

(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
2014 年 3 月 13 日(13.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/038567 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073745
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 4 日(04.09.2013)
- (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 2012-197348 2012 年 9 月 7 日(07.09.2012) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大久保 康(OKUBO Yasushi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 伊東 宏明(ITOHI Hiroaki); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 和地 晃矢子(WACHI Ayako); 〒

1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 尾関 秀謙(OZEKI Hidekane); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 和央(YOSHIDA Kazuhiro); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 波木井 健(HAKII Takeshi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人信友国際特許事務所(SHINYU INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1510073 東京都渋谷区笹塚 2-1-6 笹塚センタービル Tokyo (JP).

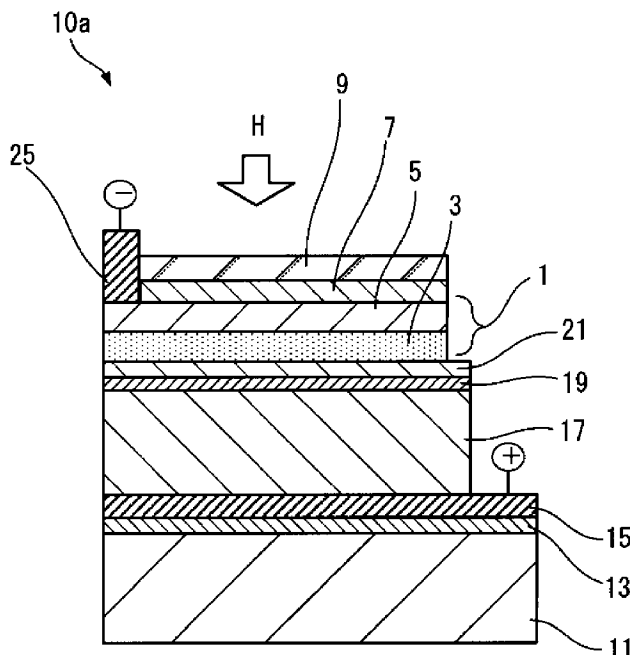
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: SOLAR CELL AND TRANSPARENT ELECTRODE

(54) 発明の名称: 太陽電池および透明電極

FIG. 5



(57) Abstract: A solar cell which is provided with a pair of electrodes and a photoelectric conversion layer that has a chalcopyrite structure and is held between the electrodes. At least one of the pair of electrodes is formed as a transparent electrode which has a nitrogen-containing layer that is configured using an organic compound containing nitrogen atoms and an electrode layer that is laminated on the nitrogen-containing layer and contains a group 11 metal of the periodic table. Consequently, the photoelectric conversion efficiency of the solar cell is increased.

(57) 要約: 一対の電極と、これらの電極間に挟持されたカルコパイライト構造の光電変換層とを備えた太陽電池である。一対の電極のうちの少なくとも一方は、窒素原子を含有する有機化合物を用いて構成された窒素含有層と、窒素含有層に積層して設けられた周期表第 11 族の金属を含有する電極層とを有し、透明電極として構成されて、これにより光電変換効率の向上が図られる。



LT, 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.

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).

- (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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：太陽電池および透明電極

技術分野

[0001] 本発明は太陽電池および透明電極に関し、特に光電変換層にカルコパイライトを用いた太陽電池、およびこの太陽電池に用いる透明電極に関する。

背景技術

[0002] 近年、再生可能エネルギーを用いた安価で手軽な発電システムとして、建物一体型太陽光発電（Building-Integrated Photovoltaics：BIPV）システムが注目されている。このような発電システムの実現には、軽量でかつフレキシブルな太陽電池の開発が望まれており、その一つとして、カルコパイライト系の太陽電池が注目されている。

[0003] カルコパイライト系の太陽電池は、光電変換層にカルコパイライト構造の化合物半導体を用いたものであり、光電変換層における太陽光の受光面側には、透明電極が配置されている。太陽電池に適用される透明電極としては、主に金属酸化物を用いて構成されたもので、例えば酸化インジウムスズ（Indium Tin Oxide：ITO）を用いた構成が開示されている（例えば下記特許文献1参照）。また透明電極の他の例としては、不連続な網状の金属銀網と、酸化亜鉛（ ZnO_2 ）のような金属酸化物を用いた透明酸化物導電薄膜とを積層させた構成が開示されている（例えば下記特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2006／116626号

特許文献2：特開2010－135708号公報

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、上述した太陽電池の透明電極として用いられている金属酸

化物は、光透過性を有するものの導電性が不十分である。このため、十分な光電変換効率を達成することが困難であった。

[0006] そこで本発明は、カルコパイライト構造の光電変換層を有する構成において、光透過性と導電性とを兼ね備えた透明電極を適用することにより、光電変換効率の向上が図られた太陽電池を提供すること、および光透過性と導電性とを兼ね備えたことによってこの太陽電池に好適に用いられる透明電極を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] このような目的を達成するための本発明の太陽電池は、一対の電極と、これらの電極間に挟持されたカルコパイライト構造の光電変換層とを備えている。そして特に、一対の電極のうちの少なくとも一方は、窒素原子を含有する有機化合物を用いて構成された窒素含有層と、この窒素含有層に積層して設けられた周期表第 11 族の金属を含有する電極層とを有し、透明電極として構成されている。また本発明の透明電極は、このような太陽電池に好適に用いられる透明電極でもある。

[0008] このような構成では、太陽電池を構成する一対の電極のうちの少なくとも一方が透明電極として構成され、その透明電極を構成する窒素含有層内の窒素原子が、この窒素含有層に積層された電極層内の周期表第 11 族の金属元素に対して高い配位力を有する。このため電極層は、薄膜でありながらも連続的な膜として構成される。これにより、この電極層は、金属を含有する連続的な膜であることによって十分な導電性を有し、かつ薄膜であることによって十分な光透過性が確保されたものとなり、導電性と光透過性とを兼ね備えた透明電極を構成する。したがって、この透明電極を介しての光電変換層における太陽光の受光効率が確保され、光電変換層で変換された電荷の透明電極を介しての取り出し効率の向上を図ることができる。

発明の効果

[0009] 以上説明したように本発明の太陽電池によれば、カルコパイライト構造の光電変換層を有する構成において、光透過性と導電性とを兼ね備えた透明電

極が適用されることにより、この透明電極を介しての光電変換層における太陽光の受光効率を確保しつつ電荷の取り出し効率の向上が図られ、この結果として太陽電池における光電変換効率の向上を図ることが可能になる。また本発明の透明電極によれば、太陽電池の光電変換効率の向上を図ることが可能になる。

また、本発明の透明電極は、金属酸化物等からなる透明電極に比して非常に薄い膜で機能するため、折り曲げによる割れが発生しにくく、フレキシブルに屈曲する透明電極を構成することができ、生産性の向上にも寄与することが可能である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の第1実施形態に係る透明電極の断面模式図である。

[図2]本発明の第1実施形態に係る透明電極の変形例1の断面模式図である。

[図3]本発明の第1実施形態に係る透明電極の変形例2の断面模式図である。

[図4]本発明の第1実施形態に係る透明電極の変形例3の断面模式図である。

[図5]本発明の第2実施形態に係る太陽電池の第1例の構成を示す断面模式図である。

[図6]本発明の第2実施形態に係る太陽電池の第2例の構成を示す断面模式図である。

[図7]透明電極を構成する窒素含有層の有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ とシート抵抗との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施の形態を、図面に基づいて次に示す順に説明する。

1. 本発明の第1実施形態に係る透明電極
2. 本発明の第1実施形態に係る透明電極の変形例1
3. 本発明の第1実施形態に係る透明電極の変形例2
4. 本発明の第1実施形態に係る透明電極の変形例3
5. 本発明の第2実施形態に係る太陽電池の第1例
6. 本発明の第2実施形態に係る太陽電池の第2例

7. 窒素原子（N）を含有する有機化合物：含窒素化合物
8. 含窒素化合物の分子量、有効非共有電子対と性能の関係
9. 含窒素化合物の具体例

[0012] ≪ 1. 本発明の第1実施形態に係る透明電極 ≫

図1は、本発明の第1実施形態に係る透明電極1の構成を示す断面模式図である。この図に示す透明電極1は、太陽電池に用いるものであり、窒素含有層3と電極層5とを積層した2層構造であり、例えばここでの図示を省略した太陽電池の構成層の上部または下部に、窒素含有層3、電極層5の順に設けられている。このうち、透明電極1における実質的な電極部分を構成する電極層5は、金属を用いて構成された層であり、ここでは窒素含有層3に隣接した状態で積層されている。一方、電極層5に隣接して配置された窒素含有層3は、電極層5を構成する主材料である金属と安定的に結合する窒素原子（N）を含有する有機化合物を用いて構成されていることを特徴としている。

[0013] 以下に、透明電極1を構成する電極層5、窒素含有層3、および透明電極1の製造方法の順に、詳細な構成を説明する。

[0014] <電極層5>

電極層5は、窒素含有層3に隣接して成膜された層であって、金属として特に周期表第11族の金属元素を含んで構成された層である。このような電極層5は、透明電極1において実質的な電極材料としての役割を担う層として設けられている。

[0015] 電極層5を構成する周期表第11族の金属元素としては、具体的には、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）が挙げられる。これらの金属は仕事関数が深く安定な材料であり、透明電極1の耐久性を向上させることができる。これらの材料は、単体として用いてもよいし、合金として用いてもよい。合金としては、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）の少なくとも2種を組み合わせたものや、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）の少なくとも1種を主成分とし、これにアルミニウム（Al）、パラジウム（Pd）、白金（Pt）

t)、ネオジウム(Nd)、ビスマス(Bi)などの金属を1種類以上添加したものがある。これらの材料の中でも、電極層5を構成する材料としては、導電性の観点から銀(Ag)、銅(Cu)、またはこれらの合金が好ましく、より好ましくは銀(Ag)または銀合金(例えば、Ag-Au、Ag-Au-Cu、Ag-Au-Nd、Ag-Biなど)であり、特に好ましくは銀(Ag)である。

[0016] 以上のような金属は、通常不透明である。このため、これらの金属を含んで構成された電極層5の光透過性を確保するためには、電極層5を極薄膜とする必要がある。一方で、この電極層5は、実質的な電極材料としての役割を担う層でもあるため、高い導電性が求められる。このため、この電極層5は、極薄膜でありながらも、後述する単層成長型(Frank-van der Merwe:FW型)で膜成長した連続膜であることが重要である。網状ではなく連続膜であることで、高い導電性と高い透明性を両立することができる。

[0017] 具体的には、電極層5の膜厚は4nm以上、15nm以下であることが好ましい。膜厚が4nm未満である場合には、シート抵抗が増大し、導電膜としての機能を果たし難い。膜厚が15nmを超える場合には、光透過率が低下し、透明性を確保することができない。このような電極層5のさらに好ましい膜厚は、透明性および導電性の両立を図る観点から5~8nmである。

[0018] 尚、電極層5は、透明性および導電性を損なわない範囲で、上記金属以外に、他の材料を含んでもよい。具体的には、膜の硬度を調整する目的で、炭酸ナトリウム、EDTA等の金属塩やキレート剤を含んでも良い。また膜の表面張力を調整する目的で、アニオン系、カチオン系及びノニオン系等の界面活性剤を含んでも良い。さらにカルコパイライト構造の光電変換層との電氣的抵抗低減の目的で、フッ化リチウムなどのアルカリ金属化合物のような共蒸着可能な電子輸送性材料を含んでも良い。さらには、後述するダイコート法、インクジェット法等により電極層5を成膜する場合には、成膜に使用した溶媒や添加剤が電極層5内に含まれうる。

[0019] <窒素含有層 3>

窒素含有層 3 は、電極層 5 を形成する際の下地として機能する層であり、ここでは電極層 5 に対して隣接した状態で積層して設けられている。このような窒素含有層 3 は、窒素原子 (N) を含有する有機化合物 (以下、含窒素化合物と記す) を用いて構成された窒素含有有機化合物層である。含窒素化合物は、分子内に窒素原子含有基を有する有機化合物であれば特に制限されない。また含窒素化合物は、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよいが、電極層 5 の形成時にこれを構成する金属と、窒素含有層 3 を構成する含窒素化合物中の窒素原子 (N) とが相互作用しやすい構造であることが好ましい。窒素含有層 3 は、膜厚が極薄い領域 ($\sim 10 \text{ nm}$) で凝集しやすい電極層 5 を構成する金属原子に対して、上記のように相互作用して金属原子の凝集を防ぎ、ごく薄い領域でも電極層 5 を連続膜とし、高い透明性と導電性を両立させることができる。

[0020] 尚、窒素含有層 3 を構成するための、含窒素化合物の具体例は、以降に説明する。

[0021] <透明電極 1 の製造方法>

透明電極 1 の製造方法は特に制限されないが、本実施形態に係る透明電極 1 の製造方法は、窒素含有層 3 を形成し、この上部に電極層 5 を形成する。このような手順とすることにより、以下に説明するように窒素含有層 3 の表面においての金属の凝集を抑えてごく薄膜でありながらも連続膜としての電極層 5 を得ることができる。

[0022] 上記窒素含有層 3 の形成方法としては、蒸着法および塗布法等を例示することができる。塗布法のほうが成膜速度に優れているが、この透明電極 1 を用いて構成されるカルコパイライト系の太陽電池の製造において、透明電極 1 の下地となる層が蒸着で形成される場合であれば、真空チャンバー内で連続して形成する観点からは蒸着法であることが好ましい。

[0023] 塗布法による窒素含有層 3 の形成方法としては、例えば後に詳細に説明する含窒素化合物、および必要に応じた他の添加物 (例えば、他の電子輸送材

料など)を、適当な溶媒に溶解して塗布溶液を作製し、この塗布溶液を下地基板上に塗布し、乾燥した後、加熱処理する方法がある。

[0024] 溶媒としては、含窒素化合物等を溶解できるものであれば特に制限されないが、イソプロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール；ヘキサフルオロイソプロパノール、テトラフルオロプロパノール等のアルコールの水素原子がハロゲン原子で置換された含ハロゲンアルコール；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。これらのうち、アルコール、含ハロゲンアルコール、またはこれらの混合溶媒が好ましい。これらは表面張力による塗布性や乾燥速度等の面で優れ、また、極性が高いため、極性の高い溶媒には溶解しない光電変換層の上に塗布法により窒素含有層3を容易に形成することができる。特にアルコールの水素原子がフッ素原子で置換された含フッ素アルコールを含む溶媒が好ましく使用される。また、後に説明する含窒素化合物の中には、アルコール類、フッ化アルコール類に対する溶解性に優れるものもあるため、これらの溶媒を用いて塗布製膜することが好ましい。すなわち、窒素含有層3は、含フッ素アルコールを含む溶媒を用いた塗布工程を含む製造方法によって形成されることが好ましい。

[0025] この際の溶媒中の含窒素化合物および必要に応じて用いる添加物の濃度（固形分濃度）は、特に制限されないが、例えば、溶液中の濃度が0.005～0.5質量%であることが好ましい。

[0026] 上記塗布の方法に制限はないが、例えば、スピンコート法、溶液からのキャスト法、ディップコート法、ブレードコート法、ワイヤバーコート法、グラビアコート法、スプレーコート法等が挙げられる。さらには、インクジェット法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、凹版印刷法、オフセット印刷法、フレキソ印刷法等の印刷法でパターンニングすることもできる。また、塗布後の加熱処理条件は、例えばこの窒素含有層3が電子輸送性を発揮できる条件であれば良い。この加熱処理条件としては、加熱温度が、好ましくは室温（25℃）～180℃、より好ましくは60～120℃である。また、加熱時

間が、好ましくは10秒～10分、より好ましくは30秒～5分である。

[0027] 尚、以降に説明する含窒素化合物のうち、架橋剤を併用することにより、塗膜形成時または形成後に架橋して分子量が増大し電子輸送性が増加する化合物を用いる場合であれば、含窒素化合物と共に架橋剤を併用してもよい。架橋剤としてはエポキシ系架橋剤、オキセタン系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、アルコキシシラン系架橋剤、ビニル系架橋剤等、公知の架橋剤を挙げることができる。また、反応を促進するために多価アルコール化合物、多価アミン化合物、多価チオール化合物等を併用することが好ましい。

[0028] 電極層5の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法のようなドライ法、金属インクを用いた塗布法のようなウェット法の何れも適用することができる。塗布法であれば、ナノサイズの金属インクが溶媒中に分散した金属インク、中でもバインダー不使用で塗布・乾燥後には有機材料が残存しないような金属インク用いることが好ましい。このような金属インクとしては、例えば、インクテック社製TEC-PR-010、TEC-PR-010、TEC-CO-010等、さらには特許4452841号またはJ. Am. Chem. Soc. 2012, 134, p1419に記載の銀錯体インクが例示される。

[0029] 電極層5の形成方法としてより好ましくは真空蒸着法である。蒸着の条件は、例えば、真空度 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ Pa、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～+150℃の範囲で適宜選択すればよい。

[0030] <透明電極1の効果>

以上のような構成の透明電極1は、窒素含有層3に積層して周期表第11族の金属元素を含有する電極層5を設けた構成であることにより、以下に説明するように、導電性と光透過性とを兼ね備えたものとなる。

[0031] すなわち、一般に金属薄膜は、核成長型（Volumer-Weber：VW型）での膜成長により島状に孤立した状態で成膜され易い。すなわち、金属薄膜の成膜に際して、通常用いられる下地基板は、金属への配位力が弱い。このため、蒸着源から飛来した微小な金属粒子は、下地基板に付着した後もしばらくの間移動（拡散）することができるため、その移動の間に下地

基板上において金属微粒子同士が衝突・融着し、孤立した金属の島が並んだ状態、すなわち、凝集した金属粒子が斑状に存在した状態となる。このような島状構造の金属薄膜は光透過率も低くシート抵抗も高いため、電極材料として使用することはできない。一方、膜厚を厚くすればシート抵抗を低減できるものの、透明性が低下するため、透明電極を得ることはできなかった。このように、従来の方法では、極薄膜でありながらも連続的な金属薄膜を得ることは困難であった。

[0032] これに対して本実施形態で説明した構成の透明電極 1 では、窒素含有層 3 に含有される窒素原子 (N) が、電極層 5 を構成する周期表第 11 族の金属元素に対して強力な配位力を発揮する。これにより、電極層 5 を成膜する際には、窒素含有層 3 の表面に付着した金属粒子の運動エネルギーが低減され、窒素含有層 3 の表面における金属の拡散距離が減少する。このため、窒素含有層 3 に積層して設けられた電極層 5 は、金属薄膜が単層成長型 (Frank-van der Merwe: FW 型) で膜成長したものとなり、非常に薄い膜厚ながらも均一な膜厚で連続した金属薄膜として構成されたものとなる。

[0033] その結果、この電極層 5 は、金属元素を含有する連続的な膜であることによって十分な導電性を有し、かつ薄膜であることによって十分な光透過性が確保されたものとなり、導電性と光透過性とを兼ね備えた透明電極 1 を構成する。

[0034] またこの透明電極 1 は、太陽光に含まれる波長 1100 nm 程度までの広い範囲の光に対して良好な光透過率を示すため、太陽電池用の透明電極 1 として好適である。

[0035] さらにこの透明電極 1 は上述したように極薄膜であると共に、有機材料で構成された窒素含有層 3 と金属を主成分とする電極層 5 との積層構造として構成される。したがって、金属酸化物等からなる透明電極に比して、折り曲げによる割れが発生しにくく、フレキシブルに屈曲する透明電極 1 を構成することができる。

[0036] ≪ 2. 本発明の第 1 実施形態に係る透明電極の変形例 1 ≫

図 2 は、本発明の第 1 実施形態に係る透明電極の変形例 1 を示す断面模式図である。この図に示すように、変形例 1 の透明電極 1-1 は、図 1 を用いて説明した透明電極 1 に高屈折率層 7 を追加した構成であり、電極層 5 に隣接して高屈折率層 7 を設けた構成である。このため、ここでは高屈折率層 7 の構成のみを説明する。

[0037] <高屈折率層 7>

高屈折率層 7 は、窒素含有層 3 の屈折率よりも高い屈折率を有する光透過性材料で構成された層であり、実質的な電極として機能する電極層 5 に対する保護膜ともなる。ここで、金属を用いて構成された電極層 5 は、屈折率として虚数部を持っており、これらの項に起因する長波長部の光透過率の低下が発生する。高屈折率層 7 は、このような光透過率の低下を抑制するための層であり、電極層 5 の近傍に配置されることが重要である。例えば屈折率が 1.9 よりも高い高屈折率層 7 を、電極層 5 に対して 10 nm 以下の距離に配置すれば、カルコパイライト構造の光電変換層において吸収がある 1000 ~ 1100 nm 程度の範囲まで十分に光透過率の高い透明電極 1-1 とすることができる。尚、一般的な透明高屈折率材料における屈折率の上限は ~ 2.5 であるが、ここで用いる高屈折率層 7 は、その屈折率に特別な上限はない。ただし、太陽電池を構成するそれぞれの層と屈折率が大きく異なると、光学干渉により発電効率が低下することもあるため、高屈折率層 7 の屈折率は上限が 2.4 程度までであることが好ましい。

[0038] 以上のような高屈折率層 7 を構成する材料としては、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物等を挙げることができる。具体的には、カルコパイライト系の太陽電池において用いられる酸化亜鉛 (ZnO : $n = 1.9 \sim 2.0$) の他、酸化チタン (TiO_2 : $n = 2.3 \sim 2.4$)、酸化ジルコニウム (ZrO : $n = 2.4$)、酸化カドミウム (CdO : $n = 2.49$)、酸化インジウムスズ (ITO : $n = 2.1 \sim 2.2$)、酸化ハフニウム (HfO_2 : $n = 1.9 \sim 2.1$)、五酸化タンタル (Ta_2O_5 : $n = 2.16$)

等の各種金属酸化物が例示される。また硫化ストロンチウム (Sr_2S : $n = 2.0 \sim 2.2$)、硫化バリウム (BaS : $n = 2.1 \sim 2.2$)、硫化亜鉛 (ZnS : $n = 2.3 \sim 2.4$)、硫化カドミウム (CdS : $n = 2.4 \sim 2.5$) 等の金属硫化物、さらには金属セレン化物やテルル化物でも、 $1000 \sim 1100 \text{ nm}$ までの赤外域の光透過率を向上させるには、屈折率 $2.0 \sim 2.5$ の材料を用いることが好ましく、より好ましくは $2.1 \sim 2.4$ である。このような化合物としては、酸化チタン等を挙げることができる。

[0039] また高屈折率層 7 の膜厚が特に制限されることはないが、光学干渉による透過率の低下を抑制する点で、 150 nm 以下であることが好ましく、ガスバリア性（カルコパイライト系の太陽電池は比較的水分の影響を受けやすいため、 $1.0 \text{E-}4 \text{ g/m}^2/\text{d}$ 程度のガスバリア性が必要とされている）の点で、 10 nm 以上であることがより好ましい。より好ましくは $20 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲である。

[0040] このような高屈折率層 7 は、真空蒸着法、スパッタリング法のようなドライ法、またはナノサイズの金属酸化物インクが溶媒中に分散したインクを塗布する方法のようなウェット法など、公知の製膜方法から適宜選択して成膜することができる。

[0041] <透明電極 1-1 の効果>

このような変形例 1 の透明電極 1-1 は、後の実施例でも説明するように、高屈折率層 7 を設けたことにより、図 1 を用いて説明した構成の透明電極 1 と比較して、太陽光に含まれる波長 1100 nm 程度までの広い範囲の光に対しての光透過性の向上を図ることが可能である。またこれにより、後の実施例でも説明するように、図 1 を用いて説明した構成の透明電極 1 を用いた場合と比較して、太陽電池の光電変換効率をさらに向上させることが可能である。

[0042] << 3. 本発明の第 1 実施形態に係る透明電極の変形例 2 >>

図 3 は、本発明の第 1 実施形態に係る透明電極の変形例 2 を示す断面模式

図である。この図に示すように、変形例 2 の透明電極 1-2 は、図 1 の構成の透明電極 1 に高屈折率層 7 と反射防止層 9 とを追加した構成であり、電極層 5 に隣接して高屈折率層 7 と反射防止層 9 とをこの順に設けた構成である。高屈折率層 7 は、図 2 の変形例 1 で説明した高屈折率層 7 と同様の構成である。このため、ここでは反射防止層 9 の構成のみを説明する。

[0043] <反射防止層 9>

反射防止層 9 は、屈折率 1.5 以下の低屈折率材料を用いて構成された層であり、この反射防止層 9 側から透明電極 1-2 に入射される光の反射を防止し、透明電極 1-2 に対する光の入射を確保するための層である。つまり、透明電極における光入射側の最外層が高屈折率層 7 で構成された場合、空気との界面で反射が起こりやすくなり、光電変換効率が低下する。このため、高屈折率層 7 の外側に、反射防止層 9 を設けるのである。またこの反射防止層 9 は、実質的な電極として機能する電極層 5 に対しての保護膜ともなる。

[0044] また反射防止層 9 は、屈折率 1.5 以下の低屈折率材料を用いて構成されることにより、さらに反射率を低下させて透明電極 1-2 に対する光の入射効率を高めることができる。このような反射防止層 9 は、例えば酸化シリコン (SiO_2 : $n=1.45$)、またはフッ化マグネシウム (MgF_2 : $n=1.38$) で構成される。ポリテトラフルオロエチレン (PTFE : $n=1.35$) 等のフッ素化物ポリマーのような、フッ素化有機高分子なども好ましい。中でも、屈折率 1.30~1.50 の材料を用いることが好ましく、より好ましくは 1.30~1.40 の化合物である。具体的にはフッ化マグネシウム (MgF_2 : $n=1.38$) を用いることが好ましい。

[0045] また反射防止層 9 の膜厚が特に制限されることはないが、光学干渉による透過率の低下を抑制する点で、150nm 以下であることが好ましく、ガスバリア性の点で、10nm 以上であることがより好ましい。より好ましくは 20~50nm の範囲である。これらの値は、反射防止層 9 と共に保護膜を構成する高屈折率層 7 と合わせた値として考えてよい。

[0046] このような反射防止層 9 は、真空蒸着法、スパッタリング法のようなドラ

イ法、またはナノサイズの金属酸化物インクが溶媒中に分散したインクを塗布する方法のようなウェット法など、公知の製膜方法から適宜選択して成膜することができる。

[0047] <透明電極 1-2の効果>

このような変形例 2 の構成の透明電極 1-2 は、後の実施例で説明するように、反射防止層 9 を設けていない図 2 の構成の透明電極 1-1 と比較して、太陽光に含まれる波長 1100 nm 程度までの広い範囲の光に対しての光透過率の向上を図ることが可能になる。またこれにより、後の実施例でも説明するように、図 2 を用いて説明した構成の透明電極 1-1 を用いた場合と比較して、太陽電池の光電変換効率をさらに向上させることが可能である。

[0048] ≪ 4. 本発明の第 1 実施形態に係る透明電極の変形例 3 ≫

図 4 は、本発明の第 1 実施形態に係る透明電極の変形例 3 を示す断面模式図である。この図に示すように、変形例 3 の透明電極 1-3 は、窒素含有層 3 に隣接して高屈折率層 7 を設けた構成であり、高屈折率層 7 以外の構成は図 1 の透明電極 1 と同様である。また、高屈折率層 7 は、図 2 の変形例 1 で説明した高屈折率層 7 と同様の構成である。ここで高屈折率層 7 は、一般的に酸化亜鉛等で形成される半絶縁層（高抵抗 n 層とも呼ばれる）21 が兼ねてもよい。

[0049] 先の変形例 1 で説明したように、高屈折率層 7 は、金属を用いて構成された電極層 5 の屈折率が持つ虚数部に起因する長波長部の光透過率の低下を抑制するための層であり、電極層 5 の近傍に配置されることが重要であり、電極層 5 に対して 10 nm 以下の距離に配置すれば、カルコパイライト構造の光電変換層において吸収がある 1000～1100 nm 程度までの広範囲の光に対して光透過率の高い透明電極 1-3 とすることができる。したがってこの変形例 3 の構成の場合、窒素含有層 3 の膜厚を 10 nm 以下とすることで、電極層 5 と高屈折率層 7 との距離を 10 nm 以下にすることが好ましい。

[0050] このような構成の透明電極 1-3 であっても、高屈折率層 7 を設けていない図 1 の構成の透明電極 1 と比較して、光透過率の向上を図ることが可能にな

る。

[0051] 尚、本実施形態の太陽電池に用いる透明電極は、上述した変形例 1（図 2）と変形例 3（図 4）とを組み合わせ、窒素含有層 3 と電極層 5 とを積層した透明電極 1 の構成を、2 枚の高屈折率層 7 で挟持した構成であっても良い。また、本実施形態の太陽電池に用いる透明電極は、上述した変形例 2（図 3）と変形例 3（図 4）とを組み合わせた構成であっても良い。この場合、窒素含有層 3 と電極層 5 とを積層した透明電極 1 において、その窒素含有層 3 側に高屈折率層 7 を配置し、電極層 5 側に高屈折率層 7 と反射防止層 9 とをこの順に配置した構成とする。

[0052] ≪ 5. 本発明の第 2 実施形態に係る太陽電池の第 1 例 ≫

図 5 は、本発明の第 2 実施形態に係る太陽電池の第 1 例を示す断面模式図である。この図に示す太陽電池 10a は、光電変換材料としてカルコパイライト構造の化合物半導体系材料を用いたものであり、図 1 を用いて説明した透明電極 1 を用いて構成されたものである。この太陽電池 10a は、基板 11 上に、ケイ酸塩層 13、裏面電極 15、カルコパイライト構造の光電変換層 17、バッファ層 19、半絶縁層 21、透明電極 1、高屈折率層 7、および反射防止層 9 をこの順に配置した構成である。このような太陽電池 10a は、光電変換層 17 を挟んで基板 11 とは逆の透明電極 1 側が、太陽光 H の受光面となる。

[0053] このような構成において、本実施形態の太陽電池 10a は、透明電極 1 が、窒素含有層 3 と電極層 5 との積層構造であるところが特徴的である。

[0054] 尚、本実施形態の太陽電池 10a は、実質的な電池部分が裏面電極 15 から透明電極 1 までの積層部分である。このため、例えば太陽電池 10a を作製した後に、この電池部分を基板 11 とケイ酸塩層 13 との界面、またはケイ酸塩層 13 と裏面電極 15 との界面のいずれかで分離しても良い。

[0055] 次に図 5 に基づいて、本実施形態の太陽電池 10a を構成する各層の構成を、基板 11 側から順に説明する。

[0056] <基板 11>

基板 11 は、太陽電池 10a が形成される基材である。本実施形態の太陽電池 10a においては、基板 11 と逆側が太陽光 H の受光面となる。このため基板 11 は、光透過性を有するものに限定されることはない。また基板 11 は、板状、シート状、フィルム状等、その用途や特性に応じて適宜選択された形状として用いられる。

[0057] 以上のような基板 11 を構成する材料としては、無アルカリガラス、低アルカリガラス、超薄膜ガラス、セラミックス、チタン (Ti) やステンレススチール等の金属箔、耐熱性ポリイミド等のプラスチック、カーボンファイバ等の無機材料を用いることができる。ただし、以降に説明する光電変換層 17 の形成において 500℃ 程度の熱処理工程が含まれるため、この熱処理工程での加熱温度に耐えうる材料であることが好ましい。

[0058] さらに基板 11 は、太陽電池 10a の設置時に重量負荷のない軽量な材料で構成されることが好ましい。

[0059] また太陽電池 10a の製造にロール to ロールプロセスの適用が可能なフレキシブルな屈曲性を有する材料で構成されることが好ましい。このため、基板 11 の好ましい材料としては、アルミニウム、チタニウム、ステンレススチール等の金属箔、および耐熱性ポリイミドが例示される。

[0060] <ケイ酸塩層 13>

ケイ酸塩層 13 は、太陽電池 10a を高性能化することを目的とし、光電変換層 17 に対してナトリウム (Na) 等のアルカリ金属 (アルカリ土類金属を含む) を添加するための層である。詳細は不明であるが、一般にカルコパイライト系太陽電池は、ナトリウム (Na) がカルコパイライトからなる発電層に一部拡散すると発電効率が向上する。このようなケイ酸塩層 13 は、酸化ケイ素 (SiO_2) の網目状構造の中に、網目修飾体 (Networkmodifier) あるいは網目修飾イオンと称される、アルカリ金属 (Li、Na、K、Rb、Cs、Fr) やアルカリ土類金属 (Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra) が、部分的に入り込んで安定化した構造体で構成される。このような構造体で構成されたケイ酸塩層 13 は、薄膜として成膜した後に、大気中にし

ばらくの間放置しても安定であるために変質等の虞も無く、また、成膜後に、拡散防止等のための特別な加熱処理等も必要が無い。

[0061] 以上のようなケイ酸塩層 13 は、 $a X_2 O \cdot b Y O \cdot c S i O_2$ (a 、 b 、 c は正の整数、 X は I a 族アルカリ金属元素、 Y は I I a 族アルカリ土類金属元素) で表される化合物を主成分としたものが好ましい。このように表される化合物の具体例としては、 $[Na_2 O \cdot Ca O \cdot 5 S i O_2]$ 、 $[Na_2 O \cdot 2 M g O \cdot 6 S i O_2]$ 等が挙げられる。これらの中でも、 $[Na_2 O \cdot Ca O \cdot 5 S i O_2]$ を主成分とするソーダ石灰ガラスが好適である。このケイ酸塩層 13 の膜厚は 20 nm ~ 500 nm 程度である。

[0062] ここで、一般にソーダ石灰 ($Na_2 O \cdot Ca O \cdot 5 S i O_2$) を主成分とするソーダ石灰ガラス等を基板 11 に用いる場合には、基板 11 に含まれるアルカリ金属が光電変換層 17 の C I S 系金属中に拡散する。このため、意図的にアルカリ金属を光電変換層 17 に対して添加するためのケイ酸塩層 13 を基板 11 上に設ける必要は無い。

[0063] これに対して、耐熱性に優れた無アルカリガラスや低アルカリガラスを基板 11 に用いようとする場合、あるいは、フレキシブル太陽電池を作製する目的でポリイミド等のプラスチック材料を基板 11 に用いようとする場合には、基板 11 からのアルカリ金属の拡散が期待できない。このため基板 11 上に、上述したケイ酸塩層 13 を設けることが有効となる。

[0064] 尚、光電変換層 17 に対してアルカリ金属を添加するための別の構成として、フッ化ナトリウム ($Na F$) のようなアルカリ金属を含有するアルカリプリカーサを用いる構成がある。その一例では、アルカリプリカーサを裏面電極 15 の上部に蒸着しておき、この上部に光電変換層 17 を成膜する際の加熱によって、光電変換層 17 中にアルカリ金属を拡散させる。また別の例では、上記アルカリプリカーサを光電変換層 17 上に蒸着し、その後、加熱によってアルカリプリカーサを光電変換層 17 に拡散させる。しかしながらこれらの構成は何れも、光電変換層 17 の界面に接してアルカリプリカーサという異物が挟み込まれるため、この異物に起因した太陽電池の特性劣化が

懸念される。

[0065] しかしながら、ケイ酸塩層 13 を基板 11 と裏面電極 15 との間に配置した構成では、光電変換層 17 の界面にアルカリプリカーサという異物を接して設けることなく、当該光電変換層 17 に対してアルカリ金属を供給することが可能である。この結果、この異物に起因した太陽電池の特性劣化を防止できるのである。

[0066] <裏面電極 15>

裏面電極 15 は、太陽電池 10a における一对の電極のうちの一方向の電極であり、例えば陽極として用いられる。この裏面電極 15 は、光電変換層 17 の成膜に際しての加熱に対して耐性を有する高融点金属で構成される。また裏面電極 15 は、光電変換層 17 を構成するセレン (Se) に対する耐食性を有する導電性材料で構成される。このような裏面電極 15 を構成する材料としては、例えばモリブデン (Mo)、チタン (Ti)、クロム (Cr) が例示される。

[0067] 尚、この裏面電極 15 には、必要に応じて別体とした集電用のグリッド電極 (図示省略) を設けても良い。

[0068] <光電変換層 17>

光電変換層 17 は、カルコパイライト構造の化合物半導体材料 (カルコパイライト系材料) で構成された半導体薄膜であってよい、いわゆる C I S 系光電変換層である。カルコパイライト系材料は、I b 族元素 (Cu、Ag、Au)、I I I b 族元素 (B、Al、Ga、In、Tl)、および V I b 族元素 (S、Se、Te、Po) を含んで構成され、例えば $Cu (In_{1-x}Ga_x) (Se_yS_{1-y})_2$ [$0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$] を主成分とする。ここで、ガリウム (Ga) やイオウ (S) が固溶していない場合 ($x = y = 0$) において、光電変換層 17 は $CuInSe_2$ からなる半導体薄膜となる。

[0069] このような光電変換層 17 は、その膜厚が $0.5 \sim 5 \mu m$ であることが好ましく、より好ましくは $1 \sim 2 \mu m$ である。

[0070] <バッファ層 19>

バッファ層 19 は、光電変換層 17 との電気的な接合を図るための層である。このようなバッファ層 19 は、CdS、ZnS、ZnO などの III-V 族化合物半導体、これらの混晶、または In_2O_3 、 In_2S_3 、 $\text{In}(\text{OH})$ 等の In 系の化合物半導体を用いて構成される。このようなバッファ層 19 は、膜厚が $20\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$ 、好ましくは 50 nm 程度である。尚、このようなバッファ層 19 は、必要に応じて設ければ良いが、このようなバッファ層 19 を形成することにより開放電圧の向上および光電変換効率が可能となるため、バッファ層 19 を設けた方が高効率の太陽電池を得やすい傾向がある。

[0071] <半絶縁層 21>

半絶縁層 21 は、n 型の高抵抗層であり、高抵抗 n 型層とも呼ばれる。光電変換層 17 と透明電極 1 との間の漏れ電流を低減するための層である。このような半絶縁層 21 は、ZnO、ホウ素 (B) を含有する ZnO:B、アルミニウム (Al) を含有する ZnO:Al などを用いて構成される。尚、このような半絶縁層 21 は、バッファ層 19 と共に必要に応じて設ければ良く、バッファ層 19 と半絶縁層 21 との何れか一方のみであっても良く、両方とも設ける必要のない場合には設けなくとも良が、このようなバッファ層 19 および n 型の高抵抗層である半導体層 21 を形成することにより、開放電圧の向上および光電変換効率が可能となるため、これらのバッファ層 19 および半導体層 21 を設けた方が高効率の太陽電池を得やすい傾向がある。

[0072] <透明電極 1>

透明電極 1 は、図 1 を用いて説明した窒素含有層 3 と電極層 5 とを積層させた構成のものであり、太陽電池 10a における一対の電極のうちのもう一方の電極として用いられる。この透明電極 1 は、例えば陰極として用いられる。この太陽電池 10a において、この透明電極 1 は、半絶縁層 21 側から窒素含有層 3 および電極層 5 の順に設けられている。この場合において、透明電極 1 を構成する窒素含有層 3 は、電極層 5 と光電変換層 17 との間の電子輸送層として機能することが好ましい。このような窒素含有層 3 は、以降

に説明する含窒素化合物のうち、電子輸送性の良好な含窒素化合物を用いて構成されたものとすればよい。

[0073] 尚、透明電極 1 は、図 4 を用いて説明した変形例 3 の透明電極 1-3 と置き換えても良い。この場合、図 5 における半絶縁層 2 1 の上部に、ここでの図示を省略した高屈折率層を配置し、この上部に窒素含有層 3 と電極層 5 とをこの順に配置する。この場合、先に説明したように高屈折率層を構成する材料は絶縁性である。このため、高屈折率層の膜厚は、光電変換層 1 7 から電極層 5 への電荷の転送を妨げない程度に設定されることとする。

[0074] <グリッド電極 2 5>

透明電極 1 の電極層 5 には、必要に応じてグリッド電極 2 5 が設けられる。このグリッド電極 2 5 は、透明電極 1 から電流・電圧を受け取り外部回路へと低抵抗で取り出す端子としての電極であり、透明電極 1 側から光電変換層 1 7 への太陽光 H の入射を妨げることのない位置に配置されていることとする。このようなグリッド電極 2 5 は、例えばアルミニウムのような導電性の良好な材料で構成されることとする。

[0075] <高屈折率層 7>

高屈折率層 7 は、先に図 2 を用いて説明した層であって、窒素含有層 3 の屈折率よりも高い屈折率を有する光透過性材料で構成された層である。この高屈折率層 7 は、実質的な電極として機能する電極層 5 に対しての保護膜ともなり、透明電極の一部として構成されてもよい。電極層 5 に接してグリッド電極 2 5 が配置されている場合であれば、この高屈折率層 7 は、電極層 5 とグリッド電極 2 5 との接続を確保し、かつグリッド電極 2 5 に対する外部端子の接続を妨げないように設けられていることとする。

[0076] <反射防止層 9>

反射防止層 9 は、先に図 3 を用いて説明した層であって、屈折率 1.5 以下の低屈折率材料を用いて構成された層である。この反射防止層 9 は、この反射防止層 9 側から透明電極 1 に入射される太陽光の反射を防止し、透明電極 1 に対する光の入射効率を確保するための層である。またこの反射防止層

9は、実質的な電極として機能する電極層5に対しての保護膜ともなり、透明電極の一部として構成されてもよい。電極層5に接してグリッド電極25が配置されている場合であれば、この反射防止層9は、電極層5とグリッド電極25との接続を確保し、かつグリッド電極25に対する外部端子の接続を妨げないように設けられていることとする。

[0077] <その他の層>

以上説明した各層のほか、本実施形態の太陽電池10aは、光電変換効率の向上や、素子の寿命の向上のために、他の部材（他の層）をさらに設けてもよい。その他の部材としては、例えば、正孔注入層、電子注入層、励起子ブロック層、UV吸収層、光反射層、波長変換層などが挙げられる。正孔注入層であれば、光電変換層17と裏面電極15との間に配置される。電子注入層であれば、光電変換層17と透明電極1との間に配置される。励起子ブロック層であれば、光電変換層17と裏面電極15との間、または光電変換層17と透明電極1との間に配置される。UV吸収層であれば、太陽光によるフレキシブル基板の劣化を抑制するため、基板11よりも外側の最外層に配置される。波長変換層も同様に、基板11よりも外側の最外層に配置される。さらに光電変換層17側の陰極（ここでは例えば透明電極1）に隣接して金属酸化物の層を積層してもよい。

[0078] また、本実施形態の太陽電池10aは、太陽光Hのより効率的な受光を目的として、太陽光Hの受光側である反射防止層9の上方に、各種の光学機能層を有していてもよい。光学機能層としては、例えば、マイクロレンズアレイ等の集光層や、透明電極1で反射した光を散乱させ、再度、光電変換層17に入射させることができるような光拡散層等が用いられる。

[0079] 集光層としてマイクロレンズアレイを設ける場合であれば、さらに集光シートと組み合わせることにより、特定方向からの太陽光Hの受光量を高めたり、逆に太陽光Hの入射角度依存性を低減することができる。

[0080] マイクロレンズアレイの例としては、一辺が30 μ mでその頂角が90度となるような四角錐を2次元に配列させた構成が例示される。一辺は10～

100 μm が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付き、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

[0081] また光拡散層としては、各種のアンチグレア層、金属または各種無機酸化物等のナノ粒子・ナノワイヤー等を無色透明なポリマーに分散した層等を挙げることができる。

[0082] さらに、太陽電池10aは、環境中の酸素、水分等で劣化しないようにするために、有機光電変換素子や有機エレクトロルミネッセンス素子等で公知の構成によって封止されていることが好ましい。例えば、ガラスのような光透過性材料で構成されたキャップを、太陽電池10aを覆って配置し、接着剤によって接着した構成がある。また、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等のガスバリア層が形成された光透過性を有するプラスチックフィルムで太陽電池10aを覆い、接着剤で貼り合わせた構成がある。さらに、ガスバリア性の高い有機高分子材料（ポリビニルアルコール等）を、太陽電池10aを覆う状態でスピコートした構成でもよい。また、ガスバリア性の高い無機薄膜（酸化ケイ素、酸化アルミニウム等）または有機膜（パリレン等）を、太陽電池10aを覆う状態で真空下で堆積させた構成でもよい。さらにこれらの構成を複合的に適用した構成であってもよい。ただし太陽電池10aの封止構造としては、以上のような構成の中から、太陽電池10aへの太陽光Hの入射を妨げることのない適宜な構成が選択されることとする。

[0083] <太陽電池10aの製造方法>

上述した構成の太陽電池10aの製造方法を説明する。

[0084] 先ず、基板11上に、ケイ酸塩層13を、膜厚が20nm～500nm程度となるように成膜する。この際、ケイ酸塩層13の出発原料となるケイ酸塩からなるスパッタリングターゲットを用いたマグネトロンスパッタリング、好ましくは高周波（RF）マグネトロンスパッタリングを行う。

[0085] 次に、ケイ酸塩層13上に、モリブデン（Mo）からなる裏面電極15を、膜厚が100nm～2000nm、好ましくは800nm程度となるように成膜する。この際、モリブデン（Mo）をスパッタリングターゲットに用

いたスパッタリングを行う。

[0086] 次いで、裏面電極 15 上に、カルコパイライト構造の光電変換層 17 を、膜厚が $1\ \mu\text{m}$ ~ $3\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 程度となるように成膜する。この際、I b 族元素 (Cu、Ag、Au)、III b 族元素 (B、Al、Ga、In、Tl)、および V b 族元素 (S、Se、Te、Po) をそれぞれ独立した蒸着源とし、これらの蒸着源を用いた多元蒸着法を適用する。尚、光電変換層 17 の成膜は、セレン化法、電着法、塗布法等を適用しても良い。

[0087] 次いで、光電変換層 17 上に、CdS からなるバッファ層 19 を、膜厚が $20\ \text{nm}$ ~ $150\ \text{nm}$ 、好ましくは $50\ \text{nm}$ 程度となるように成膜する。この際、公知の手法である化学析出法 (CBD 法) を適用した成膜を行うことが好ましい。

[0088] 次いで、バッファ層 19 上に、例えば酸化亜鉛 (ZnO) からなる半絶縁層 21 を、膜厚が $20\ \text{nm}$ ~ $200\ \text{nm}$ 、好ましくは $70\ \text{nm}$ 程度となるように成膜する。

[0089] その後、半絶縁層 21 上に、先に透明電極の構成で説明した手順によって、窒素含有層 3 を形成し、この上部に電極層 5 を形成する。

[0090] 次いで、必要に応じて電極層 5 上の一部に接してグリッド電極 25 をパターン形成する。この際、アルミニウムを蒸着源としたマスク蒸着法を行うことで、グリッド電極 25 をパターン形成することができる。

[0091] 以上の後、透明電極 1 上に、高屈折率層 7 および反射防止層 9 をこの順に形成する。これらの高屈折率層 7 および反射防止層 9 の形成は、真空蒸着法、スパッタリング法のようなドライ法、またはナノサイズの金属酸化物インクが溶媒中に分散したインクを塗布する方法のようなウェット法など、公知の製膜方法から適宜選択して成膜することができる。

[0092] 以上により、カルコパイライト系の太陽電池 10a を得ることができる。

[0093] <太陽電池 10a の効果>

以上説明した太陽電池 10a は、図 1 ~ 図 4 を用いて説明した導電性と光透過性とを兼ね備えた透明電極 1 を備えたことにより、透明電極 1 を介して

の光電変換層 17 における太陽光 H の受光効率を確保しつつ、光電変換層 17 で変換された電荷の透明電極 1 を介しての取り出し効率の向上を図ることができる。この結果、カルコパイライト構造の光電変換層 17 を有する太陽電池 10a における光電変換効率の向上を図ることが可能になる。

[0094] しかも、この透明電極 1 は、カルコパイライト構造の光電変換層 17 における吸収波長の範囲である、1000～1100 nm 付近の赤外領域の波長に対しても光透過率が高い。このため、この透明電極 1 を用いたカルコパイライト系の太陽電池 10a は、太陽光 H を広い波長範囲で無駄なく光電変換層 17 に吸収させることが可能になり、これによっても光電変換効率の向上を図ることが可能である。

[0095] また、透明電極 1 上に高屈折率層 7 や反射防止層 9 を配置した構成とすることにより、特に赤外域も含めた範囲の光透過率の向上が図られるため、これによっても太陽電池 10a における光電変換効率の向上を図ることが可能になる。

[0096] さらに、透明電極 1 が金属を含有する電極層 5 を備えたことにより、この電極層 5 に対して金属で構成されたグリッド電極 25 を良好に接続させることが可能である。これにより、光電変換層 17 で得られた電荷が効率良く取り出されるため、これによっても光電変換効率の向上を図ることが可能である。また、折り曲げ時や冷熱サイクルを繰り返した際の、透明電極 1 とグリッド電極 25 間での膨張・収縮による剥離が防止され、信頼性の向上が見込まれる。

[0097] さらに、透明電極 1 を構成する窒素含有層 3 は、電子輸送性に優れた含窒素化合物を用いて構成されたものとできる。この場合であれば電極層 5 と光電変換層 17 との間に配置された窒素含有層 3 が電子輸送層として機能し、n 型の高抵抗層である半絶縁層 21 と合わせ、曲線因子の向上を可能とすることも可能である。

[0098] また、この太陽電池 10a においては、光電変換層 17 の上部に、窒素含有層 3 を介して電極層 5 が形成されるため、電極層 5 の成膜による光電変換

層 17 のダメージを防止することができる。

[0099] また上記構成の透明電極 1 は、曲げ耐性が高いため、カルコパイライト系の太陽電池 10a にこのような透明電極 1 を適用することにより、太陽電池 10a にフレキシブルな屈曲性を持たせることができる。この結果、建物一体型太陽光発電システムの実現が可能となる。

[0100] 尚、この太陽電池 10a は、基板 11 として光透過性の材料基板を選択し、裏面電極 15 として ITO のような透明導電膜を用いることにより、両面受光型の太陽電池 10a となる。両面受光型の太陽電池は、両面どちらからでも光を受けて発電することができるため、例えば階段の柵などの部分に設置した際には、午前も午後でも発電することが可能となり、結果としてトータルでの発電量を増やすことも可能である。また、このような両面発光型の太陽電池は、シースルーが可能となるため、採光窓の一部をこのようなシースルー型の太陽電池とすると、採光と発電を両立させることも可能であり、各種の用途の考えられる太陽電池である。

[0101] ≪ 6. 本発明の第 2 実施形態に係る太陽電池の第 2 例 ≫

図 6 は、本発明の第 2 実施形態に係る太陽電池の第 2 例を示す断面模式図である。この図に示す太陽電池 10b が、図 5 を用いて説明した第 1 例の太陽電池と異なるところは、裏面電極 15 も透明電極 1 で構成されているところにあり、他の構成は図 5 に示す第 1 例の太陽電池と同様である。このため、第 1 例と同一の構成要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

[0102] この太陽電池 10b において、基板 11 側の透明電極 1（裏面電極 15）は、基板 11 側から順に窒素含有層 3 と電極層 5 とを積層させた構成となる。窒素含有層 3 および電極層 5 は第 1 例で説明したと同様である。

[0103] 尚、基板 11 側の透明電極 1（裏面電極 15）は、図 4 を用いて説明した変形例 3 の透明電極 1-3 と置き換えても良い。この場合、図 6 における基板 11 の上部に、ここでの図示を省略した高屈折率層を配置し、この上部に窒素含有層 3 と電極層 5 とをこの順に配置する。

- [0104] また、基板 11 がソーダライムガラスでなく、カルコパイライトからなる光電変換層 17 にナトリウム (Na) をドーピングする機能がない材料で構成されている場合は、第 1 例で示したと同様のケイ酸塩層を設けてもよい。その場合、高屈折率層は、電極層 5 に対してプラズモン共鳴が可能な距離 ($\sim 50 \text{ nm}$) にあればよい。このため、基板 11 / 高屈折率層 / ケイ酸塩層 / 窒素含有層 3 / 電極層 5 のような層構成でもよいが、プラズモン共鳴は金属層との距離が離れるほど急激に低減するため、基板 11 / ケイ酸塩層 / 高屈折率層 / 窒素含有層 3 / 電極層 5 という層構成のほうが好ましい。
- [0105] さらに、基板 11 側の透明電極 1 (裏面電極 15) を構成する電極層 5 にも、必要に応じてグリッド電極が設けられる。このグリッド電極は、透明電極 1 から電流・電圧を取り出すための端子としての電極であり、透明電極 1 側から光電変換層 17 への太陽光 H の入射を妨げることのない位置に配置されていることとする。このようなグリッド電極は、例えばアルミニウムのような導電性の良好な材料で構成されることとする。
- [0106] 以上のような太陽電池 10b は、一对の電極のうちの両方が透明電極 1 で構成され、両面から太陽光 H を受光する両面受光型のカルコパイライト系太陽電池として構成される (参考文献: Technical Digest of the International PVSEC-17 Fukuoka Japan, 2007, 5P-P3-17, p.806)。
- [0107] <太陽電池 10b の製造方法>
- 上述した構成の太陽電池 10b の製造方法は、第 1 例の太陽電池の製造方法における裏面電極 15 の形成において、先に透明電極の構成で説明した手順によって、基板 11 上に窒素含有層 3 を形成し、この上部に電極層 5 を形成すれば良い。
- [0108] <太陽電池 10b の効果>
- 以上説明した太陽電池 10b は、光電変換層 17 の両側に、図 1 ~ 図 4 を用いて説明した導電性と光透過性とを兼ね備えた透明電極 1 を備えたことにより、透明電極 1 を介しての光電変換層 17 における太陽光 H の受光効率を確保しつつ、光電変換層 17 で変換された電荷の透明電極 1 を介しての取り

出し効率の向上を図ることができる。この結果、カルコパイライト構造の光電変換層 17 を有する太陽電池 10b における光電変換効率の向上を図ることが可能になる。

[0109] 尚、この太陽電池 10b は、基板 11 と逆側の透明電極 1 を、ITO のような透明導電膜に置き換えてもよく、この場合であっても両面受光型の太陽電池となる。またこの太陽電池 10b は、基板 11 と逆側の透明電極 1 を、光透過性を有しない導電性材料からなる非透明電極に置き換えてもよい。この場合、基板 11 側からのみ太陽光 H を受光する構成となる。この場合の非透明電極は、導電性の良好な光反射性材料で構成されることが好ましく、これにより光電変換層 17 での受光特性の向上と、光電変換層 17 で変換した電荷の取り出し効率の向上が図られる。

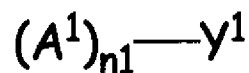
[0110] ≪ 7. 窒素原子 (N) を含有する有機化合物：含窒素化合物 ≫

次に、窒素原子 (N) を含有する有機化合物 (含窒素化合物) の詳細を説明する。ここで説明する含窒素化合物は、図 1 ～ 図 6 に示した透明電極 1 の窒素含有層 3 を構成するものである。

[0111] 本発明において用いられる含窒素化合物は、例えば、下記一般式 (1) で表される有機化合物、または、下記一般式 (2) で表される構造単位を有する高分子化合物、または下記一般式 (3) で表される構造単位を有する高分子化合物を含むことが好ましい。

[0112] [化1]

一般式 (1)



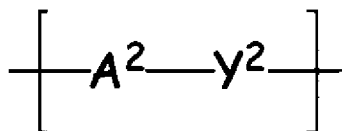
[0113] 上記一般式 (1) 中における A¹ は、1 価の窒素原子含有基を表す。n₁ は 2 以上の整数を表す。また n₁ は、透明電極 1 の電極層 5 を構成する周期表第 11 族の金属元素と、窒素原子含有基を構成する窒素原子とを十分に相互作用させる観点から、2 ～ 4 の整数が好ましい。つまり、n₁ の値が大きすぎると、含窒素化合物の立体障害により窒素含有基が分子内に埋もれ、窒素

原子が金属原子との相互作用に効果を発揮でき難くなるのである。さらに n_1 は、含窒素化合物を合成する際の容易性の観点から、2 または 3 であることが好ましい。上記式 (1) 中の n_1 個の A^1 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0114] 上記式 (1) 中、 Y^1 は、 n_1 価の有機基または単なる連結基としての単結合 (—) を表す。尚、 Y^1 が単結合 (—) である場合、 n_1 は 2 であり、一般式 (1) の含窒素化合物は、 A^1-A^1 の構造を有する。この場合であっても、2 つの A^1 は互いに同一であっても、異なってもよい。

[0115] [化2]

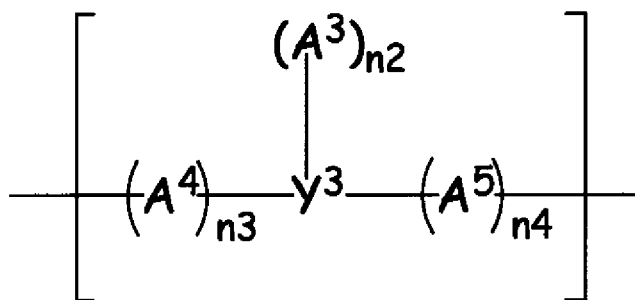
一般式 (2)



[0116] 上記一般式 (2) 中、 A^2 は、2 価の窒素原子含有基を表す。また Y^2 は、2 価の有機基または単結合 (—) を表す。

[0117] [化3]

一般式 (3)



[0118] 上記一般式 (3) 中、 A^3 は 1 価の窒素原子含有基を表す。 n_2 は 1 以上の整数を表す。また n_2 は、透明電極 1 の電極層 5 を構成する第 11 族の金属と、 A^3 の窒素原子含有基を構成する窒素原子とを十分に相互作用させる観点から、1 ~ 3 の整数が好ましい。さらに n_2 は、含窒素化合物を合成する際の容易性の観点から、1 または 2 であることが好ましい。 n_2 が 2 以上の整

数である場合、複数の A^3 はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。また、高分子化合物中に複数の A^3 が含まれる場合、 A^3 はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0119] 上記一般式 (3) 中、 A^4 および A^5 は 2 価の窒素原子含有基を表す。 A^4 および A^5 は同一であってもよいし、異なってもよい。 n^3 および n^4 はそれぞれ独立して、0 または 1 の整数を表す。したがって、上記一般式 (3) 中、 Y^3 は $(n^2 + 2)$ 価の有機基を表す。

[0120] 以上で表される含窒素化合物の好ましい形態としては、窒素原子含有基が化合物の中央部ではなく周辺部にある化合物であり、一般式 (1) で表される有機低分子化合物または一般式 (3) で表される構造単位を有する高分子化合物である。このような構造であれば、この含窒素化合物を用いて構成される窒素含有層 3 は、その表面に窒素原子含有基が高密度に存在することとなり、電極層 5 を構成する金属原子との相互作用（接触性）が大きくなる。

[0121] 含窒素化合物の好ましい他の形態としては、高分子化合物、すなわち、一般式 (2) または一般式 (3) で表される構造単位を有する高分子化合物である。これは、含窒素化合物を用いて構成される窒素含有層 3 を塗布法で成膜する場合、含窒素化合物が高分子化合物である方が、膜質の均一性が高い窒素含有層 3 が得られ、その結果として光電変換効率および耐久性に優れた太陽電池が得られるためである。

[0122] 含窒素化合物としての、上記一般式 (2) または一般式 (3) で表される構造単位を有する高分子化合物は、上記一般式 (2) または一般式 (3) 由来の単一の構成単位のみから構成される単独重合体（ホモポリマー）であってもよいし、上記一般式 (2) および一般式 (3) の少なくとも一方に由来する 2 種以上の構成単位のみから構成される共重合体（コポリマー）であってもよい。

[0123] また、上記一般式 (2) または一般式 (3) で示される構造単位に加えて、窒素原子含有基を持たない他の構造単位（以下、単に「他の構造単位」とも称する）をさらに有し、共重合体（コポリマー）を形成していてもよい。

含窒素化合物が他の構造単位を有する場合、他の構造単位の含有量は、本願発明に係る含窒素化合物による効果を損なわない程度であれば特に制限されないが、他の構造単位由来の単量体の含有量が、全構造単位由来の単量体中、好ましくは10～75モル%、より好ましくは20～50モル%である。

[0124] 含窒素化合物としての上記一般式(2)または一般式(3)で表される構造単位を有する高分子化合物の末端は特に制限されず、使用される原料(単量体)の種類によって適宜規定されるが、通常、水素原子である。

[0125] 以下、一般式(1)～一般式(3)を構成する各部分の詳細を説明する。

[0126] <A¹およびA³…(その1)>

上記一般式(1)または一般式(3)においてA¹またはA³で表される1価の窒素原子含有基は、窒素原子を含む有機基であれば特に制限なく用いられる。例えば、アミノ基、ジチオカルバメート基、チオアミド基、シアノ基(—CN)、イソニトリル基(—N⁺≡C⁻)、イソシアナート基(—N=C=O)、チオイソシアナート基(—N=C=S)、または含窒素芳香族環を含む基が挙げられる。含窒素芳香族環は、置換基を有していても有していなくても良い。

[0127] A¹またはA³を構成する含窒素芳香族環としては、例えば、アジリジン環、アジリン環、アゼチジン環、アゼト環、アゾリジン環、アゾール(ピロール)環、アジナン環、ピリジン環、アゼパン環、アゼピン環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、チアゾール環、イミダゾリン環、ピラジン環、モルホリン環、チアジン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾイミダゾール環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、シンノリン環、プテリジン環、アクリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環(モノアザカルボリンともいい、カルボリンを構成する炭素原子のひとつが窒素原子で置き換わった構成の環構成を示す)、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、ベンゾ-C-シンノリン環、

ポルフィリン環、クロリン環、コリン環等が挙げられる。

[0128] 含窒素芳香族環を含む基は、これらの含窒素芳香族環を複数組み合わせても良い。この際、複数の含窒素芳香族環は、直接結合してもよいし、2価の連結基を介して結合してもよい。また、複数の含窒素芳香族環が縮環していてもよい。

[0129] ここで、含窒素芳香族環が置換基を有する場合の、置換基としては、特に制限されない。この置換基は、例示するならば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、イソプロペニル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、プロパルギル基等）、芳香族炭化水素基（芳香族炭化水素環基、芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、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、ビフェニリル基等）、芳香族複素環基〔例えば、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（カルボリニル基のカルボリン環を構成する任意の炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す）、フタラジニル基等〕、複素環基（例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等）、シクロアルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フ

エノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノ

カルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基またはヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)、ホスホノ基等、重合性の基(例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、オキセタン基、イソシアネート基、アルコキシシラン基等)が挙げられる。

[0130] このうち、含窒素芳香族環が有する置換基は、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、アミノ基であることが好ましく、メチル基、アミノ基、ジメチルアミノ基であることがより好ましい。これらの置換

基は、上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。ただし、上記置換基は、さらに同じ置換基で置換されることはない。すなわち、置換のアルキル基（アルキレン基）が、さらにアルキル基で置換されることはない。すなわち、置換のアルキル基（アルキレン基）は、その一部がアルキル基で置換されることはない。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0131] また、含窒素芳香族環における水素原子の1つ以上が、アミノ基、ジチオカルバメート基、チオアミド基、シアノ基、イソニトリル基、イソシアナート基、チオイソシアナート基で置換されていてもよい。

[0132] さらに含窒素芳香族環は、アミノ基、ジチオカルバメート基、チオアミド基、シアノ基、イソニトリル基、イソシアナート基、またはチオイソシアナート基と、2価の連結基を介して結合してもよい。

[0133] このようなA¹またはA³を構成する2価の連結基は、特に制限されないが、（A）炭素原子数1～20のアルキレン基、（B）炭素原子数3～20のシクロアルキレン基、（C）炭素原子数6～30のアリーレン基、（D）炭素原子数1～30のヘテロアリーレン基、（E）炭素原子数1～20のアルキレンオキシ基、またはイミノ基が挙げられる。上記（A）～（E）の2価の連結基は、置換基を有していても有していなくても良い。

[0134] 上記（A）炭素原子数1～20のアルキレン基は、特に制限されず、炭素原子数1～20の直鎖または分岐鎖のアルキレン基である。例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等が挙げられる。これらのうち、炭素原子数1～15の直鎖または分岐鎖のアルキレン基が好ましく、炭素原子数1～12の直鎖または分岐鎖のアルキレン基がより好ましい。

[0135] 上記（B）炭素原子数3～20のシクロアルキレン基は、特に制限されないが、例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基等が挙げられる。

[0136] 上記 (C) 炭素原子数 6 ~ 30 のアリーレン基は、特に制限されないが、例えば、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、フルオレンジイル基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、ナフタセンジイル基、ピレンジイル基、ナフチルナフタレンジイル基、ビフェニルジイル基（例えば、[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジイル基、3, 3'-ビフェニルジイル基、3, 6-ビフェニルジイル基等）、テルフェニルジイル基、クアテルフェニルジイル基、キンクフェニルジイル基、セキシフェニルジイル基、セプチフェニルジイル基、オクチフェニルジイル基、ノビフェニルジイル基、デシフェニルジイル基等が挙げられる。

[0137] 上記 (D) 炭素原子数 1 ~ 30 のヘテロアリーレン基としては、特に制限されないが、例えば、フラン、チオフェン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ベンゾジチオフェン、ジチエノピロール、シラフルオレン、ジチエノシラシクロペンタジエン、ジチエノシクロペンタジエン、クロモン、インタンジオンなどの窒素原子を含有しない複素環が挙げられる。またさらに、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、カルバゾール、カルボリン、ジアザカルバゾール、ピロール、キノリン、イソキノリン、キノロン、イソキノロン、ピペリジン、クマリン、ベンゾイミダゾール、ベンゾイミダゾロン、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾオキサゾロン、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールチオン、ベンゾチアゾロン、ベンゾイソチアゾロン、インドール、カルバゾール、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、インダゾール、ピリダジン、シンノリン、キナゾリン、キナゾロン、キノキサリン、キノキサロン、フタラジン、アクリジン、アクリドン、ベンゾオキサジンジオン、ベンゾキサジノン、ナフタリジン、ナフトラクタム、キナゾリンジオン、キノキサリンジオン、フタラジンジオン、ピリドン、フタラゾン、フタルアミジン、ナフタルイミジン、ジオキソピリミジンなどの、窒素原子を含有する複素芳香族環（含窒素芳香族環）からなる群から導出される 2 価の基等が挙げられる。

[0138] 上記（E）炭素原子数1～20のアルキレンオキシ基は、「－O－アルキレン－」または「－アルキレン－O－」を意味し、この際のアルキレン基が炭素原子数1～20のアルキレン基である。ここで、炭素原子数1～20のアルキレン基は、特に制限されないが、例えば、上記（1）と同様のアルキレン基が例示される。なかでも、炭素原子数1～15の直鎖または分岐鎖のアルキレン基が好ましく、炭素原子数1～12の直鎖または分岐鎖のアルキレン基がより好ましい。より具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基等のアルキルオキシ基から水素原子を1個除いた2価の基が挙げられる。

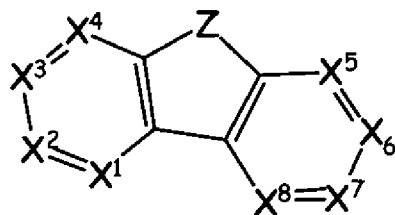
[0139] ここで、上記（A）～（E）の2価の連結基が置換基を有する場合の置換基は、上記含窒素芳香族環における置換基と同様である。ただし、この場合の置換基と、上記（A）～（E）の2価の連結基とが、同じになることはない。例えば、アルキレン基は、その一部がアルキル基で置換されることはない。

[0140] 以上の（A）～（E）、およびイミノ基から選択される2価の連結基は、好ましくは、置換もしくは無置換の炭素原子数6～18のアリーレン基、炭素原子数6～18のヘテロアリーレン基、またはイミノ基である。より好ましくは、置換もしくは無置換のフェニレン基、ピリジレン基、イミノ基、または置換もしくは無置換の下記一般式（4）で表される構造から導かれる2価の基である。

[0141]

[化4]

一般式 (4)



[0142] 上記一般式 (4) 中、Z は、 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ 、 $-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、または $-\text{SiR}^4\text{R}^5-$ を表す。また上記一般式 (4) 中、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^8$ は、それぞれ独立して、 $-\text{CR}^6=$ または $-\text{N}=\text{}$ を表す。

[0143] 上記 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立して、単結合 (一)、水素原子、(A') 炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、(B') 炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、(C') 炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基、(D') 炭素原子数 1 ~ 30 のヘテロアリール基、または (E') 炭素原子数 1 ~ 20 のアルキルオキシ基を表す。上記 (A') ~ (E') の基は、置換基を有していても有していなくても良い。

[0144] 上記 (A') 炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基は、特に制限されず、炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖または分岐鎖のアルキル基である。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1, 3-ジメチルブチル基、1-イソプロピルプロピル基、1, 2-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、1, 4-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2-メチル-1-イソプロピルプロピル基、1-エチル-3-メチルブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-メチル-1-イソプロピルブチル基、2-メチル-1-イソプロピル基、1-*t*-ブチル-2-メチルプロピル基、*n*-ノニル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、*n*-デシル基、イソデシル基、*n*-ウンデシル基、1-メチルデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-ヘキサデシ

ル基、2-ヘキシルデシル基などが挙げられる。このうち、溶解性を向上させるという観点から、炭素原子数1~12のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数1~8のアルキル基であることがより好ましい。

[0145] 上記(B')炭素原子数3~20のシクロアルキル基は、特に制限はないが、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などが挙げられる。このうち、溶解性を向上させるという観点から、炭素原子数4~8のシクロアルキル基であることが好ましい。

[0146] 上記(C')炭素原子数6~30のアリール基は、特に制限はないが、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などの非縮合炭化水素基が挙げられる。またさらに、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、フルオレニル基、アセナフチレニル基、プレイアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナфтаセニル基などの縮合多環炭化水素基が挙げられる。このうち、溶解性を向上させるという観点から、単環のアリール基が好ましい。

[0147] 上記(D')炭素原子数1~30のヘテロアリール基は、特に制限はないが、例えば、フラニル基(フリル基)、チオフェニル基(チエニル基)、シラフルオレニル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基、ジチエノピロリル基、ベンゾジチオフェニル基、ジチエノシラシクロペンタジエニル基、ジチエノシクロペンタジエニル基、クロモニル基、インダジロニル基などの窒素原子を含有しない複素環から導かれる基が挙げられる。またさらに、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ピロリル基、キノリル基、ピペリジル基、クマリニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンズチアゾリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基

、インダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ピリダジニル基、シンノリル基、キナゾリル基、キナゾロニル基、キノキサリル基、キノキサロニル基、キナゾリンジオニル基、キノキサリンジオニル基、フタラジニル基、フタラジンジオニル基、フタラゾニル基、フタルアミジル基、キノロニル基、イソキノロニル基、イソキノリニル基、ベンズイミダゾロニル基、ベンズオキサゾロニル基、ベンズイソキサゾリル基、ベンゾチアゾロニル基、ベンゾチアゾチオニル基、ベンズイソチアゾリル基、ナフタルイミジル基、ジオキソピリミジニル基、アクリジニル基、アクリドニル基、ベンゾオキサジンジオニル基、ベンゾキサジノニル基、ピリドニル基、ナフタリジニル基、ナフトラクタミル基などの窒素原子を含有する複素芳香族環（含窒素芳香族環）から導かれる基が挙げられる。このうち、溶解性を向上させるという観点から、単環のヘテロアリール基が好ましい。

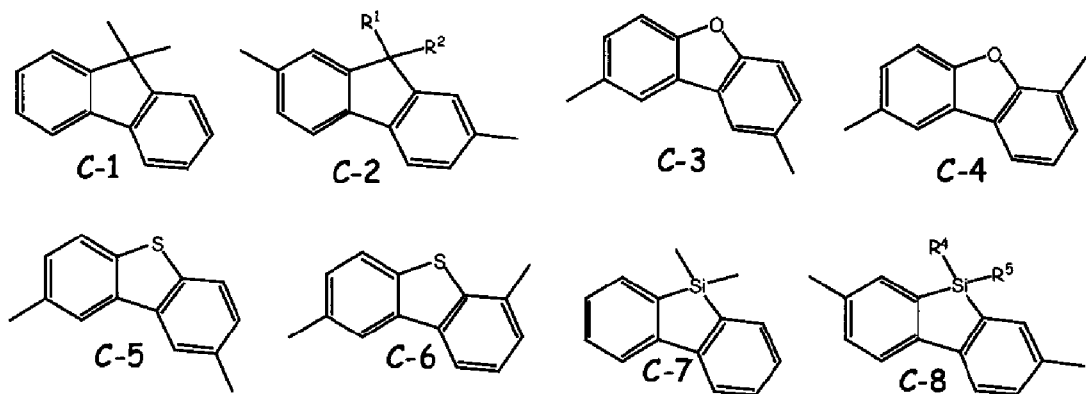
[0148] 上記（E'）炭素原子数1～20のアルキルオキシ基（アルコキシ基）は、特に制限されないが、例えば、上記で例示したアルキル基の根元に酸素原子が結合されてなる基が挙げられる。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基等が挙げられる。このうち、溶解性を向上させるという観点から、分岐構造を有するアルキルオキシ基が好ましい。

[0149] また、上記（A'）～（E'）の基が置換基を有する場合の置換基は、上記含窒素芳香族環における置換基と同様である。ただし、この場合の置換基と、上記（A'）～（E'）の基とが、同じになることはない。例えばアルキル基は、その一部がアルキル基で置換されることはない。

[0150] 上記一般式（４）で表される縮環構造はキャリア輸送性が高いため、これを含んで構成される上記窒素含有層３が、太陽電池１０aの半絶縁層２１やバッファ層１９や光電変換層１７に接する場合であっても、十分にキャリアを輸送することができ、発電効率の低下が抑制されうる。

[0151] このような一般式（４）で表される構造から導かれる２価の基の具体例として、以下のようなC-1～C-8で表される基、およびN-12～N-36で表される基を挙げることができる。

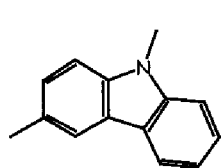
[0152] [化5]



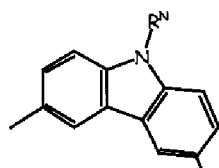
[0153] 上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、および R^5 は、一般式（４）における定義と同様である。

[0154]

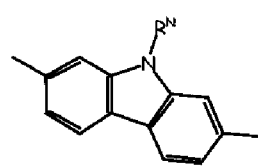
[化6]



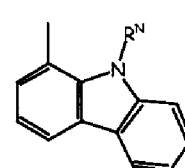
N-12



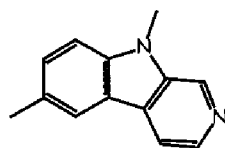
N-13



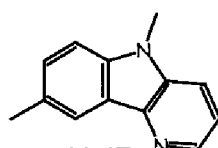
N-14



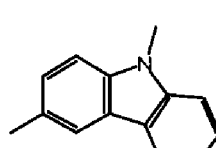
N-15



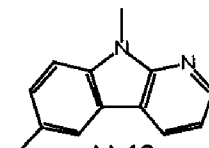
N-16



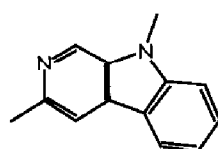
N-17



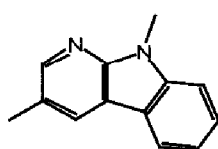
N-18



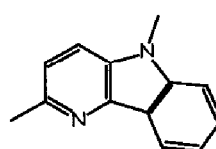
N-19



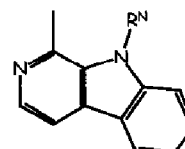
N-20



N-21



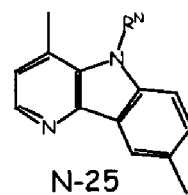
N-22



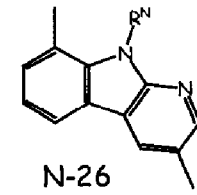
N-23



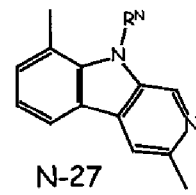
N-24



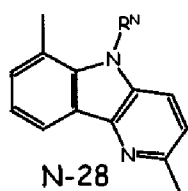
N-25



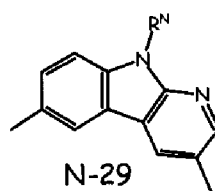
N-26



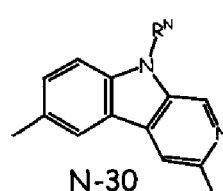
N-27



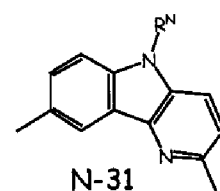
N-28



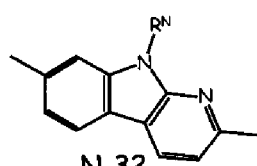
N-29



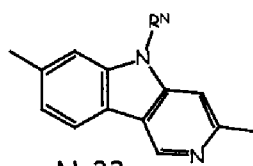
N-30



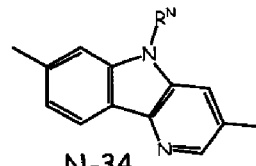
N-31



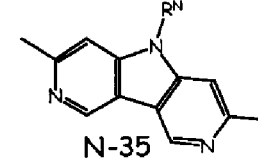
N-32



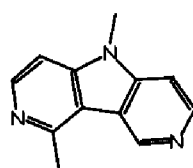
N-33



N-34



N-35



N-36

[0155] 上記式中において、 R^N は特に制限されず、水素原子、または含窒素芳香族環における置換基として例示した基が挙げられる。

[0156] 上記構造のうち A^1 または A^3 を構成する2価の連結基としてより好ましいものは、電子輸送性の高いフルオレン母核を有する基（C-1，C-2）、カルバゾール母核を有する基（N-12～N-15）、およびアザカルバゾール母核を有する基（N-16～N-34）である。

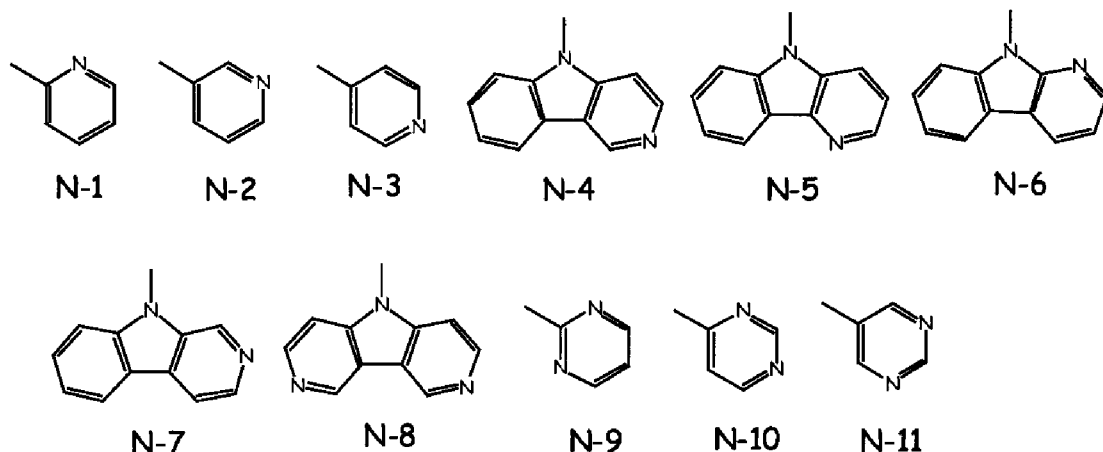
[0157] < A^1 および A^3 …（その2）>

以上のように説明した A^1 または A^3 で表される1価の窒素原子含有基としては、なかでも第11族の金属への配位性が高い、塩基性の基を含むことが好ましい。具体的には、（a）ピリジン環やピリミジン環を含有する基、（b）アミノ基、（c）ジチオカルバメート基またはチオアミド基等である。

[0158] （a）ピリジン環やピリミジン環を含有する基

ピリジン環やピリミジン環は、不対電子が π 共役系に取り込まれていない π 電子欠乏系の複素芳香族環であり、これらを含有する基は第11族の金属への配位性が高い。ここで用いられる（a）ピリジン環やピリミジン環を含有する基とは、具体的には、ピリジン環、ピリミジン環、またはこれらを含有する縮合環から導かれるものである。この際、 A^1 または A^3 は、ピリジン環、ピリミジン環、またはこれらを含有する縮合環から水素原子が1つ除かれてなる1価の基であってもよい。このような基として、例えば、下記N-1～N-11で表される基が挙げられる。

[0159] [化7]

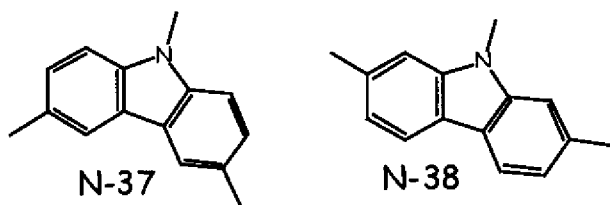


[0160] またさらにA¹またはA³は、ピリジン環、ピリミジン環、またはこれらを含む縮合環の2つ以上が、直接または上述した2価の連結基を介して結合されてなる1価の基であってもよい。またA¹またはA³は、ピリジン環、ピリミジン環、またはこれらを含む縮合環の1つ以上と、これら以外の含窒素芳香族環の1つ以上とが、直接または上述した2価の連結基を介して結合されてなる1価の基であってもよい。好ましくは、A¹またはA³は、ピリジン環を含む環（ピリジン環含有環）から導かれる基（ピリジン環含有基）を含む。すなわちA¹またはA³は、上記N-1～N-8で表される基を含むことが好ましい。

[0161] また好ましい他のA¹またはA³は、電子輸送性の高いカルバゾール母核またはアザカルバゾール母核のような縮環構造を有する含窒素芳香族環の末端部に、上記1価のピリジン環含有基を有する構造である。このような縮環構造は、キャリア輸送性が高いため、これを含んで構成される上記窒素含有層3が、太陽電池10aの半絶縁層21やバッファ層19や光電変換層17に接する場合であっても、十分にキャリアを輸送することができ、発電効率の低下が抑制されうる。

[0162] 以上のように、末端に1価のピリジン環含有基が連結される、電子輸送性の高いカルバゾール母核またはアザカルバゾール母核のような縮環構造を有する含窒素芳香族環由来の、2価の基としては上記N-12～N-36が例示され、3価の基としては下記N-37およびN-38が例示される。

[0163] [化8]



A¹またはA³としては、上述した2価の基（N-12～N-36）の一方の結合部位、または上記3価の基（N-37、N-38）の2つの結合部位に対して、直接、または上記2価の連結基を介して、上記N-1～N-7で

示される 1 価の基が結合したものが例示される。

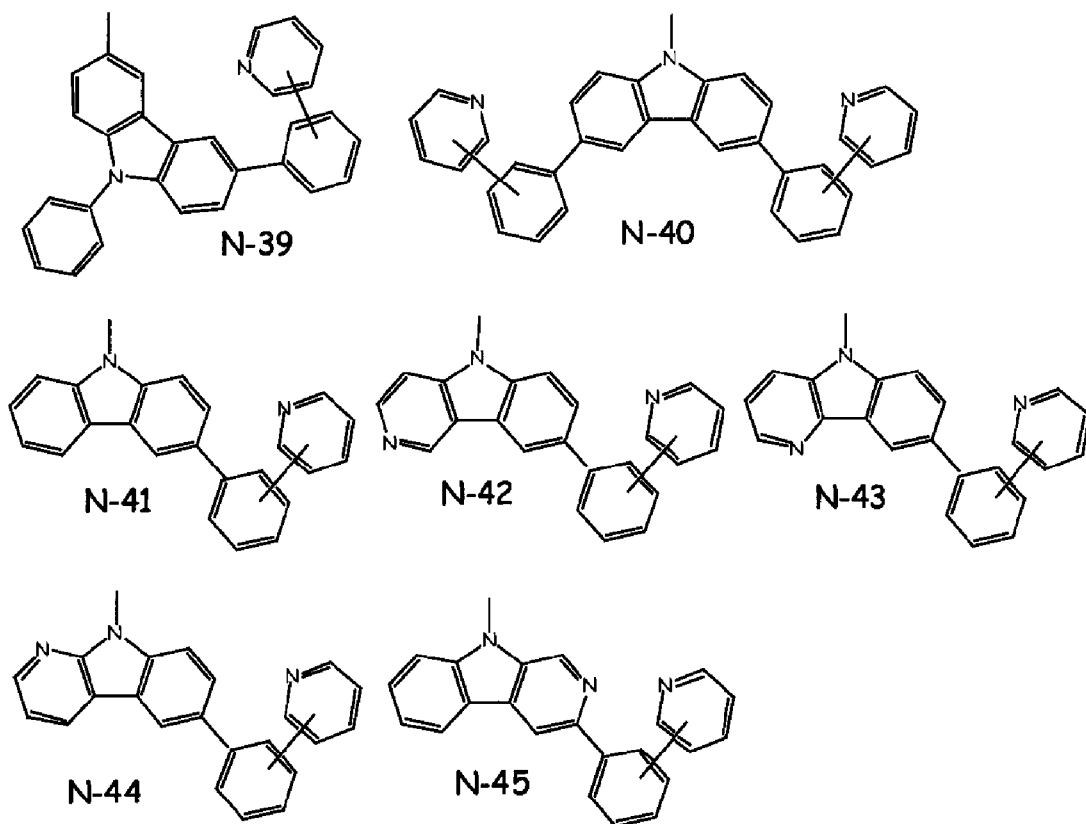
[0164] 中でも A^1 または A^3 の好ましい例として、第 11 族の金属への配位性を向上させる面から、化合物の周辺部、すなわち A^1 の末端部または A^3 の末端部に、ピリジル基（上記 $N-1 \sim N-3$ ）を有するものが例示される。

[0165] ピリジル基には、窒素原子の位置によって 2-ピリジル基（ $N-1$ ）、3-ピリジル基（ $N-2$ ）、4-ピリジル基（ $N-3$ ）の 3 つの異性体があり、どの異性体であっても好ましく用いることができるが、2-ピリジル基（ $N-1$ ）は、特に第 11 族の金属の配向性が高い。したがって、より好ましくは、 A^1 の末端部または A^3 の末端部に、2-ピリジル基（ $N-1$ ）を有する。かかる場合には、良好な透明導電膜を与える傾向がある。特に好ましくは、電子輸送性の高いカルバゾール母核またはアザカルバゾール母核のような縮環構造を有する含窒素芳香族環の末端部にピリジル基を有する基である。

[0166] 特に、一般式（1）で表される化合物の場合には、 A^1 が下記式 $N-39 \sim N-45$ で表される構造を有することが好ましい。

[0167]

[化9]



[0168] また、さらに他の好ましい A^1 または A^3 は、ピリジン環含有環基の水素原子の1以上が、炭素原子数1～4のアルキル基で置換され、さらにその一部が後述するアミノ基やジチオカルバメート基で置換された基である。これについては、例えば、後述の例示化合物225、および例示化合物226として例示した。尚、炭素原子数1～4のアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基である。

[0169] (b) アミノ基

アミノ基としては、このアミノ基を有する分子内において当該アミノ基に近接する位置に電子吸引性基を有さないものが好ましい。かかるアミノ基は第11族の金属への配位性が高い。アミノ基としては、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アミノ基（アンモニウム基）のいずれであってもよい。ただし、中性である1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基

の方が、金属原子の配位性が良好であるため好ましい。さらに、溶解性、塗布性の観点から3級アミノ基が好ましい。これに加えて、3級アミノ基は極性の高いNH基を有さないため、水分等の極性溶媒が膜中に残りにくく、得られる透明電極や太陽電池の耐久性が改善される傾向がある。

[0170] なお、アミノ基が4級アミノ基（アンモニウム基）であるとは、例えば、下記の例示化合物220に示されるように、アミノ基が塩の形態であることを意味する。すなわち、本願発明に係る含窒素化合物は、窒素原子含有基としてのアミノ基が塩の形態である場合も含む。ここで、4級アミノ基（アンモニウム基）と塩を形成するアニオンの例は、特に制限されないが、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、硫酸イオン、硝酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸などが挙げられる。これらの中でもハロゲン原子が好ましく、中でも臭素原子であることが好ましい。

[0171] 2級アミノ基（ $-NHR^A$ ）、3級アミノ基（ $-NR^AR^B$ ）、および4級アミノ基（ $-N^+R^AR^BR^C$ ）における、 $R^A \sim R^C$ は、置換もしくは無置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数3～20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、または置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のヘテロアリール基を表す。これらの基は置換基も含めて、上記一般式（4）における（A'）～（D'）の定義と同様である。

[0172] ここで、3級アミノ基における R^A および R^B 、4級アミノ基における R^A 、 R^B 、および R^C は、それぞれ同じであってもあるいは異なるものであってもよい。また、含窒素化合物が複数のアミノ基を有する場合、各 $R^A \sim R^C$ は、同じであってもあるいは異なるものであってもよい。

[0173] また、上記 R^A 、 R^B 、 R^C は、金属原子の配位性の観点からはなるべく立体的に小さいものが好ましい。具体的には、 R^A 、 R^B 、 R^C は、置換もしくは無置換の炭素原子数1～12のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数3～12のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～12の

アリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数4～12のヘテロアリール基であることが好ましい。中でも、置換もしくは無置換の炭素原子数1～8のアルキル基、および置換もしくは無置換の炭素原子数4～6のヘテロアリール基であることがより好ましい。さらに好ましくは、置換もしくは無置換の炭素原子数1～4のアルキル基（特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、*tert*-ブチル基）、または置換もしくは無置換の炭素原子数4～6の含窒素芳香族環から導かれる基（特に好ましくは、ピリジル基）である。

[0174] また、上記 R^A 、 R^B 、および R^C の少なくとも一つが、アミノ基で置換された、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基である形態も好ましい。アミノ基が高密度で存在する含窒素化合物であれば、金属原子への配位相互作用を増大させることができるためである。またこの場合には、含窒素化合物の溶剤への溶解性や、含窒素化合物を溶解させた溶液の塗布性を向上させることができ、さらに含窒素化合物を用いて構成された窒素含有層3の耐久性を改善することができる点でも好ましい。

[0175] 窒素含有層3に高い耐久性を付与するには、窒素含有層3の塗布成膜を、水分・酸素のない窒素下で行うことが効果的であるが、窒素下での塗布はハジキが発生しやすくなるという課題がある。しかしながら、含窒素化合物におけるアミノ基の数（密度）を高めることで、窒素下の塗布成膜でも、ハジキの発生を抑制することができる。さらにこれらのアミノ基を含む含窒素化合物は、アルコール、フッ化アルコール等の極性の高い有機溶媒に溶解するため、極性の高い溶媒には溶解しない光電変換層17の上に直接塗布することにより、窒素含有層3を容易に形成することができる。

[0176] 例えば、上記 R^A 、 R^B 、および R^C の少なくとも一つが、下記一般式（5）で表される基であることが好ましい。このような2世代以上の分岐を有するアミノ基を有する含窒素化合物を用いる場合には、この含窒素化合物で構成される窒素含有層3の表面に均一かつ高密度にアミノ基を存在させることができ、これに積層される電極層5の金属原子への配位相互作用をさらに高め

ることができる。

[0177] [化10]

一般式 (5)



[0178] 上記一般式 (5) 中、 L^1 は、置換もしくは無置換の炭素原子数 1～20 のアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素原子数 3～20 のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6～30 のアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素原子数 1～30 のヘテロアリーレン基、および置換もしくは無置換の炭素原子数 1～20 のアルキレンオキシ基から選択される 2 価の連結基を表す。上記これらの基は、置換基も含めて上記 2 価の連結基における (A)～(E) の定義と同様である。

[0179] 中でも、 L^1 は、置換もしくは無置換の炭素原子数 1～8 のアルキレン基であることが好ましく、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基またはテトラメチレン基であることがより好ましい。尚、上記一般式 (5) 中、 p は 0 以上の整数であり、 p が 1 以上である場合、複数の L^1 はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0180] また、上記一般式 (5) 中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数 3～20 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6～30 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数 1～30 のヘテロアリール基、または一般式 (5) で表される基を表す。 $R^{11} \sim R^{13}$ はそれぞれ同一であってもよいし異なってもよい。上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基は、置換基も含めて、上記一般式 (4) における (A')～(D') の定義と同様であるため、説明を省略する。

[0181] 中でも、上記 $R^{11} \sim R^{13}$ は、水素原子、炭素原子数 1～8 のアルキル基、または一般式 (5) で表される基であることが好ましい。さらに上記 $R^{11} \sim R^{13}$ は、水素原子、炭素原子数 1～3 のアルキル基（メチル基、エチル基、

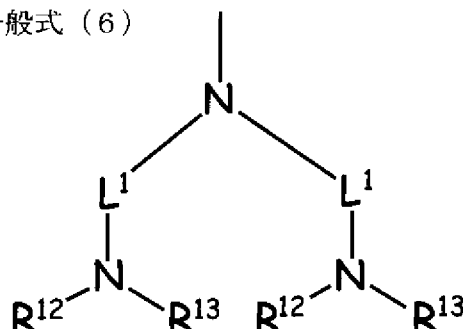
プロピル基、イソプロピル基)、または一般式(5)で表される基であることがより好ましい。特に好ましくは、金属原子への配位相互作用を一層向上させる観点から、末端の R^{12} または R^{13} は、水素原子またはメチル基であることが好ましい。

[0182] 一般式(5)中、 p は0以上の整数であり、一般式(5)中における $[L^1-N(R^{11})]$ の繰り返し数を表し、アミノ基の所望の数によって適宜選択されうる。例えば、 p は、0～5の整数であることが好ましく、0～3の整数であることがより好ましく、0または1であることが特に好ましい。

[0183] またさらに A^1 または A^3 としてのアミノ基は、下記一般式(6)で表される構造(塩の形態を含む)を有するものであってもよい。

[0184] [化11]

一般式(6)



[0185] また、他の好ましい A^1 または A^3 としての、2級アミノ基($-NHR^A$)、3級アミノ基($-NR^AR^B$)、および4級アミノ基($-N^+R^AR^BR^C$)における、 R^A 、 R^B 、および R^C の少なくとも一つは、後述するジチオカルバメート基で置換された、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基である形態も好ましい。アミノ基およびジチオカルバメート基が高密度で存在する場合、金属原子への配位相互作用を増大させることができるためである。より好ましくは、上記 R^A 、 R^B 、および R^C の少なくとも一つは、後述するジチオカルバメート基で置換された、炭素原子数1～8のアルキル基である。これについては、例えば、後述の例示化合物232として例示した。

[0186] (c) ジチオカルバメート基またはチオアミド基

ジチオカルバメート基またはチオアミド基は、ジチオカルバメートまたはチオアミド由来の1価の基であり、第11族の金属に対して特異的に配位性の高い硫黄原子を有する。ジチオカルバメート基またはチオアミド基は、それぞれ置換位置によって2つの異性体が存在する。

[0187] ジチオカルバメート基の場合、一方は窒素原子が他の基と連結する形態で $[-N(R^D)-C(=S)-S-R^E]$ といった形態をとり、他方は硫黄原子が他の基と連結する形態で $[-S-C(=S)-NR^FR^G]$ といった形態をとる。

[0188] また、チオアミド基の場合、一方は、窒素原子が他の基と連結する形態で $[-N(R^H)-C(=S)-R^I]$ といった形態をとり、他方は炭素原子が他の基と連結する形態で $[-C(=S)-NR^JR^K]$ といった形態をとる。

[0189] 本発明において、上記一般式(1)または一般式(3)においてA¹またはA³で表される1価の窒素原子含有基としては、上記4つのどの形態であっても好ましく用いることができる。好ましくは、複数の硫黄原子を有するジチオカルバメート基であり、より好ましくは、硫黄原子が他の基と連結する形態のジチオカルバメート基である。かかる形態の方が水分等の極性溶媒が膜中に残りにくく、耐久性が良好な傾向がある。

[0190] ジチオカルバメート基またはチオアミド基における、R^D、R^F~R^Kとしては、水素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数3~20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリール基、または置換もしくは無置換の炭素原子数1~30のヘテロアリール基を表す。

[0191] またR^Eは、水素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数3~20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数1~30のヘテロアリール基、またはアルカリ金属原子(Li、Na、K等)を表す。

[0192] ここで、ジチオカルバメート基における R^D および R^E 、 R^F および R^G 、さらにチオアミド基における R^H および R^I 、 R^J および R^K は、それぞれ同じであってもあるいは異なるものであってもよい。また、含窒素有機化合物が複数のジチオカルバメート基またはチオアミド基を有する場合、各 $R^D \sim R^K$ は、同じであってもあるいは異なるものであってもよい。上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基は、置換基も含めて上記一般式(4)における(A')～(D')の定義と同様である。

[0193] これらのうち、 $R^D \sim R^K$ は、金属原子の配位性の観点からはなるべく立体的に小さいものが好ましい。具体的には、 R^D 、 $R^F \sim R^K$ は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1～12のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数3～12のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～12のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数4～12のヘテロアリール基であることが好ましい。また R^D 、 $R^F \sim R^K$ は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1～8のアルキル基、または置換もしくは無置換の炭素原子数4～6のヘテロアリール基であることがより好ましい。さらに好ましくは、水素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1～4のアルキル基（特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、tert-ブチル基）、または置換もしくは無置換の炭素原子数4～6の含窒素芳香族環から導かれる基（特に好ましくは、ピリジル基）である。

[0194] また R^E は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1～12のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数4～12のヘテロアリール基、またはアルカリ金属原子であることが好ましい。さらに R^E は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1～8のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数4～6のヘテロアリール基、またはアルカリ金属原子であることがより好ましい。さらに好ましくは水素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1～4のアルキル基（特に好ましくは、メチル基、エチル基、tert-ブチル基）、置換もしくは無置換の炭素原子数4～6の含窒素芳香族環から導かれる基（特に好ましくは、ピリジル基）、またはアルカリ金属原子（特に

、ナトリウム原子（Na）である。

[0195] また、ジチオカルバメート基（ $[-N(R^D)-C(=S)-S-R^E]$ または $[-S-C(=S)-NR^FR^G]$ ）の $R^D \sim R^G$ の少なくとも一つは、ジチオカルバメート基で置換されたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基である形態もまた好ましい。

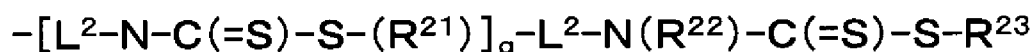
[0196] 第 11 族の金属に配位するジチオカルバメート基が高密度で存在する含窒素化合物であれば、単位面積当たりの金属原子への配位相互作用力を増大させることができるためである。

[0197] さらに、窒素含有層 3 を構成する含窒素化合物は、ハイパーブランチポリマーのような形態（2 世代以上の分岐を有する形態）を有することが好ましい。かかる観点から、 A^1 または A^3 で表される 1 価の窒素原子含有基として好ましいジチオカルバメート基は、上記 R^D 、 R^F 、 R^G の少なくとも一つが、ジチオカルバメート基で置換された、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基である。

[0198] 例えば、上記 R^D 、 R^F 、 R^G の少なくとも一つが、下記一般式（7）で表される基、または下記一般式（8）で表される基であることが好ましい。

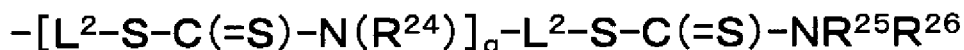
[0199] [化12]

一般式（7）



[0200] [化13]

一般式（8）



[0201] 以上のような 2 世代以上の分岐を有するチオカルバメート基を有する含窒素化合物を用いる場合には、これを用いて構成された窒素含有層 3 の表面に均一かつ高密度にチオカルバメート基を存在させることができ、これに積層

される電極層5を構成する金属原子への配位相互作用をさらに高めることができる。

[0202] 上記一般式(7)および一般式(8)中、 L^2 は、置換もしくは無置換の炭素原子数1~20のアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素原子数3~20のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素原子数1~30のヘテロアリーレン基、および置換もしくは無置換の炭素原子数1~20のアルキレンオキシ基から選択される2価の連結基を表す。これらの基は、置換基も含めて上記2価の連結基における(A)~(E)の定義と同様である。

[0203] 中でも上記 L^2 は、置換もしくは無置換の炭素原子数1~8のアルキレン基であることが好ましく、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基またはテトラメチレン基であることがより好ましい。

[0204] また、上記一般式(7)中、 R^{21} および R^{23} は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数3~20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数1~30のヘテロアリール基、アルカリ金属原子、または上記一般式(7)あるいは上記一般式(8)で表される基を表す。

[0205] また、上記一般式(7)中の R^{22} および一般式(8)中の R^{24} ~ R^{26} は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数3~20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリール基、または置換もしくは無置換の炭素原子数1~30のヘテロアリール基、または上記一般式(7)あるいは上記一般式(8)で表される基を表す。

[0206] 上記 R^{21} ~ R^{26} はそれぞれ同一であってもよいし異なってもよい。

[0207] また、上記 L^2 、 R^{21} ~ R^{26} を構成するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基は、置換基も含めて上記一般式(4)における(A')~(D')の定義と同様である。また R^{21} および R^{23} を構成するア

ルカリ金属原子は、上記ジチオカルバメート基またはチオアミド基を構成する R^E における定義と同様である。

[0208] 中でも、 R^{21} および R^{23} は、それぞれ独立して、水素原子、アルカリ金属原子、炭素原子数 1～8 のアルキル基、または一般式 (7) もしくは一般式 (8) で表される基であることが好ましい。より好ましくは、アルカリ金属原子 (Na, K)、炭素原子数 1～3 のアルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基)、または一般式 (7) もしくは一般式 (8) で表される基である。

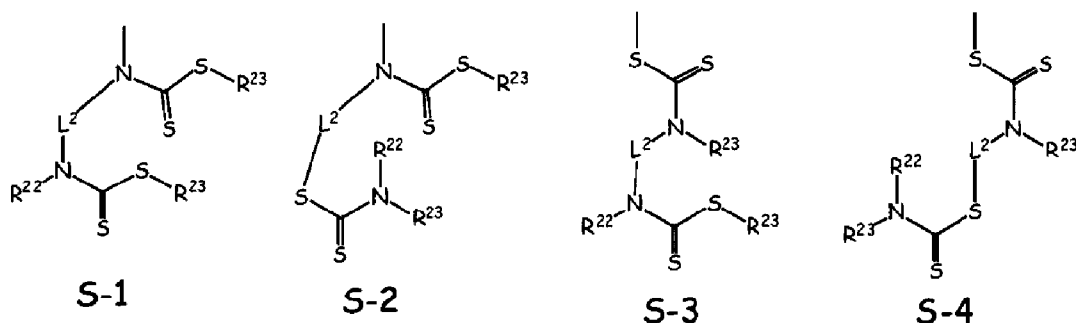
[0209] また、 R^{22} 、 $R^{24} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1～8 のアルキル基、または一般式 (7) もしくは一般式 (8) で表される基であることが好ましい。より好ましくは、水素原子、炭素原子数 1～3 のアルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基)、または一般式 (7) もしくは一般式 (8) で表される基である。特に好ましくは、金属原子への配位相互作用を一層向上させる観点から、末端の R^{25} または R^{26} は、水素原子またはメチル基であることが好ましい。

[0210] 上記一般式 (7) および一般式 (8) 中、 q は、0 以上の整数であり、一般式 (7) 中における $[L^2 - N - C(=S) - S - (R^{21})]$ の繰り返し、または一般式 (8) 中における $[L^2 - S - C(=S) - N(R^{24})]$ の繰り返し数を表す。この q は、ジチオカルバメート基の所望の数によって適宜選択されうる。例えば、 q は、0～5 の整数であることが好ましく、0～3 の整数であることがより好ましく、0 または 1 であることが特に好ましい。

[0211] すなわち、好ましい A^1 または A^3 としての、ジチオカルバメート基は、下記構造 S-1～S-4 を有する。

[0212]

[化14]



[0213] 中でも A^1 または A^3 として好ましいジチオカルバメート基は、金属原子との相互作用に優れ、電極層 5 の成膜における VM 型の膜成長を助長する観点から、硫黄原子が他の基と連結する形態であり、S-3 または S-4 で表される基が好ましい。

[0214] 一方、含窒素化合物を合成する観点からは、アミノ基から導出される化合物である S-1 または S-2 で表される基が好ましい。

[0215] 以上説明した A^1 および A^3 として適用される基のうち、一般式 (1) における A^1 としては、第 11 族の金属との配位結合力の点から、(a) ピリジン環やピリミジン環を含有する基であることが好ましい。

[0216] 一方、一般式 (3) における A^3 としては、第 11 族の金属に配位できる置換基の密度を高められる点から、(b) アミノ基、(c) ジチオカルバメート基またはチオアミド基であることが好ましい。さらに A^3 としては、ピリジン環含有環基の一部が炭素原子数 1～4 のアルキル基で置換され、さらにこのアルキル基の一部がピリジンアミノ基、ジチオカルバメート基、もしくはチオアミド基で置換された基であることが好ましい。

[0217] すなわち、配位結合力は非局在化していない含窒素複素芳香族環の孤立電子対の方が強い傾向はあるが、環構造を有しているために分子内に高密度に集積することには限界がある。他方でアミノ基やジチオカルバメート基は比較的小さい置換基であり、デンドリマー・ハイパーブランチポリマー的に、分子最表層に高密度に第 11 族の金属に配位できる置換基を配置できる傾向があると推定される。その結果、どちらの構造でも同様に第 11 族の金属へ

の配位による単層成長型 (Frank-van der Merwe: FW 型) の膜成長効果を発揮することができる。

[0218] $\langle A^2$ 、 A^4 または $A^5 \rangle$

上記一般式 (2) または (3) において、 A^2 、 A^4 または A^5 で表される2価の窒素原子含有基は、窒素原子を含む有機基であれば特に制限なく用いられる。例えば、イミノ基 ($-NR-$)、アミド基 ($-CO-NR-$)、イミド基 ($-CO-NR-CO-$)、スルホンアミド基 ($-SO_2-NR-$)、オキシム基 ($>C=N?OH$)、または含窒素芳香族環を含む基が挙げられる。含窒素芳香族環は、置換基を有していても有していなくても良い。

[0219] ここで、 A^2 、 A^4 または A^5 を構成する含窒素芳香族環およびその置換基としては、上記 A^1 または A^3 で例示した含窒素芳香族環および置換基が適用される。また、含窒素芳香族環における水素原子の1つ以上は、アミノ基、ジチオカルバメート基、チオアミド基、シアノ基、イソニトリル基、イソシアナート基、チオイソシアナート基で置換されていてもよい。さらに、含窒素芳香族環は、アミノ基、ジチオカルバメート基、チオアミド基、シアノ基、イソニトリル基、イソシアナート基、またはチオイソシアナート基と、2価の連結基を介して結合してもよい。

[0220] 含窒素芳香族環を含む基は、これらの含窒素芳香族環を複数組み合わせ用いてもよい。この際、複数の含窒素芳香族環は、直接結合してもよいし、2価の連結基を介して結合してもよい。

[0221] 含窒素芳香族環を結合する上記各2価の連結基は、上記 A^1 または A^3 を構成する2価の連結基の定義と同様である。

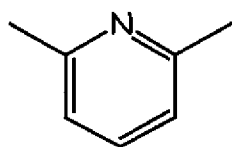
[0222] 好ましい A^2 、 A^4 または A^5 で表される2価の窒素原子含有基は、第11族の金属への配位性が高い塩基性を有する基を含む。具体的には、(a') ピリジン環やピリミジン環を含有する基、(b') アミノ基を含有する基、または(c') ジチオカルバメート基もしくはチオアミド基を含有する基が好ましい。

[0223] (a') ピリジン環やピリミジン環を含有する基

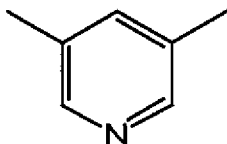
具体的な形態は、 A^1 または A^3 における（a）ピリジン環やピリミジン環を含有する1価の基として例示した基から、さらに1つ水素原子を除いて2価の基とする点以外は共通するため、説明を省略する。

[0224] A^2 、 A^4 または A^5 としてより好ましい（a'）ピリジン環やピリミジン環を含有する基は、ピリジン環含有環から導かれる基（ピリジン環含有基）を含み、さらに好ましくは、ピリジン環から導かれる基を含む。ピリジン環から導かれる基としては、例えば、上記N-16～N-36で示される2価の基に加えて、下記のピリジン環由来の2価の基（ピリジニレン基：N-46～N-48）が挙げられる。

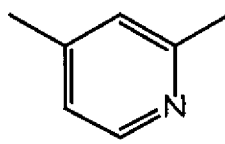
[0225] [化15]



N-46



N-47



N-48

[0226] 好ましい他の A^2 、 A^4 または A^5 で表される2価の窒素原子含有基は、カルバゾール母核またはアザカルバゾール母核のような電子輸送性の縮環構造を有する含窒素芳香族環由来の2価の基を含む。具体的には、上記N-12～N-36で示される2価の基を含むことが好ましい。

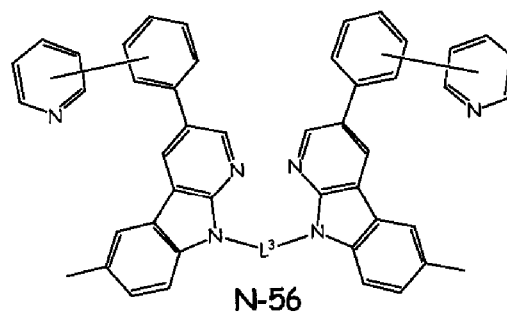
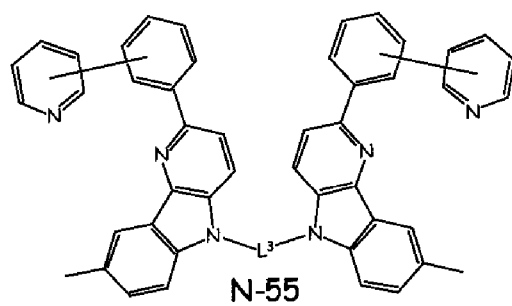
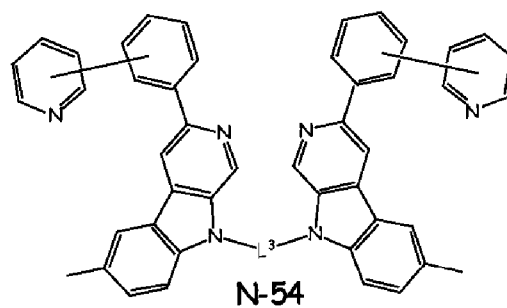
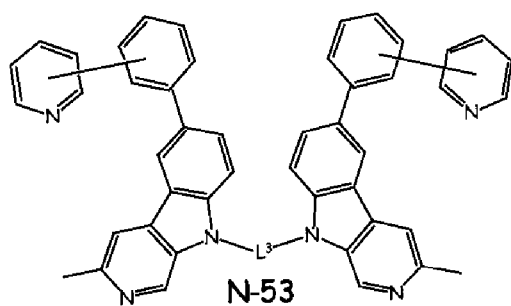
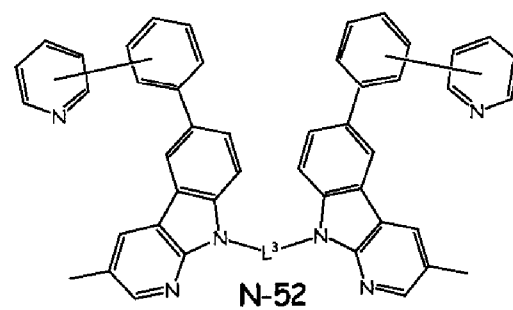
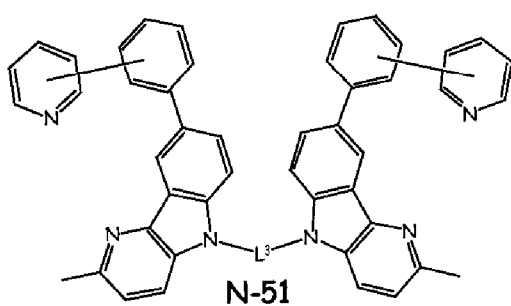
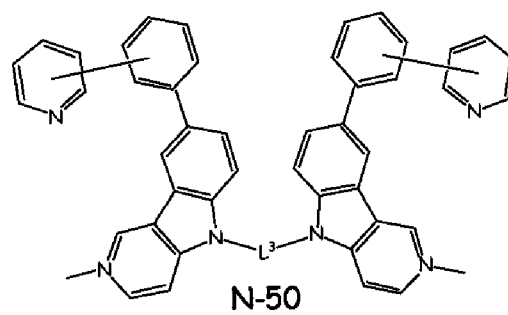
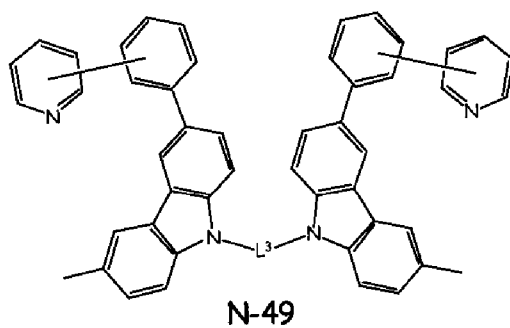
[0227] このような縮環構造を有する場合には、キャリア輸送性が高いため、窒素含有層3が光電変換層17やバッファ層19や半絶縁層21等に接触しても、十分にキャリアを輸送することができ、その結果、発電効率の低下が防止されうる。中でも好ましくは、第11族の金属への配位性を向上させる面から、アザカルバゾール母核を有する上記N-16～N-36で示される2価の基を含むことが好ましい。

[0228] 好ましいさらに他の A^2 、 A^4 または A^5 の主鎖構造は、電子輸送性の高いカルバゾール母核またはアザカルバゾール母核のような縮環構造の含窒素芳香族環を有し、この側鎖部にピリジン環由来の1価の基、すなわち、ピリジル基（N-1～N-3）を有することが好ましい。このような縮環構造を有す

る場合には、第 11 族の金属への配位性およびキャリア輸送性が向上し、発電効率の低下が防止されうる。例えば、下記式 N-49～N-56 で表される構造を含むことが好ましい。

[0229]

[化16]



[0230] 上記N-49～N-56の中、L³は、置換もしくは無置換の炭素原子数1～20のアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素原子数3～20のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のヘテロアリーレン基、および置換もしくは無置換の炭素原子数1～20のアルキレンオキシ基から選択される2価の連結基を表す。

[0231] このうち、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基は、置換基も含めて上記A¹またはA³を構成する2価の連結基における(A)～(E)の定義と同様である。特に、ヘテロアリーレン基は、好ましくは、置換もしくは無置換の炭素原子数6～12のアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～12のヘテロアリーレン基であり、より好ましくは、フェニレン基、ピリジニレン基である。

[0232] (b') アミノ基を含有する基、または(c') ジチオカルバメート基もしくはチオアミド基を含有する基

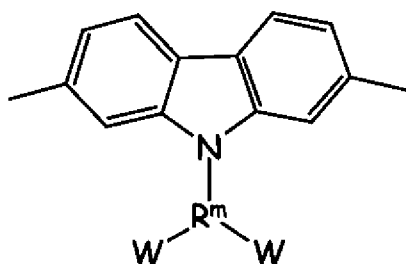
これらの基は、含窒素芳香族環由来の2価の基の水素原子の1つ以上が、炭素原子数1～4のアルキル基で置換され、さらにこのアルキル基の一部が、アミノ基、ジチオカルバメート基、チオアミド基などで置換された基が挙げられる。この場合のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、またはsec-ブチル基、tert-ブチル基が用いられる。

[0233] 中でもA²、A⁴またはA⁵は、主鎖構造に、電子輸送性の高いカルバゾール母核またはアザカルバゾール母核のような縮環構造の含窒素芳香族環（上記N-12～N-36）を有する。そして、この含窒素芳香族環の水素原子の1つ以上が、炭素原子数1～4のアルキル基で置換され、さらにこのアルキル基の一部がアミノ基またはジチオカルバメート基で置換された基が好ましい。

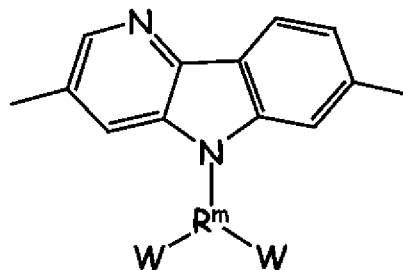
[0234] 尚、この場合のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、またはtert-ブチル基が用いられる。

[0235] このような A^2 、 A^4 または A^5 として、下記N-57、N-58で表される基が例示される。

[0236] [化17]



N-57



N-58

[0237] 上記式中、 R^m は、炭素原子数1～12のアルキル鎖由来の3価の基である。具体的には、エタントリイル基、プロパントリイル基、ブタントリイル基、ペンタントリイル基、ヘキサントリイル基、ヘプタントリイル基、オクタントリイル基、ノナントリイル基、デカントリイル基、ウンデカントリイル基、ドデカントリイル基等が挙げられる。

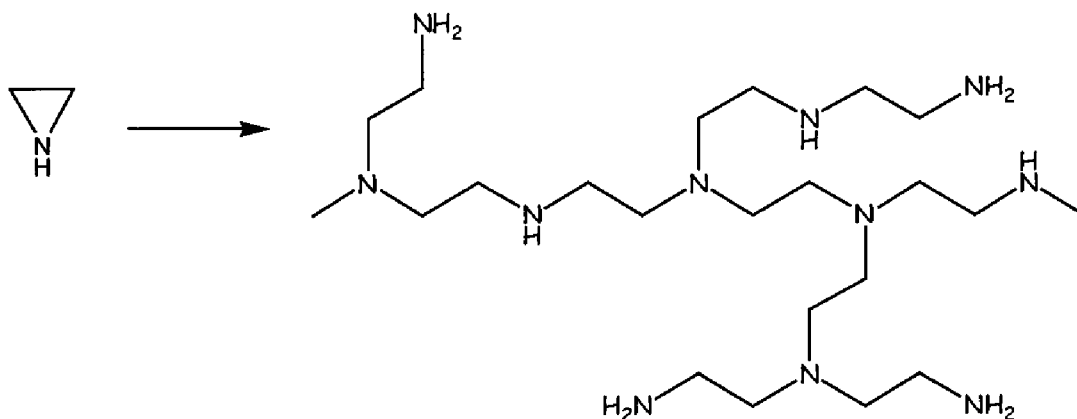
[0238] 上記式中、Wは、アミノ基、ジチオカルバメート基、または、アミノ基もしくはジチオカルバメート基で置換された炭素原子数1～4のアルキル基である。この場合のアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、または*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基である。またアミノ基およびジチオカルバメート基は、 A^1 および A^3 におけるアミノ基およびジチオカルバメート基の形態と同様である。

[0239] また、 A^2 、 A^4 または A^5 で表される2価の窒素原子含有基が、(b')アミノ基を含有する基である場合の、他の好ましい形態として、ポリアルキレンイミン構造を有する基が例示される。

[0240] 本発明において、ポリアルキレンイミンとは、アミノアルキレン基を繰り返し単位として有する直鎖状または分岐鎖状の重合体を意味する。なお、本明細書では二量体、三量体等のオリゴマーもポリアルキレンイミンに含むものとする。

[0241] 下記には、本形態で使用されるポリアルキレンイミンの一例として、アミノエチレン基を繰り返し単位とする分岐鎖状の重合体であるポリエチレンイミンの構造を示す。

[0242] [化18]



[0243] 上記に示すポリエチレンイミンは、第1級アミノ基 $[\text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2 -]$ 、第2級アミノ基 $[\text{NH} - (\text{CH}_2\text{CH}_2 -)_2]$ 、第3級アミノ基 $[\text{N} - (\text{CH}_2\text{CH}_2 -)_3]$ を含む。このうち、第1級アミノ基は鎖の末端を構成し、第3級アミノ基は鎖の分岐点を構成している。

[0244] 本形態のポリアルキレンイミンは、上述のようにアミノアルキレン基を繰り返し単位として有する重合体である限りにおいて、特に制限はない。当該アミノアルキレン基に含まれるアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、1, 2-ジメチルエチレン基等が挙げられる。このうち、合成の容易さ・入手し易さの観点、または塗布液への相溶性の観点から、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基が好ましい。

[0245] なお、本形態のポリアルキレンイミンの末端の構造は特に制限はないが、通常、第1級アミノ基 ($-\text{NH}_2$) またはアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基等）でありうる。

[0246] また本形態のポリアルキレンイミンは、上記に構造を示した分岐鎖状に限定されることなく、第3級アミノ基を含まない直鎖状であってもよいが、

前記電極層 5 を形成する際の金属原子との相互作用性向上の観点から分岐鎖状のポリアルキレンイミンであることが好ましい。

[0247] また、ポリアルキレンイミンが分岐鎖状の場合の分岐構造は、網目状であってもよいし、デンドリマーやハイパーブランチポリマーのような樹状であってもよい。ただし、好ましくは、第 11 族の金属の窒素原子に対する配位性を向上させるうえで樹状が好ましい。樹状である場合には、樹状の末端部（側鎖部）に多数のアミノ基が存在し、窒素含有層 3 の最表層に均一かつ高密度にアミノ基を存在させることができ、第 11 族の金属への配位相互作用をさらに高めることができる。

[0248] ポリアルキレンイミンが分岐鎖状である場合、第 1 級アミノ基、第 2 級アミノ基、および第 3 級アミノ基のそれぞれの含有割合は特に制限はない。

[0249] 尚、上記一般式 (2) 表される構造単位を有するポリマーにおいて、 A^2 がポリアルキレンイミン構造を有する場合、当該ポリマーにおける A^2 側の末端は通常アミノ基となる。ただし、末端がアミノ基以外の基（例えば、アルキル基、アシル基、 $-C(=S)S-R$ 基：R はメチル基、エチル基などのアルキル基等）であってももちろんよい。これは、上記一般式 (3) で示される単位構造を有するポリマーにおける A^4 、 A^5 についても同様に当てはめられる。

[0250] <一般式 (1) の Y^1 >

上記一般式 (1) 中の Y^1 としては、 $n-1$ 価の有機基であれば特に制限されずに適用され、例えば $n-1$ 価の置換もしくは無置換の芳香族残基、または $n-1$ 価の置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素残基が挙げられる。ここで、「芳香族残基」とは、芳香族炭化水素環、複素環型芳香環、縮合型芳香環等の芳香環から水素原子 $n-1$ 個を除いた基を意味する。また、「脂肪族炭化水素残基」とは、脂肪族炭化水素から水素原子 $n-1$ 個を除いた基を意味する。

[0251] Y^1 として適用される $n-1$ 価の芳香族残基としては、特に制限されない。なかでも、 $n-1$ が 2 の場合に Y^1 として適用される芳香族残基は、例えば、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 30 のアリーレン基、置換もしくは無置換

の炭素原子数 1 ～ 30 のヘテロアリーレン基が挙げられる。これらのアリーレン基およびヘテロアリーレン基は、置換基も含めて上記 A¹ または A³ を構成する 2 価の連結基における (C), (D) の定義と同様である。

[0252] n¹ が 3 以上の芳香族残基としては、上記アリーレン基、またはヘテロアリーレン基から水素原子をさらに 1 個以上除いた基が挙げられる。

[0253] Y¹ として適用される n¹ 価の脂肪族炭化水素残基としては、特に制限されない。なかでも n¹ が 2 の場合に Y¹ として適用される脂肪族炭化水素残基は、例えば、置換または無置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキレン基、置換または無置換の炭素原子数 3 ～ 20 のシクロアルキレン基が挙げられる。これらのアルキレン基およびシクロアルキレン基は、置換基も含めて上記 A¹ または A³ を構成する 2 価の連結基における (A), (B) の定義と同様である。

[0254] n¹ が 3 以上の脂肪族炭化水素残基としては、上記アルキレン基、またはシクロアルキレン基から水素原子をさらに 1 個以上除いた基が挙げられる。

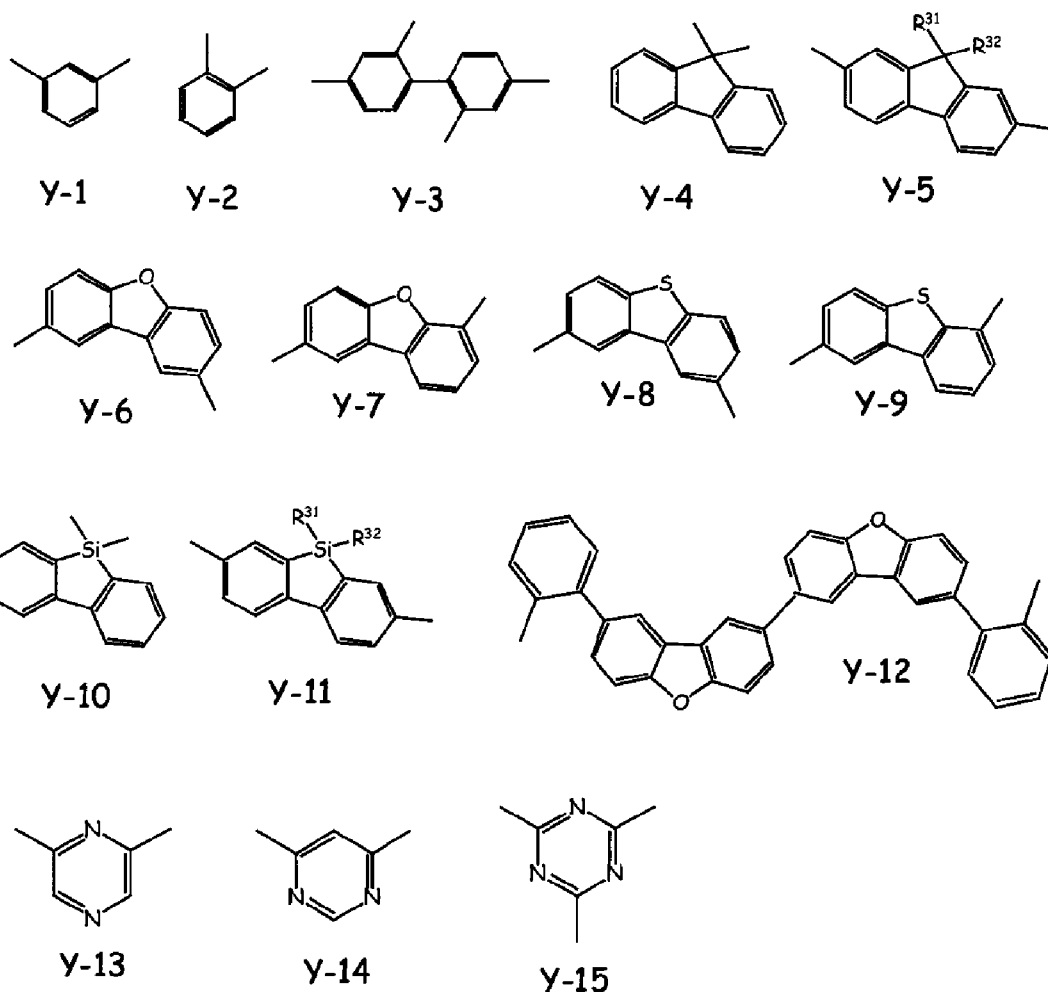
[0255] 芳香族残基または脂肪族炭化水素残基が置換基を有する場合の置換基としては特に制限されず、上記 A¹ または A³ で例示した置換基が同様に好ましく挙げられる。

[0256] 以上のような Y¹ の好ましい例としては、n¹ が 1 である場合において、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ～ 12 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ～ 12 のヘテロアリール基である。また n¹ が 2 である場合において、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ～ 12 のアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ～ 12 のヘテロアリーレン基である。

[0257] 中でも、Y¹ は、適切な溶解性を得る点から、ベンゼンから導かれる基（フェニル基、フェニレン基など）、またはそれらの一部が窒素で置換された複素環基（ピリジル基、ピラジル基等）、または置換もしくは無置換の上記一般式 (4) で表される構造から導かれる基を含む。

[0258] 以下に Y¹ の好ましい構造としては、下記式 Y-1 ～ Y-15 を例示するが、Y¹ はこの他にも上記 N-12 ～ N-38、N-46、N-47 で表される基であってもよい。

[0259] [化19]



[0260] 上記Y-5およびY-11中、 R^{31} および R^{32} は、それぞれ独立して水素原子または置換もしくは無置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数3~20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数1~30のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数1~20のアルキルオキシ基である。これらの基は、それぞれ上記一般式(4)の(A')~(E')の定義と同義である。

[0261] Y¹は、上記構造のうちY-4~Y-12のような縮環構造、または以降に示すY-16~Y-17、Y-21~Y-22のような縮環構造であることが好ましい。このような縮環構造は、キャリア輸送性が高いため、窒素含有

層 3 が光電変換層 17 やバッファ層 19 や半絶縁層 21 等に接触しても、十分にキャリアを輸送することができ、発電効率の低下を抑制できるためである。

[0262] また好ましい Y^1 は、上記一般式 (4) で表される構造由来の基を含む。このような縮環構造はキャリア輸送性が高いため、上記と同様に発電効率の低下が抑制されうる。

[0263] また特に好ましい Y^1 は、電子輸送性の高いカルバゾール母核（上記式 N-12 ~ N-15、N-37、N-38）、アザカルバゾール母核（上記式 N-16 ~ N-34）、またはフルオレン母核（Y-4、Y-5）を有するものである。

[0264] <一般式 (2) の Y^2 >

上記一般式 (2) 中の Y^2 としては、2 価の有機基であれば特に制限されずに適用されるが、2 価の置換もしくは無置換の芳香族残基であることが好ましい。例えば、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 30 のアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 30 のヘテロアリーレン基が挙げられる。これらの基は、 A^1 または A^3 を構成する 2 価の連結基 (A) ~ (E) を介して結合していてもよい。

[0265] また上記アリーレン基、ヘテロアリーレン基、およびこれらの基が置換基を有する場合の置換基の具体例は、置換基も含めて上記 A^1 または A^3 を構成する 2 価の連結基における (C)、(D) の定義と同様である。

[0266] 以上のような Y^2 の好ましい例は、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 12 のアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 12 のヘテロアリーレン基であり、より好ましくは、適切な溶解性を得る観点からフェニレン基、または置換もしくは無置換の上記一般式 (4) で表される構造から導かれる 2 価の基である。具体的には、上記 Y-1 ~ Y-14 または上記式 N-12 ~ N-36 で表される 2 価の基である。

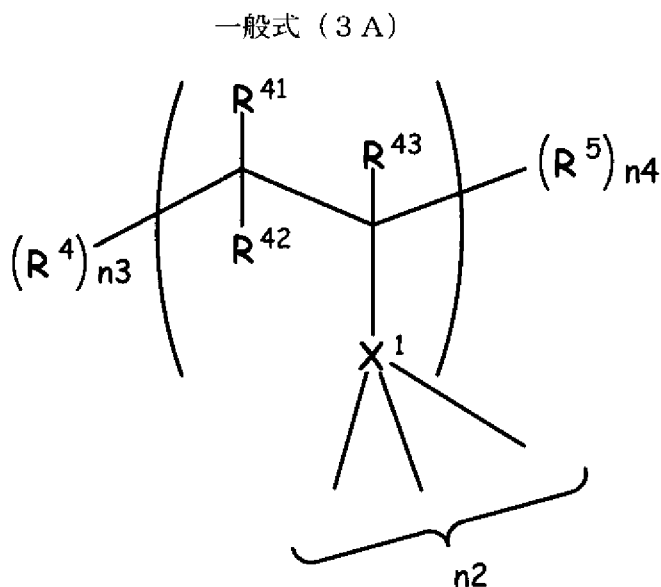
[0267] 本発明において、 Y^2 は上記一般式 (4) で表される構造を含む。このような縮環構造はキャリア輸送性が高いため、窒素含有層 3 が光電変換層 17 や

バッファ層 19 や半絶縁層 21 等に接触しても、十分にキャリアを輸送することができ、発電効率の低下が抑制されうる。特に好ましくは、適切な溶解性を得る観点から、上記 Y-6 または上記式 N-9 で表される 2 価の基である。

[0268] <一般式 (3) の Y³>

上記一般式 (3) 中の Y³ は、(n² + 2) 価の有機基であれば特に制限されずに適用される。このような Y³ としては、例えば、下記一般式 (3A) で表される (n² + 2) 価の基が挙げられる。尚、一般式 (3A) において、カッコ内が Y³ を示し、カッコ内の X¹ に連結された n² 本 (図面においては 3 本) の線が、A³ との連結部位を示す。

[0269] [化20]



[0270] 上記一般式 (3A) において、R⁴¹ ~ R⁴³ は、水素原子またはメチル基である。各 R⁴¹ ~ R⁴³ は、同じであってもあるいは異なるものであってもよい。

[0271] n² が 1 である場合、上記一般式 (3A) 中の X¹ は、単結合 (—)、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、またはアルキレンオキシカルボニル基を表す。

- [0272] 上記アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、およびヘテロアリーレン基は、置換記も含めて上記 A^1 または A^3 を構成する 2 価の連結基における (A) ~ (D) の定義と同様である。
- [0273] 一方、アルキレンオキシカルボニル基は、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキレン基を有する置換もしくは無置換のアルキレンオキシカルボニル基である。このようなアルキレンオキシカルボニル基は、「 $-CO-O-$ アルキレンー」または「 $-$ アルキレンー $-O-CO-$ 」を意味し、上記「 $-$ アルキレンー」が、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキレン基である。
- [0274] このようなアルキレンオキシカルボニル基の好ましい形態としては、カルボニル基 ($-CO-$) の炭素原子が主鎖の炭素原子と結合する形態であり、この場合にはアクリル系ポリマーとなる。
- [0275] また上記アルキレンオキシカルボニル基における炭素原子数 1 ~ 20 のアルキレン基は特に制限されず、置換記も含めて上記 A^1 または A^3 を構成する 2 価の連結基における (A) と同様のアルキレン基が例示される。中でも、炭素原子数 1 ~ 15 の直鎖または分岐鎖のアルキレン基が好ましく、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖または分岐鎖のアルキレン基がより好ましい。
- [0276] n_2 が 1 である場合において、特に一般式 (3A) 中の X^1 は、適切な溶解性を得る点で、単結合 ($-$)、アリーレン基、またはアルキレンオキシカルボニル基が好ましく、第 11 の金属と相互作用する置換基の密度の点で、単結合 ($-$)、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 12 のアリーレン基、または、置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 8 のアルキレンオキシカルボニル基が好ましい。
- [0277] n_2 が 2 以上である場合、上記一般式 (3A) 中の X^1 は、置換もしくは無置換の ($n_2 + 1$) 価の芳香族残基、または置換もしくは無置換の ($n_2 + 1$) 価の脂肪族炭化水素残基を表す。具体的には、上記 A^1 または A^3 を構成する 2 価の連結基における (A) ~ (D) で定義した各アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、またヘテロアリーレン基から、水素原子をさらに ($n_2 - 1$) 個除いた基が挙げられる。

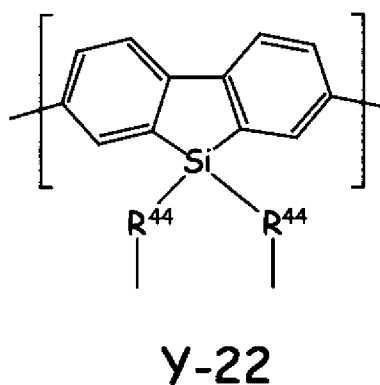
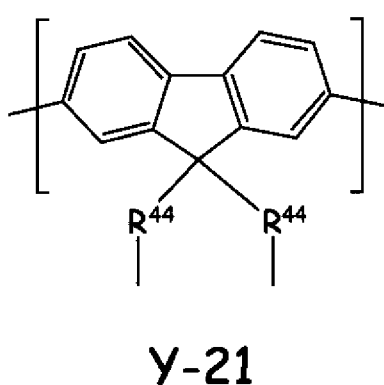
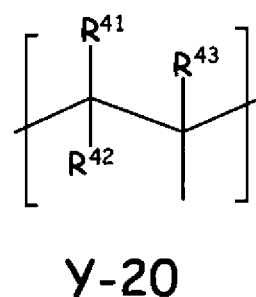
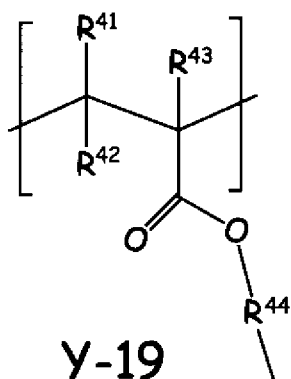
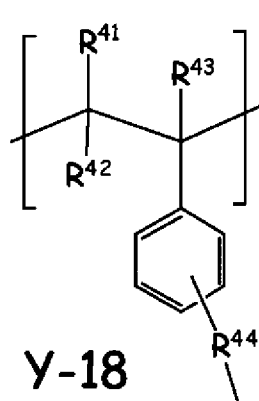
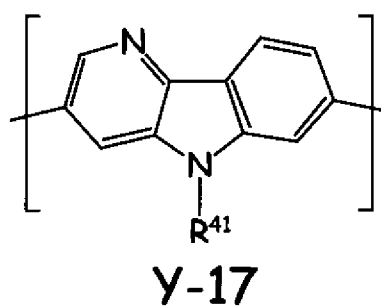
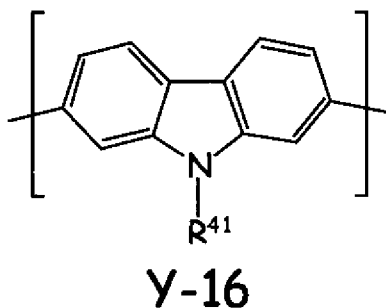
[0278] 以上の他にも、上記一般式 (3) 中の Y^3 の別の例としては、 $(n^2 + 2)$ 価の芳香族残基、または $(n^2 + 2)$ 価の脂肪族炭化水素残基を表す。具体的には、置換基も含めて上記 A^1 または A^3 を構成する 2 価の連結基における (A) ~ (D) の定義されるアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、またはヘテロアリーレン基から、水素原子をさらに n^2 個除いた基が挙げられる。中でも Y^3 として好ましくは、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 30 のアリーレン基、または置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 30 のヘテロアリーレン基から、それぞれ水素原子をさらに n^2 個除いた基である。

[0279] この場合における Y^3 は、上記一般式 (4) で表される構造を含む。このような縮環構造はキャリア輸送性が高いため、窒素含有層 3 が光電変換層 17 やバッファ層 19 や半絶縁層 21 等に接触しても、十分にキャリアを輸送することができ、発電効率の低下が抑制されうる。

[0280] 以下に Y^3 の好ましい構造として、 $Y-16 \sim Y-22$ を挙げる。

[0281]

[化21]



[0282] 上記式中、 $R^{41} \sim R^{43}$ はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基である。上記式中、 R^{44} は単結合（－）、炭素原子数1～12の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基、または炭素原子数1～12のアルキレンオキシカルボニル基である。これらの基は、置換基を有していてもよく、この場合の置換基は、上述した A^1 および A^3 を構成する含窒素芳香族環における置換基と同様である。中でも、 R^{44} として好ましくは、単結合（－）、または炭素原子数

1～6の直鎖のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、ペンタメチレン基）である。

[0283] Y^3 としてさらに好ましくは、キャリア輸送性を向上させ、発電効率の低下を抑制できる面から、上記Y-21または上記Y-22のような縮環構造を有する基であり、特に好ましくは、窒素含有層3を塗布法で形成する場合の含窒素化合物の溶解性を向上させる観点からフルオレン母核を有し、フルオレンの9位にアルキル鎖を有するもの（上記Y-21）である。

[0284] 上述説明した構成の含窒素化合物は、上記一般式（1）で表される低分子化合物（ポリマータイプでないもの）であっても、上記一般式（2）または一般式（3）で表される構造単位を有する高分子化合物であってもよいが、高分子化合物が好ましい。高分子化合物である場合には、この含窒素化合物を用いて構成される窒素含有層3の膜質の均質性が向上し、5 nm等の非常に薄い膜厚でもピンホール等に起因するシャント抵抗（ R_{sh} ）の低下がなくなる。この結果、高い曲線因子（FF）を有し、光電変換効率および耐久性に優れた太陽電池10aが得られるためである。

[0285] ≪ 8. 含窒素化合物の分子量 ≫

含窒素化合物が高分子である場合、その分子量に特に制限はないが、上述したような膜質の均一性、光電変換効率、および耐久性の面から、重量平均分子量が3000以上である高分子化合物であることが好ましい。重量平均分子量は、より好ましくは4000以上、さらに好ましくは5000以上である。ここで、含窒素化合物の重量平均分子量の上限は特に限定されないが、50000以下であることが好ましく、30000以下であることがより好ましい。重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（標準物質）で測定することができる。

[0286] 具体的には、本願発明に係る含窒素化合物の重量平均分子量（ M_w ）の測定は、THF（テトラヒドロフラン）をカラム溶媒として用いるGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて行うことができる。ただし、化合物によってはTHFに溶解しないものもあるため、主鎖の分子量に

関しては、本発明の含窒素化合物の製造工程における1工程前の前駆体（置換基が ω -ブromoアルキル基である化合物）で測定することで、分子量を確認してもよい。なお、前駆体から本願発明に係る含窒素化合物を得るのは高分子反応であり、主鎖の長さが大きく変わることはないため、含窒素化合物の重量平均分子量は、前駆体の重量平均分子量から容易に推測できる。

[0287] 具体的には、測定試料1mgに対してTHF（脱気処理を行ったものを用いる）を1ml加えた試料溶液を作製し、室温下にてマグネチックスターラーを用いて試料溶液の攪拌を行い、測定試料をTHFに対して十分に溶解させる。ついで、ポアサイズ0.45~0.50 μ mのメンブランフィルターで試料溶液を処理した後に、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）装置に注入する。

[0288] GPC測定条件は、下記のとおりである。すなわち、40℃にてカラムを安定化させ、THF（テトラヒドロフラン）を毎分1mlの流速で流し、1mg/mlの濃度の試料溶液を約100 μ l注入して測定する。

[0289] カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを組み合わせで使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H、G2000H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、TSK guard column等の組合せ等が好ましい。

[0290] 検出器としては、屈折率検出器（RI検出器）、あるいはUV検出器が好ましく用いられる。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いることが好ましい。

[0291] 窒素含有層3を構成する窒素化合物のより好ましい一形態として、当該化合物に含有される窒素原子のうち、特に電極層5を構成する主材料である銀と安定的に結合する窒素原子の非共有電子対を「有効非共有電子対」とし、この「有効非共有電子対」と「分子量」の比率が所定範囲である化合物が好ま

しく用いられる。

[0292] ここで「有効非共有電子対」とは、化合物に含有される窒素原子が有する非共有電子対のうち、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない非共有電子対であることとする。ここでの芳香族性とは、 π 電子を持つ原子が環状に並んだ不飽和環状構造を言い、いわゆる「ヒュッケル則」に従う芳香族性であって、環上の π 電子系に含まれる電子の数が「 $4n+2$ 」($n=0$ 、または自然数)個であることを条件としている。

[0293] 以上のような「有効非共有電子対」は、その非共有電子対を備えた窒素原子自体が、芳香環を構成するヘテロ原子であるか否かにかかわらず、窒素原子が有する非共有電子対が芳香族性に関与しているか否かによって選択される。例えば、ある窒素原子が芳香環を構成するヘテロ原子であっても、その窒素原子が芳香族性に関与しない非共有電子対を有していれば、その非共有電子対は「有効非共有電子対」の一つとしてカウントされる。これに対して、ある窒素原子が芳香環を構成するヘテロ原子でない場合であっても、その窒素原子の非共有電子対の全てが芳香族性に関与していれば、その窒素原子の非共有電子対は「有効非共有電子対」としてカウントされることはない。尚、各化合物において、上述した「有効非共有電子対」の数 n は、「有効非共有電子対」を有する窒素原子の数と一致する。

[0294] 特に本発明においては、このような化合物の分子量 M に対する「有効非共有電子対」の数 n を、例えば有効非共有電子対含有率「 n/M 」と定義する。そして窒素含有層3は、この「 n/M 」が、 $4.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ となるように選択された化合物を用いて構成されていることが好ましい。

[0295] また窒素含有層3は、有効非共有電子対含有率「 n/M 」が上述した所定範囲である化合物を用いて構成されていれば良く、このような化合物のみで構成されていても良く、またこのような化合物と他の化合物とを混合して用いて構成されていても良い。他の化合物は、窒素原子が含有されていてもいなくても良く、さらに有効非共有電子対含有率「 n/M 」が上述した所定範囲でなくても良い。

[0296] 窒素含有層 3 が、複数の化合物を用いて構成されている場合、例えば化合物の混合比に基づき、これらの化合物を混合した混合化合物の分子量 M を求め、この分子量 M に対しての「有効非共有電子対」の合計の数 n を、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の平均値として求め、この値が上述した所定範囲であることが好ましい。つまり窒素含有層 3 自体の有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が所定範囲であることが好ましい。

[0297] 尚、窒素含有層 3 が、複数の化合物を用いて構成されている場合であって、膜厚方向に化合物の混合比（含有比）が異なる構成であれば、電極層 5 と接する側の窒素含有層 3 の表面層における有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が所定範囲であることが好ましい。

[0298] このように、上述した有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が $4.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ を満たす化合物の具体例としては、上記例示化合物 10, 13, 20, 37~48, 50, 52~58, 60, 62, 201, 202 等が例示される。尚、例示化合物 58 の銅フタロシアニンにおいては、窒素原子が有する非共有電子対のうち銅に配位していない非共有電子対が「有効非共有電子対」としてカウントされる。

[0299] このように、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の値が $4.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ となる化合物を用いて窒素含有層 3 を構成することにより、窒素含有層 3 の界面において電極層 5 を構成する「銀のような周期表第 11 族の金属の凝集を抑える」効果が確実に得られる。これは、後の実施例で詳細に説明するように、このような窒素含有層 3 上には、6 nm と言った極薄膜でありながらもシート抵抗の測定が可能な電極層 5 が形成されることから確認された。なお $[n/M]$ の上限としては特に設定はないが、安定に存在する有機物としてはおよそ 4.0×10^{-2} 程度が上限であると想定され、 4.0×10^{-2} 未満であることが好ましい。より好ましくは、 $1.0 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-2}$ の範囲にある化合物である。

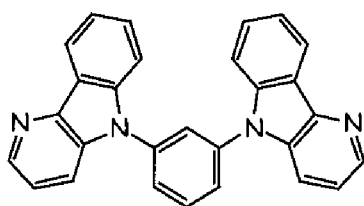
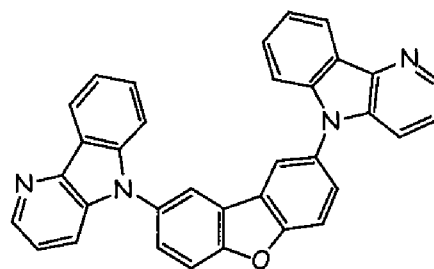
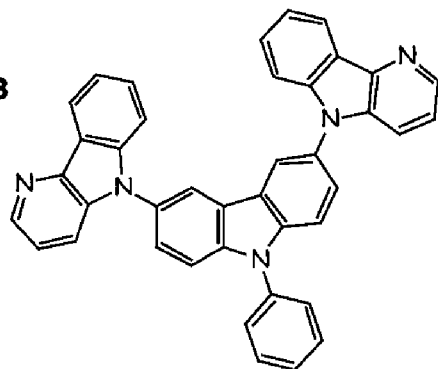
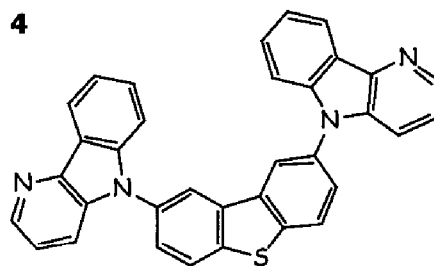
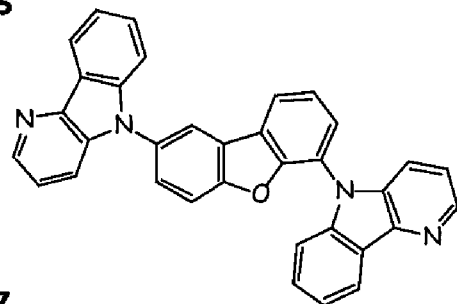
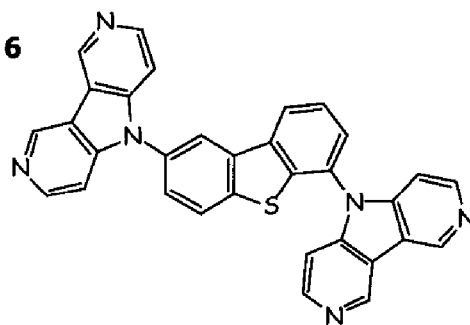
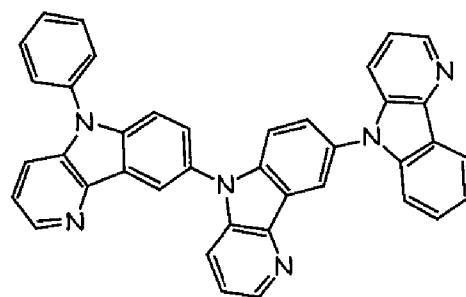
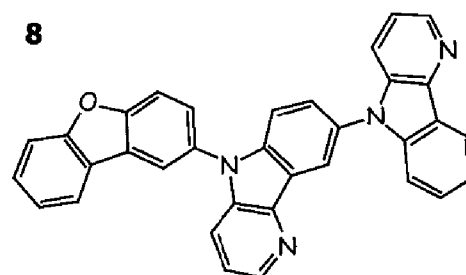
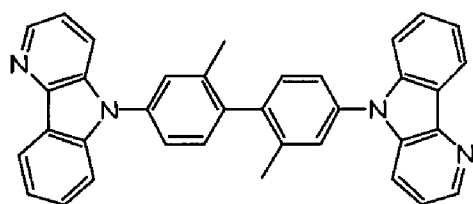
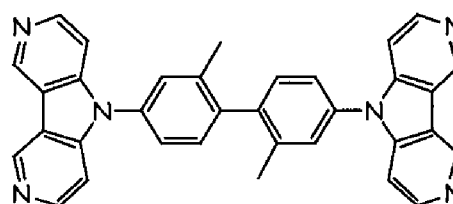
[0300] ≪ 9. 含窒素化合物の具体例 ≫

次に、上述した含窒素化合物の具体例として、例示化合物 1-181、お

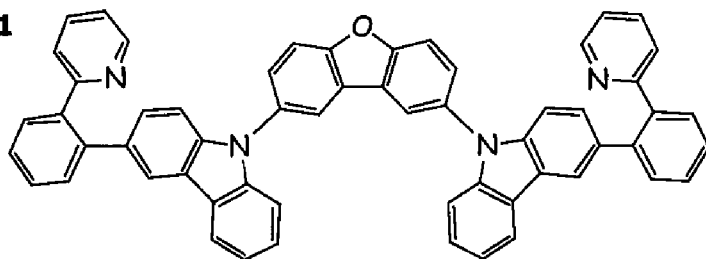
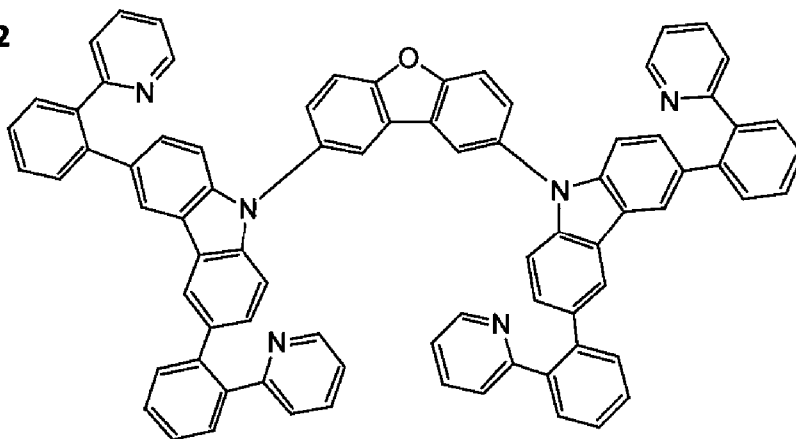
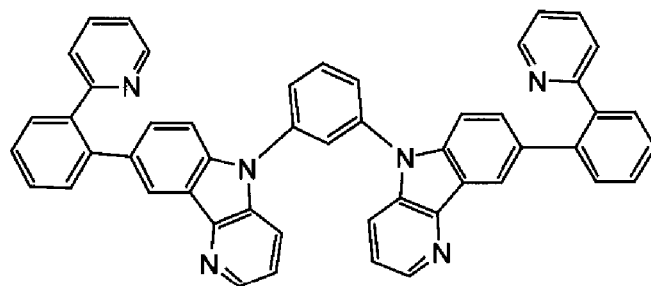
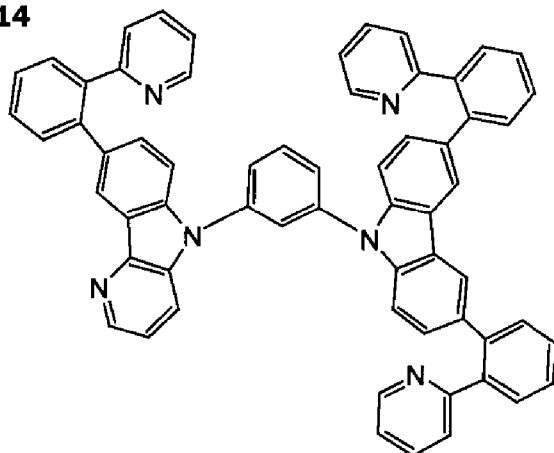
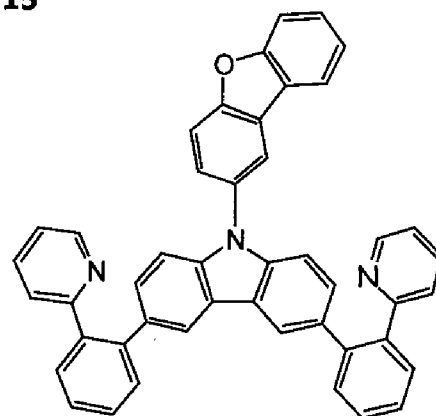
よび高分子としての例示化合物 201-235 を示す。なお、本発明で用いる含窒素化合物は、下記の例示構造に限定されることはない。なお、以下の実施例において用いた含窒素化合物は、下記の例示化合物番号にて規定する。

[0301]

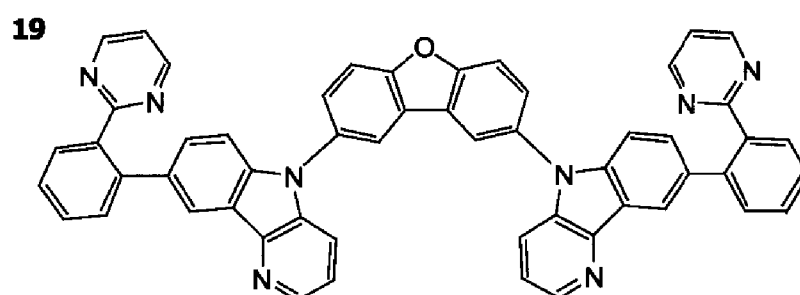
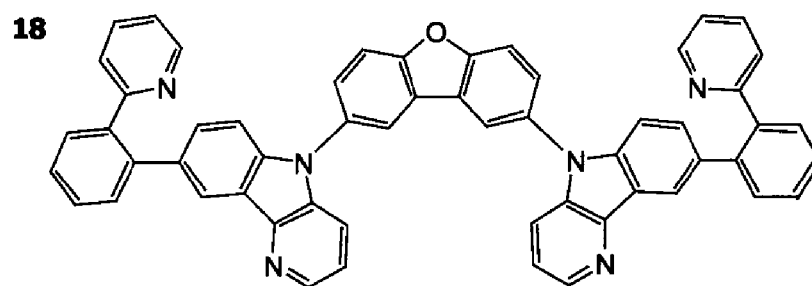
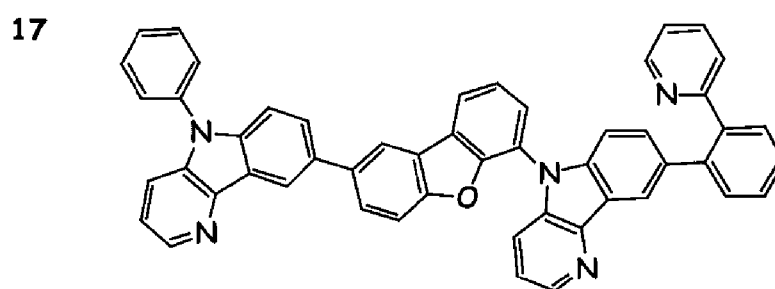
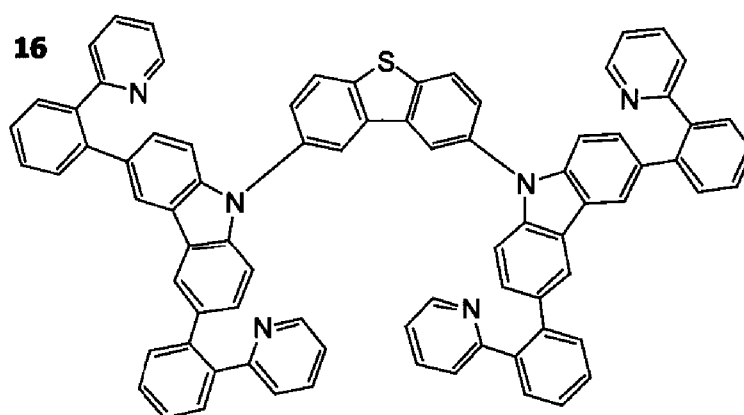
[化22]

1**2****3****4****5****6****7****8****9****10**

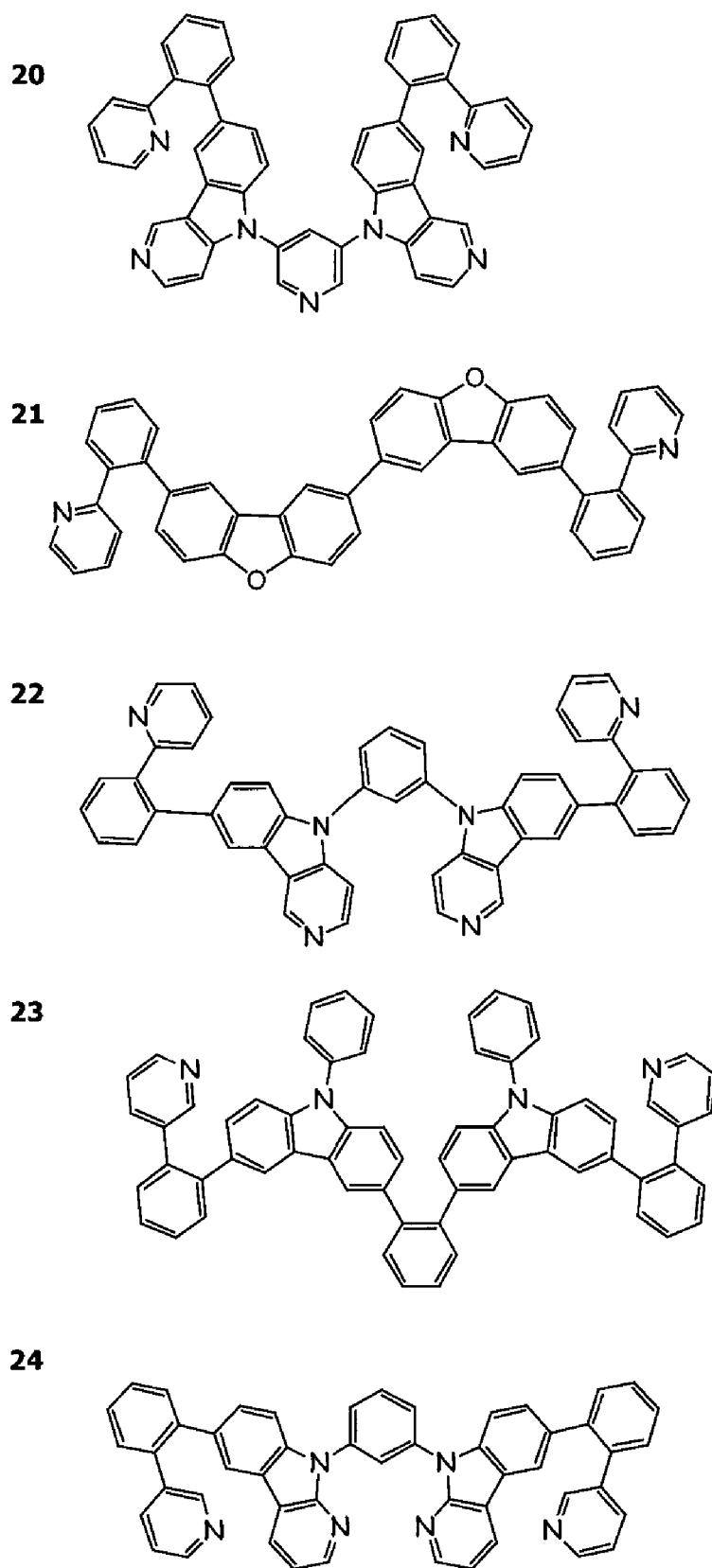
[0302] [化23]

11**12****13****14****15**

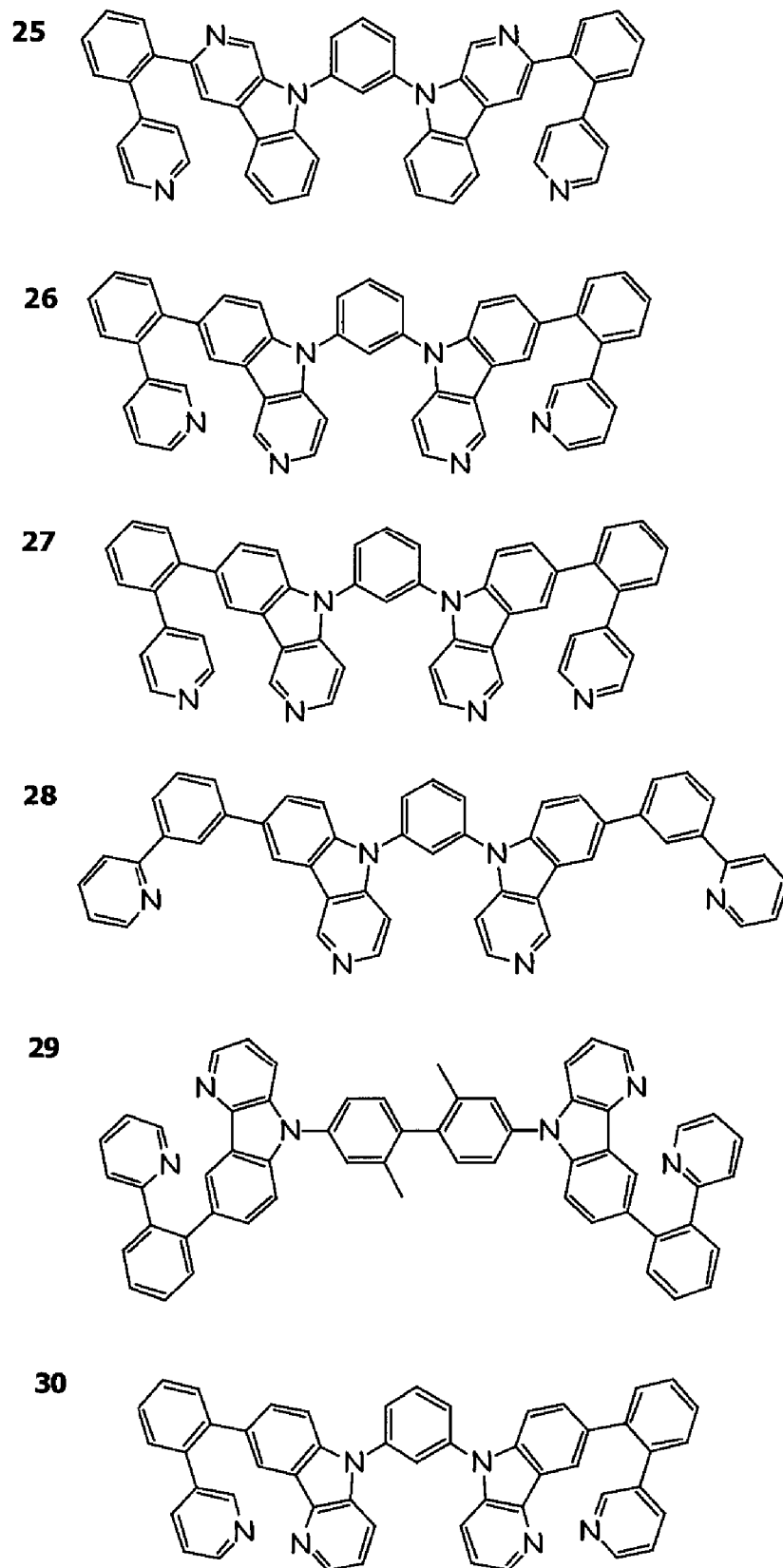
[0303] [化24]



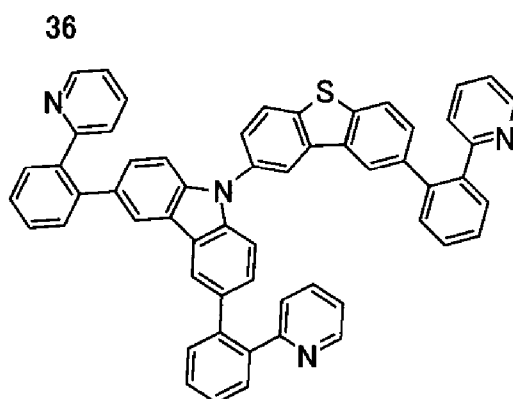
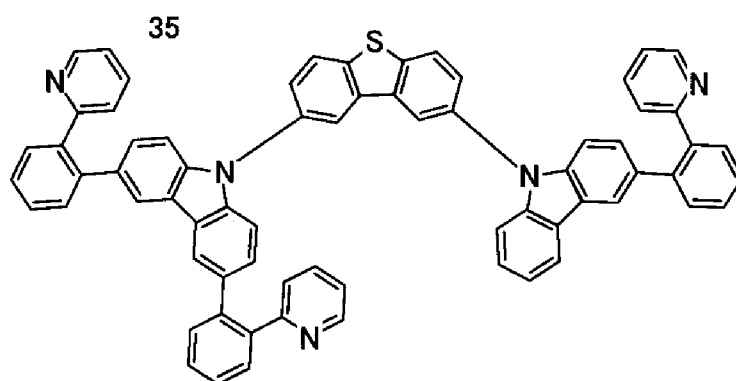
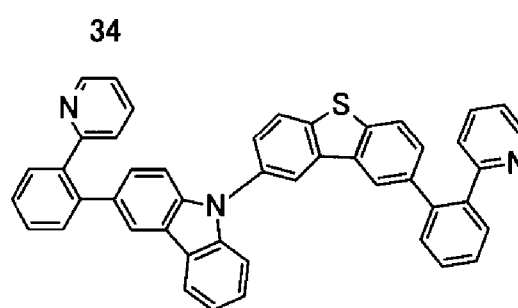
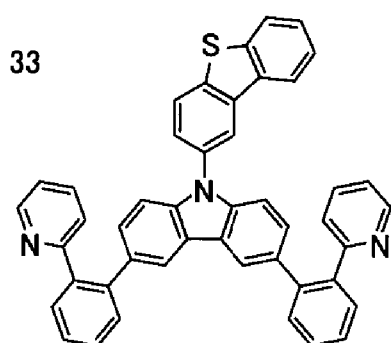
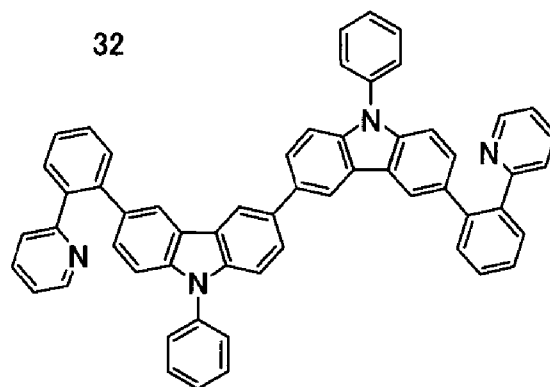
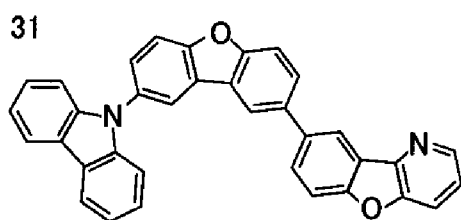
[0304] [化25]



[0305] [化26]

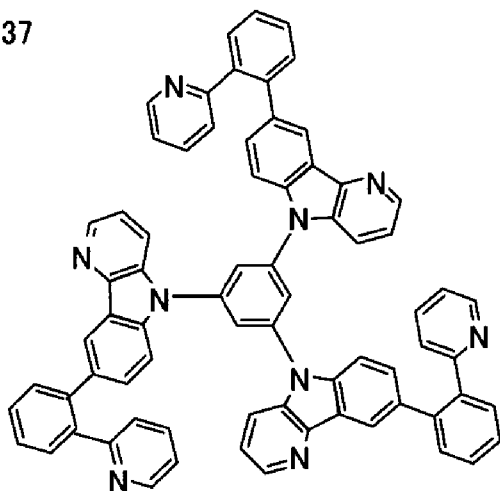


[0306] [化27]

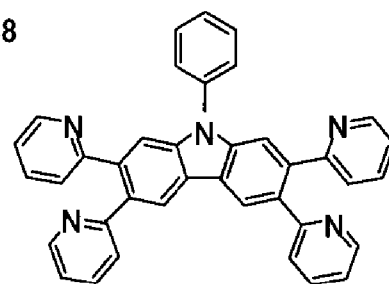


[0307] [化28]

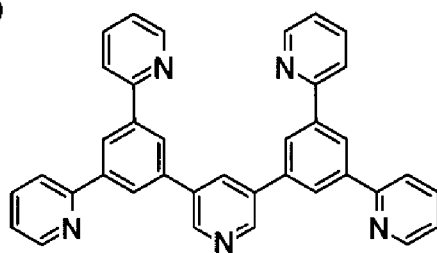
37



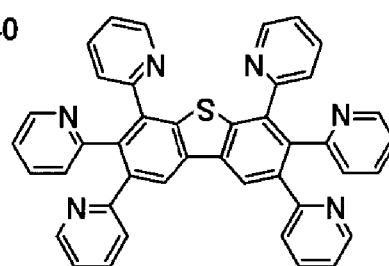
38



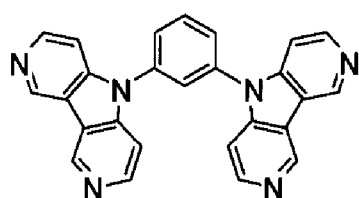
39



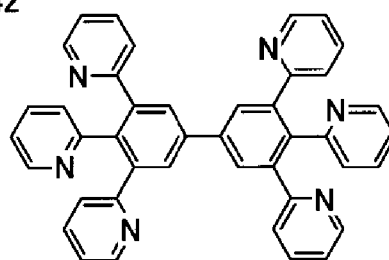
40



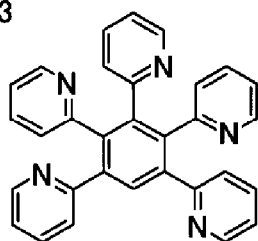
41



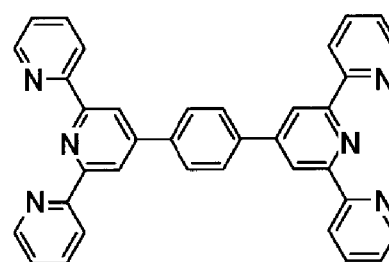
42



43

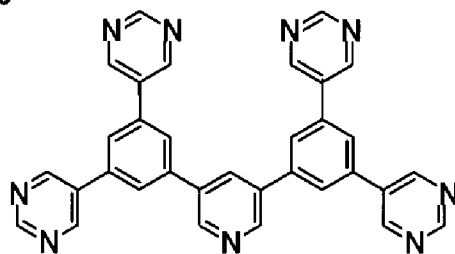


44

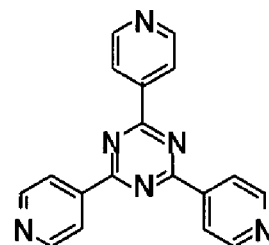


[0308] [化29]

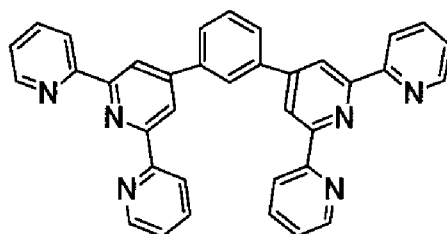
45



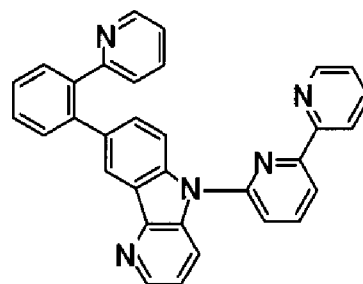
46



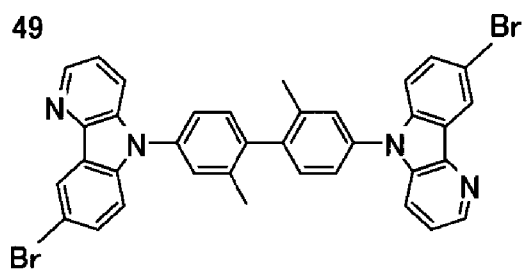
47



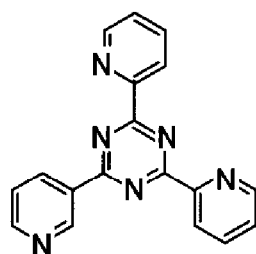
48



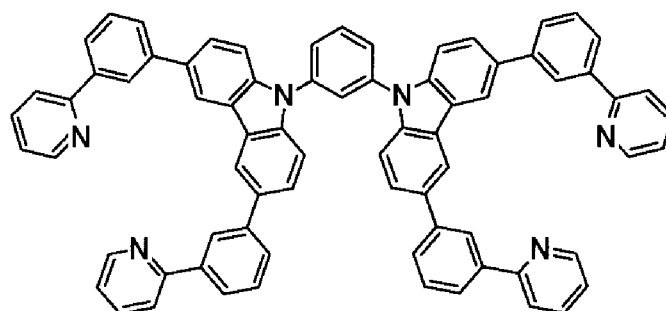
49



50

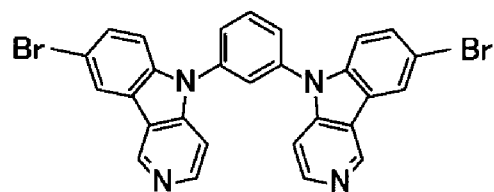


51

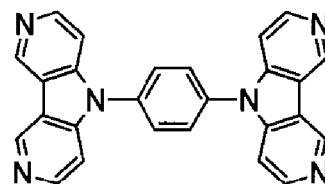


[0309] [化30]

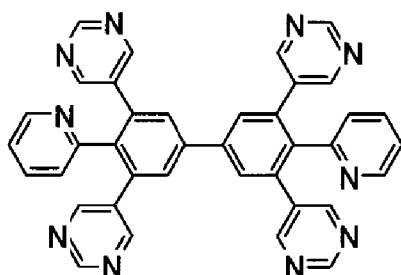
52



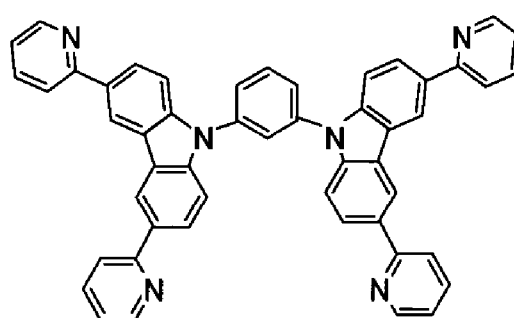
53



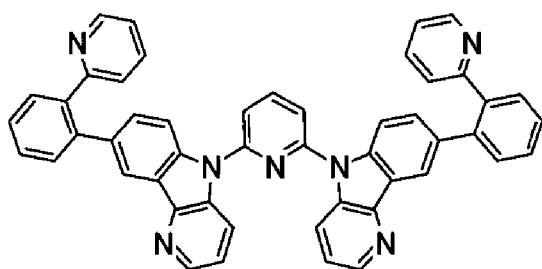
54



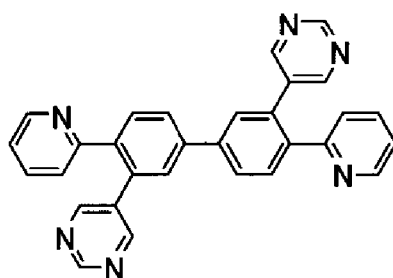
55



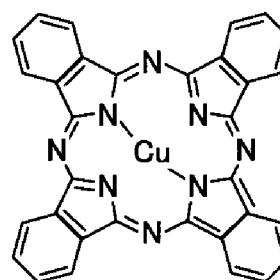
56



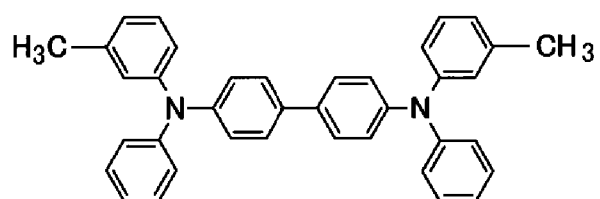
57



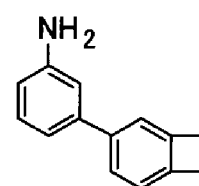
58



59

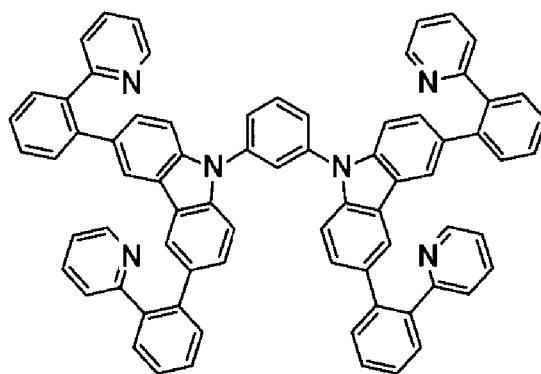


60

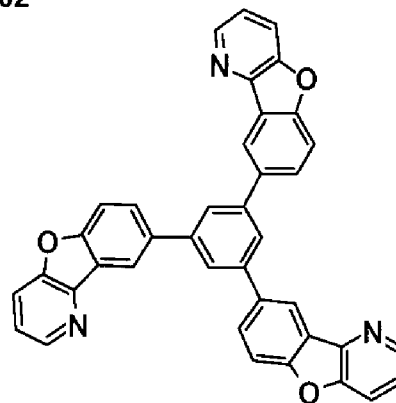


[0310] [化31]

61

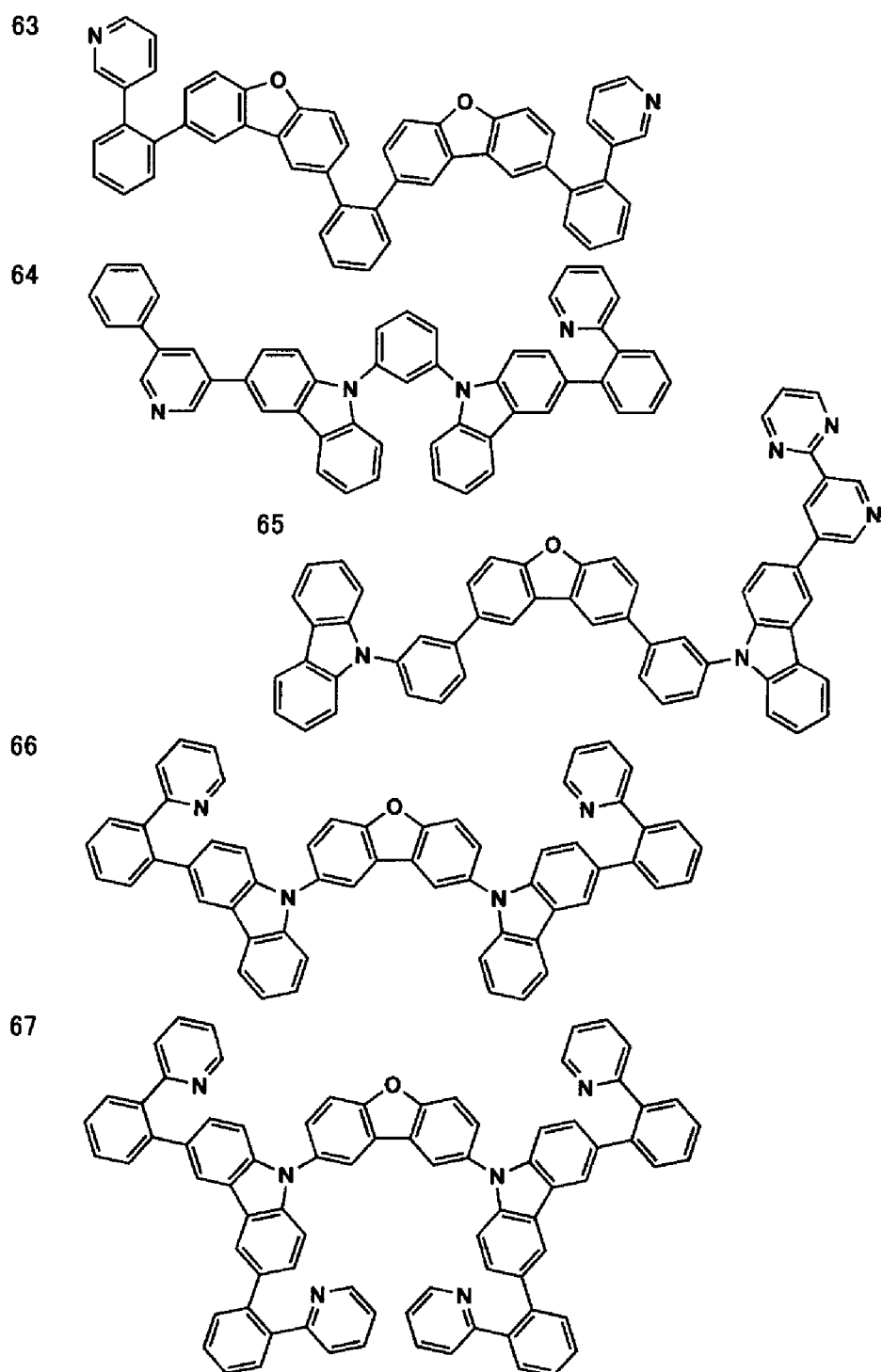


62



[0311]

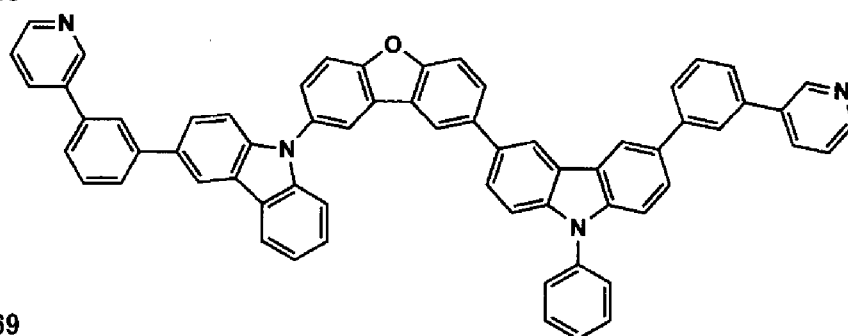
[化32]



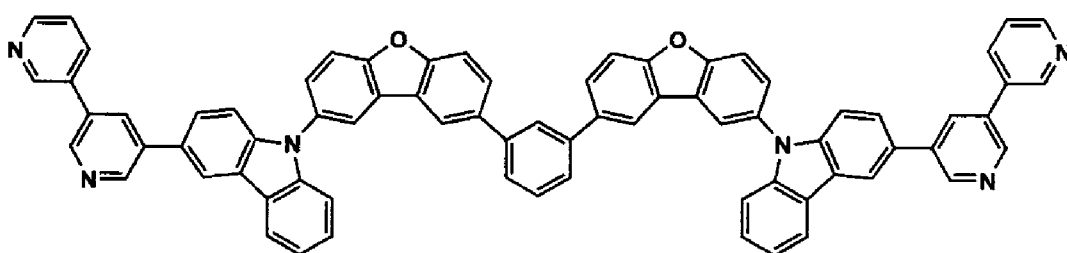
[0312]

[化33]

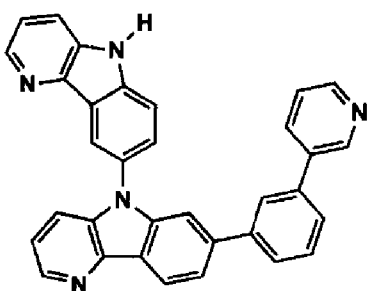
68



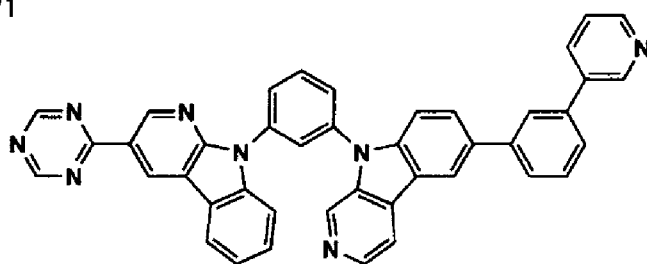
69



70

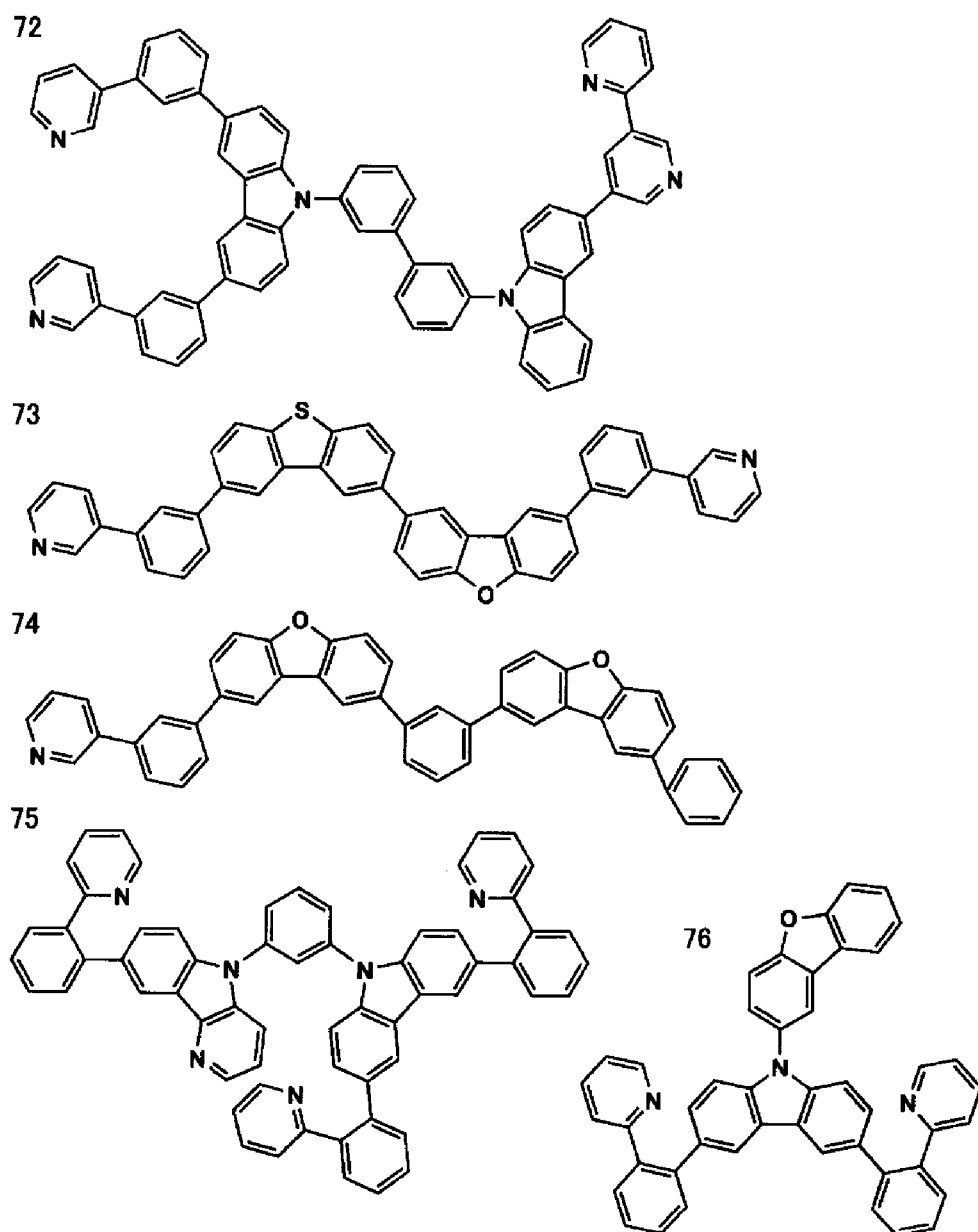


71



[0313]

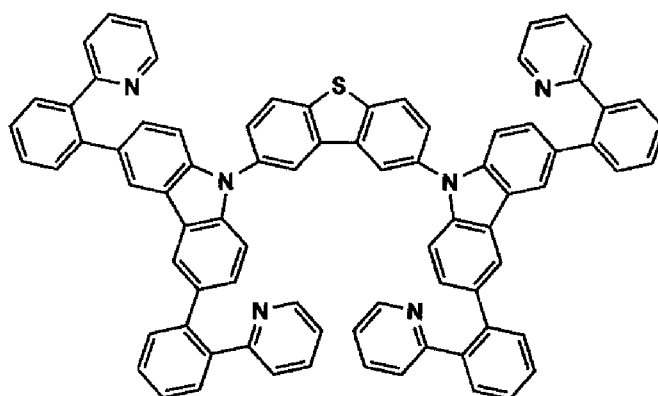
[化34]



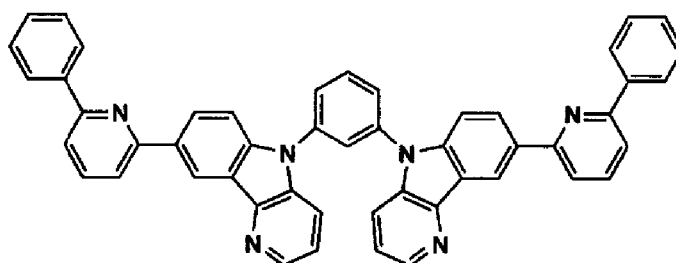
[0314]

[化35]

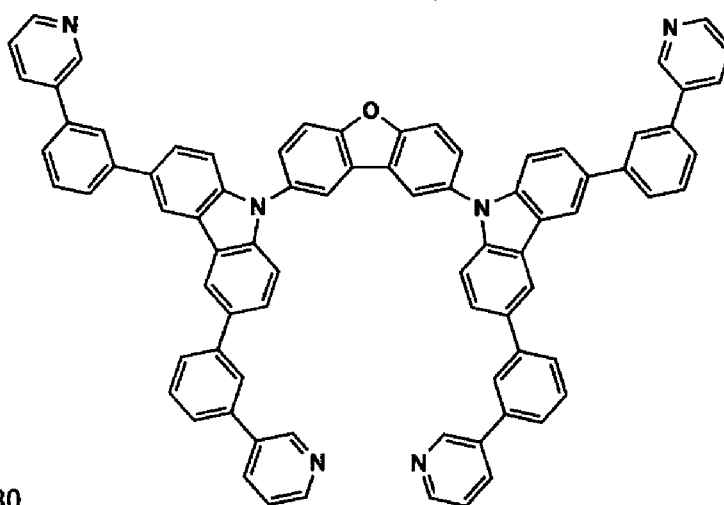
77



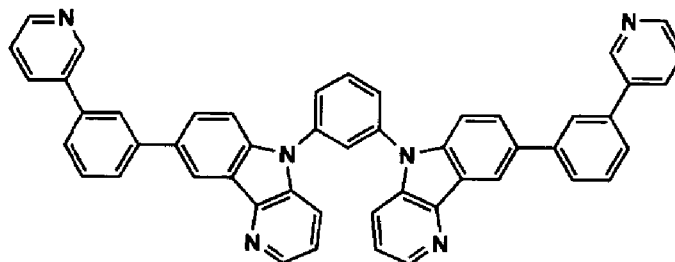
78



79

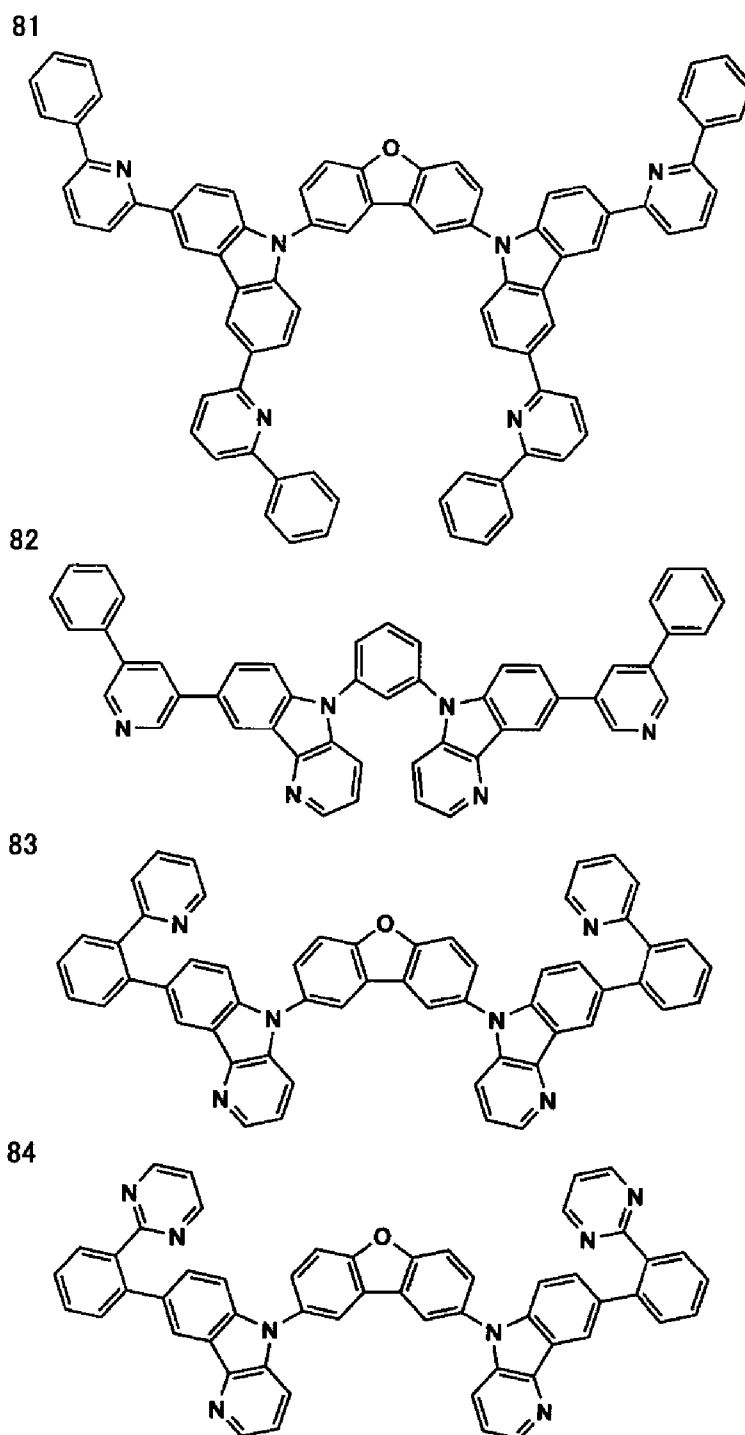


80



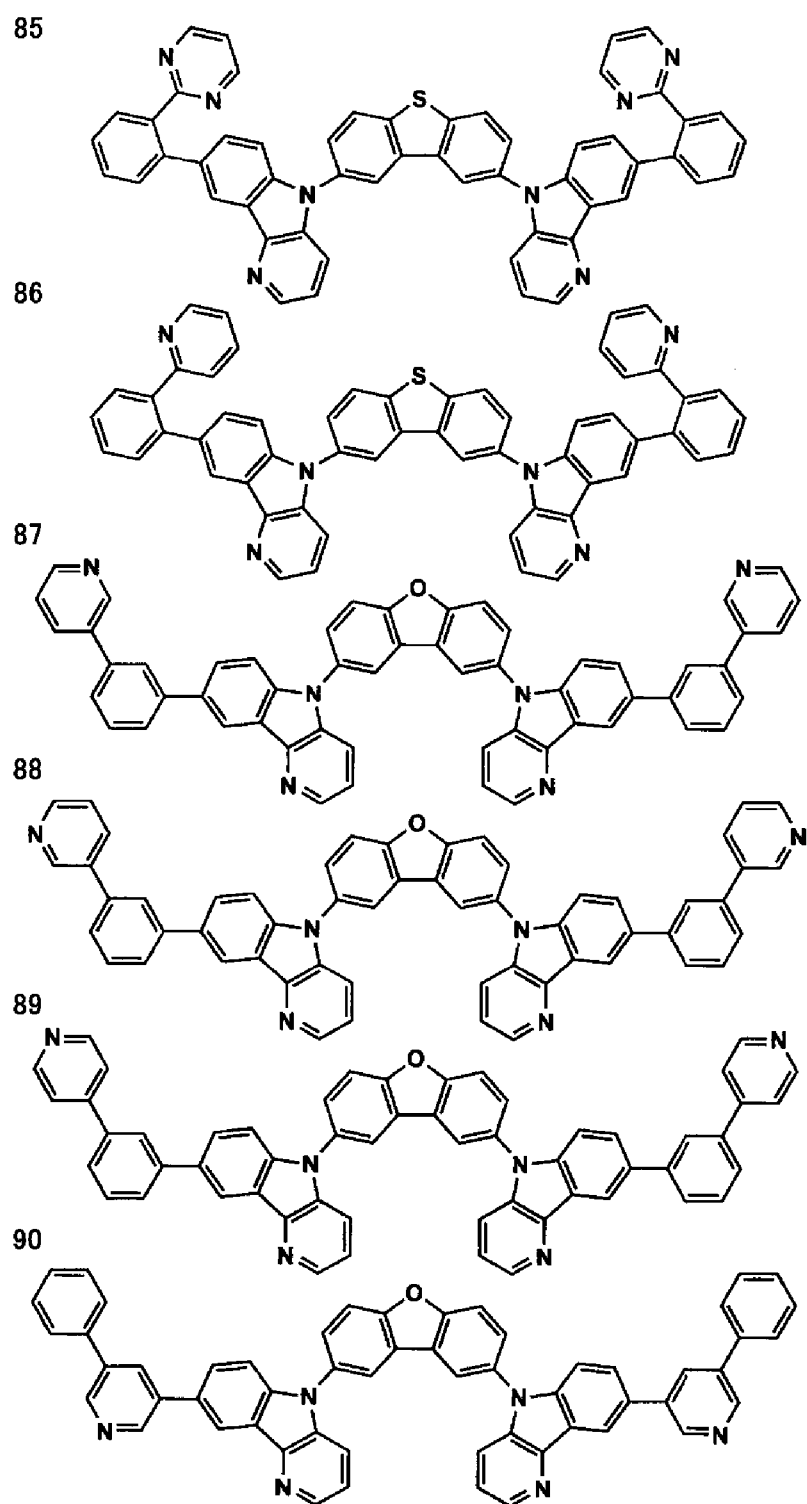
[0315]

[化36]



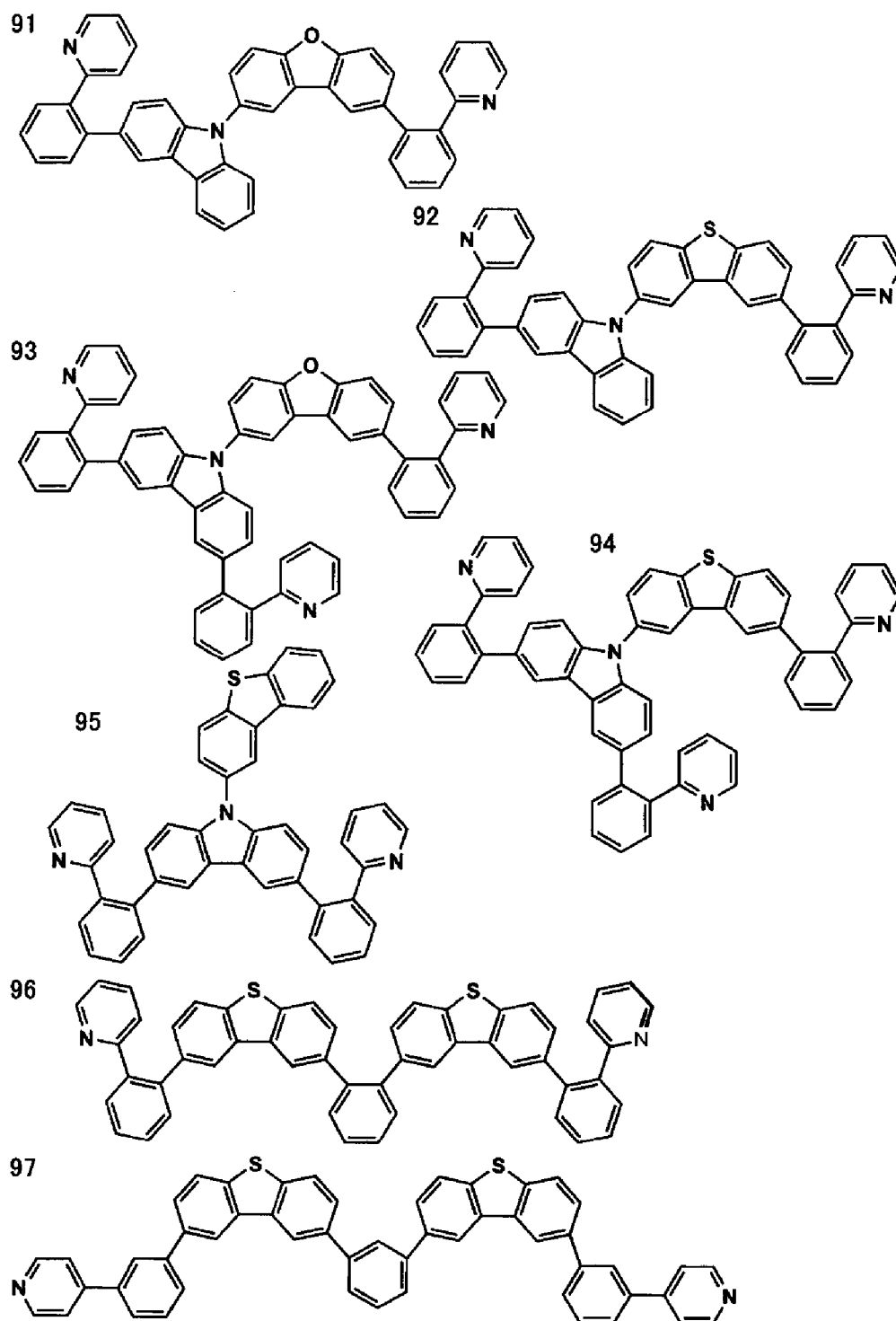
[0316]

[化37]



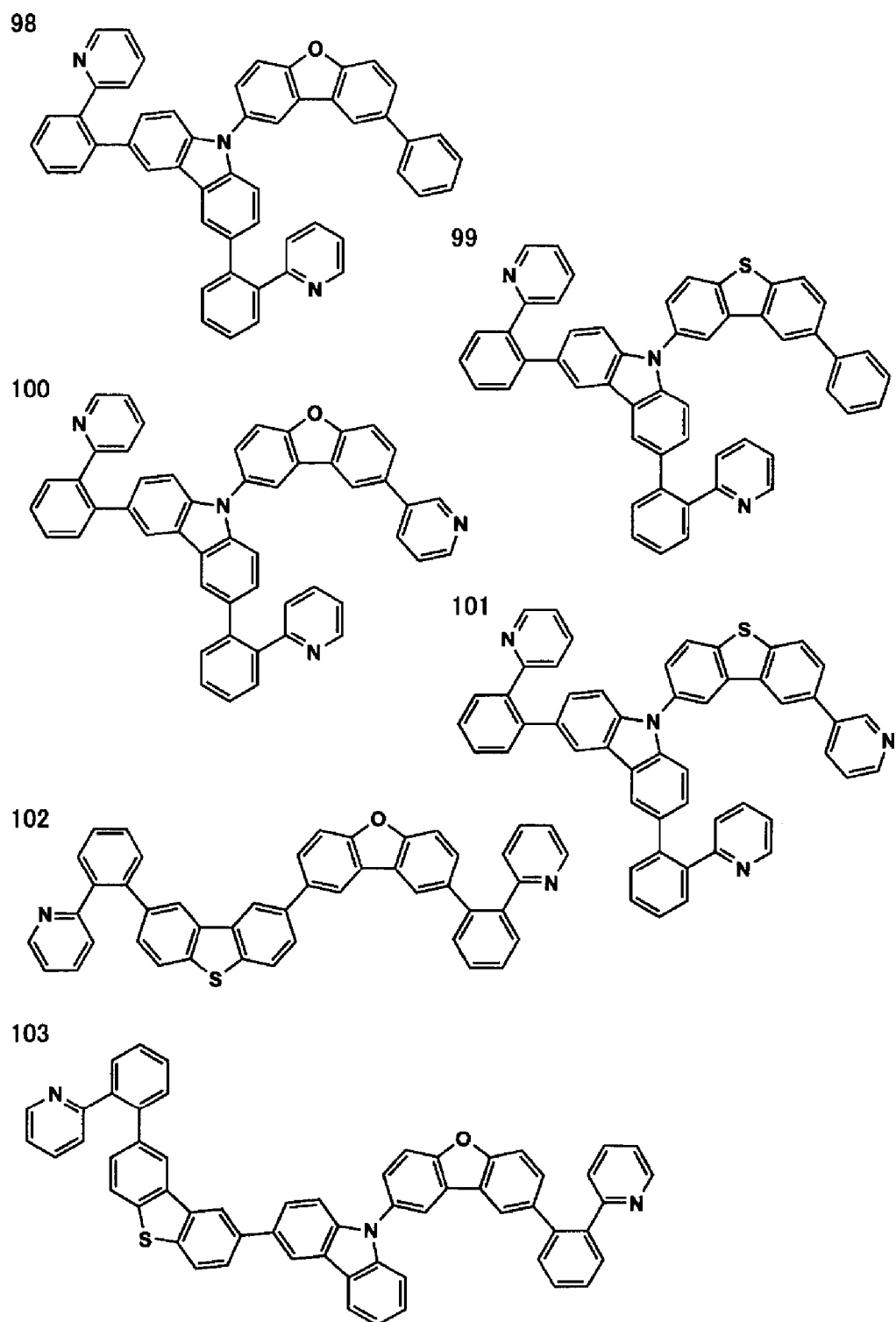
[0317]

[化38]



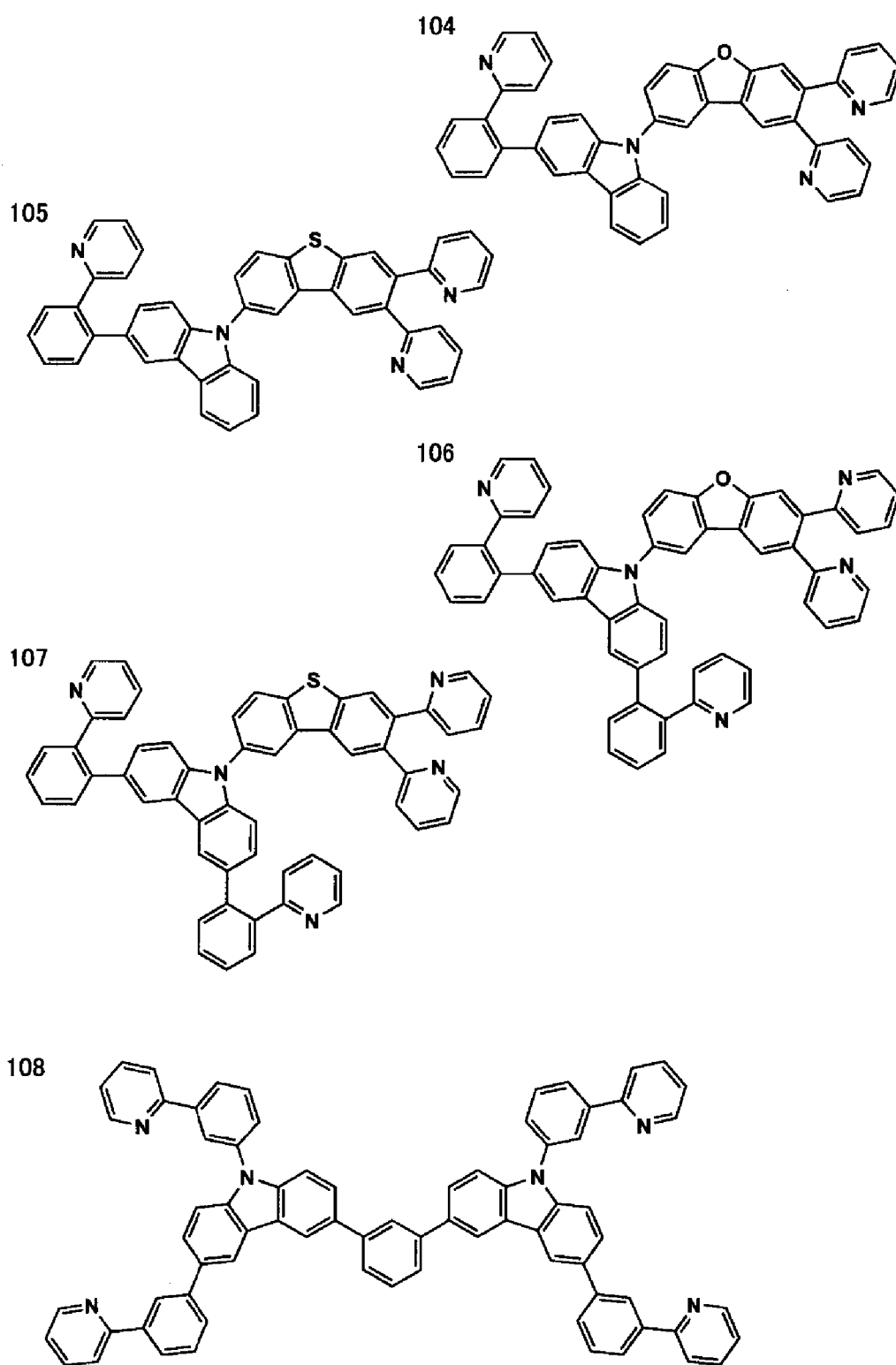
[0318]

[化39]



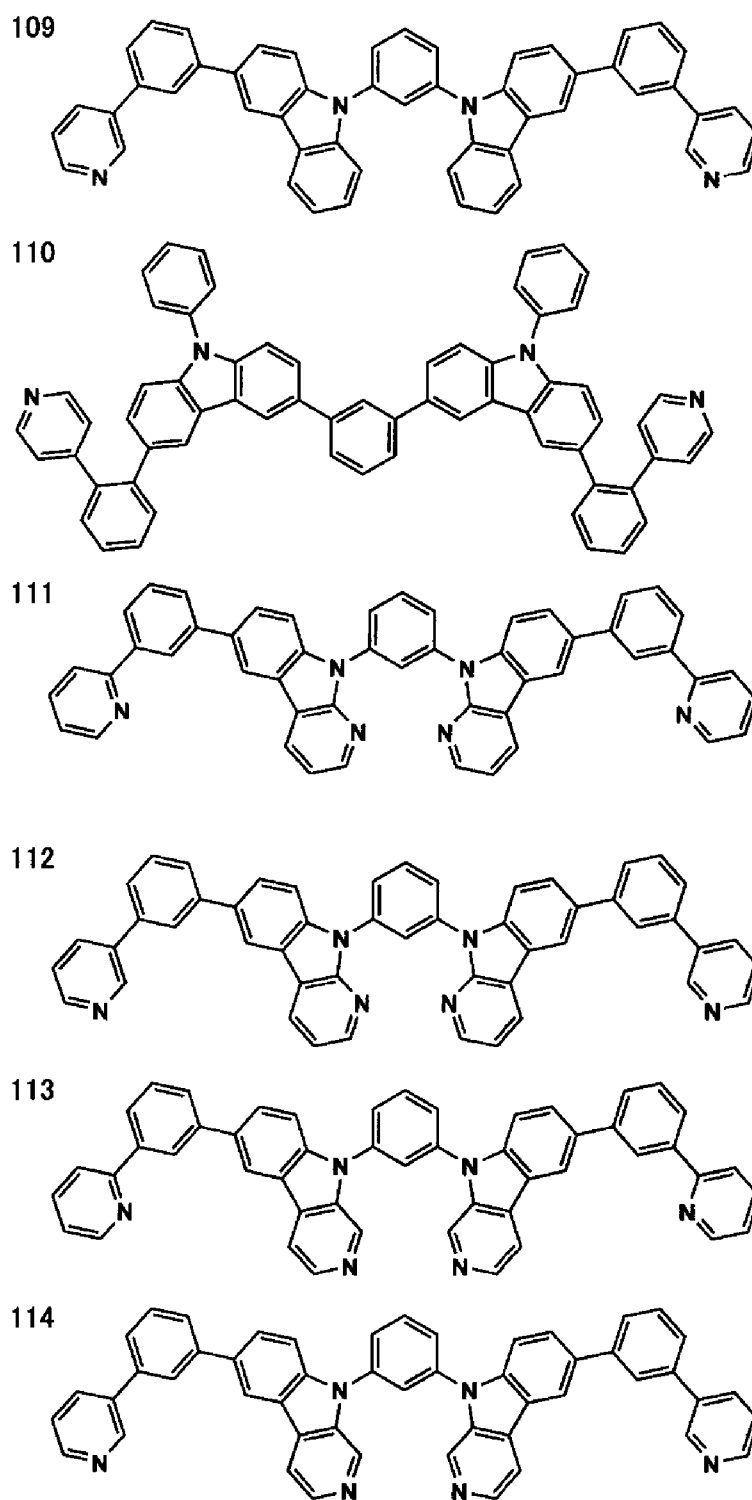
[0319]

[化40]



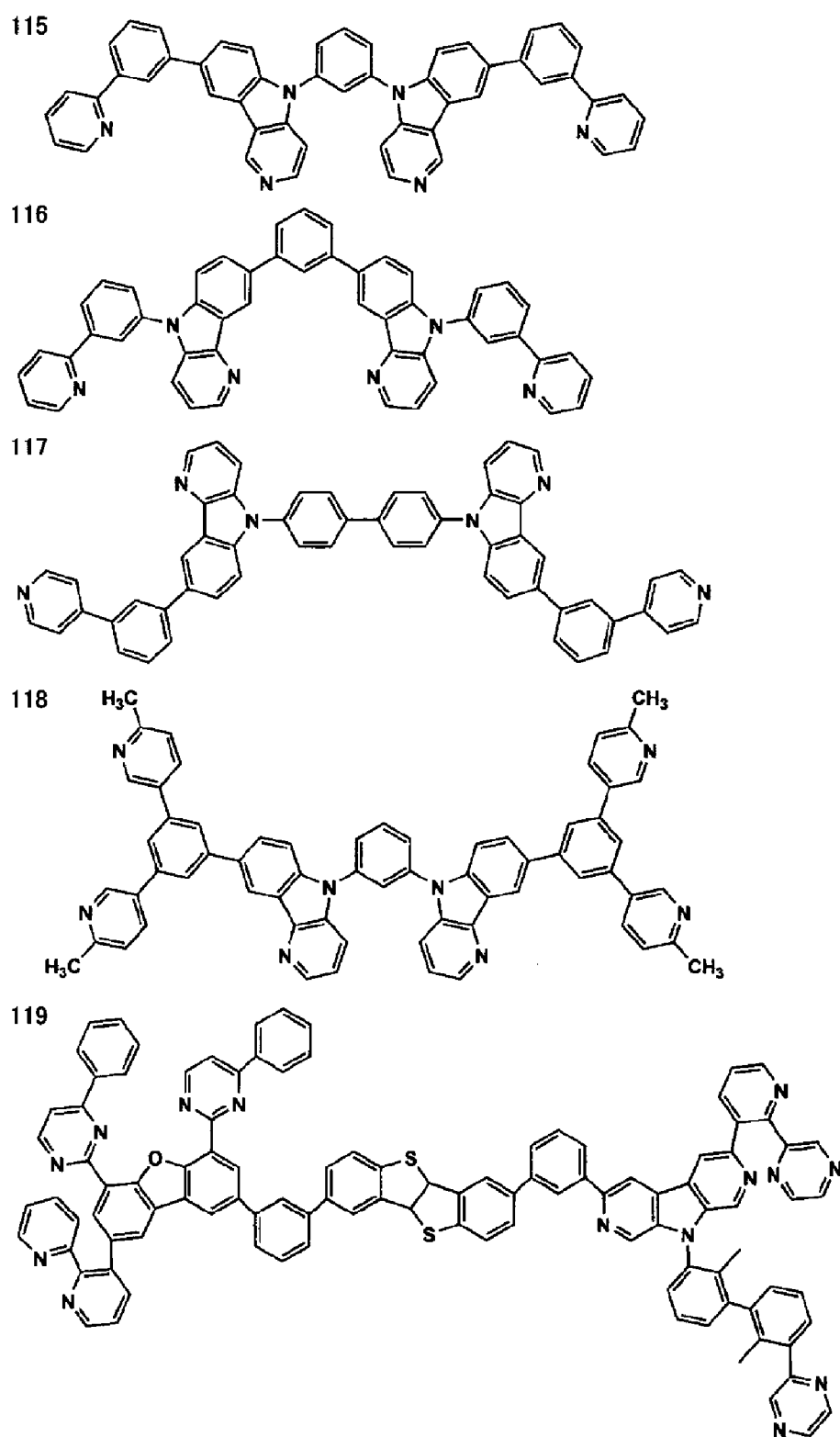
[0320]

[化41]



[0321]

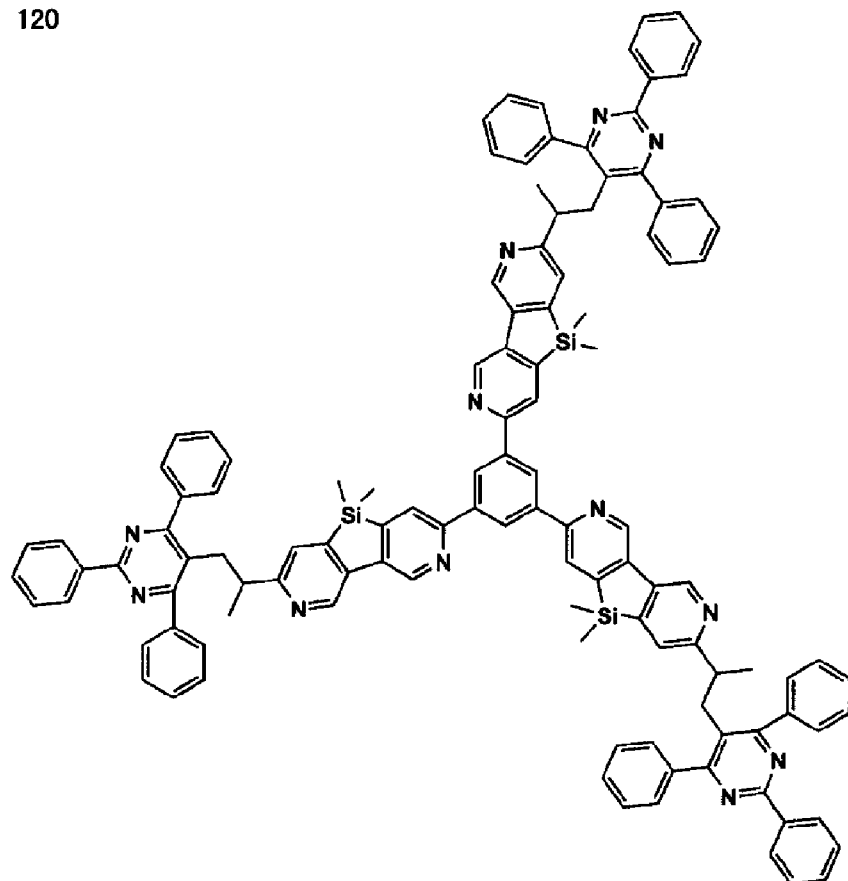
[化42]



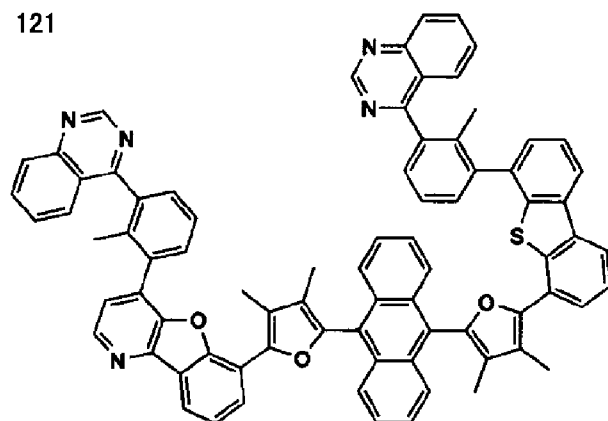
[0322]

[化43]

120

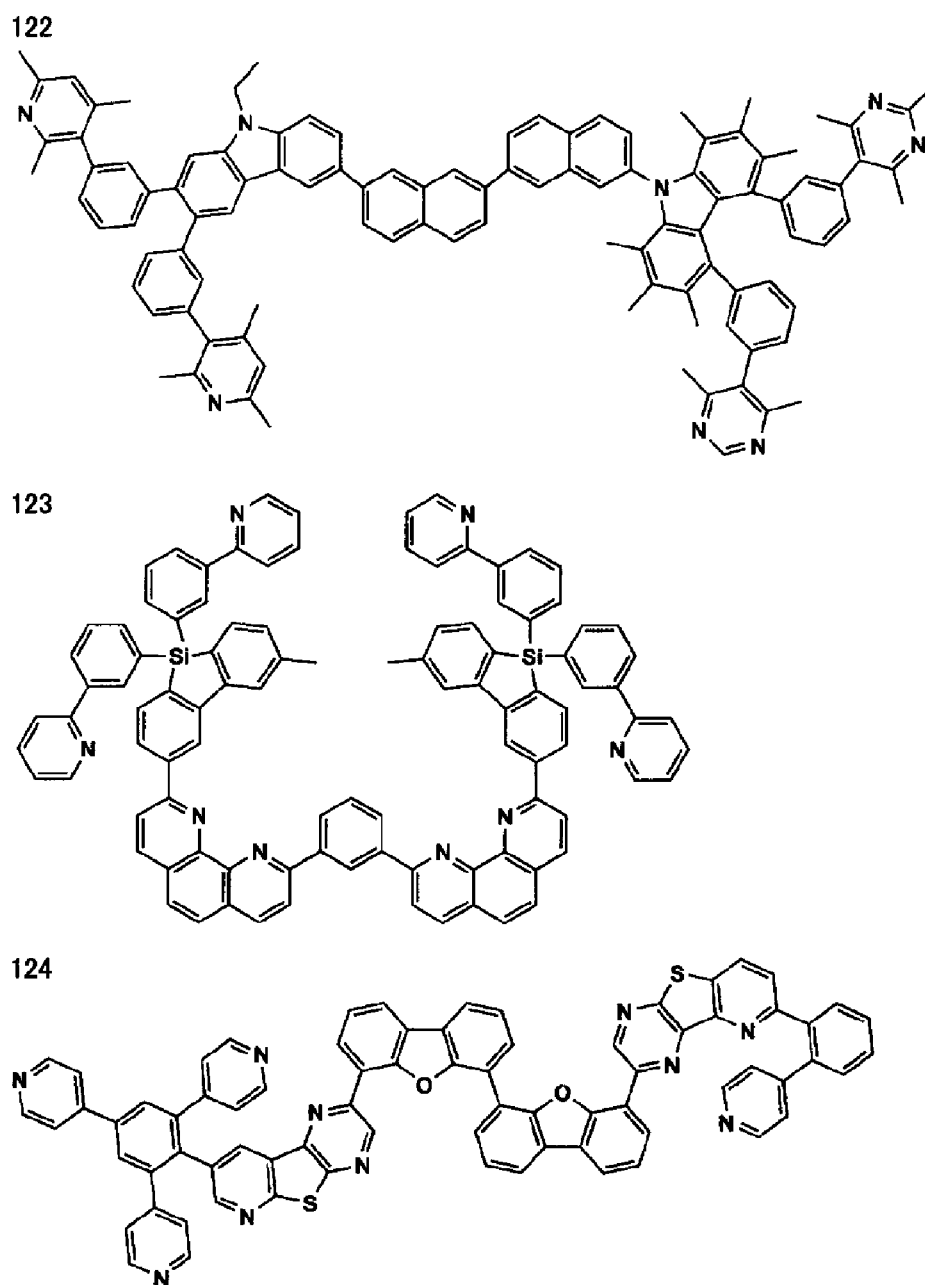


121



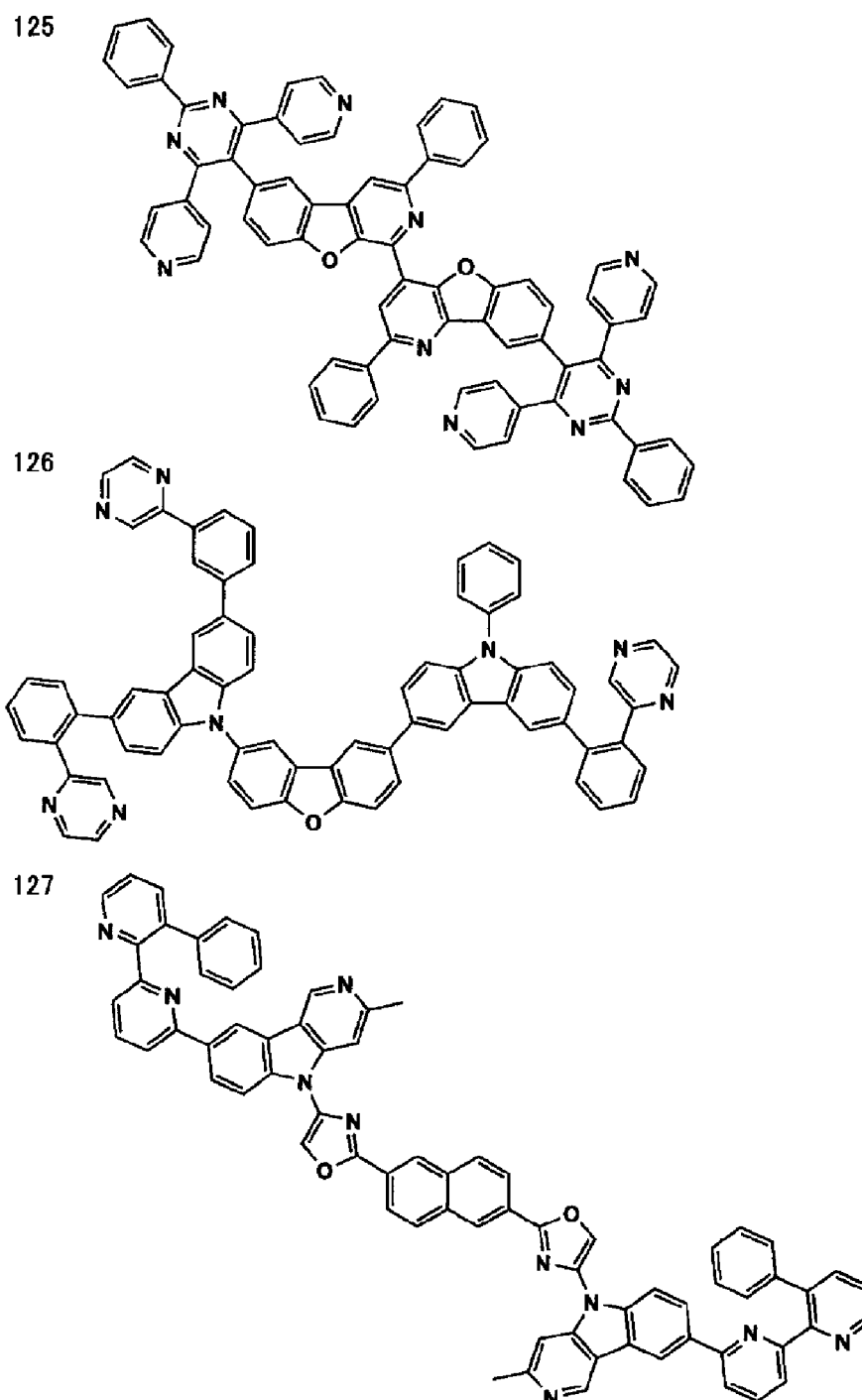
[0323]

[化44]



[0324]

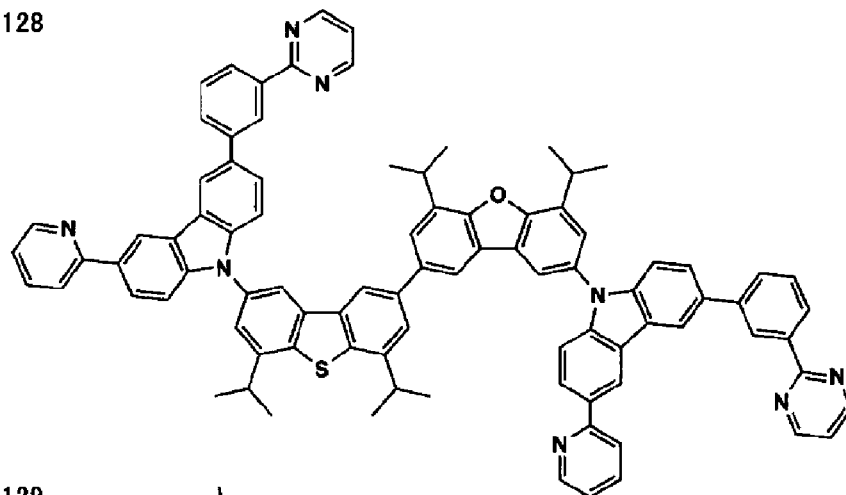
[化45]



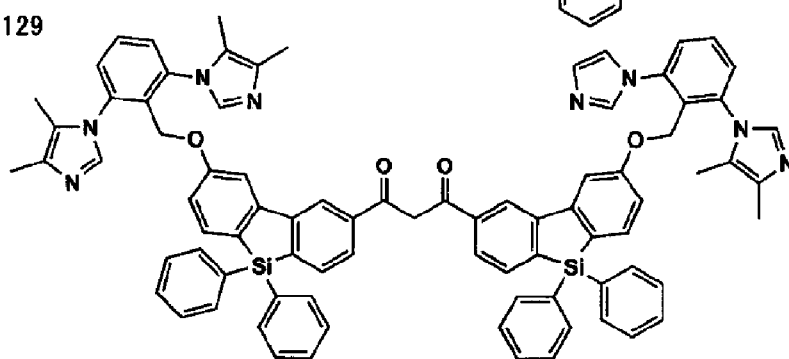
[0325]

[化46]

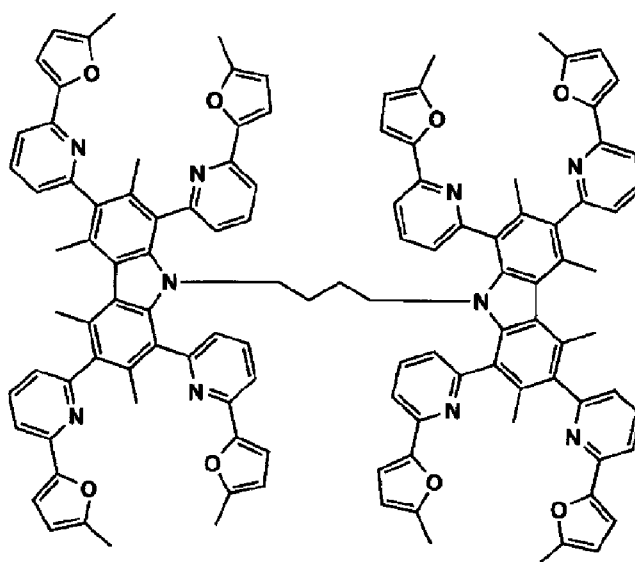
128



129

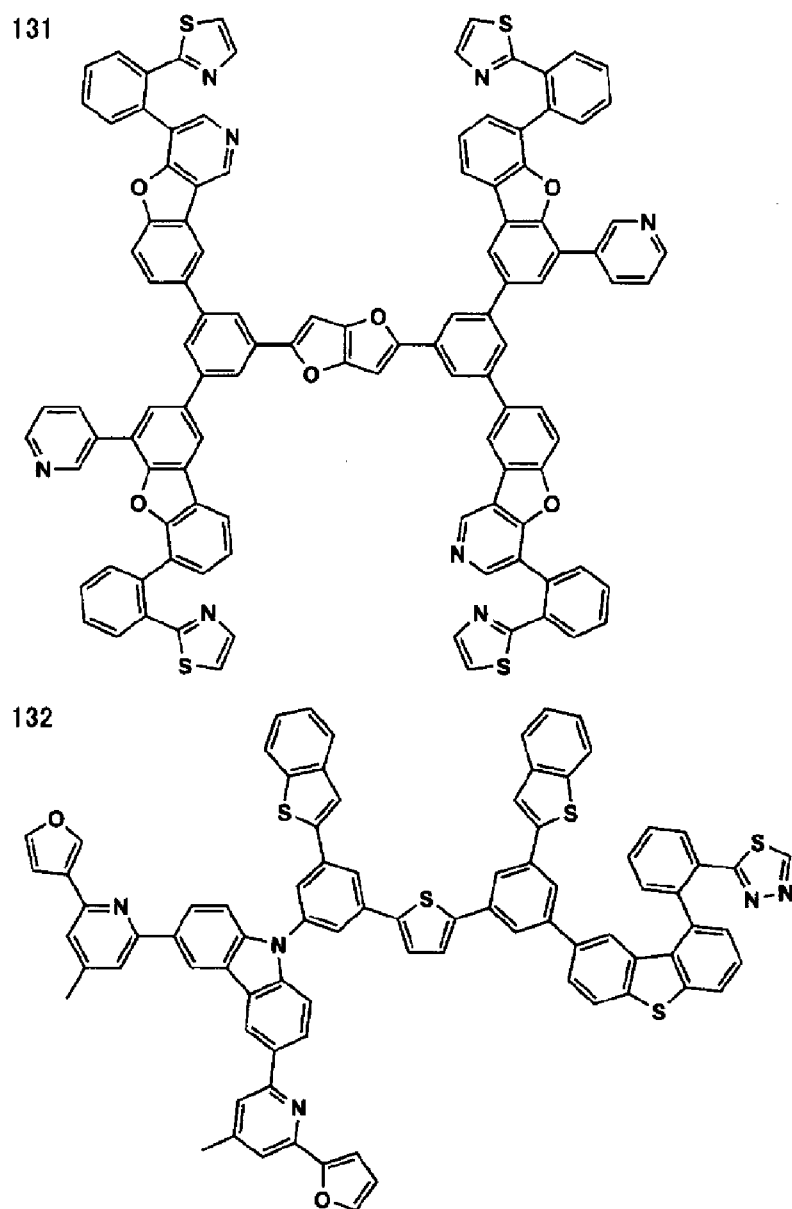


130



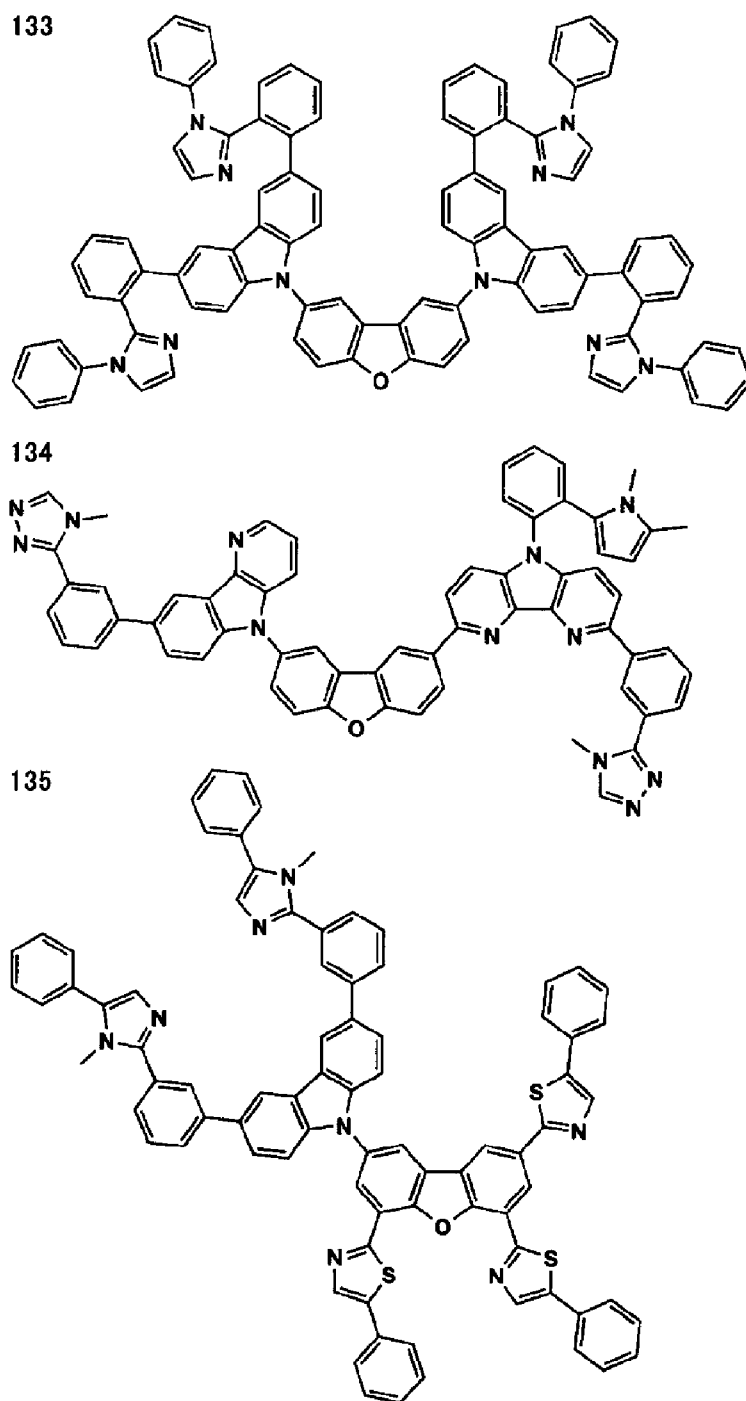
[0326]

[化47]



[0327]

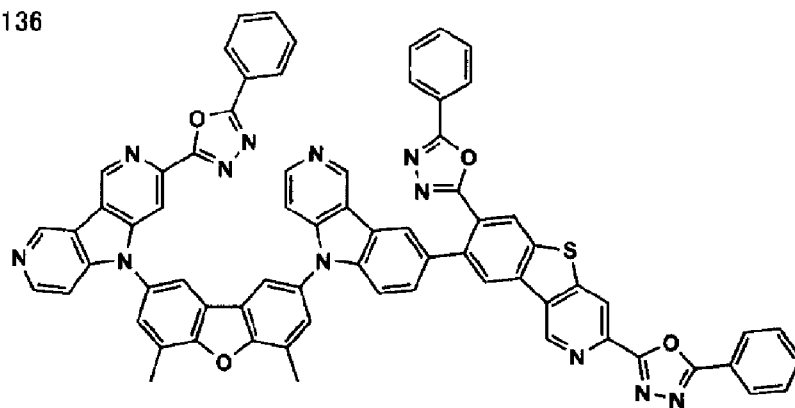
[化48]



[0328]

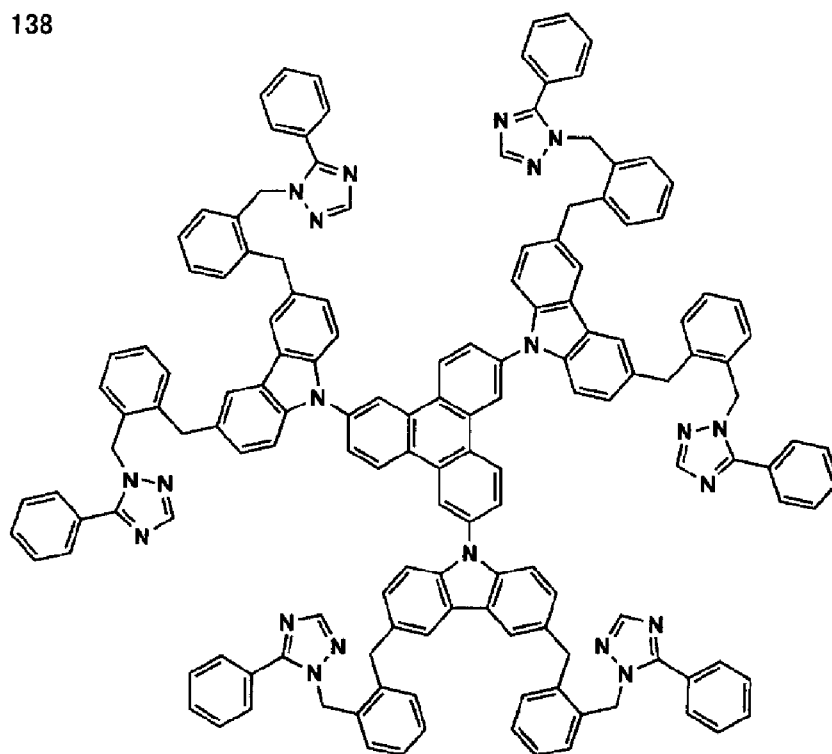
[化49]

136

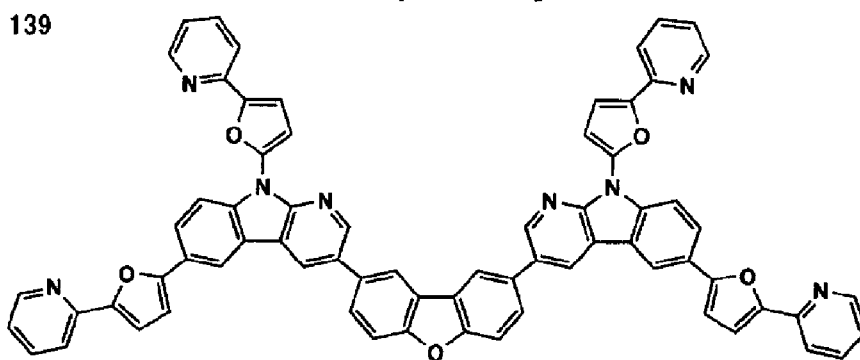


[化50]

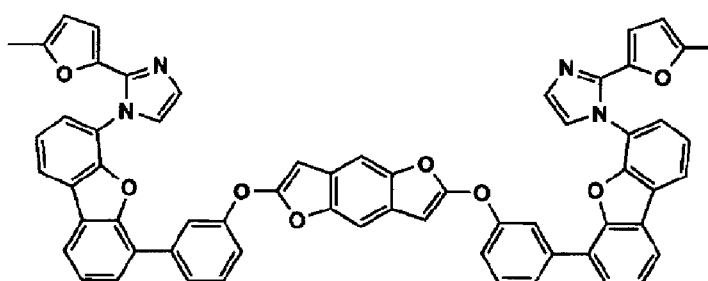
138



139

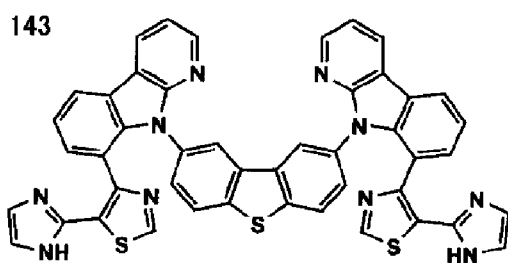
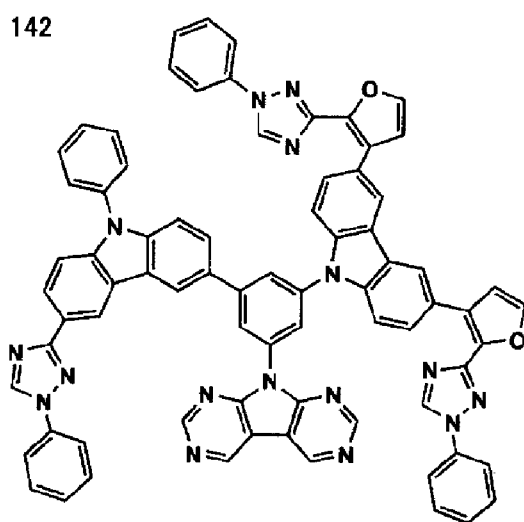
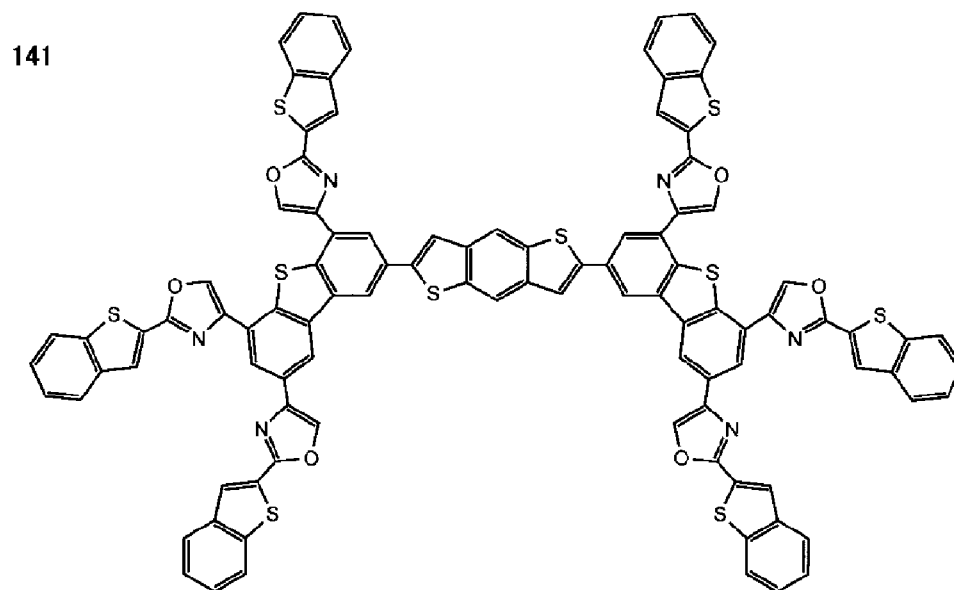


140



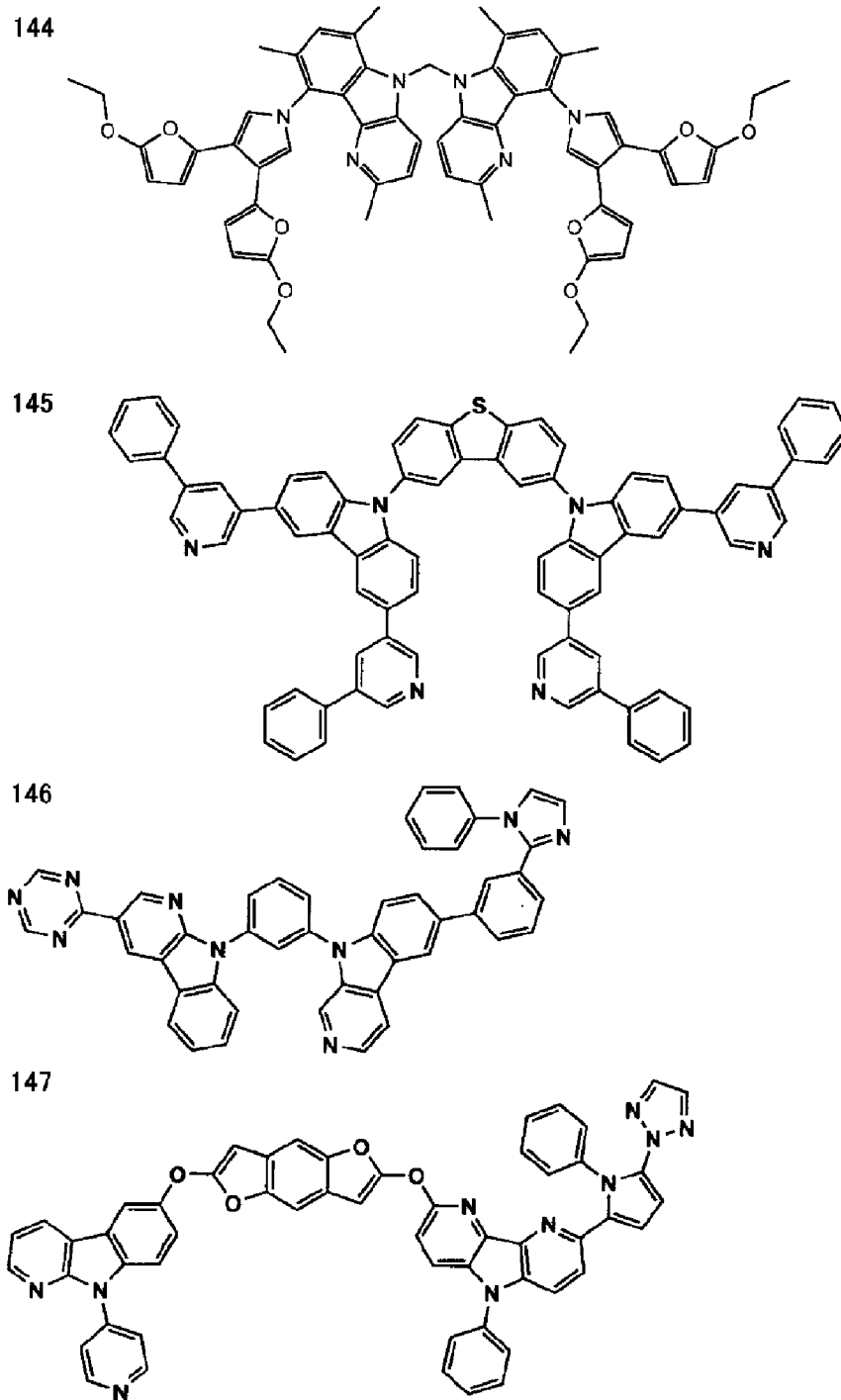
[0330]

[化51]



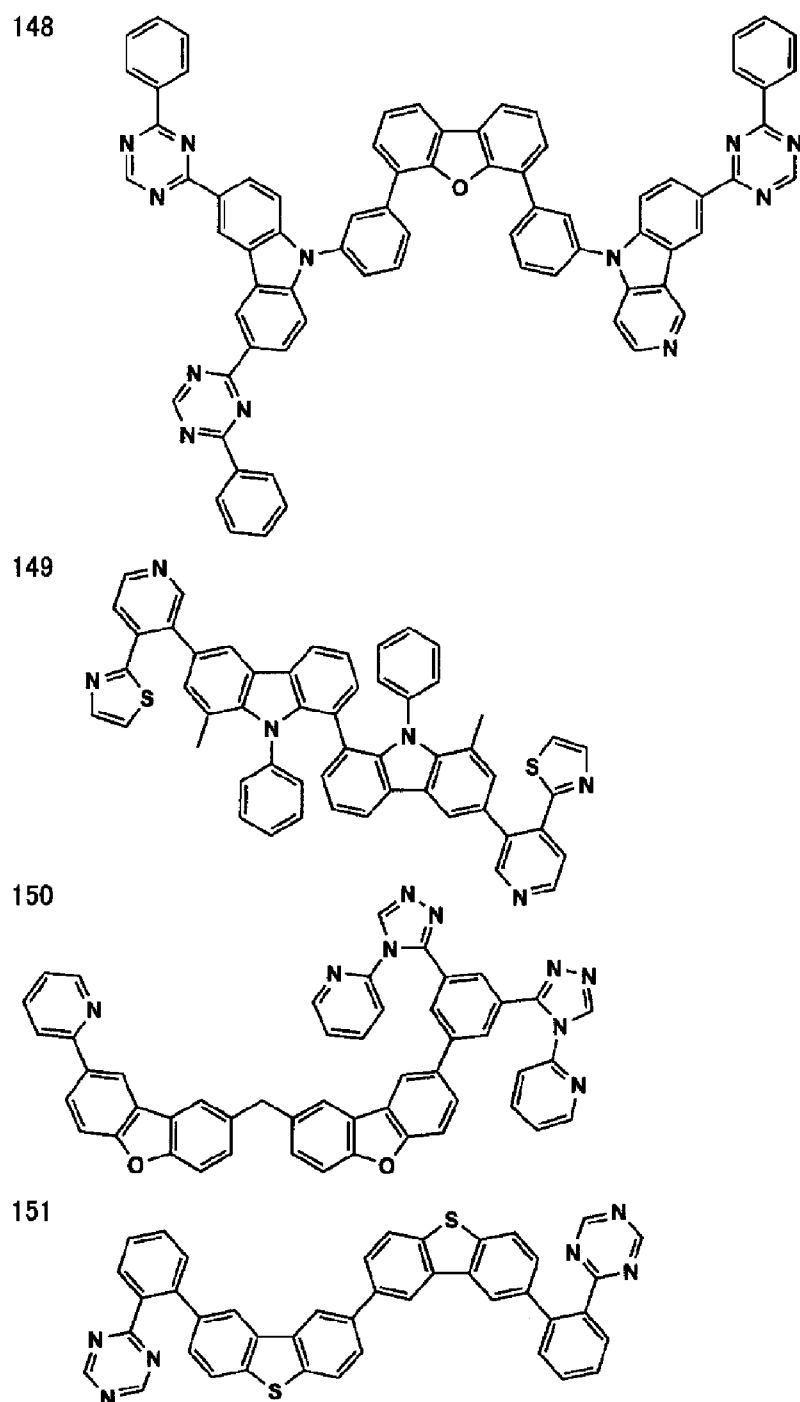
[0331]

[化52]



[0332]

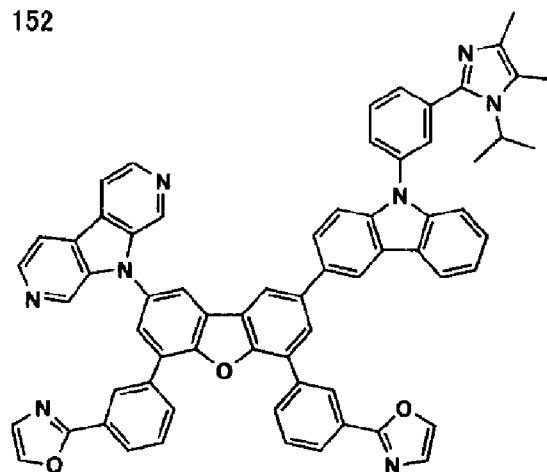
[化53]



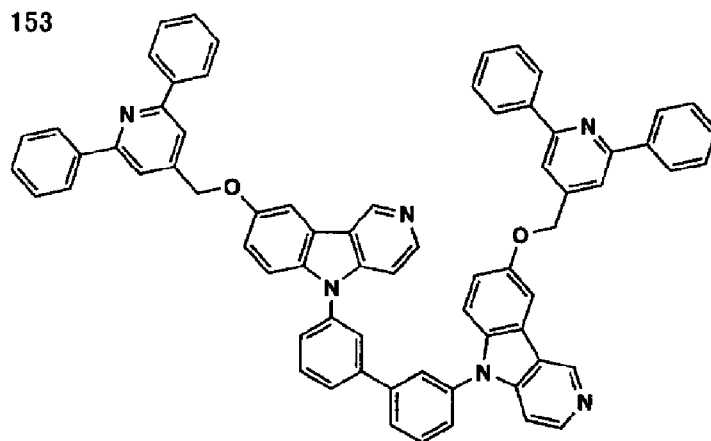
[0333]

[化54]

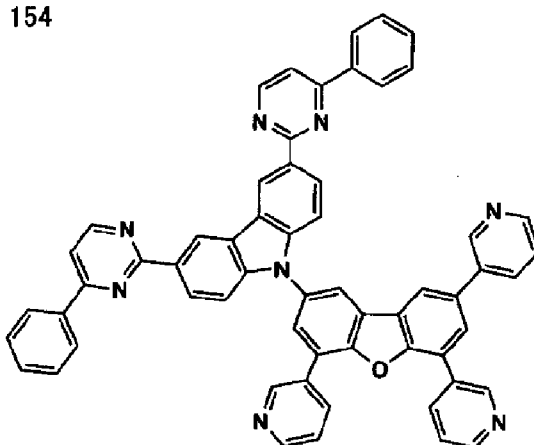
152



153



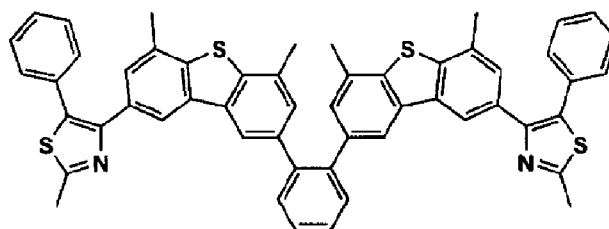
154



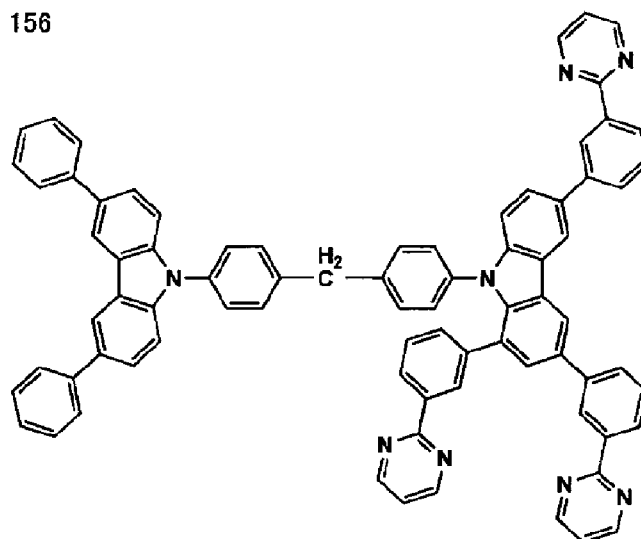
[0334]

[化55]

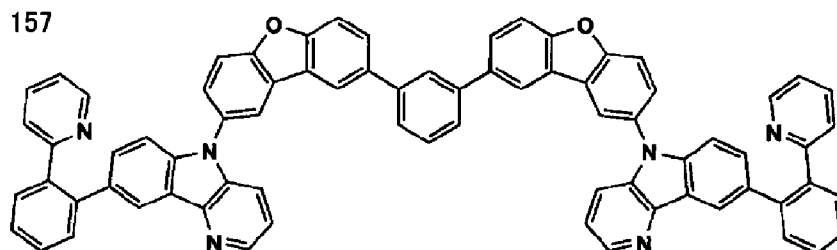
155



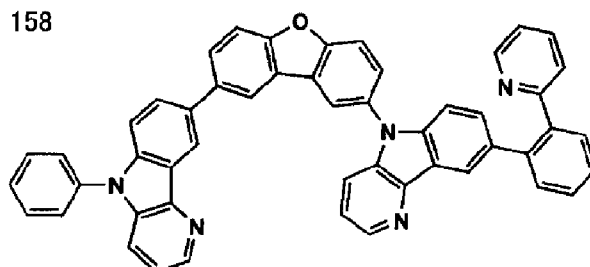
156



157



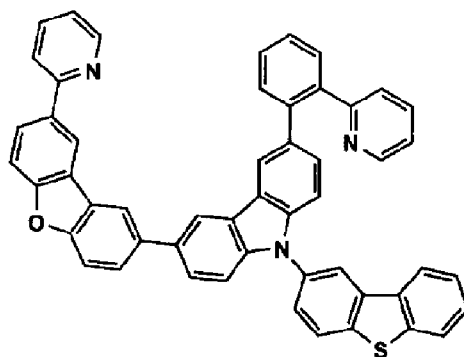
158



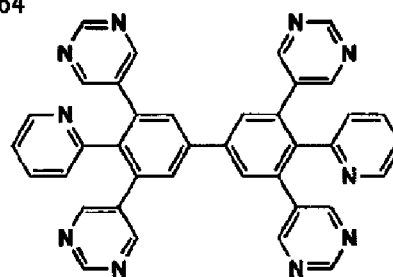
[0335]

[化57]

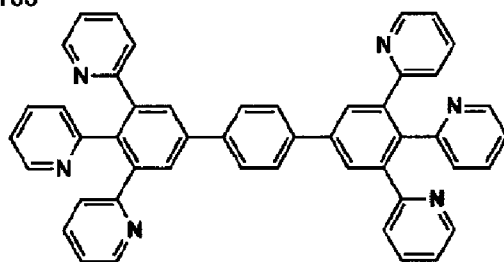
163



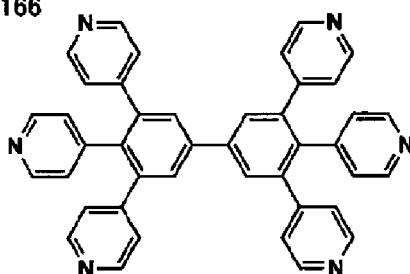
164



165

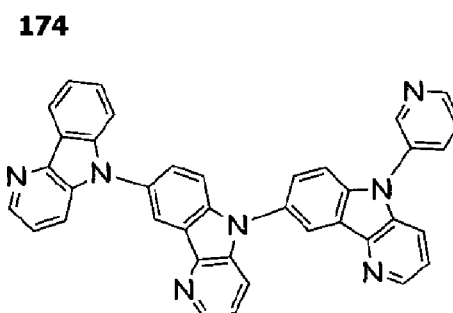
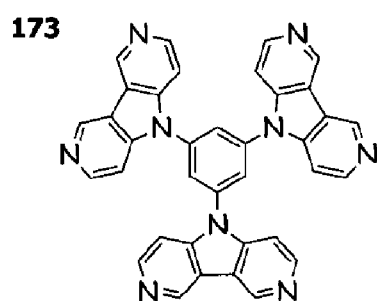
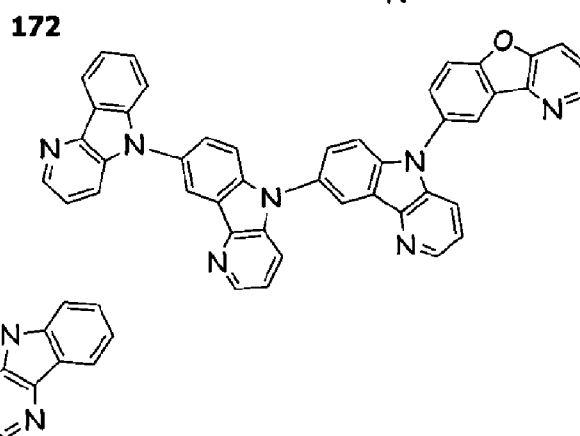
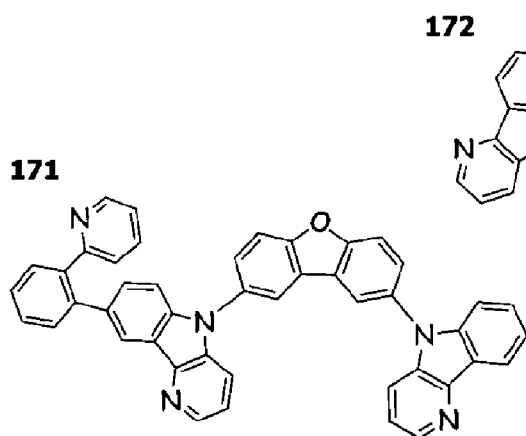
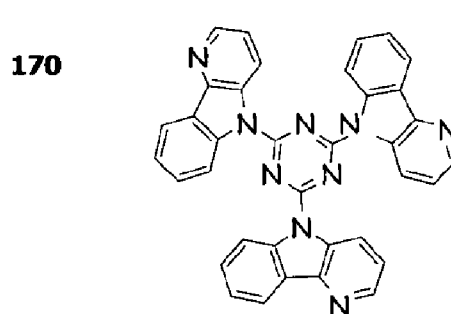
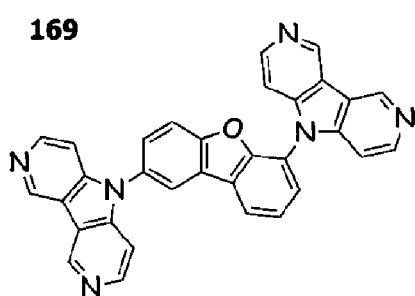
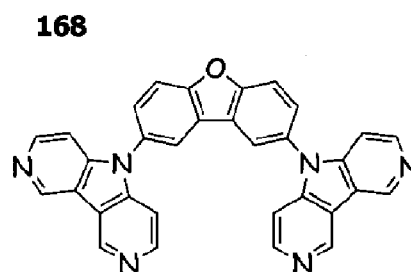
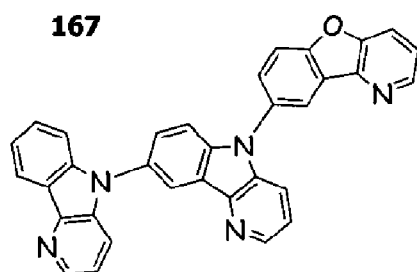


166



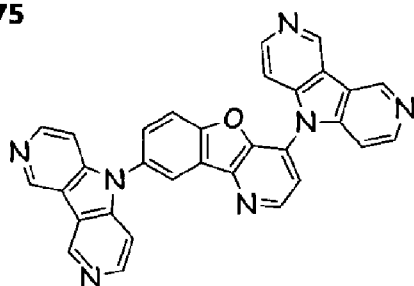
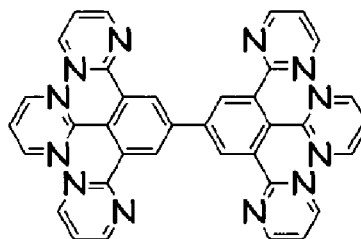
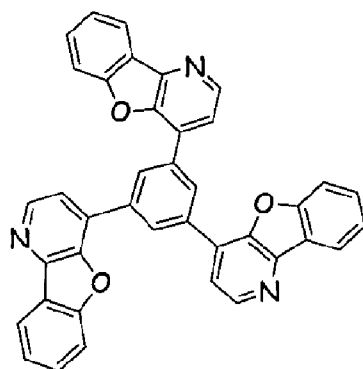
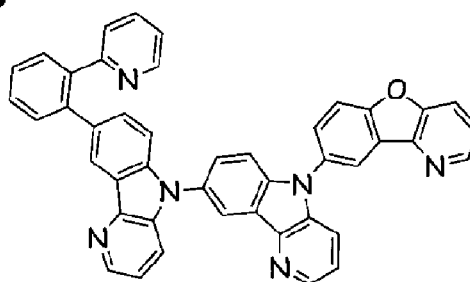
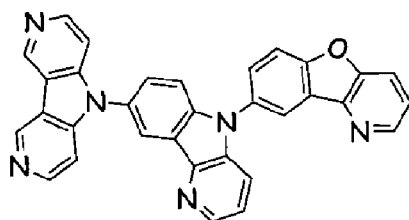
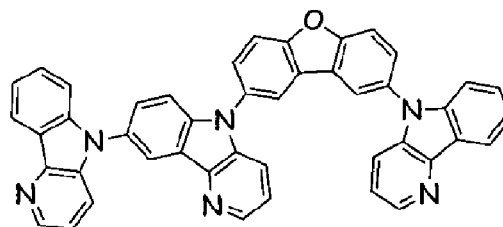
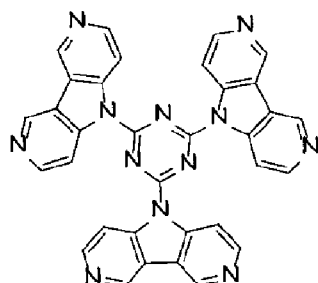
[0337]

[化58]



[0338]

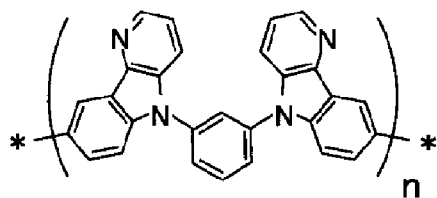
[化59]

175**176****177****178****179****180****181**

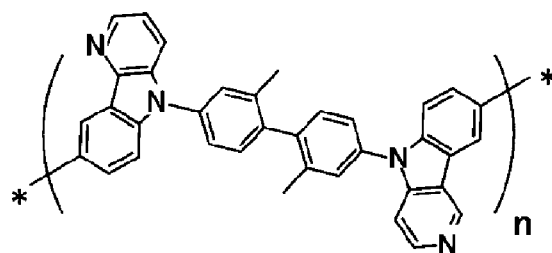
[0339]

[化60]

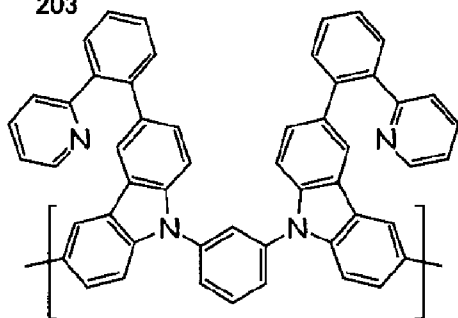
201



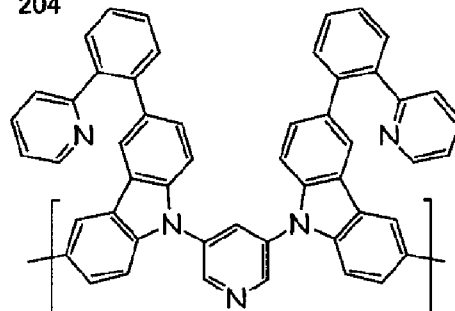
202



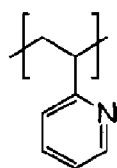
203



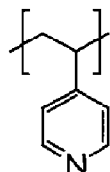
204



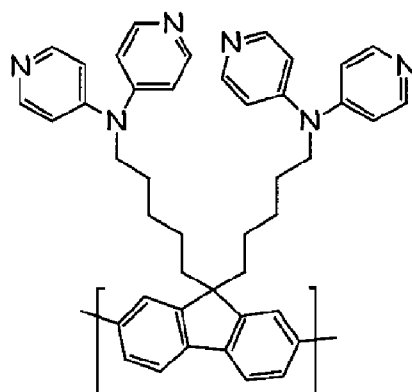
205



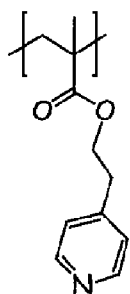
206



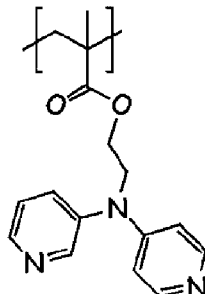
207



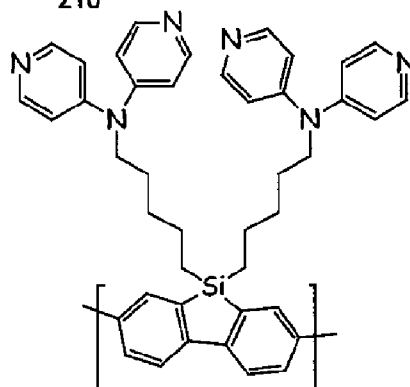
208



209

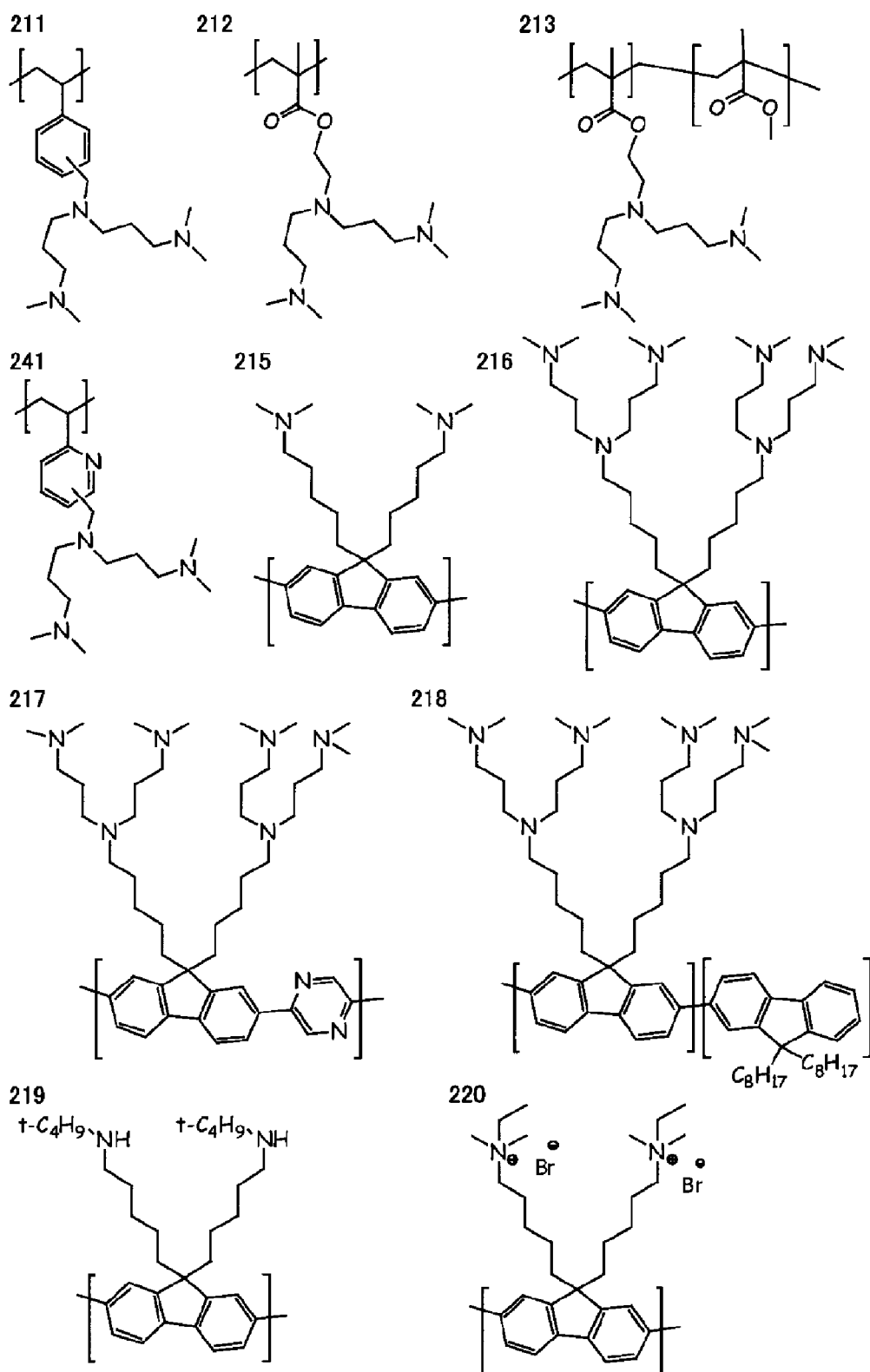


210



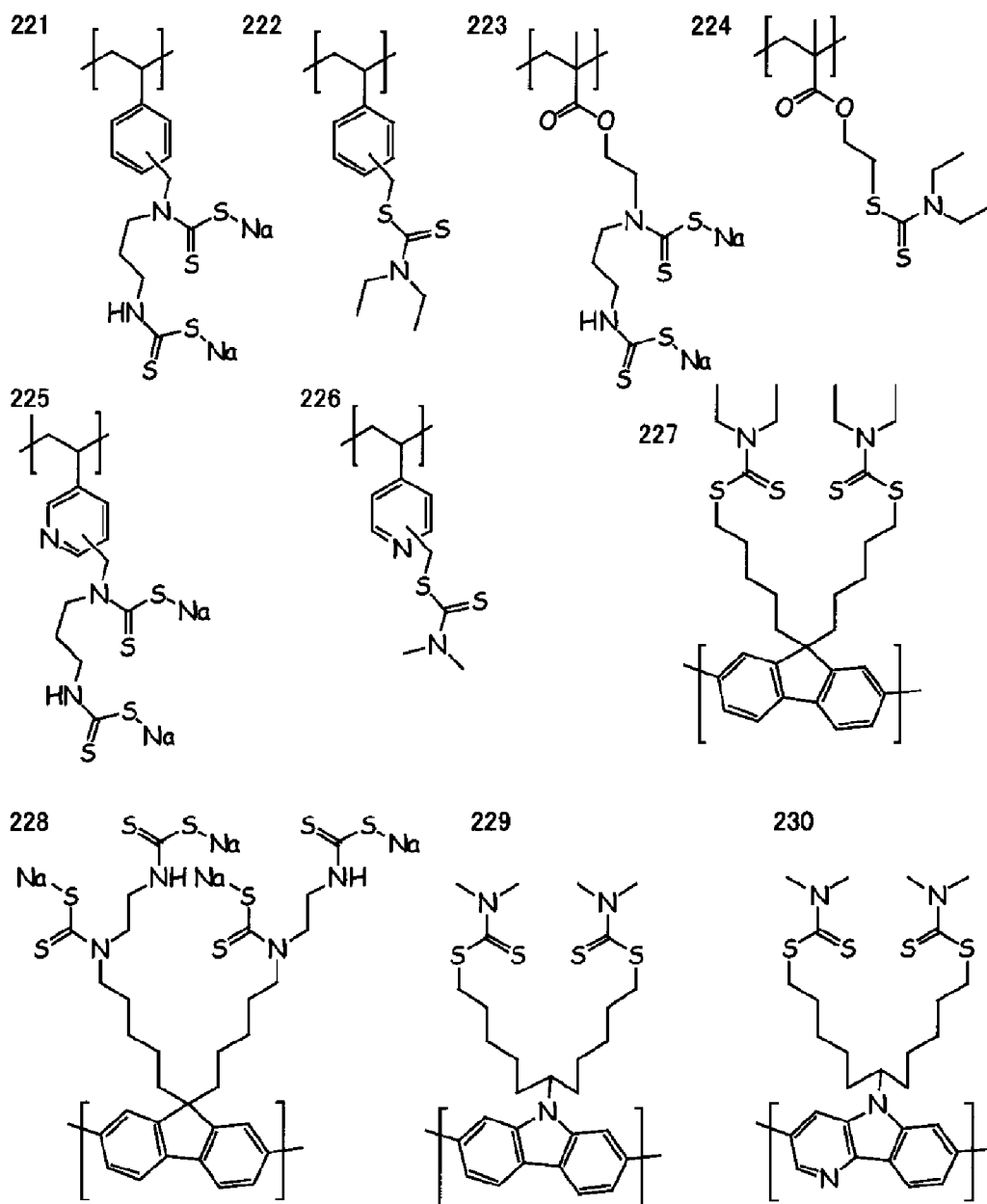
[0340]

[化61]



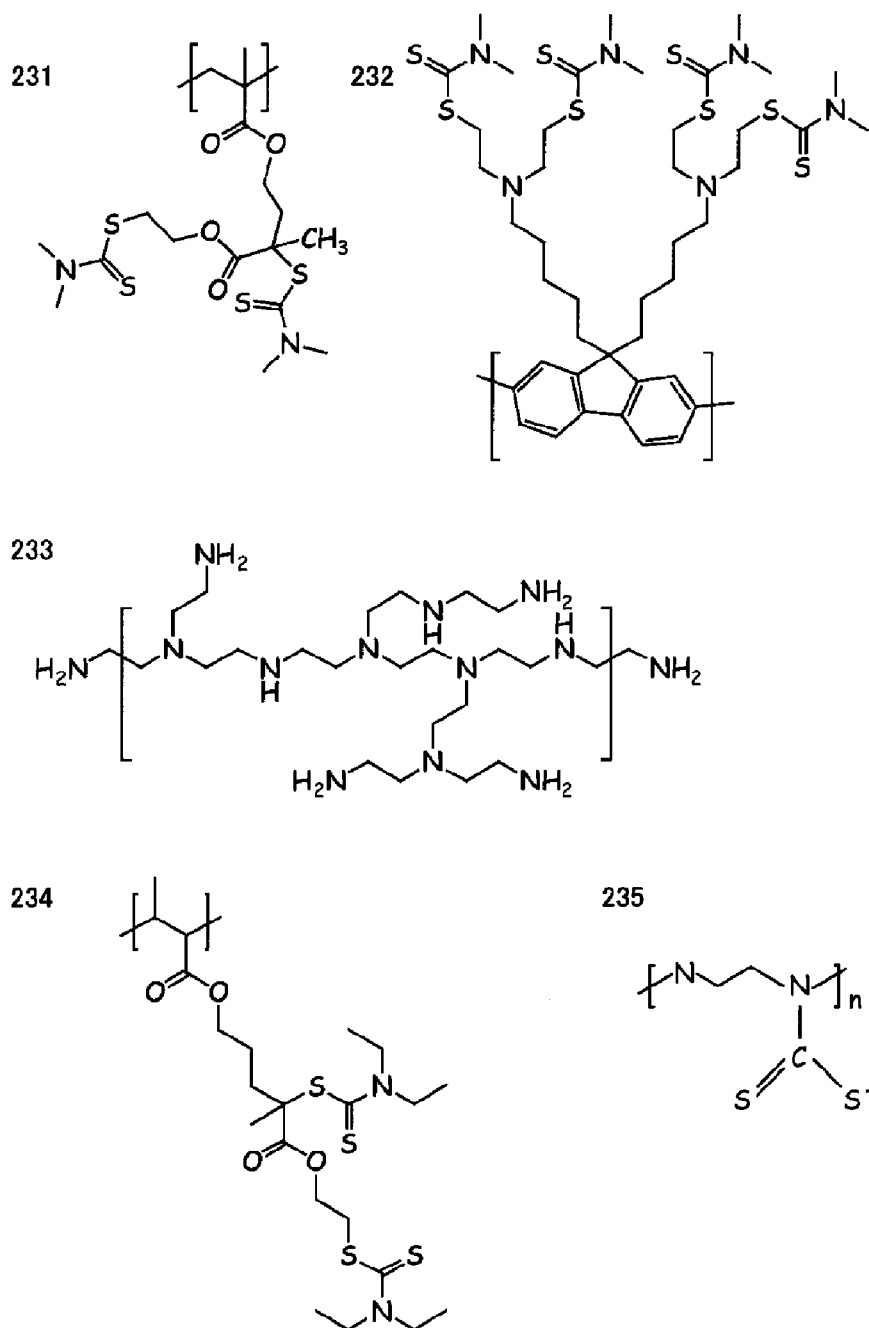
[0341]

[化62]



[0342]

[化63]



実施例 1

[0343] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

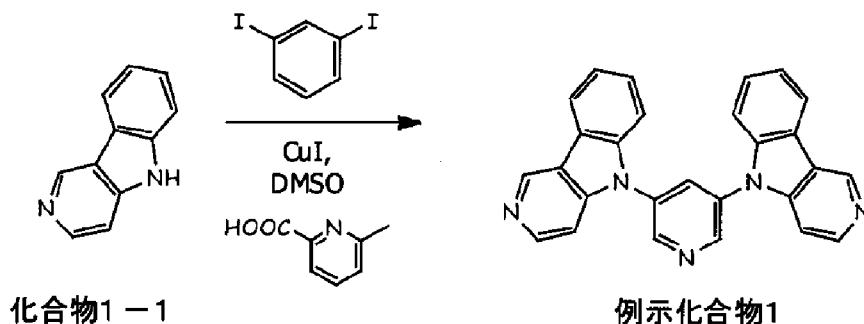
[0344] 《例示化合物の合成》

先ず、上記例示化合物のうちの幾つかについて、その合成例を示す。

[0345] [例示化合物 1 の合成]

特開 2010-235575 号公報を参考とし、下記の合成式に従って例示化合物 1 を合成した。

[0346] [化64]



[0347] 先ず、窒素気流下において、アルドリッチ社製 1, 3-ジヨードベンゼン : 460 mg (1.4 mmol)、上記化合物 1-1 : 470 mg (2.8 mmol)、DMSO : 15 ml、磷酸カリウム : 0.89 g (4.2 mmol) を加えた溶液を作製し、この溶液を 10 分攪拌した。なお、上記化合物 1-1 は、特開 2010-235575 を参考として合成したものを利用した。

[0348] 次に、攪拌した溶液に対して、CuI : 53 mg (0.28 mmol)、6-メチルピコリン酸 (0.56 mmol) を加え、125℃で 7 時間加熱した。その後、溶液を水冷し、水冷下において水 5 ml を加えて 1 時間攪拌した。次いで、溶液中に析出した粗成物を濾過し、さらにヘプタン : トルエン = 9 : 1 ~ 3 : 1 の溶離液でカラム精製し、その後 o-ジクロロベンゼン / アセトニトリルで再結晶化し、例示化合物 1 を 470 mg (収率 82%) 得

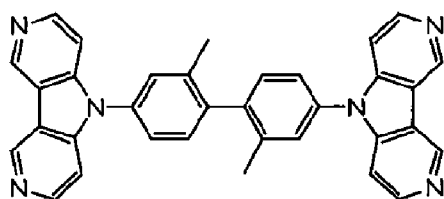
た。

[0349] [例示化合物 10 の合成]

特開 2008-69122 号を参考として下記例示化合物 10 を合成した

。

[0350] [化65]

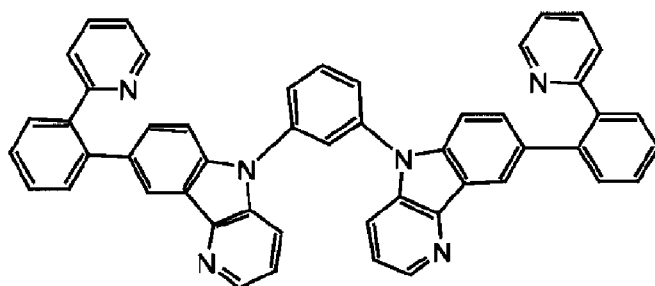


例示化合物10

[0351] [例示化合物 13 の合成]

特開 2010-235575 の段落 [0038] ~ [0040] を参考として下記例示化合物 13 を合成した。

[0352] [化66]



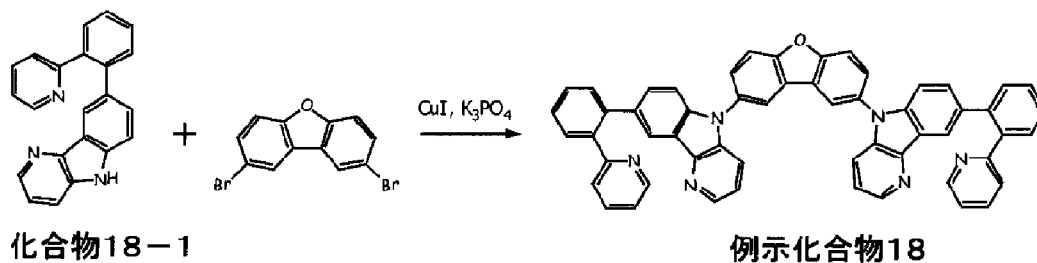
例示化合物13

[0353] [例示化合物 18 の合成]

下記の合成式にしたがって例示化合物 18 を合成した。

[0354]

[化67]



[0355] 先ず、窒素気流下において、アルドリッチ社製 2, 8-ジブロモジベンゾフラン：0.46 g (1.4 mmol)、化合物18-1：0.90 g (2.8 mmol)、DMSO：15 ml、磷酸カリウム：0.89 g (4.2 mmol)を加えた溶液を作製し、この溶液を10分攪拌した。なお、上記化合物18-1は、特開2010-235575を参考として合成したものをを用いた。

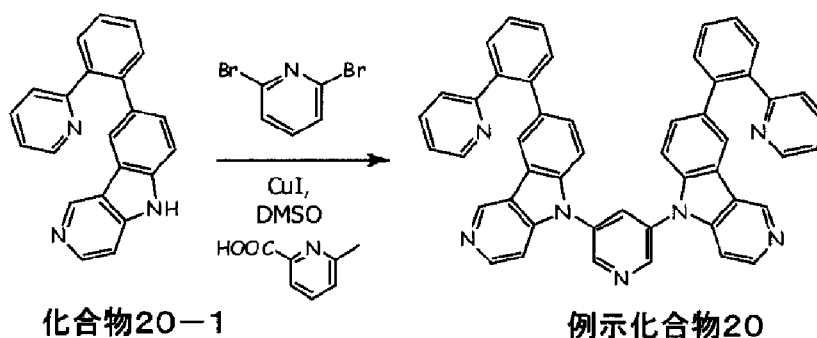
[0356] 次に、攪拌した溶液に対して、CuI：53 mg (0.28 mmol)、6-メチルピコリン酸 (0.56 mmol)を加え、125℃で7時間加熱した。その後、溶液を水冷し、水冷下において水5 mlを加え1時間攪拌した。次いで、溶液中に析出した粗成物を濾過し、さらにヘプタン：トルエン＝4：1～1：1の溶離液でカラム精製し、o-ジクロロベンゼン／アセトニトリルで再結晶化し、例示化合物18を0.80 g (収率71%)得た。

[0357] [例示化合物20の合成]

特開2010-235575を参考とし、下記の合成式にしたがって例示化合物20を合成した。

[0358]

[化68]



[0359] 先ず、窒素気流下において、アルドリッチ社製 2, 6-ジブロモピリジン : 0.33 g (1.4 mmol)、化合物 20-1 : 0.90 g (2.8 mmol)、DMSO : 15 ml、磷酸カリウム : 0.89 g (4.2 mmol) を加えた溶液を作製し、この溶液を 10 分攪拌した。なお、上記化合物 20-1 は、特開 2010-235575 を参考として合成したものを用了。

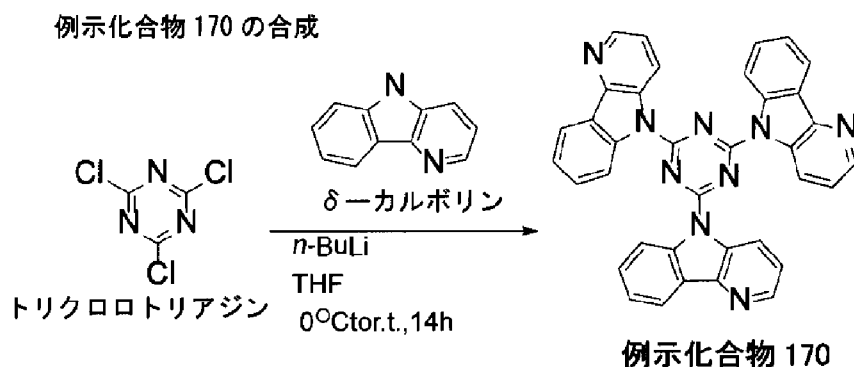
[0360] 次に、攪拌した溶液に対して、CuI : 53 mg (0.28 mmol)、6-メチルピコリン酸 (0.56 mmol) を加え、125℃付近で 7 時間加熱した。その後、溶液を水冷し、水冷下において水 5 ml を加え 1 時間攪拌した。次いで、溶液中に析出した粗成物を濾過し、さらにヘプタン : トルエン = 9 : 1 ~ 3 : 1 の溶離液でカラム精製し、o-ジクロロベンゼン / アセトニトリルで再結晶化し、例示化合物 20 を 0.75 g (収率 75%) 得た。

[0361] [例示化合物 170 の合成]

下記の合成式にしたがって例示化合物 170 を合成した。

[0362]

[化69]



[0363] 100 ml ナスフラスコに、 δ -カルボリン (5.5 g, 33 mmol) の THF (50 ml) 溶液を、窒素雰囲気下、0°C で 1 時間撹拌した。その後 1.6 M n -BuLi ヘキサン溶液 (25 ml, 1.2 eq.) を徐々に滴下しながら加え、室温になるまで撹拌した。

[0364] 200 ml ナスフラスコに、トリクロロトリアジン (1.0 g, 4.5 mmol) の THF (100 ml) 溶液を、窒素雰囲気下、室温で撹拌し、この溶液に前述の 100 ml ナスフラスコから δ -カルボリンの n -BuLi 溶液を徐々に滴下しながら加え、室温で 14 時間撹拌した。

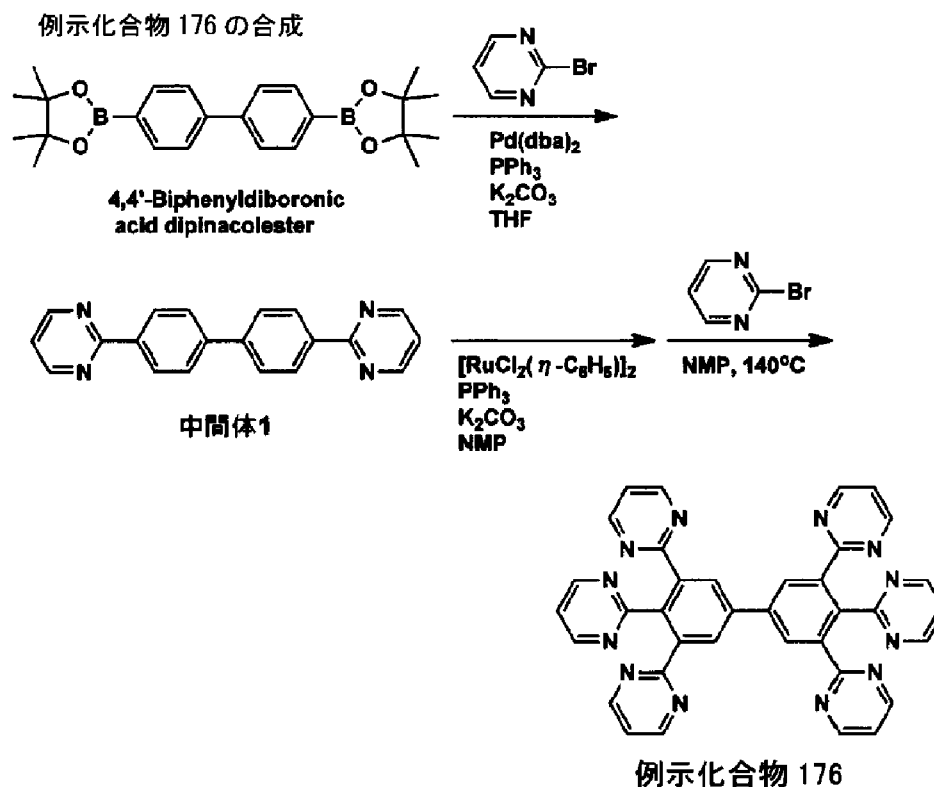
[0365] その後、溶液を分液ロートに移して抽出を行った。酢酸エチルと飽和食塩水を加えて有機相と水相に分離した後、有機相を取り出し、減圧留去した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、例示化合物 170 の白色固体 (1.86 g, 収率 71%) を得た。

[0366] [例示化合物 176 の合成]

下記の合成式にしたがって例示化合物 176 を合成した。

[0367]

[化70]



[0368] 300mlナスフラスコに、4, 4' -Biphenyldiboronic acid dipinacolester (10g, 0.025mol)、2-ブロモピリミジン (2.5eq.)、 Pd(dba)_2 (0.2eq.)、 PPh_3 (0.4eq.) および K_2CO_3 (2eq.) を含むTHF (200ml) 溶液を加えて、窒素雰囲気下、80℃で10時間還流した。

[0369] その後、室温まで戻した後、溶液を分液ロートに移して抽出を行った。酢酸エチルと飽和食塩水を加えて有機相と水相に分離した後、有機相を取り出し、減圧留去した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物176-1の白色固体 (9.3g, 収率82%) を得た。

[0370] 次に300mlナスフラスコを減圧下、窒素置換を5回行った。これに化合物74-1 (7.5g, 0.024mol)、 K_2CO_3 (12eq.)

、 PPh_3 (0.4 eq.) および $[\text{RuCl}_2(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ (0.1 eq.) の脱水・脱気NMP (1-メチル-2-ピロリドン) (150 ml) 溶液を加えて、窒素雰囲気下、140℃で撹拌した。

[0371] 続いて、2-ブロモピリミジン (8 eq.) の脱水・脱気NMP (150 ml) 溶液を、反応フラスコに10時間かけて滴下し、全て滴下後、140℃で3時間撹拌した。

その後、室温まで戻した後、純水600 mlを加えて、生じた沈殿物をろ過して除去した。沈殿物をTHF 350 mlに溶解させた後、硫酸ナトリウムで脱水して、溶液を減圧留去した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、例示化合物176の白色固体 (3.8 g, 収率25%) を得た。

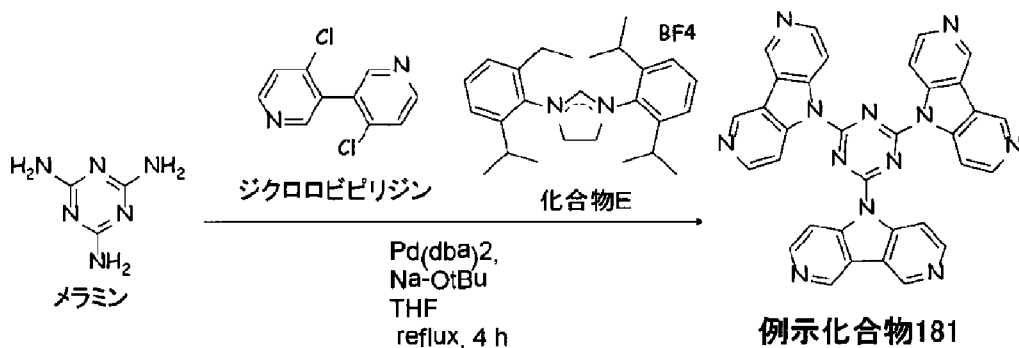
[0372] なお、上記の合成方法は、たとえば、O i, S. ; F u k i t a, S. ; H i r a t a, N. ; W a t a n u k i, N. ; M i y a n o, S. ; I n o u e, Y., O r g. L e t t., 2001, 3, 2579で開示されている方法を参考にして合成することができる。

[0373] [例示化合物181の合成]

下記の合成式にしたがって例示化合物181を合成した。

[0374] [化71]

例示化合物181の合成



[0375] 窒素雰囲気下、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ を2.1 g、化合物Eを1.7 g、エチレ

ングリコールジメチルエーテル40mlを混合し、約40℃で20分攪拌した。この混合液に、ジクロロピリジン（特開2008-69123を参考として合成）27g（120mmol）、メラミン3.8g（30mmol）、ナトリウム-*t*-ブトキサイド30g、及びエチレングリコールジメチルエーテル350mlを混合し、4時間加熱・還流した。不溶分を除去後、THF抽出、水洗を行った。

[0376] 次に、溶媒を減圧溜去後、酢酸エチル60mlに溶解し、ヘキサン130mlを徐々に加えた。析出した結晶を濾取した後にメタノール／THF混合液に溶解し、フラッシュカラムを行った後、溶媒を除去した。アセトニトリル／メタノールで加熱・還流した後、結晶を濾取、乾燥することにより、例示化合物181を13g得た（収率74%）。

[0377] なお、上記の合成方法は、たとえば特開2008-69122号公報で開示されている方法を参考にして合成することができる。

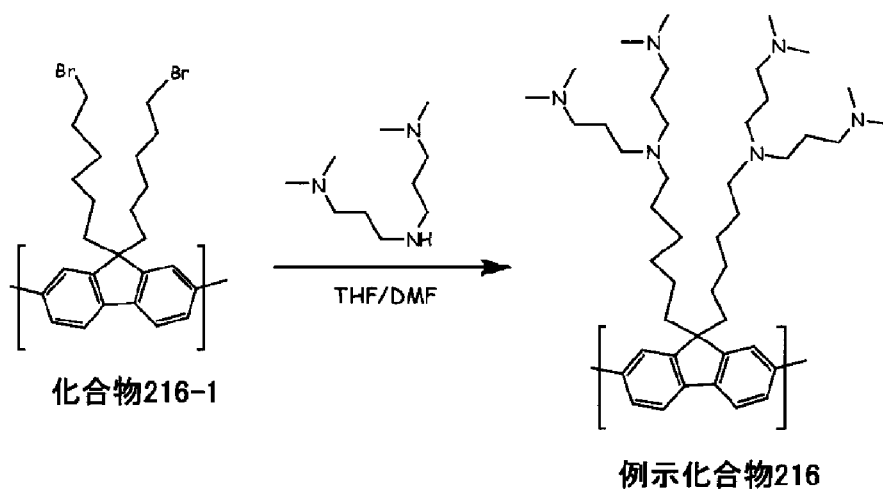
[0378] [例示化合物216の合成]

先ず、Adv. Mater., VOL. 19 (2007), p 2010 (published online: June 29, 2007, 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim) を参考として、化合物261-1を合成した。化合物261-1の重量平均分子量は4400であった。

[0379] 次に、下記合成式にしたがって例示化合物216を合成した。

[0380]

[化72]



[0381] 先ず、化合物216-1：1.0g、および3,3'-イミノビス（N,N-ジメチルプロピルアミン）（アルドリッチ社製）：9.0gを、テトラヒドロフラン100mlおよびN,N-ジメチルホルムアミド100mlの混合溶媒に溶解した溶液を作製した。作製した溶液を、室温（25℃）下で48時間攪拌して反応を行った。反応終了後、溶媒を減圧留去し、さらに水に再沈殿を行うことで、例示化合物216を1.3g（収率90%）得た。

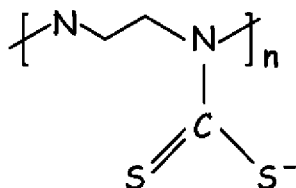
[0382] 得られた化合物について、¹H-NMRによって構造を特定した結果を下記に示す。7.6～8.0ppm（br），2.88ppm（br），2.18ppm（m），2.08ppm（s），1.50ppm（m），1.05ppm（br）。この結果から、得られた化合物が例示化合物216であることが確認された。

[0383] [例示化合物235の合成]

Journal of New Materials for Electrochemical Systems, vol.11, p213-220 (2008)を参考として下記例示化合物235を合成した。

[0384]

[化73]



化合物235

[0385] 《透明電極の作製および評価》

次の手順で試料1～35の各透明電極を作製し、その評価を行った。下記表1には、各試料1～35の層構成を示した。以下表1を参照しつつ、透明電極の作製および評価を、順に説明する。

[0386] ＜1．基板の準備＞

まず、基板としてソーダライムガラス基板を用意した。この基板に対して、界面活性剤としての花王社製クリンスルーKS3030と超純水とを用いた超音波洗浄を行い、次に超純水による超音波洗浄を行った後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

[0387] ＜2．酸化亜鉛層の形成＞

次に、一般的なカルコパイライト系の太陽電池において透明電極と接して配置される半絶縁層（図5参照）として、酸化亜鉛層を基板上に形成した。ここでは、酸化亜鉛（ZnO）のターゲットを用いたスパッタ法により、膜厚が70nmの酸化亜鉛層を基板上に成膜した。

[0388] ＜3．透明電極の形成＞

その後、各試料1～35において、以下のようにして酸化亜鉛層上に透明電極を形成した。

[0389] [試料1における透明電極の形成]

酸化亜鉛層が形成された基板上に、銀（Ag）とITOとがこの順に積層された透明電極を形成した。ここでは、酸化亜鉛層が形成された基板を真空

処理室内に設置し、 1.0×10^{-3} Pa以下まで真空処理室内を減圧した後、蒸着法により2 nm/秒の成膜速度で銀 (Ag) 層を膜厚5 nmで成膜し、その後スパッタリング法により2 nm/秒の成膜速度でITO層を膜厚150 nmで成膜した。

[0390] [試料2における透明電極の形成]

酸化亜鉛層が形成された基板の上に、試料1と同様のスパッタリング法により、アルミニウム添加酸化亜鉛 (AZO) からなる透明電極を膜厚500 nmで形成した。

[0391] [試料3における透明電極の形成]

酸化亜鉛層が形成された基板の上に、銀 (Ag) からなる透明電極を形成した。ここでは、酸化亜鉛が形成された基板を真空処理室内に設置し、 1.0×10^{-3} Pa以下まで真空処理室内を減圧した後、蒸着速度2 nm/秒でAg層を膜厚8 nmで形成した。

[0392] [試料4～27, 31～53における透明電極の形成]

各試料4～27, 31～53において、酸化亜鉛層が形成された基板の上に、下記表1に示す各例示化合物からなる窒素含有層を、蒸着法によって3 nmの膜厚で形成した。次いで、各窒素含有層上に、下記表1に示す各材料からなる各膜厚の電極層を、試料3と同様の蒸着法によって形成した。尚、下記表1には、ここで用いた例示化合物の有効非共有電子対の数[n]、分子量[M]、および有効非共有電子対含有率[n/M]も示した。

[0393] [試料28～30における透明電極の形成]

各試料28～30において、酸化亜鉛が形成された基板の上に、下記表1に示す各例示化合物からなる窒素含有層を、塗布法によって3 nmの膜厚で形成した。この際、塗布溶媒にはヘキサフルオロイソプロパノール：n-ブタノール=1：1の混合溶媒を用い、乾燥後の膜厚が3 nmとなるように塗布を行った。次いで、各窒素含有層上に、下記表1に示す各材料からなる各膜厚の電極層を、試料3と同様の蒸着法によって形成した。

[0394] <4. 透明電極の導電性の評価>

上記で作製した試料 1 ～ 3 5 の各透明電極について、シート抵抗値を測定した。シート抵抗値の測定は、抵抗率計（三菱化学社製 M C P - T 6 1 0 ）を用い、4 端子 4 探針法定電流印加方式で行った。この結果は、下記表 1 に合わせて示した。

[0395] < 5. 高屈折率層の形成 >

[試料 3 1 ～ 3 5 における高屈折率層の形成]

上記導電性の評価を行った後、試料 3 1 ～ 3 5 においては、透明電極の上部に、下記表 1 に示す各材料からなる高屈折率層を形成した。ここでは、透明電極が形成された基板を真空処理室内に設置し、 10^{-3} Pa 以下まで真空処理室内を減圧した後、スパッタリング法により、2 nm/秒の成膜速度で各高屈折率層を成膜した。なお、下記表 1 には、各高屈折率層の屈折率を合わせて示した。

[0396] < 6. 反射防止層の形成 >

[試料 3 4, 3 5 における反射防止層の形成]

試料 3 4, 3 5 においては、高屈折率層の上部に、下記表 1 に示す各材料からなる反射防止層を形成した。ここでは、高屈折率層の形成に引き続き、スパッタリング法によって、2 nm/秒の成膜速度で各反射防止層を成膜した。なお、下記表 1 には、各反射防止層の屈折率を合わせて示した。

[0397] < 7. 透明電極の光透過率の評価 >

上記で作製した試料 1 ～ 3 0 の各透明電極、および試料 3 1 ～ 3 5 の高屈折率層や反射防止層が形成された透明電極について、カルコパイライト系の太陽電池の吸収末端近傍である、波長 1 1 0 0 nm の光透過率を測定した。光透過率の測定は、分光光度計（日立製作所製 U - 3 3 0 0 ）を用い、各試料 1 ～ 3 5 で用いたソーダライムガラス基板をベースラインとして行った。この結果は、下記表 1 に合わせて示した。

[0398] << 太陽電池の作製および評価 >>

次の手順で、試料 1 ～ 3 5 の各透明電極を有する各太陽電池を作製し（図 5 参照）、その評価を行った。

[0399] <1. 基板の準備>

先ず、基板 11 としてポリイミドフィルム（デュポン社製カプトン PV9202：商品名）を用意した。この基板 11 に対して、界面活性剤（花王社製クリンスルー KS3030 商品名）と超純水とを用いた超音波洗浄を行い、次に超純水による超音波洗浄を行った後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

[0400] <2. 太陽電池の各層の成膜>

洗浄した基板 11 上に、ケイ酸塩層 13 を成膜した。この際、ソーダ石灰ガラスのターゲットを用い、高周波（RF）マグネトロンスパッタリング法により、膜厚が 200 nm のケイ酸塩層 13 を成膜した。

[0401] 次いで、ケイ酸塩層 13 上に裏面電極 15 を成膜した。この際、モリブデン（Mo）のターゲットを用いたスパッタリング法により、ケイ酸塩層 13 上に、膜厚が 800 nm の裏面電極 15 を成膜した。

[0402] 次いで、裏面電極 15 上に光電変換層 17 を成膜した。この際、Cu、In、Ga 及び Se をそれぞれ独立した蒸着源とし、これらの蒸着源を用いた三段階法による多元蒸着法により、裏面電極 15 上に、膜厚が 1 μ m のカルコパイライト系（CIS 系）の光電変換層 17 を成膜した。

[0403] 次いで、光電変換層 17 上にバッファ層 19 を成膜した。この際、化学析出法（CBD 法）により、カルコパイライト系（CIS 系）の光電変換層 17 上に、膜厚が 50 nm の CdS からなるバッファ層 19 を成膜した。

[0404] 次いで、バッファ層 19 上に半絶縁層 21 を成膜した。この際、酸化亜鉛（ZnO）のターゲットを用いたスパッタ法により、バッファ層 19 上に、膜厚が 70 nm の酸化亜鉛（ZnO）からなる半絶縁層 21 を成膜した。

[0405] 以降は、各試料 1～32 において、上述した透明電極の形成と同様にして、透明電極を 1 形成した。さらに試料 28～32 では高屈折率層 7 を形成し、また試料 31, 32 ではさらに反射防止層 9 を形成した。これにより、試料 1～35 の太陽電池 10a を形成した。

[0406] <3. 太陽電池の封止>

以上のようにして太陽電池 10a を形成した後、さらに太陽電池 10a が形成された基板をグローブボックス内に移送し、グローブボックス内において下記 2 枚の透明バリアフィルム間に、太陽電池 10a が設けられた基板 11 を挟み込み、下記 UV 硬化樹脂を透明バリアフィルム間に充填して封止を行った。

透明バリアフィルム：3M 社製、Ultra Barrier Solar Film UBL-9L（商品名）

（水蒸気透過率 $< 5 \times 10^{-4} \text{ g} / \text{m}^2 / \text{d}$ ）

UV 硬化樹脂：ナガセケムテックス株式会社製、UV RESIN XNR5570-B1（商品名）

[0407] 以上により、受光面が約 $5 \times 5 \text{ mm}$ サイズの封止された太陽電池を得た。

[0408] < 4. 太陽電池の光電変換率の評価 >

封止された太陽電池 10a の透明電極 1 側の受光面上に、有効面積 4 mm^2 の受光開口を設けたマスクを配置し、このマスク上からソーラーシミュレーター（AM1.5G フィルタ）の $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の強度の光を照射し、この際の、短絡電流密度 $J_{sc} [\text{mA} / \text{cm}^2]$ 、開放電圧 $V_{oc} [\text{V}]$ 、および曲線因子（フィルファクター） FF を測定した。これらの測定は、受光面において受光開口を移動した 4 箇所のそれぞれにおいて行い、それぞれ 4 箇所の平均値を求めた。

[0409] 求めた短絡電流密度 J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、および曲線因子 FF の平均値から、下記式（1）に従って、光電変換効率 η （%）を求めた。ここで、光電変換効率 η （%）の数字が大きい程、エネルギー変換効率（光電変換効率）が良好であることを示す。求めた結果を、下記表 1 に合わせて示した。

[0410] [数1]

$$\eta [\%] = J_{sc} [\text{mA} / \text{cm}^2] \times V_{oc} [\text{V}] \times FF [\%] / \text{入射光強度} [\text{mW} / \text{cm}^2]$$

…式(1)

[0411] <5. 太陽電池の耐久性の評価>

上記光電変換効率の評価を行った太陽電池 10 a を、直径 1.0 cm のガラス棒に 100 回巻き戻しを繰り返した。その後、上記光電変換効率の評価と同様の方法で、太陽電池の光電変換効率 η (%) を求めた。次いで、下記式 (2) により、光電変換効率の相対効率を算出して平均値を求め、以下の尺度で耐久性を評価した。この結果を、下記表 1 に合わせて示した。

[0412] [数2]

$$\text{相対効率}(\%) = [(\text{巻き付け後の光電変換効率}) / (\text{巻き付け前の光電変換効率})] \times 100$$

…式(2)

- [0413] ○+ : 相対効率 90 % 以上
○ : 相対効率 80 % 以上
△ : 相対効率 60 % 以上
× : 相対効率 60 % 未満

[0414]

[表1]

透明導電膜／太陽電池 (試料No.)	透明電極										透明電極の特性		太陽電池の特性		備考	
	望素含有層 (膜厚3nm)					電極層(金属含有)		高屈折率層		反射防止層		シート抵抗 [$\Omega/\text{sq.}$]	光透過率 (1000nm)	光電変換効率		曲げ耐性
	材料	有効非共有電子対の 個数[n]	分子量[M]	[n/M]	材料	膜厚	材料	屈折率	材料	屈折率						
1	—	—	—	—	—	Ag/ITO	5nm/150nm	—	—	—	—	60%	8	12.7%	×	比較例
2	—	—	—	—	—	AZO	500nm	—	—	—	—	55%	5	12.2%	×	比較例
3	—	—	—	—	—	Ag	8nm	—	—	—	—	33%	>10000	0.0%	×	比較例
4	例示化合物 13	4	717	5.6E-03	Ag	2nm	—	—	—	—	—	83%	30	9.8%	△	実施例
5						4nm	—	—	—	—	—	83%	20	11.2%	○	実施例
6						8nm	—	—	—	—	—	80%	7	12.7%	○	実施例
7						15nm	—	—	—	—	—	75%	5	12.4%	○	実施例
8						30nm	—	—	—	—	—	56%	3	10.2%	○	実施例
9	例示化合物 13	4	717	5.6E-03	Au Cu	8nm	—	—	—	—	—	74%	8	12.3%	○	実施例
10						—	—	—	—	—	70%	9	12.1%	○	実施例	
11						—	—	—	—	—	70%	20	12.2%	○	実施例	
12						—	—	—	—	—	73%	14	12.1%	○	実施例	
13						—	—	—	—	—	73%	18	12.4%	○	実施例	
14	例示化合物 20	5	718	7.0E-03	Ag	—	—	—	—	—	—	78%	8	12.5%	○	実施例
15						—	—	—	—	—	74%	16	10.4%	○	実施例	
16						—	—	—	—	—	73%	15	10.9%	○	実施例	
17						—	—	—	—	—	75%	14	11.1%	○	実施例	
18						—	—	—	—	—	77%	13	10.6%	○	実施例	
19	例示化合物 41	4	412	9.7E-03	Ag	8nm	—	—	—	—	—	75%	13	11.6%	○	実施例
20						—	—	—	—	—	78%	12	11.8%	○	実施例	
21						—	—	—	—	—	72%	11	11.0%	○	実施例	
22						—	—	—	—	—	77%	10	11.2%	○	実施例	
23						—	—	—	—	—	79%	9	12.2%	○	実施例	
24	例示化合物 46	6	312	1.9E-02	Ag	—	—	—	—	—	—	78%	8	12.1%	○	実施例
25						—	—	—	—	—	74%	7	12.0%	○	実施例	
26						—	—	—	—	—	80%	6	12.2%	○	実施例	
27						—	—	—	—	—	76%	7	11.8%	○	実施例	
28						—	—	—	—	—	70%	18	10.5%	○	実施例	
29	例示化合物 216	6	(703) n	8.5E-03	Ag	8nm	—	—	—	—	—	78%	9	12.0%	○	実施例
30						—	—	—	—	—	79%	10	12.1%	○	実施例	
31						—	—	—	—	—	81%	7	12.6%	○	実施例	
32						—	—	—	—	—	83%	7	12.7%	○	実施例	
33						—	—	—	—	—	80%	7	12.6%	○	実施例	
34	例示化合物 13	4	717	5.6E-03	Ag	8nm	TiO ₂	2.1	SiO ₂	1.45	7	88%	12.9%	○	実施例	
35																—

[0415] 《評価結果》

表1から明らかなように、試料4～35の透明電極、すなわち窒素含有層と、周期表第11属の金属元素である銀を用いて構成された電極層とを積層させて設けた透明電極は、それ以外の透明電極と比較して、実質的な導電性を担う電極層が2～30nmと極薄膜でありながらも、シート抵抗値が30Ω/square以下であり、電極層が単層成長型（Frank-van der Merwe：FM型）の膜成長によってほぼ均一な膜厚で形成されていることが確認された。また上記試料4～35の透明電極は、光透過率も50%以上であり、透明電極としての優れた光透過性と導電性とを兼ね備えていることが分かる。

[0416] 特に、上記試料4～35のうち、電極層の膜厚が4nm以上である試料5～35の透明電極は、シート抵抗が20Ω/square以下であり高い導電性が得られた。さらに、上記試料4～32のうち、電極層の膜厚が15nm以下である試料4～7および試料9～35の透明電極は、光透過率が70%以上であり高い光透過率が得られた。このことから、周期表第11属の金属元素を含み、厚さが4nm以上、15nm以下である電極層を、窒素含有層に隣接して設けた透明電極（試料5～7および試料9～35）は、特に高い光透過率と導電性とを兼ね備えていることが分かる。

[0417] また窒素含有層を構成する材料のみが異なる、試料6と試料11～30の透明電極を比較すると、窒素含有層を構成する材料として、分子量に対して窒素の数の多い化合物を用いたものほど、光透過率および導電性が良好であることが分かる。このことから、窒素含有層を構成する含窒素化合物を適切に選択することにより、さらに光透過率および導電性の向上が見込まれるため、電極層の膜厚2nm以下への薄膜化も期待される。

[0418] さらに、高屈折率層のみが異なる、試料6と試料31～33の透明電極を比較すると、高屈折率層を設けた試料31～33の透明電極は、これを設けていない試料6の透明電極と同程度かそれ以上に光透過率が高かった。これにより、窒素含有層に対して、周期表第11属の金属元素である銀を用いて

構成された電極層を隣接させて設けた透明電極に対して、高屈折率層を積層して設けることにより、光透過率が向上する効果が確認された。

[0419] さらに、上記試料6および試料32と共に、さらに反射防止層を設けた試料34, 35を比較すると、高屈折率層に加えて反射防止層を設けることにより、さらに光透過率の向上が図られることが確認された。

[0420] また表1から明らかなように、試料5～7および試料9～35の太陽電池、すなわち周期表第11属の金属元素を含み、厚さが4 nm以上、15 nm以下である電極層を、窒素含有層に隣接して設けた透明電極を用いた太陽電池は、光電変換効率が10%以上であり、しかも折り曲げ耐性も得られていることが確認された。

[0421] 以上により、本発明の適用により、十分な曲げ耐性を有することによりフレキシブルな屈曲性を有する太陽電池の実現が可能となることが確認された。

[0422] さらに、試料4～35の透明電極、すなわち有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が、 $4.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ の所定範囲内である例示化合物を用いて窒素含有層を構成した透明電極1は、実質的な導電性を担う銀を用いた電極層が2 nm～30 nmと極薄膜でありながらも、シート抵抗が $30 \Omega/\text{square}$ 以下と低い値であった。これにより、窒素含有層上には、単層成長型 (Frank-van der Merwe: FM型) の膜成長によってほぼ均一な膜厚で電極層が形成されていることが確認された。

[0423] 尚、図7には、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が各値の例示化合物を用いた窒素含有層の上部に、膜厚6 nmの銀 (Ag) からなる電極層を設けた透明電極について、窒素含有層を構成する化合物の有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ と、各透明電極について測定されたシート抵抗の値をプロットしたグラフを示す。

[0424] 図7のグラフから、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が $4.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ の範囲では、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の値が大きいほど、透明電極のシート抵抗が低くなる傾向が見られた。そして有効非共有電

子対含有率 $[n/M] \geq 4.0 \times 10^{-3}$ の範囲であれば、透明電極のシート抵抗を飛躍的に低下させる効果が得られることが確認された。

[0425] また以上の結果は、塗布成膜によって窒素含有層を形成した場合でも同様であった。

[0426] 以上より、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ を指標として、電極層に隣接して設けた窒素含有層を構成する化合物を選択して用いることにより、光透過性を得るために薄膜でありながらも低抵抗な電極膜（すなわち透明電極）が得られることが確認された。

実施例 2

[0427] 以下のようにして、図 6 を用いて説明した両面受光型の太陽電池を作製した。

[0428] 先ず、基板 11 としてソーダライムガラス基板を用意し、これを洗浄した。この基板上に、膜厚 30 nm の酸化チタンからなる高屈折率層を形成した。さらに膜厚 3 nm の例示化合物からなる窒素含有層 3 を形成し、この上部に膜厚 8 nm の銀 (Ag) からなる電極層 5 を形成し、窒素含有層 3 と電極層 5 とを積層した透明電極 1 をアノード用の裏面電極 15 として形成した。尚、これらの各層の形成は、実施例 1 と同様に行った。

[0429] 次いで、透明電極 1（裏面電極 15）上に、光電変換層 17 を成膜した。この際、Cu、In、Ga、および Se をそれぞれ独立した蒸着源とし、これらの蒸着源を用いた三段階法による多元蒸着法により、膜厚が 1 μ m のカルコパイライト系 (CIS 系) の光電変換層 17 を成膜した。尚、形成された光電変換層 17 の組成は、 $Ga/(In+Ga)=0.30 \sim 0.33$ 、 $Cu/(In+Ga)=0.90 \sim 0.95$ であった。

[0430] 次いで、光電変換層 17 上にバッファ層 19 を成膜した。この際、化学析出法 (CBD 法) により、カルコパイライト系 (CIS 系) の光電変換層 17 上に、膜厚が 50 nm の CdS からなるバッファ層 19 を成膜した。

[0431] 次いで、バッファ層 19 上に半絶縁層 21 を成膜した。この際、酸化亜鉛 (ZnO) のターゲットを用いたスパッタ法により、バッファ層 19 上に、

膜厚が70 nmの酸化亜鉛（ZnO）からなる半絶縁層21を成膜した。

[0432] 次いで、膜厚3 nmの例示化合物13からなる窒素含有層3を形成し、この上部に膜厚8 nmの銀（Ag）からなる電極層5を形成し、窒素含有層3と電極層5とを積層した透明電極1をカソードとして形成した。さらに高屈折率層7として酸化チタンを膜厚30 nmで形成した。以上により、両面受光型の太陽電池10bを形成した。

[0433] 尚、この太陽電池10bは、高屈折率層7側から光を入射させた場合には10.3%の光電変換効率が得られ、また基板11側から光を入射させた場合には7.7%の光電変換効率が得られ、高い効率を有する両面受光型の太陽電池であることが確認された。すなわち、本発明の透明電極は、アノードおよびカソードの何れであっても使用できることが確認できた。

符号の説明

[0434] 1, 1-1, 1-2, 1-3…透明電極、3…窒素含有層、5…電極層、7…高屈折率層、9…反射防止層、10a, 10b…太陽電池、15…裏面電極、17…光電変換層

請求の範囲

[請求項1]

一対の電極と、

前記一対の電極間に挟持されたカルコパイライト構造の光電変換層とを備え、

前記一対の電極のうちの少なくとも一方は、窒素原子を含有する有機化合物を用いて構成された窒素含有層と、前記窒素含有層に積層して設けられた周期表第11族の金属を含有する電極層とを有し、透明電極として構成されている太陽電池。

[請求項2]

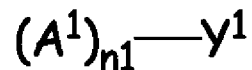
前記窒素原子を含有する有機化合物は、

下記一般式(1)で表される有機低分子化合物、下記一般式(2)で表される構造単位を有する高分子化合物、または下記一般式(3)で表される構造単位を有する高分子化合物である

請求項1記載の太陽電池。

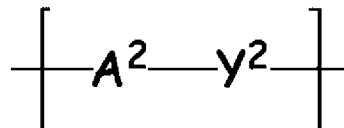
[化1]

一般式(1)



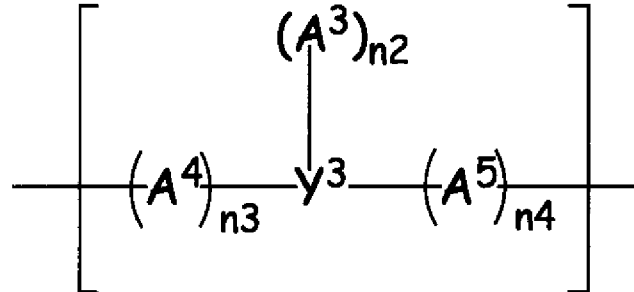
[化2]

一般式(2)



[化3]

一般式 (3)



[ただし、一般式 (1) 中、 A^1 は、1 価の窒素原子含有基を表し、 $n1$ は2以上の整数を表し、 Y^1 は $n1$ 価の有機基または単結合 (一) を表し、

一般式 (2) 中、 A^2 は2 価の窒素原子含有基を表し、 Y^2 は2 価の有機基または単結合 (一) を表し、

一般式 (3) 中、 A^3 は1 価の窒素原子含有基を表し、 A^4 および A^5 はそれぞれ独立して2 価の窒素原子含有基を表し、 $n2$ は1以上の整数を表し、 $n3$ および $n4$ はそれぞれ独立して0または1の整数を表し、 Y^3 は $(n2 + 2)$ 価の有機基を表す。]

[請求項3] 一般式 (1) 中の A^1 、一般式 (2) 中の A^2 、および一般式 (3) 中の $\text{A}^3 \sim \text{A}^5$ の何れかは、ピリジン環含有基を含む

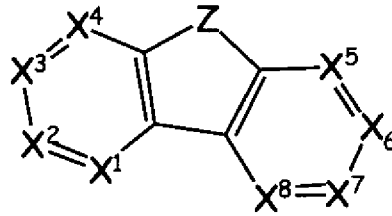
請求項2に記載の太陽電池。

[請求項4] 一般式 (1) 中の Y^1 、一般式 (2) 中の Y^2 、および一般式 (3) 中の Y^3 は、下記一般式 (4) で表される構造由来の基を含む、

請求項2または3に記載の太陽電池。

[化4]

一般式 (4)



[ただし、一般式 (4) 中、

Zは、 $-CR^1R^2-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-SiR^4R^5-$ を表し、

$X^1 \sim X^8$ は、それぞれ独立して $-CR^6=$ または $-N=$ を表し、

$R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、単結合(一)、水素原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数3～20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換の炭素原子数1～20のアルキルオキシ基を表す。]

[請求項5] 一般式 (4) 中の $X^1 \sim X^8$ のうち少なくとも1つは、窒素原子を有する基を含む

請求項4に記載の太陽電池。

[請求項6] 前記電極層は、銀を主成分とする

請求項1～5の何れかに記載の太陽電池。

[請求項7] 前記電極層は、膜厚が4 nm以上、15 nm以下である

請求項1～6の何れかに記載の太陽電池。

[請求項8] 前記透明電極の外側に、前記窒素含有層よりも屈折率の高い高屈折率層が設けられた

請求項1～7の何れかに記載の太陽電池。

[請求項9] 前記高屈折率層は、酸化チタンで構成されている

請求項8に記載の太陽電池。

[請求項10] 前記高屈折率層のさらに外側に、屈折率が1.5以下の反射防止層が積層されている

請求項8または9に記載の太陽電池。

[請求項11] 前記反射防止層は、フッ化マグネシウムで構成されている

請求項10に記載の太陽電池。

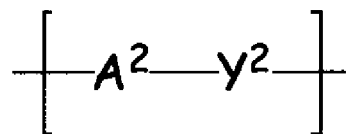
[請求項12] 前記窒素原子を含有する有機化合物は、窒素原子が有する非共有電子対のうち芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない非共有電子対の数を n 、分子量を M とした場合の有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が、 $4.0 \times 10^{-3} \leq [n/M] \leq 4.0 \times 10^{-2}$ となる化合物である

請求項1～11の何れかに記載の太陽電池。

[請求項13] 窒素原子を含有する有機化合物を用いて構成された窒素含有層と、前記窒素含有層に積層して設けられた周期表第11族の金属を含有する電極層とを備え、前記窒素原子を含有する有機化合物は、下記一般式(2)で表される構造単位を有する高分子化合物、または下記一般式(3)で表される構造単位を有する高分子化合物である透明電極。

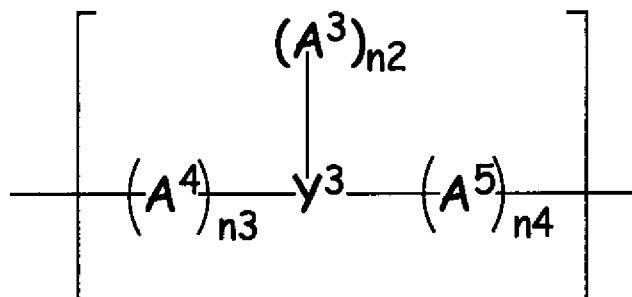
[化2]

一般式(2)



[化3]

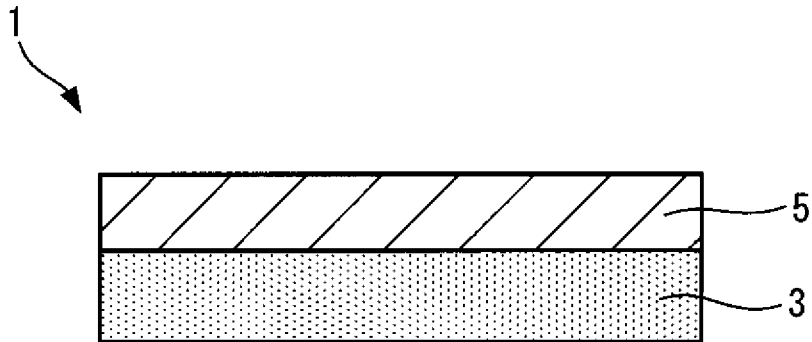
一般式 (3)



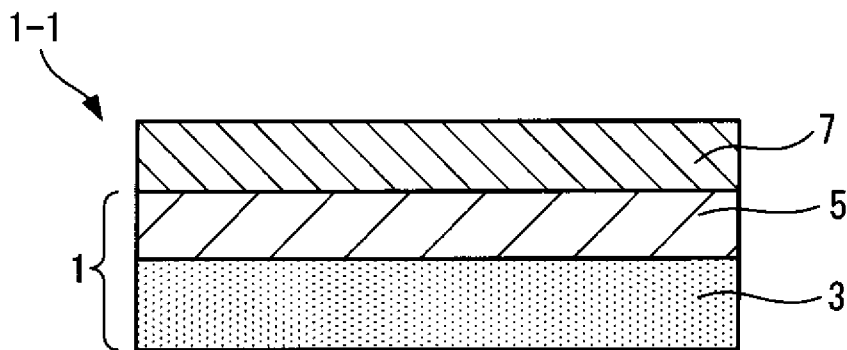
[ただし、一般式 (2) 中、 A^2 は2価の窒素原子含有基を表し、 Y^2 は2価の有機基または単結合 (一) を表し、

一般式 (3) 中、 A^3 は1価の窒素原子含有基を表し、 A^4 および A^5 はそれぞれ独立して2価の窒素原子含有基を表し、 $n2$ は1以上の整数を表し、 $n3$ および $n4$ はそれぞれ独立して0または1の整数を表し、 Y^3 は $(n2 + 2)$ 価の有機基を表す。]

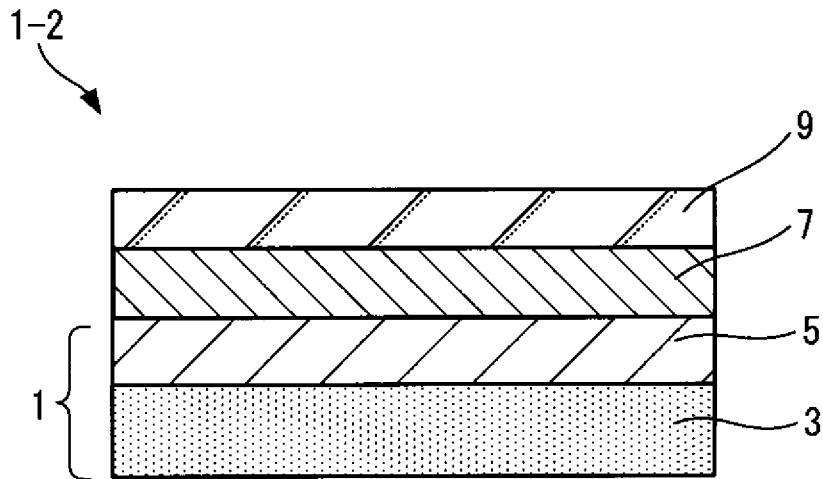
[図1]

FIG. 1

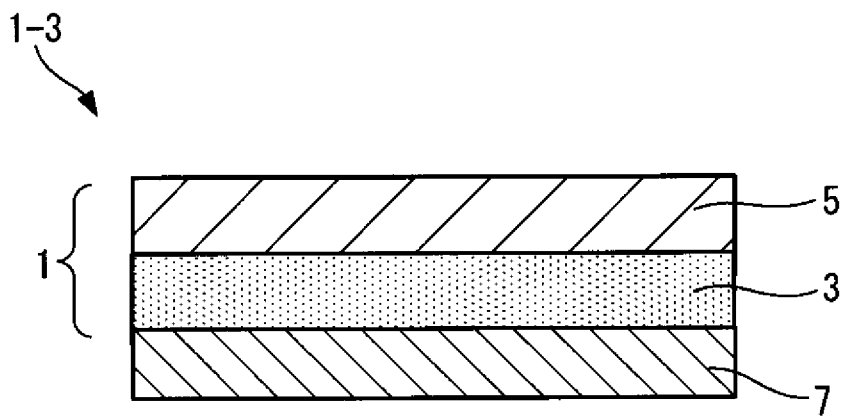
[図2]

FIG. 2

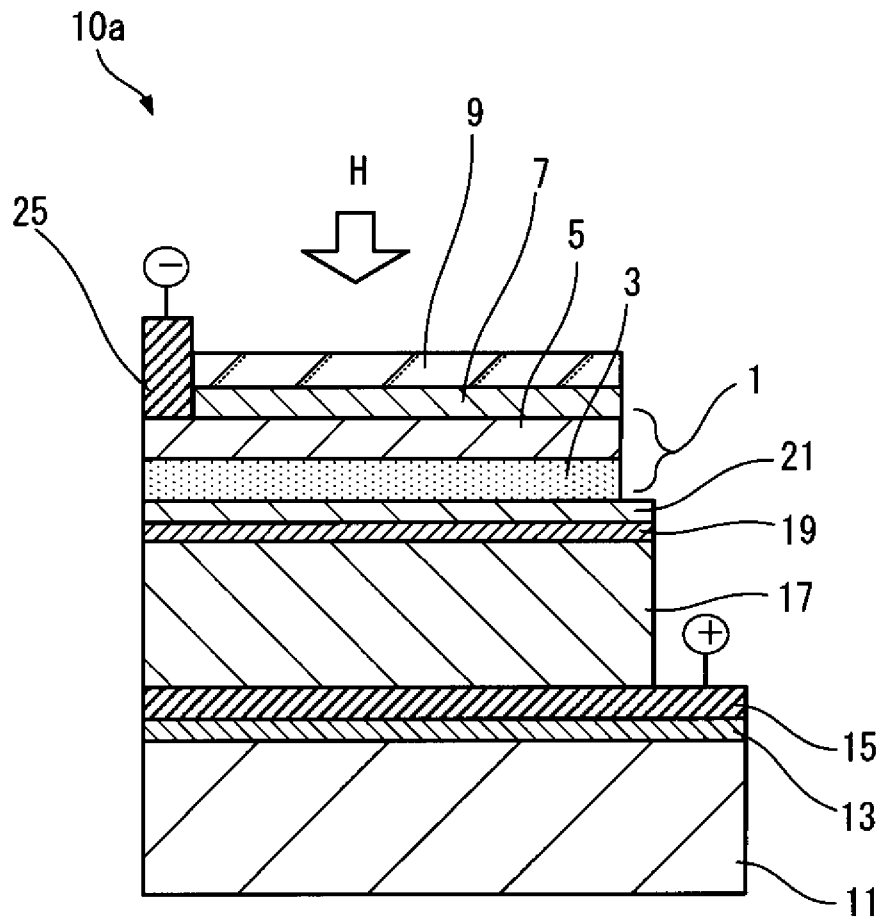
[図3]

FIG. 3

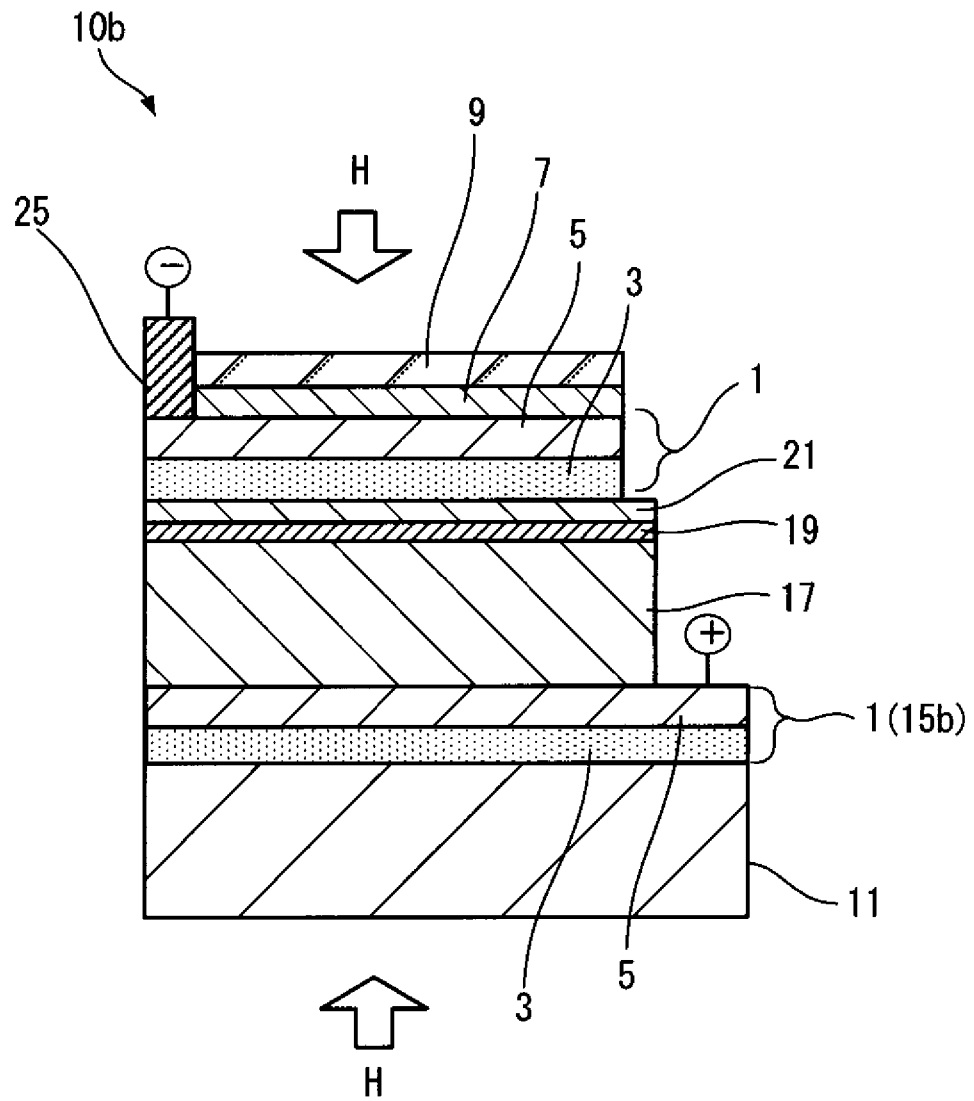
[図4]

FIG. 4

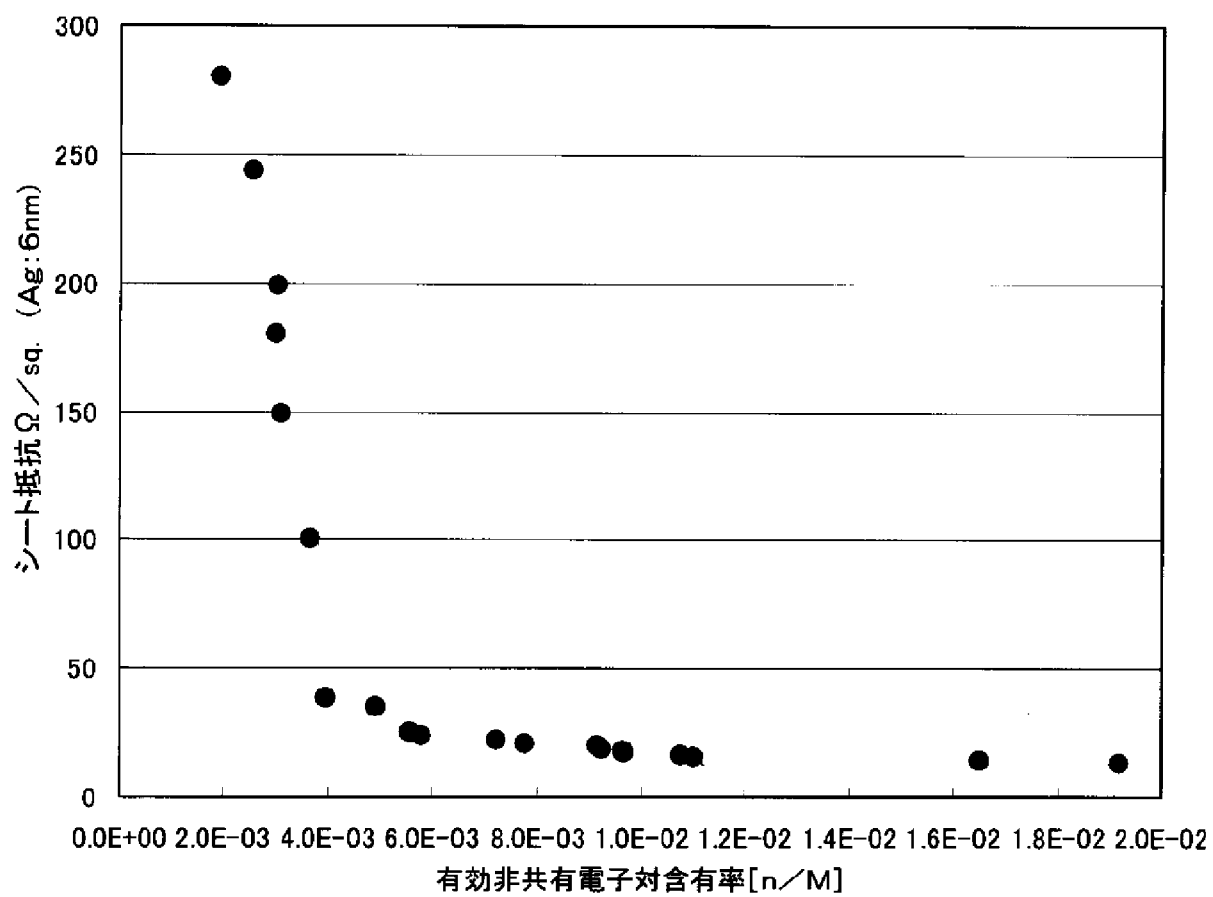
[図5]

FIG. 5

[図6]

FIG. 6

[図7]

FIG. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04(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)

H01L31/00-31/12, H01L51/42-51/50, H05B33/00-33/28, H01B5/00-13/016, H01B13/34, H01L21/31, H01L21/316

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y A	JP 2011-077028 A (Hitachi Displays, Ltd., Canon Inc.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0033] to [0035] & US 2011/0057920 A1	13 1-12
Y A	JP 2012-018959 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 26 January 2012 (26.01.2012), paragraphs [0065], [0099] to [0107] (Family: none)	13 1-12

☒ 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
09 October, 2013 (09.10.13)

Date of mailing of the international search report
22 October, 2013 (22.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073745

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2012-510541 A (Konica Minolta Holdings, Inc., General Electric Co.), 10 May 2012 (10.05.2012), paragraphs [0001], [0005] to [0008] & US 2010/0137538 A1 & EP 2373700 A1 & CN 102325806 A & KR 10-2012-0029371 A & WO 2010/065515 A1	13 1-12
Y A	JP 2011-084814 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 April 2011 (28.04.2011), paragraphs [0018], [0198] to [0202] & US 2012/0168693 A1 & EP 2478981 A1 & CN 102612416 A & TW 201127520 A & KR 10-2012-0102599 A & WO 2011/034177 A1	13 1-12
A	WO 2011/127131 A1 (KONARKA TECHNOLOGIES, INC.), 13 October 2011 (13.10.2011), page 4, line 15 to page 5, line 21; page 12, lines 4 to 12 & US 2013/0032204 A1 & EP 2599140 A1 & CN 102986051 A & JP 2013-524536 A	1-13
A	JP 2012-146548 A (Fujifilm Corp.), 02 August 2012 (02.08.2012), paragraphs [0043] to [0047] (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/04(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（I P C））

Int.Cl. H01L31/00-31/12, H01L51/42-51/50, H05B33/00-33/28, H01B5/00-13/016, H01B13/34, H01L21/31, H01L21/316

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
Y A	JP 2011-077028 A（株式会社 日立ディスプレイズ キヤノン株式会社）2011.04.14, 【0033】 - 【0035】 & US 2011/0057920 A1	13 1-12
Y A	JP 2012-018959 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）2012.01.26, 【0065】, 【0099】 - 【0107】（ファミリーなし）	13 1-12

☒ 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

0 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

清水 靖記

2 K

3 6 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

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	JP 2012-510541 A (コニカミノルタホールディングス株式会社 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ)	13
A	2012.05.10, 【0001】, 【0005】 - 【0008】 & US 2010/0137538 A1 & EP 2373700 A1 & CN 102325806 A & KR 10-2012-0029371 A & WO 2010/065515 A1	1-12
Y	JP 2011-084814 A (住友化学株式会社) 2011.04.28, 【0018】, 【0198】 - 【0202】	13
A	& US 2012/0168693 A1 & EP 2478981 A1 & CN 102612416 A & TW 201127520 A & KR 10-2012-0102599 A & WO 2011/034177 A1	1-12
A	WO 2011/127131 A1 (KONARKA TECHNOLOGIES, INC.) 2011.10.13, 第4頁第15行-第5頁第21行, 第12頁第4-12行 & US 2013/0032204 A1 & EP 2599140 A1 & CN 102986051 A & JP 2013-524536 A	1-13
A	JP 2012-146548 A (富士フイルム株式会社) 2012.08.02, 【0043】 - 【0047】 (ファミリーなし)	1-13