

(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
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)

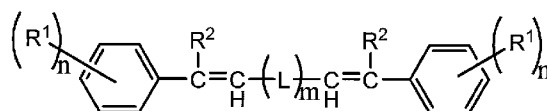


(10) 国際公開番号
WO 2014/050902 A1

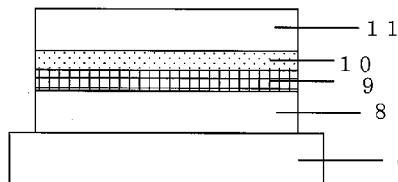
- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01) *C09B 23/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075931
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 25 日(25.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-216083 2012 年 9 月 28 日(28.09.2012) JP
- (71) 出願人: 新日鉄住金化学株式会社(NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川田 敦志(KAWADA Atsushi); 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 - 8 O 新日鉄住金化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 1 番 5 号 T K K 西新橋ビル 5 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ORGANIC THIN FILM SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 有機薄膜太陽電池



(1)



(57) Abstract: Disclosed are: an organic thin film solar cell material which has high charge mobility, solubility in solvents, oxidation stability, and good film forming properties; and an organic thin film solar cell which uses this organic thin film solar cell material and has high characteristics. This organic thin film solar cell comprises a positive electrode, a p-type semiconductor layer, an n-type semiconductor layer and a negative electrode, and uses an organic thin film solar cell material represented by general formula (1) in the n-type semiconductor layer. In the formula, L represents a divalent linking group that is selected from among an ethylenediyl group, an acetylenediyl group and an aromatic group; and R² represents a halogen, an acyl group or a cyano group.

(57) 要約: 高電荷移動度、溶媒可溶性、酸化安定性、良好な製膜性を有する有機薄膜太陽電池材料と、それを使用した高特性の有機薄膜太陽電池を開示する。この有機薄膜太陽電池は、正極、p型半導体層、n型半導体層、負極を有し、n型半導体層に下記一般式(1)で示される有機薄膜太陽電池材料を用いた有機薄膜太陽電池である。式中、Lはエチレンジイル基、アセチレンジイル基、または芳香族基から選ばれる2価の連結基であり、R²はハロゲン、アシル基又はシアノ基である。



WO 2014/050902 A1

明 細 書

発明の名称：有機薄膜太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、新規な有機薄膜太陽電池材料を使用して得られる有機薄膜太陽電池に関するものである。

背景技術

[0002] 一般に、無機半導体材料のシリコンを用いる半導体デバイスでは、その薄膜形成において、高温プロセスと高真空プロセスが必須である。高温プロセスを要することから、シリコンをプラスチック基板上等に薄膜形成することができず、半導体素子を組み込んだ製品に対して、可とう性の付与や、軽量化を行うことは困難であった。また、高真空プロセスを要することから、半導体素子を組み込んだ製品の大面積化と低コスト化が困難であった。

[0003] そこで、近年、有機半導体材料を有機電子部品として利用する有機半導体デバイス(例えば、有機エレクトロルミネッセンス(有機EL)素子、有機薄膜トランジスタ素子または有機薄膜太陽電池など)に関する研究がなされている。これら有機半導体材料は、無機半導体材料に比べて、デバイス作製プロセス温度を著しく低減できるため、プラスチック基板上等に形成することが可能となる。さらに、溶媒への溶解性が大きく、かつ、良好な成膜性を有する有機半導体材料を用いることにより、真空プロセスを要さない塗布法、例えば、インクジェット装置等を用いて薄膜形成が可能となり、結果として、無機半導体材料であるシリコンを用いる半導体素子では困難であった大面積化と低コスト化の実現が期待される。このように、有機半導体材料は、無機半導体材料と比べて、大面積化、可とう性、軽量化、低コスト化等の点で有利であるため、これらの特性を生かした有機半導体製品への応用、例えば、情報タグ、電子人工皮膚シートやシート型スキャナー等の大面積センサー、液晶ディスプレイ、電子ペーパー、太陽電池および有機ELパネル等のディスプレイなどへの応用が期待されている。

[0004] 一方、太陽電池は、化石燃料の枯渇問題や地球温暖化問題を背景に、その解決策となりえるクリーンエネルギー源として近年大変注目されてきており、研究開発が盛んに行なわれている。太陽電池の駆動原理は、半導体材料を用いることにより光信号を電気信号に変換する事であり、これまでに、無機系半導体材料として、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンなどを用いるシリコン系太陽電池が実用化されてきた。しかしながら、シリコン系太陽電池が高価なことや、原料のシリコン不足の顕在化により、次世代太陽電池の開発が期待されている。シリコン等の無機系半導体材料を得る為には、高真空かつ高温プロセスが必要であり、これが、シリコン系太陽電池の価格が高くなっている原因であった。そこで、シリコン系半導体の代わりに有機半導体を用いる有機薄膜太陽電池が次世代の太陽電池として注目を集めており、様々な検討が進められている。

[0005] 当初、有機薄膜太陽電池は、メロシアニン色素等を用いた単層膜で研究が進められてきたが、電子を輸送するn半導体材料からなるn型半導体層と正孔を輸送するp型半導体材料からなるp型半導体層とを有する多層膜にすることで、光入力から電気出力への変換効率（光電変換効率）が向上することが見出されて以降、多層膜が主流になってきている。多層膜の検討が行なわれ始めた頃に用いられた材料は、p型半導体材料としては銅フタロシアニン（CuPc）、n型半導体材料としてはペリレンイミド類（PTCBI）であった。一方、高分子を用いた有機薄膜太陽電池では、p型半導体材料として導電性高分子を用い、n型半導体材料としてフラーレン（C60）誘導体を用いてそれらを混合し、熱処理することによりミクロ層分離を誘起してヘテロ界面を増やし、光電変換効率を向上させるという、いわゆるバルクヘテロ構造の研究が主に行なわれてきた。ここで用いられてきた材料系は、主に、p型半導体材料としてはポリ-3-ヘキシルチオフェン（P3HT）、n型半導体材料としてはC60誘導体（PCBM）であった。

[0006] このように、有機薄膜太陽電池では、各層の材料は初期の頃からあまり進展がなく、依然としてフタロシアニン誘導体、ペリレンイミド誘導体、C60

誘導体が用いられている。従って、光電変換効率を高めるべく、これら従来の材料に代わる新規な材料の開発が熱望されている。一般に有機薄膜太陽電池に好ましい p 型及び n 型半導体材料には、大気安定性や高い電荷移動特性、可視光領域での高い光吸収特性が要求されている。有機化合物において可視光領域に吸収を持たせるためには、 π 電子共役構造を拡大して吸収極大波長を長波長化すればよいことが知られている。ただし、あまりに共役系を拡張して分子量が大きくなり過ぎると、溶媒に対する溶解性が低下して精製が困難になり、且つ昇華温度が上昇して昇華精製できなくなる等の難点がある。そこで、ある程度分子量を抑えながら吸収波長の長波長化による効率向上を目的とした検討が進められてきている。また、半導体材料の最高被占軌道エネルギー準位及び最低空軌道エネルギー準位の制御による大気安定性の向上や電荷移動障壁の改善、半導体材料の π 共役構造の拡張による電荷移動特性向上が検討されてきた。その結果、p 型半導体材料としてポリアセン類が開発されてきた（特許文献 1～3、非特許文献 1～2 参照）。一方、n 型半導体材料開発では、前述の検討が進められてはいるものの、その結果は、ペリレンイミド誘導体や C60 誘導体に限定されており、新規な誘導体開発には至っていなかった。さらに、その結果は、満足な変換効率を与えるものではなかった（特許文献 4～5、非特許文献 1～2 参照）。一方、有機トランジスタ分野での利用を目的とした n 型半導体材料の開発もそのほとんどペリレンイミド誘導体や C60 誘導体を中心になされていたが、最近、電子吸引性基を有するスチルベン誘導体が高い電荷移動特性を発現することが報告されたものの、この誘導体の有機薄膜太陽電池に対する可能性については未知であった（特許文献 6 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開 2007-335760 号公報

特許文献2：特開 2008-34764 号公報

特許文献3：特開 2008-91380 号公報

特許文献4：WO 2007 / 093643号公報

特許文献5：WO 2007 / 129768号公報

特許文献6：WO 2010 / 101224号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：ケミカルエンジニアリング，Vol. 56, No. 3, pp206～210(2011)

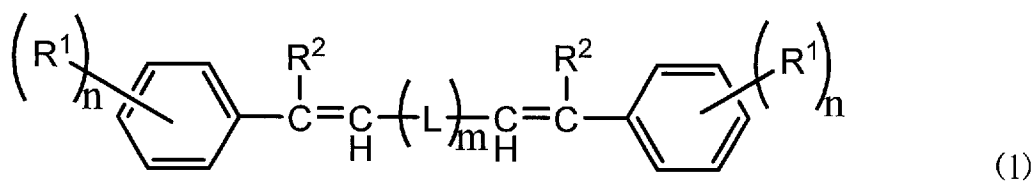
非特許文献2：Polymer Reviews, Vol. 48, pp423～431 (2008)

発明の概要

[0009] 本発明は、上記のような従来技術が有する問題点を解決する有機薄膜太陽電池材料を用いる有機薄膜太陽電池を提供することを目的とする。

[0010] 本発明者らは、鋭意検討した結果、一般式（1）の化合物を有機薄膜太陽電池のn型半導体層に用いることで、高い変換効率を発現する有機薄膜太陽電池得られることを見出し、本発明に到達した。

[0011] 本発明は、少なくとも、正極、p型半導体層、n型半導体層、負極を有する有機薄膜太陽電池において、下記一般式（1）で示される有機薄膜太陽電池材料をn型半導体層に用いることを特徴とする有機薄膜太陽電池に関する。



[0012] 式中、Lは置換または未置換のエチレンジイル基、アセチレンジイル基、及び置換または未置換の芳香族基からなる群れから選ばれる2価の連結基を表し、R¹は炭素数2～12のアシル基、シアノ基、または炭素数1～12のフッ素置換アルキル基を表し、R²はハロゲン原子、シアノ基、または炭素数2～12のアシル基を表す。m及びnは独立に1～5の整数を示し、m、nが2以上の場合、L、R¹は同一でも異なっても良い。

[0013] 前記一般式(1)において、 m が1～4であること、 n が1であること、または R^2 がシアノ基であることが好ましい。また、前記一般式(1)において、 L が置換または未置換のエチレンジイル基、またはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、チオフェン、チエノチオフェン、フラン、ピロール及びチアゾールから水素2個を除いた基から選択される置換又は未置換の芳香族基であることが好ましい。

[0014] また、前記一般式(1)において、 R^1 は炭素数2～6のアシル基、シアノ基、または炭素数1～6のフッ素置換アルキル基であること、 R^2 はシアノ基であること、 m 及び n は1～5の整数であることが好ましい。更に、前記一般式(1)において、 R^1 は炭素数1～3のフッ素置換アルキル基であること、 R^2 はシアノ基であること、 m 及び n は1～2の整数であることが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明の有機薄膜太陽電池の n 型半導体層に使用する材料は、分子構造全体に広がった共役構造を有している為、その分子軌道も分子構造全体に広がっている。その立体構造は高い平面性を有するという特徴を有しているため、分子間のパッキングが密となり、その結果、高い電荷移動特性が発現する。さらに、空気や水分への安定性が高いという特徴も有している為、この材料を有機薄膜太陽電池に利用すると、高い変換効率を発現する有機薄膜太陽電池を得ることが可能となり、その技術的価値は大きいものである。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]有機薄膜太陽電池の一構造例の断面図を示す。

[図2]有機薄膜太陽電池の他の構造例の断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の有機薄膜太陽電池の n 型半導体層に用いられる材料は、一般式(1)で示される化合物である。

[0018] 一般式(1)において、 L は2価の連結基を表し、置換または未置換のエチレンジイル基、アセチレンジイル基、または置換または未置換の芳香族基である。好ましくは、エチレンジイル基、置換または未置換の芳香族基であ

る。

[0019] Lが置換または未置換の芳香族基である場合、芳香族基としては、芳香族炭化水素基、縮合芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合芳香族複素環基であることができる。芳香族基は炭素数3～30の範囲であることが好ましく、炭素数3～18の範囲がより好ましい。例えば未置換の芳香族基の具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ペリレン、ピレン、クリセン、ペンタセン、フェナジン、テトラセン、トリフェニレン、ピセン、チオフェン、フラン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、ピリジン、ピミリジン、トリアジン、ピラジン、フルオレン、インドール、カルバゾール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、チエノチオフェン、チアゾロチアゾール、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、ジチエノチオフェン、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、プリン、ベンゾチエノベンゾチオフェン、ジベンゾベンゾジフラン、アクリジン、キノリン等の芳香族化合物から2つの水素を除いて生じる2価の基が挙げられる。好ましくは、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、チオフェン、チエノチオフェン、フラン、ピロール、チアゾールから2つの水素を除いて生じる2価の基が挙げられる。

[0020] アセチレンジイル基、エチレンジイル基、芳香族基は置換基を有することができ、その置換基は太陽電池材料の性能を損なわなければ限定されるものではないが、置換基の総数は好ましくは0～4、より好ましくは0～2である。エチレンジイル基の好ましい置換基としては、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のフッ素置換アルキル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数2～12のアシル基、炭素数2～12のフッ素化アシル基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数1～12のアルキルオキシスルホニル基、炭素数1～12のフッ素化アルキルスルホニル基、炭素数2～12のアルキルアミノカルボニル基、炭素数2～12のフッ素化アルキルアミノカルボニル基、ニトロ基、シアノ基等が例示できる。より好ましくは、フッ素、塩素、臭素等の

ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のフッ素置換アルキル基、炭素数 2～12 のアシル基、炭素数 2～12 のフッ素化アシル基、炭素数 1～12 のアルキルスルホニル基、炭素数 1～12 のフッ素化アルキルスルホニル基、ニトロ基、シアノ基である。

[0021] エチレンジイル基は、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表わされる。アセチレンジイル基は、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で表わされる。エチレンジイル基のHは上記置換基により置換され得る。

[0022] 一般式(1)において、 R^1 は炭素数 2～12 のアシル基、シアノ基、または炭素数 1～12 のフッ素置換アルキル基を表す。炭素数 2～12 のアシル基は、フッ素を置換基として有することができる。好ましくは、シアノ基、炭素数 1～6 のフッ素置換アルキル基、または炭素数 2～6 のアシル基であり、さらに好ましくは、炭素数 1～3 のフッ素置換アルキル基である。

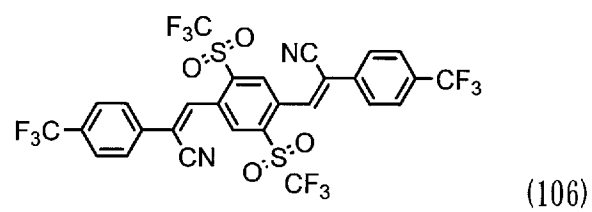
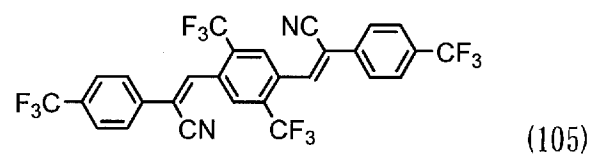
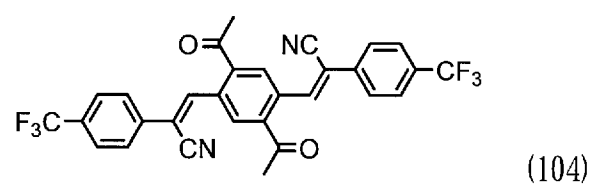
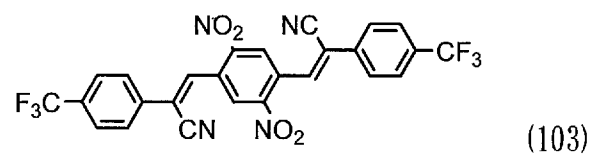
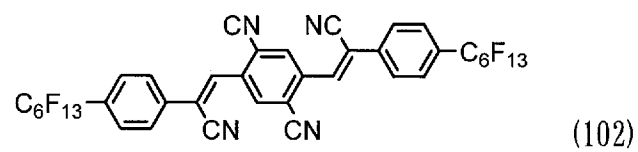
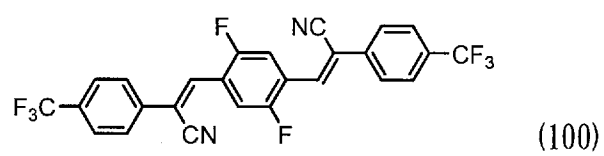
[0023] 一般式(1)において、 R^2 はハロゲン原子、炭素数 2～12 のアシル基、またはシアノ基を表す。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素が例示できる。炭素数 2～12 のアシル基は、フッ素を置換基として有することができる。好ましくは、シアノ基、炭素数 2～12 のアシル基であり、さらに好ましくは、シアノ基である。

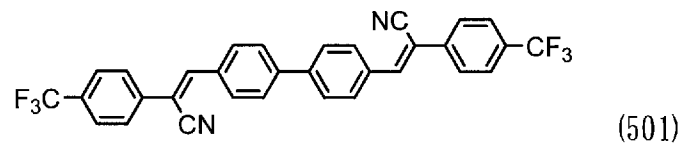
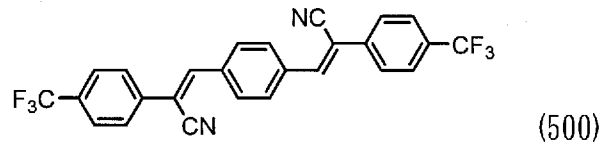
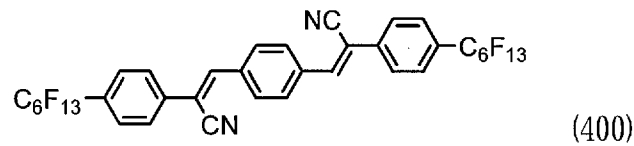
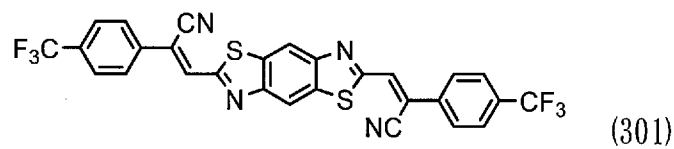
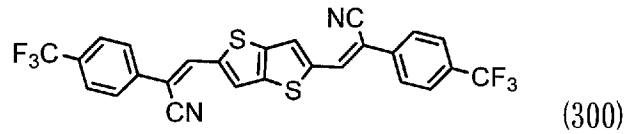
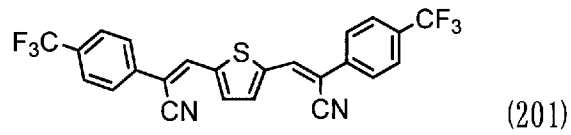
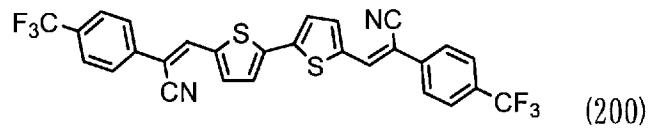
[0024] 一般式(1)において、 m 及び n は 1～5 の整数を示す。好ましくは、 m は 1～4 の整数であり、 n は好ましくは 1 である。 m 、 n が 2 以上の場合、 m 個または n 個のLまたは R^1 は相互に同一でも異なっても良い。

[0025] 有機薄膜太陽電池の n 型半導体層に用いられるより好ましい有機薄膜太陽電池材料は、一般式(1)において、 R^1 が炭素数 2～6 のアシル基、シアノ基、または炭素数 1～6 のフッ素置換アルキル基であり、 R^2 がシアノ基であり、 m 及び n は 1～5 の整数である化合物である。更に好ましくは、 R^1 が炭素数 1～3 のフッ素置換アルキル基であり、 R^2 がシアノ基であり、 m 及び n は 1～2 の整数である化合物である。

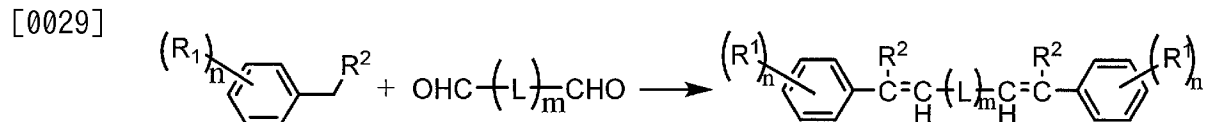
[0026] 一般式(1)で表される化合物の具体的な例を以下に示すが、本発明の化合物はこれらに限定されるものではない。

[0027]





[0028] 一般式（１）で表わされる化合物は、以下の反応式のように、芳香族置換活性メチレン化合物とジアルデヒドを塩基性触媒存在下で作用させるクネーベナーゲル縮合反応により得ることができる。



式中、L、R¹、R²、m、nは、一般式（１）と同意である。

[0030] また、特許文献6に記載の製造方法によっても、一般式（１）で表わされる

化合物を製造することができる。特許文献6に記載の化合物が、一般式（１）で表わされる化合物に含まれる場合、それらの化合物も本発明の有機薄膜太陽電池のn型半導体層に用いられる有機薄膜太陽電池材料となる。

[0031] 本発明の有機薄膜太陽電池の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機薄膜太陽電池の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

[0032] 図１及び２は本発明に用いられる一般的な有機薄膜太陽電池の構造例を示す断面図である。図１において、７は基板、８は正極、９はp型半導体層、１０はn型半導体層、１１は負極を各々表わす。また、図２において、７、８、１１は図１と同様であり、１２はp型半導体層とn型半導体層の混合層である。

[0033] 有機薄膜太陽電池の基板は、特に限定されず、例えば、従来公知のものをを用いることができる。機械的、熱的強度を有し、透明性を有するガラス基板や透明性樹脂フィルムを使用することが好ましい。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

[0034] 電極材料としては、一方の電極には仕事関数の大きな導電性素材、もう一方の電極には仕事関数の小さな導電性素材を使用することが好ましい。仕事関数の大きな導電性素材を用いた電極は正極となる。この仕事関数の大きな導電性素材としては金、白金、クロム、ニッケルなどの金属のほか、透明性

を有するインジウム、スズなどの金属酸化物、複合金属酸化物（インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）など）が好ましく用いられる。ここで、正極に用いられる導電性素材は、有機半導体層とオーミック接合するものであることが好ましい。さらに、後述する正孔輸送層を用いた場合においては、正極に用いられる導電性素材は正孔輸送層とオーミック接合するものであることが好ましい。

[0035] 仕事関数の小さな導電性素材を用いた電極は負極となるが、この仕事関数の小さな導電性素材としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属、具体的にはリチウム、マグネシウム、カルシウムが使用される。また、錫や銀、アルミニウムも好ましく用いられる。さらに、上記の金属からなる合金や上記の金属の積層体からなる電極も好ましく用いられる。また、負極と電子輸送層の界面にフッ化リチウムやフッ化セシウムなどの金属フッ化物を導入することで、取り出し電流を向上させることも可能である。ここで、負極に用いられる導電性素材は、有機半導体層とオーミック接合するものであることが好ましい。さらに、後述する電子輸送層を用いた場合においては、負極に用いられる導電性素材は電子輸送層とオーミック接合するものであることが好ましい。

[0036] − n型半導体層 −

n型半導体層は、一般式（1）で表される有機薄膜太陽電池材料（本発明の有機薄膜太陽電池材料ともいう。）を用いて形成される。n型半導体層は、一般式（1）の有機薄膜太陽電池材料の1種または2種以上用いることができる。また、一般式（1）の有機薄膜太陽電池材料の他に、他のn型有機半導体材料を混合して用いることができる。

[0037] 他のn型有機半導体材料としては、例えば1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボキシリックジアンハイドライド（NTCDA）、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシリックジアンハイドライド（PTCDA）、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシリックビスベンズイミダゾール（PTCBI）、N, N'-ジオクチル-3, 4, 9, 10-ナフチルテト

ラカルボキシジイミド (PTCDI-C₈H)、2-(4-ビフェニル)-5-(4-*t*-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール (PBD)、2,5-ジ(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール (BND) などのオキサゾール誘導体、3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-*t*-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール (TAZ) などのトリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、フラーレン化合物 (C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₀、C₉₄ を始めとする無置換のものと、[6,6]-フェニル C₆₁ ブチリックアシッドメチルエステル ([6,6]-PCBM)、[5,6]-フェニル C₆₁ ブチリックアシッドメチルエステル ([5,6]-PCBM)、[6,6]-フェニル C₆₁ ブチリックアシッドヘキシルエステル ([6,6]-PCBH)、[6,6]-フェニル C₆₁ ブチリックアシッドドデシルエステル ([6,6]-PCBD)、フェニル C₇₁ ブチリックアシッドメチルエステル (PC70BM)、フェニル C₈₅ ブチリックアシッドメチルエステル (PC84BM) など)、カーボンナノチューブ (CNT) などが挙げられる。

[0038] - p 型半導体層 -

p 型半導体層は、p 型有機半導体材料を一種また 2 種以上用いる。例えば公知の p 型有機半導体材料の例として、ポリチオフェン系重合体、ベンゾチアジアゾール-チオフェン系誘導体、ベンゾチアジアゾール-チオフェン系共重合体、ポリ-p-フェニレンビニレン系重合体、ポリ-p-フェニレン系重合体、ポリフルオレン系重合体、ポリピロール系重合体、ポリアニリン系重合体、ポリアセチレン系重合体、ポリチエニレンビニレン系重合体などの共役系重合体や、H₂フタロシアニン (H₂Pc)、銅フタロシアニン (CuPc)、亜鉛フタロシアニン (ZnPc) などのフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン (TPD)、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミ

ン（NPD）などのトリアリールアミン誘導体、4，4'-ジ（カルバゾール-9-イル）ビフェニル（CBP）などのカルバゾール誘導体、オリゴチオフエン誘導体（ターチオフエン、クウォーターチオフエン、セキシチオフエン、オクチチオフエンなど）などの低分子有機化合物が挙げられる。

[0039] 上記他のn型有機半導体材料またはp型有機半導体材料は、公知の化合物であっても、新たにn型有機半導体材料またはp型有機半導体材料として見出される新規の化合物であってもよい。

[0040] また、本発明の有機薄膜太陽電池材料からなるn型有機半導体材料とp型有機半導体材料を混合して使用することも好ましく、この場合、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料が相分離していることが好ましい。この相分離構造のドメインサイズは特に限定されるものではないが通常1nm以上50nm以下のサイズである。また、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料が積層されている場合は、p型半導体特性を示すp型有機半導体材料を有する層が正極側、n型半導体特性を示すn型有機半導体材料を有する層が負極側であることが好ましい。有機半導体層は5nm～500nmの厚さが好ましく、より好ましくは30nm～300nmである。積層されている場合は、本発明のn型有機材料を含む層は上記厚さのうち1nm～400nmの厚さを有していることが好ましく、より好ましくは15nm～150nmである。

[0041] 本発明の有機薄膜太陽電池では、正極とp型半導体層の間に正孔輸送層を設けてもよい。正孔輸送層を形成する材料としては、ポリチオフエン系重合体、ポリ-p-フェニレンビニレン系重合体、ポリフルオレン系重合体などの導電性高分子や、フタロシアニン誘導体（H₂Pc、CuPc、ZnPcなど）、ポルフィリン誘導体などのp型半導体特性を示す低分子有機化合物が好ましく用いられる。特に、ポリチオフエン系重合体であるポリエチレンジオキシチオフエン（PEDOT）やPEDOTにポリスチレンスルホネート（PSS）が添加されたものが好ましく用いられる。正孔輸送層は5nm～600nmの厚さが好ましく、より好ましくは30nm～200nmであ

る。

[0042] また、本発明の有機薄膜太陽電池は、 n 型半導体層と負極の間に電子輸送層を設けてもよい。電子輸送層を形成する材料として、特に限定されるものではないが、一般式(1)で示される有機薄膜太陽電池材料や、上述の n 型有機半導体材料(NTCDA、PTCDA、PTCDI-C₈H、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、フラーレン化合物、CNT、CN-PPVなど)のように N 型半導体特性を示す有機材料が好ましく用いられる。電子輸送層は5 nm～600 nmの厚さが好ましく、より好ましくは30 nm～200 nmである。

[0043] また、本発明の有機薄膜太陽電池は、1つ以上の中間電極を介して2層以上の有機半導体層を積層(タンデム化)して直列接合を形成してもよい。例えば、基板/正極/第1の p 型半導体層/第1の n 型半導体層/中間電極/第2の p 型半導体層/第2の n 型半導体層/負極という積層構成を挙げることができる。このように積層することにより、開放電圧を向上させることができる。なお、正極と第1の p 型半導体層の間、および、中間電極と第2の p 型半導体層の間に上述の正孔輸送層を設けてもよく、第1の n 型半導体層と中間電極の間、および、第2の n 型半導体層と負極の間に上述の電子輸送層を設けてもよい。

[0044] ここで用いられる中間電極用の素材としては高い導電性を有するものが好ましく、例えば上述の金、白金、クロム、ニッケル、リチウム、マグネシウム、カルシウム、錫、銀、アルミニウムなどの金属や、透明性を有するインジウム、スズなどの金属酸化物、複合金属酸化物(インジウム錫酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)など)、上記の金属からなる合金や上記の金属の積層体、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)やPEDOTにポリスチレンスルホネート(PSS)が添加されたもの、などが挙げられる。中間電極は光透過性を有することが好ましいが、光透過性が低い金属のような素材でも膜厚を薄くすることで十分な光透過性を確保でき

る場合が多い。

[0045] p型及びn型半導体層の形成には、スピコート塗布、ブレードコート塗布、スリットダイコート塗布、スクリーン印刷塗布、バーコーター塗布、鋳型塗布、印刷転写法、浸漬引き上げ法、インクジェット法、スプレー法、真空蒸着法など何れの方法を用いてもよく、膜厚制御や配向制御など、得ようとする有機半導体層特性に応じて形成方法を選択すればよい。

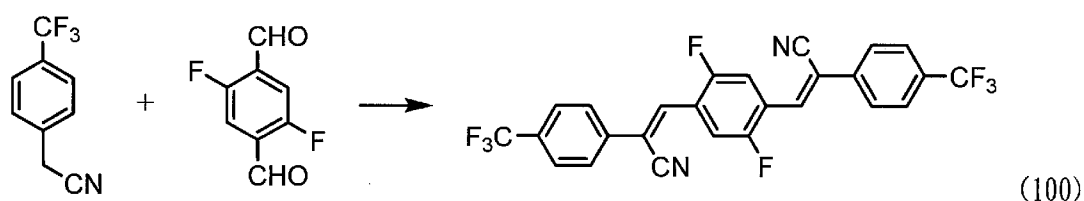
[0046] 本発明の有機薄膜太陽電池材料は、高電荷移動度、溶媒可溶性、酸化安定性、良好な製膜性を有しており、これを使用した有機薄膜太陽電池も高い特性を発揮する。

実施例

[0047] 以下、本発明につき、実施例によって更に詳しく説明するが、本発明は勿論、これらの実施例に限定されるものではなく、その要旨を越えない限りにおいて、種々の形態で実施することが可能である。なお、化合物番号は上記化学式に付した番号に対応する。

[0048] 合成例 1

下記反応式に従い化合物 (100) を合成する。



[0049] 窒素雰囲気下の500ml三口フラスコに2,5-ジフルオロテレフタルアルデヒド1.7g(10mmol)、4-トリフルオロメチルフェニルアセトニトリル3.7g(20mmol)、エタノール(100ml)を加え、室温で攪拌した。そこにナトリウムエトキシド68mg(1mmol)をエタノール10mlに溶かした溶液を、5分間で滴下した。滴下後、さらに2時間攪拌を行ったのち、反応溶液を氷冷した。1時間後、反応溶液をろ別した。得られた結晶をメタノール10mlで洗浄した後、50℃で減圧乾燥(18

時間) することにより、黄色固体の化合物 (100) 4. 8 g を得た。

[0050] 実施例 1

図 2 に示す構成の有機薄膜太陽電池を作成し、本発明の有機薄膜太陽電池材料の特性を、評価した。まず、ITO 電極 (100 nm) がパターンニングされたガラス基板を、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄した後、乾燥した。さらに、ITO 電極表面の有機汚染物質を除去するために UV オゾン処理を行なった。次に、ITO 基板上に PEDOT (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) / PSS (ポリスチレンスルホン酸) 水溶液 (商品名: Baytron P (標準品)) をスピコート (4000 rpm、30 秒間) により塗布した。120℃ で 1 時間乾燥した後、p 型材料として P3HT (ポリ (3-ヘキシルチオフェン)、レジオレギュラー、Mw ~ 87000、Aldrich 製) (0.5 重量%)、n 型材料として本発明の有機薄膜太陽電池材料化合物 (100) (0.5 重量%) をテトラヒドロフランに溶解し、この混合溶液をスピコート (1000 rpm、30 秒間) することにより有機半導体層を形成した。触針式膜厚計より求めた有機光電変換層の膜厚は、83 nm であった。こうして得られた p 型材料と n 型材料が混合された有機半導体層の上に、LiF を 6 nm、アルミニウムを 80 nm の厚さになるように順次真空蒸着することにより金属電極を形成し、有機薄膜太陽電池とした。

[0051] このようにして作成した有効面積 0.04 cm² の有機薄膜太陽電池を、光源としてのソーラシミュレーター (エアマス 1.5 G スペクトル、照射強度 100 mW / cm²) から発生した疑似太陽光を照射してその特性 (開放電圧、短絡電流密度、形状因子、変換効率) を評価した。ここで、開放電圧とは無負荷状態での太陽電池の正負極間の電圧である。短絡電流密度とは太陽電池の正負極間を短絡した時の電流 (短絡電流) を有効受光面積で除した値である。形状因子とは、最大の出力電力を与える動作点での電流値と電圧値の積を、開放電圧値と短絡電流の積で除した値であり 1 に近いほど好ましい。変換効率とは、開放電圧と短絡電流密度、形状因子の積により求められ、大

きいほど好ましい。

評価の結果、開放電圧 0.68 V、短絡電流密度 8.4 mA/cm²、形状因子 0.62、変換効率 3.5%と良好な値が得られた。

[0052] 合成例 2

実施例 1 において、2,5-ジフルオロ-テレフタルアルデヒドの代わりにテレフタルアルデヒドを用いた他は同様に操作を行うことにより、黄色固体の化合物 (500) を 3.8 g 得た。

[0053] 合成例 3

実施例 1 において、2,5-ジフルオロ-テレフタルアルデヒドの代わりに 2,2'-ビチオフェン-5,5'-ジアルデヒドを用いた他は同様に操作を行うことにより、黄色固体の化合物 (200) を 4.2 g 得た。

[0054] 合成例 4

実施例 1 において、2,5-ジフルオロ-テレフタルアルデヒドの代わりに 2,6-チエノチオフェンジアルデヒドを用いた他は同様に操作を行うことにより、橙色固体の化合物 (300) を 4.5 g 得た。

[0055] 合成例 5

実施例 1 において、2,5-ジフルオロ-テレフタルアルデヒドの代わりに 2,5-チオフェンジアルデヒドを用いた他は同様に操作を行うことにより、橙色固体の化合物 (201) を 4.5 g 得た。

[0056] 合成例 6

実施例 1 において、2,5-ジフルオロ-テレフタルアルデヒドの代わりに 4,4'-ビフェニルジアルデヒドを用いた他は同様に操作を行うことにより、青白色固体の化合物 (501) を 4.9 g 得た。

[0057] 実施例 2～6

実施例 2 において化合物 (100) の代わりに化合物 (500)、(200)、(300)、(201)、または (501) を用いた他は同様に行った。結果を表 1 に示す。

[0058]

[表1]

実施例	化合物	開放電圧 (V)	短絡電流密度 (mA/cm ²)	形状因子	変換効率 (%)
2	500	0.58	8.0	0.65	3.0
3	200	0.65	7.8	0.72	3.7
4	300	0.72	7.3	0.67	3.5
5	201	0.55	8.1	0.58	2.6
6	501	0.58	7.5	0.60	2.6

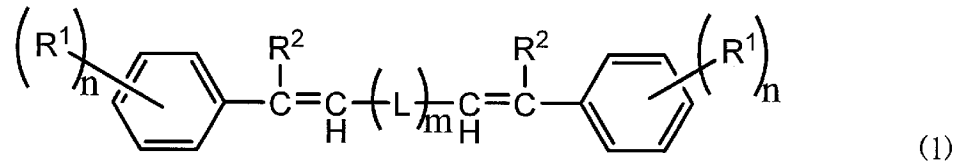
[0059] 比較例 1

実施例 2 において化合物 (100) の代わりに [6, 6] -PCBM を用いたほかは同様に操作を行い、得られた有機薄膜太陽電池の評価を行った。その結果、開放電圧 0.6 V、短絡電流密度 5.3 mA/cm²、形状因子 0.45、変換効率 1.4 % であった。

[0060] 以上のように、実施例 2 と比較例 1 を比較することにより、一般式 (1) で示される構造が有機薄膜太陽電池材料として高い特性を有していることが明らかとなった。

請求の範囲

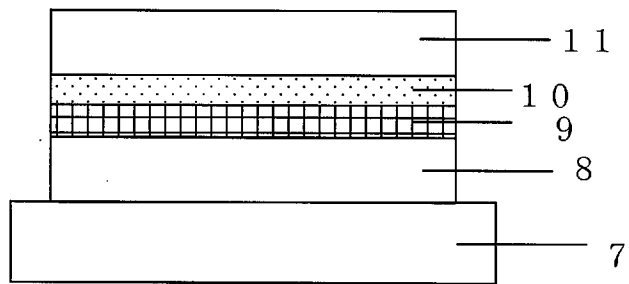
- [請求項1] 少なくとも、正極、p型半導体層、n型半導体層、及び負極を有する有機薄膜太陽電池において、下記一般式（1）で示される有機薄膜太陽電池材料をn型半導体層に用いることを特徴とする有機薄膜太陽電池。



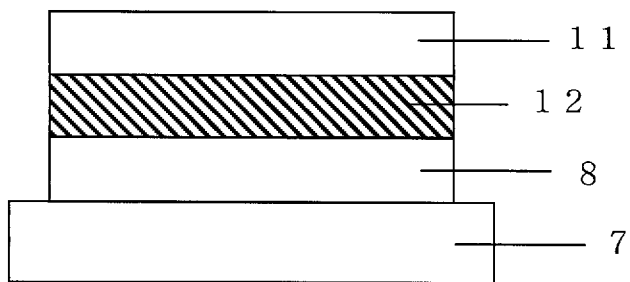
ここで、Lは置換または未置換のエチレンジイル基、アセチレンジイル基、及び置換または未置換の芳香族基からなる群れから選ばれる2価の連結基を表し、R¹は炭素数2～12のアシル基、シアノ基、または炭素数1～12のフッ素置換アルキル基を表し、R²はハロゲン原子、シアノ基、または炭素数2～12のアシル基を表し、m及びnは独立に1～5の整数を示し、m、nが2以上の場合、L、R¹は同一でも異なっても良い。

- [請求項2] mが1～4の整数である請求項1に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項3] nが1である請求項1に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項4] R²がシアノ基である請求項1に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項5] Lが置換または未置換のエチレンジイル基、またはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、チオフェン、チエノチオフェン、フラン、ピロール、若しくはチアゾールから水素2個を除いた置換または未置換の芳香族基である請求項1に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項6] R¹が炭素数2～6のアシル基、シアノ基、または炭素数1～6のフッ素置換アルキル基であり、R²はシアノ基であり、m及びnは1～5の整数である請求項1に記載の有機薄膜太陽電池。
- [請求項7] R¹は炭素数1～3のフッ素置換アルキル基であり、m及びnは1～2の整数である請求項6に記載の有機薄膜太陽電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/00-31/12, H01L51/42, H01L21/336, H01L29/786, C09B23/00, C07C255/32-255/44

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	JP 2011-057638 A (Tokyo Institute of Technology, Kuraray Co., Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), paragraphs [0012] to [0023], [0055], [0085] to [0088], [0103] (Family: none)	1-7
A	Shuichi NAGAMATSU, Tetsuji MORIGUCHI, Toshiya NAGASE, Shinya OKU, Kouji KURAMOTO, Wataru TAKASHIMA, Tatsuo OKAUCHI, Katsuhiko MIZOGUCHI, Shuji HAYASE, and Keiichi KANETO, A Steady Operation of n-Type Organic Thin-Film Transistors with Cyano-Substituted Distyrylbenzene Derivative, Applied Physics Express, 2009.10.16, Volume 2, Number 10, 101502	1-7

☒ 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
11 October, 2013 (11.10.13)

Date of mailing of the international search report
22 October, 2013 (22.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075931

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/101224 A1 (Kyushu Institute of Technology), 10 September 2010 (10.09.2010), paragraphs [0009], [0011] to [0078], [0127] & JP 2013-107891 A & US 2012/0001162 A1 & EP 2405505 A1	1-7
A	John A. MIKROYANNIDIS, Minas M. STYLIANAKIS, Qingfeng DONG, Jianing PEI, Wenjing TIAN, Alternating Phenylenevinylene Copolymers with Dithienbenzothiadiazole Moieties: Synthesis, Photophysical, and Photovoltaic Properties, Journal of Applied Polymer Science, 2009.12.01, Volume 114, Issue 5, Pages 2740-2750	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/42(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/00-31/12, H01L 51/42, H01L21/336, H01L29/786, C09B23/00, C07C255/32-255/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	JP 2011-057638 A（国立大学法人東京工業大学 株式会社クラレ） 2011.03.24, 【0012】-【0023】，【0055】，【0085】-【0088】，【0103】 （ファミリーなし）	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

清水 靖記

2 K

3 6 0 5

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Shuichi NAGAMATSU, Tetsuji MORIGUCHI, Toshiya NAGASE, Shinya OKU, Kouji KURAMOTO, Wataru TAKASHIMA, Tatsuo OKAUCHI, Katsuhiro MIZOGUCHI, Shuji HAYASE, and Keiichi KANETO, A Steady Operation of n-Type Organic Thin-Film Transistors with Cyano-Substituted Distyrylbenzene Derivative, Applied Physics Express, 2009.10.16, Volume 2, Number 10, 101502	1-7
A	WO 2010/101224 A1 (国立大学法人九州工業大学) 2010.09.10, [0009], [0011]-[0078], [0127] & JP 2013-107891 A & US 2012/0001162 A1 & EP 2405505 A1	1-7
A	John A. MIKROYANNIDIS, Minas M. STYLIANAKIS, Qingfeng DONG, Jianing PEI, Wenjing TIAN, Alternating Phenylenevinylene Copolymers with Dithienbenzothiadiazole Moieties: Synthesis, Photophysical, and Photovoltaic Properties, Journal of Applied Polymer Science, 2009.12.01, Volume 114, Issue 5, Pages 2740-2750	1-7