

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 20 日(20.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/124515 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055501
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 28 日(28.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-053847 2011 年 3 月 11 日(11.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上谷 保則 (UETANI, Yasunori) [JP/JP]; 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外 (NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機光電変換素子

(57) Abstract: An organic photoelectric conversion element comprising a pair of electrodes and an active layer arranged between the pair of electrodes, wherein one of the electrodes has such a structure that an alkaline earth metal layer and a lithium fluoride layer are laminated on each other, and wherein the active layer contains a polymeric compound and has a thickness of 200 nm or more. The organic photoelectric conversion element is useful as an organic photoelectric conversion element having high photoelectric conversion efficiency.

(57) 要約: 一对の電極と、一对の電極間に設けられた活性層とを含む有機光電変換素子であって、一方の電極がアルカリ土類金属層とフッ化リチウム層とが積層した構造を有し、該活性層が高分子化合物を含み、該活性層の膜厚が 200 nm 以上である有機光電変換素子は、光電変換効率の高い有機光電変換素子として有用である。



WO 2012/124515 A1

明細書

発明の名称

有機光電変換素子

5 技術分野

本発明は、有機光電変換素子に関する。

背景技術

- 有機半導体材料からなる活性層を含有する有機光電変換素子（有機太陽電池、光
10 センサー等）は、安価な塗布法で活性層を作製することができるため、近年、着目
されている。有機光電変換素子の特性を向上させるため、有機光電変換素子の電極
に様々な材料を適用することが検討されている。例えば、フッ化リチウム層とアル
ミニウム層が積層した電極を含有し、活性層の膜厚が100～120nmである有
機太陽電池が提案されている（Advanced Functional Materials Vol. 13 (2003) p. 85）。
15 しかし、このような活性層の膜厚が厚い有機光電変換素子は、光電変換効率が必
ずしも十分ではないという問題がある。

発明の概要

- 本発明は、活性層の膜厚が厚く、光電変換効率が高い有機光電変換素子を提供す
20 る。

- 即ち、本発明は第一に、一对の電極と、一对の電極間に設けられた活性層とを含
む有機光電変換素子であって、一方の電極が、アルカリ土類金属層とフッ化リチウ
ム層とが積層した構造を有し、該活性層が高分子化合物を含み、該活性層の膜厚が
200nm以上である有機光電変換素子を提供する。

25

発明を実施するための態様

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の有機光電変換素子が有する一対の電極は、陽極と陰極である。陽極と陰極の少なくとも一方は、透明又は半透明であることが好ましく、陽極が透明又は半透明であることがより好ましい。

陽極と陰極の一方の電極は、アルカリ土類金属層とフッ化リチウム層とが積層した構造を有する。陰極が、アルカリ土類金属層とフッ化リチウム層とが積層した構造を有することが好ましい。

アルカリ土類金属としては、カルシウム、バリウム、マグネシウム及びストロンチウムが挙げられ、光電変換効率を高める観点から、カルシウム及びバリウムが好ましい。

アルカリ土類金属層とフッ化リチウム層とが積層した構造を有する電極は、さらに他の層を有していてもよい。他の層としては、アルミニウム層、銀層及びチタン層が挙げられる。

アルカリ土類金属層とフッ化リチウム層とが積層した構造を有する電極の好ましい態様は、フッ化リチウム層、カルシウム層及びアルミニウム層がこの順に積層した構造を有する電極、フッ化リチウム層、バリウム層及びアルミニウム層がこの順に積層した構造を有する電極である。

透明又は半透明の電極の材料としては、例えば、導電性の金属酸化物、半透明の金属薄膜が挙げられる。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、NESA、金、白金、銀及び銅が挙げられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド及び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。

本発明の有機光電変換素子に含まれる活性層は高分子化合物を含む。活性層の膜を製造する際に、ピンホールなどの欠陥の発生を抑制するため、活性層の膜厚を厚くする必要がある。本発明に用いられる活性層の膜厚は、200nm以上である。

活性層の膜厚は、200nm以上2μm以下が好ましく、200nm以上1μm以下がより好ましい。ピンホールの発生を抑制する観点から、活性層の膜厚は30

0 nm以上が好ましい。光電変換効率を高める観点から、活性層の膜厚は1 0 0 0 nm以下が好ましく、6 0 0 nm以下がより好ましい。

活性層に含まれる高分子化合物は、共役高分子化合物であることが好ましい。共役高分子化合物とは、（１）二重結合と単結合とが交互に並んだ構造から実質的になる高分子化合物、（２）二重結合と単結合とが窒素原子を介して並んだ構造から実質的になる高分子化合物、（３）二重結合と単結合とが交互に並んだ構造及び二重結合と単結合とが窒素原子を介して並んだ構造から実質的になる高分子化合物等を意味する。具体的には、非置換又は置換のフルオレンジイル基、非置換又は置換ベンゾフルオレンジイル基、非置換又は置換ジベンゾフランジイル基、非置換又は置換ジベンゾチオフェンジイル基、非置換又は置換カルバゾールジイル基、非置換又は置換チオフェンジイル基、非置換又は置換フランジイル基、非置換又は置換ピロールジイル基、非置換又は置換ベンゾチアジアゾールジイル基、非置換又は置換フェニレン基、非置換又は置換ビニレン基、非置換又は置換ナフタレンジイル基、非置換又は置換アントラセンジイル基及び非置換又は置換トリフェニルアミンジイル基からなる群から選ばれる一種以上の基を繰り返し単位として有する高分子化合物である。

これらの基が有する置換基としては、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、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基及びヘテロアリール基が挙げられる。

アルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、また、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、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s e c -ブチル基、t e r t -ブチル基、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、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。アルキル基中の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

アルコキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、また、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、*sec*-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及びラウリルオキシ基が挙げられる。アルコキシ基中の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換されたアルコキシ基としては、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オキシ基、パーフルオロオクチルオキシ基等が挙げられる。

アルキルチオ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、また、環状であってもよい。アルキルチオ基の炭素数は、通常 1 ~ 20 である。アルキルチオ基の具体的としては、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、*sec*-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及びラウリルチオ基が挙げられる。前記アルキルチオ基中の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換されたアルキルチオ基としては、トリフルオロメチルチオ基が挙げられる。

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、アルコキシフェニル基（アルコキシは通常 C 1 ~ C 12 アルコキシ、好ましくは C 1 ~ C 8 アルコキシ、より好ましくは C 1 ~ C 6 アルコキシ）、アルキルフェニル基（アルキルは通常 C 1 ~ C 12 アルキル、好ましくは C 1 ~ C 8 アルキル、より好ましくは C 1 ~ C 6 アルキル）、1-ナフチル基、2-ナフチル基及びペンタフルオロフェニル基が挙げられる。C 1 ~ C 12 アルコキシフェニル基及び C 1 ~ C 12 アルキルフェニル基における C 1 ~ C 12 アルコキシ及び C 1

～C₁₂アルキルの具体例は、上記のアルコキシ基及びアルキル基で示したものが挙げられる。

アリールオキシ基は、その炭素数が通常6～60であり、好ましくは6～48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
5 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-
ナフチルオキシ基及びペンタフルオロフェニルオキシ基が挙げられ、C₁～C₁₂
アルコキシフェノキシ基及びC₁～C₁₂アルキルフェノキシ基が好ましい。

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
10 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ンタ
フルオロフェニルチオ基が挙げられる。

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
15 アルキル基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルキル基及び2-ナフチル-C₁～
C₁₂アルキル基が挙げられる。

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-C
20 1～C₁₂アルコキシ基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルコキシ基及び2-ナフ
チル-C₁～C₁₂アルコキシ基が挙げられる。

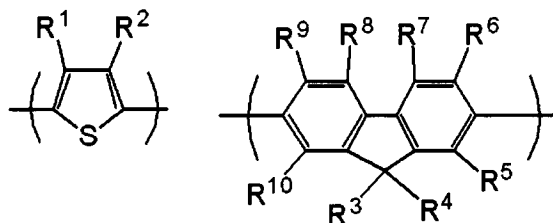
アリールアルキルチオ基は、その炭素数が通常7～60である。アリールアルキ
ルチオ基の具体例としては、フェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、C₁～C₁₂
2 アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、C₁～C₁₂アルキルフェ
25 ニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルキルチオ基
及び2-ナフチル-C₁～C₁₂アルキルチオ基が挙げられる。

ヘテロアリール基としては、フラニル基、チエニル基、ピロリル基、イミダゾリ
ル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、オキサゾリル基、イソオ

キサゾリル基、フラザニル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、イソキノリル基及びキノリニル基が挙げられる。

本発明に用いることができる共役高分子化合物は、電荷輸送性の観点からは、式（１）で表される繰返し単位、及び、式（２）で表される繰返し単位からなる

5 群から選ばれる１種以上の繰返し単位を有することが好ましい。



(1)

(2)

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、同一又は相異なり、水素原子、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又はヘテロアリール基を表す。ここで、アルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基はハロゲン原子で置換されていてもよい。〕

式（１）及び式（２）中、 $R^1 \sim R^{10}$ で表されるハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキルチオ基、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、ヘテロアリール基の炭素数、具体例は、前述と同じである。

活性層中の高分子化合物は、膜形成能、溶剤への溶解性の観点からは、ポリスチレン換算の重量平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ であることが好ましく、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であることがより好ましい。また、活性層中に含まれる高分子化合物は、一種類であっても二種類以上であってもよい。

該高分子化合物は、用いる重合反応に適した官能基を有する単量体を合成した後に、必要に応じて、有機溶媒に溶解させ、例えば、アルカリや適当な触媒、配位子を用いた公知のアリールカップリング等の重合方法により重合することにより製造することができる。

本発明の有機光電変換素子が有する活性層には、さらに電子受容性化合物が含まれていてもよい。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

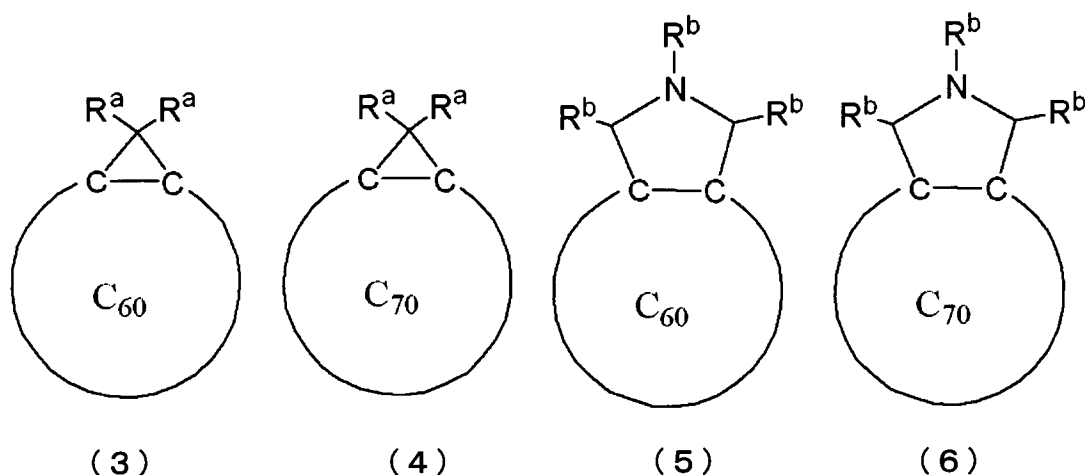
5 ン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、 C_{60} 等のフラーレン類及びその誘導体、カーボンナノチューブ、2、9-ジメチル-4、7-ジフェニル-1、10-フェナントロリン等のフェナントロリン誘導体等が挙げられ、とりわけフラーレン類及びその誘導体が好ましい。フラーレン

10 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(3)で表される化合物、式(4)で表される化合物、式(5)で表される化合物、式(6)で表される化合物が挙げられ

15 る。

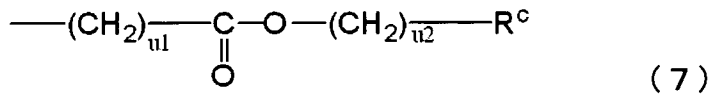


(式(3)～(6)中、 R^a は、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基又は

20 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で表されるアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基の炭素数、具体例は、前述と同じである。R^bで表されるアルキル基、アリール基の炭素数、具体例は前述と同じである。

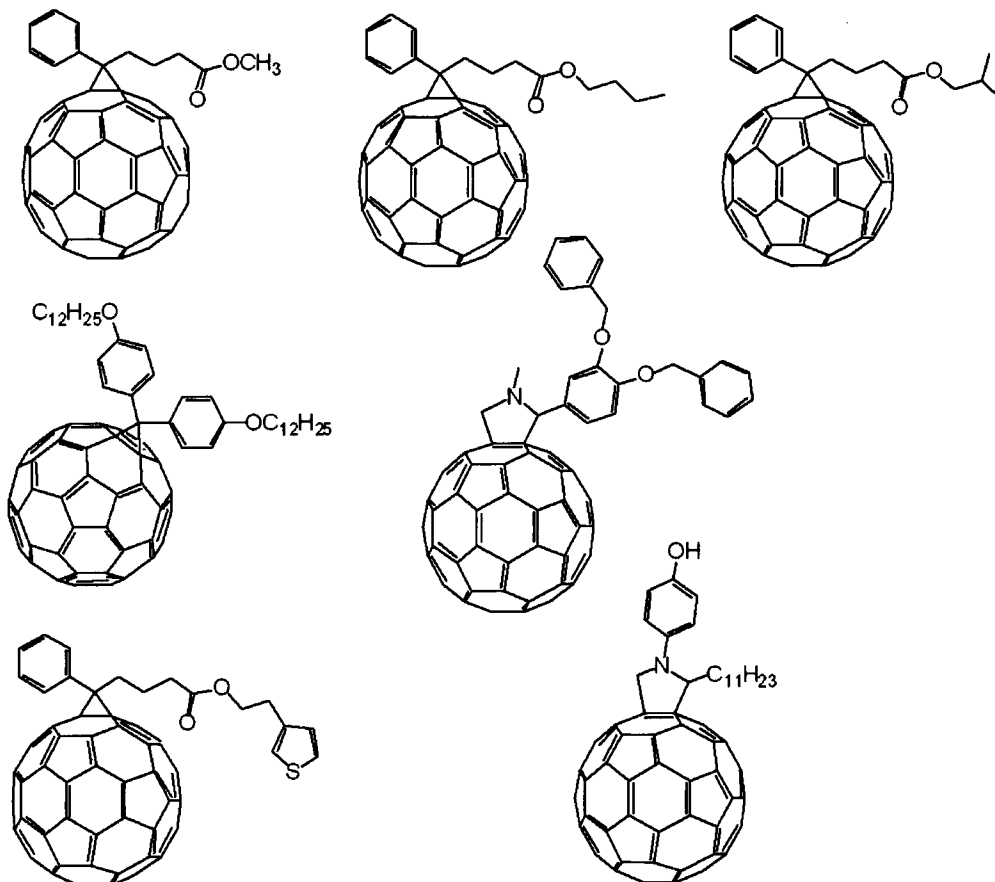
R^aで表されるエステル構造を有する基は、例えば、式（7）で表される基が挙げられる。

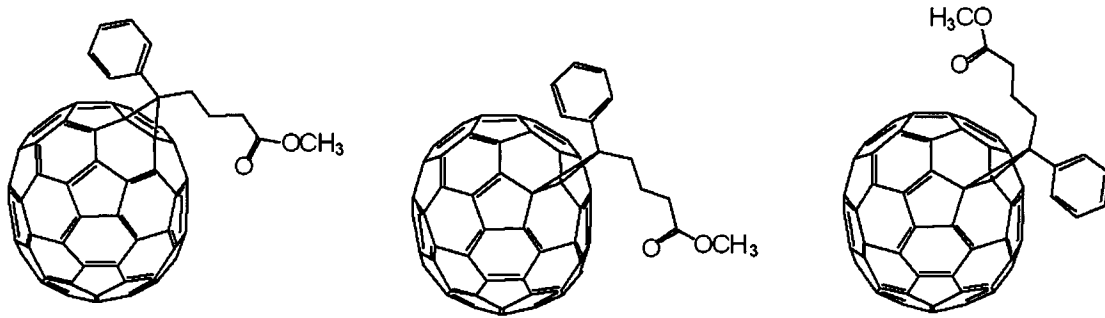


（式中、u 1 は、1～6の整数を表す、u 2 は、0～6の整数を表す、R^cは、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。）

R^cで表されるアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基の炭素数、具体例は前述と同じである。

フラーレン、フラーレン誘導体の例としてはC₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₄及びその誘導体が挙げられる。C₆₀フラーレンの誘導体、C₇₀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]－フェニル C61 ブチリ
 ックアシッドメチルエステル（[5, 6]－PCBM）、[6, 6]フェニル－C6
 5 1 酪酸メチルエステル（C60PCBM、[6, 6]－Phenyl C61 b
 utyric acid methyl ester）、[6, 6]フェニル－C
 7 1 酪酸メチルエステル（C70PCBM、[6, 6]－Phenyl C71 b
 utyric acid methyl ester）、[6, 6]フェニル－C
 8 5 酪酸メチルエステル（C84PCBM、[6, 6]－Phenyl C85 b
 10 utyric 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）などが挙げられる。

活性層に電子受容性化合物が含まれる場合、活性層中の電子受容性化合物の量は、
 高分子化合物の重量を100重量部とすると、1～10000重量部であることが
 15 好ましく、10～2000重量部であることがより好ましい。

本発明の有機光電変換素子が有する活性層には、さらに電子供与性化合物が含ま
 れていてもよい。該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
 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
 フェン及びその誘導体が挙げられる。

20 活性層中に電子供与性化合物が含まれる場合、活性層中の該電子供与性化合物の
 量は、高分子化合物の重量を100重量部とすると、1～100000重量部であ
 ることが好ましく、10～1000重量部であることがより好ましい。

本発明の有機光電変換素子が有する活性層には、電荷輸送性及び電荷注入性を損なわない範囲で、共高分子化合物、電子供与性化合物、電子受容性化合物以外の成分を含んでいてもよい。

本発明の有機光電変換素子が有する活性層は、例えば、共役高分子化合物を用いて製造することができる。活性層中に、さらに電子受容性化合物を含む場合は、共役高分子化合物と電子受容性化合物とを含む組成物を用いて活性層を製造することができる。また、活性層中に、さらに電子供与性化合物を含む場合は、共役高分子化合物と電子供与性化合物とを含む組成物を用いて活性層を製造することができる。

前記組成物中に電子受容性化合物が含まれる場合、組成物中の電子受容性化合物の量は、共役高分子化合物の重量を100重量部とすると、1～10000重量部であることが好ましく、10～2000重量部であることがより好ましい。組成物中に電子供与性化合物が含まれる場合、組成物中の電子供与性化合物の量は、共役高分子化合物の重量を100重量部とすると、1～100000重量部であることが好ましく、10～1000重量部であることがより好ましい。

活性層の製造方法は、特に制限されず、例えば、前記組成物と溶媒とを含む溶液を一方の電極上に塗布して成膜する方法が挙げられるが、真空蒸着法により薄膜を形成してもよい。

溶液からの成膜に用いる溶媒は、共役高分子化合物を溶解させるものであれば特に制限はない。この溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、トリリン、デカリン、ビシクロヘキシル、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、クロロ硫黄ペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化不飽和炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル溶媒が挙げられる。本発明において、前記溶媒に0.1重量%以上溶解しうる共役高分子化合物を用いることが好ましい。

溶液からの成膜には、スピンコート法、キャストリング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、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の塗布法を用いることができ、スピンコート法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法及びディスペンサー印刷法が好ましい。

本発明の有機光電変換素子の具体例としては、以下の１．～５．の有機光電変換素子が挙げられる。これらの有機光電変換素子において、一方の電極がアルカリ土類金属層とフッ化リチウム層とが積層した構造を含み、高分子化合物を含有する活性層の膜厚は２００ｎｍ以上である。

- １． 一对の電極と、電極間に高分子化合物を含有する第一の活性層と、第一の有機層に隣接して設けられた電子供与性化合物を含有する第二の活性層とを有する有機光電変換素子；
- ２． 一对の電極と、電極間に電子受容性化合物を含有する第一の活性層と、第一の有機層に隣接して設けられた高分子化合物を含有する第二の活性層とを有する有機光電変換素子；
- ３． 一对の電極と、電極間に高分子化合物と電子供与性化合物とを含有する活性層とを有する有機光電変換素子；
- ４． 一对の電極と、電極間に高分子化合物と電子受容性化合物とを含有する活性層とを有する有機光電変換素子；
- ５． 一对の電極と、電極間に高分子化合物と電子受容性化合物とを含有する活性層とを有する有機光電変換素子であって、該電子受容性化合物がフラレン誘導体である有機光電変換素子

また、前記５．の有機光電変換素子では、活性層中におけるフラレン誘導体の重量が、高分子化合物の重量を１００重量部とすると、１０～１０００重量部であることが好ましく、５０～５００重量部であることがより好ましい。

本発明の有機光電変換素子としては、前記３．、前記４．又は前記５．の有機光電変換素子が好ましく、ヘテロ接合界面を多く含むという観点から、前記５．の有機光電変換素子がより好ましい。

本発明の有機光電変換素子は、少なくとも一方の電極と活性層との間に付加的な層を有していてもよい。該付加的な層としては、例えば、ホール又は電子を輸送する電荷輸送層、バッファ層が挙げられる。

5 本発明の有機光電変換素子は、通常、基板上に形成される。該基板は、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。不透明な基板を用いる場合は、基板の反対側の電極（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。

10 前記付加的な層としての電荷輸送層、即ち、ホール輸送層、電子輸送層に用いられる材料としては、前述の電子供与性化合物、電子受容性化合物を用いることができる。付加的な層としてのバッファ層に用いられる材料としては、ナトリウムのハロゲン化物若しくは酸化物、カリウムのハロゲン化物若しくは酸化物、セシウムのハロゲン化物若しくは酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物若しくは酸化物が挙げられる。また、酸化チタン等無機半導体の微粒子を用いることもできる。

15 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。

20 また、電極間に電圧を印加した状態で、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もできる。

実施例

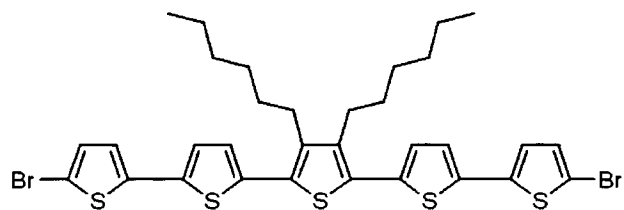
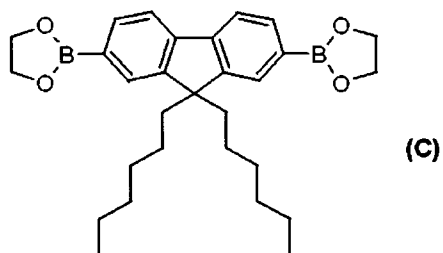
25 以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（分子量の測定方法）

以下の実施例において、共役高分子化合物の分子量は、GPCラボラトリ製GPC（PL-GPC2000）により、求めた。共役高分子化合物の濃度が約1重

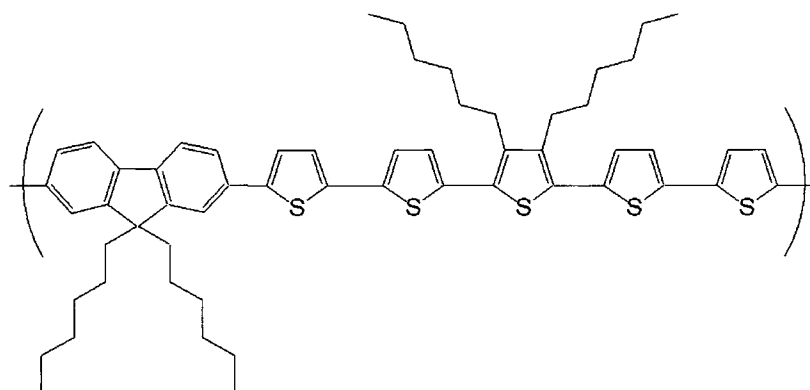
量%となるように、共役高分子化合物をo-ジクロロベンゼンに溶解させ、得られた溶液をGPCに注入した。GPCの移動相にはo-ジクロロベンゼンを用い、測定温度140℃で、1mL/分の流速で流した。GPCのカラムは、PLGEL 10 μ m MIXED-B (PLラボラトリー製) を3本直列で繋げた。

5 合成例1 (共役高分子化合物1の合成)



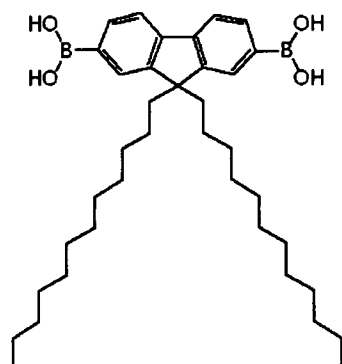
- フラスコ内の気体をアルゴンで置換した2Lの四つ口フラスコに、化合物(C)を7.928g (16.72mmol)、化合物(D)を13.00g (17.60mmol)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド(商品名:「aliquat336」(登録商標)、Sigma-Aldrich製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884g/ml、25℃)を4.979g、及び、トルエンを405mL入れ、攪拌しながら系内を30分間アルゴンでバブリングした。反応液にジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)を0.02g加え、105℃に昇温し、攪拌しながら2mol/Lの炭酸ナトリウム水溶液を42.2mL滴下した。滴下終了後5時間反応させ、フェニルボロン酸2.6g及びトルエン1.8mL加え、105℃で16時間攪拌した。その後、反応液にトルエン700mL及び7.5重量%のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水合物の水溶液200mL加え、85℃で3時間攪拌した。反応液の水層を除去後、有機層を60℃のイオン交換水300mLで2回、60℃の3重量%酢酸300mLで1回、さらに60℃のイオン交換水300mLで3回洗淨した。有機層を、セライト、アルミナ、及び、シリカを充填したカラムに通し、熱トルエン800mLでカラムを洗淨した。得られた溶液を700mLまで濃縮し、濃縮した溶液を2Lのメタノールに加え、重合体を沈殿させた。濾過により重合体を取得し、500mLのメタノール、アセトン、及びメタノールで重合体を洗淨した。洗淨後の重合体を50℃で一晩真空乾燥することにより、下記式:

14

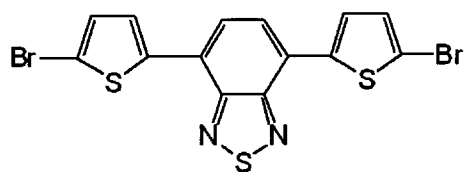


で表されるペンタチエニルフルオレンコポリマー（以下、「共役高分子化合物 1」という）を 12.21 g 得た。共役高分子化合物 1 のポリスチレン換算の数平均分子量は 5.4×10^4 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量は 1.1×10^5 であった。

合成例 2 （共役高分子化合物 2 の合成）



(E)



(F)

反応容器に、単量体 (E) を 14.172 g (24.0 mmol)、単量体 (F) を 13.746 g (30.0 mmol)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライドを 6.75 g、酢酸パラジウム (I I) を 62.6 mg、トリス (2-メトキシフェニル) ホスフィン を 338 mg 入れ、反応容器内の気体をアルゴンガスで十分置換した。この反応容器に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気したトルエ

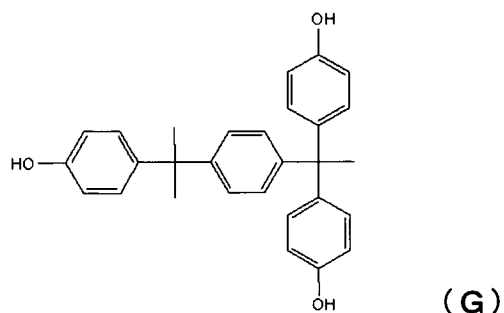
ンを600 g加えた。次に、得られた溶液に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気した16.7重量%の炭酸ナトリウム水溶液を150 ml滴下した後、溶媒が還流する温度に昇温し、8時間還流した。反応はアルゴンガス雰囲気下で行った。

次に、得られた反応溶液を冷却した後、この反応溶液に、3.0 gのフェニルホ
5 ウ酸と7.0 mLのテトラヒドロフランとを混合して得られた混合溶液を加え、9時間還流した。反応は、アルゴンガス雰囲気下で行った。

反応終了後、得られた反応溶液を冷却した後、反応溶液を静置し、分液したトル
エン層を回収した。次いで、得られたトルエン層をメタノール中に注ぎ込み、固体
を再沈させ、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥した後、クロロホルム
10 に溶解させた。次に、得られたクロロホルム溶液を濾過し、不溶物を除去した後、
該クロロホルム溶液を、アルミナカラムに通して精製した。次に、得られたクロロ
ホルム溶液を減圧濃縮した後、メタノール中に注ぎ込み、固体を再沈させ、生成し
た沈殿を取得した。この沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体を
14.8 g得た。以下、この重合体を共役高分子化合物2という。共役高分子化合
15 物2のポリスチレン換算の重量平均分子量は 2.8×10^4 であり、ポリスチレン
換算の数平均分子量は 8.3×10^3 であった。

実施例1 (有機薄膜太陽電池の作製、評価)

共役高分子化合物1を0.5重量%の濃度でo-ジクロロベンゼンに溶解させ、
溶液を得た。その後、共役高分子化合物1と同重量のトリスフェノールPA（本州
20 化学製）（下記の化合物（G））を該溶液に混合し、さらに、電子受容体として共
役高分子化合物1に対して10倍重量のC70PCBM(Phenyl C71-butyric acid
methyl ester、アメリカンダイソース社製、商品名ADS71BFA、ロット番号：
09F067E)を混合した。次いで、得られた溶液を孔径1.0 μmのテフロン（登
録商標）フィルターで濾過し、塗布溶液を作製した。



スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板をオゾン UV 処理して表面処理を行った。次に、前記塗布溶液をスピコートにより ITO 膜上に塗布し、有機薄膜太陽電池の活性層を得た。活性層の膜厚は、約 470 nm であった。その後、真空蒸着機により、該活性層上にフッ化リチウムを 4 nm の厚さで蒸着し、次いで、Ca を 4 nm の厚さで蒸着し、次いで、Al を 100 nm の厚さで蒸着した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3}$ Pa であった。また、得られた有機薄膜太陽電池の形状は、2 mm × 2 mm の正方形であった。得られた有機薄膜太陽電池の短絡電流密度、開放端電圧、フィルファクター、光電変換効率

5 は、ソーラシミュレーター（分光計器製、商品名 OTENTO-SUN11: AM1.5G フィルター、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て求めた。結果を表 1 に示す。

実施例 2 （有機薄膜太陽電池の作製、評価）

共役高分子化合物 2 を 1 重量%の濃度で o-ジクロロベンゼンに溶解させ、溶液を得た。その後、共役高分子化合物 2 の重量に対して 5 倍重量の C70PCBM

15 (Phenyl C71-butyric acid methyl ester、アメリカンダイソース社製、商品名 ADS71BFA、ロット番号: 09F067E) を該溶液に混合した。ついで、得られた溶液を孔径 1.0 μm のテフロン（登録商標）フィルターで濾過し、塗布溶液を作製した。

20 スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板をオゾン UV 処理して表面処理を行った。次に、前記塗布溶液をスピコートにより ITO 膜上に塗布し、有機薄膜太陽電池の活性層を得た。活性層の膜厚は、約 400 nm であった。その後、真空蒸着機により、該活性層上にフッ化リチウムを 4 nm の厚さで蒸着し、次いで、Ba を 4 nm の厚さで蒸着し、次いで、Al を 100 nm の厚

さで蒸着した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ であった。また、得られた有機薄膜太陽電池の形状は、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の正方形であった。得られた有機薄膜太陽電池の短絡電流密度、開放端電圧、フィルファクター、光電変換効率は、ソーラシミュレーター（分光計器製、商品名 OTENTO-SUNII: AM1.5G フィルター、放射照度 100 mW/cm^2 ）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て求めた。結果を表 1 に示す。

比較例 1 （有機薄膜太陽電池の作製、評価）

C a を蒸着しない以外は実施例 1 と同様の方法で有機薄膜太陽電池を作製し、有機薄膜太陽電池の短絡電流密度、開放端電圧、フィルファクター、光電変換効率を求めた。測定結果を表 1 に示す。

比較例 2 （有機薄膜太陽電池の作製、評価）

B a を蒸着しない以外は実施例 2 と同様の方法で有機薄膜太陽電池を作製し、有機薄膜太陽電池の短絡電流密度、開放端電圧、フィルファクター、光電変換効率を求めた。測定結果を表 1 に示す。

比較例 3 （有機薄膜太陽電池の作製、評価）

フッ化リチウムを蒸着しない以外は実施例 2 と同様の方法で有機薄膜太陽電池を作製し、有機薄膜太陽電池の短絡電流密度、開放端電圧、フィルファクター、光電変換効率を求めた。測定結果を表 1 に示す。

比較例 4 （有機薄膜太陽電池の作製、評価）

フッ化リチウムの代わりにフッ化ナトリウムを蒸着した以外は実施例 2 と同様の方法で有機薄膜太陽電池を作製し、有機薄膜太陽電池の短絡電流密度、開放端電圧、フィルファクター、光電変換効率を求めた。測定結果を表 1 に示す。

実施例 3 （有機薄膜太陽電池の作製、評価）

活性層の膜厚を約 280 nm にした以外は実施例 1 と同様の方法で有機薄膜太陽電池を作製し、有機薄膜太陽電池の短絡電流密度、開放端電圧、フィルファクター、光電変換効率を求めた。測定結果を表 1 に示す。

実施例 4 （有機薄膜太陽電池の作製、評価）

活性層の膜厚を約 360 nm にした以外は実施例 1 と同様の方法で有機薄膜太陽電池を作製し、有機薄膜太陽電池の短絡電流密度、開放端電圧、フィルファクター、光電変換効率を求めた。測定結果を表 1 に示す。

実施例 5 （有機薄膜太陽電池の作製、評価）

- 5 活性層の膜厚を約 600 nm にした以外は実施例 1 と同様の方法で有機薄膜太陽電池を作製し、有機薄膜太陽電池の短絡電流密度、開放端電圧、フィルファクター、光電変換効率を求めた。測定結果を表 1 に示す。

比較例 5 （有機薄膜太陽電池の作製、評価）

- 10 活性層の膜厚を約 360 nm にした以外は比較例 1 と同様の方法で有機薄膜太陽電池を作製し、有機薄膜太陽電池の短絡電流密度、開放端電圧、フィルファクター、光電変換効率を求めた。測定結果を表 1 に示す。

[表 1]

	共役高分子化合物	陰極	活性層の膜厚 (nm)	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放端電圧 (V)	FF (フィッルファクター)	光電変換効率 (%)
実施例 1	共役高分子化合物 1	LiF / Ca / Al	470	10.3	0.89	0.60	5.5
実施例 2	共役高分子化合物 2	LiF / Ba / Al	400	8.9	0.99	0.53	4.7
実施例 3	共役高分子化合物 1	LiF / Ca / Al	280	8.8	0.89	0.70	5.5
実施例 4	共役高分子化合物 1	LiF / Ca / Al	360	9.9	0.89	0.64	5.7
実施例 5	共役高分子化合物 1	LiF / Ca / Al	600	10.7	0.90	0.53	5.1
比較例 1	共役高分子化合物 1	LiF / Al	470	6.0	0.88	0.39	2.1
比較例 2	共役高分子化合物 2	LiF / Al	400	6.7	1.00	0.38	2.5
比較例 3	共役高分子化合物 2	Ba / Al	400	7.3	0.99	0.45	3.2
比較例 4	共役高分子化合物 2	NaF / Ba / Al	400	5.5	1.01	0.55	3.1
比較例 5	共役高分子化合物 1	LiF / Al	360	9.1	0.89	0.41	3.3

産業上の利用可能性

本発明の有機光電変換素子は、光電変換効率が高いため極めて有用である。

請求の範囲

[請求項 1]

5 一対の電極と、一対の電極間に設けられた活性層とを含む有機光電変換素子であ
って、一方の電極がアルカリ土類金属層とフッ化リチウム層とが積層した構造を有
し、該活性層が高分子化合物を含み、該活性層の膜厚が200nm以上である有機
光電変換素子。

[請求項 2]

活性層の膜厚が300nm以上である請求項 1 に記載の有機光電変換素子。

10 [請求項 3]

活性層の膜厚が600nm以下である請求項 1 に記載の有機光電変換素子。

[請求項 4]

アルカリ土類金属がカルシウムである請求項 1 に記載の有機光電変換素子。

[請求項 5]

15 アルカリ土類金属がバリウムである請求項 1 に記載の有機光電変換素子。

[請求項 6]

陰極が、アルカリ土類金属層とフッ化リチウム層とが積層した構造を有する電極
である請求項 1 に記載の有機光電変換素子。

[請求項 7]

20 陰極が、フッ化リチウム層、カルシウム層及びアルミニウム層がこの順に積層し
た構造を有する電極である請求項 1 に記載の有機光電変換素子。

[請求項 8]

活性層中に、さらに電子受容性化合物が含まれる請求項 1 に記載の有機光電変換
素子。

25 [請求項 9]

電子受容性化合物が、フラーレン誘導体である請求項 7 に記載の有機光電変換素
子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/42-51/48, H01L31/04-31/078

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.
Y	WO 2010/024157 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), entire text; all drawings & EP 2325912 A1 & WO 2010/024157 A1 & CN 102132437 A & KR 10-2011-0063486 A	1-9
Y	JP 2006-63334 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 March 2006 (09.03.2006), entire text; all drawings & US 2008/0003422 A1 & GB 2432837 A & WO 2006/011643 A1 & CN 1989169 A & KR 10-2007-0047314 A	1-9

☒ 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
30 March, 2012 (30.03.12)

Date of mailing of the international search report
10 April, 2012 (10.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055501

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/038406 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), paragraph [0014] & EP 2333861 A1 & AU 2009299353 A & CN 102150293 A & KR 10-2011-0065483 A	1-9
Y	JP 2006-237165 A (Sharp Corp.), 07 September 2006 (07.09.2006), paragraphs [0028], [0048], [0053], [0054] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/42 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/42 - 51/48
H01L31/04 - 31/078

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
Y	WO 2010/024157 A1 (住友化学株式会社) 2010.03.04, 全文, 全図 & EP 2325912 A1 & WO 2010/024157 A1 & CN 102132437 A & KR 10-2011-0063486 A	1-9
Y	JP 2006-63334 A (住友化学株式会社) 2006.03.09, 全文, 全図 & US 2008/0003422 A1 & GB 2432837 A & WO 2006/011643 A1 & CN 1989169 A & KR 10-2007-0047314 A	1-9

☒ 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

3 0 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 万里子

2 K

3 1 0 6

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2010/038406 A1 (J X 日 鋳 日 石 エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社) 2010.04.08, [0014] & EP 2333861 A1 & AU 2009299353 A & CN 102150293 A & KR 10-2011-0065483 A	1-9
Y	JP 2006-237165 A (シャ ー プ 株 式 会 社) 2006.09.07, [0028], [0048], [0053], [0054] (ファ ミ リ ー な し)	1-9