

(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
2023年8月24日(24.08.2023)



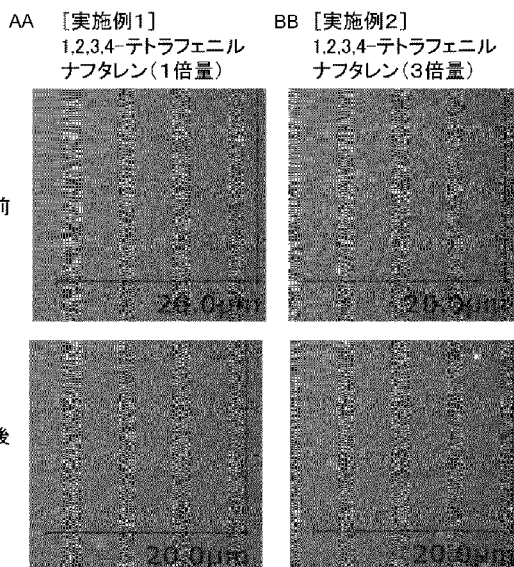
(10) 国際公開番号

WO 2023/157864 A1

- (51) 国際特許分類:
H10K 30/60 (2023.01) *H10K 30/30* (2023.01)
C08L 65/00 (2006.01) *H10K 85/60* (2023.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/005158
- (22) 国際出願日: 2023年2月15日(15.02.2023)
- (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 2022-023979 2022年2月18日(18.02.2022) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社
(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
- [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中根 茂(NAKANE, Shigeru); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 中林 千浩(NAKABAYASHI, Kazuhiro); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 中山 英典(NAKAYAMA, Hidenori); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 Tokyo (JP).

(54) Title: ORGANIC SEMICONDUCTOR INK, ORGANIC FILM, PHOTOELECTRIC CONVERSION LAYER, METHOD FOR PRODUCING PHOTOELECTRIC CONVERSION LAYER, AND ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機半導体インク、有機膜、光電変換層、光電変換層の製造方法及び有機光電変換素子



AA [Example 1] 1,2,3,4-tetraphenyl naphthalene (equal volume)
BB [Example 2] 1,2,3,4-tetraphenyl naphthalene (triple volume)
CC Before heating
DD After heating

(57) Abstract: The present invention provides an organic semiconductor ink which contains a p-type organic semiconductor, an n-type organic semiconductor, a compatibilizer and a solvent, and which is characterized in that: the compatibilizer has a fused ring A of 2 to 5 aromatic hydrocarbon rings as the main skeleton, the fused ring A having two or more substituents R that are adjacent to each other; at least one of the substituents R is a monovalent group of a monocyclic



WO 2023/157864 A1

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, 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, ME, 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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

aromatic hydrocarbon ring or an aromatic hydrocarbon ring B that is a fused ring of 2 to 4 aromatic hydrocarbon rings, the aromatic hydrocarbon ring B having the same number of or fewer fused rings in comparison to the fused ring A; and the fused ring A and the aromatic hydrocarbon ring B are not present on the same plane.

(57) 要約 : p型有機半導体、n型有機半導体、相溶化剤及び溶媒を含有する有機半導体インクであって、該相溶化剤は、隣り合う二つ以上の置換基Rを有する、芳香族炭化水素環の2~5縮合環Aを主骨格とし、置換基Rのうち少なくとも一つは、芳香族炭化水素環の単環、又は該縮合環Aと縮合環数が同じ若しくは少ない芳香族炭化水素環の2~4縮合環である芳香族炭化水素環Bの1価の基であり、該縮合環Aと該芳香族炭化水素環Bとが同一平面上に存在しないことを特徴とする有機半導体インク。

明 細 書

発明の名称：

有機半導体インク、有機膜、光電変換層、光電変換層の製造方法及び有機光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機半導体インク及び有機膜に関する。本発明はまた、この有機半導体インクを用いる光電変換層の製造方法と、この有機膜からなる光電変換層とこの光電変換層を有する有機光電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 入射された光のエネルギーを電気エネルギーに変換する有機光電変換膜は、太陽電池や光センサ（光ダイオード）への適応が期待されている。

有機光電変換膜については、従来、電子ドナー性半導体（p型有機半導体）である共役系ポリマーと、電子アクセプター性半導体（n型有機半導体）となるPCBMに代表されるフルーレン誘導体との混合物からなるバルクヘテロジャンクション（BHJ）構造を膜中に形成させることが、高性能な有機光電変換膜を得ることに有望とされ、最大で11%程度のエネルギー変換効率（PCE）を持つ有機太陽電池が報告されている。

[0003] 近年では、フルーレン誘導体に変わり非フルーレン型アクセプターと呼ばれる低分子アクセプターを用いることにより、更なるPCEの向上が可能であることが報告されている。例えば、太陽光からのエネルギー変換効率が18%を超えるものも報告されている。

[0004] 有機光電変換膜の持つ大きな課題の一つは、BHJ構造の安定性であると考えられている。BHJ構造では、膜中に概ね10～100nm程度のサイズでp型有機半導体とn型有機半導体がそれぞれ共連続のドメインを持つことが理想的であるとされる。これは、有機半導体における励起子の拡散長によって主に決定される。このような分離構造を持つためには、BHJ構造を構成するp型有機半導体とn型有機半導体との相溶性が低く、過度に混合し

合わないことが求められる。一方で、このような低い相溶性は、時間の経過や加熱による分子拡散を通じた相分離サイズの成長を促し、結果として、理想的なドメインサイズよりも大きなサイズのドメインへの成長に至る。マイクロメートルサイズにまで成長し得るこのような相分離は、光電変換特性の低下やイメージセンサの画素間の特性バラツキを生じるなど、実用上の問題を引き起こす。

[0005] このような課題に対応するため、p型有機半導体およびn型有機半導体の分子拡散を抑えるべく、これらの少なくとも一つを架橋し、熱運動性を低下させることで、相分離サイズの成長速度を抑える技術が知られている。

例えば、特許文献1では、p型有機半導体とn型有機半導体に加えてエポキシ系架橋剤を有機半導体インクに添加して架橋することにより、BHJ構造の熱的安定性を高めることが報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特願2021-121622号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、架橋成分を用いる方法では、架橋のために与える熱または光などの外部エネルギーが光電変換膜のBHJ構造の相分離サイズの増大や材料そのものの劣化を引き起こす可能性がある。

[0008] 本発明は、架橋成分を用いずに、時間経過や加熱により、p型有機半導体とn型有機半導体の相分離が起こり難い有機膜を提供すること、及び該有機膜を塗布法により製造するのに好適な有機半導体インクを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、p型有機半導体とn型有機半導体のそれぞれに相溶性を有し、また、加熱や時間の経過によって自己凝集や結晶生成し難い特定の相溶化

剤を用いることにより、時間経過や加熱により、p型有機半導体とn型有機半導体の相分離が起こり難い有機膜を提供できることを見出した。

[0010] 本発明は、以下を要旨とする。

[0011] [1] p型有機半導体、n型有機半導体、相溶化剤及び溶媒を含有する有機半導体インクであって、

該相溶化剤は、互いに隣り合う二つ以上の置換基Rを有する、芳香族炭化水素環の2～5縮合環Aを主骨格とし、

置換基Rのうち少なくとも一つは、芳香族炭化水素環の単環、又は該縮合環Aと縮合環数が同じ若しくは少ない芳香族炭化水素環の2～4縮合環である芳香族炭化水素環Bの1価の基であり、

該縮合環Aと該芳香族炭化水素環Bとが同一平面上に存在しない有機化合物であることを特徴とする有機半導体インク。

[0012] [2] p型有機半導体、n型有機半導体、相溶化剤及び溶媒を含有する有機半導体インクであって、

該相溶化剤は、互いに隣り合う二つ以上の置換基Rを有する、芳香族炭化水素環の2～5縮合環Aを主骨格とし、

置換基Rは、芳香族炭化水素環の単環、又は芳香族炭化水素環の2～4縮合環である芳香族炭化水素環B'の1価の基である有機半導体インク。

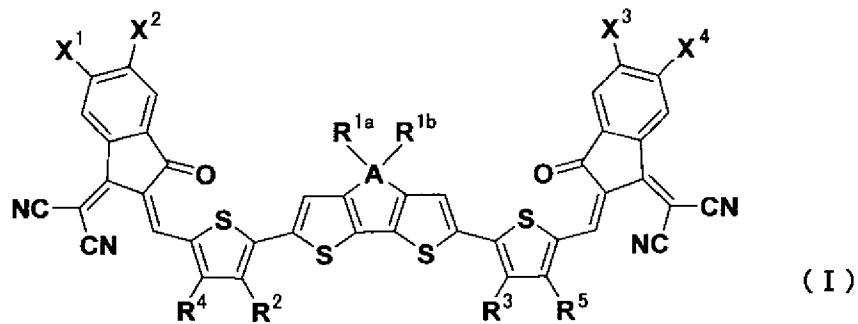
[0013] [3] 該置換基Rは、該縮合環Aと縮合環数が同じ若しくは少ない芳香族炭化水素環の2～4縮合環である芳香族炭化水素環Bの1価の基である、[2]に記載の有機半導体インク。

[0014] [4] 前記Rが全て芳香族炭化水素環の1価の基である、[1]～[3]のいずれかに記載の有機半導体インク。

[0015] [5] 前記Rが全てフェニル基である、[4]に記載の有機半導体インク。

[0016] [6] 前記相溶化剤が1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレン及び1-メチル-3, 4-ジフェニルナフタレンから選ばれる、[5]に記載の有機半導体インク。

[化2]



[0026] (式 (I) 中、A は周期表第 14 族から選ばれる原子を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立して、水素原子又はハロゲン原子を表す。R^{1a}及びR^{1b}は、それぞれ独立して、鎖状のアルキル基を表す。R²～R⁵は、それぞれ独立して、鎖状のアルキル基、鎖状のアルコキシ基、鎖状のチオアルキル基、或いは水素原子を表す。)

[0027] [13] 前記相溶化剤の前記 p 型有機半導体に対する含有量比 (質量比) が 0.1 以上 10.0 以下である、[1]～[12] のいずれかに記載の有機半導体インク。

[0028] [14] 前記溶媒がキシレンである、[1]～[13] のいずれかに記載の有機半導体インク。

[0029] [15] p 型有機半導体と n 型有機半導体と有機化合物とを含む有機膜であって、

該有機化合物が、互いに隣り合う二つ以上の置換基 R を有する、芳香族炭化水素環の 2～5 縮合環 A を主骨格とし、

置換基 R のうち少なくとも一つは、芳香族炭化水素環の単環、又は該縮合環 A と縮合環数が同じ若しくは少ない芳香族炭化水素環の 2～4 縮合環である芳香族炭化水素環 B の 1 価の基であり、

該縮合環 A と該芳香族炭化水素環 B とが同一平面上に存在しない有機化合物であることを特徴とする有機膜。

[0030] [16] p 型有機半導体と n 型有機半導体と有機化合物とを含有する有機膜

であって、

該有機化合物は、互いに隣り合う二つ以上の置換基 R を有する、芳香族炭化水素環の 2 ～ 5 縮合環 A を主骨格とし、

置換基 R は、芳香族炭化水素環の単環、又は芳香族炭化水素環の 2 ～ 4 縮合環である芳香族炭化水素環 B' の 1 価の基である有機膜。

[0031] [17] 該置換基 R は、該縮合環 A と縮合環数が同じ若しくは少ない芳香族炭化水素環の 2 ～ 4 縮合環である芳香族炭化水素環 B の 1 価の基である、[16] に記載の有機膜。

[0032] [18] [15] ～ [17] のいずれかに記載の有機膜からなる光電変換層。

[0033] [19] [1] ～ [14] のいずれかに記載の有機半導体インクを塗布する工程を有する光電変換層の製造方法。

[0034] [20] [15] ～ [17] のいずれかに記載の有機膜からなる光電変換層を含む有機光電変換素子。

発明の効果

[0035] 本発明の有機半導体インクは、p 型有機半導体と n 型有機半導体とこれらを相溶する成分を含むため、この有機半導体インクから有機膜を成膜後も p 型有機半導体と n 型有機半導体の相分離を抑制することが出来る。

このように、本発明の有機半導体インクは特定の相溶化剤を含むため、従来の発明のように相分離を速度論的に抑えるために有機半導体インク中に架橋成分を添加し、架橋のための熱や光などの外部エネルギーを与える必要がない。

このため、従来に比べて、より安価に、耐熱安定性に優れた有機光電変換層及び有機光電変換素子を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]本発明の有機光電変換素子の実施形態の一例を示す断面模式図である。

[図2]実施例 1 と実施例 2 で製造された光電変換層の加熱前後の膜表面の光学顕微鏡写真である。

[図3]比較例1で製造された光電変換層の加熱前後の膜表面の光学顕微鏡写真である。

[図4]比較例2と比較例3で製造された光電変換層の加熱前後の膜表面の光学顕微鏡写真である。

[図5]比較例4と比較例5で製造された光電変換層の加熱前後の膜表面の光学顕微鏡写真である。

[図6]比較例6と比較例7で製造された光電変換層の加熱前後の膜表面の光学顕微鏡写真である。

[図7]比較例8と比較例9で製造された光電変換層の加熱前後の膜表面の光学顕微鏡写真である。

[図8]比較例10と比較例11で製造された光電変換層の加熱前後の膜表面の光学顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0037] 以下に本発明を実施するための形態を詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の代表例であり、本発明はこれらの内容に限定されるものではない。

[0038] [有機半導体インク]

本発明の有機半導体インクは、p型有機半導体、n型有機半導体、特定の相溶化剤及び溶媒を含有することを特徴とする。

[0039] <相溶化剤>

本発明の第1の実施形態で用いる相溶化剤（以下、「相溶化剤I」と称す場合がある。）は、互いに隣り合う二つ以上の置換基Rを有する、芳香族炭化水素環の2～5縮合環Aを主骨格とし、置換基Rのうち少なくとも一つは、芳香族炭化水素環の単環、又は該縮合環Aと縮合環数が同じ若しくは少ない芳香族炭化水素環の2～4縮合環である芳香族炭化水素環Bの1価の基であり、該縮合環Aと該芳香族炭化水素環Bとが同一平面上に存在しない有機化合物である。

本発明の第2の実施形態で用いる相溶化剤（以下、「相溶化剤II」と称す

場合がある。)は、互いに隣り合う二つ以上の置換基 R を有する、芳香族炭化水素環の 2～5 縮合環 A を主骨格とし、置換基 R は、芳香族炭化水素環の単環、又は芳香族炭化水素環の 2～4 縮合環である芳香族炭化水素環 B' の 1 価の基である有機化合物である。

以下において、「相溶剤 I」と「相溶剤 II」を「本発明の相溶剤」と総称する場合がある。

[0040] ここで、「主骨格」とは、相溶化剤の有機化合物中、最も大きな骨格を形成する縮合環骨格をさす。

また、「同一平面」の平面とは、芳香族炭化水素環の π 共役平面をさす。従って、「縮合環 A と芳香族炭化水素環 B とが同一平面上に存在しない」とは、縮合環 A の π 共役平面と芳香族炭化水素環 B の π 共役平面とが同一平面上に存在しないことをさす。例えば、芳香族炭化水素環 B よりなる 1 価の置換基 R が、これと隣接する縮合環 A 上の置換基 R との立体障害（立体的な制約）により、縮合環 A に結合する単結合周りでの自由回転が妨げられ、縮合環 A の π 共役平面と芳香族炭化水素環 B の π 共役平面とが同一平面上に並ばない状態を意味する。

また、「芳香族炭化水素環」は、芳香族性を有する環をさし、所謂狭義の炭化水素環に加え、複素環も含む。但し、光電変換特性への影響を考えると、複素環より、狭義の炭化水素環が好ましい。

[0041] (メカニズム)

ある化合物が p 型有機半導体と n 型有機半導体の相溶化剤として機能するためには、その化合物がまず p 型有機半導体と n 型有機半導体のいずれに対しても相溶性を有する必要がある。通常、p 型有機半導体と n 型有機半導体はいずれも共役系骨格を主骨格として有することから、相溶化剤もまた共役系骨格を有することが求められる。

一方で、ナフタレンやピレンなど無置換の共役系化合物の多くは平面構造を有し、且つ構造対称性が高いことから、塗布乾燥時や膜の加熱時に結晶化が容易に進行し、p 型有機半導体と n 型有機半導体との相溶化剤として機能

しない場合がある。

これに対して、少なくとも二つの共役系骨格が連結し、かつ互いに同一平面上に並ばない、ねじれた位置関係にある共役系化合物は、p型有機半導体及びn型有機半導体との相溶性を保ちつつ、それ自体が強い結晶性を有さないことから、p型有機半導体とn型有機半導体の相溶化剤として有効に機能する。

[0042] (縮合環A)

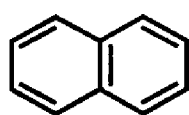
本発明の相溶化剤の主骨格を構成する縮合環Aは、芳香族炭化水素環の2～5縮合環である。

縮合環Aの縮合環数は、化学的安定性の点で多いことが好ましい。また、一方で、p型有機半導体とn型有機半導体との相溶性の点では少ないことが好ましい。そこで、具体的には、縮合環Aの縮合環数は2～5であり、好ましくは2～4である。主骨格の縮合環Aの炭素数の合計は10～18であることが好ましい。

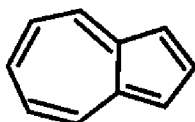
[0043] 主骨格の縮合環Aとしては、芳香族炭化水素環で構成され、縮合環A全体として一つの π 共役平面を形成するものであればよく、例えば、以下に構造式を示すナフタレン、アズレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、ピレン、グリセン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン、ペリレンなどが挙げられる。また、複素環としては、キノリン、フェナンスロリン、ベンゾジチオフエン、ナフトジチオフエンなどが挙げられる。

[0044]

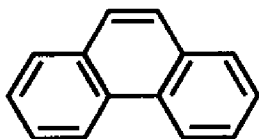
[化3]



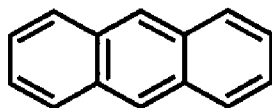
ナフタレン



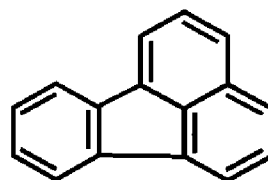
アズレン



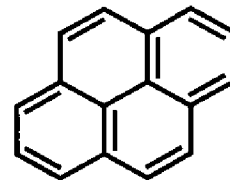
フェナントレン



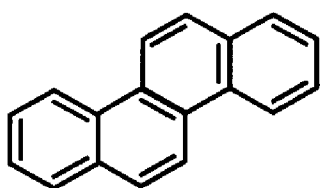
アントラセン



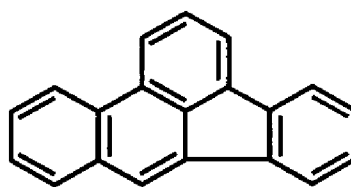
フルオランテン



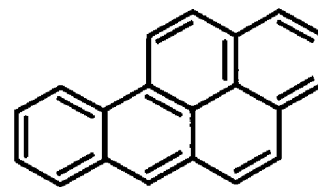
ピレン



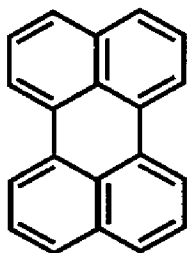
グリセソ



ベンゾ[b]フルオランテン



ベンゾ[a]ピレン



ペリレン

[0045] (置換基 R)

本発明の相溶化剤の主骨格である縮合環 A は、互いに隣り合う二つ以上の置換基 R を有する。

ここで「隣り合う」とは、主骨格の縮合環 A 上の隣接する炭素原子に結合することを意味する。

本発明の第 1 の実施形態の相溶剤 I において、置換基 R のうちの少なくとも一つは、芳香族炭化水素環の単環、又は該縮合環 A と縮合環数が同じ若しくは少ない芳香族炭化水素環の 2～4 縮合環である芳香族炭化水素環 B の 1

価の基である。ここで、芳香族炭化水素環Bの1価の基とは、芳香族炭化水素環Bが直接単結合で主骨格の縮合環Aに結合する基である。

この芳香族炭化水素環Bは、相溶化剤としての特性を損なわない限り、更に置換基を有していてもよく、芳香族炭化水素環Bが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、チオアルキル基等が挙げられる。

[0046] 本発明の第2の実施形態の相溶剤IIにおいて、置換基Rのうちの少なくとも一つは、芳香族炭化水素環の単環、又は芳香族炭化水素環の2～4縮合環である芳香族炭化水素環B'の1価の基である。ここで、芳香族炭化水素環B'の1価の基とは、芳香族炭化水素環B'が直接単結合で主骨格の縮合環Aに結合する基である。

この芳香族炭化水素環B'は、相溶化剤としての特性を損なわない限り、更に置換基を有していてもよく、芳香族炭化水素環B'が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、チオアルキル基等が挙げられる。

本発明の第2の実施形態においても、芳香族炭化水素環B'は、好ましくは、縮合環Aと縮合環数が同じ若しくは少ない芳香族炭化水素環の2～4縮合環である芳香族炭化水素環Bである。

[0047] 芳香族炭化水素環B又は芳香族炭化水素環B'の1価の基のうち、単環基としてはフェニル基、チエニル基、ピリジニル基等が挙げられる。芳香族炭化水素環の2～4縮合環基としては、縮合環Aの具体例として前述した縮合環のうち、縮合環数が2～4の縮合環基が挙げられる。

[0048] 主骨格の縮合環Aが有する置換基Rのうち、芳香族炭化水素環B又は芳香族炭化水素環B'の1価の基以外の置換基Rについては、相溶化剤としての特性を損なわない限り、特に制限はなく、前述の芳香族炭化水素環B又は芳香族炭化水素環B'の1価の基から選ばれる基であっても、アルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基等であってもよい。

[0049] p型有機半導体及びn型有機半導体は、通常、疎水性が高い。そこで、これらの半導体との相溶性の観点から、芳香族炭化水素環B又は芳香族炭化水

素環 B' の 1 価の基以外の置換基 R も疎水性が高いことが好ましく、アルキル基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。また、芳香族炭化水素環 B 又は芳香族炭化水素環 B' の 1 価の基以外の置換基 R は、縮合環 A の π 共役平面と芳香族炭化水素環 B 又は芳香族炭化水素環 B' の π 共役平面とが同一平面上に並ばないためには、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等の芳香族炭化水素基及びチエニル基、ピロリル基、フリル基等の芳香族複素環基などの共役系の置換基が好ましく、フェニル基、ナフチル基、アントリル基など狭義の芳香族炭化水素基がより好ましく、フェニル基がさらに好ましい。すなわち、芳香族炭化水素環 B 又は芳香族炭化水素環 B' の 1 価の基以外の置換基 R も芳香族炭化水素環の 1 価の基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

[0050] 主骨格の縮合環 A が有する置換基 R の数には特に制限はなく、2 以上であればよい。置換基 R の数はより好ましくは、3 以上、最も好ましくは 4 以上である。互いに隣り合う置換基 R が多いことで相溶化剤の体積が増し p 型有機半導体同士の凝集、n 型有機半導体同士の凝集をより抑制することができる。

[0051] (分子量)

本発明の相溶化剤は、融点や沸点が高く、組成物や光電変換層から揮発や昇華などにより相溶化剤が失われ難い点では、分子量は高いことが好ましい。一方で、溶媒への溶解性の点では、分子量は低いことが好ましい。そこで、本発明の相溶化剤の分子量は、200 以上であることが好ましく、300 以上であることがより好ましく、400 以上であることが更に好ましく、10000 以下であることが好ましく、5000 以下であることがより好ましく、2500 以下であることが更に好ましい。

[0052] (HOMO と LOMO)

本発明の相溶化剤の HOMO は、n 型有機半導体の HOMO よりも低いことが好ましい。本発明の相溶化剤の LUMO は、p 型有機半導体の LUMO よりも高いことが好ましい。これは、本発明の相溶化剤の有する電子軌道が

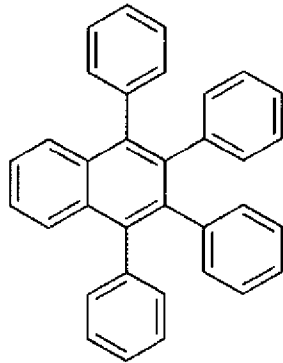
光電変換過程におけるキャリアのトラップ準位として働き、光電変換特性が低下するのを防ぐためである。

[0053] (具体例)

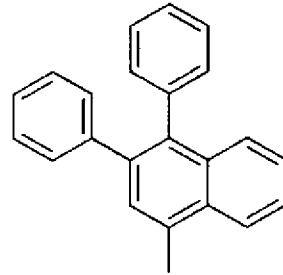
本発明の相溶化剤の好ましい具体例としては、以下に示す1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレン、1-メチル-3, 4-ジフェニルナフタレン、1, 2-ジフェニルアントラセン、1, 2-ジフェニルナフタレン、1, 2, 3, 4-テトラフェニルアントラセン、1, 2-ジフェニルナフタセン、1, 2, 6, 7-テトラフェニルピレン等が挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

[0054]

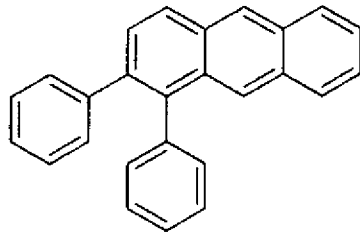
[化4]



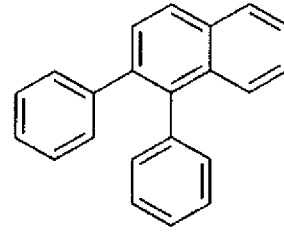
1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレン



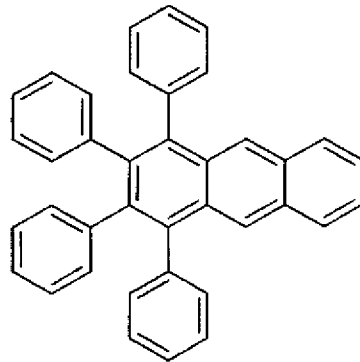
1-メチル-3, 4-ジフェニルナフタレン



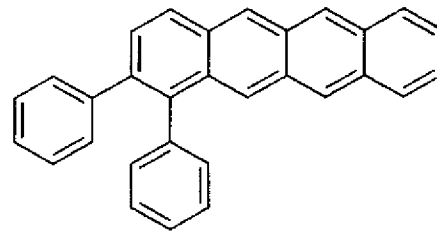
1, 2-ジフェニルアントラセン



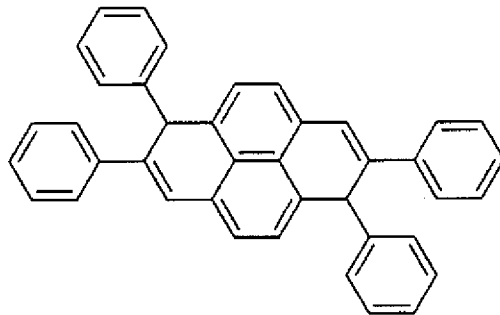
1, 2-ジフェニルナフタレン



1, 2, 3, 4-テトラフェニルアントラセン



1, 2-ジフェニルナフタセン

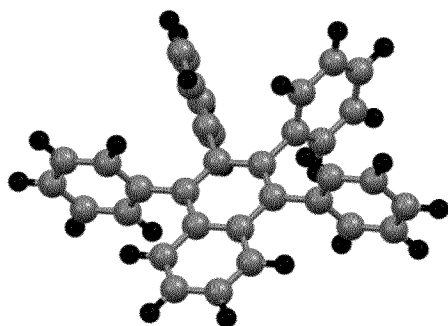


1, 2, 6, 7-テトラフェニルピレン

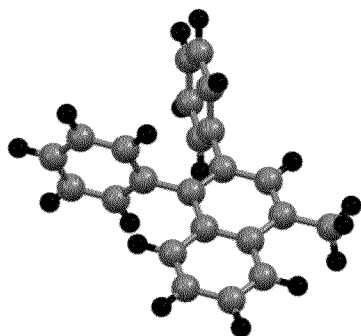
[0055] 上記例示化合物のうちの代表例として、1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレン、1-メチル-3, 4-ジフェニルナフタレン及び1, 2-ジフェニルアントラセンについて、分子モデリングソフトウェアSpartan（バージョン18）を用いて、半経験的分子軌道法を適用することで作成した立体構造の分子モデルを以下に示す。いずれも縮合環Aに該当する環と芳香族炭化水素環Bに該当する環とが同一平面上に存在しないことが分かる。

[0056] [化5]

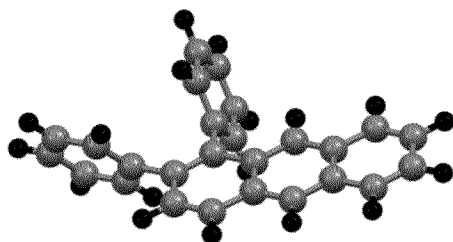
1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレン



1-メチル-3, 4-ジフェニルナフタレン



1, 2-ジジフェニルアントラセン



[0057] 本発明の有機半導体インクには、本発明の相溶化剤が1種類のみ含まれていてもよく、主骨格の縮合環Aや置換基Rの異なる2種類以上が含まれていてもよい。

[0058] <p型有機半導体>

p型有機半導体は、特に限定されず公知の有機半導体化合物が用いられ得るが、好ましくはドナー性の半導体であり、典型的には有機半導体（化合物）である。p型有機半導体としては、例えば、p型共役高分子である正孔輸送性有機化合物などが挙げられ、電子供与性の化合物を用いることができる。

[0059] 正孔輸送性に優れる骨格構造としては、具体的には、カルバゾール構造、チオフェン構造、ベンゾジチオフェン構造、チエノチオフェン構造、ジベンゾフラン構造、トリアリールアミン構造、ナフタレン構造、フェナントレン構造及びピレン構造などが挙げられる。

これらのうち、特に後述するn型有機半導体と混合して塗布することにより膜を形成しやすい化合物が好ましい。

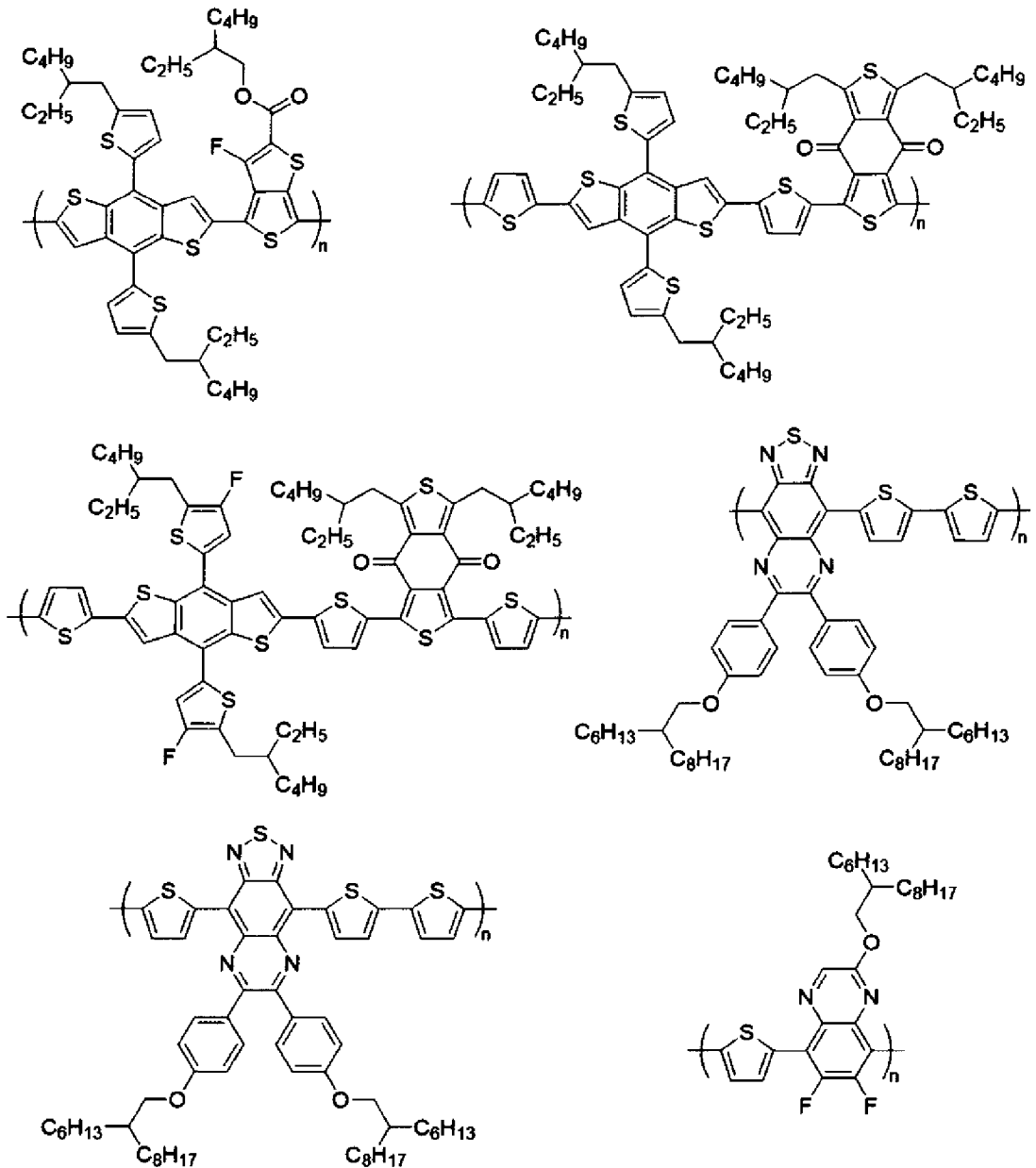
[0060] p型有機半導体は、高分子化合物であってもよく、ドナー性モノマー（ベンゾジチオフェン、シクロペンタジチオフェン、ジチエノシロールなど）に由来する単位と、アクセプター性モノマー（ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン-4,8-ジオン、イミドチオフェンなど）に由来する単位をそれぞれ有するコポリマーなどであってもよい。

塗布法により光電変換層を製造しやすい点ではp型有機半導体は高分子化合物が好ましい。

[0061] 具体的なp型有機半導体としては、例えば、下記式(II)で表される半導体化合物が用いられる。なお、式(II)中、nは正の数である。

[0062]

[化7]



[0066] <n型有機半導体>

n型半導体は、アクセプター性半導体であり、主に電子輸送性化合物に代表され、電子受容性を有する半導体化合物をいう。詳しくは、n型有機半導体は、2つの化合物を接触させて用いたときに電子親和力のより大きい方の化合物をいう。したがって、アクセプター性化合物は、電子受容性のある化合物であれば、いずれの化合物も使用可能である。

[0067] n型半導体としては、具体的には、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン

誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体)；窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する5乃至7員のヘテロ環化合物(例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、トリアゾロピリダジン、トリアゾロピリミジン、テトラザインデン、オキサジアゾール、イミダゾピリジン、ピラリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、ジベンズアゼピン、トリベンズアゼピン等)；ポリアリーレン化合物；フルオレン化合物；シクロペンタジエン化合物；シリル化合物及び含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体などが挙げられる。

これらの例に限らず、上述したように、ドナー性半導体として用いた化合物よりも電子親和力の大きな化合物であればアクセプター性半導体として用いることができる。

[0068] フラーレン骨格は嵩高いため、光電変換効率を高めるためにバルクヘテロ接合構造とした場合にp型半導体との距離が離れやすく、光電変換効率が低下する可能性がある。

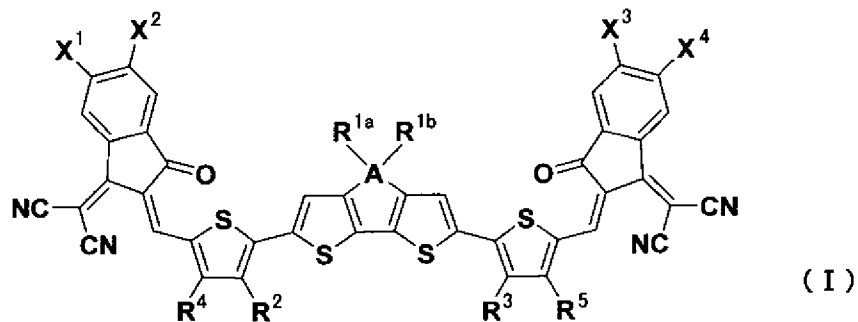
[0069] 従って、本発明におけるn型半導体は、フルラーレン骨格を有するn型半導体の割合がフルラーレン骨格を有さないn型半導体に対して少ないことが好ましい。具体的には、n型半導体中におけるフルラーレン骨格を有するn型半導体の割合が10質量%以下であることが好ましく、n型半導体中にフルラーレン骨格を有するものが実質的に含まれていない非フルラーレン型半導体であることがより好ましい。

[0070] ここで、「フルラーレン骨格を実質的に含まない」とは、光電変換層において発生した電荷の内、電子の輸送を非フルラーレン型のn型半導体が担うとい

う意味であり、光電変換層のモルフォロジーの改善のために少量含有することはあり得る。そのような目的においては、通常、*n*型有機半導体の全量に含まれるフラレン骨格を含む*n*型半導体の量は、5質量%以下であり、好ましくは2質量%以下である。

[0071] 本発明で用いる*n*型有機半導体は、特に*p*型有機半導体との相溶性およびBHJ型光電変換層の形成しやすさの観点から、下記式(1)で表される化合物及び下記式(1)で表される化合物の多量体の少なくとも何れかの化合物を含むことが好ましい。

[0072] [化8]



[0073] (式(1)中、Aは周期表第14族から選ばれる原子を表し、 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立して、水素原子又はハロゲン原子を表し、 R^{1a} 及び R^{1b} は、それぞれ独立して、鎖状のアルキル基を表し、 $R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、鎖状のアルキル基、鎖状のアルコキシ基、鎖状のチオアルキル基、或いは水素原子を表す。)

[0074] Aは、周期表第14族から選ばれる原子を表す。Aは、化合物の安定性の点から炭素原子及びケイ素原子が好ましい。

$X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立して、水素原子又はハロゲン原子を表す。 $X^1 \sim X^4$ は、*n*型有機半導体のHOMO/LUMOを制御しやすい点からハロゲン原子が好ましい。

R^{1a} 及び R^{1b} は、それぞれ独立して、鎖状のアルキル基を表す。 R^{1a} 及び R^{1b} の炭素数は、*n*型有機半導体の溶解性を高める点では多いことが好まし

く、p型有機半導体とのBHJ型光電変換層の形成し易さの観点からは少ないことが好ましい。R^{1a}及びR^{1b}の炭素数は8以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、12以上であることがさらに好ましく、24以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、18以下であることがさらに好ましい。

[0075] 炭素数8～24の鎖状のアルキル基としては、n-オクチル基、n-デシル基、ラウリル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基等の直鎖アルキル基；2-エチルヘキシル基、2-ブチルオクチル基等の分岐を有する1級アルキル基及び2-オクチル基、2-ノニル基、2-デシル基等の2級アルキル基等が挙げられる。これらのうち、直鎖アルキル基又は分岐を有する1級アルキル基が好ましく、2-エチルヘキシル基又は2-ブチルオクチル基がとりわけ好ましい。

[0076] R²～R⁵は、それぞれ独立して、鎖状のアルキル基、鎖状のアルコキシ基、鎖状のチオアルキル基、或いは水素原子を表す。R²～R⁵は、n型有機半導体の溶解性を高める点では、鎖状のアルキル基、鎖状のアルコキシ基及び鎖状のチオアルキル基が好ましい。

[0077] R²～R⁵がアルキル基、アルコキシ基又はチオアルキル基である場合の炭素数は、n型有機半導体の溶解性を高める点では多いことが好ましく、p型有機半導体とのBHJ型光電変換層の形成し易さの観点からは少ないことが好ましい。R^{1a}及びR^{1b}の炭素数は8以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、12以上であることがさらに好ましく、24以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、18以下であることがさらに好ましい。

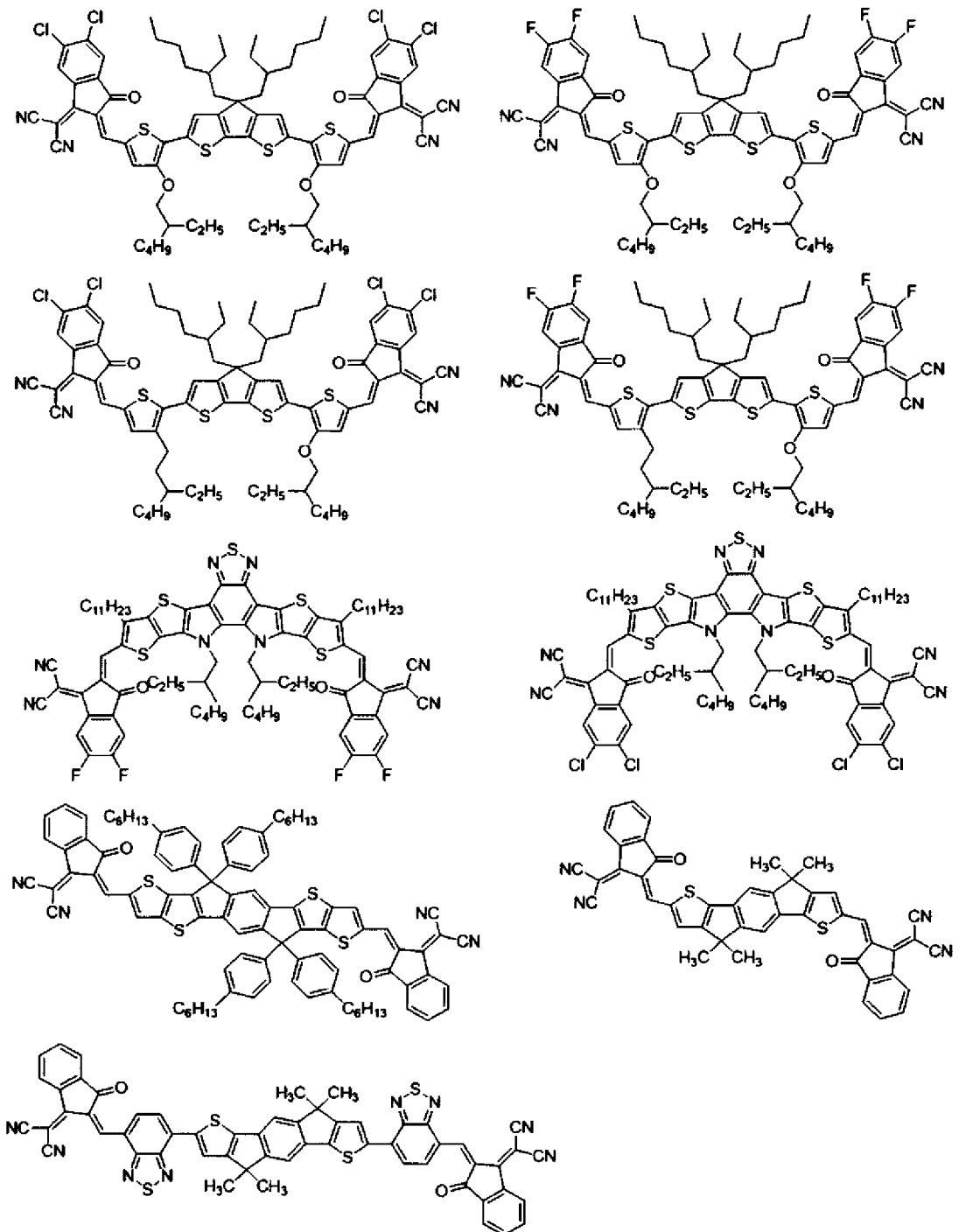
R²～R⁵は、アルコキシ基であることが好ましく、炭素数8～24のアルコキシ基であることがより好ましい。具体的には、2-エチルヘキシルオキシ基又はパルミチルオキシ基が挙げられる。

[0078] p型有機半導体との相溶性およびBHJ型光電変換層の形成しやすさの観点から、R^{1a}とR^{1b}は同じ基であることが好ましく、R²～R⁵は2種類以上

の異なる基であることが好ましい。

[0079] 本発明で用いる n 型有機半導体としては、具体的には以下の化合物が挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

[0080] [化9]



[0081] <p型有機半導体とn型有機半導体の割合>

本発明の有機半導体インクに含まれるp型有機半導体とn型有機半導体の割合は、p型有機半導体が多いと、近赤外領域における感度に優れる傾向にあり、n型有機半導体が多いと暗電流が発生し難い傾向にある。本発明の有機半導体インクに含まれるp型有機半導体とn型有機半導体の割合は、p型有機半導体に対するn型有機半導体の質量比率（n型有機半導体／p型有機半導体質量比）で0.5倍以上であることが好ましく、1.0倍以上であることがより好ましく、3.5倍以下であることが好ましく、3.0倍以下であることがより好ましい。

[0082] <相溶化剤の含有量>

本発明の有機半導体インク中の本発明の相溶化剤の含有量については、本発明の相溶化剤により、p型有機半導体とn型有機半導体の相溶性が向上し、加熱や時間経過による相分離を起こし難くなれば特に制限はない。但し、相溶化剤の含有によるBHJ構造の安定化効果が起こりやすい点では多いことが好ましい。本発明の有機半導体インク中の本発明の相溶化剤の含有量は、p型有機半導体に対する質量比で0.1倍以上であることが好ましく、0.3倍以上であることがより好ましく、0.5倍以上であることがさらに好ましく、最も好ましくは1.0倍以上である。

一方で、本発明の有機半導体インクを用いて作製した有機膜中で相溶化剤自体の結晶化が起こり難い点では少ないことが好ましい。本発明の有機半導体インク中の本発明の相溶化剤の含有量は、p型有機半導体に対する質量比で10.0倍以下であることが好ましく、7.0倍以下であることがより好ましく、5.0倍以下であることがさらに好ましい。

[0083] <溶媒>

本発明の有機半導体インクは、更に溶媒を含むことにより、塗布液として用いることができる。本発明の有機半導体インクに含まれる溶媒は、p型有機半導体、n型有機半導体及び本発明の相溶化剤を溶解し得る液体であればよい。

[0084] 該溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等の含ハロゲン芳香族炭化水素系溶媒；1, 2-ジクロロエタン等の含ハロゲン脂肪族炭化水素系溶媒；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート（PGMEA）等の脂肪族エーテル系溶媒；1, 2-ジメトキシベンゼン、1, 3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2, 3-ジメチルアニソール、2, 4-ジメチルアニソール等の芳香族エーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル等の脂肪族エステル系溶媒及び酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸イソプロピル、安息香酸プロピル、安息香酸*n*-ブチル等の芳香族エステル系溶媒などが挙げられる。

[0085] 溶媒を用いる場合は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0086] これらの溶媒のうち、*p*型有機半導体および*n*型有機半導体の溶解性の観点から芳香族系溶媒が好ましく、芳香族系非ハロゲン系溶媒が特に好ましく、とりわけトルエン、キシレン、メシチレン、*p*-ソイドクメンが好ましい。

[0087] <その他の成分>

本発明の有機半導体インクには、前述の*p*型有機半導体、*n*型有機半導体、本発明の相溶化剤及び溶媒の他に、必要に応じて安定剤や増粘剤等の成分が含まれていてもよい。

本発明の有機半導体インクがこれらのその他の成分を含む場合、有機半導体インク本来の効果が十分に発現しやすい点から、有機半導体インク中における、*p*型有機半導体、*n*型有機半導体及び本発明の相溶化剤の合計量は90質量%以上であることが好ましい。

[0088] <固形分濃度>

本発明の有機半導体インクに含有される固形分濃度、即ち、有機半導体イ

ンク中の溶媒以外の成分の含有量は、光電変換層の形成効率に優れる点では多いことが好ましい。一方で、均一で安定性が高く、塗布性に優れるインクを得やすい点では少ないことが好ましい。

有機半導体インクの固形分濃度は、10 mg/mL以上であることが好ましく、15 mg/mL以上であることがより好ましく、150 mg/mL以下であることが好ましく、60 mg/mL以下であることがより好ましい。

[0089] <有機半導体インクの製造方法>

本発明の有機半導体インクは、溶媒に上記のp型有機半導体、n型有機半導体、本発明の相溶化剤及び必要に応じて含まれるその他の成分を所定の濃度となるように混合することにより製造することができる。

その際の各成分の添加順には、均一なインクを得られれば特に制限はない。

[0090] 各成分を混合する工程においては、より短時間で均一組成の液を得やすい点では加熱することが好ましい。加熱する場合の温度は、各成分の溶解性を向上させる点では高温であることが好ましく、各成分の変質や溶媒の揮発等が起こり難い点では、低温であることが好ましい。

加熱する場合の温度は、50～200℃程度とすることが好ましい。

また、各成分を混合する際は、攪拌することが好ましい。混合後は溶解しきらなかった成分をフィルター濾過等で除去してもよい。

混合に際して加熱する場合、フィルター濾過は、混合液を室温（25℃）に戻してから行ってもよい。混合後の液は、インクの安定性の点から室温（25℃）で1分間～24時間程度放置しておくことが好ましい。

[0091] <有機半導体インクの用途>

本発明の有機半導体インクは、特定の相溶化剤を含有することにより、BHJ構造の安定性に優れた光電変換層を形成することができ、有機光電変換素子の光電変換層の形成に好適に用いることができる。

[0092] [有機膜]

本発明の有機膜は、p型有機半導体とn型有機半導体と有機化合物とを含

む膜であって、該有機化合物が前述の本発明の相溶化剤であることを特徴とする。

すなわち、本発明の第1の実施形態の有機膜は、p型有機半導体とn型有機半導体と有機化合物とを含む有機膜であって、該有機化合物が、互いに隣り合う二つ以上の置換基Rを有する、芳香族炭化水素環の2～5縮合環Aを主骨格とし、置換基Rのうち少なくとも一つは、芳香族炭化水素環の単環、又は該縮合環Aと縮合環数が同じ若しくは少ない芳香族炭化水素環の2～4縮合環である芳香族炭化水素環Bの1価の基であり、該縮合環Aと該芳香族炭化水素環Bとが同一平面上に存在しない有機化合物であることを特徴とする有機膜である。

また、本発明の第2の実施形態の有機膜は、p型有機半導体とn型有機半導体と有機化合物とを含む有機膜であって、該有機化合物が、互いに隣り合う二つ以上の置換基Rを有する、芳香族炭化水素環の2～5縮合環Aを主骨格とし、置換基Rのうち少なくとも一つは、芳香族炭化水素環の単環、又は芳香族炭化水素環の2～4縮合環である芳香族炭化水素環B'の1価の基である有機化合物であることを特徴とする有機膜である。

本発明の第2の実施形態においても、芳香族炭化水素環B'は、好ましくは、縮合環Aと縮合環数が同じ若しくは少ない芳香族炭化水素環の2～4縮合環である芳香族炭化水素環Bである。

本発明の有機膜に含まれるp型有機半導体、n型有機半導体及び有機化合物については、その含有量等も含め、前述の本発明の有機半導体インクで溶媒を除いた場合と同様である。

[0093] 本発明の有機膜は、本発明の有機半導体インクから溶媒を除くことにより製造することができる。具体的には、本発明の有機半導体インクを用いて塗布法により製造することができる。

本発明の有機膜は、光電変換層として有用である。

[0094] 本発明の光電変換層は、本発明の有機膜からなり、本発明の有機半導体インクを用いて塗布法により製造することができる。すなわち、本発明の有機

膜からなる光電変換層の製造方法は、本発明の有機半導体インクを塗布する工程を有する。

[0095] [光電変換層]

本発明の光電変換層は、本発明の有機膜からなり、上述のとおり、本発明の有機半導体インクを塗布してなる層である。

[0096] 本発明の光電変換層は、光電変換層を形成する面上（通常は、後述する本発明の有機光電変換素子の電極面上、或いは電極上に形成された正孔輸送層等の他の層上）に、本発明の有機半導体インクを塗布することにより成膜することができる。ここで、形成された塗膜は必要に応じて加熱乾燥させてもよい。

[0097] 塗布法としては特に制限はないが、具体的には、スピコート法などが挙げられる。この場合、スピコートの条件は、有機半導体インクの粘度等を考慮して、定法に従い適宜決定すればよい。スピコートさせる場合の温度も特に限定されないが、通常100℃以下、例えば20～80℃で行う。

[0098] 塗膜を加熱乾燥の場合における加熱条件は、溶媒を乾燥除去し得る温度であり、且つインク中の各成分が熱分解や熱により変質等しない温度で行うことが好ましい。具体的には、用いた溶媒の種類や固形分濃度などによっても異なるが、50～250℃が好ましく、80～230℃がより好ましく、100～200℃が特に好ましい。

溶媒を乾燥させる時間についても、溶媒を十分に除去し得る時間であり、且つインク中の各成分が変質しない時間であればよく、溶媒の種類、固形分濃度及び加熱温度などによっても異なるが、通常1～60分間で行う。

[0099] 本発明の光電変換層の膜厚は、光電変換層の組成や本発明の光電変換層を有する有機光電変換素子の用途等に応じて任意に設計することができる。光吸収の効率が高くなりやすい点では光電変換層の膜厚は厚いことが好ましく、内部抵抗の増大による素子出力の損失が起こり難い点では薄いことが好ましい。そこで、光電変換層の膜厚は通常10nm～1μmとする。

[0100] [有機光電変換素子]

本発明の有機光電変換素子は、上述の本発明の光電変換層を有する素子である。

[0101] 本発明の有機光電変換素子の構造については、本発明の光電変換層を有する素子であれば、特段限定されない。例えば、特開2007-324587号公開公報に開示された素子と同様の構造などが挙げられる。すなわち、例えば、透明基板上に、透明電極、電子輸送層、本発明の光電変換層、正孔輸送層、及び金属電極がこの順に積層された構造であってよく、透明基板上に、透明電極、正孔輸送層、本発明の光電変換層、電子輸送層、及び金属電極の順に積層された構造であってもよい。また、本発明の有機光電変換素子は、これら以外の層を有していてもよく、2つの電極と本発明の光電変換層以外の層は有していなくても構わない。

[0102] 図1は、本発明の有機光電変換素子の一例を示す断面模式図である。この有機光電変換素子10は、上部電極としての第1電極11、正孔輸送層12、光電変換層13、電子輸送層14、及び下部電極としての第2電極15をこの順に有している（以下、有機光電変換素子が有する第1電極11と第2電極15の2つの電極を合わせて「両電極」と称す場合がある。）。この例では、正孔輸送層12、光電変換層13及び電子輸送層14が有機光電膜20を形成している。通常、第1電極11の正孔輸送層12とは反対側には基板が設けられる。

[0103] <光電変換層>

光電変換層は、光を吸収して電荷を分離する層である。本発明の有機光電変換素子は、前述の本発明の光電変換層を有する。

[0104] <電極>

電極（第1電極、第2電極）は、導電性を有する任意の材料により形成することが可能である。

[0105] 電極の構成材料の例を挙げると、白金、金、銀、アルミニウム、クロム、ニッケル、銅、チタン、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ナトリウム等の金属あるいはそれらの合金；酸化インジウムや酸化錫等の金属酸化物、

あるいはその複合酸化物（例えばITO、IZO）；ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン等の導電性高分子；前記導電性高分子に、塩酸、硫酸、スルホン酸等の酸、 $FeCl_3$ 等のルイス酸、ヨウ素等のハロゲン原子、ナトリウム、カリウム等の金属原子などのドーパントを添加した導電性高分子；金属粒子、カーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ等の導電性粒子をポリマーバインダー等のマトリクスに分散した導電性の複合材料などが挙げられる。電極の構成材料は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0106] 有機光電変換素子において、電極は少なくとも一対（2個）設けられ、この一対の電極の間に光電変換層が設けられる。この際、一対の電極のうち、少なくとも一方は透明である（即ち、発電のために光電変換層が吸収する光を透過させる）ことが好ましい。透明な電極の材料を挙げると、例えば、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）等の複合酸化物；金属薄膜などが挙げられる。

透明な電極を用いる場合における光の透過率について具体的範囲の制限は無いが、有機光電変換素子の光電変換効率を考慮すると、80%以上であることが好ましい。光の透過率は、通常、分光光度計で測定することができる。

[0107] 電極は、光電変換層内に生じた正孔及び電子を捕集する機能を有する。従って、電極の構成材料としては、上述した材料のうち、正孔及び電子を捕集するのに適した構成材料を用いることが好ましい。正孔の捕集に適した電極の材料としては、例えば、Au、ITO等の高い仕事関数を有する材料が挙げられる。電子の捕集に適した電極の材料としては、例えば、Alのような低い仕事関数を有する材料が挙げられる。

[0108] 電極の厚さには特に制限はなく、電極の材質、必要とされる導電性、透明性等を考慮して適宜決定されるが、通常10nm~100 μ mとする。

[0109] 電極の形成方法に制限はない。電極は、例えば、真空蒸着、スパッタ等のドライプロセスにより形成することができる。また、例えば、導電性インク

等を用いたウェットプロセスにより形成することもできる。この際、導電性インクとしては任意のものを使用することができる。例えば、導電性高分子、金属粒子分散液等を用いることができる。

電極は2層以上の積層構造でもよく、また、特性（電気特性やぬれ特性等）改良のための表面処理を施してもよい。

[0110] <基板>

有機光電変換素子は、両電極や光電変換層及びこれら以外の層等を支持するために、基板を備えていてもよい。基板は、第1電極側、第2電極側のいずれの側に設けられていてもよく、両側に設けられてもよいが、少なくとも、第1電極側に設けられていることが好ましい。

基板は、任意の材質とすることが可能であるが、光を基板側から入射する場合は、透明性の高い材質が好ましい。

[0111] 基板の構成材料の例を挙げると、ガラス、サファイア、チタニア等の無機材料；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ナイロン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、フッ素樹脂、塩化ビニル、ポリエチレン、セルロース、ポリ塩化ビニリデン、アラミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリノルボルネン等の樹脂；紙、合成紙等の紙材料；表面に絶縁性コート或いはラミネートを施したステンレス、チタン、アルミニウム等の金属複合材料などが挙げられる。

基板の構成材料は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0112] 基板は、1枚でも2枚以上の多層構造でも構わない。基板には、ガスバリア性付与や表面状態制御のために、別の層を積層してもよい。

[0113] 基板の構造、形状及びサイズに制限はなく、有機光電変換素子を構成する基板以外の部材を支持できればどのような構造、形状、サイズでも任意に設定することができる。基板の厚みは、有機光電変換素子の用途、基材の材質

、素子が有する層の材質等に応じて任意に設計可能であるが、支持部材として強度に優れる点では厚いことが好ましく、有機光電変換素子のサイズを小さくすることができ、高価な材質の基材を用いる場合などに安価できる点では薄いことが好ましい。基板は、通常膜厚が10 μm～50 mmのフィルム状または板状が好ましい。

[0114] <正孔輸送層>

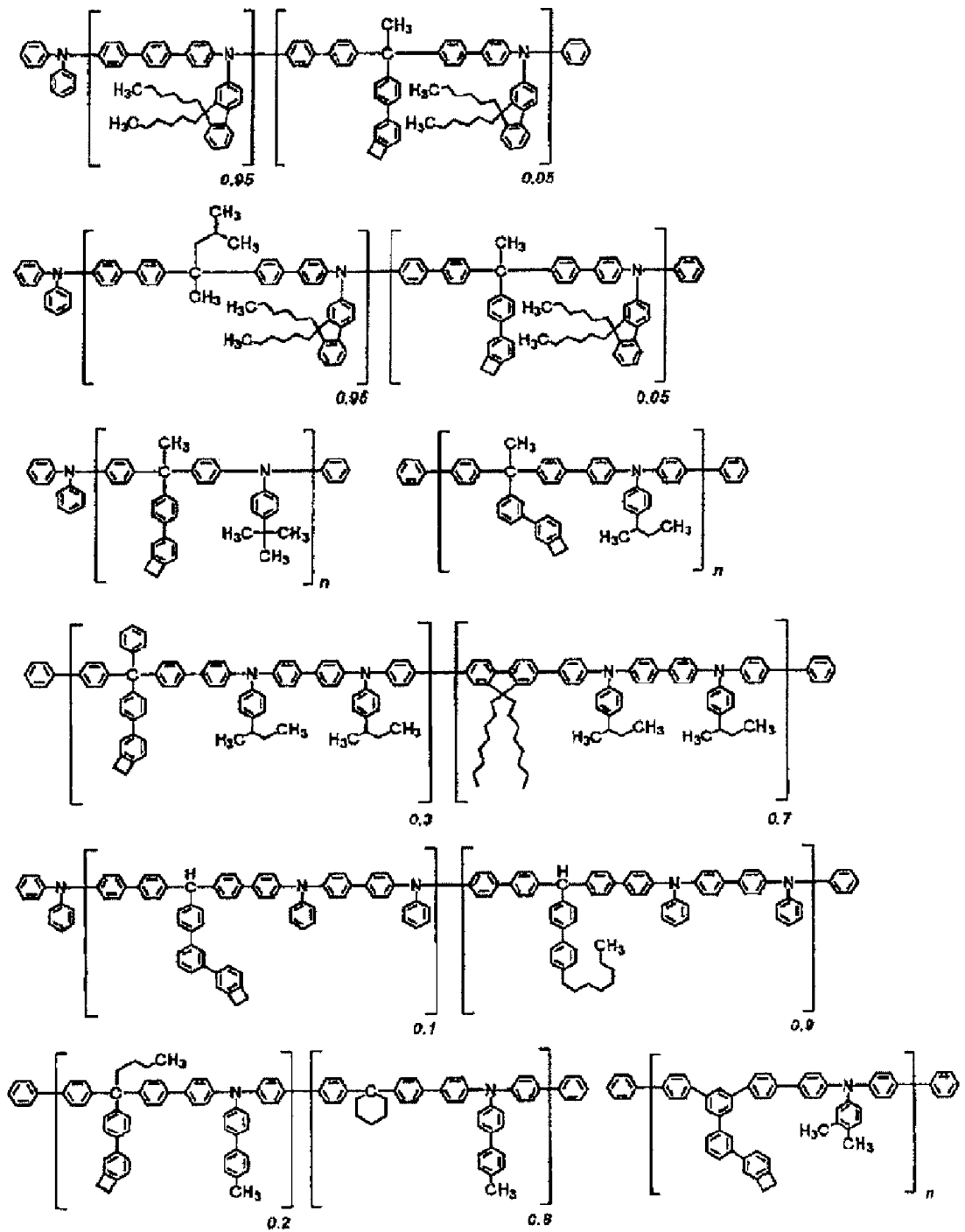
正孔輸送層は、有機光電変換素子において必須ではないが、光電変換層と第1電極との間に正孔輸送層を設けることにより、光電変換効率を高めたり、暗電流を低減したりすることができる。

[0115] 正孔輸送層には、公知の正孔輸送物質を用いることができる。

例えば、以下に例示するポリトリアールアミン化合物等の正孔輸送性高分子を用いることができる。この他、例えば、特開2019-173032号公報に記載の2,7-ビス(4-ブロモフェニル)-9,9-ジヘキシルフルオレン、2-アミノ-9,9-ジヘキシルフルオレン、4-(4-(1,1-ビス(4'-ブロモ-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)エチル)フェニル)-1,2-ジヒドロシクロブタ[a]ナフタレンから合成したポリトリアールアミン化合物、4,4'-ジブロモビフェニル、2-アミノ-9,9-ジヘキシルフルオレン、3-(1,2-ジヒドロキシシクロブタ[a]ナフタレン-4-イル)アニリンから合成したポリトリアールアミン化合物、4,4'-ジブロモビフェニル、4-(3,5-ジブロモフェニル)-1,2-ジヒドロシクロブタ[a]ナフタレン、2-アミノ-9,9-ジヘキシルフルオレンから合成したポリトリアールアミン化合物などを用いることができる。正孔輸送物質は、これらに限定されるものではない。

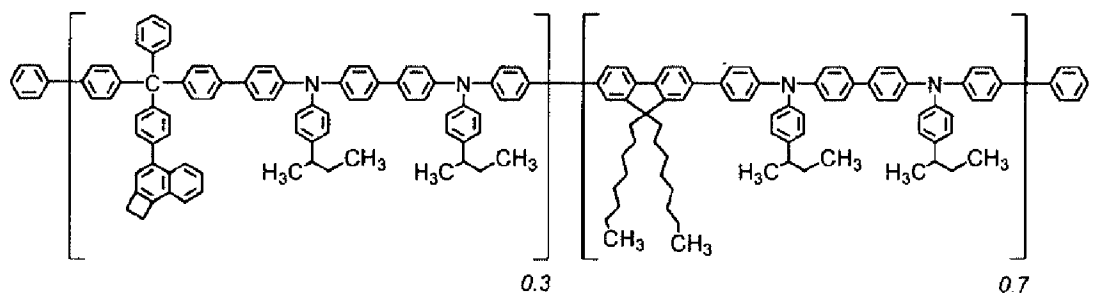
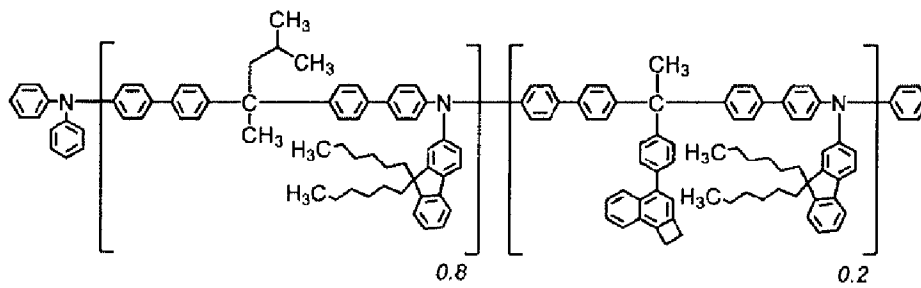
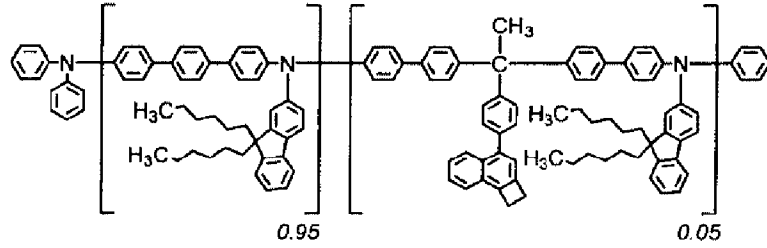
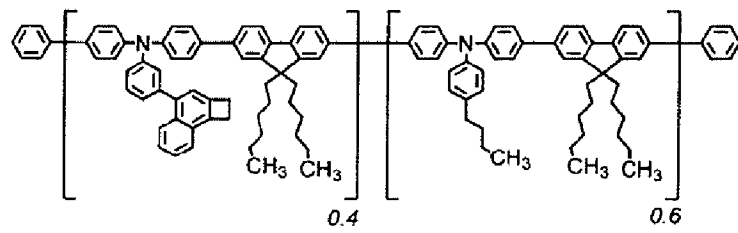
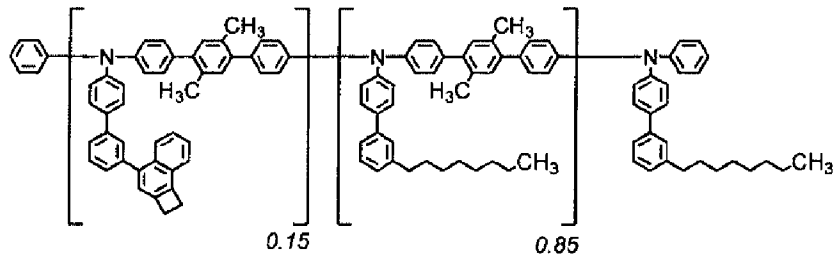
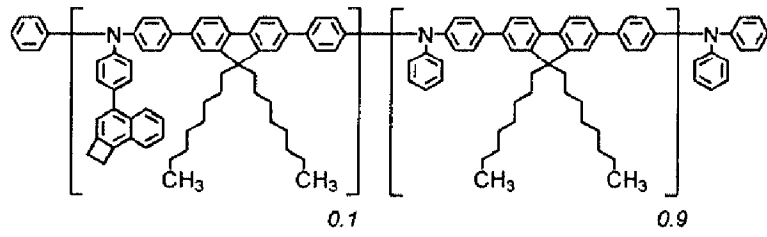
[0116]

[化10]

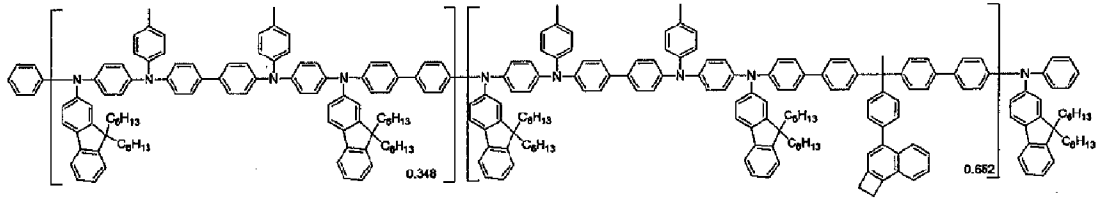


[0117]

[化11]



[0118] [化12]



[0119] 正孔輸送層の製造方法も特に限定されないが、好ましくは正孔輸送性高分子を用いて、湿式成膜法により形成される。

正孔輸送性高分子を用いた湿式成膜法による正孔輸送層の形成には、通常、正孔輸送性高分子と溶剤とを含む正孔輸送層形成用組成物が用いられる。

[0120] ここで用いる溶剤は、正孔輸送性高分子を溶解すればよく、通常、正孔輸送性高分子を常温で0.05質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上溶解する溶剤を用いる。溶剤の種類としては、特に制限されるものではないが、例えば、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、アミド系溶剤などが好ましい。

[0121] エーテル系溶剤としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート（PGMEA）等の脂肪族エーテル、及び1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2,3-ジメチルアニソール、2,4-ジメチルアニソール等の芳香族エーテル等が挙げられる。

[0122] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチル等の芳香族エステル等が挙げられる。

芳香族炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキシルベンゼン、3-イソプロピルビフェニル、1,2,3,4-テトラメチルベンゼン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、メチルナフタレン等が挙げられる。

アミド系溶剤としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。これらの他、ジメチルスルホキシド等も用いることができる。

[0123] 正孔輸送性高分子を含む正孔輸送層形成用組成物における正孔輸送性高分子の濃度は、任意であるが、膜厚の均一性の点では低いことが好ましく、正孔輸送層に欠陥が生じ難い点では高いことが好ましい。

正孔輸送層形成用組成物における正孔輸送性高分子の濃度は、具体的には、0.01質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましく、0.5質量%以上であることが更に好ましく、70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることが更に好ましい。

[0124] 正孔輸送層形成用組成物中の溶剤の濃度は、通常10質量%以上、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上である。

[0125] 正孔輸送層形成用組成物を用いて正孔輸送層を成膜する場合、正孔輸送層形成用組成物の塗布後に、形成された層は、通常加熱を行う。加熱の手法は特に限定されないが、加熱乾燥の場合の条件としては、通常100℃以上、好ましくは120℃以上、より好ましくは150℃以上で、通常400℃以下、好ましくは350℃以下、より好ましくは300℃以下である。

加熱時間としては、通常1分間以上、好ましくは24時間以下である。加熱手段としては特に限定されないが、形成された層を有する積層体をホットプレート上に載せたり、オープン内で加熱するなどの手段が用いられる。例えば、ホットプレート上で120℃以上で1分間以上加熱する等の条件で行うことができる。

[0126] 正孔輸送層の膜厚は、ブロッキング層として正孔輸送層を設けたことによる暗電流の低減効果を発現しやすい点では厚いことが好ましく、有機光電変換素子を利用したCMOSイメージセンサにおいて光の入射角を広くとり、有機光電変換素子を薄膜化しやすい点では薄いことが好ましい。正孔輸送層を設ける場合の膜厚は、50nm以上であることが好ましく、100nm以

上であることがより好ましく、400 nm以下であることが好ましく、350 nm以下であることがより好ましい。

[0127] 正孔輸送層のLUMOは、暗電流を効果的に低減しやすい点では、光電変換層のn型有機半導体のLUMOに対して浅いことが好ましく、具体的には、0.3 eV以上浅いことが好ましく、0.5 eV以上浅いことがより好ましく、1.0 eV以上浅いことがさらに好ましい。

正孔輸送層のHOMOは、光電変換層で発生した正孔を効率よく第1電極へ輸送しやすい点では、光電変換層のp型有機半導体のHOMOとの差が小さいことが好ましく、具体的には、該差が0.5 eV以内であることが好ましく、0.3 eV以内であることがより好ましい。

[0128] <電子輸送層>

電子輸送層は、有機光電変換素子において必須ではないが、光電変換層と第2電極との間に電子輸送層を設けることにより、光電変換効率を高めたり、暗電流を低減したりすることができる。

[0129] 電子輸送層は、光電変換層で生成した電子を効率よく第2電極に輸送することができる化合物を含有する。電子輸送層に含まれる電子輸送性化合物としては、光電変換層からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物を用いることが重要である。

このために、電子輸送層は、光電変換層のn型半導体とのLUMOの差が小さいことが好ましく、具体的には、該差が1.5 eV以下であることが好ましく、1.0 eVであることがより好ましい。一方で、電子輸送層を設けることによって暗電流を低減させる場合、電子輸送層は光電変換層のp型半導体に対して深いHOMOであることが好ましく、具体的には、0.3 eV以上深いことが好ましく、0.5 eV以上深いことがより好ましく、1.0 eV以上深いことがさらに好ましい。

[0130] 電子輸送層に用いる電子輸送性化合物としては、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号

公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-ヒドロキシフラボン金属錯体、5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン(米国特許第5645948号明細書)、キノキサリン化合物(特開平6-207169号公報)、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、フラーレン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。

[0131] 電子輸送層の形成材料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化セリウムなどの金属酸化物を用いることもできる。その場合、電子輸送層の製造方法としては、金属酸化物のナノ粒子を湿式成膜して乾燥して金属酸化物層とする方法や、金属酸化物の前駆体を湿式成膜して加熱変換する方法を用いることができる。

[0132] 電子輸送層の膜厚は、通常1nm以上、好ましくは5nm以上で、通常300nm以下、好ましくは100nm以下である。

[0133] 電子輸送層は、湿式成膜法或いは真空蒸着法により形成することができるが、通常、真空蒸着法により形成させる。

[0134] <その他の層>

本発明の有機光電変換素子は、本発明の効果を著しく損なわなければ、上述した電極や層など以外の層を備えていてもよい。

[0135] 例えば、本発明の有機光電変換素子は、外気などの外部環境の影響などを軽減するために、光電変換層部分、更には電極部分を含めて覆うように保護膜を備えていてもよい。

保護層は、例えば、スチレン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンポリビニルアルコール共重合体、等のポリマー膜；酸化珪素、窒化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化膜や窒化膜；あるいはこれらの積層膜

などにより構成することができる。

[0136] 前記の保護膜の形成方法に制限はない。例えば、保護膜をポリマー膜とする場合には、ポリマー溶液の塗布乾燥による形成方法、モノマーを塗布或いは蒸着して重合する形成方法などが挙げられる。また、ポリマー膜の形成に際しては、さらに架橋処理を行ったり、多層膜を形成したりすることも可能である。

保護膜を無機酸化膜や窒化膜等の無機物膜とする場合には、例えば、スパッタ法、蒸着法等の真空プロセスでの形成方法、ゾルゲル法に代表される溶液プロセスでの形成方法などにより形成することができる。

[0137] 光電変換層で発生した電荷を効率よく電極に捕集させるために、第1電極と正孔輸送層との間、あるいは電子輸送層と第2電極との間に電荷注入層を備えていてもよい。

[0138] 本発明の有機光電変換素子は、例えば、紫外線を透過させない光学フィルターを光の入射側に備えていてもよい。紫外線は、一般的に有機光電変換素子の劣化を促進することが多いため、この紫外線を遮断することにより、有機光電変換素子を長寿命化させることができる。

[0139] <有機光電変換素子の製造方法>

本発明の有機光電変換素子は、第1電極、光電変換層等の構成層、第2電極の順に各層や部材を積層することにより製造することができる。上述の一例の場合、通常、基板上に、第1電極、正孔輸送層、光電変換層、第2電極の順に前述の方法で積層することにより製造することができる。そして、これらの層間に、必要に応じて設けられる電子輸送層等を形成させる。

[0140] <有機光電変換素子の用途>

本発明の有機光電変換素子は、光センサーや撮像素子等に好適に用いることができる。

その場合の光センサー及び撮像素子の構成は、既知の構成を適用すればよい。

実施例

[0141] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。本発明の範囲は、以下の実施例により限定されるものではない。

[0142] [実施例 1]

<有機半導体インクの調製>

キシレン（シグマアルドリッチ社製）と 1, 2, 4-トリメチルベンゼン（関東化学社製）の混合溶媒（体積比 1 : 1）1 mL に、下記の p 型有機半導体 8 mg 及び n 型有機半導体 16 mg と、1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレン（シグマアルドリッチ社製、HOMO : -6.5 eV、LUMO : -2.7 eV）8 mg とを加えて有機半導体インク用溶液を調製した。

p 型有機半導体：前記式 (II) で表される p 型有機半導体（1-Material 社製、重量平均分子量 240000、LUMO : -3.5 eV）

n 型有機半導体：前記式 (I) において、

A = 炭素原子

X¹ ~ X⁴ = 塩素原子

R^{1a}、R^{1b} = 2-エチルヘキシル基 R² = 2-エチルヘキシル基

R³ = 2-エチルヘキシルオキシ基

R⁴、R⁵ = 水素原子

である非対称非フラレン系 n 型有機半導体（HOMO : -5.5 eV）

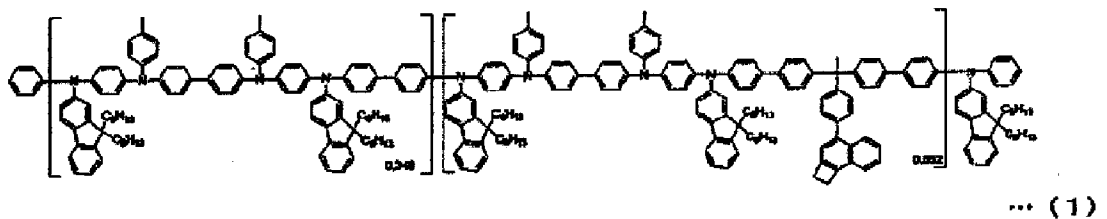
[0143] この有機半導体インク用溶液を 100℃ に設定したホットスターラーの上で 3 時間加熱攪拌し、次いで室温（25℃）で 3 時間静置した後に、5 μm のポリテトラフルオロエチレンフィルターにてろ過を行った。さらにこの有機半導体インク用溶液を一昼夜室温（25℃）で静置して有機半導体インクとした。

[0144] <光電変換層の製造>

ガラス基板上に電極としてインジウムスズ酸化物（ITO）の透明導電膜がパターン成膜された ITO 基板の表面を、紫外線オゾン洗浄機（NL-UV253、日本レーザー電子社製）を用いて 10 分間紫外線オゾン処理した後に、正孔輸送層を次のように形成した。

[0145] 下記式（１）に示すポリトリアリールアミン化合物（正孔輸送性高分子）
60 mg を 1 mL のアニソールに溶解させ、正孔輸送層形成用組成物を調製
した。この組成物を回転数 1000 rpm で 60 秒間、ITO 基板の電極面
にスピコートした後に、240℃で 30 分間加熱乾燥することにより、膜
厚 300 nm の正孔輸送層を形成した。

[0146] [化13]



[0147] 先に調製した有機半導体インクを用いて、正孔輸送層上に回転数 1000
rpm で 60 秒間スピコートした後に、120℃で 10 分間加熱乾燥する
ことにより、膜厚 180 nm の光電変換層を作製した。

[0148] [実施例 2]

1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンの量を 24 mg 用いたこと以
外は実施例 1 と同様にして、有機半導体インクを調製し、この有機半導体イ
ンクを用いて光電変換層を作製した。

[0149] [比較例 1]

1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンを用いなかったこと以外は実
施例 1 と同様にして、有機半導体インクを調製し、この有機半導体インクを
用いて光電変換層を作製した。

[0150] [比較例 2]

1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンの代わりにピレン（東京化成
工業社製）を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、有機半導体インクを
調製し、この有機半導体インクを用いて光電変換層を作製した。

[0151] [比較例 3]

1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンの代わりにピレン（東京化成
工業社製）を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、有機半導体インクを

調製し、この有機半導体インクを用いて光電変換層を作製した。

[0152] [比較例 4]

1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンの代わりにアントラセン（東京化成工業社製）を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、有機半導体インクを調製し、この有機半導体インクを用いて光電変換層を作製した。

[0153] [比較例 5]

1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンの代わりにアントラセン（東京化成工業社製）を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、有機半導体インクを調製し、この有機半導体インクを用いて光電変換層を作製した。

[0154] [比較例 6]

1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンの代わりにトリプチセン（東京化成工業社製）を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、有機半導体インクを調製し、この有機半導体インクを用いて光電変換層を作製した。

[0155] [比較例 7]

1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンの代わりにトリプチセン（東京化成工業社製）を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、有機半導体インクを調製し、この有機半導体インクを用いて光電変換層を作製した。

[0156] [比較例 8]

1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンの代わりに 9, 10-ジフェニルアントラセン（東京化成工業社製）を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、有機半導体インクを調製し、この有機半導体インクを用いて光電変換層を作製した。

[0157] [比較例 9]

1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンの代わりに 9, 10-ジフェニルアントラセン（東京化成工業社製）を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、有機半導体インクを調製し、この有機半導体インクを用いて光電変換層を作製した。

[0158] [比較例 10]

1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンの代わりに5, 6, 11, 12-テトラフェニルナフタセン（東京化成工業社製）を用いたこと以外は実施例1と同様にして、有機半導体インクを調製し、この有機半導体インクを用いて光電変換層を作製した。

[0159] [比較例11]

1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンの代わりに55, 6, 11, 12-テトラフェニルナフタセン（東京化成工業社製）を用いたこと以外は実施例2と同様にして、有機半導体インクを調製し、この有機半導体インクを用いて光電変換層を作製した。

[0160] [光電変換層の膜質の評価]

実施例1、2および比較例1～11で作製した光電変換層の膜質を、キーンズレーザーマイクロスコープVK-X200の光学顕微鏡機能を用いて、150倍の倍率で観察した。また、観察後に、窒素雰囲気下で、200℃で50分間の加熱を行った後、再び同様に観察した。

[0161] 加熱前後の膜質の観察結果を表1に示す。

また、各光学顕微鏡写真を図2～8に示す。

[0162]

[表1]

	相溶化剤	p型半導体 に対する 質量比	膜質	
			加熱前	加熱後
実施例1	1,2,3,4-テトラフェニルナフタレン	1.0	均一	均一
実施例2	1,2,3,4-テトラフェニルナフタレン	3.0	均一	均一
比較例1	なし	-	均一	1-5 μ m程度の斑点
比較例2	ピレン	1.0	均一	結晶が析出
比較例3	ピレン	3.0	結晶が析出	結晶が析出
比較例4	アントラセン	1.0	結晶が析出	結晶が析出
比較例5	アントラセン	3.0	結晶が析出	結晶が析出
比較例6	トリプチセン	1.0	結晶が析出	1-5 μ m程度の斑点
比較例7	トリプチセン	3.0	結晶が析出	1-5 μ m程度の斑点
比較例8	9,10-ジフェニルアントラセン	1.0	結晶が析出	結晶が析出
比較例9	9,10-ジフェニルアントラセン	3.0	結晶が析出	結晶が析出
比較例10	5,6,11,12-テトラフェニルナフタセン	1.0	均一	10 μ m程度の斑点
比較例11	5,6,11,12-テトラフェニルナフタセン	3.0	結晶が析出	結晶が析出

[0163] [考察]

実施例1と2を、比較例1～11と比較することにより、本発明の相溶化剤を用いることにより、均一で、時間経過や加熱によっても相分離が起こり難いp型有機半導体とn型有機半導体を含有する有機膜が得られることが裏付けられた。

具体的には、比較例1のように、p型有機半導体とn型有機半導体のみを混合した場合は、加熱後に1～5 μ m程度の斑点が確認された。これはp型有機半導体とn型有機半導体の相分離によるものと考えられる。

これに対し、実施例1、2では、このような相分離は認められず、1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンが相溶化剤として機能したことが示唆された。

[0164] 比較例2～7では、1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンに類似した共役系化合物を用いているが、これらの化合物は、加熱前後において結晶

の析出が確認された。ピレンとアントラセンは、多環芳香族炭化水素に類する化合物であるが、単純な2次元の平面構造を有するため、秩序性のある結晶を生じやすく、トリプチセンは、3つのベンゼン環骨格がそれぞれ同一平面上に存在せず、3次元構造を有するが、多環芳香族炭化水素部分骨格を有さないため、p型有機半導体及びn型有機半導体との相溶性が低かったと考えられる。

[0165] 比較例8～11は、1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンに類似した共役系化合物であって、置換基Rが互いに隣り合わない位置にある化合物である9, 10-ジフェニルアントラセンと5, 6, 11, 12-テトラフェニルナフタセンを用いた比較例である。これらの相溶剤は、置換基Rが互いに隣り合わない位置にあることから、1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンと比較して、膜中で2次元の平面構造を形成しやすく、すなわち、結晶が生じやすく、p型有機半導体及びn型有機半導体との相溶性が十分に得られなかったと考えられる。

[0166] 以上の結果から、本発明の相溶剤を用いることにより、これがp型有機半導体とn型有機半導体のそれぞれに対して溶解性を有し、また加熱や経時変化によって自己凝集や結晶生成を起こさないことにより、BHJ構造の相分離サイズ増大を抑制できていることと推定される。

[0167] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2022年2月18日付で出願された日本特許出願2022-023979に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0168] 10 有機光電変換素子
11 第1電極
12 正孔輸送層
13 光電変換層
14 電子輸送層

1 5 第 2 電極

2 0 有機光電膜

請求の範囲

- [請求項1] p型有機半導体、n型有機半導体、相溶化剤及び溶媒を含有する有機半導体インクであって、
- 該相溶化剤は、互いに隣り合う二つ以上の置換基Rを有する、芳香族炭化水素環の2～5縮合環Aを主骨格とし、
- 置換基Rのうち少なくとも一つは、芳香族炭化水素環の単環、又は該縮合環Aと縮合環数が同じ若しくは少ない芳香族炭化水素環の2～4縮合環である芳香族炭化水素環Bの1価の基であり、
- 該縮合環Aと該芳香族炭化水素環Bとが同一平面上に存在しない有機化合物であることを特徴とする有機半導体インク。
- [請求項2] p型有機半導体、n型有機半導体、相溶化剤及び溶媒を含有する有機半導体インクであって、
- 該相溶化剤は、互いに隣り合う二つ以上の置換基Rを有する、芳香族炭化水素環の2～5縮合環Aを主骨格とし、
- 置換基Rは、芳香族炭化水素環の単環、又は芳香族炭化水素環の2～4縮合環である芳香族炭化水素環B'の1価の基である有機半導体インク。
- [請求項3] 該置換基Rは、該縮合環Aと縮合環数が同じ若しくは少ない芳香族炭化水素環の2～4縮合環である芳香族炭化水素環Bの1価の基である、請求項2に記載の有機半導体インク。
- [請求項4] 前記Rが全て芳香族炭化水素環の1価の基である、請求項1～3のいずれかに記載の有機半導体インク。
- [請求項5] 前記Rが全てフェニル基である、請求項4に記載の有機半導体インク。
- [請求項6] 前記相溶化剤が1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレン及び1-メチル-3, 4-ジフェニルナフタレンから選ばれる、請求項5に記載の有機半導体インク。
- [請求項7] 前記p型有機半導体及びn型有機半導体が架橋基を有しない、請求

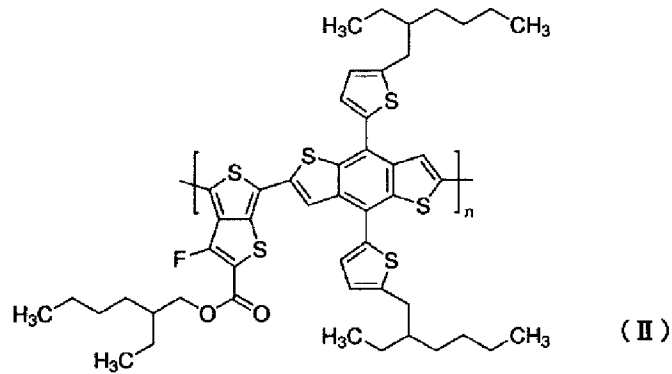
項 1 ～ 6 のいずれかに記載の有機半導体インク。

[請求項8] 前記 p 型有機半導体が高分子化合物である、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の有機半導体インク。

[請求項9] 前記 p 型有機半導体が重量平均分子量が 50000 以上 400000 以下の高分子化合物である、請求項 8 に記載の有機半導体インク。

[請求項10] 前記高分子化合物が下記式 (II) で表される高分子化合物である、請求項 8 又は 9 に記載の有機半導体インク。

[化1]

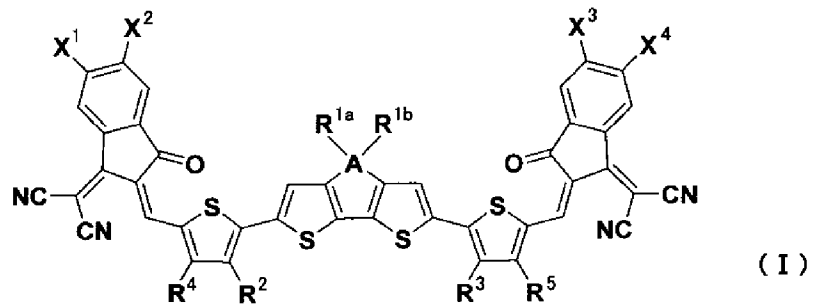


(式 (II) 中、n は正の数である。)

[請求項11] 前記 n 型有機半導体が非フラーレン型半導体である、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の有機半導体インク。

[請求項12] 前記非フラーレン型半導体が、下記式 (I) で表される化合物及び下記式 (I) で表される化合物の多量体の少なくとも何れかの化合物である、請求項 11 に記載の有機半導体インク。

[化2]



(式(1)中、Aは周期表第14族から選ばれる原子を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立して、水素原子又はハロゲン原子を表す。R^{1a}及びR^{1b}は、それぞれ独立して、鎖状のアルキル基を表す。R²～R⁵は、それぞれ独立して、鎖状のアルキル基、鎖状のアルコキシ基、鎖状のチオアルキル基、或いは水素原子を表す。)

[請求項13] 前記相溶化剤の前記p型有機半導体に対する含有量比(質量比)が0.1以上10.0以下である、請求項1～12のいずれかに記載の有機半導体インク。

[請求項14] 前記溶媒がキシレンである、請求項1～13のいずれかに記載の有機半導体インク。

[請求項15] p型有機半導体とn型有機半導体と有機化合物とを含む有機膜であって、

該有機化合物が、互いに隣り合う二つ以上の置換基Rを有する、芳香族炭化水素環の2～5縮合環Aを主骨格とし、

置換基Rのうち少なくとも一つは、芳香族炭化水素環の単環、又は該縮合環Aと縮合環数が同じ若しくは少ない芳香族炭化水素環の2～4縮合環である芳香族炭化水素環Bの1価の基であり、

該縮合環Aと該芳香族炭化水素環Bとが同一平面上に存在しない有機化合物であることを特徴とする有機膜。

[請求項16] p型有機半導体とn型有機半導体と有機化合物とを含有する有機膜であって、

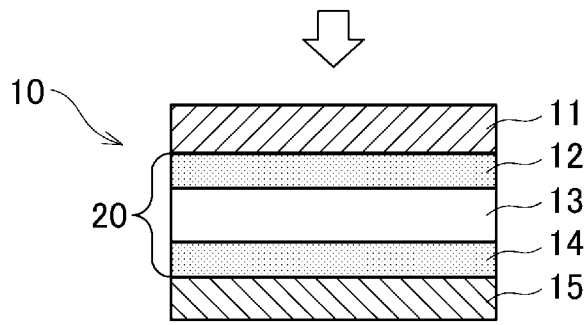
該有機化合物は、互いに隣り合う二つ以上の置換基Rを有する、芳香族炭化水素環の2～5縮合環Aを主骨格とし、

置換基Rは、芳香族炭化水素環の単環、又は芳香族炭化水素環の2～4縮合環である芳香族炭化水素環B'の1価の基である有機膜。

[請求項17] 該置換基Rは、該縮合環Aと縮合環数が同じ若しくは少ない芳香族炭化水素環の2～4縮合環である芳香族炭化水素環Bの1価の基である、請求項16に記載の有機膜。

- [請求項18] 請求項15～17のいずれかに記載の有機膜からなる光電変換層。
- [請求項19] 請求項1～14のいずれかに記載の有機半導体インクを塗布する工程を有する光電変換層の製造方法。
- [請求項20] 請求項15～17のいずれかに記載の有機膜からなる光電変換層を含む有機光電変換素子。

[図1]

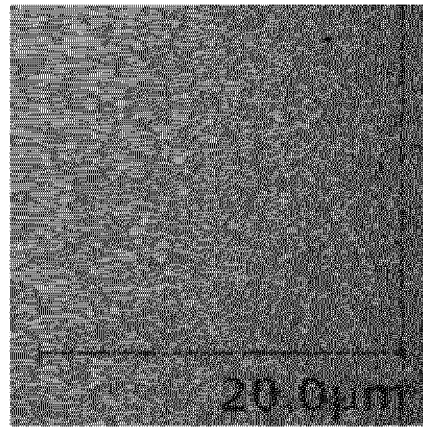
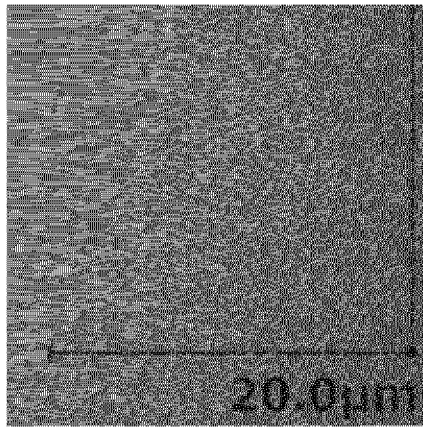


[図2]

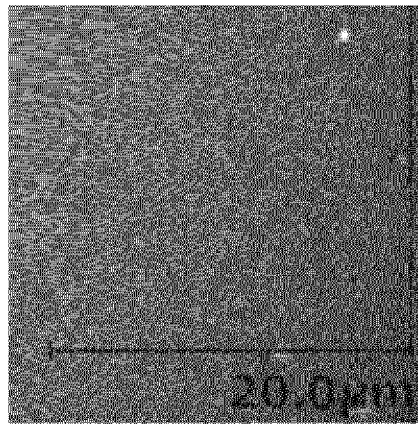
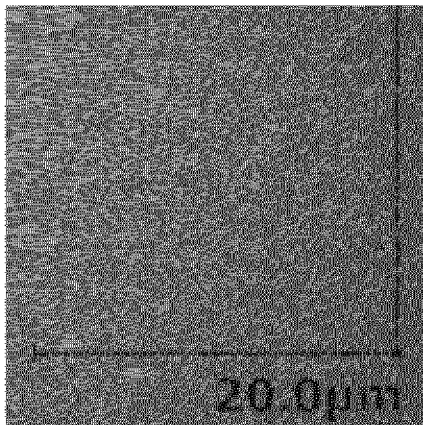
[実施例1]
1,2,3,4-テトラフェニル
ナフタレン(1倍量)

[実施例2]
1,2,3,4-テトラフェニル
ナフタレン(3倍量)

加熱前



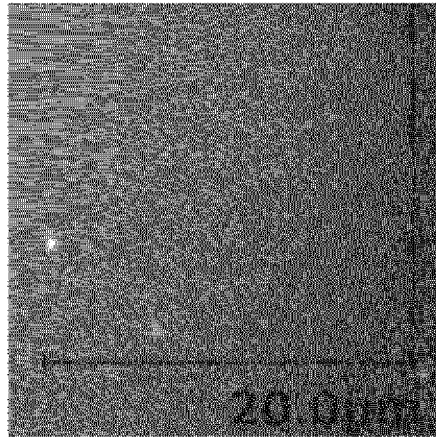
加熱後



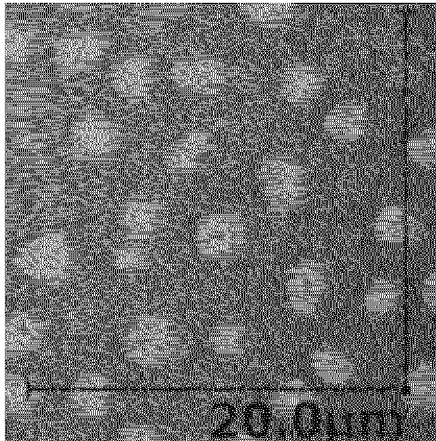
[図3]

[比較例1]
添加剤なし

加熱前



加熱後

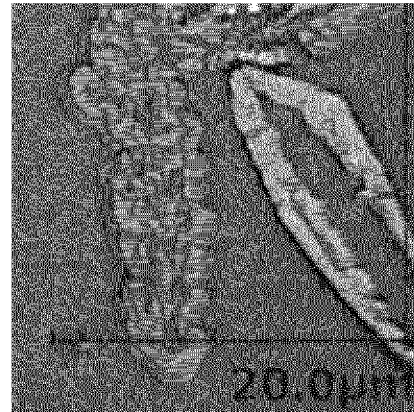
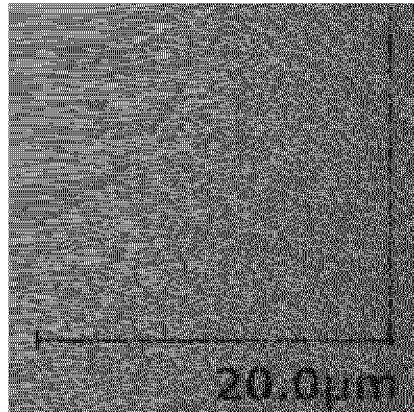


[図4]

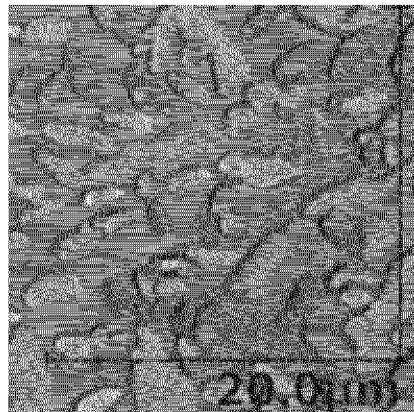
[比較例2]
ピレン
(1倍量)

[比較例3]
ピレン
(3倍量)

加熱前



加熱後

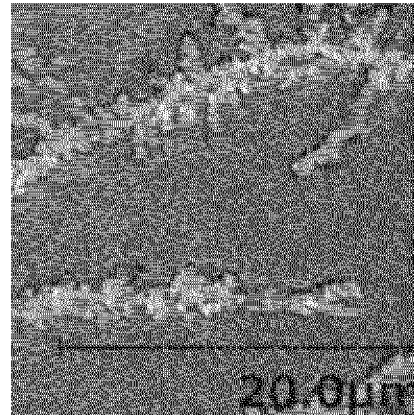
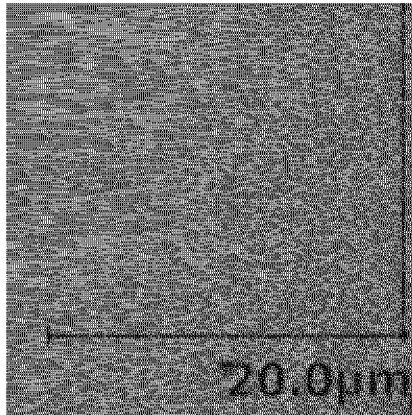


[図5]

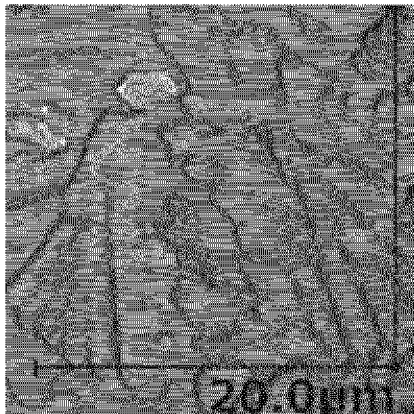
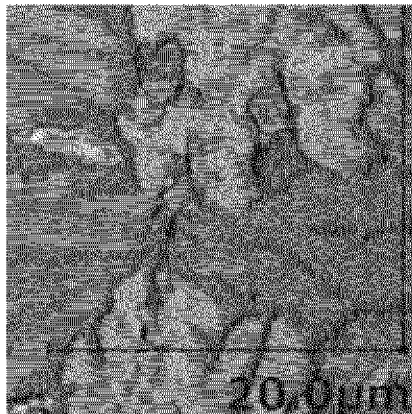
[比較例4]
アントラセン
(1倍量)

[比較例5]
アントラセン
(3倍量)

加熱前



加熱後

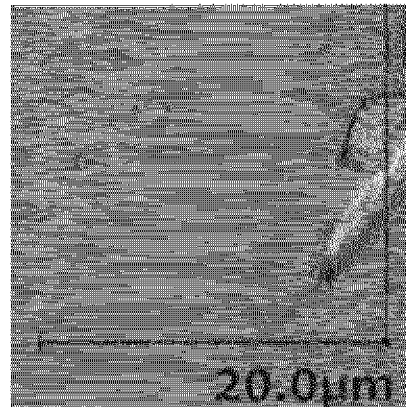
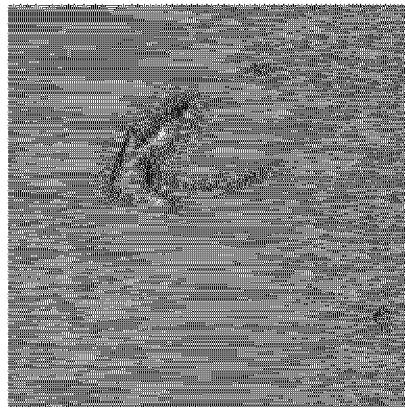


[図6]

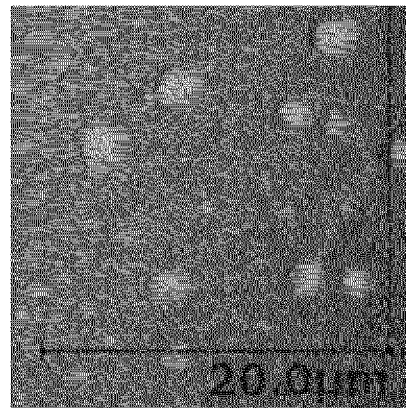
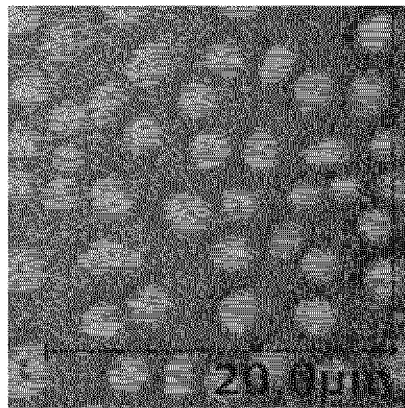
[比較例6]
トリプチセン
(1倍量)

[比較例7]
トリプチセン
(3倍量)

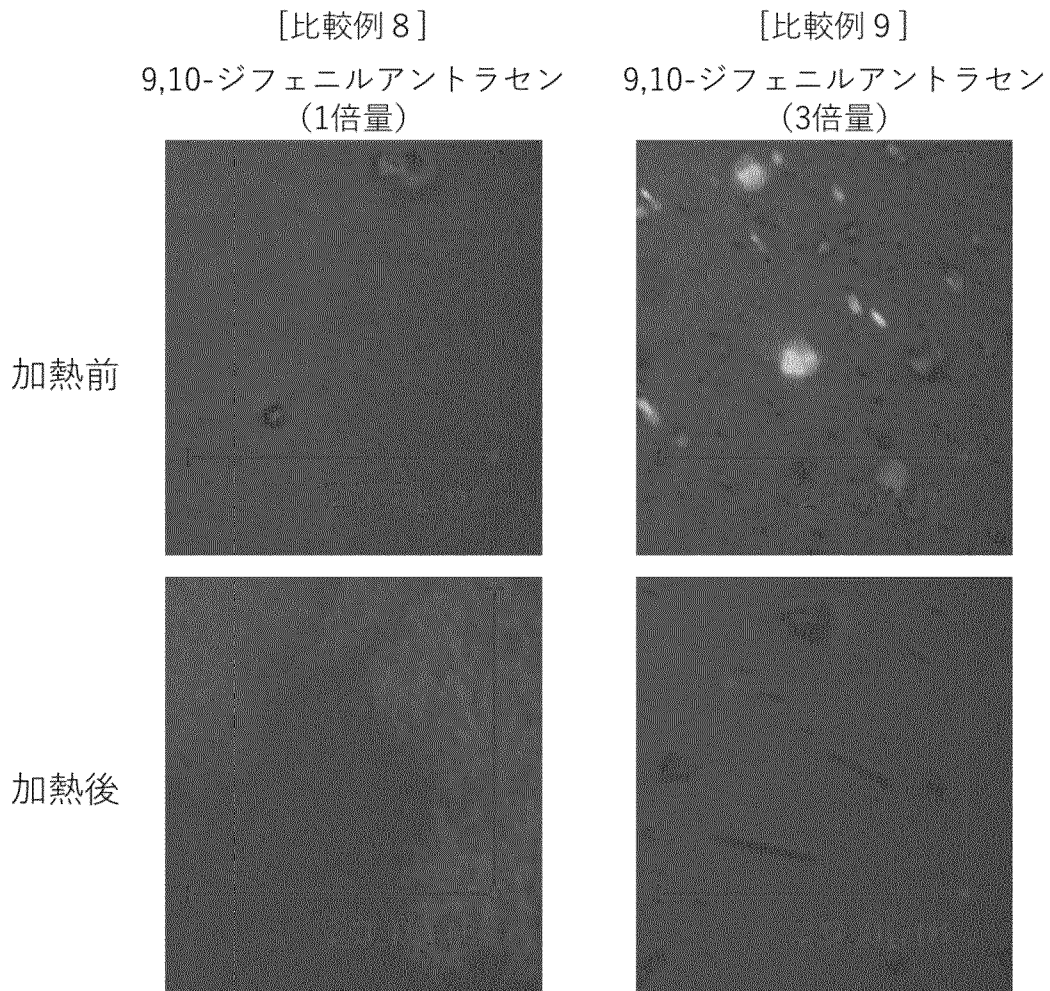
加熱前



加熱後



[図7]



[図8]

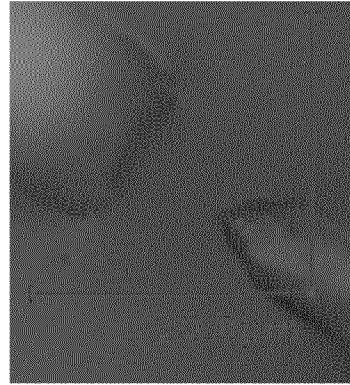
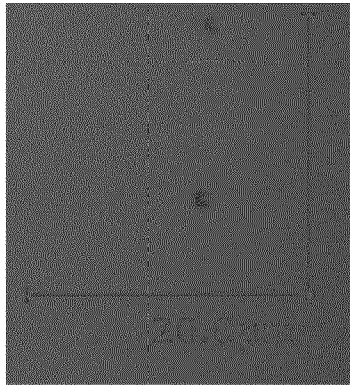
[比較例10]

5,6,11,12-テトラフェニルナフタセン
(1倍量)

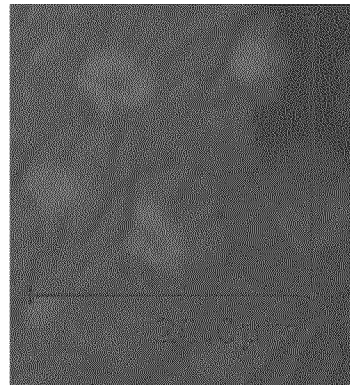
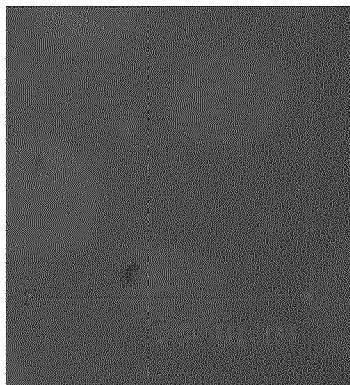
[比較例11]

5,6,11,12-テトラフェニルナフタセン
(3倍量)

加熱前



加熱後



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/005158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H10K 30/60</i> (2023.01)i; <i>C08L 65/00</i> (2006.01)i; <i>H10K 30/30</i> (2023.01)i; <i>H10K 85/60</i> (2023.01)i FI: H10K30/60; C08L65/00; H10K30/30; H10K85/60		
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) H10K10/00-99/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BONASERA, Aurelio et al., "Tackling Performance Challenges in Organic Photovoltaics: An Overview about Compatibilizers", <i>Molecules</i> , 2020, vol. 25, Article Number 2200, pp. 1-39, <DOI:10.3390/molecules25092200> in particular, fig. 9, table 2	1-20
A	JP 2014-513738 A (UNIVERSITE D'ORLEANS) 05 June 2014 (2014-06-05)	1-20
A	US 2015/0280143 A1 (THE ARIZONA BOARD OF REGENTS ON BEHALF OF THE UNIVERSITY OF ARIZONA) 01 October 2015 (2015-10-01)	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 27 April 2023		Date of mailing of the international search report 16 May 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/005158

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2014-513738 A	05 June 2014	US 2014/0083500 A1 WO 2012/150404 A1 FR 2974810 A1 CA 2834117 A1 KR 10-2014-0036210 A CN 103814059 A	
US 2015/0280143 A1	01 October 2015	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H10K 30/60(2023.01)i; C08L 65/00(2006.01)i; H10K 30/30(2023.01)i; H10K 85/60(2023.01)i FI: H10K30/60; C08L65/00; H10K30/30; H10K85/60</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H10K10/00-99/00</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<p>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/JST7580 (JDreamII)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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	BONASERA, Aurelio et al., "Tackling Performance Challenges in Organic Photovoltaics: An Overview about Compatibilizers", <i>Molecules</i> , 2020, Vol.25, Article Number 2200, pp.1-39, <DOI:10.3390/molecules25092200> 特に、図9、表2	1-20								
A	JP 2014-513738 A (ユニヴェルシテ ドウ ボルドー アン) 05.06.2014 (2014-06-05)	1-20								
A	US 2015/0280143 A1 (THE ARIZONA BOARD OF REGENTS ON BEHALF OF THE UNIVERSITY OF ARIZONA) 01.10.2015 (2015-10-01)	1-20								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 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抵触するものではなく、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</p>										
国際調査を完了した日	27.04.2023	国際調査報告の発送日 16.05.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 佐竹 政彦 2K 2911 電話番号 03-3581-1101 内線 3255									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/005158

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-513738 A	05.06.2014	US 2014/0083500 A1 WO 2012/150404 A1 FR 2974810 A1 CA 2834117 A1 KR 10-2014-0036210 A CN 103814059 A	
US 2015/0280143 A1	01.10.2015	(ファミリーなし)	