(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
2025年1月16日(16.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/013580 A1

(51) 国際特許分類:
H10K 30/50 (2023.01) *H10K 30/86* (2023.01)
H10K 30/40 (2023.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/022697

(22) 国際出願日： 2024年6月21日(21.06.2024)

(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 2023-112590 2023年7月7日(07.07.2023) JP

(71) 出願人:パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5710057 大阪府門真市元町２２番６号 Osaka (JP).

(72) 発明者:平岡 牧(**HIRAOKA Maki**).

(74) 代理人:弁理士法人青藍国際特許事務所(**SEIRAN IP FIRM**); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目３番２５号 梅田プラザビル別館８階 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

WO 2025/013580 A1

(54) **Title:** HOLE TRANSPORT BODY, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, AND COMPOSITION

(54) 発明の名称： 正孔輸送体、光電変換素子、および組成物

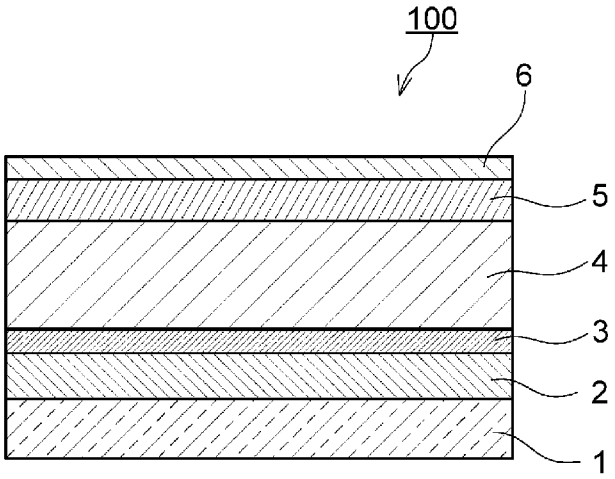


FIG.1

(57) **Abstract:** A hole transport body according to the present disclosure comprises: an organic semiconductor; and a nonionic surfactant having a critical micelle concentration of 0.001-0.080 g/L with respect to pure water. A photoelectric conversion element 100 according to the present disclosure comprises a first electrode 2, a photoelectric conversion layer 4, a hole transport layer 5, and a second electrode 6. The hole transport layer 5 contains the hole transport body according to the present disclosure. A composition according to the present disclosure for producing a hole transport body comprises: an organic semiconductor; a nonionic surfactant having a critical micelle concentration of 0.001-0.080 g/L with respect to pure water; and a solvent.

［続葉有］

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本開示の正孔輸送体は、有機半導体と、純水に対する臨界ミセル濃度が０．００１ｇ／Ｌ以上０．０８０ｇ／Ｌ以下の非イオン系界面活性剤と、を含む。本開示の光電変換素子１００は、第１電極２、光電変換層４、正孔輸送層５、および第２電極６、を備え、正孔輸送層５は、上記本開示の正孔輸送体を含む。本開示の正孔輸送体作製用の組成物は、有機半導体と、純水に対する臨界ミセル濃度が０．００１ｇ／Ｌ以上０．０８０ｇ／Ｌ以下の非イオン系界面活性剤と、溶媒と、を含む。

明　細　書

発明の名称 ： 正孔輸送体、光電変換素子、および組成物

技術分野

[0001]　本開示は、正孔輸送体、光電変換素子、および組成物に関する。

背景技術

[0002]　無機半導体材料であるシリコンを用いる半導体素子には、その形成過程において高温および高真空プロセスが必要である。したがって、シリコンを用いる半導体素子については、大面積化および低コスト化を行うことが困難であった。

[0003]　一方、有機半導体材料を利用した有機半導体デバイスは、従来の無機半導体材料を利用した無機半導体デバイスと比較して、作製プロセス温度を低減できること、有機半導体材料は溶媒によく溶けるため塗布などの簡便なプロセスで成膜できること、などの理由から、様々な用途への応用が期待されている。例えば、特許文献１には、有機半導体材料を活性層と電極との間に位置するバッファ層に用いた光電変換素子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１９－１７５９７０号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Ｓａｎｄｅｒ　Ｋｏｍｍｅｒｅｎ、他５名、Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃｓ、第６１巻、２０１８年、ｐ．２８２－２８８

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006]　本開示の目的は、光電変換素子の光電変換効率を高めるのに適した正孔輸送体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の正孔輸送体は、

有機半導体と、

純水に対する臨界ミセル濃度が０．００１ｇ／Ｌ以上０．０８０ｇ／Ｌ以下の非イオン系界面活性剤と、

を含む。

発明の効果

[0008] 本開示は、光電変換素子の光電変換効率を高めるのに適した正孔輸送体を提供する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、第３実施形態による光電変換素子を示す断面図である。

[図2]図２は、第３実施形態による光電変換素子の第１変形例を示す断面図である。

[図3]図３は、第３実施形態による光電変換素子の第２変形例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] ［本開示の基礎となった知見］

有機半導体デバイスに用いられる有機半導体材料には、高い電荷移動度が要求される。また、例えば光電変換素子の正孔輸送層に用いられるような正孔を輸送する材料としては、π共役系の分子構造を有する高分子が選択される。しかし、π共役系分子は分子構造の異方性が大きく、非等方的に分子同士が積層することによって立体的な高次構造を形成し易いため、均質膜が得られにくい。したがって、上記材料が用いられたデバイスを駆動させるには、高次構造の形成を抑制し、層間の界面の密着性の向上と隙間の発生による層間短絡を防止する必要があった。

[0011] 膜の高次構造を抑制して平坦膜を得るためには、スピンコートなどの動的な乾燥工程を用いることが一般に有効である。この方法では、半導体材料を溶解させた溶液を塗布した後に、溶液に面内方向への応力をかけながら急激に溶媒を揮発させることで高次構造の形成を抑制して平坦膜を得る。しかし

、大面積プロセスでは揮発条件の十分な制御が困難であるため、加工条件の調整によって製造の信頼性を十分向上させることが困難である。乾燥条件によらず膜を平坦化し易くするための方法として、有機半導体材料に平坦化を促す添加剤を加える方法がある。しかし、添加剤が半導体材料の電気伝導を阻害することによって、かえってデバイスの性能が低下してしまう課題があった。

[0012] 例えば、有機半導体材料を太陽電池のような光電変換素子に用いる場合、光電変換素子の光電変換効率を高めることが容易ではなかった。

[0013] 従来、正孔輸送材料には、正孔を輸送する物質である有機半導体の他、例えば正孔移動度を高めるためのドーパントが含まれる。この２成分を分散させ得る条件になるよう、溶媒は調整されていた。したがって、膜の高次構造の抑制を行う働きをするような添加剤については、これまで着目されていなかった。本発明者らは、これに着目し、界面活性剤と光電変換素子の特性との関係について検討した。その結果、非イオン系界面活性剤を添加剤として用いて作製された正孔輸送体は、光電変換素子の光電変換効率が向上することが新たに見出された。この知見に基づいて、本発明者らは、本開示の正孔輸送体および光電変換素子を完成させた。

[0014] 非特許文献１は、正孔輸送材料を含む水溶液に、アニオン系の界面活性剤を添加した時に太陽電池特性が最大化されることを報告している。

[0015] 本発明者らは、有機半導体材料を含む正孔輸送体に添加する界面活性剤が光電変換素子の特性に及ぼす影響について詳細に調査した結果、特定の範囲の臨界ミセル濃度を示す非イオン系界面活性剤活性剤を用いること、あるいは特定の非イオン系界面活性剤を用いることで光電変換層からの電荷取出し能力と光起電力とが向上し、光電変換効率が向上することを見出した。

[0016] ［本開示の実施形態］

以下、本開示の実施形態が、図面を参照しながら説明される。

[0017] ［第１実施形態］

第１実施形態では、本開示の正孔輸送体および組成物について説明する。

[0018] 第１実施形態による正孔輸送体は、有機半導体と、純水に対する臨界ミセル濃度が０．００１ｇ／Ｌ以上０．０８０ｇ／Ｌ以下の非イオン系界面活性剤とを含む。

[0019] 上記の構成により、第１実施形態による正孔輸送体では、非イオン系界面活性剤と有機半導体との相互作用により、３次元的な高次構造の生成が抑制される。したがって、第１実施形態による正孔輸送体は、例えばデバイスを構成する際に隣接して配置される他の層（以下、「隣接層」という）との間での電荷輸送性が向上する。また、本発明者は、特定の臨界ミセル濃度を有する非イオン系界面活性剤は、有機半導体の正孔輸送を阻害しにくいことを突き止めた。説明を補足しておくと、一般に実験的な見積もりがし易い指標である、純水に対する臨界ミセル濃度は、その対数を取った場合、分子構造を元にした計算が必要な親水性－親油性のなじみ易さの指標であるＨＬＢ（hydrophile-lipophile-balance）と線形的に対応している。このため、臨界ミセル濃度は、正孔輸送体溶液（すなわち、第１実施形態による正孔輸送体作製用の組成物）のような、極性分子と無極性分子とが共存する溶液への効果範囲を規定するのに便利な指標である。また、本発明者は、さらなる検討の結果、一般に臨界ミセル濃度が大きいイオン系界面活性剤ではなく、様々な小さい臨界ミセル濃度を取り得る非イオン系界面活性剤が光電変換素子の光電変換効率を高めるのに適していることを突き止めた。このように、第１実施形態による正孔輸送体は、光電変換素子の光電変換効率を高めるのに適している。

[0020] 第１実施形態による正孔輸送体に含まれる有機半導体としては、正孔を輸送しうる公知の有機半導体を使用することができる。代表的な有機半導体の例は、２，２′，７，７′－テトラキス［Ｎ，Ｎ－ジ－Ｐ－メトキシフェニルアミノ］－９，９′－スピロビフルオレン（以下、「ｓｐｉｒｏ－ＯＭｅＴＡＤ」という）、ポリ［ビス（４－フェニル）（２，４，６－トリフェニルメチル）アミン］（以下、「ＰＴＡＡ」という）、ポリ（３－ヘキシルチオフェン－２，５－ジイル）（以下、「Ｐ３ＨＴ」という）、ポリ（３，４

－エチレンジオキシチオフェン）（以下、「ＰＥＤＯＴ」という）、または銅フタロシアニン（以下、「ＣｕＰＣ」という）である。

[0021] 第１実施形態による正孔輸送体に含まれる有機半導体は、ｓｐｉｒｏ－ＯＭｅＴＡＤ、ＰＴＡＡ、Ｐ３ＨＴ、ＰＥＤＯＴ、ＣｕＰＣ、ｓｐｉｒｏ－ＯＭｅＴＡＤの誘導体、ＰＴＡＡの誘導体、Ｐ３ＨＴの誘導体、ＰＥＤＯＴの誘導体、およびＣｕＰＣの誘導体からなる群より選択される少なくとも１つを含んでいてもよい。この構成によれば、第１実施形態による正孔輸送体は、光電変換素子の光電変換効率をより向上させることができる。

[0022] 光電変換素子を構成した場合に当該光電変換素子の光電変換効率をより高めるために、第１実施形態による正孔輸送体は、非イオン系界面活性剤として、例えば以下の物質を含んでいてもよい。

[0023] 非イオン系界面活性剤は、アルキル基の炭素数が１以上５以下であるアルキルヘキシルエーテルを含んでいてもよい。アルキル基は、例えば直鎖状である。当該アルキルヘキシルエーテルは、メチルヘキシルエーテル、エチルヘキシルエーテル、ノルマルプロピルヘキシルエーテル、ノルマルブチルヘキシルエーテル、およびノルマルペンチルヘキシルエーテルからなる群より選択される少なくとも１つを含んでいてもよい。

[0024] 非イオン系界面活性剤は、糖アルコールまたは糖アルコールの分子内脱水縮合体と脂肪酸との縮合反応によって得られるエステル化合物を含んでいてもよい。

[0025] 上記エステル化合物は、アルキル基の炭素数が１２以上１５以下の脂肪酸エステルを含んでいてもよい。

[0026] 上記エステル化合物は、グリセリン脂肪酸エステルを含んでもよい。

[0027] 上記エステル化合物は、ソルビタン脂肪酸エステルを含んでもよい。

[0028] 上記エステル化合物は、グリセリンモノラウレートを含んでいてもよい。

[0029] 上記エステル化合物は、ソルビタンモノラウレートを含んでいてもよい。

[0030] 上記エステル化合物は、ポリエチレングリコールで修飾された糖アルコールの分子内脱水縮合体の脂肪酸エステルを含んでいてもよい。

[0031] ポリエチレングリコールで修飾された糖アルコールの分子内脱水縮合体の脂肪酸エステルにおけるポリエチレングリコールは、１個以上かつ２２個以下のエチレングリコールを構成単量体として含んでいてもよい。当該ポリエチレングリコールは、例えば２０個のエチレングリコールを構成単量体として含んでいてもよい。ポリエチレングリコールで修飾された糖アルコールの分子内脱水縮合体の脂肪酸エステルは、モノラウレートであってもよいし、モノオレアートであってもよい。

[0032] 非イオン系界面活性剤は、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールの共重合体を含んでいてもよい。当該共重合体は、６個以上かつ５３個以下のエチレングリコールと、４２個以上６９個以下のプロピレングリコールとを構成単量体として含んでいてもよい。一例として、エチレングリコール／プロピレングリコール／エチレングリコールのブロック共重合体が挙げられ、例えば、エチレングリコール５量体／プロピレングリコール６８量体／エチレングリコール５量体のブロック共重合体が挙げられる。

[0033] 非イオン系界面活性剤は、グルコシド誘導体を含んでいてもよい。ここで、グルコシド誘導体とは、言い換えると、グルコシドを含む分子である。グルコシド誘導体は、例えばアルキルグルコシド誘導体であってもよい。アルキルグルコシド誘導体におけるアルキル基の炭素数は、例えば６以上１２以下である。アルキルグルコシド誘導体は、ｎ－オクチル－α－Ｄ－グルコピラノシドであってもよい。

[0034] 上述のとおり、非イオン系界面活性剤の臨界ミセル濃度は、０．００１ｇ／Ｌ以上かつ０．０８０ｇ／Ｌ以下である。このような臨界ミセル濃度を有する非イオン系界面活性剤を用いることにより、正孔輸送層の製膜時において、光電変換層の上に塗布された正孔輸送溶液中の材料の分散が良くなる。したがって、第１実施形態による正孔輸送体は、光電変換素子の開放電圧および形状因子が増大させて、光電変換効率を向上させることができる。

[0035] 非イオン系界面活性剤の純水に対する臨界ミセル濃度は、次の方法によって測定されることができる。純水に界面活性剤を溶解した溶液についてウィ

ルヘルミープレート法などの表面張力を決定する方法を用いて、表面張力の濃度依存性を調べ、表面張力が変化しなくなる界面活性剤の濃度から、臨界ミセル濃度を決定する。

[0036] 第１実施形態による正孔輸送体において、非イオン系界面活性剤の含有割合は、例えば０．５質量％以上かつ３６質量％以下であってもよい。このような割合で非イオン系界面活性剤が含まれることにより、第１実施形態による正孔輸送体は、光電変換素子の開放電圧および形状因子が増大し、光電変換効率をより向上させることができる。

[0037] 有機半導体にキャリアをドープし、正孔輸送能力を向上させるために、第１実施形態による正孔輸送体は、ドーパントをさらに含んでいてもよい。ドーパントは、例えば、正孔輸送体中の正孔数を増す効果を有する。ドーパントは、例えば、効率的にドーパントとして働く塩などの分子を加えてもよい。

[0038] ドーパントは、例えば、六フッ化リン酸リチウム、ホウフッ化リチウム、過塩素酸リチウム、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミドリチウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド亜鉛、トリス［２－（１Ｈ－ピラゾール－１－イル）－４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン］コバルト、４－イソプロピル－４－メチルジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、２，３，５，６－テトラフルオロ－７，７，８，８－テトラシアノ－キノジメタン、および１，２，３，４，８，９，１０，１１，１５，１６，１７，１８，２２，２３，２４，２５－ヘキサデカフルオロ－２９Ｈ，３１Ｈ－フタロシアニンからなる群より選択される少なくとも１つを含んでいてもよい。

[0039] 上記の物質をドーパントとして含むことにより、第１実施形態による正孔輸送体は、正孔輸送能力をより向上させることができる。

[0040] 正孔輸送体は、導電性を向上させるために、さらに添加剤を含んでいても

よい。添加剤の例は、支持電解質または溶媒である。

[0041] 支持電解質および溶媒は、正孔輸送体中の正孔を安定化させる効果を有する。

[0042] 支持電解質の例は、アンモニウム塩、アルカリ土類金属塩、または遷移金属塩である。アンモニウム塩の例は、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、六フッ化リン酸テトラエチルアンモニウム、イミダゾリウム塩、またはピリジニウム塩である。アルカリ金属塩の例は、過塩素酸リチウムまたは四フッ化ホウ素カリウムである。アルカリ土類金属塩の例は、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドカルシウム（ＩＩ）である。遷移金属塩の例は、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド亜鉛（ＩＩ）またはトリス［４－ｔｅｒｔ－ブチル－２－（１Ｈ－ピラゾール－１－イル）ピリジン］コバルト（ＩＩＩ）トリス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドである。

[0043] 正孔輸送体に含まれる溶媒は、有機溶媒であってもよく、疎水性の有機溶媒であってもよい。溶質をより安定化するために、正孔輸送体に含まれる溶媒は、有機溶媒であってもよい。有機溶媒の例は、ｔｅｒｔ－ブチルピリジン、ピリジン、およびｎ－メチルピロリドンのような複素環化合物溶媒である。

[0044] 第１実施形態による正孔輸送体の作製には、例えば、第１実施形態による組成物を用いることができる。例えば、第１実施形態による正孔輸送体は、第１実施形態による組成物を用いて、塗布法または印刷法により形成されることができる。塗布法の例は、ドクターブレード法、バーコート法、スプレー法、ディップコーティング法、またはスピンコート法である。印刷法の例は、スクリーン印刷法である。

[0045] 第１実施形態による組成物は、正孔輸送体作製用の組成物であって、有機半導体と、非イオン系界面活性剤と、溶媒と、を含む。

[0046] 第１実施形態による組成物における有機半導体および非イオン系界面活性剤は、それぞれ、第１実施形態による正孔輸送体における有機半導体および非イオン系界面活性剤と同じである。溶媒は、非極性溶媒であってもよい。

溶媒は、例えば、トルエンおよびメシチレンからなるより選択される少なくとも１つを含んでいてもよい。このような溶媒が含まれることにより、非イオン系界面活性剤による、正孔輸送体溶液（すなわち、第１実施形態による正孔輸送体作製用の組成物）の塗布乾燥時の、正孔輸送体溶液中の材料の分散効果が得られる。

[0047] 第１実施形態による組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合は、例えば、０ｇ／Ｌを超え、かつ１ｇ／Ｌ以下であってもよい。第１実施形態による組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合は、０ｇ／Ｌを超え、かつ０．２ｇ／Ｌ以下であってもよく、０ｇ／Ｌを超え、かつ０．１ｇ／Ｌ以下であってもよい。第１実施形態による組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合は、０．０５ｇ／Ｌ以上かつ０．２ｇ／Ｌ以下であってもよく、０．０５ｇ／Ｌ以上かつ０．１ｇ／Ｌ以下であってもよい。このような割合で非イオン系界面活性剤が含まれることにより、第１実施形態による組成物は、光電変換素子の光電変換効率をより向上させることができる正孔輸送体を作製することができる。

[0048] 第１実施形態による組成物の２４℃におけるＵＶオゾン処理を施したガラス基板の表面に対する接触角は、例えば７°以上３０°以下であってもよい。第１実施形態による組成物がこのような極性表面上における低い接触角を有することにより、第１実施形態による組成物を用いて形成された正孔輸送体は、光電変換層との接触性が向上して光電変換素子の開放電圧および形状因子が増大し、光電変換効率をより向上させることができる。また、光電変換層への溶液の乗りがよくなり、大面積化工程において歩留りが向上する。

[0049] 第１実施形態による組成物の上記接触角は、次の方法で測定される。ガラス基板をＵＶオゾン処理し、当該ガラス基板の表面上に第１実施形態による組成物をマイクロピペットで滴下し、液滴を例えばＣＣＤカメラで観察することによって接触角が測定される。接触角の測定に、例えば、ＦＡＭＡＳ（協和界面科学株式会社製）を用いてもよい。

[0050] ［第２実施形態］

第２実施形態では、本開示の正孔輸送体および組成物について説明する。

[0051] 第２実施形態による正孔輸送体は、有機半導体と、非イオン系界面活性剤とを含む。

[0052] 上記非イオン系界面活性剤は、アルキル基の炭素数が１以上５以下であるアルキルヘキシルエーテルを含む。アルキル基は、例えば直鎖状である。当該アルキルヘキシルエーテルは、メチルヘキシルエーテル、エチルヘキシルエーテル、ノルマルプロピルヘキシルエーテル、ノルマルブチルヘキシルエーテル、およびノルマルペンチルヘキシルエーテルからなる群より選択される少なくとも１つを含んでいてもよい。

[0053] 上記の構成により、第２実施形態による正孔輸送体では、非イオン系界面活性剤と有機半導体との相互作用により、３次元的な高次構造の生成が抑制される。したがって、第２実施形態による正孔輸送体は、例えばデバイスを構成する際に隣接して配置される隣接層との間での電荷輸送性が向上する。

[0054] 第２実施形態による正孔輸送体に含まれる有機半導体としては、第１実施形態において正孔輸送体に含まれる有機半導体として例示された材料を用いることができる。

[0055] 第２実施形態による正孔輸送体において、非イオン系界面活性剤の含有割合は、例えば０．５質量％以上かつ３６質量％以下であってもよい。このような割合で非イオン系界面活性剤が含まれることにより、第２実施形態による正孔輸送体は、光電変換素子の開放電圧および形状因子が増大し、光電変換効率をより向上させることができる。

[0056] 有機半導体にキャリアをドープし、正孔輸送能力を向上させるために、第２実施形態による正孔輸送体は、ドーパントをさらに含んでいてもよい。ドーパントは、例えば、正孔輸送体中の正孔数を増す効果を有する。ドーパントは、例えば、効率的にドーパントとして働く塩などの分子を加えてもよい。

[0057] 第２実施形態による正孔輸送体に含まれるドーパントとしては、第１実施形態において正孔輸送体に含まれるドーパントとして例示された材料を用い

ることができる。

[0058] 第２実施形態による正孔輸送体は、導電性を向上させるために、さらに添加剤を含んでいてもよい。添加剤の例は、支持電解質または溶媒であり、第１実施形態において正孔輸送体に含まれる支持電解質または溶媒として例示された材料を用いることができる。

[0059] 第２実施形態による正孔輸送体の作製には、例えば、第２実施形態による組成物を用いることができる。例えば、第２実施形態による正孔輸送体は、第２実施形態による組成物を用いて、塗布法または印刷法により形成されることができる。塗布法の例は、ドクターブレード法、バーコート法、スプレー法、ディップコーティング法、またはスピンコート法である。印刷法の例は、スクリーン印刷法である。

[0060] 第２実施形態による組成物は、正孔輸送体作製用の組成物であって、有機半導体と、非イオン系界面活性剤と、溶媒と、を含む。

[0061] 第２実施形態による組成物における有機半導体および非イオン系界面活性剤は、それぞれ、第２実施形態による正孔輸送体における有機半導体および非イオン系界面活性剤と同じである。溶媒は、非極性溶媒であってもよい。溶媒は、例えば、トルエンおよびメシチレンからなるより選択される少なくとも１つを含んでいてもよい。このような溶媒が含まれることにより、非イオン系界面活性剤による、正孔輸送体溶液（すなわち、第２実施形態による正孔輸送体作製用の組成物）の塗布乾燥時の、正孔輸送体溶液中の材料の分散効果が得られる。

[0062] 第２実施形態による組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合は、例えば、０ｇ／Ｌを超え、かつ１ｇ／Ｌ以下であってもよい。第２実施形態による組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合は、０ｇ／Ｌを超え、かつ０．２ｇ／Ｌ以下であってもよく、０ｇ／Ｌを超え、かつ０．１ｇ／Ｌ以下であってもよい。第２実施形態による組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合は、０．０５ｇ／Ｌ以上かつ０．２ｇ／Ｌ以下であってもよく、０．０５ｇ／Ｌ以上かつ０．１ｇ／Ｌ以下であってもよい。このよう

な割合で非イオン系界面活性剤が含まれることにより、第２実施形態による組成物は、光電変換素子の光電変換効率をより向上させることができる正孔輸送体を作製することができる。

[0063] 第２実施形態による組成物の２４℃におけるＵＶオゾン処理を施したガラス基板の表面に対する接触角は、例えば７°以上３０°以下であってもよい。第２実施形態による組成物がこのような極性表面上における低い接触角を有することにより、第２実施形態による組成物を用いて形成された正孔輸送体は、光電変換層との接触性が向上して光電変換素子の開放電圧および形状因子が増大し、光電変換効率をより向上させることができる。また、光電変換層への溶液の乗りがよくなり、大面積化工程において歩留りが向上する。

[0064] 第２実施形態による組成物の上記接触角は、第１実施形態による組成物の接触角の測定方法と同様の方法にて測定できる。

[0065] ［第３実施形態］

第３実施形態として、本開示の光電変換素子について説明する。

[0066] 第３実施形態による光電変換素子は、第１電極、光電変換層、正孔輸送層、および第２電極を備える。第３実施形態による光電変換素子は、例えば、第１電極、光電変換層、正孔輸送層、および第２電極は、この順で備えていてもよい。正孔輸送層は、第１実施形態または第２実施形態による正孔輸送体を含む。

[0067] 第３実施形態による光電変換素子は、第１実施形態または第２実施形態による正孔輸送体を含むため、高い光電変換効率を有する。

[0068] 第３実施形態による光電変換素子は、例えば、太陽電池として用いられる。

[0069] 図１は、第３実施形態による光電変換素子を示す断面図である。図１に示された光電変換素子１００は、第３実施形態による光電変換素子の構成の一例である。

[0070] 光電変換素子１００は、基板１、第１電極２、電子輸送層３、光電変換層４、正孔輸送層５、および第２電極６を、この順で備える。

[0071] 光電変換素子１００は、電子輸送層３を有していなくてもよい。

[0072] 光電変換素子１００に光が照射されると、光電変換層４が光を吸収し、励起された電子と、正孔とを発生させる。この励起された電子は、電子輸送層３を通り第１電極２に移動する。一方、光電変換層４で生じた正孔は、正孔輸送層５を介して第２電極６に移動する。このようにして、光電変換素子１００は、負極としての第１電極２と、正極としての第２電極６とから、電流を取り出すことができる。

[0073] 光電変換素子１００は、例えば、以下の方法によって作製することができる。

[0074] まず、基板１の表面に第１電極２を、化学気相蒸着法、スパッタ法などにより形成する。次に、電子輸送層３を、化学気相蒸着法、スパッタ法、溶液塗布法などにより形成する。次に、電子輸送層３の上に、光電変換層４を形成する。例えば、ペロブスカイト化合物を所定の厚さに切り出して光電変換層４とし、電子輸送層３上に配置してもよい。次に、光電変換層４の上に、正孔輸送層５を、化学気相蒸着法、スパッタ法、溶液塗布法などにより形成する。次に、正孔輸送層５の上に、化学気相蒸着法、スパッタ法、溶液塗布法などにより第２電極６を形成する。以上により、光電変換素子１００が得られる。

[0075] 第３実施形態による光電変換素子１００は、第２正孔輸送層として、正孔輸送層５とは別の正孔輸送層をさらに備えていてもよい。図２は、第３実施形態による光電変換素子の第１変形例を示す断面図である。第２正孔輸送層８は、正孔輸送層５と第２電極６との間に配置される。

[0076] 第３実施形態による第１変形例の光電変換素子２００は、基板１、第１電極２、電子輸送層３、光電変換層４、正孔輸送層５、第２正孔輸送層８、および第２電極６を、この順で備える。

[0077] 光電変換素子２００は、電子輸送層３を有していなくてもよい。

[0078] 第３実施形態による光電変換素子１００は、多孔質層をさらに備えていてもよい。多孔質層は、例えば、電子輸送層および光電変換層の間に配置され

る。

[0079] 図３は、第３実施形態による光電変換素子の第２変形例を示す断面図である。

[0080] 第３実施形態の第２変形例による光電変換素子３００は、基板１、第１電極２、電子輸送層３、多孔質層７、光電変換層４、正孔輸送層５、および第２電極６を、この順で備える。

[0081] 多孔質層７は、多孔質体を含む。多孔質体は、空隙を含む。

[0082] 光電変換素子２００および光電変換素子３００は、電子輸送層３を有していなくてもよい。

[0083] 以下、光電変換素子の各構成要素について、具体的に説明する。

[0084] （基板１）

基板１は、付随的な構成要素である。基板１は、光電変換素子の各層を保持する役割を果たす。基板１は、透明な材料から形成することができる。基板１としては、例えば、ガラス基板またはプラスチック基板を用いることができる。プラスチック基板は、例えば、プラスチックフィルムであってもよい。

[0085] 第２電極６が透光性を有している場合には、基板１は、透光性を有さない材料から形成されてもよい。このような材料として、金属、セラミックス、または透光性の小さい樹脂材料を用いることができる。

[0086] 第１電極２が十分な強度を有している場合、第１電極２によって各層を保持することができるので、基板１を設けなくてもよい。

[0087] （第１電極２）

第１電極２は、導電性を有する。第１電極２は、透光性を有する。例えば、可視領域から近赤外領域の光を透過する。

[0088] 第１電極２は、例えば、透明であり、かつ導電性を有する材料から構成される。当該材料の例は、金属酸化物または金属窒化物である。このような材料の例は、

（ｉ）リチウム、マグネシウム、ニオブ、およびフッ素からなる群より選択

される少なくとも１種がドープされた酸化チタン、

（ｉｉ）錫およびシリコンからなる群より選択される少なくとも１種がドープされた酸化ガリウム、

（ｉｉｉ）シリコンおよび酸素からなる群より選択される少なくとも１種がドープされた窒化ガリウム、

（ｉｖ）アンチモンおよびフッ素からなる群より選択される少なくとも１種がドープされた酸化錫、

（ｖ）ホウ素、アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選択される少なくとも１種がドープされた酸化亜鉛、

（ｖｉ）インジウム－錫複合酸化物、または、

（ｖｉｉ）これらの複合物、

である。

[0089] 第１電極２は、透明でない材料を用いて、光が透過するパターンを設けて形成されてもよい。光が透過するパターンの例は、線状、波線状、格子状、または多数の微細な貫通孔が規則的若しくは不規則に配列されたパンチングメタル状のパターンである。第１電極２がこれらのパターンを有すると、電極材料が存在しない部分を光が透過することができる。透明でない電極材料の例は、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム、チタン、鉄、ニッケル、スズ、亜鉛、または、これらのいずれかを含む合金である。導電性を有する炭素材料が、透明でない電極材料として使用されてもよい。

[0090] 光電変換素子が電子輸送層３を備えていない場合、第１電極２は、光電変換層４からの正孔に対するブロック性を有する。この場合、第１電極２は、光電変換層４とオーミック接触しない。さらに、光電変換層４からの正孔に対するブロック性とは、光電変換層４で発生した電子のみ通過させ、正孔を通過させない性質のことである。このような性質を有する材料のフェルミエネルギー準位は、光電変換層４の価電子帯上端のエネルギー準位よりも高い。このような性質を有する材料のフェルミエネルギー準位は、光電変換層４

のフェルミエネルギーよりも高くてもよい。具体的な材料としては、アルミニウムが挙げられる。

[0091] 光電変換素子が電子輸送層３を備えている場合、第１電極２は、光電変換層４からの正孔に対するブロック性を有していなくてもよい。この場合、第１電極２は、光電変換層４との間でオーミック接触を形成可能な材料から構成され得る。この場合、第１電極２は、光電変換層４とオーミック接触していてもよいし、していなくてもよい。

[0092] 第１電極２の光の透過率は、例えば５０％以上であってもよく、８０％以上であってもよい。第１電極２が透過すべき光の波長は、光電変換層４の吸収波長に依存する。

[0093] 第１電極２の厚さは、例えば、１ｎｍ以上かつ１０００ｎｍ以下であってもよい。

[0094] （電子輸送層３）

電子輸送層３は、半導体を含む。電子輸送層３は、バンドギャップが３．０ｅＶ以上の半導体から形成されていてもよい。これにより、可視光および赤外光を光電変換層４まで透過させることができる。半導体の例は、無機のｎ型半導体である。

[0095] 無機のｎ型半導体の例は、金属酸化物、金属窒化物、またはペロブスカイト型酸化物である。金属酸化物の例は、Ｃｄ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｐｂ、Ｍｏ、Ｗ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｃｕ、Ｈｇ、Ｔｉ、Ａｇ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｖ、Ｓｎ、Ｚｒ、Ｓｒ、Ｇａ、Ｓｉ、またはＣｒでの酸化物である。金属酸化物は、例えば、TiO_2またはSnO_2である。金属窒化物は、例えば、ＧａＮである。ペロブスカイト型酸化物は、例えば、$SrTiO_3$または$CaTiO_3$である。

[0096] 電子輸送層３は、バンドギャップが６．０ｅＶよりも大きな物質を含んでいてもよい。バンドギャップが６．０ｅＶよりも大きな物質の例は、

（ｉ）フッ化リチウムおよびフッ化カルシウムのようなアルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物、

（ｉｉ）酸化マグネシウムのようなアルカリ金属酸化物、または

（ｉｉｉ）二酸化ケイ素、

である。この場合、電子輸送層３は、電子輸送性を確保するために、例えば、１０ｎｍ以下の厚みを有していてもよい。

[0097] 電子輸送層３は、互いに異なる材料からなる複数の層を含んでいてもよい。

[0098] （光電変換層４）

光電変換層４は、光電変換材料を含む。

[0099] 光電変換材料は、例えば、ペロブスカイト化合物であってもよい。すなわち、光電変換層４は、ペロブスカイト化合物を含んでいてもよい。ペロブスカイト化合物は、太陽光スペクトルの波長域における光吸収係数が高く、かつ、キャリア移動度が高い。したがって、ペロブスカイト化合物を含む光電変換素子は、高い光電変換効率を有する。

[0100] ペロブスカイト化合物は、例えば、組成式ABX_3により表される。Ａは１価のカチオンである。１価のカチオンの例は、アルカリ金属カチオンまたは有機カチオンである。アルカリ金属カチオンの例は、カリウムカチオン（K^+）、セシウムカチオン（Cs^+）、またはルビジウムカチオン（Rb^+）である。有機カチオンの例は、メチルアンモニウムカチオン（$CH_3NH_3^+$）、ホルムアミジニウムカチオン（$HC(NH_2)_2^+$）、エチルアンモニウムカチオン（$CH_3CH_2NH_3^+$）、またはグアニジニウムカチオン（$CH_6N_3^+$）である。Ｂは２価のカチオンである。２価のカチオンの例は、Ｓｎカチオン（Sn^{2+}）、Ｇｅカチオン（Ge^{2+}）、またはＰｂカチオン（Pb^{2+}）である。２価のカチオンは、Ｓｎカチオン、Ｇｅカチオン、およびＰｂカチオンからなる群より選択される少なくとも１つを含んでいてもよい。Ｘは１価のアニオンである。１価のアニオンの例は、ハロゲンアニオンである。Ａ、Ｂ、およびＸのそれぞれのサイトは、複数種類のイオンによって占有されていてもよい。

[0101] 光電変換層４の厚みは、例えば、５０ｎｍ以上かつ１０μｍ以下である。

[0102] 光電変換層４は、例えば、溶液による塗布法、印刷法、または蒸着法により形成される。光電変換層４は、ペロブスカイト化合物を切り出すことによ

って形成されてもよい。

[0103] 光電変換層４は、組成式ＡＢＸ$_3$により表されるペロブスカイト化合物を主として含んでもよい。ここで、「光電変換層４が、組成式ＡＢＸ$_3$により表されるペロブスカイト化合物を主として含む」とは、光電変換層４が、組成式ＡＢＸ$_3$により表されるペロブスカイト化合物を９０質量％以上含むことである。光電変換層は、組成式ＡＢＸ$_3$により表されるペロブスカイト化合物を９５質量％以上含んでいてもよい。光電変換層４は、組成式ＡＢＸ$_3$により表されるペロブスカイト化合物からなってもよい。光電変換層４は、組成式ＡＢＸ$_3$により表されるペロブスカイト化合物を含んでいればよく、欠陥または不純物を含んでもよい。

[0104] 光電変換層４は、組成式ＡＢＸ$_3$により表されるペロブスカイト化合物とは異なる他の化合物をさらに含んでいてもよい。異なる他の化合物の例は、Ｒｕｄｄｌｅｓｄｅｎ－Ｐｏｐｐｅｒ型の層状ペロブスカイト構造を持つ化合物である。

[0105] （正孔輸送層５）

上述のとおり、正孔輸送層５は、第１実施形態または第２実施形態による正孔輸送体を含む。正孔輸送層５は、第１実施形態または第２実施形態による正孔輸送体からなっていてもよい。

[0106] 正孔輸送層５は、互いに異なる材料からなる複数の層を含んでいてもよい。例えば、光電変換層４のイオン化ポテンシャルに対して、正孔輸送層５のイオン化ポテンシャルが順々に小さくなるように複数の層が積層されることにより、正孔輸送特性が改善される。

[0107] 正孔輸送層５の厚みは、１ｎｍ以上かつ１０００ｎｍ以下であってもよく、１０ｎｍ以上かつ５０ｎｍ以下であってもよい。これにより、十分な正孔輸送特性を発現でき、低抵抗を維持できるので、高い光電変換効率を実現できる。

[0108] 正孔輸送層５は、例えば、塗布法、印刷法、または蒸着法により形成される。これは、光電変換層４と同様である。塗布法の例は、ドクターブレード

法、バーコート法、スプレー法、ディップコーティング法、またはスピンコート法である。印刷法の例は、スクリーン印刷法である。必要に応じて、複数の材料を混合して正孔輸送層５を作製し、加圧または焼成してもよい。

[0109] （第２電極６）

第２電極６は、導電性を有する。第３実施形態による光電変換素子は、正孔輸送層５を備えるため、第２電極６は、光電変換層４からの電子に対するブロック性を有さなくてもよい。すなわち、第２電極６を構成する材料は、光電変換層４とオーミック接触する材料であってもよい。そのため、第２電極６を、透光性を有するように形成することができる。

[0110] 第１電極２および第２電極６のうち、光を入射させる側の電極が透光性を有していればよい。したがって、第１電極２および第２電極６の一方は、透光性を有さなくてもよい。すなわち、第１電極２および第２電極６の一方は、透光性を有する材料を用いていなくてもよいし、光を透過させる開口部分を含むパターンを有していなくてもよい。

[0111] 第２電極６が透光性を有する電極である場合、第２電極６を可視領域から近赤外領域の光が透過し得る。透光性を有する電極は、透明でありかつ導電性を有する材料から形成され得る。

[0112] このような材料の例は、

（ｉ） リチウム、マグネシウム、ニオブ、およびフッ素からなる群から選択される少なくとも１つをドープした酸化チタン、

（ｉｉ） 錫およびシリコンからなる群から選択される少なくとも１つをドープした酸化ガリウム、

（ｉｉｉ） シリコンおよび酸素からなる群から選択される少なくとも１つをドープした窒化ガリウム、

（ｉｖ） インジウム－錫複合酸化物、

（ｖ） アンチモンおよびフッ素からなる群から選択される少なくとも１つをドープした酸化錫、

（ｖｉ） ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムの少なくとも１

種をドープした酸化亜鉛、または、

（ｖｉｉ）　これらの複合物

である。

[0113] 透光性を有する電極は、透明でない材料を用いて、光が透過するパターンを設けて形成することができる。光が透過するパターンの例は、線状、波線状、格子状、または多数の微細な貫通孔が規則的または不規則に配列されたパンチングメタル状のパターンである。透光性を有する電極がこれらのパターンを有すると、電極材料が存在しない部分を光が透過することができる。透明でない材料の例は、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム、チタン、鉄、ニッケル、スズ、亜鉛、またはこれらのいずれかを含む合金である。導電性を有する炭素材料が透明でない材料として用いられてもよい。

[0114] 第２電極６の光の透過率は、５０％以上であってもよく、８０％以上であってもよい。第２電極６を透過する光の波長は、第１光電変換層３の吸収波長に依存する。第２電極６の厚みは、例えば、１ｎｍ以上１０００ｎｍ以下の範囲内にある。

[0115] （第２正孔輸送層８）

第２正孔輸送層８は、正孔輸送材料を含有する。第２正孔輸送層８は、正孔輸送層５の上に、例えば真空蒸着法によって形成される。

[0116] 第２正孔輸送層８は、ｐ型の無機半導体であってもよい。無機半導体の例は、Cu_2O、ＣｕＧａO_2、ＣｕＳＣＮ、ＣｕＩ、ＮｉO_x、ＭｏO_x、V_2O_5、または酸化グラフェンのようなカーボン材料である。

[0117] 第２正孔輸送層８として無機半導体を選択することにより、正孔輸送層５が有機半導体である場合に、第２電極６を形成するときに生じる正孔輸送層５へのダメージを緩和することができる。また、正孔輸送層５の隙間によって生じる短絡を防止することが出来る。

[0118] 第２正孔輸送層８は、酸化タングステンおよび酸化モリブデンからなる群から選択される少なくとも１つを含有していてもよい。酸化タングステンお

よび酸化モリブデンからなる群から選択される少なくとも１つを含有する第２正孔輸送層８は、正孔輸送層５の隙間によって生じる短絡をより確実に防止でき、かつ優れた正孔輸送性も有する。したがって、このような構成を有する第２正孔輸送層８を具備することにより、光電変換素子２００は、より高い電圧を実現できる。

[0119] 光電変換素子２００の電圧を高めるために、第２正孔輸送層８は、５ｎｍ以上かつ４０ｎｍ以下の厚みを有していてもよい。望ましくは、第２正孔輸送層８は、５ｎｍ以上かつ３０ｎｍ以下の厚みを有していてもよい。

[0120] （多孔質層７）

多孔質層７は、電子輸送層３の上に、例えば塗布法によって形成される。光電変換素子が電子輸送層３を備えない場合は、第１電極２の上に形成される。

[0121] 多孔質層７によって導入された細孔構造は、光電変換層４を形成する際の土台となる。多孔質層７は、光電変換層４の光吸収、および光電変換層４から電子輸送層３への電子移動を阻害しない。

[0122] 多孔質層７は、多孔質体を含む。

[0123] 多孔質体は、例えば、絶縁性または半導体の粒子の連なりによって形成される。絶縁性の粒子の例は、酸化アルミニウム粒子または酸化ケイ素粒子である。半導体の粒子の例は、無機半導体粒子である。無機半導体の例は、金属酸化物、金属元素のペロブスカイト酸化物、金属元素の硫化物、または金属カルコゲナイドである。金属酸化物の例は、Ｃｄ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｐｂ、Ｍｏ、Ｗ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｃｕ、Ｈｇ、Ｔｉ、Ａｇ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｖ、Ｓｎ、Ｚｒ、Ｓｒ、Ｇａ、Ｓｉ、またはＣｒの酸化物である。金属酸化物は、例えば、TiO_2である。金属元素のペロブスカイト酸化物の例は、$SrTiO_3$または$CaTiO_3$である。金属元素の硫化物の例は、ＣｄＳ、ＺｎＳ、In_2S_3、ＰｂＳ、Mo_2S、WS_2、Sb_2S_3、Bi_2S_3、$ZnCdS_2$、またはCu_2Sである。金属カルコゲナイドの例は、ＣｓＳｅ、In_2Se_3、WSe_2、ＨｇＳ、ＰｂＳｅ、またはＣｄＴｅである。

[0124] 多孔質層７の厚みは、０．０１μｍ以上かつ１０μｍ以下であってもよく、０．０５μｍ以上かつ１μｍ以下であってもよい。

[0125] 多孔質層７の表面粗さについては、実効面積／投影面積で与えられる表面粗さ係数が１０以上であってもよく、１００以上であってもよい。投影面積とは、物体を真正面から光で照らしたときに、後ろにできる影の面積である。実効面積とは、物体の実際の表面積のことである。実効面積は、物体の投影面積および厚みから求められる体積と、物体を構成する材料の比表面積および嵩密度とから計算することができる。比表面積は、例えば、窒素吸着法によって測定される。

[0126] 多孔質層７中の空隙は、光電変換層４と接する部分、電子輸送層３と接する部分まで繋がっている。すなわち、多孔質層７の空隙は、多孔質層７の一方の主面から、他方の主面まで繋がっている。これにより、光電変換層４の材料が多孔質層７の空隙を充填し、電子輸送層３の表面まで到達することができる。したがって、光電変換層４と電子輸送層３とは、直接接触しているため、電子の授受が可能である。

[0127] 多孔質層７を設けることにより、光電変換層４を容易に形成できるという効果が得られる。多孔質層７が設けられることにより、多孔質層７の空隙に光電変換層４の材料が侵入し、多孔質層７が光電変換層４の足場となる。そのため、光電変換層４の材料が多孔質層７の表面で弾かれたり、凝集したりすることが起こりにくい。したがって、光電変換層４は容易に均一な膜として形成されることができる。光電変換層４は、例えば、塗布法、印刷法、または蒸着法によって形成される。

[0128] 多孔質層７によって光散乱が起こることにより、光電変換層４を通過する光の光路長が増大する効果も期待される。光路長が増大すると、光電変換層４中で発生する電子および正孔の量が増加すると予測される。

[0129] （光電変換素子の作用効果）

次に、光電変換素子１００の基本的な作用効果を説明する。光電変換素子１００では、基板１および第２電極６からなる群から選択される少なくとも

一つが透光性を有している。光は、透光性を有している面より光電変換素子１００内に入射される。光電変換素子１００に光が照射されると、光電変換層４が光を吸収し、励起された電子および正孔を発生させる。励起された電子は、電子輸送層３に移動する。一方、光電変換層４で生じた正孔は、正孔輸送層５に移動する。電子輸送層３および正孔輸送層５は、それぞれ、第１電極２および第２電極６に電気的に接続されている。負極および正極としてそれぞれ機能する第１電極２および第２電極６から、電流が取り出される。なお、光の入射方向に対して、正孔輸送層５と電子輸送層３とが逆の場合もあり得る。第１変形例の光電変換素子２００および第２変形例の光電変換素子３００も、同様の作用効果を奏する。

[0130] ［他の実施形態］

（付記）

以上の実施形態の記載により、下記の技術が開示される。

[0131] （技術１）

有機半導体と、

純水に対する臨界ミセル濃度が０．００１ｇ／Ｌ以上０．０８０ｇ／Ｌ以下の非イオン系界面活性剤と、

を含む、正孔輸送体。

[0132] この構成により、技術１の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率を向上させることができる。

[0133] （技術２）

ドーパントをさらに含む、

技術１に記載の正孔輸送体。

[0134] この構成により、技術２の正孔輸送体は、正孔輸送能力を向上させることができる。

[0135] （技術３）

前記非イオン系界面活性剤は、アルキル基の炭素数が１以上５以下であるアルキルヘキシルエーテルを含む、

技術１または２に記載の正孔輸送体。

[0136] この構成により、技術３の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0137] （技術４）

前記アルキルヘキシルエーテルは、メチルヘキシルエーテル、エチルヘキシルエーテル、ノルマルプロピルヘキシルエーテル、ノルマルブチルヘキシルエーテル、およびノルマルペンチルヘキシルエーテルからなる群より選択される少なくとも１つを含む、

技術３に記載の正孔輸送体。

[0138] この構成により、技術４の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0139] （技術５）

前記非イオン系界面活性剤は、糖アルコールまたは糖アルコールの分子内脱水縮合体と脂肪酸との縮合反応によって得られるエステル化合物を含む、

技術１から４のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[0140] この構成により、技術５の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0141] （技術６）

前記エステル化合物は、アルキル基の炭素数が１２以上１５以下の脂肪酸エステルを含む、

技術５に記載の正孔輸送体。

[0142] この構成により、技術６の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0143] （技術７）

前記エステル化合物は、グリセリン脂肪酸エステルを含む、

技術５または６に記載の正孔輸送体。

[0144] この構成により、技術７の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0145] （技術８）

前記エステル化合物は、ソルビタン脂肪酸エステルを含む、

技術５から７のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[0146] この構成により、技術８の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0147] （技術９）

前記エステル化合物は、グリセリンモノラウレートを含む、

技術８に記載の光電変換材料。

[0148] この構成により、技術９の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0149] （技術１０）

前記エステル化合物は、ポリエチレングリコールで修飾された糖アルコール脂肪酸エステルを含む、

技術５から９のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[0150] この構成により、技術１０の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0151] （技術１１）

前記ポリエチレングリコールは、１個以上かつ２２個以下のエチレングリコールを構成単量体として含む、

技術１０に記載の正孔輸送体。

[0152] この構成により、技術１１の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0153] （技術１２）

前記ポリエチレングリコールで修飾された糖アルコールの分子内脱水縮合体の脂肪酸エステルは、モノラウレートを含む、

技術１０または１１に記載の正孔輸送体。

[0154] この構成により、技術１２の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0155] （技術１３）

前記ポリエチレングリコールで修飾された糖アルコールの分子内脱水縮合体の脂肪酸エステルは、モノオレアートを含む、

技術１０から１２のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[0156] この構成により、技術１３の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0157] （技術１４）

前記非イオン系界面活性剤は、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールの共重合体を含む、

技術１から１３のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[0158] この構成により、技術１４の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0159] （技術１５）

前記共重合体は、６個以上かつ５３個以下のエチレングリコールと、４２個以上６９個以下のプロピレングリコールとを構成単量体として含む、

技術１４に記載の正孔輸送体。

[0160] この構成により、技術１５の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0161] （技術１６）

前記非イオン系界面活性剤は、グルコシド誘導体を含む、

技術１から１５のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[0162] この構成により、技術１６の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0163] （技術１７）

前記グルコシド誘導体は、アルキルグルコシド誘導体である、

技術１６に記載の正孔輸送体。

[0164] この構成により、技術１７の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0165] （技術１８）

前記アルキルグルコシド誘導体は、ｎ－オクチル－α－Ｄ－グルコピラノシドである、

技術１７に記載の正孔輸送体。

[0166] この構成により、技術１８の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0167] （技術１９）

前記有機半導体は、２，２′，７，７′－テトラキス［Ｎ，Ｎ－ジ－Ｐ－メトキシフェニルアミノ］－９，９′－スピロビフルオレン、ポリ［ビス（４－フェニル）（２，４，６－トリフェニルメチル）アミン］、ポリ（３－ヘキシルチオフェン－２，５－ジイル）、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）、銅フタロシアニン、２，２′，７，７′－テトラキス［Ｎ，Ｎ－ジ－Ｐ－メトキシフェニルアミノ］－９，９′－スピロビフルオレンの誘導体、ポリ［ビス（４－フェニル）（２，４，６－トリフェニルメチル）アミン］の誘導体、ポリ（３－ヘキシルチオフェン－２，５－ジイル）の誘導体、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）の誘導体、および銅フタロシアニンの誘導体からなる群より選択される少なくとも１つを含む、

技術１から１８のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[0168] この構成により、技術１９の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0169] （技術２０）

前記ドーパントは、六フッ化リン酸リチウム、ホウフッ化リチウム、過塩素酸リチウム、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミドリチウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド亜鉛、トリス［２－（１Ｈ－ピラゾール－１－イル）－４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン］コバルト、４－イソプロピル－４－メチルジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、トリス（ペンタフ

ルオロフェニル）ボラン、２，３，５，６－テトラフルオロ－７，７，８，８－テトラシアノ－キノジメタン、および１，２，３，４，８，９，１０，１１，１５，１６，１７，１８，２２，２３，２４，２５－ヘキサデカフルオロ－２９Ｈ，３１Ｈ－フタロシアニンからなる群より選択される少なくとも１つを含む、

技術２に記載の正孔輸送体。

[0170] この構成により、技術２０の正孔輸送体は、正孔輸送能力をより向上させることができる。

[0171] （技術２１）

前記非イオン系界面活性剤の含有割合は、０．５質量％以上かつ３６質量％以下である、

技術１から２０のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[0172] この構成により、技術２１の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0173] （技術２２）

有機半導体と、

非イオン系界面活性剤と、

を含み、

前記非イオン系界面活性剤は、アルキル基の炭素数が１以上５以下であるアルキルヘキシルエーテルを含む、

正孔輸送体。

[0174] この構成により、技術２２の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率を向上させることができる。

[0175] （技術２３）

前記アルキルヘキシルエーテルは、メチルヘキシルエーテル、エチルヘキシルエーテル、ノルマルプロピルヘキシルエーテル、ノルマルブチルヘキシルエーテル、およびノルマルペンチルヘキシルエーテルからなる群より選択される少なくとも１つを含む、

技術２２に記載の正孔輸送体。

[0176] この構成により、技術２３の正孔輸送体は、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

[0177] （技術２４）

第１電極、正孔輸送層、光電変換層、および第２電極、を備え、

前記正孔輸送層は、技術１からの２３のいずれか一項に記載の正孔輸送体を含む、

光電変換素子。

[0178] この構成により、技術２４の光電変換素子は、高い光電変換効率を有する。

[0179] （技術２５）

前記光電変換層は、ペロブスカイト化合物を含む、

技術２４に記載の光電変換素子。

[0180] この構成により、技術２５の光電変換素子は、高い光電変換効率を有する。

[0181] （技術２６）

前記ペロブスカイト化合物は、１価のカチオン、２価のカチオン、およびハロゲンアニオンから構成され、

前記２価のカチオンは、Ｓｎカチオン、Ｇｅカチオン、およびＰｂカチオンからなる群より選択される少なくとも１つを含む、

技術２５に記載の光電変換素子。

[0182] この構成により、技術２４の光電変換素子は、高い光電変換効率を有する。

[0183] （技術２７）

有機半導体と、

純水に対する臨界ミセル濃度が０．００１ｇ／Ｌ以上０．０８０ｇ／Ｌ以下の非イオン系界面活性剤と、

溶媒と、

を含む、正孔輸送体作製用の組成物。

[0184] この構成により、技術２７の組成物を用いれば、光電変換素子の光電変換効率を向上させることが可能な正孔輸送体を作製することができる。

[0185] （技術２８）

前記組成物における前記非イオン系界面活性剤の含有割合は、０ｍｇ／Ｌを超え、かつ１ｍｇ／Ｌ以下である、

技術２７に記載の組成物。

[0186] この構成により、技術２８の組成物を用いれば、光電変換素子の光電変換効率を向上させることが可能な正孔輸送体を作製することができる。

[0187] （技術２９）

前記組成物の２４℃におけるＵＶオゾン処理したガラスの表面に対する接触角は、７°以上３０°以下である、

技術２７または２８に記載の組成物。

[0188] この構成により、技術２９の組成物を用いれば、光電変換素子の光電変換効率を向上させることが可能な正孔輸送体を作製することができる。

[0189] （技術３０）

有機半導体と、

非イオン系界面活性剤と、

溶媒と、

を含み、

前記非イオン系界面活性剤は、アルキル基の炭素数が１以上５以下であるアルキルヘキシルエーテルを含む、

正孔輸送体作製用の組成物。

[0190] この構成により、技術３０の組成物を用いれば、光電変換素子の光電変換効率を向上させることが可能な正孔輸送体を作製することができる。

[0191] （技術３１）

前記アルキルヘキシルエーテルは、メチルヘキシルエーテル、エチルヘキシルエーテル、ノルマルプロピルヘキシルエーテル、ノルマルブチルヘキシ

ルエーテル、およびノルマルペンチルヘキシルエーテルからなる群より選択される少なくとも１つを含む、

技術３０に記載の正孔輸送体作製用の組成物。

[0192] この構成により、技術３１の組成物を用いれば、光電変換素子の光電変換効率をより向上させることが可能な正孔輸送体を作製することができる。

実施例

[0193] 以下、実施例および比較例を参照しながら、本開示がより詳細に説明される。

[0194] 実施例および比較例において、光電変換素子として、有機半導体膜で形成された正孔輸送層、および、ペロブスカイト化合物を含む光電変換層を備えた太陽電池が作製された。実施例および比較例の太陽電池の初期特性評価、光耐久性評価、および熱耐久性評価が行われた。

[0195] 実施例１から実施例７、比較例１から、および比較例２による太陽電池の各構成は、以下のとおりである。すなわち、図２に示される光電変換素子２００と同じ構造を有する太陽電池が作製された。

・基板１：ガラス基板（厚さ：０．７ｍｍ）

・第１電極２：透明導電層　インジウム－錫複合酸化物層（厚さ：１００ｎｍ）

・電子輸送層３：酸化錫（SnO_2）（厚さ：３０ｎｍ）

・光電変換層４：$Rb_{0.03}Cs_{0.06}MA_{0.16}FA_{0.75}PbI_{2.85}Br_{0.15}$を主として含む層（厚さ：４００ｎｍ）（ＭＡ：$CH_3NH_3$、ＦＡ：$HC(NH_2)_2$）

・正孔輸送層５：ＰＴＡＡを主として含む層（ただし、ドーパントとしてビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム（東京化成工業製）が含まれる）（厚さ：６０ｎｍ）

・第２正孔輸送層８：酸化モリブデン（厚さ：５ｎｍ）

・第２電極６：インジウム－錫複合酸化物層（厚さ：１００ｎｍ）

[0196] ＜太陽電池の作製＞

（実施例１）

まず、０．７ｍｍの厚みを有するガラス基板を用意した。

[0197] 当該基板上に、スパッタ法により厚さ１００ｎｍのインジウム－錫複合酸化物の層が形成された。このようにして、第１電極が形成された。

[0198] 次に、第１電極上に、SnO_2ナノ分散水溶液（Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ製）をスピンコートにより塗布したのち、２２０℃で３０分間焼成後、ＵＶオゾン処理をすることにより、厚さ３０ｎｍの酸化スズの層が形成された。このようにして、電子輸送層が形成された。

[0199] 次に、光電変換材料の原料溶液がスピンコートにより塗布されて、ペロブスカイト化合物を含む光電変換層が形成された。当該原料溶液は、１．１９ｍｏｌ／Ｌのヨウ化鉛（ＩＩ）（東京化成工業製）、０．０６ｍｏｌ／Ｌの臭化鉛（ＩＩ）（東京化成工業製）、０．９５ｍｏｌ／Ｌのヨウ化ホルムアミジニウム（ＧｒｅａｔＣｅｌｌ　Ｓｏｌａｒ製）、０．１４ｍｏｌ／Ｌのヨウ化メチルアンモニウム（ＧｒｅａｔＣｅｌｌ　Ｓｏｌａｒ製）、０．０６ｍｏｌ／Ｌの臭化メチルアンモニウム（ＧｒｅａｔＣｅｌｌ　Ｓｏｌａｒ製）、０．０８ｍｏｌ／Ｌのヨウ化セシウム（岩谷産業製）、および０．０４ｍｏｌ／Ｌのヨウ化ルビジウム（岩谷産業製）を含む溶液であった。当該溶液の溶媒は、ジメチルスルホキシド（ａｃｒｏｓ製）およびＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ａｃｒｏｓ製）の混合物であった。この原料溶液におけるジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）およびＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）の混合比（ＤＭＳＯ：ＤＭＦ）は、体積比で１：４であった。当該原料溶液を電子輸送層表面に滴下後、２５００ｒｐｍで回転させ、回転５０秒時点でトルエンを滴下してペロブスカイトの中間体膜を作製した。続いて１７０℃のホットプレートで１０分間加熱することで中間体膜からペロブスカイト膜が形成され、厚さ約４００ｎｍの光電変換層を得た。

[0200] 次に、光電変換層上に、実施例による正孔輸送体作製用の組成物をスピンコート法により塗布することにより、正孔輸送層を形成した。正孔輸送体作製用の組成物における溶媒は、体積比でメシチレン（関東化学製）９８％とｔｅｒｔ－ブチルピリジン１％との混合液であった。正孔輸送体作製用の組

成物は、１０ｇ／Ｌの有機半導体としてのＰＴＡＡと、ＰＴＡＡの繰り返し単位質量に対する物質量当たり４０ｍｏｌ％の、ドーパントとしてのビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウムとを含んでいた。正孔輸送体作製用の組成物としては、非イオン系界面活性剤として、１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサン（ＳＡ－９、メルク製）の濃度が異なる３種類の組成物が準備された。具体的には、０．２ｇ／Ｌ、０．４ｇ／Ｌ、０．８ｇ／Ｌの１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンを含む組成物が準備された。なお、表１には、正孔輸送体作製用の組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合（質量％）も示されている。調整した組成物は、Φ０．２μｍのＰＴＦＥ製フィルターでろ過した後に、正孔輸送層の形成に用いた。当該溶液を光電変換層上に塗布し、１０００ｒｐｍで３秒間回転させ停止後、６０℃のホットプレートで溶媒を揮発させ、続けて８０℃のホットプレートで１０分間乾燥し、厚さ約６０ｎｍの正孔輸送層を得た。

[0201] 次に、正孔輸送層上に、真空蒸着によって酸化モリブデン膜を５ｎｍ堆積させることにより、第２正孔輸送層を形成した。

[0202] 次に、スパッタ法により厚さ１００ｎｍのインジウム－錫複合酸化物の層が形成された。このようにして、第２電極が形成された。

[0203] 以上のようにして実施例１による太陽電池が得られた。

[0204] （実施例２）

正孔輸送体作製用の組成物に含まれる非イオン界面活性剤が、１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンからグリセロールモノロウレート（メルク製）に変更された。正孔輸送体作製用の組成物として、グリセロールモノロウレート（メルク製）の濃度が０．２ｇ／Ｌ、０．４ｇ／Ｌの２種類の組成物が準備された。なお、表１には、正孔輸送体作製用の組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合（質量％）も示されている。これ以外は、実施例１と同様にして正孔輸送体作製用の組成物が作製され、実施例１と同様の方法で太陽電池が作製された。

[0205] （実施例３）

正孔輸送体作製用の組成物に含まれる非イオン界面活性剤が、１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンからソルビタンモノロウレート（メルク製）に変更された。正孔輸送体作製用の組成物として、ソルビタンモノロウレート（メルク製）の濃度が０．２ｇ／Ｌ、０．４ｇ／Ｌの２種類の組成物が準備された。なお、表１には、正孔輸送体作製用の組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合（質量％）も示されている。これ以外は、実施例１と同様にして正孔輸送体作製用の組成物が作製され、実施例１と同様の方法で太陽電池が作製された。

[0206] （実施例４）

正孔輸送体作製用の組成物に含まれる非イオン界面活性剤が、１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンからポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（Ｔｗｅｅｎ２０、メルク製）に変更された。正孔輸送体作製用の組成物として、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（Ｔｗｅｅｎ２０、メルク製）の濃度が０．２ｇ／Ｌ、０．４ｇ／Ｌ、０．８ｇ／Ｌの３種類の組成物が準備された。なお、表１には、正孔輸送体作製用の組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合（質量％）も示されている。これ以外は、実施例１と同様にして正孔輸送体作製用の組成物が作製され、実施例１と同様の方法で太陽電池が作製された。

[0207] （実施例５）

正孔輸送体作製用の組成物に含まれる非イオン界面活性剤が、１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンからポリオキシエチレンソルビタンモノオレアート（Ｔｗｅｅｎ８０、メルク製）に変更された。正孔輸送体作製用の組成物として、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレアート（Ｔｗｅｅｎ８０、メルク製）の濃度が０．２ｇ／Ｌ、０．４ｇ／Ｌの２種類の組成物が準備された。なお、表１には、正孔輸送体作製用の組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合（質量％）も示されている。これ以外は、実施例１と同様にして正孔輸送体作製用の組成物が作製され、実施例１と同様の方法で太陽電池が作製された。

[0208] （実施例６）

正孔輸送体作製用の組成物に含まれる非イオン界面活性剤が、１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンからエチレンオキサイド－プロピレンオキサイドコポリマー（ＰＥＯ５－ＰＰＯ６８－ＰＥＯ５、Ｐｌｕｒｏｎｉｃ Ｌ１２１、メルク製）に変更された。正孔輸送体作製用の組成物として、エチレンオキサイド－プロピレンオキサイドコポリマー（ＰＥＯ５－ＰＰＯ６８－ＰＥＯ５、ＰｌｕｒｏｎｉｃＬ１２１、メルク製）の濃度が０．４ｇ／Ｌ、０．８ｇ／Ｌの２種類の組成物が準備された。なお、表１には、正孔輸送体作製用の組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合（質量％）も示されている。これ以外は、実施例１と同様にして正孔輸送体作製用の組成物が作製され、実施例１と同様の方法で太陽電池が作製された。

[0209] （実施例７）

正孔輸送体作製用の組成物に含まれる非イオン界面活性剤が、１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンからｎ－オクチル－α－Ｄ－グルコピラノサイド（α－ＡＰＧ８、メルク製）に変更された。正孔輸送体作製用の組成物として、ｎ－オクチル－α－Ｄ－グルコピラノサイド（α－ＡＰＧ８、メルク製）の濃度が０．８ｇ／Ｌの組成物が準備された。なお、表１には、正孔輸送体作製用の組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合（質量％）も示されている。これ以外は、実施例１と同様にして正孔輸送体作製用の組成物が作製され、実施例１と同様の方法で太陽電池が作製された。

[0210] （実施例８）

正孔輸送体作製用の組成物に含まれる非イオン界面活性剤が、１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンからポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（Ｔｗｅｅｎ２０、メルク製）に変更された。正孔輸送体作製用の組成物として、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（Ｔｗｅｅｎ２０、メルク製）の濃度が０．０５ｇ／Ｌ、０．１ｇ／Ｌ、０．２ｇ／Ｌの３種類の組成物が準備された。なお、表２には、正孔輸送体作製用の組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合（質量％）も示されている。こ

れら以外は、実施例１と同様にして正孔輸送体作製用の組成物が作製された。正孔輸送体作製用の組成物が変更されたことと、第２電極の材料がインジウム－錫複合酸化物から金（Ａｕ）に変更されたことと、第２正孔輸送層の酸化モリブデンを形成しなかったことと、光電変換層を形成後に、臭化ブチルアンモニウムを１ｇ／Ｌ溶解させたイソプロピルアルコール溶液を４０００ｒｐｍでスピンコートにより塗布して表面処理したこととを除いて、実施例１と同様の方法で太陽電池が作製された。

[0211] （実施例９）

正孔輸送体作製用の組成物に含まれる非イオン界面活性剤が、１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンからポリオキシエチレンソルビタンモノオレアート（Ｔｗｅｅｎ８０、メルク製）に変更された。正孔輸送体作製用の組成物として、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレアート（Ｔｗｅｅｎ８０、メルク製）の濃度が０．０５ｇ／Ｌ、０．１ｇ／Ｌ、０．２ｇ／Ｌ、０．４ｇ／Ｌの４種類の組成物が準備された。なお、表２には、正孔輸送体作製用の組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合（質量％）も示されている。これら以外は、実施例１と同様にして正孔輸送体作製用の組成物が作製された。正孔輸送体作製用の組成物が変更されたことと、第２電極の材料がインジウム－錫複合酸化物から金（Ａｕ）に変更されたことと、第２正孔輸送層の酸化モリブデンを形成しなかったことと、光電変換層を形成後に、臭化ブチルアンモニウムを１ｇ／Ｌ溶解させたイソプロピルアルコール溶液を４０００ｒｐｍでスピンコートにより塗布して表面処理したこととを除いて、実施例１と同様の方法で太陽電池が作製された。

[0212] （比較例１）

正孔輸送体作製用の組成物に含まれる界面活性剤が、１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンから、非イオン系界面活性剤であって、かつ臨界ミセル濃度が０．００１ｇ／Ｌよりも小さいｎ－ヘキサデシルβ－Ｄ－マルトシド（メルク製）に変更された。正孔輸送体作製用の組成物として、ｎ－ヘキサデシルβ－Ｄ－マルトシドの濃度が０．４ｇ／Ｌ、０．８ｇ／Ｌ、１

．６ｇ／Ｌの３種類の組成物が準備された。なお、表１には、正孔輸送体作製用の組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合（質量％）も示されている。これ以外は、実施例１と同様にして正孔輸送体作製用の組成物が作製され、実施例１と同様の方法で太陽電池が作製された。

[0213] （比較例２）

正孔輸送体作製用の組成物に含まれる界面活性剤が、１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンから、カチオン系界面活性剤である臭化ドデシルトリメチルアンモニウム（メルク製）に変更された。正孔輸送体作製用の組成物として、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム（メルク製）の濃度が０．４ｇ／Ｌ、０．８ｇ／Ｌ、１．６ｇ／Ｌの３種類の組成物が準備された。なお、表１には、正孔輸送体作製用の組成物における非イオン系界面活性剤の含有割合（質量％）も示されている。これ以外は、実施例１と同様にして正孔輸送体作製用の組成物が作製され、実施例１と同様の方法で太陽電池が作製された。

[0214] （比較例３）

正孔輸送体作製用の組成物に１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンを添加しなかった。すなわち、比較例３の正孔輸送体作製用の組成物は、界面活性剤を含んでいなかった。これ以外は、実施例１と同様にして正孔輸送体作製用の組成物が作製され、実施例１と同様の方法で太陽電池が作製された。

[0215] （比較例４）

正孔輸送体作製用の組成物にポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（Ｔｗｅｅｎ２０、メルク製）を添加しなかった。すなわち、比較例４の正孔輸送体作製用の組成物は、界面活性剤を含んでいなかった。これ以外は、実施例８と同様にして正孔輸送体作製用の組成物が作製され、実施例８と同様の方法で太陽電池が作製された。

[0216] （比較例５）

正孔輸送体作製用の組成物に含まれる界面活性剤が、１－メトキシヘキサ

ン－１プロポキシヘキサンから、アニオン系界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム（メルク製）に変更された。正孔輸送体作製用の組成物として、ドデシル硫酸ナトリウム（メルク製）の濃度が０．８ｍｇ／Ｌの組成物が準備された。しかし、ドデシル硫酸ナトリウムは原料溶液へ溶解しなかった。したがって、比較例５では正孔輸送体を作製することができず、太陽電池も作製しなかった。なお、ドデシル硫酸ナトリウムの臨界ミセル濃度は、２．３８４ｇ／Ｌであった。

[0217] （比較例６）

正孔輸送体作製用の組成物に含まれる界面活性剤が、１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンから、双性イオン系界面活性剤であるＮ－ドデシル－Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－アンモニオ－１－プロパンスルホン酸に変更された。正孔輸送体作製用の組成物として、Ｎ－ドデシル－Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－アンモニオ－１－プロパンスルホン酸の濃度が０．８ｍｇ／Ｌの組成物が準備された。しかし、Ｎ－ドデシル－Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－アンモニオ－１－プロパンスルホン酸は原料溶液へ溶解しなかった。したがって、比較例６では正孔輸送体を作製することができず、太陽電池も作製しなかった。なお、ドデシル硫酸ナトリウムの臨界ミセル濃度は、１．１０７ｇ／Ｌであった。

[0218] （比較例７）

正孔輸送体作製用の組成物に含まれる界面活性剤が、１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンから、非イオン系界面活性剤であるエチレンオキサイド－プロピレンオキサイドコポリマー（ＰＥＯ９５－ＰＰＯ６２－ＰＥＯ９５、ＰｌｕｒｏｎｉｃＬ１２７、メルク製）に変更された。正孔輸送体作製用の組成物として、エチレンオキサイド－プロピレンオキサイドコポリマー（ＰＥＯ９５－ＰＰＯ６２－ＰＥＯ９５、ＰｌｕｒｏｎｉｃＬ１２７、メルク製）の濃度が０．８ｍｇ／Ｌの組成物が準備された。しかし、この組成物は撥液性であったため、正孔輸送体を作製することができなかった。したがって、比較例７では、太陽電池も作製しなかった。なお、エチレンオキ

サイド－プロピレンオキサイドコポリマー（ＰＥＯ９５－ＰＰＯ６２－ＰＥＯ９５、ＰｌｕｒｏｎｉｃＬ１２７、メルク製）の臨界ミセル濃度は、５０．０００ｇ／Ｌであった。

[0219] （比較例８）

正孔輸送体作製用の組成物に含まれる界面活性剤が、１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンから、非イオン系界面活性剤であるポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルに変更された。正孔輸送体作製用の組成物として、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルの濃度が０．８ｍｇ／Ｌの組成物が準備された。しかし、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルは原料溶液へ溶解しなかった。したがって、比較例８では正孔輸送体を作製することができず、太陽電池も作製しなかった。なお、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルの臨界ミセル濃度は、０．１５０ｇ／Ｌであった。

[0220] （比較例９）

正孔輸送体作製用の組成物に含まれる界面活性剤が、１－メトキシヘキサン－１プロポキシヘキサンから、非イオン系界面活性剤であるポリオキシエチレンラウリルエーテルに変更された。正孔輸送体作製用の組成物として、ポリオキシエチレンラウリルエーテルの濃度が０．８ｍｇ／Ｌの組成物が準備された。しかし、ポリオキシエチレンラウリルエーテルは原料溶液へ溶解しなかった。したがって、比較例９では正孔輸送体を作製することができず、太陽電池も作製しなかった。なお、ポリオキシエチレンラウリルエーテルの臨界ミセル濃度は、０．１２３ｇ／Ｌであった。

[0221] ＜界面活性剤の臨界ミセル濃度の測定＞

実施例および比較例で使用した界面活性剤の臨界ミセル濃度を、次の方法で測定した。純水に界面活性剤を溶解した溶液を準備し、この溶液を用いて、ウィルヘルミープレート法によって表面張力の濃度依存性を調べた。表面張力が変化しなくなる界面活性剤の濃度を、臨界ミセル濃度とした。結果は、表１に示されている。なお、表１において、臨界ミセル濃度は「ＣＭＣ」

と表記されている。

[0222] ＜正孔輸送体作製用の組成物の接触角の測定＞

ガラス基板をＵＶオゾン処理し、当該ガラス基板の表面上に組成物をマイクロピペットで滴下し、液滴をＣＣＤカメラで観察および録画することによって接触角が測定された。接触角の測定には、ＦＡＭＡＳ（協和界面科学株式会社製）が用いられた。結果は、表１に示されている。なお、表１において、接触角は「ＣＡ」と表記されている。

[0223] ＜太陽電池の評価＞

実施例１から実施例９、および比較例１から比較例４による太陽電池の電流電圧特性を不活性雰囲気中で測定した。

[0224] 太陽電池の電流電圧特性の測定には、電気化学アナライザ（ＡＬＳ４４０Ｂ、ＢＡＳ製）およびキセノン光源（ＢＰＳ　Ｘ３００ＢＡ、分光計器製）を用いた。測定前に、シリコンフォトダイオードを用いて光強度を１Ｓｕｎ（１００ｍＷ／ｃｍ^2）に校正した。電圧の掃引速度は１００ｍＶ／ｓであった。測定開始前に、室内光を１時間程度照射して状態を安定させた。実効面積を固定し散乱光の影響を減少させるために、開口部０．１ｃｍ^{2}の黒色マスクで太陽電池をマスクした状態で、マスク／基板側から光を照射した。このような方法によって、実施例および比較例による太陽電池の電流電圧特性を測定し、光電変換効率（ｐｏｗｅｒ　ｃｏｎｖｅｒｓｉｏｎ　ｅｆｆｉｃｉｅｎｃｙ：　ＰＣＥ）を求めた。

[0225] 実施例１から実施例７および比較例１から比較例３による太陽電池の電流電圧特性は、各太陽電池に対し、初期、耐光試験後、および耐光→耐熱試験後に測定した。初期とは、作製後すぐの測定であった。耐光試験後とは、基板表面温度５０℃にて１Ｓｕｎ１３５時間照射後の測定であった。耐光→耐熱試験後とは、基板表面温度５０℃にて１Ｓｕｎ１３５時間照射後、さらに暗所にて８５℃で６６時間加熱後、さらに１Ｓｕｎ２３時間照射後の測定であった。実施例８、実施例９、および比較例４による太陽電池の電流電圧特性は、各太陽電池に対し、初期のみ測定した。

[0226] 表１および表２は、実施例および比較例による太陽電池の光電変換効率（ＰＣＥ）の結果を示す。表１および表２には、開放電圧（V_{oc}）、短絡電流密度（J_{SC}）、およびフィルファクター（ＦＦ）も併せて示されている。

[0227]

[表1]

	界面活性剤	CMC (g/L)	CA (°)	濃度 (g/L)	濃度 (mass%)	初期				耐光 135h				耐光135h→耐熱66h→耐光23h			
						Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
実施例1	1－メトキシヘキサン－1プロポキシヘキサン	0.019	11.2	0.8	0.09	1.06	21.4	0.66	14.9	1.05	20.9	0.66	14.4	1.00	20.0	0.55	11.0
			8.1	0.4	0.045	1.03	21.3	0.73	16.1	1.03	20.7	0.63	13.5	1.00	20.3	0.56	11.4
			15.9	0.2	0.022	1.02	21.2	0.68	14.9	1.03	20.7	0.62	13.4	1.00	20.7	0.58	11.9
実施例2	グリセロールモノロウレート	0.011	17.6	0.4	0.045	1.02	21.2	0.71	15.4	1.02	20.4	0.61	12.6	0.99	19.9	0.59	11.6
			21.1	0.2	0.022	1.00	21.4	0.74	16.0	1.02	20.8	0.65	13.8	0.99	21.0	0.59	12.3
実施例3	ソルビタンモノロウレート	0.014	12.7	0.4	0.045	1.03	21.2	0.71	15.5	1.02	20.2	0.59	12.2	1.00	19.4	0.56	10.9
			14.8	0.2	0.022	1.01	21.3	0.72	15.4	1.02	20.3	0.59	12.4	1.00	19.7	0.57	11.3
実施例4	ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート (Tween 20)	0.080	4.6	0.8	0.09	1.07	21.1	0.66	15.0	1.05	20.1	0.61	12.9	1.00	18.8	0.54	10.1
			7.8	0.4	0.045	1.08	21.4	0.70	16.3	1.05	20.7	0.63	13.6	0.99	19.3	0.55	10.5
			14.7	0.2	0.022	1.07	21.2	0.68	15.4	1.04	20.5	0.61	13.0	0.99	19.4	0.55	10.8
実施例5	ポリオキシエチレンソルビタンモノオレアート (Tween 80)	0.016	12.1	0.4	0.045	1.08	21.3	0.69	16.1	1.05	20.4	0.62	13.3	1.00	20.0	0.57	11.5
			14.8	0.2	0.022	1.09	21.2	0.72	16.7	1.05	20.4	0.61	13.1	1.00	19.8	0.58	11.6
実施例6	エチレンオキサイド－プロピレンオキサイドコポリマー (Pluronic L121)	0.004	29.4	0.8	0.09	1.05	21.1	0.68	15.1	1.03	20.6	0.63	13.4	0.99	21.0	0.59	12.3
			29.5	0.4	0.045	1.04	21.3	0.73	16.1	1.04	20.8	0.63	13.6	0.99	21.1	0.60	12.6
実施例7	n－オクチル－α－D－グルコピラノサイド	0.003	28.9	0.8	0.09	1.06	21.2	0.72	16.1	1.05	20.8	0.66	14.3	1.02	20.7	0.64	13.6
比較例1	n－ヘキサデシルβ－D－マルトシド	0.0003	14.4	1.6	0.18	1.01	18.5	0.48	9.0	0.55	4.9	0.24	0.6	0.56	4.1	0.25	0.5
			17.2	0.8	0.09	1.01	19.1	0.50	9.6	0.61	10.3	0.25	1.6	0.67	7.4	0.24	1.2
			16.7	0.4	0.045	1.02	20.0	0.57	11.7	0.75	14.1	0.31	3.3	0.77	10.0	0.28	2.2
比較例2	臭化ドデシルトリメチルアンモニウム	4.317	18.5	1.6	0.18	1.03	14.8	0.35	5.3	0.72	2.1	0.28	0.4	0.92	2.4	0.29	0.6
			16.3	0.8	0.09	0.95	19.1	0.53	9.5	0.51	16.1	0.37	3.0	0.80	12.1	0.30	2.9
			20.8	0.4	0.045	0.98	19.6	0.58	11.2	0.66	15.3	0.36	3.8	0.84	11.1	0.32	3.2
比較例3	未添加	-	30.8	0	0	0.99	21.4	0.74	15.7	1.00	20.5	0.57	11.6	0.97	19.7	0.49	9.6

[0228] [表2]

	界面活性剤	濃度 (g/L)	濃度 (mass%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
実施例8	ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（Tween 20）	0.2	0.022	1.10	21.8	0.68	16.3
		0.1	0.011	1.08	22.1	0.72	17.3
		0.05	0.0056	1.07	22.1	0.73	17.2
実施例9	ポリオキシエチレンソルビタンモノオレアート（Tween 80）	0.4	0.045	1.17	21.1	0.60	14.7
		0.2	0.022	1.15	21.3	0.67	16.5
		0.1	0.011	1.13	21.4	0.67	16.3
		0.05	0.0056	1.11	21.5	0.66	16.1
比較例4	未添加	0	0	0.98	19.2	0.66	12.5

[0229] ＜光電変換効率の比較＞

実施例１から実施例７の太陽電池における正孔輸送層には、０．００１ｇ／Ｌ以上０．０８０ｇ／Ｌ以下の臨界ミセル濃度を有する非イオン系界面活性剤が添加されていた。実施例１から実施例７の太陽電池について、実際に発電を行った時の耐光性および耐熱性は、開放電圧（Ｖｏｃ）とフィルファクター（ＦＦ）とが向上し、その結果、光電変換効率（ＰＣＥ）が向上する効果が確認された。

[0230] 一方、比較例１のように臨界ミセル濃度が０．００１ｇ／Ｌ未満である非イオン系界面活性剤を正孔輸送層に添加した場合、すべての特性パラメータが低下し、その結果、光電変換効率が低下した。また、比較例２のように、カチオン系界面活性剤を添加した場合、すべての特性パラメータが低下し、光電変換効率が低下し、性能の向上が見られなかった。界面活性剤がカチオン系の場合、ドーパント分子との作用が強くなりすぎてしまい、接触角を低下させることができるがドーピング機能を阻害しているためと考えられる。

[0231] 正孔輸送層を除いて、他の構成は互いに同じである実施例８、実施例９、および比較例４の太陽電池の光電変換効率を比較すると、０．００１ｇ／Ｌ以上０．０８０ｇ／Ｌ以下の臨界ミセル濃度を有する非イオン系界面活性剤を含む正孔輸送層を備えた実施例８および実施例９の太陽電池は、非イオン系界面活性剤を含まない正孔輸送層を備えた比較例４の太陽電池よりも、高い変換効率を有していた。

[0232] ＜界面活性剤の効果＞

以上、実施例と比較例を鑑みると、非イオン系界面活性剤のうち、臨界ミセル濃度に適切な値が存在することが明らかになった。臨界ミセル濃度が大きすぎる場合は親水性が強すぎるため、正孔輸送層作製用の組成物の溶媒（ここでは、無極性溶媒）にそもそも溶解しなくなる。一方、非イオン系界面活性剤の臨界ミセル濃度が小さすぎる場合は親油性が強すぎてよく溶けるようにはなるが、光電変換効率は低下する。これは、非イオン系界面活性剤がドーピング材料である極性分子の分散性をむしろ妨げて均質な正孔輸送層の形成を妨げる方向に働いていると考えられる。

産業上の利用可能性

[0233] 本開示は、特定の非イオン系界面活性剤を含む正孔輸送体を用いることで、光電変換素子の光電変換効率を向上させることができる。したがって、本開示の正孔輸送体は、太陽電池のような光電変換素子に利用できる。

請求の範囲

[請求項1] 有機半導体と、

純水に対する臨界ミセル濃度が０．００１ｇ／Ｌ以上０．０８０ｇ／Ｌ以下の非イオン系界面活性剤と、

を含む、正孔輸送体。

[請求項2] ドーパントをさらに含む、

請求項１に記載の正孔輸送体。

[請求項3] 前記非イオン系界面活性剤は、アルキル基の炭素数が１以上５以下であるアルキルヘキシルエーテルを含む、

請求項１または２に記載の正孔輸送体。

[請求項4] 前記アルキルヘキシルエーテルは、メチルヘキシルエーテル、エチルヘキシルエーテル、ノルマルプロピルヘキシルエーテル、ノルマルブチルヘキシルエーテル、およびノルマルペンチルヘキシルエーテルからなる群より選択される少なくとも１つを含む、

請求項３に記載の正孔輸送体。

[請求項5] 前記非イオン系界面活性剤は、糖アルコールまたは糖アルコールの分子内脱水縮合体と脂肪酸との縮合反応によって得られるエステル化合物を含む、

請求項１から４のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[請求項6] 前記エステル化合物は、アルキル基の炭素数が１２以上１５以下の脂肪酸エステルを含む、

請求項５に記載の正孔輸送体。

[請求項7] 前記エステル化合物は、グリセリン脂肪酸エステルを含む、

請求項５または６に記載の正孔輸送体。

[請求項8] 前記エステル化合物は、ソルビタン脂肪酸エステルを含む、

請求項５から７のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[請求項9] 前記エステル化合物は、グリセリンモノラウレートを含む、

請求項５から８のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[請求項10] 前記エステル化合物は、ポリエチレングリコールで修飾された糖アルコールの分子内脱水縮合体の脂肪酸エステルを含む、

請求項５から９のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[請求項11] 前記ポリエチレングリコールは、１個以上かつ２２個以下のエチレングリコールを構成単量体として含む、

請求項１０に記載の正孔輸送体。

[請求項12] 前記ポリエチレングリコールで修飾された糖アルコールの分子内脱水縮合体の脂肪酸エステルは、モノラウレートを含む、

請求項１０または１１に記載の正孔輸送体。

[請求項13] 前記ポリエチレングリコールで修飾された糖アルコールの分子内脱水縮合体の脂肪酸エステルは、モノオレアートを含む、

請求項１０から１２のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[請求項14] 前記非イオン系界面活性剤は、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールの共重合体を含む、

請求項１から１３のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[請求項15] 前記共重合体は、６個以上かつ５３個以下のエチレングリコールと、４２個以上６９個以下のプロピレングリコールとを構成単量体として含む、

請求項１４に記載の正孔輸送体。

[請求項16] 前記非イオン系界面活性剤は、グルコシド誘導体を含む、

請求項１から１５のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[請求項17] 前記グルコシド誘導体は、アルキルグルコシド誘導体である、

請求項１６に記載の正孔輸送体。

[請求項18] 前記アルキルグルコシド誘導体は、ｎ－オクチル－α－Ｄ－グルコピラノシドである、

請求項１７に記載の正孔輸送体。

[請求項19] 前記有機半導体は、２，２′，７，７′－テトラキス［Ｎ，Ｎ－ジ－Ｐ－メトキシフェニルアミノ］－９，９′－スピロビフルオレン、

ポリ［ビス（４－フェニル）（２，４，６－トリフェニルメチル）アミン］、ポリ（３－ヘキシルチオフェン－２，５－ジイル）、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）、銅フタロシアニン、２，２′，７，７′－テトラキス［Ｎ，Ｎ－ジ－Ｐ－メトキシフェニルアミノ］－９，９′－スピロビフルオレンの誘導体、ポリ［ビス（４－フェニル）（２，４，６－トリフェニルメチル）アミン］の誘導体、ポリ（３－ヘキシルチオフェン－２，５－ジイル）の誘導体、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）の誘導体、および銅フタロシアニンの誘導体からなる群より選択される少なくとも１つを含む、

請求項１から１８のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[請求項20] 前記ドーパントは、六フッ化リン酸リチウム、ホウフッ化リチウム、過塩素酸リチウム、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミドリチウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド亜鉛、トリス［２－（１Ｈ－ピラゾール－１－イル）－４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン］コバルト、４－イソプロピル－４－メチルジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、２，３，５，６－テトラフルオロ－７，７，８，８－テトラシアノ－キノジメタン、および１，２，３，４，８，９，１０，１１，１５，１６，１７，１８，２２，２３，２４，２５－ヘキサデカフルオロ－２９Ｈ，３１Ｈ－フタロシアニンからなる群より選択される少なくとも１つを含む、

請求項２に記載の正孔輸送体。

[請求項21] 前記非イオン系界面活性剤の含有割合は、０．５質量％以上かつ３６質量％以下である、

請求項１から２０のいずれか一項に記載の正孔輸送体。

[請求項22] 有機半導体と、

非イオン系界面活性剤と、

を含み、

前記非イオン系界面活性剤は、アルキル基の炭素数が１以上５以下であるアルキルヘキシルエーテルを含む、

正孔輸送体。

[請求項23] 前記アルキルヘキシルエーテルは、メチルヘキシルエーテル、エチルヘキシルエーテル、ノルマルプロピルヘキシルエーテル、ノルマルブチルヘキシルエーテル、およびノルマルペンチルヘキシルエーテルからなる群より選択される少なくとも１つを含む、

請求項２２に記載の正孔輸送体。

[請求項24] 第１電極、正孔輸送層、光電変換層、および第２電極、を備え、

前記正孔輸送層は、請求項１から２３のいずれか一項に記載の正孔輸送体を含む、

光電変換素子。

[請求項25] 前記光電変換層は、ペロブスカイト化合物を含む、

請求項２４に記載の光電変換素子。

[請求項26] 前記ペロブスカイト化合物は、１価のカチオン、２価のカチオン、およびハロゲンアニオンから構成され、

前記２価のカチオンは、Ｓｎカチオン、Ｇｅカチオン、およびＰｂカチオンからなる群より選択される少なくとも１つを含む、

請求項２５に記載の光電変換素子。

[請求項27] 有機半導体と、

純水に対する臨界ミセル濃度が０．００１ｇ／Ｌ以上０．０８０ｇ／Ｌ以下の非イオン系界面活性剤と、

溶媒と、

を含む、正孔輸送体作製用の組成物。

[請求項28] 前記組成物における前記非イオン系界面活性剤の含有割合は、０ｇ／Ｌを超え、かつ１ｇ／Ｌ以下である、

請求項２７に記載の組成物。

[請求項29] 前記組成物の２４℃におけるＵＶオゾン処理したガラスの表面に対する接触角は、７°以上３０°以下である、

請求２７または２８に記載の組成物。

[請求項30] 有機半導体と、

非イオン系界面活性剤と、

溶媒と、

を含み、

前記非イオン系界面活性剤は、アルキル基の炭素数が１以上５以下であるアルキルヘキシルエーテルを含む、

正孔輸送体作製用の組成物。

[請求項31] 前記アルキルヘキシルエーテルは、メチルヘキシルエーテル、エチルヘキシルエーテル、ノルマルプロピルヘキシルエーテル、ノルマルブチルヘキシルエーテル、およびノルマルペンチルヘキシルエーテルからなる群より選択される少なくとも１つを含む、

請求項２８に記載の正孔輸送体作製用の組成物。

[図1]

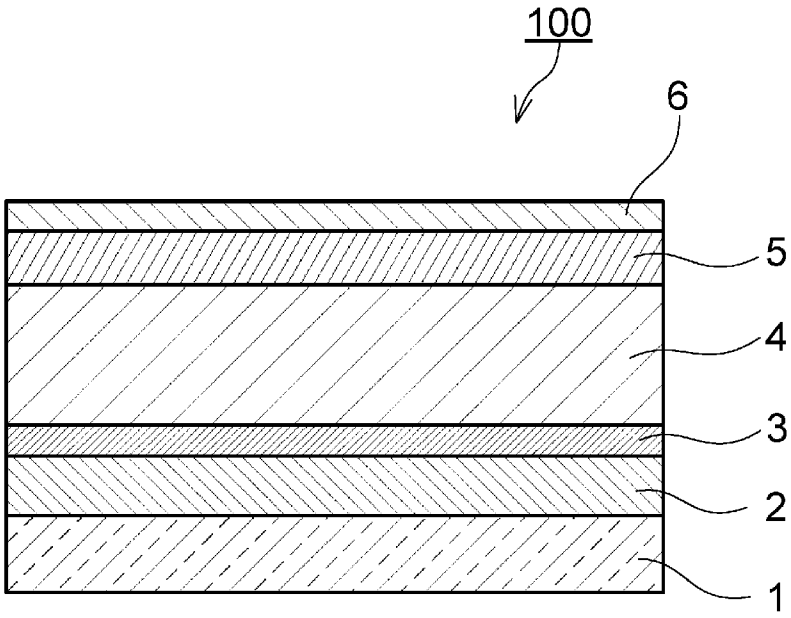


FIG.1

[図2]

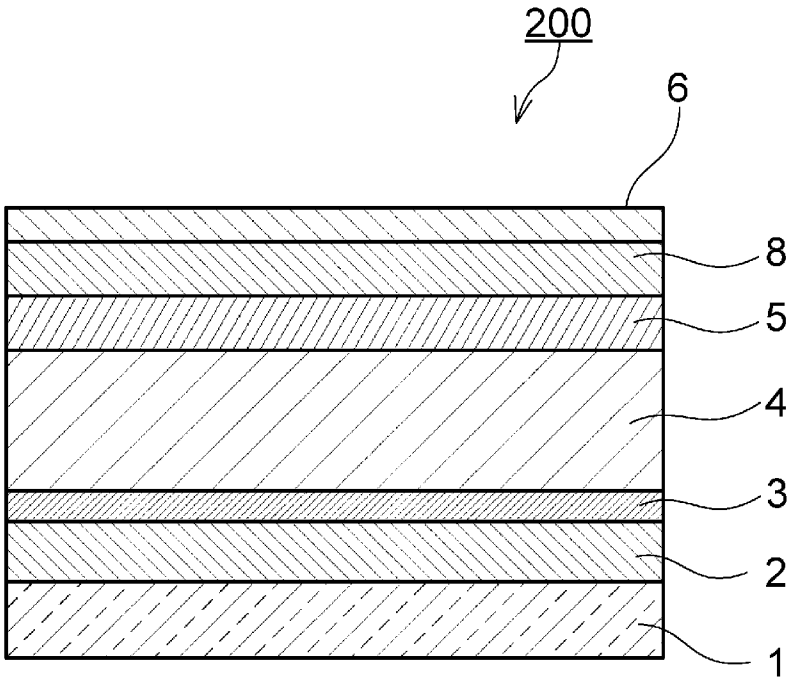


FIG.2

[図3]

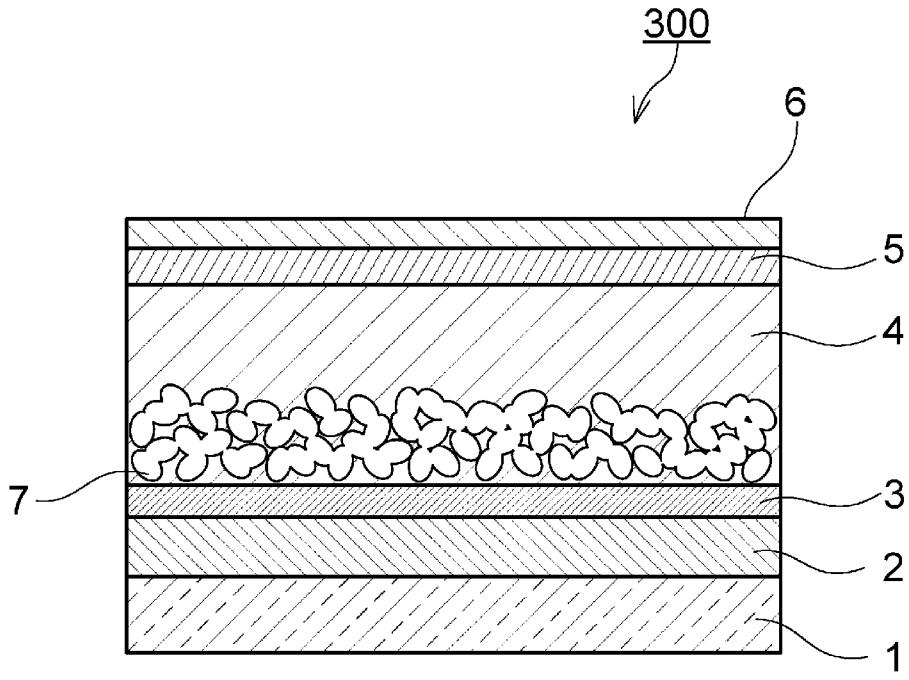


FIG.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/022697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H10K 30/50(2023.01)i; ***H10K 30/40***(2023.01)i; ***H10K 30/86***(2023.01)i
FI: H10K30/50; H10K30/86; H10K30/40

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)

H10K30/00-99/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110880555 A (MICROQUANTA CO., LTD.) 13 March 2020 (2020-03-13) paragraphs [0020]-[0021], [0032]-[0033]	1, 5-8, 10-13, 24-26
Y		2, 19-20
A		3-4, 9, 14-18, 21-23, 27-31
X	JP 2014-523464 A (LG CHEM, LTD.) 11 September 2014 (2014-09-11) claims 1, 13, paragraphs [0026]-[0030], [0044], [0072]	1-2, 19, 21, 27
Y		9
A		3-8, 10-18, 20, 22-26, 28-31
Y	JP 2023-046047 A (AISHIN KK) 03 April 2023 (2023-04-03) paragraphs [0005]-[0007]	2, 19-20

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 July 2024	**30 July 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2022/244289 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 24 November 2022 (2022-11-24) paragraphs [0060]-[0068]	2, 19-20
Y	JP 2011-228530 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 10 November 2011 (2011-11-10) paragraphs [0028]-[0029]	9
Y	WO 2011/019044 A1 (IDEAL STAR INC.) 17 February 2011 (2011-02-17) paragraphs [0087]-[0093], [0096]	1-2, 5-6, 8, 10-12, 16-19, 24, 27-29
A		3-4, 7, 9, 13-15, 20-23, 25-26, 30-31
Y	JP 3-93845 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 18 April 1991 (1991-04-18) page 6, upper left column, line 5 - page 6, upper right column, line 17	1-2, 5-6, 8, 10-12, 16-19, 24, 27-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/022697

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 110880555 A	13 March 2020	(Family: none)	
JP 2014-523464 A	11 September 2014	US 2014/0000700 A1 claims 1, 13, paragraphs [0026]-[0030], [0040], [0066] KR 10-1285162 B1	
JP 2023-046047 A	03 April 2023	(Family: none)	
WO 2022/244289 A1	24 November 2022	US 2024/0090309 A1 paragraphs [0074]-[0082] CN 117296478 A	
JP 2011-228530 A	10 November 2011	(Family: none)	
WO 2011/019044 A1	17 February 2011	US 2012/0211730 A1 paragraphs [0118]-[0125], [0130]	
JP 3-93845 A	18 April 1991	US 5127158 A column 6, line 45 - column 7, line 4 KR 10-1991-0007396 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/022697

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H10K 30/50(2023.01)i; H10K 30/40(2023.01)i; H10K 30/86(2023.01)i
FI: H10K30/50; H10K30/86; H10K30/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H10K30/00-99/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	CN 110880555 A (MICROQUANTA CO., LTD.) 13.03.2020 (2020-03-13) 段落[0020]-[0021], [0032]-[0033]	1,5-8,10-13,24-26
Y		2,19-20
A		3-4,9,14-18, 21-23,27-31
X	JP 2014-523464 A (エルジー・ケム・リミテッド) 11.09.2014 (2014-09-11) 請求項1,13,段落[0026]-[0030], [0044], [0072]	1-2,19,21,27
Y		9
A		3-8,10-18,20, 22-26,28-31
Y	JP 2023-046047 A (株式会社アイシン) 03.04.2023 (2023-04-03) 段落[0005]-[0007]	2,19-20
Y	WO 2022/244289 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 24.11.2022 (2022-11-24) 段落[0060]-[0068]	2,19-20

☑ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
09.07.2024	30.07.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

吉岡　一也 2K 4742

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

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	JP 2011-228530 A (積水化学工業株式会社) 10.11.2011 (2011-11-10) 段落[0028]-[0029]	9
Y	WO 2011/019044 A1 (株式会社イデアルスター) 17.02.2011 (2011-02-17) 段落[0087]-[0093], [0096]	1-2,5-6,8,10-12,16-19,24,27-29
A		3-4,7,9,13-15,20-23,25-26,30-31
Y	JP 3-93845 A (出光興産株式会社) 18.04.1991 (1991-04-18) 第6頁左上欄第5行-同頁右上欄第17行	1-2,5-6,8,10-12,16-19,24,27-29

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/022697

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 110880555 A	13.03.2020	（ファミリーなし）	
JP 2014-523464 A	11.09.2014	US 2014/0000700 A1 請求項1,13,段落[0026]-[0030], [0040], [0066] KR 10-1285162 B1	
JP 2023-046047 A	03.04.2023	（ファミリーなし）	
WO 2022/244289 A1	24.11.2022	US 2024/0090309 A1 段落[0074]-[0082] CN 117296478 A	
JP 2011-228530 A	10.11.2011	（ファミリーなし）	
WO 2011/019044 A1	17.02.2011	US 2012/0211730 A1 段落[0118]-[0125], [0130]	
JP 3-93845 A	18.04.1991	US 5127158 A 第6カラム第45行-第7カラム第4行 KR 10-1991-0007396 A	