

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-129420

(P2012-129420A)

(43) 公開日 平成24年7月5日(2012.7.5)

(51) Int.Cl.
H01L 51/42 (2006.01)F1
H01L 31/04D
テーマコード (参考)
5F151

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2010-280984 (P2010-280984)
(22) 出願日 平成22年12月16日 (2010.12.16)(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝4丁目14番1号
(74) 代理人 100076428
弁理士 大塚 康德
(74) 代理人 100112508
弁理士 高柳 司郎
(74) 代理人 100115071
弁理士 大塚 康弘
(74) 代理人 100116894
弁理士 木村 秀二
(72) 発明者 武井 出
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
ー内
Fターム(参考) 5F151 AA11 DA20

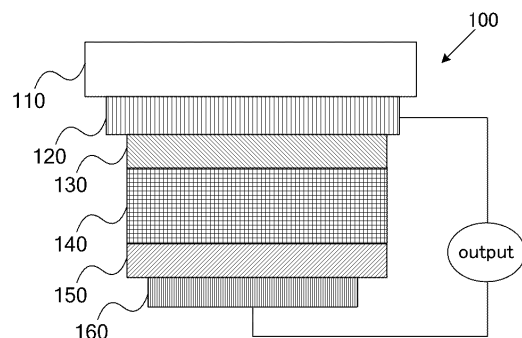
(54) 【発明の名称】 光電変換素子及び太陽電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 短絡電流 (J_{sc}) が増大し、高い光電変換効率 (PCE) が得られ、かつリーク電流の発生を抑制した光電変換素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも一対の電極120、160と活性層140とを有する光電変換素子100であって、out-of-plane測定法による活性層の薄膜X線回折スペクトルにおいて、格子面[10-1]に対応する回折ピークと格子面[101]に対応する回折ピークとが存在し、格子面[10-1]に対応する回折ピークに対する格子面[101]に対応する回折ピークの相対強度が40%以上である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一対の電極と活性層とを有する光電変換素子であって、

o u t - o f - p l a n e 測定法による前記活性層の薄膜 X 線回折スペクトルにおいて、格子面 [1 0 - 1] に対応する回折ピークと格子面 [1 0 1] に対応する回折ピークとが存在し、格子面 [1 0 - 1] に対応する回折ピークに対する格子面 [1 0 1] に対応する回折ピークの相対強度が 4 0 % 以上であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 2】

o u t - o f - p l a n e 測定法による前記活性層の薄膜 X 線回折スペクトルにおいて、さらに格子面 [0 0 2] に対応する回折ピークが存在し、格子面 [1 0 - 1] に対応する回折ピークに対する格子面 [0 0 2] に対応する回折ピークの相対強度が 3 0 % 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の光電変換素子。

10

【請求項 3】

o u t - o f - p l a n e 測定法による前記活性層の薄膜 X 線回折スペクトルにおいて、さらに格子面 [2 0 0] に対応する回折ピークが存在し、格子面 [1 0 - 1] に対応する回折ピークに対する格子面 [2 0 0] に対応する回折ピークの相対強度が 5 0 % 以上であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 4】

o u t - o f - p l a n e 測定法による前記活性層の薄膜 X 線回折スペクトルにおいて、さらに格子面 [2 0 2] に対応する回折ピークが存在し、格子面 [1 0 - 1] に対応する回折ピークに対する格子面 [2 0 2] に対応する回折ピークの相対強度が 1 5 % 以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の光電変換素子。

20

【請求項 5】

o u t - o f - p l a n e 測定法による前記活性層の薄膜 X 線回折スペクトルにおいて、さらに格子面 [0 0 4] に対応する回折ピークが存在し、格子面 [1 0 - 1] に対応する回折ピークに対する格子面 [0 0 4] に対応する回折ピークの相対強度が 2 0 % 以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の光電変換素子。

【請求項 6】

前記活性層がポルフィリン化合物を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の光電変換素子。

30

【請求項 7】

少なくとも一対の電極と活性層とを有する光電変換素子であって、

前記活性層がポルフィリン化合物を含有し、

前記活性層の紫外可視透過スペクトルにおいて、吸収極大波長が 6 7 0 ~ 7 0 0 n m の範囲内にあるピークの半値幅が 4 0 n m 以上であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 8】

前記活性層が、

半導体材料前駆体を塗布する工程と、

前記半導体材料前駆体を半導体材料化合物へと変換する工程と、

を含む方法によって形成されることを特徴とする、請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項に記載の光電変換素子。

40

【請求項 9】

少なくとも一対の電極と活性層とを有する光電変換素子であって、

前記活性層は、

第 1 の半導体材料を含む第 1 の層と、前記第 1 の半導体層に隣接しかつ前記第 1 の半導体材料及び第 2 の材料を含む第 2 の層と、を形成する工程と、

前記第 1 の層に含まれる前記第 1 の半導体材料と、前記第 2 の層に含まれる前記第 1 の半導体材料とを、同時に結晶化する工程と、

を含む方法によって形成されることを特徴とする、光電変換素子。

【請求項 10】

50

少なくとも一対の電極と活性層とを有する光電変換素子であって、
前記活性層は、

第1の半導体材料を含む第1の層と、前記第1の半導体層に隣接しかつ第2の半導体材料を含む第2の層と、を形成する工程の後に、

前記第1の層に含まれる前記第1の半導体材料を結晶化する工程、あるいは、前記第1の層に含まれる前記第1の半導体材料と前記第2の層に含まれる前記第2の半導体材料とを同時に結晶化する工程、を行うことによって形成されることを特徴とする、光電変換素子。

【請求項11】

請求項1乃至10の何れか1項に記載の光電変換素子を備える太陽電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電変換素子及び太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

有機薄膜太陽電池としては、高分子塗布系半導体層または低分子蒸着系半導体層を使用するものが知られており、近年、テトラベンゾポルフィリン等の塗布変換系半導体層を使用する有機薄膜太陽電池が提案されている（特許文献1）。高分子塗布系半導体層としては、p型半導体として可溶性の共役高分子であるポリヘキシルチオフェン（P3HT）等が、n型半導体としてPCBM等のフラーレンの溶解度を高めた誘導体が用いられることが多く、p型とn型の分子が共存しているバルクヘテロ層のみで構成されているものが大半である。低分子蒸着系半導体層としては、p型半導体としてフタロシアニン類、ペンタセン、又はオリゴチオフェンが、n型半導体としてC₆₀が用いられることが多く、p-n接合界面にp型半導体とn型半導体とが共存するi層を導入したp-i-n積層構造で構成されているものもある。塗布変換系薄膜太陽電池は低分子蒸着系のものと同様の積層構造で構成されており、p型半導体としてテトラベンゾポルフィリン等、n型半導体としてフラーレン誘導体等が用いられている（特許文献1）。

20

【0003】

非特許文献1には、p型半導体としてテトラベンゾポルフィリン、n型半導体としてフラーレン誘導体が用いられた有機薄膜太陽電池において、p-n界面に特徴的なカラム／キャニオン型構造を有するi層を導入したp-i-n構造を作製することにより、5%を超える光電変換効率が得られることが記載されている。しかしながら、これらの光電変換素子は、変換効率（PCE：Power Conversion Efficiency）が依然として低く、実用化に向けて変換効率の向上検討が鋭意なされている状況である。変換効率向上のためには、開放電圧（Voc：Open-Circuit Voltage）や短絡電流（Jsc：Short-Circuit Current）を上げる必要がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0004】

【特許文献1】国際公開第2007/126102号

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Y. Matsuo et al., J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 16048-16050.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本願発明者の検討によれば、p型半導体材料化合物として例えばテトラベンゾポルフィ

50

リンを用いた光電変換素子では、光電変換素子の短絡電流 (J_{sc}) が 10 mA/cm^2 未満と不十分であり、このことが光電変換効率 (PCE) 向上の妨げとなることが判明した。また、電極又は正孔取り出し層上に p 型半導体層を形成する際に、p 型半導体材料化合物の結晶形状が不均一となり、電極又は正孔取り出し層表面の被膜が十分に被膜されず、その為にリーク電流が発生する光電変換素子が散見されるということが判明した。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本願発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、半導体材料化合物の結晶配向性および結晶形状を制御することにより、光吸収波長領域が広がり、光吸収効率が向上することから、短絡電流 (J_{sc}) が増大し、高い光電変換効率 (PCE) が得られ、かつリーク電流の発生を再現性よく抑制した光電変換素子が得られる事を見出し、本発明を達成するに至った。

【0008】

即ち、本発明の要旨は以下のとおりである。

〔1〕 少なくとも一対の電極と活性層とを有する光電変換素子であって、

out-of-plane 測定法による前記活性層の薄膜 X 線回折スペクトルにおいて、格子面 [10-1] に対応する回折ピークと格子面 [101] に対応する回折ピークとが存在し、格子面 [10-1] に対応する回折ピークに対する格子面 [101] に対応する回折ピークの相対強度が 40% 以上であることを特徴とする光電変換素子。

〔2〕 out-of-plane 測定法による前記活性層の薄膜 X 線回折スペクトルにおいて、さらに格子面 [002] に対応する回折ピークが存在し、格子面 [10-1] に対応する回折ピークに対する格子面 [002] に対応する回折ピークの相対強度が 30% 以上であることを特徴とする、〔1〕に記載の光電変換素子。

〔3〕 out-of-plane 測定法による前記活性層の薄膜 X 線回折スペクトルにおいて、さらに格子面 [200] に対応する回折ピークが存在し、格子面 [10-1] に対応する回折ピークに対する格子面 [200] に対応する回折ピークの相対強度が 50% 以上であることを特徴とする、〔1〕又は〔2〕に記載の光電変換素子。

〔4〕 out-of-plane 測定法による前記活性層の薄膜 X 線回折スペクトルにおいて、さらに格子面 [202] に対応する回折ピークが存在し、格子面 [10-1] に対応する回折ピークに対する格子面 [202] に対応する回折ピークの相対強度が 15% 以上であることを特徴とする、〔1〕から〔3〕の何れかに記載の光電変換素子。

〔5〕 out-of-plane 測定法による前記活性層の薄膜 X 線回折スペクトルにおいて、さらに格子面 [004] に対応する回折ピークが存在し、格子面 [10-1] に対応する回折ピークに対する格子面 [004] に対応する回折ピークの相対強度が 20% 以上であることを特徴とする、〔1〕から〔4〕の何れかに記載の光電変換素子。

〔6〕 前記活性層がポルフィリン化合物を含有することを特徴とする〔1〕から〔5〕の何れかに記載の光電変換素子。

〔7〕 少なくとも一対の電極と活性層とを有する光電変換素子であって、

前記活性層がポルフィリン化合物を含有し、

前記活性層の紫外可視透過スペクトルにおいて、吸収極大波長が $670 \sim 700 \text{ nm}$ の範囲内にあるピークの半値幅が 40 nm 以上であることを特徴とする光電変換素子。

〔8〕 前記活性層が、

半導体材料前駆体を塗布する工程と、

前記半導体材料前駆体を半導体材料化合物へと変換する工程と、

を含む方法によって形成されることを特徴とする、〔1〕から〔7〕の何れかに記載の光電変換素子。

〔9〕 少なくとも一対の電極と活性層とを有する光電変換素子であって、

前記活性層は、

第 1 の半導体材料を含む第 1 の層と、前記第 1 の半導体層に隣接しかつ前記第 1 の半導体材料及び第 2 の材料を含む第 2 の層と、を形成する工程と、

前記第 1 の層に含まれる前記第 1 の半導体材料と、前記第 2 の層に含まれる前記第 1 の半導体材料とを、同時に結晶化する工程と、

を含む方法によって形成されることを特徴とする、光電変換素子。

〔10〕 少なくとも一対の電極と活性層とを有する光電変換素子であって、
前記活性層は、

第 1 の半導体材料を含む第 1 の層と、前記第 1 の半導体層に隣接しかつ第 2 の半導体材料を含む第 2 の層と、を形成する工程の後に、

前記第 1 の層に含まれる前記第 1 の半導体材料を結晶化する工程、あるいは、前記第 1 の層に含まれる前記第 1 の半導体材料と前記第 2 の層に含まれる前記第 2 の半導体材料とを同時に結晶化する工程、を行うことによって形成されることを特徴とする、光電変換素子。

10

〔11〕 〔1〕から〔10〕の何れかに記載の光電変換素子を備える太陽電池。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、半導体材料化合物の結晶配向性および結晶形状を制御することにより、光吸収波長領域が広がり、光吸収効率が向上することから、短絡電流（Jsc）が増大し、高い光電変換効率（PCE）が得られ、かつリーク電流の発生を抑制した光電変換素子を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0010】

20

【図1】本発明の一実施形態に係る光電変換素子を示す図。

【図2】本発明の一実施形態に係る光電変換素子の活性層の透過光スペクトルを示す図。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に、本発明の実施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、本発明の実施形態の一例（代表例）であり、本発明のその要旨を超えない限り、これらの内容に特定はされない。

【0012】

〔1 本発明に係る光電変換素子〕

本発明に係る光電変換素子は、1 対の電極間に少なくとも活性層とバッファ層とを含む。以下で、本発明に係る光電変換素子の一実施例を説明する。図 1 に、本発明に係る一実施例である光電変換素子 100 を示す。図 1 は一般的な有機薄膜太陽電池に用いられる光電変換素子を表すが、本発明に係る光電変換素子は図 1 の構造に限られるわけではない。図 1 の光電変換素子 100 は、電極 120、160 と、電極間に配置された活性層 140 とを有する。さらに本実施形態に係る光電変換素子は、図 1 に示されるように、基板 110 と、バッファ層 130、150 とを有してもよい。図 1 においては、電極 120 は正孔の捕集に適した電極（アノード）であり、電極 160 は電子の捕集に適した電極（カソード）である。もちろん、本発明に係る他の実施形態において、アノード 120 とカソード 160 とが逆であってもよく、この場合バッファ層 130 とバッファ層 150 とが逆であってもよい。以下、これらの各部について説明する。

30

40

【0013】

〔2 活性層 140〕

本実施例に係る光電変換素子 100 において、活性層 140 は p 型半導体材料と n 型半導体材料とを含む。また、活性層 140 は結晶性半導体材料化合物を含むことが好ましい。この結晶性半導体材料化合物は、p 型半導体材料化合物と n 型半導体材料化合物との少なくとも一方であり、好ましくは p 型半導体材料化合物である。光電変換素子においては、光が活性層に吸収され、p 型半導体と n 型半導体との界面で電気が発生し、発生した電気が電極から取り出される。

【0014】

各電極と p 型半導体材料化合物及び n 型半導体材料化合物の接触面積は、大きい程好ま

50

しい。特に p 型半導体と電極の接触面積が大きい場合は、リーク電流を減少できるので好ましい。p 型半導体と電極との間にバッファ層を含んでいる場合は、p 型半導体とバッファ層の接触面積が大きい方が好ましい。

【0015】

活性層 140 の層構成は任意であるが、例えば、p 型半導体層と n 型半導体層とが積層された薄膜積層型が好ましい。中でも、p 型半導体層と n 型半導体層とを有し、さらに p 型半導体層と n 型半導体層との間に、p 型半導体材料と n 型半導体材料とが混合されている混合層 (i 層) を有することが好ましい。混合層を有することにより、光電流を発生する部分を増やすことができる。

【0016】

10

また、混合層中にはナノ構造を有することがさらに好ましい。例えば、混合層中に、n 型半導体材料で構成される部分と、p 型半導体材料で構成される部分とが存在し、それぞれの部分の平均的な大きさ (例えば長径) が $1\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ であることが好ましい。混合層中にナノ構造を有することにより、混合層で発生する電子とホールとを輸送するためのルートが供給され、光電流が増大することが期待される。このようなナノ構造を形成する方法については後述する。

【0017】

(薄膜 X 線回折)

本実施例に係る活性層 140 は、out-of-plane 測定法による薄膜 X 線回折スペクトルにおける回折パターンにおいて、格子面 $[10-1]$ に対応する回折ピーク (以下ピーク A) と、格子面 $[101]$ に対応する回折ピーク (以下ピーク B) とを有する。さらに、ピーク A に対する面間隔ピーク B の相対強度が 40% 以上であり、好ましくは 70% 以上であり、より好ましくは 100% 以上であり、一方、通常 500% 以下であり、好ましくは 400% 以下であり、より好ましくは 300% 以下である。ピーク A に対するピーク B の相対強度が 40% 以上であることで、半導体材料化合物の結晶配向が一方向に強く偏ることなく分布していることが示唆され、好ましい。

20

【0018】

また、本実施例に係る活性層 140 は、out-of-plane 測定法による薄膜 X 線回折スペクトルにおける回折パターンにおいて、格子面 $[002]$ に対応する回折ピーク (以下ピーク C)、格子面 $[200]$ に対応する回折ピーク (以下ピーク D)、格子面 $[202]$ に対応する回折ピーク (以下ピーク E)、及び格子面 $[004]$ に対応する回折ピーク (以下ピーク F) の少なくとも 1 つ以上を有していることが好ましい。

30

【0019】

S. Aramaki, J. Mizuguchi Acta Cryst. 2003, E 59, o1556-o1558. に記載の結晶格子定数によれば、後に示す実施例 1 において用いられる p 型半導体材料であるテトラベンゾボルフィリン (BP) の結晶について、それぞれの格子面に対応する回折ピークは以下の通りである。すなわち、面間隔 $d (\lambda / 2 \sin \theta)$ が $10.1\text{ \AA}$ である回折ピークは、格子面 $[10-1]$ に対応する。同様に、面間隔 $d (\lambda / 2 \sin \theta)$ が $8.5\text{ \AA}$ である回折ピークは、格子面 $[101]$ に対応する。また、面間隔 $d (\lambda / 2 \sin \theta)$ が $7.3\text{ \AA}$ である回折ピークは、格子面 $[002]$ に対応する。また、面間隔 $d (\lambda / 2 \sin \theta)$ が $6.0\text{ \AA}$ である回折ピークは、格子面 $[200]$ に対応する。また、面間隔 $d (\lambda / 2 \sin \theta)$ が $4.3\text{ \AA}$ である回折ピークは、格子面 $[202]$ に対応する。さらに、また、面間隔 $d (\lambda / 2 \sin \theta)$ が $3.7\text{ \AA}$ である回折ピークは、格子面 $[200]$ に対応する。

40

【0020】

ピーク A に対するピーク C の相対強度が 30% 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 50% 以上であり、より好ましくは 80% 以上である。一方、400% 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 300% 以下であり、より好ましくは 200% 以下である。

【0021】

50

ピークAに対するピークDの相対強度が50%以上であることが好ましく、さらに好ましくは70%以上であり、より好ましくは90%以上である。一方、400%以下であることが好ましく、さらに好ましくは300%以下であり、より好ましくは200%以下である。

【0022】

ピークAに対するピークEの相対強度が15%以上であることが好ましく、さらに好ましくは20%以上であり、より好ましくは25%以上である。一方、200%以下であることが好ましく、さらに好ましくは150%以下であり、より好ましくは100%以下である。

【0023】

ピークAに対するピークFの相対強度が15%以上であることが好ましく、さらに好ましくは20%以上であり、より好ましくは25%以上である。一方、200%以下であることが好ましく、さらに好ましくは150%以下であり、より好ましくは100%以下である。

【0024】

これらのピーク（ピークA、B、C、D、E、およびF）の強度が強いということは、サンプル（基板）面に対してb軸が平行である、半導体材料化合物の結晶が多いことを意味する。一方、これらのピーク（ピークA、B、C、D、E、およびF）が存在し、ピークAに対して上述の相対強度をそれぞれ有することは、半導体材料化合物の結晶配向が、ある一方向に強く偏ることなく均一に分布していることが示され、好ましい。このような活性層はより広範囲な波長の光を捕集し、光電変換効率が向上することが期待される。また、これらのピーク（ピークA、B、C、D、E、およびF）の強度が強いということは、半導体材料化合物の結晶形状が均一であることを示唆する。この場合、電極120、160又はバッファ層130、150が活性層140によって均一、且つむらなく十分に被膜されるため、リーク電流の発生が抑制されることが期待され、好ましい。

【0025】

本実施例に係る活性層140は、in-plane測定法による薄膜X線回折スペクトルにおける回折パターンにおいて、少なくともピークA及びピークDを有することが好ましい。この場合、ピークAに対するピークDの相対強度が140%以上であることが好ましく、さらに好ましくは150%以上であり、より好ましくは160%以上である。一方、500%以下であることが好ましく、さらに好ましくは400%以下であり、より好ましくは300%以下である。ピークAに対するピークDの相対強度が140%以上であることで、半導体材料化合物の結晶配向が一方向に強く偏ることなく分布していることが示唆され、好ましい。

【0026】

また、本実施例に係る活性層140は、薄膜X線回折スペクトルにおけるin-planeにおける回折パターンにおいて、ピークBとピークCとの少なくとも一方を有してもよい。ピークAに対するピークBの相対強度が30%以上であることが好ましく、さらに好ましくは40%以上であり、より好ましくは50%以上である。一方、150%以下であることが好ましく、さらに好ましくは140%以下であり、より好ましくは130%以下である。

【0027】

ピークAに対するピークDの相対強度が130%以上であることが好ましく、さらに好ましくは140%以上であり、より好ましくは150%以上である。一方、500%以下であることが好ましく、さらに好ましくは400%以下であり、より好ましくは300%以下である。

【0028】

これらのピーク（ピークA、B、C、およびD）の強度が強いということは、サンプル（基板）面に対してb軸が平行である、半導体材料化合物の結晶が多いことを意味する。一方、これらのピーク（ピークA、B、C、およびD）が存在し、ピークAに対して上述

10

20

30

40

50

の相対強度をそれぞれ有することは、半導体材料化合物の結晶配向が、ある一方向に強く偏ることなく分布していることが示され、好ましい。このような活性層はより広範囲な波長の光を捕集し、光電変換効率が向上することが期待される。

【0029】

out-of-plane X線回折法とin-plane X線回折法との間でピークパターンに差がある場合には、サンプル表面に対して低角度で（すなわち水平に近い方向に）配向する結晶と、高角度で（すなわち垂直に近い方向に）配向する結晶との間で、成長度合いに差があることを意味する。例えばout-of-plane測定法によるX線回折スペクトルにおいてピーク強度が強く、in-plane測定法によるX線回折スペクトルにおいて同ピークが弱い場合、低角度配向の結晶成長が高角度配向と比較して弱いことが示唆される。

10

【0030】

本実施例においては、out-of-plane X線回折法におけるピークBのピークAに対する相対強度が、in-plane X線回折法におけるピークBのピークAに対する相対強度よりも強いことが好ましい。この場合、結晶成長方向であるb軸（ π - π スタッキング）方向への結晶成長が悪いものと考えられる。このことは、結晶成長方向が単一ではないことを示唆する。このような相対強度の差が存在する活性層には、多彩な配向を有する結晶が存在するものと考えられる。したがって、このような活性層はより広範囲な波長の光を捕集し、光電変換効率が向上することが期待される。

【0031】

薄膜X線回折スペクトルについてのin-plane測定法、及びout-of-plane測定法には特に限定はなく、公知の方法に従って測定することができる。本明細書においては、例として、リガク製のX線回折装置（Rigaku ATX-G：XRD装置とも言う）を用い、下記の測定条件によって測定を行うものとする。

20

X線源：放射光（Spring-8 BL46XU）

X線波長：1.0 Å、1.1809 Å

スキャン軸：out-of-plane 2θ

in-plane 2θ χ

測定モード：Continuous

読取幅：0.05°

30

走査速度：5 deg/min (out-of-plane)

10 deg/min (in-plane)

測定温度：室温

【0032】

得られたピークについて、X線波長 λ を $2\sin\theta$ で除することにより、面間隔 d [Å] ($=\lambda/2\sin\theta$) が得られる。面間隔 d に対応する格子面がどの面に対応するのかは、半導体材料化合物の結晶格子定数を用いて決定することができる。

【0033】

（光吸収）

活性層の光吸収は、吸収スペクトル又は透過光スペクトルによって測定することができる。例えば、紫外-可視領域（UV-Vis）における薄膜の吸収スペクトル、あるいは透過光スペクトルを測定すればよい。また、赤外領域における薄膜の吸収スペクトル、あるいは透過光スペクトルを測定してもよい。

40

【0034】

活性層の吸収スペクトルは、以下の条件を満たすことが好ましい。特に活性層に含まれる半導体材料化合物がポルフィリン系化合物である場合に、以下の条件を満たすことが好ましい。すなわち、活性層の吸収スペクトルにおいて、吸収極大波長（ λ_{max} ）が670～700 nmの範囲内にあるピーク（以下、Q帯のピークと称する）の半値幅は、40 nm以上であることが好ましく、さらに好ましくは50 nm以上である。また、Q帯のピークの半値幅は、200 nm以下であることが好ましく、さらに好ましくは150 nm以

50

下である。Q帯のピークの半値幅がこのような範囲にあることは、より幅広い波長の光を効率よく吸収することができ、光電変換素子がより効率よく光電変換を行うことができる点で好ましい。活性層の透過光スペクトルもまた、吸収スペクトルと同様の条件を満たすことが好ましい。

【0035】

本明細書において、吸収スペクトル（あるいは透過光スペクトル）の半値幅とは次のように決定されるものとする。即ち、所定の波長領域において、吸収スペクトル（あるいは透過光スペクトル）のもっとも小さい（大きい）点を通るベースラインを引く。このベースラインからピークの頂点までの高さをピーク強度とし、ピーク強度の半分の強度を与える波長間の幅を半値幅とする。所定の波長領域とは、例えば、400nmと800nmの間であってもよい。

【0036】

[2.1 活性層140の形成方法]

本実施例に係る光電変換素子において、活性層140は、p型半導体層とn型半導体層とが積層された薄膜積層型であることが好ましい。特に活性層140は、p型半導体材料を含むp型半導体層と、混合層（p型半導体材料とn型半導体材料とを含む層）と、n型半導体材料を含むn型半導体層とが積層された構造（以下、p-i-n構造と呼ぶ）を有することが好ましい。p型半導体材料及びn型半導体材料の例については後述する。

【0037】

活性層140を形成する際には、1つの層に含まれる半導体材料化合物と、他の層に含まれる半導体材料化合物とを、同時に結晶化させることが好ましい。例えば、p-i-n構造の活性層140を形成する際には、半導体層に含まれる半導体材料化合物と、混合層に含まれる半導体材料化合物とを、同時に結晶化させることが好ましい。また、p型半導体層とn型半導体層とが接合している構造（以下、pn構造と呼ぶ）の活性層140を形成する際には、p型半導体層に含まれるp型半導体材料化合物と、n型半導体層に含まれるn型半導体材料化合物とを、同時に結晶化させても構わない。また、p型半導体層とn型半導体層とが接合している構造（以下、pn構造と呼ぶ）の活性層140を形成する際には、p型半導体層に含まれるp型半導体材料化合物を、n型半導体層を形成してから、結晶化させても構わない。

【0038】

以下では例として、p型半導体層に含まれるp型半導体材料化合物と、混合層に含まれるp型半導体材料化合物とを、同時に結晶化させる場合について説明する。しかしながら、n型半導体層に含まれるn型半導体材料化合物と、混合層に含まれるn型半導体材料化合物とを、同時に結晶化させる場合についても同様であり、本発明の範囲に含まれる。また、p型半導体層に含まれるp型半導体材料化合物と、n型半導体層に含まれるn型半導体材料化合物とを、同時に結晶化させる場合についても同様であり、本発明の範囲に含まれる。

【0039】

p型半導体層に含まれるp型半導体材料化合物を結晶化させた後に、混合層を積層し、混合層に含まれるp型半導体材料化合物を結晶化させる場合、p型半導体層中の結晶の影響により、混合層中に形成されるp型半導体材料化合物の結晶配向が揃ってしまう（エピタキシャル成長）可能性がある。一方でp型半導体層に含まれるp型半導体材料化合物と、混合層に含まれるp型半導体材料化合物とを、同時に結晶化させる場合、混合層中には多彩な配向を有するp型半導体材料化合物の結晶が生じることが期待される。したがって、このように形成された活性層はより広範囲な波長の光を捕集し、光電変換効率が向上することが期待される。すなわち、活性層の吸収スペクトルにおいて、Q帯のピークの半値幅がより大きくなることが期待される。

【0040】

また、半導体材料化合物の結晶配向がある一方向に強く偏らないことにより、薄膜X線回折スペクトルにおいて、ピーク強度が上述の基準を満たすことが期待される。さらに、

10

20

30

40

50

このように形成された混合層中には、多彩な結晶配向を有し、かつ均一な結晶形状の半導体材料化合物が含まれることが期待される。この場合、電極120、160又はバッファ層130、150が活性層140によって十分に被膜され、リーク電流の発生が抑制されることが期待される。

【0041】

以下では、p型半導体層を積層した後に混合層を積層する場合について説明する。しかしながら、混合層を積層した後にp型半導体層を積層する場合についても同様であり、本発明の範囲に含まれる。本実施例においては、p型半導体層を積層した後は、p型半導体層に含まれるp型半導体材料化合物が結晶化しないようにする。例えば、p型半導体層を積層した後に、加熱を行わないか、又は加熱を短時間とすることにより、化合物の結晶化を進めないようにすることができる。加熱を行う場合、温度は150℃～250℃の範囲にあることが好ましく、170℃～200℃の範囲にあることがさらに好ましい。また、加熱時間は5分以下であることが好ましく、さらに好ましくは3分以下、特に好ましくは1分以下である。この範囲で加熱を行うことにより、化合物の結晶化を抑えることができ、光電変換効率が向上することが期待される。

10

【0042】

p型半導体層においてp型半導体材料化合物が結晶化しているか否かは、例えば、薄膜X線回折スペクトル測定又は吸収スペクトル測定によって判定することができる。例えば、薄膜X線回折スペクトル（特にout-of-plane X線回折法により得られるスペクトル）において、ピークがシャープではない場合に、結晶化が進行していないと判断することができる。例えば、横軸を $\sin \theta / \lambda$ に、縦軸を強度としたスペクトルにおいて、最大の強度を有するピークの半値幅が $1.0 \times 10^8 [\text{m}^{-1}]$ よりも大きい場合に、ピークはシャープではないと判定してもよい。また、特に半導体材料化合物が後述するベンゾポルフィリン（BP）を含むポルフィリン系化合物である場合、吸収スペクトルの強度が0～1となるように規格化した時に、上述のQ帯のピーク強度が0.3未満である場合に、p型半導体材料化合物は結晶化していないと判定してもよい。

20

【0043】

そして、混合層を積層した後に、十分な加熱を行うことにより、p型半導体材料化合物の結晶化を進めることが好ましい。例えば、加熱を行うことによって、p型半導体材料化合物の結晶化を進めることができる。加熱を行う場合、温度は150℃～250℃の範囲にあることが好ましく、170℃～200℃の範囲にあることがさらに好ましい。また、加熱時間は5分以上であることが好ましく、さらに好ましくは10分以上、特に好ましくは15分以上である。また、加熱時間は180分以下であることが好ましく、さらに好ましくは120分以下、特に好ましくは90分以下である。この範囲で加熱を行うことにより、活性層の劣化を防ぎながら、十分な結晶化を行うことができるため、光電変換素子の変換効率が向上することが期待される。

30

【0044】

p型半導体材料化合物が十分に結晶化しているか否かは、例えば、薄膜X線回折スペクトル測定又は吸収スペクトル測定によって判定することができる。すなわち、薄膜X線回折スペクトル又は吸収スペクトルが変化しなくなるまで、例えば加熱を行うことにより、結晶化を進めればよい。上述のように、薄膜X線回折スペクトルのピークがシャープであるか否か、又はQ帯のピーク強度に従って、p型半導体材料化合物が十分に結晶化しているか否かを判定してもよい。

40

【0045】

本実施例においては混合層上にさらにn型半導体層を積層することにより、活性層140を完成させる。この場合、上述のp型半導体材料化合物の結晶化は、n型半導体層の積層前に行ってもよいし、n型半導体層の積層後に行ってもよい。このようにして得られた活性層140は、薄膜X線回折スペクトルが、上述したような条件を満たすことが好ましい。

【0046】

50

p型半導体層、n型半導体層、及び混合層の成膜方法としては、様々な方法を用いることができる。例えば、蒸着法を用いて成膜してもよいし、ダイコート法、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、スプレーコート法、インクジェット法などのような塗布法を用いて成膜してもよい。塗布法を用いる場合、溶媒としては、例えば有機溶媒を用いることができ、環境負荷の面からは非ハロゲン系溶媒を用いることが特に好ましい。例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキシルベンゼンなどを用いることができる。

【0047】

さらには、半導体材料前駆体を用いることも可能である。半導体材料前駆体については、後に詳しく説明する。例えば、半導体材料前駆体の溶液を調製し、調製した溶液を塗布した後に、半導体材料前駆体を半導体材料化合物へと変換することにより、半導体材料化合物を含む半導体層を形成することができる。変換によって得られる半導体材料化合物は、p型半導体材料化合物であっても、n型半導体材料化合物であってもよい。

【0048】

p型半導体層に含まれるp型半導体材料化合物と、混合層に含まれるp型半導体材料化合物とを、同時に結晶化させる場合について、上で説明した。この場合にも、半導体材料前駆体を用いて、p型半導体層及び混合層を成膜することができる。しかしながら、半導体材料前駆体を加熱することによりp型半導体材料化合物を含むp型半導体層を成膜する場合、所定時間以上の加熱を行うと、p型半導体材料化合物が結晶化してしまう可能性がある。

【0049】

すなわちこの場合、半導体材料前駆体を半導体材料化合物へと変換する際の温度は、150℃以上250度であることが好ましく、170℃以上200℃以下であることがさらに好ましい。また、加熱時間は5秒以上5分以下であることが好ましく、10秒以上2分以下であることがさらに好ましく、20秒以上1分以下であることが特に好ましい。この範囲に温度及び加熱時間を設定することにより、p型半導体材料化合物の結晶化を抑えながら、半導体材料前駆体から半導体材料化合物への変換を十分に行うことができる。

【0050】

また、前述のように、活性層はナノ構造を有することが好ましい。このようなナノ構造は、例えば、n型半導体材料化合物とp型半導体材料化合物とを同時に蒸着することによって得られうる。また、例えば、n型半導体材料化合物とp型半導体材料化合物とを含む溶液を塗布することにより、このようなナノ構造を有する混合層を形成することができる。

【0051】

ナノ構造を形成するための別の方法として、p型半導体材料化合物とダミー化合物とを含む層を形成した後に、ダミー化合物をn型半導体材料化合物で置換してもよい。例えば、p型半導体材料化合物とダミー化合物とを含む層の上に、n型半導体材料化合物を含む溶液を塗布することにより、ダミー化合物をn型半導体材料化合物で置換することができる。また、溶媒を塗布することによってダミー化合物を除去してから、n型半導体材料化合物を含む溶液を塗布することにより、ダミー化合物をn型半導体材料化合物で置換してもよい。

【0052】

反対に、n型半導体材料化合物とダミー化合物とを含む層を形成した後に、ダミー化合物をp型半導体材料化合物で置換してもよい。このように、ダミー化合物を用いて混合層のナノ構造を制御する場合、半導体材料化合物を選択する際に混合層のナノ構造を考慮しなくてもよい。このため、光電流の増大と開放端電圧の向上とをそれぞれ独立に達成することができる。

【0053】

ダミー化合物としては例えば、アダマンタン、p-ターフェニル、カリックス[4]アレンテトラ-*n*-プロピルエーテル、フタロシアニン誘導体、フラーレン誘導体、などを用いることができる。

【0054】

具体的には、以下のようにして活性層140を形成することができる。まず、p型半導体層を、電極120上またはバッファ層130上に形成する。ここでは、p型半導体材料前駆体を塗布し、加熱することにより、p型半導体材料前駆体をp型半導体材料化合物に変換する。通常p型半導体材料化合物はをp型半導体材料前駆体よりも溶解性が低いため、変換によって、次の溶液を塗布した際にp型半導体層から化合物が溶け出すことを防ぐことができる。この際、上述のように、p型半導体材料化合物の結晶化が進行しないように変換を行う。p型半導体層の膜厚に制限はないが、均一な膜を得る観点からは10nm以上であることが好ましく、20nm以上であることがさらに好ましい。また、内部抵抗を小さくする観点からは1000nm以下が好ましく、200nm以下がさらに好ましい。

10

【0055】

次に、p型半導体材料化合物とダミー化合物とを含む層（混合層）を形成する。具体的には、p型半導体材料前駆体とダミー化合物とを含む溶液を調製し、p型半導体層上に塗布する。そして、上述のように加熱を行うことにより、混合層中のp型半導体材料前駆体をp型半導体材料化合物に変換するとともに、p型半導体層中のp型半導体材料化合物と混合層中のp型半導体材料化合物とを同時に結晶化させる。混合層の膜厚に制限はないが、均一な膜を得る観点からは10nm以上であることが好ましく、20nm以上であることがさらに好ましい。また、内部抵抗を小さくする観点からは1000nm以下が好ましく、200nm以下がさらに好ましい。

20

【0056】

さらに、混合層上にn型半導体材料化合物を含む溶液を塗布することにより、混合層中のダミー化合物をn型半導体材料化合物で置換するとともに、混合層上にn型半導体層を成膜する。n型半導体材料化合物を含む溶液としては、混合層中のダミー化合物を溶解することが可能であり、かつ混合層中のp型半導体材料化合物を出来る限り溶解しないものが用いられる。具体的には、n型半導体材料化合物を含む溶液に対するダミー化合物の溶解度が0.1重量%以上であり、p型半導体材料化合物の溶解度が0.1重量%未満であることが好ましい。n型半導体層の膜厚に制限はないが、均一な膜を得る観点からは10nm以上であることが好ましく、20nm以上であることがさらに好ましい。また、内部抵抗を小さくする観点からは1000nm以下が好ましく、200nm以下がさらに好ましい。このようにして、活性層140は形成されうる。

30

【0057】

[2.1 p型半導体材料]

本実施例に係るp型半導体材料は、好ましくは、低分子有機半導体材料化合物である。該低分子有機化合物の分子量は、上限、下限ともに特に制限されないが、通常5000以下、好ましくは2000以下であり、一方、通常100以上、好ましくは200以上である。

【0058】

また、低分子有機半導体材料化合物は結晶性を有することが好ましい。理由としては、結晶性を有するp型半導体材料化合物は分子間相互作用が強く、活性層においてp型半導体とn型半導体の混合物層界面で生成した正孔（ホール）を効率よく正極へ輸送できることが期待されるためである。

40

【0059】

本発明における結晶性とは、分子間相互作用等によって配向の揃った3次元周期配列をとる性質のことを指す。結晶性の測定方法としては、X線回折法（XRD）、あるいは電界効果移動度測定等が挙げられる。特に電界効果移動度測定において、正孔移動度が $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ 以上である結晶性化合物が好ましく、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ 以上である結晶性化合物がさらに好ましい。

【0060】

本実施例に係る低分子有機半導体材料化合物は、以上の性質を有することが好ましいが

50

、特段の制限はない。本実施例に係る低分子有機半導体材料化合物の例として具体的には、ナフタセン、ペンタセン、ピレン等の縮合芳香族炭化水素； α -セキシチオフェン等のチオフェン環を4個以上含むオリゴチオフェン類；チオフェン環、ベンゼン環、フルオレン環、ナフタレン環、アントラセン環、チアゾール環、チアジアゾール環、及びベンゾチアゾール環のうち少なくとも1つを合計4個以上連結したもの；フタロシアニン化合物及びその金属錯体並びにテトラベンゾポルフィリン等のポルフィリン化合物及びその金属錯体等の大環状化合物などが挙げられる。好ましくは、フタロシアニン化合物及びその金属錯体、もしくはテトラベンゾポルフィリン等のポルフィリン化合物及びその金属錯体である。

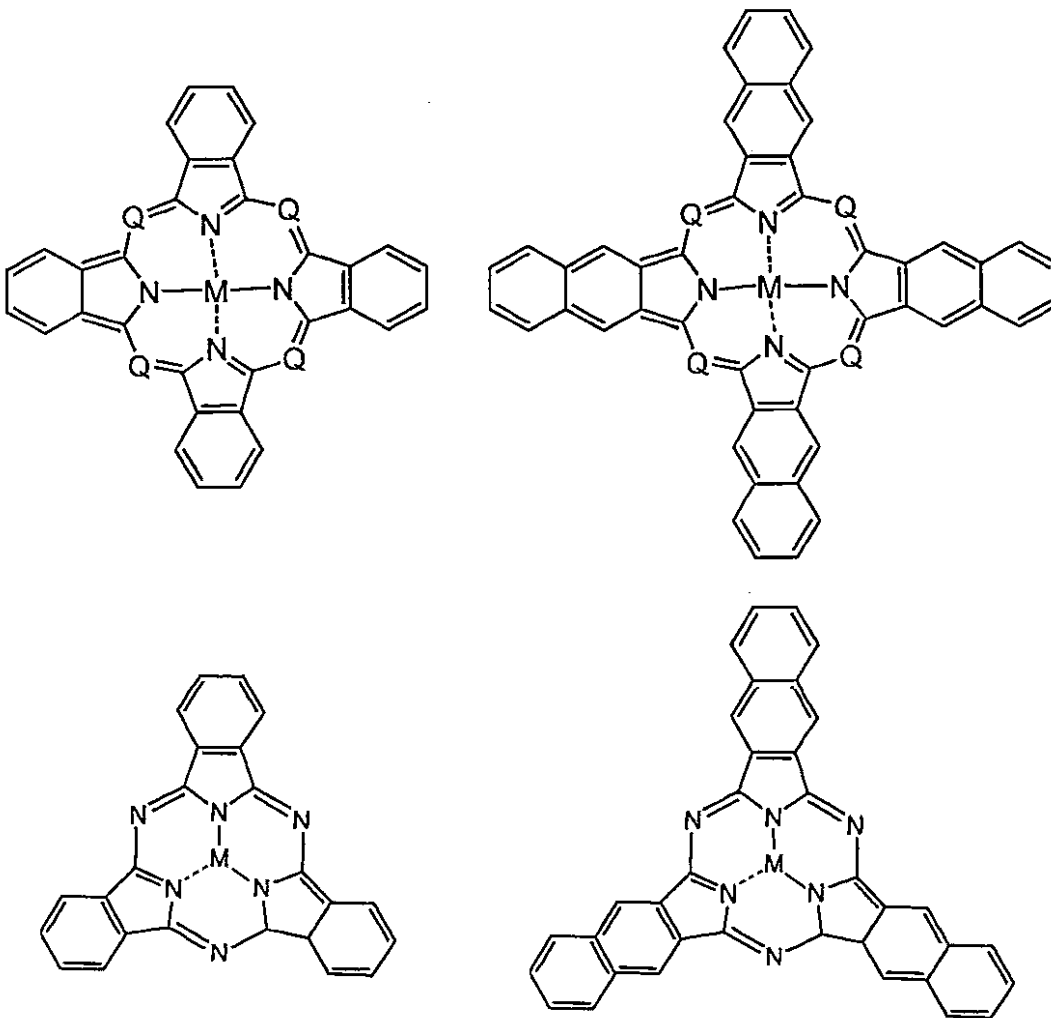
【0061】

10

p型半導体材料として用いられるポルフィリン化合物及びその金属錯体（下図においてQがCH）、フタロシアニン化合物及びその金属錯体（下図においてQがN）としては、例えば、以下のような構造の化合物が挙げられる。

【0062】

【化1-1】



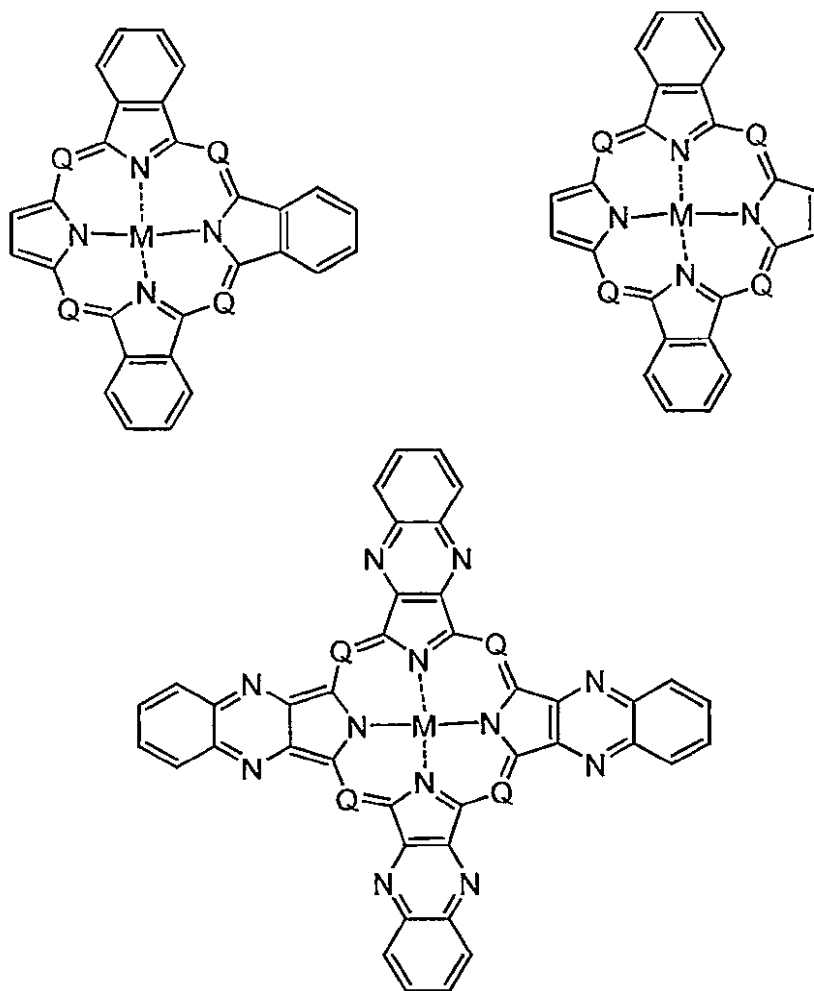
20

30

40

【0063】

【化 1 - 2】



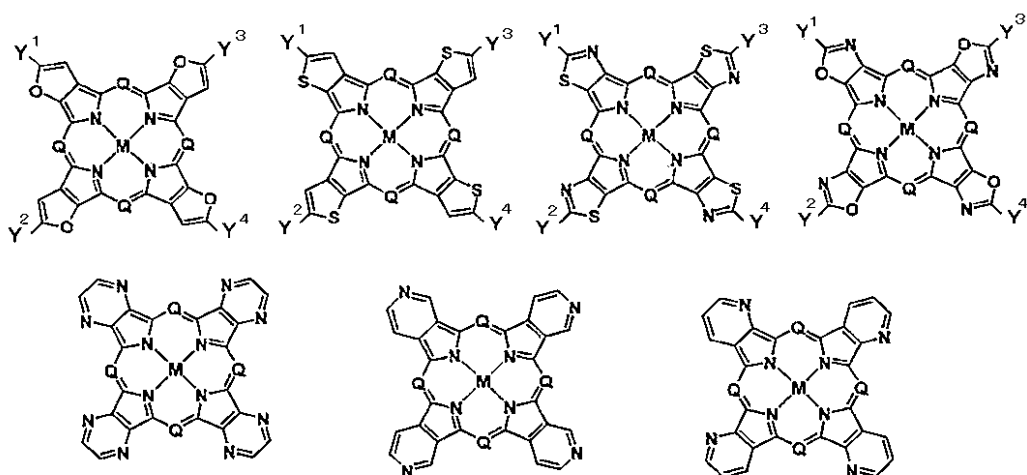
10

20

【 0 0 6 4】

30

【化 1 - 3】



40

【 0 0 6 5】

ここで、Mは金属あるいは2個の水素原子を表し、金属としては、Cu、Zn、Pb、Mg、Co、Ni等の2価の金属のほか、軸配位子を有する3価以上の金属、例えば、TiO、VO、SnCl₂、AlCl、InCl、さらには、Si等も挙げられる。

【 0 0 6 6】

50

Y¹～Y⁴はそれぞれ独立に、水素原子もしくは炭素数1～24のアルキル基でありうる。炭素数1から24のアルキル基とは、炭素数が1～24の飽和もしくは不飽和の鎖状炭化水素基、又は、炭素数が1～24の飽和もしくは不飽和の環式炭化水素である。その中でも好ましくは炭素数1～12の飽和もしくは不飽和の鎖状炭化水素基、又は、炭素数が1～12の飽和もしくは不飽和の環式炭化水素である。

【0067】

フタロシアニン化合物及びその金属錯体の中でも、好ましくは、29H, 31H-フタロシアニン、銅フタロシアニン錯体、亜鉛フタロシアニン錯体、チタンフタロシアニンオキシド錯体、マグネシウムフタロシアニン錯体、鉛フタロシアニン錯体、銅4, 4', 4'', 4'''-テトラアザ-29H, 31H-フタロシアニン錯体であり、より好ましくは、29H, 31H-フタロシアニン、銅フタロシアニン錯体である。なお、上記一種の化合物でも複数種の化合物の混合物でもよい。

10

【0068】

ポルフィリン化合物及びその金属錯体の中でも、好ましくは、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィンコバルト(II)、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II)、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィンニッケル(II)、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィンバナジウム(IV)オキシド、5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィン、29H, 31H-テトラベンゾ[b, g, l, q]ポルフィン、29H, 31H-テトラベンゾ[b, g, l, q]ポルフィンコバルト(II)、29H, 31H-テトラベンゾ[b, g, l, q]ポルフィン銅(II)、29H, 31H-テトラベンゾ[b, g, l, q]ポルフィン亜鉛(II)、29H, 31H-テトラベンゾ[b, g, l, q]ポルフィンニッケル(II)、29H, 31H-テトラベンゾ[b, g, l, q]ポルフィンバナジウム(IV)オキシドであり、より好ましくは、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン、29H, 31H-テトラベンゾ[b, g, l, q]ポルフィンである。なお、上記一種の化合物でも複数種の化合物の混合物でもよい。

20

【0069】

なお、本実施例に係るp型半導体材料は、一種の化合物で構成されても、複数種の化合物の混合物であってもよい。

30

【0070】

(熱安定性)

本実施例に係るp型半導体材料のガラス転移温度としては、特に限定はないが、250℃以上が好ましく、さらに好ましくは280℃以上である。上限は特に限定はなく、通常350℃以下、好ましくは400℃以下であるが、ガラス転移温度が観測されなくてもよい。ガラス転移温度が低いと、製膜過程における温度範囲で化合物がアモルファス状態と結晶状態に変化することにより、p型半導体としての機能安定性が損なわれるため、光電変換素子効率が低下しうる。

40

【0071】

本明細書におけるガラス転移温度とは、有機化合物のアモルファス状態の固体が、熱エネルギーにより局所的な分子運動が開始される温度とされ、比熱が変化する点として定義される。さらに温度が上がると、固体構造が変化して結晶化が起こる(この時の温度を結晶化温度(T_c)とする)。さらに温度が上がると、融点(T_m)で融解し液体状態に変化するのが一般的である。但し、高温で分子が分解したり、昇華したりして、それらの相転移が見られないこともある。ガラス転移温度は公知の方法で測定すれば良く、たとえばDSC法が挙げられる。

【0072】

DSC法とは、JIS K-0129“熱分析通則”に定義された熱物性の測定法(示

50

差走査熱量測定法)である。有機材料の非晶質固体状態がガラス転移温度は、ガラス状態から分子運動が開始する温度であり、比熱の変化する温度としてDSCで測定できる。ガラス転移温度をより明確に決める為に、一度ガラス点移転以上の温度に加熱したサンプルを急冷した後に測定することが望ましい。

【0073】

p型半導体材料として用いられる化合物の最高被占分子軌道(HOMO)のエネルギー準位は、特段制限はないが、例えば光電子収量分光法(PYS)により算出される真空準位に対する値(イオン化ポテンシャル)が、通常 -6.0 eV 以上、好ましくは -5.5 eV 以上である。p型半導体材料として用いられる化合物の最高空分子軌道(LUMO)のエネルギー準位は、特段制限はないが、例えばサイクリックボルタモグラムにより算出される真空準位に対する値(電子親和力)が、通常 -4.0 eV 以上、好ましくは -3.5 eV 以上である。

10

【0074】

電子供与体層(p型半導体層)から効率良く電子受容体層(n型半導体層)へと電子を移動させるためには、p型半導体材料として用いられる化合物と、n型半導体材料として用いられる化合物との、最低空分子軌道(LUMO)の相対関係が重要である。具体的には、p型半導体材料化合物のLUMOが、n型半導体材料化合物のLUMOより所定のエネルギーだけ上にあること、言い換えると、電子受容体の電子親和力が電子供与体の電子親和力より所定のエネルギーだけ大きいことが好ましい。電子受容体のLUMOが高すぎると、電子の移動が起こりにくくなるため、短絡電流(Jsc)が低くなる傾向がある。開放電圧(Voc)はp型半導体材料化合物の最高被占軌道(HOMO)とn型半導体材料化合物の最低空分子軌道(LUMO)との差で決定されるため、電子供与体のHOMOが高すぎると、Vocが低くなる傾向がある。

20

【0075】

HOMOエネルギー準位の算出方法は、理論計算により求める方法と実際に測定する方法とが挙げられる。理論計算により求める方法としては、半経験的分子軌道法及び非経験的分子軌道法があげられる。また、実際に測定する方法としては、光電子分光法(PES)、及び光電子収量分光法(PYS)があげられる。その中でも好ましくは光電子収量分光法であり、本明細書においては光電子収量分光法を採用する。

【0076】

また、LUMOエネルギー準位の算出方法にも、理論計算により求める方法と実際に測定する方法とが挙げられる。理論計算により求める方法としては、半経験的分子軌道法及び非経験的分子軌道法があげられる。また、実際に測定する方法としては、紫外可視吸収スペクトル測定法、サイクリックボルタモグラム測定法、逆光電子分光法(IPEs)が挙げられる。その中でも好ましくは、サイクリックボルタモグラム測定法であり、本明細書においてはサイクリックボルタモグラム測定法を採用する。

30

【0077】

p型半導体の単位構造の大きさには特に限定はないが、通常平均短径が 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上である。また、通常 500 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。小さすぎると、電荷分離して発生した電荷が再結合しやすいという問題点があり、大きすぎると、構造体の内部で発生した励起子が反対の極性の半導体との界面まで拡散していくことが困難になり、電荷の発生効率が下がるという問題点がある。

40

【0078】

(半導体材料前駆体)

本実施例に係る半導体材料化合物は、半導体材料前駆体から生成されてもよい。半導体材料前駆体に対して、例えば加熱や光照射等の外的刺激を与えることにより、半導体材料前駆体は半導体材料化合物へと変換される。また、本実施例に係る半導体材料前駆体は、成膜性に優れることが好ましい。特に、塗布法を用いて半導体材料前駆体を成膜するために、半導体材料前駆体自体が液状で塗布可能であるか、半導体材料前駆体は何らかの溶媒に対して溶解性が高く溶液として塗布可能であることが好ましい。溶解性の好適な範囲を

50

あげると、半導体材料前駆体の溶媒に対する溶解性は、通常 0.1 重量%以上、好ましくは 0.5 重量%以上、より好ましくは 1 重量%以上である。溶解度が高いほど、半導体材料前駆体を含む膜の成膜が容易となる。

【0079】

溶媒の種類としては、半導体材料前駆体を均一に溶解あるいは分散できるものであれば特に限定されないが、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチルなどのエステル類；クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレンなどのハロゲン炭化水素類；エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類等が挙げられる。その中でも好ましくは、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類やクロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレンなどのハロゲン炭化水素類である。

10

【0080】

本実施例に係る半導体材料前駆体は、容易に半導体材料化合物へと変換できることが好ましい。半導体材料前駆体から半導体材料化合物への変換工程において、どのような外的な刺激を半導体前駆体に与えるかは任意であるが、例えば、熱処理及び／又は光処理などを行うことができる。好ましくは、熱処理である。この場合には、半導体材料前駆体の骨格の一部に、逆ディールス・アルダー反応によって脱離可能な基が含まれていることが好ましい。この脱離可能な基は、所定の溶媒に対して親溶媒性であることが好ましい。

20

【0081】

また、本発明に係る半導体材料前駆体は、高い収率で半導体材料化合物へと変換されることが好ましい。この際、半導体材料前駆体から変換して得られる半導体材料化合物の収率は有機光電変換素子の性能を損なわない限り任意である。収率の好適な範囲をあげると、半導体材料化合物前駆体から得られる半導体材料化合物の収率は高いほど好ましく、通常 90 モル%以上、好ましくは 95 モル%以上、より好ましくは 99 モル%以上である。収率が高いほど、光電変換素子の変換効率が上がることが期待される。

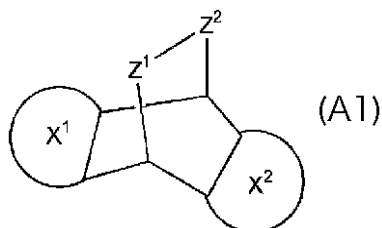
30

【0082】

本実施例に係る半導体材料前駆体は、上記のような特徴を有することが好ましいが、特に限定されない。具体的な半導体材料前駆体として、特開 2007-324587 号公報に記載の化合物が挙げられる。その中でも好ましい例としては、下記式 (A1) で表わされる化合物が挙げられる。

【0083】

【化 2-1】



40

【0084】

式 (A1) において、 X^1 及び X^2 の少なくとも一方は π 共役した 2 個の芳香族環を形成する基を表わし、 Z^1-Z^2 は熱または光により脱離可能な基である。 Z^1-Z^2 が脱離することにより、半導体材料化合物である π 共役化合物が生成される。生成される π 共役化合物は、顔料分子であることが好ましい。また、 X^1 及び X^2 のうち π 共役した 2 個の芳香族環を形成する基でないものは、置換又は無置換のエチレン基でありうる。

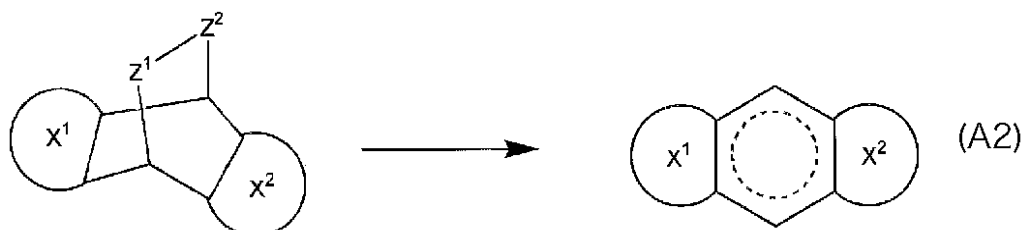
50

【0085】

式(A1)で表される化合物は、下記式(A2)に示すように熱又は光により Z^1-Z^2 が脱離して、平面性の高い π 共役化合物を生成する。この生成された π 共役化合物が本発明に係る半導体材料化合物である。本発明においては、この半導体材料化合物が半導体特性を示すことが好ましい。

【0086】

【化2-2】



10

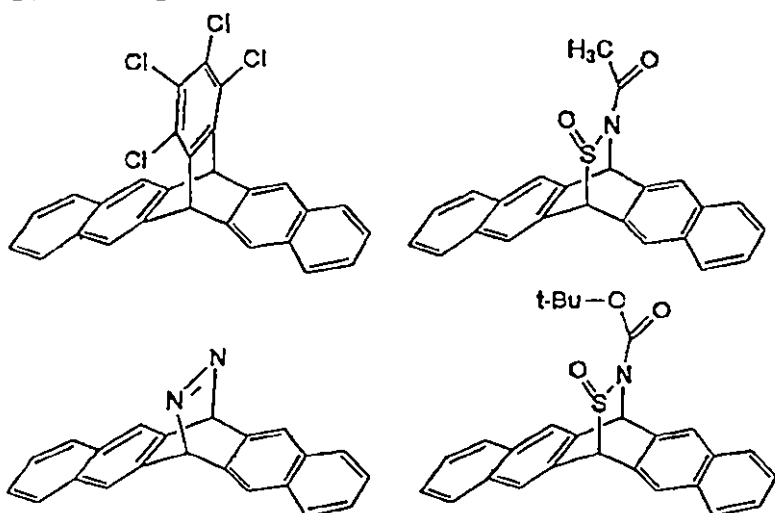
【0087】

式(A1)で表わされる化合物の例としては、以下のものが挙げられる。なお、 $t-Bu$ は t -ブチル基を表わす。Mは、2価の金属原子、又は、3価以上の金属と他の原子とが結合した原子団を表わす。

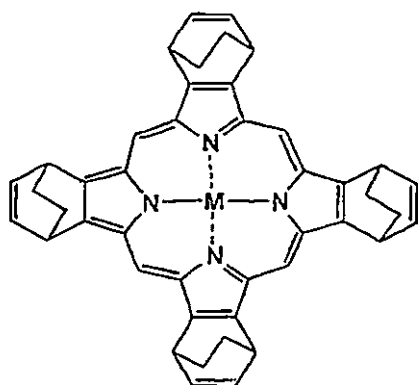
【0088】

20

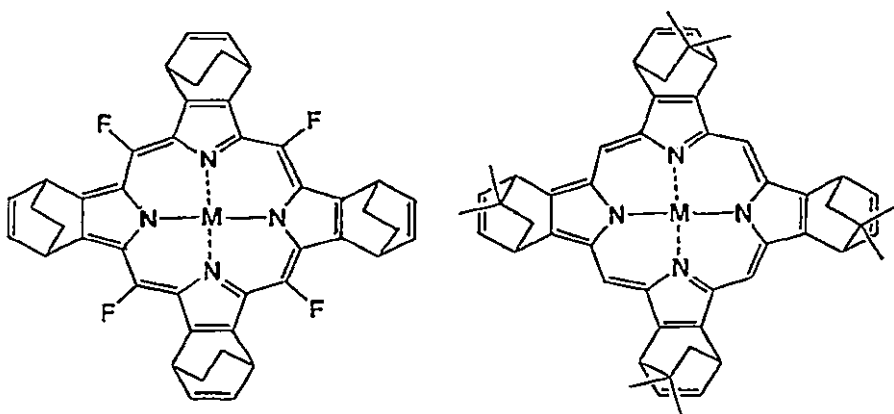
【化 2 - 3】



10



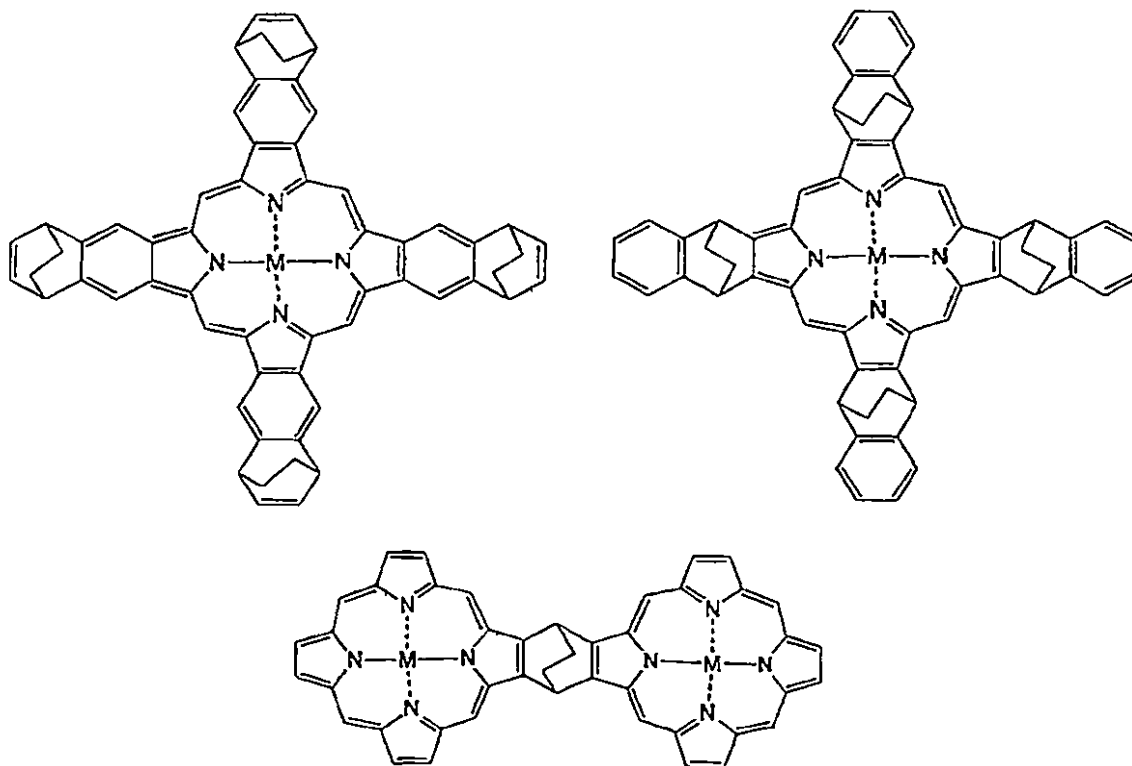
20



30

【 0 0 8 9】

【化 2 - 4】



10

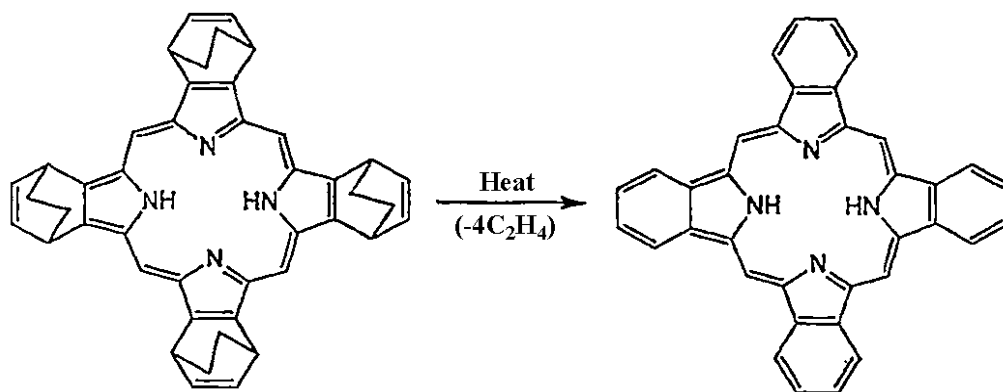
20

【0090】

例えば、上記半導体材料前駆体を半導体材料化合物へと変換する具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0091】

【化 2 - 5】

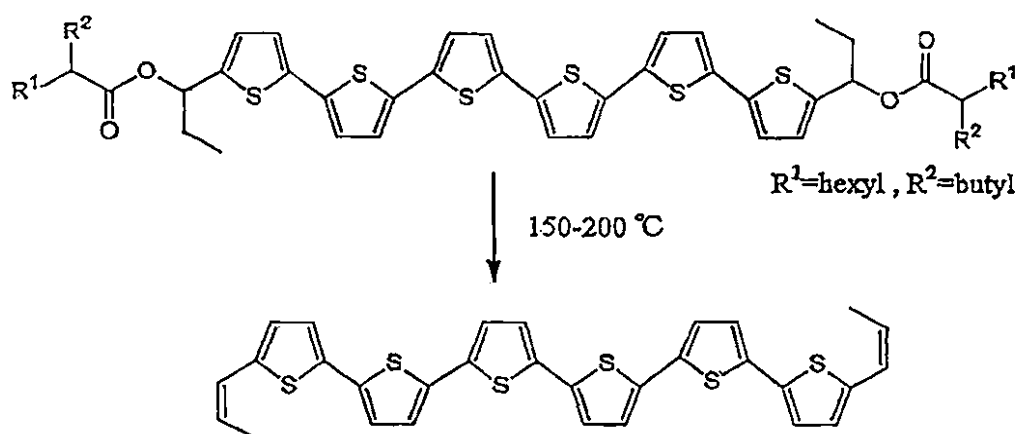


30

【0092】

40

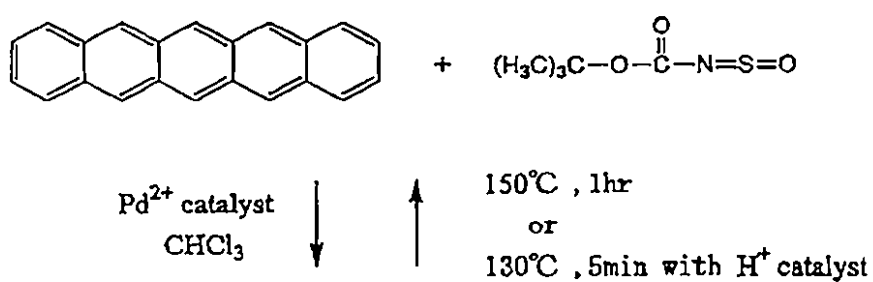
【化 2 - 6】



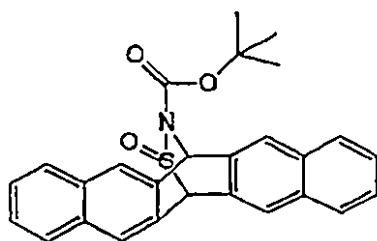
10

【 0 0 9 3】

【化 2 - 7】



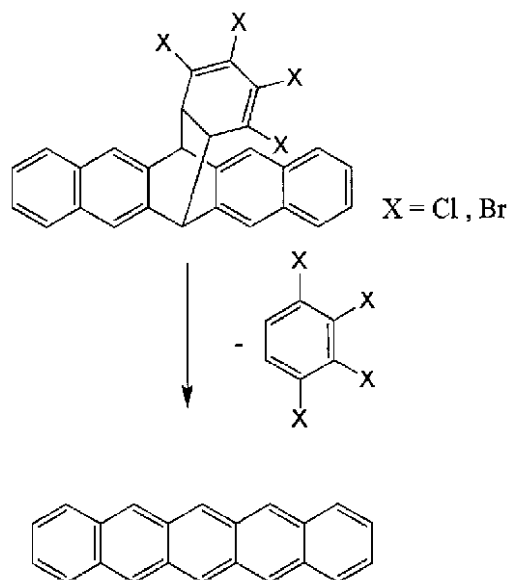
20



30

【 0 0 9 4】

【化 2 - 8】



40

【 0 0 9 5】

50

式（A 1）で表わされる半導体材料前駆体は、位置異性体が存在する構造を取ってもよい。すなわち、本実施例に係る半導体材料前駆体は、位置異性体の混合物であってもよい。位置異性体の混合物である半導体材料前駆体は、単一の異性体成分からなる半導体材料前駆体と比較して、溶媒に対する溶解度が向上するために好ましい。特に、非ハロゲン性溶媒に対する溶解度が高いほど、製造プロセスにおいて有利である。溶解度が向上する理由としては、化合物そのものの結晶性は潜在的に保持されるものの、複数の異性体が溶液内に混在することにより、規則的な三次元分子間相互作用が起こりにくくなることが考えられる。本発明においては、位置異性体混合物の非ハロゲン性溶媒への溶解度は通常 0.1 重量%以上、好ましくは 1 重量%以上、より好ましくは 5 重量%以上である。溶解度が高いほど、半導体材料前駆体を含む膜の成膜が容易となる。

10

【0096】

非ハロゲン性溶媒とは、トルエン、キシレンなどの非ハロゲン系芳香族炭化水素類；シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどの非ハロゲン系ケトン類；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサランなどの非ハロゲン系脂肪族エーテル類が挙げられる。なお、溶媒は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【0097】

[2. 2 n 型半導体材料]

本実施例に係る n 型半導体材料は、特に限定されない。例えば、フラーレン化合物、8-ヒドロキシキノリンアルミニウムに代表されるキノリノール誘導体金属錯体、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、ペリレンテトラカルボン酸ジイミドなどの縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、ターピリジン金属錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体、ペリノン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノキサリン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、ビピリジン誘導体、アントラセン、ピレン、ナフタセン、ペンタセンなど縮合多環芳香族の全フッ化物、単層カーボンナノチューブ、ポリキノリン、ポリピリジン、ポリアニリン、ポリ（ベンゾビスイミダゾベンゾフェナントロリン）、ホウ素ポリマー、シアノ置換されたポリフェニレンビニレン等が挙げられる。その中でも好ましくは、フラーレン化合物である。n 型半導体材料は、一種類の化合物で構成されていてもよいし、二種類以上の化合物で構成されていてもよい。

20

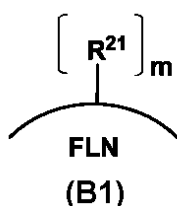
30

【0098】

本実施例に係る n 型半導体材料は、例えば一般式（B 1）に示されるフラーレン化合物でありうる。式（B 1）において m は通常 1 ~ 10 の整数であり、好ましくは 2 ~ 6 の整数である。付加基 R^{21} が複数存在する場合、それぞれの付加基 R^{21} は同一でもよいし、異なってもよい。また、それぞれの付加基 R^{21} が、直接または付加基を介して環を形成してもよい。もっとも、全ての付加基 R^{21} が水素ではないことが好ましい。付加基 R^{21} を複数有する場合は、付加する位置により異性体が存在しうる。この場合、単一の異性体を n 型半導体材料として用いてもよいし、複数の異性体の混合物を n 型半導体材料として用いてもよい。

【0099】

【化 3-1】



【0100】

本発明に係るフラーレン（FLN）とは、閉殻構造を有する炭素クラスターである。フラーレンの炭素数は、通常 60 ~ 130 の偶数であれば何でも良い。フラーレンとしては

50

、例えば、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 、 C_{94} 、 C_{96} 及びこれらよりも多くの炭素を有する高次の炭素クラスターなどが挙げられる。その中でも、 C_{60} もしくは C_{70} が好ましく、 C_{60} がさらに好ましい。

【0101】

フラーレンとしては、一部のフラーレン環上の炭素-炭素結合が切れていても良い。又、一部の炭素原子が、他の原子に置き換えられていても良い。さらに、金属原子、非金属原子あるいはこれらから構成される原子団をフラーレンケージ内に内包していても良い。

【0102】

付加基 R^{21} は何でもよいが、例えば水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、水酸基、シアノ基、アミノ基、エステル基、カルボキシ基、カルボニル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、スルホニル基、シリル基、ボリル基、ニトリル基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、又は芳香族基等でありうる。

【0103】

アルキル基としては、炭素数 1～20 のものが好ましく、具体例としてはメチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-プロピルペンチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ベンジル基等が挙げられる。また、トリフルオロメチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロブチル基などの、炭素数 1～12 のフッ化アルキル基又はパーフルオロアルキル基も好ましい。さらには、トリメチルシリルメチル基、ジアリールメチルシリルメチル基、ジメチルアリールシリルメチル基、トリアリールシリルメチル基のようなシリルアルキル基もまた好ましい。

【0104】

アルケニル基としては、炭素数 2～20 のものが好ましく、具体例としてはビニル基、スチリル基、ジフェニルビニル基等が挙げられる。

【0105】

アルキニル基としては、炭素数 2～20 のものが好ましく、具体例としてはメチルエチニル基、フェニルエチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

【0106】

アルコキシ基としては、炭素数 1～20 のものが好ましく、具体例としてはメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基など直鎖または分岐のアルコキシ基が挙げられる。

【0107】

アリールオキシ基としては、炭素数 2～20 のものが好ましく、具体例としては、フェノキシ基等が挙げられる。

【0108】

アルキルチオ基としては、炭素数 1～20 のものが好ましく、具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。

【0109】

アリールチオ基としては、炭素数 2～20 のものが好ましく、具体例としては、フェニルチオ基等が挙げられる。

【0110】

アミノ基としては、炭素数 0～30 のものが好ましく、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のアルキルアミノ基や、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、カルバゾイル基等のアリールアミノ基が挙げられる。

【0111】

カルボニル基としては、炭素数 1～20 のものが好ましく、アセチル基、フェニルカルボニル基等の、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、等が挙げられる。

【0112】

オキシカルボニル基としては、炭素数1～20のものが好ましく、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*i*-ブトキシカルボニル基、*n*-ヘキソキシカルボニル基、オクトキシカルボニル基、2-プロピルペントキシカルボニル基、2-エチルヘキソキシカルボニル基、シクロヘキシルメトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、等が挙げられる。

【0113】

カルボニルオキシ基としては、炭素数1～20のものが好ましく、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、等が挙げられる。

10

【0114】

シリル基としては、炭素数1～20のものが好ましく、具体例としてはトリメチルシリル基、ジメチルフェニル基、トリフェニルシリル基などの置換基としてアルキル基、アリール基を有するシリル基が挙げられる。

【0115】

ボリル基としては、炭素数1～20のものが好ましく、アリール基で置換されたジメシチルボリル基などが挙げられる。

【0116】

芳香族基としては、炭素数6～30のものが好ましく、これらは単環基に何ら限定されず、縮合多環式炭化水素基又は環縮合炭化水素基であってもよい。例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ビフェニレニル基、トリフェニレン基、アントリル基、ピレニル基、フルオレニル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオランテニル基、ナフタセニル基、ペリレニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基、ターフェニル基、クオーターフェニル基等の芳香族炭化水素基、ピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロール基、オキサゾール基、チアゾール基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、ピラジル基、ピリミジル基、ピラゾイル基、イミダゾイル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、フェニルカルバゾイル、フェノキサチエニル基、キサントニル基、ベンゾフラニル基、チアントレニル基、インドリジニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナントリジニル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基、キノキサリニル基等の芳香族複素環基が挙げられる。好ましくは、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、トリフェニレン基、アントリル基、ピレニル基、フルオレニル基、アセナフテニル基、フルオランテニル基、ペリレニル基、トリフェニレニル基等の芳香族炭化水素基；ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピラゾイル基、キノリル基、イソキノリル基、イミダゾイル基、アクリジニル基、フェナントリジニル基、キノキサリニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、フェニルカルバゾイル、キサントニル基、フェノキサジニル基等の芳香族複素環基である。

20

30

【0117】

又、縮合多環芳香族基を形成する環として好ましくは、置換基を有しても良い環状アルキル基、置換基を有しても良い芳香族炭化水素基、置換基を有しても良い芳香族複素環基である。環状アルキル基の具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基である。芳香族複素環基の具体例としては、具体例としてはピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロール基、オキサゾール基、チアゾール基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、ピラジル基、ピリミジル基、ピラゾイル基、イミダゾイル基、等が挙げられる。芳香族複素環基として好ましくは、ピリジル基、チエニル基、である。縮合多環芳香族基は、これらの環が縮合した基である。

40

【0118】

付加基 R^{21} は、さらに置換基を有していてもよい。付加基 R^{21} が有する置換基は何でもよい。例えば付加基 R^{21} は、付加基 R^{21} の例として挙げた基を置換基として有し

50

てもよい。付加基 R^{21} が置換基を有する場合、その数に限定は無いが、好ましくは 1 ～ 3 であり、より好ましくは 1 である。

【0119】

また、付加基 R^{21} が有する置換基は、さらなる置換基を有してもよい。このさらなる置換基は何でもよく、例えば、付加基 R^{21} が有する置換基は、付加基 R^{21} の例として挙げた基をさらなる置換基として有してもよい。

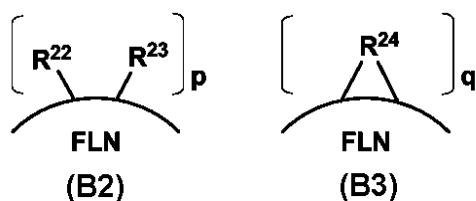
【0120】

付加基 R^{21} 又は付加基 R^{21} が有する置換基が、金属への配位能を有する場合、金属原子との配位結合を介して金属錯体を形成していても良い。

【0121】

本実施例に係る n 型半導体材料は、一般式 (B2) 及び／又は (B3) に示される構造を有するフラーレン化合物であることがより好ましい。

【化3-2】



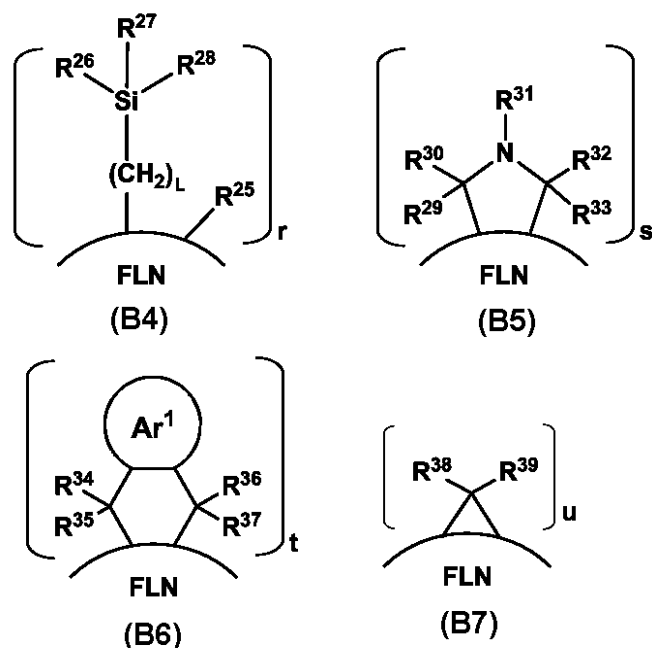
【0122】

式 (B2) 及び (B3) において FLN は、式 (1) と同様にフラーレンを表す。式中、 p 及び q は各々整数であり、通常 p と q の合計は 1 ～ 5 であり、好ましくは 1 ～ 3 である。付加基 $R^{22} \sim R^{24}$ は、各々独立してフラーレン骨格に付加する付加基を表す。付加基 $R^{22} \sim R^{24}$ は、フラーレン骨格中の同一の五員環もしくは六員環に付加されることが好ましい。 R^{22} と R^{23} とは、直接または置換基を介して環を形成してもよい。付加基 $R^{22} \sim R^{24}$ はどのような基でもよい。例えば付加基 $R^{22} \sim R^{24}$ は、付加基 R^{21} の例として挙げた基でありうる。

【0123】

本実施例に係る n 型半導体材料は、一般式 (B4) ～ (B7) に示される構造のうちの少なくとも 1 つを有するフラーレン化合物であることがより好ましい。

【化3-3】



【0124】

10

20

30

40

50

式 (B 4) ~ (B 7) において F L N は、式 (1) と同様にフラレンを表す。式中、 r 、 s 、 t 、及び u は各々整数であり、通常 r 、 s 、 t 、 u の合計は 1 ~ 5 であり、好ましくは 1 ~ 3 である。一般式 (B 4) ~ (B 7) に示される構造は、フラレン骨格中の同一の五員環もしくは六員環に付加されることが好ましい。 L は 1 ~ 8 の整数であり、好ましくは 1 以上 4 以下の整数であり、さらに好ましくは 1 以上 2 以下の整数である。

【0125】

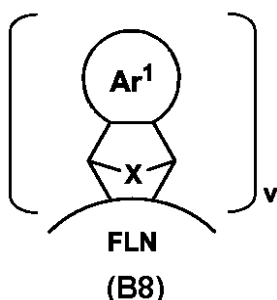
付加基 $R^{25} \sim R^{39}$ は、各々独立な基である。また、付加基 $R^{25} \sim R^{39}$ はどのような基でもよい。例えば付加基 $R^{25} \sim R^{39}$ は、付加基 R^{21} の例として挙げた基でありうる。 Ar^1 は、任意の芳香環でありうる。

【0126】

また、 R^{34} 又は R^{35} と、 R^{36} 又は R^{37} との間で、直接または置換基を介して環を形成してもよい。さらには、 $R^{34} \sim R^{37}$ の何れかと式 (B 6) 化合物の骨格を形成する炭素原子との間で、直接または置換基を介して環を形成してもよい。例えば本実施例に係る n 型半導体材料は、一般式 (B 8) に示される構造を有しうる。

【0127】

【化3-4】



【0128】

式 (B 8) において X は、酸素原子又は硫黄原子、置換基を有してもよい窒素原子、置換基を有してもよいメタノ基、置換基を有してもよいエタノ基、などでありうる。窒素原子が有しうる置換基としては、例えばメチル基及びエチル基などの炭素数 1 ~ 6 のアルキル基でありうる。また、メタノ基又はエタノ基が有しうる置換基としては、メトキシ基等の炭素数 1 ~ 6 のアルコキシル基、又は炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基でありうる。 v は、1 以上 t 以下の整数でありうる。

【0129】

式 (B 7) の構造として好ましくは、 R^{38} 、 R^{39} が共にアルコキシカルボニル基であるか、 R^{38} 、 R^{39} が共に芳香族基であるか、 R^{38} が芳香族基でありかつ R^{39} が 3 - (アルコキシカルボニル) プロピル基である。

【0130】

上述のフラレン化合物の製造方法としては、特に制限はない。例えば、式 (B 4) で表される構造を有するフラレンは、国際公開第 2008/059771 号又は J. Am. Chem. Soc., 2008, 130 (46), 15429-15436 に記載されている方法に従って合成可能である。また、式 (B 5) で表される構造を有するフラレンは、J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 9798-9799、Chem. Mater. 2007, 19, 5363-5372、又は Chem. Mater. 2007, 19, 5194-5199 に記載されている方法に従って合成可能である。また、式 (B 6) で表される構造を有するフラレンは、Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993, 32, 78-80、Tetrahedron Lett. 1997, 38, 285-288、又は国際公開第 2009/086210 号に記載されている方法に従って合成可能である。また、式 (B 7) で表される構造を有するフラレンは、J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1997, 1595、Thin Solid Films 489 (2005) 251-256、Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 1979-1987、又は J. Org. Chem. 1995, 60, 532-538 に記載されている方法に従って合成可能である。

【0131】

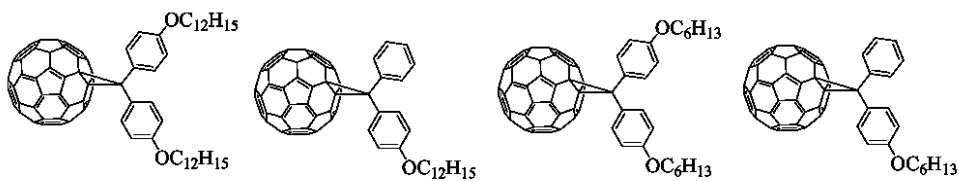
本実施例に係る n 型半導体材料は、1 種類の化合物を含んでもよいし、複数の化合物を含んでもよい。

【0132】

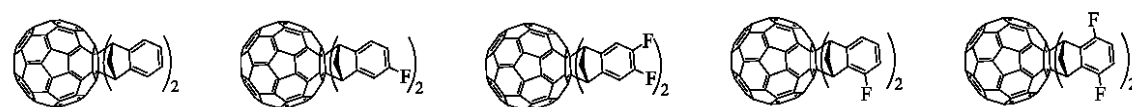
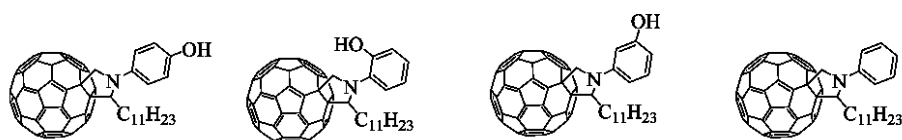
本実施例に係る n 型半導体材料として用いられうるフラーレン化合物の具体的構造としては、以下のようなものが挙げられる。

【0133】

【化3-5】



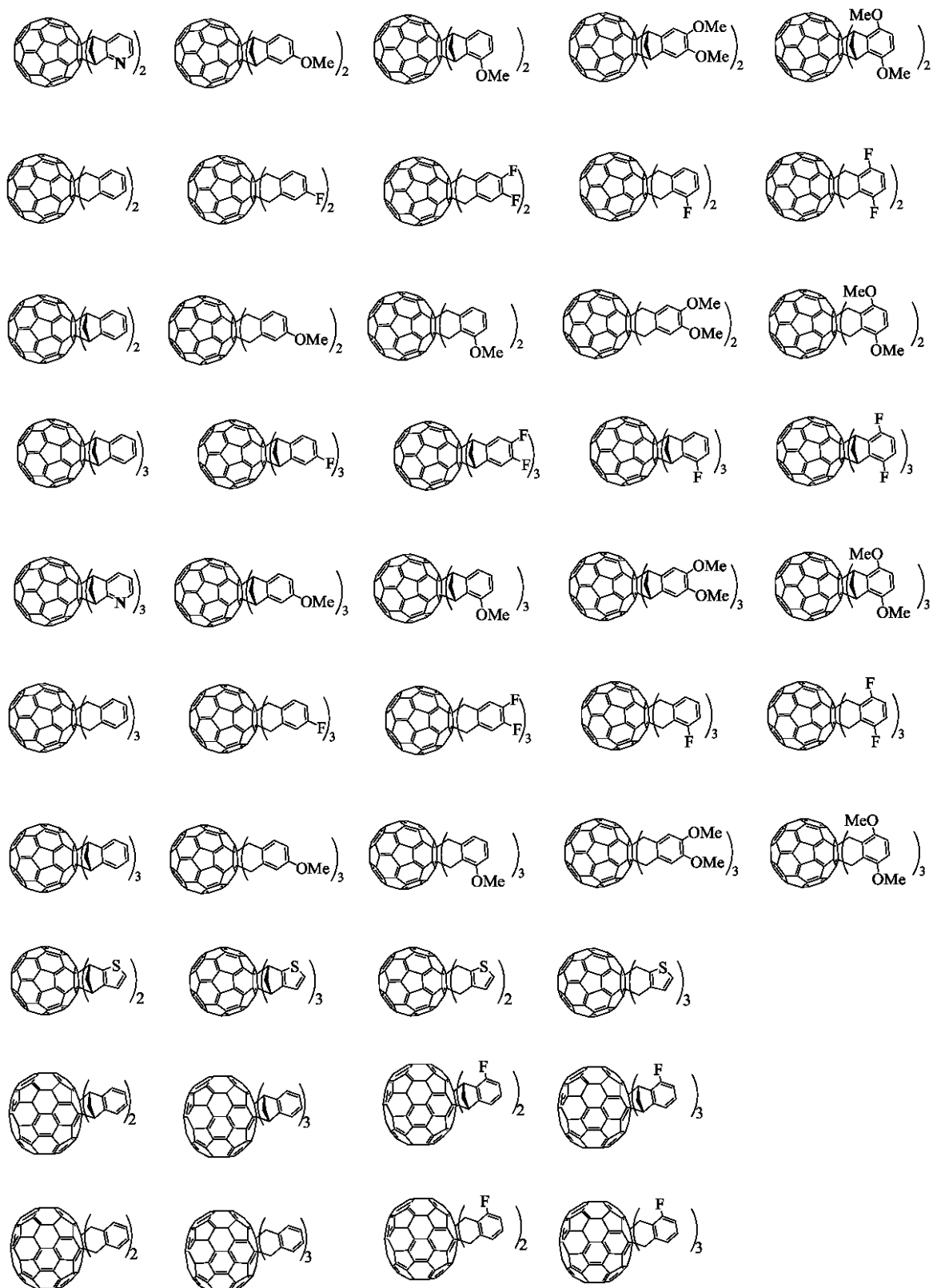
10



20

【0134】

【化 3 - 6】



10

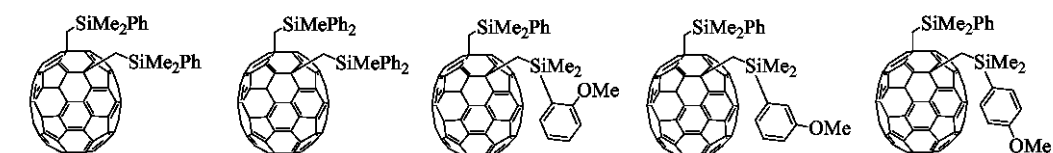
20

30

40

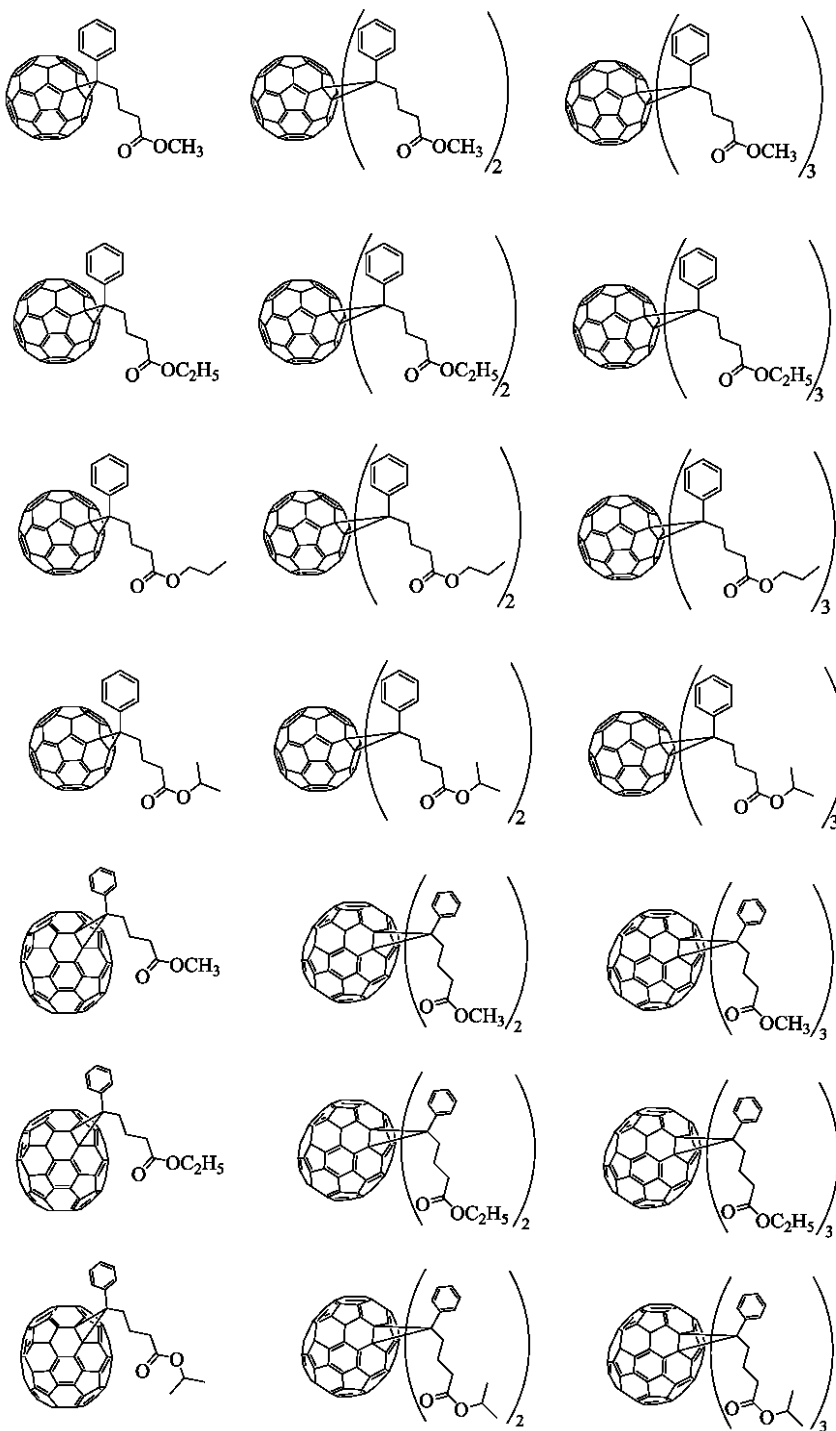
【 0 1 3 5】

10



【 0 1 3 6 】

【化 3 - 8】



10

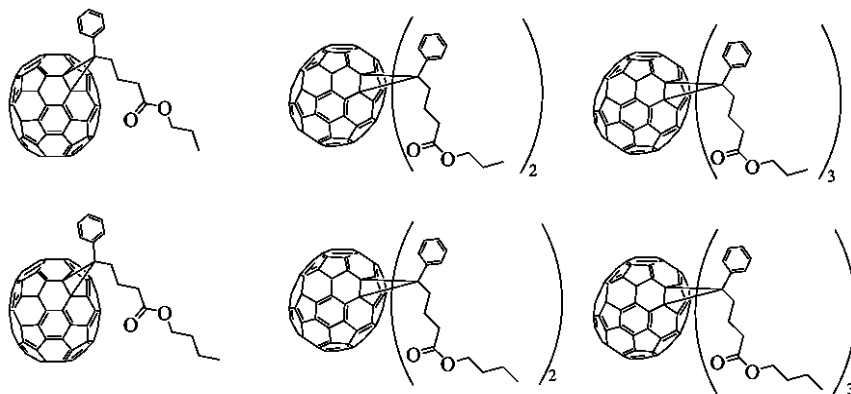
20

30

40

【 0 1 3 7】

【化 3 - 9】



10

【0138】

本実施例に係る n 型半導体材料として用いられうるフラーレン化合物のガラス転移温度としては、特に限定はないが、250℃以上が好ましく、さらに好ましくは280℃以上である。上限は特に限定はなく、通常350℃以下、好ましくは400℃以下であるが、ガラス転移温度が観測されなくてもよい。ガラス転移温度が低いと、製膜過程における温度範囲で化合物がアモルファス状態と結晶状態との間で変化することにより、n 型半導体としての機能安定性が損なわれるため、光電変換素子効率が低下しうる。ガラス転移温度は公知の方法で測定すれば良く、たとえば DSC 法が挙げられる。

20

【0139】

本実施例に係る n 型半導体材料として用いられうるフラーレン化合物の最低空分子軌道 (LUMO) のエネルギー準位は、特段制限はないが、例えばサイクリックボルタモグラム測定法により算出される真空準位に対する値が、通常 -3.85 eV 以上、好ましくは -3.80 eV 以上である。上述のように、n 型半導体材料の LUMO が低すぎると光電変換素子の開放電圧が低くなりうる。

【0140】

[3 電極 120, 160]

本実施例に係る電極は、光吸収により生じた正孔及び電子を捕集する機能を有するものである。したがって、一对の電極には、正孔の捕集に適した電極 120 (以下、アノードと記載する場合もある) と電子の捕集に適した電極 160 (以下、カソードと記載する場合もある) を用いることが好ましい。1 対の電極は、いずれか一方が透光性であればよく、両方が透光性であっても構わない。透光性があるとは、太陽光が 40% 以上透過する程度のものである。又、透明電極の太陽光線透過率が 70% 以上であることが、透明電極を透過させて活性層に光を到達させるためには、好ましい。なお、光の透過率は、通常の分光光度計で測定できる。

30

【0141】

[3.1 正孔の捕集に適した電極 120 (アノード)]

正孔の捕集に適した電極 120 (アノード) には、一般には、仕事関数がカソード電極よりも高い値を有する導電性材料を用いることが好ましい。この場合、活性層で発生した正孔をスムーズに取り出しうる。

40

【0142】

アノード 120 の材料としては、例えば、酸化ニッケル、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム (ITO)、インジウム-ジルコニウム酸化物 (IZO)、酸化チタン、酸化インジウム、及び酸化亜鉛などの導電性金属酸化物、並びに、金、白金、銀、クロム、及びコバルトなどの金属あるいはその合金が挙げられる。

【0143】

これらの物質は高い仕事関数を有するため好ましい。また、これらの材料にはさらに、ポリチオフェン誘導体にポリスチレンスルホン酸をドーピングした PEDOT/ PSS で代表されるような導電性高分子材料を積層することができるため、好ましい。このよう

50

な導電性高分子を積層した場合には、その導電性高分子材料の仕事関数が高いことから、上記のような高い仕事関数の材料の代わりに、AlやMg等のカソードに適した金属を用いることも可能である。

【0144】

ポリチオフェン誘導体にポリスチレンスルホン酸をドーピングしたPEDOT/ PSS、又はポリピロールおよびポリアニリンなどにヨウ素などをドーピングした導電性高分子材料を、アノード120の材料として使用することもできる。

【0145】

また、アノード120が透明電極である場合には、ITO、酸化亜鉛、酸化錫等の透光性がある導電性金属酸化物を用いることが好ましく、特にITOが好ましい。

10

【0146】

アノード120の膜厚は特に制限は無いが、10nm以上10μm以下、好ましくは20nm以上1μm以下、さらに好ましくは、50nm以上500nm以下である。薄すぎるとシート抵抗が高くなり、厚すぎると光透過率が低下する。透明電極に用いる場合には、光透過率とシート抵抗とを両立する膜厚を選ぶ必要がある。

【0147】

アノード120のシート抵抗は、特段の制限はないが、通常1Ω/□以上、一方、1000Ω/□以下、好ましくは500Ω/□以下、さらに好ましくは100Ω/□以下である。より大きな電流を取り出す観点から、シート抵抗は小さいことが好ましい。

[3. 2 電子の捕集に適した電極160 (カソード)]

20

【0148】

電子の捕集に適した電極160 (カソード) の材料は、一般には仕事関数がアノード120よりも高い値を有する導電性材料であることが好ましい。この場合、カソード160は活性層で発生した電子をスムーズに取り出さう。本実施例に係る光電変換素子がバッファ層150 (電子取り出し層) を含む場合、電極160はバッファ層150と隣接することが好ましい。

【0149】

カソード160の材料を挙げると、例えば、白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウムおよびマグネシウムなどの金属およびその合金、フッ化リチウム、フッ化セシウムなどの無機塩、酸化ニッケル、酸化アルミニウム、酸化リチウムおよび酸化セシウムのような金属酸化物などが挙げられる。これらの材料は低い仕事関数を有する材料であることから好ましい。

30

【0150】

また、本実施例に係る光電変換素子100は、カソード160と活性層140との間に、電子取り出し層150を有してもよい。例えば電子取り出し層150は、チタニアのようなn型半導体で導電性を有する材料で構成される。この場合、カソード160の材料として、アノードに適した高い仕事関数を有する材料を用いることもできる。電極保護の観点から、アノードに適した材料として好ましくは、白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、カルシウムおよびインジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金である。

40

【0151】

カソード160の膜厚は特に制限は無いが、10nm以上10μm以下、好ましくは20nm以上1μm以下、さらに好ましくは、50nm以上500nm以下である。透明電極に用いる場合には、光透過率とシート抵抗を両立する膜厚を選ぶ必要がある。薄すぎるとシート抵抗が高くなり、厚すぎると光透過率が低下する。

【0152】

カソード160のシート抵抗は、特に制限は無いが、1000Ω/□以下、好ましくは500Ω/□以下、さらに好ましくは100Ω/□以下である。下限に制限は無いが、通常は1Ω/□以上である。シート抵抗が小さいほど、より効率的に電流を取り出すことが

50

できる。

【0153】

[3.3 電極120, 160の形成方法]

電極120, 160の形成方法としては、蒸着、スパッタ等の真空成膜方法、及びナノ粒子又は電極材料前駆体を含むインクを塗布して成膜する方法などがある。さらに、電極120, 160は2以上の層で構成される積層構造であってもよい。また、電極120, 160を表面処理することにより、特性（電気特性やぬれ特性等）を改良してもよい。

【0154】

[4 基板110]

本実施例に係る光電変換素子100は、通常は支持体となる基板110を有する。すなわち、基板110上に、電極120, 160と、活性層140とが形成される。基板110の材料（基板材料）は本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。基板材料の好適な例を挙げると、石英、ガラス、サファイア、及び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、フッ素樹脂フィルム、塩化ビニル、ポリエチレン等のポリオレフィン、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、及びエポキシ樹脂等の有機材料；紙及び合成紙等の紙材料；ステンレス、チタン、又はアルミニウム等の金属の表面を、絶縁性を付与するためにコート或いはラミネートしたもの等の複合材料、等が挙げられる。ガラスとしてはソーダガラスや青板ガラスや無アルカリガラスなどが挙げられる。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましい。

【0155】

基板の形状に制限はなく、例えば、板、フィルム、シート等の形状を用いることができる。基板の厚みに制限はない。ただし、通常5 μm 以上、中でも20 μm 以上、また、通常20 mm以下、中でも10 mm以下に形成することが好ましい。基板が薄すぎると半導体デバイスの強度が不足する可能性があり、基板が厚すぎるとコストが高くなったり重量が重くなりすぎたりする可能性がある。又、基板がガラスの場合は、薄すぎると機械的強度が低下し、割れやすくなるため、好ましくは0.01 mm以上、より好ましくは0.1 mm以上がよい。また、厚すぎると重量が重くなるため、好ましくは1 cm以下、より好ましくは0.5 cm以下である。

【0156】

[5 バッファ層130, 150]

本実施例に係る光電変換素子100は、1対の電極120, 160、およびその間に配置された活性層140の他に、さらに1以上のバッファ層を有することができる。バッファ層は、正孔取り出し層130と電子取り出し層150とに分類することができる。通常、正孔取り出し層130は活性層140とアノード120との間に配置され、電子取り出し層150は活性層140とカソード160との間に配置される。

【0157】

[5.1 電子取り出し層150]

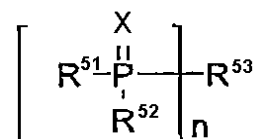
電子取り出し層150の材料は、活性層140からカソード160へ電子の取り出し効率を向上させることが可能な材料であれば特に限定されない。具体的には、バソキューブリン（BCP）または、バソフェナントレン（Bphen）、（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム（Alq3）、ホウ素化合物、オキサジアゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、ナフタレンテトラカルボン酸無水物（NTCDA）、ペリレンテトラカルボン酸無水物（PTCDA）、ホスフィンオキシド化合物、及びホスフィンスルフィド化合物が挙げられる。その中でも好ましくは、アリール基で置換されたホスフィンオキシド化合物、アリール基で置換されたホスフィンスルフィド化合物であり、より好ましくは、トリアリールホスフィンオキシド化合物、トリアリールホスフィンスルフィド化合物、ジ

アリールホスフィンオキシドユニットを2つ以上有する芳香族炭化水素化合物、ジアリールホスフィンスルフィドユニットを2つ以上有する芳香族炭化水素化合物、フッ素原子もしくはペルフルオロアルキル基で置換されたアリールからなるトリアリールホスフィンオキシド化合物、ジアリールホスフィンオキシドユニットを2つ以上有する芳香族炭化水素化合物である。上記材料に加えてアルカリ金属又はアルカリ土類金属をドーブしてもよい。

【0158】

アリール基で置換されたホスフィンオキシド化合物、アリール基で置換されたホスフィンスルフィド化合物は、例えば、下記一般式で表される化合物でありうる。

【化4-1】



式中、 $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{52}$ は各々独立して置換基を有しても良い縮合多環芳香族基もしくは芳香族基を表わし、 n は1以上の整数を表す。 R^{53} は芳香族基である。 X は酸素原子もしくは硫黄原子である。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} は、例えば、付加基 R^{21} について挙げた上述の基でありうる。

【0159】

本実施例に係る電子取り出し層で使用される化合物のガラス転移温度としては、特に限定はないが、 50°C 以上が好ましく、さらに好ましくは 80°C 以上である。上限は特に限定はなく、DSC法によるガラス転移温度が 300°C 以下に観測されない化合物であることも好ましい。

【0160】

ガラス転移温度が低すぎると、該有機化合物は、印加される電場、流れる電流、曲げや温度変化による応力などの外部ストレスに対して構造が変化しやすいため、耐久性の面で問題になる。また、ガラス転移温度が低すぎると、該有機化合物の薄膜の結晶化が進みやすい傾向も有することから、使用温度範囲において該有機化合物がアモルファス状態と結晶状態との間で変化することにより電子取り出し層としての安定性がなくなるため、耐久性の面で問題になる。本実施例に係る電子取り出し層150として使用されうる化合物の中には、DSC法によるガラス転移温度が 300°C 以下に観測されないものが存在し、それは熱的に高い安定性を有しており好ましいものである。

【0161】

電子取り出し層150の膜厚は特に限定はないが、好ましくは 0.01nm 以上である。また、好ましくは 40nm 以下であり、さらに好ましくは 20nm 以下である。大きすぎる電子が取り出しにくくなり、光電変換効率が低下するといった問題点があり、小さすぎるとバッファ材料としての機能を果たさなくなるといった問題点がある。

【0162】

[5.2 正孔取り出し層130]

正孔取り出し層130の材料は、活性層140からアノード120への正孔の取り出し効率を向上させる材料であれば特に限定されない。具体的には、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、及びトリフェニレンジアミンなどの導電性有機化合物などが挙げられる。また、Au、In、Ag、及びPdなどの金属などの薄膜も使用することができる。さらに、金属などの薄膜を単独で正孔取り出し層130として用いることもできるし、金属などの薄膜と上記の有機材料とを組み合わせることで正孔取り出し層130として用いることもできる。

【0163】

正孔取り出し層の膜厚は特に限定はないが、通常 2nm 以上、一方、通常 40nm 以下、好ましくは 20nm 以下である。厚すぎると、正孔が取り出しにくくなり、光電変換効

10

20

30

40

50

率が低下する傾向がある。また、薄すぎると、例えば均一な膜とならないために、バッファ材料としての機能を果たさなくなりうる。

【0164】

[5. 2 バッファ層130, 150の成膜方法]

バッファ層120, 160の形成方法は任意である。例えば、蒸着、スパッタ等の真空成膜方法を用いてもよいし、スピンコートなどの塗布成膜方法を用いてもよい。

【0165】

[6 アニール処理]

活性層140、及び電極120, 160を有する積層構造を作製した後に、この積層構造を加熱する（アニール処理する）ことが、光電変換素子の性能を向上させる点で好ましい。具体的には、光電変換素子100を作製する際には、積層構造を通常50℃以上、さらに好ましくは80℃以上、一方、通常280℃以下、さらに好ましくは250℃以下の温度範囲において加熱することが好ましい。アニール処理の温度が低すぎると、例えば電子取り出し層150とカソード160との間、及び電子取り出し層150と活性層140との間の密着性が十分に向上しない可能性がある。また、アニール処理の温度が高すぎると、例えば活性層140に含まれる化合物が熱分解してしまう可能性がある。なお、アニール処理には複数の温度での加熱が含まれていてもよい。

【0166】

加熱する時間としては、通常1分以上、好ましくは3分以上、一方、通常3時間以下、好ましくは1時間以下である。アニール処理は、太陽電池性能のパラメーターである開放電圧、短絡電流、およびフィルファクターが一定の値になったところで終了させることが好ましい。また、アニール処理は常圧下で行うことが好ましく、不活性ガス雰囲気中で実施することも好ましい。

【0167】

アニール処理により、例えば電子取り出し層150とカソード160との間、及び電子取り出し層150と活性層140との間の密着性が向上しうる。この場合、光電変換素子100の熱安定性及び耐久性等が向上しうる。また、活性層140の自己組織化が促進され、変換効率が向上しうる。加熱方法としては、ホットプレート等の熱源に積層構造を載せてもよいし、オープン等の加熱雰囲気下に積層構造を入れても良い。また、バッチ生産方式に従ってアニール処理を行ってもよいし、連続生産方式に従ってアニール処理を行

【0168】

[7 本発明に係る太陽電池]

本発明に係る光電変換素子を用いて、太陽電池を作製することができる。特に、本発明に係る光電変換素子は、太陽電池（又は太陽電池モジュール）における太陽電池素子として使用されることが好ましい。

【0169】

本発明に係る太陽電池の作製方法に制限は無い。例えば封止材を用い、フィルム状又はシート状の部材の間に光電変換素子を封止することにより、太陽電池を作製することができる。フィルム状又はシート状の部材としては、例えばガラス板を用いることができる。

【0170】

また、本発明に係る光電変換素子は、薄膜太陽電池における太陽電池素子として使用されることが好ましい。このような薄膜太陽電池は、例えば、以下のように作製することができる。すなわち、フィルム状又はシート状の部材の間に1個又は2個以上の光電変換素子を直列または並列接続し、封止材を用いて一般的な真空ラミネート装置でラミネートすればよい。フィルムとしては耐候性保護フィルムを用いることもできる。また、この薄膜太陽電池は、紫外線カットフィルム、ガスバリアフィルム、並びに酸素及び／又は水分を補足するゲッター材フィルム、のうちの少なくとも1つを、光電変換素子とともに含んでいてもよい。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0171】

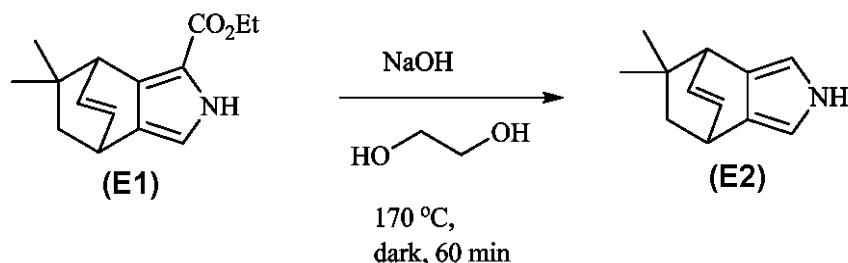
以下、本発明の実施例を示して本発明について更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0172】

[合成例1：ビスクロポルフィリン化合物CP-1の合成]

(化合物E2の合成)

【化5-1】



10

【0173】

窒素雰囲気下、冷却器を備えた500 mLの4ツ口フラスコにエチルー4,7-ジヒドロ-8,8-ジメチル-4,7-エタノ-2H-イソインドール-1-カルボキシレート(E1)(5.00 g, 20.4 mmol)と、あらかじめ乳鉢ですりつぶした水酸化ナトリウム(6.25 g, 150 mmol)をエチレングリコール(150 mL)に溶解し、溶媒を脱気し窒素置換した。反応容器を遮光し、170 °Cで60分間攪拌し、その後室温に冷却した。反応溶液を氷水(300 mL)に投入し、クロロホルムで抽出を行い、無水硫酸ナトリウムを添加して有機層を乾燥した。粉体をろ過後、ろ液を減圧濃縮した。得られたオイルを昇華精製することにより、化合物(E2)を得た(2.54 g, 14.7 mmol, 72%)。得られた化合物が化合物(E2)であることを、¹H NMRで確認した。¹H NMRの結果を以下に示す。

20

【0174】

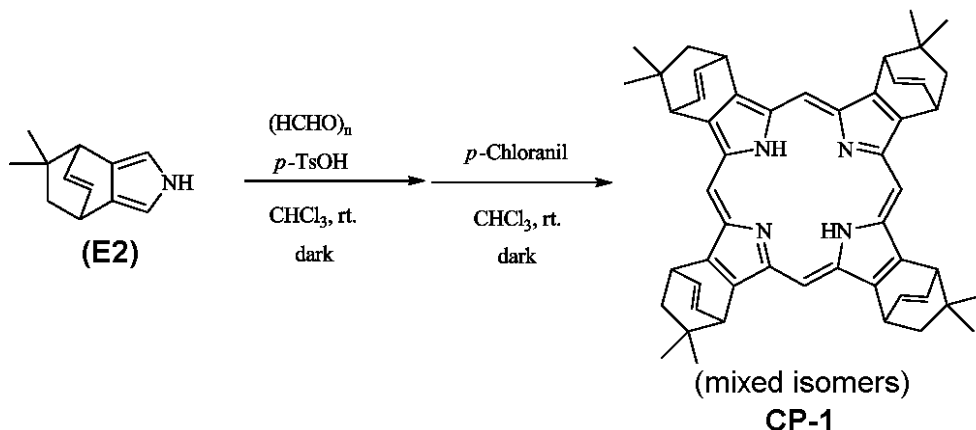
化合物(E2)：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.46 (br s, 1H), 6.54 (m, 1H), 6.48 (m, 1H), 6.47 (m, 1H), 6.41 (m, 1H), 3.70 (m, 1H), 3.22 (d, 1H, J = 5.9 Hz), 1.41 (dd, 1H, J = 11.5, 2.7 Hz), 1.24 (dd, 1H, J = 11.5, 2.7 Hz), 1.04 (s, 3H), and 0.72 (s, 3H)。

30

【0175】

(ビスクロポルフィリン化合物異性体混合物CP-1の合成)

【化5-2】



40

【0176】

上記のように合成した化合物(E2)(3.81 g, 22 mmol)をクロロホルム(アミレン含有)(400 mL)に溶解し、これに窒素雰囲気下でパラホルムアルデヒド(850 mg)を添加し、ついでp-トルエンスルホン酸一水和物(200 mg)を添加し、室温で5時間攪拌した。続いてp-クロラニル(2.17 g)を添加してさらに5時間攪拌した。反応液を水に注入し、有機

50

層を分離して飽和炭酸水素ナトリウム溶液、水、及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。粉体をろ過後、ろ液を減圧濃縮した。残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー（溶媒：クロロホルム）で精製し、ついでシリカゲルクロマトグラフィー（溶媒：酢酸エチル／クロロホルム）で精製することで、ビスクロポルフィリン化合物の位置異性体混合物 C P - 1 を得た (2.44 g, 3.30 mmol, 60 %)。

【 0 1 7 7 】

得られた化合物が目的のビスクロポルフィリン化合物の位置異性体混合物であることを、 ^1H NMR、LC 分析、及び MS 分析によって確認した。すなわち、質量分析 (FAB-MS 法) により、目的物の質量と一致する m/z : 736 [M^+] を検出した。LC 分析結果については表 1 に記す。 ^1H NMR の結果は以下に示す。

10

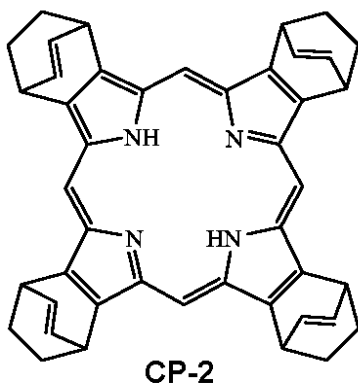
【 0 1 7 8 】

ビスクロポルフィリン化合物異性体混合物 C P - 1 : ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 10.26-10.33 (m, 4H), 7.11-7.26 (m, 8H), 5.63 (m, 4H), 5.12-5.16 (m, 4H), 2.06-2.11 (m, 4H), 1.75-1.88 (m, 4H), 1.55-1.56 (m, 12H), 0.59-0.80 (m, 12H), and -4.63 (br s, 2H)。

【 0 1 7 9 】

[合成例 2 : ビスクロポルフィリン化合物 C P - 2 の合成]

【 化 5 - 3 】



20

【 0 1 8 0 】

特開 2 0 0 3 - 3 0 4 0 1 4 号公報の明細書段落 [0 0 6 0] ~ [0 0 6 6] の記載に従って合成した。質量分析 (FAB-MS 法) により、目的物の質量と一致する m/z : 623 [$M^+ + 1$] を検出した。得られた化合物の LC 分析結果については表 1 に記す。

30

【 0 1 8 1 】

テトラキス (ビスクロ [2 . 2 . 2] オクタジエン) ポルフィリン (C P - 2) : ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 10.40 (m, 4H), 7.20 (m, 8H), 5.81 (m, 8H), 2.24 (m, 8H), and -4.80 (br s, 2H)。

【 0 1 8 2 】

【 表 1 】

表 1

40

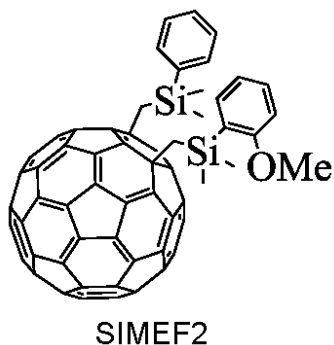
	C P - 1	C P - 2
主成分異性体	3 6 . 3 %	9 9 . 0 %
第 2 成分異性体	2 2 . 5 %	0 . 5 %
第 3 成分異性体	2 0 . 9 %	0 %
第 4 成分異性体	1 8 . 8 %	0 %
その他の異性体	1 . 5 % 未満	0 . 5 % 未満

【 0 1 8 3 】

[合成例 3 : S I M E F 2 (フラーレン化合物 A) の合成]

50

【化 5 - 4】



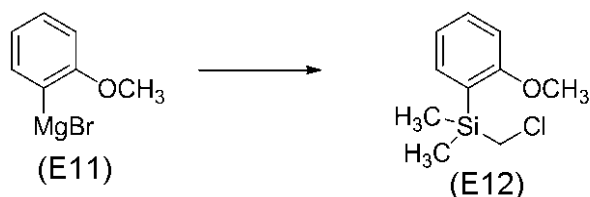
10

S I M E F 2 (フラーレン化合物 A) の合成は、以下のように行った。

【0184】

(中間体 E 1 2 の合成)

【化 5 - 5】



20

【0185】

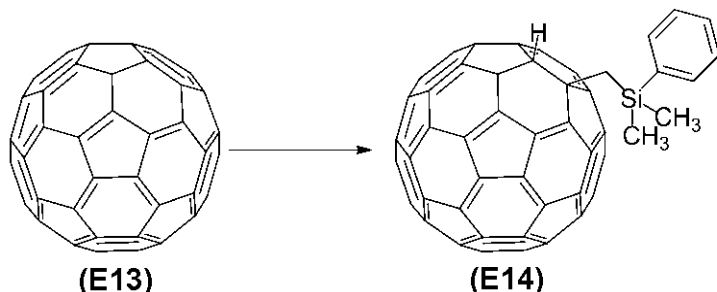
500 mL三口ナスフラスコに、窒素雰囲気下、2-メトキシフェニルマグネシウムブロミド (E 1 1) の 1.0 M T H F 溶液 (100 mL, 0.1 mol) を入れて室温で攪拌した。ここに、クロロメチルジメチルクロロシラン (11.25 mL, 0.085 mol) をゆっくり滴下した。室温で 1 時間攪拌後、40℃で 3 時間攪拌した。室温に戻し、ゆっくりと水を加えた。酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウム上で乾燥、ろ過し、減圧下で濃縮した。得られた液体を減圧蒸留することにより、目的物 (クロロメチル (2-メトキシフェニル) ジメチルシラン ((o-MeO-Ph)Me₂SiCH₂Cl) (E 1 2) を無色液体として得た (11.2 g, 0.0522 mol, 52 %)。

30

【0186】

(中間体 E 1 4 の合成)

【化 5 - 6】



40

【0187】

窒素雰囲気下、N, N-ジメチルホルムアミド (6.45 mL, 83.3 mmol)、フラーレン C₆₀ (E 1 3) (2.00 g, 2.78 mmol)、及び 1, 2-ジクロロベンゼン (500 mL) を混合し、脱気した後、窒素で復圧した。ここに、ジメチルフェニルシリルメチルマグネシウムクロリド (PhMe₂SiCH₂MgCl) の T H F 溶液 (9.80 mL, 0.850 M, 8.33 mmol) を 25℃で加えた。10 分間攪拌した後、脱気した飽和塩化アンモニウム水溶液 (1.0 mL) を加え攪拌した。得られた溶液を濃縮した後、トルエン (200 mL)、シリカゲルろ過カラムを通した後、濃縮した。メタノール (ca. 100-200 mL) を加え、再沈させることにより茶色の固体を得た。得られた固体を H P L C (B u c k y p r e p c o l u m n、溶媒：トルエン / 2-プロパ

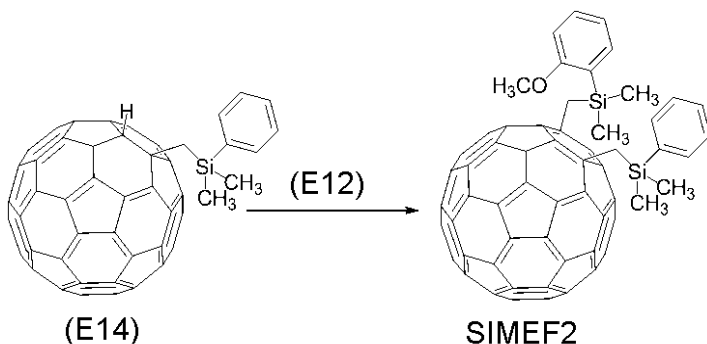
50

ノール＝7／3）で分取することにより、目的物である1－（ジメチルフェニルシリルメチル）－1，9－ジヒドロ（ $C_{60}-I_h$ ）[5，6]フラレン（ $C_{60}(CH_2SiMe_2Ph)H$ ）（E14）を得た（1.99 g，2.28 mmol，82 % isolated yield，analytically pure）。

【0188】

（SIMEF2（フラレン化合物A）の合成）

【化5－7】



10

【0189】

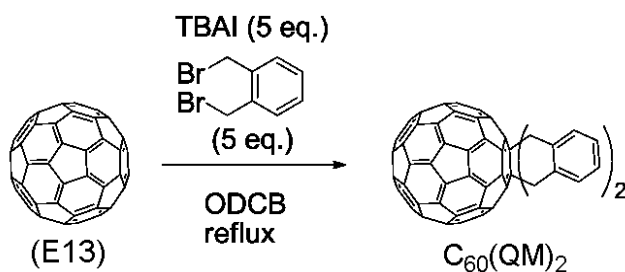
窒素雰囲気下、上記のように得られた中間体（E14）（1.02 g，1.17 mmol）のベンズニトリル溶液を脱気した後、 t -ブトキシカリウムのTHF溶液（1.41 mL，1.0 M，1.41 mmol）を25℃で加えた。10分間攪拌した後、上記のように得られた中間体（E12）（5.03 g，23.4 mmol）とヨウ化カリウムを加え110℃で17時間攪拌した。得られた溶液に飽和塩化アンモニウム水溶液1.0 mLを加え、濃縮した。得られた粗生成物にトルエン（100 mL）を加え、ろ過濃縮した後、メタノール（ca. 50-100 mL）を加え、再沈を行った。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒：二硫化炭素／ヘキサン＝1／1）で生成し、続いてHPLC分取（Buckyprep column、溶媒：トルエン／2-プロパノール＝7／3）によって精製することにより、SIMEF2（ $C_{60}(CH_2SiMe_2Ph)[CH_2SiMe_2(o-MeO-Ph)]$ ）を得た（0.810 g，0.772 mmol，66% isolated yield）。

20

【0190】

〔合成例4： $C_{60}(QM)_2$ （フラレン化合物B）の合成〕

【化5－8】



30

【0191】

窒素雰囲気下、500 mL三口ナスフラスコ中、フラレン C_{60} （E13）（500 mg，0.694 mmol）、ヨウ化テトラ n -ブチルアンモニウム（TBAI）（1.28 g，3.47 mmol，5 mol eq.）、及びトルエン（230 mL）を入れた。減圧脱気後、 α 、 α' -ジブromo- α -ナフィレン（916 mg，3.47 mmol，5 mol eq.）を加えて加熱還流した。10時間後、室温に戻し、シリカゲルろ過カラム（溶媒：トルエン）を通し、その後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒：二硫化炭素／ヘキサン＝1／2）で精製した後、さらにGPC精製（溶媒：クロロホルム）を行うことにより、目的物である $C_{60}(QM)_2$ （フラレン化合物B）を得た。（304 mg，0.328 mmol，47 %）。質量分析（APCI法，negative）により、目的物の質量と一致する m/z ：928 [M^-]を検出した。

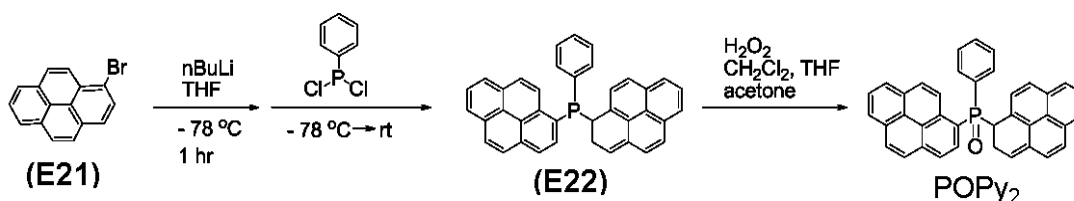
40

【0192】

50

〔合成例 5 : P O P y₂ の合成〕

【化 5 - 9】



【 0 1 9 3 】

窒素雰囲気下、1-ブロモピレン (E 2 1) (東京化成製) (14 g, 50 mmol) を脱水 T H F (関東化学製) (200 mL) に溶かし、 -78°C に冷却した後、 $n\text{-BuLi}$ (関東化学製) (33 mL, 1.6 M, 53 mmol) をゆっくり滴下し、 -78°C を保持したまま、30 分間攪拌した。つづいて、ジクロロフェニルホスフィン (東京化成製) (4.3 g, 9.0 mmol) を滴下し、10 分間攪拌した後、室温まで昇温し、さらに 1.5 時間攪拌した。得られた反応溶液にメタノール (純正化学製) (30 mL) を加え、得られた粗精製物をろ過し、ベンゼンを用いて再結晶することにより、中間体 (E 2 2) を得た (10.7 g)。

【 0 1 9 4 】

得られた中間体 (E 2 2) を、T H F (純正化学製) (350 mL)、ジクロロメタン (関東化学製) (300 mL)、及びアセトン (関東化学製) (100 mL) に溶かし、さらに過酸化水素水 (和光純薬製) (30 %, 10 mL) を加え、室温で 30 分間攪拌した。反応溶液に水 (30 mL) を加え、全量が 600 mL となるまで濃縮した後、ろ過することにより、目的化合物 P O P y₂ を得た (7.5 g)。

【 0 1 9 5 】

〔実施例 1 : 本発明に係る光電変換素子の作製と評価〕

まず、基板上に正孔取り出し層を成膜した。I T O 電極がパターンニングされたガラス基板上に、正孔取り出し層としてポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) ポリ (スチレンスルホン酸) 水性分散液 (エイチ・シー・スタルク社製 商品名「C L E V I O U STM P V P A I 4 0 8 3」) をスピンコートにより塗布した後、当該基板を 120°C のホットプレート上で大気中 10 分間、加熱処理を施した。正孔取り出し層の膜厚は約 30 nm であった。

【 0 1 9 6 】

続けて、正孔取り出し層上に活性層を形成した。本実施例において活性層は、p 型半導体層、混合層 (i 層)、及び n 型半導体層で構成される。

【 0 1 9 7 】

具体的にはまず、正孔取り出し層上に p 型半導体層を形成した。すなわち、正孔取り出し層が形成された基板を、まず窒素雰囲気下で 180°C で 3 分間加熱処理した。次に、合成例 1 で合成したビスクロポルフィリン化合物 C P - 1 を 0.4 重量% 含むトルエン溶液を調製し、ろ過し、上記基板上に 1500 rpm でスピンコートすることにより塗布した。さらに、窒素雰囲気下で上記基板を 195°C で 30 秒間加熱処理した。ビスクロポルフィリン化合物 C P - 1 は、加熱処理によって p 型半導体材料であるテトラベンゾポルフィリン (B P) に変換される。こうして、正孔取り出し層の上に約 25 nm の p 型半導体層を形成した。

【 0 1 9 8 】

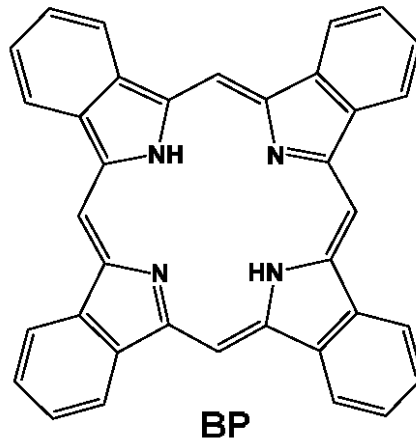
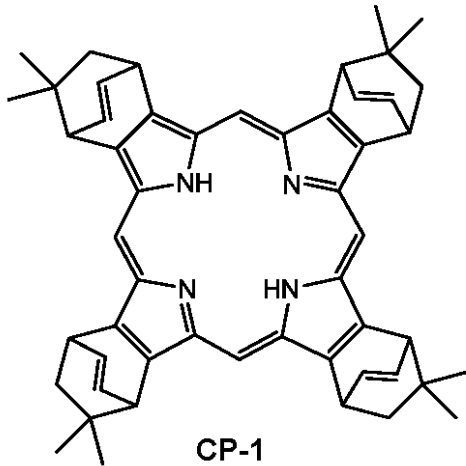
10

20

30

40

【化 6 - 1】



10

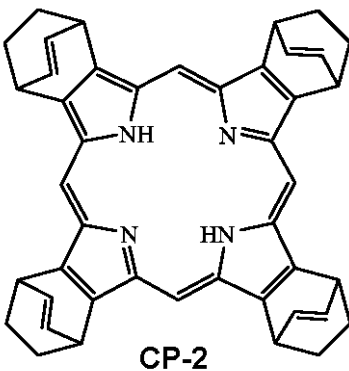
【0199】

次に、p 型半導体層上に混合物層を形成した。すなわち、合成例 2 で合成したビスクロポルフィリン化合物 CP-2 を 0.75 重量% 含み、さらに合成例 3 で製造した SIMEF2 (フラーレン化合物 A) を 1.75 重量% 含むクロロホルム：クロロベンゼン = 1 : 1 (重量比) 溶液を調製した。調製した溶液をろ過し、窒素雰囲気下で得られたろ液を p 型半導体層上に 1500 rpm でスピコートし、160℃で120分間加熱した。ビスクロポルフィリン化合物 CP-2 は、加熱処理によって p 型半導体材料であるテトラベンゾポルフィリン (BP) に変換される。こうして p 型半導体層上に、テトラベンゾポルフィリン (BP) と SIMEF2 とを含む、約 100 nm の層を形成した。

20

【0200】

【化 6 - 2】



30

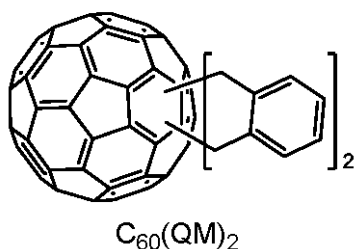
【0201】

次に、テトラベンゾポルフィリン (BP) と SIMEF2 とを含む層の上に、n 型半導体層を形成した。すなわち、合成例 4 で合成した、n 型半導体材料である C₆₀ (QM)₂ (フラーレン化合物 B) を 0.65 重量% 含むトルエン溶液を調製した。調製した溶液をろ過し、窒素雰囲気下で得られたろ液を 3000 rpm でスピコートした。この処理によって、SIMEF2 はフラーレン化合物 B によって置換される。さらに、スピコート後の基板に対し、120℃で5分間加熱処理を施した。以上の工程により、p 型半導体層上にテトラベンゾポルフィリン (BP) とフラーレン化合物 B とを含む混合物層 (i 層) が形成され、さらに混合物層上にフラーレン化合物 B を含む n 型半導体層が形成された。

40

【0202】

【化 6 - 3】



【 0 2 0 3 】

10

こうして形成した活性層について、薄膜 X 線回折スペクトルを測定した。o u t - o f - p l a n e 測定における回折パターン、i n - p l a n e 測定における回折パターンの双方について、ピークとその相対強度とを表 2 に示す。さらに、この活性層について、U V - V i s 透過光スペクトルを測定した。得られた U V - V i s 透過光スペクトルを図 2 に示す。また、Q 帯（波長範囲 6 7 0 - 7 0 0 n m）における吸収ピークについて、吸収極大波長 λ_{max} とその半値幅とを表 3 に示す。

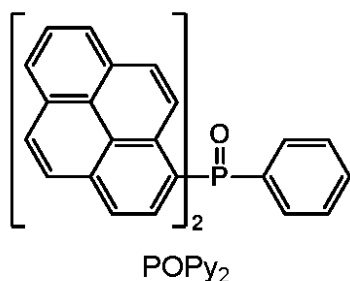
【 0 2 0 4 】

続いて、活性層上にバッファ層を形成した。すなわち、真空蒸着装置内に配置されたメタルボートに合成例 5 で合成した P O P y ₂ を入れ、加熱することにより、膜厚 6 n m になるまで活性層上に P O P y ₂ を蒸着した。

20

【 0 2 0 5 】

【化 6 - 4】



30

【 0 2 0 6 】

そして、バッファ層上に厚さ 8 0 n m のアルミニウム電極を真空蒸着により設けた。電極を設けた後、作製された積層体を 1 8 0 ℃ のホットプレートで 1 0 分間加熱し、さらに 2 1 0 ℃ のホットプレートで 1 0 分間加熱し、さらに 2 2 0 ℃ のホットプレートで 1 0 分間加熱し、さらに 2 3 0 ℃ のホットプレートで 1 0 分間加熱することによって、光電変換素子を作製した。

【 0 2 0 7 】

作製した光電変換素子について、以下のように特性を測定した。すなわち、ガラス板を封止板として用い、得られた光電変換素子を封止することによって太陽電池を作製した。そして、光電変換素子の I T O 電極側からソーラシミュレーター（A M 1 . 5 G）で 1 0 0 m W / c m ² の強度の光を照射し、ソースメーター（ケイスレー社製、2 4 0 0 型）を用いて、I T O 電極とアルミニウム電極との間における電流 - 電圧特性を測定した。

40

【 0 2 0 8 】

上記の方法を用いて、2 0 個の光電変換素子を作製した。そして、2 0 個の光電変換素子のそれぞれについて、光電変換素子の開放電圧（V o c）、短絡電流（J s c）、フィルファクター（F F）、及び光電変換効率（P C E）を測定した。開放電圧（V o c）、短絡電流（J s c）、フィルファクター（F F）、及び光電変換効率（P C E）の、2 0 個の光電変換素子についての平均と標準偏差とを、表 4 に示す。さらに、2 0 個の光電変換素子のうち、リーク電流が観測された光電変換素子の割合（%）を、表 4 に示す。

50

【0209】

[比較例1：比較例としての光電変換素子の作製と評価]

p型半導体層を成膜する際に、195℃で30秒間加熱処理する代わりに、180℃で20分間加熱処理したこと以外は、実施例1と同様に光電変換素子を作製した。また、実施例1と同様に活性層の薄膜X線回折スペクトルを測定し、さらに光電変換素子の電流－電圧特性を測定した。結果を実施例1と同様に、図2及び表2～4に示す。

【0210】

【表2】

表2

		ピークA	ピークB	ピークC	ピークD	ピークE	ピークF
	(面間隔d[Å])	10.1	8.5	7.3	6.0	4.3	3.7
	(格子面)	[10-1]	[101]	[002]	[200]	[202]	[004]
実施例1 out-of-plane	ピーク強度	2.40	4.90	3.70	3.40	1.30	1.40
	ピークA相対強度	100%	204%	154%	142%	54%	58%
比較例1 out-of-plane	ピーク強度	3.30	0.80	0.70	1.50	0.40	0.50
	ピークA相対強度	100%	24%	21%	45%	12%	15%

実施例1 in-plane	ピーク強度	0.63	0.53	0.71	1.38	－	－
	ピークA相対強度	100%	84%	113%	219%	－	－
比較例1 in-plane	ピーク強度	1.96	2.97	2.20	2.57	－	－
	ピークA相対強度	100%	152%	112%	131%	－	－

【0211】

【表3】

表3

	Q帯 λ max(nm)	半値幅(nm)
実施例1	684	56
比較例1	689	35

【0212】

【表4】

表4

		V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	リーク電流有 (%)
実施例1	平均	0.790	10.132	0.675	5.408	0%
	標準偏差	0.010	0.233	0.013	0.161	
比較例1	平均	0.775	9.24	0.669	4.793	45%
	標準偏差	0.005	0.185	0.016	0.132	

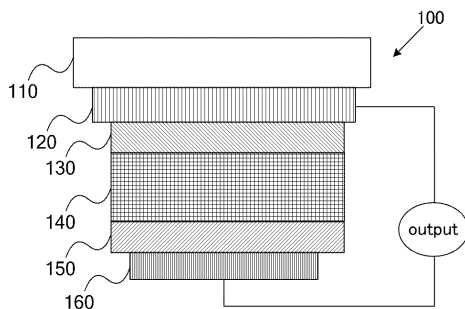
【0213】

以上のように、out-of-plane測定法による活性層の薄膜X線回折スペクトルにおいて、実施例1に係る光電変換素子では、格子面[10-1]に対応する回折ピークに対する、格子面[101]、格子面[002]、格子面[200]、格子面[202]、格子面[004]のそれぞれに対応するピークの相対強度が、比較例1に係る光電変換素子よりも大きい。また、活性層のQ帯における吸収ピークについて、実施例1に係る光電変換素子は比較例1に係る光電変換素子よりも半値幅が大きい。すなわち実施例1に係る光電変換素子はより幅広い波長の光を吸収することができるため、光電変換効率が向上することが期待される。

【 0 2 1 4 】

また、実施例 1 に係る光電変換素子は、比較例 1 に係る光電変換素子と比較して、短絡電流（ J_{sc} ）および光電変換効率（ $PC\eta$ ）が向上したことが分かる。また、リーク電流が観測された光電変換素子が大きく減ったことが分かる。

【 図 1 】



【 図 2 】

