

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6159034号
(P6159034)

(45) 発行日 平成29年7月5日(2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日(2017.6.16)

(51) Int.Cl.

F 1

C09D 11/033	(2014.01)	C09D	11/033
H01L 51/48	(2006.01)	H01L	31/04
H01L 51/44	(2006.01)	H01L	31/04
H01L 31/10	(2006.01)	H01L	31/10
H01L 51/40	(2006.01)	H01L	29/28

請求項の数 11 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-559014 (P2016-559014)
 (86) (22) 出願日 平成27年11月6日 (2015.11.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/081270
 (87) 国際公開番号 WO2016/076213
 (87) 国際公開日 平成28年5月19日 (2016.5.19)
 審査請求日 平成29年2月9日 (2017.2.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-230429 (P2014-230429)
 (32) 優先日 平成26年11月13日 (2014.11.13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 110002147
 特許業務法人酒井国際特許事務所
 (74) 代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (74) 代理人 100151909
 弁理士 坂元 徹
 (72) 発明者 申 晓曉
 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社
 内
 (72) 発明者 中谷 智也
 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物およびそれを用いて製造した光電変換素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

P型半導体材料と、N型半導体材料と、第一溶媒及び第二溶媒を含む2種以上の溶媒とを含むインク組成物であって、

第一溶媒及び第二溶媒の重量の合計が該インク組成物が含む全溶媒を100重量%として70重量%以上であり；

第一溶媒の沸点が第二溶媒の沸点より低く；

第一溶媒の沸点が120以上400以下であり；

第一溶媒の水素結合ハンセン溶解度パラメータH1 (MPa^{0.5})と第二溶媒の水素結合ハンセン溶解度パラメータH2 (MPa^{0.5})が、0.5 (H2 - H1) 5.0の関係にあり；

第一溶媒が芳香族炭化水素溶媒であって、第一溶媒の重量が全溶媒中最大であり；かつN型半導体材料がフラー・レン又はフラー・レン誘導体であるインク組成物。

【請求項2】

P型半導体材料と、N型半導体材料と、第一溶媒及び第二溶媒を含む2種以上の溶媒とを含むインク組成物であって、

第一溶媒及び第二溶媒の重量の合計が該インク組成物が含む全溶媒を100重量%として70重量%以上であり；

第一溶媒の沸点が第二溶媒の沸点より低く；

第一溶媒の沸点が120以上400以下であり；

第一溶媒の水素結合ハンセン溶解度パラメータH1 (M Pa^{0.5})と第二溶媒の水素結合ハンセン溶解度パラメータH2 (M Pa^{0.5})が、0.5 (H2 - H1) 5.0の関係にあり；

第一溶媒が芳香族炭化水素溶媒であり；

第二溶媒がエーテル溶媒、芳香族炭化水素溶媒、ケトン溶媒またはエステル溶媒であり；かつ

N型半導体材料がフラーレン又はフラーレン誘導体であるインク組成物。

【請求項3】

第一溶媒の重量が、全溶媒中最大である、請求項2に記載のインク組成物。 10

【請求項4】

第二溶媒の重量が、第一溶媒の重量と同量又は全溶媒中二番目に大きい、請求項1又は3に記載のインク組成物。

【請求項5】

第一溶媒の極性ハンセン溶解度パラメータP1 (M Pa^{0.5})と第二溶媒の極性ハンセン溶解度パラメータP2 (M Pa^{0.5})が、1.0 (P2 - P1) 9.0の関係にある請求項1～4のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項6】

第二溶媒がエーテル溶媒、芳香族炭化水素溶媒、ケトン溶媒またはエステル溶媒である請求項1、4～5のいずれか一項に記載のインク組成物。 20

【請求項7】

P型半導体材料が高分子化合物である請求項1～6のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか一項に記載のインク組成物を用いて成膜した薄膜。

【請求項9】

第1の電極と第2の電極とを有し、前記第1の電極及び前記第2の電極の間に活性層として請求項8に記載の薄膜を有する有機光電変換素子。

【請求項10】

請求項9に記載の有機光電変換素子を有する太陽電池モジュール。 30

【請求項11】

請求項9に記載の有機光電変換素子を有するセンサー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インク組成物およびそれを用いて製造した光電変換素子に関する。 40

【背景技術】

【0002】

有機薄膜太陽電池は、塗布プロセスのみで安価に製造できる可能性があり、近年注目されている。塗布プロセスで有機薄膜太陽電池を作製する場合、それが有する活性層は一般的に活性層の構成材料と溶媒とを含むインク組成物を用いて成膜することで形成されることが知られている。（特許文献1及び特許文献2）

【特許文献1】特表2013-533606号公報

【特許文献2】特表2011-500500号公報

【発明の概要】

【0003】

有機薄膜太陽電池において、その短絡電流密度を高めることは、その光電変換効率を高める上で重要である。しかしながら、P型半導体材料とN型半導体材料と溶媒とを含む従来のインク組成物を用いて成膜した薄膜を活性層として用いても、必ずしも高い短絡電流密度を得ることができなかった。

【0004】

本発明は、高い短絡電流密度が得ることができる複数の溶媒を含むインク組成物を提供することを目的とする。本発明はまた、前記インク組成物を用いて製造した光電変換素子を提供することを目的とする。

【0005】

本発明は以下のとおりである。

〔1〕P型半導体材料と、N型半導体材料と、第一溶媒及び第二溶媒を含む2種以上の溶媒とを含むインク組成物であって、

第一溶媒及び第二溶媒の重量の合計が、該インク組成物が含む全溶媒を100重量%として70重量%以上であり；

第一溶媒の沸点が第二溶媒の沸点より低く；

10

第一溶媒の沸点が120以上400以下であり；かつ

第一溶媒の水素結合ハンセン溶解度パラメータH1(MPa^{0.5})と第二溶媒の水素結合ハンセン溶解度パラメータH2(MPa^{0.5})が、0.5(H2-H1)5.0の関係にあるインク組成物。

【0006】

〔2〕第一溶媒の重量が、全溶媒中最大である、前記〔1〕に記載のインク組成物。

【0007】

〔3〕第二溶媒の重量が、第一溶媒の重量と同量又は全溶媒中二番目に大きい、前記〔2〕に記載のインク組成物。

【0008】

〔4〕第一溶媒の極性ハンセン溶解度パラメータP1(MPa^{0.5})と第二溶媒の極性ハンセン溶解度パラメータP2(MPa^{0.5})が、1.0(P2-P1)9.0の関係にある前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のインク組成物。

20

【0009】

〔5〕第一溶媒が芳香族炭化水素溶媒である前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のインク組成物。

【0010】

〔6〕第二溶媒がエーテル溶媒、芳香族炭化水素溶媒、ケトン溶媒またはエステル溶媒である前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のインク組成物。

【0011】

〔7〕P型半導体材料が高分子化合物である前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のインク組成物。

30

【0012】

〔8〕N型半導体材料がフラーレン又はフラーレン誘導体である前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のインク組成物。

【0013】

〔9〕前記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のインク組成物を用いて成膜した薄膜。

【0014】

〔10〕第1の電極と第2の電極とを有し、前記第1の電極及び前記第2の電極の間に活性層として前記薄膜を有する有機光電変換素子。

【0015】

40

〔11〕前記〔10〕記載の有機光電変換素子を有する太陽電池モジュール。

【0016】

〔12〕前記〔10〕記載の有機光電変換素子を有するセンサー。

【発明を実施するための形態】

【0017】

<共通する用語の説明>

【0018】

「高分子化合物」とは、分子量分布を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ である重合体を意味する。高分子化合物に含まれる構成単位は、合計100モル%である。

50

【0019】

「低分子化合物」とは、分子量分布を有さず、分子量が 1×10^4 以下の化合物を意味する。

【0020】

「構成単位」とは、高分子化合物中に1個以上存在する単位を意味する。

【0021】

「水素原子」は、軽水素原子であっても重水素原子であってもよい。

【0022】

「ハロゲン原子」は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

【0023】

「アルキル基」は、直鎖、分岐および環状のいずれでもよい。直鎖のアルキル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常1～50であり、好ましくは3～30であり、より好ましくは4～20である。分岐および環状のアルキル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常3～50であり、好ましくは3～30であり、より好ましくは4～20である。

10

【0024】

アルキル基は、置換基を有していてもよく、アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソアミル基、2-エチルブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-n-プロピルヘプチル基、アダマンチル基、n-デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチルオクチル基、2-n-ヘキシル-デシル基、n-ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基等の非置換アルキル基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、3-フェニルプロピル基、3-(4-メチルフェニル)プロピル基、3-(3,5-ジ-n-ヘキシルフェニル)プロピル基、6-エチルオキシヘキシル基等の置換アルキル基が挙げられる。

20

【0025】

「アリール基」は、芳香族炭化水素から環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子1個を除いた残りの原子団を意味する。アリール基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常6～60であり、好ましくは6～20であり、より好ましくは6～10である。

30

【0026】

アリール基は、置換基を有していてもよく、アリール基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-フルオレニル基、3-フルオレニル基、4-フルオレニル基、2-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、4-フェニルフェニル基、および、これらの基における水素原子が、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フッ素原子等で置換された基が挙げられる。

40

【0027】

「アルコキシ基」は、直鎖、分岐および環状のいずれでもよい。直鎖のアルコキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常1～40であり、好ましくは4～10である。分岐および環状のアルコキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常3～40であり、好ましくは4～10である。

【0028】

アルコキシ基は、置換基を有していてもよく、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリル

50

オキシ基が挙げられる。

【0029】

「アリールオキシ基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常6～60であり、好ましくは7～48である。

【0030】

アリールオキシ基は、置換基を有していてもよく、アルキル基の例としては、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、1-アントラセニルオキシ基、9-アントラセニルオキシ基、1-ピレニルオキシ基、および、これらの基における水素原子が、アルキル基、アルコキシ基、フッ素原子等で置換された基が挙げられる。

【0031】

「アルキルチオ基」は、直鎖、分岐および環状のいずれでもよい。直鎖のアルコキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常1～40であり、好ましくは4～10である。分岐および環状のアルコキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常3～40であり、好ましくは4～10である。

【0032】

アルキルチオ基は、置換基を有していてもよく、アルキルチオ基の例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシリチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシリチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3,7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基及びトリフルオロメチルチオ基が挙げられる。

【0033】

「アリールチオ基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常6～60であり、好ましくは7～48である。

【0034】

アリールチオ基は、置換基を有していてもよく、アリールチオ基の例としては、フェニルチオ基、C1～C12アルキルオキシフェニルチオ基(C1～C12は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。)、C1～C12アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基及びペニタフルオロフェニルチオ基が挙げられる。

【0035】

「p価の複素環基」(pは、1以上の整数を表す。)とは、複素環式化合物から、環を構成する炭素原子またはヘテロ原子に直接結合している水素原子のうちp個の水素原子を除いた残りの原子団を意味する。p価の複素環基の中でも、芳香族複素環式化合物から、環を構成する炭素原子またはヘテロ原子に直接結合している水素原子のうちp個の水素原子を除いた残りの原子団である「p価の芳香族複素環基」が好ましい。

【0036】

「芳香族複素環式化合物」は、オキサジアゾール、チアジアゾール、チアゾール、オキサゾール、チオフェン、ピロール、ホスホール、フラン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、ジベンゾシロール、ジベンゾホスホール等の複素環自体が芳香族性を示す化合物；および、フェノキサジン、フェノチアジン、ジベンゾボロール、ジベンゾシロール、ベンゾピラン等の複素環自体は芳香族性を示さなくとも、複素環に芳香環が縮環されている化合物を意味する。

【0037】

1価の複素環基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常、2～60であり、好ましくは4～20である。

【0038】

1価の複素環基は、置換基を有していてもよく、1価の複素環基の例としては、例えば、チエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、ピペリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、および、これらの基における水素原子が、アルキル基、アルコキシ基等で置換された基が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0039】

「置換アミノ基」は、2つの置換基を有するアミノ基である。アミノ基が有する置換基の例としては、アルキル基、アリール基または1価の複素環基が好ましい。

置換アミノ基の炭素原子数は、通常2～30である。

【0040】

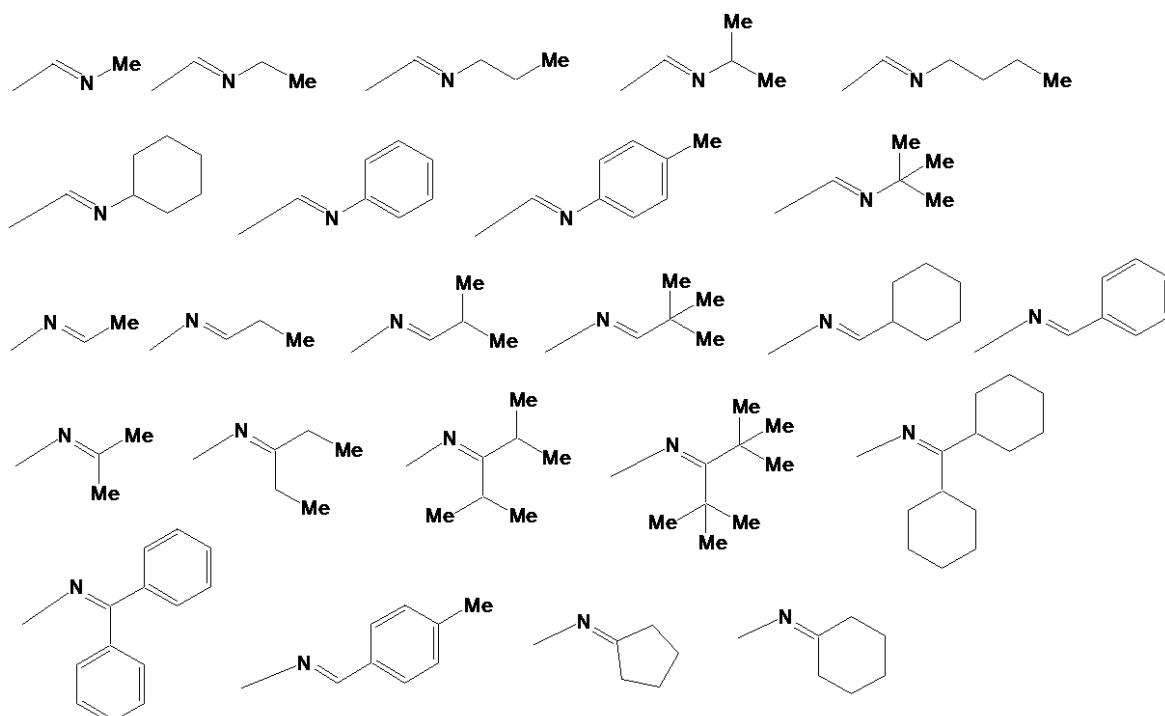
置換アミノ基の例としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ビス(4-メチルフェニル)アミノ基、ビス(4-tert-ブチルフェニル)アミノ基、ビス(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)アミノ基等のジアリールアミノ基が挙げられる。

【0041】

「アシル基」は、炭素数が通常2～20程度であり、好ましくは炭素数2～18であり、その例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

【0042】

「イミン残基」は、イミン化合物（分子内に、-N=C-を持つ有機化合物のこと）をいう。その例として、アルジミン、ケチミン及びこれらのN上の水素原子が、アルキル基等で置換された化合物があげられる）から水素原子1個を除いた残基があげられ、通常炭素数2～20程度であり、好ましくは炭素数2～18である。イミン残基の例としては、以下の構造式で示される基などが挙げられる。



【0043】

「置換アミド基」は、炭素数が通常2～20程度であり、好ましくは炭素数2～18であり、置換アミド基の例としては、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基などがあげられる。

【0044】

「酸イミド基」としては、酸イミドからその窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる残基が挙げられ、炭素数が4～20程度であり、酸イミド基の例としては、以下に示

10

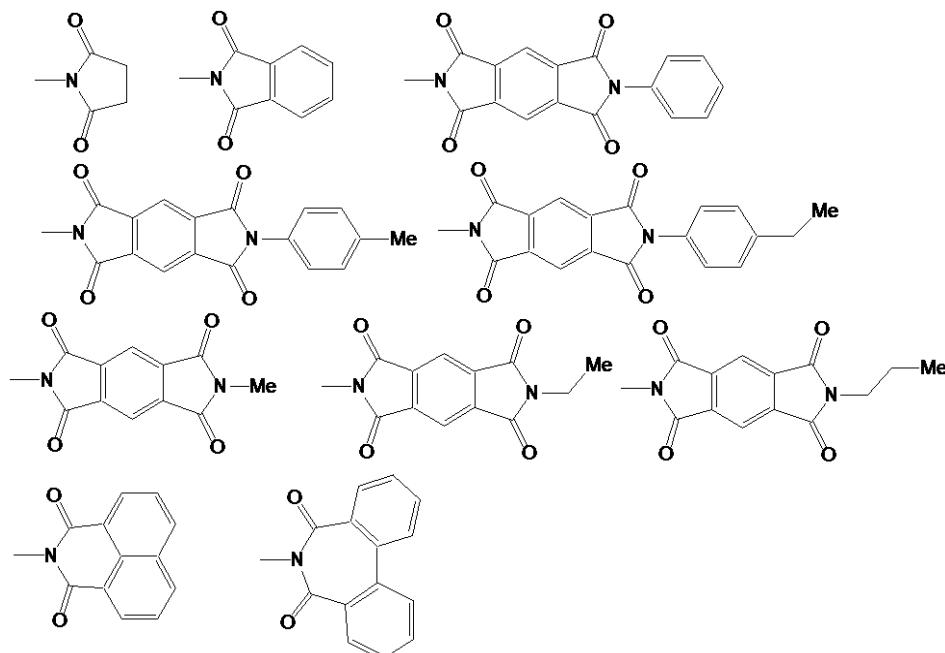
20

30

40

50

す基などがあげられる。



【0045】

「置換カルボキシル基」は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基をいい、炭素数が通常2～60程度であり、好ましくは炭素数2～48である。

【0046】

「置換カルボキシル基」の例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシロキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシロキシカルボニル基、3,7-ジメチルオクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペントフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基、などが挙げられる。

【0047】

「アルケニル基」は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよい。直鎖のアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常2～30であり、好ましくは3～20である。分岐および環状のアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常3～30であり、好ましくは4～20である。

アルケニル基は、置換基を有していてもよく、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、7-オクテニル基、および、これらの基が置換基を有する基が挙げられる。

【0048】

「アルキニル基」は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよい。アルキニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子を含まないで、通常2～20であり、好ましくは3～20である。分岐および環状のアルキニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子を含まないで、通常4～30であり、好ましくは4～20である。

アルキニル基は、置換基を有していてもよく、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、3-ペンチ

10

20

30

40

50

ニル基、4-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基、および、これらの基が置換基を有する基が挙げられる。

【0049】

<インク組成物>

本発明のインク組成物は、P型半導体材料と、N型半導体材料と、重量の合計が全溶媒を100重量%として70重量%以上である2種の溶媒とを含むインク組成物であって、前記2種の溶媒のうち、沸点が低い方を第一溶媒とし、沸点が高い方を第二溶媒としたとき、第一溶媒の水素結合ハンセン溶解度パラメータH1($\text{MPa}^{0.5}$)と第二溶媒の水素結合ハンセン溶解度パラメータH2($\text{MPa}^{0.5}$)が、0.5(H2-H1)~5.0の関係にある、インク組成物である。

10

即ち、本発明のインク組成物は、P型半導体材料と、N型半導体材料と、第一溶媒及び第二溶媒を含む2種以上の溶媒とを含むインク組成物であって、

第一溶媒及び第二溶媒の重量の合計が該インク組成物が含む全溶媒を100重量%として70重量%以上であり；

第一溶媒の沸点が第二溶媒の沸点より低く；かつ

第一溶媒の水素結合ハンセン溶解度パラメータH1($\text{MPa}^{0.5}$)と第二溶媒の水素結合ハンセン溶解度パラメータH2($\text{MPa}^{0.5}$)が、0.5(H2-H1)~5.0の関係にあるインク組成物である。

尚、第一溶媒及び第二溶媒の重量の合計の上限は全溶媒を100重量%として100重量%である。

20

また、本発明のインク組成物における第一溶媒の沸点は120以上400以下である。

【0050】

本発明のインク組成物には、第一の溶媒及び第二の溶媒以外に、さらに他の溶媒が1種以上含まれていてもよい。第一の溶媒の重量は、インク組成物に含まれる全溶媒中、最大であることが好ましい。すなわち、第一の溶媒の重量は、全溶媒100重量%中、35重量%以上であることが好ましく、50重量%以上であることがより好ましい。また、第一の溶媒の重量が全溶媒中最大のとき、第二溶媒の重量は、第一溶媒の重量と同量又は全溶媒中二番目に大きいことが好ましい。なお、第一溶媒と第二溶媒の重量が同じである場合は、たとえば全溶媒100重量%中、第一の溶媒と第二溶媒がともに35重量%である場合や、ともに50重量%である場合が挙げられる。

30

【0051】

[ハンセン溶解度パラメータ]

本発明で用いる水素結合ハンセン溶解度パラメータおよび極性ハンセン溶解度パラメータは、「*Hansen solubility parameters in practice 4th edition*」の値を使用する。

【0052】

本発明のインク組成物は、通常第一溶媒の水素結合ハンセン溶解度パラメータH1($\text{MPa}^{0.5}$)と第二溶媒の水素結合ハンセン溶解度パラメータH2($\text{MPa}^{0.5}$)の差が、0.5(H2-H1)~5.0の範囲にあり、高い短絡電流密度を得る観点から、1.0(H2-H1)~5.0であることが好ましく、1.7(H2-H1)~5.0であることがより好ましく、2.1(H2-H1)~5.0であることがさらに好ましく、2.4(H2-H1)~5.0であることがさらにより好ましく、2.4(H2-H1)~4.6であることがさらにより好ましい。

40

【0053】

さらに高い短絡電流密度を得る観点から、第一溶媒の極性ハンセン溶解度パラメータP1($\text{MPa}^{0.5}$)と第二溶媒の極性ハンセン溶解度パラメータP2($\text{MPa}^{0.5}$)の差が、1.0(P2-P1)~9.0の範囲にあることが好ましく、2.0(P2-P1)~9.0であることがより好ましく、3.5(P2-P1)~9.0であることがさらに好ましく、3.5(P2-P1)~7.5であることがさらに好ましい。

【0054】

[沸点]

本発明のインク組成物が含む、第一溶媒の沸点は第二溶媒の沸点よりも低い。高い電流

50

密度を得る観点から第一溶媒と第二溶媒の沸点差が、5 以上200 以下であることが好ましく、10 以上180 以下であることがより好ましい。

【 0 0 5 5 】

第一溶媒の沸点は、140 ℃以上であることが好ましく、150 ℃以上であることがより好ましい。また、第一溶媒の沸点は、350 ℃以下であることが好ましく、300 ℃以下であることがより好ましい。

【 0 0 5 6 】

[第一溶媒]

本発明のインク組成物が含む第一溶媒は、インク組成物中のP型半導体材料に対して溶解性を有する溶媒であることが好ましく、P型半導体材料及びN型半導体材料の両方に対して溶解性を有する溶媒であることがより好ましい。第一溶媒の例、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1-クロロナフタレン等の塩素溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、4-メチルアニソール、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル等のエーテル溶媒；トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、メシチレン、ブソイドクメン、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、エチルベンゼン、n-ヘキシリベンゼン、シクロヘキシリベンゼン、1-メチルナフタレン等の芳香族炭化水素溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、n-デカン、ビシクロヘキシリ等の脂肪族炭化水素溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンノン、アセトフェノン、プロピオフェノン等のケトン溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸フェニル、エチルセルソルブアセテート、安息香酸メチル、安息香酸ブチル、安息香酸ベンジル等のエステル溶媒；エチレングリコール、グリセリン、1,2-ヘキサンジオール等の多価アルコール溶媒；イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド溶媒が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

第一溶媒は、P型半導体材料の溶解性の観点から塩素溶媒または芳香族炭化水素溶媒であることが好ましく、芳香族炭化水素溶媒であることがさらに好ましい。

【 0 0 5 8 】

第一溶媒は、P型半導体材料の溶解性の観点から芳香族炭化水素溶媒の中では、アルキル基を置換基として有している化合物であることが好ましくメチル基を置換基として有している化合物であることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

第一溶媒は、良好な薄膜を得る観点から芳香族炭化水素溶媒の中では、アルキル基で置換されたベンゼンであることが好ましく、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシリレン、メシチレン、ブソイドクメン、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、エチルベンゼン、n-ヘキシリベンゼンまたはシクロヘキシリベンゼンであることがより好ましく、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシリレン、メシチレン、ブソイドクメンまたは1,2,3,5-テトラメチルベンゼンであることがさらに好ましく、メシチレン、ブソイドクメンまたは1,2,3,5-テトラメチルベンゼンであることがさらにより好ましい。

[0 0 6 0]

「第二溶媒」

本発明のインク組成物が含む第二溶媒は、インク組成物中のN型半導体材料に対して溶解性を有する溶媒であることが好ましい。第二溶媒としては、例えば、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1-クロロナフタレン等の塩素溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、4-メチルアニソール、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル等のエーテル溶媒；トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、メシチレン、ブソイドクメン、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、エチルベンゼン、n-ヘキシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、1-メチルナフタレン等の芳香族炭化水素溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキ

サン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、n-デカ
ン、ビシクロヘキシル等の脂肪族炭化水素溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロ
ヘキサノン、アセトフェノン、プロピオフェノン等のケトン溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチ
ル、酢酸フェニル、エチルセルソルブアセテート、安息香酸メチル、安息香酸ブチル、安
息香酸ベンジル等のエステル溶媒；エチレングリコール、グリセリン、1,2-ヘキサンジオ
ール等の多価アルコール溶媒；イソプロピルアルコール、シクロヘキサンノール等のアルコ
ール溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N,N-
ジメチルホルムアミド等のアミド溶媒が挙げられる。

【0061】

第二溶媒は、良好な薄膜を得る観点から芳香族炭化水素環を有していることが好ましく
、塩素溶媒としては、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン
、1-クロロナフタレン等；エーテル溶媒としてはアニソール、4-メチルアニソール、ジフ
ェニルエーテル、ジベンジルエーテル等；芳香族炭化水素溶媒としてはトルエン、o-キシ
レン、m-キシレン、p-キシレン、メシチレン、ブソイドクメン、1,2,3,5-テトラメチルベ
ンゼン、エチルベンゼン、n-ヘキシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、1-メチルナフ
タレン等；ケトン溶媒としてはアセトフェノン、プロピオフェノン等；エステル溶媒とし
ては酢酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸ブチル、安息香酸ベンジル等が好ましく、
塩素溶媒としては、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン；
エーテル溶媒としては4-メチルアニソール、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル；
芳香族炭化水素溶媒としては1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、エチルベンゼン、n-ヘキシ
ルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン；ケトン溶媒としてはアセトフェノン、プロピオフ
エノン；エステル溶媒としては安息香酸メチル、安息香酸ブチル、安息香酸ベンジルがさ
らに好ましい。

【0062】

第二溶媒は、N型半導体材料の溶解性の観点からエーテル溶媒、芳香族炭化水素溶媒、
ケトン溶媒またはエステル溶媒であることが好ましく、エーテル溶媒、ケトン溶媒または
エステル溶媒であることがさらに好ましく、ケトン溶媒またはエステル溶媒であることが
さらにより好ましい。

【0063】

[第一溶媒および第二溶媒以外の溶媒]

本発明のインク組成物は、第一溶媒および第二溶媒以外に他の溶媒を含んでいてもよい
。他の溶媒が含まれる場合、他の溶媒としては、第一溶媒より沸点が高い溶媒が好ましく
、第一溶媒と他の溶媒とのハンセン溶解度パラメータの差が、上記に記載した第一溶媒と
第二溶媒のハンセン溶解度パラメータの差の好ましい範囲に入る溶媒であることが好まし
い。即ち、第一溶媒の水素結合ハンセン溶解度パラメータH1(MPa^{0.5})と他の溶媒の水素結
合ハンセン溶解度パラメータH3 (MPa^{0.5})が1.0 (H3-H1) 5.0であることが好ましく、1
.7 (H3-H1) 5.0であることがより好ましく、2.1 (H3-H1) 5.0であることがさらに好
ましく、2.4 (H3-H1) 5.0であることがさらにより好ましく、2.4 (H3-H1) 4.6であ
ることがさらにより好ましい。他の溶媒は、例えば、第二溶媒の例から選ばれる。

【0064】

他の溶媒としては、第二溶媒より沸点が高い溶媒が好ましい。

【0065】

[第一溶媒と第二溶媒の組み合わせ]

本発明のインク組成物に含まれる第一溶媒と第二溶媒の重量の合計は、全溶媒を100
重量%として70重量%以上であり、P型半導体材料および/またはN型半導体材料の溶解
性の観点から、80重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより
好ましい。本発明のインク組成物の第一溶媒と第二溶媒の比率は、P型半導体材料とN型半
導体材料の溶解性の観点から、重量比（第一溶媒の重量：第二溶媒の重量）で50：50
～99.9：0.1の範囲であることが好ましく、50：50～99：1であることがよ
り好ましく、70：30～99：1であることがさらに好ましく、90：10～99：1

10

20

30

40

50

であることがさらにより好ましい。

【0066】

第一溶媒と第二溶媒の組み合わせ（第一溶媒/第二溶媒）の例としては、トルエン/ジフェニルエーテル、トルエン/ジベンジルエーテル、トルエン/1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、トルエン/アセトフェノン、トルエン/プロピオフェノン、トルエン/安息香酸メチル、トルエン/安息香酸ブチル、トルエン/安息香酸ベンジル、o-キシレン/ジフェニルエーテル、o-キシレン/ジベンジルエーテル、o-キシレン/1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、o-キシレン/アセトフェノン、o-キシレン/プロピオフェノン、o-キシレン/安息香酸メチル、o-キシレン/安息香酸ブチル、o-キシレン/安息香酸ベンジル、m-キシレン/ジフェニルエーテル、m-キシレン/ジベンジルエーテル、m-キシレン/1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、m-キシレン/アセトフェノン、m-キシレン/プロピオフェノン、m-キシレン/安息香酸メチル、m-キシレン/安息香酸ブチル、m-キシレン/安息香酸ベンジル、p-キシレン/ジフェニルエーテル、p-キシレン/ジベンジルエーテル、p-キシレン/1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、p-キシレン/アセトフェノン、p-キシレン/プロピオフェノン、p-キシレン/安息香酸メチル、p-キシレン/安息香酸ブチル、p-キシレン/安息香酸ベンジル、メシチレン/ジフェニルエーテル、メシチレン/ジベンジルエーテル、メシチレン/1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、メシチレン/アセトフェノン、メシチレン/プロピオフェノン、メシチレン/安息香酸メチル、メシチレン/安息香酸ブチル、メシチレン/安息香酸ベンジル、プソイドクメン/ジフェニルエーテル、プソイドクメン/ジベンジルエーテル、プソイドクメン/1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、プソイドクメン/アセトフェノン、プソイドクメン/プロピオフェノン、プソイドクメン/安息香酸メチル、プソイドクメン/安息香酸ブチル、プソイドクメン/安息香酸ベンジル、が挙げられる。
10

【0067】

第一溶媒と第二溶媒の組み合わせとしては、インク組成物の安定性の観点から、o-キシレン/ジフェニルエーテル、o-キシレン/ジベンジルエーテル、o-キシレン/1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、o-キシレン/アセトフェノン、o-キシレン/プロピオフェノン、o-キシレン/安息香酸メチル、o-キシレン/安息香酸ブチル、o-キシレン/安息香酸ベンジル、m-キシレン/ジフェニルエーテル、m-キシレン/ジベンジルエーテル、m-キシレン/1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、m-キシレン/アセトフェノン、m-キシレン/プロピオフェノン、m-キシレン/安息香酸メチル、m-キシレン/安息香酸ブチル、m-キシレン/安息香酸ベンジル、p-キシレン/ジフェニルエーテル、p-キシレン/ジベンジルエーテル、p-キシレン/1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、p-キシレン/アセトフェノン、p-キシレン/プロピオフェノン、p-キシレン/安息香酸メチル、p-キシレン/安息香酸ブチル、p-キシレン/安息香酸ベンジル、メシチレン/ジフェニルエーテル、メシチレン/ジベンジルエーテル、メシチレン/1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、メシチレン/アセトフェノン、メシチレン/プロピオフェノン、メシチレン/安息香酸メチル、メシチレン/安息香酸ブチル、メシチレン/安息香酸ベンジル、p-キシレン/ジフェニルエーテル、p-キシレン/ジベンジルエーテル、p-キシレン/1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、p-キシレン/アセトフェノン、p-キシレン/プロピオフェノン、p-キシレン/安息香酸メチル、p-キシレン/安息香酸ブチル、p-キシレン/安息香酸ベンジル、メシチレン/ジフェニルエーテル、メシチレン/ジベンジルエーテル、メシチレン/1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、メシチレン/アセトフェノン、メシチレン/プロピオフェノン、メシチレン/安息香酸メチル、メシチレン/安息香酸ブチル、メシチレン/安息香酸ベンジル、プソイドクメン/ジフェニルエーテル、プソイドクメン/1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、プソイドクメン/アセトフェノン、プソイドクメン/プロピオフェノン、プソイドクメン/安息香酸メチル、プソイドクメン/安息香酸ブチル、プソイドクメン/安息香酸ベンジルであることが好ましく、メシチレン/ジフェニルエーテル、メシチレン/ジベンジルエーテル、メシチレン/1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、メシチレン/アセトフェノン、メシチレン/プロピオフェノン、メシチレン/安息香酸メチル、メシチレン/安息香酸ブチル、メシチレン/安息香酸ベンジル、プソイドクメン/ジフェニルエーテル、プソイドクメン/1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、プソイドクメン/アセトフェノン、プソイドクメン/プロピオフェノン、プソイドクメン/安息香酸メチル、プソイドクメン/安息香酸ブチル、プソイドクメン/安息香酸ベンジルであることがより好ましい。
30
40

【0068】

本発明に使用されるP型半導体材料は、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。

【0069】

低分子化合物のP型半導体材料の例としては、フタロシアニン、金属フタロシアニン、ポルフィリン、金属ポルフィリン、オリゴチオフェン、テトラセン、ペンタセン、ルブレン等が挙げられる。

【0070】

高分子化合物のP型半導体材料の例としては、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ベンゾジチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体等が挙げられる。
10

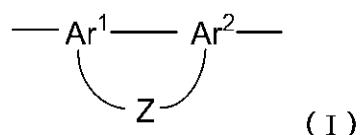
【0071】

P型半導体材料は、インク組成物の安定性の観点から高分子化合物であることが好ましい。

【0072】

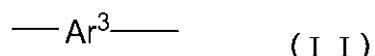
本発明のインク組成物を用いて、光電変換素子を作製した際の光電変換効率の観点から、前記高分子化合物が下記式(I)および/または下記式(II)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物であることが好ましい。
20

【0073】



[式(I)中、Ar¹及びAr²は3価の芳香族複素環基を表し、Zは(Z-1)～(Z-7)で示される2価の基を表す。]

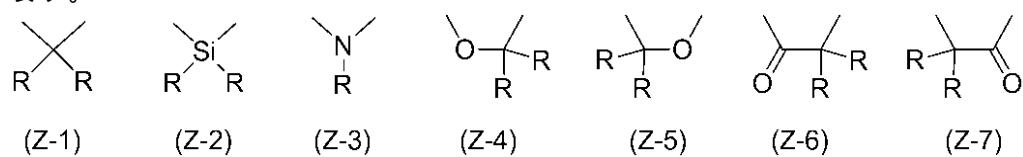
【0074】



[式(II)中、Ar³は2価の芳香族複素環基を表す。]

【0075】

式(I)中、Zは下記式(Z-1)～式(Z-7)のうちのいずれか1つで表される基を表す。



【0076】

式(Z-1)～式(Z-7)中、Rは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、1価の複素環基、置換アミノ基、アシル基、イミン残基、置換アミド基、酸イミド基、置換カルボキシル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基またはニトロ基を表す。式(Z-1)～式(Z-7)のそれぞれにおいて、Rが2つある場合、それらは同一でも相異なってもよい。

【0077】

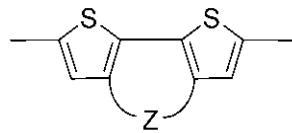
式(I)中、Ar¹及びAr²で表される3価の芳香族複素環基とは、置換されていてもよい芳香族性を有する複素環式化合物から、芳香環上の水素原子3個を除いた残りの原子団をいう。3価の芳香族複素環基が有する炭素数は、通常2～60であり、好ましくは4～60であり、より好ましくは4～20である。
40
50

【0078】

芳香族性を有する複素環式化合物が有していてもよい置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、1価の複素環基、置換アミノ基、アルケニル基、アルキニル基またはシアノ基があげられる。

【0079】

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



(I-1)

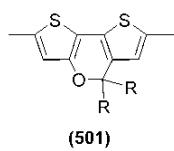
10

[式(I-1)中、Zは前述と同様の意味を表す。]

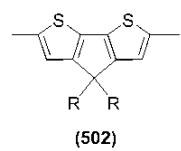
【0080】

式(I-1)で表される構成単位の例としては、式(501)～式(505)で表される構成単位が挙げられる。

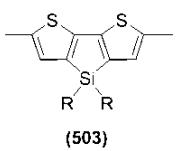
【0081】



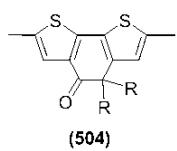
(501)



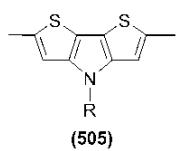
(502)



(503)



(504)



(505)

20

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

【0082】

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

【0083】

式(I-I)中、Ar³で表される2価の芳香族複素環基とは、置換されていてもよい芳香族性を有する複素環式化合物から、芳香環上の水素原子2個を除いた残りの原子団をいう。2価の芳香族複素環基が有する炭素数は、通常2～60であり、好ましくは4～60であり、より好ましくは4～20である。

【0084】

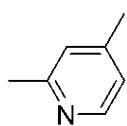
芳香族性を有する複素環式化合物が有していてもよい置換基の例、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、1価の複素環基、置換アミノ基、アシル基、イミン残基、置換アミド基、酸イミド基、置換カルボキシル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基またはニトロ基があげられる。

【0085】

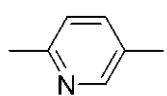
Ar³で表される2価の芳香族複素環基の例としては、下記式(101)～式(185)が挙げられる。

30

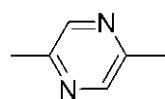
40



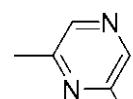
(101)



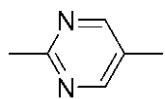
(102)



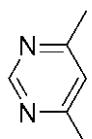
(103)



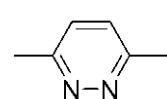
(104)



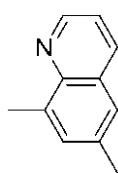
(105)



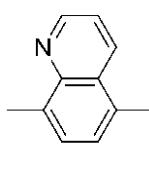
(106)



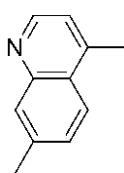
(107)



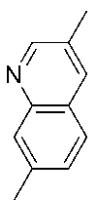
(108)



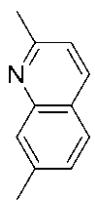
(109)



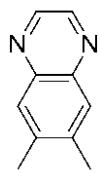
(110)



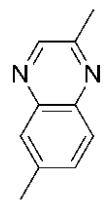
(111)



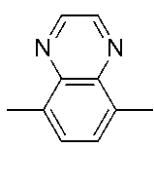
(112)



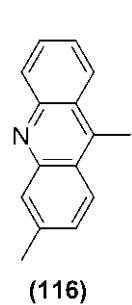
(113)



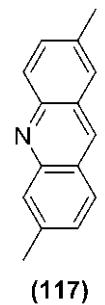
(114)



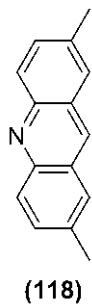
(115)



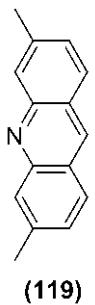
(116)



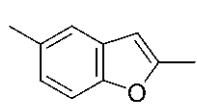
(117)



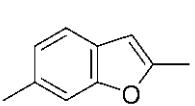
(118)



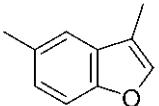
(119)



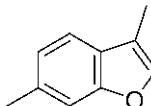
(120)



(121)



(122)



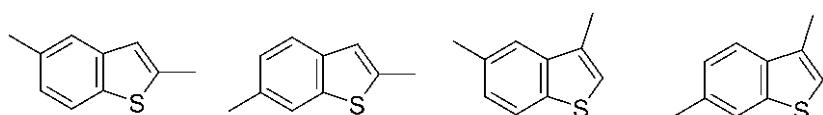
(123)

10

20

30

40

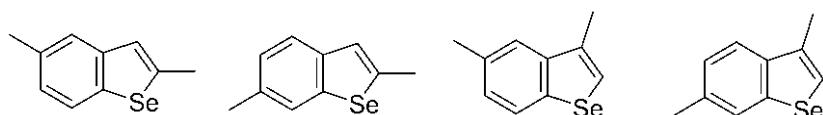


(124)

(125)

(126)

(127)



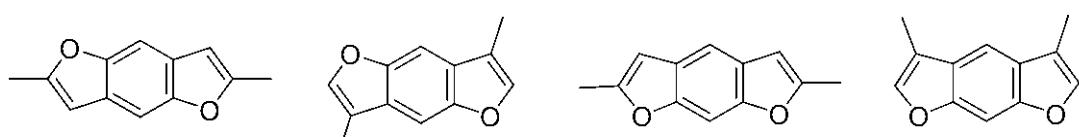
(128)

(129)

(130)

(131)

10

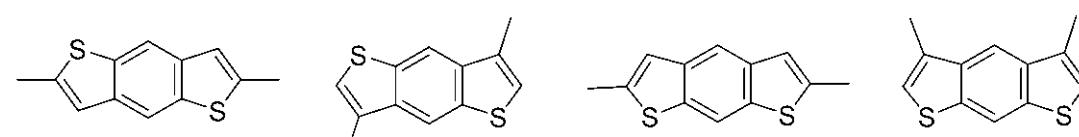


(132)

(133)

(134)

(135)



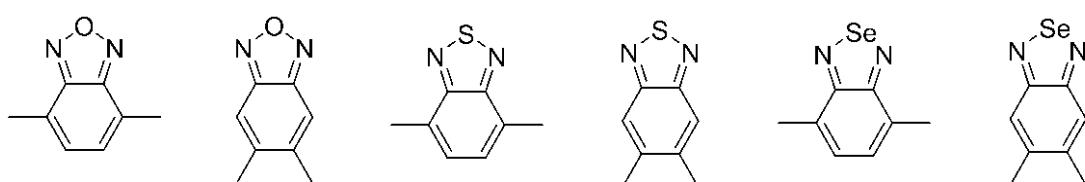
(136)

(137)

(138)

(139)

20



(140)

(141)

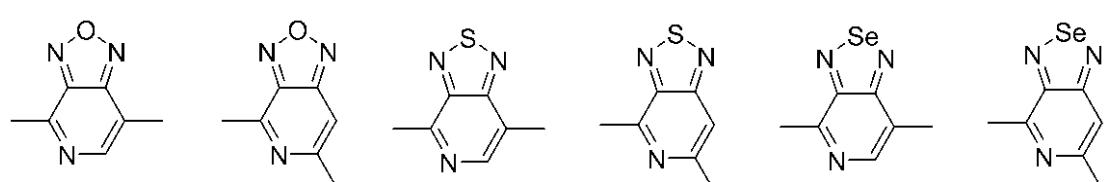
(142)

(143)

(144)

(145)

30



(146)

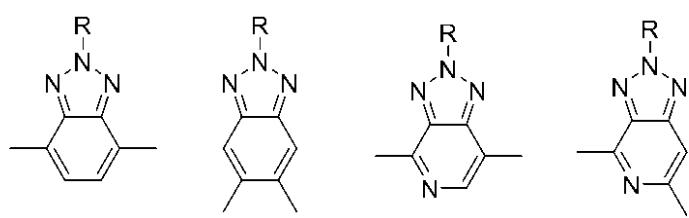
(147)

(148)

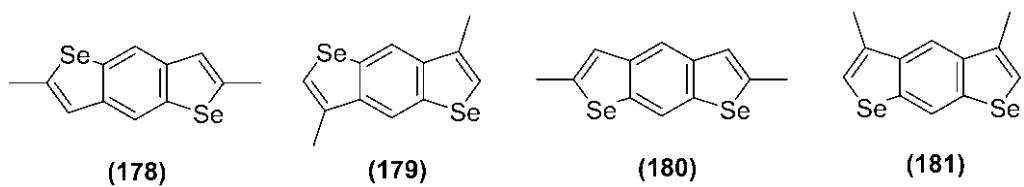
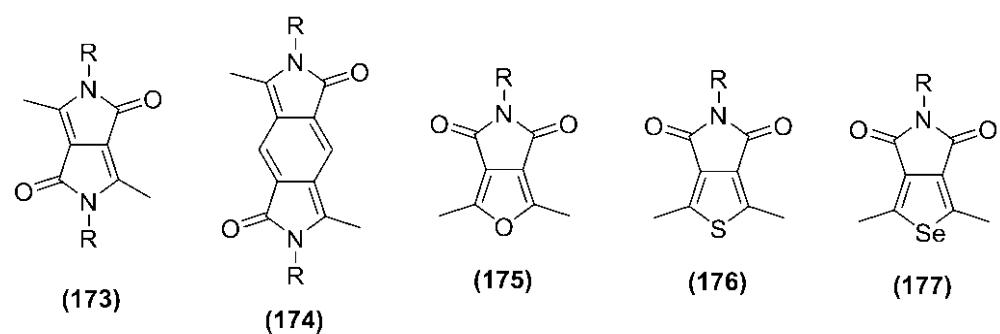
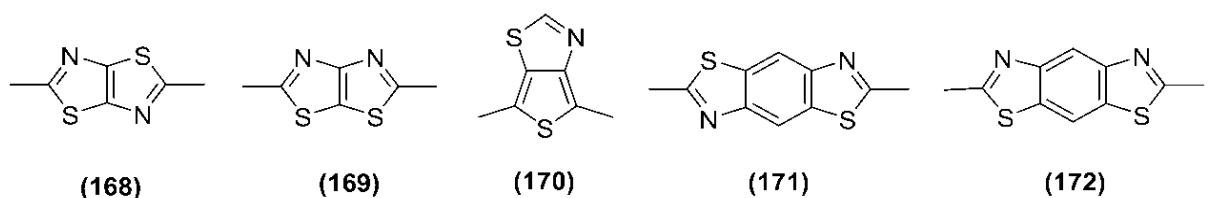
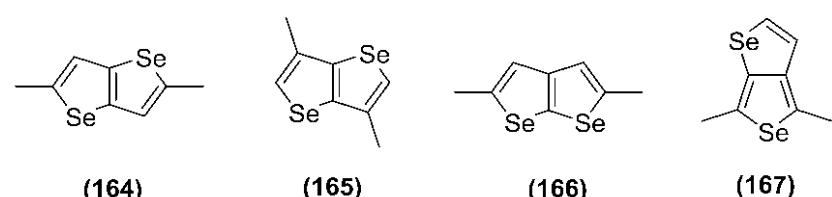
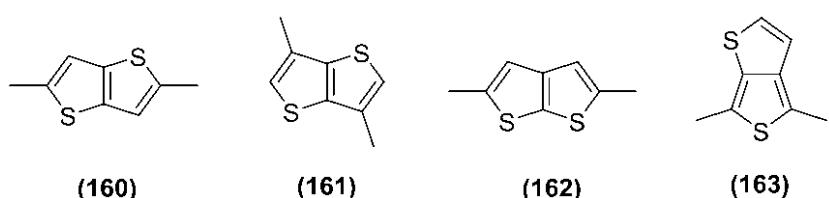
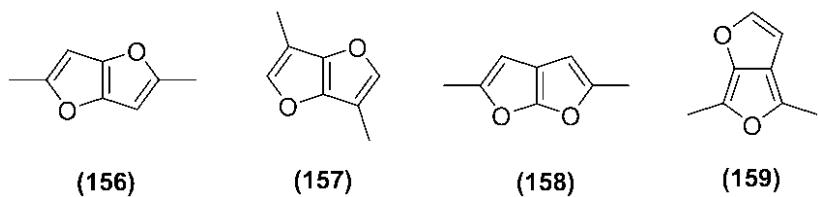
(149)

(150)

(151)



(152) (153) (154) (155)



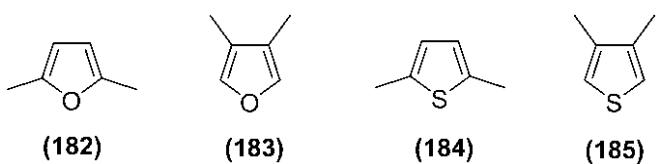
10

20

30

40

50



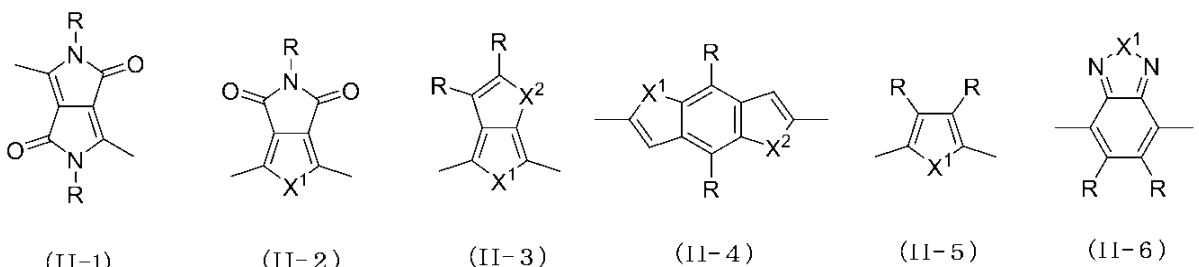
(式中、Rは前述と同じ意味を表す。Rが複数ある場合、それらは同一でも異なっていてもよい。)

【0086】

式(101)～式(181)で表される基の中でも、本発明のインク組成物が含有する高分子化合物の合成の容易さの観点からは、式(102)、式(103)、式(105)、式(109)、式(111)、式(113)、式(115)、式(120)、式(121)、式(124)、式(125)、式(128)、式(129)、式(132)、式(136)、式(140)、式(142)、式(146)、式(148)、式(152)、式(154)、式(156)、式(159)、式(160)、式(163)、式(173)、式(175)、式(176)、式(177)、式(182)、式(183)、式(184)、および式(185)で表される基が好ましく、式(120)、式(121)、式(124)、式(125)、式(132)、式(136)、式(140)、式(142)、式(146)、式(148)、式(156)、式(159)、式(160)、式(163)、式(173)、式(175)、式(176)、式(182)および式(184)で表される基がより好ましく、式(136)、式(140)、式(142)、式(146)、式(148)、式(160)、式(163)、式(173)、式(176)、式(182)および式(184)で表される基がさらに好ましい。

【0087】

前記式(II)で表される構成単位としては、下記式(II-1)～(II-6)で表される構成単位であることが好ましい。



(式中、X¹及びX²は、それぞれ独立に、酸素原子または硫黄原子を表し、Rは前述と同じ意味を表す。Rが複数ある場合、それらは同一でも異なっていてもよい。)

【0088】

原料化合物の入手性の観点から、前記式(II-2)～(II-6)中、X¹及びX²は、いずれも硫黄原子であることが好ましい。

【0089】

前記P型半導体材料は、2種以上の式(I)の構成単位を有していてもよく、2種以上の式(II)の構成単位を有していてもよい。

【0090】

インク溶媒に対する溶解性の観点から、前記高分子化合物は下記式(III)で示される繰り返し単位を含んでいてもよい。

【0091】

—Ar⁴— (III)

10

20

20

30

40

50

[式(III)中、Ar⁴はアリーレン基を表す。]

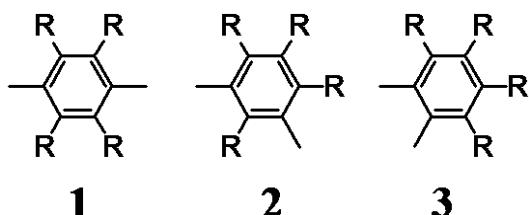
【0092】

アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた原子団であり、縮合環を持つもの、独立したベンゼン環又は縮合環2個以上が直接又はビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。アリーレン基は置換基を有していてもよい。置換基の前記の例示と同様の置換基である。

アリーレン基における置換基を除いた部分の炭素数は通常6～60程度であり、好ましくは6～20である。アリーレン基の置換基を含めた全炭素数は、通常6～100程度である。

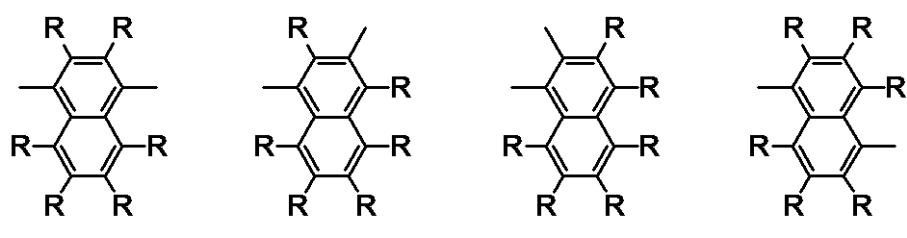
アリーレン基の例としては、フェニレン基(例えば、下式1～3)、ナフタレンジイル基(下式4～13)、アントラセン-ジイル基(下式14～19)、ビフェニル-ジイル基(下式20～25)、ターフェニル-ジイル基(下式26～28)、縮合環化合物基(下式29～35)、フルオレン-ジイル基(下式36～38)、ベンゾフルオレン-ジイル(下式39～46)などがあげられる。

【0093】

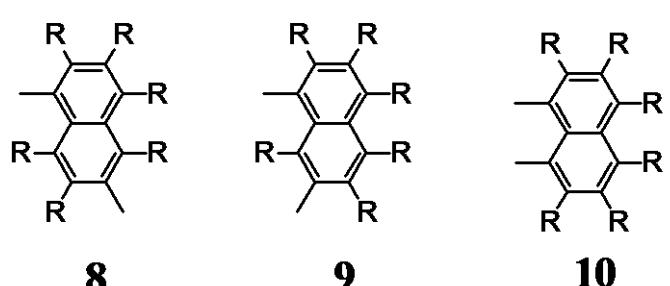


10

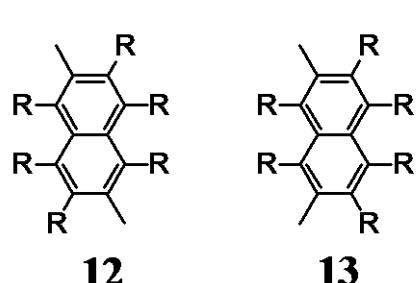
【0094】



20

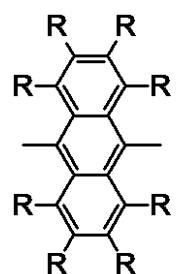
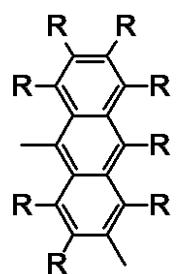
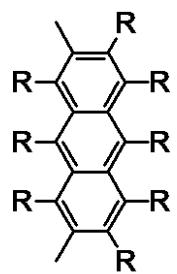
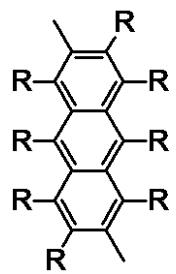
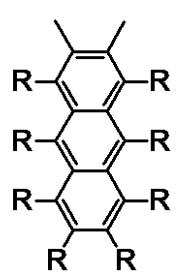
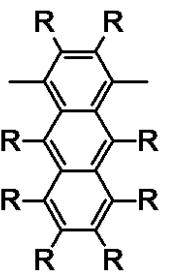


30



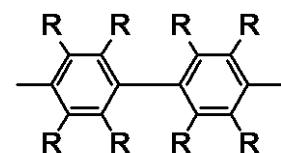
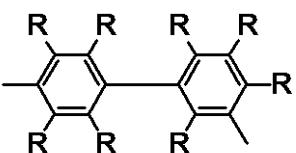
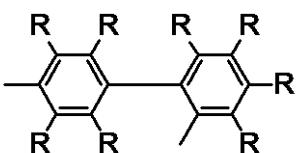
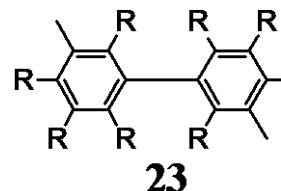
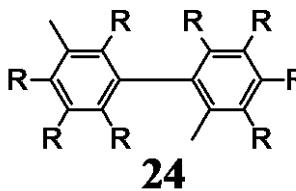
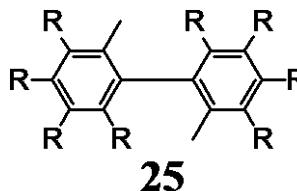
40

【0095】

**14****15****16****17****18****19**

【 0 0 9 6 】

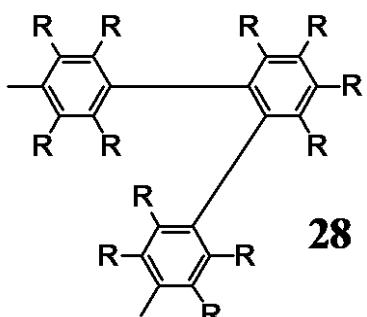
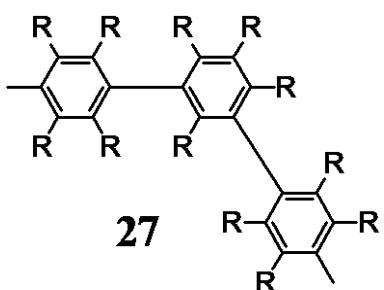
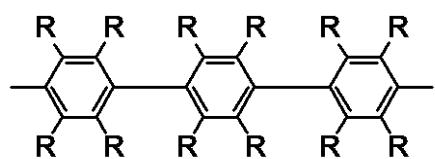
10

**20****21****22****23****24****25**

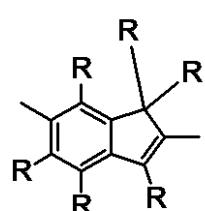
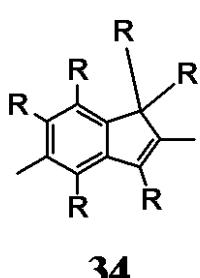
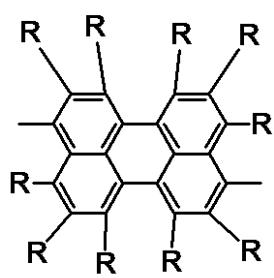
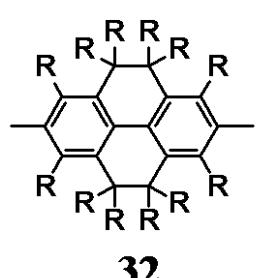
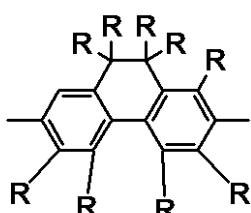
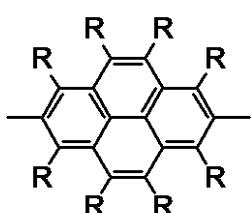
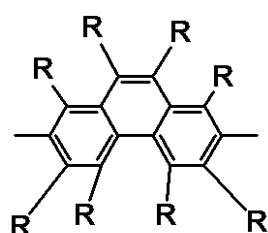
【 0 0 9 7 】

20

30



【0098】



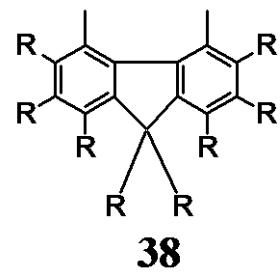
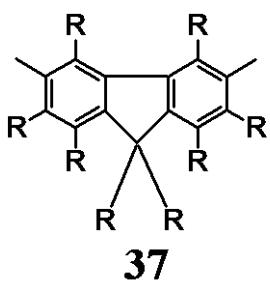
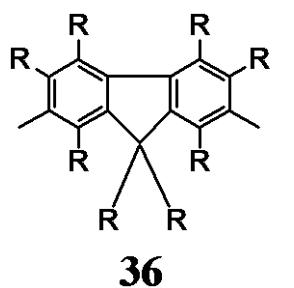
【0099】

10

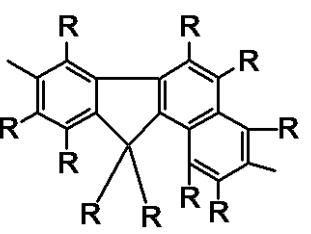
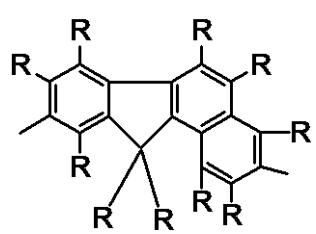
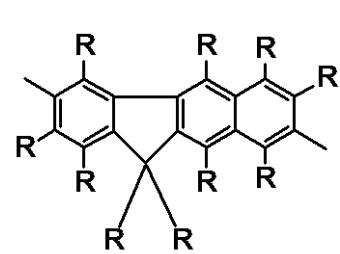
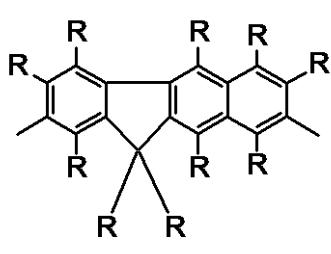
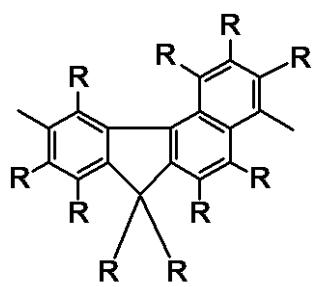
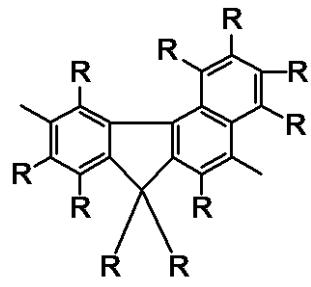
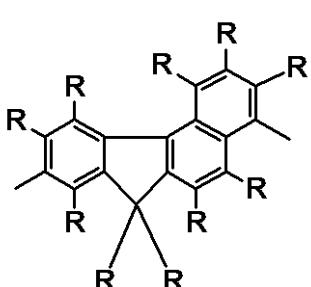
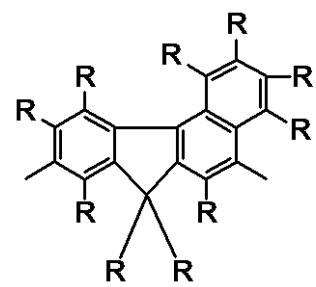
20

30

40



【0100】



本発明のインク組成物が含有する高分子化合物が、式(I)の構成単位および/または式(II)の構成単位を含む場合、式(I)の構成単位および式(II)の構成単位の合計量は、高分子化合物が含む全ての構成単位の量を100モル%として、通常20~100モル%であり、p型半導体としての電荷輸送性の観点から40~100モル%であることが好ましく、50~100モル%であることがより好ましい。

本発明のインク組成物が含有する高分子化合物が、式(I)の構成単位および式(II)の構成単位を含む場合、式(I)の構成単位の量は、式(I)の構成単位および式(II)の構成単位の合計量を100モル%として、通常20~80モル%であり、高分子化合物の溶媒に対する溶解性の観点から30~80モル%であることが好ましく、40~80モル%であることがより好ましい。

本発明のインク組成物が含有する高分子化合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は

10

20

30

40

50

、通常 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ であり、溶媒への溶解性の観点から、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であることが好ましい。

【0101】

本発明のインク組成物中に、P型半導体材料は1種類含んでいてもよく2種類以上含んでいてもよい。

【0102】

[N型半導体材料]

本発明に使用されるN型半導体材料は、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N型半導体材料（電子受容性化合物）の例としては、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体、C₆₀等のフラーレン類及びその誘導体、バソクプロイン等のフェナントレン誘導体等が挙げられる。
10

【0103】

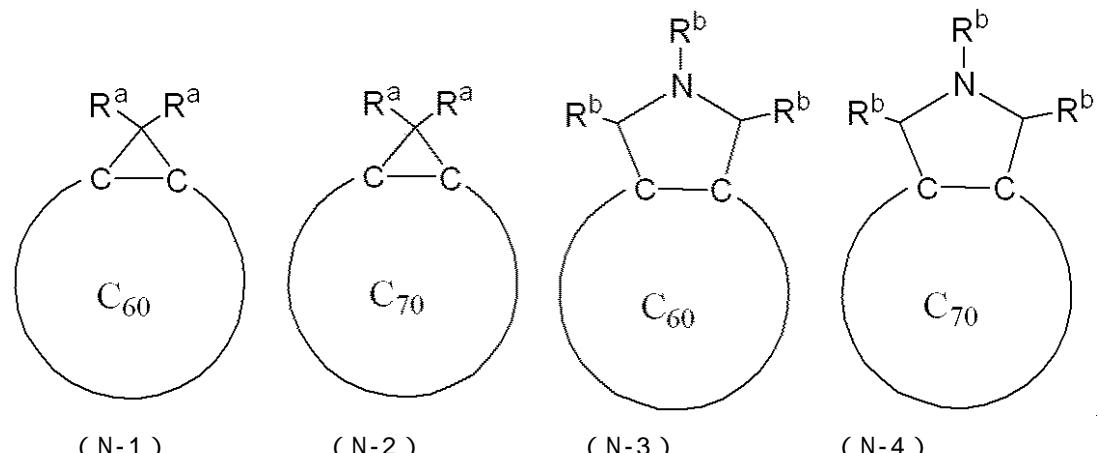
高分子のN型半導体材料（電子受容性化合物）としては、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミンを有するポリシリコサン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体等が挙げられる。なかでも、フラーレン及びその誘導体が好ましい。
20

【0104】

フラーレン及びフラーレン誘導体としてはC₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₄及びその誘導体が挙げられる。フラーレン誘導体とは、フラーレンの少なくとも一部が修飾された化合物を表す。

【0105】

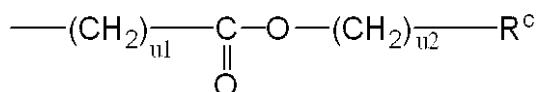
フラーレン誘導体の例としては、式(N-1)で表される化合物、式(N-2)で表される化合物、式(N-3)で表される化合物、式(N-4)で表される化合物が挙げられる。
30



（式(N-1)～(N-4)中、R^aは、置換されていてもよいアルキル基、アリール基、1価の複素環基又はエステル構造を有する基である。複数個あるR^aは、同一であっても相異なってもよい。R^bはアルキル基又はアリール基を表す。複数個あるR^bは、同一であっても相異なってもよい。）
40

【0106】

R^aで表されるエステル構造を有する基は、例えば、式(19)で表される基が挙げられる。
50

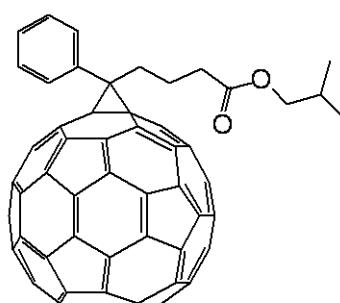
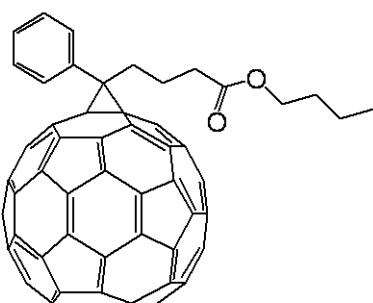
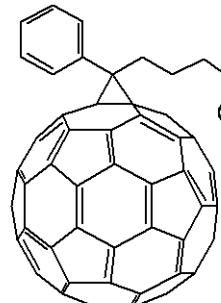


(19)

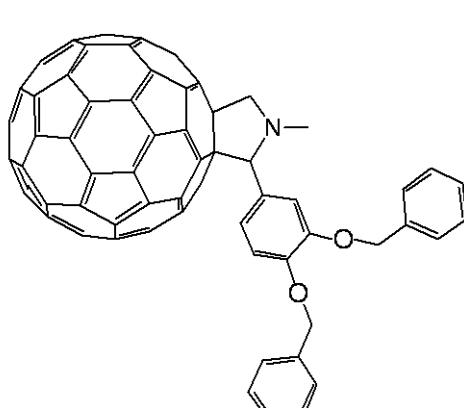
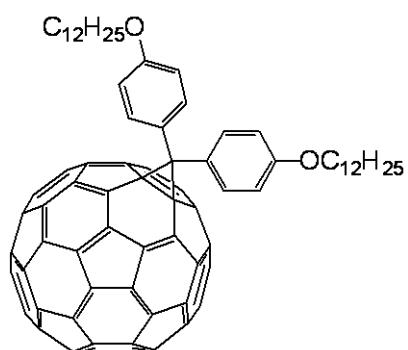
(式中、u1は、1~6の整数を表す、u2は、0~6の整数を表す、R^cは、アルキル基、アリール基又は1価の複素環基を表す。)

【0107】

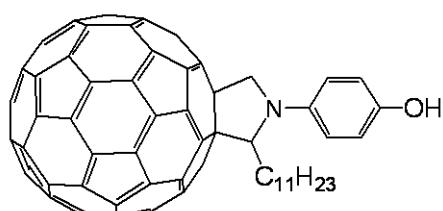
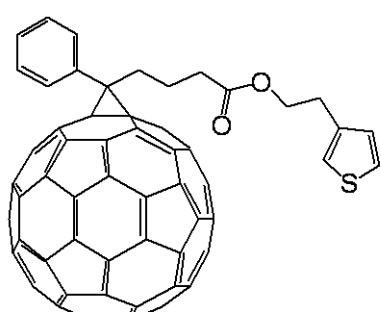
C₆₀ フラーレンの誘導体の例としては、以下の化合物が挙げられる。



10



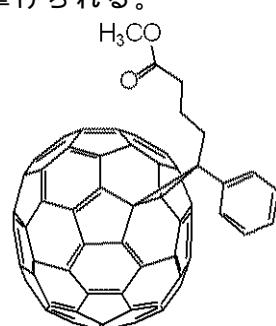
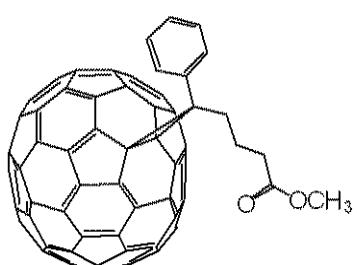
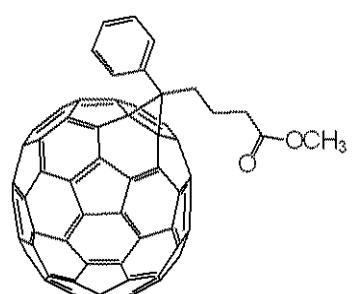
20



30

【0108】

C₇₀ フラーレンの誘導体の例としては、以下の化合物が挙げられる。



40

【0109】

フラーレン誘導体の例としては、[6,6]フェニル-C₆₁酪酸メチルエステル(C₆₀PCBM、[6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester)、[6,6]フェニル-C₇

50

1 酪酸メチルエステル (C 7 0 P C B M、[6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester)、[6 , 6] フェニル - C 8 5 酪酸メチルエステル (C 8 4 P C B M、[6,6]-Phenyl C85 butyric acid methyl ester)、[6 , 6] チエニル - C 6 1 酪酸メチルエステル ([6,6]-Thienyl C61 butyric acid methyl ester) が挙げられる。

【 0 1 1 0 】

本発明のインク組成物中に、N型半導体材料は1種類含んでいてもよく2種類以上含んでいてもよい。

【 0 1 1 1 】

[P型半導体材料とN型半導体材料の組成]

本発明のインク組成物中のP型半導体材料とN型半導体材料の重量比率は、光電変換効率の観点から 9 : 1 ~ 1 : 9 であることが好ましく、2 : 1 ~ 1 : 9 であることがより好ましく、1 : 1 ~ 1 : 9 であることがさらに好ましく、1 : 1 ~ 1 : 5 であることが特に好みしい。 10

【 0 1 1 2 】

[インク組成物中の固体分濃度]

インク組成物中のP型半導体材料およびN型半導体材料を含む固体分濃度の重量比率は、光電変換効率の観点から0.01wt%~20wt%であることが好ましく、0.01wt%~10%であることがより好ましく、0.01wt%~5%であることがさらに好ましく、0.1%~5%であることが特に好みしい。固体分は溶解していても分散していてもよいが、溶解していることが好ましく、完全に溶解していることがより好ましい。 20

【 0 1 1 3 】

< 薄膜 >

本発明のインク組成物を用いて薄膜を成膜することができる。本発明の薄膜の好みしい成膜方法は、本発明のインク組成物を用いて塗布法により塗膜を形成する工程と、前記塗膜から溶媒を除去する乾燥工程とを含む成膜方法である。

【 0 1 1 4 】

塗膜の形成には、スリットコート法、ナイフコート法、スピンドルコート法、キャスティング法、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、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットコート法、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、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、バーコート法、ナイフコート法、ノズルコート法、インクジェットコート法、スピンドルコート法が好みしい。 30

【 0 1 1 5 】

成膜性の観点からは、25におけるインク組成物中の混合溶媒の表面張力が10mN/mより大きいことが好ましく、10mN/mより大きく100mN/mよりも小さいことがより好ましく、15mN/mより大きく60mN/mよりも小さいことがさらに好みしい。

【 0 1 1 6 】

溶媒を除去する方法としては、熱風乾燥法、赤外線加熱乾燥法、フラッシュランプアニール乾燥法、減圧乾燥法等の乾燥方法が挙げられる。 40

【 0 1 1 7 】

< 電子素子 >

本発明の電子素子は、第1の電極と第2の電極とを有し、第1の電極と該第2の電極との間に有機半導体層を有し、該有機半導体層に本発明の薄膜を含有する電子素子である。

【 0 1 1 8 】

本発明の薄膜は、高い電子及び/又はホール輸送性を発揮し得ることから、該薄膜を電子に用いた場合、電極から注入された電子やホール、或いは、光吸収によって発生した電荷を輸送することができる。これらの特性を活かして光電変換素子、有機薄膜トランジス 50

タ等の種々の電子素子に好適に用いることができる。以下、これらの素子について個々に説明する。

【0119】

<光電変換素子>

本発明の光電変換素子は、第1の電極と第2の電極とを有し、前記第1の電極及び前記第2の電極の間に活性層として本発明のインク組成物を用いて作製された薄膜を有する光電変換素子である。第1の電極および第2の電極の少なくとも一方が透明又は半透明であることが好ましい。

【0120】

本発明の光電変換素子の一形態としては、第1の電極と第2の電極とを有し、前記第1の電極及び前記第2の電極の間に2層以上の活性層を有し、活性層のうち少なくとも1層が本発明のインク組成物を用いて作製された薄膜である光電変換素子である。 10

【0121】

本発明の光電変換素子の他の態様は、第1の電極と第2の電極とを有し、前記第1の電極及び前記第2の電極の間に本発明のインク組成物を用いて作製された薄膜を含む第1の活性層と、該第1の活性層に隣接して、フラー・レン誘導体等の電子受容性化合物を含む第2の活性層とを有する光電変換素子である。

【0122】

本発明の光電変換素子は、通常、基板上に形成される。この基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に化学的に変化しないものであればよい。基板の材料としては、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコンが挙げられる。不透明な基板の場合には、反対の電極（即ち、基板から遠い方の電極）が透明又は半透明であることが好ましい。 20

【0123】

透明又は半透明の電極材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が挙げられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性材料、NEESA、金、白金、銀、銅が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。電極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。 30

電極材料として、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の透明導電膜を用いてもよい。

【0124】

一方の電極は透明又は半透明でなくてもよく、該電極の電極材料としては、金属、導電性高分子等を用いることができる。電極材料の具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム等の金属、及びそれらのうち2つ以上の合金、又は、1種以上の前記金属と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タンゲステン及び錫からなる群から選ばれる1種以上の金属との合金、グラファイト、グラファイト層間化合物、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が挙げられる。合金としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金等が挙げられる。 40

【0125】

光電変換効率を向上させるための手段として活性層以外の付加的な中間層を使用してもよい。中間層の材料としては、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、酸化チタン等の酸化物、PEDOT（ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン）などが挙げられる。 50

【0126】

<光電変換素子の製造方法>

光電変換素子の好ましい製造方法は、第1の電極と第2の電極とを有し、該第1の電極と該第2の電極との間に活性層を有する光電変換素子の製造方法であって、該第1の電極上に本発明のインク組成物を塗布法により塗布して活性層を形成する工程、該活性層上に第2の電極を形成する工程を有する素子の製造方法である。

【0127】

<有機トランジスタ>

本発明のインク組成物を用いて作製した薄膜は、有機薄膜トランジスタにも用いることができる。有機薄膜トランジスタとしては、ソース電極及びドレイン電極と、これらの電極間の電流経路となる有機半導体層（活性層）と、この電流経路を通る電流量を制御するゲート電極とを備えた構成を有するものが挙げられ、有機半導体層が上述した薄膜（有機薄膜）によって構成されるものである。このような有機薄膜トランジスタとしては、電界効果型、静電誘導型等が挙げられる。

10

【0128】

電界効果型有機薄膜トランジスタは、ソース電極及びドレイン電極、これらの間の電流経路となる有機半導体層（活性層）、この電流経路を通る電流量を制御するゲート電極、並びに、有機半導体層とゲート電極との間に配置される絶縁層を備えることが好ましい。特に、ソース電極及びドレイン電極が、有機半導体層（活性層）に接して設けられており、さらに有機半導体層に接した絶縁層を挟んでゲート電極が設けられていることが好ましい。電界効果型有機薄膜トランジスタにおいては、有機半導体層が、本発明のインク組成物を用いて作製した薄膜を含む有機薄膜によって構成される。

20

【0129】

静電誘導型有機薄膜トランジスタは、ソース電極及びドレイン電極、これらの間の電流経路となる有機半導体層（活性層）、並びに電流経路を通る電流量を制御するゲート電極を有し、このゲート電極が有機半導体層中に設けられていることが好ましい。特に、ソース電極、ドレイン電極及び有機半導体層中に設けられたゲート電極が、有機半導体層に接して設けられていることが好ましい。ここで、ゲート電極の構造としては、ソース電極からドレイン電極へ流れる電流経路が形成され、且つゲート電極に印加した電圧で電流経路を流れる電流量が制御できる構造であればよく、例えば、くし形電極が挙げられる。静電誘導型有機薄膜トランジスタにおいても、有機半導体層が、本発明の化合物を含む有機薄膜によって構成される。

30

【0130】

<素子の用途>

本発明の光電変換素子は、透明又は半透明の電極から太陽光等の光を照射することにより、電極間に光起電力が発生し、有機薄膜太陽電池として動作させることができる。有機薄膜太陽電池を複数集積することにより有機薄膜太陽電池モジュールとして用いることができる。

【0131】

電極間に電圧を印加した状態、あるいは無印加の状態で、透明又は半透明の電極から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ができる。

40

【0132】

上述の有機薄膜トランジスタは、例えば電気泳動ディスプレイ、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ等の画素の制御や、画面輝度の均一性や画面書き換え速度を制御のために用いられる画素駆動素子等として用いることができる。

【0133】

<太陽電池モジュール>

有機薄膜太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造を

50

とりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型モジュール構造等が知られている。本発明の化合物を用いて製造される有機薄膜太陽電池も使用目的や使用場所及び環境により、適宜これらのモジュール構造を選択できる。

【0134】

代表的なスーパーストレートタイプあるいはサブストレートタイプのモジュールは、片側又は両側が透明で反射防止処理を施された支持基板の間に一定間隔にセルが配置され、隣り合うセル同士が金属リード又はフレキシブル配線等によって接続され、外縁部に集電電極が配置されており、発生した電力を外部に取り出される構造となっている。基板とセルの間には、セルの保護や集電効率向上のため、目的に応じエチレンビニルアセテート(EVA)等様々な種類のプラスチック材料をフィルム又は充填樹脂の形で用いてもよい。

また、外部からの衝撃が少ないところなど表面を硬い素材で覆う必要のない場所において使用する場合には、表面保護層を透明プラスチックフィルムで構成し、又は上記充填樹脂を硬化させることによって保護機能を付与し、片側の支持基板をなくすことが可能である。支持基板の周囲は、内部の密封及びモジュールの剛性を確保するため金属製のフレームでサンドイッチ状に固定し、支持基板とフレームの間は封止材料で密封シールする。また、セルそのものや支持基板、充填材料及び封止材料に可撓性の素材を用いれば、曲面の上に太陽電池を構成することもできる。ポリマーフィルム等のフレキシブル支持体を用いた太陽電池の場合、ロール状の支持体を送り出しながら順次セルを形成し、所望のサイズに切断した後、周縁部をフレキシブルで防湿性のある素材でシールすることにより電池本体を作製できる。また、Solar Energy Materials and Solar Cells, 48,p383-391記載の「SCAF」とよばれるモジュール構造とすることもできる。更に、フレキシブル支持体を用いた太陽電池は曲面ガラス等に接着固定して使用することもできる。

【実施例】

【0135】

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。

【0136】

本実施例では、下表に記載したP型半導体材料およびN型半導体材料を使用した。

10

20

30

	番号	化学構造
P型半導体 材料	P-1	
P型半導体 材料	P-2	
P型半導体 材料	P-3	
P型半導体 材料	P-4	
P型半導体 材料	P-5	
P型半導体 材料	P-6	

	番号	化学構造
N型半導体材料	N-1	<p>C60PCBM</p>
N型半導体材料	N-2	<p>C70PCBM</p>

【 0 1 3 7 】

P-1は、WO 2 0 1 3 0 5 1 6 7 6 に記載の方法を参考に合成した。
 P-2は、特開 2 0 1 0 - 7 4 1 2 7 号公報に記載の方法を参考に合成した。
 P-3は、1 - material社製、商品名：PTB7 (lot. YY6156) を使用した。
 P-4は、1 - material社製、商品名：PCE10 (lot. YY7132) を使用した。
 P-5は、Lumtec社製、商品名：PSBTBT (lot. S9066-140930002) を使用した。
 P-6は、WO 2 0 1 1 0 5 2 7 0 9 に記載の方法を参考に合成した。
 P-7は、特開 2 0 1 4 - 3 1 3 6 2 号公報に記載の方法を参考に合成した。
 N-1は、フロンティアカーボン社製、商品名：E100 (lot. 11A0082-A) を使用した。
 N-2は、アメリカンダイソース社製、商品名：ADS71BFA (lot. 11F034E) を使用した。

【 0 1 3 8 】

本実施例で使用した溶媒の水素結合ハンセンパラメーター (H)、極性ハンセンパラメーター (P)、分散ハンセンパラメーター (D) および沸点 (bp) は、下表のとおりである。

10

20

30

溶媒名	H (MPa ^{0.5})	P (MPa ^{0.5})	D (MPa ^{0.5})	bp (°C)
トルエン	2.0	1.4	18	111
p-キシレン	3.1	1.0	17.8	138
o-キシレン	3.1	1.0	17.8	144
m-キシレン	2.8	2.6	17.8	145
アニソール	6.9	4.4	17.8	154
シクロヘキサン	5.1	8.4	17.8	155
メチレン	0.6	0.6	18.0	165
ブソイドクメン	1.0	1.0	18.0	169
sec-ブチルベンゼン	2.1	1.4	17.1	179
o-ジクロロベンゼン	3.3	6.3	19.2	180
サリチルアルデヒド	12	10.5	19	196
1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン	0.5	0.5	18.6	198
安息香酸メチル	4.7	8.2	18.9	200
アセトフェノン	4.0	9.0	18.8	202
プロピオフェノン	3.8	6.3	18.2	208
テトラリン	2.9	2.0	19.6	208
安息香酸ブチル	5.5	5.6	18.3	250
ジフェニルエーテル	4.0	3.4	19.4	258
1-メトキシナフタレン	5.6	4.6	19.6	262
ジベンジルエーテル	5.2	3.4	19.6	288
安息香酸ベンジル	5.2	5.1	20.0	323

【0139】

<実施例1>

(インク組成物の調製)

第一溶媒としてo-キシレン、第二溶媒としてアセトフェノンを用い、第一溶媒と第二溶媒の重量比を97:3として混合溶媒を作製した。前記混合溶媒にP型半導体材料としてP-1を組成物全体重量に対し0.5重量%、N型半導体としてN-1を組成物全体重量に対し1.0重量%を混合し、85℃で3時間攪拌を行った後、孔径5μmのPTFEフィルターにて濾過を行い、インク組成物(I-1)を得た。

【0140】

<実施例2～15および調製例1～3>

第一溶媒、第二溶媒および第三溶媒を下表で用いた溶媒を使用した以外は、実施例1と同量のP型半導体材料およびN型半導体材料を使用して、インク組成物(I-2)～(I-15)および(C-1)～(C-5)の作製を行った。

10

20

30

40

	インク組成物	第一溶媒	第二溶媒 第三溶媒は△中に記載	溶媒混合比 重量%	dH (MPa ^{0.5})	dP (MPa ^{0.5})	dbp (°C)
実施例 1	I - 1	o-キシレン	アセトフェノン	97:3	0.9	8.0	58
実施例 2	I - 2	o-キシレン	安息香酸ブチル	97:3	2.4	4.6	106
実施例 3	I - 3	o-キシレン	安息香酸ベンジル	97:3	2.1	4.1	179
実施例 4	I - 4	o-キシレン	安息香酸メチル	97:3	1.6	7.2	56
実施例 5	I - 5	o-キシレン	ジベンジルエーテル	97:3	2.1	2.4	144
実施例 6	I - 6	ブソイドクメン	アセトフェノン	97:3	3.0	8.0	33
実施例 7	I - 7	ブソイドクメン	プロピオフェノン	97:3	2.8	5.3	39
実施例 8	I - 8	ブソイドクメン	安息香酸ブチル	97:3	4.5	4.6	81
実施例 9	I - 9	ブソイドクメン	安息香酸ベンジル	97:3	4.2	4.1	154
実施例 10	I - 10	ブソイドクメン	安息香酸メチル	97:3	3.7	7.2	31
実施例 11	I - 11	ブソイドクメン	ジフェニルエーテル	97:3	3.0	2.4	89
調製例 12	I - 12	ブソイドクメン	ジベンジルエーテル	97:3	4.2	2.4	119
実施例 13	I - 13	ブソイドクメン	安息香酸メチル <アセトフェノン>	85:10: 5	3.7	7.2	31
実施例 14	I - 14	テトラリン	安息香酸ブチル	97:3	2.6	3.6	42
実施例 15	I - 15	テトラリン	ジベンジルエーテル	97:3	2.3	3.1	80
調製例 1	C - 1	o-キシレン	—	—	—	—	—
調製例 2	C - 2	o-キシレン	ブソイドクメン	97:3	-2.1	0	25
調製例 3	C - 3	ブソイドクメン	—	—	—	—	—
調製例 4	C - 4	シクロヘキサン	ブソイドクメン	3:97	-4.1	-7.4	14
調製例 5	C - 5	ブソイドクメン	サリチルアルデヒド	97:3	11	9.5	27

表中 dH は、第一溶媒の水素結合ハンセンパラメーター (H1) と第二溶媒の水素結合ハンセンパラメーター (H2) との差 (H2-H1) を表す。

dP は、第一溶媒の極性ハンセンパラメーター (P1) と第二溶媒の極性ハンセンパラメーター (P2) との差 (P2-P1) を表す。

dbp は、第一溶媒の沸点 (bp1) と第二溶媒の沸点 (bp2) との差 (bp2-bp1) を表す。

【0141】

<実施例 16 >

(光電変換素子の作製と評価)

スパッタ法により 150nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板をオゾン UV 处理して表面処理を行った。ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルfonyl 酸を水に溶解させた懸濁液 (HC スタルクビーテック社製、Bytron P TP AI4083) を孔径 0.5 μm のフィルターでろ過した。ろ過後の懸濁液を、基板の ITO 側にスピンコートして 70nm の厚みで成膜した。次いで、大気中において、ホットプレート上で 200 °C で 10 分間乾燥させ、有機層を形成した。次に、インク組成物 (I - 1) を、該有機層上にスピンコートした後、窒

10

20

30

40

50

素雰囲気中で乾燥を行い、活性層を形成した。乾燥後の膜厚は約100nmであった。その後、抵抗加熱蒸着装置内にて、活性層の上部にCaを約4nmの膜厚で成膜し、続いてAlを約70nmの膜厚で成膜し、電極を形成した。次いで、エポキシ樹脂（急速硬化型アラルダイト）を封止剤として用いてガラス基板を接着することで封止処理を施し、光電変換素子を得た。得られた光電変換素子の形状は2mm×2mmの正方形であった。得られた光電変換素子にソーラシミュレーター（分光計器製、商品名：CEP-2000型、放射照度100mW/cm²）を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定し、J_{sc}（短絡電流密度）を求めた。短絡電流密度（J_{sc}）は14.67 mA/cm²であった。

【0142】

<実施例17～30および比較例1～5>

インク組成物（I-2）～（I-15）および（C-1）～（C-5）を用いた以外は、実施例6と同様の方法で光電変換素子の作製と評価を行った。結果を下表に示す。

	インク組成物	短絡電流密度 (mA/cm ²)
実施例16	I-1	14.67
実施例17	I-2	16.48
実施例18	I-3	16.48
実施例19	I-4	15.78
実施例20	I-5	15.77
実施例21	I-6	14.97
実施例22	I-7	15.88
実施例23	I-8	14.90
実施例24	I-9	15.57
実施例25	I-10	16.20
実施例26	I-11	15.64
実施例27	I-12	15.86
実施例28	I-13	13.64
実施例29	I-14	16.12
実施例30	I-15	15.84
比較例1	C-1	8.62
比較例2	C-2	8.56
比較例3	C-3	9.31
比較例4	C-4	9.89
比較例5	C-5	8.11

【0143】

実施例16～30の光電変換素子は、比較例1～5の光電変換素子と比較して、短絡電流密度が高かった。

【0144】

<実施例31～33および調製例6～7>

第一溶媒および第二溶媒を下表に記載した溶媒を使用し、P型半導体材料としてP-1（組成物全体重量に対し0.5重量%）、N型半導体材料としてN-2（組成物全体重量に対し1.0重量%）を使用して、実施例1と同様の方法でインク組成物（I-16）～（I-18）および（C-6）～（C-7）の作製を行った。

	インク組成物	第一溶媒	第二溶媒	溶媒混合比 重量%	dH (MPa ^{0.5})	dP (MPa ^{0.5})	dbp (°C)
実施例31	I-16	o-キシレン	1-メトキシナフタレン	97:3	2.5	3.6	118
実施例32	I-17	o-キシレン	ジベンジルエーテル	97:3	2.1	2.4	144
実施例33	I-18	p-キシレン	1-メトキシナフタレン	97:3	2.5	3.6	124
調製例6	C-6	o-キシレン	—	—	—	—	—
調製例7	C-7	p-キシレン	—	—	—	—	—

10

【0145】

<実施例34～36および比較例6～7>

インク組成物(I-31)～(I-33)および(C-6)～(C-7)を用いた以外は、実施例16と同様の方法で光電変換素子の作製と評価を行った。結果を下表に示す。

	インク組成物	短絡電流密度 (mA/cm ²)
実施例34	I-16	14.59
実施例35	I-17	14.84
実施例36	I-18	15.89
比較例6	C-6	1.76
比較例7	C-7	1.06

20

【0146】

実施例34～36の光電変換素子は、比較例6～7の光電変換素子と比較して、短絡電流密度が高かった。

30

【0147】

<実施例37～38および調製例8>

第一溶媒および第二溶媒を下表に記載した溶媒を使用し、P型半導体材料としてP-2(組成物全体重量に対し0.5重量%)、N型半導体材料としてN-1(組成物全体重量に対し1.0重量%)を使用して、実施例1と同様の方法でインク組成物(I-19)～(I-20)および(C-8)の作製を行った。

	インク組成物	第一溶媒	第二溶媒	溶媒混合比 重量%	dH (MPa ^{0.5})	dP (MPa ^{0.5})	dbp (°C)
実施例37	I-19	o-キシレン	1-メトキシナフタレン	97:3	2.5	3.6	118
実施例38	I-20	o-キシレン	安息香酸ベンジル	97:3	2.1	4.1	179
調製例8	C-8	o-キシレン	—	—	—	—	—

40

【0148】

<実施例39～40および比較例6>

インク組成物(I-37)～(I-38)および(C-8)を用いた以外は、実施例1

50

6と同様の方法で光電変換素子の作製と評価を行った。結果を下表に示す。

	インク組成物	短絡電流密度 (mA/cm ²)
実施例39	I-19	5.17
実施例40	I-20	4.35
比較例8	C-8	2.82

【0149】

実施例39～40の光電変換素子は、比較例8の光電変換素子と比較して、短絡電流密度が高かった。

【0150】

<実施例41および調製例9～11>

第一溶媒および第二溶媒を下表に記載した溶媒を使用し、P型半導体材料としてP-2(組成物全体重量に対し0.5重量%)、N型半導体材料としてN-1(組成物全体重量に対し1.5重量%)を使用して、実施例1と同様の方法でインク組成物(I-21)および(C-9)～(C-11)の作製を行った。

	インク組成物	第一溶媒	第二溶媒	溶媒混合比 重量%	dH (MPa ^{0.5})	dP (MPa ^{0.5})	dbp (°C)
実施例41	I-21	m-キシレン	1-メトキシナフタレン	90:10	2.8	2.0	117
調製例9	C-9	トルエン	—	—	—	—	—
調製例10	C-10	トルエン	アニソール	95:5	4.9	3	43
調製例11	C-11	m-キシレン	—	—	—	—	—

【0151】

<実施例42および比較例9～11>

インク組成物(I-21)および(C-9)～(C-11)を用いた以外は、実施例16と同様の方法で光電変換素子の作製と評価を行った。結果を下表に示す。

	インク組成物	短絡電流密度 (mA/cm ²)
実施例42	I-21	4.98
比較例9	C-9	1.47
比較例10	C-10	1.83
比較例11	C-11	1.82

【0152】

実施例42の光電変換素子は、比較例9～11の光電変換素子と比較して、短絡電流密度が高かった。

【0153】

<実施例43～44および調製例12>

第一溶媒および第二溶媒を下表に記載した溶媒を使用し、P型半導体材料としてP-3(組成物全体重量に対し0.5重量%)、N型半導体材料としてN-2(組成物全体重量に対し0.75重

10

20

30

40

50

量 %) を使用して、実施例 1 と同様の方法でインク組成物 (I - 2 2) ~ (I - 2 3) および (C - 1 2) の作製を行った。

	インク組成物	第一溶媒	第二溶媒	溶媒混合比 重量%	d H (MPa ^{0.5})	d P (MPa ^{0.5})	d bp (°C)
実施例 4 3	I - 2 2	ブソイドクメン	1-メトキシナフタレン	97:3	4.6	3.6	93
実施例 4 4	I - 2 3	ブソイドクメン	安息香酸ベンジル	97:3	2.1	2.4	144
調製例 1 2	C - 1 2	ブソイドクメン	—	—	—	—	—

10

【 0 1 5 4 】

< 実施例 4 5 ~ 4 6 および比較例 1 2 >

インク組成物 (I - 2 2) ~ (I - 2 3) および (C - 1 2) を用いた以外は、実施例 1 6 と同様の方法で光電変換素子の作製と評価を行った。結果を下表に示す。

	インク組成物	短絡電流密度 (mA/cm ²)
実施例 4 5	I - 2 2	12.13
実施例 4 6	I - 2 3	9.05
比較例 1 2	C - 1 2	4.72

20

【 0 1 5 5 】

実施例 4 5 ~ 4 6 の光電変換素子は、比較例 1 2 の光電変換素子と比較して、短絡電流密度が高かった。

【 0 1 5 6 】

< 実施例 4 7 ~ 4 8 および調製例 1 3 >

30

第一溶媒および第二溶媒を下表に記載した溶媒を使用し、P型半導体材料としてP-4(組成物全体重量に対し0.5重量%)、N型半導体材料としてN-1(組成物全体重量に対し1.0重量%)を使用して、実施例 1 と同様の方法でインク組成物 (I - 2 4) ~ (I - 2 5) および (C - 1 3) の作製を行った。

	インク組成物	第一溶媒	第二溶媒	溶媒混合比 重量%	d H (MPa ^{0.5})	d P (MPa ^{0.5})	d bp (°C)
実施例 4 7	I - 2 4	sec-ブチルベンゼン	安息香酸メチル	90:10	2.6	6.8	21
実施例 4 8	I - 2 5	sec-ブチルベンゼン	安息香酸ベンジル	90:10	3.1	3.7	144
調製例 1 3	C - 1 3	sec-ブチルベンゼン	—	—	—	—	—

40

【 0 1 5 7 】

< 実施例 4 9 ~ 5 0 および比較例 1 3 >

インク組成物 (I - 2 4) ~ (I - 2 5) および (C - 1 3) を用いた以外は、実施例

50

16と同様の方法で光電変換素子の作製と評価を行った。結果を下表に示す。

	インク組成物	短絡電流密度 (mA/cm ²)
実施例49	I-24	12.44
実施例50	I-25	8.76
比較例13	C-13	5.01

【0158】

実施例49～50の光電変換素子は、比較例13の光電変換素子と比較して、短絡電流密度が高かった。

【0159】

<実施例51および調製例14>

第一溶媒および第二溶媒を下表に記載した溶媒を使用し、P型半導体材料としてP-5(組成物全体重量に対し1.0重量%)、N型半導体材料としてN-1(組成物全体重量に対し1.0重量%)を使用して、実施例1と同様の方法でインク組成物(I-27)および(C-14)の作製を行った。

	インク組成物	第一溶媒	第二溶媒	溶媒混合比 重量%	dH (MPa ^{0.5})	dP (MPa ^{0.5})	dbp (°C)
実施例51	I-26	ブソイドクメン	o-ジクロロベンゼン	70:30	2.3	5.3	11
調製例14	C-14	ブソイドクメン	—	—	—	—	—

【0160】

<実施例52および比較例14>

インク組成物(I-26)および(C-14)を用いた以外は、実施例16と同様の方法で光電変換素子の作製と評価を行った。結果を下表に示す。

10

20

30

	インク組成物	短絡電流密度 (mA/cm ²)
実施例52	I-26	6.21
比較例14	C-14	4.14

【0161】

実施例52の光電変換素子は、比較例14の光電変換素子と比較して、短絡電流密度が高かった。

【0162】

<実施例53～54および調製例15>

第一溶媒および第二溶媒を下表に記載した溶媒を使用し、P型半導体材料としてP-6(組成物全体重量に対し1.0重量%)、N型半導体材料としてN-1(組成物全体重量に対し2.0重量%)を使用して、実施例1と同様の方法でインク組成物(I-27)～(I-28)および(C-15)の作製を行った。

40

	インク組成物	第一溶媒	第二溶媒	溶媒混合比 重量%	dH (MPa ^{0.5})	dP (MPa ^{0.5})	dbp (°C)
実施例 5 3	I - 27	ブソイドクメン	プロピオフェノン	95:5	2.8	5.3	39
実施例 5 4	I - 28	ブソイドクメン	安息香酸メチル	90:10	3.7	7.2	31
調製例 1 0	C - 15	ブソイドクメン	—	—	—	—	—

【0163】

< 実施例 5 5 ~ 5 6 および比較例 1 5 >

インク組成物 (I - 27) ~ (I - 28) および (C - 15) を用いた以外は、実施例 1 6 と同様の方法で光電変換素子の作製と評価を行った。結果を下表に示す。

10

	インク組成物	短絡電流密度 (mA/cm ²)
実施例 5 5	I - 27	11.97
実施例 5 6	I - 28	11.61
比較例 1 5	C - 15	3.03

20

【0164】

実施例 5 5 ~ 5 6 の光電変換素子は、比較例 1 5 の光電変換素子と比較して、短絡電流密度が高かった。

【0165】

< 実施例 5 7 および調製例 1 6 >

第一溶媒および第二溶媒を下表に記載した溶媒を使用し、P型半導体材料としてP-7(組成物全体重量に対し1.0重量%)、N型半導体材料としてN-1(組成物全体重量に対し2.0重量%)を使用して、実施例 1 と同様の方法でインク組成物 (I - 29) および (C - 16) の作製を行った。

30

	インク組成物	第一溶媒	第二溶媒	溶媒混合比 重量%	dH (MPa ^{0.5})	dP (MPa ^{0.5})	dbp (°C)
実施例 5 7	I - 29	テトラリン	1-メトキシナフタレン	95:5	2.7	2.0	54
調製例 1 6	C - 16	テトラリン	—	—	—	—	—

【0166】

< 実施例 5 8 および比較例 1 6 >

インク組成物 (I - 29) および (C - 16) を用いた以外は、実施例 1 6 と同様の方法で光電変換素子の作製と評価を行った。結果を下表に示す。

40

	インク組成物	短絡電流密度 (mA/cm ²)
実施例 5 8	I - 2 9	2.07
比較例 1 6	C - 1 6	0.69

【 0 1 6 7 】

実施例 5 8 の光電変換素子は、比較例 1 6 の光電変換素子と比較して、短絡電流密度が高かった。

【 産業上の利用可能性 】

10

【 0 1 6 8 】

本発明によれば、沸点及び水素結合ハンセン溶解度パラメータで規定した 2 種の溶媒を含むことにより、高い短絡電流密度が得られる光電変換素子を作製することができるインク組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
H 01L 51/30 (2006.01)	H 01L 29/28 250E
H 01L 29/786 (2006.01)	H 01L 29/78 618B
H 01L 21/336 (2006.01)	H 01L 29/78 618A
H 01L 51/05 (2006.01)	H 01L 29/28 100A
	H 01L 29/28 250G
	H 01L 29/28 220A

審査官 佐藤 貴浩

- (56)参考文献 国際公開第2009/119557(WO,A1)
特表2004-535653(JP,A)
特開2007-173636(JP,A)
特開2013-119625(JP,A)
国際公開第2011/129406(WO,A1)
特表2012-500500(JP,A)
特表2010-528119(JP,A)
特開2014-189666(JP,A)
国際公開第2012/147564(WO,A1)
国際公開第2012/111784(WO,A1)
国際公開第2012/111782(WO,A1)
国際公開第2013/021971(WO,A1)
特開2008-053252(JP,A)
特開2013-187501(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 09D 11/00 - 13/00
H 01L 21/336
H 01L 29/786
H 01L 31/10
H 01L 51/05
H 01L 51/30
H 01L 51/40
H 01L 51/44
H 01L 51/48