

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年3月10日(10.03.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/035432 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 51/44 (2006.01)*
- (21) 国際出願番号:  
PCT/JP2015/068659
- (22) 国際出願日:  
2015年6月29日(29.06.2015)
- (25) 国際出願の言語:  
日本語
- (26) 国際公開の言語:  
日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-181652 2014年9月5日(05.09.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 五反田 武志 (GOTANDA, Takeshi); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 森 茂彦 (MORI, Shigehiko); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 斎藤 三長 (SAITO, Mitsunaga); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式

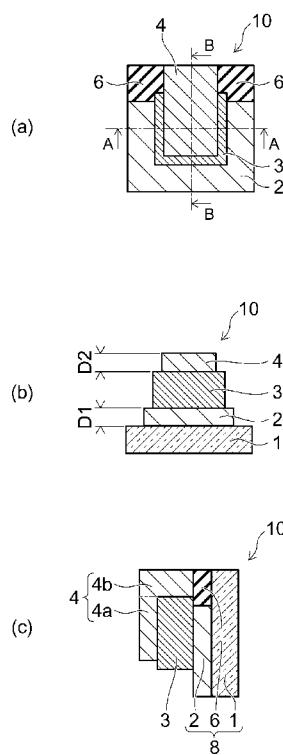
会社東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 大岡 青日 (OOKA, Haruhi); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 都鳥 順司 (TODORI, Kenji); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 中尾 英之 (NAKAO, Hideyuki); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 高山 曜 (TAKAYAMA, Satoshi); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝 知的財産室内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 日向寺 雅彦 (HYUGAJI, Masahiko); 〒2318966 神奈川県横浜市中区桜木町一丁目1番地8 日石横浜ビル Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, WIRING SUBSTRATE FOR PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, METHOD FOR PRODUCING PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION STRUCTURE

(54) 発明の名称: 光電変換素子、光電変換素子の配線基板、光電変換素子の製造方法、および光電変換構造体



(57) Abstract: According to an embodiment, provided is a photoelectric conversion element, comprising first wiring, second wiring, a photoelectric conversion layer, and an insulation layer. The second wiring is provided separate from the first wiring. The photoelectric conversion layer is provided between the first wiring and the second wiring. The insulation layer is provided alongside the first wiring. A surface formed by the first wiring and the insulation layer and in contact with the photoelectric conversion layer is substantially flat.

(57) 要約: 実施形態によれば、第1の配線と、第2の配線と、光電変換層と、絶縁層と、を備えた光電変換素子が提供される。前記第2の配線は、前記第1の配線と離隔して設けられる。前記光電変換層は、前記第1の配線と前記第2の配線との間に設けられる。前記絶縁層は、前記第1の配線と並んで設けられる。前記第1の配線および前記絶縁層により形成される面であって前記光電変換層と接する面は、実質的に平坦である。



MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ウーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

添付公開書類:

- 國際調査報告(条約第21条(3))
- 補正された請求の範囲(条約第19条(1))

## 明細書

### 発明の名称：

光電変換素子、光電変換素子の配線基板、光電変換素子の製造方法、および光電変換構造体

### 技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、光電変換素子、光電変換素子の配線基板、光電変換素子の製造方法、および光電変換構造体に関する。

### 背景技術

[0002] 有機光電変換材料または有機物と無機物とを含む光電変換材料を用いた太陽電池やセンサーなどが研究開発されている。光電変換材料を塗布あるいは印刷することにより太陽電池等を生産できると、比較的低コストでデバイスを作製できる可能性がある。

塗布により光電変換層を形成する場合、光電変換材料を含むインクを電極上に塗布すると、下地電極の端部に形成される光電変換層の厚さは、端部以外の部分の光電変換層の厚さに比べて、インクの流動により薄くなる。電極の端部は、電界が集中する部分である。そのため、光電変換層の厚さが比較的薄いと、シャント抵抗が低下し、デバイス特性を低下させことがある。光電変換素子、光電変換素子の配線基板、および光電変換素子の製造方法において、シャント抵抗の低下を抑制することが望まれる。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-222384号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の実施形態は、シャント抵抗の低下を抑制することができる光電変換素子、光電変換素子の配線基板、光電変換素子の製造方法、および光電変

換構造体を提供する。

### 課題を解決するための手段

[0005] 実施形態によれば、第1の配線と、第2の配線と、光電変換層と、絶縁層と、を備えた光電変換素子が提供される。前記第2の配線は、前記第1の配線と離隔して設けられる。前記光電変換層は、前記第1の配線と前記第2の配線との間に設けられる。前記絶縁層は、前記第1の配線と並んで設けられる。前記第1の配線および前記絶縁層により形成される面であって前記光電変換層と接する面は、実質的に平坦である。

### 図面の簡単な説明

[0006] [図1]図1（a）～図1（c）は、実施形態にかかる光電変換素子を表す模式図である。

[図2]図2（a）～図2（c）は、実施形態にかかる他の光電変換素子を表す模式的平面図である。

[図3]図3（a）～図3（f）は、実施形態にかかる光電変換素子の製造方法を説明する模式図である。

[図4]図4（a）～図4（f）は、実施形態にかかる光電変換素子の製造方法を説明する模式図である。

[図5]図5（a）～図5（f）は、実施形態にかかる光電変換素子の製造方法を説明する模式図である。

[図6]図6（a）～図6（c）は、実施形態にかかる光電変換構造体を表す模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0007] 以下に、本発明の各実施の形態について図面を参照しつつ説明する。

なお、図面は模式的または概念的なものであり、各部分の厚みと幅との関係、部分間の大きさの比率などは、必ずしも現実のものと同一とは限らない。また、同じ部分を表す場合であっても、図面により互いの寸法や比率が異なって表される場合もある。

なお、本願明細書と各図において、既出の図に関して前述したものと同様

の要素には同一の符号を付して詳細な説明は適宜省略する。

[0008] 図1 (a) ~図1 (c) は、実施形態にかかる光電変換素子を表す模式図である。

図1 (a) は、実施形態にかかる光電変換素子を表す模式的平面図である。図1 (b) は、図1 (a) に表した切断面A-Aにおける模式的断面図である。図1 (c) は、図1 (a) に表した切断面B-Bにおける模式的断面図である。

[0009] 実施形態にかかる光電変換素子10は、配線基板8と、光電変換層3と、第2の配線4と、を備える。配線基板8は、基板1と、第1の配線2と、絶縁層6と、を有する。但し、配線基板8は、必ずしも基板1を有していないともよい。実施形態にかかる光電変換素子10としては、例えば、太陽電池やセンサなどが挙げられる。光電変換層3は、塗布で形成され、有機半導体の材料およびペロブスカイト構造の材料の少なくともいずれかを含む。

[0010] 図1 (b) に表したように、第2の配線4は、基板1と離隔して設けられる。第1の配線2は、基板1と、第2の配線4と、の間に設けられる。光電変換層3は、第1の配線2と、第2の配線4と、の間に設けられる。

[0011] 図1 (c) に表したように、第2の配線4は、第1の部分4aと、第2の部分4bと、を有する。第1の部分4aは、光電変換層3の上に設けられる。第2の部分4bは、第1の部分4aから絶縁層6へ延在する。絶縁層6は、第1の配線2と並んで設けられ、基板1と、第2の配線4の第2の部分4bと、の間に設けられた部分を有する。

[0012] 第1の配線2と、光電変換層3と、の間には、図示しない第1のバッファ層が設けられてもよい。第2の配線4の第1の部分4aと、光電変換層3と、の間には、第1のバッファ層とは異なる図示しない第2のバッファ層が設けられてもよい。

[0013] 第1の配線2および第2の配線4のいずれか一方は、陽極となる。第1の配線2および第2の配線4のいずれか他方は、陰極となる。第1の配線2および第2の配線4により、電気が取り出される。光電変換層3は、基板1と

第1の配線2とを通して入射した光、または第2の配線4を通して入射した光によって励起され、第1の配線2および第2の配線4のいずれか一方に電子を生じ、第1の配線2および第2の配線4のいずれか他方に正孔を生ずる。

[0014] 図1(c)に表したように、第1の配線2および絶縁層6により形成される面であって光電変換層3と接する面は、実質的に平坦である。

本願明細書において「実質的に平坦」とは、所定の箇所に後から塗布で形成される層に対して、その箇所の形状が反映されない程度の構造変化をいう。さらに好ましくは光電変換層3の厚さに対して、第1の配線2および絶縁層6により形成される面の最大高さRzが10%以下であることが好ましい。「最大高さRz」とは、基準長さにおいて、山頂と谷底との間隔をいう。

[0015] 図2(a)～図2(c)は、実施形態にかかる他の光電変換素子を表す模式的平面図である。

図2(a)は、実施形態にかかる他の光電変換素子を表す模式的平面図である。図2(b)は、図2(a)に表した切断面C-Cにおける模式的断面図である。図2(c)は、図2(a)に表した切断面D-Dにおける模式的断面図である。

[0016] 図2(a)～図2(c)に表した光電変換素子20は、図1(a)～図1(c)に関して前述した光電変換素子10と比較して、第3の配線(他の配線)5をさらに備える。第3の配線5は、基板1の上に設けられている。第3の配線5は、基板1と、第1の配線2と、の間に設けられた部分を有する。第1の配線2は、第3の配線5と、光電変換層3と、の間に設けられた部分を有する。基板1および第3の配線5により形成される面であって第1の配線2と接する面は、実質的に平坦である。つまり、図2(b)および図2(c)に表したように、第3の配線5は、基板1に埋設されている。光電変換素子20が備える配線基板9は、第3の配線5をさらに有する。

[0017] 第1の配線2の一部は、第3の配線5の上に設けられている。言い換えれば、第3の配線5は、基板1と、第1の配線2の一部と、の間に設けられて

いる。

[0018] 光電変換素子 20において、第1の配線2および絶縁層6により形成される面であって光電変換層3と接する面は、実質的に平坦である。他の構造は、図1(a)～図1(c)に関して前述した光電変換素子10の構造と同様である。

以下、実施形態に係る光電変換素子の構成部材について説明する。

[0019] (基板1)

基板1は、ほかの構成部材(基板1以外の構成部材)を支持する。基板1は、電極を形成することができる。基板1としては、熱や有機溶媒によって変質しないものが好ましい。基板1の材料としては、例えば、無機材料、プラスチック、高分子フィルム、あるいは金属基板等が挙げられる。無機材料としては、無アルカリガラス、石英ガラス等が挙げられる。プラスチックおよび高分子フィルムの材料としては、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などが挙げられる。金属基板の材料としては、ステンレス鋼(SUS)、シリコン等が挙げられる。

[0020] 基板1は、光が入射する側に配置される場合、透明なものを使用する。つまり、光が入射する側に基板1が配置される場合には、基板1の材料として、光透過性を有する材料が用いられる。基板1とは反対側の電極(実施形態では第2の配線4)が透明または半透明である場合、基板1として不透明な基板を使用してもよい。基板1が他の構成部材を支持するために十分な強度を有していれば、基板1の厚さは、特に限定されない。

[0021] 基板1は、光が入射する側に配置される場合、例えばモスアイ構造の反射防止膜を光入射面に設置することで光を効率的に取り込み、セルのエネルギー変換効率を向上させることが可能である。モスアイ構造は、100ナノメートル(nm)程度の規則的な突起配列を表面に有する。モスアイ構造の突起構造により、厚み方向の屈折率が連続的に変化する。そのため、無反射フ

イルムを媒介させることで屈折率の不連続的な変化面を減少させることができる。これにより、光の反射が減少し、セル効率が向上する。

[0022] (第1の配線2および第2の配線4)

第1の配線2および第2の配線4に関する説明において、単に「配線」という場合には、第1の配線2および第2の配線4の少なくともいずれかをいうものとする。

[0023] 第1の配線2および第2の配線4は、導電性を有するものであれば特に限定されない。光を透過させる側の配線（例えば第1の配線2）の材料としては、透明または半透明の導電性を有する材料が用いられる。第1の配線2および第2の配線4は、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、塗布法等で形成される。透明または半透明の配線の材料としては、導電性の金属酸化物、半透明の金属等が挙げられる。具体的には、透明または半透明の配線の材料としては、導電性ガラスや、金、白金、銀、銅等が用いられる。導電性ガラスの材料としては、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド(ITO)、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等が挙げられる。例えば、配線は、導電性ガラスを含む膜(NESA等)あるいは層として作製される。配線の材料としては、例えばITOまたはFTOが好ましい。配線の材料は、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であってもよい。

[0024] 配線の材料がITOの場合には、配線の厚さは、30nm以上、300nm以下であることが好ましい。配線の厚さを30nmよりも薄くすると、導電性が低下して抵抗が高くなる。導電性の低下は、光電変換効率の低下の原因のひとつとなる。配線の厚さを300nmよりも厚くすると、ITOの可撓性が低下する。ITOの可撓性が低下すると、応力が作用したときにITOが割れることがある。

[0025] 配線のシート抵抗は可能な限り低いことが好ましく、10Ω/□以下であ

ることが好ましい。配線は、単層であってもよく、異なる仕事関数の材料を含む層が積層された構造を有していてもよい。

[0026] 配線を電子輸送層と接して形成する場合には、配線の材料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、仕事関数の低い材料としては、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ができる。配線は、単層であってもよく、異なる仕事関数の材料を含む層が積層された構造を有していてもよい。また、配線の材料は、前述した仕事関数の低い材料のうちの少なくともいずれかと、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、および錫のうちの少なくともいずれかと、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、カルシウム－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。

[0027] 配線を電子輸送層と接して形成する場合には、配線の厚さは、1 nm以上、500 nm以下であることが好ましい。配線の厚さは、10 nm以上、300 nm以下であることがより好ましい。配線の厚さが1 nmよりも薄い場合には、配線の厚さが1 nm以上の場合と比較して、抵抗が大きくなり、発生した電荷を十分に外部回路へ伝達できないことがある。配線の厚さが500 nmよりも厚い場合には、配線の形成に比較的長い時間を要する。そのため、材料温度が上昇し、他の材料にダメージを与えて性能が劣化することがある。さらに、材料を大量に使用するため、配線を形成する装置（例えば成膜装置）の占有時間が長くなり、コストアップに繋がる。

[0028] 配線を正孔輸送層と接して形成する場合には、配線の材料として仕事関数の高い材料を用いることが好ましい。仕事関数の高い材料としては、例えば、Au、Ag、Cuおよびこれらの合金等が挙げられる。配線は、単層であってもよく、異なる仕事関数の材料を含む層が積層された構造を有していて

もよい。

[0029] 配線を正孔輸送層と接して形成する場合には、配線の厚さは、1 nm以上、500 nm以下であることが好ましい。配線の厚さは、10 nm以上、300 nm以下であることがより好ましい。配線の厚さが1 nmよりも薄い場合には、配線の厚さが1 nm以上の場合と比較して、抵抗が大きくなり、発生した電荷を十分に外部回路へ伝達できないことがある。配線の厚さが500 nmよりも厚い場合には、配線の形成に比較的長い時間を要する。そのため、材料温度が上昇し、他の材料にダメージを与えて性能が劣化することがある。さらに、材料を大量に使用するため、配線を形成する装置（例えば成膜装置）の占有時間が長くなり、コストアップに繋がる。

[0030] 図1 (b) および図2 (b) に表したように、第1の配線2の材料および第2の配線4の材料がITOである場合において、第1の配線2の厚さD1は、第2の配線4の厚さD2よりも厚くともよい。

[0031] (第3の配線5)

第3の配線5は、導電性を有するものであれば特に限定されない。第3の配線5は、第1の配線2における抵抗ロスを緩和する補助電極となる。ゆえに、第3の配線5のシート抵抗が第1の配線2のシート抵抗よりも低いことが好ましい。一方で、第3の配線5の透明性は、比較的低い。そのため、第1の配線2の材料として透明または半透明の導電性を有する材料を用いる場合、第1の配線2の一部のみが第3の配線5の上に積層していることが好ましい。第3の配線5の材料としては、具体的には、金、白金、銀、銅、アルミニウム、Li、In、Al、Ca、Mg、Sm、Tb、Yb、Zr、Na、K、Rb、Cs、Ba、Moおよびこれらの合金を挙げることができる。第3の配線5は、単層であってもよく、異なる仕事関数の材料を含む層が積層された構造を有していてもよい。

[0032] 第3の配線5の厚さは、1 nm以上、500 nm以下であることが好ましい。第3の配線5の厚さは、10 nm以上、300 nm以下であることがより好ましい。第3の配線5の厚さが1 nmよりも薄い場合には、第3の配線

5の厚さが1nm以上の場合と比較して抵抗が大きくなり、発生した電荷を十分に外部回路へ伝達できないことがある。第3の配線5の厚さが500nmよりも厚い場合には、第3の配線5形成に比較的長い時間を要する。そのため、材料温度が上昇し、他の材料にダメージを与えて性能が劣化することがある。さらに、材料を大量に使用するため、第3の配線5を形成する装置（例えば成膜装置）の占有時間が長くなり、コストアップに繋がる。

[0033] (バッファ層)

第1の配線2と、光電変換層3と、の間に、第1のバッファ層が設けられるとより好ましい。また、第2の配線4の第1の部分4aと、光電変換層3と、の間に、第1のバッファ層とは異なる第2のバッファ層が設けられるとより好ましい。第1のバッファ層および第2のバッファ層のいずれか一方は、正孔輸送層である。第1のバッファ層および第2のバッファ層のいずれか他方は、電子輸送層である。

[0034] 正孔輸送層および電子輸送層の材料としては、金属酸化物またはハロゲン化合物が挙げられる。

金属酸化物の例としては、チタン酸化物、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物、亜鉛酸化物、ニッケル酸化物、リチウム酸化物、カルシウム酸化物、セシウム酸化物、アルミニウム酸化物が挙げられる。

ハロゲン化合物の例としては、LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、CsFが挙げられる。ハロゲン化合物のより好ましい例としては、LiFが挙げられる。

[0035] 正孔輸送層の材料としては、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Clevios PH500、Clevios PH、Clevios PV PAI 4083、Clevios HIL1, 1が

挙げられる。無機物の材料としては、酸化モリブデンが挙げられる。

[0036] 正孔輸送層の材料として Clevios PH500 を使用する場合には、正孔輸送層の厚さは、20 nm 以上、100 nm 以下であることが好ましい。正孔輸送層の厚さが 20 nm よりも薄い場合には、下部電極（実施形態では第 1 の配線 2）の短絡を防止する作用が低下し、ショートが発生する。正孔輸送層の厚さが 100 nm よりも厚い場合には、正孔輸送層の厚さが 100 nm 以下の場合と比較して抵抗が大きくなり、発生した電流を制限する。そのため、光変換効率が低下する。正孔輸送層の形成方法は、薄膜を形成できる方法であれば特に限定されない。例えば、スピンドル等で正孔輸送層の材料を塗布することが可能である。正孔輸送層の材料を所望の厚さに塗布した後、ホットプレート等で加熱し乾燥させる。140°C 以上、200°C 以下で数分間以上、10 分間以下程度、塗布した正孔輸送層の材料を加熱し乾燥させることが好ましい。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。

[0037] 電子輸送層は、電子を効率的に輸送する機能を有する。電子輸送層の材料としては、金属酸化物が挙げられる。金属酸化物としては、たとえばゾルゲル法にてチタンアルコキシドを加水分解して得たアモルファス性の酸化チタンなどが挙げられる。

[0038] 電子輸送層の形成方法は、薄膜を形成できる方法であれば特に限定されない。例えば、電子輸送層の形成方法としては、スピンドル法が挙げられる。電子輸送層の材料として酸化チタンを使用する場合、電子輸送層の厚さは、5 nm 以上、20 nm 以下であることが望ましい。電子輸送層の厚さが 5 nm よりも薄い場合には、ホールブロック効果が減少する。そのため、発生したエキシトンが電子とホールに解離する前に失活し、効率的に電流を取り出すことができない。電子輸送層の厚さが 20 nm よりも厚い場合には、電子輸送層の厚さが 20 nm 以下の場合と比較して、電子輸送層の抵抗が大きくなり、発生した電流を制限する。そのため、光変換効率が低下する。塗布する溶液は、あらかじ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。

い。

[0039] 電子輸送層の材料を規定の厚さに塗布した後、ホットプレートなどを用いて加熱し乾燥させる。50°C以上、100°C以下で数分間以上、10分間以下程度、空気中にて加水分解を促進しながら塗布した電子輸送層の材料を加熱し乾燥させる。無機物の材料としては、金属カルシウムなどが挙げられる。

[0040] (光電変換層3)

光電変換層3には、有機半導体からなるヘテロ接合またはバルクヘテロ接合を用いることができる。バルクヘテロ接合は、p形半導体とn形半導体とが光電変換層3の中で混合してミクロ層分離構造をとる。これは、一般にはバルクヘテロ接合と呼ばれる。混合されたp形半導体とn形半導体とは、光電変換層3の内でナノオーダーのサイズのpn接合を形成し、接合面において生じる光電荷分離を利用して電流を得る。p形半導体は、電子供与性の性質を有する材料を含む。一方、n形半導体は、電子受容性の性質を有する材料を含む。実施形態においては、p形半導体およびn形半導体の少なくとも一方が有機半導体であってよい。

[0041] p形有機半導体としては、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使用することができ、これらを併用してもよい。また、これらの共重合体を使用してもよい。共重合体としては、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挙げられる。

[0042] p形有機半導体としては、π共役を有する導電性高分子であるポリチオフ

エンおよびその誘導体が好ましい。ポリチオフェンおよびその誘導体は、比較的優れた立体規則性を確保することができる。ポリチオフェンおよびその誘導体の溶媒への溶解性は、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。ポリチオフェンおよびその誘導体の具体例としては、ポリアルキルチオフェン；ポリ3-フェニルチオフェン、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。ポリアルキルチオフェン；ポリ3-フェニルチオフェンとしては、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が挙げられる。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としては、ポリ3-(*p*-アルキルフェニルチオフェン)等が挙げられる。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としては、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が挙げられる。

- [0043] 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を含む共重合体である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)])などの誘導体が、比較的優れた光電変換効率を得られる化合物として知られている。
- [0044] 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膜あるいは層として形成可能である。従って、大面積の有機薄膜太陽電池を、印刷法等により、安価な設備にて低コストで製造できる。
- [0045] n形有機半導体としては、フラーレンおよびその誘導体が好ましい。ここで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。具体的には、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>78</sub>、C<sub>84</sub>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が含まれる。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。

- [0046] 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、ハロゲン原子；メチル基、アルキル基；アルケニル基；シアノ基；メトキシ基、アルコキシ基；フェニル基、芳香族炭化水素基、チエニル基、芳香族複素環基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子等が挙げられる。アルキル基としては、エチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、エトキシ基等が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、ナフチル基等があげられる。芳香族複素環基としては、ピリジル基等が挙げられる。具体的には、 $C_{60}H_{36}$ 、 $C_{70}H_{36}$ 等の水素化フラーレン、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 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。
- [0047] 前述した中でも、フラーレン誘導体として、6OPCBM ([6, 6] -フェニル $C_{61}$ 酪酸メチルエステル) または7OPCBM ([6, 6] -フェニル $C_{71}$ 酪酸メチルエステル) を使用することが好ましい。
- [0048] n形有機半導体として未修飾のフラーレンを使用する場合、 $C_{70}$ を使用することが好ましい。フラーレン $C_{70}$ の光キャリアの発生効率は、比較的高い。フラーレン $C_{70}$ を有機薄膜太陽電池に使用することが、好ましい。
- [0049] 光電変換層3において、n形有機半導体とp形有機半導体との間の混合比率は、p形半導体がP3AT系の場合には、およそn形有機半導体:p形有機半導体=1:1であることが好ましい。また、n形有機半導体とp形有機半導体との間の混合比率は、p形半導体がPCDTBT系の場合には、およそn形有機半導体:p形有機半導体=4:1であることが好ましい。
- [0050] 有機半導体を塗布するためには、有機半導体を溶媒に溶解する必要がある。それに用いる溶媒としては、例えば、不飽和炭化水素系溶媒、ハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒、ハロゲン化飽和炭化水素系溶媒、エーテル類等が挙

げられる。不飽和炭化水素系溶媒としては、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-ブチルベンゼン等が挙げられる。ハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒としては、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が挙げられる。ハロゲン化飽和炭化水素系溶媒としては、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、ブロモブタン、クロロペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン等が挙げられる。エーテル類としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等が挙げられる。ハロゲン系の芳香族溶剤が、より好ましい。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。

- [0051] 溶液を塗布し膜あるいは層を形成する方法としては、スピンドル法、ディップコート法、キャスティング法、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る。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。
- [0052] 光電変換層3には、ペロブスカイトを用いることができる。ペロブスカイトは、イオンA、イオンB、イオンXからなる $A_BX_3$ で表すことができる。イオンBがイオンAに比べて小さい場合には、 $A_BX_3$ は、ペロブスカイト構造を有する場合がある。ペロブスカイト構造は、立方晶系の単位格子をもつ。ペロブスカイト構造では、立方晶の各頂点にイオンAが配置され、体心にイオンBが配置され、これを中心として立方晶の各面心にイオンXが配置されている。 $BX_6$ 八面体の向きは、イオンAとの相互作用により容易にひずみやすい。 $BX_6$ 八面体は、対称性の低下により、モット転移を起こす。 $BX_6$ 八面体では、イオンMに局在していた価電子がバンドとして広がることができる。イオンAは、 $CH_3NH_3$ であることが好ましい。イオンBは、PbおよびSnの少なくともいずれかであることが好ましい。イオンXは、Cl、

B r、およびIの少なくともいずれかであることが好ましい。イオンA、イオンB、およびイオンXを構成する材料は、単一であっても混合であっても良い。

[0053] (絶縁層6)

絶縁層6には、高分子材料、酸化物、ハロゲン化合物を用いることができる。

高分子材料としては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、EVA、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、メタクリル樹脂、ポリアセタール、四フッ化エチレン、アイオノマーポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイ、ポリスルホン、ユリア樹脂、フェノーリ樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、酢酸セルロール、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミドが挙げられる。但し、高分子材料は、これらだけには制限されない。

酸化物としては、具体的には、チタン酸化物、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物、亜鉛酸化物、ニッケル酸化物、リチウム酸化物、カルシウム酸化物、セシウム酸化物、アルミニウム酸化物、ケイ素酸化物が挙げられる。

ハロゲン化合物としては、LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、CsFが挙げられる。ハロゲン化合物のより好ましい例としては、LiFが挙げられる。

[0054] 半導体溶液に対する第1の配線2の濡れ性は、半導体溶液に対する絶縁層の濡れ性よりも高くともよい。「濡れ性」とは、固体表面に対する液体の親和性（付着し易い性質）を表す。例えば、濡れ性は、接触角の大小で評価されることがある。

[0055] 図3(a)～図5(f)は、実施形態にかかる光電変換素子の製造方法を説明する模式図である。

[0056] 図3(a)は、実施形態の基板1を表す模式的平面である。図3(b)は、図3(a)に表した切断面E-Eにおける模式的断面図である。図3(c)

) は、図3 (a) に表した切断面F—Fにおける模式的切断面である。

図3 (d) は、実施形態の第3の配線5の形成方法を説明する模式的平面である。図3 e) は、図3 (d) に表した切断面G—Gにおける模式的断面図である。図3 (f) は、図3 (d) に表した切断面H—Hにおける模式的切断面である。

[0057] 図4 (a) は、実施形態の第1の配線2の形成方法を説明する模式的平面図である。図4 (b) は、図4 (a) に表した切断面I—Iにおける模式的断面図である。図4 (c) は、図4 (a) に表した切断面J—Jにおける模式的断面図である。

図4 (d) は、実施形態の絶縁層6の形成方法を説明する模式的平面図である。図4 (e) は、図4 (d) に表した切断面K—Kにおける模式的断面図である。図4 (f) は、図4 (d) に表した切断面L—Lにおける模式的断面図である。

[0058] 図5 (a) は、実施形態の光電変換層3の形成方法を説明する模式的平面図である。図5 (b) は、図5 (a) に表した切断面M—Mにおける模式的断面図である。図5 (c) は、図5 (a) に表した切断面N—Nにおける模式的断面図である。

図5 (d) は、実施形態の第2の配線4の形成方法を説明する模式的平面図である。図5 (e) は、図5 (d) に表した切断面O—Oにおける模式的断面図である。図5 (f) は、図5 (d) に表した切断面P—Pにおける模式的断面図である。

[0059] 実施形態では、基板1には、ガラス板を用いることができる。第1の配線2には、ITOを用いることができる。絶縁層6には、SiO<sub>2</sub>を用いることができる。第3の配線5には、Auを用いることができる。

[0060] 図3 (a) ~図3 (c) に表したように、ガラス板(基板1)に彫り込み部1aをエッチングで形成する。次に、図3 (d) ~図3 (f) に表したように、ガラス板の彫り込み部1aにAuを形成する。このとき、図3 (f) に表したように、基板1および第3の配線5により形成される面5aは、実

質的に平坦である。面5aには、後から第1の配線2および絶縁層6が形成される。

[0061] 次に、図4(a)～図4(c)に表したように、ガラス板および第3の配線5と接する位置に、ITO(第1の配線2)をスパッタで形成する。次に、図4(d)～図4(f)に表したように、絶縁層6としてSiO<sub>2</sub>をスパッタで形成する。このとき、図4(f)に表したように、第1の配線2および絶縁層6により形成される面6aは、実質的に平坦である。面6aには、後から光電変換層3が形成される。

このようにして、図2(a)～図2(c)に関して前述した配線基板9が製造される。

[0062] 実施形態では、図3(a)～図4(f)に関して前述した配線基板9を用いて、図2(a)～図2(c)に関して前述した光電変換素子20を作製する。光電変換層3のp形有機半導体の材料としてPTB7を用いることができる。光電変換層3のn形有機半導体の材料として、[70]PCBMのバルクヘテロを用いることができる。第2の配線4として、AgMgを用いることができる。ITO(第1の配線2)と光電変換層3との間には、第1のバッファー層としてPEDOT:PSSを用いることができる。AgMg(第2の配線4)と光電変換層3との間には、第2のバッファー層としてLiFを用いることができる。

[0063] 図5(a)～図5(c)に表したように、図3(a)～図4(f)に関して前述した配線基板9に第1のバッファー層としてPEDOT:PSSをスピノートにより形成する。次に、120℃で10分間乾燥させる。次に、光電変換層3として、PTB7と[70]PCBMとを含む溶液をスピノートにより形成する。PTB7と[70]PCBMとの重量比については、PTB7:[70]PCBM=1:2で調整する。溶解液としては、DIOを3%含むCBを利用する。

[0064] 次に、第2のバッファ層として蒸着器で0.02nmのLiFを形成する。ここで成膜するLiFの膜厚(蒸着機の膜厚計の指示値)は、Liの原子

の直径 0.34 nm よりも小さい。連続膜とは考えにくく、平均膜厚を意味している。

次に、図 5 (d) ~ 図 5 (f) に表したように、第 2 の配線 4 として 100 nm の Ag Mg (Mg : 90 wt %) を形成する。

このようにして、図 2 (a) ~ 図 2 (c) に関して前述した光電変換素子 20 が製造される。

[0065] 実施形態によれば、第 1 の配線 2 および絶縁層 6 により形成される面 6a であって光電変換層 3 と接する面 6a は、実質的に平坦である。これにより、シャント抵抗の低下を抑制することができ、電流がリークすることを抑えることができる。また、実施形態にかかる光電変換素子の光電変換効率を向上させることができる。

[0066] 図 6 (a) ~ 図 6 (c) は、実施形態にかかる光電変換構造体を表す模式図である。

図 6 (a) ~ 図 6 (c) に表した光電変換構造体 30 は、複数の光電変換素子 10 が互いに直列に接続された構造を有する。基板 1 には、ガラス板を用いることができる。第 1 の配線 2 には、ITO を用いることができる。絶縁層 6 には、SiO<sub>2</sub> を用いることができる。第 3 の配線 5 には、Mo (10 nm) / Al (130 nm) / Mo (10 nm) の積層体を用いることができる。

[0067] 図 6 (a) ~ 図 6 (c) に表した光電変換構造体 30 は、第 4 の配線 7 を備える。第 4 の配線 7 は、基板 1 の上に設けられている。基板 1 および第 4 の配線 7 により形成される面であって第 1 の配線 2 と接する面は、実質的に平坦である。つまり、図 6 (b) および図 6 (c) に表したように、第 4 の配線 7 は、基板 1 に埋設されている。第 4 の配線 7 は、複数の光電変換素子 10 を互いに連結する。言い換えれば、第 4 の配線 7 は、複数の光電変換素子 10 を互いに電気的に接続する。第 4 の配線 7 には、ITO を用いることができる。

[0068] 光電変換層 3 の p 形有機半導体の材料として、PTB7 を用いることができる。

きる。光電変換層3のn形有機半導体の材料として[70]PCBMのバルクヘテロを用いることができる。第2の配線2として、AgMgを用いることができる。ITO(第1の配線2)と光電変換層3との間には、第1のバッファー層としてPEDOT:PSSを用いることができる。AgMg(第2の配線4)と光電変換層3との間には、第2のバッファー層としてLiFを用いることができる。

[0069] 図6(c)に示したように、ガラス板(基板1)に彫り込み部1aをエッチングで形成する。複数の光電変換素子10が互いに連結する部分になる彫り込み部1aには、第4の配線7としてITOをスパッタで形成する。複数の光電変換素子10が互いに連結しない部分になる彫り込み部1aには、第3の配線5としてMo(10nm)/Al(130nm)/Mo(10nm)の積層体を真空成膜により形成する。

[0070] 次に、ガラス板および第3の配線5と接する位置、並びにガラス板および第4の配線7と接する位置に、第1の配線2としてITOをスパッタにより形成する。次に、絶縁層6としてSiO<sub>2</sub>をスパッタにより形成する。次に、第1のバッファー層としてPEDOT:PSSをスピノコートにより形成する。連結部のITO(第4の配線7)上にあるPEDOT:PSSについては、拭き取りで取り除くことができる。

[0071] 次に、120°Cで10分間乾燥する。次に、光電変換層3として、PTB7と[70]PCBMとを含む溶液をスピノコートにより形成する。PTB7と[70]PCBMとの重量比については、PTB7:[70]PCBM=1:2で調整する。溶解液としては、DIOを3%含むCBを利用する。連結部のITO(第4の配線7)上にある光電変換層3については、拭き取りで取り除くことができる。

[0072] 次に、第2のバッファ層として蒸着器で0.02nmのLiFを形成する。ここで成膜するLiFの膜厚(蒸着機の膜厚計の指示値)は、Liの原子の直径0.34nmよりも小さい。連続膜とは考えにくく、平均膜厚を意味している。

次に、第2の配線4として、100 nmのAgMg (Mg : 90 wt %)を形成する。図6(c)に表したように、光電変換素子10と連結するAgMgについては、連結部のITO(第4の配線7)と接続するように形成する。

実施形態によれば、シャント抵抗の低下を抑制することができる光電変換素子、光電変換素子の配線基板、光電変換素子の製造方法、および光電変換構造体を提供できる。

[0073] 本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、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。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、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。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、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。

## 産業上の利用可能性

[0074] 実施形態によれば、シャント抵抗の低下を抑制することができる光電変換素子、光電変換素子の配線基板、光電変換素子の製造方法、および光電変換構造体が提供される。

## 符号の説明

[0075] 1 基板、 1 a 凹り込み部、 2 第1の配線、 3 光電変換層、 4 第2の配線、 4 a 第1の部分、 4 b 第2の部分、 5 第3の配線、 5 a 面、 6 絶縁層、 6 a 面、 7 第4の配線、 8、 9 配線基板、 10、 20 光電変換素子、 30 光電変換構造体

## 請求の範囲

- [請求項1] 第1の配線と、  
前記第1の配線と離隔して設けられた第2の配線と、  
前記第1の配線と前記第2の配線との間に設けられた光電変換層と  
、  
前記第1の配線と並んで設けられた絶縁層と、  
を備え、  
前記第1の配線および前記絶縁層により形成される面であって前記  
光電変換層と接する面は、実質的に平坦である光電変換素子。
- [請求項2] 第3の配線をさらに備え、  
前記第1の配線の一部は、前記第3の配線の上に設けられた請求項  
1記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記第1の配線の厚さは、前記第2の配線の厚さよりも厚い請求項  
1記載の光電変換素子。
- [請求項4] 半導体溶液に対する前記第1の配線の濡れ性は、前記半導体溶液に  
に対する前記絶縁層の濡れ性よりも高い請求項1記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記第1の配線と前記光電変換層との間に設けられた第1のバッフ  
ア層と、  
前記第2の配線と前記光電変換層との間に設けられた第2のバッフ  
ア層と、  
をさらに備えた請求項1記載の光電変換素子。
- [請求項6] 前記第3の配線のシート抵抗は、前記第1の配線のシート抵抗より  
も低い請求項2記載の光電変換素子。
- [請求項7] 第1の配線と、  
前記第1の配線と並んで設けられた絶縁層と、  
を備え、  
前記第1の配線および前記絶縁層により形成される面であって後に  
層が形成される面は、実質的に平坦である光電変換素子の配線基板。

- [請求項8] 前記第1の配線とは異なる他の配線をさらに備え、  
前記第1の配線の一部は、前記他の配線の上に設けられた請求項7  
記載の光電変換素子の配線基板。
- [請求項9] 半導体溶液に対する前記第1の配線の濡れ性は、前記半導体溶液に  
に対する前記絶縁層の濡れ性よりも高い請求項7記載の光電変換素子の  
配線基板。
- [請求項10] 第1の配線を形成する工程と、  
前記第1の配線と並んで絶縁層を形成し、前記第1の配線および前  
記絶縁層により形成される面であって光電変換層と接する面を実質的  
に平坦にする工程と、  
前記面の上に前記光電変換層を形成する工程と、  
前記光電変換層の上に第2の配線を形成する工程と、  
を備えた光電変換素子の製造方法。
- [請求項11] 第3の配線を形成する工程をさらに備え、  
前記第1の配線を形成する工程では、前記第1の配線の一部を前記  
第3の配線の上に形成する請求項10記載の光電変換素子の製造方法  
。
- [請求項12] 前記第1の配線の厚さを、前記第2の配線の厚さよりも厚くする請  
求項10記載の光電変換素子の製造方法。
- [請求項13] 前記第1の配線の上に第1のバッファ層を形成する工程と、  
前記光電変換層の上に第2のバッファ層を形成する工程と、  
をさらに備えた請求項10記載の光電変換素子の製造方法。
- [請求項14] 前記第3の配線を形成する工程は、前記第3の配線の面であって前  
記第1の配線と接する面を実質的に平坦にする工程を含む請求項11  
記載の光電変換素子の製造方法。
- [請求項15] 第1の配線と、  
前記第1の配線と離隔して設けられた第2の配線と、  
前記第1の配線と前記第2の配線との間に設けられた光電変換層と

、  
前記第1の配線と並んで設けられた絶縁層と、  
を有する光電変換素子であって、  
前記第1の配線および前記絶縁層により形成される面であって前記  
光電変換層と接する面は、実質的に平坦である光電変換素子を複数備  
え、  
前記複数の光電変換素子は、互いに直列に接続された光電変換構造  
体。

[請求項16] 前記複数の光電変換素子が互いに連結しない部分に設けられた第3  
の配線をさらに備え、

前記複数の光電変換素子のうちの少なくともいずれかの前記第1の  
配線の一部は、前記第3の配線の上に設けられた請求項15記載の光  
電変換構造体。

[請求項17] 前記複数の光電変換素子が互いに連結する部分に設けられた第4の  
配線をさらに備え、

前記複数の光電変換素子のうちの少なくともいずれかの前記第1の  
配線の一部は、前記第4の配線の上に設けられた請求項16記載の光  
電変換構造体。

[請求項18] 前記第1の配線の厚さは、前記第2の配線の厚さよりも厚い請求項  
15記載の光電変換構造体。

[請求項19] 前記第1の配線と前記光電変換層との間に設けられた第1のバッフ  
ア層と、

前記第2の配線と前記光電変換層との間に設けられた第2のバッフ  
ア層と、

をさらに備えた請求項15記載の光電変換構造体。

[請求項20] 前記第3の配線のシート抵抗は、前記第1の配線のシート抵抗より  
も低い請求項16記載の光電変換構造体。

補正された請求の範囲  
[2015年12月28日(28.12.2015)国際事務局受理]

[請求項 1] (補正後) 第1の配線と、

前記第1の配線と離隔して設けられた第2の配線と、

第3の配線と、

前記第1の配線と前記第2の配線との間に設けられた光電変換層と

前記第1の配線と並んで設けられた絶縁層と、

を備え、

前記第1の配線の一部は、前記第3の配線の上に設けられ、

前記第1の配線および前記絶縁層により形成される面であって前記光電変換層と接する面は、実質的に平坦である光電変換素子。

[請求項 2] (削除)

[請求項 3] 前記第1の配線の厚さは、前記第2の配線の厚さよりも厚い請求項1記載の光電変換素子。

[請求項 4] 半導体溶液に対する前記第1の配線の濡れ性は、前記半導体溶液に対する前記絶縁層の濡れ性よりも高い請求項1記載の光電変換素子。

[請求項 5] 前記第1の配線と前記光電変換層との間に設けられた第1のバッファ層と、

前記第2の配線と前記光電変換層との間に設けられた第2のバッファ層と、

をさらに備えた請求項1記載の光電変換素子。

[請求項 6] (補正後) 前記第3の配線のシート抵抗は、前記第1の配線のシート抵抗よりも低い請求項1記載の光電変換素子。

[請求項 7] (補正後) 第1の配線と、

前記第1の配線と並んで設けられた絶縁層と、

前記第1の配線とは異なる他の配線と、

を備え、

前記第1の配線の一部は、前記他の配線の上に設けられ、

前記第1の配線および前記絶縁層により形成される面であって後に層が形成される面は、実質的に平坦である光電変換素子の配線基版。

[請求項 8] (削除)

[請求項 9] 半導体溶液に対する前記第 1 の配線の濡れ性は、前記半導体溶液に対する前記絶縁層の濡れ性よりも高い請求項 7 記載の光電変換素子の配線基板。

[請求項 10] (補正後) 第 1 の配線を形成する工程と、

前記第 1 の配線と並んで絶縁層を形成し、前記第 1 の配線および前記絶縁層により形成される面であって光電変換層と接する面を実質的に平坦にする工程と、

前記面の上に前記光電変換層を形成する工程と、

前記光電変換層の上に第 2 の配線を形成する工程と、

第 3 の配線を形成する工程と、

を備え、

前記第 1 の配線を形成する工程では、前記第 1 の配線の一部を前記第 3 の配線の上に形成する光電変換素子の製造方法。

[請求項 11] (削除)

[請求項 12] 前記第 1 の配線の厚さを、前記第 2 の配線の厚さよりも厚くする請求項 10 記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項 13] 前記第 1 の配線の上に第 1 のバッファ層を形成する工程と、  
前記光電変換層の上に第 2 のバッファ層を形成する工程と、  
をさらに備えた請求項 10 記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項 14] (補正後) 前記第 3 の配線を形成する工程は、前記第 3 の配線の面であって前記第 1 の配線と接する面を実質的に平坦にする工程を含む請求項 10 記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項 15] 第 1 の配線と、  
前記第 1 の配線と離隔して設けられた第 2 の配線と、  
前記第 1 の配線と前記第 2 の配線との間に設けられた光電変換層と

、  
前記第 1 の配線と並んで設けられた絶縁層と、  
を有する光電変換素子であって、  
前記第 1 の配線および前記絶縁層により形成される面であって前記  
光電変換層と接する面は、実質的に平坦である光電変換素子を複数  
備え、  
前記複数の光電変換素子は、互いに直列に接続された光電変換構造  
体。

[請求項 1 6] 前記複数の光電変換素子が互いに連結しない部分に設けられた第 3  
の配線をさらに備え、

前記複数の光電変換素子のうちの少なくともいずれかの前記第 1 の  
配線の一部は、前記第 3 の配線の上に設けられた請求項 1 5 記載の  
光電変換構造体。

[請求項 1 7] 前記複数の光電変換素子が互いに連結する部分に設けられた第 4 の  
配線をさらに備え、

前記複数の光電変換素子のうちの少なくともいずれかの前記第 1 の  
配線の一部は、前記第 4 の配線の上に設けられた請求項 1 6 記載の  
光電変換構造体。

[請求項 1 8] 前記第 1 の配線の厚さは、前記第 2 の配線の厚さよりも厚い請求項  
1 5 記載の光電変換構造体。

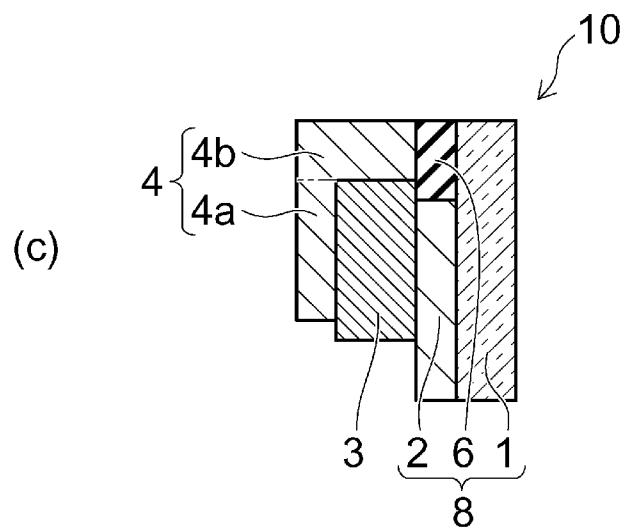
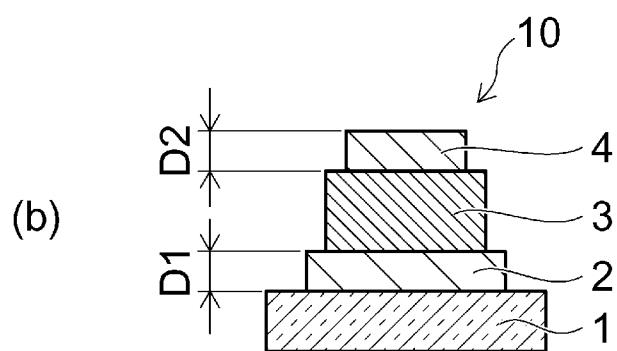
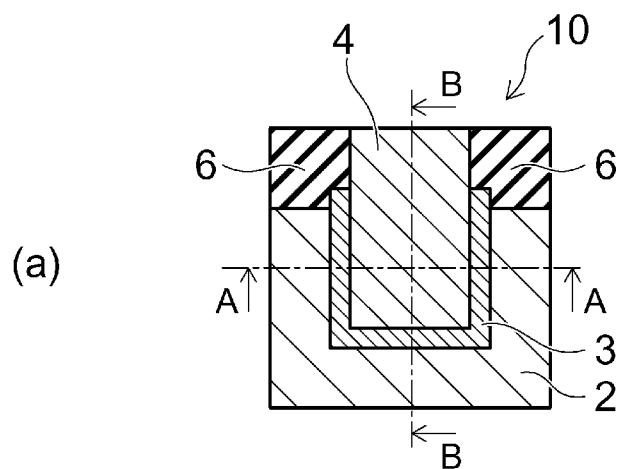
[請求項 1 9] 前記第 1 の配線と前記光電変換層との間に設けられた第 1 のバッフ  
ア層と、

前記第 2 の配線と前記光電変換層との間に設けられた第 2 のバッフ  
ア層と、

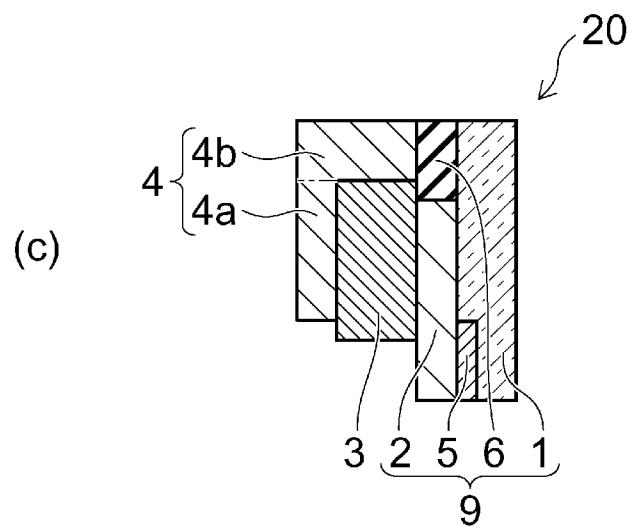
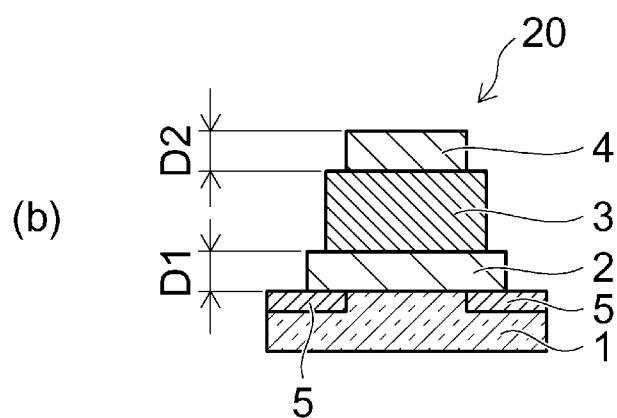
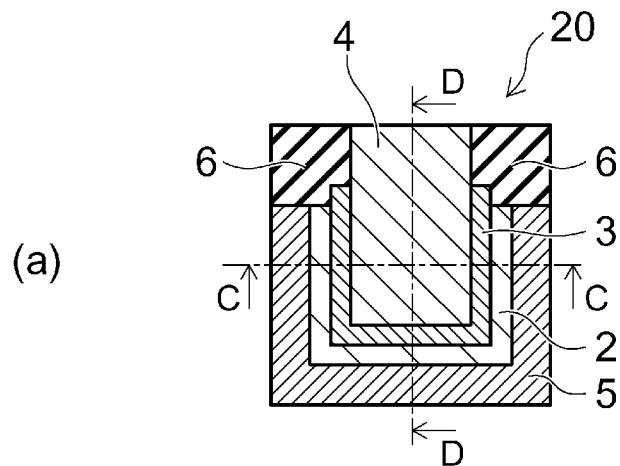
をさらに備えた請求項 1 5 記載の光電変換構造体。

[請求項 2 0] 前記第 3 の配線のシート抵抗は、前記第 1 の配線のシート抵抗より  
も低い請求項 1 6 記載の光電変換構造体。

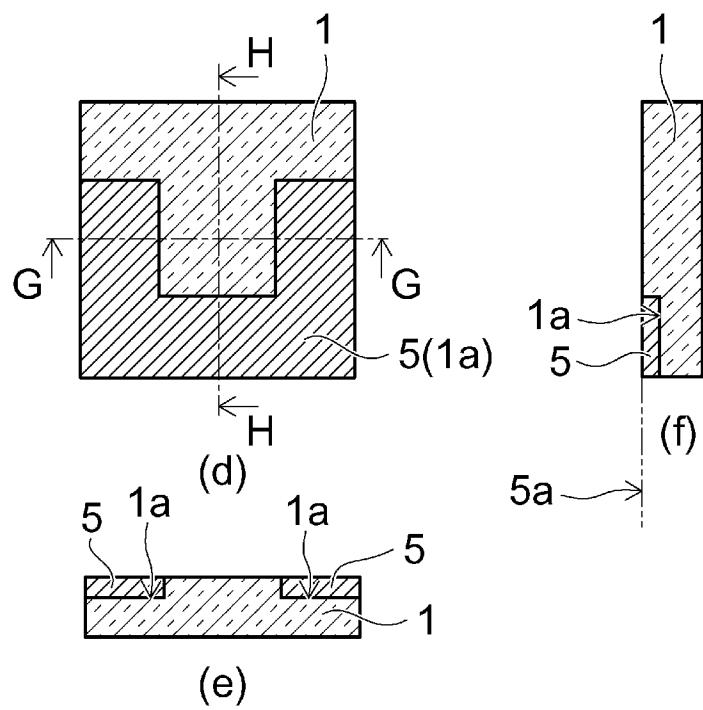
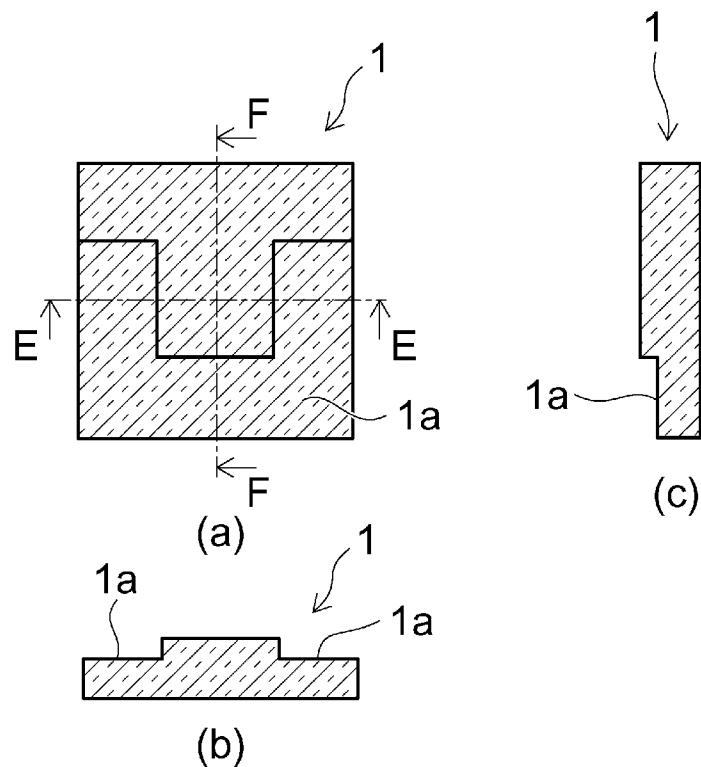
[図1]



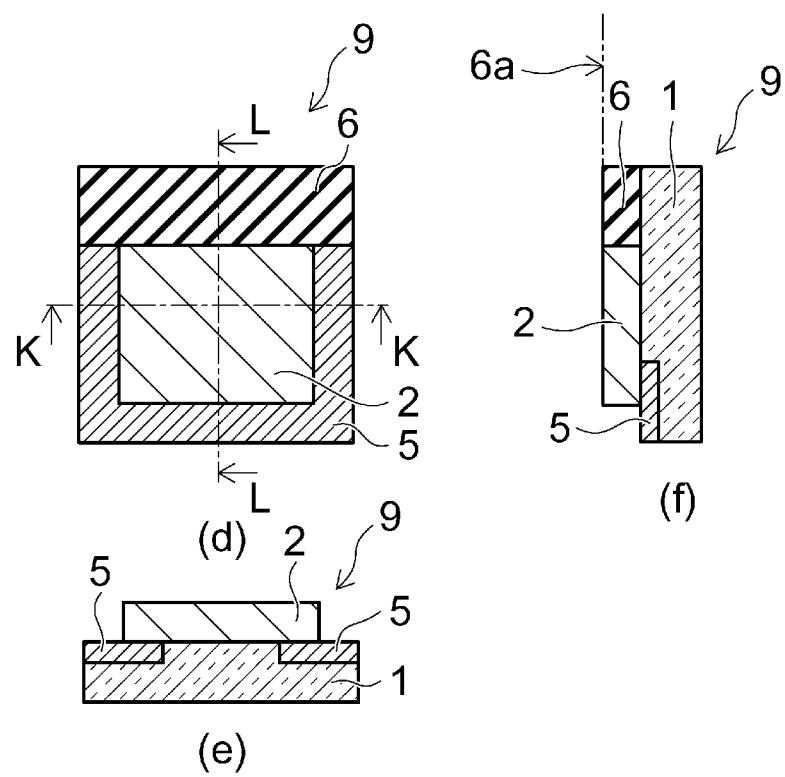
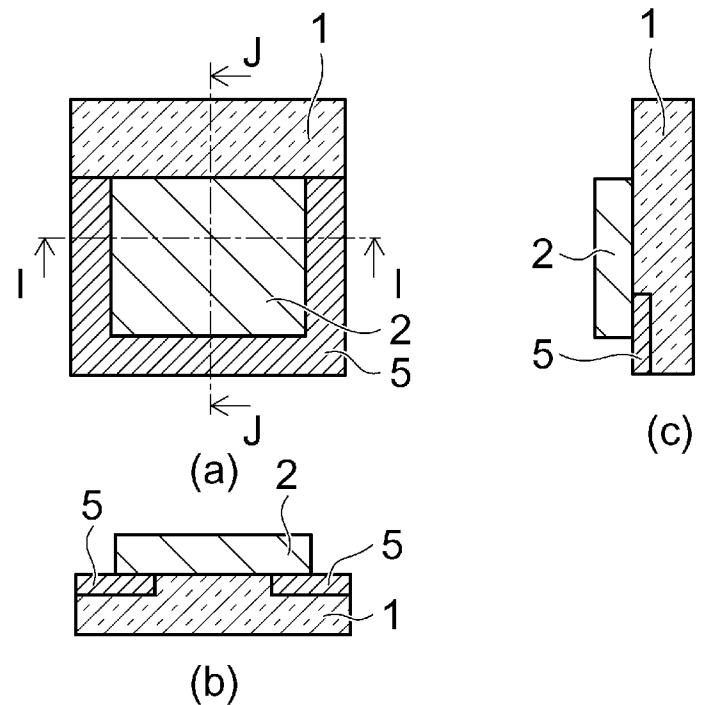
[図2]



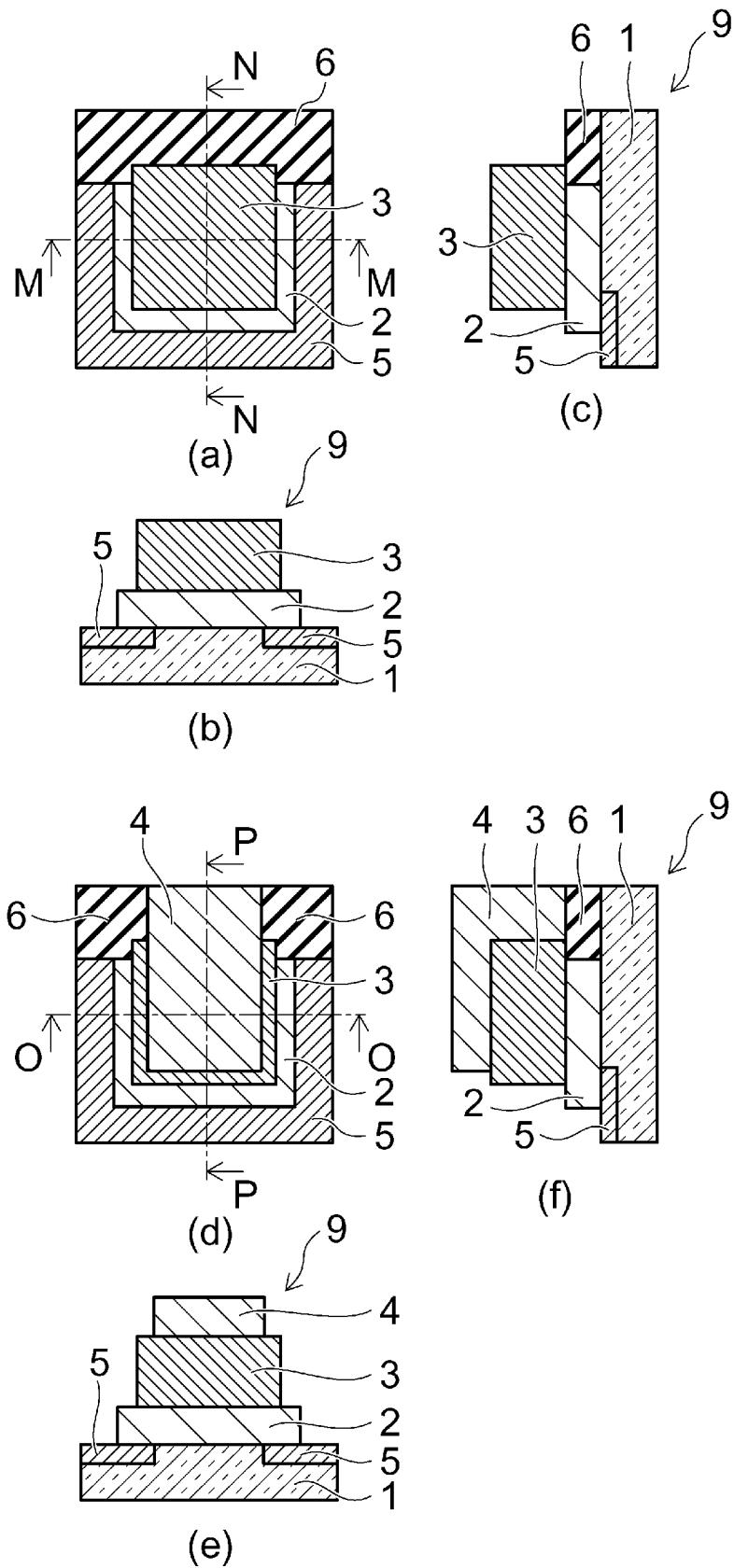
[図3]



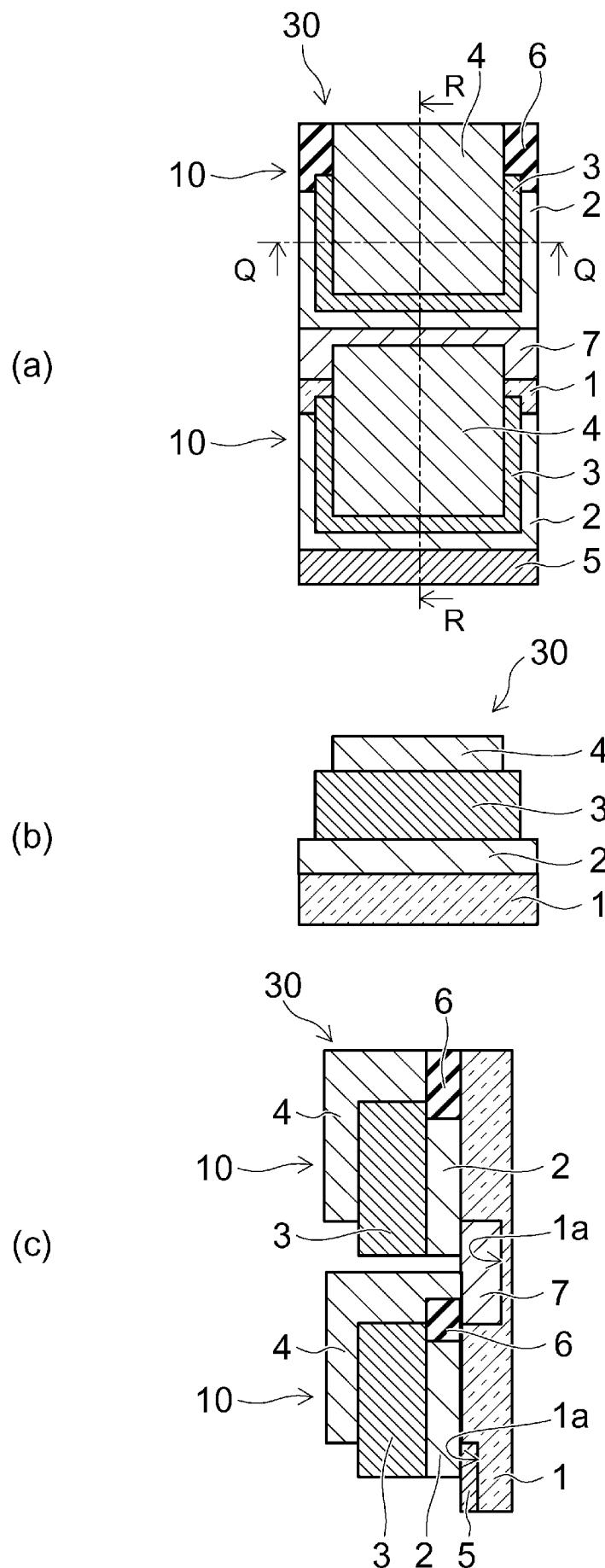
[図4]



[図5]



[図6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068659

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*H01L51/44 (2006.01) i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
*H01L51/42-51/48, H01L31/00-31/20*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-16671 A (Fujifilm Corp.), 24 January 2013 (24.01.2013), (Family: none)	1,3-5,7, 9-10,12-13 2,6,8,11, 14-20
X Y	JP 2008-118079 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 May 2008 (22.05.2008), (Family: none)	1,3-4,7, 9-10,12 2,5-6,8,11, 13-20
X	WO 2009/157244 A1 (Konica Minolta, Inc.), 30 December 2009 (30.12.2009), & JP 4539786 B	7,9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
*21 July 2015 (21.07.15)*

Date of mailing of the international search report  
*18 August 2015 (18.08.15)*

Name and mailing address of the ISA/  
 Japan Patent Office  
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
 Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2015/068659

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 58-148473 A (Semiconductor Energy Laboratory), 03 September 1983 (03.09.1983), (Family: none)	1-20
Y	JP 2013-225548 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 31 October 2013 (31.10.2013), (Family: none)	1-20

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/44(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/42-51/48, H01L31/00-31/20

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-16671 A (富士フィルム) 2013.01.24, (ファミリーなし)	1, 3-5, 7, 9-10, 12-13
Y		2, 6, 8, 11, 14-20
X	JP 2008-118079 A (信越化学工業) 2008.05.22,	1, 3-4, 7, 9-10, 12
Y	(ファミリーなし)	2, 5-6, 8, 11, 13-20

 C欄の続きにも文献が列举されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

21. 07. 2015

## 国際調査報告の発送日

18. 08. 2015

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

濱田 聖司

2K 9207

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2009/157244 A1 (コニカミノルタ) 2009.12.30, & JP 4539786 B	7, 9
Y	JP 58-148473 A (半導体エネルギー研究所) 1983.09.03, (ファミリーなし)	1-20
Y	JP 2013-225548 A (富士電機) 2013.10.31, (ファミリーなし)	1-20