

(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
2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/057313 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/44 (2006.01) *H01L 51/46* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/078356
- (22) 国際出願日: 2016 年 9 月 27 日(27.09.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-192501 2015 年 9 月 30 日(30.09.2015) JP
特願 2016-035578 2016 年 2 月 26 日(26.02.2016) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 〇 番 1 号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: シン センコウ(QIN Chuanjiang); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 〇 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 松島敏則(MATSUSHIMA Toshinori); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 〇 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 安達 千波矢(ADACHI Chihaya); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 〇 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, 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, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2017/057313 A1

(54) Title: MIXTURE, FUNCTIONAL LAYER, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PEROVSKITE STABILIZER

(54) 発明の名称: 混合物、機能層、光電変換素子およびペロブスカイト安定化剤

(57) Abstract: Provided are the following: a mixture containing a quinone-based compound such as benzoquinone and a perovskite type compound such as a lead iodide type compound; and a photoelectric conversion element having a layer that contains a quinone-based compound and a perovskite type compound. This element is configured so that the generation of metals from the perovskite type compound and deterioration over time of element characteristics are suppressed, the element has a long life, and stable operation even in high humidity environments is possible.

(57) 要約: ベンゾキノン等のキノン系化合物とヨウ化鉛系等のペロブスカイト型化合物とを含有する混合物、およびキノン系化合物とペロブスカイト型化合物を含む層を有する光電変換素子。この素子は、ペロブスカイト型化合物からの金属の生成や素子特性の経時劣化が抑えられており、長寿命であるとともに高湿度環境下でも安定駆動が可能である。

明 細 書

発明の名称：

混合物、機能層、光電変換素子およびペロブスカイト安定化剤

技術分野

[0001] 本発明は、ペロブスカイト型化合物を含有する混合物、機能層、光電変換素子、およびペロブスカイト型化合物の安定化に用いられるペロブスカイト安定化剤に関する。

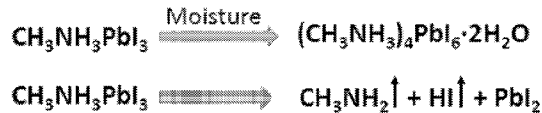
背景技術

[0002] 太陽電池は、再生可能エネルギーである太陽光を利用性の高い電気エネルギーに変換しうるものとして大きな注目を集めている。太陽電池の光電変換層の材料としてはシリコンが主流であるが、シリコンは高価であるために製造コストが高くなり、このことが太陽電池の普及を妨げる要因になっている。これに対して、最近、有機無機ペロブスカイト型化合物が太陽電池の光電変換材料として期待されている。有機無機ペロブスカイト型化合物は、メチルアンモニウム等の有機カチオンと Pb^{2+} 等の 2 価の金属イオンとハロゲンイオンからなり、これらイオンがペロブスカイト（灰チタン石）と同じ結晶構造（ペロブスカイト型構造）を形成するように規則的に配置する化合物であり、例えばヨウ化鉛メチルアンモニウム ($CH_3NH_3PbI_3$) が知られている。有機無機ペロブスカイト型化合物は、豊富に存在する原料を用いて溶液塗布法により成膜することができるため、太陽電池の低コスト化に大いに貢献できることが見込まれ、光電変換材料としての実用化に向けて盛んに研究が進められている。

[0003] ここで、有機無機ペロブスカイト型化合物を用いる太陽電池で開発課題になっているのが、特性の安定性の向上である。すなわち、有機無機ペロブスカイト型太陽電池は、光を連続照射している間に光電変換効率が徐々に低下する光劣化が見られ、特に高湿度環境下において劣化が加速されることが知られている。その原因として下記式で表される反応の関与が考えられており

、ヨウ化鉛メチルアンモニウムが、光電変換に不利なペロブスカイト水和物に変換されることや低分子成分へ分解することにより、素子特性の光劣化が生じているものと推測されている（例えば、非特許文献 1 および 2 参照）。

[化1]



これに対して、非特許文献 3 には、光電変換層を構成するヨウ化鉛メチルアンモニウムの結晶間に、アルキルホスホン酸アンモニウムクロライドによる架橋構造を形成することにより、電池特性の経時劣化が抑制されたことが報告されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：P. V. Kamat et al. JACS, 137, 1530 (2015).

非特許文献2：Bertrand Philippe et al. Chem. Mater., 27, 1720 (2015).

非特許文献3：Xiong Li et al. NCEM, [online] 17 AUGUST 2015, <URL: <http://www.nature.com/naturechemistry>>

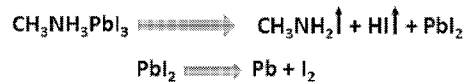
発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方、本発明者らが、有機無機ペロブスカイト型太陽電池の特性劣化のメカニズムを解明すべく、鋭意検討を進めていたところ、継続的な光照射により、分解反応に引き続いて下記式で表される反応 ($\text{PbI}_2 \rightarrow \text{Pb} + \text{I}_2$) が進行し、これにより蓄積した金属鉛 Pb が経時的な特性劣化の要因になっていることが判明した。すなわち、下記反応により光電変換層に金属鉛が蓄積すると、光電変換層の光励起によってキャリアが生じても、そのキャリアが金属鉛に高い確率でトラップされ、再結合により消滅する。その結果として、電極からのキャリアの回収効率が低くなっていることを明らかにした。

[0006]

[化2]



[0007] 上記の非特許文献 1 および 2 には、ヨウ化鉛メチルアンモニウムがペロブスカイト水和物 ($\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) に変換したり、低分子成分 (CH_3NH_2 , HI , PbI_2) へ分解したりすることで、素子特性が劣化することが記載されている。しかし、各文献には、さらに上記の反応が進行して金属鉛 Pb が蓄積し、これが素子特性の劣化を引き起こしていることは記載されていない。また、非特許文献 3 には、特定のアンモニウム塩でヨウ化鉛メチルアンモニウムの結晶間に架橋構造を形成することにより、経時的な特性劣化が抑制されることが記載されている。しかし、非特許文献 3 にも、金属鉛 Pb に着目した特性劣化のメカニズムは記載されていない。また、上記の架橋構造の形成では金属鉛 Pb に起因した特性劣化が抑制されず、素子の長寿命化や高湿度環境下での安定駆動を十分に実現することはできない。

[0008] そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、ペロブスカイト型化合物からの金属の生成が抑えられる混合物および機能層、さらにペロブスカイト安定化剤を提供することを目的として検討を進めた。また、素子特性の経時劣化が抑えられ、長寿命であるとともに高湿度環境下でも安定駆動が可能な光電変換素子を提供することを目的として検討を進めた。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、ペロブスカイト型化合物にキノン系化合物を混合すると、ペロブスカイト型構造から遊離した金属イオンの金属への還元が効果的に抑制され、金属の生成が抑えられることを見出した。また、この混合物を光電変換層の材料に用いることにより、長寿命であるとともに高湿度環境下でも安定駆動が可能な光電変換素子が得られるとの知見を得た。さらに、キノン系化合物は、ペロブスカイト型化合物の結晶構造や光吸収特性に影響がなく、ペロブスカイト型化

合物の安定化剤として好適であることも見出した。具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

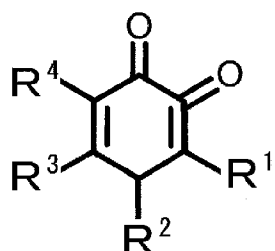
[0010] [1] キノン系化合物とペロブスカイト型化合物を含有する混合物。

[2] 前記キノン系化合物は、6員環のキノン骨格を有する化合物である[1]に記載の混合物。

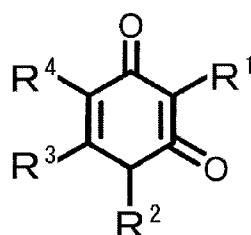
[3] 前記キノン系化合物が、下記一般式(1-1)～(1-3)のいずれかで表される化合物である[1]または[2]に記載の混合物。

[化3]

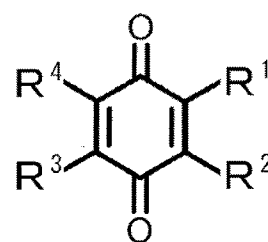
一般式(1-1)



一般式(1-2)



一般式(1-3)



(一般式(1-1)～(1-3)において、 R^1 ～ R^4 は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。)

[4] 前記一般式(1-1)～(1-3)の R^1 ～ R^4 が水素原子である[3]に記載の混合物。

[5] 前記ペロブスカイト型化合物は、有機無機ペロブスカイト型化合物である[1]～[4]のいずれか1項に記載の混合物

[6] 前記有機無機ペロブスカイト型化合物は、ヨウ化鉛系ペロブスカイト型化合物である[5]に記載の混合物。

[7] 前記有機無機ペロブスカイト型化合物は、下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される化合物である[5]に記載の混合物。

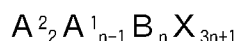
一般式(2)



[一般式(2)において、Aは有機カチオンを表し、Bは2価の金属イオンを表し、Xはハロゲンイオンを表す。3つのXは互いに同じであっても異なる

っていてもよい]

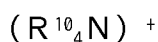
一般式 (3)



[一般式 (3) において、 A^1 は有機カチオンを表し、 A^2 は、 A^1 が表す有機カチオンよりも炭素数が大きい有機カチオンを表す。Bは2価の金属イオンを表し、Xはハロゲンイオンを表す。nは1～10の整数である。複数の A^2 同士および複数のX同士は、それぞれ互いに同じであっても異なってもよい。 A^1 およびBがそれぞれ複数存在するとき、 A^1 同士およびX同士は、それぞれ互いに同じであっても異なってもよい。]

[8] 前記一般式 (2) のAおよび前記一般式 (3) の A^1 は、下記一般式 (4) で表されるアンモニウムである [7] に記載の混合物。

一般式 (4)



[一般式 (4) において、 R^{10} は水素原子または置換もしくは無置換のアルキル基を表し、4つの R^{10} の少なくとも1つは置換もしくは無置換のアルキル基である。]

[9] 前記一般式 (4) の R^{10} はメチル基である [8] に記載の混合物。

[10] 前記一般式 (3) の A^2 は、下記一般式 (5) で表されるアンモニウムである [7] ～ [9] のいずれか1項に記載の混合物。

一般式 (5)



[一般式 (5) において、 R^{11} は水素原子または置換基を表し、4つの R^{11} の少なくとも1つは、炭素数が2以上の置換基である。]

[11] 前記一般式 (2) および前記一般式 (3) のBは Pb^{2+} である [7] ～ [10] のいずれか1項に記載の混合物。

[12] 前記一般式 (2) または前記一般式 (3) のXは I^- である [7] ～ [11] のいずれか1項に記載の混合物。

[13] 前記有機無機ペロブスカイト型化合物は、前記一般式 (2) で表

される化合物である [7] ~ [12] のいずれか 1 項に記載の混合物

[14] 前記混合物における前記キノン系化合物の含有量が、前記ペロブスカイト型化合物とのモル比（[キノン系化合物] / [ペロブスカイト型化合物]）で $1/200$ 以上である [1] ~ [13] のいずれか 1 項に記載の混合物。

[0011] [15] [1] ~ [14] のいずれか 1 項に記載の混合物からなる機能層。

[16] 光電変換層である [17] に記載の機能層。

[0012] [17] キノン系化合物とペロブスカイト型化合物を含む層を有する光電変換素子。

[18] 前記キノン系化合物とペロブスカイト型化合物を含む層が、[1] ~ [14] のいずれか 1 項に記載の混合物からなる請求項 15 に記載の光電変換素子。

[19] 前記キノン系化合物とペロブスカイト型化合物を含む層が光電変換層である [17] または [18] に記載の光電変換素子。

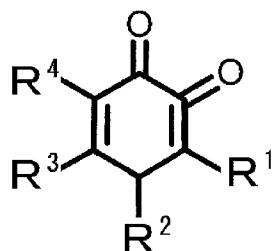
[20] 前記ペロブスカイト型化合物が Pb^{2+} を含有するものであり、温度 298 K 相対湿度 50% の条件で 100 mW/cm^2 の白色光を 1000 時間照射した後の、前記キノン系化合物とペロブスカイト型化合物を含む層における金属鉛の含有量が 10% 以下である [17] ~ [19] のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[0013] [21] キノン系化合物を含むペロブスカイト安定化剤。

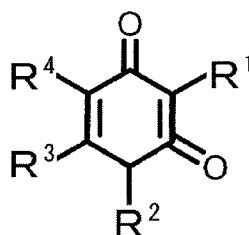
[22] 前記キノン系化合物が、下記一般式 (1-1) ~ (1-3) のいずれかで表される化合物である [21] に記載のペロブスカイト安定化剤。

[化4]

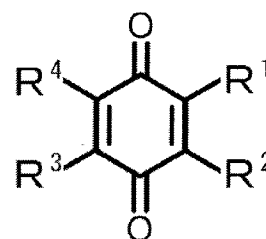
一般式 (1-1)



一般式 (1-2)



一般式 (1-3)



(一般式 (1-1) ~ (1-3) において、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。)

発明の効果

[0014] 本発明の混合物は、ペロブスカイト型化合物とともにキノン系化合物を含有することにより、ペロブスカイト型化合物から遊離した金属イオンの還元が、キノン系化合物の酸化作用により効果的に抑制され、金属の生成が抑えられる。また、本発明の光電変換素子によれば、ペロブスカイト型化合物を含む層がキノン系化合物を含むため、その層内での金属の生成、これに起因した特性の経時劣化が顕著に抑えられる。その結果、長寿命であるとともに高湿度環境下でも安定駆動が可能な光電変換素子を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] 光電変換素子の層構成例を示す概略断面図である。

[図2] 実施例 1 で形成したヨウ化鉛メチルアンモニウムとベンゾキノンを含有する光電変換層と、比較例 1 で形成したヨウ化鉛メチルアンモニウムを含有する光電変換層の X 線回折スペクトルである。

[図3] 実施例 1 で形成したヨウ化鉛メチルアンモニウムとベンゾキノンを含有する光電変換層と、比較例 1 で形成したヨウ化鉛メチルアンモニウムを含有する光電変換層の光吸収スペクトルである。

[図4] 実施例 1 のヨウ化鉛メチルアンモニウムとベンゾキノンを光電変換層に含有する光電変換素子と、比較例 1 のヨウ化鉛メチルアンモニウムを光電変換

換層に含有する光電変換素子の初期の素子特性を示すグラフである。

[図5]実施例1のヨウ化鉛メチルアンモニウムとベンゾキノンを光電変換層に含有する光電変換素子と、比較例1のヨウ化鉛メチルアンモニウムを光電変換層に含有する光電変換素子の光電変換効率の経時変化を示すグラフである。

[図6]実施例2のヨウ化鉛メチルアンモニウムとベンゾキノンを光電変換層に含有する光電変換素子と、比較例2のヨウ化鉛メチルアンモニウムを光電変換層に含有する光電変換素子の初期の素子特性を示すグラフである。

[図7]実施例2のヨウ化鉛メチルアンモニウムとベンゾキノンを光電変換層に含有する光電変換素子と、比較例2のヨウ化鉛メチルアンモニウムを光電変換層に含有する光電変換素子について、白色光を連続照射したときの光電変換効率の経時変化を示すグラフである。

[図8]実施例2のヨウ化鉛メチルアンモニウムと0.5%のベンゾキノンを光電変換層に含有する光電変換素子と、比較例2のヨウ化鉛メチルアンモニウムを光電変換層に含有する光電変換素子について、疑似太陽光を連続照射したときの光電変換効率の経時変化を示すグラフである。

[図9]実施例2のヨウ化鉛メチルアンモニウムと0.5%のベンゾキノンを光電変換層に含有する光電変換素子について、疑似太陽光を連続照射したときの各種素子特性の経時変化を示すグラフである。

[図10]実施例2のヨウ化鉛メチルアンモニウムと0.5%のベンゾキノンを光電変換層に含有する光電変換素子について、順方向と逆方向に電圧を印加して測定した電流密度－電圧特性を示すグラフである。

[図11]ベンゾキノン、ハイドロキノンまたはテトラシアノキノジメタンを添加剤として含むヨウ化鉛メチルアンモニウムのフィルム、添加剤を含まないヨウ化鉛メチルアンモニウムのフィルム、および、添加剤を含まないヨウ化鉛メチルアンモニウムのフィルムにC₆₀層を積層した積層体の発光スペクトルである。

[図12]実施例2のヨウ化鉛メチルアンモニウムと0.5%のベンゾキノンを

光電変換層に含有する光電変換素子、比較例2のヨウ化鉛メチルアンモニウムを光電変換層に含有する光電変換素子、比較例3のヨウ化鉛メチルアンモニウムとヒドロキノンとを光電変換層に含有する光電変換素子、および、比較例4のヨウ化鉛メチルアンモニウムとテトラシアノキノジメタンを光電変換層に含有する光電変換素子の電流密度－電圧特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0017] <混合物>

本発明の混合物は、キノン系化合物とペロブスカイト型化合物を含有するものである。

ペロブスカイト型化合物は、それ単体で放置すると、徐々に分解して金属ハロゲン化物を遊離し、その金属ハロゲン化物の金属イオンが還元される結果、金属が生成する。これに対して、本発明の混合物は、ペロブスカイト型化合物とともにキノン系化合物を含有することにより、ペロブスカイト型化合物から遊離した金属イオンの還元がキノン系化合物の酸化作用によって抑制され、金属の生成が抑えられる。このため、この混合物では、ペロブスカイト型化合物による優れた光電変換性能を長期間に亘って安定に得ることができる。

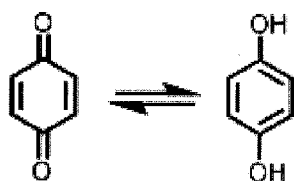
以下において、この混合物を構成する各成分について詳細に説明する。

[0018] (キノン系化合物)

キノン系化合物は、1, 4-ベンゾキノンを例にした下記反応式に示すように、電子を受容して比較的容易にヒドロキノンに還元される。その際、キノン系化合物は、周囲から電子を奪うため、ペロブスカイト型化合物から遊離した金属イオンの還元を抑制する酸化剤として機能し、混合物中での金

属の生成を抑えてペロブスカイト型化合物の性能を安定化する作用を奏する。また、キノン系化合物は、特に水とのなじみがよいため、高湿度環境下でもペロブスカイト型化合物の性能劣化を防げることができるうえ、少量で効果を発揮するという添加剤として優れた特性を有する。しかも、キノン系化合物は、ペロブスカイト型化合物の結晶構造や光吸収特性、さらには光電変換素子の他の特性にも悪影響を及ぼさず、ペロブスカイト型化合物の安定化剤として極めて有用性が高い。

[0019] [化5]

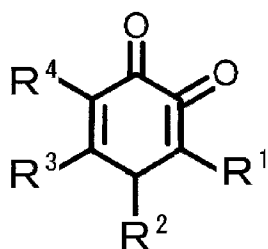


[0020] キノン系化合物は、芳香族炭化水素の2つの水素原子がそれぞれ酸素原子で置換されてカルボニル基（ $-\text{C}(=\text{O})-$ ）が形成されたキノン骨格を有する。キノン骨格の環員数は、特に制限されないが、3～8員環であることが好ましく、5～7員環であることがより好ましい。キノン骨格における2つのカルボニル基の位置は特に制限されず、隣合う位置であってもよいし、1つ以上の環員を挟んだ位置であってもよい。例えば、6員環のキノン骨格である場合、2つのカルボニル基はo位およびp位のいずれに存在していてもよい。p-キノン類の方が、o-キノン類よりも分解が生じ難く取扱い易いという利点があるが、いずれも金属イオンの還元を抑制する酸化剤として機能させることができる。キノン系化合物は、キノン骨格に他の環が縮合した多環縮合構造を有していてもよい。キノン骨格に縮合する環は、特に限定されず、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素環、ヘテロ芳香環、脂肪族ヘテロ環等のいずれであってもよいが、芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素環であることが好ましく、芳香族炭化水素であることがより好ましい。

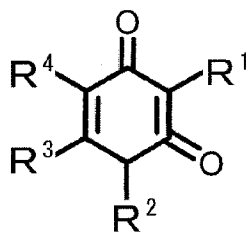
本発明で用いるキノン系化合物は、下記一般式（1-1）～（1-3）のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

[0021] [化6]

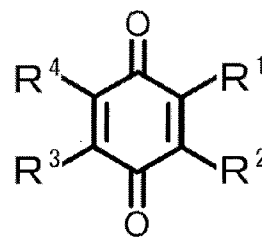
一般式 (1-1)



一般式 (1-2)



一般式 (1-3)



[0022] 一般式 (1-1) ~ (1-3) において、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。

$R^1 \sim R^4$ のうちの置換基の数は、特に限定されないが、4 つ以下であることが好ましく、2 つ以下であることがより好ましく、0 であることがさらに好ましい。キノン系化合物は置換基の数が少ない程、ペロブスカイト型化合物の結晶構造や光吸収特性への影響が小さくなり、水との馴染みもよくなる傾向がある。一方、 $R^1 \sim R^4$ に導入する置換基の種類や数を選択することにより、キノン系化合物の酸化力を制御することができる。よって、 $R^1 \sim R^4$ のうちの置換基の数や採用する置換基の種類は、特性への影響と酸化力との兼ね合いで選択することが好ましい。

[0023] $R^1 \sim R^4$ がとりうる置換基として、例えばハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル置換アミノ基、炭素数 6 ~ 40 のアリール基等を挙げることができる。これらの具体例のうち、さらに置換基により置換可能なものは、これらの置換基で置換されていてもよい。このうち、アルキル基、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基、アリール基等の *o* -、*p* - 配向性の置換基は、キノン系化合物の酸化力を低くする傾向があり、シアノ基やニトロ基等の *m* - 配向性の置換基はキノン系化合物の酸化力を高くする傾向がある。ハロゲン原子は *o* -、*p* - 配向性であるが、その電子吸引性によりキノン系化合物の酸化力を高くする傾向がある。

[0024] R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。環状構造は芳香環であっても脂肪環であってもよく、またヘテロ原子を含むも

のであってもよく、さらに環状構造は2環以上の縮合環であってもよい。ここでいうヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群より選択されるものであることが好ましい。形成される環状構造の例として、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、イミダゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、シクロヘキサジエン環、シクロヘキセン環、シクロペンタエン環、シクロヘプタトリエン環、シクロヘプタジエン環、シクロヘプタエン環などを挙げることができ、さらに置換基で置換されていてもよい。置換基の具体例については、上記の $R^1 \sim R^4$ がとりうる置換基の具体例を参照することができる。これらの環状構造のうち、ペロブスカイト型化合物の結晶構造や光吸収特性への影響が小さいことが予測されることから、芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素環であることが好ましく、芳香族炭化水素であることがより好ましく、ベンゼン環であることがさらに好ましい。キノン骨格にベンゼン環が縮合したキノン系化合物の例として、置換もしくは無置換のアントラキノン、置換もしくは無置換のナフトキノン等を挙げることができる。

以上のキノン系化合物は1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0025] 混合物におけるキノン系化合物の含有量は、ペロブスカイト型化合物とのモル比（[キノン系化合物] / [ペロブスカイト型化合物]）で $1/200$ 以上であることが好ましく、 $1/200 \sim 1/20$ であることが好ましく、 $1/200 \sim 1/100$ であることがより好ましく、 $1/200 \sim 1/150$ であることがさらに好ましい。これにより、ペロブスカイト型化合物の特性への影響を抑えつつ、ペロブスカイト型化合物から遊離した金属イオンの還元を効果的に抑制することができる。

[0026] （ペロブスカイト型化合物）

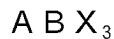
ペロブスカイト型化合物は、光照射により励起され、空間的に分離した正

孔と電子（キャリア）を生ずる機能を有する。

ペロブスカイト型化合物は、有機無機ペロブスカイト型化合物であることが好ましい。有機無機ペロブスカイト型化合物は、有機カチオンAと金属イオンBとハロゲンイオンXからなるペロブスカイト型構造を有する化合物であり、有機カチオンAの有機基や金属イオンB、ハロゲンイオンXを変えることで、その構造や物性を緻密に制御することができる。また、ハロゲン化アンモニウムや金属ハロゲン化物等の豊富に存在する原料を用い、溶液塗布法により簡単に成膜することができるため、光電変換素子の低コスト化に有利である。中でも、ヨウ化鉛系ペロブスカイト型化合物を用いることが好ましい。

[0027] また、有機無機ペロブスカイト型化合物は、下記一般式（2）で表される化合物であることが好ましい。

一般式（2）

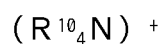


[0028] 一般式（2）において、Aは有機カチオンを表し、Bは2価の金属イオンを表し、Xはハロゲンイオンを表す。3つのXは互いに同じであっても異なってもよい。

一般式（2）で表される化合物は、立方晶系の単位格子を有し、立方晶の各頂点に有機カチオンAが配置し、体心に金属イオンBが配置し、立方晶の各面心にハロゲンイオンXが配置した立方晶ペロブスカイト構造を形成する。ここで、金属イオンBとハロゲンイオンXの無機骨格により八面体が形成されている。

[0029] Aで表される有機カチオンとしては、特に限定されないが、下記一般式（4）で表されるアンモニウムであることが好ましい。

一般式（4）



[0030] 一般式（4）において、 R^{10} は水素原子または置換もしくは無置換のアルキル基を表し、4つの R^{10} の少なくとも1つは置換もしくは無置換のアルキル基

である。4つの R^{10} のうちの置換もしくは無置換のアルキル基の数は、1または2つであることが好ましく、1つであることがより好ましい。すなわち、アンモニウムを構成する4つの R^{10} は、その1つが置換基であって、残りは水素原子であることが好ましい。 R^{10} のうちの2つ以上が置換もしくは無置換のアルキル基であるとき、複数の置換もしくは無置換のアルキル基は互いに同じであっても異なってもよいが、同じであることが好ましい。置換もしくは無置換のアルキル基の炭素数（置換アルキル基である場合には置換基も含めた炭素数）は、特に制限されないが、1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましく、1であることがさらに好ましい。すなわち、アンモニウムを構成する4つの R^{10} は、その1つがメチル基であって残りが水素原子であることが最も好ましい。これにより、アンモニウム（ R^{10}_4N ）⁺を、ペロブスカイト構造の立方晶の頂点に容易に配置させることができる。 R^{10} が置換アルキル基であるとき、アルキル基に置換する置換基としては、特に限定されないが、フェニル基、ナフタレン基等を挙げることができる。

Aで表される有機カチオンとしては、アンモニウムの他に、セシウム、ホルムアミジニウム等も用いることができる。

[0031] Bで表される2価の金属イオンとしては、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Eu^{2+} 等を挙げることができ、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} であることが好ましく、 Pb^{2+} であることがより好ましい。

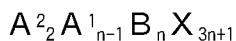
Xで表されるハロゲンイオンとしては、F、Cl、Br、Iの各イオンを挙げることができる。3つのXが表すハロゲンイオンは、全て同じであってもよいし、2または3種類のハロゲンイオンの組み合わせであってもよい。好ましいのは、3つのXが全て同じハロゲンイオンの場合であり、3つのXが全てI⁻であることがより好ましい。

[0032] 一般式（2）で表される有機無機ペロブスカイト型化合物の好ましい具体例として、 $CH_3NH_3PbI_3$ 、 $CH_3NH_3PbCl_3$ 、 $CH_3NH_3PbBr_3$ 、 $CH_3NH_3SnI_3$ 、 $CH_3NH_3SnCl_3$ 、 $CH_3NH_3SnBr_3$ を挙げることができ、 $CH_3NH_3PbI_3$ であることが好ましい。ただし、本発明において用いる

ことができる有機無機ペロブスカイト型化合物は、これらの化合物によって限定的に解釈されることはない。

[0033] 有機無機ペロブスカイト型化合物は、下記一般式（３）で表される化合物であることも好ましい。

一般式（３）



[0034] 一般式（３）の A^2 は、 A^1 よりも炭素数が大きい有機カチオンを表す。一般式（３）の B および X は、一般式（２）の B および X とそれぞれ同義であり、一般式（３）の A^1 は一般式（２）の A と同義である。一般式（３）の A^1 、 B 、 X の好ましい範囲と具体例については、一般式（２）の A 、 B 、 X の好ましい範囲と具体例をそれぞれ参照することができる。ここで、２つの A^2 同士および複数の X 同士は、それぞれ互いに同じであっても異なってもよい。 A^1 および B がそれぞれ複数存在するとき、 A^1 同士および X 同士は、それぞれ互いに同じであっても異なってもよい。

[0035] 一般式（３）で表される化合物は、八面体をなす無機骨格 $B_n X_{3n+1}$ により構成された無機層と有機カチオン A^2 により構成された有機層とが交互に積層した層状構造を形成する。 n は各無機層における八面体の積層数に対応し、１～１００の整数である。 n が２以上であるとき、各八面体間の立方晶の頂点に対応する位置に有機カチオン A^1 が配置する。

[0036] A^2 で表される有機カチオンは、 A^1 よりも炭素数が大きい有機カチオンであり、下記一般式（５）で表されるアンモニウムであることが好ましい。

一般式（５）



[0037] 一般式（５）において、 R^{11} は水素原子または置換基を表し、４つの R^{11} の少なくとも１つは、炭素数が２以上の置換基である。４つの R^{11} のうちの、炭素数が２以上の置換基の数は、１または２であることが好ましく、１であることがより好ましい。すなわち、アンモニウムを構成する４つの R^{11} は、その１つが炭素数２以上の置換基であって、残りは水素原子であることが好

ましい。R¹¹のうちの2つ以上が置換基であるとき、複数の置換基同士は互いに同じであっても異なってもよい。炭素数が2以上の置換基としては、特に限定されないが、アルキル基、アリール基、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができ、これらの置換基は、さらにアルキル基、アリール基、フェニル基、ナフチル基等で置換されていてもよい。炭素数が2以上の置換基の炭素数は、アルキル基では2～30であることが好ましく、2～20であることがより好ましく、2～10であることがさらに好ましい。アリール基では、6～30であることが好ましく、6～20であることがより好ましく、6～10であることがさらに好ましい。有機層の厚さは、R¹¹で表される置換基の長軸長（例えば、アルキル基の鎖長）に応じて制御され、これにより、この混合物により構成される機能層の特性を制御することができる。

[0038] A²で表される有機カチオンとしては、アンモニウム他に、セシウム、ホルムアミジニウム等も用いることができる。

[0039] 一般式(3)で表される有機無機ペロブスカイト型化合物の好ましい具体例として、 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]_2\text{PbI}_4$ ($n=2\sim17$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{CH}_3)\text{CHNH}_3)_2\text{PbI}_4$ [$n=5\sim8$]、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 及び $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 等を挙げることができる。ただし、本発明において用いることができる有機無機ペロブスカイト型化合物は、これらの化合物によって限定的に解釈されることはない。

[0040] 以上に挙げた有機無機ペロブスカイト型化合物のうち、好ましいものは一般式(2)で表される化合物であり、中でも、BがPb²⁺であってXがI⁻であるもの（ヨウ化鉛系ペロブスカイト）が好ましく、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が最も好ましい。

また、ペロブスカイト型化合物は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0041] 本発明の混合物は、ペロブスカイト型化合物とキノン系化合物のみから構

成されていてもよいし、その他の光感受性成分や添加剤を含有していてもよい。

[0042] <機能層>

本発明の機能層は、本発明の混合物を層状に形成したものである。この機能層は、本発明のペロブスカイト型化合物とキノン系化合物を含有する混合物を成膜することより形成することができる。

成膜方法は特に限定されず、真空蒸着法等の気相プロセスであってもよく、溶液塗布法であってもよいが、簡単な装置で短時間に成膜が行えることから溶液塗布法であることが好ましい。以下において、溶液塗布法による機能層の形成方法について説明する。

まず、ペロブスカイト型化合物とキノン系化合物を含有する塗布用溶液（本発明の混合物を含む溶液）を調製する。塗布用溶液は、例えばハロゲン化アンモニウムと金属ハロゲン化物を溶媒中で反応させることにより有機無機ペロブスカイト型化合物の前駆体を得た後、キノン系化合物を添加し、混合することにより調製することができる。ここで、ハロゲン化アンモニウムの窒素原子に結合する有機基およびハロゲンイオン、金属ハロゲン化物のハロゲンイオンおよび金属イオンの好ましい範囲と具体例については、上記の<混合物>における一般式（４）の R^{10} または一般式（５）の R^{11} 、一般式（２）および一般式（３）の X 、 B の好ましい範囲と具体例を参照することができる。また、キノン系化合物の好ましい範囲と具体例については、上記の<混合物>におけるキノン系化合物の好ましい範囲と具体例を参照することができる。

塗布用溶液の塗布方法としては、特に制限されず、グラビア塗布法、バー塗布法、印刷法、スプレー法、スピンコーティング法、ディップ法、ダイコート法等の従来公知の塗布方法を用いることができる。

[0043] 塗布用溶液の溶剤は、ペロブスカイト型化合物とキノン系化合物を溶解できるものであればよく、特に限定されない。具体的には、エステル類（メチルホルメート、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメー

ト、メチルアセテート、エチルアセテート、ペンチルアセテート等)、ケトン類(γ-ブチロラクトン、Nメチル-2-ピロリドン、アセトン、ジメチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、メチル-*tert*-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、アニソール、フェネトール等)、アルコール類(メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、*tert*-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、メトキシプロパノール、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノール、2-フルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール等)、グリコールエーテル(セロソルブ)類(エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル等)、アミド系溶剤(N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等)、ニトリル系溶剤(アセトニトリル、イソブチロニトリル、プロピオニトリル、メトキシアセトニトリル等)、カーボート系剤(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等)、ハロゲン化炭化水素(塩化メチレン、ジクロロメタン、クロロホルム等)、炭化水素(n-ペンタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等)、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。この他、エステル類、ケトン類、エーテル類およびアルコール類の官能基(即ち、-O-、-CO-、-COO-、-OH)のいずれかを二つ以上有するものであってもよいし、エステル類、ケトン類、エーテル類およびアルコール類の炭化水素部分における水素原子がハロゲン原子(特に、フッ素原子)で置換されたものであってもよい。

本発明の機能層は、光電変換素子の光電変換層として好適に用いることができ、発光層としても利用することができる。

[0044] <光電変換素子>

次に本発明の光電変換素子について説明する。

本発明の光電変換素子は、キノン系化合物とペロブスカイト型化合物を含む層を有するものである。キノン系化合物とペロブスカイト型化合物の説明と好ましい範囲、具体例については、上記の<混合物>におけるキノン系化合物とペロブスカイト型化合物の説明と好ましい範囲、具体例を参照することができる。

ペロブスカイト型化合物は、光照射により励起され、空間的に分離した正孔と電子（キャリア）を効率よく生成するため、光電変換層の材料として効果的に機能させることができる。その一方で、ペロブスカイト型化合物は、それ単体で放置すると、徐々に分解して金属ハロゲン化物を遊離し、その金属ハロゲン化物の金属イオンが還元される結果、金属が蓄積する現象が見られる。光電変換層内に蓄積した金属は、ペロブスカイト型化合物から生じたキャリアをトラップするため、光電変換効率等の素子特性を経時的に劣化させる要因となる。これに対して、本発明の光電変換素子は、ペロブスカイト型化合物を含む層にキノン系化合物も含むことにより、キノン系化合物が、ペロブスカイト型化合物から遊離した金属イオンの還元を抑える酸化剤として機能し、金属の生成が抑えられる。このため、この光電変換素子は、製造してから長期間経過した後においても、さらには、その使用環境が高湿度である場合でも、キャリアが電極で効率よく回収され、良好な素子特性を得ることができる。これにより、この光電変換素子は、キノン系化合物を含まない光電変換素子に比べて寿命が長く、高湿度環境下でも安定な駆動を実現することができる。

[0045] 本発明の光電変換素子は、少なくとも透明電極と対向電極、および透明電極と対向電極の間に発電層を形成した構造を有することが好ましい。発電層は、少なくとも光電変換層を含むものであり、光電変換層のみからなるもの

であってもよいし、光電変換層の他に1層以上の機能層を有するものであってもよい。そのような他の機能層として、正孔輸送層、電子ブロック層、電子輸送層、正孔ブロック層などを挙げることができる。具体的な光電変換素子の構造例を図1に示す。図1において、1は透明基板、2は透明電極、3は正孔輸送層、4は光電変換層、5は電子輸送層、6は対向電極を表わす。図1の構成では、透明電極1が正孔を回収する正極として機能し、対向電極6が電子を回収する負極として機能する。また、光電変換素子は、正孔輸送層3と電子輸送層5が図1に示す位置関係とは逆の位置で配されたものであってもよい。すなわち、透明基板1、透明電極2、電子輸送層5、光電変換層4、正孔輸送層3および対向電極6が、この順に積層されていてもよい。この場合、透明電極1が電子を回収する負極として機能し、対向電極6が正孔を回収する正極として機能する。

以下において、光電変換素子の各部材および各層について説明する。

[0046] (透明基板)

本発明の光電変換素子は、透明基板に支持されていることが好ましい。この透明基板については、特に制限はなく、従来から光電変換素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。透明プラスチックとしては、ポリエチレン・ナフタレート（PEN）、ポリエチレン・テレフタレート（PET）等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリイミド、テフロン（登録商標）等を挙げることができる。

[0047] (透明電極)

光電変換素子における透明電極としては、導電性無機化合物、導電性金属酸化物、導電性高分子およびこれらの混合物を電極材料とするものが好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはCuI等の導電性無機化合物、インジウム錫酸化物（ITO）、フッ素ドープ錫酸化物（FTO）、酸化スズ（SnO₂）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）、ガリウムドープ亜鉛酸化物、アルミニウムドープ亜鉛酸化物（AZO）、酸化亜鉛（ZnO

）、ニオブドープチタン酸化物等の導電性金属酸化物、ポリアセチレン系、ポリピロール系、ポリチオフェン系、ポリフェニレンビニレン系等の導電性高分子が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。透明電極は、これらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、上記電極材料の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な材料を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。透明導電膜の表面抵抗は $15\ \Omega/\square$ 以下であることが好ましく、 $5\ \Omega/\square$ 以下であることがさらに好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常 $0.01\sim10.0\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim1.0\ \mu\text{m}$ の範囲から選ばれる。

[0048] （対向電極）

対向電極としては、透明電極で例示した電極材料の他、金属、合金、炭素材料およびこれらの混合物を電極材料とするものが用いられる。

電極材料として用いられる金属および合金の具体例としては、アルミニウム、金、銀、白金、銅、タングステン、モリブデン、チタン等の金属および合金が挙げられる。対向電極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。対向電極の表面抵抗は $15\ \Omega/\square$ 以下であることが好ましく、 $5\ \Omega/\square$ 以下であることがさらに好ましい。対向電極の膜厚は、通常 $0.01\sim2.0\ \mu\text{m}$ の範囲から選ばれる。

[0049] （光電変換層）

光電変換層は、キノン系化合物とペロブスカイト型化合物を含む。光電変換層に透明基板側から光が照射されると、ペロブスカイト型化合物が光励起して空間的に分離した正孔と電子（キャリア）を生成する。これらキャリアのうち正孔は正孔輸送層側に拡散して正極へ取り出され、電子は電子輸送層側に拡散して負極へ取り出され、電極間に電位差（起電力）が生じる。

ここで、この光電変換層では、キノン系化合物が含まれていることにより、ペロブスカイト型化合物に由来する金属イオンの還元、金属の蓄積が抑えられる。このため、生成したキャリアが光電変換層内でトラップされ難く、キャリアを各電極へ効率よく取り出すことができる。

光電変換層におけるキノン系化合物の含有量は、上記の混合物におけるキノン系化合物の含有量を参照することができる。

光電変換層の厚さは、10～1000nmであることが好ましく、100～500nmであることがより好ましく、200～400nmであることがさらに好ましい。これにより、光電変換素子が厚くなり過ぎるのを回避して、十分な発電特性を得ることができる。

[0050] (正孔輸送層)

正孔輸送層は光電変換層から注入された正孔を正極側に輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、単層または複数層設けることができる。また、正孔輸送材料は、正孔を輸送する機能の他、正孔の注入や電子の障壁性を有していてもよい。

正孔輸送材料としては、スピロ-OMeTAD (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)、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン) : ポリ(4-スチレンスルホネート) (PEDOT:PSS)、P3HT (ポリ(3-ヘキシルチオフェン))、PCPDTBT (ポリ[2, 1, 3-ベンゾチアゾール-4, 7-ジイル [4, 4-ビス(2-エチルヘキシル)-4*H*-シクロペンタ [2, 1-*b*:3, 4-*b'*] ジチオフェン-2, 6-*diyl*]])、PVK (ポリ(N-ビニルカルバゾール))、HTM-TFSI (1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド)、Li-TFSI (リチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド)、tBP (tert-ブチルピリジン)等を挙げることができ、中でも、スピロ-OMeTAD、P3HT、PCPDTBT、PVKを用いることが好ましく、スピロ-OMeTADを用いることがより

好ましい。また、正孔輸送材料として、チオフェニル、フェネレニル (phenylene)、ジチアゾリル、ベンゾチアゾリル、ジケトピロロピロリル、エトキシジチオフェニル、アミノ、トリフェニルアミノ、カルボゾリル、エチレンジオキシチオフェニル、ジオキシチオフェニルおよびフルオレニルから選択される1種または2種以上の基を有する有機化合物、ポリマーまたはコポリマーを用いることもでき、さらにCuI、CuBr、CuSCN、Cu₂O、CuO、ClS等の無機正孔輸送材料も用いることができる。

正孔輸送層の厚みは、特に制限されないが、0.01~0.5 μm程度が好ましい。

[0051] (電子輸送層)

電子輸送層は、光電変換層から注入された電子を負極側へ輸送する機能を有する材料からなり、単層または複数層設けることができる。電子輸送材料は、電子を輸送する機能の他、正孔を阻止する機能を有していてもよい。

電子輸送材料としては、フラーレン、ペリレン、フラーレンまたはペリレンの誘導体、ポリ{[N, N'-ビス(2-オクチルドデシル)-ナフタレン-1, 4, 5, 8-ビス(ジカルボキシイミド)-2, 6-ジイル]-alt-5, 50-(2, 20-ビチオフェン)} (P(NDI2OD-T2))等を挙げることができ、各種電解質も用いることができる。

また、電子輸送材料として、TiO₂、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、Ta₂O₅、SrTiO₃等の金属酸化物や、これら金属酸化物にドナーを添加したドナー添加金属酸化物を用いてもよい。また、TiO₂を採用する場合には、その結晶形態はアナターゼ型であることが好ましい。電子輸送材料に用いる金属酸化物は、多孔質構造を有することが好ましく、細孔サイズがナノオーダーである多孔質構造を有することがより好ましい。これにより、電子輸送層自体の表面積が大きくなるとともに、その上に光電変換層を形成した場合には、電子輸送層との界面における光電変換層の表面積も大きくなる。その結果、光電変換層から電子輸送層への電子の注入効率が高くなり、光電変換効率を

向上させることができる。多孔質構造としては、例えば粒状体、線状体（線状体：針状、チューブ状、柱状等）等が集合し、全体として多孔質状をなした構造を挙げることができる。多孔質構造は、電子輸送層の全体に亘っている必要はなく、例えば、負極側の部分を平滑構造、光電変換層側の部分を多孔質構造とすることも可能である。光電変換層の表面積の拡大を期待して電子輸送層を多孔質構造とする場合、電子輸送層を光電変換層よりも透明電極側に配することが好ましい。これにより、多孔質構造の電子輸送層を形成した後、その上に光電変換層を形成する製造手順になるため、電子輸送層の表面形状を反映した光電変換層、すなわち表面積の広い光電変換層を容易に得ることができる。

電子輸送層の厚みは、特に制限されないが、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。

[0052] （正孔ブロック層）

正孔ブロック層は、必要に応じて電子輸送層と負極の間に設けられる。正孔ブロック層とは広い意味では電子輸送層の機能を有する。正孔ブロック層は電子を負極に輸送しつつ、正孔が負極へ到達することを阻止する役割があり、これにより透明電極と対向電極の間に大きな起電力を生じさせることができる。正孔ブロック層の材料としては、上記の電子輸送層の材料の中から、HOMO準位が電子輸送層を構成する材料のHOMO準位よりも深いものを選択して用いることができる。

[0053] （電子ブロック層）

電子ブロック層は、必要に応じて正孔輸送層と正極の間に設けられる。電子ブロック層とは、広い意味では正孔を輸送する機能を有する。電子ブロック層は正孔を正極に輸送しつつ、電子が正極へ到達することを阻止する役割があり、これにより透明電極と対向電極の間に大きな起電力を生じさせることができる。電子ブロック層の材料としては、上記の正孔輸送層の材料から、LUMO準位が正孔輸送層を構成する材料のLUMO準位よりも浅いものを選択して用いることができる。

[0054] 以上の光電変換素子を作製する際、発電層を構成する各機能層の製膜方法は特に限定されず、ドライプロセス、ウェットプロセスのどちらで作製してもよい。

[0055] この光電変換素子は、太陽光等の光を透明基板側から照射すると、光電変換層に含まれるペロブスカイト型化合物が励起されてキャリアを発生する。キャリアのうち正孔は正極側に輸送されて正極に取り出され、電子は負極側に輸送されて負極に取り出され、正極と負極の間に起電力が生じる。起電力が生じた正極と負極の間を導体で接続することにより、正極から負極に流れる電流を得ることができる。

[0056] 本発明の光電変換素子は、単一の素子として用いてもよいし、複数の素子を積層したタンデム型としてもよい。タンデム型とすることにより、高い変換効率を実現することができる。また、特性が異なる素子を積層することにより、積層した素子全体での特性を緻密に制御することができ、用途にあった最適な特性を実現することができる。

実施例

[0057] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

なお、有機無機ペロブスカイト層の評価は、X線回折装置 [$\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (CuK α)] (リガク社製:Ultima IV)、分光蛍光計(日本分光社製:FP-6500)を用いて行い、光電変換素子の評価は、ソーラーシミュレータ(セリック社製:XIL-05B100KP)、測定システム(システム・エンジニア社製:OSA-11)、ソースメータ(ケースレー社製:2400シリーズ)を用いて行った。

また、下記の各実施例において、ペロブスカイト層(光電変換層)におけるベンゾキノンの濃度は、ヨウ化鉛メチルアンモニウムに対するモル比[ベンゾキノン]/[ヨウ化鉛メチルアンモニウム]またはモル百分率([ベン

ゾキノン] / [ヨウ化鉛メチルアンモニウム]) × 100 (%) で表す。

[0058] <光電変換素子の作製と評価>

(実施例1)

膜厚120nmのインジウム・スズ酸化物(ITO)からなる正極が形成されたガラス基板を用意した。このITO上に、PEDOT:PSSを3000rpmで30秒間スピコートして塗膜を形成し、160℃のホットプレート上で10分間加熱することにより厚さ50nmのPEDOT:PSS層を形成した。

次に、窒素雰囲気グローブボックス中で、ペロブスカイト($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)層を光電変換層として形成した。まず、 PbI_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ を1:1のモル比でジメチルスルホキシドに溶解し、攪拌により反応させてヨウ化鉛メチルアンモニウム($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)の前駆体を合成した。この反応液にベンゾキノンを加え、攪拌することにより溶液を調製した。溶液におけるヨウ化鉛メチルアンモニウムの含有量は620mg/mLであり、ベンゾキノンの添加量はヨウ化鉛メチルアンモニウムに対するモル比で1/1000とした。この溶液を、PEDOT:PSS層の上に4000rpmで30秒間スピコートして前駆体層を形成した。この前駆体層を、60℃のホットプレート上で15分間加熱し、続いて100℃で30分間加熱した。以上の工程により、厚さ0.3μmのペロブスカイト層を形成し、光電変換層とした。

次に、窒素雰囲気グローブボックス中で、ペロブスカイト層の上に、[70]PCBMを20mg/mLの濃度で溶解したクロロベンゼン溶液を1000rpmで30秒間スピコートした後、100℃のホットプレート上で30分間加熱することにより[70]PCBM層を形成した。続いて、真空度 10^{-4} Paの真空蒸着法にて、[70]PCBM層の上に、LiFを0.8nmの厚さに形成し、その上に、Alを100nmの厚さに形成することにより陰極を形成し、光電変換素子を得た。

さらに、ペロブスカイト層を形成する際、溶液へのベンゾキノンの添加量

をヨウ化鉛メチルアンモニウムに対するモル比で $1/200$ 、 $1/100$ または $1/20$ に変化させたこと以外は、上記と同様にして各種光電変換素子を作製した。

[0059] (比較例 1)

ペロブスカイト層を形成するための溶液にベンゾキノンを添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして光電変換素子を作製した。

実施例 1 および比較例 1 で形成した光電変換層（ペロブスカイト層）の X 線回折スペクトルを図 2 に示し、光吸収スペクトルを図 3 に示す。また、実施例 1 および比較例 1 で作製した光電変換素子について、作製直後に測定した素子特性を図 4 に示し、温度 298 K 湿度 50% の条件で白色光（光照射強度： 100 mW/cm^2 ）を連続照射したときの光電変換特性の経時的変化を図 5 に示す。なお、各図において、「BQ」はベンゾキノンを表し、図 2 において「MAPbI₃」はヨウ化鉛メチルアンモニウムを表す。

図 2、3 から、ベンゾキノンを添加した光電変換層とベンゾキノンを無添加の光電変換層とで、X 線回折スペクトルおよび光吸収スペクトルにほとんど差が認められなかった。このことから、ベンゾキノンはペロブスカイト型化合物の結晶構造や光吸収特性に影響を与えないことが確認された。

図 4 より、ベンゾキノンを $1/1000$ のモル比で添加した光電変換素子で、ベンゾキノンを無添加の光電変換素子に比べて 20% 程度の光電変換効率の向上が見られた。また、図 5 から、ベンゾキノンを添加した光電変換素子は、ベンゾキノンを無添加の光電変換素子に比べて光電変換効率の低下速度が明らかに小さく、ベンゾキノンを添加により特性の経時劣化が抑制されることが確認された。さらに、この経時劣化を抑える効果は、ベンゾキノンを $1/200$ 以上のモル比で添加した素子群において、特に顕著に発揮されている。このことから、ベンゾキノンの添加量はペロブスカイト型化合物に対するモル比で $1/200$ 以上にすることが好ましいことがわかった。なお、図 4 において、ベンゾキノンの添加量が $1/100$ を超えると初期の特性値が無添加の場合よりも低くなる傾向が見られる。しかし、下記の実施例 2 に示す

ように、素子構成を変更することにより、素子特性が右下がりになる濃度を高濃度側にシフトさせることが可能である。これにより、ベンゾキノンの添加量が $1/100$ (0.1%) を超える範囲においても、無添加の場合を上回る優れた素子特性を得ることができる。

[0060] (実施例2)

膜厚 150 nm のインジウム・スズ酸化物 (ITO) からなる正極が形成されたガラス基板を用意した。この ITO 上に、PEDOT:PSS を 3000 rpm で 45 秒間スピコートして塗膜を形成し、 160°C のホットプレート上で 10 分間加熱することにより厚さ 50 nm の PEDOT:PSS 層を形成した。

次に、窒素雰囲気グローブボックス中で、ペロブスカイト ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 層を光電変換層として形成した。まず、 PbI_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ を、 $1:1$ のモル比で γ -ブチロラクトンとジメチルホルムアミド (容量比 $4:6$) の混合溶媒に溶解し、 60°C で 12 時間攪拌を行うことにより反応させてヨウ化鉛メチルアンモニウム ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) の前駆体を得た。この反応液にベンゾキノンを加え、攪拌することにより溶液を調製した。溶液におけるヨウ化鉛メチルアンモニウムの濃度は 1.2 M であり、ベンゾキノンの添加量はヨウ化鉛メチルアンモニウムに対するモル比で $1/1000$ (0.1%) とした。この溶液を、PEDOT:PSS 層の上に 4000 rpm で 30 秒間スピコートして前駆体層を形成した。なお、スピコートの間、前駆体層の上に 0.3 mL のトルエンを滴下した。この前駆体層を、 60°C のホットプレート上で 15 分間加熱し、続いて 100°C で 30 分間加熱した。以上の工程により、厚さ 350 nm のペロブスカイト層を形成し、光電変換層とした。

次に、真空蒸着法により、真空度 10^{-4} Pa の条件で、ペロブスカイト層の上に C_{60} を厚さ 30 nm に形成した後、BCP を厚さ 10 nm に形成し、その上に、Au を厚さ 100 nm の厚さに形成することにより負極を形成し、光電変換素子を得た。

さらに、ペロブスカイト層を形成する際、溶液へのベンゾキノンの添加量をヨウ化鉛メチルアンモニウムに対するモル比で $1/200$ (0.5%)、 $1/100$ (1%) または $1/20$ (5%) に変化したこと以外は、上記と同様にして各種光電変換素子を作製した。

[0061] (比較例2)

ペロブスカイト層を形成するための溶液にベンゾキノンを添加しなかったこと以外は、実施例2と同様にして光電変換素子を作製した。

[0062] (比較例3)

ペロブスカイト層を形成する際、溶液にベンゾキノンを添加する代わりに、ハイドロキノン (HQ) を、ヨウ化鉛メチルアンモニウムに対するモル百分率で 0.5% 添加したこと以外は、実施例2と同様にして光電変換素子を作製した。

[0063] (比較例4)

ペロブスカイト層を形成する際、溶液にベンゾキノンを添加する代わりに、テトラシアノキノジメタン (tetracyanoquinodimethane: TCNQ) を、ヨウ化鉛メチルアンモニウムに対するモル百分率で 0.5% 添加したこと以外は、実施例2と同様にして光電変換素子を作製した。

実施例2および比較例2で作製した光電変換素子について、作製直後に、キセノンランプによる疑似太陽光の照射下 (AM1.5G、光照射強度: $100\text{ mW}/\text{cm}^2$) で測定した素子特性を図6に示す。測定した素子特性は、フィルファクター (Fill factor)、開放電圧 V_{oc} 、短絡電流 J_{sc} 、光電変換効率 η である。また、温度 298 K 湿度 50% の条件で白色光 (光照射強度: $100\text{ mW}/\text{cm}^2$) を連続照射したときの光電変換効率の経時的変化を図7に示す。また、実施例2で作製した光電変換素子のうち、ペロブスカイト層にベンゾキノンを 0.5% 添加した光電変換素子について、紫外線カットフィルターを用いずに、キセノンランプによる疑似太陽光 (AM1.5G、光照射強度: $100\text{ mW}/\text{cm}^2$) を連続照射したときの光電変換効率の経時的変化を図8に示し、各種素子特性の経時的変化を図9に示す。また、

順方向と逆方向に電圧を印加して測定した電流密度－電圧特性を図 10 に示す。図 7、8 における縦軸は光電変換効率を表し、その数値は初期の光電変換効率を 1 としたときの相対値である。図 9 における縦軸は、短絡電流 J_s 、開放電圧 V_{oc} 、フィルファクター FF 、光電変換効率 η の実測値を表す。各図において、「BQ」はベンゾキノンを表す。また、図 7 に示す光電変換効率の経時的変化において、光電変換効率が初期値の 80% になるまで時間 T_{80} を表 1 に示し、図 8 に示す光電変換効率の経時的変化において、光電変換効率が初期値の 80% になるまで時間 T_{80} を表 2 に示す。

[0064] [表1]

	ベンゾキノ濃度 (mol%)	T80 (h)
比較例2	0	3600
実施例2	0.1	3700
	0.5	6500
	1.0	2500
	5.0	3000

[0065] [表2]

	ベンゾキノ 濃度(mol%)	T80 (h)
比較例2	0	150
実施例2	0.5	950

[0066] 図 6 から、ペロブスカイト層にベンゾキノンを添加することにより、光電変換素子の素子特性が顕著に改善されることがわかる。例えば、ベンゾキノンを 0.5% 添加した光電変換素子の光電変換効率 η は 14.69% であり、ベンゾキノ無添加の光電変換素子（比較例 2）の光電変換効率 η （10.73%）に比べて大幅に向上している。図 6 や上記図 4 で見られた光電変換効率の改善効果は、ベンゾキノンの添加により、ペロブスカイト層の結晶形成速度が遅くなり、これによって形態や結晶性に優れたペロブスカイト層

が形成されたことと、ヨウ化鉛メチルアンモニウムからベンゾキノンに電子が伝達されることにより電荷の再結合による損失が抑制されたことによると推測される。しかしながら、ベンゾキノンの濃度を大きくしていくと、ある濃度から素子特性が右下がりになる傾向が見られた。この結果から、ペロブスカイト層へのキノン系化合物の添加量は、ペロブスカイト型化合物に対するモル百分率で0.05～4%であることが好ましく、0.1～3%であることがより好ましく、0.2～1%であることがさらに好ましいことが示された。

次に、連続光照射下での光電変換効率の経時劣化については、図7～9および表1、2より、ペロブスカイト層にベンゾキノンを添加することで、ベンゾキノン無添加の光電変換素子に比べて、その経時劣化が効果的に抑制されることがわかる。特に、図9（紫外線カットフィルターを用いない疑似太陽光照射下での経時的変化）を見ると、ベンゾキノン（0.5%）を添加した光電変換素子において、2000時間経過後にも初期の90%の光電変換効率が維持されている。このことから、キノン系化合物は、光電変換素子の寿命を延長する添加剤として極めて有用性が高いことを確認することができた。しかし、表1に示すように、ベンゾキノンの濃度を大きくしていくと、ある濃度から素子寿命T80が短くなる傾向が見られた。この結果より、素子寿命の観点からは、キノン系化合物の添加量をペロブスカイト型化合物に対するモル百分率で0.05～0.8mol%とすることが好ましく、0.1～0.7mol%とすることがより好ましく、0.1～0.5mol%とすることがさらに好ましいことが示された。

図10は、ペロブスカイト層にベンゾキノンを0.5%添加した光電変換素子について、ヒステリシス特性を検討したものである。図10から、この光電変換素子は、順方向スキャンと逆方向スキャンとで、ほとんど同じ電流密度－電圧曲線が得られており、ヒステリシスが極めて小さいことがわかった。

図11は、ベンゾキノン、ハイドロキノンまたはテトラシアノキノジメタ

ンをモル百分率で0.5%添加したヨウ化鉛メチルアンモニウムのフィルム、添加剤を含まないヨウ化鉛メチルアンモニウムのフィルム、および、添加剤を含まないヨウ化鉛メチルアンモニウムのフィルムにC₆₀層を積層した積層体の発光スペクトルを示し、図12は、実施例2で作製した光電変換素子のうち、ペロブスカイト層にベンゾキノンと0.5%添加した光電変換素子と、比較例2～4で作製した光電変換素子の電流密度－電圧特性を示す。図11、12および下記表3において、「BQ」はベンゾキノン添加したフィルムまたは光電変換素子（実施例2）を表し、「添加剤なし」は添加剤を添加していないフィルムまたは光電変換素子（比較例2）を表し、「HQ」はヒドロキノン添加したフィルムまたは光電変換素子（比較例3）を表し、「TCNQ」はテトラシアノキノジメタン添加したフィルムまたは光電変換素子（比較例4）を表し、C₆₀は添加剤を添加していないフィルムにC₆₀層を積層した積層体を表す。また、表3に、ペロブスカイト層にベンゾキノンと0.5mol%添加した光電変換素子（実施例2）と、比較例2～4で作製した光電変換素子の素子特性を示す。なお、以下の説明では、ベンゾキノン、ヒドロキノン、テトラシアノキノジメタンを総称して「添加剤」ともいう。

[0067] [表3]

	添加剤	短絡電流 J _{sc} (mA cm ⁻²)	開放電圧 V _{oc} (V)	フィルファクター FF	光電変換効率 η (%)
比較例2	なし	16.62	0.99	0.61	10.09
実施例2	0.5%BQ	20.64	1.01	0.68	14.15
比較例3	0.5%HQ	16.95	1.01	0.62	10.56
比較例4	0.5%TCNQ	17.51	0.77	0.62	8.42

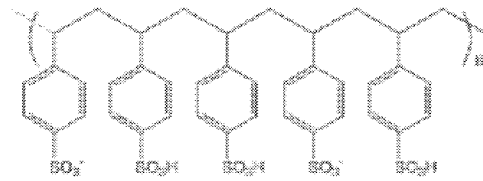
[0068] 図11を見ると、添加剤を添加していないフィルムでは発光ピークが観測されるものの、ベンゾキノン、ヒドロキノンまたはテトラシアノキノジメタンを添加したフィルムでは、こうした発光ピークが消失していることがわかる。このピークの消失は、光照射によりヨウ化鉛メチルアンモニウムに生

じた正孔または電子が、添加剤に移動したことを示唆するものである。このことから、ベンゾキノン、ハイドロキノンまたはテトラシアノキノジメタンは、ヨウ化鉛メチルアンモニウムで生じた電荷を受け取りうる点で共通する機能を有することが確認された。

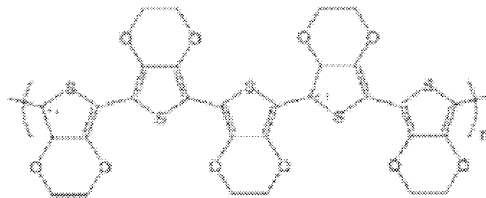
次に、図12および表3を見ると、ベンゾキノンを追加した実施例2の光電変換素子は、添加剤を追加していない比較例2の光電変換素子に比べて素子特性が顕著に改善していることがわかる。これに対して、テトラシアノキノジメタンを追加した比較例4の光電変換素子は、添加剤を追加していない比較例2の光電変換素子よりも光電変換効率 η が低い値になっている。これはテトラシアノキノジメタンが C_{60} 層よりも深いLUMOを有することにより、電子をトラップして電荷の再結合中心として機能し、陰極での電子の取り出し効率が低下したからと考えられる。一方、ハイドロキノンを追加した比較例3の光電変換素子の素子特性は、添加剤を追加していない比較例2の光電変換素子の素子特性と同等であり、ハイドロキノンは、素子特性に影響を与えないことが示唆された。以上のことから、これらの添加剤の中で、ペロブスカイト層に添加する添加剤としては、ベンゾキノンが好適であることがわかった。

[0069]

[化7]



PSS



れば、太陽電池の普及に大いに貢献することができ、産業上の利用可能性が極めて高い。

符号の説明

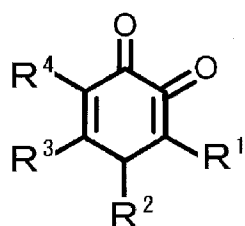
- [0071] 1 基板
 2 正極
 3 正孔輸送層
 4 光電変換層
 5 電子輸送層
 6 負極

請求の範囲

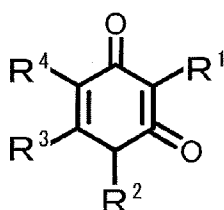
- [請求項1] キノン系化合物とペロブスカイト型化合物を含有する混合物。
- [請求項2] 前記キノン系化合物は、6員環のキノン骨格を有する化合物である請求項1に記載の混合物。
- [請求項3] 前記キノン系化合物が、下記一般式(1-1)～(1-3)のいずれかで表される化合物である請求項1または2に記載の混合物。

[化1]

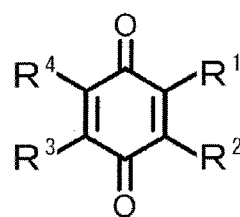
一般式(1-1)



一般式(1-2)



一般式(1-3)



(一般式(1-1)～(1-3)において、 R^1 ～ R^4 は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。)

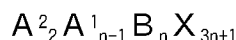
- [請求項4] 前記一般式(1-1)～(1-3)の R^1 ～ R^4 が水素原子である請求項3に記載の混合物。
- [請求項5] 前記ペロブスカイト型化合物は、有機無機ペロブスカイト型化合物である請求項1～4のいずれか1項に記載の混合物
- [請求項6] 前記有機無機ペロブスカイト型化合物は、ヨウ化鉛系ペロブスカイト型化合物である請求項5に記載の混合物。
- [請求項7] 前記有機無機ペロブスカイト型化合物は、下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される化合物である請求項5に記載の混合物。

一般式(2)



[一般式(2)において、Aは有機カチオンを表し、Bは2価の金属イオンを表し、Xはハロゲンイオンを表す。3つのXは互いに同じであっても異なってもよい]

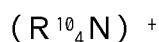
一般式 (3)



[一般式 (3) において、 A^1 は有機カチオンを表し、 A^2 は、 A^1 が表す有機カチオンよりも炭素数が大きい有機カチオンを表す。B は 2 価の金属イオンを表し、X はハロゲンイオンを表す。n は 1 ～ 10 の整数である。2 つの A^2 同士および複数の X 同士は、それぞれ互いに同じであっても異なってもよい。 A^1 および B がそれぞれ複数存在するとき、 A^1 同士および X 同士は、それぞれ互いに同じであっても異なってもよい。]

[請求項 8] 前記一般式 (2) の A および前記一般式 (3) の A^1 は、下記一般式 (4) で表されるアンモニウムである請求項 7 に記載の混合物。

一般式 (4)

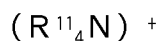


[一般式 (4) において、 R^{10} は水素原子または置換もしくは無置換のアルキル基を表し、4 つの R^{10} の少なくとも 1 つは置換もしくは無置換のアルキル基である。]

[請求項 9] 前記一般式 (4) の R^{10} はメチル基である請求項 8 に記載の混合物。

[請求項 10] 前記一般式 (3) の A^2 は、下記一般式 (5) で表されるアンモニウムである請求項 7 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の混合物。

一般式 (5)



[一般式 (5) において、 R^{11} は水素原子または置換基を表し、4 つの R^{11} の少なくとも 1 つは、炭素数が 2 以上の置換基である。]

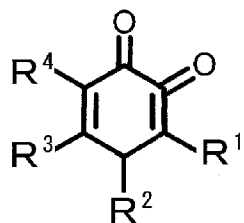
[請求項 11] 前記一般式 (2) および前記一般式 (3) の B は Pb^{2+} である請求項 7 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の混合物。

[請求項 12] 前記一般式 (2) または前記一般式 (3) の X は I^- である請求項 7 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の混合物。

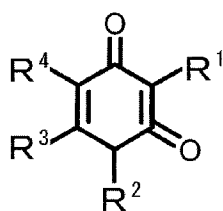
- [請求項13] 前記有機無機ペロブスカイト型化合物は、前記一般式（2）で表される化合物である請求項7～12のいずれか1項に記載の混合物
- [請求項14] 前記混合物における前記キノン系化合物の含有量が、前記ペロブスカイト型化合物とのモル比（[キノン系化合物] / [ペロブスカイト型化合物]）で1 / 200以上である請求項1～13のいずれか1項に記載の混合物。
- [請求項15] 請求項1～14のいずれか1項に記載の混合物からなる機能層。
- [請求項16] 光電変換層である請求項15に記載の機能層。
- [請求項17] キノン系化合物とペロブスカイト型化合物を含む層を有する光電変換素子。
- [請求項18] 前記キノン系化合物とペロブスカイト型化合物を含む層が、請求項1～14のいずれか1項に記載の混合物からなる請求項17に記載の光電変換素子。
- [請求項19] 前記キノン系化合物とペロブスカイト型化合物を含む層が光電変換層である請求項17または18に記載の光電変換素子。
- [請求項20] 前記ペロブスカイト型化合物が Pb^{2+} を含有するものであり、温度298 K 相対湿度50%の条件で100 mW / cm^2 の白色光を1000時間照射した後の、前記キノン系化合物とペロブスカイト型化合物を含む層における金属鉛の含有量が10%以下である請求項17～19のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項21] キノン系化合物を含むペロブスカイト安定化剤。
- [請求項22] 前記キノン系化合物が、下記一般式（1-1）～（1-3）のいずれかで表される化合物である請求項21に記載のペロブスカイト安定化剤。

[化2]

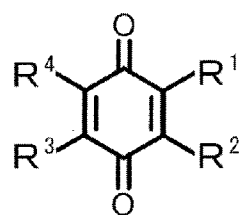
一般式 (1-1)



一般式 (1-2)

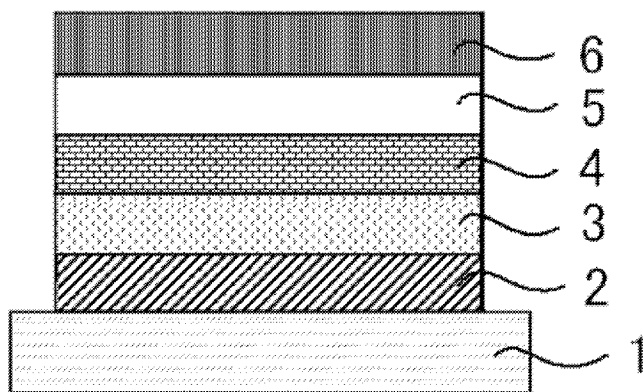


一般式 (1-3)

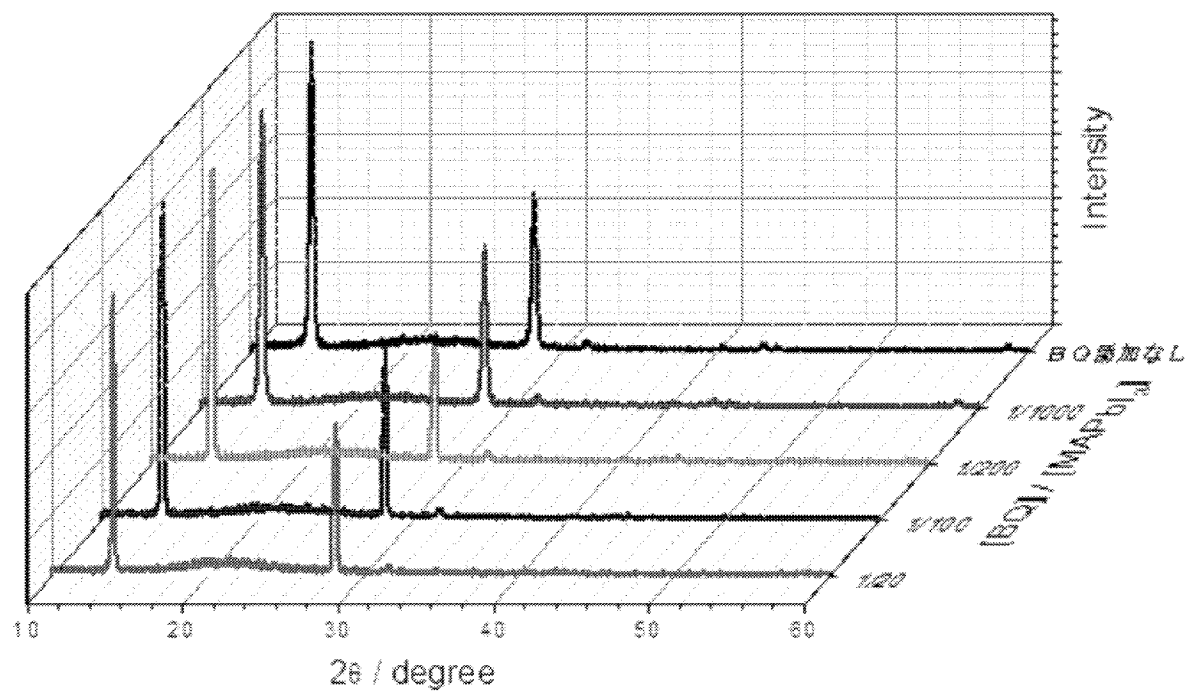


(一般式 (1-1) ~ (1-3) において、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子または置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。)

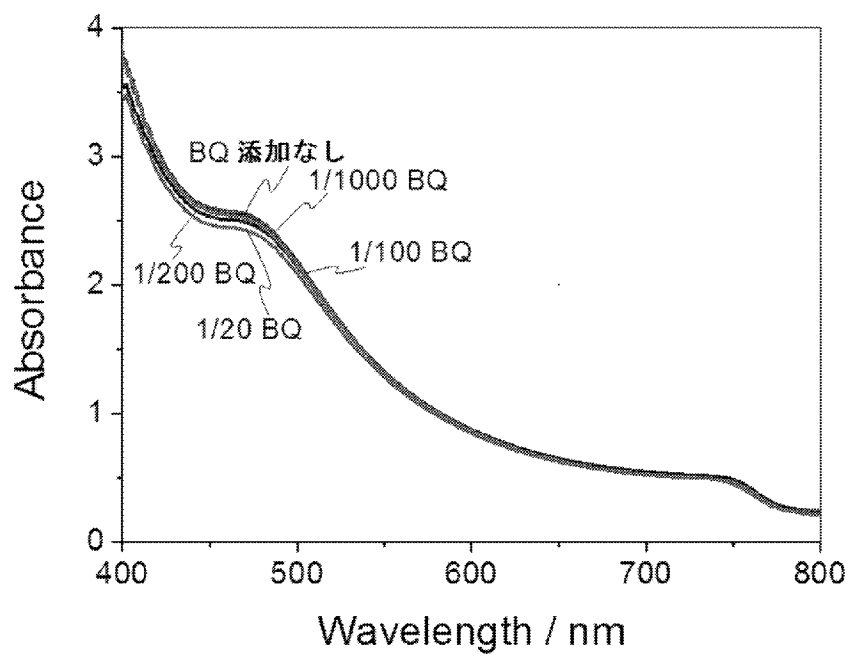
[図1]



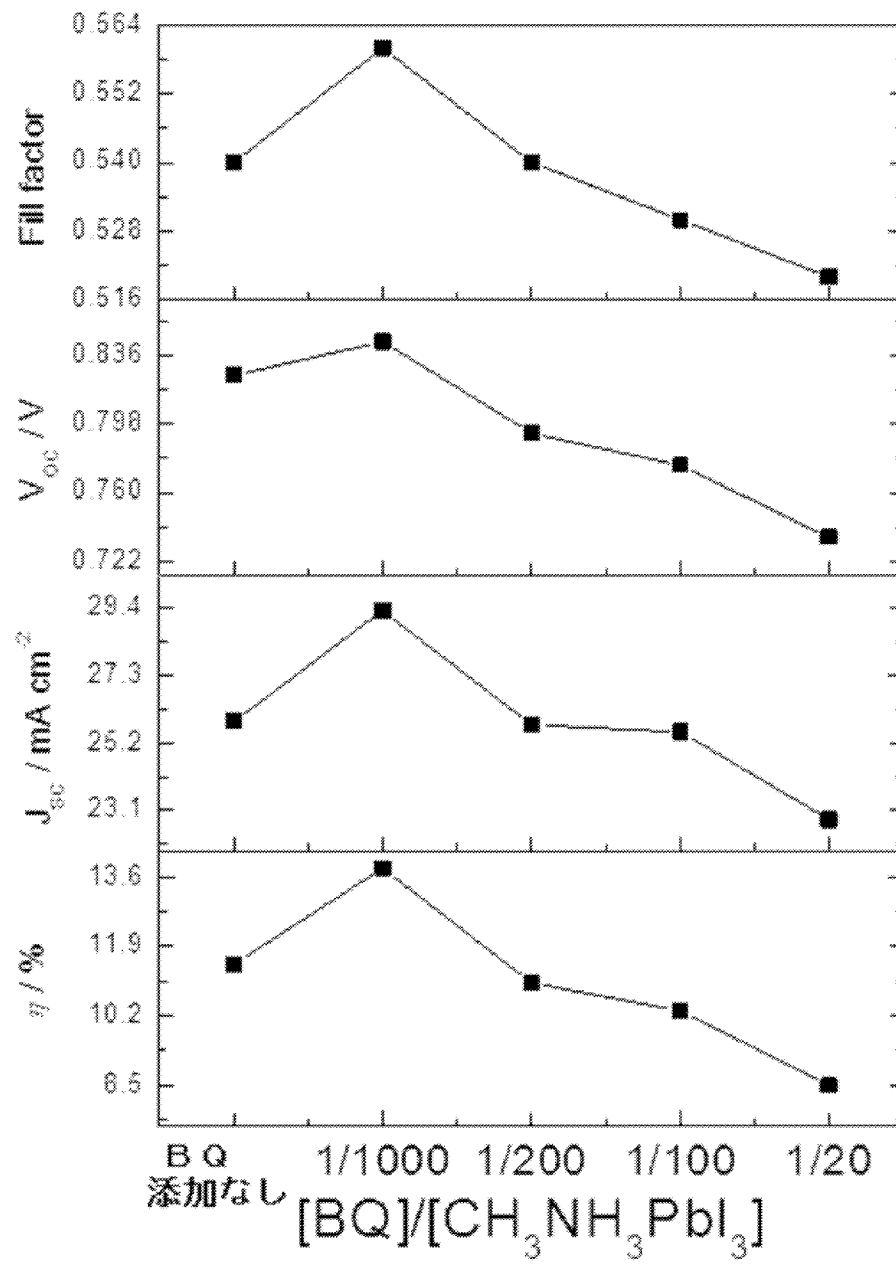
[図2]



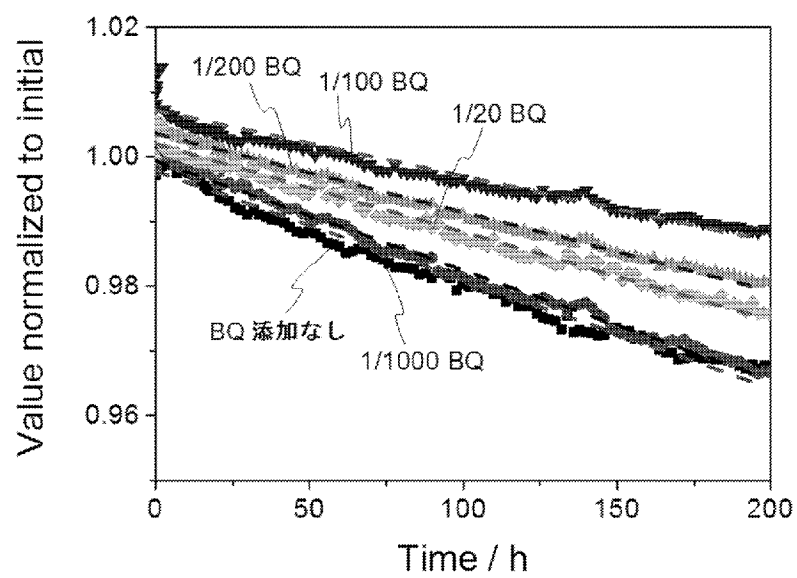
[図3]



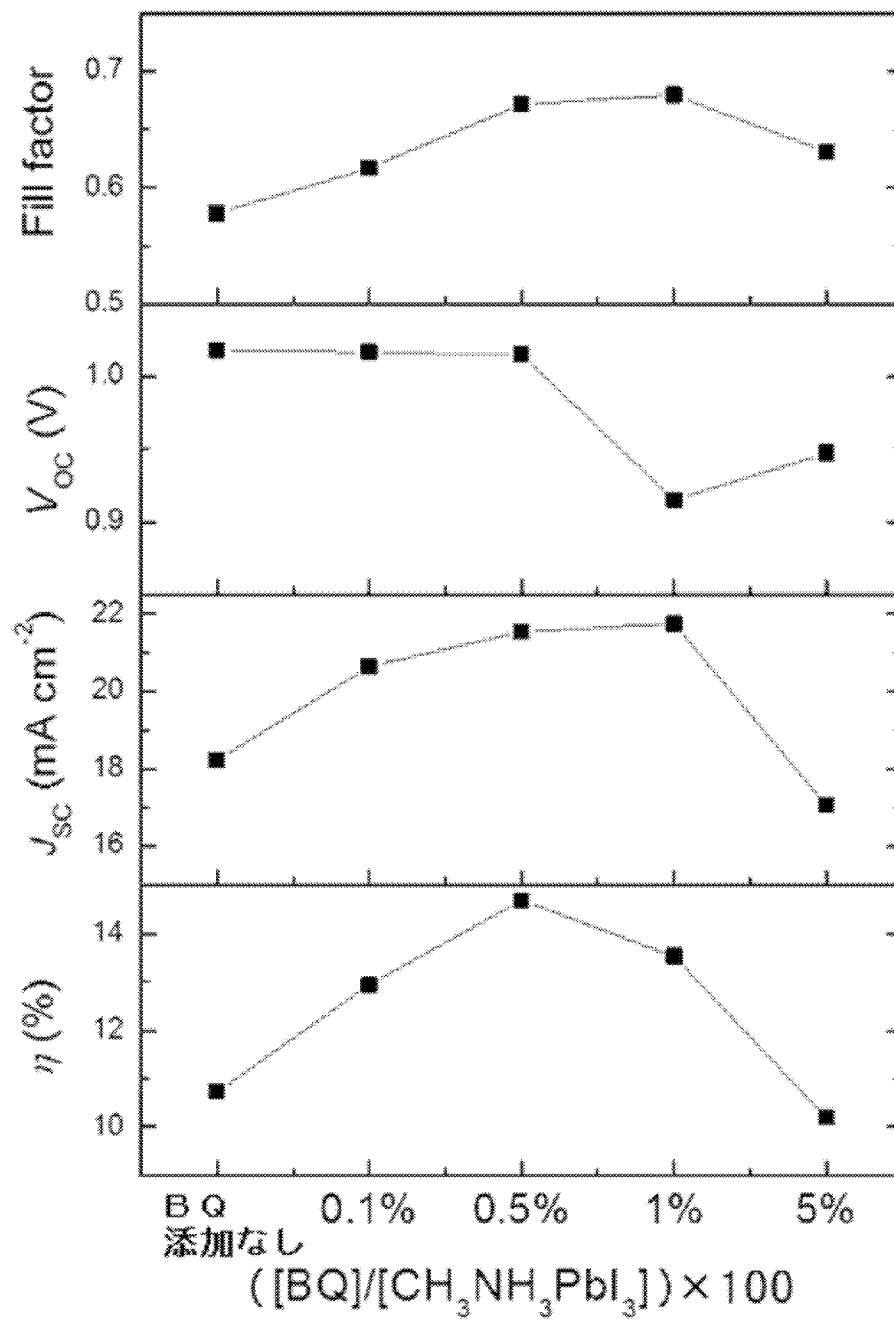
[図4]



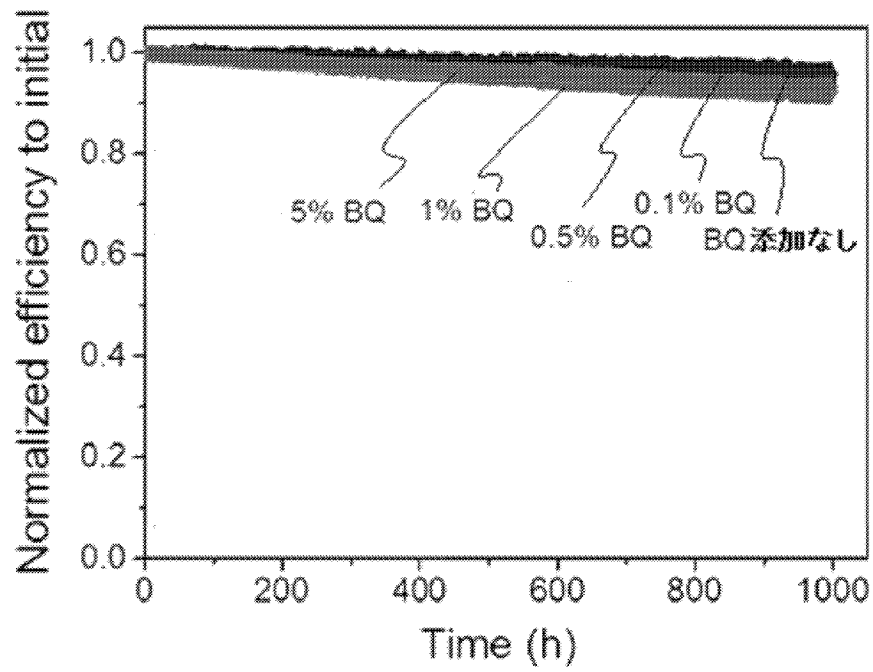
[図5]



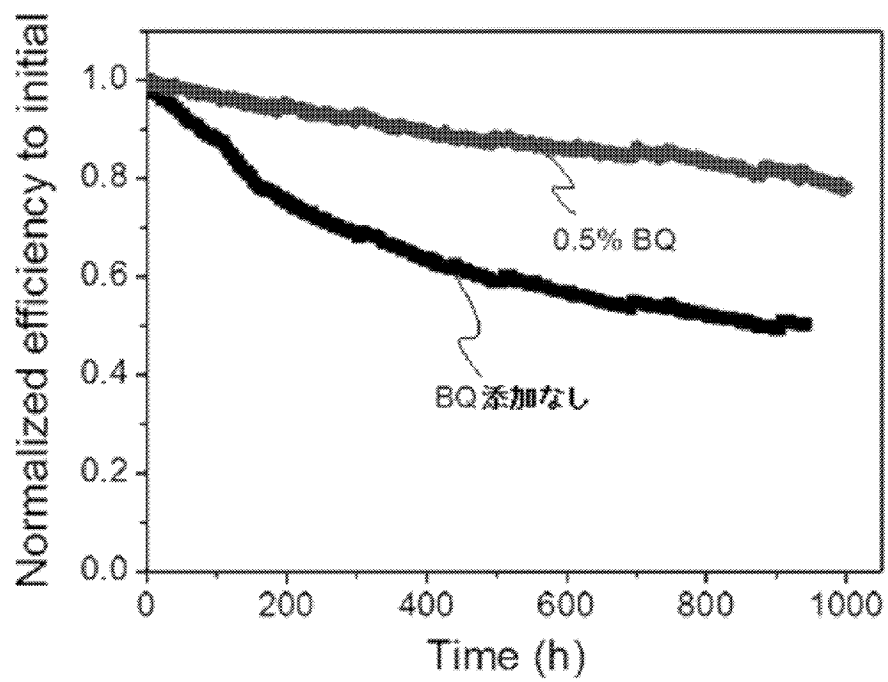
[図6]



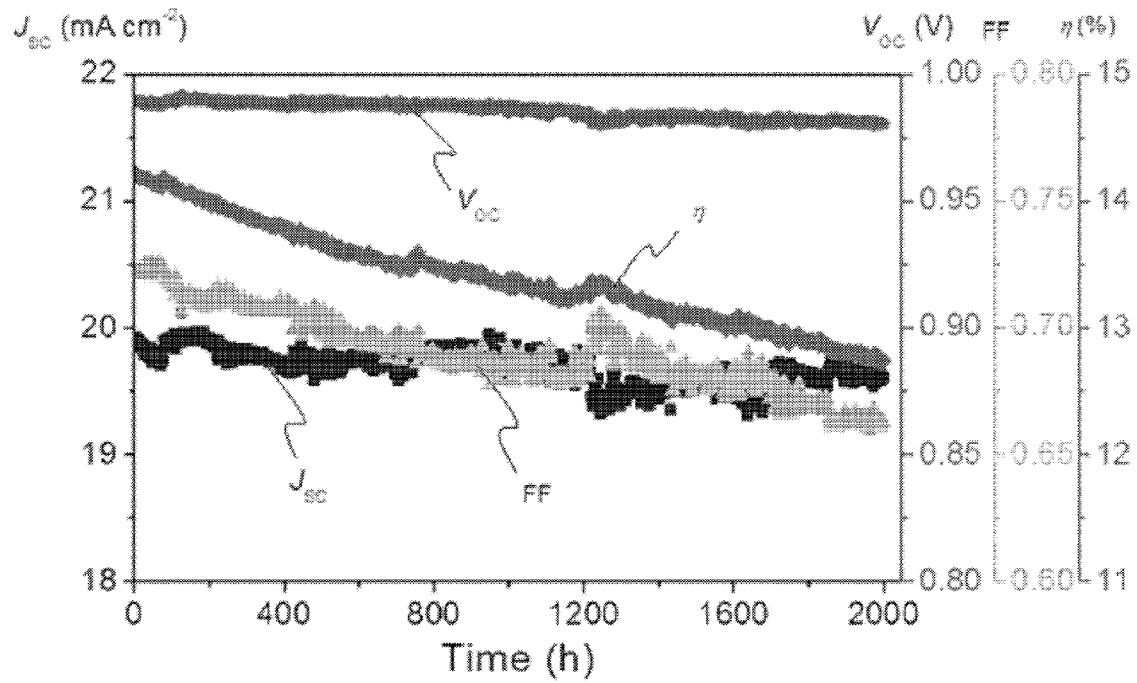
[図7]



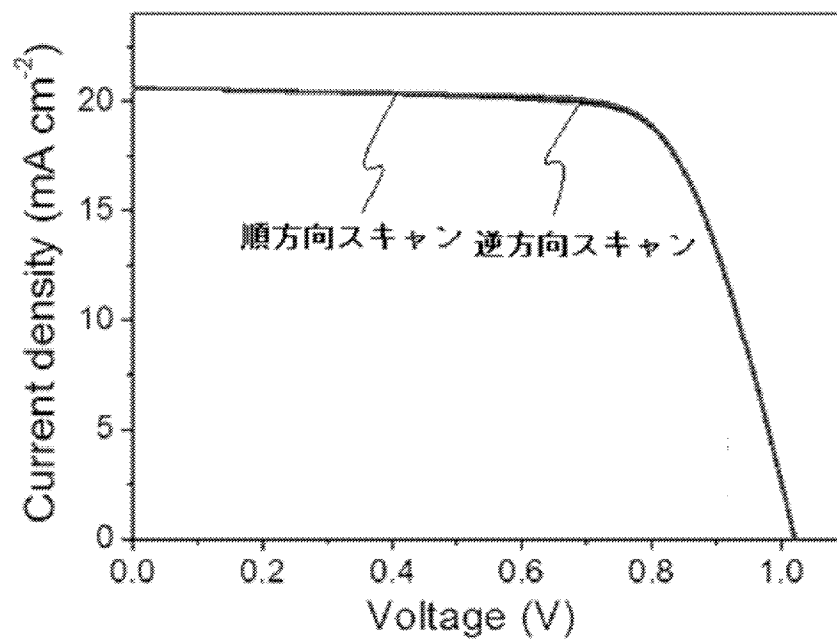
[図8]



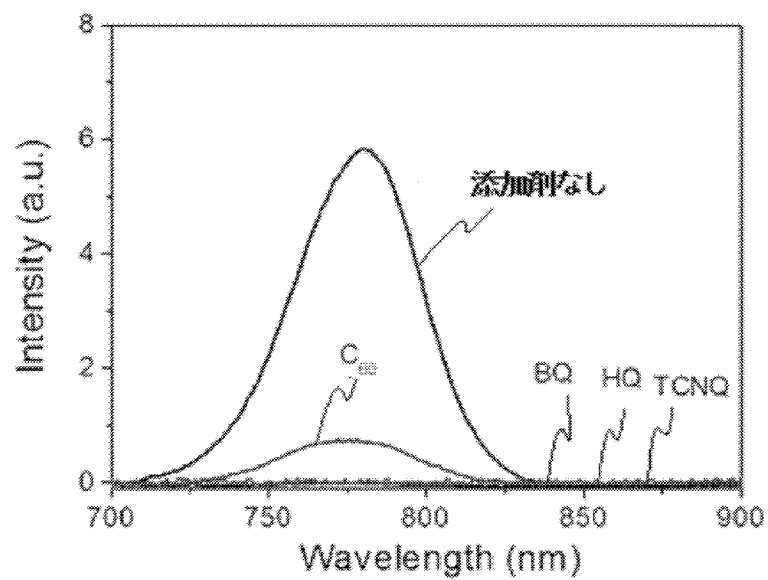
[図9]



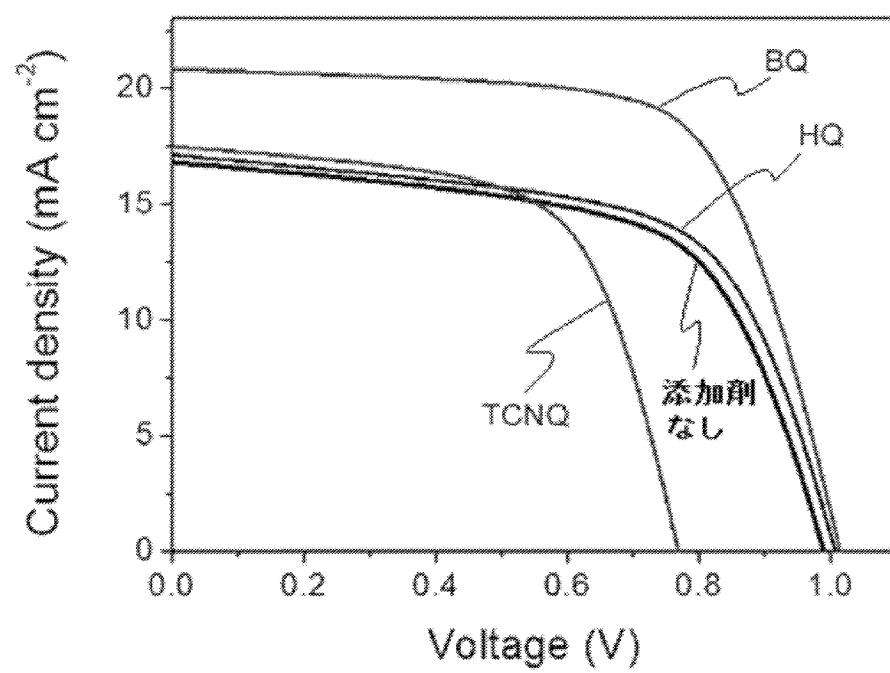
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/078356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/022424 A1 (CSEM CENTRE SUISSE D'ELECTRONIQUE ET DE MICROTECHNIQUE SA - RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT), 19 February 2015 (19.02.2015), paragraphs [0037] to [0045]; fig. 2a & US 2016/0204369 A1 & WO 2015/022424 A1 & EP 2838095 A1	1-22
X A	JP 2015-46298 A (Konica Minolta, Inc.), 12 March 2015 (12.03.2015), paragraphs [0024] to [0063], [0097] to [0098]; fig. 1 (Family: none)	1-20 21-22

☒ 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
02 December 2016 (02.12.16)

Date of mailing of the international search report
13 December 2016 (13.12.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/078356

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-219304 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 10 August 1992 (10.08.1992), paragraphs [0007] to [0010] & US 5147850 A column 1, line 56 to column 2, line 29 & EP 450561 A2 & DE 69121619 T2	1-2
A	WO 2014/191767 A1 (ISIS INNOVATION LTD.), 04 December 2014 (04.12.2014), page 3, line 13 to page 4, line 10; page 29, line 20 to page 30, line 8; page 42, line 24 to page 43, line 23 & US 2016/0126020 A1 & US 2016/0240781 A1 & EP 3005434 A1	1-22

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/42-51/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2015/022424 A1 (CSEM CENTRE SUISSE D'ELECTRONIQUE ET DE MICROTECHNIQUE SA - RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT) 2015.02.19, [0037]-[0045], Fig. 2a & US 2016/0204369 A1 & WO 2015/022424 A1 & EP 2838095 A1	1-22
X A	JP 2015-46298 A (コニカミノルタ株式会社) 2015.03.12, [0024]-[0063], [0097]-[0098], 図1 (ファミリーなし)	1-20 21-22

☒ 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

02.12.2016

国際調査報告の発送日

13.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐竹 政彦

2 K

5555

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 4-219304 A (株式会社日本触媒) 1992. 08. 10, [0007]-[0010] & US 5147850 A 第 1 欄第 56 行-第 2 欄第 29 行 & EP 450561 A2 & DE 69121619 T2	1-2
A	WO 2014/191767 A1 (ISIS INNOVATION LIMITED) 2014. 12. 04, 第 3 ページ第 13 行-第 4 ページ第 10 行, 第 29 ページ第 20 行-第 30 ページ第 8 行, 第 42 ページ第 24 行-第 43 ページ第 23 行 & US 2016/0126020 A1 & US 2016/0240781 A1 & EP 3005434 A1	1-22