

(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
2010年8月12日(12.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/090123 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01) C08G 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/051119
- (22) 国際出願日: 2010年1月28日(28.01.2010)
- (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 2009-023486 2009年2月4日(04.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社(Konica Minolta Holdings, Inc.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大久保 康 (OKUBO Yasushi) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 野島 隆彦(NOJIMA Takahiko) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 伊東 宏明 (ITOHI Hiroaki) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さ

くら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 和地 晃矢子 (WACHI Ayako) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).

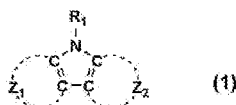
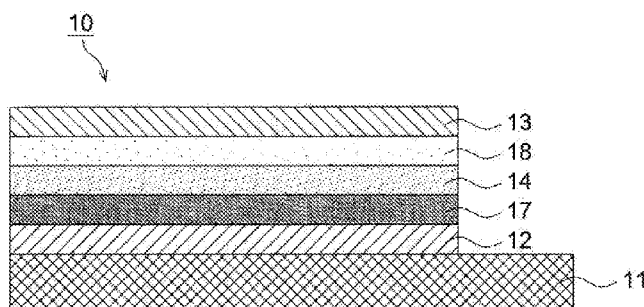
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, SOLAR CELL USING SAME, AND OPTICAL SENSOR ARRAY

(54) 発明の名称: 有機光電変換素子、それを用いた太陽電池、及び光センサアレイ

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is an organic thin film solar cell material, which has high solubility that enables the formation of a thick film, which is capable of improving the optical absorption, by a coating process. The organic thin film solar cell material exhibits a sufficient carrier transport ability even when formed into a thick film. The organic thin film solar cell material is characterized by being applied between a negative electrode and a positive electrode, and containing a compound having at least a partial structure represented by general formula (1). (In the formula, Z₁ represents a substituted or unsubstituted aromatic heterocyclic ring; Z₂ represents a substituted or unsubstituted aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocyclic ring; and R₁ represents a substituent selected from among a hydrogen atom, a halogen atom, a substituted or unsubstituted alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group and a heteroaryl group.)

(57) 要約: 本発明の目的は光吸収率を向上しうような厚膜を塗布プロセスによって形成可能な高い溶解性を有し、かつ厚膜化した際にも十分なキャ

リア輸送能を有する有機薄膜太陽電池材料を提供することである。この有機薄膜太陽電池材料は、陰極と陽極の間に、少なくとも下記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物を含有することを特徴とする。(式中、Z₁は置換または無置換の芳香族複素環を表し、Z₂は置換または無置換の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表す。R₁は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。)

WO 2010/090123 A1



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

有機光電変換素子、それを用いた太陽電池、及び光センサアレイ

技術分野

[0001] 本発明は、有機光電変換素子、太陽電池及び光センサアレイに関し、さらに詳しくは、バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子、この有機光電変換素子を用いた太陽電池、および光アレイセンサに関する。

背景技術

[0002] 近年の化石エネルギーの高騰によって、自然エネルギーから直接電力を発電できるシステムが求められており、単結晶・多結晶・アモルファスのSiを用いた太陽電池、GaAsやCIGSなどの化合物系の太陽電池、あるいは色素増感型光電変換素子（グレッツェルセル）などが提案・実用化されている。

[0003] しかしながら、これらの太陽電池で発電するコストは未だ化石燃料を用いて発電・送電される電気の価格よりも高いものとなっており、普及の妨げとなっていた。また、基板に重いガラスを用いなければならないため、設置時に補強工事が必要であり、これらも発電コストが高くなる一因であった。

[0004] このような状況に対し、化石燃料による発電コストよりも低コストな発電コストを達成しうる太陽電池として、陽極と陰極との間に電子供与体層（p型半導体層）と電子受容体層（n型半導体層）とが混合されたバルクヘテロジャンクション層を挟んだバルクヘテロジャンクション型光電変換素子が提案されて（例えば、非特許文献1参照）いる。

[0005] これらのバルクヘテロジャンクション型太陽電池においては、陽極・陰極以外は塗布プロセスで形成されているため、高速かつ安価な製造が可能であると期待され、前述の発電コストの課題を解決できる可能性がある。さらに、上記のSi系太陽電池・化合物半導体系太陽電池・色素増感太陽電池などと異なり、160℃より高温のプロセスがないため、安価かつ軽量のプラス

チック基板上への形成も可能であると期待される。

[0006] なお発電コストには、初期の製造コスト以外にも発電効率及び素子の耐久性も含めて算出されなければならないが、前記非特許文献 1 では、太陽光スペクトルを効率よく吸収するために、長波長まで吸収可能な有機高分子を用いることによって、5%を超える変換効率を達成するにいたっている。

[0007] なお光電変換効率は、短絡電流密度 (J_{sc}) $\times$ 開放電圧 (V_{oc}) $\times$ 曲線因子 (FF) の積で算出されるが、上記のような高効率の有機薄膜太陽電池を含めて一般に有機光電変換素子は曲線因子が 0.55 程度と低いものに留まっており、これらをシリコン系太陽電池並みの値 (0.65~0.75) に向上できれば一層の光電変換効率を得られるものと期待される。

[0008] 曲線因子は光電変換素子の内部抵抗と密接に関わっており、曲線因子向上のためには有機薄膜の低抵抗化、電荷分離効率の向上 (整流性の向上) が有効であることが知られている。

[0009] 有機 EL 素子と同様にバソキュプロイン (BCP) からなる正孔ブロック層を挿入することで電荷の分離効率が向上し、光電変換効率を向上できるとの開示があるが (例えば、特許文献 1 参照)、これらの材料は結晶性が高く溶解性が低いため、生産性の高い塗布方式に適用することは困難であるといった課題を有していた。

[0010] また、塗布プロセスで作製できる正孔ブロック層として TiO_x 層が開示されているが (例えば、非特許文献 2 参照)、 TiO_x 層を形成するためには水分とチタニウムアルコキシド類を反応させる必要があり、水分によって劣化が起きる有機光電変換素子においては好ましい作製法であるとは言えず、耐久性において課題を有している。

[0011] また、類似の構成を有しながら、逆の機能を有する有機エレクトロルミネッセンス素子 (OLED) においては、同様に発光効率向上のために、カルボリン誘導体やジアザカルバゾール誘導体を正孔ブロック層に用いるとの開示があるが (例えば、特許文献 2、3 参照)、一般に正孔ブロック層が正孔ブロック層として機能するかどうかは隣接する層の HOMO レベルとの関係

で決まるため、OLEDにおいて用いられる正孔ブロック層がどのようなものでも有機光電変換素子に適用できるとは限らず、特にバルクヘテロジャンクション層に含まれるn型半導体であるフラーレン誘導体のHOMOおよびLUMOが比較的深いため、有機光電変換素子にも効果的に非水系の塗布法で形成することのできる正孔ブロック層の開発が待ち望まれていた。

[0012] また曲線因子だけでなく、高い光電変換効率を得るためには高い開放電圧も得る必要があるが、一般に開放電圧はバルクヘテロジャンクション層に用いられるp型半導体材料のHOMO準位とn型半導体材料のLUMO準位との差分と相関があるといわれ、この値が大きいほど高い開放電圧が得られると考えられている。

[0013] たとえば非特許文献3において、カルバゾール誘導体をバルクヘテロジャンクション層に用いた有機光電変換素子が提案され、開放電圧が0.89Vと非常に高い開放電圧が得られている。他方でカルバゾール構造を含チオフェンカルバゾール誘導体へと変換した構造を有する非特許文献4の化合物では、バンドギャップが低減してより長波の波長まで吸収できるようになったものの、HOMO準位が浅くなったために開放電圧が0.52V低下し、光電変換効率も低いものとなっている。

[0014] したがって、本発明のようなHOMO準位の深い含窒素芳香族6員環であるアザカルバゾール誘導体をバルクヘテロジャンクション層の半導体材料として用いることができれば、一層高い開放電圧及び光電変換効率を得られると推定される。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：米国特許第6580027B2号明細書

特許文献2：国際公開第2004-053019号

特許文献3：国際公開第2004-095889号

非特許文献

[0016] 非特許文献1：A. Heeger : Nature Mat. ; vol. 6 (2

007), p 497

非特許文献2: A. Heeger: Science; vol. 317 (2007), p 222

非特許文献3: Adv. Mater., vol. 19 (2007) p 2295

非特許文献4: Macromol., vol. 41 (2008) p 8302

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] 本発明の目的は、高い曲線因子、開放電圧、および光電変換効率を有し、かつ耐久性を有する有機薄膜太陽電池、およびそれを構成する有機半導体材料を提供することにある。

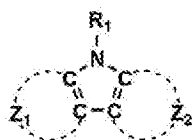
課題を解決するための手段

[0018] 本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。

[0019] 1. 陰極、陽極、およびp型半導体材料とn型半導体材料が混合されたバルクヘテロジャンクション層を有する有機光電変換素子であって、前記陰極と陽極の間に、少なくとも下記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物を含有する層を有することを特徴とする有機光電変換素子。

[0020] [化1]

一般式(1)



[0021] (式中、 Z_1 は置換または無置換の含窒素芳香族6員環を表し、 Z_2 は置換または無置換の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表す。 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。)

2. 前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物を含有する層が、前記バルクヘテロジャンクション層と前記陰極の間に存在していることを

特徴とする前記 1 に記載の有機光電変換素子。

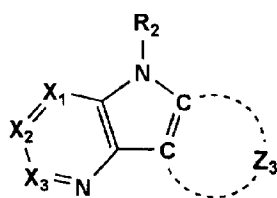
[0022] 3. 前記一般式 (1) で表される部分構造を有する化合物を含有する層が、バルクヘテロジャンクション層であることを特徴とする前記 1 に記載の有機光電変換素子。

[0023] 4. 前記一般式 (1) で表される部分構造を、分子内に 2 つ以上有している化合物を含有することを特徴とする前記 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

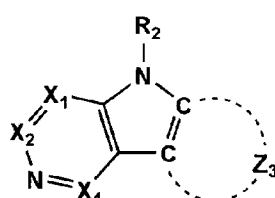
[0024] 5. 前記一般式 (1) で表される部分構造を有する化合物が、下記一般式 (2a) または (2b) で表される部分構造を有する化合物であることを特徴とする前記 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

[0025] [化2]

一般式(2a)



一般式(2b)



[0026] (式中、 $X_1 \sim X_4$ は置換または無置換の炭素原子または窒素原子を表す。 Z_3 は置換または無置換の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表す。 R_2 は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。)

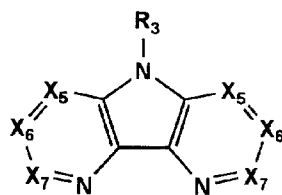
6. 前記一般式 (1) 中、 Z_2 で表される芳香族複素環が、含窒素芳香族 6 員環であることを特徴とする、前記 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

[0027] 7. 前記一般式 (1) で表される部分構造を有する化合物が、下記一般式 (3a) または (3b) で表される部分構造を有する化合物であることを特徴とする前記 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

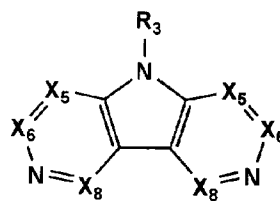
[0028]

[化3]

一般式(3a)



一般式(3b)

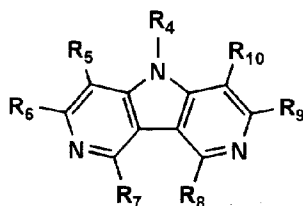


[0029] (式中、R₃は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。X₅～X₈は置換または無置換の炭素原子または窒素原子を表す。)

8. 前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物が、下記一般式(4)で表される部分構造を有する化合物であることを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[0030] [化4]

一般式(4)



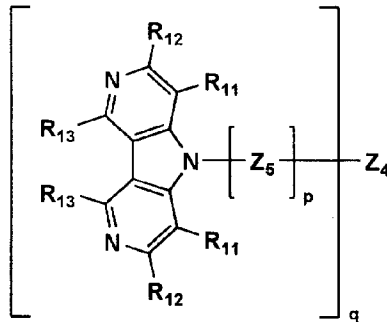
[0031] (式中、R₄～R₁₀は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。)

9. 前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物が、下記一般式(5)で表される部分構造を有する化合物であることを特徴とする前記1～8のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[0032]

[化5]

一般式(5)



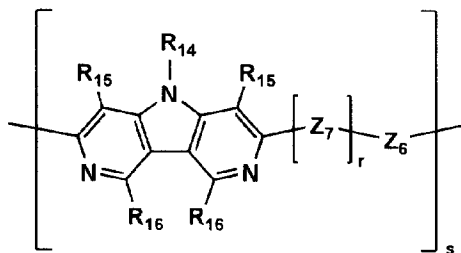
[0033] (式中、 $R_{11} \sim R_{13}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。 Z_4 は置換または無置換の含窒素芳香族環を表す。 Z_5 は置換または無置換の芳香族環および複素芳香族環を表す。 p は0～4の整数を、 q は2～6の整数を表す)

10. 前記一般式(1)、(2a)、(2b)、(3a)、(3b)、(4)または(5)で表される部分構造を有する化合物が、分子量5000未満の低分子化合物であることを特徴とする前記1～9のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[0034] 11. 前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物が、下記一般式(6)で表される部分構造を有する化合物であることを特徴とする前記1～10のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[0035] [化6]

一般式(6)



[0036] (式中、 $R_{14} \sim R_{16}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。 Z_6 は置換または無置換の含窒素芳香族環を表し、 Z_7 は置換または無置換の芳香族環および複素芳香族環を表す。 r は0～4の整数を、 s は2～10000の整数を表す)

12. 前記一般式(6)で表される部分構造を有する化合物が、分子量5000以上の高分子化合物であることを特徴とする前記11に記載の有機光電変換素子。

[0037] 13. 前記一般式(1)、(2a)、(2b)、(3a)、(3b)、(4)、(5)、または(6)で表される部分構造を有する化合物を含有する層が、溶液塗布法によって作製されたことを特徴とする前記1～12のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[0038] 14. 前記1～13のいずれか1項に記載の有機光電変換素子を用いたことを特徴とする太陽電池。

[0039] 15. 前記1～13のいずれか1項に記載の有機光電変換素子がアレイ状に配置されてなることを特徴とする光センサアレイ。

発明の効果

[0040] 本発明により、高い光電変換効率を達成可能で、耐久性が高く、安価な製造を可能とする塗布プロセスに対応可能な有機薄膜太陽電池材料を提供することができた。

図面の簡単な説明

[0041] [図1]バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子からなる太陽電池を示す断面図である。

[図2] p-i-nの三層構成の光電変換層を備える有機光電変換素子からなる太陽電池を示す断面図である。

[図3] タンデム型のバルクヘテロジャンクション層を備える有機光電変換素子からなる太陽電池を示す断面図である。

[図4] 光センサアレイの構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0042] 本発明者らは、上記課題に対して鋭意検討したところ、前記一般式（１）で表される化合物を含有する層が、陰極と陽極の間に存在していることで上記課題を達成できることを見出した。更に、バルクヘテロジャンクション層と陰極の間に前記一般式（２）又は（３）で表される化合物を含有する層を存在させることで、より効果が顕著に表れる。

[0043] 以下、本発明を更に詳しく説明する。

[0044] （有機光電変換素子および太陽電池の構成）

図１は、バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子からなる太陽電池の一例を示す断面図である。図１において、バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子１０は、基板１１の一方面上に、透明電極（一般に陽極）１２、正孔輸送層１７、バルクヘテロジャンクション層の光電変換部１４、電子輸送層１８及び対極（一般に陰極）１３が順次積層されている。

[0045] 基板１１は、順次積層された透明電極１２、光電変換部１４及び対極１３を保持する部材である。本実施形態では、基板１１側から光電変換される光が入射するので、基板１１は、この光電変換される光を透過させることが可能な、すなわち、この光電変換すべき光の波長に対して透明な部材である。基板１１は、例えば、ガラス基板や樹脂基板等が用いられる。この基板１１は、必須ではなく、例えば、光電変換部１４の両面に透明電極１２及び対極１３を形成することでバルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子１０が構成されてもよい。

[0046] 光電変換部１４は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する層であって、p型半導体材料とn型半導体材料とを一様に混合したバルクヘテロジャンクション層を有して構成される。p型半導体材料は、相対的に電子供与体（ドナー）として機能し、n型半導体材料は、相対的に電子受容体（アクセプタ）として機能する。ここで、電子供与体及び電子受容体は、“光を吸収した際に、電子供与体から電子受容体に電子が移動し、正孔と電子のペア（電荷分離状態）を形成する電子供与体及び電子受容体”であり、電極のように

単に電子を供与あるいは受容するものではなく、光反応によって、電子を供与あるいは受容するものである。

[0047] 図 1 において、基板 11 を介して透明電極 12 から入射された光は、光電変換部 14 のバルクヘテロジャンクション層における電子受容体あるいは電子供与体で吸収され、電子供与体から電子受容体に電子が移動し、正孔と電子のペア（電荷分離状態）が形成される。発生した電荷は、内部電界、例えば、透明電極 12 と対極 13 の仕事関数が異なる場合では透明電極 12 と対極 13 との電位差によって、電子は、電子受容体間を通り、また正孔は、電子供与体間を通り、それぞれ異なる電極へ運ばれ、光電流が検出される。例えば、透明電極 12 の仕事関数が対極 13 の仕事関数よりも大きい場合では、電子は、透明電極 12 へ、正孔は、対極 13 へ輸送される。なお、仕事関数の大小が逆転すれば電子と正孔は、これとは逆方向に輸送される。また、透明電極 12 と対極 13 との間に電位をかけることにより、電子と正孔の輸送方向を制御することもできる。

[0048] なお図 1 には記載していないが、正孔ブロック層、電子ブロック層、電子注入層、正孔注入層、あるいは平滑化層等の他の層を有していてもよい。

[0049] さらに好ましい構成としては、前記光電変換部 14 が、いわゆる p-i-n の三層構成となっている構成（図 2）である。通常バルクヘテロジャンクション層は、p 型半導体材料と n 型半導体層が混合した、14 i 層単体であるが、p 型半導体材料単体からなる 14 p 層、および n 型半導体材料単体からなる 14 n 層で挟むことにより、正孔及び電子の整流性がより高くなり、電荷分離した正孔・電子の再結合等によるロスが低減され、一層高い光電変換効率を得ることができる。

[0050] さらに、太陽光利用率（光電変換効率）の向上を目的として、このような光電変換素子を積層した、タンデム型の構成としてもよい。図 3 は、タンデム型のバルクヘテロジャンクション層を備える有機光電変換素子からなる太陽電池を示す断面図である。タンデム型構成の場合、基板 11 上に、順次透明電極 12、第 1 の光電変換部 14' を積層した後、電荷再結合層 15 を積

層した後、第2の光電変換部16、次いで対電極13を積層することで、タンデム型の構成とすることができる。第2の光電変換部16は、第1の光電変換部14'の吸収スペクトルと同じスペクトルを吸収する層でもよいし、異なるスペクトルを吸収する層でもよいが、好ましくは異なるスペクトルを吸収する層である。また第1の光電変換部14'、第2の光電変換部16がともに前述のp-i-nの三層構成であってもよい。

[0051] 以下に、これらの層を構成する材料について述べる。本発明において、前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物は前記陰極と陽極の間に、含まれる。一般式(1)で表される部分構造を含有する層は、バルクヘテロジャンクション層が好ましい。また一般式(1)で表される部分構造を含有する層は、電子輸送層も好ましい。

[0052] [p型半導体材料]

本発明のバルクヘテロジャンクション層に用いられるp型半導体材料としては、種々の縮合多環芳香族低分子化合物や共役系ポリマーが挙げられる。

[0053] 縮合多環芳香族低分子化合物としては、例えば、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、クリセン、ピセン、フルミネン、ピレン、ペロピレン、ペリレン、テリレン、クオテリレン、コロネン、オバレン、サーカムアントラセン、ビスアンテン、ゼスレン、ヘプタゼスレン、ピランスレン、ビオランテン、イソビオランテン、サーコビフェニル、アントラジチオフェン等の化合物、ポルフィリンや銅フタロシアニン、テトラチアフルバレン(TTF)ーテトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体、ビスエチレンテトラチアフルバレン(BEDTTF)ー過塩素酸錯体、及びこれらの誘導体や前駆体が挙げられる。

[0054] また上記の縮合多環を有する誘導体の例としては、国際公開第03/16599号パンフレット、国際公開第03/28125号パンフレット、米国特許第6,690,029号明細書、特開2004-107216号公報等に記載の置換基をもったペンタセン誘導体、米国特許出願公開第2003/136964号明細書等に記載のペンタセンプレカーサ、J. Amer. C

hem. Soc., vol. 127, No. 14, 4986, J. Amer. Chem. Soc., vol. 123, p. 9482, J. Amer. Chem. Soc., vol. 130 (2008), No. 9, 2706等に記載のトリアルキルシリルエチニル基で置換されたアセン系化合物等が挙げられる。

[0055] 共役系ポリマーとしては、例えば、ポリ3-ヘキシルチオフェン (P3HT) 等のポリチオフェン及びそのオリゴマー、または Technical Digest of the International PVSEC-17, Fukuoka, Japan, 2007, P1225に記載の重合性基を有するようなポリチオフェン、Nature Material, (2006) vol. 5, p. 328に記載のポリチオフェン-チエノチオフェン共重合体、WO2008000664に記載のポリチオフェン-ジケトピロロピロール共重合体、Adv Mater, 2007 p. 4160に記載のポリチオフェン-チアゾロチアゾール共重合体、Nature Mat. vol. 6 (2007), p. 497に記載のPCPDTBT等のようなポリチオフェン共重合体、ポリピロール及びそのオリゴマー、ポリアニリン、ポリフェニレン及びそのオリゴマー、ポリフェニレンビニレン及びそのオリゴマー、ポリチエニレンビニレン及びそのオリゴマー、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリシラン、ポリゲルマン等の σ 共役系ポリマー、等のポリマー材料が挙げられる。

[0056] また、ポリマー材料ではなくオリゴマー材料としては、チオフェン6量体である α -セクシチオフェン α , ω -ジヘキシル- α -セクシチオフェン、 α , ω -ジヘキシル- α -キンケチオフェン、 α , ω -ビス(3-ブトキシプロピル)- α -セクシチオフェン、等のオリゴマーが好適に用いることができる。

[0057] これらの化合物の中でも、溶液プロセスが可能な程度に有機溶剤への溶解性が高く、かつ乾燥後は結晶性薄膜を形成し、高い移動度を達成することが可能な化合物が好ましい。より好ましくは、本発明のn型有機半導体材料で

あるフラーレン誘導体と適度な相溶性を有するような化合物（適度な相分離構造形成し得る化合物）であることが好ましい。

[0058] またバルクヘテロジャンクション層上にさらに溶液プロセスで電子輸送層や正孔ブロック層を形成する際には、一度塗布した層の上にさらに塗布することができれば、容易に積層することができるが、通常溶解性の良い材料からなる層の上にさらに層を溶液プロセスによって積層使用とすると、下地の層を溶かしてしまうために積層することができないという課題を有していた。したがって、溶液プロセスで塗布した後に不溶化できるような材料が好ましい。

[0059] このような材料としては、Technical Digest of the International PVSEC-17, Fukuoka, Japan, 2007, P1225に記載の重合性基を有するようなポリチオフェンのような、塗布後に塗布膜を重合架橋して不溶化できる材料、または米国特許出願公開第2003/136964号、および特開2008-16834等に記載されているような、熱等のエネルギーを加えることによって可溶性置換基が反応して不溶化する（顔料化する）材料などを挙げることができる。

[0060] これらの中でも、前記一般式（1）で表される部分構造を有する化合物を本発明では用いる。

[0061] 一般式（1）において、 Z_1 は置換または無置換の含窒素芳香族6員環を表し、 Z_2 は置換または無置換の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表す。 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。

[0062] 前記一般式（1）で表される構造は深いHOMO準位を有しており、高い開放電圧を有する素子を得ることができる。中でも、これらの構造を複数有する材料が効果的である。

[0063] 一般式（1）中の Z_1 で表される含窒素芳香族6員環としては、窒素原子数が1～3の範囲が好ましいが、高い開放電圧を得るためには、カルバゾール

環の炭素原子を多数の窒素原子で置換するほど高い開放電圧が得られる。他方で化合物の安定性が低下するため、高い開放電圧と化合物の安定性を両立するためには Z_1 と Z_2 の芳香族環にそれぞれ1つずつ窒素原子を含有した複素芳香族環とすることが好ましい。また一般式(1)の Z_1 において窒素原子が占める位置としては、中央の含窒素5員環の窒素原子に近い側から α 位、 β 位、 γ 位、 δ 位とした場合、深いHOMO準位の化合物を得る観点から γ 位および δ 位であることが好ましいため、より好ましくは一般式(2a)または(2b)で表されるような構造である。

[0064] 一般式(2a)または(2b)において、 $X_1 \sim X_4$ は置換または無置換の炭素原子または窒素原子を表す。 R_2 は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。 Z_3 は置換または無置換の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表す。

[0065] Z_3 で表される芳香族環も、得られるp型半導体材料の結晶性を高いものとし、高い移動度の材料とするためには、好ましくは対称な構造を形成しうる芳香族6員環であることが好ましく、より好ましくは含窒素芳香族6員環である。この場合も窒素原子が置換する位置としては γ 位と δ 位が好ましいが、中でも Z_1 および Z_2 で表される芳香族環双方の γ 位または δ 位を窒素原子が置換された構造である事が好ましい。さらには、 Z_1 および Z_2 が同一で対称的な構造となることが好ましい。すなわち一般式(3a)または(3b)で表されるような化合物が好ましい。

[0066] 一般式(3a)または(3b)において、 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。 $X_5 \sim X_8$ は置換または無置換の炭素原子または窒素原子を表す。

[0067] p型半導体材料としてより好ましくは、化合物の対称性および安定性が高く、かつHOMO準位が深く開放電圧(V_{oc})の向上が期待できる γ 位を窒素が占めるジアザカルバゾール構造、すなわち一般式(4)のような構造

である。

[0068] 一般式（４）において、 $R_4 \sim R_{10}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。

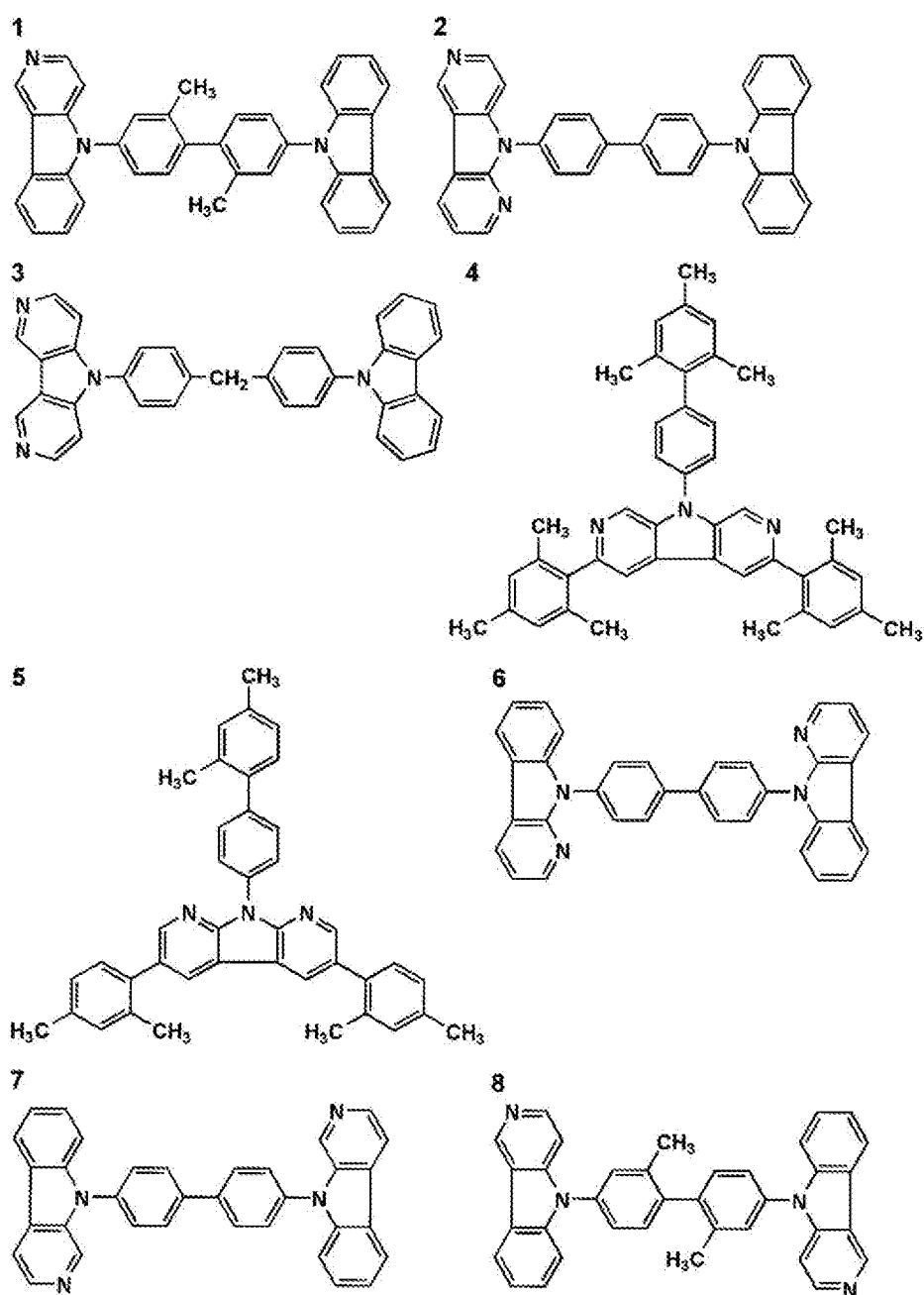
[0069] p型半導体材料としてさらに好ましくは、より幅広い太陽光スペクトルを利用できるように800～1200nm程度の長波長まで吸収可能な化合物であることが好ましいため、なるべく π 電子の共役長が長くなる構造であることが好ましい。すなわち一般式（６）で表される化合物であることが好ましい。

[0070] 一般式（６）において、 $R_{14} \sim R_{16}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。 Z_6 は置換または無置換の含窒素芳香族環を表し、 Z_7 は置換または無置換の芳香族環および複素芳香族環を表す。 r は0～4の整数を、 s は2～10000の整数を表す。

[0071] 以下、本発明の一般式（１）、（２a）、（２b）、（３a）、（３b）、（４）、（５）および（６）で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

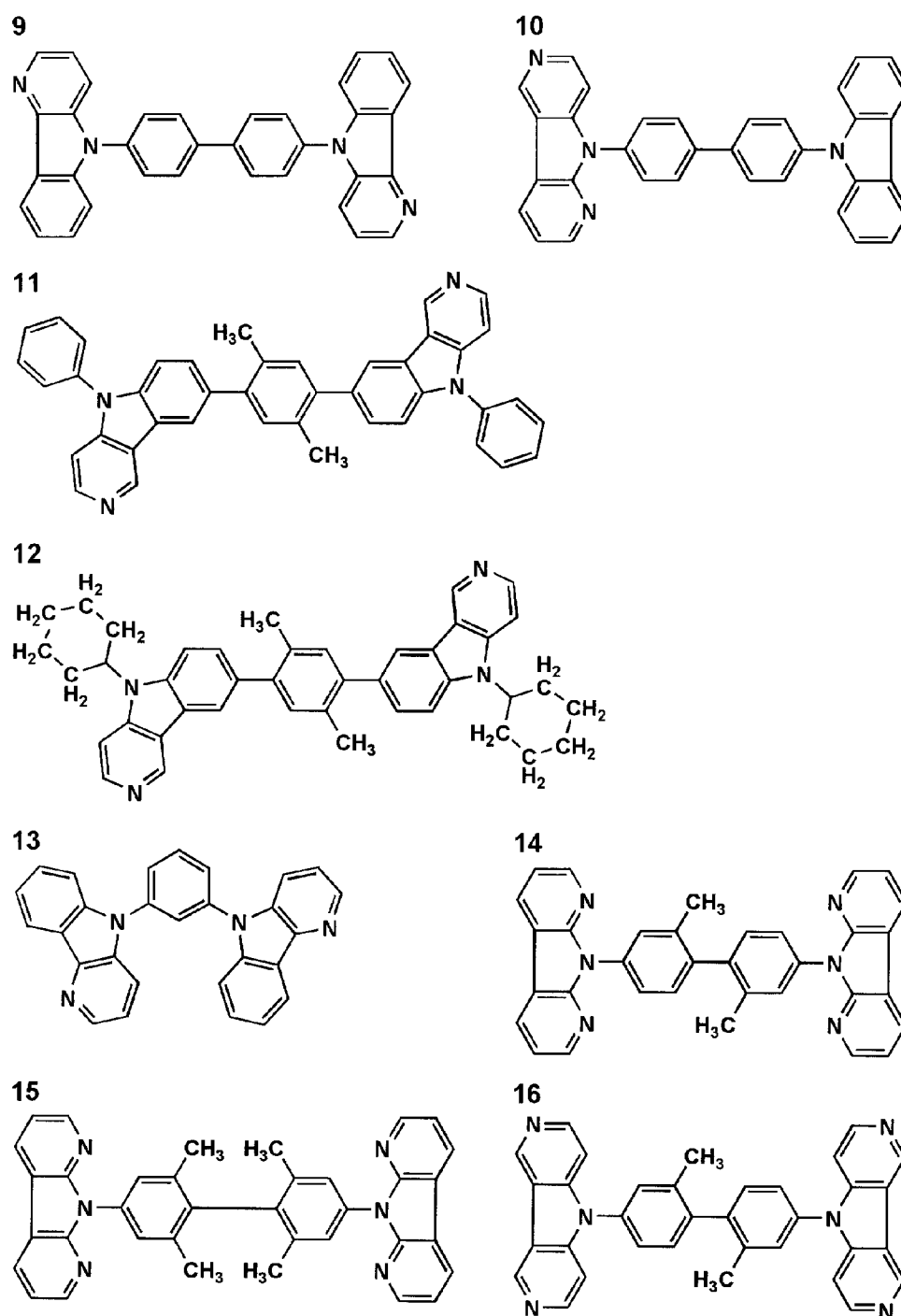
[0072]

[化7]



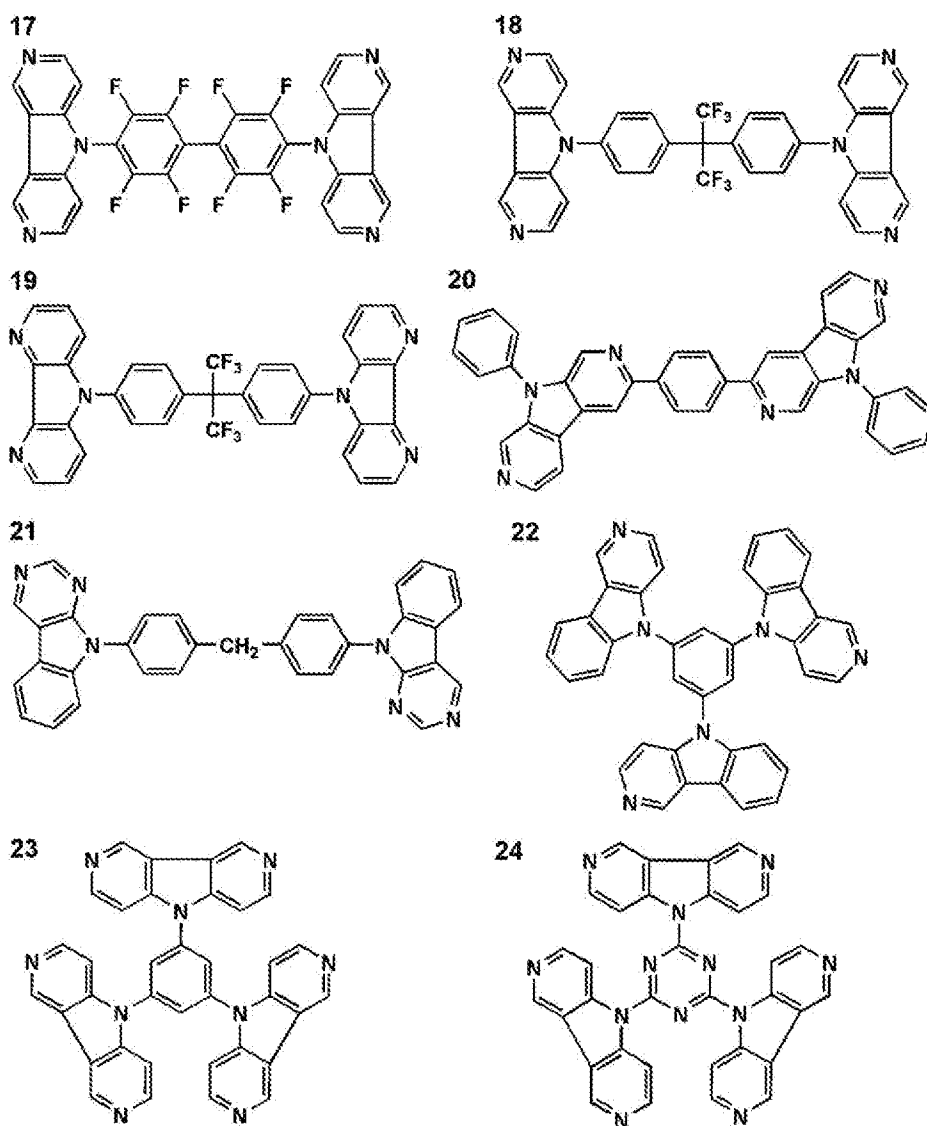
[0073]

[化8]



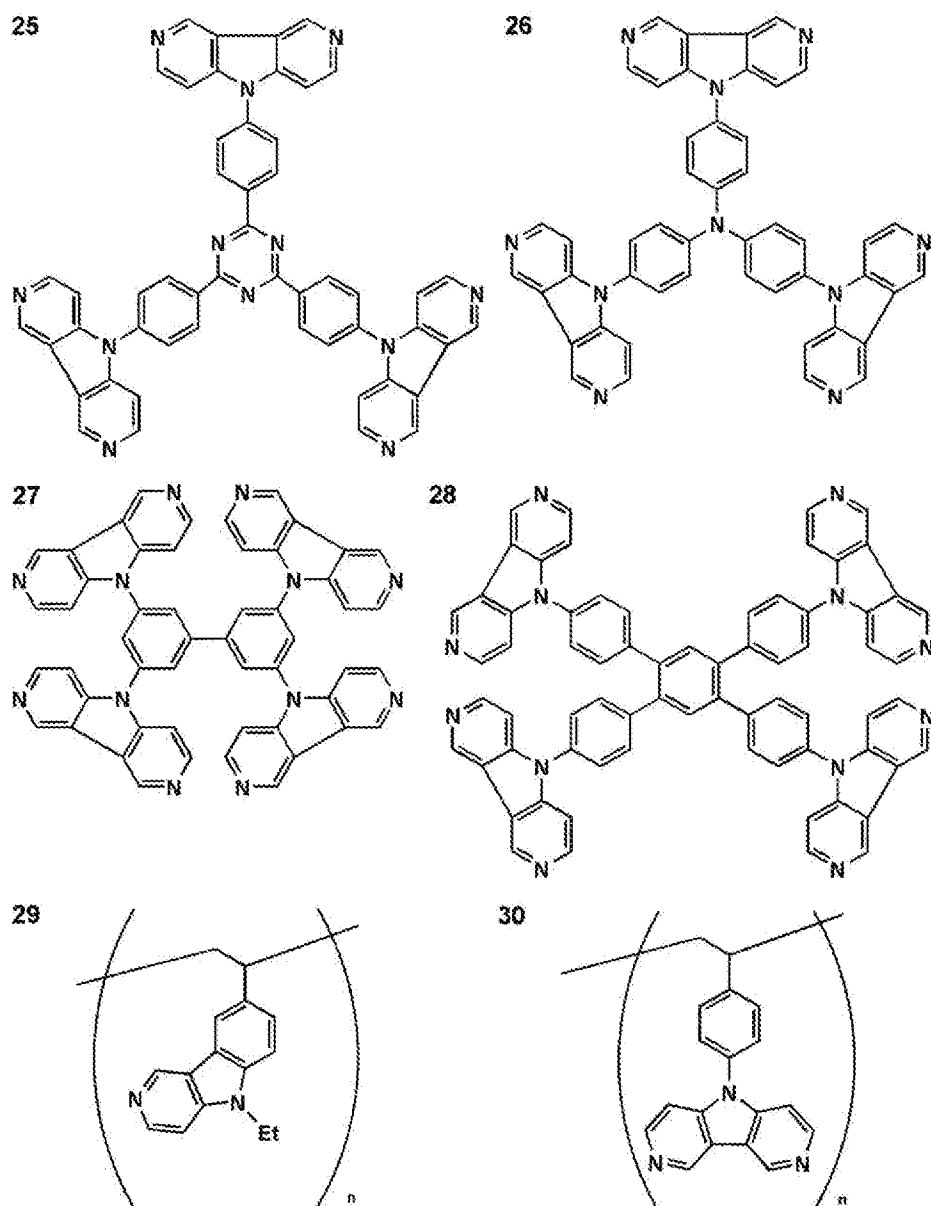
[0074]

[化9]



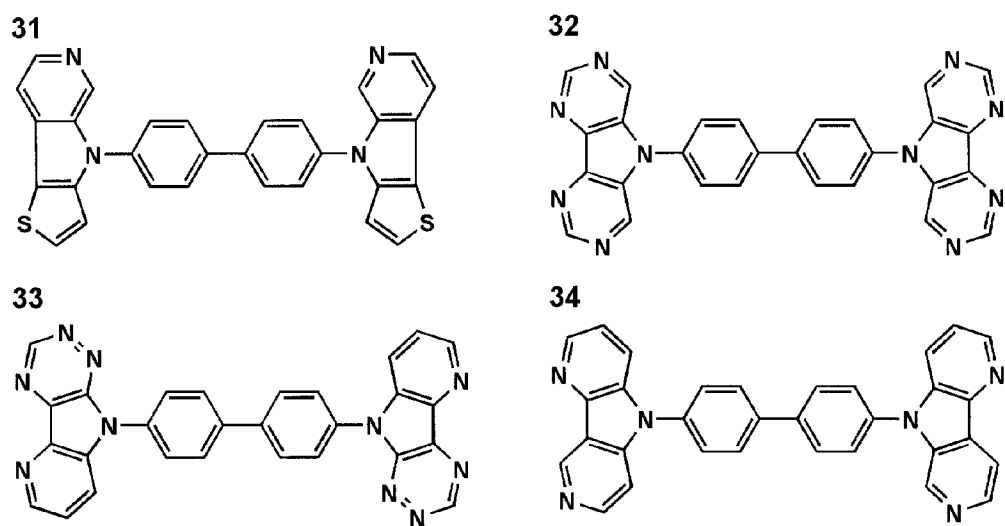
[0075]

[化10]



[0076]

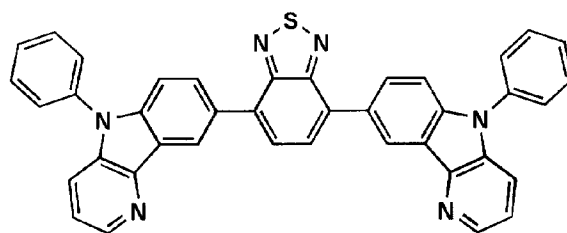
[化11]



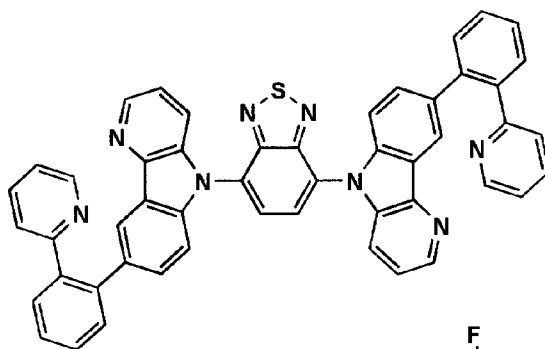
[0077]

[化12]

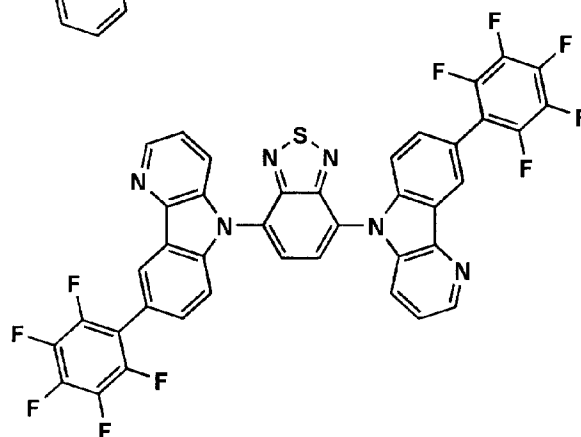
35



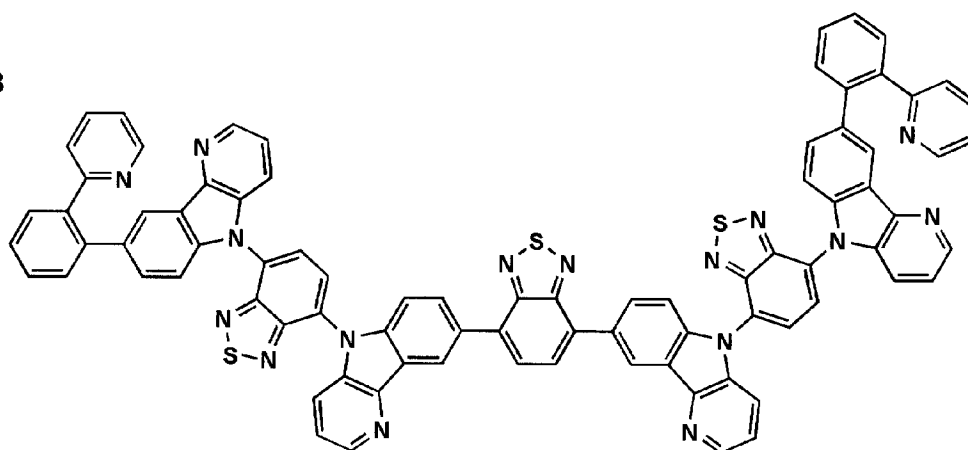
36



37



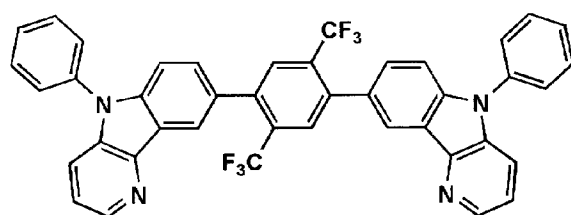
38



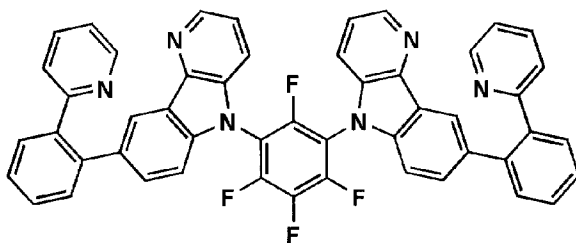
[0078]

[化13]

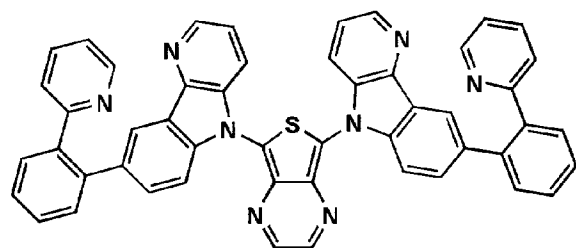
39



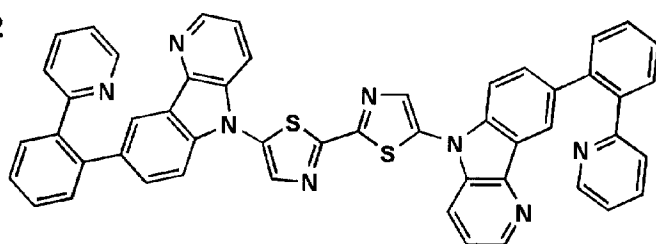
40



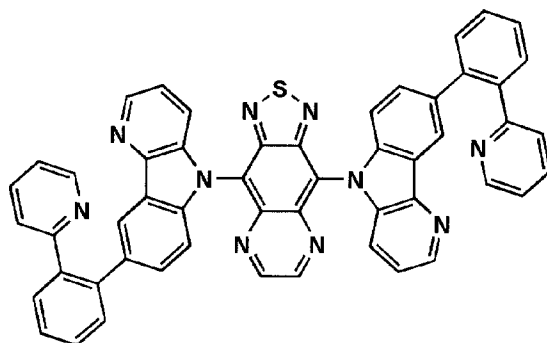
41



42



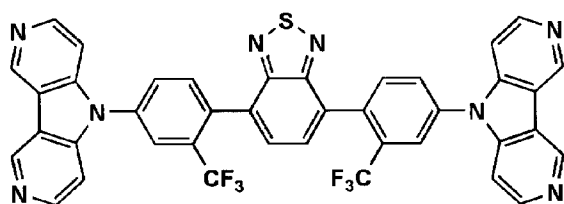
43



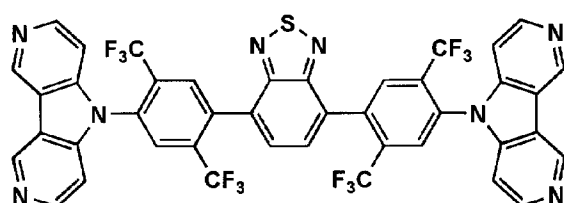
[0079]

[化14]

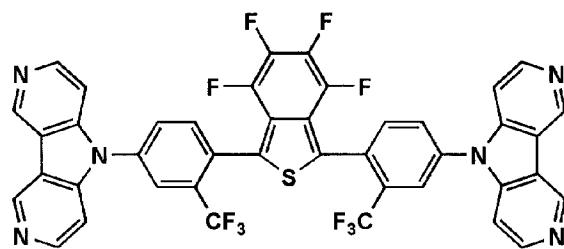
44



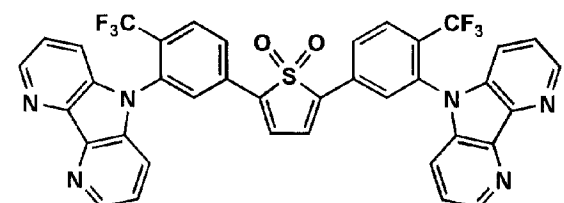
45



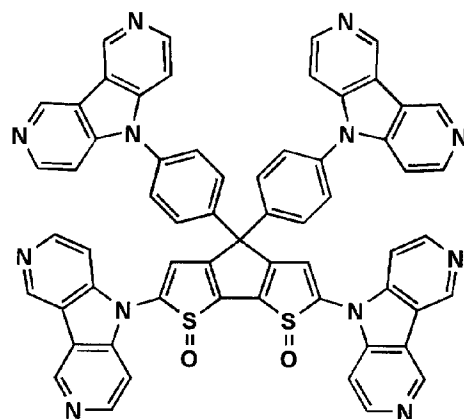
46



47



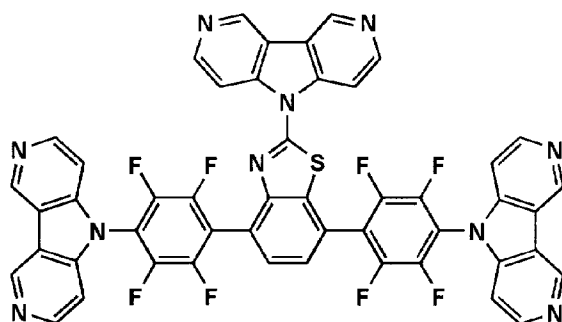
48



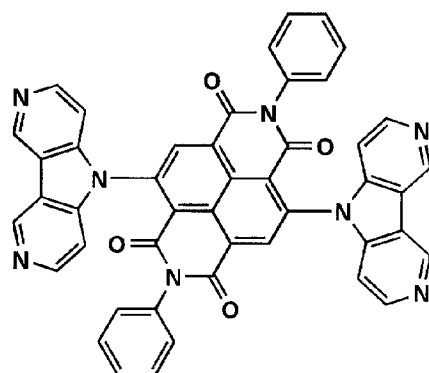
[0080]

[化15]

49

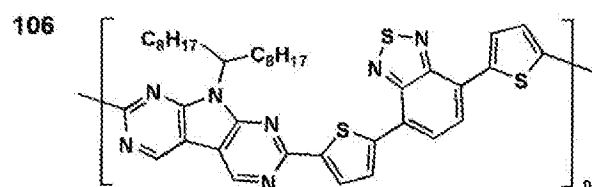
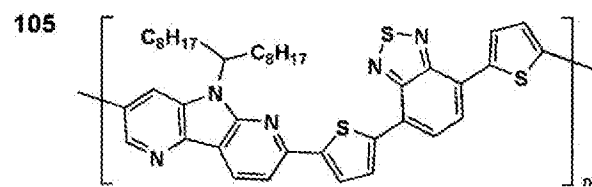
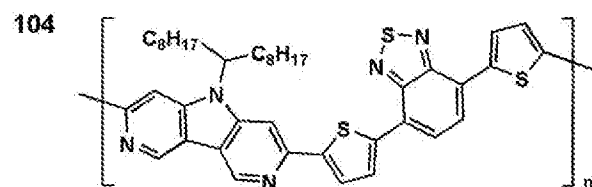
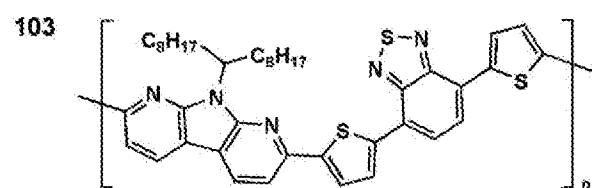
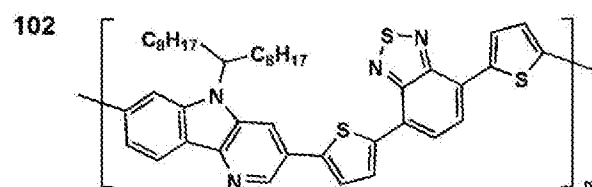
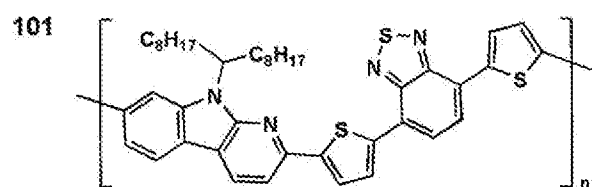


50



[0081]

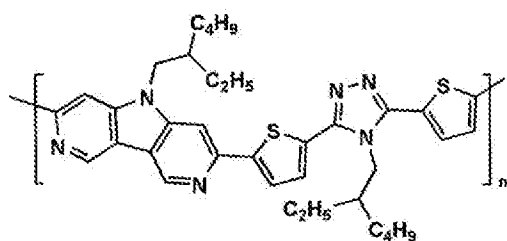
[化16]



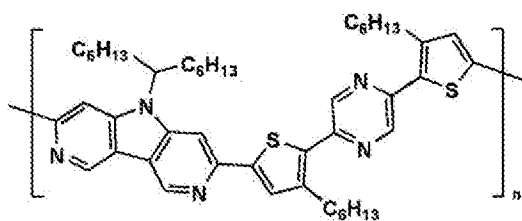
[0082]

[化17]

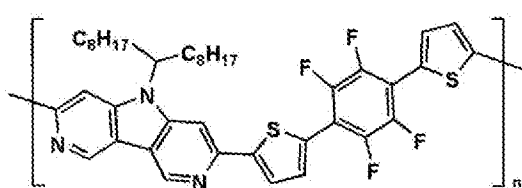
107



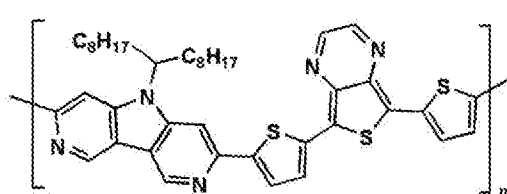
108



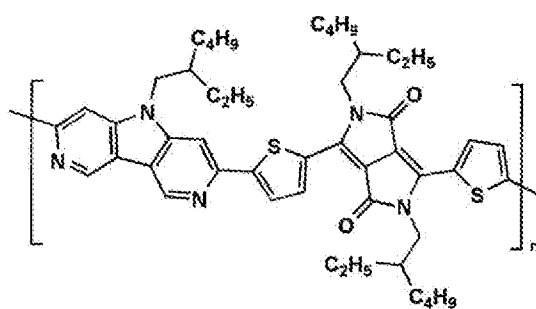
109



110

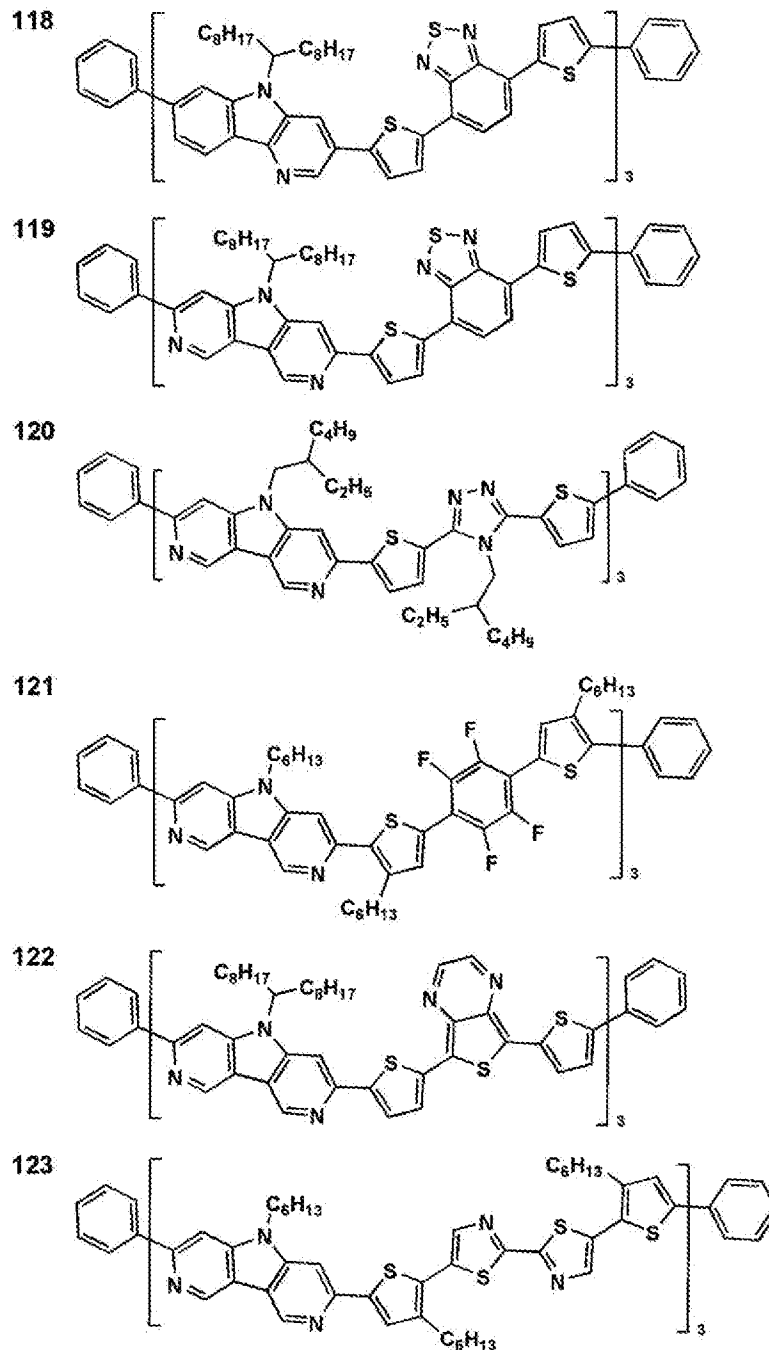


111



[0083]

[化19]



[0085] 上記化合物 29、30 及び 101～117 において、n は 10～100 を表す。

[0086] また本発明においては、バルクヘテロジャンクション層は電荷分離の効率が十分高くなるように p 型半導体材料と n 型半導体材料の界面面積をなるべく

く大きくする一方で、界面で生成した正孔および電子を取り出し電極まで取り出せるよう連続的な相分離構造とさせる必要がある。このような適切な相分離構造を簡便に塗布するだけで形成するためには、p型半導体材料は高分子化合物であることが好ましい。

[0087] なお、本発明において低分子化合物とは、化合物の分子量に分布のない、単一分子であることを意味する。他方、高分子化合物とは、所定のモノマーを反応させることによって一定の分子量分布を有する化合物の集合体であることを意味する。しかし、実用上分子量によって定義をする際には、分子量が5000以上の化合物を高分子化合物と区分する。より好ましくは10000以上、さらに好ましくは30000以上である。他方、高分子量になるほど溶解性が低下するため、分子量は100万以下、より好ましくは10万以下であることが好ましい。なお、分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定することができる。

[0088] 本発明に係るこのような構造を有する化合物は、前記特許文献 1 および 2、又は、Tetrahedron vol. 51, No. 44 (1995)、p 12127 等を参考として合成することができる。

[0089] [n 型半導體材料]

本発明のバルクヘテロジャンクション層に用いられる n 型半導体材料としては、特に限定されないが、例えば、フラーレン、オクタアザポルフィリン等、p 型半導体の水素原子をフッ素原子に置換したパーフルオロ体（パーフルオロペンタセンやパーフルオロフタロシアニン等）、ナフタレンテトラカルボン酸無水物、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無水物、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド等の芳香族カルボン酸無水物やそのイミド化物を骨格として含む高分子化合物等を挙げることができる。

[0090] しかし、各種の p 型半導体材料と高速（ $\sim 50 \text{ fs}$ ）かつ効率的に電荷分離を行うことができる、フラーレン誘導体が好ましい。フラーレン誘導体としては、フラーレン C60、フラーレン C70、フラーレン C76、フラー

レンC78、フラーレンC84、フラーレンC240、フラーレンC540、ミックスドフラーレン、フラーレンナノチューブ、多層ナノチューブ、単層ナノチューブ、ナノホーン（円錐型）等、およびこれらの一部が水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、シクロアルキル基、シリル基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、シリル基等によって置換されたフラーレン誘導体を挙げることができる。

[0091] 中でも[6, 6]ーフェニルC61ーブチリックアシッドメチルエステル（略称PCBM）、[6, 6]ーフェニルC61ーブチリックアシッドー n ブチルエステル（PCB n B）、[6, 6]ーフェニルC61ーブチリックアシッドーイソブチルエステル（PCBiB）、[6, 6]ーフェニルC61ーブチリックアシッドー n ヘキシルエステル（PCBH）、Adv. Mater., vol. 20（2008）, p2116等に記載のbis-PCBM、特開2006-199674号公報等のアミノ化フラーレン、特開2008-130889号公報等のメタロセン化フラーレン、米国特許第7329709号明細書等の環状エーテル基を有するフラーレン等のような、置換基を有してより溶解性が向上したフラーレン誘導体を用いることが好ましい。

[0092] [バルクヘテロジャンクション層の形成方法]

電子受容体と電子供与体とが混合されたバルクヘテロジャンクション層の形成方法としては、蒸着法、塗布法（キャスト法、スピンコート法を含む）等を例示することができる。このうち、前述の正孔と電子が電荷分離する界面の面積を増大させ、高い光電変換効率を有する素子を作製するためには、塗布法が好ましい。また塗布法は、製造速度にも優れている。

[0093] 塗布後は残留溶媒及び水分、ガスの除去、及び半導体材料の結晶化による移動度向上・吸収長波化を引き起こすために加熱を行うことが好ましい。製造工程中において所定の温度でアニール処理されると、微視的に一部が凝集または結晶化が促進され、バルクヘテロジャンクション層を適切な相分離構

造とすることができる。その結果、バルクヘテロジャンクション層のキャリア移動度が向上し、高い効率を得ることができるようになる。

[0094] 光電変換部（バルクヘテロジャンクション層）14は、電子受容体と電子供与体とが均一に混在された単一層で構成してもよいが、電子受容体と電子供与体との混合比を変えた複数層で構成してもよい。この場合、前述したような塗布後に不溶化できるような材料を用いることで形成することが可能となる。

[0095] [電子輸送層（正孔ブロック層）]

本発明の有機光電変換素子10は、バルクヘテロジャンクション層と陰極との中間に電子輸送層18を形成することで、バルクヘテロジャンクション層で発生した電荷をより効率的に取り出すことが可能となるため、これらの層を有していることが好ましい。

[0096] 電子輸送層とは、このように陰極とバルクヘテロジャンクション層の中間に位置して、バルクヘテロジャンクション層と電極との間で電子の授受をより効率的にすることのできる層のことである。より具体的には、バルクヘテロジャンクション層のn型半導体材料のLUMO準位と陰極の仕事関数との中間のLUMO準位を有する化合物が電子輸送層として適切である。より好ましくは、電子移動度が 10^{-4} 以上の化合物である。

[0097] 電子輸送層（正孔ブロック層）18としては、オクタアザポルフィリン、p型半導体のパーフルオロ体（パーフルオロペンタセンやパーフルオロフタロシアニン等）を用いることができるが、同様に、バルクヘテロジャンクション層に用いられるp型半導体材料のHOMO準位よりも深いHOMO準位を有する電子輸送層には、バルクヘテロジャンクション層で生成した正孔を陰極側には流さないような整流効果を有する、正孔ブロック機能が付与される。このような電子輸送層は、正孔ブロック層とも呼ばれる。より好ましくは、n型半導体のHOMO準位よりも深い材料を電子輸送層として用いることである。また、電子を輸送する特性から、電子移動度の高い化合物を用いることが好ましい。

[0098] このような材料としては、バソキュプロイン等のフェナントレン系化合物、ナフタレンテトラカルボン酸無水物、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無水物、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド等のn型半導体材料、及び酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ガリウム等のn型無機酸化物及びフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属化合物等を用いることができる。また、バルクヘテロジャンクション層に用いたn型半導体材料単体からなる層を用いることもできる。

[0099] 本発明においては、前記HOMO準位が深く電子移動度の高い本発明の一般式(1)、(2a)、(2b)、(3a)、(3b)、(4)、(6)で表される化合物を電子輸送層(兼正孔ブロック層)として用いることで、曲線因子および光電変換効率の向上といった効果を得ることができる。

[0100] より好ましくは、前記一般式(5)で表されるような構造である。このような構造の化合物とすることで、前述のようなLUMO準位およびHOMO準位を有する化合物に設計することができ、より高効率の有機薄膜太陽電池とすることができる。

[0101] 前記一般式(5)において、 $R_{11} \sim R_{13}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。 Z_4 は置換または無置換の含窒素芳香族環を表す。 Z_5 は置換または無置換の芳香族環および複素芳香族環を表す。 p は0～4の整数を、 q は2～6の整数を表す。

[0102] なお Z_4 で表される含窒素複素環としては、より好ましくは、置換または無置換のイミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、ピリドチアジアゾール、チエノピラジン、ピロロピラジン、チアゾロチアゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、キノリン、キノキサリンなどを挙げることができる。

[0103] これらの中でも好ましくは窒素原子を複数有する電子吸引性の強い置換基

であり、中でもベンゾオキサジアゾール、ベンゾチアジアゾール、ピリドチアジアゾール、チエノピラジン、などであることが好ましい。もっとも好ましくはベンゾオキサジアゾールおよびベンゾチアジアゾールである。

[0104] また電子輸送層においては、バルクヘテロジャンクションそうと異なり電子輸送材料単体の層であり、混合された状態のモルホロジー等を考慮する必要がないため、高純度の精製が可能な点と、高い移動度の薄膜が得られるといった観点から、電子輸送材料は低分子化合物であることが好ましい。なお、本発明において低分子化合物とは、化合物の分子量に分布のない、単一分子であることを意味する。他方、高分子化合物とは、所定のモノマーを反応させることによって一定の分子量分布を有する化合物の集合体であることを意味する。しかし、実用上分子量によって定義をする際には、分子量が5000未満の化合物を低分子化合物と区分する。より好ましくは3000以下、さらに好ましくは1500以下である化合物である。なお、分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定することができる。

[0105] これらの層を形成する手段としては、真空蒸着法、溶液塗布法のいずれであってもよいが、好ましくは溶液塗布法である。

[0106] 〔正孔輸送層（電子ブロック層）〕

本発明の有機光電変換素子10は、バルクヘテロジャンクション層と陽極との中間には正孔輸送層17を、バルクヘテロジャンクション層で発生した電荷をより効率的に取り出すことが可能となるため、これらの層を有していることが好ましい。

[0107] これらの層を構成する材料としては、例えば、正孔輸送層17としては、スタルクヴィテック社製、商品名Baytron P等のPEDOT、ポリアニリン及びそのドーパ材料、WO2006019270号公報等に記載のシアン化合物、などを用いることができる。なお、バルクヘテロジャンクション層に用いられるn型半導体材料のLUMO準位よりも浅いLUMO準位を有する正孔輸送層には、バルクヘテロジャンクション層で生成した電子を陽極側には流さないような整流効果を有する、電子ブロック機能が付与される

。このような正孔輸送層は、電子ブロック層とも呼ばれ、このような機能を有する正孔輸送層を使用するほうが好ましい。このような材料としては、特開平5-271166号公報等に記載のトリアリールアミン系化合物、また酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化タングステン等の金属酸化物等を用いることができる。また、バルクヘテロジャンクション層に用いたp型半導体材料単体からなる層を用いることもできる。これらの層を形成する手段としては、真空蒸着法、溶液塗布法のいずれであってもよいが、好ましくは溶液塗布法である。バルクヘテロジャンクション層を形成する前に、下層に塗布膜を形成すると塗布面をレベリングする効果があり、リーク等の影響が低減するため好ましい。

[0108] 〔その他の層〕

エネルギー変換効率の向上や、素子寿命の向上を目的に、各種中間層を素子内に有する構成としてもよい。中間層の例としては、正孔ブロック層、電子ブロック層、正孔注入層、電子注入層、励起子ブロック層、UV吸収層、光反射層、波長変換層などを挙げることができる。

[0109] 〈電極〉

本発明に関わる光電変換素子においては、少なくとも陽極と陰極とを有する。また、タンデム構成をとる場合には中間電極を用いることでタンデム構成を達成することができる。なお本発明においては主に正孔が流れる電極を陽極と呼び、主に電子が流れる電極を陰極と呼ぶ。

[0110] また透光性があるかどうかといった機能から、透光性のある電極を透明電極と呼び、透光性のない電極を対電極と呼び分ける場合がある。通常、陽極は透光性のある透明電極であり、陰極は透光性のない対電極である。

[0111] 〔陽極〕

本発明の陽極は、好ましくは380～800nmの光を透過する電極である。材料としては、例えば、インジウムチンオキシド（ITO）、 SnO_2 、 ZnO 等の透明導電性金属酸化物、金、銀、白金等の金属薄膜、金属ナノワイヤー、カーボンナノチューブを用いることができる。

[0112] またポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリチエニレンビニレン、ポリアズレン、ポリイソチアナフテン、ポリカルバゾール、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアセン、ポリフェニルアセチレン、ポリジアセチレン及びポリナフタレンの各誘導体からなる群より選ばれる導電性高分子等も用いることができる。また、これらの導電性化合物を複数組み合わせることで陽極とすることもできる。

[0113] [陰極]

陰極は導電材単独層であっても良いが、導電性を有する材料に加えて、これらを保持する樹脂を併用しても良い。陰極の導電材としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子の取り出し性能及び酸化等に対する耐久性の点から、これら金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、膜厚は通常10 nm～5 μm、好ましくは50～200 nmの範囲で選ばれる。

[0114] 陰極の導電材として金属材料を用いれば陰極側に来た光は反射されて第1電極側に反射され、この光が再利用可能となり、光電変換層で再度吸収され、より光電変換効率が向上し好ましい。

[0115] また、陰極13は、金属（例えば金、銀、銅、白金、ロジウム、ルテニウ

ム、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等）、炭素からなるナノ粒子、ナノワイヤー、ナノ構造体であってもよく、ナノワイヤーの分散物であれば、透明で導電性の高い陰極を塗布法により形成でき好ましい。

[0116] また、陰極側を光透過性とする場合は、例えば、アルミニウム及びアルミニウム合金、銀及び銀化合物等の陰極に適した導電性材料を薄く 1 ~ 20 nm 程度の膜厚で作製した後、上記陽極の説明で挙げた導電性光透過性材料の膜を設けることで、光透過性陰極とすることができる。

[0117] 〔中間電極〕

また、前記図 3 のようなタンデム構成の場合に必要な中間電極の材料としては、透明性と導電性を併せ持つ化合物を用いた層であることが好ましく、前記陽極で用いたような材料（ITO、AZO、FTO、酸化チタン等の透明金属酸化物、Ag、Al、Au等の非常に薄い金属層またはナノ粒子・ナノワイヤーを含有する層、PEDOT:PSS、ポリアニリン等の導電性高分子材料等）を用いることができる。

[0118] なお前述した正孔輸送層と電子輸送層の中には、適切に組み合わせて積層することで中間電極（電荷再結合層）として働く組み合わせもあり、このような構成とすると 1 層形成する工程を省くことができ好ましい。

[0119] 〔基板〕

基板側から光電変換される光が入射する場合、基板はこの光電変換される光を透過させることが可能な、即ちこの光電変換すべき光の波長に対して透明な部材であることが好ましい。基板は、例えば、ガラス基板や樹脂基板等が好適に挙げられるが、軽量性と柔軟性の観点から透明樹脂フィルムを用いることが望ましい。本発明で透明基板として好ましく用いることができる透明樹脂フィルムには特に制限がなく、その材料、形状、構造、厚み等については公知のものの中から適宜選択することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）変性ポリエステル等のポリエステル系樹脂フィルム、ポリエチレン（PE）樹脂フィルム、ポリプロピレン（PP）樹脂フィルム、ポリスチレン樹脂フィルム、

環状オレフィン系樹脂等のポリオレフィン類樹脂フィルム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂フィルム、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂フィルム、ポリサルホン（PSF）樹脂フィルム、ポリエーテルサルホン（PES）樹脂フィルム、ポリカーボネート（PC）樹脂フィルム、ポリアミド樹脂フィルム、ポリイミド樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルム、トリアセチルセルロース（TAC）樹脂フィルム等を挙げることができるが、可視域の波長（380～800nm）における透過率が80%以上である樹脂フィルムであれば、本発明に係る透明樹脂フィルムに好ましく適用することができる。中でも透明性、耐熱性、取り扱いやすさ、強度及びコストの点から、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリカーボネートフィルムであることが好ましく、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムであることがより好ましい。

[0120] 本発明に用いられる透明基板には、塗布液の濡れ性や接着性を確保するために、表面処理を施すことや易接着層を設けることができる。表面処理や易接着層については従来公知の技術を使用できる。例えば、表面処理としては、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理等の表面活性化処理を挙げることができる。また、易接着層としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ビニル系共重合体、ブタジエン系共重合体、アクリル系共重合体、ビニリデン系共重合体、エポキシ系共重合体等を挙げることができる。

[0121] また、酸素及び水蒸気の透過を抑制する目的で、透明基板にはバリアコート層が予め形成されていてもよいし、透明導電層を転写する反対側にはハードコート層が予め形成されていてもよい。

[0122] 〔光学機能層〕

本発明の有機光電変換素子は、太陽光のより効率的な受光を目的として、各種の光学機能層を有して良い。光学機能層としては、たとえば、反射

防止膜、マイクロレンズアレイ等の集光層、陰極で反射した光を散乱させて再度発電層に入射させることができるような光拡散層などを設けても良い。

[0123] 反射防止層としては、各種公知の反射防止層を設けることができるが、例えば、透明樹脂フィルムが二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムである場合は、フィルムに隣接する易接着層の屈折率を1.57～1.63とすることで、フィルム基板と易接着層との界面反射を低減して透過率を向上させることができるのでより好ましい。屈折率を調整する方法としては、酸化スズゾルや酸化セリウムゾル等の比較的屈折率の高い酸化物ゾルとバインダー樹脂との比率を適宜調整して塗設することで実施できる。易接着層は単層でもよいが、接着性を向上させるためには2層以上の構成にしてもよい。

[0124] 集光層としては、例えば、支持基板の太陽光受光側にマイクロレンズアレイ上の構造を設けるように加工したり、あるいは所謂集光シートと組み合わせたりすることにより特定方向からの受光量を高めたり、逆に太陽光の入射角度依存性を低減することができる。

[0125] マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一边が30 μm でその頂角が90度となるような四角錐を2次元に配列する。一边は10～100 μm が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付き、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

[0126] また光散乱層としては、各種のアンチグレア層、金属または各種無機酸化物などのナノ粒子・ナノワイヤー等を無色透明なポリマーに分散した層などを挙げることができる。

[0127] [パターンニング]

本発明に係る電極、発電層、正孔輸送層、電子輸送層等をパターンニングする方法やプロセスには特に制限はなく、公知の手法を適宜適用することができる。

[0128] バルクヘテロジャンクション層、輸送層等の可溶性の材料であれば、ダイコート、ディップコート等の全面塗布後に不要部だけ拭き取っても良いし、インクジェット法やスクリーン印刷等の方法を使用して塗布時に直接パター

ニングしても良い。

[0129] 電極材料などの不溶性の材料の場合は、電極を真空堆積時にマスク蒸着を行ったり、エッチング又はリフトオフ等の公知の方法によってパターンニングすることができる。また、別の基板上に形成したパターンを転写することによってパターンを形成しても良い。

[0130] (封止)

また、作製した有機光電変換素子 10 が環境中の酸素、水分等で劣化しないために、有機光電変換素子だけでなく有機エレクトロルミネッセンス素子などで公知の手法によって封止することが好ましい。例えば、アルミまたはガラスでできたキャップを接着剤によって接着することによって封止する手法、アルミニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等のガスバリア層が形成されたプラスチックフィルムと有機光電変換素子上 10 を接着剤で貼合する手法、ガスバリア性の高い有機高分子材料（ポリビニルアルコール等）をスピコートする方法、ガスバリア性の高い無機薄膜（酸化ケイ素、酸化アルミニウム等）または有機膜（パリレン等）を真空下で堆積する方法、及びこれらを複合的に積層する方法等を挙げることができる。

[0131] (光センサアレイ)

次に、以上説明したバルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子 10 を応用した光センサアレイについて詳細に説明する。光センサアレイは、前記のバルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子が受光によって電流を発生することを利用して、前記の光電変換素子を細かく画素状に並べて作製し、光センサアレイ上に投影された画像を電氣的な信号に変換する効果を有するセンサである。

[0132] 図 4 は、光センサアレイの構成を示す図である。図 4 (a) は、上面図であり、図 4 (b) は、図 4 (a) の A-A' 線断面図である。

[0133] 図 4 において、光センサアレイ 20 は、保持部材としての基板 21 上に、下部電極としての陽極 22、光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換部 24 及び陽極 22 と対をなし、上部電極としての陰極 23 が順次積層

されたものである。光電変換部 24 は、p 型半導体材料と n 型半導体材料とを一樣に混合したバルクヘテロジャンクション層を有してなる光電変換層 24 b と、バッファ層 24 a との 2 層で構成される。図 4 に示す例では、6 個のバルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子が形成されている。

[0134] これら基板 21、陽極 22、光電変換層 24 b 及び陰極 23 は、前述したバルクヘテロジャンクション型の光電変換素子 10 における陽極 12、光電変換部 14 及び陰極 13 と同等の構成及び役割を示すものである。

[0135] 基板 21 には、例えば、ガラスが用いられ、陽極 22 には、例えば、ITO が用いられ、陰極 23 には、例えば、アルミニウムが用いられる。そして、光電変換層 24 b の p 型半導体材料には、例えば、前記 BP-1 前駆体を用いられ、n 型半導体材料には、例えば、前記例示化合物 13 が用いられる。また、バッファ層 24 a には、PEDOT (ポリ-3, 4-エチレンジオキシチオフェン)-PSS (ポリスチレンスルホン酸) 導電性高分子 (スタルクヴィテック社製、商品名 Baytron P) が用いられる。このような光センサアレイ 20 は、次のようにして製作された。

[0136] ガラス基板上にスパッタリングにより ITO 膜を形成し、フォトリソグラフィにより所定のパターン形状に加工した。ガラス基板の厚さは、0.7 mm、ITO 膜の厚さは、200 nm、フォトリソグラフィ後の ITO 膜における測定部面積 (受光面積) は、0.5 mm × 0.5 mm であった。次に、このガラス基板 21 上に、スピコート法 (条件; 回転数 = 1000 rpm、フィルター径 = 1.2 μm) により PEDOT-PSS 膜を形成した。その後、該基板を、オーブンで 140°C、10 分加熱し、乾燥させた。乾燥後の PEDOT-PSS 膜の厚さは 30 nm であった。

[0137] 次に、上記 PEDOT-PSS 膜の上に、P3HT (ポリ-3-ヘキシルチオフェン) と PCBM の 1 : 1 混合膜を、スピコート法 (条件; 回転数 = 3300 rpm、フィルター径 = 0.8 μm) により形成した。このスピコートに際しては、P3HT および PCBM をクロロベンゼン溶媒に = 1 : 1 で混合し、これを攪拌 (5 分) して得た混合液を用いた。P3HT と PC

BMの混合膜の形成後、窒素ガス雰囲気下においてオーブンで180℃、30分加熱しアニール処理を施した。アニール処理後のP3HTとPCBMの混合膜の厚さは70nmであった。

- [0138] その後、所定のパターン開口を備えたメタルマスクを用い、P3HTとPCBMの混合膜の上に、電子輸送層として本発明の化合物16を5nm蒸着し、ついで陰極としてのアルミニウム層を蒸着法により形成（厚さ=10nm）した。その後、PVA（polyvinyl alcohol）をスピコートで1μm形成し、150℃で焼成することで図略のパッシベーション層を作製した。以上により、光センサアレイ20が作製された。

実施例

- [0139] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- [0140] 実施例1（正孔ブロック層としての利用）

<比較の有機光電変換素子1の作製>

ガラス基板上にパターン形成した透明電極を、界面活性剤と超純水による超音波洗浄、超純水による超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行なった。

- [0141] この透明基板上に、導電性高分子であるBaytron P4083（スタルクヴィテック社製）を30nmの膜厚でスピコートした後、140℃で大気中10分間加熱乾燥した。

- [0142] これ以降は、基板をグローブボックス中に持ち込み、窒素雰囲気下で作業した。まず、窒素雰囲気下で上記基板を140℃で3分間加熱処理した。クロロベンゼンにp型半導体材料として、プレクストロニクス社製プレックスコアOS2100を1.5質量%、n型半導体材料としてフロンティアカーボン社製E100（PCBM）を1.5質量%を溶解した液を作製し、0.45μmのフィルタでろ過をかけながら500rpmで60秒、ついで2200rpmで1秒間のスピコートを行い、室温で30分放置した。

- [0143] 次にアルドリッチ社製バトクプロイン（BCP）を0.5質量%の比率で

2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールと混合した溶液を 1500 rpm でスピコートし、膜厚 10 nm の正孔ブロック層を形成した。

[0144] 次に、上記一連の有機層を成膜した基板を大気に晒すことなく真空蒸着装置内に設置した。2 mm 幅のシャドウマスクが透明電極と直交するように素子をセットし、 10^{-3} Pa 以下にまでに真空蒸着機内を減圧した後、Al を 100 nm を蒸着した。最後に 120 °C で 30 分間の加熱を行い、比較の有機光電変換素子 1 を得た。なお蒸着速度は 2 nm / 秒で蒸着し、2 mm 角のサイズとした。

[0145] 得られた有機光電変換素子 1 は、窒素雰囲気下でアルミニウムキャップと UV 硬化樹脂（ナガセケムテックス株式会社製、UV RESIN XNR 5570-B1）を用いて封止を行った後に大気下に取り出した。

[0146] 〈比較の有機光電変換素子 2 の作製〉

比較の有機光電変換素子 1 において、正孔ブロック層としてバトクプロインの 0.5 % 2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール溶液に代えて、エタノールに Ti-イソプロポキシドを 25 mmol / l になるように溶解した液を調製し、取り出し電極部をマスキングした後に 2000 rpm でスピコートした後、大気中に取り出して 60 分間放置して Ti-イソプロポキシドを加水分解することによって、膜厚 10 nm の TiO_x 層を形成し、正孔ブロック層とした以外は同様にして、比較の有機光電変換素子 2 を作製した。

[0147] 〈本発明の有機光電変換素子 3 ~ 11 の作製〉

比較の有機光電変換素子 1 において、正孔ブロック層をバトクプロインに代えて、下記表 1 記載の本発明の化合物に変更した以外は同様にして、本発明の有機光電変換素子 3 ~ 11 を作製した。

[0148] 得られた、有機光電変換素子 1 ~ 11 について、下記の変換効率と曲線因子の評価、および耐久性評価を行った。

[0149] （変換効率および曲線因子の評価）

上記作製した光電変換素子に、ソーラーシミュレーター（AM1.5 G フ

ィルタ)の $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度の光を照射し、有効面積を 4.0mm^2 にしたマスクを受光部に重ね、短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm^2)及び開放電圧 V_{oc} (V)、曲線因子(フィルファクター)FFを、同素子上に形成した4箇所の受光部をそれぞれ測定し、平均値を求めた。また J_{sc} 、 V_{oc} 、FFから式1に従ってエネルギー変換効率 η (%)を求めた。

[0150] 式1 $J_{sc} (\text{mA}/\text{cm}^2) \times V_{oc} (\text{V}) \times FF = \eta (\%)$

(耐久性評価1)

ソーラシュミレーター(AM1.5G)の光を $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の照射強度で照射して、電圧-電流特性を測定し、初期の変換効率を測定した。さらに、この時の初期変換効率を100とし、陽極と陰極の間に抵抗を接続したまま $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の照射強度で100h照射し続けた後の変換効率を評価し、相対低下効率を算出した。

[0151] 式2 相対低下効率 (%) = $(1 - \text{暴露後の変換効率} / \text{暴露前の変換効率}) \times 100$

(耐久性評価2)

長期保存性を評価する目的で、65度85%湿度の条件で300h保管した後の変換効率を評価し、相対低下効率を算出した。

[0152] 式2 相対低下効率 (%) = $(1 - 300\text{h保管後の変換効率} / \text{保管前の変換効率}) \times 100$

[0153] [表1]

有機光電変換素子	正孔ブロック層	曲線因子	変換効率	耐久性1	耐久性2	備考
1	BCP	0.38	1.1%	80%	85%	比較例
2	TiO _x	0.48	2.4%	60%	75%	比較例
3	例示化合物4	0.5	2.0%	45%	50%	実施例
4	例示化合物7	0.55	2.3%	40%	40%	実施例
5	例示化合物9	0.57	2.8%	30%	40%	実施例
6	例示化合物16	0.64	3.0%	25%	30%	実施例
7	例示化合物30	0.58	2.6%	40%	50%	実施例
8	例示化合物31	0.54	2.2%	40%	40%	実施例
9	例示化合物34	0.61	2.6%	25%	40%	実施例
10	例示化合物44	0.66	3.3%	20%	10%	実施例
11	例示化合物47	0.65	3.1%	20%	20%	実施例

[0154] 表 1 から、本発明の正孔ブロック層を利用した方が曲線因子が向上し、変換効率も高いものが得られることがわかる。また、耐久性を示す相対低下効率も低く、耐久性が高いことがわかる。

[0155] 実施例 2（p 型半導体としての利用）

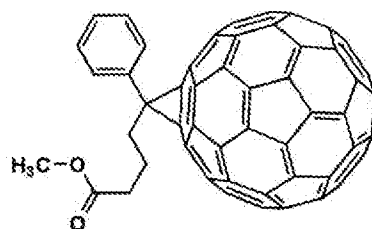
＜比較の有機光電変換素子 2 1 の作製＞

比較の p 型半導体材料として、比較化合物 1 を前記非特許文献 3 を参考として合成した。合成後、メタノール：純水＝10：1 溶液で再沈殿を行い、ついでアセトン・ヘキサン・ジクロロメタン・クロロホルムの順でソックスレー抽出を行い、再びクロロホルム溶解成分をメタノール：純水＝10：1 溶液に再沈殿を行うことで精製した。比較化合物 1 の数平均分子量は 37000 であった。

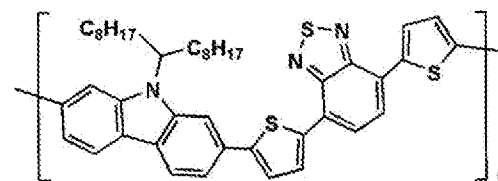
[0156] ついで前記有機光電変換素子 1 と同様にして PEDOT：PSS 層まで設けた後、同様に基板をグローブボックス中に持ち込み、窒素雰囲気下で作業した。まず、窒素雰囲気下で上記基板を 140℃で 3 分間加熱処理した。クロロベンゼンに p 型半導体材料として、前記比較の p 型半導体材料 1 を 0.5 質量%、n 型半導体材料としてフロンティアカーボン社製 E100（PCBM）を 2.0 質量%を溶解した液を作製し、0.45 μm のフィルタでろ過をかけながら 2000 rpm で 60 秒間のスピコートを行い 50℃で 10 分間加熱した後、室温で 12 時間放置した。

[0157] [化20]

PCBM



比較化合物1



[0158] 次に、上記一連の有機層を成膜した基板を大気に晒すことなく真空蒸着装置内に設置した。2 mm 幅のシャドウマスクが透明電極と直交するように素

子をセットし、 10^{-3} Pa以下にまでに真空蒸着機内を減圧した後、フッ化リチウムを0.6 nm、およびAlを100 nmを蒸着した。最後に120 °Cで30分間の加熱を行い、比較の有機光電変換素子21を得た。なお蒸着速度は2 nm/秒で蒸着し、2 mm角のサイズとした。

[0159] 得られた有機光電変換素子21は、窒素雰囲気下でアルミニウムキャップとUV硬化樹脂（ナガセケムテックス株式会社製、UV RESIN XNR5570-B1）を用いて封止を行った後に大気下に取り出した後、下記の変換効率と開放電圧の評価を行った。

[0160] <本発明の有機光電変換素子22～26の作製>

比較の有機光電変換素子21において、p型半導体材料を前記比較のp型半導体材料である、比較化合物1に代えて、下記表2記載の本発明の化合物に変更した以外は同様にして、本発明の有機光電変換素子22～24を作製した後、同様に変換効率と開放電圧の評価を行った。なおp型半導体材料がポリマーの場合は、前記比較のp型半導体材料1と同様の再沈殿およびソックスレー抽出法によって精製を行い、低分子材料の場合にはシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよびゲルパーミエーションクロマトグラフィーをもちいて精製を行った。有機光電変換素子22、23、および26に用いた例示化合物102及び104の数平均分子量は7000～8000であった。

[0161] さらに本発明の有機光電変換素子25および26として、バルクヘテロジヤンクション層を有機光電変換素子24および23と同様に形成した後、前記例示化合物16および44を0.5質量%の比率で2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノールと混合した溶液を1500 rpmでスピコートし、膜厚10 nmの正孔ブロック層を形成した。それ以降は有機光電変換素子23と同様にして有機光電変換素子25および26を作製した後、実施例1と同様に変換効率の評価を行った。

[0162]

[表2]

有機光電変換素子	p型半導体材料	正孔ブロック層	開放電圧	変換効率	備考
21	比較化合物1(高分子化合物)	なし	0.78	3.3%	比較例
22	例示化合物102(高分子化合物)	なし	0.8	3.3%	実施例
23	例示化合物104(高分子化合物)	なし	0.84	3.5%	実施例
24	例示化合物119(低分子化合物)	なし	0.84	3.7%	実施例
25	例示化合物119(低分子化合物)	例示化合物16	0.83	3.8%	実施例
26	例示化合物104(高分子化合物)	例示化合物44	0.83	4.1%	実施例

[0163] 表2より、本発明のp型半導体材料を用いることで、高い開放電圧と光電変換効率を得られることが明らかである。また、本発明の材料からなる正孔ブロック層を設けることで、より高い光電変換効率を得られることもわかる。

符号の説明

[0164] 1 0 バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子

1 1 基板

1 2 陽極

1 3 陰極

1 4 光電変換部（バルクヘテロジャンクション層）

1 4 p p層

1 4 i i層

1 4 n n層

1 4' 第1の光電変換部

1 5 電荷再結合層

1 6 第2の光電変換部

1 7 正孔輸送層

1 8 電子輸送層

2 0 光センサアレイ

2 1 基板

2 2 陽極

2 3 陰極

2 4 光電変換部

2 4 a 正孔輸送層

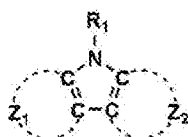
2 4 b 光電変換層

請求の範囲

[請求項1] 陰極、陽極、および p 型半導体材料と n 型半導体材料が混合されたバルクヘテロジャンクション層を有する有機光電変換素子であって、前記陰極と陽極の間に、少なくとも下記一般式（1）で表される部分構造を有する化合物を含有する層を有することを特徴とする有機光電変換素子。

[化1]

一般式(1)



（式中、 Z_1 は置換または無置換の含窒素芳香族6員環を表し、 Z_2 は置換または無置換の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表す。 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。）

[請求項2] 前記一般式（1）で表される部分構造を有する化合物を含有する層が、前記バルクヘテロジャンクション層と前記陰極の間に存在していることを特徴とする請求項1に記載の有機光電変換素子。

[請求項3] 前記一般式（1）で表される部分構造を有する化合物を含有する層が、バルクヘテロジャンクション層であることを特徴とする請求項1に記載の有機光電変換素子。

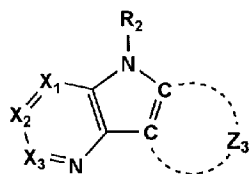
[請求項4] 前記一般式（1）で表される部分構造を、分子内に2つ以上有している化合物を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[請求項5] 前記一般式（1）で表される部分構造を有する化合物が、下記一般式（2a）または（2b）で表される部分構造を有する化合物である

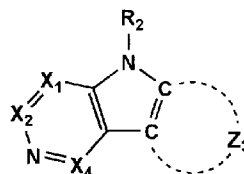
ことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

[化2]

一般式(2a)



一般式(2b)



(式中、 $X_1 \sim X_4$ は置換または無置換の炭素原子または窒素原子を表す。 Z_3 は置換または無置換の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表す。 R_2 は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。)

[請求項6]

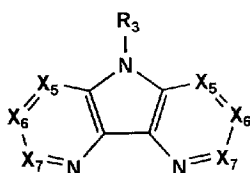
前記一般式(1)中、 Z_2 で表される芳香族複素環が、含窒素芳香族6員環であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[請求項7]

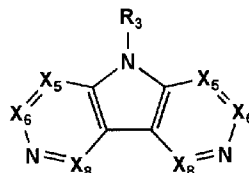
前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物が、下記一般式(3a)または(3b)で表される部分構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[化3]

一般式(3a)



一般式(3b)



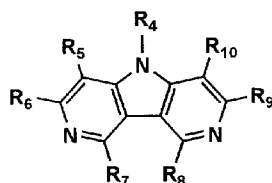
(式中、 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアル

キル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。 $X_5 \sim X_8$ は置換または無置換の炭素原子または窒素原子を表す。)

[請求項8] 前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物が、下記一般式(4)で表される部分構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[化4]

一般式(4)

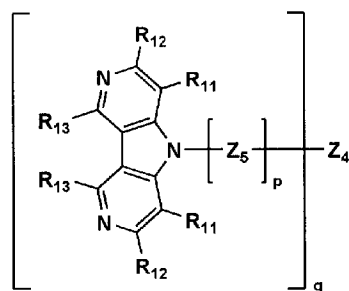


(式中、 $R_4 \sim R_{10}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。)

[請求項9] 前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物が、下記一般式(5)で表される部分構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[化5]

一般式(5)



(式中、 $R_{11} \sim R_{13}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基

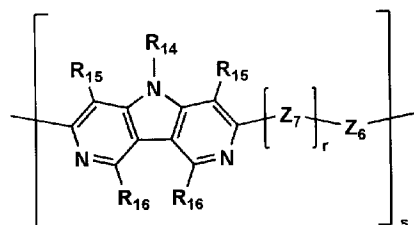
から選ばれる置換基を表す。 Z_4 は置換または無置換の含窒素芳香族環を表す。 Z_5 は置換または無置換の芳香族環および複素芳香族環を表す。 p は0～4の整数を、 q は2～6の整数を表す)

[請求項10] 前記一般式(1)、(2a)、(2b)、(3a)、(3b)、(4)または(5)で表される部分構造を有する化合物が、分子量5000未満の低分子化合物であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[請求項11] 前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物が、下記一般式(6)で表される部分構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[化6]

一般式(6)



(式中、 $R_{14} \sim R_{16}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基から選ばれる置換基を表す。 Z_6 は置換または無置換の含窒素芳香族環を表し、 Z_7 は置換または無置換の芳香族環および複素芳香族環を表す。 r は0～4の整数を、 s は2～10000の整数を表す)

[請求項12] 前記一般式(6)で表される部分構造を有する化合物が、分子量5000以上の高分子化合物であることを特徴とする請求項11に記載の有機光電変換素子。

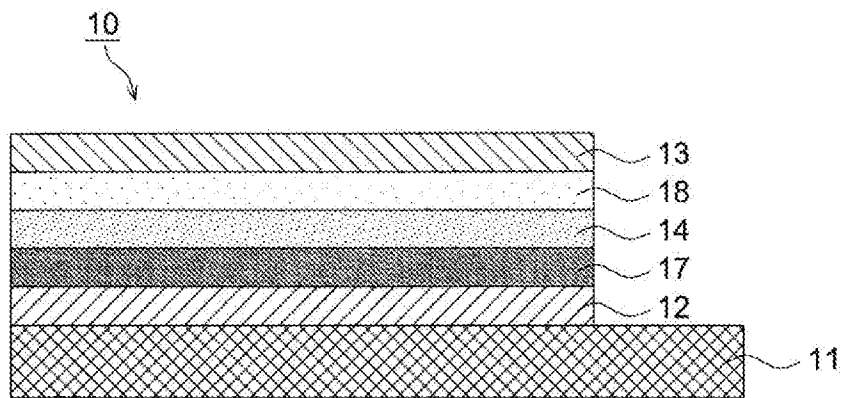
[請求項13] 前記一般式(1)、(2a)、(2b)、(3a)、(3b)、(4)、(5)、または(6)で表される部分構造を有する化合物を含

有する層が、溶液塗布法によって作製されたことを特徴とする請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

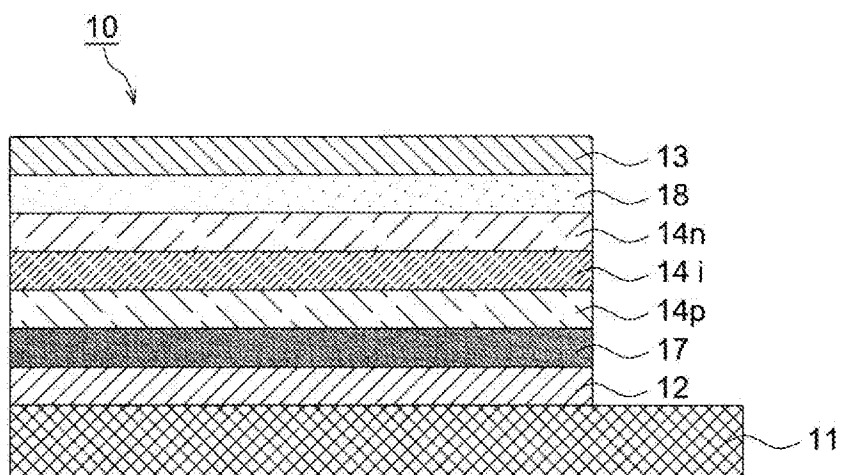
[請求項14] 請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子を用いたことを特徴とする太陽電池。

[請求項15] 請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子がアレイ状に配置されてなることを特徴とする光センサアレイ。

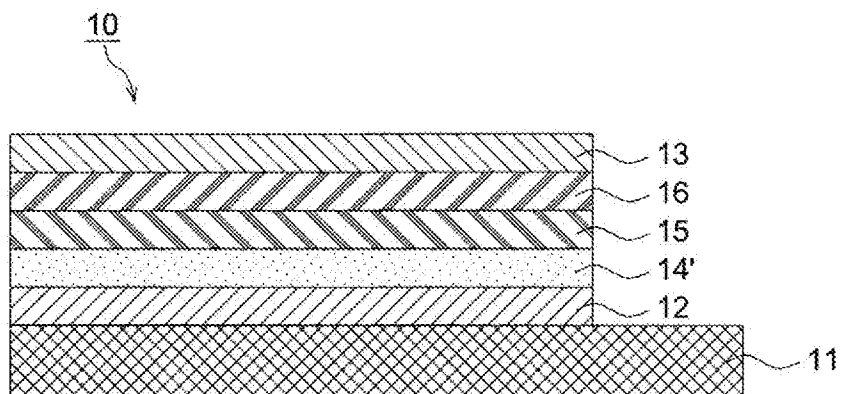
[図1]



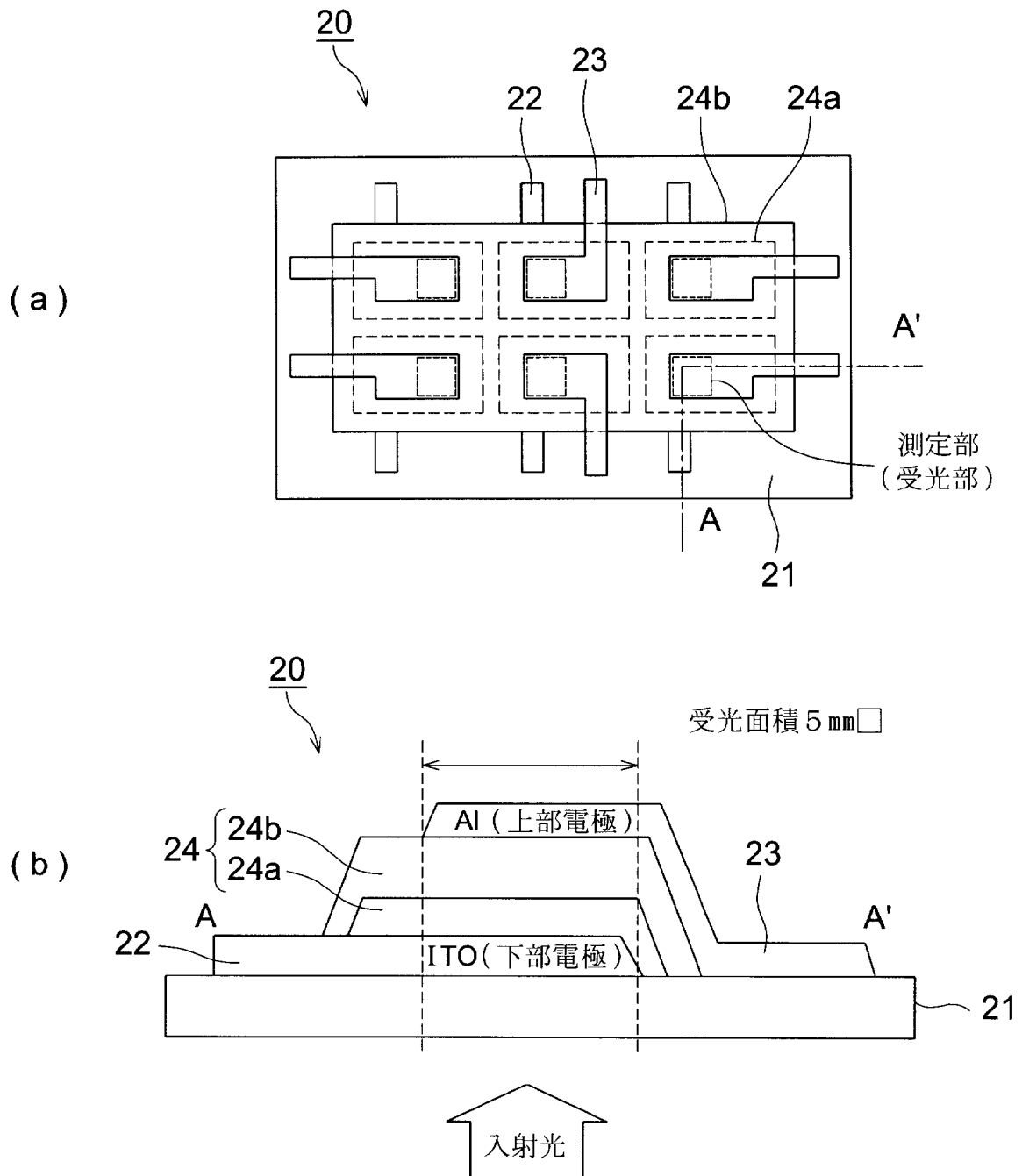
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42(2006.01) i, C08G61/00(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/42-51/48, C08G61/00

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII), CPlus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-123392 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 17 May 2007 (17.05.2007), paragraphs [0048] to [0059], [0070] to [0073] (Family: none)	1-15
Y	WO 2006/114966 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 02 November 2006 (02.11.2006), paragraphs [0044] to [0069], [0081] & US 2009/0066226 A1 & GB 2439030 A	1-15
Y	WO 2008/152889 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 18 December 2008 (18.12.2008), paragraphs [0024] to [0059]; fig. 1 (Family: none)	1-15

☒ 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
23 April, 2010 (23.04.10)Date of mailing of the international search report
11 May, 2010 (11.05.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051119

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/029750 A1 (Kyoto University), 15 March 2007 (15.03.2007), paragraphs [0016] to [0025]; fig. 1 & JP 2007-273939 A & US 2009/0151787 A1	1-15
P, A	WO 2009/063850 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 22 May 2009 (22.05.2009), paragraphs [0093] to [0178], [0198] to [0203] & US 2010/0012931 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/42 (2006.01)i, C08G61/00 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/42-51/48, C08G61/00

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII), CAplus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-123392 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.05.17, 段落【0048】 - 【0059】, 【0070】 - 【0073】 (ファミリーなし)	1-15
Y	WO 2006/114966 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006.11.02, 段落 [0044] - [0069], [0081] & US 2009/0066226 A1 & GB 2439030 A	1-15

☒ 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

2 3 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 5 . 2 0 1 0

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)

山本 元彦

2 K

3 9 1 4

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	WO 2008/152889 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008.12.18, 段落 [0024] – [0059], 第1図 (ファミリーなし)	1-15
Y	WO 2007/029750 A1 (国立大学法人京都大学) 2007.03.15, 段落 [0016] – [0025], 第1図 & JP 2007-273939 A & US 2009/0151787 A1	1-15
P, A	WO 2009/063850 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009.05.22, 段落 [0093] – [0178], [0198] – [0203] & US 2010/0012931 A	1-15