

(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
2015年2月5日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/016201 A1

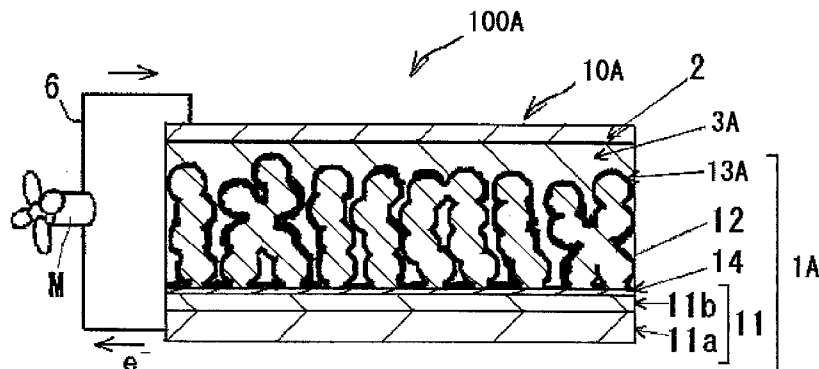
- (51) 国際特許分類:
H01L 51/44 (2006.01) H01M 14/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069892
- (22) 国際出願日: 2014年7月29日(29.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-159475 2013年7月31日(31.07.2013) JP
特願 2014-140944 2014年7月8日(08.07.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 谷 征夫(TANI Yukio); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 寛敬(SATO Hirotaka); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 小林 克(KOBAYASHI Katsumi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟6F Kanagawa (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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, PRODUCTION METHOD FOR PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 光電変換素子、光電変換素子の製造方法および太陽電池



(57) Abstract: This photoelectric conversion element has: a first electrode having a porous layer arranged on an electrically conductive support, and a photosensitive layer containing a light absorbing agent, situated on the porous layer; a second electrode facing the first electrode; and a positive hole transport layer arranged between the first electrode and the second electrode. The light absorbing agent includes two types of light absorbing agents I and II. The light absorbing agent I is at least one type of compound of perovskite type crystal structure having a cation of a Group 1 element or a cationic organic group A, a cation of a metal atom M that is not a Group 1 element, and an anion of an anionic atom X. The light absorbing agent II is at least one type of agent selected from metal complex dyes and organic dyes. The solar cell is provided with this photoelectric conversion element.

(57) 要約: 光電変換素子は、導電性支持体上に設けられた多孔質層、および光吸収剤を含む感光層を多孔質層上に有する第一電極と、第一電極に対向する第二電極と、第一電極と第二電極の間に設けられた正孔輸送層とを有し、光吸収剤が少なくとも光吸収剤IおよびIIの2種を含み、光吸収剤Iが周期表第一族元素もしくはカチオン性有機基Aのカチオン、周期表第一族元素以外の金属原子Mのカチオンおよびアニオン性原子Xのアニオンを有するペロブスカイト型結晶構造を持つ化合物の少なくとも1種であり、光吸収剤IIが金属錯体色素および有機色素から選択される少なくとも1種である。太陽電池は、この光電変換素子を備える。



WO 2015/016201 A1

明 細 書

発明の名称：

光電変換素子、光電変換素子の製造方法および太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、光電変換素子の製造方法および太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子は、各種の光センサー、複写機、太陽電池等に用いられている。太陽電池は、非枯渇性の太陽エネルギーを利用するものとして、その本格的な実用化が期待されている。この中でも、増感剤として有機色素または R u ビピリジル錯体等を用いた色素増感太陽電池は、研究開発が盛んに進められ、光電変換効率が 1 1 % 程度に到達している。

[0003] その一方で、近年、ペロブスカイト型結晶構造を有する化合物として金属ハロゲン化物を用いた太陽電池が、比較的高い変換効率を達成できるとの研究結果が報告され（非特許文献 1 および 2 参照）、また特許出願され（特許文献 1 参照）、注目を集めている。

特許文献 1 には、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ （M は P b または S n を表し、X はハロゲン原子を表す。）で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する化合物および半導体微粒子層を含む光吸収層と電解液からなる電解質層とを備えた太陽電池が、記載されている。また、非特許文献 1 には、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ （X は臭素原子またはヨウ素原子を表す。）のペロブスカイト型結晶構造を有する化合物をナノサイズ微粒子として吸着させた TiO_2 膜と電解質溶液とを有する太陽電池が、記載されている。上記非特許文献 2 には、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ のペロブスカイト型結晶構造を有する化合物と正孔輸送材料とを用いた太陽電池が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：韓国登録特許第10-1172374号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (17), 6050-6051

非特許文献2：Science, 338, 643 (2012)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述のように、金属ハロゲン化物のペロブスカイト型結晶構造を有する化合物を用いた光電変換素子および太陽電池は、光電変換効率の向上に一定の成果が得られている。

一方、インジウム（In）、ガリウム（Ga）およびヒ素（As）からなるInGaAs化合物を用いた太陽電池では、光電変換効率36%弱、インジウム、ガリウムおよびリン（P）からなるInGaP、ガリウムおよびヒ素からなるGaAs、または、InGaAsの集光型化合物を用いた接合セル（太陽電池）では、光電変換効率43%強を、それぞれ、達成している。しかしながら、これらの化合物はコスト的に高く、汎用的な目的で使用できないのが現状である。

このため、低コストで製造できる可能性の高い金属ハロゲン化物などのペロブスカイト型結晶構造を持つ化合物を用いた光電変換素子および太陽電池に着目した。

本発明者らの研究では、金属ハロゲン化物のペロブスカイト型結晶構造を持つ化合物を用いた光電変換素子、太陽電池の光電変換効率を向上させるには、各波長におけるIPCE（incident photon to current conversion efficiency；光電変換効率、量子収率もしくは感度）をさらに高めることが重要であることを見出した。

[0007] したがって、本発明は、各波長におけるIPCEが高い光電変換素子、これを備えた太陽電池、ならびに光電変換素子の製造方法を提供することを課

題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、ペロブスカイト型結晶構造を持つ化合物（ペロブスカイト化合物またはペロブスカイト型光吸収剤ともいう）を用いた太陽電池（ペロブスカイト増感太陽電池ともいう）について種々検討を進めた。ペロブスカイト型光吸収剤は、例えば、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ （Xはハロゲン原子を表す）では、結晶構造の1つとして次のような構造を有する。すなわち、 Pb^{2+} の中心金属にX⁻が八面体構造で配置し、この八面体を、各4つの頂点に CH_3NH_3^+ の窒素原子からなる立方体構造の中に組み込み、八面体の各頂点に存在する各X⁻が、この立方体の各平面の中心に配置する構造である。この構造の立方体の6つの面の各々において、平面を形成する4つの窒素原子を共有してこの単位構造が繰り返される。

また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ のような高温超伝導体では、ペロブスカイト型結晶構造における2次元の上記単位構造の並びも重要であることが知られている。

このため、ペロブスカイト型光吸収剤においては、結晶構造をできるだけ一定の秩序で規則正しく配置できるかが電荷移動に重要であると思われる。

[0009] しかしながら、本発明者らの研究では、各種素材との組み合わせにおいて、このペロブスカイト型結晶構造の少なくとも2次元の単位構造の規則正しい配置を部分的に崩すと思われたにもかかわらず、ペロブスカイト型光吸収剤とを金属錯体色素または有機色素とを併用すると、IPCEが大きく向上することを見出した。

本発明は、これらの知見に基づいて完成された。

[0010] すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

<1>導電性支持体と、該導電性支持体上に設けられた多孔質層と、該多孔質層上に設けられた光吸収剤を含む感光層と、を有する第一電極と、第一電極に対向する第二電極と、第一電極と第二電極の間に設けられた正孔輸送層とを有する光電変換素子であって、

光吸収剤が少なくとも光吸収剤ⅠおよびⅡの２種を含み、光吸収剤Ⅰが周期表第一族元素もしくはカチオン性有機基 A のカチオン、前記周期表第一族元素以外の金属原子 M のカチオンおよびアニオン性原子 X のアニオンを有するペロブスカイト型結晶構造を持つ化合物の少なくとも１種であり、光吸収剤Ⅱが金属錯体色素および有機色素から選択される少なくとも１種である光電変換素子。

<2> 光吸収剤Ⅱが、Ru 金属錯体色素、フタロシアニン色素およびシアニン色素から選択される少なくとも１種である<1>に記載の光電変換素子。

<3> 光吸収剤Ⅱが、Ru 金属錯体色素を含む<1>または<2>に記載の光電変換素子。

<4> 光吸収剤Ⅱが、ビピリジンまたはターピリジン骨格の配位子が配位した Ru 金属錯体色素を含む<1>～<3>のいずれか１つに記載の光電変換素子。

<5> 光吸収剤Ⅱが、分子内にアミノ基を有する Ru 金属錯体色素である<1>～<4>のいずれか１つに記載の光電変換素子。

<6> 感光層が、

(a-1) 光吸収剤ⅠおよびⅡの少なくとも１種ずつを含む単層の感光層であるか、

(a-2) 光吸収剤ⅠおよびⅡのいずれか一方を含む第１感光層と、光吸収剤ⅠおよびⅡの他方を含む第２感光層と、を備える複層の感光層であるか、または、

(b) 光吸収剤ⅠおよびⅡのいずれか一方を含む第１感光層と、正孔輸送材料を含む中間層と、光吸収剤ⅠおよびⅡの他方を含む第２感光層と、をこの順で備え、多孔質層の表面に設けられる複層の感光層である<1>～<5>のいずれか１つに記載の光電変換素子。

<7> 感光層が、

(a i) 光吸収剤ⅠおよびⅡの少なくとも１種ずつを含み、多孔質層の表

面に設けられる単層の感光層であるか、または、

(a i i) 光吸収剤 I および I' のいずれか一方を含む第 1 感光層と、光吸収剤 I および I' の他方を含む第 2 感光層とをこの順で備え、多孔質層の表面に設けられる複層の感光層である<1>~<6>のいずれか 1 つに記載の光電変換素子。

<8>感光層が、多孔質層の表面に、(a i) 光吸収剤 I および I' を含有する光吸収剤溶液を塗布してなる感光層、(a i i) 光吸収剤 I および I' のいずれか一方を含有する光吸収剤溶液を塗布後、他方の光吸収剤を含有する光吸収剤溶液を塗布してなる感光層、または、(b) 光吸収剤 I および I' のいずれか一方を含有する光吸収剤溶液を塗布後、正孔輸送材料を含む中間層を設け、さらに光吸収剤 I および I' の他方を含有する光吸収剤溶液を塗布してなる感光層、である<1>~<7>のいずれか 1 つに記載の光電変換素子。

<9>ペロブスカイト型結晶構造を持つ化合物が、下記式 (I) で表される化合物である<1>~<8>のいずれか 1 つに記載の光電変換素子。

[0011] 式 (I) : $A_a M_m X_x$

式中、A は周期表第一族元素またはカチオン性有機基を表す。M は前記周期表第一族元素以外の金属原子を表す。X はアニオン性原子を表す。a は 1 または 2 を表し、m は 1 を表し、a、m および x は $a + 2m = x$ を満たす。

[0012] <10>ペロブスカイト型結晶構造を持つ化合物が、下記式 (I-1) で表される化合物を含む<1>~<9>のいずれか 1 つに記載の光電変換素子。

[0013] 式 (I-1) : AMX_3

式中、A は周期表第一族元素またはカチオン性有機基を表す。M は前記周期表第一族元素以外の金属原子を表す。X はアニオン性原子を表す。

[0014] <11>ペロブスカイト型結晶構造を持つ化合物が、下記式 (I-2) で表される化合物を含む<1>~<10>のいずれか 1 つに記載の光電変換素子。

[0015] 式 (I-2) : A_2MX_4

式中、Aは周期表第一族元素またはカチオン性有機基を表す。Mは前記周期表第一族元素以外の金属原子を表す。Xはアニオン性原子を表す。

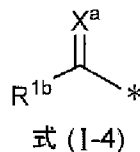
[0016] <12>Aが、下記式(1-3)で表されるカチオン性有機基である<1>~<11>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[0017] 式(1-3) : $R^{1a}-NH_3$

式中、 R^{1a} は置換基を表す。

<13> R^{1a} が、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基または下記式(1-4)で表される基である<12>に記載の光電変換素子。

[0018] [化1]



[0019] 式中、 X^a は NR^{1c} 、酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{1b} および R^{1c} は各々独立に水素原子または置換基を表す。 $*$ は式(1-3)のN原子との結合位置を表す。

[0020] <14>Xが、ハロゲン原子である<1>~<13>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

<15>Mが、Pb原子およびSn原子の少なくとも1種である<1>~<14>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

<16>上記<1>~<15>のいずれか1つに記載の光電変換素子を備えた太陽電池。

<17>上記<1>~<15>のいずれか1つに記載の光電変換素子の製造方法であって、感光層を、多孔質層の表面に、(a i) 光吸収剤 I および I を含有する光吸収剤溶液を塗布して成膜する、(a i i) 光吸収剤 I および I のいずれか一方を含有する光吸収剤溶液を塗布後、他方の光吸収剤を含有する光吸収剤溶液を塗布して成膜する、または (b) 光吸収剤 I および I のいずれか一方を含有する光吸収剤溶液を塗布後、正孔輸送材料からな

る中間層を設け、さらに光吸収剤ⅠおよびⅠⅠの他方を含有する光吸収剤溶液を塗布して成膜する、光電変換素子の製造方法。

[0021] 本明細書において、上記各式、特に式（Ⅰ－３）、式（Ⅰ－４）および式（ $A^{a,m}$ ）は、ペロブスカイト型結晶構造を持つ化合物の化学構造の理解のために、一部を示性式として表記することもある。これに伴い、各式において、部分構造を基、置換基または原子等と称するが、本明細書において、これらは、上記式で表される（置換）基を構成する元素団、または元素を意味する。

[0022] 本明細書において、化合物（錯体、色素を含む）の表示については、化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、目的の効果を奏する範囲で、構造の一部を変化させたものを含む意味である。さらに、置換または無置換を明記していない化合物については、所望の効果を奏する範囲で、任意の置換基を有する化合物を含む意味である。このことは、置換基および連結基等（以下、置換基等という）についても同様である。

[0023] 本明細書において、特定の符号で表示された置換基等が複数あるとき、または複数の置換基等を同時に規定するときには、特段の断りがない限り、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。また、複数の置換基等が近接するとき（特に、隣接するとき）には、特段の断りがない限り、それらが互いに連結して環を形成してもよい。また、環、例えば脂環、芳香族環、ヘテロ環はさらに縮環して縮合環を形成していてもよい。

[0024] また、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

発明の効果

[0025] 本発明により、各波長におけるⅠPCEが高い光電変換素子、これを備えた太陽電池、ならびに光電変換素子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の光電変換素子の好ましい態様について模式的に示した断面図で

ある。

[図2]本発明の光電変換素子の厚い感光層を有する好ましい態様について模式的に示した断面図である。

[図3]本発明の光電変換素子における感光層の好ましい態様について多孔質層を拡大して模式的に示した断面図である。

[図4]ペロブスカイト化合物の結晶構造を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0027] <<光電変換素子>>

本発明の光電変換素子は、導電性支持体と、多孔質層と、感光層と、を有する第一電極と、第一電極に対向する第二電極と、第一電極と第二電極の間に設けられた正孔輸送層とを有する。多孔質層、感光層、正孔輸送層および第二電極はこの順で導電性支持体上に設けられることが好ましい。

[0028] 感光層は、多孔質層上に形成される。

本発明において、感光層を多孔質層上に有する態様としては、例えば、感光層が、多孔質層上に薄い膜状等に設けられる態様（図1参照）、多孔質層上に厚く設けられる態様（図2参照）が挙げられる。感光層は、多孔質層上に線状（例えば、網掛け状）または分散状（例えば、斑点状）に設けられてもよいが、好ましくは膜状（多孔質層表面全体を被覆した状態）に設けられる。

また、本発明において、感光層13は、単層であっても2層以上の複層であってもよい。感光層13が複層の場合、互いに異なる光吸収剤からなる層の積層であってもよく、また、感光層と感光層の間に正孔輸送材料を含む中間層を有していてもよい。

本発明においては、感光層は多孔質層の表面に設けられることが好ましい。

[0029] 感光層は、少なくとも2種の光吸収剤IおよびIIを含む。本発明において、光吸収剤IおよびIIの一方が少なくとも1種のペロブスカイト化合物であり、他方が金属錯体色素および有機色素から選択される少なくとも1種

である。

[0030] 本発明において、感光層は、光吸収剤ⅠおよびⅡを含有していればよく、光吸収剤を含む態様は、特に限定されない。感光層が光吸収剤を含む態様は、好ましくは、下記（a）および（b）の両態様を、包含する。

（a）感光層が、多孔質層上に光吸収剤Ⅰおよび光吸収剤Ⅱそれぞれの少なくとも１種ずつを含む態様

（b）感光層が、光吸収剤ⅠおよびⅡのいずれか一方を含む層と、正孔輸送材料を含む中間層と、光吸収剤ⅠおよびⅡの他方を含む層と、をこの順で多孔質層の表面に（すなわち、多孔質層上に、他の層を介することなく直接。以下同じ。）有する態様

[0031] また、上記（a）の態様は、さらに下記（a i）～（a i i - 2）の３態様を包含する。

（a i）感光層が、光吸収剤ⅠおよびⅡそれぞれの少なくとも１種ずつを含み、光吸収剤ⅠおよびⅡがともに多孔質層の表面に接している態様（この態様においては、光吸収剤ⅠおよびⅡが多孔質層の表面上で混在している）

好ましくは、図３（a）に示すように、多孔質層１２の表面に設けられ、光吸収剤ⅠおよびⅡを含む１層の感光層１３aが挙げられる。

（a i i - 1）感光層が、光吸収剤Ⅰを少なくとも１種含む層（第１感光層）と、光吸収剤Ⅱを少なくとも１種含む層（第２感光層）とを、この順で、多孔質層の表面に積層される態様

好ましくは、図３（b）に示すように、多孔質層１２の表面に設けられた光吸収剤Ⅰを含む第１感光層１３b１と、第１感光層１３b１の表面に積層され、光吸収剤Ⅱを含む第Ⅱ感光層１３b２とを有する感光層１３bが挙げられる。

（a i i - 2）感光層が、光吸収剤Ⅱを少なくとも１種含む層（第１感光層）と、光吸収剤Ⅰを少なくとも１種含む層（第２感光層）とを、この順で、多孔質層の表面に積層される態様

好ましくは、図3(c)に示すように、多孔質層12の表面に設けられた光吸収剤11を含む第1感光層13c1と、第1感光層13c1の表面に積層され、光吸収剤11を含む第2感光層13c2とを有する感光層13cが挙げられる。

[0032] また、上記(b)の態様は、下記(bi)および(bii)の2態様を包含する。

(bi) 感光層が、光吸収剤11を少なくとも1種含む層(第1感光層)と、正孔輸送材料を含む中間層と、光吸収剤11を少なくとも1種含む層(第2感光層)を、多孔質層の表面に、この順で有する態様

好ましくは、図3(d)に示すように、多孔質層12の表面に設けられ、光吸収剤11を含む第1感光層13d1と、第1感光層13d1の表面に設けられた中間層13sと、中間層13sの表面に設けられた、光吸収剤11を含む第2感光層13d2を有する感光層13dが挙げられる。

(bii) 感光層が、光吸収剤11を少なくとも1種含む層(第1感光層)と、正孔輸送材料を含む中間層と、光吸収剤11を少なくとも1種含む層(第2感光層)を、多孔質層の表面に、この順で有する態様

好ましくは、図3(e)に示すように、多孔質層12の表面に設けられ、光吸収剤11を含む第1感光層13e1と、第1感光層13e1の表面に設けられた中間層13sと、中間層13sの表面に設けられた、光吸収剤11を含む第2感光層13e2を有する感光層13eが挙げられる。

[0033] 上記態様(b)において、中間層は、正孔輸送材料を含む層であり、好ましくは正孔輸送材料で形成される層である。中間層は、後述する正孔輸送層3と同じ機能を果たす層である。中間層は実質的に透明であることが好ましい。中間層に含まれる正孔輸送材料は、正孔輸送層3と同じであり、好ましい範囲も同じである。

[0034] また、本発明において、感光層は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、上記各態様(a)および(b)、さらには膜状、線状または分散状の態様を、適宜組み合わせて形成される感光層を包含する。

[0035] 本発明の光電変換素子は、本発明で規定する構成以外の構成は特に限定されず、光電変換素子および太陽電池に関する公知の構成を採用できる。本発明の光電変換素子を構成する各層は、目的に応じて設計され、例えば、単層に形成されても、複層に形成されてもよい。

[0036] 以下、本発明の光電変換素子の好ましい態様について説明する。

図1および図2において、同じ符号は同じ構成要素（部材）を意味する。

なお、図1および図2は、多孔質層を形成する微粒子の大きさを強調して示してある。これら微粒子は、好ましくは、導電性支持体に対して水平方向および垂直方向に詰まり（堆積または密着して）、多孔質構造を形成している。

[0037] 本明細書において、単に「光電変換素子10」という場合は、特に断らない限り、光電変換素子10Aおよび10Bを意味する。このことは、「システム100」、「第一電極1」、「感光層13」および「正孔輸送層3」についても同様である。

[0038] 本発明の光電変換素子の好ましい態様として、例えば、図1に示す光電変換素子10Aが挙げられる。図1に示されるシステム100Aは、光電変換素子10Aを外部回路6で動作手段M（例えば電動モーター）に仕事をさせる電池用途に応用したシステムである。

この光電変換素子10Aは、第一電極1Aと第二電極2と正孔輸送層3Aとを有している。第一電極1Aは、支持体11aおよび透明電極11bからなる導電性支持体11と、多孔質層12と、少なくとも2種の光吸収剤を含有する感光層13Aとを有している。また、好ましくは透明電極11b上にブロッキング層14を有し、ブロッキング層14上に多孔質層12が形成される。

[0039] 図2に示す光電変換素子10Bは、図1に示す光電変換素子10Aの感光層13Aを厚く設けた好ましい態様を模式的に示したものである。この光電変換素子10Bにおいて、正孔輸送層3Bは薄く設けられている。光電変換素子10Bは、図1で示した光電変換素子10Aに対して感光層13Bおよ

び正孔輸送層 3 B の膜厚の点で異なるが、これらの点以外は光電変換素子 1 0 A と同様に構成されている。

[0040] 本発明において、光電変換素子 1 0 を応用したシステム 1 0 0 は、以下のようにして、太陽電池として、機能する。

すなわち、光電変換素子 1 0 において、導電性支持体 1 1 または第二電極 2 を透過して感光層 1 3 に入射した光は光吸収剤を励起する。励起された光吸収剤はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が感光層 1 3 から導電性支持体 1 1 に到達する。このとき、エネルギーの高い電子を放出した光吸収剤は酸化体となっている。導電性支持体 1 1 に到達した電子が外部回路 6 で仕事をしながら第二電極 2、次いで正孔輸送層 3 を経由して、感光層 1 3 に戻る。感光層 1 3 に戻った電子により光吸収剤が還元される。上記光吸収剤の励起および電子移動を繰り返すことにより、システム 1 0 0 が太陽電池として機能する。

[0041] 感光層 1 3 から導電性支持体 1 1 への電子の流れは、多孔質層 1 2 の有無およびその種類および光吸収剤の種類等により、異なる。

光吸収剤 I においては、ペロブスカイト化合物間を電子が移動する電子伝導が起こる。したがって、多孔質層 1 2 を設ける場合、多孔質層 1 2 は従来の半導体以外に絶縁体で形成することができる。多孔質層 1 2 が半導体で形成される場合、多孔質層 1 2 の半導体微粒子内部や半導体微粒子間を電子が移動する電子伝導も起こる。多孔質層 1 2 が絶縁体で形成される場合、多孔質層 1 2 において電子伝導は起こらない。

一方、光吸収剤 II においては、金属錯体色素または有機色素の間を電子が移動する場合もあるが、通常、多孔質層 1 2 の半導体微粒子内部や半導体微粒子間を電子が移動する電子伝導が起こる。したがって、金属錯体色素または有機色素を単独で用いる場合は、多孔質層 1 2 を導体または半導体で設ける必要がある。しかし、光吸収剤 II を光吸収剤 I と併用する本発明においては、多孔質層 1 2 を必ずしも導体または半導体で設ける必要はない。

[0042] このように、本発明においては、多孔質層 1 2 を導体または半導体で形成

することができ、また、絶縁体で形成することもできる。多孔質層 12 を絶縁体で形成する場合、酸化アルミニウム (Al_2O_3 ; アルミナ) の微粒子を用いると、比較的高い起電力 (V_{oc}) が得られる。

なお、上記他の層としてのブロッキング層 14 が導体または半導体により形成された場合もブロッキング層 14 において電子伝導が起こる。

[0043] 本発明の光電変換素子および太陽電池は、上記の好ましい態様に限定されず、各態様の構成等は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、各態様間で適宜組み合わせることができる。

[0044] 本発明において、光電変換素子または太陽電池に用いられる材料および各部材は、光吸収剤を除いて、常法により調製することができる。ペロブスカイト化合物を用いた光電変換素子または太陽電池について、例えば、特許文献 1、非特許文献 1 および 2 を参照することができる。また、色素増感太陽電池について、例えば、特開 2001-291534 号公報、米国特許第 4,927,721 号明細書、米国特許第 4,684,537 号明細書、米国特許第 5,084,365 号明細書、米国特許第 5,350,644 号明細書、米国特許第 5,463,057 号明細書、米国特許第 5,525,440 号明細書、特開平 7-249790 号公報、特開 2004-220974 号公報、特開 2008-135197 号公報を参照することができる。

[0045] 以下、本発明の光電変換素子および太陽電池の主たる部材および化合物の好ましい態様について、説明する。

[0046] <第一電極 1>

第一電極 1 は、導電性支持体 11 と多孔質層 12 と感光層 13 とを有し、光電変換素子 10 において作用電極として機能する。

第一電極 1 は、ブロッキング層 14 を有することが好ましい。

[0047] — 導電性支持体 11 —

導電性支持体 11 は、導電性を有し、感光層 13 等を支持できるものであれば特に限定されない。導電性支持体は、導電性を有する材料、例えば金属で形成された導電性支持体、または、ガラスもしくはプラスチックの支持体

11aとこの支持体11aの表面に成膜された透明電極11bとしての導電膜とを有する導電性支持体11が好ましい。

[0048] なかでも、図1および図2に示されるように、ガラスまたはプラスチックの支持体11aの表面に導電性の金属酸化物を塗設して透明電極11bを成膜した導電性支持体11がさらに好ましい。プラスチックで形成された支持体11aとしては、例えば、特開2001-291534号公報の段落番号0153に記載の透明ポリマーフィルムが挙げられる。支持体11aを形成する材料としては、ガラスおよびプラスチックの他にも、セラミック（特開2005-135902号公報）、導電性樹脂（特開2001-160425号公報）を用いることができる。金属酸化物としては、スズ酸化物（TO）が好ましく、インジウムスズ酸化物（スズドープ酸化インジウム；ITO）、フッ素をドープした酸化スズ（FTO）等のフッ素ドープスズ酸化物が特に好ましい。このときの金属酸化物の塗布量は、支持体11aの表面積1m²当たり0.1～100gが好ましい。導電性支持体11を用いる場合、光は支持体11a側から入射させることが好ましい。

[0049] 導電性支持体11は、実質的に透明であることが好ましい。本発明において、「実質的に透明である」とは、光（波長300～1200nm）の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上が好ましく、80%以上が特に好ましい。

支持体11aおよび導電性支持体11の厚みは、特に限定されず、適宜の厚みに設定される。例えば、0.01μm～10mmであることが好ましく、0.1μm～5mmであることがさらに好ましく、0.3μm～4mmであることが特に好ましい。

透明電極11bを設ける場合、透明電極11bの膜厚は、特に限定されず、例えば、0.01～30μmであることが好ましく、0.03～25μmであることがさらに好ましく、0.05～20μmであることが特に好ましい。

[0050] 導電性支持体11または支持体11aは、表面に光マネージメント機能を

有してもよい。例えば、導電性支持体 11 または支持体 11 a の表面に、特開 2003-123859 号公報に記載の、高屈折膜および低屈折率の酸化物膜を交互に積層した反射防止膜を有してもよく、特開 2002-260746 号公報に記載のライトガイド機能を有してもよい。

[0051] ー ブロッキング層 14 ー

本発明においては、好ましくは、透明電極 11 b の表面に、すなわち導電性支持体 11 と多孔質層 12 または正孔輸送層 3 等との間に、ブロッキング層 14 を有している。

光電変換素子および太陽電池において、正孔輸送層 3 と透明電極 11 b とが直接接触すると逆電流を生じる。ブロッキング層 14 は、この逆電流を防止する機能を果たす。ブロッキング層 14 は短絡防止層ともいう。

[0052] ブロッキング層 14 を形成する材料は、上記機能を果たすことのできる材料であれば特に限定されないが、可視光を透過する物質であって、導電性支持体 11（透明電極 11 b）に対する絶縁性物質であることが好ましい。「導電性支持体 11（透明電極 11 b）に対する絶縁性物質」とは、具体的には、伝導帯のエネルギー準位が、導電性支持体 11 を形成する材料（透明電極 11 b を形成する金属酸化物）の伝導帯のエネルギー準位以上であり、かつ、多孔質層 12 を構成する材料の伝導帯や光吸収剤の基底状態のエネルギー準位より低い化合物（n 型半導体化合物）をいう。

ブロッキング層 14 を形成する材料は、例えば、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、ポリビニルアルコール、ポリウレタン等が挙げられる。また、一般的に光電変換材料に用いられる材料でもよく、例えば、酸化チタン、酸化スズ、酸化ニオブ、酸化タングステン等も挙げられる。なかでも、酸化チタン、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等が好ましい。

ブロッキング層 14 の膜厚は、0.001~10 μm が好ましく、0.005~1 μm がさらに好ましく、0.01~0.1 μm が特に好ましい。

[0053] ー 多孔質層 12 ー

本発明において、透明電極 11b 上に多孔質層 12 を有している。ブロッキング層 14 を有している場合、多孔質層 12 はブロッキング層 14 上に形成される。

多孔質層 12 は、表面に感光層 13 を担持する足場として機能する層である。太陽電池において、光吸収効率を高めるためには、少なくとも太陽光等の光を受ける部分の表面積を大きくすることが好ましく、多孔質層 12 の全体としての表面積を大きくすることが好ましい。

[0054] 多孔質層 12 は、多孔質層 12 を形成する材料の微粒子が堆積または密着してなる、細孔を有する微粒子層であることが好ましい。多孔質層 12 は、2 種以上の多微粒子が堆積してなる微粒子層であってもよい。多孔質層 12 が細孔を有する微粒子層であると、光吸収剤の担持量（吸着量）を増量できる。

多孔質層 12 の表面積を大きくするには、多孔質層 12 を構成する個々の微粒子の表面積を大きくすることが好ましい。本発明では、多孔質層 12 を形成する微粒子を導電性支持体 11 等に塗設した状態で、この微粒子の表面積が投影面積に対して 10 倍以上であることが好ましく、100 倍以上であることがより好ましい。この上限には特に制限はないが、通常 5000 倍程度である。多孔質層 12 を形成する微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径において、1 次粒子として $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましい。微粒子の分散物を用いて多孔質層 12 を形成する場合、微粒子の上記平均粒径は、分散物の平均粒径として $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0055] 多孔質層 12 を形成する材料は、導電性に関しては特に限定されず、絶縁体（絶縁性の材料）であっても、導電性の材料または半導体（半導電性の材料）であってもよい。

多孔質層 12 を形成する材料としては、例えば、金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）、ペロブスカイト型結晶構造を有する化合物（後述する光吸収剤 I を除く。）、ケイ素の酸化物（例えば、二酸化

ケイ素、ゼオライト)、またはカーボンナノチューブ(カーボンナノワイヤおよびカーボンナノロッド等を含む)を用いることができる。

[0056] 金属のカルコゲニドとしては、特に限定されないが、好ましくは、チタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、アルミニウムまたはタンタルの各酸化物、硫化カドミウム、セレン化カドミウム等が挙げられる。金属のカルコゲニドの結晶構造として、アナターゼ型、ブルッカイト型またはルチル型が挙げられ、アナターゼ型、ブルッカイト型が好ましい。

[0057] ペロブスカイト型結晶構造を有する化合物としては、特に限定されないが、遷移金属酸化物等が挙げられる。例えば、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、チタン酸鉛、ジルコン酸バリウム、スズ酸バリウム、ジルコン酸鉛、ジルコン酸ストロンチウム、タンタル酸ストロンチウム、ニオブ酸カリウム、鉄酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムバリウム、チタン酸バリウムランタン、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸ビスマスが挙げられる。なかでも、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム等が好ましい。

[0058] カーボンナノチューブは、炭素膜(グラフェンシート)を筒状に丸めた形状を有する。カーボンナノチューブは、1枚のグラフェンシートが円筒状に巻かれた単層カーボンナノチューブ(SWCNT)、2枚のグラフェンシートが同心円状に巻かれた2層カーボンナノチューブ(DWCNT)、複数のグラフェンシートが同心円状に巻かれた多層カーボンナノチューブ(MWCNT)に分類される。多孔質層12としては、いずれのカーボンナノチューブも特に限定されず、用いることができる。

[0059] 多孔質層12を形成する材料は、なかでも、チタン、スズ、亜鉛、ジルコニウム、アルミニウムもしくはケイ素の酸化物、またはカーボンナノチューブが好ましく、酸化チタンまたは酸化アルミニウムがさらに好ましい。

[0060] 多孔質層12は、上述の、金属のカルコゲニド、ペロブスカイト型結晶構

造を有する化合物、ケイ素の酸化物およびカーボンナノチューブのうち少なくとも１種で形成されていればよく、複数種で形成されていてもよい。

[0061] 多孔質層１２を形成する材料は、後述するように好ましくは微粒子として用いられる。多孔質層１２を形成する材料は、金属のカルコゲニド、ペロブスカイト型結晶構造を有する化合物およびケイ素の酸化物のナノチューブ、ナノワイヤまたはナノロッドを、金属のカルコゲニド、ペロブスカイト型結晶構造を有する化合物、ケイ素の酸化物およびカーボンナノチューブの微粒子と共に用いることもできる。

[0062] 多孔質層１２の膜厚は、特に限定されないが、通常０．１～１００μmの範囲であり、太陽電池として用いる場合は、０．１～５０μmが好ましく、０．３～３０μmがより好ましい。

[0063] 多孔質層１２の膜厚は、光電変換素子１０の断面において、導電性支持体１１の表面に対して９０°の角度で交わる直線方向に沿う、多孔質層１２が成膜されている下層表面から多孔質層１２の表面までの平均距離で規定される。ここで、「多孔質層１２が成膜されている下層表面」は、導電性支持体１１と多孔質層１２との界面を意味する。導電性支持体１１と多孔質層１２との間にブロッキング層１４等の他の層が成膜されている場合には、この他の層と多孔質層１２との界面を意味する。また、「多孔質層１２の表面」は、導電性支持体１１の表面に対して９０°の角度で交わる仮想直線上における、導電性支持体１１から最も第二電極２側に位置する多孔質層１２の点（仮想直線と多孔質層１２の輪郭線との交点）をいう。「平均距離」は、光電変換素子１０の断面における特定範囲の観測域を、導電性支持体１１の表面に対して水平（平行）な方向（図１および図２において左右方向）に沿って１０等分してなる区分ごとに下層表面から多孔質層１２の表面までの最長距離を求め、これらの１０区分の最長距離の平均値とする。多孔質層１２の膜厚は、光電変換素子１０の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察することにより、測定できる。

なお、特に言及しない限り、ブロッキング層１４等の他の層も同様にして

膜厚を測定できる。

[0064] — 感光層（光吸収層）13 —

感光層13は、図1～図3に示されるように、多孔質層12の表面（この表面が凹凸の場合の内表面を含む）に設けられることが好ましい。

[0065] 感光層13が多孔質層12上に有する態様は、上述した通りであり、感光層13は、好ましくは、励起した電子が導電性支持体11に流れるように、多孔質層12上に設けられる。このとき、感光層13は、多孔質層12の表面全体に設けられていてもよく、その表面の一部に設けられていてもよい。

[0066] 感光層13の膜厚は、多孔質層12上に感光層13を有する態様に応じて適宜に設定され、特に限定されない。例えば、感光層13の膜厚（多孔質層12の膜厚との合計膜厚）は、0.1～100 μm が好ましく、0.1～50 μm がさらに好ましく、0.3～30 μm が特に好ましい。感光層13の膜厚は、多孔質層12の膜厚と同様にして測定できる。

ここで、感光層13の膜厚は、感光層13が積層である場合は各層の合計膜厚を意味し、感光層13が中間層を含む場合は中間層も含めた合計膜厚を意味する。中間層の膜厚は、0.05～5.0 μm が好ましく、0.08～3.0 μm がより好ましく、0.1～2.0 μm がさらに好ましい。

なお、感光層13が薄い膜状である場合、感光層13の膜厚は、多孔質層12の表面に垂直な方向に沿う、多孔質層12との界面と正孔輸送層3との界面との距離とする。

[0067] なお、図2に示す光電変換素子10Bは、図1に示す光電変換素子10Aの感光層13Aよりも厚みが増大した感光層13Bを有している。この場合、光吸収剤Iとしてのペロブスカイト化合物は、上記の、多孔質層12を形成する材料としてのペロブスカイト型結晶構造を有する化合物と同様に、正孔輸送材料となりうるものである。

[0068] （光吸収剤）

本発明において、感光層13は、少なくとも2種の異なる光吸収剤IおよびIIを有している。

光吸収剤Ⅰは、少なくとも１種のペロブスカイト化合物である。

ペロブスカイト化合物は、周期表第一族元素またはカチオン性有機基A、周期表第一族元素以外の金属原子M、および、アニオン性原子Xを有している。ペロブスカイト化合物の周期表第一族元素またはカチオン性有機基A、金属原子Mおよびアニオン性原子Xは、それぞれ、ペロブスカイト型結晶構造において、カチオン（便宜上、カチオンAということがある）、金属カチオン（便宜上、カチオンMということがある）およびアニオン（便宜上、アニオンXということがある）の各構成イオンとして存在する。

本発明において、カチオン性有機基とは、ペロブスカイト型結晶構造においてカチオンになる性質を有する有機基をいい、アニオン性原子とはペロブスカイト型結晶構造においてカチオンになる性質を有する原子をいう。

本発明において、光吸収剤Ⅰは、ペロブスカイト化合物を、１種単独で、または、２種以上を併用することができる。

[0069] 光吸収剤Ⅰは、金属錯体色素および有機色素から選択される少なくとも１種である。本発明において、光吸収剤は、それぞれ、２種以上の金属錯体色素を用いることができ、２種以上の有機色素を用いることができ、また１種以上の金属錯体色素と１種以上の有機色素とを併用することができる。

[0070] １．ペロブスカイト型光吸収剤

[0071] 本発明に用いるペロブスカイト化合物は、上記構成イオンを含むペロブスカイト型結晶構造をとりうる化合物であれば特に限定されない。

[0072] 本発明に用いるペロブスカイト化合物において、カチオンAは、周期表第一族元素のカチオンもしくはカチオン性有機基Aからなる有機カチオンである。カチオンAは有機カチオンが好ましい。

周期表第一族元素のカチオンは、特に限定されず、例えば、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）またはセシウム（Cs）の各元素のカチオン（Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺）が挙げられ、特にセシウムのカチオン（Cs⁺）が好ましい。

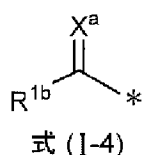
有機カチオンは、下記式（１－３）で表されるカチオン性有機基の有機カ

チオンであることがさらに好ましい。

式 (1-3) : $R^{1a}-NH_3$

[0073] 式中、 R^{1a} は置換基を表す。 R^{1a} は、有機基であれば特に限定されるものではないが、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基または下記式 (1-4) で表される基が好ましい。なかでも、アルキル基、下記式 (1-4) で表される基がより好ましい。

[0074] [化2]

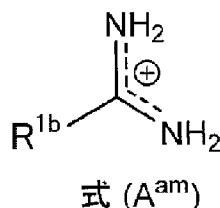


[0075] 式中、 X^a は NR^{1c} 、酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{1b} および R^{1c} は各々独立に水素原子または置換基を表す。 $*$ は式 (1-3) のN原子との結合位置を表す。

[0076] 本発明において、カチオン性有機基Aの有機カチオンは、上記式 (1-3) 中の R^{1a} と NH_3 とが結合してなるアンモニウムカチオン性有機基Aからなる有機アンモニウムカチオンが好ましい。この有機アンモニウムカチオンが共鳴構造をとり得る場合、有機カチオンは有機アンモニウムカチオンに加えて共鳴構造のカチオンを含む。例えば、上記式 (1-4) で表される基において X^a が NH (R^{1c} が水素原子) である場合、有機カチオンは、上記式 (1-4) で表される基と NH_3 とが結合してなるアンモニウムカチオン性有機基の有機アンモニウムカチオンに加えて、この有機アンモニウムカチオンの共鳴構造の1つである有機アミジニウムカチオンをも包含する。アミジニウムカチオン性有機基からなる有機アミジニウムカチオンとしては、下記式 (A^{am}) で表されるカチオンが挙げられる。なお、本明細書において、下記式 (A^{am}) で表されるカチオンを便宜上、「 $R^{1b}C(=NH)-NH_3$ 」と表記することがある。

[0077]

[化3]



[0078] 置換基 R^{1a} のアルキル基は、炭素数が 1 ～ 18 のアルキル基が好ましく、炭素数が 1 ～ 6 のアルキル基がさらに好ましい。例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、ペンチルまたはヘキシル等が挙げられる。

シクロアルキル基は、炭素数が 3 ～ 8 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル、シクロペンチルまたはシクロヘキシル等が挙げられる。

[0079] アルケニル基は、炭素数が 2 ～ 18 のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル、アリル、ブテニルまたはヘキセニル等が挙げられる。

アルキニル基は、炭素数が 2 ～ 18 のアルキニル基が好ましく、例えば、エチニル、ブチニルまたはヘキシニル等が挙げられる。

[0080] アリール基は、炭素数 6 ～ 14 のアリール基が好ましく、例えば、フェニルが挙げられる。

ヘテロアリール基は、芳香族ヘテロ環のみからなる基と、芳香族ヘテロ環に他の環、例えば、脂肪族環やヘテロ環が縮合した縮合ヘテロ環からなる基とを包含する。

芳香族ヘテロ環を構成する環構成ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が好ましい。また、芳香族ヘテロ環の環員数としては、5 員環または 6 員環が好ましい。

5 員環の芳香族ヘテロ環および 5 員環の芳香族ヘテロ環を含む縮合ヘテロ環としては、例えば、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、フラン環、チオフェン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インドリ

ン環、インダゾール環の各環基が挙げられる。また、6員環の芳香族ヘテロ環および6員環の芳香族ヘテロ環を含む縮合ヘテロ環としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キナゾリン環の各環基が挙げられる。

[0081] 式(1-4)で表される基において、 X^a は NR^{1c} 、酸素原子または硫黄原子を表し、 NR^{1c} が好ましい。ここで、 R^{1c} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロアリール基が好ましく、水素原子がさらに好ましい。

R^{1b} は、水素原子または置換基を表し、水素原子が好ましい。 R^{1b} が取りうる置換基は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロアリール基が挙げられる。

R^{1b} および R^{1c} がそれぞれとり得る、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基は、上記 R^{1a} の各基と同義であり、好ましいものも同じである。

式(1-4)で表される基としては、例えば、ホルムイミドイル($HC(=NH)-$)、アセトイミドイル($CH_3C(=NH)-$)、プロピオンイミドイル($CH_3CH_2C(=NH)-$)等が挙げられる。中でも、ホルムイミドイルが好ましい。

[0082] R^{1a} がとり得る、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基および上記式(1-4)で表される基は、いずれも、置換基を有していてもよい。 R^{1a} が有していてもよい置換基としては、特に限定されないが、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基またはカルボキシ基が挙げられる。 R^{1a} が有していてもよい各置換基は、さらに置換基で置換されていてもよい。

[0083] 本発明に用いるペロブスカイト化合物において、金属カチオンMは、周期表第一族元素以外の金属原子Mのカチオンであって、ペロブスカイト型結晶構造を取りうる金属原子のカチオンであれば、特に限定されない。このような金属原子としては、例えば、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、カドミウム（Cd）、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、パラジウム（Pd）、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、イッテルビウム（Yb）、ユウロピウム（Eu）およびインジウム（In）の各金属原子が挙げられる。なかでも、金属カチオンを形成する金属原子は、Pb原子またはSn原子が特に好ましい。金属原子は1種の金属原子であってもよく、2種以上の金属原子であってもよい。2種以上の金属原子である場合には、Pb原子およびSn原子の2種が好ましい。なお、このときの金属原子の割合は特に限定されない。

[0084] 本発明に用いるペロブスカイト化合物において、アニオンXは、アニオン性原子Xのアニオンを表す。このアニオンは、好ましくはハロゲン原子のアニオンである。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子等が挙げられる。アニオンXは、1種のアニオン性原子のアニオンであってもよく、2種以上のアニオン性原子のアニオンであってもよい。2種以上のアニオン性原子のアニオンである場合には、2種のハロゲン原子のアニオン、特に臭素原子のアニオンおよびヨウ素原子のアニオンが好ましい。なお、このときのアニオン性原子のアニオンの割合は特に限定されない。

[0085] 本発明に用いるペロブスカイト化合物は、上記の各構成イオンを有するペロブスカイト型結晶構造を有し、下記式（1）で表されるペロブスカイト化合物が好ましい。

[0086] 式（1）： $A_a M_m X_x$

式中、Aは周期表第一族元素またはカチオン性有機基を表す。

Mは周期表第一族元素以外の金属原子を表す。Xはアニオン性原子を表す。

。

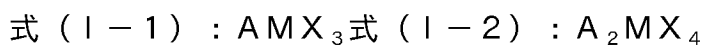
aは1または2を表し、mは1を表し、a、mおよびxは $a + 2m = x$ を満たす。すなわち、xは、aが1のとき3であり、aが2のとき4である。

[0087] 式(1)において、周期表第一族元素またはカチオン性有機基Aは、ペロブスカイト型結晶構造の上記カチオンAを形成する。したがって、周期表第一族元素およびカチオン性有機基Aは、上記カチオンAとなってペロブスカイト型結晶構造を構成できる元素または基であれば、特に限定されない。周期表第一族元素またはカチオン性有機基Aは、上記カチオンAで説明した上記周期表第一族元素またはカチオン性有機基と同義であり、好ましいものも同じである。

[0088] 金属原子Mは、ペロブスカイト型結晶構造の上記金属カチオンMを形成する金属原子である。したがって、金属原子Mは、周期表第一族元素以外の金属原子であって、上記金属カチオンMとなってペロブスカイト型結晶構造を構成できる原子であれば、特に限定されない。金属原子Mは、上記金属カチオンMで説明した上記金属原子と同義であり、好ましいものも同じである。

[0089] アニオン性原子Xは、ペロブスカイト型結晶構造の上記アニオンXを形成する。したがって、アニオン性原子Xは、上記アニオンXとなってペロブスカイト型結晶構造を構成できる原子であれば、特に限定されない。アニオン性原子Xは、上記アニオンXで説明した、アニオン性原子と同義であり、好ましいものも同じである。

[0090] 式(1)で表されるペロブスカイト化合物は、aが1である場合、下記式(1-1)で表されるペロブスカイト化合物であり、aが2である場合、下記式(1-2)で表されるペロブスカイト化合物である。



式(1-1)および式(1-2)において、Aは周期表第一族元素またはカチオン性有機基を表し、上記式(1)のAと同義であり、好ましいものも同じである。

Mは、周期表第一族元素以外の金属原子を表し、上記式(1)のMと同義であり、好ましいものも同じである。

Xは、アニオン性原子を表し、上記式（1）のXと同義であり、好ましいものも同じである。

[0091] ここで、ペロブスカイト型結晶構造について、説明する。

ペロブスカイト型結晶構造は、上記のように、上記カチオンA、金属カチオンM、および、上記アニオンXを各構成イオンとして含有する。

図4（a）は、ペロブスカイト型結晶構造の基本単位格子を示す図であり、図4（b）はペロブスカイト型結晶構造において三次元的に基本単位格子が連続した構造を示す図である。図4（c）はペロブスカイト型結晶構造において無機層と有機層とが交互に積層された層状構造を示す図である。

式（1-1）で表されるペロブスカイト化合物は、図4（a）に示されるように、各頂点にカチオンAが配置され、体心に金属カチオンMが配置され、金属カチオンMを中心とする立方晶の各面心にアニオンXが配置する立方晶系の基本単位格子を有している。そして、図4（b）に示されるように、1つの基本単位格子は、隣接する（周囲を取り囲む）他の26個の各基本単位格子とカチオンAおよびアニオンXを共有しており、三次元的に基本単位格子が連続した構造をとっている。

[0092] 一方、式（1-2）で表されるペロブスカイト化合物は、式（1-1）で表されるペロブスカイト化合物に対して、金属カチオンMとアニオンXとからなるMX₆八面体を有している点で同じであるが、基本単位格子およびその配列様式において異なる。すなわち、式（1-2）で表されるペロブスカイト化合物は、図4（c）に示されるように、MX₆八面体が二次元的（平面状）に一層に並ぶことによって形成された無機層と、無機層の間にカチオンAが挿入されることによって形成された有機層とが交互に積層された層状構造を有している。

このような層状構造において、基本単位格子は、同一層の面内で隣接する他の基本単位格子とカチオンAおよびアニオンXを共有している。一方、基本単位格子は、異なる層ではカチオンAおよびアニオンXを共有していない。この層状構造においては、カチオンAが有する有機基により無機層が分断

された2次元的な層構造となっている。図4(c)に示されるように、カチオンA中の有機基が無機層間のスペーサー有機基として機能する。

層状構造を持つペロブスカイト化合物について、例えば、New. J. Chem., 2008, 32, 1736を参照することができる。

[0093] ペロブスカイト化合物は、カチオンA（周期表第一族元素またはカチオン性有機基A）によって、とり得る結晶構造が決定される。例えば、カチオンAが周期表第一族元素のカチオンまたは炭素数が1の置換基 R^{1a} 等を有するカチオン性有機基Aの有機カチオンである場合、ペロブスカイト化合物は式(1-1)で表され、立方晶系の結晶構造を取りやすい。このようなカチオンAとして、例えば、 CH_3-NH_3 、および、式(1-4)で表される基を有する有機カチオンのうち $H-C(=NH)-NH_3$ (R^{1b} および R^{1c} がともに水素原子である場合)等の各カチオンが挙げられる。

一方、カチオンAが炭素数2以上の置換基 R^{1a} 等を有するカチオン性有機基Aのカチオンである場合、ペロブスカイト化合物は式(1-2)で表され、層状の結晶構造を取りやすい。このようなカチオンAとして、例えば、置換基 R^{1a} として説明した、炭素数が2以上のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基および上記式(1-4)で表される基（ただし、 R^{1b} および R^{1c} が置換基である場合）を有するカチオン性有機基Aの有機カチオンが挙げられる。

[0094] 本発明に用いるペロブスカイト化合物は、式(1-1)で表される化合物および式(1-2)で表される化合物のいずれでもよく、これらの混合物でもよい。したがって、本発明において、ペロブスカイト化合物は、光吸収剤として少なくとも1種が存在していればよく、組成式、分子式および結晶構造等により、厳密にいかなる化合物であるかを明確に区別する必要はない。

[0095] 以下に、本発明に用いるペロブスカイト化合物の具体例を例示するが、これによって本発明が制限されるものではない。下記においては、式(1-1)で表される化合物と、式(1-2)で表される化合物とを分けて記載する。ただし、式(1-1)で表される化合物として例示した化合物であっても

、合成条件等によっては、式（１－２）で表される化合物となる場合もあり、また、式（１－１）で表される化合物と式（１－２）で表される化合物との混合物となる場合もある。同様に、式（１－２）で表される化合物として例示した化合物であっても、式（１－１）で表される化合物となる場合もあり、また、式（１－１）で表される化合物と式（１－２）で表される化合物との混合物となる場合もある。

[0096] 式（１－１）で表される化合物の具体例として、例えば、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 、 $\text{CH}(\text{=NH})\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が挙げられる。

[0097] 式（１－２）で表される化合物の具体例として、例えば、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHNH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{CH}\equiv\text{CNH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_3\text{SNH}_3)_2\text{PbI}_4$ が挙げられる。

ここで、 $(\text{C}_4\text{H}_3\text{SNH}_3)_2\text{PbI}_4$ における $\text{C}_4\text{H}_3\text{SNH}_3$ はアミノチオフェンである。

[0098] 式（１）で表されるペロブスカイト型光吸収剤は、 MX_2 と AX とから合成することができる。例えば、上記非特許文献１が挙げられる。また、Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka, “Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells”, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (17), 6050–6051も挙げられる。

[0099] ペロブスカイト型光吸収剤の使用量は、少なくとも多孔質層１２の表面のうち光が入射する表面の少なくとも一部であればよく、表面全体を覆う量が好ましい。

[0100] 2. 金属錯体色素、有機色素

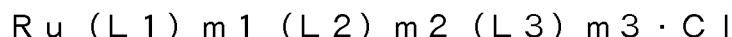
本発明で使用する金属錯体色素および有機色素は、どのような構造を有する化合物でもよいが、金属錯体色素はRu金属錯体色素およびフタロシアニン色素が好ましく、Ru金属錯体色素がより好ましい。有機色素はシアニン色素が好ましい。

[0101] 2a. Ru金属錯体色素

Ru金属錯体色素としては、特に限定されないが、下記式(DA)で表されるRu金属錯体色素、ビピリジンまたはターピリジン骨格の配位子が配位したRu金属錯体色素が好ましい。

なかでも、Ru金属錯体色素は、下記式(DA)で表される色素であって、L2がビピリジン骨格の配位子またはL3がターピリジン骨格の配位子であるRu金属錯体色素が好ましく、さらに、Ru金属錯体色素の分子内にアミノ基を有するRu金属錯体色素が好ましい。

[0102] 式(DA)



[0103] 式中、L1は1座の配位子を表し、L2は2座の配位子を表し、L3は3座の配位子を表す。Clは電荷を中和させるのに対イオンが必要なときの対イオンを表す。m1は0～3の整数を表し、m2は0～3の整数を表し、m3は0～2の整数を表す。ただし、 $m1 + m2 \times 2 + m3 \times 3 = 6$ である。

[0104] L1における1座の配位子としては、特に限定されないが、ハロゲンイオン、シアネートアニオン、イソシアネートアニオン、チオシアネートアニオン、イソチオシアネートアニオン、セレノシアネートアニオン、イソセレノシアネートアニオンが好ましく、イソシアネートアニオン、イソチオシアネートアニオン、イソセレノシアネートアニオンがより好ましく、イソチオシアネートアニオンが特に好ましい。

[0105] L2における2座の配位子としては、特に限定されないが、ビピリジン（特に2, 2'-ビピリジン）、2-(5-ピラゾリル)ピリジン、1, 3-ジケトンが好ましく、ビピリジンがより好ましい。L2は、カルボキシ基で

置換されたビピリジン（特に、4, 4'-ジカルボキシ-2, 2'-ビピリジン）がさらに好ましい。L2を複数有する場合、少なくとも1つがカルボキシ基で置換されたビピリジンであることが好ましい。

[0106] L3における3座の配位子としては、特に限定されないが、含窒素ヘテロアリール環の環構成窒素原子に結合する環構成炭素同士が単結合で3個の含窒素ヘテロアリール環が結合した配位子が好ましい。上記含窒素ヘテロアリール環としては、上記R^{1a}におけるヘテロアリール基の芳香族ヘテロ環または縮合ヘテロ環のうち環構成原子として窒素原子を有するヘテロ環が挙げられる。L3はなかでもターピリジン（特に、2, 2': 6', 2''-ターピリジン）が好ましい。

これらの含窒素ヘテロアリール環はカルボキシ基で置換されていることが好ましく、2つ以上の含窒素ヘテロアリール環がカルボキシ基で置換されていることがより好ましく、3つの含窒素ヘテロアリール環がカルボキシ基で置換されていることがさらに好ましい。

なかでも、4, 4', 4''-トリカルボキシ-2, 2': 6', 2''-ターピリジンが好ましい。

[0107] Clは、Cl⁻、I⁻、CF₃SO₃⁻ (TfO⁻)、PF₆⁻、H⁺、N(C₄H₉)₄⁺ (NBu₄⁺) が挙げられ、Cl⁻、N(C₄H₉)₄⁺が好ましい。

[0108] Ru金属錯体色素は分子内にアミノ基を有していることが好ましい。Ru金属錯体色素が分子内にアミノ基を有していると、光電変換効率が向上する。特に、感光層13が光吸収剤を含む上記態様(ai)および(aii-1)の場合に、分子内にアミノ基を有するRu金属錯体色素を上記ペロブスカイト化合物と併用すると、光電変換効率の向上効果が顕著になる。

Ru金属錯体色素が好ましく有するアミノ基は、特に限定されないが、窒素原子に結合する水素原子を少なくとも1つ有するアミノ基（一置換アミノ基または無置換アミノ基）が好ましく、窒素原子に結合する2つの水素原子を有するアミノ基（無置換アミノ基）がさらに好ましい。

一置換アミノ基の置換基は、アルキル、アリール基またはヘテロアリール

基が挙げられる。アルキル基、アリール基およびヘテロアリール基は、それぞれ、特に限定されないが、上記 R^{1a} のアルキル基、アリール基およびヘテロアリール基と同義であり、好ましいものも同じである。

[0109] R_u 金属錯体色素が好ましく有するアミノ基としては、例えば、無置換アミノ ($-NH_2$)、アルキルアミノ基 (メチルアミノ、エチルアミノ、 n -ヘキシルアミノ、2-エチルヘキシルアミノもしくは n -オクタデシルアミノ等)、アリールアミノ基 (フェニルアミノもしくは N -ナフチルアミノ等) またはヘテロアリールアミノ基 (N -イミダゾリルアミノ、ピロリルアミノもしくはチエニルアミノ等) が挙げられる。無置換アミノが好ましい。

[0110] アミノ基は、窒素原子が上記配位子 L_1 、 L_2 または L_3 に直接結合していてもよく、2価の連結基を介して上記配位子 L_1 、 L_2 または L_3 に結合していてもよい。2価の連結基としては、特に限定されないが、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、ヘテロアリール環基、カルボニル基等が挙げられる。中でも、カルボニル基が好ましい。

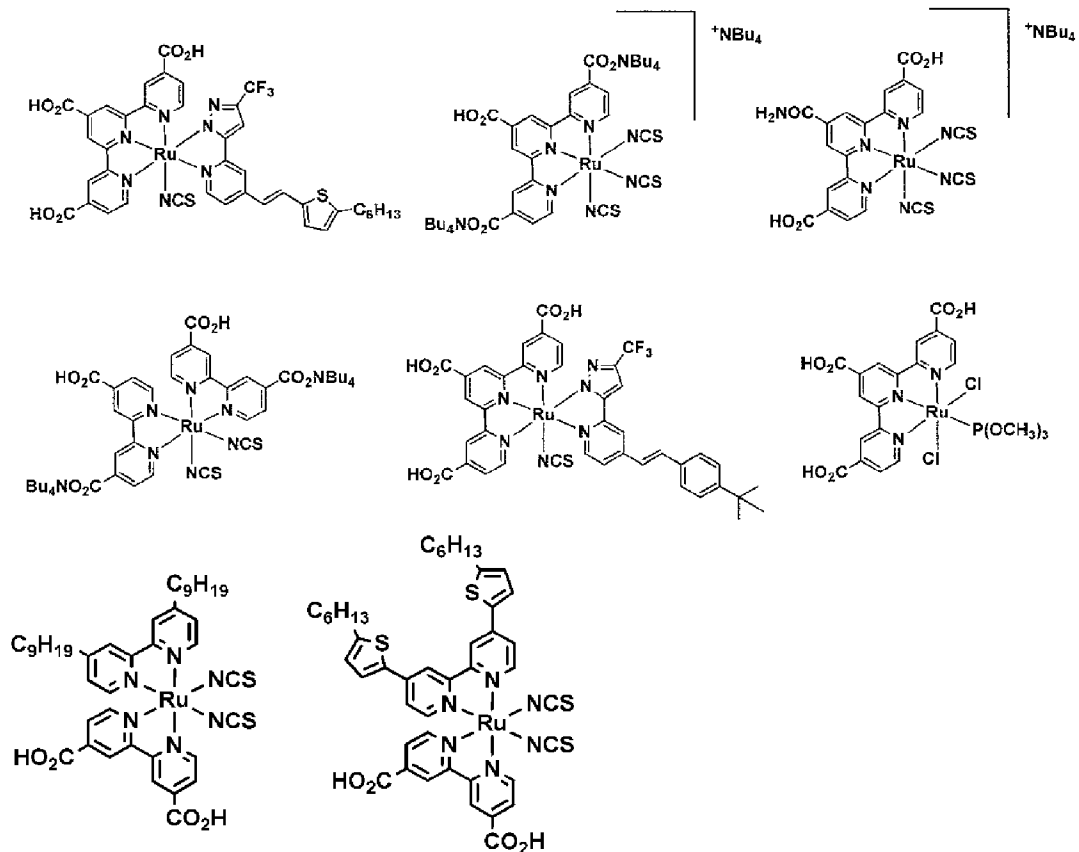
アミノ基が結合する配位子および配位子中の結合位置は、特に限定されない。

[0111] 連結基を介して配位子に結合するアミノ基としては、カルボニル基を有する無置換アミノ基 (カルバモイル基) が好ましい。

[0112] 以下に、 R_u 金属錯体色素の具体例を例示するが、これによって本発明が制限されるものではない。下記具体例において、 B_u は $-C_4H_9$ を示す。

[0113]

[化4]



[0114] Ru金属錯体色素は、上記以外にも、下記実施例で用いたRu金属錯体色素、特開2013-084594号公報に記載のRu金属錯体色素（特に、段落番号0072～0081等に記載のRu金属錯体色素）、国際公開第2013/088898号パンフレットに記載のRu金属錯体色素（特に、段落番号0286～0293に記載のRu金属錯体色素）、米国特許出願公開第2012-0073660号明細書に記載のRu金属錯体色素（特に、段落番号0033～0049に記載のRu金属錯体色素）も本発明に好ましく使用できる。

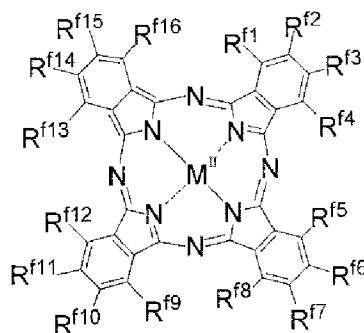
[0115] 2b. フタロシアニン色素

フタロシアニン色素は、ナフタロシアニン色素を含み、本発明においては、下記式（DB）で表されるフタロシアニン色素が好ましい。

[0116]

[化5]

式(DB)



[0117] 式中、 $R^{f1} \sim R^{f16}$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、これらのうち、隣接する基が互いに結合して環を形成してもよい。 M^{II} は金属原子または金属酸化物を表す。

[0118] $R^{f1} \sim R^{f16}$ における置換基は、特に限定されないが、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基またはスルホ基が挙げられる。 R^{f1} 、 R^{f4} 、 R^{f5} 、 R^{f8} 、 R^9 、 R^{f12} 、 R^{f13} および R^{f16} は、各々独立に、水素原子、アルキル基またはアルコキシ基が好ましく、水素原子または炭素数が1～6のアルコキシ基がさらに好ましい。

[0119] $R^{f1} \sim R^{f16}$ の互いに隣接する基が形成する環としては、芳香環、脂肪族環、ヘテロ環が挙げられる。芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましい。脂肪族環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環が好ましい。ヘテロ環としては、上記 R^{f1a} におけるヘテロアリール基で挙げた環が好ましい。また、ヘテロ環は、ヘテロアリール環以外にも非芳香族ヘテロ環も好ましい。非芳香族ヘテロ環としては、5または6員環で、環構成原子が窒素原子、酸素原子または硫黄原子であるヘテロ環が好ましい。5員環または6員環の非芳香族ヘテロ環としては、テトラヒドロチオフェン環、テトラヒ

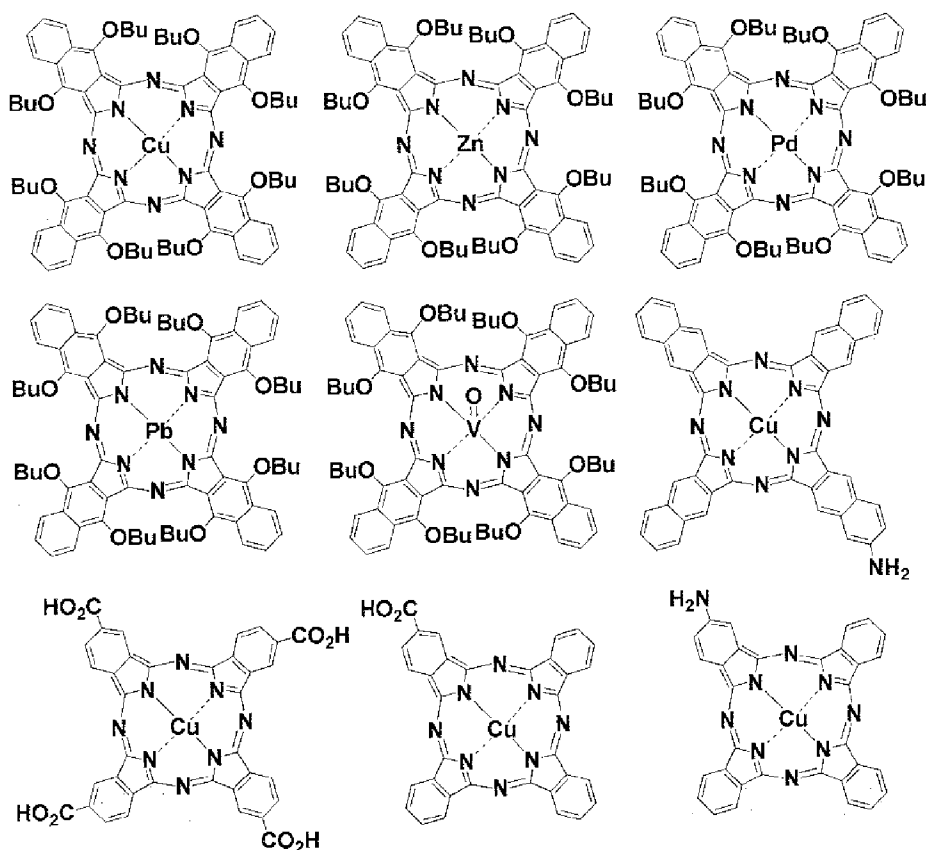
ドロフラン環、ピロリジン環、ピロリン環、イミダゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環が挙げられる。非芳香族ヘテロ環は、上記5員環または6員環の非芳香族ヘテロ環にベンゼン環が縮環した環も好ましい。

R^{f2} および R^{f3} 、 R^{f6} および R^{f7} 、 R^{f10} および R^{f11} 、 R^{f14} および R^{f15} は、各々独立に、それぞれが結合してベンゼン環またはナフタレン環を形成することが好ましい。

[0120] 金属原子 M^{11} としては、Co原子、Ni原子、Cu原子、Zn原子またはPb原子が好ましい。金属酸化物としては、チタニルオキシ、バナジルオキシまたはモリブジルオキシが好ましい。

[0121] 以下に、フタロシアニン色素の具体例を例示するが、これによって本発明が制限されるものではない。なお、Buは $-C_4H_9$ である。

[0122] [化6]



[0123] フタロシアニン色素は、上記以外にも、特開2007-231040号公

報に記載のフタロシアニン色素（特に、段落番号0029に記載のフタロシアニン色素）、特開2012-167189号公報に記載のフタロシアニン色素（特に、段落番号0036～0040に記載のフタロシアニン色素）も本発明に好ましく使用できる。

[0124] 3. シアニン色素

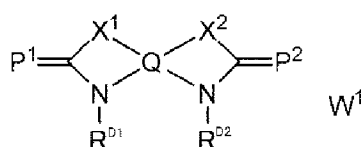
シアニン色素は、どのような構造を有するシアニン色素でもよいが、吸収波長が長い色素が好ましく、600nm以上に吸収波長を有する色素が好ましく、700nm以上に吸収波長を有する色素がより好ましく、800nm以上に吸収波長を有する色素がさらに好ましい。なかでも、600～1500nmの範囲に吸収波長を有する色素が好ましく、700～1400nmの範囲に吸収波長を有する色素がより好ましく、800～1200nmの範囲に吸収波長を有する色素がさらに好ましい。

ここで、本明細書における色素の吸収における波長は、感光層13に組み込んだ状態における波長である。感光層13に組み込んだ状態における波長は、具体的には、反射スペクトルを測定することにより、求められる。

[0125] 本発明において好ましいシアニン色素は下記式(DC)で表されるシアニン色素である。

[0126] [化7]

式(DC)



[0127] 式中、Qは4価の芳香族基を表し、X¹およびX²は各々独立に硫黄原子、酸素原子、または-C(R^a)(R^b)-を表す。ここで、R^aおよびR^bは、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、これらは置換されていてもよい。R^{D1}およびR^{D2}は各々独立に脂肪族基、芳香族基または炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、これらは置換されていてもよい。P¹およびP²は各々独立に色素残基を表し、これ

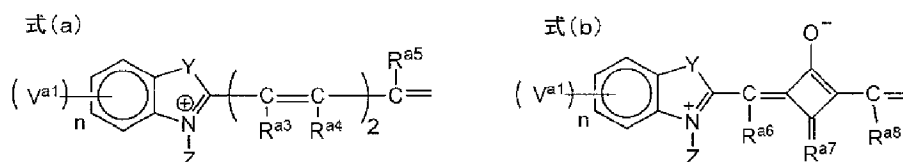
らは互いに同一でも異なってもよい。W¹は電荷を中和させるのに必要な場合の対イオンを表す。

式(DC)において、芳香族基は、芳香族性を有する基であればよく、例えば、上記R^{f1}～R^{f16}で説明した芳香環からなる基、または、上記R^{1a}で説明したヘテロアリール基等が挙げられる。芳香族基は、式(DC)中の基の価数に合うように水素原子が除去されてなる基である。

脂肪族基は、芳香族性を有しない基であればよく、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、または、上記R^{f1}～R^{f16}で説明した脂肪族環もしくは非芳香族ヘテロ環からなる基等が挙げられる。なかでも、アルキル基が好ましく、炭素数が1～10のアルキル基がより好ましい。

[0128] P¹とP²は下記式(a)または(b)で表される基が好ましい。

[0129] [化8]



[0130] 式中、V^{a1}は置換基を表す。

nは0～4の整数を表し、nが0～2の整数が好ましく、0または1がより好ましい。

nが2以上の場合、複数のV^{a1}は同一でも異なってもよく、または互いに結合して環を形成してもよい。

Yは-S-、-N(R^{a9})-または-C(R^{a11})(R^{a12})-を表す。ここで、R^{a9}は水素原子、脂肪族基、芳香族基または炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。R^{a11}およびR^{a12}は各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基または炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、これらは同一でも異なってもよく、互いに結合し環を形成してもよい。

Zは脂肪族基、芳香族基または炭素原子で結合するヘテロ環基を表し、置

換基を有していてもよい。Zはアルキル基が好ましい。

$R^{a3} \sim R^{a6}$ および R^{a8} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基を表し、これらは置換基を有していてもよい。

R^{a7} は酸素原子、結合する二つの置換基のH a m m e t t 則における σp の和が正となる2価の炭素原子を表す。

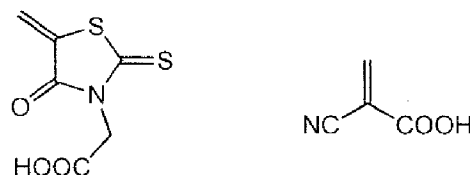
[0131] V^{a1} における置換基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基またはスルホ基が挙げられる。

[0132] $R^{a3} \sim R^{a6}$ 、 R^{a8} 、 R^{a9} 、 R^{a11} および R^{a12} における脂肪族基および芳香族基は、上記式(D C)において説明した脂肪族基および芳香族基と同義である。 $R^{a3} \sim R^{a6}$ 、 R^{a8} 、 R^{a9} 、 R^{a11} および R^{a12} におけるヘテロ環基は $R^{f1} \sim R^{f16}$ におけるヘテロ環からなる基が好ましい。 $R^{a3} \sim R^{a6}$ および R^{a8} は、それぞれ、水素原子が好ましく、 R^{a9} 、 R^{a11} および R^{a12} はアルキル基が好ましい。

Qは4価のベンゼン環基またはナフタレン環基が好ましい。

R^{a7} は、酸素原子および下記構造が好ましく、酸素原子がより好ましい。

[0133] [化9]



[0134] W^1 は、上記式(D A)中のC Iの例が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

[0135] 以下に、シアニン色素の具体例を例示するが、これによって本発明が制限されるものではない。

[0136]

使用量) および含有量比は特に限定されない。光吸収剤 I を含む感光層は膜厚を厚く形成することができる。例えば、上記感光層の膜厚とすることもできる。一方、光吸収剤 II からなる感光層は、通常、薄く、例えば単分子膜状に形成される。

[0140] <正孔輸送層 3>

正孔輸送層 3 は、光吸収剤の酸化体に電子を補充する機能を有し、好ましくは固体状の層である。正孔輸送層 3 は、好ましくは第一電極 1 の感光層 13 と第二電極 2 の間に設けられる。

[0141] 正孔輸送層 3 を形成する正孔輸送材料は、特に限定されないが、CuI、CuNCs 等の無機材料、および、特開 2001-291534 号公報の段落番号 0209~0212 に記載の有機正孔輸送材料等が挙げられる。有機正孔輸送材料としては、好ましくは、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロールおよびポリシラン等の導電性高分子、2 個の環が C、Si など四面体構造をとる中心原子を共有するスピロ化合物、トリアリールアミン等の芳香族アミン化合物、トリフェニレン化合物、含窒素複素環化合物または液晶性シアノ化合物が挙げられる。

正孔輸送材料は、溶液塗布可能で固体状になる有機正孔輸送材料が好ましく、具体的には、2, 2', 7, 7'-テトラキス-(N, N-ジ-*p*-メトキシフェニルアミン)-9, 9-スピロビフルオレン (Spiro-OMeTAD ともいう)、ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2, 5-ジイル)、4-(ジエチルアミノ)ベンゾアルデヒド ジフェニルヒドラゾン、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) 等が挙げられる。

[0142] 正孔輸送層 3 の膜厚は、特に限定されないが、50 μm 以下が好ましく、1 nm~10 μm がより好ましく、5 nm~5 μm がさらに好ましく、10 nm~1 μm が特に好ましい。なお、正孔輸送層 3 の膜厚は、第二電極 2 と多孔質層 12 の表面または感光層 13 の表面との距離に相当する。この膜厚は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 等を用いて光電変換素子 10 の断面を観察することにより、測定できる。

[0143] 本発明において、多孔質層 1 2 と感光層 1 3 と正孔輸送層 3 との合計膜厚は、特に限定されないが、例えば、0.1～200 μm が好ましく、0.5～50 μm がより好ましく、0.5～5 μm がさらに好ましい。

[0144] <第二電極 2>

第二電極 2 は、太陽電池において正極として機能する。第二電極 2 は、導電性を有していれば特に限定されず、通常、導電性支持体 1 1 と同じ構成とすることができる。強度が十分に保たれる場合は、支持体 1 1 a は必ずしも必要ではない。

第二電極 2 の構造としては、集電効果が高い構造が好ましい。感光層 1 3 に光が到達するためには、導電性支持体 1 1 と第二電極 2 との少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の太陽電池においては、導電性支持体 1 1 が透明であって太陽光を支持体 1 1 a 側から入射させるのが好ましい。この場合、第二電極 2 は光を反射する性質を有することがさらに好ましい。

[0145] 第二電極 2 を形成する材料としては、例えば、白金 (Pt)、金 (Au)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、銀 (Ag)、インジウム (In)、ルテニウム (Ru)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、オスニウム (Os) 等の金属、上述の導電性の金属酸化物、炭素材料等が挙げられる。炭素材料としては、炭素原子同士が結合してなる、導電性を有する材料であればよく、例えば、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイト、グラフェン等が挙げられる。

第二電極 2 としては、金属もしくは導電性の金属酸化物の薄膜（蒸着してなる薄膜を含む）を有するガラスまたはプラスチックが好ましく、Au もしくは Pt の薄膜を有するガラス、または、Pt を蒸着したガラスが特に好ましい。

[0146] 第二電極 2 の膜厚は、特に限定されず、0.01～100 μm が好ましく、0.01～10 μm がさらに好ましく、0.01～1 μm が特に好ましい。

[0147] ＜その他の構成＞

本発明では、第一電極 1 と第二電極 2 との接触を防ぐために、ブロッキング層 1 4 に代えて、または、ブロッキング層 1 4 とともに、スペーサーやセパレータを用いることもできる。

また、第二電極 2 と正孔輸送層 3 の間に正孔ブロッキング層を設けてもよい。

[0148] ＜＜太陽電池＞＞

本発明の太陽電池は、例えば図 1 および図 2 に示されるように、本発明の光電変換素子を外部回路 6 に対して仕事させるように構成したものである。

第一電極 1（導電性支持体 1 1）および第二電極 2 に接続される外部回路は、公知のものを特に制限されることなく、用いることができる。

本発明の太陽電池は、構成物の劣化および蒸散等を防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封することが好ましい。

本発明の光電変換素子が適用される太陽電池は、特に限定されず、例えば特許文献 1、非特許文献 1 および 2 に記載の太陽電池が挙げられる。

[0149] ＜＜光電変換素子および太陽電池の製造方法＞＞

本発明の光電変換素子および太陽電池は、公知の製造方法、例えば特許文献 1、非特許文献 1 および 2 等に記載の方法に準拠して、製造できる。

以下に、本発明の光電変換素子および太陽電池の製造方法を簡単に説明する。

[0150] 導電性支持体 1 1 の表面に、所望によりブロッキング層 1 4、および、多孔質層 1 2 を成膜する。

ブロッキング層 1 4 は、例えば、上記絶縁性物質またはその前駆体化合物等を含有する分散物を導電性支持体 1 1 の表面に塗布し、焼成する方法またはスプレー熱分解法等によって、成膜できる。

[0151] 多孔質層 1 2 を形成する材料は、好ましくは微粒子として用いられ、さらに好ましくは微粒子を含有する分散物として用いられる。

多孔質層 1 2 を成膜する方法としては、特に限定されず、例えば、湿式法

、乾式法、その他の方法〔例えば、Chemical Review, 第110巻, 6595頁(2010年刊)に記載の方法〕が挙げられる。これらの方法において、導電性支持体11の表面またはブロッキング層14の表面に分散物(ペースト)を塗布した後に、100~800℃の温度で10分~10時間焼成することが好ましい。これにより、微粒子同士を密着させることができる。

焼成を複数回行う場合、最後の焼成以外の焼成の温度(最後以外の焼成温度)を、最後の焼成の温度(最後の焼成温度)よりも低い温度で行うのがよい。例えば、酸化チタンペーストを用いる場合、最後以外の焼成温度を50~300℃の範囲内に設定することができる。また、最後の焼成温度を、100~600℃の範囲内において、最後以外の焼成温度よりも高くなるように、設定することができる。支持体11aとしてガラス支持体を用いる場合、焼成温度は60~500℃が好ましい。

[0152] 多孔質層12を成膜するときの、多孔質材料の塗布量は、成膜する多孔質層12の膜厚および塗布回数等に応じて適宜に設定され、特に限定されない。導電性支持体11の表面積1m²当たりの多孔質材料の塗布量は、例えば、0.5~500gが好ましく、さらには5~100gが好ましい。

[0153] 次いで、感光層13を設ける。

感光層13は、設ける感光層の上記態様によって、適宜の方法により、成膜できる。

例えば、上記態様(ai)の感光層13aは、(ai)光吸収剤IおよびIIを含有する光吸収剤溶液を多孔質層12上に塗布することにより、成膜できる。また、上記態様(aii-1)または(aii-2)の感光層13bおよび13cは、それぞれ、(aii)多孔質層12上に、光吸収剤IおよびIIのいずれか一方を含有する光吸収剤溶液を塗布した後、光吸収剤IおよびIIの他方を含有する光吸収剤溶液を塗布することにより、成膜できる。さらに、上記態様(b)の感光層13dおよび13eは、(b)多孔質層12上に、光吸収剤IおよびIIのいずれか一方を含有する光吸収剤溶液

を塗布した後、正孔輸送材料を含む中間層を設け、さらに、光吸収剤ⅠおよびⅠⅠの他方を含有する光吸収剤溶液を塗布することにより、成膜できる。なお、中間層13sは、後述する正孔輸送層3の成膜方法と同様にして、成膜できる。

[0154] ここで、光吸収剤Ⅰを含有する光吸収剤溶液は、光吸収剤Ⅰそのものを含有する溶液でもよいが、式(1)で表される光吸収剤Ⅰの成分である上記カチオンA、金属カチオンMおよびアニオンXを含有する溶液、または、 MX_2 とAXとを含有する溶液であることが好ましい。光吸収剤溶液として MX_2 とAXとを含有する溶液を用いる場合、この溶液を、多孔質層12上に塗布し、乾燥することで、式(1)で表されるペロブスカイト化合物が形成され、ペロブスカイト化合物を含む感光層13が成膜される。

[0155] このようにして設けられた感光層13上に正孔輸送材料を含有する正孔輸送材料溶液を塗布し、乾燥して正孔輸送層3を成膜する。

正孔輸送材料溶液は、塗布性に優れる点、および、多孔質層12の孔内部まで侵入しやすい点で、正孔輸送材料の濃度が0.1～1.0M(モル/L)であるのが好ましい。

[0156] 正孔輸送層3を成膜した後に第二電極2を形成して、光電変換素子および太陽電池が製造される。

[0157] 各層の膜厚は、各分散液または溶液の濃度、塗布回数を適宜に変更して、調整できる。例えば、図2に示す膜厚が厚い感光層13Bを設ける場合には、分散液を複数回塗布、乾燥すればよい。

[0158] 上述の各分散液および溶液は、それぞれ、必要に応じて、分散助剤、界面活性剤等の添加剤を含有していてもよい。

[0159] 光電変換素子および太陽電池の製造方法に使用する溶媒または分散媒としては、特開2001-291534号公報に記載の溶媒が挙げられるが、特にこれに限定されない。本発明においては、有機溶媒が好ましく、さらにアルコール溶媒、アミド溶媒、ニトリル溶媒、炭化水素溶媒、ラクトン溶媒、および、これらの2種以上の混合溶媒がより好ましい。混合溶媒としては、

アルコール溶媒と、アミド溶媒、ニトリル溶媒または炭化水素溶媒から選ばれる溶媒との混合溶媒が好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、γ-ブチロラクトン、クロロベンゼン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド（DMF）もしくはジメチルアセトアミド、または、これらの混合溶媒が好ましい。

[0160] 各層を形成する溶液または分散剤の塗布方法は、特に限定されず、スピンコート、エクストルージョンダイコート、ブレードコート、バーコート、スクリーン印刷、ステンシル印刷、ロールコート、カーテンコート、スプレーコート、ディップコート、インクジェット印刷法、浸漬法等、公知の塗布方法を用いることができる。なかでも、スピンコート、スクリーン印刷、浸漬法等が好ましい。

[0161] 太陽電池は、上記のようにして作製した光電変換素子の第一電極 1 および第二電極 2 に外部回路を接続して、製造される。

実施例

[0162] 以下に実施例に基づき、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0163] 以下に示す手順により、図 1 に示される光電変換素子 10A および太陽電池を製造した。なお、感光層 13 の膜厚が大きい場合は、図 2 に示される光電変換素子 10B および太陽電池に対応することになる。

[0164] 実施例 1

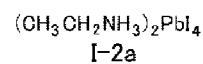
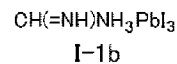
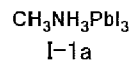
以下に示す手順により、図 1 に示される光電変換素子 10 および太陽電池を製造した。

[0165] なお、使用した光吸収剤 I のペロブスカイト型光吸収剤と光吸収剤 II は以下のものを使用した。

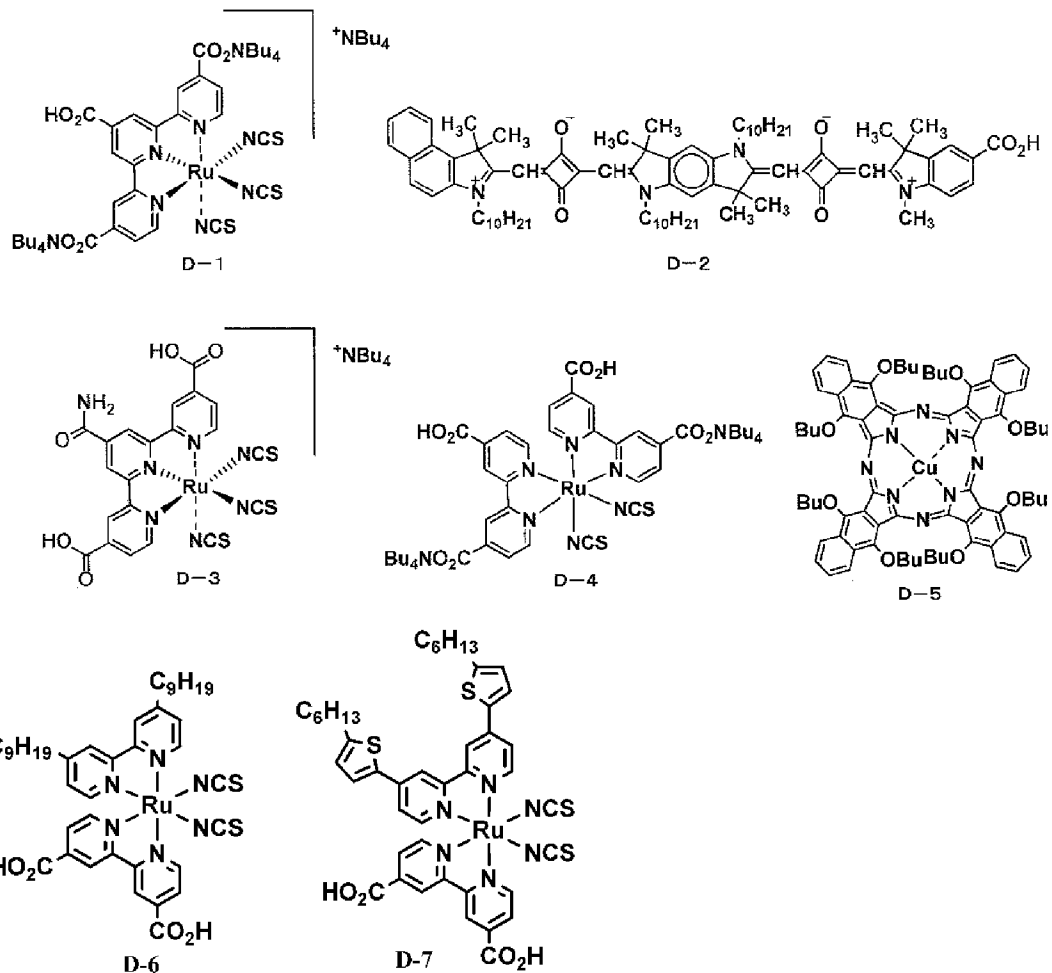
[0166]

[化11]

光吸収剤 I



光吸収剤 II



[0167] (光電変換素子および太陽電池の製造)

<ブロッキング層用溶液の調製>

チタニウム ジイソプロポキシド ビス (アセチルアセトナート) の 15 質量%イソプロパノール溶液 (アルドリッチ社製) を 1-ブタノールで希釈して、0.02 M のブロッキング層用溶液を調製した。

[0168] <ブロッキング層 14 の成膜>

ガラス基板 (支持体 11a、厚さ 2.2 mm) 上にフッ素ドーパされた SnO_2 導電膜 (透明電極 11b) を形成し、導電性支持体 11 を作製した。調

製した0.02Mのブロッキング層用溶液を用いてスプレー熱分解法により、450℃にて、上記 SnO_2 導電膜上にブロッキング層14（膜厚0.05 μm ）を成膜した。

[0169] <多孔質層の成膜>

多孔質層12を、表1に示す多孔質材料を用いて、下記のようにして、成膜した。

（酸化チタン多孔質層の成膜）

1. 酸化チタンペーストの調製

酸化チタン（ TiO_2 、アナターゼ、平均粒径20nm）のエタノール分散液に、エチルセルロース、ラウリン酸およびテルピネオールを加えて、酸化チタンペーストを調製した。

2. 酸化チタン多孔質層の成膜

ブロッキング層14の上に、調製した酸化チタンペーストをスクリーン印刷法で塗布し、焼成した。この酸化チタンペーストの塗布および焼成をそれぞれ2回行い酸化チタンの焼成体を得た。焼成温度は、1回目の焼成を130℃で行い、2回目の焼成を500℃で1時間行った。得られた酸化チタンの焼成体を、40mMの TiCl_4 水溶液に浸した後、60℃で1時間加熱し、続けて500℃で30分間加熱して、酸化チタンからなる多孔質層12（膜厚1.0 μm ）を成膜した。

[0170] （アルミナ多孔質層の調製）

1. アルミナペーストの調製

アルミナ粒子（平均粒径20nm）の10質量%水分散液を遠心分離した後、分離液中の水をエタノールで置換した。得られたアルミナ分散液にテルピネオール、エチルセルロースを加え、濃縮操作により濃度調整を行って、アルミナペーストを得た。

2. アルミナ多孔質層の成膜

ブロッキング層14の上に、調製したアルミナペーストをスクリーン印刷法で塗布し、焼成した。膜厚は塗布および焼成の工程の繰り返すことで調整

した。焼成条件は550℃で0.5時間とした。このようにして、アルミナからなる多孔質層12（膜厚1.0μm）を成膜した。

[0171] <感光層13の形成>

上記のようにして成膜した多孔質層12上に、下記光吸収剤溶液I-A～I-CおよびIIを用いて下記感光層作製方法1～5のいずれかの方法（表1参照。）により感光層13を形成し、第一電極1を作製した。

[0172] （光吸収剤溶液I-Aの調製）

メチルアミンの40%メタノール溶液（27.86mL）と57質量%のヨウ化水素の水溶液（ヨウ化水素酸、30mL）を、フラスコ中、0℃で2時間攪拌した後、濃縮して、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の粗体を得た。得られた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の粗体をエタノールに溶解し、ジエチルエーテルで再結晶した。析出した結晶をろ取し、60℃で24時間減圧乾燥して、精製 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ を得た。

次いで、精製 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ と PbI_2 をモル比2：1でγ-ブチロラクトン中、60℃で12時間攪拌混合した後、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）シリンジフィルターでろ過して、光吸収剤I-1aを40質量%含有する光吸収剤溶液I-Aを調製した。

[0173] （光吸収剤溶液I-Bの調製）

ホルムアミジン酢酸塩と、ホルムアミジン酢酸塩に対して2当量のヨウ化水素を含む57質量%のヨウ化水素の水溶液とを、フラスコ中、0℃で1時間攪拌し、次いで50℃に昇温し、さらに1時間攪拌し、混合した。得られた溶液を濃縮して、ホルムアミジン・ヨウ化水素塩の粗体を得た。得られた粗体をジエチルエーテルで再結晶し、析出した結晶をろ取し、50℃で10時間減圧乾燥して、精製ホルムアミジン・ヨウ化水素塩を得た。

次いで、精製ホルムアミジン・ヨウ化水素塩と PbI_2 をモル比2：1で、ジメチルホルムアミド（DMF）中、60℃で3時間攪拌して混合した後、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）シリンジフィルターでろ過して、光吸収剤I-1bを40質量%含有する光吸収剤溶液I-Bを調製した。

[0174] （光吸収剤溶液I-Cの調製）

エチルアミンの40%エタノール溶液と57質量%のヨウ化水素の水溶液とを、フラスコ中、0℃で2時間攪拌した後、濃縮して、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$ の粗体を得た。得られた粗体をエタノールに溶解し、ジエチルエーテルで再結晶した。析出した結晶をろ取し、60℃で12時間減圧乾燥して、精製 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$ を得た。

次いで、精製 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$ と PbI_2 をモル比3:1で、ジメチルホルムアミド(DMF)中、60℃で5時間攪拌して混合した後、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)シリンジフィルターでろ過して、光吸収剤I-2aを40質量%含有する光吸収剤溶液I-Cを調製した。

[0175] (光吸収剤溶液I-Iの調製)

下記表1に示す光吸収剤I-I(D-1~D-7それぞれ)を、濃度が0.2mMとなるように、 γ -ブチロラクトンに溶解して、各光吸収剤溶液I-I-1~I-I-7をそれぞれ調製した。

[0176] 感光層作製方法1(形成する感光層の態様(a i i-2)、図3(c))

導電性支持体11上に成膜した多孔質層12上に、表1に示す光吸収剤I-Iを含有する光吸収剤溶液I-I-1~I-I-7(0.1mL)それぞれを、スピンコート法(2000rpmで60秒、続けて3000rpmで60秒)により塗布した。塗布した各光吸収剤溶液を、ホットプレートにより、100℃で2分間乾燥して、光吸収剤I-Iを含有する第1感光層13c1を成膜した。

次いで、表1に示す光吸収剤I-Iを含有する光吸収剤溶液I-A、I-BまたはI-C(0.1mL)を、スピンコート法(2000rpmで60秒、続けて3000rpmで60秒)により、第1感光層13c1上に塗布した。塗布した各光吸収剤溶液をホットプレートにより、下記乾燥条件で、乾燥して、下記式で表されるペロブスカイト化合物を有する第11感光層13c2を成膜した。

乾燥条件およびペロブスカイト化合物

吸収剤溶液I-A: 温度100℃、時間20分、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

吸収剤溶液 I-B : 温度 160℃、時間 40 分、 $[\text{CH}(\text{=NH})\text{NH}_3]\text{PbI}_3$

吸収剤溶液 I-C : 温度 140℃、時間 40 分、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$

[0177] このようにして、第 I 感光層 13c1 および第 II 感光層 13c2 からなる感光層 13c (膜厚 1.1 μm) を成膜し、第一電極 1 を作製した。

[0178] 感光層作製方法 2 (形成する感光層の態様 (ai)、図 3 (a))

光吸収剤 I-1a を含有する光吸収剤溶液 I-A と、表 1 に示す光吸収剤 II を含有する光吸収剤溶液 II-1 ~ II-5 (0.1 mL) それぞれとを、体積比 1/1 の割合で混合して、光吸収剤混合溶液を調製した。

導電性支持体 11 上に成膜した多孔質層 12 上に、光吸収剤混合溶液を、スピコート法 (1500 rpm で 60 秒、続けて 2000 rpm で 60 秒) により塗布した。塗布した各光吸収剤混合溶液を、ホットプレートにより、温度 100℃ で 20 分間乾燥した。このようにして、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ で表されるペロブスカイト化合物と、光吸収剤 D-1 ~ D-5 のいずれかと含有する感光層 13a (膜厚 1.1 μm) を成膜し、第一電極 1 を作製した。

[0179] 感光層作製方法 3 (形成する感光層の態様 (aii-1)、図 3 (b))

導電性支持体 11 上に成膜した多孔質層 12 上に、光吸収剤 I-1a を含有する光吸収剤溶液 I-A (0.1 mL) を、スピコート法 (2000 rpm で 60 秒、続けて 3000 rpm で 60 秒) により塗布した。塗布した光吸収剤溶液 I-A を、ホットプレートにより、100℃ で 20 分間乾燥して、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ で表されるペロブスカイト化合物を含有する第 I 感光層 13b1 を成膜した。

次いで、表 1 に示す光吸収剤 II を含有する光吸収剤溶液 II-1 ~ II-5 (0.1 mL) それぞれを、スピコート法 (2000 rpm で 60 秒、続けて 3000 rpm で 60 秒) により第 I 感光層 13b1 上に塗布した。塗布した各光吸収剤溶液を、ホットプレートにより、温度 100℃ で 5 分

間乾燥して、光吸収剤 11 を含有する第 11 感光層 13b2 を成膜した。

[0180] このようにして、第 1 感光層 13b1 および第 11 感光層 13b2 からなる感光層 13b (膜厚 1.1 μm) を成膜し、第一電極 1 を作製した。

[0181] 感光層作製方法 4 (形成する感光層の態様 (bi)、図 3 (d))

導電性支持体 11 上に成膜した多孔質層 12 上に、光吸収剤 1-1a を含有する光吸収剤溶液 1-A (0.1 mL) を、スピコート法 (2000 rpm で 60 秒、続けて 3000 rpm で 60 秒) により塗布した。塗布した光吸収剤溶液 1-A を、ホットプレートにより、100℃で 2 分間乾燥して、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ で表されるペロブスカイト化合物を含有する第 1 感光層 13d1 (膜厚 1.1 μm) を成膜した。

次いで、正孔輸送材料としての Spiro-OMeTAD (180 mg) をクロロベンゼン (1 mL) に溶解した。このクロロベンゼン溶液に、リチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (170 mg) をアセトニトリル (1 mL) に溶解させたアセトニトリル溶液 (37.5 μL) と、*t*-ブチルピリジン (TBP、17.5 μL) とを加えて混合し、中間層用溶液を調製した。次いで、成膜した第 1 感光層 13d1 上に調製した中間層用溶液 (0.1 mL) をスピコート法により塗布し、乾燥して、中間層 13s (膜厚 50 nm) を成膜した。

さらに、表 1 に示す光吸収剤 11 を含有する光吸収剤溶液 11-1 ~ 11-5 (0.05 mL) それぞれを、スピコート法 (2000 rpm で 60 秒、続けて 3000 rpm で 60 秒) により、中間層 13s 上に塗布した。塗布した各光吸収剤溶液を、ホットプレートにより、温度 50℃で 2 分乾燥して、光吸収剤 11 を含有する第 11 感光層 13d2 (膜厚 10 nm 以下) を成膜した。

[0182] このようにして、第 1 感光層 13d1、中間層 13s および第 11 感光層 13d2 からなる感光層 13d を成膜し、第一電極 1 を作製した。

[0183] 感光層作製方法 5 (形成する感光層の態様：光吸収剤 1 のみ)

導電性支持体 11 上に成膜した多孔質層 12 上に、光吸収剤 1-1a を含

有する光吸収剤溶液 I-A (0.1 mL) を、スピンコート法 (2000 rpm で 60 秒、続けて 3000 rpm で 60 秒) により塗布した。塗布した光吸収剤溶液 I-A を、ホットプレートにより、100℃ で 20 分間乾燥して、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ で表されるペロブスカイト化合物を含有する第 1 感光層 (膜厚 1.1 μm) のみからなる感光層を成膜した。

[0184] <正孔輸送材料溶液の調製>

正孔輸送材料としての Spiro-OMeTAD (180 mg) をクロロベンゼン (1 mL) に溶解させた。このクロロベンゼン溶液に、リチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (170 mg) をアセトニトリル (1 mL) に溶解させたアセトニトリル溶液 (37.5 μL) と、*t*-ブチルピリジン (TBP、17.5 μL) とを加えて混合し、正孔輸送材料溶液を調製した。

[0185] <正孔輸送層 3 の成膜>

次いで、調製した正孔輸送材料溶液 (0.1 mL) を、スピンコート法により、第一電極 1 の感光層 13 上に塗布し、塗布した正孔輸送材料溶液を乾燥して、正孔輸送層 3 (膜厚 0.1 μm) を成膜した。

[0186] <第二電極 2 の作製>

蒸着法により金を正孔輸送層 3 上に蒸着して、第二電極 2 (膜厚 0.3 μm) を作製した。

このようにして、光電変換素子および太陽電池を製造した。

[0187] ここで、上記の各膜厚は、上記方法に従って、SEM で観察し、観測範囲内の 10 区分の平均を求め、この値を膜厚とした。

[0188] (IPCE の測定)

上記のようにして製造した各太陽電池それぞれの、波長 300~1000 nm における IPCE (量子収率) を、IPCE 測定装置 (ペクセル社製) にて測定した。IPCE の評価は、このうち、600 nm および 800 nm における IPCE の値を使用した。

感光層 13 に光吸収剤 I のペロブスカイト型光吸収剤 (I-1a) のみを

含む比較試料番号 c 1 1 および c 1 2 の I P C E の値を基準にして、光吸収剤 I と光吸収剤 I I とを併用した試料番号 1 0 1 ~ 1 2 8 それぞれの I P C E の値から、下記式により、各試料番号 1 0 1 ~ 1 2 6 それぞれの I P C E 増加率を求めた。

なお、各試料番号 1 0 1 ~ 1 2 8 において、多孔質層 1 2 が酸化チタンで形成されている場合は比較試料番号 c 1 1 を基準に、酸化アルミニウムで形成されている場合は比較試料番号 c 1 2 を基準にした。

[0189] I P C E 増加率 (%) = [(光吸収剤 I と光吸収剤 I I とを併用した試料の I P C E の値 - 光吸収剤 I のみを含む試料の I P C E の値) / 光吸収剤 I のみを含む試料の I P C E の値] × 1 0 0

[0190] 6 0 0 n m における I P C E 増加率の評価基準

- A : 5 % 以上
- B : 3 % 以上 5 % 未満
- C : 1 % 以上 3 % 未満
- D : 0 % 以上 1 % 未満

[0191] 8 0 0 n m における I P C E 増加率の評価基準

- A : 3 0 0 % 以上
- B : 2 0 0 % 以上 3 0 0 % 未満
- C : 1 0 0 % 以上 2 0 0 % 未満
- D : 0 % 以上 1 0 0 % 未満

[0192] ここで、6 0 0 n m および 8 0 0 n m の I P C E 増加率がともに C 以上であることが目標達成レベルであり、実用上、好ましくは A または B である。

得られた結果をまとめて、下記表 1 に示す。

[0193]

[表1]

表 1

試料 番号	多孔質 層12	感光層 作製方法	光吸収 剤I	光吸収 剤II	600nm IPCE 増加率	800nm IPCE 増加率	備考
101	TiO ₂	1	I-1a	D-1	A	A	本発明
102	TiO ₂	1	I-1a	D-2	B	A	本発明
103	TiO ₂	1	I-1a	D-3	B	B	本発明
104	TiO ₂	1	I-1a	D-4	C	C	本発明
105	TiO ₂	1	I-1a	D-5	C	C	本発明
106	TiO ₂	2	I-1a	D-1	C	B	本発明
107	TiO ₂	2	I-1a	D-2	B	B	本発明
108	TiO ₂	2	I-1a	D-3	A	A	本発明
109	TiO ₂	2	I-1a	D-4	C	C	本発明
110	TiO ₂	2	I-1a	D-5	C	C	本発明
111	TiO ₂	3	I-1a	D-1	B	B	本発明
112	TiO ₂	3	I-1a	D-2	C	C	本発明
113	TiO ₂	3	I-1a	D-3	A	A	本発明
114	TiO ₂	3	I-1a	D-4	C	C	本発明
115	TiO ₂	3	I-1a	D-5	C	C	本発明
116	TiO ₂	4	I-1a	D-1	C	B	本発明
117	TiO ₂	4	I-1a	D-2	A	A	本発明
118	TiO ₂	4	I-1a	D-3	C	B	本発明
119	TiO ₂	4	I-1a	D-4	C	C	本発明
120	TiO ₂	4	I-1a	D-5	A	A	本発明
121	アルミナ	1	I-1a	D-3	C	C	本発明
122	アルミナ	2	I-1a	D-3	A	A	本発明
123	アルミナ	3	I-1a	D-3	A	A	本発明
124	アルミナ	4	I-1a	D-3	B	B	本発明
125	TiO ₂	1	I-1b	D-1	A	A	本発明
126	TiO ₂	1	I-2a	D-1	A	A	本発明
127	TiO ₂	1	I-1a	D-6	C	C	本発明
128	TiO ₂	1	I-1a	D-7	C	C	本発明
c11	TiO ₂	5	I-1a	—	D	D	比較例
c12	アルミナ	5	I-1a	—	D	D	比較例

[0194] 表1の結果より、光吸収剤IとIIとを併用した本発明の太陽電池（試料番号101～128）は、光吸収剤I（I-1a）を単独で用いた比較の太陽電池（試料番号c11およびc12）よりも、600nmおよび800nmのいずれの波長においても、IPCEが向上していることがわかる。

このことは、光吸収剤IIが、Ru金属錯体色素、フタロシアニン色素およびシアニン色素のいずれであっても、また、多孔質層12がTiO₂または

アルミナのいずれで形成されていても、比較の太陽電池（試料番号 c 1 1 および c 1 2）に対して、同様である。

また、本発明の太陽電池において、光吸収剤 I が、式（I-1）で表される化合物であっても（試料番号 1 0 1～1 2 5、1 2 7 および 1 2 8）、また式（I-2）で表される化合物であっても（試料番号 1 2 6）、比較の太陽電池（試料番号 c 1 1 および c 1 2）に対して、I P C E が向上していることがわかる。

さらに、本発明の太陽電池（試料番号 1 0 1～1 2 8）は、感光層 1 3 の作製方法 1～4 のいずれにおいても、比較の太陽電池（試料番号 c 1 1 および c 1 2）に対して、I P C E が向上していることがわかる。

また、感光層作製方法 2 および 3 において、光吸収剤 II として分子内にアミノ基を有する Ru 金属錯体色素（D-3）を光吸収剤 I と併用した本発明の太陽電池（試料番号 1 0 8、1 1 3、1 2 2 および 1 2 3）は、他の感光層作製に比べて、光電変換効率の向上効果が高いことが分かる。

これに対して、光吸収剤 I（I-1 a）のみを含有する感光層を設けた比較の太陽電池（試料番号 c 1 1 および c 1 2）は、いずれも、I P C E が低かった。

符号の説明

[0195] 1 A、1 B 第一電極

1 1 導電性支持体

1 1 a 支持体

1 1 b 透明電極

1 2 多孔質層

1 3 A、1 3 B、1 3 a～1 3 e 感光層（光吸収層）

1 3 b 1、1 3 c 2、1 3 d 1、1 3 e 2 第 I 感光層

1 3 b 2、1 3 c 1、1 3 d 2、1 3 e 1 第 II 感光層

1 3 s 中間層

1 4 ブロッキング層

2 第二電極

3 A、3 B 正孔輸送層

6 外部回路（リード）

10 A、10 B 光電変換素子

100 A、100 B 光電変換素子を電池用途に応用したシステム

M 電動モーター

請求の範囲

- [請求項1] 導電性支持体と、該導電性支持体上に設けられた多孔質層と、該多孔質層上に設けられた光吸収剤を含む感光層と、を有する第一電極と、
- 該第一電極に対向する第二電極と、
- 該第一電極と該第二電極の間に設けられた正孔輸送層とを有する光電変換素子であって、
- 前記光吸収剤が少なくとも光吸収剤ⅠおよびⅡの2種を含み、該光吸収剤Ⅰが周期表第一族元素もしくはカチオン性有機基Aのカチオン、前記周期表第一族元素以外の金属原子Mのカチオンおよびアニオン性原子Xのアニオンを有するペロブスカイト型結晶構造を持つ化合物の少なくとも1種であり、該光吸収剤Ⅱが金属錯体色素および有機色素から選択される少なくとも1種である光電変換素子。
- [請求項2] 前記光吸収剤Ⅱが、Ru金属錯体色素、フタロシアニン色素およびシアニン色素から選択される少なくとも1種である請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記光吸収剤Ⅱが、Ru金属錯体色素を含む請求項1または2に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記光吸収剤Ⅱが、ビピリジンまたはターピリジン骨格の配位子が配位したRu金属錯体色素を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記光吸収剤Ⅱが、分子内にアミノ基を有するRu金属錯体色素である請求項1～4のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項6] 前記感光層が、
- (a-1) 前記光吸収剤ⅠおよびⅡの少なくとも1種ずつを含む単層の感光層であるか、
- (a-2) 前記光吸収剤ⅠおよびⅡのいずれか一方を含む第1感光層と、前記光吸収剤ⅠおよびⅡの他方を含む第2感光層と、を備え

る複層の感光層であるか、または、

(b) 前記光吸収剤 I および II のいずれか一方を含む第 1 感光層と、正孔輸送材料を含む中間層と、前記光吸収剤 I および II の他方を含む第 2 感光層と、をこの順で備え、前記多孔質層の表面に設けられる複層の感光層である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[請求項7] 前記感光層が、

(a i) 前記光吸収剤 I および II の少なくとも 1 種ずつを含み、前記多孔質層の表面に設けられる単層の感光層であるか、または、

(a i i) 前記光吸収剤 I および II のいずれか一方を含む第 1 感光層と、前記光吸収剤 I および II の他方を含む第 2 感光層とをこの順で備え、前記多孔質層の表面に設けられる複層の感光層である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[請求項8] 前記感光層が、前記多孔質層の表面に、

(a i) 前記光吸収剤 I および II を含有する光吸収剤溶液を塗布してなる感光層、

(a i i) 前記光吸収剤 I および II のいずれか一方を含有する光吸収剤溶液を塗布後、他方の光吸収剤を含有する光吸収剤溶液を塗布してなる感光層、または、

(b) 前記光吸収剤 I および II のいずれか一方を含有する光吸収剤溶液を塗布後、正孔輸送材料を含む中間層を設け、さらに前記光吸収剤 I および II の他方を含有する光吸収剤溶液を塗布してなる感光層、

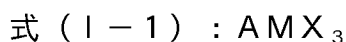
である請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[請求項9] 前記ペロブスカイト型結晶構造を持つ化合物が、下記式 (I) で表される化合物である請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

式 (I) : $A_a M_m X_x$

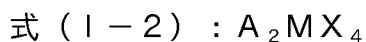
式中、Aは周期表第一族元素またはカチオン性有機基を表す。Mは前記周期表第一族元素以外の金属原子を表す。Xはアニオン性原子を表す。aは1または2を表し、mは1を表し、a、mおよびxは $a + 2m = x$ を満たす。

[請求項10] 前記ペロブスカイト型結晶構造を持つ化合物が、下記式(1-1)で表される化合物を含む請求項1～9のいずれか1項に記載の光電変換素子。



式中、Aは周期表第一族元素またはカチオン性有機基を表す。Mは前記周期表第一族元素以外の金属原子を表す。Xはアニオン性原子を表す。

[請求項11] 前記ペロブスカイト型結晶構造を持つ化合物が、下記式(1-2)で表される化合物を含む請求項1～10のいずれか1項に記載の光電変換素子。



式中、Aは周期表第一族元素またはカチオン性有機基を表す。Mは前記周期表第一族元素以外の金属原子を表す。Xはアニオン性原子を表す。

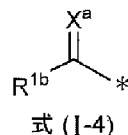
[請求項12] 前記Aが、下記式(1-3)で表されるカチオン性有機基である請求項1～11のいずれか1項に記載の光電変換素子。



式中、 R^{1a} は置換基を表す。

[請求項13] 前記 R^{1a} が、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基または下記式(1-4)で表される基である請求項12に記載の光電変換素子。

[化1]



式中、 X^a は NR^{1c} 、酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{1b} および R^{1c} は各々独立に水素原子または置換基を表す。 $*$ は式(1-3)のN原子との結合位置を表す。

[請求項14] 前記 X が、ハロゲン原子である請求項1～13のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項15] 前記 M が、 P^b 原子および S^n 原子の少なくとも1種である請求項1～14のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項16] 請求項1～15のいずれか1項に記載の光電変換素子を備えた太陽電池。

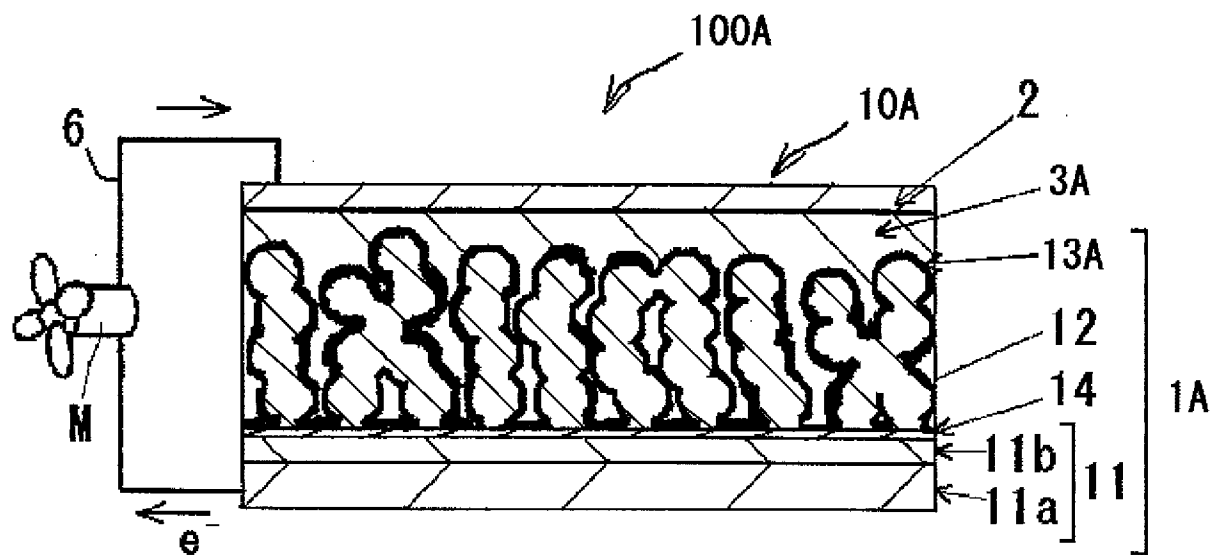
[請求項17] 請求項1～15のいずれか1項に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記感光層を、前記多孔質層の表面に、

(a i) 前記光吸収剤ⅠおよびⅡを含有する光吸収剤溶液を塗布して成膜する、

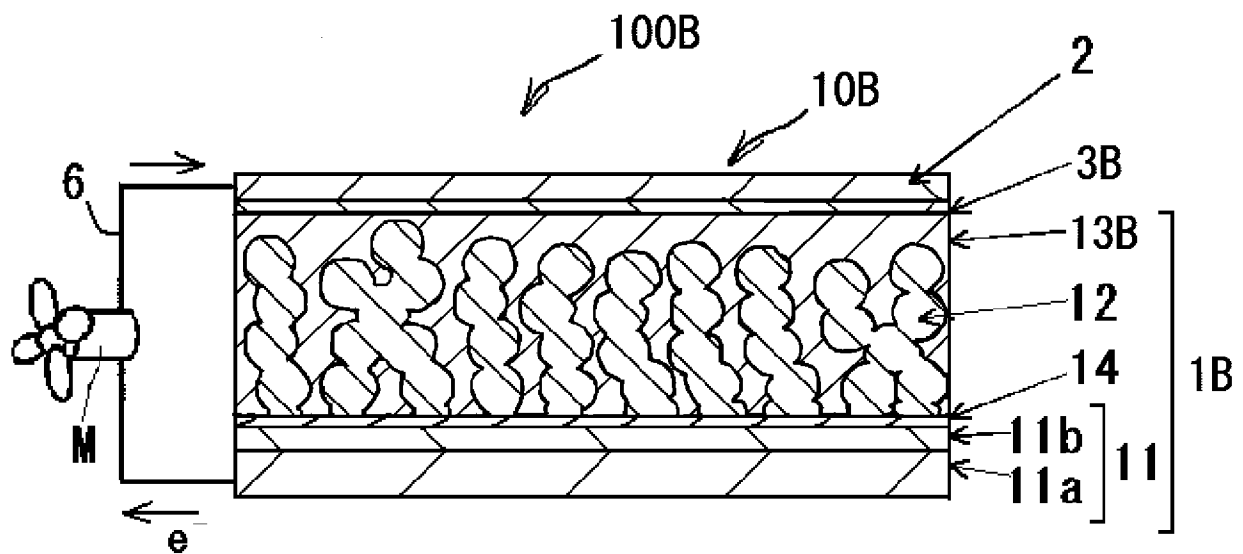
(a i i) 前記光吸収剤ⅠおよびⅡのいずれか一方を含有する光吸収剤溶液を塗布後、他方の光吸収剤を含有する光吸収剤溶液を塗布して成膜する、または

(b) 前記光吸収剤ⅠおよびⅡのいずれか一方を含有する光吸収剤溶液を塗布後、正孔輸送材料からなる中間層を設け、さらに前記光吸収剤ⅠおよびⅡの他方を含有する光吸収剤溶液を塗布して成膜する、光電変換素子の製造方法。

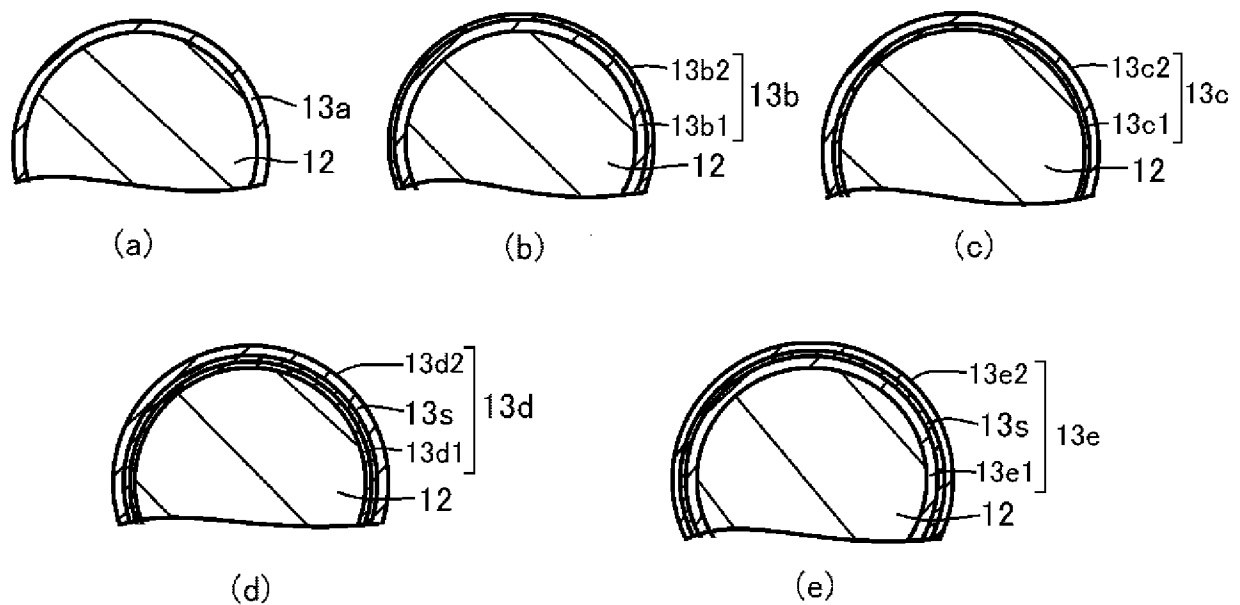
[図1]



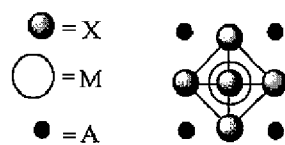
[図2]



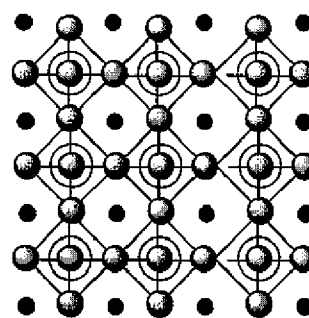
[図3]



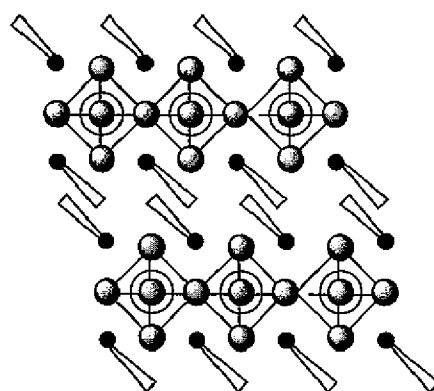
[図4]



(a)



(b)

 = A中スぺーサー有機基

(c)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/44(2006.01) i, H01M14/00(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, H01L31/00-31/20, H01M14/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

WPI, JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	LEE, Michael M et al, "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites", Science, 2012, vol.338, pp.643-647	1-17
Y	WO 2013/027838 A1 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 28 February 2013 (28.02.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-17
Y	JP 2000-195569 A (Toshiba Corp.), 14 July 2000 (14.07.2000), entire text; all drawings (Family: none)	1-17

☒ 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
18 August, 2014 (18.08.14)

Date of mailing of the international search report
02 September, 2014 (02.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069892

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2014-72327 A (Gakko Hojin Toin Gakuen), 21 April 2014 (21.04.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-17
P,X	KAKIAGE, Kenji et al, "Improvement in Photovoltaic Performance of Dye-sensitized Solar Cells by Cosensitization with an Organometal Halide Perovskite", The Chemical Society of Japan, vol.42, 2013.10.04, pp. 1520-1521	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/44(2006.01)i, H01M14/00(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（I P C））

Int.Cl. H01L51/42-51/48, H01L31/00-31/20, H01M14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

WPI, JSTPlus(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
Y	LEE, Michael M et al, "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites", Science, 2012, vol.338, pp.643-647	1-17
Y	WO 2013/027838 A1（独立行政法人物質・材料研究機構） 2013.02.28, 全文全図（ファミリーなし）	1-17

☒ 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

1 8 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

眞壁 隆一

2 K

4 6 4 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

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
Y	JP 2000-195569 A (株式会社東芝) 2000.07.14, 全文全図 (ファミリーなし)	1-17
P, X	JP 2014-72327 A (学校法人桐蔭学園) 2014.04.21, 全文全図 (ファミリーなし)	1-17
P, X	KAKIAGE, Kenji et al, "Improvement in Photovoltaic Performance of Dye-sensitized Solar Cells by Cosensitization with an Organometal Halide Perovskite", The Chemical Society of Japan, vol.42, 2013.10.04, pp.1520-1521	1-17