



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0108109
(43) 공개일자 2017년09월26일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 31/0256 (2006.01)
H01L 51/44 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 51/0094 (2013.01)
H01L 51/44 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7023919</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2016년02월24일
심사청구일자 2017년08월25일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년08월25일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/055520</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/143526
국제공개일자 2016년09월15일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2015-045167 2015년03월06일 일본(JP)
JP-P-2016-010695 2016년01월22일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
후지필름 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고</p> <p>(72) 발명자
사토우 히로타카
일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우시지마 577번지 후지필름 가부시키키가이샤 나이시로카네 겐지
일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우시지마 577번지 후지필름 가부시키키가이샤 나이(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **광전 변환 소자, 태양 전지 및 조성물**

(57) 요약

광흡수체를 포함하는 감광층을 도전성 지지체 상에 갖는 제1 전극과, 제1 전극에 대항하는 제2 전극을 갖는 광전 변환 소자로서,

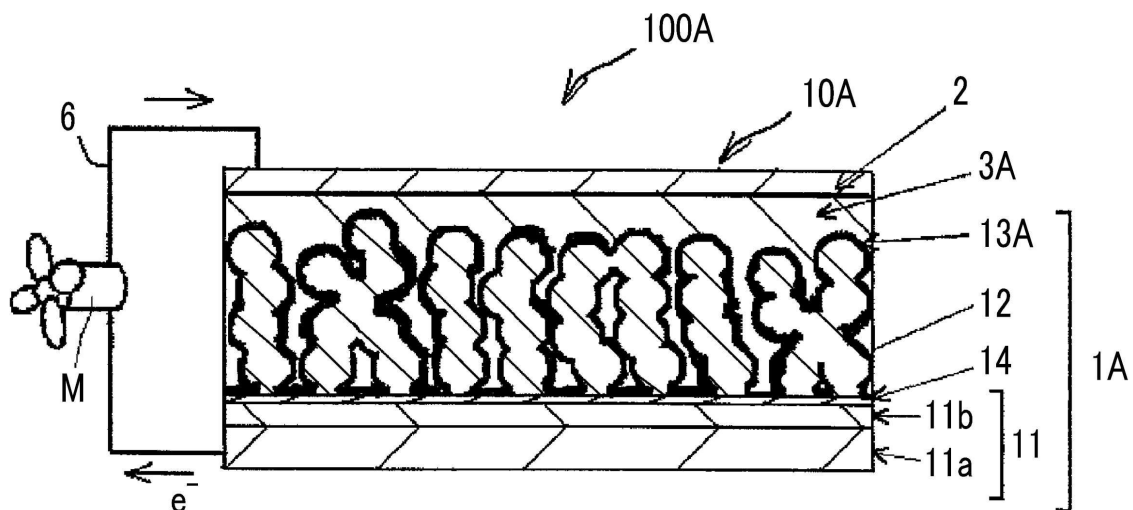
상기 광흡수체가, 유기 양이온과, 주기표 제1족 원소 이외의 금속 원자의 양이온과, 음이온을 갖는 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 화합물을 포함하고, 이 화합물을 구성하는 상기 유기 양이온 중 적어도 일부가 실릴기를 갖는 유기 양이온인 광전 변환 소자, 이 광전 변환 소자를 이용한 태양 전지.

하기 식 (1a)로 나타나는 화합물과, 할로젠화 금속을 함유하는 조성물.



식 중, R¹, R² 및 L은, 특정의 기이다. Hal은 할로젠 원자를 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 2031/0344 (2013.01)

Y02E 10/549 (2013.01)

(72) 발명자

이세 도시히로

일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

고바야시 가즈미

일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

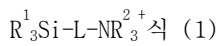
광흡수제를 포함하는 감광층을 도전성 지지체 상에 갖는 제1 전극과, 제1 전극에 대향하는 제2 전극을 갖는 광전 변환 소자로서,

상기 광흡수제가, 유기 양이온과, 주기표 제1족 원소 이외의 금속 원자의 양이온과, 음이온을 갖는 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 화합물을 포함하고, 상기 화합물을 구성하는 상기 유기 양이온 중 적어도 일부가 실릴기를 갖는 유기 양이온인, 광전 변환 소자.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기의 실릴기를 갖는 유기 양이온이 하기 식 (1)로 나타나는, 광전 변환 소자.



식 중, R^1 은 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기 또는 지방족 헤테로환기를 나타낸다. R^2 는 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기 또는 지방족 헤테로환기를 나타낸다. L은 2개의 연결기를 나타낸다.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 R^1 이 알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기인, 광전 변환 소자.

청구항 4

청구항 2 또는 청구항 3에 있어서,

상기 L이 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기, 알카인일렌기, 아릴렌기, 헤테로아릴렌기, -O-, -S-, 및 $-NR^L-$ 로부터 선택되는 2개의 연결기이거나, 또는 이들 연결기의 2종 이상을 조합하여 이루어지는 2개의 연결기인, 광전 변환 소자.

R^L 은 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 L이 알킬렌기 혹은 아릴렌기이거나, 또는 알킬렌기 및 아릴렌기를 조합하여 이루어지는 2개의 연결기인, 광전 변환 소자.

청구항 6

청구항 2 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (1)로 나타나는 실릴기를 갖는 유기 양이온이, 상기 L 중에 알킬렌기를 갖고, 상기 알킬렌기에 의하여 상기 L과 상기 $NR^2_3{}^+$ 가 연결되어 있는, 광전 변환 소자.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기의 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 화합물이, 실릴기를 갖지 않는 유기 양이온을 갖는, 광전 변환 소자.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기의 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 화합물 중, 상기의 실릴기를 갖는 유기 양이온에 대한 상기의 실릴기를 갖지 않는 유기 양이온의 몰비가 하기 식을 충족시키는, 광전 변환 소자.

$$19 \leq [\text{실릴기를 갖지 않는 유기 양이온}] / [\text{실릴기를 갖는 유기 양이온}] \leq 499$$

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기의 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 화합물 중, 상기의 실릴기를 갖는 유기 양이온에 대한 상기의 실릴기를 갖지 않는 유기 양이온의 몰비가 하기 식을 충족시키는, 광전 변환 소자.

$$49 \leq [\text{실릴기를 갖지 않는 유기 양이온}] / [\text{실릴기를 갖는 유기 양이온}] \leq 199$$

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 기재된 광전 변환 소자를 이용한 태양 전지.

청구항 11

하기 식 (1a)로 나타나는 화합물과, 할로젠화 금속을 함유하는 조성물.



식 중, R¹은 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기 또는 지방족 헤테로환기를 나타낸다. R²는 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기 또는 지방족 헤테로환기를 나타낸다. L은 2개의 연결기를 나타낸다. Hal은 할로젠 원자를 나타낸다.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 기재된 광전 변환 소자의 제조에 있어서의 감광층의 형성에 이용하는, 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 광전 변환 소자, 태양 전지 및 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광전 변환 소자는, 각종 광센서, 복사기, 태양 전지 등에 이용되고 있다. 태양 전지는, 비고갈성의 태양 에너지를 이용하는 것으로서, 그 본격적인 실용화가 기대되고 있다. 이 중에서도, 증감제로서 유기 색소 또는 Ru 바이피리딜 착체 등을 이용한 색소 증감 태양 전지는, 연구 개발이 활발히 진행되어, 광전 변환 효율이 11% 정도에 도달했다.

[0003] 한편으로, 최근 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 화합물로서 금속 할로젠화물을 이용한 태양 전지가, 비교적 높은 광전 변환 효율을 달성할 수 있다는 연구 성과가 보고되어, 주목을 끌고 있다(예를 들면 비특허문헌 1).

선행기술문헌

비특허문헌

[0004] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Science, 2012년, vol. 338, p. 643-647

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 화합물(이하, "페로브스카이트 화합물"이라고도 함)을 이용한 광전 변환 소자 내지 태양 전지는, 광전 변환 효율의 향상에 일정한 성과가 얻어지고 있다. 그러나, 페로브스카이트 화합물을 이용한 광전 변환 소자 내지 태양 전지는, 최근 주목받은 것이며, 광전 변환 효율 이외의 전지 성능에 대해서는 거의 알려져 있지 않다.

[0006] 광전 변환 소자 및 태양 전지에는, 높은 광전 변환 효율에 더하여, 이들이 실제로 사용되는 현장 환경에 있어서, 초기 성능을 유지할 수 있는 내구성이 요구된다.

[0007] 그러나, 페로브스카이트 화합물은 고습 환경하에서 손상을 받기 쉬운 것이 알려져 있다. 실제로, 페로브스카이트 화합물을 광흡수체로서 이용한 광전 변환 소자 내지 태양 전지는, 고습 환경하에 있어서 광전 변환 효율이 크게 저하되는 경우가 많다.

[0008] 본 발명은, 감광층 중에 페로브스카이트 화합물을 광흡수체로서 이용한 광전 변환 소자로서, 내습성이 우수한 광전 변환 소자를 제공하는 것을 과제로 한다. 또 본 발명은, 상기 광전 변환 소자를 이용한 태양 전지를 제공하는 것을 과제로 한다. 또 본 발명은, 상기 광전 변환 소자의 감광층을 형성하는 데에 적합한 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 유기 양이온과, 특정의 금속 양이온과, 음이온을 갖는 페로브스카이트 화합물을 광흡수체로서 이용한 광전 변환 소자 내지 태양 전지에 있어서, 유기 양이온 중 적어도 일부로서, 실릴기를 갖는 유기 양이온을 이용함으로써, 고습 환경하에 있어서도 광전 변환 효율이 저하되기 어려운 광전 변환 소자 내지 태양 전지가 얻어지는 것을 발견했다. 본 발명은 이들 발견에 근거하여 검토를 더 거듭하여, 완성되기에 이른 것이다.

[0010] 즉, 본 발명의 상기의 과제는 이하의 수단에 의하여 해결되었다.

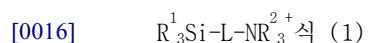
[0011] [1]

[0012] 광흡수체를 포함하는 감광층을 도전성 지지체 상에 갖는 제1 전극과, 제1 전극에 대향하는 제2 전극을 갖는 광전 변환 소자로서,

[0013] 상기 광흡수체가, 유기 양이온과, 주기표 제1족 원소 이외의 금속 원자의 양이온과, 음이온을 갖는 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 화합물을 포함하고, 이 화합물을 구성하는 상기 유기 양이온 중 적어도 일부가 실릴기를 갖는 유기 양이온인, 광전 변환 소자.

[0014] [2]

[0015] 상기의 실릴기를 갖는 유기 양이온이 하기 식 (1)로 나타나는, [1] 에 기재된 광전 변환 소자.



[0017] 식 중, R^1 은 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기 또는 지방족 헤테로환기를 나타낸다. R^2 는 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기 또는 지방족 헤테로환기를 나타낸다. L은 2개의 연결기를 나타낸다.

[0018] [3]

[0019] 상기 R^1 이 알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기인, [2] 에 기재된 광전 변환 소자.

- [0020] [4]
- [0021] 상기 L이 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기, 알카인일렌기, 아릴렌기, 헤테로아릴렌기, -O-, -S-, 및 -NR^L-로부터 선택되는 2가의 연결기이거나, 또는 이들 연결기의 2종 이상의 기를 조합하여 이루어지는 2가의 연결기인, [2] 또는 [3] 에 기재된 광전 변환 소자.
- [0022] R^L은 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.
- [0023] [5]
- [0024] 상기 L이 알킬렌기 혹은 아릴렌기이거나, 또는 알킬렌기 및 아릴렌기를 조합하여 이루어지는 2가의 연결기인, [4] 에 기재된 광전 변환 소자.
- [0025] [6]
- [0026] 상기 식 (1)로 나타나는 실릴기를 갖는 유기 양이온이, 상기 L 중에 알킬렌기를 갖고, 이 알킬렌기에 의하여 상기 L과 상기 NR₃²⁺가 연결되어 있는, [2] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 광전 변환 소자.
- [0027] [7]
- [0028] 상기의 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 화합물이, 실릴기를 갖지 않는 유기 양이온을 갖는, [1] 내지 [6]] 중 어느 하나에 기재된 광전 변환 소자.
- [0029] [8]
- [0030] 상기의 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 화합물 중, 상기의 실릴기를 갖는 유기 양이온에 대한 상기의 실릴기를 갖지 않는 유기 양이온의 몰비가 하기 식을 충족시키는, [7] 에 기재된 광전 변환 소자.
- [0031] $19 \leq [\text{실릴기를 갖지 않는 유기 양이온}]/[\text{실릴기를 갖는 유기 양이온}] \leq 499$
- [0032] [9]
- [0033] 상기의 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 화합물 중, 상기의 실릴기를 갖는 유기 양이온에 대한 상기의 실릴기를 갖지 않는 유기 양이온의 몰비가 하기 식을 충족시키는, [8] 에 기재된 광전 변환 소자.
- [0034] $49 \leq [\text{실릴기를 갖지 않는 유기 양이온}]/[\text{실릴기를 갖는 유기 양이온}] \leq 199$
- [0035] [10]
- [0036] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 광전 변환 소자를 이용한 태양 전지.
- [0037] [11]
- [0038] 하기 식 (1a)로 나타나는 화합물과, 할로젠화 금속을 함유하는 조성물.
- [0039] R¹₃Si-L-NR²₃Hal 식 (1a)
- [0040] 식 중, R¹은 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기 또는 지방족 헤테로환기를 나타낸다. R²은 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기 또는 지방족 헤테로환기를 나타낸다. L은 2가의 연결기를 나타낸다. Hal은 할로젠 원자를 나타낸다.
- [0041] [12]
- [0042] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 광전 변환 소자의 제조에 있어서의 감광층의 형성에 이용하는, [11] 에 기재된 조성물.
- [0043] 본 명세서에 있어서, 각 화학식은, 페로브스카이트 화합물의 화학 구조의 이해를 위하여, 일부를 시성식으로서 표기하는 경우도 있다. 이에 따라, 각 화학식에 있어서, 부분 구조를 (치환)기, 이온 또는 원자 등으로 칭하는데, 본 명세서에 있어서, 이들은 (치환)기, 이온 또는 원자 등 외에, 상기 식으로 나타나는 (치환)기 혹은 이온을 구성하는 원소단, 또는 원소를 의미하는 경우가 있다.
- [0044] 본 명세서에 있어서, 화합물의 표기에 대해서는, 화합물 자체 외에, 그 염, 그 이온을 포함하는 의미로 이용한

다. 또한, 치환 또는 무치환을 명기하고 있지 않은 기 내지 화합물에 대해서는, 원하는 효과를 나타내는 범위에서, 임의의 치환기를 갖는 기 내지 화합물을 포함하는 의미이다.

[0045] 본 명세서에 있어서, 특정 부호로 표시된 치환기 등이 복수 존재할 때, 또는 복수의 치환기 등을 동시에 규정할 때에는, 특별히 설명하지 않는 한, 각각의 치환기 등은 서로 동일해도 되고 달라도 된다. 이것은, 치환기 등의 수의 규정에 대해서도 동일하다. 또, 환, 예를 들면 치환, 방향족환, 헤테로환은 축환하여 축합환을 추가로 형성하고 있어도 된다.

[0046] 또, 본 명세서에 있어서, "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~" 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

발명의 효과

[0047] 본 발명의 광전 변환 소자 및 태양 전지는, 광흡수체로서 페로브스카이트 화합물을 포함하는 구성이면서도 내습성이 우수하다. 또, 본 발명의 조성물은, 본 발명의 광전 변환 소자의 제조에 있어서, 감광층의 형성에 적합하게 이용할 수 있다.

[0048] 본 발명의 상기 및 다른 특징 및 이점은, 적절히 첨부한 도면을 참조하여, 하기의 기재로부터 보다 명확해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은 본 발명의 광전 변환 소자의 바람직한 양태에 대하여 모식적으로 나타낸 단면도이다.

도 2는 본 발명의 광전 변환 소자의 두꺼운 감광층을 갖는 바람직한 양태에 대하여 모식적으로 나타낸 단면도이다.

도 3은 본 발명의 광전 변환 소자의 다른 바람직한 양태에 대하여 모식적으로 나타낸 단면도이다.

도 4는 본 발명의 광전 변환 소자의 또 다른 바람직한 양태에 대하여 모식적으로 나타낸 단면도이다.

도 5는 본 발명의 광전 변환 소자의 또 다른 바람직한 양태에 대하여 모식적으로 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] <<광전 변환 소자>>

[0051] 본 발명의 광전 변환 소자는, 도전성 지지체와, 광흡수체를 포함하는 감광층을 갖는 제1 전극과, 제1 전극에 대향하는 제2 전극을 갖는다. 여기에서, 제1 전극과 제2 전극이 대향한다란, 제1 전극과 제2 전극이 서로 접한 상태에서 적층된 형태, 제1 전극과 제2 전극이 다른 층을 개재하여 적층된 형태(즉 제1 전극과 제2 전극이 다른 층을 사이에 두고 서로 대향하여 마련된 형태)의 양 형태를 포함하는 의미이다.

[0052] 본 발명의 광전 변환 소자는 바람직하게는, 제1 전극과 제2 전극의 사이에 마련된 정공 수송층을 갖는다. 감광층 및 제2 전극은 이 순서로 도전성 지지체 상에 마련되어 있다. 즉 광전 변환 소자가 정공 수송층을 갖는 경우에는, 감광층, 정공 수송층 및 제2 전극은 이 순서로 도전성 지지체 상에 마련되어 있는 것이 바람직하다.

[0053] 또, 정공 수송층은 도전성 지지체와 감광층의 사이에 마련되어 있어도 된다. 이 경우, 정공 수송층, 감광층 및 제2 전극은 이 순서로 도전성 지지체 상에 마련되어 있다.

[0054] 광흡수체는, 후술하는 페로브스카이트 화합물을 적어도 1종 포함하고 있다. 광흡수체는, 페로브스카이트 화합물과 아울러, 페로브스카이트 화합물 이외의 광흡수체를 포함하고 있어도 된다. 페로브스카이트 화합물 이외의 광흡수체로서는, 예를 들면 금속 착체 색소 및 유기 색소를 들 수 있다.

[0055] 본 발명에 있어서, "감광층을 도전성 지지체 상에 갖는다"란, 도전성 지지체의 표면에 접하여 감광층을 갖는 양태, 및 도전성 지지체의 표면 상방에 다른 층을 개재하여 감광층을 갖는 양태를 포함하는 의미이다.

[0056] 도전성 지지체의 표면 상방에 다른 층을 개재하여 감광층을 갖는 양태에 있어서, 도전성 지지체와 감광층의 사이에 마련되는 다른 층으로서, 예를 들면 다공질층, 블로킹층, 전자 수송층 및 정공 수송층 등을 들 수 있다.

[0057] 본 발명에 있어서, 도전성 지지체의 표면 상방에 다른 층을 개재하여 감광층을 갖는 양태로서는, 예를 들면 감광층이, 다공질층의 표면에 얇은 막형 등으로 마련되는 양태(도 1 참조), 다공질층의 표면에 두껍게 마련되는

양태(도 2 참조), 블로킹층의 표면에 얇게 마련되는 양태, 블로킹층의 표면에 두꺼운 막형으로 마련되는 양태(도 3 참조), 전자 수송층의 표면에 얇은 막형 또는 두꺼운 막형으로 마련되는 양태(도 4 참조), 및 정공 수송층의 표면에 얇은 막형 또는 두꺼운 막형으로 마련되는 양태(도 5 참조)를 들 수 있다. 감광층은, 선형 또는 분산형으로 마련되어도 되는데, 바람직하게는 막형으로 마련된다.

- [0058] 본 발명의 광전 변환 소자는, 본 발명에서 규정하는 구성 이외의 구성은 특별히 한정되지 않고, 광전 변환 소자 및 태양 전지에 관한 공지 구성을 채용할 수 있다. 본 발명의 광전 변환 소자를 구성하는 각층은, 목적에 따라 설계되며, 예를 들면 단층으로 형성되어도 되고, 복층으로 형성되어도 된다.
- [0059] 이하, 본 발명의 광전 변환 소자의 바람직한 양태에 대하여 설명한다.
- [0060] 도 1~도 5에 있어서, 동일한 부호는 동일한 구성 요소(부재)를 의미한다.
- [0061] 또한, 도 1 및 도 2는, 다공질층(12)을 형성하는 미립자의 크기를 강조하여 나타내고 있다. 이들 미립자는, 바람직하게는, 도전성 지지체(11)에 대하여 수평 방향 및 수직 방향으로 막혀(퇴적 또는 밀착하여), 다공질 구조를 형성하고 있다.
- [0062] 본 명세서에 있어서, 간단히 "광전 변환 소자(10)"의 경우는, 특별히 설명하지 않는 한, 광전 변환 소자(10A, 10B, 10C, 10D 및 10E)를 의미한다. 이것은, 시스템(100), 제1 전극(1)에 대해서도 동일하다. 또, 간단히, "감광층(13)"의 경우는, 특별히 설명하지 않는 한, 감광층(13A, 13B 및 13C)을 의미한다. 마찬가지로, "정공 수송층(3)"의 경우는, 특별히 설명하지 않는 한, 정공 수송층(3A 및 3B)을 의미한다.
- [0063] 본 발명의 광전 변환 소자의 바람직한 양태로서, 예를 들면 도 1에 나타내는 광전 변환 소자(10A)를 들 수 있다. 도 1에 나타나는 시스템(100A)은, 광전 변환 소자(10A)를 외부 회로(6)에서 동작 수단(M)(예를 들면 전동 모터)에 일을 시키는 전지 용도에 응용한 시스템이다.
- [0064] 이 광전 변환 소자(10A)는, 제1 전극(1A)과, 제2 전극(2)과, 제1 전극(1A)과 제2 전극(2)의 사이에, 후술하는 정공 수송 재료를 포함하는 정공 수송층(3A)을 갖고 있다.
- [0065] 제1 전극(1A)은, 지지체(11a) 및 투명 전극(11b)으로 이루어지는 도전성 지지체(11)와, 다공질층(12)과, 다공질층(12) 상에 감광층(13A)을 갖고 있다. 또 투명 전극(11b) 상에 블로킹층(14)을 갖고, 블로킹층(14) 상에 다공질층(12)이 형성된다. 이와 같이 다공질층(12)을 갖는 광전 변환 소자(10A)는, 감광층(13A)의 표면적이 커지기 때문에, 전하 분리 및 전하 이동 효율이 향상된다고 추측된다.
- [0066] 도 2에 나타내는 광전 변환 소자(10B)는, 도 1에 나타내는 광전 변환 소자(10A)의 감광층(13A)을 두겹게 마련한 바람직한 양태를 모식적으로 나타낸 것이다. 이 광전 변환 소자(10B)에 있어서, 정공 수송층(3B)은 얇게 마련되어 있다. 광전 변환 소자(10B)는, 도 1에서 나타낸 광전 변환 소자(10A)에 대하여 감광층(13B) 및 정공 수송층(3B)의 막두께의 점에서 다르지만, 이들 점 이외에는 광전 변환 소자(10A)와 동일하게 구성되어 있다.
- [0067] 도 3에 나타내는 광전 변환 소자(10C)는, 본 발명의 광전 변환 소자의 다른 바람직한 양태를 모식적으로 나타낸 것이다. 광전 변환 소자(10C)는, 도 2에 나타내는 광전 변환 소자(10B)에 대하여 다공질층(12)을 마련하고 있지 않은 점에서 다르지만, 이 점 이외에는 광전 변환 소자(10B)와 동일하게 구성되어 있다. 즉, 광전 변환 소자(10C)에 있어서, 감광층(13C)은 블로킹층(14)의 표면에 두꺼운 막형으로 형성되어 있다.
- [0068] 도 4에 나타내는 광전 변환 소자(10D)는, 본 발명의 광전 변환 소자의 또 다른 바람직한 양태를 모식적으로 나타낸 것이다. 이 광전 변환 소자(10D)는, 도 3에 나타내는 광전 변환 소자(10C)에 대하여 블로킹층(14) 대신에 전자 수송층(15)을 마련한 점에서 다르지만, 이 점 이외에는 광전 변환 소자(10C)와 동일하게 구성되어 있다. 제1 전극(1D)은, 도전성 지지체(11)와, 도전성 지지체(11) 상에 순서대로 형성된, 전자 수송층(15) 및 감광층(13C)을 갖고 있다. 이 광전 변환 소자(10D)는, 각층을 유기 재료로 형성할 수 있는 점에서 바람직하다. 이로써, 광전 변환 소자의 생산성이 향상되고, 또한 박형화 또는 플렉시블화가 가능하게 된다.
- [0069] 도 5에 나타내는 광전 변환 소자(10E)는, 본 발명의 광전 변환 소자의 또 다른 바람직한 양태를 모식적으로 나타낸 것이다. 이 광전 변환 소자(10E)를 포함하는 시스템(100E)은, 시스템(100A)과 동일하게 전지 용도에 응용한 시스템이다.
- [0070] 광전 변환 소자(10E)는, 제1 전극(1E)과, 제2 전극(2)과, 제1 전극(1E) 및 제2 전극(2)의 사이에 전자 수송층(4)을 갖고 있다. 제1 전극(1E)은, 도전성 지지체(11)와, 도전성 지지체(11) 상에 순서대로 형성된, 정공 수송층(16) 및 감광층(13C)을 갖고 있다. 이 광전 변환 소자(10E)는, 광전 변환 소자(10D)와 동일하게, 각층을 유기

재료로 형성할 수 있는 점에서 바람직하다.

- [0071] 본 발명에 있어서, 광전 변환 소자(10)를 응용한 시스템(100)은, 이하와 같이 하여, 태양 전지로서 기능한다.
- [0072] 즉, 광전 변환 소자(10A)에 있어서, 도전성 지지체(11)를 투과하거나, 또는 제2 전극(2)을 투과하여 감광층(13)에 입사한 광은 광흡수체를 여기한다. 여기된 광흡수체는 에너지가 높은 전자를 갖고 있으며, 이 전자를 방출할 수 있다. 에너지가 높은 전자를 방출한 광흡수체는 산화체가 된다.
- [0073] 광전 변환 소자(10A-10D)에 있어서는, 광흡수체로부터 방출된 전자는, 광흡수체 사이를 이동하여 도전성 지지체(11)에 도달한다. 이때, 에너지가 높은 전자를 방출한 광흡수체는 산화체로 되어 있다. 도전성 지지체(11)에 도달한 전자가 외부 회로(6)에서 일을 한 후, 제2 전극(2)을 거쳐(정공 수송층(3)이 있는 경우에는 정공 수송층(3)을 추가로 경유하여), 감광층(13)으로 복귀한다. 감광층(13)으로 복귀한 전자에 의하여 광흡수체가 환원된다.
- [0074] 한편, 광전 변환 소자(10E)에 있어서는, 광흡수체로부터 방출된 전자는, 감광층(13C)으로부터 전자 수송층(4)을 거쳐 제2 전극(2)에 도달하고, 외부 회로(6)에서 일을 한 후에 도전성 지지체(11)를 거쳐, 감광층(13)으로 복귀한다. 감광층(13)으로 복귀한 전자에 의하여 광흡수체가 환원된다.
- [0075] 광전 변환 소자(10)에 있어서, 이와 같은, 상기 광흡수체의 여기 및 전자 이동의 사이클을 반복함으로써, 시스템(100)이 태양 전지로서 기능한다.
- [0076] 광전 변환 소자(10A-10D)에 있어서, 감광층(13)으로부터 도전성 지지체(11)로의 전자의 흐름 방법은, 다공질층(12)의 유무 및 그 종류 등에 따라 다르다. 본 발명의 광전 변환 소자(10)에 있어서는, 광흡수체 사이를 전자가 이동하는 전자 전도가 일어난다. 따라서, 다공질층(12)을 마련하는 경우, 다공질층(12)은 종래의 반도체 이외에 절연체로 형성할 수 있다. 다공질층(12)이 반도체로 형성되는 경우, 다공질층(12)의 반도체 미립자 내부나 반도체 미립자 사이를 전자가 이동하는 전자 전도도 일어난다. 한편, 다공질층(12)이 절연체로 형성되는 경우, 다공질층(12)에서의 전자 전도는 일어나지 않는다. 다공질층(12)이 절연체로 형성되는 경우, 절연체 미립자에 산화알루미늄(Al_2O_3)의 미립자를 이용하면, 비교적 높은 기전력(Voc)이 얻어진다.
- [0077] 또한, 상기 다른 층으로서의 블로킹층(14)이 도체 또는 반도체에 의하여 형성된 경우도 블로킹층(14)에서의 전자 전도가 일어난다.
- [0078] 또, 전자 수송층(15)에서도, 전자 전도가 일어난다.
- [0079] 본 발명의 광전 변환 소자 및 태양 전지는, 상기의 바람직한 양태에 한정되지 않고, 각 양태의 구성 등은, 본 발명의 취지를 이탈하지 않는 범위에서, 각 양태 사이에서 적절히 조합할 수 있다.
- [0080] 본 발명에 있어서, 광전 변환 소자 또는 태양 전지에 이용되는 재료 및 각 부재는, 광흡수체를 제외하고, 통상의 방법에 의하여 조절할 수 있다. 페로브스카이트 화합물을 이용한 광전 변환 소자 또는 태양 전지에 대하여, 예를 들면 비특허문헌 1을 참조할 수 있다. 또, 색소 증감 태양 전지에 대하여, 예를 들면 일본 공개특허공보 2001-291534호, 미국 특허공보 제4,927,721호, 미국 특허공보 제4,684,537호, 미국 특허공보 제5,084,365호, 미국 특허공보 제5,350,644호, 미국 특허공보 제5,463,057호, 미국 특허공보 제5,525,440호, 일본 공개특허공보 평7-249790호, 일본 공개특허공보 2004-220974호, 일본 공개특허공보 2008-135197호를 참조할 수 있다.
- [0081] 이하, 본 발명의 광전 변환 소자 및 태양 전지의 주된 부재 및 화합물의 바람직한 양태에 대하여 설명한다.
- [0082] <제1 전극(1)>
- [0083] 제1 전극(1)은, 도전성 지지체(11)와 감광층(13)을 갖고, 광전 변환 소자(10)에 있어서 작용 전극으로서 기능한다.
- [0084] 제1 전극(1)은, 도 1~5에 나타나는 바와 같이, 다공질층(12), 블로킹층(14), 전자 수송층(15) 및 정공 수송층(16) 중 적어도 하나의 층을 갖는 것이 바람직하다.
- [0085] 제1 전극(1)은, 단락 방지의 점에서 적어도 블로킹층(14)을 갖는 것이 바람직하고, 광흡수 효율의 점 및 단락 방지의 점에서 다공질층(12) 및 블로킹층(14)을 갖고 있는 것이 더 바람직하다.
- [0086] 또, 제1 전극(1)은, 유기 재료로 형성할 수 있는 점에서, 전자 수송층(15) 또는 정공 수송층(16)을 갖는 것이 바람직하다.

- [0087] -도전성 지지체(11)-
- [0088] 도전성 지지체(11)는, 도전성을 갖고, 감광층(13) 등을 지지할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 도전성 지지체(11)는, 도전성을 갖는 재료, 예를 들면 금속으로 형성된 구성, 또는 유리 혹은 플라스틱의 지지체(11a)와 이 지지체(11a)의 표면에 형성된 도전막으로서의 투명 전극(11b)을 갖는 구성이 바람직하다.
- [0089] 그 중에서도, 도 1~도 5에 나타나는 바와 같이, 유리 또는 플라스틱의 지지체(11a)의 표면에 도전성의 금속 산화물을 도설(塗設)하여 투명 전극(11b)을 성막한 도전성 지지체(11)가 더 바람직하다. 플라스틱으로 형성된 지지체(11a)로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2001-291534호의 단락 번호 0153에 기재된 투명 폴리머 필름을 들 수 있다. 지지체(11a)를 형성하는 재료로서는, 유리 및 플라스틱 외에도, 세라믹(일본 공개특허공보 2005-135902호), 도전성 수지(일본 공개특허공보 2001-160425호)를 이용할 수 있다. 금속 산화물로서는, 주석 산화물(TO)이 바람직하고, 인듐-주석 산화물(주석 도프 산화 인듐; ITO), 불소를 도프한 산화 주석(FTO) 등의 불소 도프 주석 산화물이 특히 바람직하다. 이때의 금속 산화물의 도포량은, 지지체(11a)의 표면적 $1m^2$ 당 0.1~100g이 바람직하다. 도전성 지지체(11)를 이용하는 경우, 광은 지지체(11a)측으로부터 입사시키는 것이 바람직하다.
- [0090] 도전성 지지체(11)는, 실질적으로 투명한 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, "실질적으로 투명한"이란, 광(파장 300~1200nm)의 투과율이 10% 이상인 것을 의미하며, 50% 이상이 바람직하고, 80% 이상이 특히 바람직하다.
- [0091] 지지체(11a) 및 도전성 지지체(11)의 두께는, 특별히 한정되지 않고, 적절한 두께로 설정된다. 예를 들면, 0.01 μm ~10mm인 것이 바람직하고, 0.1 μm ~5mm인 것이 더 바람직하며, 0.3 μm ~4mm인 것이 특히 바람직하다.
- [0092] 투명 전극(11b)을 마련하는 경우, 투명 전극(11b)의 막두께는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 0.01~30 μm 인 것이 바람직하고, 0.03~25 μm 인 것이 더 바람직하며, 0.05~20 μm 인 것이 특히 바람직하다.
- [0093] 도전성 지지체(11) 또는 지지체(11a)는, 표면에 광 매니지먼트 기능을 가져도 된다. 예를 들면, 도전성 지지체(11) 또는 지지체(11a)의 표면에, 일본 공개특허공보 2003-123859호에 기재된, 고굴절막 및 저굴절물의 산화물 막을 교대로 적층한 반사 방지막을 가져도 되고, 일본 공개특허공보 2002-260746호에 기재된 라이트 가이드 기능을 가져도 된다.
- [0094] -블로킹층(14)-
- [0095] 본 발명에 있어서는, 광전 변환 소자(10A~10C)와 같이, 바람직하게는, 투명 전극(11b)의 표면에, 즉, 도전성 지지체(11)와, 다공질층(12), 감광층(13) 또는 정공 수송층(3) 등의 사이에, 블로킹층(14)을 갖고 있다.
- [0096] 광전 변환 소자 및 태양 전지에 있어서, 예를 들면 감광층(13) 또는 정공 수송층(3)과, 투명 전극(11b)이 전기적으로 접촉되면 역전류를 발생시킨다. 블로킹층(14)은, 이 역전류를 방지하는 기능을 한다. 블로킹층(14)은 단락 방지층이라고도 한다.
- [0097] 이 블로킹층은, 광전 변환 소자가 전자 수송층을 갖는 경우에도 마련되어도 된다. 예를 들면, 광전 변환 소자(10D)의 경우, 도전성 지지체(11)와 전자 수송층(15)의 사이에 마련되어도 되고, 광전 변환 소자(10E)의 경우, 제2 전극(2)과 전자 수송층(4)의 사이에 마련되어도 된다.
- [0098] 블로킹층(14)을 형성하는 재료는, 상기 기능을 이룰 수 있는 재료이면 특별히 한정되지 않지만, 가시광을 투과하는 물질로서, 도전성 지지체(11)(투명 전극(11b))에 대한 절연성 물질인 것이 바람직하다. "도전성 지지체(11)(투명 전극(11b))에 대한 절연성 물질"이란, 구체적으로는, 전도대의 에너지 준위가, 도전성 지지체(11)를 형성하는 재료(투명 전극(11b))을 형성하는 금속 산화물)의 전도대의 에너지 준위 이상이며, 또한 다공질층(12)을 구성하는 재료의 전도대나 광흡수체의 기저 상태의 에너지 준위보다 낮은 화합물(n형 반도체 화합물)을 말한다.
- [0099] 블로킹층(14)을 형성하는 재료는, 예를 들면 산화 규소, 산화 마그네슘, 산화 알루미늄, 탄산 칼슘, 폴리바이닐 알코올, 폴리우레테인 등을 들 수 있다. 또, 일반적으로 광전 변환 재료에 이용되는 재료여도 되고, 예를 들면 산화 타이타늄, 산화 주석, 산화 나이오븀, 산화 텅스텐 등도 들 수 있다. 그 중에서도, 산화 타이타늄, 산화 주석, 산화 마그네슘, 산화 알루미늄 등이 바람직하다.
- [0100] 블로킹층(14)의 막두께는, 0.001~10 μm 가 바람직하고, 0.005~1 μm 가 더 바람직하며, 0.01~0.1 μm 가 특히 바람직하다.
- [0101] 본 발명에 있어서, 각층의 막두께는, 주사형 전자 현미경(SEM) 등을 이용하여 광전 변환 소자(10)의 단면을 관

찰함으로써, 측정할 수 있다.

[0102] -다공질층(12)-

[0103] 본 발명에 있어서, 광전 변환 소자(10A 및 10B)와 같이, 바람직하게는, 투명 전극(11b) 상에 다공질층(12)을 갖고 있다. 블로킹층(14)을 갖고 있는 경우, 다공질층(12)은 블로킹층(14) 상에 형성되는 것이 바람직하다.

[0104] 다공질층(12)은, 표면에 감광층(13)을 담지하는 스캐폴드로서 기능하는 층이다. 태양 전지에 있어서, 광흡수 효율을 높이기 위해서는, 적어도 태양광 등의 광을 받는 부분의 표면적을 크게 하는 것이 바람직하고, 다공질층(12)의 전체로서의 표면적을 크게 하는 것이 바람직하다.

[0105] 다공질층(12)은, 다공질층(12)을 형성하는 재료의 미립자가 퇴적 또는 밀착하여 이루어지는, 미세 구멍을 갖는 미립자층인 것이 바람직하다. 다공질층(12)은, 2종 이상의 다미립자가 퇴적하여 이루어지는 미립자층이어도 된다. 다공질층(12)이 미세 구멍을 갖는 미립자층이면, 광흡수체의 담지량(흡착량)을 증량시킬 수 있다.

[0106] 다공질층(12)의 표면적을 크게 하기 위해서는, 다공질층(12)을 구성하는 각각의 미립자의 표면적을 크게 하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는, 다공질층(12)을 형성하는 미립자를 도전성 지지체(11) 등에 도설한 상태에서, 이 미립자의 표면적이 투영 면적에 대하여 10배 이상인 것이 바람직하고, 100배 이상인 것이 보다 바람직하다. 이 상한에는 특별히 제한은 없지만, 통상 5000배 정도이다. 다공질층(12)을 형성하는 미립자의 입경은, 투영 면적을 원으로 환산했을 때의 직경을 이용한 평균 입경에 있어서, 1차 입자로서 0.001~1 μ m가 바람직하다. 미립자의 분산물을 이용하여 다공질층(12)을 형성하는 경우, 미립자의 상기 평균 입경은, 분산물의 평균 입경으로서 0.01~100 μ m가 바람직하다.

[0107] 다공질층(12)을 형성하는 재료는, 도전성에 관해서는 특별히 한정되지 않으며, 절연체(절연성의 재료)여도 되고, 도전성의 재료 또는 반도체(반도전성의 재료)여도 된다.

[0108] 다공질층(12)을 형성하는 재료로서는, 예를 들면 금속의 칼코제나이드(예를 들면 산화물, 황화물, 셀레늄화물 등), 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 화합물(후술하는 광흡수체를 제외함), 규소의 산화물(예를 들면, 이산화 규소, 제올라이트), 또는 카본 나노튜브(카본 나노와이어 및 카본 나노로드 등을 포함함)를 이용할 수 있다.

[0109] 금속의 칼코제나이드로서는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 타이타늄, 주석, 아연, 텅스텐, 지르코늄, 하프늄, 스트론튬, 인듐, 세륨, 이트륨, 란타넘, 바나듐, 나이오븀, 알루미늄 또는 탄탈럼의 각 산화물, 황화 카드뮴, 셀레늄화 카드뮴 등을 들 수 있다. 금속의 칼코제나이드의 결정 구조로서, 아나타제형, 브루카이트형 또는 루틸형을 들 수 있고, 아나타제형, 브루카이트형이 바람직하다.

[0110] 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 전이금속 산화물 등을 들 수 있다. 예를 들면, 타이타늄산 스트론튬, 타이타늄산 칼슘, 타이타늄산 바륨, 타이타늄산 납, 지르코늄산 바륨, 타타르산 바륨, 지르코늄산 납, 지르코늄산 스트론튬, 탄탈럼산 스트론튬, 나이오븀산 칼륨, 철산 비스무트, 타이타늄산 스트론튬바륨, 타이타늄산 바륨란타넘, 타이타늄산 칼슘, 타이타늄산 나트륨, 타이타늄산 비스무트를 들 수 있다. 그 중에서도, 타이타늄산 스트론튬, 타이타늄산 칼슘 등이 바람직하다.

[0111] 카본 나노튜브는, 탄소막(그래핀 시트)을 통형으로 등글게 한 형상을 갖는다. 카본 나노튜브는, 1매의 그래핀 시트가 원통형으로 감긴 단층 카본 나노튜브(SWCNT), 2매의 그래핀 시트가 동심원형으로 감긴 2층 카본 나노튜브(DWCNT), 복수의 그래핀 시트가 동심원형으로 감긴 다층 카본 나노튜브(MWCNT)로 분류된다. 다공질층(12)으로서, 어느 카본 나노튜브도 특별히 한정되지 않고, 이용할 수 있다.

[0112] 다공질층(12)을 형성하는 재료는, 그 중에서도, 타이타늄, 주석, 아연, 지르코늄, 알루미늄 혹은 규소의 산화물, 또는 카본 나노튜브가 바람직하고, 산화 타이타늄 또는 산화 알루미늄이 더 바람직하다.

[0113] 다공질층(12)은, 상술한 금속의 칼코제나이드, 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 화합물, 규소의 산화물 및 카본 나노튜브 중 적어도 1종으로 형성되어 있으면 되고, 복수 종으로 형성되어 있어도 된다.

[0114] 다공질층(12)의 막두께는, 특별히 한정되지 않지만, 통상 0.1~100 μ m의 범위이며, 태양 전지로서 이용하는 경우는, 0.1~50 μ m가 바람직하고, 0.2~30 μ m가 보다 바람직하다.

[0115] -전자 수송층(15)-

[0116] 본 발명에 있어서, 광전 변환 소자(10D)와 같이, 바람직하게는, 투명 전극(11b)의 표면에 전자 수송층(15)을 갖고 있다.

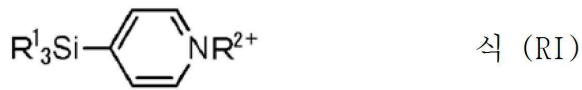
- [0117] 전자 수송층(15)은, 감광층(13)에서 발생한 전자를 도전성 지지체(11)로 수송하는 기능을 갖는다. 전자 수송층(15)은, 이 기능을 발휘할 수 있는 전자 수송 재료로 형성된다. 전자 수송 재료로서는, 특별히 한정되지 않지만, 유기 재료(유기 전자 수송 재료)가 바람직하다. 유기 전자 수송 재료로서는, [6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester(PCBM) 등의 풀러렌 화합물, 페릴렌테트라카복시다이이미드(PTCDI) 등의 페릴렌 화합물, 그 외, 테트라사이아노퀴노다이메테인(TCNQ) 등의 저분자 화합물, 또는 고분자 화합물 등을 들 수 있다.
- [0118] 전자 수송층(15)의 막두께는, 특별히 한정되지 않지만, 0.001~10 μm가 바람직하고, 0.01~1 μm가 보다 바람직하다.
- [0119] -정공 수송층(16)-
- [0120] 본 발명에 있어서는, 광전 변환 소자(10E)와 같이, 바람직하게는, 투명 전극(11b)의 표면에 정공 수송층(16)을 갖고 있다.
- [0121] 정공 수송층(16)은, 형성되는 위치가 다른 것 이외에는, 후술하는 정공 수송층(3)과 동일하다.
- [0122] -감광층(광흡수층)(13)-
- [0123] 감광층(13)은, 바람직하게는, 후술하는 페로브스카이트 화합물이, 광흡수제로서 다공질층(12)(광전 변환 소자(10A 및 10B)), 혹은 블로킹층(14)(광전 변환 소자(10C)), 전자 수송층(15)(광전 변환 소자(10D)), 또는 정공 수송층(16)(광전 변환 소자(10E))의 각층의 표면(감광층(13)이 마련되는 표면이 요철인 경우의 내표면을 포함함)에 마련된다.
- [0124] 본 발명에 있어서, 광흡수제는, 후술하는 페로브스카이트 화합물을 적어도 1종 함유하고 있으면 되고, 2종 이상의 페로브스카이트 화합물을 함유해도 된다.
- [0125] 감광층(13)은, 단층이어도 되고 2층 이상의 적층이어도 된다. 감광층(13)이 2층 이상의 적층 구조인 경우, 서로 다른 광흡수제로 이루어지는 층을 적층해도 되고, 또 감광층과 감광층의 사이에 정공 수송 재료를 포함하는 중간층을 적층해도 된다.
- [0126] 감광층(13)을 도전성 지지체(11) 상에 갖는 형태는, 상술한 바와 같다. 감광층(13)은, 바람직하게는, 여기된 전자가 도전성 지지체(11)에 흐르도록, 상기 각층의 표면에 마련된다. 이때, 감광층(13)은, 상기 각층의 표면 전체에 마련되어 있어도 되고, 그 표면의 일부에 마련되어 있어도 된다.
- [0127] 감광층(13)의 막두께는, 도전성 지지체(11) 상에 감광층(13)을 갖는 양태에 따라 적절히 설정되며, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 감광층(13)의 막두께(다공질층(12)을 갖는 경우, 다공질층(12)의 막두께와의 합계 막두께)는, 0.1~100 μm가 바람직하고, 0.1~50 μm가 더 바람직하며, 0.2~30 μm가 특히 바람직하다.
- [0128] 본 발명에 있어서, 감광층을 두꺼운 막형으로 마련하는 경우(감광층(13B 및 13C)), 이 감광층에 포함되는 광흡수제는 정공 수송 재료로서 기능하는 경우도 있다.
- [0129] [감광층의 광흡수제]
- [0130] 감광층(13)은, 광흡수제로서, 유기 양이온과, 주기표 제1족 원소 이외의 금속 원자의 양이온과, 음이온을 갖는 페로브스카이트 화합물을 포함한다.
- [0131] 본 발명에 이용하는 페로브스카이트 화합물을 구성하는 상기 유기 양이온은, 실릴기를 갖는 유기 양이온을 포함한다. 페로브스카이트 화합물이, 그 결정 구조 중에 실릴기를 갖는 유기 양이온을 가짐으로써, 얻어지는 광전 변환 소자의 내습성을 크게 높일 수 있다. 그 이유는 확실하지 않지만, 실릴기가 소수성 성분이 되어, 수분에 대한 배리어 작용을 효과적으로 발현하기 때문이라고 추정된다. 이 실릴기를 갖는 유기 양이온은, 하기 식 (1)로 나타나는 것이 바람직하다.
- [0132] $R^1_3Si-L-NR^2_3$ 식 (1)
- [0133] 식 (1) 중, R¹은 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기 및 지방족 헤테로환기로부터 선택되는 기를 나타낸다.
- [0134] R¹로서 채용할 수 있는 알킬기는, 직쇄 알킬기 및 분기 알킬기를 포함한다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~18이 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다. 이 알킬기의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면 메틸,

에틸, 프로필, 아이소프로필, n-부틸, t-부틸, 펜틸, 및 헥실을 들 수 있다.

- [0135] 식 (1)에 있어서는, Si 원자에 연결되고, 인접하여 존재하는 2개의 R^1 은 서로 연결되어 환을 형성해도 된다. 이 경우, 형성된 환은, 환 구성 원자로서 헤테로 원자를 가져도 된다.
- [0136] R^1 로서 채용할 수 있는 사이클로알킬기는, 그 탄소수가 3~8인 것이 바람직하다. 이 사이클로알킬기의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 및 사이클로헥실을 들 수 있다.
- [0137] R^1 로서 채용할 수 있는 알켄일기는, 직쇄 알켄일기 및 분기 알켄일기를 포함한다. 이 알켄일기의 탄소수는 바람직하게는 2~18, 보다 바람직하게는 2~7, 더 바람직하게는 2~5이다. 이 알켄일기의 바람직한 구체예로서, 예를 들면 바이닐, 알릴, 뷰텐일 및 헥센일을 들 수 있다.
- [0138] R^1 로서 채용할 수 있는 알카인일기는, 직쇄 알카인일기 및 분기 알카인일기를 포함한다. 이 알카인일기의 탄소수는 바람직하게는 2~18, 보다 바람직하게는 2~7, 더 바람직하게는 2~5이다. 이 알카인일기의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면 에타인일, 뷰타인일 및 헥사인일을 들 수 있다.
- [0139] R^1 로서 채용할 수 있는 알콕시기는, 직쇄 알콕시기 및 분기 알콕시기를 포함한다. 알콕시기의 알킬 부분은, 상술한 R^1 로서 채용할 수 있는 알킬기와 동의이며, 바람직한 형태도 동일하다.
- [0140] R^1 로서 채용할 수 있는 아릴기는, 그 탄소수가 6~14인 것이 바람직하다. 이 아릴기의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면 페닐 및 나프틸을 들 수 있고, 페닐이 더 바람직하다.
- [0141] R^1 로서 채용할 수 있는 헤테로아릴기는, 방향족 헤테로환만으로 이루어지는 기와, 방향족 헤테로환에 다른 환, 예를 들면 방향족, 지방족환이나 헤테로환이 축합된 축합 헤테로환으로 이루어지는 기를 포함한다.
- [0142] 방향족 헤테로환을 구성하는 환 구성 헤테로 원자로서는, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자가 바람직하다. 또, 방향족 헤테로환의 환원수로서는, 5원환 또는 6원환이 바람직하다.
- [0143] 5원환의 방향족 헤테로환 및 5원환의 방향족 헤테로환을 포함하는 축합 헤테로환으로서, 예를 들면 피롤환, 이미다졸환, 피라졸환, 옥사졸환, 싸이아졸환, 트리아졸환, 퓨란환, 싸이오펜환, 벤즈이미다졸환, 벤즈옥사졸환, 벤조싸이아졸환, 인돌린환, 및 인다졸환을 들 수 있다. 또, 6원환의 방향족 헤테로환 및 6원환의 방향족 헤테로환을 포함하는 축합 헤테로환으로서, 예를 들면 피리딘환, 피리미딘환, 피라진환, 트리아진환, 퀴놀린환, 및 퀴나졸린환을 들 수 있다.
- [0144] R^1 로서 채용할 수 있는 지방족 헤테로환기는, 그 탄소수가 0~24인 것이 바람직하고, 1~18인 것이 보다 바람직하다. 이 지방족 헤테로환기의 지방족 헤테로환의 바람직한 구체예로서는, 피롤리딘환, 옥솔레인환, 싸이올레인환, 피페리딘환, 옥세인환, 싸이에인환, 피페라진환, 모폴린환, 퀴누클리딘환, 아제티딘환, 옥세테인환, 아지리딘환, 다이옥세인환, 펜타메틸렌설파이드환 등을 들 수 있다.
- [0145] R^1 은 치환기를 더 가져도 되고, 이 치환기의 예로서는, 상술한 R^1 로서 채용할 수 있는 치환기를 들 수 있다. 또, R^1 이 가질 수 있는 치환기는, 식 (1) 중의 $-L-NR_3^+$ 인 것도 바람직하다.
- [0146] R^1 은, 수분에 대한 배리어 작용을 보다 효과적으로 발현하는 관점에서, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기가 바람직하고, 알킬기가 보다 바람직하다.
- [0147] 식 (1) 중, R^2 는, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기 및 지방족 헤테로환기로부터 선택되는 기를 나타낸다.
- [0148] R^2 로서 채용할 수 있는 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기 및 지방족 헤테로환기는, 각각 상기 R^1 로서 채용할 수 있는 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기 및 지방족 헤테로환기와 동의이며, 바람직한 형태도 동일하다. N 원자에 연결되고, 인접하여 존재하는 2개의 R^2 는 서로 연결되어 환을 형성해도 된다. 이 경우, 형성된 환은, 환 구성 원자로서 헤테로 원자를 가져도 된다.

- [0149] R^2 는, 수소 원자 또는 알킬기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.
- [0150] 식 (1) 중, L은 2가의 연결기이다. L은, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기, 알카인일렌기, 아릴렌기, 헤테로아릴렌기, -O-, -S-, 및 $-NR^L$ -로부터 선택되는 2가의 연결기, 또는 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기, 알카인일렌기, 아릴렌기, 헤테로아릴렌기, -O-, -S-, 및 $-NR^L$ -로부터 선택되는 2가의 연결기를 조합하여 이루어지는 2가의 연결기가 바람직하다. R^1 은 수소 원자 또는 알킬기이고, 이 알킬기는, 상술한 R^1 로서 채용할 수 있는 알킬기와 동의어이며, 바람직한 형태도 동일하다.
- [0151] L 또는 L의 일부로서 채용할 수 있는 상기 알킬렌기는, 직쇄 알킬렌기 및 분기 알킬렌기를 포함한다. 이 알킬렌기의 탄소수는, 1~20이 바람직하고, 1~15가 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직하고, 1~5가 더 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다. 이 알킬렌기의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 뷰틸렌, 펜틸렌 및 헥실렌을 들 수 있다.
- [0152] L 또는 L의 일부로서 채용할 수 있는 상기 사이클로알킬렌기는, 그 탄소수가 3~8인 것이 바람직하다. 이 사이클로알킬렌기의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면 사이클로프로필렌, 사이클로펜틸렌 및 사이클로헥실렌을 들 수 있다.
- [0153] L 또는 L의 일부로서 채용할 수 있는 알켄일렌기는, 직쇄 알켄일렌기 및 분기 알켄일렌기를 포함한다. 이 알켄일렌기의 탄소수는, 2~20이 바람직하고, 2~15가 보다 바람직하며, 2~10이 더 바람직하고, 2~5가 더 바람직하며, 2~3이 더 바람직하다.
- [0154] L 또는 L의 일부로서 채용할 수 있는 알카인일렌기는, 직쇄 알카인일렌기 및 분기 알카인일렌기를 포함한다. 이 알카인일렌기의 탄소수는, 2~20이 바람직하고, 2~15가 보다 바람직하며, 2~10이 더 바람직하고, 2~5가 더 바람직하며, 2~4가 특히 바람직하다.
- [0155] L 또는 L의 일부로서 채용할 수 있는 아릴렌기는, 그 탄소수가 6~14인 것이 바람직하다. 이 아릴렌기는 바람직하게는 페닐렌 또는 나프틸렌이며, 더 바람직하게는 페닐렌이다.
- [0156] L 또는 L의 일부로서 채용할 수 있는 헤테로아릴렌기는, 그 탄소수가 0~24인 것이 바람직하고, 1~18인 것이 보다 바람직하다. 이 헤테로아릴렌기를 구성하는 환으로서, 5원환의 방향족 헤테로환 혹은 5원환의 방향족 헤테로환을 포함하는 축합 헤테로환, 또는 6원환의 방향족 헤테로환 혹은 6원환의 방향족 헤테로환을 포함하는 축합 헤테로환이 바람직하다. 이 5원환의 방향족 헤테로환 및 5원환의 방향족 헤테로환을 포함하는 축합 헤테로환과, 6원환의 방향족 헤테로환 및 6원환의 방향족 헤테로환을 포함하는 축합 헤테로환의 바람직한 예는, 상기 R^1 로서 채용할 수 있는 헤테로아릴기로 설명한 5원환의 방향족 헤테로환 및 5원환의 방향족 헤테로환을 포함하는 축합 헤테로환과, 6원환의 방향족 헤테로환 및 6원환의 방향족 헤테로환을 포함하는 축합 헤테로환의 바람직한 형태와 동일하다.
- [0157] 그 중에서도, L은, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기, 알카인일렌기, 아릴렌기 혹은 헤테로아릴렌기이거나, 또는 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기, 알카인일렌기, 아릴렌기 및 헤테로아릴렌기로부터 선택되는 2종 이상(바람직하게는 2종)의 기를 조합하여 이루어지는 2가의 연결기가 바람직하다. L은 보다 바람직하게는, 알킬렌기 혹은 아릴렌기이거나, 또는 알킬렌기 및 아릴렌기를 조합하여 이루어지는 2가의 연결기이다.
- [0158] 상기 식 (1)로 나타나는 실릴기를 갖는 유기 양이온이, 상기 L 중에 알킬렌기를 갖는 경우, 이 알킬렌기에 의하여 상기 L과 상기 NR_3^{2+} 가 연결되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 상기 식 (1)로 나타나는 실릴기를 갖는 유기 양이온이, 상기 L 중에 알킬렌기를 갖는 경우에는, 이 유기 양이온은 $R^1_3Si-L^1-L^2-NR_3^{2+}$ 로 나타나는 것이 바람직하다. 여기에서, L^1 은 단결합, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기, 알카인일렌기, 아릴렌기, 헤테로아릴렌기, -O-, -S-, 및 $-NR^L$ -로부터 선택되는 2가의 연결기를 나타내고, L^2 는 알킬렌기를 나타낸다. R^1 , R^2 및 R^L 은, 각각 상기에서 설명한 R^1 , R^2 및 R^L 과 동의어이며, 바람직한 형태도 동일하다. 또, 알킬렌기 L^2 의 바람직한 형태는, 상술한 L로서 채용할 수 있는 알킬렌기의 바람직한 형태와 동일하다.
- [0159] 상기의 실릴기를 갖는 유기 양이온은, 상기 식 (1)로 나타나는 유기 양이온 외에, 하기 식 (RI)로 나타나는 유기 양이온도 바람직하다.

[0160] [화학식 1]

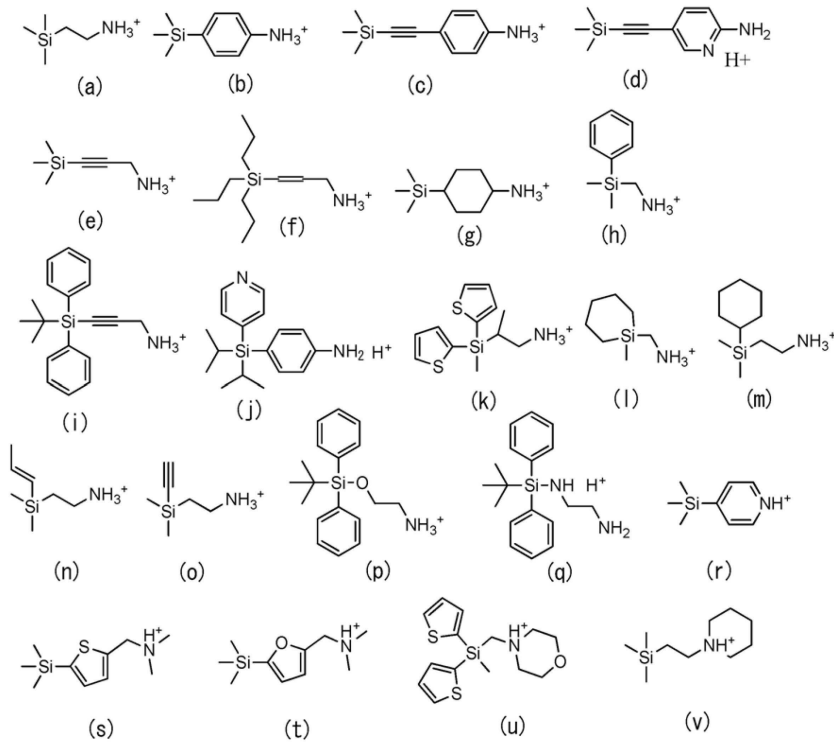


[0161]

[0162] 식 (RI) 중, R^1 및 R^2 는, 각각 상기 식 (1)에 있어서의 R^1 및 R^2 와 동의이며, 바람직한 형태도 동일하다.

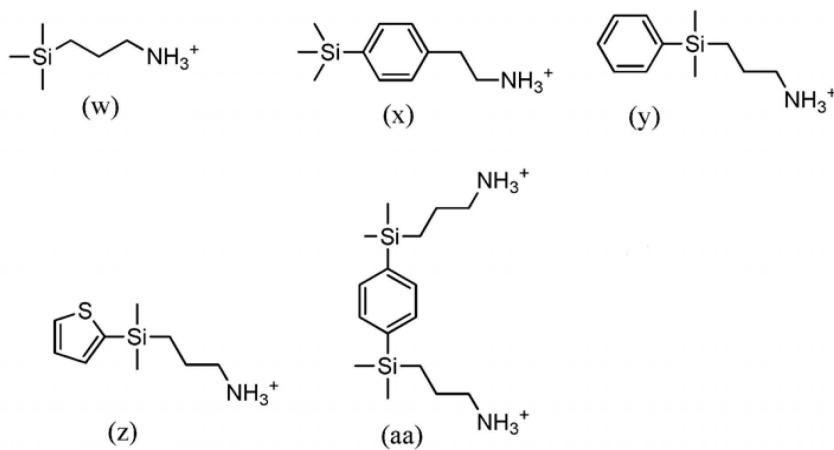
[0163] 이하에, 본 발명에 이용하는 페로브스카이트 화합물이 가질 수 있는, 실릴기를 갖는 유기 양이온의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 본 명세서에 있어서, 구조식 중의 "Bu"는 뷰틸을, "Me"는 메틸을 나타낸다.

[0164] [화학식 2]



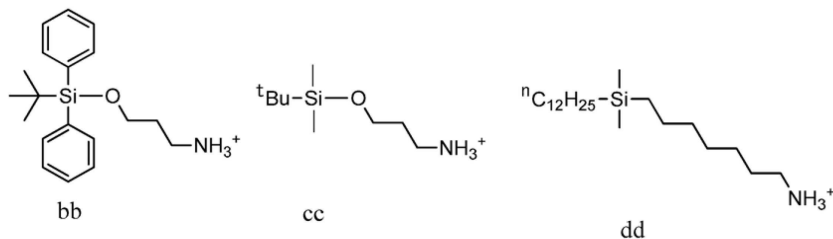
[0165]

[0166] [화학식 3]



[0167]

[0168] [화학식 4]



[0169]

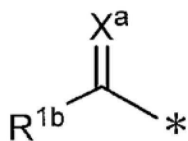
[0170] 본 발명에 이용하는 페로브스카이트 화합물을 구성하는 상기 유기 양이온은, 실릴기를 갖는 유기 양이온 외에, 실릴기를 갖지 않는 유기 양이온을 포함하는 것이 바람직하다. 실릴기를 갖지 않는 유기 양이온은, 하기 식 (2)로 나타나는 유기 양이온이 바람직하다.

[0171] $R^A-NH_3^+$ 식 (2)

[0172] 식 (2) 중, R^A 는 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기 또는 하기 식 (3)으로 나타낼 수 있는 기가 바람직하다. 그 중에서도, 알킬기, 하기 식 (3)으로 나타낼 수 있는 기가 보다 바람직하고, 알킬기가 더 바람직하다.

[0173] R^A 로서 채용할 수 있는 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 및 헤테로아릴기는, 각각 상기 식 (1)의 R^1 이 채용할 수 있는 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 및 헤테로아릴기와 동의어이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0174] [화학식 5]



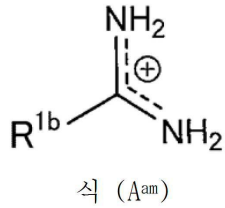
식 (3)

[0175]

[0176] 식 중, X^a 는 NR^{1c} , 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다. R^{1b} 및 R^{1c} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. *는 식 (2)의 N 원자와의 결합 위치를 나타낸다.

[0177] 본 발명에 있어서, 실릴기를 갖지 않는 유기 양이온이, 상기 식 (2) 중의 R^A 와 NH_3^+ 가 결합하여 이루어지는 유기 암모늄 양이온인 경우, 이 유기 암모늄 양이온은 공명 구조를 취할 수 있다. 예를 들면, 상기 식 (3)으로 나타낼 수 있는 기에 있어서 X^a 가 $NH(R^{1c})$ 가 수소 원자)인 경우, 유기 양이온은, 상기 식 (3)으로 나타낼 수 있는 기와 NH_3^+ 가 결합하여 이루어지는 유기 암모늄 양이온에 더하여, 이 유기 암모늄 양이온의 공명 구조의 하나인 유기 아미디늄 양이온도 포함한다. 이 유기 아미디늄 양이온으로서, 하기 식 (A^{am})으로 나타나는 양이온을 들 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서, 하기 식 (A^{am})으로 나타나는 양이온을 편의상, " $R^{1b}C(=NH)-NH_3^+$ "이라고 표기하는 경우가 있다.

[0178] [화학식 6]



[0179]

[0180] 식 (3)으로 나타낼 수 있는 기에 있어서, X^a는 NR^{1c}, 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, NR^{1c}가 바람직하다. 여기에서, R^{1c}는, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기 또는 헤테로아릴기가 바람직하며, 수소 원자가 더 바람직하다.

[0181] R^{1b}는, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 수소 원자가 바람직하다. R^{1b}로서 채용할 수 있는 치환기는, 아미노기, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 들 수 있다.

[0182] R^{1b} 및 R^{1c}가 각각 채용할 수 있는, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기 및 헤테로아릴기는, 각각 상기 식 (1)에 있어서의 R¹로서 채용할 수 있는 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기 및 헤테로아릴기와 동의이며, 바람직한 형태도 동일하다.

[0183] 식 (3)으로 나타낼 수 있는 기로서는, (싸이오)아실기, (싸이오)카바모일기, 이미도일기 또는 아미디노기를 들 수 있다.

[0184] (싸이오)아실기는, 아실기 및 싸이오아실기를 포함한다. 아실기는, 총 탄소수가 1~7인 아실기가 바람직하고, 예를 들면 폼일, 아세틸(CH₃C(=O)-), 프로피온일, 헥산오일 등을 들 수 있다. 싸이오아실기는, 총 탄소수가 1~7인 싸이오아실기가 바람직하고, 예를 들면 싸이오폼일, 싸이오아세틸(CH₃C(=S)-), 싸이오프로피온일 등을 들 수 있다.

[0185] (싸이오)카바모일기는, 카바모일기(H₂NC(=O)-) 및 싸이오카바모일기(H₂NC(=S)-)를 포함한다.

[0186] 이미도일기는, R^{1b}-C(=NR^{1c})-로 나타나는 기이며, R^{1b} 및 R^{1c}는 각각 수소 원자 또는 알킬기가 바람직하고, 알킬기는 상기 R¹의 알킬기와 동의인 것이 보다 바람직하다. 예를 들면, 폼이미도일(HC(=NH)-), 아세트이미도일(CH₃C(=NH)-), 프로피온이미도일(CH₃CH₂C(=NH)-) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폼이미도일이 바람직하다.

[0187] 식 (3)으로 나타낼 수 있는 기로서의 아미디노기는, 상기 이미도일기의 R^{1b}가 아미노기이며 R^{1c}가 수소 원자인 구조(-C(=NH)NH₂)를 갖는다.

[0188] 본 발명에 이용하는 페로브스카이트 화합물의 결정 구조 중, 실릴기를 갖는 유기 양이온에 대한 실릴기를 갖지 않는 유기 양이온의 몰비는, 하기 수학식 (i)을 충족시키는 것이 바람직하고, 수학식 (ii)를 충족시키는 것이 보다 바람직하며, 수학식 (iii)을 충족시키는 것이 더 바람직하다.

[0189] 수학식 (i)

[0190] $4 \leq [\text{실릴기를 갖지 않는 유기 양이온}] / [\text{실릴기를 갖는 유기 양이온}] \leq 999$

[0191] 수학식 (ii)

[0192] $19 \leq [\text{실릴기를 갖지 않는 유기 양이온}] / [\text{실릴기를 갖는 유기 양이온}] \leq 499$

[0193] 수학식 (iii)

[0194] $49 \leq [\text{실릴기를 갖지 않는 유기 양이온}] / [\text{실릴기를 갖는 유기 양이온}] \leq 199$

[0195] 실릴기를 갖는 유기 양이온에 대한 실릴기를 갖지 않는 유기 양이온의 몰비가 상기 식을 충족시킴으로써, 광전 변환 소자의 내습성을 보다 높일 수 있다.

- [0196] 본 발명에 이용하는 페로브스카이트 화합물은, 그 결정 구조 중에, 주기표 제1족 원소 이외의 금속 원자의 양이온을 갖는다. 주기표 제1족 원소 이외의 금속 원자로서는, 예를 들면 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 니켈(Ni), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 팔라듐(Pd), 저마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 이터븀(Yb), 유로퓸(Eu), 인듐(In), 타이타늄(Ti), 비스무트(Bi) 등의 금속 원자를 들 수 있으며, 그 중에서도, Pb 원자, Cu 원자, Ge 원자 및 Sn 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하고, Pb 원자 또는 Sn 원자가 더 바람직하며, Pb 원자인 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 이용하는 페로브스카이트 화합물은, 그 결정 구조 중에 주기표 제1족 원소 이외의 금속 원자의 양이온을 1종 가져도 되고 2종 이상 가져도 된다. 주기표 제1족 원소 이외의 금속 원자의 양이온을 2종 이상 갖는 경우에는, Pb 원자 및 Sn 원자의 2종을 갖는 것이 바람직하다. 페로브스카이트 화합물이 주기표 제1족 원소 이외의 금속 원자의 양이온을 2종 이상 갖는 경우, 이들 2종 이상의 양이온의 존재 비율은 특별히 한정되지 않는다.
- [0197] 본 발명에 이용하는 페로브스카이트 화합물을 구성하는 음이온은, 단원자 음이온이어도 되고, 다원자 음이온이어도 된다. 단원자 음이온으로서는 할로젠 원자의 음이온을 들 수 있다. 또, 다원자 음이온의 바람직한 예로서는, NCS^- , NCO^- , HO^- , NO_3^- 및 COO^- 를 들 수 있다. 그 중에서도, 페로브스카이트 화합물을 구성하는 음이온은 할로젠 원자의 음이온인 것이 바람직하다. 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자를 들 수 있고, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자가 바람직하다.
- [0198] 본 발명에 이용하는 페로브스카이트 화합물을 구성하는 음이온은, 1종의 음이온이어도 되고 2종 이상의 음이온이어도 된다. 페로브스카이트 화합물을 구성하는 음이온이 1종인 경우, 아이오딘 원자의 음이온이 바람직하다. 또, 페로브스카이트 화합물을 구성하는 음이온이 2종 이상인 경우, 2종 이상의 할로젠 원자의 음이온을 갖는 형태가 바람직하고, 그 중에서도, 염소 원자의 음이온 및 아이오딘 원자의 음이온의 2종을 갖는 형태가 보다 바람직하다. 페로브스카이트 화합물이 2종 이상의 음이온을 갖는 경우, 그 비율에 특별히 제한은 없다.
- [0199] 본 발명에 이용하는 페로브스카이트 화합물은, 그 구조 중에, 주기표 제1족 원소의 양이온을 가져도 된다. 이 주기표 제1족 원소의 양이온으로서, 리튬 이온(Li^+), 나트륨 이온(Na^+), 칼륨 이온(K^+) 및 세슘 이온(Cs^+)이 바람직하고, 그 중에서도, Cs^+ 가 보다 바람직하다.
- [0200] 본 발명에 이용하는 페로브스카이트 화합물은, 상기의 각 구성 이온을 갖는 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는다. 본 발명에 이용하는 페로브스카이트 화합물은 하기 식 (I)로 나타나는 페로브스카이트 화합물이 바람직하다.
- [0201] $\text{A}_a\text{M}_m\text{X}_x$ 식 (I)
- [0202] 식 중, A는 주기표 제1족 원소 또는 양이온성 유기기를 나타낸다. M은 주기표 제1족 원소 이외의 금속 원자를 나타낸다. X는 음이온성 원자 또는 음이온성 원자군을 나타낸다.
- [0203] a는 1 또는 2를 나타내고, m은 1을 나타내며, a, m 및 x는 $a+2m=x$ 를 충족시킨다.
- [0204] 본 명세서에 있어서, 양이온성 유기기란, 페로브스카이트형 결정 구조에 있어서 양이온으로서 존재하는 유기기를 의미하고, 음이온성 원자란, 페로브스카이트형 결정 구조에 있어서 단원자 음이온으로서 존재하는 원자를 의미하며, 음이온성 원자군이란, 페로브스카이트형 결정 구조에 있어서 다원자 음이온으로서 존재하는 원자군을 의미한다.
- [0205] 식 (I)에 있어서, 주기표 제1족 원소 A는, 페로브스카이트형 결정 구조 중에 있어서 양이온으로서 존재한다.
- [0206] 식 (I)에 있어서, 양이온성 유기기 A는, 페로브스카이트형 결정 구조 중에 있어서 상술한 유기 양이온으로서 존재한다.
- [0207] 식 (I)에 있어서, 금속 원자 M은, 페로브스카이트형 결정 구조 중에 있어서, 상술한 주기표 제1족 원소 이외의 금속 원자의 양이온으로서 존재하고 있다.
- [0208] 식 (I)에 있어서, 음이온성 원자 X는, 페로브스카이트형 결정 구조 중에 있어서, 상술한 단원자 음이온으로서 존재한다.
- [0209] 식 (I)에 있어서, 음이온성 원자군 X는, 페로브스카이트형 결정 구조 중에 있어서, 상술한 다원자 음이온으로서 존재한다.

- [0210] 식 (I)로 나타나는 페로브스카이트 화합물에 있어서, A의 적어도 일부는, 실릴기를 갖는 양이온성 유기기이다.
- [0211] 본 발명에 이용하는 페로브스카이트 화합물은, 상기 식 (I) 중의 a가 1인 페로브스카이트 화합물과, a가 2인 페로브스카이트 화합물의 혼합물이어도 된다.
- [0212] 페로브스카이트 화합물은, MX₂와 AX로 합성할 수 있다. 예를 들면, 상기 비특허문헌 1을 참조하여 페로브스카이트 화합물을 합성할 수 있다. 또, Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells", J. Am. Chem. Soc., 2009, 131(17), 6050-6051도 적절히 참조하여, 페로브스카이트 화합물을 합성할 수 있다.
- [0213] 본 발명에 이용하는 페로브스카이트 화합물은, 페로브스카이트 화합물을 구성하는 양이온의 총 몰량에 대하여, 상기 식 (1)로 나타나는 유기 양이온, 상기 식 (RI)로 나타나는 유기 양이온, 상기 식 (2)로 나타나는 유기 양이온, 및 주기표 제1족 원소 이외의 금속 원자의 양이온의 합계 몰량의 비율이 90~100몰%인 것이 바람직하고, 95~100몰%인 것이 보다 바람직하다. 또, 본 발명에 이용하는 페로브스카이트 화합물은, 페로브스카이트 화합물을 구성하는 음이온의 총 몰량에 대하여, 할로젠 원자의 음이온의 합계 몰량의 비율이 90~100몰%인 것이 바람직하고, 95~100몰%인 것이 보다 바람직하며, 98~100몰%인 것이 더 바람직하다.
- [0214] 광흡수체의 사용량은, 다공질층(12) 또는 블로킹층(14)의 표면 중 광이 입사하는 표면의 적어도 일부를 덮는 양이면 되고, 표면 전체를 덮는 양이 바람직하다.
- [0215] 감광층(13) 중, 페로브스카이트 화합물의 함유량은, 통상은 1~100질량%이다.
- [0216] <정공 수송층(3)>
- [0217] 본 발명의 광전 변환 소자는, 제1 전극과 제2 전극의 사이에 정공 수송층(3)을 갖는 것이 바람직하다.
- [0218] 정공 수송층(3)은, 광흡수체의 산화체에 전자를 보충하는 기능을 갖고, 바람직하게는 고체형의 층이다. 정공 수송층(3)은, 바람직하게는 제1 전극(1)의 감광층(13)과 제2 전극(2)의 사이에 마련된다.
- [0219] 정공 수송층(3)을 형성하는 정공 수송 재료는, 특별히 한정되지 않지만, CuI, CuNCS 등의 무기 재료, 및 일본 공개특허공보 2001-291534호의 단락 번호 0209~0212에 기재된 유기 정공 수송 재료 등을 들 수 있다. 유기 정공 수송 재료로서는, 바람직하게는, 폴리싸이오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤 및 폴리실레인 등의 도전성 고분자, 2개의 환이 C, Si 등 사면체 구조를 취하는 중심 원자를 공유하는 스파이로 화합물, 트리아릴아민 등의 방향족 아민 화합물, 트라이페닐렌 화합물, 합질소 복소환 화합물 또는 액정성 사이아노 화합물을 들 수 있다.
- [0220] 정공 수송 재료는, 용액 도포 가능하며 고체형이 되는 유기 정공 수송 재료가 바람직하고, 구체적으로는, 2,2',7,7'-테트라키스-(N,N-다이-p-메톡시페닐아민)-9,9-스파이로바이폴루오렌(Spiro-OMeTAD라고도 함), 폴리(3-헥실싸이오펜-2,5-다이일), 4-(다이에틸아미노)벤즈알데하이드다이페닐하이dra존, 폴리에틸렌다이옥시싸이오펜(PEDOT) 등을 들 수 있다.
- [0221] 정공 수송층(3)의 막두께는, 특별히 한정되지 않지만, 50 μm 이하가 바람직하고, 1nm~10 μm가 보다 바람직하며, 5nm~5 μm가 더 바람직하고, 10nm~1 μm가 특히 바람직하다.
- [0222] 본 발명에 있어서, 다공질층(12)을 갖는 경우, 다공질층(12)과 감광층(13)과 정공 수송층(3)의 합계 막두께는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 0.1~200 μm가 바람직하고, 0.1~50 μm가 보다 바람직하며, 0.2~5 μm가 더 바람직하다.
- [0223] <전자 수송층(4)>
- [0224] 본 발명에 있어서는, 광전 변환 소자(10E)와 같이, 바람직하게는, 감광층(13C)과 제2 전극(2)의 사이에 전자 수송층(4)을 갖고 있다.
- [0225] 전자 수송층(4)은, 전자의 수송체가 제2 전극인 점, 및 형성되는 위치가 다른 것 이외에는, 상기 전자 수송층(15)과 동일하다.
- [0226] <제2 전극(2)>
- [0227] 제2 전극(2)은, 태양 전지에 있어서 정극으로서 기능한다. 제2 전극(2)은, 도전성을 갖고 있으면 특별히 한정되지 않고, 통상, 도전성 지지체(11)와 동일한 구성으로 할 수 있다. 강도가 충분히 유지되는 경우는, 지지체(11a)는 반드시 필요하지는 않다.

- [0228] 제2 전극(2)의 구조로서는, 집전 효과가 높은 구조가 바람직하다. 감광층(13)에 광이 도달하기 위해서는, 도전성 지지체(11)와 제2 전극(2) 중 적어도 한쪽은 실질적으로 투명해야 한다. 본 발명의 태양 전지에 있어서는, 도전성 지지체(11)가 투명하여 태양광을 지지체(11a)측으로부터 입사시키는 것이 바람직하다. 이 경우, 제2 전극(2)은 광을 반사시키는 성질을 갖는 것이 더 바람직하다.
- [0229] 제2 전극(2)을 형성하는 재료로서는, 예를 들면 백금(Pt), 금(Au), 니켈(Ni), 구리(Cu), 은(Ag), 인듐(In), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 알루미늄(Al) 등의 금속, 상술한 도전성의 금속 산화물, 탄소 재료 및 전도성 고분자 등을 들 수 있다. 탄소 재료로서는, 탄소 원자끼리가 결합하여 이루어지는, 도전성을 갖는 재료이면 되고, 예를 들면 풀러렌, 카본 나노튜브, 그래파이트, 그래핀, 카본 블랙 등을 들 수 있다.
- [0230] 제2 전극(2)으로서, 금속 혹은 도전성의 금속 산화물의 박막(증착시켜 이루어지는 박막을 포함함), 또는 이 박막을 갖는 유리 기판 혹은 플라스틱 기판이 바람직하다. 유리 기판 혹은 플라스틱 기판으로서, 금 혹은 백금의 박막을 갖는 유리, 또는 백금을 증착한 유리가 바람직하다.
- [0231] 제2 전극(2)의 막두께는, 특별히 한정되지 않으며, 0.01~100 μ m가 바람직하고, 0.01~10 μ m가 더 바람직하며, 0.01~1 μ m가 특히 바람직하다.
- [0232] <그 외의 구성>
- [0233] 본 발명에서는, 제1 전극(1)과 제2 전극(2)의 접촉을 방지하기 위하여, 블로킹층(14) 등 대신에, 또는 블로킹층(14) 등과 함께, 스페이서나 세퍼레이터를 이용할 수도 있다.
- [0234] 또, 제2 전극(2)과 정공 수송층(3)의 사이에 정공 블로킹층을 마련해도 된다.
- [0235] <<태양 전지>>
- [0236] 본 발명의 태양 전지는, 본 발명의 광전 변환 소자를 이용하여 구성된다. 예를 들면 도 1~도 5에 나타나는 바와 같이, 외부 회로(6)를 마련하여 구성된 광전 변환 소자(10)를 태양 전지로서 이용할 수 있다. 제1 전극(1)(도전성 지지체(11)) 및 제2 전극(2)에 접속되는 외부 회로는, 공지의 것을 특별히 제한받지 않고, 이용할 수 있다.
- [0237] 본 발명의 태양 전지는, 구성물의 열화 및 증산 등을 방지하기 위하여, 측면을 폴리머나 접착제 등으로 밀봉하는 것이 바람직하다.
- [0238] <<광전 변환 소자 및 태양 전지의 제조 방법>>
- [0239] 본 발명의 광전 변환 소자 및 태양 전지는, 공지의 제조 방법, 예를 들면 비특허문헌 1 등에 기재된 방법에 준거하여, 제조할 수 있다.
- [0240] 이하에, 본 발명의 광전 변환 소자 및 태양 전지의 제조 방법을 간단하게 설명한다.
- [0241] 도전성 지지체(11)의 표면에, 목적에 따라, 블로킹층(14), 다공질층(12), 전자 수송층(15) 및 정공 수송층(16) 중 적어도 하나를 형성한다.
- [0242] 블로킹층(14)은, 예를 들면 상기 절연성 물질 또는 그 전구체 화합물 등을 함유하는 분산물을 도전성 지지체(11)의 표면에 도포하고, 소성하는 방법 또는 스프레이 열분해법 등에 의하여 형성할 수 있다.
- [0243] 다공질층(12)을 형성하는 재료는, 바람직하게는 미립자로서 이용되고, 더 바람직하게는 미립자를 함유하는 분산물로서 이용된다.
- [0244] 다공질층(12)을 형성하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 습식법, 건식법, 그 외의 방법(예를 들면, Chemical Review, 제110권, 6595페이지(2010년 간행)에 기재된 방법)을 들 수 있다. 이들 방법에 있어서, 도전성 지지체(11)의 표면 또는 블로킹층(14)의 표면에 분산물(페이스트)을 도포한 후에, 100~800 $^{\circ}$ C의 온도에서 10분~10시간 소성하는 것이 바람직하다. 이로써, 미립자끼리를 밀착시킬 수 있다.
- [0245] 소성을 복수 회 행하는 경우, 최후의 소성 이외의 소성의 온도(최후 이외의 소성 온도)를, 최후의 소성의 온도(최후의 소성 온도)보다 낮은 온도로 행하는 것이 좋다. 예를 들면, 산화 타이타늄 페이스트를 이용하는 경우, 최후 이외의 소성 온도를 50~300 $^{\circ}$ C의 범위 내로 설정할 수 있다. 또, 최후의 소성 온도를, 100~600 $^{\circ}$ C의 범위 내에 있어서, 최후 이외의 소성 온도보다 높아지도록 설정할 수 있다. 지지체(11a)로서 유리 지지체를 이용하는 경우, 소성 온도는 60~500 $^{\circ}$ C가 바람직하다.

- [0246] 다공질층(12)을 형성할 때의, 다공질 재료의 도포량은, 다공질층(12)의 막두께 및 도포 횟수 등에 따라 적절히 설정되며, 특별히 한정되지 않는다. 도전성 지지체(11)의 표면적 1m^2 당, 다공질 재료의 도포량은, 예를 들면 $0.5\sim 500\text{g}$ 이 바람직하고, $5\sim 100\text{g}$ 이 더 바람직하다.
- [0247] 전자 수송층(15) 또는 정공 수송층(16)을 마련하는 경우, 각각 후술하는 정공 수송층(3) 또는 전자 수송층(4)과 동일하게 하여, 형성할 수 있다.
- [0248] 이어서, 감광층(13)을 마련한다.
- [0249] 감광층(13)을 마련하는 방법은, 습식법 및 건식법을 들 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다. 본 발명에 있어서는, 습식법이 바람직하고, 예를 들면 흡수제를 함유하는 광흡수제 용액에 접촉시키는 방법이 바람직하다. 이 방법에 있어서는, 먼저, 감광층(13)을 형성하기 위한 광흡수제 용액을 조제한다. 광흡수제 용액은, 상기 페로브스카이트 화합물의 원료인 MX_2 와 AX를 함유한다. 여기에서, A, M 및 X는 상기 식 (I)의 A, M 및 X와 동의이다. 이 광흡수제 용액에 있어서, MX_2 와 AX의 몰비는 목적에 따라 적절히 조정된다. 광흡수제로서 페로브스카이트 화합물을 형성하는 경우, AX와 MX_2 의 몰비는, $1:1\sim 10:1$ 인 것이 바람직하다. 이 광흡수제 용액은, AX와 MX_2 를 소정의 몰비로 혼합한 후에 바람직하게는 가열함으로써 조제할 수 있다. 이 형성액은 통상 용액인데, 현탁액이어도 된다. 가열하는 조건은, 특별히 한정되지 않지만, 가열 온도는 $30\sim 200^\circ\text{C}$ 가 바람직하고, $60\sim 150^\circ\text{C}$ 가 더 바람직하다. 가열 시간은 $0.5\sim 100$ 시간이 바람직하고, $1\sim 3$ 시간이 더 바람직하다. 용매 또는 분산매는 후술하는 것을 이용할 수 있다.
- [0250] 이어서, 조제한 광흡수제 용액을, 그 표면에 감광층(13)을 형성하는 층(광전 변환 소자(10)에 있어서는, 다공질층(12), 블로킹층(14), 전자 수송층(15) 또는 정공 수송층(16) 중 어느 하나의 층)의 표면에 접촉시킨다. 구체적으로는, 광흡수제 용액을 도포 또는 침지하는 것이 바람직하다. 이로써, 페로브스카이트 화합물이 다공질층(12), 블로킹층(14), 전자 수송층(15) 또는 정공 수송층(16)의 표면에 형성된다. 접촉시키는 온도는 $5\sim 100^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하고, 침지 시간은 $5\text{초}\sim 24$ 시간인 것이 바람직하며, $20\text{초}\sim 1$ 시간이 보다 바람직하다. 도포한 광흡수제 용액을 건조시키는 경우, 상기 건조는 열에 의한 건조가 바람직하고, 통상은, $20\sim 300^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $50\sim 170^\circ\text{C}$ 로 가열함으로써 건조시킨다.
- [0251] 또, 상기 페로브스카이트 화합물의 합성 방법에 준하여 감광층을 형성할 수도 있다.
- [0252] 또한, 상기 AX를 함유하는 AX 용액과, 상기 MX_2 를 함유하는 MX_2 용액을, 따로 따로 도포(침지법을 포함함)하고, 필요에 따라 건조하는 방법도 들 수 있다. 이 방법에서는, 어느 용액을 먼저 도포해도 되는데, 바람직하게는 MX_2 용액을 먼저 도포한다. 이 방법에 있어서의 AX와 MX_2 의 몰비, 도포 조건 및 건조 조건은, 상기 방법과 동일하다. 이 방법에서는, 상기 AX 용액 및 상기 MX_2 용액의 도포 대신에, AX 또는 MX_2 를 증착시킬 수도 있다.
- [0253] 또 다른 방법으로서, 상기 광흡수제 용액의 용제를 제거한 화합물 또는 혼합물을 이용한, 진공 증착 등의 건식법을 들 수 있다. 예를 들면, 상기 AX 및 상기 MX_2 를 동시 또는 순차, 증착시키는 방법도 들 수 있다.
- [0254] 이로써, 광흡수제가 형성되어, 감광층(13)이 된다.
- [0255] 이와 같이 하여 마련된 감광층(13) 상에, 바람직하게는, 정공 수송층(3) 또는 전자 수송층(4)을 형성한다.
- [0256] 정공 수송층(3)은, 정공 수송 재료를 함유하는 정공 수송 재료 용액을 도포하고, 건조하여, 형성할 수 있다. 정공 수송 재료 용액은, 도포성이 우수한 점, 및 다공질층(12)을 갖고 또한 공극이 있는 경우는 다공질층(12)의 구멍 내부까지 침입하기 용이한 점에서, 정공 수송 재료의 농도가 $0.01\sim 1.0\text{M}$ (몰/L)인 것이 바람직하다.
- [0257] 전자 수송층(4)은, 전자 수송 재료를 함유하는 전자 수송 재료 용액을 도포하고, 건조하여, 형성할 수 있다.
- [0258] 정공 수송층(3) 또는 전자 수송층(4)을 형성한 후에, 제2 전극(2)을 형성하여, 광전 변환 소자 및 태양 전지가 제조된다.
- [0259] 각층의 막두께는, 각 분산액 또는 용액의 농도, 도포 횟수를 적절히 변경하여, 조정할 수 있다. 예를 들면, 막두께가 두꺼운 감광층(13B 및 13C)을 마련하는 경우에는, 광흡수제 용액을 복수 회 도포, 건조하면 된다.
- [0260] 상술한 각 분산액 및 용액은, 각각 필요에 따라, 분산 조제(助劑), 계면활성제 등의 첨가제를 함유하고 있어도 된다.

- [0261] 광전 변환 소자 및 태양 전지의 제조 방법에 사용하는 용매 또는 분산매로서는, 일본 공개특허공보 2001-291534 호에 기재된 용매를 들 수 있지만, 특별히 이에 한정되지 않는다. 본 발명에 있어서는, 유기 용매가 바람직하고, 알코올 용매, 아미드 용매, 나이트릴 용매, 탄화 수소 용매, 락톤 용매, 할로젠 용매, 셀라이드 용매, 및 이들의 2종 이상의 혼합 용매가 더 바람직하다. 혼합 용매로서는, 알코올 용매와, 아미드 용매, 나이트릴 용매 또는 탄화 수소 용매로부터 선택되는 용매와의 혼합 용매가 바람직하다. 구체적으로는, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, γ -부티로락톤, 클로로벤젠, 아세토나이트릴, 다이메틸폼아미드(DMF) 혹은 다이메틸아세트아미드, 또는 이들의 혼합 용매가 바람직하다.
- [0262] 각층을 형성하는 용액 또는 분산제의 도포 방법은, 특별히 한정되지 않고, 스핀 코트, 익스트루전 다이 코트, 블레이드 코트, 바 코트, 스크린 인쇄, 스텐실 인쇄, 롤 코트, 커튼 코트, 스프레이 코트, 딥 코트, 잉크젯 인쇄법, 침지법 등, 공지의 도포 방법을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 스핀 코트, 스크린 인쇄, 침지법 등이 바람직하다.
- [0263] 상기와 같이 하여 제작한 광전 변환 소자는, 제1 전극(1) 및 제2 전극(2)에 외부 회로(6)를 접속하여, 태양 전지로서 이용할 수 있다.
- [0264] <<조성물>>
- [0265] 본 발명의 조성물은, 하기 식 (1a)로 나타나는 화합물과, 할로젠화 금속을 함유하여 이루어진다.
- [0266] $R^1_3Si-L-NR^2_3Hal$ 식 (1a)
- [0267] 식 중, R^1 , R^2 및 L은, 각각 상기 식 (1)에 있어서의 R^1 , R^2 및 L과 동의이며, 바람직한 형태도 동일하다. Hal은 할로젠 원자(바람직하게는 아이오딘 원자, 염소 원자, 또는 브로민 원자)를 나타낸다.
- [0268] 본 발명의 조성물은, 상기 식 (1a)로 나타나는 화합물을 1종 포함하는 것이어도 되고 2종 이상 포함해도 된다.
- [0269] 본 발명의 조성물에 포함되는 상기 할로젠화 금속으로서, 상술한, 본 발명에 이용하는 페로브스카이트 화합물이 갖는, 주기표 제1족 원소 이외의 금속 원자 M의 할로젠화물(즉, $M(Hal)_2$ 로 나타나는 화합물, Hal은 할로젠 원자를 나타냄)을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 Pb의 할로젠화물 및 Sn의 할로젠화물로부터 선택되는 적어도 1종이며, 더 바람직하게는 Pb의 아이오딘화물 혹은 염소화물, 및 Sn의 아이오딘화물 혹은 염소화물로부터 선택되는 적어도 1종이고, 특히 바람직하게는 PbI_2 및 SnI_2 로부터 선택되는 적어도 1종이다.
- [0270] 본 발명의 조성물은, 고형(분체, 입상 등)이어도 되고, 용액이어도 된다. 본 발명의 조성물이 용액인 경우, 이용하는 매체로서는 유기 용매가 바람직하다. 이 유기 용매에 특별히 제한은 없고, 알코올 용매, 아미드 용매, 나이트릴 용매, 탄화 수소 용매, 락톤 용매, 할로젠 용매, 또는 이들 중 2종 이상의 용매의 혼합 용매를 들 수 있다. 본 발명의 조성물에 이용할 수 있는 유기 용매는, 보다 바람직하게는, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, γ -부티로락톤, 클로로벤젠, 아세토나이트릴, DMF, 다이메틸아세트아미드, 다이메틸설폭사이드 또는 이들의 혼합 용매이다.
- [0271] 본 발명의 조성물은, 상기 식 (1a)로 나타나는 화합물과 할로젠화 금속 외에, 다른 성분을 더 포함해도 된다. 본 발명의 조성물은, 이 다른 성분으로서, R^A-NH_3Hal 로 나타나는 화합물 중 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다(R^A 는 상기 식 (2)에 있어서의 R^A 와 동의이며, 바람직한 형태도 동일하다. Hal은 할로젠 원자를 나타내고, 바람직하게는 아이오딘 원자, 염소 원자 또는 브로민 원자이다). R^A-NH_3Hal 은, CH_3NH_3Hal 또는 $CH_3CH_2NH_3Hal$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0272] 본 발명의 조성물 중, 상기 식 (1a)로 나타나는 화합물의 함유량 a와 할로젠화 금속의 함유량 b의 몰비는, $0.001 \leq a/b \leq 10$ 이 바람직하고, $0.01 \leq a/b \leq 10$ 이 보다 바람직하며, $0.01 \leq a/b \leq 3$ 이 더 바람직하다.
- [0273] 또, 본 발명의 조성물이 R^A-NH_3Hal 을 함유하는 경우, 본 발명의 조성물 중, 상기 식 (1a)로 나타나는 화합물의 함유량 a와 R^A-NH_3Hal 의 함유량 c의 몰비는, $4 \leq c/a \leq 999$ 가 바람직하고, $19 \leq c/a \leq 499$ 가 보다 바람직하며, $49 \leq c/a \leq 199$ 가 특히 바람직하다.

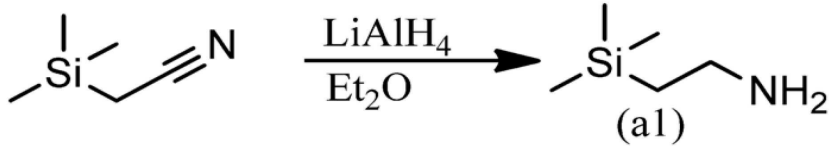
- [0274] 또, 본 발명의 조성물이, 상기 식 (1a)로 나타나는 화합물과 상기 R^A-NH_3Hal 을 함유하는 경우, 본 발명의 조성물 중, 할로젠화 금속의 함유량 b와, 상기 식 (1a)로 나타나는 화합물의 함유량 a와 상기 R^A-NH_3Hal 의 함유량 c의 합계의 몰비는, $1 \leq (a+c)/b \leq 10$ 이 바람직하고, $1 \leq (a+c)/b \leq 5$ 가 보다 바람직하다.
- [0275] 또, 본 발명의 조성물은, 상기 다른 성분으로서, 주기표 제1족 원소의 할로젠화물을 함유해도 된다.
- [0276] 본 발명의 조성물은, 본 발명의 광전 변환 소자의 감광층의 형성에 있어서, 상술한 MX_2 와 AX의 공급원으로서 적합하게 이용할 수 있다. 본 발명의 조성물이 분체, 입상 등인 경우, 본 발명의 조성물을 용매에 용해하여 적절한 농도의 용액을 조제하고, 필요에 따라 여과, 정제 등을 실시한 후, 상술한 광흡수제 용액으로서 이용할 수 있다. 또, 본 발명의 조성물이 용액인 경우에는, 그대로 혹은 농축, 희석, 여과, 정제 등 한 후, 상술한 광흡수제 용액으로서 이용할 수 있다.
- [0277] 즉 본 발명의 조성물은, 본 발명의 광전 변환 소자의 제조에 있어서, 감광층의 형성에 적합하게 이용할 수 있다.
- [0278] 이하에 실시예에 근거하여 본 발명에 대하여 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되지 않는다.
- [0279] 실시예
- [0280] 실시예, 비교예
- [0281] [광전 변환 소자(시료 No. 101)의 제조]
- [0282] 이하에 나타내는 순서에 의하여, 도 1에 나타나는 광전 변환 소자(10A)를 제조했다. 또한, 감광층(13)의 막두께가 큰 경우는, 도 2에 나타나는 광전 변환 소자(10B)에 대응하게 된다.
- [0283] <도전성 지지체(11)의 제작>
- [0284] 유리 기판(지지체(11a), 두께 2.2mm) 상에 불소 도프된 SnO_2 도전막(투명 전극(11b))을 형성하여, 도전성 지지체(11)를 제작했다.
- [0285] <블로킹층용 용액의 조제>
- [0286] 타이타늄다이아이소프로폭사이드비스(아세틸아세토네이트)의 15질량% 아이소프로판올 용액(알드리치사제)을 1-뷰탄올로 희석하여, 0.02M의 블로킹층용 용액을 조제했다.
- [0287] <블로킹층(14)의 형성>
- [0288] 조제한 0.02M의 블로킹층용 용액을 이용하여 스프레이 열분해법에 의하여, 450℃에서, 도전성 지지체(11)의 SnO_2 도전막 상에 산화 타이타늄으로 이루어지는 블로킹층(14)(막두께 50nm)을 형성했다.
- [0289] <산화 타이타늄 페이스트의 조제>
- [0290] 산화 타이타늄(아나타제, 평균 입경 20nm)의 에탄올 분산액에, 에틸셀룰로스, 라우르산 및 터피네올을 첨가하여, 산화 타이타늄 페이스트를 조제했다.
- [0291] <다공질층(12)의 형성>
- [0292] 조제한 산화 타이타늄 페이스트를 블로킹층(14) 위에 스크린 인쇄법으로 도포하고, 소성했다. 이 산화 타이타늄 페이스트의 도포 및 소성을 다시 반복했다. 또한, 1회째의 소성을 130℃에서 1시간 행하고, 2회째의 소성을 500℃에서 1시간 행했다. 얻어진 산화 타이타늄의 소성체를, 40mM의 $TiCl_4$ 수용액에 담근 후, 60℃에서 1시간 가열하고, 계속해서 500℃에서 30분간 가열하여, TiO_2 로 이루어지는 다공질층(12)(막두께 250nm)을 형성했다.
- [0293] <감광층(13A)의 형성>
- [0294] (CH_3NH_3I 의 합성)
- [0295] 메틸아민의 40% 메탄올 용액(27.86mL)과, 57질량%의 아이오딘화 수소의 수용액(아이오딘화 수소산, 30mL)을, 플라스크 중, 0℃에서 2시간 교반한 후, 농축하여, CH_3NH_3I 의 조체(粗體)를 얻었다. 얻어진 CH_3NH_3I 의 조체를 에탄올에 용해하여, 다이에틸에터로 재결정했다. 석출한 결정을 여과 채취하고, 60℃에서 24시간 감압 건조하여, 정

제 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 를 얻었다.

[0296] (화합물 (a1)의 합성)

[0297] 하기 합성 스킴에 나타내는 바와 같이, 화합물 (a1)을 합성했다.

[0298] [화학식 7]



[0299]

[0300] (화합물 (a2)의 합성)

[0301] 상기에서 합성한 화합물 (a1)의 10% 에탄올 용액(117g)과 57질량%의 아이오딘화 수소의 수용액(23g)을, 플라스크 중, 0°C에서 2시간 교반한 후, 농축에 의하여 용매를 제거한 후, 추가로 60°C에서 24시간 감압 건조하여 하기 화합물 (a2)를 얻었다.

[0302] (광흡수제 용액 A의 조제)

[0303] 이어서, 정제 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와 화합물 (a2)와 PbI_2 를, 물비로 99.8:0.2:50으로 하고, 다이메틸폼아마이드(DMF) 중, 60°C에서 12시간 교반하여 혼합한 후, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 시린지 필터로 여과하여, 40질량%의 광흡수제 용액 A를 조제했다.

[0304] 조제한 광흡수제 용액 A를 스핀 코트법(2000rpm으로 60초)에 의하여 다공질층(12) 위에 도포하고, 도포한 광흡수제 용액 A를 핫플레이트에 의하여 100°C에서 90분간 건조하여, 페로브스카이트 화합물을 갖는 감광층(13A)으로서의 감광층 A(막두께 300nm(다공질층(12)의 막두께 250nm를 포함함))를 형성했다.

[0305] 이와 같이 하여, 제1 전극(1)을 제작했다.

[0306] <정공 수송 재료 용액의 조제>

[0307] 정공 수송 재료로서의 Spiro-OMeTAD(180mg)를 클로로벤젠(1mL)에 용해시켰다. 이 클로로벤젠 용액에, 리튬-비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드(170mg)를 아세트나이트릴(1mL)에 용해시킨 아세트나이트릴 용액(37.5 μL)과, t-부틸피리딘(TBP, 17.5 μL)을 첨가하여 혼합하여, 정공 수송 재료 용액을 조제했다.

[0308] <정공 수송층(3)의 형성>

[0309] 이어서, 정공 수송 재료 용액을 스핀 코트법에 의하여, 제1 전극(1)의 감광층(13) 상에 도포하고, 도포한 정공 수송 재료 용액을 건조하여, 정공 수송층(3)(막두께 0.1 μm)을 형성했다.

[0310] <제2 전극(2)의 제작>

[0311] 증착법에 의하여 금(막두께 0.1 μm)을 정공 수송층(3) 상에 증착시켜, 제2 전극(2)을 제작했다.

[0312] 이와 같이 하여, 시료 No. 101의 광전 변환 소자(10)를 제조했다.

[0313] [광전 변환 소자(시료 No. 102~104)의 제조]

[0314] 상술한 시료 No. 101의 광전 변환 소자의 제조에 있어서의, <감광층(13A)의 형성>에 있어서, 정제 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와 화합물 (a2)의 혼합 물비를 하기 표에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 시료 No. 101의 광전 변환 소자의 제조와 동일하게 하여, 시료 No. 102~104의 광전 변환 소자(10)를 제조했다. 또한, 정제 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와 화합물 (a2)의 총량과, PbI_2 의 혼합 물비는, 시료 No. 101의 제조와 동일하게 2:1로 했다.

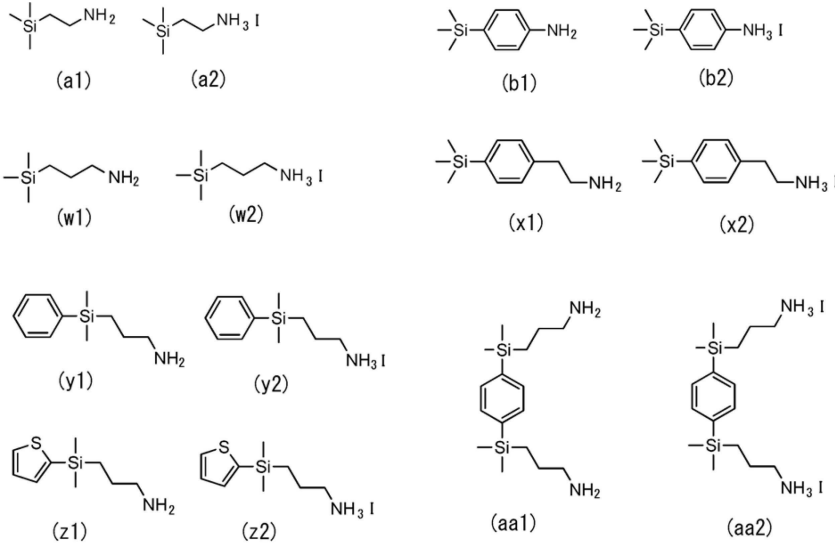
[0315] [광전 변환 소자(시료 No. 105)의 제조]

[0316] 상술한 시료 No. 101의 광전 변환 소자의 제조에 있어서의, <감광층(13A)의 형성>에 있어서, 메틸아민을 에틸아민으로 변경하고, 또한 정제 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$ 와 화합물 (a2)와 PbI_2 의 물비를 98:2:50으로 한 것 이외에는, 시료 No. 101의 광전 변환 소자의 제조와 동일하게 하여, 시료 No. 105의 광전 변환 소자(10)를 제조했다.

[0317] [광전 변환 소자(시료 No. 106~133)의 제조]

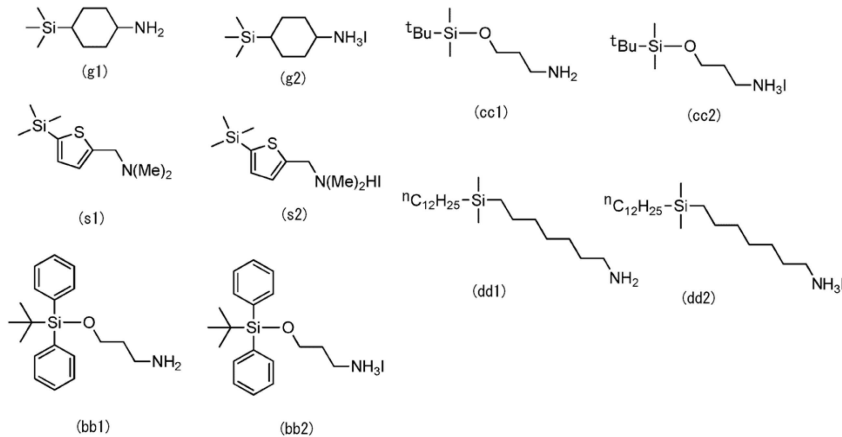
[0318] 상술한 시료 No. 101의 광전 변환 소자의 제조에 있어서의 <감광층(13A)의 형성>에 있어서, 화합물 (a1) 대신에 화합물 (b1), (g1), (s1), (w1), (x1), (y1), (z1), (aa1), (bb1), (cc1) 또는 (dd1)을 이용함으로써, 하기 화합물 (b2), (g2), (s2), (w2), (x2), (y2), (z2), (aa2), (bb2), (cc2) 또는 (dd2)를 각각 얻어, 이들 화합물과 정제 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 의 혼합 물비를 하기 표에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는, 시료 No. 101의 광전 변환 소자의 제조와 동일하게 하여, 시료 No. 106~133의 각 광전 변환 소자(10)를 제조했다. 또한, 정제 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와 화합물 (b2), (g2), (s2), (w2), (x2), (y2), (z2), (aa2), (bb2), (cc2) 또는 (dd2)의 총량과, PbI_2 의 혼합 물비는, 시료 No. 101의 제조와 동일하게 2:1로 했다.

[0319] [화학식 8]



[0320]

[0321] [화학식 9]



[0322]

[0323] [광전 변환 소자(시료 No. 201)의 제조]

[0324] 상술한 시료 No. 101의 광전 변환 소자의 제조에 있어서의 <감광층(13A)의 형성>을 하기와 같이 한 것 이외에는, 시료 No. 101의 광전 변환 소자의 제조와 동일하게 하여, 시료 No. 201의 광전 변환 소자(10)를 제조했다.

[0325] 메틸아민의 40% 메탄올 용액(27.86mL)과 57질량%의 아이오딘화 수소의 수용액(아이오딘화 수소산, 30mL)을, 플라스크 중, 0℃에서 2시간 교반한 후, 농축하여, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 의 조체를 얻었다. 얻어진 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 의 조체를 에탄올에 용해하여, 다이에틸에터로 재결정했다. 석출한 결정을 여과 채취하고, 60℃에서 24시간 감압 건조하여, 정제 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 를 얻었다.

- [0326] 이어서, 정제 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와 PbI_2 를 몰비로 2:1로 하고, γ -부티로락톤 중, 60°C 에서 12시간 교반하여 혼합한 후, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 시린지 필터로 여과하여, 40질량%의 광흡수제 용액 B를 조제했다.
- [0327] 조제한 광흡수제 용액 B를 스핀 코트법(2000rpm으로 60초, 계속해서 3000rpm으로 60초)에 의하여 다공질층(12) 위에 도포하고, 도포한 광흡수제 용액 B를 핫플레이트에 의하여 100°C 에서 40분간 건조하여, 페로브스카이트 화합물을 갖는 감광층(13A)으로서의 감광층 A(막두께 600nm(다공질층(12)의 막두께 500nm를 포함함))를 형성했다.
- [0328] [광전 변환 소자(시료 No. 202)의 제조]
- [0329] 상술한 시료 No. 201의 광전 변환 소자의 제조에 있어서의, <감광층(13A)의 형성>에 있어서, 메틸아민을, 메틸아민과 에틸아민의 혼합물(메틸아민/에틸아민=9(몰비))로 하고, 광흡수제 용액 B의 조제 시에, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=1.8:0.2:1$ (몰비)로 하여 혼합한 것 이외에는, 시료 No. 201의 광전 변환 소자의 제조와 동일하게 하여, 시료 No. 202의 광전 변환 소자(10)를 제조했다.
- [0330] [내습성의 평가]
- [0331] <초기의 광전 변환 효율의 측정>
- [0332] 광전 변환 효율을 이하와 같이 하여 평가했다.
- [0333] 각 시료 No.의 광전 변환 소자를 3검체씩 제조했다. 3검체 각각에 대하여, 전지 특성 시험을 행하여, 광전 변환 효율(η %)을 측정했다. 그리고, 그들 3검체의 평균값을 각 시료 No.의 광전 변환 소자의 초기의 광전 변환 효율(η %)로 했다. 전지 특성 시험은, 솔라 시뮬레이터 "WXS-85H"(WACOM사제)를 이용하여, AM 1.5필터를 통과한 제논 램프로부터 $1000\text{W}/\text{m}^2$ 의 의사(擬似) 태양광을 조사함으로써 행했다. I-V 테스터를 이용하여 전류-전압 특성을 측정하여, 광전 변환 효율(η %)을 구했다.
- [0334] <내습성의 평가>
- [0335] 광전 변환 소자의 내습성을 이하와 같이 하여 평가했다.
- [0336] 각 시료 No.의 3검체 각각을, 온도 25°C , 습도 60%RH의 항온 항습조에 24시간 보존한 후, 상기와 동일하게 하여 전지 특성 시험을 행하여, 광전 변환 효율(η %)을 측정했다. 3검체의 평균값을 각 시료 No.의 광전 변환 소자의, 보존 후의 광전 변환 효율(η %)로 했다.
- [0337] 광전 변환 소자의 내습성은, 하기 식에 의하여 산출되는 광전 변환 효율의 저하율로부터 하기 평가 기준을 따라 평가했다.
- [0338] 저하율(%)= $100-\{100 \times (\text{보존 후의 광전 변환 효율})/(\text{초기의 광전 변환 효율})\}$
- [0339] -내습성 평가 기준-
- [0340] A: 저하율이 25% 미만
- [0341] B: 저하율이 25% 이상 29% 미만
- [0342] C: 저하율이 29% 이상 33% 미만
- [0343] D: 저하율이 33% 이상 37% 미만
- [0344] E: 저하율이 37% 이상
- [0345] 내습성 평가 기준에 있어서, [A], [B], [C], 및 [D]가 합격 레벨이고, 바람직하게는 [A], [B], 및 [C]이며, 보다 바람직하게는 [A]이다. 한편, [E]는 저하율이 커, 본 발명의 합격 레벨(요구 레벨)에 도달하지 않는다.
- [0346] 결과를 하기 표 1에 나타낸다.
- [0347] 또한, 하기 표 1에 나타나는 $[\text{A}2]/[\text{A}1]$ 은, 페로브스카이트 화합물을 구성하는 실릴기를 갖는 유기 양이온에 대한 실릴기를 갖지 않는 유기 양이온의 몰비에 상당한다.

[0348] [표 1]

표 1

시료 No.	R ^A -NH ₃ I [A2]	R ¹ ₃ Si-L-NR ² ₃ I [A1]	[A2]/[A1] 몰비	내습성	
101	CH ₃ NH ₃ I	(a2)	499	B	본 발명
102	CH ₃ NH ₃ I	(a2)	199	A	본 발명
103	CH ₃ NH ₃ I	(a2)	49	A	본 발명
104	CH ₃ NH ₃ I	(a2)	19	B	본 발명
105	CH ₃ CH ₂ NH ₃ I	(a2)	49	A	본 발명
106	CH ₃ NH ₃ I	(b2)	49	B	본 발명
107	CH ₃ NH ₃ I	(b2)	199	B	본 발명
108	CH ₃ NH ₃ I	(b2)	499	C	본 발명
109	CH ₃ NH ₃ I	(w2)	49	A	본 발명
110	CH ₃ NH ₃ I	(w2)	199	A	본 발명
111	CH ₃ NH ₃ I	(w2)	499	B	본 발명
112	CH ₃ NH ₃ I	(x2)	49	A	본 발명
113	CH ₃ NH ₃ I	(x2)	199	A	본 발명
114	CH ₃ NH ₃ I	(x2)	499	B	본 발명
115	CH ₃ NH ₃ I	(y2)	49	A	본 발명
116	CH ₃ NH ₃ I	(y2)	199	A	본 발명
117	CH ₃ NH ₃ I	(y2)	499	B	본 발명
118	CH ₃ NH ₃ I	(z2)	49	A	본 발명
119	CH ₃ NH ₃ I	(z2)	199	A	본 발명
120	CH ₃ NH ₃ I	(z2)	499	B	본 발명
121	CH ₃ NH ₃ I	(aa2)	499	B	본 발명
122	없음	(w2)	0	D	본 발명
123	CH ₃ NH ₃ I	(w2)	0.67	D	본 발명
124	CH ₃ NH ₃ I	(w2)	9	C	본 발명
125	CH ₃ NH ₃ I	(w2)	24	B	본 발명
126	CH ₃ NH ₃ I	(w2)	99	A	본 발명
127	CH ₃ NH ₃ I	(w2)	249	B	본 발명
128	CH ₃ NH ₃ I	(w2)	999	C	본 발명
129	CH ₃ NH ₃ I	(g2)	49	B	본 발명
130	CH ₃ NH ₃ I	(s2)	49	A	본 발명
131	CH ₃ NH ₃ I	(bb2)	49	A	본 발명
132	CH ₃ NH ₃ I	(cc2)	49	A	본 발명
133	CH ₃ NH ₃ I	(dd2)	49	A	본 발명
201	CH ₃ NH ₃ I	없음	-	E	비교예
202	CH ₃ NH ₃ I CH ₃ CH ₂ NH ₃ I	없음	-	E	비교예

[0349]

[0350]

상기 표 1에 나타나는 바와 같이, 광흡수제 중의 페로브스카이트 화합물이, 그 결정 구조 중에 실릴기를 갖는 유기 양이온을 포함하지 않는 경우, 광전 변환 소자는, 고습 조건하에 있어서 광전 변환 효율이 크게 저하되는 결과가 되었다.

[0351]

이에 대하여, 광흡수제 중의 페로브스카이트 화합물이, 그 결정 구조 중에 실릴기를 갖는 유기 양이온을 포함하는 경우, 광전 변환 소자는 상기 고습 조건하에 있어서도 광전 변환 효율이 저하되기 어려워, 내습성이 우수한 것을 알 수 있었다.

[0352]

이상의 결과로부터, 본 발명의 광전 변환 소자 내지 태양 전지가, 우수한 내습성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0353]

본 발명을 그 실시형태 및 도면과 함께 설명했지만, 우리가 특별히 지정하지 않는 한 우리의 발명을 설명 중 어느 세부에 있어서도 한정하고자 하는 것이 아니고, 첨부한 청구범위에 나타난 발명의 정신과 범위에 반하지 않고 폭넓게 해석되어야 한다고 생각한다.

[0354]

본원은, 2015년 3월 6일에 일본에서 특허 출원된 특원 2015-045167 및 2016년 1월 22일에 일본에서 특허 출원된 특원 2016-010695에 근거하여 우선권을 주장하는 것이며, 이들은 여기에 참조되며 그 내용을 본 명세서의 기재의 일부로서 인용한다.

부호의 설명

[0355]

1A, 1B, 1C, 1D, 1E 제1 전극

11 도전성 지지체

11a 지지체

11b 투명 전극

12 다공질층

13A, 13B, 13C 감광층

14 블로킹층

15 전자 수송층

16 정공 수송층

2 제2 전극

3A, 3B 정공 수송층

4 전자 수송층

6 외부 회로(리드)

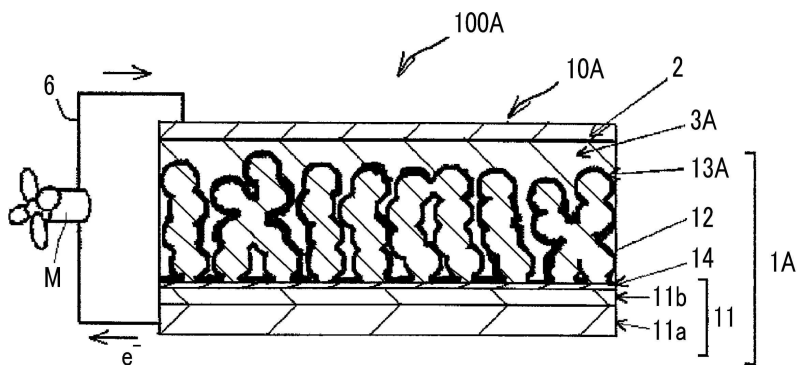
10A, 10B, 10C, 10D, 10E 광전 변환 소자

100A, 100B, 100C, 100D, 100E 광전 변환 소자를 전지 용도에 응용한 시스템

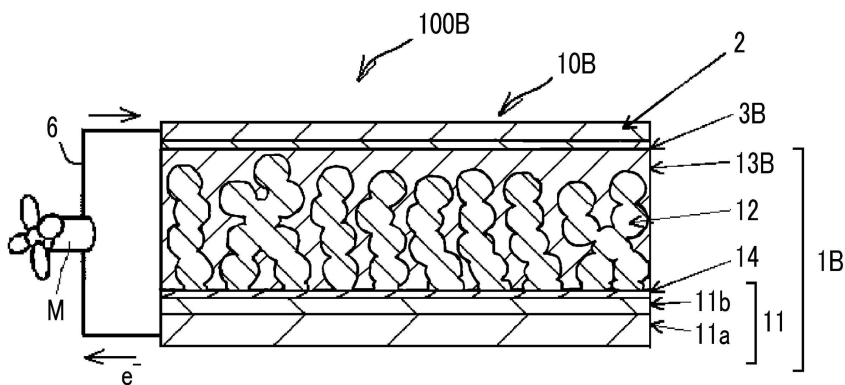
M 전동 모터

도면

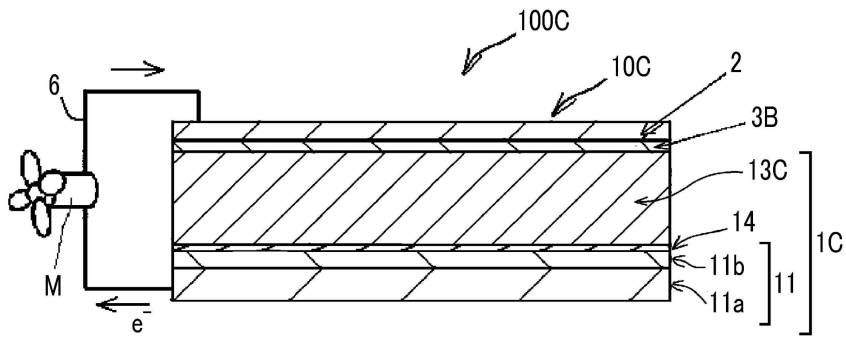
도면1



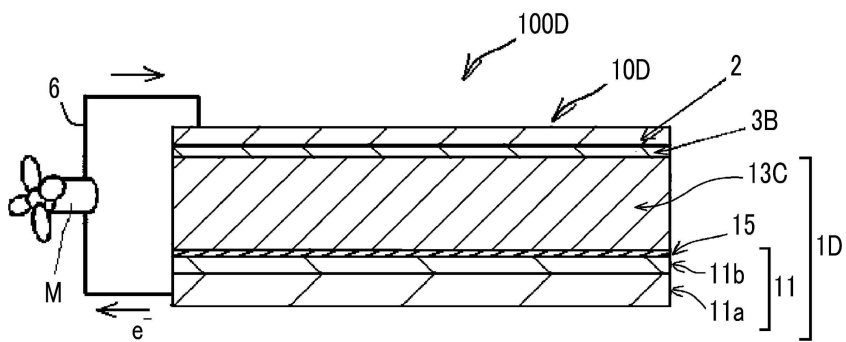
도면2



도면3



도면4



도면5

