(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2021-136355
(P2021-136355A)
(43)公開日　令和3年9月13日(2021.9.13)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 51/44	(2006.01)	H01L	31/04	120	5F151
		H01L	31/04	112C	

審査請求 未請求　請求項の数 5　OL　（全 69 頁）

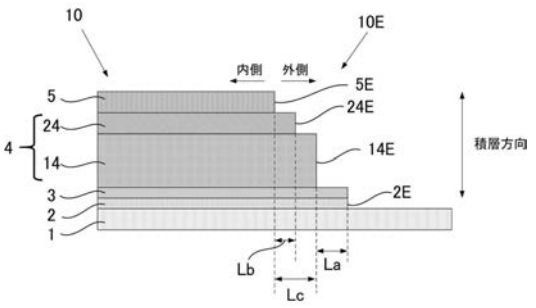
(21)出願番号　特願2020-32354(P2020-32354)
(22)出願日　令和2年2月27日(2020.2.27)

(71)出願人　000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込１丁目３番６号
(74)代理人　100107515
弁理士　廣田　浩一
(72)発明者　兼為　直道
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　田元　望
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　田中　裕二
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光電変換素子及び光電変換モジュール

(57)【要約】　（修正有）
【課題】静電気試験及びねじり試験における発電力低下を抑えることができる光電変換素子を提供する。
【解決手段】光電変換素子１０は、基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５を有する。光電変換層４は、電子輸送層１４、及びホール輸送層２４を有しており、端部１０Ｅにおいて、電子輸送層１４の最端１４Ｅは、第１の電極２の最端２Ｅよりも光電変換素子１０の内側にあり、ホール輸送層２４の最端２４Ｅは、第２の電極５の最端５Ｅよりも光電変換素子１０の外側にあり、第２の電極５の最端５Ｅは、電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
基板、第１の電極、ホールブロッキング層、光電変換層、及び第２の電極を有する光電変換素子であって、
前記光電変換層が、電子輸送層、及びホール輸送層を有し、
前記基板、前記第１の電極、前記ホールブロッキング層、前記光電変換層、及び前記第２の電極の積層方向と直交する方向の前記光電変換素子の端部において、
前記電子輸送層の最端が、前記第１の電極の最端よりも前記光電変換素子の内側にあり、
前記ホール輸送層の最端が、前記第２の電極の最端よりも前記光電変換素子の外側にあり、
前記第２の電極の最端が、前記電子輸送層の最端よりも前記光電変換素子の内側にあり、
前記第１の電極の前記最端を含む端部の前記積層方向の高さが、前記第１の電極の平均厚み、前記ホールブロッキング層の平均厚み、及び前記電子輸送層の平均厚みの合計よりも小さい、
ことを特徴とする光電変換素子。
ここで、前記高さは、前記光電変換素子の前記端部における前記基板の前記第１の電極側の表面から、前記光電変換素子の前記端部において最も前記第２の電極側にある前記第１の電極の箇所までの距離である。
【請求項２】
前記電子輸送層の前記最端よりも前記光電変換素子の外側に、前記ホール輸送層の材質と同じ材質からなる領域が、前記基板に接して存在し、前記領域の前記積層方向の長さが、前記第１の電極の平均厚みよりも大きい請求項１に記載の光電変換素子。
【請求項３】
前記領域が、前記ホール輸送層と一体化し、前記領域の前記積層方向の長さが、前記第１の電極の平均厚み、前記ホールブロッキング層の平均厚み、及び前記電子輸送層の平均厚みの合計よりも大きい請求項１から２のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項４】
前記第２の電極の前記最端が、前記ホール輸送層と接していない請求項１から３のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項５】
請求項１から４のいずれかに記載の光電変換素子が直列又は並列に電気的に接続されたことを特徴とする光電変換モジュール。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、光電変換素子及び光電変換モジュールに関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、電子回路における駆動電力が非常に少なくなり、微弱な電力（μＷオーダー）でもセンサ等の様々な電子部品を駆動することができるようになっている。また、センサの活用に際し、その場で発電し消費できる自立電源として環境発電素子への応用が期待されている。これらの中でも、光電変換素子の一種である太陽電池は、光があれば、微弱光であっても、どこでも発電できる素子として注目を集めている。
【０００３】
光電変換素子の製造においては、レーザーが使用されることが多い。その場合、レーザーによるパターニング過程で電極層の一部が基板から離れることがあり、その結果、ショ

ートが発生することがある。
そこで、ショートを防止するために、基板と、前記基板の上に配置される後面電極層と、前記後面電極層の上に配置される光吸収層と、前記光吸収層の上に配置される前面電極層と、を含み、前記後面電極層には一方向に延長される貫通溝が形成され、前記貫通溝は、第１領域と、前記第１領域に隣接し、切断面を含む第２領域と、を含み、前記切断面の粗さは前記第１領域の内側面の粗さより大きい太陽光発電装置が提案されている（例えば、特許文献１参照）。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
本発明は、静電気試験及びねじり試験における発電力低下を抑えることができる光電変換素子を提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
上記の目的を達成するため、本発明では以下のような解決手段を採っている。
基板、第１の電極、ホールブロッキング層、光電変換層、及び第２の電極を有する光電変換素子であって、
前記光電変換層が、電子輸送層、及びホール輸送層を有し、
前記基板、前記第１の電極、前記ホールブロッキング層、前記光電変換層、及び前記第２の電極の積層方向と直交する方向の前記光電変換素子の端部において、
前記電子輸送層の最端が、前記第１の電極の最端よりも前記光電変換素子の内側にあり、
前記ホール輸送層の最端が、前記第２の電極の最端よりも前記光電変換素子の外側にあり、
前記第２の電極の最端が、前記電子輸送層の最端よりも前記光電変換素子の内側にあり、
前記第１の電極の前記最端を含む端部の前記積層方向の高さが、前記第１の電極の平均厚み、前記ホールブロッキング層の平均厚み、及び前記電子輸送層の平均厚みの合計よりも小さい、
ことを特徴とする光電変換素子。
ここで、前記高さは、前記光電変換素子の前記端部における前記基板の前記第１の電極側の表面から、前記光電変換素子の前記端部において最も前記第２の電極側にある前記第１の電極の箇所までの距離である。
【発明の効果】
【０００６】
本発明によれば、静電気試験及びねじり試験における発電力低下を抑えることができる光電変換素子を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【０００７】
【図１】図１は、光電変換素子の一例の端部の断面図である。
【図２】図２は、光電変換素子の他の一例の端部の断面図である。
【図３】図３は、光電変換素子の他の一例の端部の断面図である。
【図４】図４は、光電変換素子の他の一例の端部の断面図である。
【図５】図５は、光電変換素子の他の一例の端部の断面図である。
【図６】図６は、光電変換素子の他の一例の端部の断面図である。
【図７】図７は、光電変換素子の他の一例の端部の断面図である。
【図８】図８は、光電変換素子の他の一例の端部の断面図である。
【図９】図９は、光電変換素子の他の一例の端部の断面図である。
【図１０Ａ】図１０Ａは、光電変換素子の製造方法の一例を説明するための図である（その１）。

【図１０Ｂ】図１０Ｂは、光電変換素子の製造方法の一例を説明するための図である（その２）。
【図１０Ｃ】図１０Ｃは、光電変換素子の製造方法の一例を説明するための図である（その３）。
【図１０Ｄ】図１０Ｄは、光電変換素子の製造方法の一例を説明するための図である（その４）。
【図１０Ｅ】図１０Ｅは、光電変換素子の製造方法の一例を説明するための図である（その５）。
【図１０Ｆ】図１０Ｆは、光電変換素子の製造方法の一例を説明するための図である（その６）。
【図１１Ａ】図１１Ａは、光電変換素子の製造方法の他の一例を説明するための図である（その１）。
【図１１Ｂ】図１１Ｂは、光電変換素子の製造方法の他の一例を説明するための図である（その２）。
【図１１Ｃ】図１１Ｃは、光電変換素子の製造方法の他の一例を説明するための図である（その３）。
【図１１Ｄ】図１１Ｄは、光電変換素子の製造方法の他の一例を説明するための図である（その４）。
【図１１Ｅ】図１１Ｅは、光電変換素子の製造方法の他の一例を説明するための図である（その５）。
【図１１Ｆ】図１１Ｆは、光電変換素子の製造方法の他の一例を説明するための図である（その６）。
【図１２Ａ】図１２Ａは、光電変換素子の製造方法の他の一例を説明するための図である（その１）。
【図１２Ｂ】図１２Ｂは、光電変換素子の製造方法の他の一例を説明するための図である（その２）。
【図１２Ｃ】図１２Ｃは、光電変換素子の製造方法の他の一例を説明するための図である（その３）。
【図１２Ｄ】図１２Ｄは、光電変換素子の製造方法の他の一例を説明するための図である（その４）。
【図１２Ｅ】図１２Ｅは、光電変換素子の製造方法の他の一例を説明するための図である（その５）。
【図１２Ｆ】図１２Ｆは、光電変換素子の製造方法の他の一例を説明するための図である（その６）。
【図１３】図１３は、電子機器としてマウスを用いた一例を示す概略図である。
【図１４】図１４は、マウスに光電変換素子を実装した一例を示す概略図である。
【図１５】図１５は、電子機器としてパソコンに用いられるキーボードを用いた一例を示す概略図である。
【図１６】図１６は、キーボードに光電変換素子を実装した一例を示す概略図である。
【図１７】図１７は、キーボードのキーの一部に小型の光電変換素子を実装した一例を示す概略図である。
【図１８】図１８は、電子機器としてセンサを用いた一例を示す概略図である。
【図１９】図１９は、電子機器としてターンテーブルを用いた一例を示す概略図である。
【図２０】図２０は、本発明の光電変換素子及び／又は光電変換素子モジュールと、光電変換素子及び／又は光電変換素子モジュールが光電変換することによって発生した電力によって動作する装置とを組み合わせた電子機器の一例を示す概略図である。
【図２１】図２１は、図２０において光電変換素子と機器の回路との間に光電変換素子用の電源ＩＣを組み込んだ一例を示す概略図である。
【図２２】図２２は、図２１において、蓄電デバイスを電源ＩＣと機器の回路との間に組み込んだ一例を示す概略図である。

【図２３】図２３は、本発明の光電変換素子及び／又は光電変換素子モジュールと、電源ＩＣとを有する電源モジュールの一例を示す概略図である。
【図２４】図２４は、図２３において電源ＩＣに蓄電デバイスを追加した電源モジュールの一例を示す概略図である。
【発明を実施するための形態】
【０００８】
（光電変換素子）
本発明における光電変換素子は、基板、第１の電極、ホールブロッキング層、光電変換層、及び第２の電極を少なくとも有し、更に必要に応じて、その他の部材を有する。
前記光電変換層は、電子輸送層、及びホール輸送層を有する。
前記基板、前記第１の電極、前記ホールブロッキング層、前記光電変換層、及び前記第２の電極の積層方向と直交する方向の前記光電変換素子の端部において、前記電子輸送層の最端は、前記第１の電極の最端よりも前記光電変換素子の内側にある。
前記光電変換素子の前記端部において、前記ホール輸送層の最端は、前記第２の電極の最端よりも前記光電変換素子の外側にある。
前記光電変換素子の前記端部において、前記第２の電極の最端は、前記電子輸送層の最端よりも前記光電変換素子の内側にある。
前記第１の電極の前記最端を含む端部の前記積層方向の高さは、前記第１の電極の平均厚み、前記ホールブロッキング層の平均厚み、及び前記電子輸送層の平均厚みの合計よりも小さい。
なお、「最端」とは、最も端の箇所（点）を意味し、「端部」とは、最端を含む領域を意味する。
ここで、前記高さは、前記光電変換素子の前記端部における前記基板の前記第１の電極側の表面から、前記光電変換素子の前記端部において最も前記第２の電極側にある前記第１の電極の箇所までの距離である。
【０００９】
以下、光電変換素子の実施態様を、図面を用いて説明する。
【００１０】
図１は、光電変換素子の一例の断面図である。図１の断面図は、各層の積層方向と直交する方向の片方の端部の断面図である。
図１の光電変換素子１０は、基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５を有する。光電変換層４は、電子輸送層１４、及びホール輸送層２４を有する。
基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５の積層方向と直交する方向の光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、電子輸送層１４の最端１４Ｅは、第１の電極２の最端２Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。
光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、ホール輸送層２４の最端２４Ｅは、第２の電極５Ｅの最端５Ｅよりも光電変換素子１０の外側にある。
光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、第２の電極５の最端５Ｅは、電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。
第１の電極２の最端２Ｅを含む端部の積層方向の高さは、第１の電極２の平均厚み、ホールブロッキング層３の平均厚み、及び電子輸送層１４の平均厚みの合計よりも小さい。
【００１１】
ホール輸送層２４の最端２４Ｅが、第２の電極５Ｅの最端５Ｅよりも光電変換素子１０の外側にあることで、第２の電極５と電子輸送層１４との接触を防ぐことができる。
第２の電極５の最端５Ｅが、電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子１０の内側にあることで、第２の電極５と第１の電極２との接触を防ぐことができる。
以上の構造を兼ね備えることで、各構成同士の不都合な接触を避けることができる。
また電極間の距離、電極端部間の距離、電極端部から他の電極までの距離を長くすることで静電気試験及びねじり試験における発電力低下を抑えることができる。

これらは、応力集中により端部が構造変化を起こし易いこと、電流が端部に集中し易いこと、また端部や端部界面を電流が流れ易いことが要因として考えられ、発電特性としては主に電圧と抵抗の劣化が引き起こされる。本構造ではそれらを抑制することができる。

【００１２】

前記積層方向に直交する方向における、第１の電極２の最端２Ｅと、電子輸送層１４の最端１４Ｅとの距離（Ｌａ）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。好ましくは、１００ｎｍ以上であり、より好ましくは３００ｎｍ以上であり、更に好ましくは５００ｎｍ以上である。前記好ましい範囲であると、静電気試験及びねじり試験における発電力低下をより抑えることが出来る。距離は長い方が好ましいが、製品としては発電面積を損なうことになるため、発電力との両立においては、第１の電極距離の２０％以内が好ましく、１０％以内がより好ましい。

【００１３】

前記積層方向に直交する方向における、ホール輸送層２４の最端２４Ｅと、第２の電極５の最端５Ｅとの距離（Ｌｂ）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。好ましくは、１００ｎｍ以上であり、より好ましくは５００ｎｍ以上であり、更に好ましくは１０００ｎｍ以上である。前記好ましい範囲であると、静電気試験及びねじり試験における発電力低下をより抑えることが出来る。距離は長い方が好ましいが、製品としては発電面積を損なうことになるため、発電力との両立においては、ホール輸送層距離の２０％以内が好ましく、１０％以内がより好ましい。

【００１４】

前記積層方向に直交する方向における、第２の電極５の最端５Ｅと、電子輸送層１４の最端１４Ｅとの距離（Ｌｃ）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。好ましくは、１００ｎｍ以上であり、より好ましくは５００ｎｍ以上であり、更に好ましくは１０００ｎｍ以上である。前記好ましい範囲であると、静電気試験及びねじり試験における発電力低下をより抑えることが出来る。距離は長い方が好ましいが、製品としては発電面積を損なうことになるため、発電力との両立においては、電子輸送層距離の２０％以内が好ましく、１０％以内がより好ましい。

【００１５】

図２は、光電変換素子の他の一例の断面図である。図２の断面図は、各層の積層方向と直交する方向の片方の端部の断面図である。

図２の光電変換素子１０は、基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５を有する。光電変換層４は、電子輸送層１４、及びホール輸送層２４を有する。

基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５の積層方向と直交する方向の光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、電子輸送層１４の最端１４Ｅは、第１の電極２の最端２Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。

光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、ホール輸送層２４の最端２４Ｅは、第２の電極５Ｅの最端５Ｅよりも光電変換素子１０の外側にある。

光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、第２の電極５の最端５Ｅは、電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。

更に、光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子の外側に、ホール輸送層２４の材質と同じ材質からなる領域Ｒが、基板１に接して存在している。領域Ｒは、ホール輸送層２４と接していない。領域Ｒの積層方向の長さは、第１の電極２の平均厚みよりも大きい。領域Ｒは、電子輸送層１４の最端１４Ｅと接している。

以上の構造を兼ね備えることで、各構成同士の不都合な接触を避けることができる。

特に領域Ｒが端部２Ｅを覆うことで、物理的に保護することにより応力に対して耐久性を上げることが出来る。また、端部界面を減らすことで端部界面を電流が流れることを抑制することができ、静電気試験及びねじり試験における発電力低下をより抑えることができる。

【００１６】
図３は、光電変換素子の他の一例の断面図である。図３の断面図は、各層の積層方向と直交する方向の片方の端部の断面図である。
図３の光電変換素子１０は、基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５を有する。光電変換層４は、電子輸送層１４、及びホール輸送層２４を有する。
基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５の積層方向と直交する方向の光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、電子輸送層１４の最端１４Ｅは、第１の電極２の最端２Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。
光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、ホール輸送層２４の最端２４Ｅは、第２の電極５Ｅの最端５Ｅよりも光電変換素子１０の外側にある。
光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、第２の電極５の最端５Ｅは、電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。
更に、光電変換素子１０において、電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子の外側に、ホール輸送層２４の材質と同じ材質からなる領域Ｒが、基板１に接して存在している。
更に、ホール輸送層２４と領域Ｒとは一体化している。この場合、ホール輸送層２４の最端２４Ｅは、積層方向と直交する方向において、電子輸送層１４の最端１４Ｅと同じ位置にあるものとする。
以上の構造を兼ね備えることで、各構成同士の不都合な接触を避けることができる。
特に領域Ｒが端部２Ｅを覆うことで、物理的に保護することにより応力に対して耐久性を上げることが出来る。また、端部界面を更に減らすことで端部界面を電流が流れることを抑制することができ、静電気試験及びねじり試験における発電力低下をより抑えることができる。
【００１７】
図４は、光電変換素子の他の一例の断面図である。図４の断面図は、各層の積層方向と直交する方向の片方の端部の断面図である。
図４の光電変換素子１０は、基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５を有する。光電変換層４は、電子輸送層１４、及びホール輸送層２４を有する。
基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５の積層方向と直交する方向の光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、電子輸送層１４の最端１４Ｅは、第１の電極２の最端２Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。
光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、ホール輸送層２４の最端２４Ｅは、第２の電極５Ｅの最端５Ｅよりも光電変換素子１０の外側にある。
光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、第２の電極５の最端５Ｅは、電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。
更に、第１の電極２の最端２Ｅを含む端部の積層方向の高さ（ｈ２）は、第１の電極２の平均厚み、ホールブロッキング層３の平均厚み、及び電子輸送層１４の平均厚みの合計（ｈａ）よりも小さい。そうすることにより、第１の電極２がホール輸送層２４に接することを防止できる。
ここで、高さ（ｈ２）は、光電変換素子１０の端部１０Ｅにおける基板１の第１の電極２側の表面から、光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて最も第２の電極５側にある第１の電極２の箇所までの距離である。
【００１８】
図５は、光電変換素子の他の一例の断面図である。図５の断面図は、各層の積層方向と直交する方向の片方の端部の断面図である。
図５の光電変換素子１０は、基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５を有する。光電変換層４は、電子輸送層１４、及びホール輸送層２４を有する。

基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５の積層方向と直交する方向の光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、電子輸送層１４の最端１４Ｅは、第１の電極２の最端２Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。

光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、ホール輸送層２４の最端２４Ｅは、第２の電極５Ｅの最端５Ｅよりも光電変換素子１０の外側にある。

光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、第２の電極５の最端５Ｅは、電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。

更に、第１の電極２の最端２Ｅは、基板１と接していない。

更に、第１の電極２の最端２Ｅを含む端部の積層方向の高さ（ｈ２）は、第１の電極２の平均厚み、ホールブロッキング層３の平均厚み、及び電子輸送層１４の平均厚みの合計（ｈａ）よりも小さい。そうすることにより、第１の電極２がホール輸送層２４に接することを防止できる。

ここで、第１の電極２の最端２Ｅを含む端部とは、光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子１０の外側にある第１の電極２の領域である。

なお、図５の光電変換素子１０においては、第１の電極２の最端２Ｅを含む端部の積層方向の高さ（ｈ２）は、第１の電極２の平均厚み、及びホールブロッキング層３の平均厚みの合計よりも大きい。

【００１９】

図６は、光電変換素子の他の一例の断面図である。図６の断面図は、各層の積層方向と直交する方向の片方の端部の断面図である。

図６の光電変換素子１０は、基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５を有する。光電変換層４は、電子輸送層１４、及びホール輸送層２４を有する。

基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５の積層方向と直交する方向の光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、電子輸送層１４の最端１４Ｅは、第１の電極２の最端２Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。

光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、ホール輸送層２４の最端２４Ｅは、第２の電極５Ｅの最端５Ｅよりも光電変換素子１０の外側にある。

光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、第２の電極５の最端５Ｅは、電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。

更に、光電変換素子１０において、電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子の外側に、ホール輸送層２４の材質と同じ材質からなる領域Ｒが、基板１に接して存在している。

更に、ホール輸送層２４と領域Ｒとは一体化している。この場合、ホール輸送層２４の最端２４Ｅは、積層方向と直交する方向において、電子輸送層１４の最端１４Ｅと同じ位置にあるものとする。

更に、第１の電極２の最端２Ｅは、基板１と接していない。そして、領域Ｒは、第１の電極２の最端２Ｅと基板１との間に少なくとも存在している。

更に、第１の電極２の最端２Ｅを含む端部の積層方向の高さ（ｈ２）は、第１の電極２の平均厚み、ホールブロッキング層３の平均厚み、及び電子輸送層１４の平均厚みの合計（ｈａ）よりも小さい。

【００２０】

図７は、光電変換素子の他の一例の断面図である。図７の断面図は、各層の積層方向と直交する方向の片方の端部の断面図である。

図７の光電変換素子１０は、基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５を有する。光電変換層４は、電子輸送層１４、及びホール輸送層２４を有する。

基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５の積層方向と直交する方向の光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、電子輸送層１４の最

端１４Ｅは、第１の電極２の最端２Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。
光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、ホール輸送層２４の最端２４Ｅは、第２の電極５Ｅの最端５Ｅよりも光電変換素子１０の外側にある。
光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、第２の電極５の最端５Ｅは、電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。
更に、光電変換素子１０において、電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子の外側に、ホール輸送層２４の材質と同じ材質からなる領域Ｒが、基板１に接して存在している。領域Ｒは、ホール輸送層２４と接していない。領域Ｒの積層方向の長さは、第１の電極２の平均厚みよりも大きい。領域Ｒは、電子輸送層１４の最端１４Ｅと接している。
更に、第１の電極２の最端２Ｅは、基板１と接していない。そして、領域Ｒは、第１の電極２の最端２Ｅと基板１との間に少なくとも存在している。
更に、第１の電極２の最端２Ｅを含む端部の積層方向の高さ（ｈ２）は、第１の電極２の平均厚み、ホールブロッキング層３の平均厚み、及び電子輸送層１４の平均厚みの合計（ｈａ）よりも小さい。

【００２１】

図８は、光電変換素子の他の一例の断面図である。図８の断面図は、各層の積層方向と直交する方向の片方の端部の断面図である。
図８の光電変換素子１０は、基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５を有する。光電変換層４は、電子輸送層１４、及びホール輸送層２４を有する。
基板１、第１の電極２、ホールブロッキング層３、光電変換層４、及び第２の電極５の積層方向と直交する方向の光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、電子輸送層１４の最端１４Ｅは、第１の電極２の最端２Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。
光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、ホール輸送層２４の最端２４Ｅは、第２の電極５Ｅの最端５Ｅよりも光電変換素子１０の外側にある。
光電変換素子１０の端部１０Ｅにおいて、第２の電極５の最端５Ｅは、電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子１０の内側にある。
更に、光電変換素子１０において、電子輸送層１４の最端１４Ｅよりも光電変換素子の外側に、ホール輸送層２４の材質と同じ材質からなる領域Ｒが、基板１に接して存在している。領域Ｒは、ホール輸送層２４と接していない。領域Ｒの積層方向の長さは、第１の電極２の平均厚みよりも大きい。領域Ｒは、電子輸送層１４の最端１４Ｅと接している。
更に、第１の電極２の最端２Ｅは、基板１と接していない。そして、領域Ｒは、第１の電極２の最端２Ｅと基板１との間に少なくとも存在している。
更に、第１の電極２の最端２Ｅを含む端部の積層方向の高さ（ｈ２）は、第１の電極２の平均厚み、ホールブロッキング層３の平均厚み、及び電子輸送層１４の平均厚みの合計（ｈａ）よりも小さい。
更に、第２の電極５の最端５Ｅは、ホール輸送層２４と接していない。
端部５Ｅがホール輸送層２４と離れることで、電流が端部に集中しても、端部や端部界面を電流が流れて静電破壊を引き起こすことを抑制することができる。

【００２２】

図９は、光電変換素子の他の一例の断面図である。図９の断面図は、各層の積層方向と直交する方向の片方の端部の断面図である。
図９の光電変換素子１０は、図１の光電変換素子１０において、電子輸送層１４を、表面に光増感化合物を吸着させた電子輸送性半導体粒子１４Ｐで作製した例である。この場合、電子輸送層１４において、ホール輸送層２４を構成するホール輸送材料が、電子輸送性半導体粒子１４Ｐの間に存在している。

【００２３】

以下に、各構成の詳細を説明する。

【００２４】

＜基板＞

前記基板としては、その形状、構造、大きさについては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。
前記基板の材質としては、透光性及び絶縁性を有するものが好ましい。そのような材質としては、例えば、ガラス、プラスチック板、プラスチックフィルム、プラスチック膜、セラミック、無機物透明結晶体等の基板が挙げられる。これらの中でも、電子輸送層を形成する際に焼成する工程を含む場合は、焼成温度に対して耐熱性を有する材質のものが好ましい。また、基板としては、可とう性を有するものが好ましい。
【００２５】
前記基板の平均厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、５０μｍ以上５ｍｍ以下などが挙げられる。
【００２６】
＜第１の電極＞
前記第１の電極としては、その形状、大きさについては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。
【００２７】
前記第１の電極の構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、一層構造であってもよいし、複数の材料を積層する構造であってもよい。
【００２８】
第１の電極の材質としては、導電性を有するものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、透明導電性金属酸化物、カーボン、金属などが挙げられる。
【００２９】
前記透明導電性金属酸化物としては、例えば、インジウム・スズ酸化物（以下、「ＩＴＯ」と称する）、フッ素ドープ酸化スズ（以下、「ＦＴＯ」と称する）、アンチモンドープ酸化スズ（以下、「ＡＴＯ」と称する）、ニオブドープ酸化スズ（以下、「ＮＴＯ」と称する）、アルミドープ酸化亜鉛（以下、「ＡＺＯ」と称する）、インジウム・亜鉛酸化物、ニオブ・チタン酸化物などが挙げられる。
前記カーボンとしては、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレンなどが挙げられる。
前記金属としては、例えば、金、銀、アルミニウム、ニッケル、インジウム、タンタル、チタンなどが挙げられる。
これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、透明性が高い透明導電性金属酸化物が好ましく、ＩＴＯ、ＦＴＯ、ＡＴＯ、ＮＴＯ、ＡＺＯがより好ましい。
【００３０】
前記第１の電極の平均厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、５ｎｍ以上１００μｍ以下が好ましく、５０ｎｍ以上１０μｍ以下がより好ましい。なお、第１の電極の材質がカーボンや金属の場合には、第１の電極の平均厚みとしては、透光性を得られる程度の平均厚みにすることが好ましい。
【００３１】
前記第１の電極は、スパッタ法、蒸着法、スプレー法等の公知の方法などにより形成することができる。
【００３２】
また、前記第１の電極は、前記基板上に形成されることが好ましく、予め基板上に第１の電極が形成されている一体化された市販品を用いることができる。
一体化された市販品としては、例えば、ＦＴＯコートガラス、ＩＴＯコートガラス、酸化亜鉛：アルミニウムコートガラス、ＦＴＯコート透明プラスチックフィルム、ＩＴＯコート透明プラスチックフィルムなどが挙げられる。他の一体化された市販品としては、例えば、酸化スズ若しくは酸化インジウムに原子価の異なる陽イオン若しくは陰イオンをドープした透明電極、又はメッシュ状やストライプ状等の光が透過できる構造にした金属電

極を設けたガラス基板などが挙げられる。
これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用して混合又は積層したものでもよい。また、電気的抵抗値を下げる目的で、金属リード線などを併用してもよい。
また、一体化された市販品における電極を適宜加工して、後述する光電変換モジュールを作製するために、複数の第１の電極が形成された基板を作製してもよい。
【００３３】
前記金属リード線の材質としては、例えば、アルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケルなどが挙げられる。
前記金属リード線は、例えば、蒸着、スパッタリング、圧着などで基板に形成し、その上にＩＴＯやＦＴＯの層を設ける、あるいはＩＴＯやＦＴＯの上に設けることにより併用することができる。
【００３４】
＜ホールブロッキング層＞
前記ホールブロッキング層は、例えば、電解質が電極と接して、電解質中のホールと電極表面の電子が再結合（いわゆる逆電子移動）することによる電力低下を抑制するために設けられる。前記ホールブロッキング層の効果は、固体型色素増感型太陽電池において特に顕著である。これは、電解液を用いた湿式色素増感太陽電池と比較し、有機ホール輸送材料等を用いた固体型色素増感型太陽電池はホール輸送材料中のホールと電極表面の電子の再結合（逆電子移動）速度が速いことに起因している。
【００３５】
前記ホールブロッキング層は、例えば、前記第１の電極上に配置されている。
【００３６】
前記ホールブロッキング層の材料としては、可視光に対して透明であり、かつ電子輸送性材料であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シリコン、ゲルマニウム等の単体半導体、金属のカルコゲニドに代表される化合物半導体、ペロブスカイト構造を有する化合物などが挙げられる。
金属のカルコゲニドとしては、例えば、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タンタルの酸化物；カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン、ビスマスの硫化物；カドミウム、鉛のセレン化物；カドミウムのテルル化物などが挙げられる。他の化合物半導体としては、例えば、亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物；ガリウム砒素、銅－インジウム－セレン化物、銅－インジウム－硫化物などが挙げられる。
ペロブスカイト構造を有する化合物としては、例えば、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウムなどが挙げられる。
これらの中でも、酸化物半導体が好ましく、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化スズがより好ましく、酸化チタンが更に好ましい。
これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。また、単層としても積層してもよい。また、これらの半導体の結晶型は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、単結晶でもよいし、多結晶でもよいし、あるいは非晶質でもよい。
【００３７】
ホールブロッキング層の製膜方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、湿式製膜のゾルゲル法、四塩化チタンからの加水分解法、乾式製膜のスパッタリング法などが挙げられるが、これらの中でもスパッタリング法が好ましい。ホールブロッキング層の製膜方法がスパッタリング法であると、膜密度を十分に高くでき、損失電流を抑制することができる。
【００３８】

前記ホールブロッキング層の平均厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、透過率及び逆電子移動抑制の観点から、５ｎｍ以上１，０００ｎｍ以下が好ましく、湿式製膜では５００ｎｍ以上７００ｎｍ以下がより好ましく、乾式製膜では５ｎｍ以上３０ｎｍ以下がより好ましい。

【００３９】

＜光電変換層＞

前記光電変換層は、電子輸送層と、ホール輸送層とを有し、更に必要に応じて、その他の部材を有する。

【００４０】

＜＜電子輸送層＞＞

前記電子輸送層は、電子輸送性半導体を有する。

前記電子輸送層は、表面に光増感化合物を吸着させた電子輸送性半導体を有することが好ましい。

電子輸送層は、光増感化合物で生成された電子を第１の電極あるいはホールブロッキング層まで輸送する目的で形成される。このため、電子輸送層は、第１の電極あるいはホールブロッキング層に隣接して配置されることが好ましい。

前記電子輸送層は、単層であってもよいし、多層であってもよい。

【００４１】

前記電子輸送性半導体としては、電子輸送性半導体微粒子が好ましく用いられる。

多層の場合、粒径の異なる半導体微粒子の分散液を多層塗布することも、種類の異なる半導体や、樹脂、添加剤の組成が異なる塗布層を多層塗布することもできる。

なお、一度の塗布で膜厚が不足する場合には、前記多層塗布は有効な手段である。

一般的に、前記電子輸送層の平均厚みが増大するほど単位投影面積当たりの担持光増感材料量も増えるため光の捕獲率が高くなるが、注入された電子の拡散距離も増えるため、電荷の再結合によるロスも大きくなってしまう。したがって、前記電子輸送層の平均厚みは、５０ｎｍ以上１００μｍ以下が好ましく、１００ｎｍ以上５０μｍ以下がより好ましく、１２０ｎｍ以上１０μｍ以下が更に好ましい。

【００４２】

前記電子輸送性半導体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シリコン、ゲルマニウム等の単体半導体；金属のカルコゲニドに代表される化合物半導体、ペロブスカイト構造を有する化合物などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００４３】

前記金属のカルコゲニドとしては、例えば、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タンタルの酸化物；カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン、ビスマスの硫化物；カドミウム、鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物などが挙げられる。

他の化合物半導体としては、例えば、亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物；ガリウム砒素、銅－インジウム－セレン化物、銅－インジウム－硫化物などが挙げられる。

【００４４】

前記ペロブスカイト構造を有する化合物としては、例えば、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウムなどが挙げられる。

【００４５】

前記電子輸送性半導体の中でも、酸化物半導体が好ましく、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニオブがより好ましい。

前記電子輸送性半導体の結晶型については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、単結晶、多結晶、及び非晶質のいずれでも構わない。

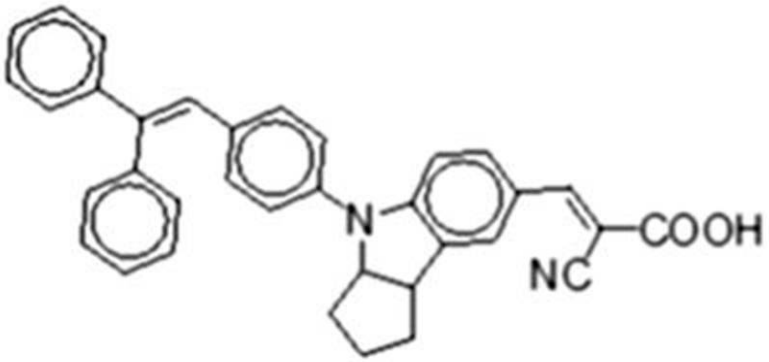
【００４６】
前記半導体微粒子のサイズとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、一次粒子の平均粒径は１ｎｍ以上１００ｎｍ以下が好ましく、５ｎｍ以上５０ｎｍ以下がより好ましい。
また、より大きい平均粒径の半導体微粒子を混合又は積層して入射光を散乱させる効果により、効率を向上させることも可能である。この場合、前記半導体微粒子の平均粒径は５０ｎｍ以上５００ｎｍ以下が好ましい。
【００４７】
前記電子輸送層の作製方法については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スパッタリング等の真空中で薄膜を形成する方法、湿式製膜法などが挙げられる。これらの中でも、製造コスト等を考慮した場合、湿式製膜法が好ましく、半導体微粒子又はゾルを分散したペーストを調製し、前記第１の電極の上、または前記ホールブロッキング層上に塗布する方法が特に好ましい。
前記湿式製膜法を用いた場合、塗布方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピンコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法などが挙げられる。また、湿式印刷方法として、例えば、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷などが挙げられる。
【００４８】
前記半導体微粒子の分散液を機械的粉砕、又はミルを使用して作製する場合、少なくとも半導体微粒子単独、又は半導体微粒子と樹脂の混合物を水又は有機溶剤に分散して形成される。
【００４９】
前記樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等によるビニル化合物の重合体や共重合体、シリコーン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリエステル樹脂、セルロースエステル樹脂、セルロースエーテル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
【００５０】
前記溶媒としては、例えば、水、アルコール溶媒、ケトン溶媒、エステル溶媒、エーテル溶媒、アミド溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、炭化水素溶媒などが挙げられる。
前記アルコール溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、α－テルピネオールなどが挙げられる。
前記ケトン溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。
前記エステル溶媒としては、例えば、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチルなどが挙げられる。
前記エーテル溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサンなどが挙げられる。
前記アミド溶媒としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどが挙げられる。
前記ハロゲン化炭化水素溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、ブロモホルム、ヨウ化メチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、１－クロロナフタレンなどが挙げられる。
前記炭化水素溶媒としては、例えば、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－オクタン、１，５－ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレン、エチルベンゼン、クメ

ンなどが挙げられる。
　これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
【００５１】
　前記半導体微粒子の分散液、あるいはゾルゲル法等によって得られた前記半導体微粒子のペーストには、粒子の再凝集を防ぐため、酸、界面活性剤、キレート化剤などを添加してもよい。
　前記酸としては、例えば、塩酸、硝酸、酢酸などが挙げられる。
　前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどが挙げられる。
　前記キレート化剤としては、例えば、アセチルアセトン、２－アミノエタノール、エチレンジアミンなどが挙げられる。
　また、製膜性を向上させる目的で、増粘剤を添加することも有効な手段である。
　前記増粘剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、エチルセルロースなどが挙げられる。
【００５２】
　前記半導体微粒子は、塗布した後に粒子同士を電子的にコンタクトさせ、膜強度の向上や基板との密着性を向上させるために焼成、マイクロ波照射、電子線照射、レーザー光照射を行うことが好ましい。これらの処理は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせてもよい。
　前記焼成する場合、焼成温度については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、温度を上げ過ぎると基板の抵抗が高くなったり、溶融したりすることがあるため、３０℃以上７００℃以下が好ましく、１００℃以上６００℃以下がより好ましい。焼成時間については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、１０分間以上１０時間以下が好ましい。
【００５３】
　前記マイクロ波照射は、電子輸送層形成側から照射しても、裏側から照射しても構わない。前記マイクロ波の照射時間については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、１時間以内で行うことが好ましい。
【００５４】
　焼成後、半導体微粒子の表面積の増大や、光増感化合物から半導体微粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば、四塩化チタンの水溶液や有機溶剤との混合溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。
　直径が数十ｎｍの半導体微粒子を焼結等によって積層した膜は、多孔質状態を形成する。このナノ多孔構造は、非常に高い表面積を持ち、その表面積はラフネスファクターを用いて表わすことができる。
　前記ラフネスファクターは、基板に塗布した半導体微粒子の面積に対する多孔質内部の実面積を表す数値である。したがって、前記ラフネスファクターは大きいほど好ましいが、電子輸送層の膜厚との関係から、２０以上が好ましい。
【００５５】
＜＜光増感化合物＞＞
　本発明においては、変換効率の更なる向上のため、光増感化合物を電子輸送層の電子輸送性半導体の表面に吸着させることが好ましい。
【００５６】
　前記光増感化合物は、使用される励起光により光励起される化合物であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特表平７－５００６３０号公報、特開平１０－２３３２３８号公報、特開２０００－２６４８７号公報、特開２０００－３２３１９１号公報、特開２００１－５９０６２号公報等に記載の金属錯体化合物；特開平１０－９３１１８号公報、特開２００２－１６４０８９号公報、特開２００４－９５４５０号公報、Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．Ｃ，７２２４，Ｖｏｌ．１１１（２００７）等に記載のクマリン化合物；特開２００４－９５４５０号公報、Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ．，４

８８７（２００７）等に記載のポリエン化合物；特開２００３－２６４０１０号公報、特開２００４－６３２７４号公報、特開２００４－１１５６３６号公報、特開２００４－２０００６８号、特開２００４－２３５０５２号公報、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１２２１８，Ｖｏｌ．１２６（２００４）、Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ．，３０３６（２００３）、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，１９２３，Ｖｏｌ．４７（２００８）等に記載のインドリン化合物；Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１６７０１，Ｖｏｌ．１２８（２００６）、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１４２５６，Ｖｏｌ．１２８（２００６）等に記載のチオフェン化合物；特開平１１－８６９１６号公報、特開平１１－２１４７３０号公報、特開２０００－１０６２２４号公報、特開２００１－７６７７３号公報、特開２００３－７３５９号公報等に記載のシアニン色素；特開平１１－２１４７３１号公報、特開平１１－２３８９０５号公報、特開２００１－５２７６６号公報、特開２００１－７６７７５号公報、特開２００３－７３６０号等に記載メロシアニン色素；特開平１０－９２４７７号公報、特開平１１－２７３７５４号公報、特開平１１－２７３７５５号公報、特開２００３－３１２７３号等に記載の９－アリールキサンテン化合物；特開平１０－９３１１８号公報、特開２００３－３１２７３号等に記載のトリアリールメタン化合物；特開平９－１９９７４４号公報、特開平１０－２３３２３８号公報、特開平１１－２０４８２１号公報、特開平１１－２６５７３８号、Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．，２３４２，Ｖｏｌ．９１（１９８７）、Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．Ｂ，６２７２，Ｖｏｌ．９７（１９９３）、Ｅｌｅｃｔｒｏａｎａｌ．Ｃｈｅｍ．，３１，Ｖｏｌ．５３７（２００２）、特開２００６－０３２２６０号公報、Ｊ．Ｐｏｒｐｈｙｒｉｎｓ Ｐｈｔｈａｌｏｃｙａｎｉｎｅｓ，２３０，Ｖｏｌ．３（１９９９）、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，３７３，Ｖｏｌ．４６（２００７）、Ｌａｎｇｍｕｉｒ，５４３６，Ｖｏｌ．２４（２００８）等に記載のフタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物などが挙げられる。これらの中でも、金属錯体化合物、クマリン化合物、ポリエン化合物、インドリン化合物、チオフェン化合物が好ましく、三菱製紙株式会社製の下記構造式（１）、下記構造式（２）、下記構造式（３）で表される化合物、更に下記一般式（３）を含む化合物がより好ましい。なお、これらの光増感化合物は、単独で用いてもよく、２種類以上混合して用いることもできる。

【００５７】

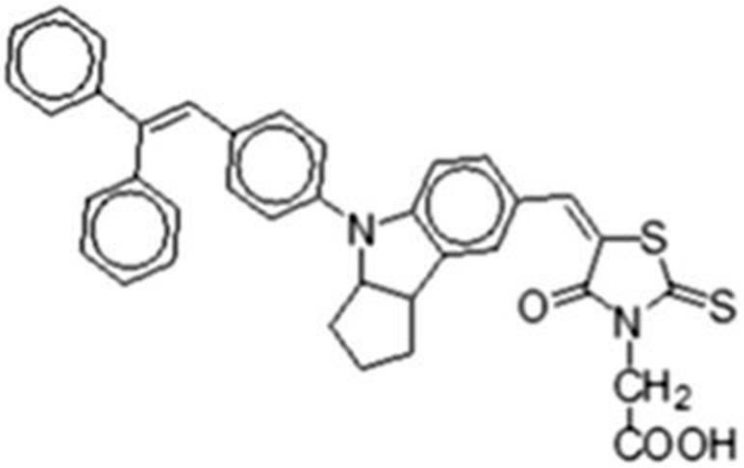
【化１】



構造式(1)

【００５８】

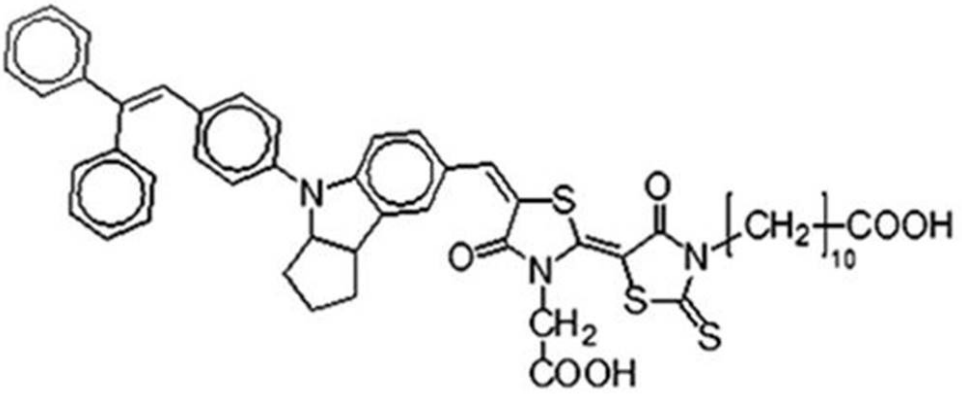
【化２】



構造式(2)

【００５９】

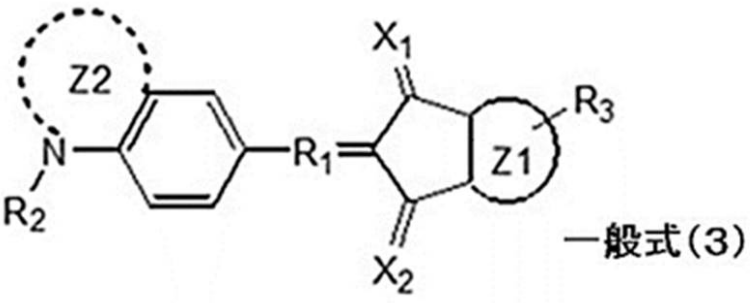
【化３】



構造式(3)

【００６０】

【化４】



一般式(3)

前記一般式（３）において、X_1、及びX_2は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、又はセレン原子を表す。

R_1は置換基を有していてもよいメチン基を表す。その置換基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基、チエニル基、フリル基などのヘテロ環が挙げられる。

R_2は置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、２－プロピル基、２－エチルヘキシル基等、アリール基及びヘテロ環基としては前述のものが挙げられる。

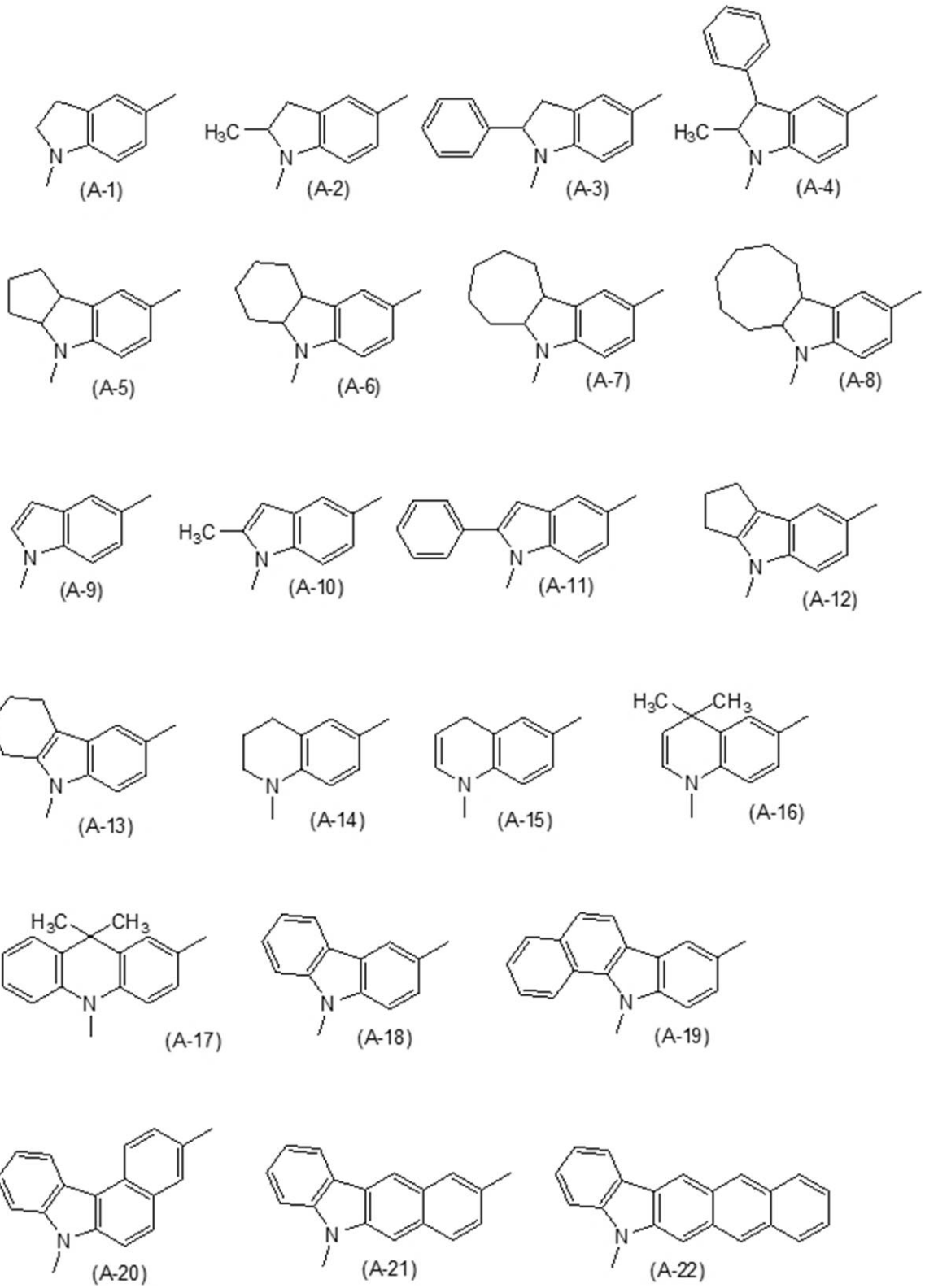
R_3はカルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、ボロン酸、フェノール類などの酸性基を表す。R_3は、１つであってもよいし、複数であってもよい。

Ｚ１、及びＺ２は、それぞれ独立して、環状構造を形成する置換基を表す。

Ｚ１は、ベンゼン環、ナフタレン環などの縮合炭化水素系化合物、チオフェン環、フラン環などのヘテロ環が挙げられ、それぞれ置換基を有していてもよい。その置換基の具体例としては前述のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、２－イソプロポキシ基等のアルコキシ基が挙げられる。

Ｚ２は、それぞれ下記に示す（Ａ－１）～（Ａ－２２）が挙げられる。

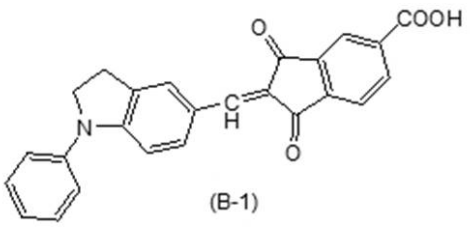
【化５】

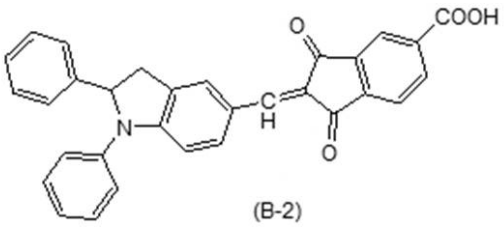


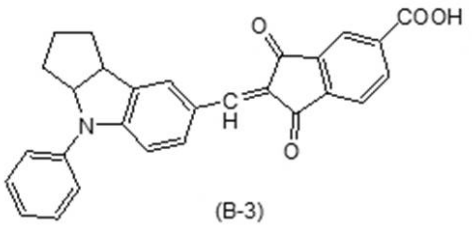
【００６１】

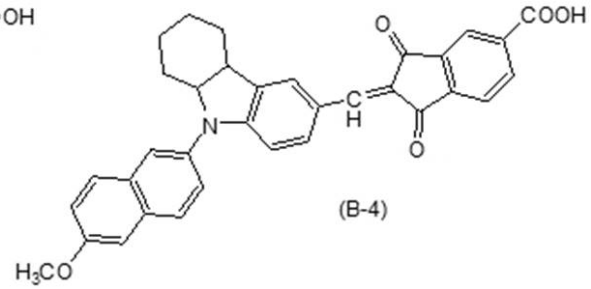
上記一般式（３）を含む光増感化合物の具体例としては、以下に示す（Ｂ－１）～（Ｂ－３６）が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

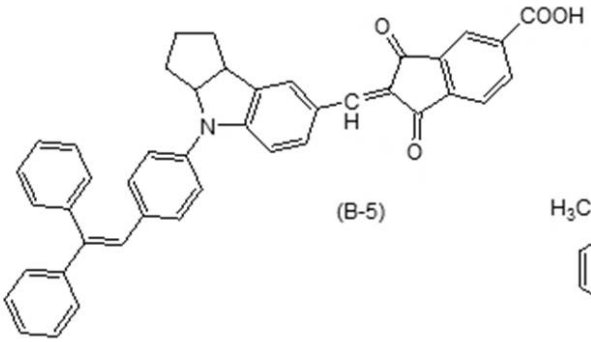
【化６】

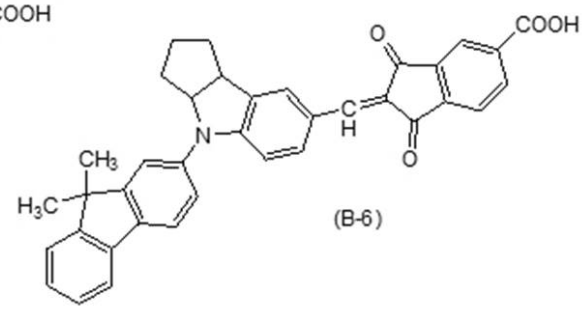

(B-1)

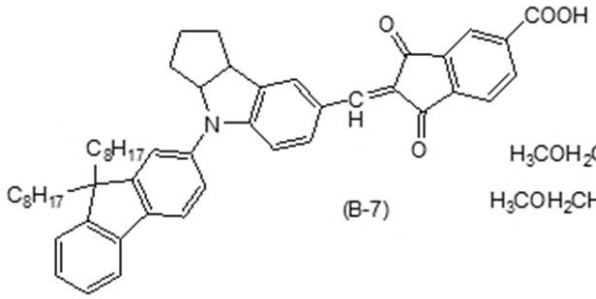

(B-2)

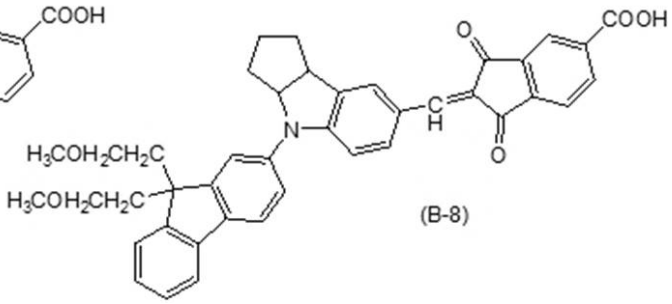

(B-3)


(B-4)

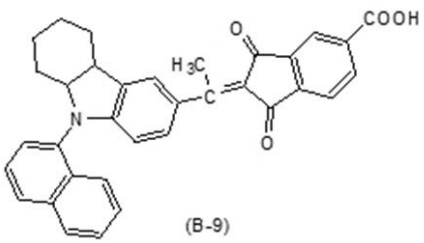

(B-5)


(B-6)

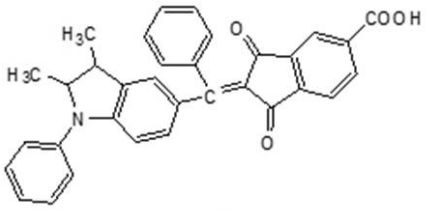

(B-7)


(B-8)

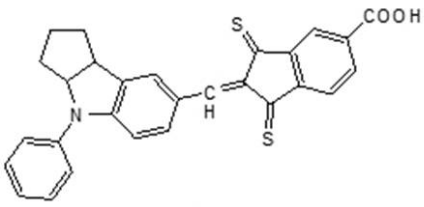
【化７】



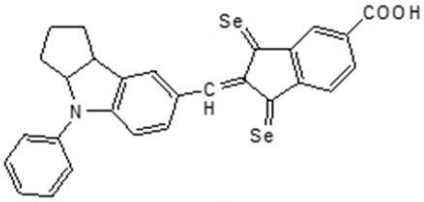
(B-9)



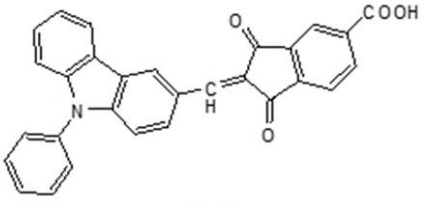
(B-10)



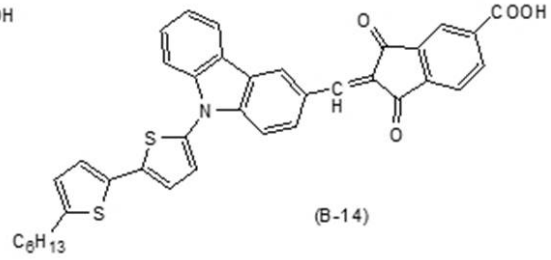
(B-11)



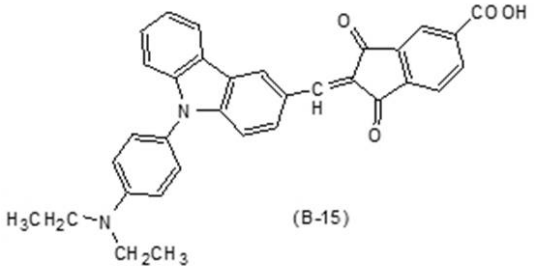
(B-12)



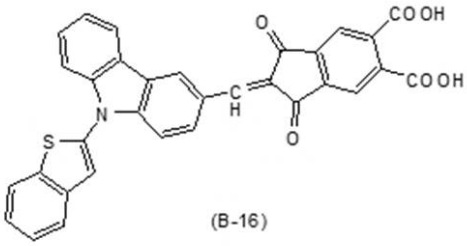
(B-13)



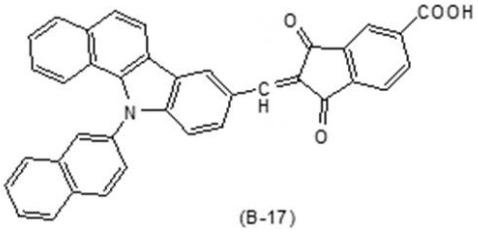
(B-14)



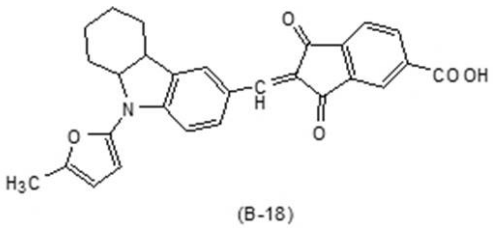
(B-15)



(B-16)

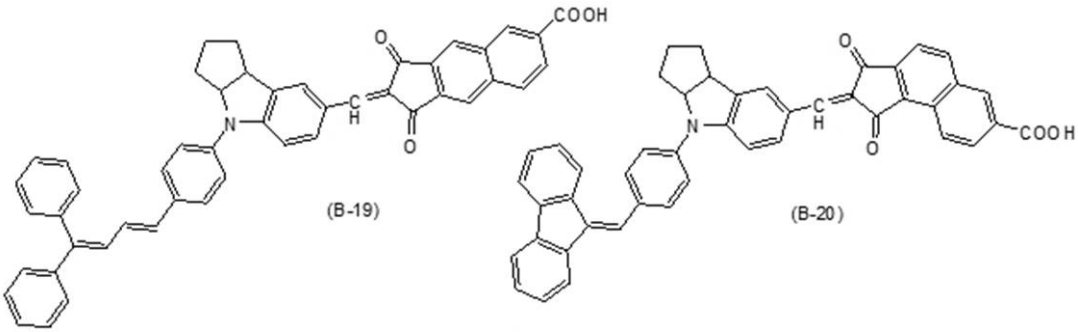


(B-17)

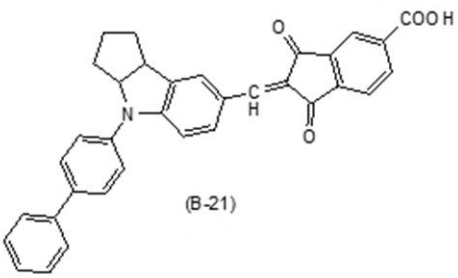


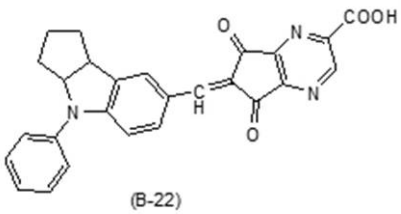
(B-18)

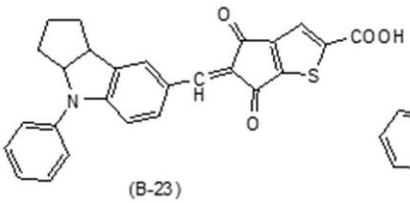
【化８】

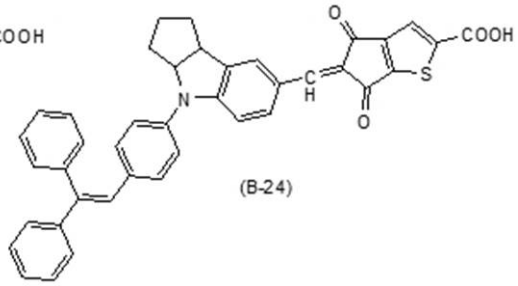

(B-19)

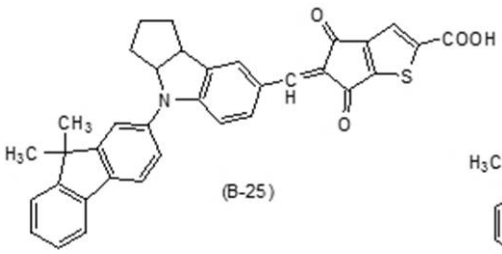
(B-20)

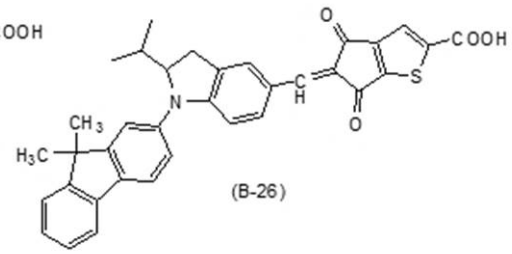

(B-21)

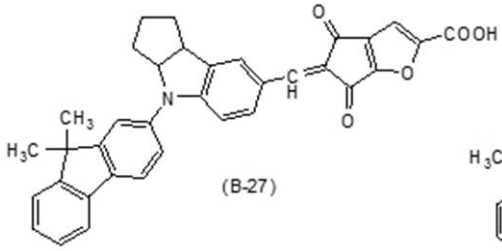

(B-22)

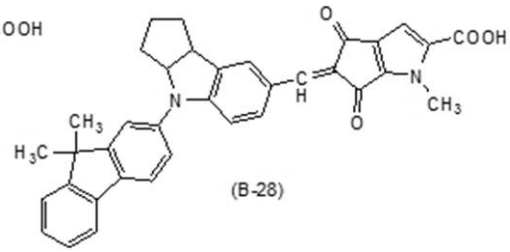

(B-23)


(B-24)

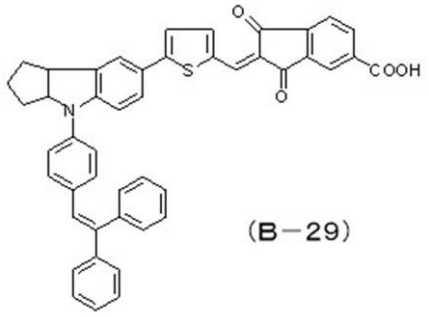

(B-25)

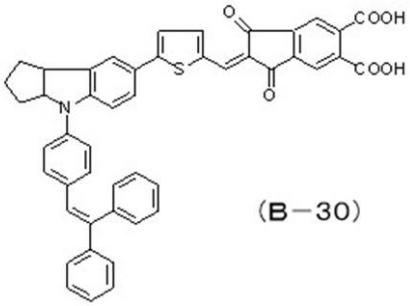

(B-26)

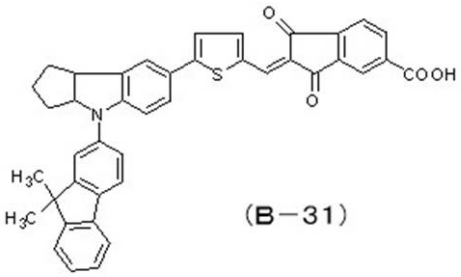

(B-27)

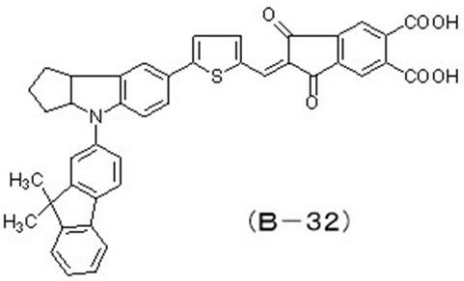

(B-28)

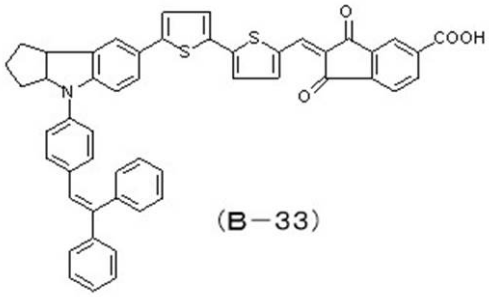
【化９】

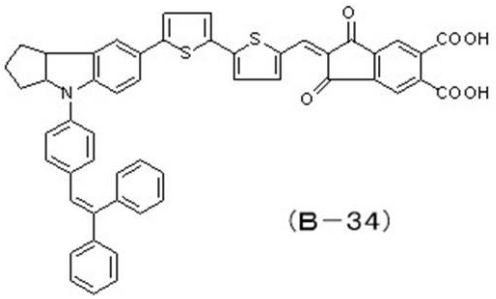

(B－29)

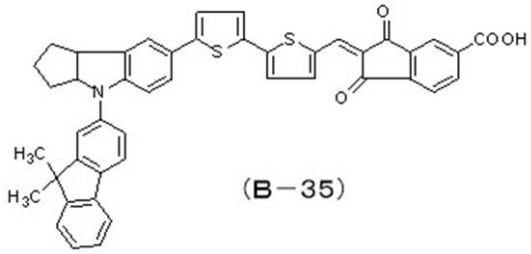

(B－30)

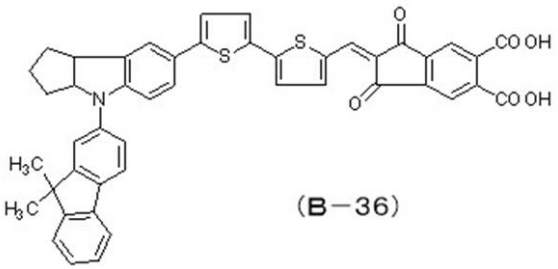

(B－31)


(B－32)


(B－33)


(B－34)


(B－35)


(B－36)

【００６２】

前記電子輸送性半導体に前記光増感化合物を吸着させる方法としては、例えば、光増感化合物の溶液中、又は光増感化合物の分散液中に、半導体材料を含む電子輸送層を浸漬する方法、光増感化合物の溶液、又は光増感化合物の分散液を電子輸送層に塗布して吸着させる方法などを用いることができる。

光増感化合物の溶液中、又は光増感化合物の分散液中に、半導体材料を形成した電子輸送層を浸漬する方法としては、例えば、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアーナイフ法などが挙げられる。

光増感化合物の溶液、又は光増感化合物の分散液を、電子輸送層に塗布して吸着させる方法としては、例えば、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、

カーテン法、スピン法、スプレー法などが挙げられる。
また、二酸化炭素等を用いた超臨界流体中で吸着させても構わない。
【００６３】
前記光増感化合物を吸着させる際には、縮合剤を併用してもよい。
前記縮合剤は、電子輸送性半導体表面に物理的又は化学的に光増感化合物を結合させるような触媒的作用をするもの、及び化学量論的に作用し、化学平衡を有利に移動させるものの何れであってもよい。
更に、縮合助剤として、チオールやヒドロキシ化合物を添加してもよい。
【００６４】
前記光増感化合物を溶解、又は分散する溶媒としては、例えば、水、アルコール溶媒、ケトン溶媒、エステル溶媒、エーテル溶媒、アミド溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、炭化水素溶媒などが挙げられる。
前記アルコール溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。
前記ケトン溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。
前記エステル溶媒としては、例えば、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチルなどが挙げられる。
前記エーテル溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサンなどが挙げられる。
前記アミド溶媒としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどが挙げられる。
前記ハロゲン化炭化水素溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、ブロモホルム、ヨウ化メチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、１－クロロナフタレンなどが挙げられる。
前記炭化水素溶媒としては、例えば、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－オクタン、１，５－ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレン、エチルベンゼン、クメンなどが挙げられる。
これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
【００６５】
前記光増感化合物は、その種類によっては化合物間の凝集を抑制した方がより効果的に働くものが存在するため、凝集解離剤を併用しても構わない。
前記凝集解離剤としては、特に制限はなく、用いる色素に応じて適宜選択することができ、例えば、コール酸、ケノデオキシコール酸等のステロイド化合物；長鎖アルキルカルボン酸又は長鎖アルキルホスホン酸などが挙げられる。
前記凝集解離剤の添加量は、前記光増感化合物１質量部に対して、０．０１質量部以上５００質量部以下が好ましく、０．１質量部以上１００質量部以下がより好ましい。
これらを用い、前記光増感化合物又は前記光増感化合物と前記凝集解離剤を吸着する際の温度としては、－５０℃以上２００℃以下が好ましい。
なお、前記吸着は静置しても攪拌しながら行っても構わない。
前記攪拌する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スターラー、ボールミル、ペイントコンディショナー、サンドミル、アトライター、ディスパーザー、超音波分散などが挙げられる。
前記吸着に要する時間は、５秒間以上１，０００時間以下が好ましく、１０秒間以上５００時間以下がより好ましく、１分間以上１５０時間以下が更に好ましい。
なお、前記吸着は暗所で行うことが好ましい。
【００６６】
＜＜ホール輸送層＞＞

前記ホール輸送層の構成材料（ホール輸送材料）としては、例えば、酸化還元対を有機溶媒に溶解した電解液、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリックスに含浸したゲル電解質、酸化還元対を含有する溶融塩、固体電解質、無機ホール輸送材料、有機ホール輸送材料などが挙げられる。

無機ホール輸送材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ＣｕＳＣＮ、ＣｕＩ、ＣｕＢｒ、ＮｉＯ、$Ｖ_2Ｏ_5$、酸化グラフェンなどが挙げられる。

これらの中でも、有機ホール輸送材料が好ましい。なお、以下、有機ホール輸送材料を例として説明する箇所があるが、これに限られるものではない。

【００６７】

有機ホール輸送材料などとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特公昭３４－５４６６号公報等に示されているオキサジアゾール化合物、特公昭４５－５５５号公報等に示されているトリフェニルメタン化合物、特公昭５２－４１８８号公報等に示されているピラゾリン化合物、特公昭５５－４２３８０号公報等に示されているヒドラゾン化合物、特開昭５６－１２３５４４号公報等に示されているオキサジアゾール化合物、特開昭５４－５８４４５号公報に示されているテトラアリールベンジジン化合物、特開昭５８－６５４４０号公報又は特開昭６０－９８４３７号公報に示されているスチルベン化合物、スピロ型化合物などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、スピロ型化合物が好ましい。

【００６８】

スピロ型化合物としては、例えば、下記一般式（４）を含む化合物などが挙げられる。

【化１０】



・・・一般式(4)

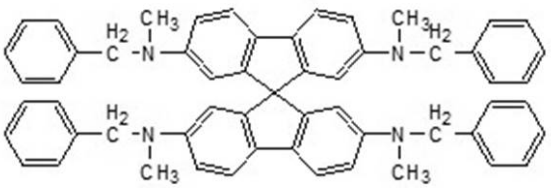
ただし、前記一般式（４）中、$Ｒ_4$から$Ｒ_7$は、それぞれ独立して、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ナフチル－４－トリルアミノ基などの置換アミノ基を表す。

スピロ型化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、以下に示す例示化合物Ｄ－１からＤ－２０などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

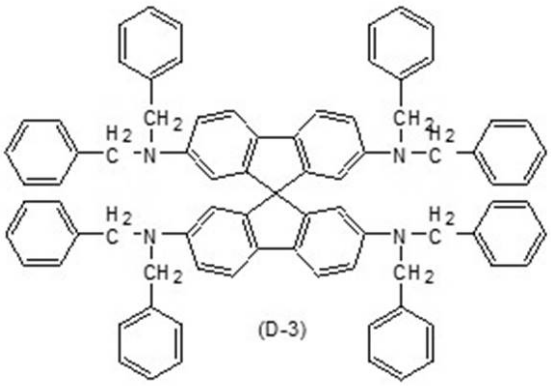
【化１１】



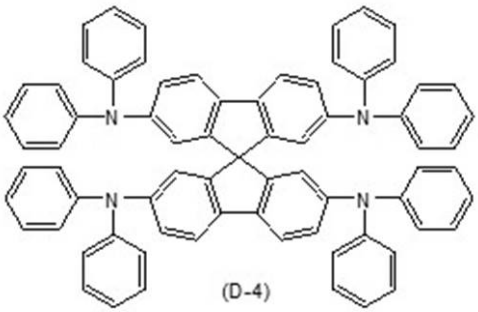
(D-1)



(D-2)

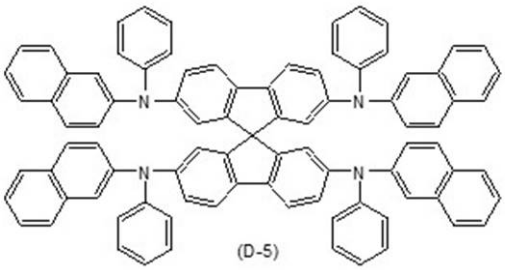


(D-3)

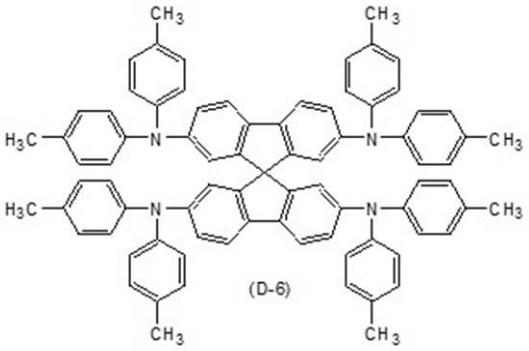


(D-4)

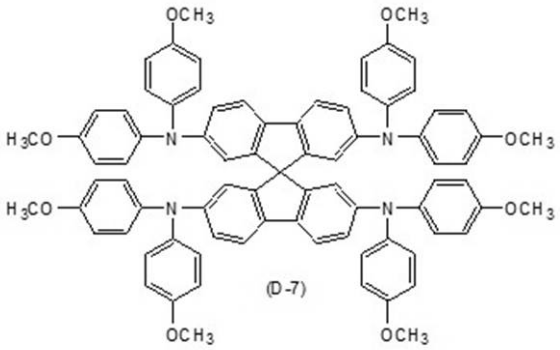
【化１２】



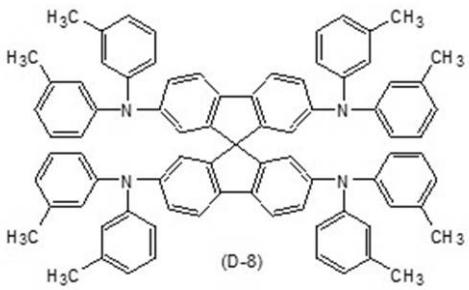
(D-5)



(D-6)

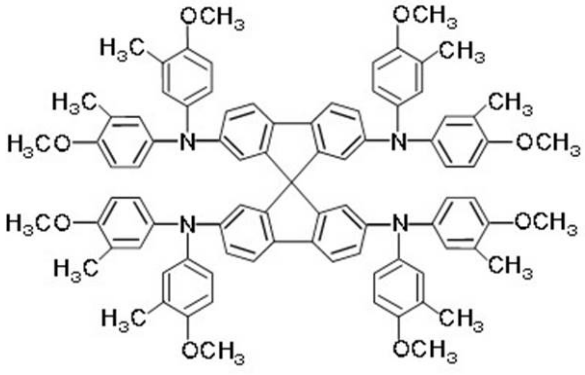


(D-7)

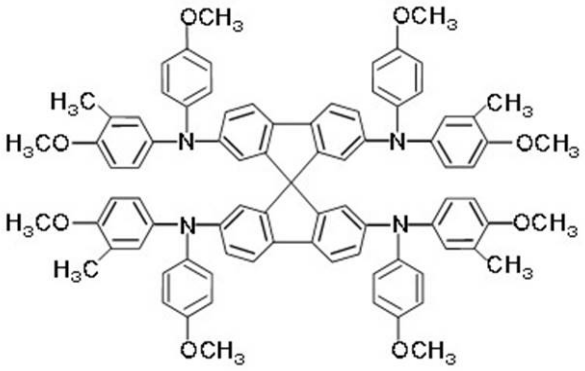


(D-8)

【化１３】



(D－9)

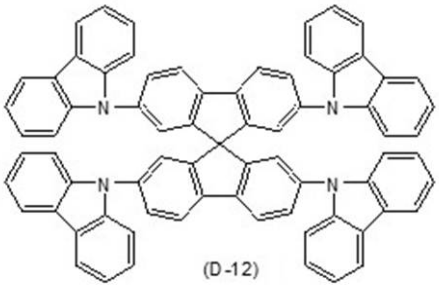


(D－10)

【化１４】

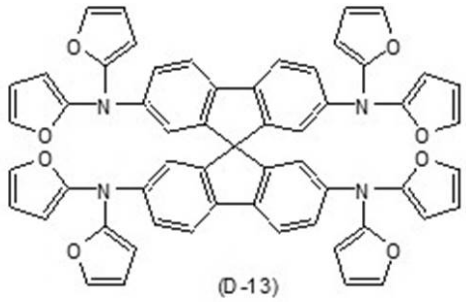


(D-11)

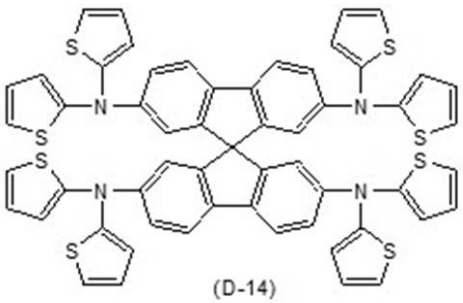


(D-12)

【化１５】

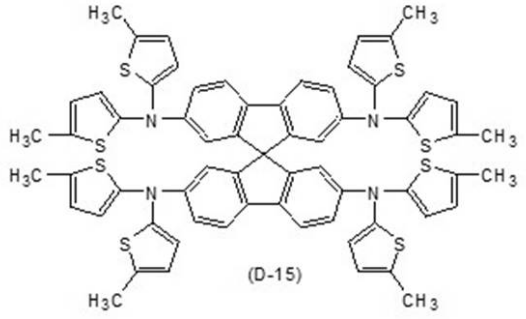


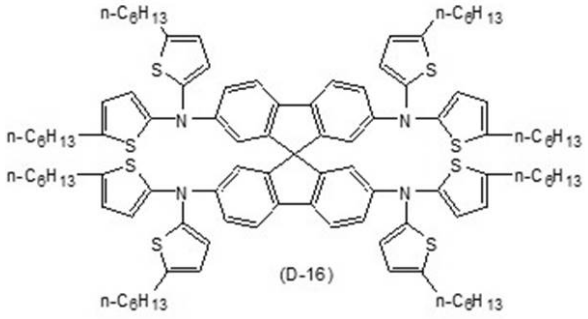
(D-13)

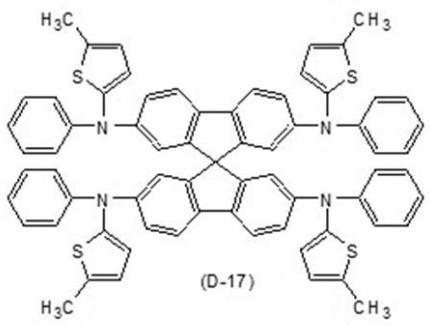


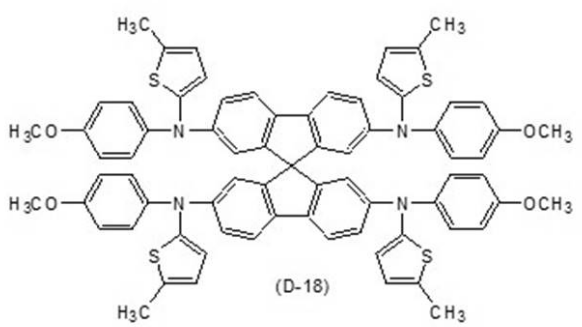
(D-14)

【化１６】

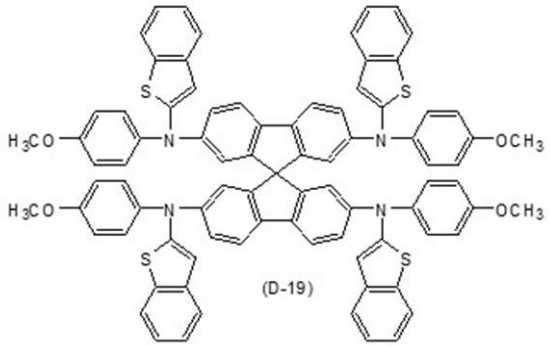


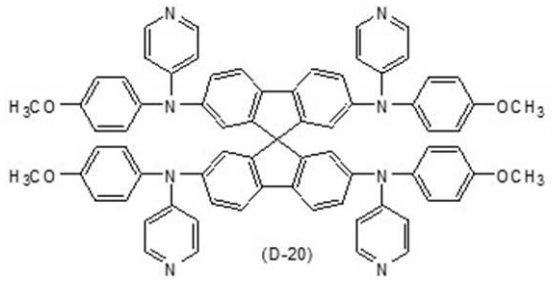






【化１７】





【００６９】

スピロ型化合物は、２つのベンジジン骨格分子が捻れて結合しているため、球状に近い電子雲を形成し、分子間におけるホッピング伝導性が良好であることにより、優れた光電変換特性を示す。また、溶解性が高いため、各種有機溶媒に溶解し、アモルファス（結晶構造をもたない無定形物質）であり、多孔質状の電子輸送層に密に充填されやすい。更に、４５０ｎｍ以上の光吸収特性を有さないため、光増感化合物に効率的に光吸収を行わせることができ、固体型色素増感型太陽電池にとって特に好ましい。

【００７０】

＜＜塩基性化合物＞＞

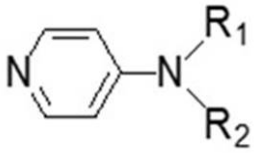
ホール輸送層は、塩基性化合物を有する。

塩基性化合物は、電子輸送層近傍の界面に存在すると考えられ、電子輸送層からの逆電子移動（即ち、電子輸送層からホール輸送層への電子移動）を抑制していると考えられる。

塩基性化合物としては、下記一般式（Ａ）又は一般式（Ｂ）からなる塩基性化合物が好ましく下記一般式（１）、及び一般式（２）で示される３級アミン化合物が更に好ましい。ホール輸送層に下記一般式（Ａ）又は一般式（Ｂ）の塩基性化合物を含有すると、高い

開放電圧が得られ、高い光電変換特性が得られる点で有利である。更に、ホール輸送層が一般式（１）、及び一般式（２）で示される３級アミン化合物の少なくともいずれかを有することにより、低照度光においても、高い光電変換性と、経時安定性とを両立することができる。

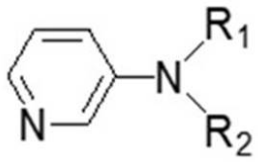
【化１８】



一般式(A)

（式中、R_1、R_2は、それぞれ独立に、アルキル基又は芳香族炭化水素基を表し、同一又は異なる基を表すか、若しくは、R_1、R_2は互いに結合し、窒素原子を含む複素環基を表す。）

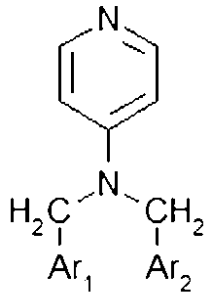
【化１９】



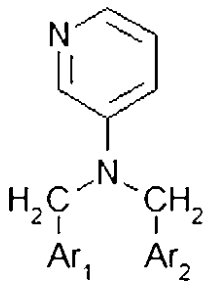
一般式(B)

（式中、R_1、R_2は、それぞれ独立に、アルキル基又は芳香族炭化水素基を表し、同一又は異なる基を表すか、若しくは、R_1、R_2は互いに結合し、窒素原子を含む複素環基を表す。）

【化２０】



・・・一般式(1)



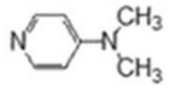
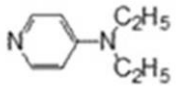
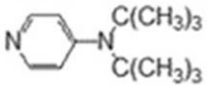
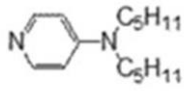
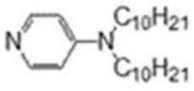
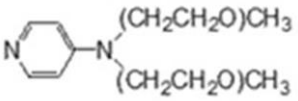
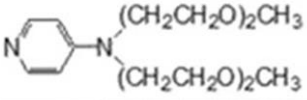
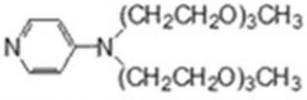
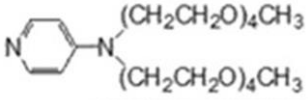
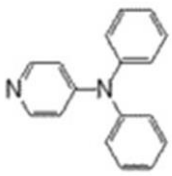
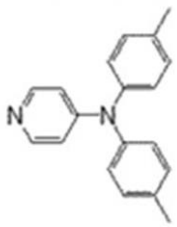
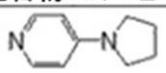
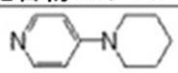
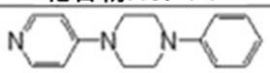
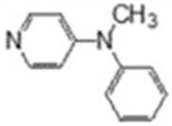
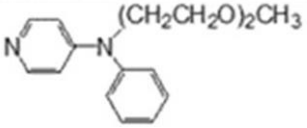
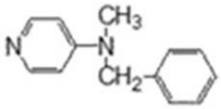
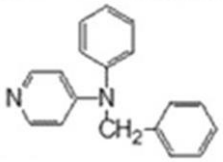
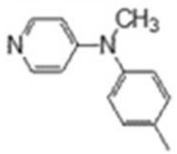
・・・一般式(2)

ただし、前記一般式（１）、及び前記一般式（２）中、Ar_1及びAr_2は、置換基を有していてもよいアリール基を表し、前記Ar_1及び前記Ar_2は、同一でも異なっていてもよく、互いに結合してもよい。

以下に、前記一般式（Ａ）、及び前記一般式（Ｂ）の塩基性化合物の具体的な例示化合物を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

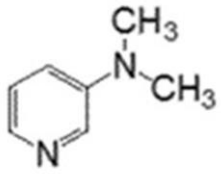
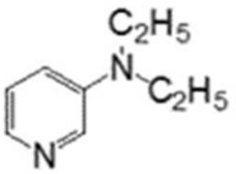
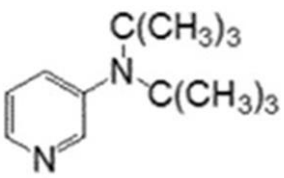
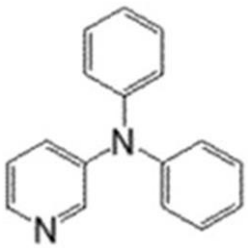
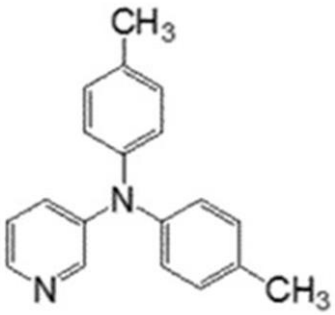
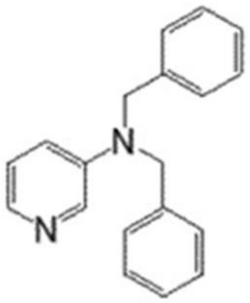
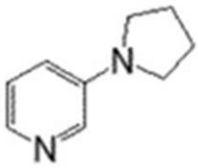
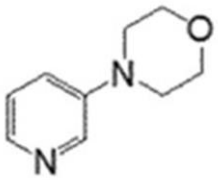
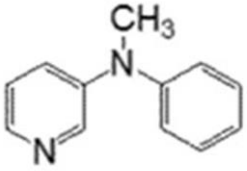
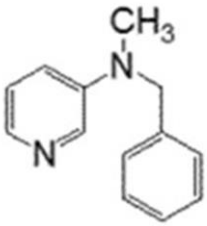
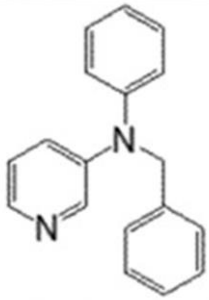
【００７１】

【表１－１】

化合物Ｎｏ．１	化合物Ｎｏ．２	化合物Ｎｏ．３
 J31.394G	 J482.060F	
化合物Ｎｏ．４	化合物Ｎｏ．５	化合物Ｎｏ．６
 J2.657.343B	 J2.657.344K	
化合物Ｎｏ．７	化合物Ｎｏ．８	化合物Ｎｏ．９
		
化合物Ｎｏ．１０	化合物Ｎｏ．１１	
 J2.748.250C		
化合物No. 12	化合物No. 13	化合物No. 14
 J174K	 J236.412C	 J50.635D
化合物No. 15	化合物No. 16	化合物No. 17
 J880.469I		 J1.983.963J
化合物No. 18	化合物No. 19	
		

【００７２】

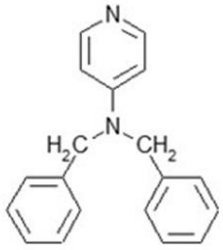
【表１－２】

化合物No. 20	化合物No. 21	化合物No. 22
		
化合物No. 23	化合物No. 24	化合物No. 25
		
化合物No. 26	化合物No. 27	化合物No. 28
		
化合物No. 29	化合物No. 30	
		

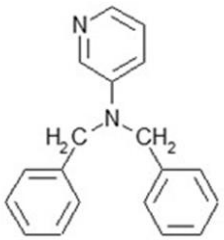
【００７３】

次に、一般式（１）、及び一般式（２）で示される３級アミン化合物の具体例としては、例えば、以下に示す例示化合物Ｃ－１からＣ－２０などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

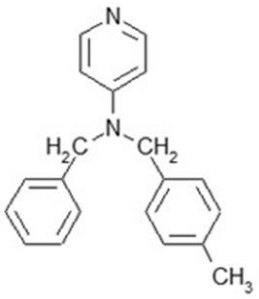
【化２１】



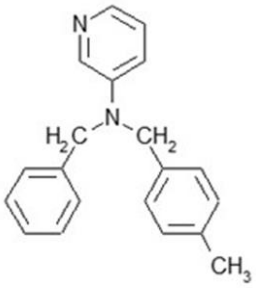
C－1



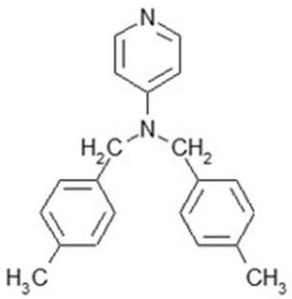
C－2



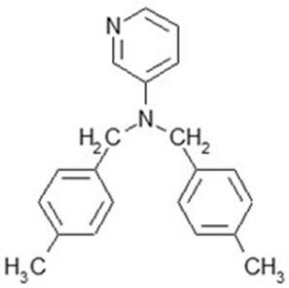
C－3



C－4

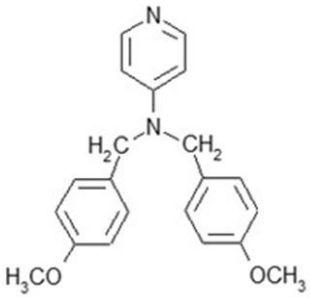


C－5

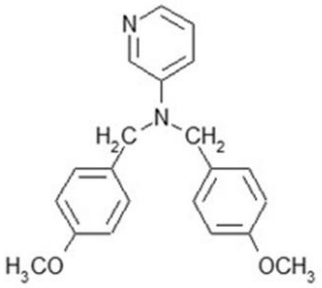


C－6

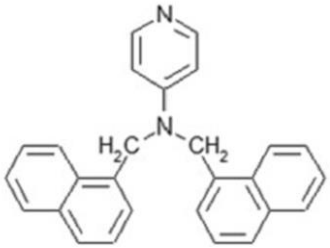
【化２２】



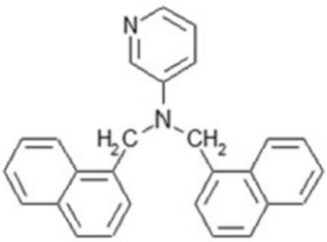
C－7



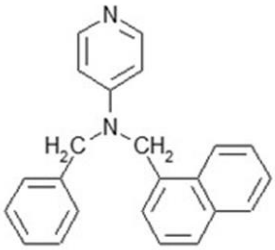
C－8



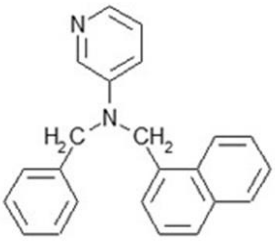
C－9



C－10

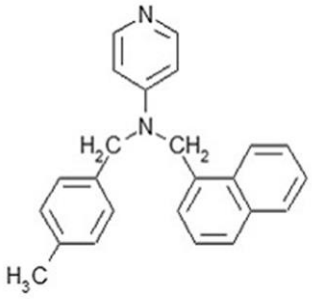


C－11

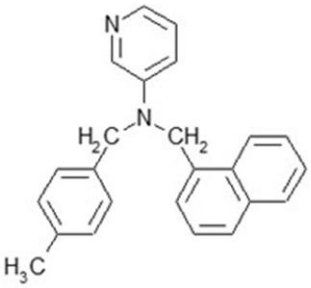


C－12

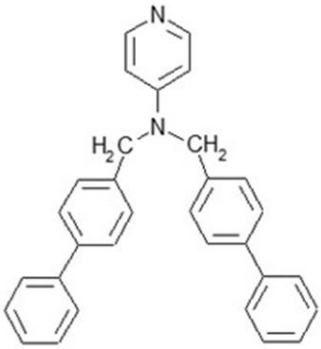
【化２３】



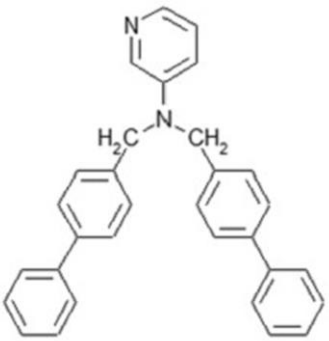
C－13



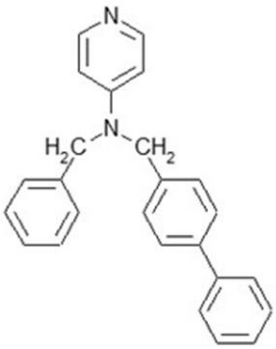
C－14



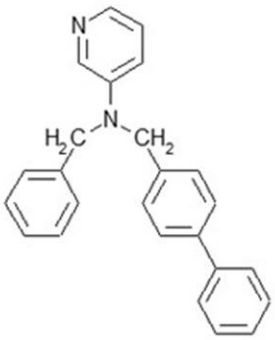
C－15



C－16

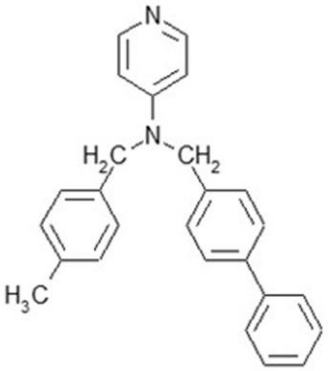


C－17

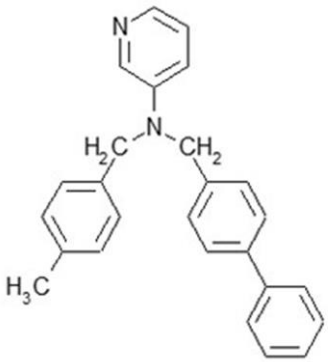


C－18

【化２４】



C－19



C－20

【００７４】

ホール輸送層における塩基性化合物の含有量は、ホール輸送材料の全量に対して、１質量部以上５０質量部以下が好ましく、１０質量部以上３０質量部以下がより好ましい。塩基性化合物の含有量が好ましい範囲であることにより、高い開放電圧を維持でき、高い出力が得られ、かつ様々な環境で長期使用しても高い安定性と耐久性が得られる。

【００７５】

＜＜酸化剤＞＞

ホール輸送層は、酸化剤を含有することが好ましい。ホール輸送層が酸化剤を含有することにより、有機ホール輸送材料の一部がラジカルカチオンになることで、導電性が向上し、出力特性の耐久性や安定性を高めることができる。

酸化剤により有機ホール輸送材料が酸化されることにより、良好なホール伝導性を示すとともに、光電変換層の周囲環境の影響による酸化状態の解除（還元）を抑制することができることで良好な経時安定性を示す。

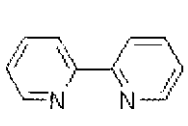
酸化剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ヘキサクロロアンチモン酸トリス（４－ブロモフェニル）アミニウム、ヘキサフルオロアンチモネート銀、ニトロソニウムテトラフルオボラート、硝酸銀、金属錯体などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、金属錯体が好ましい。

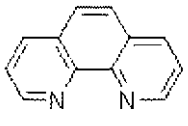
金属錯体としては、例えば、金属カチオン、配位子、アニオンから構成される構成などが挙げられる。

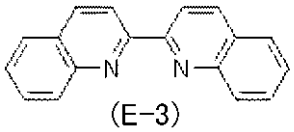
金属カチオンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、クロム、マンガン、亜鉛、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、バナジウム、金、白金などのカチオンなどが挙げられる。これらの中でも、マンガン、亜鉛、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、銀、バナジウムのカチオンが好ましく、コバルトのカチオンがより好ましい。即ち金属錯体はコバルト錯体がより好ましい。

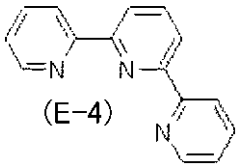
配位子としては、少なくとも一つの窒素を含有する５及び／又は６員複素環を含むものが好ましく、置換基を有していてもよい。具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

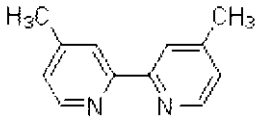
【化２５】

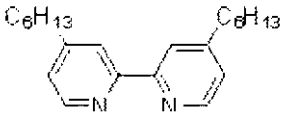

(E-1)

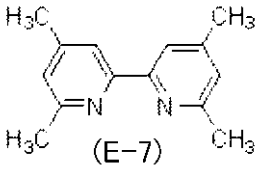

(E-2)

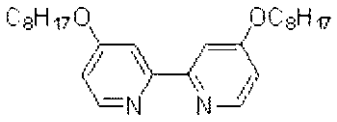

(E-3)

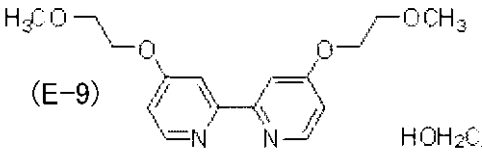

(E-4)

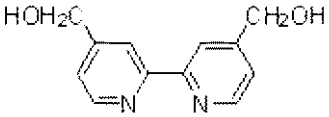

(E-5)

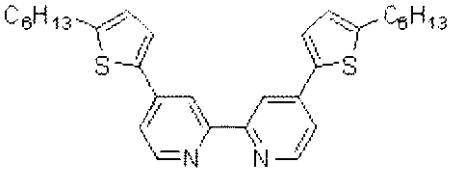

(E-6)

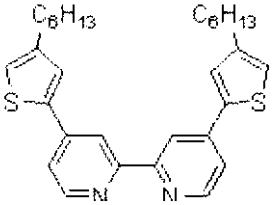

(E-7)

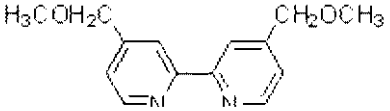

(E-8)

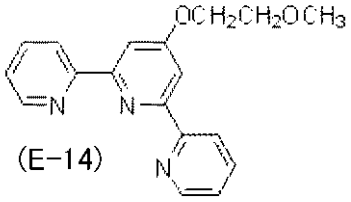

(E-9)

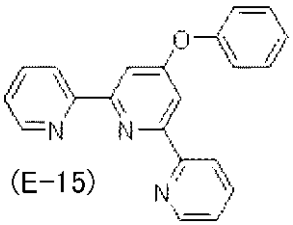

(E-10)

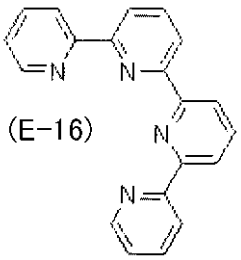

(E-11)

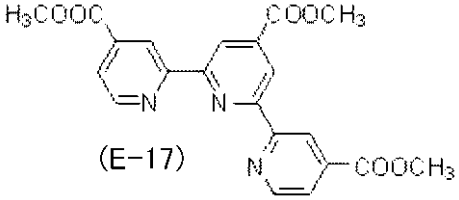

(E-12)

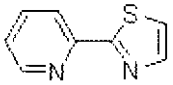

(E-13)

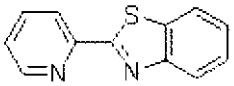

(E-14)


(E-15)

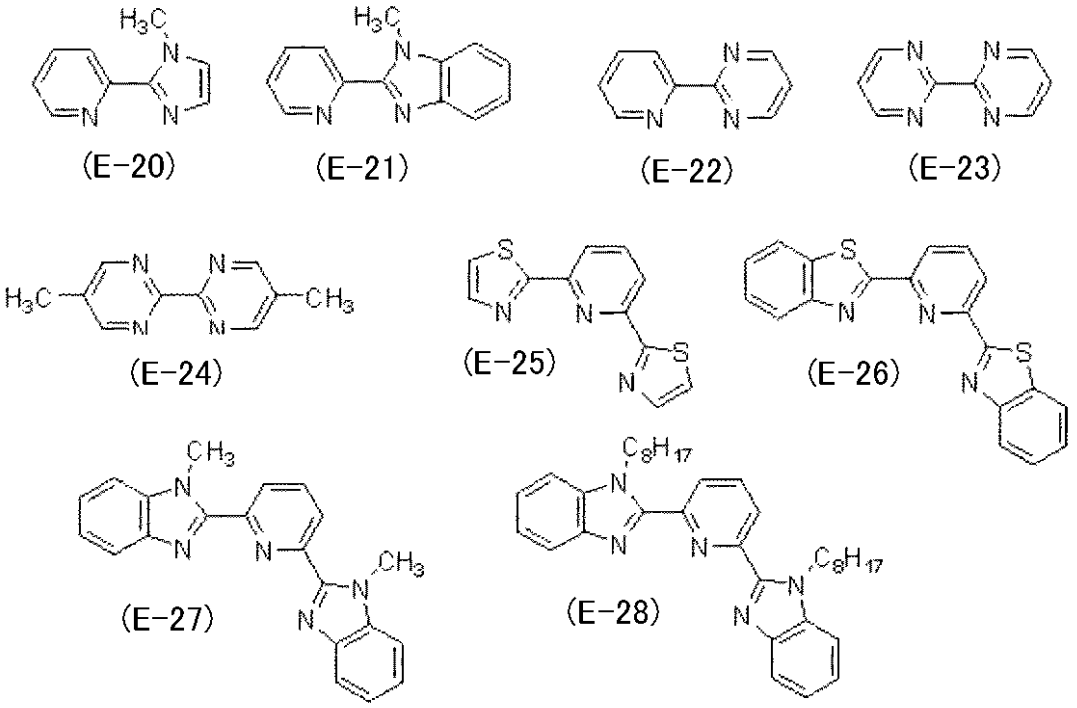

(E-16)


(E-17)

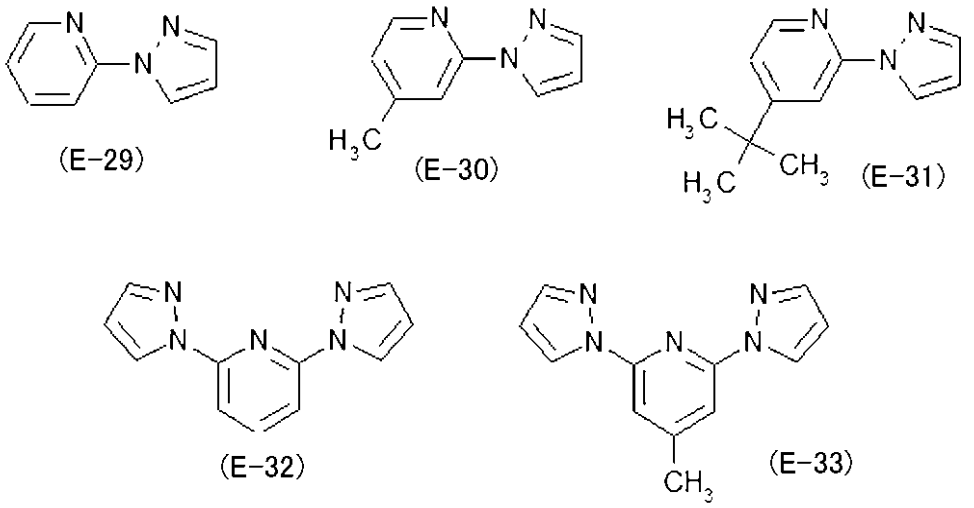

(E-18)


(E-19)

【化２６】



【化２７】



【００７６】

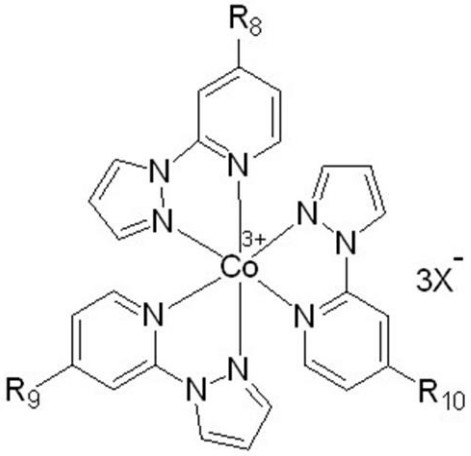
アニオンとしては、例えば、水素化物イオン（H^-）、フッ化物イオン（F^-）、塩化物イオン（Cl^-）、臭化物イオン（Br^-）、ヨウ化物イオン（I^-）、水酸化物イオン（OH^-）、シアン化物イオン（CN^-）、硝酸イオン（NO_3^-）、亜硝酸イオン（NO_2^-）、次亜塩素酸イオン（ClO^-）、亜塩素酸イオン（ClO_2^-）、塩素酸イオン（ClO_3^-）、過塩素酸イオン（ClO_4^-）、過マンガン酸イオン（MnO_4^-）、酢酸イオン（CH_3COO^-）、炭酸水素イオン（HCO_3^-）、リン酸二水素イオン（$H_2PO_4^-$）、硫酸水素イオン（HSO_4^-）、硫化水素イオン（HS^-）、チオシアン酸イオン（SCN^-）、テトラフロオロホウ素酸イオン（BF_4^-）、ヘキサフルオロリン酸イオン（PF_6^-）、テトラシアノホウ素酸イオン（$B(CN)_4^-$）、ジシアノアミンイオン（$N(CN)_2^-$）、ｐ－トルエンスルホン酸イオン（ＴｓＯ$^-$）、トリフルオロメチルスルホン酸イオン（CF_3SO2-）、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）アミンイオン（$N(SO_2CF_3)_2^-$）、テトラヒドロキソアルミン酸イオン

（［Ａｌ（ＯＨ）$_4$］$^-$、あるいは［Ａｌ（ＯＨ）$_4$（Ｈ$_2$Ｏ）$_2$］$^-$）、ジシアノ銀（Ｉ）酸イオン（［Ａｇ（ＣＮ）$_2$］$^-$）、テトラヒドロキソクロム（ＩＩＩ）酸イオン（［Ｃｒ（ＯＨ）$_4$］$^-$）、テトラクロロ金（ＩＩＩ）酸イオン（［ＡｕＣｌ$_4$］$^-$）、酸化物イオン（Ｏ$_2$－）、硫化物イオン（Ｓ$_2$$^-$）、過酸化物イオン（Ｏ$_2$$^{2-}$）、硫酸イオン（ＳＯ$_4$$^{2-}$）、亜硫酸イオン（ＳＯ$_3$$^{2-}$）、チオ硫酸イオン（Ｓ$_2$Ｏ$_3$$^{2-}$）、炭酸イオン（ＣＯ$_3$$^{2-}$）、クロム酸イオン（ＣｒＯ$_4$$^{2-}$）、二クロム酸イオン（Ｃｒ$_2$Ｏ$_7$$^{2-}$）、リン酸一水素イオン（ＨＰＯ$_4$$^{2-}$）、テトラヒドロキソ亜鉛（ＩＩ）酸イオン（［Ｚｎ（ＯＨ）$_4$］$^{2-}$）、テトラシアノ亜鉛（ＩＩ）酸イオン（［Ｚｎ（ＣＮ）$_4$］$^{2-}$）、テトラクロロ銅（ＩＩ）酸イオン（［ＣｕＣｌ$_4$］$^{2-}$）、リン酸イオン（ＰＯ$_4$$^{3-}$）、ヘキサシアノ鉄（ＩＩＩ）酸イオン（［Ｆｅ（ＣＮ）$_6$］$^{3-}$）、ビス（チオスルファト）銀（Ｉ）酸イオン（［Ａｇ（Ｓ$_2$Ｏ$_3$）$_2$］$^{3-}$）、ヘキサシアノ鉄（ＩＩ）酸イオン（［Ｆｅ（ＣＮ）$_6$］$^{4-}$）などが挙げられる。これらの中でも、テトラフロオロホウ素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラシアノホウ素酸イオン、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）アミンイオン、過塩素酸イオンが好ましい。

【００７７】

前記金属錯体としては、下記一般式（５）で示される３価のコバルト錯体が特に好ましい。金属錯体が３価のコバルト錯体であると、酸化剤としての機能が優れる点で有利である。

【化２８】

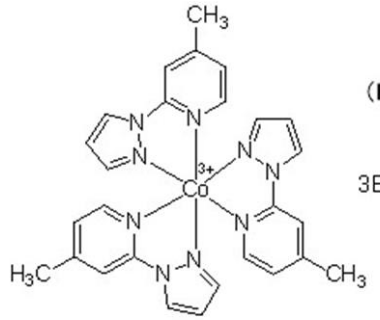


・・・ 一般式(5)

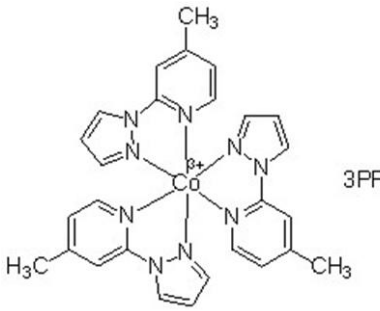
ただし、前記一般式（５）中、Ｒ$_8$～Ｒ$_{10}$は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、ターシャルブチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。Ｘ$^-$は、上記１価のアニオンから選択されるいずれかを示す。

以下に、前記一般式（５）で表されるコバルト錯体の具体例を記載する。ただし、これらに限定されるものではない。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

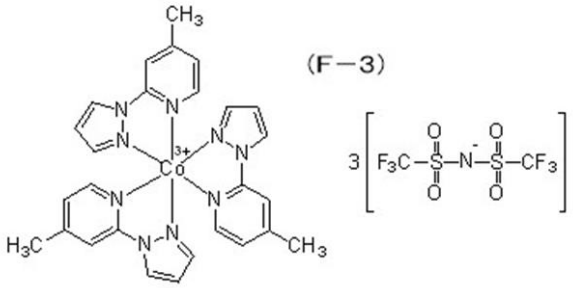
【化２９】



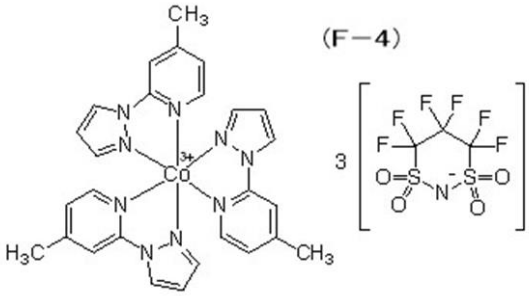
(F－1)



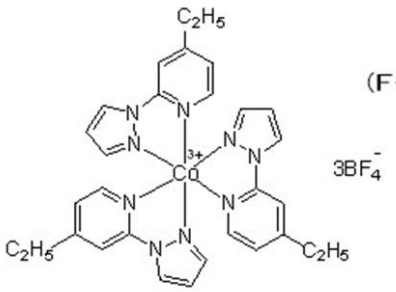
(F－2)



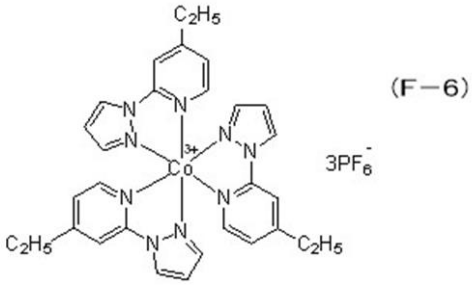
(F－3)



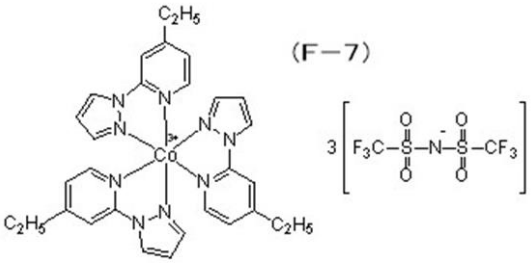
(F－4)



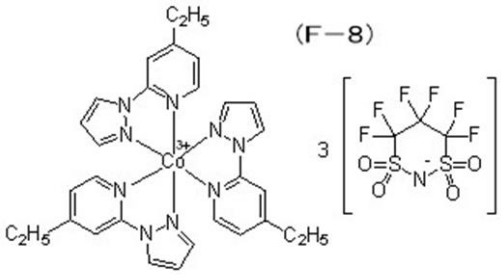
(F－5)



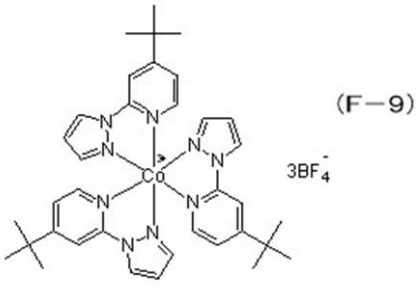
(F－6)



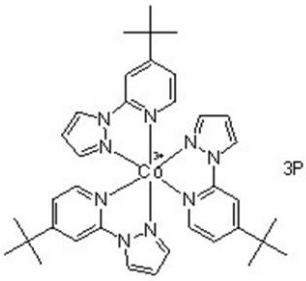
(F－7)



(F－8)

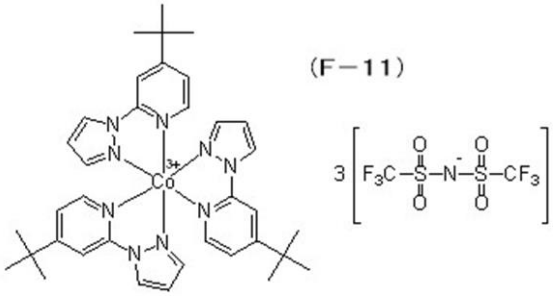


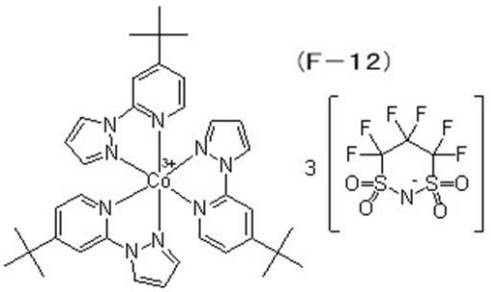
(F－9)

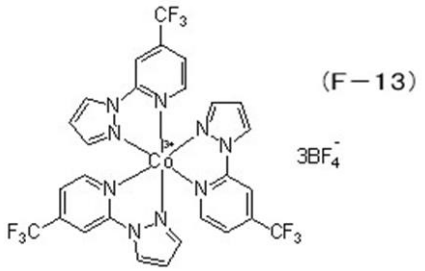


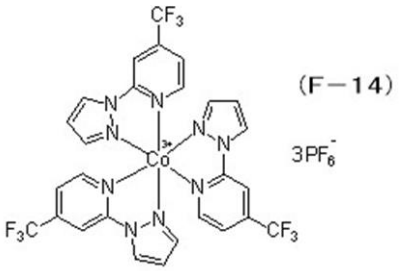
(F－10)

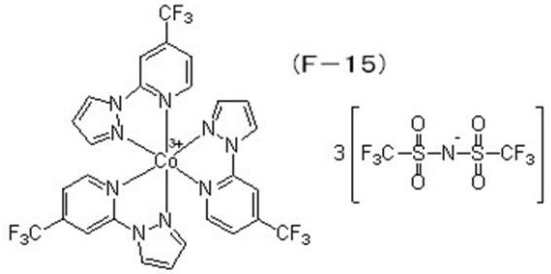
【化３０】

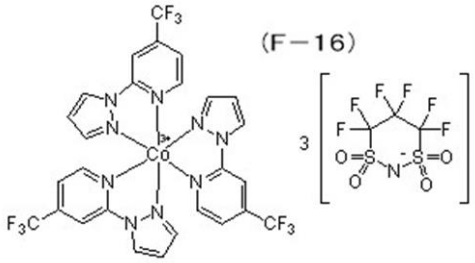


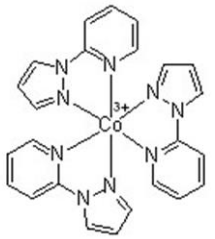


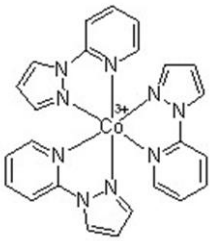


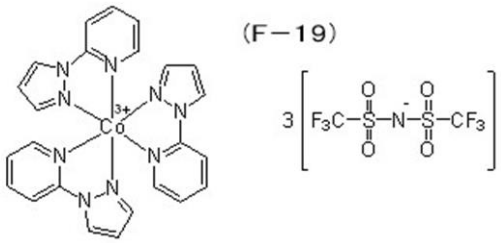


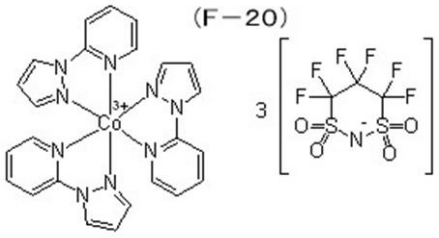








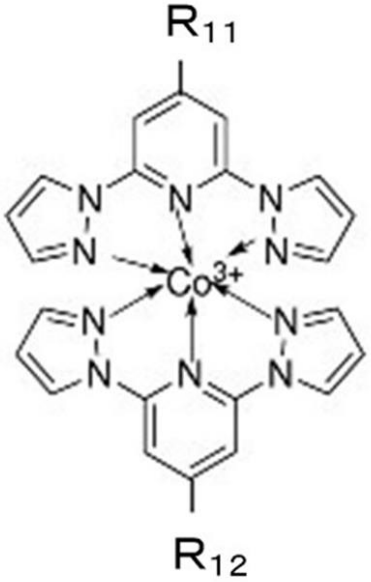




【００７８】

また、前記金属錯体としては、下記一般式（６）で示される３価のコバルト錯体も有効に用いられる。

【化３１】

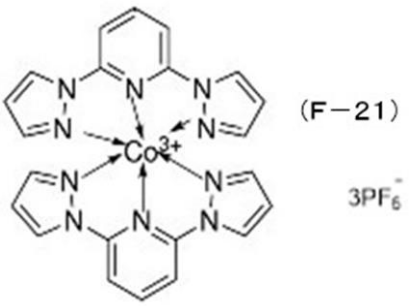


$3X^-$ ・・・ 一般式(6)

ただし、前記一般式（６）中、R_{11}～R_{12}は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、ターシャルブチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。X^-は、上記１価のアニオンから選択されるいずれかを示す。

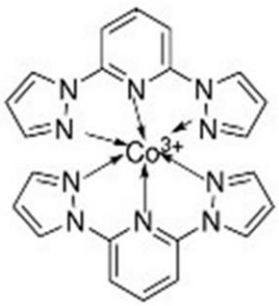
以下に前記一般式（６）で表されるコバルト錯体の具体例を記載する。ただし、これらに限定されるものではない。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【化３２】

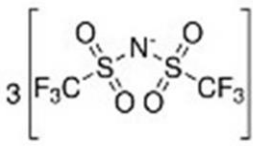


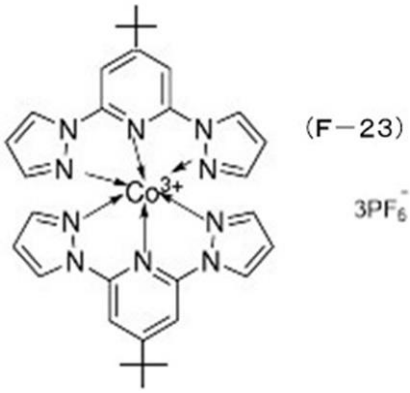
(F−21)

$3PF_6^-$



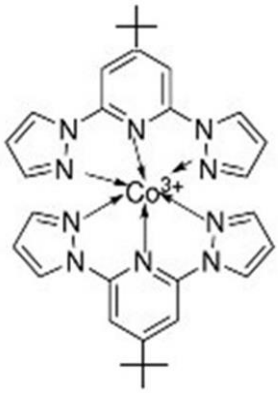
(F−22)



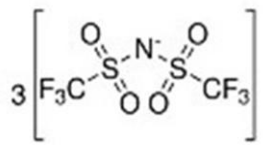


(F−23)

$3PF_6^-$



(F−24)



【００７９】

酸化剤の含有量は、ホール輸送材料１００質量部に対して、０．５質量部以上５０質量部以下が好ましく、５質量部以上３０質量部以下がより好ましい。酸化剤の添加によって

、すべてのホール輸送材料が酸化される必要はなく、一部のみが酸化されていれば有効である。

【００８０】

＜＜アルカリ金属塩＞＞

ホール輸送層は、添加剤として、アルカリ金属塩を有することが好ましい。これにより、電荷の移動がスムーズになり、良好な光電変換特性を得られる点で有利である。

アルカリ金属塩のカチオンは、電子輸送層近傍の界面に存在すると考えられ、アルカリ金属塩のアニオンは、ホール輸送層中にドープされると考えられる。

【００８１】

アルカリ金属塩としては、例えば、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、過塩素酸リチウム、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）ジイミド、リチウムジイソプロピルイミド、酢酸リチウム、テトラフルオロホウ素酸リチウム、ペンタフルオロリン酸リチウム、テトラシアノホウ素酸リチウム等のリチウム塩、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、ナトリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）ジイミド、酢酸ナトリウム、テトラフルオロホウ素酸ナトリウム、ペンタフルオロリン酸ナトリウム、テトラシアノホウ素酸ナトリウム等のナトリウム塩、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、過塩素酸カリウム等のカリウム塩などが挙げられる。これらの中でも、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）ジイミド、リチウムジイソプロピルイミドが好ましい。

【００８２】

アルカリ金属塩の含有量は、ホール輸送材料１００質量部に対して、１質量部以上５０質量部以下が好ましく、５質量部以上３０質量部以下がより好ましい。

【００８３】

ホール輸送層は、単一材料からなる単層構造でもよく、複数の化合物を含む積層構造であってもよい。ホール輸送層が積層構造の場合には、第２の電極に近いホール輸送層に高分子材料を用いることが好ましい。製膜性に優れる高分子材料を用いると、多孔質状の電子輸送層の表面をより平滑化することができ、光電変換特性を向上させることができる点で有利である。また、高分子材料は、多孔質状の電子輸送層内部へ浸透しにくいことから、多孔質状の電子輸送層表面の被覆性に優れ、電極を設ける際の短絡防止にも効果が得られる場合がある。

【００８４】

ホール輸送層に用いられる高分子材料としては、特に制限はなく、公知のホール輸送性高分子材料などが挙げられる。

ホール輸送性高分子材料としては、例えば、ポリチオフェン化合物、ポリフェニレンビニレン化合物、ポリフルオレン化合物、ポリフェニレン化合物、ポリアリールアミン化合物、ポリチアジアゾール化合物などが挙げられる。

ポリチオフェン化合物としては、例えば、ポリ（３－ｎ－ヘキシルチオフェン）、ポリ（３－ｎ－オクチルオキシチオフェン）、ポリ（９，９’－ジオクチル－フルオレン－コ－ビチオフェン）、ポリ（３，３’’’－ジドデシル－クォーターチオフェン）、ポリ（３，６－ジオクチルチエノ［３，２－ｂ］チオフェン）、ポリ（２，５－ビス（３－デシルチオフェン－２－イル）チエノ［３，２－ｂ］チオフェン）、ポリ（３，４－ジデシルチオフェン－コ－チエノ［３，２－ｂ］チオフェン）、ポリ（３，６－ジオクチルチエノ［３，２－ｂ］チオフェン－コ－チエノ［３，２－ｂ］チオフェン）、ポリ（３，６－ジオクチルチエノ［３，２－ｂ］チオフェン－コ－チオフェン）、ポリ（３，６－ジオクチルチエノ［３，２－ｂ］チオフェン－コ－ビチオフェン）などが挙げられる。

ポリフェニレンビニレン化合物としては、例えば、ポリ［２－メトキシ－５－（２－エチルヘキシルオキシ）－１，４－フェニレンビニレン］、ポリ［２－メトキシ－５－（３，７－ジメチルオクチルオキシ）－１，４－フェニレンビニレン］、ポリ［（２－メトキシ－５－（２－エチルフェキシルオキシ）－１，４－フェニレンビニレン）－コ－（４，４’－ビフェニレン－ビニレン）］などが挙げられる。

ポリフルオレン化合物としては、例えば、ポリ（９，９’－ジドデシルフルオレニル－２，７－ジイル）、ポリ［（９，９－ジオクチル－２，７－ジビニレンフルオレン）－ａｌｔ－コ－（９，１０－アントラセン）］、ポリ［（９，９－ジオクチル－２，７－ジビニレンフルオレン）－ａｌｔ－コ－（４，４’－ビフェニレン）］、ポリ［（９，９－ジオクチル－２，７－ジビニレンフルオレン）－ａｌｔ－コ－（２－メトキシ－５－（２－エチルヘキシルオキシ）－１，４－フェニレン）］、ポリ［（９，９－ジオクチル－２，７－ジイル）－コ－（１，４－（２，５－ジヘキシルオキシ）ベンゼン）］などが挙げられる。

ポリフェニレン化合物としては、例えば、ポリ［２，５－ジオクチルオキシ－１，４－フェニレン］、ポリ［２，５－ジ（２－エチルヘキシルオキシ－１，４－フェニレン］などが挙げられる。

ポリアリールアミン化合物としては、例えば、ポリ［（９，９－ジオクチルフルオレニル－２，７－ジイル）－ａｌｔ－コ－（Ｎ，Ｎ’－ジフェニル）－Ｎ，Ｎ’－ジ（ｐ－ヘキシルフェニル）－１，４－ジアミノベンゼン］、ポリ［（９，９－ジオクチルフルオレニル－２，７－ジイル）－ａｌｔ－コ－（Ｎ，Ｎ’－ビス（４－オクチルオキシフェニル）ベンジジン－Ｎ，Ｎ’－（１，４－ジフェニレン）］、ポリ［（Ｎ，Ｎ’－ビス（４－オクチルオキシフェニル）ベンジジン－Ｎ，Ｎ’－（１，４－ジフェニレン）］、ポリ［（Ｎ，Ｎ’－ビス（４－（２－エチルヘキシルオキシ）フェニル）ベンジジン－Ｎ，Ｎ’－（１，４－ジフェニレン）］、ポリ［フェニルイミノ－１，４－フェニレンビニレン－２，５－ジオクチルオキシ－１，４－フェニレンビニレン－１，４－フェニレン］、ポリ［ｐ－トリルイミノ－１，４－フェニレンビニレン－２，５－ジ（２－エチルヘキシルオキシ）－１，４－フェニレンビニレン－１，４－フェニレン］、ポリ［４－（２－エチルヘキシルオキシ）フェニルイミノ－１，４－ビフェニレン］などが挙げられる。

ポリチアジアゾール化合物としては、例えば、ポリ［（９，９－ジオクチルフルオレニル－２，７－ジイル）－ａｌｔ－コ－（１，４－ベンゾ（２，１’，３）チアジアゾール］、ポリ（３，４－ジデシルチオフェン－コ－（１，４－ベンゾ（２，１’，３）チアジアゾール）などが挙げられる。

これらの中でも、キャリア移動度やイオン化ポテンシャルの観点から、ポリチオフェン化合物及びポリアリールアミン化合物が好ましい。

【００８５】

ホール輸送材料に各種添加剤を加えても構わない。

添加剤としては、例えば、ヨウ素、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化銅、ヨウ化鉄、ヨウ化銀等の金属ヨウ化物、ヨウ化テトラアルキルアンモニウム、ヨウ化ピリジニウム等の４級アンモニウム塩、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化セシウム、臭化カルシウム等の金属臭化物、臭化テトラアルキルアンモニウム、臭化ピリジニウム等の４級アンモニウム化合物の臭素塩、塩化銅、塩化銀等の金属塩化物、酢酸銅、酢酸銀、酢酸パラジウム等の酢酸金属塩、硫酸銅、硫酸亜鉛等の金属硫酸塩、フェロシアン酸塩－フェリシアン酸塩、フェロセン－フェリシニウムイオン等の金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール－アルキルジスルフィド等のイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノン等、ヨウ化１，２－ジメチル－３－ｎ－プロピルイミダゾイニウム塩、ヨウ化１－メチル－３－ｎ－ヘキシルイミダゾリニウム塩、１，２－ジメチル－３－エチルイミダゾリウムトリフロオロメタンスルホン酸塩、１－メチル－３－ブチルイミダゾリウムノナフルオロブチルスルホン酸塩、１－メチル－３－エチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチル）スルホニルイミド等のＩｎｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．３５（１９９６）１１６８に記載のイオン液体、ピリジン、４－ｔ－ブチルピリジン、ベンズイミダゾール、又はこれらの誘導体等の塩基性化合物、アルカリ金属塩などが挙げられる。

【００８６】

ホール輸送層の平均厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、多孔質状の電子輸送層の細孔に入り込んだ構造を有することが好ましく、電子

輸送層上に０．０１μｍ以上２０μｍ以下が好ましく、０．１μｍ以上１０μｍ以下がより好ましく、０．２μｍ以上２μｍ以下が更に好ましい。

【００８７】

前記ホール輸送層は、前記光増感化合物が含まれる前記電子輸送層の上に直接形成することができる。

前記ホール輸送層の作製方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、真空蒸着等の真空中で薄膜を形成する方法、湿式製膜法などが挙げられる。これらの中でも、製造コストなどの点で、特に湿式製膜法が好ましく、前記電子輸送層上に塗布する方法が好ましい。

前記湿式製膜法を用いた場合、塗布方法としては、特に制限はなく、公知の方法にしたがって行うことができる。例えば、インクジェット法、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピンコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、ダイコート法、また、湿式印刷方法として、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等様々な方法を用いることができる。

【００８８】

また、超臨界流体あるいは臨界点より低い温度・圧力の亜臨界流体中で製膜してもよい。

前記超臨界流体は、気体と液体が共存できる限界（臨界点）を超えた温度・圧力領域において非凝集性高密度流体として存在し、圧縮しても凝集せず、臨界温度以上、かつ臨界圧力以上の状態にある流体である限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、臨界温度が低いものが好ましい。

前記超臨界流体としては、例えば、一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニア、窒素、水、アルコール溶媒、炭化水素溶媒、ハロゲン溶媒、エーテル溶媒などが挙げられる。

前記アルコール溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－ブタノールなどが挙げられる。

前記炭化水素溶媒としては、例えば、エタン、プロパン、２，３－ジメチルブタン、ベンゼン、トルエンなどが挙げられる。

前記ハロゲン溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロトリフロロメタンなどが挙げられる。

前記エーテル溶媒としては、例えば、ジメチルエーテルなどが挙げられる。

これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

これらの中でも、二酸化炭素が、臨界圧力７．３ＭＰａ、臨界温度３１℃であることから、容易に超臨界状態をつくり出せるとともに、不燃性で取扱いが容易である点で特に好ましい。

前記亜臨界流体としては、臨界点近傍の温度及び圧力領域において、高圧液体として存在する限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

上述した超臨界流体として挙げられる化合物は、前記亜臨界流体としても好適に使用することができる。

前記超臨界流体の臨界温度及び臨界圧力は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記臨界温度としては、－２７３℃以上３００℃以下が好ましく、０℃以上２００℃以下が特に好ましい。

更に、前記超臨界流体及び前記亜臨界流体に加え、有機溶媒やエントレーナーを併用することもできる。前記有機溶媒及び前記エントレーナーの添加により、前記超臨界流体中での溶解度の調整をより容易に行うことができる。

【００８９】

前記有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ケトン溶媒、エステル溶媒、エーテル溶媒、アミド溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、炭化水素溶媒などが挙げられる。

前記ケトン溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。

前記エステル溶媒としては、例えば、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチルなどが挙げられる。

前記エーテル溶媒としては、例えば、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサンなどが挙げられる。

前記アミド溶媒としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどが挙げられる。

前記ハロゲン化炭化水素溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、ブロモホルム、ヨウ化メチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、１－クロロナフタレンなどが挙げられる。

前記炭化水素溶媒としては、例えば、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－オクタン、１，５－ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレン、エチルベンゼン、クメンなどが挙げられる。

これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００９０】

なお、前記光増感化合物を吸着した前記電子輸送材料が含まれる前記電子輸送層上に、前記有機ホール輸送材料を設けた後、プレス処理を施しても構わない。前記プレス処理を施すことによって、前記有機ホール輸送材料がより多孔質電極である前記電子輸送層と密着するため効率が改善すると考えている。

前記プレス処理としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ＩＲ錠剤成形器に代表されるような平板を用いたプレス成形法、ローラー等を用いたロールプレス法などが挙げられる。

前記プレス処理の圧力としては、１０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上が好ましく、３０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上がより好ましい。

前記プレス処理する時間は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、１時間以下が好ましい。なお、前記プレス処理時に熱を加えてもよい。

【００９１】

前記プレス処理の際、プレス機と電極との間に離型剤を挟んでもよい。

前記離型剤としては、例えば、ポリ四フッ化エチレン、ポリクロロ三フッ化エチレン、四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合体、ペルフルオロアルコキシフッ化樹脂、ポリフッ化ビニリデン、エチレン四フッ化エチレン共重合体、エチレンクロロ三フッ化エチレン共重合体、ポリフッ化ビニル等のフッ素樹脂などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００９２】

前記プレス処理を行った後、前記第２の電極を設ける前に、前記有機ホール輸送材料と前記第２の電極との間に金属酸化物を設けてもよい。

前記金属酸化物としては、例えば、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化ニッケルなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、酸化モリブデンが好ましい。

前記金属酸化物を前記ホール輸送層上に設ける方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スパッタリング、真空蒸着等の真空中で薄膜を形成する方法や湿式製膜法などが挙げられる。

前記湿式製膜法としては、金属酸化物の粉末、又はゾルを分散したペーストを調製し、前記ホール輸送層上に塗布する方法が好ましい。

前記湿式製膜法を用いた場合の塗布方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピンコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法などが挙げられる。また、湿式印刷方法としては、例えば、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷などが挙げられる。

塗布された前記金属酸化物の平均厚みとしては、０．１ｎｍ以上５０ｎｍ以下が好ましく、１ｎｍ以上１０ｎｍ以下がより好ましい。

【００９３】

＜第２の電極＞

前記第２の電極は、前記ホール輸送層上に、又は前記ホール輸送層における金属酸化物上に形成することができる。

前記第２の電極は、通常前記第１の電極と同様のものを用いることができ、強度や密封性が充分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要ではない。

【００９４】

前記第２の電極の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、金属、炭素化合物、導電性金属酸化物、導電性高分子などが挙げられる。

前記金属としては、例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウムなどが挙げられる。

前記炭素化合物としては、例えば、グラファイト、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンなどが挙げられる。

前記導電性金属酸化物としては、例えば、ＩＴＯ、ＦＴＯ、ＡＴＯなどが挙げられる。

前記導電性高分子としては、例えば、ポリチオフェン、ポリアニリンなどが挙げられる。

これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００９５】

前記第２の電極の形成については、用いられる材料の種類や前記ホール輸送層の種類により、適宜ホール輸送層上に、例えば、塗布、ラミネート、蒸着、ＣＶＤ、貼り合わせ等の手法により形成可能である。

【００９６】

光電変換素子においては、第１の電極と第２の電極の少なくともいずれかは実質的に透明であることが好ましい。第１の電極側が透明であり、入射光を第１の電極側から入射させる方法が好ましい。この場合、第２の電極側には光を反射させる材料を使用することが好ましく、金属、導電性酸化物を蒸着したガラス、プラスチック、あるいは金属薄膜が好ましく用いられる。また、入射光側に反射防止層を設けることも有効な手段である。

【００９７】

＜封止部＞

少なくとも光電変換層を、外部環境から遮蔽する封止部を有することが好ましい。

前記封止部が一対の基板に挟持されてなり、少なくとも前記電子輸送層及び前記ホール輸送層が、外部環境から遮蔽されていればよく、前記光電変換素子の封止部に空隙部を有していてもよい。

【００９８】

封止部材の位置としては、少なくとも前記電子輸送層、ホール輸送層を外部環境から遮蔽する位置に配されれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記電子輸送層、ホール輸送層、及び第２の電極を覆うように、全面に設けてもよいし、第２の電極の上方に基板を配し、封止部材を前記基板の外縁に設け、第１の基板、第１の電極及びホールブロッキング層の少なくともいずれかと接着させてもよい。

後者のように、基板を配し、その外縁に封止部材を設ける構成は、光電変換素子、又は光電変換素子モジュールの内部に空隙部を設けることができる。空隙部は、酸素や湿度を制御することが可能であり、出力の向上や耐久性の向上に有効である。

【００９９】

封止部材としては、外気の水蒸気の侵入を阻害するものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、低融点フリットガラス、エポキシ樹脂、又はアクリル樹脂などの紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。また、上記のような構成材料に加え、より水蒸気の浸入を阻害するため、乾燥剤を混合してもよい。

封止部材としてエポキシ樹脂を用いることが好ましい。

封止部材としてエポキシ樹脂を用い、かつホール輸送層が上記一般式（１）、及び上記一般式（２）で示される３級アミン化合物の少なくともいずれかを有することにより、光電変換素子を高温高湿環境下に保存した場合においても、保存前の高い出力を維持することができる。

また、硬化物の柔軟性と基材との密着力が良好に保てるため、良好な機械的耐久性も得られる。

【０１００】

エポキシ樹脂としては、分子内にエポキシ基を有するモノマーあるいはオリゴマーが硬化した樹脂であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水分散型、無溶剤型、固体型、熱硬化型、硬化剤混合型、紫外線硬化型などが挙げられる。これらの中でも、熱硬化型、紫外線硬化型が好ましく、紫外線硬化型がより好ましい。なお、紫外線硬化型であっても加熱されてもよい。

前記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールＡ型、ビスフェノールＦ型、ノボラック型、環状脂肪族型、長鎖脂肪族型、グリシジルアミン型、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

前記エポキシ樹脂は、必要に応じて、硬化剤、各種添加剤を含んでもよい。

硬化剤としては、例えば、アミン系、酸無水物系、ポリアミド系、その他の硬化剤などが挙げられる。

アミン系硬化剤は、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどの脂肪族ポリアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族ポリアミンなどが挙げられる。

酸無水物系硬化剤としては、例えば、無水フタル酸、テトラ及びヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ピロメリット酸、無水ヘット酸、ドデセニル無水コハク酸などが挙げられる。

その他の硬化剤としては、例えば、イミダゾール類、ポリメルカプタンなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【０１０１】

前記添加剤としては、例えば、充填材（フィラー）、スペーサー、重合開始剤、乾燥剤（吸湿剤）、硬化促進剤、カップリング剤、可とう化剤、着色剤、難燃助剤、酸化防止剤、有機溶剤などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、充填材、ギャップ剤、硬化促進剤、重合開始剤、乾燥剤（吸湿剤）が好ましく、充填材、重合開始剤が特に好ましい。

【０１０２】

－充填材－

充填材としては、外部環境下の水分や酸素の浸入を抑制する上で有効であるほか、硬化時の体積収縮の低減、硬化時あるいは加熱時のガスの発生量の低減、機械的強度の向上、熱伝導性や流動性の制御等の効果を得ることができ、本発明においても様々な環境でも安定した出力を維持する上で非常に有効である。

光電変換素子の出力特性や耐久性は、外部環境から光電変換素子内部に侵入する水分や酸素の影響だけでなく、封止部材の硬化時、及び加熱時に発生するガスによる影響を無視することができない。特に、加熱時に発生するガスの影響は、高温環境下で保存する場合における出力特性に大きな影響を及ぼす。

この場合、封止部材に充填材やギャップ剤、乾燥剤を含有させることにより、これら自身が水分や酸素の浸入を抑制できるほか、封止部材の使用量を低減できることにより、ガスの発生を低減させる効果を得ることができる。これは、硬化時だけでなく、前記光電変換素子を高温環境に保存した際にも有効である。

充填材としては、特に制限はなく、公知のものを用いることができ、例えば、結晶性あるいは不定形のシリカ、タルク、アルミナ、窒化アルミ、窒化珪素、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム等の無機充填材が好ましく用いられる。これらは、１種単独で使用してもよ

いし、２種以上を併用してもよい。
充填材の平均一次粒径としては、０．１μｍ以上１０μｍ以下が好ましく、１μｍ以上５μｍ以下がより好ましい。充填材の平均一次粒径が０．１μｍ以上１０μｍ以下であることにより、水分や酸素の侵入を抑制する効果を十分に得ることができ、粘度が適正となり、基板との密着性や脱泡性の向上、あるいは封止部の幅の制御や作業性に対しても有効である。
充填材は封止部内に満遍なく配置されることが好ましい。これにより、水分や酸素の侵入を抑制する効果を十分に得ることが出来る。ギャップ剤やスペーサーを用いた場合、その界面付近にフィラーの密度が少ない層が形成されることがある。その場合、封止部幅方向において、フィラーの密度が少ない層の距離を長くすることで水分や酸素の侵入を抑制する効果を十分に得ることが出来る。フィラーの密度については、例えば、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で測定することが出来る。
充填材の含有量としては、封止部材の全量に対して、１０質量部以上９０質量部以下が好ましく、２０質量部以上７０質量部以下がより好ましい。充填材の含有量が１０質量部以上９０質量部以下であると、水分や酸素の浸入抑制効果が十分に得られ、粘度も適正となり、密着性や作業性も良好となる。
【０１０３】
－ギャップ剤－
ギャップ剤とは、ギャップ制御剤、スペーサー剤とも称され、封止部のギャップを制御することができる。例えば、第１の基板、又は第１の電極の上に、封止部材を付与し、その上に第２の基板を載せて封止を行う場合、エポキシ樹脂にギャップ剤を混合していることにより、封止部のギャップがギャップ剤のサイズに揃うため、容易に封止部のギャップを制御することができる。
ギャップ剤としては、粒状でかつ粒径が均一であり、耐溶剤性や耐熱性が高いものであれば、公知の材料を使用できる。前記エポキシ樹脂と親和性が高く、粒子形状が球形であるものが好ましい。具体的には、ガラスビーズ、シリカ微粒子、有機樹脂微粒子等が挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
ギャップ剤の粒径としては、設定する封止部のギャップに合わせて選択可能であるが、１μｍ以上１００μｍ以下が好ましく、５μｍ以上５０μｍ以下がより好ましい。
封止部のギャップを制御する他の方法として、スペーサーを設けてもよい。
前記スペーサーは、前記光電変換層の外周部であればどこに配置されていてもよい。例えば、第１の基板上、第１の電極上、ホールブロッキング層上、デリーション層上、第２の電極上、第２の基板上などに配置してよく、これらの組み合わせでもよい。
前記スペーサーは、封止部の外側に配置されてもよく、封止部の内部に内包されてもよい。
スペーサーの材料は、外気の水蒸気の侵入を阻害するものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、ガラス材料、金属材料、金属酸化物材料、エポキシ樹脂又はアクリル樹脂などの紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
【０１０４】
－重合開始剤－
重合開始剤は、熱や光を用いて重合を開始させることを目的として添加される材料である。
熱重合開始剤は、加熱によってラジカルやカチオンなどの活性種を発生する化合物であり、具体的には、２，２'－アゾビスブチロニトリル（ＡＩＢＮ）のようなアゾ化合物、過酸化ベンゾイル（ＢＰＯ）等の過酸化物などが挙げられる。
熱カチオン重合開始剤としては、例えば、ベンゼンスルホン酸エステル、アルキルスルホニウム塩などが挙げられる。
一方、光重合開始剤は、エポキシ樹脂の場合、光カチオン重合開始剤が好ましく用いられる。エポキシ樹脂に光カチオン重合開始剤を混合し、光照射を行うと光カチオン重合開

始剤が分解して、強酸を発生し、酸がエポキシ樹脂の重合を引き起こし、硬化反応が進行する。前記光カチオン重合開始剤は、硬化時の体積収縮が少なく、酸素阻害を受けず、貯蔵安定性が高いといった効果を有する。

光カチオン重合開始剤としては、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、メタセロン化合物、シラノール・アルミニウム錯体などが挙げられる。また、光を照射することにより酸を発生する機能を有する光酸発生剤も使用できる。

光酸発生剤は、カチオン重合を開始する酸として作用し、例えば、カチオン部とアニオン部からなるイオン性のスルホニウム塩系やヨードニウム塩系等のオニウム塩などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

重合開始剤の含有量としては、封止部材の全量に対して、０．５質量部以上１０質量部以下が好ましく、１質量部以上５質量部以下がより好ましい。重合開始剤の含有量が０．５質量部以上１０質量部以下であると、硬化が適正に進み、未硬化物の残存を低減することができ、ガスの発生量が過剰になるのを防止でき、有効である。

【０１０５】

－乾燥剤－

乾燥剤は、吸湿剤とも称され、水分を物理的あるいは化学的に吸着、吸湿する機能を有する材料であり、前記封止部材に含有させることにより、耐湿性を更に高めたり、前記アウトガスの影響を低減できたりする場合もあることから有効である。

乾燥剤としては、粒子状であるものが好ましく、例えば、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、塩化カルシウム、シリカゲル、モレキュラーシーブ、ゼオライト等の無機吸水材料などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、吸湿量が多いゼオライトが好ましい。

【０１０６】

－硬化促進剤－

硬化促進剤は、硬化触媒とも称され、硬化速度を速めることを目的として用いられ、主に熱硬化型のエポキシ樹脂に用いられる。

硬化促進剤としては、例えば、ＤＢＵ（１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）－ウンデセン－７)やＤＢＮ（１，５－ジアザビシクロ（４，３，０）－ノネン－５）等の三級アミンあるいは三級アミン塩、１－シアノエチル－２－エチル－４－メチルイミダゾールや２－エチル－４－メチルイミダゾール等のイミダゾール系、トリフェニルホスフィンやテトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート等のホスフィンあるいはホスホニウム塩などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【０１０７】

－カップリング剤－

カップリング剤は、分子結合力を高める効果を有し、シランカップリング剤が挙げられ、例えば、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）３－アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－（ビニルベンジルアミノ）エチル）３－アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【０１０８】

封止部材は、封止材、シール材あるいは接着剤として市販されているエポキシ樹脂組成

物が知られており、本発明においても有効に使用することができる。これらの中でも、太陽電池や有機ＥＬ素子用途向けに開発、市販されているエポキシ樹脂組成物もあり、本発明において特に有効に使用できる。

前記市販品としては、例えば、商品名：ＴＢ３１１８、ＴＢ３１１４、ＴＢ３１２４、ＴＢ３１２５Ｆ（以上、スリーボンド社製）、ＷｏｒｌｄＲｏｃｋ５９１０、ＷｏｒｌｄＲｏｃｋ５９２０、ＷｏｒｌｄＲｏｃｋ８７２３（以上、協立化学産業株式会社製）、ＷＢ９０ＵＳ（Ｐ）（以上、モレスコ社製）などが挙げられる。

また、エポキシ樹脂組成物は、例えば、特許第４９１８９７５号公報、特許第５８１２２７５号公報、特許第５８３５６６４号公報、特許第５９３０２４８号公報、特開２０１２－１３６６１４号公報に開示されており、これらも使用することができる。

【０１０９】

また、本発明においては、シート状封止材も有効に使用できる。

シート状封止材とは、シート上に予めエポキシ樹脂層を形成したもので、シートはガラスやガスバリア性の高いフィルム等が用いられ、本発明における基板に該当する。シート状封止材を、光電変換素子、又は光電変換素子モジュールの第２の電極の上に貼り付け、その後、硬化させることにより、封止部材及び基板を一度に形成することができる。シート上に形成するエポキシ樹脂層の形成パターンにより、光電変換素子の内部に空隙部を設けた構造にすることもでき、有効である。

前記空隙部に特に酸素を含有させることが好ましい。酸素を含有させることによって、ホール輸送層のホール輸送機能を長期にわたって安定に維持することが可能になり、光電変換素子あるいは光電変換素子モジュールの耐久性を向上させることができる。封止することによって設けられた光電変換素子内部の空隙部の酸素濃度は、酸素が含有していれば効果が得られるが、１．０体積％以上２１．０体積％以下が好ましく、３．０体積％以上１５．０体積％以下がより好ましい。

前記空隙部の酸素濃度は、酸素濃度を設定したグローブボックス内で封止を行うことにより制御することができる。酸素濃度の設定は、特定の酸素濃度を有するガスボンベを使用する方法や、窒素ガス発生装置を用いる方法によって行うことができる。グローブボックス内の酸素濃度は、市販されている酸素濃度計あるいは酸素モニターを用いて測定される。

封止によって形成された前記空隙部内の酸素濃度の測定は、例えば、大気圧イオン化質量分析計（ＡＰＩ－ＭＳ）によって行うことができる。具体的には、光電変換素子、又は光電変換素子モジュールを不活性ガスで満たしたチャンバー内に設置し、チャンバー内で封止を開封し、チャンバー内の気体をＡＰＩ－ＭＳで定量分析することにより、空隙部内に含まれる気体中のすべての成分を定量し、その総和に対する酸素の割合を算出することにより、酸素濃度を求めることができる。

酸素以外のガスとしては、不活性ガスが好ましく、窒素やアルゴンなどが挙げられる。

封止を行う際、グローブボックス内は酸素濃度とともに、露点を制御することが好ましく、出力やその耐久性向上に有効である。

露点とは、水蒸気を含む気体を冷却した時、凝結が開始される温度として定義される。

露点としては、０℃以下が好ましく、－２０℃以下がより好ましい。下限としては、－５０℃以上が好ましい。

また、第２の電極と封止部材との間にパッシベーション層を設けてもよい。パッシベーション層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、酸化アルミニウム、窒化シリコン、酸化シリコンなどが好ましい。

【０１１０】

封止部材の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ディスペンス法、ワイヤーバー法、スピンコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、凸版、オフセット、凹版、ゴム版、スクリーン印刷などが挙げられる。

【０１１１】

＜光電変換素子の製造方法＞
光電変換素子の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。
【０１１２】
光電変換素子の製造方法の一例について図１０Ａ～図１０Ｆを用いて説明する。ここでは、光電変換素子の端部の形状の作製方法を中心に、図２に示す光電変換素子の製造方法を説明する。
【０１１３】
基板１上に第１の電極、およびホールブロッキング層をパターン製膜する。
製膜方法はスパッタ法、蒸着法、スプレー法等など公知の方法で形成することができ、レジストやマスクなどで保護することでパターン製膜を行うことが出来る。
ここで、ホールブロッキング層まで積層した積層板を用いて、後からパターンを形成する場合、次のように作製することも出来る。
まず、基板１上に第１の電極の前駆体２Ａが形成された積層板を用意する（図１０Ａ）。なお、第１の電極の前駆体２Ａの材質は、第１の電極２の材質と同じである。
次に、第１の電極の前駆体２Ａ上に、ホールブロッキング層の前駆体３Ａを形成する。なお、ホールブロッキング層の前駆体３Ａの材質は、ホールブロッキング層３の材質と同じである。
次に、基板１側から、第１の電極の前駆体２Ａ及びホールブロッキング層の前駆体３Ａの一部を除去し、第１の電極２及びホールブロッキング層３を形成する。除去方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、サンドブラスト法、ウオーターブラスト法、研磨法、化学エッチング法、レーザー加工法などが挙げられる。これらの中でも、レーザー加工法が好ましい。
更に、ホールブロッキング層３上に電子輸送層１４をパターン製膜する（図１０Ｃ）。製膜方法は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スパッタリング等の真空中で薄膜を形成する方法、湿式製膜法などが挙げられる。前記湿式製膜法を用いた場合、塗布方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピンコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法などが挙げられる。また、湿式印刷方法として、例えば、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷などが挙げられる。
特にパターン製膜する場合は、湿式製膜法ではスクリーン印刷が有用である。
【０１１４】
ここで、電子輸送層まで積層した積層板を用いて、後からパターンを形成する場合、次のように作製することも出来る。
まず、基板１上に第１の電極の前駆体２Ａが形成された積層板を用意する（図１０Ａ）。なお、第１の電極の前駆体２Ａの材質は、第１の電極２の材質と同じである。
第１の電極の前駆体２Ａ上に、ホールブロッキング層の前駆体３Ａを形成する。更に、ホールブロッキング層の前駆体３Ａ上に、電子輸送層の前駆体１４Ａを形成する（図１０Ｂ）。なお、ホールブロッキング層の前駆体３Ａの材質は、ホールブロッキング層３の材質と同じである。電子輸送層の前駆体１４Ａの材質は、電子輸送層１４の材質と同じである。
次に、基板１側から、第１の電極の前駆体２Ａ及びホールブロッキング層の前駆体３Ａ、電子輸送層の前駆体１４Ａの一部を除去する。除去方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、サンドブラスト法、ウオーターブラスト法、研磨法、化学エッチング法、レーザー加工法などが挙げられる。これらの手段を用いると、材料の加工のし易い電子輸送層が大きく除去され、比較的加工のし難い第１の電極が残り、図１０Ｃのような構造となる。これらの方法の中でも、レーザー加工法が好ましい。レーザー加工法であると任意の層を選択的に除去することが出来るため、精密な構造を作り易い。

【０１１５】
次に、ホール輸送材料を含有するホール輸送層形成用材料を、電子輸送層１４上に塗布するとともに、領域Ｒも製膜する。
ホール輸送層の作製方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、真空蒸着等の真空中で薄膜を形成する方法、湿式製膜法などが挙げられる。これらの中でも、製造コストなどの点で、特に湿式製膜法が好ましい。
前記湿式製膜法を用いた場合、塗布方法としては、特に制限はなく、公知の方法にしたがって行うことができる。例えば、インクジェット法、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピンコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、また、湿式印刷方法として、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等様々な方法を用いることができる。特にインクジェット法を用いれば特定の場所にホール輸送層を形成することが容易であり、スピンコート法を用いれば余分な箇所は遠心力で吹き飛ぶので、ホール輸送層と領域Ｒを形成し易い。
ここで、ホール輸送層まで積層した積層板を用いて、後からホール輸送層と領域Ｒを形成する場合、次のように作製することも出来る。
まず、ホール輸送材料を含有するホール輸送層形成用材料を、電子輸送層１４を覆うように塗布し、乾燥させ、ホール輸送層２４及び領域Ｒを一体で形成する（図１０Ｄ）。
次に、ホール輸送層２４及び領域Ｒの一部を除去する。除去方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、サンドブラスト法、ウオーターブラスト法、研磨法、化学エッチング法、レーザー加工法などが挙げられる。これらの手段を用いると、材料の加工のし易いホール輸送層形成材料が大きく除去され、比較的加工のし難い電子輸送層が残る。これらの方法の中でも、レーザー加工法が好ましい。レーザー加工法であると任意の層を選択的に除去することが出来るため、精密な構造を作り易い。
次に、ホール輸送層２４及び領域Ｒ上に、第２の電極をパターン製膜する（図１０Ｆ）。製膜方法は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、塗布、ラミネート、蒸着、ＣＶＤ、貼り合わせなど公知の方法で形成することができ、レジストやマスクなどで保護することでパターン製膜を行うことが出来る。
ここで、第２の電極まで積層した積層板を用いて、後からパターンを形成する場合、次のように作製することも出来る。
先ず、ホール輸送層２４及び領域Ｒ上に、第２の電極の前駆体５Ａを形成する（図１０Ｅ）。なお、第２の電極の前駆体５Ａの材質は、第２の電極５の材質と同じである。ホール輸送層２４の一部上、及び領域Ｒ上の第２の電極の前駆体５Ａを除去し、第２の電極５を形成する（図１０Ｆ）。除去方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、サンドブラスト法、ウオーターブラスト法、研磨法、化学エッチング法、レーザー加工法などが挙げられる。これらの手段を用いると、第２の電極が除去されるとともに、材料の加工のし易いホール輸送層形成材料が大きく除去され、比較的加工のし難い電子輸送層が残る。これらの方法の中でも、レーザー加工法が好ましい。レーザー加工法であると任意の層を選択的に除去することが出来るため、精密な構造を作り易い。
以上により、図２に示した光電変換素子が得られる。
【０１１６】
光電変換素子の製造方法の他の一例について図１１Ａ～図１１Ｆを用いて説明する。ここでは、光電変換素子の端部の形状の作製方法を中心に、図３に示す光電変換素子の製造方法を説明する。
基板１上に第１の電極、およびホールブロッキング層をパターン製膜する。製膜方法はスパッタ法、蒸着法、スプレー法等など公知の方法で形成することができ、レジストやマスクなどで保護することでパターン製膜を行うことが出来る。
ここで、ホールブロッキング層まで積層した積層板を用いて、後からパターンを形成する場合、次のように作製することも出来る。
まず、基板１上に第１の電極の前駆体２Ａが形成された積層板を用意する（図１１Ａ）

。なお、第１の電極の前駆体２Ａの材質は、第１の電極２の材質と同じである。
次に、第１の電極の前駆体２Ａ上に、ホールブロッキング層の前駆体３Ａを形成する。なお、ホールブロッキング層の前駆体３Ａの材質は、ホールブロッキング層３の材質と同じである。
次に、基板１側から、第１の電極の前駆体２Ａ及びホールブロッキング層の前駆体３Ａの一部を除去する。除去方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、サンドブラスト法、ウオーターブラスト法、研磨法、化学エッチング法、レーザー加工法、プラズマエッチング法などが挙げられる。これらの中でも、レーザー加工法が好ましい。
更に、電子輸送層１４をパターン製膜する（図１１Ｃ）。製膜方法は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スパッタリング等の真空中で薄膜を形成する方法、湿式製膜法などが挙げられる。前記湿式製膜法を用いた場合、塗布方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピンコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、ダイコート法などが挙げられる。また、湿式印刷方法として、例えば、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷などが挙げられる。
特にパターン製膜する場合は、湿式製膜法ではスクリーン印刷が有用である。
【０１１７】
ここで、電子輸送層まで積層した積層板を用いて、後からパターンを形成する場合、次のように作製することも出来る。
まず、基板１上に第１の電極の前駆体２Ａが形成された積層板を用意する（図１１Ａ）。なお、第１の電極の前駆体２Ａの材質は、第１の電極２の材質と同じである。
第１の電極の前駆体２Ａ上に、ホールブロッキング層の前駆体３Ａを形成する。更に、ホールブロッキング層の前駆体３Ａ上に、電子輸送層の前駆体１４Ａを形成する（図１１Ｂ）。なお、ホールブロッキング層の前駆体３Ａの材質は、ホールブロッキング層３の材質と同じである。電子輸送層の前駆体１４Ａの材質は、電子輸送層１４の材質と同じである。
次に、基板１側から、第１の電極の前駆体２Ａ及びホールブロッキング層の前駆体３Ａ、電子輸送層の前駆体１４Ａの一部を除去する。除去方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、サンドブラスト法、ウオーターブラスト法、研磨法、化学エッチング法、レーザー加工法、プラズマエッチング法などが挙げられる。これらの手段を用いると、材料の加工のし易い電子輸送層が大きく除去され、比較的加工のし難い第１の電極が残り、図１１Ｃのような構造となる。これらの方法の中でも、レーザー加工法が好ましい。レーザー加工法であると任意の層を選択的に除去することが出来るため、精密な構造を作り易い。
【０１１８】
次に、ホール輸送材料を含有するホール輸送層形成用材料を、電子輸送層１４を覆うように塗布し、乾燥させ、ホール輸送層２４及び領域Ｒを一体で形成する（図１１Ｄ）。ホール輸送層の作製方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、真空蒸着等の真空中で薄膜を形成する方法、湿式製膜法などが挙げられる。これらの中でも、製造コストなどの点で、特に湿式製膜法が好ましい。
前記湿式製膜法を用いた場合、塗布方法としては、特に制限はなく、公知の方法にしたがって行うことができる。例えば、インクジェット法、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピンコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、ダイコート法また、湿式印刷方法として、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等様々な方法を用いることができる。
次に、ホール輸送層２４及び領域Ｒ上に、第２の電極をパターン製膜する（図１１Ｆ）。製膜方法は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、塗布、ラミネート、蒸着、ＣＶＤ、貼り合わせなど公知の方法で形成することができ、レジストやマスクなどで保護することでパターン製膜を行うことが出来る。

ここで、第２の電極まで積層した積層板を用いて、後からパターンを形成する場合、次のように作製することも出来る。

先ず、ホール輸送層２４及び領域Ｒ上に、第２の電極の前駆体５Ａを形成する（図１１Ｅ）。なお、第２の電極の前駆体５Ａの材質は、第２の電極５の材質と同じである。

ホール輸送層２４の一部上、及び領域Ｒ上の第２の電極の前駆体５Ａを除去し、第２の電極５を形成する（図１１Ｆ）。除去方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、サンドブラスト法、ウオーターブラスト法、研磨法、化学エッチング法、レーザー加工法、プラズマエッチング法などが挙げられる。これらの方法の中でも、レーザー加工法が好ましい。レーザー加工法であると任意の層を選択的に除去することが出来るため、精密な構造を作り易い。

以上により、図３に示した光電変換素子が得られる。

なお、第２の電極まで積層した積層板を用いて、後からパターンを形成する場合、ホール輸送層と第２の電極の接着強度が弱い場合、図８に示すような、第２の電極５の最端５Ｅがめくれ上がり、第２の電極５の最端５Ｅがホール輸送層２４と接していない光電変換素子が得られる。特に、有機のホール輸送材料を用いたとき形成され易い。

【０１１９】

光電変換素子の製造方法の他の一例について図１２Ａ～図１２Ｆを用いて説明する。ここでは、光電変換素子の端部の形状の作製方法を中心に、図６に示す光電変換素子の製造方法を説明する。

まず、基板１上に第１の電極の前駆体２Ａが形成された積層板を用意する（図１２Ａ）。なお、第１の電極の前駆体２Ａの材質は、第１の電極２の材質と同じである。

次に、第１の電極の前駆体２Ａ上に、ホールブロッキング層の前駆体３Ａを形成する。なお、ホールブロッキング層の前駆体３Ａの材質は、ホールブロッキング層３の材質と同じである。

次に、基板１側から、第１の電極の前駆体２Ａ及びホールブロッキング層の前駆体３Ａの一部を除去する。

更に、基板１と第１の電極の接着強度が弱い場合、または、SiO_2緻密層などの剥離層などが存在する場合、第１の電極２の最端２Ｅが基板１から浮かび上がる。その結果、図１２Ｃに示すような位置の最端を持つ、第１の電極２、ホールブロッキング層３が形成される（図１２Ｃ）。除去方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、サンドブラスト法、ウオーターブラスト法、研磨法、化学エッチング法、レーザー加工法、プラズマエッチング法などが挙げられる。これらの中でも、レーザー加工法が好ましい。例えば、レーザーの照射強度が高いほど、浮かび上がる高さが高くなる。

更に、電子輸送層１４をパターン製膜する（図１２Ｃ）。製膜方法は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スパッタリング等の真空中で薄膜を形成する方法、湿式製膜法などが挙げられる。前記湿式製膜法を用いた場合、塗布方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピンコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、ダイコート法などが挙げられる。また、湿式印刷方法として、例えば、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷などが挙げられる。

特にパターン製膜する場合は、湿式製膜法ではスクリーン印刷が有用である。

ここで、電子輸送層まで積層した積層板を用いて、後からパターンを形成する場合、次のように作製することも出来る。

まず、基板１上に第１の電極の前駆体２Ａが形成された積層板を用意する（図１２Ａ）。なお、第１の電極の前駆体２Ａの材質は、第１の電極２の材質と同じである。

第１の電極の前駆体２Ａ上に、ホールブロッキング層の前駆体３Ａを形成する。更に、ホールブロッキング層の前駆体３Ａ上に、電子輸送層の前駆体１４Ａを形成する（図１２Ｂ）。なお、ホールブロッキング層の前駆体３Ａの材質は、ホールブロッキング層３の材質と同じである。電子輸送層の前駆体１４Ａの材質は、電子輸送層１４の材質と同じであ

る。
次に、基板１側から、第１の電極の前駆体２Ａ及びホールブロッキング層の前駆体３Ａ、電子輸送層の前駆体１４Ａの一部を除去する。更に、基板１と第１の電極の接着強度が弱い場合、または、SiO_2緻密層などの剥離層などが存在する場合、第１の電極２の最端２Ｅが基板１から浮かび上がる。また、第１の電極およびホールブロッキング層上に電子輸送層が存在することにより、第１の電極の除去が疎外される。その結果、図１２Ｃに示すような位置の最端を持つ、第１の電極２、ホールブロッキング層３が形成される（図１２Ｃ）。
除去方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、サンドブラスト法、ウオーターブラスト法、研磨法、化学エッチング法、レーザー加工法、プラズマエッチング法などが挙げられる。これらの手段を用いると、材料の加工のし易い電子輸送層が大きく除去され、比較的加工のし難い第１の電極が残りやすい。これらの中でも、レーザー加工法が好ましい。例えば、レーザーの照射強度が高いほど、浮かび上がる高さが高くなる。
次に、ホール輸送材料を含有するホール輸送層形成用材料を、電子輸送層１４を覆うように塗布し、乾燥させ、ホール輸送層２４及び領域Ｒを一体で形成する（図１２Ｄ）。ホール輸送層の作製方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、真空蒸着等の真空中で薄膜を形成する方法、湿式製膜法などが挙げられる。これらの中でも、製造コストなどの点で、特に湿式製膜法が好ましい。
前記湿式製膜法を用いた場合、塗布方法としては、特に制限はなく、公知の方法にしたがって行うことができる。例えば、インクジェット法、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピンコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、ダイコート法また、湿式印刷方法として、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等様々な方法を用いることができる。
次に、ホール輸送層２４及び領域Ｒ上に、第２の電極をパターン製膜する（図１２Ｆ）。
製膜方法は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、塗布、ラミネート、蒸着、ＣＶＤ、貼り合わせなど公知の方法で形成することができ、レジストやマスクなどで保護することでパターン製膜を行うことが出来る。
ここで、第２の電極まで積層した積層板を用いて、後からパターンを形成する場合、次のように作製することも出来る。
先ず、ホール輸送層２４及び領域Ｒ上に、第２の電極の前駆体５Ａを形成する（図１２Ｅ）。なお、第２の電極の前駆体５Ａの材質は、第２の電極５の材質と同じである。
ホール輸送層２４の一部上、及び領域Ｒ上の第２の電極の前駆体５Ａを除去し、第２の電極５を形成する（図１２Ｆ）。除去方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、サンドブラスト法、ウオーターブラスト法、研磨法、化学エッチング法、レーザー加工法、プラズマエッチング法などが挙げられる。これらの方法の中でも、レーザー加工法が好ましい。レーザー加工法であると任意の層を選択的に除去することが出来るため、精密な構造を作り易い。
以上により、図６に示した光電変換素子が得られる。
なお、第２の電極まで積層した積層板を用いて、後からパターンを形成する場合、ホール輸送層と第２の電極の接着強度が弱い場合、図８に示すような、第２の電極５の最端５Ｅがめくれ上がり、第２の電極５の最端５Ｅがホール輸送層２４と接していない光電変換素子が得られる。特に、有機のホール輸送材料を用いたとき形成され易い。
【０１２０】
（電子機器）
本発明の電子機器は、本発明の光電変換素子及び／又は光電変換素子モジュールと、前記光電変換素子及び／又は光電変換素子モジュールが光電変換することによって発生した電力によって動作する装置と、を有し、更に必要に応じてその他の装置を有する。
【０１２１】

（電源モジュール）
本発明の電源モジュールは、本発明の光電変換素子及び／又は光電変換素子モジュールと、電源ＩＣと、を有し、更に必要に応じてその他の装置を有する。
本発明の光電変換素子、及び光電変換素子モジュールと、これらが発電することによって得られた電力により動作する装置を有する電子機器の具体的な実施形態について説明する。
【０１２２】
図１３には、前記電子機器として、マウスを用いた一例を示す。
図１３に示すように、光電変換素子、及び光電変換素子モジュールと電源ＩＣ、更に蓄電デバイスとを組み合わせ、供給される電力をマウスの制御回路の電源に接続する。これにより、マウスを使用していない時に蓄電デバイスに充電し、その電力でマウスを動作させることができ、配線や電池交換が不要なマウスを得ることができる。また、電池が不要になることで軽量化も可能となり、有効である。
図１４には、マウスに光電変換素子を実装させた概略図を示した。光電変換素子及び電源ＩＣ、蓄電デバイスはマウス内部に実装されるが、光電変換素子に光が当たるように光電変換素子の上部は透明の筐体で覆われている。また、マウスの筐体すべてを透明な樹脂で成形することも可能である。光電変換素子の配置はこれに限られるものではなく、例えばマウスを手で覆っていても光が照射される位置に配置することも可能であり、好ましい場合がある。
本発明の光電変換素子、及び光電変換素子モジュールと、これらが発電することによって得られた電力により動作する装置を有する電子機器の他の実施形態について説明する。
図１５には、前記電子機器として、パソコンに用いられるキーボードを用いた一例を示す。
図１５に示すように、光電変換素子と電源ＩＣ、蓄電デバイスを組み合わせ、供給される電力をキーボードの制御回路の電源に接続する。これにより、キーボードを使用していない時に蓄電デバイスに充電し、その電力でキーボードを動作させることができ、配線や電池交換が不要なキーボードを得ることができる。また、電池が不要になることで軽量化も可能となり、有効である。
図１６には、キーボードに光電変換素子を実装させた概略図を示した。光電変換素子及び電源ＩＣ、蓄電デバイスはキーボード内部に実装されるが、光電変換素子に光が当たるように光電変換素子の上部は透明の筐体で覆われている。キーボードの筐体すべてを透明な樹脂で成形することも可能である。光電変換素子の配置はこれに限られるものではない。
光電変換素子を組み込むスペースが小さい小型のキーボードの場合には、図１７に示すように、キーの一部に小型の光電変換素子を埋め込むことも可能であり、有効である。
本発明の光電変換素子、及び光電変換素子モジュールと、これらが発電することによって得られた電力により動作する装置を有する電子機器の他の実施形態について説明する。
図１８には、前記電子機器として、センサを用いた一例を示す。
図１８に示すように、光電変換素子と電源ＩＣ、蓄電デバイスを組み合わせ、供給される電力をセンサ回路の電源に接続する。これにより、外部電源に接続する必要がなく、また電池交換を行う必要もなく、センサモジュールを構成することが可能となる。センシング対象としては、温湿度、照度、人感、CO_2、加速度、ＵＶ、騒音、地磁気、気圧など、様々なセンサに応用でき、有効である。センサモジュールは、図１８中Ａに示すように、定期的に測定対象をセンシングし、読み取ったデータをＰＣやスマートフォンなどに無線通信で送信する構成になっている。
ＩｏＴ社会の到来により、センサは急増することが予想されている。この無数のセンサの電池を一つ一つ交換するには大きな手間がかかり、現実的ではない。またセンサは、天井や壁など、電池交換しにくい場所にあることも作業性を悪くしている。光電変換素子により電力供給できることもメリットは非常に大きい。また、本発明の光電変換素子は、低照度でも高い出力を得ることができ、かつ出力の光入射角依存性が小さいことから、設置

自由度が高いといったメリットも得られる。
本発明の光電変換素子、及び光電変換素子モジュールと、これらが発電することによって得られた電力により動作する装置を有する電子機器の他の実施形態について説明する。
図１９には、前記電子機器として、ターンテーブルを用いた一例を示す。
図１９に示すように、光電変換素子と電源ＩＣ、蓄電デバイスを組み合わせ、供給される電力をターンテーブル回路の電源に接続する。これにより、外部電源に接続する必要がなく、また電池交換を行う必要もなく、ターンテーブルを構成することが可能となる。
ターンテーブルは、例えば、商品を陳列するショーケースなどに用いられるが、電源の配線は見栄えが悪く、また電池交換の際には陳列物を撤去しなければならず、大きな手間がかかっていた。本発明の光電変換素子を用いることで、そのような不具合を解消でき、有効である。

【０１２３】
＜用途＞
以上、本発明の光電変換素子、及び光電変換素子モジュールと、これらが発電することによって得られた電力により動作する装置を有する電子機器、及び電源モジュールについて説明したが、これらはごく一部であり、本発明の光電変換素子、あるいは光電変換素子モジュールが、これらの用途に限定されるものではない。
光電変換素子、及び光電変換素子モジュールは、発生した電流を制御する回路基盤等と組み合わせることにより、例えば、電源装置に応用できる。
電源装置を利用している機器類としては、例えば、電子卓上計算機、腕時計、携帯電話、電子手帳、電子ペーパーなどが挙げられる。
また、充電式や乾電池式の電気器具の連続使用時間を長くするための補助電源として、光電変換素子を有する電源装置を用いることができる。
本発明の光電変換素子、及び光電変換素子モジュールは、自立型電源として機能させることができ、光電変換によって発生した電力を用いて、装置を動作させることが可能である。本発明の光電変換素子、及び光電変換素子モジュールは、光が照射されることにより発電することが可能であるため、電子機器を電源に接続したり、あるいは電池交換したりする必要がない。そのため、電源設備がない場所でも電子機器を動作させたり、身に着けて持ち歩いたり、電池交換が困難な場所でも電池を交換することなく、電子機器を動作させたりすることが可能である。また、乾電池を用いる場合は、その分、電子機器が重くなったり、サイズが大きくなったりするため、壁や天井への設置、あるいは持ち運びに支障を来すことがあるが、本発明の光電変換素子、及び光電変換素子モジュールは、軽量で薄いため、設置自由度が高く、身に着けたり、持ち歩く上でもメリットが大きい。
このように、本発明の光電変換素子、及び光電変換素子モジュールは、自立型電源として使用でき、様々な電子機器に組み合わせることができる。例えば、電子卓上計算機、腕時計、携帯電話、電子手帳、電子ペーパーなどの表示機器、マウスやキーボードなどのパソコンの付属機器、温湿度センサや人感センサなどの各種センサ機器、ビーコンやＧＰＳなどの発信機、補助灯、リモコン等数多くの電子機器と組み合わせて使用することができる。
本発明の光電変換素子、及び光電変換素子モジュールは、特に低照度の光でも発電できるため、室内でも、更に薄暗い影のところでも発電することが可能であるため、適用範囲が広い。また、乾電池のように液漏れがなく、ボタン電池のように誤飲することもなく安全性が高い。更に、充電式や乾電池式の電気器具の連続使用時間を長くするための補助電源として用いることができる。このように、本発明の光電変換素子、及び光電変換素子モジュールと、それが光電変換することによって発生した電力によって動作する装置とを組み合わせることで、軽量で使い勝手がよく、設置自由度が高く、交換が不要で、安全性に優れ、かつ環境負荷低減にも有効な電子機器に生まれ変わることができる。
本発明の光電変換素子及び／又は光電変換素子モジュールと、それが光電変換することによって発生した電力によって動作する装置とを組み合わせた電子機器の基本構成図を図２０に示す。これは、光電変換素子に光が照射されると発電し、電力を取り出すことがで

きる。機器の回路は、その電力によって動作することが可能になる。
しかし、光電変換素子は周囲の照度によって出力が変化するため、図２０に示す電子機器は安定に動作することができない場合がある。この場合、図２１に示すように、回路側に安定した電圧を供給するために、光電変換素子と機器の回路の間に光電変換素子用の電源ＩＣを組み込むことが可能であり、有効である。
しかし、光電変換素子は十分な照度の光が照射されていれば発電できるが、発電するだけの照度が足りなくなると、所望の電力が得られなくなり、これが光電変換素子の欠点でもある。この場合には、図２２に示すように、キャパシタ等の蓄電デバイスを電源ＩＣと機器回路の間に搭載することによって、光電変換素子からの余剰電力を蓄電デバイスに充電することが可能となり、照度が低すぎる場合や、光電変換素子に光が当たらない場合でも、蓄電デバイスに蓄えられた電力を機器回路に供給することが可能になり、安定に動作させることが可能となる。
このように、本発明の光電変換素子及び／又は光電変換素子モジュールと、機器回路とを組み合わせた電子機器において、電源ＩＣや蓄電デバイスを組み合わせることで、電源のない環境でも動作可能であり、また電池交換が不要で、安定に駆動させることが可能になり、光電変換素子のメリットを最大限に活かすことができる。
一方、本発明の光電変換素子及び／又は光電変換素子モジュールは、電源モジュールとしても使用することが可能であり、有用である。例えば、図２３に示すように、本発明の光電変換素子及び／又は光電変換素子モジュールと、光電変換素子用の電源ＩＣを接続すると、光電変換素子が光電変換することによって発生した電力を電源ＩＣにて一定の電圧レベルで供給することが可能な直流電源モジュールを構成することができる。
更に、図２４に示すように、電源ＩＣに蓄電デバイスを追加することにより、光電変換素子が発生させた電力を蓄電デバイスに充電することが可能になり、照度が低すぎる場合や、光電変換素子に光が当たらない状態になっても、電力を供給することが可能な電源モジュールを構成することができる。
図２３及び図２４に示した本発明の電源モジュールは、従来の一次電池のように電池交換をすることなく、電源モジュールとして使用することが可能である。

【０１２４】

（光電変換モジュール）

本発明の光電変換モジュールにおいては、本発明の光電変換素子が直列又は並列に電気的に接続されている。
本発明の光電変換素子モジュールは、例えば、複数の光電変換素子が隣接して配置された光電変換素子配置領域を有し、前記複数の光電変換素子が、第１の電極と、光増感化合物を有する電子輸送層と、ホール輸送層と、第２の電極とを少なくとも有し、前記光電変換素子配置領域の外縁に配置され、かつ前記電子輸送層を前記光電変換素子の外部環境から遮蔽する、封止部を有し、必要に応じて、その他の層を有する。各層は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。
また、本発明の光電変換素子モジュールは、前記光電変換素子を、複数有する構成とすることができる。
光電変換素子モジュールの各層の構成としては、前記光電変換素子と同様の構成とすることができる。
光電変換素子モジュールとしては、複数の光電変換素子が、直列又は並列に接続される構成などが挙げられる。
光電変換素子モジュールは、互いに隣接する少なくとも２つの前記光電変換素子において、少なくとも領域Ｒどうしが互いに延設された連続層の形態であってもよい。
以下に、本発明の光電変換素子モジュールの一例について説明する。ただし、本発明は、これらに限定されるものではなく、例えば、下記構成部材の数、位置、形状等について、本実施の形態に記載されていないものについても、本発明の範疇に含まれる。
ホール輸送層を形成した後、貫通部を形成し、その後、第２の電極を形成することによって、貫通部の内部に第２の電極材料が導入され、隣接するセルの第１の電極と導通させ

ることができる。なお、第１の電極及び第２の電極は、更に隣接するセルの電極、あるいは出力取出し端子まで導通する経路を有する。

貫通部は、第１の電極を貫通し、第１の基板まで達していてもよいし、第１の電極の内部で加工をやめ、第１の基板にまで達していなくてもよい。

貫通部の形状を第１の電極を貫通し、第１の基板まで到達する微細孔とする場合、貫通部の面積に対して微細孔の開口面積合計が大きくなりすぎると、第１の電極の膜断面積が減少することで抵抗値が増大してしまい、光電変換効率の低下を引き起こす場合がある。そのため、前記貫通部の面積に対する微細孔の開口面積合計の比率としては、５／１００以上６０／１００以下が好ましい。

貫通部の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、サンドブラスト法、ウオーターブラスト法、研磨法、化学エッチング法、レーザー加工法などが挙げられる。これらの中でも、レーザー加工法が好ましい。これにより、微細な孔をサンドやエッチング、レジスト等を使うことなく形成でき、また、清浄に再現性よく加工することが可能となる。また、貫通部を形成する場合に、ホールブロッキング層、電子輸送層、ホール輸送層、及び第２の電極のうち少なくとも一つをレーザー加工法による衝撃剥離によって除去することが可能になる。これにより、積層時にマスクを設ける必要がなく、また、除去と微細な貫通部の形成を一度に簡易的に行うことができる。

【実施例】

【０１２５】

以下、本発明を実施例及び比較例を挙げて説明する。なお、本発明はここに例示される実施例に限定されるものではない。

【０１２６】

＜光電変換素子の作製＞

（実施例１～１０）

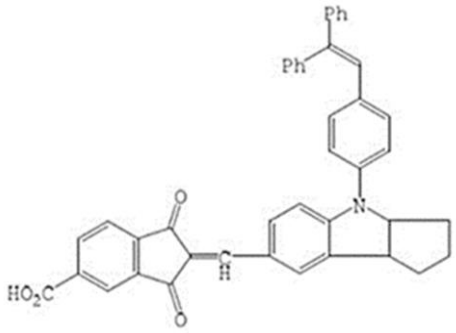
まず、第１の基板としてのガラス基板上に、第１の電極としてのＩＴＯ導電膜をスパッタ製膜インジウムドープ酸化錫（ＩＴＯ）とニオブドープ酸化錫（ＮＴＯ）を順次スパッタ製膜したＩＴＯコートガラス上に、酸素ガスによる反応性スパッタにより、ホールブロッキング層として酸化チタンからなる緻密な層を形成した。（ＩＴＯ導電膜平均厚み：２５０ｎｍ）

次に、ＩＴＯ導電膜及びホールブロッキング層をレーザー照射により、一部を衝撃剥離し、ＩＴＯ導電膜面積を１ｃｍ×１ｃｍとした。レーザー装置は、西進商事株式会社製レーザーパターニング装置を用い、発振器をＴＨＧ（Ｔｈｉｒｄ Ｈａｒｍｏｎｉｃ Ｇｅｎｅｒａｔｉｏｎ）発振器、出力を９．０μＪ、Ｊｕｓｔ Ｆｏｃｕｓ、波長を３５５ｎｍとした。出力と、Ｆｏｃｕｓを任意に調整することでＩＴＯ導電膜高さｈ２を任意に制御できる。ｈ２（例えば、図５参照）の高さが表２－１、及び表２－２に示す高さとなるように、出力とＦｏｃｕｓを調整した。

次に、酸化チタン（商品名：Ｐ９０、日本アエロジル株式会社製）３ｇ、アセチルアセトン０．２ｇ、及び界面活性剤としてのポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（和光純薬工業株式会社製）０．３ｇを、水５．５ｇ、エタノール１．０ｇとともに１２時間ビーズミル処理を施し、酸化チタン分散液を作製した。作製した酸化チタン分散液にポリエチレングリコール（商品名：ポリエチレングリコール２０，０００、和光純薬工業株式会社製）１．２ｇを加えてペーストを作製した。作製したペーストを、前記ホールブロッキング層上にスクリーン印刷塗布し（平均厚み：１．５μｍ）、５０℃で乾燥した後、空気中、５００℃で３０分間焼成し、多孔質状の電子輸送層を形成した。

前記電子輸送層を形成したガラス基板を、下記構造式（Ａ）で表される光増感化合物（商品名：ＤＮ４５５、株式会社ケミクレア製）０．２ｍＭ及びケノデオキシコール酸（ＣＤＣＡ、東京化成工業株式会社製）０．４ｍＭのアセトニトリル／ｔ－ブタノール（体積比１：１）溶液に浸漬し、１時間暗所で静置して、電子輸送層の表面に光増感化合物を吸着させた。

【化３３】



構造式（Ａ）

次に、前記Ｄ－７で表されるホール輸送材料（メルク株式会社製）２４６．５ｍｇのクロロベンゼン溶液１ｍＬに、添加剤としてのリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド（商品名：ＬｉＴＦＳＩ、東京化成工業株式会社製）３７．０ｍｇ、前記Ｃ－１で表される塩基性化合物３７．５ｍｇを加えて溶解し、ホール輸送層塗布液を調製した。

次に、前記光増感化合物を吸着させた電子輸送層上に、前記ホール輸送層塗布液を用いたスピンコートにより、ホール輸送層を形成した（平均厚み：６００ｎｍ）。

次に、電子輸送層とホール輸送層をレーザー照射により、一部を衝撃剥離した。レーザー装置は、西進商事株式会社製レーザーパターニング装置を用い、発振器をＴＨＧ（Ｔｈｉｒｄ Ｈａｒｍｏｎｉｃ Ｇｅｎｅｒａｔｉｏｎ）発振器、出力を８．５μＪ、Ｊｕｓｔ Ｆｏｃｕｓから５ｍｍＤｅ－Ｆｏｃｕｓ、波長を３５５ｎｍとした。表２－１及び表２－２に示すＬａ（例えば、図１参照）となるように加工距離を調整した。出力と、Ｆｏｃｕｓを任意に調整することでホール輸送層のみを選択的に除去することが出来る。出力を１．３μＪ、Ｊｕｓｔ Ｆｏｃｕｓとすることでホール輸送層を選択除去し、ＬｂとＬｃ（例えば、図１参照）の距離の関係が表２－１及び表２－２に示す関係となるように、加工距離を調整した。

その後、ホール輸送層上に銀を真空蒸着し、第２の電極（平均厚み：１００ｎｍ）を形成し、光電変換素子を作製した。蒸着面積はマスクすることによって制御でき、ＬｂおよびＬｃ（例えば、図１参照）が表２－１及び表２－２に示す通りになるよう蒸着マスクのパターンを制御した。

第２の電極を形成後、封止部材としてのエポキシ樹脂（紫外線硬化型、商品名：ＷｏｒｌｄＲｏｃｋＮｏ．５９１０、協立化学産業株式会社製）を、スクリーン印刷機（マイクロ・テック社製）を用いて塗布した。幅方向の構造はスクリーン印刷版（ソノコム社製）の印刷パターン設計により、調整することができる。

次に、グローブボックス内に窒素ガスを導入し、その中に移して、前記封止部材の上に第２の基板としてのカバーガラスを載せた後、紫外線照射により前記封止部材を硬化させ、発電領域の封止を行い、光電変換素子を作製した。

得られた実施例の光電変換素子における発電特性を表２－１及び表２－２に示した。

Ｌａ、Ｌｂ、Ｌｃは走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）（株式会社日立ハイテクノロジーズ製）を用い観察および測定を行った。

また、ｈ２は走査型白色干渉顕微鏡（日立ハイテクサイエンス）により測定を行った。

【０１２７】

＜初期最大出力電力（Ｐｍａｘ１）、及び耐久性維持率（Ｐｍａｘ２／Ｐｍａｘ１）＞

作製した各光電変換素子について、２００ｌｘに調整した白色ＬＥＤ照射下で、太陽電池評価システム（直流電圧・電流源／モニター、６２４１Ａ、株式会社エーディーシー製）を用いて、ＩＶ特性を評価し、初期最大出力電力Ｐｍａｘ（μＷ）を求めた。

次に、作製した各光電変換素子について、角部の３点を支え、１点に１５Ｎの荷重を加えるねじり試験を実施した。各角部４点実施した。

更に、ねじり試験後の光電変換素子に対し、ＨＢＭ試験を行い、その後、再度ＩＶ特性を評価し、高温高湿使用試験後の最大出力電力Ｐｍａｘ２（μＷ／ｃｍ^2）を求めた。

ＨＢＭ試験は、印加電圧±２０００Ｖ、印加回数は正極、負極、各１回とした。準拠規格は、ＡＮＳＩ／ＥＳＤＡ／ＪＥＤＥＣ　ＪＳ－００１－２０１４。試験機は、ＥＳＤ／ラッチアップテスタモデル７０００（東京電子交易社製）を用いた。

得られたＰｍａｘ２を初期値であるＰｍａｘ１で除することにより、「耐久性維持率」（Ｐｍａｘ２／Ｐｍａｘ１）を求めた。

【０１２８】

（実施例１１～１５）

ＩＴＯ導電膜及びホールブロッキング層をレーザー照射せず、電子輸送層に形成後レーザー照射による衝撃剥離を行った以外は実施例１～１０と同様にして光電変換素子を作製した。レーザー装置は、西進商事株式会社製レーザーパターニング装置を用い、発振器をＴＨＧ（Ｔｈｉｒｄ　Ｈａｒｍｏｎｉｃ　Ｇｅｎｅｒａｔｉｏｎ）発振器、出力を９．０μＪ、Ｊｕｓｔ　Ｆｏｃｕｓ、波長を３５５ｎｍとした。出力と、Ｆｏｃｕｓを任意に調整することでＩＴＯ導電膜高さｈ２を任意に制御できる。ｈ２の高さが表３に示す高さとなるように、出力とＦｏｃｕｓを調整した。

この際、ホール輸送層後のレーザー加工において、出力と、Ｆｏｃｕｓを任意に調整することでホール輸送層の残量（領域Ｒの高さ）を制御することが出来る。領域Ｒが表３にしめすものとなるように、出力と、Ｆｏｃｕｓを調整した。

実施例１と同様に評価を行った結果を、表３に示した。

【０１２９】

（実施例１６～１７）

第２の電極をマスクパターニング蒸着せず、製膜後、レーザーによる衝撃剥離を行った以外は実施例１１～１５と同様にして光電変換素子を作製した。

実施例１と同様に評価を行った結果を、表４に示した。

【０１３０】

（実施例１８～２０）

また、レーザー装置により、第１の電極であるＩＴＯ導電膜をレーザーエッチングし、８セル直列基板となるように加工した。ＩＴＯ導電膜面積を１セル当たり１ｃｍ×１ｃｍとした。ホール輸送層形成後、レーザー加工により、光電変換素子を直列に接続するための貫通孔を形成した。その後、ホール輸送層上に８セル直列となるようにパターニングされたマスクを用い、銀を真空蒸着して第２の電極（平均厚み：１００ｎｍ）を形成した以外は、実施例６、１４、１６と同様にして光電変換素子モジュールを作製した。

実施例１と同様に評価を行った結果を、表４に示した。

【０１３１】

【表２－１】

		実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５
形態		単セル	単セル	単セル	単セル	単セル
第１の電極	厚み（μm）	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	端部浮き上がり	－	－	－	－	－
ホールブロッキング層	厚み（μm）	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
電子輸送層	厚み（μm）	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
厚み（ｈａ）	厚み（μm）	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76
ホール輸送層	厚み（μm）	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
総厚み	厚み（μm）	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36
第２の電極	端部浮き上がり	－	－	－	－	－
Ｌａ	距離（μm）	1000	500	500	100	10
Ｌｂ	距離（μm）	1000	500	250	100	50
Ｌｃ	距離（μm）	1000	500	500	100	50
ｈ２	高さ（μm）	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
領域Ｒ	有無	－	－	－	－	－
	ホール輸送層との接触	－	－	－	－	－
	高さ（μm）	－	－	－	－	－
発電力	Ｐｍａｘ（μW）	3.42	6.08	6.08	8.76	9.27
耐久性維持率	Ｐｍａｘ２／Ｐｍａｘ１（%）	89.6	89.5	89.7	89.4	89.5

表２－１、表２－２、表３～表５中、「端部浮き上がり」が「○」であるとは、端部浮き上がりがあることを表し、「－」であるとは、端部浮き上がりがないことを表す。

表２－１、表２－２、表３～表５中、「有無」が「○」であるとは、領域Ｒがあることを表し、「－」であるとは、領域Ｒがないことを表す。

表２－１、表２－２、表３～表５中、「ホール輸送層との接触」が「○」であるとは、領域Ｒがホール輸送層と一体化されていることを表し、「－」であるとは、領域Ｒがホール輸送層と接触していないことを表す。

【０１３２】

【表２－２】

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
形態		単セル	単セル	単セル	単セル	単セル
第１の電極	厚み（μm）	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	端部浮き上がり	－	－	－	－	－
ホールブロッキング層	厚み（μm）	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
電子輸送層	厚み（μm）	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
厚み（ｈａ）	厚み（μm）	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76
ホール輸送層	厚み（μm）	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
総厚み	厚み（μm）	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36
第２の電極	端部浮き上がり	－	－	－	－	－
Ｌａ	距離（μm）	1	1	0.1	0.1	1
Ｌｂ	距離（μm）	25	5	0.5	0.1	25
Ｌｃ	距離（μm）	50	5	0.5	0.1	50
ｈ２	高さ（μm）	0.25	0.25	0.25	0.25	0.35
領域Ｒ	有無	－	－	－	－	－
	ホール輸送層との接触	－	－	－	－	－
	高さ（μm）	－	－	－	－	－
発電力	Ｐｍａｘ（μW）	9.31	9.48	9.50	9.50	9.06
耐久性維持率	Ｐｍａｘ２／Ｐｍａｘ１（%）	89.5	89.1	84.3	81.0	88.9

【０１３３】

【表３】

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
形態		単セル	単セル	単セル	単セル	単セル
第１の電極	厚み（μm）	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	端部浮き上がり	－	－	○	－	○
ホールブロッキング層	厚み（μm）	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
電子輸送層	厚み（μm）	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
厚み（ｈａ）	厚み（μm）	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76
ホール輸送層	厚み（μm）	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
総厚み	厚み（μm）	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36
第２の電極	端部浮き上がり	－	－	－	－	－
Ｌａ	距離（μm）	1	1	1	1	1
Ｌｂ	距離（μm）	25	25	25	50	50
Ｌｃ	距離（μm）	50	50	50	50	50
ｈ２	高さ（μm）	0.25	0.35	0.76	0.25	0.76
領域Ｒ	有無	○	○	○	○	○
	ホール輸送層との接触	－	－	－	○	○
	高さ（μm）	1.01	1.01	1.01	2.36	2.36
発電力	Ｐｍａｘ（μW）	9.31	9.18	9.06	9.31	9.18
耐久性維持率	Ｐｍａｘ２／Ｐｍａｘ１（％）	91.5	90.7	85.5	94.5	92.1

【０１３４】

【表４】

		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
形態		単セル	単セル	モジュール	モジュール	モジュール
第１の電極	厚み（μm）	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	端部浮き上がり	－	○	－	－	－
ホールブロッキング層	厚み（μm）	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
電子輸送層	厚み（μm）	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
厚み（ｈａ）	厚み（μm）	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76
ホール輸送層	厚み（μm）	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
総厚み	厚み（μm）	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36
第２の電極	端部浮き上がり	○	○	－	－	○
Ｌａ	距離（μm）	1	1	1	1	1
Ｌｂ	距離（μm）	50	50	25	50	50
Ｌｃ	距離（μm）	50	50	50	50	50
ｈ２	高さ（μm）	0.25	0.76	0.25	0.25	0.25
領域Ｒ	有無	○	○	－	○	○
	ホール輸送層との接触	○	○	－	○	○
	高さ（μm）	2.11	2.11	－	2.36	2.11
発電力	Ｐｍａｘ（μW）	9.31	9.18	74.46	74.46	74.46
耐久性維持率	Ｐｍａｘ２／Ｐｍａｘ１（％）	97.0	95.5	89.7	94.8	97.2

【０１３５】

（比較例１～３）

Ｌａ、Ｌｂ、Ｌｃを表５に示した値にした以外は、実施例１と同様にして光電変換素子を作製した。ここで距離のマイナス表記は、素子の外側に向かう距離を表している。例えば、Ｌａが－１０００μｍであるとは、電子輸送層の最端が第１の電極の最端よりも光電変換素子の外側１０００μｍの位置にあることを表している。

【０１３６】

【表５】

		比較例１	比較例２	比較例３
形態		単セル	単セル	単セル
第１の電極	厚み（μm）	0.25	0.25	0.25
	端部浮き上がり	－	－	－
ホールブロッキング層	厚み（μm）	0.01	0.01	0.01
電子輸送層	厚み（μm）	1.50	1.50	1.50
厚み（ｈａ）	厚み（μm）	1.76	1.76	1.76
ホール輸送層	厚み（μm）	0.60	0.60	0.60
総厚み	厚み（μm）	2.36	2.36	2.36
第２の電極	端部浮き上がり	－	－	－
Ｌａ	距離（μm）	-1000	-1000	-1000
Ｌｂ	距離（μm）	250	-250	-250
Ｌｃ	距離（μm）	500	250	-250
ｈ２	高さ（μm）	0.25	0.25	0.25
領域Ｒ	有無	－	－	－
	ホール輸送層との接触	－	－	－
	高さ（μm）	－	－	－
発電力	Ｐｍａｘ（μW）	5.70	3.80	2.53
耐久性維持率	Ｐｍａｘ２／Ｐｍａｘ１（%）	58.1	42.1	38.8

【０１３７】

本発明の態様は、例えば、以下のとおりである。

＜１＞　基板、第１の電極、ホールブロッキング層、光電変換層、及び第２の電極を有する光電変換素子であって、

前記光電変換層が、電子輸送層、及びホール輸送層を有し、

前記基板、前記第１の電極、前記ホールブロッキング層、前記光電変換層、及び前記第２の電極の積層方向と直交する方向の前記光電変換素子の端部において、

前記電子輸送層の最端が、前記第１の電極の最端よりも前記光電変換素子の内側にあり、

前記ホール輸送層の最端が、前記第２の電極の最端よりも前記光電変換素子の外側にあり、

前記第２の電極の最端が、前記電子輸送層の最端よりも前記光電変換素子の内側にあり、

前記第１の電極の前記最端を含む端部の前記積層方向の高さが、前記第１の電極の平均厚み、前記ホールブロッキング層の平均厚み、及び前記電子輸送層の平均厚みの合計よりも小さい、

ことを特徴とする光電変換素子。

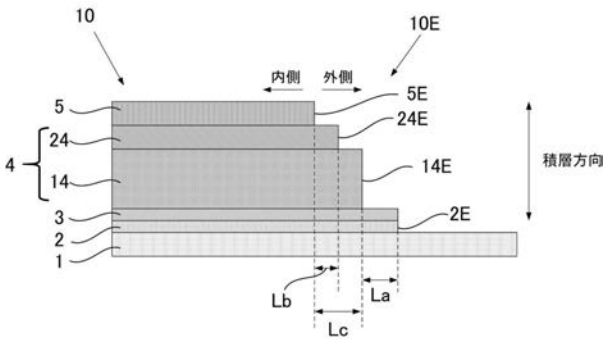
ここで、前記高さは、前記光電変換素子の前記端部における前記基板の前記第１の電極側の表面から、前記光電変換素子の前記端部において最も前記第２の電極側にある前記第１の電極の箇所までの距離である。

＜２＞　前記電子輸送層の前記最端よりも前記光電変換素子の外側に、前記ホール輸送層の材質と同じ材質からなる領域が、前記基板に接して存在し、前記領域の前記積層方向の長さが、前記第１の電極の平均厚みよりも大きい前記＜１＞に記載の光電変換素子である。

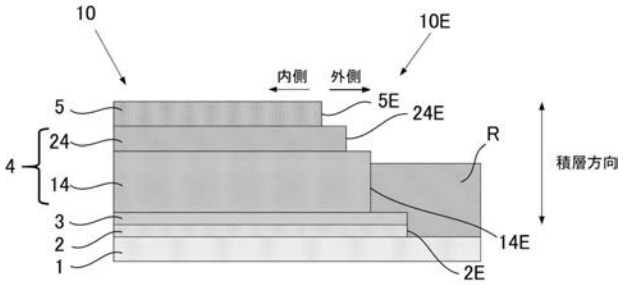
＜３＞　前記領域が、前記ホール輸送層と一体化し、前記領域の前記積層方向の長さが、前記第１の電極の平均厚み、前記ホールブロッキング層の平均厚み、及び前記電子輸送層の平均厚みの合計よりも大きい前記＜１＞から＜２＞のいずれかに記載の光電変換素子である。

＜４＞　前記第２の電極の前記最端が、前記ホール輸送層と接していない前記＜１＞から＜３＞のいずれかに記載の光電変換素子である。
＜５＞　前記＜１＞から＜４＞のいずれかに記載の光電変換素子が直列又は並列に電気的に接続されたことを特徴とする光電変換モジュールである。
【０１３８】
前記＜１＞から＜４＞に記載の光電変換素子、及び前記＜５＞に記載の光電変換モジュールは、従来における前記諸問題を解決し、前記本発明の目的を達成することができる。
【符号の説明】
【０１３９】
１　　基板
２　　第１の電極
２Ｅ　第１の電極の最端
３　　ホールブロッキング層
４　　光電変換層
５　　第２の電極
５Ｅ　第２の電極の最端
１０　光電変換素子
１０Ｅ　光電変換素子の端部
１４　電子輸送層
１４Ｅ　電子輸送層の最端
２４　ホール輸送層
２４Ｅ　ホール輸送層の最端
【先行技術文献】
【特許文献】
【０１４０】
【特許文献１】特表２０１３－５３７３７１号公報

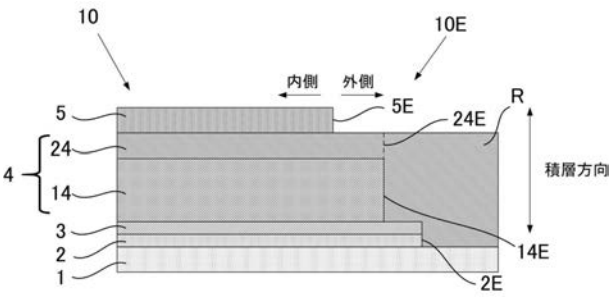
【図１】



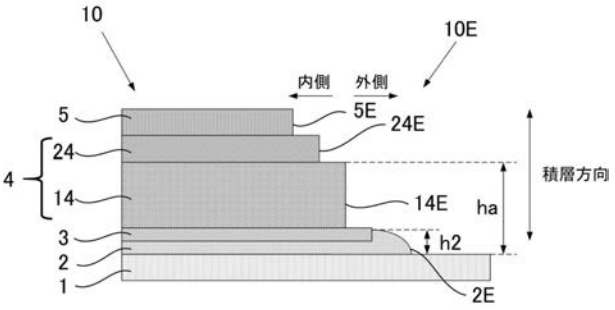
【図２】



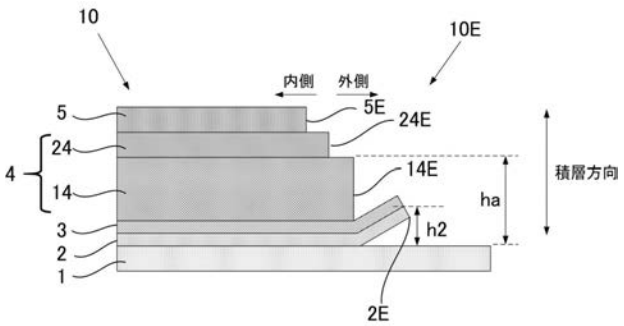
【図３】



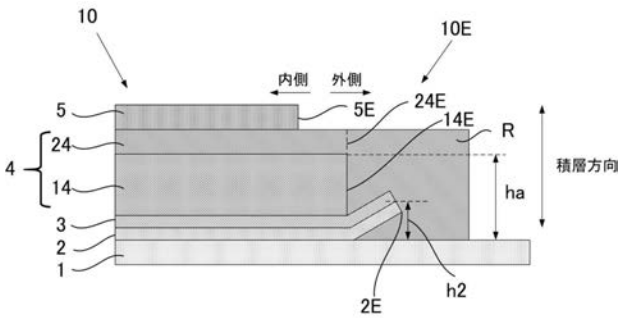
【図４】



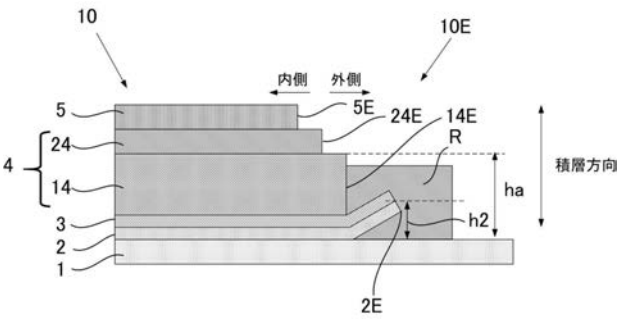
【図５】



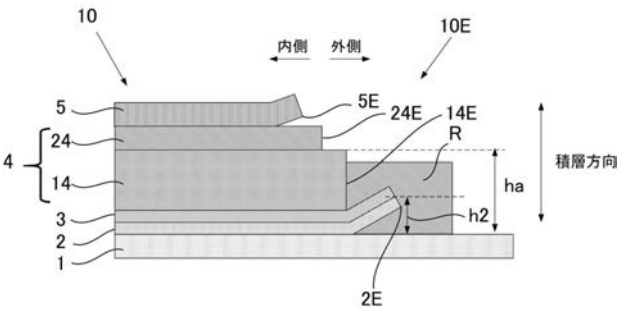
【図６】



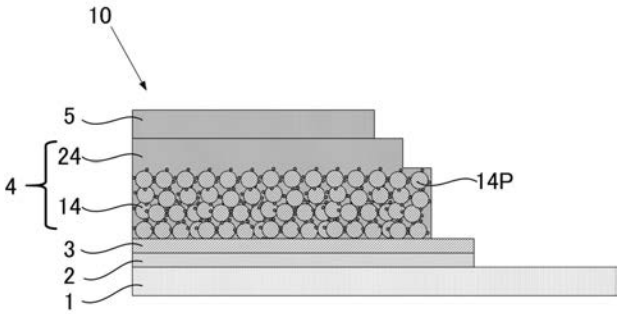
【図７】



【図８】



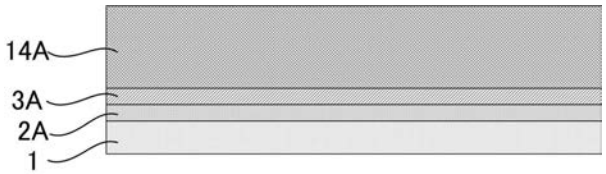
【図９】



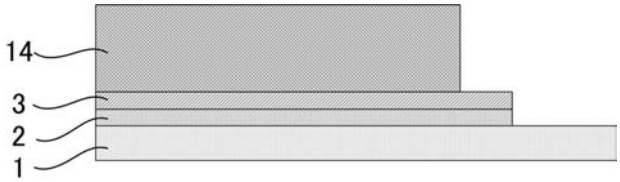
【図１０Ａ】



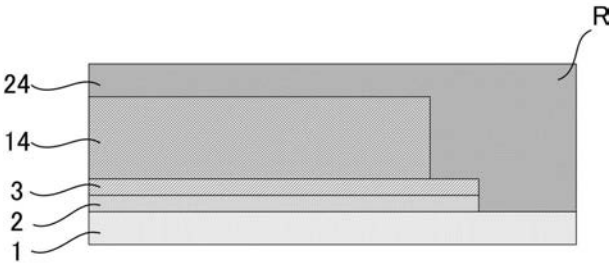
【図１０Ｂ】



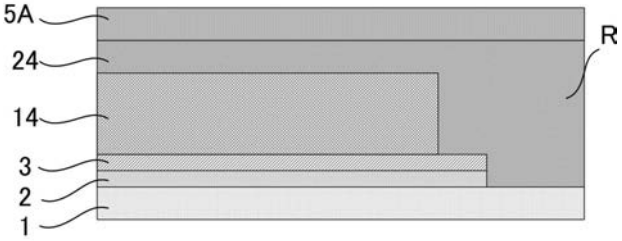
【図１０Ｃ】



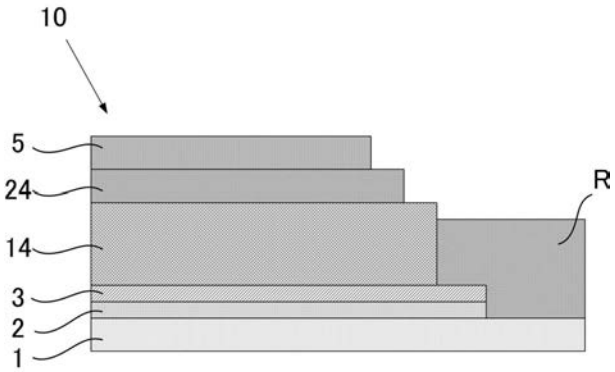
【図１０Ｄ】



【図１０Ｅ】



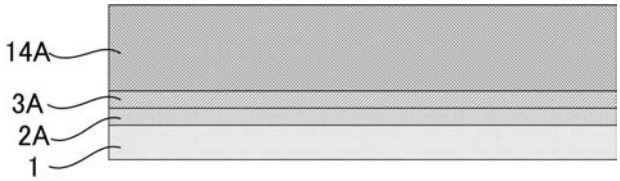
【図１０Ｆ】



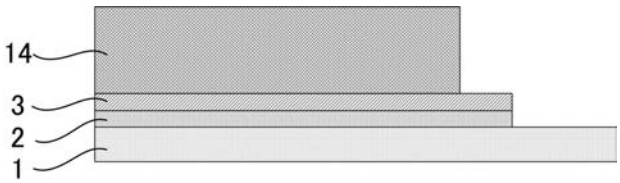
【図１１Ａ】



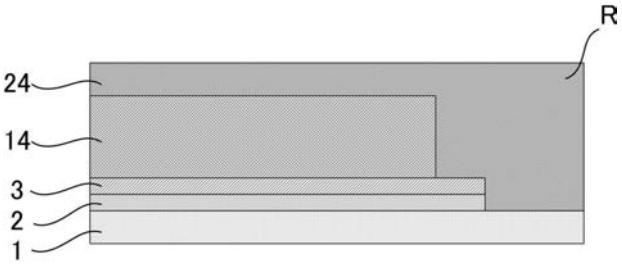
【図１１Ｂ】



【図１１Ｃ】



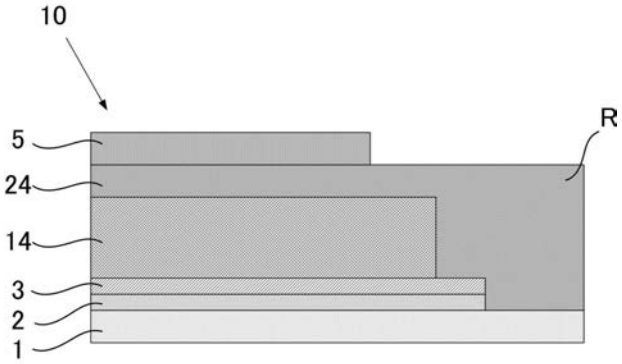
【図１１Ｄ】



【図１１Ｅ】



【図１１Ｆ】



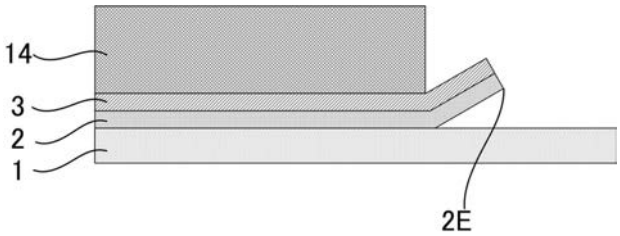
【図１２Ａ】



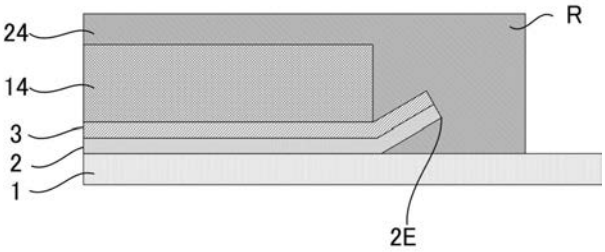
【図１２Ｂ】



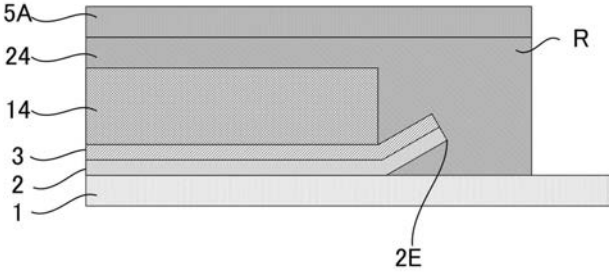
【図１２Ｃ】



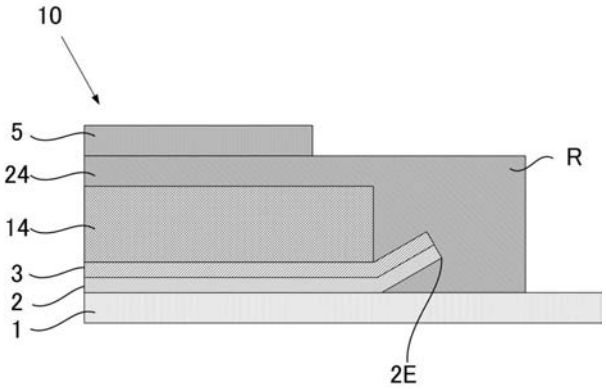
【図１２Ｄ】



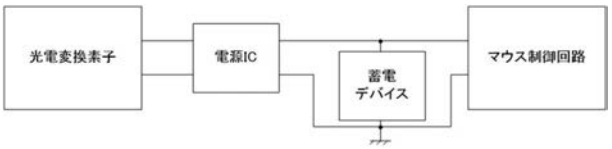
【図１２Ｅ】



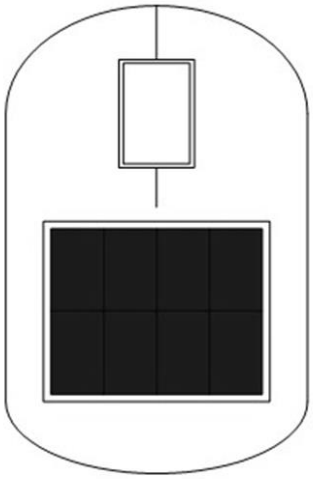
【図１２Ｆ】



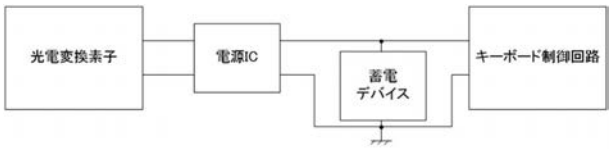
【図１３】



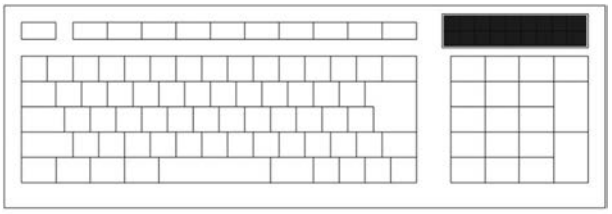
【図１４】



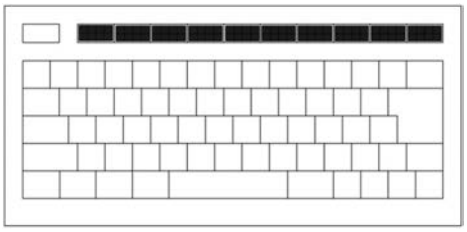
【図１５】



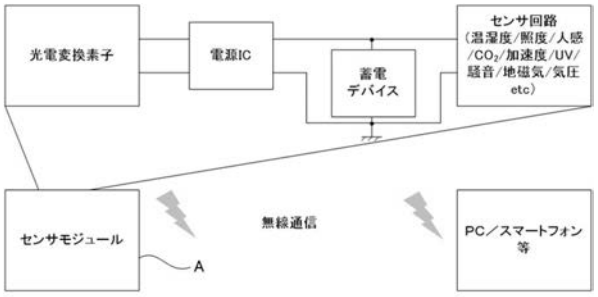
【図１６】



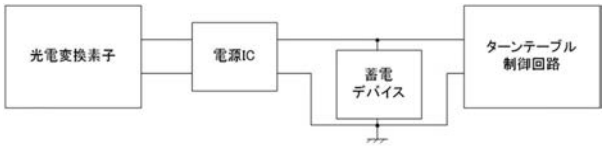
【図１７】



【図１８】



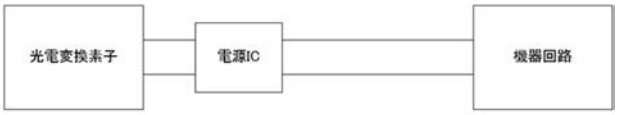
【図１９】



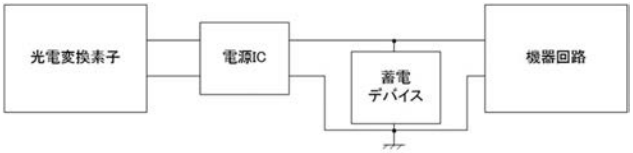
【図２０】



【図２１】

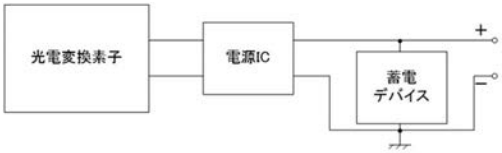


【図２２】



【図２３】

【図２４】



【手続補正書】
【提出日】令和3年3月2日(2021.3.2)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１２７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１２７】
＜初期最大出力電力（Ｐｍａｘ１）、及び耐久性維持率（Ｐｍａｘ２／Ｐｍａｘ１）＞
作製した各光電変換素子について、２００ｌｘに調整した白色ＬＥＤ照射下で、太陽電池評価システム（直流電圧・電流源／モニター、６２４１Ａ、株式会社エーディーシー製）を用いて、ＩＶ特性を評価し、初期最大出力電力Ｐｍａｘ（μＷ）を求めた。
次に、作製した各光電変換素子について、角部の３点を支え、１点に１５Ｎの荷重を加えるねじり試験を実施した。各角部４点実施した。
更に、ねじり試験後の光電変換素子に対し、ＨＢＭ試験を行い、その後、再度ＩＶ特性を評価し、最大出力電力Ｐｍａｘ２（μＷ／ｃｍ^2）を求めた。
ＨＢＭ試験は、印加電圧±２０００Ｖ、印加回数は正極、負極、各１回とした。準拠規格は、ＡＮＳＩ／ＥＳＤＡ／ＪＥＤＥＣ　ＪＳ－００１－２０１４。試験機は、ＥＳＤ／ラッチアップテスタモデル７０００（東京電子交易社製）を用いた。
得られたＰｍａｘ２を初期値であるＰｍａｘ１で除することにより、「耐久性維持率」（Ｐｍａｘ２／Ｐｍａｘ１）を求めた。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 5F151 AA11 AA14 BA18 CB13 CB14 CB15 CB22 CB24 EA10 EA16
EA18 EA20 FA02 FA03 FA04 FA06 GA03 GA05 KA10