

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/132828 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056047
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 2 日(02.03.2012)
- (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 2011-071898 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011) JP
特願 2011-097976 2011 年 4 月 26 日(26.04.2011) JP
特願 2011-148861 2011 年 7 月 5 日(05.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 2 7 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): 上谷 保則 (UETANI, Yasunori) [JP/JP]; 〒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 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 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, 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

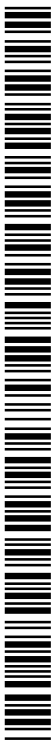
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機光電変換素子の製造方法

(57) Abstract: An organic photoelectric conversion element can be easily produced by a process which comprises: forming an anode; forming an active layer on the anode; and then forming a cathode on the active layer by a coating method.

(57) 要約: 陽極を形成し、陽極上に活性層を形成し、次いで、活性層上に塗布法によって陰極を形成する有機光電変換素子の製造方法により、有機光電変換素子を簡単に製造することができる。



WO 2012/132828 A1

明細書

発明の名称

有機光電変換素子の製造方法

5

技術分野

本発明は、有機光電変換素子の製造方法に関する。

背景技術

10 有機太陽電池や光センサーなどに用いられる有機光電変換素子は、一対の電極（陽極および陰極）と、電極間に設けられる活性層とから構成されており、これら電極や活性層などを順次所定の順序で積層することにより作製される。

陽極や活性層は、真空蒸着法や塗布法などの所定の薄膜の形成方法によって形成される。

15 例えば、金属薄膜からなる陰極上に活性層を塗布形成し、活性層上に、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)を含む溶液を塗布成膜して陽極を形成する有機光電変換素子の製造方法が知られている（例えばThin Solid Films、2005、491号、p. 298-300参照）。

20 上述の文献においては、有機光電変換素子の製造方法の一つとして、陰極上に活性層、陽極を順次塗布形成するものが開示されているが、有機光電変換素子を形成する際の設計の自由度を向上させるため、異なる有機光電変換素子の製造方法が模索されている。

発明の概要

25 本発明は、有機光電変換素子の新たな製造方法を提供する。

本発明は、陽極を形成し、前記陽極上に活性層を形成し、前記活性層上に、塗布法によって陰極を形成する有機光電変換素子の製造方法に関する。

また本発明は、前記活性層の形成後、かつ前記陰極の形成前に、電子輸送性材料を含む塗布液を活性層上に塗布成膜することによって機能層を形成する、有機光電変

換素子の製造方法に関する。

さらに本発明は、前記電子輸送性材料が、粒子状の酸化亜鉛である有機光電変換素子の製造方法に関する。

5 発明を実施するための態様

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の製造方法で得られる有機光電変換素子は、支持基板上に、陽極、活性層、及び陰極がこの順で積層された構成の有機光電変換素子であって、陰極が塗布法により形成されてなる。

10 塗布法は、真空蒸着法とは異なり、真空雰囲気を導入することなく薄膜を形成することができる。そのため塗布法は、薄膜の形成工程を簡易にし、製造コストを低減することが可能な薄膜の形成方法の一つと考えられる。

一般に、陽極及び陰極のうちの少なくとも一方は、透明又は半透明の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
15 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
20 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。

有機光電変換素子は、通常、支持基板上に形成される。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。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、シリコン板が挙げられる。透明又は不透明な陽極から光を取り込む形態の有機光電変換素子の場合、支持基板
25 には光透過性の高い基板が好適に用いられる。また不透明な基板上に有機光電変換素子を作製する場合には、陽極側から光を取り込むことができないため、陰極が透明又は半透明な電極から構成される。このような電極を用いることにより、たとえ不透明な支持基板を用いたとしても、支持基板側に設けられる陽極とは反対側の陰極から光を取り込むことができる。

陽極には、導電性の金属酸化物膜、金属薄膜、及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。これらのなかでも陽極には、ITO、IZO、酸化スズの薄膜が好適に用いられる。陽極から光を取り入れる構成の有機光電変換素子では、例えば、上述の陽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陽極として用いられる。

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得る。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。

また、複数の層が積層された構成の活性層は、例えば電子供与性化合物を含有する第一の活性層と、電子受容性化合物を含有する第二の活性層とを積層した積層体から構成される。この場合、第一の活性層が、第二の活性層に対して陽極寄りに配置される。

また、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。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一の活性層と、電子受容性化合物を含有する第二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。

活性層は塗布法により形成されることが好ましい。また活性層は、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も二種以上を組み合わせ含んでもよい。また、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。

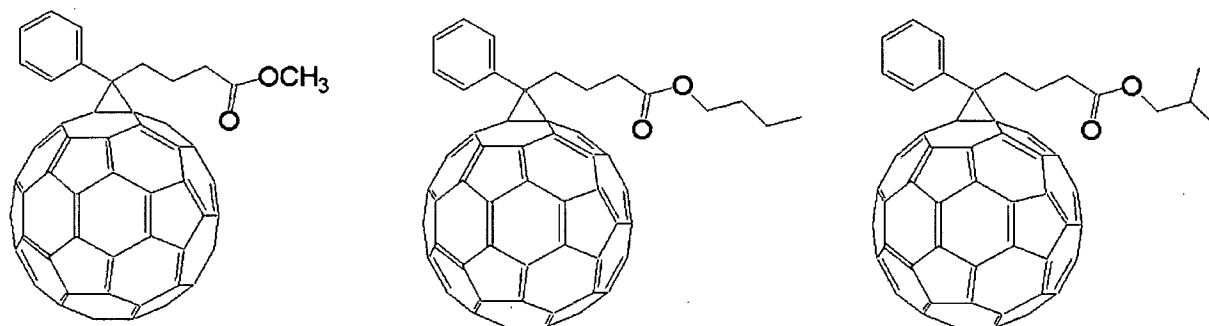
有機光電変換素子に用いられる電子受容性化合物は、そのHOMOエネルギーが電子供与性化合物のHOMOエネルギーよりも高く、かつ、そのLUMOエネルギーが電子供与性化合物のLUMOエネルギーよりも高い化合物から成る。

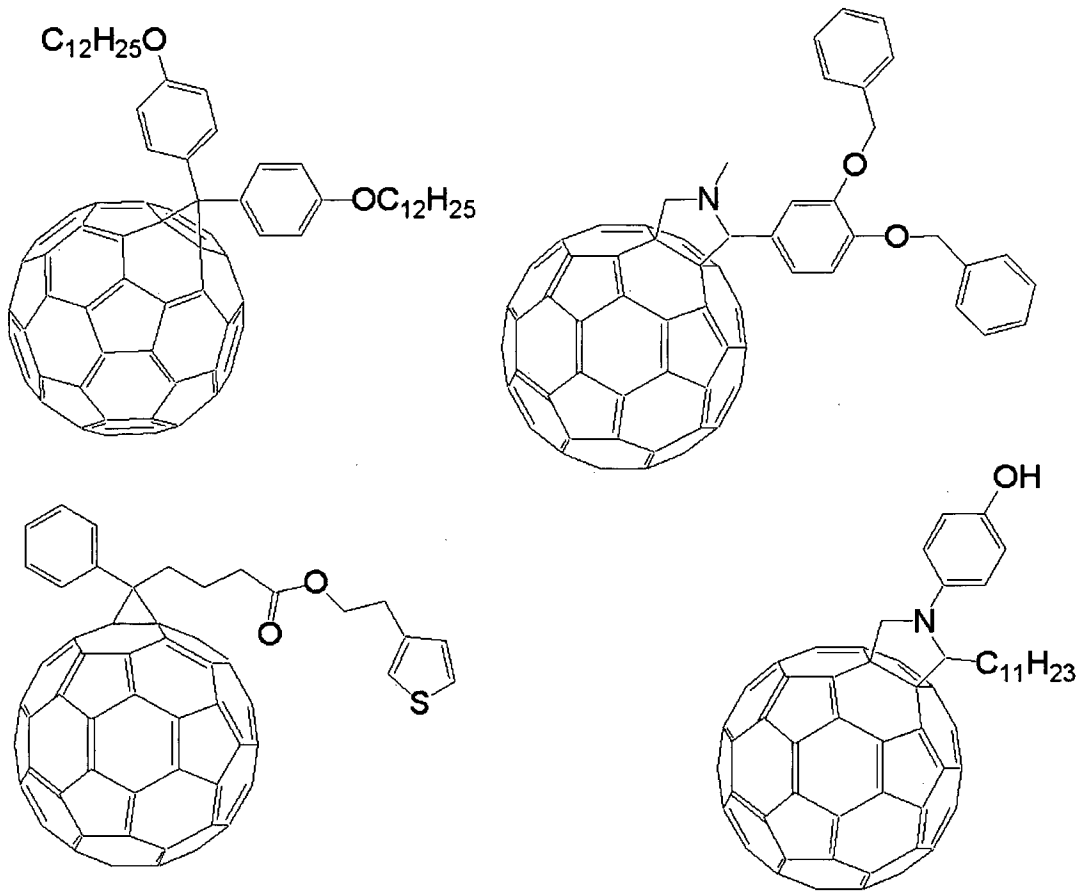
電子供与性化合物は低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。低分子の電子供与性化合物としては、例えばフタロシアニン、金属フタロシアニン、ポルフィリン、金属ポルフィリン、オリゴチオフェン、テトラセン、ペンタセン、ルブレンが挙げられる。

高分子の電子供与性化合物としては、例えば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が挙げられる。

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、例えば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、 C_{60} 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が挙げられる。高分子の電子受容性化合物としては、例えば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。

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、以下のものが挙げられる。





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
 5 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。

10 中でも活性層は、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、例えば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が挙げられる。

15 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。

有機光電変換素子は、電極間に活性層のみならず所定の機能層を備えることがある。このような機能層として、電子輸送性材料を含む機能層を、活性層と陰極との間に設けることが好ましい。

機能層は、塗布法により形成することが好ましく、例えば電子輸送性材料と溶媒とを含む塗布液を、当該機能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、サスペンション等の分散液も含む。

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。なお機能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、当該機能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、機能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、1nm~1000nmが好ましく、10nm~100nm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。

陰極と活性層との間に、電子輸送性材料を含む機能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。なお機能層は、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機能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。このような機能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。

電子輸送性材料を含む機能層は、いわゆる電子輸送層及び／又は電子注入層として機能する。このような機能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、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。

また電子輸送性材料を含む機能層は、陰極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機能層は、陰極を塗布形成する際に用いられる塗布液に対する活性層の濡れ性よりも、当該塗布液に対する濡れ性が高い方が好ましい。このような機能層上に
5 陰極を塗布形成することにより、陰極を形成する際に、塗布液が機能層の表面上に良好に濡れ広がり、膜厚が均一な陰極を形成することができる。

また電子輸送性材料を含む塗布液は、アルカリ金属の錯体、塩及び水酸化物、並びにアルカリ土類金属の錯体、塩及び水酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種（以下、「アルカリ金属、アルカリ土類金属の錯体、塩又は水酸化物」ということがあ
10 る。）を含むことが好ましい。このような塗布液を用いることにより、アルカリ金属、アルカリ土類金属の錯体、塩又は水酸化物を含む機能層を形成することができる。アルカリ金属、アルカリ土類金属の錯体、塩又は水酸化物を含有することで、電子注入効率をさらに高めることができる。

アルカリ金属、アルカリ土類金属の錯体、塩又は水酸化物は、上記塗布液の溶媒に
15 可溶であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムがあげられる。アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、があげられる。錯体としては、 β -ジケトン錯体、塩としては、アルコキシド、フェノキシド、カルボン酸塩、炭酸塩が挙げられる。

アルカリ金属、アルカリ土類金属の錯体、塩又は水酸化物の具体例としては、ナトリウムアセチルアセトナート、セシウムアセチルアセトナート、カルシウムビスアセチルアセト
20 ナート、バリウムビスアセチルアセトナート、ナトリウムメトキシド、ナトリウムフェノキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、ナトリウムtert-五酸化物、酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、炭酸セシウム、酢酸セシウム、水酸化ナトリウム、水酸化セシウムが挙げられる。

これらのなかでも、ナトリウムアセチルアセトナート、セシウムアセチルアセトナート、酢
25 酸セシウムが好ましい。

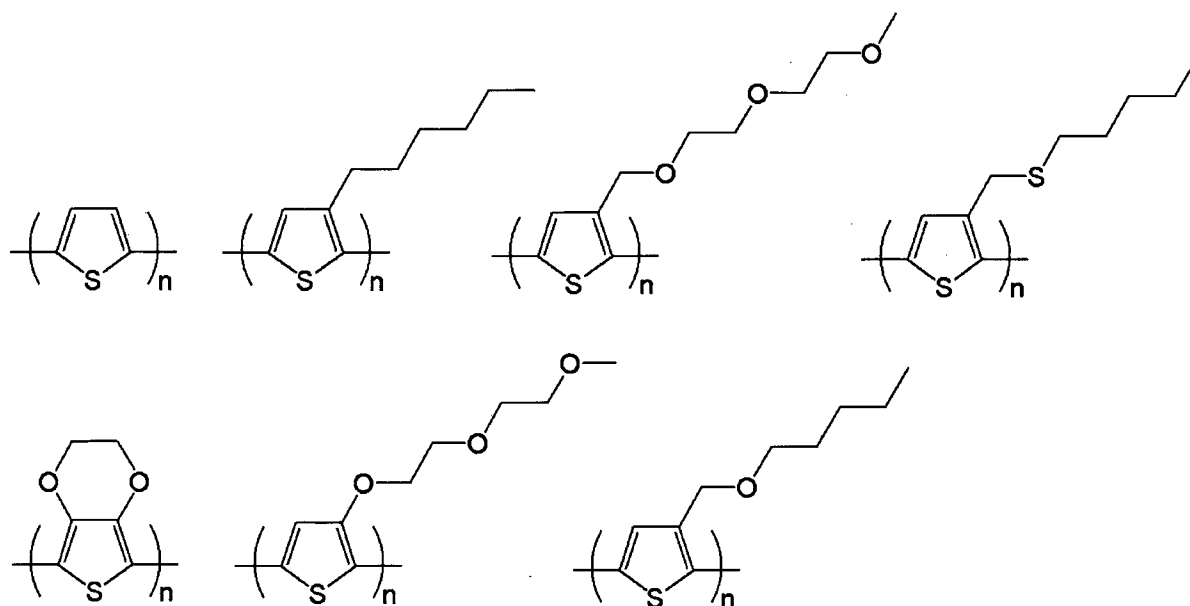
また電子輸送性材料を含む塗布液において、粒子状の電子輸送性材料を100重量部とすると、アルカリ金属、アルカリ土類金属の錯体、塩又は水酸化物の合計重量は1～1000であり、5～500が好ましい。

陰極は、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。本実施形態では陰

極は塗布法により形成される。陰極を塗布法により形成する際に用いられる塗布液は、陰極の構成材料と溶媒とを含む。陰極は導電性を示す高分子化合物を含むことが好ましく、実質的に導電性を示す高分子化合物から成ることが好ましい。陰極の構成材料としては、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等の有機材料が挙げられる。

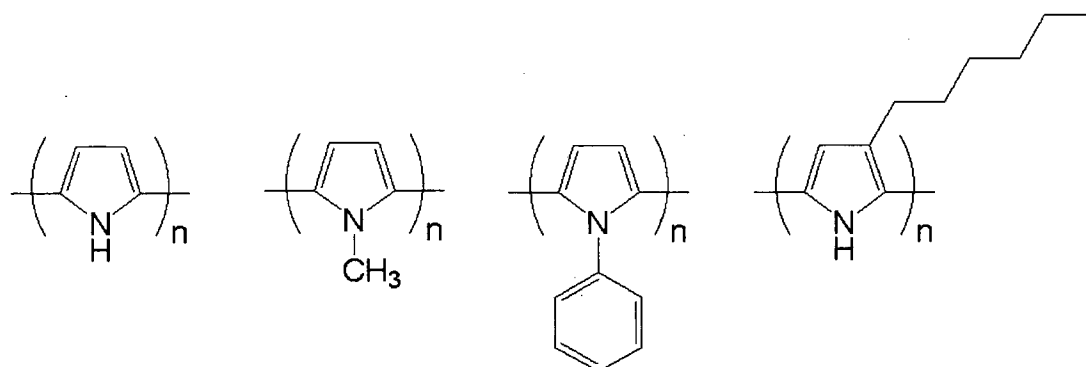
陰極は、ポリチオフェン及び／又はポリチオフェンの誘導体を含んで構成されることが好ましく、実質的にポリチオフェン及び／又はポリチオフェンの誘導体から成ることが好ましい。また陰極は、ポリアニリン及び／又はポリアニリンの誘導体を含んで構成されることが好ましく、ポリアニリン及び／又はポリアニリンの誘導体から成ることが好ましい。

10 ポリチオフェン及びその誘導体の具体例としては、以下に示す複数の構造式のうちの1つ以上を繰り返し単位として含む化合物が挙げられる。



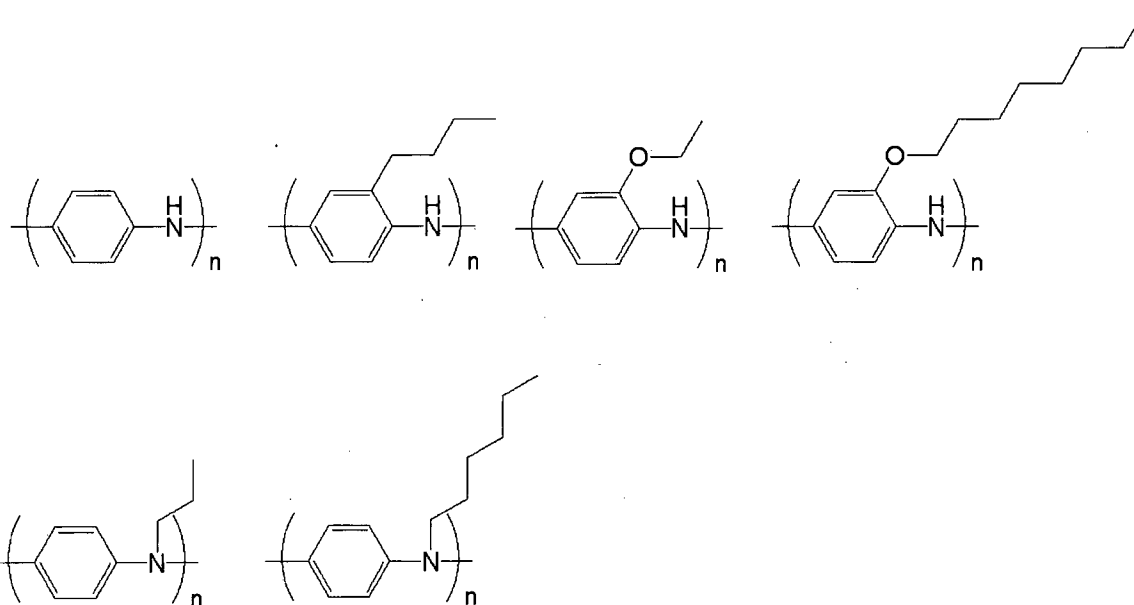
(式中、 n は、1以上の整数を表す。)

15 ポリピロール及びその誘導体の具体例としては、以下に示す複数の構造式のうちの1つ以上を繰り返し単位として含む化合物が挙げられる。



(式中、nは、1以上の整数を表す。)

ポリアニリン及びその誘導体の具体例としては、以下に示す複数の構造式のうちの1つ以上を繰り返し単位として含む化合物が挙げられる。



(式中、nは、1以上の整数を表す。)

上記陰極の構成材料のなかでも、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)とポリ(4-スチレンスルホン酸)(PSS)からなるPEDOT/PSSは、高い光電変換効率を示す点から、陰極の構成材料として好適に用いられる。

- 10 なお陰極は、上記有機材料を含む塗布液に限らずに、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、エマルジョン(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。なお陰極は、
- 15 電性物質のナノ粒子または名のファイバーのみから構成されていてもよいが、陰極は、

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。

また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
5 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、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、バッファ層等が挙げられる。例えば正孔輸送層は陽極と活性層との間に設けられ、電子輸送層は活性層と機能層との間に設けられ、バッファ層は例えば陰極と機能層の間などに設けられる。バッファ層を設けることによって、表面の平坦化や、電荷注入を促進することができる。

10 前記付加的な層としてのホール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る。付加的な層としてのバッファ層に用いられる材料としては、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物、酸化物等を用いることができる。また、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
15 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。

本発明の有機光電変換素子の製造方法では、陽極を形成し、陽極上に活性層を形成し、活性層上に塗布法により陰極を形成する。

陽極は、例えば、上述した陽極材料を真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーテ
20 イング法、メッキ法等により支持基板上に成膜することで形成される。また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、塗布法により陽極を形成してもよい。

活性層の形成方法は特に限定されないが、製造工程を簡単にするため塗布法により
25 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及びフラレーン類及び／又はフラレーン類の誘導体と、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。

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、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溶媒及びこれらの2種以上の混合溶媒が挙げられる。

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、スピコート法、キャストイング法、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、フレキシ印刷法、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コート法、フレキシ印刷法、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。

前述したように、活性層と陰極との間には、電子輸送性材料を含む機能層を形成することが好ましい。すなわち前記活性層の形成後、かつ前記陰極の形成前に、上述した電子輸送性材料を含む塗布液を活性層上に塗布成膜することによって機能層を形成することが好ましい。

電子輸送性材料を含む機能層が活性層に接して設けられる場合には、前記塗布液を活性層の表面上に塗布することによって機能層が形成される。なお機能層を形成するさいには、塗布液が塗布される層(活性層など)に与える損傷が少ない塗布液を用いることが好ましく、具体的には塗布液が塗布される層(活性層など)を溶解し難い塗布液を用いることが好ましい。例えば陰極を成膜する際に用いられる塗布液を活性層上に塗布した場合に、この塗布液が活性層に与える損傷よりも活性層に与える損傷の小さい塗布液を用いて機能層を形成することが好ましく、具体的には陰極を成膜する際に用いられる塗布液よりも、活性層を溶解し難い塗布液を用いて機能層を形成することが好ましい。

機能層を塗布形成する際に用いる塗布液は、溶媒と、前述した電子輸送性材料とを含む。前記塗布液の溶媒としては、水、アルコール、ケトン等が挙げられ、アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブトキシエタノール、メトキシブタノール及びこれらの2種以上

の混合物、ケトンの具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

陰極は、活性層、機能層などの表面上に塗布法により形成される。具体的には溶媒と、前述した陰極の構成材料とを含む塗布液を活性層または機能層などの表面上に塗布することによって陰極が形成される。陰極を形成する際に用いる塗布液の溶媒としては、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、ビスシクロヘキシル、プ
チルベンゼン、s-ブチルベンゼン、t-ブチルベンゼン等の炭化水素溶媒、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
ラン等のエーテル溶媒、水、アルコール及びこれらの2種以上の混合溶媒が挙げられ
る。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノ
ール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブトキシエタノール及びメトキシブタノ
ールが挙げられる。

活性層や機能層に損傷を与えるような塗布液を用いて陰極を形成する場合には、例
えば陰極を二層構成とし、一層目の薄膜を、活性層や機能層に損傷を与えないような
塗布液を用いて形成し、つぎに、二層目の薄膜を、活性層や機能層に損傷を与えうる
塗布液を用いて形成してもよい。このように二層構成の陰極とすることにより、たとえ活
性層や機能層に損傷を与えうる塗布液を用いて二層目の薄膜を形成したとしても、一
層目の薄膜が保護層として機能するため、活性層や機能層に損傷を与えることを抑制
することができる。例えば、酸化亜鉛からなる機能層は、酸性の溶液によって損傷を受
けやすいため、酸化亜鉛からなる機能層上に陰極を形成する場合には、中性の塗布液
を用いて一層目の薄膜を形成し、つづいて酸性の溶液を用いて二層目の薄膜を形成す
ることによって二層構成の陰極を形成してもよい。

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。また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。

また、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。

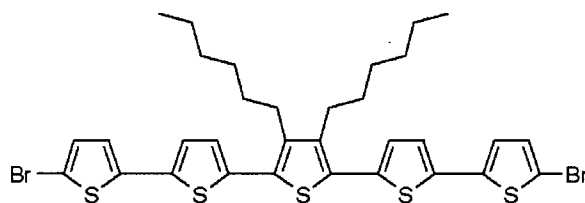
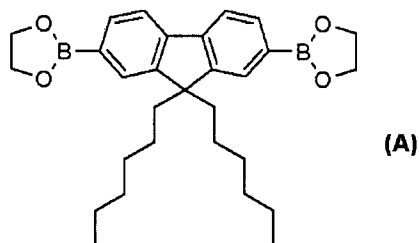
5

実施例

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。

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を求めた。重合体の濃度が約1重量%となるようにo-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o-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 10μm MIXED-B(PLラボラトリー製)を3本直列で繋げた。

合成例1 (重合体1の合成)

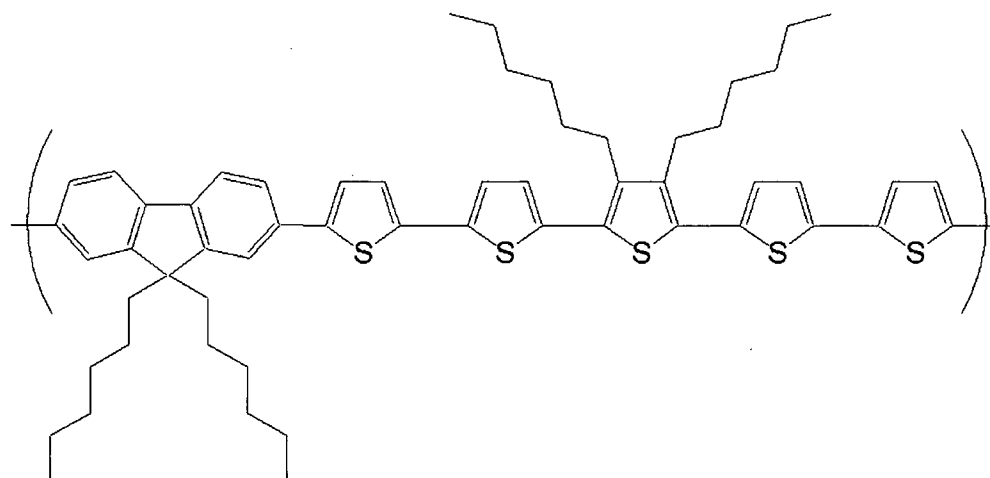


15

内部の気体をアルゴン置換した2L四つ口フラスコに、上記化合物A(7.928g、16.72mmol)、上記化合物B(13.00g、17.60mmol)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド(商品名: aliquat336、Aldrich製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884g/ml, 25℃、trademark of Henkel Corporation)(4.979g)、及びトルエン405mlを入れ、攪拌しながら系内を30分間アルゴンバブリングした。ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.02g)を加え、105℃に昇温、攪拌しながら2mol/Lの炭酸ナトリウム水溶液42.2mlを滴下した。滴下終了後5時間反応させ、フェニルボロン酸(2.6g)とトルエン1.8mlを加えて105℃で16時間攪拌した。トルエン700ml及び7.5%ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水合物水溶液200mlを加えて85℃で3時間攪拌した。水層を

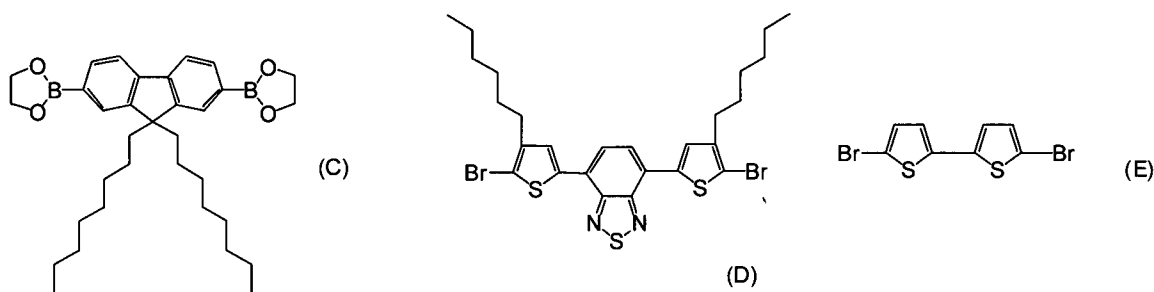
20

除去後、有機層を60℃のイオン交換水300mlで2回、60℃の3%酢酸300mlで1回、さらに60℃のイオン交換水300mlで3回洗浄した。有機層をセライト、アルミナ、シリカを充填したカラムに通し、熱トルエン800mlでカラムを洗浄した。溶液を700mlまで濃縮した後、2Lのメタノールに注加し、沈殿した重合体を濾過して取得し、500mlのメタノール、アセトン、メタノールで洗浄した。50℃で一晩真空乾燥することにより、下記式：



で表される繰返し単位を有するペンタチエニルフルオレンコポリマー（以下、「重合体1」という）を12.21g得た。重合体1のポリスチレン換算の数平均分子量は 5.4×10^4 、重量平均分子量は 1.1×10^5 であった。

10 合成例2（重合体2の合成）

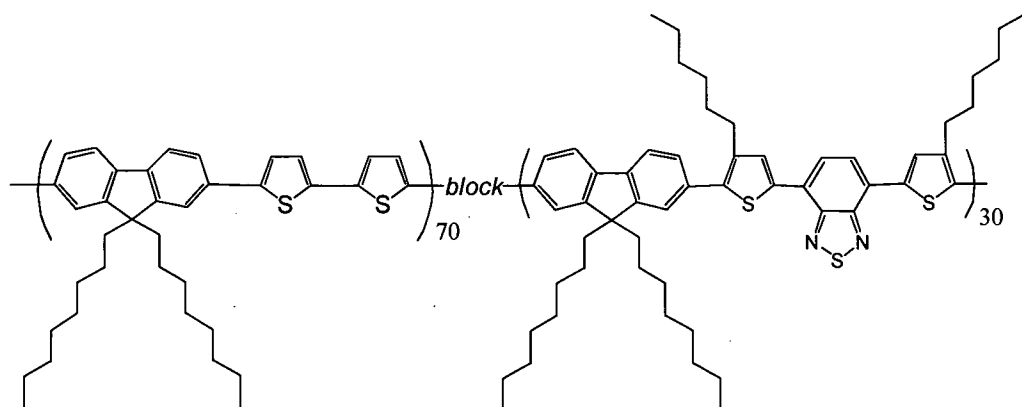


200mlのセパラブルフラスコに、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（商品名：aliquat336（登録商標）、Aldrich製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884g/ml、25℃）を0.65g、化合物(C)を1.5779g、化合物(E)を1.1454g入れ、フラスコ内の気体を窒素で置換した。フラスコに、アルゴンバブリングしたトルエンを35ml加え、攪拌溶解後、さらに40分アルゴンバブリングした。フラスコを加熱するバスの温度を85℃まで昇温後、反応液に、酢酸パラジウム1.6mg、トリソームトキシフェニルフォスフィンを6.7mg加え、つづいてバスの温度を105℃まで昇温しながら、17.5重量%の炭酸ナ

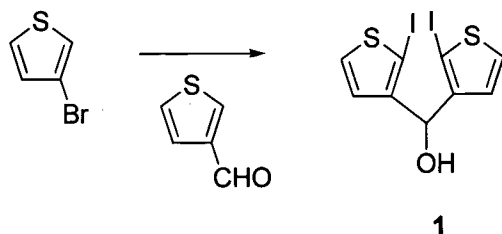
トリウム水溶液9.5mlを6分かけて滴下した。滴下後、バスの温度を105℃に保った状態で1.7時間攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。

次に、反応液に、化合物(C)を1.0877g、化合物(D)を0.9399g加え、さらに、アルゴンバブリングしたトルエンを15ml加え、攪拌溶解後、さらに30分アルゴンバブリングした。反応液に、酢酸パラジウムを1.3mg、トリス α -メトキシフェニルフォスフィンを4.7mg加え、つづいてバスの温度を105℃まで昇温しながら、17.5重量%の炭酸ナトリウム水溶液6.8mlを5分かけて滴下した。滴下後、バスの温度を105℃に保った状態で3時間攪拌した。攪拌後、反応液に、アルゴンバブリングしたトルエンを50ml、酢酸パラジウムを2.3mg、トリス α -メトキシフェニルフォスフィンを8.8mg、フェニルホウ酸を0.305g加え、バスの温度を105℃に保った状態で8時間攪拌した。次に、反応液の水層を除去した後、有機層に、ナトリウムN,N-ジエチルジチオカルバメート3.1gを30mlの水に溶解した水溶液を加え、バスの温度を85℃に保った状態で2時間攪拌した。続いて、反応液にトルエン250mlを加えて反応液を分液し、有機層を65mlの水で2回、65mlの3重量%酢酸水で2回、65mlの水で2回洗浄した。洗浄後の有機層にトルエン150mlを加えて希釈し、2500mlのメタノールに滴下し、高分子化合物を再沈殿させた。高分子化合物を濾過し、減圧乾燥後、500mlのトルエンに溶解させた。得られたトルエン溶液を、シリカゲル-アルミナカラムに通し、得られたトルエン溶液を3000mlのメタノールに滴下し、沈殿した高分子化合物を濾過して、減圧乾燥後、3.00gの重合体2を得た。得られた重合体2のポリスチレン換算の重量平均分子量は、257,000であり、数平均分子量は87,000であった。

重合体2は、下記式で表されるブロック共重合体である。

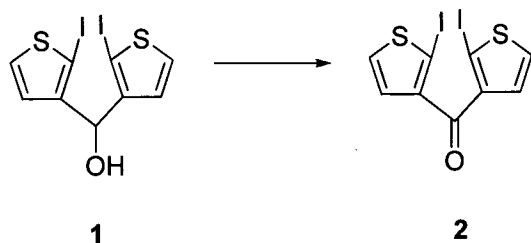


合成例3 (化合物1の合成)



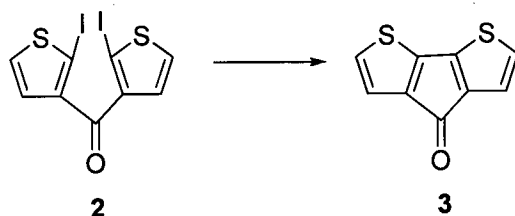
フラスコ内の気体をアルゴンで置換した1000mLの4つ口フラスコに、3-ブロモチオ
 フェンを13.0g(80.0mmol)、ジエチルエーテルを80mL入れて均一な溶液とした。
 該溶液を -78°C に保ったまま、2.6Mのブチルリチウム($n\text{-BuLi}$)のヘキサン溶液を
 5 31mL(80.6mmol)滴下した。 -78°C で2時間反応させた後、8.96gの3-チオフェ
 ンアルデヒド(80.0mmol)を20mLのジエチルエーテルに溶解させた溶液を反応液に
 滴下した。滴下後、反応液を -78°C で30分攪拌し、さらに室温(25°C)で30分攪拌し
 た。反応液を再度 -78°C に冷却し、2.6Mの $n\text{-BuLi}$ のヘキサン溶液62mL(161m
 mol)を15分かけて滴下した。滴下後、反応液を -25°C で2時間攪拌し、さらに室温(2
 10 5°C)で1時間攪拌した。その後、反応液を -25°C に冷却し、60gのヨウ素(236mmol)
 を1000mLのジエチルエーテルに溶解させた溶液を30分かけて滴下した。滴下後、反
 応液を室温(25°C)で2時間攪拌し、1規定のチオ硫酸ナトリウム水溶液50mLを加え
 て反応を停止させた。反応液にジエチルエーテルを加え、反応生成物を抽出した有機
 層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮して35gの粗生成物を得た。クロロホルムを用い
 15 て粗生成物を再結晶することにより精製し、化合物1を28g得た。

合成例4 (化合物2の合成)



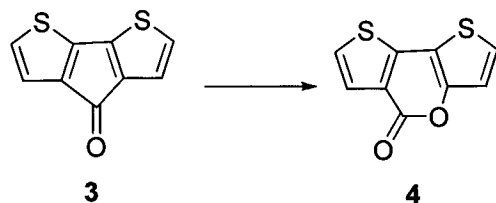
300mLの4つ口フラスコに、ビスヨードチエニルメタノール(化合物1)を10g(22.3m
 mol)、塩化メチレンを150mL加えて均一な溶液とした。該溶液にクロロクロム酸ピリジ
 ニウムを7.50g(34.8mmol)加え、室温(25°C)で10時間攪拌した。反応液を濾過し
 20 て不溶物を除去後、濾液を濃縮し、化合物2を10.0g(22.4mmol)得た。

合成例5 (化合物3の合成)



フラスコ内の気体をアルゴンで置換した300mLフラスコに、化合物2を10.0g(22.3mmol)、銅粉末を6.0g(94.5mmol)、脱水N,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMFと呼称することもある)を120mL加えて、120℃で4時間攪拌した。反応後、フラスコを室温(25℃)まで冷却し、反応液をシリカゲルカラムに通して不溶成分を除去した。その後、反応液に水500mLを加え、さらにクロロホルムを加え、反応生成物を含む有機層を抽出した。クロロホルム溶液である有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮して粗製物を得た。粗製物を展開液がクロロホルムであるシリカゲルカラムで精製し、化合物3を3.26g得た。

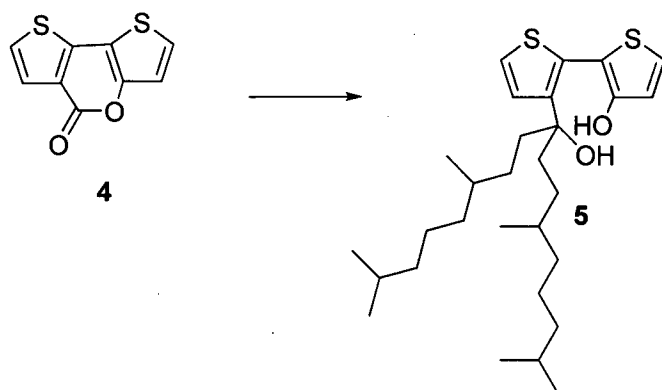
10 合成例6 (化合物4の合成)



メカニカルスターラーを備え、フラスコ内の気体をアルゴンで置換した300mL4つ口フラスコに、化合物3を3.85g(20.0mmol)、クロロホルムを50mL、トリフルオロ酢酸を50mL入れて均一な溶液とした。該溶液に過ホウ酸ナトリウム1水和物を5.99g(60mmol)加え、室温(25℃)で45分間攪拌した。その後、反応液に水200mLを加え、さらにクロロホルムを加え、反応生成物を含む有機層を抽出した。クロロホルム溶液である有機層をシリカゲルカラムに通し、エバポレーターで濾液の溶媒を留去した。メタノールを用いて残渣を再結晶し、化合物4を534mg得た。

¹H NMR in CDCl₃ (ppm): 7.64(d, 1H), 7.43(d, 1H), 7.27(d, 1H), 7.10(d, 1H)

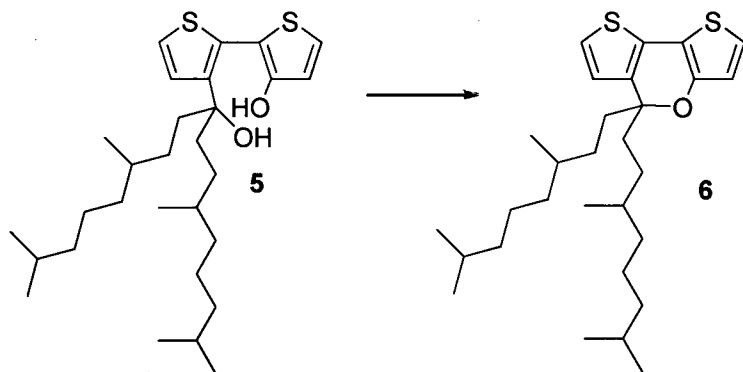
20 合成例7 (化合物5の合成)



フラスコ内の気体をアルゴンで置換した100mL四つ口フラスコに、化合物4を1.00g (4.80mmol)と脱水THFを30ml入れて均一な溶液とした。フラスコを -20°C に保ちながら、反応液に1Mの3,7-ジメチルオクチルマグネシウムブロミドのエーテル溶液を12.7mL加えた。その後、30分かけて温度を -5°C まで上げ、そのままの温度で反応液を30分攪拌した。その後、10分かけて温度を 0°C に上げ、そのままの温度で反応液を1.5時間攪拌した。その後、反応液に水を加えて反応を停止し、さらに酢酸エチルを加え、反応生成物を抽出した有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、シリカゲルカラムに通した後、溶媒を留去して化合物5を1.50g得た。

^1H NMR in CDCl_3 (ppm): 8.42 (b, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.20 (d, 1H), 6.99 (d, 1H), 6.76 (d, 1H), 2.73 (b, 1H), 1.90 (m, 4H), 1.58-1.02 (b, 2OH), 0.92 (s, 6H), 0.88 (s, 12H)

合成例8 (化合物6の合成)



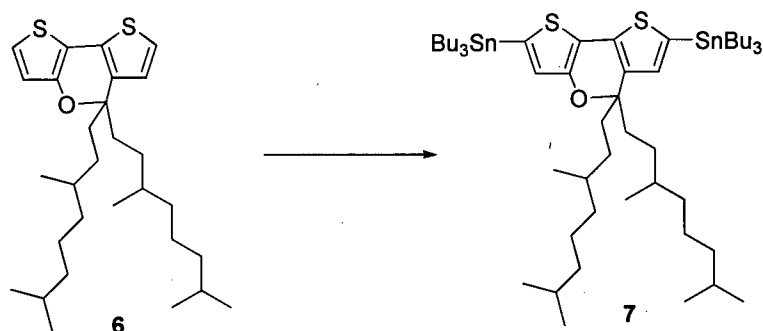
フラスコ内の気体をアルゴンで置換した200mLフラスコに、化合物5を1.50g、トル

エンを30mL入れて均一な溶液とした。該溶液にp-トルエンスルホン酸ナトリウム1水和物を100mg入れ、100°Cで1.5時間攪拌を行った。反応液を室温(25°C)まで冷却後、水50mLを加え、さらにトルエンを加えて反応生成物を含む有機層を抽出した。トルエン溶液である有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた粗生成物を、展開溶媒がヘキサンであるシリカゲルカラムで生成し、化合物6を1.33g得た。

ここまでの操作を複数回行った。

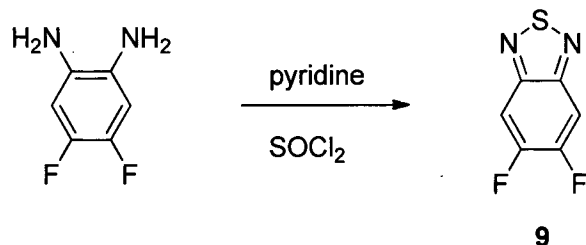
^1H NMR in CDCl_3 (ppm): 6.98(d, 1H)、6.93(d, 1H)、6.68(d, 1H)、6.59(d, 1H)、1.89(m, 4H)、1.58-1.00(b, 20H)、0.87(s, 6H)、0.86(s, 12H)

10 合成例9 (化合物7の合成)



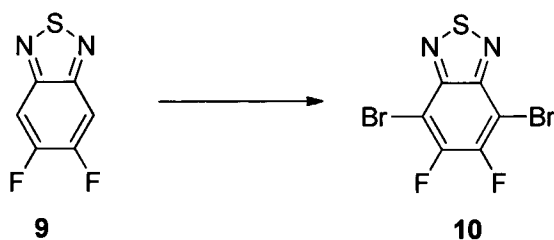
フラスコ内の気体をアルゴンで置換した200mLフラスコに、化合物6を2.16g(4.55 mmol)、脱水THFを100mL入れて均一な溶液とした。該溶液を-78°Cに保ち、該溶液に2.6Mのn-BuLiのヘキサン溶液4.37mL(11.4mmol)を10分かけて滴下した。滴下後、反応液を-78°Cで30分攪拌し、次いで、室温(25°C)で2時間攪拌した。その後、フラスコを-78°Cに冷却し、反応液にトリブチルスズクロリドを4.07g(12.5 mmol)加えた。添加後、反応液を-78°Cで30分攪拌し、次いで、室温(25°C)で3時間攪拌した。その後、反応液に水200mlを加えて反応を停止し、酢酸エチルを加えて反応生成物を抽出した有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレーターで溶媒を留去した。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5重量(wt)%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。精製により、化合物7を3.52g(3.34mmol)得た。

合成例10（化合物9の合成）



500mlフラスコに、4,5-ジフルオロ-1,2-ジアミノベンゼン（東京化成工業製）を10.2g(70.8mmol)、ピリジン150mLを入れて均一溶液とした。フラスコを0℃に保ったまま、フラスコ内に塩化チオニル16.0g(134mmol)を滴下した。滴下後、フラスコを25℃に温めて、6時間反応を行った。その後、水250mlを加え、クロロホルムで反応生成物を抽出した。クロロホルム溶液である有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮して析出した固体を再結晶により精製した。再結晶の溶媒には、メタノールを用いた。精製後、化合物9を10.5g(61.0mmol)得た。

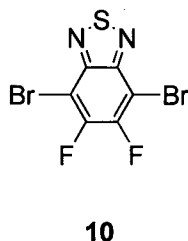
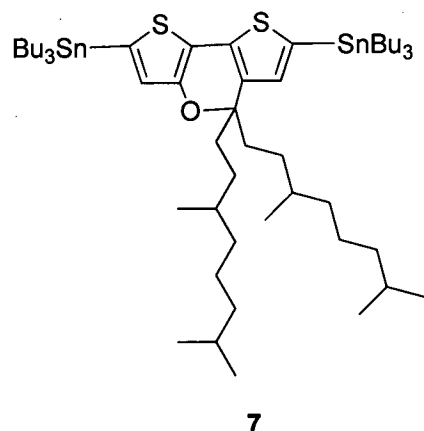
合成例11（化合物10の合成）



100mLフラスコに、化合物9を2.00g(11.6mmol)、鉄粉0.20g(3.58mmol)をいれ、フラスコを90℃に加熱した。このフラスコに臭素31g(194mmol)を1時間かけて滴下した。滴下後、90℃で38時間攪拌した。その後、フラスコを室温(25℃)まで冷却し、クロロホルム100mLを入れて希釈した。得られた溶液を、5wt%の亜硫酸ナトリウム水溶液300mLに注ぎ込み、1時間攪拌した。得られた混合液の有機層を分液漏斗で分離し、水層をクロロホルムで3回抽出した。得られた抽出液を先ほど分離した有機層と合わせて硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレーターで溶媒を留去した。得られた黄色の固体を、55℃に熱したメタノール90mLに溶解させ、その後、25℃まで冷却した。析出した結晶を濾過し、その後、室温(25℃)で減圧乾燥して化合物10を1.50g得た。

^{19}F NMR(CDCl_3 , ppm): -118.9(s, 2F)

合成例12（重合体3の合成）



フラスコ内の気体をアルゴンで置換した200mLフラスコに、化合物7を500mg(0.475mmol)、化合物10を141mg(0.427mmol)、トルエンを32ml入れて均一溶液とした。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

5 に、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムを6.52mg(0.007mmol)、トリス(2-tert-ブチル)ホスフィン(13.0mg)を加え、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500mg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300mLに注いだ。析出したポリマーをろ過して回収し、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

10 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、トルエン100mLに溶解させ、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム2gと水40mL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50mlで2回洗浄し、次いで、3wt%の酢酸水溶液50mLで2回洗浄し、次いで、水50mLで2回洗浄し、次いで、5%フッ化カリウム水溶液50mLで2回洗浄し、次いで、水50mLで2回洗浄し、得られた溶液をメタノール

15 に注いでポリマーを析出させた。ポリマーを濾過後、乾燥し、得られたポリマーをオージクロロベンゼン50mLに再度溶解し、アルミナ/シリカゲルカラムを通した。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、乾燥し、精製された重合体185mgを得た。以下、この重合体を重合体3と呼称する。

（組成物1の製造）

20 フラーレン類の誘導体として25重量部の[6, 6]‐フェニルC71‐醜酸メチルエステル(C70PCBM) (アメリカンダイソース社製ADS71BFA)と、電子供与体化合物として5

重量部の重合体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1.0 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。

(組成物2の製造)

- 5 フラーレン類の誘導体として25重量部の[6, 6]-フェニルC71-酪酸メチルエステル(C70PCBM)(アメリカンダイソース社製ADS71BFA)と、電子供与体化合物として2.5重量部の重合体1と、2.5重量部の重合体2、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1.0 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。

- 10 (組成物3の製造)

- フルーレン類の誘導体として10重量部の[6, 6]-フェニルC71-酪酸メチルエステル(C70PCBM)(アメリカンダイソース社製ADS71BFA)と、電子供与体化合物として5重量部の重合体3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1.0 μm のテフロン(登録商標)フィルターで濾過して組成物3を調製した。

実施例1 (有機薄膜太陽電池の作製、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
20 (H. C. スタルク社製、CleviosP VP AI4083)をスピコートによりITO膜上に塗布し、大気中120°Cで10分間加熱することにより、膜厚50nm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、活性層(膜厚約200nm)を形成した。

- 次に、酸化亜鉛ナノ粒子の40重量%エチレングリコールモノブチルエーテル分散液
25 (平均粒子サイズ35nm以下、最大粒子サイズ120nm以下、シグマアルドリッチジャパン社製)を、当該分散液の3倍重量部のエチレングリコールモノブチルエーテルで希釈し、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190nm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、Clevios PH1000N)をスピコートにより機能層

上に100nmの膜厚で塗布した。さらにポリアニリン溶液(日産化学製 ORMECON NW-F101MEK(メチルエチルケトン溶媒))を塗布した後、真空中で60分間乾燥して、PEDOT:PSSからなる層と、ポリアニリンからなる層とを積層した陰極を形成した。ポリアニリンの膜厚は、約700nmであった。得られた有機薄膜太陽電池の形状は、2 mm×2mmの正四角形であった。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100mW/cm²)を用いて、得られた有機薄膜太陽電池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。光電変換効率は1.48%、短絡電流密度は6.39mA/cm²、開放端電圧は0.66V、FF(フィルファクター)は0.35であった。

10 実施例2 (有機薄膜太陽電池の作製、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(H. C. スタルク社製、CleviosP VP AI4083)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50nm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、活性層(膜厚約180nm)を形成した。

次に、酸化亜鉛ナノ粒子の45重量%2-プロパノール分散液(HTD-711Z、テイカ社製)を、当該分散液の5倍重量部の2-プロパノールで希釈し、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220nm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、低温焼結性銀インク(バンドー化学製フローメタルSW-1020。粒径20~40nmの銀ナノ粒子を40重量%含む水溶媒の銀ナノ粒子分散液)をスピコートにより機能層上に700nmの膜厚で塗布し陰極を形成した。その後、UV硬化性封止材で封止を行った後、120℃で10分間加熱し低温焼結性銀インクの焼結を行った。

得られた有機薄膜太陽電池の形状は、4mm×4mmの正四角形であった。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100mW/cm²)を用いて、得られた有機薄膜太陽電池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。光電変換効率は1.57%、

短絡電流密度は $6.12\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は 0.76V 、FFは 0.34 であった。

実施例3（有機薄膜太陽電池の作製、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（H. C. スタルク社製、CleviosP VP AI4083）をスピンコートによりITO膜上に塗布し、大気中 120°C で10分間加熱することにより、膜厚 50nm 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をスピンコートにより塗布し、活性層（膜厚約 180nm ）を形成した。

- 10 次に、酸化亜鉛ナノ粒子（粒径 $20\text{nm}\sim 30\text{nm}$ ）の45重量%2-プロパノール分散液（HTD-711Z、テイカ社製）を、当該分散液の5倍重量部の2-プロパノールで希釈し、塗布液を調製した。この塗布液を、スピンコートにより活性層上に 220nm の膜厚で塗布し、水溶媒に不溶である機能層を形成した。

- 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）をスピン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、UV硬化性封止剤で封止することで有機薄膜太陽電池を得た。

- 得られた有機薄膜太陽電池の形状は、 $4\text{mm}\times 4\text{mm}$ の正四角形であった。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
20 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ）を用いて、得られた有機薄膜太陽電池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。光電変換効率は 4.77% 、短絡電流密度は $8.34\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は 0.86V 、FFは 0.67 であった。

実施例4（有機薄膜太陽電池の作製、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（H. C. スタルク社製、CleviosP VP AI4083）をスピンコートによりITO膜上に塗布し、大気中 120°C で10分間加熱することにより、膜厚 50nm 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をスピンコートにより塗布し、活性層（膜厚約 1

80nm)を形成した。

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)をスピン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、UV硬化性封止剤で封止することで有機薄膜太陽電池を得た。

得られた有機薄膜太陽電池の形状は、4mm×4mmの正四角形であった。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100mW/cm²)を用いて、得られた有機薄膜太陽電池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。光電変換効率は0.7%、短絡電流密度は5.44mA/cm²、開放端電圧は0.62V、FFは0.20であった。

実施例5 (有機薄膜太陽電池の作製、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(H. C. スタルク社製、CleviosP VP AI4083)をスピンコートにより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50nm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をスピンコートにより塗布し、活性層(膜厚約180nm)を形成した。

次に、酸化亜鉛ナノ粒子(粒径20~30nm)の45重量%2-プロパノール分散液(HTD-711Z、テイカ社製)1重量部と、ナトリウムアセチルアセトナートを1重量%溶解させた2-プロパノール5重量部とを混合し、塗布液を調製した。この塗布液を、スピンコートにより活性層上に210nmの膜厚で塗布し、乾燥させることにより水溶媒に不溶である機能層を形成した。

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)をスピン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、UV硬化性封止剤で封止することで有機薄膜太陽電池を得た。

得られた有機薄膜太陽電池の形状は、2mm×2mmの正四角形であった。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

100mW/cm²)を用いて、得られた有機薄膜太陽電池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。光電変換効率は5.66%、短絡電流密度は9.89mA/cm²、開放端電圧は0.90V、FFは0.64であった。

実施例6（有機薄膜太陽電池の作製、評価）

- 5 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（H. C. スタルク社製、CleviosP VP AI4083）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50nm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、活性層（膜厚約180nm）を形成した。

- 次に、酸化亜鉛ナノ粒子（粒径20～30nm）の45重量%2-プロパノール分散液（HTD-711Z、テイカ社製）1重量部と、酢酸セシウムを1重量%溶解させた2-プロパノール5重量部とを混合し、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210nmの膜厚で塗布し、乾燥させることにより水溶媒に不溶である機能層を形成した。

- 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、UV硬化性封止剤で封止することで有機薄膜太陽電池を得た。

- 得られた有機薄膜太陽電池の形状は、2mm×2mmの正四角形であった。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100mW/cm²)を用いて、得られた有機薄膜太陽電池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。光電変換効率は5.69%、短絡電流密度は10.41mA/cm²、開放端電圧は0.89V、FFは0.62であった。

実施例7（有機薄膜太陽電池の作製、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

(H. C. スタルク社製、CleviosP VP AI4083)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50nm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、活性層(膜厚約180nm)を形成した。

- 5 次に、酸化亜鉛ナノ粒子(粒径20~30nm)の45重量%2-プロパノール分散液(HTD-711Z、テイカ社製)1重量部と、酢酸セシウムを5重量%溶解させた2-プロパノール5重量部とを混合し、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210nmの膜厚で塗布し、乾燥させることにより水溶媒に不溶である機能層を形成した。

- 10 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、UV硬化性封止剤で封止することで有機薄膜太陽電池を得た。

- 15 得られた有機薄膜太陽電池の形状は、2mm×2mmの正四角形であった。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100mW/cm²)を用いて、得られた有機薄膜太陽電池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。光電変換効率は5.64%、短絡電流密度は9.63mA/cm²、開放端電圧は0.89V、FFIは0.66であった。

実施例8 (有機薄膜太陽電池の作製、評価)

- 20 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(H. C. スタルク社製、CleviosP VP AI4083)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50nm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3をスピコートにより塗布し、活性層(膜厚約100nm)を形成した。

25 次に、酸化亜鉛ナノ粒子の45重量%2-プロパノール分散液(HTD-711Z、テイカ社製)を、当該分散液の5倍重量部の2-プロパノールで希釈し、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220nmの膜厚で塗布し、水溶媒に不溶で

ある機能層を形成した。

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)をスピン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、UV硬化性封止剤で封止することで有機薄膜太陽電池を得た。

得られた有機薄膜太陽電池の形状は、2mm×2mmの正四角形であった。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100mW/cm²)を用いて、得られた有機薄膜太陽電池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。光電変換効率は2.84%、短絡電流密度は7.91mA/cm²、開放端電圧は0.67V、FFは0.54であった。

実施例9 (有機薄膜太陽電池の作製、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(H. C. スタルク社製、CleviosP VP AI4083)をスピンコートにより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50nm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3をスピンコートにより塗布し、活性層(膜厚約100nm)を形成した。

次に、酸化亜鉛ナノ粒子(粒径20~30nm)の45重量%2-プロパノール分散液(HTD-711Z、テイカ社製)1重量部と、ナトリウムアセチルアセトナートを1重量%溶解させた2-プロパノール5重量部とを混合し、塗布液を調製した。この塗布液を、スピンコートにより活性層上に210nmの膜厚で塗布し、乾燥させることにより水溶媒に不溶である機能層を形成した。

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)をスピン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、UV硬化性封止剤で封止することで有機薄膜太陽電池を得た。

得られた有機薄膜太陽電池の形状は、2mm×2mmの正四角形であった。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

100mW/cm²)を用いて、得られた有機薄膜太陽電池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。光電変換効率は3.20%、短絡電流密度は8.40mA/cm²、開放端電圧は0.67V、FFは0.57であった。

(組成物4の製造)

- 5 フラーレン類の誘導体として10重量部の[6, 6]ーフェニルC61ー酪酸メチルエステル(C60PCBM)(フロンティアカーボン製E100)と、電子供与体化合物として5重量部の重合体3と、溶媒として1000重量部のoー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1.0μmのテフロン(登録商標)フィルターで濾過して組成物4を調製した。

10 実施例10 (有機薄膜太陽電池の作製、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(H. C. スタルク社製、CleviosP VP AI4083)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50nm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、活性層1(膜厚約190nm)を形成した。

- 次に、酸化亜鉛ナノ粒子(粒径20nm~30nm)の45重量%2ープロパノール分散液(HTD-711Z、テイカ社製)を、当該分散液の5倍重量部の2ープロパノールで希釈し、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220nm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、Clevios PH 1000N)をさらに1倍重量部の超純水で希釈した塗布液をスピコートにより電子輸送層上に30nmの膜厚で塗布し、正孔輸送層を得た。

- 25 その後、前記塗布溶液4を、スピコートにより正孔輸送層上に110nmの膜厚で塗布し、有機薄膜太陽電池の活性層2を得た。

次に、酸化亜鉛ナノ粒子(粒径20nm~30nm)の45重量%2ープロパノール分散液(HTD-711Z、テイカ社製)を、当該分散液の5倍重量部の2ープロパノールで希釈し、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220nmの膜厚で

塗布し、水溶媒に不溶である機能層を形成した。

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) をスピン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、UV 硬化性封止剤で封止することで直列タンデム型の有機薄膜太陽電池を得た。

得られた有機薄膜太陽電池の形状は、2mm × 2mm の正四角形であった。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 100mW/cm²) を用いて、得られた有機薄膜太陽電池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。光電変換効率は 5.77%、短絡電流密度は 7.78mA/cm²、開放端電圧は 1.36V、FF は 0.55 であった。

実施例 11 (有機薄膜太陽電池の作製、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 (H. C. スタルク 社製、Clevios P VP AI4083) をスピンコートにより ITO 膜上に塗布し、大気中 120°C で 10 分間加熱することにより、膜厚 50nm 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 をスピンコートにより塗布し、活性層 (膜厚約 230nm) を形成した。

次に、ガリウム酸化亜鉛ナノ粒子 (粒径 20nm ~ 40nm) の 20 重量% メチルエチルケトン分散液 (パゼット GK、ハクスイテック 社製) を、スピンコートにより活性層上に 220nm の膜厚で塗布し、水溶媒に不溶である機能層を形成した。

さらに、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) をスピン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、UV 硬化性封止剤で封止することで直列タンデム型の有機薄膜太陽電池を得た。

得られた有機薄膜太陽電池の形状は、1.8mm × 1.8mm の正四角形であった。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 100mW/cm²) を用いて、得られた有機薄膜太陽電池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。光電変換効率は 5.43%、

短絡電流密度は9.76mA/cm²、開放端電圧は0.80V、FF(フィルファクター)は0.69であった。

産業上の利用可能性

- 5 本発明は、有機光電変換素子の新たな製造方法を提供することから有用である。

請求の範囲

[請求項1]

- 陽極を形成し、陽極上に活性層を形成し、次いで、活性層上に塗布法によって陰極を
5 形成する有機光電変換素子の製造方法。

[請求項2]

活性層の形成後、陰極の形成前に、電子輸送性材料を含む塗布液を活性層上に塗布成膜することによって機能層を形成する請求項1に記載の方法。

[請求項3]

- 10 電子輸送性材料が、粒子状の酸化亜鉛である請求項2に記載の方法。

[請求項4]

電子輸送性材料を含む塗布液が、アルカリ金属の錯体、アルカリ金属の塩、アルカリ土類金属の錯体及びアルカリ土類金属の塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項2に記載の方法。

- 15 [請求項5]

電子輸送性材料が、粒子状の酸化亜鉛であり、電子輸送性材料を含む塗布液が、アルカリ金属の錯体、アルカリ金属の塩、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の錯体、アルカリ土類金属の塩及びアルカリ土類金属の水酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項2に記載の方法。

- 20 [請求項6]

活性層の形成を塗布法により行う、請求項1に記載の方法。

[請求項7]

陰極が、ポリチオフェン及び／又はポリチオフェンの誘導体を含む、請求項1に記載の方法。

- 25 [請求項8]

陰極が、ポリアニリン及び／又はポリアニリンの誘導体を含む、請求項1に記載の方法。

[請求項9]

陰極が、導電性物質のナノ粒子、導電性物質のナノワイヤ又は導電性物質のナノチ

ューブを含む、請求項1に記載の方法。

[請求項10]

活性層がフラーレン類及び／又はフラーレン類の誘導体と、共役高分子化合物とを含む請求項1に記載の方法。

5 [請求項11]

支持基板上に、陽極、活性層及び陰極がこの順で積層された構成の有機光電変換素子であって、陰極が塗布法により形成されてなる、有機光電変換素子。

[請求項12]

10 支持基板上に、陽極、活性層、機能層及び陰極がこの順で積層された構成の有機光電変換素子であって、陰極が塗布法により形成されてなり、機能層が、粒子状の酸化亜鉛を含む塗布液が、アルカリ金属の錯体、アルカリ金属の塩、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の錯体、アルカリ土類金属の塩及びアルカリ土類金属の水酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する塗布液を活性層上に塗布成膜することによって形成されてなる有機光電変換素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42 (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, H01L31/10-31/109, H05B33/00-33/28

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/030411 A1 (Toshiba Corp.), 17 March 2011 (17.03.2011), paragraphs [0038] to [0051]; fig. 2 (Family: none)	1-2, 6, 10-11 3-5, 7-9, 12
Y	Frederik C. Krebs et al, "All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps", Organic Electronics, Vol. 10, 2009, pages 761-768	3, 5, 12
Y	WO 2009/063850 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 22 May 2009 (22.05.2009), paragraphs [0148] to [0149], [0203] & US 2010/0267180 A1	4, 5, 12

☒ 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
22 March, 2012 (22.03.12)Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056047

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 2011-014886 A (Toray Industries, Inc.), 20 January 2011 (20.01.2011), paragraphs [0073] to [0075] (Family: none)	4, 5, 12
Y	JP 2010-206146 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), paragraph [0023] & US 2011/0005598 A1 & EP 2259357 A1 & WO 2009/119871 A1 & CN 101978525 A & KR 10-2011-0008187 A	7, 8
Y	WO 2011/004807 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 13 January 2011 (13.01.2011), paragraph [0103] (Family: none)	9
P, X	JP 2011-124468 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 23 June 2011 (23.06.2011), paragraphs [0032] to [0057], [0090], [0099], [0102]; fig. 2 (Family: none)	1-2, 4, 6, 10-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056047

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 is not considered to be novel in the light of the document: WO 2011/030411 A1 (Toshiba Corp.) which is cited in this international search report, and does not have a special technical feature.

Consequently, since the inventions of claims 1-12 are not considered to share a special technical feature, it is not considered that a group of these inventions are so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

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

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, H01L31/10-31/109, H05B33/00-33/28

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

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	WO 2011/030411 A1 (株式会社東芝) 2011.03.17, [0038] - [0051], [図2]	1-2, 6, 10-11
Y	(ファミリーなし)	3-5, 7-9, 12
Y	Frederik C. Krebs et al, "All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps", Organic Electronics, Vol. 10, 2009, pages 761-768	3, 5, 12

☒ 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 2 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 2

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)

岡田 吉美

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

2 K

4 6 4 0

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 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, [0148] - [0149], [0203] & US 2010/0267180 A1	4, 5, 12
Y	JP 2011-014886 A (東レ株式会社) 2011.01.20, 【0073】 - 【0075】 (ファミリーなし)	4, 5, 12
Y	JP 2010-206146 A (住友化学株式会社) 2010.09.16, 【0023】 & US 2011/0005598 A1 & EP 2259357 A1 & WO 2009/119871 A1 & CN 101978525 A & KR 10-2011-0008187 A	7, 8
Y	WO 2011/004807 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011.01.13, [0103] (ファミリーなし)	9
P, X	JP 2011-124468 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011.06.23, 【0032】 - 【0057】, 【0090】, 【0099】, 【0102】, 【図2】 (ファミリーなし)	1-2, 4, 6, 10-11

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、国際調査報告で引用された文献：WO 2011/030411 A1 (株式会社東芝)に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

よって、請求項1－12に係る発明は特別な技術的特徴を共有するものとは認められないから、これらの一群の発明は単一の一般的発明概念を形成するように連関しているとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。