

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/204541 A1

(51) 国際特許分類:
C07D 403/14 (2006.01) H10K 30/86 (2023.01)
H10K 30/40 (2023.01) H10K 85/60 (2023.01)
H10K 30/50 (2023.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/012658

(22) 国際出願日: 2024年3月28日(28.03.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-053716 2023年3月29日(29.03.2023) JP

(71) 出願人: 保土谷化学工業株式会社(HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 林 祐一朗 (HAYASHI Yuichiro); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 秀聡(TAKAHASHI Hideaki); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 洋(SATO Hiroshi); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号

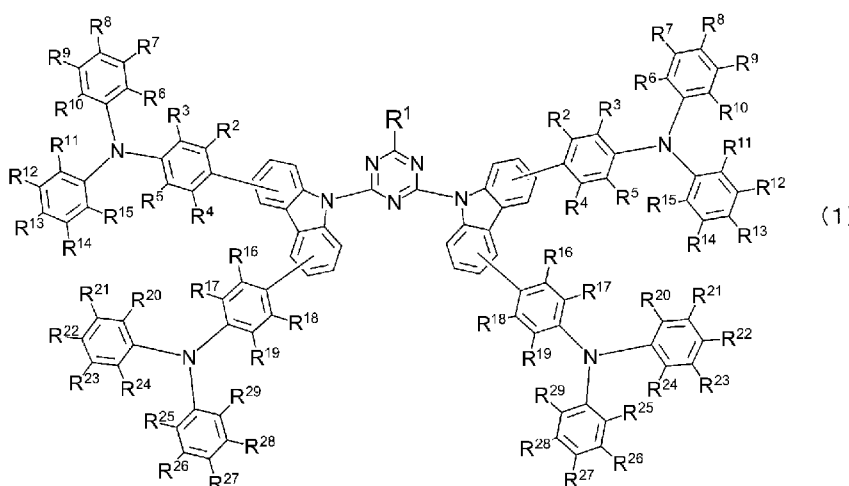
保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 伊東俊昭(ITO Toshiaki); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 清水 祐花(SHIMIZU Yuka); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: COMPOUND, HOLE TRANSPORT MATERIAL, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称: 化合物、正孔輸送材料、およびそれを用いた光電変換素子



(57) Abstract: This photoelectric conversion element using a compound represented by general formula (1) for a hole transport layer has excellent heat resistance. R¹ is an aromatic hydrocarbon group, a heterocyclic group, or the like, and R² to R²⁹ are a hydrogen atom, an alkoxy group, or the like.

(57) 要約: 一般式(1)で表される化合物を正孔輸送層に用いた光電変換素子は、耐熱性に優れている。R¹は芳香族炭化水素基、複素環基等、R²~R²⁹は水素原子、アルコキシ基等である。

[続葉有]



WO 2024/204541 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

化合物、正孔輸送材料、およびそれを用いた光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、化合物、正孔輸送材料、およびそれを用いた光電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、クリーンエネルギーとして、太陽光発電が注目を浴びており、太陽電池の開発が盛んに行われている。その中でも、低コストかつ溶液プロセスで製造可能な次世代型の太陽電池として、ペロブスカイト材料を光電変換層に用いた太陽電池（以下、ペロブスカイト型太陽電池と表記）の開発が注目を集めている（例えば、特許文献1、非特許文献1～2）。

[0003] ペロブスカイト型太陽電池では、素子中に正孔輸送材料を使用することが多い。使用する目的として、（1）正孔を選択的に輸送する機能を高めて光電変換効率を向上させる、（2）ペロブスカイト光電変換層と接合して水分や酸素からの影響を受けやすいペロブスカイト材料を保護する、ことが挙げられる（例えば、非特許文献3）。標準的な正孔輸送材料としてスピロピフルオレン系有機化合物のSpiro-OMeTAD〔後掲の比較化合物（B-1）〕が使用されることが多いが、当該材料より光電変換特性に高く寄与する正孔輸送材料の報告は少ない。また、光電変換素子は太陽光照射下の屋外で使用することが想定されるため、高い耐熱性が求められる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2017/104792号

非特許文献

[0005] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc., 2009年, 131巻, P. 6050-6051

非特許文献2：Science，2012年，388巻，P. 643-647

非特許文献3：Chem. Sci.，2019年，10，P. 6748-6769

発明の概要

発明が解決しようとする課題

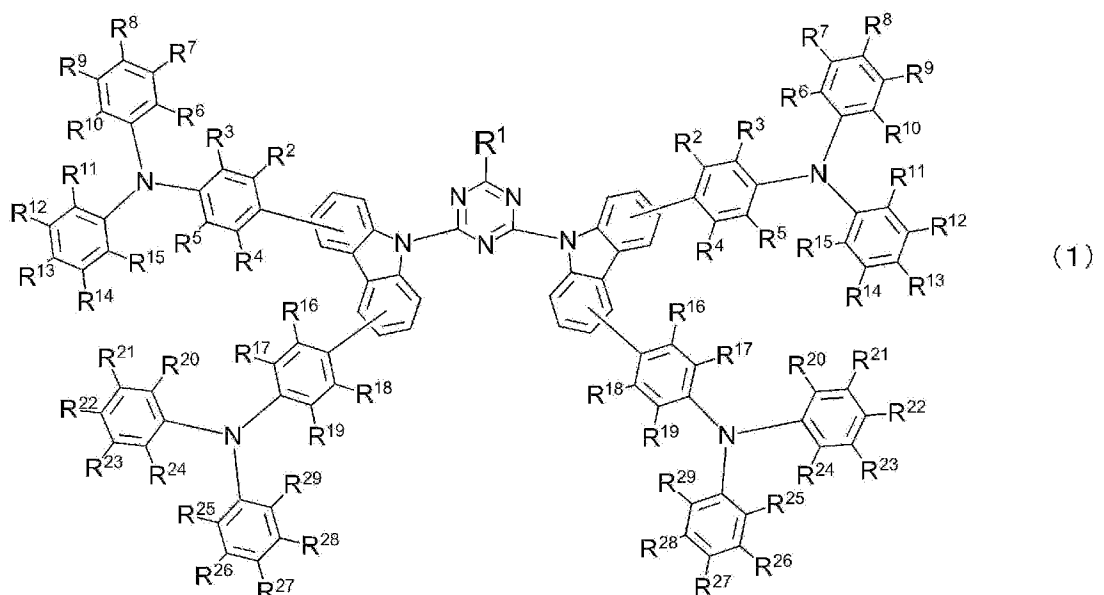
[0006] 本発明が解決しようとする課題は、効率よく電流を取り出すことが可能な光電変換素子用の正孔輸送材料として有用な化合物、および該化合物を正孔輸送層に用いた、高い耐熱性を有する光電変換素子ならびに太陽電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するため、発明者らは、光電変換特性向上について鋭意検討した結果、特定の構造を有する化合物を設計開発し、正孔輸送層として光電変換素子に用いることにより、光電変換特性が良好であり、かつ高い耐熱性を示す光電変換素子ならびにペロブスカイト型太陽電池が得られることを見出した。すなわち、本発明は以下を要旨とするものである。

[0008] 1. 下記一般式(1)で表される化合物。

[0009] [化1]



[0010] [式中、R¹は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 30 のアリーロキシ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 0 ~ 60 のアミノ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 0 ~ 20 のチオ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 30 の 1 価の芳香族炭化水素基、

または

置換基を有していてもよい環形成原子数 5 ~ 30 の 1 価の複素環基であり、

$R^{2} \sim R^{29}$ は、それぞれ独立して、

水素原子、

置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 0 ~ 20 のアミノ基、または

置換基を有していてもよい炭素原子数 0 ~ 20 のチオ基を表し、

R^{10} と R^{11} 、 R^{24} と R^{25} は、互いに結合し環を形成していてもよい。]

[0011] 2. 前記一般式 (1) において、 R^1 が、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素原子数 0 ~ 60 のアミノ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基、または置換基を有していてもよい環形成原子数 5 ~ 30 の 1 価の複素環基である化合物。

- [0012] 3. 前記一般式(1)において、 $R^6 \sim R^{15}$ および $R^{20} \sim R^{29}$ の少なくとも1つが、置換基を有していてもよい炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基である化合物。
- [0013] 4. 前記一般式(1)において、 R^{10} と R^{11} 、 R^{24} と R^{25} は、いずれも互いに結合し環を形成していない化合物。
- [0014] 5. 前記記載の化合物を含む正孔輸送材料。
- [0015] 6. 前記記載の正孔輸送材料が、光電変換素子の正孔輸送層用である。
- [0016] 7. 前記記載の化合物を含む正孔輸送層を有する光電変換素子。
- [0017] 8. 前記記載の光電変換素子を用いた太陽電池。

発明の効果

- [0018] 本発明に係る化合物、該化合物を用いた正孔輸送層によれば、高い耐熱性を有する光電変換素子およびペロブスカイト型太陽電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]本発明実施例および比較例の光電変換素子の構成を表す概略断面図である。

発明を実施するための形態

- [0020] 以下、本発明の内容について、詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。また、一般式(1)で表される化合物や $R^1 \sim R^{29}$ が表す基に存在する水素原子の一部または全部は、重水素原子で置換されていてもよい。

本明細書において、「透明」および「透光性」とは、光電変換に供する光の透過率が50%以上であることをいい、例えば80%以上、例えば90%以上、例えば99%以上である。光の透過率は紫外・可視分光光度計により測定することができる。

[0021] 以下に、本発明の前記一般式（１）で表される化合物について具体的に説明するが、本発明はこれらの具体的な説明によって限定的に解釈されるものではない。

[0022] 前記一般式（１）において、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、
置換基を有していてもよい炭素原子数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、
置換基を有していてもよい炭素原子数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、
置換基を有していてもよい炭素原子数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、
置換基を有していてもよい炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、
置換基を有していてもよい炭素原子数０～６０のアミノ基、
置換基を有していてもよい炭素原子数０～２０のチオ基、
置換基を有していてもよい炭素原子数６～３０の芳香族炭化水素基、または置換基を有していてもよい環形成原子数５～３０の複素環基を表す。

[0023] 一般式（１）において、 R^1 で表される「ハロゲン原子」としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。

[0024] 一般式（１）において、 R^1 で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」における「炭素原子数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」の炭素原子数は、１～２０の範囲から選択され、例えば１～１２の範囲から選択してもよく、例えば１～６の範囲から選択してもよい。「炭素原子数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」としては具体的に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基、２-エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、デシル基などを挙げるができる。

[0025] 一般式(1)において、R¹で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」の炭素原子数は、2～20の範囲から選択され、例えば2～12の範囲から選択してもよく、例えば2～6の範囲から選択してもよい。「炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキニレン基」としては具体的に、エテニル基(ビニル基)、1-プロペニル基、2-プロペニル基(アリル基)、1-メチルエテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、またはこれらのアルケニル基が複数結合した炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基などを挙げるができる。

[0026] 一般式(1)において、R¹で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」における「炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」の炭素原子数は、1～20の範囲から選択され、例えば1～12の範囲から選択してもよく、例えば1～6の範囲から選択してもよい。「炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」としては、具体的に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、イソオクチルオキシ基、t-オクチルオキシ基などを挙げるができる。

[0027] 一般式(1)において、R¹で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数6～30のアリールオキシ基」における「炭素原子数6～30のアリールオキシ基」のオキシ基に結合するアリール基の説明と具体例については、下記の「炭素原子数6～30の1価の芳香族炭化水素基」についての記載を参照することができる。「炭素原子数6～30のアリールオキシ基」としては、具体的に、フェノキシ基、トリルオキシ基、ピフェニルオキシ基、タ

ーフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基などを挙げることができる。

[0028] 一般式(1)において、R¹で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数0～60のアミノ基」における「炭素原子数0～60のアミノ基」は、無置換のアミノ基であってもよいし、一置換アミノ基や二置換アミノ基であってもよい。各置換アミノ基の置換基の例として、アルキル基、アリール基、アシル基を挙げることができる。これら各基の水素原子は、下記の置換基群Aから選択される置換基で置換されていてもよい。アルキル基、および、アシル基を構成するアルキル基の説明と具体例については、上記の「炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」についての記載を参照することができ、アリール基の説明と具体例については、下記の「炭素原子数6～30の1価の芳香族炭化水素基」についての記載を参照することができる。なお、二置換アミノ基の窒素原子に結合している2つの置換基は互いに結合して環状構造を形成することはなく、そのような環状構造を有する基は本発明では後述する「複素環基」に含まれるものとする。「炭素原子数0～60のアミノ基」の炭素原子数は、0～60の範囲から選択され、例えば0～30の範囲から選択してもよく、例えば2～11の範囲から選択してもよく、また、例えば12～24の範囲から選択してもよい。「炭素原子数0～60のアミノ基」としては、具体的に、無置換アミノ基(-NH₂)、一置換アミノ基としてメチルアミノ基やエチルアミノ基、アセチルアミノ基、フェニルアミノ基など、また、二置換アミノ基としてジメチルアミノ基やジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基などのジアリールアミノ基、アセチルフェニルアミノ基などを挙げることができる。本発明の一態様では、「置換基を有していてもよい炭素原子数0～60のアミノ基」は、アルキル基またはアリール基で置換されていてもよい炭素原子数0～60のアミノ基である。

[0029] 一般式(1)において、R¹で表される「置換基を有していてもよい炭素原

子数0～20のチオ基」における「炭素原子数0～20のチオ基」は、無置換のチオ基（チオール基：-SH）であってもよいし、チオール基の水素原子が置換基で置換された置換チオ基であってもよい。置換チオ基の炭素原子数は1～18の範囲であることが好ましく、例えば1～12の範囲であってもよく、例えば1～6の範囲であってもよい。置換チオ基の置換基の例として、アルキル基、アリール基を挙げることができ、これら各基の水素原子は、下記の置換基群Aから選択される置換基で置換されていてもよい。チオ基の置換基であるアルキル基の説明と具体例については、上記の「炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」についての記載を参照することができ、アリール基の説明と具体例については、下記の「炭素原子数6～30の1価の芳香族炭化水素基」についての記載を参照することができる。置換チオ基の典型例として、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルチオ基や、置換基を有していてもよい炭素原子数6～30のアリールチオ基を挙げることができる。「炭素原子数0～20のチオ基」としては、具体的に、無置換チオ基（チオール基：-SH）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ基、ビフェニルチオ基）などを挙げることができる。

[0030] 一般式(1)において、R¹で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数6～30の1価の芳香族炭化水素基」における「炭素原子数6～30の1価の芳香族炭化水素基」を構成する芳香環は、単環であっても、2つ以上の環が縮合した縮合環であってもよく、2つ以上の環が単結合で連結した連結環であってもよい。縮合環である場合、縮合している環の数は例えば2～6であり、例えば2～4である。本発明の一態様では、芳香環は2つ以上の環を含む。縮合環である場合は「縮合多環芳香族基」となる。連結環である場合、連結している環の数は例えば2～6であり、例えば2～4である。芳香環を形成する炭素原子数は、6～30の範囲から選択され、例えば6～22の範囲や6～18の範囲から選択してもよく、例えば6～14や6～10

の範囲から選択してもよい。「炭素原子数6～30の1価の芳香族炭化水素基」としては具体的に、フェニル基、ビフェニル基、テルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基（アントリル基）、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などを挙げるができる。

[0031] 一般式(1)において、R¹で表される「置換基を有していてもよい環形成原子数5～30の1価の複素環基」における「環形成原子数5～30の1価の複素環基」を構成する複素環は、単環であっても、2つ以上の環が縮合した縮合環であってもよい。縮合環である場合、縮合している環の数は例えば2～6であり、例えば2～4である。また、複素環は芳香族複素環であっても、脂肪族複素環であってもよい。本発明の一態様では、複素環は2つ以上の環を含む。複素環を構成する複素原子として、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を挙げるができる。芳香族複素環の環形成原子数は5～30の範囲から選択され、例えば5～18の範囲から選択してもよい。「環形成原子数5～30の1価の複素環基」のうち芳香族複素環基としては具体的に、ピリジル基、ピリミジリニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基（フランニル基）、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、ナフチルジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、オキサゾリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボニル基などを挙げるができる。これらの基の結合位置は特に制限されず、例えばピリジル基であれば、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基のいずれであってもよい（例えば4-ピリジル基を選択することができる）。本発明の一態様では、芳香族複素環基は炭素原子で結合する。本発明の一態様では、芳香族複素環基は窒素原子で結合する。「環形成原子数5～30の1価の複素環基」のうち脂肪族複素環基としては具体的に、モルホリノ基、ピロリジ

ノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基などの窒素原子で結合する基や、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基などの炭素原子で結合する基を挙げることができる。本発明の一態様では、R¹が採りうる「置換基を有していてもよい環形成原子数5～30の1価の複素環基」は、置換基を有していてもよい環形成原子数5～30の窒素原子で結合する1価の芳香族複素環基、または置換基を有していてもよい環形成原子数5～30の1価の脂肪族複素環基である。例えば、R¹が採りうる「置換基を有していてもよい環形成原子数5～30の1価の複素環基」は、置換基を有していてもよい環形成原子数5～30の窒素原子で結合する1価の芳香族複素環基であり、置換もしくは無置換のカルバゾール-9-イル基の群と、それ以外の群に分けることができる。例えば、R¹が採りうる「置換基を有していてもよい環形成原子数5～30の1価の複素環基」は、置換基を有していてもよい環形成原子数5～30の1価の脂肪族複素環基であり、特に、置換基を有していてもよい環形成原子数5～30の窒素原子で結合する1価の脂肪族複素環基である。

[0032] 一般式(1)において、R¹で表される、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数6～30のアリーロキシ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～60のアミノ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のチオ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数6～30の1価の芳香族炭化水素基」、または「置換基を有していてもよい環形成原子数5～30の1価の複素環基」における「置換基」としては、具体的に、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；シアノ基；ヒドロキシル基；ニトロ基；ニトロソ基；カルボキシル基；リン酸基；チオキソ基(>C=S)；トリメチルシリル基；メチルエステル基、エチルエステル基などのカルボン酸エステル基；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基

、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、デシル基などの炭素原子数1~18の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；エテニル基（ビニル基）、1-プロペニル基、2-プロペニル基（アリル基）、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、など炭素原子数2~18の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などの炭素原子数1~18のアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基などの炭素原子数6~30の芳香族炭化水素基；ピリジル基、ピリミジリニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基（フラニル基）、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、ナフチルジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、オキサゾリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボニル基などの環形成原子数5~20の複素環基；無置換アミノ基（ $-NH_2$ ）；アルキルアミノ基（例えばメチルアミノ基、）、アセチルアミノ基、アリールアミノ基（例えばフェニルアミノ基）などの一置換アミノ基、またはジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、アセチルフェニルアミノ基などの二置換アミノ基である、炭素原子数1~18の置換アミノ基；無置換チオ基（チオール基： $-SH$ ）；メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、フェニルチオ基、ビフェニルチオ基などの炭素原子数1~18の置換チオ基；などを挙げることができる（本明細書ではこれらの置換基を「置換基群A」という）。これらの「置換基」は、1つのみ含まれてもよく、複数含まれてもよく、複数含まれる場合は互いに同一でも異なってもよい。また、置換基群A

を構成する各置換基の水素原子は、さらに置換基群Aから選択される置換基で置換されていてもよい。

[0033] 本発明の一態様では、一般式(1)のR¹が、水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子)、ヒドロキシル基、置換基を有してもよい炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素原子数6~30のアリールオキシ基、置換基(例えばアルキル基またはアリール基)を有してもよい炭素原子数0~60のアミノ基、チオール基、置換基を有してもよい炭素原子数1~20のアルキルチオ基、置換基を有してもよい炭素原子数6~30の1価の芳香族炭化水素基、または置換基を有してもよい環形成原子数5~30の1価の複素環基(好ましくは置換基を有してもよい環形成原子数5~30の窒素原子で結合する1価の芳香族複素環基、または置換基を有してもよい環形成原子数5~30の窒素原子で結合する1価の脂肪族複素環基)である。

本発明の一態様では、一般式(1)のR¹が、ハロゲン原子(例えば塩素原子)、置換基を有してもよい炭素原子数0~60のアミノ基、または置換基を有してもよい炭素原子数6~30の1価の芳香族炭化水素基である。

本発明の一態様では、一般式(1)のR¹が、ハロゲン原子(例えば塩素原子)、置換基を有してもよい環形成原子数5~30の1価の複素環基、または置換基を有してもよい炭素原子数6~30の1価の芳香族炭化水素基である。

[0034] 一般式(1)において、R²~R²⁹は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数3～12のシクロアルキル基、
置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、
置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のアミノ基、または
置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のチオ基を表す。

[0035] 一般式(1)において、 $R^2 \sim R^{29}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」における「炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」としては、一般式(1)において、 R^1 で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」と同じものを挙げるができる。

[0036] 一般式(1)において、 $R^2 \sim R^{29}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、一般式(1)において、 R^1 で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」と同じものを挙げるができる。

[0037] 一般式(1)において、 $R^2 \sim R^{29}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数3～12のシクロアルキル基」における「炭素原子数3～12のシクロアルキル基」としては具体的に、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基などを挙げるができる。シクロアルキル基の炭素原子数は、例えば3～10の範囲内で選択してもよい。

[0038] 一般式(1)において、 $R^2 \sim R^{29}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」における「炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」としては、一般式(1)において、 R^1 で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1

～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」と同じものを挙げることができる。

[0039] 一般式(1)において、 $R^2 \sim R^{29}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のアミノ基」における「炭素原子数0～20のアミノ基」としては、具体的に、一般式(1)において、 R^1 で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数0～60のアミノ基」のうち「炭素原子数0～20のアミノ基」と同じものを挙げることができる。

[0040] 一般式(1)において、 $R^2 \sim R^{29}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のチオ基」における「炭素原子数1～20のチオ基」としては、具体的に、一般式(1)において、 R^1 で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のチオ基」を挙げることができる。

[0041] 一般式(1)において、 $R^2 \sim R^{29}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数3～12のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のアミノ基」、または「置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のチオ基」における「置換基」としては、一般式(1)において、 R^1 で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」等における「置換基」と同じものを挙げることができる。

[0042] 一般式(1)において、 R^{10} と R^{11} 、 R^{24} と R^{25} は、互いに結合し環を形成していてもよい。例えば、 R^{10} と R^{11} 、 R^{24} と R^{25} は、単結合、酸素原子、硫黄原子、セレン原子を介した結合もしくは窒素原子を介して互いに結合し、環を形成していてもよい。本発明の一態様では、 R^{10} と R^{11} 、 R^{24} と R^{25} の少なくとも1組は単結合で互いに結合しており、例えば R^{10} と R^{11} が単結合で互いに結合し、なおかつ、 R^{24} と R^{25} が単結合で互いに結合していてもよい。本発明の好ましい一態様では、 R^{10} と R^{11} 、 R^{24} と R^{25} は、いずれ

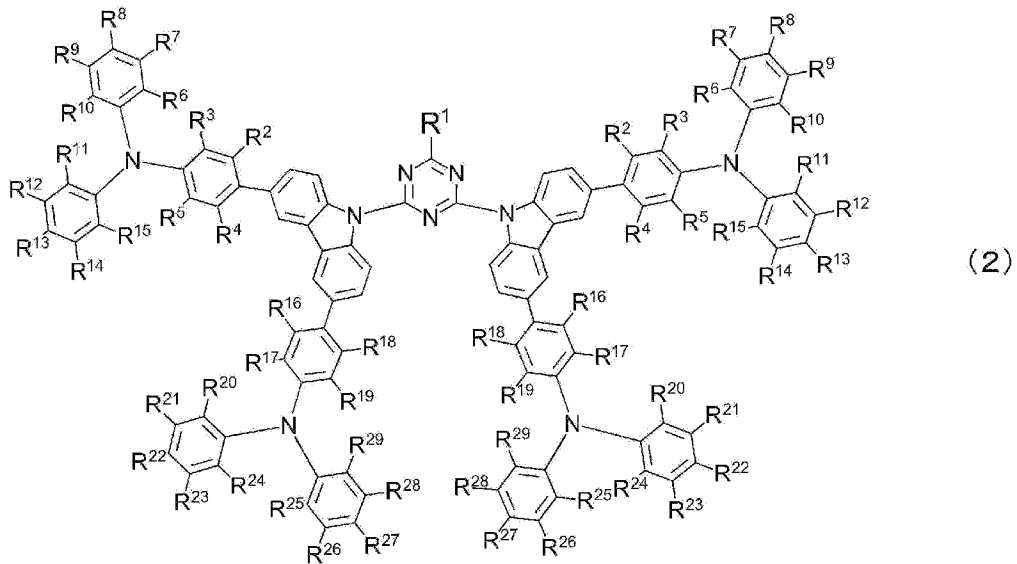
も互いに結合して環を形成していない。R¹⁰とR¹¹、R²⁴とR²⁵が互いに結合して環を形成していない化合物は、互いに結合して環を形成している化合物よりも、通常用いられる溶剤に対する溶解性が高い点で好ましい。

[0043] 一般式(1)において、R²~R²⁹の少なくとも1つ(好ましくはR⁶~R¹⁵、R²⁰~R²⁹の少なくとも1つ、より好ましくはR⁷~R⁹、R¹²~R¹⁴、R²¹~R²³、R²⁶~R²⁸の少なくとも1つ)が、R²~R²⁹が採りうる置換基であることが好ましい。R²~R²⁹のうち置換基であるものの数は、1~12の範囲内であることが好ましく、例えば1~8の範囲内であってもよく、4~8の範囲内であってもよい。2個以上が置換基であるとき、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。好ましいのは同一である場合である。本発明では、R⁸、R¹³、R²²およびR²⁷から選択される1個以上が置換基であることが好ましく、例えばこれらのすべてが置換基であってもよい。本発明の一態様では、R²~R²⁹が採る置換基は、置換基を有していてもよい炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい炭素原子数0~60のアミノ基(好ましくは二置換アミノ基)である。例えば、R²~R²⁹が採る置換基は、置換基を有していてもよい炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基である。本発明の一態様では、R²~R⁵、R¹⁶~R¹⁹は水素原子である。本発明の一態様では、R⁶、R¹⁰、R¹¹、R¹⁵、R²⁰、R²⁴、R²⁵、R²⁹は水素原子である。

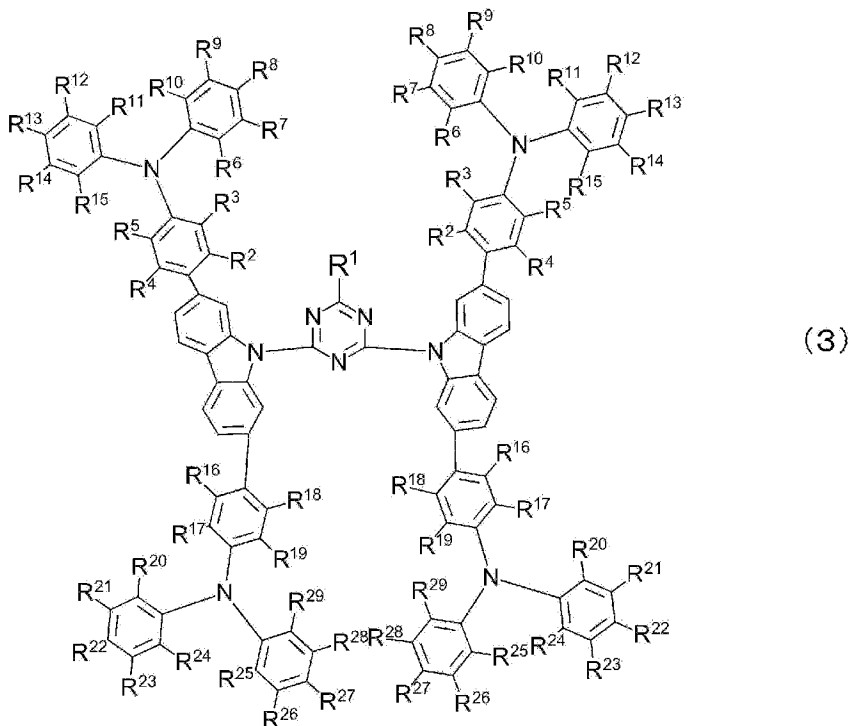
[0044] 一般式(1)では、1つのトリアリールアミノ基がカルバゾールの1~4位のいずれか1つに結合し、1つのトリアリールアミノ基がカルバゾールの5~8位のいずれか1つに結合している。例えば、1つのトリアリールアミノ基はカルバゾールが2位または3位に結合し、1つのトリアリールアミノ基がカルバゾールの6位または7位に結合する。一般式(1)中にある2つのカルバゾールの結合位置は、互いに同じであることが好ましい。本発明において、一般式(1)で表される化合物は、トリアリールアミノ基がカルバ

ゾールの3位および6位に置換した下記一般式(2)で表される化合物、または、トリアリールアミノ基がカルバゾールの2位および7位に置換した下記一般式(3)で表される化合物であることが好ましい。一般式(2)および一般式(3)の $R^2 \sim R^{29}$ は、前記一般式(1)の $R^2 \sim R^{29}$ と同じ定義である。

[0045] [化2]



[0046] [化3]



[0047] 一般式(1)で表される化合物群として、 R^1 が置換基を有していてもよい環形成原子数5~30の1価の複素環基である化合物群1を示すことができる。化合物群1は、 R^1 が置換基を有していてもよい環形成原子数5~30の炭素原子で結合する1価の芳香族複素環基である化合物群1a、 R^1 が置換基を有していてもよい環形成原子数5~30のジアリールアミノ基(ただし2つのアリール基は互いに連結して環状構造を形成している)である化合物群1b、 R^1 が置換基を有していてもよい環形成原子数5~30の窒素原子で結合する1価の芳香族複素環基(ただし化合物群1bに属するものを除く)である化合物群1c、 R^1 が置換基を有していてもよい環形成原子数5~30の炭素原子で結合する1価の脂肪族複素環基である化合物群1d、 R^1 が置換基を有していてもよい環形成原子数5~30の窒素原子で結合する1価の脂肪族複素環基である化合物群1eを含む。例えば、化合物群1a~1eは、それぞれの群の複素環基が置換基を有する。例えば、化合物群1a~1eは、それぞれの群の複素環基が置換基を有さず、無置換である。化合物群1a~1eは、それぞれがさらに以下の少なくとも1個の追加条件を満たすことができる。

追加条件の1つは、 $R^2 \sim R^{29}$ の4~8つが、 $R^2 \sim R^{29}$ が採りうる置換基である。追加条件の1つは、 R^8 、 R^{13} 、 R^{22} および R^{27} の少なくとも1つ(例えば全部)が、 $R^2 \sim R^{29}$ が採りうる置換基である。追加条件の1つは、 $R^2 \sim R^{29}$ の少なくとも1つが置換基であって、 $R^2 \sim R^{29}$ が採る置換基が置換基を有していてもよい炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基である。追加条件の1つは、 $R^2 \sim R^{29}$ の少なくとも1つが置換基であって、 $R^2 \sim R^{29}$ が採る置換基が置換基を有していてもよい炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルチオ基である。追加条件の1つは、 $R^2 \sim R^{29}$ の少なくとも1つが置換基であって、 $R^2 \sim R^{29}$ が採る置換基が置換基を有していてもよい炭素原子数2~60の二置換アミノ基である。追加条件の1つは、化合物が上記一般式(2)で表される構造を有する。追加条件の1つは、化合物が上記一般式(3)で表される構造を有する。

- [0048] 一般式(1)で表される化合物群として、 R^1 が置換基を有していてもよい炭素原子数6~30の1価の芳香族炭化水素基である化合物群2を示すことができる。化合物群2は、 R^1 が無置換のフェニル基である化合物群2a、 R^1 が置換フェニル基である化合物群2b、 R^1 が無置換の縮合芳香族炭化水素基である化合物群2c、 R^1 が置換基を有する縮合芳香族炭化水素基である化合物群2dを含む。例えば、化合物群2bと2dの置換基は上記の置換基群Aから選択される。例えば、化合物群2bと2dの置換基はアルキル基またはアリール基である。化合物群2a~2dは、それぞれがさらに化合物群1の説明に記載される少なくとも1個の追加条件を満たすことができる。
- [0049] 一般式(1)で表される化合物群として、 R^1 が置換基を有していてもよい炭素原子数0~60のアミノ基である化合物群3を示すことができる。化合物群3は、 R^1 が無置換のアミノ基である化合物群3a、 R^1 が一置換アミノ基である化合物群3b、 R^1 が置換基を有していてもよいジアリールアミノ基である化合物群3c、 R^1 が置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基である化合物群3dを含む。例えば、化合物群3b~3dの置換基は上記の置換基群Aから選択される。例えば、化合物群3b~3dの置換基はアルキル基またはアリール基である。化合物群3a~3dは、それぞれがさらに化合物群1の説明に記載される少なくとも1個の追加条件を満たすことができる。
- [0050] 一般式(1)で表される化合物群として、 R^1 がハロゲン原子である化合物群4を示すことができる。化合物群4は、 R^1 がフッ素原子である化合物群4a、 R^1 が塩素原子である化合物群4b、 R^1 が臭素原子である化合物群4c、 R^1 がヨウ素原子である化合物群4dを含む。化合物群4a~4dは、それぞれがさらに化合物群1の説明に記載される少なくとも1個の追加条件を満たすことができる。
- [0051] 一般式(1)で表される化合物群として、 R^1 が置換基を有していてもよい炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である化合物群5を示すことができる。

一般式（１）で表される化合物群として、 R^1 が置換基を有していてもよい炭素原子数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基である化合物群６を示すことができる。

一般式（１）で表される化合物群として、 R^1 が置換基を有していてもよい炭素原子数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基である化合物群７を示すことができる。

一般式（１）で表される化合物群として、 R^1 が置換基を有していてもよい炭素原子数６～３０のアリールオキシ基である化合物群８を示すことができる。

一般式（１）で表される化合物群として、 R^1 が置換基を有していてもよい炭素原子数０～２０のチオ基である化合物群９を示すことができる。

一般式（１）で表される化合物群として、 R^1 が水素原子である化合物群１０を示すことができる。

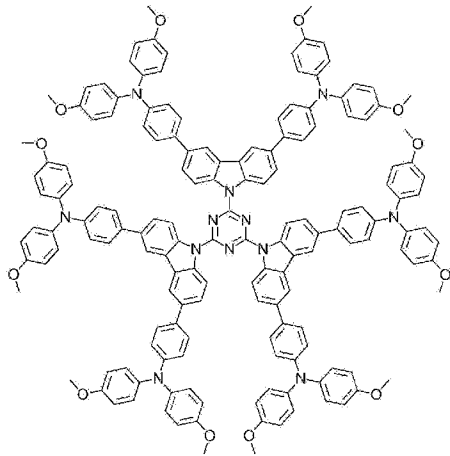
一般式（１）で表される化合物群として、 R^1 がヒドロキシル基である化合物群１１を示すことができる。

化合物群５～１１は、それぞれがさらに化合物群１の説明に記載される少なくとも１個の追加条件を満たすことができる。

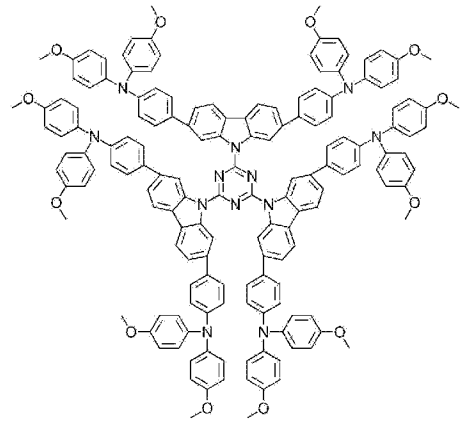
[0052] 本発明の前記一般式（１）で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明で採用することができる一般式（１）で表される化合物はこれらの具体例によって限定的に解釈されるものではない。また、以下の例示化合物は水素原子、炭素原子等を一部省略して記載しており、存在し得る異性体のうちの一例を示したものであり、その他すべての異性体を包含するものとする。また、それぞれ２種以上の異性体の混合物であってもよい。

[0053]

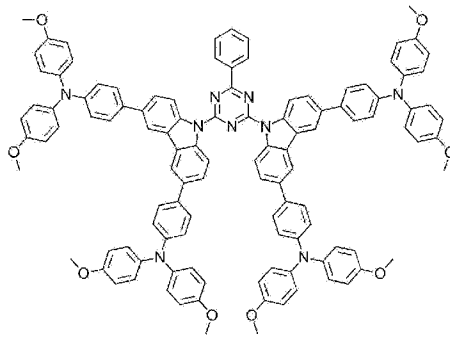
[化4]



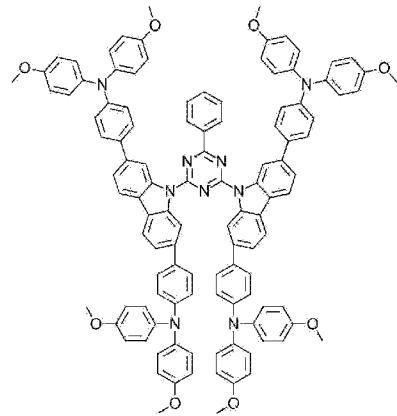
(A-1)



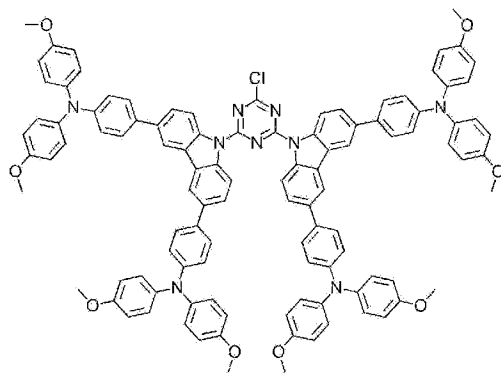
(A-2)



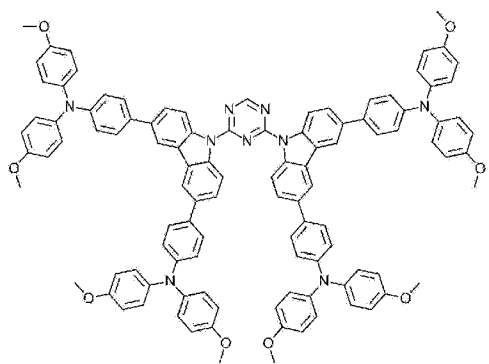
(A-3)



(A-4)



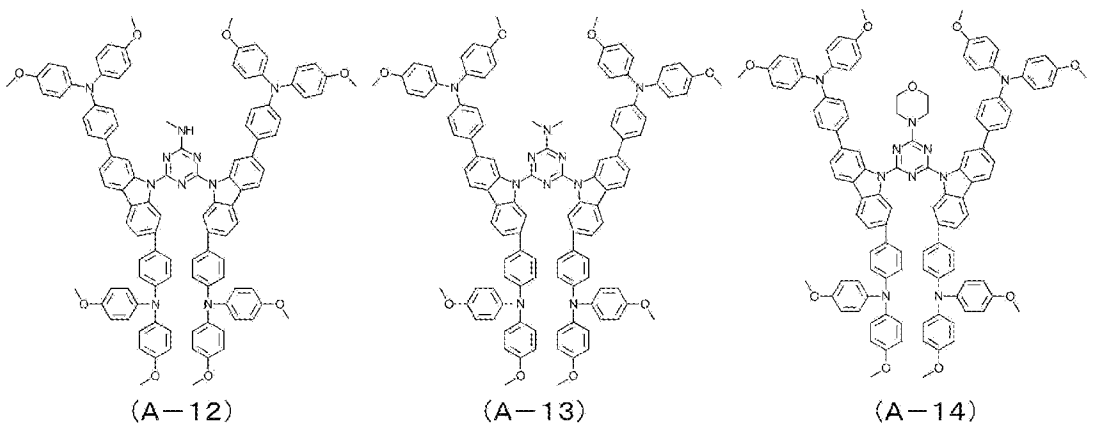
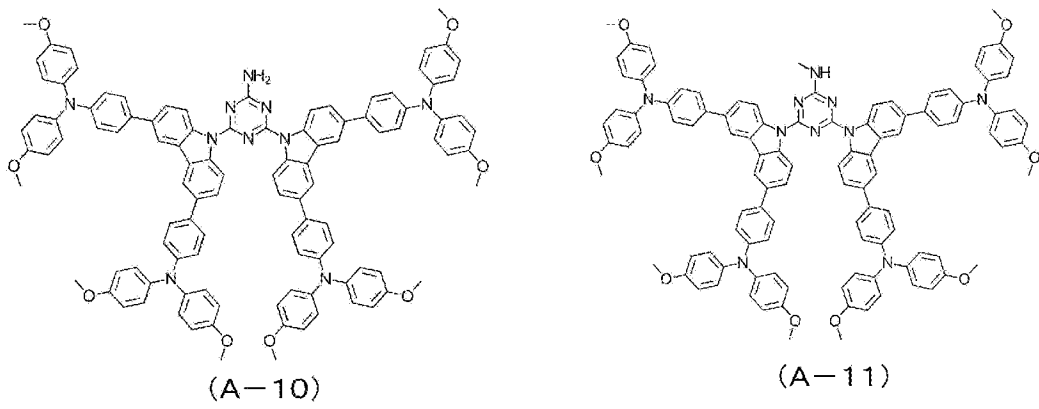
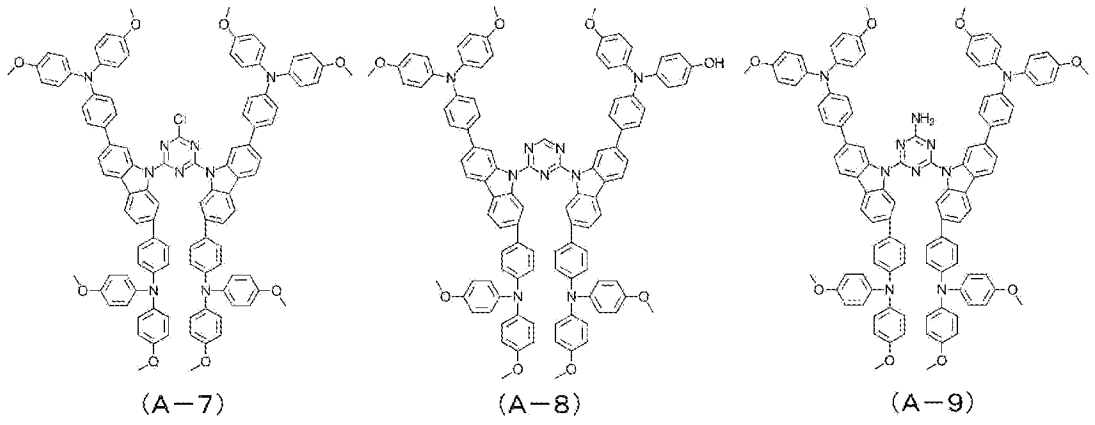
(A-5)



(A-6)

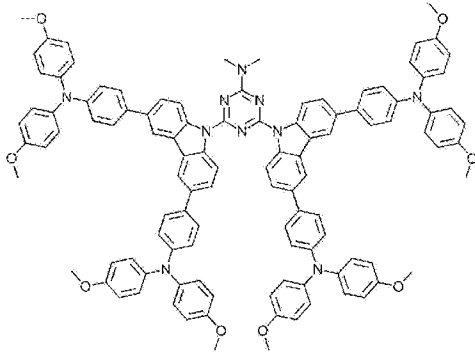
[0054]

[化5]

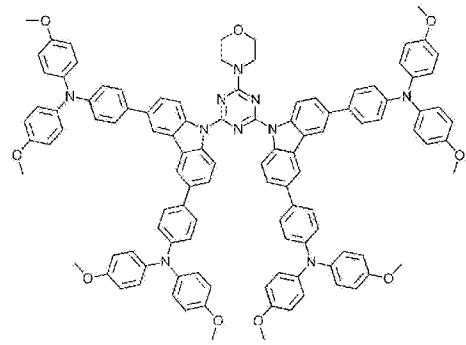


[0055]

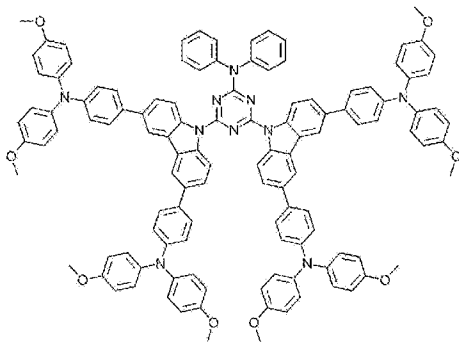
[化6]



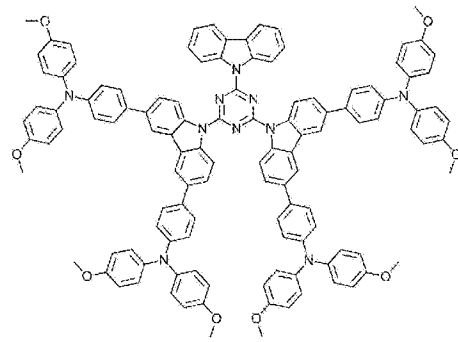
(A-15)



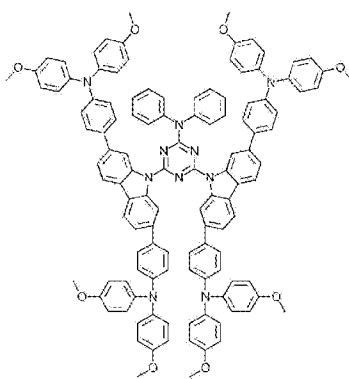
(A-16)



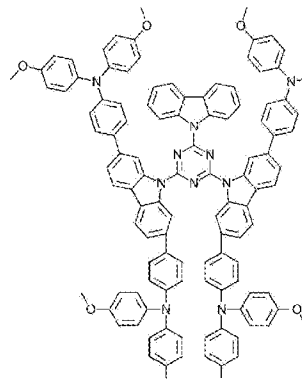
(A-17)



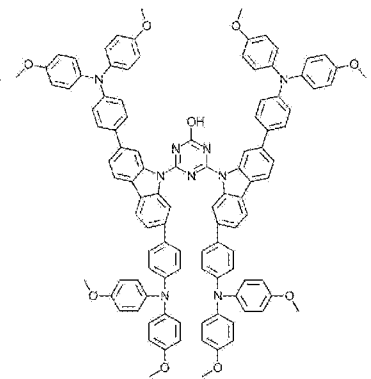
(A-18)



(A-19)



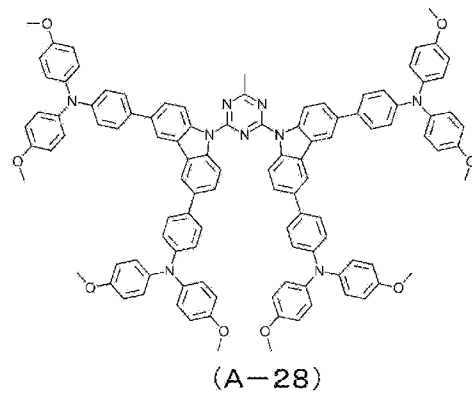
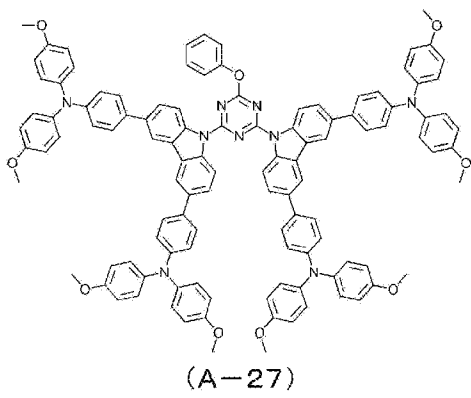
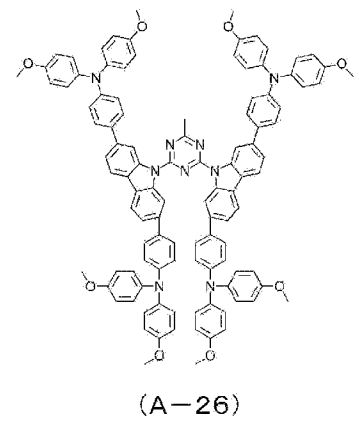
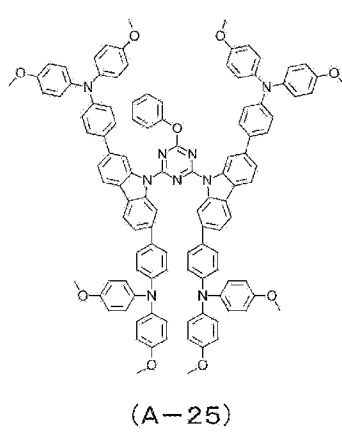
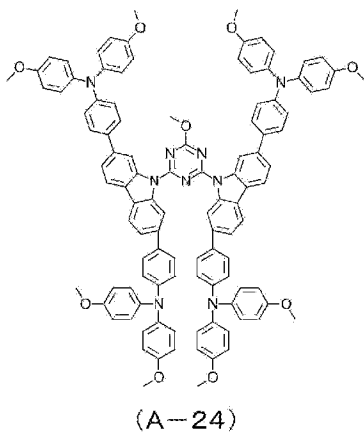
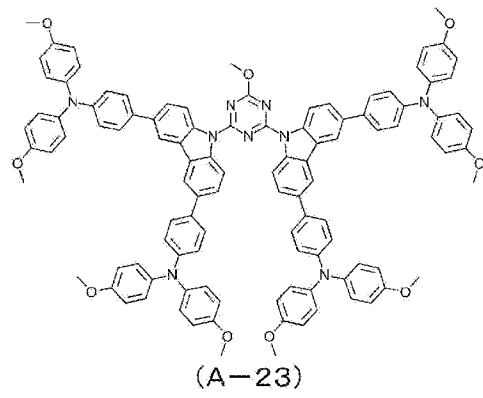
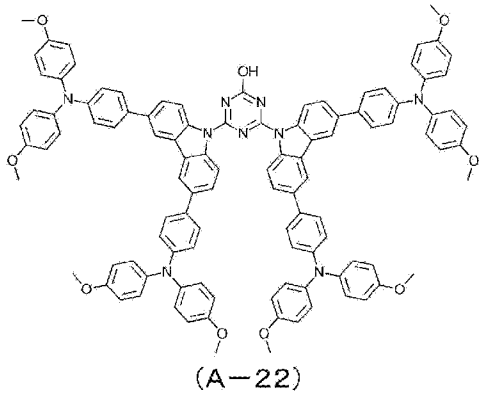
(A-20)



(A-21)

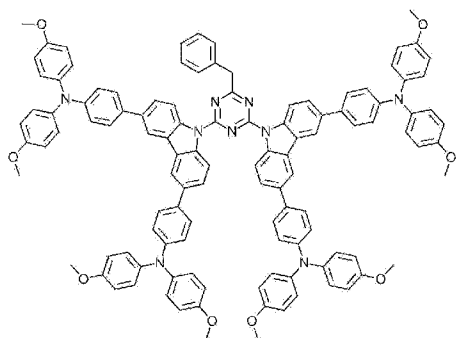
[0056]

[化7]

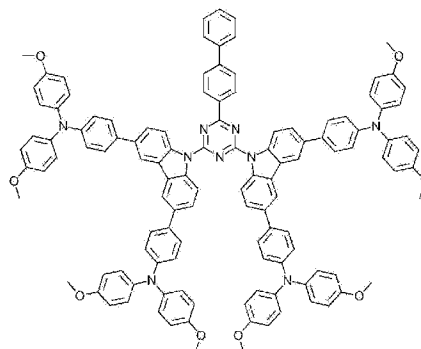


[0057]

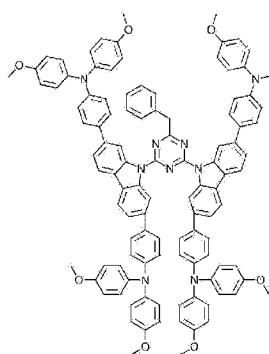
[化8]



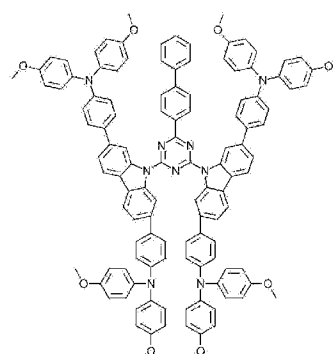
(A-29)



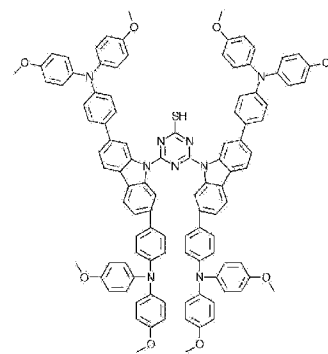
(A-30)



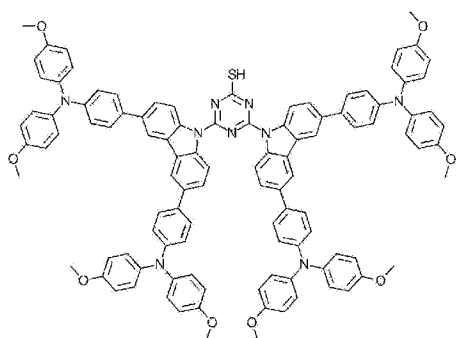
(A-31)



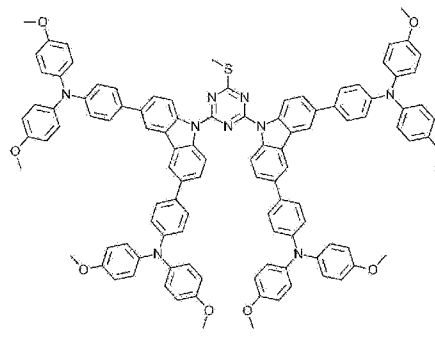
(A-32)



(A-33)



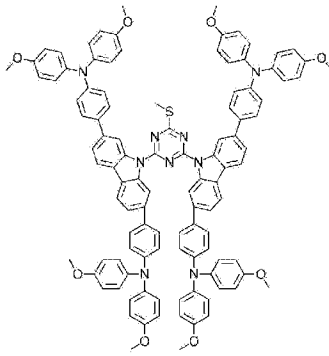
(A-34)



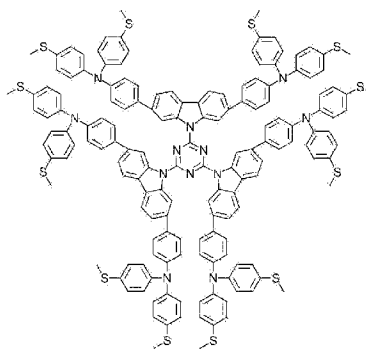
(A-35)

[0058]

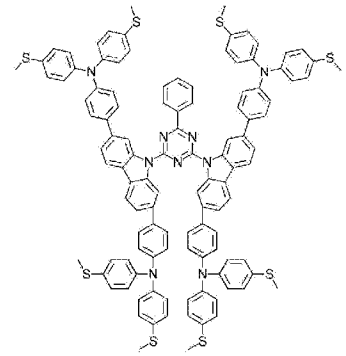
[化9]



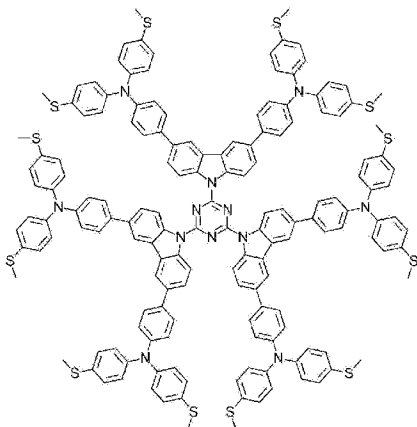
(A-36)



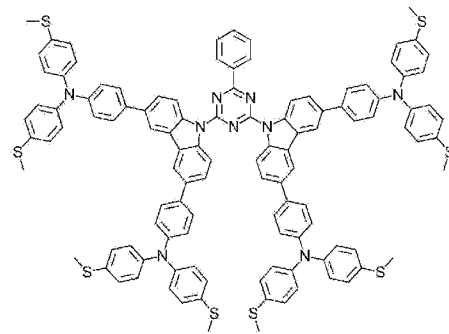
(A-37)



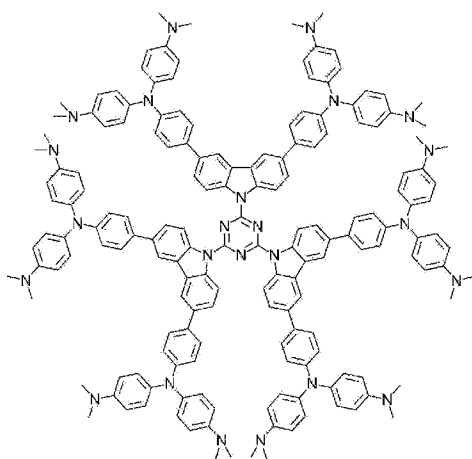
(A-38)



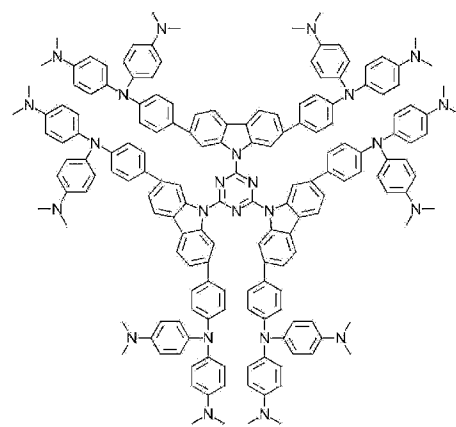
(A-39)



(A-40)



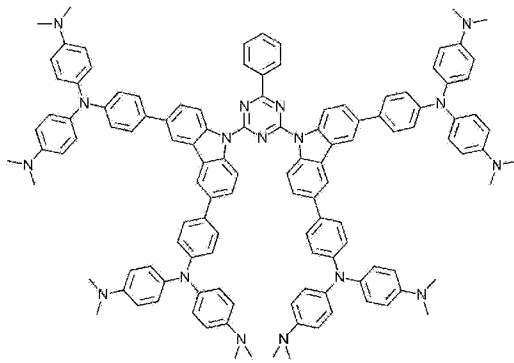
(A-41)



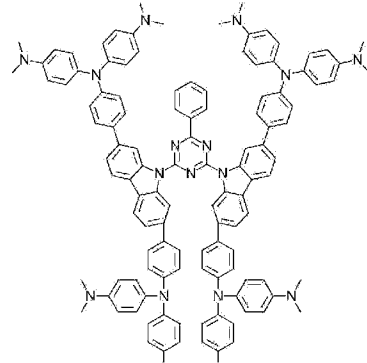
(A-42)

[0059]

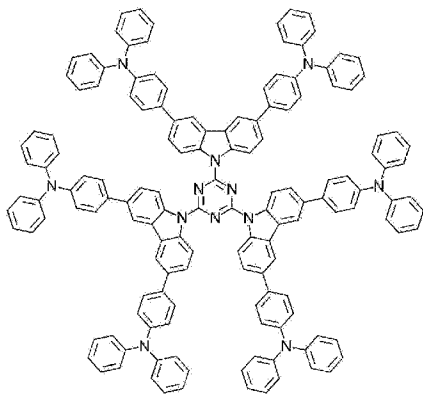
[化10]



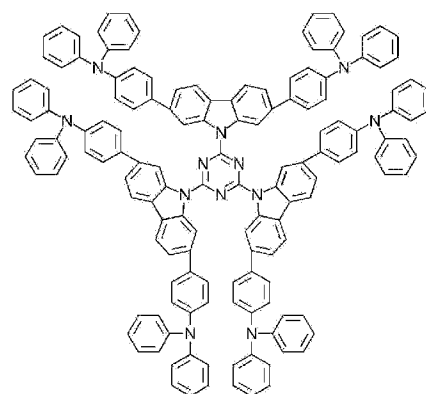
(A-43)



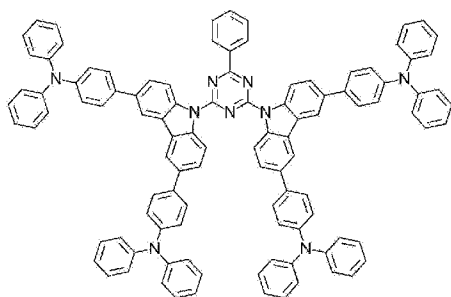
(A-44)



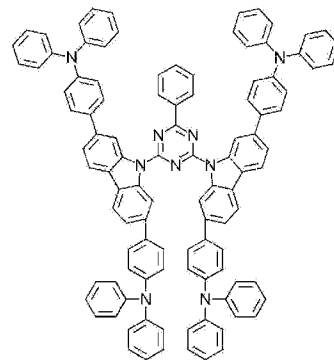
(A-45)



(A-46)



(A-47)



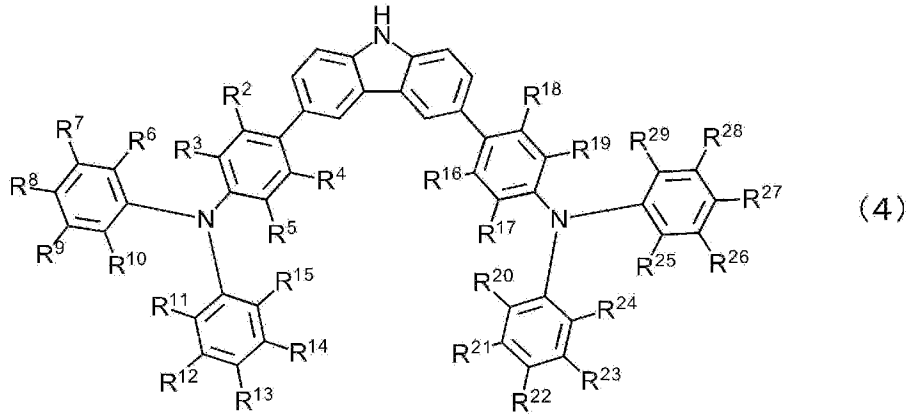
(A-48)

[0060] 前記一般式(1)で表される本発明の化合物は、公知の方法によって合成することができる。一般式(1)で表される化合物のうち、一般式(2)で表される化合物と一般式(3)で表される化合物は、それぞれ例えば以下に記載される方法により合成することができる。

[0061] シアヌル酸クロリドもしくは2,4-ジクロロ-1,3,5-トリアジン

誘導体と下記一般式（４）で表される３，６－トリアリールアミノ置換カルバゾールとの求核置換反応により、前記一般式（２）の化合物を合成することができる。

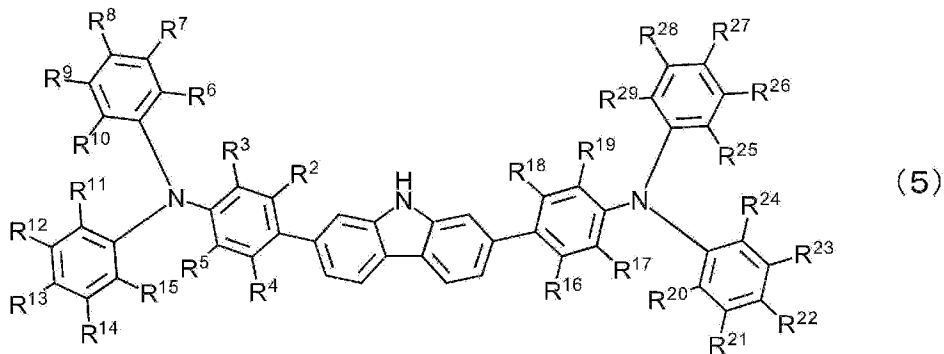
[0062] [化11]



[0063] 上記一般式（４）のR²～R²⁹は、前記一般式（１）のR²～R²⁹と同じ定義である。

[0064] シアヌル酸クロリドもしくは２，４－ジクロロ－１，３，５－トリアジン誘導体と下記一般式（５）で表される２，７－トリアリールアミノ置換カルバゾールとの求核置換反応により、前記一般式（３）の化合物を合成することができる。

[0065] [化12]



[0066] 上記一般式（５）のR²～R²⁹は、前記一般式（１）のR²～R²⁹と同じ定義である。

[0067] 本発明の前記一般式（１）で表される化合物の精製方法としては、カラムクロマトグラフィーによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土等による吸

着精製、溶媒による再結晶や晶析等により行うことができる。あるいはこれらの方法を併用して、純度を高めた化合物を使用することが有効である。また、これらの化合物の同定は、核磁気共鳴分析（NMR）により行うことができる。

[0068] 以下、本発明の光電変換素子の好ましい態様について説明する。

[0069] <光電変換素子>

次に、本発明の光電変換素子について説明する。

本発明の光電変換素子は、一般式（1）で表される化合物を含む正孔輸送層を有することを特徴とする。一般式（1）で表される化合物の説明については、上記の<一般式（1）で表される化合物>の欄の記載を参照することができる。一般式（1）で表される化合物は、優れた正孔輸送性と電子ブロック性を有するため、光電変換素子の正孔輸送層の材料として効果的に用いることができる。

[0070] 以下において、光電変換素子の好ましい態様について説明するが、本発明の光電変換素子の態様は、以下に示す態様により限定的に解釈されることはない。

本発明の一態様では、光電変換素子は、図1に示すように、導電性支持体1、電子輸送層2、光電変換層3、正孔輸送層4、および対極5をこの順に有し、正孔輸送層4が、一般式（1）で表される化合物を含む。本発明の一態様では、光電変換素子は、導電性支持体、正孔輸送層、光電変換層、電子輸送層、および対極をこの順に有し、正孔輸送層が、一般式（1）で表される化合物を含む。ここで、光電変換層は、例えばペロブスカイト型化合物を含む。また、光電変換素子は、例えば太陽電池に用いられる光電変換素子である。

以下において、光電変換素子の各部材および各層について、図1に示す光電変換素子を例にして説明する。

[0071] [導電性支持体]

図1に示す光電変換素子において、導電性支持体1は、光電変換層3から

電子輸送層 2 を介して輸送されてきた電子を取り出す、陰極として機能する。本発明の一態様では、導電性支持体 1 は、光電変換に供される光を透過可能な透光性を有する導電性支持体であり、例えば、透光性基板の上に、導電性材料の膜が形成された導電性基板である。

導電性支持体に用いる導電性材料の具体例としては、スズドープ酸化インジウム (ITO)、亜鉛をドープしたインジウム酸化物 (IZO)、タングステンをドープしたインジウム酸化物 (IWO)、亜鉛とアルミニウムとの酸化物 (AZO)、フッ素ドープの酸化スズ (FTO)、酸化インジウム (In_2O_3)、インジウム-スズ複合酸化物などの導電性透明酸化物半導体などを挙げることができ、スズドープ酸化インジウム (ITO)、フッ素ドープの酸化スズ (FTO) などを用いることが好ましい。

[0072] [電子輸送層]

電子輸送層 2 は、電子を輸送する機能を有する材料 (電子輸送材料) を含む層であり、導電性支持体 1 と光電変換層 3 との間に配置されて、光電変換層 3 で発生した電子を導電性支持体 1 側へ輸送する機能を有する。これにより、光電変換層から導電性支持体への電子の移動効率を向上させることができる。また、電子輸送層は、こうした機能に加えて、導電性支持体からの正孔注入を抑制する機能を有していてもよい。電子輸送層 2 は、導電性支持体 1 に隣接して形成されていてもよいし、導電性支持体 1 と電子輸送層 2 の間に、他の層が介在していてもよい。

[0073] 電子輸送層に用いる半導体材料の具体例としては、酸化スズ (SnO 、 SnO_2 、 SnO_3 等)、酸化チタン (TiO_2 等)、酸化タングステン (WO_2 、 WO_3 、 W_2O_3 等)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ニオブ (Nb_2O_5 等)、酸化タンタル (Ta_2O_5 等)、酸化イットリウム (Y_2O_3 等)、チタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$ 等) などの金属酸化物; 硫化チタン、硫化亜鉛、硫化ジルコニウム、硫化銅、硫化スズ、硫化インジウム、硫化タングステン、硫化カドミウム、硫化銀などの金属硫化物; セレン化チタン、セレン化ジルコニウム、セレン化インジウム、セレン化タングステンなどの金属セレン化

物；シリコン、ゲルマニウムなどの単体半導体などを挙げることができる。これらの半導体材料は1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。電子輸送層に用いる半導体材料の好ましい例として、酸化スズ、酸化チタンおよび酸化亜鉛から選択される1種または2種以上を組み合わせた材料を挙げることができる。

[0074] 電子輸送層を形成するための材料として、上記の半導体材料の微粒子を含むペースト（半導体ペースト）を挙げることができる。半導体ペーストは市販品であってもよいし、上記の半導体材料の微粉末を溶媒中に分散させることによって調製した調製品であってもよい。半導体ペーストを調製する際に使用する溶媒の具体例としては、水；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒；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のケトン系溶媒；n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒を挙げることができるが、これらに限定されない。これらの溶媒は1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上の混合溶媒として使用することもできる。

[0075] 半導体微粉末を溶媒中に分散させる方法としては、必要に応じて粉末を乳鉢などですりつぶした後、ボールミル、ペイントコンディショナー、縦型ビーズミル、水平型ビーズミル、アトライターなどの分散機を用いて溶媒中に分散させる方法が挙げられる。ペーストを調製する際には、半導体微粒子の凝集を防ぐために界面活性剤などを添加するのが好ましく、増粘させるためにポリエチレングリコールなどの増粘剤を添加するのが好ましい。

[0076] 電子輸送層は、公知の製膜方法を用いて形成することができる。すなわち、電子輸送層は、半導体材料を含む塗布液（例えば半導体ペースト等の電子輸送層用塗布液）を用いる塗布法や気相プロセスを用いて形成することができる。具体的には、スピコート法、インクジェット法、ドクターブレード法、ドロップキャスト法、スキージ法、スクリーン印刷法、リバースロールコート法、グラビアコート法、キスコート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、ワイヤーバーバーコート法、パイ

ブドクター法、含浸・コート法またはカーテンコート法などの湿式塗布法で、電子輸送層用塗布液を導電性基板上に塗布した後、焼成により溶媒や添加物を除去して製膜する方法や、スパッタリング法、蒸着法、電着法、電析法、マイクロ波照射法などの気相成膜法を用いて、半導体材料を成膜する方法が挙げられる。中でも、調製した電子輸送層用塗布液をスピコート法で塗布する塗布法を用いることが好ましいが、これに限定されない。なお、スピコートの条件は、適宜設定することができる。製膜する雰囲気は特に制限されず、大気中であっても不活性雰囲気であってもよい。

[0077] 電子輸送層の膜厚は、例えば5 nm～200 nmであり、好ましくは10 nm～150 nmである。また、例えば光電変換効率をより向上させる観点から、緻密な電子輸送層が用いられる場合は、電子輸送層の厚みは通常5 nm～100 nmであることが好ましく、また10 nm～50 nmであることがより好ましい。本発明において、緻密な層に加えて、多孔質（メソポーラス）な金属酸化物が用いられる場合は、その膜厚は通常20 nm～200 nmであることが好ましく、また50 nm～150 nmであることがより好ましい。

[0078] [光電変換層]

光電変換層3は、光エネルギーを電気に変換するための層であり、より具体的には、光エネルギーにより電荷分離状態を生じて正孔と電子を発生する層である。図1に示す光電変換素子では、光電変換層3は、電子輸送層2の導電性支持体1と反対側に形成されている。

[0079] 光電変換層の例として、ペロブスカイト材料で形成された層（ペロブスカイト層）を挙げることができる。ここで、「ペロブスカイト材料」は、一般式 ABX_3 で表されるペロブスカイト型構造を持つ材料を意味する。一般式中、Aは1価の有機カチオンまたは1価の金属カチオンを表し、Bは2価の金属カチオンを表し、Xはハロゲンイオンを表す。Aで表される1価のカチオンとして、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $CH_3NH_3^+$ （以下、MA：メチルアンモニウム）、 $NH=CHNH_2^+$ （以下、FA：ホルムアミジニウム）、 CH_3CH

2NH_3^+ (以下、EA : エチルアンモニウム) が挙げられる。Bで表される2価の金属カチオンとして、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} が挙げられる。Xで表されるハロゲンイオンとして、 I^- 、 Br^- が挙げられる。

ペロブスカイト材料の具体例として、 MAPbI_3 、 FAPbI_3 、 EAPbI_3 、 CsPbI_3 、 MASnI_3 、 FASnI_3 、 EASnI_3 、 MAPbBr_3 、 FAPbBr_3 、 EAPbBr_3 、 MASnBr_3 、 FASnBr_3 、 EASnBr_3 を挙げることができ、さらに、 $(\text{FAMA})\text{Pb}(\text{IBr})_3$ 、 $\text{K}(\text{FAMA})\text{Pb}(\text{IBr})_3$ 、 $\text{Rb}(\text{FAMA})\text{Pb}(\text{IBr})_3$ 、 $\text{Cs}(\text{FAMA})\text{Pb}(\text{IBr})_3$ のような混合カチオン型および混合アニオン型のペロブスカイト材料も挙げることができる。光電変換層は、これらのペロブスカイト材料から選択される1種のみを含んでもよいし、2種以上を含んでもよい。

[0080] また、光電変換層は、ペロブスカイト材料のみから構成されていてもよいし、ペロブスカイト材料に加えて、その他の材料を含んでもよい。その他の材料として、光吸収剤を挙げることができる。

[0081] ペロブスカイト層は、ハロゲン化物AXと金属ハロゲン化物 BX_2 の溶液 (ペロブスカイト前駆体溶液) を塗布して前駆体塗膜を形成し、この前駆体塗膜を乾燥することにより形成することができる。A、B、Xの具体例については、上記の ABX_3 を構成する各イオンについての記載を参照することができる。例えば、ハロゲン化物AXの具体例として、メチルアンモニウムハロゲン化物、ホルムアミジンハロゲン化物、セシウムハロゲン化物を挙げることができ、金属ハロゲン化物 BX_2 の具体例として、鉛ハロゲン化物や錫ハロゲン化物を挙げることができる。

[0082] ペロブスカイト前駆体溶液の溶媒は、前駆体の溶解性の観点から、N，N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、 γ -ブチロラクトン等が挙げられるが、これらに限定されない。また、これらの溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。溶媒の好ましい例として、N，N-ジメチルホルムアミドとジメチル

スルホキシドの混合溶媒を挙げることができる。また、溶媒には、水分含有量が10ppm以下の脱水された溶媒を用いることが好ましい。溶媒の脱水は、モレキュラーシーブ等を用いて行うことができる。

[0083] ペロブスカイト前駆体溶液の塗布工程は、乾燥雰囲気下で行うことが好ましく、グローブボックス等の乾燥不活性気体雰囲気下で行うことがより好ましい。これにより、ペロブスカイト層への水分の混入が防止されて、高効率ペロブスカイト型太陽電池を再現性よく製造することができる。塗布方法については、上記の「電子輸送層」の欄に記載した電子輸送層用塗布液の塗布方法についての記載を参照することができる。

[0084] ペロブスカイト層は、こうして形成した前駆体塗膜を乾燥させることにより形成される。前駆体塗膜の乾燥は、自然乾燥であってもよいし、ホットプレート等を用いた加熱乾燥であってもよい。前駆体塗膜をホットプレート等により加熱する際の温度は、前駆体よりペロブスカイト材料を生成する観点から、50~200℃が好ましく、70~150℃がより好ましい。また、加熱時間は、10~90分程度が好ましく、10~60分程度がより好ましい。

[0085] 光電変換層（ペロブスカイト層）の膜厚は、50~1000nmが好ましく、300~700nmがより好ましい。これにより、光変換層の欠陥や剥離による性能劣化が抑制されるとともに、素子抵抗が過度に高くなることが回避され、また、光電変換層に十分な光吸収率を持たせることができる。

[0086] 「正孔輸送層」

図1に示す光電変換素子において、正孔輸送層4は、正孔を輸送する機能を有する材料（正孔輸送材料）を含む層であり、光電変換層3と対極5との間に配置されて、光電変換層3で発生した正孔を対極5側へ輸送する機能を有する。これにより、光電変換層から電極への正孔の移動効率を向上させることができる。また、正孔輸送層は、こうした機能に加えて、対極からの電子注入を抑制する機能を有していてもよい。

[0087] 本発明の光電変換素子では、正孔輸送層は、一般式(1)で表される化合

物を正孔輸送材料として含有する。正孔輸送層が含有する、一般式(1)で表される化合物は、一般式(1)で表される化合物群から選択される1種類であっても2種類以上であってもよい。正孔輸送層が一般式(1)で表される化合物を含むことにより、正孔輸送能が高くて、対極からの電子移動をブロックする機能に優れた層にすることができる。また、正孔輸送層は、一般式(1)で表される化合物に加えて、一般式(1)で表される化合物に該当しない正孔輸送材料(以下、「第2正孔輸送材料」という)や添加剤を含んでいてもよい。

[0088] 第2正孔輸送材料は無機正孔輸送材料であっても有機正孔輸送材料であってもよい。無機正孔輸送材料の具体例としては、例えば、CuI、CuInSe₂、CuS等の1価銅を含む化合物半導体；GaP、NiO、CoO、FeO、Bi₂O₃、MoO₂、Cr₂O₃等の銅以外の金属を含む化合物が挙げられる。有機正孔輸送材料としては、例えば、ポリ-3-ヘキシルチオフェン(P3HT)、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)等のポリチオフェン誘導体；2,2',7,7'-テトラキス-(N,N-ジ-*p*-メトキシフェニルアミン)-9,9'-スピロビフルオレン(Spiro-OMeTAD)等のフルオレン誘導体；ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール誘導体；ポリ[ビス(4-フェニル)(2,4,6-トリメチルフェニル)アミン](PTAA)等のトリフェニルアミン誘導体；ジフェニルアミン誘導体；ポリシラン誘導体；ポリアニリン誘導体等が挙げられる。これらの第2正孔輸送材料は正孔輸送層中に混合してもよく、一般式(1)で表される化合物を含む正孔輸送層の上に、第2正孔輸送材料を含む正孔輸送層を積層してもよい。本発明の一態様では、正孔輸送層は単一層であって、正孔輸送材料として一般式(1)で表される化合物だけを含んでいる。

[0089] 正孔輸送層の形成方法については、上記の電子輸送層の形成方法についての記載を参照することができる。また、正孔輸送層用塗布液の溶媒には、下記のものも用いることができる。

すなわち、正孔輸送層用塗布液に使用される溶媒は、ベンゼン、トルエン

、キシレン、メシチレン、テトラリン（1，2，3，4-テトラヒドロナフタレン）、モノクロロベンゼン（クロロベンゼン）、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族系有機溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、1，2-ジクロロエタン、1，1，2-トリクロロエタン、ジクロロメタン等のハロゲン化アルキル系有機溶媒；ベンゾニトリル、アセトニトリル等のニトリル系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、*c*-ペンチルメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒；メタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、プロピレングリコール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、2，3-ブタンジオール、シクロヘキサノール、2-*n*-ブトキシエタノール等のアルコール系溶媒等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。中でも、正孔輸送層形成用塗布液の溶媒には、芳香族系有機溶媒およびハロゲン化アルキル系有機溶媒を使用することが好ましい。

[0090] 正孔輸送層の製膜時の雰囲気は、乾燥雰囲気であることが好ましい。また、水分含有量が10ppm以下となるように脱水された溶媒を塗布液に用いることが好ましい。水分の混入を防ぐことにより再現性よく高効率なペロブスカイト型太陽電池を製造することができる。

正孔輸送層の膜厚は、光電変換効率をより向上させる観点から、5nm～500nmであることが好ましく、10nm～250nmであることがより好ましい。

[0091] 添加剤

正孔輸送層に添加してもよい添加剤として、酸化剤（ドーパント）や塩基性化合物（塩基性添加剤）を挙げることができる。これらの添加剤を正孔輸送層に添加することにより、正孔輸送層のキャリア濃度が向上して、光電変

換素子の光電変換効率を向上させることができる。

[0092] ドーパントの具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドリチウム(LiTFSI)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド銀、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド亜鉛(II)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド銅(II)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドマグネシウム(II)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドカルシウム(II)、トリス(2-(1H-ピラゾール-1-イル)-4-tert-ブチルピリジン)コバルト(III)トリ[ビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド](FK209)、 NOsbF_6 、 SbCl_5 、 SbF_5 などを挙げることができ、中でも、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドリチウム(LiTFSI)を用いることが好ましい。

[0093] 正孔輸送層におけるドーパントの濃度は、正孔輸送材料1当量に対して、2.0当量以下が好ましく、0.5当量以下であることがより好ましい。正孔輸送層に添加剤を含有させることは、光電変換素子の光電変換効率向上につながる一方で、ドーパントの濃度が高すぎると、光電変換素子の耐久性が低くなるおそれがあるためである。

塩基性添加剤の具体例としては、4-tert-ブチルピリジン(tBP)、2-ピコリン、2,6-ルチジンなどが挙げられ、中でも、4-tert-ブチルピリジンを用いることが好ましい。なお、塩基性添加剤を、ドーパントと併用するようにしてもよい。

正孔輸送層における塩基性添加剤の濃度は、正孔輸送材料1当量に対して、5当量以下であることが好ましく、3.5当量以下であることがより好ましい。

[0094] [対極]

対極5は、正孔輸送層4の光電変換層3と反対側に形成される電極であり、上記の電子輸送層2、光電変換層3および正孔輸送層4を間に挟んで、導電性支持体1に対向配置されている。対極は、光電変換層から正孔輸送層を介して輸送されてきた正孔を取り出す、陽極として機能する。対極5は、正

孔輸送層4に隣接して設けられていてもよいし、正孔輸送層4と対極5との間に、有機材料もしくは無機化合物半導体からなる電子ブロッキング層が介在していてもよい。

[0095] 対極の構成材料としては具体的に、白金、チタン、ステンレス、アルミニウム、金、銀、ニッケル、マグネシウム、クロム、コバルト、銅などの金属またはこれらの合金が挙げられる。これらのなかでも、薄膜においても高い電気伝導性を示す点で、金、銀、または銀の合金を用いることが好ましい。銀の合金としては、硫化または塩素化の影響を受けにくく薄膜としての安定性が高いことから、銀と金の合金、銀と銅の合金、銀とパラジウムの合金、銀と銅とパラジウムの合金、銀と白金の合金などが挙げられる。また、対極は、蒸着等の気相プロセスで形成できる材料であることが好ましい。

対極として金属電極を用いる場合は、その膜厚は、良好な導電性を得るために10nm以上であることが好ましく、50nm以上であることがより好ましい。

[0096] 図1に示す光電変換素子においては、導電性支持体1が陰極となり、対極5が陽極となる。太陽光などの光（光電変換に供する光）は導電性支持体側から照射する方が好ましい。太陽光などの照射により、光電変換層が光を吸収して励起状態となって電子と正孔が生成する。この電子が電子輸送層を経由して導電性支持体へ、正孔が正孔輸送層を経由して対極へそれぞれ移動することにより電流が流れ、光電変換素子として機能するようになる。

また、本発明の光電変換素子は、導電性支持体、正孔輸送層、光電変換層、電子輸送層および対極を順に有するものであってもよい。この場合、導電性支持体が陽極、対極が陰極として機能して、光電変換層で発生した電子が、電子輸送層を経由して対極へ移動し、光電変換層で発生した正孔が、正孔輸送層を経由して導電性支持体へ移動する。これにより、外部に電流を取り出すことができる。この態様で用いる各部および各層の材料の説明と具体例については、上記の図1に示す光電変換素子についての対応する記載を参照することができる。

[0097] 本発明の光電変換素子の性能（特性）を評価する際には、短絡電流密度、開放電圧、フィルファクター、光電変換効率の測定を行う。短絡電流密度とは、出力端子を短絡させたときの両端子間に流れる 1 cm^2 あたりの電流を表し、開放電圧とは、出力端子を開放させたときの両端子間の電圧を表す。また、フィルファクターとは最大出力（電流と電圧の積）を、短絡電流密度と開放電圧の積で割った値であり、主に内部抵抗に左右される。光電変換効率は、最大出力（W）を 1 cm^2 あたりの光強度（W）で割った値に 100 を乗じてパーセント表示した値として求められる。本発明の素子構成での光電変換素子の初期光電変換効率としては、10%以上を示せば良好な光電変換効率であると判断できる。

[0098] 本発明の光電変換素子は、太陽電池や各種光センサーなどに応用できる。本発明の光電変換素子を適用する太陽電池はペロブスカイト型太陽電池であること好ましい。太陽電池は、一般式（1）で表される化合物を正孔輸送層に含む光電変換素子をセルとして、そのセルを必要枚数配列してモジュール化し、所定の電気配線を設けることによって得られる。

実施例

[0099] 以下において実施例を示すことにより、本発明の特徴を具体的に説明する。以下に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、合成実施例において得られた化合物の同定は、 $^1\text{H-NMR}$ （ $^1\text{H-NMR}$ （日本電子株式会社製核磁気共鳴装置、JNM-ECZ400S/L1型）により行った。

[0100] [合成実施例1] 化合物（A-1）の合成

反応容器に3,6-ビス（4-（ビス（4-メトキシフェニル）アミノ）フェニル）-9H-カルバゾール（336mg、東京化成社製）、DMF（10mL）、水素化ナトリウム（19mg、純度55%、関東化学社製）を投入し、30分間氷浴下で攪拌した。さらに、シアヌル酸クロリド（25mg、東京化成社製）を投入し、室温下で1時間攪拌した。反応終了後、水（

20 mL) を投入し、析出した固体を吸引ろ過で回収した。ろ取した粗生成物をシリカゲルカラム (トルエン : 酢酸エチル = 20 : 1) にて精製し、化合物 (A-1) を薄黄色粉末 (収量: 263 mg、収率: 81%) として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、DMSO- d_6) : δ (ppm) = 8.71 (6H)、8.34 (6H)、7.48 (12H)、7.38 (6H)、6.95 (24H)、6.83 (24H)、3.71 (36H)。

[0101] [合成実施例2] 化合物 (A-2) の合成

反応容器に2,7-ビス(4-(ビス(4-メトキシフェニル)アミノ)フェニル)-9H-カルバゾール (168 mg、東京化成社製)、DMF (3 mL)、水素化ナトリウム (10 mg、純度55%、関東化学社製) を投入し、30分間氷浴下で攪拌した。さらに、シアヌル酸クロリド (15 mg、東京化成社製) を投入し、室温下で1時間攪拌した。反応終了後、水 (20 mL) を投入し、析出した固体を吸引ろ過で回収した。ろ取した粗生成物をシリカゲルカラム (トルエン : 酢酸エチル = 20 : 1) にて精製し、化合物 (A-2) を薄黄色粉末 (収量: 74 mg、収率: 47%) として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、DMSO- d_6) : δ (ppm) = 9.15 (6H)、8.13 (6H)、7.58 (6H)、7.13 (12H)、6.84 (48H)、3.72 (36H)。

[0102] [合成実施例3] 化合物 (A-3) の合成

反応容器に3,6-ビス(4-(ビス(4-メトキシフェニル)アミノ)フェニル)-9H-カルバゾール (143 mg、東京化成社製)、DMF (3 mL)、水素化ナトリウム (9 mg、純度55%、関東化学社製) を投入し、30分間氷浴下で攪拌した。さらに、2,4-ジクロロ-6-フェニル-1,3,5-トリアジン (20 mg、東京化成社製) を投入し、室温下で30分間攪拌した。反応終了後、水 (20 mL) を投入し、析出した固体を吸引ろ過で回収した。ろ取した粗生成物をシリカゲルカラム (トルエン : 酢酸エチル = 6 : 1) にて精製し、化合物 (A-3) を黄色粉末 (収量: 104

mg、収率:69%)として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、DMSO- d_6) : δ (ppm) = 8.82 (4H)、8.58 (2H)、8.46 (4H)、7.68 (3H)、7.63 (4H)、7.55 (8H)、6.95 (16H)、6.84 (16H)、6.78 (8H)、3.69 (24H)。

[0103] [合成実施例4] 化合物(A-4)の合成

反応容器に2,7-ビス(4-(ビス(4-メトキシフェニル)アミノ)フェニル)-9H-カルバゾール(143mg、東京化成社製)、DMF(3mL)、水素化ナトリウム(10mg、純度55%、関東化学社製)を投入し、30分間氷浴下で攪拌した。さらに、2,4-ジクロロ-6-フェニル-1,3,5-トリアジン(20mg、東京化成社製)を投入し、室温下で1.5時間攪拌した。反応終了後、水(20mL)を投入し、析出した固体を吸引ろ過で回収した。ろ取した粗生成物をメタノール、酢酸エチルで洗浄し、化合物(A-4)を黄色粉末(収量:96mg、収率:64%)として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、DMSO- d_6) : δ (ppm) = 9.15 (4H)、8.61 (2H)、8.05 (4H)、7.65 (1H)、7.57 (4H)、7.49 (2H)、7.34 (8H)、6.93 (16H)、6.85 (16H)、6.65 (8H)、3.72 (24H)。

[0104] [合成実施例5] 化合物(A-5)の合成

反応容器に3,6-ビス(4-(ビス(4-メトキシフェニル)アミノ)フェニル)-9H-カルバゾール(600mg、東京化成社製)、DMF(12mL)、水素化ナトリウム(34mg、関東化学製)を投入し、30分間氷浴下で攪拌した。反応系を-10℃まで冷却後、シアヌル酸クロリド(23mg、東京化成社製)を投入し、-10℃下で2時間、0℃下で90分攪拌した。反応終了後、水(50mL)を投入し、析出した固体を吸引ろ過で回収した。ろ取した粗生成物をシリカゲルカラム(トルエン:酢酸エチル=50:1→30:1→10:1)にて精製し、化合物(A-5)を黄色粉

末（収量：200 mg、収率：30%）として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) : δ (ppm) = 8.53 (4H)、8.22 (4H)、7.46 (12H)、6.77–6.93 (40H)、3.72 (24H)

[0105] [合成実施例6] 化合物 (A-16) の合成

反応容器に3,6-ビス(4-(ビス(4-メトキシフェニル)アミノ)フェニル)-9H-カルバゾール(280 mg、東京化成社製)、DMF(5 mL)、水素化ナトリウム(16 mg、関東化学社製)を投入し、30分間氷浴下で攪拌した。さらに、2,4-ジクロロ-6-モルホリノ-1,3,5-トリアジン(40 mg、東京化成社製)を投入し、室温下で90分攪拌した。反応終了後、水(50 mL)を投入し、析出した固体を吸引ろ過で回収した。ろ取した粗生成物をシリカゲルカラム(トルエン：酢酸エチル=10：1)にて精製し、化合物(A-16)を薄黄色粉末(収量：99 mg、収率：33%)として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) : δ (ppm) = 8.65 (4H)、8.47 (4H)、7.53 (12H)、6.94 (16H)、6.84 (16H)、6.76 (8H)、3.99 (4H)、3.81–3.87 (4H)、3.70 (24H)。

[0106] [実施例1] 化合物(A-1)を用いた光電変換素子の作製

ITO膜付きガラス(導電性支持体1、ジオマテック社製)をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、UVオゾン処理を行った。その後、相対湿度10%以下の乾燥雰囲気下で、下記の電子輸送層2、光電変換層3および正孔輸送層4を塗布法にて形成した。

酸化スズコロイド溶液(酸化スズ(IV)、15% in H_2O colloidal dispersion (Alfa Aesar社製)と精製水を1：1(体積比)で混合した酸化スズ分散液(電子輸送層用塗布液)をITO膜上にスピコートした。その後、ホットプレート上で150℃にて30分加熱することで、膜厚が約20 nmの酸化スズ層(電子輸送層2)を形

成した。

[0107] ホルムアミジンヨウ化水素酸塩（1 M、東京化成工業社製）、ヨウ化鉛（I）（1. 1 M、東京化成工業社製）、メチルアミン臭化水素酸塩（0. 2 M、東京化成工業社製）、および臭化鉛（II）（0. 2 M、東京化成工業社製）を、ジメチルホルムアミド：ジメチルスルホキシド＝4：1（体積比）の混合溶媒に溶解させ、さらにヨウ化セシウム（1. 5 M、東京化成工業社製）のジメチルスルホキシド溶液を加えて、ペロブスカイト前駆体溶液を調製した。ここで、ヨウ化セシウムの溶液は、セシウムの仕込み量が組成比で5%となるような量で添加した。

相対湿度10%RH以下の乾燥雰囲気下にて、調製したペロブスカイト前駆体溶液を酸化スズ層の上に滴下し、クロロベンゼン（0. 35 mL）を滴下しながらスピコートすることで、ペロブスカイトの前駆体塗膜を形成した。その後、ホットプレート上で100℃で1時間加熱することにより、膜厚が約500 nmのCs（MAFA）Pb（IBr）₃のペロブスカイト層（光電変換層3）を形成した。

[0108] ドーパントとしてビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウムを1. 8 Mの濃度でアセトニトリルに溶解させ、ドーパント溶液とした。また、合成実施例1で得た正孔輸送材料である化合物（A-1）を30 mMの濃度で70℃にてクロロベンゼンに溶解させた。そこへ化合物（A-1）に対して4-tert-ブチルピリジンが3. 3当量となるよう添加した。さらに、化合物（A-1）に対してビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウムが0. 5当量となるようドーパント溶液を添加し、正孔輸送層用塗布溶液とした。

Cs（MAFA）Pb（IBr）₃層（光電変換層3）の上に正孔輸送層用塗布溶液をスピコートし、膜厚が約200 nmの正孔輸送層4を形成した。

[0109] 正孔輸送層の上に、真空蒸着法にて真空度 1×10^{-4} Pa程度で、金を80 nm程度製膜することで金電極（対極5）を形成し、光電変換素子を作製

した。

[0110] [実施例2] 化合物(A-3)を用いた光電変換素子の作製

化合物(A-1)に代えて化合物(A-3)を50mMの濃度で室温にてクロロベンゼンに溶解させ、スピコートしたこと以外は実施例1と同様に光電変換素子を作製した。

[0111] [実施例3] 化合物(A-4)を用いた光電変換素子の作製

化合物(A-1)に代えて化合物(A-4)を50mMの濃度で室温にてクロロベンゼンに溶解させ、スピコートしたこと以外は実施例1と同様に光電変換素子を作製した。

[0112] [実施例4] 化合物(A-5)を用いた光電変換素子の作製

化合物(A-1)に代えて化合物(A-5)を27mMの濃度で室温にてクロロベンゼンに溶解させ、スピコートしたこと以外は実施例1と同様に光電変換素子を作製した。

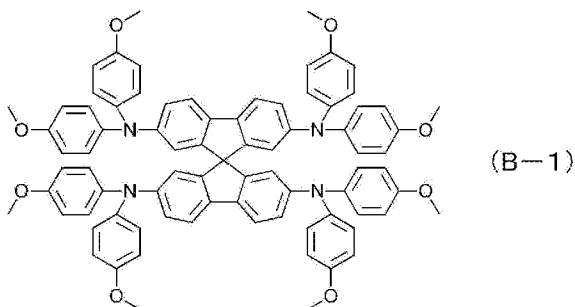
[0113] [実施例5] 化合物(A-16)を用いた光電変換素子の作製

化合物(A-1)に代えて化合物(A-16)を26mMの濃度で室温にてクロロベンゼンに溶解させ、スピコートしたこと以外は実施例1と同様に光電変換素子を作製した。

[0114] [比較例1] 比較化合物(B-1)を用いた光電変換素子の作製

化合物(A-1)に代えて下記式(B-1)で表される標準的な正孔輸送材料のSpiro-OMeTAD(Sigma-Aldrich社製)を70mMの濃度で室温にてクロロベンゼンに溶解させ使用したこと以外は実施例1と同様に光電変換素子を作製した。

[0115] [化13]



[0116] [特性の評価]

実施例 1～5 および比較例 1 で作製した各光電変換素子に対して、白色光照射装置（分光計器株式会社製、OTENTO-SUN SH型）で発生させた疑似太陽光（AM1.5、1000W/m²）を前記光電変換素子の導電性支持体側から照射し、ソースメータ（KEITHLEY社製、Model 2400 Series SourceMeter）を用いて電流－電圧特性を測定することで初期光電変換効率を得た。

電流－電圧特性の測定後、窒素雰囲気下のグローブボックスにて、前記光電変換素子をチャック付きラミネート袋（株式会社生産日本社、AL-8）に封入した。封入した光電変換素子を真空定温乾燥器（東京理科器械株式会社、VOS-310C）に入れ85℃で1,000時間保管し、疑似太陽光照射下において再び電流－電圧特性を測定することで加熱1,000時間後の光電変換効率を得た。

得られた初期光電変換効率と加熱1,000時間後の光電変換効率を用いて、下記式（a-1）より算出した保持率（%）を表1に示す。

[数1]

$$\text{保持率(\%)} = \frac{\text{加熱1,000時間後の光電変換効率}}{\text{初期光電変換効率}} \times 100 \quad (\text{a-1})$$

[0117] [表1]

	正孔輸送材料	保持率 [%]
実施例 1	A-1	94.95
実施例 2	A-3	66.19
実施例 3	A-4	99.58
実施例 4	A-5	66.34
実施例 5	A-16	96.91
比較例 1	B-1	34.26

[0118] 表1の結果から、一般式(1)に該当する化合物(A-1)、(A-3)、(A-4)、(A-5)、(A-16)を正孔輸送材料として用いた光電変換素子が、加熱1,000時間後の光電変換効率において、標準的な正孔輸送材料(B-1)を用いた光電変換素子と比較して高い保持率を示したことから、優れた耐熱性を有することがわかった。また、化合物(A-2)を正孔輸送材料として用いた光電変換素子は、加熱1,000時間後の光電変換効率に低下が見られなく、標準的な正孔輸送材料を用いた光電変換素子と比較して高い光電変換効率を維持し、優れた耐熱性を示した。

産業上の利用可能性

[0119] 一般式(1)で表される化合物を正孔輸送材料として用いることにより、良好な光電変換効率と優れた耐熱性を有する光電変換素子として太陽光エネルギーを電気エネルギーへと効率良く変換でき、太陽電池としてクリーンエネルギーを提供することが可能である。したがって、本発明は産業上の利用可能性が高い。

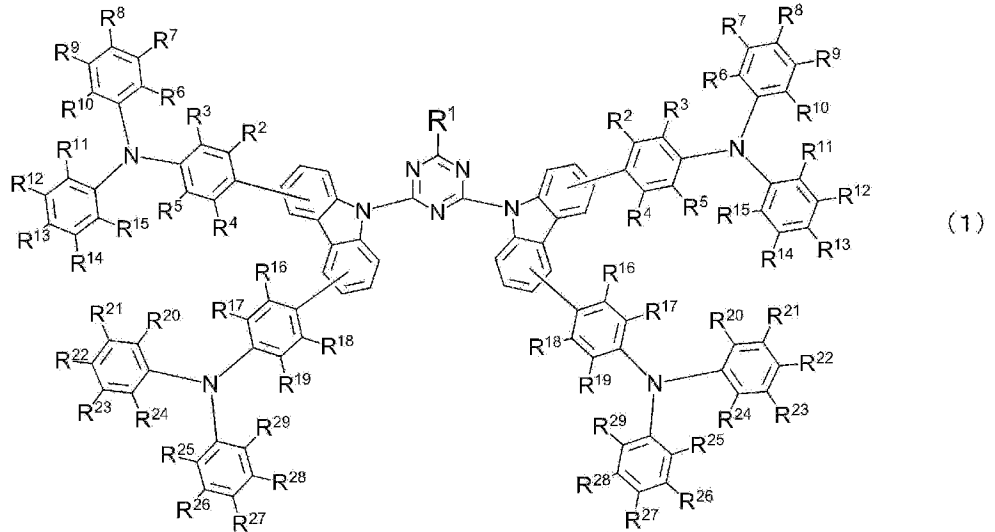
符号の説明

- [0120] 1 導電性支持体
2 電子輸送層
3 光電変換層
4 正孔輸送層
5 対極

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表される化合物。

[化1]



[式中、R¹は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数0～60のアミノ基、置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のチオ基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～30の1価の芳香族炭化水素基、または置換基を有していてもよい環形成原子数5～30の1価の複素環基であり、R²～R²⁹は、それぞれ独立して、水素原子、

置換基を有していてもよい炭素原子数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、
置換基を有していてもよい炭素原子数 2～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、
置換基を有していてもよい炭素原子数 3～12 のシクロアルキル基、
置換基を有していてもよい炭素原子数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、
置換基を有していてもよい炭素原子数 0～20 のアミノ基、または置換基を有していてもよい炭素原子数 0～20 のチオ基を表し、
 R^{10} と R^{11} 、 R^{24} と R^{25} は、互いに結合し環を形成していてもよい。
]

[請求項2] 前記一般式(1)において、 R^1 が、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素原子数 0～60 のアミノ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 6～20 の芳香族炭化水素基、または置換基を有していてもよい環形成原子数 5～30 の 1 価の複素環基である、請求項 1 に記載の化合物。

[請求項3] 前記一般式(1)において、 R^6 ～ R^{15} および R^{20} ～ R^{29} の少なくとも 1 つが、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基である、請求項 1 に記載の化合物。

[請求項4] R^{10} と R^{11} 、 R^{24} と R^{25} は、いずれも互いに結合し環を形成していない、請求項 1 に記載の化合物。

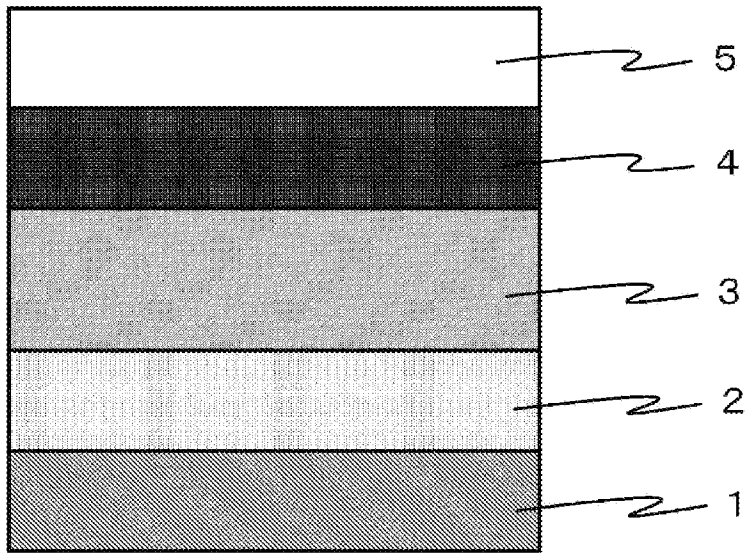
[請求項5] 請求項 1～請求項 4 いずれか一項に記載の化合物を含む、正孔輸送材料。

[請求項6] 光電変換素子の正孔輸送層用である、請求項 5 に記載の正孔輸送材料。

[請求項7] 請求項 1～請求項 4 のいずれか一項に記載の化合物を含む正孔輸送層を有する光電変換素子。

[請求項8] 請求項 7 に記載の光電変換素子を用いた太陽電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/012658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C07D 403/14</i> (2006.01)i; <i>H10K 30/40</i> (2023.01)i; <i>H10K 30/50</i> (2023.01)i; <i>H10K 30/86</i> (2023.01)i; <i>H10K 85/60</i> (2023.01)i FI: C07D403/14 CSP; H10K30/40; H10K30/86; H10K30/50; H10K85/60		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D403/14; H10K30/40; H10K30/50; H10K30/86; H10K85/60		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-171808 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 17 June 2004 (2004-06-17) paragraphs [0046]-[0049], particularly, paragraph [0046], substituent group number Z12, paragraph [0047], substituent group number Z24, paragraph [0048], compound number 23	1-8
Y		1-8
X	CN 111548342 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 18 August 2020 (2020-08-18) claim 1, general formula, claim 3, general formula for substituents, claim 7, compound numbers 67-69	1-8
Y		1-8
Y	CN 106883215 A (RUI SHENG TECHNOLOGY (NANJING) CO., LTD.) 23 June 2017 (2017-06-23) claims 1-11, see compound numbers: TA-1-4 to TA-1-6, TA-2-4 to TA-2-6, TA-4-4 to TA-4-6, TA-10-4, TA-14-4 to TA-14-6, TA-15-4 to TA-15-6, TA-15-34 to TA-15-36 in claim 9	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 May 2024		Date of mailing of the international search report 28 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/012658

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/104488 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 27 August 2009 (2009-08-27) paragraph [0050], compound numbers (1)-24, (1)-25, paragraphs [0054]-[0056], [0219]	1-8
Y	CN 108558739 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 21 September 2018 (2018-09-21) claim 3	1-8
P, A	JP 2023-072638 A (KAUNAS UNIV. OF TECHNOLOGY) 24 May 2023 (2023-05-24) entire text	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/012658

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2004-171808 A	17 June 2004	(Family: none)	
-----	-----	-----	
CN 111548342 A	18 August 2020	(Family: none)	
-----	-----	-----	
CN 106883215 A	23 June 2017	(Family: none)	
-----	-----	-----	
WO 2009/104488 A1	27 August 2009	(Family: none)	
-----	-----	-----	
CN 108558739 A	21 September 2018	(Family: none)	
-----	-----	-----	
JP 2023-072638 A	24 May 2023	US 2023/0157158 A1	
		entire text	
		EP 4181225 A1	
		CN 116133444 A	
-----	-----	-----	-----

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 403/14(2006.01)i; H10K 30/40(2023.01)i; H10K 30/50(2023.01)i; H10K 30/86(2023.01)i; H10K 85/60(2023.01)i FI: C07D403/14 CSP; H10K30/40; H10K30/86; H10K30/50; H10K85/60		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07D403/14; H10K30/40; H10K30/50; H10K30/86; H10K85/60 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-171808 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 17.06.2004 (2004 - 06 - 17) 段落0046-0049 (特に、段落0046の置換基番号Z12、段落0047の置換基番号Z24、段落0048の化合物番号23)	1-8
Y		1-8
X	CN 111548342 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 18.08.2020 (2020 - 08 - 18) 請求項1の一般式、請求項3の置換基に関する一般式、請求項7の化合物番号67~69	1-8
Y		1-8
Y	CN 106883215 A (RUISHENG TECHNOLOGY (NANJING) CO., LTD.) 23.06.2017 (2017 - 06 - 23) 請求項1-11 (請求項9の化合物番号: TA-1-4~TA-1-6, TA-2-4~TA-2-6, TA-4-4~TA-4-6, TA-10-4, TA-14-4~TA-14-6, TA-15-4~TA-15-6, TA-15-34~TA-15-36を参照)	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 15.05.2024	国際調査報告の発送日 28.05.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 三木 寛 4P 4151 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2009/104488 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 27.08.2009 (2009 - 08 - 27) 段落0050 (化合物番号(1)-24, (1)-25)、段落0054~0056、段落0219	1-8
Y	CN 108558739 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 21.09.2018 (2018 - 09 - 21) 請求項 3	1-8
P, A	JP 2023-072638 A (カウナス ユニバーシティ オブ テクノロジー) 24.05.2023 (2023 - 05 - 24) 全文	1-8

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/012658

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2004-171808 A	17.06.2004	(ファミリーなし)	

CN 111548342 A	18.08.2020	(ファミリーなし)	

CN 106883215 A	23.06.2017	(ファミリーなし)	

WO 2009/104488 A1	27.08.2009	(ファミリーなし)	

CN 108558739 A	21.09.2018	(ファミリーなし)	

JP 2023-072638 A	24.05.2023	US 2023/0157158 A1 全文	
		EP 4181225 A1	
		CN 116133444 A	
