

(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
2016年1月21日(21.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/009822 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/46 (2006.01) H01L 51/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068756
- (22) 国際出願日: 2015年6月30日(30.06.2015)
- (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 2014-143986 2014年7月14日(14.07.2014) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 上谷 保則(UETANI, Yasunori); 〒3003294 茨城県つくば市北原6住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友化学株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

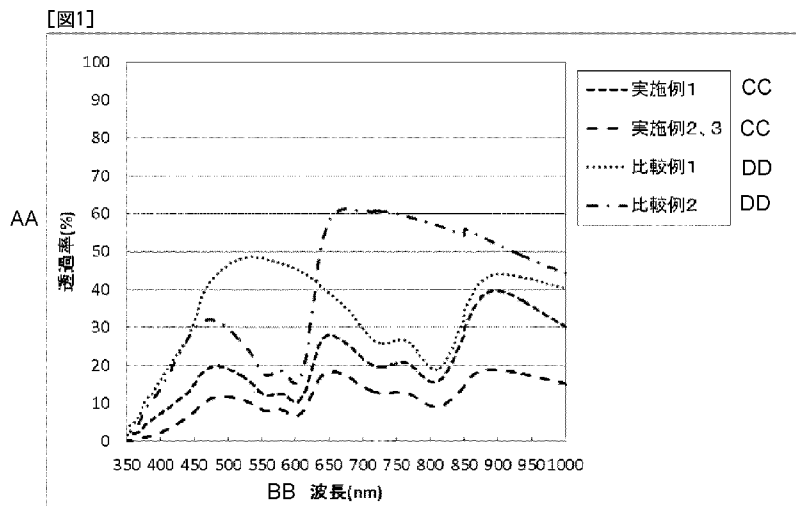
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 光電変換素子



AA Transmittance (%)
BB Wavelength (nm)
CC Embodiment
DD Comparative example

(57) Abstract: Provided is a photoelectric conversion element comprising: a layer A in which a color phase in the L*C*h color space as calculated from the transmittance spectrum is h_1 degrees; and a layer B in which a color phase in the L*C*h color space as calculated from the transmittance spectrum is h_2 degrees, wherein h_1 and h_2 : $h_1 + 100 \leq h_2 \leq h_1 + 260$.

(57) 要約: 透過率スペクトルから算出されるL*C*h表色系における色相が h_1 度である層Aと、透過率スペクトルから算出されるL*C*h表色系における色相が h_2 度である層Bとを有する光電変換素子であって、前記 h_1 及び前記 h_2 が、 $h_1 + 100 \leq h_2 \leq h_1 + 260$ である光電変換素子。

WO 2016/009822 A1

明 細 書

発明の名称：光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 透明または半透明な光電変換素子は、光を透過しつつ発電を行うことができるので、窓への設置等種々の用途が期待されている。

[0003] 例えば非特許文献1には、複数の透明な電極と複数の有機層とを有する透明または半透明な光電変換素子が開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Energy & Environmental Science、2013、6号、p. 2714-2720

発明の概要

[0005] 窓に用いる場合には、光電変換素子の色の鮮やかさを示す彩度が小さいことが望ましい。上述の非特許文献1で示された光電変換素子は、着色があり、彩度が大きい。

本発明の目的は、全体として彩度が小さい光電変換素子を提供することにある。

[0006] 本発明は以下のとおりである。

〔1〕 透過率スペクトルから算出されるL*C*h表色系における色相が h_1 度である層Aと、透過率スペクトルから算出されるL*C*h表色系における色相が h_2 度である層Bとを有する光電変換素子であって、前記 h_1 及び前記 h_2 が、 $h_1 + 100 \leq h_2 \leq h_1 + 260$ である光電変換素子。

[0007] 〔2〕 有機光電変換素子である前記〔1〕の光電変換素子。

[0008] 〔3〕 透過率スペクトルから算出されるL*C*h表色系における彩度C*が12以下である前記〔1〕または〔2〕の光電変換素子。

- [0009] [4] 層A及び層Bの少なくとも一方が半導体層である前記〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [0010] [5] 層A及び層Bの両方が半導体層である前記〔4〕の光電変換素子。
- [0011] [6] 半導体層が活性層である前記〔4〕または〔5〕の光電変換素子。
- [0012] [7] 層A及び層Bのいずれか一方が調色層である前記〔1〕～〔4〕のいずれか一項または〔6〕の光電変換素子。
- [0013] [8] 層Aおよび層Bの少なくとも一方が、該層のみの透過率スペクトルから算出される L^*C^*h 表色系における彩度 C^* が12以上である前記〔1〕～〔7〕のいずれか一項の光電変換素子。
- [0014] [9] 層Aおよび層Bの両方が、該層のみの透過率スペクトルから算出される L^*C^*h 表色系における彩度 C^* が12以上である前記〔1〕～〔7〕のいずれか一項の光電変換素子。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]実施例1～3および比較例1, 2でそれぞれ用いた有機光電変換素子の透過率スペクトルを示す図である。
- [図2]第一の活性層のみ、第二の活性層のみの透過率スペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

- [0016] 以下、本発明を詳細に説明する。
- [0017] 本発明の光電変換素子は、透過率スペクトルから算出される L^*C^*h 表色系における色相が h_1 度である層Aと、透過率スペクトルから算出される L^*C^*h 表色系における色相が h_2 度である層Bとを有する光電変換素子であって、前記 h_1 及び前記 h_2 が、 $h_1 + 100 \leq h_2 \leq h_1 + 260$ （条件1）である光電変換素子である。

本発明の光電変換素子の彩度をより小さくする観点から、 $h_1 + 110 \leq h_2 \leq h_1 + 250$ （条件1-1）であることが好ましく、 $h_1 + 120 \leq h_2 \leq h_1 + 240$ （条件1-2）であることがより好ましい。

ここで、層Aの L^*C^*h 表色系における色相 h 度（ h_1 ）は、層Bの色相 h 度（

h_2) より小さい。また、 h_1 及び h_2 は、 $0 \leq h_1, h_2 \leq 360$ である。

本発明の光電変換素子は、互いに補色の関係にある2つの層Aと層B、すなわち、(条件1)、好ましくは(条件1-1)、より好ましくは(条件1-2)を満たす2つの層Aと層Bとを積層することで、全体として彩度が小さい。

[0018] 層Aおよび層Bはそれぞれ光電変換素子を構成する層である。層Aおよび層Bとしては、導電層である電極；電極間に設置される半導体層；封止層；支持基板；保護層；および調色層などが挙げられる。半導体層は、有機化合物、無機化合物いずれで構成されるものであってもよく、両者が混合したものであってもよい。半導体層としては、活性層；および正孔輸送層及び電子輸送層から選ばれる電荷輸送層が挙げられる。層Aおよび層Bのうち一方が半導体層であることが好ましく、一方が半導体層でありかつ他方は半導体層または調色層であることがより好ましく、両方が半導体層であることがさらに好ましい。前記半導体層の一方または両方が活性層であることが好ましい。

層Aと層Bとを積層する構造としては、電極間に層Aと層B（例えば2つの半導体層）を積層するマルチ接合構造であってもよく、層Aと層Bをそれぞれ有する2つの光電変換素子を単に重ね合わせて配線する構造であってもよい。

本発明の光電変換素子は、それを構成する全ての層及び電極がそれぞれ光透過性を示す。本明細書において「光透過性を示す」とは、「透明または半透明」を意味する。以下では「光透過性を示す」ことを、透明および半透明を含めて単に「透明」と記載することがある。

[0019] 本発明の光電変換素子は、とりわけ、半導体層として、有機材料を用いる有機光電変換素子が、薄膜でかつ軽量であるので好ましい。

[0020] L^*C^*h 表色系における彩度 C^* は、透過率スペクトルより $L^*a^*b^*$ 表色系における $L^*a^*b^*$ 色度座標を計算することにより a^* および b^* を求め、 $C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$ によって計算することができる。また、 L^*C^*h 表色系における色相 h (度) は、透過率スペクトルより計算して求められた a^*

および b^* から、 $h = \arctan(b^*/a^*)$ によって計算することができる。互いに色相の逆の角度にある色が補色の関係となる。例えば、具体的な色では、「赤 / 青緑」「赤紫 / 緑」「黄色 / 青紫」が互いに補色の関係となる。

[0021] 窓に用いるためには光電変換素子の彩度は小さいほうが好ましい。本発明の光電変換素子において全体として彩度が小さいとは、通常、光電変換素子の透過率スペクトルから算出される L^*C^*h 表色系における彩度 C^* が、12以下であることを示す。彩度 C^* は10以下であることがより好ましく、8以下であることがさらに好ましい。

本発明の光電変換素子の全体としての彩度を小さくするためには、本発明の光電変換素子の層A及び層B以外の全ての層（電極を含む）の可視光線透過率がそれぞれ70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。ここに、可視光線透過率は、JIS A5759の光学性能の評価項目として定められる可視光線透過率である。

本発明の光電変換素子の全体としての彩度を小さくするためには、本発明の光電変換素子の層A及び層B以外の全ての層（電極を含む）の彩度は、それぞれ層A及び層Bのいずれの層の彩度より小さいことが好ましい。

[0022] 本発明において、光電変換素子の L^*C^*h 表色系における彩度 C^* および色相 h は、光電変換素子の積層方向の透過率スペクトルを分光光度計で測定し、380nm～780nmの範囲の透過率スペクトルから $L^*a^*b^*$ 色度座標を計算することにより求めることができる。層Aまたは層Bの L^*C^*h 表色系における彩度 C^* および色相 h も同様に、層Aのみの厚み方向の透過率スペクトルまたは層Bのみの厚み方向の透過率スペクトルを分光光度計で測定し、380nm～780nmの範囲の透過率スペクトルから $L^*a^*b^*$ 色度座標を計算して求めることができる。

[0023] 本発明の光電変換素子は、（条件1）、好ましくは（条件1-1）、より好ましくは（条件1-2）を満たす層Aと層Bとを有することで全体として彩度が小さくなる。層Aおよび層Bのそれぞれは着色があり、彩度が大きいものであ

ってもよい。例えば、高効率であるが着色があり彩度が比較的大きい活性層を、層Aおよび／または層Bとして用いることができる。すなわち、本発明の光電変換素子は、層Aのみの L^*C^*h 表色系における彩度 C^* および層Bのみの L^*C^*h 表色系における彩度 C^* のいずれか一方が12以上であっても好適に用いることができ、両方が12以上であっても好適に用いることができる。

[0024] 本発明の光電変換素子の一形態である有機光電変換素子について具体的に説明する。

<1>有機光電変換素子の構成

本発明の有機光電変換素子は、陽極および陰極を有し、陽極と陰極との間に1層以上の半導体層を含む光電変換素子である。

半導体層としては、活性層；中間層；並びに正孔輸送層および電子輸送層から選ばれる電荷輸送層等があげられる。本発明の有機光電変換素子は、封止層、支持基板、保護層、調色層等を含んでいてもよい。本発明の有機光電変換素子を構成する全ての層（電極を含む）は光透過性を示す。

本発明の有機光電変換素子の一形態は、支持基板上に陽極および陰極を有し、半導体層が陽極と陰極の間に積層され、封止層により封止された構成を有する有機光電変換素子である。

[0025] 本発明の有機光電変換素子は（条件1）、好ましくは（条件1-1）、より好ましくは（条件1-2）を満たす層A及び層Bを含む。

層Aおよび層Bとしては、それぞれ有機光電変換素子を構成するいずれの層であってもよく、導電層である電極（陽極および陰極）または電極間に設置される半導体層、封止層、支持基板、保護層、調色層などが挙げられる。層Aおよび層Bは、一方が半導体層であることが好ましく、一方が半導体層であり、かつ他方は半導体層または調色層であることがより好ましく、両方が半導体層であることがさらに好ましい。また、前記半導体層の一方または両方は活性層であることが好ましい。

[0026] 本発明の有機光電変換素子の好ましい一形態は、透明電極間に2つの半導

体層を有する構造を含む有機光電変換素子であり、2つの半導体層の一方が層Aであり、他方が層Bである。該半導体層はいずれか一方が活性層であることが好ましく、いずれも活性層であることがより好ましい。

[0027] 本発明の有機光電変換素子の好ましい他の一形態は、透明電極間に調色層と半導体層を有する構造を含む有機光電変換素子であり、調色層および半導体層の一方が層Aであり、他方が層Bである。該半導体層は活性層であることがより好ましい。

[0028] 陽極および陰極の両方は透明又は半透明の電極（透明電極）によって構成される。透明又は半透明の電極から入射した光は、活性層中において、後述の電子受容性化合物及び／又は電子供与性化合物に吸収され、それによって電子と正孔とが結合した励起子が生成される。この励起子が活性層中を移動し、電子受容性化合物と電子供与性化合物とが隣接するヘテロ接合界面に達すると、界面でのそれぞれのHOMOエネルギー及びLUMOエネルギーの違いにより電子と正孔とが分離し、独立して移動することのできる電荷（電子と正孔）が発生する。発生した電荷は、それぞれ電極へ移動することにより外部へ電気エネルギー（電流）として取り出される。

[0029] （支持基板）

本発明の有機光電変換素子は、通常、支持基板を含む。支持基板には、有機光電変換素子を作製する際に化学的に変化しないものが好適に用いられる。本発明においては透明である必要性から、支持基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板、高分子フィルム等の透明基板が挙げられる。

[0030] （電極（透明電極））

陽極または陰極の電極（透明陽極または透明陰極）には、透明または半透明の導電性の金属酸化物膜、金属薄膜、および有機物を含む導電膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、インジウムスズ酸化物（Indium Tin Oxide：略称ITO）、インジウム亜鉛酸化物（Indium Zinc Oxide：略称IZO）、金、白金、銀、銅、アルミニウム、ポリアニリン及びその誘導体、並びにポリチオフェ

ン及びその誘導体等の薄膜が用いられる。これらのなかでも透明電極には、ITO、IZO、酸化スズの薄膜が好適に用いられる。たとえば上述の透明電極を構成する薄膜の膜厚を、光が透過する程度の厚さにした透明又は半透明な電極が透明電極として用いられる。

[0031] 透明または半透明の電極としては、導電性物質のナノ粒子、導電性物質のナノワイヤ、または導電性物質のナノチューブを含む、エマルション（乳濁液）やサスペンション（懸濁液）、金属ペーストなどの分散液、熔融状態の低融点金属等を用いて塗布法により形成してもよい。導電性物質としては、金、銀、等の金属、ITO（インジウムスズ酸化物）等の酸化物、カーボンナノチューブ等が挙げられる。なお電極は、導電性物質のナノ粒子またはナノファイバーのみから構成されていてもよいが、電極は、特表2010-525526号に示されるように、導電性物質のナノ粒子またはナノファイバーが、導電性ポリマーなどの所定の媒体中に分散して配置された構成を有していてもよい。

透明電極は、単層の形態または複数の層が積層された形態をとりうる。

[0032] （封止層）

封止層は、支持基板と接していない電極の支持基板側とは反対側に設けられ、半導体層および電極を外気と遮断する。封止層には、有機光電変換素子を作製する際に化学的に変化しないものが好適に用いられる。本発明においては透明である必要性から、封止層としては、例えば、ガラス板、プラスチック板、高分子フィルム等の透明封止層が用いられる。

（保護層）

保護層（即ちパシベーション層）は半導体層および電極を機械的または化学的に保護する機能を有する層である。保護層は、例えば、支持基板と接していない電極に接して、電極と封止層の間に設けられる。本発明においては透明かつ電氣的絶縁性である必要性から、保護層としては、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 等の透明絶縁性無機膜；透明絶縁性の高分子膜があげられる。

[0033] （調色層）

本発明の有機光電変換素子は、有機光電変換素子の彩度が小さくなるように調整するために、他のいずれかの層と互いの補色の関係となるような有色半透明の調色層を有していてもよい。調色層は、通常、封止層又は支持基板表面上に設けられる。調色層としては、例えば、封止層又は支持基板上に調色層を構成する材料を直接塗布形成した膜、調色用材料を塗布することなどにより調色したガラス板、有色半透明フィルムなどが挙げられる。

[0034] (活性層)

活性層は、単層の形態または複数の層が積層された形態をとりうる。単層構成の活性層は、電子受容性化合物及び電子供与性化合物を含有する層から構成される。

[0035] 複数の層が積層された構成の活性層は、たとえば電子供与性化合物を含有する第1の活性層と、電子受容性化合物を含有する第2の活性層とを積層した積層体から構成される。この場合、第1の活性層が、第2の活性層に対して陽極寄りに配置される。

[0036] 有機光電変換素子は、中間層を介して複数の活性層が積層された構成であっても構わない。このような場合は、マルチ接合型素子(タンデム型素子)となる。なおこの場合、各活性層は、電子受容性化合物及び電子供与性化合物を含有する単層型であっても構わないし、電子供与性化合物を含有する第1の活性層と、電子受容性化合物を含有する第2の活性層とを積層した積層体から構成された積層型であっても構わない。

[0037] 中間層は、単層の形態または複数の層が積層された形態をとりうる。中間層はいわゆる電荷注入層や電荷輸送層によって構成される。中間層には、たとえば後述の電子輸送性材料を含む機能層を用いることができる。

[0038] 活性層は塗布法により形成されることが好ましい。活性層は、高分子化合物を含むことが好ましく、高分子化合物を一種単独で含んでいても二種以上を組み合わせ含んでいてもよい。活性層の電荷輸送性を高めるために、前記活性層中に電子供与性化合物及び／又は電子受容性化合物を混合してもよい。

[0039] 有機光電変換素子に用いられる電子受容性化合物は、そのHOMOエネルギーが電子供与性化合物のHOMOエネルギーよりも高く、かつ、そのLUMOエネルギーが電子供与性化合物のLUMOエネルギーよりも高い化合物から成る。

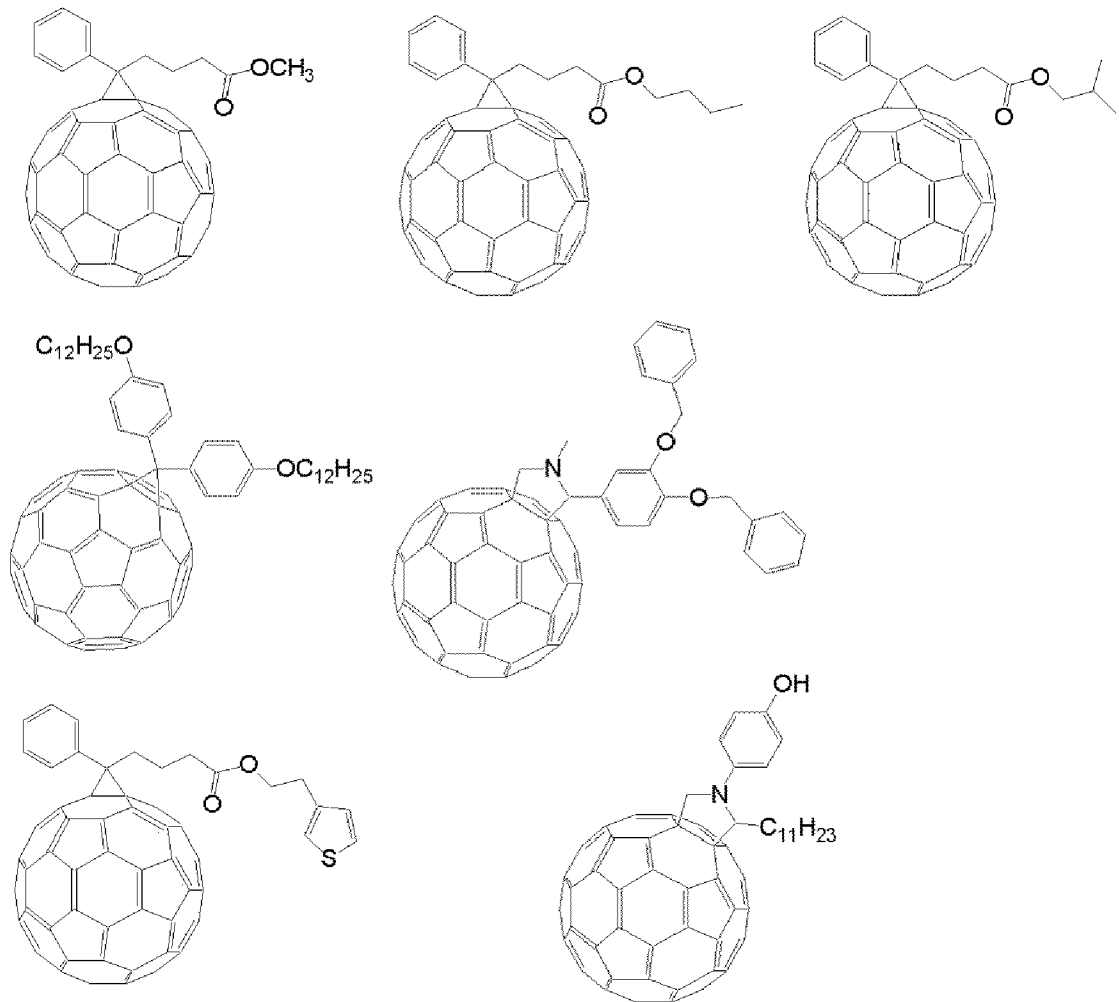
[0040] 前記電子供与性化合物は低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。低分子の電子供与性化合物としては、フタロシアニン、金属フタロシアニン、ポルフィリン、金属ポルフィリン、オリゴチオフェン、テトラセン、ペンタセン、ルブレン等が挙げられる。

[0041] 高分子の電子供与性化合物としては、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体等が挙げられる。

[0042] 前記電子受容性化合物は低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。低分子の電子受容性化合物としては、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体、C₆₀等のフラーレン類及びその誘導体、バソクプロイン等のフェナントレン誘導体等が挙げられる。高分子の電子受容性化合物としては、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体等が挙げられる。

導体等が挙げられる。これらのなかでも、とりわけフラーレン類及びその誘導体が好ましい。

[0043] フラーレン類としては、 C_{60} 、 C_{70} 、カーボンナノチューブ、及びその誘導体が挙げられる。 C_{60} フラーレンの誘導体の具体的構造としては、以下のようなものが挙げられる。

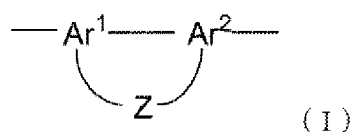


[0044] 活性層が、フラーレン類及び／又はフラーレン類の誘導体からなる電子受容性化合物と、電子供与性化合物とを含有する構成では、フラーレン類及びフラーレン類の誘導体の割合が、電子供与性化合物 100 重量部に対して、10～1000 重量部であることが好ましく、50～500 重量部であることがより好ましい。また有機光電変換素子としては、前述の単層構成の活性層を備えることが好ましく、ヘテロ接合界面を多く含むという観点からは、フラーレン類及び／又はフラーレン類の誘導体からなる電子受容性化合物と

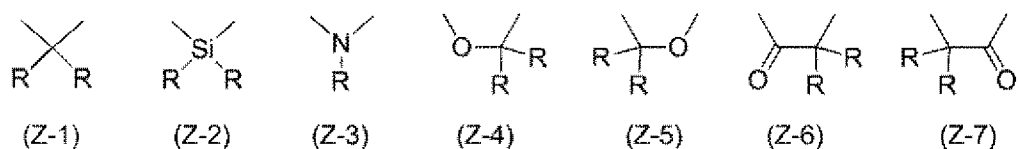
、電子供与性化合物とを含有する単層構成の活性層を備えることがより好ましい。

[0045] 活性層は、共役高分子化合物を含むことが好ましく、共役高分子化合物とフラーレン類及び／又はフラーレン類の誘導体とを含むことがより好ましい。活性層に用いられる共役高分子化合物としては、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体等があげられる。

[0046] 活性層に含まれる共役高分子化合物としては、式（１）で表される構成単位を有する共役高分子化合物であることが好ましい。



[0047] 式（１）中、Zは下記式（Z-1）～式（Z-7）のうちのいずれか１つで表される基を表す。Ar¹及びAr²は、同一でも異なってもよく、３価の芳香族複素環基を表す



[0048] 式（Z-1）～式（Z-7）中、Rは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基又は１価の有機基を表す。１価の有機基としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換されていてもよいアリールアルキル基、置換されていてもよいアリールアルコキシ基、置換されていてもよいアリールアルキルチオ基、置換されていてもよいアシル基、置換されていてもよいアシルオキシ基、置換されていてもよいアミド基、置換されていてもよい酸イミド基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、１価の複素環基、複素環オキシ基、複素環チオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、カルボキシル基、が挙げられる。式（Z

ー 1) ~ 式 (Z-7) のそれぞれにおいて、R が 2 つある場合、それらは同一でも相異なってもよい。

[0049] R で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。

[0050] 置換されていてもよいアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキル基であってもよい。アルキル基の炭素数は、通常 1 ~ 30 である。アルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、R で表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換されていてもよいアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。

[0051] 置換されていてもよいアルコキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルコキシ基であってもよい。アルコキシ基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、R で表されるハロゲン原子の具体例と同じである。アルコキシ基の炭素数は、通常 1 ~ 20 程度である。置換されていてもよいアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキ

シ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシルオキシ基、パーフルオロオクチルオキシ基、メトキシメチルオキシ基及び2-メトキシエチルオキシ基が挙げられる。

[0052] 置換されていてもよいアルキルチオ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキルチオ基であってもよい。アルキルチオ基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、Rで表されるハロゲン原子の具体例と同じである。アルキルチオ基の炭素数は、通常1～20程度である。置換されていてもよいアルキルチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3,7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基及びトリフルオロメチルチオ基が挙げられる。

[0053] アリール基は、置換基されていてもよい芳香族炭化水素から、芳香環上の水素原子1個を除いた原子団であり、炭素数は、通常6～60である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基が挙げられる。該ハロゲン原子、置換されていてもよいアルコキシ基及び置換されていてもよいアルキルチオ基の具体例は、Rで表されるハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基及び置換されていてもよいアルキルチオ基の具体例と同じである。アリール基の具体例としては、フェニル基、C1～C12アルキルオキシフェニル基（C1～C12アルキルは、炭素数1～12のアルキルであることを示す。C1～C12アルキルは、好ましくはC1～C8アルキルであり、より好ましくはC1～C6アルキルである。C1～C8アルキルは、炭素数1～8のアルキルであることを示し、C1～C6アルキルは、炭素数1～6のアルキルであることを示す。C1～C12アルキル、C1～C8アルキル及びC1～C6アルキルの具体例としては、上記

アルキル基で説明し例示したものが挙げられる。以下も同様である。) 、 C 1 ~ C 1 2 アルキルフェニル基、 1 - ナフチル基、 2 - ナフチル基及びペンタフルオロフェニル基が挙げられる。

[0054] アリールオキシ基は、その炭素数が通常 6 ~ 6 0 程度である。アリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、 C 1 ~ C 1 2 アルキルオキシフェノキシ基、 C 1 ~ C 1 2 アルキルフェノキシ基、 1 - ナフチルオキシ基、 2 - ナフチルオキシ基及びペンタフルオロフェニルオキシ基が挙げられる。

[0055] アリールチオ基は、その炭素数が通常 6 ~ 6 0 程度である。アリールチオ基の具体例としては、フェニルチオ基、 C 1 ~ C 1 2 アルキルオキシフェニルチオ基、 C 1 ~ C 1 2 アルキルフェニルチオ基、 1 - ナフチルチオ基、 2 - ナフチルチオ基及びペンタフルオロフェニルチオ基が挙げられる。

[0056] 置換されていてもよいアリールアルキル基は、その炭素数が通常 7 ~ 6 0 程度であり、アルキル部分が置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、 R で表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換されていてもよいアリールアルキル基の具体例としては、フェニル - C 1 ~ C 1 2 アルキル基、 C 1 ~ C 1 2 アルキルオキシフェニル - C 1 ~ C 1 2 アルキル基、 C 1 ~ C 1 2 アルキルフェニル - C 1 ~ C 1 2 アルキル基、 1 - ナフチル - C 1 ~ C 1 2 アルキル基及び 2 - ナフチル - C 1 ~ C 1 2 アルキル基が挙げられる。

[0057] 置換されていてもよいアリールアルコキシ基は、その炭素数が通常 7 ~ 6 0 程度であり、アルコキシ部分が置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、 R で表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換されていてもよいアリールアルキルオキシ基の具体例としては、フェニル - C 1 ~ C 1 2 アルキルオキシ基、 C 1 ~ C 1 2 アルキルオキシフェニル - C 1 ~ C 1 2 アルキルオキシ基、 C 1 ~ C 1 2 アルキルフェニル - C 1 ~ C 1 2 アルキルオキシ基、 1 - ナフチル - C 1 ~ C 1 2 アルキルオキシ基及び 2 - ナフチル - C 1 ~ C 1 2 アルキルオキシ基が挙げられる。

- [0058] 置換されていてもよいアリールアルキルチオ基は、その炭素数が通常7～60程度であり、アルキルチオ部分が置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、Rで表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換されていてもよいアリールアルキルチオ基の具体例としては、フェニル-C1～C12アルキルチオ基、C1～C12アルキルオキシフェニル-C1～C12アルキルチオ基、C1～C12アルキルフェニル-C1～C12アルキルチオ基、1-ナフチル-C1～C12アルキルチオ基及び2-ナフチル-C1～C12アルキルチオ基が挙げられる。
- [0059] 置換されていてもよいアシル基は、その炭素数が通常2～20程度である。アシル基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、Rで表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換されていてもよいアシル基の具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基及びペンタフルオロベンゾイル基が挙げられる。
- [0060] 置換されていてもよいアシルオキシ基は、その炭素数が通常2～20程度である。アシルオキシ基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、Rで表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換されていてもよいアシルオキシ基の具体例としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基及びペンタフルオロベンゾイルオキシ基が挙げられる。
- [0061] 置換されていてもよいアミド基は、その炭素数が通常1～20程度である。アミド基とは、アミドから窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる基をいう。アミド基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、Rで表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換されていてもよいアミド基の具体例としては、

ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基及びジペンタフルオロベンズアミド基が挙げられる。

[0062] 置換されていてもよい酸イミド基は、その炭素数が通常2～20程度である。酸イミド基とは、酸イミドから窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる基をいう。酸イミド基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、Rで表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換されていてもよい酸イミド基の具体例としては、スクシンイミド基及びフタル酸イミド基が挙げられる。

[0063] 置換アミノ基は、その炭素数が通常1～40程度である。置換アミノ基が有する置換基としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基及びアリール基が挙げられる。該置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例は、Rで表される置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例と同じである。置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3,7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C1～C12アルコキシルオキシフェニルアミノ基、ジ(C1～C12アルキルオキシフェニル)アミノ基、ジ(C1～C12アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基

、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基、フェニル-C₁～C₁₂アルキルアミノ基、C₁～C₁₂アルキルオキシフェニル-C₁～C₁₂アルキルアミノ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキルアミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルキルオキシフェニル-C₁～C₁₂アルキル)アミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキル)アミノ基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルキルアミノ基及び2-ナフチル-C₁～C₁₂アルキルアミノ基が挙げられる。

[0064] 置換シリル基は、その炭素数が通常3～40程度である。置換シリル基が有する置換基としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基及びアリール基が挙げられる。該置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例は、Rで表される置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例と同じである。置換シリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ-p-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基及びジメチルフェニルシリル基が挙げられる。

[0065] 置換シリルオキシ基は、その炭素数が通常3～40程度である。置換シリルオキシ基が有する置換基としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基及びアリール基が挙げられる。該置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例は、Rで表される置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例と同じである。置換シリルオキシ基の具体例としては、トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリプロピルシリルオキシ基、トリイソプロピルシリルオキシ基、tert-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリ-p-キシリルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基、tert-ブチルジフェニルシリルオキシ基及びジメチルフェニルシリル

オキシ基が挙げられる。

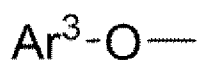
[0066] 置換シリルチオ基は、その炭素数が通常3～40程度である。置換シリルチオ基が有する置換基としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基及びアリール基が挙げられる。該置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例は、Rで表される置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例と同じである。置換シリルチオ基の具体例としては、トリメチルシリルチオ基、トリエチルシリルチオ基、トリプロピルシリルチオ基、トリイソプロピルシリルチオ基、tert-ブチルジメチルシリルチオ基、トリフェニルシリルチオ基、トリ-*p*-キシリルシリルチオ基、トリベンジルシリルチオ基、ジフェニルメチルシリルチオ基、tert-ブチルジフェニルシリルチオ基及びジメチルフェニルシリルチオ基が挙げられる。

[0067] 置換シリルアミノ基は、その炭素数が通常3～80程度である。置換シリルアミノ基が有する置換基としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基及びアリール基が挙げられる。該置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例は、Rで表される置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例と同じである。置換シリルアミノ基の具体例としては、トリメチルシリルアミノ基、トリエチルシリルアミノ基、トリプロピルシリルアミノ基、トリイソプロピルシリルアミノ基、tert-ブチルジメチルシリルアミノ基、トリフェニルシリルアミノ基、トリ-*p*-キシリルシリルアミノ基、トリベンジルシリルアミノ基、ジフェニルメチルシリルアミノ基、tert-ブチルジフェニルシリルアミノ基、ジメチルフェニルシリルアミノ基、ジ(トリメチルシリル)アミノ基、ジ(トリエチルシリル)アミノ基、ジ(トリプロピルシリル)アミノ基、ジ(トリイソプロピルシリル)アミノ基、ジ(tert-ブチルジメチルシリル)アミノ基、ジ(トリフェニルシリル)アミノ基、ジ(トリ-*p*-キシリルシリル)アミノ基、ジ(トリベンジルシリル)アミノ基、ジ(ジフェニルメチルシリル)アミノ基、ジ(tert-ブチルジフェニルシリル)アミノ基、ジ(ジメチルフェニルシリル)アミノ基が挙げられる。

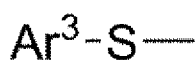
[0068] 1 価の複素環基は、置換されていてもよい複素環式化合物から、複素環上の水素原子 1 個を除いた原子団である。1 価の複素環基は、その炭素数が通常 4 ～ 20 である。複素環式化合物としては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、ピラゾール、ピラゾリン、プラゾリジン、フラザン、トリアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、テトラゾール、ピラン、ピリジン、ピペリジン、チオピラン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、モルホリン、トリアジン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、イソインドール、インドリジン、インドリン、イソインドリン、クロメン、クロマン、イソクロマン、ベンゾピラン、キノリン、イソキノリン、キノリジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、キナゾリジン、シンノリン、フタラジン、プリン、プテリジン、カルバゾール、キサンテン、フェナントリジン、アクリジン、 β -カルボリン、ペリミジン、フェナントロリン、チアントレン、フェノキサチン、フェノキサジン、フェノチアジン及びフェナジンが挙げられる。複素環式化合物が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基及び置換されていてもよいアルキルチオ基が挙げられる。該ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基及び置換及び置換されていてもよいアルキルチオ基の具体例は、R で表されるハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基及び置換されていてもよいアルキルチオ基の具体例と同じである。複素環基としては、芳香族複素環基が好ましい。

[0069] 複素環オキシ基としては、前記 1 価の複素環基に酸素原子が結合した式 (A-1) で表される基が挙げられる。

[0070] 複素環チオ基としては、前記 1 価の複素環基に硫黄原子が結合した式 (A-2) で表される基が挙げられる。



(A-1)



(A-2)

(式 (A-1) 及び式 (A-2) 中、 Ar^3 は 1 価の複素環基を表す。)

[0071] 複素環オキシ基の具体例としては、チエニルオキシ基、C1～C12アルキルチエニルオキシ基、ピロリルオキシ基、フリルオキシ基、ピリジルオキシ基、C1～C12アルキルピリジルオキシ基、イミダゾリルオキシ基、ピラゾリルオキシ基、トリアゾリルオキシ基、オキサゾリルオキシ基、チアゾールオキシ基及びチアジアゾールオキシ基が挙げられる。

[0072] 複素環チオ基の具体例としては、チエニルメルカプト基、C1～C12アルキルチエニルメルカプト基、ピロリルメルカプト基、フリルメルカプト基、ピリジルメルカプト基、C1～C12アルキルピリジルメルカプト基、イミダゾリルメルカプト基、ピラゾリルメルカプト基、トリアゾリルメルカプト基、オキサゾリルメルカプト基、チアゾールメルカプト基及びチアジアゾールメルカプト基が挙げられる。

[0073] アリールアルケニル基は、通常、その炭素数が8～20である。アリールアルケニル基の具体例としては、スチリル基が挙げられる。

[0074] アリールアルキニル基は、通常、その炭素数が8～20である。アリールアルキニル基の具体例としては、フェニルアセチレニル基が挙げられる。

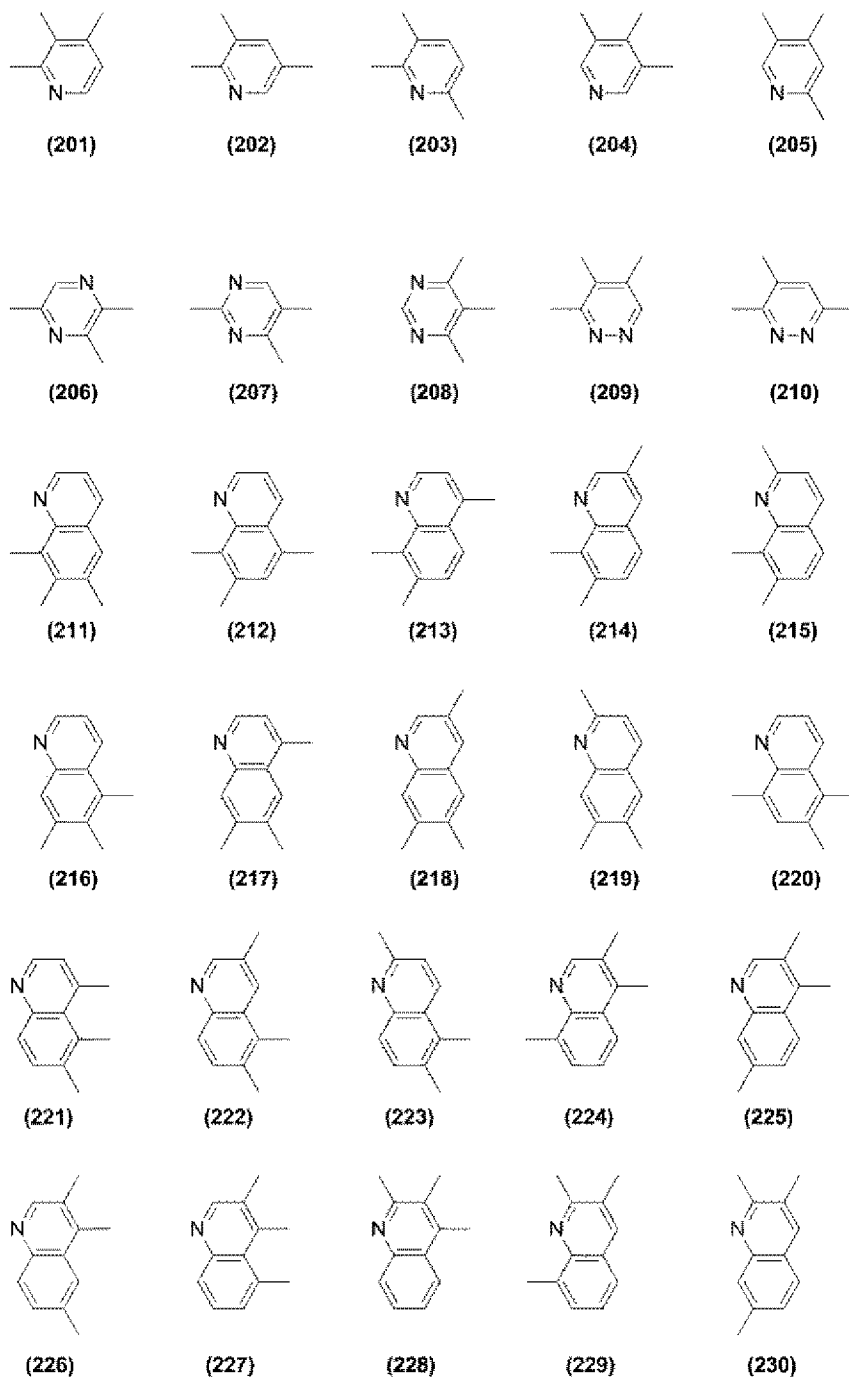
[0075] Ar^1 及び Ar^2 で表される3価の芳香族複素環基とは、置換されていててもよい芳香族性を有する複素環式化合物から、芳香環上の水素原子3個を除いた残りの原子団をいう。

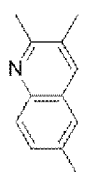
3価の芳香族複素環基が有する炭素数は、通常2～60であり、好ましくは4～60であり、より好ましくは4～20である。

[0076] 芳香族性を有する複素環式化合物が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基及び1価の有機基が挙げられる。該ハロゲン原子及び1価の有機基の定義及び具体例は、Rで表されるハロゲン原子及び1価の有機基の定義及び具体例と同じである。

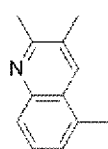
[0077] $A r^1$ 及び $A r^2$ で表される 3 価の芳香族複素環基の具体例としては、下記式 (201) ~ 式 (301) が挙げられる。

[0078]

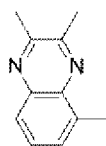




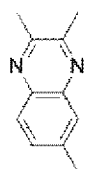
(231)



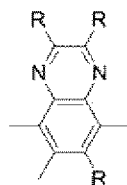
(232)



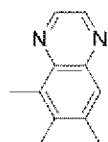
(233)



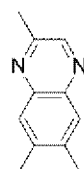
(234)



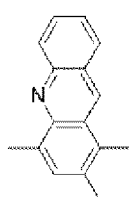
(235)



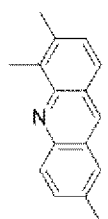
(236)



(237)



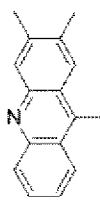
(238)



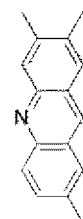
(239)



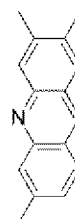
(240)



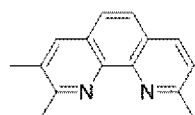
(241)



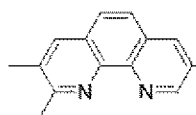
(242)



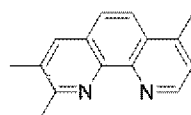
(243)



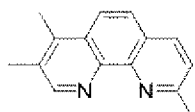
(244)



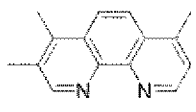
(245)



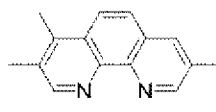
(246)



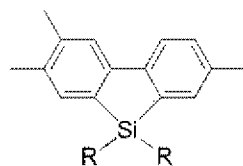
(247)



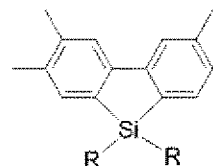
(248)



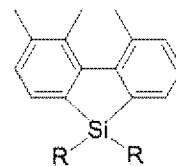
(249)



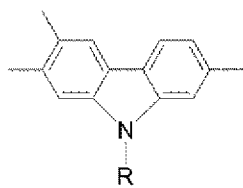
(250)



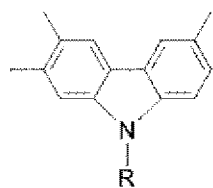
(251)



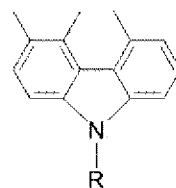
(252)



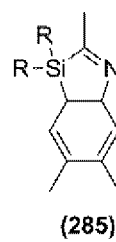
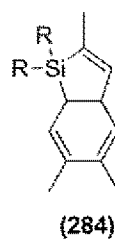
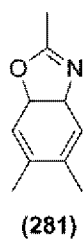
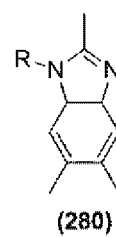
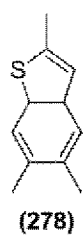
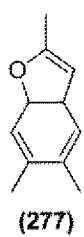
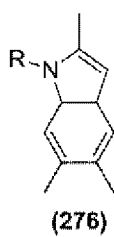
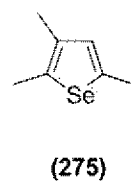
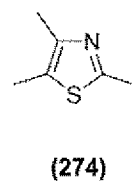
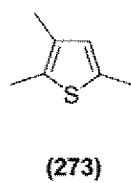
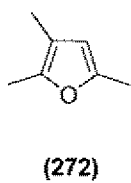
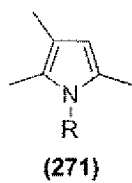
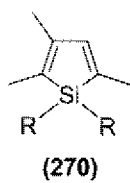
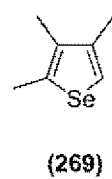
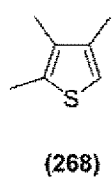
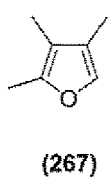
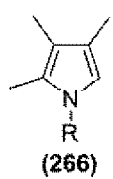
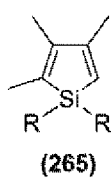
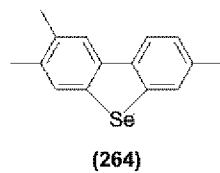
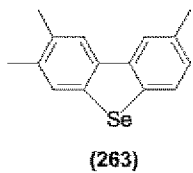
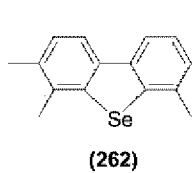
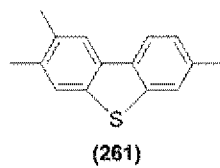
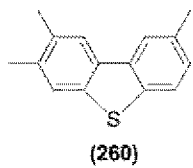
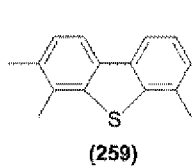
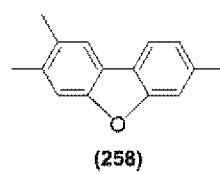
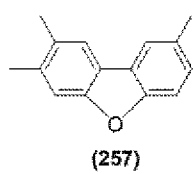
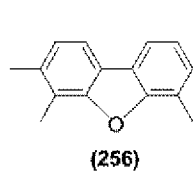
(253)

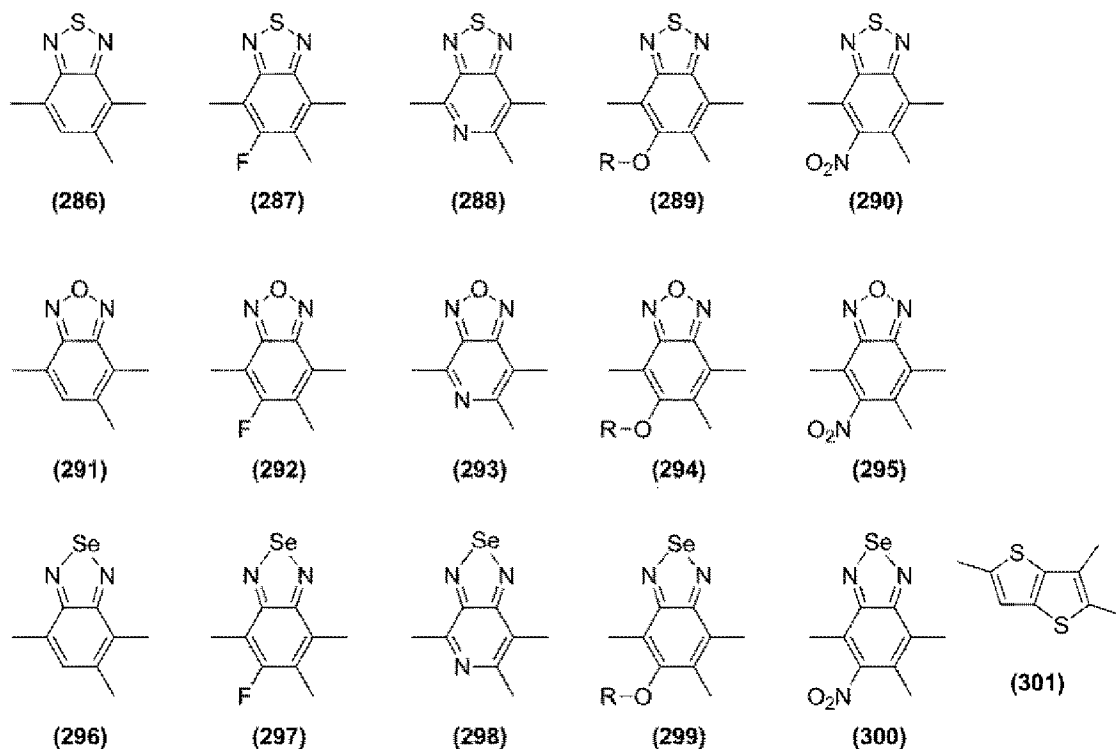


(254)



(255)

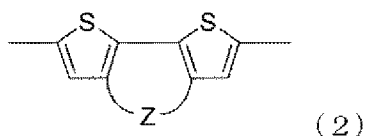




(式中、Rは前述と同じ意味を表す。Rが複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。)

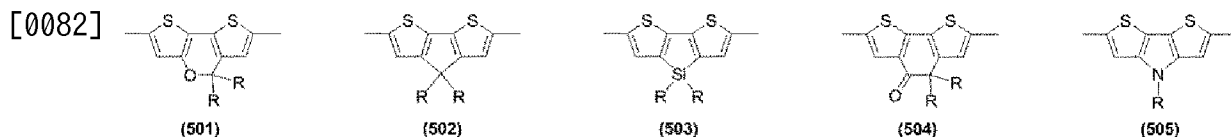
[0079] 式(201)～式(301)で表される基の中でも、高効率な光電変換素子を得る観点からは、式(202)、式(205)、式(206)、式(207)、式(210)、式(212)、式(220)、式(235)、式(238)、式(270)、式(271)、式(272)、式(273)、式(274)、式(275)、式(286)、式(287)、式(288)、式(291)、式(292)、式(293)、式(296)及び式(301)で表される基が好ましく、式(235)、式(271)、式(272)、式(273)、式(274)、式(286)、式(291)、式(296)及び式(301)で表される基がより好ましく、式(271)、式(272)、式(273)及び式(274)で表される基がさらに好ましく、式(273)で表される基が特に好ましい。

[0080] 前記式(1)で表される構成単位は、下記式(2)で表される構成単位であることが好ましい。



〔式(2)中、Zは前述と同様の意味を表す。〕

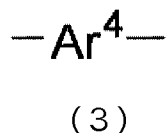
[0081] 式(2)で表される構成単位としては、例えば、式(501)～式(505)で表される構成単位が挙げられる。



〔式中、Rは、前述と同じ意味を表わす。Rが2つある場合、それらは同一でも異なってもよい。〕

[0083] 上記の式(501)～式(505)で表される構成単位の中でも、高効率な光電変換素子を得る観点からは、式(501)、式(502)、式(503)、式(504)で表される構成単位が好ましく、式(501)、式(504)で表される構成単位がより好ましく、式(501)で表される構成単位が特に好ましい。

[0084] 式(1)で表される構成単位を有する共役高分子化合物は、他の構成単位を有していてもよい。他の構成単位としては、例えば、式(3)で表される構成単位が挙げられる。



〔Ar⁴は、置換基を有していてもよいアリーレン基または置換基を有していてもよい2価の複素環基を表す。〕

[0085] Ar⁴で表される置換基を有していてもよいアリーレン基において、アリーレン基は、芳香族炭化水素から水素原子を2個除いた基である。アリーレン基の炭素原子数は、通常6～60である。置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基（例えば、炭素原子数1～20）、シクロアルキル基（例えば、炭素原子数3～20）、アルコキシ基（例えば、炭素原子数1～20）及び

シクロアルコキシ基（例えば、炭素原子数3～20）が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

置換基を有していてもよいアリーレン基の具体例としては、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいナフタレンジイル基、置換基を有していてもよいアントラセンジイル基、置換基を有していてもよいビフェニルジイル基、置換基を有していてもよいターフェニルジイル基、置換基を有していてもよい縮合環化合物基が挙げられる。縮合環化合物基には、フルオレンジイル基が含まれる。

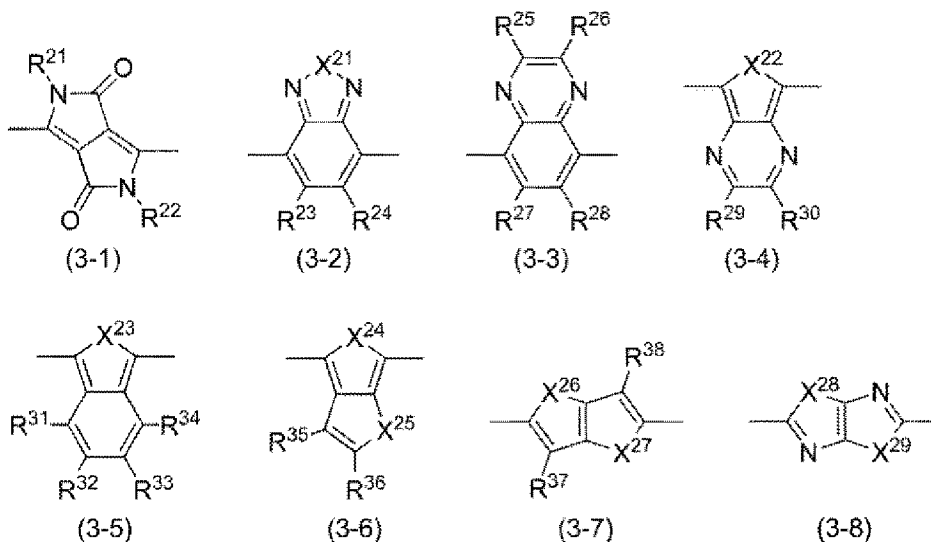
[0086] A_{r^4} で表される置換基を有していてもよい2価の複素環基の炭素原子数は通常2～60であり、好ましくは4～60であり、より好ましくは4～20である。2価の複素環基の複素環としては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、ピラゾール、ピラゾリン、プラゾリジン、フラザン、トリアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、テトラゾール、ピラン、ピリジン、ピペリジン、チオピラン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、モルホリン、トリアジン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、イソインドール、インドリジン、インドリン、イソインドリン、クロメン、クロマン、イソクロマン、ベンゾピラン、キノリン、イソキノリン、キノリジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、キナゾリジン、シンノリン、フタラジン、プリン、プテリジン、カルバゾール、キサントレン、フェナントリジン、アクリジン、 β -カルボリン、ペリミジン、フェナントロリン、チアントレン、フェノキサチン、フェノキサジン、フェノチアジン及びフェナジンからなる群から選ばれる複素環式化合物から水素原子を2個除いた基が挙げられる。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいシクロアルコキシ

基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいシクロアルキルチオ基及び置換基を有していてもよいアリール基が挙げられる。ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいシクロアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいシクロアルキルチオ基及び置換基を有していてもよいアリール基の定義及び具体例は、 R^1 及び R^2 で表されるハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいシクロアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいシクロアルキルチオ基及び置換基を有していてもよいアリール基の定義及び具体例と同じである。2価の複素環基としては、2価の芳香族複素環基が好ましい。

[0087] 2価の複素環基の具体例としては、以下の基が挙げられる。置換基を有していてもよいピリジンジイル基、置換基を有していてもよいジアザフェニレン基、置換基を有していてもよいキノリンジイル基、置換基を有していてもよいキノキサリンジイル基、置換基を有していてもよいアクリジンジイル基、置換基を有していてもよいビピリジルジイル基、置換基を有していてもよいフェナントロリンジイル基、ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含み、フルオレン構造を有する基、ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基、ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環縮合複素基、ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基、ヘテロ原子の α 位で結合し、2量体やオリゴマーになっている基、ヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基、ベンゼン環とチオフェン環が縮合した基）。

[0088] 有機光電変換素子の光電変換効率を向上させる観点から、式（1）で表される構成単位を有する共役高分子化合物は、さらに、式（3）で表される構成単位を有することが好ましい。

[0089] 式(3)で表される構成単位としては、式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)、式(3-5)、式(3-6)、式(3-7)または式(3-8)で表される構成単位が好ましく、式(3-2)で表される構成単位がより好ましい。



[0090] 式(3-1)～式(3-8)中、 R^{21} ～ R^{38} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基、ニトロ基または1価の有機基を表す。 R^{21} ～ R^{38} で表されるハロゲン原子及び1価の有機基の定義及び具体例は、 R で表されるハロゲン原子及び1価の有機基の定義及び具体例と同じである。

[0091] R^{21} 、 R^{22} 及び R^{35} としては、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいシクロアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアリールアルキル基及び置換基を有していてもよいアリールアルコキシ基が好ましく、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基及び置換基を有していてもよいアリールアルキル基がより好ましく、置換基を有していてもよいアルキル基及び置換基を有していてもよいシクロアルキル基がさらに好ましい。

- [0092] R^{23} 、 R^{24} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{37} 及び R^{38} としては、ハロゲン原子及び水素原子が好ましく、フッ素原子及び水素原子がより好ましい。
- [0093] R^{25} 、 R^{26} 、 R^{29} 及び R^{30} としては、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基及び置換基を有していてもよいアリールアルキル基が好ましく、水素原子及び置換基を有していてもよいアリールアルキル基がより好ましい。
- [0094] R^{36} としては、水素原子、ハロゲン原子、アシル基及びアシルオキシ基が好ましく、アシル基及びアシルオキシ基がより好ましい。
- [0095] 式(3-1)～式(3-8)中、 X^{21} ～ X^{29} は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子またはセレン原子を表す。 X^{21} ～ X^{29} としては、硫黄原子及び酸素原子が好ましく、硫黄原子がより好ましい。
- [0096] 共役高分子化合物が、式(1)で表される構成単位及び式(3)で表される構成単位を有する場合、共役高分子化合物に含まれる式(1)で表される構成単位の割合は、式(1)で表される構成単位と式(3)で表される構成単位との合計に対して、30mol%～70mol%が好ましい。
- [0097] 本発明の有機光電変換素子が、2つ以上の活性層を有するとき、2つの活性層のうち少なくとも1層は、式(1)で表される構成単位を有する共役高分子化合物を含むことが好ましく、層Aおよび層Bがいずれも活性層であるとき、層Aおよび層Bのいずれか一方は、式(1)で表される構成単位を有する共役高分子化合物を含むことが好ましい。
- [0098] 式(1)で表される構成単位および式(3)で表される構成単位を有する共役高分子化合物は、国際公開番号WO2013/051676A1に記載された方法で製造し用いることができる。
- [0099] 本発明において、高分子化合物は、重量平均分子量が3000以上の化合物を意味する。高分子化合物の重量平均分子量は、3000～100000000が好ましく、8000～50000000がより好ましく、10000～

1000000がさらに好ましい。

高分子化合物の重量平均分子量が3000より小さいと、素子の作製に用いたときに、塗布性が低下することがある。重量平均分子量が1000000より大きいと、素子の作製に用いたときに、溶媒への溶解性や塗布性が低下することがある。

高分子化合物の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

[0100] 高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量としては、1000～100000000が好ましい。ポリスチレン換算の数平均分子量が1000以上である場合には、強靱な薄膜が得られやすくなる。ポリスチレン換算の数平均分子量が100000000以下である場合には、高分子化合物の溶解性が高く、薄膜の作製が容易である。高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量としては、3000以上が好ましい。

[0101] 活性層の膜厚は、通常、1nm～100μmであり、好ましくは2nm～1000nmであり、より好ましくは5nm～500nmであり、さらに好ましくは20nm～200nmである。

[0102] 有機光電変換素子としては、前述した素子構成に限らず、陽極と陰極との間に付加的な層をさらに設けてもよい。付加的な層としては、例えば、電荷輸送層が挙げられ、電荷輸送層としては、ホールを輸送する正孔輸送層、電子を輸送する電子輸送層が挙げられる。例えば正孔輸送層は陽極と活性層との間に設けられ、電子輸送層は陰極と活性層との間に設けられ、表面の平坦化や、電荷注入を促進することができる。

[0103] 前記付加的な層としての正孔輸送層または電子輸送層に用いられる材料としては、それぞれ前述した電子供与性化合物、電子受容性化合物を用いることができ、フッ化リチウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化合物、酸化物等を用いることもできる。

酸化チタン等の無機半導体の微粒子を用いて電荷輸送層を形成することもできる。

例えば電子輸送層が成膜される下地層上にチタニア溶液を塗布法により成膜し、さらに乾燥することによって電子輸送層を形成することができる。

[0104] 付加的な層としての正孔輸送層および電子輸送層につきより具体的に説明する。

(電子輸送層)

有機光電変換素子は、活性層と陰極との間に、電子輸送性材料を含む電子輸送層を有することが好ましい。

[0105] 電子輸送層は、塗布法により形成することが好ましく、たとえば電子輸送性材料と溶媒とを含む塗布液を、当該電子輸送層が設けられる層の表面上に塗布することにより形成することが好ましい。なお本発明において、塗布液は、エマルション（乳濁液）、サスペンション（懸濁液）等の分散液も含む。

[0106] 電子輸送性材料としては、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム、ITO（インジウムスズ酸化物）、FTO（フッ素ドーパ酸化スズ）、GZO（ガリウムドーパ酸化亜鉛）、ATO（アンチモンドーパ酸化スズ）、AZO（アルミニウムドーパ酸化亜鉛）が挙げられ、これらの中でも、酸化亜鉛が好ましい。なお電子輸送層を形成するさいには、粒子状の酸化亜鉛を含む塗布液を成膜して、当該電子輸送層を形成することが好ましい。このような電子輸送材料としては、いわゆる酸化亜鉛のナノ粒子を用いることが好ましく、酸化亜鉛のナノ粒子のみからなる電子輸送性材料を用いて、電子輸送層を形成することがより好ましい。なお酸化亜鉛の球相当の平均粒子径は、1 nm～1000 nmが好ましく、10 nm～100 nmが好ましい。平均粒子径はレーザー光散乱法やX線回折法によって測定される。

[0107] 陰極と活性層との間に、電子輸送性材料を含む電子輸送層を設けることによって、陰極の剥離を防ぐとともに、活性層から陰極への電子注入効率を高めることができる。なお電子輸送層は、活性層に接して設けることが好ましく、さらには陰極にも接して設けられることが好ましい。このように電子輸

送性材料を含む電子輸送層を設けることによって、陰極の剥離を防ぐとともに、活性層から陰極への電子注入効率をさらに高めることができる。このような電子輸送層を設けることによって、信頼性が高く、光電変換効率の高い有機光電変換素子を実現することができる。

[0108] 電子輸送性材料を含む電子輸送層を設けることによって、陰極への電子の注入効率を高めたり、活性層からの正孔の注入を防いだり、電子の輸送能を高めたり、活性層形成のあとに陰極を塗布法で形成する際に用いられる塗布液による侵食から活性層を保護したり、活性層の劣化を抑制したりすることができる。

[0109] 電子輸送性材料を含む電子輸送層は、電子輸送層形成後に陰極または活性層を塗布形成する際に用いられる塗布液に対して濡れ性が高い材料によって構成されることが好ましい。具体的には電子輸送性材料を含む電子輸送層は、陰極または活性層を塗布形成する際に用いられる塗布液に対する濡れ性が高い方が好ましい。このような電子輸送層上に陰極または活性層を塗布形成することにより、陰極または活性層を形成する際に、塗布液が電子輸送層の表面上に良好に濡れ広がり、膜厚が均一な陰極または活性層を形成することができる。

[0110] 塗布液の成膜方法には、前記活性層と同様の方法が挙げられる。

[0111] (正孔輸送層)

有機光電変換素子は、活性層と陽極との間に正孔輸送性材料を含む正孔輸送層を有することが好ましい。

[0112] 正孔輸送層は、塗布法により形成することが好ましく、たとえば正孔輸送性材料と溶媒とを含む塗布液を、当該正孔輸送層が設けられる層の表面上に塗布することにより形成することが好ましい。なお本発明において、塗布液は、エマルション（乳濁液）、サスペンション（懸濁液）等の分散液も含む。

[0113] 正孔輸送層の機能としては、活性層への正孔の注入効率を高める機能、活性層からの電子の注入を防ぐ機能、正孔の輸送能を高める機能、平坦性を高

める機能、活性層形成のあとに陽極を塗布法で作製する場合に、陽極を成膜するための塗布液による侵食から活性層を保護する機能、活性層の劣化を抑制する機能等が挙げられる。

[0114] 正孔輸送性材料としては、例えば、正孔を輸送する機能を示す高分子化合物が挙げられる。正孔を輸送する機能を示す高分子化合物の例としては、チオフェンジイル基を含む高分子化合物、アニリンジイル基を含む高分子化合物、ピロールジイル基を含む高分子化合物が挙げられる。正孔を輸送する機能を示す高分子化合物の中でも、導電性の高い高分子化合物が好ましい。導電性が高い高分子化合物の導電率は、通常、 $10^{-5} \sim 10^5 \text{ S/cm}$ であり、好ましくは $10^{-3} \sim 10^4 \text{ S/cm}$ である。

[0115] 正孔を輸送する機能を示す高分子化合物は、スルホン酸基等の酸基を有していてもよい。酸基を有する高分子化合物の例としては、酸基を有するポリ（チオフェン）、酸基を有するポリ（アニリン）が挙げられる。該酸基を有するポリ（チオフェン）及び酸基を有するポリ（アニリン）は、さらに、酸基以外の置換基を有していてもよい。

[0116] 正孔輸送層には、上記正孔を輸送する機能を示す高分子化合物に加えて、バインダーとして他の高分子化合物を含んでいてもよい。バインダーとしては、例えば、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルフェノール、ノボラック樹脂、ポリビニルアルコールが挙げられる。

[0117] 塗布液の成膜方法には、後述の活性層と同様の方法が挙げられる。

[0118] 本発明の有機光電変換素子の一形態は、透明陽極と第1の活性層と、中間層と、第2の活性層と透明陰極をこの順に含む有機光電変換素子であって、第1の活性層及び第2の活性層の一方が層Aであり、他方が層Bである有機光電変換素子である。

尚、層A及び層Bは（条件1）、好ましくは（条件1-1）、より好ましくは（条件1-2）を満たす。

本発明の有機光電変換素子は、通常は、透明基板および/または封止層を有する。

本発明の有機光電変換素子の一形態は、透明基板と透明陽極と第1の活性層と、中間層と、第2の活性層と透明陰極と透明封止層とをこの順に含む有機光電変換素子であって、第1の活性層及び第2の活性層の一方が層Aであり、他方が層Bである有機光電変換素子である。

本発明の有機光電変換素子の一形態は、透明封止層と透明陽極と第1の活性層と、中間層と、第2の活性層と透明陰極と透明基板とをこの順に含む有機光電変換素子であって、第1の活性層及び第2の活性層の一方が層Aであり、他方が層Bである有機光電変換素子である。

本発明の有機光電変換素子は、透明陽極と第1の活性層との間に正孔輸送層等の付加的な層を有していてもよく、第1の活性層と透明陰極との間に電子輸送層等の付加的な層を有していてもよい。中間層は、単層の形態または複数の層が積層された形態をとりうる。

中間層を構成する層としては、電子輸送性材料を含む層、正孔輸送性材料を含む層があげられる。積層された形態の中間層としては、電子輸送性材料を含む層と正孔輸送性材料を含む層とが積層された形態の中間層があげられる。この積層された形態の中間層の電子輸送性材料を含む層は、透明陰極側に位置することが好ましい。

[0119] 本発明の有機光電変換素子の一形態は、一对の電極間に第1の活性層を有する第1の光電変換素子と一对の電極間に第2の活性層を有する第2の光電変換素子が積層された有機光電変換素子であって第1の活性層及び第2の活性層の一方が層Aであり、他方が層Bである積層型有機光電変換素子である。

この積層型有機光電変換素子は第1の有機光電変換素子と、第2の有機光電変換素子を重ね合わせ所定の電極を接続するように配線することで得られる。

第1の有機光電変換素子は、透明陽極と第1の活性層と透明陰極とをこの順に含む有機光電変換素子である。第1の有機光電変換素子は、透明陽極と第1の活性層との間に正孔輸送層等の付加的な層を有していてもよく、第1の活性層と透明陰極との間に電子輸送層等の付加的な層を有していてもよい。

第1の有機光電変換素子は、通常は、透明基板と透明封止層とを有する。

第2の有機光電変換素子は、透明陽極と第2の活性層と透明陰極とをこの順に含む有機光電変換素子である。第2の有機光電変換素子は、通常は、透明基板と透明封止層とを有する。

第1と第2の有機光電変換素子の陽極同士、陰極同士を繋いだ場合は並列接続となり、各有機薄膜光電変換素子の電流値が加算されることとなる。またたとえば番号が隣り合う有機薄膜光電変換素子の陰極と陽極とを繋いで、第1の有機薄膜光電変換素子の陽極と、第2の有機薄膜光電変換素子の陰極との間で電流を取り出した場合は直列接続となり、各有機薄膜光電変換素子の電圧値が加算されることとなる。その結果、単独の光電変換素子に比べて高い、 J_{sc} (短絡電流密度) または V_{oc} (開放端電圧) を得ることができ、ひいては高い光電変換効率を得ることができる。

[0120] <2>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、素子を構成する層を順次積層することによって製造することができる。

本発明の有機光電変換素子を構成する層としては、電極（透明または半透明な陽極及び陰極）；透明または半透明な陽極及び陰極間に形成される活性層、電子輸送層、正孔輸送層、中間層等の半導体層；電極上に必要に応じ形成される封止層；必要に応じて封止層又は支持基板に接して形成される調光層；支持基板；保護層等があげられる。

活性層以外の半導体層は、活性層に準じて形成することができる

電極、活性層、封止層、調色層の形成工程について、以下説明する。

[0121] <電極形成工程>

電極は、例としてあげた電極の材料を真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等によって前述した支持基板上に成膜することで形成される。ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等の有機材料を含む塗布液、金属酸化物のナノ粒子のインク、金属酸化物前駆体のインク、金属ナノワイヤ、金属インク、金属ペースト、熔融状

態の低融点金属等を用いて、塗布法によって電極を形成してもよい。

[0122] <活性層形成工程>

活性層の形成方法はとくに限定されないが、製造工程の簡易化の観点からは塗布法によって形成することが好ましい。活性層は例えば前述した活性層の構成材料と溶媒とを含む塗布液を用いる塗布法により形成することができ、例えば共役高分子化合物および／又はフラーレン類の誘導体と、溶媒とを含む塗布液を用いる塗布法により形成することができる。

[0123] 溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、ビシクロヘキシル、*n*-ブチルベンゼン、*s*-ブチルベゼン、*t*-ブチルベンゼン等の炭化水素系溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化不飽和炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類系溶媒等が挙げられる。

本発明に用いられる塗布液は、2種類以上の溶媒を含んでいてもよく、上記で例示した溶媒を2種類以上含んでいてもよい。

[0124] 前記活性層の構成材料を含む塗布液を塗布する方法としては、スピンコート法、キャストリング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、キャピラリーコート法等の塗布法を挙げることができ、これらのなかでもスピンコート法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法が好ましい。

[0125] <封止層形成工程>

封止層は、支持基板に接している電極とは反対側の電極上に、ガラス板、

プラスチック板、高分子フィルム等をUV硬化性樹脂やガラスフリット等からなる封止剤で固定することで設けられる。

[0126] <調色層形成工程>

調色層は、封止層又は支持基板の表面に、調色層の構成材料を直接塗布や真空蒸着することで形成することができ、調色用材料を塗布することなどで調色したガラス板や有色半透明フィルムからなる調色層を封止層又は支持基板表面に接着剤等で貼り付けることでも設けることができる。

[0127] 本発明の有機光電変換素子は、透明又は半透明の電極に太陽光等の光を照射することにより、電極間に光起電力が発生し、有機薄膜太陽電池として動作させることができる。

有機薄膜太陽電池を複数集積することにより有機薄膜太陽電池モジュールとして用いることもできる。

[0128] 本発明の有機光電変換素子は、電極間に電圧を印加した状態で、透明又は半透明の電極に光を照射することにより、光電流が流れ、有機光センサーとして動作させることができる。有機光センサーを複数集積することにより有機イメージセンサーとして用いることもできる。

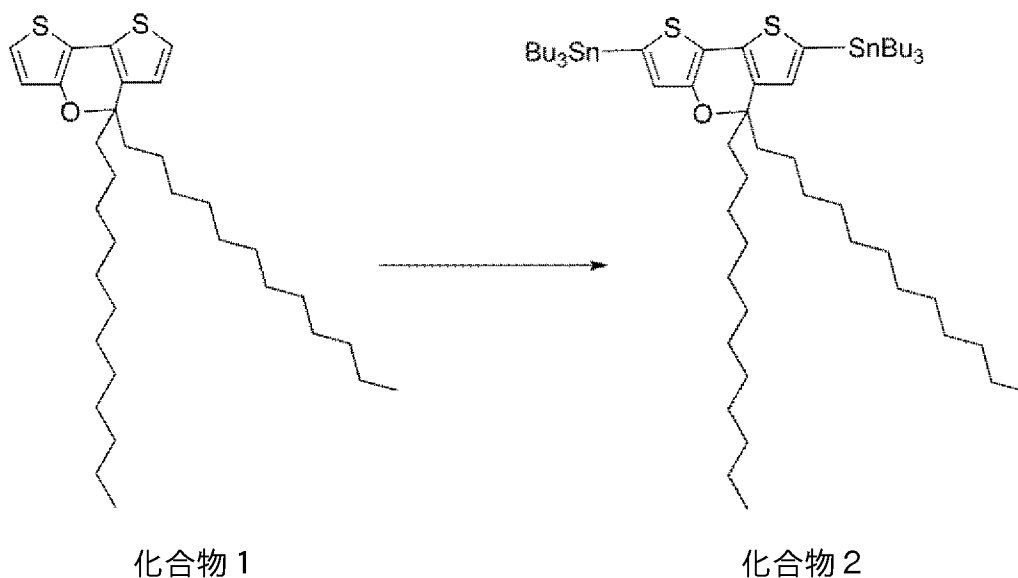
実施例

[0129] 以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0130] 以下の実施例において、重合体の分子量として、GPCラボラトリー製GPC (PL-GPC2000) を用いてポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量を求めた。重合体の濃度が約1重量%となるようにオージクロロベンゼンに重合体を溶解させた。GPCの移動相にはオージクロロベンゼンを用い、測定温度140℃で、1mL/分の流速で流した。カラムは、PLGEL 10 μ m MIXED-B (PLラボラトリー製) を3本直列で繋げた。

[0131] 合成例1

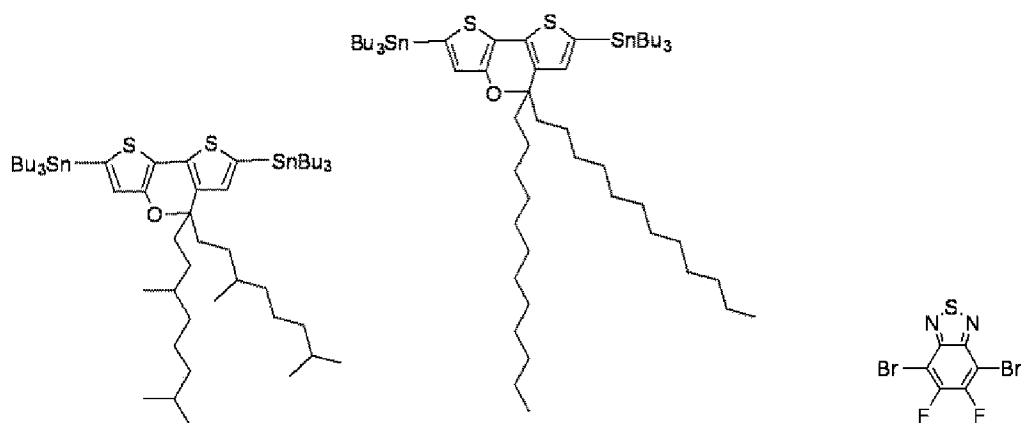
(化合物2の合成)



フラスコ内の気体をアルゴンで置換した200 mL フラスコに、国際公開第2011/052709号の記載に従って合成した化合物1を2.00 g (3.77 mmol)、脱水テトラヒドロフランを100 mL 入れて均一な溶液とした。該溶液を -78°C に保ち、該溶液に1.6 Mのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液5.89 mL (9.42 mmol)を10分かけて滴下した。滴下後、反応液を -78°C で30分攪拌し、次いで、室温(25°C)で2時間攪拌した。その後、フラスコを -78°C に冷却し、反応液にトリブチルスズクロリドを3.37 g (10.4 mmol) 加えた。添加後、反応液を -78°C で30分攪拌し、次いで、室温(25°C)で3時間攪拌した。その後、反応液に水200 mLを加えて反応を停止し、酢酸エチルを加えて反応生成物を含む有機層を抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過後、濾液をエバポレーターで濃縮し、溶媒を留去した。得られたオイル状の物質を展開溶媒がヘキサンであるシリカゲルカラムで精製した。シリカゲルカラムのシリカゲルには、あらかじめ10重量%のトリエチルアミンを含むヘキサンに5分間浸し、その後、ヘキサンで濯いだシリカゲルを用いた。精製後、化合物2を3.55 g (3.20 mmol) 得た。

[0132] 合成例 2

(高分子化合物1の合成)



化合物 3

化合物 2

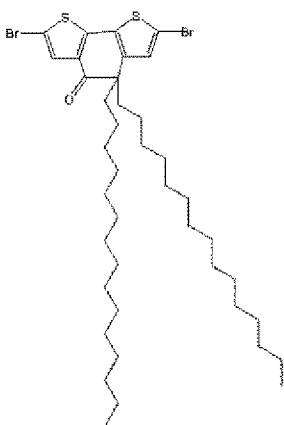
化合物 4

フラスコ内の気体をアルゴンで置換した 300 mL フラスコに、国際公開第 2011/052709 号の記載に従って合成した化合物 3 を 800 mg (0.760 mmol)、化合物 2 を 840 mg (0.757 mmol)、国際公開第 2011/052709 号の記載に従って合成した化合物 4 を 471 mg (1.43 mmol)、トルエンを 107 mL 入れて均一な溶液とした。得られたトルエン溶液を、アルゴンで 30 分バブリングした。その後、トルエン溶液に、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウムを 19.6 mg (0.0214 mmol)、トリス (2-トルイル) ホスフィン を 39.1 mg (0.128 mmol) 加え、100℃で 6 時間攪拌した。その後、反応液にフェニルブロミドを 660 mg 加え、さらに 5 時間攪拌した。その後、フラスコを 25℃に冷却し、反応液をメタノール 2000 mL に注いだ。析出したポリマーを濾過して集め、得られたポリマーを円筒濾紙に入れ、ソックスレー抽出器を用いて、メタノール、アセトン及びヘキサンでそれぞれ 5 時間抽出した。円筒濾紙内に残ったポリマーを、o-ジクロロベンゼン 53 mL に溶解させ、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム 1.21 g と水 12 mL とを加え、8 時間還流下で攪拌を行った。水層を除去後、有機層を水 200 mL で 2 回洗浄し、次いで、3 重量%の酢酸水溶液 200 mL で 2 回洗浄し、次いで、水 200 mL で 2 回洗浄し、得られた溶液をメタノールに注いでポリマーを析出させた。ポリマーを濾過後、乾燥させ、得られた

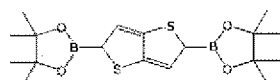
ポリマーを α -ジクロロベンゼン 62 mL に再度溶解させ、アルミナ／シリカゲルカラムに通した。得られた溶液をメタノールに注いでポリマーを析出させ、ポリマーを濾過後、乾燥させ、精製された重合体 802 mg を得た。以下、この重合体を高分子化合物 1 と呼称する。

[0133] 合成例 3

(高分子化合物 2 の合成)



化合物 5



化合物 6

100 mL 四口フラスコ内の気体を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物 5 (157 mg, 0.20 mmol) および乾燥 THF (5 mL) を加え、30 分間アルゴンガスバブリングによって脱気した。その後、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (9.16 mg, 1 μmol)、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート (11.6 mg, 4 μmol) および 3 M リン酸カリウム水溶液 (1 mL) を加え、80°C に攪拌した。この反応溶液に対して、80°C において 30 分間アルゴンガスバブリングによって脱気した化合物 6 (78.4 mg, 0.20 mmol) の乾燥 THF (5 mL) 溶液を 5 分間かけて滴下し、80°C で 3 時間攪拌した。この反応溶液に対して、30 分間アルゴンガスバブリングによって脱気したフェニルボロン酸 (122 mg, 0.45 mmol) の乾燥 THF (7 mL) 溶液、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (9.16 mg, 1 μmol) およびトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート (11.6 mg, 4 μmol) を 80°C で加え、80°C で 2 時間攪拌し、N, N-ジ

エチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物（1.7 g）および水（15 g）を加え、さらに80℃で2時間攪拌した。得られた反応溶液中の水層を除去後、有機層を水（20 g）で1回、10 wt %酢酸水溶液（20 g）で2回、水（20 g）で1回洗浄した後、アセトン（136 mL）により再沈殿させた。得られた固体をカラムクロマトグラフィ（SiO₂）で精製し、メタノールにより再沈殿することで高分子化合物2を120 mg得た。高分子化合物Cのポリスチレン換算の数平均分子量は 5.6×10^4 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量は 1.1×10^5 であった。なお、化合物5は特開2014-31364に示された方法で、合成することができる。

[0134] （組成物1の製造）

フラーレン類の誘導体として10重量部の[6, 6]‐フェニルC61‐酪酸メチルエステル（C60PCBM）（フロンティアカーボン社製E100）と、電子供与体化合物として5重量部の高分子化合物1と、溶媒として1000重量部のo‐ジクロロベンゼンとを混合した。次に、混合した溶液を、孔径5.0 μmのテフロン（登録商標）フィルターで濾過して組成物1を調製した。

[0135] （組成物2の製造）

フラーレン類の誘導体として10重量部の[6, 6]‐フェニルC61‐酪酸メチルエステル（C60PCBM）（フロンティアカーボン社製E100）と、電子供与体化合物として5重量部の高分子化合物2と、溶媒として1000重量部のo‐ジクロロベンゼンとを混合した。次に、混合した溶液を、孔径5.0 μmのテフロン（登録商標）フィルターで濾過して組成物2を調製した。

[0136] 実施例1

（有機光電変換素子の作製、評価）

太陽電池の陽極として機能するITO薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO薄膜はスパッタ法によって形成されたものであり、その厚みは150 nmであった。このガラス基板をオゾンUV処理し、ITO薄膜の表

面処理を行った。次に、PEDOT:PSS溶液（ヘレウス社製、Clevis PVP A14083）をスピコートによりITO膜上に塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚30nmの正孔注入層（正孔輸送層に該当）を形成した。この正孔注入層上に、前記組成物1をスピコートにより塗布し、第一の活性層（膜厚約100nm）を形成した。

[0137] 次に、酸化亜鉛ナノ粒子（粒径20nm～30nm）の45重量%イソプロパノール分散液（HTD-711Z、テイカ社製）を、当該分散液の2.5倍重量部の3-ペンタノールで希釈し、塗布液を調製した。この塗布液を、スピコートにより活性層上に200nmの膜厚で塗布し、水溶媒に不溶である機能層を形成した。その後、pH=6～7の中性PEDOT:PSS分散液（H.C. スタルク社製、Clevis PN）をスピコートにより機能層上に30nmの膜厚で塗布した。

[0138] 次に、前記組成物2をスピコートにより塗布し、第二の活性層（膜厚約100nm）を形成した。

[0139] 次に、酸化亜鉛ナノ粒子（粒径20nm～30nm）の45重量%イソプロパノール分散液（HTD-711Z、テイカ社製）を、当該分散液の2.5倍重量部の3-ペンタノールで希釈し、塗布液を調製した。この塗布液を、スピコートにより活性層上に200nmの膜厚で塗布し、水溶媒に不溶である機能層を形成した。

[0140] 次に、水溶媒のワイヤー状導電体分散液（ClearOhm（登録商標）Ink-N AQ: Cambrios Technologies Corporation社製）をスピコーターによって塗布し、乾燥させることで、膜厚120nmの導電性ワイヤー層からなる陰極を得た。その後、陰極上に、ガラス板をUV硬化性封止剤で固定し封止層を形成することで半透明な有機光電変換素子を得た。この半透明な有機光電変換素子の透過色は、グレー色を示し、透過率スペクトルから算出される L^*C^*h 表色系における彩度 C^* は、5.5であった。

[0141] 比較例1

(有機光電変換素子の作製、評価)

太陽電池の陽極として機能するITO薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO薄膜はスパッタ法によって形成されたものであり、その厚みは150nmであった。このガラス基板をオゾンUV処理し、ITO薄膜の表面処理を行った。次に、PEDOT:PSS溶液（ヘレウス社製、Clevis PVP A14083）をスピコートによりITO膜上に塗布し、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚30nmの正孔注入層を形成した。この正孔注入層上に、前記組成物1をスピコートにより塗布し、第一の活性層（膜厚約100nm）を形成した。

[0142] 次に、酸化亜鉛ナノ粒子（粒径20nm～30nm）の45重量%イソプロパノール分散液（HTD-711Z、テイカ社製）を、当該分散液の2.5倍重量部の3-ペンタノールで希釈し、塗布液を調製した。この塗布液を、スピコートにより活性層上に200nmの膜厚で塗布し、水溶媒に不溶である機能層を形成した。

[0143] 次に、水溶媒のワイヤー状導電体分散液（ClearOhm（登録商標）Ink-NAQ: Cambrios Technologies Corporation社製）をスピコーターによって塗布し、乾燥させることで、膜厚120nmの導電性ワイヤー層からなる陰極を得た。その後、陰極上に、ガラス板をUV硬化性封止剤で固定し封止層を形成することで半透明な有機光電変換素子を得た。この半透明な有機光電変換素子の透過色は、緑色を示し、透過率スペクトルから算出される L^*C^*h 表色系における彩度 C^* は、25.9であった。

[0144] 比較例2

(有機光電変換素子の作製、評価)

太陽電池の陽極として機能するITO薄膜が形成されたガラス基板を用意した。ITO薄膜はスパッタ法によって形成されたものであり、その厚みは150nmであった。このガラス基板をオゾンUV処理し、ITO薄膜の表面処理を行った。次に、PEDOT:PSS溶液（ヘレウス社製、Clevis PVP A14083）をスピコートによりITO膜上に塗布し

、大気中120℃で10分間加熱することにより、膜厚30nmの正孔注入層を形成した。この正孔注入層上に、前記組成物2をスピコートにより塗布し、第二の活性層（膜厚約100nm）を形成した。

[0145] 次に、酸化亜鉛ナノ粒子（粒径20nm～30nm）の45重量%イソプロパノール分散液（HTD-711Z、テイカ社製）を、当該分散液の2.5倍重量部の3-ペンタノールで希釈し、塗布液を調製した。この塗布液を、スピコートにより活性層上に200nmの膜厚で塗布し、水溶媒に不溶である機能層を形成した。

[0146] 次に、水溶媒のワイヤー状導電体分散液（ClearOhm（登録商標）Link-NAQ: Cambrios Technologies Corporation社製）をスピコーターによって塗布し、乾燥させることで、膜厚120nmの導電性ワイヤー層からなる陰極を得た。その後、陰極上に、ガラス板をUV硬化性封止剤で固定し封止層を形成することで半透明な有機光電変換素子を得た。この半透明な有機光電変換素子の透過色は、紫色を示し、透過率スペクトルから算出されるL*C*h表色系における彩度C*は、13.0であった。

[0147] 実施例2

（有機光電変換素子の作製、評価）

比較例1で得られた有機光電変換素子と、比較例2で得られた有機光電変換素子を重ね合わせて、導線で直列接続することにより、半透明な有機光電変換素子を作成した。この半透明な有機光電変換素子はグレー色を示し、透過率スペクトルから算出されるL*C*h表色系における彩度C*は、9.4であった。

[0148] 実施例3

（有機光電変換素子の作製、評価）

比較例1で得られた有機光電変換素子と、比較例2で得られた有機光電変換素子を重ね合わせて、導線で並列接続することにより、半透明な有機光電変換素子を作成した。この半透明な有機光電変換素子はグレー色を示し、透過率スペクトルから算出されるL*C*h表色系における彩度C*は、9.4で

あった。

[0149] これらの、半透明な有機光電変換素子に、 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の正四角形の遮光マスクをかぶせることで、受光面積を規定し、ソーラシミュレーター(分光計器製、商品名OTENTO-SUNII : AM1.5Gフィルター、放射照度 100 mW/cm^2)を用いて、得られた有機光電変換素子に一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定することによって光電変換効率を測定した。得られた結果を表1に示す。

[0150] これらの半透明な有機光電変換素子の透過率スペクトルは、分光光度計(日本分光株式会社製、商品名 : V-670)で測定した。実施例1、2、3および比較例1、2で作製した有機光電変換素子の透過率スペクトルを図1に示す。実施例1、3、4および比較例1、2に用いた第一の活性層のみおよび第二の活性層のみの透過率スペクトルを図2に示す。 $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ の範囲の透過率スペクトルから、 $L^*a^*b^*$ 色度座標、彩度 C^* 、色相 h を計算し、得られた結果を表2に示す。第一の活性層の透過率スペクトルから算出される L^*C^*h 表色系における色相 h は、 103.7° であり、第二の活性層の透過率スペクトルから算出される L^*C^*h 表色系における色相 h は 333.5° であった。

[0151] [表1]

	効率 (%)	短絡電流密度 (mA/cm^2)	開放端電圧 (V)	FF
実施例1	4.75	5.57	1.44	0.59
実施例2	4.09	5.46	1.54	0.49
実施例3	4.47	10.6	0.72	0.59
比較例1	3.13	8.14	0.68	0.57
比較例2	3.06	6.00	0.89	0.57

[0152] [表2]

	L	a^*	b^*	C^*	h
実施例1	46.7	2.9	4.6	5.5	57.7°
実施例2	38.1	1.0	9.4	9.4	83.9°
実施例3	同上	同上	同上	同上	同上
比較例1	75.8	-8.5	24.5	25.9	109.1°
比較例2	56.7	12.9	-1.30	13.0	354.3°
第一の活性層	93.0	-4.7	19.3	19.9	103.7
第二の活性層	73.6	11.5	-5.7	12.8	333.5

[0153] 以上のように、互いに補色の関係にある、緑色と紫色の活性層を重ね合わせた実施例 1、2、3 の有機光電変換素子は、 L^*C^*h 表色系における彩度 C^* が 12 以下と小さく、グレー色の透過色を示し、窓用途に適している。

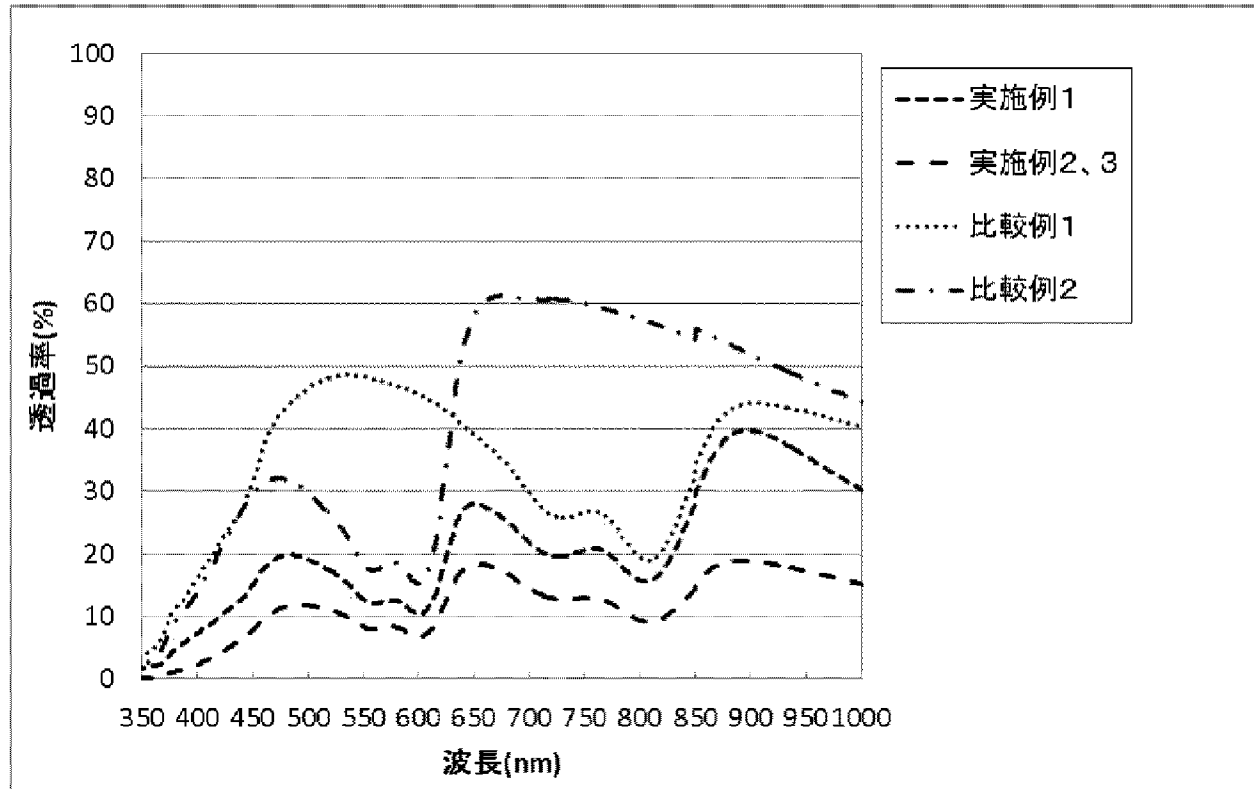
産業上の利用可能性

[0154] 本発明によれば、彩度が小さい光電変換素子が提供される。

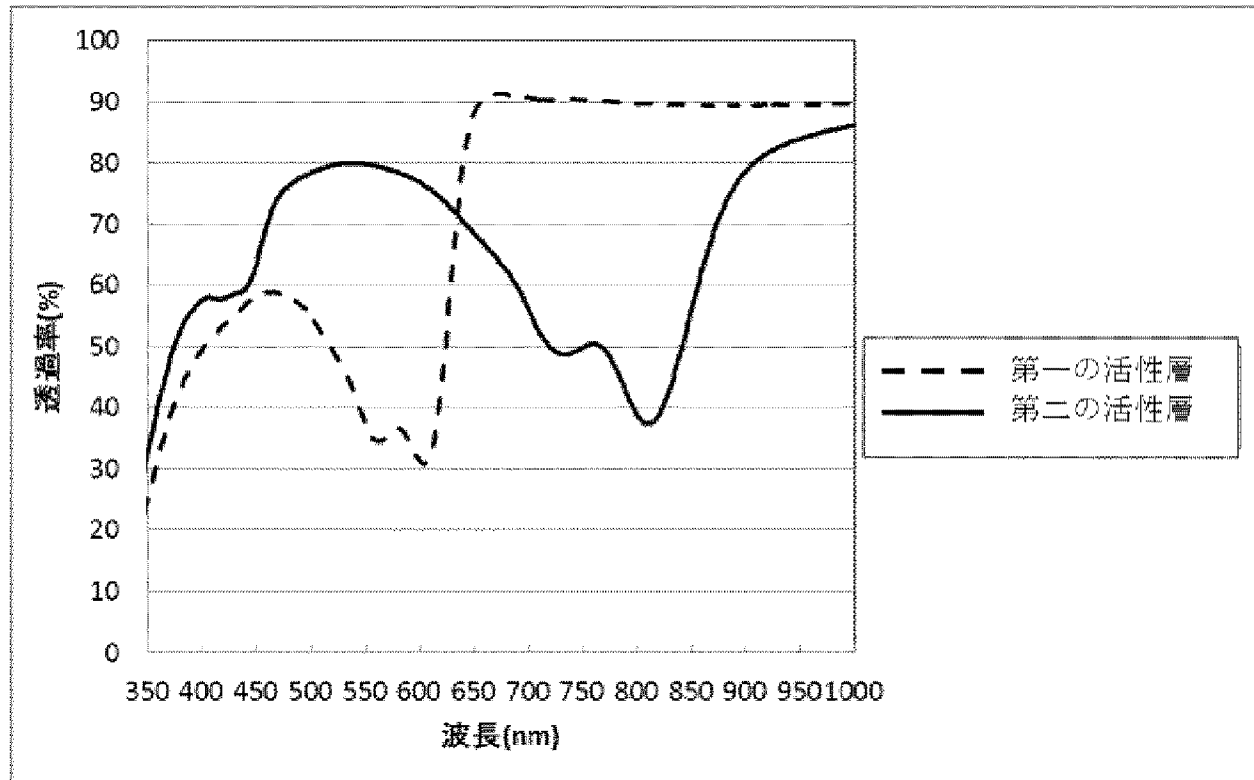
請求の範囲

- [請求項1] 透過率スペクトルから算出されるL*C*h表色系における色相が h_1 度である層Aと、透過率スペクトルから算出されるL*C*h表色系における色相が h_2 度である層Bとを有する光電変換素子であって、前記 h_1 及び前記 h_2 が、 $h_1 + 100 \leq h_2 \leq h_1 + 260$ である光電変換素子。
- [請求項2] 有機光電変換素子である請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3] 透過率スペクトルから算出されるL*C*h表色系における彩度C*が12以下である請求項1又は2に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 層A及び層Bの少なくとも一方が半導体層である請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 層A及び層Bの両方が半導体層である請求項4に記載の光電変換素子。
- [請求項6] 半導体層が活性層である請求項4又は5に記載の光電変換素子。
- [請求項7] 層A及び層Bのいずれか一方が調色層である請求項1～4のいずれか1項又は請求項6に記載の光電変換素子。
- [請求項8] 層Aおよび層Bの少なくとも一方が、該層のみの透過率スペクトルから算出されるL*C*h表色系における彩度C*が12以上である請求項1～7のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項9] 層Aおよび層Bの両方が、該層のみの透過率スペクトルから算出されるL*C*h表色系における彩度C*が12以上である請求項1～7のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/42-51/58

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

Science Direct, IEEE Xplore, JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Yi-Fang Chiang et al, Non-color distortion for visible light transmitted tandem solid state dye-sensitized solar cells, Renewable Energy, 2013, Vol.59, p.136-140	1, 3, 8, 9 1-9
Y	JP 2013-179297 A (Tokyo Institute of Technology), 09 September 2013 (09.09.2013), paragraphs [0030] to [0067], [0164], [0166], [0181] (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 September 2015 (07.09.15)

Date of mailing of the international search report
15 September 2015 (15.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068756

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-506148 A (Qualcomm MEMS Technologies, Inc.), 08 March 2012 (08.03.2012), paragraphs [0018], [0048] to [0068]; fig. 4A to 5H & JP 2013-131785 A & US 2010/0096011 A1 & US 2010/0096006 A1 & WO 2010/044959 A1 & WO 2010/044901 A1 & EP 2345083 A & KR 10-2011-0073568 A & CN 102177588 A & TW 201017899 A & TW 201025623 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/42-51/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

Science Direct, IEEE Xplore, JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	Yi-Fang Chiang et al, Non-color distortion for visible light transmitted tandem solid state dye-sensitized solar cells, Renewable Energy, 2013, Vol.59, p.136-140	1, 3, 8, 9 1-9
Y	JP 2013-179297 A (国立大学法人東京工業大学) 2013.09.09, 段落 0030~0067, 0164, 0166, 0181 (ファミリーなし)	1-9

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

金高 敏康

2 K

9 7 1 2

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-506148 A (クオルコム・メムズ・テクノロジーズ・インコーポレーテッド) 2012.03.08, 段落0018, 0048~0068, 図4A~5H & JP 2013-131785 A & US 2010/0096011 A1 & US 2010/0096006 A1 & WO 2010/044959 A1 & WO 2010/044901 A1 & EP 2345083 A & KR 10-2011-0073568 A & CN 102177588 A & TW 201017899 A & TW 201025623 A	1-9