

(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
2016 年 7 月 28 日(28.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/117380 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/46 (2006.01) H01L 51/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050438
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 8 日(08.01.2016)
- (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 2015-010029 2015 年 1 月 22 日(22.01.2015) JP
特願 2015-050387 2015 年 3 月 13 日(13.03.2015) JP
特願 2015-126294 2015 年 6 月 24 日(24.06.2015) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 上谷 保則(UTANI, Yasunori); 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友化学株式会社内 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 光電変換素子およびその製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a photoelectric conversion element with which high photoelectric conversion efficiency can be obtained, and a method for producing said element. Provided is a photoelectric conversion element that has an anode, a cathode, an active layer that is provided between the anode and the cathode and includes a perovskite compound, and a hole injection layer that is provided between the anode and the active layer, wherein the film retention rate of the hole injection layer according to a film retention rate measurement after a water rinsing treatment is 80% or more, and the material of the hole injection layer is one or more types of material selected from the group consisting of polythiophenes and derivatives thereof, aromatic amine compounds, and polymer compounds having, as a repeat unit, an aromatic amine residue that includes a phenyl group having at least three substituent groups.

(57) 要約: 高い光電変換効率を得られる光電変換素子およびその製造方法を提供する。陽極と、陰極と、陽極および陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔注入層とを有し、正孔注入層が、水リンス処理後の残膜率測定において残膜率が80%以上である層であり、正孔注入層の材料が、ポリチオフェンおよびその誘導体、芳香族アミン化合物、並びに、少なくとも3つの置換基を有するフェニル基を含む芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料である、光電変換素子。



WO 2016/117380 A1

明 細 書

発明の名称：光電変換素子およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、ペロブスカイト化合物を活性層に用いた光電変換素子が提案されている。

[0003] 例えば、非特許文献1には、透明電極であるITO上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)を含む溶液を塗布し成膜することによって正孔注入層を形成し、正孔注入層上にペロブスカイト化合物を含む溶液を塗布し成膜することによって活性層を形成し、活性層上にフラーレン誘導体[6,6]-フェニルC₆₁-酪酸メチルエステル(C₆₀PCBM)を含む溶液を塗布し成膜することによって電子輸送層を形成し、電子輸送層上に陰極材料を蒸着することによって陰極を形成した光電変換素子が記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1: Journal of Material Chemistry A、2014、2号、p. 15897

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上述の非特許文献1に記載された光電変換素子では、得られる光電変換効率が十分ではなかった。

[0006] そこで、本発明の目的は、高い光電変換効率が得られる光電変換素子およびその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] すなわち、本発明は、以下の[1]～[10]に係る発明を提供する。

[0008] [1] 陽極と、陰極と、陽極および陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔注入層とを有し、

正孔注入層が、下記に示す水リンス処理後の残膜率測定において残膜率が80%以上である層であり、

正孔注入層の材料が、ポリチオフェンおよびその誘導体、芳香族アミン化合物、並びに、少なくとも3つの置換基を有するフェニル基を含む芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料である、光電変換素子。

<水リンス処理後の残膜率測定方法>

一辺1インチの正方形の基板上に、光電変換素子における正孔注入層として成膜する場合と同等の膜厚となるように、スピコート法により膜を塗布成膜した後、膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒間静置した後、4000rpmでスピンさせて水を振り切ることにより、水リンス処理を行う。

水リンス処理前後の膜厚を触針式膜厚計で測定し、(水リンス処理後の膜厚/水リンス処理前の膜厚)×100(%)の値を、水リンス処理後の残膜率とする。

[2] 陽極と、陰極と、陽極および陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔注入層とを有し、

正孔注入層が、上記に示す水リンス処理後の残膜率測定において残膜率が80%以上である層であり、

正孔注入層の材料が、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料であり、かつ、

正孔注入層の厚さが15nm以下である、光電変換素子。

[3] 支持基板、前記陽極、前記正孔注入層、前記活性層および前記陰極がこの順で積層された構造を有する、[1]または[2]に記載された光電変

換素子。

〔４〕前記活性層と前記陰極の間に設けられた電子輸送層をさらに有する、
〔１〕～〔３〕のいずれかに記載された光電変換素子。

〔５〕前記電子輸送層が、

フラーレン類およびフラーレン類の誘導体からなる群より選ばれる１種以上の材料を含む塗布液を塗布することによって形成される層である、〔４〕に記載された光電変換素子。

〔６〕前記正孔注入層と前記活性層の間に設けられた正孔輸送層をさらに有する、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載された光電変換素子。

〔７〕前記活性層が、塗布法によって形成される層である、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載された光電変換素子。

〔８〕〔１〕～〔７〕のいずれかに記載された光電変換素子を有する有機光センサー。

〔９〕支持基板と、陽極と、陰極と、陽極および陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔注入層とを有する光電変換素子の製造方法であって、

支持基板上に形成された陽極上に、正孔注入層を形成する工程と、

正孔注入層上に、活性層を形成する工程とを含み、

正孔注入層が、上記に示す水リンス処理後の残膜率測定において残膜率が８０％以上である層であり、

正孔注入層の材料が、ポリチオフェンおよびその誘導体、芳香族アミン化合物、並びに、少なくとも３つの置換基を有するフェニル基を含む芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる１種以上の材料である、光電変換素子の製造方法。

〔１０〕支持基板と、陽極と、陰極と、陽極および陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔注入層とを有する光電変換素子の製造方法であって、

支持基板上に形成された陽極上に、正孔注入層を形成する工程と、

正孔注入層上に、活性層を形成する工程とを含み、

正孔注入層が、上記に示す水リンス処理後の残膜率測定において残膜率が80%以上である層であり、

正孔注入層の材料が、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料であり、かつ、

正孔注入層の厚さが15nm以下である、光電変換素子の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、ペロブスカイト化合物を活性層に用いた光電変換素子であって、高い光電変換効率が得られる光電変換素子およびその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0011] <1>光電変換素子の構成

本発明の光電変換素子の第1の形態は、

陽極と、陰極と、陽極および陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔注入層とを有し、

正孔注入層が、後述する水リンス処理後の残膜率測定において残膜率が80%以上である層であり、

正孔注入層の材料が、ポリチオフェンおよびその誘導体、芳香族アミン化合物、並びに、少なくとも3つの置換基を有するフェニル基を含む芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料である、光電変換素子である。

[0012] 本発明の光電変換素子の第2の形態は、

陽極と、陰極と、陽極および陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔注入層とを有し、

正孔注入層が、後述する水リンス処理後の残膜率測定において残膜率が80%以上である層であり、

正孔注入層の材料が、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる１種以上の材料であり、かつ、

正孔注入層の厚さが１５ｎｍ以下である、光電変換素子である。

[0013] 本明細書において、本発明の光電変換素子とは、本発明の光電変換素子の第１の形態および第２の形態の双方を意味する。

[0014] 本発明の光電変換素子は、支持基板、陽極、正孔注入層、活性層および陰極が、この順で積層された構成を有する光電変換素子であることが好ましく、支持基板、陽極、正孔注入層、活性層、電子輸送層および陰極が、この順で積層された構成を有する光電変換素子であることがより好ましい。

[0015] 陽極および陰極のうちの少なくとも一方は、透明または半透明であることが好ましい。活性層に含まれるペロブスカイト化合物は、通常、結晶構造を有しており、透明または半透明の電極から入射した光は、活性層中において、ペロブスカイト化合物に吸収され、それによって電子と正孔が生成される。電子と正孔が活性層中を移動することにより、外部へ電気エネルギー（電流）が取り出される。

[0016] （支持基板）

本発明の光電変換素子は、通常、支持基板上に形成される。支持基板には、光電変換素子を作製する際に化学的に変化しないものが好適に用いられる。支持基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板、高分子フィルム、シリコン板等が挙げられる。透明または不透明な陽極側から光を取り込む形態の光電変換素子の場合には、支持基板には光透過性の高い基板が好適に用いられる。また、不透明な支持基板上に光電変換素子を作製する場合には、陽極側から光を取り込むことができないため、陰極が透明または半透明な電極から構成されることが好ましい。このような電極を用いることにより、たとえ不透明な支持基板を用いたとしても、支持基板側に設けられる陽極側とは反対側の陰極側から光を取り込むことができる。

[0017] （陽極）

陽極には、導電性の金属酸化物膜、金属薄膜、および、有機物を含む導電膜等が用いられる。陽極の材料には、例えば、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、インジウムスズ酸化物（Indium Tin Oxide：略称ITO）、フッ素化スズ酸化物（FLUORINE Tin Oxide：略称FTO）、インジウム亜鉛酸化物（Indium Zinc Oxide：略称IZO）、金、白金、銀、銅、アルミニウム、ポリアニリンおよびその誘導体、並びに、ポリチオフェンおよびその誘導体等が用いられる。これらの中でも、陽極の材料には、ITO、FTO、IZO、酸化スズが好適に用いられる。なお、陽極側から光を取り込む構成の光電変換素子では、通常、上述の陽極を構成する薄膜の膜厚を、光が透過する程度の厚さとした透明または半透明な電極が、陽極として用いられる。

[0018] （正孔注入層）

正孔注入層は、陽極と活性層との間に設けられ、陽極への正孔注入を促進する機能を有する。正孔注入層は、陽極に接して設けられることが好ましい。本発明の光電変換素子において、正孔注入層の材料は、成膜後に水に不溶である材料が用いられる。本発明の光電変換素子において、水に不溶であるとは、後述する水リンス処理後の残膜率測定において残膜率が80%以上であることを意味する。残膜率は90%以上であることが好ましく、残膜率が98%以上100%以下であることが更に好ましい。

[0019] （水リンス処理後の残膜率測定方法）

本発明の光電変換素子において、水リンス処理後の残膜率は、以下に示す測定法によって求められる。

一辺1インチの正方形の基板上に、光電変換素子における正孔注入層として成膜する場合と同等の膜厚となるように、スピンコート法により膜を塗布成膜した後、膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒間静置した後、4000rpmでスピンさせて水を振り切ることにより、水リンス処理を行う。

水リンス処理前後の膜厚を触針式膜厚計で測定し、（水リンス処理後の膜厚／水リンス処理前の膜厚）×100（%）の値を、水リンス処理後の残膜

率とする。

なお、本明細書の実施例では、触針式膜厚計として、DEKTA K B r u k e r N a n o社製の触針式膜厚計を用いて、水リンス処理前後の膜厚の測定を行った。

[0020] 残膜率測定に用いる膜は、本発明の光電変換素子が有する正孔注入層と実質的に同じ膜である。より具体的には、残膜率測定に用いる膜は、本発明の光電変換素子が有する正孔注入層と、実質的に同じ材料を用いて、実質的に同じ方法で成膜された、実質的に同じ膜厚を有する膜である。

[0021] 残膜率測定に用いる膜上に、水をメニスカス状に載せることにより（すなわち、水がメニスカスを形成するように載せることにより）、水が膜の表面の実質的全面を覆うように、水を載せることができる。

[0022] 水を振り切るためのスピンは、通常、スピncóターで行う。水が振り切れたことは、通常、目視で確認する。4 0 0 0 r p mでスピンさせて水を振り切るのに必要な時間は、通常、5 秒間以上である。

[0023] 水処理前の膜厚および水処理後の膜厚は、通常、一辺1 インチの正方形の基板上に成膜された膜の中心部で測定する。

[0024] 成膜後に水に不溶である正孔注入層の材料としては、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物等の高分子化合物、アニリン、チオフェン、ピロール、芳香族アミン化合物等の低分子化合物が挙げられる。

これらの中でも、ポリチオフェンおよびその誘導体、芳香族アミン化合物、並びに、芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる1 種以上の材料であることが好ましい。

また、高分子化合物の中では、長寿命の観点から、芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物であることが好ましい。

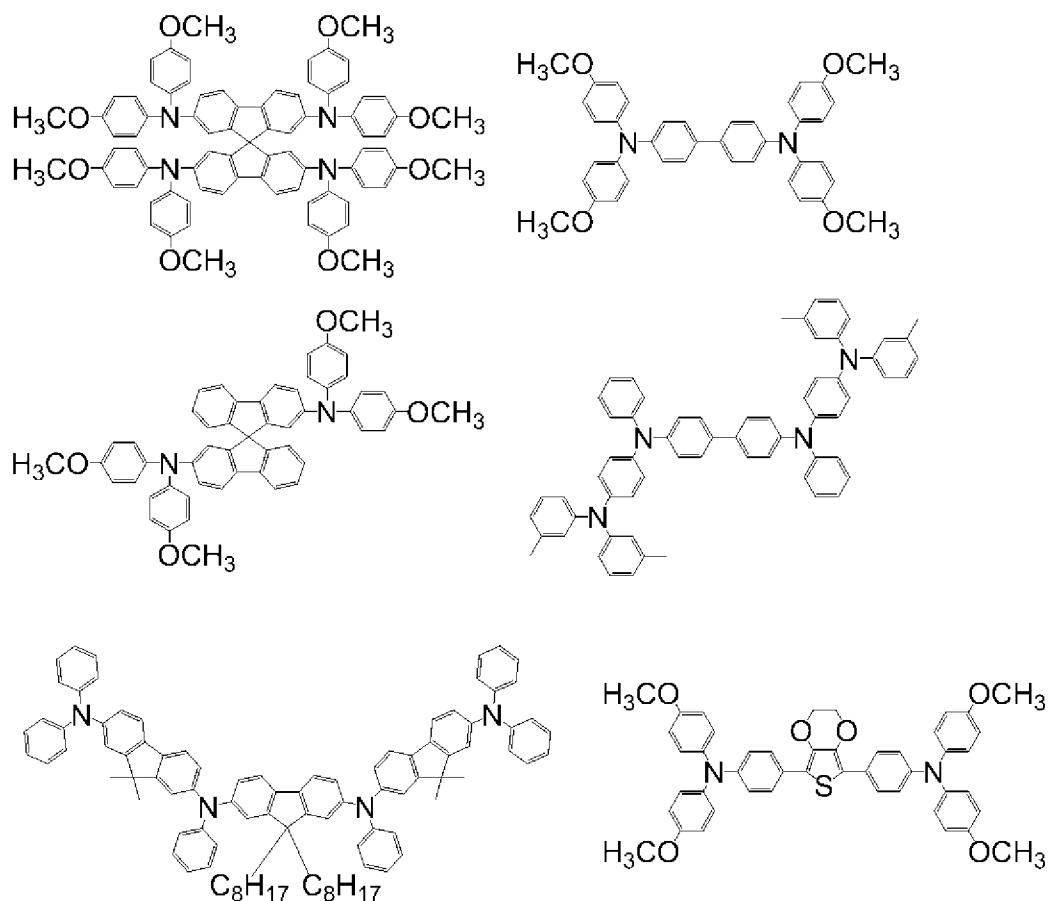
[0025] 本発明の光電変換素子の第1 の形態における正孔注入層の材料は、ポリチオフェンおよびその誘導体、少なくとも3 つの置換基を有するフェニル基を

含む芳香族アミン化合物、並びに、少なくとも3つの置換基を有するフェニル基を含む芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料であることが好ましく、ポリチオフェンおよびその誘導体、並びに、少なくとも3つの置換基を有するフェニル基を含む芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料であることがより好ましい。

[0026] 本発明の光電変換素子の第2の形態における正孔注入層の材料は、芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物であることが好ましい。

[0027] 芳香族アミン化合物としては、具体的には、以下のようなものが例示される。

[0028] [化1]

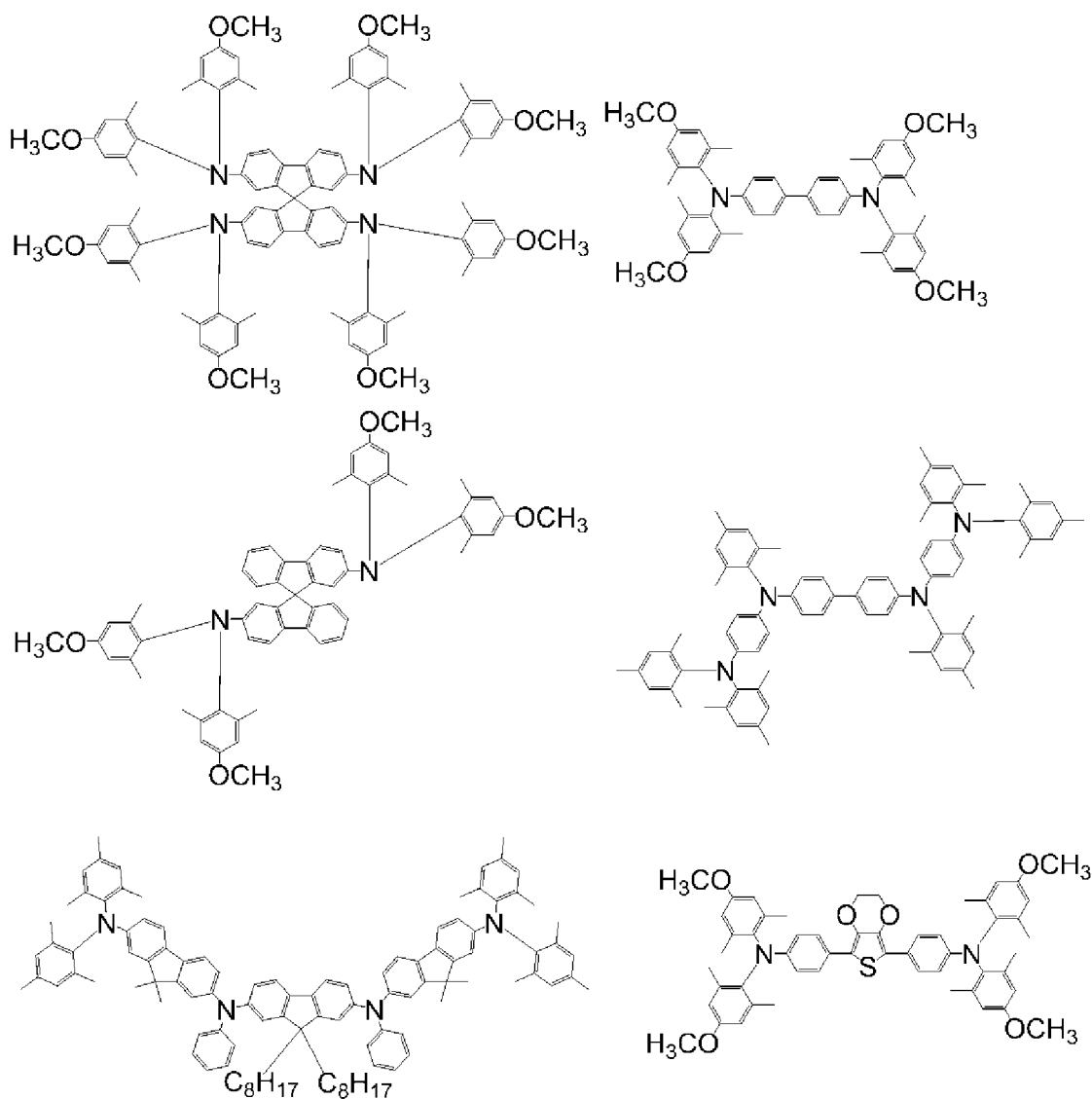


[0029] 芳香族アミン化合物は、少なくとも3つの置換基を有するフェニル基を含むことが好ましい。

[0030] 少なくとも3つの置換基を有するフェニル基を含む芳香族アミン化合物と

しては、具体的には、以下のようなものが例示される。

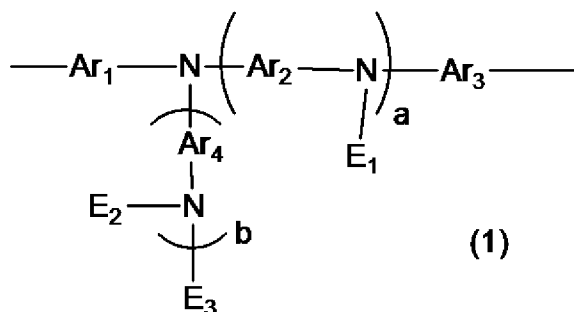
[0031] [化2]



[0032] 芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物において、芳香族アミン残基をもつ繰り返し単位とは、芳香族アミン化合物から水素原子を2個取り除いた繰り返し単位である。芳香族アミン残基をもつ繰り返し単位としては、下記式(1)で表される繰り返し単位が挙げられる。芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物は、少なくとも3つの置換基を有するフェニル基を含むことが好ましい。

[0033]

[化3]



〔式中、

$A r_1$ 、 $A r_2$ 、 $A r_3$ および $A r_4$ は、それぞれ独立に、アリーレン基（A 1）または2価の複素環基（B 1）を表す。

E₁、E₂およびE₃は、それぞれ独立に、アリール基（A2）または複素環基（B2）を表す。

a および b は、それぞれ独立に、0 または 1 を表し、 $0 \leq a + b \leq 1$ である。

アリーレン基 (A1) :

芳香族炭化水素から、水素原子 2 個を除いた残りの原子団であり、ベンゼン環または縮合環をもつもの、および、独立したベンゼン環および縮合環から選ばれる 2 個以上の環が直接またはビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。アリーレン基は置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリロキシ基、置換シリロキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基等が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリーロキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリロキシ基または 1 価の複素環基が好ましい。無置換のアリーレン基の炭素数（すなわち、置換基の炭素数を含めないアリーレン基の炭素数

) は、通常 6 ～ 60 程度であり、好ましくは 6 ～ 20 である。

2 価の複素環基 (B1) :

複素環式化合物から水素原子 2 個を除いた残りの原子団であり、2 価の複素環基は置換基を有していてもよい。ここで複素環式化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素等のヘテロ原子を環内に含むものをいう。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1 価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基等が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基または 1 価の複素環基が好ましい。無置換の 2 価の複素環基の炭素数 (すなわち、置換基の炭素数を含めない 2 価の複素環基の炭素数) は、通常 3 ～ 60 程度である。

アリール基 (A2) :

アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基およびハロゲン原子からなる群より選ばれる置換基を有していてもよいアリール基。無置換のアリール基の炭素数 (すなわち、置換基の炭素数を含めないアリール基の炭素数) は、通常 6 ～ 60 程度であり、好ましくは 6 ～ 30 である。

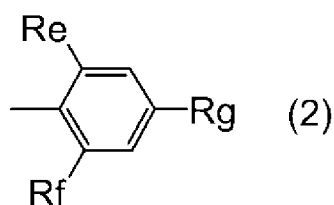
1 価の複素環基 (B2) :

アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキ

シ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基およびハロゲン原子からなる群より選ばれる置換基を有していてもよい1価の複素環基。無置換の1価の複素環基の炭素数（すなわち、置換基の炭素数を含めない1価の複素環基の炭素数）は、通常4～60程度である。]

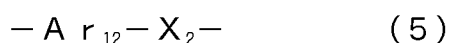
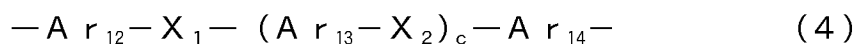
[0034] アリール基（A2）は、置換基を3個以上有するアリール基であることが好ましく、置換基を3個以上有するフェニル基、置換基を3個以上有するナフチル基または置換基を3個以上有するアントラセニル基であることがより好ましく、下記式（2）で表される基であることがさらに好ましい。

[0035] [化4]



[式中、Re、RfおよびRgは、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表す。]

[0036] 芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物は、さらに、下記式（3）、式（4）、式（5）または式（6）で表される繰り返し単位を有していてもよい。





[式中、

$A r_{12}$ 、 $A r_{13}$ および $A r_{14}$ は、それぞれ独立に、アリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を表す。

X_1 は、 $-C R_2=C R_3-$ 、 $-C \equiv C-$ または $-(S i R_5 R_6)_d-$ を表す。

X_2 は、 $-C R_2=C R_3-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-N(R_4)-$ 、または $-(S i R_5 R_6)_d-$ を表す。

R_2 および R_3 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表す。

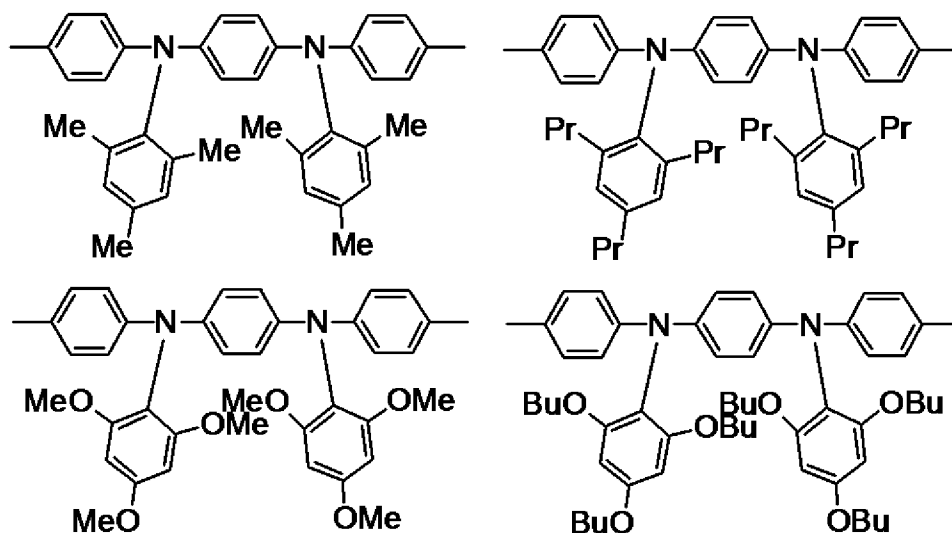
R_4 、 R_5 および R_6 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはアリールアルキル基を表す。

c は0～2の整数を表す。 d は1～12の整数を表す。

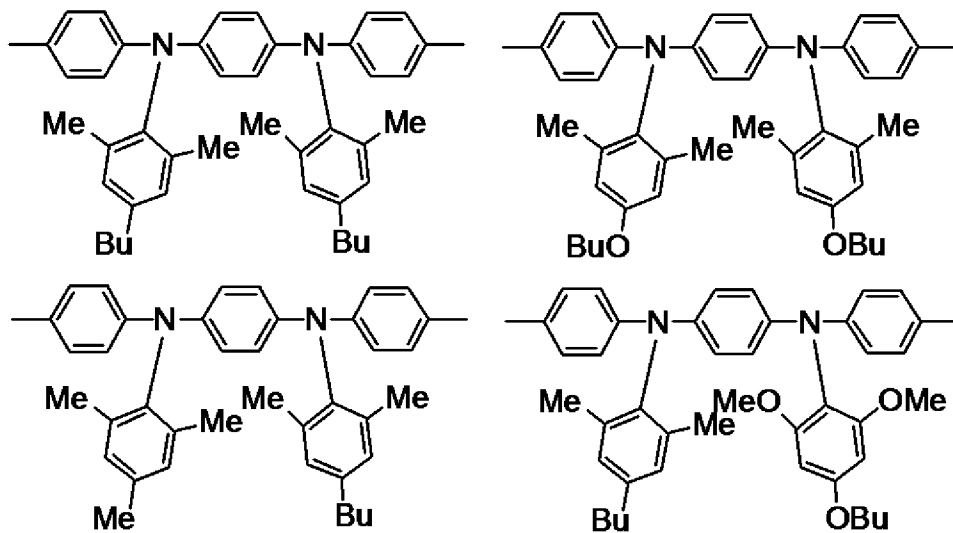
$A r_{13}$ 、 R_2 、 R_3 、 R_5 および R_6 がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。]

[0037] 式(1)で表される繰り返し単位であって、 $A r_1$ 、 $A r_2$ 、 $A r_3$ および $A r_4$ が無置換のフェニレン基であり、 $a=1$ であり、 $b=0$ である繰り返し単位としては、具体的には、以下のものが挙げられる。

[0038] [化5]

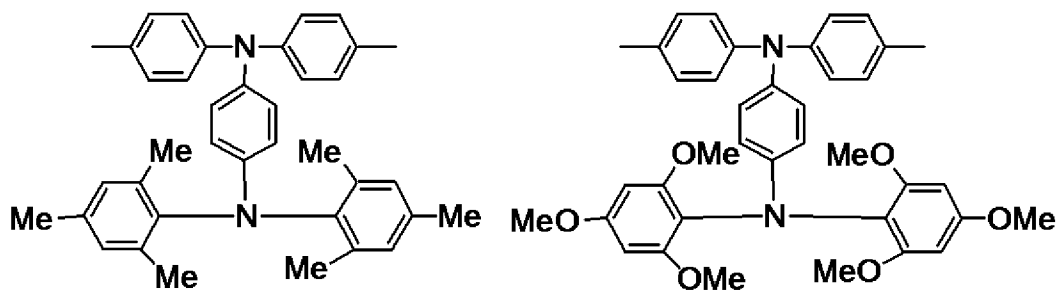


[0039] [化6]

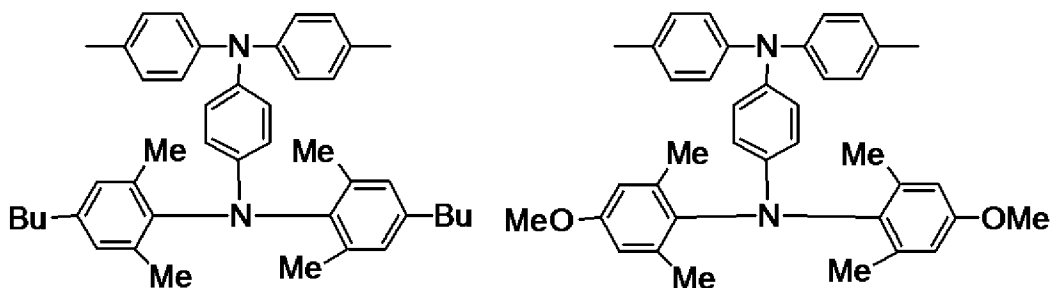


[0040] 式(1)で表される繰り返し単位であって、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 が無置換のフェニレン基であり、 $a=0$ であり、 $b=1$ である繰り返し単位としては、具体的には、以下のものが挙げられる。

[0041] [化7]



[0042] [化8]



[0043] 上記式中、Meはメチル基を、Prはプロピル基を、Buはブチル基を、MeOはメトキシ基を、BuOはブチルオキシ基をそれぞれ表す。

[0044] 本発明の光電変換素子の第1の形態では、より高い光電変換効率を得る観

点から、正孔注入層の厚さは15 nm以下であることが好ましく、10 nm以下であることがより好ましい。本発明の光電変換素子の第2の形態では、より高い光電変換効率を得る観点から、正孔注入層の厚さは10 nm以下であることが好ましい。

[0045] 正孔注入層は、塗布法により形成することが好ましい。塗布法で用いる塗布液は、溶媒と、正孔注入層の材料を含む。溶媒としては、例えば、水、アルコール、ケトン、炭化水素等が挙げられる。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブトキシエタノール、メトキシブタノール等が挙げられる。ケトンの具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。炭化水素の具体例としては、n-ペンタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン等が挙げられる。塗布液は、1種類単独の溶媒を含んでいてもよく、2種類以上の溶媒を含んでいてもよく、上記で例示した溶媒を2種類以上含んでいてもよい。溶媒は、正孔注入層の材料1重量に対し、1重量倍以上10000重量倍以下であることが好ましく、10重量倍以上1000重量倍以下であることがより好ましい。

[0046] (正孔輸送層)

正孔輸送層は、正孔注入層と活性層の間に設けられ、電子ブロックの機能を有する。正孔輸送層を設けることで、より高い光電変換効率を示す光電変換素子を得ることができる。正孔輸送層の材料としては、例えば、芳香族アミン化合物、芳香族アミン残基を繰り返し単位に持つ高分子化合物等が挙げられる。なお、正孔注入層の材料に、芳香族アミン化合物、芳香族アミン残基を繰り返し単位に持つ高分子化合物を用いる場合には、正孔輸送層を設けても設けなくてもよい。

[0047] 正孔輸送層は、塗布法により形成することが好ましい。塗布法で用いる塗布液は、溶媒と、正孔輸送層の材料を含む。溶媒としては、例えば、水、ア

ルコール、ケトン、炭化水素等が挙げられる。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブトキシエタノール、メトキシブタノール等が挙げられる。ケトンの具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。炭化水素の具体例としては、n-ペンタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン等が挙げられる。塗布液は、1種類単独の溶媒を含んでいてもよく、2種類以上の溶媒を含んでいてもよく、上記で例示した溶媒を2種類以上含んでいてもよい。溶媒は、正孔輸送層の材料1重量に対し、1重量倍以上10000重量倍以下であることが好ましく、10重量倍以上1000重量倍以下であることがより好ましい。

[0048] (活性層)

活性層は、ペロブスカイト化合物を含む。ペロブスカイト化合物は、有機無機ハイブリッド構造のペロブスカイト化合物であることが好ましい。本発明の光電変換素子におけるペロブスカイト化合物は、下記式(7)または(8)のいずれかで表される化合物であることが好ましく、式(7)の化合物であることがより好ましい。式(7)で表される化合物のうち、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ 等がより好ましい。

[0049] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{M}_1\text{X}_3$ (7)

[式中、

M_1 は、2価の金属(例えば、Cu、Ni、Mn、Fe、Co、Pd、Ge、Sn、PbまたはEu)を表す。

Xは、F、Cl、BrまたはIを表す。]

[0050] $(\text{R}_1\text{NH}_3)_2\text{M}_1\text{X}_4$ (8)

[式中、

R_1 は、炭素数2以上のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリー

ル基または1価の複素環基（1価の芳香族複素環基であることが好ましい）を表す。

M_1 は、2価の金属（例えば、Cu、Ni、Mn、Fe、Co、Pd、Ge、Sn、PbまたはEu）を表す。

Xは、F、Cl、BrまたはIを表す。]

[0051] （電子輸送層）

本発明の光電変換素子は、活性層と陰極との間に設けられた電子輸送層を有することが好ましい。

[0052] 電子輸送層は、塗布法により形成することが好ましい。塗布法で用いる塗布液は、溶媒と、電子輸送性材料とを含む。電子輸送層は、電子輸送性材料と溶媒とを含む塗布液を、活性層上に塗布することにより形成することが好ましい。なお、塗布液は、エマルション（乳濁液）、サスペンション（懸濁液）等の分散液であってもよい。塗布液は、塗布液が塗布される層（活性層等）に与える損傷が少ないものであることが好ましく、具体的には、塗布液が塗布される層（活性層等）を溶解し難いものが好ましい。

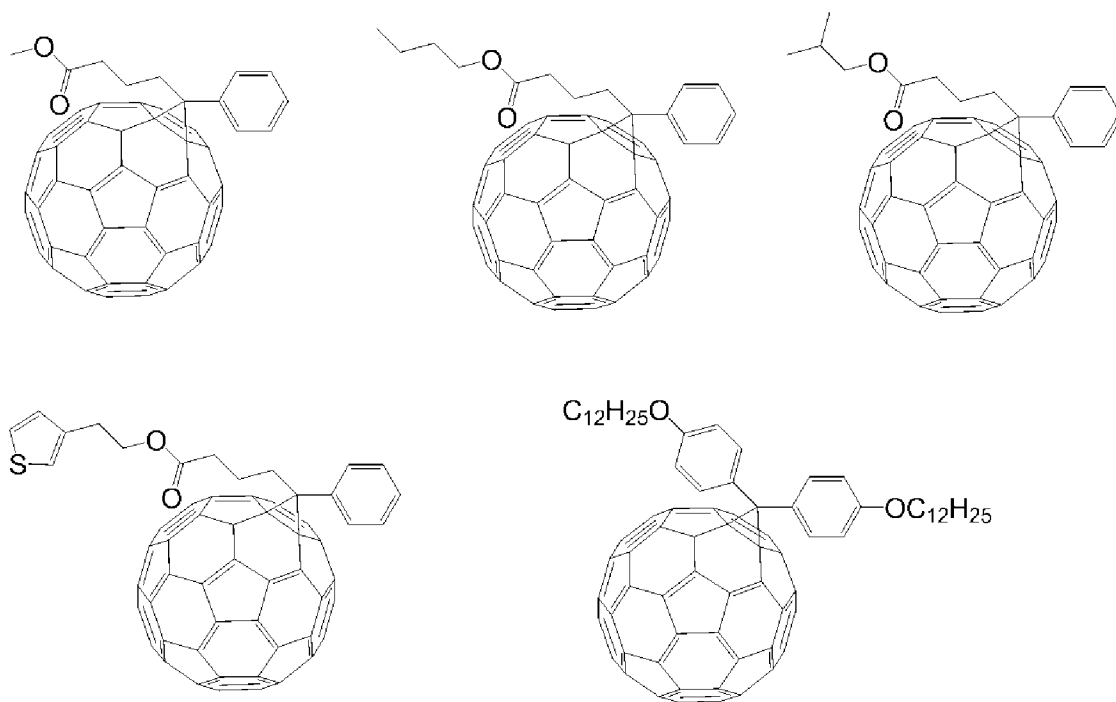
[0053] 電子輸送性材料は、有機化合物であっても無機化合物であってもよい。

[0054] 有機化合物である電子輸送性材料は、低分子有機化合物であっても、高分子有機化合物であってもよい。低分子有機化合物である電子輸送性材料としては、例えば、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンおよびその誘導体、ベンゾキノロンおよびその誘導体、ナフトキノロンおよびその誘導体、アントラキノロンおよびその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタンおよびその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンおよびその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、ポリフルオレンおよびその誘導体、 C_{60} 等のフラーレン類およびその誘導体、並びに、バソクプロイン等のフェナントレン誘導体等が挙げられる。高分子有機化合物である電子輸送性材料としては、例えば、ポリビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリシランおよびその誘導体、側鎖または主

鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、並びに、ポリフルオレンおよびその誘導体等が挙げられる。これらの中でも、フラーレン類およびその誘導体が好ましい。

[0055] フラーレン類としては、 C_{60} フラーレン、 C_{70} 以上のフラーレン、カーボンナノチューブ、および、それらの誘導体が挙げられる。 C_{60} フラーレンの誘導体の具体例としては、以下のものが挙げられる。

[0056] [化9]



[0057] 無機化合物である電子輸送性材料としては、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム、 GZO （ガリウムドーパ酸化亜鉛）、 ATO （アンチモンドープ酸化スズ）、 AZO （アルミニウムドーパ酸化亜鉛）が挙げられる。これらの中でも、酸化亜鉛、ガリウムドーパ酸化亜鉛またはアルミニウムドーパ酸化亜鉛が好ましい。電子輸送層を形成する際には、粒子状の酸化亜鉛、ガリウムドーパ酸化亜鉛またはアルミニウムドーパ酸化亜鉛を含む塗布液を用いて、電子輸送層を形成することが好ましい。このような電子輸送材料としては、酸化亜鉛のナノ粒子、ガリウ

ムドーブ酸化亜鉛のナノ粒子またはアルミニウムドーブ酸化亜鉛のナノ粒子を用いることが好ましく、酸化亜鉛のナノ粒子、ガリウムドーブ酸化亜鉛のナノ粒子またはアルミニウムドーブ酸化亜鉛のナノ粒子のみからなる電子輸送性材料を用いて、電子輸送層を形成することがより好ましい。酸化亜鉛のナノ粒子、ガリウムドーブ酸化亜鉛のナノ粒子およびアルミニウムドーブ酸化亜鉛のナノ粒子の球相当の平均粒子径は、1 nm～1000 nmであることが好ましく、10 nm～100 nmであることがより好ましい。平均粒子径は、例えば、レーザー光散乱法、X線回折法等によって測定することができる。

[0058] 電子輸送性材料（有機化合物および無機化合物）を含む塗布液に含まれる溶媒としては、例えば、アルコール、ケトン、炭化水素等が挙げられる。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブトキシエタノール、メトキシブタノール等が挙げられる。ケトンの具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。炭化水素の具体例としては、n-ペンタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン等が挙げられる。塗布液は、1種類単独の溶媒を含んでいてもよく、2種類以上の溶媒を含んでいてもよく、上記で例示した溶媒を2種類以上含んでいてもよい。溶媒は、電子輸送性材料1重量に対し、1重量倍以上10000重量倍以下であることが好ましく、10重量倍以上1000重量倍以下であることがより好ましい。

[0059] 溶媒と、電子輸送性材料とを含む塗布液は、孔径0.5 μmのテフロン（登録商標）フィルター等で濾過することが好ましい。

[0060] （陰極）

陰極は、単層の形態であっても、複数の層が積層された形態であってもよい。陰極の材料には、金属、導電性高分子等を用いることができる。陰極の材料には、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウ

ム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫等の金属；これらの金属からなる群より選ばれる2つ以上の金属を含む合金；グラファイト、グラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、例えば、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金等が挙げられる。

[0061] 透明または半透明の陰極の材料としては、例えば、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が挙げられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ；これらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド等の導電性材料；NESEA、金、白金、銀、銅が挙げられる。これらの中でも、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズ等の導電性材料が好ましい。

[0062] 陰極の作製方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法、塗布法等が挙げられる。

陰極を塗布法により形成する際に用いる塗布液としては、導電性物質のナノ粒子、導電性物質のナノワイヤー、または、導電性物質のナノチューブと、溶媒とを含む、エマルション（乳濁液）、サスペンション（懸濁液）等が挙げられる。導電性物質としては、金、銀等の金属；ITO（インジウムスズ酸化物）等の酸化物；カーボンナノチューブ等が挙げられる。

陰極は、導電性物質のナノ粒子または導電性物質のナノワイヤーのみから構成されていてもよいし、特表2010-525526号公報に記載されているように、導電性物質のナノ粒子または導電性物質のナノワイヤーが、導電性ポリマー等の所定の媒体中に分散して構成されていてもよい。

[0063] 陰極を塗布法により形成する際に用いる塗布液に含まれる溶媒としては、

例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、ビスクロヘキシル、*n*-ブチルベンゼン、*s*-ブチルベゼン、*t*-ブチルベンゼン等の炭化水素系溶媒；四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブromoブタン、クロロペンタン、ブromoペンタン、クロロヘキサン、ブromoヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブromoシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素系溶媒；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化不飽和炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類系溶媒；水、アルコール等が挙げられる。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブトキシエタノール、メトキシブタノール等が挙げられる。塗布液は、1種類単独の溶媒を含んでいてもよく、2種類以上の溶媒を含んでいてもよく、上記で例示した溶媒を2種類以上含んでいてもよい。

[0064] <2>光電変換素子の製造方法

本発明の光電変換素子の製造方法の第1の形態は、

支持基板と、陽極と、陰極と、陽極および陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔注入層とを有する光電変換素子の製造方法であって、

支持基板上に形成された陽極上に、正孔注入層を形成する工程と、

正孔注入層上に、活性層を形成する工程とを含み、

正孔注入層が、前述した水リンス処理後の残膜率測定において残膜率が80%以上である層であり、

正孔注入層の材料が、ポリチオフェンおよびその誘導体、芳香族アミン化合物、並びに、少なくとも3つの置換基を有するフェニル基を含む芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料である、光電変換素子の製造方法である。

[0065] 本発明の光電変換素子の製造方法の第2の形態は、

支持基板と、陽極と、陰極と、陽極および陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔注入層とを有する光電変換素子の製造方法であって、

カイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔注入層とを有する光電変換素子の製造方法であって、

支持基板上に形成された陽極上に、正孔注入層を形成する工程と、

正孔注入層上に、活性層を形成する工程とを含み、

正孔注入層が、前述した水リンス処理後の残膜率測定において残膜率が80%以上である層であり、

正孔注入層の材料が、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料であり、かつ、

正孔注入層の厚さが15nm以下である、光電変換素子の製造方法である。

[0066] 本明細書において、本発明の光電変換素子の製造方法とは、本発明の光電変換素子の製造方法の第1の形態および第2の形態の双方を意味する。

[0067] <陽極の形成工程>

陽極は、前述した陽極の材料を、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等によって、支持基板上に成膜することで形成することができる。陽極の材料として、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体等の有機材料を用いる場合、有機材料を含む塗布液を用いて、塗布法によって陽極を形成してもよい。また、金属インク、金属ペーストまたは熔融状態の低融点金属等を用いて、塗布法によって陽極を形成してもよい。陽極は、オゾンUV処理、コロナ処理、超音波処理等の表面処理が施されていてもよい。

[0068] <正孔注入層の形成工程>

正孔注入層の形成方法は特に限定されないが、製造工程の簡易化の観点からは、塗布法によって正孔注入層を形成することが好ましい。正孔注入層は、例えば、前述した正孔注入層の材料と溶媒とを含む塗布液を塗布することにより形成することができる。

[0069] 正孔注入層の材料と溶媒とを含む塗布液を塗布する方法としては、例えば

、スピンコート法、キャストリング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキシソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、キャピラリーコート法等が挙げられる。これらの中でも、スピンコート法、フレキシソ印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法が好ましい。

[0070] 正孔注入層の材料と溶媒とを含む塗布液を塗布した後、塗布膜を、加熱処理、風乾処理、減圧処理等に供することにより、溶媒を除くことが好ましい。

[0071] <正孔輸送層の形成工程>

本発明の光電変換素子の製造方法は、正孔注入層と活性層の間に設けられた正孔輸送層を形成する工程をさらに含んでもよい。

[0072] 正孔輸送層の形成方法は特に限定されないが、製造工程の簡易化の観点からは、塗布法によって正孔輸送層を形成することが好ましい。正孔輸送層は、例えば、前述した正孔輸送層の材料と溶媒とを含む塗布液を塗布することにより形成することができる。

[0073] 正孔輸送層の材料と溶媒とを含む塗布液を塗布する方法としては、例えば、スピンコート法、キャストリング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキシソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、キャピラリーコート法等が挙げられる。これらの中でも、スピンコート法、フレキシソ印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法が好ましい。

[0074] <活性層の形成工程>

活性層の形成方法は特に限定されないが、製造工程の簡易化の観点からは、塗布法によって活性層を形成することが好ましい。活性層は、例えば、前

述したペロブスカイト化合物と、溶媒とを含む塗布液を塗布することにより形成することができる。ペロブスカイト化合物は、前駆体溶液を用いた自己組織化反応により合成することができる。

[0075] 上記方法以外の活性層の形成方法としては、

金属ハロゲン化物と溶媒とを含む塗布液を塗布した後、金属ハロゲン化物の膜上に、ハロゲン化アンモニウムと溶媒を含む塗布液またはハロゲン化アミンと溶媒とを含む塗布液を塗布する方法、あるいは、

金属ハロゲン化物と溶媒とを含む塗布液を塗布した後、金属ハロゲン化合物の膜を、ハロゲン化アンモニウムと溶媒とを含む塗布液またはハロゲン化アミンと溶媒とを含む塗布液に浸漬させる方法によっても形成することができる。

[0076] すなわち、活性層は、例えば、正孔注入層上または正孔輸送層上に、ヨウ化鉛と溶媒とを含む塗布液を塗布した後、ヨウ化鉛の膜上に、ヨウ化メチルアンモニウムと溶媒とを含む塗布液を塗布することによって形成することができる。

[0077] 溶媒は、金属ハロゲン化物、ハロゲン化アンモニウムまたはハロゲン化アミンの1重量に対し、1重量倍以上10000重量倍以下であることが好ましく、10重量倍以上1000重量倍以下であることがより好ましい。

[0078] 上記各塗布工程後において、塗布膜を、加熱処理、風乾処理、減圧処理等に供することにより、溶媒を除くことが好ましい。

[0079] 活性層を塗布法により形成する際に用いる塗布液に含まれる溶媒としては、例えば、エステル類（例えば、メチルホルメート、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート、ペンチルアセテート等）、ケトン類（例えば、 γ -ブチロラクトン、Nメチル-2-ピロリドン、アセトン、ジメチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等）、エーテル類（例えば、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-

ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、アニソール、フェネトール等)、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、メトキシプロパノール、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノール、2-フルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール等)、グリコールエーテル(セロソルブ)類(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル等)、アミド系溶剤(例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等)、ニトリル系溶剤(例えば、アセトニトリル、イソブチロニトリル、プロピオニトリル、メトキシアセトニトリル等)、カーボート系剤(例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等)、ハロゲン化炭化水素(例えば、塩化メチレン、ジクロロメタン、クロロホルム等)、炭化水素(例えば、n-ペンタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等)、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの溶媒は、分岐構造を有していてもよく、環状構造を有していてもよい。また、これらの溶媒は、エステル類、ケトン類、エーテル類およびアルコール類の官能基(即ち、-O-, -CO-, -COO-, -OH)のいずれかを二つ以上有していてもよい。エステル類、ケトン類、エーテル類およびアルコール類の炭化水素部分における水素原子は、ハロゲン原子(特に、フッ素原子)で置換されていてもよい。また、塗布液は、1種類単独の溶媒を含んでいてもよく、2種類以上の溶媒を含んでいてもよく、上記で例示した溶媒を2種類以上含んでいてもよい。

[0080] ペロブスカイト化合物と溶媒とを含む塗布液、金属ハロゲン化物と溶媒とを含む溶液、ハロゲン化アンモニウムと溶媒とを含む溶液、および、ハロゲ

ン化アミンと溶媒とを含む溶液を塗布する方法としては、例えば、スピコート法、キャストリング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、キャピラリーコート法等が挙げられる。これらの中でも、スピコート法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法が好ましい。

[0081] <電子輸送層の形成工程>

本発明の光電変換素子の製造方法は、活性層と陰極の間に設けられた電子輸送層を形成する工程をさらに含んでもよい。

[0082] 電子輸送層の形成方法は特に限定されないが、製造工程の簡易化の観点からは、塗布法によって電子輸送層を形成することが好ましい。すなわち、活性層の形成後、かつ、陰極の形成前に、前述した電子輸送性材料と溶媒を含む塗布液を活性層上に塗布することによって電子輸送層を形成することが好ましい。電子輸送性材料と溶媒を含む塗布液の塗布法としては、活性層の形成工程で例示した塗布法と同様の方法が挙げられる。

[0083] <陰極の形成工程>

陰極は、前述した陰極の材料を、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法、塗布法等によって、活性層上または電子輸送層上に成膜することで形成することができる。陰極の材料が、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、導電性物質のナノ粒子、導電性物質のナノワイヤーまたは導電性物質のナノチューブである場合には、これらの材料と、溶媒とを含むマルション（乳濁液）、サスペンション（懸濁液）等を用いて、塗布法によって陰極を形成することができる。また、陰極の材料が、導電性物質を含む場合、導電性物質を含む塗布液、金属インク、金属ペースト、熔融状態の低融点金属等を用いて、塗布法によって陰極を形成してもよい。陰極の材料と溶媒とを含む塗布液の塗布法としては、活性層の形成工程で例示した塗布法と同様の方法が挙げられる。

[0084] 本発明の光電変換素子は、透明または半透明の電極に太陽光等の光を照射することにより、電極間に光起電力が発生するため、太陽電池として動作させることができる。太陽電池は、有機無機ペロブスカイト太陽電池であることが好ましい。太陽電池を複数集積することにより、薄膜太陽電池モジュールとして用いることもできる。

[0085] 本発明の光電変換素子は、電極間に電圧を印加した状態で、透明または半透明の電極に光を照射することにより、光電流が流れるため、有機光センサーとして動作させることができる。有機光センサーを複数集積することにより、イメージセンサーとして用いることもできる。

実施例

[0086] 以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0087] ポリスチレン換算の数平均分子量は、以下の条件のもと、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求めた。

カラム：TOSOH TSK gel SuperHM-H（2本）＋
TSK gel SuperH2000（4.6mm i.d. × 15cm）

検出器：RI（SHIMADZU RID-10A）

移動相：クロロホルムまたはテトラヒドロフラン（THF）

[0088] 合成例1（高分子化合物1の合成）

ビス（4-ブロモフェニル）-4-sec-ブチルフェニルアミン（6.2g）および2,2'-ビピリジル（5.6g）を反応容器に加えた後、反応系内の気体を窒素ガスで置換し、テトラヒドロフラン（脱水溶媒）（400g）を加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）（10g）を加えた後、室温で24時間反応させた。なお、この反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後に得られた混合溶液を、メタノール（200ml）およびイオン交換水（200ml）の混合溶液中にそそぎ込み、攪拌した。析出した沈殿を、ろ過することにより回収し、

乾燥させた。次に、この沈殿をトルエンに溶解させ、ろ紙で不要物を除去した後、得られたろ液をアルミナカラムにより処理した。得られたトルエン溶液にアンモニア水を加えて攪拌し、水層を除去した後、イオン交換水を加えて攪拌し、水層を除去した。得られた有機層をメタノールに滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過し、減圧乾燥させることにより、高分子化合物 1 (0.6 g) を得た。

高分子化合物 1 のポリスチレン換算の重量平均分子量は 14,000 であり、 $M_w/M_n = 2.7$ であった。

[0089] 合成例 2 (高分子化合物 2 の合成)

N, N' -ビス (4 -ブromoフェニル) -N, N' -ビス (4 -tert -ブチル -2, 6 -ジメチルフェニル) -1, 4 -フェニレンジアミン (11.1 g) および 2, 2' -ビピリジル (5.6 g) を反応容器に加えた後、反応系内の気体を窒素ガスで置換し、テトラヒドロフラン (脱水溶媒) (400 g) を加えた。次に、この混合溶液に、ビス (1, 5 -シクロオクタジエン) ニッケル (0) (10 g) を加えた後、60℃で3時間反応させた。なお、この反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後に得られた溶液を冷却した後、25%アンモニア水 (50 ml)、メタノール (200 ml) およびイオン交換水 (200 ml) の混合溶液中にそそぎ込み、攪拌した。析出した沈殿を、ろ過することにより回収し、減圧乾燥させた。次に、この沈殿をトルエンに溶解させ、ろ紙で不要物を除去した後、得られたろ液をアルミナカラムにより処理した。得られたトルエン溶液に 1 N の塩酸水を加えて攪拌し、水層を除去した後、3%アンモニア水を加えて攪拌し、水層を除去した後、イオン交換水を加えて攪拌し、水層を除去した。得られた有機層をメタノールに滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過し、減圧乾燥させることにより、高分子化合物 2 (4.7 g) を得た。

高分子化合物 2 のポリスチレン換算の重量平均分子量は 45,000 であり、 $M_w/M_n = 6.7$ であった。

[0090] (組成物 1 の製造)

ヨウ化鉛 460 mg を 1 ml の N,N-ジメチルホルムアミドに溶解させた後、70℃で攪拌し完溶させることにより、組成物 1 を調製した。

[0091] (組成物 10 の製造)

ヨウ化鉛 368 mg を 1 ml の N,N-ジメチルホルムアミドに溶解させた後、70℃で攪拌し完溶させることにより、組成物 10 を調製した。

[0092] (組成物 2 の製造)

ヨウ化メチルアンモニウム 45 mg を 1 ml の 2-プロパノールに完溶させることにより、組成物 2 を調製した。

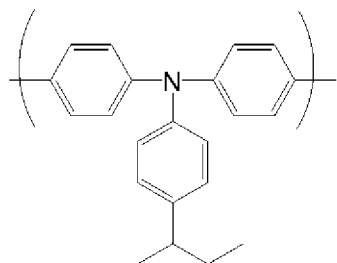
[0093] (組成物 3 の製造)

フラーレン類の誘導体として 2 重量部の [6, 6]-フェニル C₆₁-酪酸メチルエステル (C60PCBM) (フロンティアカーボン社製、E100) と、溶媒として 100 重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させた。次に、得られた溶液を、孔径 0.5 μm のテフロン (登録商標) フィルターで濾過することにより、組成物 3 を調製した。

[0094] (組成物 4 の製造)

合成例 1 で得られた下記の繰り返し単位を持つ高分子化合物 1 (M_w = 14,000、M_w/M_n = 2.7) を 0.5 重量部と、溶媒として 100 重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させることにより、組成物 4 を調整した。

[0095] [化10]

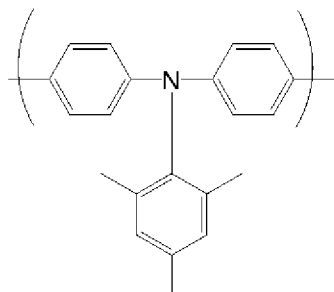


[0096] (組成物 5 の製造)

下記の繰り返し単位を持つ高分子化合物 4 (シグマアルドリッチ社製、Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylp

henyl) amine]、average Mn 7,000–10,000)を0.5重量部と、溶媒として100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させることにより、組成物5を調整した。

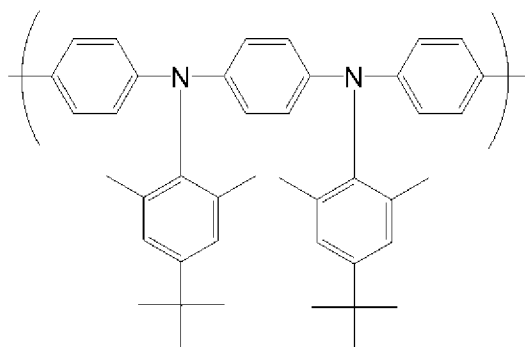
[0097] [化11]



[0098] (組成物6の製造)

合成例2で得られた下記の繰り返し単位を持つ高分子化合物2 ($M_w = 45,000$ 、 $M_w/M_n = 6.7$)を0.5重量部と、溶媒として100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させることにより、組成物6を調整した。

[0099] [化12]

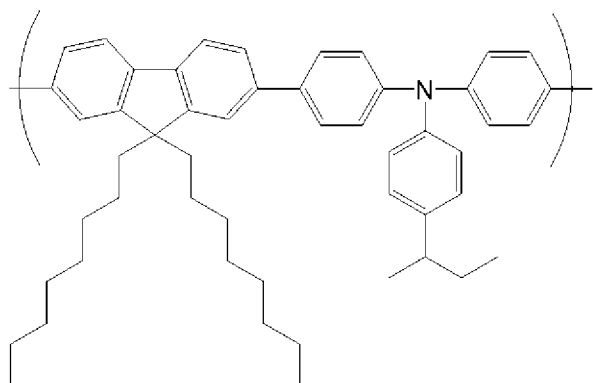


[0100] (組成物7の製造)

下記の繰り返し単位を持つ高分子化合物5 ($M_w = 297,000$ 、 $M_w/M_n = 4.1$)を0.5重量部と、溶媒として100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させることにより、組成物7を調整した。なお、下記の繰り返し単位を持つ高分子化合物は、国際公開公報第2010/026972号の明細書に記載の合成方法に従って合成した。

[0101]

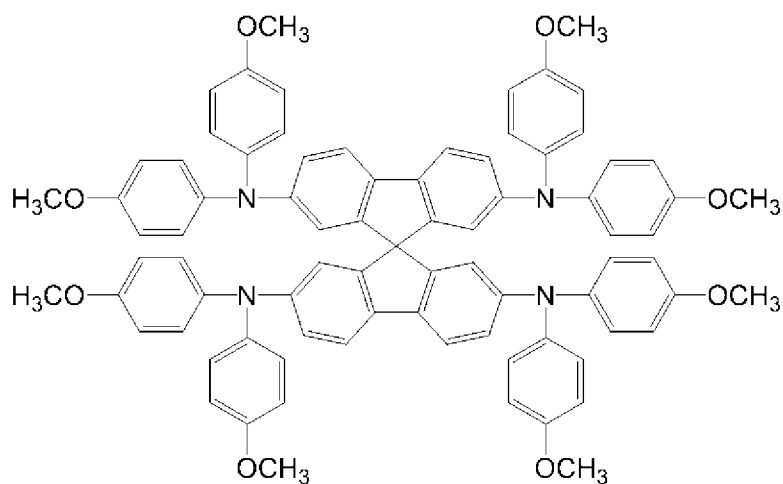
[化13]



[0102] (組成物8の製造)

下記の構造式で表されるSpiro-MeOTAD [2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N-ジ-*p*-メトキシフェニルアミノ)-9, 9'-スピロビフルオレン] (Luminescence Technology社製) を1重量部と、溶媒として100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させることにより、組成物8を調整した。

[0103] [化14]

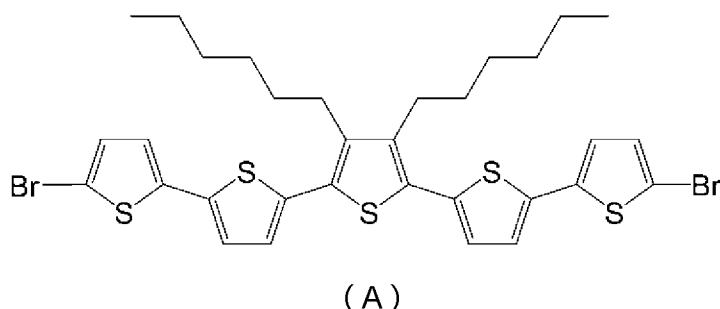


[0104] (組成物9の製造)

下記の構造式で表される化合物(A) を1重量部と、溶媒として100重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させることにより、組成物9を調整した。

[0105]

[化15]

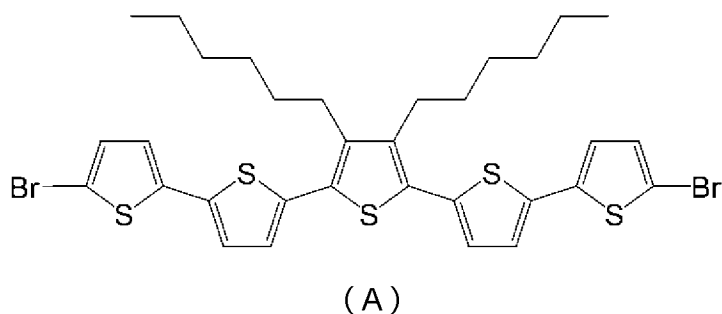


[0106] 合成例3（高分子化合物3の合成）

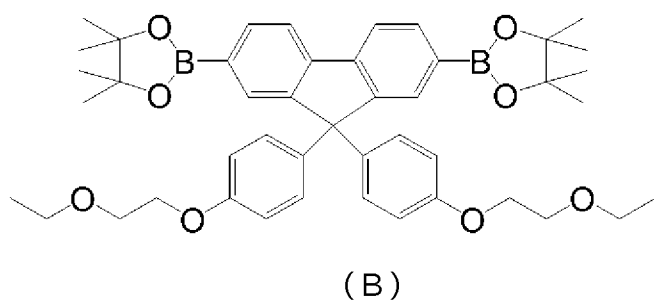
100 mL三口フラスコ内の気体を窒素ガスで置換した後、下記の構造式で表される化合物（A）を222 mg（0.300 mmol）と、下記の構造式で表される化合物（B）を226 mg（0.303 mmol）と、tris（2-methoxyphenyl）phosphine [P（o-OMePh）₃]を9.5 mg（0.027 mmol）と、トルエン8.0 mLとを加え、窒素ガスバブリングを30分間行った。その後、そこへ、tris（dibenzylideneacetone）dipalladium（0）[Pd₂（dba）₃]を4.1 mg（0.005 mmol）と、炭酸水素ナトリウム水溶液を3.0 mLとを加え、100℃で30分間攪拌した。得られた反応混合物を室温まで冷却した後、水層を除去した。得られた有機層に10%酢酸を10 mL加え、有機層を洗浄した後、水層を除去した。得られた有機層に純水を10 mL加え、有機層を洗浄した後、水層を除去する操作を4回繰り返した。得られた有機層をヘキサンに注ぎ込み、沈殿した固体を回収した。得られた固体を乾燥させた後、トルエンを15 mLを加え、50℃で15分間攪拌することで溶解させた。得られたトルエン溶液を、シリカゲル／アルミナカラムを通液させることでろ過した。得られたろ液をヘキサンに注ぎ込み、沈殿した固体を回収することで、高分子化合物3（M_w=90,600、M_w/M_n=3.1）を200 mg（収率62%）得た。

[0107]

[化16]



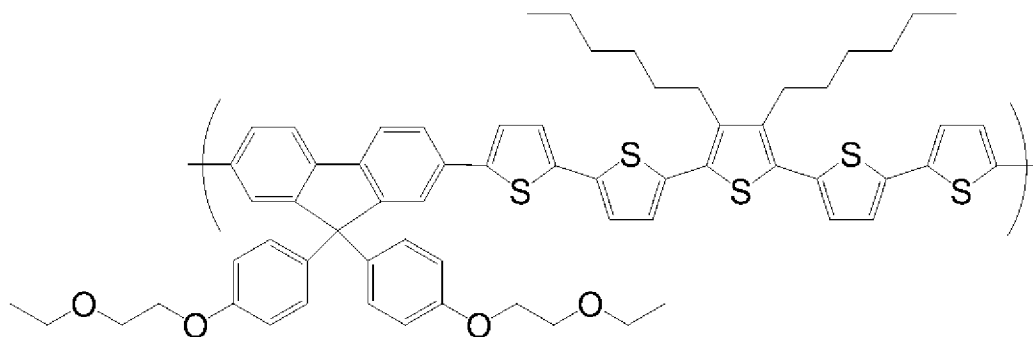
[0108] [化17]



[0109] (組成物 1 1 の製造)

合成例 3 で得られた下記の繰り返し単位を持つ高分子化合物 3 ($M_w = 90,600$ 、 $M_w/M_n = 3.1$) を 0.5 重量部と、溶媒として 100 重量部のクロロベンゼンとを混合し、完溶させることにより、組成物 1 1 を調整した。

[0110] [化18]



[0111] 実施例 1 (太陽電池の作製および評価)

太陽電池の陽極として機能する ITO 薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO 薄膜はスパッタリング法によって形成されたものであり、その厚みは 150 nm であった。ITO 薄膜を有するガラス基板をオゾン UV 処

理し、ITO薄膜の表面処理を行った。次に、Plexcore PV2000 Hole Transport Ink (シグマ・アルドリッチ社製の有機太陽電池作製キット (PV2000 kit) に含まれている。具体的には、Sulfonated polythiophene (thiophene-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,5-diyl) (S-P3MEET) 1.8% in 2-butoxyethanol:water (2:3)) をスピンコート法によりITO膜上に塗布し、大気中170℃で10分間加熱することにより、膜厚50nmの正孔注入層を形成した。次に、正孔注入層上に、組成物1を6000rpmの回転数でスピンコート法により塗布し、窒素ガス雰囲気下で風乾させることにより、ヨウ化鉛の塗布膜を得た。次に、ヨウ化鉛の塗布膜上に、組成物2を滴下し、6000rpmでスピンコートし、大気中100℃で10分間加熱することにより、活性層を形成した。活性層の膜厚は約200nmであった。

[0112] 次に、活性層上に、組成物3をスピンコート法で成膜し、膜厚約60nmの電子輸送層を形成した。次に、電子輸送層上に、真空蒸着機によりカルシウムを膜厚4nmで蒸着し、次いで、銀を膜厚60nmで蒸着することにより、太陽電池を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3}$ Paであった。得られた太陽電池の形状は、2mm×2mmの正方形であった。得られた太陽電池に、ソーラシミュレーター (分光計器製、商品名: OTENTON-SUN11: AM1.5G フィルター、放射照度: 100mW/cm²) を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定した。光電変換効率は8.1%であり、J_{sc} (短絡電流密度) は14.3mA/cm²であり、V_{oc} (開放端電圧) は0.93Vであり、FF (フィルファクター) は0.61であった。結果を表1に示す。

[0113] 実施例2 (太陽電池の作製および評価)

太陽電池の陽極として機能するITO薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO薄膜はスパッタリング法によって形成されたものであり、その

厚みは150nmであった。ITO薄膜を有するガラス基板をオゾンUV処理し、ITO薄膜の表面処理を行った。次に、Plexcore PV2000 Hole Transport Ink (シグマ・アルドリッチ社製の有機太陽電池作製キット (PV2000 kit) に含まれている。具体的には、Sulfonated polythiophene (thiophene-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,5-diyl) (S-P3MEET) 1.8% in 2-butoxyethanol:water (2:3)) をスピンコート法によりITO膜上に塗布し、大気中170℃で10分間加熱することにより、膜厚50nmの正孔注入層を形成した。次に、正孔注入層上に、組成物4をスピンコート法により塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚約10nmの正孔輸送層を形成した。次に、正孔輸送層上に、組成物1を6000rpmの回転数でスピンコート法により塗布し、窒素ガス雰囲気下で風乾させることにより、ヨウ化鉛の塗布膜を得た。次に、ヨウ化鉛の塗布膜上に、組成物2を滴下し、6000rpmでスピンコートし、大気中100℃で10分間加熱することにより、活性層を形成した。活性層の膜厚は約200nmであった。

- [0114] 次に、活性層上に、組成物3をスピンコート法で成膜し、膜厚約60nmの電子輸送層を形成した。次に、電子輸送層上に、真空蒸着機によりカルシウムを膜厚4nmで蒸着し、次いで、銀を膜厚60nmで蒸着することにより、太陽電池を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3}$ Paであった。得られた太陽電池の形状は、2mm×2mmの正方形であった。得られた太陽電池に、ソーラシミュレーター (分光計器製、商品名: OTENTON-SUN II: AM1.5G フィルター、放射照度: 100 mW/cm^2) を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定した。光電変換効率は9.5%であり、 J_{sc} (短絡電流密度) は 15.4 mA/cm^2 であり、 V_{oc} (開放端電圧) は0.93Vであり、FF (フィルファクター) は0.66であった。結果を表1に示す。

[0115] 実施例3（太陽電池の作製および評価）

太陽電池の陽極として機能するITO薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO薄膜はスパッタリング法によって形成されたものであり、その厚みは150nmであった。ITO薄膜を有するガラス基板をオゾンUV処理し、ITO薄膜の表面処理を行った。次に、組成物5をスピコート法によりITO膜上に塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚約20nmの正孔注入層を形成した。次に、正孔注入層を形成したガラス基板を、ホットプレート上で70℃に充分に加熱した後、加熱した基板をスピコーターに載せ、正孔注入層上に、組成物1を6000rpmの回転数でスピコート法により塗布し、窒素ガス雰囲気下で風乾させることにより、ヨウ化鉛の塗布膜を得た。次に、ヨウ化鉛の塗布膜上に、組成物2を滴下し、6000rpmでスピコートし、大気中100℃で10分間加熱することにより、活性層を形成した。活性層の膜厚は約300nmであった。

[0116] 次に、活性層上に、組成物3をスピコート法で成膜し、膜厚約50nmの電子輸送層を形成した。次に、電子輸送層上に、真空蒸着機によりカルシウムを膜厚4nmで蒸着し、次いで、銀を膜厚60nmで蒸着することにより、太陽電池を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3}$ Paであった。得られた太陽電池の形状は、2mm×2mmの正方形であった。得られた太陽電池に、ソーラシミュレーター（分光計器製、商品名：OTEN-TO-SUN II：AM1.5Gフィルター、放射照度：100mW/cm²）を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定した。光電変換効率は12.3%であり、Jsc（短絡電流密度）は17.7mA/cm²であり、Voc（開放端電圧）は1.11Vであり、FF（フィルファクター）は0.63であった。結果を表1に示す。

[0117] 実施例4（太陽電池の作製および評価）

太陽電池の陽極として機能するITO薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO薄膜はスパッタリング法によって形成されたものであり、その厚みは150nmであった。ITO薄膜を有するガラス基板をオゾンUV処

理し、ITO薄膜の表面処理を行った。次に、組成物6をスピコート法によりITO膜上に塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚約25nmの正孔注入層を形成した。次に、正孔注入層を形成したガラス基板を、ホットプレート上で70℃に十分に加熱した後、加熱した基板をスピコーターに載せ、正孔注入層上に、組成物1を6000rpmの回転数でスピコート法により塗布し、窒素ガス雰囲気下で風乾させることにより、ヨウ化鉛の塗布膜を得た。次に、ヨウ化鉛の塗布膜上に、組成物2を滴下し、6000rpmでスピコートし、大気中100℃で10分間加熱することにより、活性層を形成した。活性層の膜厚は約300nmであった。

[0118] 次に、活性層上に、組成物3をスピコート法で成膜し、膜厚約50nmの電子輸送層を形成した。次に、電子輸送層上に、真空蒸着機によりカルシウムを膜厚4nmで蒸着し、次いで、銀を膜厚60nmで蒸着することにより、太陽電池を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3}$ Paであった。得られた太陽電池の形状は、2mm×2mmの正方形であった。得られた太陽電池に、ソーラシミュレーター（分光計器製、商品名：OTEN T O - S U N I I : A M 1 . 5 G フィルター、放射照度：100mW/cm²）を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定した。光電変換効率は6.4%であり、Jsc（短絡電流密度）は8.9mA/cm²であり、Voc（開放端電圧）は1.11Vであり、FF（フィルファクター）は0.65であった。結果を表1に示す。

[0119] 実施例5（太陽電池の作製および評価）

太陽電池の陽極として機能するITO薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO薄膜はスパッタリング法によって形成されたものであり、その厚みは150nmであった。ITO薄膜を有するガラス基板をオゾンUV処理し、ITO薄膜の表面処理を行った。次に、組成物8をスピコート法によりITO膜上に塗布し、大気中170℃で10分間加熱することにより、膜厚約40nmの正孔注入層を形成した。次に、正孔注入層を形成したガラス基板を、ホットプレート上で70℃に十分に加熱した後、加熱した基板を

スピンコーターに載せ、正孔注入層上に、組成物 1 を 6000 rpm の回転数でスピンコート法により塗布し、窒素ガス雰囲気下で風乾させることにより、ヨウ化鉛の塗布膜を得た。次に、ヨウ化鉛の塗布膜上に、組成物 2 を滴下し、6000 rpm でスピンコートし、大気中 100℃ で 10 分間加熱することにより、活性層を形成した。活性層の膜厚は約 300 nm であった。

[0120] 次に、活性層上に、組成物 3 をスピンコート法で成膜し、膜厚約 50 nm の電子輸送層を形成した。次に、電子輸送層上に、真空蒸着機によりカルシウムを膜厚 4 nm で蒸着し、次いで、銀を膜厚 60 nm で蒸着することにより、太陽電池を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3}$ Pa であった。得られた太陽電池の形状は、2 mm × 2 mm の正方形であった。得られた太陽電池に、ソーラシミュレーター（分光計器製、商品名：OTEN T O - S U N I I : A M 1 . 5 G フィルター、放射照度：100 mW / c m ²）を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定した。光電変換効率は 6.0 % であり、J s c（短絡電流密度）は 12.7 mA / c m ² であり、V o c（開放端電圧）は 0.72 V であり、F F（フィルファクター）は 0.65 であった。結果を表 1 に示す。

[0121] 実施例 6（太陽電池の作製および評価）

太陽電池の陽極として機能する I T O 薄膜が形成されたガラス基板を用意した。I T O 薄膜はスパッタリング法によって形成されたものであり、その厚みは 150 nm であった。I T O 薄膜を有するガラス基板をオゾン UV 処理し、I T O 薄膜の表面処理を行った。次に、組成物 4 をスピンコート法により I T O 膜上に塗布し、大気中 120℃ で 10 分間加熱することにより、膜厚約 10 nm の正孔注入層を形成した。次に、正孔注入層を形成したガラス基板を、ホットプレート上で 70℃ に十分に加熱した後、加熱した基板をスピンコーターに載せ、正孔注入層上に、組成物 10 を 2000 rpm の回転数でスピンコート法により塗布し、窒素ガス雰囲気下で風乾させることにより、ヨウ化鉛の塗布膜を得た。次に、ヨウ化鉛の塗布膜上に、組成物 2 を滴下し、6000 rpm でスピンコートし、大気中 100℃ で 10 分間加熱

することにより、活性層を形成した。活性層の膜厚は約350nmであった。

[0122] 次に、活性層上に、組成物3をスピコート法で成膜し、膜厚約50nmの電子輸送層を形成した。次に、電子輸送層上に、真空蒸着機によりカルシウムを膜厚4nmで蒸着し、次いで、銀を膜厚60nmで蒸着することにより、太陽電池を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ であった。得られた太陽電池の形状は、2mm×2mmの正方形であった。得られた太陽電池に、ソーラシミュレーター（分光計器製、商品名：OTEN-TO-SUN II：AM1.5Gフィルター、放射照度：100mW/cm²）を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定した。光電変換効率は13.5%であり、Jsc（短絡電流密度）は17.5mA/cm²であり、Voc（開放端電圧）は1.10Vであり、FF（フィルファクター）は0.70であった。結果を表1に示す。

[0123] 実施例7（太陽電池の作製および評価）

太陽電池の陽極として機能するITO薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO薄膜はスパッタリング法によって形成されたものであり、その厚みは150nmであった。ITO薄膜を有するガラス基板をオゾンUV処理し、ITO薄膜の表面処理を行った。次に、組成物5をスピコート法によりITO膜上に塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚約10nmの正孔注入層を形成した。次に、正孔注入層を形成したガラス基板を、ホットプレート上で70℃に十分に加熱した後、加熱した基板をスピンコーターに載せ、正孔注入層上に、組成物10を2000rpmの回転数でスピコート法により塗布し、窒素ガス雰囲気下で風乾させることにより、ヨウ化鉛の塗布膜を得た。次に、ヨウ化鉛の塗布膜上に、組成物2を滴下し、6000rpmでスピコートし、大気中100℃で10分間加熱することにより、活性層を形成した。活性層の膜厚は約350nmであった。

[0124] 次に、活性層上に、組成物3をスピコート法で成膜し、膜厚約50nm

の電子輸送層を形成した。次に、電子輸送層上に、真空蒸着機によりカルシウムを膜厚4 nmで蒸着し、次いで、銀を膜厚60 nmで蒸着することにより、太陽電池を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3}$ Paであった。得られた太陽電池の形状は、2 mm × 2 mmの正方形であった。得られた太陽電池に、ソーラシミュレーター（分光計器製、商品名：OTEN T O - S U N I I : A M 1 . 5 G フィルター、放射照度：100 mW / cm²）を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定した。光電変換効率は14.6%であり、J_{sc}（短絡電流密度）は18.3 mA / cm²であり、V_{oc}（開放端電圧）は1.09 Vであり、FF（フィルファクター）は0.70であった。結果を表1に示す。

[0125] 実施例8（太陽電池の作製および評価）

太陽電池の陽極として機能するITO薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO薄膜はスパッタリング法によって形成されたものであり、その厚みは150 nmであった。ITO薄膜を有するガラス基板をオゾンUV処理し、ITO薄膜の表面処理を行った。次に、組成物6をスピコート法によりITO膜上に塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚約10 nmの正孔注入層を形成した。次に、正孔注入層を形成したガラス基板を、ホットプレート上で70℃に充分に加熱した後、加熱した基板をスピンコーターに載せ、正孔注入層上に、組成物10を2000 rpmの回転数でスピコート法により塗布し、窒素ガス雰囲気下で風乾させることにより、ヨウ化鉛の塗布膜を得た。次に、ヨウ化鉛の塗布膜上に、組成物2を滴下し、6000 rpmでスピコートし、大気中100℃で10分間加熱することにより、活性層を形成した。活性層の膜厚は約350 nmであった。

[0126] 次に、活性層上に、組成物3をスピコート法で成膜し、膜厚約50 nmの電子輸送層を形成した。次に、電子輸送層上に、真空蒸着機によりカルシウムを膜厚4 nmで蒸着し、次いで、銀を膜厚60 nmで蒸着することにより、太陽電池を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3}$ Pa

であった。得られた太陽電池の形状は、 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の正方形であった。得られた太陽電池にソーラシミュレーター（分光計器製、商品名：OTENTO-SUN II：AM1.5Gフィルター、放射照度： $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ）を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定した。光電変換効率は14.2%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は $18.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ であり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.06Vであり、FF（フィルファクター）は0.74であった。結果を表1に示す。

[0127] 実施例9（太陽電池の作製および評価）

太陽電池の陽極として機能するITO薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO薄膜はスパッタリング法によって形成されたものであり、その厚みは150nmであった。ITO薄膜を有するガラス基板をオゾンUV処理し、ITO薄膜の表面処理を行った。次に、組成物8をスピコート法によりITO膜上に塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚約20nmの正孔注入層を形成した。次に、正孔注入層を形成したガラス基板を、ホットプレート上で70℃に充分に加熱した後、加熱した基板をスピコーターに載せ、正孔注入層上に、組成物10を2000rpmの回転数でスピコート法により塗布し、窒素ガス雰囲気下で風乾させることにより、ヨウ化鉛の塗布膜を得た。次に、ヨウ化鉛の塗布膜上に、組成物2を滴下し、6000rpmでスピコートし、大気中100℃で10分間加熱することにより、活性層を形成した。活性層の膜厚は約350nmであった。

[0128] 次に、活性層上に、組成物3をスピコート法で成膜し、膜厚約50nmの電子輸送層を形成した。次に、電子輸送層上に、真空蒸着機によりカルシウムを膜厚4nmで蒸着し、次いで、銀を膜厚60nmで蒸着することにより、太陽電池を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ であった。得られた太陽電池の形状は、 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の正方形であった。得られた太陽電池に、ソーラシミュレーター（分光計器製、商品名：OTENTO-SUN II：AM1.5Gフィルター、放射照度： $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ）を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定した。光電変換効率は14.2%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は $18.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ であり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.06Vであり、FF（フィルファクター）は0.74であった。結果を表1に示す。

m^2) を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定した。光電変換効率は 10.3% であり、 J_{sc} (短絡電流密度) は $16.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ であり、 V_{oc} (開放端電圧) は 1.03 V であり、FF (フィルファクター) は 0.61 であった。結果を表 1 に示す。

[0129] 実施例 10 (太陽電池の作製および評価)

太陽電池の陽極として機能する ITO 薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO 薄膜はスパッタリング法によって形成されたものであり、その厚みは 150 nm であった。ITO 薄膜を有するガラス基板をオゾン UV 処理し、ITO 薄膜の表面処理を行った。次に、組成物 9 をスピコート法により ITO 膜上に塗布し、大気中室温で乾燥することにより、膜厚約 10 nm の正孔注入層を形成した。次に、正孔注入層を形成したガラス基板を、ホットプレート上で 70°C に十分に加熱した後、加熱した基板をスピコーターに載せ、正孔注入層上に、組成物 10 を 2000 rpm の回転数でスピコート法により塗布し、窒素ガス雰囲気下で風乾させることにより、ヨウ化鉛の塗布膜を得た。次に、ヨウ化鉛の塗布膜上に、組成物 2 を滴下し、6000 rpm でスピコートし、大気中 100°C で 10 分間加熱することにより、活性層を形成した。活性層の膜厚は約 350 nm であった。

[0130] 次に、活性層上に、組成物 3 をスピコート法で成膜し、膜厚約 50 nm の電子輸送層を形成した。次に、電子輸送層上に、真空蒸着機によりカルシウムを膜厚 4 nm で蒸着し、次いで、銀を膜厚 60 nm で蒸着することにより、太陽電池を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ であった。得られた太陽電池の形状は、2 mm × 2 mm の正方形であった。得られた太陽電池に、ソーラシミュレーター (山下電装製、商品名: YSS-80A: AM1.5G フィルター、放射照度: $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定した。光電変換効率は 10.3% であり、 J_{sc} (短絡電流密度) は $17.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ であり、 V_{oc} (開放端電圧) は 0.98 V であり、FF (フィルファクター) は 0.61 であった。結果を表 1 に示す。

[0131] 実施例 11 (太陽電池の作製および評価)

太陽電池の陽極として機能するITO薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO薄膜はスパッタリング法によって形成されたものであり、その厚みは150nmであった。ITO薄膜を有するガラス基板をオゾンUV処理し、ITO薄膜の表面処理を行った。次に、組成物11をスピコート法によりITO膜上に塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚約10nmの正孔注入層を形成した。次に、正孔注入層を形成したガラス基板をホットプレート上で70℃に十分に加熱した後、加熱した基板をスピコーターに載せ、正孔注入層上に、組成物10を2000rpmの回転数でスピコート法により塗布し、窒素ガス雰囲気下で風乾させることにより、ヨウ化鉛の塗布膜を得た。次に、ヨウ化鉛の塗布膜上に、組成物2を滴下し、6000rpmでスピコートし、大気中100℃で10分間加熱することにより、活性層を形成した。活性層の膜厚は約350nmであった。

[0132] 次に、活性層上に、組成物3をスピコート法で成膜し、膜厚約50nmの電子輸送層を形成した。次に、電子輸送層上に、真空蒸着機によりカルシウムを膜厚4nmで蒸着し、次いで、銀を膜厚60nmで蒸着することにより、太陽電池を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ であった。得られた太陽電池の形状は、2mm×2mmの正方形であった。得られた太陽電池に、ソーラシミュレーター（山下電装製、商品名：YSS-80A：AM1.5Gフィルター、放射照度： 100 mW/cm^2 ）を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定した。光電変換効率は11.8%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 17.6 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.06Vであり、FF（フィルファクター）は0.63であった。結果を表1に示す。

[0133] 比較例 1 (太陽電池の作製、評価)

太陽電池の陽極として機能するITO薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO薄膜はスパッタリング法によって形成されたものであり、その

厚みは150nmであった。ITO薄膜を有するガラス基板をオゾンUV処理し、ITO薄膜の表面処理を行った。次に、PEDOT:PSS溶液（ヘレウス社製、Clevis PVP A14083）をスピンコート法によりITO膜上に塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚50nmの正孔注入層を形成した。次に、正孔注入層上に、組成物1を6000rpmの回転数でスピンコート法により塗布し、窒素ガス雰囲気下で風乾させることにより、ヨウ化鉛の塗布膜を得た。次に、ヨウ化鉛の塗布膜上に、組成物2を滴下し、6000rpmでスピンコートし、大気中100℃で10分間加熱することにより、活性層を形成した。活性層の膜厚は約200nmであった。

[0134] 次に、活性層上に、組成物3をスピンコート法で成膜し、膜厚約60nmの電子輸送層を形成した。次に、電子輸送層上に、真空蒸着機によりカルシウムを膜厚4nmで蒸着し、次いで、銀を膜厚60nmで蒸着することにより、太陽電池を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3}$ Paであった。得られた太陽電池の形状は、2mm×2mmの正方形であった。得られた太陽電池に、ソーラシミュレーター（分光計器製、商品名：OTEN T O - S U N I I : A M 1 . 5 G フィルター、放射照度：100mW/cm²）を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定した。光電変換効率は2.94%であり、Jsc（短絡電流密度）は4.7mA/cm²であり、Voc（開放端電圧）は0.97Vであり、FF（フィルファクター）は0.65であった。結果を表1に示す。

[0135] 比較例2（太陽電池の作製および評価）

太陽電池の陽極として機能するITO薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO薄膜はスパッタリング法によって形成されたものであり、その厚みは150nmであった。ITO薄膜を有するガラス基板をオゾンUV処理し、ITO薄膜の表面処理を行った。次に、組成物7をスピンコート法によりITO膜上に塗布し、真空乾燥することにより、膜厚約30nmの正孔注入層を形成した。次に、正孔注入層を形成したガラス基板を、ホットプレ

ート上で70℃に充分に加熱した後、加熱した基板をスピンコーターに載せ、正孔注入層上に、組成物1を6000rpmの回転数でスピンコート法により塗布し、窒素ガス雰囲気下で風乾させることにより、ヨウ化鉛の塗布膜を得た。次に、ヨウ化鉛の塗布膜上に、組成物2を滴下し、6000rpmでスピンコートし、大気中100℃で10分間加熱することにより、活性層を形成した。活性層の膜厚は約300nmであった。

[0136] 次に、活性層上に、組成物3をスピンコート法で成膜し、膜厚約50nmの電子輸送層を形成した。次に、電子輸送層上に、真空蒸着機によりカルシウムを膜厚4nmで蒸着し、次いで、銀を膜厚60nmで蒸着することにより、太陽電池を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ であった。得られた太陽電池の形状は、2mm×2mmの正方形であった。得られた太陽電池に、ソーラシミュレーター（分光計器製、商品名：OTEN T O - S U N I I : A M 1 . 5 G フィルター、放射照度： 100 mW/cm^2 ）を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定した。光電変換効率は4.5%であり、 J_{sc} （短絡電流密度）は 14.6 mA/cm^2 であり、 V_{oc} （開放端電圧）は1.04Vであり、FF（フィルファクター）は0.47であった。結果を表1に示す。

[0137] （残膜率の測定）

一辺1インチの正方形の基板の上に、Plexcore PV2000 Hole Transport Ink（上述のとおり、シグマ・アルドリッチ社製の有機太陽電池作製キット（PV2000 kit）に含まれている）を、スピンコート法により塗布し、大気中170℃で10分間加熱することにより、膜厚50nmの塗布膜を形成した。次に、この塗布膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒後に4000rpmでスピンさせて振り切った。塗布膜の残膜率は、100%であった。

[0138] 一辺1インチの正方形の基板の上に、PEDOT:PSS溶液（ヘレウス社製、Clevious PVP A14083）を、スピンコート法により塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚50nmの塗布

膜を形成した。次に、この塗布膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒後に4000rpmでスピンさせて振り切った。塗布膜の残膜率は、0%であった。

[0139] 一辺1インチの正方形の基板上に、組成物4をスピンコート法により塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚約10nmの塗布膜を形成した。次に、この塗布膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒後に4000rpmでスピンさせて振り切った。塗布膜の残膜率は、100%であった。

[0140] 一辺1インチの正方形の基板上に、組成物5をスピンコート法により塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚約20nmの塗布膜を形成した。次に、この塗布膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒後に4000rpmでスピンさせて振り切った。塗布膜の残膜率は、100%であった。

[0141] 一辺1インチの正方形の基板上に、組成物5をスピンコート法により塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚約10nmの塗布膜を形成した。次に、この塗布膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒後に4000rpmでスピンさせて振り切った。塗布膜の残膜率は、100%であった。

[0142] 一辺1インチの正方形の基板上に、組成物6をスピンコート法により塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚約25nmの塗布膜を形成した。次に、この塗布膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒後に4000rpmでスピンさせて振り切った。塗布膜の残膜率は、100%であった。

[0143] 一辺1インチの正方形の基板上に、組成物6をスピンコート法により塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚約10nmの塗布膜を形成した。次に、この塗布膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒後に4000rpmでスピンさせて振り切った。塗布膜の残膜率は、100%であった。

[0144] 一辺1インチの正方形の基板上に、組成物7をスピコート法により塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚約30nmの塗布膜を形成した。次に、この塗布膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒後に4000rpmでスピンさせて振り切った。塗布膜の残膜率は、100%であった。

[0145] 一辺1インチの正方形の基板上に、組成物8をスピコート法により塗布し、大気中170℃で10分間加熱することにより、膜厚約40nmの塗布膜を形成した。次に、この塗布膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒後に4000rpmでスピンさせて振り切った。塗布膜の残膜率は、100%であった。

[0146] 一辺1インチの正方形の基板上に、組成物8をスピコート法により塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚約20nmの塗布膜を形成した。次に、この塗布膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒後に4000rpmでスピンさせて振り切った。塗布膜の残膜率は、100%であった。

[0147] 一辺1インチの正方形の基板上に、組成物9をスピコート法により塗布し、大気中室温で乾燥させることにより、膜厚約10nmの塗布膜を形成した。次に、この塗布膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒後に4000rpmでスピンさせて振り切った。塗布膜の残膜率は、100%であった。

[0148] 一辺1インチの正方形の基板上に、組成物11をスピコート法により塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚約10nmの塗布膜を形成した。次に、この塗布膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒後に4000rpmでスピンさせて振り切った。塗布膜の残膜率は、100%であった。

[0149]

[表1]

	正孔注入層			正孔輸送層	光電 変換効率
	材料	膜厚	残膜率	材料	
実施例1	S-P3MEET	50nm	100%	—	8.1%
実施例2	S-P3MEET	50nm	100%	高分子化合物1 (組成物4)	9.5%
実施例3	高分子化合物4 (組成物5)	20nm	100%	—	12.3%
実施例4	高分子化合物2 (組成物6)	25nm	100%	—	6.4%
実施例5	Spiro-MeOTAD (組成物8)	40nm	100%	—	6.0%
実施例6	高分子化合物1 (組成物4)	10nm	100%	—	13.5%
実施例7	高分子化合物4 (組成物5)	10nm	100%	—	14.6%
実施例8	高分子化合物2 (組成物6)	10nm	100%	—	14.2%
実施例9	Spiro-MeOTAD (組成物8)	20nm	100%	—	10.3%
実施例10	化合物 (A) (組成物9)	10nm	100%	—	10.3%
実施例11	高分子化合物3 (組成物11)	10nm	100%	—	11.8%
比較例1	PEDOT/PSS	50nm	0%	—	2.94%
比較例2	高分子化合物5 (組成物7)	30nm	100%	—	4.5%

産業上の利用可能性

[0150] 水に不溶な正孔注入層を用いた本発明の光電変換素子では、高い光電変換効率を得ることができる。

請求の範囲

[請求項1] 陽極と、陰極と、陽極および陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔注入層とを有し、

正孔注入層が、下記に示す水リンス処理後の残膜率測定において残膜率が80%以上である層であり、

正孔注入層の材料が、ポリチオフェンおよびその誘導体、芳香族アミン化合物、並びに、少なくとも3つの置換基を有するフェニル基を含む芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料である、光電変換素子。

<水リンス処理後の残膜率測定方法>

一辺1インチの正方形の基板上に、光電変換素子における正孔注入層として成膜する場合と同等の膜厚となるように、スピンコート法により膜を塗布成膜した後、膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒間静置した後、4000rpmでスピンさせて水を振り切ることにより、水リンス処理を行う。

水リンス処理前後の膜厚を触針式膜厚計で測定し、(水リンス処理後の膜厚/水リンス処理前の膜厚)×100(%)の値を、水リンス処理後の残膜率とする。

[請求項2] 陽極と、陰極と、陽極および陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔注入層とを有し、

正孔注入層が、下記に示す水リンス処理後の残膜率測定において残膜率が80%以上である層であり、

正孔注入層の材料が、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料であり、かつ、

正孔注入層の厚さが15nm以下である、光電変換素子。

<水リンス処理後の残膜率測定方法>

一辺1インチの正方形の基板上に、光電変換素子における正孔注入層として成膜する場合と同等の膜厚となるように、スピコート法により膜を塗布成膜した後、膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒間静置した後、4000rpmでスピンさせて水を振り切ることにより、水リンス処理を行う。

水リンス処理前後の膜厚を触針式膜厚計で測定し、(水リンス処理後の膜厚/水リンス処理前の膜厚)×100(%)の値を、水リンス処理後の残膜率とする。

[請求項3] 支持基板、前記陽極、前記正孔注入層、前記活性層および前記陰極が、この順で積層された構成を有する、請求項1または2に記載された光電変換素子。

[請求項4] 前記活性層と前記陰極の間に設けられた電子輸送層をさらに有する、請求項1～3のいずれかに記載された光電変換素子。

[請求項5] 前記電子輸送層が、
フラーレン類およびフラーレン類の誘導体からなる群より選ばれる1種以上の材料を含む塗布液を塗布することによって形成される層である、請求項4に記載された光電変換素子。

[請求項6] 前記正孔注入層と前記活性層の間に設けられた正孔輸送層をさらに有する、請求項1～5のいずれかに記載された光電変換素子。

[請求項7] 前記活性層が、塗布法によって形成される層である、請求項1～6のいずれかに記載された光電変換素子。

[請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載された光電変換素子を有する有機光センサー。

[請求項9] 支持基板と、陽極と、陰極と、陽極および陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔注入層とを有する光電変換素子の製造方法であって、

支持基板上に形成された陽極上に、正孔注入層を形成する工程と、

正孔注入層上に、活性層を形成する工程とを含み、

正孔注入層が、下記に示す水リンス処理後の残膜率測定において残膜率が80%以上である層であり、

正孔注入層の材料が、ポリチオフェンおよびその誘導体、芳香族アミン化合物、並びに、少なくとも3つの置換基を有するフェニル基を含む芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料である、光電変換素子の製造方法。

＜水リンス処理後の残膜率測定方法＞

一辺1インチの正方形の基板上に、光電変換素子における正孔注入層として成膜する場合と同等の膜厚となるように、スピコート法により膜を塗布成膜した後、膜上にメニスカス状に水を載せ、30秒間静置した後、4000rpmでスピンさせて水を振り切ることにより、水リンス処理を行う。

水リンス処理前後の膜厚を触針式膜厚計で測定し、（水リンス処理後の膜厚／水リンス処理前の膜厚）×100（%）を水リンス処理後の残膜率とする。

[請求項10]

支持基板と、陽極と、陰極と、陽極および陰極の間に設けられたペロブスカイト化合物を含む活性層と、陽極および活性層の間に設けられた正孔注入層とを有する光電変換素子の製造方法であって、

支持基板上に形成された陽極上に、正孔注入層を形成する工程と、

正孔注入層上に、活性層を形成する工程とを含み、

正孔注入層が、下記に示す水リンス処理後の残膜率測定において残膜率が80%以上である層であり、

正孔注入層の材料が、芳香族アミン化合物および芳香族アミン残基を繰り返し単位にもつ高分子化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料であり、かつ、

正孔注入層の厚さが15nm以下である、光電変換素子の製造方法。

＜水リンス処理後の残膜率測定方法＞

一辺１インチの正方形の基板上に、光電変換素子における正孔注入層として成膜する場合と同等の膜厚となるように、スピンコート法により膜を塗布成膜した後、膜上にメニスカス状に水を載せ、３０秒間静置した後、４０００ｒｐｍでスピンさせて水を振り切ることにより、水リンス処理を行う。

水リンス処理前後の膜厚を触針式膜厚計で測定し、（水リンス処理後の膜厚／水リンス処理前の膜厚）×１００（％）の値を、水リンス処理後の残膜率とする。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/46(2006.01) i, H01L51/44(2006.01) i

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)

H01L51/42-51/48, H01G9/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/045021 A1 (ISIS INNOVATION LTD.), 27 March 2014 (27.03.2014), page 37, line 27 to page 42, line 24; page 74, line 5 to page 75, line 17; page 84, line 1 to page 88, line 30 & JP 2015-535390 A paragraphs [0191] to [0199], [0371] to [0378], [0414] to [0427] & US 2015/0249170 A1 & EP 2898553 A1 & AU 2013319979 A1 & KR 10-2015-0056851 A & CN 104769736 A	1-10
X A	US 2014/0332078 A1 (GUO, Tzung-Fang), 13 November 2014 (13.11.2014), paragraphs [0030] to [0052] & TW 201443070 A	1, 3-5, 7, 9 2, 6, 8, 10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"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
22 March 2016 (22.03.16)

Date of mailing of the international search report
05 April 2016 (05.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L51/46(2006.01)i, H01L51/44(2006.01)i

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))

Int.Cl. H01L51/42-51/48, H01G9/20

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

JSTPlus/ JST7580 (JDreamIII)

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 2014/045021 A1 (ISIS INNOVATION LIMITED) 2014.03.27, 第37頁第27行-第42頁第24行, 第74頁第5行-第75頁第17行, 第84頁第1行-第88頁第30行 & JP 2015-535390 A, 【0191】 - 【0199】, 【0371】 - 【0378】, 【0414】 - 【0427】 & US 2015/0249170 A1 & EP 2898553 A1 & AU 2013319979 A1 & KR 10-2015-0056851 A & CN 104769736 A	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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

22.03.2016

国際調査報告の発送日

05.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

清水 靖記

2 K

3605

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 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	US 2014/0332078 A1 (GUO, Tzung-Fang)	1, 3-5, 7, 9
A	2014.11.13, [0030]-[0052] & TW 201443070 A	2, 6, 8, 10