

(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1月5日(05.01.2017)



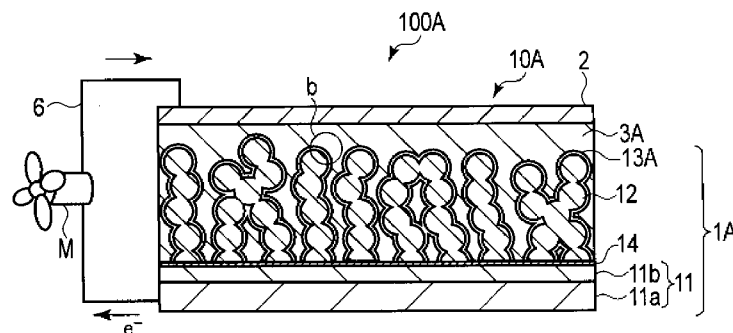
(10) 国際公開番号
WO 2017/002644 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/46 (2006.01) H01L 51/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068156
- (22) 国際出願日: 2016年6月17日(17.06.2016)
- (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 2015-130771 2015年6月30日(30.06.2015) 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2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 寛敬(SATOU, 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). 花木 直幸(HANAKI, Naoyuki); 〒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). 伊勢 俊大(ISE, Toshihiro); 〒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). 白兼 研史(SHIROKANE, Kenji); 〒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: 蔵田 昌俊, 外(KURATA, Masatoshi et al.); 〒1050014 東京都港区芝3丁目2番1号 セレスティン芝三井ビルディング11階 鈴榮特許総合事務所内 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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).

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, AND SOLAR BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 光電変換素子、およびこれを用いた太陽電池



(57) Abstract: Provided is a photoelectric conversion element that has a first electrode, which has, on a conductive support body, a photosensitive layer containing a light absorber, and a second electrode opposite the first electrode. The light absorber contains a compound having a Perovskite crystal structure that has: a cation of a group 1 element or a cationic organic group A; a cation of a metal atom M other than group 1 elements; and an anion of an anionic atom or an atomic group X. Between the first electrode and the second electrode, the photoelectric conversion element has an electron hole transport layer containing an organic electron hole transport material. The organic electron hole transport material has a molecular weight of 6,000 or less, and contains a halogen, an alkyl halide group, or a group represented by R^A-X^* (formula 1). (In formula 1, X represents S, NR^B , or O, R^A and R^B represent alkyl halide groups, and * represents a bonding position.)

(57) 要約: 光吸収剤を含む感光層を導電性支持体上に有する第一電極と、前記第一電極に対向する第二電極とを有し、光吸収剤は、周期表第1族元素またはカチオン性有機基Aのカチオン、周期表第1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または原子団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を含み、第一電極と第二電極の間に、有機正孔輸送材料を含む正孔輸送層を有し、有機正孔輸送材料は、分子量が6,000以下であり、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基、または R^A-X^* (式1)で表される基を含む、光電変換素子。(式1中、XはS、 NR^B 、またはOを表し、 R^A および R^B はハロゲン化アルキル基を表し、*は結合位置を表す。)

WO 2017/002644 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：光電変換素子、およびこれを用いた太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、およびこれを用いた太陽電池に関する。

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。このなかでも、増感剤として有機色素またはRu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11%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（ペロブスカイト化合物）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成果が報告され、注目を集めている。

[0004] 例えば、非特許文献1には、感光層にペロブスカイト型光吸収剤を用いるとともに、正孔輸送層を設け、正孔輸送層に正孔輸送材料として2, 2', 7, 7'-テトラキス-(N, N-ジ-p-メトキシフェニルアミン)-9, 9'-スピロビフルオレン [2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene: spiro-OMeTADともいう] を用いたペロブスカイト型太陽電池は、高い変換効率を達成できることが報告されている。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1: Science, 338, p. 643 (2012)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、本発明者らの検討によれば、非特許文献1に記載された光電変換素子および太陽電池は耐湿性が低いという問題があることがわかった。

[0007] したがって、本発明は、耐湿性に優れた光電変換素子およびこれを用いた太陽電池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、感光層にペロブスカイト型光吸収剤を用い、正孔輸送層を有する光電変換素子について種々検討したところ、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料の構造および性質が光電変換素子の耐湿性に影響していることを見出し、さらに検討を進めた結果、特定の構造を有する正孔輸送材料を用いると、光電変換素子の耐湿性を向上できることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成された。

[0009] すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

＜1＞光吸収剤を含む感光層を導電性支持体上に有する第一電極と、前記第一電極に対向する第二電極とを有し、前記光吸収剤は、周期表第1族元素またはカチオン性有機基Aのカチオン、前記周期表第1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または原子団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を含み、前記第一電極と前記第二電極の間に、有機正孔輸送材料を含む正孔輸送層を有する光電変換素子であって、前記有機正孔輸送材料は、分子量が6,000以下であり、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基、または下記式1で表される基を含む、光電変換素子。

[0010] R^A-X-* (式1)

(式1中、XはS、NR^B、またはOを表し、R^AおよびR^Bはハロゲン化アルキル基を表し、*は結合位置を表す。)

＜2＞前記有機正孔輸送材料は、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基、または前記式1で表される基を1～8の範囲で含む、＜1＞に記載の光電変換素子。

[0011] ＜3＞前記有機正孔輸送材料は、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基または前記式1で表される基を2～4の範囲で含む、＜1＞または＜2＞に記載の光電変換素子。

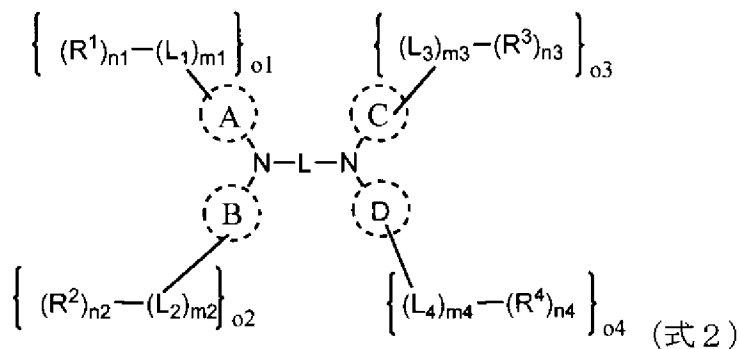
[0012] <4>前記有機正孔輸送材料は、ハロゲン化アルキル基を含む、<1>～<3>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[0013] <5>前記有機正孔輸送材料が有するハロゲン化アルキル基は、1基あたりにハロゲン原子を1～3の範囲で含む、<1>～<4>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[0014] <6>前記有機正孔輸送材料は、トリアリールアミン構造を有する、<1>～<5>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[0015] <7>前記有機正孔輸送材料が下記一般式2で表される、<1>～<6>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[0016] [化1]



[0017] (式2中、環A～Dは芳香環または芳香族ヘテロ環を表し、L1～L4はアリーレンを表し、m1～m4は0～2の整数を表し、R1～R4はそれぞれ独立にハロゲン原子またはハロゲン化アルキル基を表し、n1～n4はそれぞれ1～5の整数を表し、o1～o4は0～5の整数を表すが、少なくとも一つは1以上の整数を表し、Lは連結基を表す。)

<8><1>～<7>のいずれか1項に記載の光電変換素子を具備する太陽電池。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、特定の構造を有する正孔輸送材料を用いたことにより、耐湿性に優れた光電変換素子、およびそれを用いた太陽電池を提供できる。

[0019] 本発明の上記および他の特徴及び利点は、適宜、添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0020] [図1A]図 1 Aは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1B]図 1 Bは図 1 Aの円部分の拡大図である。

[図2]図 2は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す断面図である。

[図3]図 3は本発明の光電変換素子の別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4]図 4は本発明の光電変換素子のまた別の好ましい態様について模式的に示した断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] [定義]

本明細書において、各式の表記は、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、（置換）基、イオンまたは原子等と称するが、本明細書において、これらは、（置換）基、イオンまたは原子等のほかに、上記式で表される（置換）基もしくはイオンを構成する元素団、または、元素を意味することがある。

[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、任意の置換基を有していてもよい意味である。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。

[0025] [光電変換素子]

本発明の光電変換素子は、導電性支持体および導電性支持体上に設けられた感光層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正孔輸送層とを有する。

[0026] 本発明において、導電性支持体上に感光層を設けるとは、導電性支持体の表面に接して感光層を設ける（直接設ける）態様、および導電性支持体の表面上方に他の層を介して感光層を設ける態様を含む意味である。

[0027] 導電性支持体の表面上方に他の層を介して感光層を有する態様において、導電性支持体と感光層との間に設けられる他の層としては、太陽電池の電池性能を低下させないものであれば特に限定されない。例えば、多孔質層、ブロッキング層、電子輸送層および正孔輸送層等が挙げられる。

[0028] 本発明において、導電性支持体の表面上方に他の層を介して感光層を有する態様としては、例えば、感光層を、多孔質層の表面に薄い膜状等に設けた態様（図1A参照）、多孔質層の表面に厚い膜状に設けた態様（図2参照）、ブロッキング層の表面に厚い膜状に設けた態様（図3参照）、および電子輸送層の表面に厚い膜状に設けた態様（図4参照）が挙げられる。なお、図3において感光層をブロッキング層の表面に薄い膜状に設けてもよいし、図4において感光層を電子輸送層の表面に薄い膜状に設けてもよい。感光層は、線状または分散状に設けてもよいが、好ましくは膜状に設ける。

[0029] 本発明の光電変換素子および太陽電池において、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

計することができ、例えば、単層に形成しても、複層に形成してもよい。例えば、多孔質層を導電性支持体と感光層との間に設けることもできる（図 1 A、図 2 参照）。

[0030] 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。

[0031] 図 1 A、図 1 B、図 2 ～図 4 において、同じ符号は同じ構成要素（部材）を意味する。

[0032] なお、図 1 A および図 2 では、多孔質層 1 2 を形成する微粒子の大きさを強調して示している。これらの微粒子は、好ましくは、導電性支持体 1 1 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。

[0033] 本明細書において、単に光電変換素子 1 0 という場合は、特に断らない限り、光電変換素子 1 0 A ～ 1 0 D を意味する。このことは、システム 1 0 0 、第一電極 1 についても同様である。また、単に感光層 1 3 という場合は、特に断らない限り、感光層 1 3 A ～ 1 3 C を意味する。同様に、正孔輸送層 3 という場合は、特に断らない限り、正孔輸送層 3 A および 3 B を意味する。

[0034] 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 A に示す光電変換素子 1 0 A が挙げられる。図 1 A に示すシステム 1 0 0 A は、光電変換素子 1 0 A 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。

[0035] この光電変換素子 1 0 A は、第一電極 1 A と、第二電極 2 と、正孔輸送層 3 A とを有している。

[0036] 第一電極 1 A は、支持体 1 1 a および透明電極 1 1 b からなる導電性支持体 1 1 と、多孔質層 1 2 と、ペロブスカイト型光吸収剤を含む感光層 1 3 A とを有している。図 1 A の断面領域 b を拡大した図 1 B に模式的に示すように、感光層 1 3 A は多孔質層 1 2 の表面に設けられている。図 1 A では、透明電極 1 1 b 上にブロッキング層 1 4 が形成され、ブロッキング層 1 4 上に多孔質層 1 2 が形成されている。このように多孔質層 1 2 を有する光電変換

素子 10A は、感光層 13A の表面積が大きくなるため、電荷分離および電荷移動効率が向上すると推定される。

[0037] 図 2 に示す光電変換素子 10B は、図 1A 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 1A 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 3B の膜厚の点で異なるが、これらの点以外は光電変換素子 10A と同様に構成されている。

[0038] 図 3 に示す光電変換素子 10C は、本発明の光電変換素子の別の好ましい態様を模式的に示したものである。光電変換素子 10C は、図 2 に示す光電変換素子 10B に対して多孔質層 12 を設けていない点で異なるが、この点以外は光電変換素子 10B と同様に構成されている。すなわち、光電変換素子 10C において、感光層 13C はブロッキング層 14 の表面に厚い膜状に形成されている。光電変換素子 10C において、正孔輸送層 3B は正孔輸送層 3A と同様に厚く設けることもできる。

[0039] 図 4 に示す光電変換素子 10D は、本発明の光電変換素子のまた別の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 10D は、図 3 に示す光電変換素子 10C に対してブロッキング層 14 に代えて電子輸送層 15 を設けた点で異なるが、この点以外は光電変換素子 10C と同様に構成されている。第一電極 1D は、導電性支持体 11 と、導電性支持体 11 上に順に形成された、電子輸送層 15 および感光層 13C とを有している。この光電変換素子 10D は、各層を有機材料で形成できる点で、好ましい。これにより、光電変換素子の生産性が向上し、しかも薄型化またはフレキシブル化が可能になる。

[0040] 本発明において、光電変換素子 10 を応用したシステム 100 は、以下に説明するように、太陽電池として機能する。

[0041] すなわち、光電変換素子 10 において、導電性支持体 11 または第二電極 2 を透過して感光層 13 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、この電子を放出できる。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る。

[0042] 光電変換素子 10A～10Dにおいて、光吸収剤から放出された電子は、光吸収剤間を移動して導電性支持体 11 に到達する。導電性支持体 11 に到達した電子は外部回路 6 で仕事をした後、第二電極 2、正孔輸送層 3 を経て、感光層 13 に戻る。感光層 13 に戻った電子によって光吸収剤が還元される。

[0043] 光電変換素子 10 においては、上記のような、光吸収剤の励起および電子移動のサイクルを繰り返すことにより、システム 100 が太陽電池として機能する。

[0044] 光電変換素子 10A～10Dにおいて、感光層 13 から導電性支持体 11 への電子の流れ方は、多孔質層 12 の有無およびその種類等に応じて異なる。本発明の光電変換素子 10 においては、光吸収剤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 12 を設ける場合、多孔質層 12 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 12 を半導体で形成する場合、多孔質層 12 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。一方、多孔質層 12 を絶縁体で形成する場合、多孔質層 12 での電子伝導は起こらない。多孔質層 12 を絶縁体で形成する場合、絶縁体微粒子に酸化アルミニウム (Al_2O_3) の微粒子を用いると、比較的高い起電力 (V_{oc}) が得られる。

[0045] 上記他の層としてのブロッキング層 14 を導体または半導体により形成した場合も、ブロッキング層 14 での電子伝導が起こる。また、電子輸送層 15 でも電子伝導が起こる。

[0046] 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。

[0047] 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、本発明で規定する材料および部材を除いて、常法により調製するこ

とができる。例えば、ペロブスカイト増感太陽電池について、例えば、非特許文献1およびJ. Am. Chem. Soc., 2009, 131(17), p. 6050-6051を参照することができる。

また、色素増感太陽電池に用いられる材料および各部材についても参考にすることができる。色素増感太陽電池としては、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5,0843,65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。

[0048] [第一電極]

第一電極1は、導電性支持体11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。

[0049] 第一電極1は、図1A、図2～図4に示すように、多孔質層12、ブロッキング層14、および電子輸送層15の少なくとも1つの層を有することが好ましい。

[0050] 第一電極1は、短絡防止の点で少なくともブロッキング層14を有することが好ましく、光吸収効率の点および短絡防止の点で多孔質層12およびブロッキング層14を有することがさらに好ましい。

[0051] また、第一電極1は、光電変換素子の生産性の向上、薄型化またはフレキシブル化の点で、有機材料で形成された電子輸送層15を有することが好ましい。

[0052] [導電性支持体]

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11は、導電性を有する材料、例えば金属で形成された構成、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の表面に形成された導電膜としての透明電極11bと

を有する構成が好ましい。

[0053] なかでも、図1A、図2～図4に示すように、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（tin oxide：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、indium tin oxide；ITO）、フッ素をドープした酸化スズ（fluorine-doped tin oxide：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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] [ブロッキング層]

本発明においては、光電変換素子 10A~10C のように、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、感光層 13 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。

[0059] 光電変換素子および太陽電池において、例えば感光層 13 または正孔輸送層 3 と、透明電極 11 b 等とが電氣的に接続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。

ブロッキング層 14 を、光吸収剤を担持する足場として機能させることもできる。

このブロッキング層 14 は、光電変換素子が電子輸送層を有する場合にも設けてもよい。例えば、光電変換素子 10D の場合、ブロッキング層 14 を導電性支持体 11 と電子輸送層 15 との間に設けてもよい。

[0060] 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）等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。

[0061] 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、炭酸セシウム、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、酸化亜鉛、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。

[0062] ブロッキング層 14 の膜厚は、 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0063] 本発明において、各層の膜厚は、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope : 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。

[0064] [多孔質層]

本発明においては、光電変換素子 10 A、および 10 B のように、好ましくは、透明電極 11 b 上に多孔質層 12 を有している。ブロッキング層 14 を有している場合はブロッキング層 14 上に多孔質層 12 を形成することが好ましい。

[0065] 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。

[0066] 多孔質層 12 は、多孔質層 12 を形成する材料の微粒子を堆積または密着させた、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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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（光吸収剤として用いるペロブスカイト化合物を除く。）、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。

[0070] 金属のカルコゲニド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。

[0071] ペロブスカイト型結晶構造を有する化合物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。

[0072] 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（single-walled carbon nanotube：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（double-walled carbon nanotube：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（multi-walled carbon nanotube：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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 多孔質層12の膜厚は、特に限定されないが、通常0.05～100 μ mの範囲であり、好ましくは0.1～100 μ mの範囲である。太陽電池として用いる場合は、0.1～50 μ mが好ましく、0.2～30 μ mがより好ましい。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] [電子輸送層]

本発明においては、光電変換素子10Dのように、透明電極11bの表面に電子輸送層15を有していてもよい。

[0079] 電子輸送層15は、感光層13で発生した電子を導電性支持体11へと輸送する機能を有する。電子輸送層15は、この機能を発揮することができる

電子輸送材料で形成される。電子輸送材料は特に限定されないが、有機材料（有機電子輸送材料）が好ましい。有機電子輸送材料としては、[6, 6]

–Phenyl–C₆₁–Butyric Acid

Methyl Ester (PC₆₁BM) 等のフラーレン化合物、ペリレンテトラカルボキシジイミド (perylene tetracarboxylic diimide: PTCDI) 等のペリレン化合物、その他、テトラシアノキノジメタン (tetracyanoquinodimethane: TCNQ) 等の低分子化合物、または、高分子化合物等が挙げられる。

[0080] 電子輸送層 15 の膜厚は、特に限定されないが、0.001～10 μm が好ましく、0.01～1 μm がより好ましい。

[0081] [感光層（光吸収層）]

感光層 13 は、好ましくは、多孔質層 12（光電変換素子 10A および 10B）、ブロッキング層 14（光電変換素子 10C）、または電子輸送層 15（光電変換素子 10D）の各層の表面（感光層 13 が設けられる表面が凹凸の場合の凹部内表面を含む）に設けられる。

[0082] 本発明において、光吸収剤は、後述する特定のペロブスカイト化合物を少なくとも 1 種含有していればよく、2 種以上のペロブスカイト化合物を含有してもよい。また、光吸収剤は、ペロブスカイト化合物と併せて、ペロブスカイト化合物以外の光吸収剤を含んでいてもよい。ペロブスカイト化合物以外の光吸収剤としては、例えば金属錯体色素および有機色素が挙げられる。このとき、ペロブスカイト化合物と、それ以外の光吸収剤との割合は特に限定されない。

[0083] 感光層 13 は、単層であっても 2 層以上の積層であってもよい。感光層 13 が 2 層以上の積層構造である場合、互いに異なった光吸収剤からなる層を積層してなる積層構造でもよく、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する積層構造でもよい。

[0084] 感光層 13 を導電性支持体 11 上に有する態様は、上述した通りである。感光層 13 は、好ましくは、励起した電子が導電性支持体 11 または第二電

極 2 に流れるように、上記各層の表面に設けられる。このとき、感光層 1 3 は、上記各層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。

[0085] 感光層 1 3 の膜厚は、導電性支持体 1 1 上に感光層 1 3 を有する態様に依りて適宜に設定され、特に限定されない。例えば、 $0.001 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0086] 多孔質層 1 2 を有する場合、多孔質層 1 2 の膜厚との合計膜厚は、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。また、合計膜厚は、 $100 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。合計膜厚は、上記値を適宜に組み合わせた範囲とすることができる。ここで、図 1 A のように、感光層 1 3 が薄い膜状である場合に、感光層 1 3 の膜厚は、多孔質層 1 2 の表面に垂直な方向に沿う、多孔質層 1 2 との界面と後述する正孔輸送層 3 との界面との距離をいう。

[0087] 光電変換素子 1 0 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、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。また、この合計膜厚は、 $200 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。合計膜厚は、上記値を適宜に組み合わせた範囲とすることができる。

[0088] 本発明において、感光層を厚い膜状に設ける場合（感光層 1 3 B および 1 3 C）、この感光層に含まれる光吸収剤は正孔輸送材料として機能することもある。

[0089] ペロブスカイト化合物の使用量は、第一電極 1 の表面の少なくとも一部を覆う量であればよく、表面全体を覆う量が好ましい。

[0090] [感光層の光吸収剤]

感光層 13 は、光吸収剤として、「周期表第一族元素またはカチオン性有機基 A」と、「周期表第一族元素以外の金属原子 M」と、「アニオン性原子または原子団 X」と、を有するペロブスカイト化合物（ペロブスカイト型光吸収剤ともいう）を少なくとも 1 種含有する。

[0091] 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または原子団 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。

[0092] 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、アニオン性原子または原子団とはペロブスカイト型結晶構造においてアニオンになる性質を有する原子または原子団をいう。

[0093] 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また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。

[0094] 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。

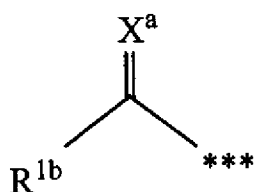
[0095] 有機カチオンは、上記性質を有する有機基のカチオンであれば特に限定されないが、下記式 (A1) で表されるカチオン性有機基の有機カチオンであることがさらに好ましい。



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 (A2) で表される基が好ましい。なかでも、アルキル基、下記式 (A2) で表すことができる基がより

好ましい。

[0096] [化2]



式(A2)

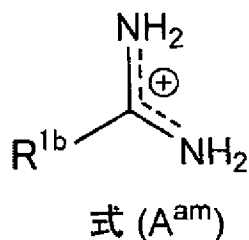
[0097] 式中、 X^a は NR^{1c} 、酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{1b} および R^{1c} は各々独立に水素原子または置換基を表す。 $***$ は式(A1)の窒素原子との結合を表す。

[0098] 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(A1)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($\text{R}^{1a}-\text{NH}_3^+$)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採り得る場合、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(A2)で表すことができる基において 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(A2)で表すことができる基と 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。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、「 $\text{R}^{1b}\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_3$ 」と表記することがある。

[0099]

[化3]



- [0100] アルキル基は、炭素数が1～18のアルキル基が好ましく、1～6のアルキル基がより好ましく、1～3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、ヘキシルまたはデシル等が挙げられる。
- [0101] 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。
- [0102] 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、2～6のアルケニル基がより好ましい。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。
- [0103] 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、2～4のアルキニル基がより好ましい。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。
- [0104] アリール基は、炭素数6～14のアリール基が好ましく、炭素数6～12のアリール基がより好ましく、例えば、フェニルが挙げられる。
- [0105] 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。
- [0106] 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、3～8員環が好ましく、5員環または6員環がより好ましい。
- [0107] 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。

[0108] 式(A2)で表すことができる基において、 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、水素原子または置換基を表し、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。

[0109] 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} が採り得る置換基としては、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アミノ基が挙げられる。

[0110] R^{1b} および R^{1c} がそれぞれ採り得る、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。

[0111] 式(A2)で表すことができる基としては、例えば、(チオ)アシル基、(チオ)カルバモイル基、イミドイル基またはアミジノ基が挙げられる。

[0112] (チオ)アシル基は、アシル基およびチオアシル基を包含する。アシル基は、総炭素数が1～7のアシル基が好ましく、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ヘキサノイル等が挙げられる。チオアシル基は、総炭素数が1～7のチオアシル基が好ましく、例えば、チオホルミル、チオアセチル、チオプロピオニル等が挙げられる。

[0113] (チオ)カルバモイル基は、カルバモイル基およびチオカルバモイル基($H_2NC(=S)-$)を包含する。

[0114] イミドイル基は、 $R^{1b}-C(=NR^{1c})-$ で表される基であり、 R^{1b} およ

び R^{1c} はそれぞれ水素原子またはアルキル基が好ましく、アルキル基は上記 R^{1a} のアルキル基と同義であるのがより好ましい。例えば、ホルムイミドイル、アセトイミドイル、プロピオンイミドイル($CH_3CH_2C(=NH)-$)等が挙げられる。なかでも、ホルムイミドイルが好ましい。

[0115] 式(2)で表すことができる基としてのアミノ基は、上記イミドイル基の R^{1b} がアミノ基で R^{1c} が水素原子である構造を有する。

[0116] R^{1a} が採り得る、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(A2)で表すことができる基はいずれも、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 W^P 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、アルキルカルボニルオキシ基、アリールオキシ基、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、メルカプト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。

[0117] 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採り得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)、インジウム(In)、チタン(Ti)、ビスマス(Bi)、タリウム(Tl)等の金属原子が挙げられる。なかでも、金属原子MはPb原子またはSn原子が特に好ましい。M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、P

b原子およびS n原子の2種が好ましい。このときの金属原子の割合は特に限定されない。

[0118] 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、アニオン性原子または原子団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、または、 NCS^- 、 NCO^- 、 CH_3COO^- もしくは HCOO^- の、各原子団のアニオンが挙げられる。なかでも、ハロゲン原子のアニオンであることがさらに好ましい。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。

[0119] アニオンXは、1種のアニオン性原子または原子団のアニオンであってもよく、2種以上のアニオン性原子または原子団のアニオンであってもよい。1種のアニオン性原子または原子団のアニオンである場合には、ヨウ素原子のアニオンが好ましい。一方、2種以上のアニオン性原子または原子団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、特に塩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。2種以上のアニオンの割合は特に限定されない。

[0120] 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。

[0121] 式(1)： $\text{A}_a\text{M}_m\text{X}_x$

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はアニオン性原子または原子団を表す。

[0122] 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。

[0123] 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、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、カチオン A で説明した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。

[0124] 金属原子 M は、ペロブスカイト型結晶構造の金属カチオン 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原子であって、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、金属カチオン M で説明した金属原子と同義であり、好ましいものも同じである。

[0125] アニオン性原子または原子団 X は、ペロブスカイト型結晶構造のアニオン X を形成する。したがって、アニオン性原子または原子団 X は、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または原子団であれば、特に限定されない。アニオン性原子または原子団 X は、アニオン X で説明したアニオン性原子または原子団と同義であり、好ましいものも同じである。

[0126] 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。

[0127] 式 (1-1) : AMX_3

式 (1-2) : A_2MX_4

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、式 (1) の A と同義であり、好ましいものも同じである。

[0128] M は、周期表第一族元素以外の金属原子を表し、式 (1) の M と同義であり、好ましいものも同じである。

[0129] X は、アニオン性原子または原子団を表し、式 (1) の X と同義であり、好ましいものも同じである。

[0130] 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。

[0131] 以下、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。

[0132] 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。

[0133] 式(1-2)で表される化合物の具体例として、例えば、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHNH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{CH}\equiv\text{CNH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{C}_{10}\text{H}_21\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_3\text{SNH}_3)_2\text{PbI}_4$ 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 $\text{C}_4\text{H}_3\text{SNH}_3$ はアミノチオフエンである。

[0134] ペロブスカイト化合物は、下記式(11)で表される化合物と下記式(111)で表される化合物とから合成することができる。

[0135] 式(11) : AX

式(111) : MX_2

式(11)中、Aは周期表第一族元素またはカチオン性有機基を表し、式

(1) のAと同義であり、好ましいものも同じである。式(11)中、Xはアニオン性原子または原子団を表し、式(1)のXと同義であり、好ましいものも同じである。

[0136] 式(111)中、Mは周期表第一族元素以外の金属原子を表し、式(1)のMと同義であり、好ましいものも同じである。式(111)中、Xはアニオン性原子または原子団を表し、式(1)のXと同義であり、好ましいものも同じである。

[0137] ペロブスカイト化合物の合成方法については、例えば、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。

[0138] 光吸収剤の使用量は、第一電極1の表面の少なくとも一部を覆う量であればよく、表面全体を覆う量が好ましい。

[0139] 感光層13中、ペロブスカイト化合物の含有量は、通常1～100質量%である。

[0140] [正孔輸送層]

本発明の光電変換素子は、光電変換素子10A～10Dのように、第一電極1と第二電極2との間に正孔輸送層3を有する。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（固体正孔輸送層）である。

[0142] 本発明の正孔輸送層に用いられる有機正孔輸送材料は、分子量が6,000以下であり、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基、または下記式1で表される基を含む。

[0143] R^A-X-* (式1)

(式1中、XはS、NR^B、またはOを表し、R^AおよびR^Bはハロゲン化アルキル基を表し、*は結合位置を表す。)

本発明の有機正孔輸送材料の分子量は2,500以下であることが好ましい。

[0144] 本発明の有機正孔輸送材料が含むうるハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素、塩素原子、ヨウ素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0145] 本発明の有機正孔輸送材料が含むうるハロゲン化アルキル基は、炭素数1～30が好ましく、炭素数1～18がより好ましく、炭素数1～12がさらに好ましい。ハロゲン化アルキル中のハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。1つのハロゲン化アルキル基中のハロゲン原子の数は1～30が好ましく、1～21がより好ましく、1～5がさらに好ましく、1～3が特に好ましい。

[0146] 本発明の有機正孔輸送材料が含むうる(式1): R^A-X-* で表される化合物において、XはS、NR^B、またはOを表し、R^AおよびR^Bはハロゲン化アルキル基を表し、*は結合位置を表す。R^AおよびR^Bはハロゲン化アルキル基であり、これらの具体例および好ましい範囲は上記のハロゲン化アルキル基の具体例および好ましい範囲と同義である。

[0147] 本発明で言う正孔輸送材料とは、正孔輸送層中に含まれる添加材や溶媒等を除き、それ自体として単独でペロブスカイト型太陽電池において正孔輸送機能を発揮する化合物を意味するものとする。

[0148] ペロブスカイト型光吸収剤を用いた感光層を有する光電変換素子における低耐湿性の主原因は、ペロブスカイト型光吸収剤自身が外部の水分または予め内部に含有されていた水分によって分解されるためと考えられている。本発明では感光層に隣接する正孔輸送層にハロゲン、ハロゲン化アルキル基、または式1で表される基を有し、疎水化された有機正孔輸送材料を用いたことにより、正孔輸送層に水分のバリア層としての機能を付与してペロブスカ

イト型光吸収剤への水分の接近をブロックすることができ、光電変換素子の耐湿性の向上を実現できると考えられる。

[0149] なお、本発明の有機正孔輸送材料は酸性基を含まない。ここで想定している酸性基とは、例えばカルボン酸基 ($-\text{COOH}$)、スルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、ホスホン酸基 ($-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$)、リン酸基 ($-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$)、ボロン酸基 ($-\text{O}-\text{B}(\text{OH})_2$)、およびケイ酸基 ($-\text{Si}(\text{OH})_3$) またはそれらの塩を意味する。

[0150] 本発明の有機正孔輸送材料は、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基、または式1で表される基を1～8の範囲で含むことが好ましく、これらの基を2～4の範囲で含むことがより好ましい。これらの基のうちでは、ハロゲン化アルキル基を含むことがより好ましく、ハロゲン化アルキル基は1基あたりにハロゲン原子を1～3の範囲で含むことが特に好ましい。1基あたりにハロゲン原子を1～3の範囲で含むハロゲン化アルキル基としては、例えば、 CF_3- 、 $\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_2)-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ などが挙げられる。また、本発明の有機正孔輸送材料は、トリアリールアミン構造を有することが好ましい。これらの構造は、本発明の有機正孔輸送材料の疎水性を高めるのに寄与するので、光電変換素子の耐湿性の向上に有利に働く。

[0151] これらの構造を有する有機正孔輸送材料は、例えば既述した一般式2で表される。式2中、環A～Dは芳香環または芳香族ヘテロ環を表す。 $\text{L}_1 \sim \text{L}_4$ はアリーレンを表し、 $m_1 \sim m_4$ は0～2の整数を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立にハロゲン原子またはハロゲン化アルキル基を表し、 $n_1 \sim n_4$ はそれぞれ1～5の整数を表す。 $o_1 \sim o_4$ は0～5の整数を表すが、少なくとも一つは1以上の整数を表す。 L は連結基を表す。

[0152] 以下、一般式2で表される有機正孔輸送材料をより詳細に説明する。

[0153] 環A～Dが芳香環である場合、炭素数6～18の芳香環が好ましい。芳香環の好ましい具体例としては、例えば、フェニルおよびナフチルが挙げられ、フェニルがさらに好ましい。

[0154] 環A～Dが芳香族ヘテロ環である場合、環を構成する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。芳香族ヘテロ環の環員数は、5員環または6員環が好ましい。

[0155] 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、およびカルバゾール環が挙げられる。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、およびキナゾリン環が挙げられる。芳香族ヘテロ環としては、チオフェン環またはピリジン環が好ましく、ピリジン環がより好ましい。

[0156] 環A～Dは、 R^1-L_1-* 、 R^2-L_2-* 、 R^3-L_3-* 、または R^4-L_4-* 以外の置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、芳香族環基、芳香族ヘテロ環基等が挙げられる。また、この置換基や単結合を介して他の環A～Dと環を形成してもよい。

[0157] 環A～Dの置換基としてのアルキル基は、炭素数が1～18のアルキル基が好ましく、1～12のアルキル基がより好ましく、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、ヘキシルまたはデシル等が挙げられる。

[0158] 環A～Dの置換基としてのアルコキシ基は、炭素数が1～18のアルコキシ基が好ましく、1～6のアルコキシ基がより好ましい。例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシが挙げられる。

[0159] 環A～Dの置換基としての芳香族環基、芳香族ヘテロ環基の具体例および好ましい範囲は、環A～Dについて説明した対応する基の具体例および好ましい範囲と同義である。

[0160] $L_1 \sim L_4$ はアリーレンを表し、アリーレンは、導入され得る置換基の炭素

を除き、炭素数が6～18であることが好ましい。このアリーレンは好ましくはフェニレンまたはナフチレンであり、さらに好ましくはフェニレンである。

[0161] $L_1 \sim L_4$ のアリーレンは置換基を有していてもよく、この置換基が環A～Dと結合し環を形成していてもよい。 $m_1 \sim m_4$ は0～2の整数を表すが、0～1が好ましい。

[0162] $L_1 \sim L_4$ の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、芳香族環基、芳香族ヘテロ環基等が挙げられ、これらの具体例および好ましい範囲は、環A～Dの置換基について説明した対応する基の具体例および好ましい範囲と同義である。

[0163] $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立にハロゲン原子またはハロゲン化アルキル基を表す。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

ハロゲン化アルキル基は、炭素数1～30が好ましく、炭素数1～18がより好ましく、炭素数1～12がさらに好ましい。ハロゲン化アルキル中のハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。1つのハロゲン化アルキル基中のハロゲン原子の数は1～30が好ましく、1～21がより好ましく、1～5がさらに好ましく、1～3が特に好ましい。 $n_1 \sim n_4$ は1～5の整数を表すが、1～2が好ましい。 n_1 、 n_2 、 n_3 および n_4 の合計は1～8であることが好ましく、2～4が特に好ましい。なお、置換基である R^1-L_1-* 、 R^2-L_2-* 、 R^3-L_3-* 、または R^4-L_4-* の数を表す $o_1 \sim o_4$ のいずれかが0である場合には、当然、対応する $n_1 \sim n_4$ の値も0になるので、 n_1 、 n_2 、 n_3 および n_4 の合計には算入されない。

[0164] 置換基である R^1-L_1-* 、 R^2-L_2-* 、 R^3-L_3-* 、または R^4-L_4-* の数を表す $o_1 \sim o_4$ は0～5の整数を表すが、1が好ましい。ただし、 $o_1 \sim o_4$ のうち少なくとも一つは1以上の整数を表す。

[0165] Lは2価の連結基である。Lは、アルケニレン基、シクロアルケニレン基

、アルキニレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基から選ばれる2価の連結基、または、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基から選ばれる2価の連結基を組み合わせる2価の連結基が好ましい。

[0166] しまたはしの一部としてのアルケニレン基は、直鎖アルケニレン基および分枝アルケニレン基を含む。このアルケニレン基の炭素数は、2～20が好ましく、2～16がより好ましく、2～10がさらに好ましい。

[0167] しまたはしの一部としてのシクロアルケニレン基の炭素数は、3～18が好ましく、3～12がより好ましい。例えば、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキシニル基、シクロヘプテニル基、シクロオクテニル基が挙げられ、これが2以上縮環しているものも含む。

[0168] しまたはしの一部としてのアルキニレン基は、直鎖アルキニレン基および分枝アルキニレン基を含む。このアルキニレン基の炭素数は、2～20が好ましく、2～16がより好ましく、2～10がさらに好ましい。

[0169] しまたはしの一部としてのアリーレン基は、導入され得る置換基の炭素を除き、炭素数が6～18であることが好ましい。このアリーレン基は好ましくはフェニレンまたはナフチレンであり、さらに好ましくはフェニレンである。

[0170] しまたはしの一部としてのヘテロアリーレン基は、導入され得る置換基の炭素を除き、炭素数が0～30であることが好ましく、1～20であることがより好ましい。このヘテロアリーレン基を構成する環としては、5員環の芳香族ヘテロ環もしくは5員環の芳香族ヘテロ環を含む縮合ヘテロ環、または6員環の芳香族ヘテロ環もしくは6員環の芳香族ヘテロ環を含む縮合ヘテロ環が好ましい。この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、並びに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の好ましい例は、環A～Dと同じである。

[0171] これらの連結基はそれぞれ置換基を有していてもよく、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、ヘテ

ロアリーレン基から選ばれる2価の連結基を2つ以上組み合わせてなる2価の連結基のとき、隣り合う基と置換基を介して環を形成してもよい。

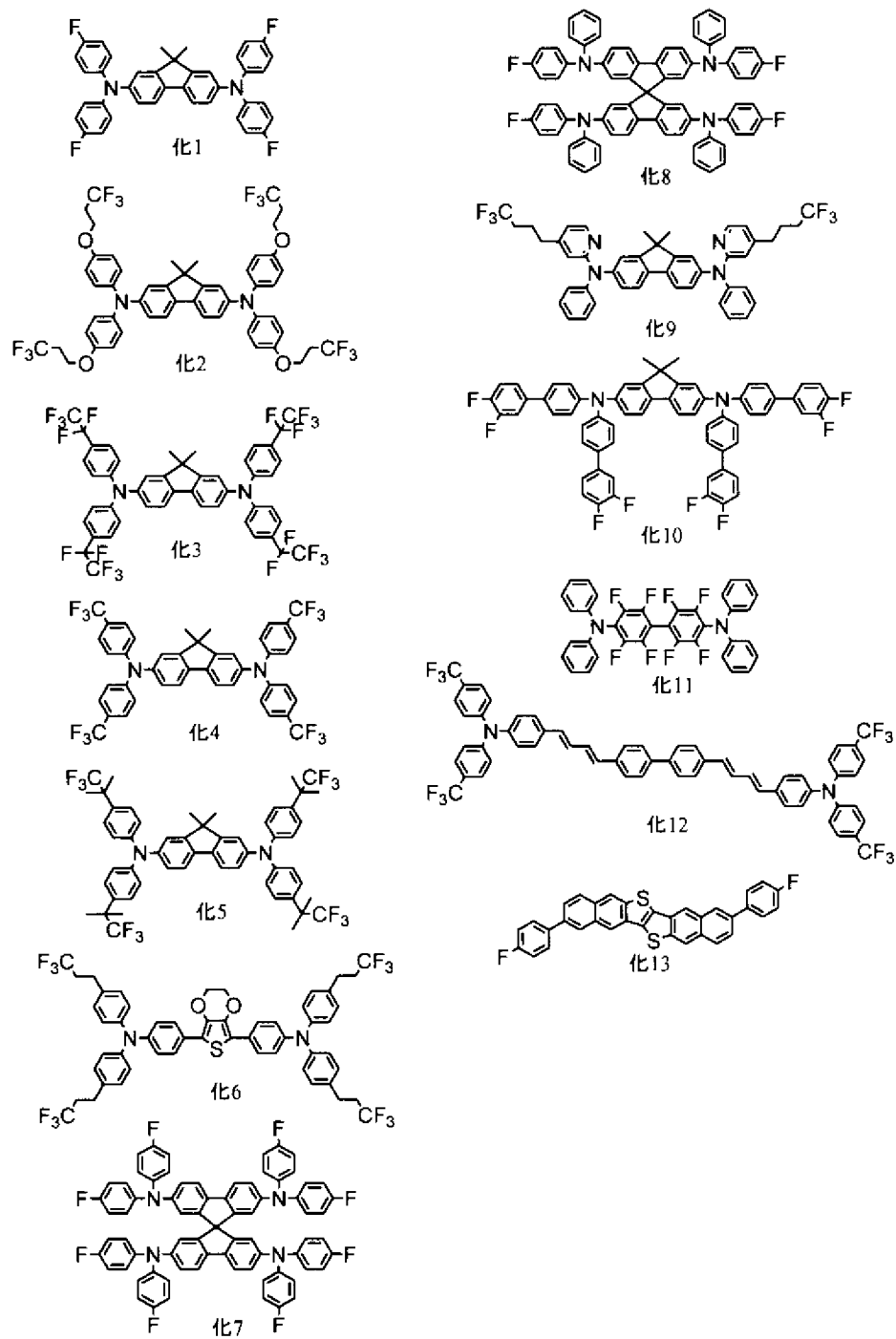
[0172] 連結基Lに導入され得る置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、芳香族環基、芳香族ヘテロ環基等が挙げられ、これらの具体例および好ましい範囲は、環A～Dの置換基について説明した対応する基の具体例および好ましい範囲と同義である。

[0173] 連結基の具体例としては、ビフェニルの2価基、9,9-ジアルキルフルオレンの2価基、3,4-ジエチレンジオキシー-2,5-ジフェニルチオフェンの2価基などが挙げられる。

[0174] 本発明の有機正孔輸送材料の具体例を以下に示す。

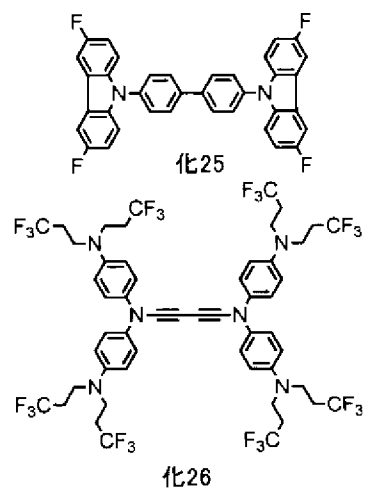
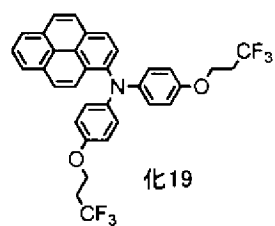
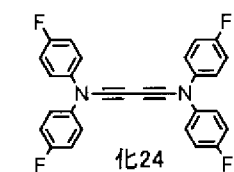
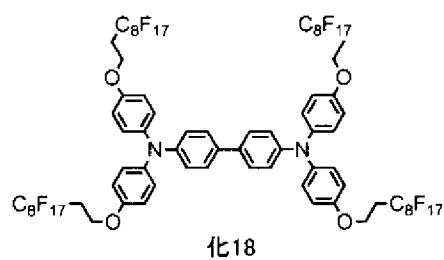
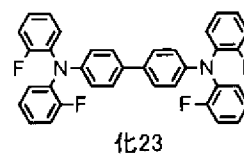
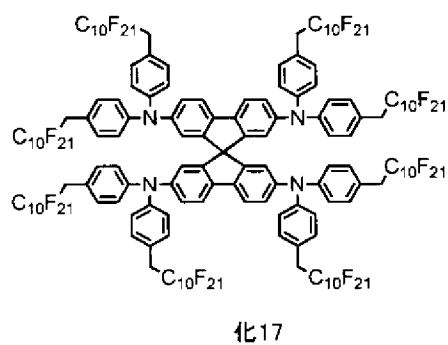
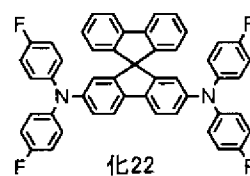
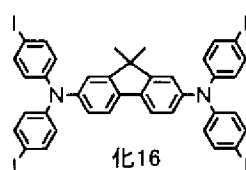
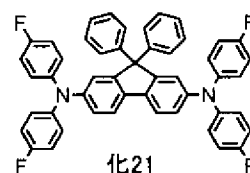
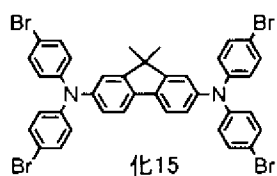
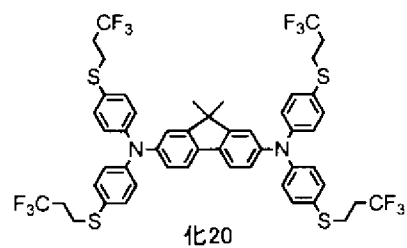
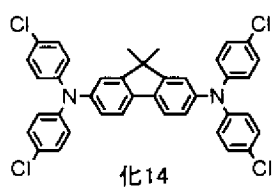
[0175]

[化4]



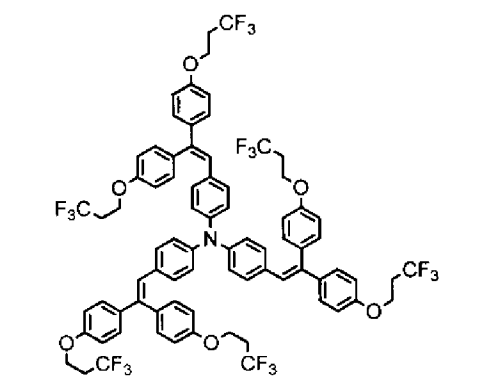
[0176]

[化5]

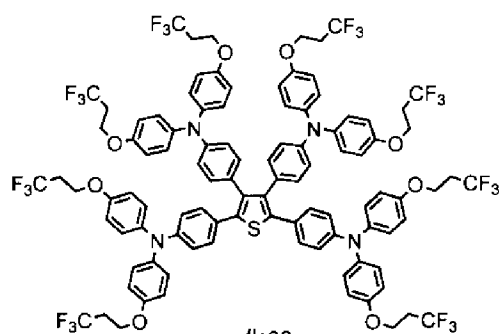


[0177]

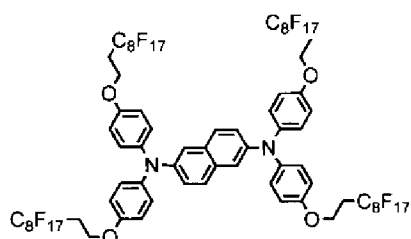
[化6]



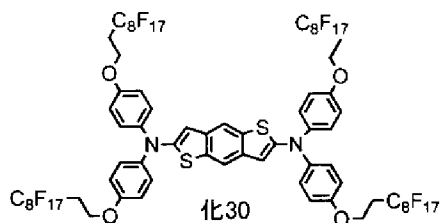
化27



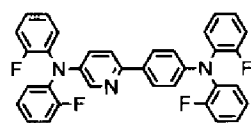
化28



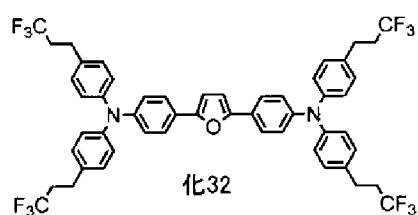
化29



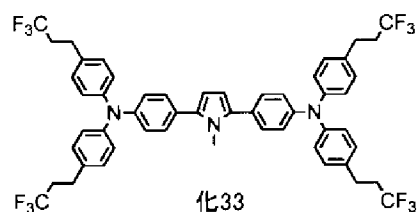
化30



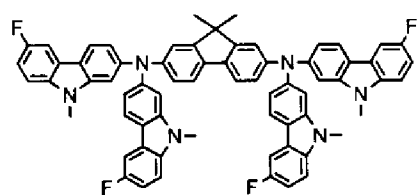
化31



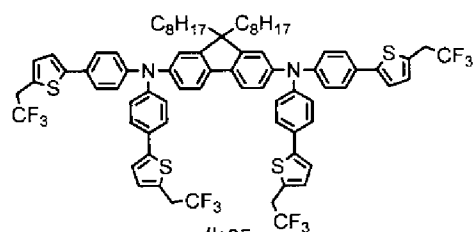
化32



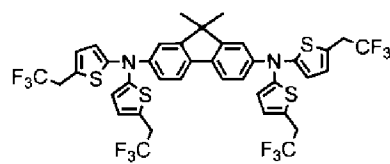
化33



化34



化35



化36

[0178] 本発明の有機正孔輸送材料の合成方法は、特に制限されず、公知の方法を参照して合成できる。例えば、Journal of American

Chemical Society, 116, 925 (1994)、Journal of Chemical Society, 221 (1951)、Org. Lett., 2001, 3, 3471、Macromolecules, 2010, 43, 6264、Tetrahedron, 2002, 58, 10197、特表2012-513459号公報、特開2011-46687号公報、Journal of Chemical Research. miniprint, 3, 601-635 (1991)、Bull. Chem. Soc. Japan, 64, 3682-3686 (1991)、Tetrahedron Letters, 45, 2801-2803 (2004)、欧州特許公開第2251342号明細書、欧州特許公開第2301926号明細書、欧州特許公開第2301921号明細書、韓国特許公開第10-2012-0120886号公報、J. Org. Chem., 2011, 696、Org. Lett., 2001, 3, 3471、Macromolecules, 2010, 43, 6264、J. Org. Chem., 2013, 78, 7741、Chem. Eur. J., 2013, 19, 3721、Bull. Chem. Soc. Jpn., 1987, 60, 4187、J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 5024、Chem. Eur. J. 2013, 19, 3721、Macromolecules, 2010, 43, 6264-6267、J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 16548-16550などが挙げられる。

[0179] 本発明の正孔輸送層は、他の正孔輸送材料を含んでいてもよい。他の正孔輸送材料としては、例えば、CuI、CuNCS等の無機材料、および、例えば特開2001-291534号公報の段落番号0209～段落番号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、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。有機

正孔輸送材料のうちでも、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 [2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-*p*-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene : *s p i r o - O M e T A D*]、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)ベンズアルデヒド ジフェニルヒドラゾン、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : P E D O T) 等が挙げられる。

[0180] 正孔輸送層3の膜厚は、特に限定されないが、50 μ m以下が好ましく、1 nm~10 μ mがより好ましく、5 nm~5 μ mがさらに好ましく、10 nm~1 μ mが特に好ましい。なお、正孔輸送層3の膜厚は、第二電極2と感光層13の表面との平均距離に相当し、走査型電子顕微鏡 (S E M) 等を用いて光電変換素子の断面を観察することにより、測定できる。

[0181] [第二電極]

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11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11aは必ずしも必要ではない。

[0182] 第二電極2は、集電効果が高い構造を有することが好ましい。感光層13に光が到達するためには、導電性支持体11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11が透明であって太陽光を支持体11a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。

[0183] 第二電極2を形成する材料として、例えば、白金 (P t)、金 (A u)、ニッケル (N i)、銅 (C u)、銀 (A g)、インジウム (I n)、ルテニウム (R u)、パラジウム (P d)、ロジウム (R h)、イリジウム (I r)、オスニウム (O s)、アルミニウム (A l) 等の金属、上述の導電性の

金属酸化物、炭素材料および伝導性高分子等が挙げられる。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。

[0184] 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）、または、この薄膜を有するガラス基板もしくはプラスチック基板が好ましい。ガラス基板もしくはプラスチック基板としては、金もしくは白金の薄膜を有するガラス、または、白金を蒸着したガラスが好ましい。

[0185] 第二電極 2 の膜厚は、特に限定されず、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0186] [その他の構成]

本発明においては、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 14 に代えて、または、ブロッキング層 14 と共に、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。

[0187] [太陽電池]

本発明の太陽電池は、本発明の光電変換素子を用いて構成される。例えば図 1 A、図 2 ～図 4 に示すように、外部回路 6 に対して仕事させるように構成した光電変換素子 10 を太陽電池として用いることができる。第一電極 1（導電性支持体 11）および第二電極 2 に接続される外部回路 6 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。

[0188] 本発明は、例えば、非特許文献 1、J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (17), p. 6050-6051 および Science, 338, p. 643 (2012) に記載の各太陽電池に適用することができる。

[0189] 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。

[0190] [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、例えば非特許文献1、J. Am. Chem. Soc., 2009, 131(17), p. 6050-6051、Science, 338, p. 643(2012)等に記載の方法によって製造できる。

[0191] 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。

[0192] 本発明の製造方法においては、まず、導電性支持体11の表面に、所望によりブロッキング層14、多孔質層12、および電子輸送層15の少なくとも一つを形成する。

[0193] ブロッキング層14は、例えば、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11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形成できる。

[0194] 多孔質層12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。

[0195] 多孔質層12を形成する方法は特に限定されず、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、例えば空気中で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。

[0196] 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。

[0197] 多孔質層 12 を形成するときの多孔質材料の塗布量は、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 1 m² 当たりの多孔質材料の塗布量は、例えば、0.5～500 g が好ましく、さらには 5～100 g が好ましい。

[0198] 電子輸送層 15 を設ける場合、それぞれ、後述する正孔輸送層 3 と同様にして形成することができる。

[0199] 次いで、感光層 13 を設ける。

感光層 13 を設ける方法は、湿式法および乾式法が挙げられ、特に限定されない。本発明においては、湿式法が好ましく、例えば、ペロブスカイト型光吸収剤を含有する光吸収剤溶液に接触させる方法が好ましい。この方法においては、まず、感光層を形成するための光吸収剤溶液を調製する。光吸収剤溶液は、ペロブスカイト化合物の原料である MX₂ と AX とを含有する。ここで、A、M および X は式 (1) の A、M および X と同義である。この光吸収剤溶液において、MX₂ と AX とのモル比は目的に応じて適宜に調整される。光吸収剤としてペロブスカイト化合物を形成する場合、AX と MX₂ とのモル比は、1 : 1～10 : 1 であることが好ましい。この光吸収剤溶液は、MX₂ と AX とを所定のモル比で混合した後に加熱することにより、調製できる。この形成液は通常溶液であるが、懸濁液でもよい。加熱する条件は、特に限定されないが、加熱温度は 30～200℃が好ましく、70～150℃がさらに好ましい。加熱時間は 0.5～100 時間が好ましく、1～3 時間がさらに好ましい。溶媒または分散媒は後述するものを用いることができる。

[0200] 次いで、調製した光吸収剤溶液を、その表面に感光層 13 を形成する層（光電変換素子 10 においては、多孔質層 12、ブロッキング層 14、または電子輸送層 15 のいずれかの層）の表面に接触させる。具体的には、光吸収剤溶液を塗布または浸漬することが好ましい。接触させる温度は 5～100℃であることが好ましく、浸漬時間は 5 秒～24 時間であるのが好ましく、

20秒～1時間がより好ましい。塗布した光吸収剤溶液を乾燥させる場合、乾燥は熱による乾燥が好ましく、通常は、20～300℃、好ましくは50～170℃に加熱することで乾燥させる。

[0201] また、ペロブスカイト化合物の合成方法に準じて感光層を形成することもできる。

[0202] さらに、AXを含有するAX溶液と、MX₂を含有するMX₂溶液とを、別々に塗布（浸漬法を含む）し、必要により乾燥する方法も挙げられる。この方法では、いずれの溶液を先に塗布してもよいが、好ましくはMX₂溶液を先に塗布する。この方法におけるAXとMX₂とのモル比、塗布条件および乾燥条件は、既述した方法と同じである。この方法では、AX溶液およびMX₂溶液の塗布に代えて、AXまたはMX₂を蒸着させることもできる。

[0203] さらに他の方法として、光吸収剤溶液の溶剤を除去した化合物または混合物を用いた、真空蒸着等の乾式法が挙げられる。例えば、AXおよびMX₂を、同時または順次、蒸着させる方法も挙げられる。

[0204] これらの方法等により、ペロブスカイト化合物が多孔質層12、ブロッキング層14、または電子輸送層15の表面に感光層として形成される。

[0205] このようにして設けられた感光層13上に、正孔輸送層3を形成する。

正孔輸送層3は、正孔輸送材料を含有する正孔輸送材料溶液を塗布し、乾燥して形成することができる。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を有する場合は多孔質層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）であることが好ましい。

[0206] 正孔輸送層3を形成した後に、第二電極2を形成することにより、光電変換素子が製造される。

[0207] 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することによって調整できる。例えば、膜厚が厚い感光層13Bおよび13Cを設ける場合には、光吸収剤溶液を複数回塗布および乾燥すればよい。

[0208] 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。

[0209] 光電変換素子の製造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、ハロゲン溶媒、および、これらの 2 種以上の混合溶媒が好ましい。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、イソプロパノール、γ-ブチロラクトン、クロロベンゼン、アセトニトリル、N, N'-ジメチルホルムアミド (N, N'-dimethyl formamide : DMF)、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。

[0210] 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、スピコート、スクリーン印刷等が好ましい。

[0211] 本発明の光電変換素子は、必要に応じて、アニール、ライトソーキング、酸素雰囲気下での放置等の効率安定化処理を行ってもよい。

[0212] 以上のようにして作製した光電変換素子は、第一電極 1 および第二電極 2 に外部回路 6 を接続して、太陽電池として用いることができる。

実施例

[0213] 以下に示す手順により、図 1 A に示した光電変換素子 10 A および太陽電池を製造した。感光層 13 の膜厚が厚い場合は、図 2 に示した光電変換素子 10 B および太陽電池に対応する。

[0214] [導電性支持体の作製]

支持体 11 a としての厚さ 2.2 mm のガラス基板上に、透明電極 11 b として膜厚 300 nm のフッ素ドーパ SnO₂ 導電膜を形成し、導電性支持体

11を作製した。

[0215] [ブロッキング層用溶液の調製]

15質量%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）／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、0.02Mのブロッキング層用溶液を調製した。

[0216] [ブロッキング層の形成]

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、導電性支持体11の SnO_2 導電膜上に膜厚100nmの酸化チタンからなるブロッキング層14を形成した。

[0217] [酸化チタンペーストの調製]

平均粒径20nmのアナターゼ型酸化チタン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。

[0218] [多孔質層の形成]

調製した酸化チタンペーストをブロッキング層14の上に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回行った。1回目の焼成を130℃で0.5時間行い、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、膜厚250nmの TiO_2 からなる多孔質層12を形成した。

[0219] [感光層の形成]

以上のようにして成膜した多孔質層12の上に以下のようにして感光層を形成し、第一電極1を作製した。

[0220] 27.86mLの40質量%メチルアミン／メタノール溶液と、30mLの57質量%ヨウ化水素水溶液（ヨウ化水素酸）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5時間減圧乾燥して、精製 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ を得た。

[0221] 次いで、精製 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ と PbI_2 とを3:1のモル比で採取し、ジメチルホルムアミド(DMF)中、60℃で12時間攪拌して混合した後、ポリテトラフルオロエチレン(polytetrafluoroethylene: PTFE)シリンジフィルターでろ過して、40質量%の光吸収剤溶液を調製した。

[0222] 調製した光吸収剤溶液を、2000rpm、60秒の条件でスピンコート法により多孔質層12上に塗布した後、塗布した光吸収剤溶液をホットプレートにより100℃で60分間乾燥して、ペロブスカイト化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ からなる感光層13Aを形成した。

このようにして、第一電極を作製した。

[0223] 各層の膜厚は、既述した方法に従って、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察して測定した。多孔質層12の膜厚は250nm、多孔質層12と感光層13Aとの合計の膜厚は300nmであった。

[0224] [非特許文献1の正孔輸送材料を用いた比較例1の正孔輸送層の形成]

180mgの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]を1mLのクロロベンゼンに溶解させた。このクロロベンゼン溶液に、170mgのリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを1mLのアセトニトリルに溶解させて調製したアセトニトリル溶液の37.5μLと、17.5μLの*t*-ブチルピリジン(*t*-butylpyridine: TBP)とを加えて混合し、正孔輸送材料溶液を調製した。次いで、感光層上に、調製した正孔輸送層用溶液をスピンコート法により塗布し、乾燥して、膜厚100nmの固体状の正孔輸送層を成膜した。

[0225] [本発明の正孔輸送材料を用いた実施例1～13の正孔輸送層の形成]

正孔輸送材料の具体例として既述した化1～化36のうち、下記表1に示す正孔輸送材料を溶媒に溶解して正孔輸送材料溶液を調製した。次いで、感光層上に、調製した正孔輸送層用溶液をスピンコート法により塗布し、乾燥して、膜厚100nmの固体状の正孔輸送層を成膜した。

[0226] ここで、実施例1～11に用いた化1～化10および化13の正孔輸送材

料の分子量は1000前後であり、実施例12に用いた化19の正孔輸送材料の分子量は594、実施例13に用いた化17の正孔輸送材料の分子量は2337である。

[0227] [第二電極の作製]

正孔輸送層3上にAgを蒸着して、膜厚0.1 μm の第二電極2を作製した。

なお、第二電極2は塗布法等の他の方法でも作製することができる。

このようにして、比較例1および実施例1～13の光電変換素子10を製造した。

[0228] [光電変換効率の低下率の評価]

比較例1および実施例1～13の光電変換素子10について各5検体のセルを作製し、5検体それぞれについて、電池特性試験を行って、光電変換効率(η [%])を測定し、これを初期変換効率とした。これらの検体に対し、50℃、60RH%で45時間経過後に再度電池特性試験を行い、これを経時後変換効率とした。下記式により、各々の検体の光電変換効率の低下率を算出した。

[0229] 電池特性試験は、ソーラーシミュレーター「WXS-85H」(WACOM社製)を用いて、AM1.5フィルタを通したキセノンランプから1000W/m²の擬似太陽光を照射することにより行った。I-Vテスターを用いて電流-電圧特性を測定し、光電変換効率(η [%])を求めた。

低下率 = 1 - 経時後変換効率 / 初期変換効率

比較例1および実施例1～13ごとに、各5検体の低下率の平均を、平均低下率とした。

[0230] 比較例1の平均低下率を1としたとき、比較例1に対する各実施例の相対低下率を以下の基準で評価し、相対低下率がD～Aである場合を合格とした。相対低下率が低いほど、耐湿性が良好であることを示している。

[0231] E : 相対低下率が0.90以上

D : 相対低下率が0.90未満、0.75以上

C：相対低下率が0.75未満、0.60以上

B：相対低下率が0.60未満、0.45以上

A：相対低下率が0.45未満

結果を下記表1に示す。

[0232] 下記表1から、本発明の正孔輸送材料を用いた実施例1～13の光電変換素子は、正孔輸送材料としてspiro-OMeTADを用いた比較例1の光電変換素子に比べて良好な耐湿性を示している。

[0233] 特に、実施例4～6、9のように、一般式2で表され、アリーレン基を含む2価の連結基を介して2つのトリアリールアミン構造が連結した骨格を有し、末端のA～Dの環構造にハロゲン化アルキル基1基あたりにハロゲン原子を1～3の範囲で含む（具体的には実施例4～6、9においてそれぞれ CF_3- 、 $\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_2)-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）、本発明の有機正孔輸送材料を用いた光電変換素子は耐湿性が非常に優れていた。

[0234] [表1]

	感光層	正孔輸送材料	対極	耐湿性
比較例1	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	spiro-MeOTAD	Ag	E
実施例1	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	化1	Ag	C
実施例2	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	化2	Ag	C
実施例3	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	化3	Ag	B
実施例4	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	化4	Ag	A
実施例5	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	化5	Ag	A
実施例6	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	化6	Ag	A
実施例7	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	化7	Ag	D
実施例8	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	化8	Ag	C
実施例9	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	化9	Ag	A
実施例10	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	化10	Ag	D
実施例11	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	化13	Ag	D
実施例12	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	化19	Ag	D
実施例13	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	化17	Ag	C

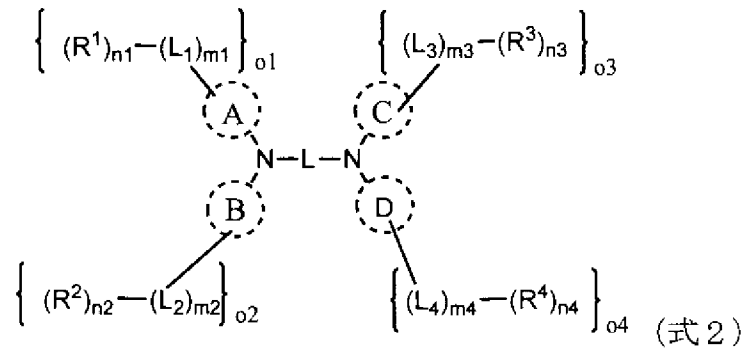
[0235] 尚、既述したのと同じ方法で別途製造した検体について電池性能を測定したところ、いずれの検体も電流が流れたことから、太陽電池として機能することを確認した。

請求の範囲

- [請求項1] 光吸収剤を含む感光層を導電性支持体上に有する第一電極と、前記第一電極に対向する第二電極とを有し、
- 前記光吸収剤は、周期表第1族元素またはカチオン性有機基Aのカチオン、前記周期表第1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または原子団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を含み、
- 前記第一電極と前記第二電極の間に、有機正孔輸送材料を含む正孔輸送層を有する光電変換素子であって、
- 前記有機正孔輸送材料は、分子量が6,000以下であり、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基、または下記式1で表される基を含む、光電変換素子。
- $$R^A-X-* \quad (\text{式1})$$
- (式1中、XはS、NR^B、またはOを表し、R^AおよびR^Bはハロゲン化アルキル基を表し、*は結合位置を表す。)
- [請求項2] 前記有機正孔輸送材料は、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基、または前記式1で表される基を1～8の範囲で含む、請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記有機正孔輸送材料は、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基または前記式1で表される基を2～4の範囲で含む、請求項1または2に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記有機正孔輸送材料は、ハロゲン化アルキル基を含む、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] 前記有機正孔輸送材料が有するハロゲン化アルキル基は、1基あたりにハロゲン原子を1～3の範囲で含む、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] 前記有機正孔輸送材料は、トリアリールアミン構造を有する、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] 前記有機正孔輸送材料が下記一般式2で表される、請求項1～6のいずれか1項に記載の光電変換素子。

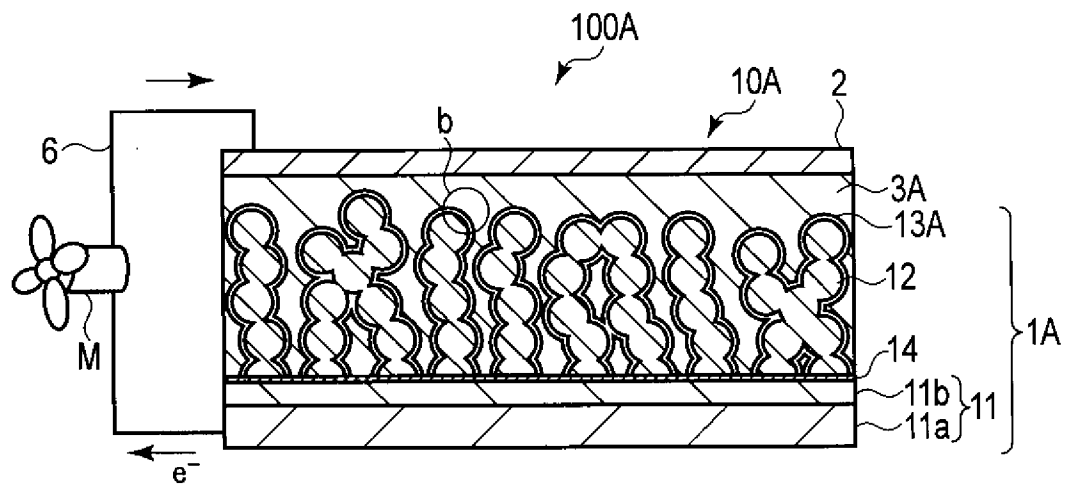
[化1]



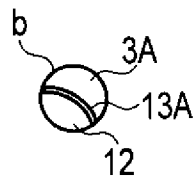
(式2中、環A～Dは芳香環または芳香族ヘテロ環を表し、 $L_1 \sim L_4$ はアリーレンを表し、 $m_1 \sim m_4$ は0～2の整数を表し、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立にハロゲン原子またはハロゲン化アルキル基を表し、 $n_1 \sim n_4$ はそれぞれ1～5の整数を表し、 $o_1 \sim o_4$ は0～5の整数を表すが、少なくとも一つは1以上の整数を表し、Lは連結基を表す。)

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の光電変換素子を具備する太陽電池。

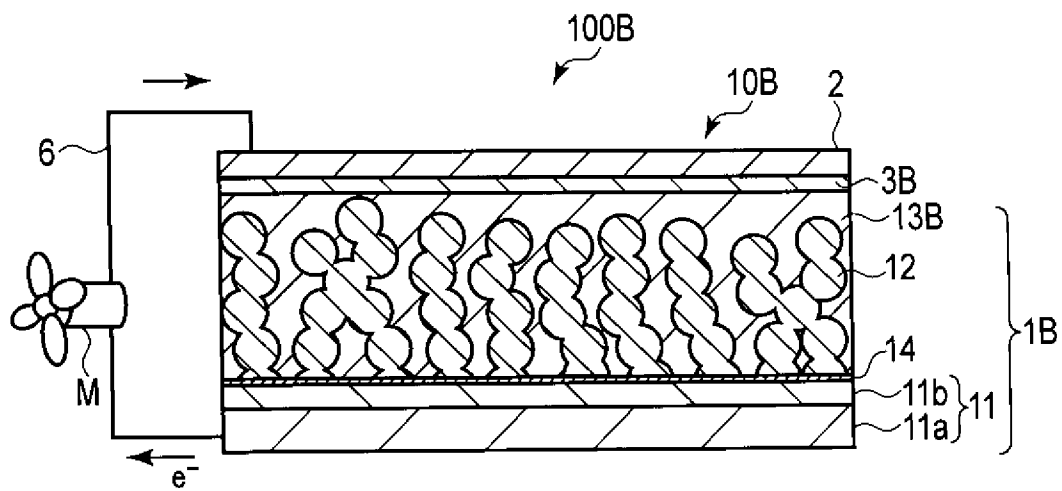
[図1A]



[図1B]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/42-51/48

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

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

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

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/016107 A1 (Fujifilm Corp.), 05 February 2015 (05.02.2015), paragraphs [0010] to [0022], [0103] to [0148] & JP 2016-27587 A & US 2016/0104843 A paragraphs [0014] to [0024], [0167] to [0226] & CN 105359289 A & TW 201507186 A	1-8
Y	JP 2012-518896 A (BASF SE), 16 August 2012 (16.08.2012), paragraphs [0001], [0013] to [0015], [0112] & US 2011/0297235 A1 paragraphs [0001] to [0006], [0023], [0172] & WO 2010/094636 A1 & EP 2399305 A1 & KR 10-2011-0117678 A & CN 102326271 A	1-8

☒ 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
26 August 2016 (26.08.16)

Date of mailing of the international search report
06 September 2016 (06.09.16)

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/JP2016/068156

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-23266 A (Konica Minolta Business Technologies, Inc.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraphs [0029], [0057], [0069] (Family: none)	1-8
A	JP 2012-509278 A (Plextronics, Inc.), 19 April 2012 (19.04.2012), claims 11, 19; paragraphs [0002] to [0004], [0018] & US 2010/0292399 A1 claims 11, 19; paragraphs [0002] to [0004], [0025] & WO 2010/059646 A2 & EP 2356168 A2 & KR 10-2011-0087283 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/42-51/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2015/016107 A1（富士フイルム株式会社）2015.02.05, 段落 [0010] - [0022], [0103] - [0148] & JP 2016-27587 A & US 2016/0104843 A, 段落[0014]-[0024], [0167]-[0226] & CN 105359289 A & TW 201507186 A	1-8
Y	JP 2012-518896 A（ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ） 2012.08.16, 段落[0001], [0013]-[0015], [0112] & US 2011/0297235 A1, 段落 [0001] - [0006], [0023], [0172] & WO 2010/094636 A1 & EP 2399305 A1 & KR 10-2011-0117678 A & CN 102326271 A	1-8

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

26.08.2016

国際調査報告の発送日

06.09.2016

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）

山本 元彦

2 K

3914

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
A	JP 2012-23266 A (コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社) 2012.02.02, 段落 [0029], [0057], [0069] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2012-509278 A (プレックストロニクス インコーポレーティッ ド) 2012.04.19, [請求項 11], [請求項 19], 段落 [0002] - [0004], [0018] & US 2010/0292399 A1, 請求項 11, 請求項 19, 段落 [0002] - [0004], [0025] & WO 2010/059646 A2 & EP 2356168 A2 & KR 10-2011-0087283 A	1-8