

(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
2018年5月3日(03.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/079323 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 51/46 (2006.01) *H01L 51/44* (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) *H01L 51/48* (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/037390

(22) 国際出願日: 2017年10月16日(16.10.2017)

(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 2016-208062 2016年10月24日(24.10.2016) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 上谷 保則 (UETANI, Yasunori);
〒3003294 茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, 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.

(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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 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).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 光電変換素子

(57) Abstract: Provided is a photoelectric conversion element having a high open-end voltage. This photoelectric conversion element has an anode, a cathode, a perovskite compound-containing active layer interposed between the anode and the cathode, and a hole transport layer interposed between the anode and the active layer, wherein the hole transport layer comprises: a crosslinked product obtained by crosslinking a composition that contains a compound having one or more types of crosslinking groups and that contains at least one type of material selected from the group consisting of polymer compounds including, in a repeat unit, a thiophene structure optionally having a substituent, thiophene derivatives, aromatic amine compounds, and polymer compounds including, in a repeat unit, an aromatic amine residue; or a crosslinked product obtained by crosslinking a composition that contains a polymer compound having a crosslinking group and including an aromatic amine residue in a repeat unit.

(57) 要約: 開放端電圧が高い光電変換素子を提供する。光電変換素子は、陽極と、陰極と、陽極および陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔輸送層とを有し、正孔輸送層が、置換基を有していてもよいチオフェン構造を繰り返し単位に含む高分子化合物、チオフェン誘導体、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料と、1種以上の架橋基を有する化合物とを含む組成物を架橋させた架橋物、または芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む、かつ架橋基を有する高分子化合物を含む組成物を架橋させた架橋物を含む。

WO 2018/079323 A1

明 細 書

発明の名称：光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、ペロブスカイト型構造を有する化合物（ペロブスカイト化合物）を活性層に用いた光電変換素子が提案されている。

[0003] 例えば、非特許文献1には、透明電極であるITO上に、アミンポリマーを含む溶液を塗布することによって正孔輸送層を形成し、正孔輸送層上にペロブスカイト化合物を含む溶液を塗布することによって活性層を形成し、活性層上にフラーレン誘導体[6, 6]-フェニルC₆₀-酪酸メチルエステル（C₆₀PCBM）を含む溶液を塗布することによって電子輸送層を形成し、電子輸送層上にC₆₀フラーレン、BCP、陰極材料を蒸着することによって形成した光電変換素子が記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Advanced Energy Materials 2015 5号 1401855ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上述の非特許文献1に記載された光電変換素子では、得られる開放端電圧が十分ではなかった。

[0006] そこで、本発明の目的は、高い開放端電圧が得られる光電変換素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] すなわち、本発明は、以下の[1]～[8]にかかる発明を提供する。

[0008] [1] 陽極と、

陰極と、

前記陽極および前記陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、

前記陽極および前記活性層の間に設けられた正孔輸送層とを有し、

前記正孔輸送層が、置換基を有していてもよいチオフェン構造を繰り返し単位に含む高分子化合物、チオフェン誘導体、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料と、1種以上の架橋基を有する化合物とを含む組成物を架橋させた架橋物、または芳香族アミン残基を繰り返し単位に含み、かつ架橋基を有する高分子化合物を含む組成物を架橋させた架橋物を含む、光電変換素子。

[2] 前記架橋基を有する化合物がアミノ樹脂である、[1]に記載の光電変換素子。

[3] 前記アミノ樹脂の含有量が、前記組成物の50重量%以下である、[2]に記載の光電変換素子。

[4] 支持基板、前記陽極、前記正孔輸送層、前記活性層および前記陰極がこの順で積層された構造を有する、[1]～[3]のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[5] 前記活性層と前記陰極との間に設けられた電子輸送層をさらに有する、[1]～[4]のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[6] [1]～[5]のいずれか1つに記載の光電変換素子を有する有機光センサー。

[7] 陽極が設けられた支持基板を用意する工程と、

前記陽極上に、チオフェン環を含む繰り返し単位を含む高分子化合物、チオフェン誘導体、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料と、1種以上の架橋基を有する化合物とを含む組成物、または芳香族アミン残基を繰り返し単位に含み、かつ架橋基を有する高分子化合物を含む組成物を塗布して、

該組成物を架橋させて架橋物とすることにより正孔輸送層を形成する工程と、

前記正孔輸送層上に、ペロブスカイト化合物を含む活性層を形成する工程と、

前記活性層上に、陰極を形成する工程と、
を含む光電変換素子の製造方法。

〔８〕 前記活性層を形成する工程の後であって、前記陰極を形成する工程の前に、電子輸送層を形成する工程をさらに含み、該電子輸送層を形成する工程が、フラーレン類およびフラーレン類の誘導体からなる群より選ばれる１種以上の材料を含む塗布液を塗布することにより前記電子輸送層を形成する工程である、〔７〕に記載の光電変換素子の製造方法。

発明の効果

〔０００９〕 本発明によれば、ペロブスカイト化合物を活性層に用いた光電変換素子であって、高い開放端電圧が得られる光電変換素子およびその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔００１０〕 以下、本発明を詳細に説明する。

〔００１１〕 ＜１＞光電変換素子の構成

本発明の実施形態にかかる光電変換素子の構成例について説明する。

本発明の実施形態にかかる光電変換素子は、陽極と、陰極と、陽極および陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔輸送層とを有し、正孔輸送層が置換基を有していてもよいチオフェン構造を繰り返し単位に含む化合物、チオフェン誘導体、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物からなる群より選ばれる１種以上の材料と、１種以上の架橋基を有する化合物とを含む組成物を架橋させた架橋物、または芳香族アミン残基を繰り返し単位に含み、かつ架橋基を有する高分子化合物を含む組成物を架橋させた架橋物を含む。

[0012] 本発明の実施形態にかかる光電変換素子は、支持基板、陽極、正孔輸送層、活性層および陰極が、この順で積層された構成を有する光電変換素子であることが、特に製造工程をより簡便にすることができるため好ましく、支持基板、陽極、正孔輸送層、活性層、電子輸送層および陰極が、この順で積層された構成を有する光電変換素子であることがより好ましい。

[0013] 本発明の実施形態にかかる光電変換素子は、正孔輸送層に特徴を有している。そこでまず、正孔輸送層について説明する。

[0014] (正孔輸送層)

正孔輸送層は、陽極と活性層との間に設けられ、活性層から陽極へ正孔を輸送する機能を有する。また、活性層から陽極への電子の輸送を阻止し、再結合による光電変換効率の低下を防ぐ役割もある。正孔輸送層は、陽極に接して設けられることが好ましい。陽極と接して設けられる正孔輸送層を、特に正孔注入層という場合がある。

[0015] 本発明の実施形態にかかる光電変換素子の正孔輸送層は、置換基を有していてもよいチオフェン構造を繰り返し単位に含む高分子化合物、チオフェン誘導体、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物からなる群より選ばれる１種以上の材料と、１種以上の架橋基を有する化合物とを含む組成物を架橋させた架橋物、または芳香族アミン残基を繰り返し単位に含み、かつ架橋基を有する高分子化合物を含む組成物を架橋させた架橋物を含む。

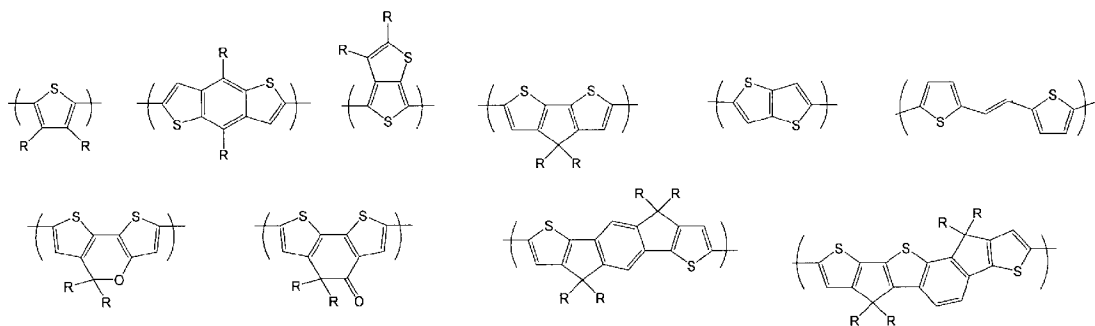
[0016] なお、本明細書において、「高分子化合物」とは、分子量（例えば、ポリスチレン換算の重量平均分子量）が１００００以上である化合物をいう。また「オリゴマー」とは、分子量が１０００以上、かつ１００００未満である重合体である化合物をいう。さらに「低分子化合物」とは、分子量が１０００以下である化合物をいう。

[0017] 置換基を有していてもよいチオフェン構造を繰り返し単位に含む高分子化合物、チオフェン誘導体、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物からなる群より選ばれる１種以上の材料は、

正孔輸送層の正孔輸送性を高めるために必要な材料（正孔輸送性材料）である。

[0018] 置換基を有していてもよいチオフェン構造を含む繰り返し単位の例としては、下記式で表される構成単位が挙げられる。

[0019] [化1]



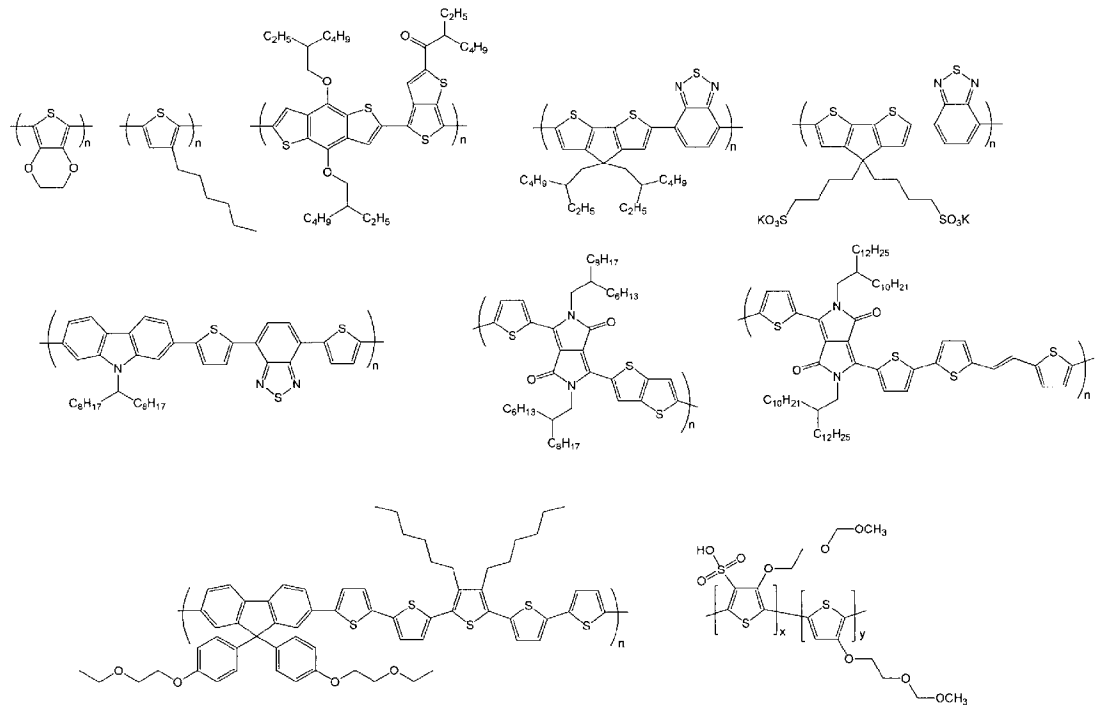
[0020] 前記式中、Rは水素原子または置換基を表す。

ここで、置換基の例としては、フッ素原子、炭素原子数1～60のアルキル基、炭素原子数1～60のアルコキシ基、炭素原子数1～60（好ましくは炭素原子数6～60）のアリール基、炭素原子数1～60（好ましくは炭素原子数4～60）のヘテロアリール基、炭素原子数1～60のアシル基および $-SO_3H$ で表される基が挙げられる。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子、 $-SO_3K$ で表される基、炭素原子数1～60のアルコキシ基または炭素原子数2～60のアルコシアルコキシ基で置換されていてもよい。複数個あるRは、同一であっても、異なってもよい。また、2個のRが結合して、環を形成していてもよい。

[0021] 「置換基を有していてもよいチオフェン構造を繰り返し単位に含む高分子化合物」の例としては、具体的には、下記式で表される高分子化合物が挙げられる。

[0022]

[化2]

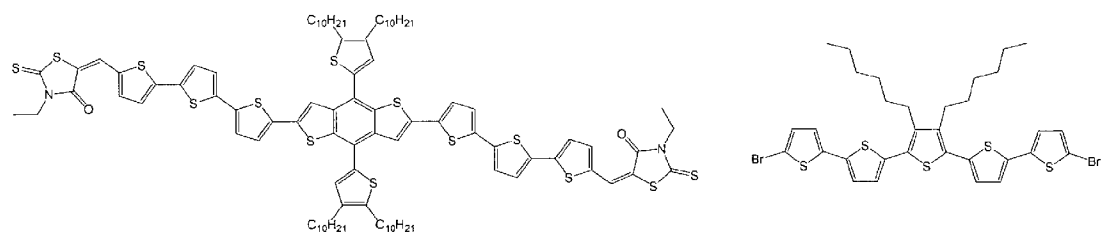


[0023] 前記式中、 n は1以上の整数であり、 x および y は、共重合比を表す。

[0024] 本発明において、チオフエン誘導体とは、チオフエン構造を含む低分子化合物またはオリゴマーを意味する。チオフエン誘導体は置換基を有していてもよい。チオフエン誘導体を含むチオフエン環の数は1個以上である。チオフエン環の数は、5～10個であることが好ましい。ここで、置換基としては、例えば、炭素原子数1～60のアルキル基、炭素原子数1～60のアルコキシ基、炭素原子数2～60のアルコキシアルコキシ基、並びにフッ素原子および臭素原子等のハロゲン原子が挙げられる。

[0025] チオフエン誘導体の例としては、具体的には、下記式で表されるチオフエン誘導体が挙げられる。

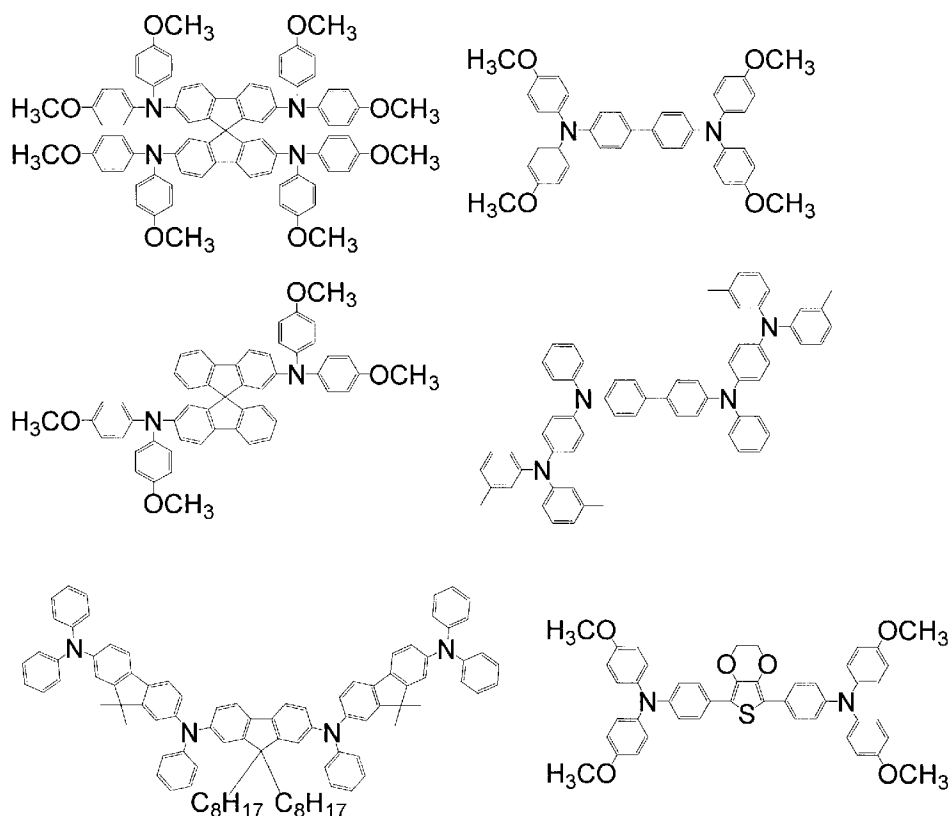
[0026] [化3]



[0027] 本発明において、芳香族アミン化合物とは、芳香族アミン残基を含む低分子化合物またはオリゴマーを意味する。芳香族アミン化合物は、1個以上の窒素原子を含む。芳香族アミン化合物は、2～4個の窒素原子を含むことが好ましい。芳香族アミン化合物は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、炭素原子数1～60のアルキル基、炭素原子数1～60のアルコキシ基が挙げられる。また、2個の置換基が結合して環を形成していてもよい。

芳香族アミン化合物の例としては、具体的には、下記式で表される芳香族アミン化合物が挙げられる。

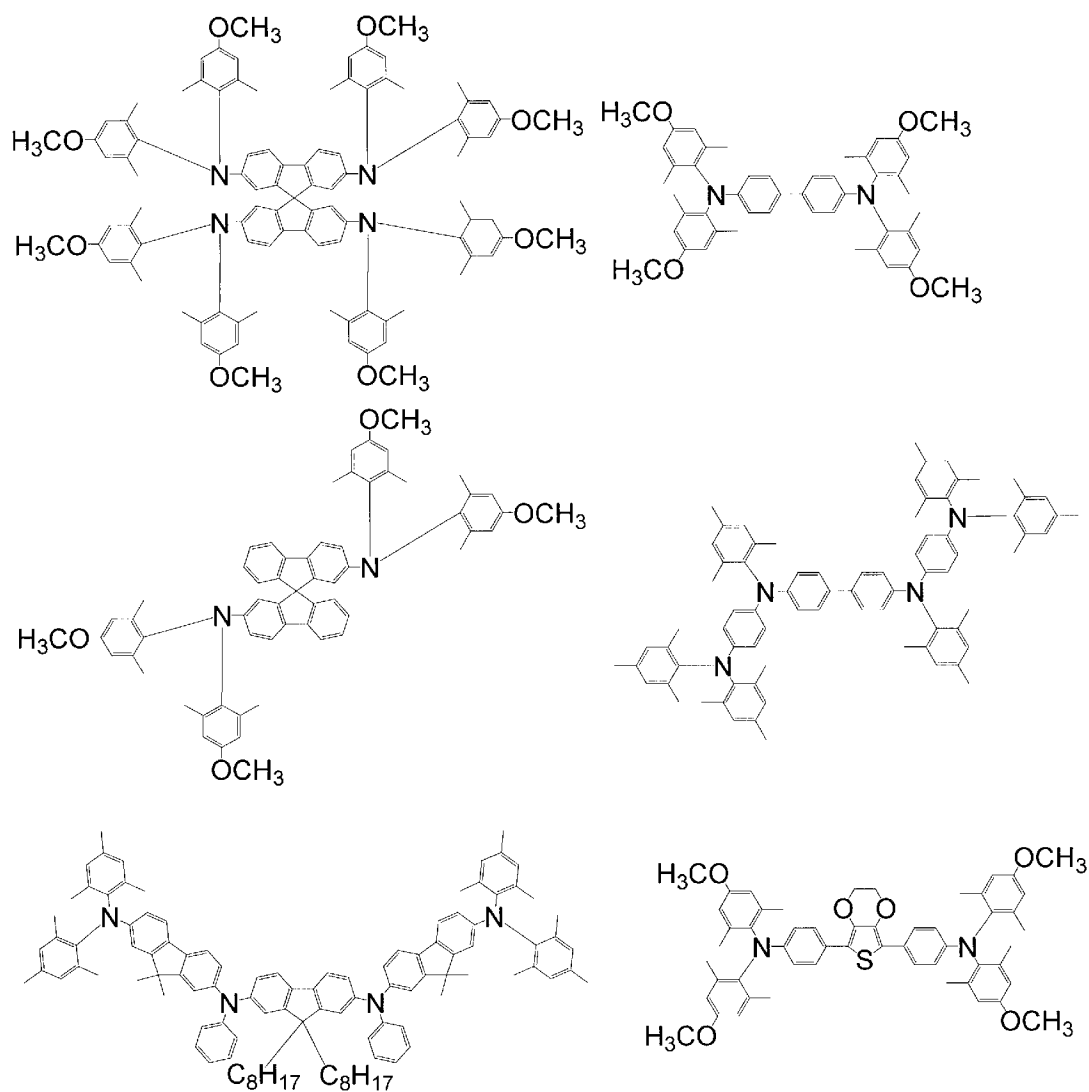
[0028] [化4]



[0029] 芳香族アミン化合物は、少なくとも3個の置換基を有するフェニル基を含むことが好ましい。

[0030] 少なくとも3個の置換基を有するフェニル基を含む芳香族アミン化合物の例としては、具体的には、下記式で表される芳香族アミン化合物が挙げられる。

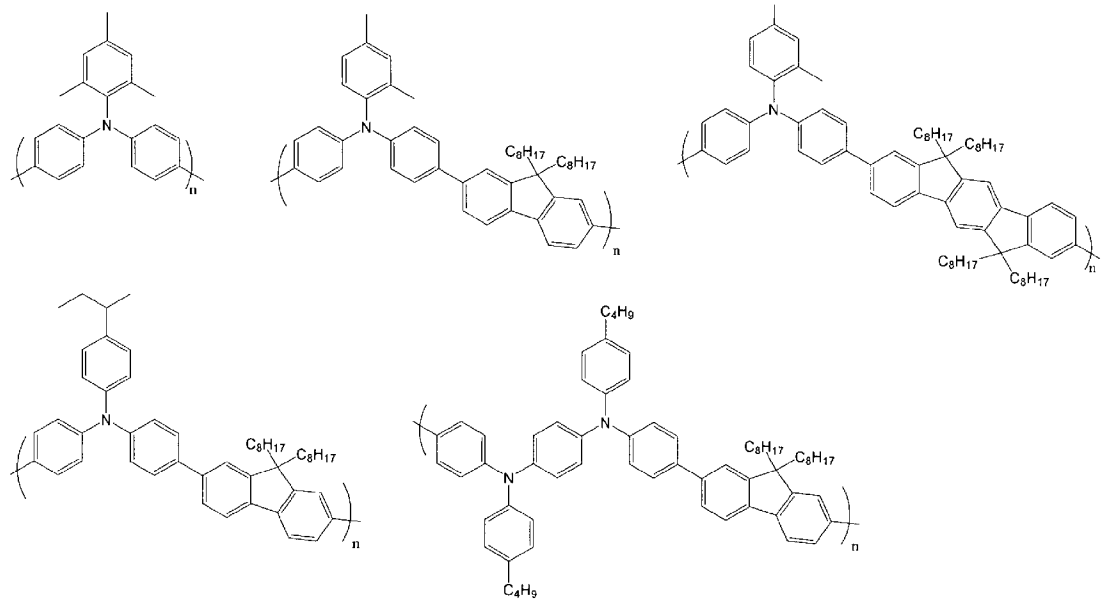
[0031] [化5]



[0032] 芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物の例としては、具体的には、下記式で表される高分子化合物が挙げられる。

[0033]

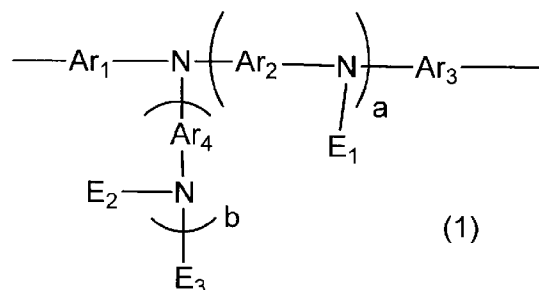
[化6]



[0034] 前記式中、 n は、1以上の整数である。

[0035] 芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物において、「芳香族アミン残基を含む繰り返し単位」とは、芳香族アミン化合物から水素原子を2個取り除いた残りの原子団をいう。芳香族アミン残基を含む繰り返し単位の例としては、下記式(1)で表される繰り返し単位が挙げられる。芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物は、少なくとも3個の置換基を有するフェニル基を含むことが好ましい。

[0036] [化7]



[0037] 前記式(1)中、

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 は、それぞれ独立に、下記アリーレン基(A1)または下記2価の複素環基(B1)を表す。

E_1 、 E_2 および E_3 は、それぞれ独立に、下記アリール基(A2)または下

記 1 価の複素環基 (B 2) を表す。

a および b は、それぞれ独立に、0 または 1 を表し、かつ $0 \leq a + b \leq 1$ である。

アリーレン基 (A 1) :

アリーレン基 (A 1) は、芳香族炭化水素から、水素原子 2 個を除いた残りの原子団であり、ベンゼン環または縮合環を含む基、および、独立したベンゼン環および縮合環から選ばれる 2 個以上の環が直接またはビニレン等の基を介して結合した基も含まれる。アリーレン基 (A 1) は置換基を有していてもよい。

[0038] ここで、アリーレン基 (A 1) が有し得る置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、およびシアノ基等が挙げられる。

[0039] イミン残基とは、イミン化合物 (分子内に、 $-N=C-$ で表される 2 価の基を含む有機化合物をいう。) から水素原子 1 個を除いた基を意味する。イミン化合物の例としては、アルジミン、ケチミンおよびこれらが含む窒素原子に直接的に結合する水素原子が、アルキル基等で置換された化合物が挙げられる。

[0040] アミド基とは、アミドから窒素原子に結合した水素原子 1 個を除いた基を意味する。アミド基の具体例としては、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基などが挙げら

れる。

[0041] 酸イミド基とは、環状構造を有する酸イミドに結合する水素原子1個を除いた基を意味する。

[0042] なお、本明細書で例示される基において、「置換」と付された基は、その基がさらに置換基を有していることを意味している。かかる置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基およびヘテロアリール基が挙げられる。

[0043] アリーレン基（A1）が有し得る置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基または1価の複素環基が好ましい。

[0044] 無置換のアリーレン基の炭素原子数（すなわち、置換基の炭素原子数を含めないアリーレン基の炭素原子数）は、通常6～60程度であり、好ましくは6～20である。

[0045] 2価の複素環基（B1）：

2価の複素環基（B1）は、複素環式化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団であり、2価の複素環基は置換基を有していてもよい。

[0046] ここで、複素環式化合物とは、環式構造を有する有機化合物のうち、環を構成する原子が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素等のヘテロ原子を含む化合物をいう。

[0047] ここで、2価の複素環基（B1）が有し得る置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、およびシアノ基等が挙げられる。

[0048] 2価の複素環基（B 1）が有し得る置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基または1価の複素環基が好ましい。

[0049] 無置換の2価の複素環基の炭素原子数（すなわち、置換基の炭素原子数を含めない2価の複素環基の炭素原子数）は、通常3～60程度である。

[0050] アリール基（A 2）：

アリール基（A 2）は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基およびハロゲン原子からなる群より選ばれる置換基を有していてもよいアリール基である。ここで、無置換のアリール基（A 2）の炭素原子数（すなわち、置換基の炭素原子数を含めないアリール基の炭素原子数）は、通常6～60程度であり、好ましくは6～30である。

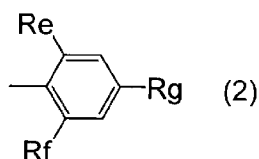
[0051] 1価の複素環基（B 2）：

1価の複素環基（B 2）は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基およびハロゲン原子からなる群より選ばれる置換基を有していてもよい1価の複素環基である。ここで、無置換の1価の複素環基（B 2）の炭素原子数（すなわち、置換基の炭素原子数を含めない1価の複素環基の炭素原子数）は、通常4～60程度である。

[0052] アリール基（A 2）は、置換基を3個以上有するアリール基であることが好ましく、置換基を3個以上有するフェニル基、置換基を3個以上有するナ

フチル基または置換基を3個以上有するアントリル基であることがより好ましく、下記式(2)で表される基であることがさらに好ましい。

[0053] [化8]



[0054] 式(2)中、Re、RfおよびRgは、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表す。

[0055] 芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物は、さらに、下記式(3)、下記式(4)、下記式(5)または下記式(6)で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0056] $-Ar_{12}-$ (3)

$-Ar_{12}-X_1-(Ar_{13}-X_2)_c-Ar_{14}-$ (4)

$-Ar_{12}-X_2-$ (5)

$-X_2-$ (6)

[0057] 前記式(3)～(6)中、

Ar_{12} 、 Ar_{13} および Ar_{14} は、それぞれ独立に、アリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を表す。

X_1 は、 $-CR_2=CR_3-$ で表される基、 $-C\equiv C-$ で表される基または $-(SiR_5R_6)_d-$ で表される基を表す。

X_2 は、 $-CR_2=CR_3-$ で表される基、 $-C\equiv C-$ で表される基、 $-N($

R_4) - で表される基、または $-(SiR_5R_6)_d-$ で表される基を表す。

R_2 および R_3 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。

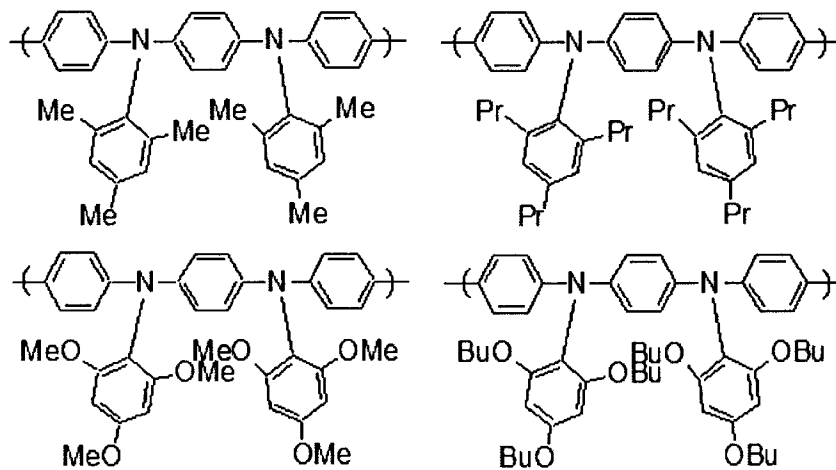
R_4 、 R_5 および R_6 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはアリールアルキル基を表す。

c は 0 ~ 2 の整数を表す。 d は 1 ~ 12 の整数を表す。

Ar_{13} 、 R_2 、 R_3 、 R_5 および R_6 がそれぞれ複数個存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

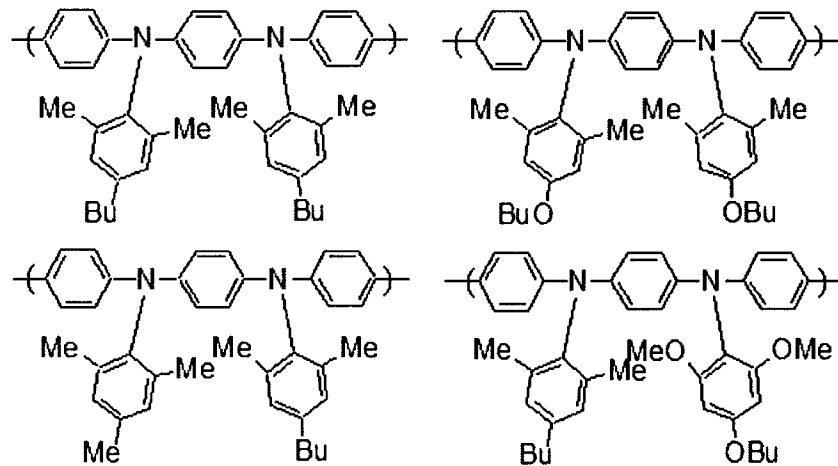
[0058] 前記式 (1) で表される繰り返し単位であって、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 が無置換のフェニレン基であり、 $a = 1$ であり、 $b = 0$ である繰り返し単位の例としては、具体的には、下記式で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0059] [化9]



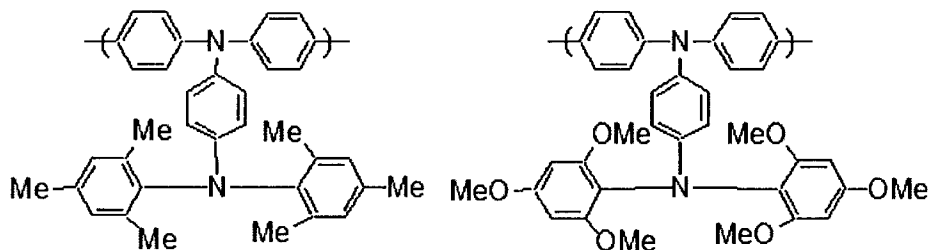
[0060]

[化10]

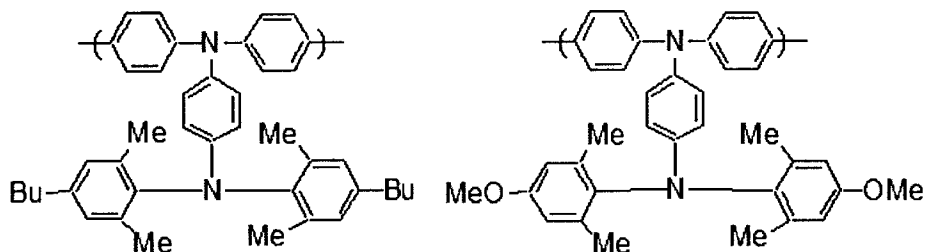


[0061] 式(1)で表される繰り返し単位であって、 $A r_1$ 、 $A r_2$ 、 $A r_3$ および $A r_4$ が無置換のフェニレン基であり、 $a = 0$ であり、 $b = 1$ である繰り返し単位の例としては、具体的には、下記式で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0062] [化11]

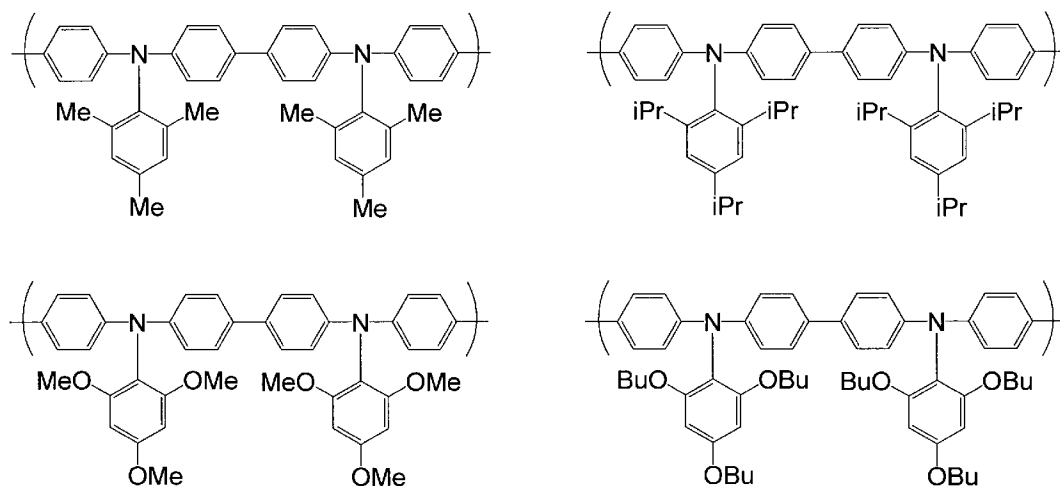


[0063] [化12]



[0064] 式(1)で表される繰り返し単位であって、 $A r_1$ 、 $A r_3$ および $A r_4$ が無置換のフェニレン基であり、 $A r_2$ がビフェニレン基であり、 $a = 1$ であり、 $b = 0$ である繰り返し単位の例としては、具体的には、下記式で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0065] [化13]



[0066] 前記式中、Meはメチル基を表し、iPrはイソプロピル基を表し、Buはブチル基を表し、MeOはメトキシ基を表し、BuOはブチルオキシ基をそれぞれ表す。

[0067] 光電変換素子の光電変換効率を向上させる観点からは、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物が好ましく、芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物を用いることがより好ましい。

[0068] 架橋基を有する化合物による「架橋」とは、複数の官能基を有する低分子化合物同士、高分子化合物同士、低分子化合物と高分子化合物とが分子間反応し、低分子化合物同士、高分子化合物同士または低分子化合物と高分子化合物とが分子間で共有結合し、三次元網目構造を形成することをいう。また、「架橋」を生じさせることができる官能基を「架橋基」という。

[0069] 架橋基を有する化合物は、高分子化合物であっても低分子化合物であってもよい。架橋基を有する化合物は、その構造中に1種以上の架橋基を1個以上有していればよい。

[0070] 架橋基を有する化合物が、例えば、繰り返し単位を含む低分子化合物または高分子化合物である場合には、架橋基を繰り返し単位中に有していても、架橋基を末端基として有していてもよい。架橋基を有する化合物の例としては、複数の架橋基を有する低分子量体あるいはオリゴマー（架橋剤）が挙げ

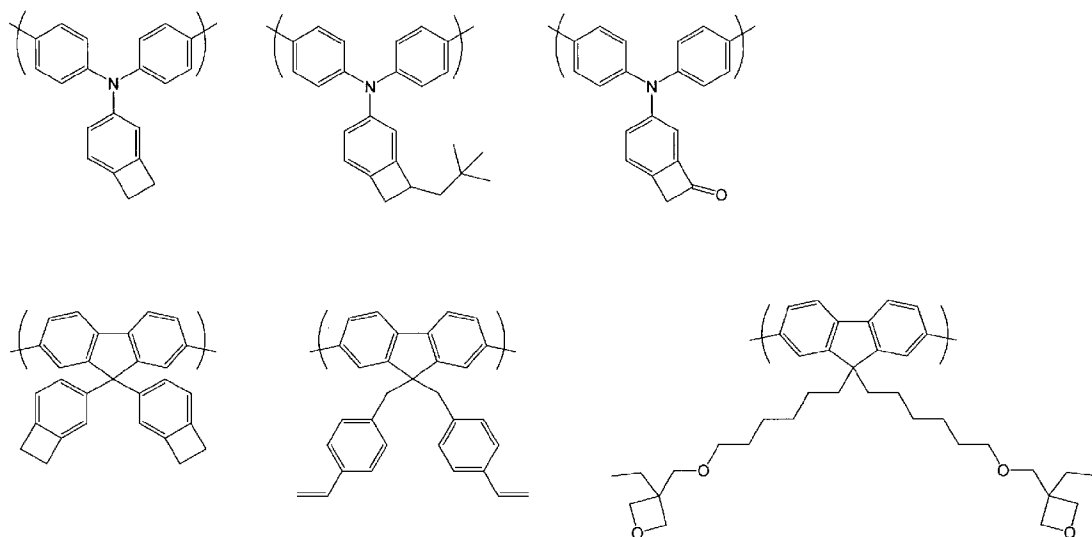
られる。

[0071] 架橋基の例としては、炭素－炭素多重結合を有する基（例えば、ビニル基、アセチレン基、ブテニル基、アクリル基、アクリルアミド基、メタクリル基、メタクリルアミド基、アレーン基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルアミノ基、フリル基、ピロール基、チオフェン基、シロール基等）、小員環（例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、エポキシ基、オキセタン基、ジケテン基、エピスルフィド基等）を有する基、ラクトン基、ラクタム基、およびシロキサン誘導体を含有する基等がある。また、上記基の他に、縮合反応を起こす基の例として、メチロール基、アルコキシメチロール基が挙げられ、エステル結合やアミド結合を形成可能な基の組み合わせなども利用できる。このような基の組み合わせとしては、例えば、エステル基とアミノ基との組み合わせ、エステル基とヒドロキシ基との組み合わせが挙げられる。

[0072] 架橋基を有する化合物である低分子化合物または高分子化合物を構成し得る、架橋基を有する繰り返し単位の例としては、芳香族アミン残基を含む繰り返し単位、フルオレン構造を含む繰り返し単位が挙げられる。

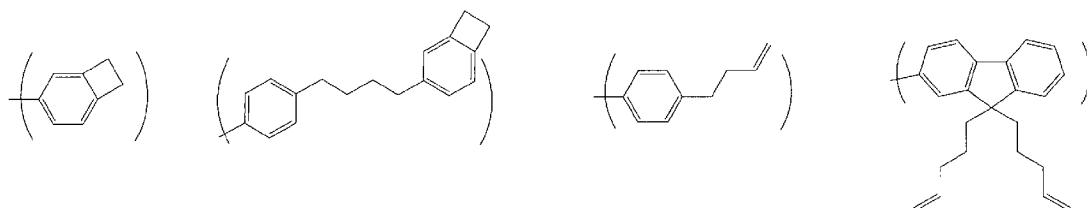
[0073] 芳香族アミン残基を含む繰り返し単位、フルオレン構造を含む繰り返し単位の例としては、具体的には、下記式で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0074] [化14]



[0075] 架橋基を有する化合物における、末端基（置換基）である架橋基の例としては、具体的には、下記式で表される 1 価の基が挙げられる。

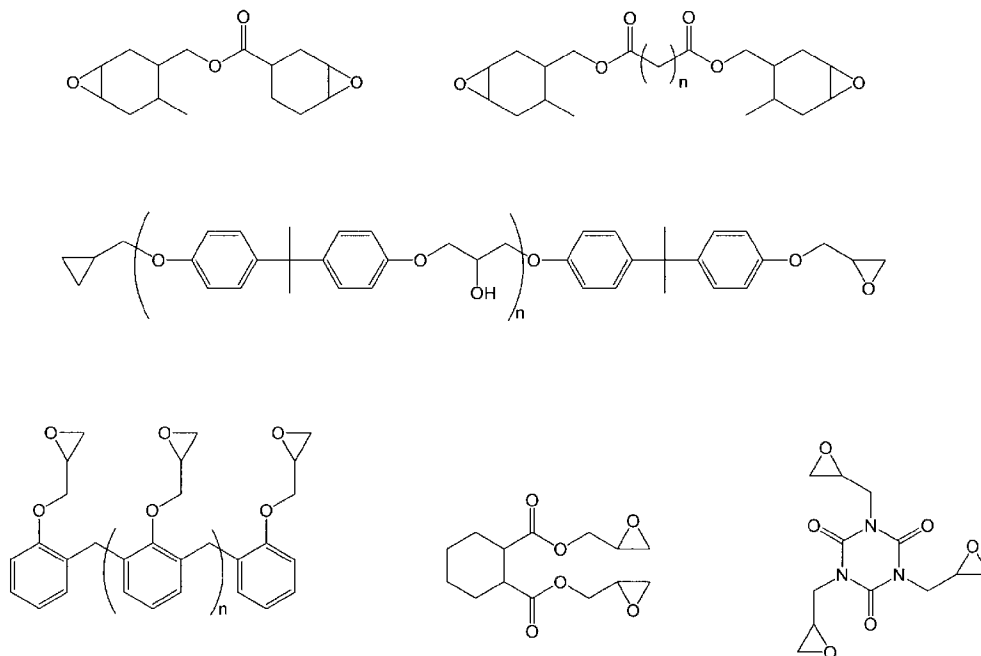
[0076] [化15]



[0077] 複数の架橋基を有する低分子量体あるいはオリゴマー（架橋剤）の例としては、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、アミノ樹脂、フェノール樹脂、およびポリイソシアナート化合物などが挙げられる。

[0078] 架橋基を有する化合物であるエポキシ樹脂は、その分子内に架橋基としてエポキシ基を有する化合物である。エポキシ樹脂の例としては、具体的には下記式で表される化合物が挙げられる。

[0079] [化16]

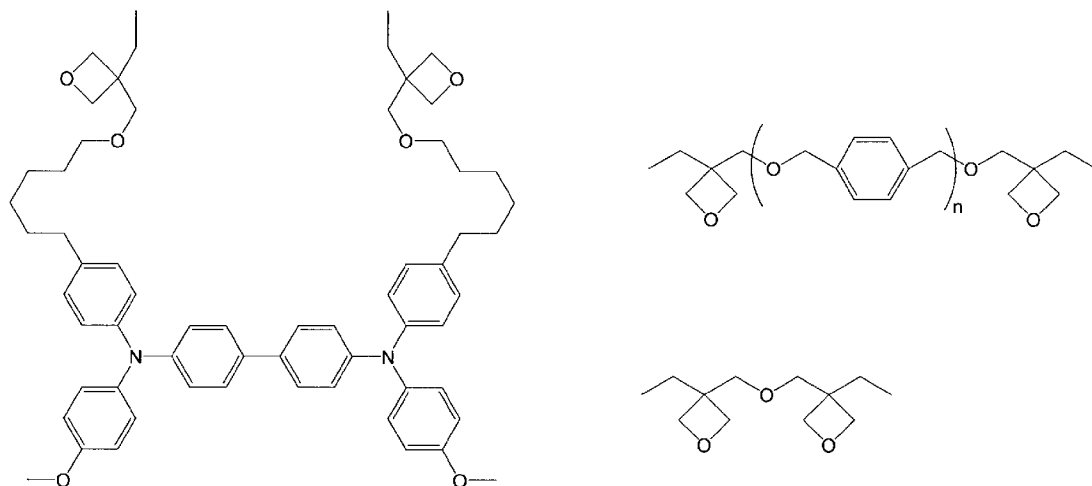


[0080] 前記式中、 n は、前記定義のとおりである。

[0081] オキセタン樹脂は、その分子内に架橋基としてオキセタン基を有する化合物である。オキセタン樹脂の例としては、具体的には下記式で表される化合物

物が挙げられる。

[0082] [化17]

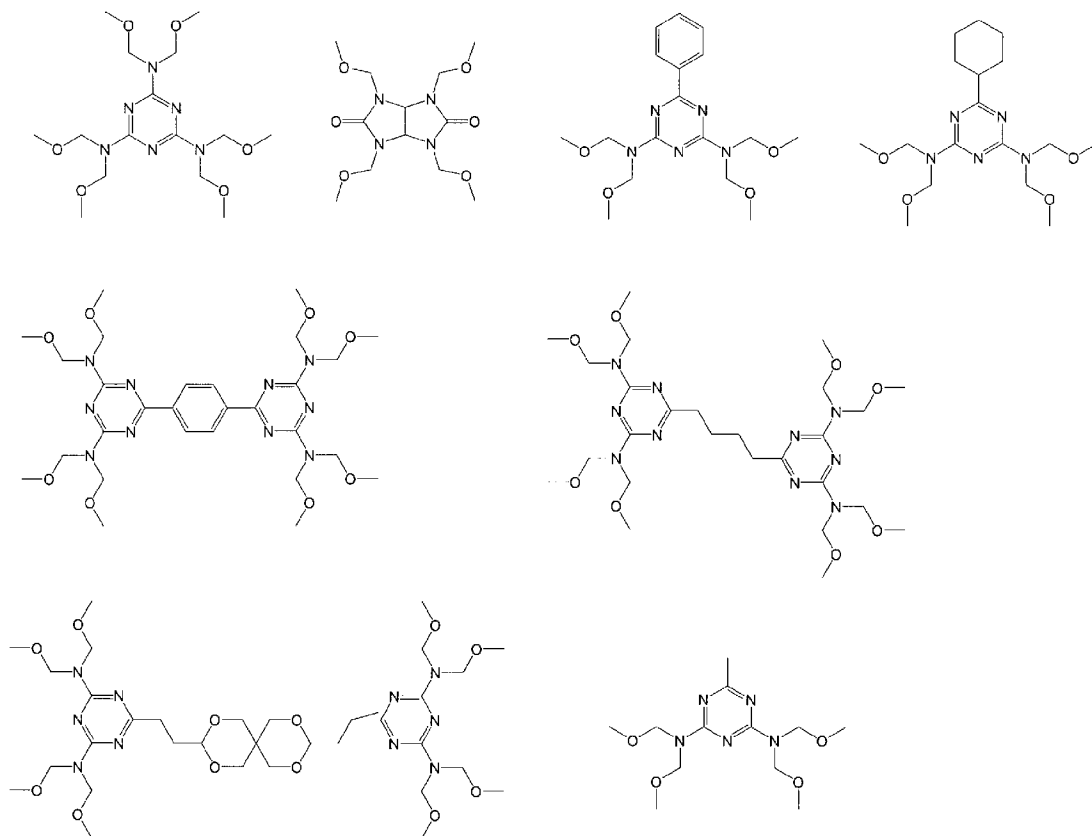


[0083] 前記式中、 n は、前記定義のとおりである。

[0084] 架橋基を有する化合物であるアミノ樹脂は、尿素、メラミン、ベンゾグアニジン、グリコールウリルなどのアミノ基を有する化合物のアミノ基にホルムアルデヒドを付加してメチロール化するか、またはアルコール縮合によりアルコキシ化した化合物（樹脂）である。アミノ樹脂の例としては、具体的には下記式で表される化合物が挙げられる。

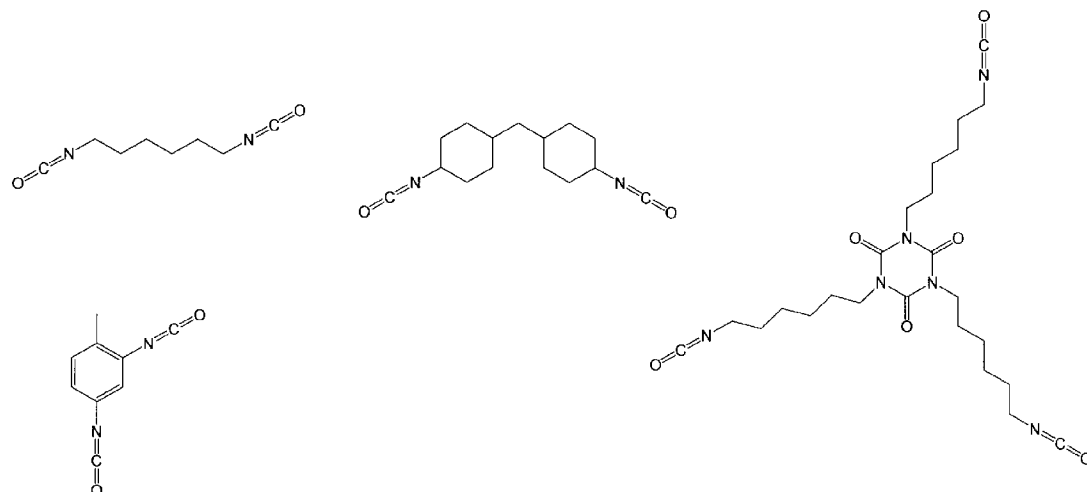
[0085]

[化18]



[0086] 架橋基を有する化合物であるポリイソシアナート化合物は、イソシアナート基を2個以上その構造中に有する化合物である。ポリイソシアナート化合物の例としては、具体的には下記式で表される化合物が挙げられる。

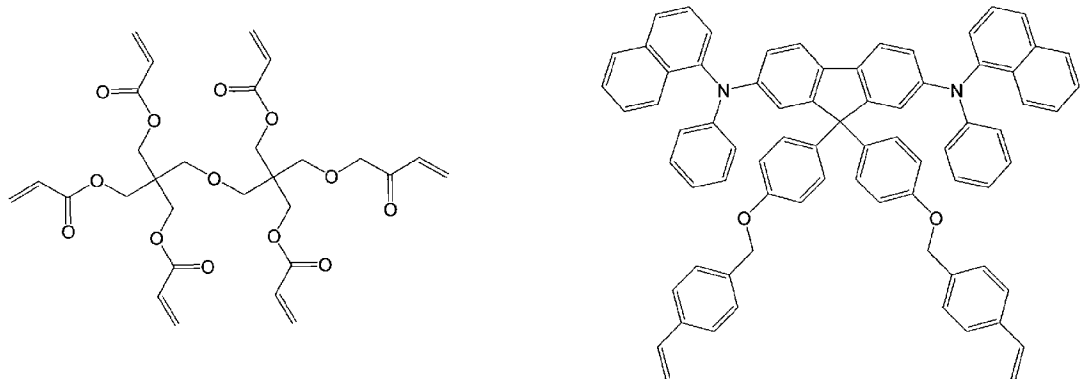
[0087] [化19]



[0088] その他、架橋基を有する化合物（架橋剤）の例としては、炭素-炭素多重

結合を有する基を架橋基として複数有する化合物が挙げられる。炭素－炭素多重結合を有する基を架橋基として複数個有する化合物の例としては、具体的には下記式で表される化合物が挙げられる。

[0089] [化20]



[0090] 組成物における架橋基を有する化合物の含有量は、正孔輸送性を向上させる観点から、組成物全体の50重量%以下であることが好ましい。架橋基を有する化合物の含有量は、開放端電圧をより大きくする観点から、組成物全体の1重量%以上であることが好ましい。

[0091] 架橋基を有する化合物のうちアミノ樹脂は、安価であり、光電変換素子の開放端電圧、ひいては光電変換効率を高くすることができるため好ましい。

[0092] 架橋基を有する化合物が、高分子化合物であり、この高分子化合物が十分な量（数）の芳香族アミン残基を繰り返し単位として含む場合には、より高い正孔輸送性が確保できるので、組成物には、さらに芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物を混合しなくてもよい。

[0093] 以下、本発明の実施形態にかかる光電変換素子についての正孔輸送層以外の構成要素について説明する。

[0094] （支持基板）

本発明の実施形態にかかる光電変換素子は、通常、支持基板上に形成される。支持基板には、光電変換素子を製造する際に化学的に変化しない材料が好適に用いられる。支持基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板、高分子フィルム、およびシリコン基板等が挙げられる。

[0095] 透明または不透明な電極側から光を取り込む形態であって、このような電

極側に支持基板が設けられる光電変換素子の場合には、支持基板には光透過性の高い基板が好適に用いられる。

また、不透明な支持基板上に光電変換素子を作製する場合には、陽極側から光を取り込むことができないため、陰極を透明または半透明な電極として構成することが好ましい。このような電極を用いることにより、たとえ不透明な支持基板を用いたとしても、支持基板側とは反対側の透明または半透明な電極側から光を取り込むことができる。

[0096] 本発明の実施形態にかかる光電変換素子において、陽極および陰極のうちの少なくとも一方の電極は、透明または半透明であることが好ましい。

[0097] (陽極)

陽極には、導電性の金属酸化物膜、金属薄膜、および、有機物を含む導電膜等が用いられる。陽極の材料としては、例えば、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、インジウムスズ酸化物 (Indium Tin Oxide : ITO)、フッ素化スズ酸化物 (Fluorine Tin Oxide : FTO)、インジウム亜鉛酸化物 (Indium Zinc Oxide : IZO)、金、白金、銀、銅、アルミニウム、ポリアニリンおよびその誘導体、並びに、ポリチオフェンおよびその誘導体等が用いられる。これらの中でも、陽極の材料としては、ITO、FTO、IZO、酸化スズが好適に用いられる。なお、陽極側から光を取り込む構成の光電変換素子では、通常、上述の陽極を構成する薄膜の厚さを、光が透過する程度の厚さとした透明または半透明な電極が、陽極として用いられる。

[0098] (活性層)

活性層は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する機能を有する層である。

本発明の実施形態にかかる光電変換素子の活性層は、ペロブスカイト化合物を含む。ペロブスカイト化合物は、通常、結晶構造を有している。透明または半透明の電極側から入射した光は、活性層中において、結晶構造を有するペロブスカイト化合物に吸収されて電子および正孔を生成する。生成した

電子と正孔とが活性層中を移動して互いに異なる電極に至ることにより、光電変換素子の外部に電気エネルギー（電流）として取り出される。

[0099] 活性層は、ペロブスカイト化合物の他に、他の成分を含んでもよい。活性層が含み得るペロブスカイト化合物以外の他の成分の例としては、電子供与性化合物、電子受容性化合物、紫外線吸収剤、酸化防止剤、吸収した光により電荷を発生させる機能を増感するための増感剤、紫外線に対する安定性を増強するための光安定剤、および、機械的特性を高めるためのバインダーが挙げられる。

[0100] 本発明の実施形態にかかる光電変換素子が有する活性層に含まれるペロブスカイト化合物の具体例および好ましい例を、以下に示す。

[0101] 本発明の実施形態にかかるペロブスカイト化合物は、有機物および無機物がペロブスカイト構造の構成要素となっているペロブスカイト化合物（有機無機ハイブリッド構造のペロブスカイト化合物）であることが好ましい。

[0102] 本発明の実施形態にかかる光電変換素子における活性層の材料として用いられるペロブスカイト化合物は、下記式（a）～式（d）で表される化合物であることが好ましい。

[0103] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{M}^1\text{X}^1_3$ (a)

式（a）中、 M^1 は、2価の金属であり、複数個ある X^1 は、それぞれ独立に、F、Cl、BrまたはIである。

式（a）中、 M^1 で表される2価の金属としては、例えば、Cu、Ni、Mn、Fe、Co、Pd、Ge、Sn、Pb、Euが挙げられる。

[0104] $(\text{R}^{10}\text{NH}_3)_2\text{M}^1\text{X}^1_4$ (b)

式（b）中、 R^{10} は、炭素原子数が2以上である、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、1価の複素環基または1価の芳香族複素環基である。 M^1 および X^1 は、前記定義のとおりである。

[0105] 式（b）中、 R^{10} で表されるアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、シクロアルキル基であってもよい。 R^{10} で表されるアルキル基の炭素原子数は、通常2～40であり、2～30であることが好ましい。

- [0106] 式 (b) 中、 R^{10} で表されるアルキル基としては、例えば、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、イコサニル基、ドコサニル基、トリアコンタニル基、テトラコンタニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。
- [0107] 式 (b) 中、 R^{10} で表されるアルケニル基の炭素原子数は、通常 2 ~ 30 であり、2 ~ 20 であることが好ましい。 R^{10} で表されるアルケニル基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、オレイル基、アリル基が挙げられる。
- [0108] 式 (b) 中、 R^{10} で表されるアラルキル基の炭素原子数は、通常 7 ~ 40 であり、7 ~ 30 であることが好ましい。 R^{10} で表されるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基が挙げられる。
- [0109] 式 (b) 中、 R^{10} で表されるアリール基の炭素原子数は、通常 6 ~ 30 であり、6 ~ 20 であることが好ましい。 R^{10} で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、*p*-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニリル基が挙げられる。
- [0110] 式 (b) 中、 R^{10} で表される 1 価の複素環基の炭素原子数は、通常 1 ~ 30 であり、1 ~ 20 であることが好ましい。 R^{10} で表される 1 価の芳香族複素環基の炭素原子数は、通常 2 ~ 30 であり、2 ~ 20 であることが好ましい。 R^{10} で表される 1 価の複素環基または 1 価の芳香族複素環基としては、例えば、ピロリジル基、イミダゾリジニル基、モルホリル基、オキサゾリル基、オキサゾリジニル基、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、カルボリ

ニル基、ジアザカルバゾリル基、フタラジニル基が挙げられる。

[0111] $\text{HC} (= \text{NH}_2) \text{NH}_2 \text{M}^1 \text{X}^1_3$ (c)

式(c)中、 M^1 および X^1 は、前記定義のとおりである。

[0112] $\text{M}^2 \text{X}^1_3$ (d)

式(d)中、 M^2 はカリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムから選ばれる金属である。

式(d)中、 X^1 は、前記定義のとおりである。

[0113] 本発明の実施形態にかかる光電変換素子において、ペロブスカイト化合物は1種のみを活性層の材料として用いてもよいし、複数種を用いてもよい。

[0114] 本発明の実施形態にかかる光電変換素子に用いられ得るペロブスカイト化合物は、式(a)または式(c)で表される化合物であることがより好ましい。式(a)で表される化合物のうち、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ または $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ が好ましい。式(c)で表される化合物のうち、 $\text{HC} (= \text{NH}_2) \text{NH}_2 \text{PbI}_3$ 、 $\text{HC} (= \text{NH}_2) \text{NH}_2 \text{PbBr}_3$ 、 $\text{HC} (= \text{NH}_2) \text{NH}_2 \text{SnI}_3$ 、 $\text{HC} (= \text{NH}_2) \text{NH}_2 \text{SnBr}_3$ がより好ましい。

[0115] (電子輸送層)

本発明の実施形態にかかる光電変換素子は、活性層と陰極との間に設けられた電子輸送層をさらに有することが好ましい。

[0116] 電子輸送層を形成するための電子輸送性材料は、有機化合物であっても無機化合物であってもよい。

[0117] 有機化合物である電子輸送性材料は、低分子有機化合物であっても、高分子有機化合物であってもよい。

[0118] 低分子有機化合物である電子輸送性材料としては、例えば、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンおよびその誘導体、ベンゾキノンおよびその誘導体、ナフトキノンおよびその誘導体、アントラキノンおよびその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタンおよびその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンおよびその誘導体、ジフェノキノン誘

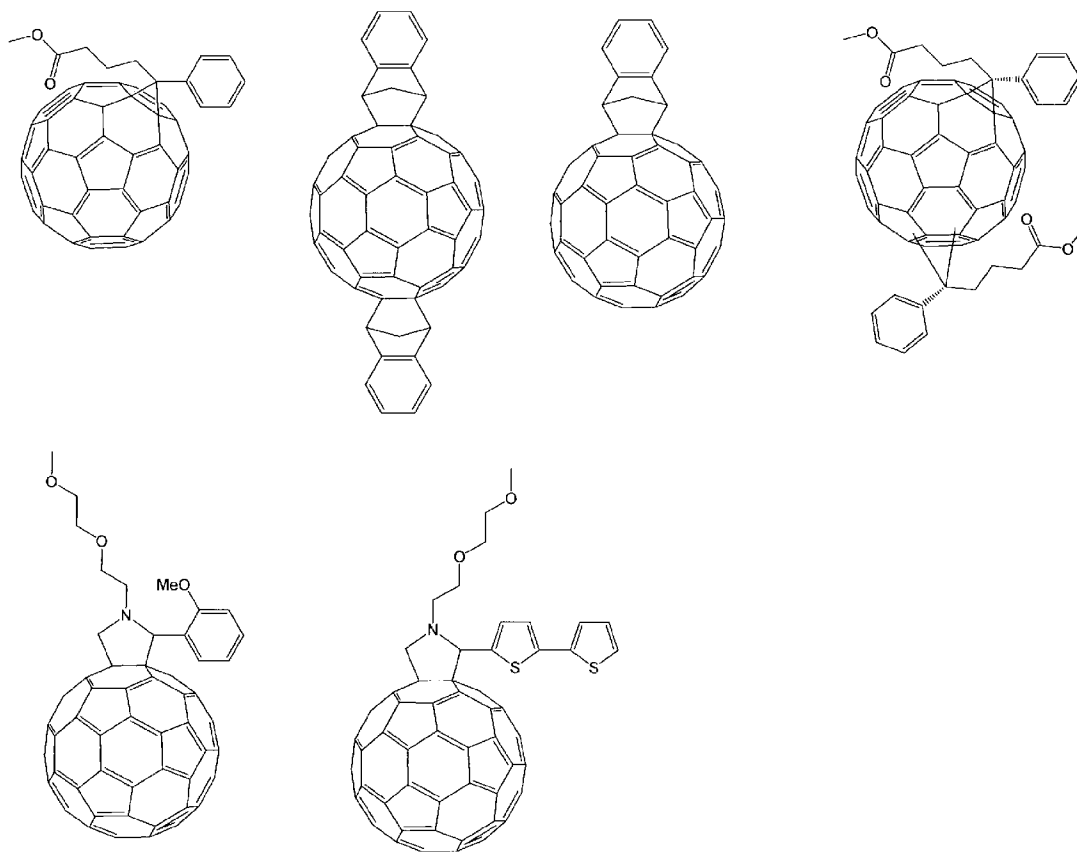
導体、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、ポリフルオレンおよびその誘導体、 C_{60} フラーレン等のフラーレン類およびその誘導体、並びに、バソクプロイン等のフェナントレン誘導体等が挙げられる。

[0119] 高分子有機化合物である電子輸送性材料としては、例えば、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構造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、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、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、並びに、ポリフルオレンおよびその誘導体等が挙げられる。

[0120] これらの電子輸送性材料の中でも、フラーレン類およびその誘導体が好ましい。フラーレン類としては、 C_{60} フラーレン、炭素原子数が70以上であるフラーレン、カーボンナノチューブ、および、それらの誘導体等が挙げられる。 C_{60} フラーレンの誘導体の具体例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

[0121]

[化21]



[0122] 無機化合物である電子輸送性材料としては、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム、GZO（ガリウムドーパ酸化亜鉛）、ATO（アンチモンドープ酸化スズ）、AZO（アルミニウムドーパ酸化亜鉛）が挙げられる。これらの中でも、酸化亜鉛、ガリウムドーパ酸化亜鉛またはアルミニウムドーパ酸化亜鉛が好ましい。電子輸送層を形成する際には、粒子状の酸化亜鉛、ガリウムドーパ酸化亜鉛またはアルミニウムドーパ酸化亜鉛を含む塗布液を用いて、電子輸送層を形成することが好ましい。このような電子輸送性材料としては、酸化亜鉛のナノ粒子、ガリウムドーパ酸化亜鉛のナノ粒子またはアルミニウムドーパ酸化亜鉛のナノ粒子を用いて、電子輸送層を形成することが好ましく、酸化亜鉛のナノ粒子、ガリウムドーパ酸化亜鉛のナノ粒子またはアルミニウムドーパ酸化亜鉛のナノ粒子のみからなる電子輸送性材料を用いて、電子輸送層を形成することがより好ましい。

[0123] 酸化亜鉛のナノ粒子、ガリウムドープ酸化亜鉛のナノ粒子およびアルミニウムドープ酸化亜鉛のナノ粒子の球相当の平均粒子径は、1 nm～1000 nmであることが好ましく、10 nm～100 nmであることがより好ましい。平均粒子径は、例えば、レーザー光散乱法、X線回折法等によって測定することができる。

[0124] (陰極)

陰極は、単層の形態であっても、複数の層が積層された形態であってもよい。陰極の材料としては、金属、導電性高分子化合物等を用いることができる。

[0125] 陰極の材料としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム、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、錫等の金属；これらの金属からなる群より選ばれる2種類以上の金属を含む合金；グラファイト、グラファイト層間化合物等が挙げられる。

[0126] 合金としては、例えば、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、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、カルシウム－アルミニウム合金等が挙げられる。

[0127] 透明または半透明の陰極の材料としては、例えば、導電性の金属酸化物、半透明の金属等が挙げられる。透明または半透明の陰極の材料としては、具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ；これらの複合体であるITO、IZO等の導電性材料；NESEA、金、白金、銀、銅が挙げられる。これらの中でも、ITO、IZO、酸化スズ等の導電性材料が好ましい。

[0128] 陰極は、導電性物質のナノ粒子または導電性物質のナノワイヤーのみから構成されていてもよい。また、特表2010-525526号公報に記載されているように、導電性物質のナノ粒子または導電性物質のナノワイヤーが

、導電性ポリマー等の所定の媒体中に分散して構成されていてもよい。ここで、導電性物質の例としては、金、銀等の金属；ITO等の酸化物；カーボンナノチューブ等が挙げられる。

[0129] <2>光電変換素子の製造方法

既に説明したとおり、本発明の実施形態にかかる光電変換素子は、支持基板、陽極、正孔輸送層、活性層および陰極がこの順で積層された構造を有する、いわゆる逆積層構造を有していることが好ましい。よって、以下、かかる態様の光電変換素子の製造方法について説明する。

[0130] 本発明の実施形態にかかる光電変換素子の製造方法は、陽極が設けられた支持基板を用意する工程と、

前記陽極上に、チオフェン環を含む繰り返し単位を含む高分子化合物、チオフェン誘導体、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料と、1種以上の架橋基を有する化合物とを含む組成物、または芳香族アミン残基を繰り返し単位に含み、かつ架橋基を有する高分子化合物を含む組成物を塗布して、該組成物を架橋させて架橋物とすることにより正孔輸送層を形成する工程と、

前記正孔輸送層上に、ペロブスカイト化合物を含む活性層を形成する工程と、

前記活性層上に、フラーレン類およびフラーレン類の誘導体からなる群より選ばれる1種以上の材料を含む塗布液を塗布することにより電子輸送層を形成する工程と、

前記電子輸送層上に陰極を形成する工程とを含む。以下、各工程について説明する。

[0131] (陽極が設けられた支持基板を用意する工程)

陽極は、既に説明した陽極の材料を、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等によって、既に説明した材料によって構成される支持基板上に形成することができる。陽極の材料として、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の有機材料を用いる場合、有機材料を含む塗布液を用いて、塗布法によって陽極を形成してもよい。また、金属インク、金属ペーストまたは熔融状態の低融点金属等を用いて、塗布法によって陽極を形成してもよい。陽極は、オゾンUV処理、コロナ処理、超音波処理等の表面処理が施されていてもよい。

[0132] また、既に説明した陽極の材料（例えば、ITOなど）で形成された導電性の薄膜が設けられた、既に説明した材料により構成される支持基板を市場より入手し、必要に応じて、導電性の薄膜をパターニングすることにより陽極を形成することにより、陽極が設けられた支持基板を用意することができる。

[0133] （正孔輸送層の形成工程）

本発明の実施形態にかかる正孔輸送層の形成工程は、陽極上に、チオフェン環を含む繰り返し単位を含む高分子化合物、チオフェン誘導体、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料と、1種以上の架橋基を有する化合物とを含む組成物、または芳香族アミン残基を繰り返し単位に含み、かつ架橋基を有する高分子化合物を含む組成物を塗布して、該組成物を架橋させて架橋物とすることにより行われる。

[0134] 正孔輸送層の形成方法は特に限定されない。工程の簡易化の観点からは、塗布法によって正孔輸送層を形成することが好ましい。正孔輸送層は、例えば、既に説明した正孔輸送層の材料と溶媒とを含む塗布液（組成物）を塗布することにより形成することができる。

[0135] 塗布法で用いられる塗布液が含み得る溶媒としては、例えば、水、アルコール、ケトン、および炭化水素等が挙げられる。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブトキシエタノール、およびメトキシブタノール等が挙げられる。ケトンの具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、およびシクロヘキサ

ノン等が挙げられる。炭化水素の具体例としては、*n*-ペンタン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリン、クロロベンゼン、およびオルトジクロロベンゼン等が挙げられる。塗布液は、1種類単独の溶媒を含んでいてもよく、2種類以上の溶媒を含んでいてもよく、上記で例示した溶媒を2種類以上含んでいてもよい。塗布液における溶媒の量は、正孔輸送層の材料1重量に対し、1重量倍以上10000重量倍以下であることが好ましく、10重量倍以上1000重量倍以下であることがより好ましい。

[0136] 正孔輸送層の材料と溶媒とを含む塗布液を塗布する方法（塗布法）としては、例えば、スピコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキシソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、およびキャピラリーコート法等が挙げられる。これらの中でも、スピコート法、フレキシソ印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法が好ましい。

[0137] 正孔輸送層の材料と溶媒とを含む塗布液を塗布して得られる塗布膜を、加熱処理、風乾処理、減圧処理等に供することにより、塗布膜から溶媒を除くことが好ましい。さらに、加熱処理または光照射を加えることで架橋基を反応させることで架橋（硬化）させ、架橋物とすることにより正孔輸送層が形成される。

[0138] 正孔輸送層を形成するための塗布膜の架橋反応は、熱または光によって行われる。熱または光による架橋反応を促進するために、正孔輸送層を形成するための組成物（塗布液）には、熱または光によって、酸、塩基、ラジカルなどを発生する開始剤を混合してもよい。

[0139] 架橋反応により形成された正孔輸送層は、正孔輸送層に接するようにその上側に形成される、例えば発光層の塗布液（溶媒）に対して難溶であるだけでなく、正孔輸送層に接するように形成される層よりもさらに上側に形成さ

れる、電子輸送層などの塗布液（溶媒）に対しても難溶であることが好ましい。

[0140] このようにすれば、正孔輸送層よりも後に形成される、より上側に位置する層を形成するための塗布液（溶媒）による正孔輸送層の劣化による影響をより抑制することができる。

[0141] よって、正孔輸送層は、正孔輸送層よりも後に形成される、より上側に位置する層を形成するための塗布液（溶媒）のいずれに対しても、残膜率が50%以上であることが好ましい。

[0142] （活性層の形成工程）

活性層の形成方法は特に限定されない。工程の簡易化の観点からは、塗布法によって活性層を形成することが好ましい。活性層は、例えば、既に説明したペロブスカイト化合物と、溶媒とを含む塗布液を塗布することにより形成することができる。ペロブスカイト化合物は、前駆体溶液を用いた自己組織化反応により合成することができる。

[0143] 本実施形態にかかる活性層の形成工程は、正孔輸送層上に、ペロブスカイト化合物を含む活性層を形成する工程である。

[0144] 上記方法以外の活性層の形成方法としては、金属ハロゲン化物と溶媒とを含む塗布液を塗布した後、金属ハロゲン化物の膜に、ハロゲン化アンモニウムと溶媒を含む塗布液またはハロゲン化アミンと溶媒とを含む塗布液を塗布する方法、あるいは、金属ハロゲン化物と溶媒とを含む塗布液を塗布した後、金属ハロゲン化合物の膜を、ハロゲン化アンモニウムと溶媒とを含む塗布液またはハロゲン化アミンと溶媒とを含む塗布液に浸漬させる方法によっても形成することができる。

[0145] すなわち、活性層は、例えば、正孔注入層上または正孔輸送層上に、ヨウ化鉛と溶媒とを含む塗布液を塗布した後、ヨウ化鉛の膜に、ヨウ化メチルアンモニウムと溶媒とを含む塗布液を塗布することによって形成することができる。

[0146] 溶媒は、金属ハロゲン化物、ハロゲン化アンモニウムまたはハロゲン化ア

ミンの1重量に対し、1重量倍以上10000重量倍以下であることが好ましく、10重量倍以上1000重量倍以下であることがより好ましい。

[0147] 上記の活性層の形成工程にかかる各塗布工程後においては、塗布膜を、加熱処理、風乾処理、減圧処理等に供することにより、溶媒を除くことが好ましい。

[0148] 活性層を塗布法により形成する際に用いる塗布液に含まれる溶媒としては、例えば、エステル類（例えば、メチルホルメート、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート、ペンチルアセテート等）、ケトン類（例えば、 γ -ブチロラクトン、Nメチルー2-ピロリドン、アセトン、ジメチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等）、エーテル類（例えば、ジエチルエーテル、メチルーtert-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、アニソール、フェネトール等）、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチルー2-ブタノール、メトキシプロパノール、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノール、2-フルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール等）、グリコールエーテル（セロソルブ）類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル等）、アミド系溶剤（例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等）、ニトリル系溶剤（例えば、アセトニトリル、イソブチロニトリル、プロピオニトリル、メトキシアセトニトリル等）、カーボネート系溶剤（例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネ

ート等)、ハロゲン化炭化水素(例えば、塩化メチレン、ジクロロメタン、クロロホルム等)、炭化水素(例えば、*n*-ペンタン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等)、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの溶媒は、分岐構造を有していてもよく、環状構造を有していてもよい。また、これらの溶媒は、エステル類、ケトン類、エーテル類およびアルコール類の官能基(例えば、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OH$)のいずれかを2つ以上有していてもよい。エステル類、ケトン類、エーテル類およびアルコール類の炭化水素部分に結合している水素原子は、ハロゲン原子(特に、フッ素原子)で置換されていてもよい。また、塗布液は、1種類単独の溶媒を含んでいてもよく、2種類以上の溶媒を含んでいてもよく、上記で例示した溶媒を2種類以上含んでいてもよい。

[0149] ペロブスカイト化合物と溶媒とを含む塗布液、金属ハロゲン化物と溶媒とを含む溶液、ハロゲン化アンモニウムと溶媒とを含む溶液、および、ハロゲン化アミンと溶媒とを含む溶液を塗布する方法としては、例えば、スピコート法、キャストリング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、キャピラリーコート法等が挙げられる。これらの中でも、スピコート法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法が好ましい。

[0150] (電子輸送層の形成工程)

本発明の実施形態にかかる光電変換素子の製造方法は、活性層と陰極との間に設けられた電子輸送層を形成する工程をさらに含んでいてもよい。

[0151] 具体的には、本実施形態にかかる光電変換素子の製造方法は、活性層を形成する工程の後であって、陰極を形成する工程の前に、電子輸送層を形成する工程をさらに含み得る。

[0152] 電子輸送層の形成方法は特に限定されない。工程の簡易化の観点からは、塗布法によって電子輸送層を形成することが好ましい。すなわち、活性層の

形成後、かつ、陰極の形成前に、前述した電子輸送性材料と溶媒を含む塗布液を活性層上に塗布し、必要に応じて乾燥処理（加熱処理）を行うなどして溶媒を除くことによって電子輸送層を形成することが好ましい。

[0153] 本実施形態にかかる光電変換素子の製造方法においては、電子輸送層を形成する工程が、フラーレン類およびフラーレン類の誘導体からなる群より選ばれる1種以上の材料を含む塗布液を塗布することにより電子輸送層を形成する工程とすることが好ましい。

[0154] 電子輸送層の形成にかかる塗布法で用いる塗布液は、エマルション（乳濁液）、サスペンション（懸濁液）等の分散液であってもよい。塗布液は、塗布液が塗布される層（活性層等）に与える損傷が少ない塗布液であることが好ましく、具体的には、塗布液が塗布される層（活性層等）を溶解し難い塗布液とすることが好ましい。

[0155] 既に説明した電子輸送性材料を含む塗布液に含まれる溶媒としては、例えば、アルコール、ケトン、炭化水素等が挙げられる。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブトキシエタノール、メトキシブタノール等が挙げられる。ケトンの具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。炭化水素の具体例としては、n-ペンタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン等が挙げられる。塗布液は、1種類単独の溶媒を含んでいてもよく、2種類以上の溶媒を含んでいてもよく、前記溶媒を2種類以上含んでいてもよい。溶媒は、電子輸送性材料1重量に対し、1重量倍以上10000重量倍以下であることが好ましく、10重量倍以上1000重量倍以下であることがより好ましい。

[0156] （陰極の形成工程）

陰極は、既に説明した陰極の材料を、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、塗布法等によって、活性層上または電子

輸送層上に成膜することで形成することができる。本実施形態にかかる陰極の形成工程は、活性層上に陰極を形成する工程である。

[0157] 陰極の材料が、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、導電性物質のナノ粒子、導電性物質のナノワイヤーまたは導電性物質のナノチューブである場合には、これらの材料と、溶媒とを含むマルション（乳濁液）、サスペンション（懸濁液）等を用いて、塗布法によって陰極を形成することができる。

[0158] また、陰極の材料が、導電性物質を含む場合、導電性物質を含む塗布液、金属インク、金属ペースト、熔融状態の低融点金属等を用いて、塗布法によって陰極を形成してもよい。陰極の材料と溶媒とを含む塗布液の塗布法としては、既に説明した活性層の形成工程と同様の方法が挙げられる。

[0159] 陰極を塗布法により形成する際に用いる塗布液に含まれる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、ビスクロヘキシル、*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炭化水素溶媒；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、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素溶媒；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不飽和炭化水素溶媒；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル溶媒；水、アルコール等が挙げられる。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブトキシエタノール、メトキシブタノール等が挙げられる。塗布液は、1種類単独の溶媒を含んでいてもよく、2種類以上の溶媒を含んでいてもよく、上記溶媒を2種類以上含んでいてもよい。

[0160] 活性層がペロブスカイト構造を有する化合物を含む場合には、活性層は塗布液（溶媒）を透過させやすくなる傾向がある。よって、電子輸送層などの活性層の直上の機能層の形成に用いられる塗布液が、形成された活性層を溶

解しない場合であっても、さらに支持基板側に位置している正孔輸送層等の活性層の直下の機能層を溶解してしまうおそれがある。

[0161] しかしながら、本発明の光電変換素子の製造方法によれば、正孔輸送層は架橋基が架橋されて硬化された架橋物を含むため、上側の層（活性層など）を形成するための塗布液（溶媒）に対して溶解しにくく、結果として物理的にも電氣的にも劣化しにくい。

[0162] したがって、本発明の実施形態にかかる光電変換素子の製造方法によれば、正孔輸送層の劣化を抑制することができるため、光電変換素子の開放端電圧、ひいては光電変換効率を向上させることができる。

[0163] （光電変換素子の適用例）

本発明の実施形態にかかる光電変換素子は、透明または半透明の電極側から太陽光等の光を入射させることにより、電極間に光起電力を発生させることができる。結果として、光電変換素子を太陽電池として動作させることができる。本実施形態にかかる光電変換素子を含む太陽電池は、有機無機ハイブリッド構造のペロブスカイト化合物を活性層を含む太陽電池であることが好ましい。このような太陽電池を複数集積することにより、薄膜太陽電池モジュールとして用いることもできる。

[0164] 本発明の実施形態にかかる光電変換素子は、透明または半透明の電極側に太陽光等の光を照射することにより、電極間に光起電力が発生させることができるため、太陽電池として動作させることができる。本発明の光電変換素子を含む太陽電池は、活性層に有機無機ハイブリッド構造のペロブスカイト化合物を含む光電変換素子を含むことが好ましい。このような太陽電池を複数集積することにより有機薄膜太陽電池モジュールとして用いることもできる。

[0165] また、本発明の実施形態にかかる光電変換素子は、電極間に電圧を印加した状態で、透明または半透明の電極側に光を照射することにより、光電流を流すことができるため、光センサーとして動作させることができる。よって光電変換素子を複数集積することによりイメージセンサーとして用いること

もできる。

実施例

[0166] 以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示す。本発明は下記に示される実施例に限定されるものではない。

[0167] ポリスチレン換算の数平均分子量は、下記のカラム、検出器、移動相を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求めた。

カラム：TOSOH TSKgel SuperHM-H（2本）+ TSKgel SuperH2000（4.6mm i.d. × 15cm）

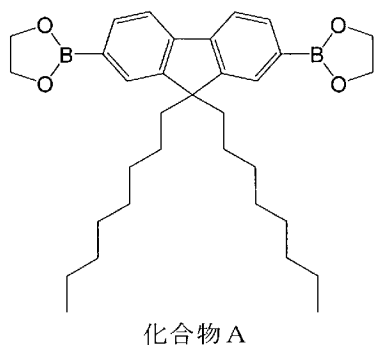
検出器：RI（SHIMADZU RID-10A）

移動相：クロロホルムまたはテトラヒドロフラン（THF）

[0168] <合成例1>（高分子化合物1の合成）

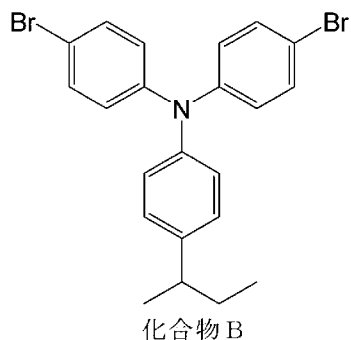
5 Lセパラブルフラスコに、トリスカプリリルメチルアンモニウムクロリド（Triscaprylylmethylammoniumchloride、商品名：Aliquat 336）（40.18 g）、下記式で表される化合物A（234.06 g）、下記式で表される化合物B（172.06 g）、および下記式で表される化合物C（28.5528 g）をセパラブルフラスコに加え、セパラブルフラスコ内の雰囲気窒素ガスを窒素ガスで置換した。

[0169] [化22]

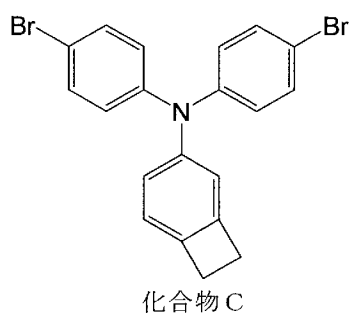


[0170]

[化23]



[0171] [化24]



[0172] セパラブルフラスコに、アルゴンガスでバブリングしたトルエン（2620 g）を加え、攪拌しながらさらに30分間バブリングした。その後、酢酸パラジウム（99.1 mg）、トリス（オートリル）ホスフィン（937.0 mg）をさらに加えた。

[0173] なお、薬包紙などに付着していた上記の酢酸パラジウム、トリス（オートリル）ホスフィンをトルエン（158 g）で洗い流すことにより、全量をセパラブルフラスコ内に加え、95℃に加熱した。

[0174] セパラブルフラスコに17.5重量%炭酸ナトリウム水溶液（855 g）を滴下後、バス温度を110℃に昇温して加熱しつつ、9.5時間攪拌した後、フェニルボロン酸（5.39 g）をトルエン96 mLに溶解させて加え、14時間攪拌した。

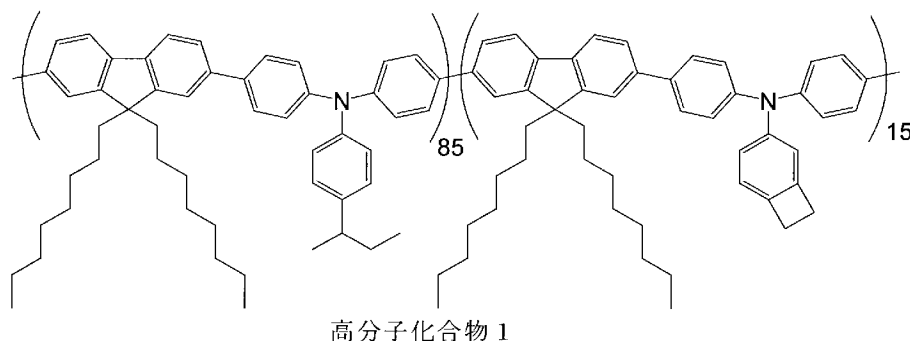
[0175] セパラブルフラスコにトルエン（200 mL）をさらに加え、反応液を分液した。分液した反応液の有機相を3重量%酢酸水溶液（850 mL）で2回、さらに水（850 mL）とナトリウムN，N-ジエチルジチオカルバメート（19.89 g）とを加え、4時間攪拌した。

[0176] さらに分液後、シリカゲル－アルミナカラムを通し、トルエンで洗浄した。得られたトルエン溶液をメタノール（50 L）に滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈殿を、メタノールで洗浄した。減圧乾燥後、トルエン（11 L）に溶解させ、得られたトルエン溶液をメタノール（50 L）に滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈殿を、ろ過し、減圧乾燥して、278.39 g の高分子化合物 1 を得た。

[0177] 高分子化合物 1 のポリスチレン換算の数平均分子量 M_n は 7.7×10^4 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w は 3.8×10^5 であった。

[0178] 高分子化合物 1 は、仕込み原料の量から求めた理論値から、下記式で表される形態をとる高分子化合物と推定される。

[0179] [化25]



[0180] <合成例 2>（高分子化合物 2 の合成）

窒素ガス雰囲気下、化合物 A（2.4290 g）および化合物 C（2.4940 g）と、溶媒であるトルエン（30 mL）との混合物を約 80℃ に加熱した後に、ビス〔トリス（2-メトキシフェニル）ホスフィン〕パラジウムジクロリド（2.17 mg）、20 重量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（12.9 g）を加え、還流下で約 5 時間攪拌した。

次に、フェニルボロン酸（0.1219 g）を加え、さらに還流下で約 4 時間攪拌した。

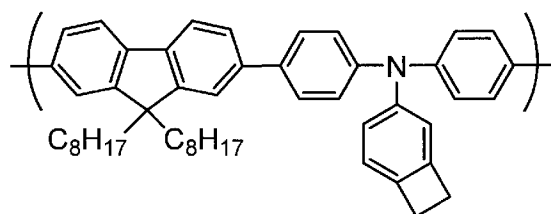
[0181] 次に、N, N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物（1.37 g）をイオン交換水（26 mL）に溶解した溶液を加え、85℃ に加熱しながら約 2 時間攪拌した。

[0182] 得られた有機層を10重量%塩酸、2.5重量%アンモニア水、イオン交換水で、順次洗浄した。洗浄後の有機層をメタノールに滴下し、高分子化合物を沈殿させ、ろ取、乾燥させることにより、高分子化合物を固体として得た。得られた固体をトルエンに溶解させ、予めトルエンを通液したシリカゲルカラムおよびアルミナカラムに通液した。得られた溶液をメタノールに滴下して高分子化合物を沈殿させ、ろ取、乾燥させることにより、高分子化合物2(1.283g)を得た。

[0183] 高分子化合物2のポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)および重量平均分子量(M_w)は、 $M_n = 4.8 \times 10^4$ であり、 $M_w = 1.3 \times 10^5$ であった。

[0184] 高分子化合物2は、下記式で表される繰り返し単位からなる交互共重合体の形態をとる高分子化合物と推定される。

[0185] [化26]

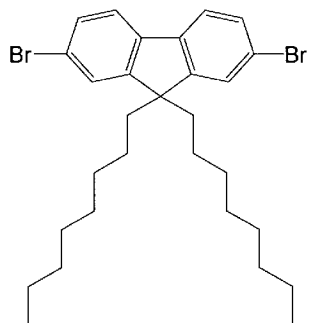


[0186] <合成例3> (高分子化合物3の合成)

窒素ガス雰囲気下、化合物A(0.536g)、下記式で表される化合物D(0.110g)、下記式で表される化合物E(0.105g)および化合物B(0.275g)と、溶媒であるトルエン(10mL)との混合物を約50℃に加熱した後に、酢酸パラジウム(0.4mg)、トリス(2-メトキシフェニル)ホスフィン(2.7mg)、20重量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(3.4g)を加え、還流下で約30時間攪拌した。

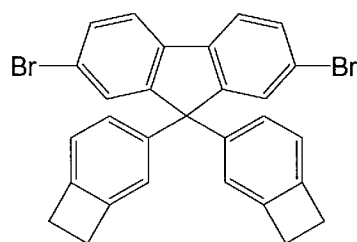
[0187]

[化27]



化合物D

[0188] [化28]



化合物E

[0189] 次に、4-tert-ブチルフェニルボロン酸（89mg）、を加え、さらに還流下で約2時間攪拌した。

[0190] 次に、N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物（0.2g）をイオン交換水（3mL）に溶解した溶液を加え、65℃に加熱しながら約2時間攪拌した。

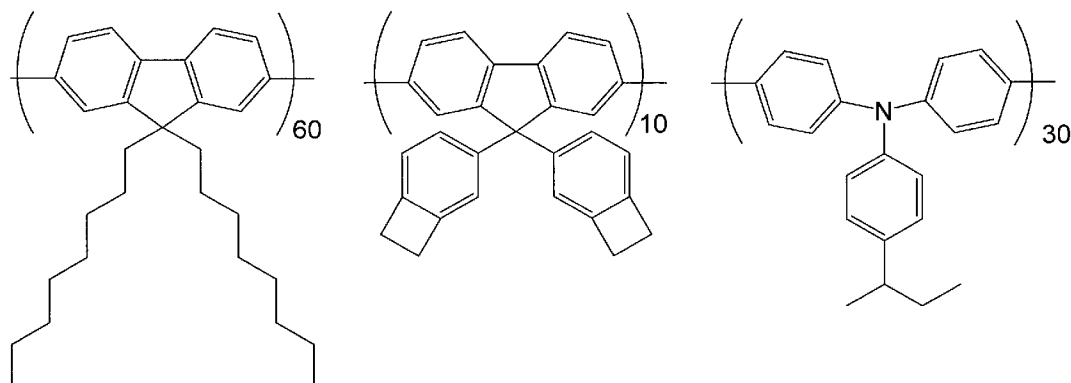
[0191] 得られた有機層を2M塩酸、10重量%酢酸ナトリウム水溶液、イオン交換水で、順次洗浄した。有機層をメタノールに滴下し高分子化合物を沈殿させ、ろ取、乾燥させることにより、固体を得た。得られた固体をトルエンに溶解させ、予めトルエンを通液したシリカゲルカラムおよびアルミナカラムに通液した。得られた溶液をメタノールに滴下して高分子化合物を沈殿させ、ろ取、乾燥させることにより、高分子化合物3（0.49g）を得た。

[0192] 高分子化合物3のポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）および重量平均分子量（ M_w ）は、 $M_n = 3.2 \times 10^4$ であり、 $M_w = 7.8 \times 10^4$ であった。

[0193] 高分子化合物3は、仕込み原料の量から求めた理論値から、下記式で表さ

れる繰り返し単位を、付記された共重合比（60：10：30）で含むランダム共重合体であると推定される。

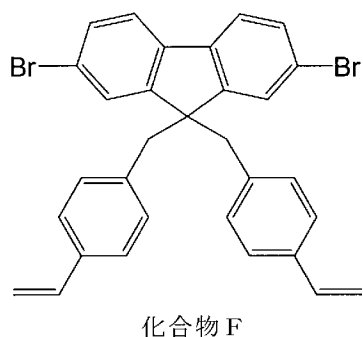
[0194] [化29]



[0195] <合成例4>（高分子化合物4の合成）

窒素ガス雰囲気下、化合物A（1.193g）、化合物D（0.247g）、下記式で表される化合物F（0.250g）および化合物B（0.620g）と、溶媒であるトルエン（37mL）との混合物を約50℃に加熱した後、酢酸パラジウム（1.0mg）、トリス（2-メトキシフェニル）ホスフィン（6.3mg）、20重量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（7.6g）を加え、還流下で約5時間攪拌した。

[0196] [化30]



[0197] 次に、4-tert-ブチルフェニルボロン酸（200mg）を加え、さらに還流下で約4時間攪拌した。

次いで、N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物（0.63g）をイオン交換水（12mL）に溶解した溶液を加え、65℃に加熱しながら約2時間攪拌した。

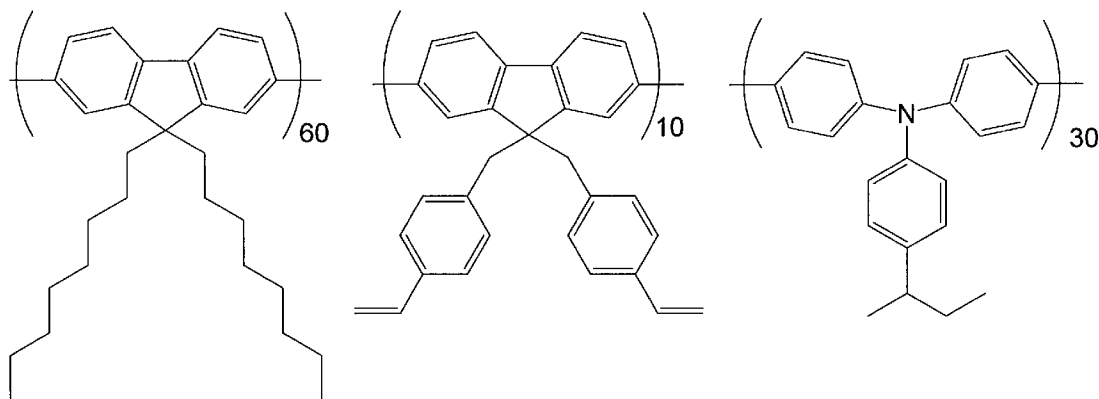
[0198] 有機層を2 M塩酸、10重量%酢酸ナトリウム水溶液、イオン交換水で、順次洗浄した。有機層をメタノールに滴下し高分子化合物を沈殿させ、ろ取、乾燥させることにより、固体を得た。

[0199] 得られた固体をトルエンに溶解させ、予めトルエンを通液したシリカゲルカラムおよびアルミナカラムに通液した。

[0200] 得られた溶液をメタノールに滴下し高分子化合物を沈殿させ、ろ取、乾燥させることにより、高分子化合物4 (1.395 g)を得た。高分子化合物4のポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) は、 $M_n = 7.6 \times 10^4$ であり、 $M_w = 2.9 \times 10^5$ であった。

[0201] 高分子化合物4は、仕込み原料の量から求めた理論値から、下記式で表される繰り返し単位を、付記された共重合比(60:10:30)で含むランダム共重合体であると推定される。

[0202] [化31]

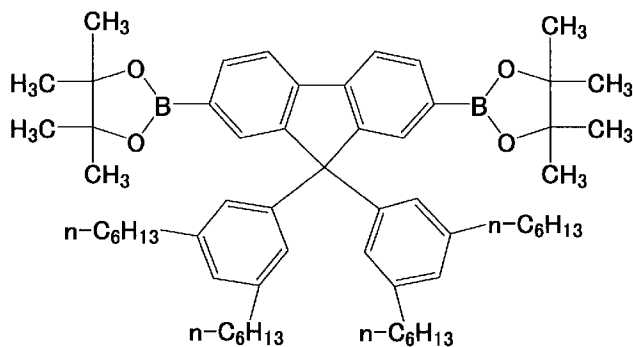


[0203] <合成例5> (高分子化合物5の合成)

不活性ガス雰囲気下、下記式で表される化合物G (1.3439 g、1.48 mmol)、下記式で表される化合物H (1.0931 g、1.20 mmol)、下記式で表される化合物I (0.0714 g、0.15 mmol)、化合物D (0.0823 g、0.15 mmol)、ジクロロビス(トリスーオームトキシフェニルホスフィン)パラジウム (1.33 mg)、および、トルエン (42 mL) を混合し、90℃に加熱した。

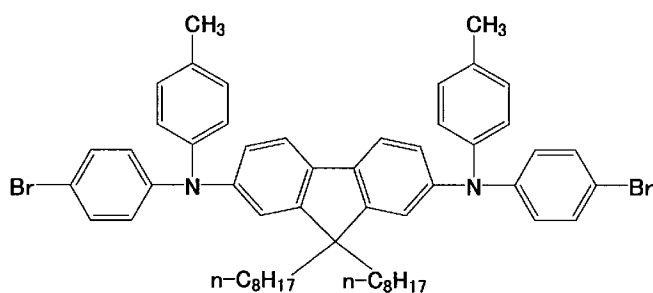
[0204]

[化32]



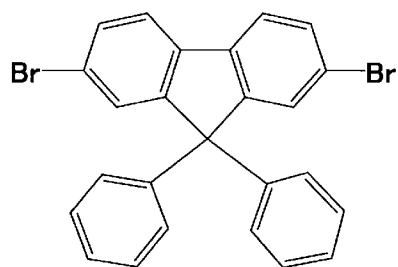
化合物 G

[0205] [化33]



化合物 H

[0206] [化34]

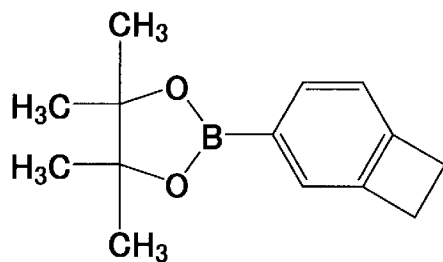


化合物 I

[0207] 次いで、得られた反応液に 16 重量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液 (27 g) を滴下して、5 時間 30 分間還流させた。反応後、そこに、下記式で表される化合物 J (0.138 g)、ジクロロビス (トリスーオームトキシフェニルホスフィン) パラジウム (1.32 mg) を加え、さらに 17 時間還流させた。

[0208]

[化35]



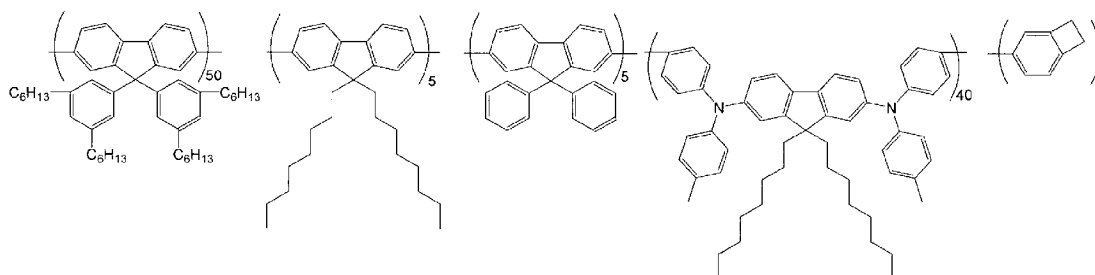
化合物 J

[0209] 冷却後、トルエン（69 mL）を加えた後、水（60 mL）で1回、10重量%塩酸水溶液（60 mL）で2回、3重量%アンモニア水（60 mL）で2回、水（60 mL）で2回洗浄し、得られた溶液をメタノール（745 mL）に滴下し、ろ取することで沈殿物を得た。

[0210] この沈殿物をトルエン（229 mL）に溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムを順番に通すことにより精製した。得られた溶液をメタノール（1118 mL）に滴下し、攪拌した後、得られた沈殿物をろ取し、乾燥させることにより、高分子化合物5を1.30 g得た。高分子化合物5のポリスチレン換算の数平均分子量は 4.7×10^4 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量は 1.5×10^5 であった。

[0211] 高分子化合物5は、仕込み原料の量から求めた理論値から、下記式で表される繰り返し単位（末端基も示してある。）を、付記された共重合比（50 : 5 : 5 : 40）で含むランダム共重合体であると推定される。

[0212] [化36]

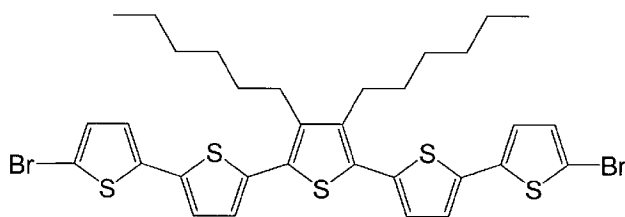


[0213] <合成例6>（高分子化合物6の合成）

100 mL三口フラスコ内の気体を窒素ガスで置換した後、下記式で表される化合物Kを222 mg（0.300 mmol）と、下記式で表される

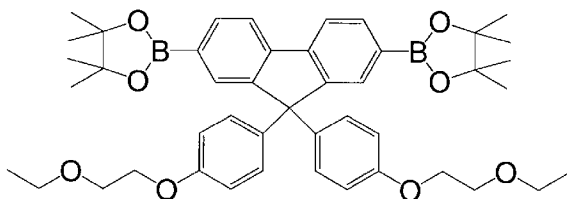
化合物Lを226mg (0.303mmol) と、tris (2-methoxyphenyl) phosphine [$P(o\text{-OMePh})_3$] を9.5mg (0.027mmol) と、トルエン8.0mLとを加え、窒素ガスバブリングを30分間行った。その後、そこへ、tris (dibenzylideneacetone) dipalladium (0) [$Pd_2(dba)_3$] を4.1mg (0.005mmol) と、炭酸水素ナトリウム水溶液を3.0mLとを加え、100℃で30分間攪拌した。得られた反応混合物を室温まで冷却した後、水層を除去した。得られた有機層に10%酢酸を10mL加え、有機層を洗浄した後、水層を除去した。得られた有機層に純水を10mL加え、有機層を洗浄した後、水層を除去する操作を4回繰り返した。得られた有機層をヘキサンに注ぎ込み、沈殿した固体を回収した。得られた固体を乾燥させた後、トルエンを15mL加え、50℃で15分間攪拌することで溶解させた。得られたトルエン溶液を、シリカゲル／アルミナカラムに通液させることでろ過した。得られたろ液をヘキサンに注ぎ込み、沈殿した固体を回収することで、高分子化合物6 ($M_w = 90600$ 、 $M_w / M_n = 3.1$) を200mg (収率62%) 得た。

[0214] [化37]



化合物K

[0215] [化38]

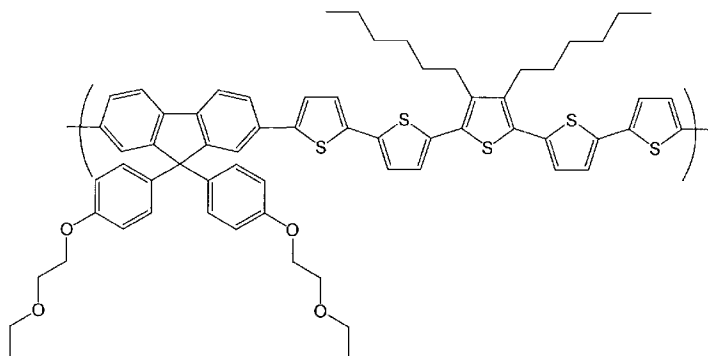


化合物L

[0216] 高分子化合物6は、下記式で表される繰り返し単位からなる交互共重合体

の形態をとる高分子化合物と推定される。

[0217] [化39]



[0218] <合成例 7> (高分子化合物 9 の合成)

N, N' -ビス (4 -ブロモフェニル) -N, N' -ビス (4 -tert -ブチル -2, 6 -ジメチルフェニル) -1, 4 -フェニレンジアミン (9. 97 g)、化合物 C (0. 64 g) および 2, 2' -ビピリジル (5. 6 g) を反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換して、脱水溶媒としてテトラヒドロフラン (400 g) を加えた。

[0219] 次に、得られた混合溶液に、ビス (1, 5 -シクロオクタジエン) ニッケル (0) (10 g) を加え、60℃で4時間反応させた。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、メタノールおよびイオン交換水の混合溶液中にそそぎ込み、攪拌した。得られた沈殿を、ろ過することにより回収し、減圧乾燥させた。

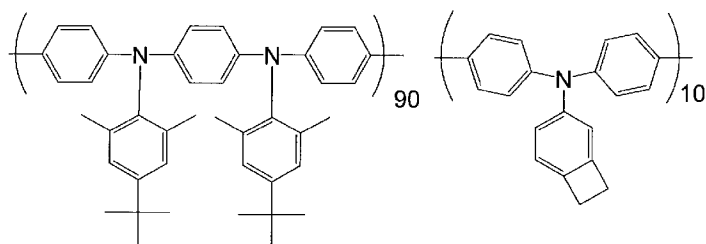
[0220] 次に、この沈殿をトルエンに溶解し、ろ紙で不要物を除去後、得られたろ液をアルミナカラムに通液した。通液後のトルエン溶液に5%アンモニア水を加え、攪拌した後に水層を除去し、イオン交換水を加えて攪拌し、その後水層を除去した。得られた有機層をメタノールに滴下して攪拌し、析出した沈殿をろ過して減圧乾燥させることにより高分子化合物 9 (3. 9 g) を得た。

[0221] 高分子化合物 9 のポリスチレン換算の重量平均分子量は37000であり、 $M_w/M_n = 8.6$ であった。

[0222] 高分子化合物 9 は、仕込み原料の量から求めた理論値から、下記式で表さ

れる繰り返し単位を、付記された共重合比（90：10）で含むランダム共重合体であると推定される。

[0223] [化40]



[0224] <合成例8>（高分子化合物10の合成）

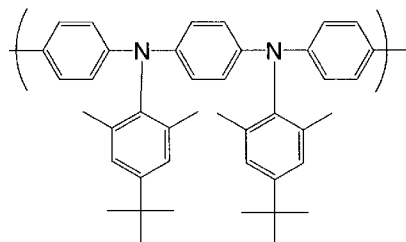
N, N' -ビス（4 -ブロモフェニル） - N, N' -ビス（4 - t e r t -ブチル - 2, 6 -ジメチルフェニル） - 1, 4 -フェニレンジアミン（11.1 g）、および2, 2' -ビピリジル（5.6 g）を反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換して、脱水溶媒としてテトラヒドロフラン（400 g）を加えた。

[0225] 次に、得られた混合溶液に、ビス（1, 5 -シクロオクタジエン）ニッケル（0）（10 g）を加え、60℃で3時間反応させた。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後、得られた溶液を冷却した後、この溶液を、25%アンモニア水（50 mL）／メタノール（200 mL）／イオン交換水（200 mL）の混合溶液中にそそぎ込み、攪拌した。得られた沈殿を、ろ過することにより回収し、減圧乾燥させた。

[0226] 次に、この沈殿をトルエンに溶解し、ろ紙で不要物を除去後、ろ液をアルミナカラムにより処理を行った。トルエン溶液に1 Nの塩酸水を加え、攪拌した後に水層を除去し、3%アンモニア水を加え、攪拌した後に水層を除去し、有機層にイオン交換水を加えて攪拌し、さらに水層を除去した。得られた有機層をメタノールに滴下して攪拌し、析出した沈殿をろ過して減圧乾燥させることにより高分子化合物10（4.7 g）を得た。

[0227] 高分子化合物10のポリスチレン換算の重量平均分子量は45000であり、Mw/Mn=6.7であった。高分子化合物10は、下記式で表される繰り返し単位からなる重合体である。

[0228] [化41]



[0229] (組成物 1 の調製)

ヨウ化鉛 460 mg を 1 mL の N, N-ジメチルホルムアミドに溶解させた後、70℃で攪拌して完溶させることにより、組成物 1 を調製した。

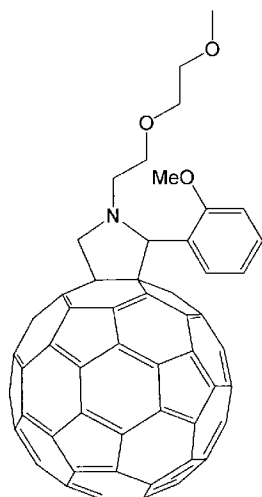
[0230] (組成物 2 の調製)

ヨウ化ホルムアミジニウム 22.5 mg と、臭化メチルアンモニウム 22.5 mg とを 1 mL の 2-プロパノールに完溶させることにより、組成物 2 を調製した。

[0231] (組成物 3 の調製)

フラーレン類の誘導体である下記化合物と、溶媒である 100 重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を、孔径 0.2 μm のテフロン（登録商標）フィルターで濾過することにより、組成物 3 を調製した。

[0232] [化42]



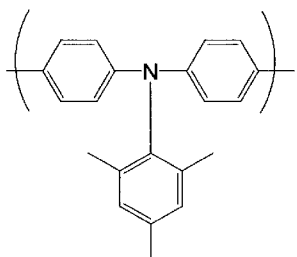
[0233] (組成物 4 の調製)

フラーレン類の誘導体である2重量部の[6, 6]－フェニルC₆₁－酪酸メチルエステル(C60PCBM)(フロンティアカーボン社製、E100)と、溶媒である100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を、孔径0.2 μmのテフロン(登録商標)フィルターで濾過することにより、組成物4を調製した。

[0234] (組成物5の調製)

下記の繰り返し単位を含む高分子化合物7(シグマアルドリッチ社製、Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]、average Mn:7000-10000)を0.5重量部と、溶媒である100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を孔径0.2 μmのテフロン(登録商標)フィルターで濾過することにより、組成物5を調製した。

[0235] [化43]

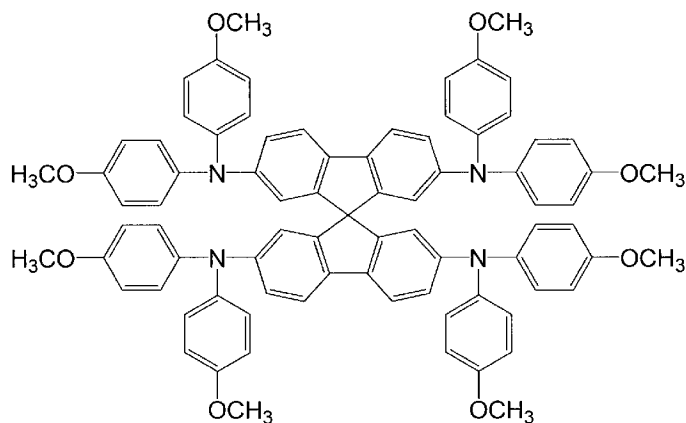


[0236] (組成物6の調製)

下記の構造式で表されるSpiro-MeOTAD[2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N-ジ-*p*-メトキシフェニルアミノ)-9, 9'-スピロビフルオレン](Luminescence Technology社製)を0.5重量部と、溶媒である100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を孔径0.2 μmのテフロン(登録商標)フィルターで濾過することにより、組成物6を調製した。

[0237]

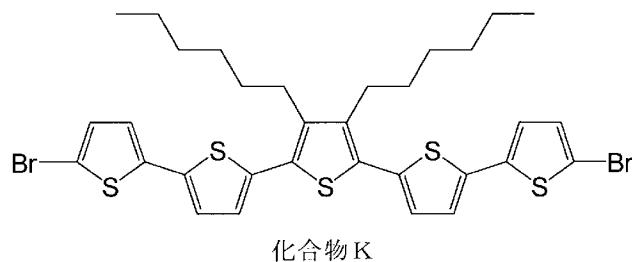
[化44]



[0238] (組成物7の調製)

下記の構造式で表される化合物Kを0.5重量部と、溶媒である100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を孔径0.2 μm のテフロン（登録商標）フィルターで濾過することにより、組成物7を調製した。

[0239] [化45]

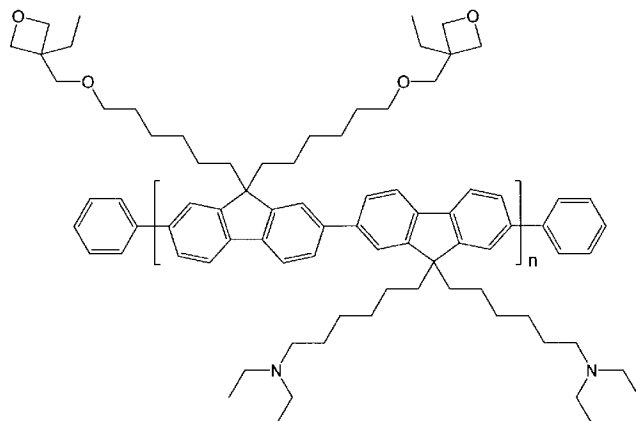


[0240] (組成物8の調製)

下記の構造式で表される高分子化合物8（LUMTEC社製PFN-OX（商品名LT-N177））を0.5重量部と、溶媒である100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を孔径0.2 μm のテフロン（登録商標）フィルターで濾過することにより、組成物8を調製した。

[0241]

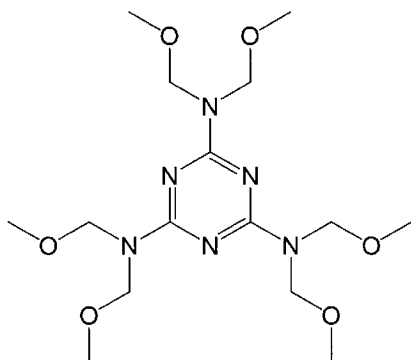
[化46]

[0242] 式中、 n は前記定義のとおりである。

[0243] (組成物9の調製)

下記の構造式で表されるアミノ樹脂化合物(HMM)を0.5重量部と、溶媒である100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を孔径0.2 μm のテフロン(登録商標)フィルターで濾過することにより、組成物9を調製した。

[0244] [化47]

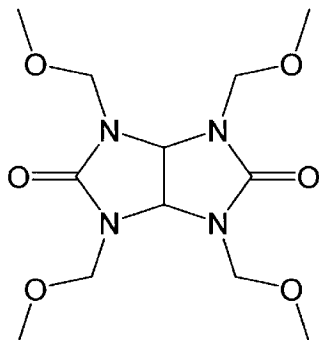


[0245] (組成物10の調製)

下記の構造式で表されるアミノ樹脂化合物(TMGU)を0.5重量部と、溶媒である100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。得られた溶液を孔径0.2 μm のテフロン(登録商標)フィルターで濾過することにより、組成物10を調製した。

[0246]

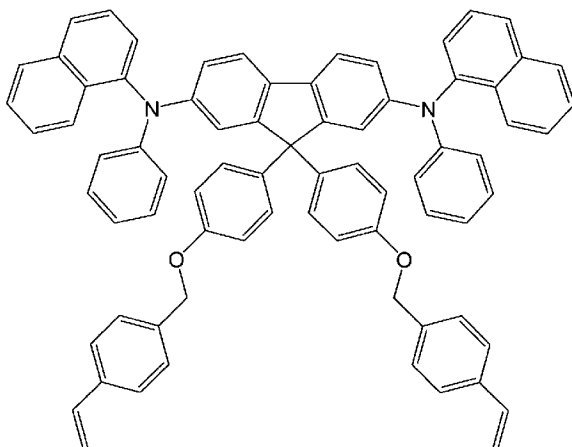
[化48]



[0247] (組成物 1 1 の調製)

下記の構造式で表される化合物（LUMTEC社製VB-FNPD（商品名LT-164））を0.5重量部と、溶媒である100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を孔径0.2 μm のテフロン（登録商標）フィルターで濾過することにより、組成物11を調製した。

[0248] [化49]

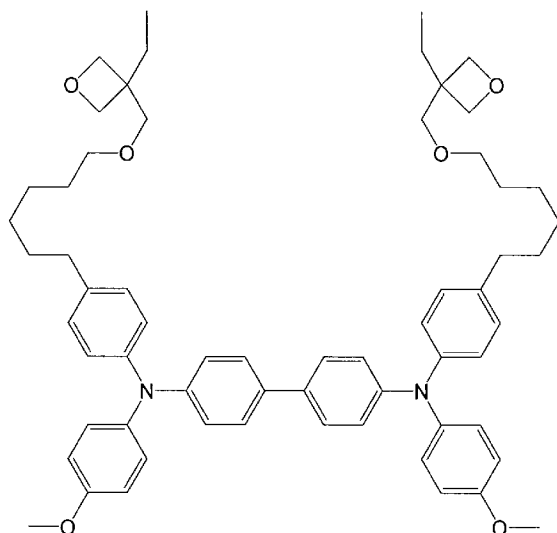


[0249] (組成物 1 2 の調製)

下記の構造式で表される化合物（LUMTEC社製QUPD（商品名LT-N160））を0.5重量部と、溶媒である100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を孔径0.2 μ mのテフロン（登録商標）フィルターで濾過することにより、組成物12を調製した。

[0250]

[化50]



[0251] (組成物 1 3 の調製)

合成例 1 で合成した高分子化合物 1 を 0.5 重量部と、溶媒である 100 重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を孔径 0.2 μm のテフロン（登録商標）フィルターで濾過することにより、組成物 1 3 を調製した。

[0252] (組成物 1 4 の調製)

合成例 2 で合成した高分子化合物 2 を 0.5 重量部と、溶媒である 100 重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を孔径 0.2 μm のテフロン（登録商標）フィルターで濾過することにより、組成物 1 4 を調製した。

[0253] (組成物 1 5 の調製)

合成例 3 で合成した高分子化合物 3 を 0.5 重量部と、溶媒である 100 重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を孔径 0.2 μm のテフロン（登録商標）フィルターで濾過することにより、組成物 1 5 を調製した。

[0254] (組成物 1 6 の調製)

合成例 4 で合成した高分子化合物 4 を 0.5 重量部と、溶媒である 100 重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を孔

径0.2 μm のテフロン（登録商標）フィルターで濾過することにより、組成物16を調製した。

[0255] （組成物17の調製）

合成例5で合成した高分子化合物5を0.5重量部と、溶媒である100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を孔径0.2 μm のテフロン（登録商標）フィルターで濾過することにより、組成物17を調製した。

[0256] （組成物18の調製）

合成例6で合成した高分子化合物6を0.5重量部と、溶媒である100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を孔径0.2 μm のテフロン（登録商標）フィルターで濾過することにより、組成物18を調製した。

[0257] （組成物19の調製）

組成物5と組成物13とを75／25の重量割合で混合し、組成物19を調製した。

[0258] （組成物20の調製）

組成物5と組成物14とを75／25の重量割合で混合し、組成物20を調製した。

[0259] （組成物21の調製）

組成物5と組成物14とを50／50の重量割合で混合し、組成物21を調製した。

[0260] （組成物22の調製）

組成物5と組成物13とを90／10の重量割合で混合し、組成物22を調製した。

[0261] （組成物23の調製）

組成物5と組成物14とを90／10の重量割合で混合し、組成物23を調製した。

[0262] （組成物24の調製）

組成物 5 と組成物 1 5 とを 9 0 / 1 0 の重量割合で混合し、組成物 2 4 を調製した。

[0263] (組成物 2 5 の調製)

組成物 5 と組成物 1 6 とを 9 0 / 1 0 の重量割合で混合し、組成物 2 5 を調製した。

[0264] (組成物 2 6 の調製)

組成物 5 と組成物 1 7 とを 9 0 / 1 0 の重量割合で混合し、組成物 2 6 を調製した。

[0265] (組成物 2 7 の調製)

組成物 5 と組成物 9 とを 9 0 / 1 0 の重量割合で混合し、組成物 2 7 を調製した。

[0266] (組成物 2 8 の調製)

組成物 5 と組成物 1 0 とを 9 0 / 1 0 の重量割合で混合し、組成物 2 8 を調製した。

[0267] (組成物 2 9 の調製)

組成物 5 と組成物 8 とを 9 0 / 1 0 の重量割合で混合し、組成物 2 9 を調製した。

[0268] (組成物 3 0 の調製)

組成物 1 と組成物 1 1 とを 9 0 / 1 0 の重量割合で混合し、組成物 3 0 を調製した。

[0269] (組成物 3 1 の調製)

組成物 5 と組成物 1 2 とを 9 0 / 1 0 の重量割合で混合し、組成物 3 1 を調製した。

[0270] (組成物 3 2 の調製)

組成物 6 と組成物 9 とを 7 5 / 2 5 の重量割合で混合し、組成物 3 2 を調製した。

[0271] (組成物 3 3 の調製)

組成物 6 と組成物 9 とを 9 0 / 1 0 の重量割合で混合し、組成物 3 3 を調

製した。

[0272] (組成物 3 4 の調製)

組成物 6 と組成物 1 4 とを 7 5 / 2 5 の重量割合で混合し、組成物 3 4 を調製した。

[0273] (組成物 3 5 の調製)

組成物 6 と組成物 1 4 とを 9 0 / 1 0 の重量割合で混合し、組成物 3 5 を調製した。

[0274] (組成物 3 6 の調製)

組成物 7 と組成物 9 とを 9 0 / 1 0 の重量割合で混合し、組成物 3 6 を調製した。

[0275] (組成物 3 7 の調製)

組成物 1 8 と組成物 9 とを 9 0 / 1 0 の重量割合で混合し、組成物 3 7 を調製した。

[0276] (組成物 3 8 の調製)

合成例 7 で合成した高分子化合物 9 を 0. 5 重量部と、溶媒である 1 0 0 重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を孔径 0. 2 μ m のテフロン（登録商標）フィルターで濾過することにより、組成物 3 8 を調製した。

[0277] (組成物 3 9 の調製)

合成例 8 で合成した高分子化合物 1 0 を 0. 5 重量部と、溶媒である 1 0 0 重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を孔径 0. 2 μ m のテフロン（登録商標）フィルターで濾過することにより、組成物 3 9 を調製した。

[0278] 実施例 1（光電変換素子の製造および性能評価）

光電変換素子（太陽電池）の陽極として機能する I T O 薄膜が形成されたガラス基板を用意した。

[0279] I T O 薄膜はスパッタリング法によって形成された。I T O 薄膜の厚さは 1 5 0 n m であった。I T O 薄膜を有するガラス基板をオゾン U V 処理し、

I T O 薄膜の表面処理を行った。

[0280] 次に、組成物 19 をスピコート法により I T O 薄膜である陽極上に塗布した。

次いで、窒素ガス雰囲気中、200℃で10分間加熱することにより、厚さが約10nmである正孔輸送層を形成した。

[0281] 次に、正孔輸送層上に、組成物 1 をエアガンを用いて乾燥空気を吹きつけながら4000rpmの回転数でスピコート法により塗布した。得られた塗膜を、窒素ガス雰囲気下で風乾させることにより、平滑なヨウ化鉛の塗布膜を形成した。

[0282] 次に、形成されたヨウ化鉛の塗布膜上に、組成物 2 を滴下し、2000rpmの回転数でスピコート法により塗布し、得られた塗布膜を大気中150℃で10分間加熱することにより、活性層を形成した。形成された活性層の厚さは約400nmであった。

[0283] 次に、活性層上に、組成物 3 を2000rpmの回転数でスピコート法で塗布し、厚さが約50nmの塗布膜を形成した。

[0284] 次に、窒素ガス雰囲気中、120℃で10分間加熱して、電子輸送層を形成した。形成された電子輸送層上に、真空蒸着機により酸化バリウムを厚さが2nmとなるように蒸着し、次いで、金 (Au) を厚さが60nmとなるように蒸着して陰極を形成した。蒸着の際の真空度は、いずれも $1 \sim 9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ とした。

[0285] 以上の工程のとおり、実施例 1 にかかる光電変換素子を製造した。製造された光電変換素子の平面形状は、2mm×2mmの正方形であった。

[0286] 得られた光電変換素子に、ソーラシミュレーター（山下電装製、商品名：YSS-80A：AM1.5Gフィルター、放射照度：100mW/cm²）を用いて一定の強度で光を照射し、発生する電流および電圧を測定した。

[0287] 製造された光電変換素子を用いて、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は16.2%であり、Jsc（短絡電流密度）は19.3mA/cm²であり、Voc（開放端電圧）は1.11Vであり、FF（フィルファク

ター)は0.76であった。結果を表1に示す。

[0288] 実施例2 (光電変換素子の製造および評価)

実施例1における組成物19を組成物20に代えた以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を作成し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は15.5%であり、 J_{sc} (短絡電流密度)は 19.5 mA/cm^2 であり、 V_{oc} (開放端電圧)は1.08Vであり、FF (フィルファクター)は0.74であった。結果を表1に示す。

[0289] 実施例3 (光電変換素子の製造および評価)

実施例1における組成物19を組成物21に代えた以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を作成し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は12.1%であり、 J_{sc} (短絡電流密度)は 17.3 mA/cm^2 であり、 V_{oc} (開放端電圧)は1.05Vであり、FF (フィルファクター)は0.66であった。結果を表1に示す。

[0290] 実施例4 (光電変換素子の製造および評価)

光電変換素子の陽極として機能するITO薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO薄膜はスパッタリング法によって形成された。ITO薄膜の厚さは150nmであった。ITO薄膜を有するガラス基板をオゾンUV処理し、ITO薄膜の表面処理を行った。

次に、組成物22をスピコート法によりITO薄膜上に塗布し、窒素ガス雰囲気中、200℃で10分間加熱することにより、厚さ約10nmの正孔輸送層を形成した。

[0291] 次いで、正孔輸送層上に、組成物1を、エアガンで乾燥空気を吹き付けながら4000rpmの回転数でスピコート法により塗布し、窒素ガス雰囲気下で風乾させることにより、平滑なヨウ化鉛の塗布膜を得た。

[0292] 次に、得られたヨウ化鉛の塗布膜上に、組成物2を滴下し、2000rpmでスピコート法により塗布し、大気中150℃で10分間加熱することにより、活性層を形成した。形成された活性層の厚さは約400nmであった。

[0293] 次いで、活性層上に、組成物4をスピンコート法により塗布して成膜し、厚さ約50nmの電子輸送層を形成した。

[0294] 次に、形成された電子輸送層上に、真空蒸着機により酸化バリウムの厚さを2nmとして蒸着し、次いで、金を厚さ60nmとして蒸着することにより、光電変換素子を製造した。蒸着のときの真空度は、いずれも $1\sim 9\times 10^{-3}$ Paとした。

[0295] 製造された光電変換素子の平面形状は、2mm×2mmの正方形であった。得られた光電変換素子に、ソーラシミュレーター（山下電装製、商品名：YSS-80A：AM1.5Gフィルター、放射照度：100mW/cm²）を用いて一定の強度の光を照射し、発生する電流および電圧を測定した。

[0296] 製造された光電変換素子を用いて、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は14.9%であり、Jsc（短絡電流密度）は18.8mA/cm²であり、Voc（開放端電圧）は1.14Vであり、FF（フィルファクター）は0.69であった。結果を表1に示す。

[0297] 実施例5（光電変換素子の製造および評価）

実施例4における組成物22を組成物23に代えた以外は、実施例4と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は15.9%であり、Jsc（短絡電流密度）は19.5mA/cm²であり、Voc（開放端電圧）は1.15Vであり、FF（フィルファクター）は0.71であった。結果を表1に示す。

[0298] 実施例6（光電変換素子の製造および評価）

実施例4における組成物22を組成物24に代えた以外は、実施例4と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は15.9%であり、Jsc（短絡電流密度）は18.9mA/cm²であり、Voc（開放端電圧）は1.15Vであり、FF（フィルファクター）は0.73であった。結果を表1に示す。

[0299] 実施例7（光電変換素子の製造および評価）

実施例4における組成物22を組成物25に代えた以外は、実施例4と同

様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は16.1%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 18.8 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.14Vであり、FF（フィルファクター）は0.75であった。結果を表1に示す。

[0300] 実施例8（光電変換素子の製造および評価）

実施例4における組成物22を組成物26に代えた以外は、実施例4と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は15.4%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 19.0 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.15Vであり、FF（フィルファクター）は0.71であった。結果を表1に示す。

[0301] 実施例9（光電変換素子の製造および評価）

実施例4における組成物22を組成物27に代えた以外は、実施例4と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は15.3%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 19.3 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.14Vであり、FF（フィルファクター）は0.70であった。結果を表1に示す。

[0302] 実施例10（光電変換素子の製造および評価）

実施例4における組成物22を組成物28に代えた以外は、実施例4と同様にして光電変換素子を作成し、性能評価を実施した。結果として、光電変換効率は15.3%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 19.1 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.15Vであり、FF（フィルファクター）は0.70であった。結果を表1に示す。

[0303] 実施例11（光電変換素子の製造および評価）

実施例4における組成物22を組成物29に代えた以外は、実施例4と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は11.2%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 19.2 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.13Vであり、FF（フィルファクター）は0.52であった。結果を表1に示す。

[0304] 実施例 1 2（光電変換素子の製造および評価）

実施例 4 における組成物 2 2 を組成物 3 0 に代えた以外は、実施例 4 と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は 1 6 . 0 % であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 19.5 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は 1 . 1 5 V であり、FF（フィルファクター）は 0 . 7 1 であった。結果を表 1 に示す。

[0305] 実施例 1 3（光電変換素子の製造および評価）

実施例 4 における組成物 2 2 を組成物 3 2 に代えた以外は、実施例 4 と同様にして光電変換素子を作成し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は 1 1 . 9 % であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 17.0 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は 1 . 0 5 V であり、FF（フィルファクター）は 0 . 6 7 であった。結果を表 1 に示す。

[0306] 実施例 1 4（光電変換素子の製造および評価）

実施例 4 における組成物 2 2 を組成物 3 3 に代えた以外は、実施例 4 と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は 1 1 . 4 % であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 16.2 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は 1 . 0 2 V であり、FF（フィルファクター）は 0 . 6 9 であった。結果を表 1 に示す。

[0307] 実施例 1 5（光電変換素子の製造および評価）

実施例 4 における組成物 2 2 を組成物 3 4 に代えた以外は、実施例 4 と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は 1 3 . 3 % であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 17.3 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は 1 . 1 0 V であり、FF（フィルファクター）は 0 . 7 0 であった。結果を表 1 に示す。

[0308] 実施例 1 6（光電変換素子の製造および評価）

実施例 4 における組成物 2 2 を組成物 3 5 に代えた以外は、実施例 4 と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は 1 2 . 5 % であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 16.7 mA/cm^2 で

あり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.07Vであり、 FF （フィルファクター）は0.70であった。結果を表1に示す。

[0309] 実施例17（光電変換素子の製造および評価）

実施例4における組成物22を組成物36に代えた以外は、実施例4と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は4.5%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 8.2 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は0.96Vであり、 FF （フィルファクター）は0.57であった。結果を表1に示す。

[0310] 実施例18（光電変換素子の製造および評価）

実施例4における組成物22を組成物31に代えた以外は、実施例4と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。光電変換効率は14.2%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 17.8 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.09Vであり、 FF （フィルファクター）は0.74であった。結果を表1に示す。

[0311] 実施例19（光電変換素子の製造および評価）

実施例4における組成物22を組成物37に代えた以外は、実施例4と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は9.7%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 14.8 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.05Vであり、 FF （フィルファクター）は0.62であった。結果を表1に示す。

[0312] 実施例20（光電変換素子の製造および評価）

実施例4における組成物22を組成物38に代えた以外は、実施例4と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は10.7%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 18.3 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.06Vであり、 FF （フィルファクター）は0.55であった。結果を表1に示す。

[0313] 比較例1（光電変換素子の製造および評価）

実施例1における組成物19を組成物5に代えた以外は、実施例1と同様

にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は13.6%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 18.9 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.02Vであり、FF（フィルファクター）は0.71であった。結果を表1に示す。

[0314] 比較例2（光電変換素子の製造および評価）

実施例4における組成物22を組成物5に代えた以外は、実施例4と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は11.5%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 17.5 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.08Vであり、FF（フィルファクター）は0.61であった。結果を表1に示す。

[0315] 比較例3（光電変換素子の製造および評価）

実施例4における組成物22を組成物8に代えた以外は、実施例4と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、比較例3にかかる光電変換素子は発電せず、光電変換効率は0%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 0 mA/cm^2 であった。結果を表1に示す。

[0316] 比較例4（光電変換素子の製造および評価）

実施例4における組成物22を組成物11に代えた以外は、実施例4と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は13.0%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 19.5 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.09Vであり、FF（フィルファクター）は0.61であった。結果を表1に示す。

[0317] 比較例5（光電変換素子の製造および評価）

実施例4における組成物22を組成物12に代えた以外は、実施例4と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は9.9%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 15.3 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は0.97Vであり、FF（フィルファクター）は0.67であった。結果を表1に示す。

[0318] 比較例6（光電変換素子の製造および評価）

実施例 4 における組成物 22 を組成物 6 に代えた以外は、実施例 4 と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は 9.8% であり、 J_{sc} (短絡電流密度) は 15.2 mA/cm^2 であり、 V_{oc} (開放端電圧) は 0.99 V であり、FF (フィルファクター) は 0.66 であった。結果を表 1 に示す。

[0319] 比較例 7 (光電変換素子の製造および評価)

実施例 4 における組成物 22 を組成物 7 に代えた以外は、実施例 4 と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は 2.4% であり、 J_{sc} (短絡電流密度) は 3.9 mA/cm^2 であり、 V_{oc} (開放端電圧) は 0.93 V であり、FF (フィルファクター) は 0.66 であった。結果を表 1 に示す。

[0320] 比較例 8 (光電変換素子の製造および評価)

実施例 4 における組成物 22 を組成物 18 に代えた以外は、実施例 4 と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は 8.2% であり、 J_{sc} (短絡電流密度) は 12.9 mA/cm^2 であり、 V_{oc} (開放端電圧) は 1.03 V であり、FF (フィルファクター) は 0.62 であった。結果を表 1 に示す。

[0321] 比較例 9 (光電変換素子の製造および評価)

実施例 4 における組成物 22 を組成物 39 に代えた以外は、実施例 4 と同様にして光電変換素子を製造し、性能評価を行った。結果として、光電変換効率は 8.6% であり、 J_{sc} (短絡電流密度) は 16.2 mA/cm^2 であり、 V_{oc} (開放端電圧) は 1.02 V であり、FF (フィルファクター) は 0.52 であった。結果を表 1 に示す。

[0322]

[表1]

	正孔輸送層		電子輸送層	開放端電圧 (V)
	組成物	成分	組成物	
実施例1	組成物19	高分子化合物7/高分子化合物1=75/25	組成物3	1.11
実施例2	組成物20	高分子化合物7/高分子化合物2=75/25	組成物3	1.08
実施例3	組成物21	高分子化合物7/高分子化合物2=50/50	組成物3	1.05
実施例4	組成物22	高分子化合物7/高分子化合物1=90/10	組成物4	1.14
実施例5	組成物23	高分子化合物7/高分子化合物2=90/10	組成物4	1.15
実施例6	組成物24	高分子化合物7/高分子化合物3=90/10	組成物4	1.15
実施例7	組成物25	高分子化合物7/高分子化合物4=90/10	組成物4	1.14
実施例8	組成物26	高分子化合物7/高分子化合物5=90/10	組成物4	1.15
実施例9	組成物27	高分子化合物7/HMM=90/10	組成物4	1.14
実施例10	組成物28	高分子化合物7/TMGU=90/10	組成物4	1.15
実施例11	組成物29	高分子化合物7/高分子化合物8=90/10	組成物4	1.13
実施例12	組成物30	高分子化合物7/VB-FNPD=90/10	組成物4	1.15
実施例13	組成物32	Spiro0MeTAD/HMM=75/25	組成物4	1.05
実施例14	組成物33	Spiro0MeTAD/HMM=90/10	組成物4	1.02
実施例15	組成物34	Spiro0MeTAD/高分子化合物2=75/25	組成物4	1.10
実施例16	組成物35	Spiro0MeTAD/高分子化合物2=90/10	組成物4	1.07
実施例17	組成物36	化合物K/HMM=90/10	組成物4	0.96
実施例18	組成物31	高分子化合物7/QUPD=90/10	組成物4	1.09
実施例19	組成物37	高分子化合物6/HMM=90/10	組成物4	1.05
実施例20	組成物38	高分子化合物9	組成物4	1.06
比較例1	組成物5	高分子化合物7	組成物3	1.02
比較例2	組成物5	高分子化合物7	組成物4	1.08
比較例3	組成物8	高分子化合物8	組成物4	発電せず
比較例4	組成物11	VB-FNPD	組成物4	1.09
比較例5	組成物12	QUPD	組成物4	0.97
比較例6	組成物6	Spiro0MeTAD	組成物4	0.99
比較例7	組成物7	化合物K	組成物4	0.93
比較例8	組成物18	高分子化合物6	組成物4	1.03
比較例9	組成物39	高分子化合物10	組成物4	1.02

[0323] 表1から明らかなように、比較例1～9にかかる架橋基を有する化合物を含まない組成物により形成された正孔輸送層を備える光電変換素子に比べて、実施例1～20にかかる架橋基を有する化合物を含有する組成物を架橋した架橋物を含むか、または、芳香族アミン残基を繰り返し単位に含み、かつ架橋基を有する高分子化合物を含む組成物を架橋させた架橋物を含む正孔輸送層を備える光電変換素子によれば、開放端電圧をより高くすることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 陽極と、
陰極と、
前記陽極および前記陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、
前記陽極および前記活性層の間に設けられた正孔輸送層とを有し、
前記正孔輸送層が、置換基を有していてもよいチオフェン構造を繰り返し単位に含む高分子化合物、チオフェン誘導体、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料と、1種以上の架橋基を有する化合物とを含む組成物を架橋させた架橋物、または芳香族アミン残基を繰り返し単位に含み、かつ架橋基を有する高分子化合物を含む組成物を架橋させた架橋物を含む、光電変換素子。
- [請求項2] 前記架橋基を有する化合物がアミノ樹脂である、請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記アミノ樹脂の含有量が、前記組成物の50重量%以下である、請求項2に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 支持基板、前記陽極、前記正孔輸送層、前記活性層および前記陰極がこの順で積層された構造を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記活性層と前記陰極との間に設けられた電子輸送層をさらに有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の光電変換素子を有する有機光センサー。
- [請求項7] 陽極が設けられた支持基板を用意する工程と、
前記陽極上に、チオフェン環を含む繰り返し単位を含む高分子化合物、チオフェン誘導体、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位に含む高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上

の材料と、１種以上の架橋基を有する化合物とを含む組成物、または芳香族アミン残基を繰り返し単位に含み、かつ架橋基を有する高分子化合物を含む組成物を塗布して、該組成物を架橋させて架橋物とすることにより正孔輸送層を形成する工程と、

前記正孔輸送層上に、ペロブスカイト化合物を含む活性層を形成する工程と、

前記活性層上に、陰極を形成する工程と、
を含む光電変換素子の製造方法。

[請求項8]

前記活性層を形成する工程の後であって、前記陰極を形成する工程の前に、電子輸送層を形成する工程をさらに含み、該電子輸送層を形成する工程が、フラーレン類およびフラーレン類の誘導体からなる群より選ばれる１種以上の材料を含む塗布液を塗布することにより前記電子輸送層を形成する工程である、請求項７に記載の光電変換素子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01L51/46(2006.01) i, C08G61/12(2006.01) i, H01L51/42(2006.01) i, H01L51/44(2006.01) i, H01L51/48(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)

Int. Cl. H01L51/42-51/48

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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	JP 2015-191916 A (FUJIFILM CORP.) 02 November 2015, paragraphs [0013]-[0198], fig. 1-3 & US 2017/0005282 A1, paragraphs [0033]-[0390], fig. 1-3 & WO 2015/146284 A1 & EP 3125323 A1 & CN 106104835 A	1-5
Y	WO 2016/143506 A1 (FUJIFILM CORP.) 15 September 2016, paragraphs [0002], [0036], [0043]-[0146], [0178]-[0186], fig. 5 (Family: none)	1-8



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

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

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/JP2017/037390

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/158698 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 06 October 2016, paragraphs [0010]-[0180] (Family: none)	1-8
Y	JP 2014-192291 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 06 October 2014, paragraphs [0001]-[0127], fig. 1A-3 (Family: none)	1-8
Y	JP 2014-19755 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 03 February 2014, paragraphs [0001]-[0112], fig. 1-3 (Family: none)	1-8
Y	JP 2011-105790 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 02 June 2011, paragraphs [0001]-[0214] (Family: none)	1-8
Y	JP 2013-536984 A (UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION) 26 September 2013, paragraphs [0012]-[0107], fig. 1-7 & WO 2012/030442 A1, paragraphs [0011]-[0096], fig. 1-7 & US 2012/0049168 A1 & US 2012/0049164 A1 & CN 102960064 A & KR 10-2014-0001737 A	1-8
A	US 2015/0311440 A1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 29 October 2015 & KR 10-2015-0124397 A	1-8
A	US 2014/0332078 A1 (NATIONAL CHENG KUNG UNIVERSITY) 13 November 2014 & TW 201443070 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/46(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/44(2006.01)i, H01L51/48(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

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2015-191916 A（富士フイルム株式会社）2015.11.02, [0013] - [0198]、図1-3 & US 2017/0005282 A1, [0033]-[0390]、図1-3 & WO 2015/146284 A1 & EP 3125323 A1 & CN 106104835 A	1-5
Y	WO 2016/143506 A1（富士フイルム株式会社）2016.09.15, [0002]、[0036]、[0043] - [0146]、[0178] - [0186]、図5（ファミリーなし）	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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」国際出願日前で、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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.12.2017

国際調査報告の発送日

19.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

佐竹 政彦

2 K

2911

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
Y	WO 2016/158698 A1 (住友化学株式会社) 2016. 10. 06, [0010] － [0180] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2014-192291 A (日立化成株式会社) 2014. 10. 06, [0001] － [0127]、図1A－図3 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2014-19755 A (日立化成株式会社) 2014. 02. 03, [0001] － [0112]、図1－3 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2011-105790 A (三菱化学株式会社) 2011. 06. 02, [0001] － [0214] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2013-536984 A (ユニバーサル ディスプレイ コーポレイショ ン) 2013. 09. 26, [0012] － [0107]、図1－7 & WO 2012/030442 A1, [0011]-[0096]、図1－7 & US 2012/0049168 A1 & US 2012/0049164 A1 & CN 102960064 A & KR 10-2014-0001737 A	1-8
A	US 2015/0311440 A1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 2015. 10. 29 & KR 10-2015-0124397 A	1-8
A	US 2014/0332078 A1 (NATIONAL CHENG KUNG UNIVERSITY) 2014. 11. 13 & TW 201443070 A	1-8