

(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7月11日(11.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/147313 A1

- (51) 国際特許分類:
H10K 30/50 (2023.01) *H10K 30/86* (2023.01)
H10K 30/40 (2023.01) *H10K 85/60* (2023.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046626
- (22) 国際出願日: 2023年12月26日(26.12.2023)
- (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 2023-001303 2023年1月6日(06.01.2023) JP
特願 2023-001308 2023年1月6日(06.01.2023) JP
- (71) 出願人: 日本精化株式会社 (NIPPON FINE CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町2丁目4番9号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 井上 真一 (INOUE, Shinichi); 〒6760074 兵庫県高砂市梅井5丁目1番1号 日本精化株式会社高砂工場内 Hyogo (JP). 土屋 大輔 (TSUCHIYA, Daisuke); 〒6760074 兵庫県高砂市梅井5丁目1番1号 日本精化株式会社高砂工場内 Hyogo (JP). 松野 剛 (MATSUNO, Tsuyoshi); 〒6760074 兵庫県高砂市梅井5丁目1番1号 日本精化株式会社高砂工場内 Hyogo (JP). 中島 秀幸 (NAKAJIMA, Hideyuki); 〒6760074 兵庫県高砂市梅井5丁目1番1号 日本精化株式会社高砂工場内 Hyogo (JP). 上野 敏哉 (UENO, Toshiya); 〒6760074 兵庫県高砂市梅井5丁目1番1号 日本精化株式会社高砂工場内 Hyogo (JP). 小野澤 伸子 (ONOZAWA, Nobuko); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 村上 拓郎

(54) Title: HOLE TRANSPORTING MATERIAL

(54) 発明の名称: 正孔輸送材料

(57) Abstract: The present invention develops a novel hole transporting material which enables a perovskite solar cell to achieve sufficient photoelectric conversion efficiency and high durability even in the absence of a dopant while being dopant free in order to increase stability, said perovskite solar cell using a perovskite crystal of methylammonium lead iodide ($\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$) as a solar absorber and using spiro-OMeTAD as the hole transporting material. Additionally, the present invention provides a hole transporting material able to form a hole transporting layer without pinhole defects, and a method for forming the hole transporting material. As a hole transporting material, a methoxy group on a phenyl ring of an N,N-di-(substituted phenyl)amino group in spiro-OMeTAD is changed to an N,N-disubstituted phenyl amino group, and a substituent on one phenyl ring of the two phenyl rings which bind to a nitrogen atom in the amino group is set to have electron withdrawing properties, and the substituent on the other phenyl ring is set to have electron donating properties. Of hole transporting materials which enable sufficient photoelectric conversion efficiency and high durability even in the absence of a dopant, a hole transporting material is used in which, additionally, the N,N-di-(substituted phenyl)amino group is bound in an unbalanced manner to the core structure of the spirobifluorene skeleton.

(57) 要約: 本発明は、太陽光吸収体としてヨウ化鉛メチルアンモニウム ($\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$) のペロブスカイト結晶を用い、正孔輸送材料として spiro-OMeTAD を用いるペロブスカイト太陽電池において、安定性向上のためドーパントフリーとしつつ、ドーパントの非存在下でも十分な光電変換効率および高い耐久性をもたらす新たな正孔輸送材料を開発する。また、ピンホール欠陥のない正孔輸送層を形成することができる正孔輸送材料およびその形成方法も提供する。正孔輸送材料として、spiro-OMeTAD の N,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基のフェニル環上のメトキシ基を N,N-二置換フェニルアミノ基に変更し、かつ、前記アミノ基の窒素原子に結合するふたつのフェニル環のうち一方のフェニル環上の置換基を電子吸引力とし、他方のフェニル環上の置換基を電子供与性とする。ドーパントの非存在下でも十分な光電変換効率および高い耐久性をもたらす正孔輸送材料のうち、さらに、N,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基を、スピロビフルオレン骨格のコア構造にアンバランスに結合した形態の正孔輸送材料とする。

(MURAKAMI, Takuro); 〒3058560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外(YAMAOKA, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース青山特許事務所 Osaka (JP).

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

(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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：正孔輸送材料

技術分野

[0001] 本発明は、色素増感太陽電池およびペロブスカイト太陽電池に代表される有機系太陽電池などに使用できる正孔輸送材料に関する。蒸着可能な正孔輸送材料にも関する。

背景技術

[0002] 現在普及している太陽電池のほとんどが、シリコン系太陽電池と化合物系太陽電池である。これらの太陽電池は耐久性が高く、かつ、高いエネルギー変換効率（25%を達成）を示すが、原料の価格や製造コストが高いこと、シリコン系太陽電池の場合、シリコンが厚く、パネルの柔軟性がないため設置場所の制限があることなどのデメリットがあった。

そこで、2009年初めてハロゲン化鉛系ペロブスカイト太陽電池が開発された（非特許文献1）。このような有機系薄膜材料をベースとした太陽電池は、省資源性に優れており、大面積製造も可能なことから製造コストの点で優れている。

[0003] ペロブスカイト太陽電池の研究は、ヨウ化鉛（ PbI_2 ）とヨウ化メチルアンモニウム（ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ）とを混合して得られる褐色の化合物であるヨウ化鉛メチルアンモニウム（ $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$ ）が、酸化チタン多孔膜を用いる色素増感太陽電池の増感剤として有用であることを発見したことに端を発する。

ペロブスカイト太陽電池は、ヨウ化鉛メチルアンモニウム（ $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$ ）のペロブスカイト結晶を太陽光吸収体に用い、そこで光生成した電子を収集してアノードに受け流す電子輸送層および光生成した正孔をカソードに輸送する正孔輸送層が接合された構造を有する。

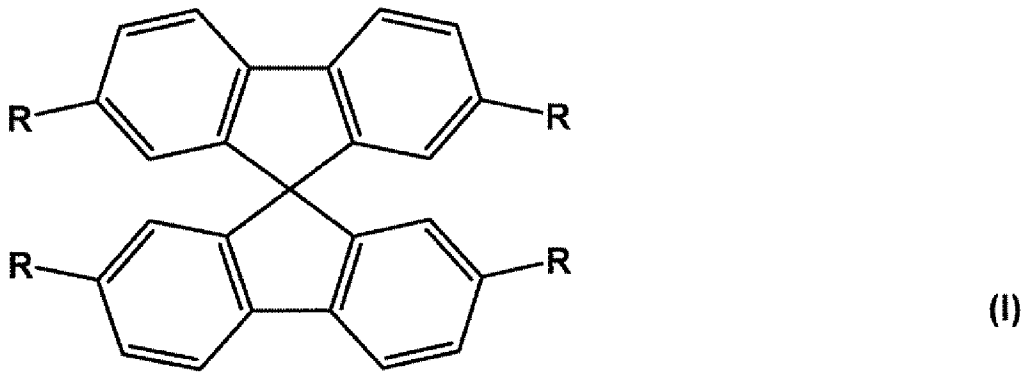
[0004] 現在、最も高い性能を示すペロブスカイト太陽電池は、光吸収体として使用するペロブスカイト結晶を形成するための足場として mp-TiO_2 を採用している。 mp-TiO_2 は、ペロブスカイトを均一に浸透させる大面積の足場になり、光

生成された電子を収集してフッ素ドープ酸化スズ (fluorine-doped tin oxide; FT0)電極に受け渡す電子輸送材料 (electron-transporting material; ETM)層の役割も果たす。まず、このようなETM層がFT0基板に形成され、その上にmp-TiO₂層が形成される。このmp-TiO₂層を足場としてペロブスカイト結晶を生成する。メソポーラス酸化物としてはAl₂O₃やZrO₂などを用いることもできる。この上に、正孔輸送層を形成して、AuまたはAgのカソード電極を接合する。

[0005] メソポーラス酸化物をペロブスカイトの足場とする場合や緻密TiO₂ (c-TiO₂)層を電子輸送層とする場合、通常400℃以上の温度で加工するため、アノード透明基板には高価なFT0が使用される。

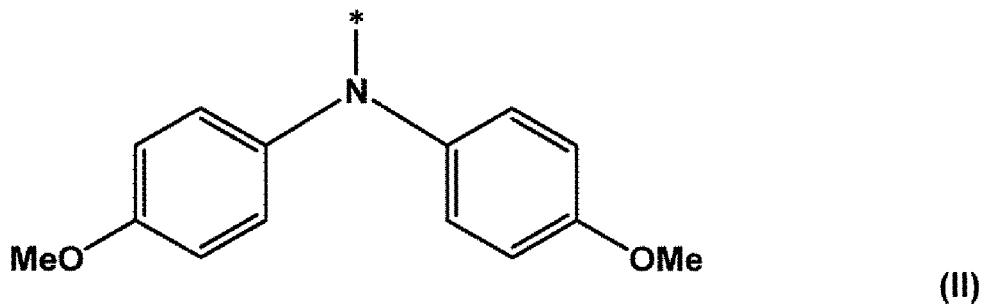
ペロブスカイトとしては、ヨウ化鉛メチルアンモニウム (NH₃CH₃PbI₃; MAPI)を用いることができ、MAPIに対する正孔輸送材料 (hole-transporting material; HTM)としては、式(1)：

[0006] [化1]



[式中、4つのRは、同一で、式(11)：

[0007] [化2]



(式中、Meはメチル基を示し、記号*は結合点を意味する。)で示されるN,N-ジ-p-メトキシフェニルアミノ基である。]で示される、コア構造としてスピロビフルオレン骨格を有する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(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene; spiro-OMeTAD)を用いることができる。

[0008] 上記のペロブスカイト結晶は、容易に作製できるため、従来の太陽電池よりも製造コストの削減が可能となり、さらに、フレキシブルで軽量の太陽電池が実現できるため、さまざまな場所に設置することが可能となった。ペロブスカイト太陽電池は、このような利点を有しながら、「シリコン系太陽電池」や「化合物系太陽電池」にも匹敵する高い変換効率(21.6%)および1.15V以上の高い電圧出力を実現している。

このことから、ペロブスカイト太陽電池は、世界で最も注目され、多くの研究者の対象となっている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第2019/181940号

特許文献2：特開2022-180433号公報

特許文献3：特表2006-502960号公報

特許文献4：特開平7-118185号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：Kojima, A. et al., J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050-6051

非特許文献2：Yabing Qi et al., Scientific Reports 2015, 5, 9863-9867

非特許文献3：Zhao, H. et al., Chem. Sci. 2016, 7, 5007-5012

非特許文献4：Calio, L. et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 14522-14545

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 現在主流となっているペロブスカイト太陽電池は、太陽光吸収体としてヨウ化鉛メチルアンモニウム ($\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$; MAPI)のペロブスカイト結晶を用いている。ペロブスカイト太陽電池において高い光電変換効率 (PCE)を達成するために、良好なガラス転移点；妥当な溶解度；適度なイオン化ポテンシャル；低い可視光吸収；および適切な固体モルフォロジーを有することから、正孔輸送材料としてspiro-OMeTADが採用される。spiro-OMeTADを正孔輸送層として用いる場合、例えば、リチウムビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド (LiTFSI)や4-tert-ブチルピリジン (4-tert-butyl pyridine; TBP)などの添加剤、すなわちドーパントを添加する。純粋なspiro-OMeTADは、比較的、正孔移動度や導電性が低いので、これらドーパントの添加によって前記の電子特性を調節する。
- [0012] しかしながら、LiTFSIやTBPドーパントは、吸湿性や揮発性があるため電池の劣化を促進し、HTMに共有結合していないので拡散しやすいという欠点を有し、それゆえ、デバイス製造に不向きであり、また、コストも増加する。
- その他の添加剤、ドーパントとして、FK209 (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)トリス[ビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド])、F4TCNQ (テトラフルオロテトラシアノキノジメタン)、 $\text{N}(\text{PhBr})_3\text{SbCl}_6$ なども挙げられるが、いずれも満足のいく太陽電池特性を示していない。
- [0013] 例えば、特許文献1は、有機無機ペロブスカイトとしてMAPI、正孔輸送層としてspiro-OMeTADに、TBPドーパントを添加した従来の系の太陽電池において、絶縁層として酸化アルミニウムを用いることで大気中の水分が絶縁層透過して光電変換層を劣化させることを抑制する技術を開示する。
- [0014] spiro-OMeTAD以外にも、様々な正孔輸送材料が開発されているが、spiro-OMeTADの特性を向上させた新たな正孔輸送材料はまだ普及していない。
- [0015] 本発明者らは、すでに、太陽光吸収体としてヨウ化鉛メチルアンモニウム

($\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$) のペロブスカイト結晶を用い、正孔輸送材料として spiro-OMeTAD を用いるペロブスカイト太陽電池において、太陽電池の特性の安定性向上のためドーパントフリーとしつつ、十分な光電変換効率と、特別な絶縁層を設けることなく高い耐久性とをもたらす、spiro-OMeTAD に代わる新たな正孔輸送材料を開発した（特許文献 2）。

[0016] 式 (11) 中、メトキシ基を N,N-ジ-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノ基に替えたスピロビフロレン化合物を p-i-n 型（逆方向型）構造の太陽電池に使用した例（非特許文献 3）があるが、本発明のように n-i-p 型（順方向型）構造の太陽電池において、上記のようなスピロビフロレン化合物をドーパントフリーの正孔輸送層に用いても高い光電変換効率を示すことは知られていない。

[0017] 従来、太陽電池における正孔輸送層は、正孔輸送材料およびドーパントをクロロホルムやクロロベンゼンなどの溶媒に溶かして溶液を調製し、この溶液をペロブスカイト層上に滴下し、スピコートにより形成している。

上記のような溶液法により形成した正孔輸送層は、膜厚が約 30~200 nm の範囲である。溶液法で形成した正孔輸送層は、膜厚を均一に保持することが難しく、また、ピンホール欠陥が発生することがある。正孔輸送層にピンホール欠陥があると、安定した光電変換効率を得ることができず、歩留まりに影響する。欠陥フリーで安定した正孔輸送層を形成する技術として、ドーパント添加した正孔輸送材料を蒸着によりペロブスカイト層上に正孔輸送層を形成する試みがされているが、操作が煩雑であり、効率も不十分である（非特許文献 2）。

[0018] ドーパント添加した正孔輸送材料は、ドーパントと正孔輸送材料を均質に蒸着することが非常に困難である。

本発明者らは、すでに、ペロブスカイト太陽電池において、太陽電池の特性の安定性向上のためドーパントフリーとしつつ、十分な光電変換効率と、特別な絶縁層を設けることなく高い耐久性とをもたらす、spiro-OMeTAD に代わる新たな正孔輸送材料を開発した（特許文献 2）。

[0019] 本発明者らは、ドーパントフリーの正孔輸送材料であれば、蒸着により均質な薄層を形成することができると考え、ドーパントフリーの正孔輸送材料を蒸着することによって、ピンホール欠陥がない正孔輸送層を形成することを課題とした。

また、蒸着法によれば、溶液法よりも薄い膜厚の正孔輸送層を形成できる可能性がある。

課題を解決するための手段

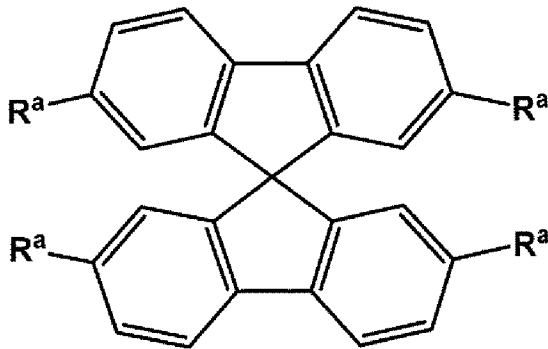
[0020] 本発明のひとつの課題は、高い光電変換効率を示す新たな正孔輸送材料を提供することである。

ドーパントフリーの正孔輸送層に用いても高い光電変換効率を示す新たな正孔輸送材料の開発において、本発明者らは、式(1)で示されるようなスピロビフルオレン骨格のコア構造に結合するN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基において、窒素原子に結合するふたつのフェニル環のうち一方のフェニル環上の置換基が電子吸引性であり、他方のフェニル環上の置換基が電子供与性であるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基(以下、「非対称N,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基」という。)である、正孔輸送材料が高い光電変換効率を示すことを明かにした。

特に、非対称N,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基を有する正孔輸送材料(以下、「非対称体」ということがある。)は、窒素原子に結合するふたつのフェニル環の双方の置換基が同じ正孔輸送材料(以下、「対称体」ということがある。)と比較して、ひとつのフェニル環に、電子吸引性基および電子供与性基を一緒に結合させる必要がないため、原料の入手が容易であり、また、合成のステップも簡素にすることができるため、生産性が向上し、かくして、製造コストを低減することができるため、有用である。

[0021] 本発明において、電子吸引性の置換基として、例えば、F、Cl、Br、Iなどのハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、アシル基などが挙げられ、電子供与性の置換基として、例えば、アミノ基、N-モノ置換アミノ基、N,N-ジ置換アミノ基などが挙げられる。より具体的には、式(111)：

[0022] [化3]

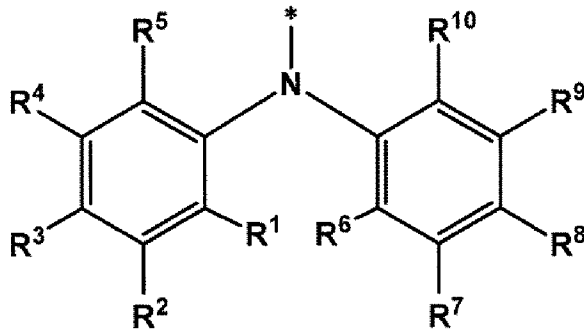


(III)

{式中、

4つのR^aは、同一で、式(IV)：

[0023] [化4]



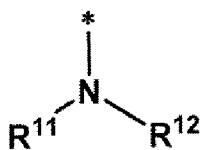
(IV)

[式中、

R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵のうち少なくとも1つは、独立して、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、C_{1~4}アシル基からなる群から選択され、その他の基は、水素またはC_{1~4}アルキル基であり、

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰のうち少なくとも1つは、独立して、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状C_{1~4}アルコキシ基、置換または非置換のフェノキシ基、および式(V)：

[0024] [化5]



(V)

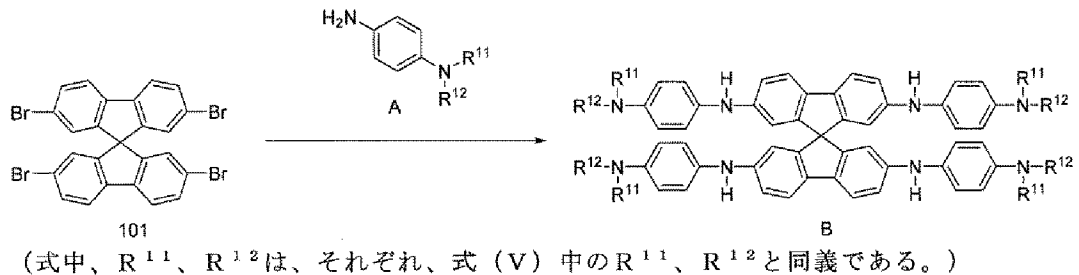
(式中、R¹¹およびR¹²は、独立して、水素原子、置換もしくは非置換の直

鎖状もしくは分岐鎖状C_{1~4}アルキル基からなる群から選択される。)で示されるアミノ基、N-置換アミノ基もしくはN,N-二置換アミノ基である。]で示されるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基である。記号*は結合点を意味する。}で示される正孔輸送材料を開発し、その合成の効率および、その正孔輸送材料をドーパントフリーの正孔輸送層に用いたときの光電変換効率を調査した。

[0025] 本発明の正孔輸送材料は、限定されないが、以下の2ステップで簡便に合成することができる。

[0026] [化6]

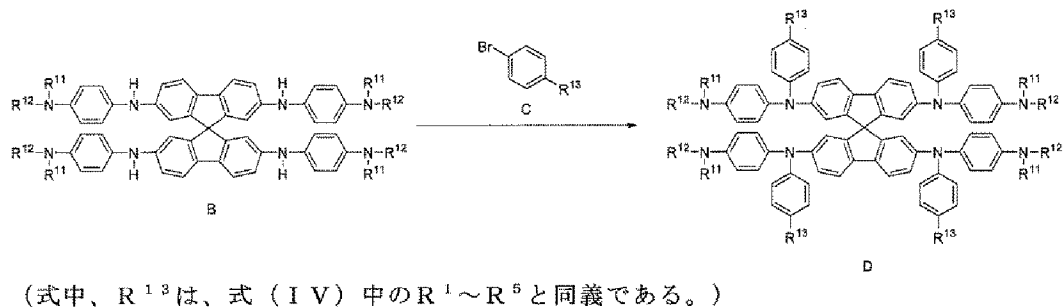
第1反応式



[0027] 特許文献4を参照して、化合物101を合成する。合成または市販の化合物Aと、化合物101とを反応させて化合物Bを合成する

[0028] [化7]

第2反応式



[0029] 合成または市販の化合物Cと、第1反応式において得られた化合物Bとを反応させて、化合物D(所望する正孔輸送材料)を合成する。

[0030] 説明の簡便のため、化合物AおよびBをパラ置換体で代表しているが、上記式(IV)で定義されるように、オルト置換体またはメタ置換体であつ

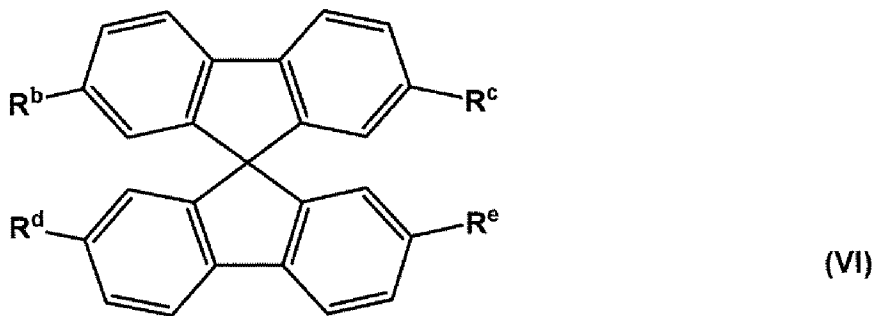
てよく、また、二置換体、三置換体、四置換体または五置換体であってもよい。

[0031] 本発明のもうひとつの課題は、蒸着により正孔輸送層を形成することができる正孔輸送材料を提供することである。

本発明者らは、蒸着により正孔輸送層を形成することができる正孔輸送材料について鋭意研究を重ねた結果、コア構造として式(1)で示されるスピロビフルオレン骨格の4つのフェニル環の全てにN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基をバランスよく結合させるのではなく、4つのフェニル環のうち少なくとも1つはN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基を結合させず、水素原子、C_{1~4}アルキル基またはアルコキシ基を結合させた形態、すなわち、1~3個のフェニル環にN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基を結合させたアンバランスな形態の正孔輸送材料が、驚くべきことに、蒸着によって、高い光電変換効率を示すドーパントフリー正孔輸送層を形成できることを明かにした。

[0032] より具体的には、本発明者らは、式(VI)：

[0033] [化8]

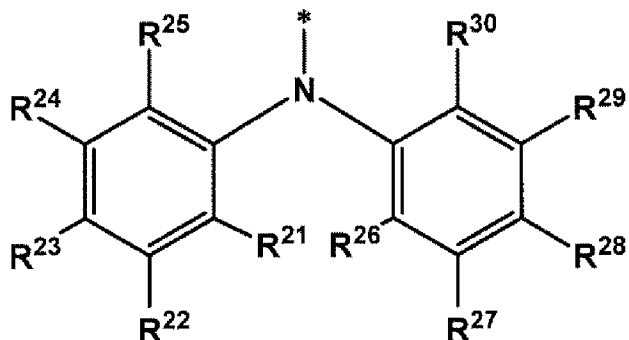


[式中、

R^b、R^c、R^dおよびR^eは、それぞれ独立して、式(VII)：

[0034]

[化9]

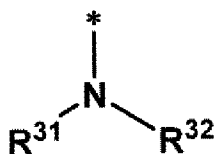


(VII)

{式中、

R²¹からR³⁰のうち少なくとも1つは、独立して、式(VIII) :

[0035] [化10]

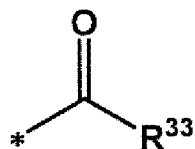


(VIII)

[式中、

R³¹およびR³²は、独立して、水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状C_{1~4}アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基、窒素含有ヘテロ芳香族基、もしくは式(IX) :

[0036] [化11]



(IX)

(式中、

R³³は、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状C_{1~4}アルキル基、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状C_{1~4}アルコキシ基、アミノ基、もしくは置換もしくは非置換のフェニル基で置換されたN-置換もしくはN,N-二置換アミノ基である。) で表されるアミド結合を有する有機基であって

もし、前記直鎖状もしくは分岐鎖状C_{1~4}アルキル基、前記直鎖状もしくは分岐鎖状C_{1~4}アルコキシ基、もしくは前記フェニル基が置換されている場合は、その置換基は、F、Cl、BrおよびIから選択されるハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基からなる群から選択され；または、

R³¹とR³²は、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、置換もしくは非置換の5~8員のヘテロシクロアルキル基を形成し、ここに、前記ヘテロシクロアルキル基は、前記それらが結合する窒素原子以外に、酸素原子、窒素原子および硫黄原子からなる群から選択されるヘテロ原子を環内に含有してもよく、

もし、前記5~8員のヘテロシクロアルキル基が置換されている場合は、その置換基は、F、Cl、BrおよびIから選択されるハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基からなる群から選択され、もしくは、いずれか2辺に置換もしくは非置換のベンゼン環が縮合していてもよく；または、

R³¹とR³²は、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、単環もしくは縮合環からなる置換もしくは非置換のヘテロ芳香族環基を形成し、ここに、前記ヘテロ芳香族環基は、前記それらが結合する窒素原子以外に、酸素原子、窒素原子および硫黄原子からなる群から選択されるヘテロ原子を環内に含有してもよく、

もし、前記ヘテロ芳香族環が置換されている場合は、その置換基は、F、Cl、BrおよびIから選択されるハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基からなる群から選択される。]で示されるアミノ基、N-置換アミノ基もしくはN,N-二置換アミノ基であり、

R²¹からR³⁰のうち、上記式(V)で示されるアミノ基、N-置換アミノ基もしくはN,N-二置換アミノ基ではない置換基は、独立して、水素原子、F、Cl、BrおよびIから選択されるハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボニル基

、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基、トリフルオロメチル基、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_{1\sim4}$ アルキル基、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_{1\sim4}$ アルコキシ基、もしくは窒素含有芳香族環基であり、

もし、前記直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_{1\sim4}$ アルキル基、前記直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_{1\sim4}$ アルコキシ基、もしくは前記窒素含有芳香族環基が置換されている場合は、その置換基は、F、Cl、BrおよびIから選択されるハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基、トリフルオロメチル基からなる群から選択され、記号*は結合点を意味する。} で示されるN,N-ジ- (置換フェニル) アミノ基である。] で示される正孔輸送材料が提供される。

発明の効果

[0037] 太陽光吸収体としてヨウ化鉛メチルアンモニウム ($NH_3CH_3PbI_3$) のペロブスカイト結晶を用いるペロブスカイト太陽電池において、本発明の正孔輸送材料を用いれば、太陽電池光電気特性を不安定にするドーパントの非存在下でも十分な光電変換効率および高い耐久性を有するペロブスカイト太陽電池を提供することができる。さらに、有意義なことは、本発明の正孔輸送材料は、蒸着や塗布によっても、太陽電池の正孔輸送層を形成することができる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]ペロブスカイト結晶を形成するための足場としてmp-TiO₂を採用するn-i-p型 (n順方向型) 構造の太陽電池の概略断面図。

発明を実施するための形態

[0039] 本発明は、特に、ペロブスカイト結晶を形成するための足場としてmp-TiO₂を採用するn-i-p型 (順方向型) 構造の太陽電池 (図1) において、spiro-OMeTADを超える特性の正孔輸送材料を提供する。さらに、蒸着によって正孔輸送層を形成することができる正孔輸送材料も提供する。

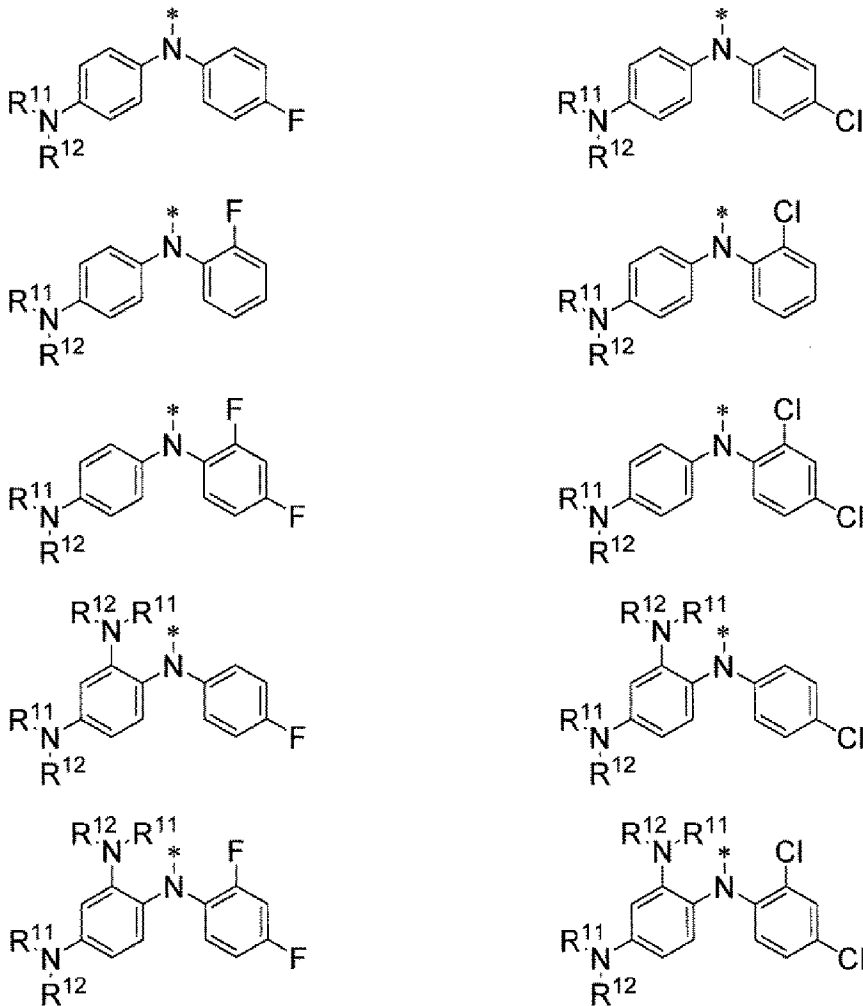
[0040] spiro-OMeTADのN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基のフェニル環上の置換基の種類および置換位置を変更して最高被占軌道準位 (E_{HOMO})を調整した、種々のs

piro-OMeTAD類縁体をHTMとして使用するペロブスカイト太陽電池を作製し、LiTFSIやTBPなどのドーパントの有無による光電変換効率（PCE）を測定した。

[0041] [正孔輸送材料]

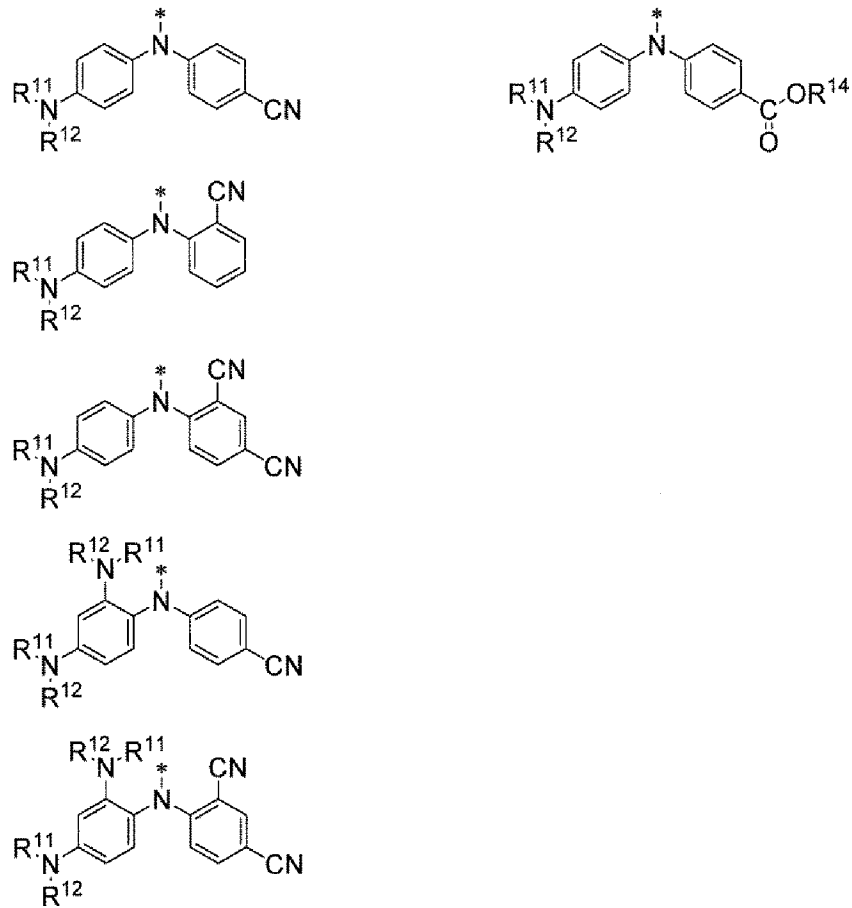
本発明のひとつの課題を解決するための正孔輸送材料は、より具体的には、0.1Mテトラブチルアンモニウム過塩素酸塩（TBAP）支持電解質溶液（塩化メチレン）に溶解させ、電気化学アナライザー（ALS/CH Instruments 610B）を用い、DPV（微分パルスボルタンメトリー）を測定し、基準物質のフェロセンを -4.80eV として測定したとき、最高被占軌道準位（ E_{HOMO} ）が -4.60 eV 以下かつ -5.60 eV 以上であることが好ましく、例えば、上記式（111）中、4つの R^a は同一で、下式：

[0042] [化12]



[0043]

[化13]

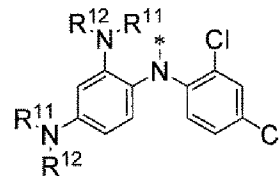
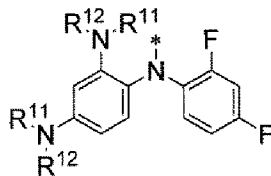
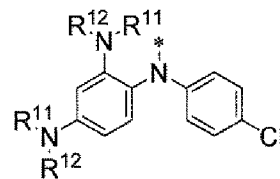
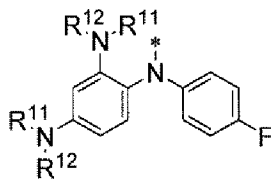
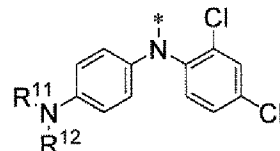
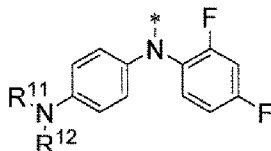
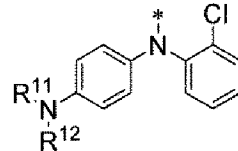
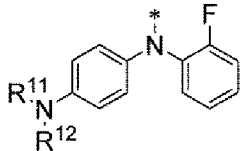
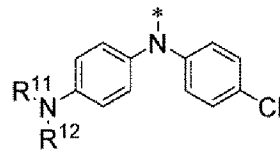
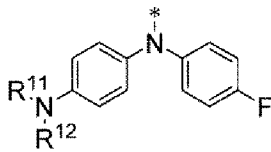


(式中、 R^{11} および R^{12} は、独立して、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキル基からなる群から選択される。 R^{14} は、水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキル基からなる群から選択される。記号* は結合点を意味する。)

からなる群から選択されるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基であることが好ましく、下式：

[0044]

[化14]



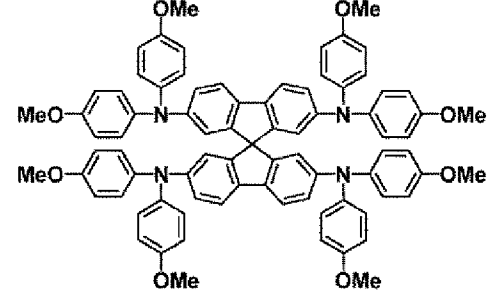
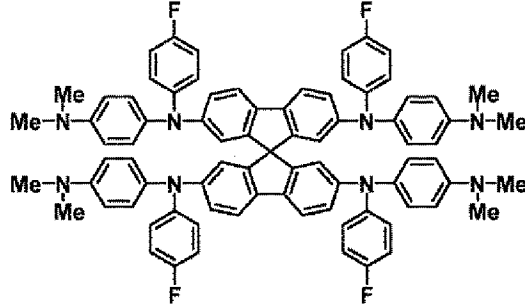
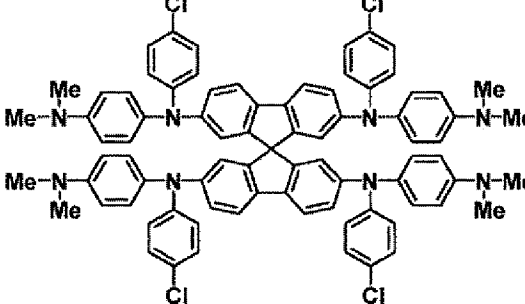
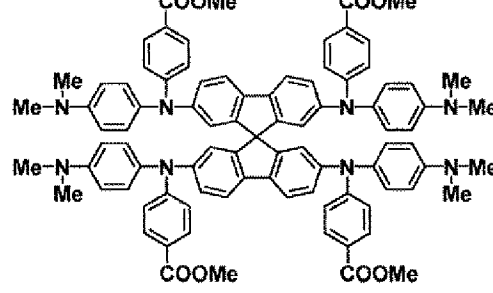
(式中、 R^{11} および R^{12} は、独立して、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_{1\sim 4}$ アルキル基からなる群から選択される。記号*は結合点を意味する。)

からなる群から選択されるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基であることがより好ましい。

[0045] 対照の正孔輸送材料0としてspiro-0MeTADおよび、本発明による正孔輸送材料1～3の構造式を表1に示す。

[0046]

[表1]

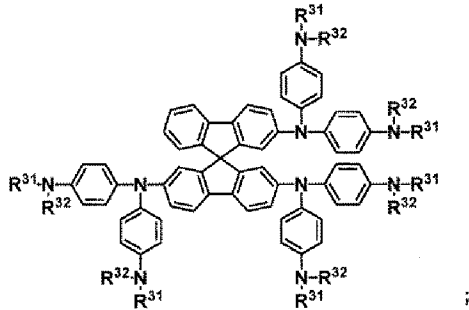
No.	構造式
0	 <p>(式中、Meはメチル基を示す。)</p>
1	 <p>(式中、Meはメチル基を示す。)</p>
2	 <p>(式中、Meはメチル基を示す。)</p>
3	 <p>(式中、Meはメチル基を示す。)</p>

[0047] 本発明のもうひとつの課題を解決するための正孔輸送材料は、上記式 (V I) 中、

R^b が、水素原子、 $C_{1\sim4}$ アルキル基またはアルコキシ基であって、 R^c 、

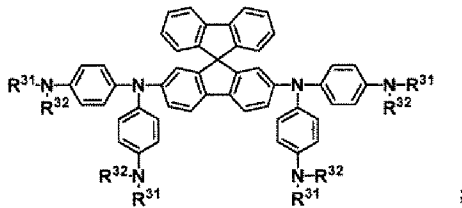
R^dおよびR^eは、それぞれ独立して、式(VII)で示されるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基である正孔輸送材料(一例として、以下に示す化合物。本明細書において、簡便に「トリス置換体」という。):

[0048] [化15]



R^bおよびR^cが、それぞれ独立して、水素原子、C_{1~4}アルキル基またはC_{1~4}アルコキシ基であって、R^dおよびR^eはそれぞれ独立して、式(VII)で示されるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基である正孔輸送材料(一例として、以下に示す化合物。本明細書において、簡便に「シス型ビス置換体」という。):

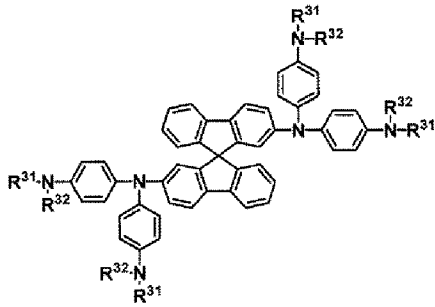
[0049] [化16]



R^bおよびR^cが、それぞれ独立して、水素原子、C_{1~4}アルキル基またはC_{1~4}アルコキシ基であって、R^cおよびR^dはそれぞれ独立して、式(VII)で示されるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基である正孔輸送材料(一例として、以下に示す化合物。本明細書において、簡便に「トランス型ビス置換体」という。):

[0050]

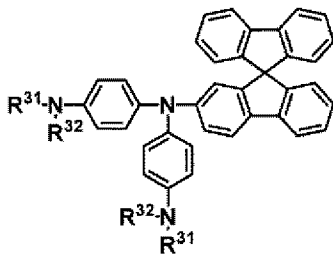
[化17]



または

R^b、R^cおよびR^eが、それぞれ独立して、水素原子、C_{1~4}アルキル基またはC_{1~4}アルコキシ基であって、R^dは式(VII)で示されるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基である正孔輸送材料(一例として、以下に示す化合物。本明細書において、簡便に「モノ置換体」という。):

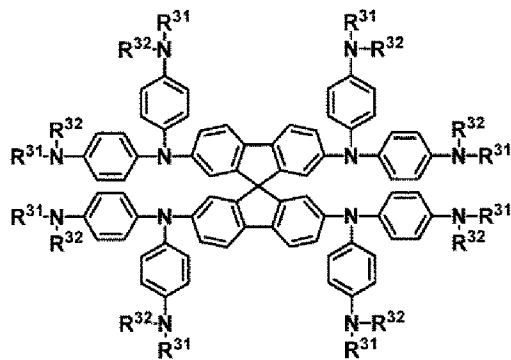
[0051] [化18]



を含む。

また、R^b、R^c、R^dおよびR^eが、それぞれ独立して、式(VII)で示されるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基である正孔輸送材料は、一例として、以下に示す化合物であり、本明細書において、簡便に「テトラ置換体」:

[0052] [化19]

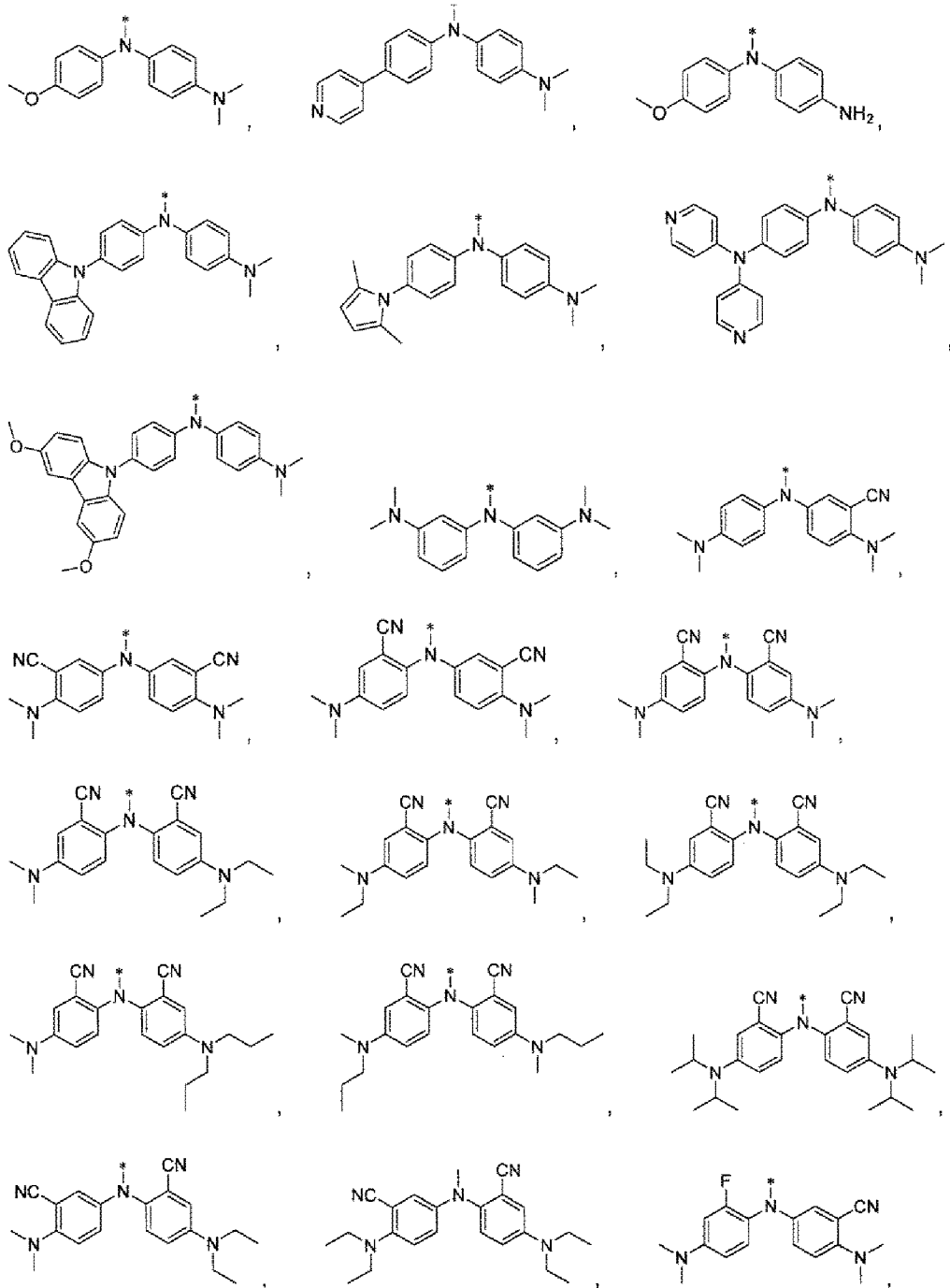


という。

[0053] 本発明のHTMは、より具体的には、0.1Mテトラブチルアンモニウム過塩素酸塩 (TBAP) 支持電解質溶液 (塩化メチレン) に溶解させ、電気化学アナライザー (ALS/CH Instruments 610B) を用い、DPV (微分パルスボルタンメトリー) を測定し、基準物質のフェロセンを -4.80eV として測定したとき、最高被占軌道準位 (E_{HOMO}) が -4.60 eV 以下かつ -5.60 eV 以上であることが好ましく、例えば、上記式 (V I I I) は、下式：

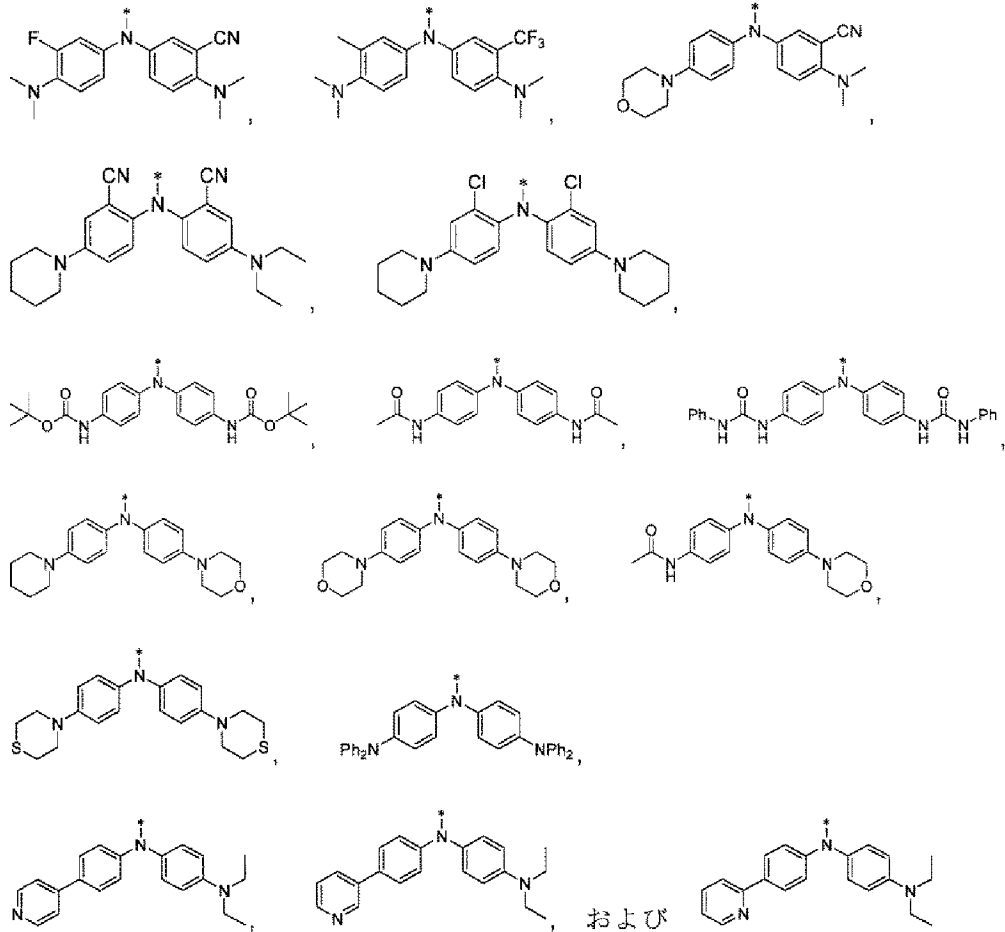
[0054]

[化20]



[0055]

[化21]

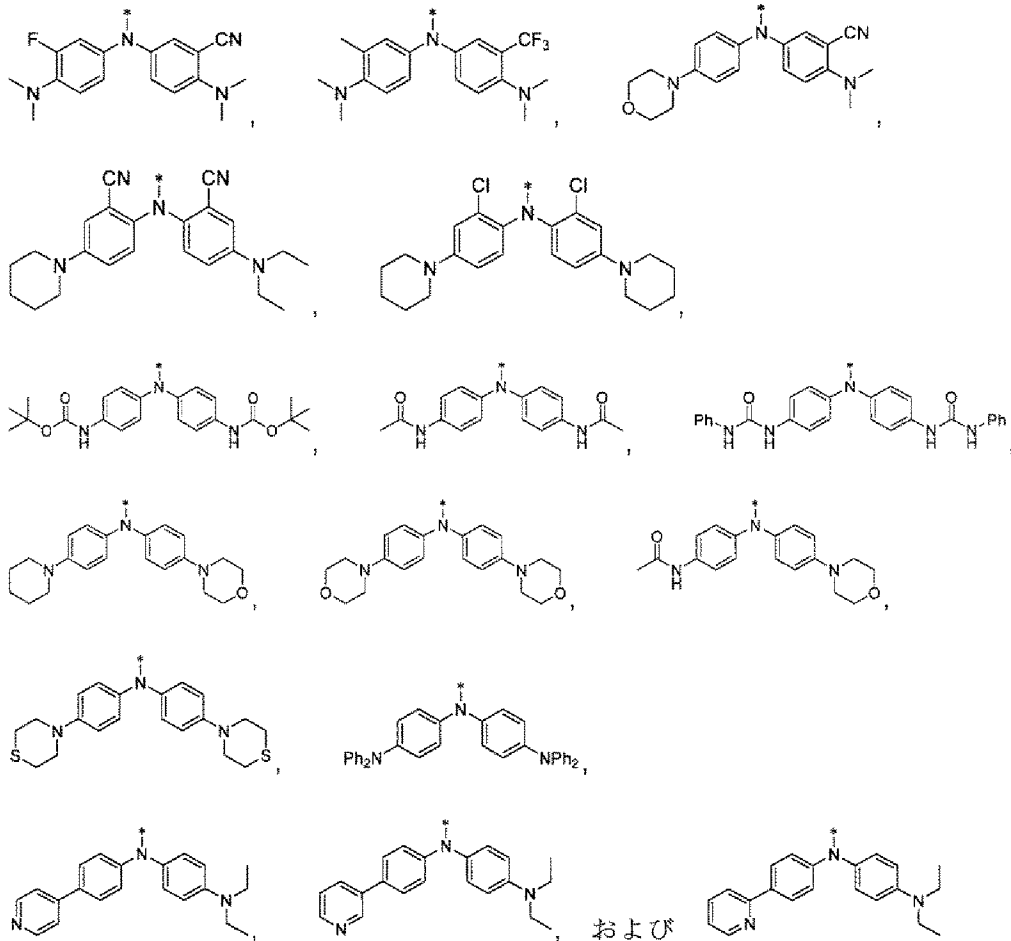


(式中、Phはフェニル基を示し、結合のみで示される部位は炭化水素基を示し、記号*は結合点を意味する。)

からなる群から選択されるN,N-ジ-（置換フェニル）アミノ基である。]で示されるスピロピフロオレン化合物が好ましい。また、式(VII)中、R²³およびR²⁸のうち少なくともひとつが、式(VIII)で示されるアミノ基、N-置換アミノ基またはN,N-二置換アミノ基であることが、より好ましい。すなわち、本発明のHTMは、式(VIII)が下式：

[0056]

[化23]



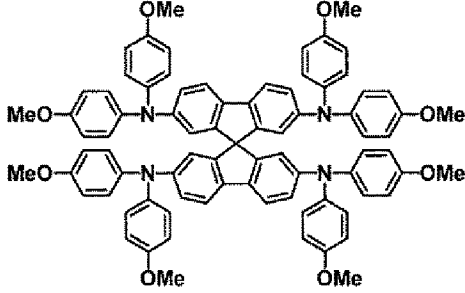
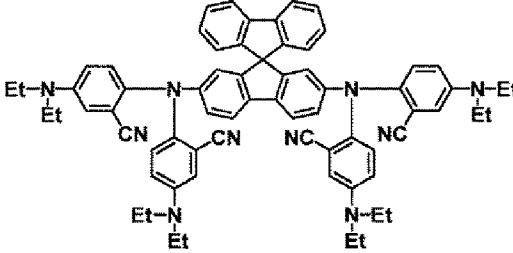
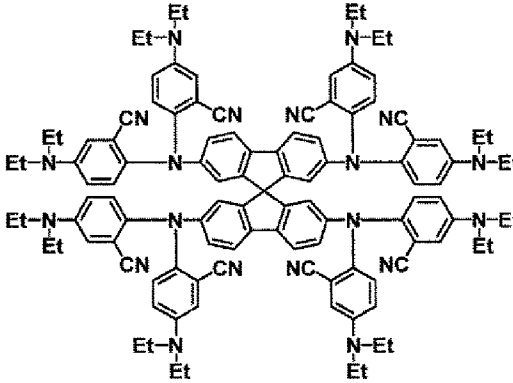
(式中、Phはフェニル基を示し、結合のみで示される部位は炭化水素基を示し、記号*は結合点を意味する。)

からなる群から選択されるN,N-ジ-p-置換フェニルアミノ基である。]で示されるスピロピフロオレン化合物であることがより好ましい。

[0058] 対照の正孔輸送材料0としてspiro-OMeTAD、本発明によるシス型ビス置換体として正孔輸送材料4、および比較のためのテトラ置換体として正孔輸送材料5の構造式を表2に示す。

[0059]

[表2]

No.	構造式
0	 <p>(式中、Me はメチル基を示す。)</p>
4	 <p>(式中、Et はエチル基を示す。)</p>
5	 <p>(式中、Et はエチル基を示す。)</p>

[0060] [太陽電池の製造]

本発明の太陽電池の製造方法は、

フッ素ドーパント酸化スズをコートした透明電極のフッ素ドーパント酸化スズコート上に、アモルファス緻密酸化チタンを成膜して、電子輸送層を形成する工程；

前記電子輸送層上にメソポーラス酸化チタン層を形成する工程；

前記メソポーラス酸化チタン層上に、ペロブスカイトの溶液を適用することによってペロブスカイト層を形成する工程；

前記ペロブスカイト層上に、正孔輸送材料を適用することによって正孔輸送層を形成する工程を含む。

- [0061] 前記正孔輸送層を形成する工程は、前記ペロブスカイト層上に正孔輸送材料の溶液を滴下し、熱アニール処理を行うことにより達成することができる。あるいは、前記正孔輸送層を形成する工程は、前記ペロブスカイト層上に正孔輸送材料を蒸着させることにより達成することができる。
- [0062] 本発明は、透明電極、電子輸送層、メソポーラスTiO₂層、前記メソポーラスTiO₂層を足場とするペロブスカイト層、正孔輸送層および金属電極を、この順番で接合されて構成されたn-i-p型構造の太陽電池であって、前記正孔輸送層が、本発明による前記正孔輸送材料のいずれかを含む、ペロブスカイト太陽電池を提供する。
- [0063] 高効率の光電変換素子を得るために有用なペロブスカイトの結晶は、3次元構造をとり、組成式： $A B X_3$ （式中、Aはアミン化合物もしくはアルカリ金属元素の1価陽イオンであり、Bは金属元素の2価陽イオンであり、Xはハロゲン元素の1価陰イオンである）で表されることが知られている。
- [0064] 前記組成式中、Aは、メチルアンモニウム（CH₃NH₃⁺）およびホルムアミジニウム（HC(NH₂)₂⁺）などの有機アンモニウム、またはリチウム（Li⁺）、ナトリウム（Na⁺）、カリウム（K⁺）、ルビジウム（Rb⁺）およびセシウム（Cs⁺）などのアルカリ金属イオンから選ばれる少なくとも1つの1価陽イオンであり、Bは、マグネシウム（Mg）、スズ（Sn）および鉛（Pb）から選ばれる少なくとも1つの金属元素の2価陽イオンであり、Xは、塩素（Cl）、臭素（Br）およびヨウ素（I）から選ばれる少なくとも1つである。
- [0065] 前記ペロブスカイトが、MAPbI₃（ヨウ化鉛メチルアンモニウム）、Cs_{0.05}(FA_{0.85}MA_{0.15})_{0.95}Pb(I_{0.89}Br_{0.11})₃、またはFAPbI₃（ヨウ化鉛ホルムアミジニウム）であることが好ましい。
- [0066] 本発明の正孔輸送材料を使用すれば、正孔輸送層にリチウムビス（トリフルオロメタン）スルホンイミド（LiTFSI）や4-tert-ブチルピリジン（4-tert-

butyl pyridine; TBP)、FK209 (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)トリス[ビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド])、F4TCNQ (テトラフルオロテトラシアノキノジメタン)、 $N(\text{PhBr})_3\text{SbCl}_6$ などのドーパントを添加する必要がないので、安定した太陽電池特性を示すことができる。

よって、本発明のペロブスカイト太陽電池において、正孔輸送層が本発明による前記正孔輸送材料のみからなる。

[0067] [正孔輸送材料の特性および太陽電池のI-V特性]

非特許文献4の図7には、ヨウ化鉛メチルアンモニウム ($\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$; MAPbI₃: 本明細書でのMAPIに相当)を含む数種のペロブスカイト、およびspiro-OMeTADを含む数種のHTMにつき、エネルギーレベルを比較する概略図が描写され、非特許文献4の表2および3には、固体状態で測定された各材料のPCE [%]やHOMO [eV]などの物性値が開示されている。

本発明において、各材料の物性値は溶液状態で測定した値で議論するので、非特許文献4に記載された物性値を溶液状態で測定した値に換算する必要がある。非特許文献4において、固体状態で測定されたspiro-OMeTADの最高被占軌道準位 (HOMOレベル)は-5.22 eVであった。一方、本発明において、<測定方法>の項に示すとおり、溶液状態で測定されたspiro-OMeTAD (正孔輸送材料0)の最高被占軌道準位 (E_{HOMO})は、表5に示すように、-4.81 eVであった。

そこで、非特許文献4に開示されるHTMのHOMOレベルの値を+0.4 eV浅い側にシフトした値を、溶液状態で測定された最高被占軌道準位 (E_{HOMO})と仮定する。

[0068] そうすると、3種のペロブスカイトのHOMO値に相当する仕事関数は、それぞれ、-5.00, -5.03, -5.25 eVと換算される。ペロブスカイトからHTMに正孔が移動するためには、HTMのHOMOレベルがわずかに浅い値である必要がある。したがって、組み合わせて用いるペロブスカイトの種類によるが、例えば、MAPIと共に用いるとき、本発明のHTMの最高被占軌道準位 (E_{HOMO})は、例えば、-

4.85 eV程度までが適していると考えられる。

次に、非特許文献4の表2および3において、HTMのHOMOレベルとPCEとの相関性をみると、溶液換算値のHOMOレベルが-4.60 eVより深くなると、PCEが向上する傾向があった。

実施例

[0069] [正孔輸送材料の合成]

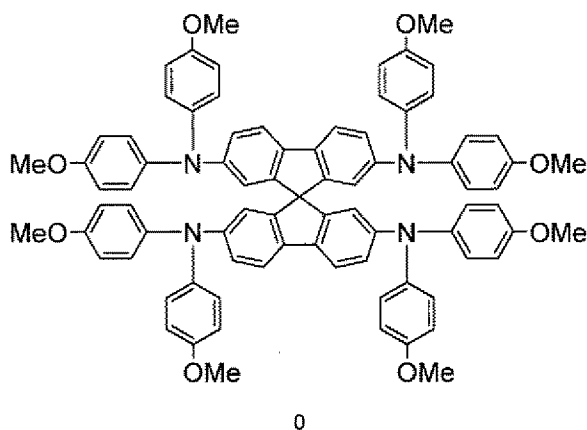
本発明のひとつの課題を解決するための正孔輸送材料は、様々な合成経路で合成することができるが、スピロピフルオレン骨格のコア構造に「非対称N,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基」が結合しているため、2ステップで非常に高い効率で最終形態の正孔輸送材料を合成することができる。以下、本発明の正孔輸送材料を合成するのに適した実施形態の一例を示す。

[0070] <正孔輸送材料0>

本発明の正孔輸送材料0は、従来の正孔輸送材料spiro-OMeTADであり、特許文献3を参照して合成した。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.35(d, $J=8.1$ Hz, 4H), 6.92–6.88 (m, 16H), 6.80 (d, $J=2.2$ Hz, 4H), 6.78–6.73 (m, 16H), 6.55 (d, $J=2.2$ Hz, 4H), 3.77 (s, 24H)

[0071] [化24]

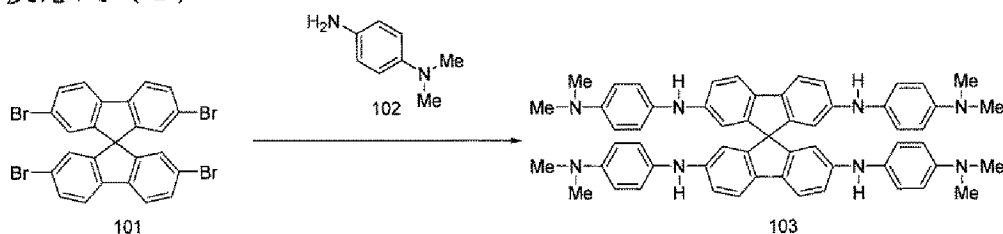


[0072] <正孔輸送材料1>

本発明の正孔輸送材料1は、反応式(1)および反応式(2)により合成した。

[0073] [化25]

反応式 (1)



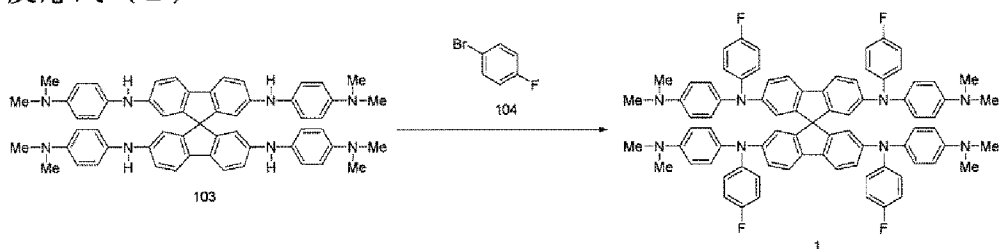
[0074] 特許文献4を参照して、化合物101を合成した。

化合物101 (20.0g、31.6mmol、1.0当量)、化合物102 (東京化成工業、20.7g、151.9mmol、4.8当量)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (東京化成工業、1.2g、1.3mmol、0.04当量)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル (Sigma-Aldrich、0.3g、0.6mmol、0.2当量)、ナトリウムtert-ブトキシド (東京化成工業、27.0g、202.5mmol、6.4当量)、キシレン500gを仕込み、120°Cに加熱昇温し反応を実施した。反応終了後、室温まで冷却し、水150gを加え、析出物をろ取した。カラムクロマトグラフィーで精製し、化合物103 (14.2g、収率52.6%)を得た。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.42(d, $J=8.1$ Hz, 4H), 6.93 (d, $J=9.2$ Hz, 8H), 6.85 (dd, $J=8.2, 2.0$ Hz, 4H), 6.66 (d, $J=8.8$ Hz, 8H), 6.27 (d, $J=2.2$ Hz, 4H), 5.22 (s, 4H), 2.87 (s, 24H)

[0075] [化26]

反応式 (2)



[0076] 化合物103 (2.0g、2.3mmol、1.0当量)、化合物104 (東京化成工業、2.0g、11.3mmol、4.8当量)、酢酸パラジウム(II) (東京化成工業、0.03g、0.1mmol、0.05当量)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイ

ソプロピルピフェニル (Sigma-Aldrich、0.11g、0.2mmol、0.1当量)、ナトリウムtert-ブトキシド (東京化成工業、1.4g、15.0mmol、6.4当量)、キシレン35gを仕込み、120°Cに加熱昇温し反応を実施した。反応終了後、室温まで冷却し、水17gを加え、1時間攪拌後、水層を除去した。有機層を水10gで2度洗浄した。有機層を60°Cで減圧濃縮した後、カラムクロマトグラフィーで精製し、正孔輸送材料 1 (1.1 g; 収率38.2%) を得た。

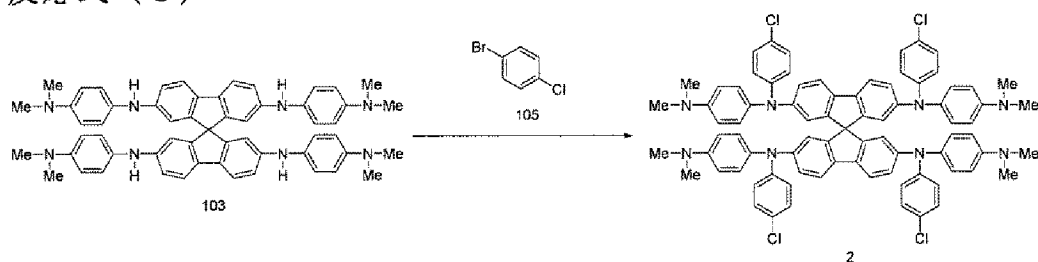
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.44 (d, J=8.4Hz, 4H) , 7.04 (d, J=8.8Hz, 8H) , 6.92–6.87 (m, 12H) , 6.78 (d, J=8.8Hz, 8H) , 6.68–6.65 (m, 12H) , 2.93 (s, 24H)

[0077] <正孔輸送材料 2 >

本発明の正孔輸送材料 2 は、反応式 (1) および反応式 (3) により合成した。

[0078] [化27]

反応式 (3)



[0079] 化合物 103 (2.0g、2.3mmol、1.0当量)、化合物 105 (東京化成工業、2.2g、11.3mmol、4.8当量)、酢酸パラジウム (II) (東京化成工業、0.03g、0.1mmol、0.05当量)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル (Sigma-Aldrich、0.11g、0.2mmol、0.1当量)、ナトリウムtert-ブトキシド (東京化成工業、1.4g、15.0mmol、6.4当量)、キシレン35gを仕込み、120°Cに加熱昇温し反応を実施した。反応終了後、室温まで冷却し、水17gを加え、1時間攪拌後、水層を除去した。有機層を水10gで2度洗浄した。有機層を60°Cで減圧濃縮した後、カラムクロマトグラフィーで精製し、正孔輸送材料 2 (1.2g、収率38.9%) を得た。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.39(d, J=8.1 Hz, 4H), 6.90–6.83 (m, 28H)

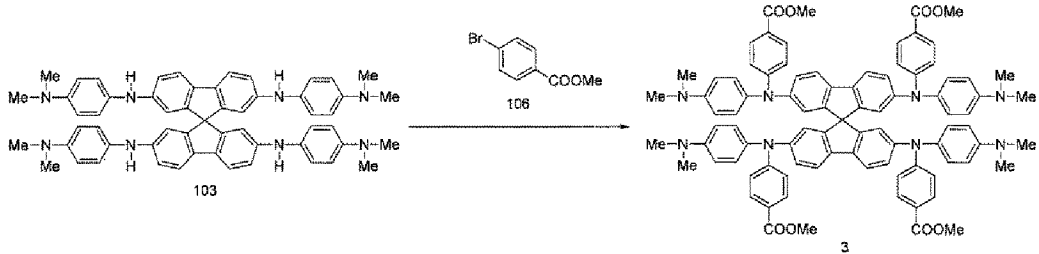
, 6.64–6.60 (m, 12H), 2.92 (s, 24H)

[0080] <正孔輸送材料 3>

本発明の正孔輸送材料 3 は、反応式 (1) および反応式 (4) により合成した。

[0081] [化28]

反応式 (4)



[0082] 化合物 103 (2.0g、2.3mmol、1.0当量)、化合物 106 (東京化成工業、2.2g、11.3mmol、4.8当量)、酢酸パラジウム (II) (東京化成工業、0.21g、0.7mmol、0.35当量)、トリ t-ブチルホスフィン (富士フィルム和光純薬、0.35g、1.4mmol、0.7当量)、炭酸セシウム (富士フィルム和光純薬、4.9g、15.0mmol、6.4当量)、キシレン 35g を仕込み、120℃ に加熱昇温し反応を実施した。反応終了後、室温まで冷却し、水 20g を加え、1 時間攪拌後、水層を除去した。有機層を水 17g で 1 度洗浄した。有機層を 60℃ で減圧濃縮した後、カラムクロマトグラフィーで精製し、正孔輸送材料 3 (0.7g、収率 23.4%) を得た。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.75 (d, J=8.8 Hz, 8H), 7.50 (d, J=8.1 Hz, 4H), 6.98–6.94 (m, 12H), 6.80–6.77 (m, 12H), 3.84 (s, 12H), 2.96 (s, 24H)

[0083] [正孔輸送材料の合成]

本発明のもうひとつの課題を解決するための正孔輸送材料は、様々な合成経路で合成することができるが、以下、本発明の正孔輸送材料を合成する実施形態の一例を示す。

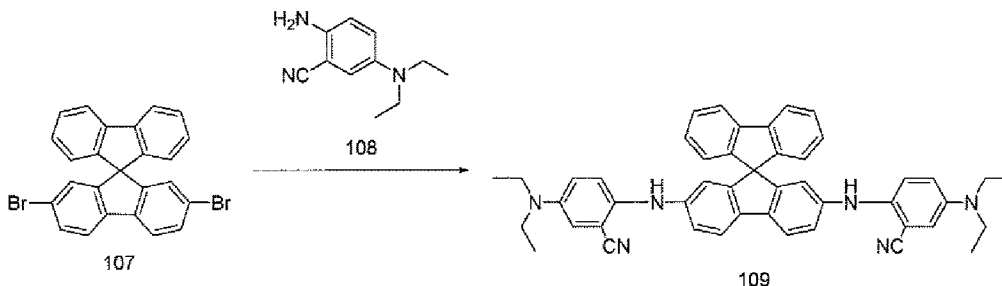
[0084] <正孔輸送材料 4>

本発明の正孔輸送材料 4 は、反応式 (5) および反応式 (6) により合成

した。

[0085] [化29]

反応式 (5)



[0086] 特許文献4を参照して、化合物107を合成した。

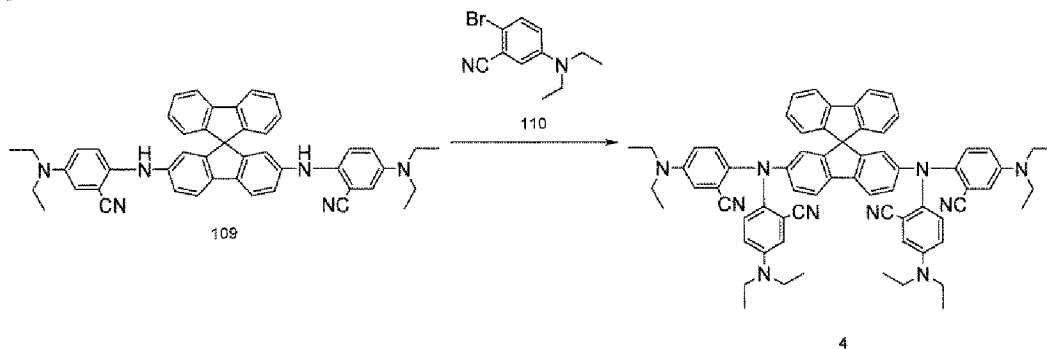
化合物107 (2.0g、4.2mmol、1.0当量)、化合物108 (1.8g、9.3mmol、2.2当量)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (東京化成工業、39mg、0.04mmol、0.01当量)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル (Sigma-Aldrich、40mg、0.08mmol、0.02当量)、炭酸セシウム (東京化成工業、4.1g、12.7mmol、3.0当量)、ジエチレングリコールジメチルエーテル30gを仕込み、120℃に加熱昇温し反応を実施した。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン150g、水150gを加え、1時間攪拌後、水層を除去した。有機層を水100gで2度洗浄した。有機層を60℃で減圧濃縮した後、カラムクロマトグラフィーで精製し、化合物109 (2.2g、収率75.9%)を得た。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.81 (d, $J=7.7\text{Hz}$, 2H), 7.60 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 2H), 7.37 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H), 7.16 (td, $J=7.5, 1.0\text{Hz}$, 2H), 7.05–6.97 (m, 4H), 6.86 (d, $J=7.7\text{Hz}$, 2H), 6.74–6.70 (m, 4H), 6.30 (d, $J=2.2\text{Hz}$, 2H), 5.66 (s, 2H), 3.25 (q, $J=7.1\text{Hz}$, 8H), 1.10 (t, $J=7.1\text{Hz}$, 12H)

[0087]

[化30]

反応式 (6)



[0088] 化合物109 (2.0g、2.9mmol、1.0当量)、化合物110 (2.4g、6.9mmol、2.4当量)、酢酸パラジウム(II) (東京化成工業、0.26g、1.2mmol、0.4当量)、トリ-*t*-ブチルホスフィン (東京化成工業、0.47g、2.3mmol、0.8当量)、ナトリウム*tert*-ブトキシド (東京化成工業、1.1g、11.6mmol、4.0当量)、キシレン35gを仕込み、120°Cに加熱昇温し反応を実施した。反応終了後、室温まで冷却し、水40gを加え、1時間攪拌後、水層を除去した。有機層を水20gで2度洗浄した。有機層を60°Cで減圧濃縮した後、カラムクロマトグラフィーで精製し、正孔輸送材料4 (0.8g、収率26.7%) を得た。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.62 (d, J=7.3Hz, 2H), 7.52 (d, J=8.1Hz, 2H), 7.27-7.22 (m, 2H), 7.15 (td, J=7.5, 1.2Hz, 2H), 6.92-6.89 (m, 6H), 6.76 (dd, J=8.1, 2.2Hz, 2H), 6.63-6.61 (m, 8H), 6.15 (d, J=2.2Hz, 2H), 3.26 (q, J=7.1Hz, 16H), 1.10 (t, J=7.1Hz, 24H)

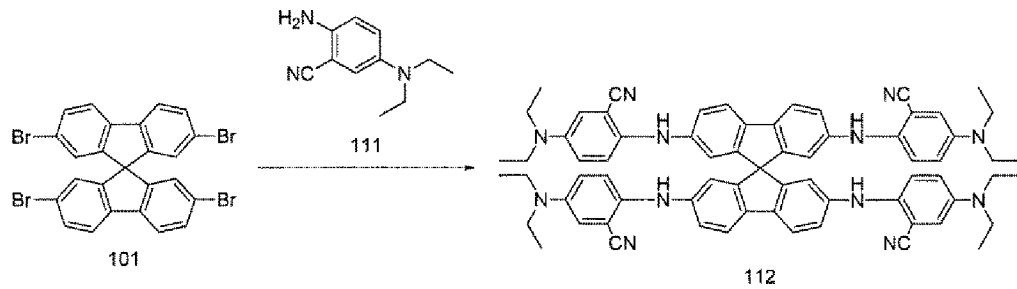
[0089] <正孔輸送材料5>

比較のための正孔輸送材料5は、反応式(7)および反応式(8)により合成した。

[0090]

[化31]

反応式 (7)

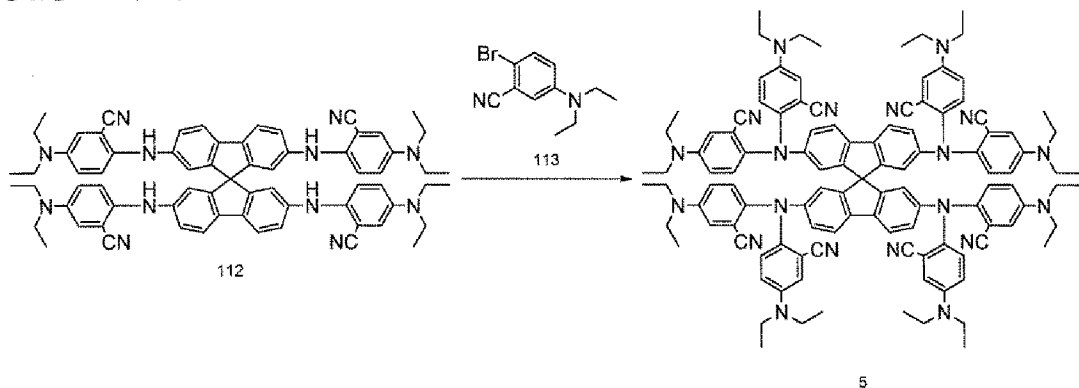


[0091] 化合物101 (2.0g、3.2mmol、1.0当量)、化合物111 (2.6g、13.9mmol、4.4量)、酢酸パラジウム (II) (東京化成工業、21mg、0.09mmol、0.03当量)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル (Sigma-Aldrich、91mg、0.19mmol、0.06当量)、炭酸セシウム (東京化成工業、6.2g、19.0mmol、6.0当量)、ジエチレングリコールジメチルエーテル30gを仕込み、120℃に加熱昇温し反応を実施した。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン150g、水150gを加え、1時間攪拌後、水層を除去した。有機層を水100gで2度洗浄した。有機層を60℃で減圧濃縮した後、カラムクロマトグラフィーで精製し、化合物112 (4.3g、収率85.5%) を得た。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.57 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 7.11 (d, J = 9.2 Hz, 4H), 6.99 (dd, J = 8.1, 1.8 Hz, 4H), 6.78 (dd, J = 9.2, 2.9 Hz, 4H), 6.72 (d, J = 2.9 Hz, 4H), 6.42 (d, J = 2.2 Hz, 4H), 5.72 (s, 4H), 3.26 (q, J = 7.1 Hz, 16H), 1.10 (t, J = 7.0 Hz, 24H) ppm.

[0092] [化32]

反応式 (8)



[0093] 化合物 1 1 2 (2.0g、1.9mmol、1.0当量)、化合物 1 1 3 (2.3g、9.0mmol、4.8当量)、酢酸パラジウム (II) (東京化成工業、0.17g、0.8mmol、0.4当量)、トリ-*t*-ブチルホスフィン (東京化成工業、0.30g、1.5mmol、0.8当量)、ナトリウム *tert*-ブトキシド (東京化成工業、1.2g、12.0mmol、6.4当量)、キシレン40gを仕込み、120°Cに加熱昇温し反応を実施した。反応終了後、室温まで冷却し、水40gを加え、1時間攪拌後、水層を除去した。有機層を水20gで2度洗浄した。有機層を60°Cで減圧濃縮した後、カラムクロマトグラフィーで精製し、正孔輸送材料 5 (1.1g、収率34.8%) を得た。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.36 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.00 (d, J = 9.2 Hz, 8H), 6.79 (dd, J = 9.2, 3.3 Hz, 8H), 6.71–6.68 (m, 12H), 6.36 (d, J = 1.8 Hz, 4H), 3.29 (q, J = 7.0 Hz, 32H), 1.12 (t, J = 7.0 Hz, 48H) ppm.

[0094] [太陽電池の製造]

通常の製造工程を用いて、図 1 に示す構造のペロブスカイト太陽電池 1 を製造した。

フッ素ドーパ酸化スズ (FTO) をコートした FTO 透明電極 12 付のガラス板 11 を準備した。

[0095] A. 電子輸送層およびメソポーラス TiO₂ 層の形成

FTO 膜に酸素プラズマ処理を行い、この上にスプレー熱分解法によりアモルファス緻密 TiO₂ (compact TiO₂; c-TiO₂) を成膜して電子輸送層 13 を形成する。次に、酸化チタンナノ粒子コロイドをスピコートし (2,000 rpm にて 30 秒間)、その後 450°C で 30 分間加熱することによってメソポーラス TiO₂ (mp-TiO₂) 層 14 を形成する。

[0096] B. ペロブスカイト層の形成

この mp-TiO₂ 層を足場として、ペロブスカイト層を形成する。

(i) MAPbI₃ ペロブスカイト層の形成

まず、ヨウ化鉛 (PbI₂) とヨウ化メチルアンモニウム (CH₃NH₃I) とをモル比 1.575 : 1.5 で混合し、DMF と DMSO の混合溶媒 (体積比 3 : 1

)に溶解して、ペロブスカイトMAPbI₃の溶液を調製する。

mp-TiO₂層の上にスピコートによりペロブスカイト層15を形成した。溶液の滴下後、15秒間静止し、2秒間かけて5,000 rpmに加速し、5,000 rpmにて5秒間維持し、1秒間で静止させた。また、スタートから20秒後に追加のクロロベンゼンを200 μL滴下する。

その後、得られた積層体を40℃にて5分間、60℃にて5分間、70℃にて5分間、100℃にて10分間、120℃にて10分間の温度プロファイルにて熱アニール処理を行って、MAPbI₃ペロブスカイト層を形成する。

[0097] (i i) FAPbI₃ペロブスカイト層の形成

ヨウ化鉛(PbI₂)とヨウ化ホルムアミジン(HC(NH₂)₂I)、塩化メチルアンモニウム(CH₃NH₃Cl)をモル比1:1:0.35で混合し、DMFとDMSOの混合溶媒(体積比4:1)に溶解して、ペロブスカイトFAPbI₃の溶液を調製する。

mp-TiO₂層の上にスピコートによりペロブスカイト層を形成した。溶液の滴下後、30秒間静止し、1秒間かけて6,000 rpmに加速し、6,000 rpmにて50秒間維持し、1秒間で静止させる。また、スタートから31秒後に追加のクロロベンゼンを500 μL滴下する。

その後、得られた積層体を150℃にて10分間熱アニール処理を行って、FAPbI₃ペロブスカイト層を形成する。

[0098] C. 界面処理

ペロブスカイト層表面の界面処理は、本発明において必須ではないが、積層体を構成する材料や、正孔輸送層の形成方法に依存して、適宜行う。

界面処理は、1-オクチルアミンよう化水素酸塩(OAI)を2-プロパノールに溶解して、OAI溶液を調製し、ペロブスカイト層15の上にOAI溶液を滴下し、スピコート(3,000 rpmにて30秒間)により行う。

[0099] D. 正孔輸送層の形成

(i) 溶液法

対照の正孔輸送材料Oをクロロベンゼンに溶解して、ドーパントフリーH

TM溶液0 a (71 mM、87 g/L) を調製する。

本発明の正孔輸送材料1を体積比1/1のクロロベンゼン/クロロホルム混合溶媒に溶解して、ドーパントフリーHTM溶液1 a (33 mM、40 g/L) および1 b (8 mM、10 g/L) をそれぞれ調製する。

ペロブスカイト層15の上にHTM溶液0 aまたはドーパントフリーHTM溶液1 aもしくは1 bをそれぞれ滴下し、スピコート (3,000 rpmにて30秒間) により正孔輸送層16を形成する。

対照の正孔輸送材料0、ドーパントとしてLiTFSI 0.69モル当量およびTBP 2.96モル当量をクロロベンゼンに溶解して、HTM溶液0 b (71 mM、87 g/L) を調製する。

本発明の正孔輸送材料4を体積比1/1のクロロベンゼン/クロロホルム混合溶媒に溶解して、ドーパントフリーHTM溶液4 (8 mM、8 g/L) を調製する。

比較の正孔輸送材料5を体積比1/1のクロロベンゼン/クロロホルム混合溶媒に溶解して、ドーパントフリーHTM溶液5 (3 mM、6 g/L) を調製する。B ペロブスカイト層15の上に、HTM溶液0 b、ドーパントフリーHTM溶液4またはドーパントフリーHTM溶液5をそれぞれ滴下し、スピコート (3,000 rpmにて30秒間) により正孔輸送層16を形成する。

[0100] (i i) 蒸着法

アルミナるつぼC-3 (株式会社ニラコ製) に正孔輸送材料を所定量測り取る。有機物蒸着装置 (装置番号SV-C218株式会社サンバック製) を用いて、減圧下 7×10^{-4} Pa $\sim 1 \times 10^{-3}$ Paで蒸着源のシールヒーター温度を400 \sim 550 $^{\circ}$ Cに加熱し、対照の正孔輸送材料0、本発明の正孔輸送材料4、および比較の正孔輸送材料5のそれぞれのペロブスカイト層15への蒸着を実施して、正孔輸送層16を形成する。

[0101] E. 金属電極の形成

最後に、正孔輸送層16の表面にAuを100 nm蒸着して金属電極17を形成する。

[0102] 透明FTO電極12が負極（アノード）、金属電極が陽極（カソード）となるように、端子を設けて、ペロブスカイト太陽電池1を構成する。

[0103] [太陽電池の特性評価]

(1) 正孔輸送層の膜厚効果

ドーパントフリーHTM溶液1 a (33 mM、0 g/L) および1 b (8 mM、10 g/L) を用いて作製した太陽電池につき、短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、フィルファクター (FF) および光電変換効率 (PCE) のI-V特性を測定した。対照として、ドーパントフリーHTM溶液0 a を用いて作製した太陽電池につき、同じI-V特性を測定した。測定は、太陽電池の製造から6日後に行った。結果を表3に示す。

[0104] [表3]

正孔輸送材料	ドーパント	HTM溶液	正孔輸送層 層厚 (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
0	フリー	0a	約150	21.62	1.04	0.58	13.2
1	フリー	1a	約125	21.43	1.07	0.56	12.8
		1b	約25	22.46	1.06	0.69	16.5

[0105] 対照の正孔輸送材料0を用いる場合、正孔移動度や導電性などの電子特性を調節するためにドーパントの添加が必要である。電子特性の観点から、ドーパントが添加された従来の正孔輸送材料にとって適度な層厚である。

一方、本発明の正孔輸送材料には、ドーパントを添加する必要がないが、そのため、正孔輸送層の導電性が低く（抵抗値が高く）なりがちであるため、正孔輸送層の層厚を薄くする対策が必要となる。

本発明の正孔輸送材料1を用いる場合、対照の正孔輸送材料0と同程度の層厚（約125 nm）であれば、測定した電子特性も同程度であったが、5分の1～6分の1まで薄くすると（約25 nm）、光電変換効率 (PCE) が向上した。

このことは、本発明の正孔輸送材料を用いれば、正孔輸送材料の層厚を薄くすることにより、太陽電池の電子特性を向上させつつ、材料の使用量を低

減することもできることを示している。

[0106] (2) 蒸着による正孔輸送層の形成の可能性

本発明の正孔輸送材料は、蒸着による層形成が可能であることが示唆された。そこで、蒸着により、本発明の正孔輸送材料1の正孔輸送層を形成して、太陽電池の電子特性を確認した。対照の正孔輸送材料0の正孔輸送層と比較した。なお、LiTFSIやTBPなどのドーパントは真空蒸着することができないため、いずれの正孔輸送材料ともドーパントフリーである。

[0107] ガラス板11上に、FTO透明電極12、電子輸送層13、メソポーラスTiO₂ (mp-TiO₂)層14およびペロブスカイト層15からなる積層体に熱アニール処理を行う工程までは、上記の[太陽電池の作製]の項に記載された手順と同じにして、MAPbI₃ペロブスカイト層を形成した。

[0108] 別途、上記の[太陽電池の作製]の項に記載された手順と同じにして、mp-TiO₂層を形成し、このmp-TiO₂層を足場として、ペロブスカイト層を形成する。

ヨウ化鉛(PbI₂)とヨウ化ホルムアミジン(HC(NH₂)₂I)、塩化メチルアンモニウム(CH₃NH₃Cl)をモル比1:1:0.35で混合し、DMFとDMSOの混合溶媒(体積比4:1)に溶解して、ペロブスカイトFAPbI₃の溶液を調製した。

mp-TiO₂層の上にスピコートによりペロブスカイト層を形成した。溶液の滴下後、30秒間静止し、1秒間かけて6,000 rpmに加速し、6,000 rpmにて50秒間維持し、1秒間で静止させた。また、スタートから31秒後に追加のクロロベンゼンを500 μL滴下した。

その後、得られた積層体を150℃にて10分間熱アニール処理を行って、FAPbI₃ペロブスカイト層を形成した。

[0109] その後、アルミナるつぼC-3(株式会社ニラコ製)に対照の正孔輸送材料0(Spiro-MeOTAD)を205.5mg測り取った。有機物蒸着装置(装置番号SV-C218株式会社サンバック製)を用いて、減圧下9.2×10⁻⁴Paで蒸着源のシールヒーター温度を414~432℃に加熱し、FAPbI₃ペロブスカイト層15への蒸着を実

施して、正孔輸送層16を形成した。最後に、正孔輸送層16の表面にAuを100nm蒸着して金属電極17を形成した。

[0110] また、アルミナるつぼC-3（株式会社ニラコ製）に正孔輸送材料1を154.6mg測り取った。有機物蒸着装置（装置番号SV-C218株式会社サンバック製）を用いて、減圧下 1.7×10^{-4} Paで蒸着源のシールヒーター温度を415～428℃に加熱し、FAPbI₃またはMAPbI₃ペロブスカイト層15への蒸着を実施して、正孔輸送層16を形成した。最後に、正孔輸送層16の表面にAuを100nm蒸着して金属電極17を形成した。

短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、フィルファクター (FF)および光電変換効率 (PCE)のI-V特性の測定結果を表4に示す。

[0111] [表4]

正孔輸送材料	ドーパント	蒸着条件 (°C) (Pa)	正孔輸送 層層厚 (nm)	ペロブスカイト	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
0	フリー	414-432 9.2×10^{-4}	約46	FAPbI ₃	23.96	0.96	0.41	9.4
1		415-428 1.7×10^{-4}	約30	FAPbI ₃	22.16	0.84	0.53	9.9
				MAPbI ₃	22.94	1.00	0.66	15.2

[0112] 対照の正孔輸送材料0は蒸着可能であったが、ドーパントフリーのため、太陽電池の電子特性は劣っている。一方、本発明の正孔輸送材料1は蒸着可能であり、ペロブスカイトの種類によれば、優れた電子特性を発揮することが分かった。



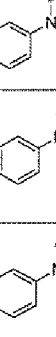
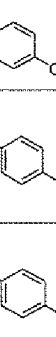

[0113] (3) N,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基のフェニル環上の置換基の種類の電子特性への影響

溶液中で測定した最高被占軌道準位 (E_{HOMO})および太陽電池の光電変換効率 (PCE)を測定した結果を表4に示した。ドーパント存在下でのPCEを PCE_{PR} で示し、ドーパント非存在下でのPCEを PCE_{AB} で示し、 PCE_{PR} に対する PCE_{AB} の比率を変動として示した。変動が1を下回る場合、対象のHTMは、ドーパントが存在しないと性能が低下することを表す。したがって、変動は1に近いことが好ましく、1を超えることがより好ましい。

上記の〔太陽電池の製造〕の項に記載された手順と同様にして、太陽電池を製造した。

短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、フィルファクター (FF) および光電変換効率 (PCE) の I-V 特性の測定結果を表 5 に示す。

[0114] [表5]

番号	基本骨格	正孔輸送材料 R	E_{HOMO} (eV)	PCE (%)		
				ドーパント		変動 PCE_{AB}/PCE_{PR}
				あり (PCE_{PR})	なし (PCE_{AB})	
0			-4.81	18.1	13.0	0.72
1			-4.72	17.2	16.5	0.96
2			-4.79	17.6	16.6	0.94
3			(-4.86)	---	11.0	---

[0115] 本発明による正孔輸送材料 1～3 は、ペロブスカイト太陽電池に有用な最高被占軌道準位を示し、太陽電池の正孔輸送層に使用したとき、ドーパントフリーでも、ドーパントありと同等の PCE 特性を示した。

[0116] (5) 溶液法と蒸着法による正孔輸送層の形成

本発明の正孔輸送材料 4 (シス型ビス体) を用いて、従来の溶液法および蒸着法によって、それぞれ正孔輸送層を形成して太陽電池を作製した。

溶液法で対照の正孔輸送材料 0 の正孔輸送層を形成する場合、参照として、ドーパント (LiTFSI および TBP) を添加した。それ以外の場合、ドーパントフリーとした。

各太陽電池につき、短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、フィルファクター (FF)および光電変換効率 (PCE)のI-V特性を測定した。測定は、太陽電池の製造から6日後に行った。結果を表6に示す。

[0117] [表6]

正孔輸送材料	ドーパント	ペロブスカイト	界面処理	層形成法	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
0	LiTFSI, TBP	FAPbI ₂	OAI	溶液法	24.2	1.09	0.76	20.1
	蒸着法			24.0	0.96	0.41	9.4	
4	フリー	MAPbI ₃	OAI	溶液法	22.0	1.06	0.72	16.9
				蒸着法	18.0	0.81	0.26	3.8
			なし	蒸着法	21.3	0.96	0.55	11.3

[0118] 対照の正孔輸送材料0および本発明の正孔輸送材料4（シス型ビス体）のいずれも、蒸着法により正孔輸送層を形成すると、光電変換効率が低下した。本発明の正孔輸送材料4を用いる場合、ペロブスカイト層の界面処理をしなければ、光電変換効率が十分な数値まで回復した。

[0119] (6) 正孔輸送材料の形態

対照の正孔輸送材料0 (Spiro-MeOTAD)、本発明の正孔輸送材料4（シス型ビス体）および比較の正孔輸送材料5（テトラ体）を用いて、それぞれ、蒸着法によってドーパントフリー正孔輸送層を形成して、太陽電池を作製した。

各太陽電池につき、短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、フィルファクター (FF)および光電変換効率 (PCE)のI-V特性を測定した。測定は、太陽電池の製造から6日後に行った。結果を表7に示す。

[0120]

[表7]

正孔輸送材料	ペロブスカイト	膜厚 (nm)	蒸着条件 (°C) (Pa)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	備考
0	FAPbI ₃	46	405-413 8.7x10 ⁻⁴	24.0	0.96	0.41	9.4	
4	FAPbI ₃	31-42	422-445 9.6x10 ⁻⁴	16.3	0.83	0.32	4.3	
	MAPbI ₃	20		22.3	1.00	0.71	15.7	
		10		22.2	1.06	0.75	17.7	
5	FAPbI ₃	35	482-508 7.6x10 ⁻⁴	2.0	0.66	0.15	0.2	正孔輸送 材料分解

[0121] 本発明の正孔輸送材料4（シス型ビス体）を用いて、FAPbI₃ペロブスカイト層およびMAPbI₃ペロブスカイト層の上に正孔輸送層を形成した太陽電池は、十分な光電変換効率を示した。

一方、比較の正孔輸送材料5（テトラ体）を用いて、FAPbI₃ペロブスカイト層の上に正孔輸送層を形成した場合、I-V特性が測定不能であった。これは、蒸着の際に正孔輸送材料が分解したことを示唆している。

[0122] 本発明による正孔輸送材料は、スピロビフルオレン骨格のコア構造にN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基がバランス良く4つ結合していないアンバランスな構造であるが、驚くべきことに、化学構造が分解することなく蒸着でき、十分な電気特性を示す太陽電池を製造できることが確認された。

[0123] さらに、蒸着法によれば、溶液法よりも薄い膜厚（例えば、5～100 nm、または5～25 nm、さらには10～20 nmの範囲）で膜厚のばらつきが小さい正孔輸送層を形成できることが確認され、膜厚方向の抵抗を低減することが可能となった。

[0124] <測定方法>

- (1) 太陽電池の短絡電流密度 (J_{sc})
- (2) 太陽電池の開放電圧 (V_{oc})
- (3) 太陽電池のフィルファクター (FF)
- (4) 太陽電池の光電変換効率 (PCE)

ソーラーシミュレーター（セリック株式会社性、XIL-05B100KP）を用い、A

M1.5G、100mW/cm²の疑似太陽光を太陽電池に照射して、上記（1）～（4）のI-V特性の評価を行った。

[0125] （5）正孔輸送材料の最高被占軌道準位（E_{HOMO}）

各正孔輸送材料を0.1Mテトラブチルアンモニウム過塩素酸塩（TBAP）支持電解質溶液（塩化メチレン）に溶解させ、電気化学アナライザー（ALS/CH Instruments 610B）を用い、DPV（微分パルスボルタンメトリー）を測定し、基準物質のフェロセンを-4.80eVとして、最高被占軌道準位（E_{HOMO}）を算出した。

[0126] （6）正孔輸送層形成時に用いる溶媒の効果

環境負荷低減の観点から、太陽電池の製造過程においてハロゲン系溶媒を使用しないことが求められる。

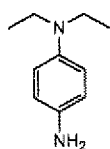
そこで、太陽電池特性が確認された正孔輸送材料1および5、それぞれの正孔輸送材料における置換基のアルキル鎖長を変えた正孔輸送材料6および7を対比することで、式（V）で表されるN,N-二置換アミノ基に結合するアルキル基の鎖長の種々の溶媒に対する溶解性への影響を調べた。

[0127] <正孔輸送材料6>

反応式（1）において、化合物102に代えて化合物114を用い、反応式（2）において、化合物104に代えて化合物115を用いて、同様の操作によって、正孔輸送材料6（1.0 g；収率36%）を得た。

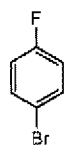
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.38 (d, J=8.4Hz, 4H) , 6.89-6.56 (m, 44H) , 3.31 (q, J=7.0Hz, 16H) , 1.14 (t, J=7.0Hz, 24H)

[0128] [化33]



114

[0129] [化34]



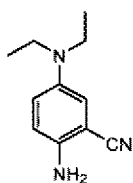
115

[0130] <正孔輸送材料 7 >

反応式 (7) において、化合物 111 に代えて化合物 115 を用い、反応式 (8) において、化合物 113 に代えて化合物 116 を用いて、同様の操作によって、正孔輸送材料 7 (4.6 g; 収率41%) を得た。

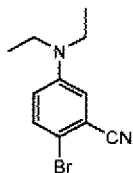
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.39 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 4H), 6.96 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 8H), 6.83 (dd, $J=9.0, 3.1\text{Hz}$, 8H), 6.77–6.70 (m, 12H), 6.39 (d, $J=1.8\text{Hz}$, 4H), 2.92 (s, 48H)

[0131] [化35]



116

[0132] [化36]



117

[0133] 具体的には、ビーカーに入れた 10 ml の各溶媒に正孔輸送材料 1 および 6 の各正孔輸送材料 0.5 g を添加し、ビーカーに入れた 10 ml の各溶媒に正孔輸送材料 7 および 5 の各正孔輸送材料 1 g を添加し、室温 (約 25°C) にてマグネチックスターラーで攪拌して、溶解の難易を以下の基準で評価し、結果を表 8 に示す。

○ : 易溶 (完全に溶解した。)

× : 不溶 (一部または全部が残存した。)

[0134]

[表8]

溶媒	正孔輸送材料			
	1	6	7	5
クロロベンゼン	○	○	○	○
クロロホルム	○	○	○	○
DMSO	×	×	○	○
DMF	○	×	○	○
トルエン	×	○	×	○
酢酸エチル	×	○	×	○
THF	○	○	×	○
アセトニトリル	×	×	×	×

[0135] 式(V)で表されるN,N-二置換アミノ基がN,N-ジエチルアミノ基である正孔輸送材料5および正孔輸送材料6では、非ハロゲン溶媒に対しても高い溶解性を示すことが確認されたので、正孔輸送層を形成する時、正孔輸送材料5および6を用いる場合、ハロゲン系の溶媒に代えて、酢酸エチル中4 mMの溶液を調製した。


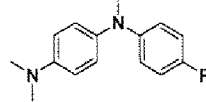
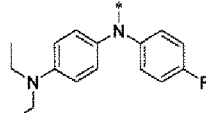
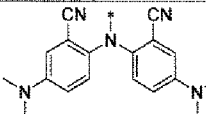
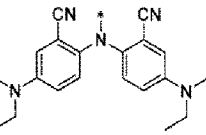
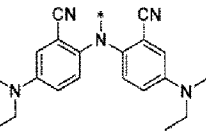
また、正孔輸送層を形成する時、正孔輸送材料1および7を用いる場合、体積比1/1のクロロベンゼン/クロロホルム混合溶媒中6 mMの溶液を調製した。

それ以外は、上記の[太陽電池の製造]の項に記載された手順と同様にして、太陽電池を製造した。

得られた太陽電池の光電変換効率(PCE)を測定した結果を表9に示す。

[0136]

[表9]

正孔輸送材料			溶媒	PCE (%)	
番号	基本骨格	R		ドーパント	
				あり (PCE _{PR})	なし (PCE _{AB})
1			CB/CHCl ₃ 1/1 (6mM)	17.2	16.5
6			酢酸 エチル (4mM)	---	16.8
7			CB/CHCl ₃ 1/1 (6mM)	15.3	16.2
5			CB/CHCl ₃ 1/1 (6mM)	16.1	15.7
			酢酸 エチル (4mM)	---	17.1

[0137] 非ハロゲン溶媒（酢酸エチル）中で調製した正孔輸送材料溶液を使用して正孔輸送層を形成した場合、従来のハロゲン溶媒（クロロベンゼン／クロロホルム混合溶媒）を用いて形成した場合と比較しても、製造上の問題点はなく、同等の光電変換効率（PCE）を示した。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明の正孔輸送材料を用いたペロブスカイト太陽電池は、正孔輸送層にLiTFSIおよびTBPなどのドーパントを添加しなくても、高い光電変換効率を示し、光電特性が安定な太陽電池を提供することができる。

本発明の正孔輸送材料を用いれば、最高被占軌道準位（ E_{HOMO} ）の調整が容易であり、種々のペロブスカイトに適用できる。

本発明の正孔輸送材料を用いたペロブスカイト太陽電池は、蒸着法により正孔輸送層を形成することができ、十分な光電変換効率を示し、光電特性が安定な太陽電池を提供することができる。

本発明の正孔輸送材料を用いれば、ピンホール欠陥がない薄厚の正孔輸送層を形成することができるので、信頼性が高い太陽電池を高い歩留まりで製造することができる。

また、ペロブスカイトが短波長側、シリコンが長波長側の光を利用するタンデム太陽電池を構成することができ、より高い光電変換効率を実現することができる。

このような太陽電池は、屋根設置用パネル（住宅、ビル、工場）、屋根一体型（住宅、ビル、工場、ガレージ、ビニールハウス）、壁面設置（住宅、ビル、工場）、窓ガラス、ブラインド、遮光用シート、太陽光発電所、IoT端末の電源（RFIDタグ、センサー、小型電子機器）、モバイルソーラー充電器、人工衛星、自動車、ドローン、ソーラープレーンなど、多様な分野に利用することができる。

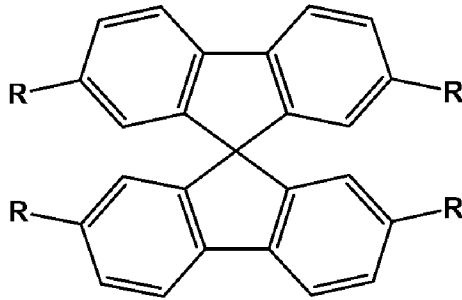
符号の説明

- [0139] 1 ペロブスカイト太陽電池
- 1 1 ガラス基板
- 1 2 透明電極
- 1 3 電子輸送層
- 1 4 メソポーラス金属酸化物
- 1 5 ペロブスカイト層
- 1 6 正孔輸送層
- 1 7 金属電極

請求の範囲

[請求項1] 式 (I I I) :

[化1]

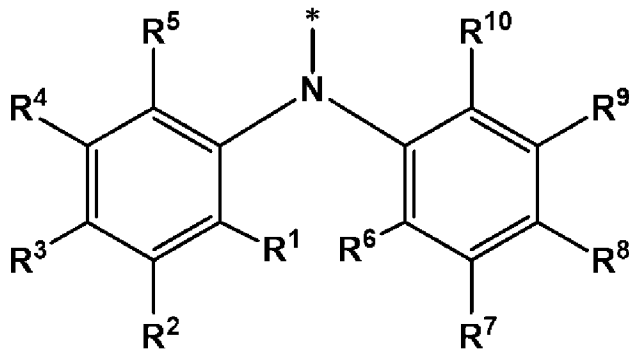


(III)

{式中、

4つのRは、同一で、式 (I V) :

[化2]



(IV)

[式中、

R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵のうち少なくとも1つは、独立して、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、C_{1~4}アシル基からなる群から選択され、その他の基は、水素またはC_{1~4}アルキル基であり、

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰のうち少なくとも1つは、独立して、ヒドロキシ基、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状C_{1~4}アルコキシ基、置換または非置換のフェノキシ基、および式 (V) :

[化3]

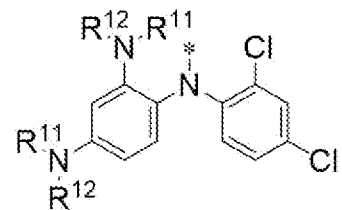
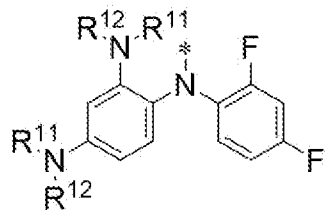
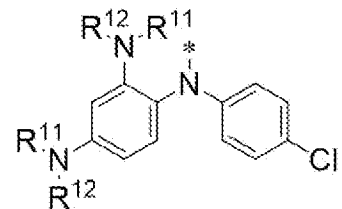
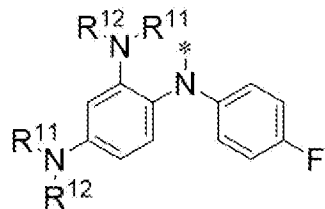
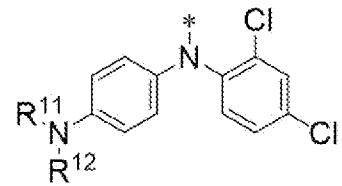
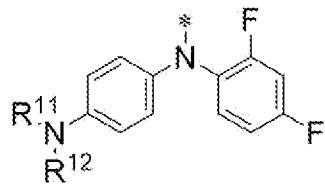
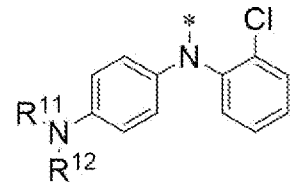
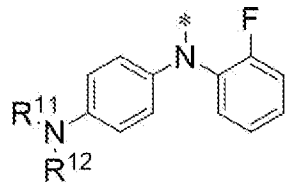
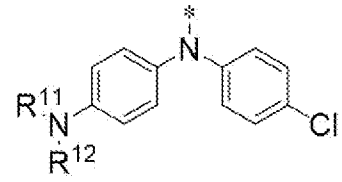
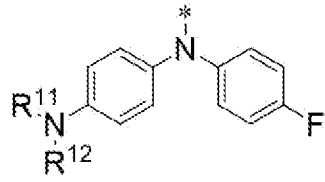


(式中、 R^{11} および R^{12} は、独立して、水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状 $\text{C}_{1\sim 4}$ アルキル基からなる群から選択される。)で示されるアミノ基、N-置換アミノ基もしくはN,N-二置換アミノ基である。]で示されるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基である。記号*は結合点を意味する。}で示される正孔輸送材料。

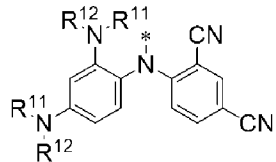
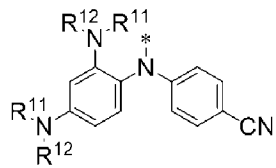
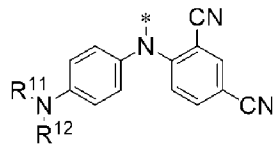
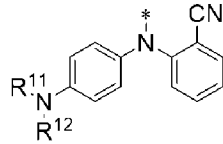
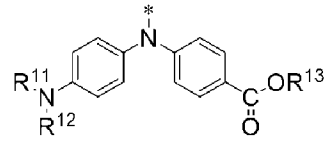
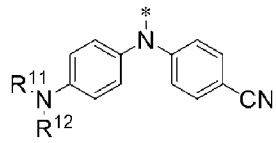
[請求項2] 最高被占軌道準位 (E_{HOMO})が-4.60 eV以下かつ-5.60 eV以上である、請求項1の正孔輸送材料。

[請求項3] 式(111)中、4つのRは、同一で、下式：

[化4]



[化5]



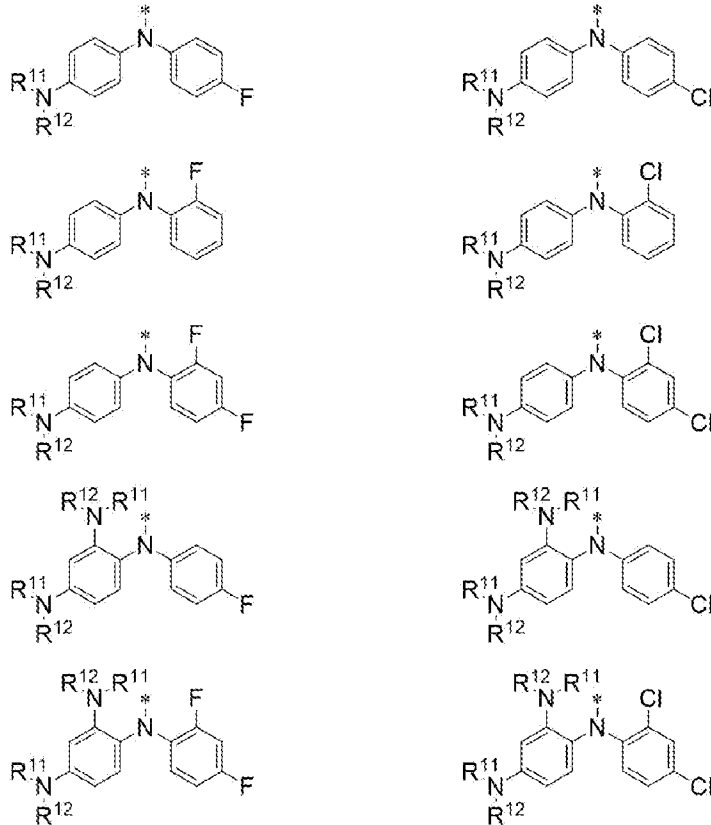
(式中、 R^{11} および R^{12} は、独立して、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_{1\sim 4}$ アルキル基からなる群から選択される。 R^{13} は、水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_{1\sim 4}$ アルキル基からなる群から選択される。記号* は結合点を意味する。)

からなる群から選択されるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基である、請求項2の正孔輸送材料。

[請求項4]

式(111)中、4つのRは、同一で、下式：

[化6]



(式中、R¹¹ および R¹² は、独立して、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状 C₁ ~ 4 アルキル基からなる群から選択される。記号*は結合点を意味する。)

からなる群から選択されるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基である。

] で示される、請求項3の正孔輸送材料。

[請求項5] 透明電極、電子輸送層、メソポーラスTiO₂層、前記メソポーラスTiO₂層を足場とするペロブスカイト層、正孔輸送層および金属電極を、この順番で接合されて構成されたn-i-p型構造の太陽電池であって、前記正孔輸送層が請求項1~4いずれかに記載の正孔輸送材料を含む、ペロブスカイト太陽電池。

[請求項6] 前記ペロブスカイトがヨウ化鉛メチルアンモニウムである、請求項5のペロブスカイト太陽電池。

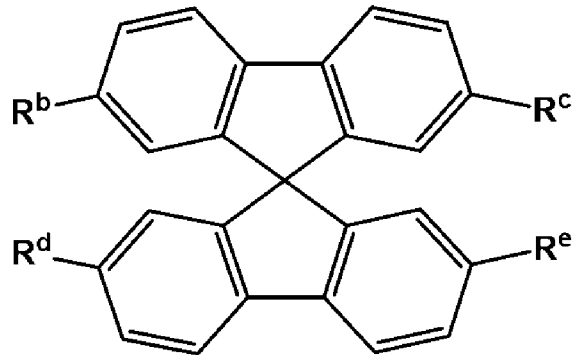
[請求項7] 正孔輸送層が前記正孔輸送材料のみからなる、請求項5のペロブスカイト太陽電池。

[請求項8] 請求項7に記載のペロブスカイト太陽電池の製造方法であって、請求項1~4いずれかに記載の正孔輸送材料を蒸着によって、ペロブス

カイト層上に形成することを特徴とする、ペロブスカイト太陽電池の製造方法。

[請求項9] 式(VI) :

[化7]

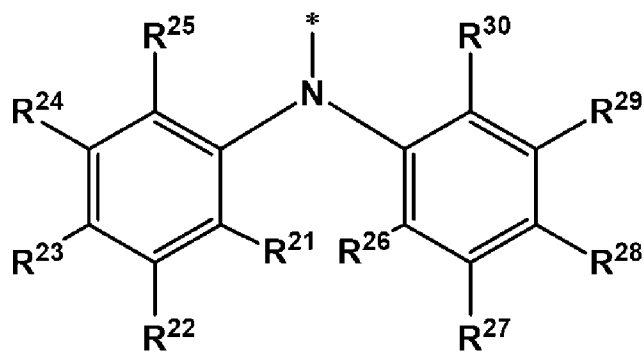


(VI)

[式中、

R^b 、 R^c 、 R^d および R^e は、それぞれ独立して、式(VII) :

[化8]



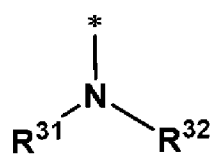
(VII)

{式中、

R^{21} から R^{30} のうち少なくとも1つは、独立して、式(VIII)

l) :

[化9]



(VIII)

[式中、

R^{31} および R^{32} は、独立して、水素原子、置換もしくは非置換

の直鎖状もしくは分岐鎖状C_{1~4}アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基、窒素含有ヘテロ芳香族基、もしくは式(IX)：

[化10]



(式中、

R³³は、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状C_{1~4}アルキル基、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状C_{1~4}アルコキシ基、アミノ基、もしくは置換もしくは非置換のフェニル基で置換されたN-置換もしくはN,N-二置換アミノ基である。)で表されるアミド結合を有する有機基であって、

もし、前記直鎖状もしくは分岐鎖状C_{1~4}アルキル基、前記直鎖状もしくは分岐鎖状C_{1~4}アルコキシ基、もしくは前記フェニル基が置換されている場合は、その置換基は、F、Cl、BrおよびIから選択されるハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基からなる群から選択され；または、

R³¹とR³²は、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、置換もしくは非置換の5~8員のヘテロシクロアルキル基を形成し、ここに、前記ヘテロシクロアルキル基は、前記それらが結合する窒素原子以外に、酸素原子、窒素原子および硫黄原子からなる群から選択されるヘテロ原子を環内に含有してもよく、

もし、前記5~8員のヘテロシクロアルキル基が置換されている場合は、その置換基は、F、Cl、BrおよびIから選択されるハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基からなる群から選択され、もしくは、いずれか2辺に置換もしくは非置換のベンゼン環が縮合していてもよく；または、

R³¹とR³²は、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、単

環もしくは縮合環からなる置換もしくは非置換のヘテロ芳香族環基を形成し、ここに、前記ヘテロ芳香族環基は、前記それらが結合する窒素原子以外に、酸素原子、窒素原子および硫黄原子からなる群から選択されるヘテロ原子を環内に含有してもよく、

もし、前記ヘテロ芳香族環が置換されている場合は、その置換基は、F、Cl、BrおよびIから選択されるハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基からなる群から選択される。] で示されるアミノ基、N-置換アミノ基もしくはN,N-二置換アミノ基であり、

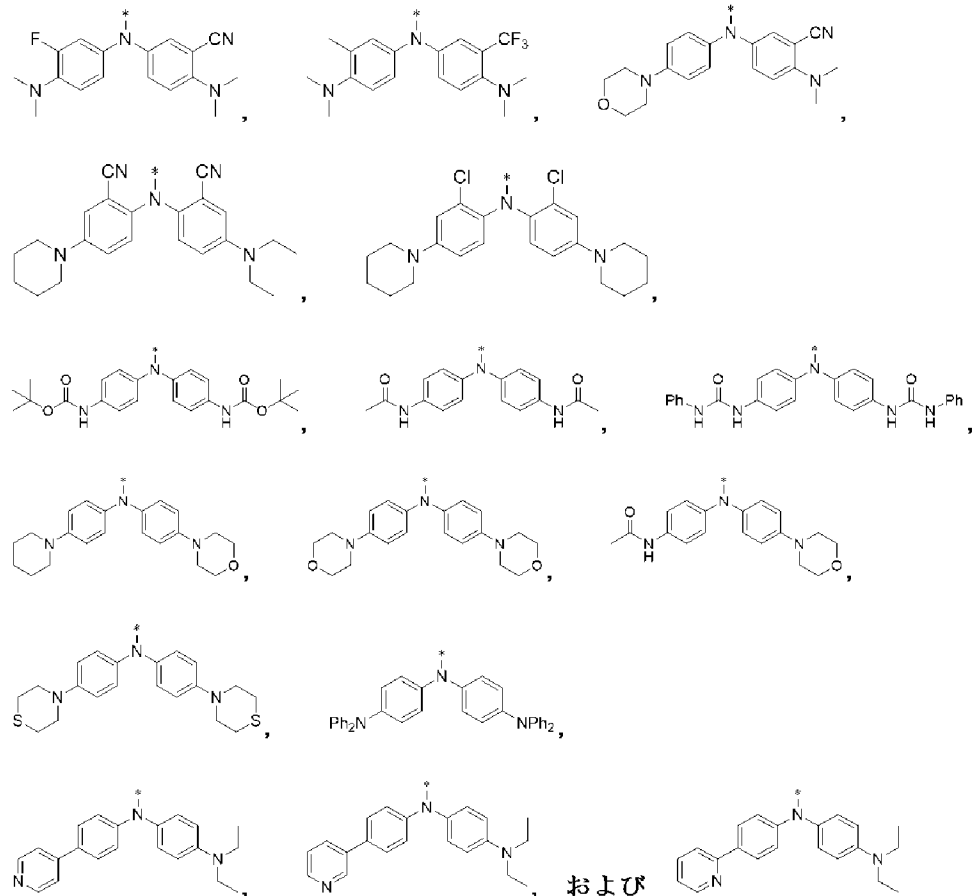
R^{21} から R^{30} のうち、上記式(V)で示されるアミノ基、N-置換アミノ基もしくはN,N-二置換アミノ基ではない置換基は、独立して、水素原子、F、Cl、BrおよびIから選択されるハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基、トリフルオロメチル基、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_{1\sim4}$ アルキル基、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_{1\sim4}$ アルコキシ基、もしくは窒素含有芳香族環基であり、

もし、前記直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_{1\sim4}$ アルキル基、前記直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_{1\sim4}$ アルコキシ基、もしくは前記窒素含有芳香族環基が置換されている場合は、その置換基は、F、Cl、BrおよびIから選択されるハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基、トリフルオロメチル基からなる群から選択され、記号*は結合点を意味する。} で示されるN,N-ジ- (置換フェニル) アミノ基である。] で示される正孔輸送材料。

[請求項10] 最高被占軌道準位 (E_{HOMO})が -4.60 eV以下かつ -5.60 eV以上である、請求項9の正孔輸送材料。

[請求項11] 式(V I I I)は、下式:

[化12]

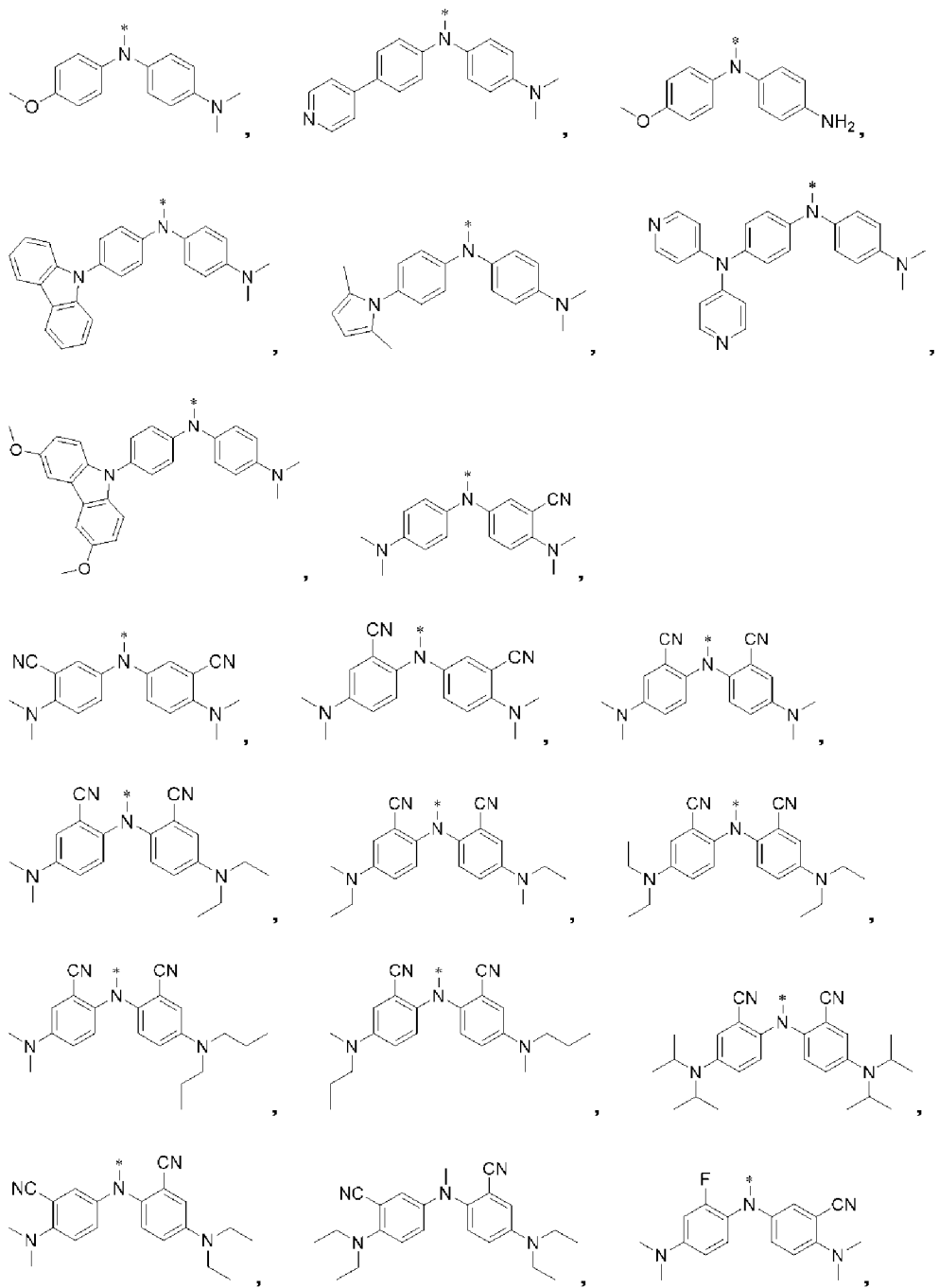


(式中、Phはフェニル基を示し、結合のみで示される部位は炭化水素基を示し、記号*は結合点を意味する。)

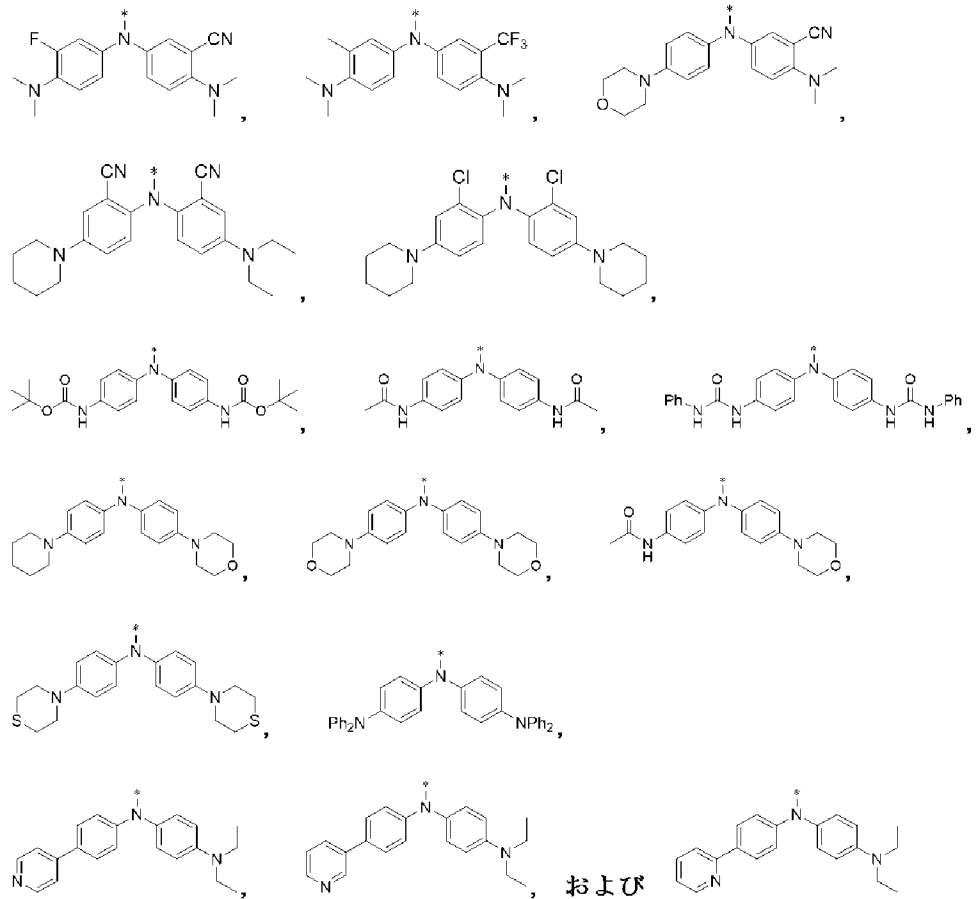
からなる群から選択されるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基である、請求項9の正孔輸送材料。

[請求項12] 式(VIII)は、下式：

[化13]



[化14]

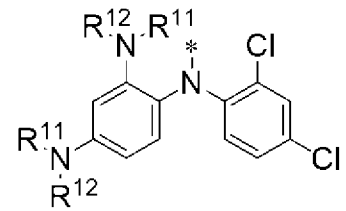
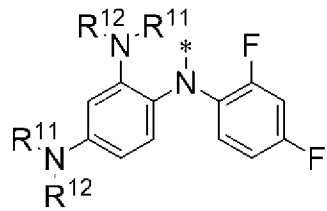
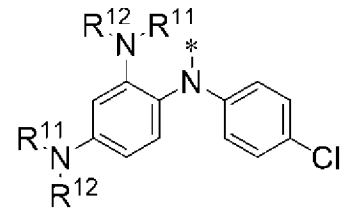
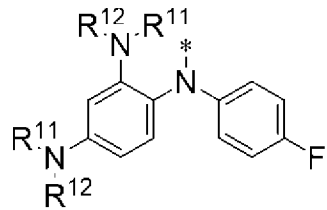
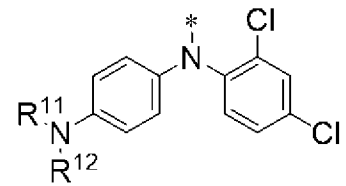
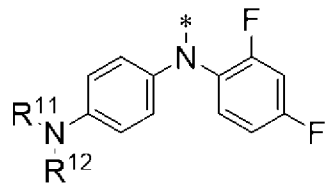
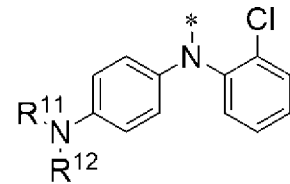
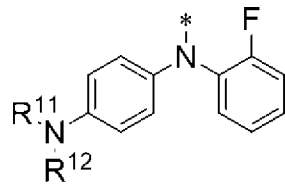
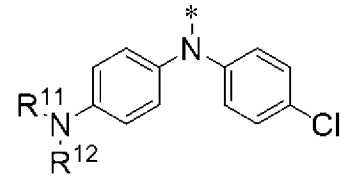
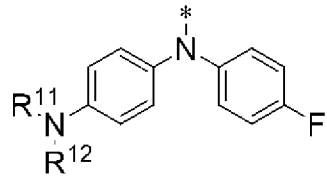


(式中、Phはフェニル基を示し、結合のみで示される部位は炭化水素基を示し、記号*は結合点を意味する。)

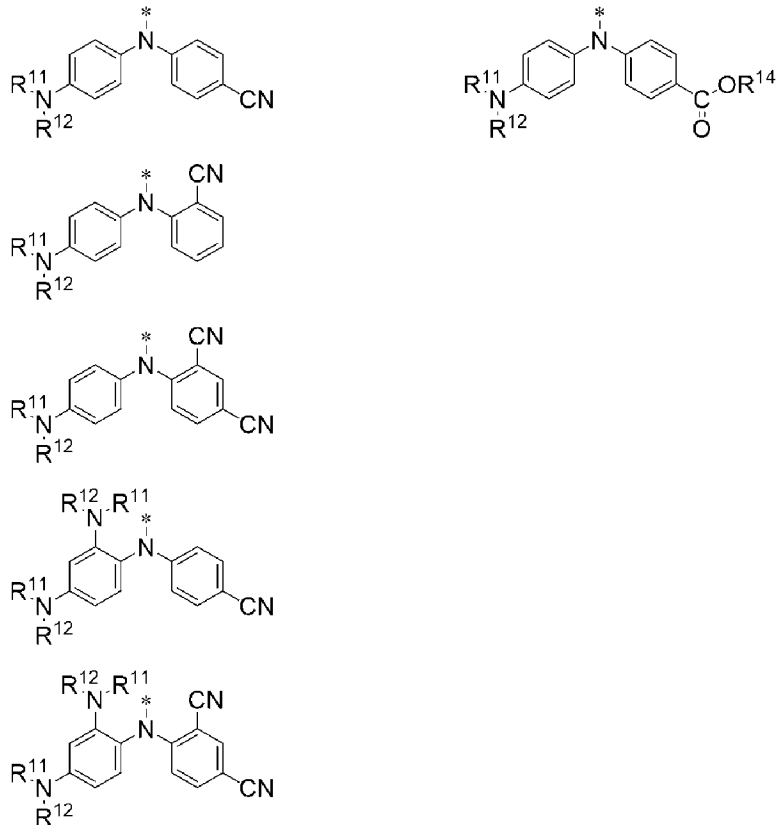
からなる群から選択されるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基である、請求項11の正孔輸送材料。

[請求項13] 式(VIII)は、下式：

[化15]



[化16]

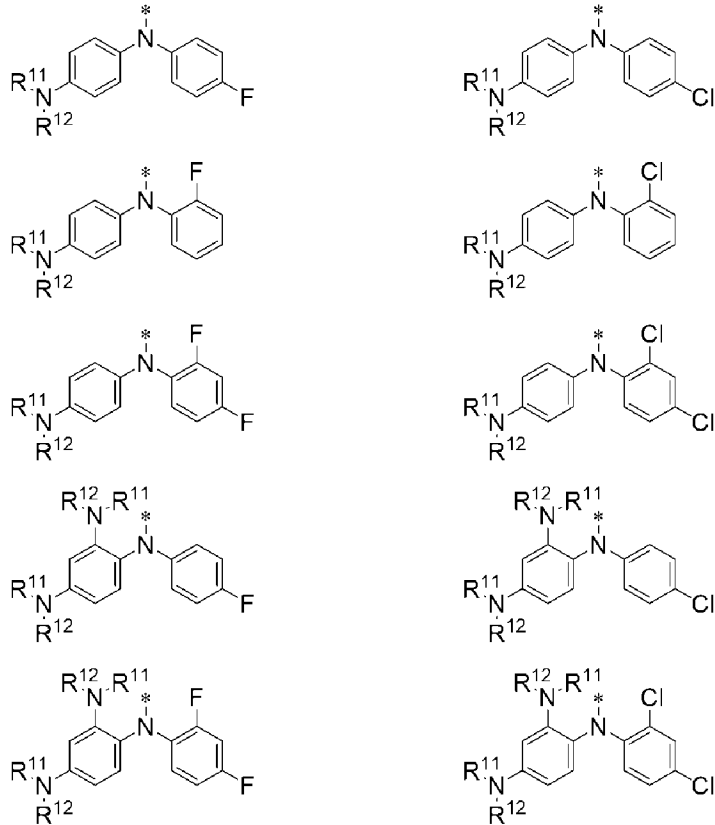


(式中、 R^{11} および R^{12} は、独立して、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_1 \sim 4$ アルキル基からなる群から選択される。 R^{14} は、水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状 $C_1 \sim 4$ アルキル基からなる群から選択される。記号* は結合点を意味する。)

からなる群から選択されるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基である、請求項9の正孔輸送材料。

[請求項14] 式(VIII)は、下式：

[化17]



(式中、 R^{11} および R^{12} は、独立して、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状 C_{1-4} アルキル基からなる群から選択される。記号*は結合点を意味する。)

からなる群から選択されるN,N-ジ-(置換フェニル)アミノ基である、請求項13の正孔輸送材料。

[請求項15] 透明電極、電子輸送層、メソポーラス TiO_2 層、前記メソポーラス TiO_2 層を足場とするペロブスカイト層、正孔輸送層および金属電極を、この順番で接合されて構成されたn-i-p型構造の太陽電池であって、前記正孔輸送層が請求項9~14いずれかに記載の正孔輸送材料を含む、ペロブスカイト太陽電池。

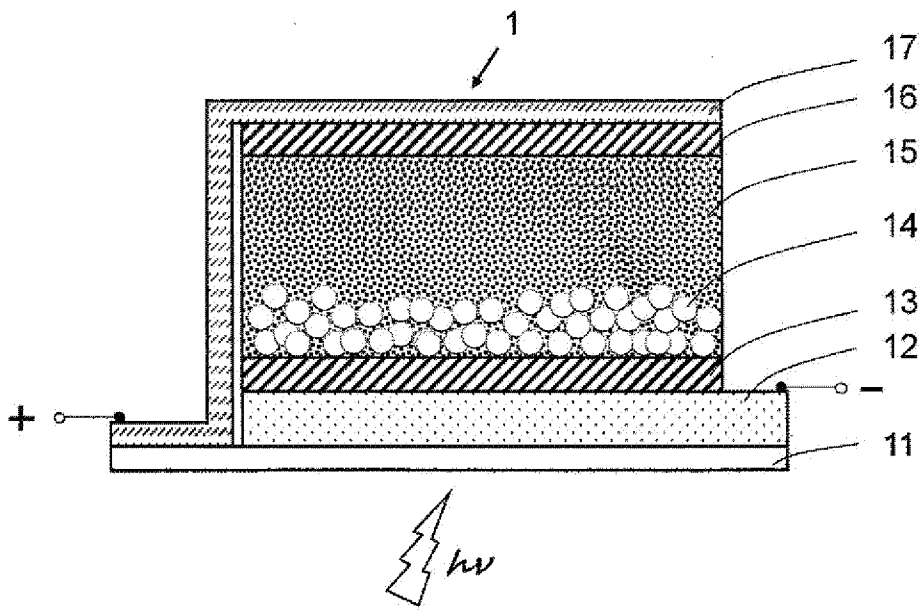
[請求項16] 前記ペロブスカイトがヨウ化鉛メチルアンモニウムである、請求項15のペロブスカイト太陽電池。

[請求項17] 正孔輸送層が前記正孔輸送材料のみからなる、請求項15のペロブスカイト太陽電池。

[請求項18] 請求項9に記載のペロブスカイト太陽電池の製造方法であって、請求項9~14いずれかに記載の正孔輸送材料を蒸着によって、ペロブ

スカイト層上に形成することを特徴とする、ペロブスカイト太陽電池の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H10K 30/50</i> (2023.01)i; <i>H10K 30/40</i> (2023.01)i; <i>H10K 30/86</i> (2023.01)i; <i>H10K 85/60</i> (2023.01)i FI: H10K30/50; H10K30/40; H10K30/86; 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) H10K30/00-99/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) 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	WO 2022/249789 A1 (NIPPON FINE CHEMICAL CO., LTD.) 01 December 2022 (2022-12-01) paragraphs [0038]-[0044], [0047]-[0048], [0099]-[0103], fig. 1	9-12, 15-17
Y		18
A		1-8, 13-14
Y	JP 2019-75487 A (UNIV. OF SHIGA PREFECTURE) 16 May 2019 (2019-05-16) paragraphs [0027]-[0028], [0044]	18
A	JP 2011-113649 A (KONICA MINOLTA BUSINESS TECHNOLOGIES INC.) 09 June 2011 (2011-06-09) entire text, all drawings	1-18
A	WO 2017/002644 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 05 January 2017 (2017-01-05) entire text, all drawings	1-18
<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 05 March 2024		Date of mailing of the international search report 12 March 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/JP2023/046626

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/167214 A1 (UNIST (ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 26 August 2021 (2021-08-26) entire text, all drawings	1-18
A	CN 113880719 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 04 January 2022 (2022-01-04) entire text, all drawings	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/046626

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/249789	A1	01 December 2022	TW 202311228 A	
JP	2019-75487	A	16 May 2019	(Family: none)	
JP	2011-113649	A	09 June 2011	(Family: none)	
WO	2017/002644	A1	05 January 2017	US 2018/0122587 A1 entire text, all drawings	
				EP 3319137 A1	
				CN 107683536 A	
WO	2021/167214	A1	26 August 2021	KR 10-2021-0106874 A	
CN	113880719	A	04 January 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H10K 30/50(2023.01)i; H10K 30/40(2023.01)i; H10K 30/86(2023.01)i; H10K 85/60(2023.01)i FI: H10K30/50; H10K30/40; H10K30/86; 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）） H10K30/00-99/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） 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	WO 2022/249789 A1 (日本精化株式会社) 01.12.2022 (2022-12-01) 段落 [0038] - [0044]、[0047] - [0048]、[0099] - [0103] 及び図1	9-12, 15-17
Y		18
A		1-8, 13-14
Y	JP 2019-75487 A (公立大学法人 滋賀県立大学) 16.05.2019 (2019-05-16) 段落 [0027] - [0028]、[0044]	18
A	JP 2011-113649 A (コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社) 09.06.2011 (2011-06-09) 全文、全図	1-18
A	WO 2017/002644 A1 (富士フイルム株式会社) 05.01.2017 (2017-01-05) 全文、全図	1-18
<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、一般的技术水準を示すもの “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 05.03.2024	国際調査報告の発送日 12.03.2024	
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） 桂城 厚 2K 1764 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	WO 2021/167214 A1 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 26.08.2021 (2021 - 08 - 26) 全文、全図	1-18
A	CN 113880719 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 04.01.2022 (2022 - 01 - 04) 全文、全図	1-18

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/JP2023/046626

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/249789	A1	01.12.2022	TW	202311228	A	
JP	2019-75487	A	16.05.2019	(ファミリーなし)			
JP	2011-113649	A	09.06.2011	(ファミリーなし)			
WO	2017/002644	A1	05.01.2017	US	2018/0122587	A1	
				全文、全図			
				EP	3319137	A1	
				CN	107683536	A	
WO	2021/167214	A1	26.08.2021	KR	10-2021-0106874	A	
CN	113880719	A	04.01.2022	(ファミリーなし)			