを調節した。

10

【 0 1 2 4 】

平均粒子大きさ 60 nm の TiO_2 粉末 (TiO_2 基準に 1 重量 % が溶解された titanium perocomplex 水溶液を 250°C で 12 時間水熱処理して製造) にエチルセルロース (ethyl cellulose) が 10 重量 % でエチルアルコールに溶解されたエチルセルロース溶液を TiO_2 1 g 当たり 5 ml 添加し、テルピネオール (terpineol) を TiO_2 1 g 当たり 5 g 添加して混合した後、エチルアルコールを減圧蒸留法で除去して TiO_2 粉末ペーストを製造した。

20

【 0 1 2 5 】

基板の TiO_2 薄膜上に、製造された TiO_2 粉末ペーストを用いてスクリーンプリンティング方法でコーティングし、 500°C で 30 分間熱処理した後、 20 mM TiCl_4 水溶液に熱処理された基板を浸漬した後、約 12 時間放置した後、脱イオン水とエタノールで洗浄及び乾燥し、 500°C で 30 分間熱処理し、比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、厚さが $1 \mu\text{m}$ である多孔性電子伝達層を製造した。

【 0 1 2 6 】

2.5 mL のアセトンに SbCl_3 (Junsei) 0.65 g を添加して溶解した第 1 の前駆体溶液と 25 mL のイオン交換水に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Aldrich) 3.95 g を溶かした第 2 の前駆体溶液を混合して混合溶液を製造し、多孔性電子伝達層が形成された基板を製造された混合溶液に含浸させ、 10°C 以下の温度で 1、2、3 または 4 時間放置する化学浴析出法 (CBD) で Sb_2S_3 光吸収体を形成した。形成された Sb_2S_3 光吸収体は、Ar 雰囲気中 330°C で 30 分間アニーリング (annealing) された。

30

【 0 1 2 7 】

図 6 は、化学浴析出法を 3 時間実行して形成された光吸収体の透過電子顕微鏡写真であり、多孔性電子伝達層をなす金属酸化物粒子の表面に図 3 と同様に連続的な膜をなして光吸収体が形成されることが分かる。

【 0 1 2 8 】

光吸収体が形成された多孔性電子伝達層上に正孔伝導性有機感光物質である P3HT [poly(3-hexylthiophene)、Aldrich] を o-ジクロロベンゼン (o-dichlorobenzene) に 15 mg/mL 濃度で溶かした溶液を 900 rpm 10 秒及び 2500 rpm 50 秒の条件で 2 段階にスピニングし、多孔性電子伝達層の内部気孔を P3HT で充填し、多孔性電子伝達層の上部が P3HT で覆われるようにし、スピニング後、 90°C で 30 分間熱処理を実行した。以後、正孔伝達層の上部に高真空 ($5 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 以下) の熱蒸着器 (thermal evaporator) で Au を真空蒸着し、厚さが約 70 nm の Au 電極 (第 2 の電極) を形成した。

40

【 0 1 2 9 】

製造例 2

【 0 1 3 0 】

フッ素含有酸化錫（第 1 の電極）がコーティングされたガラス基板（FTO；F-doped

50

ed SnO₂、8 ohms/sq、Pilkington、以下、FTO基板という)を25×25mm大きさに切断した後、図5と同様に端部をエッチングして部分的にFTOを除去した。

【0131】

切断及び部分エッチングされたFTO基板上に再結合防止膜として約50nm厚さの緻密な構造のTiO₂薄膜を噴霧熱分解法で製造した。前記噴霧熱分解は、TAA (Titanium acetylacetonate) : EtOH (1 : 9 v/v%) 溶液を用いて実行され、450℃に維持された熱板上に載せられたFTO基板上に3秒間噴霧し、10秒間停止する方法を繰り返す方法で厚さを調節した。

【0132】

平均粒子大きさ60nmのTiO₂粉末 (TiO₂基準に1重量%が溶解されたtitanium perocomplex水溶液を250℃で12時間水熱処理して製造) にエチルセルロース (ethyl cellulose) が10重量%でエチルアルコールに溶解されたエチルセルロース溶液をTiO₂ 1g当たり5ml添加し、テルピネオール (terpineol) をTiO₂ 1g当たり5g添加して混合した後、エチルアルコールを減圧蒸留法で除去してTiO₂粉末ペーストを製造した。

【0133】

基板のTiO₂薄膜上に、製造されたTiO₂粉末ペーストを用いてスクリーンプリンティング方法でコーティングし、500℃で30分間熱処理した後、20mM TiCl₄水溶液に熱処理された基板を浸漬した後、約12時間放置した後、脱イオン水とエタノールで洗浄及び乾燥し、再度500℃で30分間熱処理し、比表面積が50m²/gであり、厚さが1µmである多孔性電子伝達層を製造した。

【0134】

2.5mLのアセトンにSbCl₃ (Junsei) 0.65gを添加して溶解した第1の前駆体溶液と25mLのイオン交換水にNa₂S₂O₃ (Aldrich) 3.95gを溶かした第2の前駆体溶液を混合して混合溶液を製造し、多孔性電子伝達層が形成された基板を製造された混合溶液に含浸させ、10℃以下の温度で1、2、3または4時間放置する化学浴析出法 (CBD) でSb₂S₃光吸収体を形成した。形成されたSb₂S₃光吸収体は、Ar雰囲気中で330℃で30分間アニーリング (annealing) された。

【0135】

光吸収体が形成された多孔性電子伝達層上に正孔伝導性有機感光物質であるP3HT [poly (3-hexylthiophene)、Aldrich] をo-ジクロロベンゼン (o-dichlorobenzene) に15mg/mL濃度で溶かした溶液を900rpm10秒及び2500rpm50秒の条件で2段階にスピンコーティングし、多孔性電子伝達層の内部気孔をP3HTで充填し、多孔性電子伝達層の上部がP3HTで覆われるようにし、スピンコーティング後、90℃で30分間熱処理を実行した。以後、上記のP3HT層上に金属電極との接触を増加させるための方法として、PEDOT : PSS [Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) poly (styrenesulfonate)] 溶液 (H.C.Stark ; Baytron PVP AI 4083) 1mLをMeOH 2mLと混合して2000rpmで30秒間スピンコーティングした。以後、正孔伝達層の上部に高真空 (5×10⁻⁶ torr以下) の熱蒸着器 (thermal evaporator) でAuを真空蒸着し、厚さが約70nmのAu電極 (第2の電極) を形成した。

【0136】

比較例

【0137】

製造例で化学浴析出法による光吸収体を形成しないことを除き、製造例と同様な方法で比較対象太陽電池を製造した。

【0138】

製造された太陽電池の電流 - 電圧特性を測定するために、人工太陽装置 (ORIEL class A

10

20

30

40

50

solar simulator、Newport、model 91195A) とソースメーター (source-meter、Kethley、model 2420) を使用し、EQE (external quantum efficiency) は、300 W クセノンランプ (Xenon lamp、Newport)、分光器 (monochromator、Newport cornerstone 260)、及びマルチメーター (multi-meter、Kethley model 2002) を使用して測定した。

【0139】

全ての測定値は、同様に製造された4個の素子を素子別に5回ずつ測定した後、これを平均した値を使用した。

【0140】

製造例1乃至製造例2で製造された太陽電池が類似する電流 - 電圧特性を有し、 100 mW/cm^2 の光量で5%以上の変換効率 (energy conversion efficiency) を有し、光量の大きさに関係なく変換効率 (energy conversion efficiency) が一定であることを確認した。製造例2のようにポリチオフェン系有機光電物質を含有する物質で接合層を形成した場合、電極 (第2の電極) と正孔伝導層の結合力が向上されて素子の耐久性が増大された。

10

【0141】

製造例1乃至製造例2で製造された太陽電池が類似する光電特性を有することにより、以下、素子の物理的耐久性がより増大された製造例2で製造された太陽電池の光特性に基づいて本発明による太陽電池の光特性を説明する。

【0142】

図7は、前述した製造例で Sb_2S_3 光吸収体を形成させるための含浸時間 (1、2、3または4時間) による本発明の太陽光素子 (以下、 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$ 素子) と比較例で製造された太陽光素子 (以下、 $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ 素子) のIPCE (incident photon to current conversion efficiency) を測定図示したものである。図7で、1、2、3及び4時間 Sb_2S_3 光吸収体を形成させるために混合溶液に含浸された時間を意味する。

20

【0143】

図7から分かるように、 $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ 素子 (図7のmp - $\text{TiO}_2/\text{P3HT}/\text{Au}$) のIPCEは、 500 nm で5%以下に相当低いが、本発明の太陽光素子の場合、IPCEが相当急激に増加することが分かる。

【0144】

光感応体である Sb_2S_3 が多孔性電子伝達層に付着される量が増加することでIPCE値も増加して3時間で一番大きいIPCEが現れることが分かる。しかし、4時間ではむしろIPCEが減少することが分かり、これは過度に生成された Sb_2S_3 により正孔伝導性有機光電物質が多孔性である電子伝導層の気孔内への充填性の不十分 (insufficient pore filling) と無機ナノ粒子の連続層の厚さがあまり厚くて、再結合 (recombination) により消滅される光電流の増加のためであると類推される。

30

【0145】

製造された $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$ 素子 (CBD含浸時間3時間基準) は、 $350 \text{ nm} \sim 530 \text{ nm}$ 範囲でIPCEが70%以上であり、 430 nm ではIPCEが76%であることが分かり、電極での損失などを考慮すると、IQE (internal quantum efficiency) は95%に達すると推定される。

40

【0146】

図8は、製造された $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$ 素子 (CBD含浸時間1~4時間) の電流密度 (J) と電圧 (V) を測定図示したものであり、 1 sun (100 mW/cm^2) の条件で測定されたものである。下記表1は、図8の測定結果を整理したものであり、 V_{oc} (open circuit voltage)、 J_{sc} (short-circuit current density)、FF (fill factor)、及び総変換効率 (overall conversion efficiency、表1のEff.) の光電パラメーター (photovoltaic parameter) を整理図示したものである。下記表1で $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ は、比較例で製造された素子の結果を意味し、1、2、3及び4は、CBDを1、2、3及び4時間実行して製造された $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$ 素子を意味

50

する。

【 0 1 4 7 】

【表 1】

CBD time (h) for Sb ₂ S ₃	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [mV]	FF [%]	$Eff.$ [%]
TiO ₂ /P3HT	0.63	475	29.2	0.092
1	5.3	424	64.1	1.48
2	9.1	465	65.5	2.92
3	12.3	556	69.9	5.06
4	11.0	535	63.8	3.97

10

【 0 1 4 8 】

図 8 及び表 1 から分かるように、CBD 含浸時間を 3 時間にして製造した TiO₂/Sb₂S₃/P3HT 素子の場合、1 sun (100 mW/cm²) の条件で 12.6 mA/cm² の相当大きい電流密度と 556 mV の V_{oc} を有し、全体光エネルギー変換効率 ($Eff.$) が 5 % 以上であることが分かる。

【 0 1 4 9 】

図 9 は、TiO₂/Sb₂S₃/P3HT 素子に対して光パワーを変更して測定図示した電流密度 - 電圧グラフであり、下記表 2 は、図 9 の測定結果を整理したものであり、照射される光量別に、 V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 、及び総変換効率 ($eff.$) の光電パラメーター (photovoltaic parameter) を整理図示したものである。

20

【 0 1 5 0 】

【表 2】

Light power [mW cm ⁻²]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [mV]	FF [%]	$Eff.$ [%]
99.84	13.02	645.74	61.0	5.13
51.11	6.74	619.75	63.6	5.20
9.49	1.28	549.06	66.1	4.88

30

【 0 1 5 1 】

図 9 及び表 2 から分かるように、照射される光量に関係なくエネルギー変換効率 ($Eff.$) がほぼ類似することが分かり、本発明の太陽電池が安定した効率でよく駆動されていることが分かる。

【 0 1 5 2 】

以上のように、本発明では特定された事項と限定された実施例及び図面により説明されたが、これは本発明のより全般的な理解のために提供されたものであり、本発明は、上記の実施例に限定されるものではなく、本発明が属する分野において通常の知識を有する者であれば、このような記載から多様な修正及び変形が可能である。

【 0 1 5 3 】

従って、本発明の思想は、説明された実施例に限定されて決まらず、後述する特許請求の範囲だけでなく、この特許請求の範囲と均等或いは等価的変形がある全ては本発明の思想の範疇に属する。

40

【符号の説明】

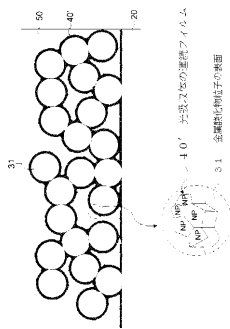
【 0 1 5 4 】

- 1 0 第 1 の電極
- 2 0 金属酸化物薄膜
- 3 0 電子伝達層
- 3 1 金属酸化物粒子
- 4 0、4 0 光吸収体

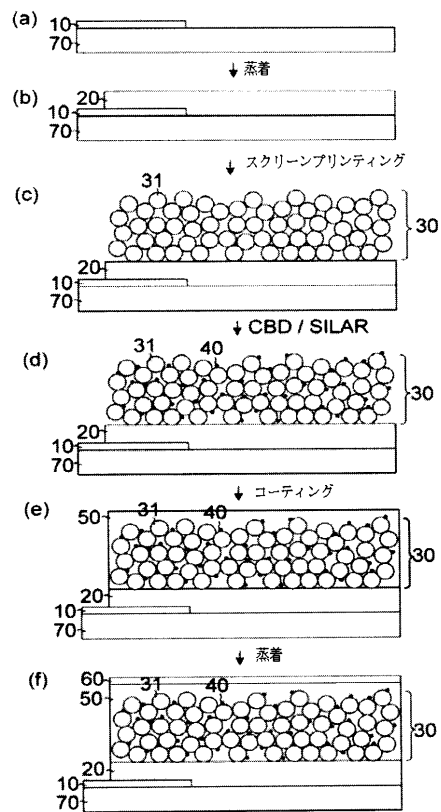
50

5 0 正孔伝達層
6 0 第2の電極

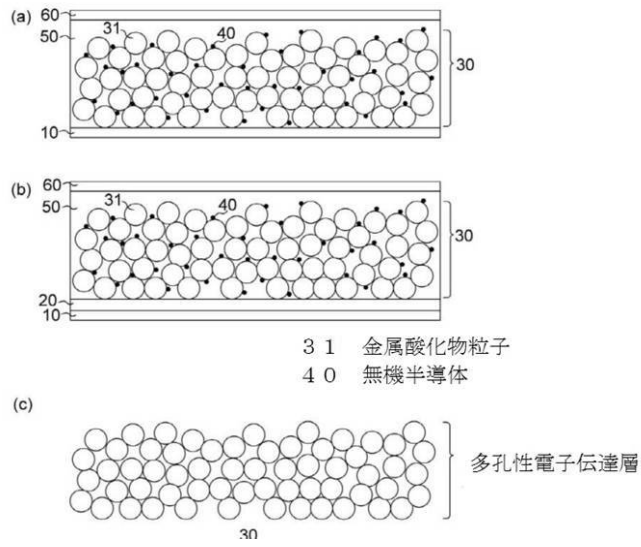
【図3】



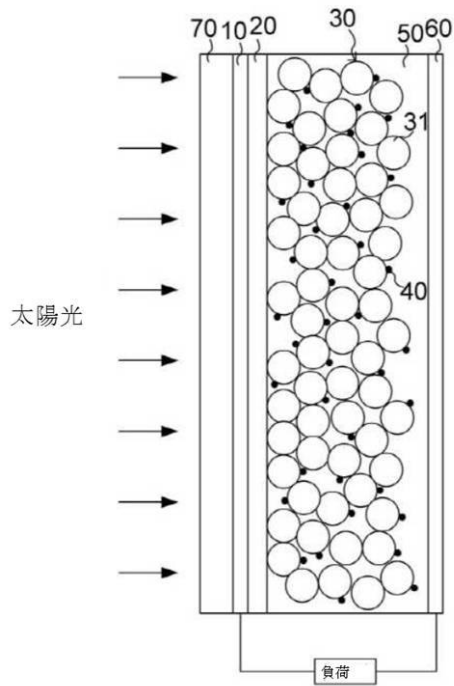
【図5】



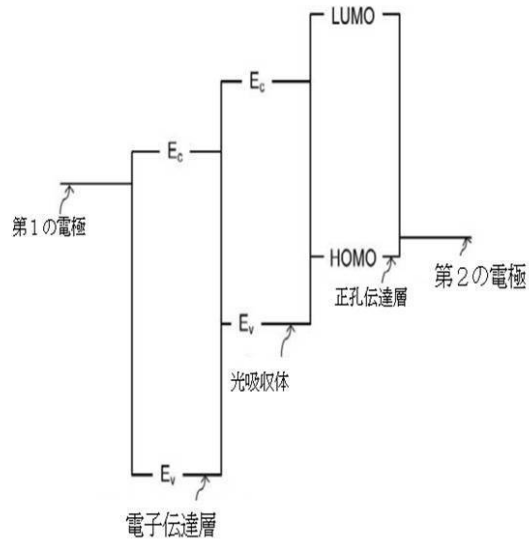
【圖 1】



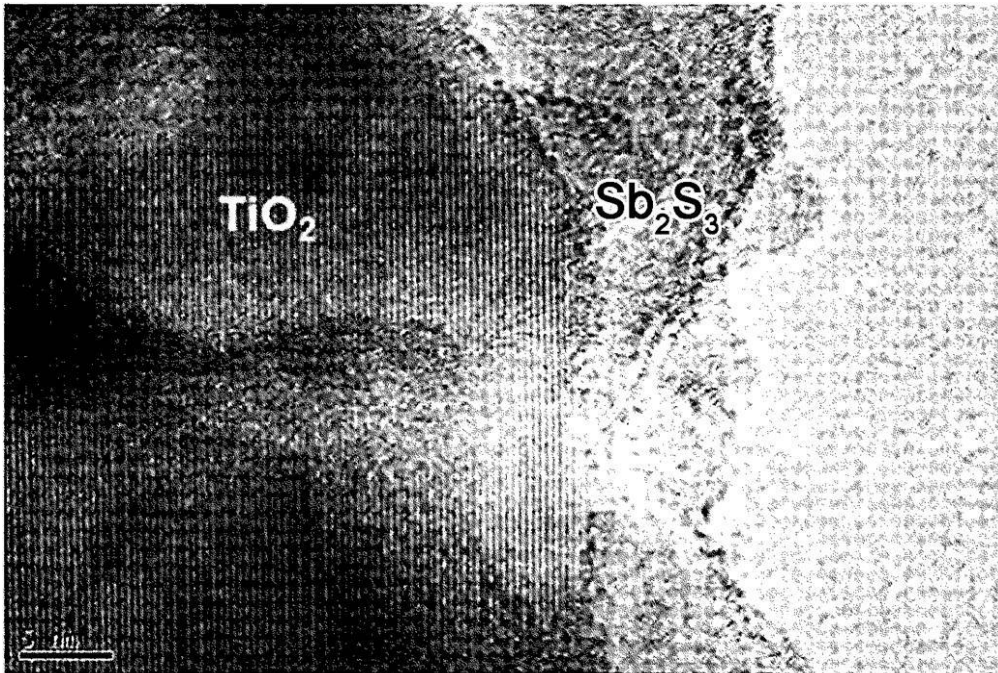
【圖 2】



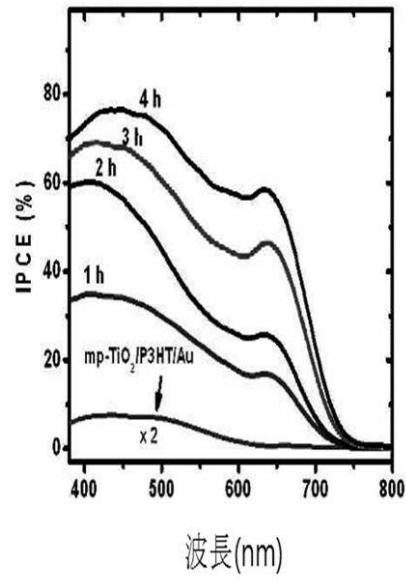
【 図 4 】



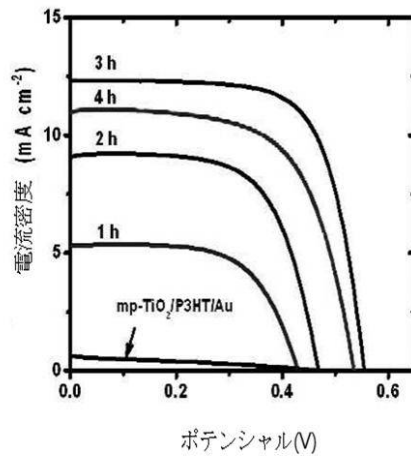
【 図 6 】



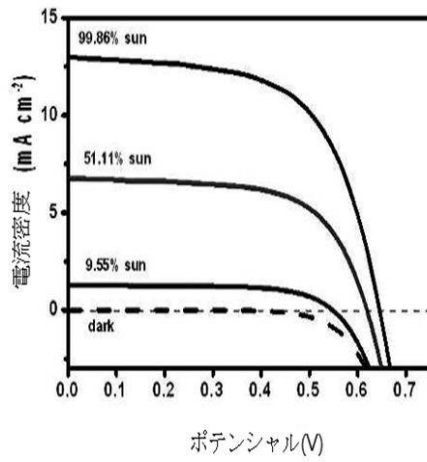
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100120086
弁理士 高 津 一也
- (74)代理人 100131093
弁理士 堀内 真
- (72)発明者 ソク サンイル
大韓民国 デジョン305-707 ユソン-グ シンソン-ドン ハヌルアパートメント 110-104
- (72)発明者 イム サンヒュク
大韓民国 デジョン305-755 ユソン-グ オウン-ドン 99(38/4) ハンビット
アパートメント 113-1301
- (72)発明者 チャン チョンア
大韓民国 デジョン305-308 ユソン-グ チャンデ-ドン 284-2 アイ-ビル ア
partment 508
- (72)発明者 イ ジェヒュイ
大韓民国 デジョン305-807 ユソン-グ オウン-ドン 113-1 203
- (72)発明者 イ ヨンヒュイ
大韓民国 ウルサン681-260 チュン-グ バング-ドン 102-10
- (72)発明者 キム ヒジュン
大韓民国 キョンギ-ド480-012 ウィジョンブ-シ ウィジョンブ2ドン 418-27

審査官 佐藤 知絵

- (56)参考文献 特開2006-210102(JP,A)
特開2002-111031(JP,A)
特表2009-532851(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/44
H01L 51/46
H01M 14/00