

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6023076号
(P6023076)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 L 51/30 (2006.01)	HO 1 L 29/28	2 2 O A
HO 1 L 51/05 (2006.01)	HO 1 L 29/28	1 0 O A
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 1 L 29/28	2 5 O H
	HO 1 L 29/28	2 5 O F
	HO 5 B 33/14	A
請求項の数 18 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-546680 (P2013-546680)
 (86) (22) 出願日 平成23年12月22日(2011.12.22)
 (65) 公表番号 特表2014-511133 (P2014-511133A)
 (43) 公表日 平成26年5月8日(2014.5.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/073852
 (87) 国際公開番号 W02012/089624
 (87) 国際公開日 平成24年7月5日(2012.7.5)
 審査請求日 平成26年10月1日(2014.10.1)
 (31) 優先権主張番号 102010056519.9
 (32) 優先日 平成22年12月27日(2010.12.27)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 512286163
 ヘリアテク ゲゼルシャフト ミット ベ
 シュレンクテル ハフツング
 HELIATEK GMBH
 ドイツ国 01139 ドレスデン トリ
 ードラーシュトラッセ 3
 Treidlerstrasse 3,
 01139 Dresden, Germ
 any
 (74) 代理人 100098914
 弁理士 岡島 伸行
 (72) 発明者
 ワイス, アンドレ
 ドイツ国 89081 ウルム, イエル
 グシルシンシュトラッセ 45

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ドープ層を有するオプトエレクトロニクス部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極及び対電極と、前記電極及び前記対電極の間の層系とを有し、前記層系が少なくとも一つの有機層及び少なくとも一つのドープ層を含む有機電子部品又はオプトエレクトロニクス部品において、前記ドープ層におけるドーパントが、結合の種類と数が維持されるイソデスミック反応に量子化学計算により得られるフッ化物イオン親和力の程度によって、五フッ化アンチモン(SbF₅)よりも強いルイス酸、又は1,8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレンよりも強いルイス塩基であって、少なくとも10の原子を有することを特徴とする、有機電子部品又はオプトエレクトロニクス部品。

【請求項 2】

前記ドーパントが有機化合物、有機金属化合物又は無機化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の部品。

【請求項 3】

前記ドーパントが、30 を超え、最大で100の原子を有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の部品。

【請求項 4】

前記ドーパントがトリス(ペルフルオロ-tert-ブトキシ)アルミニウム(III)であることを特徴とする、請求項 3 に記載の部品。

【請求項 5】

前記ドーパントが、一般式 H(CB₁₁H_{12-n}X_n) のカルボラン酸であり、式中、X は

C1、Br、I、F、CF₃及びそれらの組合せからなる群から選択され、nは0から12までの整数であることを特徴とする、請求項3に記載の部品。

【請求項6】

前記ドーパントが、nは6または11であることを特徴とする、請求項5に記載の部品

【請求項7】

前記ドーパントが、[R][カルボラン]又は[R_{3-a}H_aSi][カルボラン]化合物、特に[R₃C][カルボラン]又は[R₃Si][カルボラン]化合物であり、式中、aは0から2までの整数であり、Rはアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基であり、[カルボラン]は[C₁₁B₁₁R'_{12-n}X_n]⁻であり、R'はH、CH₃であり、Xはハロゲンであり、nは0から12までの整数であることを特徴とする請求項3に記載の部品。

10

【請求項8】

前記ドーパントが、[R₃C][カルボラン]又は[R₃Si][カルボラン]化合物であり、Rはアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基であり、[カルボラン]は[C₁₁B₁₁R'_{12-n}X_n]⁻であり、R'はH、CH₃であり、Xはハロゲンであり、nは0から12までの整数であることを特徴とする請求項3に記載の部品。

【請求項9】

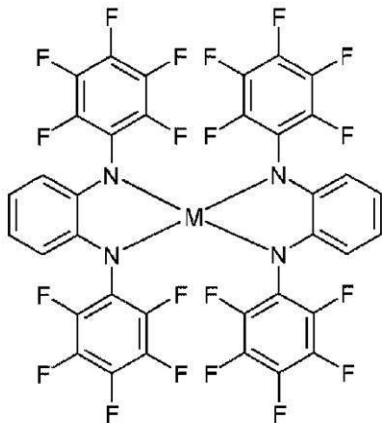
前記ドーパントが、[カルボラン]は[C₁₁B₁₁R'₅X₆]⁻であることを特徴とする請求項7又は請求項8に記載の部品。

【請求項10】

前記ドーパントが、下式

20

【化1】



30

のペンタフルオロフェニルアミド類(式中、Mは金属である)に属する、金属化合物であることを特徴とする、請求項3に記載の部品。

【請求項11】

Mは金属、Co、Ni、Pd及びCuからなる群から選択される金属であることを特徴とする、請求項10記載の部品。

40

【請求項12】

前記ドーパントが、式[R₃Si-X-SiR₃]⁺[BAR₄]⁻の化合物であり、式中、Rは独立してC₁~C₁₀アルキル、C₃~C₁₀アリール若しくはヘテロアリールから選択され、及び/又は二つの隣接するR基が一緒になって飽和又は不飽和環を形成し、Xはハロゲンであり、Arは、ハロゲン化されたアリール又はヘテロアリールであることを特徴とする、請求項3に記載の部品。

【請求項13】

Arは、フッ素化されたアリール又はヘテロアリールであることを特徴とする、請求項12に記載の部品。

【請求項14】

50

前記ドーパントが、式 $(R_2N)_2 - C = N)_n - Ar$ の化合物であり、式中、R は独立して $C_1 \sim C_5$ アルキルであり、いずれの場合も置換又は非置換であり、その場合二つの隣接する R は互いに結合していてもよく、Ar はアリール又はヘテロアリールであり、n は整数であることを特徴とする、請求項 3 に記載の部品。

【請求項 15】

前記ドーパントが、式 $(RmX) - NC)_n Y$ 又は $(RmX) - NC)_n Y^- M^+$ であり、式中、R はいずれの場合も置換又は非置換の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、ハロゲン化された $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、ハロゲニル、 $C_3 \sim C_{14}$ アリール又は 3 から 14 の芳香族原子を有するヘテロアリールであり、X は C、B、Si から選択され、Y は C、B、Al から選択され、M は任意のカチオンであり、n 及び m はそれぞれ整数であり、分子が外見上非荷電である化合物であることを特徴とする、請求項 3 に記載の部品。

10

【請求項 16】

前記ドーパントが前記層に、質量比で 最大 35% 存在することを特徴とする、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の部品。

【請求項 17】

前記部品が、OLED、有機太陽電池、電界トランジスター (OFEET) 又は光検知器であることを特徴とする、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の部品。

【請求項 18】

結合の種類と数が維持されるイソデスミック反応に量子化学計算により得られるフッ化物イオン親和力 (FIA) の程度によって、五フッ化アンチモン (SbF_5) よりも強いルイス酸又は 1, 8 - ビス (ジメチルアミノ) ナフタレンよりも強いルイス塩基である少なくとも 10 の原子を有する化合物の、電荷担体輸送層又は活性層にドーブするための使用、及び有機電子部品又はオプトエレクトロニクス部品における個別層としての使用。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機の系及び層系用の新規なドーパント、電子部品又はオプトエレクトロニクス部品における電荷注入層、正孔ブロッカー層、電極材料、輸送物質自体、貯蔵物質としての有機半導性マトリクス材料に、ドーブするためのドーパントの使用、及び有機電子部品又はオプトエレクトロニクス部品におけるドーパントをドーブしたマトリクス材料の使用、並びにこれらドーパントを含む有機オプトエレクトロニクス部品にも関する。

30

【背景技術】

【0002】

有機半導体の電気的性質、特にその電気伝導性は、シリコン半導体のような無機半導体の場合と同様にドーピングによって変化させることができることが知られている。これに関して、マトリクス材料における電荷担体の生成により、最初は全く低い伝導性の増加、及び使用するドーパントの種類による、半導体のフェルミ準位の変化が実現される。本明細書でのドーピングは、電荷担体輸送層の伝導性を向上させ、その結果抵抗損を減少させるとともに、コンタクトと有機層との間の電荷担体の遷移の改善をもたらすものである。アルカリ金属 (例えばセシウム) 又はルイス酸 (例えば $FeCl_3$ 、 $SbCl_5$) 等の無機ドーパントは、拡散係数が高く電子部品の機能及び安定性を損なうため、通常は有機マトリクス材料には不適である (例えば、非特許文献 1 ~ 3 参照)。更に、後者のドーパントは蒸気圧が非常に高く、産業利用には問題がある。その上、これらの化合物は、産業上実際に関心を集める正孔伝導材料にドーブするには還元電位が低すぎることが多い。加えて、これらドーパントは極端に攻撃的な反応特性のため、産業利用は困難である。

40

【0003】

有機部品、具体的には有機太陽電池及び有機発光ダイオードにおける有機のドーブ層又はドーブ層系の使用が知られている (例えば、特許文献 1 参照)。様々な材料又は材料類がドーパントとして提案されている (例えば、特許文献 2 ~ 8 参照)。

【0004】

50

ドーパントを供給するために、半導性マトリクス材料内に化学反応を介してドーパントを放出させることができることも知られている。しかし、このような方法で放出させたドーパントの還元電位は例えば有機発光ダイオード(OLED)などの各種用途にとっては不十分であることが多い。更に、ドーパントを放出させる場合、更なる化合物及び/又は原子、例えば原子状水素が生成され、ドーパ層又は対応する電子部品の性質に悪影響を与える。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2004/083958号パンフレット

10

【特許文献2】独国特許出願公開第102007018456号明細書

【特許文献3】国際公開第2005/086251号パンフレット

【特許文献4】国際公開第2006/081780号パンフレット

【特許文献5】国際公開第2007/115540号パンフレット

【特許文献6】国際公開第2008/058525号パンフレット

【特許文献7】国際公開第2009/000237号パンフレット

【特許文献8】独国特許出願公開第102008051737号明細書

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】ディー・オーター(D. Oeter), シーエイチ・ジーグラー(Ch. Ziegler), ダブリュー・ゲーベル(W. Gopel), Synthetic Metals, (1993年発行) 61 147

20

【非特許文献2】ワイ・ヤマモトら(Y. Yamamoto et al.), (1965年発行) 2015

【非特許文献3】ジェイ・キドラ(J. Kido et al.), Jpn J. Appl. Phys. 41 (2002年発行) L358

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が対処する課題は、電子部品及びオプトエレクトロニクス部品に使用される、先行技術の欠点を克服した新規なドーパントを提供することである。

【0008】

30

より詳細には、新規なドーパントは、マトリクス材料に破壊的な影響を及ぼすことなく十分に高い酸化還元電位を有し、マトリクス材料における電荷担体の数を効果的に増大させ、比較的取り扱いが容易なものであるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によると、フッ化物イオン親和力(FIA)の程度によって五フッ化アンチモン(SbF₅)よりも強いルイス酸、又は1, 8-ピス(ジメチルアミノ)ナフタレンよりも強いルイス塩基であって、有機電子部品及びオプトエレクトロニクス部品においてドーパントとして使用可能な化合物によって課題は解決される。

【発明を実施するための形態】

40

【0010】

フッ化物イオン親和力(FIA)の程度は、気相(FIA)におけるフッ化物イオン親和力のスケールに基づいている。フッ化物イオンの結合力は、例えば従来の主要酸塩基、水、又は水酸化物の場合の水素結合のような更なる因子には依存しない。

【0011】

フッ化物イオン親和力FIAは、ルイス酸の強度をフッ化物イオンF⁻の結合において放出されるエネルギーと結びつけるものである。

【0012】

定義上は、FIAは逆符号の結合エンタルピー -Hの値に対応する。従って、ルイス酸の強度は、FIAスケールに当てはめることで直接読み取ることができる。

50

【 0 0 1 3 】

信頼性の高いF I A値を判定するため、結合の種類と数が維持されるイソデスミック反応に量子化学計算を利用することが可能である。

【 0 0 1 4 】

ドーパントとは、有機の電子部品又はオプトエレクトロニクス部品の層系のある層、好ましくは電荷担体輸送層において、質量比で最大35%、好ましくは最大30%存在する化合物を意味する。本発明のそうした化合物は、通常個々の薄層の形態で使用することも可能であるが、マトリクス材料におけるドーパントとしての使用が好ましい。

【 0 0 1 5 】

本発明の化合物は、有機化合物、有機金属化合物又は無機化合物であってもよいが、有機化合物又は有機金属化合物が好ましい。

10

【 0 0 1 6 】

本発明のルイス酸は強求電子性であり、従って電子部品又はオプトエレクトロニクス部品においてp型ドーパントとして使用される。

【 0 0 1 7 】

本発明のルイス酸は強求核性であり、従って電子部品又はオプトエレクトロニクス部品においてn型ドーパントとして使用される。

【 0 0 1 8 】

本発明の強ルイス酸は、専門家分野においては超酸としても知られている。これらは、とりわけ例外的に反応性に乏しい希ガスにプロトンを加えることが可能である。マトリクス材料とは反応しないが、p型又はn型にドーピングすることが産業上の使用可能性にとって非常に重要なため、ドーパントとしての使用は、その高い反応性のために長い間排除されてきた。

20

【 0 0 1 9 】

驚くべきことに、高い反応性にもかかわらず、有機の電子部品及びオプトエレクトロニクス部品における本発明の化合物のドーパントとしての使用が可能であることが発見された。好ましくは、本発明のルイス酸及び本発明のルイス塩基は、共に反応部位を立体的に遮蔽する分枝側鎖又は他の嵩高基を有する。

【 0 0 2 0 】

本発明の部品において、電荷輸送層及び活性層の両方にドーピングできるが、通常は電荷担体輸送層にドーピングする。加えて、各種個別層又は混合層が存在してもよい。長期安定性の観点から、ドーピング層及び非ドーピング層を有する層系から輸送系を形成することが有利となり得る。加えて、薄層は、励起子ブロッカー層として知られており、そのため、本発明の化合物の非ドーピング個別層としての使用も考えられる。

30

【 0 0 2 1 】

有機電子部品及びオプトエレクトロニクス部品は、層系中に少なくとも一つの有機層を有する部品を意味するものと理解される。有機電子部品及びオプトエレクトロニクス部品は、とりわけOLED、有機太陽電池、電界トランジスター(O F E T)又は光検知器であってもよく、有機太陽電池における使用が特に好ましい。

【 0 0 2 2 】

一実施形態において、本発明の化合物は、少なくとも10、好ましくは20、より好ましくは30を超え100以下の原子を含有する。その結果、本発明の化合物は、マトリクスにおいて低い拡散係数しか有しない程度に大きくて重く、これが電子部品の良好な機能及び高い安定性と寿命にとって重要であるとともに、産業上気化させて使用できる程度に小さなものである。

40

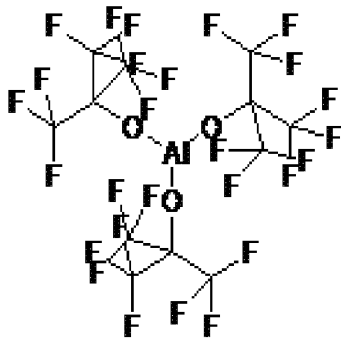
【 0 0 2 3 】

説明目的だけ限定を目的としたものではない、本明細書での超酸の例は、トリス(ペルフルオロ-tert-ブトキシ)アルミニウム(I I I)(A l(O C(C F₃)₃)₃)(化合物1)という化合物である。

【 0 0 2 4 】

50

【化1】



化合物1

【0025】

($Al(OC(CF_3)_3)_3$)の場合のように、本発明のルイス酸及びルイス塩基は、好ましくは中心部位(本明細書では金属原子)を立体的に遮蔽する分枝側鎖又は他の嵩基を有する。ドープントのマトリクスとの起こり得るあらゆる反応がこれによって非常に起こりにくくなる。化合物1は、43の原子からなる。従って、化合物1は、マトリクスにおいて低い拡散係数しか有しない程度に大きくて重く、これが電子部品の良好な機能及び高い安定性と寿命にとって重要である。更に、マルチグラムスケールでのトリス(ペルフルオロ-tert-ブトキシ)アルミニウム(III)($Al(OC(CF_3)_3)_3$)の合成も知られているため、産業上の使用も可能である。

【0026】

ドープントとしての超酸の更なる例は、カルボラン酸 $H(CB_{11}H_{12-n}X_n)$ 、特に $H(CB_{11}H_6X_6)$ 及び $H(CHB_{11}X_{11})$ である。式中、 n は0から12までの整数であり、 X はCl、Br、I、F、 CF_3 及びそれらの組合せからなる群から選択される。カルボラン酸は、文献をきっかけに知られるようになったものであり、例えば、対応するシリル化合物[R_3Si (カルボラン)]及びHClから調製することができる(リード(Reed)ら, Chem. Commun., 2005年発行, 1669-1677)。本発明の一実施形態において、使用されるドープントは $H(CHB_{11}Cl_{11})$ 及び $H(CB_{11}H_6X_6)$ であり、これらは堅牢で化学的に非常に不活性なカルボラン骨格のため、真空下で十分に昇華させることができ、フラーレン(例えば C_{60})にプロトンを付加しフラーレンカチオン(HC_{60}^+ 及び C_{60}^+)を安定化させることが可能である(リード(Reed)ら, Science, 2000年発行, 289, 101-103)。更なる実施形態において、対応する[R][カルボラン]及び[R_3-aH_aSi][カルボラン]化合物(式中、 a は0から2までの整数である)、特に[R_3C][カルボラン]及び[R_3Si][カルボラン]化合物(式中、[カルボラン]は[$CB_{11}R_{12-n}X_n$] $^-$ であり、 n は0から12までの整数であり、 R はアルキル基、アリール基及びヘテロアリール基であり、特に[$CHB_{11}R'_5X_6$] $^-$ (式中、 R' はH又は CH_3 から選択され、 X はハロゲンである)である)もドープントとして使用される。[R_3C][カルボラン]化合物(リード(Reed)ら, Angew. Chem. Int. Ed., 2004年発行, 43, 2908-2911)及び[R_3Si][カルボラン]化合物(リード(Reed)ら, Science, 2002年発行, 297, 825-827)の合成及び性質は、同文献に詳細に記載されている。カルボラン酸は、弱塩基性の溶媒及び弱塩基性の分子にわずかにプロトンを付加し、従って強ルイス酸(例えば SbF_5)を添加しなくても過度酸性を生じさせる点で従来の超酸とは異なっている(リード(Reed)ら, Angew. Chem. Int. Ed., 2004年発行, 43, 5352-5355)。カルボラン酸は、トリフルオロメタンスルホン酸の酸強度を上回り、その塩よりもさらに低いアニオン求核性と良好な結晶化特性を呈する。 $CHB_{11}R_5X_6$ 型($R=H, CH_3, Cl, X=Cl, Br, I$)の20面体のカルボランアニオンは、現代化学において最も弱求核性であり、最も酸化還元不活性であり、最も不活性のアニオンに属する。従って、そ

10

20

30

40

50

のカルボラン酸によってプロトンが付加された化合物の分解反応を起こすことはできない。図3は、請求項に記載されたカルボラン酸 (Chem. Commun. 2005年発行, 1669-1677に従って再現) のアニオン (共役塩基) の例を示す。

【0027】

この高高度で、立体的な要求の厳しいアニオンは、マトリクス内で低い拡散係数を達成し、これが、低い求核性及び非常に弱い酸化還元挙動と相まって、電子部品の良好な機能及び高い安定性と寿命にとって非常に重要な意味を持つ。従って、カルボラン酸をp型ドーパントとして使用すると、非常に安定したプロトン化化合物が得られ、これらの化合物は、更なる反応においてカルボランアニオンによってほとんど分解されない、又はごくわずかしかな分解されない。カルボラン酸の低い蒸気圧は、最適なドーピングを可能にする。これによって生成される正電荷担体は求電子性が高く、隣接する正孔伝導分子から電子を引き離す。

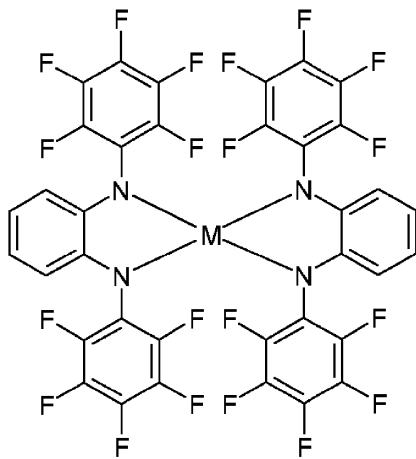
10

【0028】

本発明の一実施形態において、一般式I

【0029】

【化2】



20

(I)

のペンタフルオロフェニルアミド類に属する金属化合物が使用される。式中、Mは金属である。Mは、好ましくはCo、Ni、Pd、及びCuからなる群から選択される。

【0030】

式(I)の化合物は、中心部位を立体的に遮蔽する嵩高基を有する。更に、式(I)の化合物は、その大きさと質量から、有機層系におけるドーパントとしての使用に適している。

【0031】

更なる実施形態において、一般式II

$[R_3Si-X-SiR_3]^+[BAR_4]^-$ (II)

の化合物が使用される。式中、RはC₁~C₁₀アルキル、C₃~C₁₀アリール若しくはヘテロアリールから独立して選択され、及び/又は二つの隣接するR基が一緒になって飽和又は不飽和環を形成しており、Xはハロゲン、Arはハロゲン化、好ましくはフッ素化されたアリール又はヘテロアリールである。

40

【0032】

更なる実施形態において、一般式III

$((R_2N)_2C=N)_nAr$ (III)

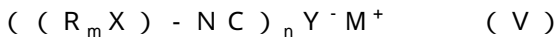
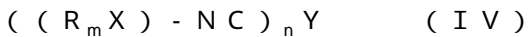
の化合物が使用される。式中、Rは独立してC₁~C₅アルキルであり、いずれの場合も置換又は非置換であり、その場合二つの隣接するRは互いに結合していてもよく、Arはアリール又はヘテロアリールであるが、好ましくはフェニル、ナフチル又はアントリルであ

50

って、 n は整数、好ましくは2、3又は4である。

【0033】

本発明の更なる実施形態において、一般式IV又はV



の化合物が使用される。式中、 R はいずれの場合も置換又は非置換の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、ハロゲン化された $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、ハロゲニル、 $C_3 \sim C_{14}$ アリール又は3から14の芳香族原子を有するヘテロアリールであり、 X はC、B、Siから選択され、 Y はC、B、Alから選択され、 M は任意のカチオンであり、 n 及び m はそれぞれ整数であるため分子が外見上非荷電である。

10

【0034】

本発明の有利な実施形態において、部品の光活性層が最大量の光を吸収する。この目的のため、部品が光を吸収するスペクトル領域は、できるだけ広いものとする。

【0035】

本発明の上記実施形態の有利な構成において、光活性部品の i 型層系は、二つの材料の二重層若しくは混合層、又は隣接する個別層が少なくとも三つの材料で構成された二重混合層若しくは混合層からなる。

【0036】

本発明の更なる実施形態において、二重混合層の電荷担体輸送性を高めるため、異なる混合層における混合比は、同じであっても異なってもよく、組成も同じであっても異なってもよい。

20

【0037】

本発明の更なる実施形態において、混合比の勾配が個々の混合層に存在してもよく、勾配はカソード又はアノードの方向に形成されてもよい。

【0038】

本発明の一構成において、有機電子部品又はオプトエレクトロニクス部品は、タンデム型電池又は多重型電池の形態、例えば、タンデム型太陽電池又はタンデム多重型電池の形態を取る。

【0039】

本発明の更なる実施形態において、有機電子部品又はオプトエレクトロニクス部品、特に有機太陽電池は、電極及び対電極と、電極間にある少なくとも一つの光活性層と、光活性層と電極との間にあって好ましくは電荷担体輸送層として機能する少なくとも一つのドーパ層からなる。

30

【0040】

本発明の更なる実施形態において、一つ又は複数の更なる有機層は、ドーパされたワイドギャップ層であり、最大吸収が450nm未満である。

【0041】

本発明の更なる実施形態において、系が最大開回路電圧、最大短絡電流及び最大曲線因子を可能とするように主要材料のHOMOレベル及びLUMOレベルを一致させる。

【0042】

本発明の更なる実施形態において、光活性層に使用される有機材料は、小分子である。

40

【0043】

本発明の更なる実施形態において、光活性層に使用される有機材料は、少なくとも部分的にポリマーである。

【0044】

本発明の更なる実施形態において、光活性層は、アクセプターであるフラーレン又はフラーレン誘導体(C_{60} 、 C_{70} 等)の群に属する材料を含む。

【0045】

本発明の更なる実施形態において、光活性混合層のうちの少なくとも一つは、ドナーとして、フタロシアニン、ペリレン誘導体、TPD誘導体、オリゴチオフェンの類に属する

50

材料、又は国際公開第2006092134号パンフレット若しくは独国特許出願公開第102009021881号明細書に記載の材料を含む。

【0046】

本発明の部品は、様々な方法で製造することができる。層系における層は、印刷又はコーティングによって溶液又は分散物として液体形態で塗布、又は例えばCVD、PVD又はOVPDによって蒸着させることができる。

【0047】

本発明に関する用語「気化温度」とは、一定の気化器形状（参考、円形開口部（直径1cm）を有し、基板垂直上方30cmの距離に配置された蒸着物質源）に対する基板の位置でかつ 10^{-4} から 10^{-10} mba rの範囲の減圧下で蒸着速度 0.1nm/s を達成するのに必要な温度を意味するものと理解される。本明細書では、これが狭い意味での気化（液相から気相への変化）であるか昇華であるかは重要ではない。

10

【0048】

従って、蒸着による層形成は、強い相互作用を起こし得る界面が層表面では回避されるように層内の分子間相互作用が最大化される構造を形成することが好ましい。

【0049】

小分子と呼ばれる非高分子系有機分子の真空蒸着によって形成された有機太陽電池が文献に記載されており、これらは、若干の例外を除くと（ドレクセル（Drechsel）, Org. Electron., 5, 175（2004年発行）、ジェイ・ドレクセル（J. Drechsel）, Synthet. Metal., 127, 201-205（2002年発行））、有機層を蒸着させたいいわゆるベースコンタクトがアノードを形成する（もし構造が正孔伝導層又はp型ドープ層のみを含む場合、それはベースコンタクトに隣接する）ように形成されている。アノードは一般的には透明な導電性酸化物（多くの場合インジウムスズ酸化物、ITOと略される。ZnO:Alであってもよい）であるが、金属層又は導電性ポリマー層であってもよい。光活性混合層を含む有機層系の蒸着後、通常は金属カソードが蒸着される。

20

【0050】

本発明の更なる実施形態において、部品は、nip、ni、ip、pnip、pni、pip、nipn、nin、ipn、pnipn、pnin、pipn、nip、ipni、pnip、nipn又はpnipn構造を有する単電池として形成される。式中、nは負にドープされた層であり、iはドープされていない又はわずかにドープされた真性層であり、pは正にドープされた層である。

30

【0051】

本発明の更なる実施形態において、部品は、nip、ni、ip、pnip、pni、pip、nipn、nin、ipn、pnipn、pnin又はpipn構造の組合せで構成されたタンデム型電池として形成される。

【0052】

上記構造のうち特に好適な実施形態において、部品は、pnipnipnタンデム型電池の形態を取る。

【0053】

更なる実施形態において、混合層におけるアクセプター材料は、少なくとも部分的に結晶形態にある。

40

【0054】

更なる実施形態において、混合層におけるドナー材料は、少なくとも部分的に結晶形態にある。

【0055】

更なる実施形態において、混合層におけるアクセプター材料及びドナー材料は共に、少なくとも部分的に結晶形態にある。

【0056】

更なる実施形態において、アクセプター材料は450nmを超える波長域に吸収極大を有する。

50

【 0 0 5 7 】

更なる実施形態において、ドナー材料は 4 5 0 n m を超える波長域に吸収極大を有する。

【 0 0 5 8 】

更なる実施形態において、n 型材料系は一つ又は複数の層からなる。

【 0 0 5 9 】

更なる実施形態において、p 型材料系は一つ又は複数の層からなる。

【 0 0 6 0 】

更なる実施形態において、n 型材料系は、一つ又は複数のドーピングされたワイドギャップ層を含む。

10

【 0 0 6 1 】

用語「ワイドギャップ層」とは、4 5 0 n m 未満の波長域に吸収極大を有する層を定義するものである。

【 0 0 6 2 】

更なる実施形態において、p 型材料系は一つ又は複数のドーピングされたワイドギャップ層を含む。

【 0 0 6 3 】

更なる実施形態において、部品は、光活性 i 型層と基板上に存在する電極との間に p 型ドーピング層を備える。この場合、p 型ドーピング層は、フェルミ準位が最大で 0 . 4 e V、好ましくは 0 . 3 e V 未満であって、i 型層の電子輸送レベル以下である。

20

【 0 0 6 4 】

更なる実施形態において、部品は、光活性 i 型層と対電極との間に n 型層系を備える。この場合、追加の n 型ドーピング層はフェルミ準位が最大で 0 . 4 e V、好ましくは 0 . 3 e V 未満であって、i 型層の正孔輸送レベル以上である。

【 0 0 6 5 】

更なる実施形態において、アクセプター材料は、フラレン若しくはフラレン誘導体（好ましくは C₆₀ 又は C₇₀）の群に属する材料、又は P T C D I 誘導体（ペリレン - 3 , 4 , 9 , 1 0 - ビス（ジカルボキシイミド）誘導体）である。

【 0 0 6 6 】

更なる実施形態において、ドナー材料はオリゴマー、特に国際公開第 2 0 0 6 0 9 2 1 3 4 号パンフレットに記載のオリゴマー、ポルフィリン誘導体、ペンタセン誘導体、又は D I P（ジインデノペリレン）、D B P（ジベンゾペリレン）等のペリレン誘導体である。

30

【 0 0 6 7 】

更なる実施形態において、p 型材料系は、TPD 誘導体（トリフェニルアミン二量体）、スピロピラン、スピロオキサジン、MeO - TPD（N, N, N', N' - テトラキス（4 - メトキシフェニル）ベンジジン）、ジ - NPB（N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス（N, N' - ジ（1 - ナフチル） - N, N' - ジフェニル - （1, 1' - ビフェニル） - 4, 4' - ジアミン）、MTDATA（4, 4', 4'' - トリス（N - 3 - メチルフェニル - N - フェニルアミノ）トリフェニルアミン）、TNATA（4, 4', 4'' - トリス [N - （1 - ナフチル） - N - フェニルアミノ] トリフェニルアミン、BPAPF（9, 9 - ビス { 4 - [ジ - （p - ビフェニル）アミノフェニル] } フルオレン）、NPAPF（9, 9 - ビス [4 - （N, N' - ビス - ナフタレン - 2 - イルアミノ）フェニル] - 9H - フルオレン）、spiro - TAD（2, 2', 7, 7' - テトラキス（ジフェニルアミノ） - 9, 9' - スピロピフルオレン）、PV - TPD（N, N - ジ - 4 - （2, 2 - ジフェニルエテン - 1 - イル）フェニル - N, N - ジ（4 - メチルフェニル）フェニルベンジジン）、4P - TPD（4, 4' - ビス（N, N - ジフェニルアミノ）テトラフェニル）等のスピロ化合物、又は独国特許出願公開第 1 0 2 0 0 4 0 1 4 0 4 6 号明細書に記載の p 型材料を含む。

40

【 0 0 6 8 】

50

更なる実施形態において、n型材料系は、例えば、C₆₀、C₇₀のフラーレン、NTCD A(1, 4, 5, 8-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物)、NTCDI(ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド)又はPTCDI(ペリレン-3, 4, 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド))を含む。

【0069】

更なる実施形態において、一方の電極は、透過率が80%を超える透明なものであり、他方の電極は反射率が50%を超える反射性のものである。

【0070】

更なる実施形態において、部品は透過率が10~80%の半透明なものである。

【0071】

更なる実施形態において、電極は、金属(例えばAl、Ag、Au又はそれらの組合せ)、導電性酸化物、特にITO、ZnO:Al又はその他のTCO(透明な導電性酸化物)、導電性ポリマー、特にPEDOT/PSS(ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリ(スチレンスルホネート))若しくはPANI(ポリアニリン)、又はこれら材料の組合せからなる。

【0072】

本発明の更なる実施形態において、光トラップの使用が活性系における入射光の光学経路を拡大する。

【0073】

更なる実施形態において、光トラップは、周期的に微細構造化された基板上に部品を形成し、ドーブされたワイドギャップ層の使用によって部品の均一な機能、即ち、全域にわたる短絡のない接触及び電界の均一な分布を確保することによって実現される。極薄部品は、構造化された基板上で局所的な短絡を形成するリスクが高く、そうした明らかな不均一性は、最終的には部品全体の機能性を脅かすことになる。ドーブされた輸送層を使用すれば、この短絡のリスクは減少する。

【0074】

本発明の更なる実施形態において、光トラップは、周期的に微細構造化された基板上に部品を形成し、ドーブされたワイドギャップ層の使用によって部品の均一な機能、即ち、全域にわたるその短絡のない接触及び電界の均一な分布を確保することによって実現される。本明細書では、光が吸収層を少なくとも二倍通過することが特に有利であり、これによって光吸収を増加させ、結果として太陽電池の効率を改善することができる。

【0075】

本発明の更なる実施形態において、光トラップは、i型層に対しては平滑界面を、反射性コンタクトに対しては粗界面を有するドーブされたワイドギャップ層によって実現される。粗界面は、例えば、周期的微細構造化によって達成可能である。粗界面は、光を拡散させるように反射する場合に特に有利であり、光活性層内の光経路の拡大につながる。

【0076】

更なる実施形態において、光トラップは、周期的に微細構造化された基板上に部品を形成し、i型層に対しては平滑界面を、反射性コンタクトに対しては粗界面を有するドーブされたワイドギャップ層によって実現される。

【0077】

本発明の更なる実施形態において、全体構造は、透明なベースと上部コンタクトとを備える。

【0078】

本発明の更なる実施形態において、本発明の光活性部品は、例えば、コンクリート、屋根瓦、クレ-、自動車ガラス等、湾曲面上で使用される。本明細書では、本発明の有機太陽電池は、フィルムや布地等の可撓性担体にも適用可能であるという点で、従来の無機太陽電池に対して有利である。

【0079】

本発明の更なる実施形態において、本発明の光活性部品は、付着構成、例えば接着剤を

10

20

30

40

50

有するフィルム又は布地に適用される。従って、任意所望の表面に必要な応じて配置できる太陽光接着フィルムを製造することが可能である。例えば、自己接着性太陽電池を製造することが可能である。

【0080】

更なる実施形態において、本発明の光活性部品は、マジックテープ接続の形態の別の付着構成を含む。

【0081】

更なる実施形態において、本発明の光活性部品は、負荷や装置に接続されるエネルギーバッファ又はエネルギー貯蔵媒体、例えば、蓄電池、コンデンサ等と併用される。

【0082】

更なる実施形態において、本発明の光活性部品は、薄膜バッテリーと組合せて使用される。

【0083】

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図1】基板6に隣接する電極5と、輸送層4と、光活性層系3と、輸送層2と、対電極1とを備える単一の電池を示す図である。

【図2】基板9に隣接する電極8と、輸送層4及び7、光活性層系3及び6、輸送層2及び5の組と、対電極1とを備えるタンデム型電池を示す図である。

【図3】本発明の請求項に記載されたカルボラン酸のアニオンの例を示す図である。

【0085】

【実施例】

【0086】

以下、いくつかの実施例に関して本発明をより詳細に説明する。

【0087】

実施例は、例として本発明の部品をいくつか詳細に提示した。実施例は、本発明を説明することを目的とし、本発明を実施例に限定するものではない。

【0088】

一使用例において、例として本発明の部品をいくつか以下のように太陽電池として形成する。

実施例1

基板(1)、ベースコンタクト(2)、n型にドーパされた輸送層(3)、吸収系(4)、上部コンタクト(6)

実施例2

基板(1)、ベースコンタクト(2)、吸収系(4)、p型にドーパされた輸送層(5)、上部コンタクト(6)

【0089】

輸送層は、典型的には厚さが10~100nmである。使用したn型ドーパント及び/又はp型ドーパントは、本発明の化合物の一つである。

【0090】

【符号の説明】

【0091】

- 1 対電極
- 2 輸送層系(p)
- 3 光活性層系
- 4 輸送層系(n)
- 5 電極(図1)、輸送層系(p)(図2)
- 6 基板(図1)、光活性層系(図2)
- 7 輸送層系(n)
- 8 電極(図2)

10

20

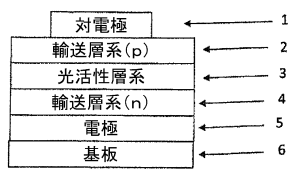
30

40

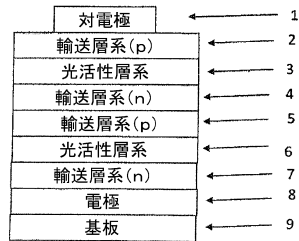
50

9 基板 (図 2)

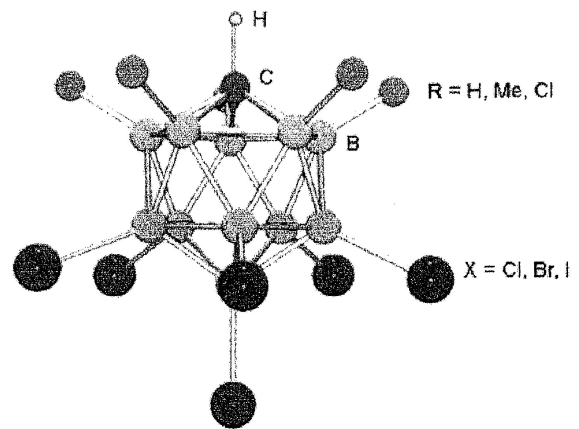
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



対応するカルボラン酸のアニオンの例

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
H 0 5 B 33/22 A
H 0 5 B 33/22 B
H 0 5 B 33/22 C
H 0 5 B 33/22 D
- (72)発明者 メンニヒ, パート
ドイツ国 0 1 0 9 9 ドレスデン, フェルステライストラーセ 4
- (72)発明者 マッテルシュタイグ, ゲンター
ドイツ国 8 9 0 7 5 ウルム, ブルグンデルベク 3

審査官 河合 俊英

- (56)参考文献 特開2003-264085(JP, A)
米国特許出願公開第2009/0211640(US, A1)
特表2004-505308(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 5 1 / 3 0
H 0 1 L 5 1 / 0 5
H 0 1 L 5 1 / 5 0