



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202425763 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：112138220

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 05 日

(51) Int. Cl.：

*H10K30/20 (2023.01)**H10K30/30 (2023.01)**H10K71/13 (2023.01)**H10K85/10 (2023.01)**H10K85/60 (2023.01)**C09D11/02 (2014.01)**C09D11/03 (2014.01)*

(30) 優先權：2022/10/05

日本

2022-160986

(71) 申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION

(JP)

日本

(72) 發明人：中林千浩 NAKABAYASHI, KAZUHIRO (JP)；中根茂 NAKANE, SHIGERU (JP)；

中山英典 NAKAYAMA, HIDENORI (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：6 共 42 頁

(54) 名稱

有機光電變換膜、有機光電變換元件、有機光電變換膜之製造方法、及有機半導體墨水組合物

(57) 摘要

本發明提供一種可提高有機光電變換元件之耐熱性之有機光電變換膜。本發明之有機光電變換膜含有 p 型有機半導體及 n 型有機半導體，上述 n 型有機半導體之分子量為 500 ~ 5000，上述 n 型有機半導體中，相對於不具有富勒烯骨架之 n 型有機半導體之含量 100 質量份，具有富勒烯骨架之 n 型有機半導體之含有比率為 0 ~ 10 質量份，於 200°C 之溫度條件下保持 50 分鐘之耐熱性試驗後之表面粗糙度 Ra 為 0.1 ~ 10 nm。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

有機光電變換膜、有機光電變換元件、有機光電變換膜之製造方法、及有機半導體墨水組合物

【中文】

本發明提供一種可提高有機光電變換元件之耐熱性之有機光電變換膜。本發明之有機光電變換膜含有p型有機半導體及n型有機半導體，上述n型有機半導體之分子量為500~5000，上述n型有機半導體中，相對於不具有富勒烯骨架之n型有機半導體之含量100質量份，具有富勒烯骨架之n型有機半導體之含有比率為0~10質量份，於200°C之溫度條件下保持50分鐘之耐熱性試驗後之表面粗糙度Ra為0.1~10 nm。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

有機光電變換膜、有機光電變換元件、有機光電變換膜之製造方法、及有機半導體墨水組合物

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種有機光電變換膜、有機光電變換元件、有機光電變換膜之製造方法、及有機半導體墨水組合物。

本案係基於2022年10月5日在日本提出申請之特願2022-160986號而主張優先權，並將其內容援引至本文中。

【先前技術】

【0002】

作為以較低之能量成本來製作具有柔軟性或近紅外線檢測等先前之矽光電變換元件所不具有之特徵之光電變換元件的方法，一直在持續研究藉由塗佈成膜法來製作有機太陽電池或光感測器(光二極體)等有機光電變換元件。作為該等有機光電變換元件之一種形態，已知有於下部電極之上依序配置電洞傳輸層、活性層(有機光電變換層)、電子傳輸層、上部電極之構成。

【0003】

此種有機光電變換元件需要能夠經得住元件製造時之回焊步驟等之加熱環境的耐熱性。例如，於施加了假定有元件製造時之加熱環境之耐熱性試驗之元件中，有時會因有機光電變換層之耐熱性不足而發現特性降低。作為其原因之一，可例舉有機光電變換層之膜質劣化。

於包含p型有機半導體與n型有機半導體之有機光電變換膜中，p型有機半導體與n型有機半導體分別形成奈米等級之共連續疇(co-continuous domain)(本體異質界面結構：BHJ(bulk heterojunction)結構)。該共連續疇之耐熱性較低，因加熱而導致各晶疇增長或各材料之結晶化增長，因此可能損害有機光電變換層之表面之平滑性。此種有機光電變換層之膜質劣化會引起影像感測器之像素間之特性不均、出畫不良等實用上之問題。

於此種背景下，業界先前進行了各種研究，以改善有機光電變換膜之耐熱性，抑制有機光電變換層之表面凹凸。

【0004】

例如，據非專利文獻1報告，藉由使用向聚(3-烷基噻吩)側鏈導入PCBM而成之嵌段共聚物，使得與聚(3-烷基噻吩)/PCBM混合之有機光電變換膜相比，可抑制由PCBM之結晶化引起之有機光電變換層之表面凹凸。

[先前技術文獻]

[非專利文獻]

【0005】

[非專利文獻1]Chem. Commun., 2010, 46, 6723-6725頁

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】

然而，非專利文獻1之方法係關於特定材料之技術。

本發明係鑒於上述情況而完成者，其課題在於提供一種有機光電變換膜、其製造方法、及具有此種有機光電變換膜之有機光電變換元件，上

述有機光電變換膜即便不使用如非專利文獻1中所揭示之特定材料，又即便不開發新的有機半導體，亦可提高有機光電變換元件之耐熱性。

[解決問題之技術手段]

【0007】

本發明具有以下態樣。

[1]一種有機光電變換膜，其係含有p型有機半導體及n型有機半導體者，且

上述n型有機半導體之分子量為500～5000，

上述n型有機半導體中，相對於不具有富勒烯骨架之n型有機半導體之含量100質量份，具有富勒烯骨架之n型有機半導體之含有比率為0～10質量份，

於200℃之溫度條件下保持50分鐘之耐熱性試驗後之表面粗糙度Ra為0.1～10 nm。

[2]如[1]之有機光電變換膜，其中有機光電變換膜中之上述p型有機半導體與上述n型有機半導體之合計含量為90～100質量%。

[3]如[1]或[2]之有機光電變換膜，其中有機光電變換膜中之表示上述n型有機半導體之含量相對於上述p型有機半導體之含量之質量比的n/p比為0.2～1.8。

[4]一種有機光電變換元件，其具有如[1]至[3]中任一項之有機光電變換膜。

[5]一種有機光電變換膜之製造方法，其係如[1]至[3]中任一項之有機光電變換膜之製造方法，其包括：

藉由塗佈包含上述p型有機半導體、上述n型有機半導體、及溶劑之

有機半導體墨水組合物而形成塗膜；及

藉由使上述塗膜固化而形成有機光電變換膜。

[6]如[5]之有機光電變換膜之製造方法，其中上述溶劑包含芳香族烴系溶劑。

[7]如[5]或[6]之有機光電變換膜之製造方法，其中上述有機半導體墨水組合物實質上不含高沸點添加劑。

[8]一種有機半導體墨水組合物，其係含有p型有機半導體、n型有機半導體、及溶劑者，且

上述n型有機半導體之分子量為500~5000，

上述n型有機半導體中，相對於不具有富勒烯骨架之n型有機半導體之含量100質量份，具有富勒烯骨架之n型有機半導體之含有比率為0~10質量份，

上述有機半導體墨水組合物實質上不含高沸點添加劑。

[9]如[8]之有機半導體墨水組合物，其中有機半導體墨水組合物之全部固形物成分中之上述p型有機半導體與上述n型有機半導體之合計含量為90~100質量%。

[10]如[8]或[9]之有機半導體墨水組合物，其中有機半導體墨水組合物中之表示上述n型有機半導體之含量相對於上述p型有機半導體之含量之質量比的n/p比為0.2~1.8。

[11]如[8]至[10]中任一項之有機半導體墨水組合物，其中藉由塗佈有機半導體墨水組合物而形成塗膜，及藉由上述塗膜之固化而形成之膜於200°C之溫度條件下保持50分鐘之耐熱性試驗後之表面粗糙度Ra為0.1~10 nm。

[發明之效果]

【0008】

根據本發明，可提供一種可提高有機光電變換元件之耐熱性之有機光電變換膜、及其製造方法。

根據本發明，可提供一種耐熱性較高之有機光電變換元件。

根據本發明，可提供一種有機半導體墨水組合物，其可獲得可提高有機光電變換元件之耐熱性之有機光電變換膜。

【圖式簡單說明】

【0009】

圖1係表示本發明之有機光電變換元件之實施方式之一例的剖面模式圖。

圖2係實施例1中所獲得之有機光電變換膜之耐熱性試驗後之膜表面的顯微鏡影像。

圖3係實施例2中所獲得之有機光電變換膜之耐熱性試驗後之膜表面的顯微鏡影像。

圖4係實施例3中所獲得之有機光電變換膜之耐熱性試驗後之膜表面的顯微鏡影像。

圖5係實施例4中所獲得之有機光電變換膜之耐熱性試驗後之膜表面的顯微鏡影像。

圖6係比較例1中所獲得之有機光電變換膜之耐熱性試驗後之膜表面的顯微鏡影像。

【實施方式】

【0010】

以下，對用以實施本發明之方式進行詳細說明，但以下所記載之構成要件之說明係本發明之實施態樣之代表例，本發明並不限定於該等內容。

本發明中，「有機半導體墨水組合物之全部固形物成分」意指有機半導體墨水組合物中之除溶劑以外之全部成分。即便除溶劑以外之成分在常溫下為液體，該成分亦不包含於溶劑中，而包含於全部固形物成分中。

本發明中使用「～」所表示之數值範圍意指包含「～」之前後所記載之數值作為下限值及上限值之範圍。

【0011】

<有機光電變換膜>

本實施方式之有機光電變換膜含有p型有機半導體及n型有機半導體。

【0012】

<p型有機半導體>

p型有機半導體並無特別限定，可使用公知之化合物。較佳為供體性之有機半導體(化合物)。

p型有機半導體較佳為高分子化合物，具體而言，例如，可例舉作為p型共軛高分子化合物之電洞傳輸性有機化合物，可使用具有容易供與電子之性質之高分子化合物。

本說明書中，高分子化合物意指具有分子量分佈，且藉由尺寸排除層析法所求出之標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為10000以上之聚合物。

【0013】

易表現出作為p型半導體之特性之方面而言，較佳為10000以上，更佳為50000以上。又，就在溶劑中之溶解性之方面，上限較佳為150000，更佳為100000。上述上限及下限可任意組合。例如可為10000~150000，可為50000~100000。

若上述重量平均分子量較高，則有機光電變換元件特性容易變高，又，另一方面，若較低，則在溶劑中之溶解性優異。

本說明書中，p型有機半導體之重量平均分子量係藉由尺寸排除層析法所求出之值。

【0017】

<n型有機半導體>

n型有機半導體係受體性半導體，主要以電子傳輸性化合物為代表，意指具有容易接受電子之性質之化合物。更詳細而言，意指使兩種化合物接觸而使用時電子親和力更大之化合物。因此，受體性化合物只要為具有電子接受性之化合物，便可使用任意化合物。

【0018】

本實施方式中，n型有機半導體係分子量為500~5000之有機化合物。上述分子量更佳為800~4000，進而較佳為1000~3000。若為上述下限值以上，則與p型有機半導體之BHJ結構形成能力優異，又，若為上述上限值以下，則在溶劑中之溶解性優異。

【0019】

作為n型有機半導體，例如可例舉：縮合芳香族碳環化合物(萘衍生物、蔥衍生物、菲衍生物、稠四苯衍生物、芘衍生物、芘衍生物、螢蔥衍生物等)、含有氮原子、氧原子、硫原子之5至7員雜環化合物(例如吡啶、

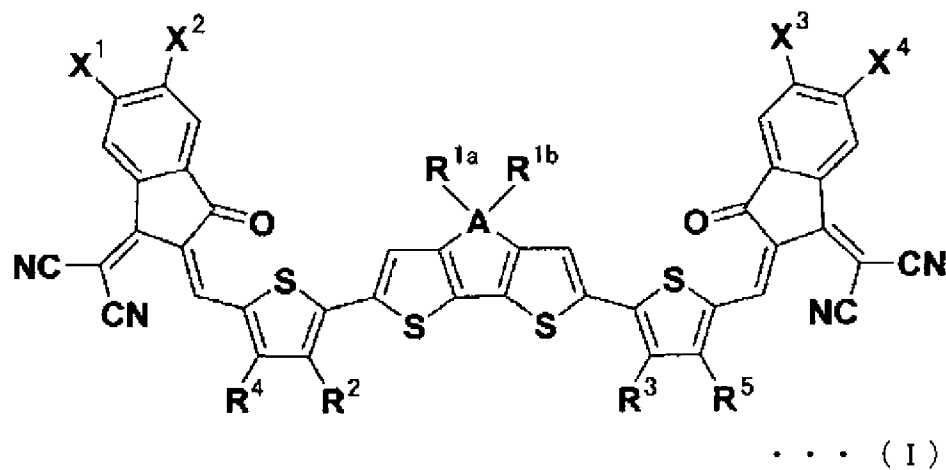
具有富勒烯骨架之n型有機半導體之含量100質量份，含有比率可為5質量份以下，可為2質量份以下。

【0021】

本實施方式中所使用之n型有機半導體尤其就與p型有機半導體之相容性及BHJ型光電變換層形成能力之觀點而言，較佳為包含下述式(I)所表示之化合物。

【0022】

[化2]



【0023】

式(I)中，A表示選自週期表第14族中之原子， $X^1 \sim X^4$ 分別獨立地表示氫原子或鹵素原子。 R^{1a} 及 R^{1b} 分別獨立地表示直鏈或支鏈之烷基， $R^2 \sim R^5$ 分別獨立地表示直鏈或支鏈之烷基、直鏈或支鏈之烷氧基、直鏈或支鏈之硫代烷基、或者氫原子。

【0024】

式(I)中、A較佳為碳原子或矽原子。

$X^1 \sim X^4$ 分別獨立地為氫原子或鹵素原子，作為鹵素原子，較佳為氟原子或氯原子。

R^{1a} 及 R^{1b} 分別獨立地為直鏈或支鏈之烷基，烷基之碳數較佳為4～24，更佳為6～16，進而較佳為8～12。

【0025】

作為碳數8～24之直鏈或支鏈之烷基，例如可例舉：正辛基、正癸基、月桂基、肉豆蔻基、棕櫚基、硬脂基等直鏈烷基；2-乙基己基、2-丁基辛基等具有支鏈之一級烷基；2-辛基、2-壬基、2-癸基等二級烷基。較佳為直鏈烷基或具有支鏈之一級烷基，更佳為2-乙基己基、2-丁基辛基。

【0026】

R^2 ～ R^5 分別獨立地為直鏈或支鏈之烷基、直鏈或支鏈之烷氧基、直鏈或支鏈之硫代烷基、或者氫原子，烷基、烷氧基、硫代烷基之碳數較佳為4～24，更佳為4～16，進而較佳為6～12。

R^2 及 R^3 分別較佳為碳數6～12之烷基或烷氧基， R^4 及 R^5 分別較佳為氫原子。

【0027】

就與p型有機半導體之相容性及BHJ型光電變換層形成能力之觀點而言， R^{1a} 與 R^{1b} 較佳為相同之基， R^2 及 R^3 較佳為選自烷基及烷氧基中之分別不同之基， R^4 及 R^5 分別較理想為氫原子。

【0028】

<p型有機半導體及n型有機半導體之含有比率>

本發明人發現了，有機光電變換膜中之p型有機半導體與n型有機半導體之比率係與有機光電變換膜之熱穩定性相關之一種參數。

【0029】

關於本實施方式之有機光電變換膜中之p型有機半導體與n型有機半

導體之比率，有機光電變換膜中之表示n型有機半導體之含量相對於p型有機半導體之含量之質量比的n/p比可為0.2~2.0，可為0.2~1.8，可為0.2~1.6，可為0.25~1.5，可為0.25~1.4，可為0.3~1.2。

若p型有機半導體相對較多，則有機光電變換膜之熱穩定性容易提昇，容易獲得耐熱性試驗後之表面粗糙度Ra較小之有機光電變換膜。又，另一方面，若n型有機半導體相對較多，則有機光電變換元件特性呈提昇趨勢。

【0030】

<其他成分>

於本實施方式之有機光電變換膜中，除上述p型有機半導體及n型有機半導體以外，亦可視需要包含其他成分。

例如於有機光電變換膜為使下述有機半導體墨水組合物(以下，亦簡稱為「墨水組合物」)之塗膜固化而成之膜之情形時，可包含源自墨水組合物之成分。

作為其他成分，例如可例舉：穩定劑、黏度調整劑、硬化劑、下述高沸點添加劑。

【0031】

關於本實施方式之有機光電變換膜中所含之其他成分之合計含量，在有機光電變換膜之質量100質量%中，較佳為10質量%以下，更佳為5質量%以下，進而較佳為2質量%以下，尤佳為1質量%以下。

即，本實施方式之有機光電變換膜中之p型有機半導體與n型有機半導體之合計含量在有機光電變換膜之質量100質量%中較佳為90~100質量%，更佳為95~100質量%，進而較佳為98~100質量%，尤佳為99~100

質量%。

【0032】

<耐熱性試驗後之表面粗糙度Ra>

本實施方式之有機光電變換膜之耐熱性試驗後之表面粗糙度Ra為0.1~10 nm，較佳為0.1~5 nm，更佳為0.1~2 nm。

耐熱性試驗係藉由如下方式而進行：使用具有50~500 nm之膜厚之樣品，於氮氣氛圍下(水蒸氣及氧濃度被管理在10 ppm以下之氛圍)，不主動照射紫外線、可見光線、紅外線等而於避光處在200°C之溫度條件下保持50分鐘。本實施方式之有機光電變換膜之耐熱性試驗後之表面粗糙度Ra為0.1~10 nm，較佳為0.1~5 nm，更佳為0.1~2 nm。

本說明書中，耐熱性試驗之溫度條件為T°C意指有機光電變換膜之溫度為T°C。

【0033】

耐熱性試驗後之表面粗糙度Ra可作為有機光電變換膜之熱穩定性之指標。

耐熱性試驗中，若構成有機光電變換膜之p型有機半導體及n型有機半導體發生晶疇之增長或結晶化，則會損害有機光電變換膜之表面之平滑性，從而表面粗糙度Ra增大。耐熱性試驗前後之表面粗糙度Ra之差越小，則意味著越抑制了加熱所引起之膜質劣化，耐熱性試驗前之表面粗糙度Ra越大者越有較大可能性特性不良，因此總的來說重要的是耐熱性試驗後之表面粗糙度Ra較小。

藉由提高有機光電變換膜之熱穩定性，可提高具備有機光電變換膜之有機光電變換元件之耐熱性。例如可獲得即便經過元件製造時之回焊步

驟，有機光電變換層之膜質亦難以劣化之有機光電變換元件。

例如有機光電變換膜中所含之、即墨水組合物中之p型有機半導體與n型有機半導體之比率、墨水組合物中之溶劑種類之選擇、以及墨水組合物中所含之添加劑之種類及量，可能成為決定有機光電變換膜之耐熱性試驗後之表面粗糙度Ra之主要原因。

【0034】

<有機光電變換膜之製造方法>

本實施方式之有機光電變換膜之製造方法包括如下步驟：藉由塗佈包含p型有機半導體、n型有機半導體、及溶劑之墨水組合物，而形成塗膜；及藉由使上述塗膜固化，而獲得有機光電變換膜。即，本實施方式之有機光電變換膜之製造方法包括：藉由塗佈包含p型有機半導體、n型有機半導體、及溶劑之墨水組合物而形成塗膜；及藉由使所形成之塗膜固化而形成有機光電變換膜。

具體而言，藉由將墨水組合物塗佈於塗佈對象而形成塗膜(未固化膜)後，去除塗膜中之溶劑，可形成墨水組合物之固化膜(有機光電變換膜)。

【0035】

形成墨水組合物之塗膜之方法可使用旋轉塗佈法等公知之濕式成膜法。旋轉塗佈之條件只要考慮到墨水組合物之黏度等，依據慣例進行適當設定即可。

去除塗膜中之溶劑之方法可使用公知之加熱乾燥法或減壓乾燥法。

【0036】

<溶劑>

本實施方式之墨水組合物中所含之溶劑只要為可溶解p型有機半導體

及n型有機半導體者即可。

例如可例舉：甲苯、二甲苯、均三甲苯、環己基苯等芳香族烴系溶劑；

氯苯、鄰二氯苯等芳香族系含鹵素溶劑等芳香族系溶劑；

1,2-二氯乙烷等脂肪族含鹵素溶劑；

乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇-1-單甲醚乙酸酯(PGMEA)等脂肪族醚；

1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、苯甲醚、苯乙醚、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚等芳香族醚等醚系溶劑；

乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯等脂肪族酯系溶劑；

乙酸苯酯、丙酸苯酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸異丙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯等芳香族酯等酯系溶劑。

溶劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0037】

該等溶劑中，就p型有機半導體及n型有機半導體之溶解性之觀點而言，較佳為芳香族烴系溶劑。

【0038】

<墨水組合物之固形物成分>

作為本實施方式之墨水組合物中所使用之p型有機半導體及n型有機半導體，可例舉上文中作為有機光電變換膜中所使用之p型有機半導體及n型有機半導體而敘述之化合物。

本實施方式之墨水組合物中之n/p比可視為與有機光電變換膜中之n/p比相同。

於本實施方式之墨水組合物視需要含有其他成分之情形時，作為墨水組合物中所使用之其他成分，可例舉上文中作為有機光電變換膜中所使用之其他成分而敘述之成分。

本實施方式之墨水組合物之全部固形物成分中之其他成分之合計含量、及p型有機半導體與n型有機半導體之合計含量可視為與有機光電變換膜中之含量相同。

【0039】

本實施方式之墨水組合物之固形物成分濃度、即自墨水組合物中去除溶劑所得之全部固形物成分之含量較佳為10~40 mg/mL，更佳為15~30 mg/mL。若為上述下限值以上，則光電變換層之成膜性優異，又，若為上述上限值以下，則可容易地製備墨水組合物，且其處理性優異。

【0040】

<高沸點添加劑>

高沸點添加劑係指於墨水組合物之塗佈乾燥時藉由使p型有機半導體及n型有機半導體中之任一者或兩者進行部分溶解而維持其等之流動性，輔助形成本體異質界面，該本體異質界面可期待作為有機光電變換膜而發揮較高之性能。

高沸點添加劑之沸點為200℃以上，上限值並無特別限制，通常為350℃以下。

高沸點添加劑之分子量未達500，較佳為50~400，更佳為100~300。

作為高沸點添加劑，例如可例舉萘系化合物。作為萘系化合物，並無特別限制，例如可例舉：1-苯基萘(沸點：320°C)、1-甲基萘(沸點：241°C)、1-乙基萘(沸點：260°C)、1-氯萘(沸點：263°C)、1-溴萘(沸點：282°C)、1-氟萘(沸點：212°C)。

【0041】

<有機光電變換元件>

本實施方式之有機光電變換元件具有作為上述本實施方式之有機光電變換膜之光電變換層。

【0042】

本實施方式之有機光電變換元件之構造例如可參照日本專利特開2007-324587號公報之記載，並無特別限定。例如可為於透明基板上依序積層透明電極、電子傳輸層、光電變換層、電洞傳輸層、及金屬電極而成之構造，亦可為於透明基板上依序積層透明電極、電洞傳輸層、光電變換層、電子傳輸層、及金屬電極而成之構造。

【0043】

圖1係表示本實施方式之有機光電變換元件之一例之模式性剖視圖。該有機光電變換元件10係依序積層有第1電極11、電洞傳輸層12、光電變換層13、電子傳輸層14、及作為下部電極之第2電極15。以電洞傳輸層12、光電變換層13及電子傳輸層14形成有機光電膜20。通常而言，於第1電極11之與電洞傳輸層12相反側設置基板。

【0044】

<基板>

有機光電變換元件亦可具備基板，以支持第1電極、電洞傳輸層、光

電變換層、電子傳輸層及第2電極等。基板可設置於第1電極側、第2電極側之任一側，亦可設置於兩側，較佳為至少設置於第1電極側。

基板能夠藉由任意材料而形成，但於自基板側入射光之情形時，需要以透明性較高之材料形成。

【0045】

作為基板之構成材料，例如可例舉：玻璃、藍寶石、二氧化鈦等無機材料；聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚醚砜、聚醯亞胺、尼龍、聚苯乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、氟樹脂、氯乙烯、聚乙烯、纖維素、聚偏二氯乙烯、芳香族聚醯胺、聚苯硫醚、聚胺基甲酸酯、聚碳酸酯、聚芳酯、聚降冰片烯等有機材料；紙、合成紙等紙材料；為了對不鏽鋼、鈦、鋁等金屬賦予絕緣性而對表面進行塗佈或層壓而成者等複合材料。

基板之構成材料可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0046】

基板之形狀及寸法並無限制，可任意設定。

亦可於基板積層其他層，以賦予阻氣性或控制表面狀態。

【0047】

基板之厚度可根據有機光電變換元件之用途、構成材料等而任意地設計，但就作為支持構件之強度之方面而言，較佳為較厚，又，另一方面，就成本之方面而言，較佳為較薄。因此，通常使用10 μm~50mm左右之膜狀或板狀之基板。

【0048】

<電極>

電極(第1電極、第2電極)可藉由具有導電性之任意材料而形成。

【0049】

作為電極之構成材料，例如可例舉：鉑、金、銀、鋁、鉻、鎳、銅、鈦、鎂、鈣、鋇、鈉等金屬或其等之合金；氧化銦或氧化錫等金屬氧化物、或其複合氧化物(例如ITO(Indium Tin Oxides，氧化銦錫)、IZO(Indium Zinc Oxide，氧化銦鋅))；聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔等導電性高分子；向上述導電性高分子添加鹽酸、硫酸、磷酸等酸、 FeCl_3 等路易斯酸、碘等鹵素原子、鈉、鉀等金屬原子等摻雜劑所得者；將金屬粒子、碳黑、富勒烯、奈米碳管等導電性粒子分散至聚合物黏合劑等基質中而成之導電性複合材料。

電極之構成材料可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0050】

於有機光電變換元件中，電極設置至少一對(2個)，於該一對電極之間設置光電變換層。此時，較佳為一對電極中至少一者透明(即，為了發電而使光電變換層要吸收之光透過)。作為透明之電極之材料，例如可例舉：氧化銦錫(ITO)、氧化銦鋅(IZO)等複合氧化物；金屬薄膜。光之透過率之具體範圍並無限制，考慮到有機光電變換元件之光電變換效率，較佳為80%以上。光之透過率可利用通常之分光光度計進行測定。

【0051】

電極具有對光電變換層內所產生之電洞及電子進行捕獲之功能。因此，作為電極之構成材料，較佳為使用上述材料中適合捕獲電洞及電子之構成材料。

作為適合捕獲電洞之電極之材料，例如可例舉Au、ITO等具有較高

之功函數之材料。

作為適合捕獲電子之電極之材料，例如可例舉鋁(Al)等具有較低之功函數之材料。

【0052】

電極之厚度並無特別限制，可考慮所使用之材料、及所需導電性、透明性等而適當地決定，通常為10 nm~100 μm左右。

【0053】

再者，電極之形成方法並無限制，例如可藉由真空蒸鍍、濺鍍等乾式製程而形成。又，例如亦可藉由使用導電性墨水組合物等之濕式製程而形成。此時，作為導電性墨水組合物，可使用任意者，例如可使用導電性高分子、金屬粒子分散液。電極可積層2層以上，亦可為了改良特性(例如電特性、潤濕特性)而實施表面處理。

【0054】

< 電洞傳輸層 >

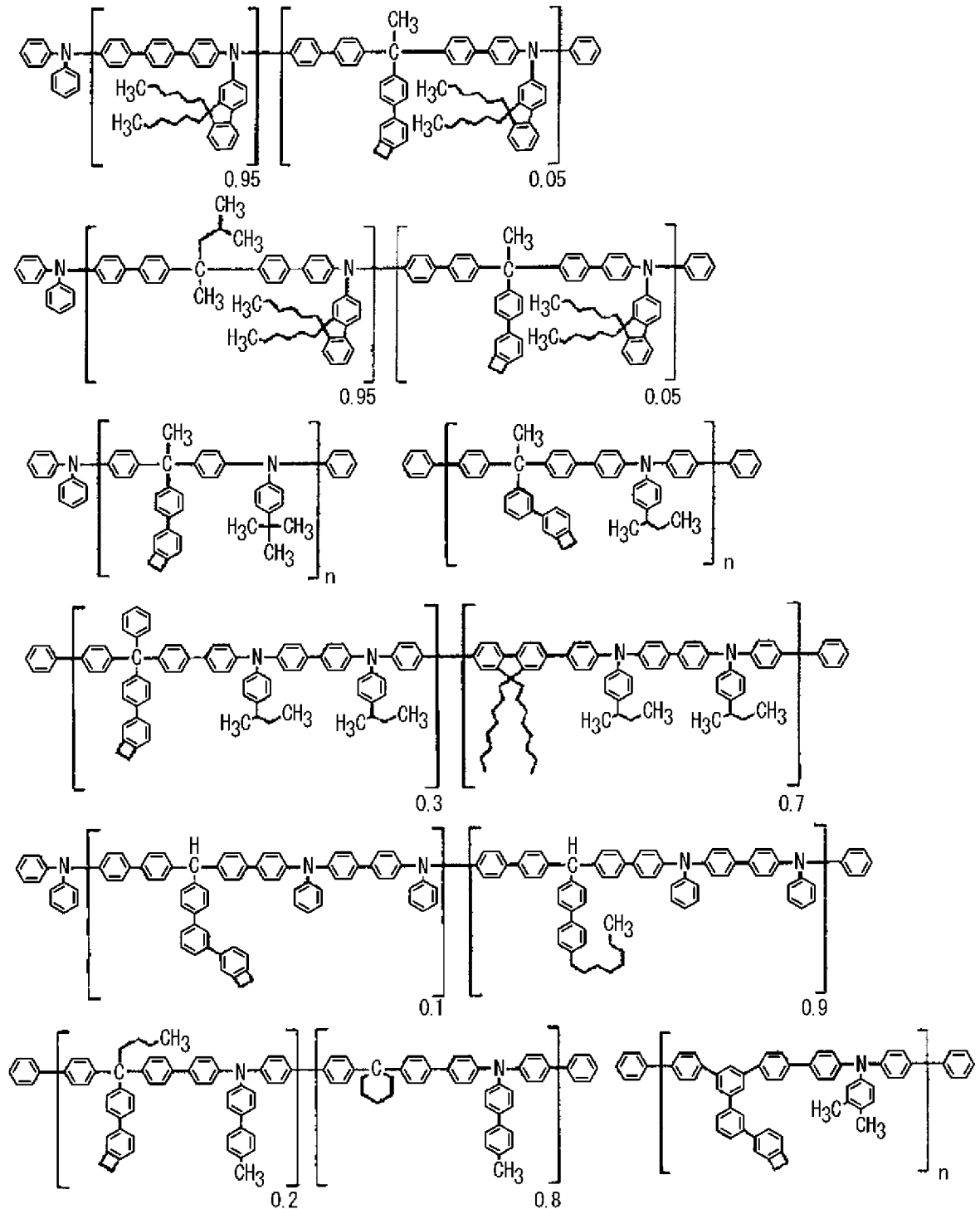
作為電洞傳輸層之構成材料，可使用公知之電洞傳輸物質。例如可例舉下述化學式所表示之聚三芳基胺化合物等電洞傳輸性高分子，但並不限定於以下。

此外，例如可使用：日本專利特開2019-173032號公報中所記載之由2,7-雙(4-溴苯基)-9,9-二己基芴、2-胺基-9,9-二己基芴、4-(4-(1,1-雙(4'-溴-[1,1'-聯苯]-4-基)乙基)苯基)-1,2-二氫環丁烯并[a]萘合成之聚三芳基胺化合物、由4,4'-二溴聯苯、2-胺基-9,9-二己基芴、3-(1,2-二羥基萘并[a]萘-4-基)苯胺合成之聚三芳基胺化合物、由4,4'-二溴聯苯、4-(3,5-二溴苯基)-1,2-二氫環丁烯并[a]萘、2-胺基-9,9-二己基芴合成之聚三芳基胺化合

物。

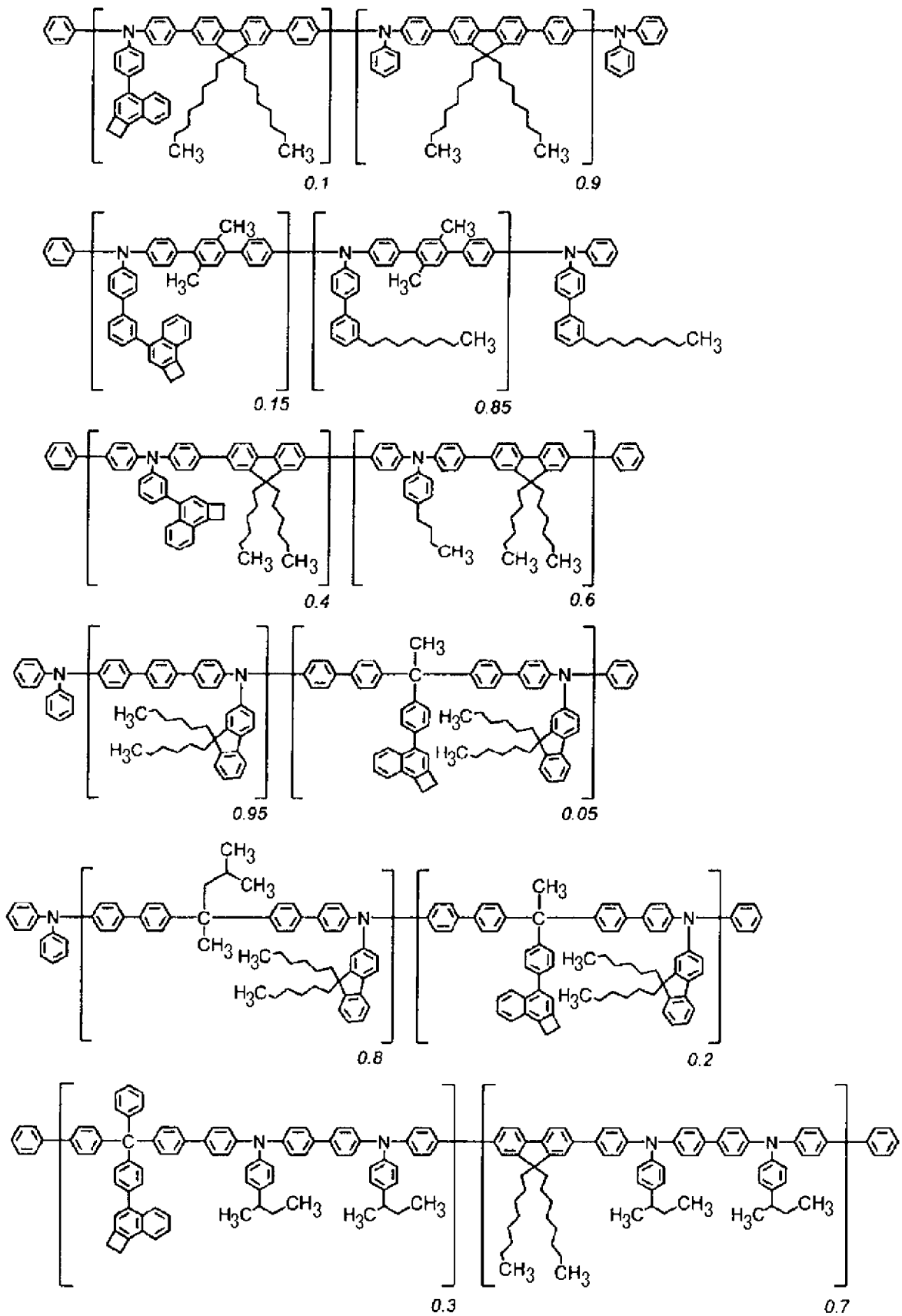
【0055】

[化3]



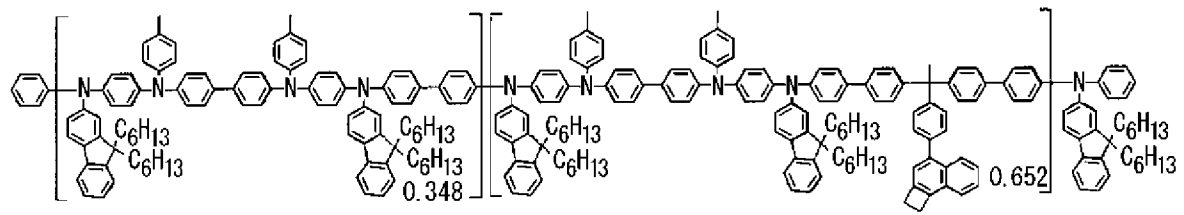
【0056】

[化4]



【0057】

[化5]

**【0058】**

電洞傳輸層之製膜方法並無特別限定，較佳為使用電洞傳輸性高分子並藉由濕式成膜法而形成。

於藉由濕式成膜法來形成電洞傳輸層時，可使用包含電洞傳輸性高分子及溶劑之電洞傳輸層形成用組合物。

【0059】

電洞傳輸層形成用組合物中之溶劑只要可溶解電洞傳輸性高分子即可，係於常溫下溶解0.05質量%以上、較佳為0.5質量%以上、更佳為1質量%以上之電洞傳輸性高分子之溶劑。並無特別限制，例如較佳為：醚系溶劑、酯系溶劑、芳香族烴系溶劑、醯胺系溶劑。

【0060】

作為醚系溶劑，例如可例舉：乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇-1-單甲醚乙酸酯(PGMEA)等脂肪族醚；1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、苯甲醚、苯乙醚、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚等芳香族醚。

【0061】

作為酯系溶劑，例如可例舉：乙酸苯酯、丙酸苯酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯等芳香族酯。

作為芳香族烴系溶劑，例如可例舉：甲苯、二甲苯、環己基苯、3-

異丙基聯苯、1,2,3,4-四甲基苯、1,4-二異丙基苯、環己基苯、甲基萘。

作為醯胺系溶劑，例如可例舉N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺，亦可使用二甲基亞砷。

【0062】

電洞傳輸層形成用組合物中之電洞傳輸性高分子之濃度並無限制，只要不明顯損害本實施方式之效果即可，就膜厚之均一性之方面而言，較佳為較低，另一方面，就不易在電洞傳輸層產生缺陷之方面而言，較佳為較高。具體而言，較佳為0.01質量%以上，更佳為0.1質量%以上，進而較佳為0.5質量%以上，又，較佳為70質量%以下，更佳為60質量%以下，進而較佳為50質量%以下。

【0063】

電洞傳輸層形成用組合物中之溶劑之濃度通常為10質量%以上，較佳為30質量%以上，更佳為50質量%以上。

【0064】

於使用電洞傳輸層形成用組合物來成膜電洞傳輸層之情形時，在塗佈電洞傳輸層形成用組合物後，通常進行加熱。加熱之方法並無特別限定，作為加熱乾燥之情形時之條件，通常於100℃以上、較佳為120℃以上、更佳為150℃以上、且通常為400℃以下、較佳為350℃以下、更佳為300℃以下對使用電洞傳輸層形成用組合物所形成之層進行加熱。

作為加熱時間，通常為1分鐘以上，較佳為24小時以下。作為加熱方法，並無特別限定，可將具有所形成之層之積層體放置於加熱板上、或於烘箱內進行加熱。例如可使用於加熱板上以120℃以上加熱1分鐘以上之條件。

【0065】

關於電洞傳輸層之膜厚，於一實施方式中為50 nm以上100 nm以下，於另一實施方式中大於100 nm且為400 nm以下、較佳為350 nm以下。即，為50 nm以上400 nm以下，較佳為50 nm以上350 nm以下。

就容易表現出藉由設置電洞傳輸層作為阻斷層所獲得之暗電流之降低效果之方面而言，電洞傳輸層之膜厚較佳為較厚。又，於利用有機光電變換元件之CMOS(complementary metal oxide semiconductor，互補金氧半導體)影像感測器中，就可使光之入射角較廣，可謀求有機光電變換元件之薄膜化之方面而言，電洞傳輸層之膜厚較佳為較薄。

【0066】

為了有效地降低暗電流，電洞傳輸層較佳為具有相對於光電變換層之n型有機半導體具有淺0.3 eV以上之LUMO(Lower Unoccupied Molecular Orbital，最低未占分子軌道)，更佳為具有淺0.5 eV以上之LUMO，進而較佳為具有淺1.0 eV以上之LUMO。又，由於電洞傳輸層發揮將光電變換層中所產生之電洞高效率地搬運至第1電極之作用，故而與光電變換層之p型有機半導體之HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital，最高佔有分子軌道)之差較佳為0.5 eV以內，較佳為0.3 eV以內。

【0067】

<光電變換層(有機光電變換膜)>

光電變換層係吸收光並分離電荷之層。

光電變換層之膜厚可根據光電變換層之構成或有機光電變換元件之用途而任意設計，較佳為10 nm~1 μm。若為上述下限值以上，則光吸收充分而效率容易變高，又，若為上述上限值以下，則內部電阻減少而損耗

容易變小。

本實施方式之有機光電變換元件之光電變換層通常可藉由如下方法而形成：藉由於載子傳輸層(電洞傳輸層或電子傳輸層)之上塗佈上述墨水組合物而形成塗膜後，使該塗膜固化。

【0068】

< 電子傳輸層 >

電子傳輸層不為有機光電變換元件所必需者，但就容易提高光電變換效率，容易降低暗電流之方面而言，可於光電變換層與第2電極之間設置電子傳輸層。

【0069】

電子傳輸層係由可將光電變換層中所生成之電子高效率地傳輸至第2電極之化合物所形成。作為電子傳輸層中所使用之電子傳輸性化合物，需要為如下化合物：來自光電變換層之電子注入效率較高，且具有較高之電子遷移率，而可高效率地傳輸所注入之電子。

因此，電子傳輸層與光電變換層之n型有機半導體之LUMO之差較佳為1.5 eV以下，較佳為1.0 eV以下。又，於藉由電子傳輸層來降低暗電流之情形時，電子傳輸層較佳為具有相對於光電變換層之p型半導體深0.3 eV以上之HOMO，更佳為具有深0.5 eV以上之HOMO，進而較佳為具有深1.0 eV以上之HOMO。

【0070】

作為電子傳輸層所使用之電子傳輸性化合物，例如可例舉：8-羥基喹啉之鋁錯合物等金屬錯合物(日本專利特開昭59-194393號公報)、10-羥基苯并[h]喹啉之金屬錯合物、喹二唑衍生物、二苯乙烯基聯苯衍生物、

噻咯衍生物、3-羥基黃酮金屬錯合物、5-羥基黃酮金屬錯合物、苯并噁唑金屬錯合物、苯并噻唑金屬錯合物、三苯并咪唑基苯(美國專利第5645948號說明書)、噻噁啉化合物(日本專利特開平6-207169號公報)、啡啉衍生物(日本專利特開平5-331459號公報)、2-第三丁基-9,10-N,N'-二氰基蒽醌二亞胺、n型氫化非晶質碳化矽、n型硫化鋅、n型硒化鋅。

【0071】

亦可使用氧化鈦、氧化鋅、氧化錫、氧化銻等金屬氧化物作為電子傳輸層之形成材料。於該情形時，作為電子傳輸層之成膜方法，可使用：對金屬氧化物之奈米粒子進行濕式成膜並進行乾燥而製成金屬氧化物層之方法、或對前驅物進行濕式成膜並進行加熱變換之方法。

【0072】

電子傳輸層之膜厚通常為1 nm以上，較佳為5 nm以上，又，另一方面，通常為300 nm以下，較佳為100 nm以下。上述上限及下限可任意地組合。例如可為1~300 nm，可為5~100 nm。

【0073】

電子傳輸層可藉由濕式成膜法或真空蒸鍍法而形成，通常可使用真空蒸鍍法。

【0074】

<其他構成層>

只要不明顯損害本實施方式之效果，有機光電變換元件便亦可具備除上述基板、第1及第2電極、電洞傳輸層、光電變換層及電子傳輸層以外之構成層。

例如為了使外部氣體之影響達到最小限度，有機光電變換元件亦可

以包括光電變換層部分、甚至電極部分在內進行覆蓋之方式具備保護膜。保護層例如可藉由苯乙烯樹脂、環氧樹脂、丙烯酸樹脂、聚胺基甲酸酯、聚醯亞胺、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯、聚乙烯聚乙醇醇共聚物等聚合物膜；氧化矽、氮化矽、氧化鋁等無機氧化膜或氮化膜；或者其等之積層膜而構成。

【0075】

保護膜之形成方法並無限制。例如於將保護膜設為聚合物膜之情形時，可例舉藉由聚合物溶液之塗佈乾燥進行之形成方法、塗佈或蒸鍍單體並進行聚合之形成方法等。於形成聚合物膜時，亦可進而進行交聯處理、或形成多層膜。於將保護膜設為無機氧化膜或氮化膜等無機物膜之情形時，例如可使用濺鍍法、蒸鍍法等利用真空製程之形成方法、以溶膠凝膠法為代表之利用溶液製程之形成方法。

【0076】

為了使電極高效率地捕獲光電變換層中所產生之電荷，可於第1電極與電洞傳輸層之間、或電子傳輸層與第2電極之間具備電荷注入層。

有機光電變換元件例如亦可於光之入射側具備不使紫外線透過之光學過濾器。其原因在於，紫外線一般在多數情況下會促進有機光電變換元件之劣化，因此藉由遮斷該紫外線，可延長有機光電變換元件之使用壽命。

【0077】

<有機光電變換元件之製造方法>

關於有機光電變換元件之製造方法，以於基板上依序具有第1電極、電洞傳輸層、光電變換層及第2電極之有機光電變換元件之製造方法為例

進行說明。有機光電變換元件通常係藉由如下方式而製造：於基板上，按照第1電極、電洞傳輸層、光電變換層、第2電極之順序，分別藉由上述方法積層並形成該等層。設置視需要設置於該等層間之電子傳輸層等之形成步驟。

【0078】

對於有機光電變換元件之光電變換層，可於有機光電變換元件之完成前實施熱退火處理或溶劑退火處理等預處理。

溶劑退火處理係將光電變換層暴露於特定之溶劑氛圍下之處理，可藉由公知之方法而進行。

較佳為對塗膜進行熱退火處理，兼作去除塗膜中之溶劑之乾燥處理。乾燥處理與熱退火處理亦可分開進行。

作為熱退火處理之方法，例如可例舉：使用加熱板直接進行加熱之方法、熱風加熱法、紅外線加熱法、利用閃光燈之光加熱法。例如可使載子傳輸層上形成有光電變換層之積層體之、載子傳輸層側之外表面(與光電變換層相反側之面)與加熱板接觸而進行加熱。

熱退火處理之加熱溫度例如較佳為80～300℃。熱退火處理之加熱時間例如較佳為1秒鐘～30分鐘。

本說明書中，光電變換層之乾燥處理或熱退火處理之加熱溫度為t℃意指光電變換層之溫度為t℃。

【0079】

作為對有機光電變換膜實施熱退火處理之方法之較佳態樣，可例舉以下。

(態樣i)該態樣係於剛形成墨水組合物之塗膜後，實施熱退火處理兼

作乾燥處理。

(態樣ii)該態樣係形成墨水組合物之塗膜，藉由減壓乾燥法進行乾燥處理而使塗膜固化後，實施熱退火處理。

本態樣中，可於乾燥處理之後且熱退火處理之前設置如下步驟：於已固化之有機光電變換膜之上積層不會因熱退火處理之熱而發生劣化之載子傳輸層(電洞傳輸層或電子傳輸層)。

【0080】

<有機光電變換元件之用途>

本實施方式之光電變換元件例如可用於光感測器或攝像元件。該情形時之光感測器或攝像元件之構成只要應用已知之構成即可。

[實施例]

【0081】

以下，藉由實施例來更具體地說明本發明，但本發明之範圍不受以下實施例限定。

【0082】

<測定方法>

[耐熱性試驗]

耐熱性試驗係假定有元件製造中之回焊步驟時等之加熱環境之加熱試驗，係於將有機光電變換元件於200℃之溫度條件下保持50分鐘之條件下進行實施。

【0083】

[表面粗糙度Ra之測定方法]

使用掃描式探針顯微鏡(Hitachi High-Tech Science製造，L-trace

II)，對耐熱性試驗後之有機光電變換元件進行光電變換層之膜表面觀察。

預先於製造有機光電變換元件時，未將要積層於光電變換層之上之層形成於光電變換層之整面，而設為露出光電變換層之上表面之一部分之狀態。對該露出之部分之表面進行膜表面觀察。

基於所獲得之膜表面觀察結果之剖面輪廓算出表面粗糙度Ra值。

【0084】

<實施例1>

[電洞傳輸層之形成]

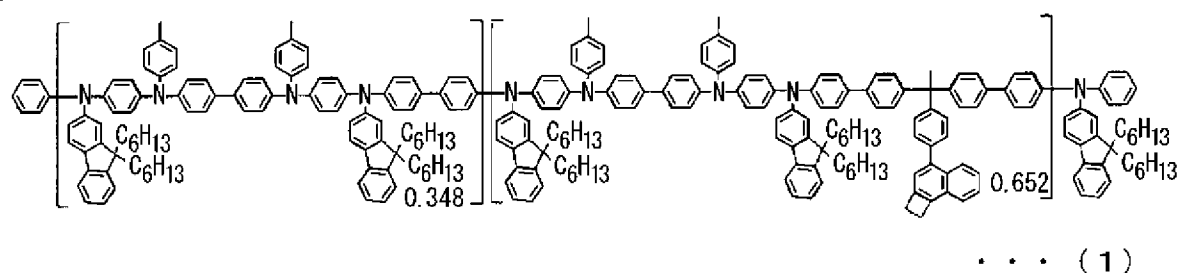
於玻璃基板上圖案成膜出銦錫氧化物(ITO)之透明導電膜作為電極而形成ITO基板，利用紫外線臭氧清洗機(NL-UV253，Japan Laser Electronics公司製造)對上述ITO基板之表面進行10分鐘處理後，如下所述成膜出電洞傳輸層。

【0085】

將下述式(1)所示之聚三芳基胺化合物(電洞傳輸性高分子)60 mg溶解於1 mL之苯甲醚中，製備電洞傳輸層形成用組合物。將該組合物於轉速1000 rpm、60秒鐘之條件下旋轉塗佈於ITO基板之電極面，於240°C下進行30分鐘加熱乾燥，而形成膜厚300 nm之電洞傳輸層。

【0086】

[化6]



【0087】

[有機半導體墨水組合物之製備]

p型有機半導體使用上述式(II)所表示之化合物(重量平均分子量80000)。

n型有機半導體使用上述式(I)中，A為碳原子， $X^1 \sim X^4$ 分別為氫原子， R^{1a} 、 R^{1b} 分別為2-乙基己基， R^2 為2-乙基己基， R^3 為2-乙基己氧基，且 R^4 、 R^5 分別為氫原子之化合物(分子量1339)。

【0088】

將p型有機半導體0.11 g及n型有機半導體0.03 g溶解於鄰二甲苯9.68 mL中，製備有機半導體墨水組合物。

於所獲得之有機半導體墨水組合物中，n/p比為0.3，有機半導體墨水組合物之固形物成分濃度為14 mg/mL。

【0089】

[光電變換層之形成]

使用所獲得之有機半導體墨水組合物，於電洞傳輸層上以每分鐘旋轉1000次之方式進行旋轉塗佈後，於120°C下進行10分鐘加熱處理(熱退火處理)，形成光電變換層。

【0090】

[有機光電變換元件之製造]

將作為電子傳輸材料之C60富勒烯(Frontier Carbon公司製造)在真空中成膜於光電變換層上，形成厚度40 nm之電子傳輸層。

進而，將作為金屬電極材料之鋁在真空中成膜於電子傳輸層上，形成厚度100 nm之電極層，獲得有機光電變換元件。

光電變換層中所含之p型有機半導體與n型有機半導體之質量比(n/p比)與有機半導體墨水組合物中所含之p型有機半導體與n型有機半導體之質量比相同。將光電變換層之n/p比示於表1。

對於所獲得之有機光電變換元件，藉由上述方法進行耐熱性試驗，測定光電變換層之表面粗糙度Ra。將結果示於表1。

又，將利用掃描式探針顯微鏡觀察耐熱性試驗後之光電變換層(有機光電變換膜)之表面所得之顯微鏡影像(以下，簡稱為「有機光電變換膜之表面之顯微鏡影像」)示於圖2。

【0091】

<實施例2>

於實施例1中，將n型有機半導體之使用量變更為0.07 g，除此以外，以相同之方式製造有機光電變換元件。

將光電變換層之n/p比、及光電變換層之表面粗糙度Ra示於表1，將有機光電變換膜之表面之顯微鏡影像示於圖3。

【0092】

<實施例3>

於實施例1中，將n型有機半導體之使用量變更為0.10 g，除此以外，以相同之方式製造有機光電變換元件。

將光電變換層之n/p比、及光電變換層之表面粗糙度Ra示於表1，將有機光電變換膜之表面之顯微鏡影像示於圖4。

【0093】

<實施例4>

於實施例1中，將n型有機半導體之使用量變更為0.13 g，除此以外，

以相同之方式製造有機光電變換元件。

將光電變換層之n/p比、及光電變換層之表面粗糙度Ra示於表1，將有機光電變換膜之表面之顯微鏡影像示於圖5。

【0094】

<比較例1>

於實施例1中，將n型有機半導體之使用量變更為0.22 g，除此以外，以相同之方式製造有機光電變換元件。

將光電變換層之n/p比、及光電變換層之表面粗糙度Ra示於表1，將有機光電變換膜之表面之經影像處理之顯微鏡影像示於圖6。

【0095】

[表1]

	n/p比	有機光電變換膜之表面粗糙度Ra[nm]
實施例1	0.3	0.8
實施例2	0.6	0.9
實施例3	0.9	1.1
實施例4	1.2	1.2
比較例1	2.0	25.1

【0096】

如表1所示，實施例1~4中，耐熱性試驗後之有機光電變換層之表面粗糙度Ra為0.8~1.2 nm。相對於此，比較例1中，耐熱性試驗後之有機光電變換層之表面粗糙度Ra為25.1 nm。

實施例1~4之有機光電變換膜由於耐熱性試驗後之表面粗糙度Ra較小，故而可期待不易發生影像感測器之像素間之特性不均、出畫不良等實用上之問題。

關於比較例1，認為由於n型有機半導體相對於p型有機半導體過量，故而兩者之相容性不充分，於耐熱性試驗過程中過量之n型有機半導體彼

此進行凝集並結晶化，結果導致表面粗糙度Ra變大。

另一方面，關於實施例4，認為由於適度地抑制了n型有機半導體之過剩量，故而抑制了n型有機半導體彼此之凝集及結晶化，從而改善了表面粗糙度。

於p型有機半導體之含量多於n型有機半導體之實施例1~3中，表面粗糙度Ra較小，獲得了較高之平滑性。認為其原因在於，作為高分子化合物之p型有機半導體較n型有機半導體而言不易結晶化。

【符號說明】

【0097】

10:有機光電變換元件

11:第1電極

12:電洞傳輸層

13:光電變換層(有機光電變換膜)

14:電子傳輸層

15:第2電極

20:有機光電膜

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種有機光電變換膜，其係含有p型有機半導體及n型有機半導體者，且

上述n型有機半導體之分子量為500~5000，

上述n型有機半導體中，相對於不具有富勒烯骨架之n型有機半導體之含量100質量份，具有富勒烯骨架之n型有機半導體之含有比率為0~10質量份，

於200°C之溫度條件下保持50分鐘之耐熱性試驗後之表面粗糙度Ra為0.1~10 nm。

【請求項2】

如請求項1之有機光電變換膜，其中有機光電變換膜中之上述p型有機半導體與上述n型有機半導體之合計含量為90~100質量%。

【請求項3】

如請求項1之有機光電變換膜，其中有機光電變換膜中之表示上述n型有機半導體之含量相對於上述p型有機半導體之含量之質量比的n/p比為0.2~1.8。

【請求項4】

一種有機光電變換元件，其具有如請求項1至3中任一項之有機光電變換膜。

【請求項5】

一種有機光電變換膜之製造方法，其係如請求項1至3中任一項之有機光電變換膜之製造方法，其包括：

藉由塗佈包含上述p型有機半導體、上述n型有機半導體、及溶劑之有機半導體墨水組合物而形成塗膜；及

藉由使上述塗膜固化而形成有機光電變換膜。

【請求項6】

如請求項5之有機光電變換膜之製造方法，其中上述溶劑包含芳香族烴系溶劑。

【請求項7】

如請求項5之有機光電變換膜之製造方法，其中上述有機半導體墨水組合物實質上不含高沸點添加劑。

【請求項8】

一種有機半導體墨水組合物，其係含有p型有機半導體、n型有機半導體、及溶劑者，且

上述n型有機半導體之分子量為500~5000，

上述n型有機半導體中，相對於不具有富勒烯骨架之n型有機半導體之含量100質量份，具有富勒烯骨架之n型有機半導體之含有比率為0~10質量份，

上述有機半導體墨水組合物實質上不含高沸點添加劑。

【請求項9】

如請求項8之有機半導體墨水組合物，其中有機半導體墨水組合物之全部固形物成分中之上述p型有機半導體與上述n型有機半導體之合計含量為90~100質量%。

【請求項10】

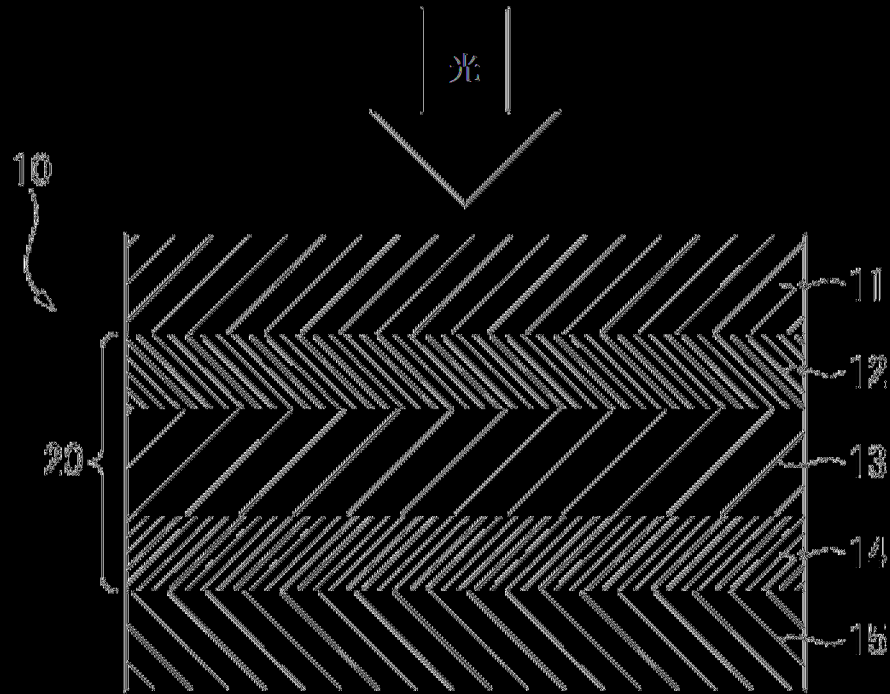
如請求項8之有機半導體墨水組合物，其中有機半導體墨水組合物中

之表示上述n型有機半導體之含量相對於上述p型有機半導體之含量之質量比的n/p比為0.2~1.8。

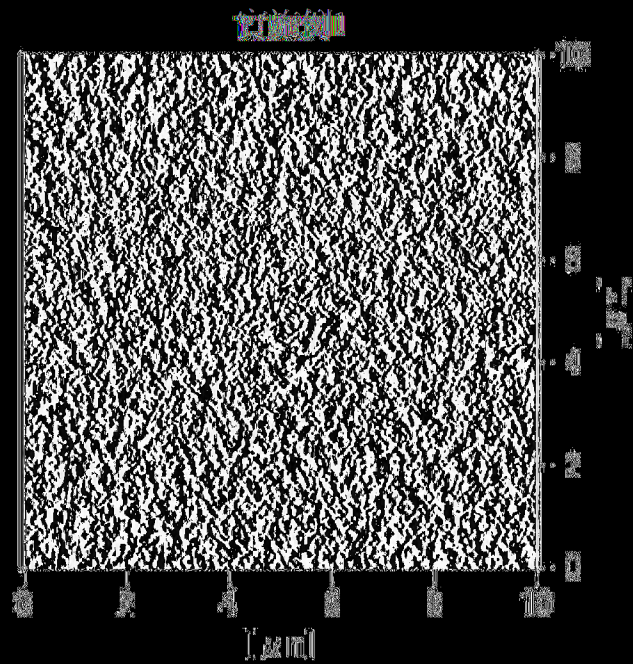
【請求項11】

如請求項8至10中任一項之有機半導體墨水組合物，其中藉由塗佈有機半導體墨水組合物而形成塗膜，及藉由使上述塗膜固化而形成之膜於200°C之溫度條件下保持50分鐘之耐熱性試驗後之表面粗糙度Ra為0.1~10 nm。

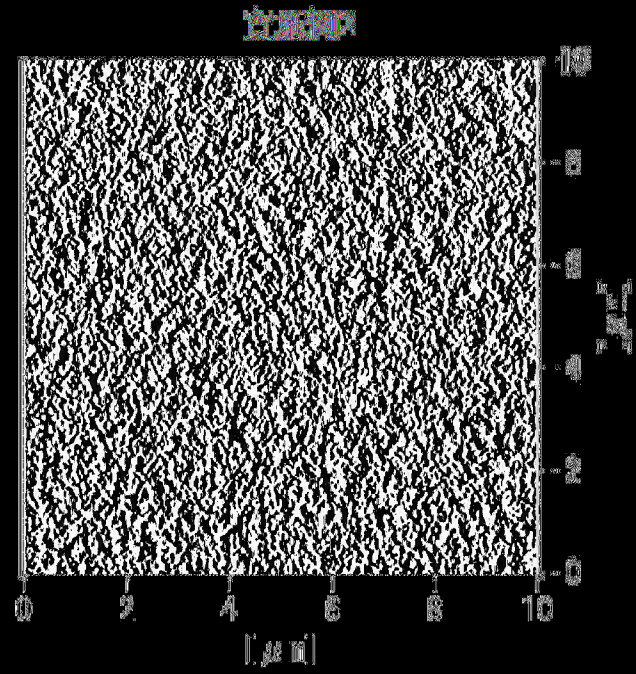
(發明圖式)



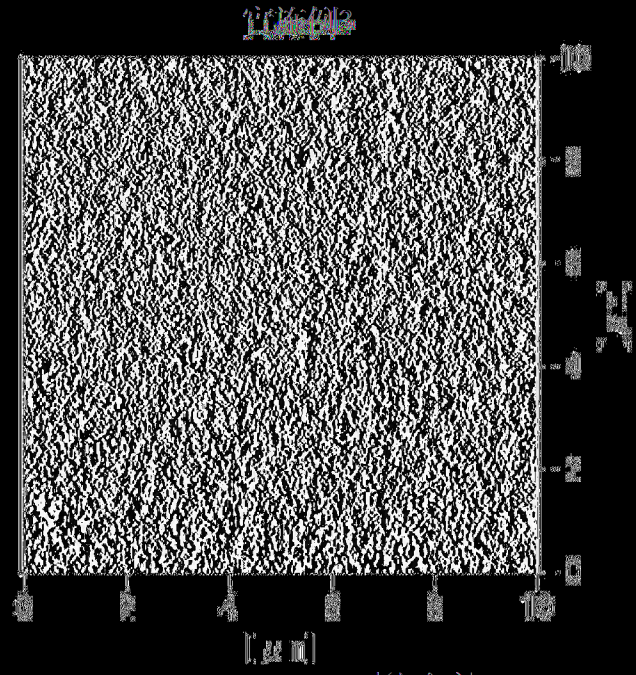
(圖1)



(圖2)



(圖3)



(圖4)

