(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0127333
(43) 공개일자 2024년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 30/82 (2023.01) *C08F 297/04* (2006.01)
C08F 8/04 (2006.01) *H10K 30/15* (2023.01)
H10K 30/40 (2023.01) *H10K 30/50* (2023.01)
H10K 71/00 (2023.01) *H10K 85/10* (2023.01)
H10K 85/50 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 30/821 (2023.02)
C08F 297/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7016430
(22) 출원일자(국제) 2022년11월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/043594
(87) 국제공개번호 WO 2023/120033
국제공개일자 2023년06월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-211204 2021년12월24일 일본(JP)

(71) 출원인
니폰 제온 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고
(72) 발명자
코미야 료이치
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인우인

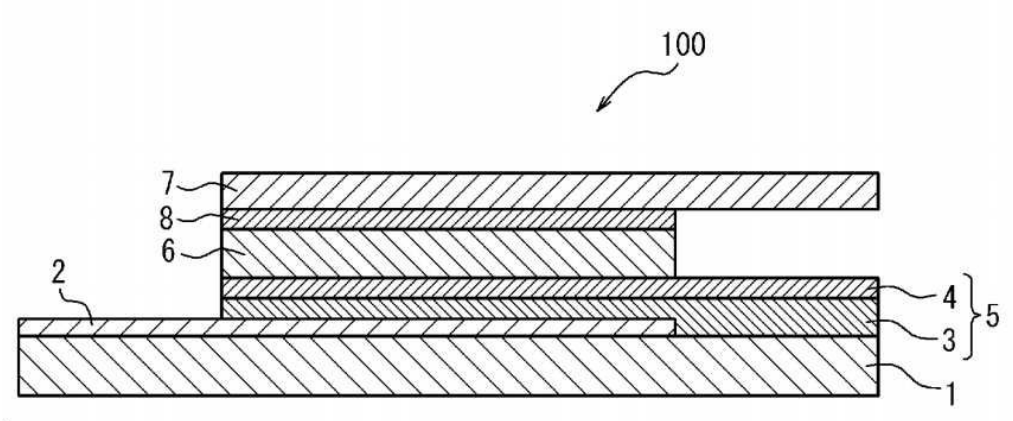
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **광전 변환 소자**

(57) 요 약

투광성 기판(1)과, 투명 도전막(2)과, 제1 도전층(5)과, 발전층(6)과, 제2 도전층(7)을 이 순서로 구비한 적층체가 일체화되어 이루어지는 광전 변환 소자(100)로서, 상기 제2 도전층(7)이, 적어도 카본 나노 섬유체를 포함하는 다공질층(4)으로 이루어지고, 상기 발전층(6)과 상기 제2 도전층(7) 사이에, 중량 평균 분자량이 20,000 이상 200,000 이하인 중합체로 이루어지는 고분자층(8)을 구비하는, 광전 변환 소자(100).

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 8/04 (2013.01)
H10K 30/15 (2023.02)
H10K 30/40 (2023.02)
H10K 30/50 (2023.02)
H10K 71/00 (2023.02)
H10K 85/151 (2023.02)
H10K 85/50 (2023.02)

명 세 서

청구범위

청구항 1

투광성 기판과, 투명 도전막과, 제1 도전층과, 발전층과, 제2 도전층을 이 순서로 구비한 적층체가 일체화되어 이루어지는 광전 변환 소자로서,

상기 제2 도전층이, 적어도 카본 나노 섬유체를 포함하는 다공질층으로 이루어지고, 상기 발전층과 상기 제2 도전층 사이에, 중량 평균 분자량이 20,000 이상 200,000 이하인 중합체로 이루어지는 고분자층을 구비하는, 광전 변환 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중합체가 수소화 중합체인, 광전 변환 소자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 중합체가, 주쇄에 수소화 방향족 또는 디엔 골격을 갖는 중합체인, 광전 변환 소자.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가, 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체와, 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체의 규소 원자 함유 극성기에 의한 변성물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상인, 광전 변환 소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체가, 비방향족성의 탄소-탄소 불포화 결합과 방향족성의 탄소-탄소 불포화 결합의 양방을 수소화한 구조를 갖는, 광전 변환 소자.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 도전층이 다공질 자립 시트로 이루어지는, 광전 변환 소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 다공질 자립 시트의 막두께가 20 ㎛ 이상인, 광전 변환 소자.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 발전층이 페로브스카이트 화합물을 포함하는, 광전 변환 소자.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 카본 나노 섬유체는, 평균 직경(Av)과 직경의 표준 편차(σ)가, 관계식: 0.20 < (3σ/Av) < 0.60을 만족하는, 광전 변환 소자.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 카본 나노 섬유체는, 흡착 등온선으로부터 얻어지는 t-플롯이 위로 볼록한 형상을 나타내는, 광전 변환 소자.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 광전 변환 소자를 제조하는 방법으로서,

상기 고분자층을 상기 발전층에 적층한 후, 상기 제2 도전층이 되는 다공질 자립 시트와 상기 고분자층의 적어도 일방의 접합면이 용매를 유지한 상태에서, 상기 다공질 자립 시트를 상기 고분자층에 적층하는 공정을 포함하는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 광전 변환 소자를 제조하는 방법으로서,

상기 제2 도전층이 되는 다공질 자립 시트와 상기 발전층의 적어도 일방의 접합면이, 상기 고분자층을 형성하기 위한 중합체를 용해한 용액을 유지한 상태에서, 상기 다공질 자립 시트를 상기 발전층에 적층하는 공정을 포함하는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광전 변환 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 광에너지를 전력으로 변환하는 광전 변환 소자로서, 태양 전지가 주목받고 있다. 태양 전지에는, 예를 들어 페로브스카이트 화합물을 발전층으로서 사용한 페로브스카이트 태양 전지 등의 여러 타입이 있다.

[0003] 예를 들어 특허문헌 1에서는, 제1 전극과, 제2 전극으로서, 탄소를 포함하는 복수의 구조체를 포함하는 기재와, 복수의 구조체 사이에 형성되고 캐리어 수송 재료를 포함하는 제1 재료부를 포함하는 제2 전극과, 제1 전극과 제2 전극 사이에 형성되고 페로브스카이트 구조를 갖는 재료를 포함하는 광전 변환층과, 광전 변환층과 제2 전극 사이에 형성되고 캐리어 수송 재료를 포함하는 제1 층을 구비하는 광전 변환 소자가 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 제6339037호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나 종래의 광전 변환 소자에는, 구조적 안정성에 있어서 개선의 여지가 있었다.

[0006] 이에 본 발명은, 구조적 안정성이 우수한 광전 변환 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 광전 변환 소자는, 투광성 기판과, 투명 도전막과, 제1 도전층과, 발전층과, 제2 도전층을 이 순서로

구비한 적층체가 일체화되어 이루어지는 광전 변환 소자로서, 상기 제2 도전층이, 적어도 카본 나노 섬유체를 포함하는 다공질층으로 이루어지고, 상기 발전층과 상기 제2 도전층 사이에, 중량 평균 분자량이 20,000 이상 200,000 이하인 중합체로 이루어지는 고분자층을 구비하는, 광전 변환 소자이다. 이러한 구성에 의하면, 구조적 안정성이 우수한 광전 변환 소자를 제공할 수 있다.

[0008] 여기서, 본 발명의 광전 변환 소자는, 상기 중합체가 수소화 중합체인 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의하면, 광전 변환 소자의 구조적 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 광전 변환 소자는, 상기 중합체가, 주쇄에 수소화 방향족 또는 디엔 골격을 갖는 중합체인 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의하면, 광전 변환 소자의 구조적 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 광전 변환 소자는, 상기 중합체가, 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체와, 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체의 규소 원자 함유 극성기에 의한 변성물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상인 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의하면, 광전 변환 소자의 구조적 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 광전 변환 소자는, 상기 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체가, 비방향족성의 탄소-탄소 불포화 결합과 방향족성의 탄소-탄소 불포화 결합의 양방을 수소화한 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의하면, 광전 변환 소자의 구조적 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 광전 변환 소자는, 상기 제2 도전층이 다공질 자립 시트로 이루어지는 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의하면, 광전 변환 소자의 제조를 용이하게 하면서, 구조적 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0013] 한편, 본 발명에 있어서, 「다공질 자립 시트」란, 복수의 세공이 형성된 시트로서, 지지체가 없더라도 시트로서의 형상을 유지하는 시트를 가리킨다. 본 발명에서 사용하는 다공질 자립 시트는, 당해 다공질 자립 시트를 소정의 용매 또는 용액에 침지하고, 끌어올린 후, 당해 다공질 자립 시트를 피첩부체에 첩부할 때에도, 시트의 찢어짐 등이 발생하지 않아, 시트로서의 형상이 유지된다. 또한, 본 발명에서 사용하는 다공질 자립 시트는, 예를 들어, 페로브스카이트 화합물에 대하여 빈용매가 되는 클로로벤젠 등을 시트 상에 적하하거나, 시트의 첩부에 사용하는 지그 등을 사용하여 취급하는 것 같은 경우에도, 시트의 찢어짐이나 변형이 발생하는 일이 없다. 그리고, 본 발명에서 사용하는 다공질 자립 시트는, 예를 들어, 막두께가 1 ㎛~200 ㎛, 면적이 1 mm^2~100 cm^2인 사이즈에 있어서, 지지체 없이 시트로서의 형상을 유지하는 것이 바람직하다.

[0014] 또한, 본 발명의 광전 변환 소자는, 상기 다공질 자립 시트의 막두께가 20 ㎛ 이상인 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의하면, 광전 변환 소자의 제조가 용이해지고, 구조적 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 광전 변환 소자는, 상기 발전층이 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의하면, 광전 변환 소자의 제조 비용을 저감할 수 있는 동시에, 광전 변환 소자의 제조 용이성을 향상시킬 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 광전 변환 소자에 있어서, 상기 카본 나노 섬유체는, 평균 직경(Av)과 직경의 표준 편차(σ)가, 관계식: $0.20 < (3\sigma/Av) < 0.60$을 만족하는 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의하면, 광전 변환 소자의 구조적 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0017] 한편, 「카본 나노 섬유체의 평균 직경(Av)」 및 「카본 나노 섬유체의 직경의 표준 편차(σ: 표준 편차)」는, 각각, 투과형 전자 현미경을 사용하여 무작위로 선택한 카본 나노 섬유체 100개의 직경(외경)을 측정하여 구할 수 있다. 그리고, 카본 나노 섬유체의 평균 직경(Av) 및 표준 편차(σ)는, 카본 나노 섬유체의 제조 방법이나 제조 조건을 변경함으로써 조정해도 되고, 상이한 제법으로 얻어진 카본 나노 섬유체를 복수 종류 조합함으로써 조정해도 된다.

[0018] 또한, 본 발명의 광전 변환 소자에 있어서, 상기 카본 나노 섬유체는, 흡착 등온선으로부터 얻어지는 t-플롯이 위로 볼록한 형상을 나타내는 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의하면, 광전 변환 소자의 구조적 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 광전 변환 소자는, 상기 고분자층을 상기 발전층에 적층한 후, 상기 제2 도전층이 되는 다공질 자립 시트와 상기 고분자층의 적어도 일방의 접합면이 용매를 유지한 상태에서, 상기 다공질 자립 시트를 상기 고분자층에 적층하는 공정을 포함하는 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의하면, 제조가 용이하여, 구조적 안정성이 우수한 광전 변환 소자를 용이하게 제조할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 광전 변환 소자는, 상기 제2 도전층이 되는 다공질 자립 시트와 상기 발전층의 적어도 일방의 접합면이, 상기 고분자층을 형성하기 위한 중합체를 용해한 용액을 유지한 상태에서, 상기 다공질 자립 시트를 상기 발전층에 적층하는 공정을 포함하는 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의하면, 제조가 용이하여, 구조적 안정성이 우수한 광전 변환 소자를 용이하게 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 의하면, 구조적 안정성이 우수한 광전 변환 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 광전 변환 소자의 구성을 개략적으로 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명의 광전 변환 소자는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 페로브스카이트 태양 전지로서 사용할 수 있다. 이하, 본 발명의 광전 변환 소자의 일 실시형태에 대하여, 도 1을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0024] (광전 변환 소자)

[0025] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 광전 변환 소자(100)의 구성을 개략적으로 나타낸 단면도이다. 광전 변환 소자(100)는, 투광성 기판(1)과, 투명 도전막(2)과, 베이스층(3) 및 다공질 반도체층(4)으로 이루어지는 제1 도전층(5)과, 발전층(6)과, 제2 도전층(7)을 이 순서로 구비한 적층체가 일체화되어 이루어진다. 그리고, 제2 도전층(7)은, 적어도 카본 나노 섬유체를 포함하는 다공질층으로서의 다공질 자립 시트로 이루어지고, 발전층(6)과 제2 도전층(7) 사이에, 중량 평균 분자량이 20,000 이상 200,000 이하인 중합체로 이루어지는 고분자층(8)을 구비한다. 이하, 광전 변환 소자(100)를 구성하는 각 구성 부재에 대하여, 순서대로 설명한다.

[0026] <투광성 기판(1)>

[0027] 투광성 기판(1)은 광전 변환 소자(100)의 기체를 구성한다. 투광성 기판(1)으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 유리 또는 합성 수지로 이루어지는 기판, 합성 수지로 이루어지는 필름 등을 들 수 있다.

[0028] 투광성 기판(1)을 구성하는 유리로는, 예를 들어, 소다 유리 등의 무기질제의 유리를 들 수 있다.

[0029] 또한, 투광성 기판(1)을 구성하는 합성 수지로는, 예를 들어, 폴리아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리이미드 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리아미드 수지, 폴리시클로올레핀 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 얇고, 가볍고, 또한 플렉서블한 광전 변환 소자(100)가 얻어지는 관점에서는, 합성 수지로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN)가 바람직하다.

[0030] 투광성 기판(1)의 두께는 특별히 한정되지 않고, 기판으로서의 형상을 유지할 수 있는 두께면 된다. 투광성 기판(1)의 두께는, 예를 들어, 0.1 ㎜ 이상 10 ㎜ 이하로 할 수 있다.

[0031] <투명 도전막(2)>

[0032] 투명 도전막(2)은, 투광성 기판(1)의 표면 상에 형성된 금속 산화물로 이루어지는 막이다. 투명 도전막(2)을 형성함으로써, 투광성 기판(1)의 표면에 도전성을 부여할 수 있다.

[0033] 투명 도전막(2)을 구성하는 금속 산화물로는, 예를 들어, 불소 도프 산화주석(FTO), 산화주석(SnO), 산화인듐(In_2O_3), 주석 도프 산화인듐(ITO), 산화아연(ZnO), 산화인듐/산화아연(IZO), 산화갈륨/산화아연(GZO) 등을 들 수 있다. 한편, 도 1에 나타내는 광전 변환 소자(100)에서는, 투광성 기판(1) 상의 투명 도전막(2)은 1매이지만, 투광성 기판(1) 상의 투명 도전막(2)은 2매 이상이어도 된다. 또한, 광전 변환 소자(100)가 2매 이상의 투명 도전막(2)을 갖는 경우에는, 각각의 투명 도전막은, 동일한 금속 산화물로 구성되어 있어도 되고, 서로 다른 금속 산화물로 구성되어 있어도 된다.

[0034] 투명 도전막(2)의 막두께는, 투광성 기판(1)에 대하여 원하는 도전성을 부여할 수 있는 막두께라면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 1 ㎚ 이상 1 ㎛ 이하로 할 수 있다. 한편, 투명 도전막(2)은 투광성 기판(1)의 표면 전체에 형성되어 있어도 되고, 도 1에 나타내는 바와 같이, 투광성 기판(1)의 표면의 일부에 형성되어 있어도 된다.

[0035] <제1 도전층(5)>

[0036] 제1 도전층(5)은 전하 수송층으로서 기능하는 층으로서, n형 반도체로 구성되어 있다. 한편, 본 실시형태에서는, 제1 도전층(5)은 베이스층(3) 및 다공질 반도체층(4)의 2개의 층으로 구성되어 있으나, 이에 한정되지 않고, 제1 도전층(5)은 n형 반도체로 구성되는 하나의 층이어도 된다.

[0037] <베이스층(3)>

[0038] 베이스층(3)은 임의로 형성되는 층이다. 베이스층(3)을 형성함으로써, 투광성 기판(1)이나 투명 도전막(2)이 다공질 반도체층(4)에 직접 접촉하는 것이 방지된다. 이에 의해, 기전력의 손실이 방지되기 때문에, 광전 변환 소자(100)의 광전 변환 효율을 향상시킬 수 있다.

[0039] 베이스층(3)은, 예를 들어, n형 반도체로 구성되는 것이면, 다공질막이어도 되고, 치밀막이어도 되는데, 투광성 기판(1)이나 투명 도전막(2)이 다공질 반도체층(4)과 접촉하는 것을 충분히 방지하는 관점에서는, 베이스층(3)은 비다공질의 치밀막인 것이 바람직하다. 한편, 베이스층(3)의 두께는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 1 nm 이상 500 nm 이하로 할 수 있다. 또한, 베이스층(3)은, 임의로, n형 반도체 이외의 절연체 재료를, 베이스층(3)의 n형 반도체로서의 성질을 손상시키지 않는 비율로 포함하고 있어도 된다.

[0040] <다공질 반도체층(4)>

[0041] 다공질 반도체층(4)은 다공질상의 층이다. 제1 도전층(5)이 다공질 반도체층(4)을 포함함으로써, 광전 변환 소자(100)의 광전 변환 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0042] 다공질 반도체층(4)의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 통상 5 nm 이상, 바람직하게는 10 nm 이상이고, 통상 500 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하이다. 다공질 반도체층(4)은, 도 1에 나타내는 바와 같이, 하나의 층으로 형성되어 있어도 되고, 복수의 층으로 형성되어 있어도 된다.

[0043] <발전층(6)>

[0044] 발전층(6)은, 광을 흡수함으로써 기전력을 발생시키는 재료로 구성되는 층으로, 바람직하게는, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 층이고, 보다 바람직하게는, 페로브스카이트 화합물로 이루어지는 층(페로브스카이트층)이다.

[0045] 여기서, 발전층(6)을 구성하는 페로브스카이트 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 공지의 페로브스카이트 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$, $(CH_3(CH_2)nCHCH_3NH_3)_2PbI_4[n = 5~8]$, $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbBr_4$ 등의 납계 페로브스카이트 화합물이나, 비납계의 페로브스카이트 화합물 등을 들 수 있다. 발전층(6)을 구성하는 페로브스카이트 화합물은 납계나 비납계의 페로브스카이트 화합물에 한정되지 않고, 페로브스카이트 구조를 형성하여 발전층으로서 기능하는 화합물이면 된다.

[0046] 발전층(6)의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 100 nm 이상, 보다 바람직하게는 200 nm 이상이고, 바람직하게는 1 μm 이하, 보다 바람직하게는 800 nm 이하이다. 발전층(6)의 두께를 100 nm 이상으로 함으로써, 발전층(6)의 기전력을 높일 수 있다.

[0047] <제2 도전층7>

[0048] 제2 도전층(7)은, 적어도 카본 나노 섬유체를 포함하는 다공질층으로 이루어지는 층이다. 여기서, 제2 도전층(7)에 포함되는 카본 나노 섬유체는 특별히 한정되지 않지만, 카본 나노튜브(이하, 카본 나노튜브를 「CNT」라고도 한다.)를 포함하는 것이 바람직하고, 제2 도전층(7)에 포함되는 CNT는, 단층 CNT를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의하면, 광전 변환 소자(100)의 광전 변환 효율을 높일 수 있다.

[0049] 또한, 제2 도전층(7)은, 바람직하게는 다공질 자립 시트로 이루어지는 층이다. 자립막인 다공질 자립 시트를 사용함으로써, 제2 도전층(7)의 형상 안정성을 향상시킬 수 있고, 또한, 제조가 용이하기 때문에 광전 변환 소자(100)의 대면적화를 용이하게 실현할 수 있다. 또한, 다공질인 다공질 자립 시트를 사용함으로써, 습식 처리를 행한 경우에 용매 또는 용액의 건조를 용이하게 행할 수 있다. 다공질 자립 시트는, 적어도 카본 나노 섬유체를 포함하는 것을 필요로 하고, 바람직하게는, 카본 나노 섬유체로서 적어도 단층 CNT를 포함하고, 보다 바람직하게는 카본 나노 섬유체로 이루어지는 시트이고, 보다 바람직하게는 단층 CNT로 이루어지는 시트이며, 보다 바람직하게는 버키페이퍼로 이루어지는 시트이다. 적어도 P형 반도체 물성을 갖는 카본 나노 섬유체를 포함하는 다공질 자립 시트를 사용함으로써, 제2 도전층(7)에 대하여, 우수한 홀 수송층으로서의 기능과, 집전 전극으

로서의 기능을 부여할 수 있다.

[0050] 그리고, 제2 도전층(7)(보다 바람직하게는 다공질 자립 시트)에 포함되는 카본 나노 섬유체는, 이하의 성상을 갖는 카본 나노 섬유체(보다 바람직하게는 CNT, 보다 바람직하게는 단층 CNT)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0051] -(3σ/Av)-

[0052] 제2 도전층(7)에 포함되는 카본 나노 섬유체는, 평균 직경(Av)에 대한, 직경의 표준 편차(σ)에 3을 곱한 값(3σ)의 비(3σ/Av)가 0.20 초과인 것이 바람직하고, 0.25 초과인 것이 보다 바람직하고, 0.50 초과인 것이 더욱 바람직하며, 0.60 미만인 것이 바람직하다. 3σ/Av가 0.20 초과 0.60 미만이면, 제2 도전층(7)에 포함되는 카본 나노 섬유체의 양이 소량이어도, 제2 도전층(7)에 대하여, 충분한 홀 수송층으로서의 기능과, 집전 전극으로서의 기능을 부여할 수 있다.

[0053] -카본 나노 섬유체의 평균 직경(Av)-

[0054] 카본 나노 섬유체의 평균 직경(Av)은 0.5 nm 이상인 것이 바람직하고, 1 nm 이상인 것이 보다 바람직하며, 15 nm 이하인 것이 바람직하고, 10 nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 카본 나노 섬유체의 평균 직경(Av)이 0.5 nm 이상이면, 카본 나노 섬유체의 응집을 억제하여, 제2 도전층(7) 중에서의 카본 나노 섬유체의 분산성을 높일 수 있다. 또한, 카본 나노 섬유체의 평균 직경(Av)이 15 nm 이하이면, 제2 도전층(7)은, 집전 전극으로서의 기능을 충분히 발휘할 수 있다.

[0055] -t-플롯-

[0056] 카본 나노 섬유체는, 흡착 등온선으로부터 얻어지는 t-플롯이 위로 볼록한 형상을 나타내는 것이 바람직하다. 이러한 카본 나노 섬유체로는, 단층 CNT의 개구 처리가 실시되어 있지 않은 것이 보다 바람직하다. 흡착 등온선으로부터 얻어지는 t-플롯이 위로 볼록한 형상을 나타내는 카본 나노 섬유체를 사용하면, 강도가 우수한 제2 도전층(7)이 얻어진다.

[0057] 한편, 카본 나노 섬유체의 t-플롯의 굴곡점은 0.2 ≤ t(nm) ≤ 1.5를 만족하는 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.45 ≤ t(nm) ≤ 1.5의 범위에 있는 것이 보다 바람직하며, 0.55 ≤ t(nm) ≤ 1.0의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하다.

[0058] 카본 나노 섬유체의 흡착 등온선의 측정, t-플롯의 작성, 및 t-플롯의 해석은, 예를 들어, 시판의 측정 장치인 「BELSORP(등록상표)-mini」(닛폰 벨(주) 제조)를 사용하여 행할 수 있다.

[0059] 상술한 성상을 갖는 카본 나노 섬유체는, 예를 들어, 카본 나노 섬유체 제조용의 촉매층을 표면에 갖는 기재 상에, 원료 화합물 및 캐리어 가스를 공급하여, 화학적 기상 성장법(CVD법)으로부터 카본 나노 섬유체를 합성할 때에, 계내에 미량의 산화제(촉매 부활 물질)를 존재시킴으로써, 촉매층의 촉매 활성을 비약적으로 향상시킨다는 방법(슈퍼 그로스법; 국제 공개 제2006/011655호 참조)에 있어서, 기재 표면으로의 촉매층의 형성을 웨트 프로세스에 의해 행함으로써, 효율적으로 제조할 수 있다.

[0060] 그 중에서도, 막두께가 큰 제2 도전층(7)이 용이하게 얻어지는 관점에서는, 카본 나노 섬유체로서, 슈퍼 그로스법을 이용하여 얻어진 카본 나노 섬유체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0061] 또한, 제2 도전층(7)은, 당해 제2 도전층(7)의 내부에, 상술한 발전층(6)을 구성하는 재료(예를 들어 페로브스카이트 화합물)를 포함하는 것이 바람직하다. 보다 상세하게는, 제2 도전층(7)은, 당해 제2 도전층(7)의 복수의 세공 내부에, 발전층(6)을 구성하는 재료(예를 들어 페로브스카이트 화합물)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0062] 제2 도전층(7) 중에 포함되는 카본 나노 섬유체의 비율은 특별히 한정되지 않지만, 50 질량% 이상인 것이 바람직하고, 75 질량% 이상인 것이 바람직하다.

[0063] 또한, 제2 도전층(7) 중에 임의로 포함될 수 있는 카본 나노 섬유체 이외의 재료로는, 예를 들어, p형 반도체로서의 유기 재료나 무기 재료를 들 수 있다.

[0064] 여기서, 제2 도전층(7) 중에 포함될 수 있는 유기 재료로는, 예를 들어, 2,2',7,7'-테트라키스(N,N-디-p-메톡시페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌(spiro-MeOTAD), 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT), 폴리트리알릴아민(PTAA) 등을 들 수 있다.

[0065] 또한, 제2 도전층(7)에 포함될 수 있는 무기 재료로는, 예를 들어, CuI, CuSCN, CuO, Cu_2O 등을 들 수 있다.

[0066] 제2 도전층(7)의 막두께는 통상, 20 μm 이상인 것이 바람직하고, 30 μm 이상인 것이 바람직하며, 200 μm 이하인 것이 바람직하고, 80 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 제2 도전층(7)의 막두께가 20 μm 이상 200 μm 이하이면, 제2 도전층(7)은, 보다 우수한 집전 전극으로서의 기능을 발휘할 수 있다.

[0067] <<제2 도전층(7)의 제조 방법>>

[0068] 제2 도전층(7)의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 카본 나노 섬유체와, 분산제와, 용매를 포함하는 카본 나노 섬유체 분산액으로부터 용매를 제거하여, 제2 도전층(7)을 성막하는 공정(성막 공정)을 포함하는 방법을 채용할 수 있다. 또한, 제2 도전층(7)의 제조 방법은, 임의로, 성막 공정 전에, 카본 나노 섬유체와, 분산제와, 용매를 포함하는 조분산액을 분산 처리하여 상기 카본 나노 섬유체 분산액을 조제하는 공정(분산액 조제 공정)을 포함하고 있어도 된다.

[0069] -분산액 조제 공정-

[0070] 분산액 조제 공정에서는, 카본 나노 섬유체와, 분산제와, 용매를 포함하는 조분산액을, 특별히 한정되지 않지만, 상세하게는 후술하는 캐비테이션 효과 또는 해쇄 효과가 얻어지는 분산 처리에 제공하여, 카본 나노 섬유체를 분산시켜 카본 나노 섬유체 분산액을 조제하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 캐비테이션 효과 또는 해쇄 효과가 얻어지는 분산 처리를 행함으로써, 카본 나노 섬유체가 양호하게 분산된 카본 나노 섬유체 분산액이 얻어진다. 그리고, 카본 나노 섬유체가 양호하게 분산된 카본 나노 섬유체 분산액을 사용하여 제2 도전층(7)을 제작하면, 카본 나노 섬유체를 균일하게 분산시켜, 도전성, 열전도성 및 기계적 특성 등의 특성이 우수한 제2 도전층(7)을 얻을 수 있다. 한편, 제2 도전층(7)의 제조에 사용하는 카본 나노 섬유체 분산액은, 상기 이외의 공지의 분산 처리를 이용하여 카본 나노 섬유체를 용매 중에 분산시킴으로써 조제해도 된다.

[0071] 카본 나노 섬유체 분산액의 조제에 사용하는 카본 나노 섬유체는 단층 CNT를 포함하는 것이 바람직하고, 단층 CNT와, 단층 CNT 이외의 카본 나노 섬유체(예를 들어, 다층 CNT 등)의 혼합물이어도 된다.

[0072] 여기서, 카본 나노 섬유체 분산액은, 단층 CNT와 단층 CNT 이외의 카본 나노 섬유체의 함유 비율을, 예를 들어, 질량비(단층 CNT/단층 CNT 이외의 카본 나노 섬유체)로 50/50~75/25로 할 수 있다.

[0073] =분산제=

[0074] 카본 나노 섬유체 분산액의 조제에 사용하는 분산제는 카본 나노 섬유체를 분산 가능하고, 카본 나노 섬유체 분산액의 조제에 사용하는 용매에 용해 가능하면, 특별히 한정되지 않는다. 이러한 분산제로서, 예를 들어, 계면 활성제, 합성 고분자 또는 천연 고분자를 사용할 수 있다.

[0075] 계면 활성제로는 도데실술폰산나트륨, 디옥시콜산나트륨, 콜산나트륨, 도데실벤젠술폰산나트륨 등을 들 수 있다.

[0076] 또한, 합성 고분자로는, 예를 들어, 폴리에테르디올, 폴리에스테르디올, 폴리카보네이트디올, 폴리비닐알코올, 부분 비누화 폴리비닐알코올, 아세토아세틸기 변성 폴리비닐알코올, 아세탈기 변성 폴리비닐알코올, 부티랄기 변성 폴리비닐알코올, 실라놀기 변성 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 에틸렌-비닐알코올-아세트산비닐 공중합 수지, 디메틸아미노에틸아크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 아크릴계 수지, 에폭시 수지, 변성 에폭시계 수지, 페녹시 수지, 변성 페녹시계 수지, 페녹시에테르 수지, 페녹시에스테르 수지, 불소계 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 페놀 수지, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산, 폴리스티렌술폰산, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐피롤리돈 등을 들 수 있다.

[0077] 또한, 천연 고분자로는, 예를 들어, 다당류인 전분, 풀루란, 덱스트란, 덱스트린, 구아검, 잔탄검, 아밀로스, 아밀로펙틴, 알긴산, 아라비아검, 카라기난, 콘드로이틴황산, 히알루론산, 커들란, 키틴, 키토산, 셀룰로오스, 그리고, 그 염 또는 유도체를 들 수 있다. 유도체란 에스테르나 에테르 등의 종래 공지의 화합물을 의미한다.

[0078] 이들 분산제는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 카본 나노 섬유체의 분산성이 우수한 점에서, 분산제로는, 계면 활성제가 바람직하고, 디옥시콜산나트륨 등이 보다 바람직하다.

[0079] =용매=

[0080] 카본 나노 섬유체 분산액의 용매로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, t-부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 아밀알코올 등의 알코올류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류, 디에틸에테르, 디옥산, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드

계 극성 유기 용매, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 오르토디클로로벤젠, 파라디클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소류 등을 들 수 있다. 이들은 1종류만을 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0081] 그리고, 분산액 조제 공정에서는, 예를 들어 이하에 나타내는 캐비테이션 효과 또는 해쇄 효과가 얻어지는 분산 처리를 행하는 것이 바람직하다.

[0082] ~캐비테이션 효과가 얻어지는 분산 처리~

[0083] 캐비테이션 효과가 얻어지는 분산 처리는 액체에 고에너지를 부여하였을 때, 물에 발생한 진공의 기포가 파열하는 것에 의한 충격파를 이용한 분산 방법이다. 이 분산 방법을 이용함으로써, 카본 나노 섬유체를 양호하게 분산시킬 수 있다.

[0084] 여기서, 캐비테이션 효과가 얻어지는 분산 처리의 구체예로는, 초음파에 의한 분산 처리, 제트 밀에 의한 분산 처리 및 고전단 교반에 의한 분산 처리를 들 수 있다. 이들 분산 처리는 하나만을 행하여도 되고, 복수의 분산 처리를 조합하여 행하여도 된다. 보다 구체적으로는, 예를 들어 초음파 호모게나이저, 제트 밀 및 고전단 교반 장치가 호적하게 사용된다. 이들 장치는 종래 공지의 것을 사용하면 된다.

[0085] 카본 나노 섬유체의 분산에 초음파 호모게나이저를 사용하는 경우에는, 조분산액에 대하여, 초음파 호모게나이저에 의해 초음파를 조사하면 된다. 조사하는 시간은 카본 나노 섬유체의 양 등에 따라 적당히 설정하면 되며, 예를 들어, 3분 이상이 바람직하고, 30분 이상이 보다 바람직하며, 또한, 5시간 이하가 바람직하고, 2시간 이하가 보다 바람직하다. 또한, 예를 들어, 출력은 20 W 이상 500 W 이하가 바람직하고, 100 W 이상 500 W 이하가 보다 바람직하며, 온도는 15℃ 이상 50℃ 이하가 바람직하다.

[0086] 또한, 제트 밀을 사용하는 경우, 처리 횟수는 카본 나노 섬유체의 양 등에 따라 적당히 설정하면 되며, 예를 들어, 2회 이상이 바람직하고, 5회 이상이 보다 바람직하며, 100회 이하가 바람직하고, 50회 이하가 보다 바람직하다. 또한, 예를 들어, 압력은 20 MPa 이상 250 MPa 이하가 바람직하고, 온도는 15℃ 이상 50℃ 이하가 바람직하다.

[0087] 또한, 고전단 교반을 이용하는 경우에는, 조분산액에 대하여, 고전단 교반 장치에 의해 교반 및 전단을 가하면 된다. 선회 속도는 빠르면 빠를수록 좋다. 예를 들어, 운전 시간(기계가 회전 동작을 하고 있는 시간)은 3분 이상 4시간 이하가 바람직하고, 원주속도는 5 m/초 이상 50 m/초 이하가 바람직하고, 온도는 15℃ 이상 50℃ 이하가 바람직하다.

[0088] 한편, 상기한 캐비테이션 효과가 얻어지는 분산 처리는 50℃ 이하의 온도에서 행하는 것이 보다 바람직하다. 용매의 휘발에 의한 농도 변화가 억제되기 때문이다.

[0089] ~해쇄 효과가 얻어지는 분산 처리~

[0090] 해쇄 효과가 얻어지는 분산 처리는, 카본 나노 섬유체를 용매 중에 균일하게 분산시킬 수 있는 것은 물론, 상기한 캐비테이션 효과가 얻어지는 분산 처리와 비교하여, 기포가 소멸할 때의 충격파에 의한 카본 나노 섬유체의 손상을 억제할 수 있는 점에서 한층 더 유리하다.

[0091] 이 해쇄 효과가 얻어지는 분산 처리에서는, 조분산액에 전단력을 부여하여 카본 나노 섬유체의 응집체를 해쇄·분산시키고, 조분산액에 배압을 더 부하하고, 또한 필요에 따라, 조분산액을 냉각함으로써, 기포의 발생을 억제하면서, 카본 나노 섬유체를 용매 중에 균일하게 분산시킬 수 있다.

[0092] 한편, 조분산액에 배압을 부하하는 경우, 조분산액에 부하한 배압은 대기압까지 단번에 강압시켜도 되지만, 다단계로 강압하는 것이 바람직하다.

[0093] -성막 공정-

[0094] 성막 공정에서는, 상술한 카본 나노 섬유체 분산액으로부터 용매를 제거하여, 제2 도전층(7)을 성막한다. 구체적으로는, 성막 공정에서는, 예를 들어 하기 (A) 및 (B) 중 어느 하나의 방법을 이용하여, 카본 나노 섬유체 분산액으로부터 용매를 제거하여, 제2 도전층(7)이 되는 다공질 자립 시트를 성막한다.

[0095] (A) 카본 나노 섬유체 분산액을 성막 기재 상에 도포한 후, 도포한 카본 나노 섬유체 분산액을 건조시키는 방법.

[0096] (B) 다공질의 성막 기재를 사용하여 카본 나노 섬유체 분산액을 여과하고, 얻어진 여과물을 건조시키는 방법.

[0097] [성막 기재]

[0098] 여기서, 성막 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 기지의 기재를 사용할 수 있다.

[0099] 구체적으로는, 상기 방법(A)에 있어서 카본 나노 섬유체 분산액을 도포하는 성막 기재로는, 수지 기재, 유리 기재 등을 들 수 있다. 여기서, 수지 기재로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리이미드, 폴리페닐렌술파이드, 아라미드, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리락트산, 폴리염화비닐, 폴리카보네이트, 폴리메타크릴산메틸, 지환식 아크릴 수지, 시클로올레핀 수지, 트리아세틸셀룰로오스 등으로 이루어지는 기재를 들 수 있다. 또한, 유리 기재로는, 통상의 소다 유리로 이루어지는 기재를 들 수 있다.

[0100] 또한, 상기 방법(B)에 있어서 카본 나노 섬유체 분산액을 여과하는 성막 기재로는, 여과지나, 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 알루미나 등으로 이루어지는 다공질 시트를 들 수 있다.

[0101] [도포]

[0102] 상기 방법(A)에 있어서 카본 나노 섬유체 분산액을 성막 기재 상에 도포하는 방법으로는, 공지의 도포 방법을 채용할 수 있다. 구체적으로는, 도포 방법으로는, 디핑법, 롤 코트법, 그라비아 코트법, 나이프 코트법, 에어 나이프 코트법, 롤 나이프 코트법, 다이 코트법, 스크린 인쇄법, 스프레이 코트법, 그라비아 오프셋법 등을 이용할 수 있다.

[0103] [여과]

[0104] 상기 방법(B)에 있어서 성막 기재를 사용하여 카본 나노 섬유체 분산액을 여과하는 방법으로는 공지의 여과 방법을 채용할 수 있다. 구체적으로는, 여과 방법으로는 자연 여과, 감압 여과, 가압 여과, 원심 여과 등을 이용할 수 있다.

[0105] [건조]

[0106] 상기 방법(A)에 있어서 성막 기재 상에 도포한 카본 나노 섬유체 분산액 또는 상기 방법(B)에 있어서 얻어진 여과물을 건조하는 방법으로는, 공지의 건조 방법을 채용할 수 있다. 건조 방법으로는, 열풍 건조법, 진공 건조법, 열 롤 건조법, 적외선 조사법 등을 들 수 있다. 건조 온도는 특별히 한정되지 않지만, 통상 실온~200℃, 건조 시간은 특별히 한정되지 않지만, 통상 0.1~150분이다.

[0107] [후처리]

[0108] 여기서, 상술한 바와 같이 하여 성막한 다공질 자립 시트는, 통상, 카본 나노 섬유체, 분산제 등의, 카본 나노 섬유체 분산액에 포함되어 있던 성분을, 카본 나노 섬유체 분산액과 동일한 비율로 함유하고 있다. 이에, 제2 도전층(7)의 제조 방법에서는, 임의로, 성막 공정에 있어서 성막한 다공질 자립 시트를 세정하여 다공질 자립 시트로부터 분산제를 제거해도 된다. 다공질 자립 시트로부터 분산제를 제거하면, 다공질 자립 시트의 도전성 등의 특성을 더욱 높일 수 있다.

[0109] 한편, 다공질 자립 시트의 세정은 분산제를 용해 가능한 용매와 접촉시켜, 다공질 자립 시트 중의 분산제를 용매 중에 용출시킴으로써 행할 수 있다. 그리고, 다공질 자립 시트 중의 분산제를 용해 가능한 용매로는, 특별히 한정되지 않고, 카본 나노 섬유체 분산액의 용매로서 사용할 수 있는 전술한 용매, 바람직하게는 카본 나노 섬유체 분산액의 용매와 동일한 것을 사용할 수 있다. 또한, 다공질 자립 시트와 용매의 접촉은, 다공질 자립 시트의 용매 중으로 침지, 또는 용매의 다공질 자립 시트로의 도포에 의해 행할 수 있다. 또한, 세정 후의 다공질 자립 시트는, 기지의 방법을 이용하여 건조시킬 수 있다.

[0110] 또한, 다공질 자립 시트를 제조함에 있어서는, 임의로, 성막 공정에 있어서 성막한 다공질 자립 시트를 프레스 가공하여 밀도를 더욱 높이는 등, 공극의 조정을 필요에 따라 실시해도 된다. 카본 나노 섬유체의 손상, 또는 파괴에 의한 특성 저하를 억제하는 관점에서는, 프레스 가공할 때의 프레스 압력은 3 MPa 미만인 것이 바람직하고, 프레스 가공을 행하지 않는 것이 보다 바람직하다.

[0111] <고분자층(8)>

[0112] 발전층(6)과 제2 도전층(7) 사이에 형성되는 고분자층(8)은 중량 평균 분자량이 20,000 이상 200,000 이하인 중합체로 이루어지는 층이다. 여기서 고분자층(8)은, 발전층(6)과 제2 도전층(7)의 양방에 적어도 부분적으로 접한 상태에서 존재하고 있는 것이 바람직하다. 고분자층(8)을 구성하는 중합체로는, 특별히 한정되지 않고, 공

지의 중합체를 사용할 수 있다. 이러한 구성에 의하면, 고분자층(8)을 버퍼층으로서 기능시킬 수 있고, 그 결과, 광전 변환 소자(100)의 성능 저하를 억제하면서, 접합면의 형상을 안정화할 수 있다.

[0113] 고분자층(8)을 구성하는 중합체는, 계면에서의 전하 수송을 저해하지 않고 밀착성을 개선할 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 이 점에서, 고분자층(8)을 구성하는 중합체는 바람직하게는 수소화 중합체이고, 보다 바람직하게는 주쇄에 수소화 방향족 또는 디엔 골격을 갖는 중합체이며, 보다 바람직하게는 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체와, 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체의 규소 원자 함유 극성기에 의한 변성물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상이다. 또한, 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체는, 비방향족성의 탄소-탄소 불포화 결합과 방향족성의 탄소-탄소 불포화 결합의 양방을 수소화한 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0114] 고분자층(8)을 구성하는 중합체의 예로는, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 에틸렌-α-올레핀 공중합체; 에틸렌-α-올레핀-폴리엔 공중합체; 에틸렌-메틸메타크릴레이트, 에틸렌-부틸아크릴레이트 공중합체 등의, 에틸렌과 불포화 카르복실산에스테르의 공중합체; 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 등의, 에틸렌과 지방산 비닐의 공중합체; 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 아크릴산헥실, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산라우릴 등의 아크릴산알킬에스테르의 중합체; 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 부타디엔-이소프렌 공중합체, 부타디엔-(메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체, 부타디엔-(메트)아크릴산알킬에스테르-아크릴로니트릴 공중합체, 부타디엔-(메트)아크릴산알킬에스테르-아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 등의 디엔계 공중합체; 부틸렌-이소프렌 공중합체; 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체, 스티렌-이소프렌 랜덤 공중합체, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 등의 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 공중합체; 수소화 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체, 수소화 스티렌-이소프렌 랜덤 공중합체, 수소화 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 수소화 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 수소화 스티렌-이소프렌 블록 공중합체, 수소화 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 등의 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 공중합체; 저결정성 폴리부타디엔; 스티렌 그래프트 에틸렌-프로필렌 엘라스토머; 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머; 에틸렌계 이오노머;를 들 수 있다. 열가소성 엘라스토머는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0115] 중합체로는, 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체가, 본 발명의 원하는 효과를 얻기 위해서는 바람직하다. 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체란, 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체의 수소화물을 나타낸다. 즉, 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체는, 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체의 비방향족성의 탄소-탄소 불포화 결합, 방향족성의 탄소-탄소 불포화 결합, 또는 이들 양방의, 일부 또는 전부를 수소화하여 얻어지는 구조를 갖는 중합체를 나타낸다. 단, 상기의 수소화물은 그 제조 방법에 의해서는 한정되지 않는다.

[0116] 방향족 비닐 화합물로는, 스티렌 및 그 유도체; 비닐나프탈렌 및 그 유도체;가 바람직하다. 공업적인 입수의 용이함에서, 스티렌을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 한편, 공액 디엔으로는, 사슬형 공액 디엔(직쇄형 공액 디엔, 분기쇄형 공액 디엔)이 바람직하다. 공액 디엔의 바람직한 예로는, 1,3-부타디엔, 이소프렌(2-메틸-1,3-부타디엔), 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔을 들 수 있다. 이들 중에서도, 공업적인 입수의 용이함에서 1,3-부타디엔, 이소프렌이 특히 바람직하다.

[0117] 전체 방향족 비닐 단량체 단위가 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체의 전체에서 차지하는 질량분율을 w_A로 하고, 전체 공액 디엔 단량체 단위가 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체의 전체에서 차지하는 질량분율을 w_B로 한 경우, w_A와 w_B의 비(w_A/w_B)는 특정한 범위에 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기의 비(w_A/w_B)는, 바람직하게는 20/80 이상, 보다 바람직하게는 30/70 이상이고, 바람직하게는 60/40 이하, 보다 바람직하게는 55/45 이하이다. 상기의 비 w_A/w_B가 상기 범위의 하한값 이상인 경우, 고분자층(8)의 내열성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상한값 이하인 경우, 고분자층(8)의 유연성을 높일 수 있다. 또한, 상기 비(w_A/w_B)를 상기 범위 내로 한 경우, 고분자층(8)이 고무 탄성을 갖는 온도 범위를 넓힐 수 있으므로, 광전 변환 소자(100)가 유연성을 갖는 온도 범위를 넓힐 수 있다.

[0118] 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체로는, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 중합체가 바람직하다. 이들의 보다 구체적인 예로는, 일본 공개특허공보 평2-133406호, 일본 공개특허공보 평2-305814호, 일본 공개특허공보 평3-72512호, 일본 공개특허공보 평3-74409호, 및 국제 공개 제

2015/099079호 등의 기술 문헌에 기재되어 있는 것을 들 수 있다.

[0119] 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체의 수소화율은, 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 97% 이상, 특히 바람직하게는 99% 이상이다. 수소화율이 높을수록, 고분자층(8)의 내열성 및 내광성을 양호하게 할 수 있다. 수소화물의 수소화율은, 1H-NMR에 의한 측정에 의해 구할 수 있다.

[0120] 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체의 비방향족성의 탄소-탄소 불포화 결합의 수소화율은, 바람직하게는 95% 이상, 보다 바람직하게는 99% 이상이다. 비방향족성의 탄소-탄소 불포화 결합의 수소화율이 높은 경우, 고분자층(8)의 내광성 및 내산화성을 더욱 높일 수 있다.

[0121] 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체의 방향족성의 탄소-탄소 불포화 결합의 수소화율은, 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 93% 이상, 특히 바람직하게는 95% 이상이다. 방향족성의 탄소-탄소 불포화 결합의 수소화율이 높은 경우, 수소화물의 유리 전이 온도가 높아지므로, 고분자층(8)의 내열성을 효과적으로 높일 수 있다. 또한, 고분자층(8)의 광탄성 계수를 낮추어, 리타데이션의 발현을 저감할 수 있다.

[0122] 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체는, 비방향족성의 탄소-탄소 불포화 결합 및 방향족성의 탄소-탄소 불포화 결합의 양방을 수소화한 구조를 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0123] 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체의 특히 바람직한 블록의 형태는, 공액 디엔 중합체 수소화물의 블록[B]의 양단에 방향족 비닐 중합체 수소화물의 블록[A]이 결합한 트리블록 공중합체; 중합체 블록[A]의 양단에 중합체 블록[B]가 결합하고, 추가로, 그 양 중합체 블록[B]의 타단에 각각 중합체 블록[A]가 결합한 펜타블록 공중합체이다. 특히, [A]-[B]-[A]의 트리블록 공중합체인 것이, 제조가 용이하고 또한 열가소성 엘라스토머로서의 물성을 원하는 범위로 할 수 있기 때문에, 특히 바람직하다.

[0124] 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체는, 예를 들어, 국제 공개 제2015/099079호, 일본 공개특허 공보 2016-204217호에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

[0125] 또한, 중합체로는, 규소 원자 함유 극성기를 갖는 중합체를 사용해도 된다. 이러한 중합체로는, 예를 들어, 열가소성 엘라스토머로서 사용할 수 있는 중합체로서 예시한 중합체의, 규소 원자 함유 극성기에 의한 변성물을 들 수 있다. 규소 함유 극성기를 갖는 중합체를 열가소성 엘라스토머로서 채용한 경우, 유기 봉지층과 다른 부재의 밀착력을 향상시킬 수 있다.

[0126] 이하, 상기의 변성물을 얻는 반응에 사용하는 중합체를, 적당히 「반응 전 중합체」라고 하는 경우가 있다. 상기의 변성물은, 예를 들어, 반응 전 중합체와, 단량체로서의 규소 원자 함유 극성기를 갖는 화합물의 그래프트 중합에 의해 얻어지는 구조를 가질 수 있다. 단, 변성물은 그 제조 방법에 의해서는 한정되지 않는다.

[0127] 규소 원자 함유 극성기로는 알콕시실릴기가 바람직하다. 규소 원자 함유 극성기로서 알콕시실릴기를 갖는 화합물로는, 예를 들어, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 디메톡시메틸비닐실란, 디에톡시메틸비닐실란, p-스티릴트리메톡시실란, p-스티릴트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 및 2-노르보르넨-5-일트리메톡시실란 등의, 에틸렌성 불포화 실란 화합물을 들 수 있다.

[0128] 반응 전 중합체와 규소 원자 함유 극성기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써, 반응 전 중합체에 규소 원자 함유 극성기를 도입하여, 규소 원자 함유 극성기를 갖는 변성물을 얻을 수 있다. 규소 원자 함유 극성기로서 알콕시실릴기를 도입하는 경우, 알콕시실릴기의 도입량은, 반응 전 중합체 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 중량부 이상, 보다 바람직하게는 0.2 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 중량부 이상이고, 바람직하게는 10 중량부 이하, 보다 바람직하게는 5 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 3 중량부 이하이다. 알콕시실릴기의 도입량이 상기 범위에 들어가는 경우, 수분으로 분해된 알콕시실릴기끼리의 가교도가 과잉으로 높아지는 것을 억제할 수 있으므로, 접착성을 높게 유지할 수 있다. 알콕시실릴기의 도입에 사용하는 알콕시실릴기를 갖는 물질, 및 변성 방법의 예로는, 국제 공개 제2015/099079호에 기재되어 있는 것을 들 수 있다.

[0129] 극성기의 도입량은, 1H-NMR 스펙트럼으로 계측할 수 있다. 또한, 극성기의 도입량의 계측시, 도입량이 적은 경우에는, 적산 횟수를 늘려 계측할 수 있다.

[0130] 상술한 중합체 중에서도, 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서는, 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체, 및 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체의 규소 원자 함유 극성기에 의한 변성물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상이 바람직하다. 그 중에서도, 수소화 방향족 비닐 화합물-공

액 디엔 블록 공중합체의 규소 원자 함유 극성기에 의한 변성물이 특히 바람직하다.

[0131] 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체의 규소 원자 함유 극성기에 의한 변성물 중에서도, 규소 원자 함유 극성기로서 알콕시실릴기를 도입한 변성물이 바람직하다. 일반적으로, 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체 등의 반응 전 중합체에, 극성기로서 알콕시실릴기를 도입하는 것은, 실란 변성이라고 불리는 경우가 있다. 실란 변성시에는, 반응 전 중합체에 알콕시실릴기를 직접 결합시켜도 되고, 예를 들어 알킬렌기 등의 2가의 유기기를 통하여 결합시켜도 된다. 이하, 반응 전 중합체의 실란 변성에 의해 얻어진 중합체를 「실란 변성물」이라고도 한다.

[0132] 따라서, 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체의 규소 원자 함유 극성기에 의한 변성물로는, 수소화 방향족 비닐 화합물-공액 디엔 블록 공중합체의 실란 변성물이 바람직하다. 그 중에서도, 수소화 스티렌-부타디엔 블록 공중합체의 실란 변성물, 수소화 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체의 실란 변성물, 수소화 스티렌-이소프렌 블록 공중합체의 실란 변성물, 및 수소화 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체의 실란 변성물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 실란 변성물이 특히 바람직하다.

[0133] 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 20,000 이상, 보다 바람직하게는 30,000 이상, 더욱 바람직하게는 35,000 이상이고, 바람직하게는 200,000 이하, 보다 바람직하게는 100,000 이하, 더욱 바람직하게는 70,000 이하이다. 열가소성 엘라스토머의 중량 평균 분자량은, 테트라하이드로푸란을 용매로 한 겔·퍼미에이션·크로마토그래피에 의해, 폴리스티렌 환산의 값으로 측정할 수 있다. 또한, 열가소성 엘라스토머의 분자량 분포(Mw/Mn)는, 바람직하게는 4 이하, 보다 바람직하게는 3 이하, 더욱 바람직하게는 2 이하이고, 바람직하게는 1 이상이다. 열가소성 엘라스토머의 중량 평균 분자량 Mw 및 분자량 분포 Mw/Mn이 상기의 범위에 있는 경우, 고분자층(8)의 기계 강도 및 내열성을 향상시킬 수 있다.

[0134] 열가소성 엘라스토머의 유리 전이 온도는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 40℃ 이상, 보다 바람직하게는 70℃ 이상이고, 바람직하게는 200℃ 이하, 보다 바람직하게는 180℃ 이하, 더욱 바람직하게는 160℃ 이하이다. 또한, 열가소성 엘라스토머로서 블록 공중합체를 포함하는 것을 사용한 경우에는, 각각의 중합체 블록의 중량 비율을 바꾸어 유리 전이 온도를 조정함으로써, 고분자층(8)의 접착성과 가요성의 밸런스를 맞출 수 있다. 수지의 유리 전이 온도는 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여, 10℃/분으로 승온하여 측정할 수 있다.

[0135] 한편, 제2 도전층(7)은, 당해 제2 도전층(7)의 내부에 상술한 고분자층(8)을 구성하는 재료를 포함해도 된다. 또한, 발전층(6)은, 당해 발전층(6)의 내부에 상술한 고분자층(8)을 구성하는 재료를 포함해도 된다.

[0136] 상술한 광전 변환 소자(100)에 의하면, 홀 수송층으로서의 기능 및 집전 전극으로서의 기능을, 제2 도전층(7) 하나로 다할 수 있다. 또한, 광전 변환 소자(100)는, 발전층(6)과 제2 도전층(7) 사이에 버퍼층으로서의 고분자층(8)을 구비하고 있기 때문에, 우수한 구조적 안정성과 광전 변환 효율을 실현할 수 있다.

[0137] 한편, 본 발명의 광전 변환 소자는, 상술한 각 구성 부재의 순서가 유지된 적층체의 일체화물로, 제2 도전층이, 적어도 카본 나노 섬유체를 포함하는 다공질층으로 이루어지고, 발전층과 제2 도전층 사이에, 중량 평균 분자량이 20,000 이상 200,000 이하인 중합체로 이루어지는 고분자층을 구비하는 광전 변환 소자인 한, 본 발명에 의한 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 다른 층 등을 더 구비하고 있어도 된다. 또한, 본 발명의 광전 변환 소자는, 제2 도전층에서 집전된 전기를 광전 변환 소자의 외부로 취출하기 위하여, 1종류 이상의 다른 도전성 부재로 이루어지는 취출 전극을 구비해도 된다.

[0138] (광전 변환 소자의 제조 방법)

[0139] 전술한 실시형태의 광전 변환 소자(100)의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 광전 변환 소자(100)는, 고분자층(8)을 발전층(6)에 적층한 후, 제2 도전층(7)이 되는 다공질 자립 시트와 고분자층(8)의 적어도 일방의 접합면이 용매(이하, 용매 X라고도 한다.)를 유지한 상태에서, 다공질 자립 시트를 고분자층(8)에 적층하는 공정(이하, 공정 O라고도 한다.)을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 또한, 광전 변환 소자(100)는, 제2 도전층(7)이 되는 다공질 자립 시트와 발전층(6)의 적어도 일방의 접합면이, 고분자층(8)을 형성하기 위한 중합체를 용해한 용액(이하, 용액 Y라고도 한다.)을 유지한 상태에서, 다공질 자립 시트를 발전층(6)에 적층하는 공정(이하, 공정 P라고도 한다.)을 포함하는 방법에 의해 제조해도 된다. 어느 방법에 의한 경우에도, 용매 X 또는 용액 Y를 건조시키는 공정을 더 포함해도 된다. 한편, 상술한 「접합면」이란, 발전층(6)과 다공질 자립 시트가 대응하는 측의 면을 말한다. 이하, 광전 변환 소자(100)의 제조 방법에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0140] <투광성 기판(1)의 준비>

[0141] 광전 변환 소자(100)의 제조 방법에서는, 먼저, 투광성 기판(1)을 준비한다. 투광성 기판(1)의 종류로는, 「광전 변환 소자」의 항에서 거론한 것을 사용할 수 있다.

[0142] <투명 도전막(2)의 형성>

[0143] 다음으로, 투광성 기판(1) 상에 투명 도전막(2)을 형성한다. 투명 도전막(2)의 형성 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 스퍼터법, 증착법 등의 공지의 방법을 채용할 수 있다. 한편, 표면 상에 투명 도전막이 형성된 시판의 투광성 기판을 사용함으로써, 투명 도전막(2)의 형성을 생략해도 된다.

[0144] <제1 도전층(5)의 형성>

[0145] 추가로, 투명 도전막(2) 상에 제1 도전층(5)을 형성한다. 제1 도전층(5)은, 투명 도전막(2) 상에 베이스층(3)을 형성하고, 이어서 다공질 반도체층(4)을 형성함으로써 얻어진다.

[0146] 〔베이스층(3)의 형성〕

[0147] 베이스층(3)의 형성 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, n형 반도체를 형성하는 재료를 포함하는 용액을 투명 도전막(2)에 분사하고, 필요에 따라 가열함으로써 형성할 수 있다.

[0148] 여기서, 미립자의 분사 방법으로는, 예를 들어, 스프레이 열분해법, 에어로졸 디포지션법, 정전 스프레이법, 콜드 스프레이법 등을 들 수 있다.

[0149] 〔다공질 반도체층(4)의 형성〕

[0150] 다공질 반도체층(4)의 형성 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, n형 반도체의 전구체를 포함하는 용액을 베이스층(3) 상에 스핀 코트법 등에 의해 도포하고, 건조함으로써 형성할 수 있다.

[0151] 여기서, n형 반도체의 전구체로는, 예를 들어, 4염화티탄($TiCl_4$), 퍼옥소티탄산(PTA), 티탄에톡시드, 티탄이소프로폭시드(TTIP) 등의 티탄알콕시드; 아연알콕시드, 알콕시실란, 지르코늄알콕시드, 티탄디이소프로폭시드비스(아세틸아세토네이트) 등의 금속 알콕시드; 등을 들 수 있다.

[0152] 또한, n형 반도체의 전구체를 포함하는 용액에 사용되는 용매로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 에탄올 등의 알코올 용액을 사용할 수 있다.

[0153] 또한, 베이스층(3) 상에 도포한 용액을 건조할 때의 온도 및 시간은, 특별히 한정되지 않고, 사용하는 n형 전구체의 종류나 용매의 종류 등에 따라 적당히 조정하면 된다.

[0154] <발전층(6)의 형성>

[0155] 그리고 나서, 제1 도전층(5) 상에 발전층(6)을 형성한다. 발전층(6)의 형성 방법은, 진공 증착법이나 도포법 등이 있으나, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 페로브스카이트 화합물의 전구체를 포함하는 전구체 함유 용액을, 제1 도전층(5) 상에 도포하고, 소성함으로써 형성할 수 있다. 여기서, 페로브스카이트 화합물의 전구체로는, 예를 들어, 요오드화납(PbI_2), 요오드화메틸암모늄(CH_3NH_3I) 등을 들 수 있다. 또한, 전구체 함유 용액 중에 포함되는 용매로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드 등을 사용할 수 있다. 이들 용액을 도포한 후, 빈용매를 사용하여 페로브스카이트 화합물의 석출을 촉진시키는 것도 가능하다. 본 명세서에 있어서 빈용매란, 제작 공정에 있어서, 페로브스카이트 화합물이 실질적으로 변화하지 않는 용매를 말한다. 제작 공정에 있어서, 페로브스카이트 화합물이 목시 관찰에서 막의 혼탁 등 외관적인 변질이 보이지 않으면 실질적으로 변화하지 않는다고 할 수 있다.

[0156] 여기서, 전구체 함유 용액 중의 페로브스카이트 화합물의 전구체의 농도는, 페로브스카이트 화합물을 구성하는 재료의 용해도 등에 따라 적당하게 알맞은 농도로 하면 되며, 예를 들어, 0.5 M~1.5 M 정도로 할 수 있다.

[0157] 또한, 전구체 함유 용액을 제1 도전층(5) 상에 도포하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 스핀 코트법, 스프레이법, 바 코트법 등의 공지의 도포 방법을 채용할 수 있다.

[0158] <중합체의 제조예>

[0159] 본 발명에 있어서 사용하는 중합체의 예로서, 이하에 나타내는 제조예에 기초하여 합성된 것을 사용할 수 있다.

[0160] (P1-1. 수소화 블록 공중합체의 제조)

[0161] 방향족 비닐 화합물로서 스티렌을 사용하고, 사슬형 공액 디엔 화합물로서 이소프렌을 사용하여, 중합체 블록[B]의 양단에 중합체 블록[A]가 결합한 트리블록 구조를 갖는, 블록 공중합체의 수소화물(수소화 블록 공중합체)을, 이하의 순서에 의해 제조하였다.

[0162] 내부가 충분히 질소 치환된, 교반 장치를 구비한 반응기에, 탈수 시클로헥산 256 부, 탈수 스티렌 25.0 부, 및 n-디부틸에테르 0.615 부를 넣고, 60℃에서 교반하면서 n-부틸리튬(15% 시클로헥산 용액) 1.35 부를 첨가하여 중합을 개시시키고, 추가로, 교반하면서 60℃에서 60분 반응시켰다. 이 시점에서의 중합 전화율은 99.5%였다(중합 전화율은, 가스 크로마토그래피에 의해 측정하였다. 이하에서 동일.).

[0163] 다음으로, 탈수 이소프렌 50.0 부를 첨가하고, 동 온도에서 30분 교반을 계속하였다. 이 시점에서의 중합 전화율은 99%였다. 그 후, 추가로, 탈수 스티렌을 25.0 부 첨가하고, 동 온도에서 60분 교반하였다. 이 시점에서의 중합 전화율은 대략 100%였다. 이어서, 반응액에 이소프로필알코올 0.5 부를 첨가하여 반응을 정지시켜, 블록 공중합체를 포함하는 용액(i)을 얻었다. 얻어진 용액(i) 중의 블록 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 44,900, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03이었다(테트라하이드로푸란을 용매로 한 겔·퍼미에이션·크로마토그래피에 의해, 폴리스티렌 환산의 값으로 측정. 이하 동일).

[0164] 다음으로, 용액(i)을 교반 장치를 구비한 내압 반응기에 이송하고, 용액(i)에 수소화 촉매로서 실리카-알루미나 담지형 니켈 촉매(E22U, 니켈 담지량 60%; 닛키 화학 공업사 제조) 4.0 부 및 탈수 시클로헥산 350 부를 첨가하여 혼합하였다. 반응기 내부를 수소 가스로 치환하고, 추가로 용액을 교반하면서 수소를 공급하고, 온도 170℃, 압력 4.5 MPa로 6시간 수소화 반응을 행함으로써 블록 공중합체를 수소화하여, 블록 공중합체의 수소화물(ii)을 포함하는 용액(iii)을 얻었다. 용액(iii) 중의 수소화물(ii)의 중량 평균 분자량(Mw)은 45,100, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.04였다.

[0165] 수소화 반응의 종료 후, 용액(iii)을 여과하여 수소화 촉매를 제거하였다. 그 후, 여과된 용액(iii)에, 인계 산화 방지제인 6-〔3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로폭시〕-2,4,8,10-테트라키스-t-부틸디벤조〔d,f〕〔1.3.2〕디옥사포스페핀(스미토모 화학사 제조 「스밀라이저(등록상표) GP」. 이하, 「산화 방지제 A」라고 한다.) 0.1 부를 용해한 크실렌 용액 1.0 부를 첨가하여 용해시켜, 용액(iv)을 얻었다.

[0166] 이어서, 용액(iv)을, 제타 플러스(등록상표) 필터 30H(큐노사 제조, 공경 0.5 μm~1 μm)로 여과하고, 추가로 다른 금속 파이버제 필터(공경 0.4 μm, 니치다이사 제조)로 순차적으로 여과하여 미소한 고형분을 제거하였다. 여과된 용액(iv)으로부터, 원통형 농축 건조기(제품명 「콘트로」, 히타치 제작소사 제조)를 사용하여, 온도 260℃, 압력 0.001 MPa 이하로, 용매인 시클로헥산, 크실렌 및 그 밖의 휘발 성분을 제거하였다. 그리고, 상기의 농축 건조기에 직결한 다이로부터, 고형분을 용융 상태에서 스트랜드상으로 압출하여, 냉각하고, 펠리타이저로 커트하여, 블록 공중합체의 수소화물 및 산화 방지제 A를 함유하는, 펠릿(v) 85 부를 얻었다. 얻어진 펠릿(v) 중의 블록 공중합체의 수소화물(수소화 블록 공중합체)의 중량 평균 분자량(Mw)은 45,000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.08이었다. 또한, ^{1}H-NMR에 의해 측정한 수소화율은 99.9%였다.

[0167] (P1-2. 수소화 블록 공중합체의 실란 변성물의 제조)

[0168] 상기의 공정(P1-1)에서 얻어진 펠릿(v) 100 부에 대하여, 비닐트리메톡시실란 2.0 부 및 디-t-부틸퍼옥사이드 0.2 부를 첨가하여, 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을, 2축 압출기를 사용하여, 배럴 온도 210℃, 체류 시간 80초~90초로 혼련하였다. 혼련된 혼합물을 압출하고, 펠리타이저로 커트하여, 수소화 블록 공중합체의 실란 변성물의 펠릿(vi)을 얻었다. 이 펠릿(vi)으로부터 필름상의 시험편을 제작하고, 유리 전이 온도 Tg를 동적 점탄성 측정 장치의 tanδ 피크로 평가한 결과, 124℃였다. 또한 이 펠릿(vi)의 40℃ 이상 200℃ 이하에서의 tanδ의 피크값은 1.3이었다. 이 펠릿(vi)의, 23℃에서의 영률은 0.5 GPa이고, 인장 신장은 550%였다. 또한, 이 펠릿(vi)의 아베 굴절계에 의해 측정한 굴절률(n1)은 1.50이었다.

[0169] <제2 도전층(7)과 고분자층(8)의 형성>

[0170] <<공정 O>>

[0171] 공정 O에 의해 제2 도전층(7)과 고분자층(8)을 형성하는 경우, 발전층(6)을 형성 후, 발전층(6) 상에 고분자층(8)을 형성한다. 그리고 그 후에, 제2 도전층(7)이 되는 다공질 자립 시트와 고분자층(8)의 적어도 일방의 접합면이 용매 X를 유지한 상태에서, 다공질 자립 시트를 고분자층(8) 상에 적층한다. 이에 의해, 발전층(6)에

대하여, 다공질 자립 시트를 효율적으로 첩부할 수 있다.

[0172] 〔고분자층(8)의 형성〕

[0173] 고분자층(8)을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 고분자층(8)을 형성하기 위한 중합체를 용해한 용액 Y를 발전층(6)에 도포하고, 필요에 따라 건조함으로써 형성할 수 있다.

[0174] 중합체를 용해시키는 용매로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 클로로벤젠, 톨루엔, 아니솔 등의 빈용매를 들 수 있다. 중합체로는, 「고분자층」의 항에서 거론한 것 등을 사용할 수 있다. 용액 Y 중의 중합체의 농도는 도포량이나 도포법에 따라 담지되는 액량이 달라지기 때문에, 방법에 따라 적당히 선택할 수 있다.

[0175] 용액 Y를 발전층(6) 상에 도포하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 스핀 코트법, 스프레이법, 바 코트법 등의 공지의 도포 방법을 채용할 수 있다.

[0176] 〔제2 도전층(7)의 형성〕

[0177] 용매 X로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 클로로벤젠, 톨루엔, 아니솔 등의 빈용매를 들 수 있다. 이들 빈용매를 사용하면, 예를 들어 발전층(6)이 페로브스카이트 화합물로 이루어지는 페로브스카이트층인 경우, 용매 X가 고분자층(8)을 통하여 발전층(6)까지 침투하였다고 해도, 발전층(6)의 성능을 유지할 수 있다.

[0178] 다공질 자립 시트와 고분자층(8)의 적어도 일방의 접합면에 용매 X를 유지시키는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 용매 X를 다공질 자립 시트에 도포해도 되고, 용매 X를 고분자층(8)에 도포해도 되며, 용매 X를 다공질 자립 시트와 고분자층(8)의 양방에 도포해도 된다.

[0179] 특히, 용매 X가 함침된 다공질 자립 시트를 사용하면, 다공질 자립 시트와 고분자층(8)의 적어도 일방의 접합면에 있어서, 용매 X를 양호하게 유지할 수 있다.

[0180] 여기서, 용매 X가 함침된 다공질 자립 시트는, 예를 들어, 용매 X에 다공질 자립 시트를 침지 후, 끌어올림으로써 얻어진다. 그 때, 침지 시간은 특별히 한정되지 않고, 사용하는 용매의 종류 등에 따라 적당히 설정하면 된다. 또한 첩부용 지그 등에 설치한 다공질 자립 시트에 용매 X를 분무, 적하하는 방법 등, 실제로 제조 프로세스에 따라 적당히 선택할 수 있다.

[0181] <<공정 P>>

[0182] 공정 P에 의해 제2 도전층(7)과 고분자층(8)을 형성하는 경우, 제2 도전층(7)이 되는 다공질 자립 시트와 발전층(6)의 적어도 일방의 접합면이, 고분자층(8)을 형성하기 위한 중합체를 용해한 용액 Y를 유지한 상태에서, 다공질 자립 시트를 발전층(6)에 적층한다. 이에 의해, 발전층(6)에 대하여, 다공질 자립 시트를 효율적으로 첩부할 수 있다.

[0183] 용액 Y의 용매로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 클로로벤젠, 톨루엔, 아니솔 등의 빈용매를 들 수 있으나, 고분자층(8)을 형성하는 중합체를 소정량 용해할 수 있는 것이면 된다. 이들 빈용매를 사용하면, 예를 들어 발전층(6)이 페로브스카이트 화합물로 이루어지는 페로브스카이트층인 경우, 발전층(6)의 성능을 유지할 수 있다. 용액 Y 중의 중합체로는, 「고분자층」의 항에서 거론한 것을 사용할 수 있다. 용액 Y 중의 중합체의 농도는 도포량이나 도포법에 따라 담지되는 액량이 달라지기 때문에, 방법에 따라 적당히 선택할 수 있다.

[0184] 다공질 자립 시트와 발전층(6)의 적어도 일방의 접합면에 용액 Y를 유지시키는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 용액 Y를 다공질 자립 시트에 도포해도 되고, 용액 Y를 발전층(6)에 도포해도 되며, 용액 Y를 다공질 자립 시트와 발전층(6)의 양방에 도포해도 된다.

[0185] 용액 Y를 다공질 자립 시트에 도포하기 위한 구체적인 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 디핑법, 롤 코트법, 그라비아 코트법, 나이프 코트법, 에어 나이프 코트법, 롤 나이프 코트법, 다이 코트법, 스크린 인쇄법, 스프레이 코트법, 그라비아 오프셋법 등의 도포를 이용할 수 있다.

[0186] 특히, 용액 Y가 함침된 다공질 자립 시트를 사용하면, 다공질 자립 시트와 발전층(6)의 적어도 일방의 접합면에 있어서, 용액 Y를 양호하게 유지할 수 있다.

[0187] 여기서, 용액 Y가 함침된 다공질 자립 시트는, 예를 들어, 용액 Y에 다공질 자립 시트를 침지 후, 끌어올림으로써 얻어진다. 그 때, 침지 시간은 특별히 한정되지 않고, 사용하는 용매나 중합체의 종류 등에 따라 적당히 설정하면 된다.

[0188] 용액 Y를 발전층(6)에 도포하기 위한 구체적인 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 스핀 코트법, 스프레

이법, 바 코트법 등의 도포를 이용할 수 있다.

[0189] <건조>

[0190] 공정 O 또는 공정 P에 의해 제2 도전층(7)과 고분자층(8)을 형성한 후, 다공질 자립 시트를 건조시키는 건조 공정을 마련해도 된다. 다공질 자립 시트를 건조시키는 방법으로는, 공지의 건조 방법을 채용할 수 있다. 건조 방법으로는, 열풍 건조법, 진공 건조법, 열 롤 건조법, 적외선 조사법, 가열 프레스법 등을 들 수 있다. 건조 온도나 건조 시간은 용매 X 또는 용액 Y에 사용하는 용매나 도포한 액량 등에 따라 적당히 선택할 수 있다. 건조 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 실온 이상이 바람직하고, 80℃ 이상이 보다 바람직하며, 200℃ 이하가 바람직하고, 120℃ 이하가 보다 바람직하다. 건조 시간은, 특별히 한정되지 않지만, 1초 이상이 바람직하고, 10초 이상이 보다 바람직하며, 10분 이하가 바람직하고, 1분 이하가 보다 바람직하다.

[0191] 상기 중에서도 가열 프레스법을 이용하는 것이 바람직하다. 가열 프레스법에 의하면, 일체성이 우수한 광전 변환 소자(100)를 얻을 수 있다. 가열 프레스할 때의 압력은, 기재나 형성된 막에 영향을 미치지 않는 압력이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 0.01~0.5 MPa로 할 수 있다. 가열 프레스할 때의 가열 온도나 가열 시간은, 용매 X 또는 용액 Y에 사용하는 용매나 도포한 액량 등에 따라 적당히 선택할 수 있다. 또한, 가열 프레스할 때에는, 다공질 자립 시트에 포함되는 용매 성분의 제거를 촉진하기 위하여, 용매의 휘발 경로를 확보하는 형태로 프레스하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 용매의 휘발 경로를 확보하기 위하여, 예를 들어, 두툼한 와이프, 다공질 고무, 다공질 금속, 다공질 세라믹 등의 공극을 갖는 부재 등을 개재하여 가열 프레스하는 것이 바람직하다.

[0192] 상술한 제조 방법에 의하면, 구조적 안정성과 광전 변환 효율이 우수한 광전 변환 소자(100)를 용이하게 제조할 수 있다. 한편, 광전 변환 소자(100)의 제조 방법은, 상술한 방법에 한정되지 않고, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상술한 공정 이외의 다른 공정을 포함하고 있어도 된다.

[0193] **실시예**

[0194] 이하, 본 발명에 대하여 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0195] <페로브스카이트 태양 전지의 제작>

[0196] 이하의 순서에 의해, 광전 변환 소자로서의 페로브스카이트 태양 전지를 제조하였다.

[0197] (실시예 1)

[0198] 〔투명 도전막이 형성된 투광성 기판의 제작〕

[0199] 유리 기판의 표면에, 투명 도전막으로서의 불소 도프 주석(FTO)막이 제막된 도전성 유리 기판(Sigma-Aldrich사 제조)을 사용하고, 에칭 처리에 의해 FTO막의 일부를 제거하였다. 이에 의해, 투명 도전막이 형성된 투광성 기판(이하, 「투명 도전막 형성 투광성 기판」이라고 한다.)을 얻었다.

[0200] 〔제1 도전층의 형성〕

[0201] 투명 도전막 형성 투광성 기판의 FTO막의 표면에, 티탄디이소프로폭시드비스(아세틸아세토네이트)를 이소프로판올에 용해하여 이루어지는 용액(Sigma-Aldrich사 제조)을 스프레이 열분해법에 의해 분사하였다. 이에 의해, FTO막 상에, 이산화티탄으로 이루어지는 베이스층(두께 30 nm)을 형성하였다. 다음으로, 산화티탄 페이스트(Sigma-Aldrich사 제조)를 에탄올로 희석한 용액을 조제하고, 얻어진 용액을 베이스층의 표면에 스핀 코트법에 의해 도포하고, 온도 450℃에서 30분간 열처리함으로써, 이산화티탄(TiO_2)으로 이루어지는 다공질 반도체층(두께 120 nm)을 형성하여, 제1 도전층을 얻었다.

[0202] 〔발전층의 형성〕

[0203] 페로브스카이트 화합물의 전구체를 포함하는 용액(1)으로서, 농도 1.0 M의 요오드화납(PbI_2) 및 농도 1.0 M의 요오드화메틸암모늄(CH_3NH_3I)을 포함하는 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 용액을 조제하였다. 얻어진 용액(1)을, 클로로벤젠을 적하하면서 스핀 코트법에 의해 제1 도전층의 표면에 도포하고, 이어서, 온도 100℃에서 10분간 소성함으로써, 발전층으로서의 페로브스카이트층(두께 450 nm)을 형성하였다.

[0204] 〔고분자층의 형성〕

[0205] 형성한 페로브스카이트층 상에, 전술한 제조예에 기초하여 합성한 중합체 10 mg을 클로로벤젠 1 ml에 용해한 용액을 스핀 코트하고, 80℃의 핫 플레이트 상에서 건조함으로써 고분자층을 형성하였다. 그 결과, 투명 도전막 형성 투광성 기판/제1 도전층/발전층(페로브스카이트층)/고분자층을 순서대로 구비하여 이루어지는 프레스 전 적층체를 얻었다.

[0206] 〔다공질 자립 시트의 제작〕

[0207] 이하의 순서에 따라, 단층 CNT를 포함하는 다공질 자립 시트를 제작하였다.

[0208] 분산제를 포함하는 용매로서의 디옥시콜산나트륨(DOC) 2 질량% 수용액 500 mL에, 단층 CNT를 포함하는 섬유상 탄소 나노 구조체로서 단층 CNT(닛폰 제온사 제조, 제품명 「ZEONANO SG101」, 평균 직경: 3.5 nm, G/D비: 2.1, 미개구 처리로 t-플롯은 위로 볼록)를 1.0 g 첨가하여, 분산제로서 DOC를 함유하는 조분산액을 얻었다. 이 조분산액을, 분산시에 배압을 부하하는 다단 압력 제어 장치(다단 강압기)를 갖는 고압 호모게나이저(주식회사 비류 제조, 제품명 「BERYU SYSTEM PRO」)에 충전하고, 100 MPa의 압력으로 조분산액의 분산 처리를 행하였다. 구체적으로는, 배압을 부하하면서, 조분산액에 전단력을 부여하여 단층 CNT를 포함하는 섬유상 탄소 나노 구조체를 분산시켜, 단층 CNT를 포함하는 섬유상 탄소 나노 구조체 분산액을 얻었다. 한편, 분산 처리는, 고압 호모게나이저로부터 유출된 분산액을 다시 고압 호모게나이저에 반송하면서, 10분간 실시하였다.

[0209] 200 mL의 비커에, 제작한 단층 CNT를 포함하는 섬유상 탄소 나노 구조체 분산액을 50 g 첨가하고, 증류수를 50 g 첨가하여 2배로 희석한 것을 제작하고, 멤브레인 필터를 구비한 감압 여과 장치를 사용하여 0.09 MPa의 조건하에서 여과를 실시하였다. 여과 종료 후, 이소프로필알코올 및 물의 각각을 감압 여과 장치에 통과시킴으로써, 멤브레인 필터 상에 형성된 탄소막을 세정하고, 그 후 15분간 공기를 통과시켰다. 이어서, 제작한 탄소막/멤브레인 필터를 에탄올에 침지하고, 탄소막을 멤브레인 필터로부터 박리함으로써, 탄소막(A)을 얻었다.

[0210] 얻어진 탄소막(A)은, 멤브레인 필터와 동등한 크기이며 우수한 성막성을 갖고, 또한, 필터로부터 박리해도 막의 상태를 유지하고 있어, 우수한 자립성을 갖고 있었다. 얻어진 탄소막(A)의 막 밀도를 측정한 결과, 밀도는 0.85 g/cm^{3}였다. 이들의 결과로부터, 탄소막(A)은, 다공질 자립 시트(A)인 것을 알 수 있었다.

[0211] 〔제2 도전층의 형성〕

[0212] 다공질 자립 시트(A)를 클로로벤젠에 10초간 침지 후, 클로로벤젠으로부터 다공질 자립 시트(A)를 끌어올려, 클로로벤젠을 함침시킨 다공질 자립 시트(1)를 얻었다. 온도 80℃의 핫 플레이트 상에서 가열한 프레스 전 적층체에 다공질 자립 시트(1)를 적층하고, 얻어진 적층체를 다공질 자립 시트(1)측으로부터 0.05 MPa의 압력으로 와이프를 개재하여 가열 프레스하면서 건조함으로써, 페로브스카이트 태양 전지를 얻었다.

[0213] (실시예 2)

[0214] 발전층 상에 고분자층을 미리 형성하지 않고, 전술한 제조예에 기초하여 합성한 중합체 10 mg을 클로로벤젠 1 ml에 용해한 용액에 다공질 자립 시트(A)를 20초간 침지 후, 용액으로부터 다공질 자립 시트(A)를 끌어올려, 온도 80℃의 핫 플레이트 상에서 가열한 프레스 전 적층체에 다공질 자립 시트(1)를 적층하고, 얻어진 적층체를 다공질 자립 시트(1)측으로부터 0.05 MPa의 압력으로 와이프를 개재하여 가열 프레스하면서 건조하는 것 이외에는, 실시예 1에 준하여 페로브스카이트 태양 전지를 제작하였다.

[0215] (비교예 1)

[0216] 고분자층을 형성하지 않고 페로브스카이트층 상에 직접, 다공질 자립 시트(A)를 배치한 것 이외에는, 실시예 1에 준하여 페로브스카이트 태양 전지를 제작하였다.

[0217] (실시예 3)

[0218] 형성한 페로브스카이트층 상에, 페로브스카이트층의 표면 처리로서 Li염 처리를 행하고 나서 고분자층을 형성한 것 이외에는, 실시예 1에 준하여 페로브스카이트 태양 전지를 제작하였다.

[0219] (비교예 2)

[0220] 고분자층을 형성하지 않고 페로브스카이트층 상에 직접, 다공질 자립 시트(A)를 배치한 것 이외에는, 실시예 2에 준하여 페로브스카이트 태양 전지를 제작하였다.

[0221] (실시예 4)

[0222] 분산제를 사용하지 않고 다공질 자립 시트를 제작한 것 이외에는, 실시예 1에 준하여 페로브스카이트 태양 전지를 제작하였다.

[0223] (비교예 3)

[0224] 고분자층을 형성하지 않고 페로브스카이트층 상에 직접, 다공질 자립 시트(A)를 배치한 것 이외에는, 실시예 3에 준하여 페로브스카이트 태양 전지를 제작하였다.

[0225] (실시예 5)

[0226] 형성한 페로브스카이트층 상에, 페로브스카이트층의 표면 처리로서 Li염 처리를 행하고 나서 고분자층을 형성한 것 이외에는, 실시예 3에 준하여 페로브스카이트 태양 전지를 제작하였다.

[0227] (비교예 4)

[0228] 고분자층을 형성하지 않고 페로브스카이트층 상에 직접, 다공질 자립 시트(A)를 배치한 것 이외에는, 실시예 4에 준하여 페로브스카이트 태양 전지를 제작하였다.

[0229] <구조적 안정성의 평가>

[0230] 얻어진 페로브스카이트 태양 전지의 제작 직후와 소정 기간 후에서의 제2 도전층의 박리의 발생 유무를 조사한 결과를 표 1, 표 2에 나타낸다.

표 1

	페로브스카이트층의 표면 처리	고분자층의 유무	다공질 자립 시트에서의 분산제의 사용 유무	제작 직후에서의 박리의 유무	85일 후에서의 박리의 유무
실시예 1	무	유	유	무	무
실시예 2	무	유	유	무	무
비교예 1	무	무	유	무	4/10 박리
실시예 3	Li염 처리	유	유	무	무
비교예 2	Li염 처리	무	유	10/10 박리	-

[0231]

표 2

	페로브스카이트층의 표면 처리	고분자층의 유무	다공질 자립 시트에서의 분산제의 사용 유무	제작 직후에서의 박리의 유무	60일 후에서의 박리의 유무
실시예 4	무	유	무	무	무
비교예 3	무	무	무	무	3/10 박리
실시예 5	Li염 처리	유	무	무	무
비교예 4	Li염 처리	무	무	무	4/10 박리

[0232]

[0233] 표 1~2에 나타내는 결과로부터, 실시예 1~4의 방법에 의하면, 구조적 안정성이 우수한 페로브스카이트 태양 전지를 제조할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0234] 산업상 이용가능성

[0235] 본 발명에 의하면, 구조적 안정성이 우수한 광전 변환 소자를 제공할 수 있다.

부호의 설명

[0236] 1 투광성 기판

2 투명 도전막

3 베이스층

4 다공질 반도체층

5 제1 도전층

6 발전층

7 제2 도전층

8 고분자층

100 광전 변환 소자

도면

도면1

