



一対の電極と、一対の電極の間に高分子化合物を含む活性層とを備え、高分子化合物が式(1)〔式中、 Ar^1 及び Ar^2 は、同一又は相異なり、3価の芳香族基を表す。 Z は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CR^1R^2-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Si(R^3)(R^4)-$ 、 $-N(R^5)-$ 、 $-B(R^6)-$ 、 $-P(R^7)-$ 又は $-P(=O)(R^8)-$ を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は相異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミド基、イミノ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、複素環オキシ基、複素環チオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、カルボキシ基又はシアノ基を表す。 n は1又は2を表す。 n が2の場合、2つの Z は同一でも異なってもよい。〕で表される構造単位を有する有機光電変換素子の製造方法であって、活性層を、高分子化合物、第1の溶媒、及び第1の溶媒とは異なる第2の溶媒を含む液から形成させる有機光電変換素子の製造方法により、光電変換効率に優れた有機光電変換素子を製造することができる。

有機光電変換素子の製造方法

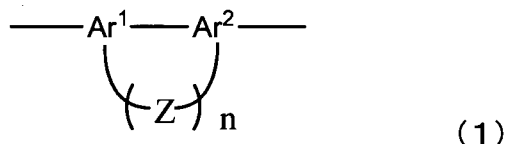
技術分野

背景技術

特開2009-158734号公報には、高分子化合物であるP3HTと α -ジクロロベンゼンを含む液を用いて形成した活性層を有する有機光電変換素子が記載されているものの、その光電変換効率は十分ではない。

本発明は、高い光電変換効率を有する有機光電変換素子の製造方法を提供する。

20 即ち、本発明は、一対の電極と、一対の電極の間に高分子化合物を含む活性層とを備え、高分子化合物が式(1)で表される構造単位を有する有機光電変換素子の製造方法であって、活性層を、高分子化合物、第1の溶媒、及び第1の溶媒とは異なる第2の溶媒を含む液から形成させる有機光電変換素子の製造方法を提供する。



25 式中、 Ar^1 及び Ar^2 は、同一又は相異なり、3価の芳香族基を表す。 Z は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^5)-$ 、 $-\text{B}(\text{R}^6)-$ 、 $-\text{P}(\text{R}^7)-$ 又は $-\text{P}(=\text{O})(\text{R}^8)-$ を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、

R⁶、R⁷及びR⁸は、同一又は相異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミド基、イミノ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、複素環オキシ基、複素環チオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、カルボキシ基又はシアノ基を表す。nは1又は2を表す。nが2の場合、2つのZは同一でも異なってもよい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の製造方法における有機光電変換素子の層構成の一例を示す図である。図2は、本発明の製造方法における有機光電変換素子の層構成の他の一例を示す図である。図3は、本発明の製造方法における有機光電変換素子の層構成の他の一例を示す図である。

10は有機光電変換素子、20は基板、32は第1電極、34は第2電極を表す。40は活性層、42は第1活性層、44は第2活性層、52は第1中間層、54は第2中間層を表す。

発明を実施するための態様

以下の説明において示す図面における各部材の縮尺は、実際と異なる場合がある。

また、有機光電変換素子には電極のリード線などの部材も存在するが、本発明の説明として直接的に関係はないために記載および図示を省略している。また、以下の説明において、基板の厚み方向の一方を「上方」又は「上」といい、基板の厚み方向の他方を「下方」又は「下」という場合がある。この上下関係は説明の便宜上設定したもので、必ずしも実際に有機光電変換素子が製造される工程および使用される状況に適用されるものではない。

本発明の製造方法が対象とする有機光電変換素子の基本的な構成は、一対の電極と活性層とを有する構成である。一対の電極のうち少なくとも一方は透明又は半透明である。有機光電変換素子において、一対の電極のうち透明又は半透明な電極は、通常は陽極である。また、一対の電極のうち、透明又は半透明でなくてもよい電極は通常は

陰極である。有機光電変換素子における活性層の位置は、一对の電極の間である。活性層は1層であってもよいが、複数層であってもよい。また、一对の電極の間に活性層以外の層が設けられてもよく、この層を本明細書においては中間層と称する場合がある。

- 5 活性層は、1種以上の有機化合物を含む層である。少なくとも1種の有機化合物は、式(1)で表される構造単位を含有する高分子化合物である。有機化合物としては、電子供与性化合物(p型半導体)と電子受容性化合物(n型半導体)が例示される。活性層は、単層であっても、複数の層が重ね合わされた積層体であってもよい。活性層の形態としては、電子供与性化合物で形成された層(電子供与性層)と電子受容性化合物
- 10 で形成された層(電子受容性層)とが重ね合わされた、いわゆるpnヘテロ接合型の活性層;電子供与性化合物と電子受容性化合物とが混合して、バルクヘテロジャンクション構造を形成したバルクヘテロ接合型の活性層等が例示され、本発明における活性層はいずれの形態であってもよい。

- 本発明に係る有機光電変換素子において、活性層は式(1)で表される構造単位を含有する高分子化合物と第1の溶媒と第1の溶媒とは異なる第2の溶媒とを含む液から
- 15 形成される。活性層は、式(1)で表される構造単位を含有する高分子化合物と第1の溶媒と第1の溶媒とは異なる第2の溶媒とを含む液を一方の電極上に塗布して形成されることが好ましい。

- 有機光電変換素子の層構成の例について、図1～図3を参照しつつ説明する。図1～
- 20 図3はそれぞれ、有機光電変換素子の層構成の例を示す図である。以下、図1について説明した後、図2について図1と異なる点のみ説明し、図3について、図1及び図2と異なる点のみ説明する。

- 図1の例では、第1電極32及び第2電極34の間に活性層40が挟持された積層体が基板20に搭載されて、有機光電変換素子10を構成する。基板20側から採光する場合
- 25 合には、基板20は透明又は半透明である。

第1電極32及び第2電極34のうち少なくとも一方は透明又は半透明である。基板20側から採光する場合は、第1電極32が透明又は半透明である。

第1電極32及び第2電極34のうちいずれが陽極でありいずれが陰極であるかは、特に限定されない。例えば、基板20側から順次積層して有機光電変換素子10を製造す

る場合、陰極（例えば、アルミニウムなど）の成膜に蒸着法を用いるとすると、蒸着はより後の工程である方が好ましい場合がある。よって、この例の場合は、第1電極32が陽極であり、第2電極34が陰極であることが好ましい。また、この例の場合は、アルミニウム電極は、厚みの設定によっては透明又は半透明にするのが困難な場合がある。よって、基板20側から採光し得るようにするため、基板20及び第1電極32が透明又は半透明に形成されることが好ましい。

図2の例では、活性層40は、第1活性層42及び第2活性層44の2つの層で構成されており、pnヘテロ接合型の活性層である。第1活性層42および第2活性層44のうちの一方の層が電子受容性層であり、他方の層が電子供与性層である。

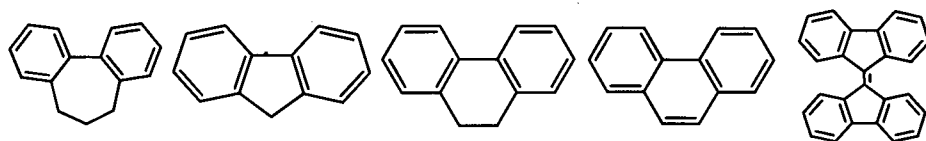
図3の例では、第1中間層52と第2中間層54が設けられている。第1中間層52は活性層40と第1電極32との間に、第2中間層54は活性層40と第2電極34との間に、それぞれ位置する。第1中間層52と第2中間層54は、いずれか一方のみを設けるものであってもよい。また、図3では各中間層を単層として描いているが、各中間層は複数の層により構成してもよい。

中間層はさまざまな機能を有していてもよい。第1電極32が陽極である場合を想定すると、第1中間層52は、例えば、正孔輸送層、電子ブロック層、正孔注入層およびその他の機能を有する層であり得る。この場合、第2電極34は陰極であり、第2中間層54は、例えば電子輸送層、電子ブロック層およびその他の機能を有する層であり得る。反対に、第1電極32を陰極とし、第2電極34を陽極とした場合、これに応じて中間層もそれぞれ位置が入れ替わることになる。

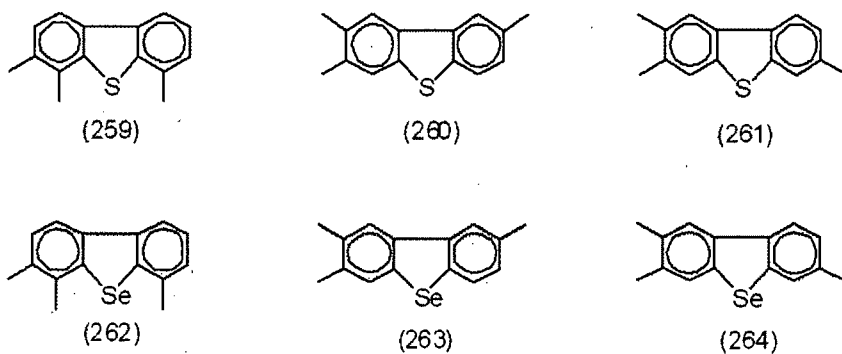
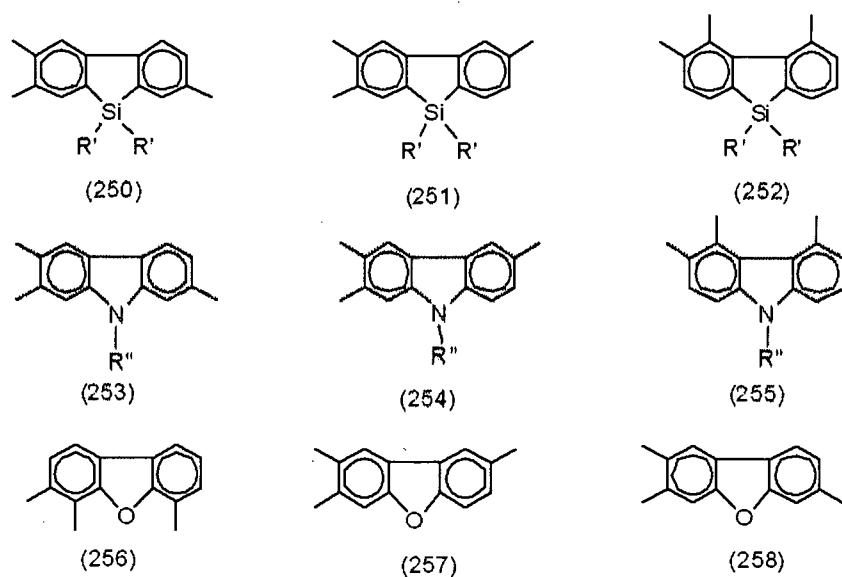
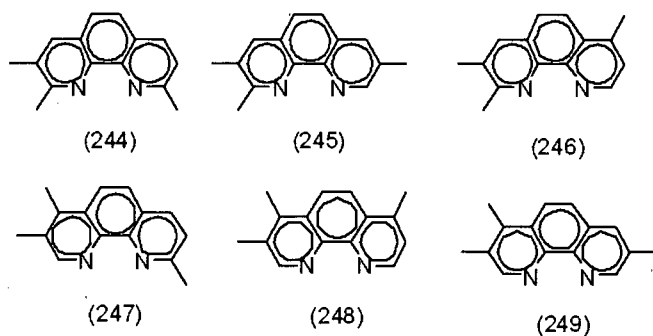
活性層に含まれる電子供与性化合物、電子受容性化合物は、特に限定されず、これらの化合物のエネルギー準位のエネルギーレベルから相対的に決定され得る。

式(1)において、 Ar^1 及び Ar^2 で表される3価の芳香族基は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基及び置換されていてもよい芳香族複素環基が挙げられる。

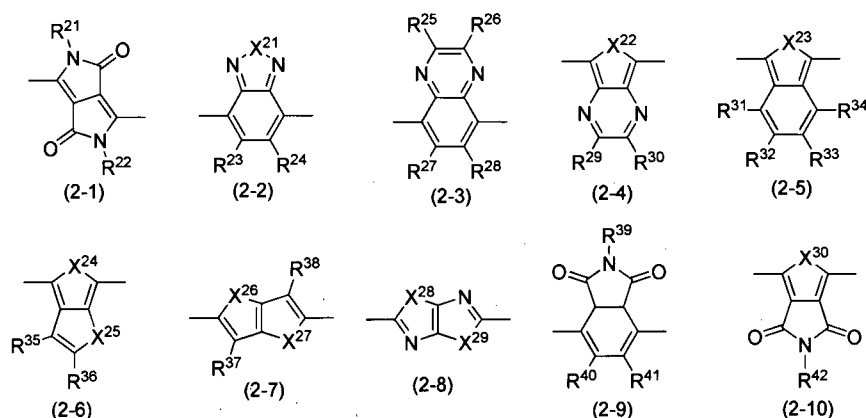
式(1)で表される構造単位は、 Ar^1 及び Ar^2 で表される3価の芳香族基が置換されていてもよい芳香族炭化水素基の場合、例えば、以下の縮合環式化合物、フェナントラセン、カルバゾール、フルオレンなどの骨格を有するものが挙げられる。



式(1)で表される構造単位は、 Ar^1 及び Ar^2 で表される3価の芳香族基が置換されていてもよい芳香族複素環基の場合、例えば、以下の構造を有するものが挙げられる。



電子供与性化合物としては、例えば、ピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、オリゴチオフェン及びその誘導体、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残基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、式(1)で表される構造単位を含有する高分子化合物が挙げられる。これらのうち、オリゴチオフェン及びその誘導体、式(1)で表される構造単位を含有する高分子化合物が好ましく、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)が好ましい。光電変換効率を向上させる観点から、活性層中に含まれる高分子化合物は、式(1)で表される構造単位に加えて、更に式(2-1)~(2-10)で表される構造単位を有することが好ましい。本発明において、構造単位とは高分子化合物を構成する繰り返し単位、又は繰り返し単位の部分構造を意味する。



式(2-1)~式(2-10)中、R²¹~R⁴²は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。R²¹~R⁴²で表される置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、アリアル基、アリアルオキシ基、アリアルチオ基、アリアルアルキル基、アリアルアルコキシ基、アリアルアルキルチオ基、アリアルアルケニル基、アリアルアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、複素環基、置換基を有していてもよいカルボキシ基、ニトロ基及びシアノ基が挙げられる。

R²¹、R²²、及びR³⁵は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していても

よいアルコキシ基及び置換基を有していてもよいアルキルチオ基が好ましく、置換基を有していてもよいアルキル基及び置換基を有していてもよいアルコキシ基がより好ましく、置換基を有していてもよいアルキル基がさらに好ましい。本発明の高分子化合物の溶解性を高める観点からは、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{35} 、 R^{39} および R^{42} は、分岐状のアルキル基が
5 好ましい。

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{40} 及び R^{41} は、ハロゲン原子及び水素原子が好ましく、フッ素原子及び水素原子がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

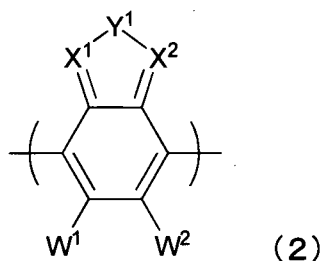
R^{25} 、 R^{26} 、 R^{29} 及び R^{30} は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基及びアリールアルキル基が好ましく、水素原子及びアリールアルキル基がより好ましい。
10

R^{36} は、水素原子、ハロゲン原子、アシル基及びアシルオキシ基が好ましく、アシル基及びアシルオキシ基がより好ましい。

式(2-1)～式(2-10)中、 $X^{21} \sim X^{30}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子又はセレン原子を表す。本発明の高分子化合物を含有する有機層を有する光電変換素子の短絡連流密度を高める観点からは、硫黄原子及び酸素原子が好ましく、硫黄原子がより好ましい。
15

本発明の高分子化合物を含有する有機層を有する光電変換素子の短絡連流密度を高める観点からは、該高分子化合物が、式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)又は式(2-10)で表される構造単位を有することが好ましく、式(2-1)位、式(2-2)又は式(2-10)で表される構造単位を有することがより好ましく、式(2-1)又は式(2-10)で表される構造単位を有することがさらに好ましく、式(2-10)で表される構造単位を有することが特に好ましい。
20

光電変換効率を高める観点から、式(1)で表される構造単位に加えて、更に式(2)で表される構造単位を含む高分子化合物も好ましい。
25



式中、 X^1 及び X^2 は、同一又は相異なり、窒素原子又は $=CH-$ を表す。 Y^1 は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 $-N(R^{43})-$ 又は $-CR^{44}=CR^{45}-$ を表す。 R^{43} 、 R^{44} 及び R^{45} は、同一又は相異なり、水素原子又は置換基を表す。 W^1 及び W^2 は、同一又は相異なり、シアノ基、フッ素原子を有する1価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。

式(2)において、 X^1 及び X^2 は、同一又は相異なり、窒素原子又は $=CH-$ を表す。 X^1 及び X^2 の少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、 X^1 及び X^2 の両方が窒素原子であることが好ましい。

式(2)において、 W^1 及び W^2 は、同一又は相異なり、シアノ基、フッ素原子を有する1価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。ここで、フッ素原子を有する1価の有機基としては、フッ素化アリール基、フッ素化アルキル基、フッ素化アルキルチオ基、フッ素化スルホニル基、フッ素化アセチル基などが挙げられる。フッ素化アルキル基としては、フルオロメチル基等が挙げられる。フッ素化アリール基としては、フルオロフェニル基等が挙げられる。ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

式(2)で表される構造単位を含有する高分子化合物の吸収強度及び溶解性の観点からは、 W^1 及び W^2 は、フッ素原子が好ましい。

式(2)において、 Y^1 は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 $-N(R^{46})-$ 又は $-CR^{47}=CR^{48}-$ を表す。 R^{46} 、 R^{47} 及び R^{48} は、同一又は相異なり、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表す。ここで、置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミド基、イミノ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、複素環オキシ基、複素環チオ基、アリール

アルケニル基、アリールアルキニル基、カルボキシ基、シアノ基が挙げられる。

式(1)で表される構造単位を含有する高分子化合物の吸収強度及び溶解性の観点からは、Y¹は、硫黄原子、酸素原子が好ましい。

本発明において、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子である。

本発明において、アルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、環状であってもよい。アルキル基の炭素数は、通常1～30である。アルキル基の具体例としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。

本発明において、アルコキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、環状であってもよい。アルコキシ基の炭素数は、通常1～20である。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基が挙げられ、置換されたアルコキシ基の具体例としては、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などの炭素数が1～20のフッ素化アルコキシ基が挙げられる。

本発明において、アルキルチオ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキルチオ基であってもよい。アルキルチオ基の炭素数は、通常1～20であり、アルキルチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ

基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3,7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基が挙げられる。

本発明において、アリール基は、その炭素数が通常6~60である。アリール基の具体例としては、フェニル基、C1~C12アルコキシフェニル基(C1~C12アルキルは、炭素数1~12のアルキルであることを示す。C1~C12アルキルは、好ましくはC1~C8アルキルであり、より好ましくはC1~C6アルキルである。C1~C8アルキルは、炭素数1~8のアルキルであることを示し、C1~C6アルキルは、炭素数1~6のアルキルであることを示す。C1~C12アルキル、C1~C8アルキル及びC1~C6アルキルの具体例としては、上記アルキル基で説明し例示したものが挙げられる。以下も同様である。)、C1~C12アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ペンタフルオロフェニル基が挙げられる。

本発明において、アリールオキシ基は、その炭素数が通常6~60である。アリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、C1~C12アルコキシフェノキシ基、C1~C12アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基が挙げられる。

本発明において、アリールチオ基は、その炭素数が通常6~60である。アリールチオ基の具体例としては、フェニルチオ基、C1~C12アルコキシフェニルチオ基、C1~C12アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基が挙げられ、置換されたアリールチオ基の具体例としては、ペンタフルオロフェニルチオ基が挙げられる。

本発明において、アリールアルキル基は、その炭素数が通常7~60である。アリールアルキル基の具体例としては、フェニル-C1~C12アルキル基、C1~C12アルコキシフェニル-C1~C12アルキル基、C1~C12アルキルフェニル-C1~C12アルキル基、1-ナフチル-C1~C12アルキル基、2-ナフチル-C1~C12アルキル基が挙げられる。

本発明において、アリールアルコキシ基は、その炭素数が通常7~60である。アリールアルコキシ基の具体例としては、フェニル-C1~C12アルコキシ基、C1~C12アルコキシフェニル-C1~C12アルコキシ基、C1~C12アルキルフェニル-C1~C12アルコキシ基、1-ナフチル-C1~C12アルコキシ基、2-ナフチル-C1~C12アルコキシ基が挙げられる。

本発明において、アリーラルアルキルチオ基は、その炭素数が通常7～60である。アリーラルアルキルチオ基の具体例としては、フェニル-C1～C12アルキルチオ基、C1～C12アルコキシフェニル-C1～C12アルキルチオ基、C1～C12アルキルフェニル-C1～C12アルキルチオ基、1-ナフチル-C1～C12アルキルチオ基、2-ナフチル-C1～C12アルキルチオ基が挙げられる。

本発明において、アシル基は、その炭素数が通常2～20である。アシル基の具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基が挙げられる。

本発明において、アシルオキシ基は、その炭素数が通常2～20である。アシルオキシ基の具体例としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基が挙げられる。

アミド基は、その炭素数が通常1～20である。アミド基とは、酸アミドから窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる基をいう。アミド基の具体例としては、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基が挙げられる。

本発明において、イミド基とは、酸イミドから窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる基をいう。イミド基の具体例としては、スクシンイミド基、フタル酸イミド基が挙げられる。

本発明において、置換アミノ基は、その炭素数が通常1～40である。置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基、フェニル

アミノ基、ジフェニルアミノ基、C1～C12アルコキシフェニルアミノ基、ジ(C1～C12アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C1～C12アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基、フェニル-C1～C12アルキルアミノ基、C1～C12アルコキシフェニル-C1～C12アルキルアミノ基、C1～C12アルキルフェニル-C1～C12アルキルアミノ基、ジ(C1～C12アルコキシフェニル-C1～C12アルキル)アミノ基、ジ(C1～C12アルキルフェニル-C1～C12アルキル)アミノ基、1-ナフチル-C1～C12アルキルアミノ基、2-ナフチル-C1～C12アルキルアミノ基が挙げられる。

本発明において、置換シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-n-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ-p-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基が挙げられる。

本発明において、置換シリルオキシ基としては、例えば、トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリ-n-プロピルシリルオキシ基、トリイソプロピルシリルオキシ基、tert-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリ-p-キシリルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基、tert-ブチルジフェニルシリルオキシ基、ジメチルフェニルシリルオキシ基が挙げられる。

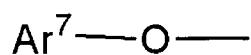
本発明において、置換シリルチオ基としては、例えば、トリメチルシリルチオ基、トリエチルシリルチオ基、トリ-n-プロピルシリルチオ基、トリイソプロピルシリルチオ基、tert-ブチルジメチルシリルチオ基、トリフェニルシリルチオ基、トリ-p-キシリルシリルチオ基、トリベンジルシリルチオ基、ジフェニルメチルシリルチオ基、tert-ブチルジフェニルシリルチオ基、ジメチルフェニルシリルチオ基が挙げられる。

本発明において、置換シリルアミノ基としては、例えば、トリメチルシリルアミノ基、トリエチルシリルアミノ基、トリ-n-プロピルシリルアミノ基、トリイソプロピルシリルアミノ基、tert-ブチルジメチルシリルアミノ基、トリフェニルシリルアミノ基、トリ-p-キシリルシリルアミノ基、トリベンジルシリルアミノ基、ジフェニルメチルシリルアミノ基、tert-ブチルジフェニルシリルアミノ基、ジメチルフェニルシリルアミノ基、ジ(トリメチルシリル)アミノ基、

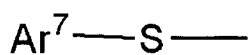
ジ(トリエチルシリル)アミノ基、ジ(トリ-*n*-プロピルシリル)アミノ基、ジ(トリイソプロピルシリル)アミノ基、ジ(*tert*-ブチルジメチルシリル)アミノ基、ジ(トリフェニルシリル)アミノ基、ジ(トリ-*p*-キシリルシリル)アミノ基、ジ(トリベンジルシリル)アミノ基、ジ(ジフェニルメチルシリル)アミノ基、ジ(*tert*-ブチルジフェニルシリル)アミノ基、ジ(ジメチルフェニルシリル)アミノ基が挙げられる。

本発明において、1価の複素環基としては、フラン、チオフェン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、ピラゾール、ピラゾリン、プラゾリジン、フラザン、トリアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、テトラゾール、ピラン、ピリジン、ピペリジン、チオピラン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、モルホリン、トリアジン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、イソインドール、インドリジン、インドリン、イソインドリン、クロメン、クロマン、イソクロマン、ベンゾピラン、キノリン、イソキノリン、キノリジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、キナゾリジン、シンノリン、フタラジン、プリン、プテリジン、カルバゾール、キサンテン、フェナントリジン、アクリジン、 β -カルボリン、ペリミジン、フェナントロリン、チアントレン、フェノキサチン、フェノキサジン、フェノチアジン、フェナジン等の複素環式化合物から水素原子を1個除いた基が挙げられる。1価の複素環基としては、1価の芳香族複素環基が好ましい。

本発明において、複素環オキシ基としては、前記1価の複素環基に酸素原子が結合した式(4)で表される基が挙げられる。複素環チオ基としては、前記1価の複素環基に硫黄原子が結合した式(5)で表される基が挙げられる。



(4)



(5)

式(4)及び式(5)中、 Ar^7 は1価の複素環基を表す。

本発明において、複素環オキシ基は、その炭素数が通常2~60である。複素環オキシ基の具体例としては、チエニルオキシ基、C1~C12アルキルチエニルオキシ基、ピロリルオキシ基、フリルオキシ基、ピリジルオキシ基、C1~C12アルキルピリジルオキシ基、イミダゾリルオキシ基、ピラゾリルオキシ基、トリアゾリルオキシ基、オキサゾリルオキシ

シ基、チアゾールオキシ基、チアジアゾールオキシ基が挙げられる。

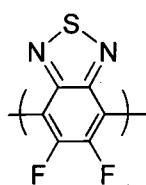
本発明において、複素環チオ基は、その炭素数が通常2～60である。複素環チオ基の具体例としては、チエニルメルカプト基、C1～C12アルキルチエニルメルカプト基、ピロリルメルカプト基、フリルメルカプト基、ピリジルメルカプト基、C1～C12アルキルピリ

5 ジルメルカプト基、イミダゾリルメルカプト基、ピラゾリルメルカプト基、トリアゾリルメルカプト基、オキサゾリルメルカプト基、チアゾールメルカプト基、チアジアゾールメルカプト基が挙げられる。

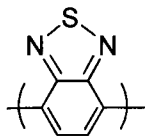
本発明において、アリアルアルケニル基は、通常、その炭素数8～20であり、アリアルアルケニル基の具体例としては、スチリル基が挙げられる。

10 本発明において、アリアルアルキニル基は、通常、その炭素数8～20であり、アリアルアルキニル基の具体例としては、フェニルアセチレニル基が挙げられる。

式(2)で表される構造単位としては、式(2-11)で表される構造単位、及び式(2-12)で表される構造単位が好ましい。



(2-11)



(2-12)

15 本発明の高分子化合物は、式(1)で表される構造単位に加えて、さらに式(2')で表される構造単位を含んでいてもよい。

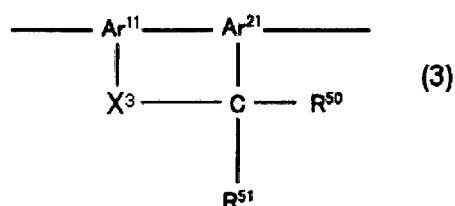


(2')

[式中、Ar³は、式(1)で表される構造単位とは異なるアリーレン基又は式(1)で表される構造単位とは異なるヘテロアリーレン基を表す。]

20 本発明において、アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、ピレンジイル基、フルオレンジイル基が挙げられる。ヘテロアリーレン基としては、例えば、フランジイル基、ピロールジイル基、ピリジンジイル基が挙げられる。

式(1)で表される構造単位の好ましい態様は式(3)で表される基である。



式(3)中、 Ar^{11} 及び Ar^{21} は、同一又は相異なり、3価の複素環基を表す。 X^3 は、 ---O--- 、 ---S--- 、 ---C(=O)--- 、 ---S(=O)--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 $\text{---Si(R}^9\text{)(R}^4\text{)---}$ 、 $\text{---N(R}^5\text{)---}$ 、 $\text{---B(R}^6\text{)---}$ 、 $\text{---P(R}^7\text{)---}$ 又は $\text{---P(=O)(R}^8\text{)---}$ を表す。

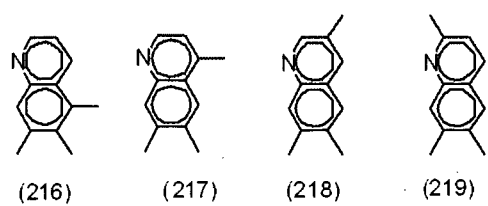
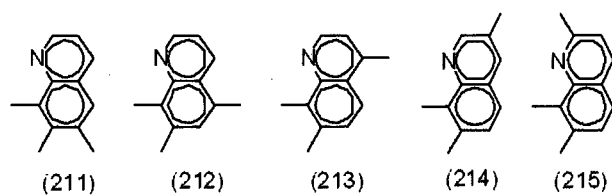
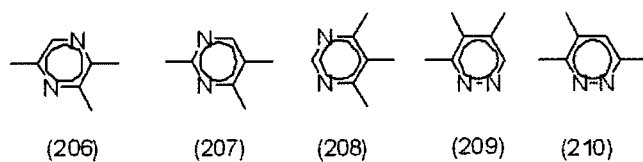
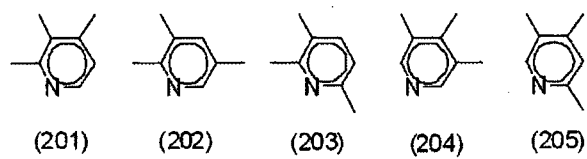
- 5 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、同一又は相異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミド基、イミノ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、複素環オキシ基、複素環チオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、カルボキシル基又はシアノ基を表す。 R^{50} 及び R^{51} は、同一又は異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミド基、イミノ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、複素環オキシ基、複素環チオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、カルボキシル基又はシアノ基を表す。 X^3 と Ar^{21} は、 Ar^{11} に含まれる複素環の隣接位に結合し、 $\text{C(R}^{50}\text{)(R}^{51}\text{)}$ と Ar^{11} は、 Ar^{21} に含まれる複素環の隣接位に結合している。

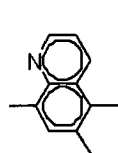
式(3)中、 Ar^{11} 及び Ar^{21} は、同一又は相異なり、3価の複素環基を表す。

- 20 3価の複素環基とは、複素環式化合物から水素原子3個を除いた残りの原子団をいう。

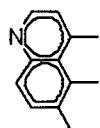
ここに複素環式化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素などのヘテロ原子を環内に含む有機化合物をいう。

3価の複素環基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

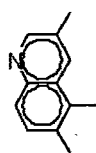




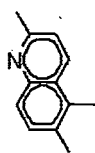
(220)



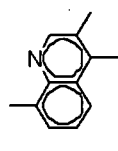
(221)



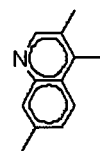
(222)



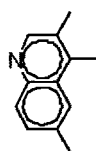
(223)



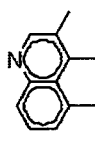
(224)



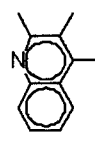
(225)



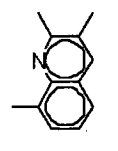
(226)



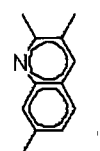
(227)



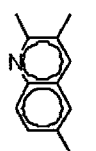
(228)



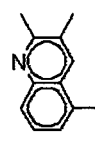
(229)



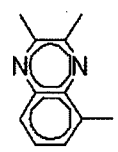
(230)



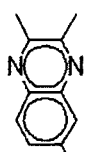
(231)



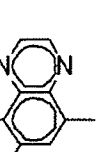
(232)



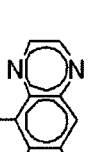
(233)



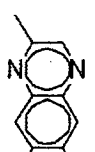
(234)



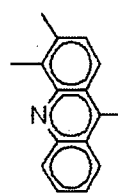
(235)



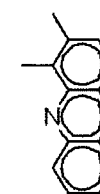
(236)



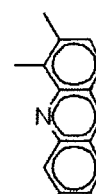
(237)



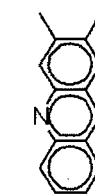
(238)



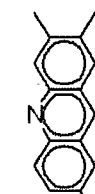
(239)



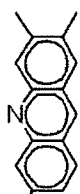
(240)



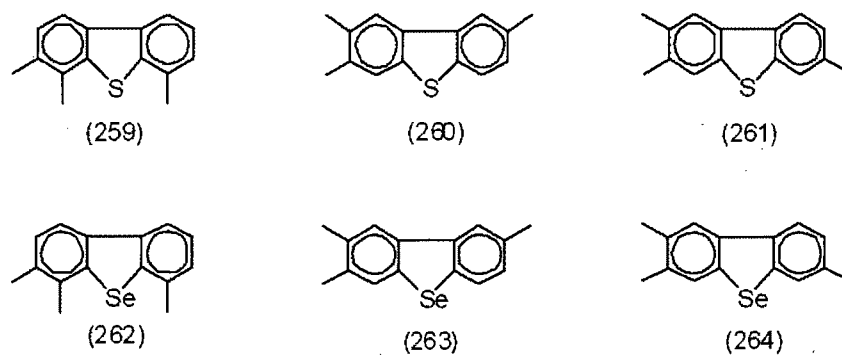
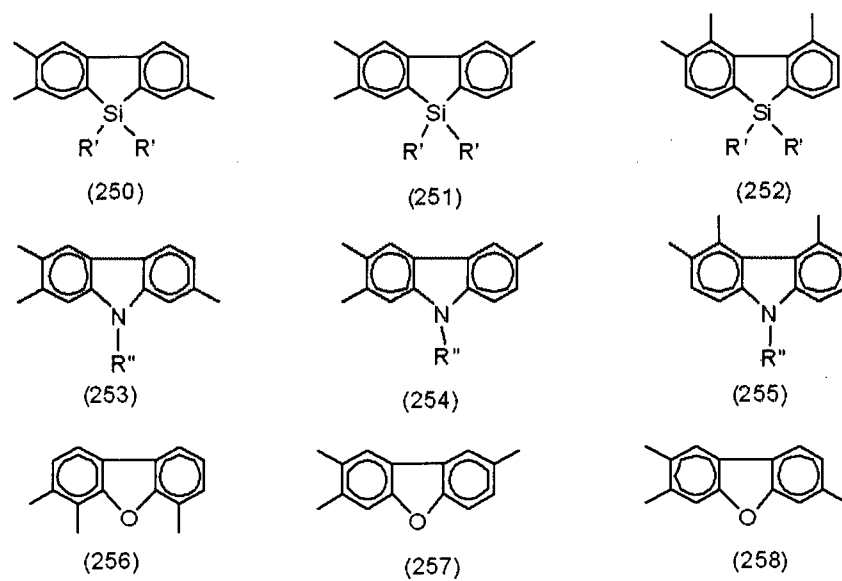
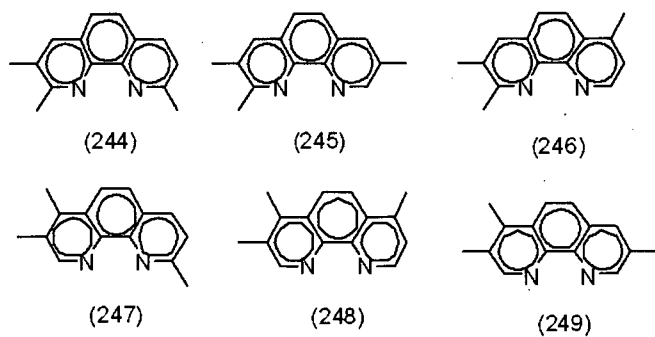
(241)

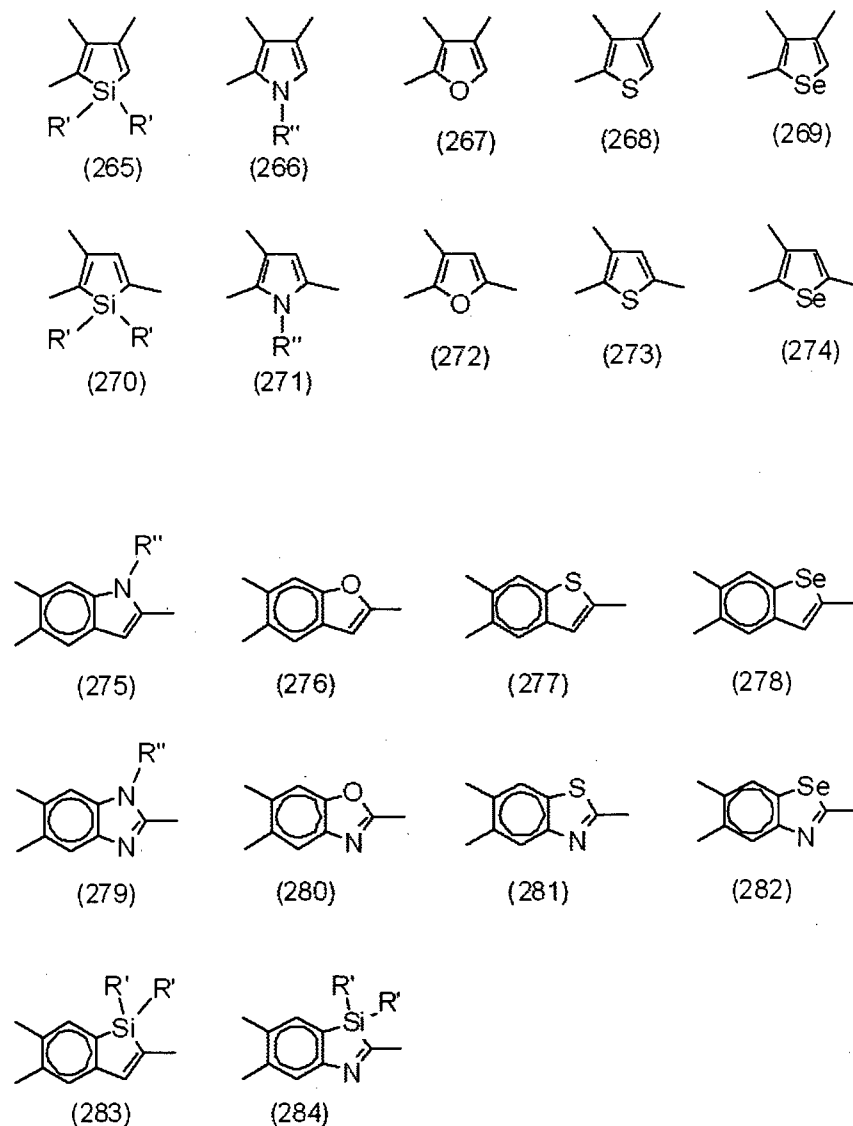


(242)



(243)





式(201)～式(284)中、R' は、同一又は相異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、
 5 アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、置換アミノ基、アシルオキシ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基又はシアノ基を表す。

R' は、同一又は相異なり、水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、置換シリル基、アシル基又は1価の複素環基を表す。

10 式(3)中、Ar¹ 及びAr² は、少なくとも一方がチオフェン環から水素原子を3個取り除いた基であることが好ましく、ともにチオフェン環から水素原子を3個取り除いた基で

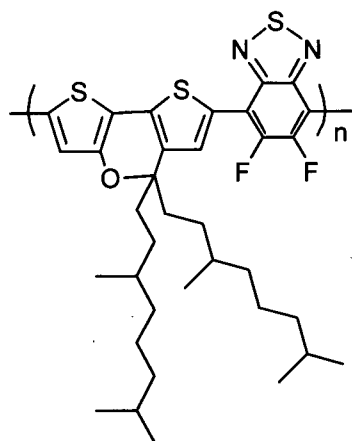
あることがより好ましい。

また、式(201)～式(284)中、3価の複素環基は、好ましくは硫黄原子を含む複素環基であり、より好ましくは式(268)又は式(273)で表される基であり、さらに好ましくは式(273)で表される基である。

- 5 R^{50} 及び R^{51} は、好ましくは両方が、同一又は相異なり、炭素数6以上のアルキル基、炭素数6以上のアルコキシ基、炭素数6以上のアルキルチオ基、炭素数6以上のアリール基、炭素数6以上のアリールオキシ基、炭素数6以上のアリールチオ基、炭素数7以上のアリールアルキル基、炭素数7以上のアリールアルコキシ基、炭素数7以上のアリールアルキルチオ基、炭素数6以上のアシル基、炭素数6以上のアシルオキシ基で
10 あり、さらに好ましくは炭素数6以上のアルキル基、炭素数6以上のアルコキシ基、炭素数6以上のアリール基、炭素数6以上のアリールオキシ基であり、特に好ましくは炭素数6以上のアルキル基である。

式(1)で表される構造単位を有する高分子化合物としては、高分子化合物Aが例示される。

- 15 高分子化合物Aは下記繰り返し単位を有している。式中、 n は、繰り返し単位の数を表す。



式(1)で表される構造単位を含有する高分子化合物は、電子供与性化合物として活性層に含まれていても、電子受容性化合物として活性層に含まれていてもよいが、電子供与性化合物として活性層に含まれていることが好ましい。

- 20 電子供与性化合物としては、式(1)で表される構造単位を含有する高分子化合物以外に、例えば、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニ

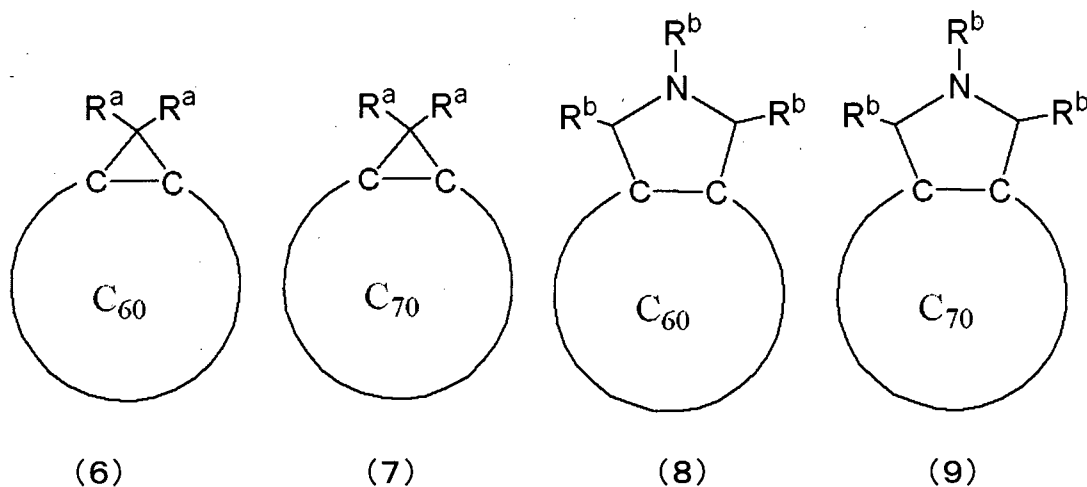
ルジアミン誘導体、オリゴチオフエン及びその誘導体、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミン残基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフエン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体が挙げられる。

電子供与性化合物は、単独で活性層に用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ、活性層に用いてもよい。

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、バクブプロイン等のフェナントレン誘導体、酸化チタンなどの金属酸化物、カーボンナノチューブ等が挙げられる。電子受容性化合物としては、好ましくは、酸化チタン、カーボンナノチューブ、フラーレン、フラーレン誘導体であり、特に好ましくはフラーレン、フラーレン誘導体が挙げられる。フラーレン誘導体は、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。

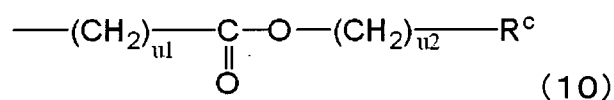
フラーレンの例としては、 C_{60} フラーレン、 C_{70} フラーレン、 C_{76} フラーレン、 C_{78} フラーレン、 C_{84} フラーレンなどが挙げられる。

フラーレン誘導体としては、例えば、式(6)で表される化合物、式(7)で表される化合物、式(8)で表される化合物、式(9)で表される化合物が挙げられる。



式(6)～(9)中、 R^a は、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール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。

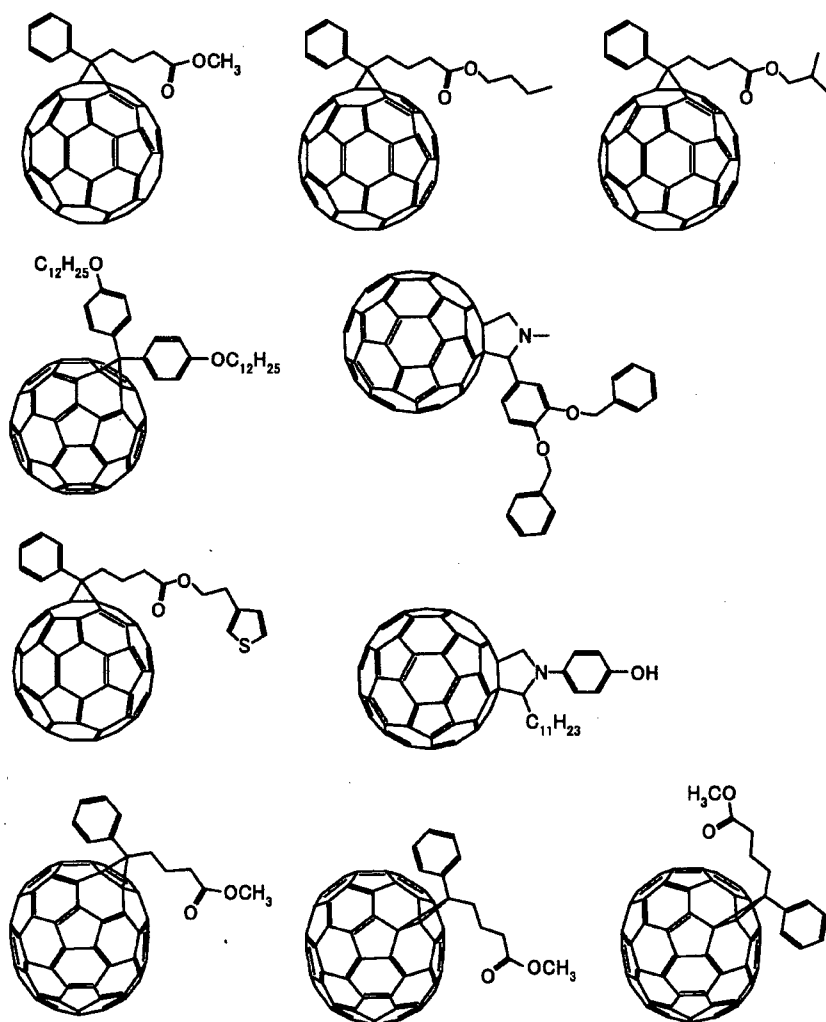
R^a で表されるエステル構造を有する基は、例えば、式(10)で表される基が挙げられる。



(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、アリール基又はヘテロアリール基を表す。)

10 本発明において、ヘテロアリール基の具体例としては、チエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基が挙げられる。

フラーレン、フラーレン誘導体の例としては C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{84} 及びその誘導体が挙げられる。 C_{60} フラーレンの誘導体、 C_{70} フラーレンの誘導体としては、以下の化合物が挙げられる。



また、フラーレン誘導体の例としては、[5, 6]ーフェニル C61 ブチリクアシッドメチルエステル([5, 6]ーPCBM)、[6, 6]フェニルーC61 酪酸メチルエステル(C60PCBM、[6, 6]ーPhenyl C61 butyric acid methyl ester)、[6, 6]フェニルーC71 酪酸メチルエステル(C70PCBM、[6, 6]ーPhenyl C71 butyric acid methyl ester)、[6, 6]フェニルーC85 酪酸メチルエステル(C84PCBM、[6, 6]ーPhenyl C85 butyric acid methyl ester)、[6, 6]チエニルーC61 酪酸メチルエステル([6, 6]ーThienyl C61 butyric acid methyl ester)などが挙げられる。

活性層が電子供与性化合物とフラーレン誘導体とを含む場合、活性層中のフラーレン誘導体の割合は、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、20～500重量部であることがより好ましい。

電子受容性化合物は、1種類の化合物を活性層に用いてもよく、2種類以上の化合物を組み合わせて活性層に用いてもよい。

本発明の有機光電変換素子において、活性層は式(1)で表される構造単位を含有する高分子化合物と第1の溶媒と第1の溶媒とは異なる第2の溶媒とを含む液から形成される。

第1の溶媒及び第2の溶媒としては、水及び有機溶媒が例示される。第1の溶媒が有機溶媒である場合、有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、ビシクロヘキシル、*n*-ブチルベンゼン、*sec*-ブチルベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン等の不飽和炭化水素溶媒、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(特に、塩素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(特に、塩素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、ジフェニルエーテル等のエーテル溶媒が挙げられる。第1の溶媒は、式(1)で表される構造単位を含有する高分子化合物の溶解性の観点からは、ハロゲン化不飽和炭化水素溶媒が好ましく、芳香族塩素化合物がより好ましく、ジクロロベンゼンがさらに好ましく、オルトジクロロベンゼンが特に好ましい。

第2の溶媒は、第1の溶媒とは異なる溶媒であり、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、ビシクロヘキシル、*n*-ブチルベンゼン、*sec*-ブチルベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン等の不飽和炭化水素溶媒、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(特に、塩素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(特に、塩素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、ジフェニルエーテル等のエーテル溶媒が挙げられる。第2の溶媒は、脂肪族塩素化合物、テトラリン、ジフェニルエーテルが好ましく、脂肪族塩素化合物がより好ましく、クロロホルム、ジクロロメタンがさらに好ましく、クロロホルムが特に好ましい。

式(1)で表される構造単位を含有する高分子化合物の溶解性の観点からは、第1の

溶媒の重量に対し、第2の溶媒を0.001重量%から99.999重量%の範囲で混合させることが好ましく、0.01重量%から99.99重量%の範囲で混合させることがより好ましい。第1の溶媒と第2の溶媒の一方は、式(1)で表される構造単位を含有する高分子化合物の溶解性が低い溶媒であってもよい。該式(1)で表される構造単位を含有する高分子化合物の溶解性が低い溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン(N-Methyl-2-pyrrolidone) ($23.1(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)、ジメチルスルホキシド(Dimethyl Sulfoxide) ($24.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)、2-プロパノール(2-Propanol) ($23.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)、メタノール(Methanol) ($29.7(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)などが挙げられる。()内の数値は、溶解度を示すパラメーターであるSP値を表す。

ここで、SP値 (Solubility Parameter(δ): 溶解パラメーター)とは、ヒルデブランド(Hildebrand)によって導入された正則溶液論により定義された値であり、2成分系溶液の溶解度の目安となることと知られている。正則溶液論では溶媒-溶質間に作用する力は分子間力のみと仮定されるので、溶解パラメーターは分子間力を表す尺度として使用される。実際の溶液は正則溶液とは限らないが、2つの成分のSP値の差が小さいほど溶解度が大となることが経験的に知られている。

溶媒への、式(1)で表される構造単位を含有する高分子化合物の添加量は、特に限定されず適宜最適な範囲を選択することができ、第1の溶媒の重量と第2の溶媒の重量の合計量に対し、0.1重量%以上、好ましくは0.3重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上である。

式(1)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物、第1の溶媒、及び第1の溶媒とは異なる第2の溶媒を含有する液が、電子受容性化合物と式(1)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物である電子供与性化合物とを含む場合、液中の電子供与性化合物の量と電子受容性化合物の量との合計量は、通常0.2重量%以上20重量%以下であり、好ましくは0.5重量%以上10重量%以下であり、より好ましくは1重量%以上5重量%以下である。また、電子供与性化合物と電子受容性化合物の配合比は、通常は1~20:20~1であり、好ましくは1~10:10~1であり、さらに好ましくは1~5:5~1である。電子供与性化合物の溶液と電子受容性化合物の溶液とが個々に調製される場合、電子供与性化合物又は電子受容性化合物は、溶液中に通常0.4重量%以上、好ましくは0.6重量%以上、より好ましくは2重量%以上含まれる。

本発明の有機光電変換素子の製造は、通常、一方の電極上に、高分子化合物、第1の溶媒、及び第1の溶媒とは異なる第2の溶媒を含む液を塗布して活性層を形成し、該活性層上に他方の電極を形成することに行われる。

塗布に際しては、スピコート法、キャスト法、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、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、キャピラリーコート法等が用いられる。このうち、スピコート法、フレキソ印刷法、グラビア印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法が好ましく、スピコート法がより好ましい。

活性層がバルクヘテロ接合型の有機光電変換素子を製造する場合は、例えば、電子供与性化合物と電子受容性化合物の両方を含む溶液を異なる周波数による2回以上の超音波処理に供した後、処理後の溶液を、電極または中間層上に塗工し、溶媒を揮発させることにより、活性層を形成し得る。

一方、活性層がpnヘテロ接合型の有機光電変換素子を製造する場合には、例えば、電子供与性化合物を含む溶液と電子受容性化合物を含む溶液とを、それぞれ異なる周波数による2回以上の超音波処理に供した後、処理後の電子供与性化合物を含む溶液を電極上に塗布し、溶媒を揮発させて電子供与性層を形成する。続いて、同処理後の電子受容性化合物を含む溶液を電子供与性層上に塗布し、溶媒を揮発させて電子受容性層を形成する。このようにして2層構成の活性層を形成し得る。電子供与性層および電子受容性層の形成順序は上記の逆でもよい。

活性層の厚さは、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、さらにより好ましくは20nm～200nmである。

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、シリコン等が挙げられる。不透明な基板の場合には、反対の電極（即ち、一对の電極のう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。

透明又は半透明の電極を構成する電極材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が例示される。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(IZO)、NESA等の導電性材料を用いて作製された膜や、金、白金、銀、銅等の金属薄膜が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズ等からなる導電性材料を用いて作製された膜が好ましい。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、メッキ法等が例示される。また、電極材料として、ポリ
5 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。

透明又は半透明の電極と対をなす電極は、透明又は半透明であってもよいが、透明でも半透明でもなくてもよい。該電極を構成する電極材料としては、金属、導電性高分子等を用いることができる。該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；前記金属のうち2つ以上の合金；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、タング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
10 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。

20 中間層の材料としては、フッ化リチウム(LiF)等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属のハロゲン化物又は酸化物、酸化チタン等の無機半導体の微粒子、金属アルコキシド、PEDOT(ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン)が例示される。これらの材料のうち、陽極側の中間層はPEDOTからなる層が好ましい。陰極側の中間層はアルカリ金属のハロゲン化物からなる層(より好ましくはLiF)、チタンイソプロポキシドから形成される
25 チタニアの薄膜層が好ましく、フッ化リチウム(LiF)からなる層、チタンイソプロポキシドから形成されるチタニアの薄膜層がより好ましい。

本発明の製造方法により製造された有機光電変換素子は、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もできる。

また、電極間に電圧を印加した状態、あるいは無印加の状態、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もできる。

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。本発明の有機薄膜太陽電池も使用目的や使用場所および環境により、適宜これらのモジュール構造を選択できる。

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、片側また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また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また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、また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、内部の密封およ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、充填材料およ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

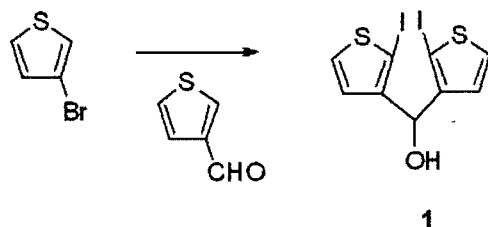
ブルで防湿性のある素材でシールすることにより電池本体を作製できる。また、Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p383-391記載の「SCAF」とよばれるモジュール構造とすることもできる。更に、フレキシブル支持体を用いた太陽電池は曲面ガラス等に接着固定して使用することもできる。

- 5 成膜時に不溶成分やダストが溶液中に存在していると、塗布膜上にクラックが発生し、また、不要成分やダストが核となり、凝集粒が発生する。これにより接合界面での電氣的、化学的接触が不良となることや、リーク電流が発生する。これを低減させることにより光電変換効率が向上する。

10 実施例

合成例1

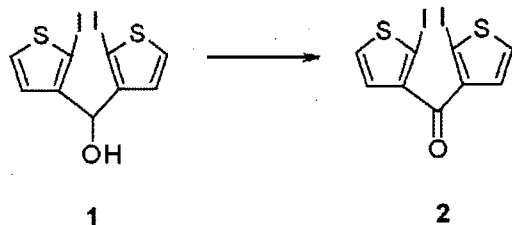
(化合物1の合成)



- 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。
- 15 該溶液を -78°C に保ったまま、2.6Mのn-ブチルリチウム(n-BuLi)のヘキサン溶液31mL(80.6mmol)を滴下した。 -78°C で2時間反応させた後、3-チオフェンアルデヒド8.96g(80.0mmol)をジエチルエーテル20mLに溶解させた溶液を滴下した。滴下後、 -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-BuLiのヘキサン溶液62mL(161mmol)を15分
- 20 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(25°C)で1時間攪拌した。その後、反応液を -25°C に冷却し、ヨウ素60g(236mmol)をジエチルエーテル1000mLに溶解させた溶液を30分かけて滴下した。滴下後、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。ジエチルエーテルで反応生成物を抽出した後、硫酸マグネシウムで反応生成物を乾燥し、ろ
- 25 過後、ろ液を濃縮して35gの粗生成物を得た。クロロホルムを用いて粗生成物を再結

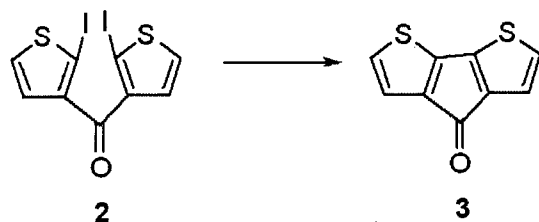
晶することにより精製し、化合物1を28g得た。

(化合物2の合成)



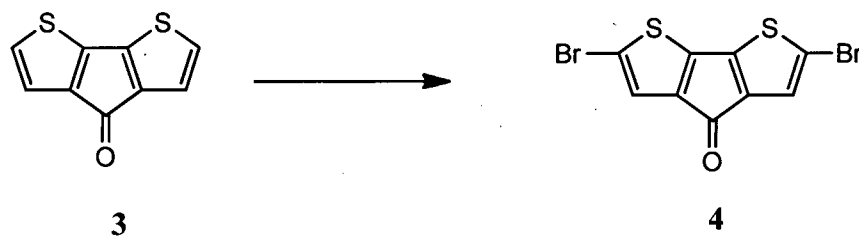
300mLの4つ口フラスコに、ビスヨードチエニルメタノール(化合物1)を10.5g(23.4mmol)、塩化メチレンを150mL加えて均一な溶液とした。該溶液にクロロクロム酸ピ
リジニウム7.50g(34.8mmol)を加えて室温(25℃)で10時間攪拌した。反応液をろ過して不溶物を除去後、ろ液を濃縮し、化合物2を10.0g(22.4mmol)得た。

(化合物3の合成)



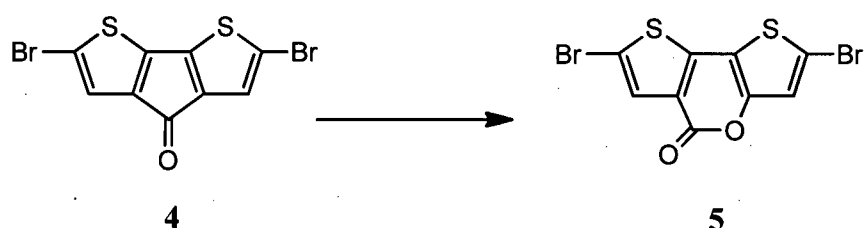
フラスコ内の気体をアルゴンで置換した300mLフラスコに、化合物2を10.0g(22.4mmol)、銅粉末を6.0g(94.5mmol)、脱水N,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMFと呼称することもある)を120mL加えて、120℃で4時間攪拌した。反応後、フラスコを室温(25℃)まで冷却し、反応液をシリカゲルカラムに通して不溶成分を除去した。その後、水500mLを加え、クロロホルムで反応生成物を抽出した。クロロホルム溶液である油層を硫酸マグネシウムで乾燥し、油層をろ過し、ろ液を濃縮して粗製物を得た。該粗成物を展開溶媒がクロロホルムであるシリカゲルカラムで精製し、化合物3を3.26g得た。ここまでの操作を複数回行った。

(化合物4の合成)



フラスコ内の気体をアルゴンで置換したフラスコに、化合物3を10.0g(5.20mmol)、テトラヒドロフラン(以下、THFと称する場合がある。)を100mL入れ、均一溶液とした。フラスコを0℃に保ち、N-ブロモスクシンイミド(以下、NBSと称する場合がある。)2.31g(1.30mmol)を15分かけて加えた。その後、0℃で2時間攪拌し、析出した固体をろ過して回収し、10重量(wt)%チオ硫酸ナトリウム水溶液及び水で洗浄した。得られた固体を粗製物4-Aと呼ぶ。その後、ろ液に10wt%のチオ硫酸ナトリウム水溶液を200mL加えて、クロロホルムで抽出した。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、ろ過した。ろ液を濃縮して析出した固体を回収した。得られた固体を粗製物4-Bと呼ぶ。粗製物4-Aと粗製物4-Bを合わせ、展開溶媒がクロロホルムであるシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物4を17.3g得た。ここまでの操作を複数回行った。

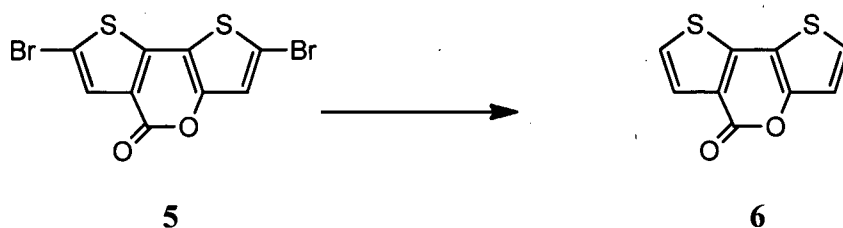
(化合物5の合成)



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1000mLの4つ口フラスコに、化合物4を25.0g(71.4mmol)、クロロホルムを250mL、トリフルオロ酢酸を160mL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21.0g(210mmol)を35分かけて加え、室温(25℃)で240分間攪拌した。その後、反応液に5wt%の亜硫酸ナトリウム水溶液500mLを加えて反応を停止し、炭酸水素ナトリウムを反応液のpHが6になるまで加えた。その後、クロロホルムで反応生成物を抽出し、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てろ液を得、エバポレーターでろ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5を7.70g(21.0mmol)得た。ここまでの操作を複数回行った。

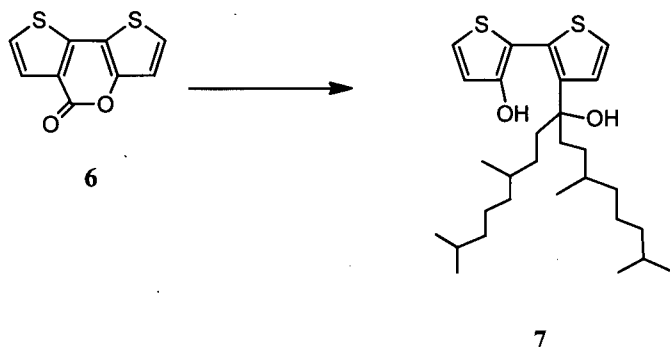
(化合物6の合成)

32



フラスコ内の気体をアルゴンで置換した2000mLフラスコに、化合物5を23.1g(63.1mmol)、THFを1500mL入れて均一な溶液とした。フラスコを -50°C に冷却し、1mol/Lのn-オクチルマグネシウムブロミドのTHF溶液190mLを10分かけて滴下した。反応液を -50°C で30分攪拌後、水500mLを加えて反応を停止した。反応液を室温(25 $^{\circ}\text{C}$)まで昇温し、エバポレーターでTHF1000mLを留去し、酢酸100mLを加えた。クロロホルムで反応性生物を抽出し、その後、クロロホルム溶液を硫酸ナトリウムで乾燥した。クロロホルム溶液をろ過後、エバポレーターでろ液の溶媒を留去した。得られた固体をヘキサンで洗浄し、減圧下で乾燥して化合物6を10.9g得た。

(化合物7の合成)

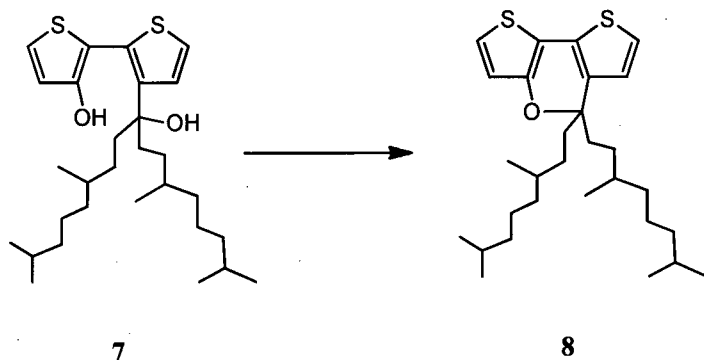


フラスコ内の気体をアルゴンで置換した100mLの四つ口フラスコに、化合物6を1.00g(4.80mmol)と脱水THFを30ml入れて均一な溶液とした。フラスコを -20°C に保ちながら、1Mの3,7-ジメチルオクチルマグネシウムブロミドのエーテル溶液を12.7mL加えた。その後、30分かけて反応液の温度を -5°C まで上げ、そのまま30分攪拌した。その後、10分かけて反応液の温度を 0°C に上げ、そのまま1.5時間攪拌を行った。その後、反応液に水を加えて反応を停止し、酢酸エチルで反応生成物を抽出した。酢酸エチル溶液である有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過後、酢酸エチル溶液をシリカゲルカラムに通し、ろ液の溶媒を留去し、化合物7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, 20H)、0.92(s, 6H)、0.88(s, 12H)

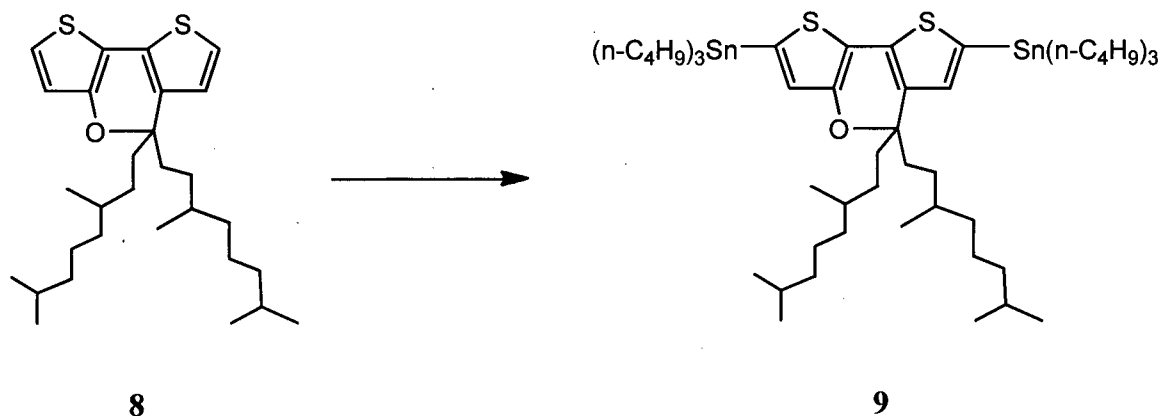
(化合物8の合成)



5 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入れて100℃で1.5時間攪拌を行った。反応液を室温(25℃)まで冷却後、水50mLを加え、トルエンで反応生成物を抽出した。トルエン溶液である有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過後、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精製し、化合物8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)

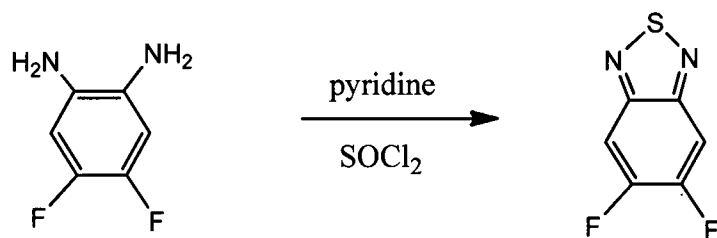
(化合物9の合成)



15 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8を2.16g(4.5

5 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-ブチルリチウムのヘキサン溶液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、トリブチルスズクロリドを4.07g(12.5 mmol)加えた。添加後、 -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、水200mlを加えて反応を停止し、酢酸エチルで反応生成物を抽出した。酢酸エチル溶液である有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過後、ろ液をエバポレーターで濃縮し、溶媒を留去した。得られたオイル状の物質を展開溶媒がヘキサンであるシリカゲルカラムで精製した。シリカゲルカラムのシリカゲルには、あらかじめ5wt%のトリエチルアミンを含むヘキサンに5分間浸し、その後、ヘキサンで濯いだシリカゲルを用いた。精製後、化合物9を3.52g(3.34mmol)得た。

合成例2 (化合物10の合成)



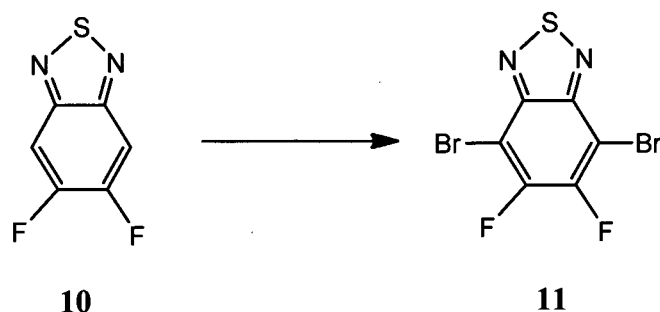
10

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を入れて均一な溶液とした。フラスコを 0°C 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°C 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、ろ過した。ろ液をエバポレーターで濃縮して析出した固体を再結晶で精製した。再結晶の溶媒には、メタノールを用いた。精製後、化合物10を10.5g(61.0mmol)得た。

^1H NMR(CDCl_3 , ppm): 7.75(t, 2H)

^{19}F NMR(CDCl_3 , ppm): -128.3 (s, 2F)

(化合物11の合成)



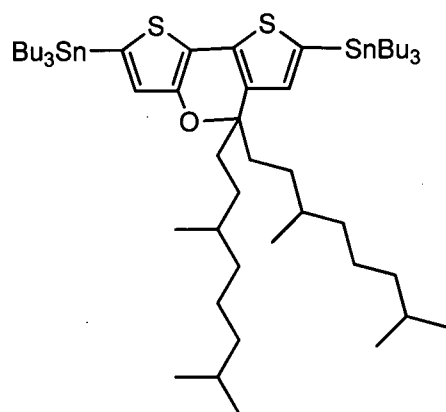
100mLフラスコに化合物10を2.00g(11.6mmol)、鉄粉0.20g(3.58mmol)をいれ、フラスコを90℃に加熱した。このフラスコに臭素31g(194mmol)を1時間かけて滴下した。滴下後、90℃で38時間攪拌した。その後、フラスコを室温(25℃)まで冷却し、クロロホルム100mLを入れて希釈した。得られた溶液を、5wt%の亜硫酸ナトリウム水溶液300mLに注ぎ込み、1時間攪拌した。得られた混合液の有機層を分液漏斗で分離し、水層をクロロホルムで3回抽出した。得られた抽出液を先ほど分離した有機層と合わせて硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過後、ろ液をエバポレーターで濃縮し、溶媒を留去した。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。析出した結晶をろ過回収し、その後、室温(25℃)で減圧乾燥して化合物11を1.50g得た。

¹⁹F NMR(CDCl₃, ppm): -118.9(s, 2F)

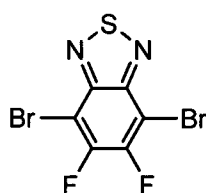
合成例3 (高分子化合物Aの作製)

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9を500mg(0. 475mmol)、化合物11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-ートルイル)ホスフィンを13. 0mg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、円筒ろ紙に入れ、ソックスレー抽出器を用いて、メタノール、アセトン及びヘキサンでそれぞれ5時間抽出した。円筒ろ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、3重量(wt)%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に注いでポリマーを析出させた。ポリマーをろ過後、乾燥し、得られたポリマーを。5 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、ポリマーをろ過後、乾燥し、精製された重合体185mgを得た。以下、この重合体を高分子化合物Aと呼称する。

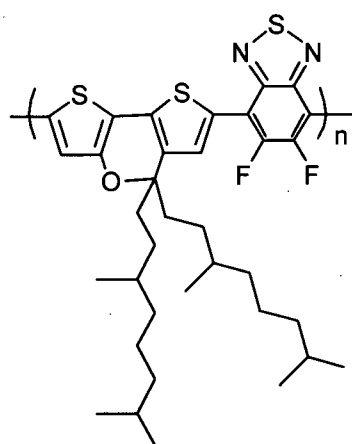


9



11

高分子化合物Aは下記繰り返し単位を有している。式中、nは、繰り返し単位の数を表す。



実施例1（有機光電変換素子の作製）

- 10 スパッタ法にて成膜された約150nmの膜厚のITOがパターンニングされたガラス基板を、有機溶媒、アルカリ洗剤、及び超純水で洗浄し、乾燥させた。紫外線オゾン(UV-O₃)装置を用い、該ガラス基板に紫外線オゾン(UV-O₃)処理を施した。
- ポリ(3, 4)エチレンジオキシチオフエン／ポリスチレンスルホン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 AI 4083)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。

- 5 次、オルトジクロロベンゼン(SP値:20.72(J/cm³)^{1/2}、沸点:183°C)とクロロホルム(SP値:18.81(J/cm³)^{1/2}、沸点:61.2°C)とを、重量比が85:15となるように混合し、混合溶液を作製した。次に、高分子化合物Aと[6,6]-フェニルC71-酪酸メチルエステル([6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester)とを重量比が1:2となるように該混合溶液に添加し、塗布溶媒を作製した。高分子化合物Aの添加量が該混合溶媒の重量に対して0.5重量%となるように添加した。高分子化合物Aのポリスチレン換算の重量平均分子量が29000であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が14000であった。高分子化合物Aの光吸収端波長は890nmであった。

- 15 該塗布溶液中にスターラーチップを投入し、300rpmから1000rpmの回転数で攪拌混合を行った。攪拌混合は温度可変機能付きホットスターラー上で行い、設定温度を70°Cとした。その後、塗布溶液を孔径0.5 μm のフィルターでろ過を行い、得られたろ液を該有機層上にスピンコートした後、窒素雰囲気中で乾燥を行い、活性層を形成した。

- 抵抗加熱蒸着装置内にて、活性層の上部にLiFを約2.3nm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(急速硬化型アラライト)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、有機薄膜太陽電池を得た。

比較例1 (有機光電変換素子の作製)

オルトジクロロベンゼンとクロロホルムとの混合溶液にかえて、オルトジクロロベンゼンを塗布溶媒に用いた以外は実施例1と同様の方法で有機光電変換素子を作製した。
(光電変換効率の評価)

- 25 実施例1及び比較例1において得られた有機光電変換素子である有機薄膜太陽電池の形状は、2mm×2mmの正方形であった。これらの有機薄膜太陽電池に、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、光電変換効率を算出した。結果を表1に示す。

表 1

	塗布溶液中の溶媒	光電変換効率(%)
実施例 1	オルトジクロロベンゼン及び クロロホルム	6.72
比較例 1	オルトジクロロベンゼン	6.54

産業上の利用可能性

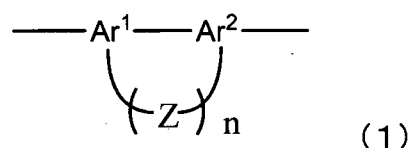
本発明の製造方法によれば、光電変換効率に優れた有機光電変換素子を製造する

5 ことができる。

請求の範囲

[請求項1]

一対の電極と、一対の電極の間に高分子化合物を含む活性層とを備え、高分子化合物が式(1)

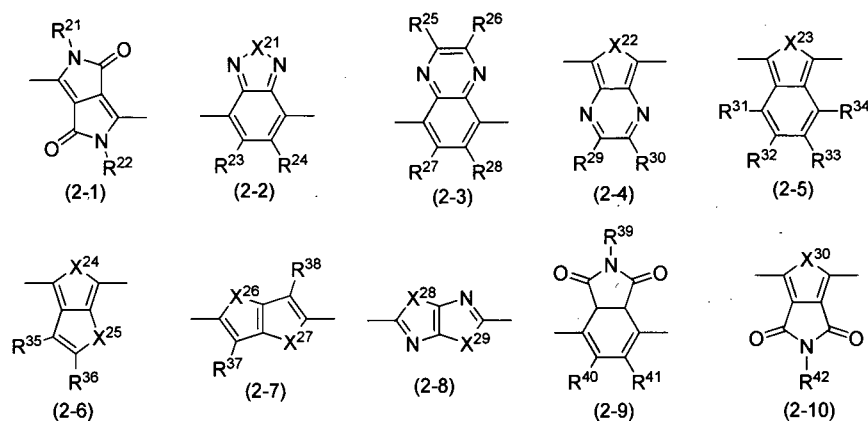


[式中、Ar¹ 及びAr² は、同一又は相異なり、3価の芳香族基を表す。Zは、—O—、—S—、—C(=O)—、—CR¹R²—、—S(=O)—、—SO₂—、—Si(R³)(R⁴)—、—N(R⁵)—、—B(R⁶)—、—P(R⁷)—又は—P(=O)(R⁸)—を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ 及びR⁸ は、同一又は相異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミド基、イミノ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、複素環オキシ基、複素環チオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、カルボキシ基又はシアノ基を表す。nは1又は2を表す。nが2の場合、2つのZは同一でも異なってもよい。]

で表される構造単位を有する有機光電変換素子の製造方法であって、活性層を、高分子化合物、第1の溶媒、及び第1の溶媒とは異なる第2の溶媒を含む液から形成させる有機光電変換素子の製造方法。

[請求項2]

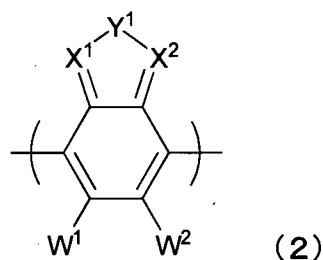
高分子化合物が、さらに以下の式(2-1)から(2-10)のいずれかの構造単位を含む高分子化合物である請求項1の方法。



〔式(2-1)～(2-10)中、 $R^{21} \sim R^{42}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $X^{21} \sim X^{30}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子又はセレン原子を表す。〕

〔請求項3〕

- 5 高分子化合物が、さらに式(2)で表される構造単位含む高分子化合物である請求項1の方法。



〔式中、 X^1 及び X^2 は、同一又は相異なり、窒素原子又は $=CH-$ を表す。 Y^1 は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 $-N(R^{43})-$ 又は $-CR^{44}=CR^{45}-$ を表す。 R^{43} 、 R^4 及び R^{45} は、同一又は相異なり、水素原子又は置換基を表す。 W^1 及び W^2 は、同一又は相異なり、シアノ基、フッ素原子を有する1価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。〕

〔請求項4〕

W^1 がフッ素原子である請求項3に記載の方法。

〔請求項5〕

- 15 W^1 及び W^2 がフッ素原子である請求項3に記載の方法。

〔請求項6〕

X^1 と X^2 の少なくとも一方が、窒素原子である請求項3に記載の方法。

〔請求項7〕

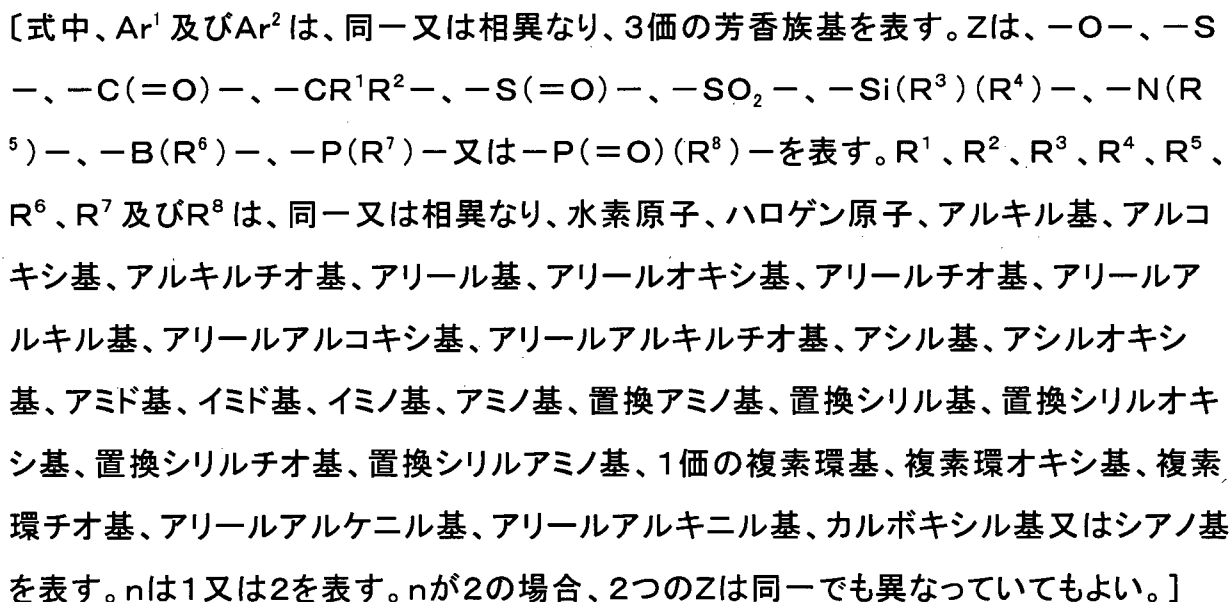
Y¹ が、硫黄原子又は酸素原子である請求項3に記載の方法。

5 第1の溶媒が芳香族塩素化合物であり、第2の溶媒が脂肪族塩素化合物である請求項1に記載の方法。

一対の電極と、一対の電極の間に活性層を備える有機光電変換素子の製造方法であって、一方の電極上に、高分子化合物と第1の溶媒と第1の溶媒とは異なる第2の溶媒とを含む液を塗布して活性層を形成する工程、及び、活性層上に他方の電極を形成する工程を含む請求項1に記載の方法。

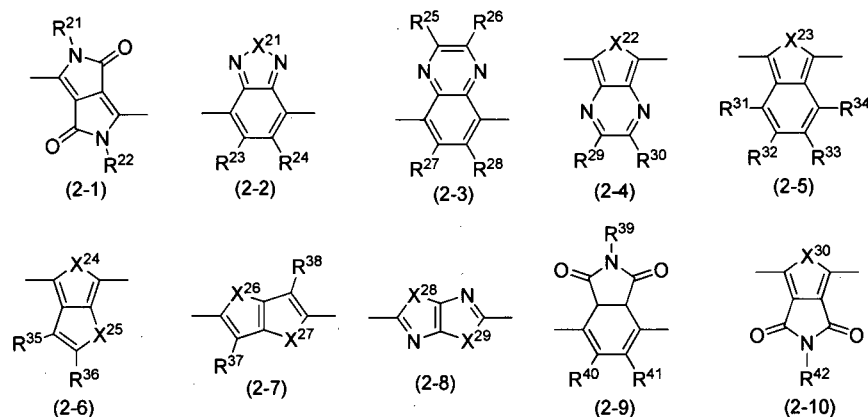
請求項1に記載の方法により製造される有機光電変換素子。

15 式(1)で表される構造単位を含む高分子化合物、第1の溶媒、及び第1の溶媒とは異なる第2の溶媒を含有する液。



[請求項13]

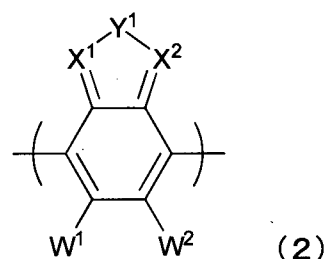
高分子化合物が、式(1)で表される構造単位に加えて、さらに、式(2-1)から(2-10)のいずれかの繰り返し単位を含む高分子化合物である請求項12の液。



- 5 [式(2-1)～(2-10)中、 $R^{21} \sim R^{42}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $X^{21} \sim X^{30}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子又はセレン原子を表す。]

[請求項14]

高分子化合物が、式(1)で表される構造単位に加えて、さらに、式(2)で表される構造単位を含む高分子化合物である請求項12に記載の液。



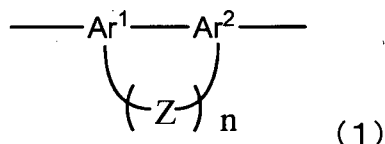
- 10 [式中、 X^1 及び X^2 は、同一又は相異なり、窒素原子又は $=CH-$ を表す。 Y^1 は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 $-N(R^{43})-$ 又は $-CR^{44}=CR^{45}-$ を表す。 R^{43} 、 R^{44} 及び R^{45} は、同一又は相異なり、水素原子又は置換基を表す。 W^1 及び W^2 は、同一又は相異なり、シアノ基、フッ素原子を有する1価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。]

15 [請求項15]

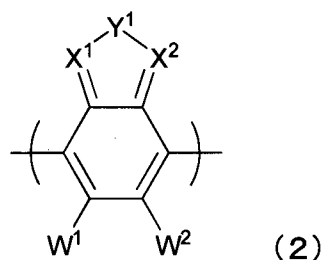
式(2)で表される構造単位を含有する高分子化合物、第1の溶媒、及び第1の溶媒とは異なる第2の溶媒を含有する請求項12に記載の液。

[請求項16]

式(1)で表される構造単位及び式(2)で表される構造単位を含む高分子化合物、第1の溶媒、及び第1の溶媒とは異なる第2の溶媒を含有する請求項12に記載の液。

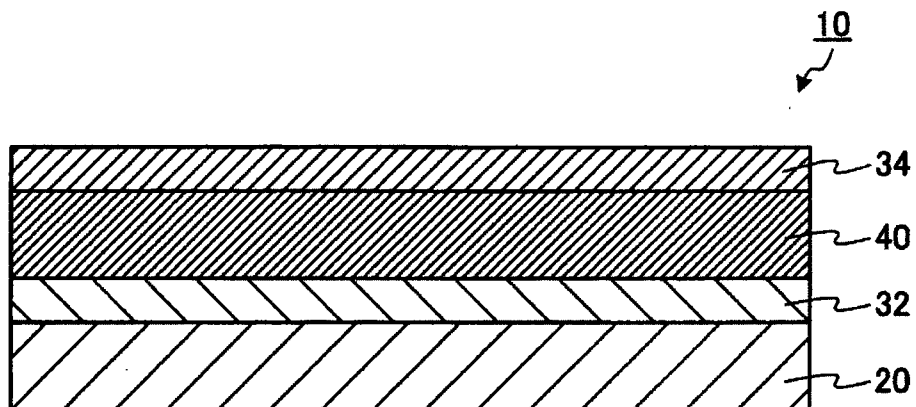


[式中、Ar¹及びAr²は、同一又は相異なり、3価の芳香族基を表す。Zは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CR^1R^2-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Si(R^3)(R^4)-$ 、 $-N(R^5)-$ 、 $-B(R^6)-$ 、 $-P(R^7)-$ 又は $-P(=O)(R^8)-$ を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、同一又は相異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミド基、イミノ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、複素環オキシ基、複素環チオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、カルボキシ基又はシアノ基を表す。nは1又は2を表す。nが2の場合、2つのZは同一でも異なってもよい。]

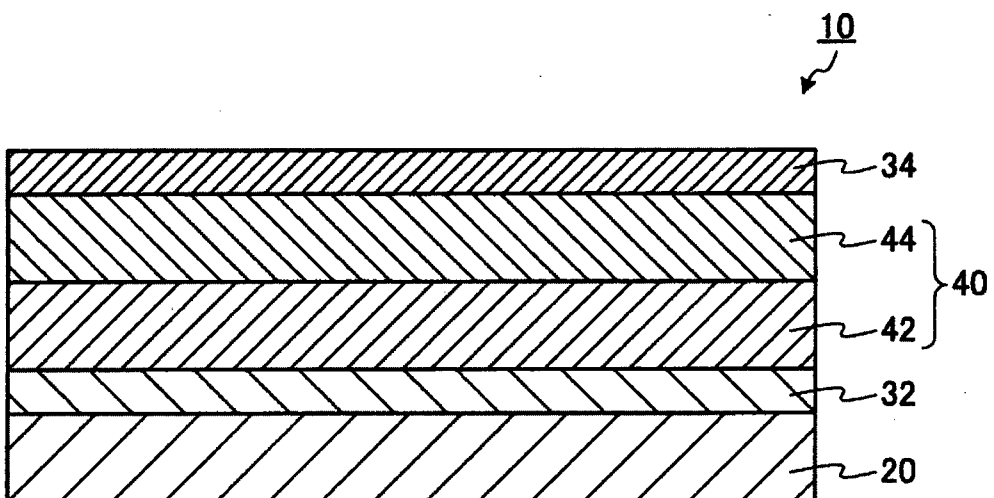


〔式中、 X^1 及び X^2 は、同一又は相異なり、窒素原子又は $=CH-$ を表す。 Y^1 は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 $-N(R^{43})-$ 又は $-CR^{44}=CR^{45}-$ を表す。 R^{43} 、 R^{44} 及び R^{45} は、同一又は相異なり、水素原子又は置換基を表す。 W^1 及び W^2 は、同一又は相異なり、シアノ基、フッ素原子を有する1価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。〕

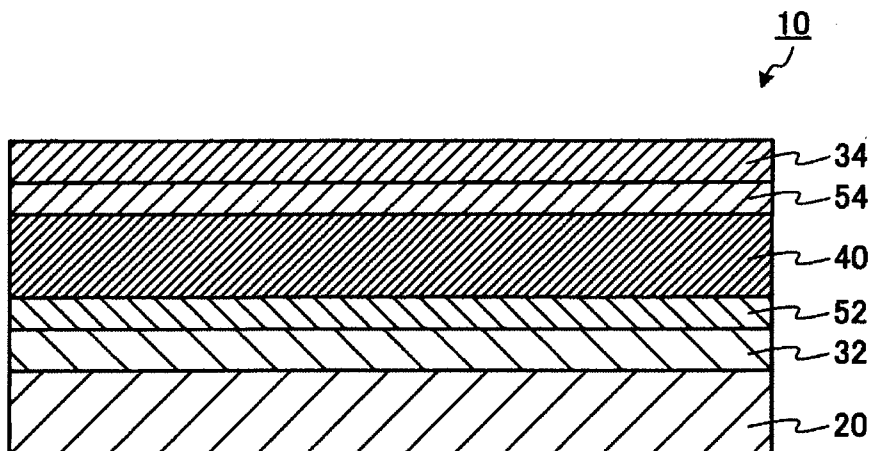
[図 1]



[図 2]



[図 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/42, C08G61/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-205976 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 16 September 2010 (16.09.2010), claim 1; examples (Family: none)	1, 2
X	WO 2010/084865 A1 (Toray Industries, Inc.), 29 July 2010 (29.07.2010), example 8 & TW 201035161 A	1, 2
Y	JP 2010-074127 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 April 2010 (02.04.2010), claim 1; examples & WO 2009/104781 A1 & EP 2246382 A1 & KR 2010116667 A & US 2010/327271 A1 & CN 101945922 A	1, 2

☒ 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
01 May, 2012 (01.05.12)Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053736

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 2010-050159 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), claim 2 (Family: none)	1, 2
Y	JP 2009-212477 A (National Chiao Tung University), 17 September 2009 (17.09.2009), claim 1 & US 2009/217974 A1 & TW 200937656 A	1, 2
Y	JP 2010-528119 A (Plextronics, Inc.), 19 August 2010 (19.08.2010), claim 1 & WO 2008/137468 A1 & US 2008/299293 A1 & EP 2142584 A1 & KR 2010014661 A	1, 2
Y	WO 2010/021921 A1 (Plextronics, Inc.), 25 February 2010 (25.02.2010), claim 1 & US 2010/043876 A1	1, 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053736

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:

Document 1 or 2 sets forth a method for manufacturing an organic photoelectric conversion element which is provided with a pair of electrodes and an active material layer that is arranged between the pair of electrodes and contains a polymer compound which has a structural unit represented by formula (1) and a structural unit represented by formula (2-2) or formula (2-3). In the method for manufacturing an organic photoelectric conversion element, the active layer is formed from a liquid that contains a polymer compound, a first solvent and a second solvent that is different from the first solvent. Consequently, the inventions of claims 1 and 2 of this international application cannot be considered novel (continued to extra sheet)

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.: 1 and 2

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053736

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

over the invention set forth in document 1 or 2 and thus do not have a special technical feature. The claims of this international application are therefore considered to contain the following six (groups of) inventions respectively having special technical features described below.

In this connection, the inventions of claims 1 and 2, which do not have a special technical feature, are considered to fall under invention group 1.

(Invention group 1) the inventions of claims 1 and 2

A method for manufacturing an organic photoelectric conversion element which is provided with a pair of electrodes and an active layer that is arranged between the pair of electrodes and contains a polymer compound which has a structural unit represented by formula (1) and a structural unit represented by one of formulae (2-1) to (2-10). In the method for manufacturing an organic photoelectric conversion element, the active layer is formed from a liquid that contains a polymer compound, a first solvent and a second solvent that is different from the first solvent.

(Invention group 2) the inventions of claims 3-8

A method for manufacturing an organic photoelectric conversion element which is provided with a pair of electrodes and an active layer that is arranged between the pair of electrodes and contains a polymer compound which has a structural unit represented by formula (1) and a structural unit represented by formula (2). In the method for manufacturing an organic photoelectric conversion element, the active layer is formed from a liquid that contains a polymer compound, a first solvent and a second solvent that is different from the first solvent.

(Invention group 3) the invention of claim 9

A method for manufacturing an organic photoelectric conversion element which is provided with a pair of electrodes and an active layer that is arranged between the pair of electrodes and contains a polymer compound which has a structural unit represented by formula (1). In the method for manufacturing an organic photoelectric conversion element, the active layer is formed from a liquid that contains a polymer compound, a first solvent that is composed of an aromatic chlorine compound and a second solvent that is different from the first solvent and composed of an aliphatic chlorine compound.

(Invention group 4) the invention of claim 10

A method for manufacturing an organic photoelectric conversion element which is provided with a pair of electrodes and an active layer that is arranged between the pair of electrodes and contains a polymer compound which has a structural unit represented by formula (1). The method for manufacturing an organic photoelectric conversion element comprises: a step wherein an active layer is formed on one electrode by applying a liquid that contains a polymer compound, a first solvent and a second solvent that is different from the first solvent thereto; and a step wherein the other electrode is formed on the active layer.

(Invention group 5) the invention of claim 11

An organic photoelectric conversion element which is manufactured by a method for manufacturing an organic photoelectric conversion element that is provided with a pair of electrodes and an active layer that is arranged between the pair of electrodes and contains a polymer compound which has a structural unit represented by formula (1), in said method the active layer being formed from a liquid that contains a polymer compound, a first solvent and a second solvent that is different from the first solvent.

(Continued to next sheet)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053736

(Invention group 6) the inventions of claims 12-16

A liquid which contains a polymer compound that has a structural unit represented by formula (1), a first solvent and a second solvent that is different from the first solvent.

Document 1: JP 2010-205976 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 16 September 2010 (16.09.2010), claim 1, examples, (Family: none)

Document 2: WO 2010/084865 A1 (Toray Industries, Inc.), 29 July 2010 (29.07.2010), example 8; TW 201035161 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. H01L51/42(2006.01)i, C08G61/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/42, C08G61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 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）

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	JP 2010-205976 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2010.09.16, 【請求項1】、【実施例】 （ファミリーなし）	1, 2
X	WO 2010/084865 A1（東レ株式会社）2010.07.29, 実施例8 & TW 201035161 A	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献
--	---

国際調査を完了した日
0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日
2 2 . 0 5 . 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100-8915
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） 外川 敬之	2 H	3 7 1 8
電話番号 03-3581-1101 内線 3231		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-074127 A (住友化学株式会社) 2010.04.02, 【請求項1】、【実施例】 & WO 2009/104781 A1 & EP 2246382 A1 & KR 2010116667 A & US 2010/327271 A1 & CN 101945922 A	1, 2
Y	JP 2010-050159 A (パナソニック電気株式会社) 2010.03.04, 【請求項2】 (ファミリーなし)	1, 2
Y	JP 2009-212477 A (国立交通大学) 2009.09.17, 【請求項1】 & US 2009/217974 A1 & TW 200937656 A	1, 2
Y	JP 2010-528119 A (プレクストロニクス インコーポレイティッ ド) 2010.08.19, 【請求項1】 & WO 2008/137468 A1 & US 2008/299293 A1 & EP 2142584 A1 & KR 2010014661 A	1, 2
Y	WO 2010/021921 A1 (プレクストロニクス インコーポレイティッ ド) 2010.02.25, 請求項1 & US 2010/043876 A1	1, 2

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（PCT17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PCT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。

文献1又は2には、一対の電極と、一対の電極の間に高分子化合物を含む活性層とを備え、高分子化合物が式（1）で表される構造単位、さらに、式（2-2）あるいは式（2-3）で表される構造単位を有する有機光電変換素子の製造方法であって、活性層を、高分子化合物、第1の溶媒、及び第1の溶媒とは異なる第2の溶媒を含む液から形成させる有機光電変換素子の製造方法が記載されている。したがって、請求項1及び2に係る発明は、文献1又は2に記載された発明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。したがって、請求の範囲には、以下の特別な技術的特徴を有する6の発明（群）が含まれる。

（特別ページに続く）

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。

請求項1及び2

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。

(続き)

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項 1 及び 2 に係る発明は、発明 1 に区分する。

(発明 1) 請求項 1 及び 2 に係る発明

一対の電極と、一対の電極の間に高分子化合物を含む活性層とを備え、高分子化合物が式 (1) で表される構造単位、さらに、式 (2-1) から (2-10) のいずれかの構造単位を有する有機光電変換素子の製造方法であって、活性層を、高分子化合物、第 1 の溶媒、及び第 1 の溶媒とは異なる第 2 の溶媒を含む液から形成させる有機光電変換素子の製造方法。

(発明 2) 請求項 3 ないし 8 に係る発明

一対の電極と、一対の電極の間に高分子化合物を含む活性層とを備え、高分子化合物が式 (1) で表される構造単位、さらに、式 (2) で表される構造単位を有する有機光電変換素子の製造方法であって、活性層を、高分子化合物、第 1 の溶媒、及び第 1 の溶媒とは異なる第 2 の溶媒を含む液から形成させる有機光電変換素子の製造方法。

(発明 3) 請求項 9 に係る発明

一対の電極と、一対の電極の間に高分子化合物を含む活性層とを備え、高分子化合物が式 (1) で表される構造単位を有する有機光電変換素子の製造方法であって、活性層を、高分子化合物、芳香族塩素化合物である第 1 の溶媒、及び第 1 の溶媒とは異なる、脂肪族塩素化合物である第 2 の溶媒を含む液から形成させる有機光電変換素子の製造方法。

(発明 4) 請求項 10 に係る発明

一対の電極と、一対の電極の間に高分子化合物を含む活性層とを備え、高分子化合物が式 (1) で表される構造単位を有する有機光電変換素子の製造方法であって、一方の電極上に、高分子化合物と第 1 の溶媒、及び第 1 の溶媒とは異なる第 2 の溶媒を含む液を塗布して活性層を形成する工程、及び、活性層上に他方の電極を形成する有機光電変換素子の製造方法。

(発明 5) 請求項 11 に係る発明

一対の電極と、一対の電極の間に高分子化合物を含む活性層とを備え、高分子化合物が式 (1) で表される構造単位を有する有機光電変換素子の製造方法であって、活性層を、高分子化合物、第 1 の溶媒、及び第 1 の溶媒とは異なる第 2 の溶媒を含む液から形成させる有機光電変換素子の製造方法により製造される有機光電変換素子。

(発明 6) 請求項 12 ないし 16 に係る発明

式 (1) で表される構造単位を有する高分子化合物、第 1 の溶媒、及び第 1 の溶媒とは異なる第 2 の溶媒を含む液。

文献 1 : JP 2010-205976 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.09.16,

【請求項 1】、【実施例】

(ファミリーなし)

文献 2 : WO 2010/084865 A1 (東レ株式会社) 2010.07.29,

実施例 8

& TW 201035161 A